

高浓度含盐化工废水蒸发脱盐 回收处理的试验研究

郑贤助¹, 戴 艳², 谢 敏³

(1. 张家港市格锐环境工程有限公司, 江苏 张家港 215600; 2. 张家港市环境监测站,
江苏 张家港 215600; 3. 张家港市环境监察大队, 江苏 张家港 215600)

摘 要:对双效蒸发器处理高浓度含盐化工废水进行了小规模试验,结果表明,采用双效蒸发器处理该废水的效果明显,二次蒸汽重复利用,降低了处理成本,平均蒸发吨水的蒸汽耗量约0.75 t。废水中COD_{Cr}的去除率可达95%以上,采用两次蒸发分步结晶工艺,可将废水中的不同盐类全部回收利用,实现了变废为宝、资源再生的目的。

关键词:含盐废水;蒸发浓缩;氯化钠;羟基乙酸钠

中图分类号:X703.1;X505 **文献标识码:**A

Test Study on the Treatment and Recovery of Chemical Wastewater with High Salinity by Evaporation

ZHENG Xian-zhu¹, DAI Yan², XIE Min³

(1. Zhangjiagang Green Environmental Engineering Co., Ltd. Zhangjiagang, Jiangsu 215600, China;
2. Zhangjiagang Environmental Monitoring Station, Zhangjiagang, Jiangsu 215600, China;
3. Zhangjiagang Environmental Monitoring Unit, Zhangjiagang, Jiangsu 215600, China)

Abstract: A small-scale test was carried out to treat the chemical wastewater with high salinity by two-step evaporation. The test indicated that the removal effect was obviously which was dealt with two-step evaporation, the second-time steam was re-utilized, the cost was reduced, and 0.75 ton of steam was used to evaporate per ton averagely. The remove rate of COD_{Cr} in wastewater reached 95%, and different kinds of salts in wastewater can be reclaimed absolutely by adopting two step evaporation crystallization craft, which will realize the purpose of changing waste into valuable as well as recycling resource.

Key words: wastewater of high salinity; evaporate concentrate; salt; Na-Glycolate

1 概 述

江苏省某外资企业,是一家从事羧甲基纤维素钠(CMC)及其它纤维素衍生物的专业生产厂家。CMC作为食品的增稠剂,广泛应用于牛奶、牙膏等产品,主要生产原料为氯乙酸、乙醇、氢氧化钠。该公司在CMC生产过程中产生高浓度含盐有机废水,废水呈弱酸性,色黄,含少量CMC杂质和乙醇,废水其主要成分为氯化钠和羟基乙酸钠(乙醇酸钠),总固形物含量高达30%,COD高达70 000 mg/L,若不妥善处理,将对环境造成严重污染。

CMC废水中含有的大量盐分,采用传统废水处理工艺不能达到环保要求,需对废水进行脱盐预

处理^[1,2]。由于氯化钠和羟基乙酸钠的用途广泛,市场上工业氯化钠售价约630元/t,98%的羟乙酸钠的售价为2~3万元/t,因此若能将这两种盐提炼回收,则具有一定的经济效益。

经考察论证,该项目可根据不同盐分在溶液中的溶解度不同,采用多效蒸发器二次蒸发结晶工艺,回收废水中的盐,而蒸出液中仅含少量的酒精,可经生化处理后达标排放。

蒸发工艺是现代化工单元操作方法之一^[3],即用加热的方法,使溶液中的部分溶剂汽化并得以

收稿日期:2009-04-21

作者简介:郑贤助(1972—),男,浙江平阳人,工程师,学士学位,主要从事环境工程治理的研究工作。

去除,以提高溶液的浓度,或为溶质析出创造条件。多效蒸发器虽在化工行业应用较多,但对含盐废水处理案例较少,没有成功经验可供参考,且各企业含盐废水的水质差异较大,蒸发处理效果和处理费用亦有所不同。另因废水本身的特殊性和成分的复杂性,蒸出的氯化钠和混合盐的品质需待验证^[4]。因此,为了检验该工艺流程的处理效果,以确保预处理工艺的可行性,降低工程风险,同时也为工程的经济指标、运行参数等提供实验数据,特进行本试验。

2 实验方法与装置

2.1 实验设计

实验根据不同盐分在溶液中的溶解度不同,采用蒸发浓缩方法去除并回收废水中的盐;首先调节废水 pH 至碱性,再经简单过滤,进双效蒸发器负压蒸发,将废水浓缩到一定程度,使溶液中的大部分 NaCl 被结晶析出。浓缩结晶盐进离心机离心分离,将离心母液收集后进一步蒸发浓缩。NaCl 盐和二次浓缩混合盐需分析纯度,蒸出液送污水处理厂分析化验,并进一步处理至达标排放。

2.2 实验装置

蒸发器是被广泛应用于食品加工、果汁浓缩、饮料生产、乳品生产以及化工、制药、废水处理、环保工程等领域的一种蒸发设备。本实验的脱盐处理装置采用双效蒸发器。该设备采用外加热自然循环形式与负压蒸发方式,具有蒸发速度快、浓缩比大、采用双效同时蒸发、二次蒸汽得到反复利用、节约能源消耗等优点^[5]。

该装置将具有强化传热、防垢性能优良的沸腾蒸发和强制循环蒸发的优势相结合,形成优势互补。它属于传热蒸发技术,其特征在于“结晶器”与沸腾蒸发装置及其汽-液-固三相流入结晶器,使过饱和溶液进行热结晶,固-液得到快速分离。装置可实现强化传热,又能防止在沸腾蒸发过程中的加热管内壁面产生结垢。强化传热的实现,是通过在出料的加热系统中加设一套强制循环装置,这样就使得传热效率得到较大提高,同时由于保持了管束中料液的高流速,防止了结晶物料在加热管内壁的附着而导致结垢问题。由于本装置采用的是外循环传热蒸发方式,物料在管束中的流向是自下而上的,因此只需配置一台大流量、低扬程的物料循环泵,就可以达到强制循环的目的,同时泵的能耗很低,降低了蒸发器的运行成本。

2.3 废水水质特点

该项目废水特点为 COD 和盐浓度很高,废水中含少量乙醇和 CMC 杂质,固形物含量达 30%,主要为氯化钠和羟基乙酸钠,废水 COD 高达 70 000 mg/L,可生化性差。生产废水水质如表 1。

表 1 生产废水水质情况

序号	项 目	数 值
1	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	55 000 ~ 70 000
2	pH	5 ~ 6
3	NaCl/%	16 ~ 20
4	羟基乙酸钠/%	6 ~ 10
5	乙醇含量/(mg·L ⁻¹)	300 ~ 750

2.4 工艺流程

工艺流程如图 1 所示。

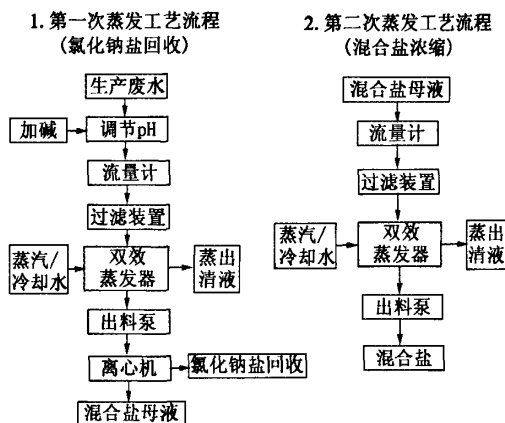


图 1 工艺流程

2.5 工艺流程简介

将蒸发除盐工艺分成两次进行,采用两次蒸发分步结晶方法回收废水中不同的盐。第一次蒸发目的为将废水中大部分氯化钠回收。利用废水中氯化钠与羟基乙酸钠含量和溶解度的差异,将氯化钠蒸至过饱和状态结晶析出,而这部分结晶出来的 NaCl 纯度相对较高,因而会有一定的市场价值;而羟基乙酸钠与少量氯化钠仍留在废水中,等待第二次蒸发浓缩。第二次蒸发目的为将羟基乙酸钠混合母液进一步浓缩,提高盐浓度,达到外卖要求。其第二次蒸发仍利用原双效蒸发器及配套设备。由于废水中含有杂质,为确保蒸出盐的品质和蒸发设备的使用寿命,

废水需在碱性条件下进行蒸发,废水进蒸发器前,设调节 pH 和过滤两道预处理工序。

2.6 中试参数

- (1)蒸发水量:50 kg/h;
- (2)双效蒸发器:理论蒸发能力为 50 kg/h,含 I 效加热器,分离器;II 效加热器,分离器,冷凝器,搅拌机,强制循环泵;
- (3)水环真空泵:SK-4,2.2 kW;
- (4)强制循环泵:YE-3-16,1.1 kW;
- (5)出料泵:Y100L-6,1.5 kW;
- (6)搅拌机:YS7124,370 W;
- (7)三足式离心机:7.5 kW(原有);
- (8)循环冷却水:利用自来水,2.0 m³/h。

3 运行情况及处理效果

3.1 设备连续运行的平顺性测试

首先试验蒸发设备能否正常运转,进行设备连续生产运行的平顺性测试。

通过一段时间的连续运转结果,废水蒸发速度较快,蒸出液清澈,盐分顺利结晶,离心后的盐晶体较细,但颜色较黄,蒸发设备内有少量黄色杂质,分析其原因,主要为原水过滤效果较差,部分实验数据见表 2。

表 2 平顺性实验数据

序号	名 称	数量
1	处理时间/h	7
2	处理水量/kg	1 115
3	原水 COD/(mg·L ⁻¹)	56 800
4	原水 pH	5.5
5	调节后 pH	8.5
6	蒸出液 1 COD/(mg·L ⁻¹)	1 850
7	蒸出液 2 COD/(mg·L ⁻¹)	2 250
8	蒸出液 pH	8.25

由表 2 结果表明,中试设备连续运转,平顺性较好,废水蒸发速度较快,COD 处理效果较好,盐分能够顺利结晶分离,符合设计要求。

3.2 第一次蒸发中试(氯化钠盐回收)

然后对蒸发物料进行定量试验,测试第一次蒸发结晶中的大部分氯化钠能否顺利结晶回收,以及回收的氯化钠盐的品质。由于第一次蒸出盐的颜色较黄,且蒸发设备内有杂质,故这次在进口处加设两层滤网,以进一步拦截体积较大的 CMC 杂质。部分数据见表 3。

表 3 氯化钠盐回收实验数据

序号	名 称	数量
1	原水 COD/(mg·L ⁻¹)	62 101
2	原水 NaCl/%	18.4
3	原水密度/(kg·L ⁻¹)	1.19
4	原水 pH	5.8
5	调节后 pH	8.5
6	蒸出液 1 COD/(mg·L ⁻¹)	1 650
7	蒸出液 2 COD/(mg·L ⁻¹)	1 885
8	蒸出液 3 COD/(mg·L ⁻¹)	1 832
9	蒸出液 4 COD/(mg·L ⁻¹)	1 270
10	蒸出液 pH	8.35
11	回收盐/%	82
12	回收盐 NaCl 含量/%	89.84
13	蒸发吨水蒸汽(汽/水)耗量/(kg·kg ⁻¹)	0.72

从表 3 可知,蒸发设备对废水 COD 处理效果较明显,蒸出液清澈。废水经过滤后,蒸发器内无悬浮物粘堵现象,氯化钠回收率达 85%,回收的氯化钠盐颜色较白,纯度较高,不含钙镁等其它金属离子,达到市售要求,若用高精度过滤器,效果会更好。运行过程较为稳定,一效温度约 88℃,压力为 -0.06 MPa,二效约 63℃,压力 -0.088 MPa。平均蒸发 1 kg 水蒸汽耗量为 0.72 kg,因此,采用该工艺设备进行分步回收氯化钠盐是可行的。

3.3 第二次蒸发浓缩中试(混合液浓缩)

第二次蒸发浓缩,是指用第一次蒸发离心后的混合盐母液,再进蒸发设备重新蒸发浓缩,使混合液的含盐量增加,达到市售要求。本中试主要目的是为测试采用多效蒸发器进行二次浓缩的可行性。部分数据见表 4。

表 4 二次蒸发浓缩实验数据

序号	名 称	数量
1	母液 NaCl/%	14.11
	母液总盐/%	46.5
2	母液密度/(kg·L ⁻¹)	1.35
3	母液 pH	9.5
4	蒸出液 1 COD/(kg·L ⁻¹)	819
5	蒸出液 2 COD/(kg·L ⁻¹)	750
6	蒸出液 3 COD/(kg·L ⁻¹)	584
7	蒸出液 4 COD/(kg·L ⁻¹)	417
8	蒸出液 pH	8.19
9	浓缩液总盐/%	60
10	蒸发吨水蒸汽(汽/水)耗量/(kg·kg ⁻¹)	0.80

本实验在蒸发时无粘堵现象,因此表明,采用
(下转第 127 页)

表 3 项目实施后的费用情况

序号	名称	数量	单价/元	金额/元
1	石灰/t	4 300	219	941 700
2	电/kW·h	387 800	0.56	217 168
3	TT-2 絮凝剂/t	78	820	63 960
4	TT-235 絮凝剂/t	36	4 530	163 080
5	人工工资/元			129 600
6	设备折旧/元			540 000
7	修理费/元			276 900
8	排污费/元			0
9	水/t	255 000	2.15	548 250
10	煤炭/t	6 874	650	4 468 100
合计				7 348 758

从表 2、表 3 可以看出,废水处理综合循环利用后,该项目每年可以节约清水 74.5 万 t、节约排污费 30 万元,除去多支出的其余费用后,每年可以节约约 125.2 万元。

(上接第 7 页)

多效蒸发器进行二次浓缩是可行的。由表 4 可知,蒸出液 COD 浓度有所下降,由于废水有机盐含量升高,蒸发效率下降,吨水蒸汽的消耗有所增加。二次浓缩后的混合浓缩液有些呈黄色,混合液排出后,由于温度降低,底部有白色细盐析出,主要含羧基乙酸钠和少量氯化钠,可外卖提纯。蒸发器在蒸发结束后,壁上有盐结晶残留,需用清水清洗干净。

3.4 其它

由于试验的蒸发设备较小,有部分蒸出液被真空泵抽出,与循环冷却水一起排放。实验过程出现液位控制过高,有少量跑料现象,跑料后,蒸出液混浊,COD 偏高。在设备运行中间停止冷却后重新加热,会出现泡沫,当温度上升后,泡沫消失。因此,当出现突然停电、断气等突发事件,或蒸发结束时,需将蒸发设备内的物料放空,回原液池,并加清水冲洗干净,以免发生结垢腐蚀现象。正常工程运行时,宜设较大收集水池,分批次进行连续预处理,以降低处理成本。

4 结 论

(1)采用双效蒸发器作为高浓度含盐废水的蒸发除盐预处理,其工艺设备是可行的。双效蒸发器蒸发效率较高,蒸发过程较为稳定,二次蒸汽重复利用,可降低处理成本。平均蒸发 1 t 水蒸汽的耗量约 0.75 t。

(2)环境效益分析 项目实施后,全年废水排放量减少 815 000 t,减排 COD 65.2 t。原纳污水体头灶河的水质得到了明显改观。

(3)社会效益分析 项目的实施,大大提升了企业的良好社会形象,公司被评为江苏省节水型先进企业、节能减排优秀企业、盐城市环境友好企业。

同时使全厂员工节能减排的意识进一步增强,并带动了周围一批企业,实现了“推行清洁生产,实施节能减排”,由外在压力到内在要求的转变。

5 结 语

通过对 CPE 生产过程废水的治理,实现了废水的综合利用,在全国同行中率先实现了工艺废水的零排放(据查新报告,全国同行业其他厂家仍是达标排放),大幅度降低了新鲜水的耗用,这对水资源缺乏和水质质量要求较高的地区,更具示范性。

(2)采用两次蒸发分步结晶工艺回收废水中的盐,效果明显,蒸出液清澈,COD 约 2 000 mg/L,废水中主要含酒精,但生化性较好。回收盐中,氯化钠含量达 89% 以上,回收率约 82%。二次蒸发浓缩,采用双效蒸发器是可行的,混合液总含盐量达 60% 以上,符合市售要求,实现了变废为宝,资源再生的目的。

(3)由于废水中含较多杂质,进水前道工序必须设过滤器,以确保蒸发器不被杂物粘堵,及保证结晶盐的品质。

(4)废水进蒸发器前,需先调节 pH 至碱性(约 8.5),以保持废水的化学稳定性,同时起到保护蒸发设备的作用。

(5)蒸发时,需控制物料液位,以免出现跑料现象,影响蒸出液水质。

(6)蒸发过程宜批量连续进行,可节约蒸汽耗量,减少冲洗次数,降低处理成本。

[参考文献]

[1] 李一伽. 化工环境保护设计手册[M]. [s. l.]:[s. n.],1998.
[2] 马承恩. 高浓度难降解有机废水的治理与控制[M]. [s. l.]:[s. n.],2007.
[3] 唐受印. 水处理工程师手册[M]. [s. l.]:[s. n.],2001.
[4] 王宝山. 催化法处理高浓度难生化有机化工废水的试验研究[J]. 甘肃环境研究与监测,2003.9:216-217.
[5] 陈志强. 低压蒸馏技术法处理高浓度中药废水的研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报,1999,32(6):16-18.

高浓度含盐化工废水蒸发脱盐回收处理的试验研究

作者: [郑贤助](#), [戴艳](#), [谢敏](#)
作者单位: [郑贤助\(张家港市格锐环境工程有限公司, 江苏, 张家港, 215600\)](#), [戴艳\(张家港市环境监测站, 江苏, 张家港, 215600\)](#), [谢敏\(张家港市环境监察大队, 江苏, 张家港, 215600\)](#)
刊名: [污染防治技术](#)
英文刊名: [POLLUTION CONTROL TECHNOLOGY](#)
年, 卷(期): 2009, 22(4)
被引用次数: 0次

参考文献(5条)

1. [李一铤. 化工环境保护设计手册\[M\]. \[s. l.\]:\[s. n.\], 1998.](#)
2. [马承惠. 高浓度难降解有机废水的治理与控制\[M\]. \[s. l.\]:\[s. n.\], 2007.](#)
3. [唐受印. 水处理工程师手册\[M\]. \[s. l.\]:\[s. n.\], 2001.](#)
4. [王宝山. 馏化法处理高浓度难生化有机化工废水的试验研究\[J\]. 甘肃环境研究与监测, 2003, 9:216-217.](#)
5. [陈志强. 低压蒸馏技术法处理高浓度中药废水的研究\[J\]. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, 32\(6\):16-18.](#)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_wrfzjs200904002.aspx

授权使用: (xuzikai), 授权号: 2d80706e-bc4d-4ea5-a436-9db600d64bb3

下载时间: 2010年7月17日