

年产 2 万 t 钾钠盐分质回收成套装置设计

夏天天*, 李敬超, 于海洋, 李 胜, 李 澆
(中洁蓝环保科技有限公司, 北京 102218)

摘要:利用蒸发技术设计建设了一套年产 2 万 t 钾钠盐分质回收装置, 从项目概述、工艺流程、设备选型、产品规格和消耗定额等方面进行阐述。该装置实现了冶金工业废水的零排放处理, 日均可生产 NaCl 结晶盐 42.5 t、KCl 结晶盐 17.5 t、蒸发水量 21.2 t/h。

关键词:冶金废水; 氯化钠; 氯化钾; 蒸发; 回收

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)12-0252-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.045

Design of a 20 thousand t/a complete set of unit for separation and recovery of potassium chloride and sodium chloride

XIA Tian-tian*, LI Jing-chao, YU Hai-yang, LI Sheng, LI Liang
(Zhong Jie Lan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Beijing 102218, China)

Abstract: A 20 thousand t/a unit is designed and constructed for separating and recovering potassium chloride and sodium chloride by employing evaporation technology. The project overview, process flow, equipment selection, product specifications, and consumption quota are expounded. This unit can achieve zero discharge and disposal of metallurgical industrial wastewater, on average, produce 42.5 tons of NaCl crystalline salt and 17.5 tons of KCl crystalline salt per day, and evaporate 21.2 tons of water per hour.

Key words: metallurgical wastewater; sodium chloride; potassium chloride; evaporation; recovery

随着国民经济及工业的飞速发展, 国内高参数、高产能的化工企业相继投建, 废水的种类和数量迅猛增加。如何将工业废水资源循环利用实现零排放, 成为困扰着工业企业一大难题。盐化工、煤化工、湿法冶炼、危废处置等行业的工业废水具有成分复杂、污染物种类多等特点, 大部分废水杂质含量明显超过我国制定的《污水综合排放标准》中的一、二级标准^[1], 因而不得直接外排。大部分湿法冶金废水中含有高盐量, 同时含有氯化钾、氯化钠的成分^[2], 而在我国氯化钾为稀缺资源, 每年需进口 600 万 t 左右, 国内每年仅冶金行业 1 个工厂就会产生 30 万 m³ 矿石浸出液, 回收钾肥产生的经济效益可很好地补贴处理废水的成本, 非常符合循环经济的理念。资源化回收可溶性盐分、落实各环保政策节能减排已经成为各企业可持续发展的重要任务。蒸发结晶技术作为一种处理高含盐废水的水处理工艺备受化工行业关注, 现已广泛应用于废水零排放实现废水资源化领域^[3-4]。云南省某冶金工业废水处理公司采用了机械蒸汽再压缩 (mechanical vapor recompression, MVR) 技术分质回收冶金废水中的氯化钠和氯化钾。

1 项目概述

该项目建于云南省祥云县, 冶金废水处理规模 25 m³/h。湿法提锌废水净化后的水质成分如表 1。

表 1 湿法提锌废水净化后水质成分参数 (除钙后)

组成	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
浓度	143.3	49.12	58.25	0.17	1.28

注: pH 为 7~8。

2 工艺流程及分盐过程

本成套装置分质回收氯化钠、氯化钾结晶盐主要采用 MVR 技术。工艺流程示意如图 1。

具体工艺路线如下。

进料: 从界区来的冶金废水溶液由进料泵依次打入冷凝水、不凝气换热器和蒸汽换热器, 与系统冷凝水、不凝气以及鲜蒸汽进行换热, 三级换热后温度升至蒸发温度, 料液进入强制循环蒸发器, 进行蒸发浓缩。

浓缩+钠盐: 料液在强制循环换热器内进行浓

收稿日期: 2022-01-11; 修回日期: 2022-10-10

作者简介: 夏天天 (1992-), 女, 硕士, 研究方向为废水零排放及固废资源化处置, 通讯联系人, 1107992293@qq.com。

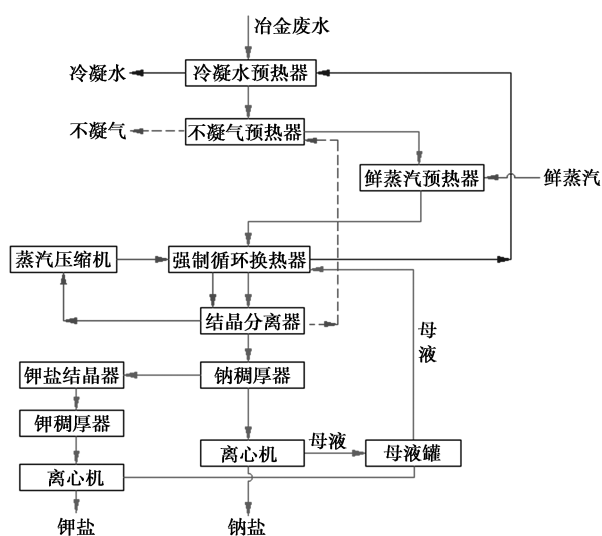


图 1 工艺流程简图

缩结晶,进入结晶分离器进行闪蒸分离。结晶分离器内的二次蒸汽经洗汽除去液体后,进入压缩机压缩升温提升热焓值,压缩后的蒸汽进入强制循环换热器壳程加热物料。浓缩液达到所要求的浓缩比后开始出料,含结晶的浓缩液经出料泵送至钠稠厚器后经离心机分离出氯化钠晶体,母液返回蒸发系统。

蒸汽:从结晶分离器出来的二次蒸汽洗汽后,洁净的二次蒸汽进入 MVR 压缩系统。二次蒸汽温度可升高 18~20℃,然后进入强制循环换热器加热物料。加热物料的过程中,这部分蒸汽冷凝成水流至冷凝水罐并由冷凝水泵排出,并与原料进行换热,温度降至 40℃ 左右排出系统。

钾盐:钠稠厚器溢流液泵入钾盐结晶器中,配入一定量母液后,经真空闪蒸和冷却水降温至 35~40℃,停留一定时间再泵入离心机脱水分离,此时离心出的晶体主要为氯化钾,离心后的母液经预热后返回蒸发系统。

不凝气:MVR 蒸发过程中产生的不凝气经过不凝气换热器换热后,经真空泵组排出系统。

NaCl-KCl-H₂O 三元体系在蒸发及降温过程中冶金废水的溶质质量分数如图 2,本项目中废水的进料质量分数约为 21.1%,对应图 2 中的初始物料浓度点为 A 点。由于 NaCl 在水中的溶解度受温度的影响变化不大,而 KCl 在水中的溶解度随温度的升高而升高^[5],采用升温蒸发浓缩结晶析出 NaCl 晶体,此时废水溶液中含有大量的 KCl,当 KCl 的质量分数在 19.1% 以上时,将排至降温系统,对应图 2 中的 A-B-C 过程。废水溶液在降温过程中析出 KCl 晶体,对应于图 2 中的 C-D 过程。经过降温后的离

心母液经加热后返回蒸发系统继续循环蒸发,对应图中 D-E 过程,依次蒸发-降温循环实现 NaCl 和 KCl 的彻底分离。

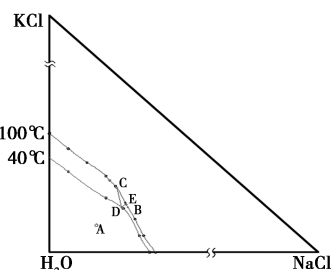


图 2 分盐过程冶金废水溶质组分变化过程

3 主要设备选型

3.1 三级预热器

3.1.1 冷凝水预热器

冷凝水预热器为列管式换热器,主体材质为钛材。采用逆流换热方式,换热管规格 $\phi 38 \times 1.2$ mm,长度为 4.5 m,换热面积为 60 m²。

3.1.2 不凝气预热器

不凝气预热器为列管式换热器,主体材质为钛材,换热管规格 $\phi 38 \times 1.2$ mm,长度为 2 m,换热面积是 5 m²。

3.1.3 鲜蒸汽预热器

鲜蒸汽预热器为列管式换热器的四管程设计,换热面积是 60 m²,换热管规格 $\phi 38 \times 1.2$ mm,长度为 4.5 m。主体材质为钛材。

3.2 强制循环蒸发器

强制循环蒸发器采用自主研发的专用设备,由换热器、结晶分离器和强制循环泵组成。换热器设置了 2 个总换热面积为 1 200 m² 的列管式换热器,筒体为 DN1900,换热管规格 $\phi 38 \times 1.2$ mm,长度为 9 m。换热器进气口有自行设计的环形防冲蒸汽分布器,可以保护换热管同时满足蒸汽均匀分配。结晶分离器直径 DN3900,高 12 m,60°折边锥形封头,切向进料。结晶分离器设置视镜采集蒸发液面处沸腾情况,直观且及时观察蒸发器内沸腾现象,可以快速处理起泡、翻液等紧急情况。内部设置有丝网除沫器,二次蒸汽的排出速度按 36 m/s 设计比较适宜^[6]。主体设备材质选用 TA、316L 和 Q235。强制循环泵属于大流量、低扬程、高比转速的轴流泵,配套轴流泵流量为 7 800 m³/h,扬程 4.5 m,过流材质为钛材。

3.3 钠稠厚器

钠稠厚器材质选用 TA2,设备规格为 DN1900×

3 000, 全容积 4.3 m³。为防止晶体沉积和破碎搅拌转速为 20 r/min, 增稠效果好。

3.4 钾稠厚器

钾稠厚器材质选用 TA2, 设备规格为 DN1900×3 000, 全容积 4.3 m³, 搅拌电机 7.5 kW, 转速 25 r/min。

3.5 钾盐结晶器

钾盐结晶器选用 4 台套满足 3 班出料, 容积 8 m³, 有效换热面积 16.3 m², 材质为搪瓷, 并配套有功率 11 kW 的框式搅拌。氯化钾结晶器分两段降温, 一阶段闪蒸降温至 60℃, 二阶段冷却水降温至 40℃, 当设备运行时会配入 1.8 m³/h 的原料液。

3.6 离心机

采用的 HR500-N 双级活塞推料离心机是一种连续操作的高效过滤式离心机, 可完成所有的操作工序进料、分离、洗涤及卸料^[7]。过流材质选用 316L, 离心出的盐用吨袋进行包装。

3.7 蒸汽压缩机

蒸汽压缩机是 MVR 系统的核心设备, 选用重庆江增船舶重工有限公司的国产高效压缩机, 叶轮材质为 TC4, 转速 15 000 r/min 左右。进气温度为 87℃, 设计压比 2.1, 温升 18~19℃, 蒸汽压缩机由蒸汽系统、压缩系统、润滑系统和密封系统 4 个基本单元组成。从结晶分离器产生的二次蒸汽经洗汽塔后再进压缩机, 可对二次蒸汽进行充分洗涤, 保护蒸汽接触设备, 延长设备使用寿命。

4 项目数据、动力消耗定额及消耗量

该项目自 2021 年年初调试完成后稳定运行至今, 项目的设计及运行参数如表 2。

表 2 项目数据表

内容	设计参数	调试参数
进料量/(m ³ ·h ⁻¹)	28	27.21~29.67
蒸发量/(m ³ ·h ⁻¹)	21.2	20.58~22.42
主要溶质名称	氯化钠、氯化钾	氯化钠、氯化钾
盐产量/(t·h ⁻¹)	2.5	2~2.6
物料浓度/%	21.1	18~22
沸点升/℃	12	12
是否结晶	是	是
蒸发温度/℃	87	87
(钾盐)冷却温度/℃	40	40
压缩机出口压力/MPa	0.126	0.12~0.133
蒸发器换热面积/m ²	2400	2400
蒸发强度/(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	8.8	8.5~9.3

动力消耗定额及消耗量见表 3。

表 3 动力消耗定额及消耗量

名称	规格	消耗定额	使用情况
循环冷却水/(t·h ⁻¹)	进口温度 ≤ 30℃, 压力 0.3 MPa	600	连续生产
去离子水/(t·h ⁻¹)	温度 ≤ 90℃, 压力 0.2~0.3 MPa	1.1	连续生产
电/kWh	50 Hz, 220/380 V	1344.3	连续生产
鲜蒸汽/(t·h ⁻¹)	压力 0.2 MPa	0.6~1.3	连续生产

产品主要技术规格见表 4。

表 4 产品的主要技术规格

名称	规格	标准	平均产量 t/d
氯化钠	工业湿盐, 二级, 氯化钠 93.3%	GB/T 5462—2015 ^[8]	39.6
氯化钾	工农业用氯化钾 II 类合格品	GB 6549—2011 ^[9]	15.2

5 装置设计特点与主要节能措施

(1) 考虑到冶金废水存在水质波动性, 整套系统工程的设计上留有余量, 通过调整系统运行参数, 优先保证整个系统稳定运行, 最大处理规模可以达到设计的 110%, 最小可以满足 70%~80%, 可有效缓冲水质波动给整个系统工程带来的不利影响。

(2) 采用 MVR 蒸发装置进行氯化钠的蒸发, 可以大幅度地降低蒸发能耗。

(3) 设置预热器, 合理利用冷凝水余热, 降低蒸汽消耗。

(4) 采用真空冷却结晶工艺设备析出氯化钾晶体, 真空和水冷的集成工艺冷却速率快, 冷却均匀, 生产效率高, 是现代结晶技术的发展方向之一。

(5) 本套系统在详细设计阶段就使用 SOLIDWORKS 软件构建三维厂房、设备排布及管道走向, 整套设备结构排布合理, 占地面积小, 布局流畅, 同时也大大提高了现场安装阶段的效率。

(6) 采用 DCS 控制系统, 按照先进及适合生产原则设计, 自动化程度高, 需要的操作人员少。通过变频器对电机转速的调节, 对阀门、流量计、温度、压力以及液位的控制, 以达到对整个系统的进料、出料、洗涤、蒸发、分离、清洗、停机等操作过程进行自动控制, 自动报警、自动保护保持动态平衡, 若某处故障, 系统会自动报警, 并显示报警位置, 方便检测维护。

(7) 整套系统全封闭微负压循环操作, 生产过程中产生的母液返回蒸发系统, 当系统中的沸点升

(下转第 258 页)

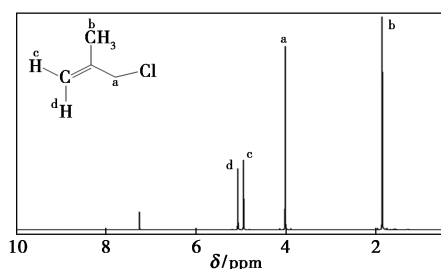


图 2 甲基烯丙基氯的表征分析:
核磁(^1H NMR)氢谱谱图

子峰,并根据核磁氢谱中积分面积计算,成功验证合成甲基烯丙基氯。

3 结论

采用 1,2-二氯叔丁烷为原料,组合精馏塔为反应设备,使其在强碱性条件下发生 1 分子氯化氢的消除反应,制得甲基烯丙基氯质量分数为 99.7%。经过工艺优化后发现,适宜的反应条件为:氢氧化钠进料质量分数约 20%; $m(1,2\text{-二氯叔丁烷}):m(\text{氢氧化钠溶液})$ 为 1:3;1,2-二氯叔丁烷的进料速率为 10 kg/h;进料温度为 95℃;最佳回流比为 3。此条件下,本工艺甲基烯丙基氯的收率约为 99.3%。

参考文献

- [1] 尹红,陈志荣,王新荣,等.一种高选择性 2-甲基烯丙基氯的合成方法及合成反应器:CN201810109001.8[P].2018-06-15.

(上接第 254 页)

高出设计值时,定期外排部分母液返回前端水质净化单元。

(8)为了防止系统堵塞,本项目有如下措施:在各管道易堵塞点,增加热水清洗口及蒸汽反冲口;管道设计采用坡度设计,将稠厚器的出口尽量靠近离心机,增大出料管管径;尽量减少出料管道上的弯头;定期对部分关键性阀门手动操作,预防堵塞。

(9)本工艺依据水盐体系相图^[10]采用特有的原料配比、蒸发温度等工艺条件,最大量产氯化钠和氯化钾产品,严格控制结晶条件,使产品质量大幅度提高,能耗和运行成本较低。

6 总结

该项目已完成验收,设备运行稳定,日均可产生 NaCl 盐 42.5 t, KCl 盐 17.5 t,满足冶金废水处理需要,符合循环经济的理念。冶金废水的处理不仅可以提高资源利用效率,还可以推动提升产业核心竞

- [2] 尹红,陈志荣,王伟松,等.一种高含量 2-甲基烯丙基氯的制备方法:CN201810134168.X[P].2018-06-15.
- [3] 丁凌.3-氯-2-甲基-1-丙烯的制备方法:CN200710066803.7[P].2008-05-21.
- [4] Sticken, Gerhard. Process for preparing methallyl chloride: EP84114293.8[P].1984-11-27.
- [5] Sticken, Gerhard. Process for the production of methallyl chloride: CA472715A[P].1988-03-01.
- [6] 刘德全.甲代烯丙基氯的合成工艺及设备:CN03131083.4[P].2003-05-14.
- [7] 陈志荣,尹红,王新荣,等.一种由 1,2-二氯叔丁烷制备 2-甲基烯丙基氯的方法:CN201810134166.0[P].2018-07-20.
- [8] 王晓达,陈宇,王清莲,等.醚化反应精馏研究进展[J].化工进展,2021,40(4):1797-1811.
- [9] 王现洋,李晓琼,陈玉晶,等.氯乙酸甲酯反应精馏中试研究[J].河南化工,2020,37(10):33-35.
- [10] 黄庆庆,薄雅楠,薄翠梅,等.醋酸甲酯侧反应精馏过程的多变量预测控制[J].现代化工,2015,35(9):159-164.
- [11] 李柏春,许沉娜,徐敬瑞,等.反应精馏生产甲缩醛工艺的研究[J].现代化工,2012,42(4):90-93.
- [12] 邢其毅.基础有机化学(上册)[M].4版.北京:北京大学出版社,2016:232-258.
- [13] 赵妍. α -氯代长链脂肪酸的消除反应及水解反应研究[D].无锡:江南大学,2008.
- [14] 叶文法,汪焱钢,杨军.1,2,3-三氯丙烷的取代-消去反应研究[J].华中师范大学学报,1989,23(3):357-361.
- [15] 许世兵,余晖.精馏分离与节能[J].精细化工中间体,2001,31(6):38-40.
- [16] 寇然,金一丰,周扬,等.苯氧乙醇的纯化工艺研究[J].精细化工中间体,2021,51(1):40-44.
- [17] 赵文青,徐升.解析塔液泛危害及控制[J].化工管理,2019,34(23):64-65.■

争力。废水节能治理技术的研究,能够促进企业朝着节能、环保的方向发展。

参考文献

- [1] GB 8978—1996.污水综合排放标准[S].北京:北京市环境保护科学研究院,1996.
- [2] 满中国.MVR 技术在湿法冶金废水处理中的应用[J].长沙航空职业技术学院学报,2016,16(1):49-52.
- [3] 王帅,张军.机械蒸发再压缩(MVR)技术进展研究[J].节能,2017,36(11):2-6.
- [4] 安雪峰,刘广建,陈海平.燃煤电厂脱硫废水热法零排放系统设计及分析[J].洁净煤技术,2022,28(6):175-183.
- [5] Haynes W M. CRC Handbook of chemistry and physics [M]. Florida: CRC Press Inc, 2016.
- [6] 刘殿宇.降膜式蒸发器设计及应用[M].北京:化学工业出版社,2016:38-39.
- [7] 张罡.2 万 t/a 工业硝酸钾装置设计概况[J].化工矿物与加工,2009,(3):24-27.
- [8] GB/T 5462—2015.工业盐[S].北京:中国轻工业协会,2015.
- [9] GB 6549—2011.氯化钾[S].北京:中国石油和化学工业联合会,2011.
- [10] 邓天龙,周桓,陈侠.水盐体系相图及应用[M].北京:化学工业出版社,2013:68-89.■