

含硫酸钠废水蒸发新工艺的探讨

山西阳泉市磁粉工程筹建处

阴子健 王海云

本文研究了用锅炉蒸发低浓度硫酸钠废水的可行性,并用自制小型加压蒸发器进行了蒸发 Na_2SO_4 稀溶液的模拟试验,通过试验证实用锅炉蒸发 Na_2SO_4 稀溶液是可行的,可以实现蒸汽与浓缩液联产

一、问题的提出

用 FeSO_4 和 NaOH (或 Na_2CO_3) 作原料进行复分解反应制取铁系氧化物 (如磁粉 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 时,必然会排放大量的硫酸钠稀溶液。以一个日产 10 t 铁系氧化物生产装置为例,其日排硫酸钠稀溶液 (Na_2SO_4 含量约 3%) 约 560 M^3 , 累计年排出硫酸钠量为 5200 t。在临近大江大河具有自然稀释能力的地区,这种硫酸钠稀溶液一般都直接排放。但在缺乏大江大河的内陆地区,特别是处于水源上游的内陆地区,则不准许这种稀溶液直接排放。因为硫酸钠渗入地下长期积累,会造成土地盐碱化,并使地下水源中 SO_4^{2-} 含量逐年增加。因此,必须将硫酸钠废水中的 Na_2SO_4 加以回收。通常的回收方法是该废水蒸发,浓缩到一定程度后再用喷雾蒸发法制取无水芒硝。作者按上述工艺过程对日处理 560 M^3 含硫酸钠稀溶液制取无水芒硝的生产装置进行估算。预计工程投资 400 万元,运行成本 (按无水芒硝计) 每吨约 600 元。其中浓缩段 (Na_2SO_4 含量由 3% 提高到 15%) 的设备费用和运行成本约占一半。每吨无水芒硝按 400 元售价计,年亏损额近百万元,使含低浓度 Na_2SO_4 废水处于既不能排放,又难以回收的两难境地。为了解决这一难题,作者大胆设想用低压锅炉 (0.8 MPa) 代替蒸发器,完成硫酸钠稀溶液的浓缩工作

并联产蒸汽,使 Na_2SO_4 含量由 3% 提高到 15%, 后再用喷雾蒸发法制取无水芒硝,这样可使回收硫酸钠的装置费用和运行成本均降低一半左右,从而使回收低浓度硫酸钠溶液中的 Na_2SO_4 成为可能。其于上述设想,作者研究了用锅炉蒸发硫酸钠废水的可行性,并用自制加压蒸发装置进行了模拟蒸发试验。

二、用低压锅炉蒸发浓缩含硫酸钠稀溶液的可行性分析

设想用锅炉代替蒸发器,把 3% 的硫酸钠稀溶液浓缩到 15%, 其实质是用 3% 的 Na_2SO_4 水溶液代替软化水作为锅炉给水。现将含硫酸钠的废水成份和低压锅炉给水标准列于表 1^[1]。

表 1 废水成份与锅炉给水水质标准对照

项 目	废水成份	给水标准	炉水标准
悬浮物 mg/l	451	≤ 5	
总硬度 meq/l	< 0.03	≤ 0.03	
pH (25℃)	8	≥ 7	
含油量 mg/l	≤ 2	≤ 2	
溶解氧 mg/l	≤ 0.1	≤ 0.1	
溶解固形物 mg/l	30.000		< 3500

从表 1 可以看出,含硫酸钠废水的成份与锅炉给水标准相比,废水中固体悬浮物含量和溶解固形物两项超标。鉴于废水中固体

悬浮物可用过滤方法除去,不会影响锅炉正常运行,下文不再述及。以下主要研究 Na_2SO_4 的存在,特别是当 Na_2SO_4 的浓度不断升高,按本文设计的浓度达到 15% 的情况下,对锅炉的正常运行所造成的影响。作者拟从下面三个方面来分析用锅炉蒸发含硫酸钠废水是否可行。

1. 是否会影响锅炉的安全运行。

锅炉是受压容器,是受劳动部门监控的重要工业装备之一,监控的重点就是安全问题,影响锅炉安全运行的原因是多方面的,如锅炉制造质量、使用保养状况、操作状况等。就本文述及用含 Na_2SO_4 废水作锅炉给水而

言,由于水份的不断蒸发, Na_2SO_4 浓度从 3% 逐步提高到 15%,会对锅炉的安全产生什么影响呢? 作者认为应考虑结晶、结垢和腐蚀三个问题

(1) 结晶。当锅炉炉水中 Na_2SO_4 含量达到 15% 时是否会析出 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或无水芒硝沉淀呢? 根据 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图(详见图 1)^[2], 当 Na_2SO_4 含量低于 29.9%, 温度高于 32.38℃ 时整个体系不会出现 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或无水芒硝结晶。本文所设计的运行条件为温度 179℃ (0.8 MPa) Na_2SO_4 浓度为 3~15%, 在此条件下不会出现硫酸钠结晶, 且安全裕度相当大。

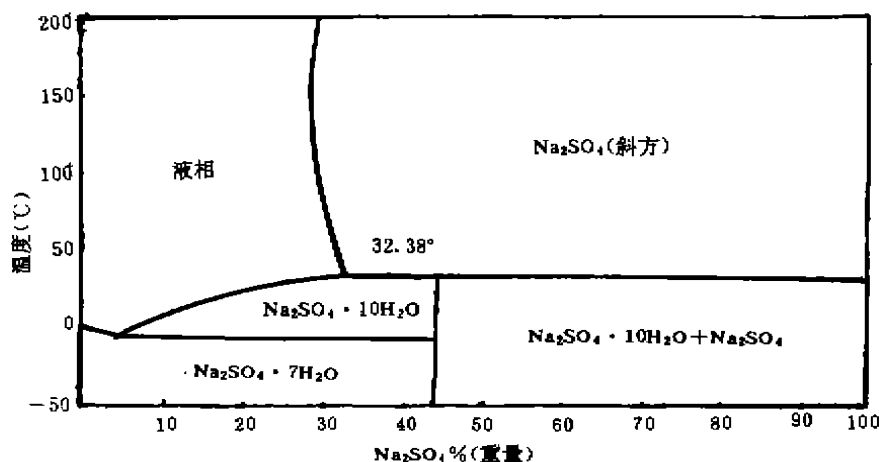


图 1 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系

(2) 结垢。当锅炉炉水中含有钙、镁盐时随着炉水不断蒸发,会出现钙、镁的碳酸盐或硫酸盐结垢于锅炉内壁,降低锅炉热效率,严重时危及锅炉安全。由于生产铁系氧化物前已将原料和水中的钙、镁盐仔细地加以清除,再加上 SO_4^{2-} 的同离子效应,使含硫酸钠废水中钙镁含量很低。因此用锅炉蒸发含 Na_2SO_4 废水时不会出现钙、镁盐结垢现象。

(3) 腐蚀。当用锅炉蒸发含 Na_2SO_4 废水

时会不会加快锅炉的腐蚀? 造成锅炉钢板腐蚀的因素很多,如设备制造缺陷、材质缺陷,炉水水质的酸、碱度、水溶盐的性质等。当用锅炉蒸发 Na_2SO_4 溶液时,由于 Na_2SO_4 是中性的盐,不会发生水解现象,在蒸发过程中能使炉水一直维持中性,不会出现碱脆或氢脆现象。本文所述及的生产铁系氧化物时排出的废水中不会溶解氧或溶解 CO_2 , 也减少了因溶解氧或溶解 CO_2 引起锅炉腐蚀的机会。

2. 对蒸汽质量的影响

对蒸汽质量影响的实质是蒸汽带盐问题。一般来说,蒸汽带盐可能由两种因素引起,一是盐在蒸汽中溶解;二是蒸汽机械性携带。由于 Na_2SO_4 的蒸汽压非常低,1620°F 时仅 0.015 mmHg^[3],因此, Na_2SO_4 不可能以蒸汽形式混入蒸汽中。蒸汽带盐主要是由机械性携带引起的。带盐的多少与“蒸汽湿度”成正比。蒸汽湿度,即蒸汽中炉水的含量,与锅炉蒸发室空间高度、蒸发负荷、汽水分离器效率和操作条件等因素有关。经周密设计的定型锅炉已对蒸发室空间高度、蒸发负荷、汽水分离器等作了合理安排,在正常作业下,蒸汽温度仅万分之二,因此,蒸汽机械性带盐量微乎其微,但是如果操作不当,锅炉超负荷运行或出现汽水共腾时,蒸汽湿度急剧增加,其带盐量也会相应增大。

3. 对锅炉蒸汽产量及热效率的影响

当用锅炉蒸发含 Na_2SO_4 废水时,对蒸汽产量及热效率的影响可通过计算来回答。

设单位时间内锅炉给水量为 Q_0 , 产汽量为 Q_1 , 排污量为 Q_2 , 则 $Q_0 = Q_1 + Q_2$ (1)

又设: 给水 Na_2SO_4 含量为 a_0 , 排污时污水含 Na_2SO_4 的浓度为 a_2 , 蒸汽中 Na_2SO_4 含量 $a_1 \approx 0$, 忽略不计, 则

$$a_0 \cdot Q_0 = a_2 Q_2 \Rightarrow Q_2 = Q_0 \frac{a_0}{a_2} \quad (2)$$

按本文设定条件, $a_0 = 3\%$ $a_2 = 15\%$ 则排污率 η 为:

$$\eta = \frac{Q_2}{Q_0} \cdot 100\% = \frac{a_0}{a_2} 100\% = 20\%$$

通常,使用阳离子树脂交换剂制得的软化水作低压锅炉给水时其排污率为 5% 左右^[4],显然在用锅炉蒸发含 Na_2SO_4 污水时,其排污量(在本文中实际上是为保持炉水含

Na_2SO_4 浓度为 15% 的平衡量排出的浓缩液)比通常大得多,据文献记载,排污量每增加 1%,耗煤量增加 0.18%^[4]。按上述情况,煤耗增量 Δm 为:

$$\Delta m = (20 - 5) \times 0.18\% = 2.7\%$$

显然,用锅炉蒸发含 Na_2SO_4 废水,对煤耗增加影响不大,也即在同样产汽量的条件下,热效率降低不多。

综合上述三方面的论述,认为采用低压锅炉(0.8 Mpa 以下)蒸发含 Na_2SO_4 废水,控制炉水浓度在 15% 左右是可行的,可以实现蒸汽与浓缩 Na_2SO_4 溶液联产。

三、加压蒸发含 Na_2SO_4 废水的模拟试验

1. 试验目的 验证含 Na_2SO_4 废水在加压容器中蒸发时是否产生结晶、结垢,对设备的腐蚀及蒸汽带盐对蒸汽质量的影响。

2. 试验装置 自制一台小型加压蒸发器内,设简易汽水分离器,并配置蒸汽冷凝接受器,详见图 2。蒸发器材质为 Q235 碳钢,内部尺寸为 $\varnothing 250 \times 500$,自视镜中线到顶部高度为 130 mm,蒸发器与循环管外部缠绕电热丝,用 220V 电力作热源。蒸发器顶部设有进入阀、排汽阀、安全阀和带电接点的控制式压力表,中部设有视镜,底部设有排水阀以收集浓缩液。

3. 试验方法 经过滤的含 Na_2SO_4 废水经漏斗 1 和加水罐 2 进入蒸发器 5 中,蒸发器外绕电热丝,用 220 V 电源加热产生蒸汽,控制蒸汽压力不大于 0.7 Mpa,产生的蒸汽自排汽管进入冷凝器 9 中,经冷凝后收集计量;在蒸发器内液面下部和汽液交接处挂有铁片试样以检验溶液对钢材的腐蚀情况。通过蒸发器上的视镜 6 可观察汽水共沸情况。

整个装置连续运行四十天(960h)。

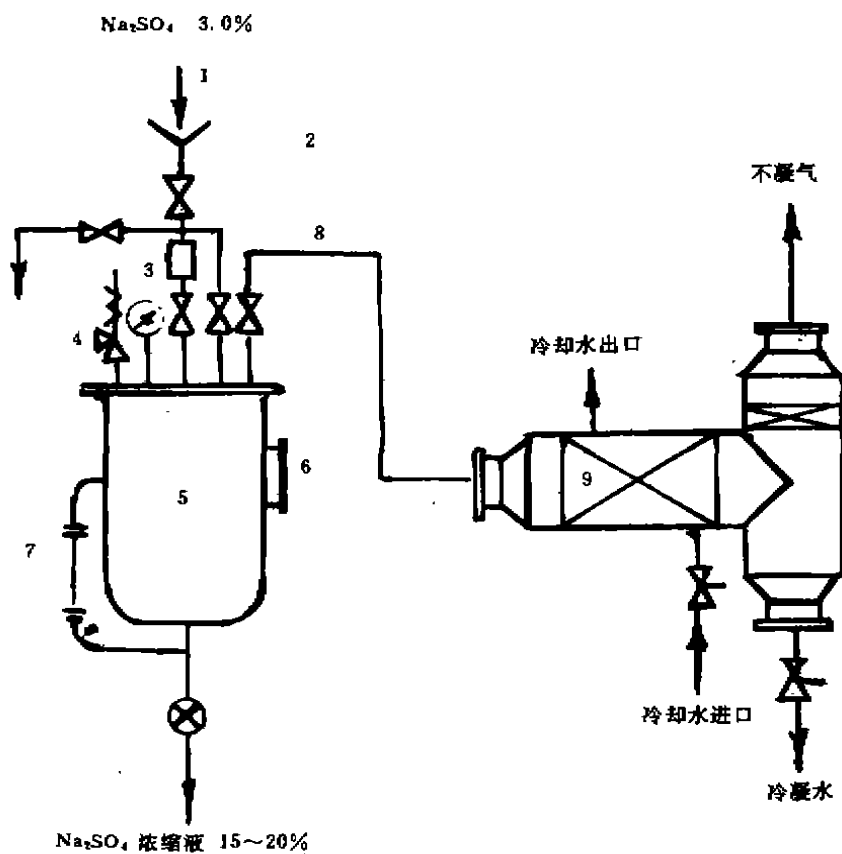


图2 加压蒸发装置

1. 漏斗 2. 加水罐 3. 压力表 4. 安全阀 5. 蒸发器 6. 视镜 7. 循环管 8. 排气管 9. 冷凝器

四、加压蒸发模拟试验结果

1. 加压蒸发装置设备结晶、结垢和腐蚀状况。经连续四十天运行后开盖检查, 蒸发

器、循环管、冷凝器及排汽管的内壁均未出现结晶、结垢或斑点腐蚀, 这些部件的内壁色泽仍和设备试验前的情况一致。

2. 挂片腐蚀情况, 详见表 2。

表2 挂片腐蚀情况

项目	编号	1	2	3	4	5
悬挂位置		汽液界面	汽液界面	汽液界面	液面下部	液面下部
试验前重量	(g)	21.2056	21.9012	23.7066	23.8718	23.4301
试验后重量	(g)	21.0794	21.8291	23.6110	23.8423	23.3897
重量损失	(g)	0.1261	0.0721	0.0956	0.0295	0.0404
挂片尺寸	mm	49×40×1	51×40×1	53×42×1	55×41×1	55×40×1
挂片表面积	mm ²	4098	4262	4642	4702	4590
腐蚀速度	g/m ² ·y	141	77	94	29	40
腐蚀深度	mm/y	0.036	0.020	0.012	0.008	0.010
外观腐蚀情况		稍显腐蚀	稍显腐蚀	稍显腐蚀	轻微腐蚀	轻微腐蚀

3. 蒸汽带盐及界面泡沫情况, 见表 3

表 3 蒸汽带盐情况及液面泡沫层情况

项目	1	2	3	4	5
编号					
冷凝水量 ml	255	300	356	510	590
收集时间 s	50	50	50	50	50
排汽压力 Mpa	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
蒸发强度 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	2878	3375	4017	5755	6658
泡沫层高度 mm	15	16	16	18	20
蒸汽含盐情况 %	检不出	检不出	检不出	微现	较明显

※注: BaCl_2 比浊度法, 以蒸馏水为对照物

五、模拟试验结果的讨论

1. 试验结果与理论分析一致, 在蒸发器等部件内壁表面上未出现结垢、结晶和器壁腐蚀现象。

2. 在加压蒸发条件下, Na_2SO_4 溶液对设备腐蚀十分轻微, 挂片年平均腐蚀速度仅 0.017mm, 远低于年腐蚀速度小于 0.1 mm 这一要求。累计 15 年 (一般低压锅炉使用年限) 的腐蚀深度仅 0.25 mm, 不会因此对锅炉安全造成威胁。

3. 蒸汽带盐。试验结果表明, 蒸汽带盐情况与蒸发空间的单位体积蒸发强度有关, 当蒸发强度达到一定限度后 (本试验结果为 $6658 \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) 蒸汽中才有可检出的 Na_2SO_4 , 与工业锅炉 (以 SHG-6-13 型为例) 对照, 其单位体积蒸发强度仅 $2280 \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 远低于本实验的蒸发强度范围, 蒸汽含盐量处于检不出的范围。

4. 汽液界面泡沫层。从蒸发器视镜中观察到, 随着 Na_2SO_4 溶液中水份的不断蒸发, 在汽液交界处逐渐形成一个泡沫层。当炉水中的 Na_2SO_4 浓度达到 15% 以上时, 其厚度约为 15mm 左右, 单位时间内蒸发量加大, 泡沫层厚度也加大 (详见表 3), 而在蒸发软化水时是看不到泡沫层的。作者认为: 出现泡沫层的原因是由于汽液交界处水份快速蒸发, 局部出现 Na_2SO_4 溶液过饱和而析出 Na_2SO_4 微晶, 形成固、液、汽三相交混的泡沫区。由

于 Na_2SO_4 自身不挥发, 也不会降低水的表面张力, 因此, Na_2SO_4 微晶层的存在不会使蒸汽含盐量增高。但是, 如果单位体积蒸发强度太大, 如表 3 所列的试验结果就可能出现蒸汽带盐; 如果操作不当, 出现汽水共沸时, 大量 Na_2SO_4 微晶会随蒸汽带出, 所以, 必须有严格的操作规范来保证。

六、结 论

1. 理论分析与模拟锅炉加压蒸发试验均证实, 低浓度 Na_2SO_4 废水可在低压锅炉中代替软化水作为锅炉给水进行蒸发浓缩, 控制炉水中的 Na_2SO_4 浓度不超过 20%, 蒸发空间的单位体积蒸发强度不超过 $6000 \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 的条件下, 炉水不会产生结晶或结垢, 对钢板的腐蚀速度仅 0.017 mm/y, 蒸汽中不带盐, 也不会出现汽水共沸现象。

2. 用锅炉蒸发浓缩低浓度 Na_2SO_4 溶液, 与蒸发软化水相比, 在相同产汽量条件下, 单位蒸汽耗煤量会略有增加。

3. 在蒸发过程中, 汽、液交界面会产生含 Na_2SO_4 微晶的泡沫层, 在蒸发空间的单位体积蒸发强度不大于 $6 \text{ t}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 的条件下 (一般 k 型锅炉的蒸发强度为 $2.3 \text{ t}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) 不会对蒸汽质量带来影响。

4. 本文提出用锅炉浓缩低浓度 Na_2SO_4 废水新工艺, 不仅适用于生产铁系氧化物所排出的废水, 也适用于以 Na_2SiO_3 和 H_2SO_4 为原料生产白炭黑 (SiO_2) 排出的废水, 或其它类似的废水, 均可用此工艺处理。

参 考 文 献

- [1] 梁建勋, 崔玉川主编《低压锅炉水处理基本知识》68. 中国建筑工业出版社, 第 1 版, (1994)
- [2] 天津化工研究院编《无机盐工业手册》下, 297. 化学工业出版社 1981.12 第一版
- [3] 同上, 290
- [4] 陈学俊, 陈听宽主编《锅炉原理》182. 机械工业出版社 第一版, (1981)