



臭氧催化氧化在工业废水处理中的应用进展

李 敏^{1,2}, 付丽亚^{1,2}, 谭 煜^{1,2}, 周岳溪^{1,2}, 吴昌永^{1,2}

(1. 中国环境科学研究院环境污染控制工程技术研究中心, 北京 100012;
2. 中国环境科学研究院环境标准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

[摘要] 臭氧催化氧化因 O_3 分子的强氧化性和催化协同产生羟基自由基的二次氧化性, 使其广泛应用于难降解工业废水处理工艺中。回顾了臭氧催化氧化在工业废水预处理以及深度处理单元中的研究应用, 指出了现阶段臭氧催化氧化中存在的臭氧利用率低、生产成本低、金属离子溶出等问题, 对提高臭氧利用率、催化剂评价体系和结合反应机理探索不同类型工业废水高效催化剂等三方面提出了展望。

[关键词] 臭氧催化; 工业废水; 预处理; 深度处理

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)01-0056-10

Application progress of catalytic ozonation in industrial effluents treatment

LI Min^{1,2}, FU Liya^{1,2}, TAN Yu^{1,2}, ZHOU Yuexi^{1,2}, WU Changyong^{1,2}

(1. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Catalysis ozonation is widely used in the treatment process of refractory industrial wastewater due to the high oxidizability of O_3 and the secondary oxidizability of hydroxyl radicals produced by the catalyst. The research and application of catalysis ozonation in industrial wastewater pretreatment and advanced treatment units is reviewed in this article. And the problems of low ozone utilization, high production costs, and metal ion elution in the current stage of catalysis ozonation are pointed out. The future work could focus on improving ozone utilization, the catalyst evaluation system and combining mechanism to explore suitable catalysts for different types of industrial wastewater.

Key words: catalysis ozonation; industrial effluents; pretreatment; advanced treatment

水体污染问题近年来得到了改善,但仍旧是我国所面临的主要问题之一,其中工业废水的处理是不可忽视的一环。工业废水种类繁多、产量大、污染负荷高、成分复杂^[1],尤其水中有机物大多具有生物毒性及难降解性,未经有效处理排入自然水体后,会破坏生态环境,危害人体健康。2015年环境统计年报显示中国重点工业企业的废水排放总量为199.5亿t,尽管较2014年减少2.8%,但排放量仍巨大。其中排放量较大的主要为化工、造纸、纺织和煤化工废水,排放量共82.6亿t,占总量的45.5%^[2]。且GB 31571—2015《石油化学工业污染物排放标准》^[3]于

2015年7月1日实施,《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)和《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)修改单分别于2015年6月18日和2021年1月1日实施,这些标准对相关行业废水有机物排放提出了更高的要求,使得大多数企业和工业园区污水处理产业面临提标改造,而高级氧化法(AOP,涉及羟基自由基产生)因对有机物具有高降解率而备受青睐。AOP包括Fenton/类Fenton工艺^[4-6]、臭氧氧化、光催化氧化^[7]和湿式氧化^[8],其中臭氧氧化可降解废水中大多数难降解有机物^[9-10],同时具有绿色、无二次污染的优势^[11-12]。

有研究使用电效率(E_{EO} ,指将 1 m^3 污水污染物降解一个数量级的电能消耗)评估多种 AOP^[13],发现臭氧氧化及其联合工艺能耗均较低($<1\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$)。由于单独臭氧降解有机物具有选择性,废水有机物矿化率低^[14],而臭氧催化氧化可有效降低反应活化能,有机物矿化率显著提高^[15-16],使其应用越来越广泛。

目前,臭氧催化氧化主要集中在生物预处理和深度处理方面,但尚缺乏系统性归纳总结,笔者主要对这两方面应用进行回顾整理,以期对臭氧催化氧化在工业废水处理工艺的选择提供经验参考。

1 工业废水在预处理单元中的研究应用

工业废水的主体污染源来自纺织、化工、石油和焦化等。纺织废水包含合成染料、洗涤剂、酸、碱和表面活性剂等稳定性物质^[17];煤化工废水中含有酚类、多核芳烃(PAH)和含氮杂环化合物(NHC);石油化工和焦化废水中含有吡啶、喹啉、萘和苯酚等典型的有害、持久性有机物。以上工业废水可生化性差,选用臭氧催化氧化作为预处理时,可以将上述有机废水中大分子质量复杂有机物完全矿化,或转化为利于降解的小分子,臭氧催化氧化的产物,如酮、醛和有机酸等往往具有更好的可生化性^[18-19],利于后续生物单元的处理。预处理可分为二级预处理和三级预处理(深度处理联合工艺的预处理单元)。

1.1 二级预处理

在工业废水二级预处理应用中,常用的工艺主要有吸附法、过滤法、混凝法、水解酸化和臭氧催化氧化法等。吸附法、过滤法对工业废水溶解性有机物的处理效率低下;混凝法中大量使用的混凝剂投入成本高^[20-21]、易造成二次污染;水解酸化可以为后续生化段提供稳定进水^[22],但废水中的有毒物质会影响微生物活性,严重的将导致反应器运行条件恶化^[23]。而臭氧催化氧化不仅可以初步降解其有机微污染物(OMPs)^[24],且可提高可生化性,降低后续生物处理单元的压力,因此使其在工业废水二级预处理中得到了一定的研究和应用。但研究表明颗粒物会显著影响臭氧催化氧化性能的有效发挥,且会增加臭氧消耗^[25-26],使得该工艺在二级预处理的应用中受限。

典型的二级预处理工艺流程见图1。

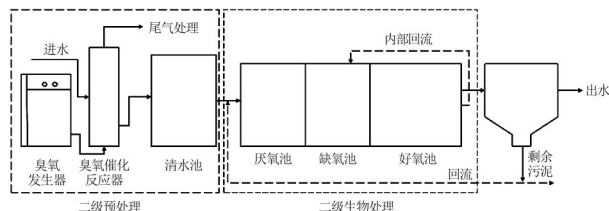


图1 典型二级预处理工艺流程

Fig. 1 Typical secondary pretreatment process

1.1.1 小试研究

S. N. MALIK 等^[27]研究以 Fe^{2+} 和零价铁纳米颗粒为催化剂,对纺织废水进行臭氧催化预处理,B/C (BOD_5/COD)增加至0.61,COD、色度和毒性去除率分别高达73.5%、87%和92%。魏令勇等^[28]应用Mn负载于中孔活性炭作为催化剂,臭氧催化氧化预处理炼油废水,反应100 min后COD去除率达56.90%,B/C提高至0.32,满足后续生化处理的进水要求($\text{B/C} > 0.30$)。尹智聪^[29]研究使用 MnO_2 催化剂,臭氧催化氧化预处理替尼类制药废水,反应40 min后废水中的COD、色度去除率分别达到66.84%、85.41%,B/C由原水的0.07提高至0.18,一定程度上提高了制药废水的可生化性。陈尧等^[30]研究以 Ti(IV) 催化剂,臭氧催化氧化预处理医药废水,结果表明废水的氧化度[氧化度= $(4\text{TOC}-\text{COD})/4\text{TOC}$,表示化合物或水样的氧化程度]^[31]随着氧化时间延长而提高,当氧化度达到0.603时,B/C提高至0.26。文晨等^[32]采用海绵铁为催化剂,臭氧催化氧化处理种衣剂废水(农药废水),30 min后B/C由0.38提高到0.52,可生化性提高,且脱色率可达83.6%。

1.1.2 中试应用

王钧锐^[33]分别采用接种强效菌水解酸化-接触氧化、水解酸化-接触氧化和臭氧催化氧化3种工艺预处理化纤废水,中试臭氧催化氧化工艺的进水流量为 $1.8\text{ m}^3/\text{h}$,催化臭氧塔体积为180 L,处理后COD和 NH_4^+-N 的去除率分别为63%和16.4%,且B/C提高至0.39,与另2种预处理工艺相比,可生化性提高率更高,后继生物处理后可达到一级A标。同时预处理成本低,工程可行性高。Weishen ZENG 等^[34]应用以 MgO 为催化剂的臭氧催化氧化法预处理沼液废水,沼液颜色深,含有大量的腐殖酸和少量微生物代谢产物^[35], NH_3-N 质量浓度高达 270 mg/L ,B/C低至0.13。预处理后,沼液中的腐殖酸大分子有机物

被转化为黄腐酸和芳香族的小分子有机物^[36]。COD、UV₂₅₄和色度去除率分别达到55.43%、70.22%和88.87%，B/C提高至0.22，通过二级生物单元序批

式反应器(SBR)处理后的最终出水水质达标。

臭氧催化氧化在工业废水二级预处理单元中的研究应用总结见表1。

表1 臭氧催化氧化在工业废水二级预处理单元中的研究应用

Table 1 Research and application of catalytic ozonation in secondary pretreatment unit of industrial wastewater

应用类型	废水类型	催化剂投加量/(g·L ⁻¹)	臭氧投加量/(mg·L ⁻¹)	进水COD/(mg·L ⁻¹)	出水COD/(mg·L ⁻¹)	COD去除率/%	单位臭氧去除COD/(mg·mg ⁻¹)	进水B/C	出水B/C	参考文献
小试研究	纺织废水	Fe ²⁺ (0.5)	3.3	838	402	52	132.1	0.26	0.40	[27]
		零价铁纳米颗粒(0.7)	3.3	838	222	73.5	186.7	0.26	0.61	[27]
	炼油废水	Mn负载于中孔活性炭(20)	48.6	2 210	953	56.9	25.9	0.11	0.32	[28]
	制药废水	二氧化锰(0.3)	42	13 534	4 488	66.84	215.4	0.07	0.18	[29]
	农药废水	海绵铁(20)	—	2 215	640	28.9	—	0.38	0.52	[32]
中试应用	化纤废水	多种活性组分负载于活性Al ₂ O ₃	227	665	246	63	1.85	<0.17	0.39	[33]
	沼液废水	MgO(1.5)	580	346.15±3.61	154.28±1.60	55.43	0.33	0.13	0.22	[34]

1.2 三级预处理

在工业废水三级预处理中,常用的工艺有活性炭吸附法、微电解法、Fenton法和臭氧催化氧化法等。活性炭机械强度差,易碎容易致堵,且再生困难;微电解法尽管综合效果显著,但易产生铁碳二次污染^[37];Fenton工艺不仅容易受pH、试剂投加量的影响,且铁离子难以循环利用、易产生大量的富铁污泥^[5];而臭氧催化氧化作为三级预处理单元,除了可显著提高有机废水的可生化性外,同时可强化三级处理的效率,进一步去除工业废水中难降解的小分子有机物,确保最终出水达标。因此相较于二级预处理而言,在工业废水处理行业应用更广。但是臭氧催化氧化联合生化工艺存在成本较高的问题,因此实际应用工程中,选用前需进行平衡运行成本和污染物降解效率的相关经济分析。

典型三级预处理工艺流程见图2。

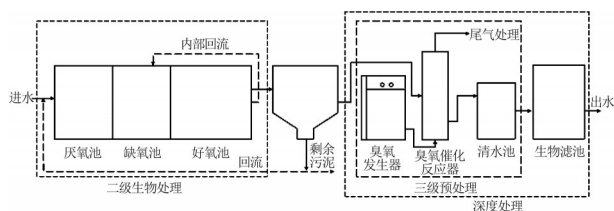


图2 典型三级预处理工艺流程

Fig. 2 Typical three-stage pretreatment process

1.2.1 小试研究

Linyan YANG等^[38]采用铁基催化剂,研究臭氧催化氧化-SBR联合工艺深度处理化工废水的效果。化工废水经UF-RO(超滤-反渗透)产生大量浓缩

液,反应5 min时可将浓缩液的B/C从0.03提高至0.28,25 min后COD去除率为49%。在臭氧流速2.0 L/min及反应时间120 min的最佳反应条件下,最终出水COD达到约40 mg/L,符合城镇污水排放标准(GB 18918—2002)。Haifeng ZHUANG等^[39]使用臭氧催化氧化作为鲁奇(Lurgi)煤气化废水深度处理联合工艺中的预处理单元,采用锰和Fe₂O₃负载于污泥基活性炭型催化剂,COD和TOC的去除率分别为73.7%~78.1%和62.7~66.0%,NH₄⁺-N可被部分去除或转化,B/C从0.06增加到0.55,催化剂可回收近89.1%。刘春等^[40]使用微气泡臭氧催化氧化-生化联合工艺深度处理煤化工废水,臭氧催化氧化后废水的COD去除率达到42.5%,可生化性显著提高,后续生化处理可实现NH₃-N的有效去除,臭氧利用率接近100%。张文海等^[41]采用臭氧催化氧化处理石化废水二级出水,催化剂由Ni-Cu-Mn-K体系负载于活性炭制备而成,反应后COD和色度去除率分别为20%和71.4%,B/C提高至0.42。何锦焱等^[42]以Ce负载于天然沸石作为催化剂,采用臭氧催化氧化-曝气生物滤池(BAF)联合工艺对抗生素制药废水进行深度处理,相较于单独BAF工艺,联合工艺出水COD和NH₄⁺-N平均去除率分别提高了66%和15%。

1.2.2 中试应用

栗文明等^[43]在江苏某工业园污水处理中,研究采用混凝沉淀池+臭氧催化氧化+BAF工艺进行深度处理,催化剂以多种稀土金属氧化物和过渡金属氧化物负载于陶粒上焙烧而成。污水处理厂于2016年实施提标改造工程,臭氧催化氧化池设计规

模为1万 m³/d,该工程自2017年3月起运行稳定,臭氧催化氧化将COD从40~80 mg/L降到35~70 mg/L, COD去除率在4%~20%波动,最终出水满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标。李京京等^[44]以臭氧催化+BAF联合工艺深度处理石化废水,处理规模为5 m³/h,催化剂采用铁、钼、钽、钾、锰的氧化物负载于活性炭,在臭氧投

加量为20 mg/L条件下,反应1 h后COD、NH₃-N去除率分别为24%~27%、81%~85%,且B/C从0.09~0.13提高至0.23~0.26,可生化性提高。运行期间抗负荷能力强,整体运行成本预计在1.1元/t,显示出技术与经济方面的双重优势。

臭氧催化氧化在工业废水三级预处理单元中的研究应用总结见表2。

表2 臭氧催化氧化在工业废水三级预处理单元中的研究应用

Table 2 Research and application of catalytic ozonation in three-stage pretreatment unit of industrial wastewater										
应用类型	废水类型	催化剂投加量/ (g·L ⁻¹)	臭氧投加量/ (mg·L ⁻¹)	进水COD/ (mg·L ⁻¹)	出水COD/ (mg·L ⁻¹)	COD 去除 率/%	单位臭氧 去除COD/ (mg·mg ⁻¹)	进水B/C	出水B/C	参考 文献
小试研究	化工废水	氧化铁铁基 非均相催化剂 (填充率12.5%)	50.3	99±9	50.49±4.59	49	0.96	0.03	0.28	[38]
	鲁奇煤气化废水	MnO ₂ (FeO ₃)负载于 污泥基活性炭(1.0)	15	155±25	36±3	75.9±2.2	8.0	0.06	0.55	[39]
	煤化工废水	颗粒活性炭 (填充率28%)	12.5	283.8	158.2	42.5	10.05	0.04	0.15	[40]
	石化废水	Ni-Cu-Mn-K负载于活性炭	—	91.03	61	>20	—	0.20	0.42	[41]
	抗生素制药废水	Ce负载于天然沸石(1.0)	50	220	125.4	43	1.89	0.12	0.28	[42]
中试应用	工业园综合废水	负载型(陶粒或Al ₂ O ₃)	90	60±20	52.5±17.5	12±8	0.083	—	—	[43]
	石化园区废水	铁、钼、钽、钾、锰的氧化物负 载于活性炭(填充率50%)	20	71.5±3.5	53.5±3.5	25.5±1.5	0.90	0.11±0.02	0.25±0.02	[44]

综上,臭氧催化氧化作为预处理单元,是提高废水可生化性的可行性策略,大部分的有机污染物被降解,更利于后续生物单元运行。但废水中存在的颗粒物使能耗增加和工艺成本较高是其在实际工程中应用受限的主要因素。

2 深度处理单元

随着工业进程的迅速发展,工业产品的类型和产量增加,大部分工业废水经物理和生物处理后,出水中仍含有痕量有机化学物质,如焦化废水经生物处理后,仍含有如酚类、氮杂环、胺类化合物和多环芳烃(PAHs)等有害化合物^[45],需要进一步处理以减少环境危害,减轻水循环利用负担^[13,46]。此外,近年来国家对工业废水相关有机物排放标准愈发严格,大部分工业废水经常规生化处理后出水难以达标,因此深度处理受到极大重视。工业废水常用深度处理工艺包括活性炭吸附法、膜技术和高级氧化法,活性炭吸附法前文已述;膜技术处理效率高,且可提高废水回收率,但其存在成本高、膜污染等短板^[47];高级氧化法中Fenton工艺会产生大量含铁污泥,光催化反应现阶段的研究仍处于实验室小试阶段,湿式

氧化工艺实验条件苛刻,造价高^[8]。而臭氧催化氧化作为深度处理单元,可以进一步去除生物出水中残存的不可生化有机物质,提高处理效率,从而满足各类工业废水的达标排放。

典型深度处理工艺流程见图3。

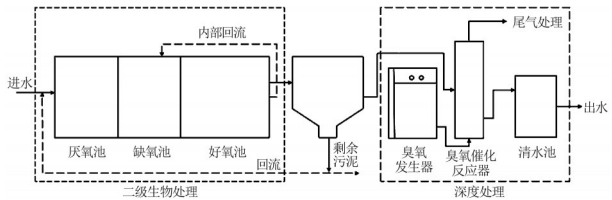


图3 典型深度处理工艺流程

Fig. 3 Typical advanced processing process

2.1 小试研究

Jin WU等^[48]使用再生废铁屑作为催化剂,对生物处理后的染整废水进行臭氧催化氧化,COD从142 mg/L降至70 mg/L,COD去除率高达50.7%,分别去除了100%和42%的蛋白质和多糖,且可使有机污染物的急性毒性降低。贾彪等^[49]以Mn-TiO₂负载于钢渣、粉煤灰、黏土、剩余活性污泥和过渡金属盐类制备成陶粒催化剂,应用臭氧催化氧化处理焦化废水的生化尾水,可将COD从100.08 mg/L降至

44.12 mg/L, COD 去除率高达 55.92%。Kaiyi WU 等^[50]以十六烷基三甲基铵(CTAB)修饰后的 NiO 制备成催化剂,臭氧催化氧化深度处理焦化废水,在投加的 O_3 质量浓度、催化剂投加量分别为 30 mg/L、2 g/L 的条件下,反应 7 h 后 TOC 去除率达到 100%。陈雷等^[51]以 Fe-Ti 负载于 $\gamma-Al_2O_3$ 作为催化剂,臭氧催化氧化处理焦化废水的生化出水,在 O_3 投加量为 100 mg/L 条件下,可将 COD 从 120 mg/L 降至 50 mg/L, COD 去除率达 57.72%。周洁等^[52]以 Fe_2O_3 /陶粒作为催化剂,臭氧催化氧化深度处理苏南某化工园区污水,经反应 30 min 后, COD 从 240 mg/L 降至 194 mg/L, COD 去除率达到 20%, UV_{254} 从 0.58 下降至 0.32, UV_{254} 去除率达到 44.8%。试验结果同时表明催化剂中以陶粒为载体,可以使得有机物与 O_3 分子的接触面积扩大,从而强化臭氧氧化效果,出水效果更佳。Chunmao CHEN 等^[53]研发了氧化铁负载于活性炭型催化剂,应用臭氧催化氧化深度处理辽河重油精炼废水, COD 和 TOC 去除率分别达到 40.2% 和 29.1%。Yanping JI 等^[54]证实以零价铁(ZVI)作为催化剂,臭氧催化氧化深度处理抗生素废水,对其中的有毒有害物质具有降解潜力,反应 60 min 后, COD 去除率高达 79.9%。

2.2 中试应用

随着各企业产品品种增多、产量提高,生产污水的量和质均发生变化,远远超过原处理设施的处理能力,因此大多数企业和工业园区污水处理产业不得不对工业废水处理设施进行提标改造,近年来也取得了一定的成果,其中臭氧催化氧化作为深度处理单元被广泛应用。黎兆中等^[55]以锰负载于陶瓷高温烧结成催化剂,臭氧催化氧化深度处理印染废水,中试进水流量为 1 m³/h,在 O_3 投加量为 30~40 mg/L 条件下,停留 3 h 后 COD、色度去除率分别可达 13.9%、50%,同时可节省约 105 万元/a 的运行费用。吴佩熹等^[56]采用 Mn-Fe-Cu 负载于氧化铝型催化剂,低温蒸发-臭氧催化氧化联合深度处理精细化工废水(某生产清洗剂类化工品),废水产生量为 15~20 m³/d。此废水具有高含盐量(TDS 为 32 120 mg/L)、高 COD(43 394 mg/L)、高磷酸盐(总磷为 9 926 mg/L)的特点,处理后出水 COD、总磷分别低于 30 mg/L、0.5 mg/L,色度接近 0,达到国家一级排放标准和回用标准,且浓浆水可回用实现“零排放”。

林肯等^[57]应用 Mn^{2+} 催化臭氧氧化化工园区石化废水二级出水,中试臭氧催化塔有效容积为 15.7 L,在 Mn^{2+} 和 O_3 投加量分别为 1.5 mg/L 和 84 mg/L 条件下,处理 20 min 后 COD、TOC 和色度的去除率分别为 42%、36% 和 99%,出水满足《上海市污水综合排放标准》(DB 31/199—2018)的一级标准。何灿等^[58]研究以负载型双组分金属氧化物作为催化剂,臭氧催化氧化深度处理焦化废水,处理进水流量为 250 L/h,进行了为期 68 d 的连续中试试验,结果证实 COD 平均去除率高于 60%,出水满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)的要求;对比未改造前使用的强制混凝沉淀技术,运行费用可降低 1/2~3/4,表现出优异的经济适用性。陈中英等^[59]采用臭氧催化氧化深度处理大庆炼化公司丙烯腈废水,丙烯腈装置废水有机物含量高、生物毒性强。废水处理能力为 20 m³/h,在实际进水 COD 远高于设计值下,平均 COD 从 250 mg/L 降至 156 mg/L, COD 的平均去除总量达到 1.88 kg/h,远高于设计值(1 kg/h),运行结果表明此技术在系统高负荷条件下的处理效果优于预期。刘增军等^[60]采用稀有金属填料制备成催化剂,应用 MBR-臭氧催化氧化联合工艺,处理江苏省某工业园区光伏电池厂废水(进水 80% 为光伏电池厂预处理出水),该废水中含难降解有机物较多。自 2018 年 8 月起运行至 2019 年 1 月,平均 COD 从 100 mg/L 降至 50 mg/L 以下,满足 GB 18918—2002 的一级 A 标。何灿等^[61]以双组分金属氧化物负载于 $\gamma-Al_2O_3$ 作为催化剂,臭氧催化氧化混合高含盐废水(以糖精钠生产废水为主)的生化出水。进水流量为 210 m³/h,两年多的工程运行结果表明系统出水水质稳定、无二次污染,出水 COD、色度分别低于 50 mg/L、30 倍,同时为高盐废水后续的分盐结晶进行了预处理。该工艺对低浓度、难降解、高含盐有机废水提供了工程应用经验。

臭氧催化氧化在工业废水深度处理单元中的研究应用总结见表 3。

综上,从目前的实际工程的应用效果来看,经过臭氧催化氧化深度处理后,出水水质较好,运行较为稳定,可以实现各类工业废水的达标排放,因此该技术今后将在难降解工业废水处理中得到更多推广和应用。但该技术也存在一定的短板,例如,臭氧生产成本高,臭氧利用率低,催化剂对废水水质的适配性

表3 臭氧催化氧化在工业废水深度处理单元中的研究应用

Table 3 Research and application of catalytic ozonation in advanced treatment unit of industrial wastewater								
应用类型	废水类型	催化剂投加量	臭氧投加量/ (mg·L ⁻¹)	进水 COD/ (mg·L ⁻¹)	出水 COD/ (mg·L ⁻¹)	COD 去 除率/%	单位臭氧 去除 COD/ (mg·mg ⁻¹)	参考 文献
小试研究	染整废水	再生铁屑	—	142	70	50.7	—	[48]
	焦化废水	Mn-TiO ₂ 负载于陶粒	24	100.08	44.12	55.92	2.33	[49]
	焦化废水	Fe-Ti 负载于 γ-Al ₂ O ₃ (填充率 20%)	100	120	50.74	57.72	0.69	[51]
	化工园区综合废水	Fe ₂ O ₃ 负载于陶粒	10	240	194	20	4.6	[52]
	辽河重油精炼废水	氧化铁负载于活性炭	—	80.8	43.3	40.2	—	[53]
	抗生素废水	零价铁 (60 g/L)	—	816.4	164	79.9	—	[54]
中试应用	印染废水	锰化合物负载于陶瓷	35±5	72.5	62.4	13.9	0.29±0.04	[55]
	精细化工废水	氧化铝基 Mn-Fe-Cu 负载型 (填充率 16.7%)	350±50	232	<30	>87	>0.58±0.50	[56]
	石化废水	Mn ²⁺ (1.5 mg/L)	42	80	46.4	42	0.8	[57]
	焦化废水	负载型双组分金属氧化物	120	170±30	<80	>60	>0.75	[58]
	丙烯腈废水	Fe、Mn 等负载于活性氧化铝基和活性炭	175	250	156	37.6	0.54	[59]
	光伏电池废水	稀有金属	70	100	<50	>50	>0.71	[60]
	糖精钠高盐废水	双组分金属氧化物负载于 γ-Al ₂ O ₃ (填充率 35%)	34	140±80	32±16	<70	3.18±0.94	[61]

低等会导致处理成本较高。针对性研究出不同废水水质的高效催化剂、优化工艺参数(如优化反应器结构、增加回流工艺)、通过研究气液固三相中动力学模型提高接触面积等方法均能有效解决其短板,使臭氧催化氧化发挥最大效能。

3 工业应用中存在的问题

3.1 提高臭氧利用率

在臭氧催化氧化体系中,颗粒物质及其团聚形成的有机絮体会抑制 O₃ 转化为 ·OH^[62], 增加臭氧消耗量,降低臭氧利用率和催化氧化效率。Siyu ZHANG 等^[25]应用臭氧催化氧化处理石化二级出水中发现,当臭氧投加量>10 mg/L 时,臭氧可与絮体快速反应。I. ZUCKER 等^[63]的研究表明,反应刚开始臭氧就能快速与水体中的颗粒物质反应。因此,需深入研究颗粒物质和絮体对臭氧催化氧化的影响,并有效开发混凝、微絮凝等技术对其进行去除。另一方面,臭氧利用率与臭氧传质效率息息相关,目前工业废水处理的应用中,反应器的构型一般采用传统模式,气液固三相传质效率不高。刘春等^[40]和 Jian REN 等^[64]分别采用微气泡和微孔反应器可以明显提高气液传质效率,从而使臭氧利用率提高,因此在实际工程中采用微气泡和微孔等优化构型反应器是可行的节能降耗方式。

3.2 降低成本

选用臭氧催化氧化法处理工业废水时,高污染物降解率和低成本均是实际应用中着重考虑的两个

因素,因此开发廉价、稳定、可重复使用的高效催化剂是关键。低廉的过渡金属(如 Fe、Mn、Cu 等)负载型固体催化剂可以降低臭氧的消耗,节约电力成本^[65]。低成本的天然材料(如浮石、硅藻土、火山岩等)也是近年来研究的热点。R. C. MARTINS 等^[66]研究火山岩、海泡石和铁屑 3 种低成本催化剂用于西班牙某橄榄厂废水(已经过滤去除悬浮固体)处理,其中铁屑对其降解效果最好,120 min 后 COD、TOC 去除率分别为 46% 和 71%。J. PARK 等^[67]报道天然针铁矿催化剂可增强对氯苯甲酸的降解。Yuming DONG 等^[68]研究表明低成本的水镁石[Mg(OH)₂]催化剂可有效降解染料。另外,增强催化剂的可重复利用性也可以大大降低成本。催化剂的重复利用性能与制备工艺相关,利用水热法制备的催化剂重复利用性能比浸渍法更高,因为浸渍法焙烧易产生团聚现象,而水热法无须经过高温焙烧便可得到结晶^[69]。Longxing HU 等^[70]发现聚四氟乙烯(PTFE)包裹的催化剂即使经过 25 次循环试验,仍能有效降解苯酚,因此可将 PTFE 扩展为其他催化剂的外壳,有效提高催化剂的重复利用率。同时值得注意的是,在优化初始 pH、臭氧和催化剂投量、反应时间等工艺参数时不能一味追求最大降解效率,而是应在衡量成本效益的前提下进行优化。

3.3 减少金属离子溶出

臭氧催化氧化体系中,对于活性组分中含有金属离子的负载型固相催化剂,金属离子容易溶出,不仅致使催化剂性能降低,且易造成金属离子二次污

染,因此使得金属负载型催化剂在实际工程中应用受限。史蕊町^[71]采用 Cu^{2+} 负载于活性炭型催化剂,臭氧催化氧化处理石油化工厂二级生化尾水,催化剂仅使用6次后,COD去除率从67.43%降至60.89%,同时 Cu^{2+} 溶出损失0.164%;Kaiyi WU等^[50]利用铁屑臭氧催化氧化深度处理纺织废水,催化剂试验10次后COD的去除率从51%下降到45%,同时铁离子溶出2.8 mg/L。金属溶出现象文献中时有报道,但解决方式却鲜有研究,因此研究有效解决金属离子溶出问题,是提高催化剂性能稳定性,同时解决催化剂二次污染的可行方法。

4 结论与展望

(1)臭氧催化氧化在工业废水处理工艺中有广泛的应用前景,作为预处理单元,可提高废水的可生化性;作为深度处理单元,可满足各类工业废水的达标排放。在实际工程应用中,其在深度处理单元的应用更具优势。

(2)臭氧催化氧化体系中,絮体和气液固三相传质效率显著影响臭氧利用率高低,应用落地工程需考虑增加去除絮体的技术和对反应器构型和运行模式进行优化。

(3)目前研究和市售的催化剂并没有统一的评价标准,因此可以建立一套切实可行的系统评价方法,对催化剂性能进行全方位评估。

(4)需要结合催化剂活性组分分析以及相关机理研究(臭氧在催化剂作用下气液固三相中的反应机理),根据各工业废水中显著的水质特点,开发廉价、稳定、可重复使用的高效催化剂,同时研究解决催化剂中存在的金属离子溶出问题,将可有效解决当下各类工业废水中催化剂的应用难题。

参考文献

- [1] 庄微. 处理工业有机废水新技术研究进展[J]. 当代化工, 2019, 48(12): 2944-2947.
- ZHUANG Wei. Research progress of new technologies for industrial organic wastewater treatment[J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(12): 2944-2947.
- [2] 中华人民共和国生态环境部. 2015年环境统计年报[R]. 2015. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Annual Report of Environmental Statistics 2015[R]. 2015.
- [3] 环境保护部. 石油化学工业污染物排放标准: GB 31571—2015[S].
- Ministry of Environmental Protection. Emission standards of pollutants for petroleum chemistry industry. GB 31571—2015[S].
- [4] 章琴琴, 丁世敏, 封享华, 等. Fenton法降解邻苯二甲酸二甲酯的动力学特征及其影响因素研究[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 3009-3016.
- ZHANG Qinqin, DING Shimin, FENG Xianghua, et al. Study on the degradation kinetic characteristics and influencing factors of typical plasticizers by Fenton treatment [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3009-3016.
- [5] YAN Qingyun, ZHANG Jinlong, XING Mingyang. Cocatalytic Fenton reaction for pollutant control[J]. Cell Reports Physical Science, 2020, 1(8): 100149.
- [6] 徐金兰, 郭阳, 刘博雅. H_2O_2 分次投加对 Fenton 氧化修复石油污染土壤及后续生物降解的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(6): 1266-1273.
- XU Jinlan, GUO Yang, LIU Boya. Impact of stepwise addition of H_2O_2 on Fenton oxidation and subsequent biodegradation of oil-contaminated soil [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(6): 1266-1273.
- [7] 杨凌肖, 王琼, 刘治君, 等. 光催化氧化去除水源水低浓度有机物的应用研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(S1): 469-475.
- YANG Lingxiao, WANG Qiong, LIU Zhijun, et al. Application of photocatalytic oxidation for removal of low concentration organic matter in source water [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(S1): 469-475.
- [8] 钟军, 夏菲菲. 工业废水处理中催化氧化法的应用研究[J]. 环境与发展, 2019, 31(6): 107, 160.
- ZHONG Jun, XIA Feifei. Application research of catalytic oxidation process in industrial wastewater treatment [J]. Environment and Development, 2019, 31(6): 107, 160.
- [9] ZIMMERMANN S G, SCHMUKATA A, SCHLZ M, et al. Kinetic and mechanistic investigations of the oxidation of tramadol by ferate and ozone [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46: 876-884.
- [10] GOMES J, COSTA R, QUINTA-FERREIRA R M, et al. Application of ozonation for pharmaceutical and personal care products removal from water [J]. Science of the Total Environment, 2017, 586: 265-283.
- [11] GUILLOSSOU R, ROUX J L, BROSILLON S, et al. Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents [J]. Chemosphere, 2019, 245: 125530.
- [12] ZHANG Yuting, AN Yechen, LIU Chao, et al. Catalytic ozonation of emerging pollutant and reduction of toxic by-products in secondary effluent matrix and effluent organic matter reaction activity [J]. Water Research, 2019, 166: 115026.
- [13] MILAOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review [J]. Water Research, 2018, 139: 118-131.

- [14] WEI Chaohai, ZHANG Fengzhen, HU Yun, et al. Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2017, 33(1): 49-89.
- [15] WANG Jianlong, CHEN Hai. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective[J]. Science of the Total Environment, 2020, 704: 135249.
- [16] NAWROCKI J, KASPRZYK - HORDERN B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99: 27-42.
- [17] WANG Junliang, LOU Yuanyang, ZHUANG Xiaowei, et al. Magnetic $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ particles as the heterogeneous catalyst for the catalytic ozonation of acetochlor: Performance and aquatic toxicity[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 197: 63-69.
- [18] LU Xujie, YANG Bo, CHEN Jihua, et al. Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and upflow biological aerated filter process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 241-245.
- [19] SRIVASTAVA S, BOSE P, TARE V. Enhancement of chemical oxygen demand and color removal of distillery spent-wash by ozonation water[J]. Water Environmental Research, 2006, 78(4): 409-420.
- [20] 王元芳, 尹孟华, 钱佳丽, 等. 混凝与光催化联用处理水体中的复合染料[J]. 化工进展, 2020, 39(12): 5290-5298.
- WANG Yuanfang, YIN Menghua, QIAN Jianli. Color removal of composite dye by coagulation-photocatalysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(12): 5290-5298.
- [21] 唐立朋, 魏群山, 吕强, 等. 新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化[J]. 环境科学, 2019, 40(1): 318-326.
- TANG Lipeng, WEI Qunshan, LU Qiang. Optimization of dyeing wastewater treatment with new eco-friendly polysilicate ferromanganese[J]. Environmental Science, 2019, 40(1): 318-326.
- [22] 孟家兴, 陈伯俭, 王海松, 等. 水解酸化脱毒预处理工业废水研究进展[J]. 云南化工, 2020, 47(2): 7-8.
- MENG Jiaying, CHEN Bojian, WANG Haisong, et al. Research progress in pretreatment of industrial wastewater by hydrolysis acidification and detoxification[J]. Yunnan Chemical Technology, 2020, 47(2): 7-8.
- [23] 苏大雄, 张超. 复合水解酸化-CASS工艺处理高比例印染废水的应用[J]. 工业水处理, 2020, 40(5): 126-128.
- SU Daxiong, ZHANG Chao. Application of complex hydrolysis acidification-CASS process to treat high proportion of printing and dyeing wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(5): 126-128.
- [24] 吴晴, 刘金泉, 王凯, 等. 高级氧化技术在难降解工业废水中的研究进展[J]. 水处理技术, 2015, 41(11): 25-29.
- WU Qing, LIU Jinquan, WANG Kai, et al. Research progress of advanced oxidation processes in the treatment of refractory industrial wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(11): 25-29.
- [25] ZHANG Siyu, WU Changyong, ZHOU Yuexi, et al. Effect of wastewater particles on catalytic ozonation in the advanced treatment of petrochemical secondary effluent[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 345: 208-289.
- [26] 李亚男, 谭煜, 吴昌永, 等. 臭氧催化氧化在石化废水深度处理应用中的若干问题[J]. 环境工程技术学报, 2019, 9(3): 275-281.
- LI Yanan, TAN Yu, WU Changyong, et al. Application and problems of catalytic ozonation in advanced treatment of petrochemical wastewater[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2019, 9(3): 275-281.
- [27] MALIK S N, GHOSH P C, VAIDYA A N, et al. Catalytic ozone pretreatment of complex textile effluent using Fe^{2+} and zero valent iron nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 357: 363-375.
- [28] 魏令勇, 马静园, 刘月佳. 臭氧多相催化氧化预处理石油炼制污水[J]. 石油化工, 2013, 42(2): 210-215.
- WEI Lingyong, MA Jingyuan, LIU Yuejia. Pretreatment of refinery wastewater by heterogeneous catalytic ozonation[J]. Petrochemical Technology, 2013, 42(2): 210-215.
- [29] 尹智聪. 二氧化锰催化臭氧氧化预处理替尼类制药废水试验研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2019.
- YIN Zhicong. The study on pretreatment of tini pharmaceutical wastewater by manganese dioxide catalyzes ozone oxidation[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019.
- [30] 陈尧, 彭若帆, 丁忠展, 等. Ti(IV) 催化臭氧氧化预处理酸性难降解制药废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8): 3687-3691.
- CHEN Yao, PENG Ruofan, DING Zhongzhan, et al. Pretreatment of an acidic refractory pharmaceutical wastewater by Ti(IV) catalytic ozonation Chinese[J]. Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(8): 3687-3691.
- [31] 高燕, 陈尧, 倪金雷, 等. 预臭氧氧化过程水样可生化性的简易评估方法[J]. 化工学报, 2014, 65(6): 2323-2328.
- GAO Yan, CHEN Yao, NI Jinlei, et al. A simple method for evaluating biodegradability of pre-ozonized water[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2014, 65(6): 2323-2328.
- [32] 文晨, 徐晓漪. 混凝-海绵铁催化臭氧预处理种衣剂废水[J]. 天津工业大学学报, 2018, 37(6): 66-70.
- WEN Chen, XU Xiaoyi. Pretreatment of seed coating wastewater by coagulation combined with catalytic oxidation using sponge iron as catalyst[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2018, 37(6): 66-70.
- [33] 王钧锐. 化纤废水预处理及混合废水达标处理中试研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- WANG Junrui. Study of pilot test on pretreatment of chemical fiber wastewater and treatment for meeting discharge standard of mixed wastewater[D]. Dalian: Dalian University of Technology,

- 2016.
- [34] ZENG Weishen, WANG Dehan, LUO Zifeng, et al. Phosphorus recovery from pig farm biogas slurry by the catalytic ozonation process with MgO as the catalyst and magnesium source[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 269: 122133.
- [35] MA Cui, YUAN Pengfei, JIA Shengyong, et al. Catalytic micro-ozonation by Fe₃O₄ nanoparticles @ cow-dung ash for advanced treatment of biologically pre-treated leachate[J]. Waste Management, 2019, 83: 23-32.
- [36] YE Zhihong, ZHANG Hui, ZHANG Xin, et al. Treatment of landfill leachate using electrochemically assisted UV/chlorine process: Effect of operating conditions, molecular weight distribution and fluorescence EEM-PARAFAC analysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 508-516.
- [37] 周丽, 胡将军. 微电解技术预处理印染废水[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(11): 109-110.
- ZHOU Li, HU Jiangjun. Micro-electrolysis in pretreatment of dyeing wastewater [J]. Environmental Science and Management, 2009, 34(11): 109-110.
- [38] YANG Linyan, SHENG Mei, LI Yejin, et al. A hybrid process of Fe-based catalytic ozonation and biodegradation for the treatment of industrial wastewater reverse osmosis concentrate [J]. Chemosphere, 2020, 238: 124639.
- [39] ZHUANG Haifeng, HAN Hongjun, HOU Baolin, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of biologically pretreated Lurgi coal gasification wastewater using sewage sludge based activated carbon supported manganese and ferric oxides as catalysts [J]. Biore-source Technology, 2014, 166: 178-186.
- [40] 刘春, 周洪政, 张静, 等. 微气泡臭氧催化氧化-生化耦合工艺深度处理煤化工废水[J]. 环境科学, 2017(8): 1-9.
- LIU Chun, ZHOU Hongzheng, ZHANG Jing, et al. Combination of microbubble catalytic ozonation and biological process for advanced treatment of biotreated coal chemical wastewater[J]. Environmental Science, 2017(8): 1-9.
- [41] 张文海, 杨耀. 活性炭负载 Ni-Cu-Mn 催化臭氧预处理化工废水的研究[J]. 北方环境, 2011, 23(7): 106-108.
- ZHANG Wenhai, YANG Yao. Research on waste water processing using activated carbon to catalyze ozone by Ni-Cu-Mn[J]. Northern Environment, 2011, 23(7): 106-108.
- [42] 何锦垚, 魏健, 张嘉雯, 等. 臭氧催化氧化-BAF 组合工艺深度处理抗生素制药废水[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2385-2392.
- HE Jingyao, WEI Jian, ZHANG Jiawen, et al. Advanced treatment of antibiotic pharmaceutical wastewater by catalytic ozonation combined with BAF process [J]. Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2385-2392.
- [43] 栗文明, 白永刚, 周军, 等. 臭氧催化氧化应用于工业园区污水处理厂深度处理工艺的选择及设计[J]. 给水排水, 2019, 55(5): 90-93.
- LI Wenming, BAI Yonggang, ZHOU Jun, et al. Selection and design of catalytic ozonation in wastewater advanced treatment of industrial park [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 13(10): 2385-2392.
- [44] 李京京, 李坤, 徐军, 等. 臭氧催化氧化-BAF 深度处理石化二级出水中试[J]. 工业用水与废水, 2018, 49(6): 30-34.
- LI Jingjing, LI Kun, XU Jun, et al. Pilot test on advanced treatment of petrochemical secondary effluent by ozone catalytic ozonation-BAF process [J]. Industrial Water & Wastewater, 2018, 49(6): 30-34.
- [45] ZHANG Fengzhen, WEI Chaohai, ZHANG Yun, et al. Zinc ferrite catalysts for ozonation of aqueous organic contaminants: Phenol and bio-treated coking wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 156(2): 625-635.
- [46] GIANNAKIS S, GAMARRA VIVES F A, GRANDJEAN D, et al. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods [J]. Water Research, 2015, 84: 295-306.
- [47] 赵峰, 齐晓辉. 环境工程水处理中超滤膜技术的应用分析[J]. 环境与发展, 2020, 32(10): 92-94.
- ZHAO Feng, QI Xiaohui. Application of ultrafiltration membrane technology in water treatment of environmental engineering [J]. Environment and Development, 2020, 32(10): 92-94.
- [48] WU Jin, MA Luming, CHEN Yunlu, et al. Catalytic ozonation of organic pollutants from bio-treated dyeing and finishing wastewater using recycled waste iron shavings as a catalyst: Removal and pathways [J]. Water Research, 2016, 92: 140-148.
- [49] 贾彪, 颜家保, 胡杰, 等. 臭氧催化氧化法深度处理焦化废水工艺研究[J]. 现代化工, 2020, 40(8): 134-138.
- JIA Biao, YAN Jiabao, HU Jie, et al. Study on advanced treatment of coking wastewater by ozone catalytic oxidation process [J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(8): 134-138.
- [50] WU Kaiyi, ZHANG Fengzhen, WU Haizhen, et al. The mineralization of oxalic acid and bio-treated coking wastewater by catalytic ozonation using nickel oxide [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2017, 25(3): 1.
- [51] 陈雷, 周晟葆, 徐炎华, 等. 臭氧催化氧化深度处理焦化废水生化尾水研究[J]. 煤炭学报, 2020, 45(S2): 1032-1040.
- CHEN Lei, ZHOU Shengbao, XU Yanhua, et al. Advanced treatment of coking wastewater biochemical tailwater by ozone catalytic oxidation [J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(S2): 1032-1040.
- [52] 周洁, 徐军, 涂勇, 等. 催化强化臭氧氧化处理化工园区生化尾水[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1081-1086.
- ZHOU Jie, XU Jun, TU Yong, et al. Treatment of biochemical tailwater by enhanced catalytic ozonation [J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(3): 1081-1086.
- [53] CHEN Chunmao, CHEN Hongshuo, GUO Xuan, et al. Advanced ozone treatment of heavy oil refining wastewater by activated car-

- bon supported iron oxide[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 2782-2791.
- [54] JI Yanping, PAN Zhicheng, YUAN Donghai, et al. Advanced treatment of the antibiotic production wastewater by ozone/zero-valent iron process[J]. CLEAN-Soil Air Water, 2018, 46(3): 1700666.
- [55] 黎兆中, 汪晓军. 臭氧催化氧化深度处理印染废水的效能与成本[J]. 净水技术, 2014, 33(6): 89-92.
- LI Zhaozhong, WANG Xiaojun. Efficiency and cost of catalytic ozonation processes for advanced treatment of printing and dyeing wastewater[J]. Water Purification Technology, 2014, 33(6): 89-92.
- [56] 吴佩熹, 肖知, 王潇, 等. 低温蒸发联合臭氧催化氧化处理精细化工污水[J]. 工业水处理, 2020, 40(1): 96-100.
- WU Peixi, XIAO Zhi, WANG Xiao, et al. Treatment of fine chemical wastewater by low-temperature evaporation combined with ozone-catalyzed oxidation[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(1): 96-100.
- [57] 林肯, 陈春玥, 周珉, 等. O_3/Mn^{2+} 工艺处理化工园区石化废水二级出水中试研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(6): 44-47.
- LIN Ken, CHEN Chunyue, ZHOU Min, et al. Pilot-scale study on O_3/Mn^{2+} process for treating secondary effluent from petrochemical wastewater in chemical parks[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(6): 44-47.
- [58] 何灿, 刘鲤棕, 何文丽. 臭氧催化氧化深度处理焦化废水的试验研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(5): 53-58.
- HE Can, LIU Lizong, HE Wenli. Advanced treatment of coking waste water by ozone catalytic oxidation technology[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5): 53-58.
- [59] 陈中英. 高负荷下臭氧催化氧化深度处理丙烯腈废水运行特性[J]. 工业水处理, 2015, 35(8): 104-106.
- CHEN Zhongying. Operation characteristics of catalytic ozonation under the high load condition for the treatment of acrylonitrile wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(8): 104-106.
- [60] 刘增军, 李永勤. MBR+臭氧催化氧化工艺处理光伏电池废水工程实例[J]. 中国给水排水, 2020, 36(6): 88-90.
- LIU Zengjun, LI Yongqin. Project case of MBR and ozone catalytic oxidation process for treating photovoltaic cell wastewater[J]. China Water Wastewater, 2020, 36(6): 88-90.
- [61] 何灿, 黄祁, 张力磊, 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 Can, HUANG Qi, ZHANG Lilei, et al. Application of catalytic ozonation technology in advanced treatment of high-salinity wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(11): 107-109.
- [62] STAEHELIN J, HOIGNE J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions[J]. Environmental Science & Technology, 1985, 19(2): 1206-1213.
- [63] ZUCKER I, LESTER Y, AVISAR D, et al. Influence of wastewater particles on ozone degradation of trace organic contaminants[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(1): 301-308.
- [64] REN Jian, HE Songbo, YE Chunbo, et al. The ozone mass transfer characteristics and ozonation of pentachlorophenol in a novel microchannel reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210(6): 374-384.
- [65] POLAT D, BALCI I, ÖZBELGE T A. Catalytic ozonation of an industrial textile wastewater in a heterogeneous continuous reactor[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(3): 1860-1871.
- [66] MARTINS R C, RAMOS C M, QUINTA-FERREIRA R M. Low-cost catalysts to enhance ozone action on the depuration of olive mill wastewaters[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(40): 15357-15368.
- [67] PARK J, CHOI H, CHO J. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid(pCBA) during catalytic ozonation[J]. Water Research, 2004, 38(9): 2285-2292.
- [68] DONG Yuming, HE Kun, ZHAO Bo, et al. Catalytic ozonation of azo dye active brilliant red X-3B in water with natural mineral brucite[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(11): 1599-1603.
- [69] 杨志林, 程传, 程志刚, 等. 臭氧催化氧化深度处理石油化工废水存在问题研究[J]. 工业用水与废水, 2020, 51(4): 38-40.
- YANG Zhilin, CHENG Chuan, CHENG Zhigang, et al. Research on problems of advanced treatment of petrochemical wastewater by catalytic ozonation[J]. Industrial Water & Wastewater, 2020, 51(4): 38-40.
- [70] HU Longxing, YANG Xiaping, DANG Songtao. An easily recyclable Co/SBA-15 catalyst: Heterogeneous activation of peroxy-monosulfate for the degradation of phenol in water[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 102(1/2): 19-26.
- [71] 史蕊町. 臭氧催化氧化深度处理某化工厂二级生化出水实验研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2020.
- SHI Ruiding. Experimental study on advanced treatment of secondary biochemical effluent from a chemical plant by ozone catalytic oxidation[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2020.
-
- [作者简介] 李敏(1996—), 硕士。电话: 15074922912, E-mail: lmliminmin@163.com。通讯作者: 吴昌永, 博士, 研究员。电话: 18911083272, E-mail: wucy@caes.org.cn。
- [收稿日期] 2021-11-06(修改稿)