

## 试验研究

## 含 COD 高盐废水冷冻脱硝-蒸发浓缩技术的开发研究

曹 敏, 付国燕, 刘苏宁, 李 诺, 孙宁磊

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 有色金属湿法冶金废水中含有大量的有机物及硫酸盐、氯化钠等盐分, 冷冻脱硝技术利用固液相平衡原理实现冷冻分离, 可使低温条件下溶解度较低的溶质析出, 得到高纯盐结晶和浓缩废水, 但剩余浓缩废水中依然含有高浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  与 COD, 依然不能外排。本文针对含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  与  $\text{NaCl}$  两种物质的含 COD 高盐废水, 提出了冷冻脱硝-蒸发浓缩技术, 并对冷冻脱硝温度和  $\text{NaCl}$  初始含量对产物的影响进行了分析, 得出以下结论: 在  $0 \sim 10^\circ\text{C}$  冷冻温度范围内, 冷冻结晶中 COD 残留量低于 30%, 最佳冷冻温度为  $8^\circ\text{C}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  质量含量比值越高, 析出的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  结晶纯度越高; 利用氯化钠-硫酸钠-水三相体系中物质浓度比和溶解度的不同, 有效实现了硫酸钠与氯化钠的分离, 实验产物为芒硝、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  结晶及杂盐产品。采用此技术处理  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及粗盐工业产品, 可实现含 COD 高盐废水资源化利用, 并实现零污染排放。

[关键词] 含 COD 高盐废水; 冷冻脱硝; 蒸发浓缩; 芒硝纯度;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  纯度; 冷冻温度; 冷冻电耗;  $\text{NaCl}$  初始含量

[中图分类号] TF803.2; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)03-0085-06  
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.03.015

有色金属湿法冶金废水中含有大量的有机物及硫酸盐、氯化钠等盐分, 因其易污染环境且可使土地盐碱化而不能外排<sup>[1-2]</sup>, 必须进行深度处理后才能外排或回用。对于含盐量较低的废水, 一般采用反渗透、电渗析或者其他膜分离技术进行除盐除杂处理。但是对于含 COD 高盐废水, 无法采用常规的反渗透、电渗析或其他膜分离技术处理, 存在处理费用较高、对有害物质处理不完全问题, 仍需进行二次处理<sup>[3]</sup>。对于含有单一盐类的高盐废水, 可利用蒸发浓缩技术, 回收盐类及高纯蒸馏水。但如果废水中含有两种及以上的盐类( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  等), 仅靠多效蒸发浓

缩工艺难以得到高品质的化工产品, 同时采用蒸发浓缩处理废水, 还存在设备腐蚀严重、能耗高、成本高、投资成本高等问题<sup>[4]</sup>。

冷冻脱硝技术是处理高盐废水的一种新方法。它利用固液相平衡原理实现冷冻分离, 使低温条件下溶解度较低的溶质析出, 得到高纯盐结晶和浓缩废水<sup>[5-9]</sup>。但剩余浓缩废水中依然含有高浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  与 COD, 不能外排。故本文针对含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  与  $\text{NaCl}$  两种物质的含 COD 高盐废水, 提出了冷冻脱硝-蒸发浓缩技术, 采用此技术处理  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及粗盐工业产品, 可实现含 COD 高盐废水资源化利用, 并实现零污染排放。

## 1 冷冻脱硝-蒸发浓缩技术原理

### 1.1 冷冻脱硝技术原理

根据  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等无机盐在不同温度下的溶解度不同的原理<sup>[10-14]</sup>, 通过控制温度来分离  $\text{NaCl}$ 、

[收稿日期] 2020-11-06 [修订日期] 2020-12-07

[录用日期] 2020-12-08 [出版日期] 2021-06-28

[作者简介] 曹敏(1990—), 博士, 工程师, 从事有色金属湿法工艺方面的研发工作。

[通讯作者] 孙宁磊(1980—), 男, 博士, 副总工程师, 从事有色金属湿法工艺方面的研发工作。

[引用格式] 曹敏, 付国燕, 刘苏宁, 等. 含 COD 高盐废水冷冻脱硝-蒸发浓缩技术的开发研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(3): 85-90.

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。通过表 1 可知,在 -5 ~ 0 ℃,NaCl 质量分数为 5% ~ 20%,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量分数为 0 ~ 2.8%;在 0 ~ 10 ℃,NaCl 质量分数为 5% ~ 20%,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量分数为 1.1% ~ 4.6%。而冷冻至 0 ℃ 以下,冰会与结晶盐一同析出,降低结晶盐的纯度,且能耗会大

表 1 Na<sup>+</sup> | Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> -H<sub>2</sub>O 体系

| 温度/℃ | 液相组成(质量百分比)/% |                                 | 固相                                                  |
|------|---------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------|
|      | NaCl          | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |                                                     |
| -5   | 20.0          | 0.5                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O |
|      | 10.0          | 0.8                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O |
|      | 7.9           | 0                               | ice                                                 |
| 0    | 20.0          | 1.1                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O |
|      | 15.0          | 1.2                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O |
|      | 10.0          | 1.6                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O |
|      | 5.0           | 2.8                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O |
|      | 0             | 4.6                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O |
|      | 20.0          | 3.1                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O |
| 10   | 15.0          | 3.8                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O |
|      | 5.0           | 5.5                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O |
|      | 0             | 8.4                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O |
|      | 24.2          | 5.3                             | NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>              |
| 50   | 20.0          | 7.65                            | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     |
|      | 10.0          | 18.1                            | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     |
|      | 5.0           | 24.7                            | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     |
|      | 25            | 4.7                             | NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>              |
| 75   | 20.0          | 7.2                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     |
|      | 10.0          | 17.0                            | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     |
|      | 5.0           | 23.4                            | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     |
|      | 25.9          | 4.4                             | NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>              |
| 100  | 20.0          | 6.9                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     |
|      | 15.0          | 16.5                            | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     |
|      | 5.0           | 22.8                            | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     |

注: ice 表示水固体冰。

幅度增加。故冷冻脱硝可利用这一原理,在 0 ~ 10 ℃ 将 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O 结晶出来,溶解回用,三效蒸发后得到一级品质元明粉(硫酸钠)产品,而剩余 NaCl 上清液送至蒸发段,进行下一步处理。

本文将结合冷冻结晶法的优势,研究不同冷冻温度条件下获得的高盐废水中 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl 等分配及电耗情况。通过实验结果得到最优温度参数,为后续整体工艺研究提供依据。

1.2 蒸发浓缩技术原理

在蒸发过程中,随着温度的升高,混盐溶液中硫酸钠的溶解度下降,氯化钠、硝酸钠的溶解度升高,故采用高温蒸发浓缩出料,保证氯化钠的浓度低于共析点的饱和溶度,析出硫酸钠产品。结合物料情况,采用多效蒸发操作,将大量的水蒸发掉,使溶液中的 NaCl 浓度升高(NaCl 含量需 <20%,防止 NaCl 析出,如表 1 所示),降低 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的溶解度,析出符合工业级的无水硫酸钠;剩余料液再到蒸发器继续蒸发,得到少量杂盐。

2 冷冻脱硝温度的影响

2.1 冷冻温度对盐结晶产率和化学质量的影响

某湿法冶金项目产出高盐废水,其中含有大量硫酸钠与少量氯化钠,成分参考表 2。由表 2 看出,该废水含有大量 COD 与少量氟离子,结合上文分析,对该废水在模拟工况下 0 ~ 10 ℃ 温度段进行冷冻实验,重点考察冷冻温度对芒硝产率及化学质量的影响。

实验采用控温冰柜对高盐废水进行冷冻,分别取初始温度 50 ℃ 下 500 mL 高盐废水,质量为 655 g,分别置于冷冻温度为 0.5 ℃、8 ℃、10 ℃ 的控温冰柜,冷冻相同时间平衡后取出,过滤分离固相和液相,称量液相体积及质量,并测定液相中 Na<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup> 离子浓度和 COD 含量等,成分如表 2 所示。不同冷冻温度下液相与结晶相的质量见表 2。

表 2 不同温度冷冻后液成分表

| 编号             | 温度/℃ | 冷冻后液<br>体积/mL | 冷冻后液<br>质量/g | 冷冻后液<br>COD/mg·L <sup>-1</sup> | 冷冻后液成分/g·L <sup>-1</sup> |                 |      |      |
|----------------|------|---------------|--------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------|------|------|
|                |      |               |              |                                | Na                       | SO <sub>4</sub> | Cl   | F    |
| 原液             | —    | 500           | 655          | 9 583                          | 157.28                   | 239.27          | 2.78 | 0.38 |
| 1 <sup>#</sup> | 0    | 178           | 213.6        | 19 908                         | 42.31                    | 16.88           | 7.11 | 0.93 |
| 2 <sup>#</sup> | 5    | 200           | 240.3        | 19 858                         | 42.48                    | 17.66           | 6.23 | 0.77 |
| 3 <sup>#</sup> | 8    | 206           | 247.5        | 19 000                         | 47.74                    | 29.23           | 6.45 | 0.77 |
| 4 <sup>#</sup> | 10   | 250           | 248.9        | 17 317                         | 55.65                    | 32.17           | 4.73 | 0.61 |

2.1.1 芒硝化学质量

由表 3 可知,在 0 ~ 10 ℃,随着温度升高,冷冻后液与结晶质量的分配变化不大,冷冻后液量有稍许增加,芒硝的析出量有轻微减少,但液相与结晶相质量比约为 1:2。因为溶液冷冻温度越低,芒硝溶解度越低,析出量越大。

表 3 冷冻后液及结晶质量分配

| 温度/℃ | 冷冻后液质量/g | 结晶质量/g |
|------|----------|--------|
| 0    | 231.6    | 441.4  |
| 5    | 240.3    | 441.7  |
| 8    | 247.5    | 407.5  |
| 10   | 248.9    | 406.1  |

2.1.2 芒硝产率

由表 4 可知,晶体中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 占比在 86% 以上,说明绝大多数的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 以芒硝的形式析出。且随着温度的升高,芒硝的产率降低,在 10 ℃时,芒硝的产率为 86.55%。

表 4 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在冷冻高盐废水后液及结晶中的分配比

| 温度/℃ | 冷冻后液中 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 占比/% | 晶体中 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 占比/% |
|------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| 0    | 7.05                                     | 92.95                                  |
| 5    | 7.38                                     | 92.62                                  |
| 8    | 12.22                                    | 87.78                                  |
| 10   | 13.45                                    | 86.55                                  |

2.1.3 COD 分配比

由表 5 可得出,在 0 ~ 10 ℃温度范围内,芒硝析出结晶中 COD 的含量随着温度的升高先降低后升高。温度为 8 ℃时,芒硝结晶中 COD 的占比为 18.31%。绝大多数 COD 残留在冷冻后液中,约为 81.69%。芒硝结晶中含有 COD,一方面由于在抽滤过程中未完全分离过滤后液与结晶。另一方面,由于在晶体生长过程中,污染物处于“逃逸”状态,

表 5 冷冻后高盐废水中 COD 在冷冻后液及结晶中的分配比

| 温度/℃ | 冷冻后液中 COD 占比/% | 晶体中 COD 占比/% |
|------|----------------|--------------|
| 0    | 73.96          | 26.04        |
| 5    | 82.89          | 17.11        |
| 8    | 81.69          | 18.31        |
| 10   | 90.35          | 9.65         |

由于芒硝晶体的快速生长,且芒硝晶体颗粒界面处的污染物浓度较大,部分污染物来不及“逃逸”,而被包含在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 析出晶体中,从而导致废水中的 COD 去除率较低。

2.1.4 Cl、F 分配比

在 0 ~ 25 ℃时,NaCl 的溶解度随温度的变化不明显<sup>[9]</sup>,因此在废水温度降低至 10 ℃以下时,NaCl 无结晶析出。同理,NaF 同样如此。分析表 6 及表 7 可得出,结晶中含有少量的氯离子和氟离子主要是因为采用抽滤方式进行分离芒硝,过滤后液与结晶未能完全分离,部分 Cl 及 F 被存留在芒硝析出晶体中。在实际生产中,温度为 8 ℃时,芒硝析出晶体中 Cl 含量最少,占比为 4.41%;芒硝析出晶体中 F 含量在 0 ℃时占比最低,为 12.87%。

表 6 冷冻后高盐废水中 Cl 在冷冻后液及结晶中的分配比

| 温度/℃ | 冷冻后液中 Cl 占比/% | 晶体中 Cl 占比/% |
|------|---------------|-------------|
| 0    | 91.05         | 8.95        |
| 5    | 89.64         | 10.36       |
| 8    | 95.59         | 4.41        |
| 10   | 85.07         | 14.93       |

表 7 冷冻后高盐废水中 F 在冷冻后液及结晶中的分配比

| 温度/℃ | 冷冻后液中 F 占比/% | 晶体中 F 占比/% |
|------|--------------|------------|
| 0    | 87.13        | 12.87      |
| 5    | 81.05        | 18.95      |
| 8    | 83.48        | 16.52      |
| 10   | 80.26        | 19.74      |

2.2 冷冻温度对冷冻电耗的影响

根据上述实验数据,在国内外各学者前期研究的基础上<sup>[10-12]</sup>,从能耗角度出发,分析不同温度下冷冻能耗的变化情况,找到最佳冷冻温度,从而降低能耗。能耗的计算公式见式(1)。

$$E = \frac{4.187 \times 10^3 C(t - t_o)}{3.6 \times 10^6 COP_k} \text{ (kW} \cdot \text{h/kg)} \quad (1)$$

式中: C 为废水比热容,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 废水溶液含量(wt. %)约为 30.55,温度为 50 ℃时,废水比热约为 0.79(随着温度不同,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 含量的不同,废水溶液的比热容在 0.758 ~ 0.996 的范围内变化,本文中 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 废水溶液比热选取一个固定值 0.79),cal/g·℃

( $1\text{ kcal} = 4.187\text{ kJ}$ ;  $3\,600\text{ kJ/h} = 1\text{ kW}$ ; 故  $1\text{ cal} = 4.187/3.6 \times 10^6\text{ kW}\cdot\text{h}$ ;  $1\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C} = 4.187 \times 10^3/3.6 \times 10^6\text{ kW}\cdot\text{h/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$ );  $t$  为初始温度(本文为  $50^{\circ}\text{C}$ ),  $t_o$  为冷冻温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $m$  为废水量, 本文废水量为  $0.655\text{ kg}$ ;  $E$  为能耗,  $\text{kW}\cdot\text{h/kg}$ ; COP 为冷冻制冷系数, 其与制冷机有关, 理论上的制冷性能系数为  $2.5\sim 5$ , 此处可设为定值  $3$ 。通过计算得到不同温度下的能耗值, 见表 8。

表 8 不同温度下的能耗值

| 冷冻温度 $t_o/^{\circ}\text{C}$        | 0        | 5        | 8         | 10       |
|------------------------------------|----------|----------|-----------|----------|
| 能耗/( $\text{kW}\cdot\text{h/kg}$ ) | 0.045 94 | 0.041 31 | 0.038 556 | 0.036 72 |

由表 8 可知, 随冷冻温度的降低, 冷冻析出晶体的能耗呈上升趋势。随着冷冻温度的降低, 冷冻相同量的废水所需时间也相应的增加。因此, 应结合实际工程需要, 根据一级不同冷冻温度的处理效果, 确定最佳冷冻温度。

通过对比 COD 及各元素分配, 发现冷冻温度在  $8^{\circ}\text{C}$  时, 冷冻结晶中 COD、Cl 占比最少, 且 F 含量相对较少。且  $8^{\circ}\text{C}$  时, 冷冻能耗也相对较少, 故后文采用  $8^{\circ}\text{C}$  进行后续工艺实验。

3 蒸发浓缩技术对产品质量的影响

通过表 1 可知, 蒸发浓缩后溶液中 NaCl 的含量对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的溶解度影响较大。而温度的变化 ( $> 50^{\circ}\text{C}$ ) 对其影响较小。参考表 2 中 3<sup>#</sup> 冷冻后液成分, 通过向其中添加 NaCl、 $\text{H}_2\text{O}$ , 配制不同 NaCl 含量

的冷冻后液, 同条件进行蒸发浓缩, 根据 NaCl 的含量, 浓缩不同倍数, 使其中的 NaCl 含量浓缩至 20%, 考察 NaCl 含量对蒸发浓缩试验析出的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  产品质量的影响。

表 9 不同 NaCl 含量的溶液蒸发浓缩后  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  结晶成分表

| 编号             | 配制的蒸发浓缩原液成分/% |                          | 浓缩倍数 | 浓缩后 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 结晶成分/% |      |      |
|----------------|---------------|--------------------------|------|-------------------------------------|------|------|
|                | NaCl          | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ |      | $\text{Na}_2\text{SO}_4$            | Cl   | COD  |
| 1 <sup>#</sup> | 2             | 10                       | 10   | 98.7                                | 0.22 | 0.34 |
| 2 <sup>#</sup> | 3             | 10                       | 6.7  | 98.6                                | 0.24 | 0.49 |
| 3 <sup>#</sup> | 5             | 10                       | 4    | 97.7                                | 0.44 | 0.48 |

对比不同 NaCl 含量原液蒸发浓缩后  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  结晶成分, 发现随着 NaCl 含量升高, 蒸发浓缩倍数降低, 但  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  结晶杂质含量升高。NaCl 含量为 5% 时,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  结晶中氯化物(以 Cl 计)含量为 0.44%, COD 含量为 0.48%。而 1<sup>#</sup> 中的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  结晶纯度最高, 且其原液中  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  质量含量比值与表 2 中 3<sup>#</sup> 冷冻后液相近。故后文直接采取 3<sup>#</sup> 冷冻后液进行后续工艺试验。

4 冷冻脱硝-蒸发浓缩技术处理含 COD 高盐废水

高盐废水处理工艺包括冷冻结晶工序和蒸发浓缩工序, 主要工艺设备有结晶槽、沉硝槽、冷冻装置、催化电解除 COD 装置、蒸汽压缩机、板式换热器、盐浆槽等。高盐废水处理工艺流程简图见图 1。

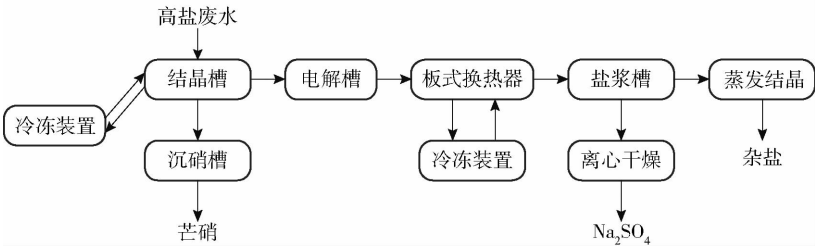


图 1 高盐废水处理工艺流程图

本工艺考核的指标主要为芒硝及  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  结晶产品纯度。首先对原液进行低温  $8^{\circ}\text{C}$  冷冻处理, 并对芒硝及  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  结晶进行物相分析, 如表 10 所示。由图 2 和表 10 可得, 冷冻后, 绝大多数的硫酸盐被结晶, 其颜色较白, 结晶盐中仅含有少量的 COD 及极少量的 Cl, 未检出油。绝大部分的 COD 及 Cl、F

等残留在冷冻后液中, 后续针对冷冻后液进行 COD 去除、蒸发结晶处理也可得到纯度较高的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  结晶及部分杂盐。

5 结论

本文采用冷冻脱硝-蒸发浓缩技术处理含 COD



图 2 冷冻结晶盐照片

表 10 冷冻结晶盐及蒸发浓缩析出 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 成分

| 检测项目            | 含量/%   |                                           |
|-----------------|--------|-------------------------------------------|
|                 | 冷冻结晶盐  | 蒸发浓缩析出 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 结晶 |
| COD             | 0. 37  | 0. 36                                     |
| 油               | 未检出    | 未检出                                       |
| Cl              | 0. 095 | 0. 19                                     |
| SO <sub>4</sub> | 29. 17 | 28. 97                                    |

高盐废水,对冷冻脱硝温度和 NaCl 初始含量对产品的影响进行了分析,得出以下结论。

1)通过对冷冻温度的研究,确定该高盐废水在 0~10℃冷冻温度范围内,冷冻结晶中 COD 残留量低于 30%,最佳冷冻温度为 8℃,在最佳冷冻温度条件下冷冻析出结晶的能耗较低。

2)Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl 质量含量比值越高,析出的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 结晶纯度越高。

3)冷冻脱硝-蒸发技术利用氯化钠-硫酸钠-水三相体系中物质浓度比和溶解度的不同,有效实现了硫酸钠与氯化钠的分离,实验产物为芒硝、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 结晶及杂盐产品。

Research and development of freezing denitrification-evaporation concentration technology for COD high salt wastewater

CAO Min, FU Guo-yan, LIU Su-ning, LI Nuo, SUN Ning-lei

**Abstract:** Non-ferrous metal hydrometallurgical wastewater contains a large amount of organic matter, sulfate, sodium chloride and other salts. Frozen denitrification technology uses the principle of solid-liquid equilibrium to achieve freezing separation, which can precipitate low-solubility solutes under low temperature conditions to obtain high-purity salt crystallization and concentrated wastewater, but the remaining concentrated wastewater still contains high concentrations of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl and COD. Still can't discharge outside. In this paper, freezing denitrification-evaporation concentration technology is used to treat COD high-salt wastewater containing Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl, and

[参考文献]

[1] 农少梅,李捍东,张树增,等. 高盐废水处理技术研究新进展[J]. 江苏环境科技, 2008, 21(3): 73-74.

[2] 李诺,刘诚,刘苏宁,等. 超临界水氧化技术研究进展[J]. 有色冶金节能,2020,36(6):16-21.

[3] 常飞,程文博,张天旭. 生物炭吸附去除水中有机污染物的研究进展[J]. 能源研究与信息, 2018(4): 187-194.

[4] 左春辉. 高浓度难降解有机废水处理技术试验研究[M]. 北京: 北京工业大学, 2009.

[5] 杨健,王士芬. 高含盐石油发酵工业废水处理研究[J]. 给水排水, 1999, 25(3): 35-38.

[6] FEMANDEZ-TORRES M. J, RUIZ-BEVIA F, RODRIGUEZ-PASCUAL M, et al. Teaching a new technology, eutectic freeze crystallization by means of a solved problem[J]. Education for Chemical Engineers, 2012, 7(4): 163-168.

[7] PASCUAL M R, TRAMBITASA D, CALVOB E S. Determination of the eutectic solubility lines of the ternary system NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88(10): 1365-1371.

[8] LEWIS A E, NATHOO J, THOMSEN K, et al. Design of a Eutectic Freeze Crystallization process for multicomponent waste water stream[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88(9): 1290-1296.

[9] RANDALL D G, NATHOO J, LEWIS A E. A case study for treating a reverse osmosis brine using eutectic freeze crystallization-approach-ing a zero waste process[J]. Desalination, 2011, 266(1-3): 256-262.

[10] 牛自得,程芳琴. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津:天津大学出版社.

[11] 于涛,马军. 冷冻浓缩-RO 空间站处理系统与试验研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2007, 23(3): 298-302.

[12] 冯毅,汤乐,张雷,等. 液态生物制品低温浓缩工艺综合节能降耗分析[J]. 低温工程, 2008, 66(6): 51-54.

[13] 文玲,张旭,杨德润. 冷冻浓缩污水处理的能耗模型建立及分析[J]. 建筑节能, 2012, 10: 63-67.

[14] 彭赛军. NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系热循环法盐硝联产工艺[J]. 中国井矿盐, 2007, 3(38): 15-19.

the effects of freezing denitrification temperature and initial concentration of NaCl on the product are analyzed. Concluded as follow: In the freezing temperature range of 0 ~ 10 °C, the residual COD in frozen crystal is less than 30%, and the best freezing temperature is 8 °C; The higher the ratio of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl mass content, the higher the purity of the precipitated Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> crystals; Taking advantage of the difference in the concentration ratio and solubility of the substances in the sodium chloride-sodium sulfate-water three-phase system, the separation of sodium sulfate and sodium chloride is effectively realized. The experimental products are Glauber's salt, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> crystals and hetero salt products. Using this technology to treat Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and crude salt industrial products can realize the resource utilization of COD-containing high-salt wastewater, and realize zero pollution discharge.

**Key words:** COD high-salt wastewater; freezing denitrification; evaporation concentration; mirabilite purity; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> purity; freezing temperature; freezing power consumption; initial concentration of NaCl

## 中国五矿多项技术攻关取得新突破盐湖原卤高效提锂技术达国内领先水平

“十四五”开局以来,中国五矿集团有限公司大力实施创新驱动发展战略,聚力核心主业关键技术攻关,聚焦科技成果转移转化,凝聚高端智力资源,在技术创新方面取得多项新成果、新突破,为高质量发展提供强劲动能。

5月26日,五矿盐湖“盐湖原卤高效提锂技术研究”科技成果获青海省科技厅组织的国内盐湖行业专家组一致评审通过,该项技术对行业普遍采用的技术路线进行变革,省去分离浓缩时间长、收率低的盐田摊晒工序,实现从原始卤水进行钠、镁、钾与锂的同时分离及浓缩脱硼提锂,将原来2年的提锂生产周期缩短到20天,总的提锂收率提高至原来的2倍,达70%以上,延长了资源服务年限,降低了生产成本和动力消耗,节能减排效果明显,同时,产品品质进一步提升,并提高了批次一致性,完全能够满足生产新能源锂电池高端材料的标准。此项目已建设完成一条近千吨级工业生产线并投料运行。

中国五矿所属中钨高新近年来专注于前沿技术的创新突破,2021年一季度共获得国家知识产权局授权专利43件,其中发明专利18件,涉及矿山采选、硬质合金、切削刀具及涂层技术等多个专业领域;中钨高新株钻公司开发的ZSD系列浅孔钻,近期获评“金锋奖”第二届切削刀具产品创新奖,并在该奖项中位列第一。

中钨高新所属柿竹园公司“群空区矿柱与低品位多金属矿绿色高效开采技术及示范”和“复杂多金属矿伴生萤石资源盐酸剥离高效浮选关键技术及应用”两项科研成果,最近同时荣获2020年度中国有色金属工业科技进步一等奖,其产业化应用使萤石产品跃升为公司新的主要经济增长点。

中国五矿所属五矿矿业近期完成智慧矿山项目——“井下无人驾驶电机车项目”功能测试,将电机车驾驶室“转移”到了地表,实现了矿车运矿远程控制、装卸矿远程控制,目前首批三组车已投入试运行。

中国五矿所属长沙矿冶院牵头承担的国家重点研发计划“退役产品智能拆解生产线关键技术及管控系统”项目近期启动,重点聚焦退役动力电池梯次利用的商业化应用,将为我国新能源行业的发展提供重要技术支撑。

5月下旬,中国五矿自主研发的“特种型钢万能轧机”和“有色冶炼烟气脱汞技术”2项重大科技成果,入选《中央企业科技创新成果推荐目录(2020年版)》。“特种型钢万能轧机”由所属中冶赛迪完成,该技术装备致力于生产高效节约型建筑用钢,具有高设备稳定性、高智能化、高产品精度、高生产效率、高工艺灵活性等特点,打破了高端H型钢用设备国外垄断,已在河北永洋打开市场,确立了中冶赛迪在型钢国产核心装备领域的领先地位。“有色冶炼烟气脱汞技术”由中国五矿所属株冶环保科技有限公司完成,主要解决有色冶炼含汞烟气治理过程中汞在污酸及硫酸中分散的难题,该技术在国内外烟气脱汞行业属于首创,打破了传统烟气脱汞的技术壁垒,达到了国内领先水平,可实现烟气脱汞和汞资源的富集目标,已成功应用于中金岭南丹冶新建渣处理项目。

中国五矿有关负责人表示,后续将进一步推进科技成果转化应用,在公司产业发展和我国科技自立自强中更好发挥战略支撑作用。

(资料来源:中国有色金属学报)