

催化臭氧氧化工艺深度处理市政污水厂生化出水

孙 逊, 杨红红

(济南市市政工程设计研究院<集团>有限责任公司, 山东 济南 250002)

摘 要: 以山东省某污水厂快滤池出水为催化臭氧氧化工艺进水,考察了臭氧投加量、臭氧浓度、接触反应时间等因素对催化臭氧氧化去除 COD 的影响,并从反应动力学和臭氧利用率两方面与相同工艺条件下的单独臭氧氧化技术进行了对比。结果表明,在一定范围内,增加臭氧投加量、提高臭氧浓度、延长反应接触时间都可以有效提高 COD 去除率;与单独臭氧氧化工艺相比,催化臭氧氧化具有更高的反应速率和臭氧利用率以及更低的单位质量 COD 消耗臭氧量,在处理市政污水中有着广阔的应用前景。

关键词: 生化出水; 催化臭氧氧化; 深度处理; 反应速率; 臭氧利用率

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)01-0074-04

Application of Catalytic Ozonation in Treatment of Biochemical Effluent of Municipal Wastewater Treatment Plant

SUN Xun, YANG Hong-hong

(Jinan Municipal Engineering Design & Research Institute <Group> Co. Ltd., Jinan 250002, China)

Abstract: The application of catalytic ozonation in the treatment of biochemical effluent of municipal wastewater treatment plant was investigated in a pilot scale test. Factors including ozone dosage, ozone concentration and reaction time were investigated. In the meantime, catalytic ozonation was compared with the sole ozonation regarding the reaction kinetics and ozone utilization efficiency under the same condition, so as to confirm that catalytic ozonation had faster reaction speed and higher ozone utilization efficiency. Results indicated that enhancing ozone concentration and prolonging reaction time could improve the COD removal efficiency to a certain extent. Compared to the sole ozonation, catalytic ozonation had faster reaction rate, higher ozone utilization efficiency, and lower ozone consumption per unit mass of COD removal. Catalytic ozonation demonstrates extensive application potentials in the treatment of municipal wastewater.

Key words: biochemical effluent; catalytic ozonation; advanced treatment; reaction speed; ozone utilization efficiency

山东某污水厂目前生化出水 COD 浓度超过 50 mg/L,无法实现达标排放。根据当地政府规划和提标改造的要求,工程出水需达到色度 <10 倍、COD <40 mg/L,该污水厂的技术改造工作迫在眉睫。催化臭氧氧化工艺作为一种新型的高级氧化工艺,其原理是:臭氧在固体催化剂的作用下,利用其较大的比表面积、孔隙率,提供活性吸附位,生成高活性、低

活化能的中间络合物,然后产生氧化能力极强的羟基自由基和超氧自由基^[1,2]。同时,催化剂的使用不仅可以加速臭氧氧化水中有机污染物的速率,还可以提高臭氧的利用率,节省臭氧用量。

1 中试装置及材料

1.1 污水厂出水水质

山东省某污水厂主要接纳城区部分生活污水和

周边食品加工类工业废水以及部分化工类废水。目前,该污水厂处理规模为 $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,采用水解酸化 + A^2/O + 快滤池工艺,快滤池出水 COD 均值超过 50 mg/L ,无法实现达标排放。具体出水水质如下:COD 为 $42 \sim 66 \text{ mg/L}$,平均为 58 mg/L ;pH 值为 $7.2 \sim 7.6$,平均为 7.4 ;SS 为 $24 \sim 41 \text{ mg/L}$,平均为 25 mg/L ;色度为 $16 \sim 32$ 倍,平均为 25 倍;TN 为 $9.11 \sim 10.21 \text{ mg/L}$,平均为 9.54 mg/L ;氨氮为 $0.54 \sim 0.87 \text{ mg/L}$,平均为 0.61 mg/L 。

1.2 中试装置

中试现场照片如图 1 所示。催化臭氧氧化反应塔主体材料由 SUS-316L 不锈钢制作而成,塔高为 6.7 m ,支撑半径为 2 m ,空塔容积为 180 L ,有效水深为 6 m 。塔体顶部法兰可用于装填催化剂,催化剂填充体积为 120 L 。催化臭氧氧化装置从下到上共分为 4 部分,依次是反应器基座、气水混合层、催化氧化层、气水分离层。臭氧经塔底的微孔曝气盘后依次通过气水混合层、催化氧化层、气水分离层,最终尾气由尾气破坏器处理后排放。



图 1 催化臭氧氧化中试装置

Fig. 1 Pilot-scale experimental device of catalytic ozonation

2 结果与讨论

2.1 臭氧投加量的影响

在臭氧浓度为 110 mg/L 、反应接触时间为 30 min 、连续进水条件下,通过分流来控制进塔气量以调节臭氧投加量,讨论不同臭氧投加量下催化臭氧氧化对 COD 的去除效果,结果如图 2 所示。对 COD 的去除率随着臭氧投加量的增加而增加,这是由于增加臭氧投加量可以在催化剂表面产生更多的具有强氧化能力的羟基自由基和超氧自由基,使更多的有机物被降解甚至矿化生成二氧化碳和水。按进水

COD 为 58 mg/L 、COD 去除率为 35% 计,臭氧投加量为 7.0 g/h 即可保证出水 COD 浓度达标。

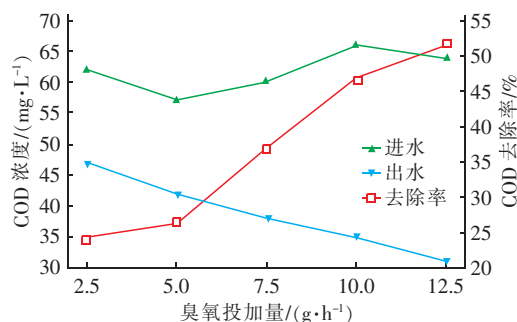


图 2 臭氧投加量对 COD 去除效果的影响

Fig. 2 Influence of ozone dosage on COD removal

2.2 臭氧浓度的影响

在臭氧投加量为 7.5 g/h 、反应接触时间为 30 min 、连续进水条件下,通过控制臭氧发生器的功率来调节产生的臭氧浓度,探究不同臭氧浓度对催化臭氧氧化去除 COD 效果的影响。结果表明,随着臭氧浓度由 70 mg/L 提高到 110 mg/L ,COD 去除率从最初的 16.8% 提高到 41.7% 。催化臭氧氧化反应为多相反应,臭氧的气液传质过程是催化臭氧氧化的控制步骤,随着臭氧浓度的增加,臭氧在气液界面的传质推动力逐渐增大,这不仅增大了臭氧的传质速度,也增大了溶解在液相中的臭氧浓度,利于在催化剂表面产生氧化还原电位更高的羟基自由基和超氧自由基。按进水 COD 为 58 mg/L 、COD 去除率为 35% 计,当臭氧浓度为 90 mg/L 时即可保证出水 COD 浓度达标。

2.3 反应接触时间的影响

在臭氧反应浓度为 90 mg/L 条件下,进一步通过控制进水流量调节接触反应时间,考察反应时间对 COD 去除效果的影响,结果见图 3。

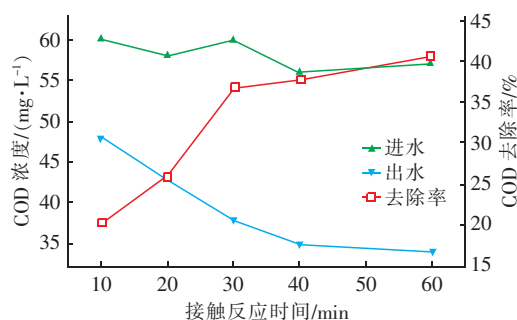


图 3 接触反应时间对 COD 去除效果的影响

Fig. 3 Influence of reaction time on COD removal

从图 3 可以看出,随接触反应时间由 10 min 增

加到 60 min, COD 去除率从最初的 20% 提高到 40.5%。缩短接触反应时间,即进水流量增加,投加的臭氧量不足以与水中的有机物反应,为了获得更高的 COD 去除效果,必须增加臭氧投加量;而当进水流量继续降低,接触反应时间为 30 min 时,投加的臭氧量与水中反应的有机物量接近理论比例,对 COD 的去除效果达到最优;进一步延长接触反应时间,对 COD 的去除效果没有发生明显变化,此时臭氧过量,无法得到完全利用。按进水 COD 为 58 mg/L、COD 去除率为 35% 计,当接触反应时间接近 30 min 时即可保证出水 COD 浓度达标。

2.4 反应动力学

通常假定催化臭氧氧化反应为“假一级反应”,如式(1)所示。根据以前的文献报道,合并的“假一级反应”可以用式(2)表示。

$$C = C_0 \exp(-k_{app}t) \quad (1)$$

$$C = C_{01} \exp(-k_{app1}t) + C_{02} \exp(-k_{app2}t) \quad (2)$$

其中, k_{app} 是假一级表观反应速率常数, min^{-1} ; C_0 为 COD 的初始浓度; k_{app1} 和 k_{app2} 分别是两个独立阶段的假一级表观反应速率常数, min^{-1} 。

中试结果如图 4 所示。与单独臭氧氧化反应相比,催化臭氧氧化具有较高的表观速率常数,这表明催化臭氧氧化反应具有更快的反应速度。

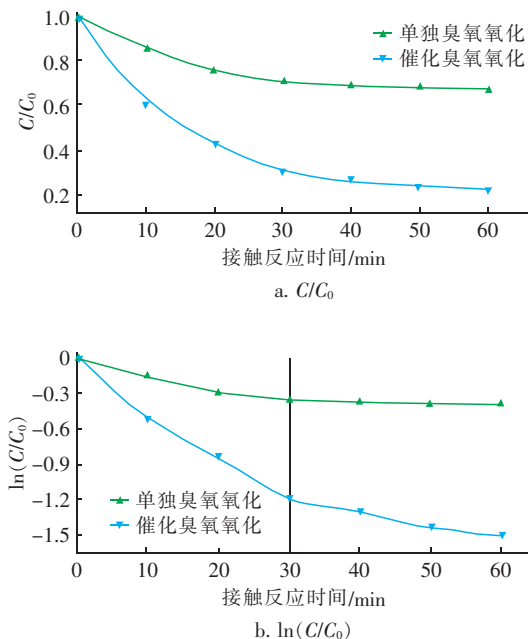


图4 催化臭氧氧化的反应动力学特性

Fig. 4 Kinetic characteristics of catalytic ozonation

2.5 臭氧的利用情况

众所周知,在反应体系(气相和液相)中存在着臭氧的质量守恒,可用式(3)表示。

$$[O_3]_T = [O_3]_0 + [O_3]_R + [O_3]_C \quad (3)$$

其中, $[O_3]_T$ 、 $[O_3]_0$ 、 $[O_3]_R$ 和 $[O_3]_C$ 分别表示投加的臭氧量、随尾气逃逸的臭氧量、水中残留的臭氧量和反应消耗的臭氧量。换算得到:

$$[O_3]_C = [O_3]_T - [O_3]_0 - [O_3]_R \quad (4)$$

根据质量守恒原理,臭氧的利用率 R_u 可用式(5)来计算。

$$R_u = \frac{\int_0^t v([O_3]_T - [O_3]_0) dt - V[O_3]_R}{\int_0^t v[O_3]_T dt} \times 100\% \quad (5)$$

其中, v 是尾气逃逸速率; V 是溶液体积。由于考察的是 COD 去除率,因此根据式(6)计算去除单位质量 COD 所消耗的臭氧量也是必要的。

$$\eta = \frac{R_u \int_0^t v[O_3]_T dt}{V([COD]_0 - [COD]_t)} \quad (6)$$

在上述条件下,分别测定了尾气中的臭氧浓度和水中残留的臭氧浓度,以讨论催化臭氧氧化反应和单独臭氧氧化反应过程中臭氧的利用率,结果如图 5 所示。

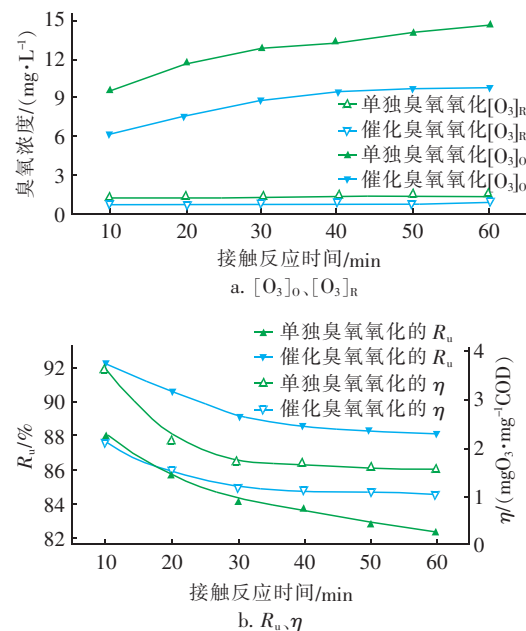


图5 臭氧的利用情况

Fig. 5 Utilization of ozone

从图 5 可以看出,与单独臭氧氧化相比,催化臭氧氧化有更高的臭氧利用率;随着 COD 的去除,臭氧的利用率(下转第 81 页)