

臭氧-活性炭工艺 在炼化循环排污水处理中的应用*

吴百春¹ 李建忠² 庞娟娟² 罗臻¹

(1. 中国石油安全环保技术研究院; 2. 中国石油大港石化分公司)

摘 要 针对炼化企业循环排污水中有机污染物浓度不能满足脱盐处理工艺进水水质要求的问题,开展了臭氧氧化-活性炭吸附工艺去除循环排污水中有机污染物的研究。通过对两种处理工艺进行不同组合的实验结果得知:当反应时间控制在最佳值,臭氧氧化和活性炭吸附单独处理循环排污水时,COD 去除率分别约为 27%和 20%,处理效率偏低;当两种工艺组合后,在臭氧浓度为 12 mg/L、氧化时间 20 min、吸附时间为 10 min 时,COD 去除率则达到 52%,组合工艺协同作用效果明显。

关键词 循环排污水 有机污染物 臭氧氧化 活性炭吸附

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2011)01-0015-04

0 引 言

循环冷却系统节水减排一直是炼化企业节水减排工作的重点,提高循环水浓缩倍数则是其主要途径之一。目前,提高循环水浓缩倍数最常用的方法是通过投加化学药剂来控制循环水的腐蚀率和黏附率^[1],保证装置稳定运行。但当浓缩倍数提高到一定程度,水中 COD_{Cr}、细菌数量、无机盐浓度、硬度和碱度等指标显著上升,依靠单纯投加药剂方式难于取得良好效果,药剂成本大幅度上升,排污水水质也大大恶化,易对后续污水处理系统产生冲击。因此,循环冷却系统需要定期排放大量污水,补充新鲜水。此类污水中 COD_{Cr} 值最大可达 150 mg/L,石油类为 10 mg/L 左右,矿化度为 2500 mg/L 左右,但与炼化综合污水水质相比,该类水质相对较优,如将其处理后直接回用,不仅可提高循环水的重复利用率,而且可降低此类污水的回用成本,对减轻综合污水处理厂的运行负荷也产生积极作用。

要实现循环排污水的回收利用,需要有效降低排污水中有机污染物和无机盐含量。循环排污水经微絮凝过滤工艺处理后,出水中 COD_{Cr} 在 90 mg/L 左右,石油类约为 0.5 mg/L。为保证脱盐工艺^[2-3]的稳定运行,仍需进一步降低污水中有机污染物含量。本研究在对循环排污水中有机污染物去除工艺筛选的基础上,结合实际处理要求,对有机污染物去除工艺进行研究,为去除循环排污水中有机污染物提供技术支持。

1 实验原理、路线及装置

1.1 实验水质

本研究采用微絮凝过滤工艺出水作为实验装置的进水,其水质指标和脱盐工艺进水水质要求见表 1。从表 1 可看出,过滤出水中 COD_{Cr} 值和石油类等指标不能满足膜法脱盐进水要求,需作进一步去除。

表 1 某石化公司循环排污水微絮凝过滤出水水质指标和膜法脱盐工艺进水水质要求

水样	pH	COD _{Cr} / (mg/L)	石油类 / (mg/L)	悬浮物 / (mg/L)	总硬度 / (mg/L) (以 CaCO ₃ 计)	总碱度 / (mg/L)
微絮凝过滤出水	8.2	80~95	0.5	10	1.10×10 ³	130
膜法脱盐工艺进水水质要求	7.0~9.2	≤50	≤0.2	≤10	30~200	≤500

* 中国石油天然气股份有限公司技术开发项目: 2008D-4802-1

吴百春, 2003 年毕业于南京理工大学环境工程专业, 硕士, 高级工程师, 现在中国石油安全环保技术研究院从事石油石化行业环保技术开发与咨询工作, 承担了多项污水处理与回用工艺技术攻关课题。通信地址: 北京市海淀区志新西路 8 号, 100083

1.2 技术路线

通过对微絮凝过滤后出水中有机物组成的分析和有机物去除工艺技术比选,确定采用臭氧氧化—紫外—活性炭组合工艺^[4]。处理对象为某石化公司第二循环场冷却塔水池中的循环水,处理目的是去除污水中大部分有机污染物,满足循环排污水脱盐处理进水要求。对该工艺技术的原理、各因素作用规律和处理效率等进行室内研究。

1.3 实验装置

组合反应器采用直径 6 cm、高 45 cm、总容积约为 1.3L 的自制玻璃柱;上部进水,下部出水;反应器上部顶口设置 O₃ 进气与排气口,通入 O₃ 至下部扩散,剩余 O₃ 由顶口排气管口排走;反应器内填充活性炭,工艺流程见图 1。

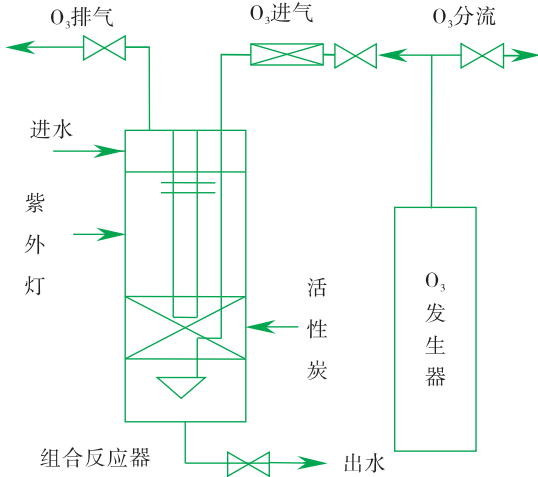


图 1 臭氧—紫外—活性炭组合工艺流程示意

2 实验结果与分析

2.1 臭氧氧化作用因素及影响规律

实验采用臭氧工艺对水样进行氧化处理,通过检测处理前后水中 COD_{Cr} 和 UV₂₅₄ 吸收值,对不同臭氧浓度和反应时间条件下的臭氧氧化效果进行分析,从而确定臭氧浓度和氧化时间对氧化效果的作用规律。

2.1.1 不同臭氧浓度下的有机物处理效果

每次取 1 L 水样置于反应器中,在相同条件下(pH 为 7~8、温度 25℃),进行不同臭氧浓度(4、8、12、16、20 mg/L)的氧化反应,反应时间控制在 20 min。经过臭氧氧化反应后分析水样中 COD_{Cr}、UV₂₅₄ 等指标变化情况。每次都同时进行 A、B 两组平行实验,实验结果见图 2。

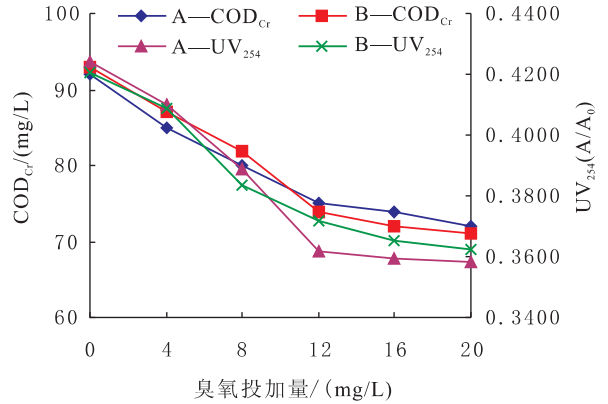


图 2 不同臭氧浓度条件下 COD_{Cr}、UV₂₅₄ 的变化

由图 2 看出,在其他实验条件不变的情况下,在两组实验中,随臭氧浓度增大,循环冷却水中 COD_{Cr} 值逐渐下降;当臭氧浓度为 12 mg/L 时, COD_{Cr} 值降至 75 mg/L 左右,平均去除率为 19.5%;随着臭氧浓度的继续增加,水中 COD_{Cr} 平均去除率提高幅度不大,最高达到 22.7%。当臭氧浓度为 12 mg/L 时,反应器内水中气泡大小相对均匀,气泡上升速度相对较缓和,水体流动呈现最佳环形流态。同时,随臭氧浓度增大,循环冷却水的 UV₂₅₄ 值逐渐降低,说明水中大分子物质被臭氧氧化成小分子物质,再被逐级氧化而减少。由此可看出,单独臭氧反应的最佳臭氧浓度为 12 mg/L,但此时去除率仅为 19.5%。

2.1.2 不同臭氧反应时间的有机物处理效果

根据臭氧浓度实验结果,本实验臭氧浓度固定在 12 mg/L,分别采用 1L 水样进行了 A、B 两组平行实验,期间每隔 10 min 取一次水样进行滤纸过滤,实验结果见图 3。

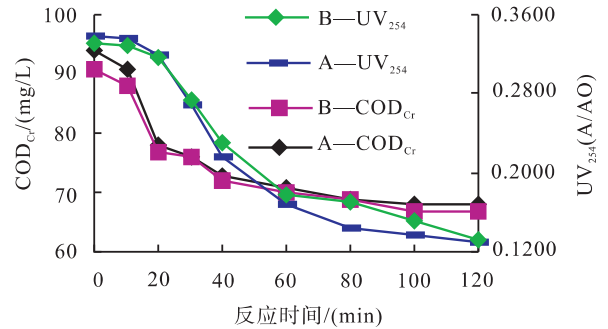


图 3 不同臭氧反应时间的 COD_{Cr}、UV₂₅₄ 变化

由图 3 看出,固定臭氧浓度为 12 mg/L 时,随着反应时间延长,处理后水中 COD_{Cr} 值逐渐降低,反应 20 min 时, COD_{Cr} 降至 79 mg/L 左右,此时 COD_{Cr} 去除率为 16.2%;30 min 时, COD_{Cr} 降至 76 mg/L 左右, COD_{Cr} 去除率为 20%,之后去除率变化不显著。

当反应 100 min 时, COD_{Cr} 平均去除率仅为 27% 左右。由此可知, 单独采用臭氧氧化工艺时, 反应时间大于 100 min 时, 出水 COD_{Cr} 值不能满足要求。由图 3 还可看出, 在前 60 min 时间内, 水中 UV_{254} 值由 0.3351 降至 0.1727, 下降速率较快, 随后下降速率缓慢, 反应 100 min 时, UV_{254} 值降至 0.1434, 之后无显著变化, 说明此时水中大部分大分子物质已被充分氧化分解为小分子物质。

实验现象与文献^[4]所报道的“臭氧对有机物的氧化反应不是‘一步到位’的彻底氧化, 而是分步、逐级进行的”相符合。臭氧浓度相对较低时, 有机物先被部分氧化, 由长链分子分解为短链分子, 不产生完全分解。由于一些长链分子与短链产物的变化不能反映到 COD_{Cr} 值的变化。因此, 宏观表现为 COD_{Cr} 下降速度较慢。而当臭氧浓度较高时, 易氧化降解的组分逐渐增多, COD_{Cr} 去除量则随之增加。也有理论认为臭氧对于处理水中的有机物有选择性, 通常对不饱和脂肪烃和芳香烃类化合物较为有效。由于这类物质具有偶极性结构, O_3 通过 1,3 偶极环上的加成作用, 生成臭氧化物。在水中臭氧化物分解为两性离子和羟基化合物, 不稳定的两性离子继续分解生成羟基和水。除此之外, 臭氧还可直接对有机物进行氧化, 打断分子结构, 实现有机物的降解。

2.2 臭氧氧化与活性炭吸附组合实验

污水中的大分子有机物质经过臭氧氧化后生成小分子物质, 再经过活性炭的多孔吸附, 进一步去除。在 2.1 试验的基础上, 分别在不同臭氧浓度和不同反应时间进行臭氧氧化反应, 再用一定量活性炭在固定时间内进行吸附, 从而考察组合工艺对有机污染物的去除效率。

2.2.1 活性炭吸附效果

为考察臭氧氧化与活性炭吸附组合工艺处理效果, 先单独使用活性炭进行活性炭吸附实验。分别对微絮凝过滤出水 (500 mL), 进行 5、10、15、20 和 30 min 的活性炭吸附 (100 g) 处理, 反应水样经定性滤纸过滤后的 COD_{Cr} 变化情况见图 4。

由图 4 可以看出, 用活性炭直接对原水进行吸附处理, COD_{Cr} 平均去除率为 20% 左右, 处理效率偏低, 出水 COD_{Cr} 不能满足要求。

2.2.2 不同臭氧浓度条件下的有机污染物去除率

实验 5 次每次分别取 1 L 水样于反应器中, 在相同条件下 (pH 为 7~8、温度为 25℃), 进行不同臭氧浓度的氧化反应, 再进行 30 min 的活性炭 (100 g) 吸附处理。分析处理前后水中 COD_{Cr} 、 UV_{254} 等指标的

变化情况, 实验结果见图 5、图 6。

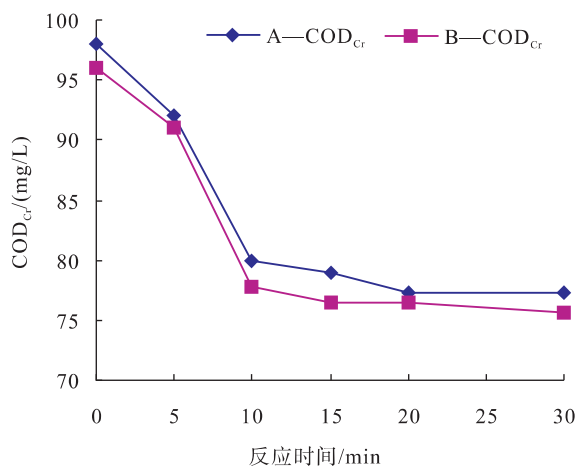


图 4 活性炭连续吸附处理后的 COD_{Cr} 变化

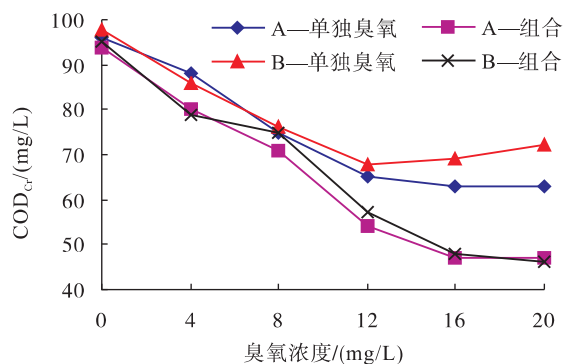


图 5 不同臭氧浓度条件下的 COD_{Cr}

由图 5 可看出, 在两组实验中, 随臭氧浓度增大, 水中 COD_{Cr} 逐渐降低, 在 12 mg/L 时 COD_{Cr} 值下降速率变慢, 此时 COD_{Cr} 值为 69 mg/L; 但臭氧氧化后出水再经过 100 g 活性炭吸附后, 水中 COD_{Cr} 进一步去除, 此时 COD_{Cr} 值为 54 mg/L; 当臭氧浓度为 20 mg/L 时, 经臭氧氧化 30 min 和活性炭吸附 10 min 组合处理后的 COD_{Cr} 值最低, 为 46 mg/L 左右。

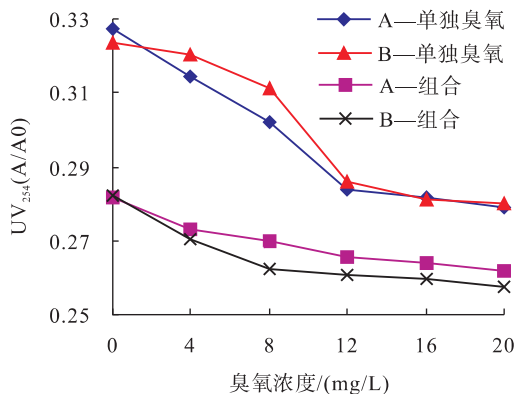


图 6 不同臭氧浓度条件下水中的 UV_{254} 变化

由图 6 看出,单独采用臭氧工艺时,循环冷却水的 UV_{254} 值变化规律与 COD_{Cr} 值变化规律相吻合,臭氧浓度在 12 mg/L 时出现拐点。臭氧浓度在 0~12 mg/L 时,采用臭氧氧化与活性炭组合工艺进行处理时,与单独臭氧氧化相比,水中 UV_{254} 值变化趋势平缓, UV_{254} 明显偏低,且臭氧浓度大小对 UV_{254} 值影响较小。说明在组合工艺中,臭氧对大分子物质具有一定的分解作用,活性炭对大、小分子量的污染物均有

良好的吸附作用,使得水中 UV_{254} 值整体偏低。
根据以上结果,考虑经济成本因素,臭氧氧化与活性炭吸附组合工艺的最佳臭氧浓度为 12 mg/L。
2.2.3 不同活性炭吸附时间的有机污染物去除率
在相同臭氧浓度(12 mg/L)条件下,水样(1 L)分别进行 20、40 和 60 min 的臭氧反应,取 100 mL 水样经不同时间的活性炭(20 g)吸附处理,处理前后 COD_{Cr} 、 UV_{254} 变化情况见表 2。

表 2 臭氧-活性炭工艺组合处理后的 COD_{Cr} 、 UV_{254} 变化情况

水质指标	活性炭吸附时间/min	臭氧氧化时间/min				
		0	20	40	60	80
$COD_{Cr}/(mg/L)$	0	98	68	65	64	66
	5	76	54	50	53	56
	10	72	47	43	51	53
	15	70	45	45	46	51
	20	69	45	44	42	47
UV_{254}	0	0.3245	0.2543	0.2393	0.2138	0.1646
	5	0.2224	0.1939	0.1732	0.1289	0.1196
	10	0.2142	0.1919	0.1653	0.1096	0.1054
	15	0.2121	0.1878	0.1539	0.1089	0.0985
	20	0.2097	0.1853	0.1530	0.1047	0.0974

由表 2 看出,以 12 mg/L 的臭氧连续氧化反应 20 min,再经活性炭吸附 10 min, COD_{Cr} 值为 47 mg/L,去除率为 52%,满足脱盐单元进水水质要求。
综合考虑成本等因素,臭氧活性炭组合的最佳工艺参数为:臭氧浓度 12 mg/L,臭氧反应 20 min,再以 1 L 原水/200 g 活性炭的比例进行活性炭吸附,最佳吸附时间为 10 min。

3 结 论

通过对有机物去除工艺技术的实验研究,可得出以下结论。
◆ 在最佳工艺参数单独采用臭氧氧化工艺时,反应时间为 100 min 时,水中 COD_{Cr} 去除率仅为 27%左右,单独采用活性炭吸附,有机物去除效率也仅为 20%左右。两个单元处理工艺单独处理效果都较低,不能满足处理要求。
◆ 采用臭氧氧化工艺,将大分子有机污染物氧化分

解成小分子物质,并提高了活性炭的吸附效果。两者组合工艺, COD_{Cr} 去除效率达到 50%以上,此时最佳臭氧浓度为 12 mg/L,臭氧氧化时间和活性炭吸附时间分别控制在 20 min 和 10 min 左右。

参 考 文 献

[1] 周宝狄,黄本东.高浓缩倍数循环水处理技术的工业应用[J].石油化工腐蚀与防护,2004,21(6):46-47.
[2] 王少青,李纯毅,李赞忠.超滤技术处理丙烯腈厂循环水排污水的试验研究[J].内蒙古石油化工,2007,12:167-169.
[3] 曲磊,林琳,邵林.循环水排污水作为锅炉补给水源的处理中双膜法的应用[J].天津电力技术,2008,2:23-26.
[4] 石磊,石岩.臭氧处理工业循环水试验研究[J].工业水处理,2002,22(9):38-40.

(收稿日期 2010-03-29)
(编辑 王 薇)