

水中毒物能变宝物?

树脂吸附技术处理工业废水前景广阔

张全兴

编者按

随着我国水污染形势的加剧,国家不断加强水污染治理力度。继城市污水得到有效处理后,工业污水成为了水治理领域的热点。

然而,在工业污水排放的污染物中,利用传统的污水处理方法很难处理一些高毒有机物和无机物成分。如何对它们加以回收利用成为行业近年来探索的重要方向。在近日召开的清华环境与发展高峰论坛上,中国工程院院士、南京大学环境学院教授张全兴就利用树脂吸附技术进行有毒污染物治理并实现产业化进行了介绍。



张全兴
中国工程院院士

从上世纪80年代以来,世界有机工业生产中心从欧美转移到中国和印度,这大大加快了我国化学工业的发展,但由此也造成了严重的有机毒物污染,而有机毒物和重金属的污染将成为水污染中最突出的问题。

特别需要指出的是,化工、轻工、纺织、印染在我国的东部沿海和东部地区比较发达,而工业高毒废水的排放直接和民众的生命健康相关,因此我国高度重视有机毒物的污染问题。在2011年,我国就建立了持久性有机污染物的统计报表制度。2012年颁布了全国主要行业持久性有机污染物防治“十二五”规划,所以发展有毒污染物减排、资源化、深度净化和安全保障新技术具有非常重要的意义。

树脂吸附技术在处理有毒有机废水方面效果明显,回收利用价值高

我国的化工、轻工、纺织、印染等行业,每年要排放上百亿吨的有毒有机物质。通常通过前端治理、清洁生产或者末端治理减排,解决污染物实现达标排放。我们通过近20年的工作,认为树脂吸附技术是实现工业废水减排和资源化应用的重要手段之一。

围绕树脂吸附技术处理有毒有机废水,科研人员主要开展三方面研究。首先,通过制孔剂和树脂骨架的调整和表面修饰合成一系列离子交换树脂和吸附树脂,并开展吸附动力学和热力学研究。其次是在此基础上进行吸附、脱附技术和分离回收有机工艺的研究。最后,在生产上加以应用。

我们将装有吸附剂的树脂柱通过含有毒有机物的溶液,就可以对其有效吸附。再通过有效的洗脱剂进行洗脱,就可以将有机物加以回收和应用。

具体而言,是将废水通过各种

预处理以后得到的真溶液通入装有树脂的塔将有毒物质进行吸附分离,吸附流出液有的可以直接达标排放。有的需要再经过生化、氧化深度处理,然后才能达标排放。留在塔里的有毒物质,通过选择合适的洗脱剂就可以把有机物有效的洗脱并加以回收。

对于可资源化的有毒有机废水,主要分为5大类,分别是氯苯及其衍生物类、芳香酚类、芳香胺类、芳香羧酸类及芳香磺酸类和多功能基取代有机化合物。我国树脂吸附工艺有的已经可以实现污染物的全部分离回收,尾水也能够加以利用,这样可以达到清洁生产的目的。有的尾水通过回收有毒有机物再经深度处理可实现达标排放。

树脂吸附技术处理各类废水超过1亿吨/年,回收化工原料约10万吨/年,直接经济效益达2亿元以上

对于氯苯及其衍生物,我国的年产量有30多万吨。产区集中在长江下游和淮河流域,给水环境安全造成了巨大压力。其生产过程中要排放含8%~10% HCl的水洗废水和2000~8000 mg/L的三价铁以及200~1000 mg/L的苯及氯化苯,浪费了大量铁资源并转移有机污染物。

实践发现,在副产盐酸中含有100~700 mg/L的苯和氯苯,为了防止污染转移,采用两道树脂吸附技术,就可以有效回收废水中全部的苯、氯苯,并生成FeCl₃溶液可用作水处理剂。同时,副产盐酸可以提纯作为工业盐酸加以销售,售价显著提高。应用离子交换和吸附技术后,仅江苏扬农集团,每年的直接经济效益就高达2000多万元。

此外,江苏扬农集团以对硝基酚加氢还原生产对氨基苯酚也能创造很大的环境效益和经济价值。每年约有15万吨废水中含有1.8万~2万mg/L的COD,3000 mg/L的对氨基苯酚,还有20%的氯化钠。如果对这些废水进行大量的稀释生化,则成本太高也浪费资源。为此,利用复合功能树脂可以几乎定量地回收废水里的对氨基酚。

而含盐废水再经过氧化和进入隔膜电解后,生产烧碱和氯气,实现废水的零排放。扬农集团依靠这一技术每年可实现2000万元的经济效益。扬农集团总经理对此说:“环境治理成了扬农新的经济增长点,不但不需要向水里扔钱,还可以从水里捞钱。”

同时,我国对苯系废水,即(2,

3-一酸)生产废水的治理和资源化利用也取得了很好成效。2,3-一酸生产废水中含有1000 mg/L的难降解的苯系分子,采用一般方法很难处理。使用树脂吸附技术就能有效的回收里面的2,3-一酸和2-一萘酚,处理以后的废水可以直接达标排放。这一技术在全国推广后预计每年也可产生两、三千万的经济效益。

值得一提的是,水杨酸生产废水的治理与资源化也有了显著进步。每生产1吨水杨酸约排放15吨高浓度有机废水,COD约为1.8万~2万mg/L,其中酚浓度约4000~5500mg/L,水杨酸浓度约1000~1800mg/L。具有浓度高、酸性强、盐度高、色度高“四高”特征,难以采用常规技术进行达标处理。采用树脂吸附法处理水杨酸生产废水,可实现99%以上主要有机污染物的回收利用,出水经简单中和后可达标排放。

树脂吸附技术处理工业废水已在长江中下游、南水北调东线、太湖流域和沿海工业开发区得到了很好的应用。处理各类废水超过1亿吨/年,其中高浓度难降解有毒有机废水达800万吨/年,从废水中回收化工原料约10万吨/年,直接经济效益(回收价值)达到两亿元以上。

标准趋严促使研发进步,加强尾水深度处理,新型树脂的研发和应用值得期待

在COD等常规污染物指标达标排放的尾水中,仍存在重金属等微量毒害污染物,此外在生化尾水中也发现了多种有机物(持久性有机物、内分泌干扰素等),具有生态风险。随着人民生活水平的提高,饮用水的安全也要提标,从而对水处理技术也提出了更高要求。树脂法特别适用于水中微量有毒有机物和

微量无机污染物(重金属等)的去除与资源化,因此将会进一步发挥其深度净化的作用。

有团队近期开发磁性苯乙烯类和磁性丙烯酸类的系列树脂,也开发了磁性超高交联吸附树脂,有的已实现工业化生产。在尾水的深度处理中取得了很好的效果。

与国际知名(唯一产业化)磁性树脂产品(MIEX)相比,NDMP树脂交换容量大、机械强度高、成本低,再生率高。吸附性能和再生效率明显高于澳大利亚和美国的产品。对印染废水的处理效果也非常好。这一技术已经在工业生产中加以应用和推广。在江苏南通、常州、河南郑州等地也获得了工业利用。

在纳米复合树脂去除无机物方面:众所周知,金属氧化物、金属磷酸盐纳米颗粒表面活性高、对污染物吸附选择性强、再生容易、廉价易得,但也有应用性能上的弱点,那就是热力学不稳定,易团聚;粒径小,沉降或分离困难;颗粒化学性能不稳定。

如何让纳米技术加以应用?已经有团队设计了制备担载型纳米复合吸附剂。这样的纳米颗粒分散性好、性能可控、易分离、可长期稳定使用。对污染水体中重金属、砷、磷等微量污染物具有很好的选择性去除能力,处理容量等关键指标均远高于现有商品化环境材料,且可再生与反复使用。

这一技术已经进行了中型批量生产。在国内最大的川亿电镀厂(三峡地区)和香港的瑞声电子厂(太湖地区)镍、磷的去除上取得了很好的实际应用效果。在广西华锡(饮用水源地)矿冶废水深度处理上,对铬、铅、砷也有良好的去除效果。技术已应用于在多个水专项项目,在皮革废水深度处理上也取得很好地治理效果,显著提高了水和铬资源的利用率,降低了铬泥产生量。

相关报道

工业废水治理市场渐大

行业标准提高将推动投资加速增长

本报综合报道 随着我国对水环境治理的持续关注,加强工业废水治理的呼声也持续高涨。由此,工业废水治理市场将逐渐扩大。

据全国工商联环境服务业商会秘书长骆建华透露《水污染防治行动计划》核心是关注工业废水处理,提出至2017年前消灭劣V类水目标。

据业内预测,工业废水治理领域投资需求将超过千亿元,水处理上市公司特别是工业废水处理相关公司将迎来新一轮投资盛宴。骆建华说,工业废水处理将是《水污染防治行动计划》的核心内容。我国市政污水处理已经覆盖得差不多了,工业废水是导致水污染的一大主因。

根据2012年度全国环境统计公报,工业废水排放量221.6亿吨,占全国废水排放总量的35%。业内估计,工业废水治理领域投资需求将

超过千亿元。骆建华表示,未来还将设立国家环保基金,通过提供低利息长期贷款的贷款来推动工业废水第三方治理。

国泰君安研报也认为,工业废水治理、生活污水达标排放、污水回用、污泥处置将是水污染治理政策着重关注的方面。水污染治理产业链呈现现金塔形,判断投资机会将出现在运营和膜相关领域中。

与此同时,有业内人士表示,行业标准不断提高将推动工业污水处理投资加速增长。自2008年以来,环境保护部高密度地新建/提高了42个行业的废水排放标准。更加全面、严格的标准将倒逼企业加装或改造污水处理设施。此外,许多行业都对产品的耗水量设置了明确的准入门值和限定值,有望鼓励企业更多地使用中水回用工艺。

昆明污水处理厂更名净化厂

承担水质净化及再生水回用双重功能

本报讯 云南省昆明市主城区现有的8座污水处理厂和新建的环湖各污水处理厂日前更名为“水质净化厂”,今后新建的污水处理厂亦按此原则命名。此举旨在更好地赋予污水处理厂水质净化及再生水回用的双重功能。

近年来,昆明市把控源截污作为滇池治理的重中之重,不断加大城镇污水处理设施建设步伐。2010年12月28日,滇池水务股份有限公司成立并获得昆明市政府授予的30年污水处理特许经营权,按照“政府特许+政府及社会采购+企业经营”的模式经营。

经过3年多发展,滇池水务公司总资产从成立之初的12.5亿元达到32亿元,收入及利润实现稳步增长;主城区及环湖已运行和即将接管试运行的水质净化厂从8座增加到20座,为滇池保护构建了一道强有力的最后防线;污水处理设计规模从110.5万立方米/日增加到191万立方米/日,约占全省处理规模的60%、昆明市的95%以上。出水

水质均达到或优于国家一级A标准,有效削减了滇池水污染负荷。

据悉,滇池水务3年来加大再生水管网建设力度,累计投资超过两亿元,3年再生水销售平均增长率达到40%。目前已建成第一、第二、第三、第四、第五、第六、第十水质净化厂再生水站和两座加压泵站,供水主干网130余公里,再生水供水能力为10.2万立方米/日,水质达到《国家再生水水质标准》,主要用途为园林绿化、道路清洁、建筑施工、设备冷却、工业生产、城区主要河道及水体景观补水。再生水供水服务已涵盖了181家单位(小区),并作为大观河、船房河、月牙塘公园等城区主要河道和水体景观补水。

通过利用污水处理尾水资源,加强河道补水,滇池水务股份有限公司各水质净化厂涉及的7条河道水质明显改善,昆明市35条主要入滇河道目前有28条达到考核目标。

张敏

太原花园式地下污水厂开工

设计规模为48万吨/日,更加环境友好

本报记者高尚岗太原报道 记者日前从太原市环保部门获悉,国内规模最大的全地下花园式污水处理厂——晋阳污水处理厂将在太原开工建设。建成投运后,年污水处理能力将达48万吨/日,可有效解决太原市河西地区污水处理设施建设滞后问题。

晋阳污水处理厂项目选址位于太原市晋源区姚村东南,总占地面积410亩。服务范围覆盖太原市汾河以西地区。设计规模为48万吨/日,一期32万吨/日。采用双层加盖的全地下式布置,出水水质将高于国家一级A标准。

据悉,项目运行后生产的再生水可用于清洁工业园区、循环产业园区等的工业用水及污水厂周边的绿化用水。配套管网工程主干管网起点为河西北中部污水处理厂、南堰污水处理厂,终点为晋阳污水处理厂,全长31347米。根据《太原市城市排水专项规划》,建成后太原市河西北中部污水处理厂及南堰污水处理厂两个厂所在区域的污水也将由晋阳污水厂统一集中处理。

太原市环保部门负责人介绍,这一项目采用全地下式结构设计,打破了人

们对污水处理厂传统意义上的认识,具有占地少、噪声及环境污染小、美观性好等优点。项目地上除办公楼外,全部为绿化或花园生态型设计,能有效地与周边汾河绿化带融为一体,提升或带动周边经济的发展。

据了解,目前项目已列为山西省和太原市重点工程,正在抓紧办理项目前期手续及征地工作。其中,《项目可行性研究报告》由天津市政工程设计研究院编制完成,近日即可批复;选址方案由太原市政府批复;环境影响评价由太原市环保局批复初审意见,山西省环保厅已进行拟审批公示。项目建设模式拟采用EPC(设计、施工、采购)+运营,其中招标文件已发售,待项目可研批复后进行公开招标,力争尽快开工建设。

按照环境保护部节能减排要求,项目拟于2015年底通水运行。项目建成后,将成为山西省乃至全国目前规模最大的全地下式污水处理厂,可实现太原市河西地区污水的全收集、全处理,将对太原市河西地区水环境质量状况的改善起到积极作用。

污泥厂热电厂“交朋友”

利用余热余热干化后掺煤发电

本报综合报道 由苏州工业园区中法环境技术有限公司(以下简称“中法环境”)运营的园区污泥干化处置项目一期工程日均处理量突破300吨。这标志着实际产能已经超过了项目的设计运行负荷,并创造了投运以来月度处理历史最高记录。

中法环境于2011年5月在江苏省建成并运营了首个污泥干化项目——苏州工业园区污泥干化处置一期工程。项目遵循“产业协同、循环利用”的规划理念,选址于热电厂内,紧邻污水厂,利用热电厂的余热蒸汽和污水厂的中水将含水率80%的湿污泥低温干化至含水率仅10%的干污泥,干污泥与煤在热电厂掺烧后发电,实现了热水及灰渣的循环利用。

项目在技术上采用“节能低耗、安全环保”的两段式低温干化工艺,第一段干化产生的废热回收第二段干化

利用,比同类工艺能耗低30%以上,生产过程产生的废气、废水全部得到收集和集中处理。

自正式生产以来,项目实现每天24小时连续稳定运行,园区新生湿污泥全部得到安全环保处置,截至今年7月25日中法环境湿污泥处置量累计突破24万吨。

据了解,这一项目投运以来,每天24小时不间断满负荷运转,实现了园区污水厂产生的污泥全部在这里得到安全环保的彻底处置,实现了日产日清。

今年以来,苏州工业园区新产生的污泥量突增。截至目前,湿污泥产量已突破了5.1万吨,中法环境全面推行TPM(全面生产维护)生产管理模式,及早地制定了“迎峰度夏、削峰填谷”等预案,确保能使污泥干化项目得到最大程度的有效利用。同时,中法环境及时启动了园区污泥干化处置项目二期工程,争取2015年底投入运营。

桥东污水处理厂扩规模提能力

出水稳定一级A,可实现无人值守全自动操作

本报记者周迎久石家庄报道 记者日前获悉,河北省石家庄市桥东污水处理厂10万吨/日扩规工程已经顺利投运,日处理能力将达到60万吨,这将有效缓解桥东污水处理厂运行压力。

据了解,新建的10万吨扩规工程,是为提升污水处理能力,减轻现有厂区运行负荷而进行的扩建工程,工程包括新建预处理区、二级处理区、深度处理区、污泥处理区及配套设施等5部分。

工程由上海巴安水务股份有限公司采用BT模式投资建设,于2012年10月开工建设,并在今年3月16日进水开始调试,目前出水稳定达到一级A排放标准。

据介绍,项目主要用于接纳华北制药厂及其他重点排污大户的污水,针对进水情况,项目采用了强化除磷脱氮+深度处理工艺。同时,项目还采用了全封闭生物除臭技术,减轻污水处理厂周边居民影响。而污水处理厂产生的污泥采用先进的污泥处理技术,处理后的污泥含水率稳定在80%以下。

与此同时,为达到污水处理厂长期稳定运行,项目工艺流程上设置了200多台(套)在线测量与控制仪表,全面监控污水厂的各项参数与各个环节,自动化、智能化水平在国内同类型污水处理厂中处于领先水平,可以实现无人值守的全自动操作。

行业动态

英威达选定污水处理商

签订15年合同,每年处理22万立方米污水

中法水务投资有限公司(简称“中法水务”)旗下合作公司上海化工中法,与全球最大的化工聚合物及纤维产品生产厂商之一英威达旗下英威达尼龙化工(中国)有限公司(简称“英威达尼龙化工”)签订15年的供水和污水处理服务合同。

根据合作协议,上海化工中法将于2015年上半年向英威达尼龙化工提供服务,包括每年提供200万立方米的工业和生活用水,以及每年约22万立方米的生活污水和高浓度工业污水处理。

上海化工中法污水处理厂可以处理包括富含有机物和高盐含量的污

水,结合其实验室的水样分析技术,为英威达尼龙化工提供安全且优化的工业污水处理,可处理7种不同的难降解工业污水。

据了解,英威达尼龙化工在上海化学工业区投资5.78亿美元,建设和运营年产21.5万吨的己二胺(HMD)项目和年产15万吨的尼龙66聚合物项目,并计划于2015年建成投产。

另据了解,成立于2002年的上海化工中法独家为园区提供50年一体化的供水和污水处理服务,为工业污染设计一体化解决方案以防治并减少能源和水的消耗。

瀚蓝环境拟进入废水处理领域

为排污企业提供集约化、低成本的服务

瀚蓝环境近日发布公告称,将由旗下全资子公司瀚蓝水投为主体,分别出资1.62亿元和1.5亿元增资淮南水务公司和大沥水务公司,收购西樵镇和大沥镇相关水务资产,实现公司对西樵镇和大沥镇终端供水市场的控制。

与此同时,瀚蓝环境将投资佛山市南海区大沥镇工业废水处理厂一期工程BOT项目,设计规模2万立方米/日,项目特许经营期为25年。

据了解,公司通过投资工业废水处理厂正式进入工业废水领域。

随着新《环保法》实施日程的日益临近,工业污水在排入雨污混管道前的预处理被日益重视。而第三方工业污水运营能为排污企业提供集约化、高技术、低成本的污水处理服务,大大降低排污企业的环境成本,有望成为未来工业污水处理的主流模式。

大沥工业废水处理厂BOT项目是公司投资建设的第一个工业废水处理项目,实现了公司在工业废水处理市场零的突破,进一步完善了公司污水处理业务产业链,有助于提升公司系统化环境服务竞争力。