



碳中和背景下高盐废水中盐分的高效分离和资源化

孙小淇¹, 郝泽伟¹, 陈家斌¹, 周雪飞¹,
张新妙², 陈业钢³, 王雷⁴, 张亚雷¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013; 3. 上海东硕环保科技股份有限公司, 上海 200233; 4. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

[摘要] 随着我国工业化进程的加快, 高盐废水的排放量也与日俱增。在双碳背景下, 高盐废水的资源化不仅要求对水资源进行利用, 还要求对废水中的盐分(主要是 NaCl 和 Na₂SO₄)进行分离和资源化利用。系统归纳了高盐废水处理中的几种混盐分离技术, 包括传统的变温结晶分盐和纳滤分盐, 以及近年来研究人员广泛关注的选择性电渗析法(SED)分盐、电容脱盐法(CDI)分盐等电化学方法, 以期在实际生产过程中选取适宜的高盐废水资源化手段提供一定借鉴。分析表明, 传统方法具有低成本、技术成熟的优点, 但也存在高能耗、膜污染等弊端; 电化学方法是很有前景的混盐分离手段, 但还需要开发高性能的离子交换膜和电极等电化学材料, 才能进行大规模的工业化应用。对分离后得到的 NaCl 和 Na₂SO₄ 的资源回用途径进行了详细介绍, 指出 Na₂SO₄ 的资源化利用是重点和难点, 需要将其转化为 K₂SO₄ 等其他产品以提高其经济价值。

[关键词] 高盐废水; 分盐; 资源化利用; 氯化钠; 硫酸钠

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)02-0014-09

Efficient separation and resource of salts in highly saline wastewater in the context of carbon neutrality

SUN Xiaoqi¹, HAO Zewei¹, CHEN Jiabin¹, ZHOU Xuefei¹, ZHANG Xinmiao²,
CHEN Yegang³, WANG Lei⁴, ZHANG Yalei¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China; 3. Shanghai Denovo Environment Protection Co., Ltd., Shanghai 200233, China; 4. Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: With the accelerated industrialization in China, the discharge of highly saline wastewater is increasing day by day. In the background of carbon peak and neutrality, the resourcization of highly saline wastewater requires not only the utilization of water resources, but also the separation and resourcization of salts (mainly sodium chloride and sodium sulfate) in wastewater. Several mixed salt separation techniques in highly saline wastewater treatment, including the traditional variable temperature crystallization salt separation and nanofiltration salt separation were systematically summarized, as well as electrochemical methods such as selectrodialysis (SED) and capacitive deionization (CDI), which had received wide attention from researchers in recent years. This review was expected to provide some implications for the selection of suitable means of resource recovery of highly saline wastewater in the actual production process. The analysis showed that traditional methods had the advantages of low cost and mature technology, but they also had the disadvantages of high energy consumption and membrane pollution. Electrochemical method was a promising means of salt separation, but it still needed to develop high-performance ion exchange membranes and electrodes and other electrochemical materials for large-scale industrial application. The resource

[基金项目] 国家重点研发计划课题(2021YFC2102203)

reuse pathways of sodium chloride and sodium sulfate obtained after separation were also described in detail. It was pointed out that the focus and difficulty of salt resource utilization was the reuse of sodium sulfate, which needed to be converted into other products such as potassium sulfate to increase the economic value.

Key words: highly saline wastewater; salt separation; resource utilization; sodium chloride; sodium sulfate

高盐废水一般指总盐的质量分数在1%以上的废水,往往还含有质量分数不低于3.5%的总溶解性固体物(TDS)、有机污染物以及重金属等有害物质。高盐废水的主要来源有石油和天然气加工废水、膜或电渗析设备的浓缩废水,以及印染、造纸和化工等领域的工业废水。高盐废水由于成分复杂多变,很难得到妥善处理;而直接排放不仅会引发严重的环境问题,还会造成一些潜在资源的浪费。

为了减少环境影响,高盐废水的“零排放”已成为一种发展趋势。传统的“零排放”技术更多强调的是水的零排放和回收利用,而废水中的盐类往往作为固废,按照国家危险废物管理及处理要求进行焚烧或填埋处置^[1]。然而,随着我国“碳达峰、碳中和”目标的提出,简单的固废处理模式已不能满足发展要求,高盐废水的处理势必要使水和盐都实现“资源化”。将高盐废水中的混合杂盐进行高纯度分离和循环回用将是未来高盐废水资源化的主要发展方向,废盐的再生利用可以实现物质投入的减碳化,减少一次盐生产加工过程中的碳排放,提高资源和能源的利用效率,间接促进“双碳”目标的实现。

笔者对近年来高盐废水的混盐分离技术和盐分资源化利用技术进行了归纳和总结,分析了各类处理工艺的优缺点和应用场景,并提出了一些新型的资源化处理思路,同时也展望了未来高盐废水资源化技术的发展方向。

1 分盐工艺

在进行资源化处理之前,往往需要对高盐废水进行预处理,去除废水中的硅、硬度和有机物等物质^[2-4],以保证后续工艺的稳定运行。

分盐阶段需将高盐废水中的混合杂盐以单质盐的形式分离出来。高盐废水中 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的含量远高于其他无机盐离子,在分盐阶段可以从高盐废水中分离出大量的氯化钠(NaCl)和硫酸钠(Na_2SO_4),资源化利用阶段主要也是对这2种单质盐进行回收和再利用。高盐废水的资源化利用流程见图1。

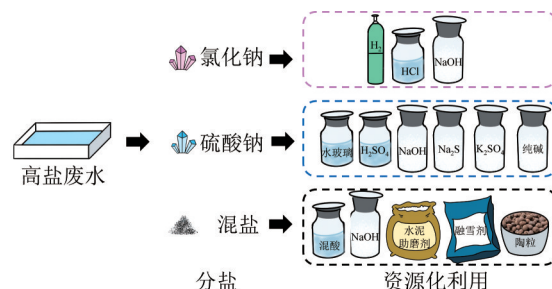


图1 高盐废水的资源化利用

Fig. 1 Resource utilization of highly saline wastewater

目前应用最广泛的分盐工艺是变温结晶分盐和纳滤分盐。选择性电渗析法(SED)分盐和电容脱盐法(CDI)分盐等电化学方法是混盐分离的新途径,对高盐废水的资源化利用具有重要意义。

1.1 变温结晶分盐

变温结晶分盐是最早期的高盐废水处理工艺,借鉴了盐化工“盐硝联产”的思路^[5],根据 NaCl 和 Na_2SO_4 在水中的溶解度随温度改变而呈现不同变化趋势的特点(NaCl 的溶解度随温度的升高缓慢升高,而 Na_2SO_4 的溶解度随温度的升高先升高后降低)^[6],将2种盐分离开来。变温结晶分盐有2种形式,一是热蒸发法($50\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$),二是冷热结合法($0\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$)。热蒸发法通过控制蒸发温度及浓缩倍数来实现分盐^[7],先高温析出 Na_2SO_4 ,再蒸发析出 NaCl ,蒸发终点可以根据三元水盐体系($\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$)的相平衡关系^[8-9]确定。而冷热结合法是先低温析出 Na_2SO_4 ,再蒸发析出 NaCl ,此方法中 Na_2SO_4 以芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)的形式析出,芒硝可以再进行熔融结晶转化成元明粉(无水 Na_2SO_4)的形式。

在实际应用中,应根据废水中的盐硝比和有机物含量来制定恰当的工艺方法。内蒙古中煤远兴能源化工有限公司在综合水处理项目中采用了“预处理+膜浓缩+热蒸发法分盐”工艺,高盐废水的进水规模为 $4\,800\text{ m}^3/\text{d}$,经过臭氧催化氧化、膜生物反应器(MBR)等工艺预处理后,在电驱动膜装置、MVR降膜蒸发器等装置中浓缩,最后进入蒸发结晶单元分质结晶。热蒸发法分盐不适用于水盐组分波动较大的情况,该公司在高温析出 Na_2SO_4 后增加了一个冷冻结晶($-5\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$)的步骤,此步骤会进一步增大盐

硝比,以适应高盐废水的水质水量波动^[10]。产品水达到初级再生水水质标准后回用,产量为4 560 m³/d;产品盐 Na₂SO₄纯度达到99.0%以上,产量为280.8 t/d;NaCl纯度达到98.5%以上,产量为19.44 t/d。

1.2 纳滤分盐

随着膜分离技术的发展,纳滤(NF)分盐技术已成为高盐废水零排放项目的主流手段,用于实现一价盐 NaCl与二价盐 Na₂SO₄的高效分离^[11]。纳滤膜是一种孔径约为1~2 nm的功能性半透膜,允许某些低分子质量的溶质或者低价离子通过,对大分子物质或二价及多价离子具有截留作用^[12],截留率高达90%~99%^[13]。对于二元盐溶液,膜对SO₄²⁻的截留率稍高,对Cl⁻的截留率很低;当Na₂SO₄浓度较高时,膜对Cl⁻的截留率甚至为负。浓盐水通过纳滤膜后,纳滤产水中主要含有NaCl,纳滤浓水中主要含有Na₂SO₄。对纳滤产水和浓水分别进行结晶处理,可以得到NaCl和Na₂SO₄单质盐^[14]。共晶冷冻结晶(EFC)^[15]是一种新型结晶方法,该方法的原理是当溶液缓慢冷却到共晶点时,冰开始形成并上升到表面,盐在剩余溶液中开始结晶,冰和盐由于密度差异而分离,从而实现水和盐的同时回收。其中共晶温度是指水-盐混合物的最低熔化温度,不同水-盐溶液的共晶点不同,这意味着混盐可以在不同的共晶

温度下从水中顺序分离,但是混盐的共晶分离方法还停留在理论研究阶段。

纳滤分盐的核心部件是纳滤膜,在运行过程中,当水盐体系组分波动较大时,纳滤膜对2种盐的分离效果几乎不受影响^[16-17],但产水通量可能会产生波动。在运行过程中,Cl⁻质量浓度的升高(1 000~7 000 mg/L)对产水通量影响不大;SO₄²⁻质量浓度的升高(1 000~7 000 mg/L)会使产水通量逐渐下降,需要提高膜系统的运行压力^[18]。为了防止盐浓度过高在膜表面结晶,有时需要进行补水;同时膜污染会导致膜的截留效率大大降低,需要定期对纳滤膜进行清洗,因此纳滤分盐的运行成本较高,一般在需要回收高品质的NaCl时才选择此方法^[19]。某火电厂末端废水处理工程中就以纳滤分盐为核心步骤,采用了“预处理+膜浓缩+纳滤分盐+螺旋式反渗透+蒸发结晶”的处理工艺,高盐废水的进水规模为120 m³/h,经过化学软化预处理后,通过膜浓缩减量,并在纳滤单元进行分盐,再进入螺旋式反渗透装置浓缩,最后蒸发结晶得到精制盐;废水经处理后全部回用于循环冷却水补充水,产品盐NaCl纯度达到98.75%^[20]。

纳滤分盐和变温结晶分盐是目前市场上技术最成熟、应用最广泛的2种分盐工艺,这2种工艺的比较见表1。

表1 纳滤分盐工艺和变温结晶工艺的比较

Table 1 Comparison of nanofiltration salt separation process and variable temperature crystallization process

工艺名称	成本	NaCl 纯度/%	Na ₂ SO ₄ 纯度/%	优点	缺点	参考文献
纳滤分盐工艺	较高	96.8~99.7	95.0~99.0	分盐效果稳定	投资和运行成本高,纳滤膜易污染结垢	[21-24]
变温结晶工艺	热蒸发法	较低	97.5~99.0	运行可靠稳定	占地大,能耗高	[7,9,25-26]
	冷热结合法	较高	98.0~99.0	工艺路线简单	设备体量大,维护成本高	[6,9-10,25]

由表1可知,纳滤分盐对膜性能的要求较高,可以通过开发新型抗污染膜,如引入金属-有机框架(MOF)材料制备复合膜,在不降低膜选择性的条件下提高膜的抗污染性能^[27]。变温结晶分盐的能耗很高,在当前双碳背景下不具有普适性,需要改进现有技术手段或开发其他绿色低碳技术,以降低碳排放量。

1.3 电化学法分盐

电化学法是一种新型分盐方法,主要包括选择性电渗析法(SED)分盐和电容脱盐法(CDI)分盐。

1.3.1 SED分盐

SED在常规电渗析(CED)基础上将常规离子交换膜换成了单价选择性离子交换膜(MSIEM),该技术在

电场作用下通过离子与膜的亲和力以及迁移速度的差异对不同价态的离子进行选择性分离^[28],Cl⁻通过MSIEM进入浓缩室,SO₄²⁻被截留在脱盐室中^[29]。SED分盐的原理见图2^[26]。

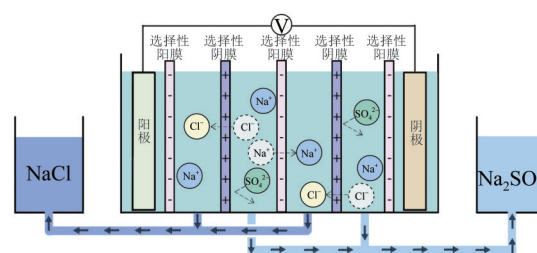


图2 选择性电渗析法分盐原理

Fig. 2 Principle of salt separation by electrodialysis technology

有研究表明,当原料室的总离子质量浓度低于 20 g/L 时,系统的能耗较低;增大淡室流量时,由于水化能较低,Cl⁻的迁移量更大,但超过某值后会导致 SO₄²⁻泄漏率增加;增大电流密度会提高分离因子和离子迁移速率,但同时也会增加能耗;提高料液温度可以减小离子与水之间的水化作用,降低黏度,提升迁移速率,但超过某值后会由于膜的胀溶性导致分离效果变差^[30-31]。因此,需要通过实验综合评定最佳操作条件,同时尽量避免原料室中的水发生解离。SED 可以实现单价盐与二价盐的选择性分离和浓缩,但不能进一步解决被困在淡室中的二价离子的提取和利用问题。而混合选择性电渗析法(HSED)可以在对原水进行淡化的同时分别回收一、二价离子,为混合盐的精细利用提供了技术途径^[32]。在 SED 膜堆中嵌入双极膜形成双极膜选择性电渗析(BMSED)装置,可以直接利用一价盐制酸碱,但此研究仍处于实验室阶段,未来还需对二价离子的泄漏率和结垢风险做进一步评估^[33]。

1.3.2 CDI脱盐

CDI 分盐需要选择合适的电极材料^[34-35],例如用铋电极作正极^[36-37]、活性炭(AC)作负极的 CDI-Bi-AC 系统。铋电极只对 Cl⁻表现出电化学活性,对 SO₄²⁻表现出电化学惰性,因此可以实现二者的选择性分离^[38]。在电场作用下,盐溶液中的 Cl⁻和部分 Na⁺被分别储存在正极和负极的电极材料中,CDI 装置的出水中得到 Na₂SO₄ 溶液;当电极材料的储存容量达到饱和时,通过短路或施加反向电场的方式可以使 Na⁺和 Cl⁻返回水中,电极再生过程的出水中得到 NaCl 溶液,再生后的电极进入下一个分盐循环。CDI 分盐的原理见图 3^[39]。

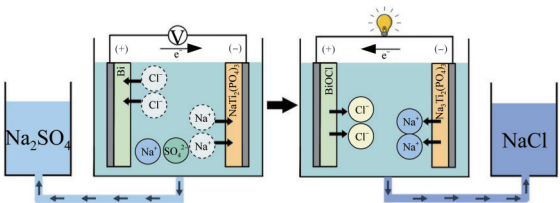


图3 电容脱盐法原理

Fig. 3 Principle of capacitive deionization

适当增加充电电压可以提高脱盐容量和电荷效率,但电压超过 1.2 V 后会加剧水的解离、碳电极氧化等寄生反应,随之电荷效率下降,电极的循环稳定性变差;适当增加料液流速可以提升离子的迁移速

率,但流速过高可能会冲击固定电极,导致材料脱落,造成脱盐容量下降^[38]。在 CDI 的基础上,将一对阴阳离子交换膜负载在 2 个电极前形成膜辅助电容脱盐(MCDI)装置,可以保护电极,增强电极的循环稳定性;还可将阴离子交换膜单独负载到电极前形成非对称型膜电容脱盐装置(AMCDI-AEM),以保护阳极、改善脱盐性能及降低成本;采用法拉第电极材料代替一端传统电极的方式被称为混合电容脱盐法(HCDI),其也可以选择性脱除 Cl⁻,且脱盐能力很高^[40]。

2 种电化学法的改进工艺见表 2。

表2 电化学法分盐的改进工艺

Table 2 Improved process of electrochemical salt separation		
基础工艺	改进工艺	改进优点
SED	HSED	在对原水进行淡化的同时分别回收一、二价离子
	BMSED	可同步实现分盐和酸碱制备
CDI	MCDI	保护电极,增强电极的循环稳定性
	AMCDI-AEM	保护阳极,改善脱盐性能,降低成本
	HCDI	提高脱盐能力

这些电化学分盐法还很少进行工业化应用,主要是因为技术不成熟以及缺少应用数据,还需对膜材料和电极材料进行研发和改进,才能满足工业化的要求。SED 在应用中的主要问题是成本较高,需要研发新型高性能的离子交换膜材料,在延长使用寿命的同时降低离子膜的价格;同时还可以考虑将 SED 与其他工艺耦合联用,例如与制 H₂ 和 Cl₂ 的工艺、制酸碱工艺、诱导结晶工艺等联用,这些耦合工艺可以获得附加值较高的产品,在一定程度上弥补 SED 成本高的缺陷。CDI 在应用中的主要问题是电极的循环寿命和脱盐速度不太理想,需要继续开发性能更佳的材料,并对离子捕获机制进行更深入的探究;基于法拉第电极的 CDI 为高盐废水的资源化利用提供了新思路,它的引入可以在一定程度上解决 CDI 脱盐能力低的问题,但其循环寿命和电极稳定性还不能满足生产或商业化的要求。在实际生产过程中,还需结合能耗、成本、安全性和环境影响等要素对 2 种电化学分盐方法进行更深入的研究和评价。

2 资源化利用

高盐废水的资源化利用有 2 种方式,一是对分盐后的 NaCl 和 Na₂SO₄ 分别进行资源化利用,这种方

式可以创造较高的经济价值,但工艺流程较为复杂;二是直接资源化利用,在对高盐废水进行简单的预处理后,直接对废水或母液干化形成的混盐进行资源化利用,工艺流程简单高效。回收和资源化利用的盐需符合《工业盐》(GB/T 5462—2015)、《工业无水硫酸钠》(GB/T 6009—2014)、《工业氯化钙》(GB/T 7118—2008)、《工业氯化钾》(GB/T 26250—2021)等相关工业盐标准。

2.1 NaCl的资源化利用

NaCl的资源化利用方法主要包括离子膜法和双极膜电渗析法,其中离子膜法对NaCl的纯度要求较高。在实际应用中,可以根据NaCl的纯度来选择合适的资源化利用方法。

2.1.1 离子膜法制烧碱

在将分盐处理后得到的NaCl用于离子膜烧碱工艺^[41]时,盐水在阳极室中由于电流的作用分解产生 Cl_2 和淡水;阴极室中产生 H_2 , Na^+ 在电场作用下通过离子膜向阴极室迁移,和 OH^- 结合生成NaOH。

离子膜烧碱工艺制得的液体碱质量分数不低于30%, H_2 和 Cl_2 的纯度不低于99%, H_2 还可以作为清洁能源实现“碳减排”。此工艺的优点是占地面积小、能耗较低、附加值高,但对NaCl的纯度要求很高,需符合《离子膜烧碱用盐》(QB/T 5270—2018)的要求,超过指标要求的金属离子杂质会和 OH^- 反应,生成氢氧化物堵塞离子膜;氨氮离子还会给电解带来毒害和爆炸风险。

2.1.2 双极膜电渗析法制酸碱

双极膜电渗析法(BMED)可以将盐转化为碱和酸,且不会对水系统造成二次污染,为工业应用提供了潜在的经济和环境效益^[42-43]。双极膜是一种复合膜,由阴、阳离子交换层和具有亲水作用的中间层组成,在反向电位偏压下可以在界面上将溶剂水拆分为 H^+ 和 OH^- ^[44]。

双极膜电渗析法能够以NaCl为原料制备NaOH和HCl^[45-46],北京某环保公司用双极膜电渗析法处理质量分数为10%的NaCl溶液制酸碱,产酸的质量分数约5%,产碱的质量分数约6%。该工艺的堆叠成本和外围设备成本较高^[47],运行经验不足,制备的酸碱浓度较低;但是此方法可以用较低的能耗生产出附加值较高的酸和碱,与“双碳”目标提出的节能减排要求相契合,是一种很有前途的高盐废水资

源化途径。

2.2 Na_2SO_4 的资源化利用

盐分资源化利用的重点和难点在于 Na_2SO_4 的资源化,因为分离和回收盐的成本很高,而 Na_2SO_4 的经济价值很低。对此可以利用双极膜电渗析法制酸碱,或将 Na_2SO_4 转化为其他产品,以提高产品的经济价值。

2.2.1 双极膜电渗析法制酸碱

与NaCl的双极膜电渗析原理相似,以 Na_2SO_4 为原料可以制备NaOH和 H_2SO_4 ^[48]。利用双极膜电渗析法处理纺织业产生的 Na_2SO_4 高盐废水,生成的NaOH和 H_2SO_4 均可回用于纺织生产工艺^[49]。双极膜电渗析与单膜电解的耦合工艺还可以提高制备酸碱的电流效率,降低能耗,提高产品收益^[50]。

2.2.2 转化成其他产品

为了提高资源化产品的经济价值,可以尝试将 Na_2SO_4 转化为 K_2SO_4 、 Na_2S 、水玻璃等物质。 Na_2SO_4 可以通过两步转化法制备 K_2SO_4 ;或者通过煤还原法、气体还原法和硫化钡法等方法制得 Na_2S ;还可以通过煤矸石酸浸渣-硫酸钠碳热法制备水玻璃。3种转化途径都可以获得更高的经济价值,转化途径和方法见图4。

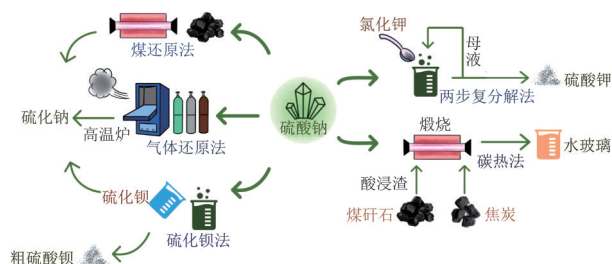


图4 Na_2SO_4 的转化途径

Fig. 4 Transformation pathways of sodium sulfate

转化为 K_2SO_4 的方法是以 Na_2SO_4 和KCl为原料,根据 Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} 四元体系相图,采用两步转化法(复分解法)制备^[51-52]。第一步,向 Na_2SO_4 饱和溶液中加入KCl制备钾芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$),再蒸发一部分水析出NaCl,向蒸发后的母液中加入 Na_2SO_4 得到浓缩母液,母液可回收利用;第二步,以钾芒硝为原料加入KCl制备 K_2SO_4 ,母液可循环利用^[53]。此方法原料(KCl)成本较低,产品(K_2SO_4)经济价值较高,但是在实际生产中 K_2SO_4 的高效分离问题还有待解决。

国内制 Na_2S 的主要方法是煤还原法,在高温条

件下用煤还原 Na_2SO_4 得到“黑灰”,再通过一系列后处理得到 Na_2S 产品,使用超低灰纯煤(低灰分高固定碳的煤)还可以提高产物纯度^[54]。此外, Na_2S 的制备方法还有气体还原法^[55]和硫化钡法^[56]。得到的 Na_2S 产品还可以通过制取新型高性能热塑性树脂聚苯硫醚(PPS)进一步提高经济价值。

煤矸石是煤炭生产过程中产生的固体废弃物, Na_2SO_4 可以和煤矸石一起制备水玻璃。首先在微波辅助加热的条件下,用质量分数为 98% 的硫酸浸取煤矸石中的酸溶物,获得硅富集率高、杂质含量低的酸浸渣,再利用 Na_2SO_4 作钠源干法制备水玻璃^[57]; Na_2SO_4 和煤矸石还可以进一步制备白炭黑产品^[58],同时实现煤矸石和 Na_2SO_4 的资源化利用。

2.3 废水或混盐直接资源化利用

混合杂盐通常交由危废处理机构处置,处理费用很高,可以尝试采用简单的工艺将其转化成其他产品以达到回用的目的,更加符合“零排放”的要求。

2.3.1 双极膜电渗析法制酸碱

利用主要成分为 NaCl 和 Na_2SO_4 的高盐废水可以制得 HCl - H_2SO_4 混酸溶液和 NaOH 溶液^[59]。双极膜电渗析一般采用典型的三隔式构型(双极膜-阴膜-阳膜),有研究表明,酸室 H^+ 的泄露会导致盐室 pH 和制得的酸碱浓度降低,添加一张阴离子交换膜形成四隔式构型(双极膜-阴膜-阴膜-阳膜)可以减弱 H^+ 泄露的影响^[60]。双极膜电渗析法制得的酸碱产品质量分数约为 1.25%~8%,而商用标准一般为 31%~52%,因此产品无法直接进行商用,只能增设浓缩提纯工艺,或者在制造企业内部进行回用,如用于离子交换树脂的再生^[61]、反渗透过程废水的酸化^[59]、废水预处理软化等过程。

2.3.2 转化成其他产品

混合杂盐可以用于烧制陶粒、制作融雪剂或水泥助磨剂,改变传统的填埋处理方式,达到无害化处理的目的。陶粒烧制以混盐作助熔剂、粉煤灰作主要辅料、聚乙烯醇作黏结剂,升温焙烧数小时,冷却后得到粉煤灰陶粒^[62],此工艺中混盐的固定率不低于 99%。融雪剂一般用于融解道路和桥梁上的积雪,可以利用混合杂盐(主要成分是 NaCl 和 Na_2SO_4)通过高温焙烧并加入偏硅酸钠的方法制得^[63],混合盐比单质盐的融雪、环保和防腐等性能更佳,并可以克服混盐分离的难题。将混盐与粉煤灰等组分混合

后还能制取水水泥助磨剂,水泥粉磨过程中加入少量水泥助磨剂可以增加水泥粉磨的强度和细度。

3 结语

在分盐工艺中,变温结晶分盐和纳滤分盐 2 种技术已在我国得到了广泛应用,但存在能耗高、膜污染等弊端。SED 分盐和 CDI 分盐 2 种技术的占地面积小、能耗低,更契合碳中和的目标,将是未来高盐废水资源化处理的重要发展趋势;但这 2 种电化学方法均存在成本高、电极循环稳定性低等问题,需要开发高性能的离子交换膜和电极等电化学材料,以进一步满足工业化生产的要求。目前盐回收利用的产业化项目很少,需要开发更多转化途径并解决实际生产中的问题,让企业可以根据分盐产品的纯度选择具有针对性的资源化利用方式,以达到更加绿色、低碳、高效的高盐废水资源化目标。

参考文献

- [1] 周艳丽. 硫酸钠和氯化钠高盐废水分盐工艺研究[J]. 煤炭与化工, 2020, 43(6): 134-136.
ZHOU Yanli. Study on salt separation technology of sodium sulfate and sodium chloride high salt wastewater[J]. Coal and Chemical Industry, 2020, 43(6): 134-136.
- [2] 任晶, 赵婷婷, 文斌, 等. 碎煤气化高浓废水零排放及分盐结晶中试试验思考[J]. 工业水处理, 2020, 40(9): 127-130.
REN Jing, ZHAO Tingting, WEN Bin, et al. Reflections on pilot test of zero discharge and salt crystallization of high concentration wastewater from crushed coal gasification[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(9): 127-130.
- [3] 李大海, 张星星, 陈甘, 等. 预处理+多级膜浓缩+蒸发结晶+膜电解组合工艺在造纸废水零排放工程上的应用[J]. 环境工程, 2021, 39(7): 185-191.
LI Dahai, ZHANG Xingxing, CHEN Gan, et al. Application of pre-treatment+multistage membrane concentration+evaporative crystallization+membrane electrolysis combined process in a zero discharge project of papermaking wastewater[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(7): 185-191.
- [4] 李川军. 高含盐废水分盐结晶处理工艺技术组合对比[J]. 化工管理, 2020(27): 166-167.
LI Chuanjun. Comparison of technology combination for salt crystallization treatment of highly saline wastewater[J]. Chemical Enterprise Management, 2020(27): 166-167.
- [5] 彭美凡, 彭赛军, 李燕, 等. NaCl - Na_2SO_4 - H_2O 体系卤水热循环法盐硝联产专利技术改进工艺[J]. 中国井矿盐, 2021, 52(3): 1-3.
PENG Meifan, PENG Saijun, LI Yan, et al. NaCl - Na_2SO_4 - H_2O patent technology improvement of salt and nitrate production by system brine thermal cycle method[J]. China Well and Rock Salt, 2021, 52(3): 1-3.

- [6] 马瑞,何灿,海玉琰,等.低温结晶法分离芒硝[J].石化技术,2017,24(5):12-14.
MA Rui, HE Can, HAI Yuyan, et al. Low temperature crystallization method[J]. Petrochemical Industry Technology, 2017, 24(5): 12-14.
- [7] 熊日华,何灿,马瑞,等.高盐废水分盐结晶工艺及其技术经济分析[J].煤炭科学技术,2018,46(9):37-43.
XIONG Rihua, HE Can, MA Rui, et al. Process introduction and techno-economic analysis on pure salt recovery crystallization for high salinity wastewater[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9): 37-43.
- [8] LU Haijiao, WANG Jingkan, YU Jun, et al. Phase equilibria for the pseudo-ternary system ($\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$) of coal gasification wastewater at $T=(268.15\text{ to }373.15)\text{ K}$ [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25(7): 955-962.
- [9] 黄欣,陈业钢,苏楠楠,等.高盐废水分质结晶及资源化利用研究进展[J].化学工业与工程,2019,36(1):10-23.
HUANG Xin, CHEN Yegang, SU Nannan, et al. Research on fractional crystallization technologies for recovering salts from high salinity wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering, 2019, 36(1): 10-23.
- [10] 李东,桑华俭,李杨,等.高盐废水零排放结晶盐资源化工艺分析与比较[J].工业用水与废水,2019,50(6):1-5.
LI Dong, SANG Huajian, LI Yang, et al. Analysis and comparison of techniques for crystallized salt utilization during the process of high salinity wastewater zero discharge [J]. Industrial Water & Wastewater, 2019, 50(6): 1-5.
- [11] YAN Zhiqin, ZENG Lanmu, LI Qian, et al. Selective separation of chloride and sulfate by nanofiltration for high saline wastewater recycling [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 166: 135-141.
- [12] AL-ALAWY A F H, AL-NAEMI A N A, HUSSEIN M Y. Zeta potential, effective membrane charge and donnan potential for TiO_2 NF ceramic membrane [J]. Journal of Engineering, 2018, 24(9): 21-40.
- [13] 陈静,张杰,金艳,等.纳滤-反渗透集成处理海水淡化浓盐水处理工艺研究[J].水处理技术,2017,43(5):108-113.
CHEN Jing, ZHANG Jie, JIN Yan, et al. Study on treatment technology of concentrated brine from seawater desalination by NF and RO integrated processing [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(5): 108-113.
- [14] 张栋强,陈彦安,李保胜,等.纳滤-冷冻析硝工艺用于高盐废水中 Na_2SO_4 回收的研究[J].南京工业大学学报:自然科学版,2021,43(5):553-559.
ZHANG Dongqiang, CHEN Yanan, LI Baosheng, et al. Nanofiltration-refrigeration denitration process for recovery of Na_2SO_4 in high-saline wastewater [J]. Journal of Nanjing Tech University: Natural Science Edition, 2021, 43(5): 553-559.
- [15] 朱礼旺,徐亮,宋伟,等.冷冻结晶技术处理高盐废水的研究[J].浙江化工,2021,52(2):36-40.
ZHU Liwang, XU Liang, SONG Wei, et al. Study on the treatment of high salinity wastewater by freezing crystallization technology [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2021, 52(2): 36-40.
- [16] 张小亚,苑宏英,石雪莉,等.氯化钠/硫酸钠体系的纳滤分盐试验分析[J].膜科学与技术,2020,40(5):111-117.
ZHANG Xiaoya, YUAN Hongying, SHI Xueli, et al. Experimental analysis of sodium chloride/sodium sulfate system by nanofiltration [J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(5): 111-117.
- [17] 汪丹丹,金政伟,井云环,等.煤化工废水纳滤分盐效果及影响因素试验[J].净水技术,2021,40(11):121-127.
WANG Dandan, JIN Zhengwei, JING Yunhuan, et al. Experiment of effect and influencing factors of nanofiltration on salt separation for coal-chemical wastewater treatment [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(11): 121-127.
- [18] 夏俊方.纳滤膜在高盐废水零排放应用中的分盐特征研究[J].工业用水与废水,2020,51(1):28-31.
XIA Junfang. Study on characteristics of salt separation by nanofiltration membrane in zero discharge of high salinity wastewater [J]. Industrial Water & Wastewater, 2020, 51(1): 28-31.
- [19] 赵泽盟,王小强,史元腾,等.高盐水资源化盐-硝联产和纳滤分盐工艺路线技术经济对比[J].煤炭加工与综合利用,2018(10):34-37.
ZHAO Zemeng, WANG Xiaoqiang, SHI Yuanteng, et al. Technical and economic comparison of the process route of high-salt water resource salt-nitrate co-production and salt nanofiltration [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2018(10): 34-37.
- [20] 时孝磊,胡彦云,张永珍,等.火电厂全厂末端废水分盐处理工程实例[J].给水排水,2019,55(7):92-95.
SHI Xiaolei, HU Yanyun, ZHANG Yongzhen, et al. Application of salt separation technology on treatment of terminal wastewater in a thermal power plant [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 55(7): 92-95.
- [21] 赛世杰,党平,刘慧,等.煤化工高盐废水分质盐零排放技术的运行效果研究[J].煤炭加工与综合利用,2017(4):52-55.
SAI Shijie, DANG Ping, LIU Hui, et al. Study on operation effect of zero discharge technology of separated salt in highly saline wastewater of coal chemical industry [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2017(4): 52-55.
- [22] 区瑞银,姜广义.一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法:CN107304090A[P].2017-10-31.
- [23] 吴雅琴,申屠勋玉,杨波,等.膜集成技术在煤化工高盐废水资源化中的应用[J].煤化工,2016,44(4):6-9.
WU Yaqin, SHENTU Xunyu, YANG Bo, et al. Application of membrane integration process in high saline wastewater recycling of coal chemical industry [J]. Coal Chemical Industry, 2016, 44(4): 6-9.
- [24] 吴雅琴,杨波,张高旗,等.膜集成技术在高盐废水资源化工程中的应用[J].水处理技术,2019,45(4):131-134.
WU Yaqin, YANG Bo, ZHANG Gaoqi, et al. Application of membrane integrated technology in high salinity wastewater recycling

- project [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45 (4): 131-134.
- [25] 郝红勋, 卢海娇, 苏楠楠, 等. 从高盐废水中提取可资源化利用的高纯度硫酸钠和氯化钠的分质结晶方法: CN107867707B [P]. 2019-08-09.
- [26] 杨东昱, 崔德圣, 李宏秀, 等. 电渗析技术处理火电厂废水应用与研究进展 [J]. *水处理技术*, 2022, 48(1): 23-28.
- YANG Dongyu, CUI Desheng, LI Hongxiu, et al. Electrodialysis technology for wastewater treatment in thermal power plant: A review [J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, 48(1): 23-28.
- [27] 朱永秀, 于水利, 顾正阳, 等. 金属有机框架复合物 MOF 在纳滤膜制备中的应用 [C]//中国环境科学学会 2021 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集(三). 天津: 环境工程编辑部, 2021: 514-519.
- ZHU Yongxiu, YU Shuili, GU Zhengyang, et al. Application of metal-organic framework in the preparation of nanofiltration membranes [C]// Chinese Society for Environmental Science and Technology Annual Conference 2021—Environmental Engineering Technology Innovation and Application Sub-conference Proceedings (III). Tianjin: Editorial Department of Environmental Engineering, 2021: 514-519.
- [28] 陈青柏, 刘雨, 赵津礼, 等. 基于新型离子交换膜过程的含盐废水零排放技术 [J]. *化学进展*, 2019, 31(12): 1669-1680.
- CHEN Baichen, LIU Yu, ZHAO Jinli, et al. Emerging ion exchange membrane process-based zero liquid discharge technology for saline wastewater [J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(12): 1669-1680.
- [29] 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.
- [30] 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.
- SUN Xiaohan, SU Chenglong, WANG Jianyou. Concentrated seawater treatment by ion-selective electrodialysis [J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(11): 86-91.
- [31] 李福勤, 朱敏, 张引弓, 等. 单价选择性电渗析对高盐废水一/二价阴离子的分离 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(9): 56-59.
- LI Fuqin, ZHU Min, ZHANG Yingong, et al. Separation of monovalent/divalent anions in high-salt wastewater by monovalent selective electrodialysis [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(9): 56-59.
- [32] CHEN Qingbai, WANG Jianyou, LIU Yu, et al. Sustainable disposal of seawater brine by novel hybrid electrodialysis system: Fine utilization of mixed salts [J]. *Water Research*, 2021, 201: 117335.
- [33] CHEN Binglun, JIANG Chenxiao, WANG Yaoming, et al. Selectrodialysis with bipolar membrane for the reclamation of concentrated brine from RO plant [J]. *Desalination*, 2018, 442: 8-15.
- [34] KHALLA S A, SUSS M E. Desalination via chemical energy: An electrodialysis cell driven by spontaneous electrode reactions [J]. *Desalination*, 2019, 467: 257-262.
- [35] BIESHEUVEL P M, PORADA S, LEVI M, et al. Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(5): 1365-1376.
- [36] LEE J, KIM S, KIM C, et al. Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques [J]. *Energy Environmental Science*, 2014, 7(11): 3683-3689.
- [37] CHEN Fuming, HUANG Yinxi, GUO Lu, et al. A dual-ion electrochemistry deionization system based on $\text{AgCl}-\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrodes [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(28): 10101-10108.
- [38] 常俊俊. 非对称型电容脱盐体系构建及强化离子去除研究 [D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2020.
- CHANG Junjun. Construction of asymmetric capacitive desalination system and its enhancement on ion removal [D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [39] LI Qian, ZHENG Yun, XIAO Dengji, et al. Faradaic electrodes open a new era for capacitive deionization [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(22): 2002213.
- [40] WU Tingting, WANG Gang, WANG Shiyong, et al. Highly stable hybrid capacitive deionization with a MnO_2 anode and a positively charged cathode [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5(2): 98-102.
- [41] 王庆天, 高利平. 离子膜烧碱生产工艺的优化分析 [C]//2020 万知科学发展论坛论文集(智慧工程三). 西安: 中国智慧工程研究会智能学习与创新研究工作委员会, 2020: 429-437.
- WANG Qingtian, GAO Liping. Optimization and analysis of ionic membrane caustic soda production process [C]// Proceedings of the 2020 All-knowledge Science Development Forum (Smart Project III). Xi'an: Working Committee on Intelligent Learning and Innovation Research of China Wisdom Engineering Association, 2020: 429-437.
- [42] 颜海洋, 汪耀明, 蒋晨啸, 等. 离子膜电渗析在高盐废水“零排放”中的应用、机遇与挑战 [J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 672-681.
- YAN Haiyang, WANG Yaoming, JIANG Chenxiao, et al. Ion exchange membrane electrodialysis for high salinity wastewater “zero liquid discharge”: Applications, opportunities and challenges [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(1): 672-681.
- [43] HUANG Chuanhui, XU Tongwen. Electrodialysis with bipolar membranes for sustainable development [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5233-5243.
- [44] XU Tongwen, HUANG Chuanhui. Electrodialysis-based separation technologies: A critical review [J]. *AIChE Journal*, 2008, 54(12): 3147-3159.
- [45] YE Wenyuan, HUANG Jie, LIN Jiuyang, et al. Environmental evaluation of bipolar membrane electrodialysis for NaOH production from wastewater: Conditioning NaOH as a CO_2 absorbent [J].

- Separation and Purification Technology, 2015, 144: 206-214.
- [46] GHYSELBRECHT K, SILVA A, VAN DER BRUGGEN B, et al. Desalination feasibility study of an industrial NaCl stream by bipolar membrane electrodialysis [J]. Journal of Environmental Management, 2014, 140: 69-75.
- [47] SHEN Jiangnan, HUANG Jie, RUAN Huiming, et al. Techno-economic analysis of resource recovery of glyphosate liquor by membrane technology [J]. Desalination, 2014, 342: 118-125.
- [48] TRAN A T K, MONDAL P, LIN Jiuyang, et al. Simultaneous regeneration of inorganic acid and base from a metal washing step wastewater by bipolar membrane electrodialysis after pretreatment by crystallization in a fluidized pellet reactor [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 473: 118-127.
- [49] 田雨, 张宇峰, 张文娟, 等. 双极膜电渗析电解硫酸钠高盐废水资源化研究 [J]. 天津城建大学学报, 2020, 26(4): 284-289.
- TIAN Yu, ZHANG Yufeng, ZHANG Wenjuan, et al. Utilization of sodium sulfate and high salinity wastewater by bipolar membrane electrodialysis electrolysis [J]. Journal of Tianjin Chengjian University, 2020, 26(4): 284-289.
- [50] 赵倩. 单膜电解-双极膜电渗析耦合工艺处理硫酸钠制备酸和碱的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- ZHAO Qian. Preparation of acid and alkali from sodium sulfate by coupling process of single-membrane electrolysis and bipolar membrane electrodialysis [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2020.
- [51] 王百年, 曹萌, 陈烁, 等. 硫酸钠两步转化法制备硫酸钾工艺条件研究 [J]. 化肥工业, 2017, 44(2): 53-60.
- WANG Bainian, CAO Meng, CHEN Shuo, et al. Study of process conditions for preparation of potassium sulfate with two-step conversion method of sodium sulfate [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2017, 44(2): 53-60.
- [52] 廖恩鑫, 陈丽芳, 张泽亚, 等. 硫酸钠与氯化钾制备硫酸钾实验研究 [J]. 无机盐工业, 2020, 52(10): 106-109.
- LIAO Enxin, CHEN Lifang, ZHANG Zeya, et al. Experimental study on preparing potassium sulfate by sodium sulfate and potassium chloride [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(10): 106-109.
- [53] 陈侠, 白凤霞, 史亚鹏, 等. 煤化工高盐废水复分解法制备硫酸钾实验研究 [J]. 无机盐工业, 2019, 51(6): 57-61.
- CHEN Xia, BAI Fengxia, SHI Yapeng, et al. Experimental research of preparation of potassium sulfate from high-salt wastewater in coal chemical industry by double decomposition method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(6): 57-61.
- [54] 赵秀萍, 荆小兵, 苏刚. 超低灰纯煤还原硫酸钠一步法制备硫化钠研究 [J]. 盐业与化工, 2015, 44(12): 36-40.
- ZHAO Xiuping, JING Xiaobing, SU Gang. One step preparation of sodium sulfide from reducing sodium sulfate by low ash ultra pure coal [J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2015, 44(12): 36-40.
- [55] 郭艳秋. 氢气还原元明粉制硫化钠的催化活性物质探究与粗产物提纯 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2018.
- GUO Yanqiu. Catalytic active species and purification process investigation for preparation of sodium sulfide by hydrogen reduction of anhydrous sodium sulfate [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2018.
- [56] 聂建瑞. 以废料硫化钡制备高浓度硫化钠溶液工艺研究 [J]. 广东化工, 2021, 48(18): 72-75.
- NIE Jianrui. Study on preparation of high concentration sodium sulfide solution from waste barium sulfide [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(18): 72-75.
- [57] 自桂芹, 夏举佩, 刘成龙. 煤矸石酸浸渣-硫酸钠碳热法制备水玻璃的实验研究 [J]. 非金属矿, 2015, 38(1): 55-58.
- ZI Guiqin, XIA Jupei, LIU Chenglong. Experimental study on the preparation water glass by carbothermic method using acid leaching slag of coal gangue and sodium sulfate [J]. Non-Metallic Mines, 2015, 38(1): 55-58.
- [58] 刘成龙, 许爱华, 夏举佩, 等. 煤矸石浸渣制备白炭黑工艺优化及性能分析 [J]. 精细化工, 2019, 36(11): 2177-2184.
- LIU Chenglong, XU Aihua, XIA Jupei, et al. Process optimization and performance analysis for preparation of silica from coal gangue leaching residue [J]. Fine Chemicals, 2019, 36(11): 2177-2184.
- [59] YANG Yang, GAO Xueli, FAN Aiyong, et al. An innovative beneficial reuse of seawater concentrate using bipolar membrane electrodialysis [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 449: 119-126.
- [60] 夏敏, 操容, 叶春松, 等. 双极膜电渗析技术在工业高含盐废水中的应用 [J]. 化工进展, 2018, 37(7): 2820-2829.
- XIA Min, CAO Rong, YE Chunsong, et al. Application of bipolar membrane electrodialysis for industrial high-salinity brine valorization [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(7): 2820-2829.
- [61] WANG Meng, WANG Kaikai, JIA Yuxiang, et al. The reclamation of brine generated from desalination process by bipolar membrane electrodialysis [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 452: 54-61.
- [62] 陈辉霞, 徐伟, 陶莉, 等. 高盐有机废水有价值组分回收与水资源回用技术的探索与实践 [J]. 科技导报, 2021, 39(17): 32-38.
- CHEN Huixia, XU Wei, TAO Li, et al. Exploration and practice of valuable components recovery and water resource utilization technology of high salt organic wastewater [J]. Science & Technology Review, 2021, 39(17): 32-38.
- [63] 陈赫然, 陈天虎, 汪家权. 一种利用工业废杂盐制备融雪剂的方法: CN111471432A [P]. 2020-07-31.
- [作者简介] 孙小淇 (1999—), 硕士. E-mail: 2132821@tongji.edu.cn. 通讯作者: 张亚雷, 教授. E-mail: zhangyalei@tongji.edu.cn.
- [收稿日期] 2022-11-03 (修改稿)