

## 环保与安全

## 低浓度氯化钙废水治理技术及经济性评价

张开仕<sup>1</sup> 曾凤春<sup>2</sup>

(1. 宜宾学院化学化工系, 四川 宜宾 644007; 2. 四川理工学院化学系, 四川 自贡 643033)

**摘要:**低浓度  $\text{CaCl}_2$  废水的大量排放, 不仅浪费了资源, 还会对周围环境造成严重污染。根据企业生产实际, 提出了吸收-酸解-浓缩的治理工艺, 并通过实验对这种工艺的可行性和经济性进行了探讨。结果表明, 低浓度  $\text{CaCl}_2$  废水经该工艺处理后, 其质量浓度可由不足 100 g/L 提高到 400 g/L 以上, 对原甲烷氯化物生产工艺无影响, 再通过浓缩结晶得到的  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  产品质量高、成本低, 具有较好的环境效益和经济效益。该治理技术的开发, 为联合生产甲烷氯化物和饲料磷酸氢钙的氯碱企业处理低浓度  $\text{CaCl}_2$  废水提供了技术参考。

**关键词:**低浓度  $\text{CaCl}_2$ ; 废水治理; 浓缩

中图分类号: X781

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)11-0056-03

### Technique and economical assessment for treatment of low-concentration $\text{CaCl}_2$ wastewater

ZHANG Kai-shi<sup>1</sup>, ZENG Feng-chun<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yibin University, Yibin 644007, China;

2. Department of Chemistry, Sichuan Institute of Science and Technology, Zigong 643033, China)

**Abstract:** The discharge of low-concentration wastewater of  $\text{CaCl}_2$  not only wastes resources, but also can pollute environment seriously. The treatment method of absorption, acidolysis and enrichment is provided due to production practice in enterprise, and the feasibility and economy was probed by experiment. The results show that the mass concentration of  $\text{CaCl}_2$  solution can be changed from 90 g/L to over 400 g/L, and the  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prepared has such advantages as high quality and low cost. Obvious economic and environmental profits can be got. Furthermore the technological reference can be obtained from this paper for the treatment of low-concentration wastewater of  $\text{CaCl}_2$  in CMS plants.

**Key words:** low-concentration  $\text{CaCl}_2$ ; wastewater treatment; enrichment

为了消耗掉生产甲烷氯化物(一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳的总称, 简称 CMS)尤其是天然气热氯化法生产甲烷氯化物伴生的大量稀盐酸 ( $< 200 \text{ g/L}$ )<sup>[1]</sup>, 氯碱企业大都建有较大规模的盐酸法饲料磷酸氢钙生产装置。在磷酸氢钙生产过程中, 使用稀盐酸浸取磷矿, 每吨产品要产生质量浓度约 90 g/L 的  $\text{CaCl}_2$  溶液近 40 t。从理论上讲, 直接浓缩该溶液, 就可得到  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  产品, 终止其污染, 但其浓度太低, 浓缩所需能耗极高, 经济上很不合算。所以仍有大量低浓度  $\text{CaCl}_2$  废水被迫排入江河, 不但浪费了宝贵的资源, 还造成了严重的环境污染。如何处理这些浓度低、数量大的  $\text{CaCl}_2$  废水, 已经成为联合生产 CMS 和磷酸氢钙饲料的氯碱企业最棘手的问题。

四川自贡鸿鹤化工集团有天然气热氯化法 CMS 生产装置 4.5 万 t/a, 盐酸法饲料磷酸氢钙生产装置

3 万 t/a。笔者以该企业生产条件为背景, 提出了低浓度  $\text{CaCl}_2$  废水治理技术, 并通过室内实验和工业性实验, 对其可行性、经济性进行了探讨。

## 1 治理工艺

从文献[2]可知,  $\text{CaCl}_2$  溶液可较好地溶解 HCl 气体, 主要数据见表 1。

表 1 HCl 气体在  $\text{CaCl}_2$  溶液中的溶解度

溶解度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0	20	60	100	160	200	280	340
$\text{CaCl}_2$ 质量浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	514.5	498.3	425.1	374.4	296.0	238.0	148.0	113.5

由表 1 可知, 随着  $\text{CaCl}_2$  浓度降低, HCl 气体溶解度升高。质量浓度为 100 g/L 的  $\text{CaCl}_2$  溶液可溶解 HCl 340 g 以上, 生成含有  $\text{CaCl}_2$  的盐酸, 简称钙盐

酸。将此钙盐酸与石灰石(包含少量  $MgCO_3$  和  $Al_2O_3$ )作用,使  $CaCl_2$  溶液浓度升高,考虑到副反应的影响,最后  $CaCl_2$  溶液的质量浓度理论上可达到  $500\text{ g/L}$ 。这时用较少的能耗就可浓缩此溶液得到  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  产品,产生良好的环境效益和经济效益。

### 1.1 工艺流程

低浓度  $CaCl_2$  废水的治理采用吸收—酸解—浓缩工艺,即以低浓度  $CaCl_2$  溶液作吸收剂,吸收 CMS 装置排出的 HCl 气体(含微量 CMS)得钙盐酸,再按一定比例与石灰石粉作用得高浓度  $CaCl_2$  溶液<sup>[3]</sup>,最后经浓缩和冷却结晶得  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  产品,其工艺流程见图 1。

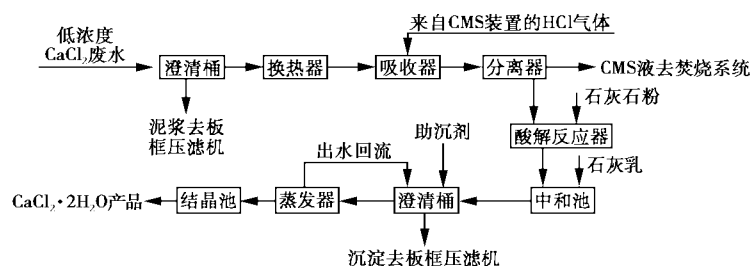


图 1 低浓度  $CaCl_2$  废水治理工艺流程

### 1.2 主要设备

(1)澄清桶。工艺流程中有 2 个澄清桶,第 1 个用来除低浓度  $CaCl_2$  溶液中以硅酸盐为主的泥沙性酸不溶物,为斜板澄清桶;第 2 个用来除再制的高浓度  $CaCl_2$  溶液中的泥浆、胶状  $Al(OH)_3$  和  $Mg(OH)_2$  沉淀,为道尔澄清桶。在后者的澄清过程中,加入助沉剂聚丙烯酸钠,以加快沉降速度,提高  $CaCl_2$  水质<sup>[4]</sup>。

(2)换热器。其作用是将低浓度  $CaCl_2$  废水冷却到  $0 \sim 5^\circ\text{C}$ ,以确保在下一步的吸收过程中能获得较高浓度的钙盐酸,采用管壳式冷却器,冷却介质为冷冻盐水。

(3)吸收塔。在吸收塔中,低浓度  $CaCl_2$  溶液逆流吸收 CMS 装置排出的 HCl 气体,得到钙盐酸。选用以塑料阶梯环为填料的吸收塔,尺寸大小由工艺确定。

(4)分离器。该设备是利用 CMS 在低温条件下液化以及 CMS 液和钙盐酸密度不同且又互不相溶的特点<sup>[5]</sup>,将钙盐酸中的 CMS 分离掉,以保证后续处理装置的正常运行。分离出的 CMS 液送焚烧系统处理,避免污染。其为碟式分离机,设备中与物料接触的部位均为钛材复合板,以防氯离子腐蚀。

(5)酸解反应器。在此反应器里,高纯石灰石粉与钙盐酸反应生成  $CaCl_2$ ,以提高  $CaCl_2$  溶液的浓度。

反应结束后,加入石灰乳调节 pH 值为  $9 \sim 10$ ,沉淀溶液中的  $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$  等杂质。其为带搅拌的反应器,尺寸大小由工艺确定。

(6)蒸发器。蒸发器为本工艺的主体部分,制取的高浓度  $CaCl_2$  溶液在本设备中被蒸发浓缩,经冷却结晶后得  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  产品。其为标准式强制循环蒸发器,换热面积由工艺确定。在资金充裕的情况下,应采用二效外加热式强制循环蒸发器,以减少能耗,降低成本。

## 2 运行效果及影响因素

### 2.1 低浓度 $CaCl_2$ 溶液吸收 HCl 效果

在工业生产条件下,进行长期连续实验,从 2004 年 3 月 1~8 日每天检测经分离器出来的钙盐酸浓度。钙盐酸中 HCl 的测定采用酸碱滴定法, $CaCl_2$  的测定采用 EDTA 滴定法,CMS 的测定采用气相色谱法,结果见表 2。

由表 2 可知,在设备和工艺条件都满足的情况下,1 L 低浓度  $CaCl_2$  溶液至少可吸收 HCl 气体 221.01 g,最高可达 271.63 g,从而使钙盐酸质量浓度达到  $303 \sim 353\text{ g/L}$ ,且其中的 CMS 已基本上分离干净。但  $CaCl_2$  则有一定的损失,这可能是被吸收塔中的填料截留所致。

表 2  $CaCl_2$  溶液吸收 HCl 测定结果

项目	1 <sup>①</sup>	2	3	4	5	6	7	8
HCl 质量浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0	271.63	240.92	225.66	235.16	251.85	221.88	221.01
$CaCl_2$ 质量浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	87.89	82.14	84.36	83.25	81.92	85.82	83.64	82.14
CMS 体积分 数/ $10^{-3}$	0	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4	0.5

注:①低浓度  $CaCl_2$  水溶液。

### 2.2 $CaCl_2$ 溶液浓度提高效果

在实验过程中,从 2004 年 3 月 1~8 日每天测定再制的  $CaCl_2$  溶液质量浓度。溶液中  $CaCl_2$  的测定采用 EDTA 滴定法, $Al^{3+}$  和  $Mg^{2+}$  的测定采用原子吸收法,结果见表 3。

表 3 再制  $CaCl_2$  溶液浓度测定结果

项目	1	2	3	4	5	6	7	8
质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$								
$CaCl_2$	427100	408300	435100	422500	419800	425500	431300	418800
$Al^{3+}$	11.2	13.1	15.0	9.8	13.6	15.3	12.9	13.8
$Mg^{2+}$	8.5	7.3	7.8	7.2	8.1	7.9	8.5	8.0

由表 3 可知,按该工艺再制的  $\text{CaCl}_2$  溶液,其质量浓度超过 400 g/L,比原来的 90 g/L 左右提高 3 倍多,且其中  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  等杂质含量也很少,为下一步的蒸发浓缩提供了高质量的原料。

### 2.3 对 CMS 生产工艺的影响

在工业实验期间,考察了 CMS 生产系统原料  $\text{CH}_4$  和  $\text{Cl}_2$  的转化率,产物 CMS 和 HCl 的收率,并与原工业水作吸收剂的情况进行了比较,其结果见表 4。

从表 4 可以看出,以低浓度  $\text{CaCl}_2$  水溶液代替原工业水作 HCl 吸收剂,对 CMS 生产没有影响,相反还改善了生产工艺,使原料转化率和产物收率均提高,产品质量也能得到保证。其原因可能是低浓度  $\text{CaCl}_2$  稀溶液作吸收剂,降低了 HCl 的分压,减少了

HCl 在系统中的停留时间,加快了反应速度,从而提高原料转化率和产物的收率。

表 4 低浓度  $\text{CaCl}_2$  水溶液与工业水作吸收剂对 CMS 生产工艺影响的比较

	$\text{CH}_4$ 转化率/%	$\text{Cl}_2$ 转化率/%	CMS 收率/%	HCl 收率/%	产品质量 <sup>[6-8]</sup>
低浓度 $\text{CaCl}_2$ 水溶液	86.5	98.1	84.9	97.3	优级
工业水	84.5	97.2	82.3	95.5	优级

### 2.4 对 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产品质量的影响

制取的高浓度  $\text{CaCl}_2$  溶液,经浓缩、冷却结晶得  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  产品,其质量按 HG/T2327—92 标准检测。从 2004 年 3 月 1 ~ 8 日 5 次随机抽检结果见表 5。

表 5  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  产品质量检测结果

指标	1	2	3	4	5	HG/T 2327—92 要求	
						一等	合格
外观	灰白色片状	灰白色片状	灰白色块状	灰白色片状	微黄色片状	灰白(或稍黄色)片状(或块状)	
$w$ (二氯化钙)(以 $\text{CaCl}_2$ 计)/%	74.2	74.5	73.1	73.3	75.6	$\geq 70.0$	$\geq 68.0$
$w$ (水不溶物)/%	0.10	0.13	0.18	0.16	0.19	$\leq 0.20$	$\leq 0.30$
碱度[以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 计]/%	0.30	0.35	0.31	0.32	0.31	$\leq 0.35$	$\leq 0.35$
$w$ (硫酸盐)(以 $\text{CaSO}_4$ 计)/%	0.14	0.10	0.11	0.15	0.14	$\leq 0.20$	$\leq 0.30$

由表 5 可知,按该工艺生产出的  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  产品,均为一等品,质量优良,有利于市场竞争。

## 3 经济性初步评价

### 3.1 与直接浓缩低浓度 $\text{CaCl}_2$ 溶液成本比较

直接浓缩低浓度  $\text{CaCl}_2$  溶液,每生产 1 t  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  产品,需蒸发水量 8 t 左右,耗煤 4 t 以上,且装置大,生产能力低。而按本工艺再制的  $\text{CaCl}_2$  溶液,质量浓度超过 400 g/L,同样生产 1 t  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  产品,只蒸发水量 1.5 t 左右,耗煤 1 t 以下,且装置生产能力大大提高。仅此一项,每吨产品成本就下降近 400 元。

### 3.2 效益分析

从理论上讲,装置生产能力愈大,产品成本愈低,效益愈好。但装置越大,技术风险也越大。就蒸发装置而言,国内一般的单套生产规模为 3 万 ~ 30 万 t/a。我们按 3 万 t/a 的生产规模和 90% 的收率来做效益分析。用该工艺技术制取  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  产品,直接成本(原辅料、包装费、水电汽费)210 元/t,间接成本(工资及福利、设备维修费、折旧费、管理

费、利息及税费)290 元/t,销售费用 40 元/t,产品综合成本 540 元/t。现在质量分数大于 70% 的  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  市价在 640 元/t 以上,因此企业年产值 1 920 万元,扣除年销售成本 1 620 万元,企业年收益为 300 万元,实现利润 201 万元,有明显的经济效益。

## 4 结论

(1) 采用吸收—酸解—浓缩技术处理低浓度  $\text{CaCl}_2$  废水,能使  $\text{CaCl}_2$  溶液的质量浓度由不足 100 g/L 提高到 400 g/L 以上,再经浓缩、冷却结晶得到的  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  产品质量高、成本低,有较强的市场竞争力。这不仅解决了过去因大量低浓度  $\text{CaCl}_2$  废水排放造成的环境污染问题,而且还综合利用了资源,为企业带来可观的经济效益。

(2) 以低浓度  $\text{CaCl}_2$  水溶液代替原工业水吸收 HCl 气体,能改善 CMS 生产工艺,提高 CMS 和 HCl 的收率。这样,企业就可根据市场变化切换 HCl 的吸收,从根本上解决了 HCl 气体的出路问题,为更大规模 CMS 装置的建设创造了条件。

(下转第 66 页)

## 当前部分行业制止低水平重复建设目录(石油和化工行业)

2004 年 4 月 30 日国家发展和改革委员会、中国人民银行和中国银行业监督管理委员会联合下发了《关于进一步加强产业政策和信贷政策协调配合,控制信贷风险有关问题的通知》(发改产业[2004]746 号)。《当前部分行业制止低水平重复建设目录》随《通知》一同下发,是配合投资体制改革的重要政策,分为禁止类目录和限制类目录两类,主要涉及钢铁、有色金属、机械、建材、石化、轻工、纺织、医药、印刷等行业。《目录》的出台对引导石油和化工行业的健康发展具有积极的作用,现将相关内容予以刊发,希望石油和化工企业要对目录仔细研究,对禁止及限制的产品尽量不要再上项目和扩产。

### 1 禁止类

(1)没有取得国家矿权登记许可的油气管道,不符合国家油气资源整体开发规划的油气管道;(2)产品质量低劣、安全环保达不到国家标准的成品油生产装置;(3)100 万 t/a 及以下生产汽煤柴油的小炼油厂(2005 年);(4)年生产能力小于 4 万 t 的硫铁矿制酸(2005 年);(5)年生产能力 50 万条及以下的斜交轮胎,或以天然棉帘子布为骨架的轮胎;(6)年生产能力 1 万 t 及以下的干法造粒炭黑生产装置;(7)土法炼油;(8)汞法烧碱;(9)年产 1 万 t 及以下及开放式电石炉;(10)排放不达标的电石炉(2005 年);(11)铁粉还原法工艺;(12)年产 1 000 t 以下黄磷生产线;(13)生产氰化钠的氨钠法及氰熔体工艺;(14)高中温钠法百草枯农药工艺;(15)农药产品手工包(灌)装设备;(16)石墨阳极隔膜法烧碱(2004 年);(17)KDON-6000/6600 型蓄冷器流程空

分设备;(18)~(28)多氯联苯、除草醚、杀虫眯、氯丹、七氯、毒鼠强、氟乙酰胺、氰乙酸钠、二溴氯丙烷、治螟磷(苏化 203)、磷胺(农药);(29)甘氟、毒鼠硅;(30)~(42)107 涂料,改性淀粉涂料,改性纤维涂料,挥发性有机物质量浓度超过 200 g/L 或游离甲醛质量分数超过  $10^{-4}$  的用于室内装修装饰用涂料(含建筑物、木器家具用),可溶性金属铅质量分数超过  $9 \times 10^{-5}$ 、或镉质量分数超过  $7.5 \times 10^{-5}$ 、或铬质量分数超过  $6 \times 10^{-5}$ 、或汞质量分数超过  $6 \times 10^{-5}$  的室内装修装饰用涂料(含建筑物、木器家具用),游离异氰酸酯质量分数超过 0.7% 的室内装修装饰用木器家具涂料,聚乙烯醇水玻璃内墙涂料(106 内墙涂料),多彩内墙涂料(树脂以硝化纤维素为主、溶剂以二甲苯为主的 O/W 型涂料),氯乙烯-偏氯乙烯共聚乳液外墙涂料,焦油型聚氨酯防水涂料,水性聚氯乙烯焦油防水涂料,聚乙烯醇及其缩醛类内外墙涂料,聚醋酸乙烯乳液类(含 EVA 乳液)外墙涂料;(43)聚氯乙烯建筑防水接缝材料(焦油型);(44)联苯胺和联苯胺型偶氮染料;(45)软边结构自行车胎。

### 2 限制类

(1)新建 DMT 法聚酯装置;(2)新建 7 万 t/a 以下聚丙烯装置(连续法及间歇法);(3)新建 10 万 t/a 以下丙烯酸装置;(4)新建 10 万 t/a 以下 ABS 树脂装置(本体连续法除外);(5)新建 60 万 t/a 以下乙烯装置;(6)新建 800 万 t/a、扩建 500 万 t/a 以下常减压炼油装置;(7)新建 50 万 t/a 以下催化裂化装置、新建 40 万 t/a 以下连续重整装置、新建 80 万 t/a 以下加氢裂化装置、新建 80 万 t/a 以下延迟焦化装置;(8)新建 20 万 t/a 以下聚乙烯装置;(9)新建 20 万 t/a 以下氧氯化法聚氯乙烯装置、电石法聚氯乙烯 8 万 t 以下装置;(10)新建 20 万 t/a 以下苯乙烯

装置(干气制乙苯工艺除外);(11)新建 10 万 t/a 以下聚苯乙烯装置;(12)新建 22.5 万 t/a 以下精对苯二甲酸装置(单套);(13)新建 10 万 t/a 以下聚酯装置;(14)新建年产 60 万 t 以下氨碱装置;(15)新建 20 万 t 以下联碱装置;(16)新建 20 万 t/a 以下硫磺制酸装置、10 万 t/a 硫铁矿制酸装置;(17)常压法及综合法硝酸装置;(18)新建硫酸法钛白粉生产线;(19)高毒农药(甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、久效磷、氧化乐果、水胺硫磷、甲基异柳磷、甲拌磷、甲基硫环磷、乙基硫环磷、特丁磷、杀扑磷、溴甲烷、灭多威、涕灭威、克百威、磷化锌、敌鼠钠、敌鼠酮、杀鼠灵、杀鼠醚、溴敌隆、溴鼠灵);(20)电石生产装置;(21)四氯化碳项目;(22)力车胎项目(手推车胎);(23)新建 20 万 t/a 以下环氧乙烷/乙二醇装置;(24)新建 10 万 t/a 以下己内酰胺装置;(25)新建 20 万 t/a 以下乙烯法醋酸装置、15 万 t/a 以下甲醇羰基法醋酸装置;(26)汽车斜交轮胎项目;(27)新建生产能力 5 000 t/a 以下电解二氧化锰生产线;(28)新建 10 万 t/a 以下烧碱装置;(29)新建 2 万 t/a 以下氢氧化钾装置;(30)新建单套 1 万 t/a 以下无水氟化氢(HF)生产装置(配套自用和电子高纯氟化氢的除外);(31)新建单套反应釜 6 000 t/a 以下、后处理 3 万 t/a 以下的 F22 生产装置(作为原料进行深加工除外);(32)新建 2 万 t/a 以下的(甲基)有机硅单体生产装置;(33)新建 1 000 t/a 以下铅铬黄生产线;(34)新建 5 000 t/a 氧化铁红颜料装置。

注:禁止类条目后括号内数字为淘汰期限,淘汰期限为 2005 年是指应于 2005 年底前淘汰,其余类推;未标淘汰期限的条目,为立即淘汰。生产规模大于限制类条目规定,但环保指标不达标的项目,均禁止投资。

(上接第 58 页)

(3)本治理技术虽然是以四川自贡鸿鹤化工集团的特定生产条件为基础进行研究开发的,但对于全国联合生产 CMS 和饲料磷酸氢钙的氯碱企业,以及其他具有相似背景的企业,都具有一定的借鉴和推广价值。

### 参考文献

[1] 孟祥凤.[J].中国氯碱,2000,(1):4-9.

[2] 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册(无机卷)[M].北京:化学工业出版社,2002.479.

[3] 天津化工研究院.无机化工产品手册(第二版)[M].北京:化学工业出版社,1996.248.

[4] 何同玉,刘岭梅.[J].氯碱工业,2001,(9):8-10.

[5] 国家医药管理局上海医药设计院.化工工艺设计手册(下册)[M].北京:化学工业出版社,1987.637-641.

[6] GB 4117-92,工业二氯甲烷标准[S].

[7] GB 4118-92,工业三氯甲烷标准[S].

[8] GB 4119-93,工业四氯化碳标准[S].