

三相催化氧化对于造纸废水深度处理的工艺比选

蔺春彦¹, 王升阳²

(1. 中国市政工程西北设计研究院有限公司浙江分公司, 浙江 嘉兴 314001; 2. 嘉兴市联合污水处理有限责任公司, 浙江 嘉兴 314001)

摘要: 海盐县新建污水处理厂主要处理高难降解有机物和高悬浮物的造纸废水。为优选深度处理工艺, 对比分析活性炭吸附、臭氧氧化、芬顿氧化和三相催化氧化等多种高级氧化技术的小试效果, 并通过中试验证三相催化氧化工艺的性能。结果表明, 三相催化氧化出水COD稳定在35 mg/L以下, 达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准, 药剂成本为0.86~1.01元/m³, 经济性良好。该工艺适应性强, 能有效应对复杂工业废水的水质波动, 与AAO+AO(MBBR)生物处理和沉淀单元合理组合后, 能够高效去除难降解有机物, 处理效果稳定, 操作简便, 具备良好工程实施性。研究表明, 三相催化氧化工艺在处理难降解工业废水中具有广阔应用前景, 为提标改造提供了有效技术解决方案。

关键词: 造纸废水; 深度处理; 三相催化氧化; 高级氧化

中图分类号: X703; TU992.3

文献标志码: A

文章编号: 1009-7716(2025)09-0285-05

Process Comparison of Three-phase Catalytic Oxidation for Advanced Treatment of Papermaking Wastewater

LIN Chunyan¹, WANG Shengyang²

(1. Zhejiang Branch of Northwest Municipal Engineering Design and Research Institute Co., Ltd., Jiaxing 314001, China; 2. Jiaxing United Wastewater Treatment Co., Ltd., Jiaxing 314001, China)

Abstract: The newly built wastewater treatment plant (WWTP) in Haiyan County is mainly to treat the papermaking wastewater with high refractory organic matter and high suspended solids. To optimize the advanced treatment process, the small-scale test effects of various advanced oxidation technologies such as activated carbon adsorption, ozone oxidation, Fenton oxidation and three-phase catalytic oxidation are compared and analyzed. The performance of the three-phase catalytic oxidation process is verified through pilot-scale tests. The results show that the COD of the effluent from the three-phase catalytic oxidation is stably maintained below 35 mg/L, meeting the first-level A standard of the *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plants* (GB 18918—2002), and the chemical cost is 0.86~1.01 yuan/m³ with the good economy. This process has strong adaptability and can effectively deal with the fluctuations in water quality of complex industrial wastewater. After being reasonably combined with the AAO+AO(MBBR) biological treatment and sedimentation unit, this process can effectively remove the recalcitrant organics with stable performance effect and operational simplicity, which has the good engineering implementability. The research shows that the three-phase catalytic oxidation process has broad application prospects in the treatment of refractory industrial wastewater and provides an effective technical solution for upgrading and reconstruction.

Keywords: papermaking wastewater; advanced treatment; three-phase catalytic oxidation; advanced oxidation

0 引言

浙江省海盐县经济开发区排放的工业废水以造纸废水为主, 具有高浓度难降解有机物(如木质素、纤维素及其衍生物)、高色度和高悬浮物(SS)的水质特征。传统的二级处理系统在去除此类高有机污染

废水方面效果有限。随着国家水污染治理标准的不断提高, 如何实现造纸废水的达标排放及优化处理工艺成为行业研究的重点。根据浙江省“清洁排放”政策和区域性污水专项规划的要求, 海盐县水务集团启动了提标改造项目, 新建一座工业污水处理厂, 目的是将出水各项指标提升至《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中的一级A标准。

虽然传统二级生化处理工艺在去除普通有机污染物方面表现良好, 但对造纸废水中难降解有机物

收稿日期: 2024-12-16

作者简介: 蔺春彦(1973—), 女, 学士, 高级工程师, 从事给排水设计工作。

的去除效率有限^[1]。近年有多种深度处理技术逐渐发展完善,以应对工业废水愈发严格的出水水质标准要求,如臭氧氧化、芬顿氧化及三相催化氧化等^[2]。其中臭氧氧化具有较强的氧化能力,能够有效降解有机污染物,但该工艺能耗较高,设备投资和运行成本较大,且单独使用时难以达到较高的去除率^[3]。芬顿氧化对难降解有机物的去除效果较好,但其在反应过程中会产生大量铁泥副产物,增加污泥处理成本,并且对pH要求严格,运行维护复杂^[4]。相比之下,三相催化氧化工艺结合了电化学氧化技术和芬顿反应,并集成磁化、超声波及混凝沉淀等深度处理技术手段,具备氧化还原、催化氧化及催化缩合的多功能特性,能够在更宽的pH范围和更低的氧化剂投加量下高效去除难降解有机物,减少药耗与污泥产量,降低后续处理负担^[5]。尽管三相催化氧化工艺在造纸废水等工业废水处理中已获得应用,取得了一定的成果,但在处理高浓度、难降解有机物时,受到反应时间、催化剂性能和操作条件等因素的限制,在经济性方面仍有提升空间,实际应用中的药剂投加量仍需进一步优化以降低总体运营成本^[6]。

此次新建的海盐县污水处理厂主要处理以造纸废水为主的区域工业废水。调研表明,园区企业内部多已通过一级混凝沉淀预处理,部分企业还开展了二级生化处理,但其外排废水中仍含有较高浓度的难降解污染物。为确保出水达到GB 18918—2002中的一级A标准,该新建污水处理厂采用“一级预处理+二级生化处理+三级深度处理”的工艺流程,并通过优选深度处理技术,为处理高浓度难降解有机物的工业废水提供了有益的参考。

1 工程概况

1.1 设计进出水水量水质

根据嘉兴市域污水专项规划,本次海盐县新建污水处理厂设计规模为8万m³/d。对开发区二级出水进行多次水质调研,废水COD=110~150mg/L,SS≤80mg/L,色度≤100mg/L,NH₃-N=8.58~12.32mg/L,TN=21.57~34.42mg/L,TP=4.47~7.5mg/L。

为提高工业污水厂抗冲击能力、降低运营风险,根据水质调研结果,结合《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)和浙江省《工业企业废水氮、磷污染物间接排放限值》(DB 33887—2013)对废水氮、磷污染物间接排放限值要求,适当提高COD、BOD₅、SS设计进水指标。同时,依据《海盐污水处理

厂总氮、总磷总量控制和削减工作方案》,确定总氮内控指标10mg/L,结合本次新建工业污水厂设计出水水质执行的GB 18918—2002一级A标准,该厂设计进出水水质指标见表1。

表1 海盐县新建污水处理厂设计进出水主要水质指标
单位:mg/L

指标	COD	BOD ₅	SS	NH ₃ -N	TN	TP
进水	500	150	180	35	45	8
出水	50	10	10	5(8)	10	0.5

注:表中括号中的数值为水温低于12℃时的指标要求。

1.2 工艺流程

1.2.1 一级预处理工艺选择

针对工程水质水量波动大、可生化性差、难降解有机污染物含量高以及SS去除需求高的特点,预处理环节的主要目标是均化水质水量以减轻冲击负荷,并降低废水中悬浮物浓度。基于造纸废水高难降解有机物和无机颗粒物含量的特性,选择曝气沉砂池替代旋流式沉砂池,主要是因为旋流式沉砂池对水量适用范围要求严格,且对细格栅运行效果的依赖性更高^[7]。本工程一级预处理单元采用“粗格栅→细格栅→曝气沉砂池→调节池”的工艺流程。

曝气沉砂池的预曝气系统具备有效防止污水厌氧分解的能力,可以减少异味和泡沫的产生,同时去除废水中的油类物质,提高水体溶解氧含量,改善废水的可生化性,从而有利于后续的生物降解过程^[8]。此外,曝气过程中的氧气充注可促进有机物的部分氧化,为后续生物处理单元的硝化和反硝化过程提供更好的条件^[9]。对于可生化性较差的造纸废水,曝气沉砂池能够显著提升进水中的溶解氧水平,优化后续处理单元的碳氮去除效率^[10]。为增强系统适应性,曝气沉砂池设计时还具备初沉池的功能。根据来水水质波动,可切换为初沉池模式,在高污染负荷条件下直接沉降部分有机物,降低后续处理单元的负荷^[11]。这种灵活设计提升了污水处理系统的整体稳定性和抗冲击能力,使该工艺更适合复杂工业废水的预处理需求。

1.2.2 二级生物处理工艺选择

根据前文对工业污水厂水质和关键性指标分析和应对措施,本工程拟在常规除磷脱氮基础上采用提高生物量的方式进一步强化二级生物处理,以适应工程水质水量变化大的特点。生物量常规增强方法有膜生物反应器(MBR)和流化床生物膜工艺(MBBR)^[12]。本工程选用MBBR工艺以解决高TN去

除率、碳源不足和用地面积有限的问题,二级生物处理工艺确定为“AAO+AO(MBBR)→矩形辐流式二沉池”。

MBBR 工艺充分利用生物膜法和活性污泥法的双重优势,表现出较强的耐受性,尤其是在水温变化及含有毒有害物质的条件下。通过调整生物填料的填充比例(10%~67%),该工艺能够在不扩增池体体积的情况下,依然保持对高负荷进水的高效处理能力^[13-15]。这一特点使 MBBR 生物池在水质和水量波动时,通过提升填料填充率即可达到设计出水标准,显著增强了工艺的灵活性和适应性^[16]。填料填充率接近 67% 时,MBBR 池容相比传统厌氧/缺氧/好氧池可降低 70%~80%,大幅降低了厂区空间需求,满足了该工程有限用地条件下的工艺紧凑性要求^[17]。

该工程选用矩形辐流式二沉池优化占地,其结构紧凑,与矩形生物池衔接良好,适用于厂区用地有限或地形不规则的情况。矩形辐流式二沉池可实现多点、高浓度快速排泥,降低污泥停留时间,减少反硝化膨胀或厌氧环境中磷释放风险,从而保障出水水质的稳定性^[18]。矩形辐流式二沉池相比圆形二沉池有着更小的水头损失和更低的回流污泥扬程,节约运行电费和维护成本,提升了工艺的经济效益^[19]。

1.2.3 三级深度处理单元工艺选择

已有运行经验表明,造纸废水等难生物降解有机物含量高的工业污水,二级出水 COD 难以满足 GB 18918—2002 一级 A 标准^[20-22]。为此,本工程设

计了三级深度处理单元,目标在于进一步去除难降解有机物^[23]。

针对难降解 COD 的深度去除,主要考虑了 4 种处理工艺,分别为“活性炭吸附+物化+沉淀”^[24-26]、“物化+臭氧氧化+沉淀”^[27-28]、“物化+臭氧+活性炭吸附+沉淀”^[29-30]和“三相催化氧化+沉淀”^[31]工艺,并进行了小试试验。本研究中,三相催化氧化工艺的气相以臭氧作为氧化剂,液相为二级出水,固相则以活性炭作为催化剂载体,起到加速氧化反应、提高有机污染物去除效率、降低氧化剂消耗的作用。试验过程中,各工艺反应时间均为 6 h,以控制变量。为确保结果的可靠性,每种工艺的药剂投加量进行多批次试验,在每次试验中调整药剂投加量,并做三组平行实验计算平均去除率,选取平均去除率最高的投加量作为最终的操作条件。试验中药剂投加量范围参考已有研究结论,其中活性炭的投加量设定范围为 0.5~1.5 g/L,臭氧投加量为 30~70 mg/L^[24-25,27,30]。在每种工艺的最佳 COD 去除率下对比药剂投加量与污泥产量,污泥产量(X ,mg/L)的计算依据如下公式:

$$X = (C_e - C_0) \times V \times \rho$$

式中: C_0 为反应前水中悬浮固体浓度,mg/L; C_e 为反应后水中悬浮固体浓度,mg/L; V 为处理水量; ρ 为污泥干物质比,g/g。

试验进水选用开发区内某企业二沉池出水,目的是评估每种工艺的 COD 去除效果并进行经济性分析,结合污泥产量,选择最优处理工艺组合,试验结果见表 2。

表 2 海盐县新建污水处理厂深度处理工艺小试试验结果

指标	活性炭吸附+物化+沉淀	物化+臭氧氧化+沉淀	物化+臭氧+活性炭吸附+沉淀	三相催化氧化+沉淀
平均进水 COD/(mg·L ⁻¹)	162.0±38.1	162.0±38.1	162.0±38.1	162.0±38.1
平均出水 COD/(mg·L ⁻¹)	108.5±12.5	91.5±4.5	66.0±7.0	36.5±7.5
药剂投加成本/(元·m ⁻³)	0.84	1.65	2.14	1.33
平均污泥产量/(mg·L ⁻¹)	201.0±52.0	78.0±1.0	295.5±101.5	200.0±21.0

“活性炭吸附+物化+沉淀”工艺、“物化+臭氧氧化+沉淀”工艺及“物化+臭氧+活性炭吸附+沉淀”工艺小试,通过投加相应药剂,进行了多组平行试验,出水难以达到 COD≤50 mg/L 的要求,此时产泥量和药剂剂量均高于污水处理厂的常规投加量^[32-34]。研究表明,进一步增加活性炭的投加量对造纸废水 COD 的去除效果提升有限。Andersson 等^[35]的研究结果显示,当活性炭投加量超过 1.5 g/L 后,去除率增长曲线显著放缓。这表明,活性炭的吸附位点在达到一定负载后趋于饱和,继续增加投加量对 COD 的额外

去除贡献较为有限。另一方面,Munir 等^[36]的研究同样证明,即使优化臭氧氧化条件,COD 去除率仍无法有效提升。这进一步佐证了,上述工艺仅通过增加药剂投加量难以有效降低出水 COD,同时还会显著提高运行成本,降低处理工艺的经济可行性。采用“三相催化氧化+沉淀”工艺 COD 去除率较高,出水 COD 稳定低于 50 mg/L,且成本和污泥产量在四种工艺中均存在优势,通过调整药剂剂量,可有效灵活应对污水厂日后进一步提标的政策要求或进水水质突发恶化情况,因此“三相催化氧化+沉淀”工艺可作为本

次项目 COD 指标深度处理的推选工艺。

2 深度处理工艺中试试验研究

2.1 第一阶段中试试验

为进一步分析“三相催化氧化+沉淀”工艺处理效果的稳定性和运行成本的经济性,进行了两阶段的中试规模连续流试验进行研究,试验实物图如图1所示。第一阶段试验为期49 d,进水取自开发区内某企业二沉池出水,工艺流程为“三相催化氧化反应器→沉淀池”。



图1 中试试验实物图

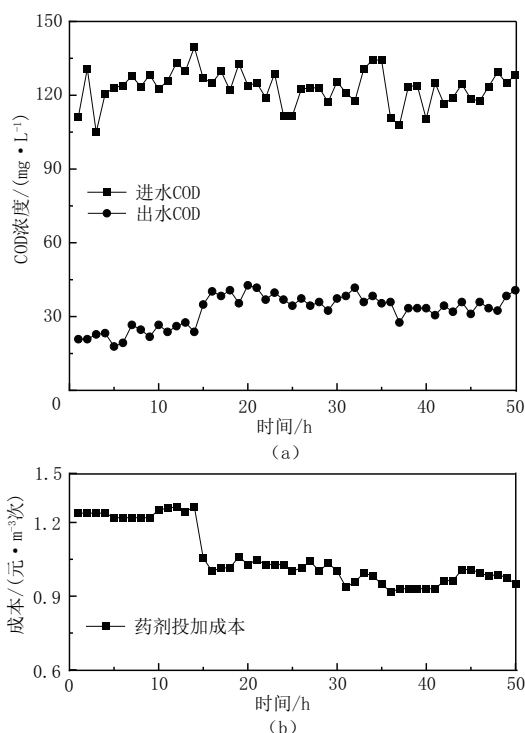


图2 第一阶段中试 COD 处理效果及药剂成本

试验过程中,二沉池平均进水 COD 约 125 mg/L (见图2)。前 15 d 的试验采用较高的药剂投加量以确保出水 COD<30 mg/L,此时药剂成本较高,为 1.24 元/ m^3 水。在后续试验中降低药剂投加量,将药剂成本维持在 1.01 元/ m^3 水,出水 COD<45 mg/L,满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 标准对出水 COD 浓度的要求。表明所选“三相催化氧化+沉淀池”工艺能够在进一步控制

成本的同时满足 COD 高效去除的要求。

2.2 第二阶段中试试验

第二阶段试验为期 22 d,进水为经济开发区内企业的混合工业废水,工艺流程为“AAO+AO(MBBR)生物池→沉淀池→三相催化氧化反应器→沉淀池”。

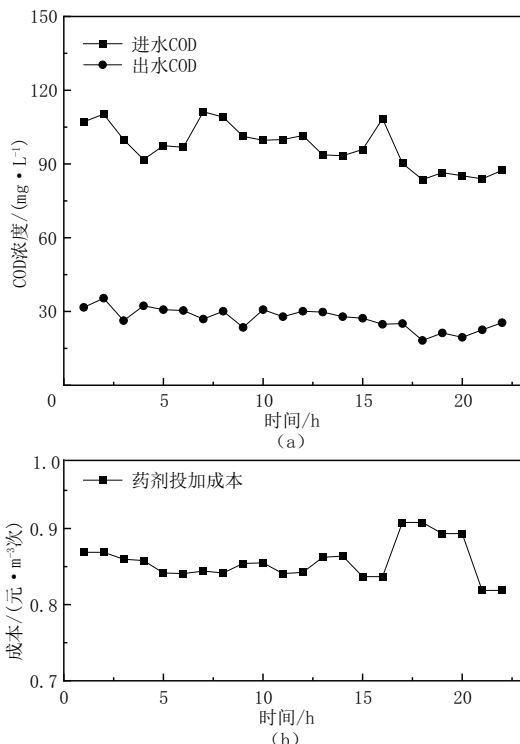


图3 第二阶段中试 COD 处理效果及药剂成本

混合工业废水经中试规模 AAO+AO(MBBR)生物池处理后出水平均 COD 约 110 mg/L,经三相催化氧化工艺深度处理后,平均出水 COD<35 mg/L,平均药剂成本低至 0.86 元/ m^3 水(图3(b))。综合两阶段中试结果表明,三相催化氧化工艺在不同水质条件下均具有较高的 COD 去除效果和较低的运行成本,可以有效深度处理高有机物的工业废水。第一阶段和第二阶段试验数据验证了该工艺的有效性、灵活性以及经济可行性,证明该工艺在实际工程中具有广泛的适用性,可作为本工程深度处理的最终推荐方案。

2.3 全规模工艺流程选择与经济性分析

该项目建设用地有限,为节省水头损失及工程造价,采用“加砂高速沉淀池+PE 转盘滤池”作为沉淀工艺,以确保 COD、SS、TP 等指标的达标排放。海盐县新建污水厂全流程处理工艺如图4所示。

污水处理药剂总成本为 2.78 元/ m^3 ,其中生化处理药剂成本为 1.49 元/ m^3 ,深度处理采用“三相催化氧化+加砂高效沉淀池+PE 转盘滤池”药剂成本为 1.29 元/ m^3 水,工艺具有良好的处理效果及成本优

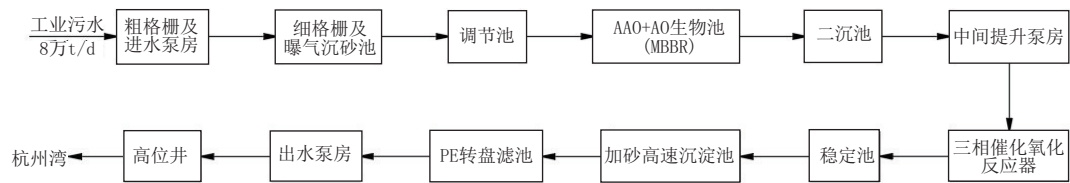


图4 污水处理工艺流程框图

势,同时通过药剂量的调整可适应不同水质变化,具有较高的性价比和灵活性(见表3)。新建污水处理厂电耗约为 $0.94\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$,电费按 $0.67\text{ 元}/\text{kW}\cdot\text{h}$ 计,总电费约为 $0.63\text{ 元}/\text{m}^3$,总处理成本为 $3.41\text{ 元}/\text{m}^3$ 水。

表3 污水处理药剂成本 单位:元/ m^3

药剂名称	成本
10% 聚合氯化铝	0.008
25% 乙酸钠	1.485
98% 浓硫酸	0.385
90% 硫酸亚铁	0.060
27.5% 双氧水	0.300
32% 液碱	0.405
PAM 阴离子	0.036
催化材料	0.100
微砂	0.001
合计	2.78

3 结 语

(1)三相催化氧化工艺在处理以造纸废水为主的工业废水中表现出优异的去除效果。两阶段中试试验结果表明,经该工艺深度处理后的出水COD稳定在 35 mg/L 以下,满足GB 18918—2002一级A标准的要求。

(2)试验结果显示,三相催化氧化工艺的药剂成本在不同水质条件下控制在 $0.86\sim 1.01\text{ 元}/\text{m}^3$ 水之间,与其他深度处理技术相比成本优势明显。此成本范围内,该工艺仍能保持较高的COD去除率,证明了其在工业废水深度处理中的经济性和可操作性,符合成本效益比高的工程需求。

(3)工艺流程设计中,三相催化氧化工艺与AAO+AO(MBBR)生物池、沉淀池的组合,实现了对难降解有机物的分阶段去除。此组合不仅增强了生化系统对COD的去除效果,还通过优化深度处理单元,减少了污泥产量,简化了操作流程,具备良好的工程实施可行性。

参考文献:

[1] 王增玉,张敬东.难生物降解有机废水处理技术现状与发展[J].工业水处理,2002,22(12):1-4.
[2] 陈董根,钱建华,江双双.芬顿三相催化氧化对印染废水的深度处理效果[J].中国给水排水,2022,38(15):68-72.

[3] 刘卫华,季民,张昕,等.催化臭氧氧化去除垃圾渗滤液中难降解有机物的研究[J].环境化学,2007,26(1):58-61.
[4] 张金玲,于军亭,张帅.芬顿法深度处理造纸废水[J].水资源与水工程学报,2011,22(3):154-156.
[5] 何莼,徐科峰,奚红霞,等.均相和非均相Fenton型催化剂催化氧化含酚废水[J].华南理工大学学报(自然科学版),2003,31(5):51-55.
[6] ZHANG T. Heterogeneous Catalytic Process for Wastewater Treatment[J]. Advanced Oxidation Processes, 2020: 17.
[7] 张立成,杨敬林,易玉林.旋流式沉沙池设计计算与模拟研究[J].湖南工程学院学报(自然科学版),2016,26(1):86-89.
[8] 孙晶晶,羊鹏程,鲍立新,等.曝气强度对曝气沉砂池运行效果的影响分析[J].中国给水排水,2013,29(21):55-57.
[9] GEDDA G, BALAKRISHNAN K, DEVI RU, et al. Introduction to Conventional Wastewater Treatment Technologies: Limitations and Recent Advances[J]. Mater Res Found, 2021(91): 1-36.
[10] 杨琨.浅谈曝气沉砂池的设计与运行[J].城市道桥与防洪,2013(7):140-141;152.
[11] 薛峰,张万里,景帅,等.太湖流域多期建设污水厂准IV类提标扩容工程设计[J].中国给水排水,2023,39(20):64-71.
[12] YANG X, López-Grimau V, VILASECA M, et al. Treatment of Textile Wastewater by CAS, MBR, and MBBR: A Comparative Study from Technical, Economic, and Environmental Perspectives[J]. Water. 2020, 12(5): 1306.
[13] MADAN S, MADAN R, HUSSAIN A. Advancement in Biological Wastewater Treatment Using Hybrid Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR): A review[J]. Applied Water Science. 2022, 12(6): 141.
[14] 任杰峰,杨晓鑫,郑钰铭,等.碳源类型对MBBR处理印染废水的影响机制研究[J].水处理技术,2024,50(11):113-117.
[15] 李鹏飞,韩建博,顾凤,等.纯膜MBBR+磁混凝沉淀工艺在广东省某城市污水厂提标改造中的应用[J].净水技术,2024,43(3):166-173.
[16] 盖鑫.MBBR工艺用于污水厂准IV类水提标改造的方案研究[J].城市道桥与防洪,2023(6):156-158.
[17] 张旭.移动床生物膜反应器处理染料废水的研究[D].北京:北京林业大学,2010.
[18] 陈志真,林春晓,沈丹,等.耦合初雨调蓄处理设施的半地下污水处理厂设计案例[J].净水技术,2023,42(8):165-171.
[19] 黄海宇,雷恒毅.谈城镇污水处理厂辐流式二沉池形式[J].广东科技,2009(6):1-4.
[20] 林奕鹏.催化臭氧-SBBGR协同处理脱墨造纸二级生物出水[D].广州:华南理工大学,2021.
[21] 朱松梅,谢跃,周振,等.基于不同氧化体系处理工业园区污水厂二级出水的研究[J].环境科学与管理,2023,48(2):107-112.
[22] 王业翔,周伟伟,孟凡辉,等.强化预处理-超滤-纳滤组合工艺处理污水处理厂二级出水试验研究[J].给水排水,2022,48(增刊1):94-99.
[23] 戴栋超.某印染工业污水处理厂工艺路线及设计实例[J].净水技术,2023,42(11):136-141.
[24] 常会庆,王浩.三级深度脱氮除磷工艺及净化效果研究[J].水处理技术,2016,42(2):76-79.

(下转第305页)