

文章编号: 0253-4339(2008)04-0047-04

制冷在废水处理与再生领域中的应用研究

于涛¹ 马军²

(1. 山东建筑大学 济南 250000; 2. 哈尔滨工业大学 哈尔滨 150090)

摘要 从最佳制冷温度、水处理效果、最高水回收率及能耗四个方面研究了以制冷为主要手段的冷冻浓缩工艺。通过冷冻试验, 确定了冷冻浓缩工艺最佳的制冷温度, 考察了水处理效果; 通过差示扫描量热试验确定了废水玻璃化转变温度以及冷冻浓缩工艺最高水回收率的测定方法。结果表明, 制冷温度宜比废水凝固点低5~7℃; 由单级冷冻即可去除废水97%以上的氨氮、有机物和93%以上的盐; 对于浓度为3%的溶液, 可由冷冻浓缩提取97.75%的水分; 基于制冷的冷冻浓缩工艺水处理效果良好、水回收率高、能耗低, 在废水处理与再生领域具有巨大的应用潜力。

关键词 市政工程; 废水处理; 制冷; 冷冻浓缩

中图分类号: TU992.3

文献标识码: A

Application of Refrigeration in Wastewater Treatment and Recycle

Yu Tao¹ Ma Jun²

(1. Shandong Architecture University, Jinan, 250000, China; 2. Harbin Institute of Technology, Harbin, 150090, China)

Abstract Optimal refrigeration temperature, wastewater treatment effect, maximum water recovery rates, and energy consumption in freeze concentration technology based on refrigeration were investigated by the refrigeration experiment and the differential scanning calorimetry (DSC) experiment. The results show that the suitable refrigeration temperature should be 5~7℃ lower than the freezing point of the wastewater. By single stage freezing, more than 97% of NH₃-N, 97% of organic materials, and 93% of salts in the wastewater could be removed. For the wastewater with the concentration of 3%, 97.75% of water could be extracted by freeze concentration. It is likely that freeze concentration has the characteristics of excellent water treatment effect, higher water recovery rates and lower energy consumption.

Keywords Municipal engineering; Wastewater treatment; Refrigeration; Freeze concentration

溶质的凝固点远低于纯水的凝固点, 冷冻废水时, 其中的纯水会将杂质排斥在外而首先以固相析出, 残留母液被浓缩, 分离固、液相, 融化冰晶, 即可得到较纯净的再生水, 这就是以制冷为主要手段的冷冻浓缩水处理工艺的机理。冰晶对溶质的排斥没有选择性, 冷冻浓缩可用于处理各种含可溶杂质的废水, 尤其是难生物降解的废水以及用常规污水处理方法难以处理的含有毒化合物和重金属物质的废水。冷冻浓缩是简单的物理过程, 无需加入任何化学成分, 而且, 在冷冻浓缩过程中得到的副产物冰晶是高潜热介质, 可用于冰蓄冷。同时, 从所产生的浓缩母液可回收有用物质, 变废为宝, 这对于保护环境和促进资源的综合利用具有重大意义。目前, 在日本、加拿大、英国、新加坡和荷兰等国家已有冷冻浓缩水处理工艺的工程应用实例^[1]。

大颗粒、高纯度冰晶的制备是成功实施冷冻浓缩工艺的核心, 水处理效果、水回收率和比热能则是考核冷冻浓缩水处理工艺的重要指标, 因此, 这里将从最佳制冷温度、水处理效果、最高水回收率和能耗分析四个方面介绍和评价制冷在废水处理与再生领域中的应用。

1 最佳制冷温度的控制

1.1 试验材料与方法

试验装置及流程如图1所示, 系统冷量由DC-2015型低温恒温槽提供(温度范围为-20℃~100℃, 温度波动度为±0.05℃), 载冷剂为浓度约33%的乙二醇水溶液, 溶液温度由精度为±0.1℃的低温温度计计量, 冰晶净化器内微孔滤板的孔径为30μm~50μm, 真空泵的极限工作压力为

收稿日期: 2007年9月18日

10kPa~30kPa, 抽气速率为2m³/h。

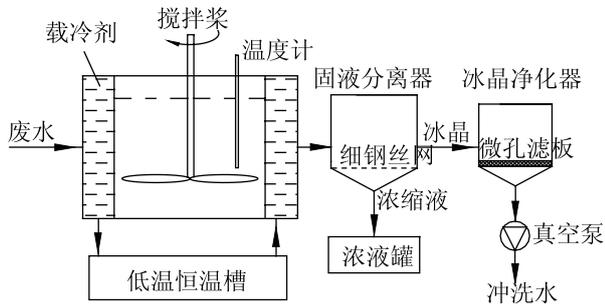


图1 冷冻浓缩试验示意图

Fig.1 Schematic of freeze concentration experiment

分别在-4.0℃、-6.0℃、-8.0℃、-10.0℃、-12.0℃和-14.0℃下冷冻凝固点为-1.0℃、化学需氧量COD (Chemical Oxygen Demand) 浓度为5168mg/L、氨氮浓度为520.44mg/L、电导率为22600μs/cm的由NaCl和尿素配成的废水溶液。试验中, 视溶液温度由成核温度骤升至凝固点的时刻为结晶过程的开始, 水样在结晶器内结晶15min后进入固液分离器, 浓缩液流入浓液罐, 被细密不锈钢丝网截留的冰晶继续进入冰晶净化器, 依次经负压抽吸、冰水浸泡和负压抽吸三个步骤得以净化, 冰晶融化后得到融冰。测定融冰的COD、氨氮和电导率值, 用其作为评价冰晶纯度的指标。通过比较, 可确定最佳制冷温度。

1.2 结果与讨论

在不同制冷温度下得到的融冰的水质如图2所示。

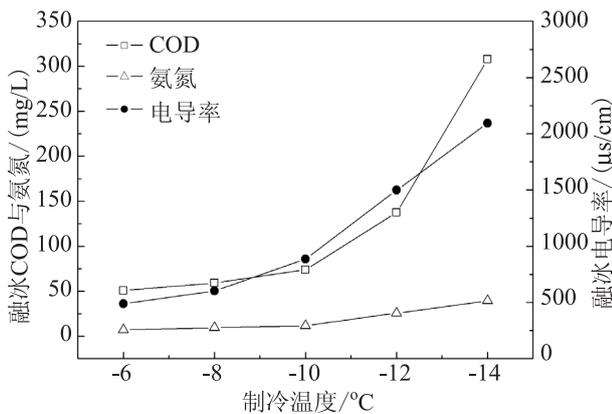


图2 制冷温度对冰晶纯度的影响

Fig.2 Effect of freezing temperature on ice purity

水样在-4.0℃下被冷冻长达50min后仍未生成冰晶, 说明此制冷温度不够低, 溶液达不到过冷, 或过冷状态得不到解除, 溶液不能成功成核; 制

冷温度介于-6.0℃~-12.0℃时, 溶液中生成悬浮冰, 且冰晶内杂质含量随冷冻温度的降低而增多(图2), 原因在于: 制冷温度降低, 冰晶生长速度加快, 一方面会在溶液内形成频繁的强烈干扰, 使冰晶生成更多细而密的分枝, 夹带更多杂质, 另一方面会加快水分子向固液界面运动的速度, 一旦这个速度超过溶质向界面运动的速度, 溶质就会被冰晶包藏; 在-14.0℃下冷冻时, 水样内漂浮少量冰晶, 器壁上则生成厚约1cm的冰层, 肉眼看不到冰晶颗粒, 这是由溶液广泛成核而使冰晶生长空间受限导致的。对于试验所采用的水样, 其有效制冷温度范围为-6.0℃~-12.0℃, 较佳制冷温度范围为-6.0℃~-8.0℃, 约比水样凝固点低5℃~7℃。

2 水处理效果分析

2.1 试验材料与方法

在如图1所示的试验装置下, 在-4℃的制冷温度下冷冻总有机碳TOC (Total Organic Carbon) 浓度为1919mg/L、氨氮浓度为1268.79mg/L、电导率为25930μs/cm的水样(由NaCl和尿素配制而成), 融化溶液经单级冷冻制备的冰晶, 得融冰I; 融化融冰I经第二级冷冻生成的冰晶, 得融冰II; 融化融冰II经第三级冷冻制得的冰晶, 得融冰III。分别测定融冰I、融冰II和融冰III的TOC、氨氮和电导率, 考察单/多级冷冻浓缩的水处理效果。

2.2 结果与讨论

融冰I、融冰II和融冰III的水质如表1所示, 原水样中各种杂质的去除情况如表2所示。

表1 原水样及各级融冰水质参数
Tab.1 Water quality of original and ice samples

| 试样 | TOC/(mg/L) | 氨氮/(mg/L) | 电导率/(μs/cm) |
|--------|------------|-----------|-------------|
| 融冰 I | 42.53 | 20.17 | 1783 |
| 融冰 II | 15.35 | 9.65 | 508 |
| 融冰 III | 6.28 | 2.37 | 255 |

表2 单/多级冷冻浓缩对原水样杂质的去除率(%)
Tab.2 Impurity remove ratio of single and multi freeze-concentration (%)

| 项目 | TOC 去除率 | 氨氮去除率 | 盐去除率 |
|--------|---------|-------|-------|
| 经单级冷冻后 | 97.78 | 98.41 | 93.12 |
| 经两级冷冻后 | 99.20 | 99.24 | 98.04 |
| 经三级冷冻后 | 99.67 | 99.81 | 99.02 |

由表1和表2可见, 仅经单级冷冻, 即可去除原水样97%以上的氨氮、有机物和93%以上的盐; 经两级冷冻, 原水样所考察指标的去除率均>98%; 经三级冷冻, 原水样所考察指标的去除率均>99%, 冷冻浓缩对溶液中各种杂质都有良好的去除效果。

3 最高水回收率预测

3.1 玻璃化转变温度的测定

持续冷冻溶液时, 母液浓度和粘度增加, 冰晶生长受到抑制, 直至冰晶停止生长, 其中的未冻结水分不再结晶, 冰晶周围的浓缩基质达到最大冻结浓缩状态并发生玻璃化转变。定义最大冻结浓缩基质的玻璃化转变温度为 Tg' , 相应的溶液浓度为 Cg' , 则 Tg' 是溶液中仍有液相存在的最低温度, Cg' 是溶液达到浓缩极限时的浓度。用能跟踪相变过程中比热容变化的差示扫描量热DSC (differential scanning calorimetry) 可测定 Tg' , 由 Tg' 可推算 Cg' , 由 Cg' 可预测冷冻浓缩工艺能达到的最高水回收率。

采用Pyris Diamond差示扫描量热仪 (Perkin-Elmer, USA), 用环戊烷降温过程中的 -135.06°C 相转变以及纯净水的熔融对温度进行两点标定。采用纯净水的熔融焓进行热焓标定。取 $10\text{mg}\sim 20\text{mg}$ (精确到 $\pm 0.01\text{mg}$) 浓度为3%的由NaCl和尿素配成的废水水样于PE标准液体铝皿 (Perkin-Elmer, USA) 中, 样品冲洗气体 (高纯度氦气) 流量为 $30\text{mL}/\text{min}$ 。为了达到最大冻结浓缩状态, 对溶液进行退火处理, 在升温过程中读取数据, 数据用Pyris 热分析软件 (Version 5.0, Perkin-Elmer, USA) 进行分析。

3.2 最高水回收率推测

经退火处理后, 水样的DSC升温曲线如图3所示。图中的矩形部分 (玻璃化转变区域) 放大后得到图4。

由图3和图4可知, 在 -108.33°C 处, DSC曲线发生突变, 不再回到基线, 且升温曲线未出现向下的反玻璃化转变峰, 说明水分已充分结晶析出, 溶液达到最大冻结浓缩状态, 玻璃化过程的起始点温度 -108.33°C 为水样的玻璃化转变温度 Tg' 。同时可知, 玻璃态未冻结浓缩基质的熔融温度为 -4.14°C 。

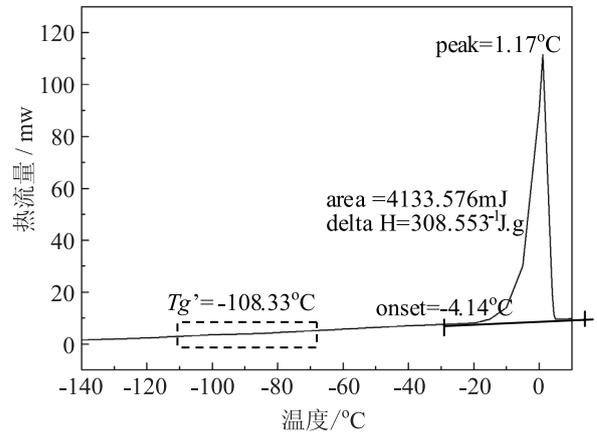


图3 DSC升温曲线 (退火后)

Fig.3 DSC curve during heating (with annealing)

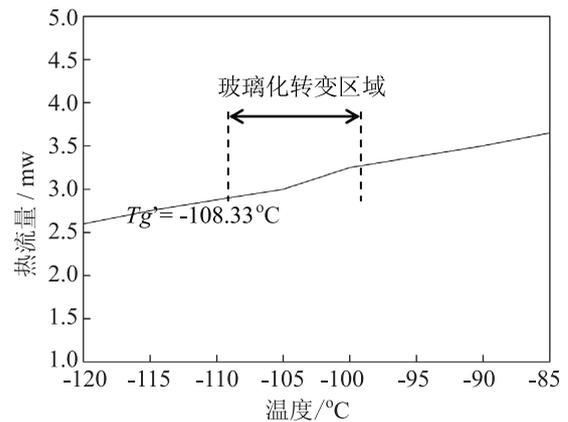


图4 玻璃化转变区域 (退火后)

Fig.4 Glass transformation region (with annealing)

熔融过程中的熔融焓可用来估算溶液发生玻璃化转变后的冻结水量及最大冻结浓缩溶液中的水分含量^[2]。具体计算过程如下:

水样的熔融焓为DSC熔融曲线对基线积分后的峰面积^[3]。温度为 t_m 的纯水的熔融焓的计算式为:

$$\Delta H(t_m) = \Delta H_0 - \int_{t_m}^0 \Delta C_p dt \quad (1)$$

式中: t_m —熔融温度, $^{\circ}\text{C}$;

$\Delta H(t_m)$ —纯水在 t_m 处的熔融焓, J/g ;

ΔH_0 —水在冰点的熔融焓, $333.88 \text{ J}/\text{g}$

ΔC_p —水和冰的比热差, $\text{J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C})$

当熔融温度 t_m 接近 0°C 时, 比热容可看作常量, 此时, 式(1)可近似为:

$$\Delta H(t_m) = 333.88 + (4.2 - 2.1) \times t_m \quad (2)$$

由DSC测得的水样的熔融焓 $\Delta H(t_m)_{\text{DSC}}$ 与纯水的熔融焓 $\Delta H(t_m)$ 的比值代表每千克纯水中的冻结水量^[4], 因此, 初始浓度为 C_0 的溶液发生玻璃化转

变后, 溶液中未冻结水的含量 α 为:

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta H(t_m)_{DSC}}{\Delta H(t_m)} \cdot (1 - C_0)^{-1} \quad (3)$$

对应未冻结浓缩基质的浓度 Cg' 的表达式为:

$$Cg' = \frac{C_0}{\alpha + C_0} \quad (4)$$

定义水回收率 R 为再生水量占原溶液总含水量的比例, 则 R 的表达式为:

$$R = 1 - \frac{C_0(1 - Cg')}{Cg'(1 - C_0)} \quad (5)$$

将 $t_m = -4.14^\circ\text{C}$ (图3) 和 $C_0 = 3\%$ 代入上述各式, 可求得: $\Delta H(t_m) = 325.186 \text{ J/g}$, $\alpha = 0.0218$, $Cg' = 57.92\%$, $R = 97.75\%$, 即: 溶液达到最大浓缩状态时, 浓缩基质的浓度为57.92%; 溶液中97.75%的水分可由冷冻浓缩提取。

4 能耗分析

为便于分析, 给出以下条件和假设:

1) 溶液的比热为 $4.18 \text{ kJ/kg}\cdot^\circ\text{C}$, 凝结潜热为 335 kJ/kg ;

2) 废水初温为 15°C , 成核温度为 -4°C ;

3) 结晶过程持续 15 min , 40%的进料结晶;

4) 制冷系统的能效比 $\text{COP} = 3$;

5) 暂不考虑浓缩液的再循环, 不考虑冷量的回收与利用, 不考虑冰晶和母液的损失, 且仅考虑溶液结晶能耗, 忽略循环泵的少量能耗。

1 kg 溶液在第一级冷冻浓缩中, 约耗时 25 min , 需去除显热 79.4 kJ , 去除潜热 134 kJ , 耗冷 213.42 kJ , 回收 1 kg 再生水的比热能为 0.021 kWh 。对浓缩液和融冰进行多级冷冻浓缩时, 溶液初温 $\leq 0^\circ\text{C}$, 结晶所需显热和时间减少, 但制备单位质量再生水所需潜热不变, 因此, 总比热能不会由于母液浓度的增加而增加。与目前国际上用来处理以 NaCl 和尿素为主要杂质的废水的蒸汽压缩蒸馏法VCD (能耗 0.168 kWh/kg 再生水) 和热电集成膜蒸发法TIME (能耗 0.450 kWh/kg 再生水) 相比, 冷冻浓缩工艺的低能耗特点具有不可比拟的优势^[5,6]。

5 结论

1) 制冷温度比废水凝固点低 $5\sim 7^\circ\text{C}$, 可制备纯度较高的冰晶。

2) 废水经单级冷冻即可去除97%以上的氨氮、有机物和93%以上的盐; 经三级冷冻, 原水样所考察指标的去除率均 $>99\%$, 冷冻浓缩可有效去除溶液中各种杂质。

3) 冷冻浓度为3%的废水时, 最高可提取97.75%的水分。

4) 基于制冷的冷冻浓缩工艺水处理效果好, 水回收率高, 能耗低, 在废水处理和再生领域具有广阔应用前景。

(本文受山东省重大科技攻关项目(2005GG21006001)资助, The project was supported by Shandong Technology Research Project (2005GG21006001).)

参考文献

- [1] Steve Holt. The role of freeze concentration in waste water disposal [J]. Filtration and Separation, 1999, 36(10): 34-35.
- [2] 左建国, 华泽钊, 刘宝林, 等. 冷冻干燥过程中溶液冻结特性的DSC研究[J]. 低温工程, 2005, 145(3): 48-52. (Zuo Jianguo, Hua Zezhao, Liu Baolin, et al. Study of the freezing properties of solutions for freeze-drying by DSC [J]. Cryogenics, 2005, 145(3): 48-52.)
- [3] Liesebach J, Rades T, Lim M. A new method for the determination of the unfrozen matrix concentration and the maximal freeze-concentration [J]. Thermochemica Acta, 2003, 401(2): 159-168.
- [4] Liesebach J, Lim M, Rades T. Determination of unfrozen matrix concentrations at low temperatures using stepwise DSC[J]. Thermochemica Acta, 2004, 411(1): 43-51.
- [5] 周抗寒, 傅岚, 韩永强, 等. 再生式环控生保技术研究及进展[J]. 航天医学与医学工程, 2003, 16(12): 566-572. (Zhou Kanghan, Fu Lan, Han Yongqiang, et al. Research and development of technique of regenerative environmental control and life support system [J]. Space Medicine & Medical Engineering, 2003, 16(12): 566-572.)
- [6] 周抗寒, 李俊荣, 刘成良, 等. 空间站废水的处理及管理 [J]. 空间科学学报, 2002, 22(2): 169-175. (Zhou Kanghan, Li Junrong, Liu Chengliang, et al. Wastewater treatment and management in space station [J]. Chinese Journal of Space Science, 2002, 22(2): 169-175.)