

Doi:10.20062/j.cnki.CN 37-1453/N.2024.04.004

基于臭氧氧化法的柠檬酸废水深度处理工艺研究

雷虹¹,刘光辉²,宋淑美³,雷佳明⁴

(1.烟台市莱阳环境监控中心,山东烟台 265299;2.烟台市莱阳环境执法大队,山东烟台 265299;
3.烟台市环保工程咨询设计院有限公司,山东烟台 264010;4.青岛理工大学 环境与市政工程学院,山东青岛 266520)

摘要:柠檬酸工业废水属高浓度有机废水,经生化处理后的二级出水仍然含有一定浓度的COD和色度。为消除其可能会造成的环境影响,本文采用臭氧氧化法处理柠檬酸二级处理排水,并通过正交试验法确定了该工艺最佳运行参数。结果表明,在接触时间30 min、pH值为10、温度27℃的工况下柠檬酸二级废水的COD去除率和脱色率最高,分别达到88.5%和96.0%。

关键词:柠檬酸废水;臭氧氧化;正交试验;动力学

中图分类号:TQ921+.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-8020(2024)04-0319-06

柠檬酸又称第一食用酸味剂,学名2-羟基丙三羧酸或L-羟基丙三酸,作为酸味剂、增溶剂、缓冲剂、抗氧化剂等,广泛应用于食品、化工、建筑、皮革、农业等领域^[1]。但柠檬酸生产过程中会产生大量的有机废水,每生产1 t柠檬酸,会产生约30~40 m³的废水,其COD含量高达20 000 mg·L⁻¹,BOD₅/COD值在0.4~0.5左右^[2-3]。这些含有高浓度有机物的废水排入环境,会造成环境水体的急剧恶化。我国是全球最大的柠檬酸生产国,而山东又是该行业比较集中的省份,如潍坊英轩、山东柠檬生化、日照金禾集团等规模较大的柠檬酸生产企业都位于我省的沿海城市^[4]。因此,柠檬酸工业废水已成为我省滨海工业城市水环境的潜在威胁,如何高效的处理该类工业废水已成为行业发展的当务之急。

目前,厌氧生物法^[5-7]、好氧生物法^[8-9]、电化学氧化法^[10-11]及光合细菌法^[12-13]等是国内外广泛研究和应用的处理柠檬水废水的方法,这些方法在一定程度上缓解了柠檬酸工业废水的污染问题,但处理过程中仍然存在一些不足,例如能耗高,设备复杂,处理效率较低等,且随着国家对工业废水达标排放要求的不断提高,现有部分废水处理工艺达不到排放要求等。臭氧具有较高的氧

化还原电位(2.07 eV),是一种强的氧化剂,其可以直接氧化有机物,在水溶液中受到诱导发生自分解,通过链反应生成高活性的羟基自由基和超氧自由基等^[14],这些活性基团能够高效的氧化降解有机污染物,并且,臭氧反应后的产物为氧气,不会产生二次污染物^[15]。因此,臭氧氧化处理工艺在各类有机废水的深度处理中得到了广泛的研究和应用^[16-21]。

经过生物处理的柠檬酸废水中COD和色度仍然较高,达不到中水回用标准,如果直接排入水体仍然会造成污染和水资源的浪费。因此对经过生物处理的二级废水进行深度处理是充分利用水资源的必要步骤,高级氧化技术是废水深度处理的常用方法,目前对利用臭氧氧化法深度处理柠檬酸二级废水的工艺缺乏系统的研究。本研究以日照某柠檬酸厂二级废水为目标,对臭氧氧化处理其COD和色度的工艺条件和动力学过程进行了研究。在研究过程中,详细考察了接触时间、pH值、温度等实验参数对处理效果的影响,得到臭氧氧化柠檬酸二级废水的最佳工艺条件,同时探讨了在该工艺条件下,以COD为指标的臭氧氧化柠檬酸二级废水的反应历程,为该工艺的工业化应用奠定了一定的理论基础。

收稿日期:2024-07-13;修回日期:2024-09-23

基金项目:山东省自然科学基金面上项目(ZR2023MD062)

通信作者简介:刘光辉(1968—),男,工程师,研究方向为环境监管监察。E-mail:18562175887@163.com

1 实验材料和方法

1.1 废水水质

本实验水样采用日照某柠檬酸厂厌氧-好氧-气浮处理后的二级废水,其废水水质如表 1 所示。经处理后的废水 COD、pH 值、BOD₅ 能够满足《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)的要求,但其色度超过该标准限值(64 倍),并且经生化处理后,BOD₅/COD 的比值降低至 0.3 左右,说明该出水中含有的有机物已经不能被生化处理,需要选用合适的方法进行深度处理。

表 1 废水水质

Tab.1 Water quality of the wastewater

项目	COD/(mg·L ⁻¹)	pH 值	色度/倍	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)
指标	200~300	6.5~7.5	100~200	70~90

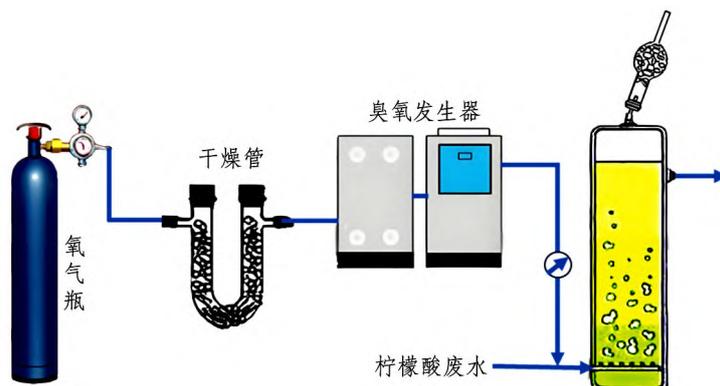


图 1 臭氧处理柠檬酸二级废水的实验装置

Fig.1 Experimental facility for citric acid wastewater with ozone oxidation

1.3 分析方法

按照《水质高锰酸盐指数的测定》(GB 11892—1989)中的方法测定水样的 COD 含量,取 20 mL 水样加入硫酸调整溶液为酸性,再加入过量的高锰酸钾标液,置于电炉加热回流 30 min,加入过量的草酸钠标液还原剩余的高锰酸钾,再用高锰酸钾标液滴定过量的草酸钠,根据计量关系计算出 COD 含量。

按照《液体化学产品颜色测定法(Hazen 单位——铂-钴色号)》(GB/T 3143—1982)测定水样的色度,以氯铂酸钾和六水合氯化钴标准比色溶

1.2 实验装置及工艺流程

本实验的实验装置及工艺流程如图 1 所示。本实验采用直径 10 cm,高 1 m 的有机玻璃静态反应柱,内部设有砂心布气头,反应器温度由恒温夹套水浴调节,使用瓶装 O₂ 作为气源,经压力调节阀送至 4F-G-3 型臭氧发生器(青岛国林实业有限公司),设定 O₂ 流量为 0.4 m³·h⁻¹,经检测,进气臭氧的平均浓度约为 30 mg·L⁻¹,尾气浓度约为 18.5 mg·L⁻¹。臭氧自反应柱的下端进入,与柠檬酸二级废水接触并进行氧化反应。通过砂心布气头扩散出的臭氧小气泡在反应柱上升过程中与柠檬酸二级废水接触反应,形成水包气状态,这种状态不仅增加了臭氧在水中的溶解度,而且增加了臭氧气泡与废水液相的接触面积,加速了传质过程中臭氧与废水中有机物的直接反应,残余臭氧气体在反应柱内湍动并扩散至顶部,被引入装有碘化钾的管中,以减少空气污染。

液,向一支纳氏比色管中注入水样到刻度线,与装有铂-钴对比溶液的颜色对比,读出试样的色度。

2 结果与讨论

2.1 运行工艺参数的单因素实验

COD 和色度是反应有机废水污染的两个重要指标,因此本研究选择 COD 去除率和脱色率作为确定该反应器的工艺运行参数的依据。

2.1.1 接触时间的影响

用恒定质量浓度的臭氧(30 mg·L⁻¹)处理

恒定体积(4 L)的柠檬酸二级废水,进行臭氧氧化反应实验。在进水 COD 为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、色度为 150 倍、pH 值为 7.0、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,考察了臭

氧接触时间分别为 2、4、6、8、10、12、15、20、30、40、50 min 时对 COD 和色度去除效果的影响,实验结果如图 2 所示。

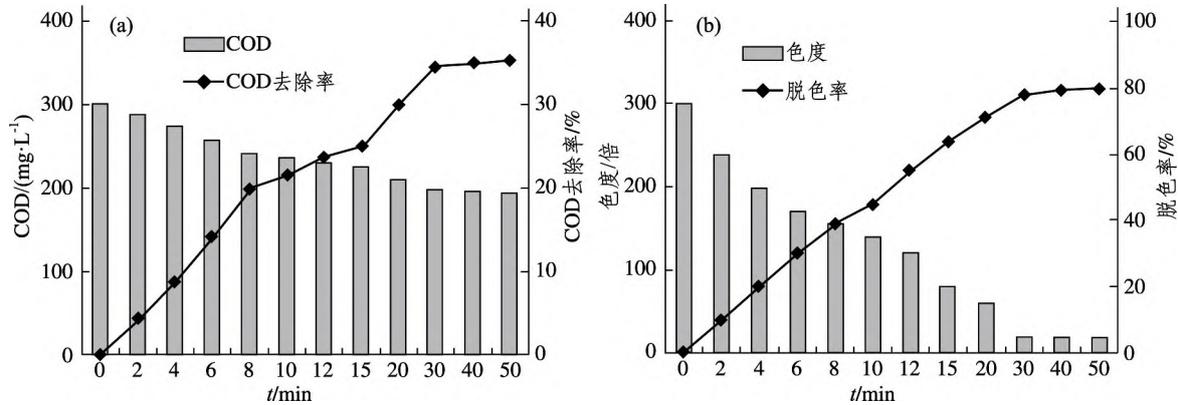


图2 接触时间对 COD(a)和色度(b)去除效果的影响

Fig.2 Effect of contact time on removal efficiency of COD(a) and chroma(b)

由图 2(a)可以看出,该废水的 COD 质量浓度值随着接触时间的延长,逐渐降低,其 COD 去除率则呈逐步升高的趋势,但是其 COD 去除率的斜率呈波浪状变化。接触时间为 30 min 时,COD 质量浓度趋于恒定。此时,COD 去除率为 35.6%。由图 2(b)可知,该方法对废水的色度去除效果较好,随着接触时间的延长,去除率升高。这是因为臭氧具有较高的氧化还原电位,比较容易把废水中的发色基团,如偶氮基团(—N=N—),氧化偶氮基团(—N=NO—),硝基(—NO=C—)等的不饱和键断开,使其氧化成小

分子的有机物等,从而达到脱色的目的,接触时间为 30 min 时,色度去除率达到 80%,此后该废水的色度趋于恒定。综合以上实验结果,选择接触时间为 28、30、32 min 3 个水平进一步做正交试验。

2.1.2 pH 值的影响

用恒定质量浓度的臭氧($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)处理恒定体积(4 L)的柠檬酸二级废水。在进水 COD 为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、色度为 150 倍、接触时间为 30 min、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,考察 pH 值分别为 5、6、7、8、9、10、11、12 时对 COD 和色度去除效果的影响,实验结果如图 3 所示。

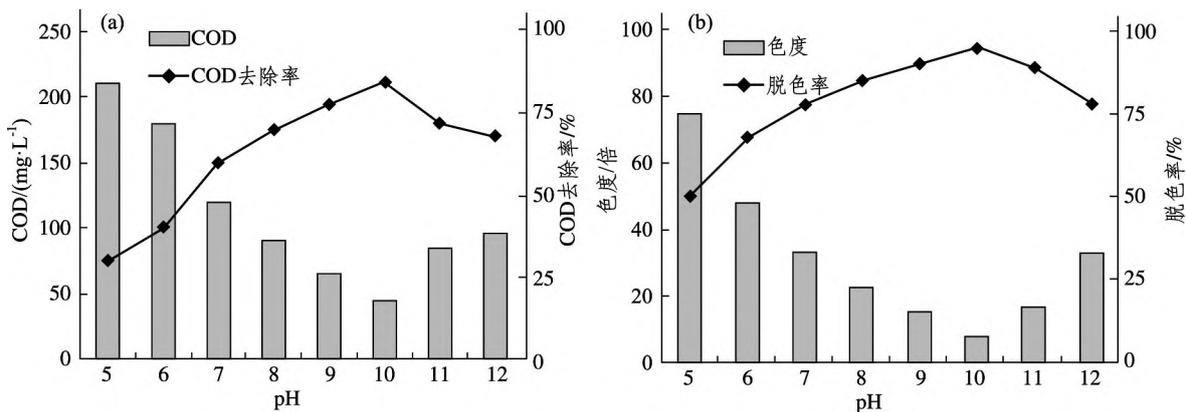


图3 pH 值对废水 COD(a)和色度(b)去除效果的影响

Fig.3 Effect of solution pH on removal efficiency of COD(a) and chroma(b)

由图 3 可知,在相同条件下,COD 去除率和脱色率均随着 pH 值的增大呈先增大后减小的趋势。其主要原因是在低 pH 值时,臭氧以直接反

应占优势,臭氧对有机物的氧化是有选择性的,分子臭氧的反应主要局限于不饱和和芳香化合物、不饱和脂肪族化合物及一些特殊的官能团上,而臭

氧与其他水溶液组分,如氯苯等反应缓慢。在高 pH 值时,臭氧与 OH⁻ 产生的羟基自由基(·OH)具有很强的氧化能力,它能够无选择性的氧化有机污染物,甚至可以直接将有机物矿化。该反应的速度很快且受溶液 pH 值影响,溶液 pH 值每升高一个单位,臭氧分解速率就提高 3 倍^[22]。因此,COD 去除率和脱色率均随着溶液 pH 值的升高而升高。当溶液 pH 值大于 10 时,·OH 的反应特性降低,从而导致 COD 去除率和脱色率降低。依据以上实验数据分析结果,选择 pH 值为 9.5、10、10.5 3 个水平进一步进行正交试验。

2.1.3 温度的影响

用恒定质量浓度的臭氧(30 mg·L⁻¹)处理恒定体积(4 L)的柠檬酸二级废水,进行臭氧氧化反应。在进水 COD 为 300 mg·L⁻¹、色度为 150 倍、接触时间为 30 min、pH 值为 10 条件下,分别考察了水温为 10、15、20、25、30、32 °C 时对 COD 和色度去除效果的影响,实验结果如图 4 所示。

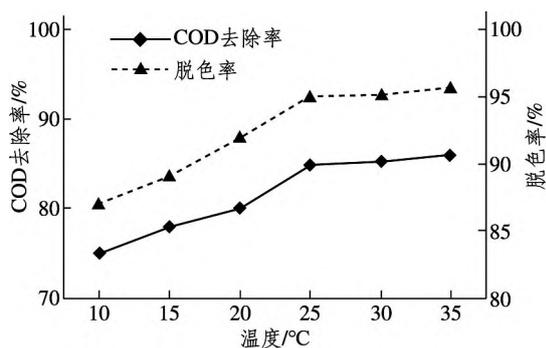


图 4 温度对废水 COD 去除率和脱色率的影响
Fig.4 Effect of temperature on removal efficiency of COD and chroma

由图 4 可知,在水温 10~32 °C 的范围内,COD 去除率和脱色率均随着水温的升高而略有升高。这是因为温度升高,分子运动速率加快,反应物分子间碰撞几率提高,加快了反应,但如果温度过高,臭氧在水中溶解度下降并且自分解速率提高,不利于臭氧的充分利用。因此,选择温度为 23、25、27 °C 3 个水平进一步做正交试验。

2.2 正交试验研究

根据以上单因素实验的结果做三因素三水平 [L₉(3³)] 的正交试验^[15]。正交试验因素水平表如表 2 所示。

表 2 正交试验因素水平表

Tab.2 Factors and levels of orthogonal experiment design

水平	因素		
	接触时间/min(A)	pH 值(B)	温度/°C(C)
1	28	9.5	23
2	30	10	25
3	32	10.5	27

按照表 3 的顺序进行实验,并测定各组实验的 COD 去除率和脱色率,结果表明 COD 去除率由大到小依次为 R_B、R_A、R_C,脱色率由大到小依次为 N_B、N_A、N_C。因此,pH 值对 COD 去除率和脱色率的影响最大,其次为接触时间,温度的影响最小。由正交试验设计的结果得出该工艺的最佳运行条件:接触时间 30 min、pH 值为 10、温度为 27 °C。在此条件下 COD 去除率为 88.5%,脱色率为 96.0%。

表 3 正交试验数据分析表

Tab.3 Analysis of orthogonal experiment results

实验号	因素			COD 去除率/%	脱色率/%
	A	B	C		
1	1	1	1	72.7	80.1
2	1	2	2	80.9	87.4
3	1	3	3	75.8	82.6
4	2	1	2	78.2	85.5
5	2	2	3	88.5	96.0
6	2	3	1	80.4	87.6
7	3	1	3	79.1	85.4
8	3	2	1	84.6	92.5
9	3	3	2	79.4	85.7
COD 去除率					
K1	229.4	230.0	237.7		
K2	247.1	254.0	238.5		
K3	243.1	235.6	243.4		
R	17.7	24.0	5.7		
脱色率					
M1	250.1	251.0	260.2		
M1	269.1	275.9	258.6		
M1	263.6	255.9	264.0		
N	19	24.9	5.4		

2.3 臭氧氧化动力学

为更好地理解臭氧氧化柠檬酸二级废水中有机的动力学规律,我们考察了系统中 COD 质量浓度随时间的变化,并进行了动力学分析。由于 COD 测试的局限性,短时间内其变化曲线会波动较大,因此本研究通过延长反应时间考察 COD 去除的动力学过程,实验中臭氧质量浓度固定为 30 mg·L⁻¹,柠檬酸二级废水体积为 4 L。在 pH 值为 10、温度为 27 °C 条件下,该废水的 COD

降解曲线如图5所示。

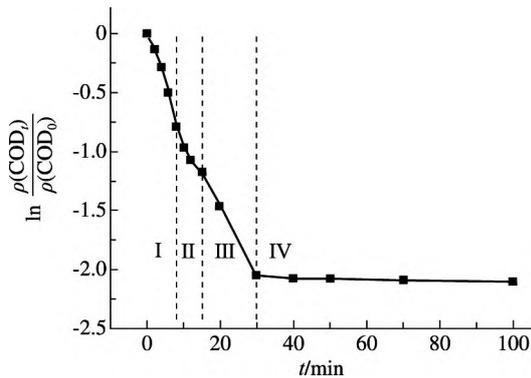


图5 臭氧氧化处理柠檬酸废水的COD反应速率曲线
Fig.5 Reaction rate curve of COD of citric acid wastewater treated with ozone oxidation

臭氧与柠檬水废水中污染物反应的动力学方程为:

$$\ln \frac{\rho(\text{COD}_t)}{\rho(\text{COD}_0)} = -K_m[\text{O}_3]t,$$

式中: $\rho(\text{COD}_0)$ 为初始COD质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $\rho(\text{COD}_t)$ 为 t 时刻COD质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $[\text{O}_3]$ 为臭氧的平均质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); t 为反应时间(min); K_m 为反应速率常数($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

由图5可知, $\ln \frac{\rho(\text{COD}_t)}{\rho(\text{COD}_0)}$ 对 t 的曲线可以分为4个阶段(I、II、III、IV),每个阶段都可拟合为一条直线,该直线的斜率大小表明了反应速率的大小^[23-25]。第I阶段为反应时间0~8 min,在该阶段COD含量快速下降,这一阶段主要是臭氧直接与容易氧化的有机物发生反应,反应速率较快,在曲线上体现为具有较高的斜率;第II阶段为 $t > 8 \sim 12$ min,这一阶段反应速率略有减缓,在这一阶段参与反应的物质是第I阶段的产物和难直接被臭氧氧化的物质,当臭氧质量浓度较低时,难以发生反应,随着臭氧在溶液中的累计,氧化还原电位升高,又开始缓慢发生反应,因此该阶段反应放缓;第III阶段($t > 12 \sim 30$ min)为臭氧氧化第二阶段产生的小分子物质,由于小分子物质容易被氧化,此阶段反应速率又开始加快;第IV阶段为 $t > 30$ min,该阶段溶液中残留的主要是前三个阶段难以反应的物质以及中间产物,臭氧难以将这些物质氧化,虽然这一阶段臭氧在溶液中持续累积,但COD质量浓度几乎保持不变,这意味着反应的终止。该动力学曲线提供的一个重要结论是在第

III阶段和第IV阶段的交点即为臭氧跟废水中的污染物反应结束的时间,因此,在此条件下,臭氧跟柠檬酸二级废水完成反应的时间为30 min,这与正交试验结果一致。

3 结论

采用臭氧氧化的方法深度处理柠檬酸二级废水,可以得到以下结论。

1) 采用臭氧氧化法深度处理柠檬酸二级废水的工艺,通过正交试验确定了该工艺最佳运行参数为:接触时间30.0 min、pH值10.0、温度27℃,COD去除率和脱色率分别达到88.5%和96.0%。

2) 对臭氧氧化柠檬酸二级废水中的COD的反应进行了动力学分析,表明反应过程可以分为4个阶段,每个阶段代表了不同类别的物质跟臭氧的反应,该分析有助于理解臭氧氧化柠檬酸二级废水的反应历程,丰富了基于臭氧氧化的高级氧化技术深度处理有机废水的理论。

由于现场实验受到的限制因素较多,该研究未考虑臭氧与其他催化剂或与超声催化工艺联用,以进一步提高臭氧的氧化能力,获得更好的废水处理效果;水质监测方面监测的内容也不够全面,臭氧氧化柠檬酸二级废水的中间产物有待以后进一步研究。

参考文献:

- [1] MORES S, VANDENBERGHE L P D S, MAGALHÃES JÚ NIOR A I, et al. Citric acid bioproduction and downstream processing: status, opportunities, and challenges [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 320: 124426.
- [2] WU J L, PENG Q J, ARLT W, et al. Model-based design of a pilot-scale simulated moving bed for purification of citric acid from fermentation broth [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(50): 8793-8805.
- [3] 程素连, 冯俊伟, 蔡凤娇, 等. 柠檬酸废水综合利用的研究进展 [J]. *酿酒*, 2023, 50(6): 19-25.
- [4] 北京华研中商经济信息中心. 中国柠檬酸市场发展战略规划及企业经营分析报告 [R]. 北京: 北京中研信息研究所, 2023.
- [5] XU J, SU X F, BAO J W, et al. A novel cleaner production process of citric acid by recycling its treated wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 645-653.
- [6] BELIBAGLI P, AKBAY H E G, ARSLAN S, et al. En-

- hanced biogas yield in anaerobic digestion of citric acid wastewater by pre-treatment: the effect of calcium hydroxide precipitation and electrocoagulation process [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 184: 1344–1356.
- [7] ZHANG H J, XU J, SU X F, et al. Citric acid production by recycling its wastewater treated with anaerobic digestion and nanofiltration [J]. *Process Biochemistry*, 2017, 58: 245–251.
- [8] 张凯宁. 好氧颗粒污泥处理柠檬酸生产废水的工艺研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
- [9] BELIBAGLI P, ISIK Z, BOURAS H D, et al. A combined process of chemical precipitation and aerobic membrane bioreactor for treatment of citric acid wastewater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 342: 118259.
- [10] LI X Y, WANG C W, QIAN Y, et al. Simultaneous removal of chemical oxygen demand, turbidity and hardness from biologically treated citric acid wastewater by electrochemical oxidation for reuse [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 107: 281–288.
- [11] LI X Y, ZHU W, WANG C W, et al. The electrochemical oxidation of biologically treated citric acid wastewater in a continuous-flow three-dimensional electrode reactor (CTDER) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232: 495–502.
- [12] LU H F, ZHANG G M, ZHENG Z Q, et al. Bio-conversion of photosynthetic bacteria from non-toxic wastewater to realize wastewater treatment and biorecovery: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 278: 383–399.
- [13] 杨景亮, 焦珍, 李再兴. 柠檬酸废水处理技术及进展 [J]. *河北工业科技*, 2004(2): 49–52.
- [14] 罗司玲, 艾建平, 李文魁, 等. 高级氧化技术降解典型型抗生素的研究进展 [J/OL]. *化工进展*, 1–23 (2024-08-29) [2024-09-20]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2024-0959>.
- [15] 赵海洲, 羌金凤, 徐芸蔚. 臭氧氧化+A/O+臭氧氧化工艺在化工园区污水处理厂中的运用 [J]. *中国资源综合利用*, 2024, 42(3): 195–199.
- [16] 杨德敏, 张焯, 袁建梅, 等. 强化混凝+气浮+臭氧催化氧化+膜分离+MVR蒸发工艺处理气田开发废水 [J]. *水处理技术*, 2024, 50(9): 148–151.
- [17] 徐娟娟, 熊耀, 王立媛, 等. 两级AO-臭氧催化氧化-后置反硝化-BAF工艺处理焦化废水工程实例 [J]. *工业用水与废水*, 2024, 55(3): 96–100.
- [18] 袁闯, 李正宾. 臭氧催化氧化技术在化工废水处理中的应用 [J]. *化学工程与装备*, 2024(7): 158–160.
- [19] HU R, LI J Y, YU Q, et al. Catalytic ozonation of reverse osmosis concentrate from coking wastewater reuse by surface oxidation over Mn-Ce/ γ -Al₂O₃: effluent organic matter transformation and its catalytic mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 471: 134363.
- [20] WANG Y F, WANG N, LI M, et al. Potassium ferrate enhances ozone treatment of pharmaceutical wastewaters: oxidation and catalysis [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49: 103055.
- [21] BAO M, FANG F Y, LUO X, et al. Transformation characteristics of dissolved organic matter in landfill leachate nanofiltrated concentrate during ozonation-based advanced oxidation systems [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112076.
- [22] 陈思莉, 汪晓军, 顾晓扬, 等. 高级氧化处理苯酚废水的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2008(1): 96–99.
- [23] 王晟, 王晓昌, 张玉先, 等. 污水厂二级出水的臭氧反应动力学研究 [J]. *中国给水排水*, 2003(7): 56–57.
- [24] 潘寻, 胡文容. 生物活性滤池+O₃深度处理柠檬酸废水的研究 [J]. *水处理技术*, 2008(1): 69–72.
- [25] 潘寻. 生物活性滤池+O₃深度处理柠檬酸废水的实验研究 [D]. 济南: 山东大学, 2007.

(下转第377页)

method, and the resulting biochar has great potential for application in wastewater treatment and soil quality improvement. Despite the potential of sludge biochar, comprehensive reviews on the factors influencing its production, modification techniques, and specific applications in wastewater treatment and soil quality improvement are insufficient. This paper systematically presents the principles and methods of sludge biochar preparation, analyzes the impact of factors such as pyrolysis temperature, duration, heating rate, and additives on its properties, and explores modification methods to enhance its performance. This paper also reviews the applications of sludge biochar in soil amelioration and water pollutant adsorption, providing prospects for future research.

Keywords: municipal sludge; sludge biochar; modification; pollution control; soil improvement

(责任编辑 李维卫)

(上接第 324 页)

Abstract ID: 1673-8020(2024)04-0319-EA

The Advanced Treatment Technology of Citric Acid Wastewater Based on Ozone Oxidation

LEI Hong¹, LIU Guanghui², SONG Shumei³, LEI Jiaming⁴

(1. Ecological Environment Monitoring Center of Laiyang, Yantai 265299, China;

2. Environmental Enforcement Team of Laiyang, Yantai 265299, China;

3. Environmental Engineering Consulting and Design Institute Co. Ltd. of Yantai, Yantai 264010, China;

4. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 265520, China)

Abstract: The wastewater from citric acid industry belongs to high concentration of organic pollutants, and the secondary effluent treated with biochemical method still contains certain level of COD and chroma. To eliminate their threats to the environment, this work tried to treat the secondary effluent of citric acid wastewater with ozone oxidation. The optimal technical parameters were determined through orthogonal experiment. The result showed that the COD removal rate of citric acid wastewater was 88.5%, and the decolourization ratio attained 96.0% under the optimized conditions of contact time of 30 min, pH of 10, and temperature of 27 °C.

Keywords: citric acid wastewater; ozone oxidation; orthogonal experiment; kinetics

(责任编辑 李维卫)