

煤化工浓盐水及结晶盐处理技术研究

姚亚南 (陕西未来能源化工有限公司, 陕西 榆林 719000)

摘要: 煤化工生产过程中会形成多种废物以及工业浓盐水, 其处理情况得到社会的广泛关注, 也是制约煤化工企业实现绿色、环保发展的重大瓶颈。文章在归纳浓盐水主要特征的基础上, 探究国内外相关领域不同浓盐水处理技术的应用情况, 以实际案例为支撑, 阐述其优弊端。为达成废水“零排放”目标, 分析结晶盐的处理现状, 探究相应的改进建议与方法, 希望能在理论层面上给同行带来一定帮助。

关键词: 煤化工; 浓盐水; 结晶盐; 零排放; 技术应用

和石油、天然气资源相比较, 我国煤炭资源相对较丰富, 以长远眼光看待问题, 中国的石油、天然气资源在未来很难满足人们不断增长的现实需求, 加大现代煤化工产业的发展力度, 建设以煤化工为核心的化工业, 合成、制取石化及燃料油的产品, 能够引领石油时代化工产业发展中获得更大的进步。

煤化工产业运作过程中会消耗大量水资源, 也会生成很多废水, 水质成分复杂, 污染物浓度含量高。而我国煤炭资源丰富的地区, 通常缺水且没有环境容量, 废水虽然经处理后符合国家设定的排放标准, 但因为没有排放河流或环境容量, 最后依然是无处可排。水资源及水环境是煤化工产业发展中遇到的最大问题, 相关部门应积极探究实际处置成效优良、工艺可靠性高、经济性的废水处理技术, 真正实现化工废水的“零排放”。

1 浓盐水的特征

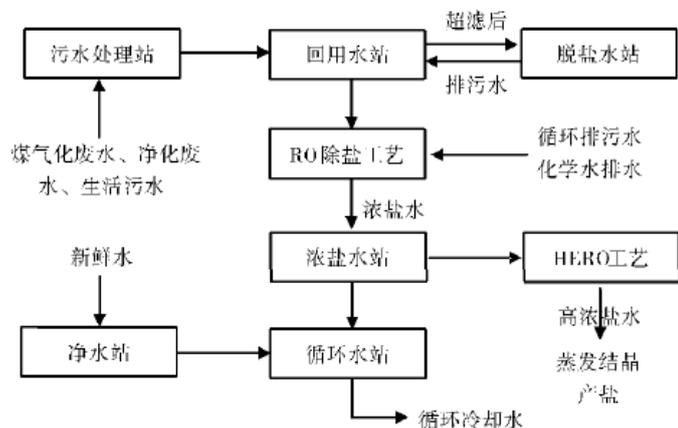


图1 煤化工废水处置流程

当下国内应用的废水处理技术, 在处理技术上分析, 工业废水整体回收率很低。并且其内的浓盐水的实际处理量较大(图1)^[1]。煤化工生产实践中形成浓盐水特点主要集中在其内的含盐量、有机物浓度高等方面上, 而事实上浓盐水处理时技术含量较高, 需要投入大量的资金费用。故而在大部分工况下需要用膜浓缩技术去处理, 能显著减少浓盐水量, 降低流程后端装置的处置压力, 减少运行支出额度。孙泽渊^[2]在研究中指出, 煤化工浓盐水中阴离子, 阳离子, TOC, 硬度, 碱度对应值分别是 23122.34mg/L, 35186.4mg/L, 149.9mg/L, 42.8mg/L, 354.68mg/L。

2 浓盐水的处理工艺

2.1 膜浓缩技术

膜浓缩是传统处理工艺创新、促进纯化浓缩提升的技术类型, 其工作原理是采用有效成分与液体分子量之间的差异, 达到定向式分离, 能取得良好的浓缩效果。和常规的加热浓缩技术相比较, 膜浓缩技术应用过程中有能耗低、适应常温环境及对产品质量形成的影响小等优势, 膜浓缩处理后, 盐质量浓度能够抵达 $6 \times 10^4 \text{mg/L} \sim 8 \times 10^4 \text{mg/L}$, 最大限度的提升污水内盐分含量, 缩小后续蒸发器本体的规模大小, 减少工程成本。

HERO 高效反渗透、纳滤、正渗透、震动膜浓缩工艺等均是当下常用的工艺类型。

2.1.1 纳滤膜浓缩

和反渗透分离做对比分析, 该项膜分离技术有操作压力偏低, 能耗小, 能成功拦截下多价离子、部分一价离子与分子量 200~1000 有机物^[2]。通过纳滤膜不仅能够较有效的弥补超滤与反渗透两者之间形成的空白, 还能减少反渗透膜的脱盐负荷量, 辅助浓盐水脱盐率的提升过程。但是客观的讲, 该项技术在煤化工工业废水处置领域内应用的有效性尚需要论证。

2.1.2 HERO 技术

该项技术为于零硬度、低碱度、高 pH 值工况下运行的反渗透工法, 属于反渗透技术体系内的一个特殊手段, 有机物能维持溶解状态, 自体不会吸附于膜壁局部, 在高 pH 值条件下存活的有机体很少, 丧失了繁殖能力, 会显著提高硅的溶解度, 鉴于该项处理技术具备如上特征, 能游刃有余的处理膜系统有机物污染、硅结垢等实际问题, 显著增加 RO 系统的现场回收率, 实测废水回收率高达 90%, 并且配置设备占地面积偏小、资金投入较少。

近些年中, 该项技术在国外部分国家的电力、炼油、石化循环水除盐系统内有广泛应用, 比如印度的加马噶炼油厂、美国 MAGNOL 工 A 电厂等。在国内尽管在部分项目上运行, 但是整体而言使用率偏低。

中煤图克煤制化肥产业在运行过程中, 通过配置反渗透、蒸发器对浓盐水进一步提浓处理, 借此方式使浓盐水废水总回收率高于 90%。金新化工项目应用了双膜法处置浓盐水以后, 最后只有剩余 $9 \text{m}^3/\text{h}$ 浓盐水被输送

至蒸发塘内进行蒸发处置，现场处理水量明显降低。

2.1.3 正渗透工艺

这是近些年发展起来的一种浓度驱动式膜分离技术，半透膜左右两侧形成的渗透压差给正渗透工艺运行过程提供驱动力，溶液内的水分子由高水化学势区经半透膜传送至低势区，而在以上过程中拦截了溶质分子或离子。该项工艺有抗污性强、水回收率高等特征，预计回收率能达到90%。通过选择适宜的驱动液，能够促进了浓盐水的再浓缩过程，提升盐析出效率，达到废水的“零排放”。过去有项目运行实践发现，正渗透工艺应用过程中不必配置高能耗与蒸汽，能够使浓盐水内总溶解性固体质量浓度缩到 $20 \times 10^4 \text{ mg/L} \sim 25 \times 10^4 \text{ mg/L}$ ，确保“零排放”运行的经济性^[3]。

近些年中该项技术在国内国电邯郸、十里泉、国华台山电厂脱硫废水“零排放”处置领域均实现了成功应用，而在煤化工行业内其正处在推广阶段。过往有报道指出，国内有企业通过合作在锅炉补水浓盐水浓缩处置中应用正渗透工艺，形成的运行经验及相关数据对煤化工企业实现废水“零排放”提供一些参考。

2.1.4 震动膜浓缩工艺

该项工艺的原理是采用机械化震动，于滤膜表层生成较高的剪切力，最后实现高效的“动态化”分离。震动膜工艺应用高频震动形式，能够有效防控膜表层局部结晶的情况，促进常规RO浓水的再浓缩进程，明显降低实际蒸发量与蒸发器费用，大唐克什克旗40亿 m^3/a 煤制气是世界上第一个应用膜震动工艺处置处理浓盐水的项目，早在2012年时该项目就开始招标，2014年年初达到交付试运行，参照技术应用标准要求，浓盐水的实际脱盐率40%~60%^[4]。

除以上谈及的浓盐水膜浓缩工艺之外，当下国内投身到浓盐水工艺研发与普及领域内的单位偏多，部分科研成果被用以现实生产活动中，比如有公司协同开展了RO浓盐水处置回收利用实验项目，配合应用了纳滤器、盐水分离器的双膜法水工艺处置生成的RO浓盐水，促进含盐总量下降过程，使其逐渐抵达回用水标准，符合废水的“零排放”要求。

2.2 蒸发技术

2.2.1 自然蒸发

以下两个条件是自然蒸发实现的必需条件，一是具备适宜的气候环境条件，二是有足够大的蒸发场地空间。我国西北地区有面积辽阔、气候干燥、年降雨量较小、全年蒸发量偏大等实际特征，大唐克旗、大唐阜新、新矿伊犁等项目在运行过程中均尝试采用蒸发塘，实现对浓盐水的自然蒸发、结晶处置。姜兴涛等^[5]在研究中指出，对煤化工生产废水进行前端处置以后，废水内氰化物、醚类、焦油等的降解及去除效率显著提高，但后期浓盐水一定会有部分残留，相关部门应严格按照控制标准规划出蒸发塘防渗模式，配置应用双人工衬层构造，

增加资金投入力度。并且既往有实际案例表明，蒸发塘并没有彻底实现“零排放”，由其带来的环保隐患因素陆续伴随后期工艺运转陆续涌现出来，如果没有做好有效的防渗漏处理，则地下水被污染的概率会显著增加；设计不合理时，容易带来溃坝、偷排事件等。

2.2.2 机械化压缩蒸发

等量物质物态的往返转换是该项工艺技术的应用原理。在液态物质转变成气态时，需要吸收一些热能，物质由气态再转变成液态时，其将会释放出等量热能。结合以上情况，采用机械蒸发器处置废水时，蒸汽冷凝与冷凝水冷却释放的热能提供给蒸发废水。以上这种技术在南非、波兰及中国煤化工项目运行中均有应用。因为这种设备技术运行中以耗电为主而不是用煤炭加热蒸汽，故而业内多采用煤电价比这种指标去权衡该项工艺技术的优弊端，在缺水地区表现出较高的适用性^[6]。

2.2.3 多效式蒸发

这种技术及时串联数个蒸发器，先把加热蒸汽通进第1蒸发器予以加热，第2、3个蒸发器都把1个蒸发器释放的蒸汽作为加热环节的蒸汽。大部分工况下，多效蒸发器的串联数目以3~4个为宜，部分时能够达到6个，借此方式提升蒸汽热能的利用效率。但站在另一个角度分析，其总蒸发量没有显著降低，设备投资也会相应增长。邵阳等^[7]归纳了多效蒸发技术在废水处理领域内的投资状况，其指出该项工艺吨淡化水蒸气耗量0.9t左右，吨淡化水消耗电力大概 $4 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 。本文以浓盐水（质量分数13%左右）为实例进行分析，实际规模是产100t/h淡水项目，四效蒸发吨淡水投资约24.5元/t水。也有项目用RO联合多效蒸发技术去处置来浓盐水，规模达到1200t/h，采用多效蒸发结晶技术提升浓盐水的浓缩效率，循序渐进达到工业废水“零排放”的实际要求^[7]。

2.3 其他技术

2.3.1 电渗析

电渗析实质上就是一个膜分离操作的过程，有机结合电化学与渗析扩散过程，于外加直流电场的驱动作用下，利用离子交换膜的选择透过性能，由溶液内脱解除、去除或聚集电解质。在电渗析处理煤化工废水过程中，能进一步提升浓盐水的浓缩效率。填充床倒极、卷式电渗析等均是常用的电渗析技术，陈海斌^[8]采用电渗析工艺处置煤化工RO浓水，统计试验结果发现，该项技术不仅能大量去除RO浓水（电导率为 $4000 \mu\text{s/cm} \sim 5000 \mu\text{s/cm}$ ）内盐分，出水电导率是 $600 \mu\text{s/cm} \sim 700 \mu\text{s/cm}$ ，COD也能表现出较高的剔除能力。

2.3.2 焚烧

该项技术即把含有一定盐分的浓缩液导送至焚烧炉内进行焚烧处理，促进浓缩液内残余重金属及有害物的完全焚烧过程，最后以无害盐类的形式产生残渣。该项技术能显著提升有害物的处置效果，但是执行过程中会耗用掉大量能源，且对该技术处理焚烧炉炉体装置提出

较高的要求。因为煤化工费用的热值普遍较低，为确保膜浓缩以后生成的废水能直接焚烧，应加入较多燃料，能耗量显著增加。并且因对装置材质提出的要求较高，也要确保尾气处置过程的可靠性，减少或规避二次污染问题，资金投入很大，很难实现经济性，在国内外尚未实现普及应用。

归纳国内部分具有代表性煤化工项目的浓盐水处置工艺，比如中煤图克、大唐多伦等应用了“膜浓缩+蒸发器”工艺，中电投伊南项目推行的“膜浓缩+蒸发结晶”工艺，大力推广多效蒸发及蒸发器技术有效弥补了传统浓盐水处理技术应用过程中形成的“空白”，为废水“零排放”目标的实现提供可靠的技术支持，伴随工程项目的推进，也会暴露出很多现实问题，比如浓缩局部污塞、设备局部腐蚀及能耗偏大等问题。蒸发塘还被叫做废水处置的末端防线，近些年各地环保事故的发生率呈不断增加趋势，且现场施工中防渗漏处置质量高低不齐等，业内人士针对这种设备处置浓盐水持有的观点并不一致，有人员指出自然蒸发处置浓盐水隐含着较大的环境风险，且环境管理难度系数较高，通常只是把它作为浓盐水处置的事故下端备用手段，但是不能将规范化的污水处置设施取而代之。国内外很多学者阐释分析了浓盐水焚烧技术应用原理，但是在国内长期没有实现规范化应用，焚烧炉设备一定要参照危险废物焚烧标准开展设计工作，投入的费用较高。

3 结晶盐的处置应用

结晶杂盐的构成成分复杂，含有很多有机物，当其和水相遇时能够迅速溶解，稳定性较差，因而固化结晶杂盐是一项复杂的过程。很多状况下会发生二次污染事件，故而我国相关部门颁发文件规避将蒸发结晶技术用于煤化工项目内，一定要加强杂盐流向的控制，以减少或规避环境污染问题。

国内既有的煤化工项目在运行过程中，处理废水时会形成大量的杂盐，日均产量约 100t，这也就意味着大部分本地的危废集中处置中心很难高效执行生产任务，即便是部分处置中心能处理完全，但煤化工企业很难承受得起运输及处理经济压力，每吨的处理费用 3000-4000 元^[9]。

结合系统化的研究分析不难发现结晶盐的实际处置难度较高，成本较大，为达成“零排放”目标，后续研究方向应定位在结晶盐实现稳定性、无害化处理等方面上。当下一些煤化工企业尝试采用分盐技术，力争从废水处理实践中获得氯化钠、硫酸钠等副产品，借此方式提升废水的综合利用效率。但经实验研究后发现浓盐水中存在较多的杂质，包括油类与有机物等，这是造成分离所得的物质在质量及纯度指标上均不能抵达国家设定的标准。若副产品后期依然继续销售，则很容易引起二次污染问题，以上是煤化工企业在运营过程中需重点考虑的情况。

阳煤太华项目内应用了分质结晶技术，煤化工浓盐

水分盐结晶应用了组合工艺。

3.1 超滤、纳滤

经中水回收应用、高效反渗透处理后所得的浓盐水中 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_2 、COD，显著增加了 NaCl 、 Na_2SO_4 分离的难度。可以利用超滤膜工艺处理 $60\text{m}^3/\text{h}$ 浓盐水，借此方式提出约 80% 总硅与局部 COD 有机物，通过纳滤精准分离一价盐与二价盐。

3.2 AOP 臭氧催化氧化

纳滤处理所得浓水 COD 含量较高，若将其整合至后系统，很难确保分盐的色度达到相关标准。以上形成的纳滤浓水利用臭氧催化氧化工艺以剔除 COD，该部分工艺分成臭氧预氧化、一级及二级臭氧催化氧化段。

3.3 氯化钠蒸发结晶

纳滤产水所得的纳滤滤液以氯化钠溶液为主，其 TDS 是 36000mg/L ，将其整合至 MVR 蒸发器内浓缩处理后，TDS 能抵达 215000mg/L 。采用双效强制循环蒸发结晶工艺处理的 NaCl 浓水，离心结晶处理后获得相应的结晶体，干燥后（纯度 $\geq 98.5\%$ ）包装、售卖。

4 结束语

为提升煤化工废水处理效果，建议从源头上加强治理控制，有针对性的完善工艺及产品结构，加大新技术、新工艺的应用，将废水外排量降到最低，最大限度的优化出水水质，固化处理结晶盐，实现高效、轻污染或无污染的目标，进而真正减轻煤化工企业在环保与经济方面背负的压力。

参考文献：

- [1] 黄根, 郭宣. 煤化工浓盐水对煤泥水沉降特性的影响 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3): 67-69.
- [2] 孙泽渊. 煤化工浓盐水及结晶盐处理技术探讨 [J]. 广州化工, 2021, 49(12): 32-34.
- [3] 毛渭锋, 孙福丽, 唐海龙. 浅析现代煤化工浓盐水处理技术现状和发展趋势 [J]. 化工管理, 2020(22).
- [4] 田磊, 蒋靖波. 基于模拟核算的煤化工浓盐水分盐工艺选择 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2021, 78(6): 50-52.
- [5] 姜兴涛, 姜成旭. 利用蒸发塘处置煤化工浓盐水技术 [J]. 化工进展, 2012, 31(S): 276-278.
- [6] 苏志峰, 杨权, 林金平, 等. 煤化工浓盐水零排放处理工艺的应用研究 [J]. 广东化工, 2020, 47(23): 33-35.
- [7] 邵阳, 杨耀. 内蒙古煤化工废水零排放中浓盐废水处理技术及存在的问题讨论 [J]. 北方环境, 2012, 47(12): 87-90.
- [8] 陈海斌. 煤化工反渗透浓盐水处理和回用的探讨 [J]. 神华科技, 2012, 10(4): 86-89.
- [9] 林兴军, 刘玉炜. 煤化工项目浓盐水结晶母液干化技术方案比选 [J]. 云南化工, 2019, 46(5): 27-29.

作者简介：

姚亚南 (1989-), 女, 汉族, 山东菏泽人, 本科, 中级工程师, 研究方向: 环境工程。