

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.21.014

臭氧催化氧化工艺设备优化中试研究

杨洪新, 马文静, 姜雪松, 吴军亮, 张立君, 胡金玲
(中化环境科技工程有限公司, 辽宁 沈阳 110000)

摘要: 针对臭氧催化氧化技术在处理废水过程中存在处理效果差、臭氧利用率低等问题,开展了臭氧催化氧化技术的工艺设备优化研究,通过设置臭氧塔不同出水高度、增加尾气喷淋吸收、布置两段进气以及耦合双氧水等方式设计出新型臭氧催化氧化装置,以山东某企业生化出水作为研究对象,考察新型臭氧催化氧化装置的性能。结果表明,臭氧塔出水高度在 7.0 m 以上、增加臭氧尾气前喷淋、布置一段底部进气、适量投加双氧水的情况下,对废水的处理效果最好,该条件下可以保证臭氧利用率和 COD 去除率均提高 10% 左右。

关键词: 臭氧催化氧化; 工艺设备; 优化; 废水处理

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)21-0089-05

Pilot Study on Optimization of Ozone Catalytic Oxidation Process and Its Equipment

YANG Hong-xin, MA Wen-jing, JIANG Xue-song, WU Jun-liang, ZHANG Li-jun,
HU Jin-ling

(Sinochem Environmental Technology & Engineering Co. Ltd., Shenyang 110000, China)

Abstract: The ozone catalytic oxidation technology has some problems in wastewater treatment, such as poor treatment efficiency and low ozone utilization rate. Therefore, the ozone catalyzed oxidation process and equipment were optimized, and a new type of ozone catalytic oxidation device was designed by setting different outlet heights of the ozone tower, increasing exhaust spray absorption, arranging a two-stage gas intake and coupling hydrogen peroxide. The performance of this device for the treatment of the biochemical effluent from an enterprise in Shandong Province was investigated. The best treatment performance of the wastewater was obtained when the outlet height of the ozone tower was above 7.0 m, a spraying was added before ozone exhaust, an air intake was arranged at the bottom, and the hydrogen peroxide was added in an appropriate amount. Under these conditions, the ozone utilization rate and COD removal efficiency of the wastewater were both increased by about 10%.

Key words: ozone catalytic oxidation; process and equipment; optimization; wastewater treatment

臭氧催化氧化的原理是臭氧在催化剂的作用下产生较多的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),从而提高臭氧的氧化能力。由于 $\cdot\text{OH}$ 的氧化无选择性,所以一些高稳定性、难降解的有机物均可被氧化分解,大大提高了单纯臭氧氧化的反应效率^[1-3]。臭氧催化氧化技术也因具有处理效果好、稳定性强、不引入二次污

染、无需后续处理等优点,在废水处理领域被广泛应用^[4-5]。但是,在实际应用过程中,臭氧催化氧化技术普遍存在处理效果差和臭氧利用率低等问题^[6],因此有必要对现有臭氧催化氧化技术进行工艺设备优化,进而提高对废水的处理效果和臭氧利用率。

笔者在传统臭氧催化氧化装置的基础上,通过

一系列工艺和设备优化,设计出了新型臭氧催化氧化中试装置,并以实际废水为研究对象,考察新型臭氧催化氧化装置对废水的处理效果。

1 材料与方法

1.1 试验装置

新型臭氧催化氧化中试装置为撬装形式,主要由催化氧化塔、喷淋塔和臭氧发生器构成。其中催化氧化塔设备的尺寸为 $\varnothing 325\text{ mm} \times 7\,500\text{ mm}$,有效容积为500 L;喷淋塔设备尺寸为 $\varnothing 525\text{ mm} \times 4\,000\text{ mm}$,有效容积为500 L。

相比于传统臭氧催化氧化中试装置,新型臭氧催化氧化中试装置具有不同高度的出水、两段进气、尾气喷淋吸收和耦合双氧水等功能,可以顺流和逆流两种形式运行。顺流运行即对臭氧进行后喷淋吸收,主要利用催化反应后的废水吸收催化反应后的臭氧。逆流运行即对臭氧进行前喷淋吸收,主要利用原水吸收催化反应后的臭氧。

1.2 试验方法

同一臭氧进气量条件下,改变臭氧塔出水高度和尾气喷淋形式,间断时间取样,稳定后测定出水COD;臭氧进气总量不变,分别改变一段和二段臭氧进气量,间断时间取样,稳定后测定出水COD;臭氧进气量不变,改变双氧水投量,间断时间取样,稳定后测定出水COD。

1.3 分析方法

按照《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)测定COD浓度,并计算去除率^[7]。

试剂:重铬酸钾、硫酸($\rho = 1.84\text{ g/mL}$,优级纯)、硫酸银、硫酸汞、硫酸亚铁铵、邻苯二甲酸氢钾、七水合硫酸亚铁、邻菲罗啉、过氧化氢(30%)。

装置:可调节式封闭电炉、电子天平、水冷全玻璃回流装置。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对废水处理效果的影响

首先对废水进行静态批次试验,保持塔内充满废水,稳定臭氧进气量为 $0.6\text{ m}^3/\text{h}$,反应时间对废水处理效果的影响见图1。可知,废水处理效果随反应时间的延长而不断提高,当反应时间为30 min时,废水处理效果较差,出水COD仍然高达80.5 mg/L, COD去除率仅为16.8%;而当反应时间为60 min时,出水COD降低至45.3 mg/L, COD去除率提高至53.2%,处理效果符合预期;当反应时间

为90 min时,废水COD去除效果提升不大,与反应60 min时相差无几;当反应时间为180 min时,处理效果最好,处理后废水COD仅为14.5 mg/L, COD去除率高达85%。虽然延长反应时间可以提高废水的处理效果,但是工程设计需要对催化氧化塔体积放大3倍,会导致工程投资大大增加,综合考虑处理效果和投资,确定反应时间为60 min。

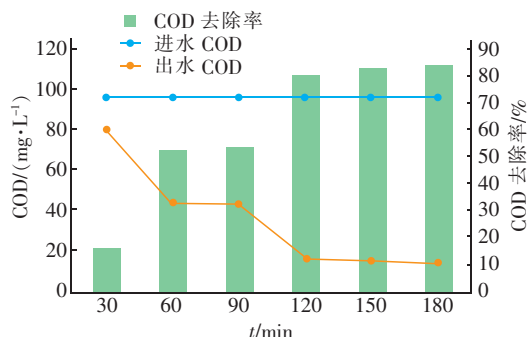


图1 反应时间对废水处理效果的影响

Fig. 1 Influence of reaction time on wastewater treatment effect

2.2 臭氧塔出水高度对废水处理效果的影响

稳定反应时间为60 min,改变臭氧进气量,测定同一臭氧进气条件下不同臭氧塔出水高度下的出水COD,结果如图2所示。

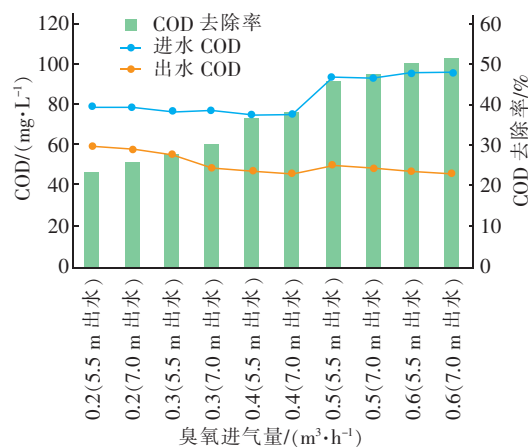


图2 臭氧塔出水高度对废水处理效果的影响

Fig. 2 Influence of the outlet height of ozone tower on wastewater treatment effect

从图2可以看出,不同臭氧进气量条件下,臭氧塔在7.0 m高度的出水效果均好于5.5 m高度的出水效果。相比于5.5 m高度出水,7.0 m高度出水COD去除量可以提高2 mg/L左右, COD去除率可以提高2%左右。这说明提高臭氧塔出水高度有利于废水处理效果的提升。这是因为较高的出水高

度,一方面可以延长臭氧在废水中的停留时间,提高体系的氧化能力;另一方面,由亨利定律可知^[8],在较高的出水高度条件下,会增加气体在废水内的压力,从而增加臭氧的溶解度,保证臭氧与废水中的有机污染物充分接触,进而提高处理效果。考虑到臭氧发生器的臭氧出气压力为0.1 MPa,臭氧塔的有效水深应不得超过10.0 m,结合试验结果,臭氧塔的有效水深在7.0~10.0 m较好。

2.3 两段进气对废水处理效果的影响

稳定反应时间为60 min,保持臭氧进气总量一定,改变一段、二段臭氧进气量,测定不同反应条件下的出水COD,结果如图3所示(一段进气口设置在催化氧化塔底部,二段进气口设置在距离催化氧化塔底部以上3.5 m处)。

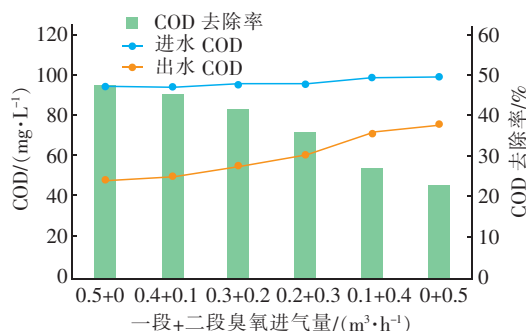


图3 两段进气对废水处理效果的影响

Fig. 3 Influence of two-stage air intake on wastewater treatment effect

从图3可以看出,在臭氧进气总量一定的条件下,随着臭氧二段进气量的增加,废水处理效果逐渐降低,当臭氧完全由一段底部进气时,废水COD从93.9 mg/L降低至49 mg/L,COD去除率为47.8%;而臭氧完全由二段进气时,废水COD从98.7 mg/L降至75.6 mg/L,去除率仅为23.1%,说明分两段进气的方式不利于处理效果的提升。这可能是由于臭氧完全从一段底部进气时,不仅可以保证臭氧在水中停留较长的时间,也能保证臭氧有较高的溶解度,而较高的溶解臭氧更有利于与水中的污染物发生碰撞,反应更为剧烈充分,因而处理效果较好;而臭氧从二段进气时,在进气总量一定的条件下,一方面会减少臭氧在水中的停留时间,另一方面也会降低臭氧在水中的溶解度,减小臭氧与污染物的碰撞几率,最终导致处理效果下降。

2.4 尾气喷淋吸收对废水处理效果的影响

稳定反应时间为60 min,改变臭氧进气量,测定

同一臭氧进气条件下,不同尾气喷淋吸收时的出水COD,结果如图4所示。可以看出,同一臭氧进气条件下,前喷淋对废水的处理效果最好,后喷淋的处理效果次之,而无喷淋对废水的处理效果最差。以臭氧进气量为0.5 m³/h为例,无喷淋、后喷淋和前喷淋条件下的出水COD分别为49、47.1、41.6 mg/L,COD去除率分别为47.8%、49.9%和55.7%,相比于后喷淋和无喷淋,前喷淋可使COD去除率分别提高5.8%和7.9%。

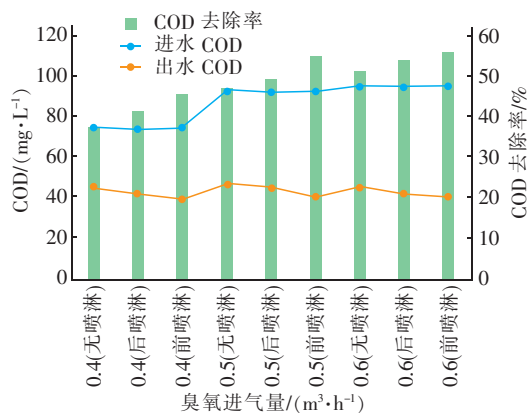


图4 尾气喷淋吸收对废水处理效果的影响

Fig. 4 Influence of exhaust spray absorption on wastewater treatment effect

同时,也对不同喷淋条件下的臭氧利用率进行了分析,结果见图5。以臭氧进气量为0.5 m³/h为例,无喷淋、后喷淋和前喷淋条件下的臭氧出气浓度分别为30、18、5 mg/L,臭氧利用率分别为75.0%、85.0%和95.8%,相比于后喷淋和无喷淋,前喷淋可使臭氧利用率分别提高10.8%和20.8%。

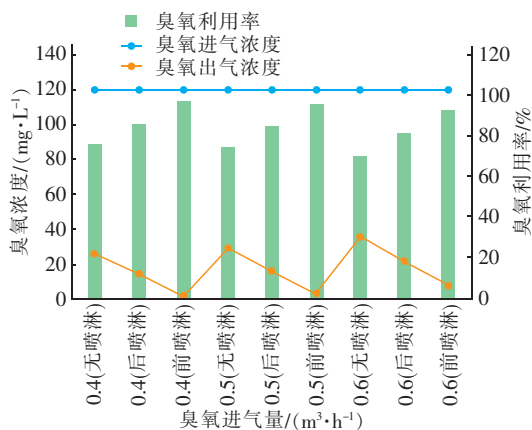


图5 尾气喷淋吸收对臭氧利用率的影响

Fig. 5 Influence of exhaust spray absorption on ozone utilization rate

综上所述,设置喷淋不仅能提高臭氧利用率,也能提高废水处理效果。通过对比,前喷淋效果最好,后喷淋次之,无喷淋效果最差。这是因为前喷淋形式下,原水直接吸收催化反应后的臭氧,催化反应后的臭氧不仅能对废水进行预处理、提高废水处理效果,而且通过喷淋吸收也能提高臭氧的利用率;而后喷淋是利用催化反应后的废水吸收催化反应后的臭氧,由于催化反应后的废水中臭氧浓度已经很高,因此废水吸收臭氧能力较差,废水处理效果和臭氧利用率不会提升太多。

2.5 H_2O_2 耦合对废水处理效果的影响

稳定反应时间为 60 min,保持臭氧进气量一定,改变 H_2O_2 投加量,测定不同反应条件下的出水 COD,结果如图 6 所示。可以看出,当 H_2O_2 投加量在 0~0.06% 时,废水处理效果随 H_2O_2 投加量的增加而提高,当 H_2O_2 投加量为 0.06% 时,对废水的处理效果最好,处理后废水 COD 为 38.1 mg/L, COD 去除率为 59.6%,相比于 H_2O_2 投加量为 0 时的去除率提高了 11.8%;当 H_2O_2 投加量超过 0.06% 时,废水的处理效果下降;当 H_2O_2 投加量为 0.10% 时,出水 COD 升高至为 50.1 mg/L, COD 去除率降低至 48.8%。

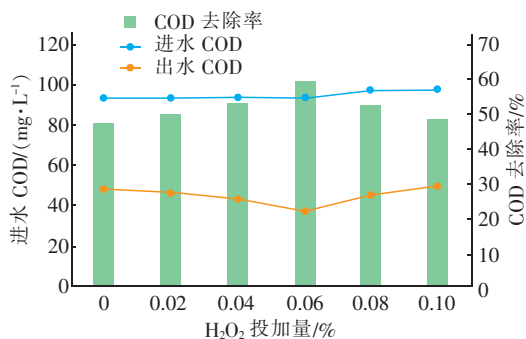


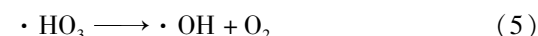
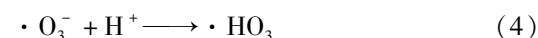
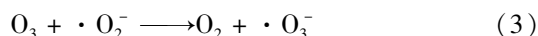
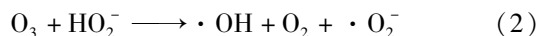
图6 H_2O_2 投加量对废水处理效果的影响

Fig. 6 Influence of H_2O_2 dosage on wastewater treatment effect

适量投加过氧化氢会促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成,而过量投加 H_2O_2 , H_2O_2 也会成为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂,导致处理效果下降。魏东洋等^[9]在利用 O_3 耦合 H_2O_2 工艺处理乙酸废水时发现, H_2O_2 具有双重作用,一方面可以分解产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$,另一方面, H_2O_2 也可作为 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂,并且当其浓度增加时,消耗的 $\cdot\text{OH}$ 增多;林国峰等^[10]在利用臭氧联合过氧化氢降解水中甲基托布津的过程中发现, H_2O_2

与 O_3 的物质的量之比为 0.75 时,甲基托布津的降解效率最高,超过这个范围后甲基托布津的降解效率下降。

由此可以看出, H_2O_2 投加量需要保持在一定范围内处理效果才会提高, O_3 与 H_2O_2 的具体反应见式(1)~(5)^[11-12]。



2.6 臭氧催化氧化装置优化前后处理效果分析

由上述结果分析可知,保持臭氧塔出水高度为 7.0 m、臭氧完全从一段底部进气、设置前喷淋以及适量投加 H_2O_2 有助于废水处理效果的提升。现将所有优化形式结合起来,在最佳优化条件下考察新型臭氧催化氧化装置对废水的处理效果,并对比优化之前催化氧化装置对废水的处理效果,评价新型臭氧催化氧化装置的性能,试验结果如图 7 所示(优化前反应条件:无喷淋、无双氧水投加、一段底部进气、7.0 m 出水;优化后反应条件:前喷淋、投加 0.06% 双氧水、一段底部进气、7.0 m 出水)。

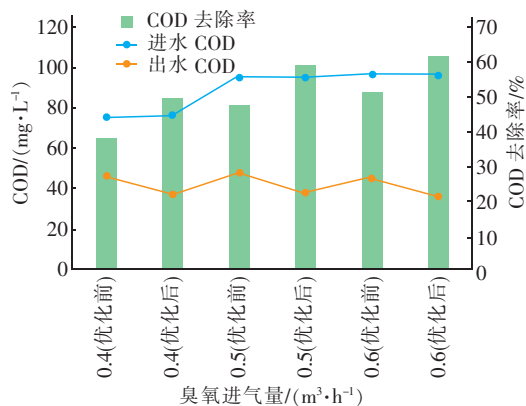


图7 臭氧催化氧化优化前后废水处理效果对比

Fig. 7 Comparison of wastewater treatment effect before and after optimization of ozone catalytic oxidation

从图 7 可以看出,在臭氧进气量为 0.4、0.5、0.6 m³/h 的条件下,优化前的 COD 去除率分别为 38.1%、47.8%、51.6%,优化后的 COD 去除率分别为 50.2%、59.2%、61.8%,优化后的 COD 去除率相比于优化前分别提高了 12.1%、11.4% 和 10.2%,这说明优化后装置对废水的处理效果较好,几种优化形式的组合有助于提升催化氧化装置的性能。

3 结论

臭氧塔有效水深应达到 7.0 m 以上,同时考虑臭氧进气压力,臭氧塔的有效水深在 7.0 ~ 10.0 m 之间较好。中试研究证明,两段进气对废水的处理效果提升帮助不大,此项研究可以为给水工程设计提供一定参考。设置喷淋可以有效提高臭氧利用率,前喷淋形式对处理效果提升比后喷淋明显。采用臭氧催化氧化-H₂O₂联用技术处理废水,适量投加双氧水有助于提高臭氧催化氧化处理效果。

参考文献:

- [1] 朱秋实,陈进富,姜海洋,等. 臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J]. 化工进展,2014,33(4):1010-1014,1034.
ZHU Qiushi, CHEN Jinfu, JIANG Haiyang, *et al.* A review of catalytic ozonation: mechanisms and efficiency [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(4): 1010-1014, 1034 (in Chinese).
- [2] GARMOA T, GUROL M D. Degradation of tert-butylalcohol in dilute aqueous solution by an O₃/UV process [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(19): 5246-5252.
- [3] SONG S, XIA M, HE Z Q, *et al.* Degradation of *p*-nitrotoluene in aqueous solution by ozonation combined with sonolysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1/2): 532-537.
- [4] 高珊,周集伟,孙丽颖,等. 臭氧氧化法处理煤化工难降解废水实验研究[J]. 辽宁化工,2013,42(10): 1179-1180,1184.
GAO Shan, ZHOU Jiti, SUN Liying, *et al.* Experimental study on the treatment of refractory wastewater from coal chemical industry by ozone oxidation [J]. Liaoning Chemical Industry, 2013, 42(10): 1179-1180, 1184 (in Chinese).
- [5] 彭澍晗,吴德礼. 催化臭氧氧化深度处理工业废水的研究及应用[J]. 工业水处理,2019,39(1):1-7.
PENG Shuhan, WU Deli. Research on catalytic ozonation and its application to the advanced treatment of industrial wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(1): 1-7 (in Chinese).
- [6] 朱学多. 金属催化臭氧氧化催化剂的制备与性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
ZHU Xueduo. The Studies on Preparation and Property of Metal-catalyzed Ozonation Catalysts [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006 (in Chinese).
- [7] 高斐,杨海东,LI Nan. 对国标法(HJ 828—2017)测定高氯废水 COD_{Cr}分析方法的改进[J]. 环保科技,2018,24(3):47-51.
GAO Fei, YANG Haidong, LI Nan. Modification of national standard method (HJ 828-2017) for chemical oxygen demand (COD_{Cr}) measurement of high chloride wastewater [J]. Environmental Protection and Technology, 2018, 24(3): 47-51 (in Chinese).
- [8] 赵延兴,王宪,姚晓宇,等. 流体汽液相平衡混合规则研究进展[J]. 化工学报,2019,70(6):2036-2050.
ZHAO Yanxing, WANG Xian, YAO Xiaoyu, *et al.* Review on mixing rules in vapor-liquid equilibrium of mixtures [J]. CIESC Journal, 2019, 70(6): 2036-2050 (in Chinese).
- [9] 魏东洋,陆桂英,刘广立,等. O₃-UV-H₂O₂及其组合工艺处理有机污染物的效果对比研究[J]. 环境工程,2007,25(5):7-9.
WEI Dongyang, LU Guiying, LIU Guangli, *et al.* Comparative study on removal effect of organic pollutants by O₃, UV, H₂O₂ and their combination processes [J]. Environmental Engineering, 2007, 25(5): 7-9 (in Chinese).
- [10] 林国峰,孙军益,熊正龙,等. 臭氧联合过氧化氢(O₃/H₂O₂)降解水中甲基托布津[J]. 净水技术,2017,36(z2):103-108.
LIN Guofeng, SUN Junyi, XIONG Zhenglong, *et al.* Degradation of thiophanate-methyl in water by O₃/H₂O₂ [J]. Water Purification Technology, 2017, 36(z2): 103-108 (in Chinese).
- [11] GAO J L, OLOIBIRI V, CHYS M, *et al.* The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view[J]. Reviews in Environmental Science & Bio/Technology, 2015, 14(1): 93-122.
- [12] TURNIP A, HUTAGALUNG S S. Advanced oxidation processes with O₃-UV-H₂O₂ and reverse osmosis controlled PLC for water purification [J]. Advanced Science Letters, 2015, 21(12): 3635-3638.

作者简介:杨洪新(1990-),男,辽宁兴城人,硕士,工程师,主要从事废水处理技术研发工作。

E-mail: yanghongxin@sinochem.com

收稿日期:2020-06-16

修回日期:2020-07-29

(编辑:任莹莹)