

关于对纳滤-反渗透-MVR分盐工艺参数的讨论

张旭*

(北京航天环境工程有限公司,北京102308)

摘要:危废盐中最主要的可溶性盐类为氯化钠与硫酸钠,再生过程中会产生氯化钠与硫酸钠的共饱和母液。开发了一种“稀释”、“纳滤”、“反渗透”与“蒸发结晶”相结合的氯化钠、硫酸钠共饱和母液处理工艺,并获得了溶液稀释浓度与产品盐量、杂盐量、电耗、蒸汽耗量和年运行成本的定量关系。分析结果表明,母液被稀释倍数越高,纳滤膜对2价离子的截留效率越高,产品盐回收率越高,外排的杂盐量越少,总运行成本越低。

关键词:废盐;母液;资源化;稀释;纳滤;反渗透;MVR

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)07-0232-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.044

Discussion on parameters of nanofiltration-reverse osmosis-MVR salt separation process

ZHANG Xu*

(Beijing Aerospace Environmental Engineering Co., Ltd., Beijing 102308, China)

Abstract: Main soluble salts in hazardous waste salts are sodium chloride and sodium sulfate, and the co-saturated mother liquor of sodium chloride and sodium sulfate will be produced in the process of regeneration. A co-saturated mother liquor treatment process for sodium chloride and sodium sulfate is developed, which combines with “dilution”, “nanofiltration”, “reverse osmosis” and “evaporative crystallization”. The quantitative relationships between solution dilution concentration and the production of product salt, the production of abraum salt, electricity consumption, steam consumption, and annual operating cost respectively are obtained. The results show that the higher the dilution ratio of the co-saturated mother liquor of sodium chloride and sodium sulfate is, the higher the interception efficiency of bivalent ions of the nanofiltration membrane is, the higher the salt recovery rate of the product is, the less the amount of abraum salt discharged is, and the lower the total operating cost is.

Key words: waste salt; mother liquor; recycle; dilution; nanofiltration; reverse osmosis; MVR

工业生产过程中产生的固体废盐,如煤化工、农药、化肥、生物化工、医药等行业产生的危废盐以及食品行业产生的固体废盐^[1-3],这些固体废盐往往含有一定量的有机物或其他杂质使得该盐无法再利用,国家相关法律文件也将这些废盐归类为危险废物。目前,可以通过“热解+溶解+水处理+蒸发结晶”的方式进行再生。

危废盐虽成分复杂,但是其中最主要的可溶性盐类为氯化钠与硫酸钠。危废盐经过热解处理后,大部分有机物被分解为热解气、热解油和炭渣^[4-5]。由于热解温度为中高温(500℃以上),热解油与热解气均以气态形式进入二燃室高温燃烧。剩下的炭渣、其他不溶物和可溶性杂质离子(如Ca²⁺、Mg²⁺、Cr³⁺等)在溶解后,可经加药絮凝沉淀,以淤泥的形态去除。经过净化的盐水进入蒸发结晶系统,获得再生盐(如氯化钠、硫酸钠)。然而,在蒸发结晶过程中,为了保证产品盐的质量,会外排一些母液,这些母液为氯化钠与硫酸钠的共饱和母液。在传统的

工艺中,这些母液一般会被通过单效蒸发或滚筒干燥的方式直接干燥成杂盐作为危废外运。这其实是对资源的巨大浪费。

目前,针对氯化钠、硫酸钠的共饱和母液资源化处理工艺主要为“冷冻结晶析十水合硫酸钠+十水合硫酸钠回溶重新蒸发结晶+母液返回第一级蒸发结晶”^[6]。此工艺能耗过高,且对来料组成的稳定性要求较高。如果来料组成波动过大,则整体系统难以调节。危废盐的组成不确定性较大,导致第一级蒸发结晶系统产生的母液难以稳定。因此,此工艺一般只适用于具体废盐产生工厂内部的配套处理,难以适用专门的废盐处置工厂。

纳滤,亦称低压反渗透,是一种能够有效分离1价离子与2价离子的操作。结合“纳滤”与“蒸发结晶”操作可以开发出一种新的氯化钠与硫酸钠共饱和母液处理工艺。氯化钠、硫酸钠共饱和母液可以应用纳滤膜破坏其中氯化钠与硫酸钠的共饱和状态,进行分盐操作。为了保护纳滤膜,需要对饱和母

收稿日期:2021-08-15;修回日期:2022-05-27

作者简介:张旭(1988-),男,博士,助理研究员,研究方向为化工、环保和危废资源化等,通讯联系人,hero216126@163.com。

液进行稀释。稀释后的母液经过纳滤膜的截留作用,形成富集氯化钠的产水,和富集硫酸钠的浓水。为了降低蒸发结晶系统的设计规模,纳滤产水与纳滤浓水分别进行反渗透操作进行提浓。提浓后的溶液进入各自的蒸发结晶系统获得氯化钠与硫酸钠产品盐,同时外排部分母液进入母液干化系统,获得杂盐。这样可以实现杂盐的减量化。本文中通过模拟计算,对该工艺的机理进行了探索,建立了理论模型,并讨论了母液稀释程度对工艺结果的影响。

1 计算模型

1.1 工艺流程简介

表1为本文中所处理的母液,该母液为氯化钠与硫酸钠的共饱和溶液,在蒸发结晶操作下,氯化钠与硫酸钠会同时析出。根据氯化钠与硫酸钠混合母液的特性,提出了将纳滤、反渗透、MVR相结合的母液处理工艺。如图1所示,上游蒸发结晶操作所产生的外排母液为氯化钠与硫酸钠的饱和母液,该饱和母液进入“稀释1”单元加水稀释。经稀释后的母液进入“纳滤1”单元,“纳滤1”单元的操作压力为2 MPa,膜通量为19 L/(m²·h),操作温度为30℃,产生的浓水进入“稀释2”单元。经过稀释后的浓水进入“纳滤2”单元,“纳滤2”单元的操作压力为2 MPa,膜通量为8 L/(m²·h),操作温度为30℃,产

生的浓水进入“反渗透1”单元。“纳滤2”单元与“纳滤1”单元产生的产水经混合后进入“反渗透2”单元。“反渗透1”单元与“反渗透2”单元的操作压力均为7 MPa,膜通量均为11 L/(m²·h),操作温度均为30℃。“反渗透1”单元与“反渗透2”单元所产生的浓水进入各自下游的“MVR1”单元与“MVR2”单元进行蒸发结晶操作,分别获得硫酸盐产品(GB/T 6009—2014工业无水硫酸钠Ⅱ类合格品)与氯化钠产品(GB/T 5462—2015精制工业盐工业干盐二级)。“MVR1”单元与“MVR2”单元所产生的外排母液分别进入“单效蒸发1”单元与“单效蒸发2”单元进行母液干化,产生的杂盐外运处置。“MVR1”单元、“MVR2”单元、“单效蒸发1”单元与“单效蒸发2”单元均为常压操作。“单效蒸发1”单元与“单效蒸发2”单元的加热蒸汽均为120℃饱和蒸汽(0.2 MPa)。“反渗透1”单元、“反渗透2”单元、“MVR1”单元、“MVR2”单元、“单效蒸发1”单元与“单效蒸发2”单元所产生的产水与冷凝水进入“产水回用”单元备用。

表1 母液组成

组分	流量/(kg·h ⁻¹)	质量分数/%
水	8690	73.4
氯化钠	2700	22.8
硫酸钠	450	3.8
总量	11840	100

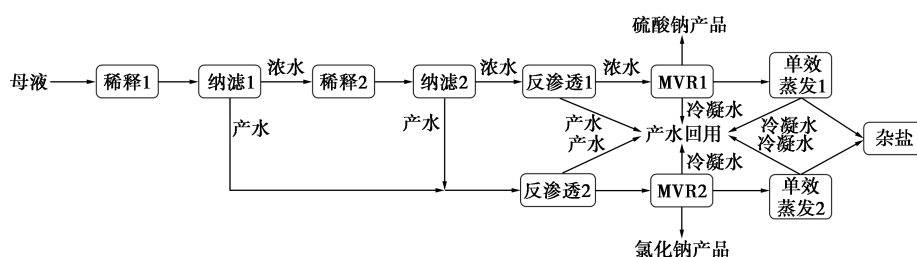


图1 母液处理工艺路线

在模拟研究中,通过改变“稀释1”单元与“稀释2”单元的出料浓度,研究稀释程度对产品产量、杂盐量、能耗等工艺参数的影响,进而获得稀释程度对工艺运行成本的影响。在整个分析过程中,“稀释1”单元与“稀释2”单元的最终溶质质量分数(%)相同,质量分数稀释范围为5%~15%。

1.2 纳滤及反渗透过程模拟简介

公式(1)~(4)为纳滤及反渗透模拟计算的基本公式。公式(1)为截留率计算公式。其中, R_1 代表截留率; C_0 代表原水中某离子的浓度,mg/L; C_1 代表产水中某离子的浓度,mg/L; C_2 代表浓水中某

离子的浓度,mg/L。

$$R_1 = 1 - C_1 / [(C_0 + C_2) / 2] \quad (1)$$

$$R_2 = m_1 / m_0 \quad (2)$$

$$P_{\text{纳滤}} = (n_{\text{浓水侧硫酸钠}} / V_2 - n_{\text{产水侧硫酸钠}} / V_1) \times 3 \times R \times (t + 273.15) / 1000 \quad (3)$$

$$P_{\text{反渗透}} = (n_{\text{浓水侧总离子量}} / V_2 - n_{\text{产水侧总离子量}} / V_1) \times R \times (t + 273.15) / 1000 \quad (4)$$

公式(2)为产水率计算公式。其中, R_2 代表截留率; m_0 代表原水质量,kg/h; m_1 代表产水质量,kg/h。

公式(3)为纳滤渗透压计算公式。在纳滤操作中,对渗透压起主要作用的为硫酸钠分子。其中,纳

滤膜对硫酸根的截留率假定为 0.98,其他离子的截留率假定为 0; $P_{\text{纳滤}}$ 代表纳滤操作下的渗透压,MPa; $n_{\text{产水侧硫酸钠}}$ 代表产水侧硫酸钠的物质的量,kmol; $n_{\text{浓水侧硫酸钠}}$ 代表浓水侧硫酸钠的物质的量,kmol; V_1 代表产水体积, m^3/h ; V_2 代表浓水体积, m^3/h ; R 代表气体常数,即 $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; t 代表操作温度, $^{\circ}\text{C}$ 。整个纳滤计算过程中,变量为产水率,调整产水率,使操作压力达到 2 MPa。

公式(4)为反渗透渗透压计算公式。在反渗透操作中,所有溶质离子均对渗透压起作用。其中,反渗透膜对氯离子、硫酸根离子和钠离子的截留率均假定为 0.98; $P_{\text{反渗透}}$ 代表反渗透操作下的渗透压,MPa; $n_{\text{产水侧总离子量}}$ 代表产水侧总离子的物质的量,kmol; $n_{\text{浓水侧总离子量}}$ 代表浓水侧总离子的物质的量,kmol; V_1 代表产水体积, m^3/h ; V_2 代表浓水体积, m^3/h ; R 代表气体常数,即 $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; t 代表操作温度, $^{\circ}\text{C}$ 。整个反渗透计算过程中,变量为产水率,调整产水率,使操作压力达到 7 MPa。如果操作压力达到 7 MPa 后,所计算的产水率低于 5%,则不进行反渗透操作直接进行 MVR 操作。

1.3 MVR 及单效蒸发模拟过程简介

MVR 工艺流程采用 Aspen Plus 流程模拟软件进行计算机模拟。由于 Aspen Plus 中没有专门的蒸发结晶模块,通过查阅相关文献^[7-9],采用多模块组合方式进行等效模拟。如图 2 所示,S1 物流代表盐、水混合物。盐、水混合物在混合器 B1 中进行充分混合,成为均一溶液 S2。随后,溶液进入蒸发器 B2 进行蒸发。在蒸发过程中,硫酸钠或氯化钠会形成晶体析出,通过控制溶液 S2 在蒸发器 B2 中的气化率实现对产品盐品质的保证。物流 S3 为气液固混合物,进入闪蒸罐 B3 中进行绝热闪蒸操作。经过闪蒸分离后,蒸汽 S4 从闪蒸罐 B3 顶部排出进入压缩机 B4 进行加压操作,压缩机出口压力为 0.2 MPa;液固混合物状态的盐浆 S6 从闪蒸罐 B3 底部排出。

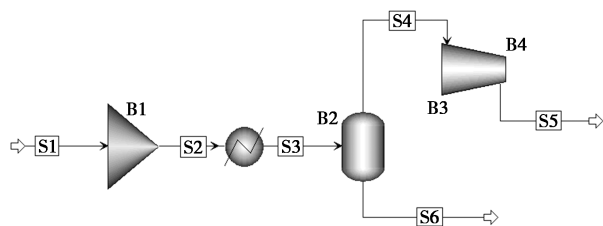


图 2 MVR 模拟流程示意图

盐浆 S6 进入离心机中进行离心操作,假定产生

的湿盐含湿率为 5%,可计算得出湿盐产量与外排母液量。湿盐经过干燥后,得到符合要求的干盐。母液则被送入单效蒸发系统进行母液干化处理。假定单效蒸发所产生杂盐的含湿率为 5%,且单效蒸发消耗的蒸汽量为蒸发量的 1.1 倍,可计算出最终的杂盐产量与单效蒸发操作的蒸汽耗量。

2 结果与讨论

2.1 产品盐量与杂盐量

由表 1 可知,本项目所处理母液的总溶质质量分数为 26.6%,稀释浓度范围为 5%~15%。图 3 为总回收率与稀释溶液浓度的关系曲线,图 4 为杂盐产率与稀释溶液浓度关系。从图中可以看出,稀释溶液浓度越低,总回收率越高,杂盐产率越低。由此可知,在操作压力一定的情况下,纳滤膜对 2 价离子的截留能力随着稀释浓度的升高而显著降低。稀释浓度过高时,为了获得对 2 价离子理想的截留效果,需要提高操作压力,并使用能够耐受更高压力的纳滤膜。这样会增大纳滤-反渗透操作单元的设备投资与电耗,并且会增大操作的不稳定性。为了减少企业最终外排的杂盐量,要在处理母液的过程中尽可能增大对母液的稀释倍数。

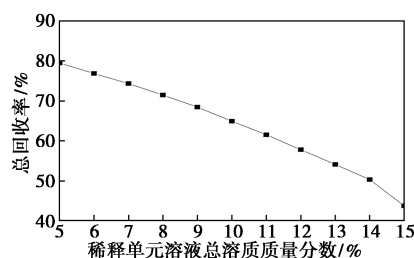


图 3 总回收率与稀释溶液总溶质质量分数关系

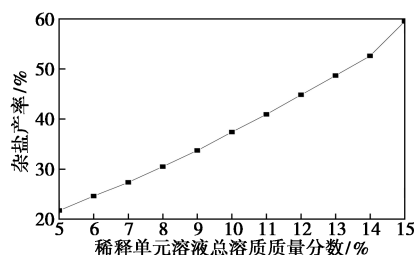


图 4 杂盐产率与稀释溶液总溶质质量分数关系

2.2 电耗

整个工艺中的最主要耗电设备为纳滤单元中的高压泵与循环增压泵、反渗透单元的高压泵与循环增压泵,和 MVR 单元中的蒸汽压缩机。如图 5 所示,随着稀释溶液浓度的增加,整个工艺的总电耗量不断下降。产生这一现象的原因是:在纳滤膜操作压力不变且膜通量不变的情况下,随着稀释溶液浓

度的提高,纳滤膜的产水率不断下降,所需的膜支数也不断下降,导致循环增压泵选型流量下降,进而导致纳滤单元电耗下降;在纳滤膜操作压力不变的情况下,随着稀释溶液浓度的提高,纳滤膜对 2 价离子的截留效果不断下降,导致纳滤单元对硫酸根与氯离子的分离效率不断下降,进入 MVR 单元的溶液组成越来越接近硫酸钠与氯化钠的共饱和母液。在这种条件下,为了获得符合要求的产品盐,稀释单元稀释程度越低,MVR 单元外排母液量越多,蒸发室内的蒸发量越小,MVR 压缩机的进气量越少,从而导致 MVR 压缩机选型流量越小,MVR 单元耗电量越低。

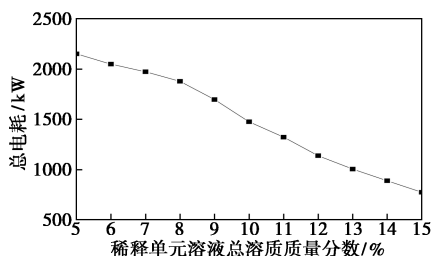


图 5 总电耗与稀释溶液总溶质质量分数关系

2.3 蒸汽耗量

在本工艺中,蒸汽的消耗主要集中在单效蒸发工段。MVR 单元的外排母液在单效蒸发工段中被蒸发结晶为杂盐,热源为 120℃ 的饱和蒸汽。外排母液的总溶质质量分数维持在 26.6%,实际蒸发量与 MVR 单元的外排母液量呈正比。随着稀释单元溶液浓度的提高,纳滤单元对硫酸根与氯离子的分离效率逐渐降低。为了保证产品盐质量,MVR 单元产生的外排母液量越来越大,导致单效蒸发单元的热负荷随之增大,具体表现就是总蒸汽耗量随稀释单元完成液浓度的增加而增加。总蒸汽耗量与稀释溶液总溶质质量分数关系见图 6。

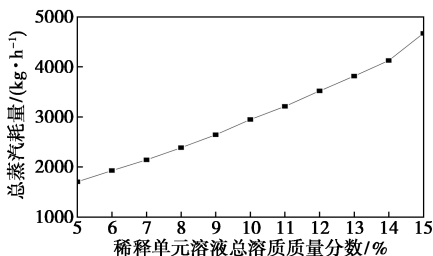


图 6 总蒸汽耗量与稀释溶液总溶质质量分数关系

2.4 年运行成本

在工艺的实际运行中,运行成本主要由电费、蒸汽费与杂盐外运处置费组成。参考全国大部分地区

的收费情况,本文将电费、蒸汽费与杂盐外运处置费定义为表 2 中的数据。结合图 4~图 6,可得如图 7 所示的本工艺的年运行成本与稀释溶液浓度关系。从图中可以看出,随着稀释溶液浓度的增加,工艺的总运行成本显著增加。这主要是因为杂盐的外运处置费很高。目前全国范围内,由于杂盐无法像生活垃圾、污泥等废物通过焚烧实现显著的减量化,填埋场对杂盐的外运处置费用在 3 000~8 000 元/t 范围内波动,属于较高价位。因此,在高盐废水零排放等涉及到杂盐外运处置的工艺中,应尽可能减少杂盐的产生量。在本工艺中,可以通过增大稀释单元的稀释倍数来实现外运处置杂盐的减量化。

表 2 运行成本分项单价

项目	单价
电费/(元·kWh ⁻¹)	0.5
蒸汽费/(元·t ⁻¹)	200
杂盐外运处置费/(元·t ⁻¹)	3000

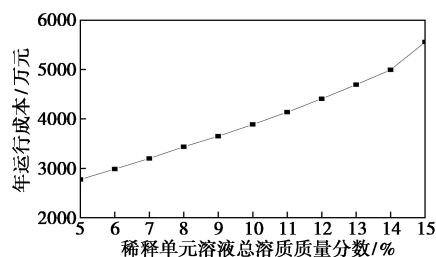


图 7 年运行成本与稀释溶液总溶质质量分数关系

3 结论

提出了一种“稀释”、“纳滤”、“反渗透”与“蒸发结晶”相结合的氯化钠、硫酸钠共饱和母液的处理工艺,建立了理论计算模型,并通过改变溶液的稀释浓度来讨论其工艺结果。

分析结果表明,氯化钠、硫酸钠共饱和母液被稀释倍数越高,纳滤膜对 2 价离子的截留效率越高,产品盐回收率越高,外排的杂盐量越少,总运行成本越低。因此,在氯化钠、硫酸钠共饱和母液资源化处理过程中,应在设备投资许可的情况下,对氯化钠、硫酸钠共饱和母液进行尽可能大倍数的稀释,以实现杂盐的减量化。

参考文献

- [1] 刘慧.工业危废高温无害化焚烧处理设备设计开发与研究[D].马鞍山:安徽工业大学,2018.

(下转第 240 页)

水中 Cl^- 和重金属离子浓度低、 SO_4^{2-} 浓度较高,作为补水回用至湿法脱硫系统。中试系统连续运行期间,浓缩减量工艺吨水处理平均电耗为 11.0 kWh,平均处理成本为 4.4 元/t。应用该工艺不仅减小了末端废水处理量,也减少了综合处理成本,优化后的燃煤电厂废水“零排放”工艺吨水处理成本由 19.7 元下降至 9.0 元。不仅如此,该系统的投运回用了大量废水并减少了燃煤电厂取用水量,增加了湿法脱硫系统经济性副产物脱硫石膏的产量,完善并优化了燃煤电厂全厂废水“零排放”工艺。

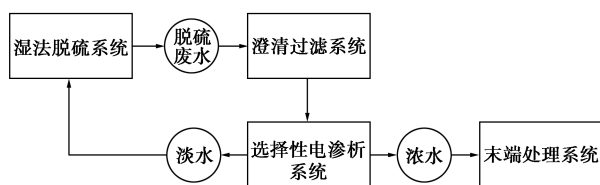


图 2 基于选择性电渗析技术的脱硫废水浓缩减量工艺

3 结论与建议

(1) 以选择性电渗析技术为核心的脱硫废水浓缩中试系统能够用于燃煤电厂脱硫废水减量处理,有效减少 70%~80% 的末端废水量,制得的淡水产水可回用至湿法脱硫系统。

(2) 电渗析极板电流密度的增大能够有效提高浓缩效率,中试系统在 40 A/m^2 电流密度下 Cl^- 迁移速率可达 0.70 kg/h 。一定范围内的进水水质变化不会显著影响离子迁移效率(电流效率保持在 $0.796\sim 0.808$ 范围内),但会影响产水水质。降低淡水产水量能够保证淡水产水较低盐浓度,控制浓水产水量时需统筹考虑浓缩效果、离子迁移效率和结垢情况。

(3) 中试系统连续运行 6 个月,脱硫废水浓缩效果稳定,电渗析膜堆未发生结垢和污堵。

(4) 中试系统浓缩处理得到总水量 20%~30% 的浓水产水进入末端干化系统,处理得到总水量 70%~80% 的淡水产水作为补水回用至湿法脱硫系

统。在燃煤电厂废水“零排放”工艺中,使脱硫废水吨水处理成本由 19.7 元下降至 9.0 元,提高水利用率的同时也有较好的经济性。

参考文献

- [1] Ye Xinglian, An Xizhong, Zhang Hao, *et al.* Process simulation on atomization and evaporation of desulfurization wastewater and its application[J]. Powder Technology, 2021, 389: 178-188.
- [2] Zhang Xinmiao, Zhang Chenlin, Meng Fanning, *et al.* Near-zero liquid discharge of desulfurization wastewater by electrodialysis-reverse osmosis hybrid system[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 40: 101962.
- [3] 赵飞,石中喜,张净瑞,等.适应水质波动性的燃煤电厂脱硫废水软化工艺研究[J].工业水处理,2021,41(4):97-101.
- [4] 蒋路漫,周振,田小测,等.电厂烟气脱硫废水零排放工艺中试研究[J].热力发电,2019,48(1):103-109.
- [5] 卢剑,李亚娟,许臻,等.海水直流冷却电厂烟气脱硫废水处理工艺的研究[J].中国电力,2018,51(11):179-184.
- [6] 熊日华.常温结晶分盐零排放脱硫废水处理技术[J].水处理技术,2019,45(6):10-14.
- [7] 晋银佳,刘泽宇,尤良洲,等.RESALT 技术在燃煤电厂脱硫废水浓缩处理中的应用[J].中国电力,2019,52(7):154-160.
- [8] 刘海洋,江澄宇,谷小兵,等.燃煤电厂湿法脱硫废水零排放处理技术进展[J].环境工程,2016,34(4):33-36,41.
- [9] 胡承志,刘会娟,曲久辉.电化学水处理技术研究进展[J].环境工程学报,2018,12(3):677-696.
- [10] 韦锋涛,贾铭椿,王晓伟,等.高含盐废水浓缩处理技术研究进展[J].现代化工,2019,39(9):21-25.
- [11] 杨露,祝海涛,吴雅琴,等.电渗析用于高含盐葡萄糖溶液的脱盐处理[J].水处理技术,2021,47(5):47-51,56.
- [12] 苏慧超,张田明,吴云奇,等.电渗析-超滤耦合技术研究进展[J].化工进展,2020,39(S2):1-7.
- [13] 周明飞,连坤宙,王璟,等.电渗析技术处理脱硫废水的效果分析[J].中国给水排水,2020,36(21):80-86.
- [14] Yang Ye, Sun Yuzhu, Song Xingfu, *et al.* Separation of mono- and di-valent ions from seawater reverse osmosis brine using selective electrodialysis[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28(15): 18754-18767.
- [15] Ying Jiadi, Luo Mengjie, Jin Yan, *et al.* Selective separation of lithium from high Mg/Li ratio brine using single-stage and multi-stage selective electrodialysis processes[J]. Desalination, 2020, 492: 114621.
- [16] 张涛.基于单价离子交换膜浓海水处理工艺优化研究[D].天津:河北工业大学,2015.
- [17] 孙小寒,苏成龙,王建友.离子选择性电渗析处理海水淡化浓海水[J].水处理技术,2015,41(11):86-91. ■

(上接第 235 页)

- [2] 陈齐新,魏佳.工业废盐资源化利用典型工艺及前景分析[J].节能与环保,2021,(6):78-80.
- [3] 郭小玲.工业废盐处理综述[J].江西化工,2021,37(1):1-3.
- [4] 陆王琳.废轮胎回转窑热解油油品分析及加氢精制研究[D].杭州:浙江大学,2007.
- [5] 李新禹.城市生活垃圾热解设备与特性的研究[D].天津:天津大学,2007.

- [6] 曹敏,付国燕,刘苏宁,等.含 COD 高盐废水冷冻脱硝-蒸发浓缩技术的开发研究[J].中国有色冶金,2021,50(3):85-90.
- [7] 万雅曼.硫酸蒸发结晶的工艺研究与优化[D].上海:华东理工大学,2014.
- [8] 王进.机械蒸汽再压缩蒸发结晶系统的模拟与性能分析[D].包头:内蒙古科技大学,2019.
- [9] 石冰.硫酸铵法制备硫酸钾过程研究-硫酸钾精制与低能耗母液蒸发结晶模拟[D].上海:华东理工大学,2019. ■