

# 高盐有机废水有价值组分回收与水资源回用技术的探索与实践

陈辉霞<sup>1</sup>, 徐伟<sup>2</sup>, 陶莉<sup>1</sup>, 陈芳芳<sup>1</sup>, 刘凤梅<sup>2</sup>, 徐红彬<sup>1</sup>

1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

2. 浙江华友钴业股份有限公司, 衢州 314500

**摘要** 针对无机精细化工行业的高盐、高浓有机废水成分复杂、难降解等污染特征, 利用无机精细化工高盐有机废水有价值组分回收与水资源回用集成技术在镍钴电池材料生产过程进行了探索与实践。结果表明: 废水中油类去除率达到99%, 资源化回收得到的无水硫酸钠达到 GB/T 6009—2014 的 III 类标准( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  含量>92%), 处理后废水总有机碳(TOC)含量 $\leq$ 0.05%, 水回用率达到85%以上, 蒸发残液与粉煤灰等辅料混合后高温焙烧可制得陶粒, 将全部实现资源化。全流程吨水处理成本由220元降到180元以下, 具有显著的经济效益和环境效益。

**关键词** 无机精细化工; 高盐有机废水; 资源化

无机精细化工是石油和化学工业的重要组成部分, 在其生产过程中排放的高盐、高浓有机废水主要产生于酸、碱条件下的盐析、萃取、固色等化学反应及分离过程<sup>[1-3]</sup>, 化学需氧量(COD)浓度约1000~10000 mg/L, 盐含量约为5000~200000 mg/L。由于生产过程中产品多样且精细, 产生的废水具有成分复杂、色度大、盐分高等特点<sup>[4]</sup>。“十三五”水体污染控制与治理科技重大专项的“精细化工行业高盐、高浓有机废水无害化处理与废盐资源化集成技

术工程示范与产业化推广”课题根据高盐、高浓有机废水中有机组分的性质差异, 对精细化工高盐、高浓有机废水进行分质处理: 高附加值有机污染物, 采用高效吸附材料分离特色技术进行短程回收, 并返回生产系统; 低附加值复杂有机污染物, 采用常规吸附分离技术再对有机物进行无害化处置。去除有机物的盐溶液再采用机械蒸汽再压缩(MVR)蒸发器进行无机盐的结晶分离得到盐产品资源化利用, 冷凝水返回系统回用。

收稿日期: 2021-03-09; 修回日期: 2021-07-01

基金项目: “十三五”水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07402005)

作者简介: 陈辉霞, 博士, 研究方向为工业废水资源化, 电子信箱: hxchen@ipe.ac.cn

引用格式: 陈辉霞, 徐伟, 陶莉, 等. 高盐有机废水有价值组分回收与水资源回用技术的探索与实践[J]. 科技导报, 2021, 39(17): 32-38; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.17.004

以衢州华友资源再生科技有限公司镍钴电池材料生产废水为研究对象,该废水主要来自钴镍有价金属提取与钴、镍、锂精细化学品生产过程产生的高有机物(油类)、高盐废水<sup>[5]</sup>,其中有机物 COD 为 1000~10000 mg/L,盐含量在 20~30 g/L,金属离子包括  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ 等。采用上述有价组分回收、水资源回用及蒸发残盐资源化集成技术的路线和思路,开展废水中有价组分的回收利用、无机盐硫酸钠的回收、缩残盐制备轻集料陶粒资源化利用研究以及示范工程的实践验证。

## 1 镍钴电池材料生产废水处理技术路线

针对镍钴电池材料生产废水污染物组分特征,通过 ORZ 材料高效除油工艺和解吸再生系统实现废水中有机物(油类)的回收,经过脱油处理后的废水再进行 MVR 机械压缩蒸发系统结晶回收硫酸钠产品,蒸发冷凝水进入膜处理系统制备纯水返回生产使用,浓缩残液通过高温固化制备轻集料陶粒产品,实现镍钴电池材料生产废水无害化处理与废盐资源化示范。处理工艺流程如图 1 所示。

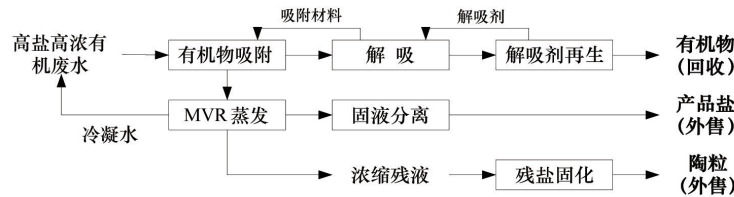


图1 镍钴电池材料生产废水处理工艺流程

## 2 镍钴电池材料生产废水有价值组分回收

### 2.1 镍钴电池材料生产废水有价值组分的回收利用

传统的除油方法主要采用炭质材料,如活性炭、活性焦等进行吸附去除<sup>[6]</sup>,虽然能达到良好的深度除油效果(出水油含量 7~8 mg/L),但处理成本较高,处理 1 t 水活性炭材料成本约 8~10 元,且存在材料再生困难、不能回收油、产生固废污染等问题,难以满足企业发展需求。

针对传统除油方法存在的问题,开发了新型 ORZ 深度除油材料,该材料具有较高的比表面积和孔隙结构,如表 1、图 2 所示,对废水中有机物(油类)的吸附容量高达 3.2 g/g,显著高于传统活性炭吸附容量,可深度去除废水中的有机物。

通过除油工艺优化、材料再生工艺优化等实验研究,确定 ORZ 深度除油材料高效除油工艺包括除油处理系统、溶剂解吸系统、溶剂再生系统。除油系统的核心设备为填充 ORZ 深度除油材料的吸附柱,并采用了多级串联的吸附工艺,当高盐高浓

表1 ORZ材料物理参数

物理参数	特征
外观	球状颗粒
粒径/mm	0.10~1.25
堆积密度/( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	0.7~0.8
平均孔径/ $\text{\AA}$	70~94
孔容/( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1.08~1.50
比表面积/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	800~1200

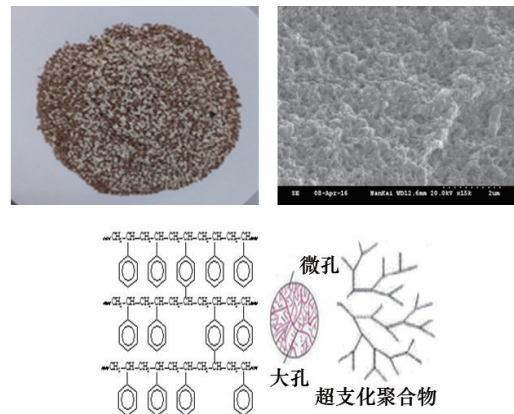


图2 新型ORZ材料外观、形貌及超支化聚合物结构

有机物废水依次通过各级 ORZ 吸附柱时,充分接触并利用除油材料的吸附作用,使废水中的有机物

(油类)得到有效分离、脱除。待吸附柱内的 ORZ 深度除油材料吸附有机物(油类)达饱和后,向吸附柱内通入乙醇进行解吸再生,再生后的吸附材料可反复用于废水除油处理。解吸系统产生的含油乙醇溶液通过精馏处理,使有机物(油类)、乙醇得到分离,有机物(油类)蒸馏浓缩后进行回收,返回生产工艺;乙醇经精馏提浓后,被循环利用于溶剂解吸系统。

ORZ 材料的除油效果见表 2,具有深度除油效果好、处理成本低的特点,其处理后出水油含量 < 5 mg/L(最低可 < 1 mg/L),优于国家《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级排放标准要求;饱和吸附材料解吸再生后返回吸附除油系统,材料循环利用率 > 99.5%,有效降低除油成本;脱除的有机物(油类)经浓缩后可回收用于生产,油类回收率 > 95%;除油处理成本 < 5 元/t,过程不产生二次污染。相比传统的活性炭吸附除油技术,ORZ 材料的除油效果提升 20% 以上,除油成本降低 65% 以上,具有显著的经济效益和环境效益。

表 2 ORZ 材料除油效果

指标名称	ORZ 材料除油效果
除油效果	出水油含量 < 1 mg/L
综合运行成本	吨水处理成本 4 ~ 4.9 元
吸附材料再生及二次污染	易再生,无固废污染
资源循环利用情况	溶剂回收率 > 99.5%,油回收利用

## 2.2 镍钴电池材料生产废水中无机盐硫酸钠的回收

镍钴电池材料生产会产生大量含镍的高盐废水<sup>[7]</sup>,其中无机盐以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为主,首先研究了有机杂质的存在对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的成核和结晶动力学变化的影响,以确定进入蒸盐体系的来水指标(主要是有机物含量)。

采用聚焦光束反射测量仪(FBRM)研究了有机杂质对硫酸钠结晶成核诱导期的影响,结果如图 3 所示。当溶液中存在有机杂质时,曲线向左移动,硫酸钠成核诱导期减小。说明有机杂质的存在促进了硫酸钠的成核,成核速率增大。这对于工业结晶过程是不利的。成核速率越大,晶体表面能垒越低,杂质更容易进入晶体产品中,导致晶体中杂质的含量较高。对于主要含硫酸钠盐的废水,应在

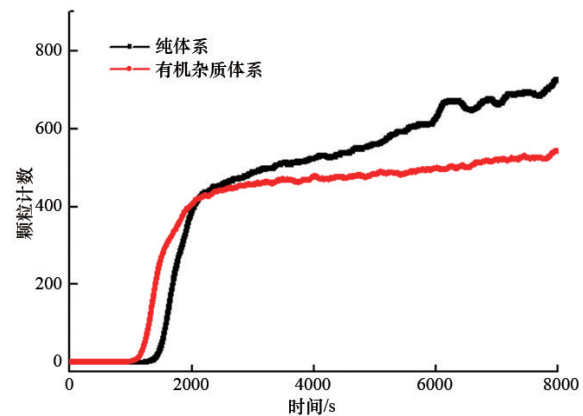


图 3 有机杂质对硫酸钠结晶过程成核的影响

蒸发前尽可能降低溶液中的有机物含量。

开展了有机杂质对硫酸钠结晶成核介稳区的影响研究,研究有机杂质对无机盐结晶过程中的晶体成核与生长的影响作用机制,获得实际高盐有机复杂废水体系中无机盐结晶动力学变化情况(图 4),为蒸发结晶获得高品质无机盐产品提供理论基础与指导。

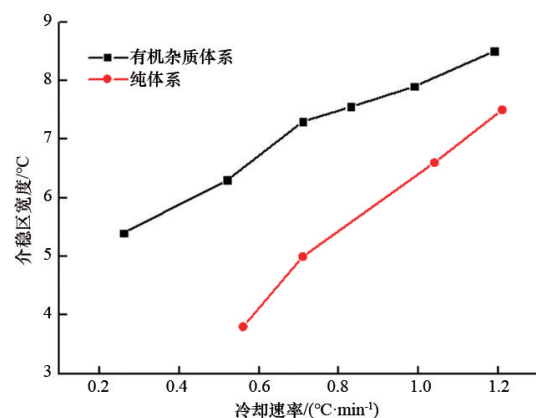


图 4 有机杂质对硫酸钠结晶介稳区的影响

由上述研究可知高盐有机废水除油后油含量 < 5 mg/L 的出水对硫酸钠结晶的影响可以忽略不计,因此只要控制除油工序出水油含量,就能获得较好的蒸盐效果。由于无机精细化工行业废水中存在大量混盐<sup>[8-9]</sup>,以最常见 2 种无机盐 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为研究对象,研究典型有机杂质(选择除油后油含量 < 5 mg/L)对  $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  体系相平衡规律的影响,确定实际蒸发结晶过程热力学基础。并模拟除油后混盐废水蒸发结晶过程获得的氯化钠结晶盐和硫酸钠结晶盐如图 5 所示。

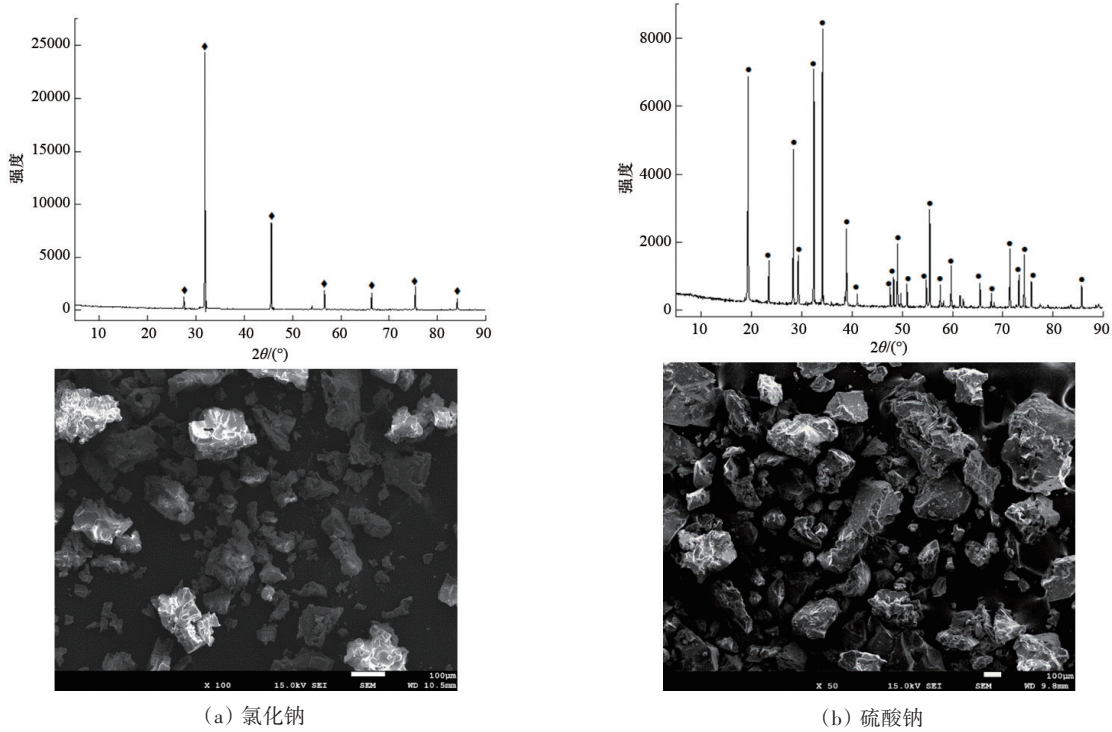


图5 2种结晶盐物相和形貌

对于镍钴电池材料生产废水除油后实际体系出水进行蒸盐试验,得到的硫酸钠结晶盐,通过采用《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》(HJ501—2009)的检测方法,测试得到硫酸钠中有机物含量 TOC 为 0.003%, 满足不高于 0.05% 的要求。

### 3 蒸发结晶浓缩残盐制备轻集料陶粒资源化利用

经分质结晶后浓缩母液蒸发所得残盐有机物含量高、组分复杂<sup>[8]</sup>, 筛选廉价的配料和低熔点、水不溶的黏结剂, 考察配料和黏结剂的作用影响, 以及高温焙烧后固相的热稳定性、耐水性和化学稳定

性, 开发低成本的含有机物残盐稳定资源化技术, 实现含有机物残盐中有机组分的高效氧化分解以及重金属和盐组分的稳定化。以粉煤灰为主要辅料, 废盐作为烧制陶粒的助溶剂, 辅料配比为粉煤灰(28% 废盐): 高岭土: 黏土=7: 1: 2, 以 5% 聚乙烯醇为黏结剂, 升温速率为 8°C/min, 在 1100°C 下焙烧 3 h, 冷却, 得到粉煤灰陶粒。

该陶粒具有较好的理化性能(表 3), 堆积密度为 690 kg/m<sup>3</sup>, 吸水率为 12.5%, 抗压强度为 6.349 MPa, 满足《轻集料及其试验方法 第 1 部分: 轻集料》(GB/T 17431.1—2010) 的指标要求。陶粒样品浸出液中重金属元素 Pb、Hg、As、Cr、Cd 含量均低于 GB 5085.3—2007 标准限值(表 4), 具有很高的环境安全性。

表3 废盐制备陶粒的性能指标

参数	陶粒指标	标准
TOC/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.3	< 0.5
Na <sup>+</sup> 固定率/%	99.71	> 99
堆积密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	690	< 1200
密度等级	700	600~900
1 h 吸水率/%	12.5	≤ 20
筒压强度/MPa	6.349	密度等级=600, 抗压强度: 2~4 密度等级=700, 抗压强度: 3~5

表4 陶粒水浸液重金属浓度

组别	重金属浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )				
	Pb	Hg	As	Cr	Cd
陶粒	未检出	未检出	0.027	未检出	未检出
GB 5085.3—2007限值	5	0.1	5	15	1

## 4 工程实践

依托于衢州华友资源再生科技有限公司“废旧电池资源化绿色循环利用项目”的镍钴电池材料生产废水资源化处理示范线,进行有价值组分回收与水资源回用技术的工程实践,处理工程工艺流程如图

6所示。工程厂房于2018年6月29日取得建设工程规划许可,于2018年8月开始建设,10月15日竣工完成,10月30日完成热水调试工作,11月30日完成带料调试,12月开始正常生产。该工程并全面投产运行,可实现处理钴镍电池材料生产废水近400 t/d,生产硫酸钠晶体约100 t/d。

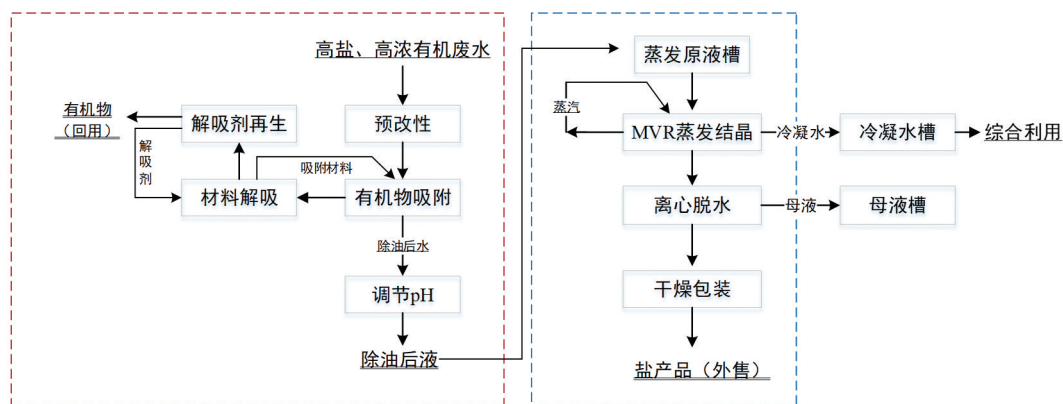


图6 镍钴电池材料生产废水处理工程工艺流程

该工程通过新型 ORZ 材料深度除油技术进行除油处理,废水中出水油含量稳定 $<5\text{ mg/L}$ (最低可 $<1\text{ mg/L}$ ),高盐、高浓有机废液中有机物(油类)去除率可达99%,较传统的油类吸附分离技术(粉末活性炭吸附)去除率提高20%以上。同时,ORZ材料容易再生,无固废等二次污染产生,经药剂解吸再生后材料性能与新鲜材料几乎无差,反复使用寿命长;解吸后的药剂经精馏过程实现了油类与药剂的高效分离,油类回收率达95%以上。废水经深

度除油后再蒸发结晶回收硫酸钠,有效提高了硫酸钠产品白度、降低了MVR能耗、减少了块盐等非正常结晶的产生(图7)。资源化回收得到的无水硫酸钠达到《工业无水硫酸钠》(GB/T 6009—2014)III类标准( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 含量 $>92\%$ ),如表5所示,水回用率达到85%以上。全流程吨水处理成本由220元降低到180元以下。除油全过程无固废、废水和废气二次污染,具有除油效果好、运行成本低的特点,经济效益和环境效益显著。



图7 无机精细化工高盐有机废水有价值组分回收与水资源回用技术的工程应用

表5 废水处理工程副产无水硫酸钠指标

参数	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /%	水不溶物 /%	钙和镁 (以Mg计)/%	氯化物 (以Cl计)/%	Fe/%	白度 (R457)/%	pH值	水分
GB/T 6009— (I类)	≥99	≤0.05	≤0.15	≤0.35	≤0.002	≥82	6~8	≤0.2
2014 (III类)	≥92	—	≤0.6	≤2.0				≤1.5
硫酸钠产品	99.55	0.0074	0	0.0044	0	88	7.83	0.038

## 5 结论

以典型无机精细化学品镍钴电池材料生产废水无害化和资源化为目的,在形成高盐、高浓有机废水有机物(油类)吸附分离预处理、机械蒸汽再压缩浓缩分离技术、混盐分离与提质精制技术、浓缩残盐资源化技术处理单元环节关键技术和装备的基础上,对关键单元工艺技术进行工程验证,形成了典型无机精细化学品生产过程高盐、高浓有机废水资源化集成技术。得到如下主要结论。

1) 新型ORZ材料深度除油技术废水处理出水油含量<5 mg/L(最低可<1 mg/L),优于国家一级排放标准要求;材料循环利用率大于99.5%,有效降低除油成本;脱除的有机物(油类)经浓缩后可回收用于生产,油类回收率>95%;除油处理成本<5元/t,过程不产生二次污染。

2) 在回收精细化工行业除油后高盐有机废水无机盐过程中,通过蒸发前降低溶液中的有机物含量、控制除油工序出水油含量条件,得到硫酸钠结晶盐,其中TOC为0.003%,满足不高于0.05%的要求。

3) 经分质结晶后浓缩母液蒸发的残盐与辅料混合后高温焙烧,制得粉煤灰陶粒实现资源化。其中硫酸盐废盐最大固定量为28%,所制陶粒筒压强度达6.3 MPa,其水浸液TOC<0.5 mg/L,废盐固定率≥99%,常见重金属含量<0.1 mg/L。

4) 本技术的工程实践验证可实现废水中油类去除率达到99%,资源化回收得到的无水硫酸钠达到《工业无水硫酸钠》(GB/T 6009—2014) III类标

准(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含量>92%),废水处理TOC含量≤0.05%,水回用率达到85%以上。全流程吨水处理成本由220元降到180元以下。

通过无机精细化工高盐有机废水有价组分回收与水资源回用技术在镍钴电池材料生产过程的探索与实践,突破了高盐高浓有机废水处理工业化过程的关键问题,形成全面的水处理技术体系,为无机精细化学品生产过程高盐、高浓有机废水的处理建立良好的推广应用基础。

## 参考文献(References)

- [1] 李栗莹. 精细化工废水处理技术及控制对策研究[J]. 环境与发展, 2020, 32(11): 63-64.
- [2] 吴青彦, 林晓, 刘晨明, 等. 镍钴湿法冶金污染源解析及防治建议[J]. 世界有色金属, 2019(6): 4-8.
- [3] 周彤, 马健伟, 张赛男. 化工废水的处理及研究进展[J]. 化学工程师, 2020, 34(7): 65-68.
- [4] 赵倩. 特异性流化生物膜(SMBBR)处理发酵类制药废水中试研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2015.
- [5] 刘胜尧, 黄三勇, 郑宝生, 等. 含镍钴废水处理工艺的选择[J]. 有色冶金节能, 2020, 36(5): 28-32.
- [6] 刘凤梅, 李志强. 从工业钴萃余液、反萃取液中吸附除油试验研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(3): 237-241.
- [7] 易嘉, 邓飞跃, 曾浩. 电池正极材料厂高盐废水中镍的测定[J]. 资源信息与工程, 2019, 34(5): 56-58.
- [8] 樊锐, 刘玉坤. 工业废盐资源化处置现状及分析[J]. 环境与发展, 2020, 32(8): 52-53.
- [9] 王雪廷, 陈川, 徐熙俊, 等. 不同曝气位点对微氧强化硫酸盐还原-反硝化脱硫效果及群落结构的影响[J]. 环境科学学报, 2019, 39(10): 3302-3309.

## Exploration and practice of valuable components recovery and water resource utilization technology of high salt organic wastewater

CHEN Huixia<sup>1</sup>, XU Wei<sup>2</sup>, TAO Li<sup>1</sup>, CHEN Fangfang<sup>1</sup>, LIU Fengmei<sup>2</sup>, XU Hongbin<sup>1</sup>

1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. Zhejiang Huayou Cobalt Co., Ltd., Quzhou 314500, China

**Abstract** Aimed at the pollution characteristics of high salinity and high concentration organic wastewater in inorganic fine chemical industry such as complex composition and difficult degradation this study explores and practises valuable components recovery and water resource reuse technology in the production process of nickel cobalt battery materials in inorganic fine chemical industry. The results show the followings: the oil removal rate from the wastewater can reach 99%; the anhydrous sodium sulfate obtained from resource recovery can meet the class III standard of GB/T 6009—2014 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  content >92%); the TOC content of wastewater after treatment is  $\leq 0.05\%$ , and the water reuse rate is more than 85%. When the evaporation residue is mixed with fly ash and other auxiliary materials, ceramsite can be prepared. So all of them can be recycled. The treatment cost per ton of water in the whole process is reduced from 220 yuan to less than 180 yuan, which has significant economic and environmental benefits.

**Keywords** fine chemical industry; high salt organic wastewater; solidification ●



(责任编辑 刘志远)