

微纳米臭氧工艺在大蒜加工废水深度处理的应用研究

龚小娟

江苏盛立环保工程有限公司 江苏南京 210019

摘要: 本试验通过微纳米臭氧氧化技术处理原工艺中二沉池出水,通过研究改变氧化时间、水气比和多级投加来验证对COD的去除效果影响。根据试验数据,得知:(1)大蒜加工废水中难降解COD可被臭氧氧化后快速降解且COD最高可去除约50%左右;(2)增大水气比能提高臭氧利用率、降低运行成本,但COD去除速率会降低。1:1水气比反应30min时COD去除率约50%左右,而水气比4:1时则需反应60min可达相同效果;(3)多级投加方式能提高臭氧利用率,对于1500mg臭氧多级投加比一级投加COD去除率可增加约17%。

关键词: 臭氧;微纳米气泡;COD;水气比;多级投加

Application of micro-nano ozone process in advanced treatment of garlic wastewater

Gong Xiaojuan

Jiangsu Shengli Environmental Protection Engineering Co., Ltd. Nanjing, Jiangsu 210019

Abstract: In this experiment, the effluent from the secondary sedimentation tank in the original process was treated by micro-nano ozone oxidation technology, and the effect of COD removal was verified by changing the oxidation time, water-gas ratio, and multi-stage addition. According to the experimental data, it can be concluded that : (1) the refractory COD in garlic processing wastewater can be rapidly degraded by ozone oxidation, and the maximum COD can be removed by about 50%; (2) Increasing the water-gas ratio can improve the ozone utilization rate and reduce the operating cost, but the COD removal rate will decrease. The COD removal rate is about 50% when the water gas ratio is 1:1 for 30min, while the same effect can be achieved when the water-gas ratio is 4:1 for 60min. (3) The COD removal rate of 1500mg ozone can be increased by 17% compared with that of the first stage.

Keywords: ozone; Micro-nano bubbles; COD; water-air ratio; Multistage additive

山东某大蒜加工厂废水处理站目前出水排放标准为《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)的一级A标准,现因当地环保主管部门要求出水须达到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)的III类水质标准,因此需对现有废水处理站进行提标改造。

大蒜加工废水中含有大蒜素、大蒜油等具有抑菌性和难降解等特点^[1],难以通过生物法进一步降解残留在废水中难降解COD。为了保证达标,需要在生物法后端增加深度处理工艺,目前大蒜加工废水的深度处理工艺主要方法有铁碳微电解-芬顿试剂氧化技术^[2]、湿式氧化法活性炭吸附法、臭氧催化氧化法、膜分离法^[3]等,综合工艺成熟性和水质特点,选用臭氧氧化作为深度处理技术。臭氧氧化技术中,采用的传统曝气方式存在气泡

粒径大、上升速度快、停留时间短、臭氧利用率较低的问题。目前,针对传统曝气方式存在的弊端,新型微纳米曝气技术可以通过加压溶气、射流曝气、超声波法和电解析法等技术^[4]生成直径在0.05~25 μm 范围内的微小气泡^[4],气泡在破裂瞬间释放的高温高能产生羟基自由基会快速降解难降解有机物氧化^[5],相比于传统曝气技术具有停留时间长、比表面积大、气液传质效率高、产生自由基、截面电位高等特点^[6,7],可以有效提高臭氧利用率和缩短反应时间,从而节省运行成本。

微纳米臭氧工艺降解COD影响因素诸多,包括催化剂种类、数量、氧化时间、投加量、气泡大小、废水pH和是否连续性等,本次试验主要结合现场运行情况,对易于操作的因素进行探究,通过微纳米装置投加臭氧分

析臭氧化时间、水气比和多级投加对COD的实际降解效果,探索微纳米臭氧工艺在大蒜加工废水深度处理中实际运用效果。

1、试验部分

1.1 试验材料

试验材料:某大蒜加工废水中二沉池出水经絮凝剂处理后的上清液,称为原水。

1.2 试验器材

试验器材:反应水箱(50cm×20cm×30cm,透明玻璃材质),臭氧发生器(HLS-80P,Q=50g/h,功率1.2kw),微纳米装置(发泡流量0-500L/h,平均气泡直径90-100nm,功率620W),循环水泵(ZL32-13,流量300L/h,扬程2m,功率5w),COD消解仪(DRB200),COD快速测定仪(DR6000),便携式ORP计(BPH-610CK)。

1.3 检测项目

通过比色法测定COD,电极法测定ORP。

1.4 试验设计

1.4.1 试验装置设计

试验装置主要由臭氧发生器、微纳米发生装置和循环泵三部分组成,臭氧发生装置包括臭氧发生器和氧气瓶,用于制备臭氧。微纳米发生装置是通过加压溶气方式将臭氧通过释放器以微纳米气泡释放到废水中。循环泵主要是给反应水箱供水,并将反应水箱出水再次循环处理。

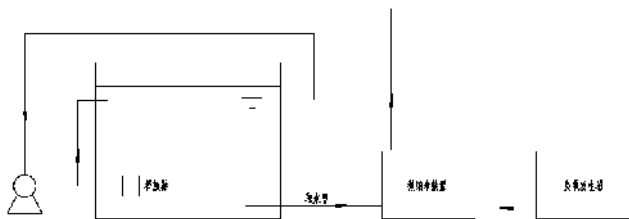


图 1-1 试验装置示意图

试验一:氧化时间对COD去除效果的影响

(1)在反应水箱中加入20L原水,并测定原水COD和ORP。

(2)打开微纳米装置和臭氧发生器,将臭氧发生器压力调节在0.1MPa范围内。将循环水泵流量和微纳米装置流量均调节为240L/h(臭氧有效浓度为50mg/L),水气比满足1:1。

(3)用COD快速消解仪消解比色测定微纳米装置分别运行10min、20min、30min、40min、50min、60min和70min时反应水箱出水COD。得知,在0-30min过程中,COD可被快速降解,30min时可达约51.1%,随后降解速度逐渐变缓且与投加臭氧量不再呈现正相关性。此外,

反应水箱上方能闻到臭氧气味,说明部分臭氧未溶于水散逸到空气中,考虑可通过适当增大水气比以减少该部分损耗。氧化反应进行到30min时的OC比为5.9,远超出经验值2,可以通过增加氧化时间来进一步提高COD去除率。具体见图2-1。

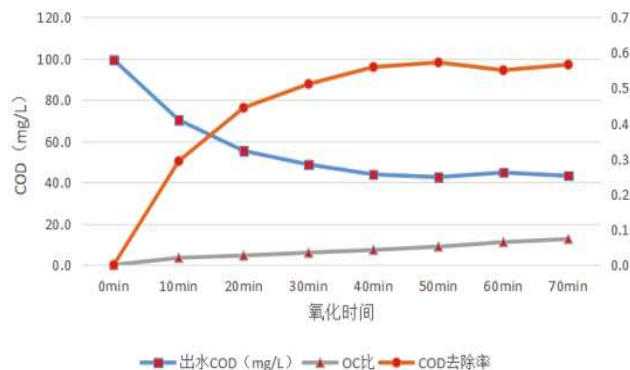


图 2-1 氧化时间对COD去除效果影响

试验二:水气比对COD去除效果的影响

1、重复试验一的步骤(1)和(2),循环水量保持不变,将臭氧流量分别调节为120L/h和60L/h,使其水气比为2:1和4:1。

2、在上述条件下,分别检测微纳米装置运行10min、20min、30min、40min、50min、60min和70min的出水COD。得知,增加氧化时间能有效提高COD去除率,当水气比为2:1、氧化40min时,COD去除率趋于稳定可达52%左右;当水气比为4:1、氧化时间需50min,COD去除率才可达52%左右;对比试验一的数据,水气比为4:1、稳定时的OC比为2,小于5.9和4.6,说明可通过适当提高水气比、延长氧化时间来提高COD去除效果同时降低成本。图3-1中,水气比为1:1时,在0-30min,氧化还原电位在快速增大,但此时COD在快速被降解,说明投加的臭氧量过量导致氧化还原电位不断增大,在反应到50min左右,氧化还原电位趋于稳定,此时COD降解速度已经趋于缓和。



图 3-1 水气比对COD去除效果影响

试验三：多级投加对 COD 去除效果的影响

1、重复试验一的步骤（1）和（2），保持循环水量不变，臭氧流量调节至 60L/h，水气比 4：1。

2、微纳米装置运行 10 分钟，暂停 5min，直至废水中的气泡消失（这个过程视为 1 级），再次启动臭氧发生器和微纳米装置，重复多次操作，模拟多级投加的处理效果。5 级投加结束后，测定出水 COD。记录 1 级、2 级、3 级、4 级、5 级的出水 COD。看图 4-1

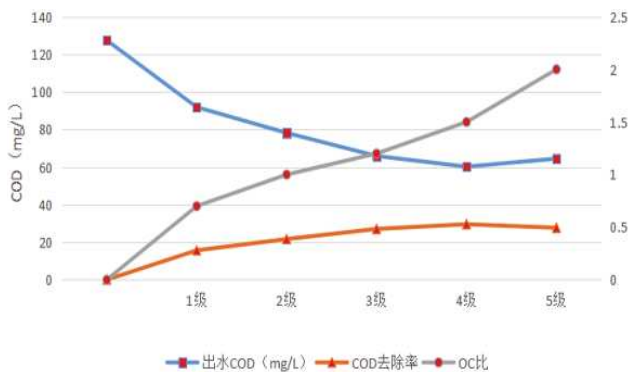


图 4-1 多级投加对 COD 去除效果影响

2、数据分析

1、试验一：在反应时间在前 30min 时 COD 逐步被去除直至去除率约 51.1%；随着氧化时间不断增长，COD 的去除率增长缓慢且与臭氧投加量不成正比。

2、试验二：水气比调整为 2：1，在运行 0-45min 过程中，COD 去除率提升较快可达约 52%；水气比为 4：1 时，COD 去除率达到约 52% 时需 60min，说明水气比越大，在达到相同的去除效果下需要更长时间，这是由于设备气泡产生效率及臭氧溶解度原因，部分臭氧未能被利用而逸散到空气中。因此实际应用中应考虑处理效率与装置能力的平衡。

3、试验三：模拟臭氧多级投加的处理效果，得知，在臭氧分 3 级投加时 COD 去除率几乎达到最佳效果，随

着反应级数增加 COD 去除率几无增加。

3、结论

（1）大蒜加工废水的难降解 COD 可通过臭氧氧化技术进一步得以降解，且随着臭氧投加量 COD 去除率也逐步增加直至达到最大效率。

（2）增大水气比能提高臭氧利用率、降低运行成本，但去除速率降低。1：1 水气比、反应 30min 时 COD 去除率高达 50% 左右，而水气比为 4：1 时则需 60min 达到相同效果。

（3）可通过增加反应级数来提高处理效果。根据试验结果，一般臭氧投加级数为 2~3 级即可达到较好的处理效果。

参考文献：

- [1] 张小希, 赵岩, 李根, 初乐, 丁辰, 马寅斐. 大蒜加工废水综合利用研究进展[J]. 中国果菜, 2020, 40(05): 71-74+97.
- [2] 王恺. 大蒜废水预处理方法的实验研究[D]. 太原理工大学, 2013.
- [3] 丁赫. 膜方法处理蒜片加工废水的研究[D]. 山东农业大学, 2015.
- [4] 杨晓龙, 刘雯, 胡胜华, 罗金学, 彭冠平, 闵红平. 微纳米曝气技术在环保领域的研究进展及应用[J]. 广东化工, 2020, 47(13): 134-136+152.
- [5] 鲍旭腾, 陈庆余, 徐志强等. 微纳米气泡技术在渔业水产行业的研究进展及应用综述[J]. 净水技术. 2016(04): 16-22
- [6] 李婷竹. 微纳米气泡催化氧化法降解 VOCs 效能及机理研究[D]. 长安大学, 2021.
- [7] Ashutosh Agarwal, Wun Jern Ng, Yu Liu, et al. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. Chemosphere, 2011, 84(9): 1175-1180.