



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201905163

中图分类号 X703

文献标识码 A

李晓洋, 崔康平, 席慕凡, 等. 多级冷冻工艺对高盐高浓度有机废水的处理效果及去除机理[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 652-661.

LI Xiaoyang, CUI Kangping, XI Mufan, et al. Treatment performance and mechanism of high-salt and high-concentration organic wastewater using multi-stage freezing technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 652-661.

## 多级冷冻工艺对高盐高浓度有机废水的处理效果及去除机理

李晓洋, 崔康平\*, 席慕凡, 徐凯杰, 郭志, 陈奕涵, 许为义

合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009

第一作者: 李晓洋(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染治理。E-mail: [lixiaoyang@mail.edu.cn](mailto:lixiaoyang@mail.edu.cn)

\*通信作者: 崔康平(1969—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水处理技术和工程设计。E-mail: [cruikangping@163.com](mailto:cruikangping@163.com)

**摘要** 探索了冷冻结晶工艺去除高盐高浓度模拟有机废水的影响因素, 将多级冷冻工艺应用于模拟废水和实际废水。结果表明: 在其他因素固定的条件下, 结冰率越高, 有机物去除率和脱盐率就越低; 冷冻温度越低, 有机物去除率和脱盐率越低; 有机物去除率和脱盐率随初始盐浓度或初始 COD 的增大而降低; 冷冻接触面积越大, 有机物去除率和脱盐率越高。初始 COD 为  $8\ 000.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 初始盐浓度为  $8\ 000.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的模拟废水在 4 级冷冻后, COD 和含盐量分别降低至  $240.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $516.9\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 去除率分别为 97.0% 和 93.5%。初始 COD 为  $55\ 690.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 初始盐浓度为  $54\ 648.9\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (以 NaCl 计) 的实际化工废水在经过 6 级冷冻处理后, COD 和含盐量分别降低至  $491.3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $983.3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 有机物去除率为 99.1%, 脱盐率为 98.2%, 可达到市政管网的接管要求。上述研究结果为高盐高浓度有机废水的处理提供了新的解决方案。

**关键词** 多级冷冻法; 脱盐; 有机物; 模拟废水; 化工废水; 去除机理

近年来, 随着环保意识的增强、执法力度的加大以及污水处理技术的不断成熟, 工业废水排放量持续增长的趋势得到有效遏制, 但是工业废水的排放量依然十分巨大。据有关资料显示, 2017 年工业废水的排放量达到  $1.8\times 10^{10}\ \text{t}$  左右, 占废水排放总量的 30% 左右, 其中高盐高浓度有机废水因其成分复杂、盐度高、难以处理而备受关注<sup>[1]</sup>。高盐废水是指总含盐量大于 1%(质量分数)的废水<sup>[2]</sup>, 这类废水中往往含有高浓度的有机物。高盐高浓度有机废水广泛存在于制药、染料、化工、制革等多个行业<sup>[3]</sup>, 如果直接排放会对自然环境和人类生活环境造成严重的危害。同时, 高浓度的盐分也会抑制有机废水生物处理中微生物的生长, 因此, 对高盐废水的脱盐处理, 具有十分重要的意义<sup>[4]</sup>。如何处理高盐高浓度的有机废水一直是工业废水处理中的历史性难题<sup>[5]</sup>。目前, 市场上处理此类废水的方法主要有热分离法<sup>[6-7]</sup>、膜分离法<sup>[8]</sup>、离子交换法<sup>[9]</sup>、电渗析法<sup>[10]</sup>、电吸附法<sup>[11]</sup>等, 但是这些方法往往伴有占地面积大、结构复杂、运行成本高的缺点。

冷冻法是利用水分子在结晶过程中会排斥杂质的原理, 从而获得较为纯净的冰和浓缩的溶液<sup>[12]</sup>。纯净的冰溶解后, COD 和含盐量大幅度下降, 可满足排放要求, 而多次浓缩的溶液可以通

过焚烧等方式进行处置。此外,冷冻法具有低能耗(冻结比蒸发过程能耗更低,水的蒸发热( $40.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )几乎是融合热的7倍( $6.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[13]</sup>、少污染、腐蚀结垢低、适用范围广等优点<sup>[14]</sup>。

本研究采用多级冷冻的技术处理高盐高浓度模拟有机废水,探究了结冰率、冷冻温度、初始浓度(COD和盐浓度)、冷冻接触面积与脱盐率和有机物去除率的关系,将该工艺应用于实际的化工废水,并通过多级冷冻的方式,使化工废水的盐浓度与COD满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)三级标准的要求。研究结合了两元相图,在分子水平上提出了多级冷冻脱盐、去除有机物的机理,探索了冷冻结晶工艺对其他水质指标(氨氮、总氮)的去除效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

氯化钠( $\geq 99.5\%$ ,分析纯)、浓硫酸( $95\%\sim 98\%$ ,分析纯)、重铬酸钾( $\geq 99.8\%$ ,分析纯)购自于国药集团化学试剂有限公司;硫酸汞( $99\%$ ,分析纯)、葡萄糖( $98\%$ ,分析纯)购自于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硫酸银( $\geq 99.7\%$ ,分析纯)、酒石酸锑钾( $99\%$ ,分析纯)购自于西陇化工股份有限公司;实验用水全部为超纯水(电导率= $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ , $25^\circ\text{C}$ ),其他试剂均为分析纯。

### 1.2 实验仪器

美的BCD-468WTPM(E)型可控温冰箱;HACH senION7型电导率仪;HK-UP-10型超纯水机;YM-040S型超声波清洗器;YXQ50A立式压力蒸汽灭菌器;Thermo Evolution 220紫外可见分光光度计。

### 1.3 实验方法

由于实际工业废水中离子的多样性和复杂性,本研究首先使用氯化钠、葡萄糖配置不同浓度的模拟废水进行研究。实验选用氯化钠模拟废水中的盐分,盐浓度为 $8\ 000\sim 20\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[15]</sup>;选用葡萄糖模拟废水中的有机物,COD为 $2\ 000\sim 8\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[16]</sup>。本实验所用的蓄水槽均为自制有机玻璃容器,尺寸为 $15 \text{ cm}\times 10 \text{ cm}\times 18 \text{ cm}$ ,冷冻接触面积为 $150 \text{ cm}^2$ ;尺寸为 $20 \text{ cm}\times 10 \text{ cm}\times 15 \text{ cm}$ ,冷冻接触面积为 $200 \text{ cm}^2$ 。实验过程中溶液体积设置为 $2\ 000 \text{ mL}$ 。

在一定温度下,溶液中的电解质浓度与电导率呈现良好的线性关系<sup>[17]</sup>,即电导率可以用来表示溶液中的电解质浓度。又因为模拟溶液中只添加葡萄糖(不导电)、氯化钠2种物质,因此,在温度相同时,可用电导率来计算溶液中的含盐量。配置氯化钠浓度分别为 $1\ 000$ 、 $8\ 000$ 、 $12\ 000$ 、 $15\ 000$ 、 $20\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,分别测定电导率,绘制溶液浓度随电导率的变化曲线,结果如图1所示。

本研究所涉及的其他水质指标的测定方法如下:COD采用重铬酸钾法(HJ 828-2017)测定;氨氮浓度采用纳氏试剂比色法(HJ 535-2009)测定;总磷浓度采用钼酸铵分光光度法(GB 11893-1989)测定;总氮浓度采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636-2012)测定。除水质指标外,本研究涉及的其他指标按照式(1)~式(3)进行计算。

$$S = \frac{V_i}{V_0} \times 100\% \quad (1)$$

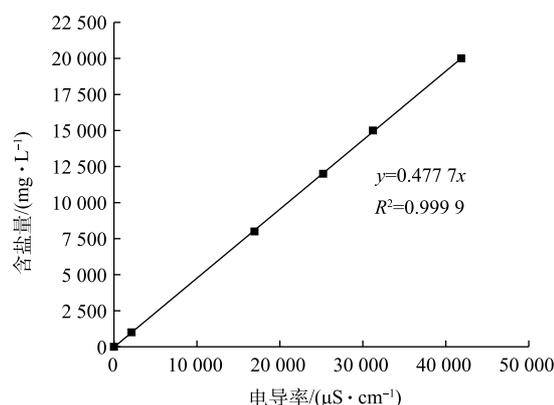


图1 盐浓度与电导率的变化关系

Fig. 1 Relationship between salt concentration and conductivity

式中： $S$ 为结冰率； $V_1$ 为冰体积，mL； $V_0$ 为初始模拟废水体积，mL。

$$R_1 = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $R_1$ 为脱盐率； $C_0$ 为模拟废水的初始盐浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_1$ 为冰融水的盐浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

$$R_2 = \frac{(D_0 - D_1)}{D_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中： $R_2$ 为有机物去除率； $D_0$ 为模拟废水的初始COD， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $D_1$ 为冰融水的COD， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

在实验过程中，首先，自制高盐高浓度有机物模拟废水和有机玻璃容器；然后，分别取2 000 mL不同浓度的模拟废水置于可控温冰箱中，分析结冰率、冷冻温度、初始浓度(盐浓度和COD)和冷冻接触面积4个因素对高盐高有机物废水的脱盐和去除有机物的影响；将上层冰置于常温下融化，测定上层冰融水的盐浓度与COD，从而计算得到脱盐率和有机物去除率；最后，对特定浓度的模拟废水和实际化工废水通过多级冷冻的方式进行了脱盐和去除有机物的研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结冰率对上层冰融水脱盐率和有机物去除率的影响

有研究<sup>[15]</sup>表明，结冰率会影响固液两相中介质的传递，从而影响脱盐率和有机物去除率。为探究结冰率的影响，在冷冻温度为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、冷冻接触面积为 $200\text{ cm}^2$ 、初始盐浓度为 $8\ 000.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始COD为 $2\ 000.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验条件下，得到模拟废水上层冰融水的脱盐率和有机物去除率随结冰率的变化，如图2所示。由图2可知，当结冰率从14%增长到66%时，脱盐率可从86.3%降低至48.1%，表明上层冰融水的脱盐率随结冰率的增大而减小；当结冰率从12.5%增长到66%时，有机物的去除率从57.3%降低至21.0%，表明上层冰融水中有机物去除率的变化规律与脱盐率相似，均随结冰率的增大而减小。其原因为：一方面，在高盐高有机物废水结晶过程中，分子从界面向冰体的扩散速度比热从冰体向界面的传递速度更快，促进了树枝状生长<sup>[18]</sup>，从而容易形成较多的枝状冰晶(图3)，且呈现柔软的性质<sup>[19-20]</sup>；另一方面，随着结冰率的增加，下层水溶液中的盐浓度和COD越来越大，枝状冰晶末端的缝隙就更容易捕获到溶液中的盐和有机物，从而导致上层冰中的盐浓度和COD越来越高<sup>[21]</sup>。因此，在后续实验过程中的结冰率均设置为50%。

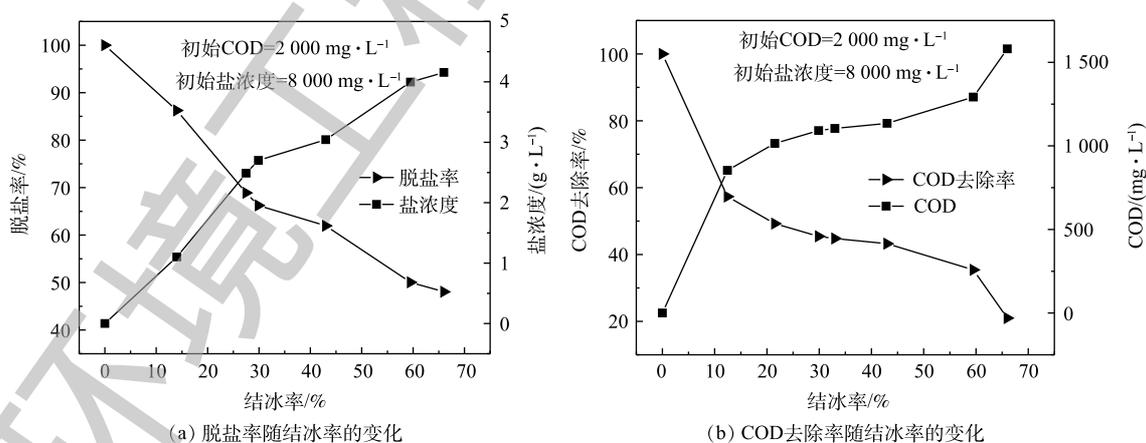


图2 结冰率对脱盐率和有机物去除率的影响

Fig. 2 Effect of icing rate on the removal efficiencies of salinity and organic matter

## 2.2 冷冻温度对上层冰融水脱盐率和有机物去除率的影响

根据 NaCl 的两元相图和结晶的原理, 冷冻温度必须低于冰的成核温度才会使其发生结晶, 但是当温度低于共晶温度时, 溶液需要大面积散发潜热, 此时, 大部分冰晶开始呈枝状结构生长, 下层溶液开始析出结晶氯化钠, 从而影响污染物在冰与水之间的分配, 各种溶液均存在着与之相对应的有效冷冻温度和最佳冷冻温度<sup>[22]</sup>。本研究在模拟废水的初始盐浓度为  $8\ 000.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、COD 为  $2\ 000.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、冷冻接触面积为  $200\ \text{cm}^2$ 、结冰率为 50% 的条件下, 分别设置  $-5$ 、 $-8$ 、 $-12$ 、 $-15$ 、 $-18\ ^\circ\text{C}$  5 个温度梯度, 探究了冰冻温度对上层冰融水脱盐率和有机物去除率的影响(图 4)。如图 4 所示, 当温度从  $-18\ ^\circ\text{C}$  升至  $-5\ ^\circ\text{C}$  时, 脱盐率从 60.2% 升至 86.6%, 有机物去除率从 42.3% 升至 55.7%, 脱盐率和有机物去除率均随冷冻温度的升高而升高。分析高盐高有机物废水的冷冻过程可知: 一方面, 冷冻温度越低结冰速率越快, 此时, 液相与固/液两相界面之间水分子的含量差将会增大, 从而加速了水分子由液相向固/液两相界面的迁移, 一旦这个速率大过盐分和有机物从固/液两相界面向液相迁移的速度, 盐分和有机物分子就会被截留在冰晶内, 从而导致脱盐率和有机物去除率降低; 另一方面, 当冷冻温度降低时, 脱盐速率将会随之加快。因此, 综合脱盐率和脱盐速率 2 个方面的影响, 后续研究的冷冻温度设置为  $-18\ ^\circ\text{C}$ 。



(反应条件: 温度为  $-18\ ^\circ\text{C}$ ; 初始盐浓度为  $8\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 初始 COD 为  $2\ 000.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

图 3 冰体表面的枝状冰晶

Fig. 3 Dendritic ice crystals on the surface of ice

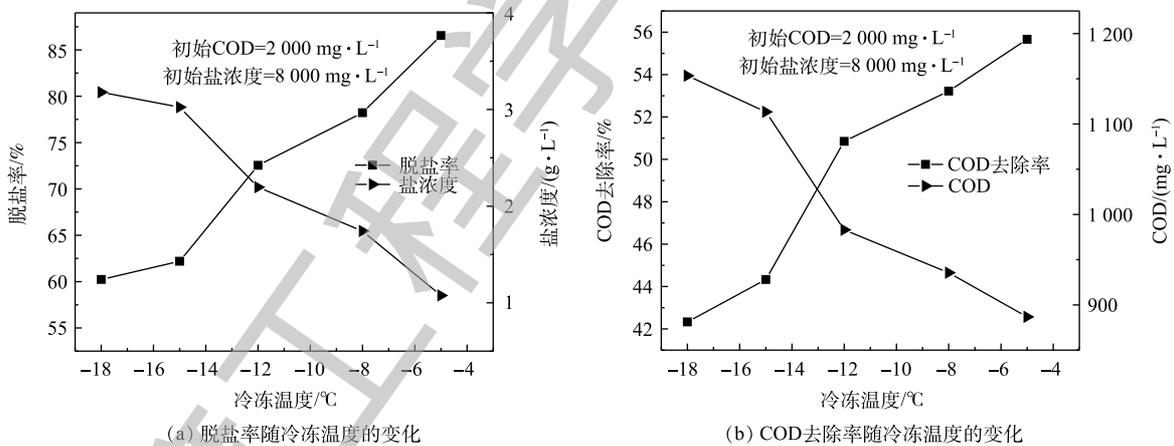


图 4 冷冻温度对脱盐率和有机物去除率的影响

Fig. 4 Effect of freezing temperature on the removal efficiencies of salinity and organic matter

## 2.3 初始盐浓度和初始 COD 对上层冰融水脱盐率和有机物去除率的影响

为了探究初始盐浓度和初始 COD 对高盐高浓度有机废水的脱盐率和有机物去除率影响。本研究在冷冻温度为  $-18\ ^\circ\text{C}$ 、结冰率为 50%、冷冻接触面积为  $200\ \text{cm}^2$  的条件下, 设计了不同初始盐浓度 ( $8\ 000\sim 20\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和 COD ( $2\ 000\sim 8\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的浓度梯度, 初始盐浓度和初始 COD 对脱盐率和有机物去除率的影响结果如图 5 所示。由图 5 可知, 初始盐浓度和初始 COD 对冷冻结晶工艺脱盐和去除有机物有很大的影响。当固定初始 COD 为  $2\ 000.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 初始盐浓度从  $8\ 000.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  上升到  $20\ 000.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 脱盐率从 60.2% 下降至 48.4%, 有机物去除率从 42.3% 下降至 24.3%; 当固

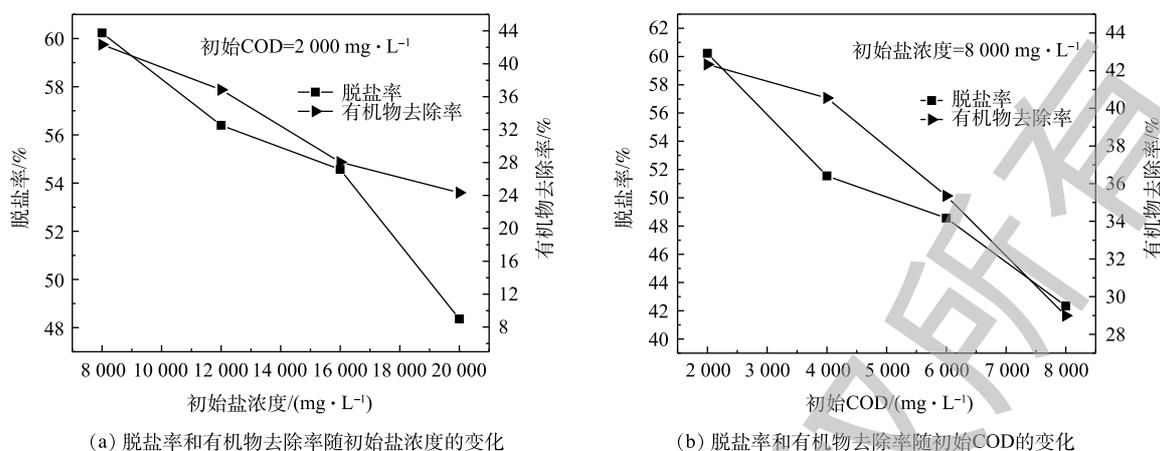


图5 初始盐浓度和初始COD对脱盐率和有机物去除率的影响

Fig. 5 Effect of initial salt concentration and COD on the removal efficiencies of salinity and organic matter

定初始盐浓度为  $8000.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，在初始COD为  $2000.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时，脱盐率和有机物去除率分别可达到  $60.2\%$  和  $42.3\%$ ，当初始COD升高至  $8000.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时，脱盐率和有机物去除率分别下降至  $42.3\%$  和  $29.0\%$ 。这是因为：当初始盐浓度和初始COD升高时，溶液的黏度升高，扩散系数降低，这将导致二次结晶和微小冰晶的形成；同时，含盐量和COD越高，形成的冰晶颗粒就会越小，表面积就越大，进而导致冰体中包裹的溶质越多，最终导致脱盐率和有机物去除率越低<sup>[23]</sup>。

#### 2.4 冷冻接触面积对上层冰融水脱盐率和有机物去除率的影响

为了探究在相同水样体积 ( $2000 \text{ mL}$ ) 下，冷冻接触面积是否对脱盐率和有机物去除率产生影响，将毛巾包裹自制有机玻璃容器，使水样自上表面结晶。在冷冻温度为  $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，结冰率为  $50\%$  的条件下，分别设置  $150 \text{ cm}^2$  和  $200 \text{ cm}^2$  2个冷冻接触面积，探究不同初始COD和初始盐浓度下，冷冻接触面积对脱盐率和有机物去除率的影响(图6)。如图6所示，在不同初始COD和初始盐浓度下，均有类似的实验结果：接触面积为  $200 \text{ cm}^2$  下的脱盐率和有机物去除率均略高于接触面积为  $150 \text{ cm}^2$  下脱盐率和有机物去除率，这说明冷冻接触面积也是影响脱盐率和有机物去除率的主要因素。其原因可能为：随着温度的降低，溶液需要散发大量的潜热，当接触面积较大时，有足够的面积进行散热；但当接触面积较小时，冰晶将会形成枝状结构，并会不断产生新的分支，且分支末端的缝隙很容易捕获溶液中的杂质，从而导致脱盐率和有机物去除率下降。

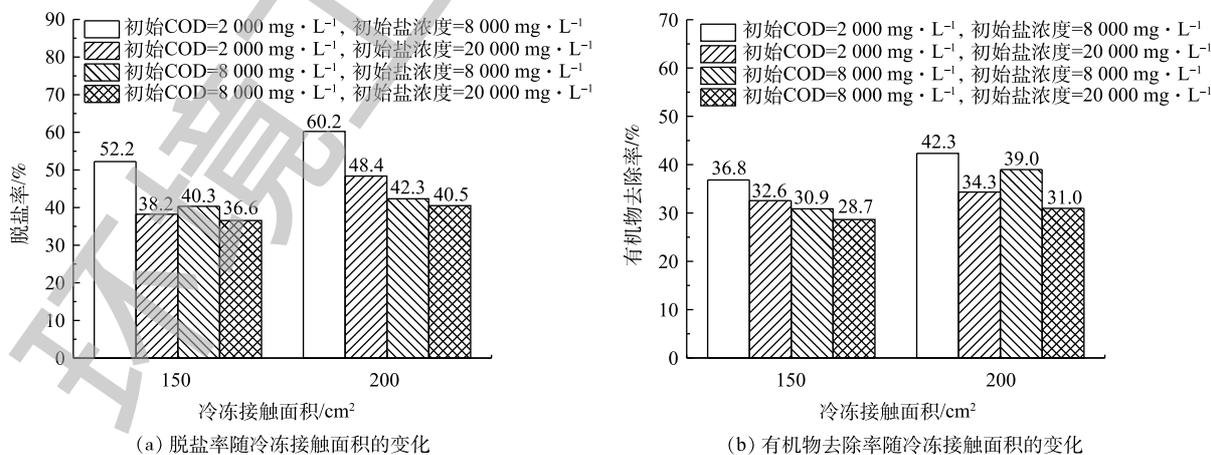


图6 冷冻接触面积对脱盐率和有机物去除率的影响

Fig. 6 Effect of frozen contact area on the removal efficiencies of salinity and organic matter

## 2.5 多级冷冻处理模拟高盐高浓度有机废水

根据《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)对化工企业的要求,化工企业排入设置二级污水处理厂的城镇排水系统的污水应执行三级标准, COD 的限值为  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外,以生化系统为主体的污水处理站的进水盐分极限浓度约为  $4\,000.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[10]</sup>,盐分过高将导致微生物死亡,从而导致污水处理站难以运行。本研究在冷冻温度为  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,结冰率为 50% 的条件下,采用多级冷冻结晶的工艺,处理初始盐浓度为  $8\,000.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始 COD 为  $8\,000.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的高盐高浓度模拟有机废水,结果如图 7 所示。由图 7 可知,溶液中的含盐量在二级冷冻便降低为  $2\,899.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,满足生化工艺废水处理技术中对含盐量的极限要求,在四级冷冻后,溶液中的含盐量下降为  $516.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,去除率为 93.5%;同时,溶液中的 COD 在 4 级冷冻后下降为  $240.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,去除率为 97.0%,满足化工企业的接管要求。

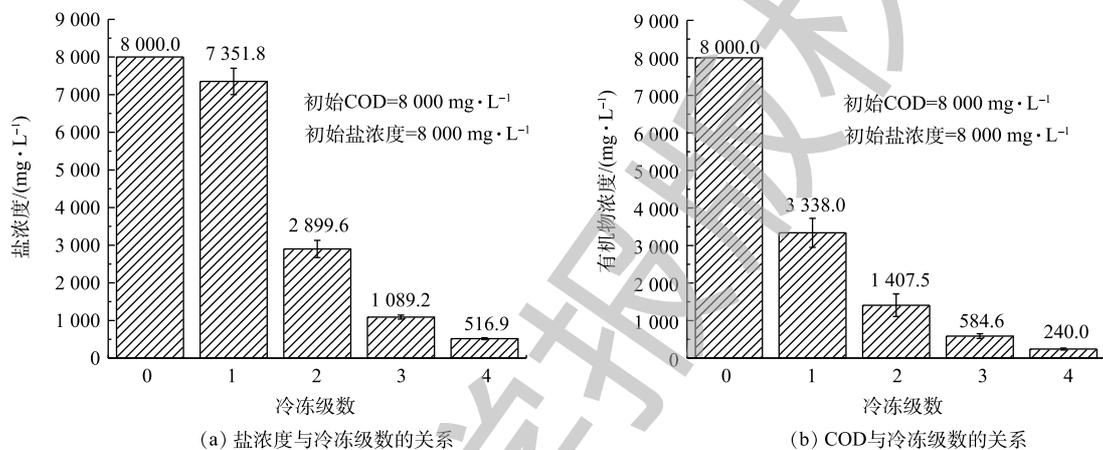


图 7 多级冷冻处理模拟废水的盐分和有机物的变化

Fig. 7 Changes of salinity and organic matter in simulated wastewater treated by multi-stage freezing method

## 2.6 多级冷冻处理实际化工废水

与实际废水相比,模拟废水具有成分复杂,含有多种离子、有机成分和无机成分的特点,为探究多级冷冻工艺对实际废水的除有机物和脱盐效率,本实验在多级冷冻去除模拟高盐高浓度有机废水的基础上,选用江苏连云港某化工企业实际废水为研究对象,在实验室条件下,对其进行多级冷冻处理。该废水的水质指标、执行标准和标准限值如表 1 所示。

根据《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)对化工企业废水的接管要求,采用多级冷冻结晶的工艺对该化工厂废水进行处理,盐分和有机物的去除情况如图 8 所示。由图 8 可知,该化工废水的初始 COD 高达  $55\,690.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,初始盐浓度高达  $54\,648.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 NaCl 计),属于高盐高浓度有机废水。根据表 1 出水标准限值,在 5 级冷冻后,盐浓度即小于  $4\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,达到生化处理有机物的要求,脱盐率为 96.2%,在 6 级冷冻后盐浓度低达  $983.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 NaCl 计),此时脱盐率为 98.2%。COD 在 6 级冷冻后满足化工企业排入市政管道的要求,浓度为  $491.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,有机物去除率达到 99.1%。

表 1 某化工废水的水质指标

Table 1 Water quality indicators of chemical wastewater

水质指标	浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	执行标准	标准限值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
COD	55 690.0	污水综合排放标准 (GB 8978-1996)	500
含盐量	54 648.9	—	4 000
氨氮	75.6	—	8
总氮	290.4	—	20

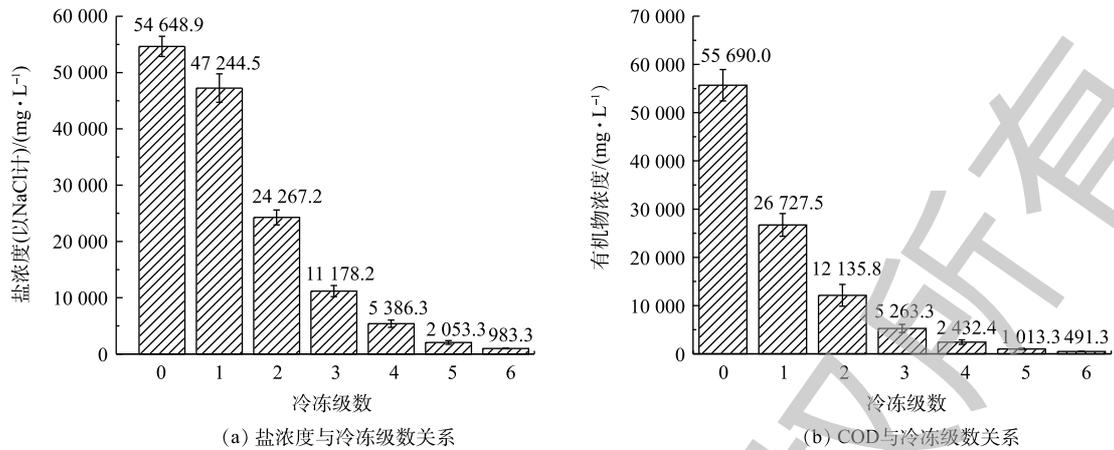


图8 多级冷冻处理实际化工废水的盐分和有机物变化

Fig. 8 Changes of salinity and organic matter in actual chemical wastewater treated by multi-stage freezing method

2.7 冷冻脱盐、去除有机物的机理

图9为NaCl溶液的二元相图，显示了氯化钠溶液中各物相之间相互联系和转化的规律<sup>[15]</sup>。其中E点为NaCl溶液的共晶点，共晶温度为-21.2℃，共晶浓度为22.4%。把处于M点的盐溶液放置在低温条件下(-18℃)，当溶液温度到达T<sub>C</sub>后，溶液开始析出冰，继续下降温度，液相组成沿着AE曲线由C点向E点变化，当温度到达T<sub>E</sub>后，将从液相中按E点组成中NaCl和水的比例同时析出NaCl晶体和冰晶，此时，系统处于三相(冰、盐水、NaCl)共存点<sup>[24-25]</sup>。根据以上结果与讨论，提出了冷冻脱盐、去除有机物的机理，如图10所示。结冰是一种从液相变为固相的过程，主要可以分为2个阶段<sup>[26-27]</sup>：一是晶核形成的阶段，结冰过程开始；二是新相生长阶段，此时晶核长大成为冰晶。在高盐高浓度有机废水结冰过程中，两相界面处的水分子会在氢键的作用下缔结析出，附着在冰层下表面冰冻结成冰。同时，由于结冰过程有排斥盐分和有机物的效应，盐分和有机物会从上层冰体中迁移至下层溶液中，而水分子在浓度差的推动下，不断朝两相界面处扩散<sup>[28]</sup>，从而导致上层冰体中的盐浓度和有机物浓度不断降低。

2.8 冷冻结晶工艺对废水中其他水质指标去除效果的探索

冷冻结晶工艺除对废水中的有机物和盐分有分离效果外，对废水中的其他污染物也有效果。RODRIGUEZ等<sup>[29]</sup>对含有不同浓度的硝酸盐和磷酸盐废水进行冷冻净化处理，结果表明冷冻净化

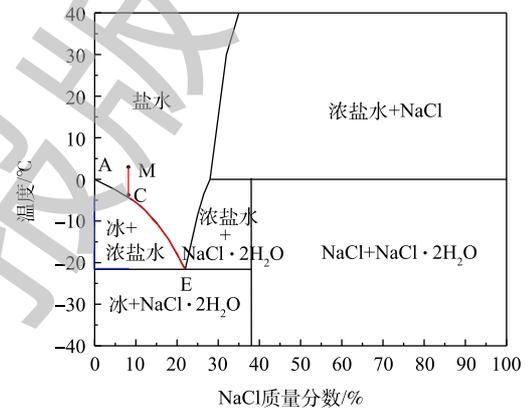


图9 NaCl溶液的两元相图

Fig. 9 Binary phase diagram of sodium chloride solution

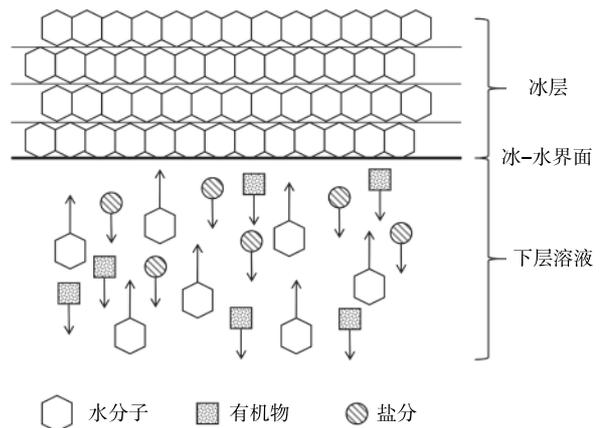


图10 冷冻过程中水分子、有机物、盐分的迁移模型  
Fig. 10 Migration model of water molecules, organic matter and salt during freezing

技术对这2种污染物的去除率均可达到99%以上。郝利娜等<sup>[30]</sup>通过室内冷冻实验,分析了冷冻法对生活污水中的有机物和氨氮的效果; MARTINEZ等<sup>[31]</sup>研究了冷冻净水法对高 $\text{Cr}^{3+}$ 含量的制革废水的净化效果。本实验初步探究了冷冻结晶工艺是否对废水中的氨氮和总氮有去除效果,实验结果如图11所示。由图11可知,冷冻结晶对废水中的总氮和氨氮去除效果明显,该废水的初始氨氮浓度为 $75.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,在3级冷冻后,氨氮浓度降低为 $5.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,在4级冷冻后,降低为 $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,去除率达到97.3%;初始总氮浓度为 $290.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,在4级冷冻后,去除率为95.1%,达到 $14.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。可见在4级冷冻结晶后,上层冰融水的氨氮和总氮浓度即可满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级B的要求。

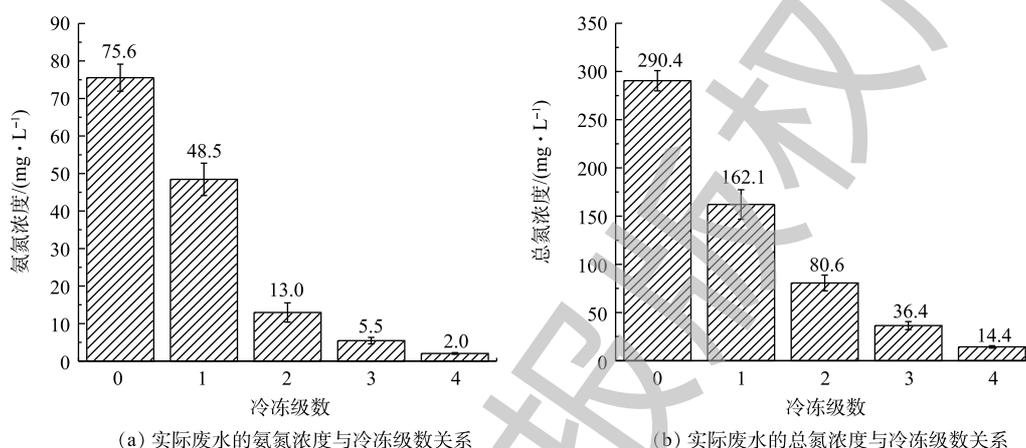


图 11 多级冷冻处理实际化工废水的氨氮和总氮变化

Fig. 11 Changes of ammonia nitrogen and total nitrogen in actual chemical wastewater treated by multi-stage freezing method

### 3 结论

1) 冷冻温度、初始盐浓度、初始 COD、结冰率和冷冻接触面积均会影响有机物去除率和脱盐率。冷冻温度越低,冷冻速度变快,但脱盐率和有机物去除率下降;随着冷冻时间的增加,结冰率变大,但是脱盐率和有机物去除率随之下降;初始盐浓度或初始 COD 越高,脱盐和有机物去除效果越差;体积相同的水样,当冷冻接触面积越大时,脱盐率和有机物去除率随之越高。

2) 多级冷冻工艺去除模拟高盐高浓度有机废水和实际化工废水中的有机物和盐分都有明显的效果。初始 COD 为  $8\ 000.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始盐浓度为  $8\ 000.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的模拟废水在 4 级冷冻后脱盐率为 93.5%,有机物去除率为 97.0%,可满足接管要求。初始 COD 为  $55\ 690.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,初始盐浓度为  $54\ 648.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 NaCl 计)的实际化工废水在 6 级冷冻后, COD 降至  $491.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,有机物去除率为 99.1%,盐浓度降为  $983.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 NaCl 计),脱盐率为 98.2%,可满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)对化工企业废水的接管要求。

3) 冷冻结晶工艺除对有机物和盐分有去除效果外,对废水中的氨氮和总氮也有去除效果。

4) 鉴于冷冻结晶工艺良好的脱盐和有机物去除效果,因此,可以考虑将冷冻结晶技术作为污水处理厂预处理工艺,去除盐分和降低有机物负荷。

### 参考文献

- [1] 周海云,姜伟立,徐晨,等.机械蒸汽再压缩技术处理阿斯巴甜生产废水的研究[J].*工业水处理*,2017,37(9):60-63.
- [2] 何睦盈,张亚峰.冷冻脱硝-纳滤-热泵蒸发技术处理高盐废水[J].*给水排水*,2013,39(11):60-63.

- [3] 贾萌, 杨郭, 袁基刚, 等. 膜组合工艺处理工业园区含盐废水中试研究[J]. 中国给水排水, 2018, 63(11): 101-104.
- [4] 姜超, 隋倩雯, 陈梅雪, 等. 耐盐复合菌剂强化生物工艺处理高盐废水的快速启动[J]. 环境工程学报, 2017, 11(7): 3929-3935.
- [5] GUO Z, DING W D, LIU X W, et al. Two-dimensional black phosphorus: A new star in energy applications and the barrier to stability[J]. *Applied Materials Today*, 2019, 14: 51-58.
- [6] 冯叶成, 占新民, 文湘华, 等. 活性污泥处理系统耐含盐废水冲击负荷性能[J]. 环境科学, 2000, 21(1): 106-108.
- [7] AL-SAHALI M, ETTOUNEY H. Developments in thermal desalination processes: Design, energy, and costing aspects[J]. *Desalination*, 2007, 214(1/2/3): 227-240.
- [8] 任晓晶. 澳大利亚煤层气产出水脱盐处理方法[J]. 天然气工业, 2012, 32(6): 78-81.
- [9] 郭海燕, 徐成燕, 俞彬. 石化行业高含盐废水的分盐零排放中试及应用[J]. 中国给水排水, 2018, 34(7): 99-102.
- [10] 操家顺, 马宏伟, 李超, 等. 印染废水电渗析脱盐中试及影响因素[J]. 净水技术, 2015, 34(2): 20-25.
- [11] WELGEMOED T J, SCHUTTE C F. Capacitive deionization technology: An alternative desalination solution[J]. *Desalination*, 2005, 183(1/2/3): 327-340.
- [12] 龙国庆. 燃煤电厂湿法脱硫废水蒸发结晶处理工艺的选择[J]. 中国给水排水, 2013, 29(24): 5-8.
- [13] 梁宏旭, 赵新坤, 宋彬, 等. 改性活性炭毡电吸附污水中的 $Zn^{2+}$ [J]. 中国环境科学, 2018, 38(4): 1336-1345.
- [14] 李彬, 王志伟, 安莹, 等. 膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究[J]. 环境科学, 2014, 35(2): 643-650.
- [15] 唐奕, 周建飞, 廖学品, 等. 冷冻法脱除制革废水中的中性盐[J]. 中国皮革, 2017, 46(3): 6-11.
- [16] 何晶晶, 赵有亮, 郝丽萍, 等. 模拟废水高温厌氧消化出水中SMP的特性研究[J]. 中国环境科学, 2010, 30(3): 315-321.
- [17] 崔爱玲, 赵朝成, 安宁, 等. 电场法处理模拟含盐废水研究[J]. 环境工程, 2016(s1): 18-22.
- [18] WEEKS W F, ACKLEY S. The growth, structure and properties of sea ice[M]//NORBERT Untersteiner. *The Geophysics of Sea Ice*. New York: Plenum Press, 1986: 9-164.
- [19] HASAN M, ROTICH N, JOHN M, et al. Salt recovery from wastewater by air-cooled eutectic freeze crystallization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 192-200.
- [20] GUO Z, CUI K P, ZENG G M, et al. Silver nanomaterials in the natural environment: An overview of their biosynthesis and kinetic behavior[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 1325-1336.
- [21] YU T, MA J, ZHANG L Q. Factors affecting ice crystal purity during freeze concentration process for urine treatment[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2007, 14(5): 593-597.
- [22] GUO Z, CHEN G Q, ZENG G M, et al. Determination of inequable fate and toxicity of Ag nanoparticles in phanerochaete chrysosporium biofilm system through different sulfide sources[J]. *Environmental Science Nano*, 2016, 3(5): 1027-1035.
- [23] 左武, 周尤超, 葛仕福, 等. 高含盐有机废液热处理技术研究进展[J]. 环境工程, 2018, 36(4): 47-51.
- [24] VRBKA L, JUNGWIRTH P. Brine rejection from freezing salt solutions: a molecular dynamics study[J]. *Physical Review*

- Letters, 2005, 95(14): 148501.
- [25] WANG P, CHUNG T S. A conceptual demonstration of freeze desalination-membrane distillation (FD-MD) hybrid desalination process utilizing liquefied natural gas (LNG) cold energy[J]. *Water Research*, 2012, 46(13): 4037-4052.
- [26] HOBBS P V. Ice physics[J]. *Physics Today*, 1975, 28(11): 71-72.
- [27] LORAIN O, THIEBAUD P, BADORC E, et al. Potential of freezing in wastewater treatment: Soluble pollutant applications[J]. *Water Research*, 2001, 35(2): 541-547.
- [28] 张岩. 乌梁素海结冰过程中污染物迁移机理及其应用研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2012.
- [29] RODRIGUEZ A. Application of freezing crystallization phenomena in wastewater treatment: Removal of nitrates, phosphates, surfactants and alcohols[C]//The Chemical Industry and Engineering Society of China. CHISA 2004: 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, 2004: 7295-7303.
- [30] 郝利娜, 张维佳. 自然冷冻法处理生活污水的研究初探[J]. 中国科技信息, 2007(23): 18-19.
- [31] MARTINEZ G S, MARTINEZ V, BULBULIAN S. Chromium(VI) separation from tannery wastes utilizing hydrotalcites[J]. *Separation Science and Technology*, 2005, 39(3): 667-681.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Treatment performance and mechanism of high-salt and high-concentration organic wastewater using multi-stage freezing technology

LI Xiaoyang, CUI Kangping\*, XI Mufan, XU Kaijie, GUO Zhi, CHEN Yihan, XU Weiyi

College of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

\*Corresponding author, E-mail: cuikangping@163.com

**Abstract** In this study, the factors affecting the treatment of simulated high-salt and high-concentration organic wastewater by freezing technique were firstly explored, and the multi-stage freezing method was used to treat the simulated and actual wastewater. The results showed that when other factors were fixed, the higher the icing rate was, the lower the removal efficiencies of organic and salinity were, the lower the freezing temperature was, the lower the removal efficiencies of organic and salinity were, the removal efficiencies of organic and salinity decreased with the increase of the initial salt concentration or COD value, the larger the frozen contact area was, the higher the removal efficiencies of organic and salinity were. For the simulated wastewater with initial COD of 8 000.0 mg·L<sup>-1</sup> and initial salt concentration of 8 000.0 mg·L<sup>-1</sup>, four-stage freezing could reduce COD and salt content to 240.0 mg·L<sup>-1</sup> and 516.9 mg·L<sup>-1</sup>, respectively, and the corresponding removal efficiencies were 97.0% and 93.5%. For the actual chemical wastewater with initial COD of 55 690.0 mg·L<sup>-1</sup> and initial salt concentration of 54 648.9 mg·L<sup>-1</sup> (as NaCl), six-stage freezing could reduce COD and salt content to 491.3 mg·L<sup>-1</sup> and 983 mg·L<sup>-1</sup>, respectively, and the corresponding removal efficiencies were 99.12% and 98.20%, which could meet the requirements of municipal pipe network. This study provides a new way for the treatment of high salt and high concentration organic wastewater.

**Keywords** multi-stage freezing; desalination; organic matter; simulated wastewater; chemical wastewater; removal mechanism