

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.06.018

## 膜芬顿+BAC/BAF工艺用于RO浓水深度处理

刘建林, 谢杰, 陈嘉豪  
(中信环境技术有限公司, 广东 广州 510665)

**摘要:** 针对污水处理及回用系统中反渗透(RO)浓水的有机污染物含量高、色度高、含盐量高、可生化性差等传统技术难以处理的特点,采用膜芬顿+BAC/BAF新型组合工艺进行处理。该组合工艺应用于印染废水处理及回用的中试结果表明,膜芬顿对COD的去除效果显著,不同加药量可使出水的可生化性有不同程度的提升,BAC/BAF能进一步降解废水中剩余的可生化有机物,包括有机氮。对TN的去除效果很大程度上取决于废水中可生化降解COD的量。膜芬顿+BAC/BAF组合工艺可高效去除多种污染物组分、运行成本低、工艺运行稳定、抗冲击能力强,最终出水COD、TP、TN、NH<sub>3</sub>-N等可分别降至20~40、<0.1、5~9、<0.5 mg/L,相应去除率分别达到86.0%、97.9%、69.3%、90.5%。

**关键词:** RO浓水; 膜芬顿; BAC; BAF

**中图分类号:** TU992.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)06-0108-05

## Application of Membrane Fenton/BAC/BAF Integrated Process in Advanced Reverse Osmosis Brine Treatment

LIU Jian-lin, XIE Jie, CHEN Jia-hao  
(Citic Envirotech Ltd., Guangzhou 510665, China)

**Abstract:** A newly invented integrated wastewater treatment process comprised of membrane Fenton/BAC/(or) BAF was adopted to treat the concentrated brine from the reverse osmosis in water reclamation system. The brine was characterized as containing high concentration organics, high color, high salinity and poor biodegradability, which was often found difficult to treat using conventional technologies. The novel process was experimented in a textile industrial wastewater treatment and recycling plant. Pilot-scale test results showed that membrane Fenton exhibited remarkable performance on COD removal. In addition, the biodegradability of effluent was significantly improved in line with the dosage of Fenton reagents. As a result, the downstream BAF or BAC could completely degrade more biodegradable organics including organic nitrogen in membrane Fenton effluent, and the removal efficiency of TN very much depends on the amount of biodegradable COD in membrane Fenton effluent. The combined process of membrane Fenton/BAC/BAF had the advantages such as excellent removal of wide range of pollutants, low treatment cost, stable operation and resilience to load fluctuation. The RO brine treatment produced excellent final effluent quality, for example, COD, TP, TN and NH<sub>3</sub>-N were reduced to 20–40 mg/L, less than 0.1 mg/L, 5–9 mg/L and less than 0.5 mg/L, with removal efficiencies up to 86.0%, 97.9%, 69.3% and 90.5%, respectively.

通信作者: 刘建林 E-mail: jerryliu@citicenvirotech.com

**Key words:** reverse osmosis brine; membrane Fenton; BAC; BAF

反渗透(RO)浓水具有有机污染物含量高、可生化性差、含盐量高、硬度高、毒性大等特点,针对此类高浓度的难处理废水,直接采用生物法处理时,因原水可生化性差导致处理效果较差,现有常用技术包括混凝沉淀、活性炭吸附、芬顿(Fenton)及类芬顿氧化、臭氧氧化、光催化氧化、超声氧化、电化学氧化等,均存在一定的应用局限<sup>[1-7]</sup>。膜芬顿技术是在充分发挥芬顿技术优势的基础上,克服传统芬顿的缺陷,开发出的一种新类芬顿技术,具有高效去除难生物降解溶解性COD、TSS、总磷(TP)、F<sup>-</sup>,可提升废水可生化性等特点。通过膜芬顿与BAF/BAF的联合工艺,解决低成本的生化法处理难降解有机废水效果差与高效的高级氧化工艺处理成本高的矛盾,取长补短,充分发挥各技术优势<sup>[8]</sup>,是目前为止处理RO浓水具有前景的新型组合技术之一。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验水质

广东省某印染工业废水处理厂目前共处理10家印染企业的生产废水。废水经过常规污水处理流程后,一部分达标排放,另一部分进入回用水处理流程。后者采用较为主流的UF+RO工艺,RO浓水产量为8 500 m<sup>3</sup>/d, COD为150~250 mg/L,总氮(TN)为23.0~35.0 mg/L,氨氮(NH<sub>3</sub>-N)为4.0~10.0 mg/L, TP为1.5~4.0 mg/L,碱度为1 200~1 500 mg/L,硬度为340~500 mg/L,氯离子为3 000~4 000 mg/L,电导率为12.0~13.0 mS/cm,含盐量(TDS)为9 000~12 000 mg/L。

### 1.2 工艺流程及运行参数

采用膜芬顿+BAC和(或)BAF组合工艺对RO浓水进行处理,中试处理水量约20 m<sup>3</sup>/d,工艺流程见图1。

膜芬顿系统平均进水流量为0.66 m<sup>3</sup>/h,反应pH为3.5~5.0,污泥浓度为4 000~8 000 mg/L,ORP为250~480 mV。双氧水(100%)和进水COD的质量比为1:1,Fe<sup>2+</sup>与双氧水(100%)的质量比为1.5:1。产水周期:产9停1,瞬时通量为30 L/(m<sup>2</sup>·h),回流量与产水流量之比为3:1,回流泵流量为2.2~2.5 m<sup>3</sup>/h,标准状态下总流量为13 m<sup>3</sup>/h。膜清洗周期为1次/(1~7) d,反洗流量和产水流量之比为1:1,

清洗药剂1(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)为10 000~15 000 mg/L,清洗药剂2(次氯酸钠或双氧水)为500~1 000 mg/L。产水储存箱内pH为6.0~6.5。BAC进水流量为30~40 L/h,空床停留时间为60~90 min。BAF进水流量为30~40 L/h,空床停留时间为180~210 min。

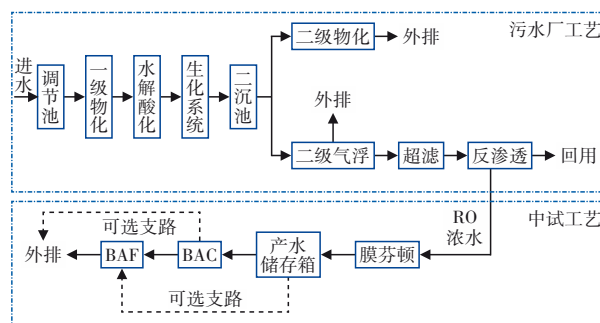


图1 工艺流程

Fig.1 Flow chart of RO brine treatment process

### 1.3 试验方法

① 通过膜芬顿+BAC/BAF工艺组合,研究膜芬顿在不同加药量情况下,膜芬顿出水可生化性的提升情况,以及组合工艺的去除效果;

② 通过膜芬顿+BAC+BAF工艺组合,评估系统整体去除效果和优选工艺路线。

## 2 结果与讨论

根据前期研究成果,膜芬顿对于不可生物降解的溶解性COD和TP具有优异的处理效果,当RO浓水平均COD约为150 mg/L时,出水COD能稳定达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级A标准,TP能稳定达到地表Ⅲ类水标准,TSS几乎为零。除此之外,膜芬顿还能显著提升出水的可生化性,RO浓水与膜芬顿出水的不可生化COD占比分别为83%和40.3%,且通过膜芬顿处理后,RO浓水不可生化COD从121.22 mg/L降至膜芬顿出水的25.74 mg/L<sup>[1]</sup>。此外,膜芬顿出水不含有悬浮物,非常适用于联合类似BAC/BAF填料床等后续生物工艺进行BOD<sub>5</sub>、TN和NH<sub>3</sub>-N的去除,进一步提升水质。

### 2.1 膜芬顿+BAF/BAC运行效果

#### 2.1.1 COD处理效果

对COD的去除效果如图2所示。

第①阶段(第0~18天),Fe<sup>2+</sup>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的投加量分

别为 277、178 mg/L 时,芬顿反应的 ORP 为 450~480 mV。BAF/BAC 的 COD 去除率为 20%~50%, 去除 COD 绝对值为 18.21~18.6 mg/L, 平均去除率为 30%, 正常运行情况下,出水 COD 为 20~40 mg/L。与此同时,分别评估了膜芬顿进、出水的可生化性,膜芬顿进、出水的可生化 COD 占比分别为 17%、59.7%,最终不可生化的 COD 分别为 121.22、25.74 mg/L,膜芬顿可显著提升污水的可生化性。第②阶段(第 19~28 天),降低  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量分别至 50、75 mg/L 时,芬顿反应的 ORP 为 250~300 mV,平均去除 COD 约 8.69~11.23 mg/L, COD 去除率为 5%~7%。在此阶段取样分析,膜芬顿进、出水的不可生化 COD 分别为 101.3、104.3 mg/L。究其原因,可能是在降低芬顿药剂投加量的情况下,芬顿反应的 ORP 降低,氧化性不足以提高出水可生化性。在第③阶段(第 29~42 天)  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量分别为 100、150 mg/L 时,芬顿反应的 ORP 为 300~350 mV,平均去除 COD 为 12.12~15.12 mg/L, COD 去除率为 7%~9%,此阶段膜芬顿进水的不可生化 COD (197.58 mg/L) 反而比原水 (188.21 mg/L) 高,可能是长达 28 d 的生化试验中,微生物衰亡产生了额外不可生物降解的 COD;膜芬顿出水 COD 为 115.81 mg/L (其中不可生化降解的部分为 110.66 mg/L),相较于第②阶段,可生化性有一定提升。第④阶段(第 43~67 天)  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量分别为 150、150 mg/L,芬顿反应的 ORP 为 380~430 mV,平均去除 COD 为 24.81~25.63 mg/L, COD 平均去除率约 11%~17%,从 COD 的去除效果来看,出水可生化性相较于第③阶段又有一定提升。

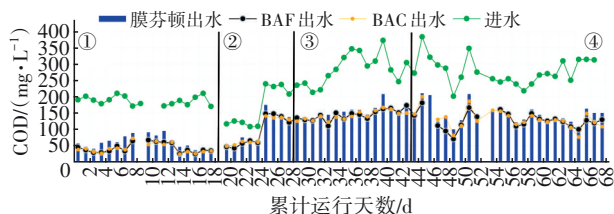


图2 膜芬顿+BAF/BAC 工艺对 COD 的去除效果

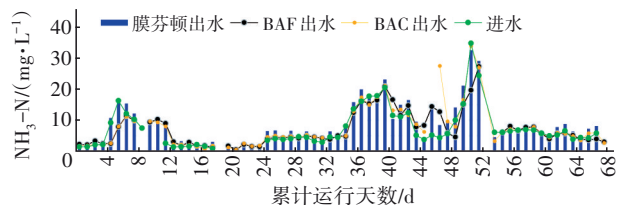
Fig.2 Removal efficiency of COD by membrane Fenton+BAF/BAC

综上所述,随着芬顿加药量逐步加大,芬顿反应的 ORP 也逐步提升,膜芬顿出水的可生化性越来越好,BAF/BAC 对 COD 的去除率相应逐步提升。因此,BAF/BAC 对 COD 的去除率与膜芬顿出水的可生

化性有关。

### 2.1.2 $\text{NH}_3\text{-N}$ /TN 的处理效果

对  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除效果如图 3 所示。

图3 膜芬顿+BAF/BAC 工艺对  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除效果Fig.3 Removal efficiency of  $\text{NH}_3\text{-N}$  by membrane Fenton+BAF/BAC

膜芬顿出水的  $\text{NH}_3\text{-N}$  相较于进水略有升高,这是因为伴随着 COD 的去除,部分有机氮在羟基自由基的强氧化作用下转化为  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,使得膜芬顿出水  $\text{NH}_3\text{-N}$  高于进水,  $\text{NH}_3\text{-N}$  增幅取决于进水有机氮的含量。对于 BAF/BAC,第①阶段(第 0~18 天)相较于第②、③、④阶段,表现为较好的去除效果,其中  $\text{NH}_3\text{-N}$  平均去除约 1~2 mg/L, 平均去除率约 20%~30%。此阶段膜芬顿出水的可生化性较好,有相对多的碳源供硝化菌及反硝化菌生长,微生物活性较好,因此去除效率较高,但由于 BAF/BAC 均未曝气且进水  $\text{NH}_3\text{-N}$  也较低,因此去除  $\text{NH}_3\text{-N}$  的绝对值不高。第 24~54 天,随着  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度的增加,  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率有提高趋势;第 55 天开启曝气,经过几天的适应期,第 64 天开始,对  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除效果有明显提升,  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除绝对值为 3~5 mg/L,出水  $\text{NH}_3\text{-N}$  约 3 mg/L,去除率为 25%~30%。

对 TN 的去除效果如图 4 所示。

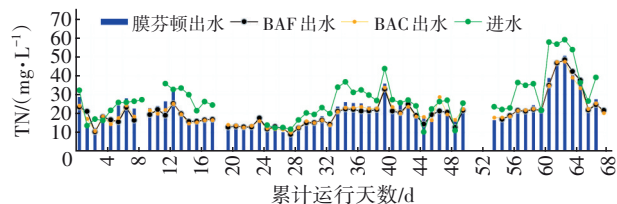


图4 膜芬顿+BAF/BAC 工艺对 TN 的去除效果

Fig.4 Removal efficiency of TN by membrane Fenton+BAF/BAC

膜芬顿对 TN 有一定的去除效果,去除率为 15%~40%,平均去除率约 22%。分析总氮的去除机理,高浓度铁泥的强化混凝吸附作用,可能是主要的去除机制。研究发现,与 COD 的吸附相似, TN 的吸附量会随着硫酸亚铁的投加量增加而增大。对



于BAF/BAC,第①阶段相较于第②、③、④阶段,均有较好的去除效果,平均去除TN绝对值约2~3 mg/L,去除率约20%~30%。第②、③、④阶段,TN的去除效果不明显,约为10%,主要是可生化COD(即碳源)的缺乏导致TN的去除效果微弱。

综上所述,虽然 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN在第①阶段有相对明显的去除效果,但总体效果不明显,主要是因为膜芬顿的出水COD已较低,未能提供足够的碳源去除TN。而 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果不明显,除了微生物活性不高外,系统未曝气,溶解氧不足应是另一原因,后期虽然提供曝气,但进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 较低,决定了去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的绝对值不会很高。

### 2.1.3 BAF/BAC处理效果的统计分析

考虑到原水的污染物浓度波动很大,为了更直观地评估BAF/BAC的处理效果,将所有数据进行统计分析,结果如图5所示。BAF/BAC出水相较于膜芬顿出水,COD、TOC、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 均有一定的去除效果,说明膜芬顿与生物联合技术处理RO浓水具有技术可行性。调整工艺组合以期达到COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP、F<sup>-</sup>等的高效去除将是下一阶段的研究重点。

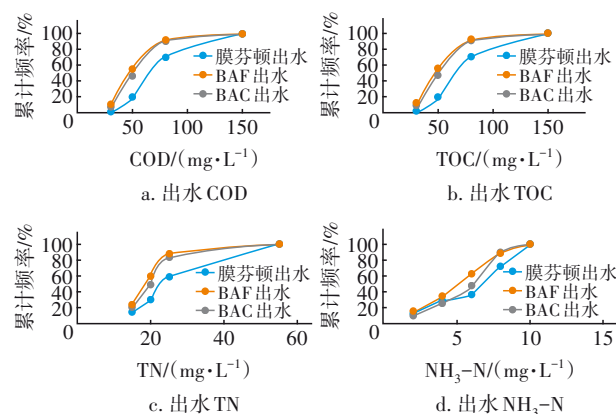


图5 BAF/BAC出水水质与膜芬顿出水水质的比较

Fig.5 Comparison of effluent quality between BAF/BAC and membrane Fenton

## 2.2 膜芬顿+BAC+BAF运行效果

在前期研究基础上,将膜芬顿+BAC+BAF串联运行,并在BAC进水管处以C/N为4~5投加碳源,保持BAC的出水溶解氧为1.0 mg/L,BAF出水溶解氧为2~3 mg/L。利用BAC去除TN,再利用BAF进一步去除COD及 $\text{NH}_3\text{-N}$ ,运行约1个月。

### 2.2.1 COD、TP、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN去除效果

膜芬顿+BAC+BAF工艺对COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP的去除效果如图6所示。

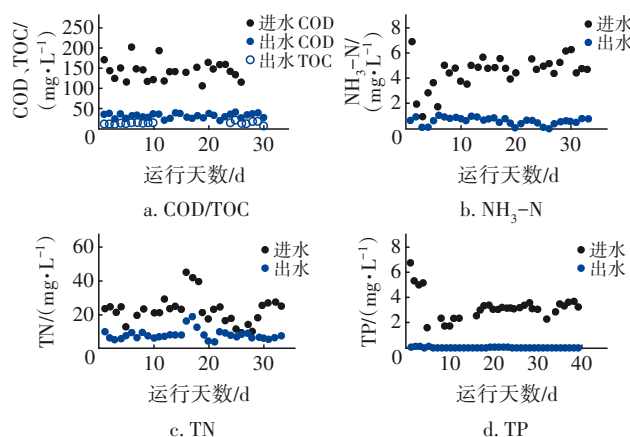


图6 膜芬顿+BAC+BAF对COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP的去除效果

Fig.6 Removal efficiency of COD,  $\text{NH}_3\text{-N}$ , TN, TP by membrane Fenton+BAC+BAF

当进水COD平均为150 mg/L时,出水COD维持在20~40 mg/L,COD去除率达到86%。与前面的研究结论相吻合,BAC+BAF几乎能将全部的可生化COD降解完毕。进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均为2~8 mg/L时,出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 基本<0.5 mg/L,去除率达90.5%;当进水TN平均为14~31 mg/L时,出水TN可维持在5~9 mg/L,去除率达69.3%;对TP的去除稳定,出水TP保持在0.1 mg/L以下,去除率为97.9%;膜芬顿的铁泥浓度非常高, $\text{Fe}^{3+}$ 含量高,对TP有很好的吸附去除效果。后续BAC+BAF对TP还有进一步的去除作用。

### 2.2.2 F<sup>-</sup>的去除效果

该工艺对F<sup>-</sup>的去除效果如图7所示。根据统计分析,出水F<sup>-</sup><0.5 mg/L的占比约64%,出水F<sup>-</sup>为0.5~0.7 mg/L的占比29%。膜芬顿因其高污泥浓度的技术特征,可将F<sup>-</sup>去除至较低水平,相较于常规工艺,例如通过投加钙盐、铝盐、铁盐等可将高浓度的F<sup>-</sup>去除,但是由于这些金属盐类溶解度较高,出水F<sup>-</sup>难以达到很低的排放要求。

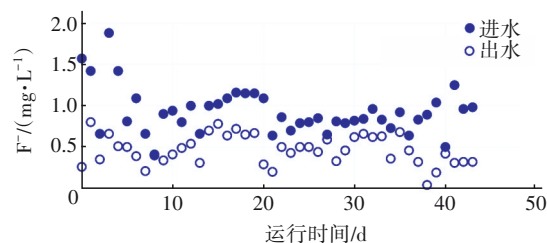


图7 膜芬顿+BAC+BAF工艺对F<sup>-</sup>的去除效果

Fig.7 Removal efficiency of F<sup>-</sup> by membrane Fenton+BAC+BAF

## 2.3 经济效益分析

该工艺运行费用包括药剂费用1.85元/m<sup>3</sup>、膜

清洗费用0.16元/m<sup>3</sup>、污泥处置费用0.34元/m<sup>3</sup>,总费用为2.35元/m<sup>3</sup>。相较于现有RO浓水的处理技术,该工艺的处理成本大幅降低。

### 3 结论

① 膜芬顿后接BAF或BAC组合工艺对RO浓水的COD去除效果显著,对TN的去除取决于膜芬顿出水的可生化性。随着加药量的逐步升高,膜芬顿反应ORP逐步提升,出水的可生化性相应逐步改善。

② 膜芬顿+BAC+BAF组合工艺可高效去除RO浓水中不可生物降解的COD、TP、TSS及各种有害阴离子(比如F<sup>-</sup>)、TN、NH<sub>3</sub>-N,可实现RO浓水的高标准达标排放或者回用。

③ 膜芬顿+BAC+BAF组合工艺运行费用相较于现有RO浓水的处理技术,处理成本可大幅降低。

### 参考文献:

- [1] 刘建林,谢杰.膜芬顿技术在污水深度处理中的应用[J].中国给水排水,2020,36(22):145-151.  
LIU Jianlin, XIE Jie. Application of membrane Fenton coupling technology in wastewater advanced treatment [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(22): 145-151(in Chinese).
- [2] 韩小刚,韩立辉,陈星,等. AO/OAO/Fenton 两级生物法处理工业园区内焦化废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35(2): 53-57.  
HAN Xiaogang, HAN Lihui, CHEN Xing, et al. Design of coking wastewater treatment by two-stage biological process of AO+OAO+Fenton in industrial park [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(2): 53-57 (in Chinese).
- [3] 黄芳芳,李金城,渠帅,等. 反渗透浓缩液处理技术的现状与进展[J]. 净水技术,2017,36(7):40-44,50.  
HUANG Fangfang, LI Jincheng, QU Shuai, et al. Present situation and progress of treatment technology for reverse osmosis concentrates (ROC) [J]. Water Purification Technology, 2017, 36(7): 40-44, 50 (in Chinese).
- [4] JAAFARZADEH N, TAKDASTAN A, JORFI S, et al. The performance study on ultrasonic/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 256(15): 462-470.
- [5] 刘静,王杰,孙金城,等. Fenton 及改进 Fenton 氧化处理难降解有机废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2015, 41(2): 6-10.  
LIU Jing, WANG Jie, SUN Jincheng, et al. Research advances in Fenton and improvements of the Fenton oxidation process for organic wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(2): 6-10 (in Chinese).
- [6] CLARIZIA L, RUSSO D, SOMMA I D, et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 358-371.
- [7] 刘俊,梅荣武,李军,等. 流化床/Fenton 法处理制药废水研究[J]. 中国给水排水, 2013, 29(3): 70-73.  
LIU Jun, MEI Rongwu, LI Jun, et al. Treatment of pharmaceutical wastewater by fluidized bed/Fenton process [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(3): 70-73 (in Chinese).
- [8] 宋相和. 高级氧化+生化组合工艺处理炼化反渗透浓水[J]. 环保科技, 2019, 25(3): 17-20.  
SONG Xianghe. Treatment of refinery reverse osmosis concentrated water by advanced oxidation+biochemical combination process [J]. Environmental Protection and Technology, 2019, 25(3): 17-20 (in Chinese).

**作者简介:**刘建林(1968—),男,山东滕州人,博士,专业特长包括膜法水处理技术、高难度工业废水治理技术、固废处理和处置技术以及其他环境工程领域,主要从事技术研发、工艺设计、水务运营、项目管理及生产经营等相关工作。

**E-mail:** jerryliu@citicenvirotech.com

**收稿日期:** 2021-12-16

**修回日期:** 2022-03-21

(编辑:衣春敏)