目 录 | CONTENTS

■ 卷首语

新形势、新机遇、新挑战、新使命

■ 行业要闻

臭氧专委会组织召开“迎七一、庆建党百年”主题座谈会 …… 01

国家“十三五”水专项“材料设备标准化”课题高分通过综合绩效评价 …… 02

国林科技入选第三批国家级专精特新“小巨人”企业名单 …… 04

爱依康参编的《健康饮用水水质》团体标准实施 …… 05

■ 市场纵横

十四五期间我国节能环保产业的发展趋势 …… 06

臭氧氧化 + 改良 AO 工艺应用于工业园区污水处理厂的提标改造 …… 08

■ 技术交流

国林科技突破高浓度臭氧水设备关键技术——用于半导体清洗行业 …… 13

臭氧高级氧化技术在印染废水中的应用 …… 14

臭氧高级氧化组合技术应用于垃圾渗滤液 NF 浓缩液处理工程—总氮去除问题的分析 …… 19

■ 信息发布

“十四五”循环经济发展规划 …… 22

■ 科研文献

臭氧在鲜切果蔬加工中的应用 …… 25

催化臭氧氧化深度处理工业废水的研究及应用 …… 32

多金属臭氧催化剂的制备及处理含酚废水的效果 …… 41

臭氧专委会组织召开“迎七一、庆建党百年”主题座谈会

□ 供稿：臭氧专委会秘书处

6 月 28 日，中国环保机械行业协会臭氧专业委员会组织召开“迎七一、庆建党百年”主题座谈会。十余家臭氧设备厂家参会。

本次会议召集了国内臭氧设备制造厂家一把手交流座谈，会议主要针对臭氧市场未来发展方向、臭氧前沿技术探讨，行业内问题深究以及解决措施。

会议由臭氧专委会主任委员魏林生主持。针对当前臭氧应用新领域、应用创新、新技术开发进步以及如何做好设备售后服务工作、培养臭氧人才及技术队伍展开交流讨论。

会上，大家一致认为要加大技术研发投入，通过技术进步增强产品竞争力；加强臭氧领域人才培养；从国家、行业等层面为臭氧行业争取政策，促进行业发展；除此之外，大家针对市场空间拓宽、设备价格及付款方式、产品质量、竞争与合作等热点问题各抒己见。

2 月 9 日，中国环保机械行业协会臭氧专业委员会召开了线上视频团拜会，会议由主任委员魏林生主持。近三十位专委会会员单位代表参加了此次会议。

会上，中国环保机械行业协会秘书长于鸿立就当前国家环保装备政策、重点鼓励方向及奖励补贴等作了介绍，对 2021 年协会主要工作作了简要说明；同时肯定了专委会秘书处的工作。主任委员魏林生向各会员单位汇报了 2020 年主要工作及 2021 年专委会工作计划；秘书长丁香鹏针对目前臭氧行业存在的问题、市场竞争及关键技术等热点问题进行了发言。会议期间，福建新大陆、济南三康、北京金大万翔、深圳科莱、青岛派尼尔等参会企业就目前臭氧行业存在的共性问题纷纷各抒己见，开展了热烈讨论。大家认为，从企业自身发展来看，应当随时把握行业动态，结合行业发展特征，在发展中不断创新，在创新中不断求成，充分发挥企业主观能动性，才能保证企业的顺利发展。





国家“十三五”水专项“材料设备标准化”课题高分通过综合绩效评价

□ 供稿：山东省城市供排水水质监测中心



7 月 31 日，由山东省城市供排水水质监测中心（济南市供排水监测中心）牵头承担的“十三五”国家科技重大水专项“城镇供水系统关键材料设备评估验证及标准化”课题在北京高分通过住房和城乡建设部水专项实施管理办公室组织的综合绩效评价。水专项技术副总师邵益生研究员、课题责任专家清华大学张晓健教授等 18 位专家组成的专家组听取了课题负责人、中心主任贾瑞宝研究员对技术、财务、档案实施情况等的汇报，审阅了课题综合绩效评价材料，观看了课题研究成果展示视频，经质询和讨论，专家们一致同意课题通过综合绩效评价。

该课题针对城镇供水系统关键材料设备标准化与国产化制造技术短板问题，系统开展了 5 大类 100 多种产品的国内外行业调研分析，研发了关键材料设备评估验证集成技术、模型方法与配套软件，完成 36 种关键产品的技术评估和覆盖全国重点流域典型城市的现场验证，编制了城镇供水材料设备行业调研评估报告、第三方技术评估指南、验证评估报告各 1 部；集成研发大型臭氧发生器、超滤膜设备、移动式水质监测车、装配式一体化供水装置等 4 项系统装备，获省级首台套技术装备认定 3 项，并实现标准化和产业化，技术指标和实证应用工程通过住建部水专项办组织的第三方评估；研编《水处理用臭氧发生器技术要求》（GB/T37894–2019）等 27 项标准规程，形成《城镇供水系统关键材料设备应用指导手册》1 部，建立了关键材料设备“从制造到应用”全链条标准体系；培育建成关键材料设备第三方测试评估基地 3 处，形成覆盖 38 个产品 270 项参数的检测评估及验证能力，其中臭氧、紫外线消毒设备等首次通过国家认监委 CMA 资质认证；研究构建了适于我国供水行业特点的材料设备产业化和标准化技术体系，在打破关键技术壁垒、推动产业升级、服务行业发展和支撑国家重大战略等方面取得了一系列创新性研究成果，有力支撑了水专项饮用水标志性成果中“材料设备制造技术”，加速了城镇供水系统关键材料设备的国产化和标准化进程。

自 2008 年开始，为支撑济南市及山东省城镇全流程饮用水安全保障，系统解决长期困扰供水行业发展的一些共性问题，在上级领导和行业专家的

大力支持下，山东省城市供排水水质监测中心在“十一五”至“十三五”期间先后承担了“黄河下游地区饮用水安全保障技术研究与综合示范”、“南水北调山东受水区饮用水安全保障技术研究与综合示范”、“地下水源饮用水卤代烃与硬度控制技术研究与工程示范”等10余项国家科技重大“水专项”项目、课题和子课题研究任务。经过10多年的技术攻关和示范建设，重点突破了水质监测评估、水源调配调度、水厂深度净化、管网安全输配等30余项关键集成技术，完成了“全流程多级屏障”及“全过程协同监管”饮用水主题两大技术系统的在全省应用集成与综合示范，水厂深度处理制水规模由“水专项”实施前的2%提升到了目前的42%，为济南市饮用水厂新建或升级改造提供技术支撑，嗅味和口感等水质指标明显改善；探索形成了符合山东省情科学管理模式，为黄河流域生态保护和高质量发展，保障流域供水安全提供了整体解决方案和工程范例。



国林科技入选第三批国家级专精特新“小巨人”企业名单

□ 供稿: 青岛国林环保科技股份有限公司

日前，国家工业和信息化部公示了第三批国家专精特新“小巨人”企业名单，公司凭借良好的经营业绩、先进的研发技术、完善的管理体系等优势成功入选，荣获国家工信部专精特新“小巨人”企业称号。

专精特新“小巨人”企业是中小企业的佼佼者，是专注于细分市场、创新能力强、市场占有率高、掌握关键核心技术、质量效益优的排头兵企业，是全国中小企业评定工作中最高等级、最具权威的荣誉称号。

自公司创立以来，始终坚持自主研发、持续创新，以用户需求为导向，努力打造过硬的产品和服务，在市政给水、市政污水、烟气脱硝、化工氧化、空间消毒、泳池渔业等领域收获良好口碑。公司以发展绿色科技、铸造绿色工业为己任，先后入选国家鼓励发展的重大环保技术装备依托单位、环保装备制造业规范条件企业（污水治理领域、大气治理领域）。

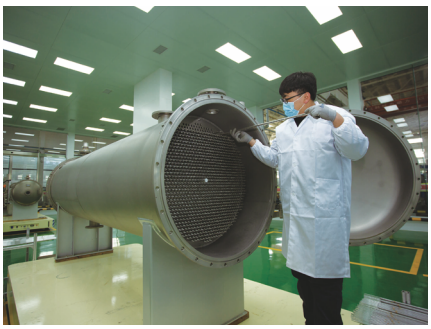
公司将继续依托科研创新和技术进步，推动企业发展，不断迭代出新，为用户提供稳定、先进、创造价值的产品，提供更多专业化、个性化的解决方案和服务，为行业发展变革创新赋能，为国家环保事业贡献力量!











爱侬康参编的《健康饮用水水质》团体标准实施

□ 供稿：青岛爱侬康科技产业有限公司

5 月 18 日，由中国生产力学会、清华大学、青岛饮料集团有限公司三方联合主办的《健康饮用水水质》团体标准发布会暨中国健康饮水工程进社区、进校园公益行动（青岛）启动仪式举行，青岛爱侬康科技作为参编单位出席了本次发布会。

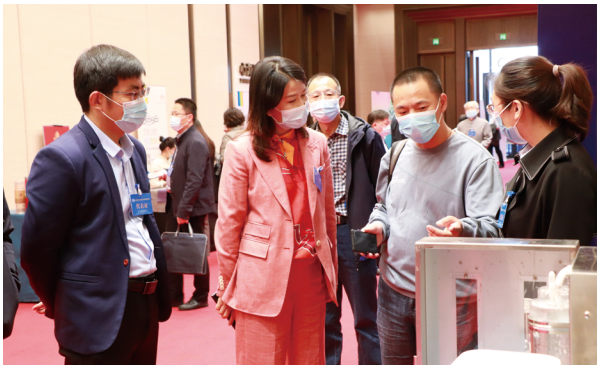
发布会期间，国家科学技术部、中国生产力学会、中国疾控中心、青岛市人民政府、清华大学等相关领导、院士、专家学者，以及全国企业代表针对爱侬康科技展台展示的活氧水多功能消毒机、家用净水机、臭氧发生器等产品进行了现场沟通与交流，并给予了充分肯定。

7 月 1 日，《健康饮用水水质》团体标准正式实施。《健康饮用水水质》团体标准将“安全饮水”理念提升为“健康饮水”，为促进产业升级奠定了基础，同时满足民众日益增长的健康消费需求。

爱侬康作为一家集研、产、销为一体的科技公司，将始终深入贯彻习近平总书记对守护国家水安全的重要指示和党中央国务院“健康中国 2030”的战略规划，将始终以臭氧科研产业化为核心，充分发挥电解臭氧核心技术优势，共同为健康饮水产业高质量发展，中国人民健康饮水事业，健康中国建设增砖添瓦，贡献力量。









十四五期间我国节能环保产业的发展趋势

□ 摘自：北极星大气网

“十四五”时期，是我国深入推进生态文明建设的关键期，也是以生态环境高水平保护促进经济高质量发展的攻坚期、持续打好污染防治攻坚战的窗口期，以及实现碳中和宏伟目标和美丽中国建设目标的奠基期。作为碳排放总量世界第一的大国，我国工业总体上尚未完全走出“高投入、高消耗、高排放”的发展模式困境，生态环境保护仍长期面临资源能源约束趋紧、环境质量要求持续提高等多重压力。节能环保产业作为兼具带动经济增长和应对环境问题双重属性的战略性新兴产业，将成为“十四五”时期支撑我国供给侧结构性改革的重要动能，产业规模将进一步扩大，也将进入高质量发展的快车道。

趋/势/一：绿色低碳引领发展，能源结构优化提速

2020 年 9 月，在联合国大会上，我国宣布了二氧化碳排放力争于 2030 年前达到峰值，努力争取 2060 年前实现碳中和的宏伟目标。优化能源结构和产业结构将成为“十四五”期间推进工业绿色低碳发展的重要途径。一方面，能源消费将保持低增速和低增量发展态势。煤化工等高碳排放项目将加速收紧，单位工业增加值能耗降幅有望超过 20%，清洁能源将成为能源消费增量主体。目前，我国太阳能、风能、水能可开发量分别超过 100 亿千瓦、35 亿千瓦、6 亿千瓦，供给量充足但利用率较低等问题突出。我们预计，“十四五”期间，储能技术研发和推广应用将加速，解决能源并网、能源消纳等关键技术，为加快优化能源结构奠定基础。另一方面，产业结构升级将加快能源结构高频次和高标准调整步伐。党的十九届五中全会明确提出，“十四五”时期将降低碳排放强度，支持有条件的地方率先达到碳排放峰值。以高经济效益、低能源消耗为主线的产业结构优化将成为各地“十四五”规划的重点，节能环保、清洁生产、清洁能源等绿色产业将迎来新一轮发展机遇。

趋/势/二：绿色制造水平提升，进一步推动绿色工厂和绿色园区建设

“十三五”时期，我国绿色制造体系建设任务基本完成，但电器电子、石油化工、汽车制造、机械装备、钢铁冶炼等高能耗、重污染行业仍存在产品全生命周期理念渗透率不足、绿色制造体系标准建设不完善、绿色制造核心环节存在瓶颈等问题。因此，加强核心关键技术攻关，构建更加完善的绿色制造技术体系，将成为“十四五”时期我国绿色制造体系建设的重点任务。进一步看，重点行业企业和工业园区仍是“十四五”时期绿色制造体系建设的主体，在绿色工厂创建过程中，提高清洁生产技术水平、改善末端治理效果、提升污染物资源化和无害化利用程度；以及在绿色园区创建过程中，提高可再生能源使用比例和能源梯级利用率、推动提升园区数字化和智慧化管理水平仍将是“十四五”时期全面推进绿色制造体系建设迫切需要突破的重点和难点。

趋/势/三：绿色制造加快推进协同融合，新型业态不断涌现

近年来，人工智能、纳米新材料、大数据等前沿技术的不断创新和突破，为我国节能环保技术创新发展带来诸多机遇。以水处理为例，通过定向培养高效脱氮除磷微生物菌种、采用抗污染的分离膜材料

等行业间协同融合手段，大幅提升了水处理效率和效果。通过与新一代信息技术相融合，更是催生了智慧环保等新业态，解决了环境及污染信息全面感知、环保数据高速传输，以及应急事件智能决策等传统环保工作痛点，使得应用场景不断拓展创新。2020年我国智慧环保市场规模预计将达到840亿元，相比2015年增长了165%。“十四五”期间，打破各行业间的应用壁垒，实现多领域协同融合将成为提升节能环保技术水平的重要路径，也将成为环保企业优化环保装备产品结构提高核心竞争力的重要方式。我们预计，随着物联网、云计算、遥感监测、地理信息系统(GIS)、数据挖掘与人工智能等技术的不断创新以及行业间协同融合的持续深入，智慧节能、物联环保等节能环保新型服务业态将不断涌现。

趋/势/四：面向防疫功能的环保新业态潜力将进一步释放

“十四五”期间，以下四个涉疫领域将迎来质变和快速发展。一是环卫及消杀将向智能化发展，例如大连甘井子区疫情期间开展智能垃圾分类及消杀试点工作，可在无人值守情况下实现垃圾减量14%。二是危废处理将向集中化发展，以目前的产生量和处理能力估算，预计到2022年，全年危废产生量将达到1亿万吨，处理能力缺口超过2000万吨，包括医废在内的危废处理能力提升刻不容缓。三是环境应急监测将向精准化发展，2020年环境监测市场规模同比增长25%，远高于前三年增长速度均值16%，预计到2025年精密环境监测设备市场规模将达到2400亿元。四是室内空气净化将向专业化发展，预计到2025年，室内空气净化行业市场规模将达2000亿元，其中，医疗场所专用的高精度专业化净化设备市场规模将达600亿元。

趋/势/五：行业集聚持续增强，“专精特优”成中小企业发展方向

目前，我国节能环保行业的集中度较欧美等发达国家还有一定差距。据统计，营收超百亿元的企业数量，美国有26家，我国有10家；固废行业CR3企业市场占比，美国达49.6%，我国仅7.8%；水处理行业CR3企业市场占比，美国达17.2%，我国仅8.1%。我国节能环保企业以中小企业为主，一方面，将技术、产品与服务相集成的节能环保业务综合服务模式可以快速增强企业技术实力和资本运作能力，促进中小企业以集团合作的方式规范发展，提高我国大型企业在全球市场上的竞争力；另一方面，我们也不能忽视全国90%的节能环保企业都是中小企业的现实。“十四五”期间，行业集中度将进一步增强，行业整体竞争力得到提升，拥有核心技术的中小企业更加趋向“专精特新”方向发展，中小企业专业化生产和协作配套能力将进一步提高，集成化与差异化相结合将助推我国节能环保产业良性发展。

趋/势/六：节能环保市场结构迎来重大变革调整

工业节能方面，“十三五”末，我国节能工程综合服务市场规模约2.0万亿元，占工业节能市场比例约为45.5%。“十四五”期间，高效节能技术的持续研发与突破将促使传统生产过程升级，包括变频控制技术、能量系统优化技术等高效节能技术将广泛融入到工业生产中，高效电机、余热余压利用等工业节能细分市场份额将逐步扩大。环保方面，“十三五”时期，水处理和固废处理始终占据我国环保市场前两位，约为40.0%和35.0%。

“十四五”期间，随着国家加大长江流域生态环境修复和黄河流域生态保护和高质量发展力度，以及陆续启动重点区域污染防治专项行动，环保市场将进一步向专业化、细分化调整，危废处理、环境修复和环境监测等新兴领域市场空间将加速释放，有望成为引领高附加值环节和推动环保产业高质量发展的突破口。

臭氧氧化 + 改良 AO 工艺应用于工业园区污水处理厂的提标改造

□ 摘自: 北极星水处理网

污水处理厂内部设置了大量处理设备，不同设备拥有不同的功能，需要结合污水处理需求，设计出一条科学合理的工艺流程路线，才能顺利去除污水中的各项污染物，达到国家要求的污水排放标准。本文对某项目污水处理工艺展开研究，原有 A/O 工艺存在一定的限制，借此选用改良 O/A 工艺，增加曝气池面积，配合臭氧催化氧化环节，快速转化难降解物质，提高可生化性的同时降低生物毒性。同时在设计工艺流程时，需考虑不同污染物的去除标准，最终该项目顺利完成，并取得良好效益。

0 引 言

近些年投入大量资金建设污水处理厂，保护周边水环境体系，取得了不小的成就。工业园区每天都会产生大量的工业污水，常规的污水处理厂并不能满足工业园区的污水处理需求，需要结合实际情况对污水处理厂进行升级改造，才能达到预计处理效果。具体以某工业园区污水处理厂的提标改造工程为研究实例，明确废水水量、水质及排放需求，设计出科学合理的工艺流程，引入臭氧氧化 + 改良 AO 工艺，合理设置构筑物，希望为今后的污水处理厂提标改造提供一定的参考借鉴。

1 项目背景

该工程为污水处理厂一期提标及二期扩建工程，具体位于樟树市演化工业基地污水处理厂，在扩建结束后，可以达到 3000 m^3/d 的日处理规模，预计在远期达到 6000 m^3/d 的总规模，总投资额约为 17664.57 万元。二期扩建项目改进污水处理厂工艺流程，引入臭氧氧化 + 改良 A/O 工艺，可以通过臭氧氧化的方式转化难降解物质，提高废水可生化性，减少生物毒性，同时改良后的 A/O 生化池可以转化有机物，回流后进行反硝化处理，达到脱氮的目的，处理后的污水达到一级 A 标准，完全符合国家污水处理要求。

2 废水水量、水质及排放要求

污水处理厂位于化工基地，在进行提标改造工程前，先确定污水废水水量、水质及排放要求，为后续的废水处理奠定良好的基础。首先，要确定废水水量，结合处理厂实际能力及周边化工基地的污水排放需求，预计废水处理规模可以达到 10000m^3/d。

对污水水质进行经过实地考察研究后统计各项数据，确定污水处理厂进水 pH 值在 6 ~ 7，水质偏酸性一些，内部含有大量的污染物：CODcr ≤ 500 mg/L；SS ≤ 400 mg/L；NH_3–N ≤ 35 mg/L；磷酸盐≤ 8.0 mg/L；Cr ≤ 2 000 mg/L。

根据国家规范制定合理的排放要求，污水处理厂遵循《污水综合排放标准》新改扩二级标准，同时提标改造以后，还需要增加芬顿氧化深度处理单元，要求污水处理厂出水水质达到《城镇污水处

理厂污染物排放标准》（GB18918—2002）的一级 B 标准，对各类污染物含量做出明确的规定：CODcr ≤ 60 mg/L；SS ≤ 20 mg/L；NH_3–N ≤ 15 mg/L；磷酸盐≤ 1.0 mg/L。

污水处理厂提标改造工程对出水水质有明确的要求，结合污水实际情况，设计出合理的路程工艺，才能满足污水处理厂每天 10 000 m^3 的处理任务。为此，该项目引入多种新型处理工艺，同时对整个流程工艺进行优化改造，利用臭氧氧化原理处理难降解物质，利用 A/O 生化池处理有机物，同时达到脱氮的目的，浮滤一体化工艺可以去除悬浮物，为后续的臭氧氧化提供良好的反应环境，使出水水质达到预计标准 [1]。

3 工艺流程

该项目污水处理工程改良工艺流程如图 1 所示。

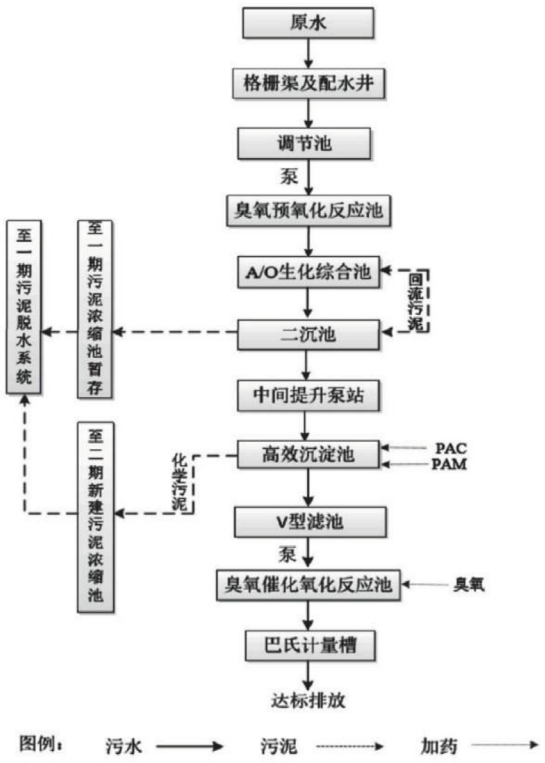


图 1 工艺流程

首先，污水处理厂收集到的原水会先进入到细格栅内，主要是为了去除大颗粒物质、长纤维悬浮物等，可以为后续污水处理环节减轻负担。格栅属于一种辅助设备，由平行栅条构成，倾斜放置在集水池的入口位置，一般保持 60° ~ 80° 的倾斜角度，可以实现固液分离。接下来，还要配备适合的配水井，主要用于分配污水，可以让下一级构筑物得到均匀的污水 [2]。

调节池主要是用于调节水流量的构筑物，可以减少流量变化对于污水处理厂的影响，设置在细格栅后面，在完成对污水的固液分离处理以后，流入调节池，在池内混合均匀，为后续的污水处理环节提供设计水量。

臭氧预氧化反应池可以攻击难降解基团，对其结构产生彻底破坏，使废水具备更强的可生化性，同时还可以通过氧化反应转化出大量的长分子物质，通过降解处理后得到小分子物质，减少生物毒性。根据臭氧氧化处理工艺特点，将该工艺用于生化预处理阶段，污水进入到臭氧反应池后会经历一系列的变化，提高整体的生化性，同时也会产生一些污泥物质，同时设置中间沉淀池，主要是为了用于消化回流细菌。

该工程采用了改良型 A/O 生化池，污水进入生化池以后，可以将有机物转化为二氧化碳及水，同时回流混合液还可以发生反硝化反应，达到脱氮的目的，还原水中的氮氧化物。改良型 A/O 工艺仍然采用原来的池型，系统固体停留时间在 50d ~ 100 d 以内，甚至可以生长更长的时间，系统处理的微生物数量更多，并且产泥率较低。A/O 改良池与缺氧池和好氧池合建到仪器，中间合理设置挡板装置，可以更好改造曝气池，结合实际的处理需求适当增加曝气池容积，可以有效减轻有机负荷。较原有 A/O

工艺相比，改良后的 A/O 工艺对曝气强度提出更高的要求，可以达到 85% 以上的去除率，为此将 A/O 池设置在生化处理段 [3]。

在污水完成生化处理以后，进入到二沉池内，实现对淤泥和污水的分离处理，在这个过程中，还可以去除一定的 SS 及 COD。二沉池主要在沉淀期发挥作用，在曝气和搅拌结束以后，活性污泥就会在重力作用下逐渐沉降到下方，上清液则处于池子的上部位置，污泥沉降基本处于静止状态，不会受到外界的干扰，可以快速沉淀，并且沉淀效率相对较高。在 A/O 工艺运行期间，污水先进入缺氧池及好氧池，处理后进入二沉池，产生一部分的污泥物质。

污水进入二沉池以后可以分离污泥及清水，出水则会进入到中间水池，暂存在池内一段时间，等待后续对污水的深度处理，结合实际的出水需求，提供稳定连续的进水，确保污水处理工艺可以正常运行，避免受到出水量的影响 [4]。

臭氧催化氧化反应池主要是利用臭氧 + 催化剂技术，让臭氧和有机物充分反应，提供固相催化效率，在污水环境下，臭氧催化剂会激发羟基自由基，在强氧化性的环境下化学键断链，容易降解的有机物，逐渐被氧化为二氧化碳及水资源，达到 COD 排放标准。

4 主要构筑物及参数设计

4.1 细格栅及配水井

细格栅及配水井构筑物结构类型为地下钢砼结构矩形池，设计参数：设计水量为 1085 m^3/h，外形尺寸为 12.9 m × 3.7 m × 2.35 m。主要设备有 2 台宽 1.6 m、长 505 m、栅隙 1 mm 的机械细格栅、2 只集渣桶、4 只尺寸为 600 mm × 600 mm 的铸铁镶铜闸门、3 条尺寸为 1200 mm × 300 mm 的出水堰。

4.2 调节池

调节池结构类型为地下钢砼结构矩形池，设计参数如下。

1）设计水量：835 m^3/h。

2）停留时间：12 h。

3）有效容积：10000 m^3。

4）有效水深：5.5 m。

5）外形尺寸：50 m × 36 m × 6.0 m。

主要设备为 4 台双曲面搅拌器、3 台调节池提升泵（2 用 1 备）。其中双曲面搅拌器叶桨转速：20 r/min ~ 30 r/min，叶轮直径：2800 mm，电机功率：11 KW；调节池提升泵为卧式离心泵，流量：415 m^3/h，扬程：11 m，功率：22 KW。

4.3 臭氧反应及 A/O 池

4.3.1 臭氧反应池

臭氧反应池结构类型为半地下钢砼结构矩形池，设计参数如下。

1）设计水量：835 m/h。

2）停留时间：1.2 h。

3）有效容积：1030 m^3。

4）总容积：1108 m^3。

5）外形尺寸：53 m × 3 m × 7 m。

主要设备为臭氧发生器，还有 90 个口径为 ϕ200，服务面积为 1.13 m^2，氧利用率为 30% 的钛板曝气器。

4.3.2 A/O 池

A/O 池结构类型为半地下钢砼结构矩形池，设计参数如下。

1）设计水量：835 m^2/h。

2）MLSS：3500 mg/L。

3）停留时间：26.4 h。

4）外形尺寸：53 m×65 m×7 m。

4 台双曲面搅拌器、24 台潜水推流器、4 台消化液回流泵、1660 只管式微孔曝气器以及 3 台鼓风机为主要设备。

4.4 二沉池

二沉池池结构类型为半地下钢砼结构圆形池，设计参数如下。

1）设计水量：420 m^3/h。

2）表面负荷：0.68 $m^3/m^2 \cdot h$。

3）有效容积：2250 m^3。

4）总容积：2480 m^3。

5）外形尺寸：ϕ28 m×4 m。

主要设备有 3 个。

1）2 台全桥周边传动刮泥机。设备参数：池体尺寸 ϕ28 m×4 m。周边线度 2 m/min ~ 3 m/min。电机功率 2×1.1 KW。

2）3 台污泥回流泵（2 用 1 备）。设备参数：Q=415 m^3/h；H=3 m；N=7.5 KW。

3）3 台剩余污泥泵（2 用 1 备）。设备参数：Q=50 m^3/h；H=15 m；N=5.5 KW。

4.5 中间水池

中间水池结构类型为半地下钢砼结构矩形池，设计参数如下。

1）设计水量：420 m^3/h。

2）有效容积：90 m^3/h。

3）总容积：105 m^3。

4）外形尺寸：6 m×5 m×3.5 m。

主要设备为 3 台中间水池提升泵，类型为卧式离心泵，设备参数：Q=415 m^3/s；H=7 m；N=15 KW。

4.6 浮滤一体化系统

V 型滤池在浮滤一体化系统中起到了重要的作用，结构类型为半地下钢砼结构矩形池，设计参数有 6 种。

1）平均设计水量：0.0575 m^3/s。

2）设计滤速：8 m/h。

3）过滤面积：30 m^2。

4）结构尺寸：10 m×3.0 m×4.7 m。

5）反洗水强度：5 $L/m^2 \cdot s$。

6）反洗气强度：15 $L/m^2 \cdot s$。

主要设备包括 4 台方闸门、3 台反冲洗泵以及 3 台反洗风机。

4.7 臭氧催化氧化反应池

臭氧催化氧化反应池结构类型为地上式钢砼结构矩形池，设计参数如下。

1）设计水量：1250 m/h。

2）池数：6 座。

3）单池水量：240 m^3/h。

4）空速 1.5 m^{-1}。

5）上升流速：6 m/h。

6）外形尺寸 6.3 m×6.3 m×8 m（单池）。

主要设备有规格为 3 mm ~ 5 mm 的多相催化剂、规格为 8 mm ~ 32 mm 的催化剂粒子垫层、2 台反洗风机、2 台回用水泵、3 台一期出水至催化反应塔提升水泵（2 用 1 备）。

5 运行效果

5.1 污水处理效果

结合樟树盐化工业基地污水处理厂的水质较复杂的特点，该文工程项目将调节池 + 臭氧预氧化 + 改良 AO + 二沉池 + 高效沉淀池 + V 型滤池 + 臭氧催化氧化作为处理工艺。投入运行后，运行效果较为明显。具体而言，运行结果为：出水氨氮浓

度 <5 mg/L，出水含磷量 <0.5 mg/L，污泥含水率 ≤ 65%，臭气处理达到《城镇污水处理厂污染物综合排放标准》中的一级 A 标准，此外在脱氮除磷时也能有效降解有机物，污水处理效果大大提高。

5.2 综合效益

由于采用改良后 A/O 工艺，运行费用有所减少，投资成本方面得到有效控制，实现经济效益的提高。通过采用改良工艺进行污水处理，避免出现较好的污染问题，而且工艺具有环保节能特点，环保效益也有所提高 [5]。

6 结束语

在工业园区污水处理厂提标改造过程中，最大的亮点就是应用臭氧氧化 +A/O 工艺，可以有效处理难降解有机物，结合污水处理要求设置大量的构筑物，包括细格栅、调节池、A/O 池、二沉池、臭氧催化氧化反应池等，将这些构筑物合理设置在污水处理流程路线上，预处理阶段采用臭氧氧化预处理工艺，生化处理段采用改良型 A/O 工艺，深度处理段采用氧化催化氧化工艺，由于臭氧拥有良好的消毒灭菌效果，可以快速消灭细菌及病原体，所以不需要额外设置消毒工艺。通过一系列的设计改造，最终顺利制定护理工艺路线，出水水质完全达到预计目标，达到国家污水排放标准。

参考文献

[1] 刘强 . 五段 AO+MBBR 工艺应用于污水处理厂提标改造 [J]. 中国给水排水，2019，35（16）：53–57.

[2] 王恒成 . 工业园区废水处理厂改造工艺的臭氧氧化试验 [J]. 广东化工，2019，46（23）：91–96.

[3] 刘巨波 . 深度处理工艺在山东某污水处理厂提标改造工程中的应用 [J]. 净水技术，2019，38（7）：33–37，77.

[4] 董洋， 汪德金， 余波 . 多级 AO 工艺用于全地下式北京碧水污水处理厂升级改造 [J]. 中国给水排水，2018，34（2）：59–62.

[5] 刘强 . 改良 AAO+ 深度处理工艺应用于乡镇污水处理厂工艺设计 [J]. 科技资讯， 2018，16（36）：77–78.



国林科技突破高浓度臭氧水设备关键技术——用于半导体清洗行业

□ 王欣明 青岛国林环保科技股份有限公司

近年来，随着全球集成电路市场逐渐步入成熟发展阶段，通讯系统、消费电子、集成电路、光伏发电等技术领域迅猛发展，集成电路制程工艺节点越来越先进，清洗环节的重要性日益凸显。随着线宽的微缩，晶圆制造的良率随线宽的缩小而下降，提高良率的方式之一就是增加清洗工艺。在高科技领域，半导体制造过程中，晶圆或器件清洗，去除有机物、颗粒和金属；硅上的薄氧化物的生成、表面处理、钝化；在微机电系统以及高科技光学系统清洁中，例如激光设备、平板显示器等的玻璃基板的清洁；在高纯度系统中的管道和设备的消毒和清洁；在低端的太阳能制作过程中的极板清洗等领域都会用到高浓度臭氧水。

传统清洗法大量使用 NH_4OH、HCL、H_2SO_4、H_2O_2 等化学试剂，高纯度的化学试剂增加工艺成本，同时也会带来环境污染和废液处理问题。高浓度臭氧水清洗法具有独特的技术优势：①氧化清洗彻底，速度快；②氧化后表面光滑无残留；③绿色氧化，氧化后转化成氧气；④无环境污染和废液处理问题。

目前国内市场上 90% 以上的高浓度臭氧水设备都是依赖美国进口，尤其在半导体晶圆制程等高科技领域，只有少部分的低端太阳能极板清洗领域采用国产设备。近年来，在全球半导体产业重心持续向中国大陆迁移的背景下，据 SEMI 统计，2019–2020 年韩国、中国大陆、中国台湾是世界前三大设备市场，2021 年以后中国大陆将是全球最大的设备市场。伴随着中美关系的紧张，很可能会导致卡脖子现象，各大半导体生产企业也在寻找新的替代者。国林科技作为国内臭氧行业的龙头企业，有责任有义务攻克此设备技术难关，充分参与市场竞争，打破这种垄断局面。

日前，青岛国林环保科技股份有限公司用于半导体清洗行业的高浓度臭氧水设备核心技术取得重大突破：①高浓度臭氧发生器制造技术；②反应装置液位控制技术；③高浓度臭氧水的混合制取技术；④在线臭氧水溶浓度检测技术。这些核心技术组装的用于半导体清洗行业的高浓度臭氧水设备经过测试，臭氧水浓度可以高达 50 PPm，并能实现臭氧水不同浓度的精准控制，满足半导体清洗行业应用需求。

高浓度臭氧水设备关键技术的突破，打破了我国集成电路半导体清洗行业技术长期被国外垄断的局面，为制造高浓度臭氧水设备打下了坚实基础，国林科技将围绕自身优势、提升核心技术，将会突破国外技术封锁与垄断，进而替代进口设备，在世界半导体行业有更多的话语权，与中国半导体业共同成长，为我国的科技发展贡献力量。

臭氧高级氧化技术在印染废水中的应用

□ 王丽滨[1]，刘 敏[1]，刘新旺[2]，陈泽军[2]，郭忠凯[3]

1. 北京首创股份有限公司 2. 北京金大万翔环保科技有限公司

3. 浙江金大万翔环保技术有限公司

摘要：广东地区某纺织工业园区进行印染废水处理工艺改造，原有工艺处理效果不佳，改造工程增加臭氧接触工艺用以脱色降 COD，改善可生化性，提高后续处理单元降解效果，用以满足工厂回用等需求。臭氧接触工艺处理印染废水中试试验结果显示，臭氧投量在 50 g/m^3 以上时，出水色度在 30 以下，平均降幅达 65%，；COD 降幅在 20 mg/L 左右，平均去除率为 36%，降解效果较好；对氨氮和总磷处理效果不明显。运行结果表明，改造工艺处理效果良好，色度去除效果显著，出水各项指标能稳定达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-2012) 特别排放限值标准。

关键词：臭氧氧化；COD；脱色；印染废水

1 引 言

广东某市纺织工业园区进行印染废水处理工艺改造，增加臭氧高级氧化技术进行脱色处理以提高出水水质。纺织行业生产废水源自生产工艺中的各个工序，包括染色、水洗、上浆、洗漂及脱水等环节[1]，废水中的污染物大部分产生在洗漂和脱水工序[2]，主要污染物包括上浆浆料（淀粉、聚乙烯醇 PVA）、洗漂废料（浮石渣、短纤维）、染色浆料（靛蓝染料、硫化染料）和印染助剂等[3]。废水中污染种类和浓度与纺织印染加工工艺相关，印染废水主要污染为碱度、COD 和色度。

处理印染废水的主流工艺有生物法、物化法和化学法[3, 4]。生物法降解工艺处理利用细菌、酶、真菌、藻类或植物的代谢能力来氧化或还原化合物[4-6]。它们通常在生物反应器中进行，整体运行成本较低。印染废水常用的生物降解工艺有 A^2O，SBR，MBR 和 BAF 等[6]。Muda[7] 和 Lade[8] 等人的研究表明利用厌氧 – 好氧两步组合工艺可以有效去除色度，COD 去除率可达 85%，TOC 去除率 52%；Arikan[9] 利用真菌处理印染废水，连续流反应器能实现 79% 的脱色和 68% 的 COD 去除率，间歇式反应器则能达到 98% 的脱色率和 70% 的 COD 的去除率。生物法在降解 COD 和脱色生物过程有几个局限性，只能转化可生物降解的化合物，有毒物质的存在可能会抑制生物过程[5]，处理反应时间较长。物化法有诸如 PAC 和 $FeSO_4$ 絮凝剂混凝沉淀处理，微滤、超滤为主的膜法处理工艺[3, 10]，Dotto[11] 等人利用有机絮凝剂可使印染废水 COD 降 83%，色度降 90%；Nadeem[12] 将超滤技术与纳滤技术结合去除印染废水，COD 和色度去除率高达 99%。物化法多是将水相中分散的污染物聚集转成固相去除[5]，混凝沉淀需要多个工艺单元，同时会引入化学药剂导致二次污染，膜滤工艺出水水质好，但运行成本较高，多用于末端处理或生产回用水。化学法则包括芬顿法，TiO_2、ZnO 等金属

氧化物光催化降解[13–16]，基于臭氧的高级氧化工艺，电化学氧化以及超声等工艺降解处理印染废水[17–21]，其中芬顿法普遍能去除 50–70% 的 COD[22–28]。化学法多是利用催化剂或化学药剂氧化降解废水中的污染物，化学药品也有引入二次污染的风险，同时由于氧化剂通常无选择性，处理废水负荷较大导致运行成本过高[4]。

基于生物法和化学法组合工艺处理印染废水在行业中有广泛的运用[28–30]。该组合工艺一种思路是化学工艺在前，生物工艺在后，充分利用化学工艺改善废水的可生化性，提高后续生物处理工艺去除效果，进一步利用生物工艺的低成本优势降解高浓度废水；另一种思路是化学工艺作为生物处理工艺后续工艺单元，经生物处理工艺处理的水质污染物浓度大幅降低，可有效降低化学法处理成本[5]。工业园区印染废水已有生物处理单元，但出水水质不能达标，工艺改造升级将在原有基础上增加高级氧化降解单元，故基于组合工艺的后一种思路，在原有生物降解工艺处理基础之上，增加臭氧接触工艺单元。该变更不会对原有处理工艺进行过多的变更，升级改造成本低，又能利用生物处理单元出水的污染物低等特点，降低臭氧工艺单元运行成本。利用臭氧高级氧化工艺可以进一步脱色降 COD，改善出水水质，使之符合《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287–2012) 以进一步排放，或经后续其他工艺进行深度处理进行中水或杂用水回用[17，31，32]。

2 工程概况和实验方法

纺织工业园区进行印染废水处理工艺改造，厂区远期的日处理水量 90000 m^3，计划处理后部分水进行中水回用，部分进入污水处理厂进行后续处理。厂区废水经调节池中和后 COD 在 1000–4000 mg/L，色度在 1000–12000 范围，pH 为 12。原有工艺是加药沉淀、氧化沟和好氧工艺处理，色度去除效果差，不符合排放标准。现进一步增加臭氧接触单元，利用臭氧的氧化及高级氧化作用去除污水中色度并降低 COD，使出水水质符合排放标准，并考虑进一步处理以进行中水回用。

印染废水主要污染是 COD 和色度。实验主要考察控制臭氧投加量对印染废水 COD 和色度的降解效果影响。经前序处理工艺单元处理，废水水质已大幅改善，臭氧工艺采用中试实验，中试日处理水量 624 m^3，中和水质 COD 40–50 mg/L，色度 70–120 之间，氨氮浓度介于 3–12 mg/L 之间，水质源自三沉池出水。

实验采用等离子体板式臭氧发生器，通过逆变谐振电源实行数字化控制，调整臭氧发生器变频器频率改变臭氧浓度，频率范围 26 Hz–64.8 Hz。降解 COD、色度、氨氮的实验在臭氧陶粒塔中进行，进水量维持在 26 m^3/h，停留时间控制在 15 min，臭氧曝气量维持在 7 m^3，从而通过调节频率实现对臭氧浓度的控制。

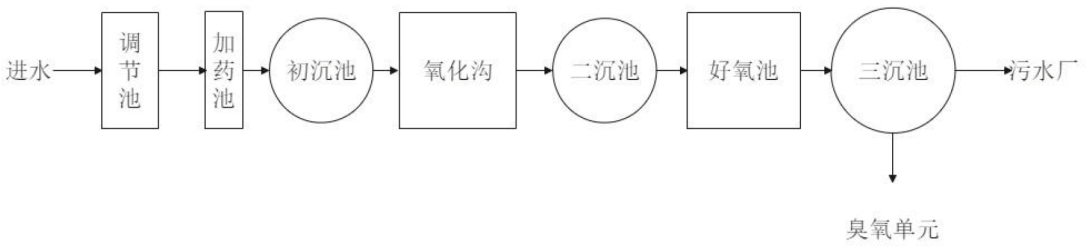


图 1 纺织工业园区废水处理工艺流程图

COD 测定按照 GB/T 119114 执行，色度测定按照 GB/T 11903 执行，氨氮测定按照 HJ/T195 执行，总磷测定按照 GB/T 11893 执行。

3 结　果

1. 臭氧浓度的控制

初始阶段随频率的提高，臭氧浓度逐步升高，当频率达到 50 Hz 时，臭氧浓度趋于稳定，基本维持在 60–70 g/m^3 的水平。试验中可通过控制变频器的频率有效控制臭氧生成浓度，进而控制水体中的臭氧浓度。

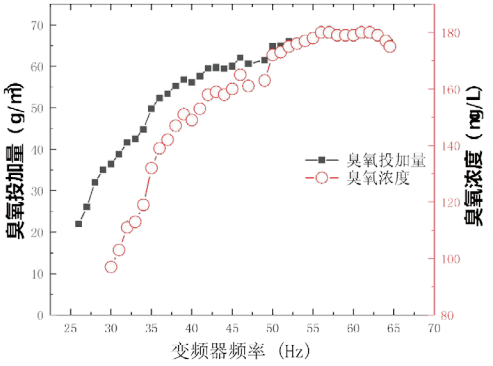


图 2 臭氧机在不同放电频率下产生的臭氧投加量及臭氧浓度

2.COD 降解实验

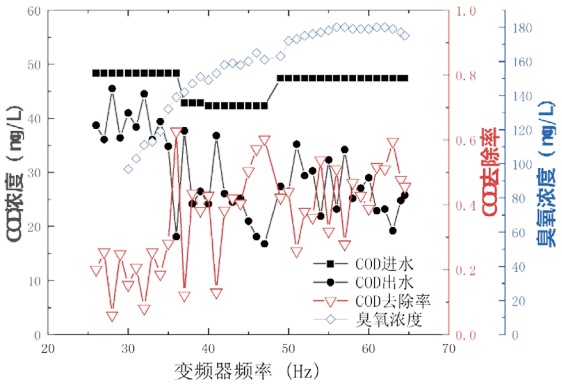


图 3 不同频率下的臭氧浓度和 COD 浓度变化曲线

经中试试验装置后，水中 COD 浓度呈现下降趋势，证实臭氧对 COD 具有去除作用。各个数据点的进水 COD 在 40–50 mg/L 之间，经臭氧氧化降解，COD 的降幅在 4–30 mg/L 不等，随着臭氧投加量的增加，降幅呈现增加的趋势。投加量小于 50 g/m^3 时，COD 降幅在 10 mg/L 附近波动，投加量大于 50 g/m^3 时，COD 降幅在 20 mg/L 附近波动， COD 的去除率在 12–60% 之间，平均去除量 16.9 mg/L，平均去除率 36.6%。随臭氧投加量增加，去除率整体表现为增加趋势。中间有个别数据点和附近数据点偏差较大，猜测这与实验过程中多种因素有关，由于停留时间短，反应不均匀影响采样点浓度。COD 的去除与水中组分有关，印染废水中一部分构成 COD 的物质可通过臭氧工艺进行有效地去除。

3. 色度去除实验

在不同的投加量下，色度都有明显降低，进水的色度在 70–120 之间，投加量大于 30 g/m^3 时，色度降幅都在 30 以上；投加量大于 50 g/m^3 时，色度降幅达到 55 倍以上，最高的降幅出现在调频 46 和 47 赫兹时，降幅超过 90，从 120 降到 25。出水的色度最好的可以达到 15，除去前面几个投加量较小的几个数据点，色度降幅普遍都在 50% 以上，高的可达 70–80%。平均去除降幅为 55，平均降幅 65.5%。臭氧在脱色方面展效果显著，臭氧工艺在处理印染废水脱色方面有突出优势。

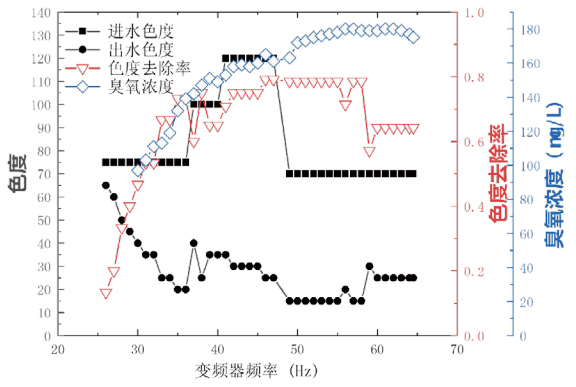


图 4 不同频率下的臭氧浓度和 COD 浓度变化曲线

4.NH_3–N 去除效果

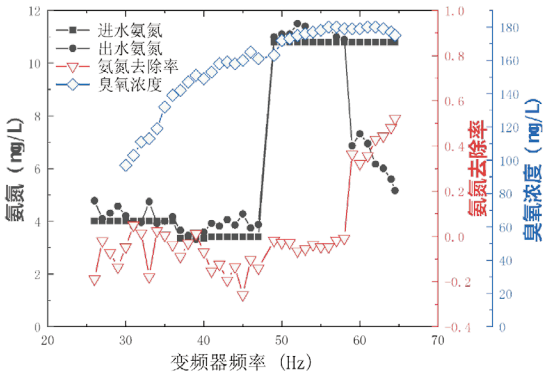


图 5 不同频率下的臭氧浓度和 NH_3–N 浓度变化曲线

在各个投加量下，出水 NH_3–N 的浓度变化不大，没有呈现出明显降低或升高的趋势，在该处理环节中，臭氧对氨氮没有明显的降解效果。

5. 日常运行试验

在臭氧接触工艺投入运行后，在日常运行中进行试验检测，验证处理效果的稳定性。在日运行过程中，臭氧投加量控制在 40–60 g/m^3，臭氧浓度在 130–180 mg/L 之间。COD 的去除率基本在 20%–50% 之间，色度降幅在 30%–80% 之间，氨氮和总磷在经臭氧工艺单元后没有显著变化。

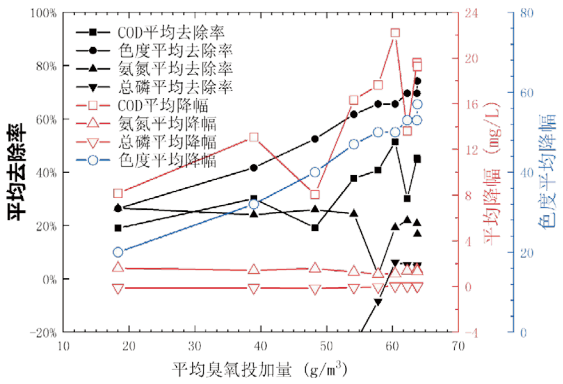


图 6 日常运行中不同目标物降解效果图

4 结 论

水厂进行升级改造后，臭氧对印染废水脱色效果显著，当臭氧投量在 140 mg/L 以上时，能控制出水色度在 30 以下；臭氧对 COD 也有较好的降解效果，可进一步降解 COD，控制出水 COD 在 40 mg/L 以下。对氨氮和总磷的去除效果不明显。臭氧接触氧化工艺处理印染废水脱色降 COD 效果显著，出水水质稳定可靠，能达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287–2012) 特别排放限值标准，基本满足《纺织染整工业回用水水质》（FZ/T 01107–2011）回用水和杂用水水质要求。

参考文献

[1] 胡龙生 , 陈斌 . 牛仔布染整废水的处理 [J]. 工业用水与废水 ,1999(01):3–5.

[2] 许佳敏 . 牛仔服装洗水废水处理工程实例 [J]. 广东化工 ,2019,46(16):129–130.

[3] 王开演 . 牛仔服饰生产废水处理研究进展 [J]. 广东化工 ,2017,44(07):197–198.

[4] Deng D, Lamssali M, Aryal N, et al. Textiles wastewater treatment technology: A review[J]. Water Environment Research, 2020.

[5] Paździor K, Bilińska L, Ledakowicz S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 376: 120597.

[6] Bhatia D, Sharma N R, Singh J, et al. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2017, 47(19): 1836–1876.

[7] Muda K, Aris A, Salim M R, et al. Sequential anaerobic–aerobic phase strategy using microbial granular sludge for textile wastewater treatment[J]. Biomass Now: Sustainable Growth Use, 2013: 231–264.

[8] Lade H, Govindwar S, Paul D. Low–cost biodegradation and detoxification of textile azo dye CI reactive blue 172 by Providencia rettgeri strain HSL1[J]. Journal of Chemistry, 2015, 2015.

[9] Arikan E B, Isik Z, Bouras H D, et al. Investigation of immobilized filamentous fungi for treatment of real textile industry wastewater using up flow packed bed bioreactor[J]. Bioresource Technology Reports, 2019, 7: 100197.

[10] Bes–Piá A, Mendoza–Roca J A, Roig–Alcover

L, et al. Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry[J]. Desalination, 2003, 157(1–3): 81–86.

[11] Dotto J, Fagundes–Klen M R, Veit M T, et al. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 208: 656–665.

[12] Nadeem K, Guyer G T, Keskinler B, et al. Investigation of segregated wastewater streams reusability with membrane process for textile industry[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 228: 1437–1445.

[13] Khandare R V, Govindwar S P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects[J]. Biotechnology Advances, 2015, 33(8): 1697–1714.

[14] Al–Mamun M R, Kader S, Islam M S, et al. Photocatalytic activity improvement and application of UV–TiO2 photocatalysis in textile wastewater treatment: a review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(5): 103248.

[15] Mengting Z, Kurniawan T A, Fei S, et al. Applicability of BaTiO3/graphene oxide (GO) composite for enhanced photodegradation of methylene blue (MB) in synthetic wastewater under UV–vis irradiation[J]. Environmental Pollution, 2019, 255: 113182.

[16] Khandare R V, Govindwar S P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects[J]. Biotechnology Advances, 2015, 33(8): 1697–1714.

[17] Blanco J, Torrades F, De la Varga M, et al. Fenton and biological–Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse[J]. Desalination, 2012, 286: 394–399.

[18] Gottschalk C, Libra J A, Saupe A. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications[M]. John Wiley & Sons, 2009.

[19] Behl K, Joshi M, Sharma M, et al. Performance evaluation of isolated electrogenic microalga coupled with graphene oxide for decolorization of textile dye wastewater and subsequent lipid production[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121950.

[20] Ganzenko O, Huguenot D, Van Hullebusch E D, et al. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(14): 8493–8524.

[21] Manenti D R, Mó denes A N, Soares P A, et al. Biodegradability and toxicity assessment of a real textile wastewater effluent treated by an optimized electrocoagulation process[J]. Environmental technology, 2015, 36(4): 496–506.

[22] Santos P B, Santos J J, Corrê a C C, et al. Plasmonic photodegradation of textile dye Reactive Black 5 under visible light: a vibrational and electronic study[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 371: 159–165.

[23] Blanco J, Torrades F, De la Varga M, et al. Fenton and biological–Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse[J]. Desalination, 2012, 286: 394–399.

[24] Fongsatitkul P, Elefsiniotis P, Yamasmit A, et al. Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry[J]. Biochemical Engineering Journal, 2004, 21(3): 213–220.

[25] Pham T T H, Phan D H. Color and cod removal of dyeing wastewater by combination treatment of coagulation and fenton oxidation[J]. Annual Report of FY 2003, The Core University Program between Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) and National Centre for Natural Science and Technology (NCST), 2004: 289–295.

[26] Papadopoulos A E, Fatta D, Loizidou M. Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(3): 558–563.

[27] Perkowski J, Jó źwiak W, Kos L, et al. Textile Wastewater Treatment by the Fenton Method[J]. Fibres & Text. East. Eur, 2006, 14: 114–119.

[28] 袁树森 , 张文华 , 刘迅雷 , 刘伟华 . 水解酸化—Fenton 试剂氧化处理牛仔服装洗水废水试验研究 [J]. 长春工程学院学报 (自然科学版),2017,18(03):88–91+96.

[29] 梅林春 , 吴乾元 , 黄满红 , 姚颖 , 丘培文 , 王文龙 , 李昂 . 混凝 – 生物接触氧化 – 臭氧氧化工艺对印染废水处理特性评价 [J]. 环境工程学报 ,2016,10(06):3043–3050.

[30] Punzi M, Nilsson F, Anbalagan A, et al. Combined anaerobic–ozonation process for treatment of textile wastewater: removal of acute toxicity and mutagenicity[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 292: 52–60.

[31] Krull R, DÖpkens E. Recycling of dyehouse effluents by biological and chemical treatment[J]. Water Science and Technology, 2004, 49(4): 311–317.

[32] Vajnhandl S, Valh J V. The status of water reuse in European textile sector[J]. Journal of environmental management, 2014, 141: 29–35.

臭氧高级氧化组合技术应用于垃圾渗滤液NF浓缩液处理工程—总氮去除问题的分析

□ 涂云飞 江苏康尔环境科技有限公司

摘要：通过对现有实际工程案例臭氧高级氧化工艺的探讨，结合实际案例中NF浓缩液总氮的去除效果，通过数据的对比和分析，总结出该工艺在实际运行中存在的问题，对今后该工艺在NF浓缩液处理工程的设计和运行提供参考。

关键词：高级氧化；垃圾渗滤液；总氮；氨氮

国内垃圾渗滤液处理技术在过去的十几年间经历了飞速的发展，从最初的混凝沉淀＋简单生物处理去除色度，到现在的多段生化工艺＋双膜处理技术，该工艺以其稳定高效的工艺特点，也让其成为国内渗沥液处理行业的首选。但NF浓缩液一直是绝大部分渗沥液厂的一个处理难点，现目前，绝大部分渗沥液厂的浓缩液都是通过回灌填埋场的方式进行处理，但是长时间的回灌会导致难降解有机物和盐分的累积，最终将会影响现有的生化处理工艺。此次通过对现有NF浓缩液处理工艺过程中总氮的去除问题进行分析总结，为今后类似项目的设计提供参考。

1、项目概况

本项目为成都市某垃圾填埋场垃圾渗滤液处理项目，垃圾渗滤液处理规模为2000 m^3/d（包含1000 m^3填埋场渗滤液处理任务和1000 m^3垃圾发电厂渗滤液处理任务）。渗滤液处理工艺为UABF+A/O+A/O+MBR+NF+RO+DT+高级氧化，其中设计的NF浓缩液处理量为80 m^3/d。浓缩液处理单元设计水质见下表1：

表1 设计进出水指标

项目	进水水质	出水水质标准
COD_{Cr}/（mg/L）	≤15000	≤100
BOD_5/（mg/L）	≤150	≤30
总氮/（mg/L）	≤100	≤40
氨氮/（mg/L）	≤25	≤25
悬浮物/（mg/L）	≤30	≤30

2、浓缩液处理工艺流程

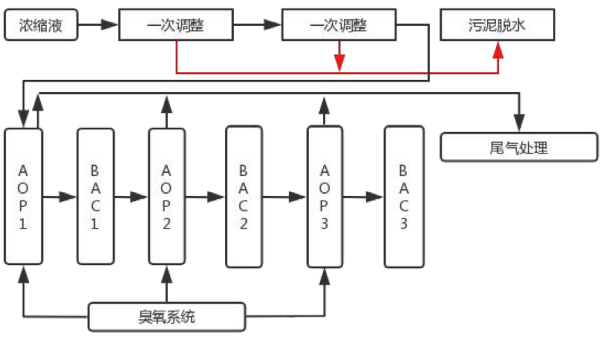


图1 臭氧高级氧化工艺流程图

该工艺流程为：一次调整＋二次调整＋AOP+BAC，其中一次调整是通过投加混凝剂去

除大部分胶体粒子性状的大分子有机物，该工艺段对 COD 的去除率能达到 80% ~ 85%。二次调整是通过投加碳酸钠，形成钙镁的碳酸盐，将 pH 控制在 10.5 以上，达到去除水中钙镁离子的目的，钙镁离子的去除率能达到 90% 以上。二次调整完以后的水进入后端的 SHAS(AOP+BAC) 工艺进行深度氧化处理。

该工艺对氮的去除依托两个阶段：一、通过混凝剂将大分子有机物从水中分离的过程，部分含氮有机物会在此阶段被一起从水中分离，此阶段的有机氮去除率在 50% 左右；二、通过 BAC 进行反硝化，利用反硝化菌将氧化阶段形成的硝态氮还原为氮气。

同时为了验证 BAC 的反硝化效果，项目调试期分别在 BAC2 和 BAC3 内投加了一定量的生化污泥（取至渗滤液前端生化池），且投加了一定量碳源，来促进反硝化过程。

该项目 NF 浓缩液中的总氮主要是以有机氮形式存在，硝态氮≤ 10 mg/L，氨氮≤ 2 mg/L。

3、调试运行数据

下表 2 为 2020 年 3 月至 2020 年 9 月期间，调试运行数据。

表 2 2020 年 3 月—2020 年 9 月调试运行数据

日期	总氮平均值（mg/L）								氨氮平均值（mg/L）							
	进水	混凝	AOP1	BAC1	AOP2	BAC2	AOP3	BAC3	进水	混凝	AOP1	BAC1	AOP2	BAC2	AOP3	BAC3
2020 年 3 月	125.2	58.1	58.0	55.4	55.2	44.2	44.1	35.6	2.0	1.8	1.8	1.7	1.7	2.1	2.0	1.8
2020 年 4 月	130.1	57.1	56.5	55.0	54.9	40.1	39.8	30.1	1.8	1.7	1.7	2.2	2.3	2.9	3.0	3.2
2020 年 5 月	138.5	63.4	62.8	58.8	58.0	42.2	42.0	31.1	1.8	1.8	1.8	3.9	4.0	5.0	5.1	5.5
2020 年 6 月	142.5	68.3	68.1	60.2	60.1	45.7	45.4	32.2	1.6	1.6	1.5	8.9	9.0	14.1	14.3	15.2
2020 年 7 月	128.8	60.5	59.9	50.9	50.7	39.7	39.5	28.7	1.7	1.7	1.7	12.3	12.4	19.4	19.9	20.0
2020 年 8 月	136.7	67.6	66.6	58.5	58.0	43.2	43.1	34.3	1.5	1.5	1.6	6.7	7.0	10.5	10.8	15.2
2020 年 9 月	141.8	66.7	65.3	55.4	55.0	44.3	44.2	32.1	1.4	1.4	1.5	6.5	6.9	10.2	10.1	13.5
日期	硝态氮平均值（mg/L）								有机氮推算平均值（mg/L）							
	进水	混凝	AOP1	BAC1	AOP2	BAC2	AOP3	BAC3	进水	混凝	AOP1	BAC1	AOP2	BAC2	AOP3	BAC3
2020 年 3 月	5.5	6.0	18.4	15.8	20.1	9.1	18.6	10.1	117.7	50.3	37.8	37.9	33.4	33.0	23.5	23.7
2020 年 4 月	6.2	6.0	17.3	15.8	22.1	7.3	15.5	5.8	122.1	49.4	37.5	37.0	30.5	29.9	21.3	21.1
2020 年 5 月	5.4	5.3	19.5	15.5	20.2	4.4	14.3	3.4	131.3	56.3	41.5	39.4	33.8	32.8	22.6	22.2

2020年6月	7.2	7.1	20.1	12.2	19.3	4.9	15.0	1.8	133.7	59.6	46.5	39.1	31.8	26.7	16.1	15.2
2020年7月	8.0	8.2	20.6	11.6	16.7	5.7	12.1	1.3	119.1	50.6	37.6	27.0	21.6	14.6	7.5	7.4
2020年8月	5.8	6.0	18.8	10.7	18.6	3.8	14.2	5.4	129.4	60.1	46.2	41.1	32.4	28.9	18.1	13.7
2020年9月	4.7	4.8	18.7	8.8	17.0	6.3	16.1	4.0	135.7	60.5	45.1	40.1	31.1	27.8	18.0	14.6

分析表 2 调试运行数据，可以得出以下几点：

1、总氮在混凝沉淀阶段有很好的去除效果，特别是有机氮的去除，基本上能达到 50% 以上的去除率，此阶段的无机氮基本上不会有去除效果。

2、从氨氮统计数据可以看出，氨氮的产生主要集中在 BAC 反应阶段，且氨氮产生以后只会逐步累积，AOP 和 BAC 反应阶段基本上对于形成的氨氮没有去除效果。3、4、5 月基本上只有微弱的上涨，6、7 月上涨明显，主要集中在 BAC1 和 BAC2 如下图 2 氨氮数据趋势图所示，在对 BAC1 和 BAC2 进行规律反冲洗后，8、9 月数据趋于稳定。氨氮上涨主要原因是 BAC 内生长的厌氧菌对含氮有机物进行的氨化反应，规律适当的反冲洗能有效降低氨氮的产生。

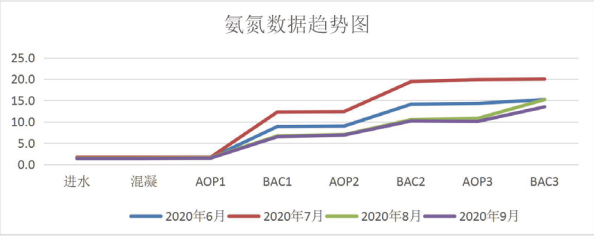


图 2 氨氮数据趋势图

3、从硝态氮数据可得出图 3 硝态氮降级趋势图，从中可以看出，BAC 反应段反硝化反应效果明显，特别是 BAC2 和 BAC3，在 BOD 不足的情况下，外加碳源，反硝化效果依然明显。

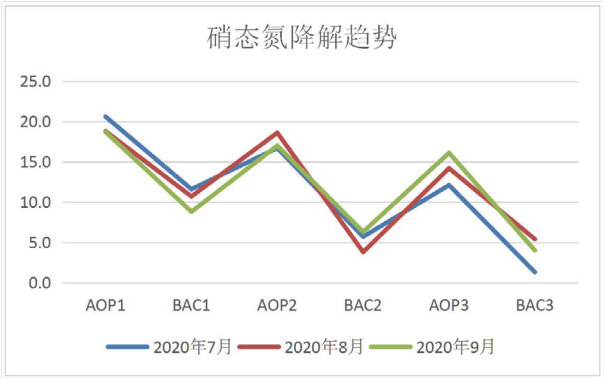


图 3 硝态氮降解趋势

4、结 语

从半年的调试数据来看，在浓缩液总氮浓度不超过 150mg/L 的情况下，该工艺基本能稳定总氮出水达标。同时由于臭氧氧化能有效的提高 B/C，多级氧化 + 生物活性炭的工艺设计，能大大的降低为进行反硝化而需要投加的碳源，对于很多其他类型污水厂的提标改造项目也具有很大的参考价值。

参考文献

[1] 邱家洲，王国华，徐品虎等．臭氧高级氧化组合技术处理垃圾渗滤液达标 [J]. 中国给水排水，2011, 27(23): 104~108.

[2] 陆少鸣，黄海真，方平等．臭氧生物活性炭在给水深度处理中的应用 [J]. 水处理技术，2006, 32(10): 57~59.

[3] 乔锋，沈燕，邱家洲等．臭氧高级氧化组合技术用于垃圾渗滤液深度处理 [J]. 中国给水排水，2013, 29(18): 124~127.

“十四五”循环经济发展规划

□ 摘自：中华人民共和国国家发展和改革委员会网站

发展循环经济是我国经济社会发展的一项重大战略。“十四五”时期我国进入新发展阶段，开启全面建设社会主义现代化国家新征程。大力发展循环经济，推进资源节约集约利用，构建资源循环型产业体系和废旧物资循环利用体系，对保障国家资源安全，推动实现碳达峰、碳中和，促进生态文明建设具有重大意义。为深入贯彻党的十九届五中全会精神，贯彻落实循环经济促进法要求，深入推进循环经济发展，制定本规划。

——总体要求——

一、总体思路

以习近平新时代中国特色社会主义思想为指导，全面贯彻党的十九大和十九届二中、三中、四中、五中全会精神，深入贯彻习近平生态文明思想，按照党中央、国务院决策部署，立足新发展阶段，贯彻新发展理念，构建新发展格局。坚持节约资源和保护环境的基本国策，遵循“减量化、再利用、资源化”原则，着力建设资源循环型产业体系，加快构建废旧物资循环利用体系，深化农业循环经济发展，全面提高资源利用效率，提升再生资源利用水平，建立健全绿色低碳循环发展经济体系，为经济社会可持续发展提供资源保障。

二、工作原则

- 坚持突出重点
- 坚持问题导向
- 坚持市场主导
- 坚持创新驱动

三、主要目标到 2025 年

循环型生产方式全面推行，绿色设计和清洁生产普遍推广，资源综合利用能力显著提升，资源循环型产业体系基本建立。废旧物资回收网络更加完善，再生资源循环利用能力进一步提升，覆盖全社会的资源循环利用体系基本建成，资源利用效率大幅提高，再生资源对原生资源的替代比例进一步提高，循环经济对资源安全的支撑保障作用进一步凸显。

主要资源产出率比 2020 年提高约 20%

单位 GDP 能源消耗、用水量比 2020 年分别降低 13.5%、16% 左右

农作物秸秆综合利用率保持在 86% 以上

大宗固废综合利用率达到 60%

建筑垃圾综合利用率达到 60%

废纸利用量达到 6000 万吨

废钢利用量达到 3.2 亿吨

再生有色金属产量达到 2000 万吨，其中再生铜、再生铝和再生铅产量分别达到 400 万吨、1150 万吨、290 万吨

资源循环利用产业产值达到 5 万亿元

—— 重点任务 ——

一、构建资源循环型产业体系，提高资源利用效率

1. 推行重点产品绿色设计
2. 强化重点行业清洁生产
3. 推进园区循环化发展
4. 加强资源综合利用
5. 推进城市废弃物协同处置

二、构建废旧物资循环利用体系，建设资源循环型社会

1. 完善废旧物资回收网络
2. 提升再生资源加工利用水平
3. 规范发展二手商品市场
4. 促进再制造产业高质量发展

三、深化农业循环经济发展，建立循环型农业生产方式

1. 加强农林废弃物资源化利用
2. 加强废旧农用物资回收利用
3. 推行循环型农业发展模式

—— 重点工程与行动 ——

五大工程

- 城市废旧物资循环利用体系建设工程
- 大宗固废综合利用示范工程
- 循环经济关键技术与装备创新工程
- 建筑垃圾资源化利用示范工程
- 园区循环发展工程

—— 六大行动 ——

行动：再制造产业高质量发展

提质行动：废弃电器电子产品回收利用

推进行动：汽车使用全生命周期管理

专项行动：塑料污染全链条治理

推进行动：快递包装绿色转型

行动：废旧动力电池循环利用

—— 政策保障 ——

- 健全循环经济法律法规标准
- 完善循环经济统计评价体系
- 加强财税金融政策支持
- 强化行业监管

—— 组织实施 ——

· 国家发展改革委

加强统筹协调和监督管理，充分发挥循环经济工作部际联席会议机制作用，及时总结分析工作进展，切实推进本规划实施。

· 各有关部门

按照职能分工抓好重点任务落实，并加强与节能、节水、垃圾分类、“无废城市”建设等相关工作的衔接。

· 各地

要高度重视循环经济发展，精心组织安排，明确重点任务和责任分工，结合实际抓好规划贯彻落实。

城市废旧物资循环利用体系建设工程

由国家发展改革委、商务部会同自然资源部、工业和信息化部、住房城乡建设部等部门组织实施。

园区循环化发展工程

由国家发展改革委会同工业和信息化部等部门组织实施。

大宗固废综合利用示范工程

由国家发展改革委、工业和信息化部会同生态环境部、农业农村部、林草局等部门组织实施。

建筑垃圾资源化利用示范工程

由住房城乡建设部会同国家发展改革委等部门组织实施。

循环经济关键技术与装备创新工程

由科技部会同国家发展改革委等有关部门组织实施。

再制造产业高质量发展行动

由国家发展改革委、工业和信息化部会同有关部门组织实施。

废弃电器电子产品回收利用提质行动

由国家发展改革委、生态环境部会同工业和信息化部、商务部、供销合作总社等部门组织实施。汽车使用全生命周期管理推进行动由国家发展改革委、商务部会同工业和信息化部、公安部、生态环境部、交通运输部、海关总署等部门组织实施。

塑料污染全链条治理专项行动

由国家发展改革委、生态环境部会同工业和信息化部、商务部、住房城乡建设部、农业农村部、市场监管总局、邮政局、供销合作总社等部门组织实施。

快递包装绿色转型推进行动

由国家发展改革委、邮政局会同工业和信息化部、生态环境部、交通运输部、商务部、市场监管总局等部门组织实施。

废旧动力电池循环利用行动

由工业和信息化部会同国家发展改革委、生态环境部等部门组织实施。

完善循环经济统计评价体系

由国家发展改革委、统计局会同工业和信息化部、商务部、生态环境部等部门组织实施。



臭氧在鲜切果蔬加工中的应用

□ 邓朝阳[1]，王 锋[2]，苏小军[1,2]，李清明[1]，郭时印[1]，郭红英[1]，张锦钰[1]，石 柱[1]，唐兰芳[1]

1. 湖南农业大学 食品科学与技术学院 2. 湖南省作物种质创新与资源利用重点实验室

摘要：鲜切果蔬属于生鲜食品，加工造成的机械损伤会引发一系列不利的生理生化反应，导致鲜切果蔬货架期变短，限制了鲜切果蔬工业的发展。臭氧（水）处理是一种高效、环保、节能的杀菌保鲜技术，可用于鲜切果蔬的杀菌保鲜。文章对臭氧（水）在鲜切果蔬保鲜中的应用进行了综述，介绍了臭氧（水）在鲜切果蔬加工中的研究现状，并对其应用前景进行了展望，以期为臭氧在鲜切果蔬工业中的应用提供参考。

关键词：鲜切果蔬；臭氧；生理生化反应；杀菌保鲜

鲜切果蔬是指以新鲜果蔬为原料，通过分级、清洗、修整、去皮、切分、保鲜、包装等过程处理后，经低温运输进入冷柜销售的果蔬成品或半成品，也称最少加工果蔬、半加工果蔬、轻度加工果蔬等[1-2]。鲜切果蔬具有新鲜、营养、卫生、方便、利用率高等特点。随着人们生活节奏的不断加快，鲜切果蔬制品越来越受到人们的喜爱[3]，近年来全球消费趋势上涨，对它的研究投入不断增加[4-5]。然而，果蔬在切割加工中受到去皮、切分等机械损伤，机体抵御能力下降，产生一系列不良的生理生化变化，例如褐变、衰老、软化、营养物质消耗、异味、微生物腐败等[6-9]，加速了鲜切果蔬变质过程，导致货架期变短，限制了鲜切果蔬加工业的发展[10]；此外病原微生物污染增加了消费者患食源性疾病的风险[11]，近年报道的与鲜切产品相关的食源性疾病案例增加的情况，已经引起了公众的广泛关注[12-13]。鲜切果蔬加工中良好的清洗工序不仅可以减少产品的病原微生物含量，还可以保持果蔬品质，延长货架期。目前常用的清洗消毒剂主要有次氯酸钠、二氧化氯、过氧化氢、臭氧及电解水，各有优缺点。

臭氧（O_3）是一种强氧化剂和消毒剂，溶于水可形成臭氧水，臭氧水同样具有很强的杀菌能力[14]。臭氧符合一般认为安全（generally recognized as safe，GRAS），1997 年被美国食品药品监督管理局（Food and Drug Administration，FDA）批准为可直接接触食品的消毒剂[15]。臭氧通过破坏微生物细胞膜结构、酶、核酸导致细胞死亡，从而减少微生物数量[16]；降低果蔬在贮藏期间的新陈代谢速率，氧化果蔬呼吸期间产生的新陈代谢产物，间接推迟果蔬贮藏期间的成熟和减缓衰老[16]，维持或改善食品质量，延长贮存期与货架期[17-18]；臭氧本身不稳定，可自行分解为无毒的氧气[19-20]，无残留、无二次污染，安全可靠[21]，满足食品加工业的要求，可用于鲜切果蔬保鲜、防霉、运输和保藏[22]。臭氧处理被认为是一种极具发展前景的绿色的鲜切果蔬保鲜技术。近年来，国内外学者对臭氧保鲜在鲜切果蔬中的应用进行了大量的研究，本文对臭氧在鲜切果蔬保鲜中的应用及作用机制进行了综述。

1 臭氧（水）对鲜切果蔬的保鲜机理

臭氧（水）在鲜切果蔬保鲜应用中具有杀菌、消除乙烯、降低呼吸强度、降低营养物质消耗、控制质量损失、维持硬度、减缓变色等作用，可有效延缓鲜切果蔬的劣变，延长货架期。臭氧在部分鲜

切果蔬保鲜中的应用及效果见表 1。

表 1 臭氧在部分鲜切果蔬保鲜中的应用及效果

品种	处理条件	效果	参考文献
西兰花	2.0 mg/L 的臭氧化水处理 15 min	与对照组(自来水)相比,失重率降低 24.37 %,V_C(抗坏血酸,ascorbic acid)含量提高 40.7 %,多酚氧化酶(polyphenol oxidase,PPO)活性降低 23.5 %,过氧化物酶(peroxidase,POD)活性降低 25.6 %	[14]
藕片	1.2 mg/L 臭氧水处理 5 min	抑制 PPO 活性、降低呼吸强度、失重率和菌落总数、维持硬度和可溶性固形物含量	[16]
青椒	6.42 mg/cm^3 臭氧处理 15 min	降低呼吸速率和丙二醛(malondialdehyde,MDA)含量,增强了 POD、超氧化物歧化酶(superoxide dismutase,SOD)和苯丙氨酸解氨酶(L-phenylalanine ammonia-lyase,PAL)活性,抑制了 PPO 活性	[17]
甜椒	9 mg/L 臭氧熏蒸 6 h	大肠杆菌 O157,鼠伤寒沙门氏菌和单增李斯特菌群分别减少 2.89,2.56 $\log_{10}$ CFU/g 和 3.06 $\log_{10}$ CFU/g	[18]
苹果	1.4 mg/L 臭氧水处理 5 min 和 10 min	第 12 天的对照样品相比,总菌数分别减少了 1.8 $\log_{10}$ CFU/g 3 和 2.13 $\log_{10}$ CFU/g,降低苹果乙烯产量、PPO 和 POD 活性、总酚和 MDA 含量,延缓了苹果的质量恶化并提高了它们的抗氧化能力	[22]
甜瓜	0.8 mg/L 臭氧水处理 3 min	总微生物数量小于 2 $\log_{10}$ CFU/g	[23]
胡萝卜	200 mg O_3/h 臭氧化水中处理 10 min	85 %RH,(6±1) ℃气调(2 %O_2,5 %CO_2 和 93 %N_2)储存最长可达 30 d,减少了木质化,保持了鲜切胡萝卜的质量	[24]
猕猴桃	0.2 mg/L10 ℃臭氧水处理 2 min	未观察到初始菌群的显著(P<0.05)减少和颜色参数(明亮度 L^*,颜色饱和度 C^*,色度 h^*)的明显变化(P<0.05)	[25]
马铃薯	2 mg/L 臭氧水溶液预处理 1 min	切片有(P≤0.05)更高的 L^* 值和更低的 a^* 值(a^* 表示红绿程度),减少了褐变,不影响好氧平板计数(aerobic plate count,APC)和 PPO 活性	[26]
“海沃德”猕猴桃	0.7 mg/L 的臭氧水浸渍 5 min	可以减缓鲜切猕猴桃贮藏期间可溶性固形物含量、色差值(L^*,a^*)和 V_C 含量的下降,并可以显著降低鲜切猕猴桃表面的细菌总数,4 ℃货架期由 10 d(对照组纯净水浸泡)延长至 14 d 时细菌总数保持在 10^6 CFU/g 以内,对失重率和可滴定酸含量没有显著影响	[27]
苹果	1.00 mg/L 15 ℃臭氧水处理 5 min	5 ℃贮藏 9 d 的菌落总数仅是对照的 1.7%,同时抑制了苹果的褐变,延缓了果实硬度、可溶性固形物和 V_C 含量的下降,降低了失重率	[28]
茄子	1.8 mg/L 臭氧水处理 5 min	降低鲜切茄子的褐变度、质量损失率、PPO 活性、呼吸强度,减少可溶性固形物的下降,并且对微生物有杀灭作用	[29]
莲藕	0.3、0.6 mg/L 臭氧水浸泡 12 min	可以降低鲜切莲藕褐变度和失重率(P<0.01),且 0.3 mg/L 臭氧比 0.6 mg/L 效果好;当贮存时间由 8 d 延长为 12 d 时,总酚含量变化不大,PPO 和 POD 活性下降较快	[30]
鸡毛菜	1.0 mg/L 臭氧水处理 5 min	与对照相比,失重率降低 44.19 %,黄化指数降低 55.04 %,叶绿素含量提高 46 %,POD 活性提高 30.26 %,相对电导率降低 18.75 %,MDA 含量降低 31.07 %,可溶性蛋白含量提高 21.15 %,可溶性糖含量没有变化,对 V_C 无保护作用,菌落总数减少 2 $\log_{10}$ CFU/g	[31]
杭白菜	1.8 mg/L 臭氧水清洗 5 min	延缓叶绿素含量的降低(P<0.05),保持鲜切杭白菜感官品质,菌落总数维持在较低的水平	[32]
菠菜	0.3 mg/L 臭氧水处理 10 min	减缓样品失重率的上升,V_C 含量的下降和黄化现象的恶化	[33]
生菜	0.5 mg/L~1.5 mg/L 臭氧水处理 5 min	延缓鲜切生菜 V_C、叶绿素含量的下降,减缓黄化速度	[34]
南瓜	2.0、4.0 mg/L 臭氧水分别处理 2、5、10 min	鲜切南瓜表面的细菌总数、霉菌和酵母菌总数均低于自来水处理组(P<0.05),可以抑制南瓜切口的褪黄白化,延缓南瓜硬度的下降速度	[35]
苹果	1.4 mg/L 臭氧水处理 5 min	降低褐变相关酶活性和总酚含量,抑制 β-Gal(β-半乳糖苷酶,β-Galactosidase)和 α-L-Af(α-L-阿拉伯呋喃糖苷酶,α-L-Arabino-furanosidase)活性来减少对细胞壁物质的降解,减缓其质构劣变	[36]
胡萝卜	40 mg/L 的臭氧水处理 10 min	保持鲜切胡萝卜的硬度和脆度,降低失重率,延缓 V_C 的降解和表面微生物的生长和繁殖	[37]
蜂蜜菠萝,香蕉 ′pisang mas′ 和番石榴	暴露于流速(8±0.2) mL/s 臭氧中 20 min	菠萝和香蕉的总酚和类黄酮含量显着增加,同时伴随 FRAP(ferric reducing ability of plasma)和 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)值的增加,番石榴情况相反,同时降低了 3 种水果的 V_C 含量	[38]
木瓜	(9.2±0.2) μL/L 臭氧处理 20 min	总酚含量增加了 10.3 %,V_C 含量比对照组减少了 2.3 %,抗氧化成分不变,减少了微生物数量,对大肠杆菌的抑制效果比对嗜温细菌更有效	[39]
辣椒	0.7 μL/L 气态臭氧暴露 3 min	嗜温菌,嗜冷菌和真菌种群分别减少了 2.5、3.3、1.8 $\log_{10}$ CFU/g	[40]
散叶生菜	1.8 mg/L 臭氧水结合 100 mg/L 次氯酸钠清洗 10 min	保持 V_C 和叶绿素的含量,抑制微生物的生长繁殖和 PPO 活性,第 12 天时细菌总数仍低于腐败变质上限(6 lg (CFU/g)),质量损失率仍低于 5%	[41]

1.1 抑制或杀灭微生物

臭氧能与微生物细胞壁脂类双键反应，穿入菌体内部，作用于蛋白和脂多糖，改变细胞的通透性，从而导致微生物死亡[16]；同时可破坏微生物的细胞器、酶系统和 DNA、RNA，破坏其新陈代谢，对各种致病性微生物均有极强的杀灭效果，具有广谱、高效的杀菌效果[42]。鲜切产品中常见的食源性致病菌主要有：大肠杆菌 O157：H7、沙门氏菌、单增李斯特氏菌、金黄色葡萄球菌和志贺氏菌属等[43]。Alwi 等[18]发现鲜切甜椒暴露于 9 mg/L 臭氧 6 h，大肠杆菌 O157，鼠伤寒沙门氏菌和单增李斯特菌群分别减少了 2.89、2.56 log_{10} CFU/g 和 3.06 log_{10} CFU/g。臭氧在水中的分解产生羟基自由基，它是主要的活性氧化剂，氧化还原电位为 2.07 V，因此具有很强的氧化、杀菌功能，可有效抑制细菌、孢子和病毒生长[44]。Liu 等[22]用臭氧水处理鲜切苹果 5 min 和 10 min，发现与第 12 天的对照样品相比，菌落总数分别减少了 1.83 log_{10} CFU/g 和 2.13 log_{10} CFU/g。Botondi 等[23]发现鲜切甜瓜经 0.8 mg/L 臭氧水处理 3 min，4 ℃储存 7 d，菌落总数小于 2 log_{10} CFU/g。

1.2 降低果蔬呼吸强度

臭氧（水）能快速氧化分解消除乙烯[45]，攻击细胞膜上的呼吸酶[16]，从而降低果蔬呼吸强度，降低其新陈代谢速率，减缓生理老化过程[46]。Chauhan 等[24]发现，与保持在低温（6±1）℃下的对照样品（单独气调储存和臭氧化水处理）相比，气调与臭氧的组合最大限度地降低了鲜切胡萝卜的呼吸和乙烯释放速率，贮藏期最长可达 30 d。Liu 等[22]发现臭氧水处理可降低鲜切苹果乙烯产量，可以将保质期延长至 10 d。Chen 等[17]发现臭氧处理可降低鲜切青椒的呼吸速率。

1.3 控制果蔬变色

臭氧可控制鲜切果蔬的外观色泽变差，研究发现臭氧水处理的鲜切猕猴桃切片未观察到颜色参数（L*，C*，h*）的显著变化[25]；经受臭氧水溶液的马铃薯切片具有更高的 L* 值和更低的 a* 值，显著减少了褐变[26]；张丽华等[27]发现臭氧水处理可以减缓鲜切猕猴桃贮藏期间色差值（L*，a*）的下降；这与其他研究结果类似[28–30]，原因可能与臭氧可破坏褐变相关酶（如多酚氧化酶）结构、降低其活性及代谢速率、延缓变色有关。

一些鲜切果蔬在贮藏中会出现脱绿、黄化等现象，主要原因是酶对叶绿素的降解，另外有研究指出乙烯可促进叶绿素的降解，而用臭氧（水）处理鲜切蔬菜，可利用臭氧对叶绿素降解相关酶的钝化作用和对乙烯的氧化消除作用来减缓叶绿素的降解[47]，从而达到控制鲜切果蔬变色的目的，相关研究表明臭氧（水）处理可延缓果蔬叶绿素降解，减慢黄化速度[31–34]，也可以抑制鲜切南瓜切口的褪黄白化[35]。

1.4 维持果蔬细胞膜完整，控制果蔬质构劣变

臭氧可破坏细胞壁、细胞膜代谢相关的酶结构，降低其活性，延缓细胞壁的降解和膜脂过氧化，降低自由基含量，从而减小组织细胞膜的损伤，维持果蔬细胞膜完整[28]，控制鲜切果蔬质构劣变，延长保质期。刘程惠[36]发现臭氧水处理能通过抑制鲜切苹果的 βGal 和 α–L–Af 活性来减少对细胞壁物质的降解，减缓其质构劣变。相对电导率是衡量细胞膜透性的重要指标，MDA 含量是植物细胞膜质过氧化程度的体现，二者通常用来衡量果蔬细胞膜的完整性。闫帅[31]发现与对照相比，臭氧水浸泡的鲜切鸡毛菜相对电导率降低 18.75 %，MDA 含量降低 31.07 %，贮藏时间由 6 d 延长至

10 d ~ 12 d。宋遵阳等[37]研究发现臭氧水中处理可以有效保持鲜切胡萝卜的硬度和脆度。

1.5 维持或提高果蔬抗氧化性

臭氧可用于最低限度加工的新鲜食品工业，以提高鲜切水果的抗氧化状态，而这对于储存稳定性和安全性是至关重要的[38]。抗氧化防御系统由一系列抗氧化酶如 SOD、POD、CAT（过氧化氢酶，catalase）组成，是一种能抑制组织氧化反应的重要酶系统，有利于延长鲜切果蔬的保质期[17]。研究发现臭氧处理增强了鲜切青椒中 POD、SOD、PAL 的活性，同时抑制了 PPO 的活性，增强抗氧化防御系统的有效性[17]。Yeoh 等[39]发现臭氧处理可以减少新鲜木瓜的微生物数量而不会消耗其自身的抗氧化成分。Alothman 等[38]发现臭氧处理可增加菠萝和香蕉的铁还原 / 抗氧化能力（FRAP）和 1，1–二苯基 –2– 苦基肼基（DPPH）自由基清除活性。

1.6 减少果蔬营养成分及质量损失

臭氧具有强氧化性，可降低微生物含量，消除乙烯乙醛乙醇等不良代谢产物，抑制细胞内氧化酶，使果蔬的代谢水平有所降低[48]，从而减小鲜切果蔬的质量损失[40]，同时会对一些营养物质产生一定的影响[47]。Chauhan 等[24]发现臭氧化水处理减少了木质化，并保持了鲜切胡萝卜的质量。Yeoh 等[39]发现臭氧处理的鲜切木瓜总酚含量增加了 10.3 %。Alothman 等[38]发现臭氧处理的菠萝和香蕉的总酚和类黄酮含量显著增加。闫帅[31]发现臭氧水浸泡的鸡毛菜可溶性蛋白含量比对照高 21.15 %，可溶性糖含量无明显差异。相关研究显示臭氧（水）处理可有效控制果蔬中可溶性固形物的下降[16，27–29]，另外能够延缓果蔬中抗坏血酸（VC）的下降[14，27–28，32–34，37，41]，原因可能是臭氧产生的负氧离子具有较强的穿透力，可阻碍糖代谢的正常进行[29]，抑制细胞内氧化酶，使果蔬的代谢水平有所降低[48]，从而降低 VC、可溶性固形物等营养成分的损失。

1.7 其他保鲜作用

用臭氧水处理鲜切果蔬，臭氧不仅可以杀灭水中的病毒和微生物，还可以减少水中的有机物质。水中的悬浮物在臭氧的作用下絮凝，锰（Mn）、铁（Fe）、银（Ag）、镍（Ni）、汞（Hg）、镉（Cd）、铅（Pb）等金属离子可以被去除，因此臭氧可以提高水质，起到消毒、杀菌和除臭的作用[49]，保障生产用水清洁卫生，同时，臭氧水能氧化果蔬表面农药等残存的有害物质，降低其残留量，保证产品安全卫生[48]。另外，臭氧能氧化一些饱和、非饱和的有机物质，能破除高分子链及简单烯烃类物质，对环境有害气体具有降解作用，具有很强的除霉、腥、臭等异味的功能[48]，可用于生产环境消毒和产品贮藏运输。

2 臭氧处理存在的问题

臭氧（水）处理是现代鲜切果蔬工业广泛使用的冷杀菌技术之一，是一种高效、环保、节能的保鲜技术，目前国内外学者对臭氧在鲜切果蔬中的应用进行了大量的研究，发现鲜切果蔬用臭氧（水）处理可提高商品价值，延长其货架期。然而，臭氧在鲜切果蔬保鲜领域的应用仍存在以下几方面问题：（1）对果蔬的某些营养成分有不良影响。Beckerson 等[50]研究认为，较高浓度的臭氧不仅提高了果蔬细胞膜的相对电导率，增加了膜透性，而且破坏了叶绿素和类胡萝素，Karaca 等[51]发现臭氧处理（950 μL/L，20 min）的欧芹切片中的抗坏血酸，总酚含量和抗氧化活性分别比对照样品低 40.1 %，14.4 % 和 41.0 %，Alothman 等[38]发现臭氧增强了鲜切蜂蜜菠萝、香蕉和番石榴的抗

氧化能力，却降低了 VC 含量，Aguayo 等[52]研究发现 7 μL/L 的臭氧处理会破坏鲜切西红柿的香气成分；（2）影响保鲜效果的因素较多，对生产条件要求较高，臭氧（水）浓度[30]、pH 值、处理时间[29]、微生物种类[18]、温度[16]、相对湿度[53]、包装方式[54]，与其他保鲜方式的协同[55-60]等均会影响保鲜效果；（3）臭氧不稳定，易于分解[61]，难以储存，需现场制取现场使用；（4）臭氧使用安全问题。臭氧可能会导致头痛，眼睛、鼻子、喉咙和呼吸道刺激[62]，肺损伤（慢性呼吸道疾病，水肿和出血）[63]；另外臭氧有潜在的腐蚀性[64]。

3 展 望

臭氧（水）保鲜拥有多种有效的抑菌途径，抑菌保鲜效果好，相比其他保鲜技术，有着独特的优势，在鲜切果蔬生产中有很好的应用前景，尤其是我国的鲜切果蔬工业仍处于发展的初级阶段。因此，利用绿色、高效、节能的臭氧（水）保鲜技术对果蔬进行鲜切加工，对推动我国果蔬工业的发展具有重大意义。未来臭氧在鲜切果蔬保鲜领域的应用还有以下几方面需要进一步研究：（1）进一步研究臭氧（水）的保鲜适用范围，深入到分子水平研究其保鲜机理，研究其对果蔬一些生物活性成分的影响，明确适合其保鲜的果蔬品种，并进行保鲜条件优化；（2）复合保鲜技术的研究，研究臭氧与其他保鲜方式（物理保鲜、化学保鲜等）的协同作用，进一步提高保鲜效果等；（3）权衡臭氧保鲜的优势和缺陷，结合鲜切果蔬生产成本及其商品价值综合考虑是否需要应用臭氧处理；（4）发挥臭氧对水质、空气的消毒杀菌和去除异味的作用，大力应用于生产用水、生产贮藏环境，保障产品安全；（5）行业标准的制定，为保障从业人员的安全，更加科学合理地使用臭氧，需制订臭氧生产和使用标准，同时对相关从业人员进行严格的技术培训，推广臭氧保鲜技术的规范化使用，促进其健康发展，推动我国鲜切果蔬工业向前发展。

参考文献

[1] 董妍，胡文忠，姜爱丽 . 鲜切果蔬中生物保鲜剂的研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报 ,2015,6(7): 2409-2414

[2] Ölmez H, Kretzschmar U. Potential alternative disinfection methods for organic fresh-cut industry for minimizing water consumption and environmental impact[J]. LWT-Food Science and Technology, 2009,42(3): 686-693

[3] Mepba H D, Eboh L, Banigo D E B. Effects of processing treatments on the nutritive composition and consumer acceptance of some Nigerian edible leafy vegetables[J]. African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development, 2007, 7(1): 1-18

[4] Oliveira M, Abadias M, Usall J, et al. Application of modified atmosphere packaging as a safety approach to fresh-cut fruits and vegetables-A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2015,46(1): 13-26

[5] Siddiq M, Sogi D S, Dolan K D. Antioxidant properties, total phenolics, and quality of fresh-cut 'Tommy Atkins' mangoes as affected by different pre-treatments[J]. LWT-Food Science and Technology,2013, 53(1): 156-162

[6] Finnegan E, O' Beirne D. Characterising deterioration patterns in fresh -cut fruit using principal component analysis. II: Effects of ripeness stage, seasonality, processing and packaging[J]. Postharvest Biology and Technology, 2015, 100: 91-98

[7] Curutchet A, Dellacassa E, Ringuelet J A, et al. Nutritional and sensory quality during refrigerated storage of fresh-cut mints (Mentha × piperita and M. spicata)[J]. Food chemistry, 2014, 143: 231-238

[8] Kim D H, Kim H B, Chung H S, et al. Browning control of fresh-cut lettuce by phytoncide treatment[J]. Food chemistry, 2014, 159: 188-192

[9] Mantilla N, Castell-Perez M E, Gomes C, et al. Multilayered antimicrobial edible coating and its effect on quality and shelf-life of fresh-cut pineapple (Ananas comosus) [J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 51(1): 37-43

[10] Hodges D M, Toivonen P M A. Quality of fresh–cut fruits and vegetables as affected by exposure to abiotic stress[J]. Postharvest Biology and Technology, 2008, 48(2): 155–162

[11] Ramos B, Miller F A, Brand 勉 o T R S, et al. Fresh fruits and vegetables—an overview on applied methodologies to improve its quality and safety[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies ,2013, 20: 1–15

[12] Callej ó n R M, Rodr í guez –Naranjo M I, Ubeda C, et al. Reported foodborne outbreaks due to fresh produce in the United States and European Union: trends and causes [J]. Foodborne pathogens and disease,2015,12(1): 32–38

[13] Stephan R, Althaus D, Kiefer S, et al. Foodborne transmission of Listeria monocytogenes via ready –to –eat salad: A nationwide outbreak in Switzerland, 2013–2014[J]. Food control,2015,57: 14–17

[14] 王宏延 , 曾凯芳 , 贾凝 , 等 . 不同质量浓度臭氧化水对鲜切西兰花贮藏品质的影响 [J]. 食品科学 , 2012,33(2): 267–271

[15] Tzortzakis N, Singleton I, Barnes J. Deployment of low–level ozoneenrichment for the preservation of chilled fresh produce[J].Postharvest Biology and Technology,2007,43(2): 261–270

[16] 李新楠 . 臭氧对藕片胀袋微生物的抑制及其保鲜效果研究 [D]. 武汉 : 华中农业大学 ,2015

[17] Chen J, Hu Y, Wang J, et al. Combined Effect of Ozone Treatment and Modified Atmosphere Packaging on Antioxidant Defense System of Fresh–Cut Green Peppers[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2016,40(5): 1145–1150

[18] Alwi N A, Ali A. Reduction of Escherichia coli O157, Listeria monocytogenes and Salmonella enterica sv. Typhimurium populations on fresh–cut bell pepper using gaseous ozone[J]. Food Control,2014,46: 304–311

[19] Atungulu G G, Pan Z. Microbial decontamination of nuts and spices[M]//Microbial Decontamination in the Food Industry. Amstel dam :Elsevier, 2012: 125–162

[20] Kim J G, Yousef A E, Khadre M A. Ozone and its current and future application in the food industry[M]// Advances in Food and Nutrition Research. Amstel dam :Elsevier, 2003: 167–218

[21] 陈梦曦 , 李欣洋 , 吴媚 , 等 . 载体定量杀菌试验检测臭氧消毒效果的改进研究 [J]. 现代预防医学 ,2018, 45(12): 2222–2224,2240

[22] Liu C, Ma T, Hu W, et al. Effects of aqueous ozone treatments on microbial load reduction and shelf life extension of fresh–cut apple[J].International Journal of Food Science & Technology, 2016, 51 (5):1099–1109

[23] Botondi R, Moscetti R, Massantini R. A comparative study on the effectiveness of ozonated water and peracetic acid in the storability of packaged fresh–cut melon[J].Journal of food science and technology,2016,53(5): 2352–2360

[24] Chauhan O P, Raju P S, Ravi N, et al. Effectiveness of ozone in combination with controlled atmosphere on quality characteristics including lignification of carrot sticks[J]. Journal of Food Engineering,2011,102(1): 43–48

[25] Beirão–da–Costa S, Moura–Guedes M C, Ferreira–Pinto M M, et al.Alternative Sanitizing Methods to Ensure Safety and Quality of Fresh–Cut Kiwifruit[J]. Journal of food processing and preservation,2014, 38(1): 1–10

[26] Calder B L, Skonberg D I, Davis–Dentici K, et al. The Effectiveness of Ozone and Acidulant Treatments in Extending the Refrigerated Shelf Life of Fresh–Cut Potatoes[J]. Journal of food science,2011,76(8): S492–S498

[27] 张丽华 , 纵伟 , 李青 , 等 . 臭氧水处理对鲜切猕猴桃品质的影响 [J]. 食品工业科技 ,2015,36(8): 315–319

[28] 侯玉茹 , 牛琳 , 王宝刚 , 等 . 鲜切苹果臭氧水杀菌工艺研究 [J]. 食品工业 ,2017,38(2): 121–125

[29] 王肽 , 谢晶 . 臭氧水处理对鲜切茄子保鲜效果的研究 [J]. 食品工业科技 ,2013,34(15): 324–328

[30] 张永清 . 臭氧对鲜切莲藕酶促褐变的影响 [J]. 湖北农业科学 ,2017,56(13): 2502–2505

[31] 闫帅 . 鲜切鸡毛菜保鲜技术研究 [D]. 杨凌 : 西北农林科技大学 ,2014

[32] 雷昊 , 谢晶 , 乔永祥 , 等 . 清洗杀菌方式对鲜切杭白菜保鲜效果的影响 [J]. 食品与机械 , 2016, 32(12): 105–107,217

[33] 王丹 , 张向阳 , 马越 , 等 . 不同清洗剂对鲜切菠菜处理效果的影响 [J]. 食品工业 ,2015,36(6): 113–116

[34] 林永艳 , 谢晶 , 朱军伟 , 等 . 清洗方式对鲜切生菜保鲜效果的影响 [J]. 食品与机械 ,2012,28(1): 211–213

[35] 富新华 . 鲜切南瓜的微生物污染及臭氧水杀菌效果研究 [J]. 保鲜与加工 ,2015,15(1): 28–31

[36] 刘程惠 . 鲜切苹果腐败霉菌侵染生物学机理及其臭氧防控研究 [D]. 沈阳 : 沈阳农业大学 ,2016

[37] 宋遵阳 , 徐云峰 , 关惠 , 等 . 臭氧水对鲜切胡萝卜贮藏

品质的影响 [J]. 食品工业科技 ,2016,37(8): 326–329

[38] Alothman M, Kaur B, Fazilah A, et al. Ozone–induced changes of antioxidant capacity of fresh –cut tropical fruits [J]. Innovative food science & emerging technologies,2010,11(4): 666–671

[39] Yeoh W K, Ali A, Forney C F. Effects of ozone on major antioxidants and microbial populations of fresh–cut papaya[J].Postharvest Biology and Technology,2014,89: 56–58

[40] Horvitz S, Cantalejo M J. Effects of ozone and chlorine postharvest treatments on quality of fresh–cut red bell peppers[J].International journal of food science & technology,2012,47(9): 1935–1943

[41] 乔永祥 , 谢晶 , 雷昊 , 张栓栓 . 复合清洗方式对鲜切散叶生菜品质的影响 [J]. 包装工程 ,2017,38(11): 11–16

[42] Pandiselvam R, Sunoj S, Manikantan M R, et al. Application and kinetics of ozone in food preservation[J]. Ozone: Science & Engineering,2017,39(2): 115–126

[43] Kim J, Moreira R, Castell–Perez E. Simulation of pathogen inactivation in whole and fresh–cut cantaloupe (Cucumis melo) using electron beam treatment[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 97(3):425–433

[44] Tzortzakis N, Chrysargyris A. Postharvest ozone application for the preservation of fruits and vegetables[J]. Food Reviews International,2017,33(3): 270–315

[45] 苏苗 , 罗安伟 , 李圆圆 , 等 . 采后 O3 处理对使用 CPPU 猕猴桃贮藏品质及其抗性酶活性的影响 [J]. 现代食品科技 ,2018,34(3): 46–53,76

[46] 季丽丽 , 梁芸志 , 陈存坤 , 等 . 不同浓度臭氧气体处理对采后西葫芦贮藏品质的影响 [J]. 食品安全质量检测学报 ,2017,8(8): 3185–3191

[47] 王宏延 , 曾凯芳 , 贾凝 , 等 . 臭氧水在鲜切蔬菜贮藏保鲜中应用的研究进展 [J]. 食品科学 ,2012,33(21): 355–358

[48] 刘燕 . 典型果蔬的综合保鲜包装技术研究 [D]. 无锡 : 江南大学 ,2008

[49] 冯卫强 . 脉冲臭氧发生器的研制及其在烟气治理中的应用 [D]. 杭州 : 浙江大学 ,2017

[50] Beckerson D W, Hofstra G. Effects of sulphur dioxide and ozone,singly or in combination, on membrane permeability [J]. Canadian Journal of Botany,1980,58(4): 451–457

[51] Karaca H, Velioglu Y S. Effects of ozone treatments on microbial quality and some chemical properties of lettuce, spinach, and parsley[J]. Postharvest Biology and Technology,2014,88: 46–53

[52] Aguayo E, Escalona V H, Artés F. Effect of cyclic exposure to ozone gas on physicochemical, sensorial and microbial quality of whole and sliced tomatoes[J]. Postharvest Biology and Technology, 2006,39(2): 169–177

[53] Glowacz M, Rees D. The practicality of using ozone with fruit and vegetables[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016,96(14): 4637–4643

[54] Horvitz S, Cantalejo M J. Application of ozone for the postharvest treatment of fruits and vegetables[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition,2014,54(3): 312–339

[55] Sandhya. Modified atmosphere packaging of fresh produce: Current status and future needs[J]. LWT–Food Science and Technology,2010,43(3): 381–392

[56] 余江涛 , 谢晶 . 臭氧水处理结合气调包装对鲜切生菜保鲜效果的影响 [J]. 食品与机械 ,2015,31(1): 111–115

[57] 华璐云 , 雷桥 , 谢晶 . 臭氧协同气调包装对鲜切叶菜的保鲜作用研究 [J]. 食品工业科技 ,2012,33(1): 354–358

[58] Silveira A C, Aguayo E, Artés F. Emerging sanitizers and Clean Room packaging for improving the microbial quality of fresh –cut ‘Galia’melon[J].Food Control,2010,21(6): 863–871

[59] 王丹 , 张向阳 , 马越 , 等 . 不同清洗水结合使用对鲜切胡萝卜及菠菜的清洗效果研究 [J]. 食品工业 ,2015,36(7): 1–4

[60] 刘晓燕 , 李洪怡 , 苏燕 , 等 . 臭氧和超声波对鲜切莲藕品质影响的主成分分析 [J]. 食品与发酵工业 ,2018,44(5): 148–155

[61] Chawla A S, Kasler D R, Sastry S K, et al. Microbial decontamination of food using ozone[M]// Microbial decontamination in the food industry. Cambridge:Woodhead Publishing,2012: 495–532

[62] Artés F, Gómez P, Aguayo E, et al. Sustainable sanitation techniques for keeping quality and safety of fresh –cut plant commodities [J].Postharvest Biology and Technology,2009,51(3): 287–296

[63] de Candia S, Morea M, Baruzzi F. Eradication of high viable loads of Listeria monocytogenes contaminating food –contact surfaces [J].Frontiers in microbiology,2015,6: 733

[64] Sapers G M. Disinfection of contaminated produce with conventional washing and sanitizing technology[M]//The Produce Contamination Problem. Amstel dam :Elsevier, 2014: 389–431

催化臭氧氧化深度处理工业废水的研究及应用

□ 彭澍晗，吴德礼

同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室，上海污染控制与生态安全研究院

摘要：催化臭氧技术由于能促进臭氧分解产生无选择性的羟基自由基，有效解决难降解有机污染物去除率低的问题，提升废水矿化率和臭氧利用率，已成为当前工业废水深度处理领域的应用研究热点。鉴于工业废水成分复杂、催化剂种类繁多，使得工业废水的催化臭氧化处理的运行效果、控制参数和机理过程存在差异。通过分析目前工业废水催化臭氧化深度处理的相关应用研究，对其影响因素、工艺类型、机理过程进行介绍，总结技术的应用局限性，并对其发展趋势进行展望。

关键词：催化臭氧化；工业废水；深度处理；催化剂

环保部最新的全国环境统计公报数据显示，2015 年我国工业废水排放总量和化学需氧量排放总量分别达到了 199.5 亿 t 和 293.5 万 t。工业废水排放量尽管在逐年下降，但排放总量规模仍然巨大，是我国当前重要的环境污染治理难题。工业废水中的有机污染物大多具有生物毒性且结构复杂稳定，使得常规的生物处理不足以对废水实现达标处理。臭氧氧化技术由于具有较强的氧化效果且工艺过程简单，在水处理领域被广泛关注。但是由于臭氧与有机物的反应具有选择性，其在水中的溶解度和稳定性较低，造成了臭氧利用率较低和投加量较高等问题，限制了臭氧氧化技术在当前工业废水深度处理领域中的应用[1]。催化臭氧氧化技术旨在利用催化剂加速臭氧的分解过程，促进氧化电位高达 2.80 V 的无选择性羟基自由基的产生，增加间接氧化途径在对有机物高效去除过程中所占的比重。近年来，通过制备并投加催化剂以提升臭氧对难降解工业废水处理效率的技术应用已成为国内外的研究热点。

1 工业废水的催化臭氧氧化处理研究进展

当前针对工业废水深度处理的催化臭氧氧化方法主要分为均相催化以及非均相催化两大类[2]。其中均相催化臭氧主要是利用过渡金属离子与臭氧进行反应促进自由基的生成，或是与有机物反应形成更易被臭氧降解的络合物加速对污染物的降解。非均相催化臭氧则主要利用催化剂表面的活性基团，促进臭氧在表面的吸附分解行为实现催化过程，常见的催化剂主要分为过渡金属氧化物催化剂、金属负载型催化剂、矿物类催化剂和活性炭型催化剂。

1.1 催化剂类型

笔者对近三年在国内针对催化臭氧处理工业废水的研究论文中所使用的催化剂类型进行总结，结果表明，当前对均相催化剂的研究仅占 13.1%，主要包括过渡金属离子催化与紫外 UV 催化两类，但由于均相催化存在着催化剂易流失、回收困难、使用寿命短、能耗高、易造成二次污染等缺点[3]，因而在工业废水处理领域中更倾向于使用更稳定耐用的非均相催化剂。非均相催化剂中又以过渡金属

氧化物及其负载型催化剂为主。但金属氧化物不耐酸、易溶出的问题同样限制了催化臭氧技术的应用，因而具有更强稳定性的负载型催化剂是当前研究的主要方向。为活性组分提供载体主要基于4点：（1）提高比表面积；（2）增加活性位点；（3）提升结构稳定性；（4）降低活性组分团聚程度。对查阅文献中负载型催化剂的载体种类进行了总结，发现活性炭、氧化铝、陶粒是当前最常见的3种载体类型，分别占44.7%、23.4%、14.9%。此外，利用一些常见固体废弃物如粉煤灰、沸石、秸秆、凹凸棒土等作为载体的研究也开始得到报道。而作为给水处理领域中常见的臭氧催化剂活性炭，近年在工业废水中的研究应用明显较少，仅占2%。推测原因：一方面以活性炭表面各种碱性基团为活性位点的催化臭氧机制已研究得较为透彻；另一方面工业废水比给水处理所需的臭氧投加量更高，更高强度的臭氧暴露会使得其表面碱性基团更快地转变为酸性基团，丧失催化活性，甚至会氧化活性炭生成的溶解性有机碳使得出水TOC增加，考虑到再生步骤亦较为繁琐，使得其在应用上有一定限制[4-6]。目前活性炭更倾向于用作负载型催化剂的载体，利用其发达的孔隙结构和较大的比表面积与各类活性组分进行协同催化。

催化臭氧的性能由催化剂活性组分的种类所决定。在以金属元素为活性组分的催化剂中，过渡金属元素Mn、Fe、Cu得到了最广的应用，得益于过渡金属的价层d轨道未达到饱和状态，其电子构型中存在较多易失去的单电子，因而可变的价态性质有利于其与臭氧的氧化还原反应，引发活性氧物种的产生。另外对金属负载型催化剂的研究也从单一活性组分逐渐转为多元组分负载。相同的活性组分类型，其催化活性受工业废水的pH影响较大。对比负载不同活性组分的硅胶型臭氧催化剂在pH=8条件下处理抗生素废水的催化效能的研究中，发现负载过渡金属的催化剂对废水的COD去除率提升范围在30%~65%，催化活性：Co>Zn>Cu>Ni>Cr>Fe>Mn[7]。周洁等[8]比较了3种常见过渡金属氧化物负载型催化剂在pH=7条件下催化臭氧处理化工园区生化尾水的性能，催化性能：Fe_2O_3>TiO_2>MnO_2。M.Trapido等[9]则比较了不同金属氧化物在pH=3的条件下催化臭氧的活性差异，发现金属氧化物的催化活性：Fe_2O_3>CoO>MoO_3>CuO>Ni_2O_3>Al_2O_3>TiO_2>Cr_2O_3≈MnO_2≈单独臭氧。对于活性组分的选择，除了考虑催化性能的优劣以外，还需结合环境保护和经济指标进行综合考量：比如Ni、Cr、Ag作为国家第一类污染物，会对生态环境产生较大影响，实际应用时应尽量避免；Co的催化效果较好，但每吨成本远超Fe、Zn等廉价金属，因而廉价过渡金属如Fe、Mn在实际应用中更为广泛。

1.2 机　理

1.2.1 均相催化臭氧氧化

当前均相催化臭氧的机理主要归结为两类：羟基自由基理论和络合物理论。羟基自由基理论主要是通过过渡金属离子或有机物与臭氧的直接反应，生成羟基自由基链式反应的前驱物质如$O_2^{\cdot-}$、$O_3^{\cdot-}$等。该过程对有机物的去除以羟基自由基为主导，具有代表性的均相活化臭氧的物质有Fe（Ⅱ）[10]、Mn（Ⅱ）[11]、NaOH[12]、EDTA[13]、H_2O_2[14]等。对于络合物理论，最早在Co^{2+}催化臭氧降解水中草酸的研究中被提出[15]。研究认为催化剂会与有机物形成络合物，络合物再通过与臭氧直接反应得到降解。该过程虽然伴随着自由基的生成，但对有机物的去除不以自由基为主导。而主要是通过有机物与过渡金属离子反应形成络合态物质，络合态物

质被臭氧氧化后分解为不稳定的产物，再被水中的 O_2、O_3 和 · OH 彻底矿化。此外，利用紫外光（UV）与臭氧进行协同也是一类常见的催化方法：臭氧在 UV 的作用下分解为氧气和原子氧，后者进一步生成 H_2O_2，H_2O_2 则在 UV 的催化下分解产生羟基自由基[16-18]。而利用超声波、电场等方式则是通过强化臭氧的传质效率实现污染物去除率的提升，因此不属于严格意义上的催化臭氧作用[19]。

1.2.2 非均相催化臭氧氧化

针对非均相催化臭氧的机理探索，研究普遍认为遵循以羟基自由基为主导的表面羟基机理。由于作为催化剂活性组分的过渡金属氧化物表面处于配位不饱和状态，水分子容易在表面与以金属离子为代表的 Lewis 酸性位点发生化学吸附与配位交换，经解离脱附后在非均相催化剂表面形成羟基基团，过程见式（1）~ 式（4）[20]。

$$\equiv Me—OH+O_3 \rightarrow \equiv Me+O_2^{\cdot -}+HO_2 \cdot \quad (1)$$

$$O_2^{\cdot -}+O_3 \rightarrow O_3^{\cdot -}+O_2 \quad (2)$$

$$O_3^{\cdot -}+H^+ \rightarrow HO_3 \cdot \quad (3)$$

$$HO_3 \cdot \rightarrow \cdot OH+O_2 \quad (4)$$

表面羟基作为 Bronsted 酸性位点，被发现能将臭氧有效吸附并转化为羟基自由基，随即扩散至液相中与有机物发生氧化降解[21]。遵循该种机理的催化剂主要有 FeOOH[22]、Al_2O_3[23]、MnO_2[24] 等，以及含有各类活性组分的负载型催化剂如 NiO/Al_2O_3[25]、CeAC[26] 等。此外在活性炭的高温高压活化工艺中，其表面也会被氧化形成羟基等碱性基团，因此活性炭的催化也属于表面羟基催化机理的范畴[19, 27]。与均相催化机理中的络合物理论相似，非均相催化剂也可以通过表面配位络合作用对有机物进行吸附，被臭氧氧化后的络合物分解产物再被催化剂表面或者液相中的其他氧化剂彻底矿化[28-29]。

2 工业废水的催化臭氧氧化处理应用进展

2.1 工程应用类型

对以催化臭氧技术作为工业废水深度处理工艺的实际工程案例进行了总结，结果见表 1。

表 1 催化臭氧用以工业废水深度处理的工程应用情况

废水类型	催化剂	处理效率	处理工况	参考文献
煤制气废水	Mn_3O_4–Fe_3O_4/污泥基活性炭	COD 去除率为 72.6%，1.23 g COD/1 g O_3	O_3 为 87.5 mg/L，HRT 为 60 min，pH 为 6.5~7.5	[30]
印染废水	金属氧化物负载陶瓷	COD 去除率为 62.4%，1.51 g COD/1 g O_3	O_3 为 30~40 mg/L，HRT 为 60 min，pH 为 8.1~8.4	[31]
石化废水	Al_2O_3 负载型催化剂	COD 去除率为 46%	HRT 为 90 min，pH 为 6~9	[32]
	负载型催化剂	COD 去除率为 47.9%，1.02 g COD/1 g O_3	O_3 为 55 mg/L，HRT 为 100 min，pH 为 6~9	[33]
	Fe–Mn/Al_2O_3、Fe–Mn/AC	COD 去除率为 37.6%，0.78~1.18 g COD/1 g O_3	O_3 为 80~120 mg/L，HRT 为 60 min，pH 为 7.69，填充率为 60%	[34]
化工园区综合废水	电磁催化+贵金属负载型催化剂	COD 去除率为 36.4%，1.23g COD/1 g O_3	O_3 为 20 mg/L，HRT 为 60 min	[35]
	活性炭基负载活性金属催化剂	0.5 g COD/1 g O_3	O_3 为 40 mg/L，HRT 为 31 min	[36]
	电磁催化+非均相催化	COD 去除率为 40%，0.65 g COD/1 g O_3	O_3 为 12~14 mg/L，HRT 为 20 min	[37]

目前催化臭氧深度处理工艺分为两类：一类是单独的催化臭氧氧化工艺，例如单级 / 多级催化臭氧氧化；另一类是臭氧催化氧化 + 生化的复合工艺[38]，例如催化臭氧氧化后接曝气生物滤池或生物活性炭。催化臭氧氧化单元常接于二沉池之后，滤池或者出水之前。对于催化剂的选择，工程上一般选用负载型催化剂，利用比表面积更大的载体，能更好地吸附臭氧和污染物，提升两者接触传质效率。催化臭氧单元常

见构筑物形式为填料池，废水的上 / 下流向对实际的运行效果没有显著差异[39]，另外还需要定期对填料进行反冲洗操作。

将催化臭氧与内循环曝气生物滤池进行联用的 COBR 工艺，是具有代表性的与生物处理结合的复合工艺，工艺流程见图 1[40]。

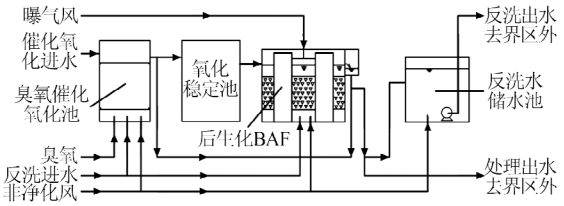


图 1 COBR 工艺流程示意

催化臭氧单元利用羟基自由基，实现对工业废水中惰性有机成分的氧化,通过对有机分子的断链、开环等方式降低生物毒性，改善生物可降解性，再由后续生物单元负责溶解性 COD 的去除。应用时需要在生物单元前设置氧化稳定池，以防止溶解性臭氧对后续生物造成损伤。该工艺对 COD 的去除依靠催化臭氧与生物处理单元的协同作用，臭氧投加量对整个工艺的 COD 降解具有联动效应[41]：臭氧投加量过低会导致不能提升 B/C、不能降低生物毒性，造成 BAF 处理能力的下降甚至崩溃。另外从二沉池引入废水进入催化臭氧单元时，过量的悬浮物会消耗臭氧含量，并造成催化剂堵塞，引起水质波动。因此实际应用时常通过设置过滤装置等方式对催化臭氧单元的来水悬浮物进行去除。

2.2 运行参数

2.2.1 pH

在工业废水的催化臭氧氧化技术应用中，pH 是决定催化效率的关键因素。对于臭氧分子，pH 的升高会增强碱活化过程，促进分解产生羟基自由基，以间接氧化途径降解污染物。同时 pH 会决定废水中有机污染物的存在形态，质子化和去质子化形态的有机物与臭氧和羟基自由基的反应速率存在差异。另一方面，pH 会直接影响到所使用非均相催化剂的表面电荷情况，由此影响催化活性。研究普遍认为，当废水的 pH 接近于催化剂的零点电荷（pHpzc）时，催化活性最佳。此时催化剂表面的离子交换能力最弱，使得作为催化剂活性位点的表面羟基不易与工业废水中的常见共存离子如 SO_4^{2-}、NO_3^- 发生配位交换[23]。J.Nawrocki 等[42]认为 pH 还会通过影响金属氧化物表面的带电情况，进而影响对有机物的吸附能力。在催化臭氧氧化处理各类工业废水的应用研究中，均发现了 COD 去除率会随着 pH 的增高先增大后减小的规律，因此对于特定工业废水的深度处理，存在一个最佳 pH。pH 的逐步上升有利于臭氧被水中 OH 分解产生 · OH，引发自由基链式反应。而当 pH 上升至一定值时，系统会产生过高浓度的 · OH，自由基之间的猝灭反应造成氧化剂的无效消耗，削弱了系统的矿化能力。

2.2.2 臭氧投加量

由于气液传质效率的限制，臭氧投加量的提高并不能持续显著提高工业废水的矿化效果。莫立焕等[43]研究了臭氧投加量对催化臭氧降解制浆废水的影响，发现臭氧投加量与 COD 去除率并不呈现线性关系，当臭氧投加量从 10 mg/min 提升至 20 mg/min 时，COD 去除率提升 10%，而从 20 mg/min 提升至 30 mg/min 时，COD 去除率提升幅度约为 5%，此后随着臭氧投加量的进一步增加，COD 去除率基本不变。催化剂的加入能在一定程度上提升臭氧的传质效率，促进自由基的生成。但是高臭氧通量所引发的自由基自身猝灭现象使得单纯通过增加臭氧投加量提升矿化率的效果有限，工程中常见的臭氧投加量为 30~80 mg/L，常见的气

液接触时间为 0.5~1 h，催化臭氧单元中 1 g O_3 能降解大约 0.6~1.5 g 的 COD。

2.2.3 其他参数

工业废水中所存在的种类繁多的离子类型以及不同的水温和黏度条件，均会对催化臭氧氧化深度处理过程产生重要影响。对催化臭氧过程产生抑制的离子主要为两类：一类是与羟基自由基反应速率常数很高的自由基捕获剂离子，比如 CO_3^{2-}〔$k=4.2\times10^8$ mol/（L·s）〕、HCO_3^-〔$k=1.5\times10^7$ mol/（L·s）〕等；另一类是占据催化剂活性位点的掩蔽剂离子，比如 $H_2PO_4^-$〔$k<1\times10^5$ mol/（L·s）〕、$HPO4_2^-$〔$k<1\times10^7$ mol/（L·s）〕等，该类离子会与表面羟基发生配位交换，占据催化剂表面的 Lewis 酸性位点，阻碍水分子在表面的化学吸附过程，进而抑制催化剂活性[44]。研究发现加入 Ca^{2+} 能通过消耗水中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 达到强化催化臭氧氧化的效果[45]。此外臭氧是相对于磷酸根更强的 Lewis 碱，能从催化剂表面置换部分掩蔽剂离子，因而连续的臭氧通入即可减轻掩蔽剂离子的影响。水温对催化臭氧产生影响具体表现在升温可以降低臭氧氧化反应活化能，加快 COD 的去除；但也会使溶解性臭氧含量迅速降低。而对于催化臭氧技术，自由基的生成更多取决于溶解性臭氧的分解，此外鉴于升高水温并不现实，因而在 20 ℃左右的常温进行废水的臭氧化处理即可满足要求。另外针对一些高黏度的工业废水如压裂废水，非均相催化臭氧存在着物质传质速度大幅降低的问题，工程上通常通过预先投加过硫酸钾，破坏引起黏度物质的有机交联状态进行解决[46]。

2.3 应用局限性

2.3.1 矿化率的提升有限

将有机物彻底矿化为 CO_2 和 H_2O 是让有机物从水中消除的根本途径。尽管催化臭氧能通过产生无选择性的羟基自由基，大幅提升特定难降解污染物的去除率，但相较于单独臭氧，其矿化率提升得有限。在利用改性活性炭催化臭氧处理化工废水的研究中[47]，3 种负载型催化剂的 COD 去除率分别仅比单独臭氧提升 11.9%、19.7%、14.9%。黎兆中等[31]用负载金属氧化物的陶瓷催化臭氧处理印染废水，发现使用催化剂能使得 1 g 臭氧降解 COD 的能力由 1.17 g 提升至 1.51 g，提升幅度为 29%。在利用 TiO_2/AC 催化臭氧降解造纸废水的研究中，60 min 的 COD 去除率仅比单独臭氧降解提高了 9.9%[48]。根据工业废水和所使用的催化剂类型的不同，当前催化臭氧的矿化程度提升率在 10%~30% 左右，有限的脱碳提升在一定程度上限制了催化臭氧的工程应用。

2.3.2 重复利用性能有待加强

催化剂的重复利用性能关乎到催化臭氧应用过程的成本问题。然而在大多数的实验研究和工程应用中，所制备的非均相催化剂常会在气液固三相持续频繁的摩擦中发生活性组分流失，催化剂表面和内部孔隙被中间产物沉积堵塞，活性位点被掩蔽失活等问题[49]。因而催化剂的催化能力随着使用次数的增加而下降。催化剂的稳定性与制备方式有关，利用浸渍法制备的催化剂在处理工业废水时，一般在重复利用 4~6 次后活性降低约 10%[50-51]，相比而言，利用水热法制备的材料具有更高的催化剂稳定性。常见的催化剂再生手段有反冲洗、酸浸和高温煅烧法，使占据活性位点的物质脱附以恢复活性，但催化剂的活性也会随着再生次数的增加而持续降低。

2.3.3 酸性条件下处理效果较差和金属离子溶出问题

对酸性工业废水的处理效果欠佳也是催化臭氧

氧化技术的一个应用局限。由于酸性条件下缺乏臭氧分解引发剂 OH–，使得在处理酸性废水时，以较弱的臭氧直接氧化作用为主。大部分工业废水如金属冶炼废水、化工废水、电镀废水等含有大量重金属盐类，大多呈现强酸性。而强酸环境对于含有金属离子的固相催化剂，还容易发生由于金属离子的溶出，导致催化活性降低以及重金属超标的问题。J.Wu 等[52]利用铁屑催化臭氧处理纺织染整废水的二级出水，发现在初始 pH 为 7.18~7.52 的条件下，铁屑的加入能将 COD 由 142 mg/L 有效降低至 70 mg/L，同时铁离子的溶出质量浓度为 2.8 mg/L。因此对于对出水总铁或其他金属离子排放有具体规定的行业如电镀行业，金属离子溶出问题不可忽视。

2.3.4 日常运维工作较复杂

催化臭氧技术在工业废水处理的应用中，主要通过在装有非均相催化剂的接触填料池完成对有机物的去除。废水中存在的悬浮物以及氧化产生的中间产物会对填料内部孔隙产生堵塞，因而需要定期对填料进行反冲洗。而对于失效的催化剂填料，还需要进行再生和更换，无形中加大了日常运行维护的难度。另外臭氧也是我国大气污染控制的重点指标，因此对于接触池排出的臭氧尾气，还需设置尾气处理装置进行消除。

3 催化臭氧氧化深度处理工业废水发展趋势

3.1 与生物处理单元联用，以提高 B/C 为主要目标

若采取直接通过臭氧氧化实现对难生物降解工业废水的高 COD 去除，意味着需要较高的臭氧投加量，势必会大幅提高处理成本。因此可以选择利用较低的臭氧投加量，首先对难降解有机物进行初步裂解，以提高 B/C 为首要目标。剩余易降解有机物再接入后续的生物处理单元进行高效去除。大量研究表明[53]，利用催化臭氧与生物单元耦合处理工业废水，在节约臭氧投加量的同时，可以降低废水的生物毒害性，有效提高废水的 B/C，强化生物处理的效率与稳定性，大幅降低运行成本。于忠臣等[54]探究了不同 COD 降解程度下腈纶废水的 B/C 变化，发现 B/C 随着废水 COD 去除率的升高而上升，但 COD 去除率达到一定程度后，B/C 增长幅度减缓，因此可知存在着实现经济性和技术性指标的最优 COD 去除率。韩洪军等[55]利用催化臭氧技术将 B/C 仅为 0.06 的煤化工废水，有效提升至 B/C 为 0.43，同时达到 60% 的 COD 去除率。需要指出的是，臭氧化时间与 B/C 的提升并非正比关系，过长的臭氧化时间会导致先前被氧化形成的易降解有机物被矿化，以及剩余难降解有机物的残留，使 B/C 呈现下降的趋势。

3.2 特定工业废水中，原位利用活性组分实现均相催化

由于通过向废水投加均相催化剂的方式催化臭氧存在着金属离子易流失、引入二次污染等问题，因此可以针对含有特定具有催化臭氧特性的金属离子、有机物的工业废水，采用原位催化臭氧进行深度处理。充分利用废水中含有的过渡金属离子、活性有机物催化臭氧，对污染物进行更彻底的降解，实现以废治废。比如针对含金属络合物的工业废水，目前利用如 Fenton 等高级氧化技术处理的传统思路是先利用强氧化剂对有机配体进行破络，再通过投加碱对金属离子进行化学沉淀去除。但该方法存在破络不彻底、金属离子不能有效通过化学沉淀进行去除的弊端，还存在着碱的过量消耗问题。X.Huang 等[56]发现金属络合物及其中间产物具有

活化臭氧的作用，因此可以原位利用均相催化臭氧技术实现对重金属和有机络合剂的协同去除。另外含有酚类、胺类和特定芳香族化合物的废水也均被发现具有原位均相催化臭氧的能力[13，57-60]。

3.3 与混凝气浮单元耦合

臭氧与混凝气浮耦合工艺的基本原理是将臭氧作为气浮单元的溶气，在传统气浮单元通过絮凝、固液分离去除悬浮物的基础上，增加对难降解有机物的氧化降解作用。在解决了传统气浮工艺对有机物去除能力较弱问题的同时，节省了基建成本。臭氧具有较强的助凝作用，也能改善气浮的处理效果，气浮单元所产生的均匀细小气泡也能更好地发挥臭氧的氧化作用[61]。另外气浮中所投加的混凝剂以及废水中存在的某些过渡金属离子还能对臭氧产生均相催化作用。混凝气浮作为常见的工业废水前处理单元，其与催化臭氧单元两者的有机结合，对于企业废水治理设施今后的提标改造具有更好的技术操作性与经济适用性。

4 结 论

催化臭氧氧化技术能有效解决单独臭氧氧化性较弱和具有选择性的局限，通过提升臭氧利用率，降低臭氧投加量，提升矿化效果，实现对难降解工业废水的深度处理在技术和经济指标方面的可行性。本着对工业废水不产生二次污染和实现催化剂重复利用的原则，当前主流的工业废水催化臭氧方式是使用含过渡金属的负载型催化剂的非均相催化氧化，研发制备更稳定耐用、高效廉价的催化剂是该领域的前进方向。为进一步拓宽催化臭氧技术在工业废水中的应用范围，可以考虑将催化臭氧与生物单元耦合，以提高 B/C 和降低生物毒性作为催化臭氧单元的主要目标，通过降低臭氧投加量降低运行成本。同时不同工业废水中所含有的均相金属离子及特定有机物所具备的潜在催化性能也值得关注，寻求以废治废的原位均相催化技术也是催化臭氧发展的新方向。此外，催化臭氧与传统水处理单元的有机结合与协同，亦符合当前工业废水处理提标改造的必然趋势与技术需求。

参考文献

[1] Wang Jianlong, Bai Zhiyong. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312: 79-98.

[2] 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.

[3] Sanchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, von Gunten U. Metal-doped carbon aerogels as catalysts during ozonation processes in aqueous solutions[J]. Water Research, 2006, 40(18): 3375-3384.

[4] Alvarez P M, Garcia-Araya J F, Beltran F J, et al. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach[J]. Carbon, 2006, 44(14): 3102-3112.

[5] Faria P C C, Orfao J J M, Pereira M F R. Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: Influence of chemical and textural properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(8): 2715-2721.

[6] 刘正乾, 胡文斐, 杨文花, 等 . 活性炭催化臭氧氧化水中有机污染物的研究进展[J]. 中国给水排水,2010,26(4):6-9.

[7] 李超, 杨彩娟, 韦惠民, 等 . 催化臭氧氧化法处理抗生素废水生化出水[J]. 化工环保, 2017, 37(1): 79-82.

[8] 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.

[9] Trapido M, Veressinina Y, Munter R, et al. Catalytic ozonation of m-dinitrobenzene[J]. Ozone: Science & Engineering, 2005, 27(5): 359-363.

[10] Sauleda R, Brillas E. Mineralization of aniline and

4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light[J].Applied Catalysis B Environmental, 2001, 29(2): 135-145.

[11] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, et al. The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese[J]. Water Research, 1998, 32(5): 1492-1496.

[12] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443-1467.

[13] Huang Xianfeng, Xie Bihuang, Li Xuchun, et al. Enhanced HO•production from ozonation activated by EDTA[J] Chemical Engineering Journal, 2016, 288: 562-568.

[14] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide[J] Environmental Science & Technology,1982,16(10): 676-681.

[15] Pines D S, Reckhow D A. Effect of dissolved cobalt(Ⅱ) on the ozonation of oxalic azcid [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(19): 4046.

[16] 胡俊生, 任雪冬, 马广韬, 等. 臭氧高级氧化技术处理酸性红 B 染料废水[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2009, 25(2): 320-324.

[17] Grzechulska J, Hamerski M, Morawski A W. Photocatalytic decomposition of oil in water [J]. Water Research, 2000, 34 (5): 1638 -1644.

[18] 李贞燕, 陈冰.•OH 对光催化臭氧降解油田采出水中多环芳烃影响的研究[J]. 水处理技术, 2015(1): 77-80.

[19] 冯玥, 石文静, 谭德俊, 等. 活性炭催化臭氧氧化处理染料废水生化出水研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(10): 2724-2729.

[20] Tamura H, Tanaka A, Mita K Y, et al. Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity[J].Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 209(1): 225-231.

[21] Lü A, Hu C, Nie Y, et al. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt-doped Fe_3O_4 suspensions [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2012, 117/118(1): 246-252.

[22] Zhang T, Ma J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2008, 279(1): 82-89.

[23] Qi Fei, Chen Zhonglin, Xu Bingbing, et al. Influence of surface texture and acid-base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum(hydroxyl) oxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2008,84(3/4): 684-690.

[24] Dong Y, Yang H, He K, et al. β-MnO_2 nanowires: A novel ozonation catalyst for water treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 85(3): 155-161.

[25] 陆洪宇, 马文成, 张梁, 等. 臭氧催化氧化工艺深度处理印染废水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(8): 2873-2876.

[26] 何帅明, 莫立焕, 徐峻, 等. 活性炭负载铈催化臭氧处理桉木制浆废水[J]. 中国造纸, 2016, 35(3): 1-6.

[27] Sanchez-Polo M, Gunten U V, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into•OH radicals: Influence of operational parameters[J]. Water Research, 2005, 39(14): 3189-3198.

[28] Andreozzi R, Insola A, Caprio V, et al. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution[J]. Applied Catalysis A General, 1996, 138(1): 75-81.

[29] Beltr N F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. A TiO/AlO catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2004, 47(2): 101-109.

[30] 庄海峰, 韩洪军, 单胜道. 污泥基催化剂强化臭氧深度处理煤制气废水中试性能[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(2): 85-91.

[31] 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(6): 89-92.

[32] 李立春, 张国亮, 许丹宇, 等. Fenton/MBR/ 臭氧组合工艺处理丁苯橡胶废水[J]. 中国给水排水, 2017(2): 87-89.

[33] 钟震, 陈建军, 张柯. 石化含盐污水深度处理中试研究[J]. 安徽农业科学, 2014(22): 7571-7573.

[34] 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.

[35] 陈莉, 周鹏飞, 刘洋, 等. 电磁催化臭氧氧化在难降解废水升级改造中的应用[J]. 水处理技术, 2017(6):

120–122.

［36］ 边靖，卫佳，李彤，等 . 甘泉堡工业园区污水处理工程设计与运行［J］. 中国给水排水，2016（12）：85–89.

［37］ 李文国，战树岩，刘佩春 . 电磁（EM）催化高级氧化用于桥东污水处理厂升级改造［J］. 中国给水排水，2014（10）：89–91.

［38］ 白小霞，杨庆，丁昀，等 . 催化臭氧氧化处理难降解石化废水技术的研究进展［J］. 化工进展，2016，35（1）：263–268.

［39］ 耿长君，蒲文晶，高薇，等 . 臭氧催化氧化法处理污水厂二级出水的中试研究［J］. 化工科技，2016，24（2）：44–46.

［40］ 苏长春，方健 . COBR 工艺在含聚污水处理中的应用研究［J］. 工业水处理，2017，37（6）：107–109.

［41］ 王松，于忠臣，张雪娇，等 . Fe^{2+}/UV 催化臭氧 – 曝气生物滤池降解腈纶废水研究［J］. 化学通报，2014，77（6）：568–572.

［42］ Nawrocki J，Kasprzyk–hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation［J］. Applied Catalysis B：Environmental，2010，99（1/2）：27–42.

［43］ 莫立焕，谈金强，王聪聪，等 . γ–Al_2O_3 催化臭氧深度处理蔗渣制浆废水［J］. 华南理工大学学报（自然科学版），2017，45（2）：144–152.

［44］ Sui Minghao，Sheng Li，Lu Kexiang，et al. FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity［J］. Applied Catalysis B Environmental，2010，96（1/2）：94–100.

［45］ 张悦，王兵，任宏洋，等 . O_3/Mn_2O_3 对钻井废水多相催化臭氧化试验研究［J］. 环境科学学报，2015，35（10）：3185–3192.

［46］ 金鹏康，贺栋，刘岚，等 . 玉裂废水黏度对二氧化锰臭氧催化氧化处理特性的影响［J］. 环境工程学报，2013，7（10）：3719–3724.

［47］ 武倩，涂勇，徐军，等 . 改性活性炭催化臭氧深度处理化工废水的研究［J］. 环境保护科学，2016，42（5）：81–85.

［48］刘玉川，杨刚 . TiO_2/AC 催化臭氧降解造纸废水［J］. 南京工业大学学报（自然科学版），2017，39（2）：31–38.

［49］ 李来胜，谢燕华，潘兆琪，等 . Ce–MCM–41 分子筛催化臭氧氧化水中腐殖酸［J］. 华南师范大学学报（自然科学版），2017，49（2）：73–79.

［50］ 代莎莎，毛风华 . MnO_x–GAC 催化臭氧化印染废水的实验研究［J］. 水科学与工程技术，2016（5）：83–86.

［51］ 董淑福 . 多相催化臭氧氧化法处理印染废水的研究［J］. 工业水处理，2013，33（4）：58–60.

［52］ Wu J，Ma L，Zha X，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.

［53］ 吴俊，罗丹，全学军 . 臭氧催化剂的制备及其应用研究进展［J］. 化工进展，2017，36（3）：944–950.

［54］ 于忠臣，张雪娇，王松，等 . Fe^{2+}–Al^{3+} 紫外催化臭氧法降解腈纶废水研究［J］. 高校化学工程学报，2015（2）：465–470.

［55］ 韩洪军，庄海峰，赵茜，等 . 非均相催化臭氧处理煤化工生化出水［J］. 哈尔滨工业大学学报，2014，46（6）：50–54.

［56］ Huang X，Xu Y，Shan C，et al. Coupled Cu（Ⅱ）–EDTA degradation and Cu（Ⅱ）removal from acidic wastewater by ozonation：Performance，products and pathways［J］. Chemical Engineering Journal，2016，299：23–29.

［57］ Huang X，Li X，Pan B，et al. Self–enhanced ozonation of benzoic acid at acidic pHs［J］. Water Research，2015，73：9–16.

［58］ Buffle M O，von Gunten U. Phenols and amine induced HO·generation during the initial phase of natural water ozonation［J］. Environmental Science & Technology，2006，40（9）：3057.

［59］ 刘永泽，江进，马军，等 . 臭氧氧化过程中羟基自由基产率测定与分析［J］. 哈尔滨工业大学学报，2015，47（2）：9–12.

［60］ Yang J，Li J，Dong W，et al. Study on enhanced degradation of atrazine by ozonation in the presence of hydroxylamine［J］. Journal Hazardous Materials，2016，316：110–121.

［61］ 金鹏康，韩冬，金鑫，等 . 多级臭氧气浮一体化装置对污水厂出水的处理效果［J］. 中国给水排水，2015（15）：12–15.

多金属臭氧催化剂的制备及处理含酚废水的效果

□ 姜帅臣，孙文全，孙永军，周 俊　　江苏南京工业大学 城市建设学院

摘要：以人造沸石（Al_2O_3 和 SiO_2 为主要成分）作为催化剂的载体，负载过渡金属 Mn、Cu，贵金属 Ag 和稀土元素 Ce，采用浸渍法制备 Mn-Cu-Ag-CeOx/ 沸石催化剂，并耦合臭氧催化氧化技术处理含酚废水。结果表明，在焙烧时间为 4.5 h、温度为 450 ℃时催化剂的催化效果最好，在臭氧投加量为 2.5 mg/min、催化剂投加质量分数为 5%、pH 为 8.7（原水）的工况下，处理 0.4 L 含酚废水 60 min，总酚和 COD 的去除率分别达到 73% 和 74%，出水 COD 为 51.57 mg/L，总酚的质量浓度为 10.32 mg/L。催化剂中的活性因子可促进羟基自由基的产生，使用催化剂的情况下可将臭氧利用率提高 25.4%。

关键词：人造沸石；臭氧催化；含酚废水

木材加工行业排出大量含酚废水中主要污染物为甲醛和苯酚及其衍生物，是 2 种公认的致癌物。酚类物质难降解，不仅会造成污水排放指标无法达到标准，其毒性还会造成水体破坏，对水生生物造成不可挽回的影响。目前，酚类废水的主要处理措施有吸附法、生物处理法、电化学催化氧化法、臭氧催化氧化法和光化学催化氧化法[1-3]。吸附法虽然简单易行，但活性炭吸附饱和经过后反冲洗处理工艺后，酚类物质又会重新随冲洗水排放造成污染。而酚类物质的高毒性又会影响活性污泥的生长，采用生物法处理必须在进入曝气池前增加新的处理单元对废水进行预处理，造成土地浪费。

近年来，随着臭氧生产工艺的日趋成熟，以臭氧催化氧化为代表的高级氧化法因氧化性强，处理选择性低等优势广泛应用于酚类废水的处理[4]。本实验采用自制的多金属催化剂耦合臭氧处理含酚废水并对其影响因素进行研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验小试装置高度为 250 mm，半径 25 mm，厚度均为 2 mm，有效容积 400 mL，底部设有曝气头。由纯氧进入臭氧发生装置产生臭氧，通过转子流量计控制曝气强度，实时监测气流量，尾气用 KI 溶液吸收。

主要试剂有人造沸石、$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$、$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$AgNO_3$ 和 $Mn(NO_3)_2$ 等。

1.2 水质与分析方法

本实验水样取自某胶合板加工企业生产废水，其 pH 为 8.7，COD 为 191.4 mg/L，总酚的质量浓度 39.7mg/L，水质浊度大，颜色淡黄，有强烈刺激性气味。

总酚含量采用 HJ503 – 2009 测定[5]。COD 采用哈希法测定。

1.3 负载金属离子的选择

非均相催化剂主要有贵金属系列、铜系列和稀土金属系列。贵金属系列因其高活性和稳定性被广泛运用在石油工业和汽车尾气治理等领域。而 Cu

氧化物在处理多种废水表现出优秀性能，但铜系列催化剂存在溶出问题，将其与其它元素结合制备复合催化剂是最佳的方式。LEITEABURY 对 CeO_2–ZrO_2–MnO_2 的混杂物进行氧化研究，发现 Mn、Ce 之间的协同作用能够提高催化活性，提高催化剂的稳定性[6]。

本实验所制备的催化剂采用贵金属 Ag、稀土金属 Ce 和过渡金属 Mn 与 Cu 为负载元素。

1.4 催化剂的制备

催化剂载体选用天津某公司生产的人造沸石，其主要成分为陶土、硅砂和硅酸钠，分子式为 $Na_2OAl_2O_3$–$xSiO_2$–yH_2O，粒径约3 mm，质地坚硬，机械强度大。

载体的预处理：

1）配置一定含量的多元醇溶液浸渍适量的硅铝小球（人造沸石），并在超声波清洗器内震荡 30 min，对人造沸石表面和内部毛细孔道进行清理。

2）再将上述固液混合物放入高压反应釜内完全密闭放入微波炉中进行微波处理，微波炉频率设置为 2 GHz 处理 30 min 以上。

3）取出处理过的人造沸石置于一定的稀硝酸溶液中浸泡煮沸，使人造沸石表面致密的氧化层出现一定程度的腐蚀，扩大沸石的孔隙率。

4）用超纯水对人造沸石反复冲洗，最后将其置于烘箱中烘干备用。

催化剂的制备：

1）定量称取 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$、$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $AgNO_3$，定量移取一定体积的 $Mn(NO_3)_2$ 溶液（质量分数 50%），配制一定摩尔质量比的催化剂活性因子前驱液 100 mL，转入 250 mL 广口锥形瓶中待用。

2）将一定量预处理过的人造沸石转入锥形瓶中，放置于水浴摇床中震荡一定时间，水浴温度设置为 35 ℃。

3）取出浸渍完成的载体，滤去多余的浸渍液，放入烘箱中干燥 12 h，温度设定为 105 ℃。

4）将干燥的催化剂转入坩埚放置于马弗炉内，设置好升温程序（5 ℃ /min），在一定温度下焙烧一定时间，关闭马弗炉，自然冷却，取出封装入袋待用。

2 结果与讨论

2.1 焙烧时间的优化

焙烧环节将浸入载体内部或表层的硝酸盐转化为具有催化活性的金属氧化物。但催化剂活性组分晶体的形成是一个缓慢渐变的过程，若焙烧时间过短，硝酸盐的分解不彻底，沸石载体内部的杂质和水分不能够完全蒸发，造成催化剂的机械强度大大降低，无法达到废水处理的要求[7]。相反，焙烧时间过长有可能导致载体的孔道堵塞，催化剂性能大打折扣。

工况条件初步设定：pH 为 8.7（原水）、臭氧投加量 2.5 mg/min、催化剂投加量 20 g/400 mL，改变焙烧时间 tR 分别为 2.5、3.5、4.5、5.5 h。将制得的催化剂依次放入小试装置，打开臭氧发生器通入臭氧，对胶合板加工废水进行处理，每 10 min 取 1 次样，测定废水的总酚含量和 COD。同时以未负载金属元素的人造沸石进行对照实验。COD 和总酚的去除率如图 1 和图 2 所示。

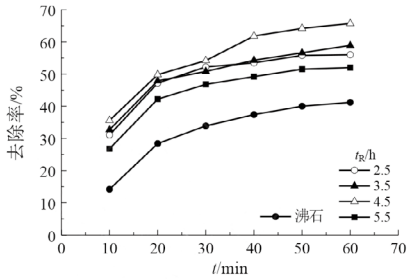


图 1 焙烧时间对降解废水 COD 的影响

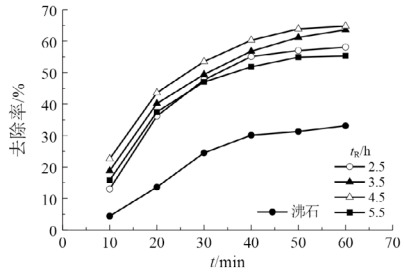


图 2 焙烧时间对降解废水总酚的影响

由图 1 和图 2 可知，随着焙烧时间的延长，MnCu–Ag–CeO_x/ 沸石催化剂对 COD 和总酚去除效果变好，即催化性能增高。在焙烧时间为 4.5 h 时，催化剂活性最高，COD 和总酚去除率分别达到了 66% 和 61%。但当焙烧时间为 5.5 h 时，催化活性反而下降。

由整个实验来看，Mn–Cu–Ag–CeO_x/ 沸石催化的活性随时间增加而增高，适宜焙烧时间为 4.5 h。当未达到催化剂适宜焙烧时间前，催化剂的活性组分未完全成型，焙烧时间和催化性能成正相关性。当焙烧时间超过适宜焙烧时间后，载体内部的孔道开始塌陷，出现板结现象，催化剂的活性点位减少，导致催化性能又开始下降[8]。

2.2 焙烧温度的优化

若催化剂在焙烧过程中温度达不到活性组分形成所需的温度，催化剂也无法在性能上得到提升。选择焙烧时间为 4.5 h 的 Mn–Cu–Ag–CeO_x/ 沸石催化剂，改变焙烧温度分别为 350、450、550 ℃。其他工况参见 2.1 节。对 COD 和总酚的去除效果如图 3 所示。

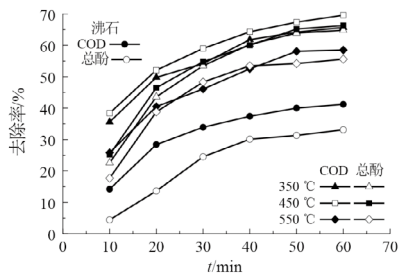


图 3 焙烧温度对降解废水 COD 和总酚的影响

由图 3 可知，催化剂在不同焙烧温度有着不同的催化性能。Mn–Cu–Ag–CeO_x/ 沸石催化剂当温度从 350 ℃提高至 450 ℃时，3 种催化剂的催化能力随温度的上升而上升。其中 Mn–Cu–Ag–CeO_x/ 沸石催化剂对 COD 的去除率上升最为明显，去除率达到了 70%。但随着焙烧温度继续提高，催化剂的性能开始下滑，Mn–Cu–Ag–CeO_x/ 沸石催化剂对 COD 的去除效果只有 55.7%，远远不如 350 ℃和 450 ℃的催化效果。

对于 Mn–Cu–Ag–CeO_x/ 沸石催化剂来说，在焙烧温度为 350 ℃时，硝酸锰、硝酸铈、硝酸铜等只有部分完全活化，诸如 $CuOAl_2O_3$、$MnAl_2O_4$ 等还未形成具有一定微晶粒度的尖晶石型晶体。当焙烧温度提高至 450 ℃时，各金属氧化物已经形成，并均匀地分布在沸石表面和内部毛细孔道内，而沸石本身的 Al_2O_3 成分也在该温度下发生微晶“再结晶”，比表面积迅速增大。而当温度达到 550 ℃后，本已经形成的金属氧化物受到高温破坏，晶体粒径增大，不利于催化剂的活化；并且沸石载体发生板结，其微孔也随着高温发生孔道塌陷，比表面积反而下降。通过观察 550 ℃时焙烧条件下催化剂的外观，发现有部分催化剂出现开裂的现象。大量实验也发现催化剂的焙烧温度靠近 500 ℃[9–11]。这与本次实验得到的结果相吻合。

2.3 臭氧投加量对处理效果的影响

臭氧含量在臭氧催化氧化降解体系中对污染物的去除和羟基自由基的生成起到重要作用[12–13]。臭氧进入废水中就与多金属催化剂形成了气、液、固的 3 相反应体系，水中的臭氧分子被吸附在催化剂的表面和内部毛细孔道内，与催化剂上所负载的活性组分 – 金属氧化物生成氧化性极强的羟基自由基，降解水中的有机物质[14]。在 pH 为 8.7（原水）、催化剂投加量 20 g/400 mL、曝气 60 min 条件下改变臭氧投加量，探究臭氧投加量对催化剂催化性能的影响，

结果如图 4 和图 5 所示。

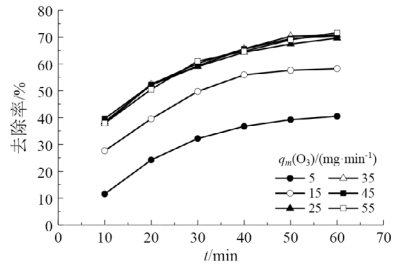


图 4 臭氧投加量对降解废水 COD 的影响

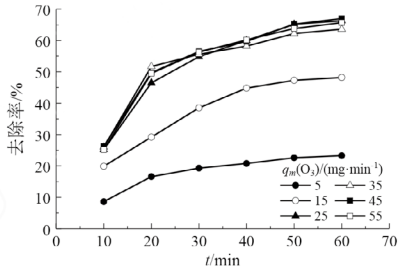


图 5 臭氧投加量对降解废水总酚的影响

由图 4 和图 5 可知，当臭氧投加量从 5 mg/min 提高至 25 mg/min 时，总酚和 COD 的去除率大幅上升，两者的去除率增幅分别可达到 43 和 29 百分点。但当继续增大臭氧投加量至 55 mg/min，催化剂的催化效果增长缓慢，相较于臭氧投加量为 25 mg/min 时，总酚和 COD 去除率的增幅只有 1 ~ 2 百分点。

Mn–Cu–Ag–CeO_x/ 沸石催化剂于臭氧联合使用对去除率的提高有着重要作用，但当催化剂的催化能力达到上限后，即使继续增大臭氧投加量也无法有效提高去除率。有研究表明，当臭氧含量过高后，多余的臭氧更多的分解成氧气，而不是具有强氧化性的羟基自由基[15]。这也能解释为何当臭氧投加量超过 25 mg/min 后去除率并无明显上升。另外，在一定条件下，臭氧在水中的溶解度一定，当臭氧投加量达到一定后，臭氧在水中达到溶解平衡，对催化剂的利用率不会有提升作用。在实际处理工业废水时，需将非均相催化技术和臭氧氧化技术相结合，在达到废水处理标准的前提下，寻找适宜的臭氧投加量。

2.4 催化剂投加量对处理效果的影响

在实际废水臭氧催化氧化处理中，催化剂的单次投加量也会对臭氧的催化分解产生一定的影响。选取前述的最佳催化剂，臭氧投加量 25 mg/min，pH 为 8.7（原水），改变每组实验催化剂的投加量，考察催化剂投加量对含酚废水 COD 和总酚去除效果，结果如 6 和图 7 所示。

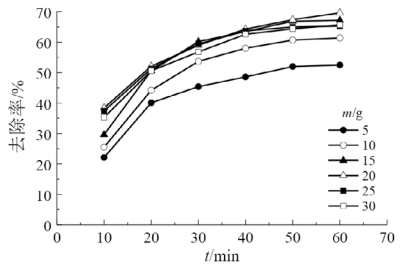


图 6 催化剂投加量对降解废水 COD 的影响

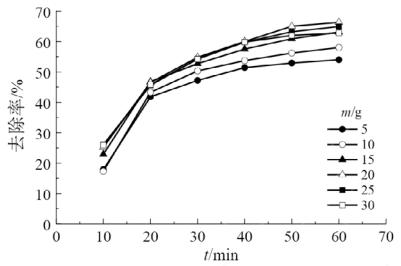


图 7 催化剂投加量对降解废水总酚的影响

由图 6 和图 7 可知，催化剂投加量从 5 g/400 mL 提高至 20 g/400 mL 时，催化剂对 COD 和总酚的去除率从 52.56% 和 54.02% 提高至 69.7% 和 66.4%，去除效果都提高了 10 百分点以上。

在一定的臭氧含量情况下，随着催化剂投加量的增多，臭氧与之接触的催化剂活性因子数目也随之增加，能够在单位时间内产生更多的羟基自由基，降解水中酚类物质[16]。而当催化剂的投加量继续增多至 30 g/400 mL 时，去除率不再增加，反而有一定程度的下滑。当催化剂给反应体系中的臭氧提供的活性点

位达到临界水平时，即使再增加催化剂投加量效果也不明显。至于在催化剂投加量最多时下降可能有 2 个原因：一是大量的羟基自由基生成可能发生淬灭反应，造成非均相反应体系的降解率的小幅度下滑[17]：

$HO^{\cdot}+HO^{\cdot} \rightarrow 2H_2O$，

$HO^{\cdot}+HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2+H_2O$。

二是可能催化剂数量增多，随着水流的冲击而相互碰撞，导致部分活性组分溶出，导致催化剂性能下降。

综上，最佳催化剂投加量或催化剂投加量为 20 g/400 mL，若继续增加催化剂投加量反而会造成运行成本上升，金属溶出等问题。后续实验都将采取 20 g/400 mL 的催化剂投加量。

2.5 pH 对处理效果的影响

用 0.1 mol/L 盐酸或 0.1 mol/L 氢氧化钠改变每组胶合板废水的 pH，探究 pH 对催化剂催化效果的影响，结果如图 8 和图 9 所示。

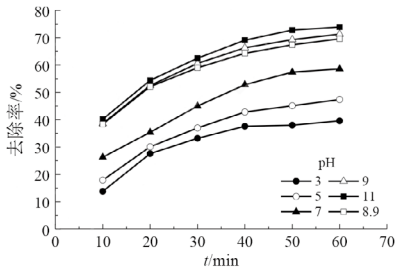


图 8 pH 对降解废水 COD 的影响

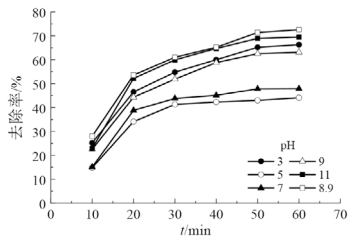


图 9 pH 对降解废水总酚的影响

由图 8 和图 9 可知，COD 和总酚的去除率都随着 pH 的增高而增加。在 pH 为 11 时，两者的去除率分别高达 74% 和 73%。而且在 0 ~ 10 min 内，pH 越高对臭氧对废水中污染物质的去除速度也越快。这与前人所做的大量实验结果吻合，随着 pH 增大，微污染物的反应速率将稳定增长。当 pH 达到 9 以后，无论在反应速率方面还是去除率方面提升都不明显，相对于原水（pH 为 8.7），COD 和总酚的去除率分别仅仅上升 4% 和 6%。这说明当废水的 pH 提高到一定程度时，水中的 OH 含量已经超过整个反应体系所需的 OH 含量，再增大 pH 去除效果也不会很明显。虽然 pH 为 11 时，废水的去除效果最高，但在实际处理废水时，若通过投加碱性物质来改变 pH，不仅会造成污水厂运营成本的上升，更有可能造成二次污染。

综上，pH 为 8.7（原水）或稍高一点的 9 时是处理废水的适宜的 pH。

2.6 臭氧机理

2.6.1 叔丁醇的影响

为验证非均相臭氧催化过程中羟基自由基的作用，采用叔丁醇作为羟基自由基抑制剂，在优化工况下，分别向含酚废水加入不同含量叔丁醇（tBA），单独臭氧催化体系和非均相臭氧催化体系叔丁醇投加量影响效果分别如 10 和图 11 所示。

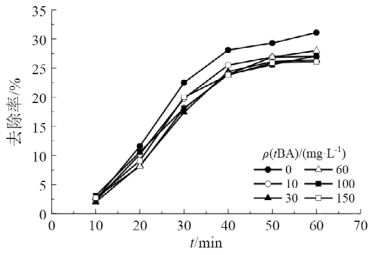


图 10 无催化剂时叔丁醇对降解总酚的影响

由图 10 可见，在叔丁醇投加量为 10 mg/L 时，反应 60 min 后，COD 去除率降低了 4 百分点，这说明在碱性条件下（原水 pH 为 8.7），在无催化剂的情况下，臭氧本身只有部分转化为羟基自由基。继续增加叔丁醇投加量至 150 mg/L 时，COD 去除率为 26%，与不

投加叔丁醇相比降低 7.3 百分点，这表明单独臭氧氧化体系降解含酚废水时主要依靠臭氧的直接氧化。

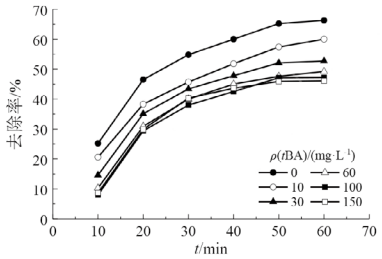


图 11 有催化剂时叔丁醇对降解总酚的影响

图 11 可知，当叔丁醇投加量为 10 mg/L 时，催化反应进行 60 min 时，总酚去除率为 60.03%。当叔丁醇投加量增至 100 mg/L 时，总酚去除率降至 47.35%；再继续增加叔丁醇，总酚去除率无明显下降。叔丁醇含量的上升对非均相臭氧催化体系影响较大，总酚去除率降幅分别达到 20.9 百分点，原因是叔丁醇羟基上的氧原子受边缘电子云密度影响，氢氧键结合牢固，不易氧化，化学性质稳定，它与羟基自由基反应生成的惰性中间产物限制了羟基自由基与酚类物质的反应[18]。

2.6.2 臭氧利用率

臭氧利用率是评价工艺经济效益的重要指标。通过测定催化反应过程中进气臭氧含量、含酚尾水中残存的臭氧含量和随尾气排出的臭氧含量 3 个量计算臭氧利用率 T[19-20]：$T=(\rho_1-\rho_2-\rho_3)/\rho_1$。式中，$\rho_1$、$\rho_2$、$\rho_3$ 分别为进气、尾气、尾水中臭氧的质量浓度。

对单独臭氧组和耦合催化剂臭氧催化氧化组的臭氧利用率（进气的 O_3 的质量浓度为 55 mg/L）如图 12 所示。

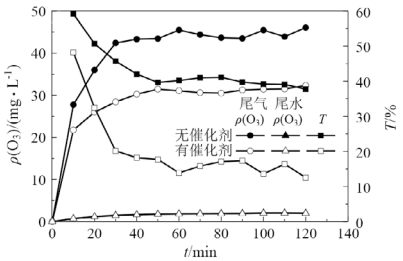


图 12 臭氧利用率

由图 12 可知，在臭氧催化反应前期，尾气臭氧含量逐渐上升，无催化剂组在 30 min 达到稳定，有催化剂组在 50 min 时基本趋于稳定。前期废水中的污染物质较多，臭氧本身以及分解产生的羟基自由基 HO· 与酚类物质发生反应，所以尾气中的臭氧含量较低[21]。而实验的后半期污染物质基本处理完成，通入的臭氧大多以臭氧的形式随尾气排走。而之所以有催化剂组比纯臭氧组晚了将近 20 min 臭氧利用率才趋于稳定，是因为催化剂中的活性成分与臭氧发生反应，使臭氧分解成 HO·，在此期间它的强氧化性可以去除水中臭氧无法去除的物质。

纵向比较催化剂组和纯臭氧组，发现在任何时间段内，前者臭氧利用率都超过后者。在 10 min 时，催化剂组达到了 59.3%，比臭氧组高出 11.3 百分点，当两者都趋于稳定后，前者比后者高出 25.4 百分点。这说明在污染几乎去除的情况下，催化剂组中的臭氧有部分被分解 HO·。在实际污水处理中，臭氧催化剂可有效的提高的臭氧的利用率并提高酚类物质的去除率[22]。

3 结 论

结合人造沸石在价格低廉、物理性质的优势，将其引入非均相臭氧催化处理含酚废水的体系中，经过对载体的预处理，通过浸渍法制得高性能 Mn–CuAg–CeO_x/ 多金属沸石催化剂。

对催化剂的制备进行了研究，在焙烧时间为 4.5h，焙烧温度为 450 ℃时的 Mn–Cu–Ag–CeO_x/ 沸石催化剂性能最好，同时也对催化剂的初期活性进行评价，在臭氧投加量 2.5 mg/min、催化剂投加量 20 g/400 mL、pH 为 8.9（原水）的优化条件下，总酚和 COD 的去除率分别可达到 73% 和 74%，出水 COD 和总酚的质量浓度分别为 51.57 mg/L 和 10.32 mg/L。

在非均相臭氧催化氧化过程中催化剂中的金属

活性因子确实会促进羟基自由基的产生，并且臭氧分解产生羟基自由基的间接反应对在降解含酚废水中扮演重要角色。Mn–Cu–Ag–CeO_x/沸石催化剂可有效提高臭氧利用率达 25.4%，为采用臭氧催化氧化工艺的污水厂减少一定的运营费用。

研究多金属催化剂在催化氧化含酚废水领域有应用前景，可为化工行业处理含酚废水提供一定数据支持。

参考文献

[1] WEI X Y, SHAO S J, DING X, et al. Degradation of phenol with heterogeneous catalytic ozonation enhanced by high gravity technology [J].Journal of Cleaner Production,2020,248:119179.

[2] RAZIEH N, MOSLEM J, SARA K. Treatment of olive processing wastewater by electrocoagulation:An effectiveness and economic assessment[J].Journal of Environmental Management,2019,248:109262.

[3] 朱辉，孙文全，孙永军，等．复合负载型 γ–Al_2O_3–Bi–(Sn/Sb) 粒子电极电催化降解四环素废水 [J]. 环境工程，2019,37(1):67–72.

[4] 李树庭，许振良，黄婕，等．臭氧非均相氧化处理含酚废效能的研究 [J]. 高校化学工程学报，2019,33(5):1232–1239.

[5] 水质挥发酚的测定 : HJ 503 – 2009[S].

[6] ZAMAR F, TROVARELLI A, LEITENBURG C D, et al. CeO2–based solid solutions with the fluorite structure as novel and effective catalysts for methane combustion[J].Journal of the Chemical Society Chemical Communications,1995(9):965–966.

[7] 郭秋双，郝毅强，李晨佳，等．焙烧条件对镍基甲烷化催化剂性能的影响 [J]. 精细石油化工，2015,32(3):1–5.

[8] WANG H C, LIANG H S, CHANG M B. Chlorobenzene oxidation using ozone over iron oxide and manganese oxide catalysts[J].Journal of Hazardous Materials,2011,186(2/3):1781–1787.

[9] 魏建伟，王剑辉，唐春，等．自制六通道反应器用于评价蒽醌加氢 Pd/Al_2O_3 催化剂 [J]. 贵金属，2019,40(Z1):127–129.

[10] 蔡先磊，任万忠，房德仁，等．焙烧温度对选择氧化制甲基丙烯酸催化剂性能的影响 [J]. 现代化工，2019,39(12):186–190.

[11] 李溪，张潇，徐炎华，等 .Mn–Ce/γ–Al_2O_3 协同 O_3 催化降解苯乙烯 [J]. 南京工业大学学报 (自然科学版),2019,41(5):638–643.

[12] 焦庆周，柴多里，鲍远志．高级氧化技术与含酚废水处理 [J]. 现代化工，2013,33(1):40–44.

[13] 王利平，沈肖龙，倪可，等．非均相催化臭氧氧化深度处理炼油废水 [J]. 环境工程学报，2015,9(5):2297–2302.

[14] BATAKLIEV T, TYULIEV G, GEORGIEV V, et al. Ozone decomposition reaction over α–Alumina–Supported Silver catalyst: Comparative study of catalytic surface reactivity[J]. Ozone Science & Engineering,2015,37(3):216–220.

[15] 陈炜彧，李旭芳，马鲁铭．铁基催化剂催化臭氧深度处理煤化工废水 [J]. 环境工程学报，2018,12(1):86–92.

[16] 温舒涵，姚沁坪，李炜琦，等 .MnO_2 陶粒臭氧氧化催化剂的制备及其性能 [J]. 化工环保，2018,38(2):157–163.

[17] FAN X L, RESTIVO J, ÓRFÃO J J M, et al. The role of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in the catalyticozonation of atrazine[J].Chemical Engineering Journal,2014,241,66–76.

[18] 陈雷，朱四琛，徐炎华，等．混凝法联合 Fenton 或 O_3 氧化法深度处理焦化废水生化尾水 [J]. 南京工业大学学报 (自然科学版),2020,42(1):62–66.

[19] FU P F, FENG J, YANG T W, et al. Comparison of alkyl xanthates degradation in aqueous solution by the O_3 and UV/O_3 processes:Efficiency, mineralization and ozone utilization[J].Minerals Engineering,2015,81:128–134.

[20] HAYASHI J I, IKEDA J, KUSAKABE K, et al. Decomposition rate of volatile organochlorines by ozone and utilization efficiency of ozone with ultraviolet radiation in a bubble–column contactor[J].Water Research,1993,27(6):1091–1097.

[21] 汪星志，汪晓军，王蓓蓓，等．含锰氧化物的陶粒催化臭氧氧化苯甲酸废水 [J]. 环境工程学报，2016,10(7):3653–3656.

[22] HSU Y C, CHEN Y F, CHEN J H. Decolorization of dye RB–19 solution in a continuous ozone process[J]. Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances Environmental Engineering,2004,39(1),127–144.

本刊物所载文献均为网络转载，仅用于交流学习。