

组合纳滤在煤化工废水分盐改造中的工程应用研究

赵鹏飞^{1,2*}, 张彦海¹, 李超¹, 张波¹, 俞彬¹

(1. 博天环境集团股份有限公司, 北京 100082; 2. 榆林市博华水务有限公司, 陕西 榆林 719099)

摘要:为实现结晶盐资源化,对某煤化工零排放项目采用组合纳滤技术+重结晶工艺进行改造。结果表明,组合纳滤可有效实现分盐及浓缩功能,当进水中 $Cl^-/SO_4^{2-}=0.37\sim 0.98$ 时,组合纳滤产水 $Cl^-/SO_4^{2-}=30.7\sim 298.5$ (均值117.9),浓水中 $Cl^-/SO_4^{2-}=0.09\sim 0.28$ (均值0.15),浓水中 SO_4^{2-} 浓度可达80 000 mg/L以上,截留率>99%, Cl^- 平均截留率为-18.9%;产出合格NaCl及 Na_2SO_4 结晶盐,纯度均在98.5%以上,有效地实现了混盐资源化。

关键词:组合纳滤;煤化工;混盐;分盐;资源化

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)07-0225-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.040

Research on engineering application of combined nanofiltration in salt separation transformation of coal chemical wastewater

ZHAO Peng-fei^{1,2*}, ZHANG Yan-hai¹, LI Chao¹, ZHANG Bo¹, YU Bin¹

(1. Poten Environment Group Co., Ltd., Beijing 100082, China;

2. Pohua Water Investment (Yulin) Co., Ltd., Yulin 719099, China)

Abstract: In response to the current situation of mixed salt production in a zero emission coal chemical project, in order to achieve the re-utilization of crystalline salt, a combined nanofiltration technology and recrystallization process is employed to renovate the original project. The results show that the combined nanofiltration process can effectively achieve salt separation and concentration functions. When $Cl^-/SO_4^{2-}=0.37\sim 0.98$ in the inlet water, the combined nanofiltration process generates water with a Cl^-/SO_4^{2-} ratio of 30.7~298.5 (mean value 117.9), and a concentrated water with a Cl^-/SO_4^{2-} ratio of 0.09~0.28 (mean value 0.15) and a SO_4^{2-} concentration of 80 000 $mg\cdot L^{-1}$. The retention exceeds 99%, and the average retention rate of Cl^- is -18.9%. The qualified NaCl and Na_2SO_4 crystalline salts with a purity over 98.5% are generated, effectively achieving the re-utilization of mixed salt.

Key words: combined nanofiltration; coal chemical industry; mixed salt; salt separation; re-utilization

煤化工废水水质复杂且较难处理,按照《现代煤化工建设项目环境准入条件(试行)》的要求,煤化工项目一般需实现废水零排放^[1]。前期煤化工废水零排放的项目,由于分盐技术不成熟,主要以产生混盐为主,混盐处置成本高,资源化路径少,如何对原有项目进行改造,实现结晶盐资源化和杂盐减量化是降低企业混盐处置的有效途径,结合某煤化工零排放项目分盐改造项目,探讨组合纳滤在分盐零排放中的应用效果^[2]。

由于纳滤膜(nanofiltration membrane, NF)特殊的孔径范围和制备时的特殊处理(如复合化、荷电化),使其具有较特殊的分离性能,纳滤膜分离具有2个特性,即筛分效应和电荷效应,它能截留透过超滤膜的小分子质量有机物,透过被反渗透膜所截留的无机盐。纳滤可以同时脱除2价盐兼浓缩^[3-4]功能,在有机物与无机物混合液的浓缩与分离方面具

有无可比拟的优点。

1 项目概述

该煤化工项目于2015年投产,原系统主要工艺为预处理→反渗透多级浓缩→蒸发结晶,废水全部回用,产生的混盐暂存于盐库。由于混盐产生量大,盐库存放空间有限,且存在一定的环保风险,混盐处置成为企业迫切需要解决的问题。原项目零排放项目工艺如图1。

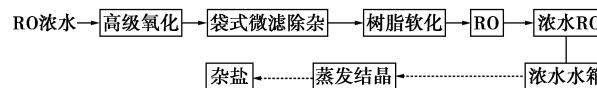


图1 项目原有工艺

根据项目水质情况,结合当前零排放分盐主流技术,结合项目主体运行情况,采用高低压NF组合技术,在蒸发器进水前采用组合NF分盐,增设蒸发

收稿日期:2023-10-11;修回日期:2024-04-30

作者简介:赵鹏飞(1984-),男,本科,高级工程师,研究方向为工业污水处理,通讯联系人,258317362@qq.com。

结晶装置,实现项目的零排放分盐改造。

由表 1 可以看出,本项目水质主要含 NaCl、 Na_2SO_4 2 种盐, $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4 \approx 0.5$ (质量比),采用 NF 工艺可将两者有效分离^[5],根据常规经验,若采用 1 级 NF 系统,则系统回收率低^[6-7],浓水侧 SO_4^{2-} 浓度不高,增加硫酸钠出盐的蒸发量;产水测透过 SO_4^{2-} 浓度也很高,造成系统杂盐率高^[8],为解决该问题,本项目采用高低压纳滤组合技术,实现 SO_4^{2-} 高倍率浓缩,亦保证了 SO_4^{2-} 截留率。

表 1 NF 进水水质指标

水质指标	数值	水质指标	数值
$\text{Na}^+ / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	17063.58	$\text{NO}_3^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	245.8
$\text{Mg}^{2+} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.13	$\text{F}^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	50
$\text{Ca}^{2+} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.31	pH	8.92
$\text{K}^+ / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	960	$\text{SS} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.3
$\text{NH}_4^+ / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	330	$\text{TDS} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	52568
$\text{SO}_4^{2-} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	21500	$\text{COD} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	332
$\text{CO}_3^{2-} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	267	活性硅 $/ (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	55
$\text{Cl}^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	10400		

改造后系统工艺见图 2,虚线框内为改造工艺主体内容。

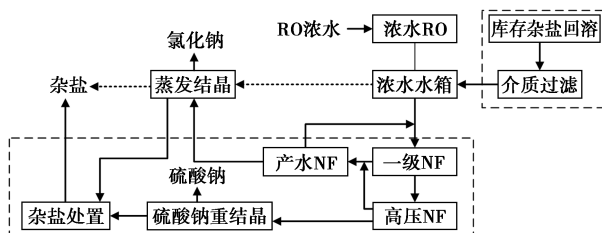


图 2 分盐改造后工艺

系统在改造设计过程中,充分考虑原有系统的设备利用,以及库存杂盐的资源化及减量化,改造系统设计中,设置库存杂盐回溶装置,逐步消纳现有混盐,提高经济价值。

2 改造工艺说明

本改造方案可分为 3 部分:组合 NF 分盐系统、硫酸钠双重结晶系统、库存杂盐回溶系统。

组合 NF 分盐系统:该系统分为 3 部分,一级 NF 系统、高压 NF 系统、产水 NF 系统,原进入蒸发结晶系统的 RO 浓水首先进入一级 NF 系统,进行 1、2 价盐的初步分离,NF 浓水进入高压 NF 进一步浓缩分离,两者产水进入产水 NF 系统,对 SO_4^{2-} 二次截留,

提高产水中氯化钠占比,产水 NF 浓水回流至一级 NF 系统继续处理,产水进入原有蒸发结晶系统处理,得到氯化钠结晶盐;高压 NF 浓水进入硫酸钠重结晶系统获得硫酸钠结晶盐。

硫酸钠双重结晶系统:因厂区富裕蒸汽较多,本系统采用多效蒸发工艺,高压 NF 浓水进入多效蒸发结晶后,经过离心机分离后,获得粗硫酸钠结晶盐,将此结晶盐与蒸发冷凝水充分溶解成饱和溶液,将此饱和硫酸溶液送至单效结晶器,浓缩分离获得高纯度硫酸钠,分离后的硫酸钠进入流化床干燥系统,得到纯度 $\geq 99\%$ 的硫酸钠,然后进入料仓打包成吨袋并外运。

库存杂盐回溶系统:设置 2 个库存杂盐溶解池,利用蒸发冷凝液进行杂盐的溶解,溶液含盐量不低于 6%,溶解后的杂盐经换热器降温后,泵入多介质过滤器去除悬浮物等杂质,多介质产水进入原浓水 RO 浓水箱,进入一级 NF 分盐系统。

3 工艺设计及主要设备

本改造项目设计处理规模 $50 \text{ m}^3/\text{h}$,其中包含 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 库存杂盐回溶处理量,主要工艺系统设计如下。

3.1 组合 NF 分盐系统

NF 是本工艺的关键设备,NF 膜对离子具有明显的选择透过性,可有效分离 1 价盐与高价盐,并兼备高价盐的浓缩作用。组合 NF 装置包括一级 NF (2 套)、高压 NF (2 套)、产水 NF (1 套),均采用进口品牌。一级 NF 设计为一级二段,单套设计产水: $Q=25 \text{ m}^3/\text{h}$,回收率 50%,设计运行压力 2.4 MPa,单套 6 芯装压力容器 6:3,设计通量 $\leq 13 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;高压 NF 装置设计为一级二段,单套设计产水: $Q=12.5 \text{ m}^3/\text{h}$,回收率 50%,设计运行压力 5.4 MPa,单套 6 芯装压力容器 2:2,设计通量 $\leq 14 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;产水 NF 装置设计为一级三段,设计产水 $Q=34 \text{ m}^3/\text{h}$,回收率 90%,设计运行压力 1.8 MPa,6 芯装压力容器 5:3:1,设计通量 $\leq 18 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

3.2 硫酸钠双重结晶系统

该系统主要处理硫酸钠浓缩液,高压 NF 进入三效蒸发结晶器获得粗硫酸钠后,与蒸发冷凝液回溶至饱和溶液,再次进入单效结晶系统结晶获得高品质硫酸钠,三效蒸发结晶器、单效结晶系统设计处理能力分别为 $13.6 \text{ m}^3/\text{h}$,三效蒸发结晶器换热器设计参数为 $\phi 800 \text{ mm} \times 8 \text{ 000 mm}$,单管程,换热管 $\phi 32 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm} \times 8 \text{ 000 mm}$,换热面积 230 m^2 管

板,TA10(3 mm)+SS304(22 mm)复合板;单效结晶器换热器设计参数: $\phi 900\text{ mm}\times 8\ 000\text{ mm}$,单管程,换热管 $\phi 32\text{ mm}\times 1.2\text{ mm}\times 8\ 000\text{ mm}$,换热面积 260 m^2 ,TA10(3 mm)+SS304(22 mm)复合板。

三效蒸发结晶+重结晶虽然蒸汽耗量略高,但可避免COD对盐品质的影响,同时运行稳定、操作控制简单,并可实现灵活分品质产盐^[9-11]。

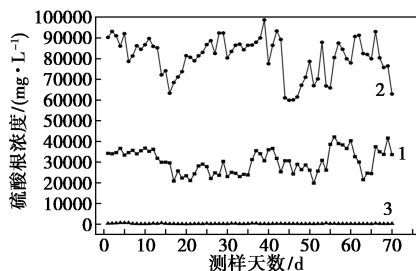
3.3 库存杂盐回溶系统

库存杂盐回溶系统主要是将已经产生的混盐再次溶解,通过分盐改造系统将其资源化,降低杂盐产生量,本项目设置2个库存杂盐溶解池,利用蒸发冷凝液将混盐溶解为6%左右的盐溶液,溶解后的杂盐经换热器降温后,泵入多介质过滤器去除悬浮物等杂质,进入组合NF分盐系统及蒸发结晶系统,从而实现杂盐资源化和减量化。

4 运行效果

该项目于2021年11月完成改造,并正式投入运行,通过组合NF的投入使用,不仅解决了系统无法分盐的问题,原蒸发结晶装置运行不稳定的问题也得到了解决,目前项目可稳定生产NaCl及 Na_2SO_4 结晶盐,NaCl产量为 0.8 t/h ,纯度 $\geq 98.5\%$,白度稳定在80以上; Na_2SO_4 产量为 1.4 t/h ,纯度 $\geq 98.5\%$,白度保持在75以上,结晶盐均已外销。日消纳库存混盐15 t以上,有效缓解了混盐库存压力,其中组合NF主要运行数据如下。

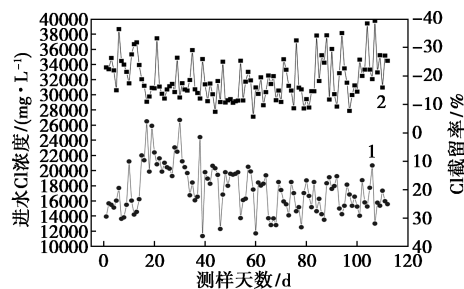
由图3可知,组合NF进水 SO_4^{2-} 含量在 $19\ 826\sim 42\ 162\text{ mg/L}$ (均值 $30\ 243\text{ mg/L}$),产水侧 SO_4^{2-} 稳定在 250 mg/L 左右,浓水侧 SO_4^{2-} 浓度在 $80\ 000\text{ mg/L}$ 以上,浓水侧TDS可达到 $120\ 000\text{ mg/L}$ 以上,硫酸根截留率稳定在99%以上。可见,组合NF不仅具备高效稳定的 SO_4^{2-} 截留率,减少产水侧 SO_4^{2-} 含量,而且实现了 SO_4^{2-} 高倍率浓缩,从而减少 Na_2SO_4 蒸发结晶规模,降低运行能耗。



1—一级NF进水;2—高压NF浓水;3—产水NF产水

图3 组合NF进出水 SO_4^{2-} 变化规律

由图4可以看出,组合NF进水 Cl^- 含量 $11\ 371\sim 26\ 687\text{ mg/L}$ (均值 $17\ 522\text{ mg/L}$),产水 Cl^- 含量 $13\ 589\sim 29\ 999\text{ mg/L}$ (均值 $13\ 589\text{ mg/L}$),截留率呈现负截留,平均截留率为 -18.9% ,组合NF相较于常规一级纳滤 Cl^- 截留率高2.5倍以上,有效提高了产水侧 Cl^- 含量,减少了浓水侧 Cl^- 含量,降低NF浓水侧杂盐产生量,提高NaCl回收率。



1—一级NF进水;2—截留率

图4 组合进水Cl与截留率变化规律

由图5可以看出,进水中 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}=0.37\sim 0.98$ (均值0.59),经组合NF分离浓缩后,产水中 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}=30.7\sim 298.5$ (均值117.9),浓水中 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}=0.09\sim 0.28$ (均值0.15),组合NF对水质具有很好的调节作用,使得产水 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 进一步增大,而浓水中 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 进一步减小,远远偏离氯化钠和硫酸钠共饱和曲线,从而进一步提升蒸发结晶分盐效果,提高产品品质,降低杂盐率。

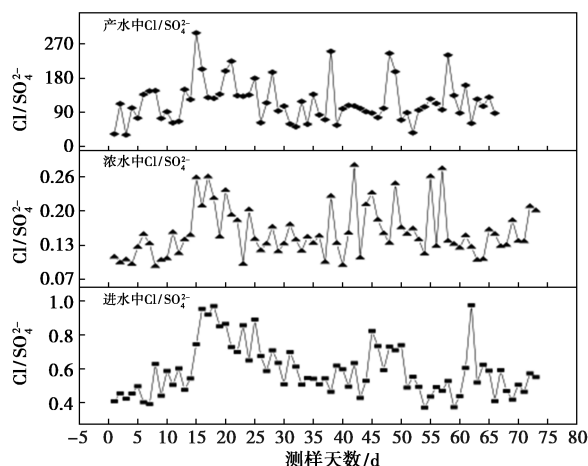
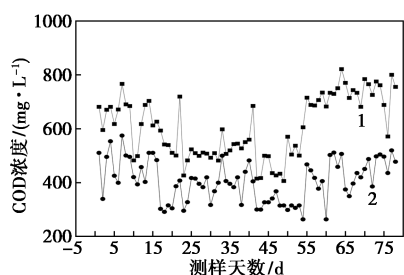


图5 组合纳滤进出水 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 规律

从图6中曲线可知,进水COD的含量存在一定波动,组合NF进水COD波动范围在 $596\sim 937\text{ mg/L}$ (均值 700 mg/L),产水侧COD的含量在 $340\sim 745\text{ mg/L}$ (均值 504 mg/L)。组合NF对COD去除率在 $13\%\sim 61\%$,均值为 33% ,组合NF低压部分对COD截留率明显优于高压部分。



1—进水 COD 浓度;2—产水 COD 浓度

图 6 组合 NF 进出水 COD 变化规律

5 运行费用

因本项目为改造项目,运行费用主要考核因改造增加的运行成本,本改造项目直接运行费用包括电费、药剂费和蒸汽费,其中吨水电耗 5.8 kWh/m^3 (以进水 $50 \text{ m}^3/\text{h}$ 计),当地电费 0.5 元/kWh ,折合成吨水电费 2.9 元/m^3 ,单位蒸汽消耗量比原有混盐系统增加 15 kg/m^3 (以进水 $50 \text{ m}^3/\text{h}$ 计),厂区蒸汽价格 80 元/t (0.5 MPa , 158°C),折合吨水蒸汽费为 1.6 元/m^3 ,本项目主要投加药剂为膜阻垢剂、蒸发用阻垢剂、消泡剂、次非氧化杀菌剂等,药剂费用合计约 0.9 元/m^3 (以进水 $50 \text{ m}^3/\text{h}$ 计),则直接运行费用增加 5.4 元/m^3 (以进水 $50 \text{ m}^3/\text{h}$ 计)。

6 小结

在煤化工高盐废水中采用组合 NF+重结晶工艺进行混盐改造,可有效将氯化钠与硫酸钠分离,且纳滤可以有效应对来水水质波动,调节进入蒸发结晶装置水质,保证蒸发结晶装置稳定运行,重结晶工艺可保证硫酸钠产品盐纯度及白度,通过近 2 年的运行,可得到如下结论。

(1) 组合 NF 对 SO_4^{2-} 的截留率 $>99\%$,浓水中 SO_4^{2-} 浓度 $>80\,000 \text{ mg/L}$,组合 NF 不仅实现了分盐作用,而且实现了 SO_4^{2-} 的浓缩,降低了后续蒸发结晶规模及处理成本。

(2) 进水中 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} = 0.370 \sim 0.975$ (均值 0.589),经组合 NF 分离浓缩后,产水中 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} = 30.7 \sim 298.5$ (均值 117.9),浓水中 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} = 0.09 \sim 0.282$ (均值 0.154),组合 NF 对水质具有很好的调节作用,使得产水 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 进一步增大,而浓水中 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 进一步减小,远远偏离氯化钠和硫酸钠共饱和曲线。

(3) 组合 NF 进水 Cl^- 含量 $11\,371 \sim 26\,687 \text{ mg/L}$

(均值 $17\,522 \text{ mg/L}$),产水 Cl^- 含量 $13\,589 \sim 29\,999 \text{ mg/L}$ (均值 $13\,589 \text{ mg/L}$),截留率呈现负截留,平均截留率为 -18.9% ,组合 NF 相较于常规一级纳滤 Cl^- 截留率高 2.5 倍以上,有效提高了产水侧 Cl^- 含量,减少了浓水侧 Cl^- 含量,降低 NF 掺水侧杂盐生成量,提高 NaCl 回收率。

(4) 组合 NF 对 COD 去除率在 $13\% \sim 61\%$,均值为 33% ,组合 NF 低压部分对 COD 截留率明显优于高压部分。

(5) 组合 NF 浓水侧采用重结晶工艺,可有效提升硫酸钠品质,在浓水中 COD 高达 800 mg/L 的情况下,硫酸钠纯度 $>98.5\%$,白度保持在 75 以上。

(6) 由于本项目在原有系统上进行改造,为利用原有蒸发结晶系统,保证原有系统运行连续,未对组合 NF 产水进行进一步浓缩,后续项目可根据水质对组合 NF 产水浓缩,可进一步降低运行成本。

(7) 本项目采用组合 NF+重结晶工艺对混盐项目进行改造,可实现结晶盐资源化,且可消纳库存杂盐,为混盐改造项目提供了参考及数据支撑。

参考文献

- [1] 童莉,郭森,周学双.煤化工废水零排放的制约性问题[J].化工环保,2010,30(5):371-372.
- [2] 赛世杰.纳滤膜在高盐废水零排放领域的分盐性能研究[J].工业水处理,2017,37(9):75-78.
- [3] 王智.纳滤截留无机离子特性及机理研究[D].北京:清华大学,2018.
- [4] 夏俊方.纳滤膜在高盐废水零排放应用中的分盐特征研究[J].工业用水与废水,2020,51(1):28-31.
- [5] 张小亚,苑宏英,石雪莉,等.氯化钠/硫酸钠体系的纳滤分盐试验分析[J].膜科学与技术,2020,40(5):111-117.
- [6] Vezzani D, Bandini S. Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes[J]. Desalination, 2002, 149: 477-483.
- [7] 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.
- [8] 张彦海,刘立国,兰叶,等.焦化废水浓盐水近零排放分盐工程应用研究[J].给水排水,2023,49(4):49-54.
- [9] 张爱群,杨立斌,沙作良,等.过饱和度对芒硝结晶过程影响分析[J].盐业与化工,2009,38(3):51-53.
- [10] Sha Z, Palosaari S. Modeling and simulation of crystal size distribution in imperfectly mixed suspension crystallization[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2002, 35(11): 1188-1195.
- [11] 周玲,沙作良,朱肖晶,等.氯化钠晶体粒度对二次成核的影响[J].盐业与化工,2007,37(1):5-8. ■