

Research on the Application of Ozone-UASB in the Degradation of Lignin and Other Organic Polymers

Xinqi Zhang

Shantou Jingyuan ECO-TECH CO.,Ltd., Shantou, Guangdong, 515000, China

Abstract

This study investigated the degradation efficiency of lignin in industrial wastewater using an ozone-UASB integrated process. By comparing the treatment efficiency of coffee concentrate wastewater (COD_{Cr} 4500±500 mg/L, lignin 120±50 mg/L) and papermaking wastewater (COD_{Cr} 3000±500 mg/L, lignin 200±50 mg/L) under varying ozone dosages (0.2–1 kg/h), it was found that dissolved air flotation (DAF) pretreatment enhanced ozone oxidation efficiency by 15%~30%. Optimization results demonstrated that the optimal conditions for coffee wastewater were 1 kg/h ozone + DAF (total COD_{Cr} removal: 85.4%, lignin degradation: 89.6%), while for papermaking wastewater, the optimal parameters were 0.5 kg/h ozone + DAF (total COD_{Cr} removal: 91.8%, lignin degradation: 92.3%). Ozone achieved lignin degradation through selective oxidation of aromatic ring structures, and the source-dependent complexity of lignin significantly influenced ozone dose-response patterns, providing critical parameters for advanced treatment of industrial wastewater.

Keywords

Lignin degradation; Papermaking wastewater; Coffee wastewater

臭氧-UASB 裂解木质素等有机高聚物的应用研究

张欣琪

汕头市景源环保科技有限公司, 中国·广东 汕头 515000

摘要

本研究探讨臭氧-UASB耦合工艺对工业废水中木质素的降解效能。通过对比咖啡浓缩液 (COD_{Cr} 4500 ± 500 mg/L, 木质素 120 ± 50 mg/L) 与造纸废水 (COD_{Cr} 3000 ± 500 mg/L, 木质素 200 ± 50 mg/L) 在不同臭氧梯度 (0.2~1 kg/h) 下的处理效果, 发现气浮预处理可提升臭氧氧化效率 15%~30%。优化结果表明: 咖啡废水最佳条件为 1 kg/h 臭氧+气浮 (COD_{Cr} 总去除率 85.4%, 木质素 89.6%), 造纸废水则为 0.5 kg/h 臭氧+气浮 (COD_{Cr} 91.8%, 木质素 92.3%)。臭氧通过选择性氧化木质素芳香环结构实现降解, 且木质素来源复杂性显著影响臭氧剂量响应规律, 为工业废水深度处理提供关键参数。

关键词

木质素降解; 造纸废水; 咖啡废水

1 引言

木质素是一种由苯丙烷单元通过 C-O-C 及 C-C 键构成三维网状结构^[1]的有机高聚物, 常见于造纸废水及造纸黑液中, 近年来随着咖啡产业的盛行, 木质素在咖啡浓缩液制造生产废水中也有所发现。木质素在工程应用中常常隐形存在于“去不掉的 COD_{Cr}”中, 这可能是因为其化学结构稳定, 由苯环、醚键、C-C 键构成的刚性结构抵抗酶解^[2], 或是其与多糖、蛋白质形成复合物, 易阻碍微生物接触^[3]造成物理性结构屏障。因此, 含有木质素的工业废水亟需开发一种深度氧化工艺, 可有效裂解木质素的化学结构, 使其有效分解为“可生化的 COD_{Cr}”进入治理系统。本研究基于此,

对臭氧-UASB 耦合联用工艺裂解木质素展开研究。

2 研究方法与工艺

2.1 研究样本

样本 1: 潮州市某咖啡浓缩液工厂, 生产废水浓度 (COD_{Cr} 4500 ± 500 mg/L, 木质素 120 ± 50 mg/L)

样本 2: 汕头市某造纸厂, 生产废水浓度 (COD_{Cr} 3000 ± 500 mg/L, 木质素 200 ± 50 mg/L)

2.2 研究设备

臭氧发生器 (O₃ 产量 1kg/h), 臭氧催化氧化反应塔 (HRT 0.5h, 10t/h), UASB 反应器 (HRT 24h), 高效溶气气浮机 (HRT 2h, 10t/h)

2.3 研究方法

研究方法分为 2 个, 方法一是不对样本原水进行悬浮物预处理, 直接依次进入臭氧催化氧化反应塔及 UASB 反应塔进行处理, 处理流量为 10t/h (见图 1)。方法二则需

【作者简介】张欣琪 (1990–), 女, 中国广东汕头人, 硕士, 工程师, 从事水污染及大气污染治理研究。

采用高效溶气气浮机对原水进行悬浮物预处理后（仅采取 PAM 加药捕集悬浮物，不对 COD_{Cr} 进行加药处理），依次进入臭氧催化氧化反应塔及 UASB 反应塔进行处理，处理流量为 10t/h（见图 2）。

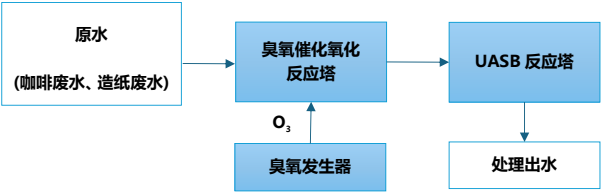


图 1 方法一：原水直接进入臭氧反应工艺流程图

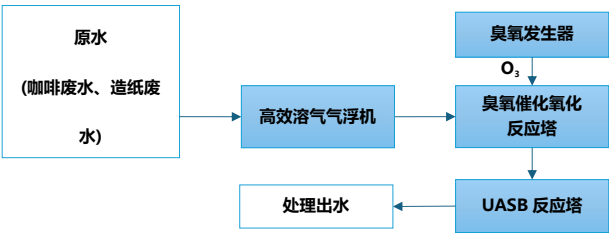


图 2 方法二：原水经预处理后进入臭氧反应工艺流程图

2.4 试验设计

样本数量：2 组（分别为咖啡废水和造纸废水）；样本进样量：10t/h；试验时间及周期：3d/ 组，24h/d；臭氧投放梯度水平：3 个梯度水平（0.2kg/h、0.5kg/h、1kg/h）；UASB 停留时间：24h。

分别监测 2 组样本废水在 3 个臭氧投放梯度水平下，是否进行气浮预处理的 COD_{Cr} 和木质素的去除率。据此判断臭氧对 COD_{Cr} 和木质素的处理效果及最佳处理水平，同时分析废水悬浮物的多少对臭氧-UASB 耦合工艺处理效果是否呈相关性。

2.5 分析检测

COD_{Cr} 采用 HJ 828-2017 国标方法进行分析检测，木质素采用王嘉滨^[4]提出的方法进行分析检测，均委托具备 CMA 资质检测机构进行分析检测。

3 讨论与分析

3.1 试验结果

咖啡浓缩液生产废水 COD_{Cr} 去除效率：臭氧梯度从 0.2kg/h 提升至 1kg/h 时，气浮预处理组的 COD_{Cr} 去除率从 60.9% 提高至 64.2%，而未预处理组仅从 44.4% 提高至 44.3%。最高效率出现在 1kg/h+ 气浮预处理（64.2%）。木质素去除效率：臭氧梯度提升显著提高木质素去除率，气浮预处理组从 71.6% 提高至 78.2%，未预处理组从 46.7% 提高至 57.0%。最佳效果为 1kg/h+ 气浮预处理（78.2%）。试验结果见表 1。由表可见，随着臭氧升高，木质素降解效果越显著，而气浮预处理对木质素去除的协同作用明显。

造纸废水 COD_{Cr} 去除效率：0.5kg/h 臭氧梯度下气浮预处理组效率最高（83.7%），1kg/h 时略微下降至 81.2%。未预处理组效率随臭氧浓度升高无明显规律。木质素去除效率：0.5kg/h 臭氧梯度下气浮预处理组效率最高（70.1%），未预处理组效率随臭氧浓度升高而降低。试验结果见表 2。由表可见，造纸废水对臭氧浓度的响应更复杂，0.5kg/h+ 气浮预处理为最优组合，可能因高浓度臭氧导致副反应或当臭氧浓度升高到一定浓度时，臭氧对木质素可起的强氧化作用达到极限而无法进一步提升。

3.2 结果讨论

气浮去除悬浮物后，减少了对臭氧的物理屏蔽作用，使臭氧更高效接触溶解性有机物（如木质素）。这在 2 个样本试验中均有显著体现，咖啡浓缩液生产废水气浮预处理组的 COD_{Cr} 和木质素去除率分别比未预处理组高约 15%~20% 和 25%~30%，而造纸废水气浮预处理组的 COD_{Cr} 和木质素去除率分别比未预处理组高约 20%~25% 和 10%~15%。

另一方面，未预处理组（悬浮物含量高）的 UASB 处理效率普遍低于预处理组。如，咖啡废水 UASB 阶段 COD_{Cr} 去除率：气浮组 51.0%~56.6% vs 未处理组 26.3%~54.8%。由此可见，悬浮物含量与 UASB 效率呈负相关，可能是因为悬浮物的大量存在会干扰厌氧菌群活性甚至堵塞填料。

表 1 潮州市某咖啡浓缩液工厂试验结果

臭氧 释放浓度	0.2kg/h				0.5kg/h				1kg/h			
	COD _{Cr} (mg/L)		木质素 (mg/L)		COD _{Cr} (mg/L)		木质素 (mg/L)		COD _{Cr} (mg/L)		木质素 (mg/L)	
进水浓度 (3d 均值)	4852.14		126.52		4611.76		131.6		4548.2		152.64	
是否经气浮 预处理	是	否	是	否	是	否	是	否	是	否	是	否
臭氧处理后 (3d 均值)	1896.5	2699.5	35.85	67.43	2131.4	3073.5	47.13	83.45	1627.5	2534.7	33.25	65.62
处理效率	60.91%	44.37%	71.66%	46.70%	53.78%	33.35%	64.19%	36.59%	64.22%	44.27%	78.22%	57.01%
UASB 处理后 (3d 均值)	928.12	1236.8	25.64	49.67	1047.6	1387.7	28.55	36.75	775.36	1095.7	15.68	33.95
处理效率	51.06%	54.18%	28.48%	26.34%	50.85%	54.85%	39.42%	55.96%	52.36%	56.77%	52.84%	48.26%

表 2 汕头市某造纸厂试验结果

臭氧 释放浓度	0.2kg/h				0.5kg/h				1kg/h			
进水浓度 (3d 均值)	CODcr (mg/L)		木质素 (mg/L)		CODcr (mg/L)		木质素 (mg/L)		CODcr (mg/L)		木质素 (mg/L)	
	2894.65		182.5		3217.53		205.68		2975.46		195.74	
是否经气浮 预处理	是	否	是	否	是	否	是	否	是	否	是	否
臭氧处理后 (3d 均值)	1325.38	1827.48	32.17	56.23	1065.42	1943.50	33.44	61.57	1196.20	1837.58	36.78	65.62
处理效率	54.21%	36.87%	82.37%	69.19%	66.89%	39.60%	83.74%	70.07%	59.80%	38.24%	81.21%	66.48%
UASB 处理后 (3d 均值)	587.3	895.61	17.85	35.68	485.62	893.45	18.35	38.62	555.5	886.44	19.32	42.23
处理效率	55.69%	50.99%	44.51%	36.55%	54.42%	54.03%	45.13%	37.27%	53.56%	51.76%	47.47%	35.64%

3.3 最佳试验水平

见表 3。

4 结论

①臭氧对木质素存在选择性氧化的可能。木质素含芳香环结构，臭氧通过亲电基团攻击破坏其共轭体系。咖啡废水的木质素结构较简单（主要为饮料加工副产物，来源单一），更易于被高浓度臭氧降解；造纸废水木质素结构可能较复杂（可能来源于多种含木材原料的木浆中，成分复杂且具体构成不明），适当浓度的臭氧可以有效降解木质素，应

避免过高浓度的臭氧过度氧化生成抑制性中间产物。

②悬浮物对本研究工艺的去除效率可能存在负面影响。一是悬浮物可能存在的物理屏蔽性，部分悬浮物裹挟有机物，阻碍臭氧的有效接触；二是悬浮物中无机成分可能与臭氧发生无效反应；三是悬浮物沉积可能导致水力短路，降低污泥停留时间（SRT）。

③气浮预处理对本研究工艺的去除效率存在协同效应。除去除悬浮物外，气浮可能通过释放胞外聚合物（EPS）改变有机物表面特性，增强后续臭氧氧化效率。

表 3

废水类型	最佳臭氧梯度	最优组合（臭氧 + 气浮）	CODcr 总去除率	木质素总去除率
咖啡废水	1kg/h	1kg/h+ 气浮预处理	85.4%*	89.6%*
造纸废水	0.5kg/h	0.5kg/h+ 气浮预处理	91.8%*	92.3%*

* 注：总去除率为臭氧处理效率与 UASB 处理效率的乘积（1-(1- 臭氧效率) × (1-UASB 效率)）

参考文献

[1] Hassan, M., et al. (2016). Ozonation pre-treatment of recalcitrant wastewater: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(2), 2415-2432.

[2] Timothy D.H. Bugg, et al. (2011). The emergence of catalytic lignin depolymerization: Learning from oxidative enzymatic mechanisms. Trends in Biotechnology, Volume 29, Issue 12, 624-632

[3] Kumar et al., (2020). Lignin-based hydrogels: Design and applications in wastewater treatment. Environmental Science and Pollution Research, Volume 27, 28930-28946

[4] 王嘉滨, (2013). 分光光度法测定松花江水中木质素和丹宁的含量. 化学工程师. 27 (04)