

粘胶短纤维生产污水的结垢及 工业化解决方案研究

于捍江¹, 张林雅²

(1. 唐山三友集团兴达化纤有限公司, 河北 唐山 063305;
2. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要:通过分析粘胶短纤维生产污水的结垢原因,探讨了污水中成垢离子硫酸根和钙离子产生的主要根源。对当前企业普遍采取的工业防治方法进行了分析对比,提出了粘胶短纤维生产污水结垢的最佳工业解决方案:单独收集纺练的酸性冲毛水,用石灰中和,再与其他排水混合。处理后可有效避开结垢浓度,污水硬度值控制在350 mg/L。该方法运行成本低,具有很好的工业化应用前景。

关键词:粘胶短纤维;污水;结垢;工业化;解决方案
中图分类号:TQ340.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0145-03

Scale formation and industrialized solution for wastewater from viscose staple fiber production

YU Han-jiang¹, ZHANG Lin-ya²

(1. Tangshan Sanyou Group Xingda Chemical Fibre Co., Ltd., Tangshan 063305, China;
2. College of Chemical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The causes of scale formation of wastewater from viscose staple fiber production are analyzed. The major sources for scale-forming ion, sulfate radical and calcium ion, in sewage are discussed. The analysis and comparison of the current industrial control methods are performed. The optimal industrial solution for scale formation of wastewater from viscose staple fiber production is proposed. It involves exclusive collection of acidic scouring water from practice spinning of viscose staple fiber, neutralization with lime and mixing with the other drainage. After the treatment, the scaling concentration can be effectively avoided and the waste hardness value is controlled at 350 mg/L. This method has the low operation cost and good industrial application prospect.

Key words: viscose staple fiber; waste; scale formation; industrialisation; solution

粘胶短纤维是以可再生循环的农林资源为原料的再生纤维素纤维,在当前石油资源紧张的形势下,粘胶短纤维产量日趋增加,已成为主要的化纤品种之一。目前我国粘胶短纤维年产能350万t,占全球总产量的60%。粘胶短纤维的生产过程中会产生大量的酸、碱废水,其直接排放将造成严重的水污染和大量纤维资源的流失浪费。

国内外有关粘胶短纤维生产废水的处理,开发了许多治理新工艺,以达到环保及节省资源的目的。我国对粘胶短纤维废水的常规处理工艺主要有混合中和、吹脱去除硫化物、沉淀除锌等工艺^[1-3],随着粘胶短纤维生产技术进步,新鲜水单耗已由10年前的100~150 t下降到40~80 t,但这些处理工艺普遍存在污水结垢问题,尤其是排水管线,一般埋地敷设,一旦结垢检修更换困难。

本文中针对粘胶短纤维生产污水的结垢问题,考察了唐山三友集团兴达化纤有限公司的粘胶短纤维生产线排放的生产污水。分析其结垢原因,研究采用不同工业化处理方法的指标变化,确定了工业

化处理污水结垢的最优方案。其研究结果为粘胶短纤维生产污水的工业化防垢提供了可行性技术依据。

1 粘胶短纤维生产污水的结垢分析

唐山三友兴达化纤有限公司的粘胶纤维生产污水执行综合排放三级标准,1 000 m长的专用玻璃钢排水管线将污水排入园区污水处理厂提升泵房,与其他工厂的污水混合后,再经4 000 m的玻璃钢管道进入园区污水厂调节池。在10几年的运行中,专用排水管线平均3年就因结垢不得不更换,而混合排水管线却没有问题。取8组样品,测试对比两股排水的成分(粘胶短纤维生产污水1[#]~4[#]样取自专用排水管线,泵站混合水1[#]~4[#]样取自在开发区污水提升泵站与其他企业的污水混合后排水管线),结果如表1。

分析表1中的测试数据,粘胶短纤维生产污水中含硫酸根8 000~10 000 mg/L,钙硬度800~1 000 mg/L,泵站混合水含硫酸根5 000~6 000 mg/L,钙硬度500~700 mg/L。这2种成垢离子的浓度超

表 1 粘胶短纤维生产污水及混合其他污水样对比

取样	SO ₄ ²⁻ / (mg·L ⁻¹)	硬度/ (mg·L ⁻¹)	换算硫酸钙浓 度/(mg·L ⁻¹)	温度/ ℃
粘胶短纤维生产污水 1 [#]	10896	925	2168	45
粘胶短纤维生产污水 2 [#]	8127	799	1873	46
粘胶短纤维生产污水 3 [#]	7876	1124	2635	43
粘胶短纤维生产污水 4 [#]	8390	743	1804	44
泵站混合水 1 [#]	5872	479	1163	40
泵站混合水 2 [#]	5349	567	1377	39
泵站混合水 3 [#]	5283	677	1644	40
泵站混合水 4 [#]	4958	569	1381	41

过溶解平衡浓度后,会形成硫酸钙晶体析出,并因浓度差推动向管壁扩散,附着于壁面上形成垢层。硫酸钙溶解度呈特殊的随温度先升高后降低状况,40℃时为 2 097 mg/L。从表 1 的数据看,因粘胶短纤维污水中硫酸根的离子协同作用,实际结垢的临界硬度在 700 mg/L 左右,对应硫酸钙质量浓度在 1 600 mg/L 附近。

通过分析得出硫酸钙是污水结垢主要原因,降低硫酸根和钙离子浓度有利于解决污水结垢。

2 结垢离子来源分析

2.1 硫酸根的来源分析

取不同车间的生产污水测试,分析其中硫酸根的含量,结果如表 2。

表 2 不同车间生产污水对比

取样	水量/ (m ³ · h ⁻¹)		硫酸根/ (mg·L ⁻¹) 数值 权重/%		COD/ (mg·L ⁻¹) 数值 权重/%	
	原液、纺练废气回收碱性污水	213	—	—	—	600
纺练碱性冲丝水	130	700 ~ 1000	2	—	940	15.2
酸站、废气回收酸性污水	242	2663	7	—	370	11.0
酸性冲毛水	240	29104	91	—	1954	58.0
污水厂进水	856	8900	100	—	950	100

注:酸性冲毛水是指粘胶短纤维冲洗切断后,在精炼机上铺成毛毡时的用水。

由表 2 可知,各车间排放的污水中,硫酸根含量最多的为纺练车间的酸性冲毛水和酸站车间酸性污水,前者硫酸根含量占总排水中硫酸根的 91%,后者占 7%。

2.2 钙离子的来源分析

除制备软水的阳离子交换外,粘胶短纤维生产污水中的钙主要来自中和 pH 的生石灰或电石渣,减少生石灰或电石渣用量,可有效降低钙离子浓度。

3 污水结垢的工业化解决方案探讨

3.1 降低硫酸根的排放

3.1.1 降低纺练车间酸性冲毛水中的硫酸根含量

冲毛水中硫酸根的含量约为纺丝浴中的 1/10,其组分均来自于丝条夹带的纺丝浴。在切断前的纺丝机和牵伸机上增加强化刮酸装置,降低丝条带酸量,既可减少硫酸根的排放,又可降低硫酸、硫酸锌的消耗,同时增加酸站车间硫酸钠的产出率。刮酸装置可安装在丝束进纺丝盘前、二浴槽前、牵伸机出口或切断三辊前,根据设备布置的实际情况确定。取强化刮酸装置前后的冲毛水测试分析,组成及其消耗量对比如表 3。

表 3 强化刮酸装置前后冲毛水浓度对比 g/L

组成	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	ZnSO ₄
强化刮酸前	10 ~ 12	40 ~ 44	1.15 ~ 1.23
强化刮酸后	8 ~ 10	33 ~ 36	0.95 ~ 1.01

由表 3 可知,强化刮酸前后,酸性冲毛水中的硫酸根含量下降了 18%,仅此一项可将排水中硫酸根质量浓度降低 2 500 mg/L。借由这一措施,也使每吨粘胶短纤维的硫酸消耗量由 702 kg 降为 687 kg,硫酸钠产出率由 47% 提高到 50%,既有环保效益又有经济效益。

3.1.2 减少酸站车间硫酸根的排放量

分析酸站车间各工序产生的酸性污水,测试其中硫酸根的含量,结果如表 4。

表 4 酸站车间各工序酸性污水对比 mg/L

生产工序	硫酸钠结晶、焙烧	纺丝浴过滤	纺丝浴循环、蒸发
排水中硫酸根	6156	1720	148

由表 4 可知,酸站车间的硫酸根主要来自于硫酸钠结晶、焙烧工序和纺丝浴过滤工序。硫酸钠为酸站车间的主要产品,结晶、焙烧是自纺丝浴中提取硫酸钠的工序,提高硫酸钠的产出率,可减少污水中硫酸钠的排放量。纺丝浴过滤是去除纺丝浴中含硫杂质的工序。

传统的硫酸钠结晶采用真空冷却结晶工艺,混合冷凝器的循环冷却水在夏季受气温限制,会影响结晶产量(简称水冷结晶)。近几年行业有采用稀硫酸吸湿冷凝二次蒸汽技术(简称酸冷结晶)替代水冷结晶,极大地提高了单套结晶的产量和系统运行的稳定性。大连南北化工的许达仁^[4]发明了一步提硝技术,直接通过闪蒸高温结晶析出硫酸钠,替代传统的结晶、焙烧工艺,唐山三友集团兴达化纤公司采用上述技术,酸站车间硫酸钠产出率可由 42%

提高到47%,排水中硫酸根浓度降低了1 000 mg/L。

目前行业内普遍用丙纶丝束过滤器过滤纺丝浴,用水反冲洗滤器,该工艺造成了丝束上吸附的纺丝浴大量流失,从而增加了硫酸根的排放。试验由水洗改为利用过滤后的纺丝浴反洗滤器,然后用板框过滤机过滤纺丝浴污水,不仅减少水耗,同时避免了纺丝浴的流失,有效减少了硫酸钠的排放。

通过以上措施,可消减30%的硫酸根排放,但污水的结垢情况仍没有消除,显然硬度是结垢的主因。

3.2 减少钙离子的加入量

3.2.1 粘胶短纤维压榨液替代生石灰

粘胶短纤维生产中的压榨液主要成分是烧碱,目前很多工厂用压榨液替代生石灰中和,以减少污水中钙离子的浓度。但这种方法存在极大的弊端,首先烧碱2 000元/t,远高于生石灰500元/t的价格,按碱度折算,如果将污水硬度由900 mg/L降至不结垢的700 mg/L,每吨水的处理费用就要增加0.56元。其次压榨液中半纤维素含量约为30 g/L(COD高达35 500 mg/L),这部分半纤维素经中和后约有50%析出,剩下的50%溶于水中成为可溶性COD,增加了污水处理负荷。

3.2.2 加入非钙中和剂

先用生石灰中和,再加非钙中和剂降低钙离子的含量。试验污水厂进水混合曝气后用生石灰调至中性或偏碱性,投加不同量的碳酸钠,取空白及4组样品测试,实验数据如表5。

表5 加入碳酸钠前后的污水样品对比

项目	空白	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
碳酸钠投加量/(g·L ⁻¹)	0	2.50	2.00	1.50	0.75
初始pH	6.98	6.98	6.98	6.98	8.16
最终pH	6.98	7.29	7.23	7.10	8.29
硬度值/(g·L ⁻¹)	1107.58	266.38	182.26	459.86	720.63
硫酸根浓度/(g·L ⁻¹)	7300.10	7102.49	6872.05	6732.14	6855.32

由表5可知,当碳酸钠的投加量为0.75 g/L时,硬度的去除程度接近预期目标(硬度值700 mg/L),但此方法每吨水增加运行成本1.35元,从实际运行角度依然不理想。

4 污水结垢工业化解决方案的选择

污水厂进水之所以呈酸性,主要是纺练酸性冲毛水含有约10 g/L的硫酸,生石灰(钙离子源)也主要是中和这部分硫酸的。如果将纺练的酸性冲毛水单独收集处理,先加生石灰中和,再与其他水混合,试验是否可以更经济的成本达到防结垢的目的。按

表2各工序排水量,取酸性冲毛水与其他水混合比例为1:2进行实验。

取酸性冲毛水(空白水样),用石灰中和至偏碱性,得到1[#]水样;1[#]水样絮凝沉淀,取上层清液投加1.5 g/L的碳酸钠,得到2[#]水样;取除酸性冲毛水外的其他废水混合得到3[#]水样;将2[#]与3[#]水样按体积比1:2混合,得到4[#]水样;将1[#]与3[#]水样按体积比1:2混合,得到5[#]水样。检测水样硬度及硫酸根浓度,结果见表6。

表6 污水处理样品对比

水样	硬度/(g·L ⁻¹)	硫酸根/(g·L ⁻¹)	pH
空白	336.48	32887.08	1.61
1 [#]	866.44	22517.28	8.6
2 [#]	224.32	17517.35	8.51
3 [#]	98.14	2016.35	6.46
4 [#]	196.28	7300.40	8.42
5 [#]	389.23	8300.26	8.12

由表6可知,4[#]水样硬度与硫酸根浓度最低,其硬度值约为230 mg/L,硫酸根浓度约为7 300 mg/L,但每吨水增加处理成本0.6元;5[#]样品与4[#]样品接近,其硬度值约为350 mg/L,硫酸根浓度约为8 300 mg/L,不额外增加处理成本。4[#]和5[#]水样数据皆能满足防结垢需要,综合考虑运行成本和防结垢效果,5[#]样品的处理方式更为可取,即纺练酸性冲毛水先用石灰中和,再与剩余废水混合的方案最佳。

5 结语

通过分析唐山三友集团兴达化纤有限公司粘胶短纤维生产污水的结垢原因,探讨了硫酸根和钙离子产生的主要根源,与当前企业普遍采取的工业化处理方法进行了分析对比,进而提出了解决粘胶短纤维生产污水结垢的最佳工业化方案,确定为将纺练的冲毛水先单独加石灰中和,再与剩余废水混合,此方案避开了污水结垢浓度,污水处理后硬度可达200~350 mg/L,硫酸根质量浓度为8 000~10 000 mg/L。该方法不仅有效避免了污水结垢,同时处理成本低,具有很好的工业化应用前景。

参考文献

- [1] 刘洁,袁建军. 硫酸钙结垢及其防治技术应用进展[J]. 天津化工,2010,24(2):10-13.
- [2] 张学富,韩东浩,徐锋军. 粘胶短纤维生产废水处理工程设计实例[J]. 工业用水与废水,2012,43(2):81-83.
- [3] 申彦五,魏瑞霞,支泽浩,等. 粘胶短纤维酸性废水中硫酸根的处理与资源化[J]. 环境科学与技术,2013,36(12):312-315.
- [4] 许达仁. 一步提硝-闪蒸结晶新技术[J]. 人造纤维,2012,(6):4-7. ■