

O₃/SPS 催化氧化深度处理变性淀粉废水

朱晓岩, 伊学农, 朱慕来

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 以德州某淀粉加工厂的变性淀粉废水经厌氧塔+A²O 工艺处理后产生的混合废水为对象, 分析了臭氧/过硫酸钠 (SPS) 催化氧化法对该废水的处理效果与影响因素。实验结果表明: 在初始 pH 为原水 pH 值 8.1、臭氧催化剂 30g/L、臭氧接触时间为 60min、SPS 投加量为 6g/L 的条件下, 该混合废水的 COD 由 138.8 mg/L 降至 71.2mg/L, 去除率分别为 48.7%, 出水满足后序纳滤、反渗透深度处理工艺的进水需求。

关键词: 变性淀粉废水; 臭氧/过硫酸钠; 催化氧化; 深度处理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-7973 (2023) 01-0056-03

一、前言

变性淀粉是原淀粉经化学、物理、水解及转基因作用后得到的衍生物, 采用变性的方法克服了原淀粉的固有缺陷如冷水不溶性, 低剪切强度、热、酸耐受性^[1]。目前, 世界变性淀粉产量在 500 万 t 左右。在我国, 变性淀粉已有 20 多年的加工历史且产量超过 100 万 t, 是食品、造纸、医药、纺织等产业重要的新型加工原料。然而, 在变性淀粉的生产过程中, 大量的有机物与洁净的水体结合形成含有高有机物浓度的变性淀粉废水, 其化学需氧量、生物需氧量、悬浮物等含量都需要经过处理才能达到国家排放标准。

近年来, 国内部分淀粉加工厂采用膜分离技术对废水进行深度处理, 但由于废水中高浓度碳水化合物存在, 极易发生严重膜污染和浓差极化现象^[2], 故需在此工艺之前对变性淀粉废水进行深度处理, 如芬顿氧化^[3]、臭氧氧化、臭氧/H₂O₂ 工艺等高级氧化处理工艺。SPS 与 H₂O₂ 结构上有着相似性, 有研究表明: 臭氧产生的 OH·可活化 SPS, 使其生成氧化能力更强的 SO₄^{·-}, 两者协同可以取得更佳的氧化效果。

目前污水处理市场上关于臭氧/SPS 催化氧化工艺的应用较少, 因此本研究采用臭氧/SPS 催化氧化工艺对变性淀粉废水进行深度处理, 探讨该工艺对变性淀粉废水的处理效果及影响因素, 为变性淀粉废水的深度处理寻找一种新的技术选择。

二、实验部分

1. 实验水样及试剂

实验水样: 取自德州某淀粉加工厂内污水处理站 (主体工艺采用“厌氧塔 A²O”工艺) 处理后的变性淀粉废水, 废水为混合水, 包括变性和非变性淀粉废水, 现场取样后检测, 主要水质指标见表 1。

表 1 混合水水质情况

指标	pH 值	COD (mg·L ⁻¹)	氨氮 (mg·L ⁻¹)	总磷 (mg·L ⁻¹)	浊度 (mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)
数值	7.5~8.5	135~150	2~3	0.5~1.5	20~25	0.62~0.72

实验试剂: Na₂S₂O₈、NaOH、H₂SO₄、30%H₂O₂ 及 KI 等试剂均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 臭氧催化剂 (以 Al₂O₃ 为载体负载 Mn、Fe 活性物质), 山东锐海环境科技有限公司。

2. 实验装置及步骤

臭氧反应池 (Φ10cm×70cm) 采用有机玻璃材质; 反应前向反应池中注入 4.5L 混合水, 先采用氢氧化钠和硫酸调节初始 pH 值, 再用水泵将反应池中水样打入臭氧混合器与臭氧混合, 经管道通过曝气头在反应柱底部均匀曝气, 气泡与水样在反应池中的催化层充分接触。SPS 由加药口加入, 隔一段时间在取水口取样, O₃ 尾气采用 KI 溶液 (质量分数 2%) 吸收处理, 具体实验装置见图 1。

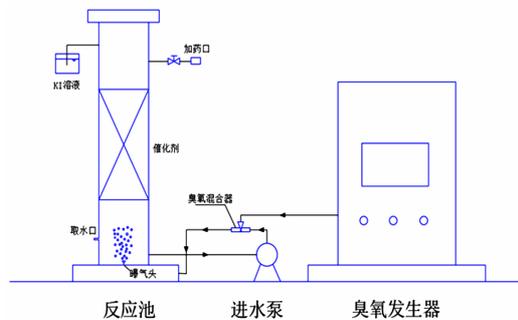


图 1 实验装置

3. 实验方法

采用单因素实验法, 考察臭氧接触时间、初始 pH 值、催化剂投加量、过硫酸钠投加量对废水 COD 去除效果的影响, 测定实验前后 COD 值来反映废水中难降解有机物的去除情况。

4. 分析方法

本实验中 COD、总磷、氨氮、浊度采用连华科技多参数水质测定仪测定; UV₂₅₄ 采用 756S 紫外可见分光光度计测定; pH 值采用 PHS-3E 酸度计测定。

三、结果与讨论

收稿日期: 2022-03-06

作者简介: 朱晓岩, 上海理工大学环境与建筑学院。

1. 不同反应体系对变性淀粉废水的处理效果

在进水 COD、UV₂₅₄ 值分别为 137.2mg/L、0.6889cm⁻¹, 初始 pH 值 8.1, 过硫酸钠投加量为 6g/L, 催化剂投加量为 30 g/L, 臭氧接触时间为 60min 的条件下, 单独臭氧、臭氧+催化剂、单独 SPS、臭氧/SPS 催化氧化体系对变性淀粉废水的处理效果见图 1。

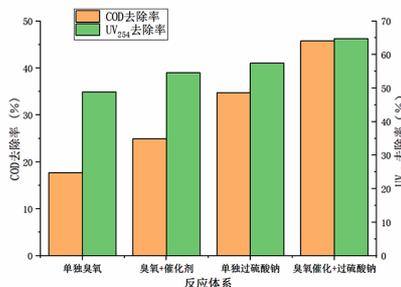


图 1 不同反应体系对变性淀粉废水中污染物的去除率

从图 1 可以看出, 臭氧+催化剂体系处理效果明显优于单独臭氧体系, COD、UV₂₅₄ 去除率分别为 24.9%和 54.6%。使用催化剂可以克服臭氧利用率低, 氧化能力弱的缺点^[4], 使其具有更强的氧化能力。单独采用 SPS 处理变性淀粉废水时, COD、UV₂₅₄ 去除率分别为 34.7%和 57.5%, 单独采用 SPS 处理要强于单独采用臭氧处理, 因为过硫酸根 (S₂O₈²⁻) 的氧化还原电位为 2.1V, 所以可更高效地去除废水中难降解的有机物质。采用臭氧/SPS 催化氧化体系, COD、UV₂₅₄ 去除率达到 45.8%和 64.8%。这是由于臭氧产生的 OH· 可以对 S₂O₈²⁻ 进行活化, 使得 O-O 键断裂, 获得氧化还原电位更高的 SO₄^{-·} (E₀=2.6~3.1 V)^[5], 两者协同氧化废水中难降解有机物, 可有效提高对变性淀粉废水的处理效果。

2. 臭氧/SPS 催化氧化处理变性淀粉废水的影响因素

(1) 臭氧接触时间

在进水 COD 为 138.8 mg/L, 初始 pH 值 8.1, 过硫酸钠投加量为 6g/L, 催化剂投加量为 30 g/L 的条件下, 考察臭氧接触时间对 COD 去除率的影响, 结果见图 2。

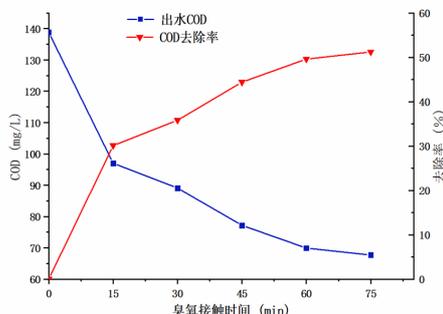


图 2 臭氧接触时间对 COD 去除率的影响

由图 2 可知, 当臭氧接触时间由 0 min 增加至 60 min 时, COD 去除率随臭氧接触时间的增加而快速提高。当反应时间大于 60min 后, 去除效果基本趋于稳定。这说明前期臭氧与有机物充分反应。随后反应去除率增长幅度放缓, 反应 60~75min 之间, COD 去除率仅增长了 1.6%, 造成这种现

象主要因为反应随着臭氧接触时间的不断增加, 废水中有机物大量降解, 导致废水中可被臭氧氧化的有机物减少, 使得单位体积内臭氧与有机物碰撞的概率降低, 此时底物浓度成为氧化过程的限制性因素^[6], 继续增加臭氧接触时间难以得到较好的处理效果。所以综合考虑, 确定本实验的最佳臭氧接触时间为 60 min。

(2) 初始 pH 值

在进水 COD 为 138.8 mg/L, 臭氧接触时间为 60min, 过硫酸钠投加量为 4.5g/L, 催化剂投加量为 30g/L 的条件下, 考察初始 pH 值对 COD 去除率的影响, 结果见图 3。

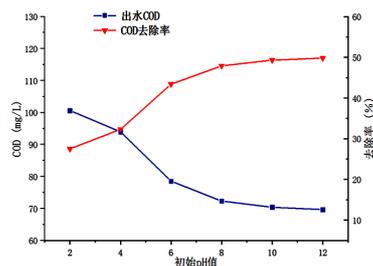


图 3 初始 pH 值对 COD 去除率的影响

由图 3 可知, 随着初始 pH 值的不断增加, COD 的去除率也显著提高。当初始 pH 值为 2 到 8 的阶段, COD 去除率从 27.5%增长至 47.9%, 对废水中难降解有机物的去除效果较好。而当 pH 大于 8 后, 去除效果趋于平缓。在酸性条件下, 臭氧催化氧化主要以直接氧化为主, 直接氧化作用具有选择性, 并不能全面去除废水中的有机物质^[7]。在中性、碱性条件下, 臭氧催化氧化以间接反应为主, 通过自发的链式反应产生大量强氧化性的 OH·, 同时 OH· 将 S₂O₈²⁻ 活化, 产生 SO₄^{-·}, OH· 与 SO₄^{-·} 协同作用使得氧化水平显著提升, 从而使废水的处理效果更佳。综合考虑处理效果及药剂费用, 确定本实验最佳反应 pH 值为原水 pH 值 8.1。

(3) 臭氧催化剂投加量

在进水 COD 为 138.8mg/L, 初始 pH 值 8.1 为原水 pH 值, 过硫酸钠投加量为 4.5 g/L, 臭氧接触时间为 60min 的条件下, 考察臭氧催化剂投加量对 COD 去除率的影响, 结果见图 4。

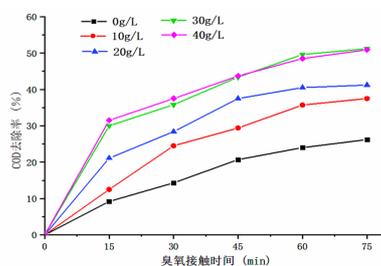


图 4 臭氧催化剂投加量对 COD 去除率的影响

由图 4 可知, 在不投加臭氧催化剂时, COD 去除率较低, 此时臭氧氧化主要为直接氧化, 没有产生较多的 OH·, 所以对废水中难降解有机物的去除效果较差。当臭氧催化剂投加量从 0 g/L 增加到 30g/L 时, 废水中 COD 的去除率大大提高, 在 60min 时 COD 去除率达到了 49.6%, 同时还观察到废水

的色度显著降低。主要原因是随着臭氧催化剂投加量的增加,废水中可以产生更多的 OH^\cdot , 不仅提高了臭氧催化氧化的反应效率, 还使得系统内流体状态发生改变, 增加了气、液、固三相的碰撞面积^[8], 进一步提高了 OH^\cdot 的利用率, 加速了有机物的降解。而当催化剂投加量由 30g/L 提高到 40 g/L 后, COD 去除率趋于稳定, COD 去除率甚至下降了 1.0%。这是由于过量的催化剂沉积在活性位点上, 从而阻止了有机成分在催化剂上的吸附, 不利于 OH^\cdot 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与废水的充分接触。所以本实验确定最佳臭氧催化剂投加量为 30g/L。

(4) 过硫酸钠投加量

在进水 COD 分别为 138.8mg/L, 初始 pH 值 8.1 为原水 pH 值, 臭氧催化剂投加量为 30g/L, 臭氧接触时间为 60 min 的条件下, 考察过硫酸钠投加量对 COD 去除率的影响, 结果见图 5。

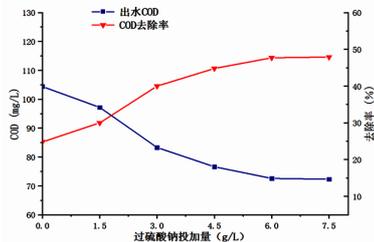


图 5 过硫酸钠投加量对 COD 去除率的影响

由图 5 可知, 随着过硫酸钠投加量的不断增加, COD 去除率逐渐提高, 当过硫酸钠投加量增加到 6 g/L 时, COD 去除率达到 47.7%, 而当投加量大于 6g/L 后, 有机物降解效果趋于平缓。当过硫酸钠投加量从 6g/L 增加至 7.5 g/L 时, COD 去除率仅增加 0.2%。这是由于臭氧催化氧化产生大量 OH^\cdot , 使得废水中的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 活化, 生成氧化性更强的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 OH^\cdot 协同降解变性淀粉废水中的难降解有机物, 大大提升了 COD 的去除效果。而过硫酸钠投加过多时, 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会相互淬灭^[9], 使得 COD 去除效果不再提高。所以, 综合考虑本实验过硫酸钠最佳投加量为 6g/L。

三、结论

1. 相较于单独臭氧催化与单独 SPS 处理, 臭氧/SPS 催化氧化法对变性淀粉废水有着更为有效的处理效果。臭氧在碱性条件下产生的大量 OH^\cdot 可以活化 SPS, 使其形成氧化

能力更强的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 两者协同处理变性淀粉废水效果更佳。

2. 臭氧/SPS 催化氧化法可有效去除变性淀粉废水中的难降解有机物, 在臭氧接触时间为 60 min、初始 pH 值为原水 pH 值、臭氧催化剂投加量为 30 g/L、过硫酸钠投加量为 6 g/L 的实验条件下, COD 去除率达到 48.7%。由此可见, 臭氧/SPS 催化氧化法在变性淀粉废水处理方面有较好的应用前景。

参考文献

- [1] L.Kaur, J.Singh, 'Starch: Modified Starches', in Encyclopedia of Food and Health, ed.by Benjamin Caballero, Paul M.Finglas and Fidel Toldr á (Oxford: Academic Press, 2016: 152-159.
- [2] Hasan, K S, et al. Vibratory shear enhanced membrane process and its application in starch wastewater recycle[J]. Songklan akarin Journal of Science and Technology, 2002, 24 (Suppl).
- [3] 杜福彦. 工业废水处理中芬顿工艺的应用[J]. 化学工程与装备, 2019, (1): 282-284.
- [4] 任斌, 金政伟, 李瑞龙等. 臭氧催化氧化降解煤化工高盐废水有机物研究[J]. 工业用水与废水, 2020, 51 (6): 29-32, 53.
- [5] 韩帅. 过硫酸盐高级氧化技术研究新进展[J]. 中国化工贸易, 2021, (20): 84-85.
- [6] 押玉荣, 陈金杰, 韩墨菲等. Mn-Al₂O₃/O₃ 催化氧化深度处理制药废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35 (3): 106-110.
- [7] BOCZKAJ, GRZEGORZ, FERNANDES, ANDRE. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review[J]. Chemical engineering journal, 2017, 320: 608-633.
- [8] Hu E., Wu X., Shang S., et al. Catalytic ozonation of simulated textile dyeing wastewater using mesoporous carbon aerogel supported copper oxide catalyst [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112 (1): 4710-4718.
- [9] LI, B., LI, L., LIN, K., et al. Removal of 1, 1, 1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process[J]. Ultrasonics sonochemistry, 2013, 20 (3): 855-863.

(上接第 46 页)

- [3] Somasundaram D., Mani A.. Experimental investigation of thermal performance of metal foam wicked flat heat pipe[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2017, (82).
- [4] Ng E.C.J., Chen K.T., Wang X. Anomalous enhanced thermal performance of carbon-nanotubes coated micro heat pipe[J]. Energy, 2014, (214).
- [5] Chen Y.J., Wang P.Y., Liu Z.H.. Heat transfer characteristics of a new type of copper wire-bonded flat heat pipe using nanofluids[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, (12): 548-559.

- [6] Naphon P., Wiriyaart P, S., Study on the vapor chamber with refrigerant R-141b as working fluid for HDD cooling[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2012, (9): 1449-1452.
- [7] Li Q.F., Lan Z., Chun J.. Fabrication and capillary characterization of multi-scale micro-grooved wicks with sintered copper powder[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021 (121).
- [8] Luo L.Z., Huang B., Bai X.Y.. Temperature uniformity improvement of a proton exchange membrane fuel cell stack with ultra-thin vapor chambers[J]. Applied Energy, 2020, (270).