

# Comparison of Sulfate Removal Technology by Ion Membrane Method

Yong Cheng Wei Chen Deyin Kong

Hubei Yihua Group Co., Ltd., Yichang, Hubei, 443000, China

## Abstract

This paper introduces the comparison between “nanofiltration membrane denitration technology and traditional barium salt denitration technology”. On the premise of ensuring that the caustic soda ion-exchange membrane is saturated with the sulfate content of brine, there is no need to add high toxic agent. Using physical nanofiltration membrane denitration technology can achieve closed-circuit circulation of brine, zero discharge of waste liquid and improve the utilization rate of brine. The device not only produces social environmental protection benefits, but also creates economic benefits for the enterprise.

## Keywords

caustic soda; ion membrane; flake caustic soda; chlorate decomposition

# 离子膜法硫酸根去除技术对比

程勇 陈威 孔德印

湖北宜化集团有限责任公司, 中国·湖北 宜昌 443000

## 摘要

论文介绍了“纳滤膜法脱硝技术与传统钡盐法脱硝技术”进行对比, 在确保烧碱离子膜饱和盐水硫酸根含量的前提下, 无需投加高毒药剂, 采用物理方法纳滤膜脱硝技术, 可做到盐水达到闭路循环, 无废液零排放, 提高盐水利用率。装置产生了社会环保效益, 而且给企业创造了经济效益。

## 关键词

烧碱; 离子膜; 片碱; 氯酸盐分解

## 1 引言

氯碱工业电解装置对进入电解槽的饱和盐水质量要求比较高, 如果盐水中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量高, 则会生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  沉积在离子膜中, 使电解效率下降,  $\text{SO}_4^{2-}$  还会阻碍  $\text{Cl}^-$  放电, 促使  $\text{OH}^-$  放电, 产生  $\text{O}_2$ , 氯中含  $\text{O}_2$  量增加, 氯气纯度降低,  $\text{O}_2$  还会腐蚀阳极。浓度容易受氯酸盐浓度的协同影响, 当氯酸盐浓度较高 (超过  $30\text{g/L}$ ) 时, 易造成阳极液浓度偏低, 水迁移量变大, 离子膜起泡。精盐水中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度要控制在  $4\sim 7\text{g/L}$ 。精盐水中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度既是个生产指标也是个安全指标。

## 2 $\text{SO}_4^{2-}$ 的去除方法

### 2.1 钙盐法

根据盐水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量, 往盐水中加入  $30\%\sim 35\%\text{CaCl}_2$  的水溶液, 面生成沉淀, 在盐水中  $\text{CaSO}_4$ , 有一小部分

溶解, 需用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 处理生成  $\text{CaCO}_3$ , 沉淀而除去, 同时又生成一小部分的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 钙盐法不能完全除去  $\text{SO}_4^{2-}$ , 但可使  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度降低到能满足生产使用。

### 2.2 钡盐法

盐水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{BaCl}_2$  或  $\text{BaCO}_3$ , 反应生成  $\text{BaSO}_4$  沉淀而除去,  $\text{BaSO}_4$  沉淀在盐水中的沉淀速度比  $\text{CaCO}_3$  还慢, 若是使用略微过量的  $\text{NaOH}$  与  $\text{M}^{2+}$  反应时, 生成的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  会包围细微的  $\text{BaSO}_4$  品粒成为较大的粒团。其沉降速度约比单独沉降  $\text{BaSO}_4$  时快 10 倍。

但过量的  $\text{BaCl}_2$ , 其钡离子在电解槽内与电解产物  $\text{NaOH}$  反应, 生成  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  沉淀而堵塞隔膜或离子膜。因钡离子对离子膜的危害程度比硫酸根离子的危害更大, 根据同离子效应的原理, 一般使用钡盐法除  $\text{SO}_4^{2-}$  时, 精制盐水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量可控制在  $8\text{g/L}$  以下, 而不必太低。

### 2.3 冷冻法

冷冻法是利用  $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 在水中的溶解度随温度的不同而不同的原理进行分离的。由于  $\text{NaCl}$  溶解度随温度变化不大,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 溶解度随温度变化较大, 把盐水温度由  $50^\circ\text{C}$  冷却到  $-10^\circ\text{C}$ , 此时  $\text{SO}_4^{2-}$  会以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的水合结晶物

【作者简介】程勇 (1970-), 男, 中国湖北武汉人, 工程师, 从事氯碱工艺、污水处理等方面的研究。

形式大量析出。

析出的结晶浆料，经过进一步的沉降、离心分离。再溶解、蒸发、干燥等多道工序制得元明粉。冷冻法适用于  $\text{SO}_4^{2-}$  含量为 20g/L 以上的盐水。

## 2.4 纳滤膜法

纳滤膜法利用了盐水在膜两侧压差的推动下，进行分子级选择透过的特性。通常纳滤膜在一定的条件下对 2 价及高价离子具有较高的截留率，但 1 价离子可以全部通过，因此对粗盐水中的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  截留率可以达到 99%，形成浓硝盐水，然后对浓硝盐水进行处理，从而达到去除  $\text{SO}_4^{2-}$  的目的。

## 3 纳滤膜法脱硝工艺原理

### 3.1 膜法脱硝反应原理

纳滤膜法脱硝工艺主要分为三个单元：预处理单元、膜分离单元、冷冻单元。

- ①淡盐水中设计  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  含量为 8.0g/L。
- ②游离氯的检测采用本规程分析法国标 DPD 法。
- ③淡盐水的 PH 值采用过 NaOH 量表示为 0.15~0.2g/L 控制值。

#### 3.1.1 淡盐水处理原理

脱氯淡盐水从界区外进入淡盐水中槽。在进淡盐水中槽前的管道内加入 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  稀溶液，将淡盐水中游离氯含量降至零。然后通过淡盐水输送泵送入淡盐水冷冷却器 I 与淡盐水冷冷却器 II，通过两个换热器将盐水冷却至 35℃。在泵的入口加入 4% HCl 稀溶液，将 pH 值控制在 6.2 左右，淡盐水冷冷却器 I 出口降温至 55℃ 以下，淡盐水冷冷却器 II 出口冷却至 35℃。换热后的盐水加入 4% HCl 稀溶液，将 pH 值精确控制在  $6.2 \pm 0.5$ 。调节 pH 后的盐水送入管道过滤器去除机械颗粒，最后进入原料盐水高位槽。

#### 3.1.2 纳滤膜过滤原理

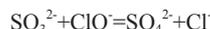
原料盐水泵将原料盐水高位槽内的原料盐水输送至保安过滤器后再进入高压泵，高压泵将原料盐水加压并输送到循环泵的进口管线上，循环泵将原料盐水输送到过滤膜管。从过滤膜渗透出来的回收盐水进入回收盐水箱，用回收盐水输送泵输送到淡盐水冷冷却器 I 与界外来的淡盐水换热后被送入化盐单元。经过滤膜浓缩后的富硝盐水一部分循环回流到循环泵的进口与高压泵送来的淡盐水混合后再一起进入循环泵；另一部分进入富硝盐水中槽<sup>[1]</sup>。

#### 3.1.3 硫酸钠结晶析出原理

在富硝盐水输送泵进口管道内通过碱高位槽自流加入 10% 氢氧化钠溶液，使富硝盐水呈微碱性（pH=8~9），避免误操作 pH 值过低，造成对冷冻系统设备、管道的腐蚀。富硝盐水输送泵将富硝盐水输送至冷冻单元的预冷器与贫硝盐水进行热交换，在回收了贫硝盐冷水量的同时，将富硝盐水降温到 -18℃ 后进入高效浓缩分离器，富硝盐水在高效浓缩分离器中通过冷冻循环泵在列管换热器中与乙二醇间

接换热循环降温，芒硝在高效浓缩分离器中结晶析出，在沉降区沉降下来，晶浆流至离心机，离心分离得到固体产品十水芒硝，离心母液进入回收母液槽由回收母液泵送回至原兑卤槽循环，而高效浓缩分离器顶部溢流的上清液作为贫硝盐水流至贫硝盐水箱，再通过贫硝盐水泵经预冷器回收冷量后回到膜过滤单元的回收盐水箱与脱硝盐水一起送界区外。

### 3.2 膜法脱硝反应式



## 4 膜法脱硝主要影响因素

- ①淡盐水硫酸根。
- ②高效浓缩分离器温度。
- ③回收盐水。

回收盐水包括膜系统脱硝盐水、冷冻系统贫硝盐水及其他本装置送至一次盐水精制工艺的盐水。下面列出回收盐水质指标是脱硝盐水和冷冻系统贫硝盐水混合。

## 5 膜法脱硝工艺流程

### 5.1 预处理单元工艺流程简述

淡盐水经泵打出后通过加 3% 高纯盐酸控制 pH 值在 5.5~7.5，然后加亚硫酸钠控制电位在 90mV 以内。接着与低温的贫硝盐水、循环水换热，将盐水温度控制在 38℃ 以内。再经过布袋过滤器，除去盐水中 50 目以上的杂质<sup>[2]</sup>。预处理工艺流程如图 1 所示。

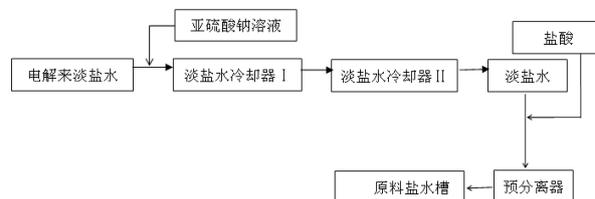


图 1 预处理工艺流程图

### 5.2 膜过滤单元流程简述

经过预处理后的原料盐水通过原料盐水输送泵、高压泵和循环泵输送到膜组件，在一定操作条件下进行膜分离，其中通过膜的渗透液，其  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  大部分被膜截留，作为脱硝盐水送至回收盐水箱，然后送至一次盐水精制工序。而未透过膜的部分原料盐水称作富硝盐水，部分富硝盐水进入膜组件进行循环，另外部分富硝盐水送至冷冻脱硝单元。膜过滤单元流程如图 2 所示。

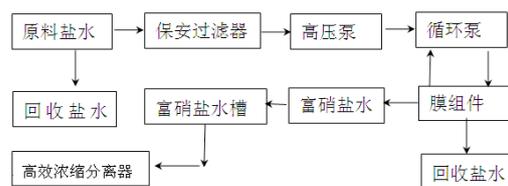


图 2 膜过滤单元流程图

### 5.3 冷冻脱硝单元流程简述

利用硫酸钠的溶解度随温度变化大的特性,通过降温,使硫酸钠以带十个结晶水的形式结晶出来,实现硫酸钠与来自膜分离单元的富硝盐水通过预冷、列管换热、高效浓缩及离心机分离回收得到十水芒硝,而回收的贫硝盐水通过预冷器回收部分冷量后进入回收盐水槽与脱硝淡盐水一起送至界区外。冷冻脱硝单元流程如图 3 所示。

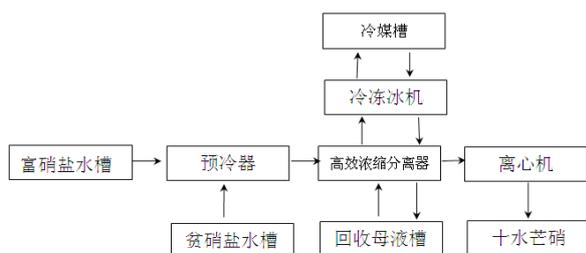


图 3 冷冻脱硝单元流程图

### 6 纳滤膜法脱硝工艺控制要点

①淡盐水冷却器温度控制在 32℃~38℃,温度低,盐水会在膜中结晶,温度高,影响纳滤膜寿命。

②预冷器出口富硝盐水温度控制在 15℃~18℃,温度低,盐水中芒硝会在板换内吸出,温度高,影响高效浓缩分离器中结晶效果。

③高效浓缩分离器温度控制在 0℃~6℃,温度低,结晶较多,会堵塞高效浓缩分离器底部,温度高不利于析出。

④进料淡盐水 ORP < 200mv, 偏高导致进膜盐水含有总氯。

⑤淡盐水 pH 控制在 5~8, 偏小盐水显酸性, 偏高影响

膜寿命。

### 7 结语

纳滤膜法除硝技术采用物理方法从盐水中分离硫酸钠,该工艺无需投加除硝药剂,无毒无害,无废液排放。

纳滤专用膜优点为:单位体积内有效膜面积较大,水在膜表面流动状态较好,结构紧凑,占地面积小<sup>[1]</sup>。

采用循环工艺,操作弹性大,生产稳定。

浓缩富硝盐水采用冷冻除硝工艺,即使浓缩富硝盐水中的硫酸根以十水芒硝的形式从盐水中分离,可做到盐水达到闭路循环,无废液零排放,提高盐水利用率。

预处理采用化学方法处理游离氯,并有在线仪表检测,避免游离氯直接损伤膜。

采用 PLC 控制系统作为整个系统中心控制系统,同时配以优质流量、温度、液位等信号测量输送元件,以及高质量的电气元件。系统运行过程中含有逻辑控制、工艺参数的检测、显示等功能。协调前后工艺流程,确保整个膜系统在任何时候均保持稳定运行状态。

纳滤膜法脱硝装置运行稳定运行、自动化程度高、技术成熟可靠、操作简单,从环保效益和经济效益角度来看是值得推广使用的。

### 参考文献

- [1] 刘东升,范红波.加强汞污染防治促进电石法聚氯乙烯行业健康发展[J].中国氯碱,2011(4):112-113.
- [2] 黄鸣荣,高国玉,何晓弟.含汞废水处理方法的研究[J].化工设计,2010(6):33-35.
- [3] 戴树佳.水环境化学[M].2版.北京:高等教育出版社,2010.