

双膜法脱盐过程中 RO 浓水再处理工艺研究

靖 阳¹, 李 欣², 赵宁华³, 魏宏斌¹, 邹 平¹

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海达望元水务工程设计有限公司, 上海 201315; 3. 上海中耀环保实业有限公司, 上海 200092)

摘 要: 以焦化废水经双膜法深度处理之后的高盐度浓水为研究对象,通过“臭氧催化氧化—药剂软化—砂滤”预处理后,采用“超滤—反渗透—电渗析”进行再处理,考察对高含盐 RO 浓水的处理效果。结果表明,“预处理+二级双膜法+电渗析”组合工艺深度处理 RO 浓水完全可行,系统能长期、稳定、高效运行,且双膜法工艺段产水与电渗析产水混合后的水质指标均满足《循环冷却水用再生水水质标准》(HG/T 3923—2007)的要求,可作为补充水回用于循环冷却水中。

关键词: RO 浓水; 臭氧催化氧化; 双膜法; 电渗析; 回用

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)09-0097-04

Secondary Treatment of RO Concentrate from Double Membrane Desalination

JING Yang¹, LI Xin², ZHAO Ning-hua³, WEI Hong-bin¹, ZOU Ping¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Dawangyuan Water Engineering Design Co. Ltd., Shanghai 201315, China; 3. Shanghai Zhongyao Environmental Protection Industry Co. Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract: The RO concentrate from the advanced treatment of coking wastewater was taken as a research object to study the effect of the “UF-RO-ED” technology, with pretreatment using the “catalytic ozonation-softening-quartz sand filter” technology. The pilot study showed that the combined process was completely feasible to treat RO concentrate. The pilot system could run efficiently and stably for a long time. The mixture of the RO effluent and the ED effluent had met the *Reusing Wastewater Quality Standard for Industrial Circulating Cooling Water* (HG/T 3923-2007), and could be used as circulating and cooling water.

Key words: RO concentrate; catalytic ozonation; double membrane; electro dialysis; water reuse

《清洁生产标准 炼焦行业》(HJ/T 126—2003)要求焦化废水循环利用率 $\geq 95\%$,因此对其处理后回用于循环冷却水已是大势所趋。同时,焦化废水经生化处理后再经双膜法脱盐深度处理是实现上述目标的必由之路。焦化废水经过双膜法深度处理后的浓水具有高盐度、高电导率、高硬度、生化性极差等特点,并且含有多种环境优先控制污染物,需要进一步深度浓缩处理,以实现废水近零排放的目标。

阮燕霞等人^[1]曾在中试条件下分析了以“超

滤—反渗透”为核心的双膜法深度处理焦化废水的效果及技术可行性。本次笔者以实际焦化废水深度处理工程项目产生的 RO 浓水为研究对象,分析“臭氧催化氧化—药剂软化—砂滤”预处理+“超滤—反渗透—电渗析”组合工艺深度处理 RO 浓水的效果,以期为实际工程设计提供参考依据。

1 试验材料与方法

1.1 进水水质

试验用水采用某焦化厂焦化废水双膜法深度处

理工程实际运行产生的高盐度浓水,其水质指标如下:pH 值为 6~9(偏碱性);色度为 90~280 倍;COD、氨氮、总铁、锰、总硬度(CaCO_3 计)、氯离子、TDS 分别为 80~210、6~35、0.09~0.90、0.15~0.63、400~800、600~1 200、4 000~12 000 mg/L;电导率为 9 000~22 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$;浊度为 1.13~12.56 NTU;温度为 20~35 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 设计出水水质

设计出水水质需达到《循环冷却水用再生水水质标准》(HG/T 3923—2007)的要求,出水作为厂区循环冷却水的补充水予以回用。具体水质指标如下:pH 值为 7~8.5;浊度为 5 NTU;SS、 BOD_5 、COD、总铁、氯离子、氨氮、总磷、TDS、石油类分别为 10、5、30、0.3、250、5、1、1 000、5 mg/L。

1.3 工艺流程

中试工艺流程如图 1 所示。

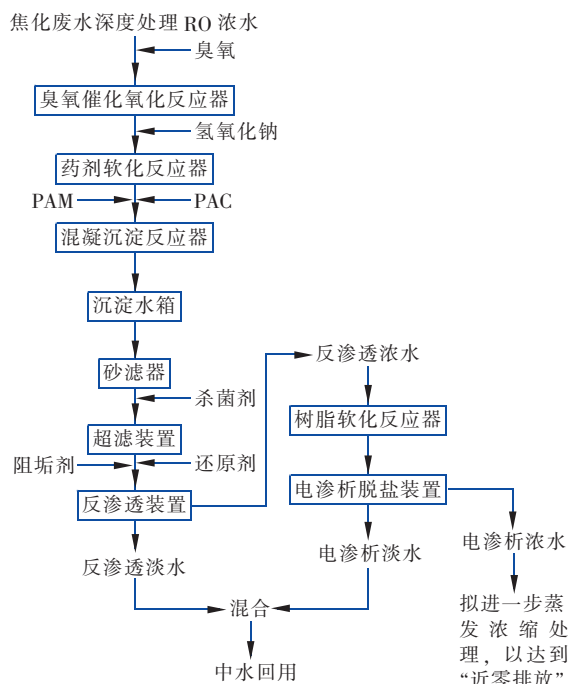


图 1 中试工艺流程

Fig. 1 Process flow of pilot scale

1.4 试验参数

臭氧催化氧化反应器:采用炭基催化剂,装填量为 0.3 m^3 ,系统稳定运行后臭氧催化氧化反应器处理水量为 250 L/h,臭氧投加量为 200 mg/L,HRT 为 1.2 h。

药剂软化反应器:NaOH 投加量为 600 mg/L,PAC 投加量为 100 mg/L,PAM 投加量为 5 mg/L。

砂滤器:设计产水量为 $0.2 \sim 0.4 \text{ m}^3/\text{h}$,滤速为 $2.5 \sim 5 \text{ m/h}$,反洗强度为 $8.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,反洗周期为 24~48 h。

超滤装置:采用 1 套中空纤维内压式超滤膜组件,设计产水量为 $0.45 \sim 0.9 \text{ m}^3/\text{h}$,操作压力为 0.1 MPa,产水时间为 30 min,反冲时间为 20 s,正冲时间为 20 s。

反渗透装置:采用 3 根反渗透膜元件,设计产水量为 $0.1 \sim 0.4 \text{ m}^3/\text{h}$,回收率为 70%,产水时间为 20 min,反冲洗时间为 20 s。

电渗析装置: $L \times B \times H = 400 \text{ mm} \times 1 600 \text{ mm} \times 2 500 \text{ mm}$,膜堆由 50 对膜对组装而成,操作电压为直流 100 V,极水为 5 g/L 的氯化钠溶液,极水运行流量为 50 L/h,浓水运行流量为 200 L/h,淡水运行流量为 200 L/h;极水、浓水、淡水运行管路压力均为 0.1 MPa,以间歇循环脱盐方式运行,总体回收率控制在 70% 左右。

2 结果与讨论

2.1 双膜法工艺段对 RO 浓水中 COD 的去除效果

系统稳定运行后,双膜法工艺段对 RO 浓水中 COD 的去除效果见图 2。

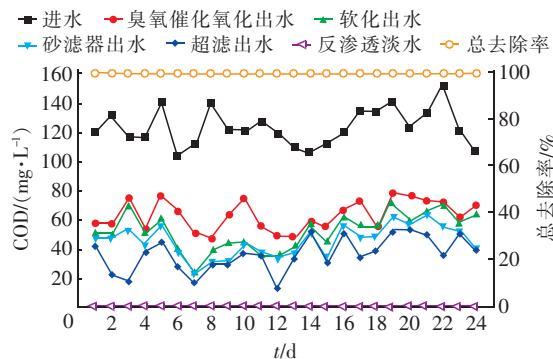


图 2 双膜法工艺段对 RO 浓水中 COD 的去除效果

Fig. 2 Removal efficiency of COD by double membrane process

由图 2 可知,进水 COD 波动较大,且 COD 的去除主要在臭氧催化氧化反应器及反渗透装置中进行。药剂软化池、砂滤器及超滤装置仅能去除以悬浮态、胶体态、大分子有机物形式存在的 COD。系统进水、臭氧催化氧化出水、软化出水、砂滤器出水、超滤出水、反渗透装置出水的 COD 平均值分别为 123.37、63.45、51.92、45.83、36.68 和 0.21 mg/L。臭氧催化氧化反应器、反渗透装置对 COD 的平均去除率分别为 48.57%、99.43%;双膜法工艺段对 RO

浓水中 COD 的平均去除率为 99.83%。去除效果显著,出水 COD 浓度稳定小于 5 mg/L。

2.2 双膜法工艺段对 RO 浓水中氨氮的去除效果

系统稳定运行后,双膜法工艺段对 RO 浓水中氨氮的去除效果见图 3。

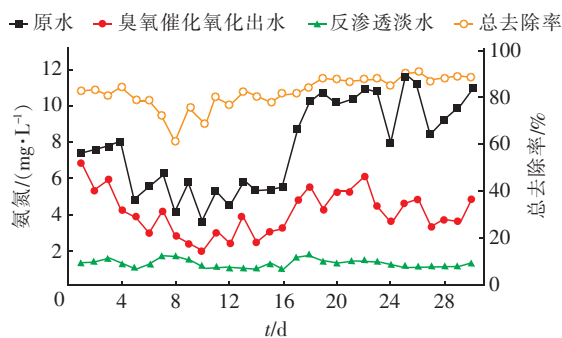


图 3 双膜法工艺段对 RO 浓水中氨氮的去除效果

Fig. 3 Removal efficiency of ammonia nitrogen by double membrane process

从图 3 可以看出,进水氨氮浓度波动较大,由于臭氧催化氧化采用气水逆流方式,因此对进水氨氮有较好的吹脱作用。系统进水、臭氧催化氧化出水、反渗透装置出水的氨氮平均值分别为 7.75、4.04 和 1.21 mg/L。臭氧催化氧化预处理对氨氮的平均去除率为 47.87%;反渗透装置对氨氮的平均去除率为 70.05%;双膜法工艺段对氨氮的平均去除率为 84.39%,去除效果良好。

2.3 双膜法工艺段对 RO 浓水中总铁的去除效果

系统稳定运行后,双膜法工艺段对 RO 浓水中总铁的去除效果见图 4。

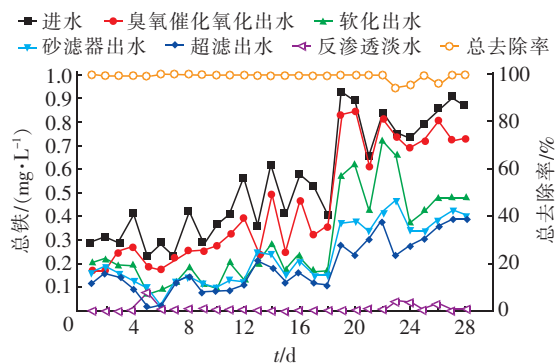


图 4 双膜法工艺段对 RO 浓水中总铁的去除效果

Fig. 4 Removal efficiency of total iron by double membrane process

由图 4 可知,进水总铁含量波动较大。系统进水、臭氧催化氧化出水、软化出水、砂滤器出水、超滤

出水、反渗透装置出水的总铁平均值分别为 0.54、0.45、0.30、0.23、0.19 和 0.01 mg/L。反渗透装置对总铁的平均去除率为 94.74%;双膜法工艺段对 RO 浓水中总铁的平均去除率为 98.15%,去除效果显著,出水总铁含量稳定,且小于 0.05 mg/L。

2.4 双膜法工艺段对 RO 浓水总硬度的去除效果

系统稳定运行后,双膜法工艺段对 RO 浓水总硬度(以 CaCO_3 计算)的去除效果见图 5。

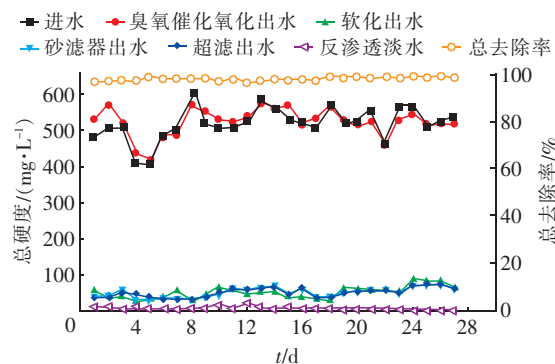


图 5 双膜法工艺段对 RO 浓水总硬度的去除效果

Fig. 5 Removal efficiency of total hardness by double membrane process

由图 5 可知,进水总硬度含量波动较大,对总硬度的去除主要在药剂软化反应器及反渗透装置中进行。系统进水、臭氧催化氧化出水、软化出水、砂滤器出水、超滤出水、反渗透装置出水的总硬度平均值分别为 523.30、519.07、51.48、50.44、49.19 和 5.81 mg/L。药剂软化处理系统对总硬度的平均去除率为 90.08%;反渗透装置对总硬度的平均去除率为 88.19%;双膜法工艺段对 RO 浓水总硬度的平均去除率为 98.89%,出水总硬度含量稳定在 10 mg/L 以下。

2.5 双膜法工艺段对 RO 浓水色度的脱除效果

系统稳定运行后,双膜法工艺段对 RO 浓水色度的脱除效果见图 6。可知,进水色度波动较大,色度的去除主要在臭氧催化氧化反应器及反渗透装置中进行。系统进水、臭氧催化氧化出水、软化出水、砂滤器出水、超滤出水、反渗透装置出水的色度平均值分别为 175.3、86.8、74.6、66.1、59.1 和 0 倍。臭氧催化氧化对色度的平均脱除率为 50.48%;反渗透装置对色度的平均脱除率接近 100%;双膜法工艺段对 RO 浓水的平均脱色率接近 100%,脱色效果显著,出水具有良好的感官效果。

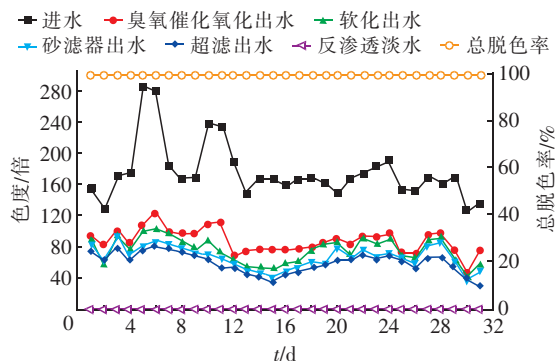


图6 双膜法工艺段对RO浓水色度的脱除效果

Fig. 6 Removal efficiency of chroma by double membrane process

2.6 双膜法工艺段对RO浓水TDS的去除效果

系统稳定运行后,双膜法工艺段对RO浓水TDS的去除效果见图7。

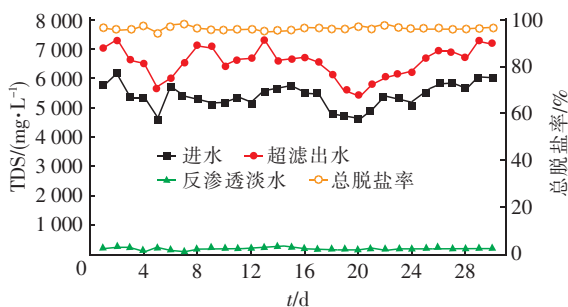


图7 双膜法工艺段对RO浓水TDS的去除效果

Fig. 7 Removal efficiency of TDS by double membrane process

由图7可知,进水TDS值较高且波动较大。系统进水TDS平均值为5417.51 mg/L,由于预处理过程中有加药操作,导致超滤进水的TDS略微升高,超滤装置出水的TDS平均值为6566.18 mg/L,反渗透装置出水TDS平均值为191.37 mg/L。双膜法工艺段对RO浓水TDS的平均去除率为96.47%,脱盐效果显著。

2.7 电渗析装置的处理效果

焦化废水经过二级反渗透处理后,反渗透装置的浓水已具有相当高的含盐量,试验采用电渗析装置对其进行深度脱盐处理。鉴于二级反渗透装置浓水的总硬度波动较大,在进入电渗析装置之前先经过树脂软化反应器进行软化处理,以防止装置结垢。电渗析二级反渗透装置进水水质如下:pH值为6.5~8.0,色度为100~150倍,浊度为0.5~1.5 NTU,

电导率为24000~33000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, COD、氨氮、总铁、总硬度(CaCO_3 计)、TDS分别为90~160、1.5~5、0.3~2.0、5~15、10000~20000 mg/L;电渗析装置出水水质如下:pH值为6.5~7.5,色度为30~60倍,浊度为0.1~0.5 NTU,电导率为1000~1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, COD、氨氮、总铁、总硬度(CaCO_3 计)、TDS分别为30~80、0.50~0.65、0.02~0.25、0~5、250~500 mg/L。可见,电渗析装置对废水具有良好的处理效果,经过电渗析装置处理后的淡水与反渗透淡水适当混合后其水质可以完全满足《工业循环冷却水设计规范》(GB 50050—2007)中循环冷却水补充水的水质标准。电渗析装置产生的少量浓水的TDS值已超过40 g/L,可以采用蒸发浓缩或其他方式进一步处理,以最终实现厂区污水的近零排放。

3 结论

试验结果表明,“臭氧催化氧化—软化—砂滤”预处理+“超滤—反渗透—电渗析”组合工艺深度处理RO浓水完全可行,系统能长期、稳定、高效运行,双膜法工艺段产水及其与电渗析装置产水混合后的水质指标均完全满足设计要求,可作为补充水回用于循环冷却水系统。

参考文献:

- [1] 阮燕霞,魏宏斌,任国栋,等. 双膜法深度处理焦化废水的中试研究[J]. 中国给水排水,2014,30(17):82-84.



作者简介:靖阳(1991—),男,河南南阳人,硕士研究生,研究方向为水和废水处理技术、给排水工程设计。

E-mail: zzujiangyang@163.com

收稿日期:2016-11-12