

高盐、高浓度有机废水蒸发特性实验

侯超^{1,2}, 蔺雪军³, 陶磊⁴, 杨鲁伟^{1*}, 孙贵祥⁴, 杨荣³

1. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190
2. 中国科学院大学, 北京 100049
3. 江苏中科双鑫环保设备有限公司, 盐城 224000
4. 北京华源泰盟节能设备有限公司, 北京 100084

摘要 搭建废水动态蒸发实验装置,对精细化工行业常见的蒸氨废水、颜料生产废水开展蒸发分离实验研究以获得废水蒸发特性,为实际蒸发系统设计提供基础数据支持。结果表明:废水的沸点升高随浓缩倍数的增加而逐渐上升,来自不同工艺段的蒸氨废水、颜料生产废水由于浓度差别,在相同的浓缩倍数下沸点升高略有不同;在蒸发过程中,颜料生产废水蒸发冷凝液的COD随着蒸发的进行逐渐降低;不同种类废水蒸发冷凝液的TDS与pH值变化规律大致相同,受原液中易挥发物质及夹带液滴的影响较大,随着浓缩倍数的增加先减小后趋于恒定。

关键词 高盐、高浓度有机废水;蒸氨废水;颜料废水

精细化工通常是指生产精细化学品工业的通称,是中国国民经济的支柱产业,也是当代高科技领域中的重要组成部分^[1]。该行业具有品种多、投入小、利润高、更新换代快等特点。据统计,目前中国精细化工行业产品种类多达3万余种,年产值超过1000亿元,2015年精细化率(精细化工产值占化工总产值的比例)就已上升至45%左右^[1-2]。同时,精细化工行业也是化工废水污染的重要来源之一,据《中国环境统计年报(2015)》分析,2015年精细

化工行业废水排放总量达5亿t以上,约占当年化工废水排放总含量的12.5%^[3]。这些废水含盐量较高、有机污染物成分较为复杂,由于治理成本高、难度大,其处理问题已成为制约精细化工行业可持续发展的瓶颈。目前,针对高盐、高浓有机废水的处理通常采用“预处理+蒸发结晶”的工艺路线,根据所含有有机物组分的差异,预处理阶段可选取萃取^[4-5]、吸附^[6-7]、膜分离^[8-9]、高级氧化^[10-11]等技术以达到有机物资源回收或无害化处理的目的;进一步,

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);北京市科技计划项目(Z181100009618009);山东省重大科技创新工程项目(2019JZZY010405)

作者简介:侯超,博士研究生,研究方向为热泵蒸发结晶,电子信箱:ucas_hc@163.com;杨鲁伟(通信作者),研究员,研究方向为热力过程优化与节能技术,电子信箱:lwyang2002@mail.ipc.ac.cn

引用格式:侯超, 蔺雪军, 陶磊, 等. 高盐、高浓度有机废水蒸发特性实验[J]. 科技导报, 2021, 39(17): 39-44; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.17.005

对预处理后的高盐废水进行蒸发结晶^[12],实现结晶盐的资源回收与蒸发冷凝液的回用。蒸发结晶是高盐、高浓有机废水资源化处理过程中必不可少的工艺,目前常用的蒸发技术有多效蒸发^[13]与机械蒸汽再压缩(MVR)热泵蒸发^[14]。

在蒸发结晶工艺设计前,首先需要对被处理废水的蒸发特性有一定了解。然而,由于废水成分复杂,并且大多数情况下属于多种工艺的混合废水,具有较强的不确定性,因此需要开展废水的动态蒸发实验研究,模拟实际蒸发工况以掌握其基本蒸发数据以及理化性质的变化规律,为实际蒸发系统的设计提供数据支持。有关废水蒸发特性的实验研究,目前国内学者已开展了关于垃圾渗滤液^[15-16]、有机溶液^[17-18]、电镀废液^[19-20]等的研究工作,针对精细化工行业常见的蒸氨废水与颜料生产废水的研究却较为少见,因此本研究基于上述需求,搭建小型蒸发实验装置,开展废水蒸发特性实验研究。

1 实验装置与方法

1.1 实验物料

实验采用的蒸氨废水与颜料生产废水均取自实际生产工艺,具体水质参数见表1,主要包括化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)、总溶解性固体(total dissolved solids, TDS)、pH值等物性参数。蒸氨废水主要源自氨碱法制取纯碱工艺过程中氨回收后剩余的母液,每生产1 t纯碱大约产生10 m³的蒸氨废水,其成分以氯化钙和氯化钠为主^[21],几乎不含有有机物。针对该类废水,目前通常采用蒸发结晶工艺进行处理,达到结晶盐与蒸发冷凝液资源回收的目的。考虑到新鲜废液中部分化学反应仍在进行,选取蒸氨后新鲜母液及静置7 d后的母液进行对比分析。颜料生产是精细化工行业的重要门类之一,在生产过程中会产生大量的含盐有机废水,实验中对纳滤工艺前、后的废水进行取样,进行蒸发实验。

表1 废水来源、主要成分及水质参数

废水种类	来源工艺段	主要成分	水质参数		
			TDS/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	pH值
蒸氨废水	蒸氨后剩余母液	氯化钙、氯化钠、硫酸钙等	158000	—	9.8
	静置7 d后母液	氯化钙、氯化钠、硫酸钙等	137600	—	9.7
颜料生产 废水	综合废水(纳滤前)	氯化钠、有机物等	21800	560.06	10.5
	综合废水(纳滤后)	氯化钠、有机物等	9690	234.5	9.83

1.2 实验装置及检测方法

废水动态蒸发系统主要包括旋转蒸发装置、冷凝液收集器、恒温冷水槽、水环真空泵、数据采集仪以及设备间的连接管路等部件,蒸发实验装置实物如图1所示。该装置采用油、水两用加热方式,油浴精度±3℃,水浴精度±1℃,通过温度自动控制以满足不同种类物料的蒸发需求;二次蒸汽冷却器采用双回流冷凝管以提高冷凝效果;冷凝液收集器采用带刻度球磨口瓶,便于实时获得不同浓缩倍率下的物料特性;循环冷却水通过恒温冷水槽提供;真空泵采用水环式真空泵,并且在不凝气管路设置压力传感器、调节阀,通过调节阀门开度来维持系统内部蒸发压力;此外,在蒸发瓶内部布置有2只铂

电阻温度传感器以实时监测汽、液两相温度参数,各关键设备参数见表2。



图1 废水动态蒸发装置

表2 关键设备参数

设备名称	型号	性能参数	品牌
旋转蒸发系统	SY-2000	处理能力 50~2000 mL/h, 冷凝面积 0.15 m ²	上海亚荣
水环真空泵	SHZ-III	抽气量 10 L/min, 最大真空度 0.098 MPa	上海亚荣
恒温冷水槽	YRDC-0515	温度范围 -5~100℃, 精度 0.1℃	上海亚荣
数据采集仪	34970A	扫描速度 60 通道·s ⁻¹ , 精度 0.004%	Agilent
温度传感器	WK-PT100	量程 0~150℃, 测量精度 ±0.15℃	上海泽火
压力传感器	1151AP4	量程 0~200 kPa, 测量精度 ±0.5%	上仪集团

在实验过程中,首先取定量废水加入旋转蒸发瓶中,调整加热油浴温度至 120℃,开启恒温冷水槽进行二次蒸汽冷凝,实时监测汽、液两相温度,并以固定体积为标准进行蒸发冷凝液收集及水质分析,以获得废水蒸发浓缩过程理化特性的变化规律。根据所得冷凝液体积,可以求得对应时刻的废水浓缩倍数 n_{cf} , 计算公式为

$$n_{cf} = \frac{V_f}{V_f - V_d} \quad (1)$$

式中, V_f 为初始添加的废水体积; V_d 为蒸发冷凝液体积。

高盐、高浓有机废水热力学特性中,沸点升高^[21]是蒸发系统设计过程中的关键参数,决定着系统的运行经济性,其定义为在一定压力下,溶液沸点高出溶剂沸点的部分,常通过蒸发过程液相与汽相温度的差值进行计算获得。有机物与盐分的去除率常用来表示蒸发分离过程对废水原液中有机类及盐类物质的去除效果 $\eta_{r,COD \text{ or TDS}}$, 计算公式^[23]为

$$\eta_{r,COD \text{ or TDS}} = \left(1 - \frac{c_{d,COD \text{ or TDS}}}{c_{f,COD \text{ or TDS}}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中, $c_{d,COD \text{ or TDS}}$ 、 $c_{f,COD \text{ or TDS}}$ 分别为蒸发冷凝液与原液中 COD 或 TDS 含量。

COD 通过哈希 DR6000 消解仪,采用快速消解

分光光度法进行测定^[24]; TDS 采用重量法进行检测^[25]; pH 值通过雷磁 PHS-3C 测定仪采用玻璃电极法检测^[26]。

2 结果与分析

蒸氨废水与颜料废水成分复杂,在蒸发过程中其沸点及蒸发冷凝液水质随浓缩倍数的升高而逐渐变化,因此考察了浓缩倍数对沸点升高、冷凝液水质参数的影响以及蒸发分离过程对 TDS、COD 去除率的影响。

2.1 蒸发分离效果验证

当蒸发温度为 100℃ 时,对上述废水开展蒸发分离实验,蒸发冷凝液水质见表 3。根据测量数据分析可知,4 种废水蒸发分离后冷凝液 TDS 均显著降低,去除率均在 99% 以上,冷凝液中含有的少量盐分主要由于蒸发过程微小液滴夹带所造成。纳滤前、后颜料废水蒸发冷凝液中 COD 去除效果也较为明显,去除率分别达到 87.9% 和 95.5%,这主要是由于蒸发过程中原液所含有的部分有机物受热分解,随着二次蒸汽进入冷凝液所造成。由此可见,蒸发分离法对于 TDS 及 COD 具有良好的去除效果。

表3 蒸发冷凝液水质参数

废水种类	来源工艺段	冷凝液水质参数		
		TDS/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	pH 值
蒸氨废水	蒸氨后剩余母液	76.25	—	8.5
	静置 7 d 后母液	62.75	—	8.1
颜料生产废水	综合废水(纳滤后)	48.5	67.9	8.4
	综合废水(纳滤后)	43.1	10.5	8.3

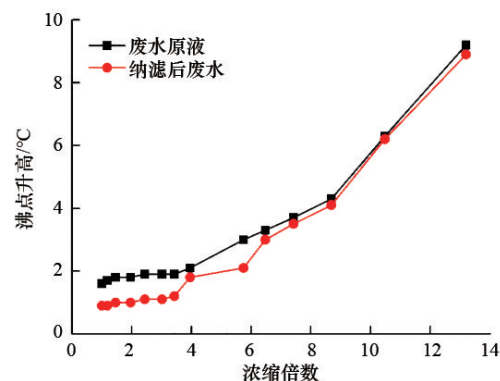
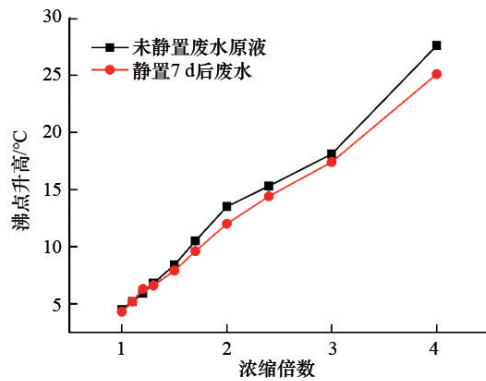
2.2 蒸发特性变化规律

图2为蒸发温度为100℃时,蒸氨废水、颜料生产废水沸点升高随浓缩倍数的变化曲线。由图2可知,随着蒸发的进行,废水的浓缩倍数与浓度不断增加,其沸点升高呈现逐渐上升的趋势。

对于蒸氨废水而言,经过7 d静置后废水的沸点升高较原水有所降低,例如:当浓缩倍数为4倍时,通过静置处理使得沸点升高由27.6℃下降至25.1℃(图2(a))。这是由于新鲜的原水中部分化学反应尚未达到平衡,仍在进行,经过一段时间的静置,有更多的氯化钙参与反应生成了硫酸钙沉淀,导致废水中溶解的氯化钙浓度降低,沸点升高也有相应的下降。在蒸发工艺设计时,当蒸发温度

及蒸发器换热温差一定的情况下,沸点升高的大小决定了加热蒸汽温度的高低,因此从设备运行经济性方面考虑,建议增设废水缓存池,对新鲜废水进行静置处理后再进行蒸发结晶,以提高系统的运行经济性。

图2(b)为纳滤前、后颜料废水的沸点升高随浓缩倍数的变化曲线。当浓缩倍数一定时,纳滤后颜料废水的沸点升高较纳滤前稍有降低,这是由于部分大分子有机物在纳滤过程中被去除,削弱了蒸发过程中由于有机物富集导致的废水沸点上升的现象。然而,由于蒸氨废水与颜料废水所含成分及初始浓度的不同,因此蒸发终了时能够达到的浓缩倍数也不同。



(a) 蒸氨废水

(b) 颜料生产废水

图2 蒸氨废水、颜料生产废水沸点升高变化规律

图3为蒸发温度100℃时,颜料生产废水蒸发冷凝液中COD随原液浓缩倍数的变化规律。随着废水浓缩倍数的升高,冷凝液COD逐渐降低。对于纳滤前的颜料废水而言,在蒸发前期由于废水中部分低沸点有机物容易受热分解,导致蒸发冷凝液COD偏高,并且随着蒸发后期低沸点有机物的减少而逐渐降低。由于纳滤预处理对废水原液中的有机物进行了有效去除,纳滤后废水蒸发冷凝液COD有了显著的降低,并且随浓缩倍数的升高变化不大。因此,在处理该类废水时,可考虑采用“纳滤+蒸发结晶”的组合工艺路线,在降低沸点升高的同时,能够保证蒸发冷凝液的出水品质。由于蒸氨废水中几乎不含有机物质,因此不对其蒸发冷凝液COD变化规律进行研究。

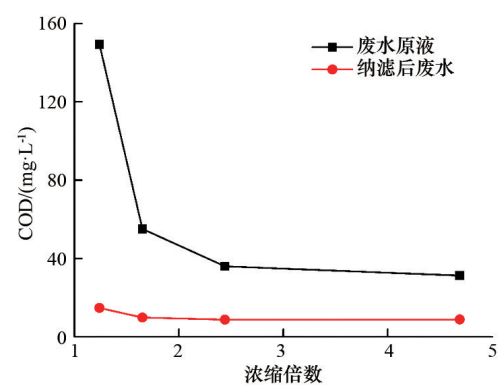


图3 颜料生产废水蒸发冷凝液中COD变化规律

不同种类废水蒸发过程中蒸发冷凝液TDS随浓缩倍数的变化规律如图4所示,纳滤前、后的颜料生产废水蒸发冷凝液TDS在蒸发过程中均变化

不大,平均值约为 40 mg/L,主要是由蒸发过程中微小液滴夹带造成。对于蒸氨废水而言,静置前、后废液的蒸发冷凝液中 TDS 随着浓缩倍数的增加呈现逐渐降低的趋势。这是由于废水原液中溶解有少量的氨,在蒸发开始时随着二次蒸汽溢出并进入蒸发冷凝液,导致 TDS 较高;随着蒸发的进行,废水中氨的含量逐渐减少,冷凝液 TDS 随之逐渐下降。

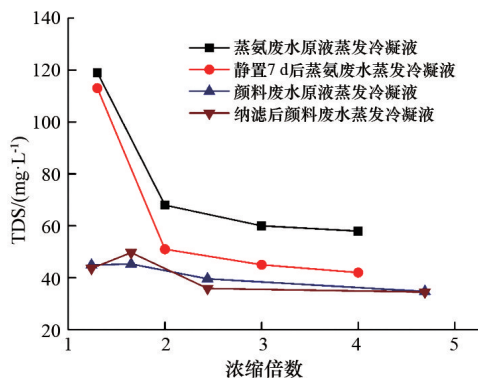


图4 不同种类废水蒸发冷凝液中 TDS 变化规律

蒸氨废水与颜料生产废水蒸发过程中蒸发冷凝液 pH 值变化规律如图 5 所示,受废水中易挥发物质分解及微小液滴夹带的影响,蒸发冷凝液总体呈碱性,并且随着原液中易挥发物质的减少,冷凝液 pH 值逐渐趋于恒定。

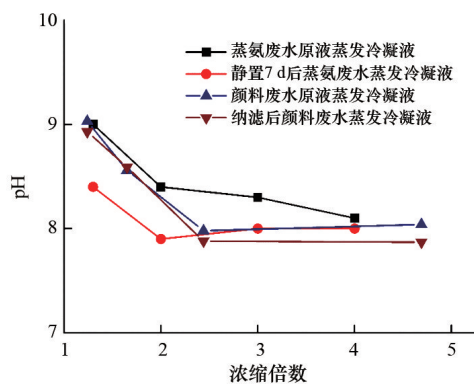


图5 废水蒸发冷凝液 pH 值变化规律

3 结论

针对精细化工行业常见的蒸氨废水与颜料生产废水开展动态蒸发实验,研究废水蒸发特性变化规律,得到以下结论。

1) 静置后的蒸氨废水与新鲜原水相比,所溶

解的氯化钙浓度降低,在浓缩倍数相同的情况下,沸点升高也有相应的下降;因此,在实际蒸发结晶系统设计时,可考虑设置缓存池,对废水静置处理后再进行蒸发,可提高系统的运行经济性。纳滤后的颜料废水由于部分有机物被去除,COD 显著降低,有机物富集程度下降,沸点升高也稍有降低。

2) 纳滤前、后颜料废水蒸发冷凝液 COD 随着浓缩倍数的升高均逐渐降低,由于纳滤过程对原液中的有机物进行了有效去除,导致纳滤后废水的蒸发冷凝液 COD 也有了显著降低。因此,在蒸发工艺设计时,可采用“纳滤+蒸发结晶”的组合工艺路线,在降低沸点升高的同时,能够保证蒸发冷凝液的出水品质。

3) 不同种类废水蒸发过程中冷凝液 TDS 和 pH 值的变化规律大致相同,受废水中易挥发物质及夹带液滴的影响较大。

参考文献 (References)

- [1] 许金宝. 国内精细化工企业现状及未来发展趋势探讨[J]. 精细与专用化学品, 2017, 25(10): 18-25.
- [2] 韦朝海, 何勤聪, 帅伟, 等. 精细化工废水的污染特性分析及控制策略[J]. 化工进展, 2009, 28(11): 2047-2051, 2075.
- [3] 中国环境监测总站. 2015 年环境统计年报[EB/OL]. [2021-04-19]. <http://tj.tj.org/cer.html>.
- [4] 宋永会, 魏健, 马印臣, 等. 中和-络合萃取-双极膜电渗析处理金刚烷胺制药废水[J]. 环境科学学报, 2015, 35(1): 200-206.
- [5] 乔鑫龙, 方梦祥, 岑建孟, 等. 萃取法处理含酚废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2016, 42(4): 7-11, 16.
- [6] 翟廷婷, 朱兆坚, 王宁, 等. 树脂吸附法深度处理矿井水中氟化物的研究[J]. 环境科技, 2018, 31(6): 6-10.
- [7] 张志辉, 郑天龙, 王孝强, 等. 活性炭吸附处理锂电池厂含酯废水及微波再生实验[J]. 中国环境科学, 2014, 34(3): 644-649.
- [8] 张琳, 蒋枫, 魏雅宁, 等. 纳滤膜法处理阿斯巴甜高含盐有机废水试验[J]. 农业工程学报, 2015, 31(增刊1): 276-283.
- [9] 张雅琴, 张林, 侯立安. 膜分离技术在放射性废水处理中的应用[J]. 科技导报, 2015, 33(14): 24-27.
- [10] 孙怡, 于利亮, 黄浩斌, 等. 高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展[J]. 化工学报,

- 2017, 68(5): 1743-1756.
- [11] 樊佳炜, 武海霞, 陈卫刚. 氨氮废水的高级氧化处理技术研究进展[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2020, 42(2): 142-151.
- [12] 陈利芳, 周腾腾, 符丽纯, 等. 高盐有机化工废水处理技术分析[J]. 广州化工, 2018, 46(5): 1-2, 40.
- [13] 刘艳明, 高存荣, 魏江波, 等. 煤化工高含盐废水蒸发处理技术进展[J]. 环境工程, 2016, 34(增刊1): 432-436.
- [14] 王海, 张峰榛, 王成端, 等. MVR 技术处理高盐废水工艺的模拟与分析[J]. 环境工程, 2015, 33(10): 35-37, 54.
- [15] 李济源, 程振杰, 张明, 等. 蒸发法处理不同填埋龄垃圾渗滤液中的有机物[J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 1777-1782.
- [16] 岳东北, 许玉东, 诸毅, 等. 蒸发过程早期渗滤液中有有机酸挥发规律研究[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 897-901.
- [17] 郑伟达, 阮丽. 旋转蒸发-密度法测定啤酒中乙醇[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(15): 2278-2280.
- [18] 敖利, 钟芙蓉, 申婵, 等. 旋转蒸发器制备川芎挥发油羟丙基- β -环糊精包合物的 Box-Behnken 响应面法优化[J]. 时珍国医国药, 2018, 29(4): 875-879.
- [19] 乌云, 杨鲁伟, 张振涛, 等. 高含盐有机废水蒸发浓缩分离特性实验研究[J]. 环境工程, 2015, 33(8): 8-12, 31.
- [20] 汪正浩, 胡志彬, 杜文凯. 减压蒸发法处理含氰电镀废水的工艺研究[J]. 电镀与精饰, 1987(3): 16-19.
- [21] 赵宗申, 王晓波, 赵元龙, 等. 氨碱法蒸氨废液自然蒸发试验研究[J]. 当代化工, 2014, 43(7): 1178-1180.
- [22] 仲涛, 张东洋, 沈光波, 等. MVR 蒸发含盐有机废水过程中沸点升高研究[J]. 当代化工, 2016, 45(6): 1123-1124, 1127.
- [23] 程治良, 全学军, 陈波, 等. 生活垃圾焚烧发电厂渗滤液蒸发浓缩处理[J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3645-3650.
- [24] 国家环境保护总局. 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法: HJ/T 399—2007[S]. 北京: 国际环境保护总局, 2007.
- [25] 国家环境保护总局. 水质 全盐量的测定 重量法: HJ/T 51—1999[S]. 北京: 国家环境保护总局, 1999.
- [26] 国家环境保护总局. 水质 pH 值的测定 玻璃电极法: GB 6920—1986[S]. 北京: 国家环境保护总局, 1986.

Experimental research on characteristics in evaporation process of organic industrial wastewater with high salinity and concentration

HOU Chao^{1,2}, LIN Xuejun³, TAO Lei⁴, YANG Luwei^{1*}, SUN Guixiang⁴, YANG Rong³

1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Jiangsu Zhongkeshuangxin Environmental Protection Equipment Company Limited, Yancheng 224000, China

4. Beijing Huayuantaimeng Energy-saving Equipment Company Limited, Beijing 100084, China

Abstract A set of devices for wastewater evaporation have been built and a series of researches on evaporation of distilled ammonia wastewater and pigment production wastewater have been carried out to obtain the characteristics of the evaporation process so as to provide basic data for evaporation system design. The results show that the boiling point elevation of the wastewater increases gradually with the rise of concentration multiple, and that the boiling points of distilled ammonia wastewater and pigment production wastewater from different process stages are slightly different under the same concentration multiple. The COD in the condensate water of pigment production wastewater gradually decreases in the evaporation process. Change rules of TDS and pH in the condensate water of different kinds of wastewater are roughly the same, i.e., to decrease firstly then tend to be constant, mainly being dependent upon the volatile substances and droplet inclusion in the wastewater.

Keywords organic wastewater with high salinity and concentration; distilled ammonia wastewater; pigment production wastewater ●



(责任编辑 刘志远)