

石化行业高含盐废水的分盐零排放中试及应用

郭海燕, 徐成燕, 俞彬

(博天环境集团股份有限公司, 上海 200040)

摘要: 采用 MCR + 浓水 RO + NF + DTRO/ED + 蒸发结晶的工艺路线, 对某石化行业高含盐废水进行分盐零排放中试。结果表明, ED 浓水的含盐量在 15% ~ 25% 之间, DTRO 浓水的含盐量在 15% ~ 22% 之间, 两者在浓缩后的 TDS 方面相差不大, 但 DTRO 产水水质和脱盐率明显高于 ED。通过冻结结晶法分离的硫酸钠结晶盐的品质高于热法分离, 而热法分盐的优势是工艺简单、运行可靠性强、投资和运行成本低。系统经过长时间运行, 设备稳定可靠, 证实工艺路线合理, 氯化钠、硫酸钠纯度均达到工业盐要求。

关键词: 石化行业; 高含盐废水; 分盐; 零排放

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)07-0099-04

Treatment of High Salinity Wastewater to Achieve Zero Liquid Discharge in Petrochemical Industry

GUO Hai-yan, XU Cheng-yan, YU Bin

(Poten Environment Group Co. Ltd., Shanghai 200040, China)

Abstract: The process of zero hardness membrane chemical reactor (MCR) + reverse osmosis of concentrated water + nanofiltration + disc tube reverse osmosis (DTRO)/electro dialysis (ED) + evaporate and crystallize was applied to treat high salinity wastewater to achieve zero liquid discharge in petrochemical industry. The results showed that, the salt content in ED concentrated water was 15% - 25%, and that in DTRO concentrated water was 15% - 22%. There was negligible difference between ED and DTRO regarding the concentration of TDS, but the water quality and desalination rate of DTRO were significantly higher than that of ED. The quality of sodium sulfate separated by freezing crystallization was higher than that of thermal separation, although the thermal salt splitting was a simple and reliable operation, with low capital and operating cost. The process was stable and reliable in long-term operation. The product of sodium chloride and sodium sulfate was comparable to the purity of industrial salt.

Key words: petrochemical industry; high salinity wastewater; salt separation; zero liquid discharge

随着 2015 年 4 月“水十条”的出台及一系列提标改造要求的提出, 人们的环保意识不断增强, 企业对废水处理末端的资源化利用提出了更高的要求, 废水的零排放及最终的结晶分盐受到越来越多的关注^[1,2]。但鉴于不同行业废水水质的复杂性, 目前国内在废水分盐应用上还没有成熟的经验可以借鉴。以山东某石化催化剂公司的高含盐废水为原水

进行中试, 检验分盐工艺路线的可行性并优化设计参数, 以期为类似项目提供借鉴。

1 中试材料与方法

1.1 原水水质

裂化催化剂的生产过程涉及到高岭土、氧化铝、分子筛(水合硅铝酸盐)等固体, 同时也使用硫酸铵、氯化铵等溶液。因此, 催化剂厂排出的废水中除

含有可溶性离子外,还含有一定量的悬浮物,其主要成分是硅铝胶体、分子筛、催化剂细粉等。中试原水为该公司废水预处理单元出水。预处理单元主要进行悬浮物脱除处理,包括中和、三级沉降等工序。中试装置设计进水水质如下:浊度为 63 NTU、TDS 为 23 744 mg/L、钙为 174 mg/L、镁为 35 mg/L、总碱度为 189 mg/L、氨氮为 240 mg/L、氯化物为 7 030 mg/L、硫酸盐为 7 650 mg/L、二氧化硅为 63 mg/L。可知原水含盐量、暂时硬度以及二氧化硅、硫酸根、氯离子、氨氮含量均较高。

1.2 中试目标

处理后产水 $\text{TDS} \leq 300 \text{ mg/L}$ (扣除氨氮含量)。

按分质结晶考虑,根据结晶盐市场需要,可实现不同品质的结晶盐生产,氯化钠纯度至少达到国家标准《工业盐》(GB/T 5462—2015)中日晒工业盐 I 级;硫酸钠纯度至少达到《工业无水硫酸钠》(GB/T 6009—2014)中 III 类一等品。

1.3 中试流程

考虑在上游催化剂生产过程中需投加氨氮,项目处理出水将回用至催化剂生产过程中,故最大量地保留水中氨氮,将会节约生产成本。因而该处理工艺不考虑回用水去除氨氮。针对原水水质特点,中试采用预处理除硬、膜处理预浓缩及初步分盐、高浓缩处理及蒸发结晶处理的工艺路线,见图 1。

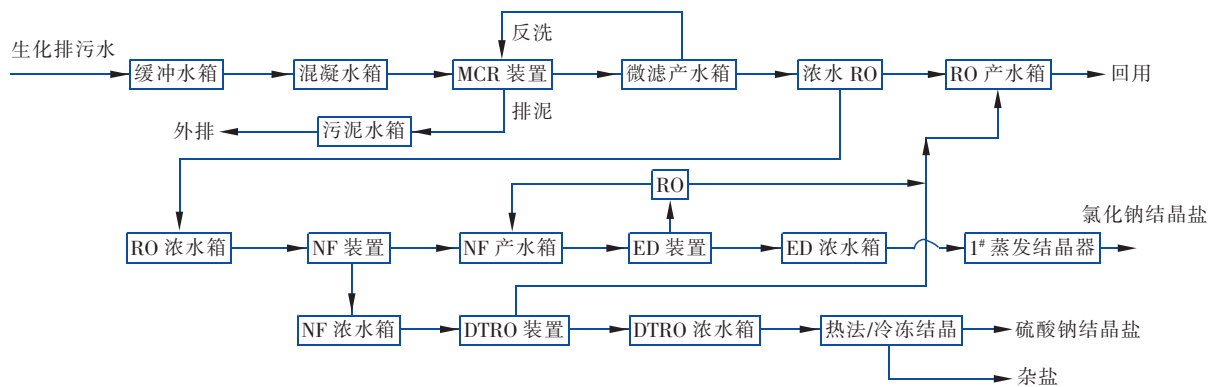


图 1 中试流程

Fig. 1 Flow chart of pilot-scale experiment

1.3.1 预处理工序

采用零硬度膜反应器(简称 MCR)除硬、除浊、除硅等。MCR 中试设备见图 2。



图 2 MCR 中试设备

Fig. 2 MCR picture

废水加药后通过微滤膜的高效固液分离,能使水中导致 RO 结垢的无机类成分(硬度、二氧化硅等)绝大部分被去除。其中石灰(或是液碱)、碳酸钠用于去除硬度成分(钙、镁离子)和其他导致 RO 结垢的二价离子,镁盐的投加主要是为了去除水中的二氧化硅。微滤出水投加酸用于回调化学除硬后出水的 pH 值。

1.3.2 膜处理工序

① 浓水反渗透预浓缩装置

微滤产水通过提升泵进入浓水反渗透装置进行预浓缩,反渗透产水输送至 RO 淡水箱,反渗透浓水进入 RO 浓水箱。

② 纳滤(NF)一级分盐

利用纳滤膜对一、二价离子有效分离的特点,产水侧基本为氯化钠,浓水侧主要为硫酸钠及部分氯化钠和其他杂盐,同时将原水中的 COD、高价离子(钙、镁等)富集在浓水侧。纳滤产水进入电渗析(ED)系统进一步浓缩减量,纳滤浓水至后续碟管式

反渗透(DTRO)系统进一步浓缩减量。

1.3.3 再浓缩工序

① DTRO 浓盐水再浓缩系统

以纳滤浓水作为进水,采用16 MPa的运行模式,通过调节产水端和浓水端的流量,确定最佳膜通量和最佳运行方式,并观察设备的运行压力变化及污堵情况。

② ED 浓盐水再浓缩系统

以纳滤产水作为进水,在固定电压下,根据ED浓水、淡水的电导率,在固定的浓缩倍数下,确定最佳运行条件,并观察设备的污堵情况。

1.3.4 蒸发结晶工序

蒸发结晶系统分两部分进行:DTRO浓水通过泵提升至硫酸钠蒸发分质结晶装置,分别产生硫酸钠、杂盐;ED浓水进入氯化钠蒸发结晶装置,产生氯化钠晶体及少量杂盐。

2 运行效果及分析

2.1 除硅除硬效果

为了保证膜浓水侧在高浓缩倍数下不对膜造成结垢污堵,高含盐废水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、二氧化硅等需要在进膜前去除。中试采用药剂软化法,即通过向废水中投加适当药剂,使之与钙、镁离子反应生成 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不溶性沉淀物。其中用石灰软化可去除碳酸盐硬度,纯碱可去除非碳酸盐硬度。石灰纯碱软化处理除了能去除水中大多数 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 以外,还可以降低 SiO_2 含量。通过考察pH值和药剂投加量对处理效果的影响,发现MCR进水pH值保持在11左右时,出水硬度可控制在20~100 mg/L,此时碳酸钠投加量为200~300 mg/L;在不投加除硅药剂的情况下,MCR对硅的去除率>20%,通过调整pH值和氯化镁的投加量,出水硅含量可降至20 mg/L左右,极大地降低了后续膜浓缩结垢的风险。

2.2 初步分盐效果

膜浓缩是减少蒸发处理规模、降低能耗和投资的关键技术。中试浓水RO回收率为45%,浓水TDS可浓缩至 5.1×10^4 mg/L以上,运行压力基本稳定在4.2~4.5 MPa,系统运行稳定。经过反渗透浓缩后的浓水进入纳滤单元,利用纳滤膜对一、二价盐分离效果的不同来实现初步分盐。纳滤对一价盐的去除率为20%~50%,但对COD及二价盐的去除率高达90%以上。通过截留COD及 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

等结垢性离子,使得后续RO的有机污堵和无机结垢风险大大降低,并维持较高的回收率,达到浓盐水量减量化目的。中试对进水、产水、浓水的氯化物和硫酸盐浓度进行了分析,发现纳滤对氯化物没有去除效果,对硫酸盐的去除率在98%以上。

2.3 ED、DTRO 浓缩效果

对纳滤的产水和浓水分别采用ED和DTRO进行再浓缩以降低后续蒸发结晶的规模。NF产水硬度低、水质好,ED更适合此类水质;而NF浓水水质较为复杂,会富集COD和二价结垢因子,所以选择采用宽流道设计、抗COD污染能力强的DTRO膜。ED进水、产水、浓水的TDS及脱盐率见图3。可以看出,ED浓水的含盐量在15%~25%之间,脱盐率主要分布在70%~88%之间,ED产水的含盐量在3%~9%之间。DTRO的进水、产水、浓水的TDS及脱盐率见图4。可以看出,DTRO浓水的含盐量在15%~22%之间,脱盐率主要分布在94%~99%之间,DTRO产水的含盐量在1%~4%之间。

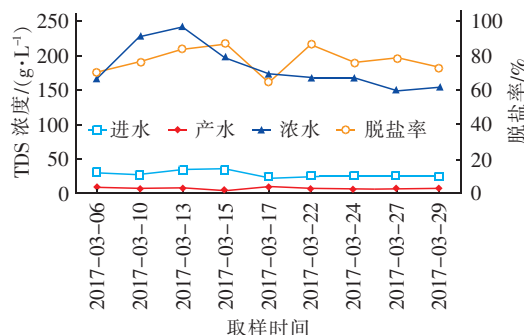


图3 ED进水、产水、浓水的TDS浓度及脱盐率

Fig. 3 TDS and desalination rate of ED

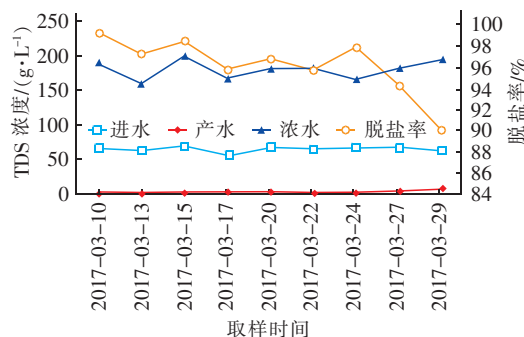


图4 DTRO进水、产水、浓水的TDS浓度及脱盐率

Fig. 4 TDS and desalination rate of DTRO

2.4 蒸发结晶分盐效果

通过对比MVR和多效工艺,发现三效蒸发结晶投资略低,但运行成本很高,因此中试采用MVR

蒸发结晶器。NaCl 蒸发结晶分盐采用 MVR 工艺,产品盐(TOC < 20 mg/L,氨氮 < 2 mg/L)达到《工业盐》(GB/T 5462—2015)中日晒工业盐 I 级。

Na₂SO₄ 结晶采用冷冻结晶和热法结晶两种工艺,其中通过冷冻结晶分离出来的硫酸钠结晶盐,硫酸钠(干基)纯度可以达到 99.09%,达到《工业无水硫酸钠》(GB/T 6009—2014)中的 II 类一等品标准要求及以上;采用热法分盐分离出的 Na₂SO₄ 达到 III 类一等品标准要求及以上。考虑冷冻结晶投资及运行成本较高,在保证结晶盐品质满足纯度 ≥ 95% 的要求下,根据中试结果,采用热法结晶进行分盐。

3 结论

① 采用 MCR + 浓水 RO + NF + DTRO/ED + 蒸发结晶的工艺路线处理高含盐石化废水,得到了满足应用要求的氯化钠和硫酸钠,证实该技术可行。

② pH 值在 11 左右时,通过调整加药量,MCR 出水硬度能稳定在 20 ~ 100 mg/L 之间,SiO₂ 值可控制在 20 mg/L 以下。

③ ED 浓水的含盐量在 15% ~ 25% 之间,DTRO 浓水的含盐量在 15% ~ 22% 之间,两者在浓缩后的 TDS 方面相差不大,但 DTRO 产水水质和脱盐率明显高于 ED。

④ 通过冷冻结晶法和热法分离的硫酸钠结晶盐均可满足 GB/T 6009—2014 中的 III 类一等品标准要求,但通过冷冻结晶法分离得到的硫酸钠结晶盐的品质高于热法分离,热法分盐的优势则是工艺简单、运行可靠性强、投资和运行成本低。

4 建议

考虑到硬度会对后续膜系统和产品盐品质造成风险,工业应用中建议在原 MCR 一级除硬的基础上增设弱酸阳床 + 脱碳塔,用于去除剩余的硬度及碳酸盐碱度。

原水的氨氮含量很高,试验过程中会有氨气逸出,产生臭味;工业应用中建议对前处理的水池等加盖设计,收集逸出的氨气并通过除臭设备除掉。

对于高含盐废水在浓缩过程中通常会发生有机物的富集,有机物浓度过高易引起膜污堵,引发蒸发结晶装置产生较多的泡沫,同时也会影响结晶盐的品质。建议处理流程中增设降解 COD 工艺,可采用生化处理、高级氧化、芬顿、吸附等工艺。

综上,石化行业高含盐废水因其有机物组分及含量复杂的特点,要做到在实现废水资源化液体零排放的同时结晶盐达到工业级别,可借鉴的成功案例很少,需要通过中试为大规模的应用提供技术支持。在选择技术路线时,应综合权衡投资和运行成本、结晶盐资源化率、结晶盐品质三者的关系。由于目前缺乏废盐利用的标准和规范,盐品质并非技术问题,盐的纯度是经济性的问题,应针对盐化工实际需求和废水结晶系统的实际情况,合理确定经济的盐品质要求。在合理的成本下应尽量提高结晶盐回收率,减少杂盐产量,降低杂盐处理成本。

参考文献:

- [1] 惠天翔,汪晓军. 高含盐环氧丙烷生产废水处理工程改造[J]. 中国给水排水,2017,33(6):95-97.
Hui Tianxiang, Wang Xiaojun. Reconstruction of high-salt propylene epoxide production wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(6): 95-97 (in Chinese).
- [2] 吴限,韩洪军,方芳. 高酚氨煤化工废水处理创新技术分析[J]. 中国给水排水,2017,33(4):26-32.
Wu Xian, Han Hongjun, Fang Fang. Analysis on innovative technology for high phenol and ammonia treatment of wastewater from coal chemical industry [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(4): 26-32 (in Chinese).



作者简介:郭海燕(1981-),女,河北张家口人,硕士,工程师,主要从事水处理工艺设计工作。

E-mail: Haiyan.guo@poten.cn

收稿日期:2017-11-12