

高含盐工业废水处理技术现状及研究进展

石油化工、电力和煤化工等工业生产过程中,会产生大量的含无机盐的废水。这些废水含盐量高,属于高含盐废水。此类废水如果直接排放将会破坏周边土壤、使水体含盐量升高,同时浪费矿物资源。因此,研究如何有效处理该类高含盐废水非常重要。

处理高含盐废水的基本思路是以低投资及运行成本把盐和水分离,并分别进行回收利用。虽然简单的蒸发过程能够实现,但能耗较大。近年来一些新技术、新工艺的应用,大大降低了分离成本,使高含盐废水的回收利用技术得到了快速发展。

1高含盐废水的浓缩处理技术

1.1热浓缩技术

热浓缩是采用加热的方式进行浓缩,主要包括多级闪蒸(MSF)、多效蒸发(MED)和机械式蒸汽再压缩(MVR)技术等。

MSF是最早应用的蒸馏技术,因其工艺成熟、运行可靠,在全世界的海水淡化中得到了广泛的应用。但存在热力学效率低、能耗高、设备结垢和腐蚀严重的缺点。

MED是将几个蒸发器串联运行,使蒸汽热得到多次利用,从而提高热能的利用率。MED较MSF的热力学效率高,但占地面积大。MED的热力学效率与效数成正比,虽增加其效数可以提高系统的经济性,降低操作费用,但会增大投资成本。

MVR技术利用压缩机将蒸发器中产生的二次蒸汽进行压缩,使其压力、温度、热焓值升高,然后再作为加热蒸汽使用,具有占地面积小、运行成本低的优势。

相对于MED而言,它可以将全部二次蒸汽压缩回用,减少了生蒸汽的用量,因此更加节能。金桥益海(连云港)氯碱有限公司采用MVR技术浓缩淡盐水,其热力学效率相当于多效蒸发的20~30效,极大地降低了淡盐水浓缩成本。

中盐金坛盐化有限公司引进机械再压缩制盐工艺,相对于多效真空蒸发制盐工艺,节约近25%以上的能耗。在国外,MVR技术已广泛应用于食品、化工和制药等行业。

国内,MVR技术在制盐工业上已有应用的实例且节能效果显著,但在含盐废水处理方面,仍处于研究和试运行阶段,主要是由于高含盐废水成分较海水复杂,且物理化学性质与海水具有较大的差别。韩东等采用MVR蒸发系统处理含硫酸铵的废液,通过比较试验系统与数值模拟的能耗值,证明采用MVR技术较多效蒸发每年可节省53.58%的运行费用。

1.2膜分离技术

膜分离技术是由压力差、浓度差及电势差等因素驱动,通过溶质、溶剂和膜之间的尺寸排阻、电荷排斥和物理化学作用实现的分离技术。与热浓缩相比,其结构简单、易于操作、操作温度低,在高含盐废水脱盐处理中主要应用的是纳滤膜(NF)、电渗析(ED)和反渗透膜(RO)技术。

NF技术可去除绝大部分 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等易结垢离子,因此脱盐是纳滤技术最主要的应用,其可对RO系统进水进行预处理,以降低结垢离子对RO膜污染。陈侠等采用NF技术预处理RO系统进水, SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 截留率均在92%以上,极大降低了结垢离子对RO膜的污染。

ED技术是一种以电位差为推动力,利用离子交换膜的选择透过性,从溶液中脱除电解质的膜分离技术。ED的淡水回收率高、膜有效寿命长、操作温度高、膜污染少,但不能去除水体中的细菌和微生物。考虑经济性的原因,相对于RO技术而言,ED技术适用于处理中小型企业中含盐质量浓度在1000mg/L~5000mg/L的水体。

RO技术作为海水和苦咸水的淡化技术已相当成熟。近年来,随着工业生产中高含盐废水的增多,RO技术也开始广

泛被用来浓缩各种高含盐工业废水。

通常RO一次除盐率>95%，清水回收率在60%~80%。广东某印染厂采用RO技术处理印染废水，系统实际清水回收率在65%左右，平均脱盐率在98.5%左右，出水水质达到了印染厂工艺用水的要求，实现了印染废水的资源化利用，具有明显的经济和环境效益。

尽管RO分离技术在工业废水除盐回收上得到了广泛应用，但因膜污染而导致的能耗增加和回收率的降低，仍是限制RO技术应用的主要问题。高效反渗透(HERO)技术是在常规RO基础上发展起来的，与常规RO相比，HERO对进水的污染密度指数没有限制，无需配备投资高的预处理系统，且RO是在高pH值下运行，极大降低了有机物及微生物等对RO膜的污染。

因此，HERO系统更加节能、清水回收率更高。HERO技术在国外已有较广泛的应用，在国内还不是很普及。神华亿利能源有限公司采用石灰石预处理加HERO技术回收该电厂工业废水，系统脱盐率在94.5%左右，出水水质满足回用要求，系统回收率在90%以上，该工程取得了良好的环保和经济效益。

1.3膜蒸馏技术

膜蒸馏(MD)技术是近20年来发展起来的，是由膜两侧的蒸汽压差驱动的分离过程，可看作是膜分离和蒸馏技术的集合。MD技术所用膜为疏水性微孔膜，在蒸汽压差驱动下，高温侧的蒸汽分子穿过该膜，并在低温侧冷凝回收，高温侧溶液得到浓缩。MD技术与传统的蒸馏和膜分离技术相比，操作条件温和、截留率可达100%、抗污染程度较强、能量来源较广、对废水盐浓度适应性强。

MD技术可应用在淡水生产、重金属去除和食品工业等领域，但目前绝大部分还处于实验室或小规模工厂试验阶段，工业化还不成熟。S.Adham等采用MD技术淡化含盐废水，有效地从高盐度卤水(TDS在70000mg/L左右)中连续生产出高质量的馏分(电导率小于10S/cm)。

游文婷等采用真空膜蒸馏技术分别处理含有较高浓度的 Na_2SO_4 和 CaCl_2

模拟废水，实验过程中两种废水的膜通量差别较小。由此可知，MD技术对不同种类的含盐废水具有广阔的应用前景。但MD技术高温侧有由液体到气体的相变过程，该过程会消耗大量的热能，从而降低热能的利用效率。

目前，MD技术装置用膜基本上为其他膜分离过程的商业用膜，并不能完全满足MD技术对膜疏水性、渗透性、抗污染性的要求。同时，由于该技术膜通量较小，限制了其在工业上的应用。因此，膜通量和热效率的提高以及借助再生能源或工业废热来降低运行成本，都会提高MD技术在工业上应用的竞争力，加快其工业化进程。

2直接脱盐的电吸附技术

电吸附除盐技术(EST)是利用带电电极表面的电化学特性来实现水中离子的去除、有机物的分解等。该技术采用了全新的水处理概念，在处理效率、适应性、能耗、运行维护以及环境友好等方面，有着独特的优势。与蒸馏、RO等技术相比，EST技术采用静电作用而不是通过高温高压将离子从水中提取出来，因此能耗相对较低。

与RO技术相比，EST系统浓水排放量小且不含膜类元件，因此对进水水质要求较低。EST技术无需添加任何药剂进行电极材料的再生，排放的水无新的二次污染物。陈兆林等采用EST技术对首钢污水厂二级出水进行中试研究，在原水电导率为 $1654\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 条件下，产水率达到73.1%，除盐率为82.1%。

但EST技术适于处理电导率小于 $5000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 的水质，且除盐率不是很高，所以可以根据回用水水质要求，将EST技术与其他除盐技术结合，以降低总体运行成本。如采用EST技术预处理HERO系统中RO装置进水，可提高系统产水率和出水水质，延长膜的使用寿命，降低运行成本。EST技术目前还存在电极吸附容量低、价格昂贵、重复利用性差等缺陷，因此提高电极材料性能及优化电吸附模型，将会促进EST技术走向成熟。

3浓缩液处理技术

采用热蒸馏或膜分离技术浓缩含盐废水时，会产生少量更高浓度的浓缩液。若能将浓缩液进一步处理，使最终废弃物的排放量最小化甚至实现零排放，将会取得经济和环保双重效益。

热蒸馏与EST过程中产生的浓缩液均来自原水，可视其污染程度选择直接结晶或干燥技术实现零排放。膜滤浓缩液的成分较复杂，因此对其的处理是实现污水零排放的关键。膜滤浓缩液的处理应分两步实现，首先采用吸附、高级氧化、生化等方法降解其中的有机物，然后对膜滤浓缩液进行深度脱盐以提高总产水率。目前，膜滤浓缩液脱盐方法主要有膜蒸馏(MD)、正渗透(FO)、共晶冷冻结晶(EFC)。

如前所述，MD技术可以处理高浓度的废液(接近饱和)，因此采用MD技术与结晶技术相结合处理浓缩液，可基本上实现零排放。C.M.Tun等利用MD技术和结晶技术处理RO浓排水，清水回收率达到95%。

FO技术是渗透驱动膜分离过程，利用半透膜两侧的渗透梯度使水由浓缩液(低渗透压)侧向驱动液(高渗透压)侧流动，该过程不需外加压力，故能耗较低。FO技术可以处理TDS质量浓度较高($>70000\text{mg/L}$)的浓缩液，且膜污染程度较压力驱动的膜分离技术低。

R.L.McGinnis等以 NH_3/CO_2

作为驱动液，采用复合薄膜FO技术处理高浓度浓缩液(TDS质量浓度在 73000mg/L 左右)，清水平均回收率为 $64\% \pm 2.2\%$ 。EFC技术通过降低浓缩液的温度，使其达到低共熔点，从而实现冰和盐分离的目的。分离出来的冰洗净后溶化得到纯净的水，结晶出来的盐与母液混合后重复结晶过程。M.J.Fernández-Torres等对EFC技术和蒸发结晶技术处理质量分数为4%的

Na_2SO_4

溶液进行了能耗比较，结果证明，EFC技术能耗为蒸发结晶能耗的 $1/7$ 至 $1/6$ 。D.G.Randall等采用EFC技术处理RO浓排水，系统清水回收率达到97%，同时得到的硫酸钠晶体的纯度为98%。

4结语

高含盐废水处理技术除了EST技术是直接脱盐以外，其他技术均属于间接除盐。传统的MSF、MED技术虽然节能效果较好，但设备复杂庞大、易结垢、能耗比较高。

新兴的MVR技术具有效率高、运行成本低等优势，将在废水处理方面得到广泛应用。膜分离技术中RO技术在废水脱盐领域应用最广，但其实际平均产水率只有75%，而且膜污染而导致的能耗增加和回收率的降低，限制了其应用。HERO技术克服了RO技术清水回收率低及膜污染严重的缺点，但是需要增加预处理过程，因此投资成本较高。MD技术因具有其他传统蒸馏技术和膜技术无法比拟的优势而得到了普遍、深入的研究，很多研究工作已经达到示范性生产的规模，膜蒸馏工业化应用的时间不会太遥远。EST技术以其能耗低、运行维护方便以及环境友好等优势，成为现有除盐技术的有利补充，但在处理高浓度废水以及大规模应用方面都还有很多问题。高含盐废水过程中产生的浓缩液经过进一步的技术处理，其零排放是可以实现的。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/126045.html>