

技术总结

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2024. 09. 006

# 焦化废水膜分离浓水再浓缩减量化中试研究

金常林

(北京首钢国际工程技术有限公司 北京市冶金三维仿真设计工程技术研究中心, 北京 100043)

**摘要:** 焦化废水回收过程中产生的浓缩液再回收及零排放需求越来越迫切。基于此,提出采用臭氧+电催化氧化+碟管式反渗透膜(DTRO)工艺来实现焦化废水膜分离回收后,剩余浓水再浓缩减量化;在进水量为 $1.0\text{ m}^3/\text{h}$ 条件下,控制臭氧量为 $200\text{ g/h}$ 、电催化氧化电极析氧电位为 $2.1\sim 2.4\text{ V}$ 及高压DTRO产水压力等级为 $6.8\text{ MPa}$ 进行试验。结果表明,臭氧+电催化氧化+DTRO工艺对COD的去除率达到 $94.96\%$ ,废水平均回收率达到 $80.5\%$ ,平均脱盐率达到 $98\%$ 以上;DTRO化学清洗周期不少于1个月且性能恢复好。产水水质稳定达到《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T 50050—2017)中的再生水用于间冷开式循环冷却水系统补充水的水质标准。

**关键词:** 焦化废水; 再浓缩减量; 臭氧; 电催化氧化; DTRO; 膜分离

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)09-0031-04

## Pilot Study on Re-concentration and Reduction of Concentrated Liquid from Membrane Separation of Coking Wastewater

JIN Chang-lin

(Beijing Metallurgical 3D Simulation Design Engineering Technology Research Center, Beijing Shougang International Engineering Technology Co. Ltd., Beijing 100043, China)

**Abstract:** The demand for further recovery and zero discharge of the concentrated liquid produced in the recovery process of coking wastewater has become more pressing. In this study, the process consisting of ozonation, electrocatalytic oxidation and dish tube reverse osmosis membrane (DTRO) was proposed to concentrate and reduce the residual concentrated liquid from coking wastewater after membrane separation. The experiment was carried out with the following parameters: influent flow of  $1.0\text{ m}^3/\text{h}$ , ozone concentration of  $200\text{ g/h}$ , oxygen evolution potential of electrocatalytic oxidation electrode of  $2.1\sim 2.4\text{ V}$  and high-pressure DTRO water production pressure of  $6.8\text{ MPa}$ . The process demonstrated the removal rate of  $94.96\%$  for COD. The average wastewater recovery rate reached  $80.5\%$ , and the average desalination rate was more than  $98\%$ . The chemical cleaning cycle of DTRO was not less than 1 month and good recovery performance was obtained. The quality of the produced water stably met the quality requirement of reclaimed water used as make-up water for intercooled open circulating cooling water system specified in *Code for Design of Industrial Recirculating Cooling Water Treatment* (GB/T 50050—2017).

**Key words:** coking wastewater; re-concentration and reduction; ozonation; electrocatalytic oxidation; DTRO; membrane separation

焦化废水水质复杂,水体中的有机物较难降解,膜污染严重,造成膜分离浓水再浓缩减量化及废水回收利用十分困难。目前,焦化废水的处理方法主要包括芬顿氧化、催化氧化、气浮和生物处理等,但COD去除率较低,仅为60%~70%<sup>[1]</sup>。普通的反渗透膜分离工艺的水回收率仅为50%~60%,膜污染严重<sup>[2]</sup>。因此,需要寻求一种可靠的工艺来实现焦化废水膜分离浓水的再浓缩减量化,以实现焦化废水处理领域碳达峰的目标。

高级氧化可以高效降解有机物,例如臭氧催化氧化技术具有可去除难降解有机物、能耗低<sup>[3-4]</sup>、有机矿化率高<sup>[5]</sup>等优点。因此,很多焦化厂采用高级氧化法或其组合处理方式以提高COD去除率。焦化废水浓缩液中含有较高浓度的氯离子等无机盐和有机物<sup>[6]</sup>,因此需要进一步进行减量化处理,而碟管式反渗透膜(DTRO)抗冲击负荷能力强,可以处理溶解性总固体(TDS)和COD较高的废水,膜组件抗污染能力强,膜通量高,浓盐水回收率可以达到80%<sup>[7]</sup>,目前已广泛应用于高盐、高污染物含量废水<sup>[8-9]</sup>的处理。

笔者采用臭氧+电催化氧化+碟管式反渗透膜(DTRO)工艺探究焦化废水膜分离浓水再浓缩减量化的可行性,分析臭氧+电催化氧化工艺对COD的去除能力,考察DTRO对焦化废水膜分离浓水的回收能力、有机物去除效果、膜污堵情况及清洗周期的影响,旨在为焦化废水的膜分离浓水再浓缩减量化工程提供参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 进水水质

试验进水为某焦化厂产生的焦化废水膜分离后的一级反渗透浓水,TDS为17.42~19.05 g/L,COD为208~255 mg/L,氨氮平均浓度为191 mg/L,总氮平均浓度为203 mg/L,总磷平均浓度为1.58 mg/L,pH平均为7.64,悬浮物平均浓度为2.2 mg/L,挥发酚平均浓度为0.016 mg/L,硫化物平均浓度为0.021 mg/L,氰化物平均浓度为0.08 mg/L,石油类平均浓度为0.35 mg/L。

### 1.2 试验装置

在臭氧+电催化氧化+DTRO工艺中,臭氧氧化单元的有效容积为500 L,采用空气源臭氧发生器。臭氧发生量为200 g/h,控制臭氧氧化出水中的臭氧

浓度小于0.5 mg/L,经电催化氧化处理后出水臭氧浓度低于0.1 mg/L,避免臭氧对DTRO的氧化;电催化氧化单元采用钛基复合电极,有效容积为1 100 L,电流为0~5 000 A,电压为0~5 V<sup>[10]</sup>,阳极的析氧电位高达2.1~2.4 V。高压DTRO单元的处理能力为0.5~1.5 m<sup>3</sup>/h,稳定产水压力等级为6.8 MPa。臭氧+电催化氧化工艺主要实现对废水中COD的去除,DTRO膜分离主要是对浓水进行浓缩减量化,实现盐分的去除。工艺流程如图1所示。

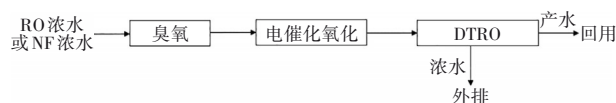


图1 焦化废水处理工艺示意

Fig.1 Schematic diagram of coking wastewater treatment process

### 1.3 分析项目及方法

采用pH及TDS在线分析仪监测pH及盐度;采用重铬酸钾法测定COD;采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮;采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮;采用钒钼磷酸比色法测定总磷;采用4-氨基安替比林分光光度法测定挥发酚;采用亚甲基蓝分光光度法测定硫化物;采用吡啶-盐酸联苯胺比色法测定氰化物;采用红外分光光度法测定石油类。

## 2 结果与讨论

### 2.1 进水量对COD去除率的影响

图2为不同进水量条件下COD的变化。可以看出,进水COD平均为238 mg/L,当进水量为0.5 m<sup>3</sup>/h时,经过臭氧氧化后,出水COD平均为102 mg/L,再经电催化氧化工艺处理后出水COD低于37 mg/L,最低可以降至30 mg/L。当进水量提升至0.8 m<sup>3</sup>/h时,臭氧氧化出水COD平均达到126 mg/L,再经电催化氧化工艺处理后出水COD平均为39 mg/L。当进水量提升为1.0 m<sup>3</sup>/h时,臭氧氧化出水COD平均达到141 mg/L,进一步经过电催化氧化后,出水COD平均为42 mg/L,COD平均去除率达到82.36%。当进水量进一步提高至1.2 m<sup>3</sup>/h时,臭氧氧化出水COD明显升高,平均值为183 mg/L,进一步经过电催化氧化处理后,出水COD较之前明显上升,平均值为97 mg/L,COD平均去除率仅为58.19%。可见,臭氧+电催化氧化工艺能够有效实现膜浓缩废水COD的去除;在特定反应器设计条件下,最大进水量维

持在 1.0 m<sup>3</sup>/h 较适宜,且可保证系统在运行经济的条件下仍保持较高的 COD 去除率。

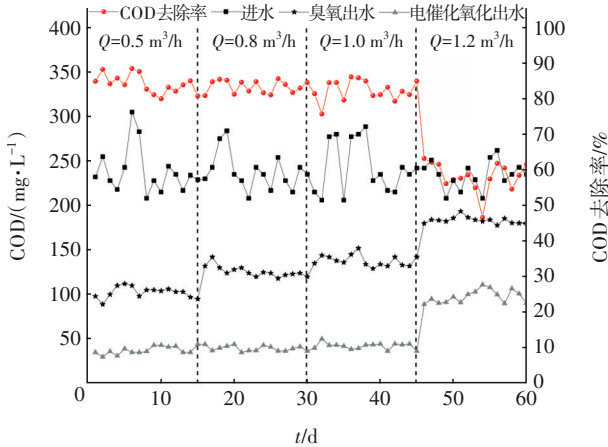


图2 不同进水量条件下COD的变化

Fig.2 Chang of COD concentration under different influent flow conditions

2.2 高压 DTRO 回收浓盐水的效果

采用高压 DTRO 技术回收浓盐水,DTRO 对 COD 的去除效果如图 3 所示。

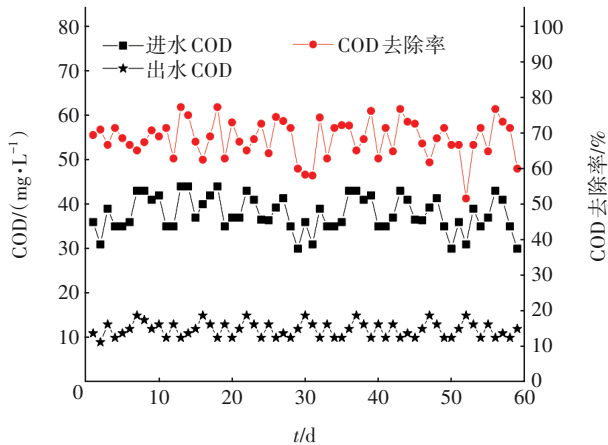


图3 DTRO对COD的去除效果

Fig.3 Removal efficiency of COD by DTRO

由图 3 可知,DTRO 进水 COD 为 31~44 mg/L,经 DTRO 处理后,出水 COD 平均为 12 mg/L,平均去除率可达 68.49%。因此,DTRO 可以通过膜分离进一步实现对废水中 COD 的去除,臭氧+电催化氧化+DTRO 工艺对 COD 的平均去除率可达到 94.96%。

表 1 水质检测结果

Tab.1 Test results of water quality

项目	COD	氨氮	总氮	总磷	悬浮物	挥发酚	硫化物	氰化物	石油类
臭氧出水	126	104.00	138.00	1.10	1.3	0.005	0.017	0.050	0.22
电催化氧化出水	42	34.20	38.90	1.09	1.2	0.003	0.009	0.025	0.15
DTRO 出水	10	2.46	4.68	0.01	0.5	0.001	0.007	—	0.05

经计算,进水 TDS 平均为 18.24 g/L,DTRO 的回收率一直维持在 76%~84.1% 之间,平均回收率达到 80.5%。脱盐率稳定在 98% 以上,回收水含盐量小于 0.36 g/L。普通的高压卷式 RO 膜在处理焦化废水时回收率一般小于 70%<sup>[6]</sup>。

图 4 为 DTRO 运行压力与膜通量的关系。可知,随着系统的长期运行,膜的运行压力逐渐增加,30 d 后,膜的运行压力出现明显上升的趋势,膜通量显著下降。这是由于浓缩液中的一些污染物附着在了膜表面,膜污堵加重,造成了膜通量下降,增加了膜的运行压力。普通的卷式膜在焦化废水处理中的运行时间较短,一般在 1~2 周左右<sup>[6]</sup>,该 DTRO 的化学清洗周期为 1 个月,进行化学清洗后膜通量恢复至正常水平。

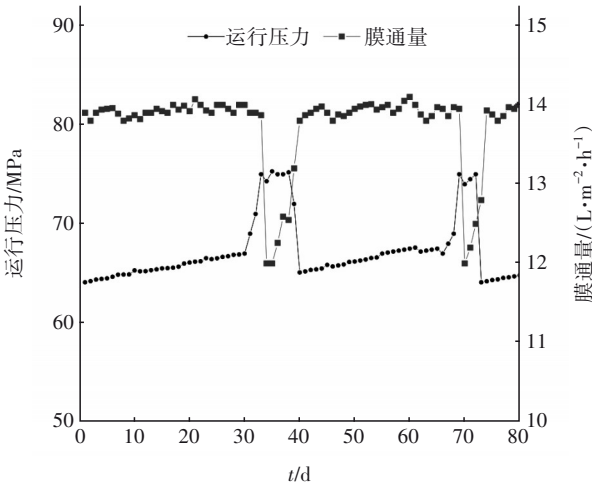


图4 DTRO运行压力与膜通量的关系

Fig.4 Relationship between operating pressure and membrane flux of DTRO

当进水量为 1.0 m<sup>3</sup>/h 时,系统运行稳定后,水质检测结果见表 1。经检测,臭氧出水、电催化氧化出水、DTRO 出水的 pH 分别为 7.66、7.74、7.70。由表 1 可知,臭氧+电催化氧化对 COD、氨氮及挥发酚等均有明显的去除效果,DTRO 进一步实现了污染物的分离,出水水质优于《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T 50050—2017)中的再生水用于间冷开式循环冷却水系统补充水的水质标准。

### 3 结论

臭氧+电催化氧化+DTRO工艺对COD的去除率达到94.96%,废水平均回收率达到80.5%,平均脱盐率达到98%以上,DTRO化学清洗周期不少于1个月且性能恢复好。臭氧+电催化氧化+DTRO工艺运行稳定,出水水质能稳定达到《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T 50050—2017)中的再生水用于间冷开式循环冷却水系统补充水的水质标准,可用于焦化废水膜分离浓水的再浓缩减量化。

### 参考文献:

- [1] 何灿,黄祁,何文丽,等. 臭氧催化氧化深度处理焦化废水的研究及应用[J]. 给水排水, 2020, 46(10): 65-71.  
HE Can, HUANG Qi, HE Wenli, *et al.* Study on ozone catalytic oxidation in advanced treatment of coking wastewater and its application[J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 46(10): 65-71(in Chinese).
- [2] 申亮杰,梁勇,张志远,等. STRO膜处理焦化废水膜浓缩液的中试研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(8): 118-121.  
SHEN Liangjie, LIANG Yong, ZHANG Zhiyuan, *et al.* A pilot-scale treatment on membrane concentrated solution from coking wastewater by STRO membrane[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(8): 118-121(in Chinese).
- [3] 李敏,付丽亚,谭煜,等. 臭氧催化氧化在工业废水处理中的应用进展[J]. 工业水处理, 2022, 42(1): 56-65.  
LI Min, FU Liya, TAN Yu, *et al.* Application progress of catalytic ozonation in industrial effluents treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(1): 56-65(in Chinese).
- [4] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a critical review[J]. Water Research, 2018, 139: 118-131.
- [5] WANG J L, CHEN H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: recent advances and perspective[J]. Science of the Total Environment, 2020, 704: 135249.
- [6] WANG S Z, WANG J L. Treatment of membrane filtration concentrate of coking wastewater using PMS/chloridion oxidation process[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122361.
- [7] 曹迎军. DTRO在煤化工高含盐有机废水处理中的应用[J]. 工业用水与废水, 2021, 52(2): 51-54.  
CAO Yingjun. DTRO application in coal chemical industry high salt-containing organic wastewater treatment[J]. Industrial Water & Wastewater, 2021, 52(2): 51-54(in Chinese).
- [8] 荣斯敏. DTRO工艺在垃圾焚烧发电厂渗滤液膜过滤浓缩液减量化处理中的应用[J]. 广东化工, 2021, 48(17): 143-144.  
RONG Simin. Application of DTRO process in reduction treatment of leachate membrane filtration concentrate in waste incineration power plant[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(17): 143-144(in Chinese).
- [9] 胡振华. DTRO工艺在电解液废水处理中的应用分析[J]. 环境与发展, 2019, 31(1): 70-71.  
HU Zhenhua. Application analysis of DTRO process in electrolyte wastewater treatment[J]. Environment & Development, 2019, 31(1): 70-71(in Chinese).
- [10] 张占勋. 臭氧电催化氧化工艺处理反渗透高盐浓水的研究及应用[D]. 北京:北京林业大学, 2019.  
ZHANG Zhanxun. Research and Application of Ozone Electrocatalytic Oxidation Process for Treatment of Reverse Osmosis High Salt Concentrated Water[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019(in Chinese).

作者简介:金常林(1993- ),男,河北涿州人,硕士,工程师,主要研究方向为污水处理、废水零排放、海水淡化。

E-mail:jinchanglin55@163.com

收稿日期:2022-03-25

修回日期:2022-06-21

(编辑:任莹莹)