



# 煤化工行业正渗透膜浓缩零排放技术的应用

周 婕<sup>1</sup>, 杨 军<sup>2</sup>, 李鹏飞<sup>1</sup>

(1. 天津市联合环保工程设计有限公司, 天津 300191;

2. 中海油天津化工设计研究院有限公司, 天津 300131)

**[摘要]** 介绍了正渗透膜浓缩(MBC)工艺在煤化工厂综合排放废水回用工程中的应用。工程运行结果表明: MBC系统可将TDS为54 000 mg/L的高压反渗透浓盐水浓缩至240 000 mg/L,经蒸发结晶系统制备出含固率>80%的结晶盐。MBC的产水回收率可达到75%,TDS为11 200 mg/L。MBC系统产水经两级反渗透脱盐后,TDS低于100 mg/L,脱盐后的产水可回用至循环水系统,从而实现煤化工废水的零排放。MBC的吨水蒸汽耗量仅为158 kg,远低于四效蒸发器,具有较低的运行能耗。采用氨水和二氧化碳作为汲取液,通过氨回收塔回收循环再利用,可节约药剂使用量。运行数据表明,以正渗透技术为核心的MBC工艺能够替代传统的四效蒸发器,保障零排放系统的稳定运行,在达到煤化工综合废水零排放的同时,极大地节约零排放处理过程中的能耗,可为煤化工企业带来良好的社会效益和经济效益。

**[关键词]** 煤化工废水;高含盐废水;零排放;膜浓缩;正渗透

**[中图分类号]** X703 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0178-06

## Application of forward osmosis MBC zero discharge technology in coal chemical industry

ZHOU Jie<sup>1</sup>, YANG Jun<sup>2</sup>, LI Pengfei<sup>1</sup>

(1. Tianjin United Environmental Protection Engineering Design Co., Ltd., Tianjin 300191, China;

2. CNOOC Tianjin Chemical Design and Research Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China)

**Abstract:** The application of forward osmosis membrane concentration (MBC) process in the comprehensive discharge wastewater reuse project of coal chemical plant was introduced. The project operation results showed that the MBC system could concentrate high-pressure reverse osmosis concentrated brine with TDS of 54 000 mg/L to 240 000 mg/L, and prepare crystalline salt with solids content>80% by evaporation and crystallization system. The recovery rate of produced water from MBC could reach 75% with TDS of 11 200 mg/L. The produced water of MBC system could be desalinated by two-stage reverse osmosis with TDS lower than 100 mg/L. The desalinated produced water could be reused to circulating water system, thus realizing zero discharge of coal chemical wastewater. The steam consumption of the MBC was only 158 kg/t, which was much lower than that of the four-effect evaporator and had lower energy consumption. Ammonia and carbon dioxide were used as the extraction solution and recycled through the ammonia recovery tower, which could save the amount of chemicals. The operation data showed that the MBC process with forward osmosis technology as the core could replace the traditional four-effect evaporator and guarantee the stable operation of the zero-discharge system, which could bring good social and economic benefits to the coal chemical enterprises by greatly saving the energy consumption in zero discharge process while achieving zero discharge of comprehensive wastewater.

**Key words:** coal chemical wastewater; high salinity wastewater; zero discharge; membrane concentration; forward osmosis

煤化工厂在生产甲醇、聚丙烯等有机物的过程中会产生大量生产废水,这些废水中的有机物、盐、

硬度都比较高,若直接排放会对环境造成严重污染<sup>[1]</sup>。采用常规方法处理煤化工废水,虽然可以降低



进入MBC装置,经过MBC浓缩后,浓水进结晶器,产水进入一级反渗透给水箱。产水经盐酸调节pH后进入一级反渗透装置,一级反渗透浓水和其他系统来水混合,作为系统的总进水,一级反渗透的产水进入二级反渗透,二级反渗透产水进回水箱后外输,二级反渗透的浓水至一级反渗透给水箱。MBC浓水进入结晶器,先经过一效结晶器,蒸发结晶后的盐浆通过盐浆泵进入二效结晶器,最终的盐浆通过旋流分离器进入离心机后生成结晶盐,最后成品盐外送。

## 2 主要工艺介绍

### 2.1 MBC系统

MBC浓缩系统主要由正渗透系统、汲取液回收系统、浓盐水汽提系统、加药及化学清洗系统组成。该系统的工艺设备模型如图3所示。

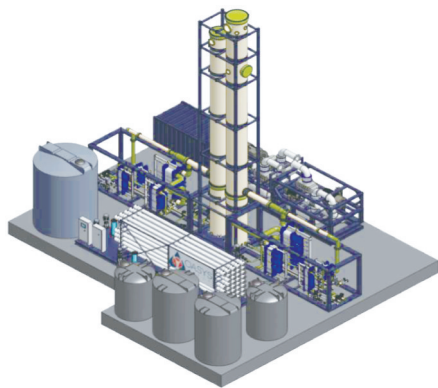


图3 正渗透MBC系统

Fig. 3 Forward osmosis MBC system

#### 2.1.1 正渗透系统

原水首先进入正渗透给水箱,由正渗透给水泵提升后经正渗透保安过滤器进入正渗透装置,经正渗透膜浓缩后进入正渗透浓水箱;浓缩的汲取液(CDS)经给料泵提升后进入正渗透装置,由于CDS溶液的盐浓度远远高于原水盐浓度,所以在正渗透膜的两侧会产生渗透压,使得原水中的水分渗透到CDS溶液中,在这个过程中原水得到进一步浓缩,CDS溶液汲取水分后被稀释,排出正渗透装置。

正渗透系统设置:进水箱1台200 m<sup>3</sup>,材质碳钢衬玻璃钢;进水泵3台,2用1备,流量80 m<sup>3</sup>/h,扬程100 m,材质钛材;保安过滤器3台,2用1备,流量75 m<sup>3</sup>/h,材质玻璃钢。正渗透设置6套,每套处理量25 m<sup>3</sup>/h,三级逆流渗透汲取。系统设置阻垢剂、非氧化杀菌剂、液碱、还原剂加药泵各3台,2用1备。

#### 2.1.2 汲取液回收系统

从正渗透系统排出的稀释汲取液(DDS)进入储存箱,后经提升泵进入预热器进行预热,然后进入产水塔进行蒸发处理。在产水塔中汲取液中的氨蒸发出来并以蒸汽形式从产水塔顶排出,再经CDS冷凝器冷却后变成液态,排入CDS储存箱,作为汲取液重新进入正渗透装置。产水塔的产水用输送泵送至预热器与DDS溶液换热后进入后续RO处理系统。

汲取液回收系统设置DDS储存箱2台,容积60 m<sup>3</sup>,材质玻璃钢;设置产水塔进料泵2台,流量80 m<sup>3</sup>/h,扬程45 m,过流材质SS316;预热器2台,78 m<sup>3</sup>/h,过流材质SS316;产水塔2座,直径2 m,高度18 m,填料材质SS316,塔体材质玻璃钢;产水循环再沸泵2台,流量30 m<sup>3</sup>/h,扬程17 m,过流材质SS316;产水再沸器2台,形式板式换热器,过流材质SS316;产水输送泵2台,66 m<sup>3</sup>/h,扬程20 m,变频控制,过流材质SS316。挥发气体设置CDS冷凝器,形式采用板式换热器,2台,过流材质316L;CDS储存箱2台,容积35 m<sup>3</sup>,材质玻璃钢;CDS给料泵2台,流量25 m<sup>3</sup>/h,扬程70 m,变频控制,过流材质钛材。

#### 2.1.3 浓盐水汽提系统

正渗透系统产生的浓水由浓水塔进料泵提升进入浓水塔预热器进行预热,然后进入浓水塔进行蒸发处理,将正渗透浓水中渗透过来的少量汲取液蒸发回收,经CDS冷凝器冷却后进入CDS存储箱;浓水塔底部浓水由浓水输送泵提升至浓水塔预热器,与正渗透浓水换热后进入结晶干燥系统。

浓盐水汽提系统设置正渗透浓水箱2台,容积35 m<sup>3</sup>,材质玻璃钢;浓水塔进料泵2台,流量23 m<sup>3</sup>/h,扬程36 m,变频控制,过流材质钛材;浓水塔预热器2台,形式为板式换热器,过流材质钛材;浓水塔2座,直径1.5 m,高度14 m,塔体材质玻璃钢,填料UNS2205;浓水塔再沸泵2台,流量27 m<sup>3</sup>/h,扬程17 m,过流材质钛材;浓水再沸器2台,板式换热器,处理水量25 m<sup>3</sup>/h,过流材质钛材;浓水塔浓水输送泵,2台,流量16 m<sup>3</sup>/h,扬程27 m,过流材质钛材,变频控制。

### 2.2 RO系统

RO处理系统采用双级反渗透工艺,产水塔的产水进入一级RO给水箱,由一级RO进水泵提升至一级RO保安过滤器,再经一级RO高压泵增压后进入



一级RO装置,一级RO浓水进入正渗透给水箱,产品水进入一级RO产水箱;一级RO产水经二级RO高压泵增压后进入二级RO装置进一步脱盐,二级RO浓水回流到一级RO给水箱,产品水进入回用水箱回用。

该系统设计2级RO装置,其中一级RO装置为2套,并列运行,每套设计产水量为54.5 m<sup>3</sup>/h,回收率87%,采用8芯膜壳,数量14只;每套设置高压泵1台,流量68 m<sup>3</sup>/h,扬程370 m,材质双相钢2205。一级RO的产水由二级RO处理,二级RO装置为2套,并列运行,每套设计产水量为51.8 m<sup>3</sup>/h,回收率95%,采用8芯膜壳,数量6只;每套设置高压泵1台,流量63 m<sup>3</sup>/h,扬程1 200 m,过流材质SS316。

### 2.3 结晶系统

项目采用两效结晶TVR蒸汽再压缩处理工艺。结晶干燥系统主要由一效结晶器、二效结晶器、TVR蒸汽再压缩、盐浆脱水、冷凝液换热、二次蒸汽冷却和药剂投加共7个单元组成。

正渗透浓水压力流进入EV1进料罐,然后通过EV1进料泵提升进入浓盐水预热器,与凝结水换热后,进入滤液收集罐,与离心脱水机滤液混合,然后通过滤液泵输送至EV1循环管和EV1结晶器。来自滤液泵的浓盐水进入EV1循环管,与循环管中的EV1结晶器母液、盐浆脱水单元的离心脱水机滤液、盐浆脱水单元的旋流分离器上清液(启动时人工添加CaSO<sub>4</sub>)混合,先后经过EV1循环泵和EV1换热器,最终进入EV1结晶器。EV1结晶器的压力流盐浆进入EV2循环管,与循环管中的EV2结晶器母液混合,先后经过EV2循环泵和EV2换热器,最终进入EV2结晶器进行蒸发结晶,进入后续系统。

结晶系统设置EV1结晶器1台,直径3.7 m,高度4.5 m,含除雾器、喷嘴以及径向适配器等附属部件,材质钛材;EV1循环泵,流量5 500 m<sup>3</sup>/h,扬程3.8 m,形式为轴流泵型;EV2结晶器1台,直径3.2 m,高度3.2 m,含除雾器、喷嘴以及径向适配器等附属部件,材质钛材;EV2循环泵,流量1 700 m<sup>3</sup>/h,扬程3.8 m,形式为轴流泵型;真空泵1台,流量630 m<sup>3</sup>/h,入口压力0.009 MPa,过流材质SS304。

### 2.4 加药及化学清洗系统

为保证膜系统长期稳定运行,需要投加必要的化学药剂。加药系统主要包括:酸加药装置、碱加药

装置、阻垢剂加药装置及还原剂加药装置、非氧化性杀菌剂加药装置。

膜系统运行一段时间后需定期进行化学清洗,使膜元件恢复性能。化学清洗装置主要包括:化学清洗水箱、RO化学清洗水泵、正渗透化学清洗水泵、化学清洗保安过滤器及配套管路等。酸碱等清洗药剂在化学清洗水箱中按一定浓度配制好,用清洗水泵提升,经化学清洗保安过滤器后,进入膜系统对膜表面进行清洗,清洗后的水经管路回流至化学清洗水箱循环使用。正渗透可与RO共用一套化学清洗装置。

## 3 零排放系统运行效果

### 3.1 系统运行数据分析

#### 3.1.1 MBC系统进出水水质分析

经过一个月的运行调试,系统可实现正常稳定运行。MBC系统的水质情况见表1,整套零排放系统稳定后的物料平衡如图4所示。

表1 MBC系统水质情况

Table 1 Water quality of MBC system

项目	来水	FO进水	MBC产水	MBC浓水	CDS液	DDS液
流量/(t·h <sup>-1</sup> )	120	139.6	109.7	30.5	47.9	146.8
密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	1 035	1 040	1 006	1 173	1 148	1 057
pH	8.5~10.5	8.5~10.5	10~11	10~11	10~11	10~11
温度/℃	15~30	15~30	20~35	20~35	25~35	20~35
TDS/(mg·L <sup>-1</sup> )	~54 000	~57 500	~11 200	~240 000	~430 000	~129 050

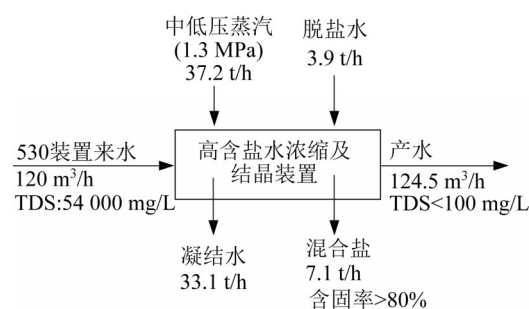


图4 零排放系统运行物料平衡情况

Fig. 4 Material balance of zero discharge system operation

MBC系统的运行压力为1.0 MPa,较常规高压反渗透的低。从表1和图4可见,MBC浓缩系统可将TDS为54 000 mg/L的废水浓缩至240 000 mg/L,浓缩倍数达4.4倍以上,极大降低了浓水水量,提高了进入后续结晶系统的浓水含盐量,能够降低结晶器耗能,同时减小结晶器规模。结晶器可制备出含

固率>80%的混合结晶盐约7.1 t/h,达到浓缩和零排放的目的。MBC系统的产水质量浓度约为11 200 mg/L,经两级反渗透后,产水TDS<100 mg/L。整套高含盐水浓缩及结晶装置仅消耗中低压蒸汽37.2 t/h,可产生33.1 t/h凝结水。

3.1.2 MBC系统运行工况分析

MBC系统采用恒流量运行,其运行数据见图5。

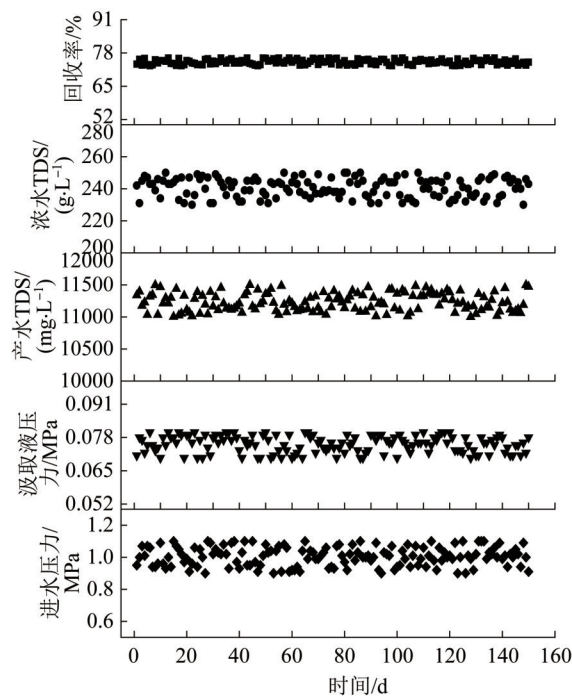


图5 MBC系统运行工况  
Fig. 5 Operating conditions of MBC system

由图5可见,5个月内MBC系统的回收率基本在73%~77%,回收率无明显衰减。系统进水压力基本控制在0.9~1.1 MPa,当压力高时需要进行必要的化学清洗。产水TDS基本维持在11 300 mg/L,可满足进入下级反渗透系统的水质要求。浓水TDS基本可达到设计值(240 000 mg/L),经MBC系统浓缩后的盐水较进水浓缩了4.5倍以上。此外,汲取液进系统的压力略有波动,但基本控制在0.07 MPa。汲取液压力远低于正渗透膜的进水压力,一方面可保证淡水进入汲取液的流量,还可减少高渗透压下汲取液中的氨离子进入浓水中。

3.2 经济效益分析

3.2.1 药剂消耗

零排放系统主要使用的药剂有盐酸、液碱、阻垢

剂、还原剂、非氧化杀菌剂、消泡剂、硫酸钙和汲取液等,药剂消耗量见表2。

表2 主要药剂消耗

Table 2 Consumption of main chemicals			
项目	每吨原料消耗量/kg	年消耗量/t	首次填装消耗量/kg
盐酸(质量分数31%)	0.059	49.8	
氢氧化钠(质量分数20%)	0.030	28.8	
阻垢剂(质量分数100%)	0.013	12.0	
还原剂(质量分数98%)	0.013	12.3	
非氧化性杀菌剂	0.006	0.6	
消泡剂(质量分数99%)	0~0.048	0~40.0	
硫酸钙(质量分数99%)			1 500
汲取液			27 000

上述药剂主要用于正渗透膜和反渗透膜清洗、预防结垢、结晶器消泡等,其中汲取液主要用于MBC系统,其主要成分为碳酸氢铵;碳酸氢铵受热易分解为氨水和二氧化碳,采用该成分汲取液主要原因在于方便回收重复使用,可极大减少药剂用量,降低运行成本。

3.2.2 系统成本与经济效益分析

在以MBC为核心的零排放系统中,各单元运行的公用工程量见表3。

表3 MBC零排放系统各单元的公用工程消耗

Table 3 Public consumption for each unit of MBC zero discharge system				
处理单元	耗电量/(kW·h·t <sup>-1</sup> )	中低压蒸汽/(kg·t <sup>-1</sup> )	循环水/(t·t <sup>-1</sup> )	脱盐水/(t·t <sup>-1</sup> )
MBC	0.956 7	158.333 3	17.500 0	0.004 2
RO	3.010 8	0.000 0	0.000 0	0.001 7
结晶器	1.698 3	151.666 7	4.691 7	0.026 7
合计	5.665 8	310.000 0	22.191 7	0.032 5

由表3可知,该零排放系统中主要耗电单元为反渗透单元,吨水耗电量达到3.01 kW·h,而正渗透系统的能耗仅为0.95 kW·h。MBC系统对蒸汽和循环水的用量较高,主要用于汲取液的浓缩和回收。

装置采用的正渗透MBC浓缩技术,与传统的蒸发工艺相比具有很大经济优势,如表4所示。

对比表3~表4可知,采用MBC工艺替代传统四效蒸发器<sup>[5-6]</sup>,中低压蒸汽的消耗量可从300 kg/t减少到158 kg/t。结晶器对蒸汽和循环水的用量较低,尤其是蒸汽的吨水耗量仅为151 kg。

4 结论与展望

采用以正渗透为核心的MBC浓缩系统,代替传

表4 MBC与普通蒸发浓缩的比较

Table 4 Comparison of MBC with ordinary evaporative concentration

项目	蒸发器	正渗透MBC
蒸汽消耗	四效蒸发器的蒸汽耗量0.3 t/t; MVR每次开机需要大量新鲜蒸汽,对蒸汽品质要求较高	蒸汽耗量约相当于四效蒸发器的一半;可以利用各种废热(冷凝水、烟道气、乏气、低品位蒸汽),结晶器容量小,蒸汽消耗更低
电力消耗	四效蒸发系统吨水耗电量30~35 kW·h,MVR蒸发系统吨水耗电量约40~70 kW·h,降膜换热管结垢后传热效率显著降低,电耗将大幅增加;蒸发器均需配置超大流量循环泵,辅助设备耗电也很高 <sup>[7]</sup>	正渗透MBC系统仅需小流量的低压提升泵,所有系统内的电动设备吨水耗电量为3~6 kW·h
药剂消耗	主要消耗酸、碱、阻垢剂或消泡剂	主要消耗酸、碱、阻垢剂、还原剂
人工维护	降膜换热管需定期进行人工清洗,维护复杂,难于管理	系统全自动控制,在线仪表监测,维护简单,容易管理

统四效蒸发器应用到煤化工行业高含盐废水零排放项目中,可保证系统稳定运行,顺利产出结晶盐。MBC系统的产水回收率可达75%,其浓盐水TDS可达240 000 mg/L,高于传统四效蒸发器的出水含盐量。结晶系统可制备出含固率>80%的结晶盐。MBC系统产水含盐约11 200 mg/L,经两级反渗透脱盐后产水TDS可低于100 mg/L。MBC系统的蒸汽吨水耗量仅为158 kg,远低于四效蒸发器,极大地降低了运行耗能。系统使用的汲取液主要为氨水和二氧化碳,可通过氨回收塔回收循环再利用,极大节约了药剂用量。然而,该系统结晶产生的盐是以氯化钠和硫酸钠为主的杂盐,不能合理利用,只能当作危险废物处置。后续项目在工艺设计中应充分考虑分质结晶的可行性,确保各结晶盐可被有效利用。

综上,以MBC为核心的零排工艺处理煤化工综合废水,可有效解决煤化工高浓废水污染环境的问题,做到真正意义上的废水零排放。该项目的成功运行表明正渗透膜浓缩技术在煤化工行业应用具有可行性。

参考文献

[1] 王波,文湘华,申博. 正渗透在煤化工废水零排放处理工艺中的应用研究[J]. 工业水处理,2019,39(5):16-19.  
WANG Bo, WEN Xianghua, SHEN Bo. Research on the application of forward osmosis to zero discharge treatment process of coal chemical industrial wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(5): 16-19.

[2] 辜涛,陈春华,韩宝军. 燃煤电厂脱硫废水的零排放处理工艺[J]. 科技资讯,2014,12(7):117.  
GU Tao, CHEN Chunhua, HAN Baojun. Zero discharge treatment process of desulfurization wastewater from coal-fired power plant[J].

Science & Technology Information, 2014, 12(7): 117.

[3] 赵福灵. 微电解+ABR+SBR处理有机化工废水[J]. 广东化工, 2012, 39(6): 141-142.  
ZHAO Fuling. Organic chemical wastewater treatment by micro-electrolysis+ABR+SBR [J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(6): 141-142.

[4] 何绪文,王春荣. 新型煤化工废水零排放技术问题与解决思路[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(1): 120-124.  
HE Xuwen, WANG Chunrong. Zero discharge technology and solution idea of waste water from new coal chemistry [J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(1): 120-124.

[5] 韩洪军,李琨,徐春艳,等. 现代煤化工废水近零排放技术难点及展望[J]. 工业水处理, 2019, 39(8): 1-5.  
HAN Hongjun, LI Kun, XU Chunyan, et al. Status and prospects of near zero discharge technology for modern coal chemical industry wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(8): 1-5.

[6] 董瑞华. 蒸发技术在煤化工浓盐污水零排放中的应用研究[J]. 化工管理, 2019(5): 164-165.  
DONG Ruihua. Application of evaporation technology in zero discharge of concentrated salt wastewater from coal chemical industry [J]. Chemical Enterprise Management, 2019(5): 164-165.

[7] 崔凤霞,李荣,陈玮娜. 高含盐废水零排放蒸发结晶技术进展[J]. 广州化工, 2017, 45(1): 21-23.  
CUI Fengxia, LI Rong, CHEN Weina. Technology progresses of evaporation crystallization used in high salt wastewater zero discharge [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(1): 21-23.

[8] 解彬,宋泽宇,雷珂,等. 关于实现煤化工废水零排放工艺设计的研究[J]. 应用化工, 2021, 50(9): 2534-2539.  
XIE Bin, SONG Zeyu, LEI Ke, et al. Research on process design of zero discharge of coal chemical wastewater [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(9): 2534-2539.

[作者简介] 周婕(1990—), 硕士, 工程师。E-mail: 282805194@qq.com。

[收稿日期] 2023-03-07(修改稿)