

高盐废水零排放项目工程实例应用探讨

王雪峰

杭州水处理技术研究开发中心有限公司 浙江 杭州 310012

摘要：本文以某热电厂化水车间除盐水装置产生的反渗透浓水处理为例，其中除盐水原水为黄河水。为了响应国家环境保护的号召，将该股含盐废水进行分盐浓缩零排放处理，充分回收废水和盐资源，实现无废液外排，减少环境污染。

关键字：预处理系统，膜浓缩分盐系统，蒸发和冷冻结晶系统

水，是国民经济发展中不可替代的重要资源，也是人类赖以生存和发展的必需品^[1]。反渗透浓水中盐分含量高，直接排放会破坏下游的生态系统，并对下游水源造成污染。脱盐有助于水质的改善，是节约水资源的一条重要途径。

1 系统设计

1.1 原料液来源与物料情况

设计进水水量为270m³/h，水质指标如下表1：

表1 设计进水水质（主要指标）

序号	项目	单位	数值
1	电导率	μs/cm	3000~4000
2	硬度	mg/l	800
3	COD	mg/l	20~40

1.2 系统设计回用水要求

回用水水质如下表2，固体盐，氯化钠纯度 ≥ 97.0，硫酸钠纯度 ≥ 98.0

表2 设计回用水水质（主要指标）

序号	项目	单位	指标
1	pH	/	6~9
2	电导率	μs/cm	≤ 200

1.3 工艺流程（见图1）及设计方案

高盐废水浓缩分盐结晶系统工艺包含三大部分：预处理系统，膜浓缩分盐系统，蒸发和冷冻结晶系统。

原水经过预处理后，达到膜处理系统进水要求，进入分盐浓缩系统。

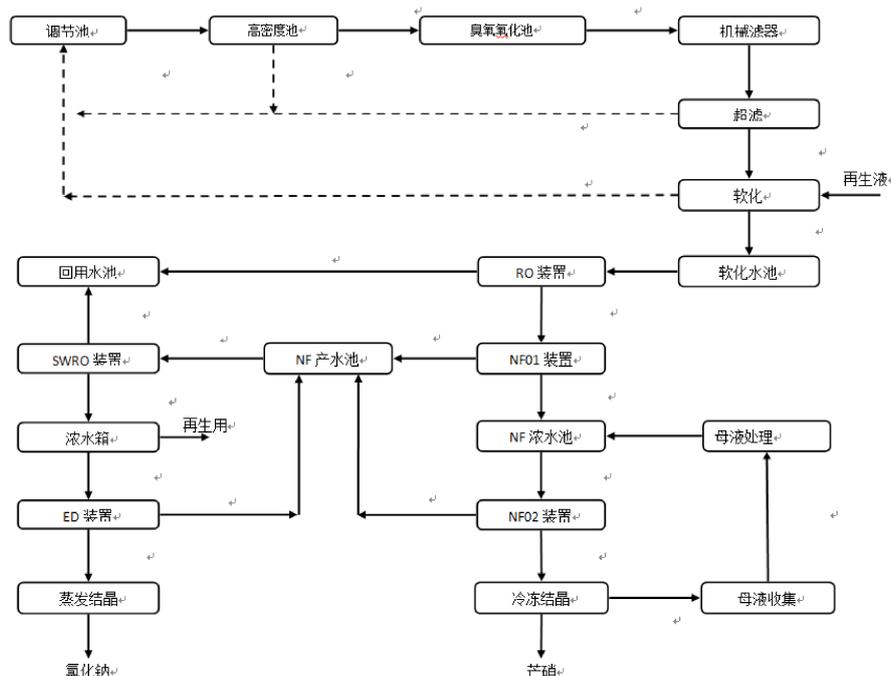


图1 工艺流程图

膜浓缩分盐系统包括预浓缩反渗透、海水反渗透、低压纳滤和高压纳滤装置组成。废水经过反渗透预浓缩后进入纳滤分盐装置，低压纳滤分盐处理后，废水分成二股：一股氯化钠产水，另一股硫酸钠浓缩液。硫酸钠浓缩液进入到高压纳滤装置，进一步浓缩分盐后，得到浓度约为12%的硫酸钠浓缩液，硫酸钠浓缩液进入冷冻，得到工业级十水硫酸钠结晶盐。

纳滤分盐浓缩系统得到的氯化钠产水，进入到氯化钠浓缩提纯系统。经过海水反渗透浓缩得到浓度约为5%的氯化钠浓缩液。部分5%的氯化钠浓缩液回到钠床进行树脂再生；余下的5%的氯化钠浓缩液进入电驱动膜(ED)装置，进一步电渗析浓缩^[2]，得到浓度约为15%的氯化钠浓缩液，最后，高浓度的氯化钠浓缩液进入蒸发结晶系统，得到工业级的氯化钠结晶盐和部分杂盐。

含盐废水浓缩分盐结晶系统，反渗透浓缩过程中产生的淡水和蒸发结晶冷凝液进行回用。整个工艺过程能够完成产水的达标回用以及氯化钠、硫酸钠结晶盐满足工业再利用，最终实现废水零排放^[3]、盐的资源化、产水回用。

(1) 预处理系统

预处理系统包括：调节池，高密度澄清池，臭氧氧化池、机械滤器、超滤装置、树脂软化等。预处理系统的主要作用是去除废水的浊度，悬浮颗粒，SiO₂，COD和硬度等，为后续膜处理系统的安全稳定运行作保障。

(2) 纳滤分盐浓缩系统

纳滤(NF)分盐浓缩系统包括：反渗透、低压纳滤(NF1)和高压纳滤(NF2)装置。本部分是高盐水浓缩蒸发结晶回用系统的核心部分之一。纳滤(NF)分盐浓缩系统可以实现高盐水的氯化钠和硫酸钠的分离，以及硫酸钠溶液的浓缩。

经过纳滤分盐浓缩系统处理后，高盐水分成二股：

一股氯化钠溶液，另一股硫酸钠溶液，实现高盐水中盐的分离，为获取单一结晶盐打下基础。经过高压NF装置浓缩处理，硫酸钠浓缩液浓度最终可以达到14%左右。纳滤分盐浓缩系统得到的产水以氯化钠为主，进入到氯化钠的浓缩提纯系统。

(3) 氯化钠浓缩提纯系统

氯化钠浓缩系统包括：海水反渗透和电驱动膜(ED)。本部分也是高盐水浓缩蒸发结晶回用系统的核心部分之一，主要实现氯化钠溶液的浓缩提纯和废水的淡化回用。

高压反渗透的作用是进一步浓缩氯化钠溶液到5%的浓度，减少电驱动膜的配备并降低运行成本。电驱动膜(ED)装置选用均相电驱动膜，其作用是将氯化钠浓缩液浓缩至15%的浓度，可大大降低去结晶部分水量，降低结晶成本，同时在浓缩过程中产生的淡水进行回用。

(4) 冷冻-蒸发结晶系统

结晶系统是实现废水零排放和盐的资源化的最后一环，系统包括：氯化钠蒸发结晶装置和硫酸钠冷冻结晶装置。

2 系统主要设备及参数

2.1 高密度澄清池

工作原理：高密度澄清池工艺见图2。在混合反应区内靠搅拌器的提升作用完成泥渣、药剂、原水的快速凝聚反应，再经叶轮提升至推流反应区进行慢速絮凝反应，再进入斜管沉淀区进行分离。澄清水进入后续处理构筑物，沉淀物通过刮泥机刮到泥斗中，经泵提升将污泥送至反应池进水管，剩污泥排放。

主要设计参数：处理水量： $Q = 2 \times 180 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

絮凝池停留时间：20~35min

澄清池表面负荷： $10 \sim 20 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \times \text{h})$

澄清池停留时间：30min~45min

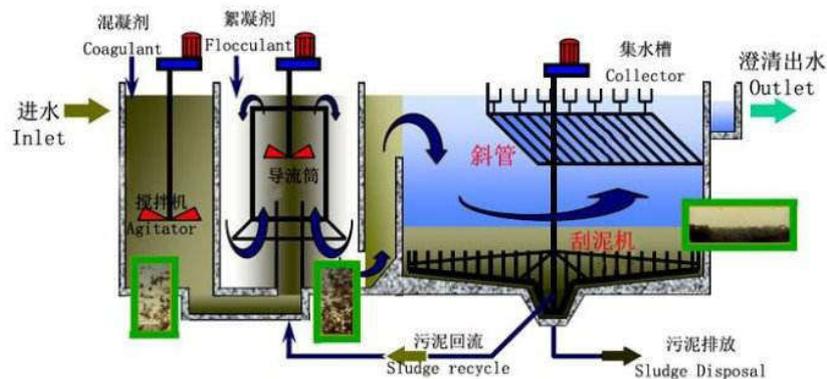


图2 高密度澄清池示意图

2.2 臭氧高级氧化

可将生物难分解的大分子有机物氧化分解为中小分子有机物，使之易于生物降解；使用臭氧预处理，还可以起到微絮凝作用，能去除水中COD20%-50%。

2.3 机械滤器

多介质滤器利用在一定的压力下把浊度较高的水通过一定厚度多层级配石英砂、无烟煤等过滤介质，去除水中的悬浮或胶态杂质，出水浊度可达3NTU以下。

2.4 超滤装置

超滤是以压力为驱动的膜分离过程，它能够将颗粒物质、大分子有机物、微生物等从流体及溶解组份中分离出来。

主要设计参数：

数量：2套，单套处理水量 $Q = 155\text{m}^3/\text{h}$ ；

设计系统回收率：90%

2.5 深度软化装置

采用弱酸床树脂+脱气塔+钠床对废水进行软化，主要目的是确保树脂吸附预处理水中残留的钙、镁离子，降低废水的硬度，并除去水中的碱度，确保后续工艺系统不存在钙、镁离子、碱度干扰，确保膜浓缩系统和结晶运行安全并保证出盐纯度。

数量：钠床与弱酸树脂床各4台， $\phi 2400\text{mm}$ ，树脂填高1600mm，滤速20m/h。

2.6 反渗透装置

反渗透装置包括：预浓缩反渗透和浓水反渗透（SWRO）

两套预浓缩反渗透装置，回收率为85%，一级三段式排列，单套产水量为114 m^3/h 。采用苦咸水抗污染膜元件；

一套海水反渗透装置，回收率为75%，一级二段式排列，产水量为36 m^3/h 。

纳滤产水氯化钠溶液采用SWRO+ED膜集成的组合工艺，SWRO处理系统的产水回用至生产工艺，浓水浓缩到5%的浓度，部分用于树脂再生，其余进入ED浓缩至15%的浓度，最终15%的浓缩液进蒸发结晶装置处理。

2.7 纳滤分盐浓缩装置

纳滤分盐浓缩系统包括低压纳滤（NF1）和高压纳滤（NF2）装置，可以实现高盐水的氯化钠和硫酸钠的分离，以及硫酸钠溶液的浓缩。

表3 纳滤装置的运行工况

名称	处理量 m^3/h	浓水量 m^3/h	系统回收率%	运行温度
NF1	42 m^3/h	6 m^3/h	85%	25 $^{\circ}\text{C}$
NF2	8 m^3/h	2 m^3/h	72%	25 $^{\circ}\text{C}$

2.8 电驱动膜装置(ED)

电驱动膜是均相电驱动膜装置。

其原理是：在阴极与阳极之间，放置着若干交替排列的阳膜与阴膜，让水通过两膜及两膜与两极之间所形成的隔室，在两端电极接通电源后，水中阴、阳离子分别向阳极、阴极方向迁移，由于阳膜、阴膜的选择透过性，就形成了交替排列的离子浓度减少的淡室和离子浓度增加的浓室。（见图3）

电驱动膜工艺运行参数：

1) 电流：60~180A为佳，要求 $\leq 160\text{A}$ ； 2) 电压： $\leq 400\text{V}$ ；

3) 浓淡水流量：10~12 m^3/h ； 4) 极水流量：2~4 m^3/h ；

5) 压力（三路）： $\leq 0.15\text{MPa}$ 。

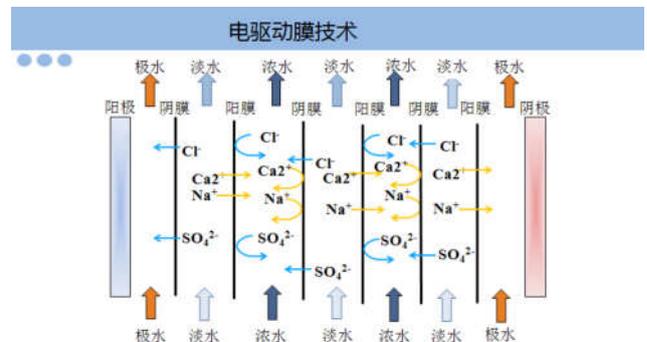


图3 电驱动膜离子交换示意图

2.9 蒸发冷冻结晶装置

蒸发结晶装置为氯化钠浓缩液的三效蒸发器，设计流量2 m^3/h

将浓缩后的硫酸钠溶液进入DTB连续冷却（冻）工艺系统，硫酸钠以晶体的方式从溶液中结晶出来，进行脱落。

3 调试与运行效果

3.1 调试方案

检查全部动静设备、电气、仪表、阀门等，使其处于正常运行状态。

3.1.1 高密度澄清池系统调试

控制进水加碱后PH值11-12之间，做好除硬以及降低浊度工作。

高密度澄清池设置排泥时间，运行时间到时，系统自动排泥。

3.1.2 机械滤器运行：

累积流量达到3000吨时，需要反洗。

3.1.3 超滤系统调试

进入运行后，运行流量为155 m^3/h 左右

超滤反洗：设定超滤运行30分钟后进行一次反洗

3.1.4 软化系统调试

3.1.4.1 弱酸床运行：

运行流量约为93m³/h，弱酸床PH大于6.5判定它失效，需要再生。

3.1.4.2 钠床运行：

运行流量约为135m³/h，钠床出水硬度大于0，判定它失效，需要再生。

3.1.5 预浓缩反渗透系统调试

共2套预浓缩反渗透，单套运行流量约为135m³/h左右，产水在114m³/h左右，浓水在21m³/h左右，调整进水PH值在7-8之间。

3.1.6 低压纳滤系统（NF1）调试

运行流量约为42m³/h左右，产水在36m³/h左右，浓水在6m³/h左右。

3.1.7 高压纳滤系统（NF2）调试

运行流量约为8m³/h左右，产水在m³/h左右，浓水在2m³/h左右。

3.1.8 海水反渗透系统（SWRO）调试

运行流量约为48m³/h左右，产水在36m³/h左右，浓水在12m³/h左右。

3.1.9 电渗析（ED）调试

运行流量约为11m³/h左右，淡水在9m³/h左右，浓水在2m³/h左右。

将ED电压逐渐调至 300 V，电流调至 180 A。电渗析处于正常运行状态。

3.2 运行效果

案例企业使用了预处理+RO+ED+蒸发冷冻结晶工艺，自2020年3月开始自动化运行，系统稳定运行。其运行参数见表4。

表4 系统运行主要参数

钠床进水电导率us/cm	预浓反渗透浓缩水进水PH	预浓缩反渗透浓水流量m ³ /h	回用水量m ³ /h	产水电导率us/cm	回用水PH
3107	7.36	42.82	235	86.33	7.11
ED淡水电导率us/cm	ED浓水电导率us/cm	NF2浓水电导us/cm	SWRO浓水电导us/cm	NF1浓水电导us/cm	
28950	148950	118950	23860	26300	

整套系统运行稳定，运行参数流量、压力都在设计范围内，回用水水质合格，产量在230m³/h浮动，满足设计要求，能够处理完270m³/h的高盐废水，满足该厂生产用水需求。

4 经济效益分析

该工程处理了高盐废水270m³/h，解决了该公司的废水排放问题，节省了企业排污废水的开支。预浓缩反渗透产水回用，固态氯化钠和硫酸钠作为副产物变卖，实现了废水资源化的利用，基本实现了零排放的功能。

5 结论

本工程设计和调试效果表明，针对高盐度的废水，通过预处理+RO+ED+蒸发冷冻结晶工艺技术，盐水可浓缩至15%，淡化产水电导率脱至200us/cm以下作为生产用

水使用，将浓缩的盐水结晶处理，生产结晶盐转卖，处理成本约为32元/m³左右。解决了高盐废水的难处理的问题，系统的稳定运行，起到了节能减排的作用。因此预处理+RO+ED+蒸发冷冻结晶工艺组合在高盐废水零排放处理中应用是一种可持续发展的设计理念。

参考文献：

- [1]张洪. 水利建设在国民经济发展中的作用. 科技风, 2013 (22期): 226
- [2]阮晓卿, 周军, 陆继来, 陆亮. 超滤+反渗透+电渗析浓缩处理高盐印染废水中试研究. 污染防治技术, 2018 (03期): 014
- [3]高云霄. 膜处理工艺在高盐工业废水零排放中的应用. 区域治理, 2019 (44期): 044