

超重力技术强化工业废水脱碳研究

赵泽盟^{1,2*}, 李潇^{3,4}, 孟陆², 许强²

(1. 中煤能源研究院有限责任公司, 陕西 西安 710054; 2. 中煤西安设计工程有限责任公司, 陕西 西安 710054; 3. 陕西化工研究院有限公司, 陕西 西安 710054; 4. 陕西延长青山科技工程股份有限公司, 陕西 西安 710054)

摘要:采用超重力设备 RPB 代替脱碳塔对实际工业废水进行脱碳。结果表明,使用 RPB 进行脱碳的效果、加药量和设备体积均优于常规脱碳塔。但是,RPB 的运行费用高出常规脱碳塔 15%。通过阐述 RPB 设备在工业废水脱碳过程中的优劣,为未来工业废水零排放项目脱碳工艺的选取提供参考。

关键词:超重力;脱碳;传质性能;运行成本;零排放

中图分类号:TB4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)04-0216-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.040

Study on enhancement of industrial wastewater decarbonization by high gravity technology

ZHAO Ze-meng^{1,2*}, LI Xiao^{3,4}, MENG Lu², XU Qiang²

(1. China Coal Energy Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

2. China Coal Xi'an Design Engineering Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

3. Shaanxi Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

4. Shaanxi Yanchang Qingshan Technology Engineering Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

Abstract: Actual industrial wastewater is decarbonized by using RPB, a high gravity equipment, instead of a decarbonization tower. The results show that the decarbonization effect, dosing amount, and equipment volume of RPB are superior to those of conventional decarbonization tower. However, the operational cost of RPB is 15% higher than that of conventional decarbonization tower. Through analyzing the advantages and disadvantages of RPB equipment in the decarbonization process for industrial wastewater, a reference is provided for selecting decarbonization process for future zero-emission projects involving industrial wastewater.

Key words: high gravity; decarbonization; mass transfer performance; operational cost; zero emission

我国西部地区的煤炭资源约占据全国总量的70%^[1],但是西部地区位于北方温带半干旱大陆性气候区,自然条件脆弱、干旱少雨、水资源严重匮乏^[2]。现代煤化工企业一般都建设在煤炭产地周边,随之我国西部大量的煤化工企业不断建设投产,加剧了西部地区水资源匮乏现状,并成为长期制约西部地区经济社会发展的关键因素之一^[3]。与此同时,能源化工企业在生产过程中伴随着大量的工业废水,这一部分工业水质主要特征为矿化度高(TDS \geq 3 000 mg/L),其他污染物含量偏低^[4],经过处理后可以回用于能源化工企业生产用水,节约水资源,保护环境。基于此背景,我国西部地区很多能源化工企业都建设了工业废水零排放项目。

经过多倍浓缩后的工业废水中的碱度(主要为碳酸根和碳酸氢根)随之升高。在后续蒸发结晶工艺段中,工业废水中的碱度会与钙、镁等离子结垢,影响换热器的传热性能,严重时导致整个蒸发结晶

系统处理能力不能满足进水水量要求,迫使工业废水零排放装置停车清除水垢,从而影响整个工业装置的规模化生产。

常规的工业废水脱碳工艺是通过降低 pH,使得碳酸根和碳酸氢根转变为二氧化碳,然后通过解气吹脱来实现^[5]。由于脱碳后续蒸发结晶工艺为了控制硅结垢,通常蒸发结晶工艺段都在碱性环境下运行^[6]。因此,脱碳前后需要不断地调整 pH,加入了大量的酸、碱药剂,不仅增加了处理成本,也增大了后续蒸发结晶系统处理负荷以及杂盐量。

超重力作为一种过程强化技术^[7],广泛应用于液相中气体脱出^[8-10]、强化多相间反应^[11-12]。超重力技术是通过超重力设备(旋转填料床,RPB)内高速旋转的离心力来实现的。在 RPB 内的液体被切割成细小的液滴、液丝和液膜^[13-14],从而增大气液两相传质面积,强化混合性能,有利于二氧化碳从水中脱除。本文中通过对比超重力技术与常规工艺的

脱碳效果、药剂添加量和运行成本等方面,期望为新建和技改的工业废水零排放项目的脱碳工艺选择提供参考。

1 材料与试剂

1.1 材料

工业废水:取自某工业废水零排放项目反渗透浓缩后的浓水。如图1所示,该工业废水经过3次反渗透,浓缩26.67倍后进入脱碳塔,经脱碳、除硅处理后送至蒸发结晶工艺段,产出副产品硫酸钠、氯化钠以及杂盐。

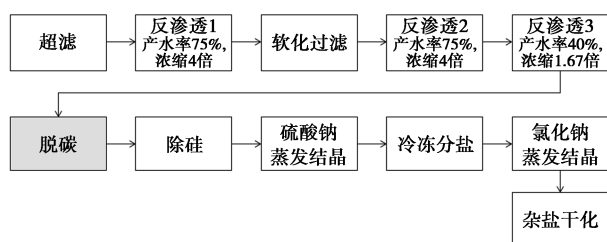


图1 某工业废水零排放项目工艺流程

如表1,经过多倍浓缩后的工业废水主要特点为含盐量高,主要无机离子为 Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} , COD含量相对较低,有一定含量的碱度。

表1 试验用工业废水水质表 mg/L

项目名称	数值	项目名称	数值
pH	9(无量纲)	SO_4^{2-}	30000~45000
Na^+	25000~32000	COD_{Cr}	200~500
K^+	300~400	TDS	60000~80000
Cl^-	5000~6500	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	300~500

1.2 设备及试剂

1.2.1 试验设备

试验用RPB设备直径500 mm,高1 000 mm;最大气体流量 $8 \text{ m}^3/\text{h}$,最大液体流量 $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$,转速1 400 r/min,电机运行功率370 W,工频;填料采用不锈钢丝网,以满足防腐的要求。如表2所示,RPB与常规脱碳塔相比,设备体积仅为常规脱碳塔的1/15。

表2 RPB与常规设备尺寸对比

项目	RPB	脱碳塔
最大处理水量	$1.5 \text{ m}^3/\text{h}$	$1.5 \text{ m}^3/\text{h}$
直径	0.5 m	1.2 m
占地面积	0.1962 m^2	1.1304 m^2
高	1.0 m	2.5 m
体积	0.1962 m^3	2.826 m^3

试验用鼓风机气量为 $6 \text{ m}^3/\text{h}$,功率370 W,转速2 800 r/min,风压380 Pa,工频。

1.2.2 试验试剂

试验用浓硫酸执行《工业硫酸(GB/T 534—2014)》一等品标准的98%工业硫酸。

试验用氢氧化钠执行《工业用氢氧化钠(GB/T 209—2018)》II—III标准的30%工业用氢氧化钠。

2 实验方法

2.1 碱度测定

由于试验脱除碱度后的产水为酸性,酚酞碱度均为0,本研究只测定甲基橙碱度,具体检测步骤如下。

(1)取50 mL量筒和250 mL锥形瓶各1个。

(2)用纯水清洗量筒和锥形瓶2~3次,再用待测样清洗量筒和锥形瓶2~3次。

(3)取50 mL待测样至量筒内,并加入2~3滴甲基橙指示剂(GB/T 603规定配置)。

(4)将加完甲基橙指示剂后的50 mL待测样倒入250 mL锥形瓶中,用标准酸溶液(0.1 mol/L HCl溶液)滴定至溶液颜色由黄色变为橙色。

(5)记录滴定所加酸溶液的体积,得到终点体积 V 。

(6)碱度计算公式:

$$\text{碱度} = [(V \times 0.1 \times 50.05) / 50] \times 1000$$

2.2 TDS测定

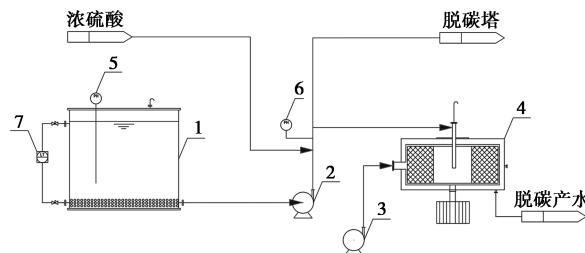
TDS测定采用《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标(GB/T 5750.4—2006)》。

2.3 pH测定

pH通过雷磁PHS-3E台式酸度计测定。

2.4 超重力强化工业废水脱碳工艺

如图2所示,试验装置接在某工业废水零排放项目脱碳塔进水旁路,通过旁路将工业废水通入RPB内,工业废水在超重力环境下不断被分割成液滴、液丝和液膜,并与气体充分混合。脱碳后的产水在RPB下部排出,脱碳后气体直接从RPB顶部排空。



1—原水池;2—原水提升泵;3—鼓风机;4—RPB;5—原水池在线pH;6—进水管线在线pH;7—原水池在线液位计

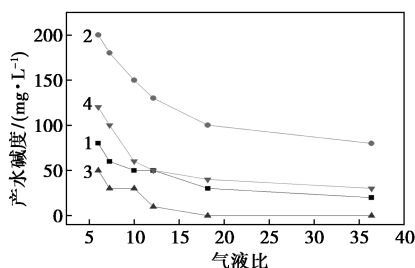
图2 超重力强化工业废水脱碳试验系统示意图

3 结果与分析

3.1 超重力强化工业废水脱碳效果分析

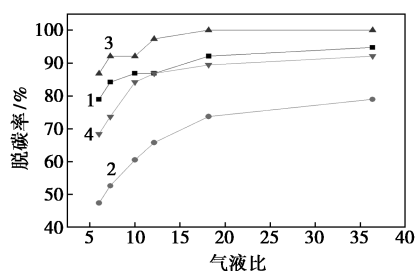
3.1.1 气液比对脱碳效果的影响

如图 3、图 4 所示, 试验气量为 $6 \text{ m}^3/\text{h}$, 进水水量从 $0.165 \text{ m}^3/\text{h}$ 到 $1 \text{ m}^3/\text{h}$, 气液比 $6 \sim 36.36$, 进水碱度分别为 380.38 、 350.35 mg/L , 加浓硫酸调节后的进水 pH 分别对应为 4.85 、 4.30 。由图可知, 在超重力环境下的脱碳效果明显优于常规脱碳效果, 这主要是因为超重力的环境下, 气液两相间的扰动加强, 表面更新速率变快, 使得气液两相边界更细。同时气液两相在 RPB 内的停留时间短, 被解析出来的二氧化碳被快速地携带出 RPB, 使得气相中的二氧化碳维持在较低的水平, 以上因素均有利于脱碳过程。



1—pH 4.85, 转速 1 400 r/min; 2—pH 4.85, 转速 0 r/min;
3—pH 4.30, 转速 1 400 r/min; 4—pH 4.30, 转速 0 r/min

图 3 脱碳产水碱度随气液比变化



1—pH 4.85, 转速 1 400 r/min; 2—pH 4.85, 转速 0 r/min;
3—pH 4.30, 转速 1 400 r/min; 4—pH 4.30, 转速 0 r/min

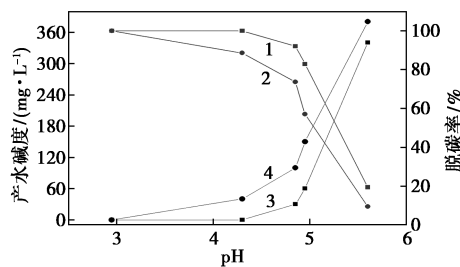
图 4 脱碳率随气液比的变化

此外, 随着气液比从 6 增大至 36.36, 在进水 pH 为 4.85, 转速为 1400 r/min 时, 产水碱度从 80.08 mg/L 降低至 20.02 mg/L , 脱碳率由 78.94% 增大至 94.74% ; 在 pH 为 4.3, 转速为 1400 r/min 时, 产水碱度从 50.05 mg/L 降低至 0 mg/L , 脱碳率由 85.71% 增大至 100% , 当气液比达到 18.18 时, 产水碱度和脱碳率变化都趋于平缓。分析原因, 随着气液比增大, 气液两相传质面积也随之增大, 使得气液两相传质性能随之增加, 从而使得二氧化碳更容易

被解析出来。然而, 随着气液比增大至 18.18, 气液两相中的二氧化碳趋于平衡, 从而使得气液比对脱碳影响趋于平缓。

3.1.2 pH 对脱碳效果的影响

图 5 所示为, 试验气量为 $6 \text{ m}^3/\text{h}$, 进水水量为 $0.33 \text{ m}^3/\text{h}$, 气液比为 18.18, 进水碱度范围在 $350.35 \sim 420.42$ 之间, 在有超重力环境下和无超重力环境下产水碱度和脱碳率随进水 pH 变化曲线。由图可知, 随着进水 pH 增加, 产水碱度和脱碳率均显著增加, 这是因为, 进水 pH 越低, 水中的碳酸根和碳酸氢根越易于转变为二氧化碳, 并随在解析气的作用下, 脱离液面, 从而降低产水碱度。此外, 在有超重力环境下, 进水 pH 为 4.85 时出水碱度为 30.03 mg/L , 满足零排放系统脱碳要求 (脱碳后碱度 $\leq 40 \text{ mg/L}$)。在无超重力环境下, 进水 pH 为 4.3 时产水碱度为 40.04 mg/L , 基本满足零排放系统脱碳要求。因此, 超重力技术能够有效降低调节进水 pH 的加酸量。



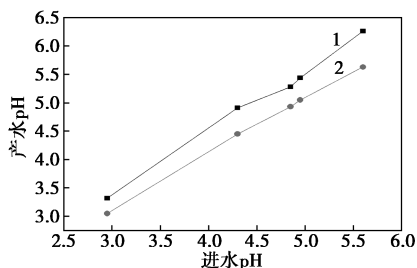
1—转速 1 400 r/min 脱碳率; 2—转速 0 r/min 脱碳率;
3—转速 1 400 r/min 产水碱度; 4—转速 0 r/min 产水碱度

图 5 产水碱度和脱碳率随进水 pH 的变化

3.2 超重力强化工业废水脱碳对产水 pH 影响

图 6 所示为, 试验气量为 $6 \text{ m}^3/\text{h}$, 进水水量为 $0.33 \text{ m}^3/\text{h}$, 气液比为 18.18, 进水碱度范围在 $350.35 \sim 420.42$ 之间, 进水 pH 从 5.6 降至 2.95, 在有超重力环境下和无超重力环境下产水 pH 随进水 pH 变化曲线。如图 6 所示, 有超重力时, 产水 pH 从 6.26 降至 3.32, 在最优进水 pH 为 4.85 的情况下, 产水 pH 为 5.28; 无超重力时, 产水 pH 从 5.63 降至 3.05, 在最优进水 pH 为 4.3 的情况下, 产水 pH 为 4.45。因此, 有、无超重力时的产水 pH 均高于进水 pH, 这是因为随着二氧化碳脱离水面, 部分碳酸中的氢离子转化为水分子, 导致产水 pH 升高。图 6 同时显示了在超重力环境下的产水 pH 要明显高于无超重力环境, 这是因为在超重力环境下, 不单是二氧化碳的解析导致产水 pH 上升, 部分挥发性酸 (如盐酸) 也随解析气一同离开了水面, 导致产水 pH 进一步升高。因此, 在超重力环境下, 不仅仅可以减少调节进

水 pH 的加酸量,还能够减少回调产水 pH 的加碱量。



1—转速 1 400 r/min;2—转速 0 r/min

图 6 产水 pH 随进水 pH 的变化

3.3 超重力强化工业废水脱碳经济性分析

根据中试试验结果,将规模放大至与某工业废水零排放项目脱碳塔同等规模(150 m³/h)进行分析。在气液比为 18.18 时,电费按 0.43 元/kWh,98%硫酸采购价按 620 元/t,30%氢氧化钠溶液按 980 元/t,杂盐处置费按 5 000 元/t 来计算。如表 3 所示,不考虑加药泵的能耗,超重力强化工业废水脱碳工艺主要用电设备有 RPB 功率为 15 kWh,鼓风机功率为 15 kWh,进水泵功率为 30 kWh,处理 150 m³/h 工业废水合计电费 25.8 元/h;常规工艺主要用电设备有鼓风机功率为 15 kWh,进水泵功率为 30 kWh,处理 150 m³/h 工业废水合计电费 19.35 元/h。

表 3 超重力强化工业废水脱碳经济性对比

	超重力强化 工业废水脱碳	常规工艺脱碳
电耗/kWh	60	45
电费/(元·h ⁻¹)	25.8	19.35
98%浓硫酸加药量/(g·h ⁻¹)	180	450
氢氧化钠加药量/(g·h ⁻¹)	303	907.5
药剂费/(元·h ⁻¹)	0.408	1.168
增加杂盐量/(g·h ⁻¹)	267.3	713.3
杂盐处置费/(元·h ⁻¹)	1.336	3.566
总计/(元·h ⁻¹)	27.544	24.084

原水进水 pH 为 9,在超重力环境下进水 pH 调至 4.85,产水 pH 为 5.28,为保障后续工艺稳定运行,产水 pH 回调至 9,脱碳过程原水加入 98%浓硫酸量为 180 g/h,加入 30%氢氧化钠量为 303 g/h,药剂费用为 0.408 元/h;在无超重力环境下进水 pH 调至 4.3,产水 pH 为 4.45,产水 pH 回调至 9,脱碳过程 98%浓硫酸加药量为 450 g/h,30%氢氧化钠加药量为 907.5 g/h,药剂费用为 1.168 元/h。

由于脱碳过程加入了酸、碱,导致蒸发结晶后的杂盐量也会随之上升,按实际工业废水零排放项目的杂盐率约为 10%考虑。超重力强化工业废水脱

碳技术会增加杂盐量 267.3 g/h,杂盐处置费用 1.336 元/h;常规工艺会增加杂盐量 713.3 g/h,杂盐处置费用 3.566 元/h。

综合来看,超重力技术强化工业废水脱碳的运行费用为 27.544 元/h,常规工艺运行费用为 24.084 元/h,超重力技术的运行成本高出常规技术 15%。

4 结论

对比了超重力设备 RPB 和常规脱碳塔对工业废水脱碳效果、加药量和运行成本。结果显示,脱碳使用的 RPB 的体积是同等规模常规脱碳塔的 1/15;在有超重力环境下,最佳脱碳气液比为 18.18,最佳进水 pH 为 4.85,产水 pH 为 5.28;在同样气液比条件下,常规脱碳塔最佳进水 pH 为 4.3,产水 pH 为 4.45。由于超重力技术能够有效地强化脱碳过程气液两相传质与混合性能,从而降低酸、碱加药量,减少设备尺寸,降低项目建设时的建筑结构成本。

但是,由于 RPB 为动设备,处理工业废水时(规模 150 m³/h),运行成本为 27.544 元/h,高出常规工艺 15%。因此,RPB 更适用于场地紧张、技改或者对加药量及杂盐量有严格要求的项目。

参考文献

- [1] 孙亚军,陈歌,徐智敏,等.我国煤矿区水环境现状及矿井水处理利用研究进展[J].煤炭学报,2020,45(1):304-316.
- [2] 王双明,段中会,马丽,等.西部煤炭绿色开发地质保障技术研究现状与发展趋势[J].煤炭科学技术,2019,47(2):1-6.
- [3] 程蕾,陈吕军,田金平,等.“以水定产”驱动的黄河流域可持续水管理策略研究[J].中国工程科学,2023,25(1):187-197.
- [4] 刘晓琴,徐珂珂,焦慧玲,等.煤化工含盐废水处理技术的应用分析[J].山西化工,2023,43(2):167-169.
- [5] 周宗华,史波,柳志勇,等.一种二次盐水除碳酸根装置:CN110255584A[P].2019-07-26.
- [6] 王伟,司建辉,王同祖,等.溶解性硅化合物对反渗透系统的影响及控制[J].石油化工腐蚀与防护,2012,29(6):50-54.
- [7] 张明扬,陆金桂,胡伟,等.超重力分离装置内气液流场的 CFD 模拟[J].煤矿机械,2022,43(5):185-187.
- [8] 黄斌,张璐,郭伟,等.天然气超重力 MDEA 法脱硫因素探究[J].能源与环保,2022,44(1):1-6.
- [9] 孟凡然,曹永,金涛,等.超重力技术对海洋平台天然气脱水的试验[J].中国海洋平台,2022,(2):80-84.
- [10] 韦清华,李常青,王树勤,等.炼厂燃料气的超重力吸收深度脱硫[J].石化技术与应用,2022,40(6):406-410.
- [11] 王小强,蔡小霞,程中克,等.超重力技术低温反应制备烷基化油工艺研究[J].石油与天然气化工,2022,51(2):31-35.
- [12] 吴显军,李凤铨,王刚,等.超重力法制备气相醛加氢催化剂中试放大研究[J].现代化工,2023,43(3):226-229.
- [13] 翟鑫钰,陆金桂.超重力分离装置填料内流场的 CFD 模拟研究[J].轻工机械,2020,38(3):48-52.
- [14] 邵圣娟,焦维洲,刘有智.超重力强化臭氧高级氧化技术的研究进展[J].化工进展,2020,39(12):4798-4811.■