

焦化废水深度处理后的浓盐水处理工艺研究

胡都敏¹ 谢宝俊²

1.宝武水务科技有限公司马鞍山分公司 安徽马鞍山 243000;

2.中钢集团马鞍山矿山研究总院股份有限公司 安徽马鞍山 243000

摘要:随着科学技术的发展,现在已经进入到工业化时代,工厂在生产过程当中会产生较多的废水,这些废水的排放会造成严重的环境破坏。焦化企业经过深度膜处理(反渗透)后形成浓盐水,虽然去除了废水中的有害有机物,但高浓度的盐水排入自然水体还是会造成环境污染。零排放、资源化是现阶段工业生产废水环保处理的主要方向,不仅可减轻工业废水排放对生态环境造成的破坏和影响,还可以提高工业企业的经济收入,减轻企业环保处理的经济成本压力,提高企业主动进行环保技术发展和废水环保处理的积极性。本文以焦化反渗透后形成的浓盐水为研究对象,分析当前针对这种浓盐水可进行的零排放、资源化处理技术,探讨浓盐水零排放、资源化工艺流程,目的在于推动浓盐水的环保化处理,研究内容和成果仅供参考。

关键词:反渗透;焦化;浓盐水;蒸发;双极膜

引言:

很多工厂企业的老板环境保护意识相对薄弱,在企业生产的过程当中过于追求经济利益,以破坏环境为代价,这样的工业生产不会造福子孙,只会影响人们的生活环境。也是属于一种不可持续性的发展方式不符合当下的发展需求,必须要重视污水处理工作,进行工业生产时,需要将工业污水进行处理,达到国家标准才能进行排放。现阶段我们国家对环境保护越来越重视,对工业生产的污水排放要求也有了大幅度的提升。对工业生产产生的污水通过污水处理让污水变得停车,避免影响到周围的水源。

一、焦化反渗透后浓盐水处理工艺的种类分析

焦化废水是煤炼焦、煤气净化等生产过程产生的废水,主要成分为氨水、硫氰根无机物、多环芳杂族化合物,是一种总量大、盐含量高、成分复杂、处理难度大的工业废水^[1]。目前,焦化废水的常规处理流程为预处理+生化处理+深度膜处理,其中深度膜处理环节包括纳滤、反渗透等^[2]。这一套流程能够有效去除焦化废水中的有机物,但对焦化废水中的盐分含量去除效果有限。工业废水零排放是现阶段我国工业环保领域的主要发展方向,将焦化废水中的盐分去除才能够达到零排放的标准。焦化废水中的盐分主要来源于废水处理的预处理环节,目的在于调整焦化废水的酸碱度,降低废水处理过程对设备设施的腐蚀程度,提高处理效果。不同地区、不同工艺的焦化废水处理后盐分组成和离子总量占比不同,通常在15g/L以上^[3]。要想处理此类高浓度盐水,需要采用合理的处理工艺。盐分结晶是目前比较有前景的除盐技术,理论上可实现焦化废水零排放。

(一)混盐结晶技术

混盐结晶的主要工艺包含多级闪蒸、多效蒸发、蒸汽压缩循环蒸发。

1.多级闪蒸。多个闪蒸室串联在一起,形成一个压力逐渐降低的体系,可以将加热至一定温度的浓盐水中液体逐步气化,最终实现盐分结晶^[4]。多级闪蒸的优势在于闪蒸室中不会在壁面上结垢,

处理效率较高;劣势在于能耗较高,而且对不同浓度的浓盐水适用性较差。

2.多效蒸发。高温蒸汽进入焦化反渗透处理后的浓盐水中,提升浓盐水的整体温度,使部分液体气化形成二次蒸汽,继续提高浓盐水温度实现下一级蒸发^[5]。多效蒸发与多级闪蒸在热能多次利用方面有相通性,最终实现盐分结晶。多效蒸发的优势在于稳定性好、热能利用效率高、适用于不同浓度的浓盐水,劣势在于盐分会随着液体蒸发在壁面上结垢。使用时间较长的蒸发室会因为盐分在避免结垢的原因,传热效能受到影响。有学者提出投加阻垢剂减轻盐分在壁面上的结垢,不同浓度的浓盐水多效蒸发所需的阻垢剂投放量需要根据实际情况进行测算。

3.蒸汽压缩循环蒸发。这是一种利用机械能进行压缩和蒸发的结晶工艺,相较于多级闪蒸和多效蒸发而言,利用机械能有效缩短提高浓盐水温度的耗时,提高热能的利用率^[6]。但压缩机器的使用加重了盐分在壁面上的结垢情况,不利于盐分结晶的稳定性。有专家学者提出将蒸汽压缩循环蒸发与多级闪蒸相结合,既能够降低盐分壁面结垢情况,又能够降低能耗,提高热能比。

(二)分质结晶技术

分质结晶是一种将焦化反渗透处理后的浓盐水中盐分分类进行结晶的工艺,回收得到的盐分相对单一,资源化利用率高于混盐结晶^[7]。焦化废水经过常规处理后,盐分主要以钠离子、氯离子、硫酸根离子为主,可通过分离效果较高的纳滤进行分质,然后进行结晶回收。经过纳滤后,氯离子与硫酸根离子形成有效分离,再进行多级闪蒸、多效蒸发或蒸汽压缩循环蒸发,可实现对焦化废水的有效分质结晶和回收,形成高纯度的硫酸钠晶体和氯化钠晶体,提高资源回收再利用效率。根据某焦化企业的废水分质结晶成果可知,应用纳滤分质后进行蒸发结晶处理,对硫酸根离子的截留率高达99%,对氯离子的截留率也达到了95%,最终获得的硫酸钠晶体和氯化钠晶体纯度分别达到99.4%和98.6%。

除了结晶技术外,浓盐水还可通过膜筛选形成一定浓度的硫

酸、盐酸、氢氧化钠，以化学试剂的形式重新投入工业生产或售卖给化学实验室。双极膜是新出现在环保领域中的膜品类，不仅具有常规膜的筛选、截留功能，还能够在直流电场的辅助下将水分子解离，促使化学反应的发生，使通过双极膜的废水中新的化合物，为后续的水体零排放、资源化处理奠定基础。

二、焦化反渗透处理后浓盐水的资源化工艺

(一) 结晶-干燥

经过预处理、生化处理、膜处理的焦化浓盐水，含盐量通常在15g/L，采用有效的结晶工艺可以收获高纯度的氯化钠、硫酸钠，制作成盐包进行回收再利用或出售，实现焦化反渗透浓盐水的资源化、零排放。资源化过程中，为了减少杂盐率、提高盐包纯度，可根据浓盐水的实际情况选择采用蒸发结晶或冷冻结晶工艺。经过纳滤分质后进行结晶处理，硫酸钠为主的浓盐水蒸发结晶能够得到无水硫酸钠，冷冻结晶可得到芒硝；氯化钠为主的浓盐水蒸发可得到污水氯化钠；浓盐水的母液进入杂盐蒸发器进行处理，做外运处置。工艺流程如下图所示：

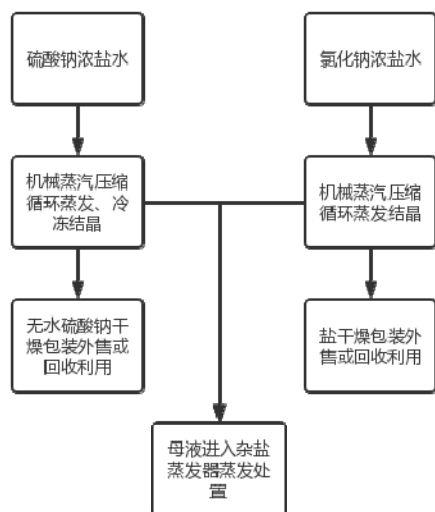


图1 焦化反渗透后浓盐水零排放、资源化工艺流程图

(二) 双极膜处置

双极膜是一种特殊的离子交换膜，直流电场附加作用下可将水分子解离成氢离子和氢氧根离子^[6]。将浓盐水通过双极膜处置，可以获得一定浓度的硫酸、盐酸以及氢氧化钠。这三种化学成分在工业生产中有较为广泛的应用途径，还可以进入大中小学的实验室作为化学试剂，是浓盐水资源化处理的重要方向。双极膜对进入的浓盐水浓度有较高的要求，通常要求浓度在5%以上^[9]，焦化反渗透处理后的浓盐水基本可达到双极膜对浓度的要求；未能达标的浓盐水想要利用双极膜制成硫酸、盐酸以及氢氧化钠，可在双极膜环节前置集成浓缩环节，提高浓盐水的浓度。要想通过双极膜获得较高品质的硫酸、盐酸以及氢氧化钠，需采用吸附工艺、氧化工艺去除浓盐水的COD，用螯合树脂吸附工艺去除浓盐水中的钙离子、镁离子，使浓盐水纯化。

三、焦化反渗透浓盐水处理产物的资源化方向

除了通过双极膜制备的硫酸、盐酸以及氢氧化钠可售卖至其他化工生产企业外，高纯度的氯化钠、硫酸钠也有各自的资源化方向。氯化钠是离子膜烧碱的生产原料之一，焦化反渗透浓盐水经过蒸发结晶后形成的高纯度氯化钠可售卖给离子膜烧碱生产企业，提高氯化钠的资源化产值。硫酸钠是碳酸氢铵反应制备碳酸氢钠、硫酸铵的反应材料之一，蒸发结晶或冷冻结晶后的高纯度硫酸钠可进入钢厂、化工厂，提高硫酸钠的资源化价值。如果资源化方向上的企业对氯化钠、硫酸钠的纯度还有更高的要求，可在焦化反渗透浓盐水的蒸发结晶-干燥流程中加入一步离心步骤，进一步提高硫酸钠和氯化钠的纯度，使其符合生产企业的生产标准。

结束语：

总而言之，在焦化反渗透处理后形成的浓盐水可通过蒸发干燥的处理工艺形成高纯度的硫酸钠、氯化钠，也可以通过双极膜装置产出高纯度的盐酸、硫酸、氢氧化钠，两种零排放、资源化处理工艺的产物都能够重新进入工业生产环节产生新的价值。对于当前的焦化企业而言，反渗透处理后的浓盐水具体采用哪一种处理工艺，需要结合浓盐水实际情况和对接资源化方向企业的需求决定，提高浓盐水处理产物的经济价值，反向推动焦化浓盐水的环保化处理积极性。工业废水的资源化、零排放处理既能够降低工业企业的环保处理成本压力，还能够有效保护生态环境，缓解因为工业废水排放导致的环境持续污染、恶化问题。焦化反渗透处理后的浓盐水零排放处理、资源化处理领域还有继续深入研究的空间，随着科技水平的提升还会找到更多样的处理工艺和资源化方向，进一步提高企业的废水环保处理积极性，减少工业废水对环境的破坏。

参考文献：

- [1]张锐,袁进,李超.焦化废水浓盐水零排放处理技术研究进展[J].工业水处理, 2023, 43(1): 1-14.
- [2]高德堂,张翠兰.焦化废水浓盐水的浓缩减量及近零排放工艺[J].给水排水, 2021, 57(11): 92-97.
- [3]徐升.焦化废水浓盐水量蒸发技术的研究[J].冶金动力, 2021(01): 54-58.
- [4]孙亚楠.多功能融合反渗透海水淡化变速活塞电机泵马达研究[D].燕山大学, 2022.
- [5]张宏斌.水利工程中基于反渗透浓盐水处理研究[J].山西化工, 2022, 42(02): 358-360.
- [6]伊超,赵焰.环保水处理类反渗透浓盐水处理研究[J].中国市场, 2021, (24): 71-72.
- [7]庞昊.电吸附技术在浓盐水处理中的吸附机理与应用探究[D].北京交通大学, 2020.
- [8]姜方利.海水淡化能量回收装置(PPX)关键摩擦副优化及试验研究[D].北京工业大学, 2020.
- [9]杨超.电容去离子技术在反渗透浓水回用处理中的应用研究[D].北京交通大学, 2019.