

国家科技重大专项



# 难降解高盐工业废水零排放 成套技术与重大装备

张鸿涛

清华大学环境学院

难降解高盐工业废水“零排放”与资源化产业技术创新战略联盟（筹）

二〇一六年十一月

# 主要内容

---

1 难降解高盐废水零排放技术与装备需求

---

2 水专项产业化研究布局

---

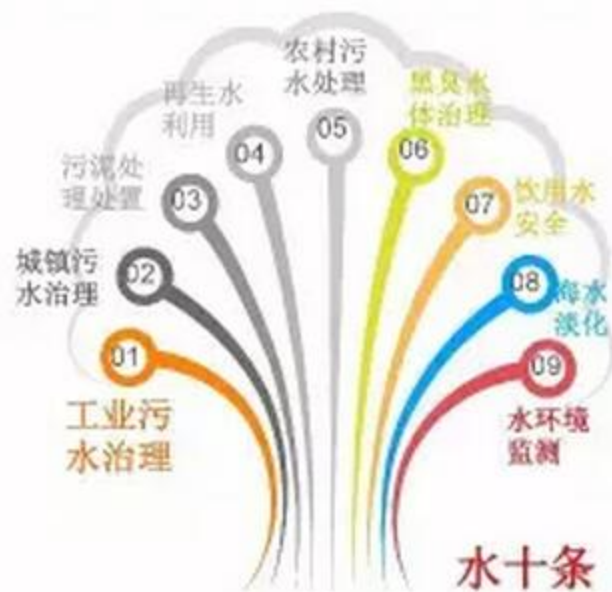
3 关键技术

---

4 技术集成及试点案例

---

# 1 难降解高盐废水零排放技术与装备需求



- 全国工业废水排放量呈缓慢下降趋势，但总体下降幅度较小，我国工业化还在加速过程当中，工业总体规模还在增加，用水需求也会增加。

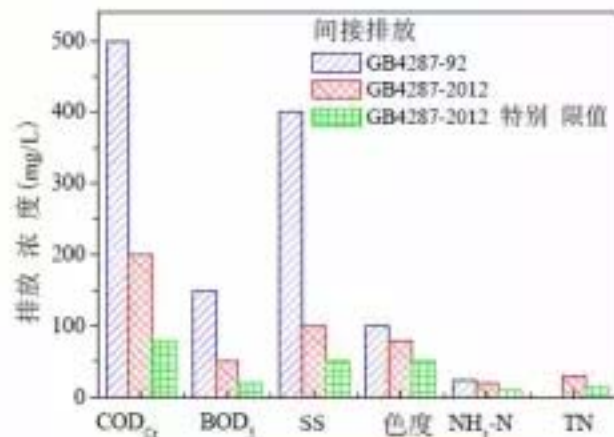
# 1 难降解高盐废水零排放技术与装备需求

## 工业行业发展趋势

- 工业企业向园区集中，实现**园区化发展**；
- 大型**煤化工项目**在资源聚集地发展，这些地区同时是**缺水地区和环境脆弱地区**；
- 工业废水排放标准日趋严格，很多地区和行业**逐渐要求零排放**。



煤化工项目



印染排放标准的变化

# 1 难降解高盐废水零排放技术与装备需求

难点：工业废水在技术上能否实现真正的零排放？

高盐、难降解工业废水污染事件频发：

- 2013年北方医药非法转移发酵滤渣和四效蒸发浓缩液
- 2014年江苏灌云县燕尾港化工园区和江苏利瑞公司偷埋浓缩液废渣事件
- 2014年内蒙古腾格里沙漠事件。



难降解高含盐废水是工业废水处理的难中之难，已经成为了废水处理中的“顽症”。现在到了攻坚克难的阶段，中国工业废水，下一步要啃硬骨头了。



# 1 难降解高盐废水零排放技术与装备需求

## 难降解高盐废水零排放技术趋势

钢铁企业废水“零排放”技术的发展方向

[文章来源: [模具材料网](#) 发布时间: 2013-09-30 11:18:18]

[废水零排放成为行业共识](#) [石化新闻](#) [资讯](#) [石油化工网](#)

2011年5月13日,针对当前全行业面临的节水减排严峻形势,与会企业形成共识:追求“废水零排放”,是当前行业实现可持续发展的共同目标。中国石油和化工协会副会长赵俊...  
[www.cnpec.net/news/ah...](#) - [百度新闻](#) - [评论](#)

八一钢铁工业废水深度处理工程投运实现废水零排放

发表时间: [2013-09-10] 作者: 编辑录入: 冶金之家 点击数: 347

中国攻克造纸制浆废水零排放世界性难题

2015-05-21 12:33 来源: 新华网

工业废水零排放是未来技术发展趋势,高盐、难降解工业废水是其中重要的领域,也是难点,必须走零排放的技术路线。

下一步面临化工、精细化工、煤化工、制药母液、渗滤液等等一系列行业难题...

盐的浓度未来必定会写进**污染排放标准**,而对技术提出更高要求。

通过技术突破和优化组合,难降解高含盐废水**零排放技术路线**将承担**攻坚克难**的重任和未来趋势。

# 主要内容

---

1 难降解高盐废水零排放技术与装备需求

---

2 水专项产业化研究布局

---

3 关键技术

---

4 技术集成及试点案例

---

## 2 水专项产业化研究布局

针对难降解高盐废水进行顶层设计，水专项布置了课题进行研究和推广，投资近亿元。

行业废水

废水特性

关键技术

布局课题

难降解有机废水

超临界氧化

难降解高浓度有机废水深度氧化设备开发与产业化

一般低浓度高盐废水

电吸附除盐

含盐工业废水高效低耗再生关键技术装备产业化

高浓度高盐废水

电驱离子膜

浓盐水深度浓缩关键装备产业化

MVR蒸发

高浓高盐有机废水高效节能蒸发装备产业化

高盐难降解废水

喷雾干化

精细化工等行业浓缩废水（液）干化设备产业化

煤化工废水  
制药废水  
农药废水  
其他高盐难降解废水



# 主要内容

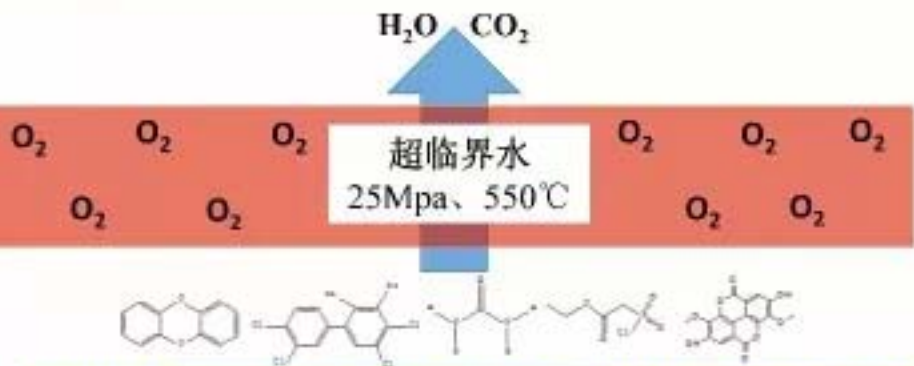
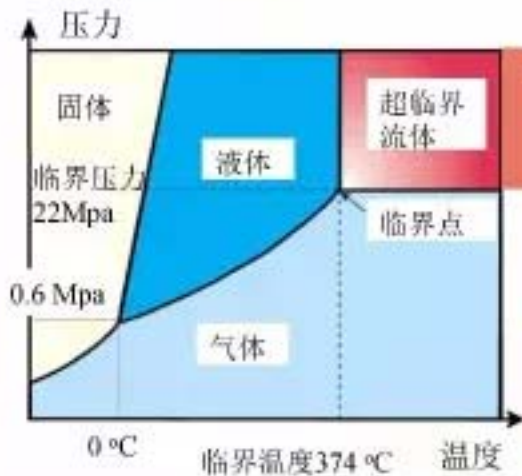
---

- 1 难降解高盐废水零排放技术与装备需求
- 2 水专项产业化研究布局
- 3 关键技术
- 4 技术集成及试点案例

# 3.1 超临界氧化技术 (SCWO)

## 技术原理与适用条件

技术原理



SCWO是一项高温高压氧化技术，利用水在超临界条件下的高扩散性、高溶解力及低表面张力特性，通入氧气将有机化合物和有毒废物降解为H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>。

适用条件

- 适合以下特性工业废水：
- 浓度高 (COD几千至几十万mg/L)
  - 难降解
  - 成份复杂
  - 毒性高



## 3.1 超临界氧化技术 ( SCWO )

### 新型抗压抗腐蚀合金材料研发

难点

高温高压

高腐蚀



解决途径

材料优化

梯度式配置

- 研制4种特种材料，并完成了超临界氧化设备专用材料梯度式配置技术
- 主要部件在亚超临界水热条件下腐蚀速率  $< 1.5 \text{ mm/a}$  (使用寿命不少于 8 年)



## 3.1 超临界氧化技术 ( SCWO )

### 规模化超临界水氧化设备研发

国外最大超临界水氧化装置仅为1t/d中试装置，缺乏规模化设备开发。

难点

易阻塞



解决途径

元件开发

➢ 建立标准化核心元件开发 ( 如反应釜、换热器等 )

稳定性差



工艺改进

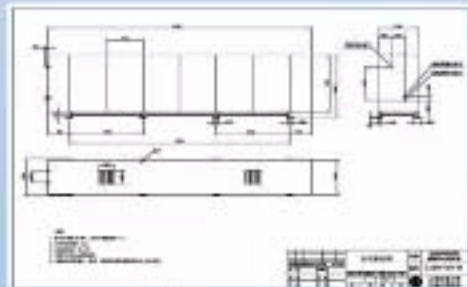
➢ 建立集控系统

运行成本高



规模化

➢ 单台世界最大处理量 ( 20t/d ) 超临界水氧化装备开发



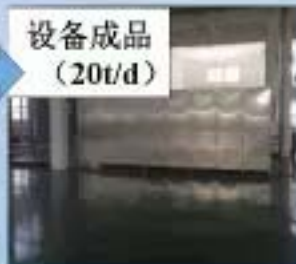
反应釜设计图



中试样机  
(3t/d)



设备组装  
(20t/d)



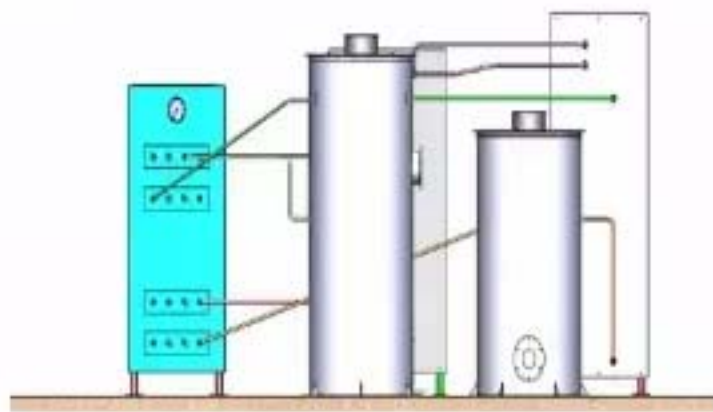
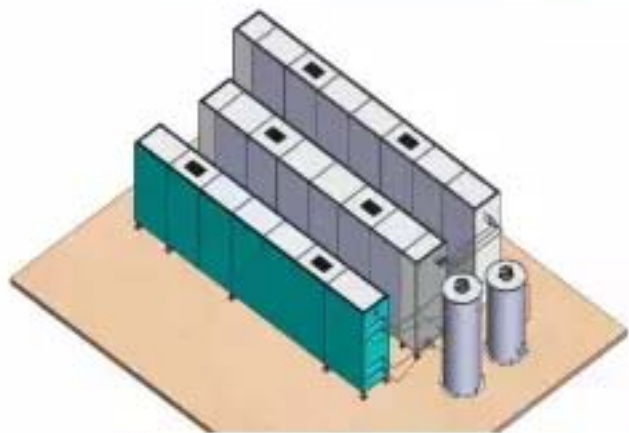
设备成品  
(20t/d)

超临界水氧化装备开发过程

## 3.1 超临界氧化技术 (SCWO)

### 多项技术保障大型超临界水氧化设备稳定运行

- 超临界水氧化设备中空气氧化自燃技术
- 超临界水氧化设备中多阀联排技术
- 超临界水氧化设备中PLC加热控制技术
- 模块化结构设计，系统能够连续稳定运行



SCWO设备 (20t/d) 模块化设计效果图

## 3.1 超临界氧化技术 (SCWO)

### 产业化示范及应用推广

江苏省如东沿海经济开发区洋口化学工业

承建单位：上海市环境工程设计科学研究院有限公司

上海交通大学

建设规模：100t/d(一期)、总规模500t/d

处理工艺：超临界水氧化

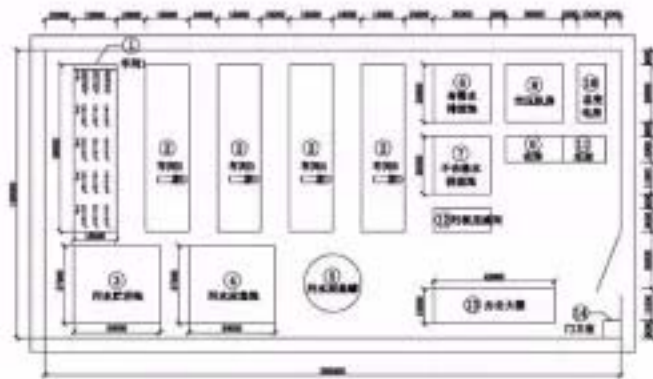
处理水质：化工园区高毒、高盐、高浓度有机废水

(COD 2~10万mg/L, 有机物浓度 >3%)

去除率：>99%(COD<50 mg/L, 有机物完全降解)

运行费用：≤200元/m<sup>3</sup>废水

投资费用：210万元/套 (单套20t/d)



厂区平面设计图



## 3.2 电吸附除盐技术

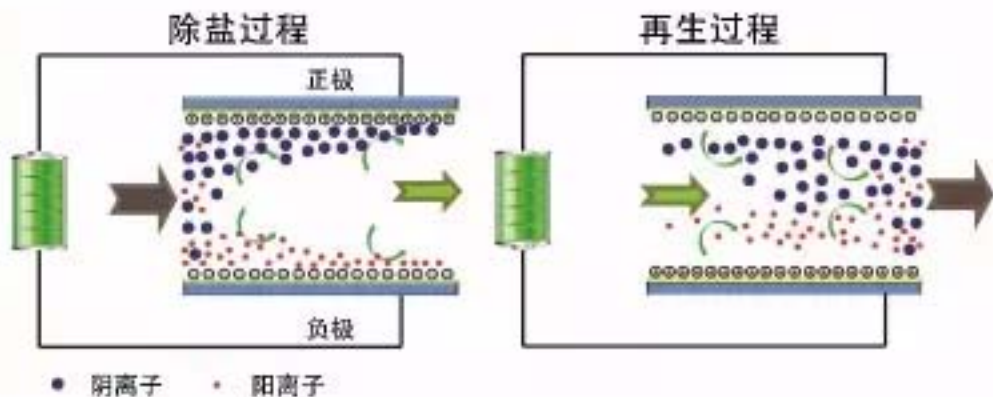
### 技术原理及适用条件

#### 技术原理

电吸附除盐技术，又称电容性除盐技术。原理是基于**电化学中的双电层理论**，利用带电电极表面的电化学特性来实现水中**带电粒子的去除**、**有机物的分解**等目的。

#### 适用条件

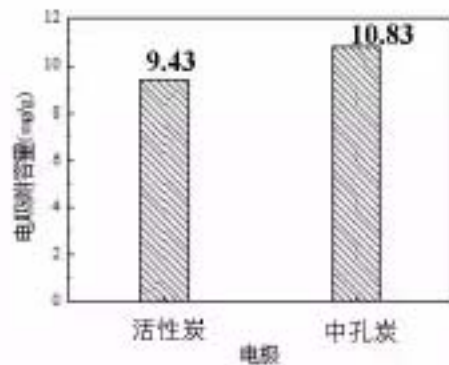
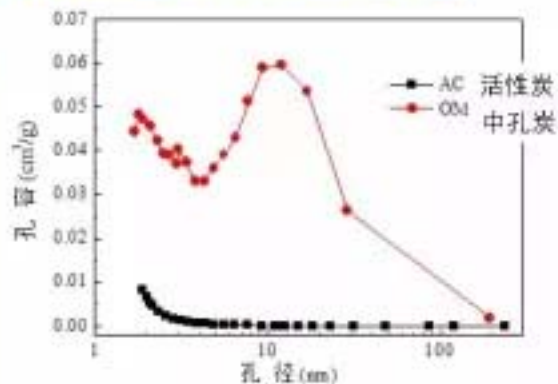
- 原水：TDS<5000mg/L, SS<5mg/L, 油<1mg/L;
- 能耗：~2 kWh/m<sup>3</sup>;
- 除盐率：70%~95%。



## 3.2 电吸附除盐技术

开发了大尺度、高中孔率、高比表面复合炭电极材料

- 制备出  $\Phi 460 \times 6\text{mm}$  电吸附电极，并形成了大规模相应的生产能力
- 通过模板法，研制出平均孔径为  $11.35\text{nm}$  的中孔炭材料，平均孔径远大于活性炭 ( $2\text{nm}$  左右)；
- 饱和吸附量达到  $10.83\text{mg/g}$ ，相比普通炭电极提升了  $15\%$ 。



电极	比表面积 (m²/g)	中孔面积 (m²/g)	平均孔径 (nm)
活性炭	712	158	2.24
中孔炭	740	531	11.35



## 3.2 电吸附除盐技术

### 技术变革提升吸附容量和吸附速率

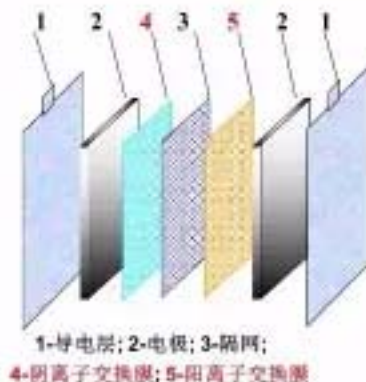
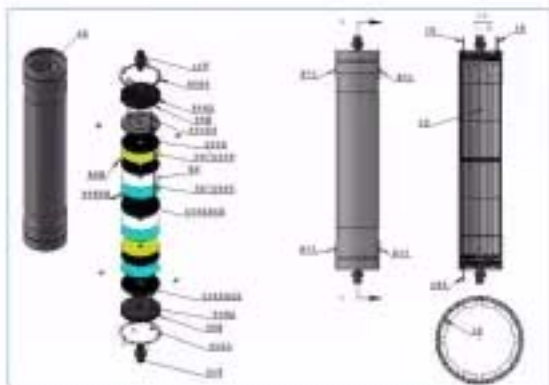
#### 现有技术存在的问题

电吸附容量不高  
盐吸附速率不高  
不适合浓度大于5000mg/L含盐废水。

电极表面  
覆盖离子  
交换膜

#### 技术变革后性能

- ❖ 电吸附容量，由8.8mg/g提高到14mg/g;
- ❖ 盐吸附速率，由0.17mg/g/min提高到1mg/g/min。
- ❖ 原水含盐量可达到20000mg/L。
- ❖ 一段水回收率达到90%。

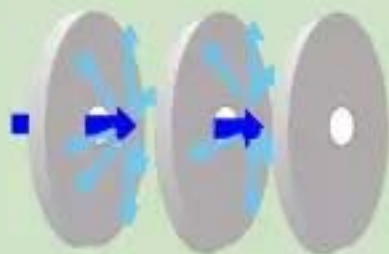


#### 离子交换膜参数

离子类型	阴	阳
厚度 ( $\mu\text{m}$ )	18~20	14~20
交换容量 ( $\text{meq g}^{-1}$ )	1.93	1.52
面电阻 ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	0.32	0.73~0.82
阻挡选择性 (%)	92~93	99
pH 范围	1~14	1~14

## 3.2 电吸附除盐技术

### 电极构型和水流流道优化



矩形电极

构型突破

蝶形电极

"S"流道

流道优化

"圆心放射状"流道

新突破形成三大优势：

- 水流阻力更低，降低运行能耗；
- 解决短流问题，电极面积利用效率更高；
- 解决了封装问题，有利规模化生产。



## 3.2 电吸附除盐技术

### 工程示范与应用推广

福天宝电镀园区电镀废水处理工程

承建单位：常州爱思特水务科技有限公司

处理工艺：电吸附除盐

设计规模：200m<sup>3</sup>/d

通水时间：2015年10月



处理效果：

原水：电导率13000 $\mu$ S/cm，pH值1.6，重金属离子浓度100mg/L；

产水：重金属离子浓度小于0.3mg/L；

除盐率：99.7%；

水回收率：90%。

新结构、大容量电吸附装置首次在工程中得到应用！

## 3.3 电驱离子膜技术

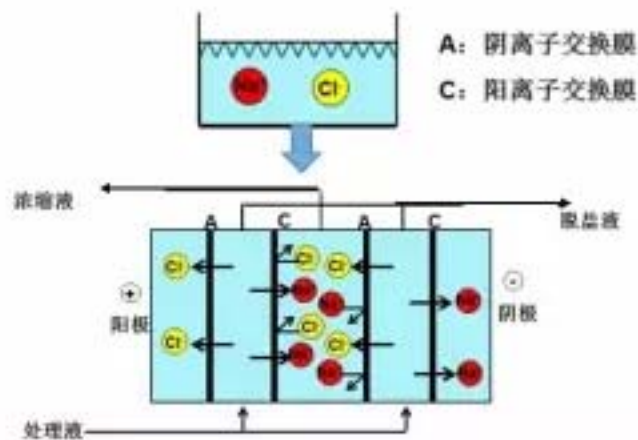
### 技术原理及性能

#### 技术原理

电驱离子膜技术（EDM），其原理是利用均相离子膜材料的**离子迁徙特性**，在**直流电场**中对**离子态物系实现富集、分离、浓缩**等功能

#### 技术性能

- 单个模块最大处理能力达**30 t/h**以上；
- 进水为TDS 20,000-40,000mg/L，出水为TDS $\leq$ 100mg/L脱盐水，及**TDS $\geq$ 200g/L的浓缩液**；
- 盐水浓差比 $\geq$ 12-20**，**系统水利用率 $\geq$ 90%**；
- 吨盐用电量 $\leq$ 160kWh**，达到国际先进水平。



## 3.3 电驱离子膜技术

### 工程示范与应用推广

邯郸鑫宝化工硫酸盐废水

承建单位：北京津工海水科技有限公司

通水时间：2016年10月

处理工艺：EDM

设计规模：22.5m<sup>3</sup>/h

原水含盐量：28g/L

浓缩水含盐量：200g/L

吨水能耗：1.57kWh/m<sup>3</sup>



建立全球首例硫酸盐型工业废水电驱离子膜浓缩装置！

## 3.4 高效节能蒸发技术 (MVR)

### 技术原理与适用条件

#### 技术原理

机械蒸汽再压缩 (MVR) 的原理是料液蒸发产生的二次蒸汽经蒸汽压缩机压缩升温后,重新进入蒸发器对料液进行加热,实现二次蒸汽的循环利用,减少对外界能源需求的一项节能技术。

#### 适用条件

- 原水含盐量不低于10000mg/L;
- 由含盐量1%~3%浓缩至20%~30%。



## 3.4 高效节能蒸发技术 (MVR)

### 核心技术改造—单螺杆压缩机

空气压缩机

油润滑式

容积效率60%



水蒸汽压缩机

水润滑式

容积效率80%

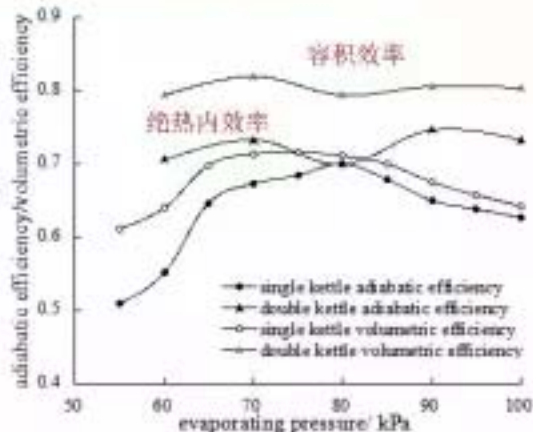
将首台 $10\text{m}^3/\text{min}$ 空气压缩机改造成水蒸汽压缩机

- 无需润滑油的消耗和处理;
- 水密封, 无泄漏;
- 排气压力降低, 电耗低

容积效率80%;  
绝热内效率70%左右。



开发出 $3.8\text{m}^3/\text{min}$ 、 $10\text{m}^3/\text{min}$ 、 $20\text{m}^3/\text{min}$ 系列水蒸汽压缩机



## 3.4 高效节能蒸发技术 (MVR)

### 核心技术改造—罗茨式压缩机

密封关键技术

有效改善了机械密封性能



新型高效叶型技术

提高了面积利用系数，改善转子啮合平稳性



高分子材料喷涂防腐防垢技术

系统防结垢检修周期达200d以上



### 改造后的罗茨压缩机



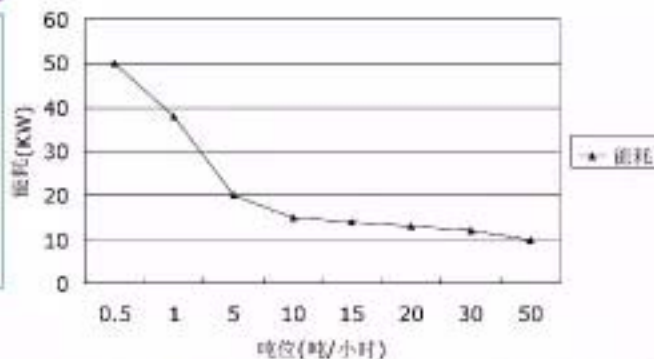


## 3.4 高效节能蒸发技术 (MVR)

### 实现MVR技术规模最大化及性能最优化

- 研制出国内**最大流量**蒸汽压缩机 (202t/h) ;
- 开发出国内**最高转速** (35378r/min) 水蒸汽压缩机, 达到世界先进水平;
- 实现废水的**高效浓缩**, 由1%~3%浓缩至20%~30%, 能耗从120kg降至40kg标煤以下, 与传统单效蒸发相比, **节能70.83%~91.25%**。

能耗曲线图



压缩机性能及寿命达到国外先进水平, 投资相比国外降低30%~50%

## 3.4 高效节能蒸发技术 (MVR)

### 产业化示范及应用推广

天津茂联科技有限公司生产废水资源综合利用项目

处理对象：含钴硫酸钠废水

来水水质：Na<sup>+</sup>:41g/L, Co:2ppm,  
Ni:2ppm

处理工艺：MVR结晶工艺

处理规模：2000m<sup>3</sup>/d

处理效果：出料浓度达到**41.4%**



## 3.5 喷雾干化焚烧技术

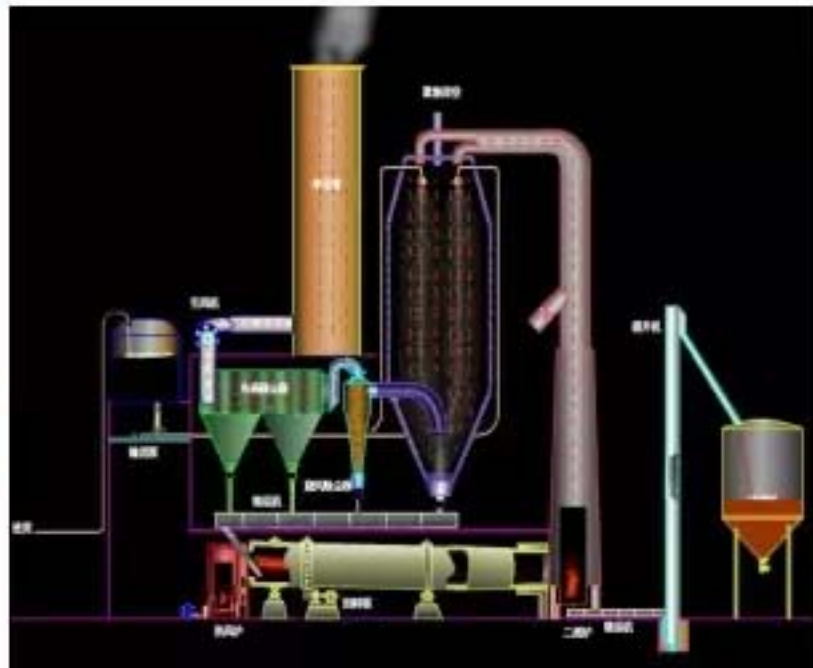
### 技术原理和适用条件

#### 技术原理

采用的污泥喷雾干燥是基于**压力式喷嘴作用原理**，利用**焚烧高温烟气作为脉冲流**，与污泥**顺流接触**，辅以**压缩空气**，从侧向作用，在打散污泥的同时，形成**强烈湍流和复合脉动**，加快污泥液滴的蒸发，**避免了单独采用压力式喷嘴存在的堵塞问题**。

#### 适用条件

- **污泥和高盐废水**  
( ☆高含盐浓度 ☆高COD ☆高有机物 )
- **含水率在75%以上**的固液态废物



## 3.5 喷雾干化焚烧技术

### 新型耐腐蚀、高温高压雾化器和干化装置开发

#### 干化设备



#### 雾化器

污泥双流体雾化器



气流速度的提高可以增大雾化角，使得雾化呈现的污泥丝状分裂更均匀，最后成为细小的污泥颗粒

浓缩液压力雾化器



随着压力的增大，喷淋密度变大，粒径变小。压力式雾化器雾滴较为均匀，大约在80-200 $\mu\text{m}$ 之间

高浓度含盐废水双流体雾化器



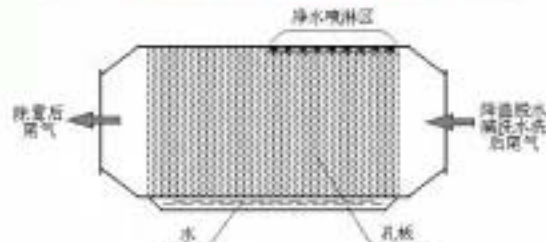
混合程度高、雾化效果好，过剩空气系数低，可节约大量燃料；雾化喷头口径大，对流体粘度、杂质含量要求不高，不易堵塞

有效提高了雾化装置的适应能力和热能利用效率

## 3.5 喷雾干化焚烧技术

实现了尾气处理装置和冷凝液处理装置的集成

### 多孔板除雾器开发



### 臭氧除臭技术开发应用



时间 (h)	0	0.5	1	2
臭气浓度 (ppm)	501	300	130.3	5.5
衰减量 (%)	-	40.1	74	97.2

### 高效除尘设备开发应用



除尘能力将达到将达到700kg/h (如使用脱硫剂), 粉尘的排放量将小于 $10\text{mg}/\text{Nm}^3$ , 同时过滤器的压差小于2.0kpa

## 3.5 喷雾干化焚烧技术

### 喷雾干化系列化装备体系建立

国产化、系列化、标准化

集成装置：

- 100t/d      □ 200t/d
- 300t/d      □ 600t/d

惠山300t/d



绍兴1200t/d



诸暨350t/d



60t/d



2007

萧山360t/d



2009

嵊州250t/d



2012

内蒙800t/d



2011-2013

上虞450t/d



2014-2015

目前国内应用总规模超过4000t/d，单一技术国内规模领先

## 3.5 喷雾干化焚烧技术

### 工程示范与应用推广

内蒙古呼伦贝尔北方药业有限公司浓缩废水（液）喷雾干化处理工程

承建单位：浙江环兴机械有限公司

处理规模：浓缩液400t/d，污泥150t/d，菌丝残渣250t/d

处理效果：总量减量92%左右

投资费用：20万元/吨；运行费用：120元/吨

江苏之江化工有限公司浓缩废水（液）喷雾干化处理工程

承建单位：浙江环兴机械有限公司

处理规模：高浓度含盐废水150t/d，固体废物80t/d

处理效果：浓缩液减量90%左右，固废减量80%左右

投资费用：25万元/吨；运行费用：130元/吨



国内独创将喷雾干化技术应用于污泥焚烧，并拓展应用至难降解高盐废水零排放

# 主要内容

---

1 难降解高盐废水零排放技术与装备需求

2 水专项产业化研究布局

3 关键技术

4 技术集成及试点案例



## 4 技术集成及试点案例

### 高盐难降解工业废水处理及水回用-零排放技术路线

#### 技术路线 (一)

针对超高浓度难降解、有毒性的**农药、精细化工和制药母液**，可以直接采用**超临界水氧化（SCWO）**技术直接将有机物氧化为水和二氧化碳。



#### 技术路线 (二)

对于高浓度**难降解、高含盐**的有机废水，采用**机械蒸发压缩（MVR）**进行蒸发浓缩，浓缩液进入**喷雾干燥和焚烧**单元处理，实现难降解、高含盐废水的零排放。



#### 技术路线 (三)

针对一般低浓度的高盐工业废水（双膜法回用的浓缩液），先采用**电吸附脱盐**工艺进一步除盐，浓缩液结合**电驱离子膜**等工艺进一步浓缩到**20%**，进入**蒸发分盐**工艺。



## 4 技术集成及试点案例

试点案例1：北方药业的800t/d废物、浓缩液资源化利用项目（浙江环兴机械和清华大学共同开发推广）



- ◆ 浓缩液中含有**可利霉素、硫氰酸红霉素、利福霉素S-Na盐、青霉素工业钾盐及6-APA**等**抗生素、维生素及高盐残渣**，属于**危险废物**
- ◆ 采用**MVR-喷雾干化-焚烧**技术。

该项目是**国内首次将MVR-喷雾干燥焚烧技术应用于浓缩废液的工程**，同时也是“**国家水体污染控制与治理科技重大专项**”的**示范工程之一**。



## 4 技术集成及试点案例

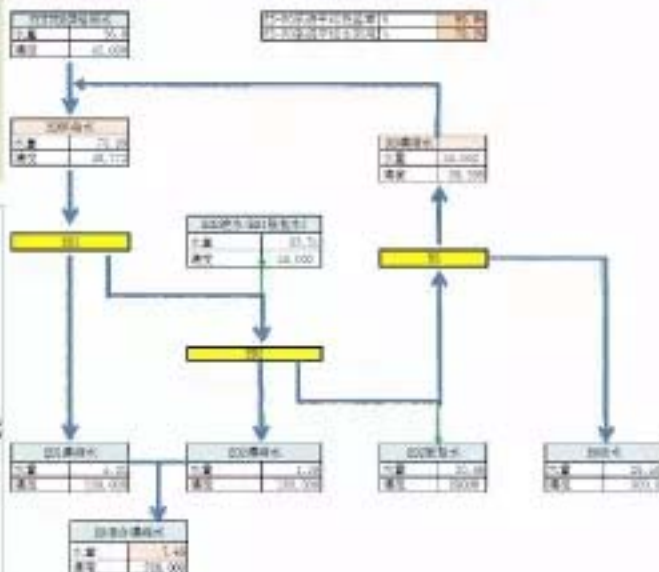
试点案例2：山西寿阳煤化工项目（由北京津工海水科技和河北工业大学开发）



煤化工废水RO浓水(TDS, 46000mg/L);

电驱离子膜处理量: 32m<sup>3</sup>/h;

电驱离子膜装置浓水TDS>170g/L。



# 清华大学相关工作

清华大学联合相关单位，在**水专项**的支持下，开展了难降解高盐工业废水零排放关键技术的研究。清华大学从项目的**整体推进**，**顶层设计**，做了很多工作。并联合国内在难降解高盐废水处理领域的优势单位组建**难降解高盐工业废水“零排放”与资源化产业技术创新战略联盟**。

清华大学成立了**难降解高盐工业废水零排放的专业公司**——**北京中清环保有限公司**，促进相关技术的推广和产业化。



清华大学

常州爱思特水务科技有限公司

浙江环兴机械有限公司

西安陕鼓动力股份有限公司

中国科学院理化技术研究所

上海交通大学

北京津工海水科技有限公司

北京中清环保有限公司

北京国环清华环境工程设计研究院有限公司

上海市环境工程设计科学研究院有限公司

北京中地泓科环境科技有限公司

北京科瑞多环保科技有限公司

中国轻工业长沙工程有限公司

常州博睿杰能环境技术有限公司

在上述单位共同的研究工作中，形成了难降解高盐废水处理产业化成果，在此表示感谢。