

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.21.010

冷却—紫外高级氧化法处理零排系统的蒸发母液

郝润秋¹, 寿欢欢², 张成凯¹, 付春明¹, 郝亚超¹, 肖彩英¹,
李 亮¹, 周立山¹

(1. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131; 2. 中海石油舟山石化有限公司,
浙江 舟山 316000)

摘 要: 废水零排放是目前我国工厂和园区发展的趋势。废水经过处理后主要部分被回用到生产系统中,还有一小部分被作为危险废弃物处理。零排项目最终的处理工艺一般为蒸发或者焚烧。采用蒸发工艺会产生母液,蒸发母液因为高COD、高盐而无法回到蒸发系统中,只能作为危废进行处理,且处理成本较高。采用冷却—紫外高级氧化联合工艺处理零排系统蒸发母液,可以解决目前存在的问题。研究表明,当冷却温度为-5℃时,脱盐效果较好,脱盐率可达65.23%;在臭氧投加量为600 mg/L、H₂O₂投加量为0.75 g/L、辐照时间为3 h的条件下,对COD的去除率为48.2%,对TOC的去除率为44.8%。处理后污水的盐含量和COD均大幅降低,可回到原蒸发系统,从而实现零排放。

关键词: 冷却; 紫外; 高级氧化; 蒸发母液

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)21-0072-04

Cooling and UV Advanced Oxidation Process for Treatment of Evaporation Mother Liquor from Zero-discharge System

HAO Run-qiu¹, SHOU Huan-huan², ZHANG Cheng-kai¹, FU Chun-ming¹,
HAO Ya-chao¹, XIAO Cai-ying¹, LI Liang¹, ZHOU Li-shan¹

(1. CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co. Ltd., Tianjin 300131, China;
2. CNOOC Zhoushan Petrochemical Co. Ltd., Zhoushan 316000, China)

Abstract: Wastewater zero-discharge is a contemporary developing trend of factories and industrial parks in China. The majority of the wastewater is reused into the production system after treatment, and a small part is treated as hazardous waste. The final disposal process for zero-discharge projects is usually evaporation or incineration. The evaporation process will produce mother liquor, which cannot be returned to the evaporation system because of high COD and salt content. It can only be treated as hazardous waste, which leads to high treatment cost. The combined process of cooling and ultraviolet advanced oxidation is capable of treating the mother liquor and solves the existing problems. When the cooling temperature was -5℃, the desalting performance was better, and the desalting rate reached 65.23%. When the ozone dosage, hydrogen peroxide dosage and irradiation time were 600 mg/L, 0.75 g/L and 3 h, the COD removal rate was 48.2%, and the TOC removal rate was 44.8%. The salt content and COD of the wastewater were greatly reduced after the treatment. The wastewater could be returned to the original evaporation system, so as to achieve zero-discharge.

Key words: cooling; ultraviolet(UV); advanced oxidation; evaporation mother liquor

化工园区零排系统的蒸发母液盐含量极高,有机物成分复杂且难降解,常被当作危险废弃物进行处理,这极大地增加了企业的经济成本。对危废的处理方法主要有焚烧法、湿式氧化法、超临界法、臭氧催化氧化法、光电催化法等^[1-2]。焚烧法较其他方法的固定投资大、运行维护成本高;湿式氧化法要求高温高压的运行条件,经济成本和风险都很大,同时母液中盐含量极高,具有较强的腐蚀性,对设备的要求则更加苛刻^[3]。臭氧催化氧化法处理高盐废水时,由于盐容易在催化剂表面结晶,从而影响催化剂与臭氧和水中污染物的接触,某些离子与催化剂中起活化作用的离子反应使催化剂的活性位失活,都会导致处理效果不理想^[4]。

近些年,对紫外高级氧化法处理反渗透浓水等难降解、高含盐废水的研究日益深入。有机物在紫外光的辐照下,电子吸收光子后发生跃迁,污染物的化学键更容易发生断裂。同时臭氧和 H_2O_2 在紫外光的辐照下,产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的速度更快,氧化污染物的效率更高,普适性更好^[5]。因此,开发一种适用于处理零排母液更经济实用的方法具有重要的意义。零排母液的超高盐含量是其无法回流蒸发系统的问题之一,而冷却法可以降低水中的盐含量,因此采用冷却法处理零排母液。零排母液经过蒸发后,浓缩倍率较大,含有难降解有机物的浓度较高,冷却脱盐后直接回流容易造成蒸发系统结胶,所以要降低有机物浓度。紫外高级氧化法是去除难降解有机物的有效方法,但是铵根离子、硝酸根离子、硫酸根离子、溴离子、氯离子等会与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,影响 $\cdot\text{OH}$ 对有机物的氧化作用,对紫外高级氧化法去除污染物效果有消极作用^[6-7]。因此,笔者采用冷却预处理与紫外高级氧化法组成联合工艺来处理零排母液,考察了组合工艺去除污染物的效果,确定了最佳反应条件,分析影响组合工艺效能的关键因素,提出了系统的调控策略。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验流程主要为冷却脱盐—紫外高级氧化—回流蒸发系统。废水经过冷却后,再分别采用紫外/臭氧、紫外/ H_2O_2 、紫外/臭氧/ H_2O_2 进行处理。试验装置为有机玻璃容器,其直径为0.08 m、高度为0.8 m,外加反光金属纸覆膜,采用蠕动泵进行循环。蠕

动泵流量为3.0 L/h,紫外灯管长度为0.6 m,功率为50 W,灯管外套石英管,石英管长度为0.8 m,采用一次投加 H_2O_2 (分析纯,浓度为30%)的方式。

试验原水取自西部某市化工园区零排系统蒸发母液,具体水质:COD为768 mg/L,TOC为213 mg/L,pH为7.6,电导率为21.23 mS/cm。

1.2 试验方法

降温试验:将1 L待处理母液放入温度为5、0、-5、-10℃的冰箱中进行急速降温,待降至一定温度后取出,检测析出的盐质量,确定最佳冷却温度。

动态联合试验:将经冰箱冷却后的母液分离出结晶盐与上清液。待上清液温度至10℃左右后加入试验装置内,反应过程中控制温度为10~25℃。通过臭氧曝气及蠕动泵循环实现废水的均匀化。试验装置如图1所示。

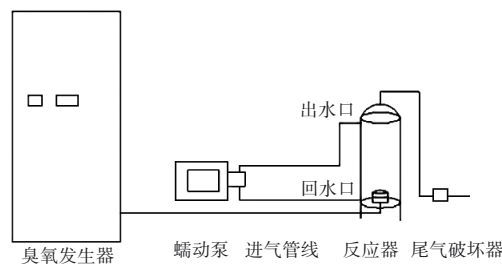


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematics of test device

COD、色度和TOC均采用国家标准方法测定。

2 结果与讨论

2.1 冷却效果分析

蒸发液经过冰箱冷却降温后,析出的盐沉积在烧杯底部,上部为清液,其pH较脱盐之前基本无变化。表1为冷却后母液的水质变化。

表1 冷却后母液的水质变化

Tab.1 Change of water quality of mother liquor after cooling

温度/℃	盐析出量/g	电导率/(mS·cm ⁻¹)	COD去除率/%	TOC去除率/%
5	105	18.21	4.1	1.1
0	164	16.43	8.6	2.4
-5	184	8.87	9.5	2.4
-10	201	7.38	9.9	2.6

从表1可以看出,当温度从5℃降至-10℃后,其盐析出量逐渐增加,电导率逐渐下降,COD和TOC的去除率逐渐上升,其中盐析出量的变化尤为

明显。当冷却温度从 -5°C 降至 -10°C 时,脱盐量增幅变小。可见,在 -5°C 条件下,可达到较好的脱盐效果。同时,在该温度下,对母液中的COD和TOC具有一定去除效果。说明冷却工艺在去除水中溶解盐的同时,也去除了部分有机物,降低了后续工艺的处理负担和成本。

2.2 紫外高级氧化效果分析

采用紫外/臭氧、紫外/ H_2O_2 、紫外/臭氧/ H_2O_2 分别处理3 L蒸发母液,反应时间为2 h, H_2O_2 投加量均为4.25 g/L。结果表明,出水pH较反应前变化不大,对色度、COD、TOC的去除效果见表2。可知,紫外/臭氧/ H_2O_2 工艺去除污染物的效果最好,对COD、TOC、色度的去除率分别达到21.2%、19.4%、8.6%。3组试验中对COD的去除率高于对TOC的去除率,这是因为水中的部分无机物提供了少量COD。理论上,紫外/ H_2O_2 工艺与紫外/臭氧工艺相比,当臭氧和 H_2O_2 的物质的量相同时, H_2O_2 与紫外光可以产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 。但是,臭氧的摩尔消光系数 $[\varepsilon_{254\text{ nm}}=3\,300\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})]$ 远大于 H_2O_2 的 $[\varepsilon_{254\text{ nm}}=18.6\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})]$,对紫外光的利用率更高,产生 $\cdot\text{OH}$ 的速度更快^[8],所以紫外/臭氧对COD的去除效果略优于紫外/ H_2O_2 工艺。而相比于紫外/臭氧工艺,紫外/臭氧/ H_2O_2 工艺中由于 H_2O_2 对 $\cdot\text{OH}$ 有协同作用,产生 $\cdot\text{OH}$ 的速度更快、浓度更高,因此对有机物的去除效果更好、反应速率更快。

表2 紫外高级氧化法对色度、COD、TOC的去除效果

Tab.2 Removal effect of UV advanced oxidation process on chroma, COD and TOC %

项目	色度去除率	COD去除率	TOC去除率
紫外/臭氧(臭氧投加量为600 mg/L)	6.5	15.6	13.4
紫外/ H_2O_2	5.4	10.5	8.8
紫外/臭氧/ H_2O_2 (臭氧投加量为300 mg/L)	8.6	21.2	19.4

图2为紫外/臭氧/ H_2O_2 工艺处理母液时COD和TOC的变化。可知,前30 min出水COD浓度下降较快,之后下降速度变慢。分析原因,前30 min水中易氧化物质被臭氧、 H_2O_2 直接氧化为 H_2O 和 CO_2 ,或者分解为小分子有机酸等。30 min后,水中污染物已经不能被臭氧或 H_2O_2 直接氧化,只有通过UV与臭氧、 H_2O_2 耦合产生的 $\cdot\text{OH}$ 来降解污染物,所以去除速率较初期有所下降;同时水中负离子浓度高,

对存在时间极短的 $\cdot\text{OH}$ 影响更明显,从而影响氧化降解水中污染物的效率。所以降低盐浓度除了满足母液回流系统盐含量的要求外,还可以提高羟基自由基利用率。

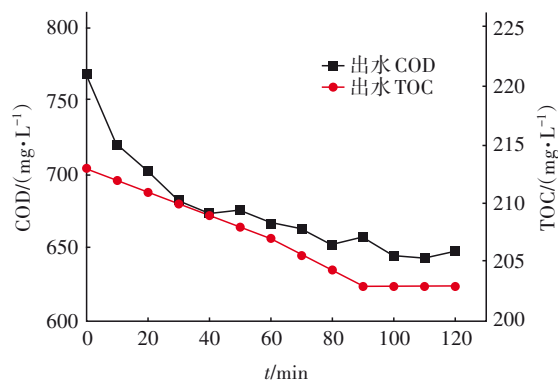


图2 紫外/臭氧/ H_2O_2 工艺处理母液时COD和TOC的变化

Fig.2 Change of COD and TOC in mother liquor treated by UV/ozone/ H_2O_2 process

2.3 冷却—紫外高级氧化工艺效能分析

取3 L蒸发母液,经过 -5°C 冷却预处理后,再采用紫外/臭氧/ H_2O_2 工艺进行处理,结果见表3。

表3 冷却—紫外高级氧化工艺效能

Tab.3 Cooling and ultraviolet advanced oxidation process efficiency

试验序号	紫外辐照时间/h	臭氧投加量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2O_2 投加量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	反应时间/h	COD去除率/%	TOC去除率/%
1	2	576	0.34	2	26.8	24.3
2	2	576	0.68	2	39.2	37.1
3	2	576	1.36	2	39.4	37.3
4	2	480	0.68	2	30.6	27.3
5	2	672	0.68	2	41.7	38.4
6	2(间断)	600	0.75	4	41.5	39.4
7	3(间断)	600	0.75	4	48.2	44.8
8	4	600	0.75	4	48.9	45.6

从试验1、2、3可以看出,在臭氧投量和辐照时间相同的条件下, H_2O_2 投加量为0.68 g/L时较适宜,再增加其投加量对提高有机物去除率的作用不大;在辐照时间和 H_2O_2 投加量相同的条件下,当臭氧投加量为576 mg/L时对有机物的去除效果较好,继续增加投加量,对有机物的去除效果提高不明显。当 H_2O_2 和臭氧的投加比(质量比) $>1:1.18$ 时,系统可以获得较好的处理效果。分析UV辐照时间对组合

工艺去除污染物效果的影响时,选取辐照时间为2、3、4 h,发现反应3 h后,继续延长紫外辐照时间对污染物的去除效果提高不明显。相较于辐照3 h,辐照4 h时COD、TOC去除率仅提高不到1%,因此确定最佳反应时间为3 h。试验5与试验6对COD和TOC的去除效果差别不大,说明主要通过羟基自由基氧化实现对污染物的去除。试验6与试验7说明辐照时间才是去除污染物的关键。

2.4 影响因素分析

由于该母液中盐的种类较为复杂,所以只考察了普适性较好的因素——温度对脱盐效果的影响。降温时,饱和盐溶液中的溶解盐会以结晶形式析出。不同盐的溶解度在不同温度下有所不同,降低相同温度时,析出量的差别也较大。析出的盐应该在低温下尽快分离,温度升高后,盐会重新溶解。如果能够根据水中主要盐成分制定脱盐降温方案及其他辅助方法,会有更好的处理效果。

其次考察了盐含量对高级氧化工艺去除有机物的影响。污水中盐含量的高低对羟基自由基氧化有机物的影响显著。在紫外/臭氧/H₂O₂组合工艺中,H₂O₂投加量、臭氧投加量、辐照时间是影响污染物去除率的关键因素。合理的臭氧和H₂O₂投量以及辐照时间是提高紫外高级氧化法效率的关键。

3 结论

盐含量和COD浓度是母液能否回流的关键因素。直接通过紫外高级氧化法去除蒸发母液COD的难度较大,冷却可以大幅降低其中的盐含量,通过冷却处理后,可以极大地提高紫外高级氧化法去除COD的效率。去除部分盐及COD的蒸发母液可以满足回流蒸发系统要求,从而实现零排放。

参考文献:

- [1] 吴龙,王博,郝以党,等. 危险废物处理现状和探讨[J]. 环境卫生工程, 2017, 25(3):25-27, 30.
WU Long, WANG Bo, HAO Yidang, *et al.* Current situation and discussion of hazardous waste treatment [J]. Environmental Sanitation Engineering, 2017, 25 (3):25-27, 30(in Chinese).
- [2] 朱映,张洁茹. 危险废物处理现状与处理方法[J]. 环境与发展, 2018,30(10):250-251.
ZHU Ying, ZHANG Jieru. Hazardous waste treatment

status and treatment methods [J]. Environment and Development, 2018,30(10):250-251(in Chinese).

- [3] 肖双全,马吉亮,李晓军,等. 工业废水焚烧处理工艺综述[J]. 工业水处理,2012,32(6):16-19,85.
XIAO Shuangquan, MA Jiliang, LI Xiaojun, *et al.* Review of the incineration process for the treatment of industrial wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(6):16-19,85(in Chinese).
- [4] 石枫华,马军. 臭氧化和臭氧催化氧化工艺的除污效能[J]. 中国给水排水,2004,20(3):1-4.
SHI Fenghua, MA Jun. Organics removal efficiency of ozonation and ozone catalytic oxidation process [J]. China Water & Wastewater, 2004, 20 (3) : 1-4 (in Chinese).
- [5] 邵青,王颖,李晶,等. 紫外/臭氧工艺在水处理中的技术原理及研究进展[J]. 中国给水排水,2019,35(14):16-23.
SHAO Qing, WANG Ying, LI Jing, *et al.* Technical principle and research progress of UV/O₃ process in water treatment [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(14):16-23(in Chinese).
- [6] 刘建广,张春阳,张晓健,等. 亚硝酸盐氮对臭氧氧化有机物的影响研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(3):84-87.
LIU Jianguang, ZHANG Chunyang, ZHANG Xiaojian, *et al.* Impact of nitrite nitrogen on organic matter oxidation by ozone [J]. China Water & Wastewater, 2007, 23(3):84-87(in Chinese).
- [7] 张奎山,李继,郭召海,等. 饮用水预臭氧化工艺对氨氮的影响[J]. 中国给水排水, 2005, 21(8):41-43.
ZHANG Kuishan, LI Ji, GUO Zhaohai, *et al.* Influence of preozonation process on ammonia nitrogen in drinking water treatment [J]. China Water & Wastewater, 2005, 21(8):41-43(in Chinese).
- [8] LIU Z, HOSSEINZADEH S, WARDENIER N, *et al.* Combining ozone with UV and H₂O₂ for the degradation of micropollutants from different origins: lab-scale analysis and optimization [J]. Environmental Technology, 2019, 40(28):3773-3782.

作者简介:郝润秋(1984—),男,山东德州人,硕士,工程师,研究方向为污水处理及资源化利用。

E-mail:haorunqiu@163.com

收稿日期:2020-05-20

修回日期:2020-06-22

(编辑:任莹莹)