

回用冷冻结晶母液再生阳离子交换树脂的研究

孙昕¹, 曾宁¹, 马兰¹, 刘敏¹, 何治武², 刘宁²

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 中国石油天然气股份有限公司 长庆油田分公司, 陕西 西安 710018)

摘要: 为了评估冷冻结晶母液对阳离子交换树脂的再生效能,开展了不同再生液空床流速及不同母液组分条件下的逆流再生中试研究。结果表明,对于失效度达到60%以上的树脂,当再生液空床流速分别为3.4、4.08、4.76、5.44、6.11 m/h时,树脂的平均再生度分别为51.32%、57.68%、63.79%、64.27%、64.97%;随着再生次数的增加,再生液中的硫酸钙溶解度减小,当再生液空床流速>5 m/h时对树脂的再生性能较好。当母液中氯化钠浓度分别为30.21、60 g/L时,树脂再生度分别为46.25%、78.28%,硫酸钙最大溶解度分别约为4.08、5.82 g/L,表明母液中氯化钠浓度的增加有助于改善对树脂的再生效果。

关键词: 阳离子交换树脂; 逆流再生; 冷冻结晶母液; 空床流速; 硫酸钙

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)05-0092-05

Regeneration of Cation Exchange Resin by Recycling Mother Liquor from Freezing Crystallization

SUN Xin¹, ZENG Ning¹, MA Lan¹, LIU Min¹, HE Zhi-wu², LIU Ning²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Changqing Oilfield Branch Company, PetroChina Company Limited, Xi'an 710018, China)

Abstract: To evaluate the regeneration performance of cation exchange resin by recycling mother liquor from freezing crystallization, a pilot experiment of countercurrent regeneration was carried out under different superficial velocities and components of mother liquor. The results showed that, for the resin with an exhaustion degree higher than 60%, when the superficial velocities of regeneration solution were 3.4 m/h, 4.08 m/h, 4.76 m/h, 5.44 m/h and 6.11 m/h, the average regeneration degrees of the resin were 51.32%, 57.68%, 63.79%, 64.27% and 64.97%, respectively. The solubility of calcium sulfate decreased with the increase of regeneration times, and satisfactory regeneration results could be achieved under superficial velocity higher than 5 m/h. When sodium chloride concentrations of the mother liquor were 30.21 g/L and 60 g/L, the regeneration degrees of the resin were 46.25% and 78.28% respectively, and the maximum solubility values of calcium sulfate were about 4.08 g/L and 5.82 g/L, which indicated that increasing the sodium chloride concentration in the mother liquor was helpful to improve the regeneration performance of the resin.

Key words: cation exchange resin; countercurrent regeneration; mother liquor from freezing

crystallization; superficial velocity; calcium sulfate

油田开采过程会产生大量的采出水,大部分采出水经处理后回注地层,但仍有部分剩余废水需要外排或回灌处理^[1]。为实现油田开采过程中的废水零排放,拟对油田采出水经纳滤处理后的浓水采用双膜工艺(纳滤浓水→反渗透系统→引晶系统→树脂软化→高压膜滤→冷冻结晶)进行处理,作为油田注入水。纳滤浓水先经反渗透膜初步去除水中的细菌、胶体、有机物和 98% 以上的溶解性盐类等;再进入引晶系统,利用与硫酸钙相同且晶体表面更大的晶种结构,使盐溶液中析出的硫酸钙分子优先附着在悬浮的硫酸钙晶体上,减小溶液中硫酸钙的饱和度,通过控制晶种浓度,使产生的硫酸钙沉淀排出;其后的树脂软化工艺进一步减少出水钙和硫酸根离子,为后续高压膜滤系统减轻负荷及膜污染,最终出水经冷冻结晶,产生结晶母液、制备芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。

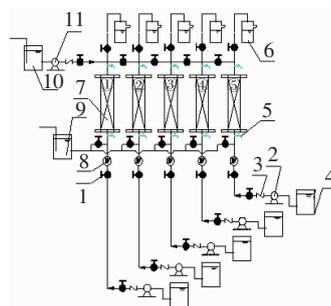
结晶母液的水质较为复杂,一方面,母液含有大量钠离子,可将其作为潜在再生剂用于再生工艺流程中的离子交换树脂;另一方面,母液中含有较高浓度的硫酸根离子,虽然它本身不参加树脂的再生,但树脂再生过程中,可能会与失效树脂中被置换出的钙离子形成硫酸钙沉淀而板结在树脂表面^[2],从而影响后续树脂的软化性能。

近年来,离子交换技术在油田采出水中的应用研究日益受到关注,例如,吉鸿安^[2]验证了高钠废水代盐再生树脂的可能性,采用高流速低浓度硫酸根逆流再生工艺不仅可以提升树脂交换容量,而且能有效防止硫酸钙沉淀析出。但在目前已有的研究中^[1],离子交换技术主要应用于软化矿化度较低的油田采出水,处理后出水用作锅炉给水。鉴于此,笔者采用逆流再生工艺,开展了不同条件下冷冻结晶母液对阳离子交换树脂的再生中试研究,旨在为冷冻结晶母液的回收利用和油田开采的清洁零污染生产提供技术支持。

1 材料与方 法

1.1 试验装置与材料

中试装置如图 1 所示,包括 5 个有机玻璃离子交换柱,离子交换柱高度为 1.2 m、直径为 15 cm。试验所用树脂为某电厂的 001 × 7 钠型阳离子交换树脂。



1.流量调节阀 2.再生液泵 3.管道止回阀 4.再生液箱
5.取样口 6.再生废液收集瓶 7.交换树脂 8.流量计
9.出水调节箱 10.硬水进水箱 11.硬水进水泵

图 1 中试装置示意

Fig. 1 Diagram of pilot experiment system

1.2 试验用硬水和冷冻结晶母液

试验用硬水由氯化钙(分析纯)和自来水配制而成, Ca^{2+} 浓度为 728 mg/L。

试验采用某油田提供的冷冻结晶母液作为树脂的再生液,主要成分如下: NaCl 为 25.235 g/L, Na_2SO_4 为 8.628 g/L, NaHCO_3 为 2.754 g/L, CaCl_2 为 0.001 g/L, KCl 为 0.004 g/L。

1.3 试验方法

在动态试验装置运行前,取 80 L 树脂进行预处理,然后分为 5 等份,分别加入编号为①~⑤的离子交换柱内,各离子交换柱内树脂填充高度为 90 cm,液面高出树脂表面 20 cm。

软化试验时,开启水泵及相应闸阀,进水流量控制在 1.2 L/min,使硬水顺流经过离子交换柱进行软化处理。逆流再生试验时,先进行反洗、再生,最后再正洗,以便冲洗树脂表面和管道内的残留物质。单周期的软化和再生时间分别为 16 和 9 h。软化及再生过程中,取样间隔均为 30 min,将样品按一定比例稀释后,采用离子色谱法测定钙、钠及硫酸根离子浓度。

阳离子交换树脂再生度的计算方法如下:

$$M_i = Q_i \int_{t_1}^{t_2} C_i dt \quad (1)$$

$$\text{失效度} = \frac{M_0 - (M_1 + M_2)}{E \times V} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{再生度} = \frac{M_3 + M_4}{M_0 - (M_1 + M_2)} \times 100\% \quad (3)$$

式中, M_i 为钙离子总量($i=0,1,2,3,4$),mg; C_i 为水样中钙离子浓度,mg/L; Q_i 为进入离子交换柱的流量,L/min; E 为树脂的体积交换容量,mmol/

mL; V 为交换柱中装填的湿树脂体积, L; 0、1、2、3、4 分别代表原水、软化、软化后反洗、再生、再生后正洗 5 个阶段; t_1 、 t_2 分别为每个阶段开始和结束的时间。

树脂与再生液的理论接触时间按如下方法计算:

$$T = \frac{V}{Q} = \frac{\pi/4 \times d^2 \times h}{Q} \quad (4)$$

式中, T 为树脂与再生剂的接触时间, min; d 为离子交换柱内径, 本研究中 $d = 0.15$ m; h 为树脂装填高度, 本研究中 $h = 0.9$ m; Q 为再生液流量, L/min。

2 结果与讨论

2.1 再生液流量对树脂再生的影响

2.1.1 树脂再生度

对 5 个离子交换柱内失效度为 60% 以上的树脂, 分别采用不同的再生液流量即 1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 L/min 进行逆流再生, 共进行 4 个软化-再生周期试验, 不同再生液流量条件下的树脂再生度如图 2 所示。

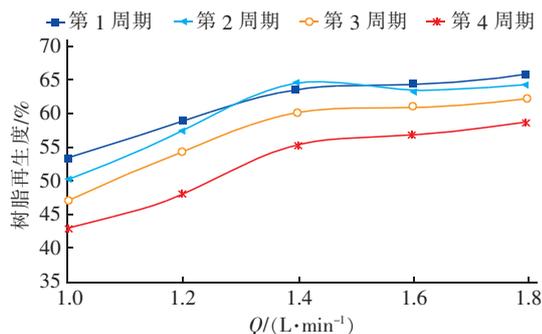


图2 不同再生液流量下的树脂再生度

Fig. 2 Regeneration degree of resin under different regeneration flow rates

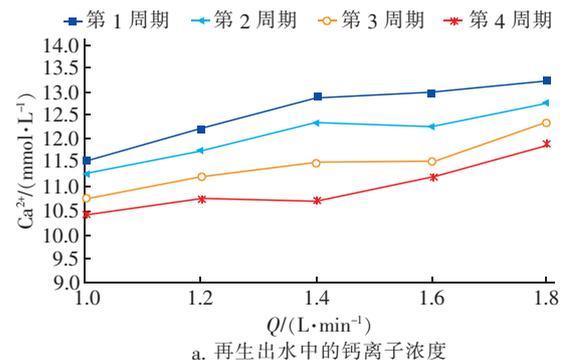
由图 2 可知, 在 4 个软化-再生周期试验中, 树脂的再生度均随再生液流量的增加而增大。当再生液流量分别为 1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 L/min (树脂与再生液的接触时间分别为 15.90、13.25、11.35、9.94、8.83 min, 再生液空床流速分别为 3.4、4.08、4.76、5.44、6.11 m/h) 时, 4 个周期树脂的平均再生度分别为 51.32%、57.68%、63.79%、64.27%、64.97%。当再生液流量较小时, 树脂与再生剂接触较为充分, 但离子交换反应是可逆反应, 在一定的再生时间内树脂的工作交换容量减小, 导致再生度随之减小^[3]。其次, 硫酸钙具有逆溶解度的特性, 再生流速较低时硫酸钙结垢率较大^[4]。图 2 还表明,

随着再生周期的增加, 树脂再生度逐渐减小。

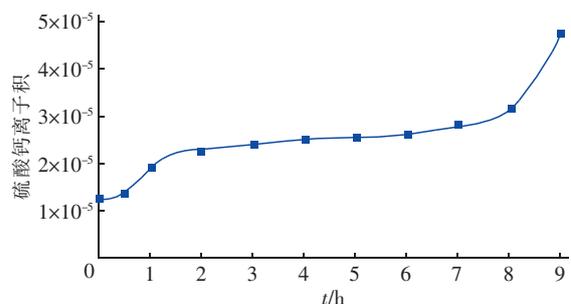
再生液不断逆流向上, 接触到的树脂层饱和度逐渐增大, 再生液有效成分降低、杂质增多^[5], 因此再生液在树脂层内向上流动时容易出现偏流, 造成再生液的分布不均, 影响树脂再生效果。当再生液流量较小时, 树脂与再生液接触时间较长, 置换出来的钙离子易与硫酸根离子形成沉淀^[2]; 而当再生液流量较大时, 则有利于降低硫酸钙的析出风险。根据试验结果, 再生液空床流速宜大于 5 m/h。

2.1.2 硫酸钙溶度积

再生结束时出水中钙离子浓度的变化如图 3(a) 所示。可以看出, 随着再生液流量的增大, 再生结束时出水中的钙离子浓度整体呈上升趋势; 而且随着再生周期的增加, 再生出水中的钙离子浓度减小; 当再生液流量为 1.8 L/min 时, 钙离子浓度在 11.90~13.22 mmol/L 之间。计算树脂再生过程中的硫酸钙离子积, 如图 3(b) 所示, 随再生时间的延长, 硫酸钙离子积缓慢增大。



a. 再生出水中的钙离子浓度



b. 再生过程中硫酸钙离子积的变化

图3 树脂再生效果

Fig. 3 Regeneration performance of resin

再生液中的硫酸根离子浓度固定不变, 树脂中置换出的钙离子越多, 得到的离子积就越大, 树脂再生 6 h 后硫酸钙离子积大于 25 °C 下硫酸钙溶度积 $K_{sp} = 2.63 \times 10^{-5}$ 。在氯化钙、氯化钠、硫酸钠混合

盐溶液^[6,7]中,影响硫酸钙溶解度的因素有:①离子交换柱内氯化钙溶液与具有相同离子的盐之间产生同离子效应^[8,9],使硫酸钙溶解度降低;②树脂再生过程中,钠离子被转移到树脂上而置换出钙离子,钠离子浓度从交换柱底部到顶部逐渐减小,因此有效钠离子浓度对硫酸钙的增溶作用削弱。以上两种因素共同影响着树脂再生过程中硫酸钙溶解度的变化。由硫酸钙离子积的变化可以得到,树脂再生的最佳时长为 5 h 左右。

2.2 NaCl 浓度对树脂再生的影响

已有研究表明^[10],氯化钠浓度对硫酸钙有增溶作用。冻结晶母液中的氯化钠浓度较低、而硫酸根离子浓度较大,因此硫酸根离子与吸附在树脂中的钙离子形成硫酸钙沉淀的可能性较大。鉴于此,改变母液中氯化钠及硫酸根离子浓度,使硫酸根离子的浓度降为母液中硫酸根离子浓度的 30%,即使 Na₂SO₄ 浓度降为 2.589 g/L,同时提高氯化钠浓度至 30.21、60 g/L,在再生液流量为 1.4 L/min 的条件下,研究氯化钠浓度增大时对硫酸钙溶解度及树脂再生效果的影响。结果表明,在树脂再生过程中,出水钙离子浓度先增加后减小;当氯化钠浓度为 60 g/L 时,出水钙离子浓度明显高于氯化钠浓度为 30.21 g/L 时的,且再生 5 h 内出水钙离子浓度在 17.81 ~ 42.82 mmol/L 之间,5 h 之后两种氯化钠条件下的再生出水钙离子浓度均迅速降低(见图 4)。

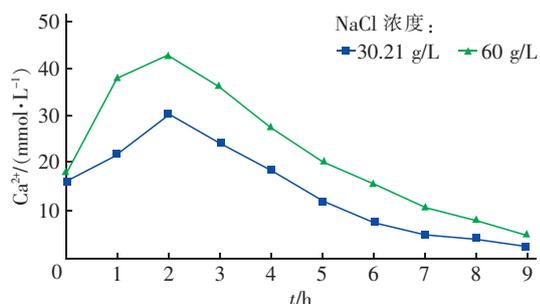


图 4 再生出水中的钙离子浓度变化

Fig. 4 Change of Ca²⁺ concentrations in regeneration equilibrium system

经计算,当氯化钠浓度分别为 30.21、60 g/L 时,树脂再生度分别为 46.25%、78.28%,钠离子浓度较高时对树脂的再生效果更好。两种氯化钠浓度相差较大,其交换的速率亦有较大差别,钠离子与氯离子可形成强离子对^[10],再生液中钠离子浓度增大,

则钠离子对树脂上钙离子的置换推动力增加,树脂中置换出大量的钙离子,树脂可交换容量增大,再生性能提升。另外,NaCl 是对称的电解质,在一定浓度范围内,氯化钠对硫酸钙的增溶作用明显,可避免硫酸钙饱和度过低而形成沉淀^[11]。

3 结论

① 对于失效度在 60% 以上的钠型阳离子交换树脂,采用冻结晶母液再生,树脂再生度随再生液流量的增加而增大;随着再生周期的增加,树脂再生度的减小幅度随再生液流量的增加而减小;受混合盐溶液中钠盐增溶效应及钙盐同离子降溶效应的共同影响,再生过程中未出现硫酸钙析出现象;综合考虑树脂再生度和防止硫酸钙析出,最佳再生时间为 5 h、再生液空床流速宜大于 5 m/h。

② 增加冻结晶母液中的氯化钠浓度,可推动树脂层中离子间的交换,使树脂再生更彻底;同时降低硫酸根离子浓度,可显著减弱同离子效应,有助于提高树脂再生效果和降低硫酸钙析出风险。

参考文献:

- [1] 谭文捷,党伟,唐志伟,等. 油田采出水回用技术研究进展[J]. 化工环保,2010,30(6):501-504.
Tan Wenjie, Dang Wei, Tang Zhiwei, et al. Research progress in recycling technology for oilfield-produced water[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2010,30(6):501-504(in Chinese).
- [2] 吉鸿安. 高钠废水代盐再生树脂的研究[J]. 甘肃冶金,2008,30(1):6-7.
Ji Hong'an. Feasibility study on the high sodium wastewater as the liquid of disabled resin regenerated[J]. Gansu Metallurgy, 2008,30(1):6-7(in Chinese).
- [3] 靳朝辉. 离子交换动力学的研究[D]. 天津:天津大学,2004.
Jin Zhaohui. Research on Ion-exchange Kinetics[D]. Tianjin:Tianjin University,2004(in Chinese).
- [4] Paakkonen T M, Riihimäki M, Simonson C J, et al. Crystallization fouling of CaCO₃—Analysis of experimental thermal resistance and its uncertainty[J]. Int J Heat Mass Transfer, 2012,55(23/24):6927-6937.
- [5] 胡正,王华星. 离子交换层态分析和分流再生技术探讨[J]. 净水技术,2002,21(1):4-7.
Hu Zheng, Wang Huaxing. Analysis and exploration of ion-exchange resin layer behavior and bi-flow regenerat-

(下转第 100 页)