

碎煤加压气化高盐废水分盐结晶中试研究

乔英存¹, 纪钦洪^{2*}, 成学礼¹, 于广欣², 孙玉平²

(1. 中海油大同煤制气项目筹备组, 山西 大同 037100;

2. 中海油研究总院有限责任公司, 北京 100028)

摘要:针对碎煤加压气化高盐废水开展分盐结晶工艺中试研究, 产出的氯化钠和硫酸钠结晶盐品质分别达到 GB/T 5462—2015 精制工业干盐二级品标准和 GB/T 6009—2014 II 类合格品标准, 表明分盐结晶技术上可行。电驱动膜实现对高盐废水的深度浓缩减量, 浓缩倍数达到 6 倍以上, 大大降低分盐结晶单元的处理量和投资。仅考虑药剂和公用工程消耗, 高盐废水分盐结晶处理吨水运行成本 34.5 元。

关键词:碎煤加压气化; 高盐废水; 电驱动膜; 分盐结晶

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)10-0186-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.10.041

Pilot study on pure salt recovery crystallization for high salinity wastewater from pressurized gasification of crushed coal

QIAO Ying-cun¹, JI Qin-hong^{2*}, CHENG Xue-li¹, YU Guang-xin², SUN Yu-ping²

(1. Datong SNG Project, China National Offshore Oil Corporation, Datong 037100, China;

2. New Energy Research Center, CNOOC Research Institute Co., Ltd., Beijing 100028, China)

Abstract: A pilot study is carried out on pure salt recovery crystallization of high salinity wastewater from pressurized gasification of crushed coal. The qualities of produced sodium chloride and sodium sulfate reach GB/T 5462—2015 dry salt secondary standard and GB/T 6009—2014II class qualification standard, respectively, indicating that this pure salt recovery crystallization process is feasible. The significant concentration and volume reduction of high salinity wastewater can be realized by electrically-driven membrane technology, and the wastewater can be concentrated by more than 6 times, which can greatly reduce the treatment scale and investment of the evaporation and crystallization unit. If the consumption of chemical agents and utility is calculated only, the operating cost of the whole treatment process in pilot scale is RMB 34.5 per ton of high salinity wastewater.

Key words: pressurized gasification of crushed coal; high salinity wastewater; electrically-driven membrane; pure salt recovery crystallization

快速发展的现代煤化工产业已成为我国煤炭清洁高效利用的重要力量。然而水资源与水环境容量的双重匮乏一直是困扰着现代煤化工产业发展的主要瓶颈之一^[1]。高盐废水的污染物浓度高、组成复杂是现阶段煤化工废水处理利用的主要难点^[2]。2015 年国家环境保护部印发《现代煤化工建设项目环境准入条件》对新建现代煤化工项目高盐废水及结晶盐处理利用给出了指导意见^[3]。俨然高盐废水处理利用已成为煤化工产业持续健康发展的自身需求和外在要求^[4]。

煤化工高盐废水处理利用通常包括预处理^[5-6]、膜浓缩^[7-9]、蒸发结晶^[10-11]等典型工艺。早期建成投运的煤化工项目多采取混盐结晶方案, 但

运行效果并不理想, 存在混盐利用难、处置难度大、费用高等问题^[12-13]。围绕煤化工高盐废水处理过程中结晶盐的资源化利用, 近几年国内开展了热法分盐结晶工艺^[14-15]和膜法分盐结晶工艺^[9, 16]研究, 目前该技术处于中试及工业示范应用阶段。但针对碎煤加压气化高盐废水的分盐结晶中试或工业应用示范鲜有报道, 为此开展相关中试研究并验证技术经济性和工业实施的可操作性, 为后续的工程应用提供必要的设计数据具有重大意义。

1 实验部分

1.1 进水水质

中试装置建于宁东某煤化工厂区内, 所处理的

收稿日期: 2019-01-03; 修回日期: 2019-08-05

作者简介: 乔英存(1978-), 男, 硕士, 工程师, 从事质量健康安全环保管理工作, qiaoyc2@cnooc.com.cn; 纪钦洪(1982-), 男, 博士, 高级工程师, 从事环保与节能减排技术研究工作, 通讯联系人, jiqh@cnooc.com.cn。

高盐废水取自某碎煤加压气化厂废水处理蒸发结

表 1 高盐废水水质分析

分析项目	数据	分析项目	数据
TOC/(mg·L ⁻¹)	289~368	ρ (总硬度)/(mg·L ⁻¹)	804~1166
TDS/(mg·L ⁻¹)	30948~34491	ρ (总碱度)/(mg·L ⁻¹)	142~371
ρ (Na ⁺)/(mg·L ⁻¹)	17218~22514	ρ (Ca ²⁺)/(mg·L ⁻¹)	265~361
ρ (Cl ⁻)/(mg·L ⁻¹)	13474~17432	ρ (Mg ²⁺)/(mg·L ⁻¹)	51~97
ρ (SO ₄ ²⁻)/(mg·L ⁻¹)	1456~2627	ρ (SiO ₂)/(mg·L ⁻¹)	14~62
ρ (NH ₄ ⁺)/(mg·L ⁻¹)	57~86	浊度/NTU	41~184
ρ (NO ₃ ⁻)/(mg·L ⁻¹)	74~386	pH	7.6~8.4

晶装置的进水调节池,经取样分析主要的水质指标如表 1 所示。从表 1 看出,实验所用高盐废水具有 TOC、TDS、钙、镁离子浓度高的特点,围绕去除高盐废水有机污染物、钙镁硬度等以及进一步浓缩提高废水 TDS 浓度,中试针对性地优化了相应的处理工艺。

1.2 工艺流程

中试工艺流程如图 1 所示。按功能不同,中试装置分为预处理单元、膜浓缩单元和分盐结晶单元,设计规模分别是 3.5、3、1 m³/h。

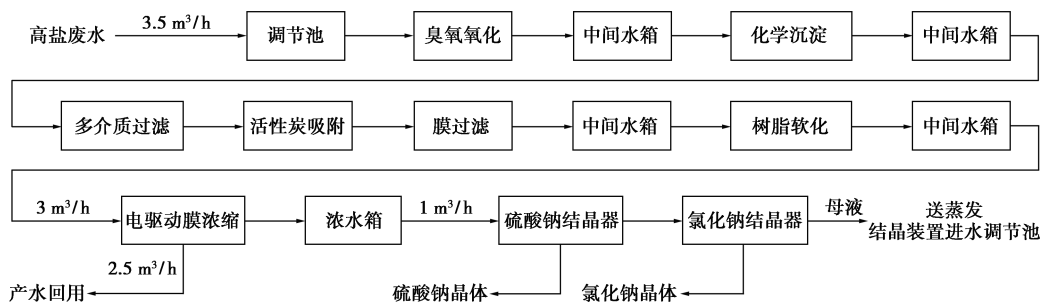


图 1 碎煤加压气化高盐废水处理工艺流程示意

预处理单元包括臭氧氧化、化学沉淀、活性炭吸附、膜过滤以及树脂软化,其中臭氧氧化、活性炭吸附和管式膜过滤目的是氧化降解、吸附分离、截留浓盐水有机污染物,保障结晶盐品质;化学沉淀去除高盐废水中的钙镁离子、碳酸氢根、硅等杂质,使其形成沉淀分离出来;多介质过滤去除废水中的大部分固体悬浮物,延长膜过滤系统清洗周期,使膜系统长期稳定运行;离子交换树脂吸附软化作用,进一步去除废水钙、镁离子,降低硬度、碱度,减缓后端膜浓缩系统结垢速率。膜浓缩单元采用电驱动膜浓缩装置(电渗析),主要作用是将预处理后的浓盐水进行深度浓缩,该过程主要使用电能,在无相变的条件下,循环浓缩提高浓盐水 TDS 浓度,大幅度减小后续分盐结晶装置的处理水量。分盐结晶单元采用单效蒸发浓缩、分质结晶工艺,利用高盐废水中 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 浓度差异和氯化钠、硫酸钠溶解度差异,在结晶过程中控制合适的运行温度和浓缩倍数等来实现硫酸钠和氯化钠结晶盐的分离与纯化。

1.3 分析方法

利用燃烧氧化-非分散红外吸收法测定 TOC^[17];利用水杨酸-次氯酸盐分光光度法测定 ρ (NH₄⁺-N)^[17];利用麝香草酚分光光度法测定 ρ (NO₃⁻-N)^[17];利用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定 ρ (TN)^[17];利用 EDTA 滴定法测定 ρ (总硬

度);利用 ICP 法测定 ρ (Na⁺)、 ρ (Ca²⁺) 和 ρ (Mg²⁺);利用离子色谱法测定 ρ (Cl⁻) 和 ρ (SO₄²⁻);利用电位滴定法测定 ρ (碱度);利用便携式浊度计测定浊度^[17];利用 PHB-4 便携式 pH 计测定 pH。

2 结果与讨论

2.1 工艺运行与优化

围绕去除有机污染物、降低硬度、提高 TDS 浓度,中试重点优化臭氧投加量、水力停留时间、化学沉淀药剂投加量、活性炭投加量、吸附时间、电渗析膜堆电流电压等工艺运行参数,并监测各装置出水关键指标。从表 2 水质分析结果看出,预处理单元臭氧氧化、化学沉淀以及活性炭吸附装置有效发挥

表 2 各装置出水水质分析结果 mg/L

样品	原水	臭氧氧化出水	化学沉淀出水	树脂软化出水	电渗析浓水
ρ (TOC)	307	231	143	95	618
ρ (NH ₄ ⁺)	59	13	8	9	55
ρ (TN)	175	154	146	143	729
ρ (SO ₄ ²⁻)	2009	2114	2201	2192	10522
ρ (Cl ⁻)	16001	16123	17007	17245	87576
ρ (Na ⁺)	21312	21511	23514	23913	119582
ρ (Ca ²⁺)	357	345	31	2	14
ρ (Mg ²⁺)	92	86	6	1	6

协同处理作用,将高盐废水 TOC 浓度从 307 mg/L 降至 95 mg/L;化学沉淀和离子交换树脂高效去除钙镁离子,去除率超过 95%。从图 2 看出,高盐废水经各装置处理后外观颜色明显改善,这与表 2 有机污染物浓度逐步下降的水质分析结果相一致。

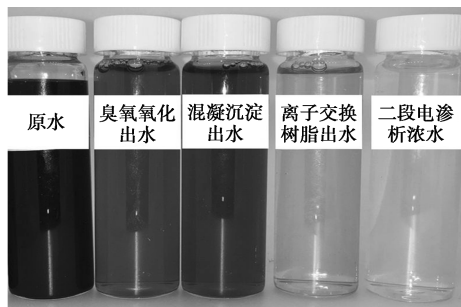
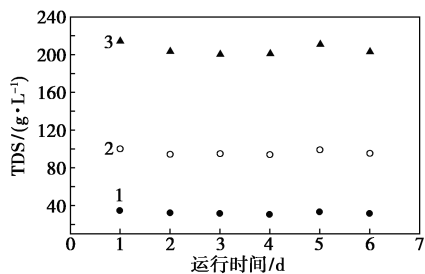


图 2 各装置出水颜色变化

性能考核期间,每天取样分析电渗析装置的浓缩效果。从图 3 看出两段电渗析实现对废水 TDS 浓度的两级提升,进水 TDS 浓度 30 g/L 左右,经一段电渗析膜堆循环浓缩后浓水 TDS 浓度达到 100 g/L 左右,送入二段电渗析继续循环浓缩后浓水 TDS 浓度进一步提高至 200 g/L 以上。在无相变条件下电渗析装置实现对高盐废水的深度浓缩减量,浓缩倍数达到 6 倍以上,显著减小分盐结晶单元的处理规模。



1—进水;2—一段膜堆 ED1 浓水;3—二段膜堆 ED2 浓水

图 3 电渗析装置进出水 TDS 浓度变化

2.2 结晶盐分析

性能考核期间,取氯化钠和硫酸钠结晶盐样品委托国家无机盐产品质量监督检验中心进行分析,检测结果如表 3 所示。根据检测数据,对照《工业盐》(GB/T 5462—2015)氯化钠结晶盐品质达到精制工业干盐二级品标准;硫酸钠结晶盐纯度达到《工业无水硫酸钠》(GB/T 6009—2014) II 类合格品标准。另外从表 4 看出,结晶盐重金属检测含量均低于《危险废物鉴别—浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)的浓度限值。取样分析分盐结晶单元二次蒸汽冷凝水水质,从表 5 看出,检测平均结果

TOC 浓度 3 mg/L, TDS 浓度 28 mg/L, 氨氮浓度 3 mg/L, 水质较好。

表 3 结晶盐组分分析结果(质量分数) %

分析项目	NaCl 结晶盐	GB/T 5462—2015 《工业盐》精制工业干盐二级
氯化钠	97.83	≥97.5(g/100 g)
水分	0.72	≤0.80(g/100 g)
水不溶物	0.018	≤0.20(g/100 g)
钙镁离子总量	0.016	≤0.60(g/100 g)
硫酸根离子	0.45	≤0.90(g/100 g)
铁(以 Fe 计)	0.0029	—
TOC	0.02	—
NH ₄ ⁺	<0.0005	—
NO ₃ ⁻	0.21	—
TN	0.05	—
K ⁺	0.03	—

分析项目	Na ₂ SO ₄ 结晶盐	GB/T 6009—2014 《工业无水硫酸钠》II 类合格品
硫酸钠	97.94	≥97.0
水不溶物	0.01	≤0.20
钙和镁(以 Mg 计)	0.0095	≤0.40
氯化物(以 Cl 计)	0.8	≤0.90
铁(以 Fe 计)	0.001	≤0.040
水分	0.85	≤1.0
TOC	0.017	—
NH ₄ ⁺	<0.0005	—
NO ₃ ⁻	0.044	—
TN	0.01	—
K ⁺	0.0192	—

表 4 结晶盐重金属检测结果(质量分数) %

分析项目	NaCl 结晶盐 重金属	Na ₂ SO ₄ 结晶盐 重金属	对照标准
镉	<0.0001	<0.0001	低于(GB 5085.3—2007)
铅	<0.0001	<0.0001	低于(GB 5085.3—2007)
汞	<0.0001	<0.0001	低于(GB 5085.3—2007)
镍	<0.0001	<0.0001	低于(GB 5085.3—2007)
砷	<0.0001	<0.0001	低于(GB 5085.3—2007)
铬	<0.0001	<0.0001	低于(GB 5085.3—2007)
钡	<0.0001	<0.0001	低于(GB 5085.3—2007)
镉	<0.0001	<0.0001	低于(GB 5085.3—2007)

表5 分盐结晶单元冷凝水水质指标

分析项目	数据	分析项目	数据
pH	7.6	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2
$\rho(\text{TOC})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	3	$\rho(\text{NH}_4^+)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	3
$\rho(\text{TDS})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	28	$\rho(\text{NO}_3^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1
$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	6		

2.3 运行成本分析

考虑中试装置规模小,运行周期相对短,公用工程消耗高于工程实际等因素,并结合各单元的药剂、公用工程消耗计量数据,对性能考核期间的运行成本进行估算。从表6看出,高盐废水处理吨水运行成本(药剂和公用工程)估算合计34.5元,其中预处理、膜浓缩、结晶分盐单元的吨水运行成本分别是8.8、7.6、18.1元。各单元运行成本中电、蒸汽消耗占比最大。

表6 运行成本(药剂和公用工程)

处理单元	成本/ (元·m ⁻³)	备注
预处理	8.8	包括臭氧氧化、化学沉淀、活性炭吸附、膜过滤和离子交换树脂
膜浓缩	7.6	两段电渗析,进水TDS浓度30 g/L左右,二段电渗析浓水TDS浓度200 g/L左右
分盐结晶	18.1	包括硫酸钠蒸发结晶和氯化钠蒸发结晶
合计	34.5	0.5 MPa 蒸汽价格70元/t,电价0.4元/kWh

3 结论

(1)针对碎煤加压气化高盐废水TOC、TDS、硬度高的特点,设计并优化打通了中试分盐结晶处理工艺,获取了预处理、膜浓缩及分盐结晶单元的工艺数据,成功分质结晶产出硫酸钠和氯化钠结晶盐,证明了碎煤加压气化高盐废水分盐结晶技术上可行。

(2)中试装置产出的氯化钠和硫酸钠结晶盐纯度高,分别达到GB/T 5462—2015精制工业干盐二级品标准和GB/T 6009—2014 II类合格品标准,结晶盐各重金属含量均低于GB 5085.3—2007的浓度限值,二次蒸汽冷凝水品质好。

(3)区别于现有高盐废水热法提浓工艺,中试装置采用两段电渗析工艺在无相变条件下将高盐废水TDS浓度从30 g/L左右提浓至200 g/L以上,浓

缩倍数达到6倍以上,实现对高盐废水的深度浓缩减量,大大降低分盐结晶单元的处理规模。

(4)仅考虑药剂和公用工程消耗,性能考核期间高盐废水处理吨水运行成本34.5元,其中预处理、膜浓缩、分盐结晶单元的吨水运行成本分别是8.8、7.6、18.1元。

参考文献

- [1] 纪钦洪,熊亮,于广欣,等.煤化工高盐废水处理技术现状及对策建议[J].现代化工,2017,37(12):1-4.
- [2] 熊日华,何灿,马瑞,等.高盐废水分盐结晶工艺及其技术经济分析[J].煤炭科学技术,2018,46(9):37-43.
- [3] 国家环境保护部.现代煤化工建设项目环境准入条件(试行)[Z].2015.
- [4] 董莉,郭森,周学双.煤化工污水零排放的制约性问题[J].化工环保,2010,30(5):371-375.
- [5] 段锋,董卫果,田陆峰,等.煤化工高含盐废水去除有机物研究[J].煤炭加工与综合利用,2016,(4):21-24.
- [6] 王亮,蒋佩娟,刘华杰,等.煤化工高含盐废水中有机物去除方法探究[J].工业用水与废水,2017,48(2):24-27.
- [7] 张广远.HERO工艺在煤化工废水处理与回用中的应用[J].工业水处理,2016,36(12):112-114.
- [8] 何守昭,卢青松.震动膜浓缩工艺在大型煤化工项目零排放中的应用[J].煤炭加工与综合利用,2015,(4):57-61.
- [9] 吴雅琴,申屠勋玉,杨波,等.膜集成技术在煤化工高盐废水资源化中的应用[J].煤化工,2016,44(4):6-9.
- [10] 李琨,徐春艳,韩洪军,等.煤化工浓盐水热膜耦合工业盐资源化利用研究[J].给水排水,2018,54(1):70-75.
- [11] 牟伟腾,刘宁,卢青松,等.煤化工含盐废水“近零排放”技术进展[J].煤炭加工与综合利用,2018,(6):42-48.
- [12] 金云巧.煤化工浓盐水及结晶盐处理技术探讨[J].煤化工,2016,44(4):18-21.
- [13] 王彦飞,杨静,王婧莹,等.煤化工高浓盐废水蒸发处理工艺进展[J].无机盐工业,2017,49(1):10-14.
- [14] 刘艳梅,苏志峰.煤制油含盐废水分质结晶技术的探索与建议[J].煤炭加工与综合利用,2017,(6):21-25.
- [15] 武彦芳,张俊岭,李宁,等.煤化工高含盐废水资源化零排放技术的运行效果研究[J].煤炭加工与综合利用,2017,(6):32-35.
- [16] Yan Zhiqin, Zeng Lanmu, Li Qian, et al. Selective separation of chloride and sulfate by nanofiltration for high saline wastewater recycling [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 166: 135-141.
- [17] 原国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.■