

基于“以废热治废水”理念的高盐废水减排降碳处理技术的工业化应用

陈宋璇¹ 于 森¹ 黄龙¹ 孙文亮¹ 郭红兵¹ 冯卫华¹

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 高盐废水具有离子浓度高、硬度大、难处理等特点,是我国有色金属冶炼难降解废水,热浓缩多效蒸发等传统处理工艺存在易结垢、能耗高等典型问题。本文在梳理我国有色金属冶炼废热乏汽资源和高盐废水来源的基础上,介绍了利用冶炼厂废热资源耦合处理高盐废水的新型低温热浓缩工艺(ENFI-LTE)技术,列举了该技术处理高盐废水、集中洗钠废水和黑镍废水的工程化应用案例,并对其运行成本和碳减排指标进行计算。低温热浓缩技术以废热耦合治理废水,具有流程短、能耗低、不加软化剂、浓缩倍率高、产水水质好等特点,是一种节能、减排、降碳、高效的高盐废水处理技术。

[关键词] 高盐废水; 低温热法浓缩; 多效蒸发; 乏汽; 碳减排; 多效蒸发法

[中图分类号] X758

[文献标志码] B

[文章编号] 1008-5122(2022)04-0007-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.04.002

0 前言

随着我国有色冶炼行业的环保要求和排放标准日益严格,工业园区废水排污指标限制等因素,生产厂区废水零排放已经成为共识。高盐废水具有TDS > 3.5%,含有Na⁺、SO₄²⁻、Cl⁻等离子,重金属含量高,硬度大等特点,是典型的难降解废水^[1],需进行深度处理才能达到零排放标准。目前能够深度处理TDS > 100 g/L高盐废水的工艺主要是热浓缩法。传统的热浓缩法为多效蒸发法(MED)和机械式蒸汽再压缩法(MVR)^[2],普遍具有易结垢、动力消耗大、电耗高、无法使用乏汽作为热源等问题。

随着国家“2030碳达峰”行动方案的公布,寻找更加节能降碳增效的废水深度处理工艺凸显重要,本文提出的低温热法浓缩技术(ENFI-LTE),是中国恩菲工程技术有限公司(以下简称“恩菲”)经过多

年自主研发的高盐废水脱盐技术,利用乏汽或者低压蒸汽等低品位热作为热源,最高蒸发温度不超过95℃,通过串联一系列的水平管降膜蒸发器或垂直降膜蒸发器进行多次蒸发和冷凝,得到多倍于加热蒸汽量的蒸馏水。由于利用乏汽等低品位热作为主要能源,相对于以电力和蒸汽作为能源的传统热浓缩法废水处理工艺,ENFI-LTE法可减少能源消耗,节能降碳效果显著。

本文梳理我国有色金属冶炼企业普遍存在的废热乏汽资源和高盐废水处理需求现状,介绍基于废热治废水理念开发的ENFI-LTE低温热法浓缩工艺技术的优势,并以两项工程化应用项目为例,对其运行成本、碳减排效果进行分析。

1 有色冶炼废热乏汽来源分析

乏汽通常泛指在热力系统锅炉产生的经过做功后的低品位余汽,具有压力和温度较低的特点^[3],故在工业生产中多将其作为废热排放至外部环境中,造成大量能量损失及环境污染。乏汽的饱和焓值为2 683 kJ/kg,具有一定的利用价值^[4]。目前在有色冶炼厂中,能够利用的乏汽资源主要来自以下三个部分:

1) 余热发电后乏汽。这部分乏汽资源具有量大、温度低、压力低等特点。如我国某有色金属冶炼厂余热电站产生的乏汽量为60 t/h,其饱和温度在55~

[收稿日期] 2022-05-05

[基金项目] 五矿科技创新发展基金(YG2115)

[作者简介] 陈宋璇(1987—),男,硕士,江西抚州人,高级工程师,主要从事固废处理及大气污染防治方面的研究工作。

[引用格式] 陈宋璇,于森,黄龙,等. 基于“以废热治废水”理念的高盐废水减排降碳处理技术的工业化应用[J]. 有色冶金节能,2022,38(4):7-11.

60 ℃, 压力为 0.025 ~ 0.035 MPa, 汽化潜热为 560 kcal/kg, 目前尚未得到有效利用, 直接冷凝后排放。

2) 熔渣水碎乏汽^[5-6]。云南某公司采用烟化炉处理顶吹熔炼炉排放的熔渣, 回收渣中的锡金属。烟化炉熔渣采用水碎方式, 水碎瞬间部分循环水汽化为乏汽, 乏汽和空气混合后经引风机排至烟囱, 剩余循环水返回沉淀池沉渣及冷却。目前冲渣循环水无任何强制冷却设施, 仅靠自然冷却, 长期运行中循环水温度不断升高, 持续保持在 75 ~ 85 ℃。经过计算, 该厂烟化炉渣水碎余热可产生的蒸汽量为 105.6 t/d, 相当可观。

3) 压力釜闪蒸乏汽^[7]。湿法冶炼工艺中, 矿浆进入加压釜在高温、高压条件下浸出, 浸出后矿浆须经过闪蒸槽减压降温才可进入后续工段。在闪蒸槽内, 矿浆经喷嘴闪蒸减压降温形成乏汽, 乏汽通过顶部管道经酸雾冷凝器后外排至室外。由于浸出反应在高温高压条件下进行, 反应过程中放出大量的热并转化为乏汽。

2 有色冶炼高盐废水来源

目前, 有色冶炼高盐废水主要来自以下三个部分:

1) 膜处理后浓水。冶炼工艺用化学水主要通过“预处理—两级反渗透—混床处理”工艺制备, 同时产生 20% ~ 30% 体积的浓水, 其含盐量增加 4 倍以上^[8]。该浓水与给水净化站排污水、循环冷却排污水和污水处理后液混合后排放至厂区废水深度处理站。废水深度处理站多采用“多介质过滤 + 超滤 + 活性炭过滤 + 反渗透”工艺进行处理, 产生高盐浓水, 其电导率为 15 000 ~ 20 000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

2) 含重金属废水处理液。工厂中污酸中和后液、脱硫和电解废液等含重金属废水的处理通常采用“碳酸钠除钙 + 石灰铁盐”工艺^[9], 处理后污水电导率为 8 000 ~ 15 000 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 钠盐含量超过 10 g/L。

3) 冶炼工艺废水。一些湿法冶炼工艺过程中会产生高盐废水, 如湿法冶炼制作碳酸镍工艺产出含硫酸钠的上清液外排, 上清液主要含 Na^+ 、 SO_4^{2-} 等离子, 总离子浓度含量可高达 120 g/L^[10]。

3 以废热治废水——高盐废水低碳处理工艺的构建

通过对我国有色冶炼企业乏汽资源和高盐废水现状的梳理, 发现利用冶炼产生的乏汽资源作为热

源, 通过某种低温热浓缩法处理高盐废水是可行的。利用乏汽等废热可以显著地节省传统工艺如 MED 和 MVR 的一次蒸汽消耗, 达到节能减少碳排放的效果。利用冶炼废热处理高盐废水的技术路线如图 1 所示。

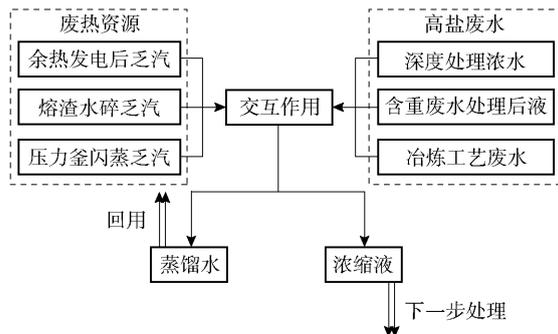


图 1 以废热治理高盐废水技术路线图

4 ENFI-LTE 低温热法工艺介绍

ENFI-LTE 低温热法技术是恩菲研发的利用乏汽热源处理高盐废水的脱盐技术, 可以实现盐和水的分离^[11]。该技术将一系列的水平管降膜蒸发器或垂直降膜蒸发器串联起来并分成若干效组, 输入一定量的乏汽, 通过多次蒸发和冷凝, 从而得到多倍于加热蒸汽量的蒸馏水。目前 ENFI-LTE 技术经过了小试、中试和工业化的试验及应用, 工艺研发基础扎实, 在应用中得到了不断完善, 其技术特点如下:

1) 传热系数高, 换热管内侧为蒸汽侧, 外侧为废水侧, 双侧相变传热; 蒸发器效数可达 6 ~ 10 效, 效间温差 5 ~ 6 ℃, 造水比可达 6 ~ 10, 蒸汽用量低。

2) 处理高盐高钙废水无需钠盐软化; 产水纯度高, 处理原水时, 产水电导率 < 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$; 处理含盐废水时, 高倍率浓缩产水的电导率 < 100 $\mu\text{s}/\text{cm}$; 操作温度低, 叠加特制吸附阻垢剂技术, 可有效避免设备结垢, 减缓腐蚀, 提高浓缩比达 10 ~ 20 倍。

3) 工艺流程短, 动力设备少, 操作简单, 主体设备寿命可达 20 年; 设备操作弹性很大, 负荷范围 40% ~ 110%, 动力消耗低, 为 2 ~ 4 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 。

4) 热源价格低廉, 优先采用余热发电后乏汽 (温度 70 ℃) 作为热源。

5 ENFI-LTE 低温热法处理高盐废水工程案例

5.1 内蒙古某冶炼厂高盐高钙废水处理

5.1.1 含盐废水水质分析

内蒙古某冶炼厂废水深度处理站的废水来源为

厂区的循环水排污、化学水处理站反渗透浓水以及部分污酸中和后液,水量为 2 000 m³/d。废水中硫酸钙为饱和浓度,氯离子约 1 500 mg/L,电导率约 15 000 μs/cm, TDS 约 10 g/L。该废水为典型的高盐高钙废水。

5.1.2 高盐高钙废水处理工艺

厂区含盐废水均化后泵送至浆化槽,调节废水 pH 至微酸性后与吸附阻垢剂混合浆化,然后泵送至低温热法单效蒸发器吸收管内,由喷淋泵将废水均匀喷淋至蒸发管上,废水在蒸发管外与管内的电站乏汽(温度 50 ~ 55 ℃)进行热交换。部分废水蒸发,产生的二次蒸汽经冷凝后送至循环水系统或化水站作为补水;剩余部分蒸发后产生的浓水排至浓密机进行固液分离,溢流水回用于系统冲渣,沉淀池底流部分弃流产石膏,部分回流至浆化槽。ENFI-LTE 低温热法工艺流程如图 2 所示。

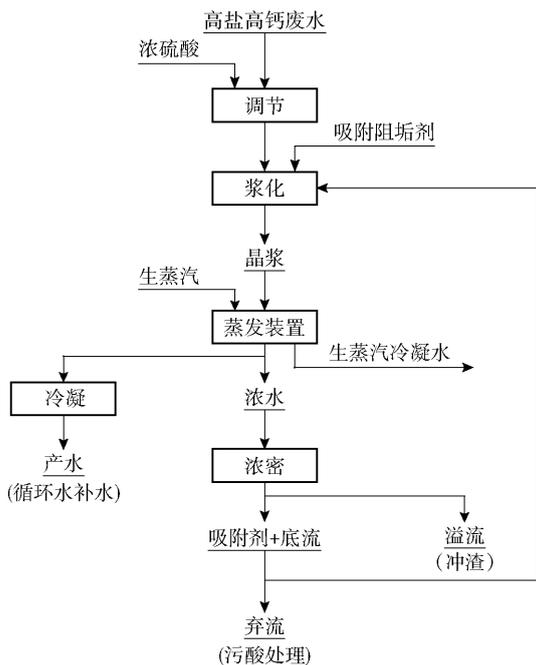


图 2 ENFI-LTE 法工艺处理高钙高盐废水流程

本工程处理后产水 1 800 t/d,电导率 $\leq 100 \mu\text{s}/\text{cm}$,浓水 TDS 约 82 g/L,浓缩倍率 10 倍,渣量约 4.5 t/d。

5.1.3 运行成本分析

本工程运行成本见表 1。年运行天数 330 d,辅材、动力、产品按市场价格计,该工程运行成本为 1.48 元/m³,年运行费用为 97.68 万元,年设备维护费用为 30 万元。

表 1 ENFI-LTE 法工艺处理含盐废水运行费用分析

项目	单价/ 元	单位 消耗	单位 成本/元	年总成本/ 万元
电/kW·h	0.43	2.32	1.00	66.00
乏汽/t	0.00	0.00	0.00	0.00
阻垢剂/kg	30.00	0.005	0.15	9.90
硫酸/kg	0.34	0.980	0.33	21.78
合计			1.48	97.68

5.2 新疆某冶炼厂超高盐废水处理

5.2.1 超高盐废水水质分析

新疆某冶炼厂的含盐废水为生产过程中产生的集中洗钠废水和黑镍洗钠废水。其中集中洗钠废水 TDS 约 200 g/L,黑镍废水 TDS 约 30 g/L,均含有少量镍离子,废水量为 390 m³/d,属于超高盐废水。具体水质见表 2。

表 2 集中洗钠废水和黑镍废水水质分析结果 g/L

检测项目	Ni	Na	Ca	Mg	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
集中洗钠废水	0.013	64	0.04	0.03	29	161
黑镍废水	0.040	8	0.10	0.26	—	25

5.2.2 超高盐废水处理工艺

本工程利用闪蒸乏汽处理超高盐废水,同时生产高品质元明粉,并回收水资源。在 ENFI-LTE 低温蒸发浓缩工段,经过预处理的黑镍废水与集中洗钠废水混合均匀,输送至三效蒸发器废水罐内,由喷淋泵将废水均匀喷淋至蒸发管上,从上逐层向下流,在蒸发管外与管内的闪蒸乏汽进行热交换,部分废水蒸发,剩余部分由效间阀门送至前一效继续喷淋蒸发,浓水送至蒸发结晶工段。在蒸发结晶工段,蒸发浓缩后浓液泵至蒸发结晶系统,采用“强制循环蒸发+稠厚结晶+离心分离工艺”,热源采用闪蒸乏汽,乏汽温度 97 ℃,产生的二次蒸汽作为蒸发浓缩工段的热源。浓水通过蒸发结晶,晶浆在稠厚器中通过离心机分离产出元明粉。本工程的工艺流程图如图 3 所示。

本工程设计乏汽用量为 105 t/d,产水量为 390 t/d (TDS < 100 mg/L),元明粉产量为 45 t/d (达到国标 GB/T 6009—2014 中 II 类一等品标准)。

5.2.3 运行成本及经济分析

本工程超高盐废水经过处理后可达到废水零排放,吨废水直接运行成本 9.41 元,年运行成本 121.13 万元。废水经过处理后可产新水和元明粉,

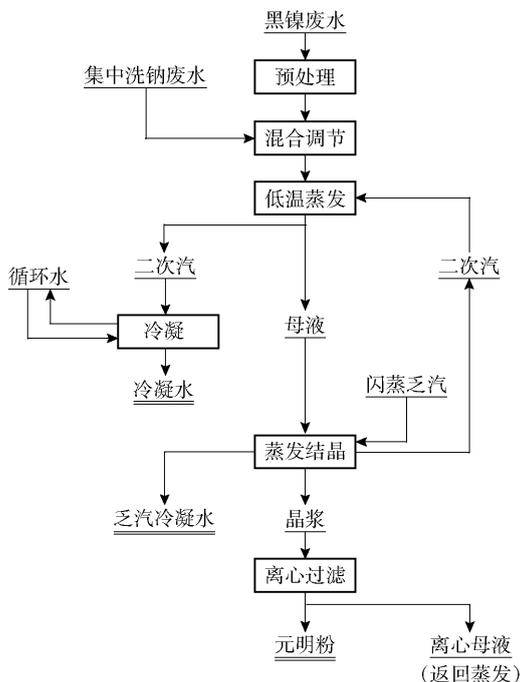


图3 ENFI-LTE法工艺处理集中洗钠废水和黑镍废水流程

每年产新水量为 16.33 万 m^3 , 新水价格按 3 元/ m^3 计, 每年新水的营收约为 49 万元; 每年元明粉产量为 14 850 t, 合格元明粉价格按 300 元/t 计, 每年营收约为 445.5 万元, 营收合计为 494.5 万元, 可冲减污水处理的成本, 污水处理的总成本为 -373.37 万元 (产生综合盈利收益), 折合每立方米的污水处理成本约为 -29 元。

6 ENFI-LTE 法节能和碳减排分析

以 5.2 节中新疆某冶炼厂超高盐废水处理工程为例计算 ENFI-LTE 法的节能及碳减排量。其中乏汽作为废气再利用不计入碳排放量, 电力和低压蒸汽的碳排放系数参考《2006 年 IPCC 国家温室气体清单指南》。对于处理废水量 390 m^3/d 、年运行 330 d 的高盐废水项目, 在蒸发器为三效条件下, 分别计算采用 ENFI-LTE 法、MVR 法和 MED 法的工艺电耗及能源消耗, 结果见表 3, 碳减排量分析结果见表 4。

表3 ENFI-LTE法、MVR法和MED法能耗分析

工艺技术	吨废水电力消耗/ $\text{kW}\cdot\text{h}$	吨废水蒸汽 消耗/t	备注
ENFI-LTE 法	3.56	0.27	乏汽
MVR 法	56.36	0.30	一次蒸汽
MED 法	111.16	0.41	一次蒸汽

由表 3 可知, ENFI-LTE 处理法相比 MVR 法和 MED 法, 综合能耗水平最低, 且使用废热乏汽, 回收乏汽资源 34 650 t/a, 乏汽热值 2.668 GJ/t, 回收热能 9.25×10^4 GJ/a。在表 4 碳减排分析中, 其中一次蒸汽为低压蒸汽, 电量和热力均为从其他企业购买。采用 ENFI-LTE 法处理高盐废水, 相较于采用 MED 法和 MVR 法, 碳减排量分别为 16 692.49 t/a、17 638.29 t/a。

表4 ENFI-LTE法、MVR法和MED法碳减排分析

方法	能耗 工质	使用量	碳排 放量/ $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$	二氧化 碳排放量/ $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$
ENFI-LTE 法	电力/ $\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{a}^{-1}$	458 172	111.49	408.78
	乏汽/ $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$	34 650	—	—
MED 法	电力/ $\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{a}^{-1}$	1 436 292	349.49	1 281.46
	低压蒸汽/ $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$	52 767	4 314.49	15 819.81
MVR 法	电力/ $\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{a}^{-1}$	7 253 532	1 764.98	6 471.60
	低压蒸汽/ $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$	38 610	3 156.95	11 575.47

7 结束语

1) ENFI-LTE 低温热法浓缩技术可以有效利用有色冶炼企业的乏汽等低品位废热资源耦合处理高盐废水, 达到以废热治废水的目的。

2) ENFI-LTE 低温热法浓缩技术与传统热浓缩技术相比, 碳减排量十分显著, 回收废热资源, 循环回用产水, 节能和减排效果显著, 是一种节能、减排、降碳、高效的废水处理和脱盐技术。

3) ENFI-LTE 低温热法浓缩技术已实现工程化应用, 浓缩倍率可达到 10 倍及以上, 直接运行成本低, 且产生副产品经济效益, 可广泛应用于有色冶炼的高盐废水处理。

[参考文献]

- [1] 曹敏, 曹迪, 李诺, 等. 电催化氧化处理高盐废水[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(2): 68-71.
- [2] 李维平, 南君芳, 张克荣, 等. 有色冶炼废酸废水减量化和资源化处理的研究[J]. 硫酸工业, 2019(7): 11-16.
- [3] 宋军. 乏汽回收智能控制系统研究[D]. 长沙理工大学, 2010.
- [4] 王树宇, 葛黎明, 钟江, 等. 基于能源多级利用的高效定排乏汽回收技术研究[J]. 节能与环保, 2021(3): 60-61.

- [5] 王振东,雷霆,施哲,等. 烟化法处理鼓风机炼铅炉渣试验研究[J]. 云南冶金, 2007, 36(1): 45-47, 55.
- [6] 齐翼龙. 新型熔渣水淬废气处理装置及方法[J]. 湖南有色金属, 2016, 32(2): 68-70, 80.
- [7] 邱爽,杜国山,周文龙,等. 加压浸出法处理含钽原料的关键设备选型及系统设计[J]. 有色设备, 2020, 34(4): 32-34, 39.
- [8] 冯绍媛,王楠,肖云飞. 脱盐水化学水处理[J]. 中国化工贸易, 2017, 9(13): 123.
- [9] 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.
- [10] 巫旭,胡继刚. 镍电解碳酸镍上清液絮凝研究与应用[J]. 世界有色金属, 2017(24): 294-295.
- [11] 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.

The Industrial Application of a Carbon-Emission-Reducing Technology for the High-Salinity Industrial Effluent Based on the Concept of Treating Effluent with Waste Heat

CHEN Song-xuan, YU Miao, HUANG Long, SUN Wen-liang, GUO Hong-bing, FENG Wei-hua

Abstract: High-salinity effluent produced from Chinese non-ferrous metals metallurgical plants are difficult to degrade as it has a high ion concentration and hardness. Its conventional treatment methods, such as multi-effect evaporation, has typical issues including scaling and high energy consumption. The article first summarized sources of exhaust steam and high-salinity effluent from non-ferrous metal metallurgical plants in China, then described two commercial applications of the ENFI-LTE process, and calculated their operation costs and carbon-emission reduction contribution. By treating effluent with waste heat in a short process, with low energy consumption, no softener added, and giving a high concentration factor and water quality, the ENFI-LTE technology is highly efficient, and conducive to energy saving and carbon-emission mitigation.

Key words: high-salinity effluent; LTE; multi-effect evaporation; exhaust steam; carbon-emission reduction; multi-effect evaporation