

# 蒸发技术在高含盐废水处理中的研究进展

袁惠新\*, 金澄澄, 付双成

(常州大学机械工程学院, 江苏常州 213016)

**摘要:** 综述了国内外热法以及膜法在高含盐废水处理中的研究与应用, 重点介绍了目前市场上普遍应用的多级闪蒸、多效蒸发、机械式蒸汽压缩技术以及新型的加湿-除湿蒸发技术等的应用。通过对各种蒸发技术的比较, 指出合理运用高效节能的蒸发技术, 可以实现高含盐废水的“零排放”。

**关键词:** 高含盐废水; 膜法; 热法; 多级闪蒸; 多效蒸发; 机械式蒸汽压缩; 加湿-除湿

**中图分类号:** X703

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)05-0050-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.012

## Research progress on evaporation techniques in the treatment of high salinity wastewater

YUAN Hui-xin\*, JIN Cheng-cheng, FU Shuang-cheng

(School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The researches and applications of global membrane and thermal methods in the treatment of high salinity wastewater are reviewed. It focuses on the applications of MSF, MED, MVR and innovative HD, which are commonly used in current market. Based on the comparison of various evaporation technologies, the “zero-discharge” of high salinity wastewater can be achieved by using appropriate evaporation technologies with high efficiency and low energy consumption.

**Key words:** high salinity wastewater; membrane method; thermal method; MSF; MED; MVR; HD

高含盐废水是指工业生产或生活废水排放中含盐总量大于1%的废水, 所含盐类物质有氯离子、硫酸根离子、钠离子、钙离子等, 其主要来源有印染厂、农药厂、电力厂、石油化工行业和煤化工行业等。高含盐废水若不经处理直接排放, 将会对生态环境产生巨大的破坏, 如土壤、水体生物、生活饮用水等, 更是对水资源的浪费。

要达到废水的“零排放”, 重点是要实现高含盐废水的全回收, 其本质就是要实现废水中水和盐类的分离。目前, 已发展起来的较多废水处理技术, 如物理处理法、化学处理法、物理化学法以及生物处理法等<sup>[1-3]</sup>。对于高含盐废水, 由于含盐量大对处理带来了较大的难度。根据国内外有关研究报告, 处理该类废水通常采用的方法主要有生物法、膜法和热法<sup>[4-5]</sup>。

国外, 高含盐废水处理最重要的是热法和膜法, 热法主要是多级闪蒸(MSF)和多效蒸发(MED), 膜法主要是反渗透(RO)。其中热法在市场上占很大份额, 尤其是当它们与发电厂相结合时<sup>[6]</sup>。然而近年来, 对利用低品位热能越来越关注, 如多效蒸发、太阳能蒸馏、加湿-除湿(HD)、自然真空脱盐

(NVD)和膜蒸馏(MD)<sup>[7]</sup>。国内, 高含盐废水处理方法最常用的是离子交换膜、反渗透膜、多效蒸发、机械式蒸汽再压缩(MVR)等。目前, 市场上应用较多的是反渗透膜和机械式蒸汽再压缩(MVR)。

### 1 多级闪蒸

多级闪蒸技术起步于20世纪50年代, 通过加热至一定温度的高含盐废水依次在一系列压力逐渐降低的容器中实现闪蒸气化, 然后再将蒸汽冷凝后得到淡水的过程<sup>[9-10]</sup>。图1为MSF工艺流程。

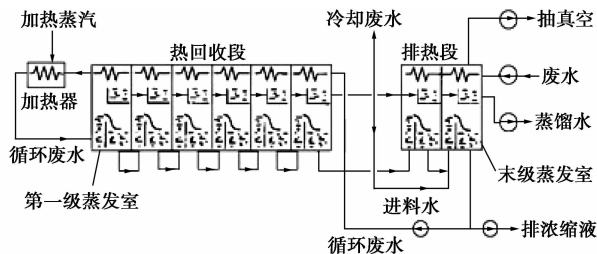


图1 MSF工艺流程

目前, 多级闪蒸技术在国外应用较多, 而国内较少。1957年英国学者 R. S. Silver 发明了多效闪蒸淡化海水技术, 占据了海水淡化的主体地位<sup>[11]</sup>。

阿迪尔 M. S. 从理论上研究了给水温度对多级闪蒸海水淡化系统性能的影响,讨论了给水温度对冷却水量和造水比的影响以及总换热面积对系统的设计与运行的影响<sup>[12]</sup>。

MSF 虽然工艺成熟,运行可靠,适用于大型化,但热力学效率相对较低,能耗较高,并且存在设备结垢和腐蚀的现象。但国外学者将 MSF 与 MED 或 RO 相结合,弥补了这些不足,并且 MSF 是最早得到应用的蒸馏技术,是公认的成熟可靠的废水处理法。

## 2 多效蒸发

19 世纪初出现了单效蒸发和真空多效蒸发。随后英国、智利和俄罗斯相继建成了海水淡化厂并投入使用。在我国,多效蒸发是常见的蒸发方式,在 MVR 成熟应用以前一直是蒸发、结晶的主导工艺。随着 MVR 技术的成熟应用,多效蒸发在市场上所占的份额逐渐下降。图 2 为多效蒸发器的分类,图 3 为并流加料三效蒸发流程图,图 4 为逆流加料三效蒸发流程图,图 5 为错流加料三效蒸发流程图,图 6 为平流加料三效蒸发流程图。

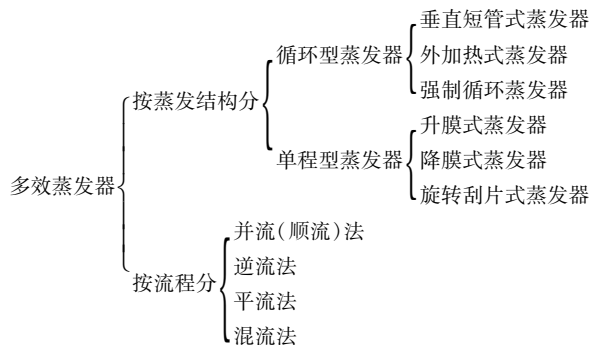


图 2 多效蒸发器的分类

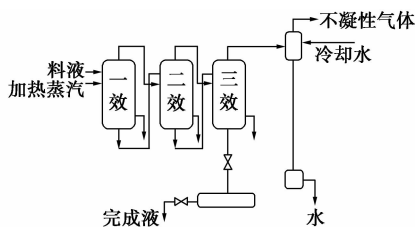


图 3 并流加料三效蒸发流程

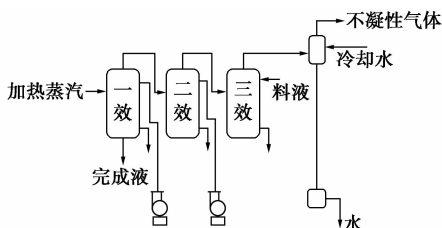


图 4 逆流加料三效蒸发流程

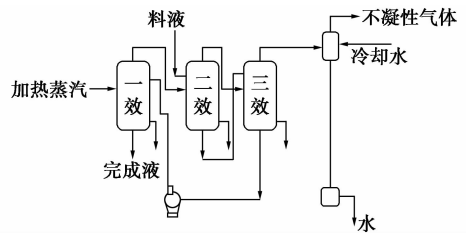


图 5 错流加料三效蒸发流程

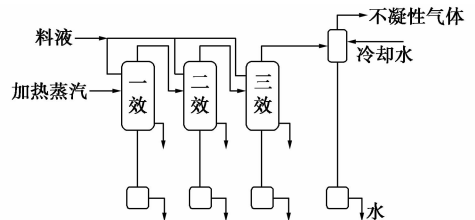


图 6 平流加料三效蒸发流程

国外学者 Sen 等<sup>[13-15]</sup>以小型竖管 MED 处理偏远地区含盐水,从 MED 系统设计、制造、运行参数的优化和总传热系数的研究等方面入手,得到日处理量为几立方米的小型 MED 装置,然而并未对实际运行中 MED 系统热性能进行计算分析。

Ibrahim 等<sup>[6]</sup>对向前、向后和平行/交叉 3 种不同进料方式的多效蒸发系统进行了研究。主要研究了在不同操作和设计条件下的总产量、增益输出比 (GOR)、特定的传热面积、耗热量和温差。结果表明,在 3 种不同的进料方式中,随着每一效的温差越来越大,特定的传热面积和 GOR 都在增大,耗热率则不断减小;较高的操作温度更有利于这 3 种进料方式的 MED 系统,这是因为特定的传热面积急剧减少;GOR 随着进料温度的升高而增大,这是因为在高进料温度下需要的蒸汽量小;平行/交叉进料优于其他 2 种进料方式,这是因为平行/交叉进料的 MED 系统具有最高的 GOR 和最低的耗热率。

Gustavo 等<sup>[16]</sup>针对多级闪蒸、多效蒸发和反渗透 3 种海水淡化方法,对水电联产系统进行了经济性分析并得出结论:从水电联产系统的运行稳定性、淡水产量和投入产出经济性方面考虑,多效蒸发海水淡化方法为最佳。

2015 年 Abdel 等<sup>[17]</sup>提出了新型的 MSF-MED 热脱盐技术。工艺计算表明,MSF-MED 泵功率低于传统 MSF-BR 58%,比 MED-TVC 低 16%。

2016 年 Hamid 等<sup>[18]</sup>开发了一种新的分布式增强多效蒸发系统,简称“DBMED”。这个系统有效地利用了 65~90℃ 的余热。其原理是热源进入第一效作为主驱动热源,所产生的蒸汽被送入下一效作

为驱动力。与此并行的过程是热源离开第一效,进入第一个助推器,由于存在一个小压差,产生的蒸汽会再流入下一效中。作为介质的热源通过每一个助推器,都会产生额外的蒸汽。因此,原液的流量与进入的热量有关,不再仅仅局限于前一效蒸汽的流量,还与助推器产生的蒸汽量有关。

在多效蒸发高含盐废水中,废水中含有的盐及其他杂质经过加热,会使蒸发器的换热管表面结垢,造成换热管腐性。这一现象不仅降低换热器热效率,还会大大影响换热设备使用寿命<sup>[19]</sup>。另外当效数增多时,热量利用的效率也随之有所降低,考虑到效数增加则设备的投资增大,故实际采用效数应该有一个最佳点。

### 3 机械式蒸汽再压缩

MVR 系统是 20 世纪 90 年代末开发出来的一种新型高效节能的蒸发设备,在 2007 年从北美和欧洲引进到中国。MVR 技术目前主要应用于制盐工业,在高含盐废水处理中应用较少,仍处于研究和试运行阶段,因为高含盐废水成分复杂,含有有机重金属和放射性物质等,且物理化学性质与海水的差别也较大<sup>[20]</sup>。

MVR 是指将蒸发过程的二次蒸汽(温度、压力低而无法利用)用压缩机进行压缩,提高其温度、压力,重新作为热源加热需要被蒸发的物料,从而达到循环利用蒸汽的目的,使蒸发过程不需要外加蒸汽;即用少量的电能获得较多的热能,从而减少系统对外界能源的需求的一项高效节能技术。可见,MVR 设备的核心是压缩机。值得注意的一点,MVR 的作用是提高了蒸汽的品位,而不是创造能量。图 7 是 MVR 工艺流程图。

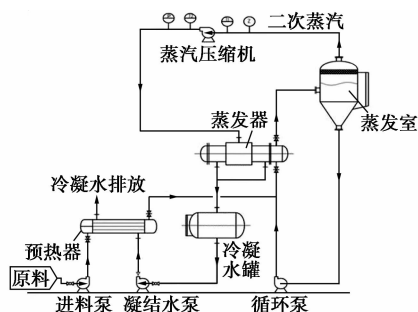


图 7 MVR 工艺流程

目前,在国内 MVR 得到了广泛的应用。上海神农节能环保科技股份有限公司设计和制造了世界最大的 MVR 蒸发器(396 t/h),用于处理制药废水,

并于 2015 年 4 月 18 日成功开车并平稳运行至今,该项目实现了废水“零排放”和“循环利用”的目的,是热力分离技术处理工业废水的典范工程。

合众高科北京环境技术有限公司携手国际、国内权威专家研发出具备自主知识产权的 ParKwater<sup>®</sup> MVR 蒸发结晶系统。其典型方案有陕煤天元 100 t/h 煤焦油轻质废水处理项目和国电汉川 2 000 MW 火力发电机组脱硫废水深度处理项目。

国内学者石成君等<sup>[21]</sup>提出了采用 MVR 结合水平管降膜蒸发和负压低温蒸馏技术的方案,依据平衡方程和传热机理建立了完整的数学模型,并对系统性能的影响因素进行了计算分析,得出了合适的进料温差(1~4℃)和传热温差(3~7℃)的值是保证系统高效节能运行的关键。

姜同坤等<sup>[22]</sup>将改进的硝盐 MVR 蒸发系统工艺与原先的三效、四效蒸发器的运行费用进行了对比,结果发现,以 50 kt/a 直接法硝盐装置为例,年可节省运行费用 1 305 万元,节省标煤 10.62 kt。

陈留平等<sup>[23]</sup>通过多效真空蒸发制盐加母液回收与 MVR 制盐加母液回收 2 种制盐工艺的比较,分析了 MVR 制盐加母液回收制盐工艺的的优点,进行了能耗对比,得出了 MVR 制盐工艺能够节约能耗 25% 以上的结论。

一般来说,MVR 不宜进行大量温差传热的溶液蒸发,同时也可用于蒸发量较大的工艺场合,可以处理低黏度、沸点上升低的溶液,如蒸馏废液、纸浆液、乳制品、盐液和蛋白质液等。其优点有:①启动后无需新鲜蒸汽,或耗用少量新鲜蒸汽,运行费用低。②构造简单,一般采用单效操作,简化了管道、仪表和电气系统。③启动容易,操作简单,运行稳定,维护量小。④占地空间小。⑤公用工程配套少,一般情况下无需冷凝器。

### 4 加湿-除湿

HD 技术是目前国外新研发的海水淡化及废水处理技术。该系统是一个封闭的空气循环单元,基于单效加湿-除湿技术,热海水进入加湿器,使空气饱和变成饱和湿蒸汽,然后湿蒸汽在冷凝段分离(水、汽分离),产生淡水。图 8 是加湿-除湿(HD)系统工艺流程,由加热器、加湿器(蒸发器)和冷凝器组成,其工作原理是:原液进入冷凝器,再流经加热器,使原液被加热至 70~95℃ 后进入加湿器(蒸发器)中,与风扇产生的冷空气接触,产生饱和湿蒸汽,饱和湿蒸汽与冷表面接触后冷凝产生淡水,而冷

凝释放的潜热被用来预热原液<sup>[24]</sup>。

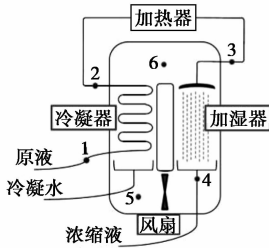


图8 加湿-除湿(HD)工作流程

Al-Hallaj等<sup>[25]</sup>对利用加湿-除湿过程太阳能脱盐进行了调查。利用太阳能加热器或电加热器将盐水加热后,热水和自然或强制循环空气对流加热和加湿,再将加湿后的空气进行冷凝,而冷凝潜热则在冷凝器中回收,并用来预热补给冷盐水。

Vlachogiannis等<sup>[26]</sup>将HD原理与MVR相结合,开发了一种新的脱盐工艺。此工艺结合了强化蒸发、蒸汽压缩和热泵的原理。空气通过多孔底壁进入蒸发室,成为小直径气泡被分散开来,产生的饱和流被鼓风机压缩到一个稍高的压力,并进入相邻的冷凝室,由于压力的增加,饱和流冷凝温度高于蒸发温度,潜热通过导热侧壁被传递到蒸发室。

Zamen等<sup>[27]</sup>通过实验评估了两级HD装置,并提高了淡水产量。根据多级HD系统模拟结果和成本估算,最终选择两级HD装置,可以改善能源消耗和产量等重要参数。当级数增多时,这种改进对重要参数的影响不大。通过理论计算和实验研究,最终得出两级HD装置的淡水产量可以达到 $7.25 \text{ L}/(\text{d}\cdot\text{m}^2)$ ,比单级高出40%。同时也减少了太阳能加热器的投资成本。此外,生产率比单级HD装置高出20%以上。

HD技术在太阳能淡化系统中是一个常见的过程,因为它有很多优点:①MED和NVD都需要一个低于大气压的工作压力,而HD只需常压操作,就能确保其运行的可靠性;②膜蒸馏技术确实有很大的前景,但是具有疏水性、气相高孔隙率、高电阻和低水分吸附性的膜价格十分昂贵;③HD比普通太阳能辐射的太阳能蒸馏器具有更高的淡水产量;④HD能有效避免腐蚀和结垢的问题;⑤HD系统不需要生蒸汽,成本低<sup>[7]</sup>。

## 5 自然真空脱盐

NVD系统通过U形结构,获得10.33 m水的压头和自然真空。该系统利用自然手段,利用重力和大气压,在自然真空下,水可以在较低温度迅速蒸

发,并且能耗较其他传统技术较少<sup>[19]</sup>。图9为NVD的工艺流程。

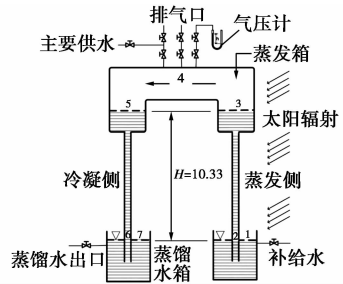


图9 NVD的工艺流程

## 6 膜法

反渗透(RO)是高含盐废水的膜法处理中的一种用于分离0.3~1.0 nm的颗粒的液体分离技术,在废水处理和海水淡化中获得了世界性的广泛应用。反渗透是一个压力驱动的过程,其中半透膜阻止溶质通过,这种排斥反应是由于溶质、溶剂和膜的尺寸排阻、电荷排阻和物理-化学作用。反渗透膜的发展可以分为3个阶段,第一个阶段是在20世纪50年代,Reid采用厚度为6 μm的均质醋酸纤维素制得反渗透膜,目前在实际应用中已被淘汰;第二阶段是在20世纪60年代初期,Loeb和Sourirajan采用相转化法制备的第一张不对称醋酸纤维素膜,具有高脱盐率和高通量的优点,目前仍在一定范围内应用;第三阶段是20世纪60年代中期,Riley和Cadoffe使用致密皮层与疏松支撑层分别制备的制膜工艺,开发出新一代复合型反渗透膜,目前在各个领域中得到广泛应用。

国外学者Malaeb等<sup>[8]</sup>提出了在反渗透技术中主要关注问题的最新进展,包括膜污染的研究和控制技术,膜的表征方法以及不同类型和成分的废水的应用。

我国阿奎特(广州)水处理有限公司生产的高效反渗透膜于2009年1月投运于石家庄裕华电厂,高效反渗透膜出水 $700 \text{ m}^3/\text{h}$ ,是国内第一家100%以中水回用作为水源的电厂,回收率大于85%,使用的反渗透膜至今只更换了1/3。

## 7 总结

(1)利用蒸发技术处理高含盐废水虽然还存在结垢腐蚀、能耗以及废水中杂质等处理难点,但传统的MSF、MED和MVR技术较其他技术仍具有节能和淡水产量高等优点。

(2)新型的加湿-除湿技术在常温常压下就能实现净水的回收,有效防止了设备结垢腐蚀,且不需要生蒸汽,能耗较小,应用前景非常可观。

(3)膜法虽然无相变、能耗低、设备简单以及操作方便,但由于膜污染、使用寿命和成本等因素制约了膜技术在高含盐废水处理中的应用推广。

(4)此外,还有新型的 HD 技术和前人提出的多种废水处理技术相结合的方法,针对不同的水质选择合适的工艺,其“零排放”是可以实现的。

### 参考文献

- [1] Dincer A R, Kargi F. Effects of operating parameters on performances of nitrification and denitrification processes [J]. *Bioprocess Engineering*, 2000, 23: 75 - 80.
- [2] EL-Kad Y M, EL-Shibini F. Desalination in Egypt and the future application in supplementary irrigation [J]. *Desalination*, 2001, 136: 63 - 72.
- [3] Sheng H-lin, Ching T S, Mei C-sun. Saline wastewater treatment by electrochemical method [J]. *Water Research*, 1998, 32(4): 1059 - 1066.
- [4] Kargi F. Enhanced biological treatment of saline wastewater by using halophilic bacteria [J]. *Biotechnology Letters*, 2002, 24: 1569 - 1572.
- [5] Lefebvre O, Moletta R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater; A literature review [J]. *Water Research*, 2006, 40: 3671 - 3682.
- [6] Ibrahim S Al-Mutaz, Irfan Wazeer. Comparative performance evaluation of conventional multi-effect evaporation desalination processes [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 73: 1194 - 1203.
- [7] Giuseppe Franchini, Antonio Perdichizzi. Modeling of a solar driven HD (Humidification-Dehumidification) desalination system [J]. *Energy Procedia*, 2014, 45: 588 - 597.
- [8] Malaeb L, Ayoub G M. Reverse osmosis technology for water treatment; State of the art review [J]. *Desalination*, 2011, 267(1): 1 - 8.
- [9] 惠绍棠, 阮国岭, 于开录. 海水淡化与循环经济 [M]. 天津: 天津人民出版社, 2005.
- [10] Alynh, Marwanma. Dynamic behavior of MSF desalination plants [J]. *Desalination*, 1995, 101: 287 - 293.
- [11] 汤一华. 多效蒸发的实验基础及流程模拟 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [12] 郝继东. 低温蒸发处理核工业废水的研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2009.
- [13] Sen P K, Sen P V, Mudgal A, *et al.* A small scale multi-effect distillation (MED) unit for rural micro enterprises; Part I - design and fabrication [J]. *Desalination*, 2011, 279(1): 15 - 26.
- [14] Sen P K, Sen P V, Mudgal A, *et al.* A small scale multi-effect distillation (MED) unit for rural micro enterprises; Part II - Parametric studies and performance analysis [J]. *Desalination*, 2011, 279(1): 27 - 37.
- [15] Sen P K, Sen P V, Mudgal A, *et al.* A small scale multi-effect distillation (MED) unit for rural micro enterprises; Part III - Heat transfer aspects [J]. *Desalination*, 2011, 279(1): 38 - 46.
- [16] Gustavo Kronenberg, Fredi Lokiec. Low-temperature distillation processes in single and dual-purpose plants [J]. *Desalination*, 2001, 136(1/2/3): 189 - 197.
- [17] Abdel Nasser Mabrouk, Hassan E S Fath. Technoeconomic study of a novel integrated thermal MSF-MED desalination technology [J]. *Desalination*, 2015: 115 - 125.
- [18] Hamid Rezvani Dastgerdi, Peter B Whittaker, Tong Chua Hui. New MED based desalination process for low grade waste heat [J]. *Desalination*, 2016: 55 - 71.
- [19] Rustom Mamlook, Aiman Eid Al-Rawajfeh. Fuzzy set implementation for controlling and evaluation of factors affecting multiple-effect distillers [J]. *Desalination*, 2008, 222: 541 - 547.
- [20] 王鉴, 郭天娇, 丰铭, 等. 高含盐工业废水处理技术现状及研究进展 [J]. *煤化工*, 2015, 43(3): 18 - 21.
- [21] 石成君, 周亚素, 孙韶, 等. 机械蒸汽再压缩蒸发技术高盐度废水处理系统的性能分析 [J]. *水处理技术*, 2013, 39(12): 63 - 68.
- [22] 姜同坤, 吕来军, 唐文筹. MVR 蒸发技术在硝盐蒸发中的应用 [J]. *中氮肥*, 2015, 3(2): 1 - 3.
- [23] 陈留平, 赵营峰. 机械热压缩制盐工艺在盐硝联产中的应用 [J]. *盐业与化工*, 2012, 41(7): 33 - 36.
- [24] Giuseppe Franchini, Antonio Perdichizzi. Modeling of a solar driven HD (Humidification-Dehumidification) desalination system [J]. *Energy Procedia*, 2014, 45: 588 - 597.
- [25] Al-Hallaj S, Arid M M, Tamimi A R. Solar desalination with a humidification-dehumidification [J]. *Desalination*, 1998, 120: 273 - 280.
- [26] Vlachogiannis M, Bontzoglou V, Georgalas C, *et al.* Desalination by mechanical compression of humid air [J]. *Desalination*, 1999, 122: 35 - 42.
- [27] Zamen M, Soufari S M, Abbasian S Vahdat, *et al.* Experimental investigation of a two-stage solar humidification-dehumidification desalination process [J]. *Desalination*, 2014, 332: 1 - 6. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: [hhp://www.chemmedia.com.cn/](http://www.chemmedia.com.cn/)

GOTOWEB/comtribute.html.