

工业过程

节水减排方法与技术 ——维生素 C 生产为例

The Method and Technology of Water Saving and
Emission Reduction in Industrial Production
A Case of Vitamin C Production

乔琦 刘景洋 孙启宏 孙晓明 著

中国环境出版社

工业过程节水减排方法与技术

——维生素 C 生产为例

乔 琦 刘景洋 孙启宏 孙晓明 著

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

工业过程节水减排方法与技术: 维生素 C 生产为例/乔琦等著. —北京: 中国环境出版社, 2015.1

ISBN 978-7-5111-2222-3

I. ①工… II. ①乔… III. ①工业用水—节约用水
②工业废水—废水处理 IV. ①TU991.64 ②X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 016260 号

出版人 王新程
责任编辑 孟亚莉
文字编辑 陈雪云
责任校对 尹芳
封面设计 岳帅

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112735 (环评与监察图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2016 年 12 月第 1 版
印 次 2016 年 12 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 8
字 数 180 千字
定 价 28.00 元



【版权所有。未经许可，请勿翻印、转载，违者必究。】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本社更换

著作委员会

主任: 乔琦

副主任: 刘景洋 孙启宏 孙晓明

委员: (以姓氏拼音为序)

程滕 江程斌 李静 卢庆治

孟立红 谢明辉 邢杨 张晨牧

张娜 周潇云

前 言

水是生命之源、生产之要、生态之基，是人类生存发展不可或缺的重要资源。我国地域辽阔，但水资源的自然状况并不尽如人意，首先是我国人均水资源拥有量只有世界平均水平的 1/4 左右，其次是水资源分布很不平衡，不少城市面临缺水甚至严重缺水的困境。然而，由于水环境的污染导致的水质型缺水更为严重，据《2015 中国环境状况公报》显示，全国 967 个国控地表水监测断面 I 至 III 类、IV 至 V 类、劣 V 类水质断面分别占 64.5%、26.7% 和 8.8%，水污染污染防治形势严峻。与此同时，国内企业新鲜水单耗、废水单排与工业发达国家相比存在很大的差距，能源、石油化工、造纸、制药和食品等工业生产过程，在不断消耗新鲜水的同时，还产生大量的废水，造成水资源消耗的恶性循环，使环境问题持续恶化。面对严峻形势，实现水资源和水环境可持续发展已成为推动我国经济社会可持续发展的当务之急。

一百多年来，水污染的性质随着经济、社会的进步不断变化，水污染防治也经历了不同的阶段，目前已经进入全面考虑供水、用水、排水、废水处理与回用等全生命周期的革新时期，以满足绿色发展的要求。首先，要控制需求，节水优先，不但可以大大缓解水资源短缺问题，而且可以减少废水排放量，减轻水污染。其次，应重视源头削减，把减少污染产生放在优先地位，在工业生产中大力推行清洁生产和循环经济，提高资源和能源的利用率，把污染消除在生产过程中。同时，还要多渠道开源，重视非传统水资源的开发利用，对废水不仅要进行无害化处理，还要实现再生与回用，采用恰当的技术回收废水中的资源和能源，努力实现污水、废水的资源化和能源化。本书着眼于工业废水的源头削减、过程控制和再生回用，系统介绍了工业供、排水系统优化方法和节水减排技术，同时依托近年来的研究成果介绍了玫瑰图水网络优化方法和维生素 C 生产过程节水减排清洁生产技术的典型案例，通过科学管理、水网优化和技术改进，有效提高了资源利用率，减少了污染排放，实现了工业生产过程的节水减排，为相关行业管理和技术改进提供了有益经验，也为我国水资源可持续管理和国家可持续发展战略的实施提供了技术支持。

本书汇集了国家水体污染控制与治理科技重大专项“辽河流域重化工业节水减排清洁

生产技术集成与示范研究(2009ZX07208-002)”,课题“制药行业节水减排清洁生产关键技术研究(2009ZX07208-002-006)”子课题和国际科技合作项目“石化和制药行业节水减排技术合作研究(2010DFB90590)”的主要研究成果。全书分为上、下两篇,上篇以理论、方法和技术介绍为主,其中第1章介绍了水系统优化的主要方法、技术及原理,由谢明辉、张娜和卢庆治执笔;第2章分析了当前水系统优化方法存在的技术瓶颈,进而针对上述问题提出了玫瑰图水网络优化方法,由孟立红、李静和程滕执笔;第3章介绍了废水再生处理的主要技术、适用范围和技术参数,由乔琦、孙启宏和江程斌执笔;下篇主要是水系统优化方法和技术的应用案例,其中第4章以维生素C生产过程为例介绍了玫瑰图水网络优化方法的应用,由刘景洋、邢杨、孟立红和周潇云执笔;第5章分析了维生素C生产过程的产、排污情况,介绍了维生素C生产过程节水减排清洁生产技术的应用效果,由孙晓明和张晨牧执笔。

本书在撰写过程中得到了环境保护部水专项管理办公室、辽宁省环境保护厅、水专项河流主题组、辽河项目组的大力支持,参考了大量文献资料,在此对有关单位、专家和文献作者表示衷心的感谢。由于作者水平有限,受时间和资源限制,错漏之处在所难免,恳请读者指正。

作者

2015年12月于北京

目 录

上篇 技术篇

第 1 章 水系统优化方法与技术	3
1.1 水夹点技术	4
1.2 数学规划法	17
1.3 混沌优化及其他方法概述	24
参考文献	27
第 2 章 玫瑰图水网优化方法	30
2.1 水源与水阱的确定	30
2.2 玫瑰图的形成	36
2.3 废水资源化处理玫瑰图的规范化应用	38
2.4 基于水夹点技术的玫瑰图水网优化方法	41
参考文献	45
第 3 章 废水再生处理技术	46
3.1 工业废水再生处理概况	46
3.2 工业废水的物理再生处理技术	52
3.3 工业废水的化学再生处理技术	54
3.4 工业废水的物理化学再生处理技术	57
3.5 工业废水的生物再生处理技术	63
参考文献	67

下篇 应用篇

第 4 章 维生素 C 生产过程水资源系统优化	71
4.1 VC 生产发展状况	71
4.2 企业用水现状	74
4.3 企业用水系统水源与水阱分析	79
4.4 各水源的玫瑰图分析	82
4.5 优化效益评估	90

参考文献.....	91
第 5 章 维生素 C 生产过程节水减排技术	92
5.1 VC 生产污染物排放与控制状况.....	92
5.2 发展趋势及展望.....	95
5.3 无机陶瓷膜高效分离古龙酸钠技术.....	96
5.4 制药凝结水原位再生技术.....	100
5.5 双极膜电渗析制备古龙酸技术.....	109
参考文献.....	112
附录	115

— 上 篇 —

技 术 篇

第1章 水系统优化方法与技术

我国是一个水资源匮乏的国家,人均水资源占有率仅为世界平均水平的 1/4 左右,与此同时,国内企业新鲜水单耗、废水单排与工业发达国家相比存在很大的差距。例如,我国生产 1 t 乙烯所需的水相当于日本或美国的 3~6 倍。随着水资源日益匮乏、新鲜水费用不断上升、污水处理费用不断提高以及污水排放要求越来越严,研究如何有效地减少新鲜水的用量及减少污水的排放量变得非常必要^[1]。

化学工业、制药工业、石油化工、炼油工业、造纸等现代过程工业,在无限度消耗新鲜水的同时,还不断产生大量的废水,造成水资源消耗的恶性循环,使环境问题持续恶化。随着社会对水资源问题和环境问题的日益关注,企业新鲜水消耗成本和废水处理成本不断升高,迫使企业不断改进工艺以减少新鲜水消耗和废水排放。但常规的节水策略,主要采用直观的定性分析,通常着眼于单个单元操作或者局部用水系统^[2]。传统用水系统中各个用水单元分别采用新鲜水,使用后的水集中排入水处理系统,处理后排放到自然水体中。传统用水模式没有考虑到水质的差别,全部使用新鲜水供水。一个用水单元的出水可能完全满足另一个用水单元的入水要求,具有梯级利用潜力。此外,所有污水合股统一进入污水处理系统,使简单污水复杂化,加大了污水处理难度。基于此原因,国内外对节水减排进行了更为深入系统的研究,研究内容由单一节水、水循环利用技术向系统集成和优化扩展。

水系统的集成优化技术是 20 世纪 80 年代出现,到 90 年代中期发展起来的可实现用水系统节水减排的重要新方法。水系统集成优化,即从系统工程的角度出发,将整个用水系统作为一个有机整体进行综合考虑,对用水系统中各种污废水的回用、再生、循环的所有可能性或者机会进行综合考虑,采用过程系统集成的原理和技术对水网系统进行优化,按品质需求逐级用水,尽最大可能提高水系统的重复利用率,使用水系统的新鲜水消耗量和废水的排放量同时达到最小。水网系统集成技术主要采用废水直接回用、废水再生回用和废水再生循环三种基本方式及其组合方式对水系统进行合理分配和高效利用。具有代表性的水网系统集成技术有水夹点技术、数学规划方法等。

1.1 水夹点技术

1.1.1 水夹点技术的起源与发展

夹点技术 (Pinch Technology) 最早是由 Linnhoff March 提出的换热网络合成技术。后来, 由于传热和传质过程的类似性, 夹点技术的基本原理也扩展用于新鲜水和废水的减量。1989 年, El-Halwagi 和 Manousiouthaki^[3]在换热网络思想的基础上提出了质量交换网络的概念之后, 1994 年, Wang 和 Smith^[4]将质量交换网络概念运用到废水最小化问题中, 首次提出了“水夹点”的概念, 将水减量问题当成系统物流和水流间的传质问题, 并将其应用到用水网络设计工作中, 取得了很大的节水效果。

自从 Wang 和 Smith 提出水夹点技术以来, 水夹点技术得以快速地发展并逐渐成熟起来。Wang 和 Smith 提出的水夹点技术有一个重要特点, 那就是用于各个用水过程的水流量不会因水流入口浓度的变化而变化。针对上述水流量的限制, Wang 和 Smith^[5, 6]提出了在流量约束条件已确定的情况下, 通过水回用来实现工业过程中废水最小化设计; 考虑到来自多个新鲜水源和操作中不同质量的水损失, 先前的方法在考虑这些约束条件后得到了改进, 并介绍了基于局部循环和分解新鲜水流计划的设计方法, 建立了一个新的水流体系。

1996 年, Paul Tripathi^[7]指出, 夹点技术在传质和传热方面是分析过程集成潜能的一个有效工具, 并有效地将夹点技术应用用于一个造纸厂的废水最小化设计。同年, Polly 和 Polly^[8]指出部分改变用水过程的设计将会大大提高水的重复利用率。通过将两个过程进行混合后使水源线移动而导致水夹点相应的移动, 这样就解决了用水“瓶颈”; 并提出了使用此方法的一个重要准则: 当用水过程中杂质携带量达到最大时, 新鲜水消耗量最小。

1995 年, Kuo 和 Smith^[9]提出了一种图解方法, 这种方法的特点在于能够在新鲜水供给线上确定袋线, 并在不同袋线的位置上创建中水道。该方法存在过程单元被分割的可能。

Feng 和 Seider^[10]提出了水网络的新结构和设计方法, 这种新结构运用了一个或更多的中水道以简化网络, 并成功地进行了单杂质水网络的设计。此后, Wang^[11]等又提出了具有一个中水道的多杂质水网络的设计方法, 该方法设计的水网络具有结构简单、易于控制的特点, 但设计精度不足。

王东明及杨凤林等^[12]提出了一种具有中水道的网络设计方法, 这种具有中水道的用水网络能明显减少新鲜水的消耗, 并简单易行。

王东明等^[13]分析了不同类型设计方法的优缺点, 强调了多种方法综合运用的重要性。李英和姚平经^[14]采用水夹点分析与数学规划相结合的方法进行了用水网络优化设计。

总体上说,水夹点技术是一项非常好的水系统优化分析工具。采用水夹点技术分析水系统,可以了解各个用水过程之间水的回用和循环,评估得到潜在的水回用和水循环路径,为水循环利用提供指导。

1.1.2 水夹点技术的基本原理

一般来说,从一个用水单元出来的废水如果在浓度、腐蚀性等方面满足另一个单元的进口要求,则可为其所用,从而达到节约新鲜水的目的。这种废水的重复利用是节水工作的主要着眼点。

在图 1-1 所示的用水单元中,物料通过与水接触达到净化的目的。这个过程可以用图 1-2 所示的负荷—浓度 ($M-C$) 图来表示。浓度最高的为物料线,较低的为供水线。供水线斜率越大,流率越小。



图 1-1 用水单元模型

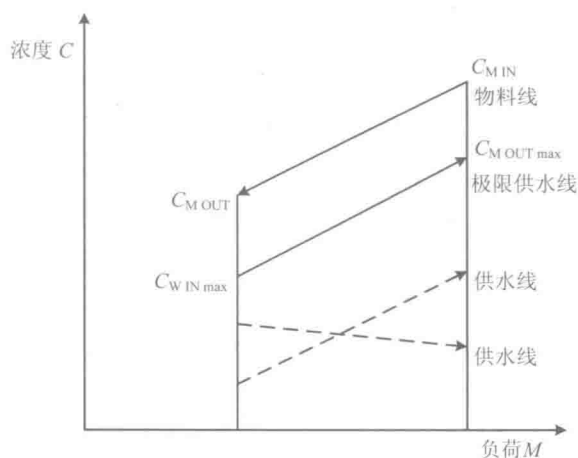


图 1-2 极限曲线

由图 1-2 可以看出,位于物料线下方的供水线均可满足要求。但是,为了确定别的单元来的废水能被本单元再利用的可能性,需要指定本单元最大进口浓度。同时,为了确定所需水的最小流率,需要指定本单元最大出口浓度。这样就得到了该单元用水的极限曲线(图 1-2 中物料线下的实线)。图中, C 表示污染物浓度;角标 M 表示物料, W 表示水, IN 表示进口, OUT 表示出口, max 表示最大。

为了达到用水网络的全局最优化,必须从整体上考虑整个系统的用水情况。因此,需

要将所有用水单元的用水情况综合用负荷曲线来分析。图 1-3 给出了由 3 个用水单元的极限曲线构造极限复合曲线的方法^[15]。即：

①在同一个负荷—浓度 ($M-C$) 图上画出所有用水单元的极限曲线。

②按各个单元的进、出口浓度用水平线将 C 轴划分为各浓度区间。

③每个浓度区间内，将该区间内所有用水单元的杂质负荷进行加和，得到该浓度区间的复合曲线，该复合曲线斜率的倒数由式 (1-1) 计算：

$$F^v = \frac{\sum_{j=1}^P M_{j,s}^v}{C_{j,s}^{\text{out},v} - C_{j,s}^{\text{in},v}} \quad (j=1, \dots, P; v=1, \dots, V; s \text{ 为定值}) \quad (1-1)$$

式中： F^v ——区间 v 中水的流率， t/h ；

$M_{j,s}^v$ ——区间 v 中单元 j 的杂质负荷， g/h ；

$C_{j,s}^{\text{in},v}$ ——区间 v 中单元 j 的杂质 s 进口浓度， mg/L ；

$C_{j,s}^{\text{out},v}$ ——区间 v 中单元 j 的杂质 s 出口浓度， mg/L ；

P ——用水单元个数；

V ——浓度区间个数；

s ——杂质种类。

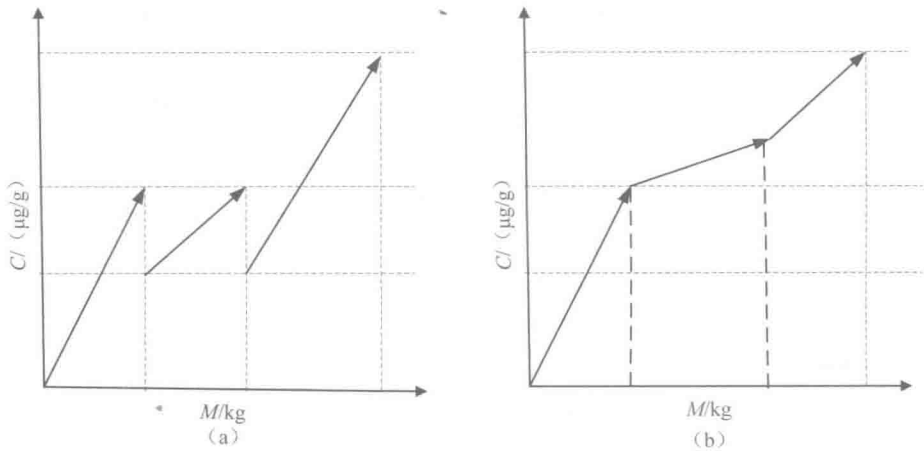


图 1-3 构造浓度组合曲线

确定了系统的极限复合曲线后，就可以确定仅考虑废水直接回用时用水系统的最小新鲜水流量。位于负荷曲线下方的供水线均可满足供水要求。假定新鲜水入口浓度为零，为了使新鲜水用量达到最小，应该尽可能增大其出口浓度，即增大供水线的斜率。但是为了

保证一定的传质推动力，供水线必须处处位于极限复合曲线之下。当供水线的斜率增大到在某点与复合曲线开始重合时，出口浓度达到最大，新鲜水用量达到最小。重合的位置就是所谓的“水夹点”，如图 1-4 所示。

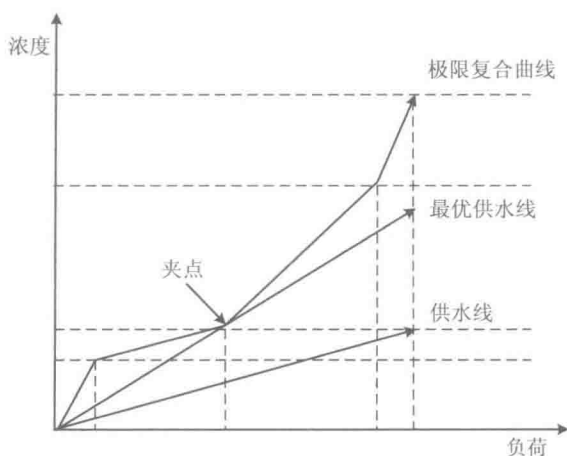


图 1-4 夹点

水夹点对于用水网络的设计具有重要的指导意义。水夹点上方用水单元的极限进口浓度高于夹点浓度，不应使用新鲜水，而应使用其他单元排出的废水；水夹点下方用水单元的极限出口浓度低于夹点浓度，不应排放废水，而应将排出的废水用于其他用水单元，一般来说，系统的水夹点可能不止一个。

如图 1-4 所示水夹点对应的的新鲜水流量就代表了整个系统新鲜水的最小用量。可用式 (1-2) 计算：

$$F_{\min}^W = \frac{M_{\text{pinch}}}{C_{\text{pinch}}} \quad (1-2)$$

式中： F_{\min}^W ——全系统最小新鲜水用量，t/h；

M_{pinch} ——夹点以下杂质总负荷，g/h；

C_{pinch} ——夹点浓度，mg/L。

由图 1-4 可知，在夹点处供水线与极限复合曲线重合，传质推动力似乎为零。实际并非如此，因为在确定各个用水单元的极限进口浓度、出口浓度时，最小传质推动力已经考虑在内。因此，夹点处的推动力为最小传质推动力。

通过极限负荷曲线能够直观地指出水夹点的位置。然而，当用水单元较多、浓度跨度较大时，采用复合曲线过于烦琐且不够准确。利用问题表法可以精确确定水夹点位置。

问题表法的计算步骤如下：

①所有单元的进口浓度、出口浓度从小到大排列起来，形成浓度区间。

②计算处于每一浓度区间的用水单元极限流率之和。

用水单元 i 的极限流率：在极限进口浓度 $c_j^{\text{in,max}}$ 和极限出口浓度 $c_j^{\text{out,max}}$ 条件下，为达到传质负荷 M_j 所需的水流率，可用式 (1-3) 计算：

$$F_i^{\text{lim}} = \frac{M_j}{c_j^{\text{out,max}} - c_j^{\text{in,max}}} \quad (1-3)$$

式中： F_i^{lim} ——用水单元 i 的极限流率，t/h。

③计算每一浓度区间内的杂质总负荷。

对于浓度区间 v

$$\Delta M^v = \left(\sum_{i=1}^p F_i^{\text{lim}} \right) \times (c^v - c^{v-1}) \quad (1-4)$$

其中， $v=0$ 时

$$c^0 = \min c_i^{\text{in,max}} \quad (1-5)$$

式中： ΔM^v ——区间 v 内的杂质总负荷，g/h；

F_i^{lim} ——单元 i 的极限流率，t/h；

c^v ——浓度区间 v 的上界浓度，mg/L；

c^{v-1} ——浓度区间 v 的下界浓度，mg/L。

④计算各浓度区间边界处的累积负荷 ΔM_{cum}^v 。

$$\Delta M_{\text{cum}}^v = \Delta M^1 + \cdots + \Delta M^{v-1} + \Delta M^v = \sum_{k=1}^v \Delta M^k \quad (1-6)$$

⑤计算各浓度区间边界处的理论最小流率 F_{min}^v 。

$$F_{\text{min}}^v = \frac{\Delta M^v}{c^v - c^{\text{w}}} \quad (1-7)$$

式中： c^{w} ——新鲜水浓度，mg/L。

其中，

$$c^{\text{w}} \leq c^{v=0} \quad (1-8)$$

F_{min}^v 最大浓度区间的上界即为夹点浓度。如果相同 F_{min}^v 的最大值同时出现在几个浓度区间中，则较低浓度区间的上界为夹点浓度^[15]。

1.1.3 水夹点技术应用

水夹点技术在行业或区域中的具体应用一般按照以下七个步骤实施^[16-18]。

(1) 选取目标系统

对于一个用水网络较大的企业，可以按照工艺流程、所含污染物组分、地理位置布局等因素划分为若干个系统，分别进行优化。对于多组分系统简化为数个单组分系统，可以把所含杂质相同、相似或对某种杂质不敏感的用水单元作为一个用水系统，从而降低优化难度。

合理选择目标系统非常重要，目标系统过大将大大增加系统优化的难度，过小则可能降低水系统集成技术的节水效果。另外，多个目标系统之间的用水和排水也可以进行进一步的调配。

(2) 选定用水单元

为简化系统起见，规定符合下述条件之一且用水量不小于 5 t/h 的用水设备或工序方可作为用水单元：

①由用水设备的极限数据分析，可采用水质低于新鲜水的水作为水源的；

②由用水设备的极限数据分析，排水可能作为其他单元水源的。

对于普通的用水单元，由于损失水量相对较小，可以忽略水损失。对于存在明显水损失的单元，可将其分为两个用水单元：一个视为水阱，只考虑进水，其极限进口浓度等于原单元，极限出口浓度取系统中所有单元排水浓度的最大值，流量为原单元的进水量（计算最终系统废水排放量时扣除这部分水量）；另一个视为水源，只考虑其排水，进水浓度按零计算（计算最终新鲜水用量时扣除这部分水量），极限出口浓度等于原单元，流量为原单元排水量。

对于只有进水没有排水的单元（比如水参与反应或者进入产品的单元），假设其极限出口浓度为系统中所有单元排水浓度的最大值；对于只有排水没有进水的单元（比如反应生成水或者原料携带水），则假设其极限进口浓度为零。计算结果需要根据这些假设进行还原，以反映实际情况。

对于循环水系统，只考虑补充水和排放废水，将其视为一个常规用水单元。因为除盐水、软化水以及过滤水等都由新鲜水制备而成，故分析过程中都视为新鲜水。

(3) 定污染物组分

对于只含有单一杂质的系统，则选取该杂质为污染物组分；对于含有多种杂质的系统，若系统中存在着某一种杂质，该杂质最有可能限制污水回用、对本系统有最重要影响，而且其他杂质的影响都比较小或者可以通过简单处理来消除，则可以选取该杂质作为污染物组分，仍然作为单组分系统处理。如果某个系统含有两种或两种以上的杂质，并且均对污水的回用有较大影响，则必须将它们均选取为污染物组分，按多组分系统对待。

对污水回用的影响相同或相似的组分应该合并为一种组分，以尽可能减少污染物的组分数。