

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.09.014

# 微纳米气泡臭氧氧化处理印染废水产生的RO浓水

周姝岑<sup>1</sup>, 芦婉蒙<sup>2</sup>, 李攀<sup>1,3</sup>

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 兰州理工大学土木工程学院, 甘肃 兰州 730050; 3. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 印染废水经反渗透(RO)膜处理后产生的高盐RO浓水可生化性差导致生化方法不适用,并且难以通过传统物化方法得到高效处理,臭氧氧化技术因其反应快、不产污泥等优点受到广泛关注,但印染废水RO浓水的臭氧氧化是传质控制反应,传统钛板曝气的低气液传质速率限制了臭氧氧化表观反应速率的提升。基于此,将微纳米气泡曝气技术与臭氧氧化工艺相结合来处理印染废水RO浓水。采用半连续流试验考察了废水初始pH、盐浓度、加压停留时间、臭氧浓度和投加 $H_2O_2$ 对印染废水RO浓水处理效果的影响。结果表明,微纳米气泡臭氧氧化法对印染废水RO浓水的色度、 $UV_{254}$ 、COD和TOC去除率比传统大气泡法均有明显提升。在废水初始pH为7、臭氧投加量为 $3.3\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$ 、 $H_2O_2$ 投加量为 $15.6\text{ mmol/L}$ 的最佳工艺条件下,采用微纳米气泡处理120 min以后,对色度、 $UV_{254}$ 、COD和TOC的去除率分别为99.9%、79.1%、60.7%和56.2%,去除1 mg COD所需的臭氧量为1.43~1.91 mg。相同条件下,大气泡臭氧工艺对色度、 $UV_{254}$ 、COD和TOC的去除率仅分别为72.9%、20.9%、20.3%和10.2%,去除1 mg COD所需的臭氧量为3.33~6.45 mg。

**关键词:** 微纳米气泡; 臭氧; 印染废水; RO浓水

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)09-0088-06

## Micro-nanobubble Ozone Oxidation for the Treatment of RO Concentrated Water from Dyeing Wastewater

ZHOU Shu-cen<sup>1</sup>, LU Wan-meng<sup>2</sup>, LI Pan<sup>1,3</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The poor biodegradability of high-salt dyeing wastewater produced after RO membrane treatment makes it inapplicable to be treated by biochemical technologies, and it is difficult for traditional physicochemical methods to realize efficient treatment of the wastewater. Ozonation technology has been widely concerned because of its advantages of fast reaction and no sludge production. However, ozonation of high-concentration dyeing wastewater is a mass transfer control reaction, and the low gas-liquid mass transfer rate of traditional titanium plate aeration limits the improvement of ozonation apparent reaction rate. Based on this, micro-nanobubble aeration technology and ozonation process were combined to treat high-salt dyeing wastewater. The effects of initial pH and salinity of wastewater, pressurized residence

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(51978489)

通信作者: 李攀 E-mail: lipan@tongji.edu.cn

time, ozone concentration and  $\text{H}_2\text{O}_2$  addition on the treatment performance of high-salt dyeing wastewater were investigated by semi-continuous flow experiment. The chroma,  $\text{UV}_{254}$ , COD and TOC removal efficiencies of micro-nanobubble ozonation were obviously higher than those of traditional large bubble ozonation. Under the optimal operating conditions as follows: initial wastewater pH of 7, ozone dosage of 3.3 mg/(L·min) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage of 15.6 mmol/L, the removal efficiencies of chroma,  $\text{UV}_{254}$ , COD and TOC were 99.9%, 79.1%, 60.7% and 56.2% respectively after micro-nanobubble treatment for 120 min, and the amount of ozone required for removing 1 mg COD was 1.43–1.91 mg. Under the same operating conditions, the chroma,  $\text{UV}_{254}$ , COD and TOC removal efficiencies of large bubble ozonation process were only 72.9%, 20.9%, 20.3% and 10.2%, respectively, and the amount of ozone required for removing 1 mg COD was 3.33–6.45 mg.

**Key words:** micro-nanobubble; ozone; dyeing wastewater; RO concentrated water

印染废水是我国排放量较大且较难处理的工业废水之一。由于印染过程中通常加入了碳酸钠、碳酸氢钠、氯化钠等无机盐来提高染料上染率,导致印染废水中无机盐含量高。反渗透(RO)膜分离技术作为目前常用的印染废水中水回用技术,不仅能降低回用水的COD和色度,还能脱除无机盐,防止回用系统中无机盐的积累,但经RO膜处理后会具有高有机物含量、高色度、高碱度、高锑含量、成分复杂等特点的浓水<sup>[1]</sup>。由于印染废水RO浓水含盐量较高、可生化性差,低成本的生物处理法并不适用。一些物化方法,如吸附法、混凝法、离子交换法,可以去除某些类别的染料,但会产生污泥或固体废物,增加污泥处理处置的成本<sup>[2-4]</sup>。臭氧高级氧化技术具有氧化性强、不产生化学污泥、无二次污染、占地面积小等优点,在废水回用中越来越受到关注。然而高浓度印染废水的臭氧氧化是一个传质控制的化学反应,表观反应速率取决于臭氧由气相到液相的传质速率。传统臭氧鼓泡反应器采用钛板曝气,产生的臭氧气泡尺寸大小一般在厘米级,传质速率较低,这就限制了臭氧氧化法处理高浓度印染废水表观反应速率的提升。

微纳米气泡指直径小于100  $\mu\text{m}$ 的微气泡<sup>[5]</sup>,因其比表面积大、内部压力高,有利于气液传质<sup>[6]</sup>,同时微纳米气泡在水中上升速率慢,停留时间长<sup>[7]</sup>,因而可以增加与污染物的接触时间,有利于提高气体利用率。研究发现,微纳米气泡在水中破裂时能产生氧化能力极强的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )<sup>[5,8-9]</sup>, $\cdot\text{OH}$ 具有较高的氧化还原电位,可以氧化难降解的有机物。笔者将微纳米气泡臭氧氧化工艺应用于

印染废水RO浓水的处理,研究采用微纳米气泡方式投加臭氧对氧化反应速率的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

处理对象为模拟的印染废水RO浓水,其成分为活性黑KN-B染料0.2 g/L、活性红K-2BP染料0.2 g/L、氯化钠3.3~10 g/L。模拟印染废水RO浓水的COD约为350 mg/L,TOC约为100 mg/L,电导率为10.40~17.76 mS/cm。

处理的实际废水取自嘉兴某印染公司的RO浓水,具体水质:pH为8.25、电导率为21.06 mS/cm、积分吸光度(IAU)为16.5、 $\text{UV}_{254}$ 为1.686  $\text{cm}^{-1}$ 、COD为330 mg/L、TOC为74.3 mg/L。

### 1.2 试验装置及方法

半连续流臭氧氧化试验装置主要由臭氧发生器、微纳米气泡发生器和反应器组成,如图1所示。

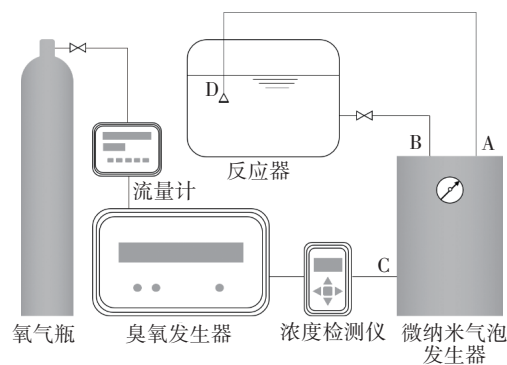


图1 微纳米气泡曝气臭氧氧化装置示意

Fig.1 Schematic diagram of micro-nanobubble ozonation device

臭氧氧化试验采用半连续流方式。在反应器

中加入 7.5 L 印染废水 RO 浓水,用  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$  调节至所需 pH。氧气通过流量计进入臭氧发生器,通过高压放电法产生臭氧,调节气体流量为 0.5 L/min,使臭氧浓度为 50 mg/L。待臭氧浓度稳定后,启动微纳米气泡发生器,通过加压溶气-减压释放法产生微纳米气泡臭氧,通入反应器与废水中的染料反应,时间控制为 120 min。普通大气泡臭氧氧化试验中,通过钛板曝气石在反应器底部通入大气泡臭氧。

微纳米气泡反应器的尺寸为  $\varnothing 340 \text{ mm} \times 290 \text{ mm}$ ,其材质为有机玻璃。大气泡反应器的尺寸为  $\varnothing 150 \text{ mm} \times 750 \text{ mm}$ ,材质为不锈钢。预试验发现,微纳米气泡在水中基本不上浮,其臭氧传质不受水深影响;而普通大气泡曝气的臭氧传质受水深影响较大,故选取柱状反应器以提高液位高度,增加气泡停留时间,也更符合工程应用现状。

臭氧从进气口 C 被吸入微纳米气泡发生器,与从进水口 B 吸入的液体在水泵作用下充分混合,压力提升至 0.4 MPa,而后从出水口 A 进入反应器中,由于压力骤减,水中溶解的气体析出,便产生了大量微米级和纳米级气泡。采用激光粒度仪检测气泡的平均粒径为  $3.3 \mu\text{m}$ ,浓度为  $1.17 \times 10^8$  个/mL;采用纳米颗粒跟踪分析仪检测气泡的平均粒径为 112 nm,浓度为  $2.81 \times 10^8$  个/mL。试验中通过改变出水管 AD 的长度来改变气体在加压阶段的停留时间,分析对臭氧微纳米气泡系统降解废水的影响。

### 1.3 检测方法

气相臭氧浓度:气体臭氧在线检测仪;  $\text{UV}_{254}$ 、COD:紫外-可见分光光度计;TOC:总有机碳分析仪;pH:pH精密酸度计;色度:检测 400~700 nm 范围内样品的吸光度,并在该吸光度曲线下将面积进行积分,积分面积以 IAU 表示,其与样品颜色成正比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大气泡和微纳米气泡的处理效能

在溶液初始 pH 为 7、臭氧投加浓度为 0.4 g/L 的条件下,当反应时间为 120 min 时,大气泡曝气臭氧氧化对色度的去除率仅为 72.9%,而微纳米气泡臭氧氧化的去除率达到了 99.9%。事实上,30 min 时微纳米气泡工艺对色度的去除率已达到 76.8%,与大气泡处理 120 min 时的效果相当。可见,微纳米气泡臭氧氧化对印染废水 RO 浓水的脱色效率高

于普通钛板曝气,这主要是由于微纳米气泡曝气提升了臭氧的传质速率。经微纳米气泡臭氧氧化 120 min 后,对  $\text{UV}_{254}$  与 TOC 的去除率分别为 74.3% 和 40.6%,而大气泡臭氧氧化的相应去除率仅分别为 20.9% 和 10.2%。微纳米气泡臭氧氧化工艺对 COD 的去除率更高(见图 2),O/C(去除单位质量 COD 消耗的臭氧质量)下降了 57%~70%。反应 120 min 后,微纳米气泡臭氧氧化工艺对 COD 的去除率为 50.6%,O/C 为 1.91,而大气泡臭氧氧化工艺对 COD 的去除率仅为 20.3%,O/C 为 4.65。O/C 的下降表明微纳米气泡不仅提高了臭氧的传质速率,还提高了臭氧的氧化能力。

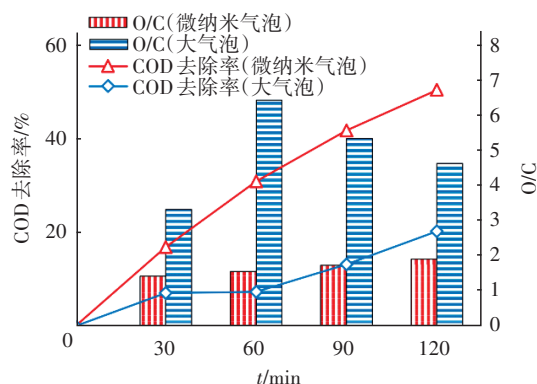


图2 大气泡和微纳米气泡臭氧氧化工艺中 COD 去除率和 O/C 的变化

Fig.2 Variation of COD removal rate and O/C ratio in large bubble and micro-nanobubble ozonation process

### 2.2 微纳米气泡臭氧氧化工艺影响因素分析

#### 2.2.1 初始 pH 的影响

在水温为 22 °C、 $\text{O}_3$  流量为 1.5 g/h 的条件下,当 pH 为 3、5、7、10、12 时,反应 60 min 后对色度的去除率均已达到 95% 以上,反应 90 min 时去除率达到 99.5% 以上。当反应时间小于 60 min 时,初始溶液为酸性对色度的去除率更高,pH 越低色度去除率越高;初始溶液为中性或碱性时,pH 的变化对色度的去除无显著影响。

相同反应条件下,初始 pH 对  $\text{UV}_{254}$ 、COD 和 TOC 去除率的影响如图 3 所示。可知,当初始 pH 由强酸性升高至中性时,系统对  $\text{UV}_{254}$ 、COD 和 TOC 的去除率均显著升高,但是继续升高至碱性时,COD 和 TOC 的去除率变化不明显。当初始 pH 为 3、7、12 时,系统对 COD 的去除率分别为 36.4%、50.6%、51.3%,对 TOC 的去除率分别为 37.3%、40.6%、



42.0%。考虑到印染废水RO浓水的pH一般为中性或碱性,实际工程中臭氧氧化处理前可以不作调整,故后续试验溶液初始pH均为7。

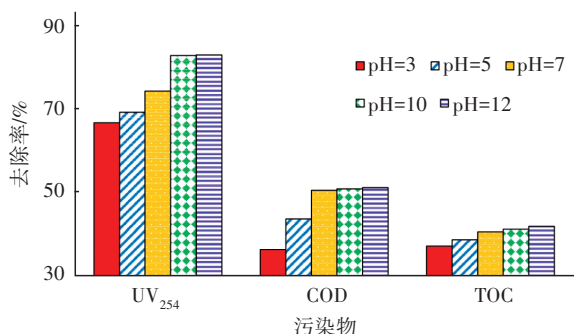


图3 初始pH对UV<sub>254</sub>、COD和TOC去除率的影响

Fig.3 Effect of initial pH on removal rates of UV<sub>254</sub>, COD and TOC

### 2.2.2 盐浓度的影响

在温度为22℃、O<sub>3</sub>流量为1.5 g/h、初始pH为7的条件下,NaCl浓度对COD去除率和O/C的影响如图4所示。可知,随着NaCl浓度的增加,COD去除率不断下降,当NaCl浓度达到10 g/L时,系统对COD的去除明显受到抑制。反应进行120 min以后,当NaCl浓度分别为0、3.3、10 g/L时,对COD的去除率分别为55.4%、50.6%、35.1%,O/C分别为1.41、1.91、2.60,对TOC的去除率分别为45.0%、40.6%、36.7%。色度和UV<sub>254</sub>去除率受NaCl浓度的影响较小。NaCl对臭氧氧化染料反应具有抑制作用,这是由于Cl<sup>-</sup>可以通过一系列反应充当·OH清除剂<sup>[10]</sup>,导致氧化反应变慢。

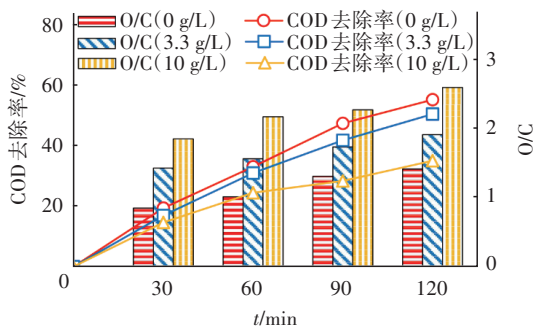


图4 NaCl浓度对COD去除率和O/C的影响

Fig.4 Effect of NaCl concentration on COD removal rate and O/C ratio

### 2.2.3 加压停留时间的影响

微纳米气泡生成过程中,存在加压(0.4 MPa)溶解过程,臭氧气体和模拟废水在加压段的停留时

间对于氧化反应速率可能存在影响。因此在温度为22℃、O<sub>3</sub>流量为1.5 g/h、初始pH为7的条件下,考察加压停留时间对COD去除率和O/C的影响,结果如图5所示。可知,随着加压停留时间的增加,COD去除率略微上升,O/C略微降低。反应120 min后,当加压停留时间为2.9、5.7、8.6 s时,对COD的去除率分别为50.6%、58.8%、59.4%,O/C分别为1.91、1.72、1.69,对TOC的去除率分别为40.6%、47.0%、53.8%。可见,增大加压停留时间对微纳米气泡臭氧氧化反应具有一定的促进作用。由于在反应过程中均未检测到液相臭氧浓度,说明臭氧氧化反应主要发生在加压溶解段。秒级的停留时间意味着臭氧微纳米气泡反应是瞬间反应,可以采用简易的管道式反应器实现。

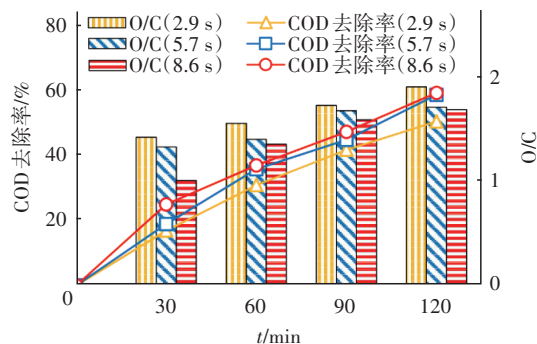


图5 加压停留时间对COD去除率和O/C的影响

Fig.5 Effect of pressurized residence time on COD removal rate and O/C ratio

### 2.2.4 臭氧浓度的影响

在温度为22℃、初始pH为7的条件下,臭氧浓度对COD和TOC去除率的影响如图6所示。可知,在相同总臭氧投加浓度下,随着单位时间臭氧投加浓度的增加,对COD和TOC的去除率逐渐升高;在总臭氧投加浓度为0.3 g/L条件下,当臭氧投加浓度为2.5、3.3、5.0 mg/(L·min)时,对COD的去除率分别为33.6%、41.9%、44.7%,对TOC的去除率分别为28.4%、33.9%、35.2%。可见,增大臭氧浓度对微纳米气泡臭氧氧化反应具有促进作用,这是由于随着气相臭氧浓度的增加,传质推动力增加,臭氧传质速率增大。当溶液中臭氧投加浓度为3.3和5.0 mg/(L·min)时,反应120 min后,去除1 mg COD消耗的臭氧量分别为1.91和2.62 mg。考虑到经济效益,选择3.3 mg/(L·min)的臭氧投量更为合适。

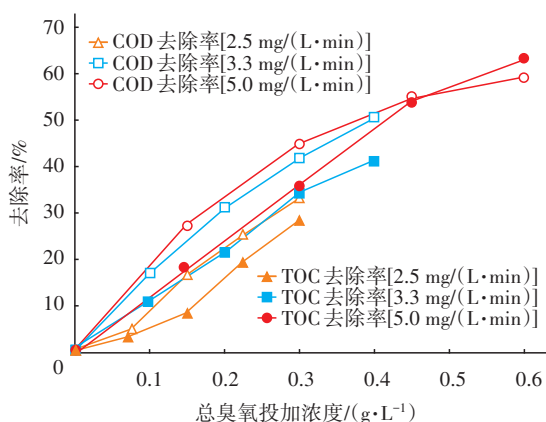
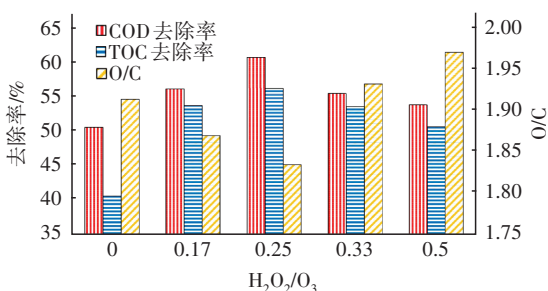


图6 臭氧浓度对COD和TOC去除率的影响

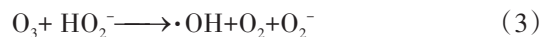
Fig.6 Effect of ozone concentration on removal rates of COD and TOC

### 2.3 微纳米气泡臭氧/过氧化氢化工艺的效果

为了能够使 $O_3$ 有效地转化为 $\cdot OH$ ,通常将过氧化氢( $H_2O_2$ )与臭氧进行组合处理印染废水。相对于碱性条件而言, $H_2O_2$ 能够更有效地促进 $O_3$ 分解为 $\cdot OH$ 。本试验中,在反应开始时添加了不同量的 $H_2O_2$ ,考察了臭氧催化氧化的效能。在温度为 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、初始pH为7、反应时间为120 min的条件下, $H_2O_2/O_3$ (物质的量之比,下同)对色度和 $UV_{254}$ 的去除无显著影响,对COD去除率、TOC去除率和O/C的影响如图7所示。

图7  $H_2O_2/O_3$ 对COD去除率、TOC去除率和O/C的影响Fig.7 Effect of initial  $H_2O_2/O_3$  molar ratio on removal rates of COD and TOC and O/C ratio

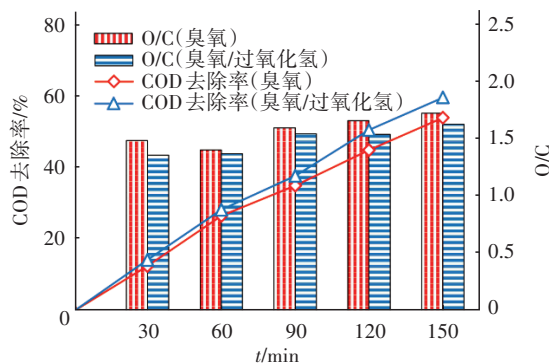
由图7可知,加入 $H_2O_2$ 促进了系统对COD和TOC的去除。当 $H_2O_2/O_3$ 为0.25时,对COD和TOC的去除率均达到最高,分别为60.7%和56.2%,去除1 mg COD消耗的臭氧最低,为1.83 mg;继续增加 $H_2O_2$ 投加量后,COD和TOC去除率下降。这是因为反应开始时, $H_2O_2$ 能离解产生 $HO_2^-$ ,其可作为 $O_3$ 产生 $\cdot OH$ 的链引发剂,见式(1)~(3)。



可见,溶液中的 $\cdot OH$ 浓度可持续维持在较高水平,促进氧化反应的进行。但是,当 $H_2O_2$ 的加入量超过一定范围后,溶液pH从7.0显著降低到4.6,导致 $O_3$ 分解速率下降,同时 $H_2O_2$ 也会捕获 $\cdot OH$ ,投加量过多将消耗已产生的 $\cdot OH$ ,使COD和TOC去除率降低。因此,本试验适宜的 $H_2O_2/O_3$ 为0.25,此时投加的 $H_2O_2$ 浓度为15.6 mmol/L。通常最佳 $H_2O_2/O_3$ 为0.5~1.4<sup>[11]</sup>,但本试验中的最佳 $H_2O_2/O_3$ 仅为0.25。这可能是因为微纳米气泡投加方式下,臭氧已经产生了较多的 $\cdot OH$ ,因此催化臭氧所需的 $H_2O_2$ 量较少。同时,还进行了单独投加 $H_2O_2$ 的对比试验,发现其对染料没有降解作用。

### 2.4 微纳米气泡臭氧氧化处理实际高盐印染废水

对实际印染废水RO浓水进行微纳米气泡臭氧氧化处理,当温度为 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、原水pH为8.3、反应时间为150 min时,微纳米气泡臭氧氧化系统对色度、 $UV_{254}$ 和TOC的去除率分别为94.1%、81.0%和49.4%;相同条件下,投加 $H_2O_2$ 后( $H_2O_2/O_3$ 为0.25),对色度、 $UV_{254}$ 和TOC的去除率分别为96.6%、85.4%和54.8%。投加 $H_2O_2$ 前后微纳米气泡臭氧氧化去除COD的效果和O/C的变化如图8所示。

图8 投加 $H_2O_2$ 前后微纳米气泡臭氧氧化去除COD的效果和O/C的变化Fig.8 Effects of micro-nano bubble ozonation on COD removal rate and O/C ratio before and after adding  $H_2O_2$ 

由图8可知,微纳米气泡臭氧氧化系统对COD的去除率为54.1%,去除1 mg COD消耗的臭氧为1.73 mg;加入过氧化氢后显著提升了氧化效果,对COD的去除率为59.8%,去除1 mg COD消耗的臭氧约为1.63 mg。可以看出,微纳米气泡臭氧氧化工

艺能够高效处理印染废水RO浓水。

### 3 结论

① 微纳米气泡臭氧氧化法对印染废水RO浓水中色度、 $UV_{254}$ 、COD和TOC的去除率比传统大气泡法均有明显提升。在溶液初始pH为7、总臭氧投加浓度为0.4 g/L、反应时间为120 min条件下,与大气泡曝气相比,采用微纳米气泡曝气,对色度、 $UV_{254}$ 、COD和TOC的去除率分别提高了27.0%、53.4%、30.3%和30.4%,去除1 mg COD消耗的臭氧减少了2.74 mg。

② 微纳米气泡臭氧氧化处理印染废水RO浓水的效果受初始pH、盐浓度、加压停留时间和臭氧浓度的影响。随着pH的增加,COD与TOC的去除率增加,在碱性区域上升幅度较小;随着盐浓度的增加,对COD与TOC的去除受到抑制;加压停留时间的增加对COD与TOC的去除有一定的促进作用,反应时间为秒级;随着臭氧浓度的增加,对COD与TOC的去除率有所增加。投加 $H_2O_2$ 对微纳米气泡臭氧氧化处理印染废水RO浓水的效果有一定促进作用。当 $H_2O_2/O_3$ 为0.25时,对COD和TOC的去除率均最大,相比不投加 $H_2O_2$ ,对COD的去除率提高了10%。

③ 实际印染废水RO浓水处理过程中,微纳米气泡臭氧氧化能够高效降解有机物,去除1 mg COD消耗的臭氧约为1.63 mg。

### 参考文献:

- [1] 邓一荣,赵璐,傅翔,等. 印染废水的高级氧化脱色深度处理中试[J]. 中国给水排水, 2012, 28(23): 114-116.  
DENG Yirong, ZHAO Lu, FU Xiang, *et al.* Advanced oxidation process for decoloration treatment of printing and dyeing wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2012, 28(23): 114-116 (in Chinese).
- [2] VERMA A K, DASH R R, BHUNIA P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 93(1): 154-168.
- [3] GOH K H, LIM T T, DONG Z L. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review [J]. Water Research, 2008, 42(6/7): 1343-1368.
- [4] CRINI G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(9): 1061-1085.
- [5] TAKAHASHI M, CHIBA K, LI P. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(6): 1343-1347.
- [6] TAKAHASHI M, KAWAMURA T, YAMAMOTO Y, *et al.* Effect of shrinking microbubble on gas hydrate formation [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(10): 2171-2173.
- [7] TAKAHASHI M. Zeta potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(46): 21858-21864.
- [8] LI P, TAKAHASHI M, CHIBA K. Enhanced free-radical generation by shrinking microbubbles using a copper catalyst [J]. Chemosphere, 2009, 77(8): 1157-1160.
- [9] LI P, TSUGE H. Ozone transfer in a new gas-induced contactor with microbubbles [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2006, 39(11): 1213-1220.
- [10] MUTHUKUMAR M, SELVAKUMAR N. Decoloration of acid dye effluent with ozone: effect of pH, salt concentration and treatment time [J]. Coloration Technology, 2005, 121(1): 7-12.
- [11] GOTTSCHALK C, LIBRA J A, SAUPE A. Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its application [J]. International Journal of Environmental Studies, 2000(5): 795-796.

作者简介:周姝岑(1995-),女,浙江嘉兴人,硕士,主要研究方向为微纳米气泡氧化处理技术。

E-mail:zhoushucen1995@outlook.com

收稿日期:2019-12-10

修回日期:2020-04-03

(编辑:任莹莹)