陕蒙地区高浓盐水“零排放”装置运行案例分析

殷 智 (中煤陕西榆林能源化工有限公司, 陕西 榆林 719000)

摘要: 通过对陕蒙地区已投运的部分“零排放”案例进行调研、分析, 对不同的工艺优缺点进行分析总结, 为行业工艺技术选择提供参考。

关键词: 高浓盐水; 零排放; 案例

1 概述

高浓盐水在广义的定义是指含盐量在 1000mg/L 以上的水, 从陕蒙地区实际情况来看, 高浓盐水既包括煤化工高浓盐水, 也包括高矿化度的矿井水。随着环保政策的日趋严格, 高浓盐水“零排放”已成为各煤化工企业、煤矿生存的必由之路。陕蒙地区已投入运行的高浓盐水“零排放”项目, 虽然能实现污/废水“零排放”的目标, 但是处理成本较高, 企业承担的压力巨大。更加突出的问题是结晶盐为混合杂盐, 杂盐包含多种无机物, 以及大量有机物, 并且杂盐具有极强的可溶性, 其稳定性和固化性较差, 可随着淋雨渗出, 进而造成二次污染。杂盐列入危险废物管控, 杂盐产量大, 占地面积大, 很少有现成的危废中心可以接收这数量的杂盐, 杂盐处理成为企业面临的新困难^[1]。

因此寻求投资省、处理效果好、工艺稳定性强、运行费用低的高浓盐水零排放处理工艺, 已经成为行业发展的迫切需求。

2 陕蒙地区高浓盐水的特点

陕蒙地区高浓盐水主要分为两大类, 一类是煤化工高浓盐水, 其主要特点是: 高 TDS (约 5000mg/L 左右)、高硬度 (暂硬低、永硬高)、高硅、高 COD、硝酸盐接近; 另一类是矿井水, 其主要特点是水量大、高悬浮物、高 TDS、高硫酸根、高硬度 (暂硬低、永硬高)、低 COD、硝酸盐大于 10^[2]。

3 高浓盐水“零排放”主要技术路线

从 2015 年起, 国内陆续有高浓盐水浓缩回收、废水“零排放”分盐装置投运, 目前市场通用高浓盐水“零排放”技术均采用“预处理单元+减量浓缩单元+蒸发结晶分盐”工艺组合。预处理技术通常有预沉池、混凝软化沉淀池、过滤、超滤、离子交换软化、臭氧氧化、活性炭吸附等; 减量浓缩技术通常有常规的苦咸水反渗透膜、海水淡化反渗透膜、超高压反渗透膜、纳滤膜、MVR 降膜蒸发器, 也有新技术如电驱离子膜^[3]、正渗透^[4]、DTRO^[5]等; 蒸发结晶分盐技术有多效结晶、冷冻结晶、MVR 结晶等, 蒸发结晶分盐主要根据水中含盐组分不同、现场实际情况进行工艺选择。

针对种类繁多的处理技术, 如何进行选择, 如何更优组合, 成为新建项目面临的问题。因此, 本文通过对陕蒙地区已投运的部分“零排放”案例进行调研、分析, 对不同的工艺及优缺点进行比较与总结, 为同行业工艺

技术选择提供参考。

4 “零排放”装置运行现状及分析

4.1 A 公司废水“零排放”装置运行情况

4.1.1 工艺路线

A 公司废水“零排放”装置工艺路线为: 化工浓盐水 (TDS: 5000mg/L, 电导率: 6000 μ s/cm; 硬度: 1000mg/L; SiO₂: 80~100mg/L; COD: 40mg/L) → 混凝软化沉淀 → 过滤 → 钠型树脂软化 → 超滤 → RO1 → RO2 → DTRO → 臭氧与电极氧化 → 蒸发塘与低温蒸发结晶器 (WST), 三级反渗透设计回收率分别是 RO1 为 75%、RO2 回收率为 60%、DTRO 回收率为 50%, 总体回收率达到 95%。

4.1.2 运行现状及存在问题

①调节池规格为 20 × 30 × 5m, 有效容积 2500m³, 调节池设计液位为 5m, 实际运行时调节池底部沉积大量的石灰, 石灰的高度为 3.5m 左右, 严重制约着调节池的水量调节能力。进水量增加时, 过滤系统的进水混有石灰, 呈浑浊状态, 直接导致出水浑浊;

②过滤设备内石英砂上裹有大量石灰, 使滤料板结情况严重;

③钠型树脂周期制水量小, 失效快, 出水硬度不稳定;

④一级反渗透二段膜表面有大量的发白色的胶体类的污染物, 这种物质很难按照正常的清洗来溶解清洗出来, 一级反渗透回收率达到 70%, 经过改造预处理后, 一级反渗透回收率能达到设计值 75%;

⑤二级反渗透存在结垢严重、脱盐率低, 回收率低, 化学清洗频繁, 且化学清洗很难恢复膜通量的问题, 回收率达不到设计 60%, 经过进一步加强一级反渗透预处理控制指标, RO2 回收率可达到 50%;

⑥总体回收率达不到设计值, 经改造后总体回收率能达到 92.5%, 前两级反渗透回收率可达到 87.5%;

⑦ RO1 的二段反渗透通量和一段差异较大, 每组设置扬程为 60m 的段间增压泵 1 台, 均衡一、二段的反渗透膜通量; 提高 RO2 膜堆高压泵压力 (更换原泵电机) 与段间增压泵扬程, 提高系统的产水量, 均衡一二段的反渗透膜通量;

⑧ DTRO 膜结垢严重, 清洗频繁, 清洗时间大于运行时间; 导流盘与膜片经常损坏, 备件较贵; 阻垢剂与清洗剂需专用, 价格较贵。经过改造增设浓水深度软化

系统, 利用双碱法除硬与镁剂除硅, 降低进 DTRO 的硬度低于 100mg/L, 浊度低于 1NTU, 二氧化硅低于 20mg/L, DTRO 的回收率能达到 40%;

⑨冬季来水温度过低, 设计时没有换热器, 污水处理量降低;

⑩超滤与反渗透系统未设计备用设备, 膜元件清洗时, 降低处理量;

⑪低温蒸发结晶系统设计问题较多, 现场调试不成功, 还需进一步改造。

4.1.3 分析总结

①预处理化学软化既要考虑暂时硬度去除, 也要考虑永久硬度的去除;

②预处理中增加除硅设施, 保证后续系统正常运行, 且预处理反应沉淀时间足够, 不低于 30min;

③钠型树脂用在含盐量高的废水时, 周期水量小, 再生消耗盐量大, 不适合高浓盐水软化;

④反渗透单元需增加备用反渗透以及单独化学清洗系统, 保证在反渗透膜清洗时处理量不降低;

⑤增加 RO2 海淡膜前除硅、除硬预处理, 可以将此段回收率达到 60%;

⑥ DTRO 膜的结构型式有利于高盐水的浓缩, 但需增加预处理, 进一步降低硬度、硅等结垢离子, 才能保证 DTRO 膜的经济稳定运行;

⑦ DTRO 浓水的 COD 达到 400mg/L 以上, COD 对膜浓缩没有影响, 臭氧与电极氧化去除 COD 效果不明显;

⑧蒸发器前还需增加预处理, 进一步降低换热器与蒸发器结垢离子的浓度, 提高换热效率, 降低能耗。

4.2 B 公司废水“零排放”膜系统运行情况

4.2.1 工艺路线

B 公司零排放膜系统回收提浓工艺, 其工艺路线为: 化工浓盐水 (TDS: 6000mg/L; 硬度: 1000mg/L; SiO₂: 80~100mg/L; COD: 60mg/L) → 混凝软化沉淀 → 过滤 → 超滤 → 钠型树脂软化 → 螯合树脂 → RO1 → 臭氧氧化 → 活性炭吸附 → RO2 → 六效蒸发结晶混盐, 设计时 RO1 回收率 70%, RO2 回收率 50%, 总体回收率 85%, 浓水含盐量在 50000mg/L。

4.2.2 运行现状分析与总结

①进水含盐量高时, 钠离子树脂失效快, 周期制水量明显降低, 频繁再生, 后来全部改为弱酸树脂软化;

②臭氧氧化与活性炭在实际生产中运行, 对膜浓缩系统与蒸发结晶混盐没有影响;

③二级反渗透前需增加降硅预处理, 可提高 RO2 回收率, 从而提高膜系统整体回收率;

④常规氧化镁除硅效果差, 最多能将硅降至 30mg/L, 且药剂成本高;

⑤蒸发结晶器进水的含盐量偏低, 需进一步提高进水含盐量, 降低蒸发器的规模;

⑥离子处理需进一步简化, 反渗透运行压力可优化降低, 蒸发结晶的进一步优化, 以此降低投资与能耗。

4.3 C 公司废水“零排放”膜系统运行情况

4.3.1 工艺路线

C 公司 HERO 工艺与 MVR 机械压缩蒸发回收提浓技术, 其技术路线为: 化工浓盐水 (TDS: 10000mg/L; YD: 400mg/L; SiO₂: 30mg/L; COD: 60mg/L) → RO1 → 混凝软化沉淀 → 过滤 → 超滤 → 钠型树脂软化 → 弱酸树脂软化 → 脱碳塔 → 加碱提高 pH → HERO → MVR 蒸发结晶混盐, 设计时 RO1 回收率 50%, HERO 回收率 75%, 总体回收率 87.5%, 浓盐水含盐量 70000mg/L。

4.3.2 运行现状分析与总结

①在进水含盐量高时, 钠离子树脂失效快, 周期制水量明显降低, 频繁再生, 后来全部改为弱酸树脂软化;

② RO1 回收率偏低, 需增加预处理后提高回收率;

③反渗透在高 pH 值生产运行, 在一定回收率下降低反渗透硅与有机物的污堵, 但要求反渗透进水的硬度与碳酸根为零, 所以运行成本较高;

④反渗透在高 pH 条件下运行, 虽降低反渗透硅的污堵, 但蒸发器前还需进一步除硅与有机物, 否则盐的产品色度增加与蒸发器容易结垢;

⑤结晶混盐量大, 没有去处, 按照危废处理成本昂贵。

4.4 D 公司废水“零排放”膜系统运行情况

4.4.1 工艺路线

D 公司废水零排放膜浓缩技术, 其技术路线为: 化工浓废水与矿井水的混合水 (TDS: 10000mg/L; 硬度: 1000mg/L; SiO₂: 15mg/L; COD: 30mg/L) → 混凝软化沉淀 → 浸没式超滤 → 钠离子树脂软化 → 弱酸树脂软化 → RO1 → 高级氧化 (去有机物) → RO2 → MVR 降膜蒸发器与电驱离子膜并列 → 硫酸钠结晶 → 冷冻结晶 → 氯化钠结晶, 设计时 RO1 回收率 74%, RO2 回收率 50%, 膜系统总体回收率 86%。

4.4.2 实际情况分析与总结

①采用高密度澄清池作为软化、沉淀的载体, 效果良好, 出水浊度能达到 1NTU 以内;

②浸没式超滤应用于浓盐水处理, 不仅节省了过滤环节, 而且能降低超滤反洗自用水, 提高超滤的回收率;

③在进水含盐量高时, 钠离子树脂失效快, 周期制水量低, 频繁再生, 消耗药剂较多, 且容易改变蒸发结晶系统的盐硝比; 后全部更换为弱酸阳树脂;

④由于预处理效果较好, 反渗透运行效果良好, 清洗周期一般为 2~3 个月, 设计反渗透系统整体回收率为 81.6%, 其中 RO1 为 74%, RO2 为 50%, 实际生产时反渗透系统整体回收率达到 82~87%, 其中 RO1 回收率能达到 78%, RO2 回收率能达到 51~55%, 均高于设计值。反渗透运行已达 5 年, 未进行更换, 反渗透膜运行第 4 年的数据如表 1;

⑤臭氧催化氧化工段对 COD 去除率 30~50%, 实际生产时, COD 不去除对膜系统与蒸发结晶系统的正常生产没有影响, 所以臭氧催化氧化平时不运行;

⑥国产 MVR 蒸发器存在压缩机漏油、生产负荷低、热量不平衡等主要问题，使 MVR 蒸发器蒸发量达不到设计量的 60%；

⑦在处理过程投加盐酸与氯化钠后，废水中硫酸盐与氯化盐比例发生变化，偏离设计值，结晶系统盐不平衡，影响硫酸钠与氯化钠产品质量；

⑧比较 ED 电驱离子膜提浓技术和 MVR 降膜蒸发提浓技术，ED 自安装以来，能达到满负荷运行，可以随时启停，有利于负荷波动的调节，存在的不足是：占地面积大、配套设施多、药剂及电消耗高，系统回收率 66%，运行费用高（23.60 元/t 进水）。MVR 相比 ED，占地面积小、配套设施少、不消耗药剂、电耗低，存在的不足是启车时需预热、停车时需降温，不便于负荷波动的调节，系统回收率 66%，运行费用低（13.93 元/t 进水）。

4.5 E 公司废水“零排放”膜系统运行情况

E 公司叠式振动膜系统回收提浓技术，叠式振动膜不能长周期稳定运行，运行时间较短，清洗频繁，且阻垢剂、清洗剂以及备件费用太高，目前工程化应用存在问题较多，还需进一步研究叠式振动膜使用的环境以及经济性比较。

4.6 F 公司废水“零排放”膜系统运行情况

F 公司正渗透膜系统回收提浓技术，自安装以来正渗透未调试正常，主要是汲取液问题，目前不具备工程化应用，且在国内没有其他使用单位。

5 结论

通过对已投运装置的运行现状的分析总结，可以得出：

①要想发挥膜浓缩的优势，必须给膜创造好条件，即有好的预处理系统，膜进水必须进行降低硬度、去除悬浮物、降低硅含量、降低碳酸根、降低钡含量等结垢性离子；

②对含盐量 TDS 在 5000~10000mg/L 的废水，做好预处理的前提下，可利用中低压反渗透技术进行浓缩，每级反渗透回收率可达到 70% 以上，则两级反渗透系统总回收率可达到 90% 以上；

③根据水质情况，化学法预处理需设置必要的除硬

（考虑暂硬与永硬）、除硅设施，而且除硬与除硅的反应条件不同，目前除硅技术只能做到二氧化硅下降至 30mg/L。同时除硅时又增加硬度及多价阳离子，所以除硅后必须增加除硬措施，除硬同时附带降低部分硅含量；

④在含盐量超过 5000mg/L 时，用于辅助软化的离子交换器，应选用弱酸阳离子交换树脂，出水水质稳定，运行成本低，同时能进一步去除水中多价重金属阳离子，保证反渗透膜的安全稳定运行；

⑤目前运行的装置 COD 对反渗透浓缩过程没有影响，说明 COD 在浓盐水上不能反应有机物多少指标，可考虑使用 TOC 指标反应浓盐水有机物多少，同时需进一步判断 COD 对蒸发结晶与结晶盐的影响；

⑥电驱离子膜技术、MVR 降膜蒸发技术均可以正常应用，但是从消耗、运行费用、占地面积等方面，MVR 降膜蒸发技术优于电驱离子膜技术；

⑦ DTRO 技术、叠式振动膜技术、正渗透技术还需进一步摸索使用环境与技术特点，要做到好钢用在刀刃上；

⑧浓盐水浓缩回用最终结晶盐去向问题，如结晶盐是混盐，需按照危废处理，处理费用约 4000 元/t，在每吨含盐量为 5000mg/L 的废水产盐量为 5kg，其处理费用为 20 元，目前废水在浓缩成结晶盐处理成本不低于 20 元/t，合计处理每吨废水成本在 40 元。这样企业相当一部分利润用于处理废水，环保运行压力巨大。所以必须对结晶盐进行综合资源化利用，最大程度降低杂盐量。

参考文献：

- [1] 马学虎,郝婷婷,兰忠,等.浓盐水零排放技术研究进展[J].水处理技术,2015(10):31-41.
- [2] 武强,我国矿井水防控与资源化利用的研究进展、问题和展望,煤炭学报,2014,39(5):795-805.
- [3] 华河林,吴光夏,刘锴,等.电渗析技术的新进展[J].环境工程学报,2001,2(3):44-47.
- [4] 李刚,李雪梅,王铎,等.正渗透膜技术及其应用[J].化工进展,2010,29(8):1388-1398.
- [5] 左俊芳,宋延冬,王晶.碟管式反渗透(DTRO)技术在垃圾渗滤液处理中的应用[J].膜科学与技术,2011,31(2):110-115.

表 1 D 公司 RO1/2 运行数据表

项目	RO1 运行参数				RO2 运行参数			
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	1#	2#
进水压力 (bar)	18.25	15.26	15.39	19.2	19.03	18.49	27.29	36.85
段间压力 (bar)	20.06	13.57	16.41	20.65	20.71	20.13	27.4	36.39
浓水压力 (bar)	19.81	12.45	16.16	20.46	21.43	19.93	0.61	0.62
产水压力 (bar)	0.41	0.39	0.35	0.41	0.43	0.41	0.36	0.4
产水流量 (m ³ /h)	190.15	168.37	149.83	182.81	159.76	190.97	74.8	85.81
浓水流量 (m ³ /h)	52.02	27.41	46.76	48.74	48.84	50.33	0.02	5.06
回流流量 (m ³ /h)	4.7	0.03	0.62	4.85	5.22	5.27	71.52	65.07
进水电导率 (μs/cm)	8000				21560			
产水电导率 (μs/cm)	111.49	77.22	112.63	115.23	118.81	92.23	251.88	299.75
回收率 %	77.02	85.99	75.97	77.33	74.72	77.45	51.11%	55.03%
脱盐率 %	98.81	99.18	98.80	98.77	98.73	99.02	98.83	98.61