

臭氧—生物活性炭处理反渗透浓排水工艺研究

何 辉¹ 张玉先¹ 张叶来¹ 王连国²

(1 同济大学环境科学与工程学院,上海 200092; 2 中石化济南分公司,济南 250101)

摘要 研究了臭氧—生物活性炭(O₃—BAC)工艺在石化行业中处理反渗透浓排水的效能,为应用提供一定的理论依据。试验研究表明,当 pH 为 7.5、臭氧投加量为 6 mg/L、接触时间为 35 min、BAC 吸附时间为 30 min 时,系统对色度、氨氮、COD_{Cr} 的去除率分别为 85%、36%、64%,出水浊度 < 0.5 NTU。试验证明该工艺的处理效果稳定,出水水质基本不受进水水质波动的影响。

关键词 反渗透浓排水 臭氧 生物活性炭

由于反渗透技术(RO)具有物料无相变、设备简单、处理工艺成熟、易于运行和管理等特点,近年来在废水处理中得到了广泛应用。但反渗透处理过程中产生大量的浓水和反冲洗水,不经处理直接排放会造成水资源和能源的浪费,同时还将对周围环境造成污染。因此,对反渗透浓排水再次进行回收利用,已经显得尤为迫切。目前的用反渗透浓水冲洗多介质过滤器后排放,有的直接结合生产工艺状况综合利用,但对排放浓水集中回收处理的经验还比较少。国外 van Hege K^[1] 等用电解氧化工艺处理反渗透浓水取得了一定效果。本试验采用 O₃—BAC 工艺进行反渗透浓排水预处理研究,把一级反渗透浓排水进行化学软化、纤维过滤之后再进入 O₃—BAC 工艺,最终再进入二级反渗透装置。试验主要考察反渗透浓排水预处理阶段中 O₃—BAC 部分。试验表明 O₃—BAC 工艺不仅能去除大部分有机物,还对浊度、色度和氨氮有一定的去除效果。

1 试验部分

1.1 试验水质

试验在中国石化总公司下属分公司进行,反渗透浓排水经过软化除硬和纤维过滤之后的主要水质参数和二级 RO 进水要求见表 1(在纤维过滤之前采用盐酸调节 pH)。

1.2 试验装置及流程

试验装置见图 1。试验设计流量为 0.5~1 m³/h。不锈钢臭氧接触罐 2 个,内径 300 mm,内装耐腐蚀填料,气源为压缩空气。臭氧接触氧化出水直接进入活性炭吸附柱,内径 500 mm,活性炭初装高度

表 1 试验水质和二级 RO 进水要求

项目	试验水质	二级 RO 进水要求
pH	7.0~8.5	3~11
水温/	18.0~25.8	<45
浊度/NTU	0.5~1.1	<1.0
色度/倍	45~50	
氨氮/mg/L	0.24~0.61	
Cl ⁻ /mg/L	120~620	<30
COD _{Cr} /mg/L	50~71	
BOD ₅ /mg/L	10~15	<0.1
Fe/mg/L	0~0.05	<0.05
Mn/mg/L	0~0.05	0
总油/mg/L	0	
余氯/mg/L		<0.1
SDI		<5

1 800 mm,炭层下面装 300 mm 厚石英砂承托层。活性炭采用颗粒炭(GAC),粒径为 3~5 mm,上海活性炭厂生产。

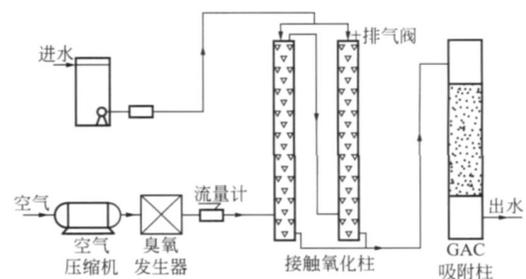


图 1 试验装置及流程示意

1.3 试验方法

试验用水在未加酸之前 pH 较高、COD_{Cr} 高,首先调节 pH,选用不同的 O₃ 投加量、不同的 O₃ 接触

氧化时间确定最佳设计参数。

2 试验结果与讨论

2.1 对 COD_{Cr} 的去除效果

2.1.1 O₃-BAC 试验条件的优化

由于预处理工艺中软化除硬后 pH 在 10.5 左右,需通过调节 pH 来确定 O₃-BAC 对 COD_{Cr} 的去除效果。大部分研究认为 pH 增加会增加 O₃ 的间接氧化能力,生成氧化能力更强的 ·OH,同时 O₃ 的投加量和接触时间也是 O₃-BAC 工艺的重要参数。如果 O₃ 投加量过低,达不到 O₃ 氧化的处理效果;如果投加量过高,则可能会有部分有机物被氧化成最终产物 CO₂ 和 H₂O,其余的有机物容易生成极性较强的中间产物,不利于 BAC 的吸附和降解,此外 O₃ 投加量过高还会导致 O₃ 发生系统的投资和运行费用大大增加。同时接触时间的不同也直接影响该工艺的去除效果,如果接触时间太短,O₃ 利用未完全;如果接触时间太长,系统的投资也会大大增加。所以,最佳 pH、O₃ 投加量和接触时间的确定需根据水中有机物的种类和浓度,通过试验来确定。经 BAC 静态吸附烧杯试验初步选定进水流量 1 m³/h、O₃ 投加量为 5 mg/L、O₃ 和 BAC 接触时间分别为 25 min、30 min。不同 pH 条件下去除 COD_{Cr} 的效果见图 2。

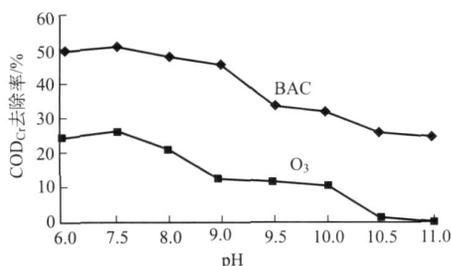


图 2 pH 变化对 COD_{Cr} 去除效果的影响

由图 2 可知,当 pH = 7.5 时,系统对 COD_{Cr} 的去除效果最好。pH 稍低效果并没有显著增加,且需消耗更多的盐酸中和;pH 较高去除效果反而下降。根据臭氧反应机理分析,在碱性条件下应有较快的反应速率,同时在氧化反应过程中,会产生大量的 ·OH 捕获物质,如碳酸盐和碳酸氢盐、Cl⁻、氨氮等^[2,3];这些物质能够终止 ·OH 产生的链反应,从而极大地降低臭氧的利用效率,所以本试验中可能是由于反渗透浓排水中 Cl⁻ 含量很高而导致 COD_{Cr} 去除效果下降。并且 pH 太高也不利于生物的生

长,故 BAC 对 COD_{Cr} 的去除率有所下降。

2.1.2 O₃ 接触氧化时间的确定

当 O₃ 投加量一定时,对 COD_{Cr} 的去除效果随着 O₃ 接触时间的延长有所提高,接触时间分别为 25 min、35 min、45 min 时,COD_{Cr} 去除率分别为 15.2%、18.6%、19.9%。接触时间超过 35 min 时去除效果已无明显变化,这表明大部分易降解和部分难降解的有机物已被 O₃ 氧化分解。其他不易被氧化和 OPR 值较高的有机物已不能与臭氧反应^[4]。考虑到 O₃ 投加量和接触时间对实际工程经济效益的影响,试验先确定 O₃ 接触时间为 35 min,pH 为 7.5。考虑到 BAC 吸附时间越长,吸附效果越好。通过调节流量来改变 BAC 的吸附时间,当吸附时间分别为 20 min、30 min、45 min、60 min 时,COD_{Cr} 去除率分别为 45.6%、51.0%、52.1%、52.8%。试验发现吸附时间超过 30 min 时,BAC 对有机物的去除率已无明显升高,过长的吸附时间已无必要。

2.1.3 O₃ 投加量的确定

取 O₃ 氧化接触时间为 35 min,BAC 吸附时间 30 min,不同的 O₃ 投加量去除 COD_{Cr} 效果见图 3。当 O₃ 投加量由 1.5 mg/L 增至 6 mg/L,COD_{Cr} 去除率逐步提高至 25% 左右。当 O₃ > 6 mg/L 时,去除率并没有明显增加,可能是由于 O₃ 把部分有机物只氧化成一些小分子有机物,而并没有氧化成最终产物 CO₂ 和 H₂O。正是由于 O₃ 氧化将原水中难降解的有机物分解成易于生物降解和吸附的小分子物质,增强了活性炭床的生物降解性能和吸附性能,使得 BAC 对 COD_{Cr} 的去除率从 33% 升高至 52%^[5]。考虑到 O₃ 投加系统的投资和运行费用,试验确定 pH 为 7.5,O₃ 投加量为 6 mg/L,O₃ 接触时间、BAC 吸附时间分别为 35 min 和 30 min 为本工程的主要设计参数。

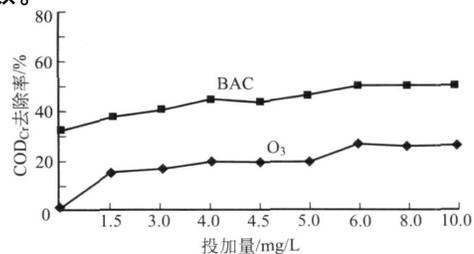


图 3 O₃ 投加量对 COD_{Cr} 去除效果的影响

2.1.4 系统对 COD_{Cr} 的去除效果

试验稳定运行一段时间,通过试验对 COD_{Cr} 的去除效果分析可知(见图4), O₃ 接触氧化、BAC 对 COD_{Cr} 的平均去除率分别为 26% 和 51%, O₃—BAC 最终出水 COD_{Cr} 为 18.1~25.0 mg/L, 已达到二级 RO 进水要求。

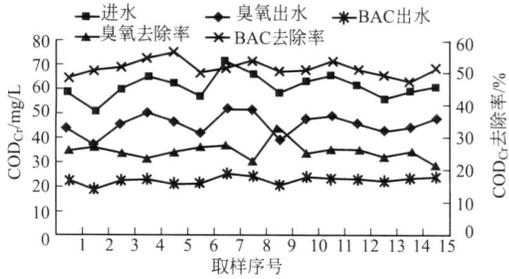


图4 系统对 COD_{Cr} 变化的影响

2.2 系统对浊度的去除效果

由于反渗透浓排水经过软化—过滤之后,出水浊度在 1 NTU 左右,经过臭氧氧化后出水浊度并没有明显降低,部分反而出现稍微上升,在臭氧的助凝作用下,后续工艺中活性炭的截留和吸附作用得到加强,使得最终出水浊度基本稳定在 0.5 NTU 以下,经砂滤、保安过滤浊度 < 0.2 NTU, 系统对浊度的去除效果见图5。

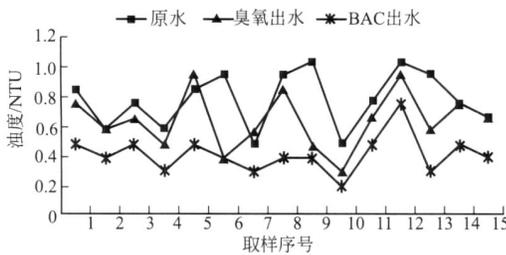


图5 系统对浊度的去除效果

2.3 系统对色度的去除效果

石化废水中产生色度的物质主要是水中溶解性和胶体态有色基团的有机物,如酚类、重氮、偶氮化合物,天然有机酸如腐殖质、黄腐酸等也会产生不同程度的颜色。当 O₃ 投加量为 6 mg/L, BAC 吸附时间为 30 min, 试验进水色度平均为 40 倍时, O₃ 氧化出水色度平均为 20 倍, 平均去除率为 50%; BAC 出水色度平均为 7.5 倍, 平均去除率为 70%, 系统平均去除率达到 85%。试验结果见图6, 由于 O₃ 氧化改变了废水中一些带生色基团有机物的结构,

形成中间氧化物,更容易被活性炭吸附,同时 O₃ 能够改善活性炭的比表面积、孔隙、官能团等表面特性,有利于充分发挥活性炭的吸附能力,强化了活性炭的脱色能力^[6]。

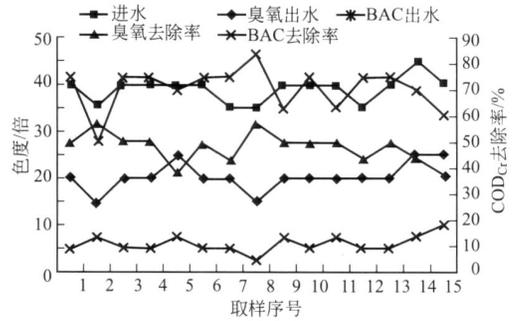


图6 系统对色度的去除效果

2.4 系统对氨氮的去除效果

多次试验表明,经过 O₃ 接触氧化之后氨氮含量反而升高,可能是由于臭氧氧化水中部分有机氮所致。预臭氧化可增加水中的溶解氧含量,从而促使生物活性炭中的硝化细菌等增加,最终能够有效去除部分氨氮。这就是 O₃—BAC 工艺能够使水中的氨氮氧化分解成 NO₃—N, 保证出水氨氮在 0.3 mg/L 以下的生化作用。系统对氨氮的去除效果见图7。

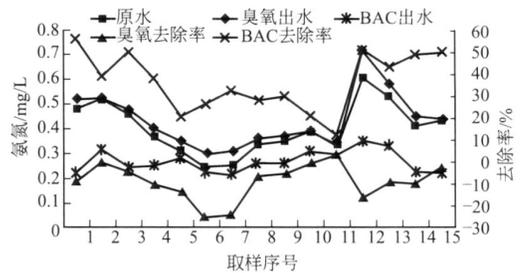


图7 系统对氨氮的去除效果

3 结论

(1) 反渗透浓排水经化学软化等预处理之后再采用 O₃—BAC 工艺,系统对色度、氨氮、COD_{Cr} 的去除率分别为 85%、36%、64%, 这表明该工艺不但能降低浊度,还能去除水中大部分色度、氨氮和有机物。

(2) O₃ 投加量为 6 mg/L, 进水 pH 在 7.5 左右, 臭氧、活性炭的接触时间分别为 35 min、30 min, 经 O₃—BAC 深度处理之后, 浊度 < 0.5 NTU, 色度 < 10 倍, COD_{Cr} < 30 mg/L, 氨氮 < 0.3 mg/L。结果表

稠油废水混凝法除硅工艺研究

马晓雁¹ 庞维海² 李青松³ 宋亚丽⁴

(1 浙江工业大学建筑工程学院,杭州 310014; 2 同济大学环境科学与工程学院,上海 200092;
3 厦门理工学院水资源环境研究所,厦门 361005; 4 浙江科技学院建筑工程学院,杭州 310023)

摘要 稠油废水温度高、碱性大、溶解性硅含量相对较高。针对硅的不同存在形态,探讨了稠油废水混凝除硅的机理和效果。试验结果表明,混凝工艺可去除稠油废水中活性硅和非活性硅, MgCl₂ 的投加和 pH 的升高可有效改善 PAC 对活性硅和非活性硅的去除效果。通过单因素正交试验可优化确定 PAC、MgCl₂、助凝剂的投加量及 pH 分别为 330 mg/L、150 mg/L、2 mg/L 和 11~12。

关键词 稠油废水 活性硅 非活性硅 混凝

稠油废水回用于锅炉是我国稠油生产基地普遍采用的废水资源化方法。由于稠油废水含硅量很高,因此在回用过程中将不可避免地导致锅炉炉管结垢。降低稠油废水中硅的含量一直是国内外研究的重点之一。水中的硅主要来源于地层土壤、岩石等,在水中含量一般较低,通常以三种形式存在:活性硅(亦称为溶解的 SiO₂)、非活性硅(亦称胶体 SiO₂)以及微粒硅。由于稠油废水具有温度高、碱性大等特点,废水中溶解性硅含量相对较高,本文针对硅的不同存在形态,探讨了稠油废水混凝除硅的机理和效果。

1 试验方法及材料

1.1 试验材料

水中硅含量的测定所用钼酸铵、盐酸、氨水、草酸、二氧化硅、氢氟酸、三氯化铝等均为分析纯,购自

上海市国药集团。混凝药剂氯化镁、聚丙烯酰胺为分析纯,购自上海市国药集团。絮凝剂 PAC 为工业品,纯度约为 26%。

1.2 试验方法及仪器设备

活性硅即硅酸测定采用硅钼黄分光光度法;全硅包括胶体硅和活性硅,采用氢氟酸转化法测定。混凝试验采用六联搅拌机,取 1 L 水样于烧杯中,投加混凝剂,先快速搅拌 500 r/min,保持 5 min;后慢速搅拌 100 r/min,保持 20 min;最后停止搅拌,静沉 20 min。取上清液测定水中活性硅和非活性硅的含量。

2 结果与讨论

2.1 稠油废水水质分析

表 1 为稠油废水中活性硅和非活性硅含量测定

明该工艺的处理效果稳定,出水水质基本不受进水水质波动的影响,且出水水质达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的Ⅲ类水标准,完全可以回用于工业生产。

参考文献

- van Hege K, Verhaege M, Verstraete W. Electro-oxidative abatement of low-salinity reverse osmosis membrane concentrates. *Water Research*, 38(2004): 1550~1555
- 丁春生, 缪佳, 秦树林, 等. 臭氧/活性炭/紫外光联用处理几种高浓度有机废水影响因素. *环境科学学报*, 2008, 28(3): 496~501
- 江举辉, 虞继舜, 李武, 等. 臭氧协同产生·OH 的高级氧化过程研究进展及影响因素的探讨. *工业安全与环保*, 2001, 27(12): 16~20

- 王晟, 王晓昌, 张玉先, 等. 污水厂二级出水的臭氧反应动力学研究. *中国给水排水*, 2003, 7(11): 56~57
- 曲险峰, 郑经堂. 活性炭催化臭氧氧化法处理奥里油加工废水. *化工环保*, 2006, 26(3): 222~225
- Mul G, Neeft J P A, Kapteijn F, et al. The formation of carbon surface oxygen complexes by oxygen and ozone. *Carbon*, 1998, 36(09): 1269~1276

通讯处: 200092 上海市同济大学环境科学与工程学院
明净楼 215 室

电话: (021) 65157420

E-mail: tjhehui@126.com

收稿日期: 2008-08-04

修回日期: 2008-08-15