

低温热法浓缩工艺(LTE)处理高盐废水 工业化试验研究

郭红兵¹ 李瑞基² 李瑞杰² 彭建华¹ 闫刚刚² 孙文亮¹ 陈宋璇¹ 马磊²

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737104)

[摘要] 有色冶炼厂含盐废水具有含盐量高、成分复杂、易结垢等特点, 常规处理技术存在能耗高、处理能力有限、运行成本高、设备内部易结垢等问题, 缺乏绿色、高效、低成本处理技术与装置。低温热法浓缩技术(LTE)以乏汽为热源, 适用于高盐、高钙、高氨氮废水处理。本文以某有色冶炼厂高盐废水(TDS > 100 g/L)为研究对象, 建立了处理能力 10 m³/d 的低温热法浓缩工艺设备, 并进行了中试。中试结果表明: 单效 LTE 蒸发浓缩设备处理能力 0.32 ~ 0.45 m³/h, 蒸发量为 0.20 ~ 0.31 m³/h, 产水率大于 60%, 且产水电导率稳定, 小于 60 us/cm。产水品质高, 达到软化水标准。低温热法短流程技术实现了废水高品质资源化, 具有运行成本低、换热管不结垢等优势。

[关键词] 高盐废水; 低温热法浓缩; 机械式蒸汽再压缩; 多效蒸发; 电渗析; 反渗透; 纳滤

[中图分类号] X703 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008 - 5122(2021)04 - 0049 - 05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2021.04.012

Industrial Test Research on Low-temperature Thermal Concentration Process (LTE) for the Treatment of High-salt Wastewater

GUO Hong-bing, LI Rui-ji, LI Rui-jie, PENG Jian-hua, YAN Gang-gang, SUN Wen-liang,

CHEN Song-xuan, MA Lei

Abstract: Salt-bearing wastewater from non-ferrous smelter is characterized by a high salt content, complex composition and easy scaling, etc. With a lack of green, efficient and low-cost treatment technology and device, the conventional treatment technology confronts the problems of high energy consumption, limited processing capacity, high operation cost and easy scaling inside the equipment, etc. LTE technology, with exhaust steam as the heat source, is suitable for high salt, high calcium and high ammonia nitrogen waste water treatment. This paper studied the high-salt wastewater (TDS > 100 g/L) from a non-ferrous smelter and built a set of LTE equipment with a treatment capacity of 10 m³/d, and the pilot test was done. The pilot test result showed that the single-effect LTE evaporation and concentration equipment boasted a processing capacity of 0.32 - 0.45 m³/h, the evaporation capacity was 0.20 - 0.31 m³/h, water yield was larger than 60% and the conductivity of yielded water was stable and less than 60 us/cm. The yielded water with a high quality meet the standard of softened water. LTE technology realizes the high-quality recycling of wastewater, characterized by a low operation cost and anti-scale of heat exchange pipe and other advantages.

[收稿日期] 2021 - 06 - 25

[作者简介] 郭红兵(1989—), 男, 山西临汾人, 硕士, 工程师, 主要从事工业给排水设计及水处理技术工作。

[引用格式] 郭红兵, 李瑞基, 李瑞杰, 等. 低温热法浓缩工艺(LTE)处理高盐废水工业化试验研究[J]. 有色冶金节能, 2021, 37(4): 49 - 53.

Key words: high-salt wastewater; LTE; mechanical vapor recompression; multi-effect evaporation; electro dialysis; reverse osmosis; nanofiltration

0 前言

高盐工业废水是指工业生产中排放的含盐量大于 1% 的废水,具有 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等离子浓度高、硬度大、重金属超标等特点,主要来源于有色、煤化工、电力和石油化工等行业^[1-2]。高盐废水实现零排放的投资、运行成本较高,而决定成本的关键因素是蒸发结晶系统的废水处理量,因此浓缩处理是关键环节。

目前高盐废水浓缩工艺主要包括热浓缩和膜浓缩技术。热浓缩工艺主要包括多效蒸发(MED)和机械式蒸汽再压缩(MVR)技术等^[2]。MED 技术蒸发吨水消耗鲜蒸汽 0.30 ~ 0.41 t,蒸汽温度高,管内易结垢;MVR 技术动力消耗较大,蒸发吨水的耗电量为 15 ~ 55 kW·h。热浓缩工艺适用于处理含盐量高达 100 g/L 的工业废水,但运行成本高,且无法采用乏汽作为热源。膜浓缩工艺主要包括电渗析(ED)、反渗透(RO)、纳滤(NF)等技术^[2-3]。膜浓缩工艺处理存在预处理复杂、产水率低、运行维护成本高等缺点,且任何膜浓缩工艺均不适用于处理含盐量高达 100 g/L 的工业废水。如何低成本实现高盐废水的减量化和资源化是制约企业“零排放”的瓶颈。

本文提出的低温热法浓缩技术(LTE),是中国恩菲自主开发、拥有多项发明专利的一种热法脱盐技术,优选乏汽作为热源,也可采用低压蒸汽作为热源,广泛适用于化水制备,高盐、高钙和高氨氮废水处理。该技术实现了盐和水的分离,最高蒸发温度不超过 95 °C,通过串联一系列的水平管降膜蒸发器或垂直降膜蒸发器,并将其分成若干组,输入一定量的蒸汽,进行多次蒸发和冷凝,得到多倍于加热蒸汽量的蒸馏水^[4-7]。若将 LTE 低温热法工艺与余热发电耦合,则可形成“水电联产”的运行模式。

本文以某有色冶炼厂总溶解固体(TDS)高达 100g/L 的高盐废水为研究对象,通过降温减压的方法以低压蒸汽模拟乏汽,建立了一套规模 10 m³/d 的中试设备,对废水浓缩过程进行了全流程研究。

1 试验装置与方法

1.1 低温热法浓缩工艺

本次中试试验采用 LTE 低温蒸发的技术路线,

进行单效蒸发。高盐废水送至低温蒸发装置废水罐内,经循环泵加压至蒸发器喷头,均匀喷淋至蒸发管上,从上逐层向下流,在蒸发管外与管内混合蒸汽进行热交换,部分蒸发,部分回流至废水罐内,废水罐内废水 TDS 达到设定值时排出。工艺流程如图 1 所示。

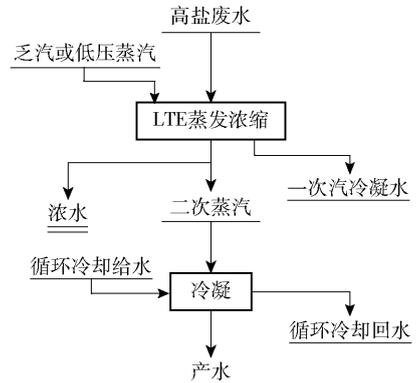


图 1 工艺流程框图

蒸发器内产生的二次蒸汽被分为两部分:一部分被引射到蒸汽压缩喷射器,与一次蒸汽混合后作为蒸发器热源,混合蒸汽与废水换热后被冷凝,自流至 2[#]冷凝水罐;另一部分进入冷凝器进行冷凝,冷凝水自流至 1[#]冷凝水罐。冷凝水罐液位高时,启动对应冷凝水泵外排,冷凝水罐液位低时则停泵。

蒸发系统设真空泵,用于初期制造负压条件和运行期间抽出不凝气体。中试试验阶段采用低压蒸汽模拟乏汽。冷凝器冷源采用现有的循环冷却水系统,循环冷却水量 12 t/h。

1.2 试验方案

1) 中试连续试验期间,定期同时取样(原水、浓水、产水),分析化验 TDS、电导率等指标,记录不同试验阶段的废水处理量、浓水含盐量、产水量、一次蒸汽用量、用电量等基本数据,计算获得相应的浓缩倍率、吨水蒸汽消耗、吨水电耗和吨水运行成本等指标。

2) 核心设备材质研究:中试蒸发器内的汽水分隔板材质为 316 L,换热盘管材质为钛管和 304 不锈钢管。试验期间,通过现场观察、拍照对比,研究不同材质的腐蚀、结垢情况;同步进行挂片试验,挂片采用标准挂片,尺寸为 50 mm × 25 mm × 2 mm,材质

分别为:304 L、316 L、2205 和钛 1;对比试验前后的挂片,并进行拍照、风干、称重,计算腐蚀速率,计算公式如下:

$$X = (W_1 - W_2) \times 87\ 600 / A / T / D \quad (1)$$

式中: X ——试片腐蚀速率,mm/a;

W_1 ——试片试验前称重,g;

W_2 ——试验后试片称重,g;

A ——试片面积,cm²;

T ——试验时间,h;

D ——试片材质密度,g/cm³; 不锈钢密度 7.92 g/cm³, 钛材密度 4.5 g/cm³。

2 试验结果与讨论

中试设备连续运行期间,系统实现了“无人值

守、无人操作”的自动化水平。模拟乏汽采用的低压蒸汽压力为 0.18 ~ 0.50 MPa, 温度为 120 ~ 154 ℃; 低压蒸汽经过蒸汽喷射器喷射后,与二次蒸汽混合,温度降为 62 ~ 85 ℃。

中试试验过程中,设定浓缩倍率不低于 3 倍,但这不是唯一的控制因素,浓水 TDS 才是核心控制因素。

2.1 废水分析结果

中试期间对高盐废水取样分析。结果表明:该废水可定性为弱碱性、超高盐、低钙、含重金属废水,成分以硫酸钠最多,占比高达 87%; Na₂CO₃ 次之,占 12.5% 左右;阴离子以硫酸根为主,重金属镍离子超标。

水质分析详见表 1。

表 1 高盐废水水质指标

检测项目	pH	TDS/ g·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ / g·L ⁻¹	Na ⁺ / g·L ⁻¹	Ca ²⁺ / mg·L ⁻¹	Mg ²⁺ / mg·L ⁻¹	总镍/ mg·L ⁻¹	Cl ⁻ / mg·L ⁻¹	Na ₂ CO ₃ / g·L ⁻¹
参数	7.23 ~ 9.25	95 ~ 121	77.13 ~ 93.67	28.2 ~ 50.40	1.6 ~ 8.9	13 ~ 51	24 ~ 94	0.43 ~ 5.51	18.67 ~ 21.65

2.2 中试产水率分析

产水量(率)与浓缩倍率、进水水质密切相关。当进水 TDS 较低,进行高倍率浓缩时,产水量大幅上升;当进水 TDS 较高时,以最佳运行工况作为产水的依据。中试试验连续运行期间,设定浓缩倍率不低于 3 倍,实际运行浓缩倍率为 2.8 ~ 3.5 倍,平均浓缩倍率为 3.12 倍。实际产水率保持在 64.7% ~ 72.0%, 平均值为 68.3%, 高于初始设定的 60%。

2.3 中试产水水质

连续试验期间,产水水质稳定,电导率为 33 ~ 55 μs/cm,平均值为 47 μs/cm,属于高品质产水,满足一级除盐水标准。低温热法工艺采用热法蒸馏脱盐技术,在换热过程中,换热管汽侧压力大于液膜侧压力,因此浓盐水不会流到产品水中,使产水品质有保证。

2.4 中试浓水情况

检测数据显示,浓水含盐量达 350 ~ 432.5 g/L,平均值为 380.6 g/L; 浓水电导率为 368.4 ~ 444.8 ms/cm,平均值为 418 ms/cm。蒸发浓缩过程无盐类物质析出,浓水流经的地面干化后为白色。

中试过程中发现,多次浓水取样隔夜后产生析盐情况,常温冷却结晶现象明显,析出物为芒硝

(Na₂SO₄·10H₂O),冷却结晶盐体积约为浓水体积的 2/3,进一步说明高盐废水经 LTE 蒸发浓缩产生的浓水为饱和溶液。

中试试验后期,进行了极限增浓试验,高盐废水蒸发浓缩过程介质温度为 60 ~ 80 ℃。随着浓缩倍率进一步提高,浓水 TDS 高达 480 g/L,硫酸钠溶液处于饱和状态,试验过程中析出了无水硫酸钠晶体,如图 2 所示。



图 2 硫酸钠结晶

冷却结晶是指高温溶液冷却过程中,因温度下降,溶液溶解度下降而析出晶体的过程。从硫酸钠的相图(图 3)可以看出,溶液中硫酸钠质量分数高于 32% 时,存在一个转折温度 32.4 ℃,在此温度前后结晶析出物质发生了变化。低于 32.4 ℃ 时,溶液主要析出芒硝;而高于此温度时,主要析出无水硫酸

钠晶体。这说明虽然浓度是控制析出物的首要因素,但温度也是影响析出物种类的关键因素。

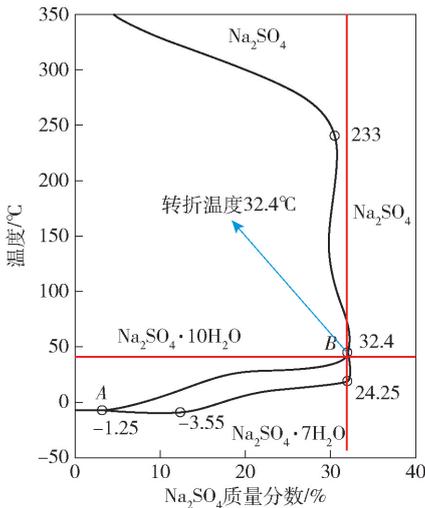


图3 硫酸钠相图

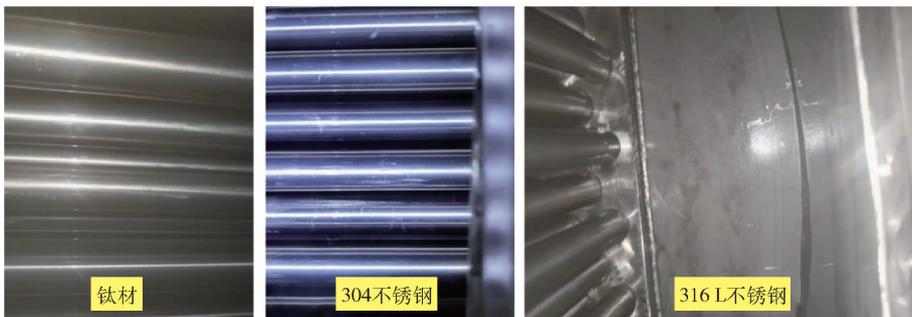


图4 中试试验后蒸发器内部情况

表2 挂片试验数据结果

挂片代号	材质	试验前/g	试验后/g	损失重量/g	腐蚀速率/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$
9226	钛材	14.2321	14.2318	0.0003	0.00010
5882	316L	19.2933	19.2932	0.0001	0.00002
5906	2205	22.2994	22.2992	0.0002	0.00005
5160	304L	21.8988	21.8983	0.0005	0.00010

95℃、优化设备材料选择和喷淋密度等技术,有效避免了设备的结垢和减缓设备腐蚀等问题。

控制热源顶温不高于95℃,是因为低温有助于降低结垢物质的过饱和度,可减少设备结垢风险。在低温条件下,不锈钢材质和钛材耐腐蚀能力较强。

根据高盐废水所含成分,合理选择设备材质,可以有效解决核心设备的腐蚀问题,缓和结垢,同

2.5 核心材质腐蚀结垢分析

2.5.1 挂片实验结果

中试设备连续试验期间,进行了挂片试验,并拍照对比。换热管为304材质和钛材两种,蒸发器外壳为316L不锈钢材质。中试试验期间,核心设备蒸发器未发生结垢腐蚀现象;试验后,依然光亮如新,如图4所示。

试验数据见表2。结果表明:1)不同材质挂片腐蚀速率为0.00002~0.0001mm/a,以最不利腐蚀速率计,20年腐蚀量仅为0.002mm;2)试验后挂片重量损失较少,也进一步佐证了核心设备材质不结垢。

2.5.2 缓蚀阻垢措施

从2014年工艺研发至今,中国恩菲低温热法项目团队一直专注于系统缓蚀阻垢问题的解决,从试验到工程化应用,总结出控制热源顶温不高于

时提升蒸发器的性能。不锈钢的耐腐蚀性是基于钝化膜原理,即其表面形成一层极薄而坚固细密稳定的富铬钝化膜,防止氧原子继续渗入、氧化,从而形成防腐蚀的能力。而钛耐腐蚀性强是由于钛对氧的亲合力特别大,可在其表面生成一层致密的氧化膜,保护钛不受介质腐蚀。金属钛在大多数水溶液中,都能在表面生成钝化氧化膜。因此,钛在酸性、碱性、中性含氯盐水溶液和氧化性介质中具有超强的稳定性,其耐腐蚀性优于现有的不锈钢和其他有色金属。根据水质分析,蒸发设备换热管应优先采用钛材,在温度低于95℃且含氯量低于1%的条件下,钛材完全耐腐蚀;且根据相关研究表明,相比其他材质,钛材换热管的结垢风险最低。

实际运行过程中,设备维持在一个恒定的环境里,喷淋过程形成了汽液两相流。优化喷淋密

度,高效喷淋可破坏气泡和加热壁面间的蒸发微层,使溶液无法在微层内浓缩,从而导致壁面附近溶液的过饱和度减小,破坏了结垢的最初条件,起到了很好的阻垢效果^[8]。

3 中试运行成本分析

采用低温热法浓缩技术,蒸发浓缩以低压蒸汽作为热源,每处理1 t 废水消耗电能0.468 kW·h,消耗蒸汽0.578 t,消耗循环水12 t,按电价0.45元/kW·h,蒸汽价格168元/t,水价0.2元/t计算,则电费、蒸汽费用、水费分别为0.21元、97.1元、2.4元,共计99.71元。如果以乏汽为热源,则成本只有2.61元。中试试验满足减量化目标的同时,实现了废水资源化,产水率平均为68.3%,每吨废水处理回收的水资源产生效益1.7元。

4 结论

单效LTE蒸发浓缩设备处理能力0.32~0.45 m³/h,进水含盐量大于100 g/L,蒸发量为0.20~0.31 m³/h,产水率大于60%,且产水电导率稳定小于60 us/cm(达到一级除盐水标准),实现了废水高品质资源化。根据挂片试验和照片对比,核心设备未发生腐蚀结垢现象,且以最不利腐蚀速率计20年腐蚀量仅为0.002 mm。单效LTE蒸发浓缩设备如果以低压蒸汽作为热源,每处理1 t 高盐废水,运行费用为99.71元;如以乏汽作为热源,直接运行费用仅为2.61元。

综上所述,中国恩菲低温热法工艺广泛适用于工业高盐、高钙废水处理,实现了废水高质量资源化和低成本运行目标,有效解决了设备腐蚀阻垢等问题。

[参考文献]

- [1] 生态环境部. 铜冶炼废水治理工程技术规范: HJ 2059—2018[S]. 北京: 中国环境出版社, 2019.
- [2] 王鉴, 郭天娇, 丰铭, 等. 高含盐工业废水处理技术现状及研究进展[J]. 煤化工, 2015, 43(3): 18-21.
- [3] 黄龙, 陈宋璇, 徐建炎, 等. 有色冶金高含盐废水处理技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(3): 61-64, 82.
- [4] 谢利昕, 周文萌, 陈飞. 水平管降膜蒸发器的传热性能[J]. 化工进展, 2014, 33(11): 2878-2893.
- [5] 冯卫华, 黄龙, 刘苏宁. 低温热法处理氨氮废水工艺装置的调试运行[J]. 有色设备, 2021, 35(2): 87-89.
- [6] 孙文亮, 钱宁, 郭红兵. 低温热法短流程浓缩技术(LTE)处理污酸中和后液工业化生产实践[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(2): 61-65.
- [7] Hartman, William Francies, Larry Joe, et al. Apparatus and method for thermal desalination based on pressurized formation and evaporation of droplets ;U. S6699369[P]. 2004-02-08.
- [8] Yasuyuki Ikegami, Hiroshi Sasaki, Tomotsugu Gouda, et al. Experimental study on a spray flash desalination (influence of the direction of injection) [J]. Desalination, 2006, 194(1): 81-89.