

非均相催化臭氧氧化同时去除 COD 和氨氮的研究

韦 丹¹, 陈 捷², 孙 逊³

(1. 辽宁省大连生态环境监测中心, 辽宁大连 116023; 2. 大连理工大学环境学院, 辽宁大连 116023;
3. 济南市市政工程设计研究院(集团)有限责任公司, 山东济南 250003)

[摘要] 随着我国城市化进程及工业的加速发展, 污染物排放量随之增加, 污水处理的相关排放标准愈发严格, 城市污水的深度处理已成为研究热点。COD 和氨氮是城镇污水中含有的最主要的两种污染物。通过小试及中试探讨了非均相催化臭氧氧化工艺在某污水处理厂深度处理去除 COD 和氨氮中的应用。通过基于中心组合设计的响应面法, 考察了臭氧投加量和接触反应时间的影响及其交互作用。同时建立了以 COD 和氨氮去除量为响应值的二次响应曲面模型, 并用方差分析对模型进行验证。结果表明, DL-002 催化剂可催化臭氧氧化同时去除 COD 和氨氮。臭氧投加量对 COD 和氨氮去除量的影响更显著, 增加臭氧投加量或延长接触反应时间可提高 COD 和氨氮去除量。优化结果显示, 在接触反应时间为 20 min、臭氧投加量为 25 mg/L 的条件下, COD 去除量为 10 mg/L、氨氮去除量为 0.65 mg/L。采用专属催化剂代替催化臭氧氧化池中现有的催化剂, 同时去除 COD 和氨氮并实现达标排放的方案完全可行。

[关键词] 非均相; 催化臭氧氧化; 深度处理; 城镇污水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)12-0136-06

Study on heterogeneous catalytic ozonation for removal of COD and ammonia nitrogen

WEI Dan¹, CHEN Jie², SUN Xun³

(1. Dalian Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China; 2. School of Environment, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China; 3. Ji'nan Municipal Engineering Design and Research Institute Co., Ltd., Ji'nan 250003, China)

Abstract: With the accelerated development of urbanization and industry in China, pollutant emissions have increased, and the relevant discharge standards for wastewater treatment have become more and more stringent, and the advanced treatment of urban wastewater has become a research hotspot. COD and ammonia nitrogen are the two most important pollutants contained in urban wastewater. The application of heterogeneous catalytic ozonation process in the advanced treatment of COD and ammonia nitrogen removal in a wastewater treatment plant was explored through small-scale and pilot tests. The effects of ozone dosage and contact time and their interactions were investigated by the response surface method based on the central combination design. A quadratic response surface model with COD and ammonia nitrogen removal as response values was also developed, and the model was validated by variance analysis. The results showed that DL-002 catalyst could catalyze ozonation and remove COD and ammonia nitrogen simultaneously. The effect of ozone dosage on the removal of COD and ammonia nitrogen was more significant. Increasing the ozone dosage or extending the contact time could improve the removal of COD and ammonia nitrogen. The optimized results showed that under the conditions of contact reaction time of 20 min and ozone dosage of 25 mg/L, the COD removal was 10 mg/L and the ammonia nitrogen removal was 0.65 mg/L. The solution of using a proprietary catalyst instead of the existing catalyst in the catalytic ozonation tank to remove COD and ammonia nitrogen simultaneously and achieve the standard discharge was fully feasible.

Key words: heterogeneous; catalytic ozonation; advanced treatment; urban wastewater

随着排放标准的日趋严格,传统废水处理技术已经无法满足要求,解决问题的关键之一是生化处理之后需进行深度处理。某污水处理厂主要的污水来源为生活污水和工业废水(柠檬酸废水、造纸废水、酒精废

水等)。其工艺流程如图1所示,生化处理后采用Fenton+臭氧催化氧化工艺进行深度处理,设计进出水水质如表1所示。但在实际运行中氨氮含量无法达到设计要求,需对处理工艺加以改进。

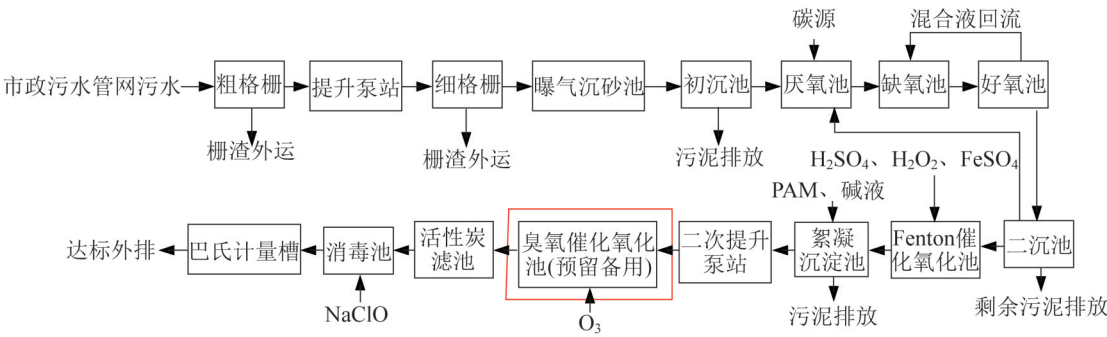


图1 某污水处理厂扩建工艺流程

Fig. 1 Expansion process of a wastewater treatment plant

表1 设计进出水水质

Table 1 Design inlet and outlet water quality

项目	COD	BOD ₅	SS	TN	NH ₃ -N	TP	pH
进水	≤500	≤150	≤300	≤60	≤30	≤4.0	6.0~9.0
出水	≤30	≤10	≤10	≤15	≤1.5	≤1.5	6.0~9.0

注:除pH外,其他项目单位均为mg/L。

催化臭氧氧化技术具有分解效率高、对污染物氧化彻底、二次污染少、操作简单等优点,引起广泛关注^[1-2]。其基本原理是利用固态金属、金属氧化物或负载在载体上的金属或金属氧化物促进反应体系中臭氧分解,产生强氧化性的超氧自由基($O_2^{\cdot-}$)、羟基自由基($\cdot OH$)等降解废水中的有机污染物^[3-4]。S. I. ICHIKAWA等^[5]采用催化臭氧氧化反应降解水中的氨氮,考察NiO、ZnO、Co₃O₄、Fe₂O₃、SnO₂、Mn₃O₄、CuO、MgO和Al₂O₃等为催化剂时氨氮的去除效果,结果表明Co₃O₄对氨氮的去除效率最高,最终产物以氮气为主,有部分硝氮。可见,选择合适的金属氧化物为催化剂,催化臭氧氧化技术能在去除有机污染物的同时,将水中的氨氮氧化为氮气或转化为硝氮。

笔者采用专属催化剂代替污水处理厂催化臭氧氧化池中现有催化剂(活性组分为氧化铁),同时去除COD和氨氮。为证实方案的可行性,以絮凝沉淀出水为催化臭氧工艺进水,进行小试及中试。并对臭氧投加量、催化剂用量、接触反应时间等工艺参数进行优化,为项目运行提供技术参数。

1 材料与方法

1.1 废水水质

实验用水取自污水处理厂絮凝沉淀出水,其水质见表2。

表2 絮凝沉淀出水水质

Table 2 Water quality characteristics of flocculation sedimentation effluent

项目	COD	pH	TN	NH ₃ -N	硝氮
范围	30.5~39.8	7.8~8.1	9.11~12.28	1.24~2.37	6.25~8.81
均值	37.2	8.0	10.54	2.01	7.25

注:除pH外,其他项目单位均为mg/L。

1.2 实验装置与方法

1.2.1 小试方法

催化臭氧氧化装置模拟催化氧化塔,主体材料由有机玻璃制成。一定体积废水由顶部进水口注入,同时臭氧从底部进气口进入反应器,经曝气头布气后与废水充分混合,曝气头材质为钛合金。尾气通过顶部出气口进入尾气吸收装置。用自行研制的DL-002和DL-004铝基催化剂分别进行催化臭氧氧化小试实验。催化剂参考文献[6]采用浸渍法制备。实验所用催化剂参数如表3所示。反应条件:催化剂投加体积1L,水量2L,间歇式,臭氧发生器产量4.84g/h, O₃质量浓度57.6g/m³,气量1.4L/min。每隔15min从中部取样口取水样,分别测定COD、氨氮,考察催化臭氧工艺的可行性,并筛选适合处理此类废水的催化剂。重复实验3次,计算平均值。

表3 催化剂参数
Table 3 Catalyst Index

项目	DL-002	DL-004
粒径/mm	3~5	3~5
基材	氧化铝	氧化铝
抗压强度/N	≥100	≥100
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≥230	≥230
堆密度/(g·cm ⁻³)	0.68~0.72	0.68~0.72
磨耗率/%	≤1	≤1
吸水率/%	≥30	≥30
活性组分	锰、钴的金属氧化物	锰、铈的金属氧化物

1.2.2 中试方法

中试催化臭氧氧化反应塔主体材料由 SUS-316L 不锈钢制成,塔高 6.7 m,支撑半径 2 m,空塔容积 190 L,有效水深 6 m。塔体顶部法兰可装填催化剂,催化剂填充体积为 120 L(此时水力停留时间与接触反应时间相同)。催化臭氧氧化装置从下到上共分为 4 个部分,分别是反应器基座、气水混合层、催化氧化层、气水分离层。废水由自吸泵从底部进水口注入,同时臭氧从底部进气口进入反应器与废水充分混合,之后依次通过气水混合层、催化氧化层、气水分离层,尾气由尾气破坏装置处理后排放。工业用液氧钢瓶为氧气源,氧气经臭氧发生器后接入反应塔进气口。CF-G-2-50g 臭氧发生器(青岛国林科技有限公司),额定功率为 0.5 kW,最高产量 50 g/h,臭氧质量浓度为 80~120 g/m³。连续进水,稳定后间隔取水样,分别测定 COD、氨氮等。通过改变进水量、臭氧投加量来优化工艺参数。

1.3 分析方法

pH 采用玻璃电极法(GB/T 6920—1986)测定;COD 采用重铬酸盐法(HJ 828—2017)测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)测定;硝氮采用紫外分光光度法(HJ/T 346—2007)测定;总氮采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012)测定。

2 结果与讨论

2.1 小试结果

以絮凝沉淀池出水为原水,DL-002、DL-004 为催化剂进行催化臭氧氧化小试。COD 和氨氮的变化情况见图 2。

由图 2 可见,对于 DL-002 催化剂,催化反应 30 min, COD 由 37.5 mg/L 降低至 26.3 mg/L,可以满

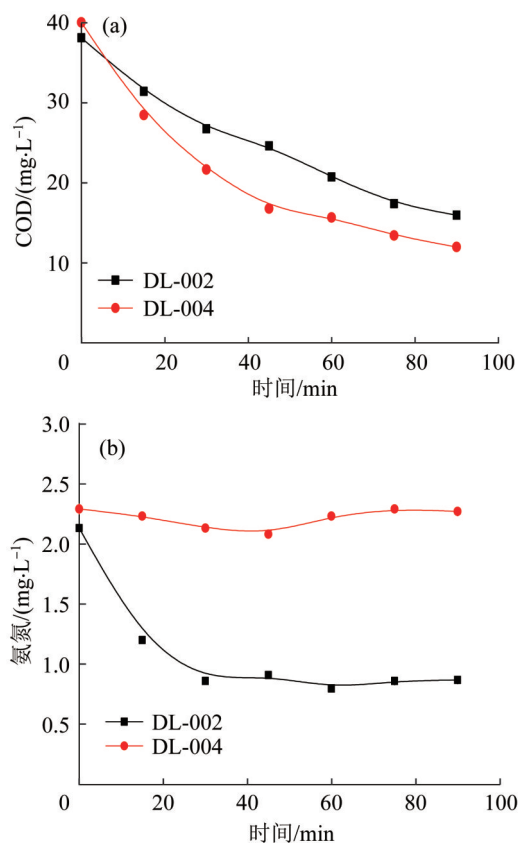
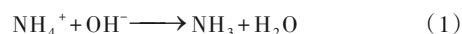
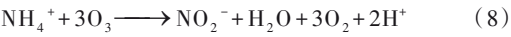
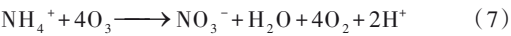
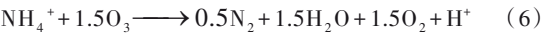
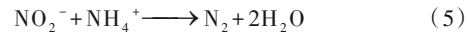
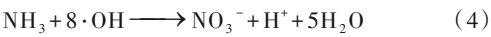
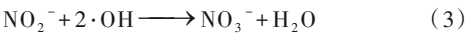
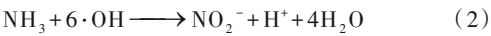


图2 催化臭氧氧化小试结果

Fig. 2 Small-scale test results of catalytic ozonation

足当地对出水 COD(≤ 30 mg/L)的要求,继续延长反应时间, COD 继续降低,但变化幅度明显减缓。催化反应 15 min 后,氨氮由 2.13 mg/L 降为 1.20 mg/L,可以满足要求(该污水处理厂出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 需 ≤ 1.5 mg/L),随着反应时间的进一步延长,出水氨氮在 0.8 mg/L 左右波动,不再继续降低。采用 DL-004 催化剂时, COD 去除效果更佳,催化反应 15 min 时出水 COD 为 28 mg/L,可满足出水 COD ≤ 30 mg/L 的要求。但 DL-004 催化剂对氨氮完全没有去除,反应 90 min 出水氨氮几乎没有变化,无法达到出水要求。这表明 DL-004 催化剂仅能去除 COD,对氨氮的去除或转化没有任何帮助。结合文献分析,臭氧分子在锰、钴氧化物表面的 Lewis、Bronsted 酸位催化生成活性较高的单原子氧,并在水溶液中经过一系列反应生成羟基自由基、超氧自由基、单线态氧等氧化能力强的活性含氧物质,将氨氮氧化为硝氮、亚硝氮和部分氮气^[7-8]。反应机理见式(1)~(8)。





锰、铈氧化物的反应活性比较弱,不足以与氨氮发生反应。因此,在后续中试中选用DL-002 催化剂。

2.2 催化臭氧氧化法处理中试结果

2.2.1 工艺参数优化

响应面法可分析在设定的水平范围内各因子对COD和氨氮去除率的影响及其交互作用^[9]。在小试的基础上,选定接触反应时间和臭氧投加量两个关键控制参数为自变量,分别命名为A、B,COD和氨氮去除量为响应值,分别命名为Y1、Y2,采用基于中心组合设计的响应面法设计2因素5水平的试验方案,进行优化设计。试验因素和水平如表4所示,中心试验设计方案及结果如表5所示。

表4 实验因素水平

Table 4 Experimental factor and level

因素	水平				
	-1.414	-1	0	1	1.414
A/min	18.96	20	22.5	25	26.04
B/(mg·L ⁻¹)	18.34	20.0	24.0	28.0	29.66

表5 中心组合设计方案与结果

Table 5 Design scheme and results of central composite test

序号	接触反应时间/min	臭氧投加量/(mg·L ⁻¹)	COD去除量/(mg·L ⁻¹)	氨氮去除量/(mg·L ⁻¹)
1	26.04	24.00	10.5	0.65
2	18.96	24.00	9.75	0.58
3	22.50	24.00	9.60	0.57
4	20.00	20.00	9.00	0.39
5	22.50	24.00	9.60	0.57
6	20.00	28.00	10.6	0.68
7	25.00	28.00	10.8	0.71
8	22.50	24.00	9.60	0.62
9	22.50	24.00	9.60	0.57
10	22.50	24.00	9.60	0.57
11	25.00	20.00	9.85	0.49
12	22.50	18.34	8.84	0.41
13	22.50	29.66	11.5	0.75

采用Design-Expert 软件对所得数据进行回归分析,得到COD和氨氮去除量的二次多元回归模型,用以分析多个自变量和响应值变化关系:

$$Y1 = 22.752\ 90 - 1.241\ 47A - 0.228\ 38B - 0.016\ 250AB + 0.038\ 600A^2 + 0.016\ 484B^2$$

$$Y2 = -0.825\ 74 - 0.018\ 550A + 0.092\ 839B - 1.750\ 00 \times 10^{-3} AB + 1.600\ 00 \times 10^{-3} A^2 - 4.687\ 50 \times 10^{-4} B^2$$

分别对COD和氨氮去除量的二阶响应模型进行方差分析和显著性检验,见表6、表7。

表6 COD去除量响应面回归分析结果

Table 6 Results of response surface regression analysis of COD removal

方差来源	平方和	自由度	均方差	F值	P值
模型	6.43	5	1.29	45.45	< 0.000 1
A(接触反应时间)	0.56	1	0.56	19.68	0.003 0
B(臭氧的投加量)	4.98	1	4.98	176.03	< 0.000 1
AB	0.11	1	0.11	3.73	0.094 6
A ²	0.40	1	0.40	14.31	0.006 9
B ²	0.48	1	0.48	17.11	0.004 4
残差	0.20	7	0.028		
失拟项	0.20	3	0.066		
纯误差	0.000	4	0.000		
R ²			0.970 1		
R ² _{adj}			0.948 8		
R ² _{pred}			0.787 5		

表7 氨氮去除量响应面回归分析结果

Table 7 Results of response surface regression analysis of ammonia nitrogen removal

方差来源	平方和	自由度	均方差	F值	P值
模型	0.13	5	0.026	45.81	<0.000 1
A(接触反应时间)	6.555×10 ⁻³	1	6.555×10 ⁻³	11.40	0.011 8
B(臭氧的投加量)	0.12	1	0.12	213.34	<0.000 1
AB	1.225×10 ⁻³	1	1.225×10 ⁻³	2.13	0.187 8
A ²	6.957×10 ⁻⁴	1	6.957×10 ⁻⁴	1.21	0.307 8
B ²	3.913×10 ⁻⁴	1	3.913×10 ⁻⁴	0.68	0.436 7
残差	4.027×10 ⁻³	7	5.752×10 ⁻⁴		
失拟项	2.027×10 ⁻³	3	6.755×10 ⁻⁴	1.35	0.376 9
纯误差	2.000×10 ⁻³	4	5.000×10 ⁻⁴		
R ²			0.970 3		
R ² _{adj}			0.942 9		
R ² _{pred}			0.870 8		

由表6、表7可见,COD去除量模型的模拟方程R²=0.970 1,R²_{adj}=0.948 8;氨氮去除量模型的模拟方程的R²=0.970 3,R²_{adj}=0.942 9,说明该拟合方法可靠,

能够很好地描述实验结果,用该方程代替真实的实验点进行分析是可行的。

F 和 $P \leq 0.0001$,表明建立的回归模型极显著,可用该二元回归模型代替实际值对实验数据进行分析预测。由表6、表7可见,臭氧投加量和接触反应时间对COD和氨氮去除量影响显著。同时由 F 值推断,在实验范围内,臭氧投加量对COD和氨氮去除量影响更大。

用Design-Expert软件对表6、表7中的数据进行多元回归拟合,得到二次回归方程的响应面和等高线图,如图3、图4所示。

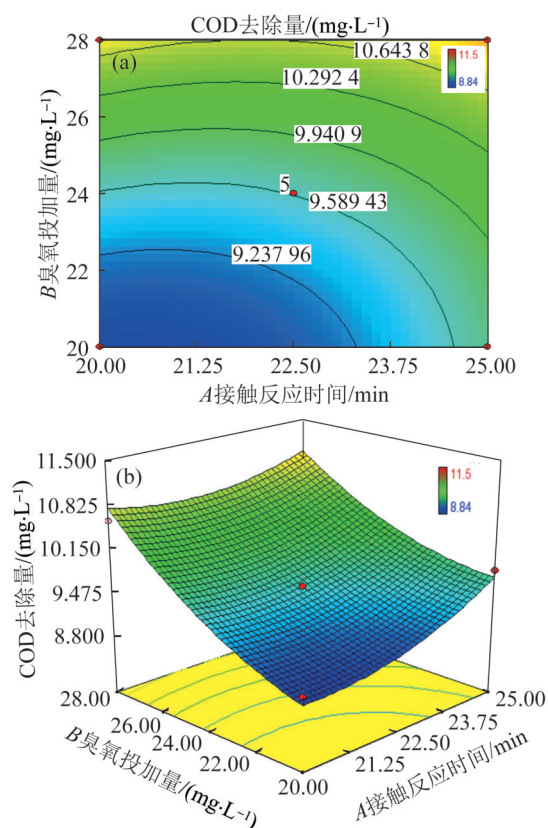


图3 臭氧投加量和接触反应时间对COD去除量的影响

Fig. 3 Effect of ozone dosage and contact reaction time on COD removal

由图3、图4可见,增加臭氧投加量或延长接触反应时间都可以提高COD和氨氮的去除量,而臭氧投加量对COD和氨氮去除量的影响更加显著;臭氧投加量低时,即使延长接触反应时间,也无法得到较高的COD和氨氮去除量,这是由于投加的臭氧量不足时,水中污染物无法实现完全降解。

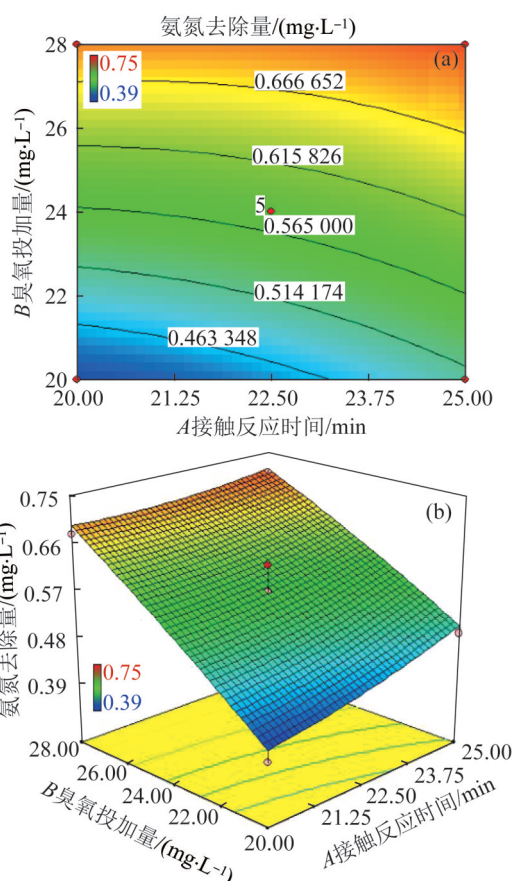


图4 臭氧投加量和接触反应时间对氨氮去除量的影响

Fig. 4 Effect of ozone dosage and contact reaction time on ammonia nitrogen removal

用Design-Expert软件的优化功能,在设定各影响因素的约束条件下,得出COD去除量为10 mg/L、氨氮去除量为0.65 mg/L时,最佳工艺条件为:接触反应时间20 min,臭氧投加量25 mg/L,在此条件下进行了后续实验。

2.2.2 最佳反应条件下的运行效果

为验证响应曲面分析确定的最佳工艺参数,在接触反应时间为20 min,臭氧投加量为25 mg/L条件下进行48 h连续实验,每隔2 h取样分析COD和氨氮,结果见图5。

由图5可知,进水COD在30~40 mg/L、氨氮在1.45~2.5 mg/L范围内波动时,可以保证出水COD<30 mg/L、氨氮<1.5 mg/L的设计出水要求,预测结果与实验结果之间具有良好的一致性,验证了模型的有效性。

2.2.3 现有项目改造方案

根据中试结果,确定催化臭氧工艺工程设计参数:

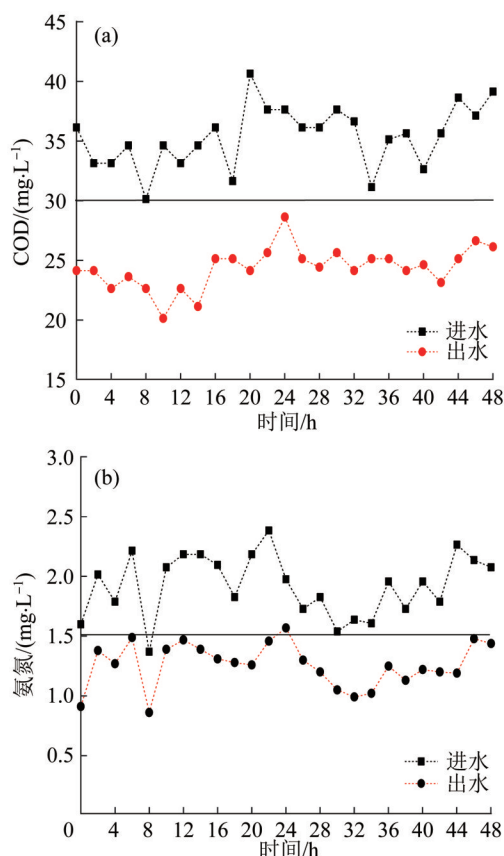


图5 催化臭氧氧化连续运行结果

Fig. 5 Continuous operation results of catalytic ozonation

臭氧投加量 25 mg/L, 进水 COD 38 mg/L, 出水 COD ≤ 30 mg/L, 进水氨氮 2.0 mg/L, 出水氨氮 ≤ 1.5 mg/L, 处理水量为 20 000 m³/d, 反应停留时间为 20 min, DL-002 催化剂用量为 278 m³。

采用真空变压吸附(VPSA)制氧+臭氧发生器形式, 单位质量 O₃ 运行功耗为 11 kW·h/kg, 运行费用为 11 kW·h/kg×电费[0.65 元/(kW·h)]×每吨水消耗的臭氧量, 得到吨水运行费用 0.179 元。

3 结论

(1) 小试结果表明 DL-002 催化剂具有催化臭氧氧化同时去除 COD 和氨氮的性能。

(2) 基于中心组合设计的响应面法建立了以 COD 和氨氮去除量为响应值的二次响应曲面模型, 方差分析结果显示这种拟合方法是可靠的, 能够很好地描述实验结果。

(3) 臭氧投加量对 COD 和氨氮去除量有更显著的影响, 增加臭氧投加量或延长接触反应时间可以

提高 COD 和氨氮去除量。

(4) 在接触反应时间为 20 min, 臭氧投加量为 25 mg/L 条件下, COD 去除量为 10 mg/L、氨氮去除量为 0.65 mg/L。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 陈春茂, 曹越, 胡景泽, 等. 难降解石油化工废水臭氧氧化处理催化剂研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(4): 1-5, 88.
CHEN Chunmao, CAO Yue, HU Jingze, et al. An overview of catalysts in ozonation treatment of refractory petrochemical wastewaters[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(4): 1-5, 88.
- [3] KASPRZYK-HORDERN B, ZIÓŁEK M, NAWROCKI J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(4): 639-669.
- [4] ÁLVAREZ P M, BELTRÁN F J, POCOSTALES J P, et al. Preparation and structural characterization of Co/Al₂O₃ catalysts for the ozonation of pyruvic acid[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72(3/4): 322-330.
- [5] ICHIKAWA S I, MAHARDIANI L, KAMIYA Y. Catalytic oxidation of ammonium ion in water with ozone over metal oxide catalysts[J]. Catalysis Today, 2014, 232: 192-197.
- [6] 吴宗蔚. 铝基催化剂制备、臭氧氧化有机物和氨氮性能与应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
WU Zongwei. Preparation, property and application of alumina-supported catalyst by ozonation process for degradation of organic compounds and ammonia nitrogen[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [7] SINGER P C, ZILLI W B. Ozonation of ammonia in wastewater[J]. Water Research, 1975, 9(2): 127-134.
- [8] ZHANG Tao, MA Jun. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 279(1): 82-89.
- [9] 田洪源, 李瑞芳. 响应面法在生物过程优化中的应用[J]. 食品工程, 2010(2): 8-11.
TIAN Yangyuan, LI Ruifang. Application of response surface method on biological process optimization[J]. Food Engineering, 2010(2): 8-11.

[作者简介] 韦丹(1978—), 工程师, 硕士研究生。E-mail: weidan_2006@163.com。通讯作者: 陈捷, 高级工程师, 博士研究生。E-mail: chenjiecho@163.com。

[收稿日期] 2022-11-05(修改稿)