

王强, 韦凤密, 李雅, 等. 浓盐水深度处理及零排放资源回收[J]. 净水技术, 2023, 42(3): 127–135.

WANG Q, WEI F M, LI Y, et al. Advanced treatment of concentrated brine and zero discharge resource recovery [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(3): 127–135.

浓盐水深度处理及零排放资源回收

王 强¹, 韦凤密¹, 李 雅¹, 陶 莉¹, 王立媛¹, 刘晨明^{2,*}

(1. 北京赛科康伦环保科技有限公司, 北京 100088; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

摘要 针对反渗透浓盐水中的高 COD_{Cr}、高盐特点, 提出深度处理及排放资源回收方案为化学软化-高级氧化-超滤-树脂软化-高压反渗透-纳滤分盐-电渗析浓缩-双极膜电渗析酸碱再生。重点考察了化学软化、高级氧化、树脂软化以及电渗析和双极膜电渗析满足处理要求时的最佳操作参数。结果表明, 化学软化最优加药量为理论值的 1.2 倍, 使 Ca²⁺、Mg²⁺质量浓度分别降低为 3.29、2.04 mg/L, 满足树脂软化硬度进水要求; 高级氧化对比了 O₃ 催化氧化、Fenton 氧化、O₃/H₂O₂ 复合氧化的效果, 其中 O₃/H₂O₂ 复合氧化效果最优, 反应 1.0 h, COD_{Cr} 去除率为 66.41%, 出水 COD_{Cr} 质量浓度 < 100 mg/L, 满足树脂软化及后续膜系统进水要求; SO₄²⁻ 的存在会降低树脂软化硬度去除效率, 且含盐量超过 20 g/L 时树脂软化效果开始下降, 因系统树脂软化进水中含盐量 < 20 g/L, 故为了防止纳滤膜结垢, 将纳滤分盐设置在树脂软化之后; 为了防止能耗过高, 电渗析浓水中含盐量仅需达到 150 g/L 即可, 在此浓度下, 双极膜电渗析在反应 180 min 时, 产酸、碱量可达到 73.2、78.5 g/L; 其次, 当电流密度为 50 mA/cm²、反应 120 min 时, 酸、碱能耗分别为 3.1、2.7 kW·h/kg。

关键词 浓盐水 高级氧化 双极膜电渗析 酸碱再生 零排放

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)03-0127-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.03.016

Advanced Treatment of Concentrated Brine and Zero Discharge Resource Recovery

WANG Qiang¹, WEI Fengmi¹, LI Ya¹, TAO Li¹, WANG Liyuan¹, LIU Chenming^{2,*}

(1. Beijing Cycle Columbus Environmental Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100088, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract According to the characteristics of high COD_{Cr} and high salt in reverse osmosis concentrated brine, the advanced treatment and emission resource recovery scheme was proposed as follows: chemical softening – advanced oxidation – ultrafiltration – resin softening – high pressure reverse osmosis – salt separation by nanofiltration – electrodialysis concentration – acid-base regeneration by bipolar membrane electrodialysis. The optimum operating parameters of chemical softening, advanced oxidation, resin softening, electrodialysis and bipolar membrane electrodialysis were investigated. Results showed that the optimum dosage of chemical softening was 1.2 times of the theoretical value, which reduced the content of Ca²⁺ and Mg²⁺ to 3.29 mg/L and 2.04 mg/L, respectively, reaching the requirements of resin softening hardness. Advanced oxidation compared the effects of O₃ catalytic oxidation, Fenton oxidation and O₃/H₂O₂ composite oxidation. Among them, the effect of O₃/H₂O₂ composite oxidation was the best. The reaction time was 1.0 h, the COD_{Cr} removal rate was 66.41%, and the effluent COD_{Cr} mass concentration was less than 100 mg/L, which met the requirements of resin softening and subsequent membrane system water inlet. The existence of SO₄²⁻ would reduce the removal efficiency of resin softening hardness, and the resin softening effect began to decline when the salt content exceeded 20 g/L. Because the system resin softening inlet water was less than 20 g/L, in order to prevent the scaling of nanofiltration membrane, the nanofiltration salt was set after the resin softening. In order to prevent excessive energy consumption, the concentrated water of bipolar membrane electrodialysis only need to reach 150 g/L. At this concentration, the acid and base production of bipolar membrane electrodialysis could reach 73.2 g/L and 78.5 g/L when reacted for 180 min. Secondly, when the current density was 50 mA/cm², reaction time was 120 min, the energy

[收稿日期] 2021-07-21

[作者简介] 王强(1990—), 男, 工程师, 主要从事工业废水处理, E-mail: qwang@saikekanglun.com。

[通信作者] 刘晨明(1981—), 男, 高级工程师, 主要从事工业废水处理, E-mail: chmliu@ipe.ac.cn。

consumption of acid and base was 3.1 kW·h/kg and 2.7 kW·h/kg, respectively.

Keywords concentrated brine advanced oxidation bipolar membrane electrodialysis acid-base regeneration zero discharge

稀土、冶金、煤化工等行业废水中氨氮、有机物和无机盐含量高,经处理后反渗透浓水中仍含有一定量污染物,浓水直接排放会对自然界和人体造成严重的危害^[1-4]。

随着废水零排放政策的实施及推行,零排放技术也引发了社会更多的关注,目前常用的零排放技术有多级闪蒸、机械蒸发、双极膜电渗析技术等,其中,多级闪蒸、机械蒸发等采用热蒸汽将高浓度废水进行蒸发,制备无机盐,但所得无机盐纯度不高,很难资源化利用,通常采用填埋等方式进行处理^[5-10]。双极膜电渗析技术利用双极膜独有特性将水分子分解为H⁺和OH⁻,并与高盐水中的阴阳离子结合生成相应的酸碱,实现酸碱回用,提高了产品附加值。本试验从反渗透浓水的预处理、深度处理及酸碱制备3个方面研究浓盐水中污染物的去除、双极膜电渗析资源化回收酸碱及其效率与能耗,探讨双极膜电渗析处理反渗透浓盐水可行性,并优化工艺条件。

1 材料与方法

1.1 试验设计

试验采用反渗透浓盐水作为水源进行深度处理及资源回收。反渗透过程中,无机盐、有机物、钙、镁等污染物被反渗透膜截留,导致浓盐水侧污染物浓度升高。为此,本试验确定处理工艺为预处理、深度处理、浓缩及酸碱制备3部分。预处理单元包含化学软化、多介质过滤器、高级氧化、pH调节等,其中:化学软化单元通过调节Ca(OH)₂和Na₂CO₃投加量,考察其对废水中Ca²⁺、Mg²⁺等硬度去除效果的影响;高级氧化单元通过对比不同的高级氧化方法,优选并确定高级氧化除COD_{Cr}的技术。深度处理单元包含超滤、树脂软化、纳滤、高压反渗透,对浓盐水进行深度软化及分盐浓缩处理,此单元主要考察树脂对高盐废水的软化特性,分别采用纳滤产水及超滤产水作为树脂软化的进水,考察无机盐种类对树脂软化效果的影响,并考察了含盐量对树脂软化的影响,根据工艺参数确定最终路线。浓缩及酸碱制备单元包含电渗析及双极膜电渗析,对深度处理后的浓盐水进一步浓缩,以提高双极膜电渗析酸碱制备效率,并考察含盐量、电流密度、电压等对电渗析与双极膜电渗析效率、能耗及酸碱回收的影响。

1.2 试验材料

试验设备及材料如表1所示,反渗透浓水(原水)水质情况如表2所示。

表1 试验设备及材料

Tab. 1 Experimental Equipments and Materials

处理单元	材料	规格型号
软化单元	离子交换树脂	陶氏 IRC83(Na)
超滤	超滤膜	陶氏 SFP-2860
纳滤	纳滤膜	陶氏 NF90-4040
反渗透	反渗透膜	陶氏 SW30-4040
电渗析	离子交换膜1	杭州蓝然,CAM/AAM,30对
双极膜电渗析	离子交换膜2	杭州蓝然,CGU/AID,20对
	双极膜	杭州蓝然 BPU,20对

表2 试验原水水质

Tab. 2 Raw Water Quality of Experiment

项目	数值	项目	数值
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	65.35	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	884.13
Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	25.78	pH值	7.96
Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	1 244	电导率/(μs·cm ⁻¹)	19 580
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	2 046.42	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	195

1.3 分析方法

Cl⁻、SO₄²⁻采用离子色谱仪ICS-5000+检测;Ca²⁺、Mg²⁺采用电感耦合等离子体光谱仪iCAP 6300检测;双极膜电渗析产酸、碱浓度采用酸碱滴定的方法测量;电导率和pH分别采用电导率仪(S230 SevenCompact conductivity, Mettler Toledo)和pH计(S220 SevenCompact pH/ion, Mettler Toledo)进行测量;去除率由式(1)计算;产酸碱的能耗(EC)由式(2)计算^[11];平均电流效率(ACE)由式(3)计算所得^[11]。

$$R = \left(1 - \frac{S_1}{S_2} \right) \times 100\% \quad (1)$$

其中:R——去除率;

S₁——溶液中初始污染物质量浓度,mg/L;

S₂——溶液处理后污染物质量浓度,mg/L。

$$E_{EC} = \frac{\int_0^t UIdt}{60M(C_0V_0 - C_tV_t)} \quad (2)$$

其中: E_{EC} ——能耗,kW·h/kg;
 U —— t 时刻的膜堆电压,V;
 I ——体系的电流,A;
 t ——时间,min;
 M ——酸/碱的摩尔质量,g/mol;
 C_0 ——初始产酸/碱摩尔浓度, mol/L;
 C_t —— t 时刻的产酸/碱摩尔浓度, mol/L;
 V_0 ——初始酸/碱室的体积,L;
 V_t —— t 时刻酸/碱室的体积,L。

$$\eta_{ACE} = \frac{zF |C_0V_0 - C_tV_t|}{60NI\Delta t} \times 100\% \quad (3)$$

其中: η_{ACE} ——平均电流效率;
 z ——离子价态;
 F ——法拉第常数,取 96 485 C/mol;
 N ——膜对数;
 Δt ——时间差,min。

2 结果与讨论

2.1 预处理

2.1.1 化学软化

化学软化采用向废水中投加 Ca(OH)_2 和 Na_2CO_3 ,降低废水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等硬度,使其满足树脂软化硬度进水要求。考察加药量为理论值的 0.8、1.0、1.2、1.3、1.5、1.7 倍时对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 去除效果的影响。加药量理论值根据式(4)、式(5)计算得出^[12-13]。



软化药剂投加量对废水硬度去除的影响结果如图 1 所示。随着加药量增加,废水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度快速降低,在加药量为理论值的 1.2 倍时出现拐点, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度呈缓慢下降趋势。

这一现象是由于化学软化效率受 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度影响,浓度较低时,化学软化效率也随之下降。在 1.2 倍加药量时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度分别为 3.29、2.04 mg/L,同时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 去除率也开始增长缓慢,继续增加药剂量对于软化效果并无明显改善,反而会导致药剂消耗量大,且产生过多化学污泥^[14-15]。

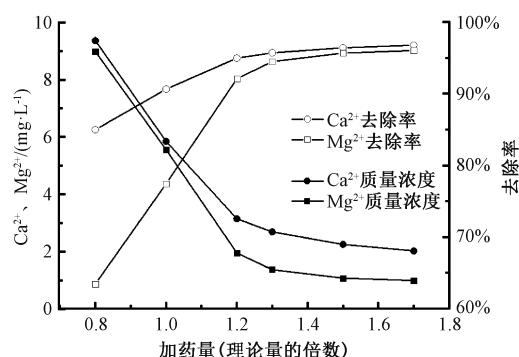


图 1 加药量对软化效果的影响

Fig. 1 Influence of Chemical Dosages on Softening Effect

综合考虑软化效率与处理成本,化学软化药剂投加量最优值为理论值的 1.2 倍。

2.1.2 高级氧化

高级氧化是反应过程产生·OH 的强氧化过程,包含 O_3 催化氧化、Fenton 氧化、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 复合氧化等。参考前人的研究^[16-17],确定了最佳加药量如表 3 所示。

表 3 高级氧化方式及加药量^[16-17]

Tab. 3 Advanced Oxidation Method and Dosages^[16-17]

高级氧化方式	加药量
O_3 催化氧化	$m(\text{O}_3) : m(\text{COD}_{\text{Cr}}) = 2:1$
Fenton 氧化	$m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{COD}_{\text{Cr}}) = 1.5:1.0; n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.4:1.0$
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 复合氧化	$m(\text{O}_3) : m(\text{COD}_{\text{Cr}}) = 2:1; m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{COD}_{\text{Cr}}) = 2:1$

在最佳加药量下,考察了停留时间对有机物去除效果的影响,其结果如图 2 所示。由图 2 可知,Fenton 及 O_3 催化氧化在 1.2 h 时有机物去除率基本维持平稳,而 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 复合氧化在 1.0 h 时即趋于平稳,Fenton 氧化、 O_3 催化氧化、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 复合氧化最优去除率分别为 48.81%、45.42%、66.41%。由于 O_3 和 H_2O_2 均为强氧化剂,在 O_3 中的 $\text{O}\cdot$ 和 H_2O_2 中的·OH 相互协同作用下,生成更多的·OH,以提高反应速率并强化有机物去除,从而表现出较优的处理能力^[18],对有机物的降解速率更快,当废水中有机物趋于平稳时,此时废水中的有机物主要为一些难以通过高级氧化技术继续去除的小分子有机物。Fenton 和 O_3 催化氧化有机物的去除率较低,且 Fenton 反应会产生大量污泥造成二次污染,因此,本试验选择 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 复合氧化技术。其在反应

时间为 1.0 h 时,对有机物的去除率达到 66.41%,使废水中 COD_{cr} 质量浓度降低到 100 mg/L,满足树脂软化及后续膜系统进水要求。

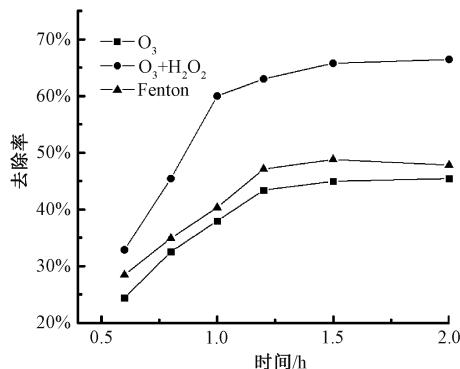


图 2 反应时间对高级氧化去除有机物效率的影响

Fig. 2 Influence of Reaction Time on Removal Rate of Organic Matters by Advanced Oxidation

2.2 深度处理

含盐量、无机盐种类及杂质离子对树脂软化效果具有较大的影响。为了考察无机盐种类对树脂软化效果的影响,分别采用超滤产水及纳滤产水作为树脂软化进水。二者的区别在于:纳滤具有分盐作用,可实现一价与二价盐的分离,能有效去除废水中的 SO₄²⁻,产水以氯化盐为主。无机盐种类对硬度去除效果的影响如图 3 所示,图中 NaCl 曲线为纳滤产水,NaCl+Na₂SO₄ 曲线为超滤产水。

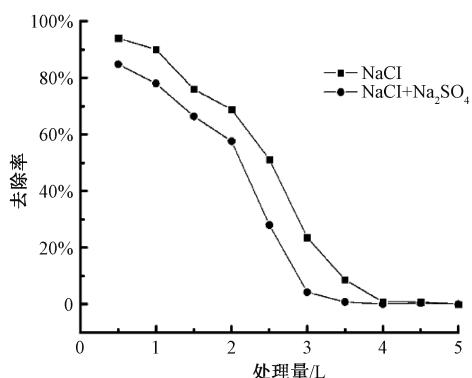


图 3 无机盐种类对树脂软化效果的影响

Fig. 3 Influence of Inorganic Salts on Softening Effect of Resin

由图 3 可知,废水经纳滤分盐后再进行树脂软化,硬度去除率明显高于超滤产水。这是由于 CaCl₂、MgCl₂ 的溶度积大于硫酸盐体系,解离常数较大,在树脂软化过程中阻力较小,软化效率较高,而 SO₄²⁻ 与 Ca²⁺、Mg²⁺ 的结合能大,出现与树脂竞争

吸附现象,导致出水硬度略高。同时,超滤产水在 3.0 h 时先出现拐点,树脂吸附接近饱和或穿透。两者硬度去除率差别不大,造成这一现象的原因可能是原水中 SO₄²⁻ 浓度较低,如 SO₄²⁻ 浓度上升,硬度去除率差异将扩大^[19]。

含盐量对树脂软化效果的影响如图 4 所示。采用超滤产水直接进行反渗透浓缩,控制反渗透浓缩倍数,得到含盐量分别为 13、16、20、30 g/L 的浓水。进行树脂软化后,由图 4 可知,含盐量为 13 g/L 和 16 g/L 的废水硬度去除率基本一致,20 g/L 时去除率略有下降,30 g/L 时软化树脂穿透失效。

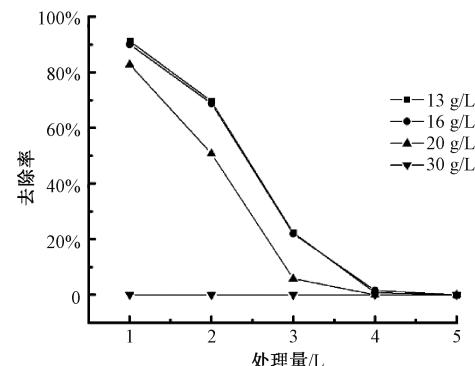


图 4 含盐量对树脂软化效果的影响

Fig. 4 Influence of Salt Content on Softening Effect of Resin

这是由于 Na⁺ 浓度过高阻碍了树脂对 Ca²⁺、Mg²⁺ 的交换,出现解吸现象。树脂对不同离子表现出亲和能力差异性,对 Ca²⁺、Mg²⁺ 亲和能力较大,因此,被吸附到树脂表面及内部实现软化,吸附饱和的树脂通过亲和能力更强的药剂实现再生,例如 HCl、NaCl 等。废水随含盐量增加,对树脂软化的阻碍作用将逐渐增强,从而使软化出水硬度呈上升趋势^[20-21]。

综上所述,废水中无机盐种类及含量均对树脂软化效果有明显影响,采用纳滤技术优先处理超滤产水,会造成 Ca²⁺、Mg²⁺ 结垢,污染膜系统,若采用反渗透技术优先浓缩会造成含盐量增加,降低树脂软化效果。因此,在含盐量不超过 20 g/L 时,可不进行分盐处理,故深度处理单元工艺顺序设定为超滤、树脂软化、纳滤、高压反渗透。各处理单元产水水质如表 4 所示。

2.3 浓缩与酸碱制备

2.3.1 电渗析浓缩

浓缩及酸碱制备单元包括电渗析和双极膜电渗

表 4 各处理单元产水水质
Tab. 4 Treated Water Quality of Each Treatment Unit

检测项目	超滤产水	树脂软化产水	纳滤产水	高压反渗透浓水
$\text{Ca}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	3.50	1.20	0.61	2.03
$\text{Mg}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2.20	0.83	0.46	1.57
$\text{Cl}^{-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2 054.31	2 046.02	2 071.42	7 569.85
$\text{SO}_4^{2-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	884.13	884.13	26.52	98.12
含盐量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	13.10	13.43	11.59	43.16
$\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	65.50	65.50	21.65	71.77

析处理,其中电渗析进水为高压反渗透浓水,通过电渗析将含盐量约为 43 g/L 的高压反渗透浓水进一步浓缩至 150 g/L,再进入双极膜电渗析系统进行酸碱制备。此过程中电流密度是重要的参数之一,并与能耗紧密相关。设置电渗析淡/浓水循环,流量比为 1:1,流量为 40 L/h,当电流密度分别为 4、6、8、10 mA/cm² 时,电渗析膜堆电压随时间的变化如图 5 所示。

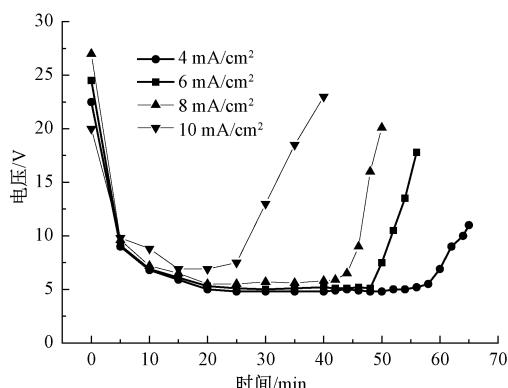


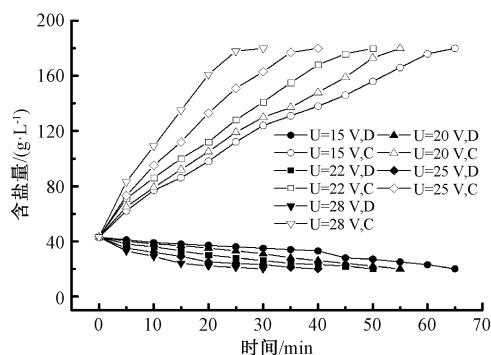
图 5 电流密度对电渗析电压的影响

Fig. 5 Influence of Current Density on Electrodialysis Voltage

由图 5 可知,电压初始时较高,随时间分别呈现下降、平稳、上升的趋势,整体呈“U”型。初始阶段,浓水室离子浓度相对较低,溶液的电阻较大,导致电压较高;而随着离子不断向浓水室迁移,膜堆电阻快速下降,从而导致电压下降并逐步趋于平稳;随着反应进行,淡水室离子逐渐减少,导致溶液电阻再次升高,使电压呈现出迅速升高的趋势。且同一时间点,电流密度越大,电压越高^[22]。电流密度分别为 4、6、8、10 mA/cm² 时,电压平稳区分别为 20~54、20~48、20~42、15~20 min。

电渗析浓水室循环,淡水室为持续进料,且淡水室有 30% 淡水回流。设置膜堆电压分别为 15、20、

22、25、28 V,考察电渗析淡水室和浓水室废水含盐量的变化,其结果如图 6 所示。



注:D—淡水室;C—浓水室。

图 6 电压对电渗析浓缩效果的影响
Fig. 6 Influence of Voltage on Concentration
Effect of Electrodialysis

由图 6 可知,随着反应进行,浓水室含盐量逐渐增加,且电压越高,废水达到所需含盐量反应时间越短,然后趋于平稳。这是由于电压升高,电流密度增加,离子单位时间内从淡水室到浓水室的迁移量和迁移速率均增加,反应时间较短。由图 6 还可以发现,浓水室盐含量在后期趋于平稳,这是由于随着离子从淡水室向浓水室迁移,淡/浓水室内溶液浓度差逐渐增加,渗透压增强,由于浓差极化的影响,部分水以水合离子的形式从淡水室透过膜片进入浓水室,使浓水室盐含量升高缓慢甚至降低^[23]。电压为 28 V、反应 30 min 时,浓水含盐量达到 180 g/L、淡水含盐量降低至 20 g/L。

2.3.2 双极膜电渗析制备酸碱

为了考察电渗析浓水需要浓缩的倍数,采用双极膜电渗析设备处理电渗析浓水,同时产出 HCl 和 NaOH。试验设定双极膜电渗析初始盐质量浓度分别为 80、120、150、200 g/L,考察初始盐浓度对酸碱制备效果的影响,如图 7 所示。

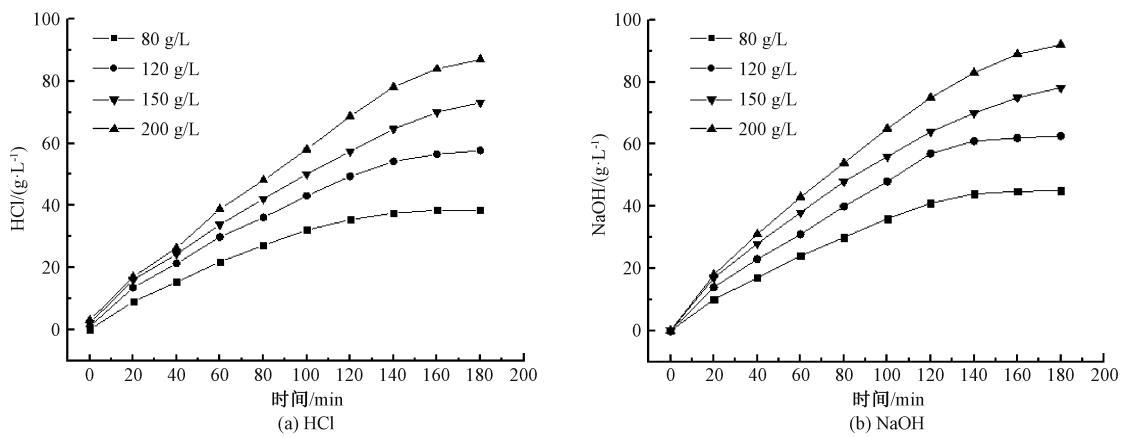


图 7 初始含盐量对双极膜电渗析制备酸碱浓度的影响

Fig. 7 Influence of Initial Salt Content on Acid-Base Concentration in Bipolar Membrane Electrodialysis

由图 7 可知, 随反应时间增加, 双极膜电渗析产出酸、碱浓度逐渐上升, 且盐浓度越高, 产酸、碱浓度也越高。较高含盐量时, 溶液中可迁移离子数量较多, 溶液电阻相对更小, 迁移效率高。此外, 从图 7 可以看出, 运行后期酸、碱浓度上升速度变慢, 这是由于随着反应进行, 溶液中可迁移离子数量逐渐减少, 溶液电阻升高, 电压降低, 导致其迁移速率变慢。另外, 酸、碱浓度持续升高, 由于浓差扩散的原因, 可能导致离子反向迁移, 且由于 H^+ 半径更小, 较 OH^- 更容易泄露, 所以酸浓度始终略高于碱浓度^[24]。当含盐量为

150 g/L、反应 180 min 时, 产酸、碱质量浓度可分别达到 73.2、78.5 g/L, 满足企业酸、碱使用的浓度要求。虽然盐初始浓度越高, 产酸碱浓度越高, 但是实际操作时, 并不是将浓水浓缩得越高越好, 因为浓水浓度越高, 电渗析系统运行后期, 淡室盐含量降低, 必然导致电压迅速升高, 使系统能耗变大。故确定电渗析浓缩浓水(即双极膜进水)含盐量为 150 g/L。

在双极膜进水含盐量为 150 g/L, 分别设定电流密度为 30、40、50 mA/cm², 考察电流密度对双极膜电渗析制备酸碱浓度的影响, 如图 8 所示。

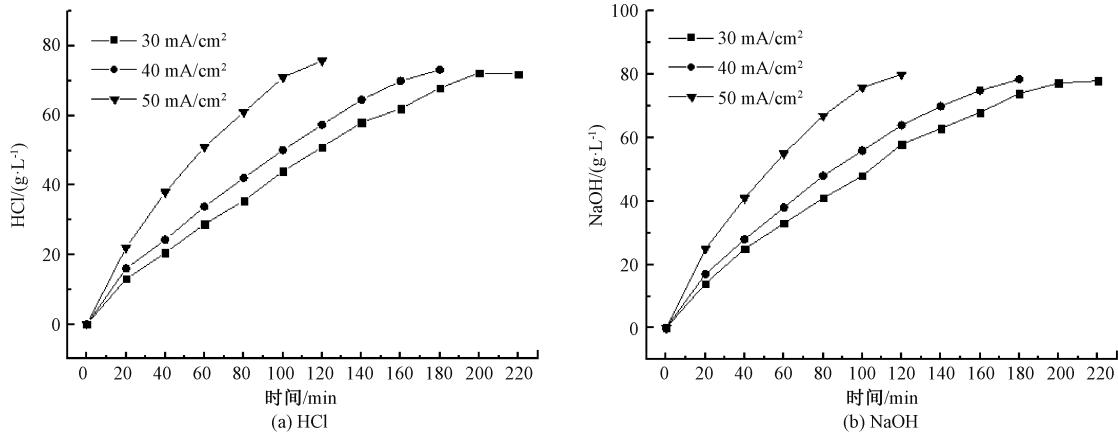


图 8 电流密度对双极膜电渗析制备酸碱浓度的影响

Fig. 8 Influence of Current Density on Acid-Base Concentration in Bipolar Membrane Electrodialysis

由图 8 可知, 随电流密度增加, 酸、碱浓度升高且增长越快, 由此可见, 较大电流密度可缩短反应时间, 并有可能降低酸、碱室中离子的反向扩散。电流密度为 30、40、50 mA/cm² 时, 分别运行了 220、180、120 min, 所对应终点的酸质量浓度分别为 72.0、73.2、75.8 g/L, 碱质量浓度分别为 78.0、78.9、80.0

g/L。

电流密度为 25~50 mA/cm² 时, 其对电流效率及能耗的影响, 如图 9 所示。

由图 9 可知, 随电流密度增加, 电流效率降低, 这主要是由于 H^+ 、 OH^- 与无机盐离子的竞争关系引起的。双极膜电渗析工艺中, 电流密度过高时, 在双

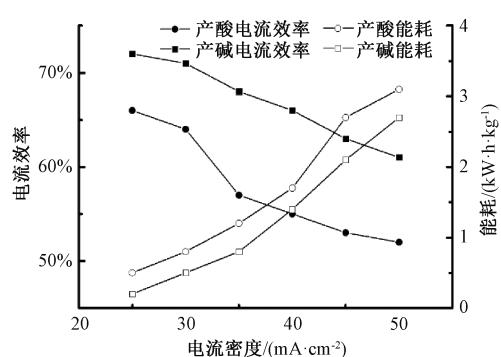


图 9 电流密度对双极膜电渗析电流效率及能耗的影响
Fig. 9 Influence of Current Density on Current Efficiency and Energy Consumption of Bipolar Membrane Electrodialysis

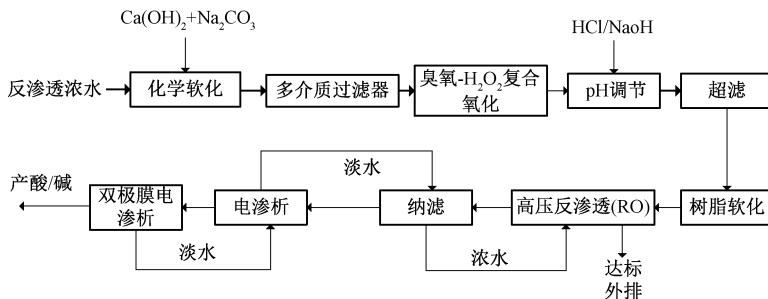


图 10 浓盐水深度处理及零排放资源回收工艺流程

Fig. 10 Process Flow of Advanced Treatment and Zero Discharge Resource Recovery of Concentrated Brine

放资源回收的工艺路线为化学软化-高级氧化(O_3/H_2O_2 复合氧化)-超滤-树脂软化-高压反渗透-纳滤分盐-电渗析浓缩-双极膜电渗析酸碱再生。并确定了过程中的主要工艺参数研究,结论如下。

(1) 化学软化最佳加药量为理论值的1.2倍,可使软化出水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度分别为3.29、2.04 mg/L,效果最佳。

(2) 高级氧化对比 O_3 催化氧化、Fenton氧化、 O_3/H_2O_2 耦合3种技术,发现 O_3/H_2O_2 耦合技术效果最佳,COD_{cr}去除率为66.41%,其中含盐量对高级氧化效果有一定影响。

(3) SO_4^{2-} 与硬度离子结合能力强,会降低树脂软化的效果。当含盐量超过30 g/L时,树脂直接穿透失效,但综合考虑硬度对纳滤膜的影响,将树脂软化工段放置在超滤之后。

(4) 电渗析试验中,当电压为28V、反应30 min时,浓水盐含量从43 g/L升高至180 g/L,满足双极膜进水要求,淡水盐含量降低至20 g/L。双极膜电渗析过程中,当盐含量为150 g/L、反应180 min时,产酸、碱质量浓度可分别达到73.2、78.5 g/L,满足

极膜电渗析的阴极和阳极会产生大量 OH^- 和 H^+ ,大量离子透过离子交换膜与无机盐离子竞争。另一方面,随电流密度增加,双极膜电渗析电压呈上升趋势,电流密度为50 mA/cm²时,酸、碱能耗分别为3.1、2.7 kW·h/kg。因此,在满足制备酸、碱浓度及反应时间的条件下,应适当减小电流密度,以降低能耗,并降低离子交换膜损耗。

2.4 工艺路线的确定

根据上述试验,确定最终工艺路线如图10所示。

3 结论

通过试验验证,确定了浓盐水深度处理及零排

企业酸、碱浓度要求;当电流密度为50 mA/cm²,酸、碱能耗分别为3.1、2.7 kW·h/kg。

该技术路线的确定,实现了高浓度含盐废水的深度处理及资源化回用,彻底实现了废水的零排放,对含盐废水的处理及工业放大具有指导意义。后续研究中,需要从可行性及经济性两方面入手,综合控制成本和能耗,使该技术具有更广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 张能一, 唐秀华, 邹平, 等. 我国焦化废水的水质特点及其处理方法[J]. 净水技术, 2005, 24(2): 42-47.
ZHANG N Y, TANG X H, ZOU P, et al. Characteristics and treatment methods of coal coking wastewater [J]. Water Purification Technology, 2005, 24(2): 42-47.
- [2] 张国良. 煤化工高盐水处理技术概述与问题探讨[J]. 科技创新与应用, 2012, 12(33): 106-107.
ZHANG G L. Overview and discussion of high brine treatment technology in coal chemical industry[J]. Technology Innovation and Application, 2012, 12(33): 106-107.
- [3] 汪丹丹, 金政伟, 井云环, 等. 煤化工废水纳滤分盐效果及影响因素试验[J]. 净水技术, 2021, 40(11): 121-127, 157.

- WANG D D, JIN Z W, JING Y H, et al. Experiment of effect and influencing factors of nanofiltration on salt separation for coal-chemical wastewater treatment [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(11): 121–127, 157.
- [4] ZHU X P, NI J R, LAI P. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes [J]. Water Research, 2009, 43: 4347–4355. DOI: 10.1016/j.watres.2009.06.030.
- [5] 张小萌. 煤化工废水解决方案[J]. 净水技术, 2018, 37(10): 13–18, 123.
- ZHANG X M. Coal chemical wastewater solution [J]. Water Purification Technology, 2018, 37(10): 13–18, 123.
- [6] 刘晓鹏. 煤化工浓盐水蒸发结晶分离工业盐的实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- LIU X P. Research on the experiment of separating industrial salt from coal chemical brine by evaporation and crystallization [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [7] 马静颖. 含盐高浓度有机废液的蒸发结晶及流化床焚烧处理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- MA J Y. Investigation on desalination and incineration in fluidized bed for organic salty liquid wastes [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [8] 杨楠. 煤化工高盐废水零排放工艺技术研究[D]. 西安: 西北大学, 2018.
- YANG N. Research on technologies of zero liquid discharge of high salt waste water in coal chemical industry [D]. Xi'an: Northwest University, 2018.
- [9] 祝斯. 多效蒸发脱盐处理实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- ZHU S. Experimental research on multi-effect evaporation desalination [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [10] 夏敏. 基于双极膜电渗析处理脱硫废水的研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2018.
- XIA M. Research on desulfurization wastewater valorization using bipolar membrane electrodialysis [D]. Wuhan: Wuhan University, 2018.
- [11] TRAN A T K, MONDAL P, LIN J, et al. Simultaneous regeneration of inorganic acid and base from a metal washing step wastewater by bipolar membrane electrodialysis after pretreatment by crystallization in a fluidized pellet reactor [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 473: 118–127. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.09.006.
- [12] 张亚峰, 安路阳, 王宇楠, 等. 水中硬度去除方法研究进展[J]. 煤炭加工与综合利用, 2017, 12(2): 54–63.
- ZHANG Y F, AN L Y, WANG Y N, et al. Research progress of hardness removal methods in water [J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 2017, 12(2): 54–63.
- [13] 姚春阳, 古创, 陈方方. 化学软化法去除垃圾渗滤液中硬度离子[J]. 水处理技术, 2018, 44(10): 80–83.
- YAO C Y, GU C, CHEN F F. Hardness ions removal in the landfill leachate by chemical softening [J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(10): 80–83.
- [14] 黎新. 化学沉淀法去除稀土废水中钙镁的研究[D]. 西安: 长安大学, 2016.
- LI X. Study on removal of calcium and magnesium from rare earth wastewater by chemical precipitation [D]. Xi'an: Chang'an University, 2016.
- [15] 高用贵. “化学软化+反渗透”法处理垃圾焚烧厂渗滤液中试验研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
- GAO Y G. Pilot-scale study on WtE plant leachate treatment with combined precipitative softening and reverse osmosis [D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.
- [16] 刘祖庆, 魏晓波, 王德喜. 臭氧高级氧化污水处理技术综述[J]. 广州化工, 2018, 46(17): 14–16.
- LIU Z Q, WEI X B, WANG D X. Overview of advanced ozone oxidation wastewater treatment technology [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(17): 14–16.
- [17] 牟伟腾, 刘宁, 岳培恒, 等. Fenton 氧化与混凝法联合预处理煤化工废水[J]. 净水技术, 2020, 39(4): 134–141.
- MOU W T, LIU N, YUE P H, et al. Combined processes of Fenton oxidation and coagulation for coal chemical wastewater pretreatment [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(4): 134–141.
- [18] 王靖宇, 李书震, 魏学勇. 高级氧化工艺处理煤化工反渗透浓水的研究[J]. 应用化工, 2020, 49(2): 368–371.
- WANG J Y, LI S Z, WEI X Y. Study on advanced oxidation process in the treatment of reverse osmosis concentrated water for coal chemical industry [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(2): 368–371.
- [19] 蒋长俊. 酸性硫酸盐溶液体系中 Mo(VI) 的存在形态与其离子交换树脂吸附行为[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- JIANG C J. Existing forms and adsorption on ion exchange resin of Mo(VI) in acidic sulfate solution [D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [20] 张俊新, 何洁, 刘远, 等. 盐度和硬度对 001×7Na 型阳离子交换树脂性能的影响[J]. 大连海洋大学学报, 2011, 26(3): 193–196.
- ZHANG J X, HE J, LIU Y, et al. The effect of salinity and hardness on characteristics of cation exchange resin Na type 001×7 [J]. Journal of Dalian Ocean University, 2011, 26(3): 193–196.
- [21] 张弦, 叶春松, 黄建伟, 等. 高盐废水残余 Ca(II) 的离子交换软化实验[J]. 热力发电, 2018, 47(8): 66–72.
- ZHANG X, YE C S, HUANG J W, et al. Softening experiment on ion exchange of residual Ca(II) from high salinity wastewater [J]. Thermal Power Generation, 2018, 47(8): 66–72.
- [22] 张伟. 电渗析与双极膜电渗析对浓海水综合利用的工艺研究

- [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
- ZHANG W. Study of valorization of seawater concentrate via electrodialysis and bipolar membrane electrodialysis [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2017.
- [23] 张影. 电渗析浓缩浓盐水实验研究与多段浓缩流程优化 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- ZHANG Y. Experimental study on saline water concentration with

- electrodialysis and optimization of multi-stage process [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [24] 杨露. 双极膜电渗析处理高盐废液的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.
- YANG L. Application of bipolar membrane electrodialysis on treatment of high-salt waste liquid [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.

(上接第 17 页)

- [54] YU J A, ZHU Z L, ZHANG H, et al. Fe-nitrogen-doped carbon with dual active sites for efficient degradation of aromatic pollutants via peroxyomonosulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 130898. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130898.
- [55] BAO Y J, CHEN T, ZHU Z L, et al. Mo₂C/C catalyst as efficient peroxyomonosulfate activator for carbamazepine degradation[J]. Chemosphere, 2022, 287(1): 132047. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132047.
- [56] COUTO C F, LANGE L C, AMARAL M C S. Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants-A review[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32: 100927. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100927.
- [57] MA Q, QU Y Y, SHEN W L, et al. Bacterial community compositions of coking wastewater treatment plants in steel industry revealed by Illumina high-throughput sequencing[J]. Bioresource Technology, 2015, 179: 436–443. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.12.041.
- [58] SINGH S, KUMAR V, DHANJAL D, et al. A sustainable paradigm of sewage sludge biochar: Valorization, opportunities, challenges and future prospects [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 269: 122259. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122259.
- [59] MU'AZU N D, JARRAH N, ZUBAIR M, et al. Removal of phenolic compounds from water using sewage sludge-based activated carbon adsorption: A review[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, 14(10): 1094. DOI: 10.3390/ijerph14101094.
- [60] BENKHAYA S, M'RABET S, HARFI E A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes [J]. Heliyon, 2020, 6 (1): e03271. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271.
- [61] SUN Z H, LI S Y, DING H J, et al. Electrochemical/Fe³⁺/peroxyomonosulfate system for the degradation of acid orange 7 adsorbed on activated carbon fiber cathode [J]. Chemosphere, 2020, 241: 125125. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125125.
- [62] YUAN S J, DAI X H. Facile synthesis of sewage sludge-derived mesoporous material as an efficient and stable heterogeneous catalyst for photo-Fenton reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 154/155: 252–258. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.02.031.
- [63] WEN H F, GU L, YU H X, et al. Radical assisted iron impregnation on preparing sewage sludge derived Fe/carbon as highly stable catalyst for heterogeneous Fenton reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 837–846. DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.106.
- [64] ZHANG Y Z, LIANG S X, HE R, et al. Enhanced adsorption and degradation of antibiotics by doping corncob biochar/PMS with heteroatoms at different preparation temperatures: Mechanism, pathway, and relative contribution of reactive oxygen spec [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 46: 102626. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102626.
- [65] LIU J G, JIANG S J, CHEN D D, et al. Activation of persulfate with biochar for degradation of bisphenol A in soil[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122637. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122637.
- [66] LIU Y, GUO H G, ZHANG Y L, et al. Highly efficient removal of trimethoprim based on peroxyomonosulfate activation by carbonized resin with Co doping: Performance, mechanism and degradation pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 717–726. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.086.
- [67] HUANG W Q, XIAO S, ZHONG H, et al. Activation of persulfates by carbonaceous materials: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129297. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129297.
- [68] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxyomonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502–1517. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.059.