



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103466865 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201310383147. 9

(22) 申请日 2013. 08. 29

(73) 专利权人 中国海洋石油总公司

地址 100010 北京市东城区朝阳门北大街
25 号

专利权人 中海油天津化工研究设计院
中海油能源发展股份有限公司
中海石油宁波大榭石化有限公司

(72) 发明人 滕厚开 赵培江 谢陈鑫 王仕文
郑书忠 姚万贺 张艳芳 陈俊
李肖琳 秦微

(51) Int. Cl.

C02F 9/08 (2006. 01)

审查员 温媚

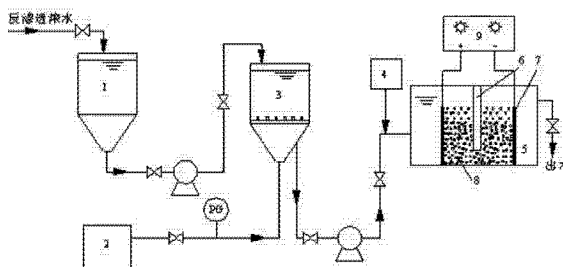
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种炼油废水反渗透膜浓水的臭氧光电催化组合处理方法

(57) 摘要

本发明为一种炼油废水反渗透膜浓水的臭氧光电催化组合处理方法,其特征在在于:在常温常压下采用臭氧氧化工艺对炼化废水反渗透浓水进行预处理,将水中的难降解有机物开环断链;再采用光电催化氧化深度处理工艺,将水中的难降解有机物有效去除。反渗透浓水通过本工艺实现最终废水的达标排放。具体工艺流程如下:反渗透浓水进过调节池(1)均质后,经供水泵进入臭氧预氧化罐(3),水在罐中与臭氧反应器(2)提供的臭氧充分混合反应,出水经加入光电助剂(4)后泵入光电催化氧化反应器(5),出水流入清水池。



1. 一种炼油废水反渗透膜浓水的臭氧光电催化组合处理方法,其特征在于:

在常温常压下采用臭氧氧化工艺对炼化废水反渗透浓水进行预处理,再采用光电催化氧化深度处理工艺,具体工艺流程如下:反渗透浓水经过调节池(1)均质后,经供水泵进入臭氧预氧化罐(3),水在罐中与臭氧反应器(2)提供的臭氧充分混合反应,出水经加入光电助剂(4)后泵入光电催化氧化反应器(5),出水流入清水池;所述光电助剂(4)采用添加为单位处理水量 1g/L ~ 3g/L 的无机物,该无机物由 NaCl、KCl、Na₂SO₄、K₂SO₄、Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 中的一种或多种物质构成。

2. 按照权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:其中所述预氧化罐(3)内气水逆向接触,并充分混合;反渗透浓水从顶部进入,底部流出,臭氧则从底部曝入;水中臭氧的投加量为 4 ~ 10mg/L,预氧化罐(3)中的混合反应时间控制在 10 ~ 40min。

3. 按照权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:其中所述光电催化氧化反应器(5)内置光反应器和电反应器两套系统;光反应器系统采用浸没式紫外光源(6),波长为 250 ~ 400nm,电反应器系统包括直流电源系统(9)和电极(7)反应部分;其中电极(7)采用 DSA 电极板,极板以铜、铝、镍其中一种或多种合金作为基材,在其表面涂层,将以钛、锰、钽、铬其中一种或多种物质组成的涂层液均匀刷在基材上,通过连续焙烧涂刷方式定型;再将定型后的电极基体浸入氯化铁、氯化钡其中一种或多种物质组成的溶液中浸渍 1-2h,取出后滴加四氢硼钠或四氢硼钾溶液,得到的纳米电极在氮气保护下吹干最终得到电极成品;在电极(7)中装填光电催化剂(8),该光电催化剂(8)是以多孔的圆柱状 γ -Al₂O₃ 为载体,采用液相沉积的方式,将质量 5% ~ 10% 活性组分 TiO₂ 负载到载体上,形成二氧化钛表面颗粒;然后再将质量 1% ~ 5% 的氧化钼、钼酸铵、硝酸镍、硝酸钴活性组分其中一种或多种组分负载于二氧化钛表面颗粒上,经过烘干、焙烧制成光电催化剂。

一种炼油废水反渗透膜浓水的臭氧光电催化组合处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境工程污水处理技术领域。涉及一种炼油废水反渗透膜浓水的臭氧光电催化组合处理方法；即通过臭氧预氧化与光电催化氧化协同作用将反渗透浓水处理至达标排放。

背景技术

[0002] 目前，处理炼化行业反渗透膜浓水是污水深度处理与回用中的重点与难点。这些废水中主要有二甲苯、环氧乙烷，苯酚，烷烃等多种难降解污染物，此外还含有很高的溶解性固体，对生化系统产生抑制作用，传统生化等处理工艺很难使其达标排放。常规的物化方法则存在着去除效果不佳、成本高的缺点。目前使用较多的如芬顿氧化法，该法处理性能较好，但存在受 pH 影响大，产生泥量大等缺点。其它现有处理方法中湿式氧化法工艺条件苛刻，处理成本高；蒸馏浓缩则只是污染物与水的分离，并没有真正去除污染物；活性炭吸附处理成本高。因此，迫切需要开发一种反渗透浓水的处理工艺，解决膜法在污水深度处理与回用中的瓶颈问题。以下是现有主要工艺的特点。

[0003] 现有工艺与发明工艺的对比

[0004]

	现有技术一： 芬顿氧化技术	现有技术二： 蒸馏浓缩技术	现有技术三： 湿式催化氧化 技术	现有技术四： 活性炭吸附技 术
污染物去除	污染物得到了有效去除	污染物浓缩	污染物得到了有效去除	污染物转移
运行成本	中等	高	高	高
工艺特点	通过芬顿试剂处理，受pH影响较大，出水泥渣多	高耗能，处理成本高，高硬度高氯根易造成腐蚀结垢	高温高压，反应条件苛刻	污染物转移，易饱和，更换频繁

发明内容

[0005] 本发明克服现有技术的不足提供了一种炼油废水反渗透膜浓水的臭氧光电催化组合处理方法，其采用臭氧与光电催化氧化组合处理工艺，先通过臭氧预氧化作用开环断链，再通过光电催化氧化处理工艺达到最终处理目的。

[0006] 光催化氧化技术是利用光化学法产生羟基自由基·OH等多种强氧化剂从而将有机污染物彻底氧化为无机小分子，电催化氧化技术通过阳极产生强氧化剂降解有机物，使污染物在电极表面上直接氧化或者利用电极表面产生的活性物质发生氧化反应从而达到去除污染物的目的。光催化氧化和电催化氧化过程的耦合产生了一定的协同作用，促使光电催化降解过程具有更高的降解效率。实现了两种高级氧化技术的集成和优势互补。同时也实现了有机污染物的毒性脱除避免了高毒性有机物质的累积。

[0007] 本发明为一种炼油废水反渗透膜浓水的臭氧光电催化组合处理方法,其特征在于:

[0008] 在常温常压下采用臭氧氧化工艺对炼化废水反渗透浓水进行预处理,再采用光电催化氧化深度处理工艺,具体工艺流程如下:反渗透浓水进过调节池 1 均质后,经供水泵进入臭氧预氧化罐 3,水在罐中与臭氧反应器 2 提供的臭氧充分混合反应,出水经加入光电助剂 4 后泵入光电催化氧化反应器 5,出水流入清水池。所述光电助剂 4 采用添加单位处理水量 1g/L ~ 3g/L 的无机物,该无机物由 NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, Na₂CO₃, NaHCO₃ 中的一种或多种物质构成。

[0009] 其中臭氧预氧化罐 3 内气水逆向接触,并充分混合;反渗透浓水从顶部进入,底部流出,臭氧则从底部曝入;水中臭氧的投加量为 4 ~ 10mg/L,预氧化罐 3 中的混合反应时间控制在 10 ~ 40min;

[0010] 光电催化氧化反应器 5 内置光反应器和电反应器两套系统。光反应器系统采用浸没式紫外光源 6,波长为 250 ~ 400nm,电反应器系统包括直流电源系统 9 和电极 7 反应部分。其中电极 7 采用 DSA 电极板,极板以铜、铝、镍等其中一种或多种合金作为基材,在其表面涂层,将以钛、锰、钽、铬等其中的一种或多种物质组成的涂层液均匀刷在基材上,通过连续焙烧涂刷方式定型。再将定型后的电极基体浸入氯化铁、氯化钡等其中的一种或多种物质组成的溶液中浸渍 1-2h,取出后滴加四氢硼钠或四氢硼钾溶液,得到的纳米电极在氮气保护下吹干最终得到电极成品。在电极 7 中装填光电催化剂 8,该光电催化剂 8 是以多孔的圆柱状 γ -Al₂O₃ 为载体,采用液相沉积的方式,将质量 5% ~ 10% 活性组分 TiO₂ 负载到载体上,形成二氧化钛表面颗粒;然后再将质量 1% ~ 5% 的氧化钼、钼酸铵、硝酸镍、硝酸钴等活性组分其中的一种或多种组分负载于二氧化钛表面颗粒上,经过烘干、焙烧制成光电催化剂。

[0011] 所制的光电催化剂利于大分子有机物在催化剂孔道内富集,加快催化反应速率,将难降解有机化合物的环链打开,并进一步得到氧化降解;经过吸附富集和催化氧化作用,使 COD 和石油类污染物得到去除。

附图说明

[0012] 图 1 是本发明一种炼油废水反渗透膜浓水的臭氧光电催化组合处理方法的工艺流程示意图:

[0013] 1、调节池;2、臭氧发生器;3、臭氧预氧化罐;4、光电助剂;5、光电催化氧化反应器;6、光源;7、电极;8、光电催化剂;9、电源系统。

具体实施方式

[0014] 实施例一:

[0015] 浙江省宁波市某石化公司主要炼制具有密度大、酸值高等特点的海洋重质原油,所产生的污水经过超滤-反渗透双膜系统处理后会产生大量浓水,由于反渗透浓水具有含盐高、环烷酸溶解油含量高、生化性差等特点,采用传统工艺处理后出水 COD 很难达标排放。采用臭氧联合光电催化氧化组合工艺处理反渗透浓水时,进水水质指标如表 1 所示:

[0016] 表 1. 反渗透浓水水质指标

[0017]

COD (mg/L)	氨氮(mg/L)	石油类(mg/L)	pH
150 ~ 250	10 ~ 15	5 ~ 15	6.0 ~ 6.5

[0018] 采用臭氧联合光电催化氧化组合工艺,向进水中通入臭氧 5mg/L,反应 20min 后,再向出水中投加光电助剂 200mg/L,泵入光电催化氧化反应器,反应器内水力停留时间为 60min。经过处理后出水水质指标如表 2 所示:

[0019] 表 2. 臭氧联合光电催化氧化组合工艺处理出水水质指标

[0020]

COD (mg/L)	氨氮(mg/L)	石油类(mg/L)	pH
30 ~ 50	0.3 ~ 1	0.5 ~ 1.5	7.0 ~ 8.0

[0021] 由表 2 可以看出,该公司反渗透浓水经过臭氧联合光电催化氧化组合工艺处理后,出水 COD、氨氮、总磷等指标均满足了达标排放水质要求。

[0022] 实施例二:

[0023] 天津某石化公司产生的炼化污水经过超滤 - 反渗透双膜系统处理后会产生一定量浓缩液,该公司反渗透浓水同样具有盐含量高、有机组分复杂、生化性差等特点,采用臭氧联合光电催化氧化组合工艺处理该公司反渗透浓水时,进水水质指标如表 3 所示:

[0024] 表 3. 反渗透浓水水质指标

[0025]

COD (mg/L)	氨氮(mg/L)	石油类(mg/L)	pH
250 ~ 300	20 ~ 30	10-15	7.0 ~ 8.0

[0026] 采用臭氧联合光电催化氧化组合工艺,首先向进水中通入臭氧 10mg/L,反应 30min 后,然后向出水中投加光电助剂 200mg/L,打入光电催化氧化反应器,反应器内水力停留时间为 60min。经过处理后出水水质指标如表 4 所示:

[0027] 表 4. 臭氧联合光电催化氧化组合工艺处理出水水质指标

[0028]

COD (mg/L)	氨氮(mg/L)	石油类(mg/L)	pH
40 ~ 60	0.5 ~ 1	0.5 ~ 1.0	7.0 ~ 8.0

[0029] 由表 4 可以看出,该公司反渗透浓水经过臭氧联合光电催化氧化组合工艺处理后,出水 COD、氨氮、总磷等指标均满足了达标排放水质要求。

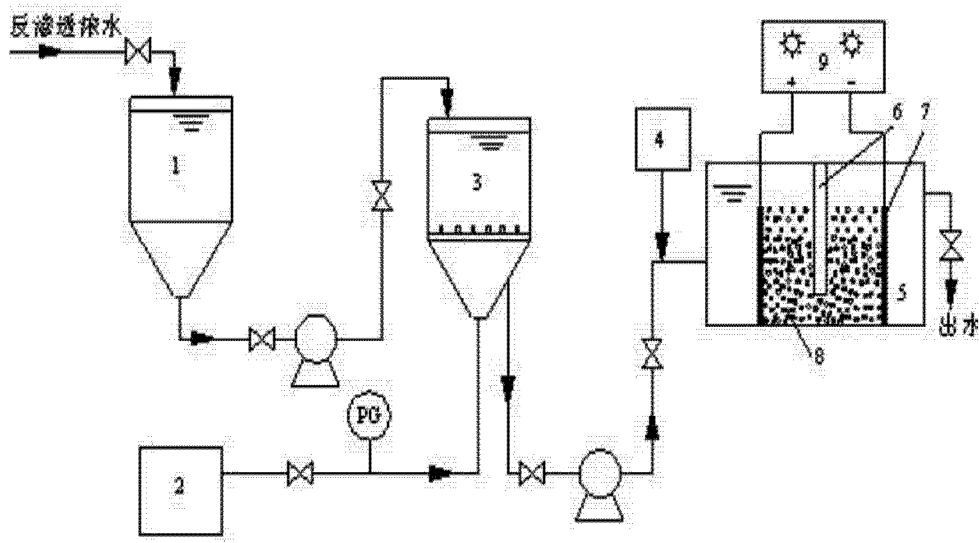


图 1