袁少鹏, 吴念鹏, 陈翔, 等. 臭氧催化氧化系统在膜法有机浓水深度处理中的应用[J]. 净水技术, 2024, 43(1):89-94.

YUAN S P, WU N P, CHEN X, et al. Application of catalytic ozonation system in advanced treatment of organic concentrated water by membrane method [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(1):89-94.

臭氧催化氧化系统在膜法有机浓水深度处理中的应用

袁少鹏*,吴念鹏,陈 翔,石 洁 (北京碧水源科技股份有限公司,北京 102206)

摘 要 洱源县某污水厂处理规模为 1.0×10⁴ m³/d,主体工艺为"膜生物反应器(MBR)-纳滤"双膜工艺,其中纳滤系统产生的浓水经臭氧催化氧化处理系统处理后与纳滤产水混合,混合出水主要指标达到国家《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅲ类(湖、库)标准,实现污水零排放。臭氧催化氧化处理系统采用两段式设计,处理规模为 1 000 m³/d。臭氧催化氧化系统通水运行一年后的性能测试显示,系统总体处理效果稳定,臭氧催化氧化处理后化学需氧量(COD_{Cr})平均质量浓度由148.39 mg/L降低到 75.45 mg/L,耗电量约为 1.85 kW·h/m³。结果表明,臭氧催化氧化工艺是膜法有机浓水深度处理的有效工艺。

关键词 臭氧催化氧化处理系统 污水零排放 化学需氧量(CODc.) 膜法有机浓水 深度处理

中图分类号: TU992 文献标识码: B 文章编号: 1009-0177(2024)01-0089-06

DOI: 10. 15890/j. cnki. jsjs. 2024. 01. 011

Application of Catalytic Ozonation System in Advanced Treatment of Organic Concentrated Water by Membrane Method

YUAN Shaopeng*, WU Nianpeng, CHEN Xiang, SHI Jie

(Beijing Origin Water Technology Co., Ltd., Beijing 102206, China)

Abstract Eryuan WWTP has a treatment capacity of 1.0×10⁴ m³/d, and the main process is the "membrane bioreactor (MBR) – nanofiltration" dual membrane process. The concentrated water generated by the nanofiltration system is treated by the ozone catalytic oxidation treatment system and mixed with the nanofiltration water. The main indices of the mixed water meet the class Ⅲ (lake, reservoir) standards in the national *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838—2002), and achieve zero wastewater discharge. The ozone catalytic oxidation treatment system adopts a two-stage design with a treatment capacity of 1 000 m³/d. The performance test of the ozone catalytic oxidation system after one year of operation with water shows that the overall treatment effect is stable, the average mass concentration of chemical oxygen demand (COD_{Cr}) after ozone catalytic oxidation treatment is reduced from 148.39 mg/L to 75.45 mg/L, and the power consumption is about 1.85 kW·h/m³. The results show that the ozone catalytic oxidation process is an effective process for advanced treatment of organic concentrated water by membrane method.

在污水零排放和资源化工艺中,经过纳滤或反渗透浓缩后的浓水中化学需氧量(COD_{Cr})浓度很高,臭氧催化氧化是目前应用最多的降解膜法有机浓水 COD_{Cr} 的高级氧化技术(AOPs)。AOPs 的主要特征是通过产生强氧化性的羟基自由基(•OH)、

[收稿日期] 2023-08-17

[基金项目] 城市污水资源化利用关键技术研发与应用示范(2022 YFC3203100)

[**通信作者**] 袁少鹏(1990—),男,硕士,工程师,主要从事给排水处理设计工作,E-mail;yspbjut@163.com。

超氧自由基(\cdot O₂)或其他自由基,直接与有机污染物反应,迅速将其降解为 H_2O 和 CO_2 。常规的 AOPs 包括: 芬顿氧化法、湿式氧化法、电催化氧化法、光催化氧化法、臭氧催化氧化法等[11]。其中,臭氧催化氧化技术与常规的氧化技术相比具有如下优点[$^{2-4}$]。

- (1)具有多功能性:臭氧催化氧化技术不仅可以降解废水中的有机污染物,而且还具有除氨氮、气浮、杀菌等功能。
 - (2)可自动化控制:臭氧催化氧化过程的参数

数据(过流量、填料阻力、臭氧量、水质等)都通过在 线仪表采集,可实现过程的自动化控制。

- (3)利于环保:臭氧催化氧化技术处理废物时不需再加入其他试剂,避免二次污染。臭氧尾气破坏器可将残余 0,还原为 0,减少中间产物污染。
- (4)反应条件温和:反应在常温下即可进行,便 于操作。
- (5)较高的灵活性:可以单独处理废水,也可以与其他方法联合处理废水。
- (6)较高的便捷性:反应仪器简单,无需现场组装,占地面积小,适合城市污水处理。

本文中通过洱源县某污水厂的污水零排放项目,介绍了臭氧催化氧化系统在降解膜法有机浓水的应用,对解决膜法有机浓水处理达标困难的难题以及推动我国污水零排放技术的发展具有重要的现实意义。

1 项目背景

洱源县某污水厂位于云南省大理州洱源县茈碧湖镇东南部,收集处理纬三路以南的茈碧湖南片区城镇及村落污水,处理规模为 1.0×10⁴ m³/d,原有处理工艺为"厌氧-缺氧-好氧(AAO)+膜生物反应器(MBR)"工艺,出水满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅳ类标准(TN≤15 mg/L)。2018年进行提标改造,增加纳滤深度处理系统。同时,为实现污水零排放,纳滤系统浓水经"高密池+浸没式超滤+臭氧催化氧化"处理后与纳滤系统产水混合,混合后出水主要指标达到国家《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅲ类标准(TN≤10 mg/L)。设计进水水质和设计出水水质如表 1 所示。

表 1 设计进出水水质

Tab. 1	Designed	Influent	and	Effluent	Quality

水质指标	设计进 水水质	提标改造前 设计出水水质	提标改造后 设计出水水质
$\mathrm{COD}_{\mathrm{Cr}}/(\mathrm{mg}\!\boldsymbol{\cdot}\! L^{-1})$	280	30	20
$BOD_5/(mg\!\cdot\! L^{-1})$	150	6	4
$SS/(mg\!\cdot\!L^{-1})$	240	10	3
$TN/(mg \cdot L^{-1})$	35	15	10
氨氮/(mg·L ⁻¹)	15	1.5	0.5
$TP/(mg^{\:\raisebox{3.5pt}{\text{\circle*{1.5}}}}L^{-1})$	3	0.3	0. 05

2 提标改造工艺流程

洱源县某污水厂处理规模为 1.0×10⁴ m³/d,考虑水质要求、污水零排放、可实施性、运行费用等因素,对原有污水处理工艺进行提标改造,新增纳滤膜深度处理系统。纳滤膜产水量为 9 000 m³/d,纳滤膜浓水量为 1 500 m³/d,其中 500 m³/d 纳滤膜浓水回流至预处理单元,剩余 1 000 m³/d 纳滤膜浓水经深度处理后与纳滤膜产水混合后排放。纳滤膜浓水深度处理采用的处理流程为"高密池+浸没式超滤+臭氧催化氧化"。提标改造后工艺流程如图 1 所示。

3 臭氧催化氧化系统设计

本项目臭氧催化氧化系统设计处理规模为 $1000~m^3/d$,总占地面积约为 $130~m^2$,单位水量占地面积约为 $0.13~m^2/m^3$ 。

臭氧催化系统主要分为臭氧发生单元、臭氧 催化氧化单元和填料冲洗单元。臭氧发生单元包 括臭氧发生器、臭氧投加分配装置等设备;臭氧催 化氧化单元包括缓冲罐、进水泵、臭氧催化氧化塔

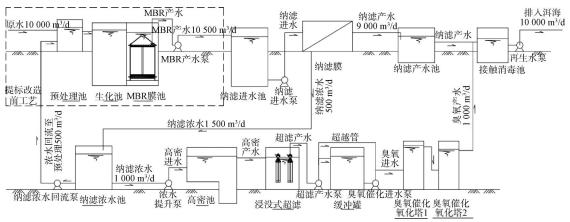


图 1 洱源县某污水厂提标改造后工艺流程

Fig. 1 Process Flow of Eryuan WWTP after Upgrading and Construction

及臭氧尾气破坏器;填料冲洗单元包括冲洗泵及 反洗风机。

超滤出水首先进入缓冲罐,然后经进水泵提升进入臭氧催化氧化塔1,臭氧催化氧化塔1出水重力流入臭氧催化氧化塔2,臭氧催化氧化处理后的出水与纳滤膜产水混合并消毒后排入洱海;压缩空

气进入臭氧发生器后产生臭氧,通过臭氧投加分配 装置进入臭氧催化氧化塔 1 和臭氧催化氧化塔 2, 臭氧尾气破坏器用于将残余臭氧还原为氧气排放; 氧化塔填料需定期进行冲洗,冲洗泵和进水泵共用, 气擦洗采用罗茨鼓风机。臭氧催化氧化系统工艺流 程如图 2 所示。

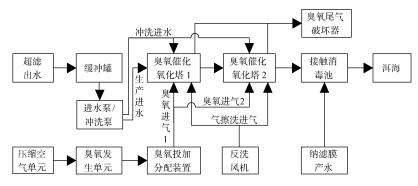


图 2 臭氧催化氧化系统工艺流程

Fig. 2 Flow of Catalytic Ozonation System

3.1 臭氧发生单元

本项目臭氧催化氧化系统设计产水规模为 $1~000~m^3/d$,分 2~0独立系列,单系列设 2~0座臭氧催化氧化塔串联,两段式臭氧投加比为 3:2,拟去除 COD_{cr} 质量浓度 70~0 mg/L,设计臭氧投加比例为 1.2:1.0。臭氧发生系统的主要设计参数如表 2~0 所示。

表 2 臭氧发生系统主要设计参数

Tab. 2 Main Designed Parameters of Ozone Generation System

项目	设计参数
设计处理规模/(m³·d ⁻¹)	1 000
拟去除 COD_{Cr} 质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	70
设计臭氧投加比例	1.2:1.0
设计臭氧投加量/(mg·L-1)	84
两段式臭氧投加分配比	3:2
臭氧需要总量/(kg·h ⁻¹)	3. 5
臭氧制备量/(kg·h ⁻¹)	4
臭氧制备质量浓度/(g·m ⁻³)	25
臭氧气体流量/(m³·h ⁻¹)	160
功耗水平/(kW·h·kg ⁻¹)	16
运行功率/kW	64

3.2 臭氧催化氧化单元

臭氧催化氧化塔是臭氧催化氧化系统的核心单元,主体材质为 SS316L,臭氧催化氧化塔采用上向流形式,臭氧投加采用均布微孔曝气盘,管道环形布

置。一段氧化塔尺寸 $D \times H$ 为 2.2 m×6.0 m,有效水深为 5.0 m,填料接触时间为 15 min;二段氧化塔尺寸 $D \times H$ 为 2.2 m×5.15 m,有效水深为 4.15 m,填料接触时间为 15 min;清水区停留时间为 30 min,总停留时间为 60 min。

臭氧催化氧化塔内装填 OC-5 型碳基催化剂, 在活性炭载体表面选择性地负载 Fe、Mn 等过渡金 属活性组分及 K、Na 等碱金属催化助剂,以及负载 双组分金属氧化物的新型催化剂,具有抗压强度高、 耐磨、稳定等特点^[5-6],可原位促进臭氧分解成·OH 并降解有机物,反应无需高温高压条件,显著提升臭 氧对有机物的氧化能力和氧化效率,特别适合于污 水深度处理、膜浓水处理等过程。

臭氧尾气破坏器主要用途是消除臭氧尾气,主要由除雾器、催化反应槽、加热器、离心风机和控制柜组成。离心风机从氧化塔的尾气排放口中抽出臭氧,经除雾器去除烟雾后进入臭氧尾气破坏器,入口处设加热器防止臭氧冷凝,臭氧通过催化反应槽被还原为氧气,避免臭氧对大气环境造成污染。

臭氧催化氧化塔的主要设计参数如表 3 所示, 臭氧催化氧化塔图如图 3 所示。

3.3 填料冲洗单元

在臭氧催化氧化塔的配水区设有压力变送器, 产水一定时间后污染物质逐渐沉积在填料内,造成 填料的过水阻力增大,进水压力随之增长,当压力测

表 3 臭氧催化氧化塔主要设计参数 Tab. 3 Main Designed Parameters of Catalytic Ozonation Tower

项目	主要设计参数
设计处理规模/(m ³ ·d ⁻¹)	1 000
设计上升滤速/(m·h ⁻¹)	10
催化剂填料层停留时间/min	30
总水力停留时间/min	60
碳基催化剂粒径/mm	2. 4
碳基催化剂堆积密度/(g•L ⁻¹)	380
碳基催化剂比表面积/(cm²·g-1)	900

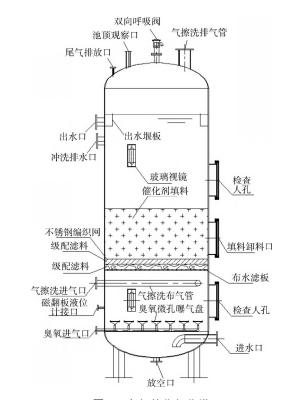


图 3 臭氧催化氧化塔

Fig. 3 Catalytic Ozonation Tower

定值超过最大允许值时,就需要通过填料冲洗来去除污染物质,从而使进水压力值恢复到初始值。填料冲洗单元包括水冲洗和气擦洗,一个冲洗周期为5 min,其中气擦洗2 min,水冲洗3 min,气擦洗强度为20 L/(m²·s),水冲洗强度为4.5 L/(m²·s),在冲洗过程中不使用化学药剂。

4 调试问题及解决措施

臭氧催化氧化系统在调试运行过程中出现一些问题,在采取相应解决措施后,总体运行稳定。

(1)臭氧催化氧化塔存在负压

臭氧催化氧化塔为了保证不泄漏臭氧,为全封闭罐体结构。在调试运行过程中发现,在填料冲洗时降液位存在负压,再次启动进水泵时正压增大的情况,可能会损坏水泵。为避免罐体正负压情况,采取以下措施:在臭氧催化氧化塔顶部安装全天候呼吸阀,解决罐内正压、负压问题,使罐内的液体进出不受阻碍,当外液体输入罐内时有大量的气体往外呼(称正压);当罐内液体往外输出时罐内必须从外空气吸进罐内(称负压);当停止工作时呼吸阀自动关闭不会把罐内液气往外泄漏,使罐内的液体质量得到了有力的保障。

(2)存在水锤现象

因臭氧催化氧化塔运行有效水深较高,停泵和冲洗期间切换水泵启停时,发现部分管道有水锤振动现象,如果不加以控制可能引起管道破损或水泵损坏,甚至引发更加严重的后果。为解决水锤问题,采取以下措施:第一,更换进水泵出口的止回阀为微阻缓闭止回阀;第二,水泵启动前,进水阀门先打开25%,启动水泵,待管道充满水后将进水阀门开到所需开度;第三,在填料气水联合冲洗时,先开启冲洗水泵,后开启鼓风机。采取以上措施后,在系统运行时水锤问题得以避免。

(3)压缩空气系统冷凝水排放

该系统臭氧发生器为空气源,配有压缩空气系统,但臭氧发生室没有设计排水沟,前期调试期间冷干机、吸附干燥机及油水分离器等产生的冷凝水直接排放到车间地面,影响环境卫生。因此,增加了专门的集水管道,将冷凝水排放到水处理工艺前端。

5 系统性能测试

洱源县某污水厂提标改造项目于 2019 年 4 月 调试完成进入试运行阶段,试运行时间为 6 个月,截 至目前项目运行状况良好,出水水质达标,各工艺段 主要指标监测值如表 4 所示。

由图 4 和图 5 的荧光光谱测试结果中可知,纳滤膜浓水的荧光峰值较高为 100 nm 左右,经过臭氧催化氧化处理后,荧光峰的强度大大降低,峰值降低为 40 nm 左右。说明经过臭氧催化氧化降解后,纳滤膜浓水中大分子有机物被分解为小分子有机物。

净 水 技 术

WATER PURIFICATION TECHNOLOGY January 25th, 2024

表 4 各工艺段主要指标监测平均值 Tab. 4 Average Monitoring Values of Main Indices in Each Process Section

项目	$\mathrm{COD}_{\mathrm{Cr}}$	BOD ₅	氨氮	TP	TN
进水/(mg·L ⁻¹)	261. 99	128. 67	12. 23	2. 57	19. 03
MBR 出水/(mg·L ⁻¹)	26. 98	3. 12	0. 92	0. 27	8. 87
纳滤出水/(mg·L ⁻¹)	13. 49	1.05	0. 90	0.03	1.50
纳滤浓水/(mg·L ⁻¹)	148. 39	127. 73	1. 10	2. 43	75. 20
纳滤浓水经臭氧氧化出水/(mg·L ⁻¹)	75. 45	11. 55	0. 50	0.05	70. 35
纳滤出水与臭氧氧化出水混合后 总出水/(mg·L ⁻¹)	19. 69	2. 10	0. 91	0. 03	8. 39
主要指标总去除率	92. 48%	98. 37%	92. 56%	98. 83%	55. 94%

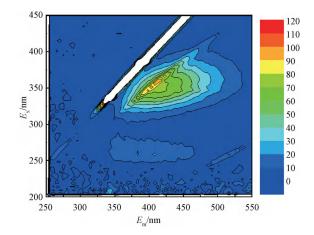


图 4 纳滤膜浓水荧光光谱测试结果

Fig. 4 Fluorescence Spectrum Test Results of NF Membrane Concentrated Water

臭氧催化氧化系统的运行状况良好,产水量及运行压力稳定,且去除 COD_{cr} 浓度达到设计要求 (拟去除 COD_{cr} 质量浓度为 70 mg/L),直接运行费用主要是电费,包括臭氧发生器、空气压缩机、进水

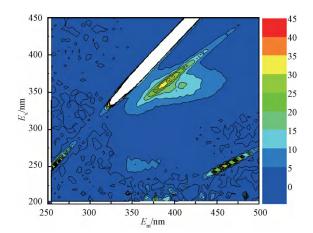


图 5 臭氧催化氧化出水荧光光谱测试结果

Fig. 5 Fluorescence Spectrum Test Results of Catalytic Ozonation Effluent

泵、鼓风机的电费,平均吨水电耗约为 1.85 kW·h。 2019年5月—10月系统试运行期间,每天对臭氧催 化氧化系统进行测试,臭氧催化氧化系统性能测试 结果如表5所示。

表 5 臭氧催化氧化系统性能测试结果 Tab. 5 Results of Catalytic Ozonation System

项目	5 月	6月	7月	8月	9月	10月	平均值
月累计产水量/m³	3.06×10^4	3.07×10^4	3.08×10^4	3.08×10^4	3.05×10^4	3.06×10^4	3.06×10^4
日平均产水量/m³	987. 10	1 023. 33	993. 55	993. 55	1 016. 67	987. 10	1 000. 22
平均运行压力/kPa	87. 94	87. 69	87. 75	87. 80	88. 12	88. 61	87. 99
平均进水 COD _{Cr} 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	149. 11	147. 63	147. 52	147. 34	147. 87	150. 87	148. 39
平均出水 COD _{Cr} 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	75. 57	75. 49	75. 46	75. 35	75. 24	75. 60	75. 45
平均去除 COD _{Cr} 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	73. 54	72. 14	72. 06	71.99	72. 63	75. 27	72. 94
平均 COD _{Cr} 去除率	49. 32%	48. 87%	48. 85%	48. 86%	49. 12%	49. 89%	49. 15%

6 结论

洱源县某污水厂为洱海流域首座出水严格达到

地表水Ⅲ类(湖、库)标准的污水处理厂示范项目, 本工程中的臭氧催化氧化系统主要用于污水处理厂 纳滤膜有机浓水的深度处理,改性碳基催化剂填料 的应用极大地提高了臭氧的利用率,该技术具有氧 化能力强、占地面积小、运行能耗低、催化剂性能优 良、无二次污染等特点。

- ①氧化能力强,臭氧催化氧化系统在纳滤膜浓水 COD_{Cr} 质量浓度为 148. 39 mg/L 的前提下,出水 COD_{Cr} 质量浓度达到 75. 45 mg/L,有机物降解效果显著。
- ②占地面积小,臭氧催化氧化系统总占地面积约为 130 m²,折算单位水量占地面积约为 0.13 m²/m³。
- ③运行能耗低,臭氧催化氧化系统的平均吨水 电耗为1.85 kW·h。
- ④OC-5 型碳基催化剂在活性炭载体表面选择性地负载 Fe、Mn 等过渡金属活性组分及 K、Na 等碱金属催化助剂,以及负载双组分金属氧化物的新型催化剂,具有抗压强度高、耐磨、稳定等特点。从工程运行结果来看,OC-5 催化剂表现出优良的性能。

采用臭氧催化氧化技术处理经纳滤膜处理后的 有机浓水,取得了理想的有机物降解效果,对于实现 污水处理厂的零排放具有重要示范意义,该系统运 行稳定,具有可观的社会效益。

参考文献

[1] LIU X, HE S, YANG Y, et al. A review on percarbonate-based advanced oxidation processes for remediation of organic compounds in water[J]. Environmental Research, 2021, 200: 111371. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111371.

- [2] 赵泽盟, 史元腾, 姜尚维. 高级催化氧化技术降解高盐水COD 的应用[J]. 现代化工, 2019, 39(11):188-192, 197. ZHAO Z M, SHI Y T, JIANG S W. Application of advanced catalytic oxidation technology on degradation of COD in high salinity water[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(11): 188-192, 197.
- [3] 王顺, 孙杰, 陈宇萌. 水解+接触氧化+臭氧+BAF 处理 PVC 离心母液废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35(16): 90-93. WANG S, SUN J, CHEN Y M. Treatment of PVC centrifugal mother liquor wastewater by hydrolytic acidification + contact oxidation + ozone + BAF process [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(16): 90-93.
- [4] 张方方,刘骁智,张波. A²O+MBR+臭氧催化氧化用于化工园区污水厂升级改造[J]. 中国给水排水,2022,38(20):61-64.

 ZHANG F F, LIU X Z, ZHANG B. Application of A²O/MBR/catalytic ozonation in upgrading and reconstruction of wastewater treatment plant in chemical industrial park[J]. China Water & Wastewater, 2022,38(20):61-64.
- [5] 何灿,黄祁,张立磊,等. 催化臭氧氧化深度处理高含盐废水的工程应用[J]. 工业水处理,2019,39(11):107-109.

 HE C, HUANG Q, ZHANG L L, et al. Application of catalytic ozonation technology in advanced treatment of high-salinity wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(11): 107-109.
- [6] 张铭,孙文全,周俊,等. 臭氧催化氧化机理及催化剂制备研究进展[J]. 净水技术,2023,42(8):20-28.

 ZHANG M, SUN W Q, ZHOU J, et al. Research progress on mechanism of catalytic ozonation and preparation of catalysts[J].

 Water Purification Technology, 2023,42(8):20-28.

(上接第73页)

- [5] 熊水应,李翠红. MBBR 工艺在微污染原水预处理中的应用 [J]. 给水排水, 2010, 46(7): 25-29. XIONG S Y, LI C H. Application of MBBR in micro-polluted raw water pretreatment [J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 46(7): 25-29.
- [6] 周家中, 吴迪, 郑临奥. 纯膜 MBBR 工艺在国内外的工程应用[J]. 中国给水排水, 2020, 36(22): 37-47.

 ZHOU J Z, WU D, ZHENG L A. Engineering application of pure MBBR process at home and abroad [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(22): 37-47.
- [7] 贺珊珊, 贾旭超, 余军, 等. 南方某大型水质净化厂降氨氮中试研究[J]. 给水排水, 2022, 58(2): 19-24, 32.

 HESS, JIAXC, YUJ, et al. A pilot study on reducing ammonia in a large-scale water purification plant[J]. Water & Wastewater Engineering, 2022, 58(2): 19-24, 32.
- [8] 刘妍, 余军, 杨忠启, 等. 微污染水处理厂纯膜 MBBR 工艺

- 改造工程设计[J]. 中国给水排水, 2022, 38(6): 107-112. LIU Y, YU J, YANG Z Q, et al. Design of pure MBBR process retrofitting project for a micro-polluted water treatment plant[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(6): 107-112.
- [9] 刘妍,縢一杰,周家中,等. 纯膜 MBBR 用于南方某大型水质净化厂改造效果分析[J]. 中国给水排水,2022,38(1):1-8.

 LIU Y, TENG Y J, ZHOU J Z, et al. Operation effect of pure MBBR process used in a large-scale water purification plant in
 - MBBR process used in a large-scale water purification plant in south China[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(1): 1-8.
- [10] 韩文杰,周家中,刘妍,等. 纯膜 MBBR 工艺处理微污染水的工程启动研究[J]. 中国给水排水,2022,38(7):19-27. HAN W J, ZHOU J Z, LIU Y, et al. Start-up of pure MBBR process for micro-polluted water treatment [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(7):19-27.