

高盐工业废水零排放技术应用研究

李梦坤 刘浩冉 裴元虎

清水源（上海）环保科技有限公司 上海 201100

摘要: 随着国家对环保的日益重视，零排放技术在高盐工业废水中的应用也越来越广泛。但目前零排放过程普遍存在工艺复杂、膜回收率低、蒸发量大、系统经济性差等技术难题。针对此问题，以某化工厂高含盐废水处理工程为例，将高效选择性离子分离纳滤膜，与双效蒸发、浓缩干化技术有机结合，探索出一种低能耗零排放技术，废水中的硫酸钠盐分最终完全固化，含湿率 $\leq 10\%$ ，作为工业盐回收利用；所得到的冷凝液 TDS $< 1000\text{mg/L}$ ，回用于生产。

关键词: 高盐废水；零排放；低温蒸发；资源化

Research on the application of zero discharge technology of high salt industrial wastewater

Mengkun Li Haoran Liu Yuanhu Pei

Qingshui (Shanghai) Environmental Technology Co., LTD., Shanghai 201100, China

Abstract: With the increasing emphasis on environmental protection by the country, the application of zero-emission technology in high-salinity industrial wastewater is becoming more widespread. However, there are currently technical challenges in the zero-emission process, such as complex processes, low membrane recovery rates, high evaporation volumes, and poor system economy. To address this issue, taking a high-salinity wastewater treatment project in a chemical plant as an example, an efficient selective ion separation nanofiltration membrane is combined with double-effect evaporation and concentration drying technology to explore a low-energy-consumption zero-emission technology. The sodium sulfate salt in the wastewater is ultimately completely solidified with a moisture content of $\leq 10\%$ for industrial salt recovery and utilization. The obtained condensate has a total dissolved solids (TDS) of less than 1000 mg/L and can be reused in production.

Keywords: High-salinity wastewater; Zero discharge; Low-temperature evaporation, Resource utilization

引言

现代工业生产过程中往往产生一定的高盐废水，其中存在有机危害物，以及氯、钠、钙离子等各种物质。若不经处理直接排放到外界中，高浓度的含盐量和排放废水量的加大，会抑制微生物的活动甚至导致其死亡，使得污泥活性急速降低，对淡水水资源造成极大的不良影响，造成土壤的碱化，影响生态系统的自我调节平衡能力，对当地的生态系统造成严重破坏^[1-2]，同时造成许多潜在资源的浪费^[1]。

如今水资源严重匮乏，社会的环保意识也不断在加强，高含盐废水的回收零排放技术和资源化利用，成为今后工业废水处理领域的重难点^[3]。随着现代工业生产技术不断更新，工业废水成分也更加复杂多样，利用传统高盐废水零排放技术，在实际工程应用中存在结晶盐纯度低、能耗高、成本高等问题。而低温蒸发技术具有能耗低、流程简单、处理成本低、处置高效、抗污染能力强等特点，可以作为工业废水处理流程的重要关卡，实现工业废液达标减量资源化应用^[4]。

以某化工厂高含盐废水处理工程项目为例，通过研究分析，设计出一套“预处理+纳滤分盐+双效蒸发+浓缩干化”的

分盐处理工艺，实现了高盐废水的低能耗零排放和资源化回用^[2]。

一、某化工厂高含盐废水处理项目概况

某市化工厂以生产蒽醌类化学品为主，产生的废水主要有三种，处理水量及水质如下：

序号	水量 (T/d)	主要污染物	含盐量	COD (mg/L)
1#	39	芳基羧酸	硫酸钠 3.6%	6500
2#	105	蒽醌衍生物	硫酸钙 0.3%	700
3#	14	蒽醌磺酸钠	磺酸钠 9%	90000

二、零排放技术工艺

项目的三股来水成分各不相同，通过对水质分析研究，设计出“预处理+纳滤分盐+双效蒸发+浓缩干化”的零排放工艺路线。

具体工艺流程见图 1。2#废水经混凝沉淀、水解酸化、接触氧化前处理后进入离子交换器进一步软化，随后经纳滤系统浓缩分盐，产水回用。纳滤浓水和 1#废水一同进入双效

蒸发系统，每一效浓缩液均采用强制循环工艺，经多次回流蒸发处理，结晶出硫酸钠盐，终极母液与 3#废水一同进入浓缩干化系统；双效冷凝液则回用于生产用水。干化系统利用低温蒸发结晶技术实现对高含盐废水的进一步浓缩结晶，得到的盐分完全固化，作为工业用盐回收，冷凝液则回用于生产。

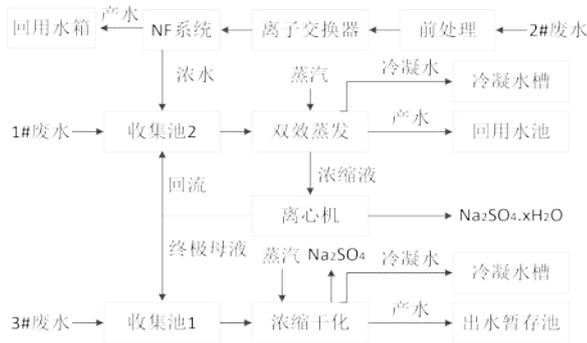


图 1 工艺流程图

2.1 预处理单元

2#废水经物化、生化前处理后，大部分 COD 和钙离子得以去除，随后进入离子交换系统，利用离子交换树脂的交换、选择、吸附和催化等功能，进一步软化水质。项目采用两台弱酸阳离子交换器，每台处理水量 5m³/h，运行压力 0.6MPa，运行滤速 25m/h，设备尺寸 DN1000*5500，净高 4.5m，树脂层高 2.5m，树脂体积 2m³。经现场多次实测出水电导率在 5000μS/cm 左右。

当树脂使用一段时间后，需对其进行反洗。相同流速下反洗膨胀率随温度降低而升高，见图 2，可看出：当树脂反洗流速在 5~15m/h 范围内时，在 20℃下反洗膨胀率为 20%-55%，在 10℃下反洗膨胀率为 30%-80%，本项目罐体内预留树脂反洗膨胀高度为树脂层高的 80%，适用于各种工况^[3]。

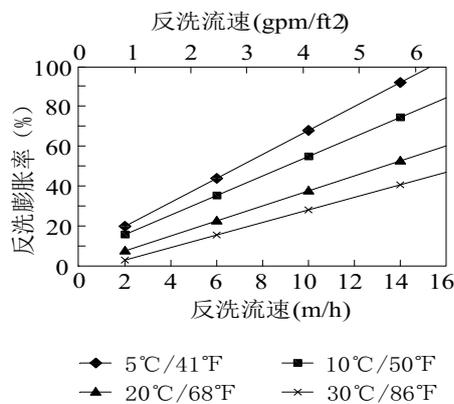


图 2 树脂床反洗膨胀率

2.2 纳滤系统

纳滤 (NF) 单元配备保安过滤器、变频控制高压泵，并配置还原剂、阻垢剂、非氧化性杀菌剂加药设备，以及 ORP、电导率仪等配套仪表。

项目选用美国杜邦高效选择性离子分离膜，其具有较高的二价离子和 COD 截留率，良好的稳定性，高产水率、低能耗等优势，采用一级三段浓水强制循环纳滤处理工艺。通常进行水脱盐的纳滤膜系统采用原水一次通过式，即进水只流过纳滤膜系统一次。本项目则采用浓水强制循环技术，在不增加膜元件数量的情况下，仍能保证系统的回收率，同时确保盐的浓度和纯度。此外，部分浓水直接回到纳滤膜组件或该段的进口，并与进水相混合，可使膜组件内进水流速维持恒定，不受前段纳滤膜组件污染程度或进水组成变化的影响。在纳滤膜分离系统，高分子量高价盐分脱除浓缩，高品质水回用，有效提高水的回收率和循环利用率。

纳滤系统浓水循环量 8m³/h，总进水量 15m³/h，经前两段膜处理后产水电导率降至 1000μS/cm，浓水 30000μS/cm；第二段的浓水进入第三段继续浓缩，最终浓水电导率达到 45000μS/cm。三段共产水 13m³/h，回收率高达 86.7%，直接回用于生产。

2.3 双效蒸发系统

蒸发的过程是一耗能较大的单元操作，而蒸发过程的主要热源为加热蒸汽，因此，如何提高加热蒸汽的经济效率，是蒸发操作节能的重要途径。项目采用双效强制循环蒸发器，依靠外加动力循环泵，使料液在设备内部强制循环，并利用前一级蒸发器产生的二次蒸汽作为后一级蒸发器的热源，从而提高热能利用率。

1#废水含硫酸钠 36000mg/L，与纳滤系统最终浓缩液一同进入双效蒸发系统，蒸汽供应量为 600kg/h 低压饱和蒸汽。每一效浓缩液均采用强制循环工艺，经多次回流蒸发处理，出盐含水率≤20%，终极母液进入干化系统进一步蒸发；双效冷凝液 TDS<1000mg/L，作为生产用水回用。

2.4 废液浓缩干化系统

干化设备是利用低温蒸发结晶技术实现对高含盐废水的浓缩结晶，是一种高真空超低温的废液减量设备，能够节能、经济地对污水或含有产品的过程水进行处理。其工作原理是通过蒸馏法将液体和溶解于其中的物质分离开来，低沸点液体在蒸汽状态下蒸发，然后以纯净馏出物的形式冷凝；盐分则会在蒸发水仓中浓缩。在冷凝时获得的热量保留在系

统内,用于对待处理的液体进行蒸发。这种密闭的系统运行时,相对于传统系统最高可节约 95%的能源。在低温、低压条件下,蒸汽排放值极低^[4]。

3#废水磺酸钠盐含量 90000mg/L,直接与双效蒸发终极母液一同进入浓缩干化系统,系统全自动化运行。项目采用 3 套干化设备,单套处理量 200-250L/h,排渣 10-15min,进料 2-4min,蒸发 60-80min,压缩空气压力 0.4Mpa 以上,工作真空度约-90 至-96kpa,蒸发温度 37°C左右。低温蒸发干化系统能有效的分离浓缩液中的盐分,最终废水中的盐分完全固化,含湿率≤10%,便于包装运输、回收利用。干化系统冷凝液 TDS<1000mg/L,回用于生产用水,实现零排放。

三、结语

该工程自 2021 年投运以来运行良好,出水稳定且合格。实践证明,“预处理+纳滤分盐+双效蒸发+浓缩干化”零排放技术在高含盐工业废水处理方面取得了积极成效,总结如下:

(1) 纳滤膜系统采用浓水强制循环技术,在保证系统进水稳定性以及回收率的同时,又可使高分子量高价盐分在浓水侧不断脱除浓缩,大幅降低后续蒸发系统的规模,具有

良好的经济效益。

(2) 采用双效强制循环蒸发器,依靠外加动力循环泵,使料液在设备内部强制循环,相比单效蒸发器,其最大的优势在于热能利用率高,运行成本低。

(3) 项目引入一体式废液浓缩干化设备,利用低温蒸发结晶技术实现对复杂高有机物高含盐废水的在线浓缩结晶,实现固废的减量化,从中回收有价副产品,并实现再生水回收再利用。

参考文献:

- [1] 高艳. 高含盐工业废水处理技术研究进展 [J]. 化学与粘合,2022,44 (1) :72-75.
- [2] 赵佳倚,李聪.高盐工业废水的处理技术研究进展 [J].资源节约与环保,2021 (3) :100-101.
- [3] 刘丹,刘琼琼,周滨,等. 工业高盐废水零排放与资源化利用的研究进展 [J].现代化工,2021,41 (10) :19-22.
- [4] 沈哲,陆峰,徐准备,等. 低温蒸发技术在工业废液处理中应用现状及发展趋势 [J].应用化工,2022,51 (8) :2400-2405.