

工程实例

DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2021-1156

开放科学(资源服务)
标识码(OSID):



常温结晶和高盐反渗透在芳纶废水零排放中的应用

刘立国¹, 熊日华¹, 侯春蕾², 张彦海¹, 何 灿¹, 程子洪¹

(1. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211;

2. 宁夏泰和芳纶纤维有限责任公司, 宁夏银川 750409)

[摘要] 芳纶生产废水具有含盐量高、有机物含量高且难降解、硬度极高等特点, 对传统处理工艺具有很大挑战, 且传统处理工艺投资及运行费用较高。以某芳纶废水零排放工程为实例, 介绍了芳纶废水水质特点、工艺流程、主要构筑物及设备参数和运行效果, 重点介绍了常温结晶技术(ATC[®])、高盐反渗透技术(HSRO[®])的运行效果。工程实际运行结果表明, “常温结晶(ATC[®])+纳滤+高盐反渗透(HSRO[®])+MVR+反渗透”工艺设计合理, 抗冲击负荷强, 处理效果好, 运行费用低。系统产水电导率 $<30\ \mu\text{S}/\text{cm}$, 并全部回用; 副产品 NaCl 达到《工业盐》(GB/T 5462—2003)一级标准, 且无杂盐产生, 实现了芳纶生产废水真正意义上的零排放。工程自投运以来, 出水水质及系统运行长期稳定, 对同类废水项目具有较好的借鉴意义。

[关键词] 常温结晶; 高盐反渗透; 芳纶废水; 零排放

[中图分类号] X703.1; X783.4

[文献标识码] B

[文章编号] 1005-829X(2022)10-0166-05

Application of ATC[®] and HSRO[®] in zero discharge of aramid fiber wastewater

LIU Ligu¹, XIONG Rihua¹, HOU Chunlei², ZHANG Yanhai¹, HE Can¹, CHENG Zihong¹

(1. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China;

2. TAYHO Aramid Co., Ltd., Yinchuan 750409, China)

Abstract: The wastewater from aramid fiber production has the characteristics of high salt content, high organic content, refractory, and high hardness, which poses a high challenge to the traditional treatment process. And the traditional treatment process has high investment and operation cost. Taking a zero discharge project of aramid fiber wastewater as an example, the water quality characteristics, technological process, structure and equipment parameters and operation results of aramid fiber wastewater were introduced, with emphasis on the operation results of normal temperature crystallization(ATC[®]) and high salt reverse osmosis(HSRO[®]) technology. The practical operation results of the project showed that the process design of “ATC[®]+nanofiltration+HSRO[®]+MVR+reverse osmosis” was reasonable, with the characteristics of strong impact load resistance, good treatment effect, and low operating cost. The electrical conductivity of the water produced by the system was less than $30\ \mu\text{S}/\text{cm}$, and the water was all reused. The by-product NaCl met the first level standard of Industrial Salt(GB/T 5462—2003), and no other salt was produced. Thus, the zero discharge of aramid fiber production wastewater was realized in a real sense. Since the project was put into operation, the effluent quality and system operation had been stable for a long time, which had a good reference for similar wastewater projects.

Key words: temperature crystallization; high salt reverse osmosis; aramid fiber wastewater; zero discharge

芳纶(芳香族聚酰胺纤维, Aramid fibers)具有阻燃、耐高温、电绝缘、高强度、高模量、耐腐蚀等特点, 综合性能优异, 被广泛应用于国防军工、航空航天、个体防护、环境保护、信息通信等领域, 是发展高端制造业必不可少的基础材料^[1-4]。芳纶最早由

美国杜邦公司发明, 其后荷兰阿克苏诺贝尔、日本帝人等公司也相继开发出各自的芳纶品牌产品。我国部分企业也开发了间位芳纶、对位芳纶等产品, 并持续供应市场, 成为芳纶全球化竞争中的重要一员。

芳纶生产废水成分复杂、污染物浓度高, 是一种

[基金项目] 国家能源集团科技项目(CF9300190056, CF9300200024)

典型的难降解有机废水。目前,芳纶废水多采用生化处理,出水达到《污水排入城市下水道水质标准》(CJ 343—2010)B级标准后排入下游污水处理厂^[5]。芳纶生产废水零排放处理的项目在国内报道不多,本研究以某芳纶废水零排放工程为例,对芳纶废水的水质、工艺流程及调试运行进行经验总结,以期为同类化工废水处理工艺路线的选择提供参考。

1 水质及水量

芳纶废水有2股,分别是工段一废水(凝固浴碱洗废水)和工段二废水(精制排水),其中工段一废水为经预处理+超滤+反渗透处理后产生的反渗透浓水,具体水量和水质见表1。

表1 芳纶废水水量及水质		
Table 1 Quantity and quality of aramid wastewater		
项目	工段一废水	工段二废水
水量/(m ³ ·d ⁻¹)	200~300	250~500
TDS/(mg·L ⁻¹)	30 000~60 000	30 000~60 000
氨氮/(mg·L ⁻¹)	0~30	0~20
COD/(mg·L ⁻¹)	200~600	500~1 500
Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	10 000~15 200	1 000~8 000
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	20 000~42 000	—
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	200~500	6 000~20 000
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	—	10 000~30 000
Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	—	10~50
NO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	—	50~100

2 工艺设计

工段一废水主要成分为Na₂SO₄,含有少量Ca²⁺;工段二废水主要成分为CaCl₂,废水中的钙硬度极

高。根据工段一废水和工段二废水的水质特点,本研究选择常温结晶技术(ATC[®])^[6-7],利用工段一废水中的SO₄²⁻去除工段二废水中的大部分Ca²⁺,生产高品质石膏,同时降低废水中的TDS,为后续高盐反渗透(HSRO[®])^[8-11]进行高倍浓缩提供条件,降低后续MVR蒸发结晶的处理规模。

ATC[®]技术和HSRO[®]技术是北京低碳清洁能源研究院的专有技术。在一定的废水体系中,ATC[®]技术可通过与纳滤(NF)耦合回收NF浓水中的SO₄²⁻来最大限度地去除废水中的Ca²⁺,从而大幅降低软化药剂费用。ATC[®]-NF工艺的主要优势在于:(1)系统水回收率高,最高可达95%左右;(2)预处理药耗低,最高可节省70%的药剂成分;(3)通过诱导结晶可实现CaSO₄结晶盐的资源化回收,降低预处理化学污泥产量;(4)通过回收石膏可有效降低后续系统进水的TDS浓度,降低浓缩和蒸发处理的投资及运行费用。

HSRO[®]技术是一项低成本、低能耗的高倍浓缩技术,该技术采用自主开发的HSRO[®]工艺设计和特制的HSRO[®]反渗透膜元件,突破了不断提高压力以追求更高浓缩极限的传统观念。在常规反渗透操作压力(<7 MPa)下,HSRO[®]技术便可将浓缩极限由传统的70 000 mg/L提高到120 000~150 000 mg/L^[12]。HSRO[®]膜元件具有部分盐截留特性,且膜元件为卷式结构,具有较显著的成本优势。

针对芳纶废水的水质特点和ATC[®]、HSRO[®]技术特点,废水零排放的工艺流程见图1。

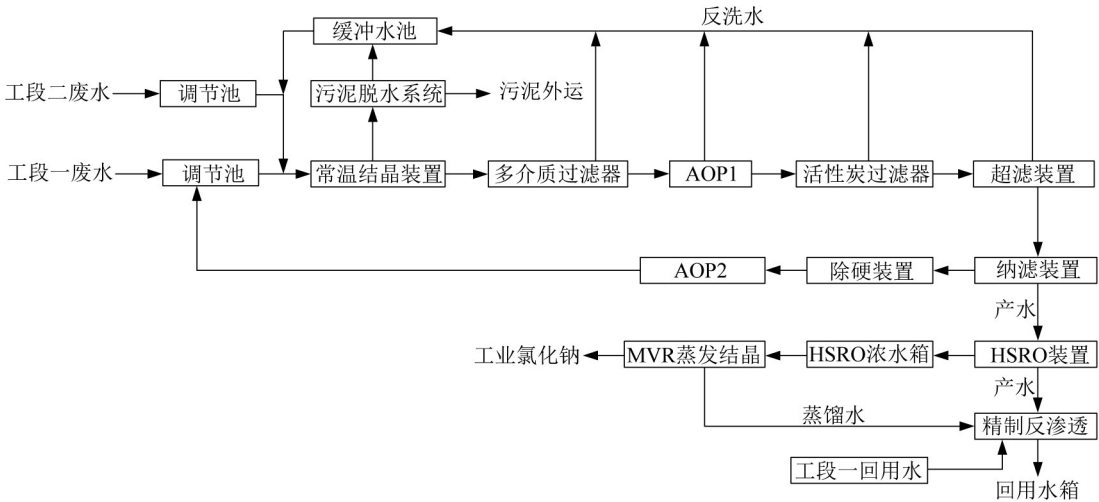


图1 工艺流程
Fig. 1 Process flow

工段一废水和工段二废水首先经过各自的调节池进行均质均量后,泵入常温结晶装置,利用废水中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 生产石膏,同时在常温结晶装置中投加 Na_2CO_3 以去除剩余的硬度;反应中产生的污泥输送至污泥脱水系统进行脱水处理,脱水污泥外运处置,压滤液排放至缓冲水池。常温结晶装置出水经多介质过滤器去除水中悬浮物后,进入AOP1(高级氧化)装置,降解废水中大部分的有机污染物。废水中可能含有微量的有机溶剂等污染物,易被活性炭吸附,因此选择活性炭过滤器作为后续超滤系统的保安装置。活性炭出水经超滤过滤后进入纳滤装置分盐,纳滤浓水经除硬装置处理后进入AOP2装置进一步降解废水中的有机污染物。AOP2出水进入工段一废水调节池,重新回流至常温结晶装置,回收利用废水中的 SO_4^{2-} 。纳滤产水进入HSRO[®]装置进一步浓缩后进入蒸发结晶(MVR)装置进行蒸发结晶。HSRO[®]装置产水、MVR蒸发结晶产水和工段一回用水再进入精制反渗透装置进行精制处理后全部回用。

3 主要构筑物及参数

(1)调节池。2座,每座调节池有效容积300 m³,设置空气搅拌装置和2台自吸泵,1用1备。

(2)缓冲水池。1座,有效容积70 m³,设置空气搅拌装置和2台自吸泵,1用1备。

(3)常温结晶装置。总容积250 m³,有效水深5.0 m,设置结晶反应区、沉淀区、二次反应区、澄清区、污泥排放泵等。

(4)多介质过滤器。设计过滤速度为8 m/h,过滤器直径为2.6 m,设置2台,1用1备。设置多介质过滤器的目的是进一步降低废水浊度,缓解后续设备的浊度负荷。

(5)AOP1。采用臭氧催化氧化技术去除废水中的有机物,反应器内设置臭氧催化剂,催化剂以高强度硅铝复合物为载体负载多种贵金属及过渡金属。AOP1设置1套,直径为3.8 m,配套反洗装置。设计臭氧投加量15 kg/h,COD去除率为40%。

(6)活性炭过滤器。作为超滤及后续系统的保安装置,活性炭过滤器的主要目的是进一步去除废水中的有机物和残留的有机溶剂等,保护后续膜系统的稳定运行。活性炭过滤器的直径为2.6 m,设置2台,1用1备。

(7)超滤装置。设置1套,配套过滤器。采用国

产外压式PVDF超滤膜,设计膜通量为50 L/(m²·h)。运行过程中采用错流过滤,自用水率在10%左右。

(8)纳滤装置。纳滤膜采用苏伊士纳滤分离膜,设计膜通量为12 L/(m²·h),膜壳采用5:2设计,系统设计回收率为75%, SO_4^{2-} 设计分离率在95%以上。

(9)HSRO[®]装置。采用自主开发的HSRO[®]工艺设计和特有的HSRO[®]反渗透膜元件,系统设计回收率为75%,浓水TDS质量分数≥13%,系统设计压力为6.5 MPa。

(10)AOP2。采用臭氧催化氧化的方式去除或分解纳滤浓水中的有机物等。设计臭氧投加量为5 kg/h,设计COD去除率为30%。AOP2设置1套,直径为1.6 m。

(11)MVR蒸发结晶装置。设计蒸发水量为6.0 m³/h。副产品NaCl达到《工业盐》(GB/T 5462—2003)一级标准。

(12)精制反渗透装置。精制反渗透装置进一步处理HSRO[®]产水、MVR蒸馏水和工段一回用水,设计水量为100 m³/h,设计膜通量为20 L/(m²·h),设计回收率为85%。产水电导率<30 μS/cm,并全部回用。

4 调试运行数据及处理效果

该工程自2020年9月启动调试工作,9月底HSRO[®]调试完成,系统运行稳定。本研究重点对常温结晶装置、纳滤装置和高盐反渗透装置运行情况进行分析。

4.1 常温结晶除硬效果

常温结晶装置除硬效果如图2所示。

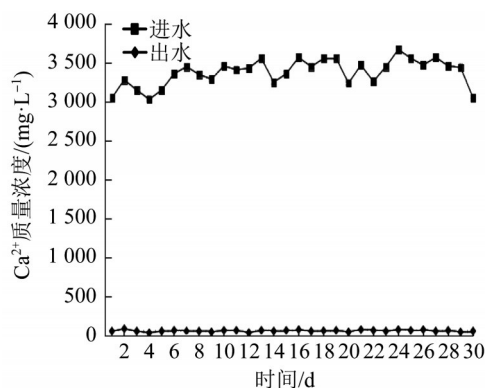


图2 常温结晶装置运行效果

Fig. 2 Operation effect of ATC[®]

工段一废水、工段二废水和纳滤浓水混合后在常温结晶装置中进行反应。工段二废水实际 Ca^{2+} 质量浓度为7 500 mg/L左右,经混合后常温结晶装置

进水 Ca^{2+} 质量浓度为 3 000~3 800 mg/L。常温结晶装置出水 Ca^{2+} 质量浓度为 50 mg/L 左右(图 2), Ca^{2+} 去除率稳定在 98% 左右, 硬度去除效果良好, 可降低后续纳滤浓水的结垢倾向。

4.2 纳滤装置运行效果

纳滤装置的主要目的是分离废水中的 SO_4^{2-} 。 SO_4^{2-} 设计分离率 >95% 以降低纳滤产水中的 SO_4^{2-} 浓度, 从而提高 MVR 副产品 NaCl 的纯度, 同时减少 MVR 母液量。纳滤装置的分盐效果见图 3。

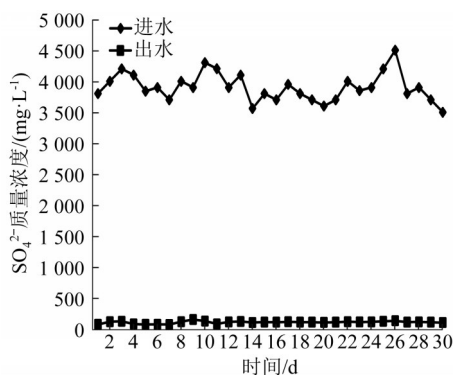


图3 纳滤装置运行效果

Fig. 3 Operation effect of NF

由图3可知, 在实际运行过程中, 纳滤装置进水 SO_4^{2-} 质量浓度为 3 400~4 500 mg/L, 产水 SO_4^{2-} 质量浓度在 120 mg/L 左右, SO_4^{2-} 去除率在 96%~98%, 达到设计要求。

4.3 HSRO®运行效果

HSRO®的运行效果见图4。

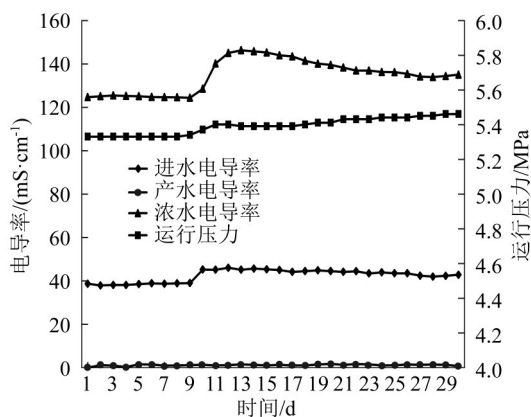


图4 HSRO®运行效果

Fig. 4 Operation effect of HSRO®

HSRO®装置设计回收率为 75%, 实际回收率控制在 72% 左右。由图4可知, HSRO®进水电导率在 50 mS/cm 左右, 在运行压力在 5.4 MPa 左右时, 浓水

电导率在 130 mS/cm 左右, 产水电导率在 1 mS/cm 以下。HSRO®装置的高压泵采用柱塞泵, 在没有设置能量回收装置的情况下, 能量消耗约为 4.2 kW/m³ (以进水量计算)。

5 调试及运行过程存在的问题及解决方案

5.1 常温结晶加药装置维护

Na_2CO_3 加药装置料仓采用振动破拱设计, 在运行过程中可能出现料仓底部成拱, 致使螺旋输送机空转, 不能按要求投加 Na_2CO_3 , 最终导致常温结晶装置出水 Ca^{2+} 超标。本项目废水中 SO_4^{2-} 含量较高, Ca^{2+} 超标极易导致 CaSO_4 结垢, 污堵超滤膜和纳滤膜。因此在运行过程中, 需加强对 Na_2CO_3 料仓破拱装置的维护, 并在日常巡检过程中重点关注。

5.2 超滤装置的污堵及清洗

在调试期间, 超滤膜装置的膜通量迅速下降。经排查发现进水水质波动比较大, Na_2CO_3 加药量偏低, 常温结晶装置出水 Ca^{2+} 偏高, 导致超滤发生 CaSO_4 结垢。调试期间曾采用专用 CaSO_4 清洗药剂进行清洗, 效果较差。现场运行人员通过自配药剂清洗之后, 膜通量恢复效果较好。

6 经济分析

根据本项目的水质特点, 本项目创新性地采用 ATC®和 HSRO®两项新技术, ATC®代替传统的软化预处理, HSRO®进行高倍浓缩, 将浓水的 TDS 由 70 000 mg/L 提高到 130 000 mg/L 左右, 与常规软化和浓缩技术相比, 有效降低了浓缩和蒸发结晶处理的投资及运行费用。

6.1 软化药剂费用分析

如果采用传统软化技术, 需利用药剂对工段一和工段二废水进行软化, 通过投加 Na_2CO_3 与废水中 Ca^{2+} 反应生成 CaCO_3 。经计算, 传统软化技术 Na_2CO_3 消耗量为 510 kg/h, ATC®技术 Na_2CO_3 消耗量为 106 kg/h。ATC®技术可节约药剂 404 kg/h, 预计节省药剂费 808 元/h, 年节省药剂费 707 万元。

6.2 HSRO®经济分析

根据目前的实际运行情况, HSRO®浓水 TDS 的质量分数在 13% 左右, 浓水流量为 6.2 m³/h。若采用常规反渗透浓缩技术, 浓水 TDS 质量分数在 8% 左右, 浓水流量为 10.0 m³/h。采用 HSRO®技术可降低蒸发水量 3.8 m³/h, 可节省 MVR 蒸发器投资 400 万

元左右。同时,按照吨水蒸发消耗电量 $40\text{ kW}\cdot\text{h}$ 、电费 $0.4\text{ 元}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ 计算,年可节省电费53万元。

7 结论

(1)基于芳纶废水特点,提出并实践了“常温结晶(ATC[®])+纳滤+高盐反渗透(HSRO[®])+MVR+反渗透”芳纶废水零排放处理工艺。通过工程实践证明,改进工艺选择合理,运行稳定,投资及运行费用低,为常温结晶(ATC[®])和高盐反渗透(HSRO[®])新技术推广提供了技术支撑。

(2)本系统产水电导率 $<30\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$,产水全部回用于生产;副产品NaCl达到《工业盐》(GB/T 5462—2003)一级标准,且无杂盐产生。本系统实现了芳纶废水零排放,具有较高的经济效益和环境效益。

参考文献

- [1] 陈蕾,胡祖明,刘兆峰. 芳纶1313纤维制备技术进展[J]. 高分子通报, 2004(6): 1-8.
CHEN Lei, HU Zuming, LIU Zhaofeng. Progress in preparation of meta-aramid fiber[J]. Polymer Bulletin, 2004(6): 1-8.
- [2] 宋翠艳,宋西全,邓召良. 间位芳纶的技术现状和发展方向[J]. 纺织学报, 2012, 33(6): 125-128.
SONG Cuiyan, SONG Xiquan, DENG Zhaoliang. Technology status and development trend of *m*-aramid fibers[J]. Journal of Textile Research, 2012, 33(6): 125-128, 135.
- [3] 马海兵,林海. 功能性间位芳纶技术发展现状与建议[J]. 高科技纤维与应用, 2016, 41(2): 19-23.
MA Haibing, LIN Hai. Technological development status of functional meta-aramid fiber[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2016, 41(2): 19-23.
- [4] 马千里,李常胜,田明. 对位芳香族聚酰胺纤维[M]. 北京:国防工业出版社, 2018: 23-81.
MA Qianli, LI Changsheng, TIAN Ming. Para-oriented aromatic polyamide fiber [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2018: 23-81.
- [5] 谢洪强,任仲恺,程普伟. 间位芳纶生产废水氨氮的强化处理及工程实践[J]. 环境科技, 2015, 28(3): 41-44.
XIE Hongqiang, REN Zhongkai, CHENG Puwei. Engineering practice and intensified treatment of ammonia nitrogen in meta-aramid production [J]. Environmental Science and Technology, 2015, 28(3): 41-44.
- [6] 熊日华. 常温结晶分盐零排放脱硫废水处理技术[J]. 水处理技术, 2019, 45(6): 10-14.
XIONG Rihua. Ambient temperature crystallization assisted zero liquid discharge and pure salt recovery process for flue gas desulfurization wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(6): 10-14.
- [7] 陈权,卫昶,霍卫东. 一种含盐水的处理方法以及一种含盐水处理系统:CN105174512B[P]. 2017-08-29.
- [8] 程子洪,钟振成,熊日华,等. 一种脱硫废水的处理方法和系统:CN108623063B[P]. 2021-11-05.
- [9] 何灿,熊日华,海玉琰,等. 反渗透系统:CN208071390U[P]. 2018-11-09.
- [10] 何灿,熊日华,海玉琰,等. 含盐水的反渗透处理方案和反渗透系统:CN111346512A[P]. 2020-06-30.
- [11] 熊日华,何灿,海玉琰,等. 反渗透系统和反渗透水处理方法:CN109821420A[P]. 2019-05-31.
- [12] 何灿,刘兆峰,熊日华. 膜浓缩技术在高盐废水零排放处理中的应用[J]. 现代化工, 2019, 39(10): 42-45.
HE Can, LIU Zhaofeng, XIONG Rihua. Application of membrane concentration technology in zero-discharge treatment of high salinity wastewater[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(10): 42-45.

[作者简介] 刘立国,高级工程师。电话:18601043060, E-mail:bjkj2008@163.com。

[收稿日期] 2022-07-20(修改稿)