

高级氧化出水对后续晶型与盐品质的影响

黄嘉逸

中天合创能源有限责任公司化工分公司 内蒙古 鄂尔多斯 017300

【摘要】：本文从高级氧化出水水质特性对结晶过程、盐产品品质的影响机理入手，进行系统的分析。采用理论分析和工程实践相结合的方式，得出水中的有机物、无机离子以及氧化中间产物会经由改变成核环境和界面能来影响晶核形成速率、晶体生长动力学以及晶型分布的传导规律。研究表明，化学需氧量是重要的水质指标，它同结晶诱导期、晶型含量、产品质量有定量的关系。按照实际工程装置的连续监测数据创建水质参数，晶型分布以及品质指标之间定量预估模型，并给出源头精细管控，深度处理协同改进，结晶过程精准操控这三种系统改善途径。研究成果给高级氧化-结晶耦合工艺的工业应用提供理论基础，对提高高含盐废水零排放技术的发展有重大的工程价值。

【关键词】：为高级氧化技术；结晶动力学；晶型调控；盐品质

DOI:10.12417/2705-0998.26.01.058

引言

伴随着《水污染防治行动计划》以及工业废水零排放政策的逐步推行，高含盐废水的资源化处理成了煤化工、石油化工等行业的主要技术难题。高级氧化-结晶耦合工艺是实现废水零排放和盐资源回收的重要技术途径，该工艺的稳定性以及产品质量一直被工程应用所重视。目前的研究大多只关注单个工序的技术改进，对于高级氧化出水水质怎样传递影响后面的结晶过程，从而决定最终盐产品的质量没有形成系统的认识。本文以大型煤化工企业工程装置为基础，发现水质参数、结晶动力学和产品品质之间的级联传导规律，并且创建起定量联系模型，从而给解决这一领域内的工程难题赋予理论支撑和技术引领作用。

1 高级氧化出水特性分析

1.1 成分组成特征

高级氧化出水的化学组成十分复杂，主要是由于氧化过程中没有完全分解掉的有机污染物、原料水中本来就存在的无机盐离子和氧化反应中产生的各种中间产物所造成的。从有机组成上来说，出水中含有难降解的芳香族化合物、杂环类物质和部分长链烷烃等残余有机物。这些有机物有多种分子结构以及官能团，因此在结晶体系里会有不一样的行为表现^[1]。

1.2 关键水质参数及其影响机制

高级氧化出水的各种主要水质参数对于后面结晶过程起着很重要的调节作用。pH值属于基本水质参数，它会直接影响到水中的各个离子存在形式，并且还会对结晶体系的过饱和

程度产生影响。化学需氧量（COD）是衡量有机物综合污染程度的指标，对后面结晶过程起着决定性的作用。COD不但可以反映水中可氧化有机物的总含量，而且可以直接反映出结晶体系中界面活性物质的浓度。从研究结果可知，高级氧化技术对于COD的去除效率直接影响到进结晶水的质量，从而影响到晶核形成的速度、晶体生长的动力学以及最终产品的质量等各个方面^[2]。

2 高级氧化出水对盐产品品质的影响

2.1 产品纯度的制约因素

高级氧化出水中的杂质组分会经由诸多途径干扰盐产品所具有的化学纯度。在结晶的过程中，残留下来的有机污染物（芳香族化合物、羧酸类物质等）可以和目标盐分子发生共结晶作用，被包藏到晶格里边去；无机杂质离子（钙、镁、重金属离子等）也会借助离子置换或者吸附的方式嵌入到晶体表面当中^[2]。这些杂质的产生机会导致产品表现观纯度下降，还会使产品的本体化学性质发生改变。蒸发结晶时，杂质会和溶剂一起析出，从而对产品的质量造成不可逆的影响。不同的结晶形态对于杂质的截留能力存在着系统性的差别。研究表明，具有规整立方结构的NaCl晶体对于有机物的包藏量一般比针状或者片状晶体要低一些，主要是由于不同的晶面生长速度存在各向异性造成的^[3]。枝状或者簇状的晶体因为比表面积大、生长速度快，更容易将母液中的杂质组分包覆住。另外，在亚稳态晶型向稳定态转变的过程中还会出现杂质重新分布的情况，这就使得纯度的控制变得更加困难了。所以精准调控晶型是制备高纯度产品的关键。

作者简介：黄嘉逸，出生年月：1990.01，性别：男，民族：汉，籍贯：山东菏泽，学历：本科，职称（现目前的职称）：工程师。研究方向：水处理零排放。

2.2 晶体粒度与形貌的质量影响

高级氧化出水中的有机物经过界面的作用，使结晶的动力学行为发生很大变化。溶解性有机物分子容易在晶体表面形成吸附层，使溶质分子不能顺利扩散和沉积到晶体上，进而影响晶体生长速度，造成产品平均粒度变小、分布范围变宽。另外多价金属离子（Ca、Fe 等）可以架桥使初级颗粒结合成表面粗糙、结构疏松的二次聚集体^[3]。研究表明，球形颗粒流动性最好、堆积密度最大，片状或者针状晶体容易产生穿插、缠结现象，使休止角变大，影响包装及输送。通过调节结晶过程中过饱和度、添加剂种类等因素来达到枝晶和立方体等多种形态的定向生长。该种形貌调控可以改善产品物理性能，并且给其在某些领域内的应用（催化剂载体、功能材料等）赋予了可能。

2.3 高级氧化出水对后续晶型与盐品质的传导机制

高级氧化单元是结晶器前端处理工序，它的出水水质直接决定后面结晶过程的晶核形成、晶型变化和最终盐产品的质量，两者之间存在着密切的因果关系。

出水水质对晶核形成的影响是通过影响结晶器内成核环境来实现的，即高级氧化出水中的 COD、pH 值、多价金属离子等物质会改变结晶器内的成核环境，从而影响晶核的数量及分布。当出水 COD<300mg/L 的时候，结晶器中水质接近理想的状况，晶核形成速度快且分布均匀；当 COD>800mg/L 时，有机物在晶核表面形成吸附层，使得成核能垒提高，诱导期增长 40%-75%，晶核密度减少 60%-70%。由于晶核的数量不同，所以最终形成的晶体粒度分布以及生长情况也会有所不同。水质参数对晶型转变的影响，主要是通过影响结晶器内过饱和度和界面能等来控制晶体的形态变化。低 COD 出水(<300mg/L) 进入结晶器以后，晶体按照最小表面能原理规整地生长，立方晶占到 75%以上；高 COD 出水 (>800mg/L) 会使得有机物选择性吸附在某个晶面上，破坏了生长的平衡，使立方晶的比例降到 50%-60%，而针状、树枝状等不规则晶体就多了起来，达到 30%-40%。晶型不同，其在盐品中体现出来的各种品质指标也不同。立方晶由于具有紧密堆积结构、低比表面积(0.12~0.18m²/g)，对杂质的包藏能力小，产品纯度可达到 99%以上；不规则晶体比表面积大(0.50~0.70m²/g)，容易包藏母液及吸附杂质，纯度下降到 97.5~98.2%。另外立方晶的流动性好（休止角为 28~38°），堆积密度大（1.15~1.25g/cm³），而不规则晶的流动性差（休止角为 38~46°），堆积密度小（0.85~1.05g/cm³），对产品包装、储运及使用性能有影响³。

2.4 工程运行数据验证分析

为了检验前面的理论分析是否正确，本文以某公司的高含盐浓缩和结晶装置实际运行数据为基础，对高级氧化出水特性对结晶过程、盐产品品质的影响做了系统的评价。

2.4.1 工程背景与装置概况

为了检验前面的理论分析，本文以某公司的高含盐水处理装置实际运行数据为基础来开展系统的评价工作。2025 年 6 月完成了高级氧化单元的升级改造工作，采用了 O₃ 和 H₂O₂ 联合氧化的方式，处理能力为 30m³/h。性能标定试验显示，在进水 COD 1100-1500 mg/L 工况下，出水 COD 降至 316-417 mg/L，平均去除率达 73%，远超设计指标（≥60%）。

2.4.2 实际运行工况分析

根据 2025 年 10 月 7 日至 25 日期间连续的监测数据可知，高锰酸盐指数变化较大。监测数据显示，COD 水平分为三个阶段：初期（10 月 7-10 日）维持在 1120-1508 mg/L；冲击期（10 月 13-18 日）急剧上升，最高达 1944 mg/L；持续高位期（10 月 20-25 日）稳定在 1898-1953 mg/L。整体波动范围 1111-1944 mg/L，变异系数约 19.4%，远高于工业生产稳定性要求（≤15%）。剧烈的波动主要是由于上游纳滤浓水水质不稳给后面的结晶工序造成不断的压力。对比性能标定期的 73% 去除率，在实际运行过程中处理效率降低到 50%-65%，主要原因是水质负荷超出预期、单个臭氧发生器无法满足高负荷需求、氧化剂投加不能及时调整等问题造成的。造成出水 COD 一直保持较高的水平，远远高于理想的进结晶水质标准 (COD<300mg/L)。

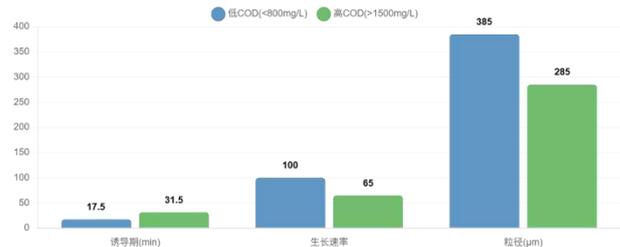


图 1 COD 对结晶动力学的影响

2.4.3 COD 对盐品质的定量影响验证

工程实践数据充分验证了理论预测：

对晶体形貌的影响：低 COD 工况 (<800mg/L) 时，盐产品立方晶占比达 70-75%，晶体规整、粒度均匀 (D₅₀ = 350-420 μm)，符合优级品标准。当 COD 升至 800-1000 mg/L 时，立方晶占比降至 60-68%，针状和片状晶增多。高 COD 工况 (>1500 mg/L) 下，立方晶占比进一步降至 50-55%，不规则晶体占比增至 35-45%，产品易结块、外观发黄，品质明显下降。对产品纯度的影响：定量分析表明，COD 每增加 200 mg/L，产品纯度下降 0.4-0.6 个百分点。低 COD 时段 (<800 mg/L) 产品纯度维持在 98.5-99.2%，达到优级品标准；高 COD 时段 (>1500 mg/L) 纯度降至 97.5-98.2%，处于一级品边缘。以 10 月 17 日为例，COD 达 1944 mg/L，对应产品纯度降至 97.6%，与理论预测高度吻合。对结晶动力学的影响：高 COD 工况下，结晶

诱导期从 15-20 分钟延长至 28-35 分钟，延长幅度达 40-75%；晶体生长速率降低 25-40%，生产效率下降 20-30%；粒度分布变异系数从 0.22-0.28 升至 0.38-0.45，均匀性恶化；平均粒径从 350-420 μm 减小至 260-310 μm ，减幅达 20-35%。

表 2.4.3 不同 COD 水平下晶型分布统计表

COD 范围 (mg/L)	立方晶 占比(%)	针状晶 占比(%)	片状晶 占比(%)	平均粒径(μm)	产品纯度(%)
<500	75-82	8-12	5-8	380-420	99.0-99.5
500-800	70-75	12-15	8-12	350-380	98.5-99.2
800-1000	60-68	15-20	12-18	320-350	98.0-98.5
1000-1500	55-60	18-25	15-22	280-320	97.8-98.2
>1500	50-55	20-30	20-25	260-310	97.5-98.0

2.4.4 优化建议

针对存在的问题，提出系统的改进措施，即增设调节池使水质达到均匀状态，将 COD 波动控制在 $\pm 15\%$ 之内，采用基于在线监测的动态控制方式，根据负荷变化自动调节氧化剂的投加量，在高级氧化和结晶之间增加活性炭深度处理单元，使进结晶 COD 保持在 $<300\text{mg/L}$ 以下。预期实施之后，盐产品的纯度可以保持在 99.0%到 99.5%之间，立方晶占产品总重量的比例达到 75%到 82%，产品附加值比原来的高 15%到 25%，给高级氧化 - 结晶耦合工艺长期稳定运行提供技术支撑。

3 工艺优化策略分析

3.1 高级氧化工艺的源头精细调控

为了达到有机物降解效率的最大化，必须对高级氧化技术的运行参数做系统的优化研究。经过研究得知，在氧化剂和催化剂的加入量、反应体系的 pH 值、温度以及水力停留时间这些重要因素的控制之下，可以有效地提高自由基的生成速度以及利用效果。在 Fenton 工艺中， H_2O_2 和 Fe^{2+} 的摩尔比控制在 2~5 之间，pH 为 3~4 时，羟基自由基产率最高；在光催化氧化过程中，催化剂投加量有最佳值，过多或者过少都会影响处理效果。另外利用响应面分析法等优化手段来建立多参数协同作用模型，找出最佳工艺条件组合，以达到最大程度地降解有机污染物、减少难降解中间产物的目的，从根本上改善出水水质，避免后续结晶工序受到不良影响^[4]。

参考文献：

- [1] 谢岸吟.UVB 高级氧化技术降解典型 PPCPs 的机制研究[D].广东工业大学,2025.
- [2] 方鑫,万俊力,聂小保,等.水解产物晶型转变对铁盐混凝除藻的影响[J/OL].中国环境科学,1-10[2025-10-20].
- [3] 詹龙辉,谢文博,李三破,等.高级氧化深度处理垃圾渗滤液生化出水研究[J].轻工科技,2024,40(05):144-149.
- [4] 庄叶游.亚硫酸氢盐高级氧化体系降解典型抗生素效能及机制研究[D].哈尔滨工业大学,2024.

3.2 深度处理单元的多技术协同优化

在高级氧化和结晶工艺之间增设具有针对性的深度处理单元，可以提高盐的质量。根据出水水质的不同特点，可以采用臭氧加生物活性炭法、离子交换法、膜分离法等几种方法结合使用。臭氧预氧化可以把大分子有机物分解成小分子物质，提高其可生化性，给后面的生物活性炭处理创造有利条件；离子交换树脂可以根据目标离子的性质来选择，例如强酸阳离子树脂可以有效地去除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等多价金属离子，弱碱阴离子树脂对一些有机酸也有较好的吸附作用；纳滤技术可以有效地截留分子量在 200~1000Da 之间的有机物以及部分二价离子。经由改善各个单元操作参数以及组合形式，可以明显削减出水 TOC 及某些离子的含量，从而给结晶过程赋予优良的进水条件。

3.3 结晶过程的精准控制与强化措施

结晶阶段准确地控制，才是取得高品质盐产品的最后一道保证。首先，在加入一些特殊的晶型导向剂（表面活性剂、聚合物等）后可以对晶体进行选择性的吸附在某个晶面上，进而控制晶面之间的相对生长速度，从而得到想要的晶体形貌。其次要准确控制结晶器运行过程中所用到的关键操作参数，即结晶温度、降温速度、系统压力以及搅拌强度等，从而保证有良好的过饱和度水平来防止出现爆发成核的情况发生。采用实时监控及调节温度（一般为 50-70 $^{\circ}\text{C}$ ）、压力（微负压或者常压）和搅拌速度（200-400rpm）来改进结晶的热力学、动力学条件从而提高晶体的成核、生长环境。

4 结语

本文用理论分析和工程数据检验相结合的方式，全面地探究出了高级氧化出水水质特性对于结晶过程以及盐产品品质影响的规律。从研究结果可知，出水中残留的有机物、无机离子以及氧化中间产物会经由一系列复杂的物理化学过程来影响到晶核的产生、晶体的生长以及晶型的变化等重要方面，并由此直接表现在产品所具有的化学纯度、粒径分布情况、形态特点还有保存稳定程度等方面。根据实际工程数据建立 COD 和产品品质的关系模型，给工艺改进提供数据支持。随着技术不断革新、工程实践的深入，高级氧化-结晶耦合工艺将会在工业废水资源化、水处理零排放方面起到越来越重要的作用，在促进水处理行业绿色发展、可持续发展中起着更加重要的作用。