

高级催化氧化技术降解高盐水 COD 的应用

赵泽盟^{1*}, 史元腾¹, 姜尚维²

(1. 中煤能源研究院有限责任公司清洁利用所, 陕西 西安 710054;
2. 中煤鄂尔多斯能源化工有限公司给排水车间, 内蒙古 鄂尔多斯 017300)

摘要:以鄂尔多斯某煤化工厂区内高级催化氧化工艺(AOP)降解高盐水 COD 系统为对象,考察了 pH、臭氧浓度、气体流量、停留时间对高盐水 COD 降解效果的影响。试验表明,本项目高盐水 COD 降解的最优运行条件为:pH 10,臭氧浓度 150 mg/L,预氧化段气体流量 10 kg/h,一级催化氧化段和二级催化氧化段总气体流量 40 kg/h,预氧化段停留时间 20 min,一级催化氧化段停留时间 30 min,二级催化氧化段停留时间 30 min。系统在最优运行条件下,COD 降解率高于 50%,最高达 75%,AOP 系统运行成本为 3.579 元/t。

关键词:高盐水;COD;高级催化氧化工艺;运行成本

中图分类号:TQ085

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)11-0188-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.11.041

Application of advanced catalytic oxidation technology on degradation of COD in high salinity water

ZHAO Ze-meng^{1*}, SHI Yuan-teng¹, JIANG Shang-wei²

(1. Clean Utilization Research Institute, China Coal Energy Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

2. Water Supply and Drainage Division, China Coal Erdos Energy Chemical Co., Ltd., Erdos 017300, China)

Abstract: Advanced oxidation process (AOP) is used to degrade chemical oxygen demand (COD) in heavy salt water of a certain coal chemical factory in Erdos, Inner Mongolia, China. The effects of pH, ozone concentration, gas flow and residence time on the degradation efficiency of COD are investigated. The running effect and running cost are also discussed. Results indicate the optimum operating conditions as follows: pH = 10, ozone concentration is 150 mg·L⁻¹, gas flow in pre-oxidation section is 10 kg·h⁻¹, total gas flow in the first and second oxidation sections is 40 kg·h⁻¹, residence time is 20 min for the pre-oxidation section, and both 30 min for the first oxidation section and the second oxidation section. The degradation rate of COD exceeds 50% under these operating conditions, with a highest degradation rate of 75%. The running cost of AOP is around 3.579 RMB/t.

Key words: high salinity water; COD; advanced catalytic oxidation process; operating parameter; running cost

在零排放和资源化工艺中,经过二次反渗透浓缩后的浓水中化学需氧量(COD)含量超过 150 mg/L 后,浓水中 COD 会影响后续蒸发结晶 Na₂SO₄ 和 NaCl 结晶盐的产量、纯度和白度。去除 COD 主要技术有膜分离、活性炭吸附、生化以及高级催化氧化工艺(AOP)。膜分离技术通过膜的选择透过性,利用膜两侧的压力差、浓度差或是电势差将有机物富集到浓水一侧^[1]。膜分离法具有分离效果好、不需要添加任何化学药剂、对环境无污染、出水水质稳定等优势。因此,膜分离法广泛应用于市政水处理^[2]、工业水脱盐处理^[3]、浓缩处理^[4]等诸多领域。但是,膜处理法只是将有机物富集到浓水侧,并没有对有机物进行减量化处理;吸附法是指利用多孔材料通过范德华力、静电引力、化学键力中的一种或多种将水中的有机物吸附至其表面,从而达到去除 COD 的目的^[5]。常用的吸附剂有活性炭、粉煤灰、沸石和膨润土等。吸附法操作简单、设备投资小,广

泛应用于一些其他技术难以处理的 COD 工艺中。但是,吸附剂的吸附容量有限,需要不断地再生,从而导致了运行成本居高不下,并阻碍了吸附法的应用领域;生化技术是通过微生物的新陈代谢作用,降解水中的 COD^[6]。生化法具有投资、运行成本低, COD 降解效果好等特点,但是微生物在高盐环境下存活率低,降解效果差。AOP 是目前工业中应用最多的降解高盐水 COD 的技术。AOP 技术的主要特征是通过产生强氧化性的羟基自由基(·OH),氧化高盐水中 COD^[7-9]。AOP 技术与常规的氧化技术相比具有适用范围广、氧化能力强、处理效果好的特点,可以几乎无选择性地把有机物矿化^[10]。

鄂尔多斯某煤化工采用 O₃/金属催化剂的 AOP 技术降解高盐水中的 COD。O₃/金属催化剂 AOP 工艺是在 O₃ 氧化基础上增加过渡金属催化剂,通过使用过渡金属催化 O₃ 分解,提高氧化过程中·OH 等具有强氧化性的自由基的浓度,促进 COD 降解。

收稿日期:2019-01-18;修回日期:2019-09-03

作者简介:赵泽盟(1987-),男,博士,工程师,研究方向为工业水处理,通讯联系人,hunter_zzm@163.com。

本文中通过鄂尔多斯某煤化工厂区内的的高盐水零排放及资源化项目,介绍了处理规模为 80 m³/h 的 AOP 在降解高盐水 COD 中的应用。

1 试验部分

1.1 试验装置与流程

图 1 为鄂尔多斯某煤化工 AOP 的工艺流程。

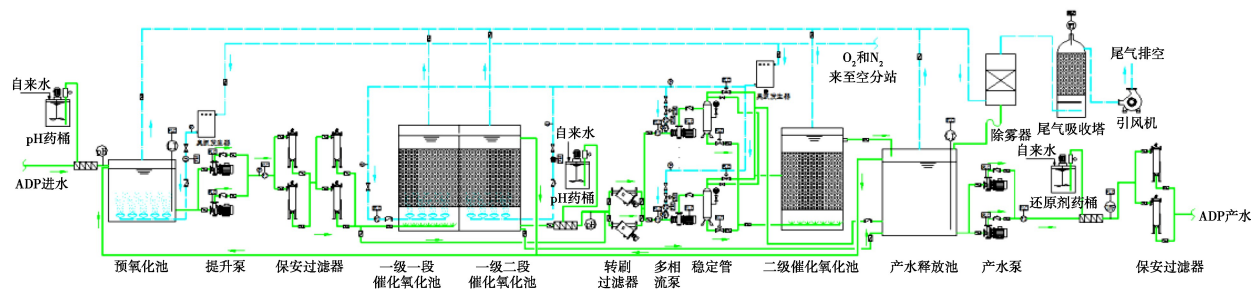


图 1 AOP 工艺流程

如图 1 所示,来水经泵提升进入臭氧预氧化池的上部,在预氧化池的进水端设置一套 pH 调节装置,并设置在线 pH 监测仪表。根据 pH 变化,设备自动加药调节。含有 O₃ 的混合气体(来自预氧化池配套的臭氧发生器,气源为纯氧)通入预氧化池底的曝气盘进行曝气,直接与高盐水接触,矿化部分高盐水中有机物,降低后续工艺氧化的难度。

预氧化池的出水通过提升泵的提升进入保安过滤器,去除污水中的悬浮物及胶体后进入一级臭氧催化氧化反应池。臭氧通过池底曝气盘进入一级臭氧催化氧化反应池,配套的臭氧发生器采用高压臭氧发生器,一级臭氧催化氧化工艺段直接降解高盐水中的小分子有机物,同时对大分子有机物进行断键和部分降解。

一级臭氧催化氧化工艺段的产水进入中间水箱,中间水箱左侧装填催化剂,对一级催化氧化的产水进行短流程的催化氧化,氧化后的产水经多相流泵与臭氧混合进入二级臭氧催化氧化塔,通过二级臭氧催化氧化工艺段降解水中的有机物,处理后水质满足后续分盐蒸发结晶系统对进水的要求。预氧化反应池、中间水箱及一、二级臭氧催化氧化反应池产生的尾气被吸入尾气破坏装置,去除掉残存的臭氧后达标排放。

1.2 分析方法

首先称取 40 mL 的待检测水样;然后往待检测水样中滴加硝酸银溶液,将 Cl⁻ 全部沉淀;之后取上清液 10 mL;最后采用 GB 11914—89 化学需氧量测定检测 COD 的含量。

工艺流程分为 3 段:预氧化段(预氧化反应池 4 050 mm×3 050 mm×6 500 mm)、一级催化氧化段(一级氧化反应池 4 050 mm×3 050 mm×7 500 mm)和二级催化氧化段(二级氧化反应池 4 050 mm×3 050 mm×7 500 mm),其中预氧化段采用臭氧直接氧化,一级催化氧化段和二级催化氧化段采用 O₃/金属催化剂催化氧化。

COD 降解率定义如下:

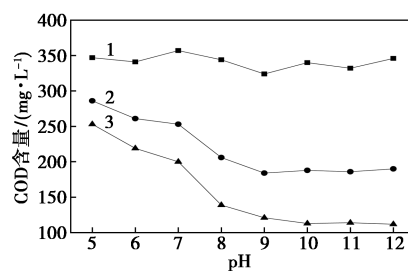
$$\eta = [(c_0 - c) / c_0] \times 100\%$$

式中, c_0 为高盐水初始 COD 浓度; c 为 AOP 系统出口 COD 浓度。

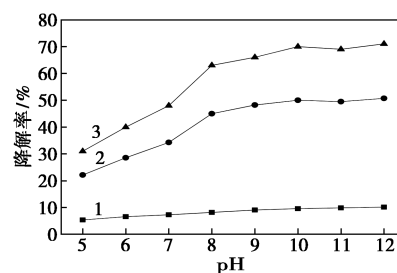
2 试验分析

2.1 pH 对 COD 降解效果的影响

图 2 为臭氧浓度 150 mg/L, 预氧化段气体流量 10 kg/h, 一级和二级催化氧化段总气体流量 40 kg/h,



(a) COD 含量



(b) COD 降解率

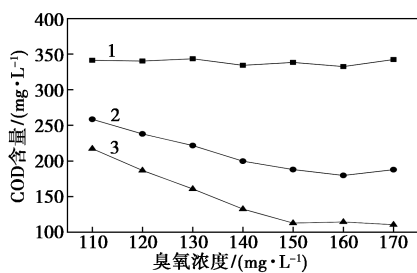
1—预氧化;2—一级氧化;3—二级氧化

图 2 pH 对 AOP 系统出口 COD 含量和 COD 降解率的影响

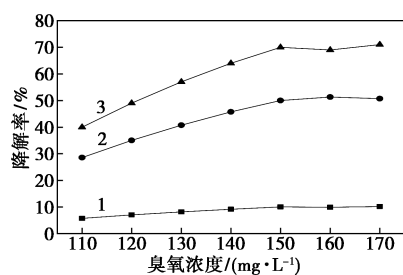
预氧化段停留时间 20 min,一级催化氧化段停留时间 30 min,二级催化氧化段停留时间 30 min,液体流量 55 m³/h,AOP 系统进口 COD 含量 350~390 mg/L 的操作条件下,pH 对 AOP 系统出口的 COD 含量和 COD 降解率的影响。如图 2 所示,随着 pH 的增加预氧化段出口的 COD 含量和 COD 降解率变化较为平缓;一级催化氧化段和二级催化氧化段出口 COD 含量和 COD 降解率在 pH 为 5~10 时分别呈现下降和上升趋势,随着 pH 继续增加,一级催化氧化段和二级催化氧化段出口 COD 含量和 COD 降解率走势都趋于平缓。分析原因,当 pH 处于 5~9,一级催化氧化段和二级催化氧化段 COD 降解为臭氧分子直接氧化和羟基自由基间接氧化双重作用,并且随着 pH 升高,羟基自由基的比重随之增加;当 pH 大于 9 时,COD 降解主要受大量的羟基自由基间接氧化作用^[11],而羟基自由基氧化性高于臭氧分子。因此,pH 为 10 为最优的运行 pH。

2.2 臭氧浓度对 COD 降解效果的影响

图 3 为 pH 为 10,预氧化段气体流量 10 kg/h,一级和二级催化氧化段总气体流量 40 kg/h,预氧化段停留时间 20 min,一级催化氧化段停留时间 30 min,二级催化氧化段停留时间 30 min,液体流量 55 m³/h,AOP 系统进口 COD 含量 350~390 mg/L 的操作条件下,臭氧浓度对 AOP 系统出口的 COD 含量和 COD 降解率的影响。如图 3 所示,随着臭氧



(a) COD 含量



(b) COD 降解率

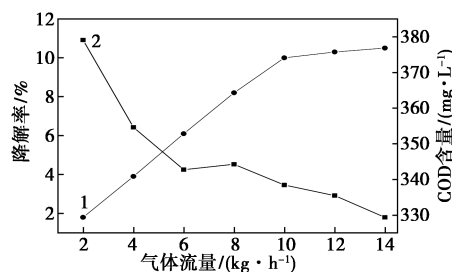
1—预氧化;2—一级氧化;3—二级氧化

图 3 臭氧浓度对 AOP 系统出口 COD 含量和 COD 降解率的影响

浓度的升高,预氧化段、一级催化氧化段和二级催化氧化段的出口 COD 含量和 COD 降解率均为单调下降和上升的走势。这是因为随着臭氧浓度的升高,气液两相之间的传质推动力随之增大,而气液两相传质是 COD 降解的控制步骤。因此,提高臭氧浓度有利于 COD 的降解^[12];当臭氧浓度高于 150 mg/L 后,COD 降解效果变化趋缓,而制备臭氧用电量线性增加。综上所述,考虑运行成本,臭氧浓度 150 mg/L 为最优的臭氧浓度。

2.3 气体流量对 COD 降解效果的影响

图 4 为 pH 为 10,臭氧浓度 150 mg/L,预氧化段停留时间 20 min,液体流量 55 m³/h,AOP 系统进口 COD 含量 350~390 mg/L 的操作条件下,预氧化段气体流量对预氧化段出口的 COD 含量和 COD 降解率的影响。如图 4 所示,随着气体流量的增加,预氧化段出口 COD 从 379 mg/L 下降到 329 mg/L,COD 降解率从 1.8% 升高到 10%。一方面更高的气体流量意味着单位时间更多的臭氧进入水中,另一方面气体流量的增加会强化气液两相传质过程,从而提高 COD 降解效果^[13-15]。当气体流量大于 10 kg/h 时,COD 降解效果变化趋缓,因此预氧化段最优的气体流量为 10 kg/h。

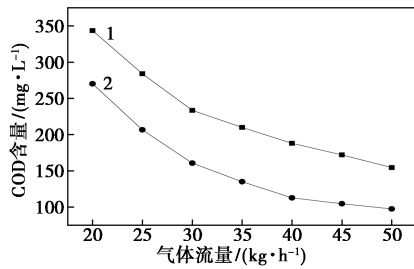


1—降解率;2—COD 含量

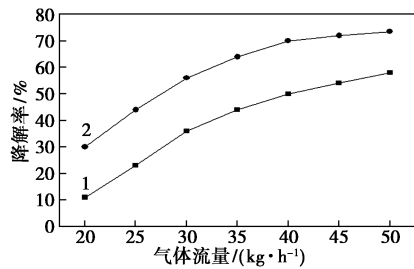
图 4 预氧化段气体流量对预氧化段出口 COD 含量和 COD 降解率的影响

图 5 为在 pH 为 10,臭氧浓度 150 mg/L,预氧化段气体流量 10 kg/h,预氧化段停留时间 20 min,一级催化氧化段停留时间 30 min,二级催化氧化段停留时间 30 min,液体流量 55 m³/h,AOP 系统进口 COD 含量 350~390 mg/L 的操作条件下,一级催化氧化段和二级催化氧化段总气体流量对一级催化氧化段和二级催化氧化段出口的 COD 含量和 COD 降解率的影响。如图 5 所示,随着一级催化氧化段和二级催化氧化段的总气体流量从 20 kg/h 增加到 50 kg/h,一级催化氧化段和二级催化氧化段出口 COD 分别从 343、270 mg/L 下降到 154、97 mg/L;一级催化氧化的 COD 降解率从 11% 升高到 58%,二级

催化氧化段的 COD 降解率从 30% 升高到 73.5%。和预氧化段一样,更多的气体流量强化了气液两相的湍流程度,增加了溶于水中的臭氧量,从而强化了传质过程,提高了降解效果。当一级催化氧化段和二级催化氧化段的总气体流量大于 40 kg/h 时, COD 降解效果趋缓。综上所述,最优的一级催化氧化段和二级催化氧化段的总气体流量为 40 kg/h。



(a) COD 含量



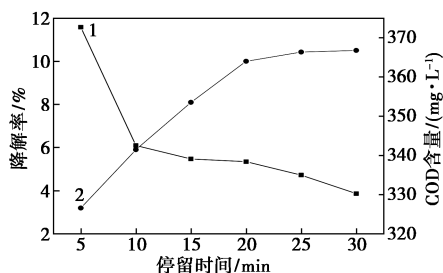
(b) 降解率

1—一级氧化;2—二级氧化

图 5 一级催化氧化段和二级催化氧化段总气体流量对一级催化氧化段和二级催化氧化段出口 COD 含量和 COD 降解率的影响

2.4 停留时间对 COD 降解的影响

图 6 为在 pH 为 10, 臭氧浓度 150 mg/L, 预氧化段气体流量 10 kg/h, 液体流量 55 m³/h, AOP 系统进口 COD 含量 350~390 mg/L 的操作条件下, 预氧化段停留时间对预氧化段出口的 COD 含量和 COD 降解率的影响。随着预氧化段停留时间从 5 min 增加到 30 min, 预氧化段出口的 COD 含量从 368 mg/L

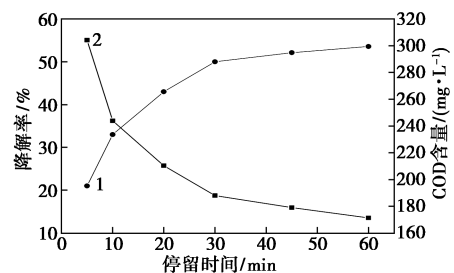


1—降解率;2—COD 含量

图 6 预氧化段停留时间对预氧化段出口 COD 含量和 COD 降解率的影响

降低到 330 mg/L, COD 降解率由 4.3% 升高到 10.5%。随着停留时间的增加,液相与气相接触更为充分,有利于更多液相吸收更多的臭氧,从而提高 COD 降解效果。但是,当预氧化段停留时间超过 20 min 后, COD 降解率上升趋势快速降低。因此,最优的预氧化段停留时间为 20 min。

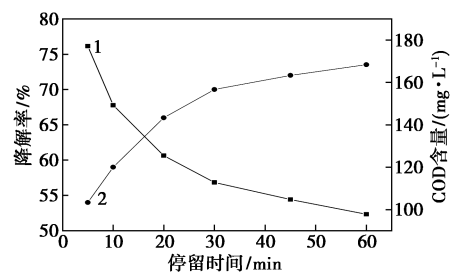
图 7 为在 pH 为 10, 臭氧浓度 150 mg/L, 预氧化段气体流量 10 kg/h, 一级和二级催化氧化段总气体流量 40 kg/h, 预氧化段停留时间 20 min, 液体流量 55 m³/h, AOP 系统进口 COD 含量为 350~390 mg/L 的操作条件下, 一级催化氧化段停留时间对预氧化段一级催化氧化段出口的 COD 含量和 COD 降解率的影响。同预氧化段一样, 一级催化氧化段的 COD 降解效果随着停留时间的增加而上升, 最优的一级催化氧化段停留时间为 30 min。



1—降解率;2—COD 含量

图 7 一级催化氧化段停留时间对一级催化氧化段出口 COD 含量和 COD 降解率的影响

图 8 为 pH 为 10, 臭氧浓度 150 mg/L, 预氧化段气体流量 10 kg/h, 一级和二级催化氧化段总气体流量 40 kg/h, 预氧化段停留时间 20 min, 一级催化氧化段的停留时间 30 min, 液体流量 55 m³/h, AOP 系统进口 COD 含量 350~390 mg/L 的操作条件下, 二级催化氧化段停留时间对预氧化段二级催化氧化段出口的 COD 含量和 COD 降解率的影响。随着停留时间的增加, 二级催化氧化段出口 COD 含量降低,



1—降解率;2—COD 含量

图 8 二级催化氧化段停留时间对二级催化氧化段出口 COD 含量和 COD 降解率的影响

COD 降解率升高,且最优的二级催化氧化段停留时间为 30 min。

3 应用分析

3.1 项目简介

本项目为鄂尔多斯某煤化工企业高盐水零排放

及资源化利用。如图 9 所示,AOP 进水分为 3 股,分别为经反渗透处理后的高盐水、经纳滤处理后的硫酸钠母液和经纳滤处理后的生产高盐水。混合后水中含盐量为 60~80 g/L,COD 为 300~400 mg/L。混合水经过 AOP 系统处理后进入后续的蒸发结晶工艺单元。

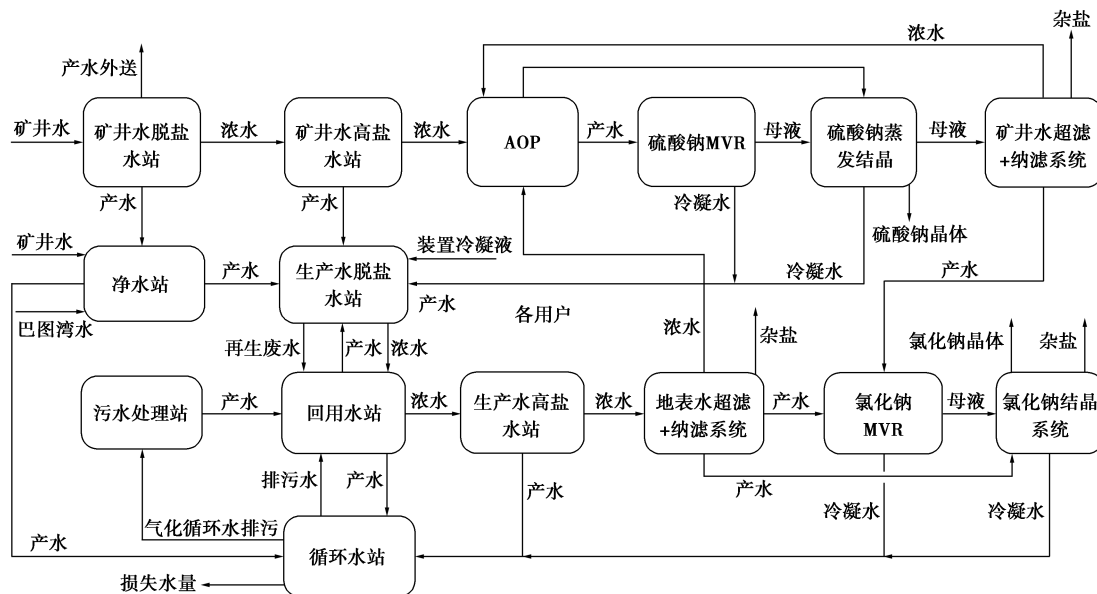


图 9 鄂尔多斯某煤化工厂水系统

3.2 应用效果

图 10 为鄂尔多斯某煤化工厂区内 2018 年 6 月 2 日—2018 年 7 月 5 日 AOP 系统运行情况。如图 10 所示,COD 降解率均在 50% 以上,最高为 75% (2018 年 6 月 17 日),显示了 AOP 系统能够很好地应用在本项目高盐水 COD 降解过程中。

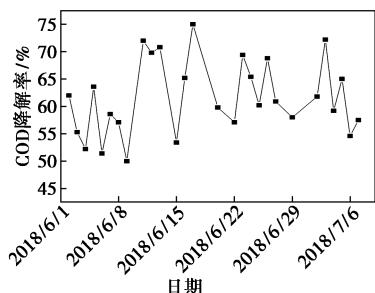


图 10 AOP 系统运行实际情况

3.3 运行成本

表 1 为鄂尔多斯某煤化工厂区内 AOP 系统的

表 1 AOP 系统吨水运行成本

项目	单价	吨水耗量	运行费用/(元·t ⁻¹)
电耗	0.41 元/kWh	4.069 kW/t	1.668
氧气消耗	0.60 元/kg	3.18 kg/t	1.911
吨水直接运行费用			3.579

吨水运行成本。本项目的吨水电耗和氧气消耗量分别为 4.069 kW/h 和 3.18 kg/h,吨水运行成本为 3.579 元。

4 结论

以鄂尔多斯某煤化工厂内 AOP 系统为对象,通过试验和运行得到以下结论。

(1) 最优操作条件: pH 为 10,臭氧浓度为 150 mg/L,预氧化段气体流量为 10 kg/h,一级催化氧化段和二级催化氧化段总气体流量为 40 kg/h,预氧化段停留时间为 20 min,一级催化氧化段停留时间为 30 min,二级催化氧化段停留时间为 30 min。

(2) 实际运行 COD 降解率均在 50% 以上,最高可达 75%。

(3) 吨水电耗和氧气消耗量分别为 4.069 kW/h 和 3.18 kg/h,吨水运行成本为 3.579 元。

参考文献

- [1] 王刚,徐敬生,孙平,等.扩散渗析法及其在工业废液处理中的应用[J].离子交换与吸附,2015,(6):569-576.
- [2] 吴家珍,李付林,张兴文,等.反渗透膜对市政污水的深度处理回用研究[J].膜科学与技术,2010,30(2):64-68.

(下转第 197 页)

轻组分,增加了分离能耗,新增机泵、空冷器、水冷器导致水电能耗升高。上周期生产负荷高,分馏系统换热生产的1.2 MPa蒸汽量多,能耗明显降低。本周周期4.0 MPa蒸汽能耗最高,然后是天然气能耗与电能,标定2能耗比标定1低2.59 kg/t,除了生产负荷因素,还因为催化柴油反应热更大,出入口温差提高约16℃,使得换热更多。然而,标定2电能高于标定1,主要是由于标定2工况氢耗较高,需要2台新氢压缩机同时运行。此外第二周期新氢纯度较低,循环氢中的甲烷体积分数高达5%,装置需要排废氢,增加了压缩机能耗,通过降低氢油比可以减少循环氢压缩机蒸汽用量,同时降低加热炉热负荷、燃料消耗以及空冷器电耗,因此,需要在节能降耗与安全生产之间寻找一个最佳的氢油比契合值^[10]。

3 总结

通过采用催化剂级配技术,可以实现将单反应器双床层的常规中低压力等级低氢油比的柴油HDS装置升级为增产化工原料的加氢裂化装置。化工料收率可以增加17%以上,通过原料及分馏进一步优化可以得到50%以上的化工料。

催化剂级配技术中主要采用了保护剂孔隙率和活性级配、加氢脱硫精制剂和加氢饱和精制剂的级配、体相剂活性位数量和饱和和选择性的匹配、裂化剂活性和精制出口温度的匹配,实现了产品质量要求更高的目标。其中石脑油满足催化重整要求,喷气燃料满足3#喷气燃料要求,柴油可以满足国VI柴油

要求。

从装置标定数据来看,改造后氢耗明显增加,但仍然明显低于常规加氢裂化装置,突破了体相催化剂氢耗高的传统认识。单反应器中两床层温度匹配合理,可以长周期操作。加工能耗增加,需要在优质产品收率和加工成本中进一步平衡。

参考文献

- [1] 李书亮.生产低硫柴油的加氢催化剂[J].石油化工高等学校学报,2002,15(4):44-47.
- [2] Mao Yichao, Nie Hong, Li Mingfeng, et al. Development and application of hydrocracking catalyst RHC-1/RHC-5 for maximum high quality chemical raw materials yield [J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2018, (2):41-47.
- [3] 李大东.加氢处理与工艺工程[M].北京:中石化出版社,2004:440-450.
- [4] 毛以朝,聂红,董建伟,等.提高尾油质量加氢裂化催化剂RHC-1的研制与开发[C].中国石油学会第六届石油炼制学术年会论文集,2010:276-279.
- [5] 尹双良.加氢裂化装置掺炼催化柴油可行性分析[J].应用化工,2010,39(4):602-608.
- [6] 徐春明,杨朝合.石油炼制与工程[M].北京:石油工业出版社,2009:411-415.
- [7] 方向晨,郭蓉,刘继华,等.生产超低硫柴油的加氢脱硫催化剂级配技术[J].化学反应工程与工艺,2014,30(5):432-439.
- [8] 张宝香,关明华.国内外加氢裂化预处理催化剂的研究进展[J].当代化工,2012,41(3):288-291.
- [9] 曾榕辉,祁兴维.操作条件对加氢裂化柴油产品质量影响的考察[J].石油炼制与化工,2002,33(6):27-32.
- [10] 方向晨,张英.加氢裂化装置用能分析及节能途径探讨[J].化工进展,2008,27(1):151-156. ■
- [11] Ozone Science & Engineering, 2013, 35(2):101-108.
- [12] Oturan M A, Aaron J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2014, 44(23):2577-2641.
- [13] Pera-Titus M, GarcíA-Molina V, Baños M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2004, 47(4):219-256.
- [14] 曾泽泉.超重力强化臭氧高级氧化技术处理模拟苯酚废水的研究[D].北京:北京化工大学,2013.
- [15] Zhao Z, Zhang X, Li G, et al. Mass transfer characteristics in a rotor-stator reactor [J]. Chemical Engineering & Technology, 2017, 40(6):1078-1083.
- [16] Zhao Z, Wang J, Sun B, et al. Mass transfer study of water deoxygenation in a rotor-stator reactor based on principal component regression method [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2018, 132:677-685.
- [17] 魏清.RPB强化臭氧高级氧化技术处理模拟焦化废水的研究[D].北京:北京化工大学,2015. ■

(上接第192页)

- [3] 王红杰,朱海霖,郭玉海,等.PTFE中空纤维膜用于浸没式真空膜蒸馏脱盐的研究[J].膜科学与技术,2013,33(5):54-58.
- [4] 艾恒雨,孟棒棒,李娜,等.我国垃圾渗滤液膜浓缩液处理现状与污染控制建议[J].环境工程技术学报,2016,6(6):553-558.
- [5] 李俊,何长明,刘晓晶,等.活性炭去除零排放反渗透水中COD的应用研究[J].应用化工,2017,46(12):2392-2394.
- [6] Babatsouli P, Palogos I, Michalodimitraki E, et al. Evaluation of a MBR pilot treating industrial wastewater with a high COD/N ratio [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015, 90(1):26-33.
- [7] Arowo M, Zhao Z, Li G, et al. Ozonation of o-phenylenediamine in the presence of hydrogen peroxide by high-gravity technology [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, (3):601-607.
- [8] Zeng Z, Zou H, Li X, et al. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229(229):404-411.
- [9] Zeng Z Q, Wang J F, Li Z H, et al. The advanced oxidation process of phenol solution by O₃/H₂O₂ in a Rotating Packed Bed [J].