

化工高盐废水处理技术的应用研究

张伟 (华阳新材料科技集团有限公司, 山西 阳泉 045000)

摘要: 化工作为高耗水行业, 高浓度含盐废水处理一直是企业环保工作的难点。本文对国内逐渐兴起的高盐废水分质综合利用技术进行了介绍及比较, 并对下一步推广高盐废水分质综合利用技术提出了建议。

关键词: 化工; 高盐废水; 综合利用

化工行业作为华阳集团的重要支柱产业, 在集团公司的战略发展中占有举足轻重的地位。而化工企业的生产活动必然伴随着大量化工废水的产生, 即使经过气浮隔油、厌氧好氧生化处理、絮凝沉淀、超滤、反渗透等多种方式综合处理后仍会残留部分高盐废水。

为满足环评报告中描述的“废水零排放”要求, 华阳集团下属平定化工、和顺化工、太化新材料等 6 家化工企业均采用简单蒸发工艺使高盐废水转化为固体杂盐。由于未进行分盐处理, 此种工艺最终得到的固体杂盐都应作为固体危废进行处置, 而当前国内处理固体危废的成本基本在 3000 元/t 以上, 大大增加了企业的生产成本; 如不进行处置则需要不断征地满足堆存需求。

1 分盐结晶工艺

高盐废水中的阴离子主要为 Cl^- 、 SO_4^{2-} , 一价阳离子则以 Na^+ 为主, 二价阳离子 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 经过离子交换软化等技术手段可以转换成 Na^+ 。因此高盐废水分盐结晶主要目的是分离出纯度较高的氯化钠和硫酸钠。分盐结晶工艺主要有两种思路: 一是直接利用废水中不同无机盐的浓度差异和溶解度差异, 通过在结晶过程中控制合适的运行温度和浓缩倍数等来实现盐的分离, 即通常所说的热法分盐结晶工艺; 二是利用 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的离子半径或电荷特性等的差异, 通过膜分离过程在结晶之前实现不同盐之间的分离或富集, 再用热法结晶过程得到固体, 即膜法分盐结晶工艺。

1.1 “热法分盐”结晶工艺

“热法分盐”结晶工艺主要包括变温蒸发分盐结晶和冷冻蒸发分盐结晶两种, 其主要原理就是利用不同温度区间内氯化钠和硫酸钠溶解度对温度依赖性的差异, 达到分盐的目的。

1.1.1 变温蒸发分盐结晶

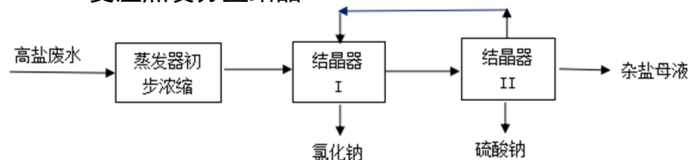


图1 变温蒸发分盐结晶工艺流程

在 50°C ~ 120°C 的温度区间内, 氯化钠的溶解度随温度升高而增大, 硫酸钠则相反, 溶解度随温度升高而减小。因此, 变温蒸发分盐结晶工艺在较低温度下蒸发结晶 (结晶器 I) 得到氯化钠, 同时硫酸钠得到浓缩。当硫酸钠接近饱和时, 将结晶器 I 排出的母液送入操作温度更高的结晶器 II, 硫酸钠由于溶解度降低而析出, 而氯化钠则由于溶解度上升而变为未饱和组分, 蒸发水分可使硫酸钠进一步析出, 而氯化钠浓度逐渐接近该温度条件下饱和点。部分母液返回结晶器 I 进行氯化钠结晶, 如此循环使用, 使

氯化钠和硫酸钠得到分离。工艺简化流程见图 1。

1.1.2 冷冻蒸发分盐结晶

硫酸钠在低温段从水溶液中结晶时主要形成十水硫酸钠, 因此其溶解度在 $0\sim 30^\circ\text{C}$ 范围内对温度的依赖性与高温段完全不同。另一方面, 氯化钠的溶解度在低温段对温度的依赖性与高温段具有一致性。温度从 30°C 降低至 0°C , 氯化钠的溶解度仅从 36.3g 降低至 35.7g 。因此, 将含有硫酸钠和氯化钠混合盐的高盐废水在较高温度下浓缩至一定程度, 然后迅速降温, 可以结晶析出大量的十水硫酸钠 (芒硝) 固体。简化工艺流程见图 2。

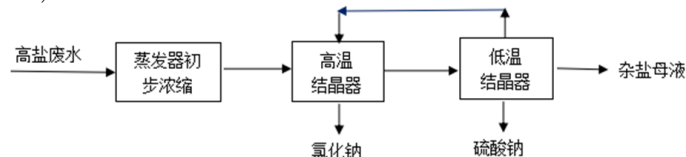


图2 冷冻蒸发分盐结晶工艺流程

1.2 “膜法分盐”结晶工艺

“膜法分盐”结晶工艺包括纳滤分盐结晶工艺和电渗析分盐工艺。由于膜过程仅将氯化钠、硫酸钠分离在两股溶液中, 无法使无机盐结晶析出, 因此通常要与热法结晶过程联用来实现分盐结晶目的。

1.2.1 纳滤分盐结晶

纳滤分盐工艺主要利用纳滤膜对二价盐的选择性截留特性, 实现一价盐氯化钠和二价盐硫酸钠在液相中的分离, 氯化钠主要进入纳滤透过液, 硫酸钠则在纳滤浓水中被浓缩。通过对纳滤透过液和浓缩液分别进行结晶处理, 最终实现氯化钠和硫酸钠结晶盐的回收。

1.2.2 电渗析分盐结晶工艺

电渗析分盐工艺采用包含单价选择性阴离子交换膜和普通阳离子交换膜的电渗析系统实现氯化钠和硫酸钠的分离。分盐电渗析膜堆内单价选择性阴离子交换膜与普通阳离子交换膜交替布置。在直流电场作用下, 原水中的氯离子和钠离子分别透过单价选择性阴离子交换膜和阳离子交换膜进入浓室, 得到氯化钠浓缩液。而淡室中的原水由于氯化钠浓度的降低使得硫酸钠的相对含量增加, 氯化钠和硫酸钠由此实现分离。

电渗析的分盐效果与纳滤过程类似, 均得到一股氯化钠盐水和一股氯化钠与硫酸钠的混合盐水。不同之处在于, 电渗析过程得到的氯化钠盐水在分离的同时实现了浓缩, 即浓水中氯化钠的含量高于原水中氯化钠的含量; 另一方面由淡室出来的混合盐水中的硫酸钠含量与原水中基本相同, 不像纳滤过程那样对硫酸钠实现了浓缩。

2 各类结晶分盐技术优缺点比较

上述结晶分盐技术由于原理各不相 (下转第 115 页)

铁芯位移和铁芯行程如图4所示。由图可知,铁芯位移曲线在活塞行程330mm时发生跃变,这是因为隔膜正在翻转;活塞推进350mm时,隔膜铁芯位移为108mm。实际上,隔膜并不是从初始状态开始工作的,经验是隔膜向外移动15mm左右,从上图铁芯行程曲线可知,隔膜的准静态工作行程大概为110mm。

实验中,注水口与隔膜腔轴心高度差不超过1m,1m水压约为0.01MPa。分析中未考虑重力,将截止压强放大到0.02MPa,考察流场中颈部中心位置的节点压强。

从图中可知,活塞行程590mm时,油压达到0.02MPa,对应隔膜位移为159mm,取整为160mm。

根据经验,相同直径的隔膜行程实验最大行程约为210mm,仿真与实验存在很大的差异,除了方法不同,隔膜材料不同是主要的影响因素。

隔膜行程实验中,橡胶应力较小,而实际工作中,橡胶也可以承受一定的应力(应变),下面分析隔膜行程和应力关系。

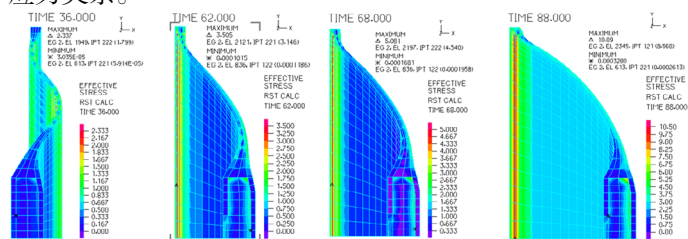


图6 隔膜应力分析结果

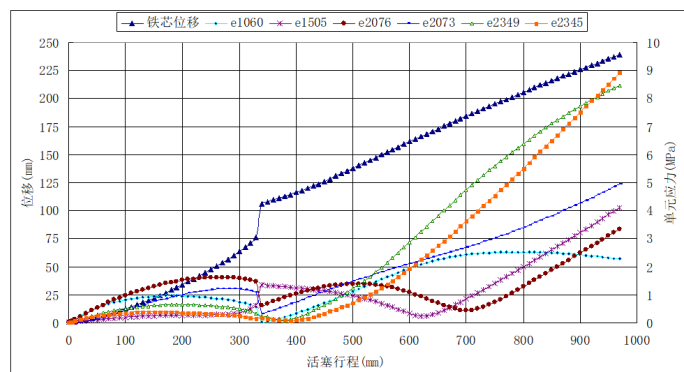


图7 隔膜位移和应力分析结果

(上接第113页)同,在工业实际应用中也有各自特点,具体比较情况见下表:

各类型结晶分盐技术工业应用对比表

比较领域	变温蒸发结晶	冷冻蒸发结晶	纳滤分盐结晶	电渗析分盐结晶
工业应用情况	已应用	已应用	已应用	未实际应用
投资情况	低	低	较高	高
占地面积情况	小	小	较大	大
原水水质	低	较低	较高	高
波动适应性	低	低	较高	高
系统控制要求	较高	较高	较低	较低
能耗	低	低	较高	高
分质盐纯度	低	中	较高	高

3 工业应用存在的问题

经过近几年在工业应用中的不断摸索,阻碍高盐废水分盐结晶技术在化工企业大规模推广的原因主要是以下两点:

①由于高盐废水分盐结晶技术刚刚兴起不久,因此

图7中取了几个有代表性的单元(覆盖了任意时刻最大应力位置),绘制出行程和应力曲线。

隔膜最大行程,理解成隔膜本身能够承受的最大变形更为贴切。补强硫化丁腈橡胶拉伸强度为15~30MPa(机械设计手册),借鉴金属材料静强度、疲劳强度标准,可以得到隔膜最大许用应力,查图7得到隔膜最大行程。

表1 列举隔膜行程和应力对应关系

行程 (mm)	油压强 (MPa)	最大应力 (MPa)	铁芯位移 (mm)
350	-0.001	1.33	108
590	0.022	2.68	159
660	0.045	4	175
715	0.068	5	187
775	0.095	6	200
843	0.126	7	214

(经过橡胶材料试验及计算)假设隔膜最大许用应力为4MPa,可以得出,隔膜最大行程为175mm。

注:隔膜翻转后铁芯位移为 $86.6 \times 2 = 173.2$,计算安全行程 $173.2 \times 0.8 = 138.6$ mm。

3 结论

根据上文对隔膜行程实验的数值模拟仿真结果可知,该套隔膜泵橡胶隔膜正常工作的行程约为110mm,模拟行程实验(注水)的行程约为160mm,隔膜可承受行程约为175mm。后经与实验结果对比可知,数值模拟结果真实可信。

参考文献:

- [1] 马野,袁志丹主编. ADINA有限元经典实例分析[J]. 机械工业出版社,2011.
- [2] Theory and Modeling Guide Volume III: ADINA CFD&FSI, 2010.

作者简介:

张恩龙(1980),辽宁鞍山人,工程师,现任中国有色(沈阳)泵业有限公司设计研究所所长。

通讯作者:

陈扬(1986-),辽宁沈阳人,高级工程师,研究方向为长距离管道输送设备的设计与研发。

无论“热法分盐”结晶技术还是“膜法分盐”结晶技术在工业实际应用中都存在技术难点,需要时间提高系统运行稳定性和分质盐品质;②由于化工废水水质复杂,分质后得到的结晶盐品质只能符合《精制工业盐》(GB/T5462-2015)二级标准和《工业无水硫酸钠》(GB/T6009-2014)Ⅱ类合格品要求,品质相对较低。

4 结语

随着生态文明建设的不断深化,高盐废水分质结晶工艺必然成为化工废水综合利用的发展趋势。华阳集团所属各化工企业应跟踪关注高盐废水分盐结晶工业应用进展,尤其是总结太化新材料公司在分盐结晶方面的经验和教训,在技术成熟且政府出台鼓励政策的情况下适时开展高盐废水分盐结晶处理,提高废水综合利用率,降低生产成本。