

浅谈工业废水零排放工艺应用

姜鹏飞 石夏年

浙江开创环保科技股份有限公司

DOI:10.12238/eep.v6i1.1722

[摘要] 随着环保需求和市场的迅速扩大,大量的盐和有机物需要排放,特别是盐水的排放,必然将导致土壤碱化和淡水水矿化,甚至超过环境容量,淡水资源短缺问题与日俱增。零排放技术可有效提高水资源利用率和控制盐的排放,目前在造纸、制药、煤化工、电厂脱硫废水、循环冷却水排水、氯碱等行业得到广泛应用,零排放技术虽然只经历了40多年的发展,但是,零排放项目需求发展迅速,经验不断积累,以连续的高倍膜浓缩为主的工艺路线已经比较成熟。但是,蒸发器结垢腐蚀、盐的资源化以及固废控制处理仍然是系统经济运行稳定的关键,零排放工艺技术也亟须在不断的积累中更新进步。

[关键词] 水处理; 预处理; 膜浓缩; 污泥; 蒸发结晶

中图分类号: S141.6 **文献标识码:** A

Discussion on the Application of Zero Discharge Process of Industrial Wastewater

Pengfei Jiang Xianian Shi

Zhejiang Kai Chuang Environmental Protection Technology Co., Ltd

[Abstract] With the rapid expansion of environmental protection demand and market, a large amount of salt and organic matter need to be discharged, especially the discharge of salt water, which will inevitably lead to soil alkalization and freshwater mineralization, even exceeding the environmental capacity, and the shortage of freshwater resources is increasing day by day. The zero-discharge technology can effectively improve the utilization rate of water resources and control the discharge of salt. At present, it has been widely used in paper making, pharmaceutical, coal chemical, power plant desulfurization wastewater, circulating cooling water drainage, chlor-alkali and other industries. Although the zero-discharge technology has only experienced 40 years, the demand for the zero-discharge project has developed rapidly, and the experience has been accumulated continuously. The process route based on continuous high-powered membrane concentration has been relatively mature. However, evaporator scaling and corrosion, salt recycling and solid waste control and treatment are still the key to the stable economic operation of the system, and the zero discharge process technology also needs to be updated and improved in the continuous accumulation.

[Key words] water treatment; pretreatment; membrane concentration; sludge; evaporative crystallization

引言

零排放工艺技术的成熟与经验累积总结是分不开的,零排放工艺在主体工艺流程确定后,项目的很多实施细节也是项目成功与否的关键。以零排放项目现场实施经验为基础,通过运行过程中的对比总结,才能把项目做到更好。基于以史为鉴,节能减排,促进项目经济效益更优的目的,根据现有的项目实战经验提出了零排放工艺框架选择、各工艺单元和工艺组合的对比、运行的效果、资源化的展望,期望达到更好的经济、社会和环保效益。

1 零排放工艺简介

零排放处理的废水包括有机废水和无机废水,零排放的目

的就是把生产过程中的有机废水和无机废水收集处理和回用,实现没有水外排的过程。目前主流比较经济的工艺仍然是预处理+膜连续高倍浓缩+蒸发结晶的工艺,运行成本较高。所以需要做好膜浓缩工段污堵、蒸发结晶段结垢、预处理加药量的有效控制,并且通过结晶盐、预处理盐泥的优化设计和处理,可以在一定程度上增加运行稳定性,减少运行成本。

1.1 预处理

(1) 无机废水中盐种类较多,如钙盐、镁盐、硅酸盐、氯化物、硫酸盐、氟化物等,如果不减少钙镁离子、氟离子、硅酸盐的含量,随着膜系统的高倍浓缩,膜系统和蒸发结晶系统容易产生结垢堵塞,从而影响正常生产。无机废水预处理工艺主要是化

学软化为主,通过投加石灰、碱、碳酸钠、镁剂等药剂,使原水中的钙镁离子、硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐、氟离子以沉淀物形式出来,然后通过投加絮凝剂使水中析出的沉淀物和SS脱稳絮凝成大颗粒,从而在沉淀池中泥水分离,使上清液硬度降到100mg/L左右,硅降到10mg/L以下,氟离子降到10mg/L以下,SS小于10mg/L,为后续膜系统稳定运行提供保障。

(2)有机废水中可能同时含有无机废水中的结垢性盐类和有机物,各种工业废水中有机物成分复杂,一些有机溶剂会攻击反渗透膜,导致膜系统脱盐率下降,大多数有机物对膜系统没有致命的影响,但是,有机物随着膜系统的浓缩,高浓度的有机物还是会导致后续膜系统污堵加快,同时,也增加了最后结晶盐的纯度而影响最终结晶盐的资源化和处理成本。故一般需要利用生化系统、高级氧化系统或者两者组合工序把废水中COD降到低于100ppm。有机废水和无机废水可以根据水质情况综合考虑经济和运行稳定的因素,单独预处理或者汇总调节水质后统一处理。

(3)一般在膜浓缩之前,化学沉淀池之后,会设置砂滤、超滤进一步去除悬浮物、胶体、浊度、大分子有机物等影响后续膜浓缩系统正常连续稳定运行的污染物,可有效地保护后续膜浓缩装置,使其能适应较高的进水浊度和较强的清洗要求,同时可使膜浓缩装置减缓污染速度、降低清洗频率。以反渗透为典型的膜浓缩装置产水流量、脱盐率等指标相对稳定,运行费用较低,使用寿命较长,使用范围广泛。

(4)为了减少后续蒸发系统的规模,减少项目投资和运行成本,通常会在设计时尽量减少浓盐水的量,最终盐浓度可达10%~20%,考虑在浓缩过程中膜系统和蒸发结晶系统减少结垢污堵情况,系统工艺考虑离子交换软化工艺,可以使钙镁硬度、铁离子、铝离子降到接近0ppm,解决膜系统和蒸发结晶结垢问题。但是,离子交换系统再生系统增加了整个工艺盐的含量,这就需要化学除硬控制得当,设计时处理好盐和水量的平衡。

(5)整个预处理和膜浓缩工艺可以分工段设计,以更好保护后续膜系统,也可以统一做预处理再连续膜浓缩。为了减少离子交换再生带入系统的盐量和运行成本,根据原水的污染物组成和含盐量大小,经过经济技术分析,离子交换可以设置在一工段浓缩之后,以求达到工艺稳定,经济合理的目的。

1.2膜浓缩

膜浓缩系统是零排放项目的主要工序,也是目前零排放工艺常用的工艺。膜浓缩系统主要由:反渗透系统、纳滤系统、电渗析系统组成,以下是各系统的一些简述:

(1)反渗透膜脱盐率高、抗污染能力好、占地小、环境友好,为了适应零排放项目需求,膜产品也进行了技术革新,市场上也出现了很多针对高盐废水处理的产品。反渗透系统产水水质好,自动化程度高,经济性好。随着盐浓度的提高,反渗透系统的操作压力也在上升,考虑经济和安全因素,一般控制操作压力在8MPa以下。为了满足浓盐水更高含盐量的要求,产生了适当降低脱盐率的反渗透膜产品,以求降低操作压力来提高浓盐水的含

盐量。但是,将前一工段膜系统设计规模放大,将该部分含盐量较高的产品水回到之前膜系统中处理,确保回用水水质。浓水含盐量可以做到12%,而硫酸钠系统可以浓缩到18%,有效地减少了蒸发结晶系统的设计规模。

(2)按照零排放系统产品盐分类,可以分为混合盐的杂盐系统和氯化钠和硫酸钠两种纯度较高的分盐系统。分盐系统则需要利用纳滤膜把水中的一价盐和多价盐进行分离,实现产品资源化。纳滤膜是介于反渗透膜和超滤膜之间的新型膜分离技术,其原理类似反渗透,都是以压力差为推动力进行运作。纳滤膜的一个很大特征是膜本体带有电荷性,具有在很低压力下仍有较高脱盐率(主要是二价离子)和在截留分子量为数百时也能截留有机物的性能。

(3)近年来离子膜电渗析在零排放项目上也得到了广泛应用并取得了一定成效,离子膜电渗析是通过阴阳膜交叉排列的膜对组合,在直流电场的作用下,利用离子膜对反离子的高选择透过性,可实现离子型化合物的分离、淡化和浓缩。然而其脱盐、浓缩和抗污染性能仍有待于提高,这主要取决于离子交换膜的性能与电渗析的操作工艺。电渗析在高COD高盐废水的分离与浓缩方面,先实现分子形式COD与盐的分离,再对盐进行浓缩,减少后续结晶盐有机物含量,提高盐的纯度。为了降低盐浓缩工艺的能耗和提高水的回收率,电渗析通常会和反渗透进行集成或耦合,充分发挥各自的优势。浓盐水可通过双极膜电渗析将其转化为相应的酸和碱,得到的产品氢氧化钠和盐酸的浓度分别为8%和7%,两者纯度均可达到99.99%,提高盐的价值。因此电渗析系统在高盐废水“零排放”中的应用存在机遇与挑战。

1.3蒸发结晶

蒸发结晶系统是零排放项目的最后一个环节,通过蒸发系统把浓盐水中盐以固体形式析出,而蒸汽凝结水则回用,从而实现废水的零排放。零排放使用蒸发器主要由:单效蒸发器、多效蒸发器、MVR蒸发器、冷冻结晶组成,特点也不相同,适用于各种工艺。单效和多效蒸发器属于半自动程度,需要蒸汽管网,主要依靠蒸汽加热,稳定性相对较差,单效蒸发器1吨水大约需要1吨新鲜蒸汽,多效蒸发器一般随着效数增加能耗降低,MVR蒸发器1吨水仅需要15~50kg新鲜蒸汽,用于启动阶段预热,主要是利用蒸发系统自身产生的二次蒸汽,经蒸汽压缩机压缩做功,提升二次蒸汽的焓值,重新对系统进行加热,从而减少对外界能源需求的一项节能技术。蒸发1吨水需要40~50KWh的电耗,是目前最节能的蒸发器。MVR主要蒸发流程有:降膜蒸发、升膜蒸发、强制循环蒸发形式。根据物料特性和蒸发要求选取适宜的蒸发流程。

降膜蒸发的物料在重力作用下沿管壁呈膜状下降,并在此过程中不断蒸发。传热系数较高,由于工艺流体仅在重力作用下流动,而不是靠高温差来推动,可实现低温差蒸发。

升膜蒸发的物料从底部沿着换热管向上形成膜状蒸发,传热系数高。不需要循环泵,控制简单,能耗相对较低。

强制循环蒸发的物料在设备内的循环主要依靠大流量的强

制循环泵推动。抗盐析、抗结垢、适应性强、易于清洗。应用于结晶场合。

对于废水组成复杂多变的水样,蒸发器的板结污堵是一个比较严重的问题,MVR系统压缩机目前能提供的最大温升20℃,处理沸点升超过15℃以上的物料还需要考虑结合单效来处理,根据物料情况和处理要求,综合考虑运行稳定性和经济可靠性,可选用升膜+强制循环蒸发流程,降膜+强制循环蒸发流程以及MVR和传统单效或者三效蒸发器相组合的形式。

蒸发器在运行过程中约需要排出约2%左右的母液,因此,对于一些无法自行处理的业主,还需要考虑母液烘干设备。

1.4 污泥脱水

零排放项目的污泥主要来源是预处理中化学沉淀和生化系统排泥,化学沉淀产生污泥主要以盐泥为主,属于化学污泥,污泥比阻较小,易于脱水。而生化系统产生的污泥主要以有机物为主,属于生化污泥,污泥比阻较大,机械脱水前应先行污泥的调理以降低比阻。不同废水组成产生的污泥量不尽相同,属于零排放系统的辅助单元,污泥脱水系统污泥和清夜分离后,清夜返回到调节池再处理,污泥外运。

零排放系统污泥脱水设备主要有板框压滤机和离心脱水机,根据不同的处理要求配置污泥脱水设备,对污泥脱水设备做如下简述:

板框压滤机是间歇性操作的设备,占地面积大、基建设备投资大、过滤能力也较低,需要冲洗水量冲洗滤布、反冲洗过程中会有一些污泥飞溅,影响工作环境,但由于其过滤推动力大、滤饼的含固率高、滤液清澈、固体回收率高、调理药品消耗量少、耗电量相对较低等优点,在零排放系统应用广泛。

离心脱水机是利用离心机的转动使污泥中的固体和液体分离,颗粒在离心机内的离心分离速度可达到在沉淀池中沉速的1000倍以上,可在短时间内使污泥中很小的颗粒与水分离。离心脱水机几乎不需冲洗水,停机时使用少量冲洗水、易损件相对少、占地面积小,但是相对板框压滤机耗电量比较大。

2 零排放工艺案例

2.1 山东某脱硫废水项目

山东某脱硫废水零排放项目原水由除盐水浓水、脱硫废水的三联箱出水组成,经过经济技术分析,设计经过调节池调节后

统一处理,主工艺路线为:调节池→化学沉淀池→砂滤→超滤→阳床→一工段反渗透→催化氧化→砂滤→二工段反渗透→蒸发结晶系统(预留),杂盐系统,浓盐水含盐量约11%,最终浓盐水用于煤场喷灰,反渗透产水回用,使用板框压滤机作为污泥脱水设备,该系统通过两工段预处理确保反渗透进水水质,阳床进一步去除水中钙镁离子,减少后续设备结垢影响。

2.2 山东某医药废水项目

山东某医药废水项目主要是工艺废水,主工艺为:调节池→厌氧池→A0池→二沉池→除硬沉淀池→除碳沉淀池→超滤→二级纳滤分盐→三级反渗透连续浓缩→MVR系统。生化系统、除硬沉淀池、除碳沉淀池的预处理,达到进膜的要求并通过两级纳滤进行分盐和进一步除碳、除硬,再通过三级反渗透浓缩氯化钠到7%~8%,经过MVR蒸发得到纯度较高的氯化钠结晶盐。

3 结语

零排放项目经验越来越多,涉及造纸、制药、煤化工、脱硫废水、循环冷却水排水、氯碱行业等不同行业,工艺技术也在不断地更新升级,在基本工艺路线的框架下,也引进一些新的技术、新的膜材料、不同的膜形式。根据不同水质结构特点研究不同的改性膜产品以适应不同的处理要求;根据不同含盐量的有机废水,研究不同的COD去除工艺对比。通过不同工艺、不同的管道和设备材质应用,进行经济性和可靠性对比,从而总结经验,提高膜的抗污染性能、设备耐腐蚀和膜的耐化学清洗极限,控制系统结垢和提高零排放副产物资源化经济性,以推动零排放工程的进步。

[参考文献]

- [1]陈霞.论城市排水工程[J].城市建设,2010(27):266-267.
- [2]邬翼天,丁轲.浅谈排水工程[J].卷宗,2014(5):320.
- [3]石雪莉.《反渗透系统优化设计与运行》一书荣获2017年中国石油和化学工业优秀出版物二等奖[J].膜科学与技术,2018(1):16.
- [4]张雪飞.火电厂深度节水及零排放探讨[C].//燃煤电厂节能减排升级与改造先进技术经验交流研讨会论文集,2015:13.
- [5]方宏达.电镀工业园废水资源化关键技术及处理模式研究[D].中国科学院大学,2015.