

# 膜组合工艺处理工业园区含盐废水中试研究

贾萌<sup>1</sup>, 杨郭<sup>1</sup>, 袁基刚<sup>2</sup>, 李可彬<sup>1</sup>, 刘兴勇<sup>1</sup>, 王俊辉<sup>3</sup>

(1. 四川理工学院 化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院 化学与环境工程学院, 四川 自贡 643000; 3. 内蒙古久科康瑞环保科技有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

**摘要:** 以工业园区含盐废水为处理对象, 采用多种膜组合处理技术, 逐级回收含盐废水中的淡水, 通过提高膜浓液的含盐量, 降低进入蒸发工序的水量。探讨了系统的水回收率以及子系统的出水水质, 考察了纳滤系统对一价阴离子和高价阴离子的分离情况。试验结果表明, 采用膜组合工艺处理含盐废水, 水回收率在96%以上, 回用水水质达到《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005)中“敞开式循环冷却水系统补充水”标准, 该工艺能够与蒸发结晶和冷冻结晶技术联用, 实现含盐废水的“零排放”。

**关键词:** 含盐废水; 膜法; 纳滤; 碟管式反渗透膜; 水回用

**中图分类号:** TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)11-0084-04

## Pilot-scale Treatment of Salty Wastewater from Industrial Parks by Membrane Combination Process

JIA Meng<sup>1</sup>, YANG Guo<sup>1</sup>, YUAN Ji-gang<sup>2</sup>, LI Ke-bin<sup>1</sup>, LIU Xing-yong<sup>1</sup>,  
WANG Jun-hui<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China; 2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China; 3. Inner Mongolia Jiuke Kangrui Environmental Protection Technology Co. Ltd., Ordos 017000, China)

**Abstract:** The salty wastewater discharged from industrial parks was treated by membrane combination process. Fresh water was recovered from the wastewater in different stage. The salt concentration was increased, and the evaporation load was decreased. The water recovery of system and the water quality of the subsystems were investigated. The separation of monovalent and polyvalent anions by nano-filtration was also studied. The results showed that 96% of the wastewater was recovered by the membrane combination process. The quality of the recycled water met the make-up water of opened recirculation cooling water system standard in *The Reuse of Urban Recycling Water—Water Quality Standard for Industrial Uses* (GB/T 19923 - 2005). This process could couple with the evaporative crystallization and freeze crystallization processes to achieve zero emissions.

**Key words:** salty wastewater; membrane; nano-filtration; DTRO; water reuse

基金项目: 四川省科技支撑计划项目(2017GZ0378); 四川省教育厅科研创新团队项目(17TD0025); 四川理工学院人才引进项目(2015RC51)

目前,工业园区生产企业的公用工程脱盐水处理淡水产生的含盐废水已经成为相关园区的主要工业废水。由于含盐废水对水体生物、饮用水和工农业生产用水危害较大,且水环境容量有限,使得含盐废水的治理成为解决地区经济可持续发展的重要因素。对含盐废水最直接的处理方式是蒸发,但废水水质和处理成本限制了其推广应用<sup>[1]</sup>。近年来,随着膜技术的飞速发展,膜分离技术为含盐废水的处理提供了有效途径<sup>[2]</sup>。纳滤膜能够实现盐水中一价盐和高价盐的分离,碟管式反渗透膜(DTRO)、SRO 等能够最大限度地脱除高盐水中的盐分,得到高浓度的盐水和大量的淡水<sup>[3,4]</sup>。将膜技术和蒸发技术相结合,在实现淡水回收的同时,可降低蒸发负荷,为含盐废水的资源化利用提供了一条可行路径。

笔者采用膜组合工艺,在分离废水中氯化钠和硫酸钠的基础上,利用多种膜组合工艺逐级回收含盐废水中的淡水,提高膜浓液的含盐量,从而降低进入蒸发结晶工序的水量,旨在为蒸发结晶的高效运行奠定基础。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 进、出水水质

进水为某工业园区内 PVC、冶金企业以及园区污水处理厂的滤池出水。系统设计处理量为 11 m<sup>3</sup>/h,24 h 连续运行。设计进水 pH 值为 6~9,COD ≤200 mg/L,溶解性固体总量(TDS) ≤3 000 mg/L,NaCl ≤1 000 mg/L,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ≤2 000 mg/L,总硬度(以 CaCO<sub>3</sub> 计) ≤1 000 mg/L。

设计出水水质需满足《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005)中“敞开式循环冷却水系统补充水”标准(以下简称“回用标准”)。

### 1.2 主要设备

超滤系统:处理规模为 10 m<sup>3</sup>/h,膜元件平均水通量为 50 L/(m<sup>2</sup>·h)。配有增压泵 1 台、保安过滤器 1 台、反洗泵 1 台、PVDF 超滤膜组件 6 支。

一段反渗透系统:处理规模为 10 m<sup>3</sup>/h,膜元件平均水通量为 18 L/(m<sup>2</sup>·h),膜元件 9 支,透过水量为 6.7 m<sup>3</sup>/h,浓水量为 3.3 m<sup>3</sup>/h,回收率为 67.0%。

化学软化系统:管式混合器,处理规模为 3.3 m<sup>3</sup>/h,停留时间为 3 h。

二段 RO 系统:处理规模为 3.3 m<sup>3</sup>/h,膜元件 9 支,膜元件平均水通量为 18 L/(m<sup>2</sup>·h),透过水量

为 2.2 m<sup>3</sup>/h,浓水量为 1.1 m<sup>3</sup>/h,回收率为 66.7%。

离子交换系统:处理规模为 1.1 m<sup>3</sup>/h,2 个树脂柱(一用一备)。

纳滤、三段 RO 系统:处理规模为 0.82 L/(m<sup>2</sup>·h),膜元件 1 支,膜元件平均水通量为 19.5 L/(m<sup>2</sup>·h),透过水量为 0.41 m<sup>3</sup>/h,浓水量为 0.41 m<sup>3</sup>/h,回收率为 50%。

DTRO 系统:间歇运行,进水量为 1.0 m<sup>3</sup>/h,出水量为 0.72 m<sup>3</sup>/h,浓水量为 0.28 m<sup>3</sup>/h,回收率为 72%。

### 1.3 工艺流程

膜组合工艺处理含盐废水的流程如图 1 所示。

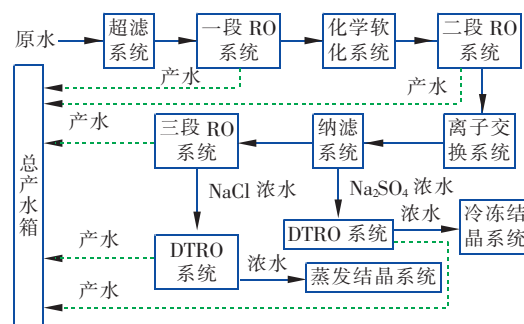


图 1 含盐废水处理流程

Fig. 1 Flow chart of salty wastewater treatment

向原水加入药剂调节 pH 值后进入超滤系统去除悬浮物,再向超滤产水中加入还原剂和阻垢剂后进入一段卷式反渗透系统,产水进入总产水箱,浓水进入化学软化系统。在化学软化系统前端加入絮凝剂、氢氧化钠、碳酸钠等药剂后,通过高效絮凝沉淀作用去除水中的固体悬浮物、硬度、部分 COD 等污染物,出水进入二段卷式反渗透系统。二段卷式反渗透产水进入总产水箱,浓水再经过离子交换系统进一步去除钙、镁等阳离子,使得硬度接近于零。离子交换系统出水直接进入高压高效耐污染纳滤分流系统,将进水分流为两部分:含有高价离子(主要是硫酸盐)的纳滤浓水,以及含有一价离子(即氯化物)的纳滤产水。纳滤产水经三段反渗透系统继续浓缩,三段反渗透产水进入总产水箱、浓水与纳滤浓水均进入 DTRO 系统继续浓缩,DTRO 系统产水进入总产水箱、浓水进入冷冻结晶和蒸发结晶系统。

## 2 结果与讨论

### 2.1 系统产水和溶解性固体总量的变化

总产水主要由以下部分组成:一段 RO 产水、二段 RO 产水、三段 RO 产水、DTRO 产水。各部分的

产水比例分别为 62%、24.7%、5.5%、4.7%，可见一段和二段 RO 产水所占比例最大。总系统的水回收率为 96.9%，其中损失部分主要包括沉淀池排泥过程中带走的水分及处理过程中蒸发损失的水分。

进水、一段 RO 浓水、二段 RO 浓水、纳滤产水、纳滤浓水、三段 RO 浓水以及 DTRO 浓水的 TDS 分别为 2 528、6 073、22 204、21 455、33 692、39 215、109 300 mg/L。可见，原水经过逐级浓缩后，TDS 浓度逐渐升高。高压纳滤浓水和三段 RO 浓水的 TDS 浓度高达 30 000~40 000 mg/L（即含盐量为 3%~4%），与海水的含盐量相当，再经过 DTRO 系统进一步浓缩后，其浓水的 TDS 浓度可以超过 100 000 mg/L（即 10%）。长期运行结果表明，膜组合工艺能够显著提高盐分的浓缩倍数，这为后续蒸发结晶和冷冻结晶工段的高效运行奠定了基础。

## 2.2 pH 值的变化

冷却水的 pH 值对金属腐蚀速度的影响较大，“回用标准”中规定 pH 值为 6.5~8.5，本系统进、出水 pH 值情况如图 2 所示。

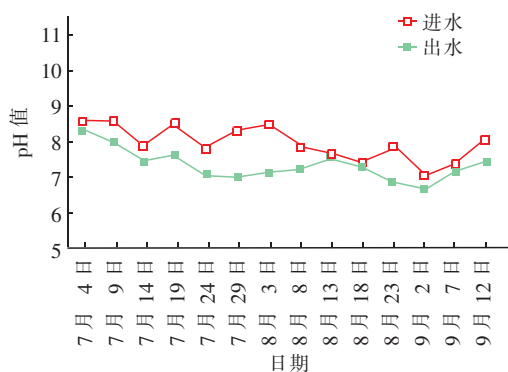


图2 系统进、出水 pH 值的变化

Fig.2 Change of pH in raw and effluent wastewater

由图 2 可知，进、出水 pH 值的变化均不大，基本处在“回用标准”规定范围内。若进水 pH 值过高或过低，可以通过加酸或加碱的方式保证出水 pH 值达标。

## 2.3 $\text{Cl}^-$ 含量的变化

冷却水中的  $\text{Cl}^-$  等活性离子能引起金属或者合金的局部腐蚀。“回用标准”中规定  $\text{Cl}^-$  浓度  $\leq 250$  mg/L，本系统进水  $\text{Cl}^-$  浓度在 300~900 mg/L 范围内波动，平均约为 499 mg/L；出水  $\text{Cl}^-$  浓度维持在“回用标准”规定值以下，出水  $\text{Cl}^-$  平均浓度为 131 mg/L。可见系统对  $\text{Cl}^-$  的去除效果良好。另外，在

进水  $\text{Cl}^-$  浓度波动较大的情况下，出水  $\text{Cl}^-$  浓度仍可稳定达标，表明系统抗  $\text{Cl}^-$  冲击的能力很强。

## 2.4 COD 的变化

“回用标准”中规定回用水的 COD 浓度  $\leq 60$  mg/L，本系统的进、出水 COD 浓度如图 3 所示。

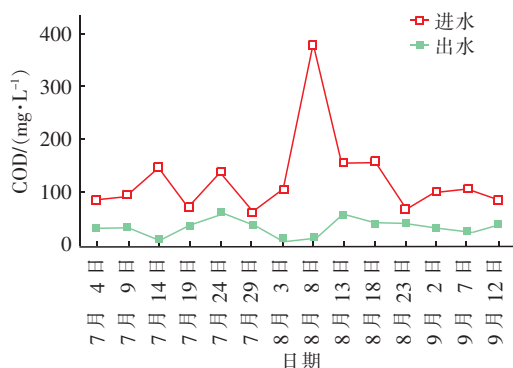


图3 系统进、出水中 COD 的变化

Fig.3 Change of COD in raw and effluent wastewater

由图 3 可知，进水 COD 浓度除个别情况外，基本维持在 100 mg/L 左右。出水 COD 浓度稳定在“回用标准”规定值以下，出水 COD 平均浓度为 33 mg/L。

## 2.5 总硬度的变化

若水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度过高，则回用水管道或设备存在结垢及腐蚀的风险。“回用标准”中规定总硬度（以  $\text{CaCO}_3$  计）的限值为 450 mg/L。本系统中进、出水总硬度的变化如图 4 所示。

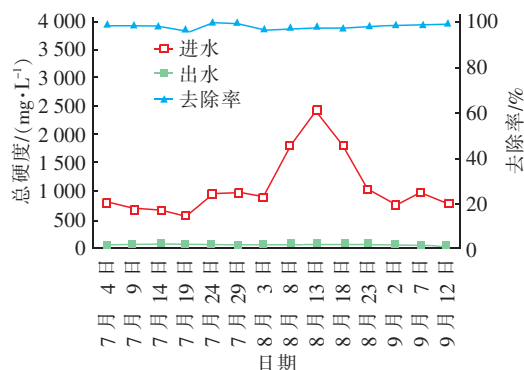


图4 系统进、出水中总硬度的变化

Fig.4 Change of total hardness in raw and effluent wastewater

由图 4 可知，进水总硬度为 550~2 400 mg/L，平均约为 1 052 mg/L，进水总硬度较高，且波动很大。系统出水的平均总硬度为 15 mg/L，总硬度平均去除率为 98.7%。可见，高盐水处理工艺在进水总硬度波动很大的情况下，依然能够保证出水总硬

度稳定达标,证明中试工艺抗总硬度冲击的能力较强。

## 2.6 总碱度的变化

“回用标准”中规定总碱度(以  $\text{CaCO}_3$  计)的限值为  $350 \text{ mg/L}$ 。本系统进水总碱度基本维持在  $200 \text{ mg/L}$  左右,出水总碱度维持在  $60 \text{ mg/L}$  左右。进、出水总碱度均低于“回用标准”的规定值。可见,该工艺能够保证出水总碱度达标排放。

## 2.7 浊度的变化

“回用标准”中规定浊度  $\leq 5 \text{ NTU}$ ,对本系统进、出水浊度的检测结果表明,进水浊度为  $0.5 \sim 40 \text{ NTU}$ ,平均进水浊度约为  $9.4 \text{ NTU}$ ,进水浊度波动很大。相比之下,出水浊度很低,并且十分稳定,平均仅为  $0.18 \text{ NTU}$ 。可见,本系统对浊度具有很好的去除效果。

## 2.8 纳滤膜的截留率

纳滤膜是分离水中多价阴离子盐和一价阴离子盐的关键。一般地,一价阴离子盐可以通过膜,但纳滤膜对多价阴离子盐(如硫酸盐等)的截留率则很高。纳滤膜对离子的截留性能可用  $\text{NaCl}$  截留率来表示。本试验中纳滤系统对  $\text{NaCl}$  的平均截留率为  $15\%$ ,即  $85\%$  的  $\text{NaCl}$  可直接进入产水中。高压纳滤系统对  $\text{NaCl}$  具有较好的分离性能,这为后续蒸发工段得到高纯度的工业盐奠定了基础。

## 3 结论

采用多种膜组合工艺处理高盐废水,水回收率在  $96\%$  以上,回用水水质达到《城市污水再生利用工业用水水质》(GB/T 19923—2005)中“敞开式循环冷却水系统补充水”标准。纳滤膜能够有效分离盐水中的一价阴离子和高价阴离子。系统出水的盐分含量达到  $10\%$ ,为蒸发结晶和冷冻结晶的经济运行奠定了基础。

## 参考文献:

- [1] 马艳宁,刘晓亮,冯海军,等. 多效蒸发技术在金属制品硫酸铜废液回收中的应用[J]. 中国给水排水, 2016,32(16):92-94.

Ma Yanning, Liu Xiaoliang, Feng Haijun, *et al.* Application multiple effect evaporation technology to copper sulfate waste liquor recovery in metal product processing [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(16): 92-94 (in Chinese).

- [2] 周海. 振动膜技术在高含盐废水处理中的应用[J]. 中国给水排水, 2017, 33(2): 105-107.  
Zhou Hai. Application of vibrating membrane technology to treatment of hypersaline wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(2): 105-107 (in Chinese).
- [3] 阮燕霞,魏宏斌,任国栋,等. 双膜法深度处理焦化废水的中试研究[J]. 中国给水排水, 2014, 30(17): 82-84.  
Ruan Yanxia, Wei Hongbin, Ren Guodong, *et al.* Advanced treatment of coking wastewater by double membrane method[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(17): 82-84 (in Chinese).
- [4] 靖阳,李欣,赵宁华,等. 双膜法脱盐过程中 RO 浓水再处理工艺研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(9): 97-100.  
Jing Yang, Li Xin, Zhao Ninghua, *et al.* Secondary treatment of RO concentrate from double membrane desalination[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(9): 97-100 (in Chinese).



作者简介:贾萌(1991-),男,四川绵阳人,硕士研究生,主要研究方向为废水处理技术、给排水工程设计。

E-mail: jiameng0813@163.com

收稿日期:2017-12-11