

· 技术与应用 ·

文章编号: 1001-5493(2024)04-0339-07

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2024040339

臭氧在反渗透及纳滤工艺浓缩液废水中的工程应用研究与分析*

张仲春**, 赵晓双, 于朝晖

(青岛国林科技集团股份有限公司, 青岛 266101)

摘要: 在反渗透及纳滤等工艺浓缩液废水的处理中, 利用臭氧的强氧化性, 结合其他相应的工艺, 可去除大量的有机物、重金属, 杀死99%以上的细菌等, 将浓缩液处理成可安全排放或回用的废水。臭氧在工程应用中效果显著, 文章通过对不同的臭氧耦合工艺及制取条件等进行改善, 以达到反渗透及纳滤工艺中过滤后的浓缩液废水处理的预期效果。

关键词: 臭氧, 强氧化性, 反渗透及纳滤工艺, 浓缩液, 耦合工艺, 运行条件

中图分类号: X703 **文献标志码:** A

1 前言

目前, 反渗透 (Reverse Osmosis, RO) 及纳滤 (Nanofiltration, NF) 工艺在水处理行业里应用非常广泛, 主要应用于废水、饮用水、瓶装饮料、工业用水处理及海水淡化等领域。

反渗透及纳滤工艺虽然受市场的青睐, 但是受各种各样的因素, 包括进水酸碱度、进水化学需氧量 (COD) 等水质指标, 以及过滤膜的类型、过滤膜的操作条件等的影响, 其产水率不是很高。总体来说, 反渗透及纳滤工艺的产水率为30%~90%, 并且主要取决于具体的应用和要求。在饮用水、瓶装饮料的水质处理和部分工业用水处理领域, 产水率可以达到80%以上; 而在海水淡化领域, 反渗透及纳滤工艺的产水率通常为30%~50%, 而且过滤膜的反洗、更换频率更高。常规反渗透及纳滤工艺的产水率都较低, 将会产生大量的浓缩液废水, 水资源浪费比较严重, 运行成本也很高。膜过滤后的浓缩液废水中含有大量的盐类、金属离子、

高分子有机物、腐殖质、微生物等物质, 其中含苯、萘、菲、蒽等多环芳香族化合物等难降解有机物的浓缩液废水根本无法用传统的好氧和厌氧工艺进行有效处理。

反渗透及纳滤工艺的浓缩液中的这些有害物质或难降解的有机物的COD非常高, 几乎没有可生化性, 甚至含有剧毒物质, 需要进行进一步的处理。常见的处理方法包括化学氧化、生物降解、活性炭吸附等, 以将浓缩液中的有害物质降解或吸附去除。反渗透及纳滤工艺常见的水处理技术包括臭氧氧化、紫外线消毒、氯消毒等。

臭氧高级氧化技术与紫外线消毒、氯消毒等技术相比较, 是一种非常有效的去除COD、无机物、金属离子的技术, 具有化学氧化效率高、反应快、可控制、可回收能量等优势, 已受到市场广泛的关注。并且臭氧与紫外线、双氧水、电磁波、金属催化填料、活性炭等耦合工艺已经应用于很多工程现场, 取得了较好的处理效果。

* 收稿日期: 2023-11-23

作者简介: 张仲春 (1982—), 青岛国林科技集团股份有限公司任职公司战略委员会专家、副总工、工程设计主管。

**通信作者: 张仲春, 362738442@qq.com.

引用本文: 张仲春, 赵晓双, 于朝晖. 臭氧在反渗透及纳滤工艺浓缩液废水中的工程应用研究与分析 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(4): 339-345.

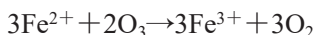
Citation: ZHANG Zhong-chun, ZHAO Xiao-shuang, YU Zhao-hui. Research and Engineering Application Analysis of Ozone in Treating Concentrated Wastewater from Reverse Osmosis and Nanofiltration Processes [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(4): 339-345.

臭氧投加工艺、臭氧的制取及运行条件的改善还能进一步提高臭氧的化学反应效率。

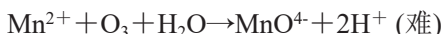
2 臭氧氧化机理

臭氧可以与反渗透及纳滤工艺浓缩液废水中很多金属离子、硫化物、氰化物、氮氧化物等无机物发生反应，化学反应方程式如下。

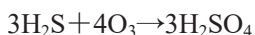
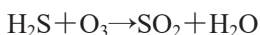
臭氧与亚铁离子的化学反应：



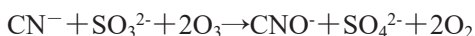
臭氧与 Mn^{2+} 的化学反应：



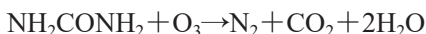
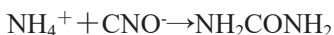
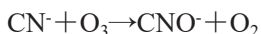
臭氧与硫化物的化学反应：



臭氧与硫氰化物的化学反应：



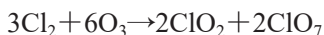
臭氧与氰化物的化学反应：



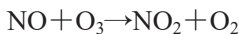
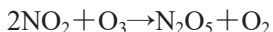
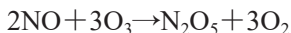
总化学反应：



臭氧与氯的化学反应：

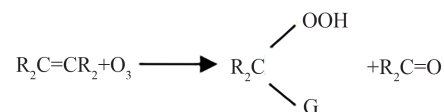


臭氧与氮氧化物的氧化反应过程非常复杂，但实际上最终通过氮的价态变化体现出来，主要的化学反应如下：



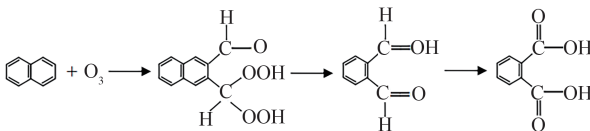
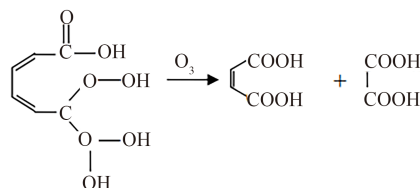
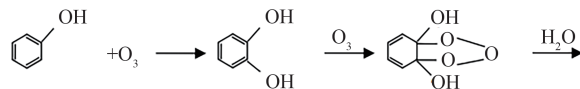
臭氧也可以与反渗透及纳滤工艺浓缩液废水中的很多有机物进行化学反应。臭氧在水溶液中与有机物的化学反应极其复杂，下面仅以部分常见的几种化学反应方程式为例，供参考。

臭氧容易与具有双键的烯烃化合物发生化学反应，化学反应历程描述如下：

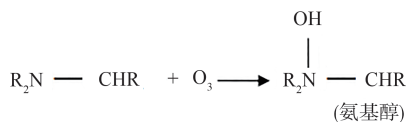
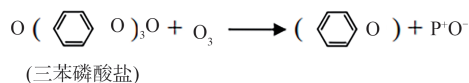
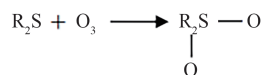


式中：G代表—OH、—OCH₃、—OCCH₃等基团，反应的最终产物可能是单体的、聚合的或交错的臭氧化物的混合体，臭氧化物分解成醛和酸。

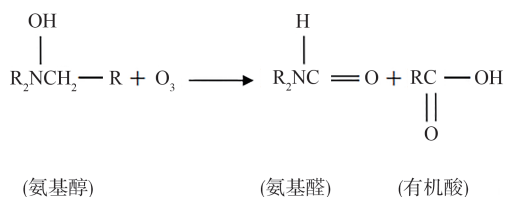
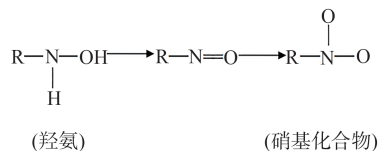
臭氧和芳香族化合物的化学反应较慢，其化学反应速度常数的顺序为苯<萘<菲<嵌二萘<蒽。其化学反应如下：



臭氧与核蛋白(氨基酸)系的化学反应如下：



臭氧与有机氮的化学反应如下：



臭氧在下列混合物发生氧化反应的顺序为链烯烃>胺>酚>多环芳香烃>醇>醛>链烷烃^[1]。

上述化学反应方程式表明,在实际应用过程中,因为在臭氧进行氧化反应过程中生成的有机物(如丙烷、丁烷、甲醇、乙醇等)很难再被臭氧进一步氧化,所以臭氧高级氧化技术反应到一定的时间和程度后,反应的速度和效率明显下降,进而影响污水的最终处理效果。故比较理想的处理方法是将原来难以通过微生物降解的高分子有机污染物,通过臭氧氧化成容易被微生物降解的中间产物,然后再通过一些其他工艺的联合,以及微生物降解工艺等去除这些中间产物^[2]。

3 臭氧高级氧化技术优势及耦合工艺

臭氧高级氧化技术在反渗透及纳滤工艺的浓缩液废水处理方面,具有非常大的优势,具体如下:

- (1) 对有机物的降解无选择性,也比较彻底;
- (2) 化学反应过程易于控制;
- (3) 化学反应时间短;
- (4) 水力停留时间较短。

此外,臭氧高级氧化技术还具有无二次污染、适用范围广、化学氧化反应效率高、可回收能量及有用物质等优点。

目前我国大部分新建的瓶装饮用水和大桶纯净水的生产线,以及改造的一些瓶装饮用水和大桶纯净水的生产线等,多采用反渗透、纳滤和臭氧杀菌法,并开始逐步普及。反渗透及纳滤工艺的浓缩液中细菌、病毒等微生物都严重超标,如果只经过简单的处理就排掉,很有可能会污染现有的生产线。臭氧高级氧化技术可快速灭杀浓缩液中的细菌、病毒等微生物,几乎可杀灭99%的细菌和病毒。臭氧消毒灭菌是急速的,消毒作用在瞬间发生,臭氧杀菌速度是氯的600倍。臭氧可以快速地破坏细菌的细胞壁,并穿过细胞壁进入细菌细胞的内部,快速破坏细菌的脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA),不可逆性地灭杀细菌;臭氧对一些顽强的微生物(如病毒、芽孢等)也有强大的杀伤力,与常规的紫外线杀菌、氯药剂杀菌等技术

不同,臭氧能够彻底杀灭微生物。

目前市场现有的臭氧高级氧化技术与其他工艺联合的方式有很多,例如臭氧+MBR工艺、臭氧+BAF工艺、臭氧+双氧水工艺、臭氧+芬顿工艺、臭氧+紫外线工艺、臭氧+生物活性炭工艺、臭氧+电催化工艺等,以及上述3种甚至多种的工艺耦合,在均相或非均相的状态下反应等。

4 案例分析

臭氧高级氧化技术可以有效降解浓缩液废水中的有机物,包括难降解的有机物和色度物质。臭氧及其产生的活性氧自由基具有较强的氧化能力,可以将有机物氧化分解为水和二氧化碳等无害物质。此外,臭氧高级氧化技术可以降解浓缩液中的氨氮、重金属离子和其他污染物,还可以快速杀菌,从而达到净化水质的目的。

山东理工大学的卢杰、夏交辉、李娜、张慧等4人的发明专利里提到,某炼油厂的反渗透膜工艺浓缩液废水利用了臭氧+H₂O₂+FeSO₄·7H₂O药剂的耦合工艺,COD的去除效果非常明显,去除率最高可达75%。具体如下:针对COD在500~800 mg/L的浓水,在紫外线催化氧化的条件下,采用臭氧、H₂O₂、FeSO₄·7H₂O混合物,其中臭氧的最佳通入量为17 mg/L,H₂O₂的最佳投加量为600 mg/L,FeSO₄·7H₂O的最佳投加量为300 mg/L^[3]。

新疆某生物科技公司年产10万t BDO联产12万t PBAT项目反渗透浓水水质:COD_C≤145 mg/L,TDS≤15000 mg/L,Cl⁻≤6000 mg/L,SO₄²⁻≤2400 mg/L,Ca²⁺≤100 mg/L,SS≤10 mg/L,总硬度+总碱度<1000 mg/L,水温10~30℃,pH=6~9。处理规模:5400 m³/d。处理工艺:反渗透浓水—提升泵—高密除硬(重力流)—臭氧催化氧化池—臭氧接触缓冲池—曝气生物滤池—转盘滤池。最后实测处理效果:COD_C≤105 mg/L,去除率27.6%;臭氧用量(mg/L)与COD_C去除量(mg/L)之比≤2。运行2年后,该公司将最后的臭氧尾气中的氧气进行回收再利用,运行成本直接降低了26.8%,并申请到了当地政府的技改补贴120万元。

山西某焦化公司的浓盐水提盐总承包及运

营项目中,有2股纳滤后的浓水处理。其中纳滤一和纳滤二浓水的水质指标如表1、表2所示。

表1 纳滤一浓水水质

Table 1 Nanofiltration of concentrated water quality

水质指标	浓度 (mg/L)
TDS	125589
COD	792
钠	43515
钙	14
镁	14
NH ₄ ⁺	13
钾	172
氯	2166
硫酸根	79446
碳酸氢根	26
硝酸根	206
氟	17
总硅	15

表2 纳滤二浓水水质

Table 2 Water quality of nanofiltration secondary concentrate

水质指标	浓度 (mg/L)
TDS	89530
COD	90
钠	33941
钙	0
镁	0
NH ₄ ⁺	66
钾	696
氯	50662
硫酸根	100
碳酸氢根	605
硝酸根	3396
氟	64
总硅	33

纳滤一浓水正常水量为11.2 m³/h,最大水量为12.3 m³/h,臭氧实际设计投加量为8 kg/h,采用微孔曝气投加工艺。纳滤二浓水正常水量为11.1 m³/h,最大水量为12.2 m³/h,臭氧实际设计投加量为2 kg/h,采用微孔曝气投加工艺。最后2股浓水均达到国家一级A(COD=50 mg/L)排放指标。

甘肃金昌市某煤化工公司的合成氨工艺废水零排放项目中的膜浓缩段高盐浓水有如下2个

投加点。

1#臭氧氧化池:回用RO浓水,水量85 m³/h,Cl⁻约2800 mg/L,TDS 19000 mg/L,COD 240 mg/L。分2组催化氧化池,采用臭氧微孔曝气+双氧水(投加量50 mg/L)+催化氧化填料的耦合工艺,共投加臭氧60 kg/h。最终验收COD值(连续5 d测试共50组数据)为154.2~165.8 mg/L,最高降低35%;并提高了BC比值,BC平均比值达到0.46(BOD₂₀/COD测试50组数据),为后段生化单元创造了条件。

2#臭氧氧化塔:NF浓水,水量8 m³/h,Cl⁻约10000 mg/L,TDS 130000 mg/L,COD 240 mg/L。采用臭氧微孔曝气+双氧水(投加量100 mg/L)+催化氧化填料的耦合工艺,共投加臭氧10 kg/h。最终验收COD值(连续5 d测试共50组数据)为141.5~162.1 mg/L,最高降低40%,减少了后级的硝蒸发装置进水COD。

德州某大型养殖鸡、鸭、鹅公司,反渗透浓水水质:COD≤220 mg/L,HNO₃≤600 mg/L,SO₄²⁻≤1850 mg/L,TDS≤11400 mg/L,Ca²⁺≤80 mg/L,Mg²⁺≤70 mg/L,Cl⁻≤5500 mg/L,SS≤80 mg/L。原污水处理工艺如下:加药絮凝—厌氧池—反硝化—BAF—二沉池—紫外线—集水池排放。最后经处理的污水出水COD一直在120 mg/L左右,未达到排放标准COD 100 mg/L,一直未通过环保局验收。后经国林科技集团股份有限公司现场进行小试、中试,确定臭氧投加量后进行改造,增加臭氧曝气池,臭氧投加量60 mg/L,COD直接降到80 mg/L左右。环保局验收后,该公司撤掉了紫外线工艺,COD升至95 mg/L,刚好在排放标准以下,节省紫外线的运行成本约11.6万元/d。

青岛崂山生龙大桶水生产公司采用超滤和反渗透工艺,最终的浓缩液尾水采用臭氧杀菌。当采用氧气作气源,气体中臭氧的质量分数为10%时,臭氧气体通过高效溶气及射流混合,在水中的质量浓度达4 mg/L。经过第三方权威机构检测,在1 min时,20组样品检测出大肠杆菌和葡萄球菌的灭活率均为99.9%以上。

5 臭氧应用注意事项

臭氧高级氧化技术在反渗透及纳滤工艺浓缩液废水处理的实际应用中,还需要考虑以下

几个方面的问题。

(1) 臭氧投加量设计: 针对不同浓缩液废水的特性, 需要设计合适的臭氧投加工艺, 以及合适的反应器结构和操作方式, 以提高臭氧与废水的接触效率, 从而提高处理效果。青岛国林科技集团股份有限公司在宁夏中卫某现场利用 500 g/h 氧气源的臭氧中试试验车做反渗透浓缩液废水处理中试时, 本文第二作者分别尝试了臭氧微孔曝气工艺、臭氧射流投加工艺、臭氧金属催化填料工艺、臭氧电催化工艺、臭氧电磁反应工艺。最后发现, 在经过 2 mm 粒径的果壳状活性炭过滤^[4], 以及臭氧射流工艺联合臭氧金属催化填料工艺、臭氧电磁反应耦合工艺后, 试验效果达到最佳。

(2) 反应条件控制: 臭氧高级氧化技术的反应条件对处理效果有重要影响, 需要严格设计运行条件, 包括臭氧浓度、pH 值、温度、反应时间等^[5]。需要在试验过程中对这些参数进行精确控制, 以确保反应能够有效进行。在同等反应条件下, 臭氧浓度越高, 化学反应效果越好, 且臭氧利用率越高, 运行成本越低; pH 宜偏碱性, 在碱性条件下, 臭氧更容易在水中产生活性氧自由基, 具有更强的氧化能力; 温度宜偏低, 因为臭氧属于活性物质, 温度越高, 臭氧分解速度越快; 分解反应时间宜偏长, 尤其是反渗透浓缩液中的重金属离子过高时, 一般水力停留时间不宜低于 30 min。污水的有效水深一般在 4~6 m, 不宜高过 7 m。

(3) 臭氧的制取: 臭氧的制取需要稳定的运行环境、相应的配套设备, 以及严格的水、电、气等制取条件。

臭氧发生器按室内安装要求设计, 环境中不得有腐蚀性气体、挥发性有机溶剂及大量尘埃; 设备间应通风干燥, 设备间相对湿度 < 85%, 高湿度容易导致臭氧发生器的电器件损坏; 设备间应远离振动源, 防止臭氧发生器的放电单元因震动产生高压放电不稳而损坏; 设备间内禁止使用和存放易燃易爆物品; 设备间温度宜在 15~30 °C, 设备间内温度适宜是设备正常运行的可靠保障。

制取臭氧需要利用冷却水带走高压放电产生的热量, 故臭氧发生器需要配套冷却设备。需要的冷却水条件如下:

1) pH 值 ≥ 6.5 且 ≤ 8.5;

2) 氯化物含量 ≤ 250 mg/L;

3) 总硬度 (以 CaCO₃ 计) ≤ 450 mg/L;

4) 浊度度 (散射度浑浊单位) ≤ 1 NTU。

在实际应用中, 臭氧发生器一般采用纯水作冷却水, 先经过板式换热器、冷却塔、水泵等设备, 再进行外侧换热。在当前夏季极热天气经常出现的气候条件下, 南方城市一般设计冷水机作为夏季的备用设备, 保障臭氧发生器稳定运行。

臭氧发生器的运行需要高压放电, 因此需要稳定的工业电压, 一般采用 380 V/50 Hz/3 PH 和 220 V/50 Hz/1 PH, 而且电压上下波动一般不宜超过 10%。

臭氧发生器对气源的纯净度要求极高, 对压力和温度也有一定要求, 一般温度在 20 °C 左右; 臭氧发生器如果没有特殊压力要求, 一般为了规避压力容器的设计及制造, 进气经过减压阀组减压后, 压力为 0.095 MPa (±5%); 气源中的水分含量要求常压露点在 -50 °C 以下; 气源中的含油量不高于 0.01 mg/m³, 杂质颗粒直径 ≤ 0.1 μm。故需要专用的冷冻干燥机、吸附干燥机去除水分, 以及专用的过滤器去除油分和粉尘等。

(4) 传输技术: 传输技术对臭氧高级氧化技术的实际应用至关重要。需要考虑臭氧的稳定性、传输损失等问题, 以确保臭氧能够有效地作用于废水中的有机物。在设计时, 需要考虑当地的气候条件, 适当地做好保温、保冷、防结露措施。例如, 在室外的露天臭氧管路宜采用保温措施, 防止在露天时温度过高导致臭氧分解, 从而导致臭氧的产量和浓度下降。上述的山西某焦化公司在浓盐水提盐总承包及运营项目中, 采用了 10 kg/h 的臭氧发生器系统, 发现其他条件相同的情况下生产的浓盐废水在冬季时的处理效果远比夏季的处理效果好。经过本文第一作者现场实地勘测, 发现室外露天的臭氧管线没有做绝热措施, 因此每到夏季 7—9 月, 露天臭氧管线外表的最高温度可达 52 °C, 导致臭氧快速分解, 臭氧产量不达标。最后对露天的臭氧管路做了绝热措施, 采用 50 mm 的聚氨酯发泡保温管外包绝热, 并采用亮白色的铝板进行外表固定, 通过铝板对阳光的反射, 大幅降低了臭氧运输管路的温度, 夏季废水的处理几乎达到了跟冬季一致的效果。

(5) 介质接触材质的选型：在臭氧投加系统中，需要特别注意与臭氧气体及臭氧水溶液接触的管路及设备的材质，通常需要S31603不锈钢材质；同时需要考虑反渗透及纳滤工艺的浓缩液中其他离子的浓度，一旦浓缩液中Cl⁻浓度>600 mg/L，就需要考虑采用更高级材质的管路及设备，例如双相钢、钛等材质。若Ca²⁺、Mg²⁺浓度过高，部分特殊的水质还需要考虑臭氧曝气系统的结晶堵塞问题，必要时定期清洗更换等，故需要在臭氧投加系统上时刻关注臭氧投加的压力波动。

(6) 安全性考虑：臭氧是一种具有强氧化性的气体，对操作人员和设备均具有一定的危险性。在应用臭氧高级氧化技术时，需要严格遵守相关的安全操作规程，确保操作人员和设备的安全。故在设计臭氧投加工工艺时，需考虑设置臭氧泄漏报警系统及臭氧反应结束后的尾气达标排放检测系统，保障使用过程中人员不会臭氧中毒、设备不会损坏。

6 结 论

综上，臭氧高级氧化技术在反渗透及纳滤

工艺浓缩液废水处理中具有广阔的应用前景，可以有效降解有机物和其他污染物，可以快速杀菌且杀菌率达99%以上，可以完全实现浓缩液废水的净化和安全排放。同时，需要在实际应用中充分考虑技术的可操作性和安全性问题，以确保臭氧高级氧化技术的有效应用。因此，对于工业和环境领域的研究人员来说，继续深入研究该技术的性能优化、成本效益以及操作是非常重要的。很多公司通过小试、中试来确定臭氧投加量，以保证工程数据的详实、准确。

此外，还需要进一步探讨该技术与其他处理方法的耦合应用，以实现更高效的废水处理。例如：大连某物化所将臭氧增压，利用超高压的臭氧气浮工艺，在非均相状态下处理污水中的COD，去除率近乎1:1，接近理论值。

另外，还需要对臭氧高级氧化技术的能源消耗、运行成本、废气处理以及氧气回收等方面进行深入研究，例如：上述新疆某生物科技公司采用的臭氧尾气中回收氧气再利用等工艺，对臭氧高级氧化技术的工程应用和发展具有重要意义。

参考文献

- 1 徐新华, 赵伟荣. 水与废水的臭氧处理 [M]. 北京: 化学工业出版社/环境科学与工程出版中心, 2003.
- 2 张辰, 李春光. 污水处理厂改扩建设计 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2008.
- 3 卢杰, 夏交辉, 李娜, 张慧. 一种去除工业反渗透浓水中难降解有机物的方法: CN201711034107.8[P]. 2017-10-30.
- 4 侯立安, 董丽华. 活性炭与水净化 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2021.
- 5 储金宇, 吴春笃, 陈万金. 臭氧技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

Technology and Application

Research and Engineering Application Analysis of Ozone in Treating Concentrated Wastewater from Reverse Osmosis and Nanofiltration Processes

ZHANG Zhong-chun*, ZHAO Xiao-shuang, YU Zhao-hui
(Qingdao Guolin Technology Group Co., Ltd., Qingdao 266101, China)

Abstract In the treatment of concentrated wastewater from processes such as reverse osmosis and nanofiltration, ozone utilizes its strong oxidizing properties and combines with other processes to remove substantial amounts of organic matter and heavy metals, kill over 99% of bacteria, and convert the concentrated solution into wastewater that can be safely discharged or reused. The effect is significant in engineering applications, achieving the expected outcomes for treating concentrated wastewater after filtration in reverse osmosis and nanofiltration

processes by optimizing different ozone coupling processes and production conditions.

Keywords Ozone, Strong oxidizing properties, Reverse osmosis and nanofiltration processes, Concentrated solution, Coupling process, Operating conditions