

微滤技术/紫外线辅助催化臭氧氧化 组合工艺处理洗车废水中试研究

崔龙哲¹, SHIN Chul-Ho², 吴桂萍¹, JEONG Tae-Seop³

(1. 中南民族大学化学与材料科学学院 催化材料科学湖北重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 西海环境研究院, 韩国 全州; 3. 全北大学化学与环境工程学院, 韩国 全州)

摘要:用微滤技术/紫外线(MF/UV)辅助催化臭氧氧化组合工艺进行洗车废水处理回用的中试研究, 结果表明操作压力 ≤ 20 kPa时, 膜通量长期稳定。膜滤对COD、TN、TP和SS的去除率分别达到69.74%、40.12%、37.81%和100.00%, 但膜滤对阴离子表面活性剂(LAS)基本没有去除效果。UV辅助催化臭氧氧化对膜滤出水进一步降解, 系统出水水质良好, 符合生活杂用水水质标准(CJ/T 48—1999)。

关键词:微滤; 催化臭氧氧化; 洗车废水; 紫外线

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)03-0072-04

Pilot study on reuse of car washing wastewater by MF and UV assisted catalytic ozonation hybrid process

CUI Long-zhe¹, SHIN Chul-Ho², WU Gui-ping¹, JEONG Tae-Seop³

(1. Key Laboratory for Catalysis and Material Science of Hubei Province, College of Chemistry and Material Science, South-Central University for Nationality, Wuhan 430074, China; 2. Seohae Environment Science Institute, Chonju, Korea; 3. Department of Chemical and Environmental Engineering, Chonbuk National University, Chonju, Korea)

Abstract: Car washing wastewater is treated by the combination process of microfiltration(MF) and ultraviolet rays(UV) assisted catalytic ozonation, then a pilot experiment is made with it. The result indicates that the membrane flux can maintain stable when the operational pressure is below or equal to 20 kPa. After the process of microfiltration, the removal efficiency of COD, TN, TP and SS reaches 69.74%, 40.12%, 37.81% and 100%, respectively. But the concentration of linear alkylbenzene sulfonates(LSA) doesn't decrease obviously after microfiltration. The filtration of membrane is decontaminated ulteriorly by the process of UV assisted catalytic ozonation. The quality of effluent water treated by the combination process is better than those of the standards for reuse water (CJ/T 48—1999).

Key words: microfiltration; catalytic ozonation; car washing wastewater; ultraviolet rays

针对洗车业耗费大量水资源及污染环境的现状, 一些城市已做出相应的限制, 采用经济手段控制洗车用水消耗量, 相继调高洗车用水水价, 并有继续上涨的趋势, 而水费的上涨必然会增加洗车场的运营成本。因此, 开发高效经济的洗车废水处理回用装置既是节约水资源的需要, 也是降低洗车场成本的需要。笔者采用微滤技术(MF)与紫外线(UV)辅助的催化臭氧氧化相结合技术, 构建一体化设备, 进行洗车废水处理回用的中试研究, 进行了为期10个月的长期监测, 并对其经济性进行了探讨。

1 试验部分

1.1 试验装置与工艺

该废水处理工艺为一体式组合设备, 工艺流程

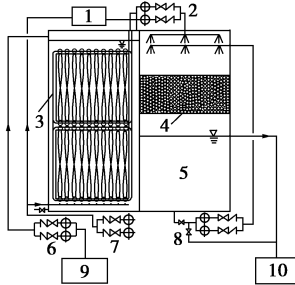
见图1, 装置主要有膜滤过程和氧化过程2个单元, 箱体采用不锈钢结构。膜滤单元尺寸为 $2.0\text{ m} \times 2.0\text{ m} \times 2.5\text{ m}$, 有效容积为 8 m^3 , 中空纤维膜组件(25套)分2层安装在膜滤池中, 膜组件下方设小气泡曝气装置。氧化单元尺寸为 $2.0\text{ m} \times 2.0\text{ m} \times 2.5\text{ m}$, 密封, 上部安装紫外灯(UV254, 155 W, 10支), 距离底部1.5 m处装催化剂层(自制, $2.00\text{ m} \times 2.00\text{ m} \times 0.25\text{ m}$), 下部用作循环水池。洗车场废水经细网过滤进入调节池, 用水泵提升进入膜滤池, 经膜过滤在自吸泵抽吸作用下经喷头分散成雾状进入氧化单元; 臭氧发生器产生的臭氧经气体分散装置进入氧化单元; 臭氧与雾状水接触后流经催化剂层, 在催化剂表面发生催化臭氧氧化反应; 水流经催化剂层进入循环水池, 一部分出水进入清

收稿日期: 2007-10-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20577070); 中南民族大学引进人才科研启动基金资助项目(yzz05019)

作者简介: 崔龙哲(1968-), 男, 博士, 副教授, 从事高级氧化技术处理难降解污染物方面的研究, cuilonger@hotmail.com。

水池回用,一部分经回流水泵回流,重新进入氧化单元,回流比为100%。膜滤池中被截留的固体物质半年人工清理一次。调节池和清水池为混凝土构造,有效容积15 m³。膜组件规格及运行参数见表1。



1—臭氧发生器;2—自吸泵;3—膜组件;4—催化剂层;
5—循环水池;6—进水泵;7—曝气泵;8—循环水泵;
9—调节池;10—清水池

图1 MF/UV辅助催化臭氧氧化组合工艺

表1 膜组件及运行参数

膜			膜组件		运行参数	
孔径/ μm	内径/ μm	膜厚/ μm	模块膜 面积/ m^2	规格/ m	横跨膜压力 (TMP)/kPa	抽/停时间/ min
0.1~	430~	45~	8.0	1.0 x	150	13/2
0.2	480	50		0.5		

1.2 废水来源及水质分析方法

洗车废水来自于某日洗车量约为400台的洗车

(上接第71页)

3 存在的问题及改进建议

3.1 蒸馏装置

由于本次加工减五线馏分过程中正赶上该厂催化装置检修期间,该厂东蒸馏装置受催化开工的影响,加工量变化对产品质量的波动影响较大,影响了馏分质量的稳定,同时也延长了整个生产过程的时间,使原料比色变化较大。笔者建议在较短的连续时间段内一次平稳地生产原料、组织输送、实施工加工,尽量减少原料从蒸馏装置到酮苯装置加工时间间隔,来缩短整个生产周期。

生产70#微晶蜡时,对减四线馏分质量影响较大。减五线馏分为了获取较高的2%馏出温度和较高的黏度,减四线馏分97%馏出温度要控制较高,达到515℃以上,从而使减四线馏分变重。

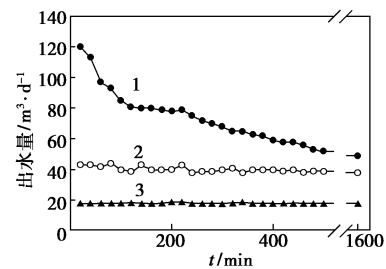
若在夏季生产70#微晶蜡,由于蒸馏装置减压塔顶冷却器的冷却水温度高及加工量大,造成减压塔的真空气度不稳定,主要表现在减五线馏出量不稳定,集油箱液面和馏出温度波动,影响分馏效果。

场,设计出沥水量30 t/d。对进水和出水的各项指标采用水和废水监测分析方法^[1]进行测定。主要分析仪器有:紫外/可见分光光度计(UV2450,日本Shimadzu公司),浊度仪(2100N,美国Hach公司),pH计(sensION 1,美国Hach公司)。

2 结果与讨论

2.1 膜通量的变化

该工艺于2005年10月5日建成开始连续运行,在运行初期对膜的出水量变化进行了监测,结果如图2所示。



横跨膜压力/kPa:1—30;2—20;3—15

图2 不同抽吸压力下膜的出水量随时间的变化

由图2可知TMP为15、20 kPa时,膜的出水量基本稳定,TMP为30 kPa时,膜的出水量随运行时间延长而下降。膜过滤过程中,膜组件底部曝气产生气泡冲刷及水流环流对膜面产生剪切力,能有效

3.2 酮苯装置

真空密闭系统抽真空能力不足。在加工减五线过程中投入运行的过滤机多,过滤机失效较快,温洗频繁,真空度低,破坏了真空密闭系统的正常运行状态,酮回收塔和每套溶剂回收塔的第5塔塔顶压力上升,酮回收塔底排水化学需氧量(COD)有时超标。笔者建议脱蜡段和脱油段各增加1台真空泵。

冷冻系统空冷面积不够,冷冻高压偏高。当环境温度达到25℃以上时,加工减五线脱蜡油凝点控制温度低于-11℃,加工能力只能达到700 t/d。为解决冷却负荷不足问题,笔者建议增加冷冻系统空冷面积。

在切换原料初期,原料温度偏高,难以控制脱蜡油凝点。在安排储运系统停掉原料底管伴热线后,装置内冷冻负荷才降下来,平稳地控制脱蜡油凝点。笔者建议在加工减五线时原料温度控制在78~85℃。

白土预精制-高压加氢精制装置中由于分析项目多,个别项目受分析时间影响,造成分析结果滞后而不能及时指导生产,在以后的试验中应注意分析,研究出解决方法。■

防止膜污染的发生,并且 13 min/2 min 的抽/停间歇运行也能在一定程度上消除污染;而出水泵的抽吸产生负压及透过膜孔的水流会将污染物质带向膜面而致使污染发生。TMP 较低时(15、20 kPa),负压作用对污染物质产生的指向膜面的裹挟力较小,出水量小,出水水流对污染物质产生的作用也小,这样曝气及间歇运行方式能有效防止污染的产生和积累,表现为出水量恒定。而 TMP 大,出水量也大,两者产生的污染不能被有效防止和消除,污染会逐渐积累,表现为出水通量逐渐下降。该工艺设计处理水量为 30 m³/d, TMP 低于 20 kPa 时,出水量稳定(38 m³/d),可长期稳定运行。长期运行结果表明,膜污染发生非常缓慢,在一定压力下水通量基本保持恒定,装置运行 1 年时间内没有对膜进行化学清洗。

2.2 处理效果

对进、出水水质进行了为期 10 个月的连续监测,出水水质与回用水质标准比较见表 2。监测结果表明,膜分离-催化臭氧氧化组合工艺中膜过滤对化学需氧量(COD)、总氮(TN)、总磷(TP)的去除率分别达到 69.74%、40.12%、37.81%。在膜滤单元,废水带入的微生物在曝气作用下能通过生化作用降解一部分有机物,但是系统内微生物的量有限,因此

表 2 进水、出水水质与回用水标准比较

项目	COD	TN	TP	LAS	pH	游离氯	SS
	质量 浓度/ mg·L ⁻¹	质量 浓度/ mg·L ⁻¹	质量 浓度/ mg·L ⁻¹	质量 浓度/ mg·L ⁻¹		质量浓 度/ mg·L ⁻¹	质量 浓度/ mg·L ⁻¹
进水							
最大值	441.30	2.99	0.08	0.34	7.9	0.85	109.82
最小值	46.80	2.50	0.05	0.04	6.7	0.10	69.87
平均值	184.82	2.00	0.05	0.13	—	0.26	31.00
膜出水							
最大值	161.24	2.07	0.04	0.36	—	0.76	—
最小值	12.00	1.03	0.03	0.03	—	0.03	—
平均值	55.93	1.50	0.03	0.13	—	0.22	未检出
去除率/%	69.74	40.12	37.81	0.00	—	15.14	100.00
系统出水							
最大值	50.00	2.15	0.05	0.06	7.9	0.16	—
最小值	3.15	0.55	0.01	0.00	6.5	0.01	—
平均值	16.76	0.92	0.02	0.01	—	0.08	—
去除率/%	90.93	63.07	60.44	89.07	—	71.09	—
回用标准 ^①	<50	—	—	<0.50	6.5~ 9.0	>0.20	<5.00

注:①生活杂用水水质标准 CJ/T 48—1999。

生化作用对有机物的降解率有限,膜滤单元对 COD 高达 69.07% 的去除率大部分应归功于膜对油类等有机物、有机固体颗粒等的截留作用。膜将大部分的油类物质截留下来,造成对 TN 的去除率也较高。洗车废水中的 TP 质量浓度很低(<0.8 mg/L),主要来自于洗涤剂,洗涤剂中的部分大分子不能透过膜孔而被截留在膜滤池中,造成膜滤单元对 TP 也有 37.81% 的去除率。膜过滤固、液分离效果良好,膜滤出水中未检出悬浮物(SS)。但是,膜对阴离子表面活性剂基本上不起截留作用,因为阴离子表面活性剂是亲水性极强的物质,很容易透过膜孔。

膜滤出水进入催化臭氧氧化单元,催化臭氧氧化是近年来发展起来的一种高级氧化技术,是利用反应过程中产生的大量强氧化性自由基氧化分解水中的有机物而达到净化水质的目的。金属氧化物(TiO₂、NiO₂、MnO₂、FeOOH、CeO₂等)催化臭氧来氧化降解水中的污染物已有报道^[2-3]。同时, Sanchez-Polo 等^[4-5]的研究也表明,在水溶液中活性炭有促进臭氧分解产生·OH 的能力,且活性焦(AC)催化臭氧氧化降解有机物效率的提高不仅与 AC 的催化活性有关,也与 AC 对有机物的吸附密切相关。此外,紫外辐射与臭氧相结合可以成功地降解很多难以生化降解的有机物^[6-9]。一般认为臭氧与紫外辐射的协同作用可能有两方面的原因,一是紫外光的辐射活化了有机物分子,从而易于在臭氧的作用下分解;二是水中溶解的臭氧在紫外光的照射下分解为活性更高的羟基自由基(·OH),进而加速水中有机物的去除速率。据文献[10-11]报道,与单独臭氧氧化相比,催化臭氧氧化法能明显提高有机物的去除率。在 UV/催化剂/O₃ 的共同作用下,膜滤单元出水中的污染物质进一步被降解,系统出水 COD、TN、TP、阴离子表面活性剂(LAS)质量浓度的最大值分别为 50.00、2.15、0.05、0.06 mg/L,平均值分别为 16.76、0.92、0.02、0.01 mg/L,SS 未检出,出水水质良好,符合生活杂用水水质标准(CJ/T 48—1999),且由于膜滤能有效截留水中的微生物,臭氧具有良好的消毒作用,虽然系统出水游离余氯质量浓度偏低(<0.2 mg/L),也没有必要对出水进行进一步消毒,可以直接回用。

2.3 经济性分析

处理量为 30 t/d 的洗车场废水处理回用工程总造价约为 7 万元,以非工业商业用电价格(0.64 元/kWh)计,水处理动力费用为 0.97 元/t,如果该设备服务期为 5 年,水处理成本为 2.24 元/t。鉴于目前

市政非居民用水价格居高,且仍有上涨趋势,将膜分离-催化臭氧氧化工艺用于洗车场废水处理回用经济可行,对降低洗车场成本有积极的作用。

3 结论

(1)聚丙烯中空纤维膜组件在 TMP 不高于 20 kPa 条件下出水量稳定。

(2)膜滤对 COD、TN、TP、SS 的去除率分别达到 69.74%、40.12%、37.81%、100.00%。UV 辅助催化臭氧氧化对膜滤出水进一步降解,系统出水水质良好,符合生活杂用水水质标准(CJ/T 48—1999)。

(3)对处理水量为 30 t/d 的洗车场废水,采用膜分离-催化臭氧氧化处理回用进行了工程概算及经济分析,废水处理回用工程总造价为 7 万元,动力费用为 0.97 元/t,相对于新鲜用水有很大优势。

(4)膜分离-催化臭氧氧化组合工艺用于洗车场废水处理,出水水质好,符合生活杂用水标准,处理成本低,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].3版.北京:中国环境科学出版社,1997.
- [2] Ma J, Graham N. Degradation of atrazine by manganese catalysed ozonation: Influence of humic substances[J]. Wat Res, 1999, 33(3): 785 - 792.
- [3] Rakitskaya T L, Bandurko A Y, Ennan A A, et al. Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition[J]. Microporous and Mesoporous Material, 2001, 43(1): 153 - 160.
- [4] Rivera-Utrilla J, Sanchez-Polo M. Ozonation of 1, 3, 6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(4): 319 - 329.
- [5] Sanchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1, 3, 6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone[J]. Carbon, 2003, 41(2): 303 - 307.
- [6] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J]. Catalysis Today, 1999, 53: 51 - 59.
- [7] Li Laisheng, Zhu Wanpeng, Zhang Pengyi, et al. UV/O₃-BAC process for removing organic pollutants in secondary effluents[J]. Desalination, 2007, 207(1): 114 - 124.
- [8] Summerfelt S T. Ozonation and UV irradiation-/an introduction and examples of current applications[J]. Aquacultural Engineering, 2003, 28(1): 21 - 36.
- [9] Ebrahim N, Kim Jae-Yong, Han Song-Hee, et al. UV-ozone treatment of multi-walled carbon nanotubes for enhanced organic solvent dispersion[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2006, 284/285: 373 - 378.
- [10] Esplugas S, Yue M L, Pervez M I. Degradation of 4-chlorophenol by photolytic ozonation[J]. Water Res, 1994, 28(6): 1323 - 1328.
- [11] 崔龙哲, 申哲昊, 吴桂萍, 等. 活性炭臭氧氧化处理水中的聚乙二醇的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(8): 73 - 74. ■

您想了解本专业最新的技术进展吗?

您想及时掌握国内外竞争对手的技术动向吗?

您想获取最新的国外科技文献资源吗?

您想解决在研发过程中遇到的技术难题吗?

您想在进行技术改造时得到有效的技术支持吗?

中国化工信息中心拥有的全国最权威的化工科技文献资源是您的坚强后盾!

中国石油和化工文献资源网是您高效便捷的途径!

中国化工信息中心文献服务部的专业服务人员是您好的帮手!

我们的资源

- 国家财政专项文献采购经费 1 200 万元人民币/年
- 原版外文期刊 1 000 余种
- 国外会议录、科技报告等 270 余种
- 电子版数据库 30 余种
- 定价在 1 万元以上的国外原版期刊 130 余种

· 中文期刊、会议录、科技报告、图书等文献 3 000 余种
· 高度专业化的化学化工及相关学科的专题报告, 提供化工产品、原材料方面的技术经济信息、产品的生产工艺和设计数据

· 1977 年以后的全部美国化学文摘(CA)光盘

我们的服务

技术快讯 文献检索 原文提供 定题跟踪
科技查新 情报调研 咨询服务 文献协作

我们的网站

中国石油和化工文献资源网 WWW.CHEMDOC.COM.CN

我们的目标

使国家投入巨资收藏的国内外科技文献资源多层次、多方位、多角度、多途径、最大程度地为企业所用,使企业从中获得最大的效益

中国化工信息中心 文献服务部

电话: 010 - 64444070 64437121 传真: 010 - 64437115

E-mail: lihj@mail.cncic.gov.cn