

碱回收技术在棉浆粕行业 废水治理中的应用

张 凯¹, 张琼娜², 程迎春³, 皇甫卓然¹, 李家东¹

(1. 黄河水资源保护科学研究所, 郑州 450004; 2. 郑州燃气股份有限公司, 郑州 450006;

3. 黄河水利委员会人事劳动局, 郑州 450004)

摘 要:结合国内棉浆粕行业废水治理的现状,对碱回收技术的原理、工艺进行了介绍分析,并结合工程实例,对碱回收工艺在棉浆粕行业废水治理中的应用进行了探讨。

关键词:碱回收;黑液;棉浆粕;废水治理

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-5377(2011)02-0030-03

棉浆粕是化纤行业的重要生产原料之一。随着社会的快速发展,化纤行业对棉浆粕原料品质要求越来越高,需求量也越来越大。但棉浆粕项目是耗水及污染大户,黑液是棉浆粕生产过程中产生的最主要的污染物,因此黑液能否得到有效治理是项目的主要环保问题,也是棉浆粕项目当前发展的关键制约因素。本文结合工程实例,对碱回收技术在棉浆粕行业废水治理中的应用进行了研究与探讨。

1 黑液的成分与危害

棉浆粕生产过程中产生的黑液中含有大量的残碱和有机及无机杂质,浓黑液的COD浓度可达20,000mg/L左右,综合废水的浓度为1500~3000mg/L。据国内主要浆粕生产厂如上海、南京、三门峡等地的化纤厂的资料,生产每吨棉浆粕其废水排出COD300~400kg, BOD约100kg,严重污染环境,这主要是由于生产工艺落后,没有回收黑液,使大量碱和有机物排出造成的。由此可见,如果棉浆粕生产过程中产生的黑液没有得到治理,将会对地表水体产生严重的污染。

2 国内棉浆粕生产企业废水治理现状

棉浆粕生产废水产生量大、产污负荷高,且废水中污染物成分复杂、残碱含量高,这给废水治理特别是黑

液治理带来了较大的难度。国内化纤企业废水治理状况调研情况见表1。

表1 国内棉浆粕生产废水治理情况

企业名称	废水治理情况
上海某化纤厂	将黑液蒸发后制作黏结剂,对综合废水采用物化-生化工艺进行处理。实际运行结果表明,制作黏结剂工艺复杂、成本高,且易受到市场的影响,企业综合废水处理难以长期稳定达标。
河北某化纤厂	未对黑液进行单独处理,全厂综合废水采用物化工艺进行治理,出水COD浓度约为300mg/L。
山东某化纤厂	未对黑液进行单独处理,对综合废水采用三级絮凝法进行后期处理,出水COD<400mg/L,吨水处理费用在1.70元以上。
浙江某化纤厂	对包括黑液在内的全厂综合废水采用单纯加药絮凝沉淀工艺进行处理,COD削减率约为47%。该工艺存在加药量大,污泥产生量大,运行费用较高的缺点,且出水水质不能达标。

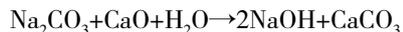
调研结果表明,虽然国内化纤企业与科研单位合作探讨了多种治理方案,但实际运行效果均不理想,很难稳定做到达标排放。棉浆粕行业要降低废水末端治理的负担并保证废水处理效果,黑液必须单独处理,而碱回收技术正是目前黑液单独处理的有效方法之一。

3 碱回收技术简介

3.1 主要技术原理

碱回收是应用吕布兰制碱法的基本原理,将黑液中

钠的有机化合物烧成碳酸钠，再经过石灰苛化，制成氢氧化钠溶液。黑液碱回收过程的主要化学反应如下：



3.2 碱回收工艺介绍

碱回收包括从棉浆洗涤过程提取黑液、黑液的蒸发浓缩、浓黑液的燃烧、熔融物的溶解苛化和从苛化产生的碳酸钙中回收石灰等基本工序。碱回收系统的基本组成部分及生产工艺循环过程见图1。

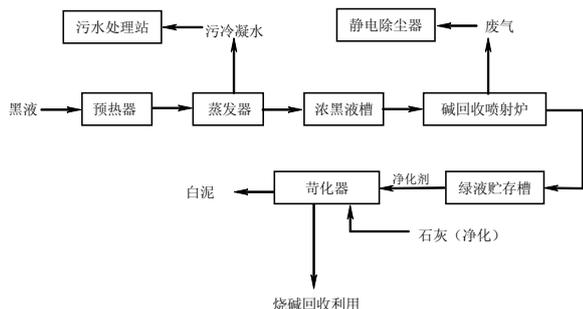


图1 碱回收工艺流程

棉短绒原料经过蒸煮成棉浆，悬浮于黑液中。应用液固相分离和过滤洗涤的基本原理，以尽量少的水将棉浆洗净，注意将棉浆纤维细胞腔中的黑液扩散置换出来，使黑液与棉浆充分分离，以取得含黑液少的浆和较浓的黑液。

从洗涤过程提取的黑液中，需经过蒸发水分，提高黑液浓度以便于燃烧。黑液蒸发采用五效蒸发器系统。

将蒸浓的黑液送入回收炉中燃烧。碱回收炉是完成碱回收化学反应的反应器，又是产生蒸气的动力锅炉，炉膛内温度达1000℃~1200℃，使黑液蒸发、干燥，成为黑灰落在炉底上，铺成垫层，着火燃烧成碳酸钠熔融物，从炉底出口处流入溶解槽。燃烧产生的烟气，在炉内上升，通过锅炉部分吸收热量，产生蒸气。最后烟气经蒸发器进一步利用余热，或再经静电除尘器等装置回收碱尘后排出。

绿液中添加石灰乳液，使碳酸钠转化成为氢氧化钠，以制成蒸煮药液——白液。然后进入苛化，连续苛化是将绿液用澄清或过滤方式，连续除去其中悬浮的固体杂质，得到清绿液，再送入苛化器中，与经过消化的石灰乳液充分反应，得到含有氢氧化钠和碳酸钠颗粒的苛化乳液，连续分离白泥，取得清白液，供蒸煮使用。

3.3 性能指标

- (1) 系统简单且自动化程度高，运行稳定可靠；
- (2) 碱炉尾部省煤器下设置板式空气预热器，烟气废热综合利用，系统运行油耗节约75kg/h；
- (3) 黑液提取率高于90%，碱回收率高达78.8%；
- (4) 在碱炉设计时，针对棉短绒浆物化特性进行特殊设计，将喷枪高度升高，延长黑液干燥时间，节约能源。

4 工程实例

2008年1月，黑液碱回收技术在河南某公司成功运行。该厂日产棉浆粕120t，每吨产品浓黑液的产生量为8.1m³，浓黑液产生量为972m³/d，经二级提取、五效蒸发、重油助燃的工艺进行单独处理。蒸发站采用全板式五效装置，蒸发站的黑液流程为全逆流流程，黑液依次进入V效→IV效→III效→II效→I效，蒸发站的蒸气流程为I效→II效→III效→IV效→V效。浓黑液单独处理的工艺流程见图2。

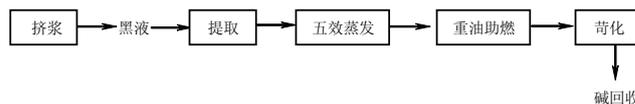


图2 黑液碱回收工艺流程

由于棉浆粕黑液有机物与无机物的比值低，固形物发热量较低，黑液燃烧时有一定难度，因此加入适量重油以保证黑液的正常燃烧。碱回收的主要技术经济指标见表2，主要技术参数见表3。

表2 主要技术经济指标一览表

指标	数值	备注
年工作日 (d)	333	—
日工作时数 (h)	24	—
蒸发工段 (h/d)	23	—
燃烧工段 (h/d)	24	—
苛化工段 (h/d)	24	—
日处理黑液固形物 (t)	19.08	—
日回收碱量 (t)	17.79	以100%NaOH计
黑液提取率 (%)	90	要求提取工段达到指标
碱回收率 (%)	78.8	—
用水量 (t/t碱)	35	不包括二次蒸气冷却水
用电量 (kW·h/t碱)	700	—
用蒸气量 (t/t碱)	7.5	扣除自产蒸气补充用气
石灰消耗量 (t/t碱)	1.1	含CaO>75%
重油消耗量 (kg/t碱)	200	200#

表3 主要生产技术参数表

指标名称	数量	备注
稀黑液量 (m ³ /h)	4.05	—
黑液浓度 (%)	3.60	—
黑液温度 (°C)	70	—
出蒸发站浓黑液浓度 (%)	48	—
平均蒸发强度 (kg水/m ² ·h)	12	—
进炉黑液浓度 (%)	50~52	—
进炉黑液温度 (°C)	>110	—
碱炉日处理固形物量 (t)	35±10%	—
碱炉产蒸气量 (t/h)	5	—
绿液浓度 (g/L)	80	以Na ₂ O计
苛化度 (%)	85~88	—
白液浓度 (g/L)	70	以Na ₂ O计
碱回收率 (%)	78.8	—
日回收烧碱 (t)	17.79	以NaOH计

黑液采取碱回收措施后,不再排入外环境,大大减轻了中段水处理的负荷。并且还可以回收烧碱,有较好的经济效益和环境效益。单位棉浆粕白液回收碱液148.27kg,每天回收碱17.79t,碱回收率为78.8%。碱回收的每吨碱成本估算见表4。

表4 碱回收运行成本分析

成本项目	单位	单价 (元)	消耗定额	合计	
原料	石灰	t	170	1.1	187
	重油	t	3000	0.200	600
	清水	m ³	1.5	35	53
燃料、动力	电	kW·h	0.56	700	392
	汽	t	110	7.5	825
合计	元	-	-	2057	

按回收每吨碱2057元的成本、外购每吨碱2200元的价格计算,每年增加收益为84.714万元。同时由于采取了碱回收工艺,企业废水COD污染负荷削减了6388.4t/a,占全厂污染负荷的80%以上,制浆废水即中段水的处理就容易得多,同时处理中段水废水成本大大降低。碱回收技术在该企业运用后的效果见表5。

表5 碱回收技术实施前后效果对比

成本项目	单位	实施前	实施后	对比变化	效益
全厂废水排放量	万t/a	368.16	335.80	-32.36	节约资源、能源,减少废水排放,保护环境。
全厂COD排放量	t/a	456.2	238.4	-217.8	
全厂用碱量	t/a	7525.6	1601.6	-5924	
其他废水处理费用	万元/a	1326.64	751.24	-575.4	
直接经济效益	万元/a	-	84.714	+84.714	

由表5可以看出,该公司采用黑液碱回收技术后,每年可节约新鲜水收益约为120万元,节约用碱量为5924t,约可节约资金84.714万元,同时减少了其他废水处理费用575.4万元,每年还可减少向水环境排放废水32.36万t,减少COD排放217.8t,减轻了对地表水环境的污染影响,取得了较好的环境效益和经济效益。

5 结语

黑液碱回收技术符合循环经济的理念,达到了减少排污、回收资源能源的目的。实践证明,该技术运行稳定,安全可靠,可以实现经济效益、环境效益与社会效益的统一。黑液碱回收技术在棉浆粕行业废水处理领域中具有广阔的应用前景。

Application of Alkali Recovery Technique in Wastewater Treatment of Cotton Pulp Industry

ZHANG Kai¹, ZHANG Qiong-na², CHENG Ying-chun³, HUANGFU Zhuo-ran¹, LI Jia-dong¹

(1. Institute of Yellow River Water Resources Protection, Zhengzhou 450004;

2. Zhengzhou Gas Company Limited, Zhengzhou 450006;

3. Personnel Labor Bureau of YRCC, Zhengzhou 450004, China)

Abstract: Based on the situation of wastewater treatment in cotton pulp industry, the theory and technology of recovery of black liquor in pulping are introduced. Meanwhile, based on the case study, the application of alkali recovery in the wastewater treatment of cotton pulp industry is discussed.

Keywords: alkali recovery; black liquor; cotton pulp; wastewater treatment

凝结水精处理技术的应用及发展

任玉玲, 周海滨, 张东明, 林少平
(浙江天达环保股份有限公司, 杭州 310006)

摘要:概述了凝结水精处理技术的国内外发展现状及主要工艺, 对国内外主要系统供应商的技术特点进行了分析总结。

关键词:凝结水精处理; 粉末树脂过滤技术; 混床; 树脂再生

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-5377 (2011) 02-0033-04

水蒸气是火力发电机组锅炉和汽轮机间能量传递的唯一介质, 水蒸气经汽轮机做工后凝结而成的水叫凝结水。水汽在锅炉和汽轮机间的不同参数下循环, 由于设备的腐蚀、凝汽器的泄露等原因, 致使水汽携带有金属氧化物等杂质和一些可溶性盐, 这些杂质和盐在水汽循环过程中将会在锅炉受热面、汽轮机的蒸汽通流部分发生沉积, 影响机组的正常出力, 甚至危及安全生产。凝结水处理可以在机组启动进行除铁(除硅)和连续的离子交换除盐, 从而保证机组安全、经济和可靠运行。目前国内所有的直流锅炉和大部分300MW以上机组汽包锅炉以及核电机组一般均设置有凝结水精处理系统。

目前, 国外燃煤电厂的凝结水精处理设备出水水质标准为: Na^+ 质量浓度小于 $1 \mu\text{g/L}$, Cl^- 质量浓度小于 $0.1 \mu\text{g/L}$, 电导率小于 $0.2 \mu\text{S/cm}$ 。本文对凝结水精处理技术的国内外发展现状及主要工艺进行了介绍, 对国内外主要系统供应商的技术特点进行了分析, 不仅对设计院、工程公司的优化设计和配置有很好的指导意义, 对最终用户的优化运行也具有重要的现实意义。

1 凝结水精处理技术国内外发展现状

1.1 国外凝结水精处理技术的发展

关于凝结水精处理技术, 美国从20世纪50年代开始应用, 其目的是除去凝结水中的机械杂质和含盐量。最初使用的是带有预过滤的深层混床系统, 在20世纪50年代末期Graver水处理公司发明了一套分离再生技术, 并成功应用在路易斯安那州的电力和照明的小吉卜赛站。20

世纪末在分离再生技术上进行了革新, 发明了浓碱浮选法(SEPREX)。1962年, Graver公司首先开始粉末树脂过滤技术的研究。爱尔兰从1969年开始在120WM机组上使用凝结水精处理系统, 仅采用了前置管式过滤器+混床+简单再生装置。目前不同国家凝结水精处理系统也存在不同的倾向性^[1], 如美国、加拿大倾向于选择裸混床、粉末树脂过滤器; 英国倾向于前置过滤器+混床、前置阳床+混床; 德国倾向于分床、粉末树脂过滤器; 意大利倾向于前置过滤器+混床; 南非倾向于分床、前置过滤器+混床或三室床; 东欧倾向于分床、前置过滤器+三室床等, 而法国认为已掌握了凝汽器检漏技术, 可以保证凝汽器不漏, 不需要装凝结水处理设备。

1.2 我国凝结水精处理技术的现状

国内应300MW直流炉机组的要求而开始了凝结水精处理系统的应用, 最初以姚孟电厂、望亭电厂的“纸浆覆盖过滤+混床”系统为代表, 混床运行压力、流速较低。树脂送出混床体外再生, 但仍在同一罐内分层后再生, 交叉污染难以避免。采用惰性树脂作为阴阳树脂间的隔离层, 由于惰性树脂的性能所限而应用范围小^[2]。20世纪90年代, 我国引进了锥斗分离和高塔分离等高分离再生技术, 粉末树脂覆盖过滤系统的设备及材料也实现了国产化。目前我国凝结水精处理工艺囊括了世界上大多已知的先进技术^[3]。国内各电厂300MW以下湿冷机组设置凝结水精处理装置的不多; 300MW以上的机组的凝结水精处理工艺, 湿冷机组主要是混床+锥斗分离法(CONESEF)或混床+高塔分离法(FULLSEF), 中间抽出法和浓碱浮选法