

高盐废水零排放及分盐技术的应用

李宏秀¹, 范晓鹏², 刘志江³, 李文杰¹
(1. 华电水务控股股份有限公司, 北京 100160; 2. 苏伊士水务技术(上海)有限公司, 上海 200003;
3. 中国华电集团公司天津分公司, 天津 300203)

摘 要:火电厂进行梯级利用和节水改造后产生的高盐废水,依次通过高效化学软化、纳滤分盐装置、多段反渗透、碟管式反渗透装置和强制循环结晶技术,制得合格的回用水符合循环水补充水要求,同时获得工业盐,其氯化钠纯度达到 98.5%。该方案可为火电厂高盐废水零排放提供借鉴。
关键词:高盐废水零排放;纳滤;多段反渗透;碟管式反渗透;强制循环结晶
中图分类号:TK 09 **文献标志码:**B **文章编号:**1674 - 1951(2018)06 - 0063 - 03

0 引言

当今环保要求日益严格,如何达到火电厂高盐废水零排放成为一个急需解决的主要问题。所谓废水零排放,是指将废水中的盐类经过浓缩结晶,将形成的固体盐作为化工原料,将分离制得的回用水作为循环水补充水,从而最大限度地保护自然水体环境,实现电厂经济效益和社会效益的全面提升。

1 系统概况

华电包头公司废水零排放系统待处理的废水主要是循环水排污水经深度处理后形成的反渗透浓水(以下简称反渗透浓水)、锅炉补给水、凝结水精处理过程中的树脂再生废水和脱硫废水三种废水混合形成的高含盐废水。高盐废水的主要处理工艺及装置为:化学软化-管式微滤、浓缩减量(纳滤 NF、多段反渗透 RO、碟管式反渗透 DTRO)和结晶器^[1]。

2 设计水量及水质

脱硫废水、反渗透浓水和树脂再生废水形成的混合废水合计约为 120 m³/h,高盐废水水质指标见表 1。水质特点:(1)Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻浓度高;(2)SiO₂的浓度较高。

钙、镁及二氧化硅等易结垢成分的去除反应如下:

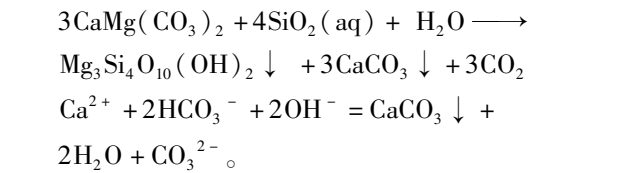


表 1 高盐废水水质指标	
项目	指标
Ca ²⁺ 质量浓度/(mg · L ⁻¹)	1 735.78
Mg ²⁺ 质量浓度/(mg · L ⁻¹)	1 193.88
SO ₄ ²⁻ 质量浓度/(mg · L ⁻¹)	6 161.22
SiO ₂ 质量浓度/(mg · L ⁻¹)	56.93
电导率/(μS · cm ⁻¹)	25 767.98
全盐量质量浓度/(mg · L ⁻¹)	20 626.99
Cl ⁻ 质量浓度/(mg · L ⁻¹)	6 732.53
pH	7.63
Ba ²⁺ 质量浓度/(mg · L ⁻¹)	0.34
Sr ²⁺ 质量浓度/(mg · L ⁻¹)	12.30
Na ⁺ 质量浓度/(mg · L ⁻¹)	3 030.00
NO ₃ ⁻ 质量浓度/(mg · L ⁻¹)	90.00
氨氮质量浓度/(mg · L ⁻¹)	8.45
悬浮物质量浓度/(mg · L ⁻¹)	14.50
COD 质量浓度/(mg · L ⁻¹)	463.96
HCO ₃ ⁻ /(mg · L ⁻¹)	5.28

3 处理工艺

3.1 化学软化-管式微滤

高盐废水首先进入调节池,在调节池内添加一定量 NaClO 用于抑制微生物生长以达到杀菌效果;调节池出水进入第一反应池,在第一反应池内投加 NaOH;在第二反应池内投加 Na₂CO₃ 溶液或 NaOH 溶液,在反应池进行搅拌并进行 pH 监控,使水中的 Ca、Mg、和 Si 等易结垢成分形成沉淀;经过反应后的水溢流到管式微滤膜的浓缩池内,用循环泵输送到管式微滤膜进行固液分离,此时大流量废水在浓缩池和管式膜之间循环,而部分管式膜透过水经 pH 调整后进入中间水池,送往后续处理系统;同时,为维持浓缩池内一定量的污泥浓度,部分浓缩液外排进入污泥缓冲池后,进入污泥脱水系统脱水,产生的

泥饼委外处理或直接填埋,滤液则回流到系统前端再次处理。工艺流程如图 1 所示。

管式微滤膜工艺的技术优势:

- (1)不需沉淀和预过滤去除水中污染物,可直接进行过滤实现固体颗粒和液体的分离;
- (2)在高 pH 条件下 ($\text{pH} > 10$) 持续运行,有效去除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{2+} 等离子的沉淀以及有结垢倾向的 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等离子成分(当 $\text{Ca}^{2+} < 10 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Mg}^{2+} < 10 \text{ mg/L}$);
- (3)回收率高,仅有少量水由污泥带走;
- (4)无需大流量水反冲洗,自用水率很低。

3.2 浓缩减量

高盐废水经过化学软化处理后, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{2+} 等易结垢成分明显降低,但是化学软化对废水中 COD(化学需氧量)去除效果较差。由于纳滤膜对 COD 具有有较高的耐受性,在化学软化工艺后采用纳滤-反渗透处理工艺。废水通过纳滤处理可以截留废水中的大部分二价离子和部分一价离子,起到预浓缩的作用,同时明显降低产水的含盐量以及 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等易结垢组分含量,有助于提高后续反渗透处理工艺的回收率以及运行稳定性。纳滤浓水可以采用碟管式反渗透(DTRO)进一步浓缩减量。工艺流程如图 2 所示。

管式微滤系统产水送入中间水池,通过泵送入纳滤 NF 处理系统,纳滤回收率设计为 85%,纳滤浓水设计流速约为 $18 \text{ m}^3/\text{h}$,总溶解固体 TDS(total dissolved solids)含量约 $73\,600 \text{ mg/L}$;经 DTRO(一)进行进一步浓缩减量,DTRO(一)系统设计回收率为 55%,剩余 $8.1 \text{ m}^3/\text{h}$ 的高盐废水需进行后续处理;纳滤产水约 $102 \text{ m}^3/\text{h}$ 进入 RO 系统进一步浓缩减量,RO 系统设计回收率为 85%,系统浓水产量约 $15.3 \text{ m}^3/\text{h}$,TDS 含量约为 $72\,300 \text{ mg/L}$;经过 DTRO(二)系统浓缩减量,系统设计回收率为 50%,剩余浓水约 $7.65 \text{ m}^3/\text{h}$ 需进一步处理。整个系统的产水回用。

3.3 蒸发结晶

高盐废水经 DTRO 系统处理后,含盐量约为 $150 \sim 170 \text{ g/L}$ 。采用机械蒸汽再压缩结晶技术进行

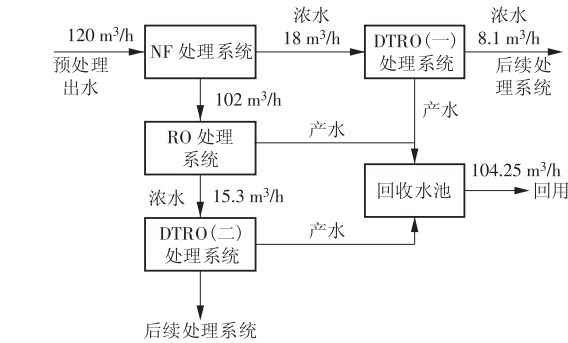


图 2 减量处理系统(纳滤 NF-多段式反渗透 RO-碟管式反渗透 DTRO)工艺流程

蒸发结晶,分别获得氯化钠和硫酸钠。

在强制循环结晶系统(简称 MVR)中,结晶器闪蒸罐通过循环管连接列管式加热器,循环泵将浓盐水从闪蒸罐送至加热器进行热交换,经加热器加热后,循环进入到闪蒸罐,发生闪蒸、析出结晶盐。过饱和浓盐浆从循环管道抽出排至离心机进行固液分离。从离心机排出的固体盐被回收或销售(氯碱化工)。

蒸汽在闪蒸罐内积聚,经除雾分离器,进入蒸汽压缩机。压缩后的蒸汽随后进入列管式加热器的壳程。在此,蒸汽释放潜热给管程的浓盐浆。蒸汽在壳程冷凝后,冷凝液经收集后由泵送至蒸馏水罐(工艺流程如图 3 所示)。

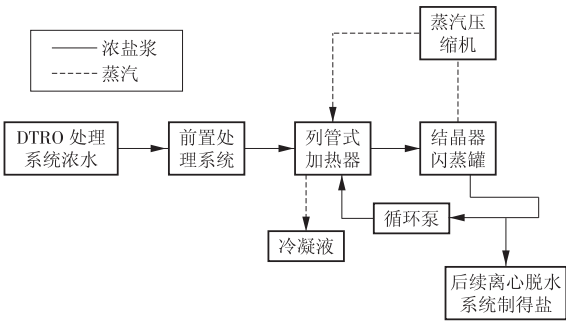


图 3 蒸发结晶工艺流程图

MVR 技术优势:

- (1)物料循环利用,实现废水零排放目标。结晶产生的固体盐分可作为化工原料重复利用,蒸发冷凝水可作为循环水补给水回用。
- (2)采用机械蒸汽再压缩结晶技术,与传统多

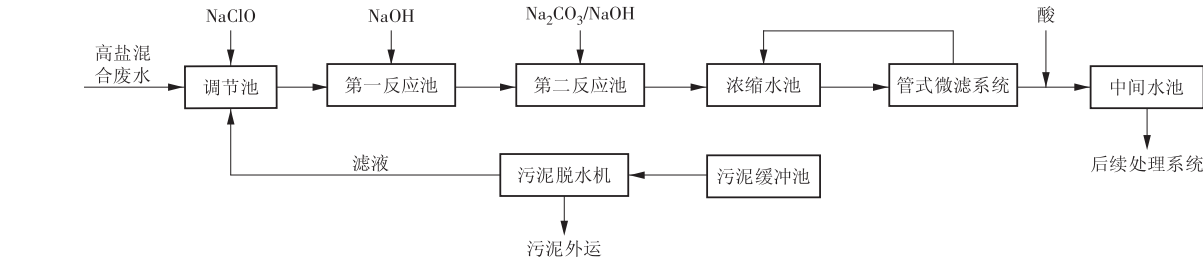


图 1 高盐混合废水化学软化-管式微滤处理工艺流程

效蒸发结晶器相比,不需要消耗大量蒸汽,节能降耗。

(3)通过预处理去除结垢物质,根据浓盐浆的特性决定采用 6% Mo 材质,可降低设备的腐蚀,延长设备的使用寿命。

(4)系统布置紧凑、布局合理、易于检修。
(5)自动化程度高,基本实现全自动运行。

4 产水与盐品质

(1)经过上述工艺流程产生的回用水质(见表 2)优于 GB 50050—2007《工业循环冷却水处理设计规范》要求^[2]。

表 2 回用水水质			
项目	单位	数值	标准
Ca ²⁺ 质量浓度	mg/L	0.3	≤250
Mg ²⁺ 质量浓度	mg/L	0.25	
SO ₄ ²⁻ 质量浓度	mg/L	70.2	
SiO ₂ 质量浓度	mg/L	0.30	
全盐量质量浓度	mg/L	560	≤1 000
Cl ⁻ 质量浓度	mg/L	265	≤250
pH		6.5~7.5	7.0~8.5
COD 质量浓度	mg/L	12.30	≤5
氨氮质量浓度	mg/L	0.62	

(2)经过上述工艺流程的生产的氯化钠品质(见表 3)优于 GB/T 5462—2015 精制工业盐一级标准^[3]。



(上接第 62 页)

5 结束语

火电厂脱硫设备达到超低排放标准的改造对减少火电厂对于环境的污染至关重要。为满足超低的排放标准,基于电厂实际概况对双塔双循环和单塔改造两种改造方案进行对比分析,对脱硫目标、改造难度、技术风险、改造工期、占地面积、工程投资等因素充分考虑,确定双塔改造方案更适合本次改造工程。通过本次对各种方案可行性的分析与研究,从而为今后其他火电厂脱硫设备的增容改造提供借鉴。

参考文献:

[1] 吴晓蔚. 火电厂执行大气污染物排放新标准的达标研究[J]. 环境监测管理与技术, 2015, 27(06): 57-60, 67.
[2] 聂鹏飞. 某电厂 600 MW 火电机组脱硫增容改造方案探讨[J]. 电力科技与环保, 2015, 31(03): 32-34.
[3] 孟凡强, 丛晓蓉. 烟气脱硫增容改造工程的优化设计

表 3 氯化钠结晶盐品质						g/100 g
项目	数值	标准	项目	数值	标准	
氯化钠	99.2	≥98.5	钙镁离子总量	0.34	≤0.4	
水分	0.4	≤0.5	硫酸根离子	0.40	≤0.5	
水不溶物	0.08	≤0.1				

5 结论

应用高盐废水零排放技术,华电包头公司每年可减少外排高盐废水约 66 万吨,减少 COD 排放量约 302 吨,减少氨氮排放量约 5.6 吨,电厂废水实现零排放,发电水耗可下降约 8%,提高了水利用效率,对改善区域水环境质量具有积极作用,环境和社会效益非常显著。同时,本技术的应用为后续火电厂废水零排放工程积累了宝贵的经验,对推动电厂废水处理技术进步具有鲜明的现实意义。

参考文献:

[1] Metalf & Eddy, Aecom. 水回用:问题、技术与实践[M]. 北京:清华大学出版社, 2011.
[2] 工业循环冷却水处理设计规范:GB 50050—2007[S].
[3] 精制工业盐一级标准:GB/T 5462—2015[S].

(本文责编:陆华)

作者简介:

李宏秀(1974—),女,内蒙古呼和浩特人,高级工程师,从事膜技术应用及海水淡化设计工作(E-mail:lihx@chec.com.cn)。



[J]. 华电技术, 2012, 34(05): 74-76, 80.

[4] 李存杰, 张军, 张涌新, 等. 基于 pH 值分区控制的湿法烟气脱硫增效研究[J/OL]. 环境科学学报, 2015, 35(12): 4081-4087.
[5] 黄群亮. 湿法烟气脱硫改造工艺的优选及经济性评价[D]. 广州:华南理工大学, 2015.
[6] 邓彦斌. 火电厂脱硫项目效益综合评价研究[D]. 保定:华北电力大学(河北), 2008.
[7] 高广军, 赵家涛, 王玉祥, 等. 双塔双循环技术在火电厂脱硫改造中的应用[J]. 江苏电机工程, 2015, 34(04): 79-80.

(本文责编:陆华)

作者简介:

徐启(1977—),男,河南上蔡人,副教授,工学硕士,从事动力工程、火电厂运行控制的研究(E-mail:13526672728@139.com)。

张岩(1993—),男,河南南阳人,工学硕士,从事火电厂运行控制及换热器的研究。