

DOI:10.16799/j.cnki.csdqyh.2023.06.063

# 非均相臭氧催化氧化用于难降解工业废水中试处理对比研究

顾阳<sup>1</sup>,徐文征<sup>2</sup>,查文桂<sup>2</sup>,陈旺源<sup>2</sup>

[1.南通水务集团有限公司,江苏 南通 226007; 2.上海市政工程设计研究总院(集团)有限公司,上海市 200092]

**摘要:**基于南通市某工业园区难降解废水深度处理需求,以FeOOH为主的铁基催化剂搭建了一套处理规模为20 m<sup>3</sup>/d非均相臭氧催化氧化中试装置,优化了系统运行参数,考察了中试装置长期运行过程中的有机物处理效果、投资和运行成本,并与均相臭氧催化氧化中试装置和三相催化氧化中试装置进行了对比。结果表明,非均相臭氧催化氧化系统在臭氧浓度200 mg/L、臭氧投加气量2 L/min、催化反应时间30 min时实现了57.6%±7.3%的COD去除率,优于均相臭氧催化氧化系统和三相催化氧化系统,且其占地面积小,去除单位COD的投资和运行成本为16.7元/kgCOD,仅为均相臭氧催化氧化系统和三相催化氧化系统的70%左右,综合处理效能更高,具备难降解工业废水处理潜力。

**关键词:**难降解有机物;臭氧催化;深度处理;高级氧化技术

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1009-7716(2023)06-0242-05

## 0 引言

难降解工业废水因污染物成分复杂、可生化性差、生物抑制性强等特性,已成为当前水环境治理领域最广泛、最复杂的问题之一。以南通市某工业园区污水处理厂为例,其废水收集自化工、纺织、印染等各类工业企业,有机物含量高、可生化性差(BOD<sub>5</sub>/COD<0.3),若未经深度处理直接排放,则会造成受纳水体中持久性有机污染物累积、水生态平衡破坏等问题,给区域水环境安全造成严重潜在危害。因此,对比开发处理效率高、运行成本低、过程易控制的新型水处理技术,实现难降解工业废水的深度处理与达标排放,对于缓解我国水环境污染、水资源紧张问题具有切实意义和应用价值。

针对难降解工业废水的污染问题,目前主要采用的处理方法有生物法、活性炭吸附法、芬顿氧化法、电化学氧化法、臭氧氧化法等<sup>[1]</sup>。生物法是最早、最广泛的废水处理技术之一,技术成熟、运行成本低,但需占用大量土地,且处理效果受进水水质波动影响较大。随着排放标准的提高,生物法目前已难以实现稳定低COD排放目标<sup>[2]</sup>。吸附法利用吸附剂自身表面活性从废水中富集污染物,但受限于吸

附容量,吸附剂需要频繁再生或更换,处理费用较为昂贵,且易产生二次污染等问题<sup>[3]</sup>。芬顿氧化法、电化学氧化法等高级氧化技术具有氧化能力强、污染物降解充分等优势,但仍普遍存在药剂或能耗大、处理效率低、反应条件苛刻等问题,很难兼顾污染物的高效处理与较低的运行费用<sup>[4]</sup>。

臭氧氧化工艺具有没有二次污染、操作简单、出水水质好的优点,对污染物的降解主要通过直接反应和间接反应两种途径实现<sup>[5]</sup>。其中,直接反应是指臭氧(O<sub>3</sub>, E<sub>0</sub> = 2.076 V/SHE)与有机物直接发生反应,具有较强的选择性,通常对不饱和脂肪烃和芳香烃类化合物较有效。臭氧直接氧化法虽然具有较强的脱色能力,但臭氧利用率低,且受臭氧对有机物选择性氧化的限制,在低剂量和短时间内无法深度矿化难降解污染物,且分解生成的中间产物会阻止臭氧的氧化进程<sup>[6]</sup>。臭氧催化氧化是在催化剂作用下产生·OH,并进而诱发一系列的链式反应,产生其他基态物质和自由基,以强化氧化作用。常用的臭氧催化剂有固态金属、金属氧化物或负载在载体上的金属或金属氧化物等。根据催化剂在反应器内固定形式的不同,臭氧催化氧化又可分为均相催化氧化与非均相催化氧化<sup>[7]</sup>。目前,随着催化剂开发的日益成熟,非均相催化氧化由于高效的臭氧利用效率、高稳定性等特点,在难降解工业废水处理领域受到广泛关注,并已实现部分工程

收稿日期:2022-08-10

作者简介:顾阳(1987—),男,本科,工程师,主要从事给排水工程建设和污水处理技术研究工作。

应用<sup>[8]</sup>。此外,根据刘翊等<sup>[9]</sup>的研究显示,基于传统芬顿与电化学等技术,以复合催化材料和反应器为核心,并耦合磁化工艺的三相催化氧化技术,由于同时具有均相催化氧化、非均相催化氧化能力,能够同步实现难降解污染物的电化学催化还原、芬顿催化氧化等过程,成为难降解工业废水处理的潜在技术之一。

本实验依托于南通市某工业园区扩容工程,以园区内混合废水为处理对象,重点开展了非均相臭氧催化氧化中试研究,并与均相臭氧催化氧化法、三相催化氧化法等高级氧化处理技术进行了综合对比,重点考察了各项技术的污染物去除效果、工程投资费用、占地面积和长期运行费用,以期为难降解工业废水深度处理和高标准排放提供可行的技术方案。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验用水

本实验在南通市某工业园区污水处理厂进行,所用废水取自该厂混凝沉淀池出水,水质分析结果见表1。厂区出水水质执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中的一级A标准,出水COD需满足小于50 mg/L。

表1 南通市某工业园区污水处理厂水质指标

COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	TN/ (mg·L <sup>-1</sup> )	NH <sub>3</sub> -N/ (mg·L <sup>-1</sup> )	TP/ (mg·L <sup>-1</sup> )	电导率/ (mS·cm <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )
60.0 ± 17.2	18.0	2.2	1.8	2.06	1.31

### 1.2 处理工艺

本实验所采用的处理工艺流程如图1所示。其中,前处理+水解酸化+氧化沟+混凝沉淀+活性炭吸附为园区污水厂现有处理工艺。活性炭吸附为厂区现有深度处理方法,但由于存在处理效果不稳定、活性炭再生更换频繁等问题,随着厂区污水处理量的增加,已逐渐难以满足处理需求。本实验拟重点开展非均相臭氧催化氧化技术研究,并与均相臭氧催化氧化和三相催化氧化等高级氧化技术进行对比分析。

### 1.3 实验装置

本文采用的非均相臭氧催化氧化装置如图2所示,处理规模为20 m<sup>3</sup>/d。该装置由氧气源、臭氧制备系统(臭氧发生器)、催化氧化反应系统、尾气处理系统和进出水池组成。

在该装置中,液氧首先在臭氧制备系统中被转

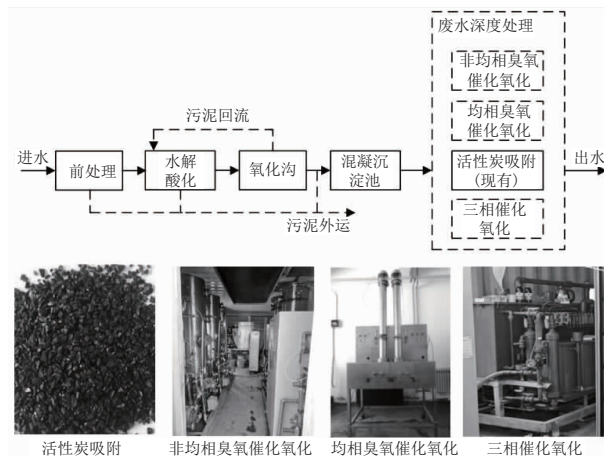


图1 厂区现有处理流程及拟采用的高级氧化技术

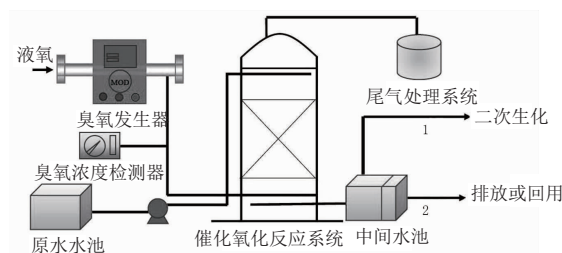


图2 非均相臭氧催化氧化装置

化为O<sub>3</sub>,随后O<sub>3</sub>通过射流方式进入催化反应器,在以FeOOH为主的铁基催化剂的作用下转化为具有强氧化性的·OH,随后污染物与催化剂表面产生的·OH进行快速的催化氧化反应,实现COD的去除。其中,臭氧投加量可根据实际废水COD浓度进行调整。在低进水COD负荷时,降低臭氧投加量和用电消耗;在高进水COD负荷时,增加臭氧的投加量,以保障COD的去除。

除催化剂从固定床改为流动床外,均相臭氧催化氧化装置结构与非均相臭氧催化氧化装置基本一致。三相催化氧化装置如图3所示。在该装置中,废水经提升泵进入三相催化氧化反应系统,首先经过电化学催化反应器进行难降解有机物的催化还原,随后自流进入催化氧化反应器,在金属催化剂和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的作用下产生·OH氧化难降解有机物,出水经沉淀后排出系统。

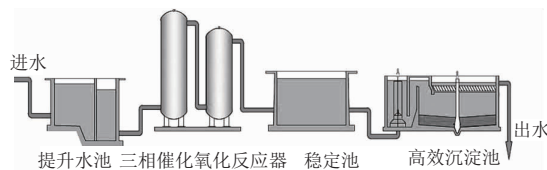


图3 三相催化氧化装置

### 1.4 运行费用核算

本文涉及非均相臭氧催化氧化、均相臭氧催化氧化和三相催化氧化技术的运行费用核算。其中,非均相臭氧催化氧化技术和均相臭氧催化氧化技术涉

及液氧的投加费用和催化剂更新费用;三相催化氧化技术涉及液氧、硫酸、硫酸亚铁、双氧水、氢氧化钠、PAM的投加费用,催化剂更新费用,污泥处置费用。另外,考虑到设备老化,各系统的设备折旧年限设计为10 a。各项费用单位成本见表2。

表2 各项运行费用单位成本

项目	单位成本	项目	单位成本
液氧	640元/t	湿污泥处置费	20元/t
硫酸	350元/t	干化后污泥含水率	40%
硫酸亚铁	200元/t	干化污泥处置费	235元/t
双氧水	1000元/t	电费	0.64元/(kW·h)
氢氧化钠	900元/t	设备折旧年限	10 a
阴离子PAM	14000元/t		

## 2 结果与讨论

各实验均在小试实验基础上展开,同时待实验装置稳定运行后进行连续监测。检测指标主要为均相臭氧催化氧化、非均相臭氧催化氧化及三相催化氧化装置进出水的COD,同时记录实验运行过程中的电耗、药耗和污泥产量等参数。由于各装置的进水均采集自同一污水处理厂混凝沉淀池出水,因此对于实际工程应用具有参考对比价值。

### 2.1 非均相臭氧催化氧化小试处理效果

研究显示<sup>[10-11]</sup>,在将非均相臭氧催化用于难降解工业废水处理过程中,当臭氧浓度设置为100~400 mg/L时,臭氧利用率较高,运行成本经济可控,能够在较短时间内取得高效难降解污染物去除效果。在本实验中,臭氧浓度设置为200 mg/L,并根据实验装置尺寸(2.4 L)将臭氧投加气量设置为20 mL/min。实验过程中,COD去除效果和臭氧消耗情况如图4所示。

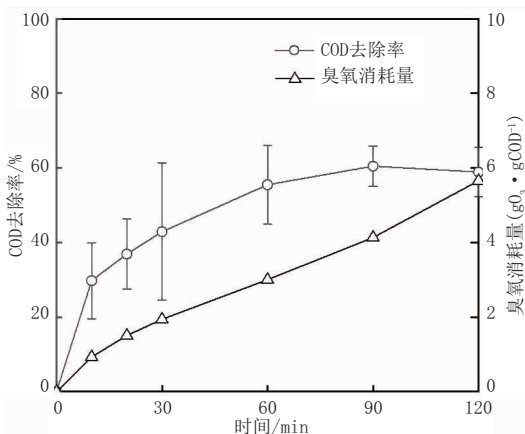


图4 小试实验COD去除率和臭氧消耗量随时间变化

从图4中可知,延长臭氧催化时间有助于提高难降解有机废水的COD去除率。但值得注意的是,

随着时间的延长,臭氧催化效率逐渐降低,且伴随着药剂投加费用和设备投资成本的大幅增加。数据分析显示,当反应时间为10 min时,反应动力学常数 $k_{app}$ 为0.035,去除单位COD臭氧消耗量为0.93 gO<sub>3</sub>/gCOD;当反应时间延长至60 min和120 min后, $k_{app}$ 则快速下降为0.013和0.007,去除单位COD臭氧消耗量提升至3.0 gO<sub>3</sub>/gCOD和5.7 gO<sub>3</sub>/gCOD。综合考虑处理效率、设备投资和运行成本,由于当电解时间为30 min时,臭氧催化可以实现42.9%的COD去除率,出水COD稳定低于50 mg/L,满足工业园区一级A排放标准。因此,拟将30 min作为最佳臭氧催化时间。

### 2.2 非均相臭氧催化氧化中试处理效果

为探明实验装置放大对于难降解污染物处理效果的影响,在小试实验基础上进一步研究了不同运行时间下非均相臭氧催化氧化中试系统的COD降解效率。在本实验中,臭氧催化反应时间设置为30 min(处理系统的总HRT为60 min),臭氧浓度设置为200 mg/L,臭氧投加气量设置为2 L/min。实验结果如图5所示。

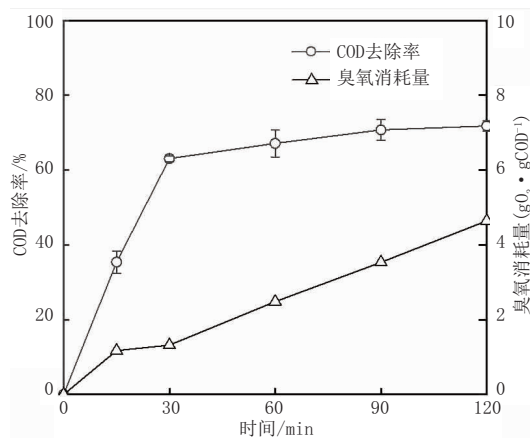


图5 中试实验COD去除率和臭氧消耗量随时间变化

从图4和图5中可以看出,当反应装置从小试放大至中试后,污水中COD的去除率有小幅提升。数据分析结果显示,在中试反应器中,非均相臭氧催化氧化系统在30 min内的反应动力学常数 $k_{app}$ 为0.034,高于小试反应器中的0.019。这可能是由于当反应器扩大后,液位提升,臭氧分子在反应器内的停留时间延长,更易于发生非均相催化反应,进而有利于实现更高的污染物去除效果。同时,值得注意的是,在中试条件下,30 min内去除单位COD的臭氧消耗量为1.32 gO<sub>3</sub>/gCOD,较小试条件下降低32.0%。

基于小试和中试在不同运行时间下的COD去

除结果,开展了连续流实验,以进一步考察该系统在长期运行过程中对工业园区难降解工业废水中有机物的处理效能。在本实验中,臭氧催化反应时间设置为 30 min(处理系统的总 HRT 为 60 min),臭氧浓度设置为 200 mg/L,臭氧投加气量设置为 2 L/min。实验结果如图 6 所示。

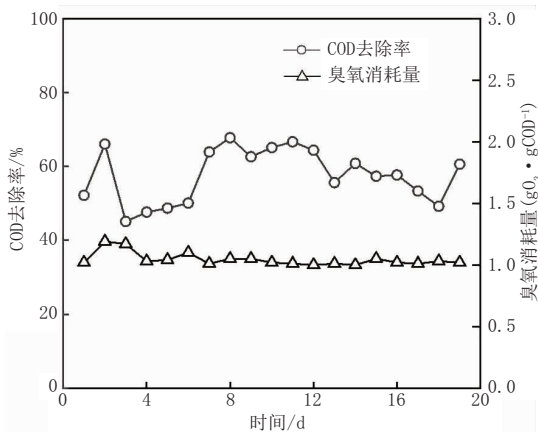


图6 连续流中试条件下处理系统的 COD 去除率及臭氧消耗量

如图 6 所示,连续流中试条件下,非均相臭氧催化氧化系统运行稳定,实现了对园区工业废水中 COD 的高效去除。其中,COD 去除率为  $57.6\% \pm 7.3\%$ ,出水 COD 最大值为 35.6 mg/L,稳定满足城镇污水一级 A 排放标准中出水 COD 低于 50 mg/L 的要求。此外,数据还显示,去除单位 COD 的臭氧消耗量为  $1.04 \text{ gO}_3/\text{gCOD} \pm 0.05 \text{ gO}_3/\text{gCOD}$ ,并未出现催化剂催化效率随时间下降等问题,表明该非均相臭氧催化氧化系统稳定性好,具备工程应用潜力。

### 2.3 非均相臭氧催化氧化与其他技术对比分析

为考察非均相臭氧催化氧化系统用于难降解工业废水处理时的处理效能,将其与典型的高级氧化技术均相臭氧催化氧化法和三相催化氧化法进行了对比。本对比实验中各处理系统均在中试装置中进行,非均相臭氧催化装置、均相臭氧催化装置和三相催化氧化装置的处理规模分别为  $20 \text{ m}^3/\text{d}$ 、 $12 \text{ m}^3/\text{d}$  和  $12 \text{ m}^3/\text{d}$ 。基于小试实验结果,非均相臭氧催化氧化系统、均相臭氧催化氧化系统和三相催化氧化系统采用的 HRT 分别设置为 60 min、90 min 和 120 min。

#### 2.3.1 处理效果对比

从图 7 中可以看出,非均相臭氧催化氧化系统对难降解工业废水处理效果最佳,平均 COD 去除率较均相臭氧催化系统和三相催化系统分别高 16.9% 和 13.3%。数据分析还显示,非均相臭氧催化氧化系统 COD 去除率的方差为 7.3%,低于均相臭氧催化氧化系统和三相催化氧化系统的 12.6% 和 8.3%,表

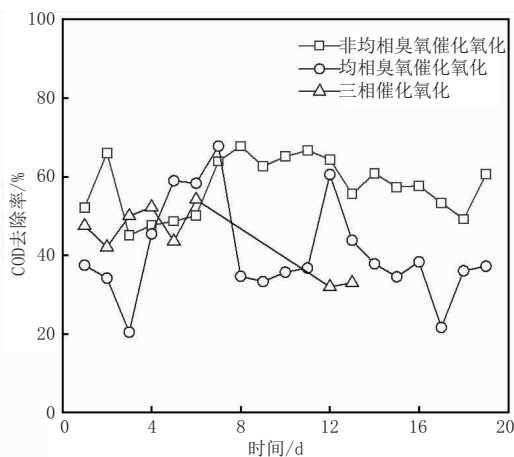


图7 非均相臭氧催化氧化与其他两项技术 COD 去除效果对比  
明非均相臭氧催化氧化系统的运行稳定性更佳。

#### 2.3.2 技术经济性分析

基于南通市工业园区深度处理需求,以  $10 \text{ 万 m}^3/\text{d}$  处理规模对非均相臭氧催化氧化、均相臭氧催化氧化、三相催化氧化 3 种高级氧化处理技术的投资和运行成本进行比较论证(见表 3)。

从表 3 可知,相较于均相臭氧催化氧化技术和三相催化氧化技术,非均相臭氧催化氧化技术在占地面积、投资和运行成本方面均占优,具有更高处理效能,适用于难降解工业废水的处理。具体而言,相较于均相臭氧催化氧化技术,非均相臭氧催化氧化技术在占地面积一致的情况下,去除单位 COD 的投资和运行成本仅为为其 70.0%,且对厂区现有电路负荷要求更低。相较于三相催化氧化技术,非均相臭氧催化氧化技术投资成本更低且占地面积更小,同时去除单位 COD 的投资和运行成本也仅为为其 69.9%。

## 3 结 语

本文针对南通市某工业园区废水可生化性差、污染物成分复杂的特征,搭建了 3 套高级氧化中试处理装置——非均相臭氧催化氧化装置、均相臭氧催化氧化装置和三相催化氧化装置,重点介绍了非均相臭氧催化氧化小试和中试实验,研究了其用于难降解工业废水处理的潜能,重点考察了中试装置长期运行过程中的有机物处理效果和运行成本。同时,与均相臭氧催化氧化技术和三相催化氧化技术进行对比分析,以期为难降解工业废水深度处理提供可行的技术方案。主要结论如下:

(1)基于以  $\text{FeOOH}$  为主的铁基催化剂搭建了一套处理规模为  $20 \text{ m}^3/\text{d}$  非均相臭氧催化氧化中试处理装置。该装置在臭氧浓度 200 mg/L、臭氧投加气量

表3 3种高级氧化技术方案比选

项目	非均相臭氧 催化氧化	均相臭氧 催化氧化	三相催化 氧化
占地面积 /m <sup>2</sup>	4 000	4 000	6 000
工程投资 /万元	5 000	5 614	8 000
设备折旧费用 / (万元·d <sup>-1</sup> )	1.37	1.54	2.20
液氧投加费用 / (元·d <sup>-1</sup> )	23 040	19 200	0
催化剂更新费用 / (元·d <sup>-1</sup> )	5 700	986	5 000
硫酸投加费用 / (元·d <sup>-1</sup> )	0	0	7 350
硫酸亚铁费用 / (元·d <sup>-1</sup> )	0	0	1 200
双氧水费用 / (元·d <sup>-1</sup> )	0	0	6 000
液碱费用 / (元·d <sup>-1</sup> )	0	0	8 100
阴离子 PAM 费用 / (元·d <sup>-1</sup> )	0	0	3 360
湿污泥处置费用 / (元·d <sup>-1</sup> )	0	0	3 000
干化污泥处置费用 / (元·d <sup>-1</sup> )	0	0	1 175
电费 / (元·d <sup>-1</sup> )	15 360	22 758	6 507
电路负荷 /kW	1 000	1 482	688
合计运行成本 / (万元·d <sup>-1</sup> )	4.41	4.29	4.17
合计投资和运行成本 / (万元·d <sup>-1</sup> )	5.78	5.83	6.36
COD 去除率 /%	40.7	57.6	44.3
去除单位 COD 成本 / (元·kgCOD <sup>-1</sup> )	16.7	23.9	23.9

2 L/min、臭氧催化反应时间 30 min (处理系统的总 HRT 为 60 min) 条件下,连续运行过程中实现了 57.6% ± 7.3% 的 COD 去除率,去除单位 COD 的臭氧消耗量为 1.04 gO<sub>3</sub>/gCOD ± 0.05 gO<sub>3</sub>/gCOD,且系统未出现催化剂催化效率随时间下降等问题,稳定性较好,具备工程应用潜力。

(2)在与均相臭氧催化氧化技术和三相催化氧化技术的对比研究中发现,非均相臭氧催化氧化技术的 COD 去除效果最佳,平均 COD 去除率较均相臭氧催化氧化技术和三相催化氧化技术分别高

16.9%和 13.3%,且其占地面积、投资和运行成本等各方面也均占优,去除单位 COD 的投资和运行成本也仅为其他两项技术 70%左右,具有更高处理效能,适合用于难降解工业废水的处理。

参考文献:

[1] Garcia-Segura S, Ocon J D, Chong M N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents: A review[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 113: 48-67.

[2] Narayanan C M, Narayan V. Biological wastewater treatment and bioreactor design: a review[J]. Sustainable Environment Research, 2019, 29: 33.

[3] Karimi-Maleh H, Ayatic A, Davoodi R, et al. Recent advances in using of chitosan-based adsorbents for removal of pharmaceutical contaminants: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 291: 125880.

[4] Bello M M, Raman A A A, Asghar A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 126: 119-140.

[5] 李敏,付丽亚,谭煜,等.臭氧催化氧化在工业废水处理中的应用进展[J].工业水处理,2022,42(1): 56-65.

[6] 徐昊,孙文全,孙永军,等.臭氧催化氧化法处理煤化工废水研究[J].水处理技术,2022,48(1): 122-125.

[7] Malik S N, Ghosh P C, Vaidya A N, et al. Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 35: 101193.

[8] 陈洋,巫先坤,杨峰,等.非均相催化臭氧氧化处理工业废水研究进展[J].山东化工,2020,49(22): 68,73.

[9] 刘翔,曹安伟.三相催化氧化工艺应用于工业园区污水深度处理[J].天津科技,2019,46(9): 55-56,59.

[10] Wang J L, Chen H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective[J]. Science of the Total Environment, 2020, 704: 135249.

[11] Chen H, Wang J L. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites[J].Chemosphere, 2019, 234: 14-24.

(上接第 190 页)

承台施工难题。

参考文献:

[1] 严朝锋.南宁枢纽工程邕江特大桥岩石层深水基础施工技术[J].铁道建筑,2017(5):48-50.

[2] 石九州,任毅,叶亦盛,等.罗家湾大桥深水薄覆盖层主墩基础施工技术[J].施工技术,2017(30):118-119.

[3] 周新亚,刘昌箭,钱有伟.深水基础超长钢板桩围堰设计与施工关键技术[J].世界桥梁,2020(2): 20-24.

[4] 邓敬雄.挤压破碎倾斜板岩大直径深水钻孔桩施工技术[J].世界桥梁,2015,43(2): 21-24.

[5] 张延河.深水浅覆盖层区域钢围堰施工技术[J].世界桥梁,2019(2): 28-32.

[6] 申永利.裸岩河床水中墩基础施工技术[J].世界桥梁,2016(2):16-19.

[7] 李成全,李军堂.三峡库区某桥梁深水基础施工关键技术[J].交通科技,2019(3): 42-45.

[8] 姚发海.深水复杂地质倾斜岩面基础施工技术[J].铁道工程学报,2016(5):37-41.