

高盐有机废水处理技术研究进展

陈冠均 贺炫锋 陈林 朱樑 赵利明 丁磊
绍兴市环保科技服务中心, 中国·浙江 绍兴 312000

摘要: 虽然人类在废水处理方面的研究成果非常多, 但是高盐废水中有机污染物的处理依然是一个难题。要想提高高盐废水中有机污染物的处理效果, 不仅要了解有机污染物的处理机制, 还要对处理技术工艺的应用情况有一个全面的了解。基于此, 论文重点围绕高盐有机废水处理技术展开了论述, 指出了现阶段常用的几种有机污染物处理技术, 如高级氧化法、吸附法、电解法、萃取法、膜处理技术和热法处理技术等的应用优势与劣势, 分析了高盐有机废水的处理技术发展趋势, 以供参考。

关键词: 高盐有机废水; 处理技术; 集成技术

Research Progress on High Salt Organic Wastewater Treatment Technology

Guanjun Chen Xuanfeng He Lin Chen Liang Zhu Liming Zhao Lei Ding

Shaoxing Environmental Protection Science and Technology Service Center, Shaoxing, Zhejiang, 312000, China

Abstract: Although there are many research achievements in wastewater treatment, the treatment of organic pollutants in high salt wastewater is still a difficult problem. To improve the treatment efficiency of organic pollutants in high salt wastewater, it is not only necessary to understand the treatment mechanism of organic pollutants, but also to have a comprehensive understanding of the application of treatment technology and processes. Based on this, this paper focuses on the discussion of high salt organic wastewater treatment technology, pointing out the advantages and disadvantages of several commonly used organic pollutant treatment technologies at present, such as advanced oxidation, adsorption, electrolysis, extraction, membrane treatment technology, and thermal treatment technology. The development trend of high salt organic wastewater treatment technology is analyzed for reference.

Keywords: high salt organic wastewater; processing technology; integrated technology

0 前言

高盐有机废水主要来源于医药行业、电力行业和热力行业。在这些行业发展水平不断提高的形势下, 高盐有机废水的产生量也越来越多, 高盐有机废水的处理规模也越来越大。对这些行业日常生产过程中产生的废水进行妥善的处理, 将废水中的有机污染物和盐分分离出来, 对于环境的可持续发展有着积极的影响。如果使用生物法处理高盐废水, 微生物的活性会受到废水中高浓度盐类物质的抑制。如果使用物化法处理高盐废水, 不仅不能保证水质净化效果, 还需要企业付出较高的投资成本和运行成本。所以, 企业迫切的想要探索出一种成本更低、效果更高、技术更便捷的高盐有机废水处理技术。论文重点阐述了高盐有机废水中各种有机污染物的处理技术和盐分脱离技术, 通过多种主流废水处理方法的优劣势对比, 展望了高盐有机废水处理技术的未来发展。

1 高盐有机废水处理技术应用现状

所谓高盐有机废水, 其实就是含盐量超过 1% 的废水。与常规性的废水相比, 这类废水中的有机污染物浓度更高, 盐分含量更高, 色度非常明显。这类废水的产生与某些行业

的生产活动有关, 如制药行业、化工行业、造纸行业和石油行业等^[1]。如果不对这类废水中的有机物和无机盐进行妥善的处理, 就将其排放到环境中, 必然会引起严重的环境污染问题。但是, 这类废水的处理难度也非常大。首先, 这类废水会对管道、设备零部件等产生较大的腐蚀。其次, 这类废水中的盐分含量非常高, 不具有较强的生物降解能力。最后, 这类废水的处理成本非常高, 处理质量控制难度较大。如何从技术优化层面提高高盐有机废水的处理质量, 是现阶段相关从业者需要重点思考的问题^[2]。

1.1 有机物的去除研究

在高盐有机废水处理过程中, 高级氧化法、吸附法、电解法和萃取法的应用能够将有机污染物和重金属离子进行有效的去除, 使废水达到相关排放标准。

高级氧化法的应用可以对有机污染物进行快速氧化。但是, 高盐废水中的水溶性无机盐, 却会抑制芬顿氧化有机物的活性。为了更好的利用芬顿法提高高盐废水中的有机污染物处理效果, 梁丽琛等^[3]研究人员提出了硼/Fe/H₂O₂技术。这一技术的应用, 明显提高了高盐有机废物的分解效率。根据研究成果, 当高盐废水中的盐分浓度低于 0.4mol/L 时, 100% 的有机物都能够被降解。

利用吸附法,对有机污染物进行处理,不仅可以保证废水处理效果,还拥有操作便捷、处理设备占用空间小等优势。但是,吸附法的应用弊端也非常明显,即吸附材料如果没有得到妥善的处理,可能会对周围的生态环境产生二次污染。Chen 及其团队提出了一种复合碳基吸附剂,将腐殖酸适当的添加到颗粒活性炭吸附铜离子过程当中,能够明显增强活性炭的吸附能力。

电化学氧化技术的应用,也能够对高盐废水进行有效的处理,即通过通入电流的方式将废水中的有机物降解为无污染的 CO_2 。但是,如果高盐废水的导电性比较差,那么还需要在废水中加入适量的导电盐,以此来提高废水的导电性能。而这一步骤,就有可能引起二次污染问题。

萃取法是一种经济性较强的高盐废水处理方式,在高浓度有机废水处理中表现出了选择性强、回收率高、生产能力强、能耗低等应用优势。在中国高浓度有机废水处理中,有着广泛的应用前景。但是,这种方法不适用于低浓度的有机废水处理。此外,在萃取过程中,可能会残留一些萃取剂,进而导致二次污染的问题。

1.2 脱盐技术

1.2.1 热法处理技术

在高盐有机废水处理中,热法处理技术的应用能够将盐分物质与水进行彻底的分离。这一技术最早出现在海水淡化领域,之后逐步应用到高盐有机废水处理工作中。目前,市面上主流的热法处理技术主要有:多级闪蒸技术、多效蒸发技术和机械蒸汽再压缩技术。

并联蒸发法(MEE)是一种在现代技术中常用的处理废水方法,能够通过废水煮沸的方式,将废水的压力控制在较低水平,实现废水沸点的降低。为了控制废水处理成本,降低废水处理能耗,需要在第一次汽化蒸馏时对废水进行加热处理。与其他脱盐技术相比,能耗较低是这一技术的应用优势。

目前,多效蒸发技术在市场中的应用规模已经开始逐步缩小。薛建良在研究多效蒸发技术的过程中,尝试通过低温余热的方式完成三效蒸发操作,发现如果首效蒸发温度达到 70°C ,首效蒸发压力达到 100kPa ,盐分质量分数能够提升至 3.2% 。多效蒸发技术的应用需要频繁更换到换热器。因为在高温环境下,废水中的盐分物质和有机污染物会使换热器结垢,影响设备的使用性能,缩短设备的使用寿命。

多级闪蒸技术的应用,可以通过液体表面沸腾的方式,消除蒸馏结构问题。且废水处理成本更低、处理过程更安全。但是,与其他废水处理技术相比,依然存在着能耗高、成本高、效率低等弊端。

机械蒸汽再压缩蒸发(MVR)技术属于能源高效热法技术,在高盐有机废水处理、海水淡化领域中的应用非常广泛。但是,这一技术的应用同样面临易结垢的问题。

1.2.2 膜处理技术

对选择性透过膜加以利用,也能够实现有机污染物、无机盐与水的分离。目前,常用的选择性透过膜主要有两种类型。一种是有机膜,另一种是无机膜。其中,有机膜的制作具有制作成本低、制作原材料分布广泛、膜组件填充密度高等优势。是现阶段市场上最受欢迎的选择性透过膜。但是,有机膜的分离性能容易遭到破坏,膜老化、膜污染、膜使用寿命短等弊端非常明显。随着科研人员的不断研究,脱盐市场上出现了一些新型无机膜,如膜蒸馏、陶瓷膜、渗透汽化、反渗透等。虽然膜技术的应用不能将废水中的盐分物质进行彻底的去除,但是将超滤技术作为辅助,也能够将废水中的悬浮颗粒和胶体 COD 进行去除。在橄榄油加工领域中,产生出的废水中含有大量的油脂。将离心技术和超滤技术结合在一起,可以在去除 90% 的 COD 的同时,完成油脂的分解。

膜蒸馏是一种将蒸馏和膜分离技术有机结合的方法,在脱盐领域中的应用优势非常明显。这种技术能够在不影响物质扩散的情况下完成蒸馏传质冷凝等操作,使膜分离技术的应有作用充分发挥出来。

陶瓷膜是一种新型耐高温膜材料,机械性能强大,使用寿命较长,有着巨大的市场应用潜力。吴汉阳等人在研究海水加工废水的处理中,引入了一种新型的陶瓷膜-有机膜耦合膜组,经过处理后的水质也达到了 GB18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》中的一级 A 标准,废水处理成本较低,仅 6.2 元/立方米。黄文靛等在研究天津某油田废水的处理过程中,使用了氧化-陶瓷膜技术。其在研究过程中,发现陶瓷膜与臭氧之间有着较强的协同作用。并且,在臭氧浓度为 80mg/L 时, COD 降解效率高达 71.03% ,废水浊度高达 99.69% 。

所谓渗透汽化,指的是通过各组分蒸汽分压的方式,达到组分分离的目的。Ganzenko 等人通过研究,发现将电流密度到 73A/m^2 ,将 TOC 通量控制到 $4.41\text{g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 时,利用 Ti_2O_3 基多孔膜,能够将 98% 的卡马西平从废水中分离出来。Wang 等人通过研究,发现反应温度达到 80°C 时,在氧化铝基板上浸涂 ZSM-5 型沸石纳米颗粒,并利用气相结晶对其进行固定处理,能够保证汽化脱氯化钠被充分渗透。任晓灵在研究复合膜的制作过程中,将亲水性聚醚共聚酰胺作为主要制作材料,能够将废水的脱盐率控制到 99% 。

1.3 生化处理技术

1.3.1 厌氧法

高盐有机废水中还含有芳香类物质。这类物质有着较强的耐盐性,在氧气充足环境下降解难度非常大,反而在无氧环境下能够被快速分解。例如,甲基球菌是一种耐盐菌落。将其放到厌氧环境, 5% 浓度的盐水中,其新陈代谢能力正常。利用厌氧法处理高盐有机废水,受到 H_2S 浓度等因素的影响比较大。尤其在 H_2S 浓度较高的时候,硫酸还原菌

增殖, 甲烷菌被抑制, 废水 pH 值降低。此时, 厌氧微生物的生存环境被破坏, 厌氧微生物的活性大幅度降低, 最终的废水处理效果也会变差。利用化学原理, 将 Fe^{2+} 转化为 FeS 和 FeSO_4 , 可以有效提升 SO_4^{2-} 含量的稳定性。此时, 再辅助以沉淀方式, 就可以最大限度的降低硫化物对甲烷菌产生过程的影响, 保证高盐废水的处理质量。另外, 厌氧法的应用在成本控制方面也有着明显的优势。

1.3.2 好氧厌氧组合法

将好氧法和厌氧法组合在一起, 可以显著提高高盐有机废水的处理效果。例如, 在降低废水含盐量和有机物浓度时, 可以提前利用物理法和化学法, 对废水进行预处理, 然后再利用生物法进行含盐物质和有机物的正式去除, 可以明显改善废水处理效果。具体步骤为: 第一步, 将高盐有机废水运输到调节池, 通过均匀和平平均的调节, 使废水的质量符合要求。第二步, 利用物理手段或者化学手段, 对废水的 pH 值进行调节。第三步, 利用专门的生化处理系统中的耐盐微生物, 对废水进行处理。

2 高盐有机废水处理集成技术

目前, 针对高盐有机废水, 已经有许多处理技术可以用来净化废水, 主要可以分为两个步骤来进行处理。第一步是通过去除废水中的有机物和重金属离子, 使其能够满足排放标准。

先将有机物和重金属物质从废水中分离出来, 确保废水达到相关部门制定的废水排放标准。但是, 单独使用任何一种废水处理技术, 都无法保证废水处理效果, 无法显著降低废水处理成本。在这种情况下, 可以利用集成化方式, 将有机物处理、重金属离子去除和无机盐回收进行整合。例如, 石岩等人在华北地区一项高盐废水坑塘治理工程的示范项目中, 对于集成化技术的应用不仅改善了水质, 还挖掘出了底泥与废渣的二次利用价值。Ye 等人将石墨氮化碳

($\text{g-C}_3\text{N}_4$)、碳纳米管膜 (CNTs) 和聚乙烯醇-甲醛 (PVF) 泡沫等材料基层在一起, 形成了一种全新的膜体系, 能够将 90% 的有机污染物进行彻底的去除。陈伟等人也利用纳滤-反渗透集成膜技术将 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的截留率分别提高至 95% 和 99.02%。吴雅琴等人在山东某石化集团的含盐污水资源化项目中, 利用膜分离和膜浓缩集成技术提高了回用水的利用率。

3 结论与展望

综上所述, 在对高盐有机废水进行处理的过程中, 传统的处理技术仅能对废水中的某一种物质进行去除, 且处理成本较高、操作难度较大, 存在着二次污染隐患。而利用热法工艺时, 需要对能耗问题和设备损耗问题予以重点考虑。利用膜技术, 则需要选用成本更低、通量更高、污染更小的膜材料。集成化技术的应用虽然能够保证高盐有机废水的处理质量, 但是也面临着系统运行复杂、运行维护难度大等困境。但是, 与传统的处理技术相比, 集成化技术的发展潜力非常大。所以, 在未来的一段时间内, 研究人员还需要加大集成化技术的研究力度, 确保更简洁、更便捷的集成系统能够应用到高盐有机废水处理工作中。

参考文献:

- [1] 王兵, 施斌, 来进和, 等. 高盐有机废水处理研究现状及应用[J]. 水处理技术, 2020, 46(3): 5-10.
- [2] 马旭东, 李辉, 吴锋, 等. 高盐废水对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 激发煤气化炉渣基胶凝材料力学性能的影响机理[J]. 材料科学与工程学报, 2022, 40(1): 83-87+147.
- [3] 梁丽琛, 许彦平, 潘易, 等. 硼/ $\text{FeO}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对高盐废水中有机污染物的去除[J]. 工业水处理, 2023, 43(6): 156-163.

作者简介: 陈冠均 (1974-), 男, 中国浙江绍兴人, 本科, 工程师, 从事环保监测方面的研究。