

# 活性炭-臭氧处理某炼厂反渗透浓水的实验研究

白小霞, 杨庆\*, 丁昀

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:**针对某炼化企业反渗透(RO)浓水进行臭氧氧化与活性炭催化臭氧氧化的静态实验研究。考察臭氧氧化中 pH 与反应时间对处理效果的影响,结果表明,在 pH = 8.14, 反应时间为 40 min 时, COD 去除率可达 45%。对活性炭进行 3 种方式改性,结果表明,双氧水改性活性炭的催化效果最好。分别测定各工艺出水 B/C 值,发现催化臭氧氧化出水的 B/C 值为 0.38, 而仅单独臭氧氧化出水的 B/C 值就可高达 0.54, 鉴于催化臭氧氧化出水 COD 并未达排放标准,可以考虑采取臭氧氧化作为生化单元的预处理工艺。

**关键词:**催化臭氧氧化; RO 浓水; 活性炭改性; 可生化性

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0058-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.03.014

## Experimental study on treatment of reverse osmosis concentrated water from a refinery by activated carbon-ozone technology

BAI Xiao-xia, YANG Qing\*, DING Yun

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** Static experiments of treating the reverse osmosis concentrated water from a petrochemical enterprise by ozonation and activated carbon catalytic ozonation methods are separately carried out. The effects of pH and reaction time on the ozone oxidation are investigated. The results show that the removal rate of COD can be up to 45% when pH is 8.14 and the reaction time is 40 min. The modification of activated carbon is performed by three methods. The catalytic effect of hydrogen peroxide modified activated carbon is the best. The B/C value of the effluent treated by activated carbon catalytic ozonation technology is 0.38. However, the B/C value of the effluent treated single ozonation is as high as 0.54, indicating that the COD of the effluent treated by single ozonation method does not reach the emission standard. So, the ozonation step can be used as pretreatment process of biochemical unit.

**Key words:** catalytic ozonation; the reverse osmosis concentrated water; modification of activated carbon; biodegradability

反渗透(RO)工艺因出水水质好和操作方便等优点,在炼化企业污水回用领域得到广泛应用<sup>[1-5]</sup>。炼化企业 RO 浓水具有以下特性:①COD 与含盐量较高;②可生化性较差<sup>[2]</sup>;③污染物质成分复杂,除了含可溶性无机盐和小分子难降解有机物,还包括工艺过程中的残留物,如溶解性微生物产物、阻垢剂和杀菌剂<sup>[6-9]</sup>。国内外处理 RO 浓水的方式主要有蒸馏浓缩、生物法、电化学和高级氧化法等<sup>[10-16]</sup>。

臭氧因具有操作简便,无二次污染等优点而被广泛用于处理难降解有机废水<sup>[17-20]</sup>。但单独臭氧氧化存在对有机物矿化度低和臭氧氧化后部分产物很难被进一步氧化去除等局限性<sup>[21-22]</sup>。为了提高臭

氧利用率和对污染物的氧化效果,近年来催化臭氧氧化作为一种衍生工艺被广泛研究。

笔者分别采用臭氧氧化法和活性炭催化臭氧氧化法对 RO 浓水处理效果进行研究;考察了 pH 和反应时间对 COD 去除效果的影响;对活性炭进行不同改性,研究各改性活性炭的催化臭氧氧化效率和催化剂投加量的影响,并与臭氧直接氧化处理效果进行对比。

## 1 实验部分

水样取自天津某炼化企业污水二级生化处理出水经过超滤-反渗透后浓水。

收稿日期:2015-08-21

作者简介:白小霞(1991-),女,硕士生,研究方向为活性炭催化臭氧氧化炼厂反渗透浓水的研究, bxx910117@163.com;杨庆(1974-),男,博士,教授,从事水污染控制与处理研究,通讯联系人, yangq@mail.lzjtu.cn。

## 1.1 水质特性

浓水各项指标如表1所示。

表1 浓水水质指标

COD/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	pH	$k$ / ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	碱度(以 $\text{CaCO}_3$ 计)/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TDS/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{BOD}_5$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
270 ~ 350	6.5	4.43	543.04	2175	3.7

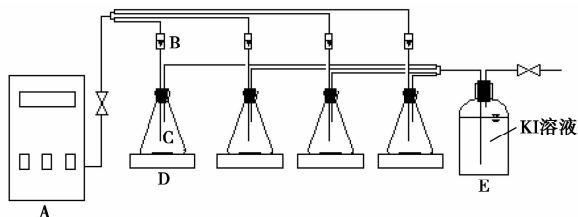
## 1.2 实验方法

仪器:CF-YG10型空气源臭氧机,北京山美水美环保高科技生产;ZNCL-BS型磁力搅拌器;LZB-3型气体流量计;5B-1型COD快速测定仪,连华科技生产;PHS-3C型pH计;BSA224S电子天平等。

试剂:30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 等,均为分析纯。

利用快速密闭催化消解法测定COD;玻璃电极法测pH;采用便携式电导率仪法测电导率;采用稀释接种法测 $\text{BOD}_5$ ;采用酸碱指示剂滴定法测碱度;采用碘量法测定臭氧质量浓度。

实验为静态实验,用碘量法测得臭氧机出口质量浓度为65 mg/L,通过气体流量计控制臭氧投加量。臭氧通过硅胶管进入装有水样的锥形瓶,瓶内放置转子,通过磁力搅拌加速臭氧的传质反应,尾气用KI溶液吸收。实验装置如图1所示。



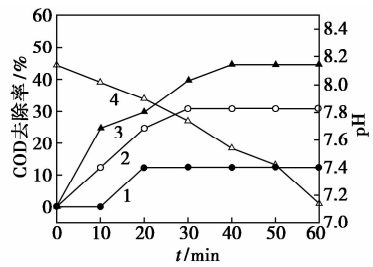
A—臭氧发生器;B—气体流量计;C—锥形瓶;  
D—磁力搅拌器;E—尾气吸收瓶

图1 静态实验装置

## 1.3 最佳pH与反应时间的确定

浓水初始pH为6.5,分别用2 mol/L  $\text{NaOH}$ 溶液将水样pH调至8.14、10.55,每隔10 min进行取样,COD处理效果及pH随反应时间的变化情况如图2所示。

从图2可看出,各pH条件下,浓水COD去除率均随反应时间而增加;原水(pH=6.5)的处理效果最差,最高只能达到20%;当pH>6.5时,臭氧的处理效果均比原水好;pH=8.14时,COD去除效果最佳,可高达45%。原因是偏碱性条件下,臭氧以羟



1—pH=6.5;2—pH=10.55;3—pH=8.14;  
4—pH随反应时间的变化情况

图2 pH与时间对COD去除效果的影响及反应过程中pH变化情况

基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的氧化为主,氧化能力得到大幅提高;而pH继续增加到10.55时,COD去除率反而下降,原因是:①臭氧的自我分解随pH增大而加快<sup>[16]</sup>,导致占主导作用的 $\cdot\text{OH}$ 减少,从而减弱对污染物的氧化作用;②pH=10.55时,碱度主要以 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 存在,而pH在8.14时碱度主要以 $\text{HCO}_3^-$ 形式存在。研究表明<sup>[23-24]</sup>,当pH过高时, $\text{CO}_3^{2-}$ 是自由基捕获剂;而 $\text{HCO}_3^-$ 在一定浓度范围内可促进氧化反应。因为 $\text{HCO}_3^-$ 水解可生成 $\text{OH}^-$ ,pH增大,促进了臭氧分解,从某种意义上提了高对有机物的去除率;③ $\cdot\text{OH}$ 浓度较高会发生相互碰撞,导致自由基的自身猝灭,从而使 $\cdot\text{OH}$ 链式反应传递受阻<sup>[25]</sup>。偏酸性条件下,反应在20 min时,COD去除率就不再上升,且去除率较差;而pH为8.14和10.55时,臭氧氧化反应都在40 min后接近饱和,COD值不再下降,可确定偏碱性条件下反应最佳时间为40 min。

从图2中可看出,pH随反应时间呈下降趋势,一方面验证了臭氧化有机物变成 $\text{CO}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 或其他酸性物质;另一方面,也可间接解释COD去除率达到一定程度便不再上升,因为pH下降导致 $\cdot\text{OH}$ 的间接反应强度减弱,从而影响对有机物的氧化。

## 1.4 活性炭改性效果研究

### 1.4.1 活性炭改性方法<sup>[26-27]</sup>

随着废水水质的复杂化和排水标准的提高,有必要对活性炭进行改性来达到提高活性炭吸附及催化功能的目的。应用较多的表面化学改性通常涉及表面氧化改性、还原改性、负载金属及化合物改性等。表面氧化改性是指通过 $\text{HNO}_3$ 等氧化剂对活性炭表面官能团进行氧化,提高表面含氧官能团数量,增强活性炭表面亲水性及极性。表面还原改性是指通过 $\text{H}_2$ 、氨水等还原剂增加活性炭表面含氧碱性基团和羟基的含量,达到增强其表面非极性的目的。

活性炭负载金属改性是指根据活性炭对金属离子的还原性和催化性,将  $\text{Cu}^+$  等过渡性金属离子吸附在其表面,然后将金属离子还原成单质或低价态离子。因为不同的金属或金属离子与不同被吸附物的结合能力不同,以此来增加活性炭对被吸附物的吸附与催化性能。

将活性炭用去离子水浸泡洗涤至 pH 不变,  $120^\circ\text{C}$  干燥 2 h,  $240^\circ\text{C}$  活化 4 h 后,分别在 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、7.5%  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、15% 氨水中浸渍 24 h,抽滤,水洗至 pH 不变,在真空干燥箱中烘干,硝酸铜改性活性炭  $270^\circ\text{C}$  活化 6 h,制得改性活性炭。

#### 1.4.2 改性活性炭对 COD 处理效果研究

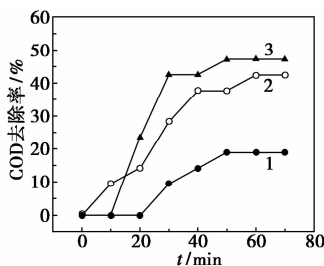
对活性炭进行氨水、双氧水、硝酸铜浸渍改性,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,双氧水改性活性炭较原活性炭 COD 去除率提升最大,原因是:①双氧水改性提高了活性炭表面亲水性,有利于吸附臭氧氧化后增加的亲水性物质<sup>[28]</sup>,研究表明<sup>[29]</sup>,臭氧氧化 RO 浓水使部分疏水性物质变为亲水性,而亲水性物质难以被臭氧进一步氧化;②活性炭表面残留的  $\text{Fe}^{2+}$  和双氧水本身可根据 Fenton 原理产生  $\cdot\text{OH}$ (盐酸洗活性炭时,溶液呈明显黄绿色);③残留的  $\text{H}_2\text{O}_2$  可加速臭氧分解为  $\cdot\text{OH}$ <sup>[24,30]</sup>。

表 2 改性活性炭筛选

活性炭种类	原 AC	氨水 改性 AC	双氧水 改性 AC	硝酸铜 改性 AC
COD 去除率/%	28.3	37.7	47.2	37.7

#### 1.5 各处理方法效果对比分析

以双氧水改性活性炭作催化剂,在 pH = 8.5 条件下分别进行单独臭氧氧化、活性炭吸附、活性炭催化臭氧氧化实验,结果如图 3 所示。



1—活性炭;2—臭氧;3—臭氧 + 活性炭

图 3 活性炭催化臭氧氧化验证

从图 3 可看出:①活性炭吸附性不强,COD 去除率最高只能达到 20% 左右,因此,活性炭对催化性能的影响不大;②加入活性炭的臭氧氧化从

10 min 开始,COD 去除率直线上升,可加快反应进程,且均比单独臭氧的去除率要高,表明活性炭有一定的催化效果。

#### 1.6 催化剂投加量确定

将水样 pH 调至 8.5,改变双氧水改性活性炭投加量,反应 60 min 后,考察催化剂投加量对 COD 去除率的影响,结果如图 4 所示。

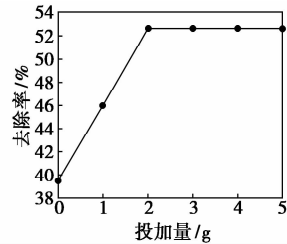


图 4 催化剂投加量对 COD 去除率的影响

从图 4 中可看出,催化剂投加量为 1 g 时,催化效果不充分;催化剂投加量为 2 g 时,COD 去除率达到最高;继续加大催化剂投加量,去除率不再上升。因为催化剂投加过量,一方面,污染物分子会有效吸附在催化剂表面,影响了催化剂催化生成  $\cdot\text{OH}$ ,降低了催化剂表面催化活性;另一方面,催化剂催化生成较多  $\cdot\text{OH}$ , $\cdot\text{OH}$  十分活泼,大量共存会发生猝灭,使  $\cdot\text{OH}$  消耗,从而导致降解率下降<sup>[31-32]</sup>。

#### 1.7 处理后 B/C 值

RO 浓水处理后 B/C 值如表 3 所示。

表 3 B/C 值

工艺	COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	BOD <sub>5</sub> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	B/C
原水	350	3.7	0.01
臭氧氧化后	190	103.1	0.54
活性炭催化臭氧氧化后	170	64.1	0.38

臭氧氧化后 RO 浓水 B/C 高达 0.54,表明臭氧将大部分有机物降解成可生化的小分子物质,所以可生化性大幅提高;活性炭催化臭氧氧化后浓水 B/C 值 0.38 也小于 0.54,综合活性炭催化氧化后污水 COD 去除率增加不是很大,且出水未达到排放标准,而臭氧氧化后出水 pH 降至偏中性也有利于微生物降解,所以可将臭氧氧化作为生化单元的预处理。从表 3 可看出,活性炭催化臭氧氧化的出水要优于单独臭氧氧化出水,而 BOD<sub>5</sub> 值却低于单独臭氧氧化出水,有研究者认为,催化臭氧氧化并不严格遵循自由基反应机理<sup>[33]</sup>,目前关于活性炭作为催化剂的催化机理及催化动力学还不具备完备的系统分析与验证<sup>[34]</sup>。

## 2 结论

(1)对于该炼厂 RO 浓水,在 pH 为 8.14,反应时间为 40 min 时,臭氧氧化的 COD 去除率最高可达 45%。

(2)实验证明,双氧水改性活性炭效果最佳,因为臭氧氧化浓水的产物大多为难以被进一步去除的亲水性物质,而双氧水改性增加了活性炭表面亲水性基团,有助于活性炭对这些亲水性物质的吸附。用双氧水改性活性炭作为催化剂时,可加快反应进程,并对 COD 去除率有一定提高;当双氧水改性活性炭投加量为 2 g 时,催化效果最明显。

(3)炼化企业 RO 浓水可生化性差,pH 为偏碱性时,臭氧可将大部分难降解有机物氧化为小分子物质,使浓水可生化性从 0.01 提高至 0.54;活性炭催化臭氧氧化出水 B/C 为 0.38,且考虑到出水中污染物质质量浓度较高,所以直接臭氧氧化 + 生化处理是较优的 RO 浓水处理方法。

## 参考文献

- [1] 张华,隋建红,吴百春,等. 炼化污水双膜处理工艺中的物质组成特性分析[J]. 化工进展,2012,31(S2):228-233.
- [2] 任秀芹. 双膜组合工艺在石化废水处理中的应用[J]. 石油化工安全环保技术,2011,27(6):60-64.
- [3] 全志明. 双膜工艺回用炼油废水长期稳定运行经验总结[J]. 现代化工,2007,27(S2):434-436.
- [4] 杨万万. 双膜工艺在燕化中水回用中的效能及故障对策研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [5] 荆建刚,张金鸿,周永纯. 污水再生利用双膜法工艺浓水水质分析[J]. 供水技术,2010,04(4):16-19.
- [6] 何未雨. 基于高级氧化法去除反渗透浓水有机物的技术研究进展[J]. 污染防治技术,2014,27(3):19-22.
- [7] 董春娟,吕炳南. 污水生物处理中的溶解性微生物产物(SMP)[J]. 中国给水排水,2004,20(1):22-25.
- [8] 余萍,于鑫,戴启宏,等. 废水生物处理出水中溶解性微生物产物的形成机制与特征[J]. 环境污染与防治,2006,28(5):352-355.
- [9] 刘锐,黄霞,范彬,等. 膜-生物反应器中溶解性微生物产物的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备,2002,3(1):1-7.
- [10] 赵春霞,顾平,张光辉. 反渗透浓水处理现状与研究进展[J]. 中国给水排水,2009,25(18):1-5.
- [11] 夏季祥. 炼化企业反渗透浓水处理技术现状及发展趋势分析[J]. 安全、健康和环境,2013,13(7):29-31.
- [12] 郭瑞丽,石玉,王增长. 反渗透浓水中有机物去除的研究进展[J]. 水处理技术,2013,39(4):1-4.
- [13] 李亮,阮晓磊,滕厚开,等. 臭氧催化氧化处理炼油废水反渗透浓水的研究[J]. 工业水处理,2011,31(4):43-45.
- [14] 谢陈鑫,滕厚开,李肖琳,等. 2013 中国水处理技术研讨会暨第 33 届年会论文集[C]. 中国化工学会工业水处理专业委员会、中国石油学会海洋石油分会,2013.
- [15] Radjenovic J, Escher B I, Rabaey K. Electrochemical degradation of the  $\beta$ -blocker metoprolol by Ti/Ru<sub>0.7</sub>Ir<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes. [J]. Water Research, 2011, 45(10):3205-3214.
- [16] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [17] 代莎莎,刘建广,宋武昌,等. 臭氧氧化法在深度处理难降解有机废水中的应用[J]. 水科学与工程,2007,(2):24-26.
- [18] 席彩文,刘彬彬. 臭氧氧化法处理难降解有机废水[J]. 工业安全与环保,2005,31(11):15-17.
- [19] 陈红硕,郭瑞云,陈春茂,等. 中国环境科学学会学术年会论文集(第五卷)[C]. 中国环境科学学会,2013.
- [20] 谷俊标. 臭氧/活性炭处理炼油废水的初步研究[J]. 辽宁化工,2004,33(5):273-275.
- [21] 关春雨. 臭氧催化氧化与活性炭联用给水处理工艺特性中试研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2009.
- [22] Chen C, Chen H, Guo X, et al. Advanced ozone treatment of heavy oil refining wastewater by activated carbon supported iron oxide [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(5):2782-2791.
- [23] 赵雷,马军,孙志忠,等. 蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中痕量硝基苯的机理研究[J]. 环境科学,2007,28(2):335-341.
- [24] 于颖慧,侯艳君,高金胜,等. 水中本底成分对 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化降解 2,4-D 的影响[J]. 环境科学学报,2007,27(8):1311-1316.
- [25] Guzman-Perez C A, Soltan J, Robertson J. Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon [J]. Separation & Purification Technology, 2011, 79(1):8-14.
- [26] 范武波,尹华强,郭家秀. 中国环境科学学会学术年会论文集(第三卷)[C]. 中国环境科学学会,2012.
- [27] 韩严和,全雯,薛大明,等. 活性炭改性研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备,2003,4(1):33-37.
- [28] 范延臻,王宝贞,王琳,等. 改性活性炭对有机物的吸附性能[J]. 环境化学,2001,20(5):444-448.
- [29] 李英芝,詹亚力,张华,等. 臭氧氧化炼厂反渗透浓水的有机组成及特性研究[J]. 高校化学工程学报,2014,(3):665-670.
- [30] 魏祥甲,王兰,乔瑞平,等. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 深度氧化处理石化废水的研究[J]. 工业用水与废水,2014,(6):23-27.
- [31] Hu Yucai, Yu Xuehua, Zhou Li, et al. Proceedings of the 8th international conference on measurement and control of granular materials [C]. 东北大学,2009.
- [32] 马军,石枫华. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化工艺去除水中硝基苯的研究[J]. 环境科学,2002,23(5):67-71.
- [33] Logemann F P, Annee J H J. Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process [J]. Water Science & Technology, 1997, 35(4):353-360.
- [34] Sheng H L, Cheng L L. Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds [J]. Water Research, 2000, 34(3):763-772. ■