

加湿除湿技术用于高盐工业废水脱盐的实验研究

吴志根^{1,3}, 邱 兰¹, 朱羽廷², 吴少文¹, 于幸娟¹

(1. 同济大学 环境与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学 建筑设计研究院(集团)有限公司, 上海 200092;

3. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

摘要: 通过加湿除湿蒸发实验, 对高盐工业废水34个不同水样采用了加湿除湿技术进行脱盐处理。在所得实验数据的基础上, 对加湿除湿技术在实际工业中的普遍应用进行了可行性研究, 并结合不同高盐工业废水的水质特点和处理效果, 总结了判定该方法处理高盐工业废水的效果的一般规律。结果表明, 实验中所有废水的冷凝液的电导率下降百分比 η_c 均在80.0%以上, 最高可达99.9%; 冷凝液的盐度均可达到生化处理标准, 其中, 有32个废水样的冷凝液的电导率可降到 $2\ 000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下。另外, 加湿除湿技术对沸点比水高的盐类物质的去除效果较为彻底, 对沸点比水低且电离常数较大的盐类物质也有较好的去除效果, 而对沸点比水低且电离常数较小的盐类物质的去除效果较差。

关键词: 高盐工业废水; 加湿除湿; 蒸发脱盐; 电导率

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

Experimental Study on the Application of Humidification-Dehumidification Technology in the Desalination of High-Salt Industrial Wastewater

WU Zhigen^{1,3}, QIU Lan¹, ZHU Yuting², WU Shaowen¹, YU Xingjuan¹

(1. School of Environment and Science Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Tongji University Architectural Design and Research Institute (Group) Co. Ltd., Shanghai 200092, China; 3. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Safety, Shanghai 200092, China)

Abstract: Thirty-four different water samples of high-salt industrial wastewater were desalinated by humidification-dehumidification and evaporation experiments. Based on the experimental results, the feasibility study of the universal application of the humidification-dehumidification technology in actual industry is conducted. Combining with the water quality

characteristics and treatment effects of different high-salt industrial wastewater, the general rule for judging the effect of this method on the treatment of high-salt industrial wastewater is summarized. The results show that the conductivity drop percentage η_c of the condensate of all wastewater in the experiment is above 80.0%, with the highest percentage of up to 99.9%. All the salinity of the condensate can reach the biochemical treatment standard, and the electrical conductivity of 32 condensates can be reduced to below $2\ 000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. In addition, via the humidification-dehumidification technology, salt substances with a higher boiling point than water have a complete removal effect, salt substances with a lower boiling point than water and a larger ionization constant have a better removal effect, and salt substances with a lower boiling point than water and a smaller constants have a poor removal effect.

Key words: high-salt industrial wastewater; humidification and dehumidification; evaporative desalination; electrical conductivity

高盐废水一般指总溶解固体(total dissolved solids, TDS)质量分数大于3.5%的废水, 该类废水的高盐度会抑制微生物的生命活动, 破坏传统生化处理体系, 若直接排放会造成严重的环境污染^[1]。因此, 处理高盐废水的关键在于降低废水盐度, 使其达到可生化处理的标准, 即废水盐度在1%以下^[2], 电导率约为 $16.0\times 10^3\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (25℃), 同时尽量回收废水中的盐类等资源。目前, 处理高盐废水的两大主流工艺为膜法和热蒸发法。膜法处理效果好, 但膜组件容易堵塞, 需要定期清洗, 且对进水水质有要求, 使得工艺设备和运维成本较为高昂。而且, 膜法产生的浓缩液还需要额外处理^[3-4]。而热蒸发法因

收稿日期: 2021-01-05

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1805204, 2019YFC0408200); 国家自然科学基金(51106112)

第一作者: 吴志根(1979—), 男, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为高盐废水蒸发脱盐的数值模拟和实验研究、强化换热等。E-mail: wuzhigen@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

为对高盐废水的水质适应性更好,废水经蒸发处理后减量可达原废水体积的90%~98%^[5],且盐类物质可以结晶析出等优点,是目前现有的,应用范围最广、最安全,所得处理出水水质较好的含盐废水蒸发方法。

根据工艺条件和流程的不同,热蒸发法分为多级闪蒸、机械蒸汽再压缩技术、真空蒸发技术、低温多效蒸发和加湿除湿(humidification and dehumidification, HDH)蒸发等技术^[6]。前三者受变压控制和设备的密封性等限制,操作运行较为复杂,设备成本较高。低温多效蒸发设备庞大,热效率尚待提高。在加湿除湿蒸发中,盐水和干空气在加湿装置里直接接触,水分蒸发进入空气导致空气被加湿,盐类等杂质被留在废水中;携带水分和热量的空气又经冷凝除湿,析出淡水,完成高盐废水的脱盐^[7]。该技术在一个相对低温、常压的运行条件下,以规模灵活多变、设备运维要求低的工艺体系,即可稳定地完成对各种高盐废水的脱盐处理^[8-9]。

近年来,HDH技术因为在工业应用上的优势,其应用领域从海水淡化拓宽到了含盐废水的处理。Li等^[10]用氯化钠和葡萄糖模拟实际高盐废水,在其设计的HDH系统最优操作条件下,TDS和总化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)的降低率可达99.9%。陈方方等^[11]将空气加湿除湿实验装置用于处理垃圾渗滤液的纳滤液(纳滤时膜浓缩侧产生的废液,简称纳滤液),以 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、COD等指标作为出水水质衡量标准,处理出水各项指标均能达到排放要求。戎铨等^[12]设计了以填料塔和翅片管为主体的新型含盐废水HDH处理系统,研究了系统各性能影响因素的作用大小,并得到最优操作参数使系统的冷凝液产量达到 $3.58\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 、系统热效率达到了40.88%。从硕等^[13]对低温常压新型脱盐系统进行了热力学分析,用自来水和海水进行了系统性能测试,得出了该系统产水率和脱盐率随空气循环流量、料液温度和进料体流量的变化规律。Santosh等^[14]设计了以家庭为单位的HDH系统,该系统可从空调系统回收废热,用于生活污水处理。

目前对于加湿除湿技术处理高盐工业废水的研究,多采用实验室配制盐水、自来水模拟废水,或针对某一种高盐工业废水进行处理,尚未有较为全面的高盐工业废水处理情况报道,缺乏详细的工业应用参考数据。因此,本实验选用了几个典型行业的高盐废水作为研究对象,以探究加湿除湿蒸发处理技术在高盐工业废水的脱盐减量化处理中的可行性

和稳定性。

1 实验测试

1.1 实验装置

实验加湿除湿蒸发装置如图1所示,主要由加热套、三口烧瓶、导气管和冷凝管组成。干冷空气经风机、导气管引入加热废水中被加湿加湿,再通过导气管进入冷凝管中完成水分的冷凝析出,冷凝液由另一个烧瓶收集以测试电导率。整个实验装置的气体通路设计为密封循环回路,并对湿热空气的导气管和冷凝管做绝热处理,减少水蒸气的损失和环境造成的实验误差。

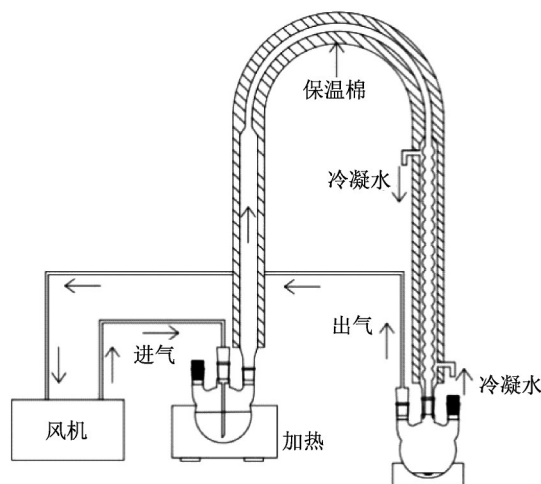


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

1.2 实验水样和试剂

实验所用水样包括:金属加工行业废水4种、制药行业废水10种、垃圾渗滤液废水4种、实验室废水4种、煤化工行业废水5种。此外,制革废水、油气田废水和电池废水等典型高盐废水因可用水样较少,统一归为其他高盐废水,以作集中分析。废水特性如表1所示。

实验所用试剂:去离子水、氨水(质量分数25%~28%, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)、盐酸(质量分数36.0%~38.0%, HCl)和氯化钠(质量分数 $\geq 99.5\%$, NaCl)。

1.3 实验流程与分析方法

1.3.1 实验流程

将实验装置按示意图连接好后,先进行装置密闭性检验,确认密闭性良好后,打开冷凝水循环系统,然后在三口蒸发烧瓶中加入750 mL的工业废水,接通加热电源,待废水温度升至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,开启风机

表 1 实验所用废水及性质

Tab.1 Wastewater used in experiment and its properties

废水种类	主要成分	主要特性
金属加工废水	金属盐类、酸碱等	金属浓度高,有机物含量低,毒性大,水量大
制药废水	硫酸盐、氨氮、有机物、固体悬浮物等	难降解物质多,毒性大,含盐量高,可生化性差
垃圾渗滤液	烃类等有机物、氨氮、重金属、病原微生物等	污染物种类繁多,污染物浓度高、变化范围大
实验室废水	无机盐、酸碱、常用溶剂、有毒有害有机物等	成分复杂,毒性大,排放量不大且区域分散
煤化工行业废水	铵盐、硫氰化物、硫化物、氰化物、酚类等	成分复杂,污染物浓度高,毒性大,难降解

以 $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的进气量往废水中鼓入空气。利用加热套控温,将溶液温度维持在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 。综合考虑到实际工程应用需求和实验取样所需的代表性,废水蒸发到还剩 400 mL 时停止蒸发,测原废水和冷凝液电导率。

1.3.2 测试仪器及方法

实验水样电导率的测量采用上海仪电科学仪器股份有限公司的 DDSJ-308F 电导率仪,该仪器电导率测量的基本误差为 $\pm 0.5\% \text{FS}$,标配电极测量范围为 $2.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} \sim 199.9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

测量方法:取约 40 mL 水样于 50 mL 烧杯中,将电极放入水样中测其电导率,得到的数据由电导率仪自行换算至 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的电导率值。

本研究采用电导率来表示溶液的盐度,为了便于比较各种废水的处理效果,参考脱盐率的计算方式,以电导率的降低百分比 η_σ 来评价废水的脱盐效果,计算公式如下:

$$\eta_\sigma = \frac{\sigma_w - \sigma_c}{\sigma_w} \times 100\% \quad (1)$$

式中: σ_w 为废水的电导率; σ_c 为废水相应冷凝液的电导率。

2 结果与讨论

2.1 金属加工废水

金属加工行业废水含有大量金属离子、酸碱成分,有机物含量低,可生化性差,尤其是电镀废水毒性巨大。工业上通常采用物理、化学方法处理^[15],其目标主要是达到废水中相应金属离子含量的排放标准,以及回收废水中的金属和水等资源^[16]。

图 2 为电镀废水 A 的处理效果对比图,从左到右依次为冷凝液、原废水和浓缩液(浓缩液即原废水经蒸发后,烧瓶中留下的浓缩废水)。从表 2 可以看出,该类废水盐度非常高,电导率均大于 $27.1 \times 10^3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。经蒸发处理后, η_σ 值均在 99.0% 以上,其相应的冷凝液电导率均降至 $370.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下,最低可达到 $51.3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

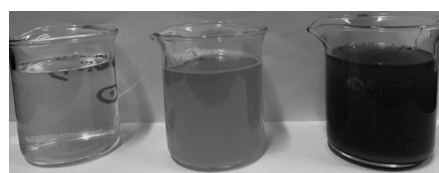


图 2 电镀废水 A 处理效果

Fig.2 Treatment effect of electroplating wastewater A

前期研究表明,金属加工废水中含有大量金属离子、酸或碱,几乎不含氨氮等易挥发物质,由于加湿除湿蒸发工艺不会将金属离子等带入冷凝液中,可以获得大量盐度极低的冷凝液,继而有效降低了金属加工废水冷凝液的后续处理难度。

表 2 金属加工废水电导率测试结果

Tab.2 Conductivity test results of metal processing wastewater

废水名称	电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$		$\eta_\sigma/\%$
	原废水	冷凝液	
不锈钢除锈废水	71.4×10^3	123.8	99.8
炼铝废水	69.9×10^3	370.0	99.5
电镀废水 A	39.6×10^3	239.0	99.4
电镀废水 B	27.1×10^3	51.3	99.8

2.2 制药废水

制药废水是难降解、难处理的高浓度有机废水,其处置的关键在于提高废水生化性^[17]。在制药废水的取样过程中,考虑到工艺流程各阶段废水水质的不同,分别取了合成、粗品制备、精制、药品萃取以及洗料 5 个阶段的废水,还有整个制药过程产生的综合废水,即表 3 中的某生物制药厂废水和制药废水。图 3 为制药废水中替米考星(抗生素)萃取废水的处理效果对比图,从左到右依次为冷凝液、原废水和浓缩液。

电导率数据如表 3 所示,测试的制药废水的电导率在 $2.8 \times 10^3 \sim 141.4 \times 10^3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间,跨度很大。经加湿除湿蒸发处理后,有 7 个废水样的冷凝液的电导率都降到了 $1000.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下,其 η_σ 都达到了 97.0% 以上。可能是因为这些废水取自制药生产过程中某一阶段,不含大量有机物和易挥发

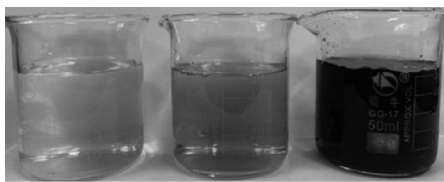


图3 替米考星萃取废水处理效果

Fig.3 Treatment effect of Tilmicosin extraction wastewater

电解质,因此得到的 η_e 比较高。此外,OA(氯乙烯/丙烯酸辛酯共聚物)粗品废水的电导率远低于其余废水的电导率,尽管电导率降低幅度较其他废水小,但得到的冷凝液电导率很低,表明冷凝液中的盐类物质已得到较彻底的去除。

表3 制药废水电导率测试结果

Tab.3 Conductivity test results of pharmaceutical wastewater

废水名称	电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$		$\eta_e/\%$
	原废水	冷凝液	
含氰废水	141.4×10^3	9 355.0	93.4
对氯废水	118.2×10^3	545.0	99.5
硫酸钠废水	84.4×10^3	182.0	99.8
高胱合成(Na_2SO_4)废水	81.3×10^3	458.0	99.4
高胱精制(NaCl)废水	73.6×10^3	158.0	99.8
替米考星萃取废水	33.8×10^3	252.0	99.2
托曲粗品洗料水	23.6×10^3	623.0	97.4
OA粗品废水	2.8×10^3	174.0	93.7
某生物制药厂废水	16.9×10^3	1 396.0	91.7
制药废水	69.0×10^3	1 565.0	97.7

表3中含氰废水的 η_e 为93.4%、冷凝液电导率为 $9\,355.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,在测试的所有废水中,其冷凝液电导率最高。由文献[18]分析可知,在复杂的废水环境以及 $80\ ^\circ\text{C}$ 的加热条件下,废水中的含氰化合物会发生少量水解、氧化还原反应,产生氰化氢、 NH_3 、 CO_2 等弱电解质,随水蒸气进入冷凝液,为冷凝液贡献一部分电导率。相应地,对氯废水的原废水电导率与含氰废水的原废水电导率都很高,但对氯废水的冷凝液电导率可以降到 $545.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,这与对氯废水中主要含不挥发的 Cl^- 和较为中性的水质环境有关。所以,对于氰化物含量较高的制药废水,需要在除湿器单元之前增加挥发氰化物的回收装置,或对冷凝液进行脱氰处理。

两种综合制药废水经处理后,冷凝液电导率均较高。生物制药厂废水的 η_e 为91.7%,冷凝液电导率为 $1\,396.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;另一制药废水的 η_e 较高,但冷凝液电导率同样较高,为 $1\,565.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。主要因为综合制药废水的氨氮等挥发电解质含量高,废水

中的氨氮在较低温的蒸发条件下^[19]也能挥发,导致冷凝液电导率在 $1\,000.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上。

2.3 垃圾渗滤液处理废水

垃圾渗滤液由降雨、垃圾含水以及垃圾经分解产生的水组成,废水中含有大量有机物、植物营养物和多种金属离子,是一种含有毒有机物和高氨氮的难生物处理废水^[20]。垃圾渗滤液一般经生化步骤后,再用纳滤、反渗透进一步处理^[21],且纳滤液的妥善处理也是一大难题。图4为纳滤液A的蒸发处理效果图,从左到右依次为冷凝液、原废水、浓缩液。



图4 纳滤液A处理效果

Fig.4 Treatment effect of nanofiltrate A

表4中渗滤液原废水电导率高达 $20.4 \times 10^3\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,其 η_e 值相比于测试的纳滤液明显较低,为91.3%,且冷凝液的电导率也比纳滤液的冷凝液电导率高得多。结合上文制药废水的分析,该废水冷凝液电导率较高的原因是垃圾渗滤液原废水的高有机物、高氨氮特性。而纳滤液A是经过稀释+生化+纳滤处理后的渗滤液原废水A,其中大部分有机污染物和氨氮已得到有效去除^[21],所以纳滤液A经过蒸发处理后,冷凝液电导率降至 $79.5\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, η_e 由原废水的91.3%升高至99.6%,脱盐效果得到显著提升。表4中另外两组纳滤液的冷凝液电导率也降到了很低的水平, η_e 都达到了99.0%以上。从本实验来看,渗滤液可以直接由加湿除湿蒸发处理工艺降低盐度,再进入生化处理单元,也可采用先生化、膜过滤再将纳滤液加湿除湿脱盐处理。

表4 渗滤液废水电导率测试结果

Tab.4 Conductivity test results of leachate wastewater

废水名称	电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$		$\eta_e/\%$
	原废水	冷凝液	
渗滤液原废水A	20.4×10^3	1 780.0	91.3
纳滤液A	18.5×10^3	79.5	99.6
纳滤液B	18.4×10^3	179.1	99.0
纳滤液C	11.9×10^3	96.7	99.2

2.4 实验室废水

科研单位和高校科研实验室由于废液、器皿清

洗等会产生实验室废水,该类废水成分复杂,除含有洗涤剂、常用溶剂等有机物外,还有较多酸碱、无机盐、有毒有害物质、生化污染物及重金属等,处理难度大^[22]。图5为硝酸盐类实验室废水的蒸发处理效果,从左到右依次为冷凝液、原废水、浓缩液。



图5 硝酸盐类废水处理效果

Fig.5 Treatment effect of nitrate wastewater

由表5的测试结果可以看出,该类废水的电导率变化范围较广。 η_o 最低的是高有机物含量的实验室废水C, η_o 为94.7%,其冷凝液电导率可降至 $438.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。实验室废水B的原废水电导率比废水C高得多,经蒸发后的冷凝液电导率也降到了 $474.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,其 η_o 也高于废水C的 η_o 。实验室废水A的冷凝液电导率虽然在该类废水中最高,但是其 η_o 比前2种实验室废水要高,盐度也得到了有效去除。硝酸盐类实验室废水因为几乎只含硝酸根、无机盐类物质,所以经加湿除湿蒸发处理后,冷凝液的电导率降到了 $264.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。综合分析可得,实验室废水水质波动大,但经加湿除湿蒸发处理后,冷凝液的电导率可以得到较为高效、稳定的降低。

表5 实验室废水电导率测试结果

Tab.5 Conductivity test results of laboratory wastewater

废水名称	电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$		$\eta_o/\%$
	原废水	冷凝液	
实验室废水A	425.0×10^3	1 519.0	99.6
实验室废水B	64.6×10^3	474.0	99.3
实验室废水C	8.2×10^3	438.0	94.7
硝酸盐类废水	50.2×10^3	264.0	99.5

2.5 煤化工工业废水

煤化工行业是耗水大户,尤其是新型煤化工行业,耗水量可达 $9.0 \sim 12.6 \text{ t}\cdot\text{t}^{-1}$ ^[23],其产生的废水呈深褐色,黏度大、泡沫多、气味大,是典型的有毒有害难处理高盐工业废水^[24]。在本实验中,以焦化废水为主,测试了加湿除湿蒸发处理技术对高有机物含量的煤化工废水的脱盐效果。图6为兰炭(半焦)废水的处理效果,从左到右依次为冷凝液、原废水、浓缩液。



图6 兰炭废水处理效果

Fig.6 Treatment effect of blue charcoal wastewater

由表6中电导率测试结果来看,实验所用的煤化工工业废水的原废水电导率都不高, η_o 在所有测试废水中也偏低。其中,焦化废水的冷凝液电导率均在 $1\,000.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上。兰炭废水的 η_o 最高,为92.3%,因为其冷凝液的电导率是 $1\,142.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,跟其余的焦化废水冷凝液差别不大,所以其高 η_o 值归功于原废水的高电导率。综合分析这4种焦化废水,冷凝液电导率在测试废水中普遍偏高,导致其 η_o 值在所有测试废水中最低,表明该类废水中易挥发电解质占比高,这跟焦化废水中挥发酚、氨氮物质含量高^[24]的水质特征相符。煤气发生炉废水含有一定浓度的酚类、硫化物、氰化物等,其具体含量水平跟工艺、煤炉构造等有很大关系^[25],测试用的煤气发生炉废水电导率较低,蒸发后得到的 η_o 值也较低,说明了煤化工行业废水中易挥发电解质的占比普遍较高。综合来看,加湿除湿的蒸发技术对于煤化工废水有一定的脱盐效果,可作为预处理单元与其他处理技术联合,达到煤化工废水的减排、回用等目的。

表6 煤化工工业废水电导率测试结果

Tab.6 Conductivity test results of coal chemical industry wastewater

废水名称	电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$		$\eta_o/\%$
	原废水	冷凝液	
兰炭废水	14.8×10^3	1 142.0	92.3
焦化废水A	8.1×10^3	1 188.0	85.4
焦化废水B	7.1×10^3	1 304.0	81.8
焦化废水C	6.7×10^3	1 113.0	83.4
煤气发生炉废水	2.6×10^3	315.0	87.9

2.6 其他高盐废水

除了上述废水以外,还测试了电池废水、油气田废水、制革废水和探伤废水等高盐废水的加湿除湿蒸发脱盐处理效果。由表7可以看出,这几类化工废水的 η_o 都较高,均在95.0%以上,冷凝液的电导率都降到了适合生化处理的标准。铅酸电池废水的电导率高达 $640.0 \times 10^3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,经蒸发处理后冷凝液电导率降至 $710.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, η_o 达99.9%,比金属加工行业废水的 η_o 还要高,除了几乎不含易挥发

解质外,还有废水的pH值较低的原因,使冷凝液电导率的下降效果更好^[26]。

表7 其他高盐废水电导率测试结果

Tab.7 Conductivity test results of other high-salt wastewater

废水名称	电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)		$\eta_e/\%$
	原废水	冷凝液	
铅酸电池废水	640.0×10^3	710.0	99.9
某有机化工废水	129.2×10^3	4 470.0	96.5
某无机化工废水	32.5×10^3	232.0	99.3
油气田废水	98.5×10^3	301.0	99.7
浓缩废水	51.4×10^3	1 830.0	96.4
制革废水	18.5×10^3	128.0	99.3
探伤废水	4.7×10^3	62.5	98.7

2.7 实验结果讨论

从上述实验结果可以看出,加湿除湿蒸发处理后,脱盐效果最好的是金属加工行业废水和铅酸电池废水,而这两类废水都是以无机盐为主的高盐低有机废水。制药废水、煤化工工业废水、实验室废水和化工废水都有着高低不一的电导率降低效果,可能是因为废水中易挥发电解质比如氰化物、氨氮等含量较高,从而导致 η_e 较低、部分冷凝液的电导率较高。结合文献、实验数据分析,对于加湿除湿蒸发处理在实际高盐工业废水处理中的应用,可从两方面判定该工艺对不同废水的脱盐效果:高盐废水中主要盐类组分的挥发性(沸点)和该组分在水溶液中的电离度。

为此设计了相关实验验证了高盐工业废水中主要盐类组分的挥发性、电离度与加湿除湿蒸发脱盐效果的关系,实验条件跟高盐工业废水的蒸发条件一致。实验前,蒸发系统经去离子水蒸发润洗,所得数据如表8所示。

表8 加湿除湿蒸发机理探究实验数据

Tab.8 Experimental data on mechanism of HDH

溶液	浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)		$\eta_e/\%$
		原溶液	冷凝液	
氯化钠溶液	0.100	6.98×10^3	6.00	99.91
盐酸溶液	0.032	10.44×10^3	30.90	99.70
氨水溶液	0.700	942.79	805.43	14.60

由实验结果可以看出,氯化钠溶液经加湿除湿蒸发处理后, η_e 值达到了99.91%,冷凝液电导率降到了 $6.00\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,氯化钠溶液的处理效果明显优于其他溶液。后两种溶液经蒸发处理后, η_e 和冷凝液电导率的差别也较大,其中,氨水溶液蒸发处理效果最差, η_e 值只有14.60%,说明溶液中的溶质几乎全部随蒸发进入了冷凝液中。

首先,物质的挥发性与物质在该状态下的沸点和蒸汽压有关^[27],高盐废水中常见的盐度相关物质在常压下的沸点和饱和蒸汽压见表9。在蒸发过程中,沸点比水高、饱和蒸汽压比水低的物质挥发性差、不易蒸发,则留在废水中,例如实验中的氯化钠溶液, η_e 值可达99.91%。因此,高盐废水沸点比水高得多的主要盐类物质不会挥发,而是随着蒸发进行,在废水中得到浓缩;沸点比水低、饱和蒸汽压比水高的物质挥发性好,会随水蒸气进入冷凝液,例如盐酸溶液冷凝液的电导率比氯化钠溶液的冷凝液电导率高,以及氨水溶液的 η_e 值只有14.60%。此外,加湿除湿蒸发过程中空气不断更新,使得盐度相关物质在废水上方的气相中难以积累,从而难以达到饱和分压。因此,可不考虑物质蒸汽压的浓度差作用,只考虑常压下的沸点为废水中盐度相关组分挥发性的衡量标准。

表9 高盐废水中常见物质在常压下的沸点及饱和蒸汽压

Tab.9 Boiling points and saturated vapor pressures of common substances in high-salt wastewater at normal pressure

物质	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	饱和蒸汽压/kPa
H_2O	99.9	2.3(20 $^{\circ}\text{C}$)
NaCl	1 465.0	*
H_2SO_4	337.0	8.0×10^{-7} (20 $^{\circ}\text{C}$)
HCl	-85.0	4.2(20 $^{\circ}\text{C}$)
HCN	26.0	121.3(0 $^{\circ}\text{C}$)
NH_3	-33.5	506.6(4.7 $^{\circ}\text{C}$)

注:因为氯化钠固体在800 $^{\circ}\text{C}$ 以上才存在饱和蒸汽压,故结合工程实际需求,表中以*表示氯化钠的饱和蒸汽压。

其次,本文对于高盐工业废水盐度的去除效果是基于电导率而判定,这跟溶液中的离子水平有关。而易挥发物质溶于冷凝液后发生电离会提高冷凝液的电导率,比如强电解质HCl的几乎全部电离、弱电解质 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 部分水解产生 NH_4^+ 、 OH^- 等离子。易挥发电解质常温下的电离常数如表10所示。

表10 易挥发物质的电离常数(25 $^{\circ}\text{C}$)

Tab.10 Ionization constant of volatile substances (25 $^{\circ}\text{C}$)

物质	电离常数 K_a
HCl	极大
$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	1.8×10^{-5}
HCN	6.2×10^{-10}

氨水溶液经蒸发后,冷凝液的 η_e 只有14.60%,即氨水溶液中的溶质大部分转移到了冷凝液中。而盐酸溶液的 η_e 却比氨水溶液的 η_e 大得多,为99.70%。比较两者的电离常数可知,HCl的电离常

数极大,即HCl在水溶液中大部分以离子形式存在,相比于溶质大部分以NH₃分子形式存在的氨水溶液来说,H⁺和Cl⁻较难随水蒸发。当水温升高,水中游离的分子氨占比增大,更易随水蒸气进入冷凝液,加之冷凝液中较少的NH₄⁺和较低的温度,使得分子氨在冷凝液中的溶解平衡偏向于溶解,因此提高了冷凝液的电导率。而高氨氮废水中的氨氮以NH₃和NH₄⁺的形式存在,证实了蒸发不适用于高氨氮废水的脱盐。相应地,通过加酸调节高氨氮废水中的电离平衡,使更多的分子氨向铵离子转变,可以提高该类废水的脱盐效果。

综上所述,对于加湿除湿蒸发处理高盐工业废水的脱盐效果,可以根据废水中主要组分的沸点和电离度判断。沸点比水高的盐类物质几乎不会随水蒸发,冷凝液的电导率可以降到很低的水平;沸点比水低的盐类物质容易随水蒸汽进入冷凝液,若电离常数较低,则该类物质在水溶液中的溶质大部分以分子形态存在,更加容易随水蒸气进入冷凝液,导致冷凝液的电导率升高;而电离常数较高的物质,因为溶质在水溶液中大部分以离子形式存在,相比于电离常数较小的易挥发盐类物质,不易随水蒸发,因此该类物质经蒸发的脱盐效果介于沸点高的物质和电离常数较低的物质之间。

3 结论

本论文对实际的高盐工业废水进行加湿除湿蒸发处理,通过测试处理前后的水样的电导率,来分析脱盐效果。在测试的34个废水水样中, η_e 都在80.0%以上,其中有32个废水的冷凝液电导率降到了2 000.0 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下。结果显示,空气加湿除湿技术对高盐工业废水的脱盐效果普遍较好。具体结论如下:

(1) 高盐工业废水经过空气加湿除湿蒸发处理后,得到的冷凝液的电导率普遍达到了后续生化处理的盐度要求。其中,金属加工行业、铅酸电池废水等几乎不含易挥发电解质的高盐废水经处理后 η_e 在99.0%以上,冷凝液电导率可降至370.0 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下。

(2) 高有机高盐工业废水的加湿除湿蒸发结果表明,高浓度的有机物对蒸发处理的电导率降低效果有一定的负面影响。比如综合制药废水因有机物含量更高,其处理后的 η_e 明显低于有机物含量低的阶段制药废水的 η_e ;有机化工废水的 η_e 低于无机化

工废水的 η_e 。

(3) 对于含大量易挥发弱电解质的废水,比如氰化废水、高氨氮废水,经空气加湿除湿蒸发处理后,冷凝液的电导率降低效果明显比不含此类物质的废水差。

(4) 空气加湿除湿蒸发工艺处理高盐废水的脱盐效果,可由废水中主要物质的沸点和电离度判断,即沸点比水高的盐类物质可以通过加湿除湿蒸发较为彻底地从冷凝液中去除,沸点比水低且电离常数较小的盐类物质将会随水蒸气进入冷凝液,降低蒸发工艺的脱盐效果。

参考文献:

- [1] 雷云,解庆林,李艳红.高盐度废水处理研究进展[J].环境科学与管理,2007,32(6):94.
LEI Yun, XIE Qinglin, LI Yanhong. Research progress of high salinity wastewater treatment [J]. Environmental Science and Management, 2007, 32(6): 94.
- [2] AN Li, GU Guowei. The treatment of saline wastewater using a two-stage contact oxidation method [J]. Water Science and Technology, 1993, 28(7): 31.
- [3] AL-OBAIDANI S, CURCIO E, MACEDONIO F, *et al.* Potential of membrane distillation in seawater desalination: thermal efficiency, sensitivity study and cost estimation [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 323(1): 85.
- [4] 刘杰,袁俊生,纪志永,等.纳滤法高浓盐水精制及传质性能[J].水处理技术,2016,42(4):17.
LIU Jie, YUAN Junsheng, JI Zhiyong, *et al.* Study on refining of high salinity solution by nanofiltration and its mass transfer performance [J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(4): 17.
- [5] LI Qilin, XU Zhihua, PINNAU Ingo. Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: role of membrane surface properties and initial permeate flux [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 290(1): 173.
- [6] LIEHARD J H, THIEL G P, WARSINGER D M, *et al.* Low carbon desalination: status and research, development, and deeds demonstration [R]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2016.
- [7] 郑宏飞.太阳能海水脱盐原理与技术[M].北京:化学工业出版社,2013.
ZHENG Hongfei. Principle and technology of solar seawater desalination [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [8] Al-SULAIMAN F A, ZUBAIR M I, ATIF M, *et al.* Humidification dehumidification desalination system using parabolic trough solar air collector [J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 75: 809.
- [9] SIDDIQUI F R, ELMINSHAWY N A S, ADDAS M F.

- Design and performance improvement of a solar desalination system by using solar air heater: experimental and theoretical approach[J]. *Desalination*, 2016, 399: 78.
- [10] LI Haoming, WANG Heli, LIU Qingsong, *et al.* Evaporation process for treating high-salinity industrial wastewater at low temperatures and ambient pressure [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(56): 27048.
- [11] 陈方方, 吕韩, 周佑洲, 等. 空气增湿去湿法处理纳滤浓缩液研究[J]. *安全与环境学报*, 2017, 17(6): 2317.
CHEN Fangfang, LV Han, ZHOU Youzhou, *et al.* Research on the treatment of nanofiltration concentrate by air humidification and dehumidification method [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, 17(6): 2317.
- [12] 戎铖, 张锁龙, 戴玮, 等. 空气为媒介的含盐废水处理系统实验研究[J]. *水处理技术*, 2018, 44(2): 51.
RONG Cheng, ZHANG Suolong, DAI Wei, *et al.* Experimental study on air-based salty wastewater treatment system [J]. *Water Treatment Technology*, 2018, 44(2): 51.
- [13] 从硕, 陈佳明, 蔡景成, 等. 加湿除湿脱盐系统的热力学分析及实验研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2019, 53(4): 684.
CONG Shuo, CHEN Jiaming, CAI Jingcheng, *et al.* Thermodynamic analysis and experimental research of humidification, dehumidification and desalination system [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2019, 53(4): 684.
- [14] SANTOSH R, KUMARESAN G, KRISHNA KUMAR G, *et al.* Experimental parametric investigation of waste heat powered humidification dehumidification system for production of freshwater from wastewater [J/OL]. [2020-1-15]. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114422>.
- [15] 邹照华, 何素芳, 韩彩芸, 等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. *水处理技术*, 2010, 36(6): 17.
ZOU Zhaohua, HE Sufang, HAN Caiyun, *et al.* Research progress in heavy metal wastewater treatment technology [J]. *Water Treatment Technology*, 2010, 36(6): 17.
- [16] 傅国伟. 中国水土重金属污染的防治对策[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(2): 373.
FU Guowei. Prevention and control countermeasures of heavymetal pollution in water and soil in China [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(2): 373.
- [17] 刘锐, 范举红, 王文东, 等. 物化预处理工艺在制药废水强化生物处理中的应用[J]. *净水技术*, 2010, 29(6): 46.
LIU Rui, FAN Juhong, WANG Wendong, *et al.* Application of physicochemical pretreatment process in the enhanced biological treatment of pharmaceutical wastewater [J]. *Water Purification Technology*, 2010, 29(6): 46.
- [18] 郑道敏, 方善伦, 李嘉. 含氧废水处理方法[J]. *无机盐工业*, 2002, 34(4): 16.
ZHENG Daomin, FANG Shanlun, LI Jia. Cyanide-containing wastewater treatment method [J]. *Inorganic Salt Industry*, 2002, 34(4): 16.
- [19] 庄源益, 戴树桂, 张明顺. 水中氨氮挥发影响因素探讨[J]. *环境化学*, 1995, 14(4): 343.
ZHUANG Yuanyi, DAI Shugui, ZHANG Mingshun. Discussion on the influencing factors of ammonia nitrogen volatilization in water [J]. *Environmental Chemistry*, 1995, 14(4): 343.
- [20] 沈耀良, 王宝贞. 垃圾填埋场渗滤液的水质特征及其变化规律分析[J]. *污染防治技术*, 1999, 12(1): 10.
SHEN Yaoliang, WANG Baozhen. Water quality characteristics of landfill leachate and analysis of its changing laws [J]. *Pollution Control Technology*, 1999, 12(1): 10.
- [21] 许丽华, 戚丽, 刘恩华, 等. 纳滤/反渗透/石灰混凝法深度处理垃圾渗滤液[J]. *水处理技术*, 2012, 38(4): 96.
XU Lihua, QI Li, LIU Enhua, *et al.* Advanced treatment of landfill leachate by nanofiltration/reverse osmosis/lime coagulation method [J]. *Water Treatment Technology*, 2012, 38(4): 96.
- [22] DONG X, WANG Y, Li X, *et al.* Process simulation of laboratory wastewater treatment via supercritical water oxidation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(18): 7723.
- [23] 刘艳丽, 刘戈. 煤化工行业高水耗问题分析与探讨[J]. *煤炭科学技术*, 2016, 44(4): 189.
LIU Yanli, LIU Ge. Analysis and discussion on high water consumption problems in coal chemical industry [J]. *Coal Science and Technology*, 2016, 44(4): 189.
- [24] 乔丽丽, 耿翠玉, 乔瑞平, 等. 煤气化废水处理方法研究进展[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2015(2): 18.
QIAO Lili, GENG Cuiyu, QIAO Ruiping, *et al.* Research progress in coal gasification wastewater treatment methods [J]. *Coal Processing and Comprehensive Utilization*, 2015(2): 18.
- [25] 苑卫军, 李建胜. 蒸发浓缩法治理两段炉煤气站含酚废水[J]. *工业安全与环保*, 2011, 37(5): 4.
YUAN Weijun, LI Jiansheng. Treatment of phenol-containing wastewater from two-stage boiler gas station by evaporation concentration method [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2011, 37(5): 4.
- [26] 周凤满, 赵英武. 锂电铅酸电池综合生产废水处理与回用思路探讨[J]. *给水排水*, 2017, 53(7): 72.
ZHOU Fengman, ZHAO Yingwu. Discussion on the treatment and reuse of wastewater from the comprehensive production of lithium battery lead-acid batteries [J]. *Water Supply and Wastewater*, 2017, 53(7): 72.
- [27] 薛殿华. 空气调节[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.
XUE Dianhua. Air conditioning [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001.