

# 蒸发结晶工艺在煤化工高盐废水零排放中的应用

张旭\*

(中国石化工程建设有限公司,北京100101)

**摘要:**为实现高含盐废水的零排放和资源化目标,提出了纳滤分盐+多效蒸发工艺、纳滤分盐+MVR+结晶器、纳滤分盐+MVR/多效蒸发3种技术方案,通过工业验证结果显示,纳滤分盐+多效蒸发工艺获得的工业盐、硝质量分数在95%以上,产生的回用水可以直接用于循环水或生产水。该工艺具有运行稳定、操作弹性大、能耗低、投资低及占地面积小等优点。同时提出了提高结晶盐产品规格的措施以及设备、管线材质选择建议,可为高盐水领域广大技术人员提供参考。

**关键词:**蒸发结晶;高盐废水;零排放;资源化;煤化工;纳滤;MVR

**中图分类号:**X783;X703

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2021)09-0226-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.09.045

## Application of evaporation crystallization process in zero discharge of high salinity wastewater from coal chemical industry

ZHANG Xu\*

(Sinopec Engineering Incorporation, Beijing 100101, China)

**Abstract:**In order to achieve the goal of zero discharge and utilization of high salinity wastewater, three technical solutions are proposed, including nanofiltration + multi-effect evaporation process, nanofiltration + mechanical vapor recompression (MVR) + crystallizer process, and nanofiltration + MVR/multi-effect evaporation process. It is indicated by industrial verification results that the purities of sodium chloride and sodium sulfate obtained by the nanofiltration + multi-effect evaporation process exceed 95%, and the produced reuse water can be used directly as circulating water or process water. This process runs stably, and has the advantages such as large operating flexibility, low energy consumption, low investment, and small land occupancy. Suggestions on the methods to improve the quality of the crystallized salt products, the choice on the machinery and piping materials are also presented, which can provide a reference for the professional technical personnel in the high salinity wastewater treatment field.

**Key words:** evaporation crystallization; high salinity wastewater; zero discharge; resources; coal chemical industry; nanofiltration; MVR

含盐废水主要来源于石油化工、煤化工企业的生产过程,以及循环水排污、化学水站排水和经生化处理后的污水<sup>[1]</sup>,由于这种废水含有多种物质(包括盐、油、有机重金属和放射性物质),具有组成复杂、NH<sub>3</sub>-N值高、含盐量高、重金属含量高、毒性高、硬度高、水量大、水质波动范围及处理难度大等特点。一般而言,这种方式得到的含盐废水的总含盐质量分数不低于1%,被称为高盐废水<sup>[2-3]</sup>。高盐废水的总溶解盐量(TDS)在几万mg/L到几十万mg/L的范围内,其中溶解盐以硫酸钠、氯化钠2种盐为主<sup>[4]</sup>。污水处理过程中还会添加一定量的酸、碱<sup>[5]</sup>,最终以硫酸盐、氯化物的形式存在于高盐水中。

我国的煤化工行业起步较晚,但近年来煤制烯

烃、煤制油、煤制替代天然气、煤制氢气等得到快速发展。随着环保法规和标准日益严格,国内煤化工项目环评审批基本为零排放,目前城市型炼厂也出现零排放苗头。煤化工项目多集中于中国,国外此类零排放项目较少。

高盐水零排放主要采用膜浓缩<sup>[6-8]</sup>和蒸发结晶技术<sup>[9-11]</sup>。膜浓缩技术典型的工艺有高效反渗透(HERO)、膜浓缩(OPUS)、电渗析(ED)、正渗透(MBC)、碟管式反渗透(DT-RO)及震动膜浓缩等;蒸发结晶工艺专利商主要有威立雅、阿奎特及GE等。截至目前,国内煤化工零排放多以混盐为主,混盐一般被认为是危废,需要委托具有资质的单位处理,处理费用惊人。由于分盐工艺投资、占地均较大,所以实现真正分盐的较少。分盐工艺主要有热

收稿日期:2020-10-20;修回日期:2021-07-01

作者简介:张旭(1983-),男,博士,高级工程师,主要从事清洁能源工艺技术开发与工程设计,通讯联系人,010-84875292, zhangxu02@sci.com.cn。

法(蒸发结晶)分盐、冷冻法分盐、纳滤分盐。相对纳滤分盐而言,热法和冷法分盐的能耗较高,能获得固体结晶盐,纳滤分盐能耗低,但不能直接获得固体结晶盐,需进一步处理。

随着经济社会的迅猛发展,煤化工、石油化工、污水处理、造纸等行业也得到了蓬勃的发展,生产过程中产生了大量的含盐废水,衍生了严重的环境、资源问题。《国家环境保护“十三五”规划》明确要求对高污染、高能耗重工业推行废水循环利用,实现废水的零排放。因此,本领域亟待开发出一种长周期运行、处理效果好、投资及运行成本低、占地面积小的含盐废水处理方案。

## 1 煤化工高浓盐水特点

煤化工主要包含煤气化、煤液化、煤制烯烃及煤焦化4类工艺。这4类工艺过程产生的废水一般需要经过有机废水处理、含盐废水处理以及高盐废水处理3个阶段<sup>[12]</sup>。煤化工废水具有盐含量、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、酚类、COD值、多环及杂环化合物含量高,硬度大,悬浮物较多,水质波动大,有毒、有害及有异味等特点。

传统的污水处理工艺已无法对其进行处理,针对煤化工废水特点,采取预处理+蒸发结晶工艺技术处理高盐水是较为合适的路线。预处理包括臭氧氧化、高密度澄清、反渗透、离子交换、脱碳等工艺过程,经过预处理后的高盐水送蒸发结晶装置。蒸发结晶工艺主要有自然蒸发和人工强制蒸发,原理是将高盐水中水气化或冷凝回用,在蒸发过程中析出结晶盐,达到零排放和资源化的目的。自然蒸发虽然能耗低,但是蒸发速率低、占地面积大、受气候影响严重等不足限制了应用。目前广泛选择的是人工强制蒸发工艺。

由于煤化工废水水质波动较大,不利于蒸发结晶装置稳定操作,因此在蒸发结晶前引入纳滤装置,利用纳滤膜对1、2价离子的初分作用,达到屏蔽水质波动的目的。已有纳滤装置在含盐、高盐废水零排放中取得成功应用的相关报道<sup>[7-8,13]</sup>。

纳滤装置处理的原料一般为经过预处理的含盐废水,TDS在5 000~80 000 mg/L,COD在100~2 500 mg/L。进水压力为0.2~4.5 MPa,进水温度为常温到六七十摄氏度,处理规模从几吨到上千吨。纳滤过程对1价离子和分子质量低于200的有机物截留较差,而对2价或多价离子及分子质量介于200~500之间的有机物有较高脱除率<sup>[13]</sup>。某项目

的纳滤进水水质及出水水质如表1所示。从表中可以看出,纳滤进水中主要含有 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等离子。

表1 纳滤进水水质及出水水质

事项	纳滤进水	1#产水水质 (60%)	2#产水水质 (80%)	1#浓水水质 (60%)	2#浓水水质 (80%)
流量/( $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ )	500				
$\text{NH}_4^+$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	29	24	22	44	51.5
$\text{K}^+$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	865	458	391	1785	2288
$\text{Na}^+$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	7367	4114	3527	14845	18887
$\text{Ca}^{2+}$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	6	0.14	0.11	16.9	23.7
$\text{Mg}^{2+}$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	6	0.05	0.04	17	24
$\text{Cl}^-$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3745	3827	3707	3945	3976
$\text{SO}_4^{2-}$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	10565	751	563	29218	36160
$\text{CO}_3^{2-}$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3	2	1.5	7.5	9.2
$\text{HCO}_3^-$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	544	559	522	599	609
$\text{NO}_3^-$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	555	558	552	564	565
$\text{F}^-$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4	4.1	3.9	4.2	4.5
$\text{CO}_2$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3	3	3		
$\text{SiO}_2$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	20	19	17	25	27
TDS/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	23712	10319.3	9309.6	51070.6	62624.9
COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	120	37	32	275	384

经过纳滤装置处理后,产水侧主要以 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 2种离子为主,浓水侧主要以 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 为主,说明纳滤装置实现了对1、2价离子的初步分离。另外,浓水侧COD远高于产水侧,说明COD物质分子尺寸大、分子质量相对较高,纳滤膜对COD具有拦截作用。可见,纳滤膜能够解决1、2价离子大幅度波动导致后续蒸发结晶操作不稳定、难于控制等问题。

## 2 高盐废水处理工艺

人工强制蒸发主要有多效蒸发和MVR(机械蒸汽再压缩)2类工艺。纳滤产水经过蒸发结晶装置后获得氯化钠,纳滤浓水经过蒸发结晶装置后获得硫酸钠,少量外排的终母液经过蒸发结晶后得到杂盐;多效蒸发或MVR蒸发产生的二次蒸汽经冷凝得到产水(也称为回用水),产水质量占原料比值一般为50%~85%。

### 2.1 多效蒸发

多效蒸发一般分为蒸汽系统和盐水系统,分为并流和逆流2种,根据实际蒸发体系决定采用何种

流向<sup>[9-10]</sup>。如果结晶物质溶解度随温度升高而降低,则选择逆流,反之选择顺流。

图 1 是纳滤与多效蒸发流程示意图。含盐废水经过纳滤的粗分后形成富含 1 价离子的纳滤产水及富含 2 价离子的纳滤浓水。

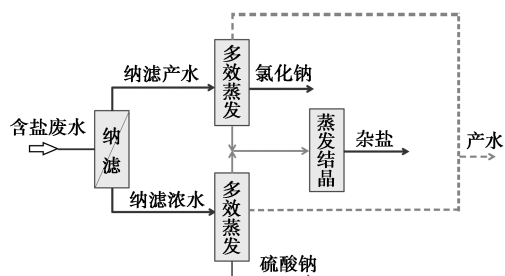


图 1 纳滤与多效蒸发流程示意图

纳滤产水侧选择顺流流程,即加热蒸汽送入 I 效蒸发器加热器,作为 I 效的热源, I 效蒸发器蒸发出的二次蒸汽作为 II 效的热源, II 效蒸发器蒸发出的二次蒸汽作为 III 效的热源,依次类推,直到最后一效;盐水送入 I 效蒸发罐, I 效转 II 效, II 效转 III 效,直到末效,末效或次末效排除氯化钠盐浆。III 效蒸发流程示意图如图 2 所示,加热蒸汽作为 III 效蒸发的热源,冷凝后得到蒸汽凝液,二次蒸汽冷凝后得到产水, III 效蒸发器底部排除盐浆。

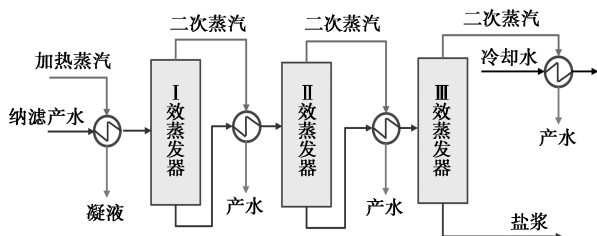


图 2 III 效蒸发流程示意图

纳滤浓水侧选择并流流程,即加热蒸汽送入 I 效蒸发器加热器,作为 I 效的热源, I 效蒸发器蒸发出的二次蒸汽作为 II 效的热源, II 效蒸发器蒸发出的二次蒸汽作为 III 效的热源,依次类推,直到最后一效;盐水送入末效蒸发罐,末效转次末效,次末效转向前一效,直到首效,首效或 II 效排除硝浆。

首效或 II 效排除硝浆排到硝浆桶,然后送入旋流器增稠后进入硝离心机,离心母液返回 I 效,湿硝进入硝干燥系统干燥,包装后外卖。制盐系统的氯化钠排到盐浆桶,然后送入增稠器增稠后进入盐离心机,离心母液返回末效,湿盐进入盐干燥系统干燥,包装后外卖。杂盐蒸发器产生的杂盐进入杂盐盐浆桶,然后进入杂盐离心机,杂盐离心母液和杂盐

蒸发器的母液混合后进入干燥器固化,然后作为固废或危废外运<sup>[14-15]</sup>。

加热蒸汽一般采用饱和蒸汽,如果外部来的蒸汽是过热蒸汽,则需要经过减温减压方可使用。如制盐和制硝蒸发结晶装置使用的蒸汽压力 0.45 MPa、温度 148℃。I 效加热蒸汽使用的外来蒸汽降温后生成的冷凝水不含杂质,可以直接返回锅炉,作为锅炉给水。所有二次蒸发产生的冷凝水作为循环冷却水补充水或厂内其他生产用水。

一般而言,多效蒸发效数采用 III ~ VI 效,效数越多节能效果越明显,同时设备投资越高。当效数超过 VI 效时,设备投资增加而节能效果基本不变。

### 2.2 MVR+结晶器

MVR 蒸发流程示意图如图 3 所示。MVR 技术依据热泵原理,蒸发器产生的二次蒸汽经过压缩后温度和压力升高,将其再作为热源对蒸发器中物料进行加热,省去了外来蒸汽。因此,MVR 技术同样具有节约能耗作用<sup>[16]</sup>。MVR 工艺能将料液中的离子浓度浓缩到几倍到几十倍,浓缩的料液送结晶器析出固体。图 4 是采用 MVR+结晶器相结合的工艺流程示意图。

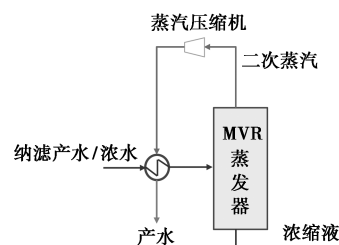


图 3 MVR 蒸发流程示意图

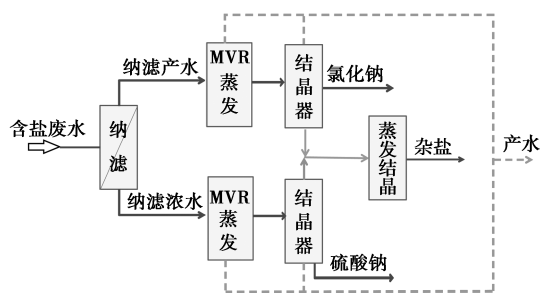


图 4 纳滤与 MVR 蒸发流程示意图

纳滤产水和纳滤浓水均采用 MVR+结晶器方式回收盐、硝和回用水。相对而言,在相同处理规模情况下,MVR 比多效蒸发更节能、占地面积小。对于配套蒸汽不足、电价较低的企业,可以优先选用 MVR 技术<sup>[15]</sup>。与多效蒸发相比不足之处在于,①蒸汽压缩机属于动设备,对二次蒸汽的品质要求

较高,不能携带盐颗粒和水等,否则会对压缩机造成损害,缩短压缩机使用寿命,严重时破坏压缩机;  
②蒸汽压缩机成本高;③MVR 技术操作弹性小。

### 2.3 MVR+多效蒸发

针对高盐水水质较好的工况,纳滤产水采用 MVR+结晶器、纳滤浓水采用多效蒸发的技术方案,如图 5 所示。经过预处理后,纳滤产水中 COD 值低,采用 MVR 节约能耗<sup>[17]</sup>,纳滤浓水采用多效蒸发可以充分利用其操作弹性大,可以处理高 COD 等优点。

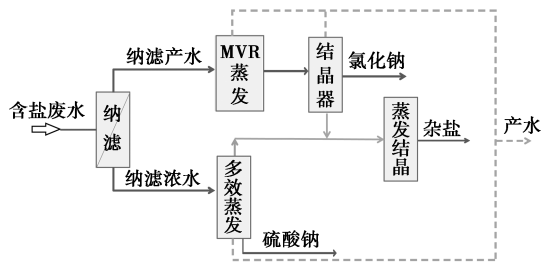


图 5 纳滤与 MVR 蒸发、多效蒸发流程示意图

随着蒸发结晶的进行,浓缩液达到了盐、硝的饱和点后继续蒸发会产生固体结晶颗粒。一般而言,

当固体体积分数达到 20% 以上后需要排除固体颗粒。为便于储存和运输,外排的固体结晶盐需要进一步降低含水率,常用降低含水率的措施是采用离心脱水、过滤及干燥处理<sup>[18]</sup>。为降低生产成本,低含水率的结晶盐采用吨袋包装。以上 3 种工艺方案均需外排少量终母液,以确保获得高品质结晶盐,外排的少量母液在杂盐结晶器中进行杂盐结晶。

## 3 产品规格

### 3.1 参考标准

煤化工高盐废水水质结晶盐暂时没有出台相应的国家或行业标准。分离得到的盐硝参考工业盐、工业硝产品标准,相关理化指标见表 2、表 3 所示。产品质量需达到相应工业盐、硝低品级要求,以便于资源化综合利用。氯化钠产品执行 GB/T 5462—2015《工业盐》中日晒工业盐二级标准。感观要求白色晶体或微黄色、青白色,无与产品有关的明显外来杂物。无水硫酸钠产品执行 GB/T 6009—2014《工业无水硫酸钠》中Ⅲ类合格品标准,感观要求白色结晶颗粒。

表 2 工业盐理化指标

g/100 g

项目	精制工业盐						日晒工业盐		
	工业干盐			工业湿盐			优级	一级	二级
	优级	一级	二级	优级	一级	二级			
氯化钠	≥99.1	≥98.5	≥97.5	≥96.0	≥95.0	≥93.3	≥96.2	≥94.8	≥92.0
水分	≤0.30	≤0.50	≤0.80	≤3.00	≤3.50	≤4.00	≤2.80	≤3.80	≤6.00
水不溶物	≤0.05	≤0.10	≤0.20	≤0.05	≤0.10	≤0.20	≤0.20	≤0.30	≤0.40
钙镁离子总量	≤0.25	≤0.40	≤0.60	≤0.30	≤0.50	≤0.70	≤0.30	≤0.40	≤0.60
硫酸根离子	≤0.30	≤0.50	≤0.90	≤0.50	≤0.70	≤1.00	≤0.50	≤0.70	≤1.00

表 3 无水硫酸钠技术要求

项目	I 类		II 类		III 类	
	优等品	一等品	一等品	合格品	一等品	合格品
硫酸钠 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 质量分数/%	≥99.6	≥99.0	≥98.0	≥97.0	≥95.0	≥92.0
水不溶物/%	≤0.005	≤0.05	≤0.10	≤0.20	—	—
钙和镁(以 Mg 计)质量分数/%	—	≤0.15	≤0.30	≤0.40	≤0.6	—
钙(Ca)质量分数/%	≤0.01	—	—	—	—	—
镁(Mg)质量分数/%	≤0.01	—	—	—	—	—
氯化物(以 Cl 计)质量分数/%	≤0.05	≤0.35	≤0.70	≤0.90	≤2.0	—
铁(Fe)质量分数/%	≤0.0005	≤0.002	≤0.010	≤0.040	—	—
水分质量分数/%	≤0.05	≤0.20	≤0.5	≤1.0	≤1.5	—
白度(R457)质量分数/%	≥88	≥82	≥82	—	—	—
pH(50 g/L 水溶液,25℃)	6~8	—	—	—	—	—

产水水质执行 Q/SH 0104—2007《炼化企业节水减排考核指标与回用水质控制指标》中污水回用于循环冷却水水质指标,相关指标见表 4 所示。

表 4 污水回用于循环冷却水水质指标

项目	水质指标	分析方法
pH	6.5~9.0	GB/T 6920—1986
COD <sub>Cr</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	≤60.0	《冷却水分析和试验方法》 第一章—131
BOD <sub>5</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	≤10.0	GB/T 7488—1987
氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤10.0	GB/T 7478—1987、 GB/T 7479—1987、 GB/T 7481—1987
悬浮物/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤30.0	GB/T 11901—1989
浊度/NTU	≤10.0	GB/T 13200—1991
硫化物/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤0.1	GB/T 16489—1996
油含量/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤2.0	GB/T 16488—1996
挥发酚/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤0.5	GB/T 7490—1987、 GB/T 7491—1987
钙硬(以 CaCO <sub>3</sub> 计)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	50~300.0	GB/T 7476—1987
总碱(以 CaCO <sub>3</sub> 计)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	50~300.0	GB/T 15451—2006
氯离子/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤200.0	GB/T 11896—1989
硫酸根离子/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤300.0	GB/T 11899—1989
总铁/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤0.5	GB/T 11911—1989
电导率/(μS·cm <sup>-1</sup> )	≤1200.0	《冷却水分析和试验方法》 第一章—102

注:除注明的国标方法外,也可选用《冷却水分析和试验方法》中相应的分析方法。

### 3.2 产品规格

#### 3.2.1 产水水质

蒸发结晶得到的产水水质如表 5 所示。表中给出了某国内项目高盐水蒸发结晶产水设计水质和实测水质,从表中数据可以看出,产水的 pH、电导率、TDS、TSS、总硬度、氨氮、浊度及 COD 等实测值水质不仅均满足或大幅度优于设计值,而且还满足 Q/SH 0104—2007《炼化企业节水减排考核指标与回用水质控制指标》中污水回用于循环冷却水水质指标。因此,经蒸发结晶后产水可作为化学水站原水补给水或循环水补充水。

表 5 水质表

参数	产水水质 (设计值)	产水水质 (实测值)
pH	6.5~8.5	7.0
电导率/(μS·cm <sup>-1</sup> )	≤600	140
总溶解固体(TDS)/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤350	50

浊度/NTU	≤5	1
总悬浮固体(TSS)/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤10	0
总硬度(CaCO <sub>3</sub> 计)/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤5	0
碱度(以 CaCO <sub>3</sub> 计)/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤20	0
COD <sub>Mn</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	≤30	4
氯化物/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤200	15
硫酸盐(以 SO <sub>4</sub> 计)/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤200	20
氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤10	2
硝酸盐/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤20	0
磷酸盐(以 P 计)/(mg·L <sup>-1</sup> )	—	—
硅(以 SiO <sub>2</sub> 计)/(mg·L <sup>-1</sup> )	—	—
油/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤1	0.04

#### 3.2.2 结晶盐品质

分离得到的氯化钠产品,经分析得到的结果见表 6。从表中数据可以看出,氯化钠、水分、水不溶物、钙镁离子、硫酸根离子等实测值水质均优于设计值。从外观看,分离得到的结晶盐为白色晶体,无与产品有关的明显外来杂物。

表 6 日晒工业盐理化指标 g/100 g

项目	二级(标准)	二级(实测值)
氯化钠	≥92.0	≥98.5
水分	≤6.00	≤0.70
水不溶物	≤0.40	≤0.20
钙镁离子总量	≤0.60	≤0.30
硫酸根离子	≤1.00	≤0.30

同理对分离得到的无水硫酸钠产品进行分析,经分析得到的结果见表 7。从表中数据可以看出,对硫酸钠Ⅲ类合格品而言,只对硫酸钠的含量进行限定。从实际分析数据可知,得到的无水硫酸钠产品满足Ⅲ类一等品质量标准,且为白色结晶颗粒,颗粒大小均匀。

表 7 Ⅲ类无水硫酸钠产品技术要求

项目	一等品	合格品	实测值
硫酸钠(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )质量分数/%	≥95.0	≥92.0	≥98.0
水不溶物质量分数/%	—	—	—
钙和镁(以 Mg 计)质量分数/%	≤0.6	—	≤0.05
钙(Ca)质量分数/%	—	—	—
镁(Mg)质量分数/%	—	—	—
氯化物(以 Cl 计)质量分数/%	≤2.0	—	≤1.45
铁(Fe)质量分数/%	—	—	—
水分质量分数/%	≤1.5	—	≤0.5
白度(R457)质量分数/%	—	—	—
pH(50 g/L 水溶液,25℃)	—	—	—

### 3.3 提高产品规格的措施

为提高结晶盐的品质,减少杂盐的生成量,采取

了原料预处理、离心母液返回结晶、蒸发罐顶设置除沫器和冲洗水、注入发泡剂等多种措施。

纳滤膜前采取除硅、除硬、脱碳、高级氧化等措施,降低原料中携带的低沸点 COD 物质、碳酸根离子以及硅、钙、镁离子等,以利于纳滤膜实现 1、2 价截留,提高膜的使用寿命。蒸发结晶器设置多股冲洗水,一方面可以通过冲洗水提高结晶盐的纯度,另一方面还可以防止结晶盐的沉积;流程中设置有酸液、碱液注入口,以调节蒸发结晶过程工艺参数;为抑制发泡,流程中设置有消泡剂注入系统;蒸发结晶罐出口设置有去杂盐结晶器管线,及时排除高沸点 COD 物质和杂盐母液;在蒸发结晶器顶部设置除沫器和冲洗水,可以有效减少雾沫夹带,确保回用水品质;离心机产生的离心母液返回结晶器再次结晶,以提高结晶盐收率。

蒸发结晶过程是典型的物理变化过程,涉及气液固三相。固体结晶颗粒存在堵塞管线或设备风险,因此务必重视从工艺、设备和管线的平立面布置来防止堵塞。蒸发结晶器采用强制循环技术,蒸发加热室、管线流速控制流速,加热器循环管内盐浆流速不宜低于 2 m/s。高盐浆流速对防止管线结垢有利,不足之处是管线压降大、能耗相应增加,泵的扬程需要相应提高。为了防止设备的堵塞,蒸发器、盐浆罐、硝浆罐、盐浆增稠器、硝浆增稠器底部锥形设计;含固管线采用大半径管道设计,增稠器出口管线对称布置;含固管线、事故泵入口、事故管线的冲洗水设置。

为解决装置运行过程中存在的事故状态,蒸发器、结晶器等主要设备均设有事故退料管线,在装置区还需要设置事故罐,事故罐容积不低于 1.5 倍盐水、盐浆排除液体体积之和。

### 3.4 材质选择

盐浆、硝浆中含有大量的氯离子,对设备和管线具有较强的腐蚀性。除冷凝水管线和设备采用碳钢材质外,盐浆、硝浆设备选用玻璃钢材质、钛材、316、316L 材质,以及 2205、2507 超级双相钢,储罐宜采用碳钢+防腐形式,以提高设备抗腐蚀性能。所有盐水(包括盐浆和硝浆)管道、阀门和泵体均可选用与设备相同材质。

## 4 结论

高盐废水处理是工业污水处理过程中的重要环节,处理质量的好坏直接关乎处理成本及环保验收指标。选择可靠的处理工艺不仅能够节能降耗、降

低环境污染,而且还是实现零排放和资源化目标最有效途径。对提出的纳滤分盐+多效蒸发工艺、纳滤分盐+MVR+结晶器、纳滤分盐+MVR/多效蒸发 3 种技术方案进行较为详细分析,通过工业项目验证,结果显示纳滤分盐+多效蒸发工艺获得的工业盐、硝质量分数在 95%以上,产生的回用水可以直接用于循环水或生产水,该工艺具有运行稳定、操作弹性大、能耗低、投资低及占地面积小等优点。提出的处理工艺能够满足煤化工、石油化工等高盐水处理零排放项目要求,对提高结晶盐产品规格的措施以及设备、管线材质选择建议,可为高盐水领域广大技术人员提供参考。

## 参考文献

- [1] 王鉴,郭天娇,丰铭,等.高含盐工业废水处理技术现状及研究进展[J].煤化工,2015,43(3):18-21.
- [2] 李柄缘,刘光全,王莹,等.高盐废水的形成及其处理技术进展[J].化工进展,2014,33(2):493-497.
- [3] Olivier Lefebvre, René Moletta. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review[J]. Water Research, 2006, 40: 3671-3682.
- [4] 顾强.煤制天然气废水处理技术研究现状及展望[J].洁净煤技术,2017,23(5):92-97.
- [5] 余红梅,韩玉杰.高盐废水零排放装置运行参数分析及控制[J].环境影响评价,2017,39(2):18-21.
- [6] 何灿,刘兆峰,熊日华.膜浓缩技术在高盐废水零排放处理中的应用[J].现代化工,2019,39(10):42-50.
- [7] 吴雅琴,杨波,申屠勋玉,等.膜集成技术在高含盐废水资源化中的应用[J].水处理技术,2016,42(7):118-120.
- [8] 吴雅琴,杨波,张高旗,等.膜集成技术在高盐废水资源化工程中的应用[J].水处理技术,2019,45(4):131-134.
- [9] 陈劭,巩伟.蒸发结晶工艺在高矿化度矿井水处理中的应用[J].陕西煤炭,2019,(5):117-120.
- [10] 穆国庆.高盐废水低温多效蒸发工艺模拟与控制研究[J].青岛:中国石油大学,2016.
- [11] 叶广印,王利娟.煤化工高盐废水零排放技术的研究与比较[J].山东化工,2015,44(19):144-148.
- [12] 赵刚.煤化工高盐废水处理技术研究[J].能源与节能,2019,(8):73-74.
- [13] 李昆,王健行,魏源送.纳滤在水处理与回用中的应用现状与展望[J].环境科学学报,2016,36(8):2714-2729.
- [14] 张志东,张文博.煤制天然气碎煤气化高浓废水零排放及分盐结晶技术探索[J].煤化工,2019,47(4):6-11.
- [15] 胡庆彪.煤化工高含盐废水资源化处理技术的工程应用分析[J].化工管理,2019,(27):121.
- [16] 葛晓青.蒸发技术在高难度废水处理中的应用[C].第十届中国环境与发展论坛论文集,2014:105-111.
- [17] 吴限.煤化工废水处理技术面临的问题与技术优化研究[J].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
- [18] 郝江洪.煤化工浓盐废水零排放处理工艺设计与运行分析[J].中国化工贸易,2018,10(36):67. ■