

废水臭氧氧化技术及其工程应用

蒲文晶¹ 钟大辉¹ 程加运² 于东¹

(1. 中国石油吉林石化公司研究院; 2. 中国石油吉林石化公司)

摘 要 介绍了臭氧氧化技术工程应用的历程, 归纳了废水臭氧氧化的反应机理以及废水处理应用的主要工艺。通过对国内外的废水臭氧氧化工程应用情况的介绍, 明显看到国内应用臭氧氧化技术处理废水, 无论是处理规模、装置数量, 还是处理废水的种类都存在较大差距, 显示出该技术在国内外废水处理领域的广阔发展空间。

关键词 臭氧氧化; 废水处理; 工程应用

DOI: 10.3969/j.issn.1005-3158.2015.04.020

文章编号: 1005-3158(2015)04-0060-04

0 引 言

臭氧是一种强氧化剂, 其在水中的氧化还原电位仅次于氟, 氧化能力高于氯和二氧化氯。随着对水资源利用水平要求不断提高, 发达国家率先采用臭氧等氧化技术处理污水处理厂二级或三级处理出水, 以达到更高的水质标准要求。

20 世纪 90 年代, 国外废水臭氧氧化技术取得了应用上的突破, 生物—臭氧工艺在处理垃圾渗滤液、纺织、制药和化学工业产生的废水^[1]方面获得大规模应用。臭氧对垃圾渗滤液中的腐殖质和可吸附的有机卤化物(AOX, adsorbable organic halogens)、纺织废水中的有色(聚)芳香族化合物、制药和化学工业产生的有毒物质或杀虫剂、化妆品和其它工业产生的表面活性剂、纸浆和造纸废液中的 COD 及有色物质等难降解有机物都具有降解作用^[2]。1992 年意大利 Prato 污水处理厂建成了臭氧产量高达 160(4×40) kg O₃/h 的用于处理纺织及生活污水的深度处理装置, 处理水量达 5 000 m³/h^[3]。

我国臭氧技术起步较晚, 2000 年后, 随着国内大型臭氧设备的研制成功, 臭氧技术的应用获得快速发展。市政污水处理厂最后一级采用臭氧进行脱色除臭和降解部分 COD, 污水排放指标达到了 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 和中水回用标准; 工业废水, 尤其是化工、制药、染料与印染、炼油等排放量大、污染严重、处理难度高的废水, 采用臭氧高级氧化工艺, 利用臭氧氧化难以降解的有机物, 出水指标显著改善。

1 废水臭氧氧化的反应机理

臭氧和羟基自由基是两种氧化性极强的氧化剂。臭氧可以与化合物直接反应, 也可以生成羟基自由基后, 再与化合物反应。不同反应途径可以生成不同的氧化产物, 并且受不同类型的反应动力学控制^[4]。

1.1 直接反应

臭氧对有机物的直接氧化是一个反应速率常数 k_D 很低的选择性反应, 一般 k_D 的范围在 $1.0 \sim (1 \times 10^3) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

臭氧可以与水中的多种污染物发生缓慢反应, 如环状脂肪族化合物、三卤甲烷及非活性的芳香族化合物, 如氯苯等。臭氧与带有供电子取代基的芳香族化合物反应速度更快。一般来说, 离子化或电离的有机物与臭氧的反应速度比中性化合物(为电离)反应速度快。对相同的取代基, 一般烯烃比芳香烃化合物反应活性更高。

1.2 间接反应

臭氧对有机物的间接氧化是自由基参与的反应。臭氧首先分解形成二次氧化剂羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 引发剂 $\cdot\text{OH}$ 可加速此反应。二次氧化剂与有机物的反应是非选择性反应, 反应速率常数 k_D 很高, k_D 的范围在 $(1 \times 10^8) \sim (1 \times 10^{10}) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。羟基自由基与芳香化合物的反应速率常数接近于扩散速度。

通常, 在酸性条件下($\text{pH} < 4$), 以直接反应途径为主, $\text{pH} \geq 10$, 以间接反应途径为主。

2 废水臭氧氧化处理主要工艺流程

在使用臭氧处理工业废水的过程中, 能耗和臭氧

蒲文晶, 1990 年毕业于华东工学院环境工程专业, 高级工程师, 现在中国石油吉林石化公司研究院从事环境污染治理技术的研究开发工作。通信地址: 吉林省吉林市龙潭区遵义东路 27 号, 132021

消耗量是决定废水处理工艺运行成本的关键。为了降低污水处理系统的运行成本,一般将臭氧技术与生物处理相结合,常用的废水臭氧氧化工艺流程见图 1、图 2、图 3。

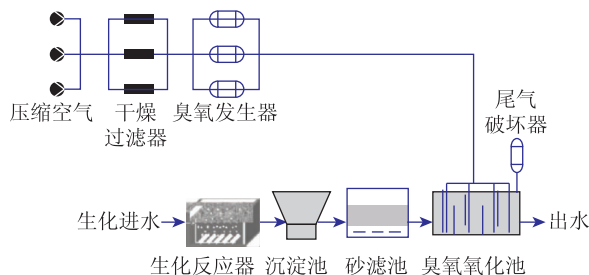


图 1 废水臭氧氧化处理工艺 I (生物处理—臭氧)

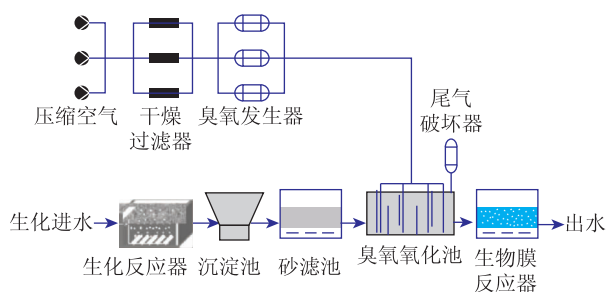


图 2 废水臭氧氧化处理工艺 II (生物处理—臭氧—生物处理)

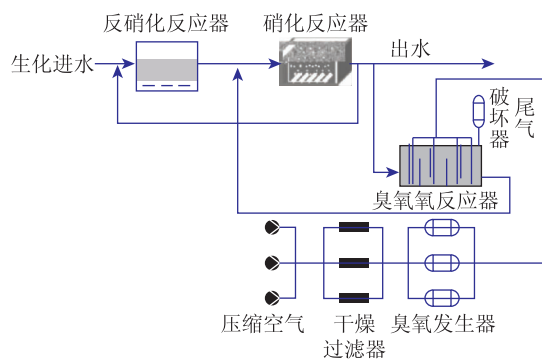


图 3 废水臭氧氧化处理 BIOQUINT 工艺流程

一般来说,二级生化出水含有不可进一步生物降解的化合物,因此可以通过臭氧处理的方法进一步降解。对较高的容积流量和较低的有机负荷率的废水,处理工艺 I (生物处理—臭氧)因臭氧消耗量少,操作简单,更为适用。

处理工艺 II (生物处理—臭氧—生物处理)通过合适的臭氧投加量提高了废水的生物可降解性,可将中间死端化合物“局部氧化”或“断裂”,再通过进一步的生化处理进行去除。多年来,使用该协同效应的这一组合工艺已建立了多套处理装置。

1995 年 WEDECO 公司开发了 BIOQUINT 工艺,工艺流程见图 3。该工艺臭氧氧化被置于一个二级生物处理步骤的循环周期中。这个整合的臭氧化工

艺类似于一个臭氧—生物方法的多步骤工艺,并遵循“尽可能低的部分氧化和尽可能高的生物氧化”原则,降低臭氧消耗,臭氧的需求量可以通过采用多步处理方案减少一半以上,因此更为经济^[5]。

3 国内外废水臭氧氧化技术工程应用情况

3.1 国外废水臭氧氧化技术

国外臭氧氧化技术用于废水处理主要功能是消毒、脱色、降解有毒化合物及氧化难生物降解的有机物,提高废水的生物降解性能等。

国际臭氧协会(IOA)在其三个地区组织之一的欧亚澳非区组(EA₃G)开展了一项该组织区域臭氧装置建设情况调查,结果显示:1990—2004 年该地区建设的臭氧工程中,饮用水处理占 72.9%,工业废水处理占 7.9%,市政污水处理占 1%,工业生产 7.9%,造纸占 2.7%,循环冷却水处理 6.4%,食品和饮料加工占 0.7%,其它 0.5%。由此可见,工业废水处理是除饮用水之外的臭氧使用第二大市场^[6]。

20 世纪 90 年代以来,日本在市政污水处理上臭氧的应用呈现快速增长的趋势。特别是东京和关西两个主要的工业集中区。臭氧氧化被作为回用水和最终排放水的处理手段。处理最终排放水,最大设计处理能力达到 10 万 m³/d,处理回用水设计最大处理能力达到 1 万 m³/d。处理最终排放水臭氧的投加量为 5~10 mg/L,处理回用水臭氧的投加量为 10~15 mg/L。大规模的处理厂一般使用氧气源作为臭氧源^[7]。

美国臭氧技术在废水处理领域的应用始于 20 世纪 70 年代。70 年代中期到 80 年代中期新建了 40 多套臭氧氧化装置,但装置规模普遍偏小,臭氧产能低,污水平均处理水量约 8 000 m³/d,臭氧平均产能 181 kg/d;2005—2010 年 5 年间,新建 1 套,升级改造 5 套,6 套装置的污水平均处理量已达约 23 万 m³/d,臭氧平均产能 900 kg/d;高臭氧产能的设备也均为氧气源^[8]。

德国的垃圾处理场地中有超过 30 套工业臭氧化系统。主要流程为生化—臭氧氧化—生化,装置出水一般都直接排放到受纳水体,COD 均满足小于 200 mg/L 的要求^[1]。

德国 Braunschweig 垃圾渗滤液处理厂采用生化—臭氧氧化—生化处理工艺,设计处理量 200 m³/d,实际处理量 100~400 m³/d,采用 1 个鼓泡塔反应器(绝对压力 0.5 MPa),臭氧投加量 36 kgO₃/h,臭氧产率系数 $Y(O_3/COD)$ kgO₃ kg⁻¹ ΔCOD 2.0~3.0,臭氧氧化段投资 1 278 万美元,处理成本 23.17 美元/m³。

装置运行后的主要问题是反应器、管道及泵中草酸钙沉积严重^[9]。

德国某纺织废水处理采用生化—O₃处理工艺,1992年建成投产,处理量1.2万m³/d,采用4个鼓泡塔反应器(绝对压力0.1MPa),臭氧投加量160kg O₃/h,主要以废水脱色为目标,处理后废水回用处理成本0.12美元/m³^[10]。

德国位于布莱克西思(Schwarzheide)的巴斯夫(BASF)公司采用生化—臭氧氧化—生化工艺处理聚氨酯泡沫生产废水,臭氧投加量15kg O₃/h,臭氧氧化的主要目的是去除有毒和难降解的硝基芳香族化合物,而COD的去除率只占进水负荷的4%。由于生物脱氮不彻底,需要消耗一定量的臭氧氧化亚硝酸盐,而且臭氧反应器中会产生大量的泡沫,给运行带来很大困难^[11]。

丹麦卡伦堡(Kalundborg)污水处理厂处理工业和生活污水的混合水,其中20%为市政污水,80%为工业废水。工业废水主要来自一个大规模国际制药公司,在这里该公司运行一个全世界最大的胰岛素生产厂之一。2003年在生化处理后安装了一个臭氧处理系统(2×90kg/h)来降解负载高达1250kg/d的COD,处理水量1000m³/h。臭氧氧化在6个反应器中完成,反应器总容积300m³,反应接触时间15min,出水COD由100~150mg/L降至70mg/L以下。根据2006年中试结果,工厂通过增加额外的过氧化氢的剂量来补充氧化阶段,用量约为160g H₂O₂/kgO₃。通过升级进一步去除COD,即使在制药公司有计划的扩大生产规模导致废水流量上升后仍可满足处理要求^[12]。

根据ITT-WEDECO的Ried对部分生产规模臭氧应用案例的总结,目前用于处理废水的臭氧投加浓度范围从0.012kg O₃/m³到高达1.92kg O₃/m³。臭氧剂量依赖于待处理废水的COD水平和处理目标。依据整体COD去除率和选定的工艺方案可以估算所需的臭氧剂量。通常通过中试来确定必需的臭氧量及最经济适用的流程设计。对于在市政或工业废水中少量的COD去除和脱色,典型的剂量范围是30~100g O₃/m³。对于高COD去除(如垃圾渗滤液),处理废水臭氧剂量范围是500~2000g O₃/m³^[13]。

3.2 国内废水臭氧氧化技术

国内臭氧氧化技术的大规模工业化应用首先是在饮用水处理上,最近几年才开始用于废水处理。

博天环境等采用MBR—O₃工艺对天津某制衣厂的污水处理站进行升级改造,处理水量由400m³/d

增加到800m³/d,处理流程由原来的絮凝—水解酸化—二级好氧改造为A/O—MBR—O₃,臭氧投加量18mg/L。改造后出水水质满足GB18920—2002《城市污水再生利用 城市杂用水水质》标准要求,可以实现污水回用^[14]。

广东溢达纺织有限公司污水处理站采用混凝—厌氧—好氧生物组合工艺,处理量1.5万m³/d,为实现部分出水的深度处理及回用,采用华南理工大学的一体化臭氧曝气生物滤池与上流式曝气生物滤池组合工艺,作为后续膜分离系统的预处理,保证反渗透产水可回用于染整工序,浓缩液达标排放。升级改造装置规模5000m³/d,工艺流程为生化出水—砂滤—一体臭氧BAF—上流式BAF—砂滤—超滤—反渗透。工程采用6kg/h臭氧发生器,臭氧投加量20~30mg/L,一体臭氧BAF反洗周期1周,上流式BAF反洗周期两周,预处理系统对COD、BOD、SS和色度的平均去除率分别为60.47%,64.38%,74.63%和94.48%,出水COD<40mg/L、BOD<10mg/L、SS<10mg/L、色度<4倍,为膜分离系统提供了安全保障。预处理系统土建及设备投资约800万元,运行费用0.45元/m³废水^[15]。

中科院过程工程研究所采用臭氧氧化技术对鞍山钢铁集团的焦化废水进行深度处理,废水设计处理水量240m³/h,深度处理工艺为混凝沉淀—多介质过滤—臭氧催化氧化—曝气生物滤池。装置2012年投产运行,臭氧催化氧化出水COD去除率高于60%,处理成本2.5元/m³,出水满足GB16171—2012《炼焦化学工业污染物排放标准》的要求^[16]。

臭氧氧化技术在石化仓储废水、制革废水、炼油污水反渗透浓水及高浓度日化废水的深度处理方面都实现了工业化应用,但处理规模普遍偏低,均小于100m³/d^[17-20]。

温岭市染料化工有限公司采用电解和臭氧二级物化技术结合生化工艺处理染料生产废水有较好的处理效果,COD_{Cr}、SS和色度的平均去除率分别为91.7%,89.8%,99.9%,出水水质符合GB8978—1996《污水综合排放标准》中的一级标准。该工艺具有处理效果好、设施运行稳定、占地省、处理成本低、污泥量少等优点^[21]。

克拉玛依石化公司污水经深度处理工程,设计处理能力170m³/h,其中优质绿化水50m³/h,循环水补充水120m³/h。采用了以混凝气浮、臭氧生物活性碳及纳滤除盐为核心的工艺路线。运行监测数据表明,回用循环水系统的腐蚀率小于0.100mm/a,达到原中国石油总公司《工业水管理》规定的控制

指标^[22]。

中石化某分公司以炼油废水 MBR 出水为原水, 设计规模 50 m³/h, 经臭氧氧化—多级过滤—活性炭吸附—臭氧氧化处理, 可有效降低水中的污染物含量, 使出水水质达到中石化回用水水质要求, 可作循环水补充水^[23]。

哈威特光电技术有限公司是一家生产手机显示屏强化玻璃的企业, 主要生产废水为油墨废水、研磨废水、清洗废水, 其中油墨废水 COD 浓度高达 8 000~1.2 万 mg/L, 废水呈碱性且可生化性差; 污水处理采用酸析+臭氧+MBR 工艺, 其中酸析法主要对油墨废水进行预处理, 臭氧氧化提高综合废水的 B/C 比, 最后进入膜生化装置 MBR 处理, 出水能达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》的一级标准^[24]。

4 结束语

国外臭氧技术在废水处理领域的应用无论数量还是规模都远高于国内。通过臭氧与生化等技术的有机结合以及催化臭氧氧化等低成本技术的开发, 以及臭氧发生器国产化技术的日趋成熟, 国内臭氧技术的应用将有更广阔的发展空间。

参考文献

- [1] Böhme A. Ozone Technology of German Industrial Enterprises[J]. Ozone Science and Engineering, 1999, 21(2):163-176.
- [2] Masten S J, Davies S H R. The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wasterwaters[J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(4):181-185.
- [3] Kaulbach R. Anwendungsbereiche der Ozontechnik[C]//Clausthal-Zellerfeld. 1. Fachtagung Nass Oxidative Abwasserbehandlung. Forschung-Entwicklung-Stand der Technik, CUTEC Schriftenreihe No. 8, 1993.
- [4] 克里斯蒂安·戈特沙克, 尤迪·利比尔, 阿德里安·绍珀. 水和废水臭氧氧化[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004.
- [5] Ried A, Mielcke J. The State of Development and Operational Experience Gained with Processing Leachate with A Combination of Ozone and Biological Treatment[R]. Dearborn/USA: Proceedings of the 14 Ozone World Congress, 1999.
- [6] Barry L Loeb, Craig M Thompson, Joseph Drago, et al. Worldwide Ozone Capacity for Treatment of Drinking Water and Wastewater: A Review[J]. Ozone Science & Engineering, 2012, 34(1):64-77.
- [7] Hashimoto T, Nazazawa H, Murakimi T. State of Ozonation to Municipal Wastewater Treatment in Japan[R]. Tokyo, Japan: Proceedings of 19th Ozone World Congress, 2009.
- [8] Joseph A Drago, Lawrence YC Leong. Municipal Wastewater Ozonation Practice in the United States: Past, Present and Future [J]. Ozone News, 2008, 36: 19-24.
- [9] Siemers C, Betriebserfahrungen mit der Deponiesickerwasserkläranlage Baunschweig [C]//Vogelpohl A. 2. Fachtagung naßoxidative Abwasserbehandlung, CUTEC Schriftenreihe No. 20, 1995.
- [10] Kaulbach R. Ozone Technology for Waste Water Treatment: AOX and COD Removal from Landfill Leachates with Ozone and Radical Reactions[C]//Clausthaler Umwelt-Akademie: Oxidation of Water and wastewater, Vogelpohl A (Hrsg.), Goslar 20-22. Mai, 1996.
- [11] Krost H. Ozone Knackt CSB[J]. WLB Wasser, Luft und Boden, 1995(5):36-38.
- [12] Ried A, Mielcke J. Ozone and UV-a tool for Multi-Barrier Concepts in Water Treatment [J]. Water Science & Technology: Water Supply, 2006, 6(4):17-25.
- [13] Ried A, Mielcke J. Ozone Treatment-Key Technique to Process Waste Water for Various Targets[R]. Los Angeles/USA: 2007 World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, 2007.
- [14] 史超, 杨合, 周玉, 等. AO/MBR/臭氧氧化工艺处理制衣废水[J]. 广州化工, 2013, 41(22):140-141.
- [15] 何耀忠, 汪晓军, 徐金玲, 等. 纺织印染废水深度处理与回用实例[J]. 工业水处理, 2013, 33(3):77-80.
- [16] 李玉平, 王丽英, 张家利, 等. 焦化废水强化处理关键技术与探讨[J]. 给水排水, 2013, 39(8):59-63.
- [17] 高博, 顾晓扬, 简磊, 等. 臭氧-曝气生物滤池在石化仓储废水中的应用[J]. 广东化工, 2013, 40(16):149-151.
- [18] 刘宇斌, 汪晓军. 臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理制革废水[J]. 中国给水排水, 2013, 29(16):82-86.
- [19] 曹宏伟, 徐海波, 李强. 反渗透浓水深度处理新工艺的应用[J]. 广东化工, 2013, 40(24):109-110.
- [20] 汪晓军, 顾晓扬, 王伟. 组合工艺处理高浓度日用化工废水[J]. 工业水处理, 2008, 28(2):78-80.
- [21] 颜海波, 孙兴福. 电解和臭氧技术在染料废水处理中的实践[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(7):93-95.
- [22] 杜海波. 克拉玛依石化公司污水深度处理回用工程[J]. 油气田环境保护, 2006, 16(2):22-25.
- [23] 季淑娟. 炼油废水回用于循环水深度处理工程应用[J]. 给水排水, 2008, 34(3):60-63.
- [24] 唐璐, 舒晓春. 酸析+臭氧+MBR 工艺处理手机显示屏厂废水[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(增刊 1):211-212.

(收稿日期 2014-11-27)

(编辑 王蕊)