

高盐废水处理技术的应用研究

毛岩楠¹ 张建欣²

1. 邢台旭阳科技有限公司 河北邢台 054000

2. 河北中煤旭阳能源有限公司 河北邢台 054000

摘要: 目前企业处理高盐废水主要采用膜分离、膜浓缩和热蒸发结晶技术, 根据现有工程运行来看, 由于氯离子与硫酸根离子分离效果不理想, 导致蒸发结晶产生氯化钠和硫酸钠的杂盐, 利用价值低, 目前杂盐的处置已逐渐成为行业新难题。废水无法采用常规的污水处理方式进行处理。由于高温氧化可以有效地将高浓度废水中的有机污染物氧化成为无机物, 且氧化后可以将所含的无机盐完全保留和回收, 进而资源化利用。

关键词: 高盐废水; 废水处理技术; 生产企业废水

Application research of high salt wastewater treatment technology

Yannan Mao¹ Jianxin Zhang²

1.Xingtai Xuyang Technology Co., LTD., Xingtai, Hebei 054000

2.Hebei Zhongmei Xuyang Energy Co., LTD., Xingtai 054000, China

Abstract: At present, enterprises mainly use membrane separation, membrane concentration and thermal evaporation crystallization technology to treat high-salt wastewater. According to the existing engineering operation, because the separation effect of chloride ion and sulfate ion is not ideal, resulting in evaporation crystallization of sodium chloride and sodium sulfate hybrid salt, low utilization value, the disposal of hybrid salt has gradually become a new problem in the industry. Waste water cannot be treated by conventional sewage treatment methods. The high temperature oxidation can effectively oxidize the organic pollutants in high concentration wastewater into inorganic substances, and the inorganic salts contained in the wastewater can be completely retained and recovered after oxidation, so as to be used as resources.

Keywords: High salt wastewater; Wastewater treatment technology; Production enterprise wastewater

引言

现阶段, 国家和地方政府对于废水的处理和排放提出更为严格的要求, 对外排废水的含盐量提出明确要求。近年来开始有研究采用双极膜电渗析技术将高盐废水转化为酸和碱, 但是由于双极膜对进水水质要求高、有色冶炼废水水质成分复杂、预处理难度大等问题, 目前该技术还处于实验室研究阶段。目前, 高盐废水“零排放”处理技术种类繁多, 如多效强制循环蒸发结晶(MED)、机械蒸汽再压缩蒸发结晶(MVR)、旁路烟道蒸发和烟道雾化蒸发等。本文对高盐废水的“零排放”处理技术的研究进展和应用情况进行梳理和分析总结, 为高盐废水“零排放”处理工艺的选择、论证提供依据。

一、传统的高盐废水处理方法

分馏脱盐法是一种历史悠久且常见的脱盐方式。工业生产废水的蒸馏法脱盐技术性大部分都是以海面脱盐消除基本技术上发展趋势成的, 蒸馏法就是将含盐水加温使其烧开蒸发, 然后把蒸汽冷凝成淡水的一个过程。蒸馏法是

最早采用的消除法, 其特点是结构紧凑、实际操作非常容易, 种类多, 如多效蒸发、多级闪蒸、压气蒸馏、膜蒸馏等, 缺点是蒸馏残渣如果处理不当, 还会造成二次污染, 如委外处理, 则会花费较大, 经济上比较难以承担。因为精细化工企业的高盐废水含有大量的有机物质, 所以传统的高盐废水处理除了蒸馏脱盐法, 还可采用生物处理方法以及电解法、焚烧法等物化方法进行处理。但是高盐量的有机废水产生于不同的生产过程, 其中所含有机物的种类及化学性质差异较大, 所含盐类物质多为氯离子、硫酸根离子、钠离子、钙离子等的盐类物质, 若采用高温氧化、纳滤分离及电渗析的工艺, 并结合传统的五效蒸发及结晶干燥的方法, 不仅可以处理大量的高盐废水还能给企业带来一定的经济效益。

二、无害化高盐废水处理及资源回收利用

在该项目的设计中, 高盐废水经过一系列的处理, 最终产出硫酸钠及氯化钠产品。该工艺不仅处理了大量的高盐废水, 还回收了工业盐, 有良好的经济效益, 目前该装置已经平稳运行1年有余, 效果良好。下面将以该项目为

例进行说明介绍。

1. 废水成分及数量

该企业的高盐废水的含盐量在 7% ~ 15% 之间。本次设计时按照高盐废水的浓缩预处理规模为 700t/d, 含盐量在 10.2% 左右进行设计的。

2. 废水处理及资源回收利用的工作原理

由于高盐废水经过多效浓缩后具有含水率低、热值相对较高的特点, 且废水中的无机盐基本属于稳定的无机盐结构, 其气化温度较高(均超过燃烧温度), 在助燃燃料的助燃条件下炉膛燃烧温度可以达到 1100 ~ 1250℃, 废液中有机物可以在此温度下在炉膛燃烧室内迅速干燥、气化、燃烧, 燃烧后有机物去除, 保留下表面无残余有机物的无机盐^[1]。废水燃烧后产生的无机盐, 其主要成分为硫酸钠、氯化钠等无机盐, 将硫酸钠和氯化钠混盐溶解后, 经过冷冻结晶 + 蒸发干燥得到纯度较高的无水硫酸钠, 母液主要为氯化钠溶液, 经过两级纳滤提纯后进入蒸发结晶装置, 得到工业用盐, 从而实现混合盐分离, 并能变废为宝, 产生一定的经济效益。

3. 废水处理及资源回收利用的工艺流程

高浓度含盐废水首先进入稀废液中间槽进行调节、均质, 确保进浓缩装置的废水 pH 值在 10 以上。然后输送至五效蒸发浓缩系统, 依次进入 V 效、IV 效、III 效、II 效, 直至 I 效蒸发器排出浓缩液并通过结晶器及稠厚器产出部分无机盐, 浓缩液和结晶盐均送高温氧化炉进行高温氧化处理, 蒸发系统最终不凝气也引入高温氧化炉处置。高温氧化炉在防止二噁英生成及节能方面进行了工艺提高和锅炉结构方面进行了有针对性的设计, 使得高温氧化装置运行满足环保要求方面可靠, 经济效益方面可行。经五效蒸发后的浓缩液, 雾化喷入高温氧化炉内燃烧区。由于在燃烧区高温的热辐射下, 细微雾滴迅速干燥、气化、燃烧。浓缩液燃烧产生的热能和助燃燃料一起保持燃烧室的燃烧温度。浓缩液中有有机物在此被高温氧化, 停留时间 2s, 此阶段燃烧温度 1100 ~ 1250℃, 在此高温燃烧阶段, 有充足的停留时间和高温空气供应以及助燃燃料助燃, 有机物可完全分解为无机物。五效蒸发后的无机盐渣送至盐渣混料仓, 经斗提送至給料仓经給料器也送至高温氧化炉的固体燃烧室, 在 1100 ~ 1250℃ 温区燃烧, 其中所含有机物可完全分解。

浓缩液高温氧化处理后剩余的无机盐, 在炉底高温的辐射下, 呈熔融态自流出高温氧化炉系统, 经过熔融物溜槽进入双辊冷却输送机。经过双辊冷却输送机的冷却和破碎, 熔融物固化成为颗粒状的无机盐, 再经过刮板输送机直接送入盐溶槽中, 经水溶后进入下一步分盐工序。浓缩液在高温氧化过程中, 由于自身所含的含氮有机物, 高温氧化过程中会产生较高浓度的氮氧化物。含有大量氮氧化物的烟气经过脱硝、脱硫、脱白后, 高空排放^[2]。在整个燃烧阶段氧化炉的烟气会由 1250℃ 降温至 750℃, 整个过程中烟气停留时间为 6 ~ 8s, 有利于将极少量高温区逃逸

的有机物彻底氧化分解。出炉膛的中高温烟气, 经过蒸发管屏的热交换后, 温度进一步降低进入空气预热器, 充分利用烟气余热预热空气, 预热后的空气分多级进入燃烧系统。

三、高盐废水处理技术的应用

1. 蒸发干燥处理技术

(1) 烟道蒸发干燥处理技术

排烟道蒸发干燥处理工艺是把多盐废水雾化后喷入锅炉除尘设备通道前尾端排烟道内, 利用烟气余热将雾化后的废水蒸发。在排烟道做雾化蒸发工艺中, 雾化后的废水蒸发然后以水蒸汽的方式进到脱硫吸收塔内, 冷凝后产生清澈的蒸馏水, 进到脱硫系统循环系统利用; 与此同时, 多盐废水里的溶解度盐在废水蒸发环节中结晶体进行析出, 也会随着烟尘中灰尘一起在除尘设备中被抓集,

从而实现废水的“零排放”处理。目前高盐废水在烟道内的雾化蒸发处理技术在工程实际中已有一些应用, 但是需要进行详细计算论证, 确定合理的运行方式及运行参数^[3]。烟道雾化蒸发处理工艺需根据烟气流量、烟气温度等参数来计算确定烟道的蒸发容量, 并根据雾化喷射装置的性能试验数据, 结合烟道内流场变化特点, 优化布置雾化喷射装置。

(2) 旁路烟道蒸发干燥处理技术

旁路烟道蒸发干燥处理技术是将高盐废水在设置的旁路烟道蒸发干燥器中, 利用空预器入口前高温烟气的热量将高盐废水雾化后蒸发干燥。高盐废水蒸发后产生的结晶盐和水蒸气与粉煤灰一起进入除尘器前端烟道。结晶盐随粉煤灰一起被除尘器捕捉去除, 水蒸气则随烟气进入脱硫系统。目前, 旁路烟道蒸发干燥技术已在多个燃煤电厂的高盐废水“零排放”处理中进行工程应用, 积累大量的工程实施经验, 工艺技术趋于成熟。旁路烟道蒸发干燥技术不利用现有锅炉烟道进行废水蒸发, 不会对锅炉主烟道系统造成积灰结垢和腐蚀的影响, 消纳水量高于烟道蒸发干燥处理技术, 系统运行的稳定性较高, 易于实现在役机组改造^[4]。由于系统运行热源采用空预器入口前高温烟气, 系统运行会对锅炉热效率产生一定的影响, 其对锅炉热效率影响的大小取决于蒸发水量。高盐废水蒸发结晶产生的结晶盐也进入粉煤灰中, 也会影响粉煤灰的品质。

2. 蒸发结晶处理技术

(1) MED 蒸发结晶处理技术

MED 是在单效蒸发的前提下发展起来蒸发技术性, 其特点是把一系列的水平管或垂直管和膜蒸发器连接起来, 且被分成多个效组, 用一定量的蒸汽根据多次蒸发和冷凝从而获得几倍于加温蒸汽量消除全过程^[5]。多效蒸发净化空调数字的排列是以生蒸汽进到的那一效作为第一效, 第一效出的二次蒸汽做为加温蒸汽进到第二效……以此类推。多效蒸发理论是将蒸汽热量开展循环系统并反复多次利用, 从而减少热量耗费, 减少使用成本。

(2) MVR 蒸发结晶处理技术

MVR 技术在高盐废水的浓缩和结晶处理中有较多的应用,由蒸发器和结晶器两个单元组成。高盐废水进入蒸发器系统的进料罐,再由进料泵从进料罐送至逆流板式蒸馏水换热器,利用蒸发产生的蒸馏水加热进料废水^[6]。压缩机压缩蒸汽提高蒸汽的饱和温度与压力,并送至浓缩器顶部换热器管束外,压缩蒸汽的潜热传到管壁内的浓盐水薄膜。为控制蒸发器内浓盐水的含盐量,浓缩器底槽内的部分浓盐水被排放至结晶系统的结晶罐当中进行结晶处理。

(3) 蒸发结晶技术对比

对于 MED 和 MVR 蒸发结晶技术,为避免系统运行出现结垢,通常对系统进水水质的硬度指标要求较高,需要对进水进行软化及除浊预处理。此外,蒸发结晶系统产生的结晶盐需要根据销售情况进行处置,在难以销售的情况下需要作为固废进行处置,一定程度上增加了系统运行的成本^[7]。此外,对于这三种蒸发结晶技术,系统运行的能量来自蒸汽或电能,系统处理水量仅取决于蒸汽和电耗,因此系统处理水量较大,适用于废水量较大的工况。

3. 电渗析技术

电渗析技术是利用高盐废水的高导电性能,在外加直流电场作用下,使高盐废水中阴、阳离子发生离子迁移,利用离子交换膜对溶液中离子的选择透过性,实现高盐废水的浓缩和水分离的过程^[8]。该技术的优点是除盐率高、工艺简单、占地面积小、自动化程度高、处理过程不需要投加药剂、无二次污染,缺点是对废水中不带电荷的胶体、有机物、悬浮物等无法去除,对进水水质要求高、需预处理、容易发生浓差极化现象、离子膜需及时清洗。

4. MED 技术

MED 技术是通过多个蒸发器的串联运行,使高盐废水中的水升温蒸发,盐水浓缩结晶为固体的过程。该技术的特点是新鲜蒸汽只作为第一级蒸发器的热源,后续每一级蒸发器的热源均利用前一级蒸发器产生的蒸汽,使蒸汽热能得到多次利用,从而显著降低新鲜蒸汽的消耗量,提高热能的利用率^[9]。该技术的优点是传热效率高、能耗低、对料液要求不高、预处理简单、化学药剂消耗较少、系统操作安全可靠,可实现全过程全自动化运行。缺点是设备体积大、一次性投入高、蒸汽温度高、管内易结垢和腐蚀、不易清理。

5. 反渗透技 (RO) 技术

反渗透膜技术是以压力差为驱动力,利用反渗透膜的透过性对高盐废水中的分子进行分离,来达到高盐废水分

离、提纯和浓缩的目的。反渗透膜可有效截留废水中所有的溶解性盐和相对分子量大于 100 的有机物,同时允许水分子通过^[10]。目前常用于高盐废水零排放处理的反渗透膜主要以抗氧化和抗污染膜能力强的碟管式膜 (DTRO) 技术和高效反渗透 (HE-RO) 技术。该技术具有操作简便、产水水质好、自动化程度高等优点,缺点是设备投资大、膜容易发生堵塞和腐蚀、需经常清洗和更换、运行成本高等。

四、结束语

总之,高盐废水是指总含盐质量分数在 1% 及以上的废水,这种废水含有多种物质(包括盐、各种有机物)。含盐废水的产生途径广泛,尤其是精细化工产业,高盐废水量日益增加。在目前环保要求越来越严格,经济下行的大环境下,高盐废水的处理及回收利用,就显得尤其重要。

参考文献:

- [1] 罗玲,袁野,郝会超,陆柳鲜,唐林旺,钟常明. MBR 高盐废水处理中耐盐微生物研究进展 [J]. 水处理技术,2021,47(11):13-17+25.
- [2] 唐林,谢濠江,徐慧远,李柳禹,王基臣. 有机高盐废水处理技术与展望 [J]. 氯碱工业,2021,57(08):18-25+28.
- [3] 黄铭意,许丹,李寻,李朝明,李泽兵,邵辉良,马天仪,崔文鑫. 人工湿地处理高盐废水研究进展 [J]. 工业水处理,2021,41(03):10-16.
- [4] 高卓凡. 膜技术在煤化工高盐废水处理中的应用与发展前景 [J]. 煤质技术,2021,36(02):14-19.
- [5] 刘晓晶,李俊,孙伟强,朱海晨,李孟君. 高盐废水中盐的处理方法的研究现状 [J]. 应用化工,2020,49(11):2833-2836.
- [6] 黄灏宇,叶春松. 双极膜电渗析技术在高盐废水处理中的应用 [J]. 水处理技术,2020,46(06):4-8.
- [7] 许加海,万树春,王乃琳,刘家节,吴新国. 石化高盐废水处理及零排放回用 [J]. 工业水处理,2020,40(05):122-125.
- [8] 廖柳琳. 高盐废水处理工艺研究进展探析 [J]. 环境与发展,2019,31(10):67-69.
- [9] 李兴,勾芒芒,刘学峰,白雅日吐. 高盐废水处理现状及研究进展 [J]. 水处理技术,2019,45(05):6-10+14.
- [10] 李俊虎,周珉,王乔,陈春玥. 高盐废水处理工艺最新研究进展 [J]. 环境科技,2018,31(04):74-78.