



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202104005

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

杨佳鑫, 叔新鹏, 吴佳鑫, 等. 臭氧催化氧化-移动床生物膜反应器组合工艺深度降解柠檬酸生化尾水[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2740-2747.

YANG Jiaxin, SHU Xinpeng, WU Jiaxin, et al. Ozone catalytic oxidation-moving bed biofilm reactor combined process for deep degradation of citric acid biochemical tail water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(8): 2740-2747.

臭氧催化氧化-移动床生物膜反应器组合工艺深度降解柠檬酸生化尾水

杨佳鑫, 叔新鹏, 吴佳鑫, 刘广青, 苏本生*

北京化工大学化学工程学院, 北京 100029

第一作者: 杨佳鑫(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 高级氧化。E-mail: yjx9622@yeah.net

*通信作者: 苏本生(1980—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 废水生物处理及资源化技术。E-mail: subs@mail.buct.edu.cn

摘要 针对柠檬酸生化尾水生化性差、色度高的特点, 以 MnO_x-CeO_x 复合双金属氧化物作为催化剂, 采用臭氧催化氧化-移动床生物膜反应器(MBBR)组合工艺对柠檬酸生化尾水进行了深度处理。结果表明, 在臭氧投加量为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 臭氧进气量为 $1\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 水力停留时间为 60 min 的条件下, 臭氧催化系统对柠檬酸生化尾水 COD 去除率为 35.4% , 平均 COD 由 $110\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 平均色度由 90 倍降至 15 倍, 色度去除率为 83.3% ; 出水 BOD_5/COD 由 0.08 提升至 0.23, 废水生化性得到显著提高。在气水比为 4:1、水力停留时间为 6 h 的 MBBR 系统中, 出水 COD 则进一步降至 $32\sim 40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 色度维持在 10 倍左右。此外, 该组合工艺具有良好的运行稳定性, 综合运行成本较低 ($0.79\text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$)。以上研究结果表明, 臭氧催化氧化-MBBR 组合工艺对柠檬酸生化尾水具有较好的综合处理效果, 可为柠檬酸行业污水处理系统的升级改造提供参考。

关键词 臭氧催化氧化; 催化剂; 移动床生物膜反应器; 柠檬酸生化尾水

柠檬酸是有机酸中的第一酸, 其在医药和化工等工业领域应用广泛, 主要生产原料为木薯和玉米。行业统计数据表明, 每生产 1 t 柠檬酸可产生 7.5 t 废水^[1]。柠檬酸废水中的主要污染物为淀粉、蛋白质、各种有机酸等有机物和 N、P、S 等无机物^[2], 且其有机物含量较高, 直接排放容易带来水体富营养化风险目前。国内柠檬酸行业普遍采用生物法^[3-5]对废水进行处理, 然而生化后的出水仍然具有色度深 (90~100 倍)、COD 高 ($100\sim 120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和出水生化性 (BOD_5/COD) 低等特点。近年来, 国家加大了对污染行业的整治力度, 工业废水排放标准也逐渐提高, 故研究新型高效的污水深度处理技术已经迫在眉睫。

高级氧化技术是一种新型的污水处理技术, 其原理是在电、超声、光照、外加催化剂或高温高压等反应条件下生成具有强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 利用 $\cdot\text{OH}$ 将难降解的大分子有机物分解成小分子物质甚至完全矿化^[6]。根据自由基生成途径和反应条件的不同, 可将其分为臭氧催化氧化^[7]、光催化氧化^[8]、高铁酸盐 (Fe(VI)) 氧化^[9] 等。与其他高级氧化技术相比, 臭氧催化氧化法具有独特的优势^[10-11]。其操作步骤简单易行、占地面积小、无二次污染、无额外药剂的投入, 因而在

收稿日期: 2021-04-01; 录用日期: 2021-07-05

基金项目: 政府间国际科技创新合作/港澳台科技创新合作重点专项项目 (2019YFE0110900)

工业废水处理领域具有广阔的应用前景。

然而, 单独采用臭氧催化氧化法降解柠檬酸生化尾水需要投加大量臭氧和催化剂, 会增加处理成本, 从而大大限制了其实际应用。有研究^[12-14]表明, 可将臭氧催化氧化技术作为预处理手段, 在臭氧催化适度改善废水生化性的基础上耦合生物处理, 能够显著降低废水处理的综合成本并提升处理效率^[15-18]。作为一种新型高效的污水生物处理法, 移动床生物膜反应器 (MBBR) 工艺兼具传统流化床和生物接触氧化法两者的优点^[19]。相较于生物曝气滤池 (BAF) 等传统的生物处理工艺^[20], MBBR 工艺负荷高、不需要填料支架和反冲洗设备、操作简便, 明显降低了污水的运行成本且可以达到深度处理的效果^[21]。将臭氧催化氧化技术与 MBBR 系统组合, 可以形成一种低能耗、低成本、高效率的联合处理工艺, 以充分发挥 2 种工艺的独特优势, 提高其在柠檬酸生化尾水处理中的应用价值。

本研究采用臭氧催化氧化-MBBR 组合工艺, 以某柠檬酸厂生化尾水作为原水进行中试研究, 考察了臭氧催化氧化系统对柠檬酸生化尾水的生化性改善情况; 在此基础上, 进一步研究了臭氧催化氧化-MBBR 组合工艺深度降解柠檬酸生化尾水的可行性、运行参数及运行效率, 旨在为厂区污水处理系统的升级提供参考。

1 材料和方法

1.1 实验水质

中试研究用水来自某柠檬酸废水处理厂二级生化处理后的出水, 该废水可生化性差, 出水颜色呈深黄色, 出水成分复杂。具体水质情况为: COD 为 $100\sim 120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, BOD 为 $8\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (B/C= $0.08\sim 0.09$), pH 为 $7.4\sim 7.8$ 。

1.2 中试设备与流程

臭氧催化氧化-MBBR 中试系统流程图如图 1 所示。主要包括臭氧催化塔和 MBBR 生物处理单元 2 个部分。所用臭氧催化塔由不锈钢加工而成, 管径为 75 cm , 高度为 4.5 m , 内部填充催化剂, 填充率为 50% 。废水通过立式泵从底部进入催化塔, 臭氧发生器以氧气为气源, 通过调节阀门使臭氧以 $1\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 的流速进入催化塔。生物处理单元的主要反应装置为 MBBR, 其反应器由有机玻璃加工而成, 管径为 50 cm , 高度为 3 m , 内部填充有填料, 填充比约为 40% 。反应器在设计流量为 $0.08\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下经立式泵完成连续进水。MBBR 运行时所需的空气来自空气泵, 接种污泥为柠檬酸厂活性污泥, 质量浓度约为 $4\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

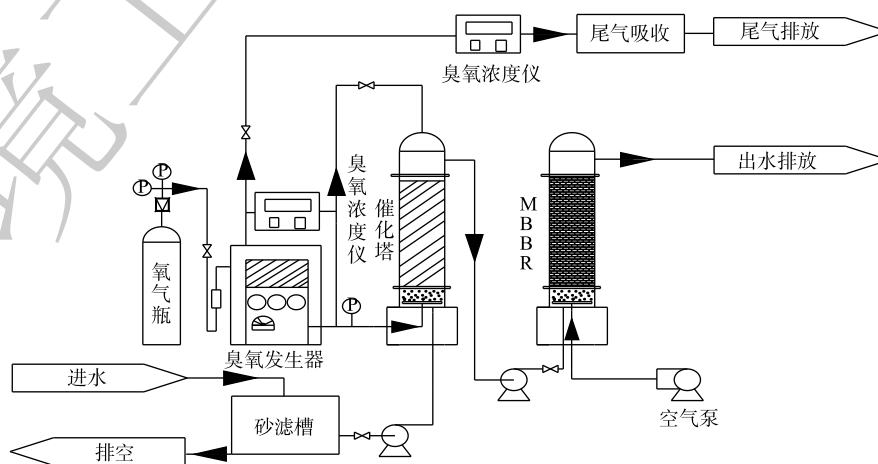


图 1 组合工艺流程图

Fig. 1 Combination process flow chart

1.3 催化剂与填料

在臭氧催化体系中,所填充的催化剂为实验室自制的 MnO_x-CeO_x 复合双金属氧化物^[22]。该催化剂经高温煅烧制得,具有机械强度高、吸附性能强和催化性能好等优点。在 MBBR 系统中,所用填料为圆柱体聚乙烯塑料,直径约为 10 mm,高为 8~9 mm。圆柱体中有十字支撑,具有较高的比表面积 ($160\sim 500\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$),密度略小于水 ($0.92\sim 0.97\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。该填料的特有性质有利于微生物在填料上富集和生长,形成比较稳定的生物膜,并且在反应器中易呈现流化状态。

1.4 实验方法

1) 臭氧催化氧化段。在进水平均 COD、色度和 BOD_5/COD 分别为 $110\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、90 倍和 0.08 的条件下,首先对臭氧投加量进行优化。在臭氧反应时间为 60 min,进气流量为 $1\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下,连续运行,分别调整臭氧投加量为 10、20、30、40、50、60、70 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,比较在不同臭氧投加量下 COD、色度的去除率以及出水 BOD_5/COD 的变化特征,选取最佳的臭氧投加量。在获得最佳臭氧投加量的基础上,固定最佳臭氧投加量,进气流量为 $1\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,连续运行,分别调整水力停留时间 (HRT_0) 为 30、40、50、60、70、80 min,比较在不同的 HRT_0 下 COD、色度的去除率以及出水 BOD_5/COD 的变化特征,获得最佳的 HRT_0 。

2) MBBR 段。将 0.4 m^3 左右的泥水混合物倒入反应器中,静置 2 h,使污泥能够充分地跟填料接触,然后加入臭氧催化氧化处理后的废水闷曝 48 h。在 48 h 后,采用连续进水的方式,启动挂膜阶段控制气水比为 4:1,分别调整水力停留时间 (HRT_m) 为 10、8、6、4 h,每个条件运行 10 d,比较不同 HRT_m 下 COD 的去除率,选取最佳的 HRT_m ;在获得最佳 HRT_m 的基础上,分别调整气水比为 7:1、4:1、2:1,比较在不同气水比的条件下 COD 的去除率,获得最佳气水比。

1.5 分析方法

采用标准方法^[23]测定 COD 和 SS;采用稀释倍数法测定色度;采用五日生化法测定 BOD_5 ;采用 YSI DO200 型溶解氧温度仪测量 DO;采用同林科技 ZX-01 测定臭氧浓度;采用气相色谱质谱仪 (GC/MS, 7890B+5977A) 测定污水中有机物的种类。

2 结果与讨论

2.1 臭氧催化氧化系统的运行

1) 臭氧投加量对臭氧催化氧化的影响。由图 2 可知,随着臭氧投加量的增加,出水 COD、色度去除率和出水 BOD_5/COD 均不断提高,当臭氧投加量为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 和色度去除率分别为 36.0% 和 80.0%,出水 BOD_5/COD 值则达到最大值 0.23。这表明此时废水中的有机成分在臭氧及羟基自由基作用下发生分解,生成大量中间产物和小分子有机物,导致生化性明显改善;继续增加臭氧投加量, COD 去除率继续提高,色度的去除率趋于平稳,出水 BOD_5/COD 开始下降。显然,这是因为 $\cdot OH$ 进一步矿化废水中的部分中间产物所导致的。因此,为保证 MBBR 段的进水生化性和处理效率,确定最佳臭氧投加量为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2) HRT_0 对臭氧催化氧化的影响。图 3 反映了 COD、色度去除率和出水 BOD_5/COD 随 HRT_0 的变化情况。当 HRT_0 为 30 min 时, COD、色

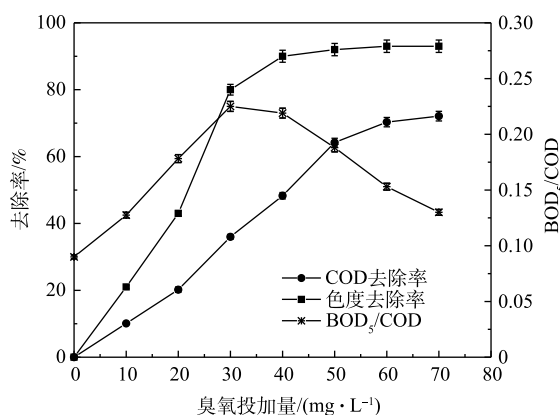


图 2 臭氧投加量对臭氧催化氧化的影响

Fig. 2 Effects of ozone dosage on the ozone catalytic oxidation

度去除率和出水 BOD_5/COD 分别 11.2%、35.1% 和 0.12; 当 HRT_0 为 60 min 时, COD、色度去除率分别为 35.4% 和 83.3%, 出水生化性 BOD_5/COD 由 0.12 提升至 0.24; 继续延长 HRT_0 , COD、色度去除率和出水的 BOD_5/COD 都趋于平缓, 且反应时间越长, 臭氧投加量增加, 会导致运行成本升高。上述结果表明, 在本实验条件下, 将 HRT_0 控制在 60 min 可确保臭氧催化氧化的效果, 有效地改善柠檬酸生化尾水的可生化性, 从而有利于后续 MBBR 单元的生物降解。综合考虑能耗和成本, 确定最佳 HRT_0 为 60 min。

3) 不同反应体系对 COD 去除的影响。在臭氧投加量为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 水力停留时间为 60 min, 进气量 $1 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下, 考察纯臭氧氧化体系和臭氧催化氧化体系对 COD 的去除效果, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 在臭氧催化氧化体系中, 平均 COD 去除率为 35.5%, 相较于纯臭氧氧化体系中, 平均 COD 去除率提高了 24%。这是因为在纯臭氧氧化体系中, 主要以臭氧直接参与反应为主, 臭氧的选择性氧化和气液传质较差导致去除率较低; 而在臭氧催化氧化体系中, 催化剂的存在使得系统中产生了大量 $\cdot\text{OH}$, 增强传质, 进而可提高废水 COD 去除率。

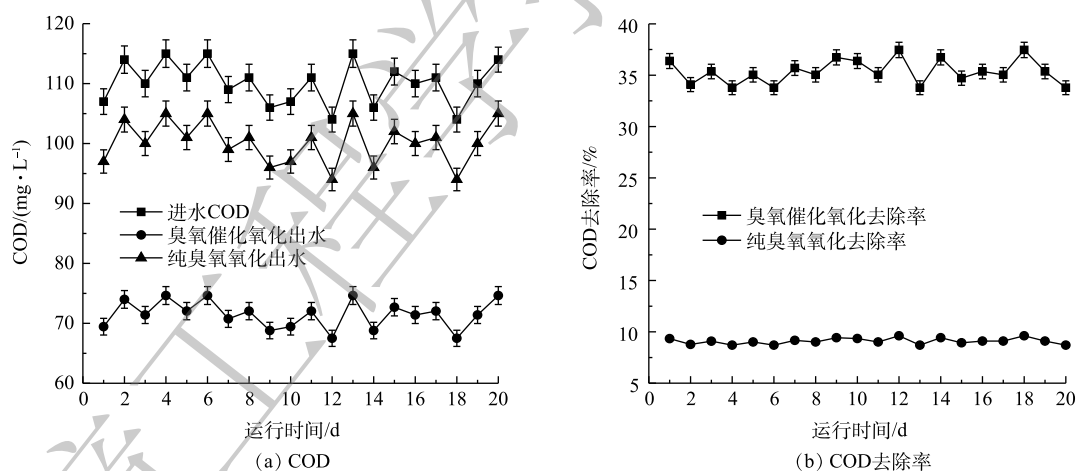
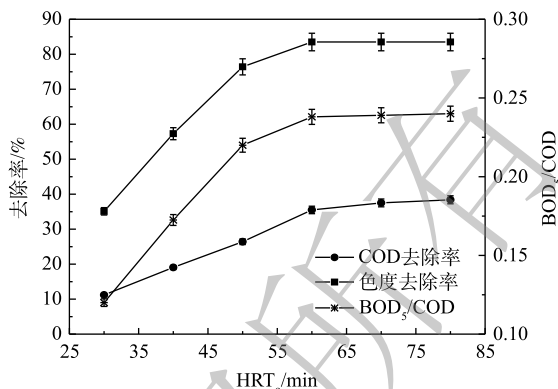


图 4 不同反应体系对 COD 去除的影响

Fig. 4 COD removal by different reaction systems

4) 水质成分分析。为了进一步验证臭氧催化氧化技术能够改善柠檬酸生化尾水的生化性, 在臭氧投加量为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 水力停留时间为 60 min, 进气量 $1 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下, 对实验原水和臭氧催化氧化出水进行 GC-MS 分析, 分析结果如图 5 所示。结果表明, 实验原水中的主要污染物为 11 种, 其中脂肪酸、酰胺类等物质为主要污染物, 在其他类有机物中, 部分有机物含有乙烯基、羰基、苯环等发色基团, 故导致柠檬酸废水呈现颜色。经臭氧催化预处理后的出水中主要污染物可达到 20 种, 其主要为烷烃类、酯类和醇类。由此可见, 在臭氧催化氧化处理后, 废水中的脂肪酸类和其他类有机物被分解成简单的酯类和部分链状烷烃类, 使柠檬酸生化尾水的生化性得到了显著改善, 色度明显降低。



注: HRT_0 为臭氧催化氧化体系的水力停留时间。

图 3 HRT_0 对臭氧催化氧化的影响

Fig. 3 HRT_0 impact on the ozone catalytic oxidation

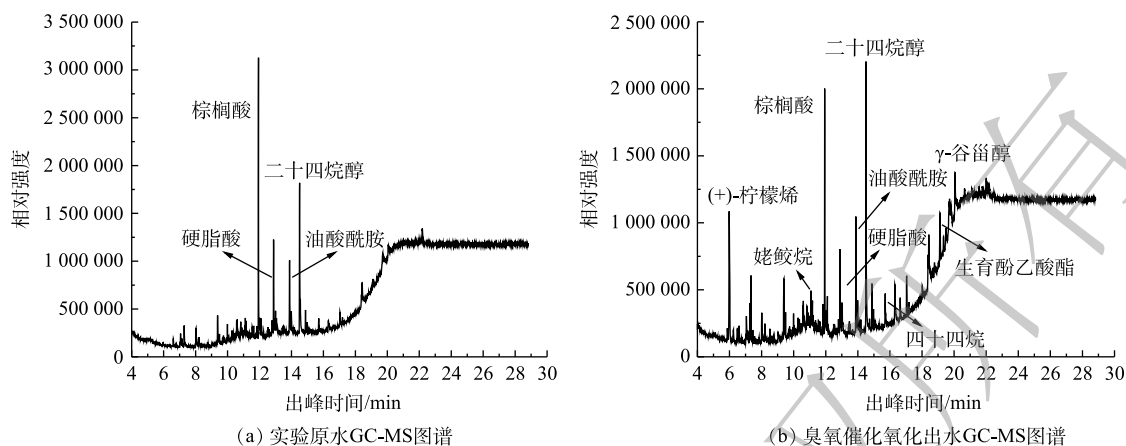


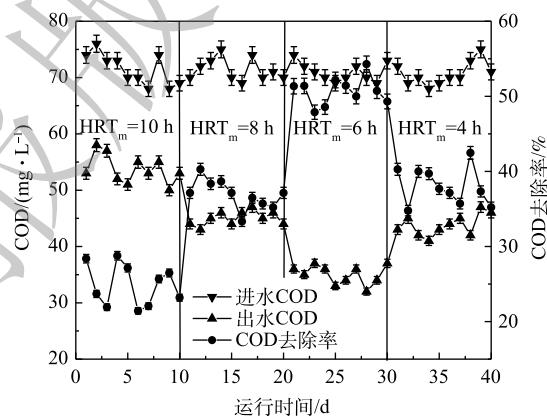
图5 臭氧催化预处理系统进出水GC-MS图谱

Fig. 5 GC-MS spectra of influent and effluent of ozone catalytic pretreatment system

2.2 MBBR生化系统运行情况

1) HRT_m 对 MBBR 系统处理效果的影响。以优化后的臭氧催化氧化工艺段的出水作为 MBBR 系统的进水，设定气水比为 4:1，探究 HRT_m 对 MBBR 系统运行的影响。由于进水色度较低，改变运行条件对色度去除不明显，因此，主要以 COD 去除率为指标优化运行参数。由图 6 可知，当 HRT_m 由 10 h 降至 6 h，COD 平均去除率由 24.9% 升高至 50.7%；继续缩短 HRT_m ，COD 去除率反而开始下降。当 HRT_m 为 10 h 时，系统中有机负荷较低，系统处于驯化启动阶段，COD 去除效果相对较差；随着 HRT_m 的缩短，MBBR 系统的有机负荷提高，微生物大量繁殖，污染物得到充分降解，从而使得 COD 去除效果得到改善；继续缩短 HRT_m ，MBBR 系统中的微生物没有充分吸收和降解废水中的有机物，导致 COD 去除效果变差。根据上述结果，本研究确定 MBBR 系统的最佳 HRT_m 为 6 h。

2) 气水比对 MBBR 系统处理效果的影响。设定 HRT_m 为 6 h，探究气水比对 MBBR 系统处理效果的影响。由图 7 可知，将气水比由 7:1 减小到 4:1 后，COD 平均去除率由 36.5% 增加到 49.3%。继续减小气水比，COD 平均去除率开始下降。这是因为初始系统中气水比过高，导致生物膜受到冲刷而脱落^[24]，不利于污染物的截留和微生物的生长繁殖，导致 COD 去除效果较差。随着气水比的降低，填料在水中逐渐呈现流化态，此时系统中气、水、填料三者



注： HRT_m 为MBBR系统的水力停留时间。

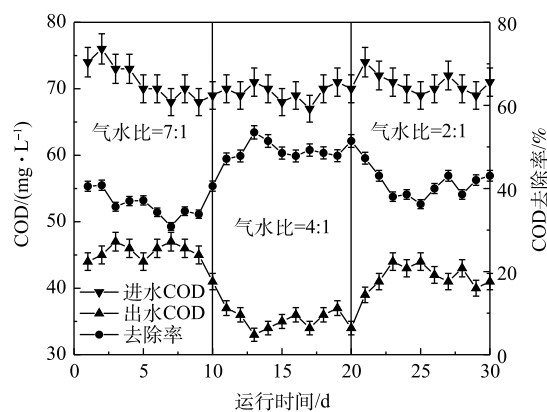
图6 HRT_m 对 MBBR 系统处理效果的影响Fig. 6 Influence of HRT_m on the effect of MBBR system

图7 气水比对 MBBR 系统处理效果的影响

Fig. 7 Influence of gas-water ratio on the treatment effect of MBBR system

充分接触, 加速了生物膜的生长, 从而改善了 COD 的去除效果。当气水比过低时, 填料在水中的流化状态受到影响, 同时废水中的溶解氧不足导致好氧微生物活性受到抑制, 不利于废水中有机污染物的去除。根据上述实验结果, 确定最佳气水比为 4:1。

3) 最优条件下连续运行效果。在确定最优的条件下将 2 种工艺组合运行 20 d, 每天定时采样测试以探究工艺连续运行的效果, 结果如图 8 所示。在连续运行 20 d 期间, 臭氧催化氧化-MBBR 组合工艺处理效果良好, 系统出水 COD 由 100~120 mg·L⁻¹ 降至 32~40 mg·L⁻¹, COD 去除率维持在 66.2%~74.7%, 出水色度由 90~100 倍降至 10 倍左右, 色度去除率维持在 90.0%~94.0%。此外, 该组合工艺的出水不会返色且表观清澈透明, 填料上的生物膜生长良好(图 9), 反应器中始终维持着较高的生物量。以上结果表明, 臭氧催化氧化-MBBR 组合工艺对柠檬酸生化尾水深度降解有显著效果。

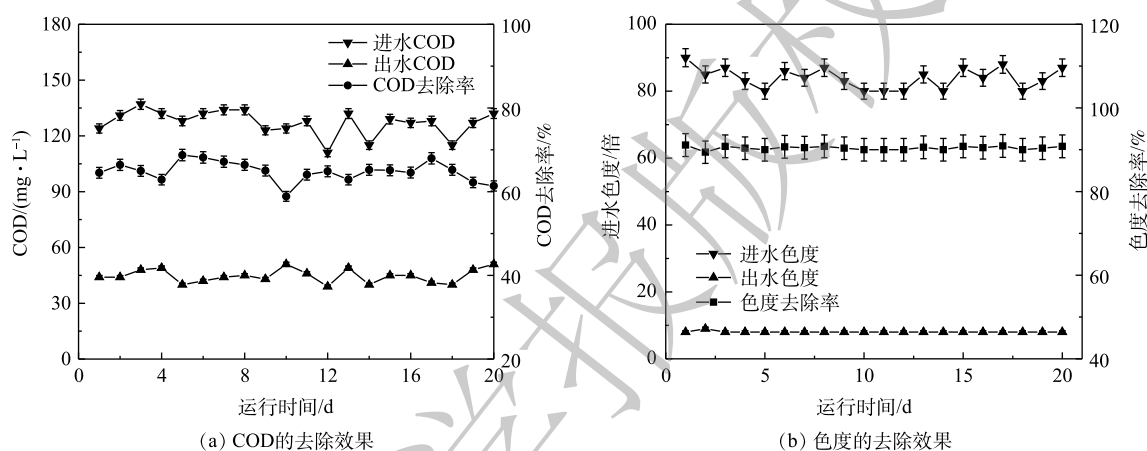


图 8 最优条件下 2 种工艺组合系统对 COD 和色度的去除效果

Fig. 8 COD and chromaticity removal effects by two process combination systems under optimal conditions

2.3 运行成本初步分析

采用臭氧催化氧化-MBBR 组合工艺处理柠檬酸生化尾水的运行成本主要来自臭氧催化单元中臭氧和生化处理单元的能耗 2 个方面。其中, 当臭氧投加量为 30 mg·L⁻¹, 进气量为 1 m³·h⁻¹ 时, 每克臭氧耗电量为 20 W, 处理每吨水的耗电量为 0.6 kW。电费按 0.70 元·(kW·h)⁻¹ 计, 则臭氧单元的电费为 0.42 元·t⁻¹。MBBR 单元处理^[25]能耗按 0.07 元·t⁻¹ 计, 该组合工艺的运行成本约为 0.49 元·t⁻¹。工业级液氧价格大约 800 元·t⁻¹, 产生 30 g 臭氧所需要的费用约为 0.24 元。催化剂折旧费用约为 0.06 元·t⁻¹, 该组合工艺总费用约为 0.79 元·t⁻¹。单独使用臭氧催化氧化技术, 要达到相同的处理效果需要臭氧投加量为 50 mg·L⁻¹, 则需要总费用约为 1.16 元·t⁻¹。综合上述结果可知, 臭氧催化氧化-MBBR 组合工艺处理柠檬酸生化尾水经济效益更高。

3 结论

1) 本研究以 MnO_x-CeO_x 复合双金属氧化物为催化剂, 采用臭氧催化氧化法对柠檬酸生化尾水进行预处理。在臭氧投加量为 30 mg·L⁻¹、HRT₀ 为 60 min、进气量为 1 m³·h⁻¹ 的条件下, 臭氧催化

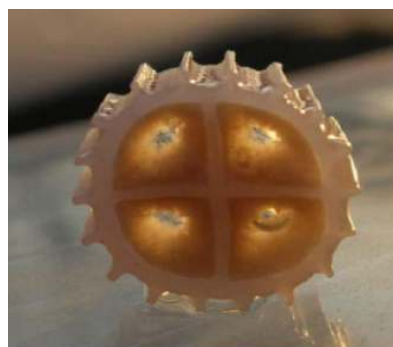


图 9 填料挂膜情况

Fig. 9 Packing film situation

预处理生化尾水的COD和色度去除率分别35.4%和83.3%，出水生化性由0.08提升至0.23，显著提高了废水的生化性。

2) 采用MBBR对臭氧催化氧化单元的出水进行处理，在 HRT_m 为6 h、气水比为4:1的条件下，出水COD为32~40 $mg \cdot L^{-1}$ ，色度能够稳定在10倍左右。

3) 臭氧催化氧化-MBBR组合工艺的运行成本约为0.79元 $\cdot t^{-1}$ ，较单独使用臭氧催化氧化技术(1.16元 $\cdot t^{-1}$)节约运行成本。采用臭氧催化氧化-MBBR组合工艺减少了臭氧的投加量，在降低废水处理成本的同时提高了对柠檬酸生化尾水的处理效率。

参 考 文 献

- [1] 田志海, 王增长. 柠檬酸废水处理研究[J]. *山西建筑*, 2007, 33(35): 19-20.
- [2] 王绍文, 秦华. 城市污泥资源利用与泥水土地处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2007.
- [3] 朱世琴, 朱为宏. 柠檬酸废水处理的研究进展[J]. *工业水处理*, 2004, 24(3): 1-4.
- [4] 马剑三, 刘锋, 蒋京东. UASB处理柠檬酸废水及其沼气的利用[J]. *中国沼气*, 2002, 20(1): 32-33.
- [5] 马剑三, 王江权, 刘锋. 柠檬酸综合废水的处理工艺[J]. *中国给水排水*, 2002, 18(9): 69-71.
- [6] 刘锋, 吴建华, 马剑三. 柠檬酸废水厌氧产沼气的分析和利用[J]. *苏州城建环保学院学报*, 2001, 14(3): 36-38.
- [7] GUO W Q, YIN R L, ZHOU X J. Ultrasonic-assisted ozone oxidation process for sulfamethoxazole removal: Impact factors and degradation process[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2015, 57(44): 1-8.
- [8] MIRANDA-GARCÍA N, SUÁREZ S, SÁNCHEZ B, et al. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO_2 in a solar pilot plant[J]. *Applied Catalysis B*, 2011, 103(3/4): 294-301.
- [9] WANG N N, ZHENG T, ZHANG G S. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 762-787.
- [10] LIOTTA L F, GRUTTADAURIA M, DI CARLO G, et al. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 588-606.
- [11] ZHUANG H F, HAN H J, HOU B L, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of biologically pretreated Lurgi coal gasification wastewater using sewage sludge based activated carbon supported manganese and ferric oxides as catalysts[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166: 178-186.
- [12] 陆茵. 柠檬酸生产废水的深度处理与回用技术[D]. 北京: 清华大学, 2010.
- [13] 潘寻. 生物活性滤池+ O_3 深度处理柠檬酸废水的实验研究[D]. 济南: 山东大学, 2007.
- [14] 朱维. 脉冲三维电极反应器的开发与柠檬酸废水处理应用研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [15] QI F, XU B, CHEN Z. Catalytic ozonation for degradation of 2, 4, 6-trichloroanisole in drinking water in the presence of γ -AIOOH[J]. *Water Environment Research*, 2009, 81(6): 592.
- [16] RIVAS J, GIMENO O, BELTRÁN F. Wastewater recycling: Application of ozone based treatments to secondary effluents[J]. *Chemosphere*, 2008, 74(6): 854-859.
- [17] 周洪正, 刘平, 张静, 等. 微气泡臭氧催化氧化-生化耦合处理难降解含氮杂环芳烃[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(8): 2978-2985.
- [18] HU E L, WU X B, SHANG S M, et al. Catalytic ozonation of simulated textile dyeing wastewater using mesoporous carbon aerogel supported copper oxide catalyst[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 4710-4718.
- [19] 李兵, 张建强. 移动床生物膜反应器在污水处理中的应用[J]. *工业安全与环保*, 2007, 33(4): 6-8.

- [20] 史振宇. 催化臭氧氧化-BAF深度处理印染废水生化出水研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2020.
- [21] 马建勇, 张兴文, 杨凤林, 等. 移动床生物膜反应器处理低浓度污水的性能[J]. *大连理工大学学报*, 2003, 43(1): 46-50.
- [22] 徐圣凯. 非均相臭氧催化氧化降解水中氧氟沙星特征与机理研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [23] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [24] 丁晶静. 移动床生物膜反应器填料的选择及其处理低浓度废水的特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [25] 夏超, 吴志京, 郑临奥, 等. MBBR用于A²O微曝氧化沟工艺提标改造设计与运行[J]. *市政技术*, 2020, 38(3): 238-242.

(责任编辑: 曲娜)

Ozone catalytic oxidation-moving bed biofilm reactor combined process for deep degradation of citric acid biochemical tail water

YANG Jiaxin, SHU Xinpeng, WU Jiaxin, LIU Guangqing, SU Bensheng*

College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author, E-mail: subs@mail.buct.edu.cn

Abstract Aiming at the characteristics of poor biochemical properties and high chroma of citric acid biochemical tail water, in this study, MnO_x-CeO_x composite bimetal oxide was used as a catalyst, and adopts ozone catalytic oxidation-moving bed biofilm reactor (MBBR) combined process was used to deeply treat the citric acid biochemical tail water. The results showed that at the ozone dosage of 30 mg·L⁻¹, the ozone intake of 1 m³·h⁻¹, and the hydraulic retention time of 60 min, the removal rate of oxygen-consuming organic pollutants (calculated as COD) in the biochemical tail water of citric acid by the ozone catalytic system was 35.4%, the average COD decreased from 110 mg·L⁻¹ to 70 mg·L⁻¹, the average chromaticity decreased from 90 times to 15 times, and the chromaticity removal rate was 83.3%; the BOD₅/COD of effluent increased from 0.08 to 0.23, and its biodegradability was significantly improved. In the MBBR system with a gas-water ratio of 4:1 and a hydraulic retention time of 6 h, the effluent COD further decreased to 32~40 mg·L⁻¹, and the chromaticity maintained at about 10 times. In addition, the combined process has good operating stability and low overall operating cost (0.79 yuan·t⁻¹). The results of this study showed that the ozone catalytic oxidation-MBBR combined process had a good comprehensive treatment effect on the biochemical tail water of citric acid, which provides experimental basis and theoretical support for the upgrading and transformation of the sewage treatment system in the citric acid industry.

Keywords ozone catalytic oxidation; catalyst; moving bed biofilm reactor; citric acid biochemical tail water