

基于零排放的分盐膜浓缩废水高级氧化处理技术研究进展

杨月兰

河北德龙环境工程股份有限公司, 河北 保定 071000

[摘要]当前, 取水和废水排放问题目前已经成为制约钢铁、化工企业发展的重要因素。寻求一种最低处理成本、最好的处理效果, 最终能够实现废水“零排放”的处理工艺已成为工业行业不断发展的必要条件。钢铁、煤化工、焦化等工业行业废水处理过程中多采用“物理沉降+生化处理+双膜法”的联合技术实现废水回用。但经双膜法处理仍会产生浓盐废水, 相对于反渗透浓盐水, 纳滤分盐过程产生的浓缩废水 COD 高、生化性差、硫酸钠含量高, 此类废水如不有效处理会对环境造成严重危害, 造成后续的盐蒸发回收工艺运行困难, 还会使结晶盐纯度低, 无法进行资源回收。随着环保要求的日益严格, 针对此类膜浓缩废水的高硫酸盐和有机物难降解特性需要进行预处理, 确保 COD 降至合适标准后, 再结合蒸发结晶等处理技术, 可实现废水零排放和盐分的资源化回收。提出了基于紫外 (UV) 活化过硫酸盐 (PS) 的高级氧化技术 (UV+PS), 其中, UV 辐照既可单独去除有机物, 同时又能激发过硫酸盐产生氧化性极强的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 自由基, 加速了高盐废水中有机物的分解的同时又不会引入杂质元素影响后续盐提纯。通过硫酸根自由基实现浓水中难降解有机物的高效去除, 同时, 氧化剂副产物也是硫酸根, 不会引入其他杂质造成结晶盐品质的下降。研究工作内容包括, 对钢铁、煤化工等典型行业工业废水的分盐膜浓缩废水的有机物组成进行分析, 把握该种废水的行业特点; 研究紫外过硫酸盐氧化技术在高盐环境中, 对难降解有机物的氧化效率和氧化机制。在工程试验中, 项目研究采用多种手段相结合, 探索技术的工程化运行条件, 优化技术工程参数, 为分盐膜浓缩废水中的有机物去除提供整体方案, 解决钢铁、煤化工、焦化等行业的废水零排放处理的“卡脖子”问题, 所以此项技术在不久的将来有很好的发展前景。介绍了基于零排放的分盐膜浓缩废水高级氧化处理技术相关的研究的目的、意义及国内外研究现状、水平与发展趋势进展, 并对此项技术的应用前景、经济、社会效益进行了展望。

[关键词]零排放; 膜浓缩废水; 高级氧化; 研究进展;

DOI: 10.33142/aem.v5i6.9046

中图分类号: X703

文献标识码: A

Research Progress on Advanced Oxidation Treatment Technology for Salt Separation Membrane Concentration Wastewater Based on Zero Discharge

YANG Yuelan

Hebei Delong Environmental engineering Co., Ltd., Baoding, Hebei, 071000, China

Abstract: At present, the issues of water intake and wastewater discharge have become important factors restricting the development of steel and chemical enterprises. Seeking a treatment process with the lowest treatment cost and the best treatment effect that can ultimately achieve zero discharge of wastewater has become a necessary condition for the continuous development of the industrial industry. The combined technology of "physical sedimentation+biochemical treatment+double membrane method" is often used in the wastewater treatment process of industries such as steel, coal chemical, and coking to achieve wastewater reuse. However, concentrated salt wastewater will still be produced after double membrane treatment. Compared with reverse osmosis concentrated salt water, the concentrated wastewater produced in the salt separation process of nanofiltration has high COD, poor biochemical properties, and high sodium sulfate content. If such wastewater is not effectively treated, it will cause serious harm to the environment, make the subsequent salt evaporation recovery process difficult to operate, and also make the purity of crystalline salt low, making Recycling impossible. With the increasingly strict environmental requirements, pre-treatment is needed to address the high sulfate content and difficult degradation characteristics of organic matter in such membrane concentration wastewater. After ensuring that COD is reduced to appropriate standards, combined with treatment technologies such as evaporation crystallization, zero discharge of wastewater and resource recovery of salt can be achieved. Advanced oxidation technology (UV+PS) based on ultraviolet (UV) activated persulfate (PS) is proposed. UV irradiation can not only remove organics alone, but also stimulate persulfate to produce highly oxidizing $\cdot\text{SO}_4^-$ free radicals, which accelerates the decomposition of organics in high salt wastewater without introducing impurities to affect subsequent salt purification. Efficient removal of difficult to degrade organic compounds in concentrated water is achieved through the use of sulfate radicals. At the same time, the by-product of oxidants is also sulfate radicals, which will not introduce other impurities and cause a decrease in the quality of crystalline salts. The research work includes analyzing the organic composition of salt separation membrane concentration wastewater from typical industrial wastewater such as steel and coal chemical industries, and grasping the industry characteristics of this type of wastewater; Study the oxidation efficiency and mechanism of UV

persulfate oxidation technology on refractory organic compounds in high salt environments. In engineering experiments, project research adopts a combination of multiple methods to explore the engineering operating conditions of the technology, optimize technical engineering parameters, and provide an overall solution for the removal of organic matter in salt separation membrane concentration wastewater, solving the "bottleneck" problem of zero discharge treatment of wastewater in industries such as steel, coal chemical, and coking. Therefore, this technology has good development prospects in the near future. This article introduces the purpose, significance, current research status, level, and development trend of advanced oxidation treatment technology for salt separation membrane concentration wastewater based on zero emission, and prospects the application prospects, economic, and social benefits of this technology.

Keywords: zero emissions; membrane concentration wastewater; advanced oxidation; research progress

1 研究的目的、意义

钢铁、煤化工、焦化、制药等工业生产过程用水量，废水排放量大，采用零排放的水处理工艺流程对于节约水资源，改善水环境质量都具有重要意义。当前，基于零排放的工业废水处理工艺，前端一般采用生化方法或其组合方法进行处理，去除大部分的有机物（COD）、氮磷营养物质、重金属等；在水深度处理阶段，广泛采用双膜法工艺，通过纳滤膜分盐，透过液主要含有氯化钠，而膜浓缩液主要含有硫酸钠和有机物。经过多次浓缩，浓液中会含有高浓度的硫酸钠和大量难降解的有机物（COD 可达数千 mg/L），称为分盐膜浓缩废水，其产生量约占总废水量的 3%~5%。分盐膜浓缩废水中的难降解有机物如果不能得到有效处理，会造成两个方面的问题，一是过高的有机物浓度，会造成蒸发结晶设备管道堵塞；二是造成后续的结晶盐纯度低，无回收价值，甚至要作为危废物质处置。我国尚无技术可行、成本节约的成熟技术实现分盐膜浓缩废水中难降解有机物的高效去除，通过本文的研究，探索分盐膜浓缩废水中的难降解有机物高效处理工程方法，对于解决技术瓶颈、实现零排放目标，降低工业行业的水处理整体成本，都具有重要的意义，具有广阔的应用前景。

2 国外研究现状、水平与发展趋势

纳滤膜、反渗透膜等膜处理方法是一种常见的废水深度处理和回用工艺，因其能够将废水中的溶解性有机物、无机盐有效分离，在钢铁、化工等工业行业废水处理流程中大量采用。在我国北方缺水地区，“零排放”已经成为工业废水处理的普遍要求。为达到零排放的目标，工业废水经过生化和深度处理后，可以再进行膜法处理脱盐。而膜法处理会产生浓盐水，由于其中含有浓缩的有机污染物和盐分，如果不能合理地处理，不仅不能实现零排放目标，这将会造成高昂的后续存储和处置成本（例如作为危废处理）。因此，寻求技术可行、成本节约的浓盐水处理处置技术对于工业废水处理“零排放”目标的实现尤为重要。浓盐水的处理常采用热蒸发技术或者膜技术耦合的热蒸发技术，得到蒸发结晶盐以进行资源回收利用。热蒸发技术主要有多效蒸发技术、机械压缩蒸发技术（MVR）、多级闪蒸技术、膜蒸馏技术等，而耦合的膜分离技术主要包括微滤、超滤、纳滤、反渗透、高效反渗透等。美国

C. A. Quist^[1]等采用“反渗透+膜蒸馏”技术对浓盐水进行处理并回收利用，表现出很好的稳定性，出盐品质较好。Heijman^[2]等采用“纳滤+反渗透+MVR”组合工艺进行浓盐水的蒸发结晶处理，对盐的回收率期望达到 99%，基本实现零排放的要求。Ericsson Bernert^[3]等通过反渗透和热力脱盐结晶，得到可供销售的 NaCl 粗盐。以上的研究中，试验所用的浓盐水中的无机盐种类较为单一（主要为反渗透浓缩水），有机物含量较低，其试验结果尚无法推广到成分复杂的工业废水的分盐膜浓缩废水处理。所谓分盐膜浓缩，是利用纳滤膜将硫酸根和氯离子分开，透过液中含有氯化钠，而浓水中含有硫酸钠和有机物。由于浓水的多次浓缩，最终就会产生硫酸钠浓度和有机物浓度都很高的分盐膜浓缩废水。

浓盐水的 COD 含量如果很高，水中的有机物会影响后续的蒸发结晶过程，在蒸发设备的管道内形成黏稠的非晶态物质，大大降低结晶盐的纯度和利用价值。因此，浓盐水中有机物的预处理是盐蒸发回收的重要前置工艺。Tao^[4]等通过四种高级氧化技术，即多相光催化氧化、超声、O₃、H₂O₂ 和它们的联合方法处理反渗透浓缩液中的有机物，发现 O₃ 氧化表现出较高的有机物去除效率，能有效地将复杂有机物分解为小分子有机物，另外发现 FeCl₃ 混凝法+UV/TiO₂ 对反渗透浓缩液中有有机物的去除率在 6 小时内达到 95%。希腊 Emmanuel Dialynas^[5]在对反渗透浓缩液的深度处理研究时，应用了两种物理化学处理过程（混凝和活性炭吸附）和三种高级氧化过程（电化学、光催化、超声），结果发现，明矾、FeCl₃、活性炭对溶解有机碳（DOC）的去除率分别可达 42%、52%、91.3%，而三种高级氧化技术都表现出前期去除 DOC 较快、后期氧化速率明显变慢的趋势，最终去除率分别为 36%、34%、50%。西班牙 Daphne Hermosilla^[6]等为处理反渗透后浓缩液对几种高级氧化技术进行了优化，发现光 Fenton 在较高的 COD 去除水平（80%）下比传统的 Fenton 在操作成本上更便宜，而 TiO₂-光催化虽然效率最低、成本最高，但它改善了有机物的生物降解性，因此可与生物处理结合实现对 COD 的完全去除。Paul Westerhoff^[7]等通过 UV/TiO₂ 与生物系统的结合，对反渗透浓缩物 DOC 去除率可达 91%，显著降低有机污染物浓度。

以上分析说明,国外学者针对膜浓缩废水的处理难题做了较多前期探索,主要集中在混凝沉淀、活性材料吸附、高级氧化技术及其优化耦合等方面。这些研究结果,对于我国的膜法浓盐水处理具有一定参考价值,然而,这些技术思路尚缺乏针对性,也缺乏工程实践的检验。特别是在分盐膜浓缩废水这一领域,尚无适合我国北方地区工业行业特点的成熟处理技术。要解决这一问题,需要针对浓盐水的成份特点,进一步创新思维,提高预处理的效率,从而提高回收利用结晶盐的纯度和价值,达成废水零排放的目标。

3 国内研究现状、水平与发展趋势

我国钢铁、煤化工、焦化、制药等行业废水的浓盐水的处理,之前主要用于除尘水或回用冲渣^[8,9],不仅容易造成二次污染,而且由于其中氯离子含量很高,极易腐蚀设备。随着国家环保标准的日益趋严,工业废水零排放已经成为普遍要求,而浓盐水又是实现零排放的关键难点,故浓盐水的蒸发结晶处理已经很普遍了。当前,基于零排放的工业废水处理过程,普遍采用高压纳滤膜作为分盐手段将氯化钠和硫酸钠分离,透过液中含有氯化钠(有机物含量低,可以进一步反渗透处理),而硫酸钠和有机物被截留在纳滤过程的浓盐水中。由于其中的有机物成份复杂,可生化性极差,因此含有高浓度有机杂质的分盐膜浓缩废水的处理是主要的技术瓶颈。

针对钢铁、煤化工、焦化等行业废水回用产生的浓缩废水处理,我国的学者也开展了积极探索。浓盐水高COD的预先去除再蒸发结晶,是提高结晶盐纯度的关键步骤。国内主要的去除方法有活性炭吸附、树脂吸附和高级氧化处理等技术。活性炭吸附能够去除一部分COD,但价格相对较高、反复使用损耗大、容量有限,在处理高COD废水时微孔易失活、二次处理困难。叶倩^[10]在研究树脂吸附法对冷轧反渗透浓盐水的COD去除效果中发现大孔弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂(D113)投加量为3.0g/L时冷轧反渗透浓盐水中COD去除效果最好,反应进行15min内,有机物浓度迅速下降,去除率最高达36.9%之间。树脂吸附法虽有一定去除COD效果,但一次性投资高、工艺技术条件及树脂前处理要求较高、操作较复杂、运行管理要求严格。近年来,采用高级氧化技术作为降低COD的处理环节,也取得了一些令人欣喜的进展。刘晓鹏^[11]依托浓盐水TMC热膜耦合分离技术,利用钝化-络合及树脂软化预处理单元、碟管式纳滤(DTNF)单元、多相共结晶催化氧化(HCOS)单元及蒸发结晶单元,使得TOC去除率稳定在55.22%~61.60%,最后经蒸发结晶单元分别结晶NaCl、Na₂SO₄。其中NaCl结晶盐回收率为86.42%,满足精制工业湿盐一级指标;Na₂SO₄结晶盐回收率为91.59%,满足工业盐II类二级指标;结晶杂盐通过投加浓H₂SO₄制备工业级NaHSO₄资源化利用,盐的总理论回收率可达74.67%,但这一方法的处理流程较长,单元工艺成本高,

对设备的投入也较大。刘育军^[12]等针对某煤化工废水,开发了“AOP+MVR+UF/NF+双效强制循环蒸发结晶”组合工艺的浓盐水分质结晶技术,Na₂SO₄、NaCl产品平均纯度可以达到工业一级品指标,杂盐含水率≤10%,其AOP采用的是臭氧催化工艺。马明敏^[13]通过建立非均相催化臭氧氧化体系和颗粒活性炭吸附体系,能够快速、高效去除浓盐水中的难降解有机物,大大提高后续生产的结晶盐质量,说明采用高级氧化技术是一种比较可行的提高蒸发结晶盐纯度的方法。杨静^[14]等采用O₃氧化、O₃/H₂O₂、GAC/O₃和GAC/O₃/H₂O₂等工艺处理浓盐水发现,浓盐水中易被O₃氧化的有机物大约占55%,增加O₃投加量和气体流速能提高有机物去除效率,与H₂O₂具有明显的协同效应。可见,利用臭氧单独氧化去除效果不佳,一般需投加催化剂或与其他技术联用。同时,臭氧氧化存在有害副产物生成、投加大、选择性氧化等缺点。

高效的分质蒸发结晶技术是工业行业零排放的水处理必然选择。对分盐膜浓缩废水中的有机物,可积极运用活性材料吸附、混凝、高级氧化技术在蒸发结晶前对有机物进一步处理。从国内学者的前期探索可以看出,尽管有了一些成功的尝试,但研究缺乏系统性,整体效能和经济指标的对比不够,无法形成技术可行、成本节约的工程方案。本文提出,采用紫外光(UV)/过硫酸盐(PS, S₂O₈²⁻)氧化过程处理分盐膜浓缩废水的多种难降解有机污染物。这一方法的优势是,氧化过程产生的过硫酸根自由基(SO₄^{·-})氧化性很强,而其副产物是硫酸根(SO₄²⁻),不会给硫酸钠浓盐水带来新的杂质。这一技术,预期可以显著降低浓盐水的有机质含量,大大提高结晶盐纯度,最终实现浓盐水的有效处理及资源化利用。

4 本研究的主要创新点

结合钢铁、煤化工、焦化等行业废水的特点,开展分盐膜浓缩废水的水质综合调研分析,尚属首次,对于指导我国的工业废水零排放、开发针对性强的膜浓缩废水处理技术,都具有重要的意义。研究将常规水质分析技术与光谱仪器分析技术相结合,将各项水质参数按相关性进行统计分析,为后期氧化工艺中的参数优化和机理分析提供数据支撑。

采用了基于硫酸根自由基的紫外活化过硫酸盐(UV+PS)高级氧化技术去除浓缩废水的COD,也是本研究的创新之处。这一体系中,工艺简单,UV照射可单独去除有机物,同时亦能激发过硫酸盐产生强氧化性自由基,加速难降解有机物的矿化,从而实现去除COD的目标。同时,硫酸根自由基的产生受水质的影响小,且不会引入其他杂质元素影响后续盐提纯。创新思路结合了当今高级氧化领域研究的热点——无毒、环保、氧化性能强的硫酸根自由基,保障了工业废水零排放目标的实现。

5 应用前景和环境、社会效益

本研究在科学层面上探索了适用于工业废水回用膜

法处理后浓盐水中去除有机物的高级氧化技术;在技术层面上,基于对高盐废水的水质监测的系统分析,明晰紫外活化过硫酸盐(UV+PS)的氧化效率和机制,为该技术工业化应用提供技术参考;在产业层面上,采用了“UV+PS”氧化技术去除经纳滤浓缩后的浓盐水中有机物,对后期蒸发-分质结晶技术提纯附加盐产品有促进作用,提高结晶盐的纯度,最大程度提高产品价值,形成具有竞争优势的创新技术;在环境层面上,从单向的“取水-输水-用户-排放”的开放型的用水模式转变为“节制地取水-输水-用户-再生水”的反馈式循环流程,提高水的利用效率。在社会效益层面上,膜浓水中COD的有效去除,可提高水资源的重复利用率,促进生产的绿色发展又可改善生态环境条件。

[参考文献]

- [1]何超.唐钢水资源利用体系研究[D].天津:天津大学,2018.
- [2]毕利民.山钢集团张店钢铁总厂6000m³/d废水深度处理回用工程设计研究[D].山东:青岛理工大学,2014.
- [3]叶倩.树脂吸附法去除冷轧反渗透浓盐水中COD的研究[J].宝钢技术,2016(6):32-35.
- [4]刘晓鹏.煤化工浓盐水蒸发结晶分离工业盐的实验研究[D].黑龙江:哈尔滨工业大学,2017.
- [5]刘育军,高艺珊.煤化工浓盐水分质结晶技术工业应用[J].煤化工,2019,47(4):20-30.
- [6]马明敏.煤化工浓盐水中有机物去除效能规律研究[D].黑龙江:哈尔滨工业大学,2017.
- [7]杨静,王建兵,王亚华,等.高级氧化工艺处理煤化工浓盐水[J].环境工程学报,2015,9(8):3680-3686.

作者简介:杨月兰,2015年6月,毕业院校:河北工业大学城市学院,所学专业:环境工程,当前就职单位:河北德龙环境工程股份有限公司,职务:技术支持,职称级别:中级工程师。