

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2018.03.13

臭氧-光降解-碳纤维处理石化 RO 浓水

罗德芳,陈纪赛,葛成城,周永贤

(中国船舶工业集团南京中船绿洲环保有限公司设计所,江苏 南京 210039)

摘要:针对石化行业的超滤/反渗透(reverse osmosis, RO)浓水处理问题,选取天津某港石化公司 RO 膜生产车间产生的 RO 浓水,采用臭氧-光降解-碳纤维处理技术,进行中试试验。结果表明:最佳 pH 值为 8~9,臭氧最佳投加质量浓度为 10.0~13.3 mg/L;系统最终出水 COD 的质量浓度小于 40 mg/L,累计 NH₃-N 去除率最高为 44.6%,SS 达到一级排放标准;处理 RO 浓水的成本为 2.1 元/t;增加内回流比,可以提高 NH₃-N 去除率;碳纤维装置进水 pH 值为 8 时,吸附效率最高。

关键词:石化 RO 浓水;臭氧;光降解;碳纤维

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1004-6933(2018)03-0080-05

Study on treatment technology of petrochemical RO concentrated water by O₃/photodegradation/carbon fiber

LUO Defang, CHEN Jisai, GE Chengcheng, ZHOU Yongxian

(Design Institute of Nanjing Luzhou Environment Protection Limited Company,
China State Shipbuilding Corporation, Nanjing 210039, China)

Abstract: Aiming at the treatment of petrochemical RO concentrated water, the technique of O₃-photodegradation-carbon fiber was used to treat the wastewater from a petrochemical corporation in Tianjin and a pilot-scale experiment was carried out. The results show that the optimum pH value is 8~9 and the optimum concentration of O₃ is 10.0~13.3 mg/L. COD concentration of the final effluent is less than 40 mg/L, the maximum NH₃-N removal rate is 44.6%, and the SS reaches the first grade discharge standard. The operating cost of RO concentrated water is 2.1 CNY per ton. The removal rate of NH₃-N can be increased by increasing the internal reflux ratio. When the pH value of the intake water of the carbon fiber device is 8, the adsorption efficiency is the highest.

Key words: petrochemical RO concentrated water; O₃; photodegradation; carbon fiber

石化行业常采用超滤/反渗透(reverse osmosis, RO)工艺处理工业废水,排出的污水简称 RO 浓水,这种 RO 浓水常被回用至生产线。RO 浓水是反渗透膜产生的污水,含有难生化降解物质、少量阻垢剂和杀菌剂等,含盐量较高,具有生化性差、处理难度大、处理成本高等特点^[1]。随着世界范围内 RO 膜工艺使用范围和数量增加,RO 浓水水量不断增加,将其直接排放不仅浪费水资源,还会造成生态环境的严重污染^[2]。目前多数国家对于 RO 浓水的排放政策要求越来越严格^[3-4],RO 浓水处理已成为再生水处理领域的难点,备受学术界与工程界关注。

近年来,很多学者对 RO 浓水处理进行了研究^[5-7],但工业规模的处理技术尚不够成熟,各种处理方法基本处于实验室研究阶段。笔者设计了一套臭氧-光降解-碳纤维处理 RO 浓水的工艺路线,并进行了中试试验,以期 RO 浓水处理工艺更加合理、科学和具有针对性提供技术支持。

1 试验材料与试验流程

1.1 试验材料

试验废水取自天津某港石化公司 RO 车间产生的 RO 浓水。该公司水处理片区共计有 4 套 RO 反

渗透装置,排出的浓水具有水质波动大、成分复杂、有机物浓度高、含盐量高、矿化度高等特点。RO 浓水水质情况为:COD 质量浓度 80 ~ 140 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为 3 ~ 40 mg/L, SS 质量浓度为 6 ~ 15 mg/L, 电导率为 2 500 ~ 17 650 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 碱度为 1 000 ~ 2 105 mg/L, pH 值为 3.5 ~ 6.5。试验其他材料均为自购,试验规模定为中试,主要设备参数见表 1。

表 1 主要设备参数

设备名称	型号	数量	主要参数
浓水泵	CHL2-50	2 台	流量:0.5 ~ 4 m^3/h ;扬程:21 ~ 45 m 电机功率:0.9 kW;材质:SUS304
机械过滤器	JXZP20	1 台	过滤通量:2.5 m^3/h ;填料:石英砂、活性炭;材质:碳钢防腐,外壳为 PE
臭氧发生装置	CF-G-2-01	1 台	产量:30 g/h;气源:空气源;功率:5 kW; 本体材质:SUS316L
光降解装置	P25	2 套	处理量:2 l/h;7 组光源和 TiO_2 催化剂
碳纤维吸附装置	ACF-2	1 套	处理量:2 l/h;本体材质:SUS316L;立式

1.2 试验流程

试验采用自行设计装置,主要包括臭氧处理、光降解处理和碳纤维吸附处理,试验装置示意图见图 1。试验装置设计处理量为 1.5 ~ 2.0 m^3/h ,位于天津某港石化企业 3# 反渗透装置的旁边,连续运行 8 ~ 12 h/d。

RO 浓水用自吸泵输送至机械过滤器,机械过滤器设置有反冲洗计时器,可根据现场实际试验情况,对反冲洗计时器进行设置,定时对机械过滤器进行反冲洗。经机械过滤器粗滤后的出水,其中一路由臭氧(流量约 0.35 m^3/h)氧化后,进入中间水池(1 m^3 的塑料圆桶)。中间水池的出水分成两路:内循环回流和到碳纤维吸附。中间水池设有排泄管路,起到清空和调节水量作用。

进行内循环回流的一路出水通过气水混合循环

泵进入活性炭吸附塔,过程中经另一路臭氧(流量约 0.35 m^3/h)氧化,活性炭吸附塔顶部设有反冲洗系统。活性炭吸附塔出水经过保安过滤器精滤后至光降解处理系统(共两级串联,每级里面有 7 组光源),利用其中的光源,通过催化剂 TiO_2 作用,对循环水进行降解。光降解的出水回到中间水池,从而形成了循环回流,回流量设计为 4 ~ 4.5 m^3/h ,回流压强为 0.6 ~ 0.7 MPa。

到碳纤维吸附的一路出水由多级离心泵送至碳纤维吸附过滤器,碳纤维吸附顶部设有温度指示器,底部为出水和反冲洗系统,最后排水进入厂房的沟渠。试验系统产生的多余臭氧和各单元设备的排气都经过系统尾部的臭氧分解罐,分解成无毒无害气体,排入室外大气中。

2 结果与讨论

光降解装置出水标记为 1#出水,碳纤维装置出水标记为 2#出水。确定进水初始 pH、臭氧投加浓度最佳条件,分析试验装置对该类 RO 浓水中的 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、SS 等指标的去除效果以及运行中的注意事项。

2.1 pH 值对 COD 去除效果的影响

pH 值对臭氧降解 RO 浓水的效果有很大影响。在酸性条件下,臭氧与有机物发生直接氧化反应,随着 pH 值增加,臭氧会被 OH^- 引发产生 HO_2^- ,进一步产生具有强化能力的 $\cdot\text{OH}$ ^[8]。在 COD 的质量浓度为 124.6 mg/L, SS 的质量浓度为 55.2 mg/L、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的质量浓度为 32.4 mg/L、电导率为 4 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、碱度为 1 300 mg/L 的条件下,分别考察不同 pH 值对 COD 去除率的影响,结果见图 2。

经计算可以得到,随着 pH 的增加,1#、2#出水中 COD 的质量浓度都逐渐降低,在 pH 值为 3 时,1#、2#出水的 COD 去除率分别是 7.5% 和 13.1%,

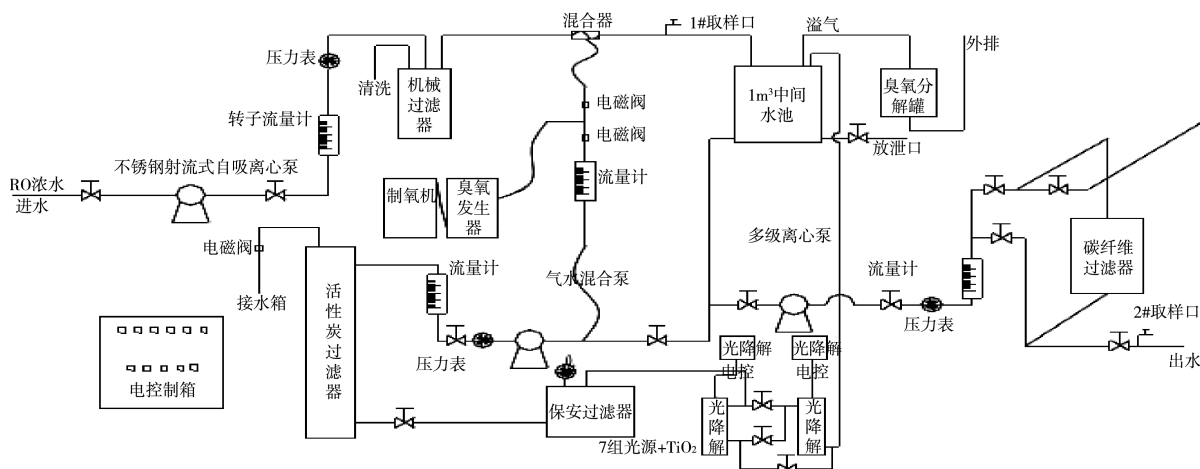


图 1 试验装置示意图

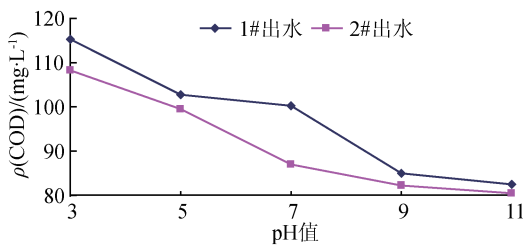


图2 pH值对COD去除效果的影响

随着pH增加,COD的去除率逐渐增加。在pH值为9时,1#、2#出水的COD去除率增加至33.8%和35.4%,并趋于稳定。因此确定该系统处理RO浓水最佳pH为碱性,出于运行成本考虑,确定系统最佳运行pH值为8~9。

2.2 臭氧投加浓度对COD去除效果的影响

臭氧投加浓度也是该套污水处理系统中的一个重要影响因素。在pH值为9时,进水流量不变,水质参数维持2.1节中的数值,分析臭氧投加浓度对系统中COD去除效果的影响,结果见图3。

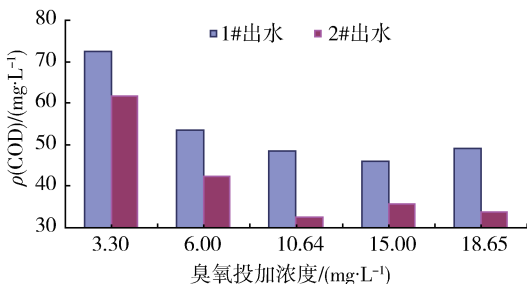


图3 臭氧投加浓度对COD去除效果的影响

由图3可知,在保持流量不变的情况下,随着臭氧投加浓度增加,1#、2#出水的COD都呈现递减趋势。当臭氧投加浓度为10.64 mg/L,1#、2#出水中的COD的去除率分别是61.1%和73.8%。随着臭氧投加浓度增加,1#、2#出水中的COD去除率增速变缓。分析认为:这是由于一开始,随着臭氧投加浓度增加,臭氧在RO浓水中的传质效率增加,污水中的臭氧浓度逐渐增加,迅速分解RO浓水中的有机物,当臭氧投加浓度增加到一定数值后,臭氧在RO浓水中的达到饱和状态,COD去除率维持在稳定状态。臭氧最佳投加浓度为10.0~13.3 mg/L。

2.3 系统的稳定性与效能

2.3.1 COD质量浓度平均值的变化

为分析试验装置对RO浓水去除效果的影响,保持进水量为1.5 m³/h,回流量为4.0 m³/h,控制进水pH值为8.5,臭氧投加浓度为10.0 mg/L。进行中试试验,持续时间为2015年11月8日至2016年2月17日。因时间长,数据多,故按照星期或连续周期为一个时间段,对各个时间段内COD质量浓度取平均值,分析其变化,结果见图4。

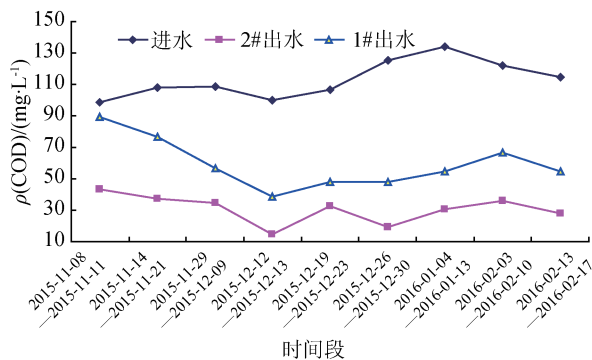


图4 中试试验中各个时间段COD质量浓度平均值变化

由图4可见,整个中试试验各阶段COD质量浓度平均值相差不大,最大质量浓度为134.5 mg/L,最小质量浓度为98.9 mg/L,只是受到RO膜装置影响,水质偶尔有一定波动。1#出水最优阶段为2015年12月12—16日,COD去除率达到85.6%,2#出水最优阶段为2015年12月26—30日,COD去除率达到61.7%。各个时间段最终出水COD质量浓度平均值在40 mg/L以下,达到污水一级排放标准。

2.3.2 NH₃-N质量浓度平均值变化

臭氧氧化法是通过反应产生羟基自由基,对于污水中难以生物降解的含氮有机物进行氧化作用,去除NH₃-N。试验系统中的光降解原理为:通过光激发使二氧化钛产生高活性的光生空穴和光生电子,空穴起氧化作用,电子起到还原作用,经过一系列反应之后生产大量高活性自由基,对RO浓水中的NH₃-N进行强氧化^[9-10]。通过对不同时间段内NH₃-N质量浓度平均值变化情况进行分析,研究试验装置对RO浓水中NH₃-N的去除效果,结果见图5。

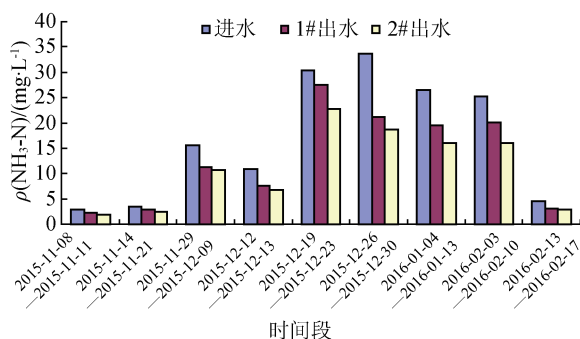


图5 中试试验中各个时间段NH₃-N质量浓度平均值变化

经计算可以得到,试验装置对于NH₃-N去除效果与进水中NH₃-N浓度有较大关联,1#出水数值显示,NH₃-N去除率不是很稳定,最高去除率为37.2%,最低去除率为9.6%。2#出水数值显示,NH₃-N去除率最高为44.6%,最低为24.8%。可

见,本中试系统对于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除具有一定效果,但并不是非常理想,尤其是在试验中期,进水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度达到 35 mg/L 时,并不能稳定保证出水达到排放标准。因此,在后续试验中,可以尝试增大系统内部回流比,进行系统设备优化。

2.3.3 SS 质量浓度平均值变化

图 6 为中试试验中各个时间段 SS 质量浓度平均值变化。由图 6 可见,最终出水的 SS 质量浓度远低于 10 mg/L 。这是由于试验装置中含有碳纤维过滤系统,对 RO 浓水的吸附效果保证了出水中 SS 去除率。在中试试验中发现,当 $\text{pH} \geq 10$ 或是 $\text{pH} \leq 4$ 时,吸附效果不明显^[11]。当 pH 在 $5 \sim 9$ 之间,吸附效果先升后降,拐点出现在 $\text{pH} = 8$ 时。

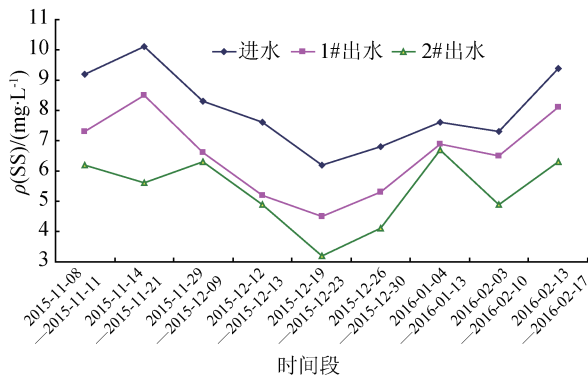


图 6 中试试验中各个时间段 SS 质量浓度平均值变化

2.4 运行费用

中试系统运行时未添加药剂。系统耗电动力设备主要包括:臭氧装置、光降解装置、浓水泵、内循环泵、出水排放泵以及一些可以忽略的电导率仪和氧化还原电位仪。运行总功率为 9.15 kW ,按照 $0.5\text{ 元}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 电费计算,则处理 RO 浓水的成本是 $2.1\text{ 元}/\text{t}$ 。

3 结论

a. 采用臭氧-光降解-碳纤维处理石化行业的 RO 浓水的最佳运行条件为: pH 值为 $8 \sim 9$,臭氧的投加浓度为 $10.0 \sim 13.3\text{ mg/L}$ 。该条件下中试试验进行了 3 个多月,系统运行稳定,出水水质状况良好。在 RO 浓水的进水 COD 质量浓度为 $98.9 \sim 134.5\text{ mg/L}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为 $2.8 \sim 33.6\text{ mg/L}$ 、SS 质量浓度为 $6.2 \sim 10.1\text{ mg/L}$ 的条件下,系统最终出水 COD 质量浓度低于 40 mg/L 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率最高为 44.6% ,最低为 24.8% ,SS 浓度达到一级排放标准。

b. 中试试验装置运行不需要投加药剂,运行成本 $2.1\text{ 元}/\text{t}$ 。

c. 中试试验过程中发现,系统对于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去

除效果不稳定,碳纤维对于 RO 浓水吸附受到 pH 值的影响。在后续试验中,需尝试通过增加内回流比,调节 RO 浓水 pH 值,是否可以优化出水水质。

参考文献:

- [1] 张培龙,于丽,庞立飞,等.微气泡曝气 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理 RO 浓水的效能及影响因素[J].环境工程学报,2014,8(1):242-248. (ZHANG Peilong, YU Li, PANG Lifei, et al. Treatment efficiency and influencing factors of RO concentrated water by microbubble ozonation with H_2O_2 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(1): 242-248. (in Chinese))
- [2] JOSS A, BAENNINGER C, FOA P, et al. Water reuse: > 90% water yield in MBR/RO through concentrate recycling and CO_2 addition as scaling control [J]. Water Research, 2011, 45(18): 6145-6151.
- [3] YANG Y, GAO X L, FAN A Y, et al. An innovative beneficial reuse of seawater concentrates using bipolar membrane electro dialysis of municipal wastewater [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 449(1): 119-126. .
- [4] 孙迎雪,胡洪营,高岳,等.城市污水再生处理反渗透系统 RO 浓水处理方式分析[J].给水排水,2014,40(7): 36-42. (SUN Yingxue, HU Hongying GAO Yue, et al. Investigation of treatment pattern for concentrated wastewater from the municipal wastewater reclamation reverses osmosis system [J]. Water and Wastewater Engineering, 2014, 40(7): 36-42. (in Chinese))
- [5] BAGASTYO A Y, BATSTONE D J, RABAHEY K, et al. Electrochemical oxidation of electro dialysed reverse osmosis concentrate on Ti/Pt- IrO_2 , Ti/ SnO_2 -Sb and boron-doped diamond electrodes [J]. Water Research, 2013, 47(1): 242-250.
- [6] LU J, FAN L, RODDICK F A. Potential of BAC combined with UVC/ H_2O_2 for reducing organic matter from highly saline reverse osmosis concentrate produced from municipal wastewater reclamation [J]. Chemosphere, 2013, 93(4): 683-688.
- [7] 张叶来,张玉先,何辉,等. RO 浓水回用的处理技术研究[J].中国给水排水,2010,26(1): 70-73. (ZHANG Yelai, ZHANG Yuxian, HE Hui, et al. Study on treatment technology of RO concentrated water reuse [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(1): 70-73. (in Chinese))
- [8] 刘光全,隋建红,张华,等.花生壳活性炭对反渗透 (RO) 浓水的吸附特性[J].环境化学,2012,31(6): 862-868. (LIU Guangquan, SUI Jianhong, ZHANG Hua, et al. Treatment of RO concentrate by ozone and peanut shell activated carbon [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(6): 862-868. (in Chinese))

- [9] 张国珍,王家福,武福平,等. 臭氧-活性炭技术处理炼化企业 RO 浓水 [J]. 环境工程,2012,30(5):1-4. (ZHANG Guozhen, WANG Jiafu, WU Fuping, et al. Treatment of the reverse osmosis brine from the refining & chemical companies by using the ozone-activated carbon technology[J]. Environmental Engineering,2012,30(5):1-4. (in Chinese))
- [10] 李轶,倪凌峰,郭燕飞. 聚氨酯海绵负载二氧化钛/石墨烯复合蒙脱土漂浮材料可见光降解 17 α 乙炔基雌二醇[J]. 河海大学学报(自然科学版),2017,45(2):116-121. (LI Yi, NI Lingfeng, GUO Yanfei. Floating catalyst based on polyurethane foams modified with TiO₂/graphene-montmorillonite for visible-light degradation of 17 α ethinylestradiol [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2017, 45 (2): 116-121. (in Chinese))
- [11] 徐琪,周泽宇,王洪涛. 石墨烯-TiO₂ 光催化剂复合板制备及其对五氯酚的催化降解 [J]. 环境科学,2016,37(8):3079-3085. (XU Qi, ZHOU Zeyu, WANG Hongtao. Generation of graphene-titanium dioxide nanotubes catalytic board and its photocatalysis capability to degrade pentachlorophenol [J]. Environmental Science, 2016, 37 (8):3079-3085. (in Chinese))
- (收稿日期:2017-04-11 编辑:王 芳)

(上接第 67 页)

- [7] MILLY P C D, DUNNE K A. Macroscale water fluxes 2: water and energy supply control of their interannual variability[J]. Water Resources Research,2002,38(10):241-249.
- [8] 傅抱璞. 论陆面蒸发的计算[J]. 大气科学,1981,5(1)25-33. (FU Baopu. The calculation of surface evaporation [J]. Atmospheric Sciences, 1981, 5 (1) 25-33. (in Chinese))
- [9] 孙福宝,杨大文,刘志雨,等. 基于 Budyko 假设的黄河流域水热耦合平衡规律研究[J]. 水利学报,2007,38(4):409-416. (SUN Fubao, YANG Dawen, LIU Zhiyu, et al. Study on coupled water-energy balance in Yellow River basin based on Budyko Hypothesis [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2007, 38 (4): 409-416. (in Chinese))
- [10] 严岩. 辽河流域生态系统评估[M]. 北京:科学出版社,2016.
- [11] 陈骏宇,刘钢,白杨. 基于 InVEST 模型的太湖流域水源涵养服务价值评估[J]. 水利经济,2016,34(2):25-29. (CHEN Junyu, LIU Gang, BAI Yang. Evaluation of service value of water conservation in Taihu Lake basin based on InVEST model [J]. Journal of Economics of Water Resources,2016,34(2):25-29. (in Chinese))
- [12] 赵煜飞,朱江. 近 50 年中国降水格点日值数据集精度及评估 [J]. 高原气象,2015,34(1):50-58. (ZHAO Yufei, ZHU Jiang. The accuracy and evaluation of the data sets of China's precipitation in the past 50 years [J]. Plateau Meteorology,2015,34(1):50-58. (in Chinese))
- [13] SHANG G, DAI W Y, LIU B, et al. A China data set of soil properties for landsurface modeling [J]. Journal of Advances in Modeling Earth Systems, 2013, 5 (2): 212-224.
- [14] 周文佐. 基于 GIS 的我国主要土壤类型土壤有效含水量研究[D]. 南京:南京农业大学,2003.
- [15] ZHANG Canqiang, LI Wenhua, ZHANG Biao, et al. Water yield of Xitiaoxi River Basin based on InVEST modeling [J]. Journal of Resources and Ecology, 2012, 3 (1): 50-54.
- [16] YANG G. The process and driving forces of change in arable-land area in the Yangtze River Delta during the past 50 years[J]. Journal of Natural Resources,2001,16:121-127.
- [17] 万荣荣,杨桂山. 太湖流域土地利用与景观格局演变研究[J]. 应用生态学报,2005,16(3):475-480. (WAN Rongrong, YANG Guishan. Changes of land use and landscape pattern in Taihu Lake Basin [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2005, 16 (3): 475-480. (in Chinese))
- [18] 朱威,周小平,蔡杰. 太湖流域水环境综合治理及其启示[J]. 水资源保护,2016,32(3):149-152. (ZHU Wei, ZHOU Xiaoping, CAI Jie. Lessons from comprehensive management of water environment in Taihu Basin [J]. Water Resources Protection, 2016, 32 (3): 149-152. (in Chinese))
- [19] 吴哲,陈歆,刘贝贝,等. 不同土地利用/覆盖类型海南岛产水量空间分布模拟[J]. 水资源保护,2014,30(3):9-13. (WU Zhe, CHEN Xin, LIU Beibei, et al. Simulation of spatial distribution of water yield of Hainan Island with different types of land use/land cover [J]. Water Resources Protection, 2014, 30 (3): 9-13. (in Chinese))
- [20] 白杨,郑华,庄长伟,等. 白洋淀流域生态系统服务评估及其调控[J]. 生态学报,2013,33(3):711-717. (BAI Yang, ZHENG Hua, ZHUANG Changwei, et al. Ecosystem services valuation and its regulation in Baiyangdian Basin: based on InVEST model [J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, 33(3):711-717. (in Chinese))
- (收稿日期:2017-06-03 编辑:王 芳)