

# 双极膜工艺在高盐废水盐分结晶回收中的应用与效能优化研究

李小龙

伊犁疆宁生物技术有限公司, 中国·新疆 伊犁 835000

**摘要:** 随着工业化的推进、高盐废水越来越成为环保领域中的难点问题。高盐废水中含有大量的可溶性盐类, 重金属离子以及有机物等污染物、在传统的处理方法中往往难以实现良好的去除效果。而双极膜电渗析技术作为一种新兴的处理方法, 具有非常优异的去除效率和处理效果。本文以典型高盐污水园区项目为研究对象, 探究双极膜工艺在该类废水盐分结晶回收中的应用及效能优化方法, 设计针对性的双极膜应用方案, 并结合实验数据进行验证, 从操作参数、膜组件优化等方面提出提高双极膜性能的策略。

**关键词:** 双极膜工艺; 高盐废水; 盐分结晶回收; 化工园区; 效能优化; 资源化利用

## Study on application and efficiency optimization of bipolar membrane process in salt crystallization recovery from high salt wastewater

Li Xiaolong

Yili Jiangning Biotechnology Co., Ltd., China Xinjiang Yili 835000

**Abstract:** With the advancement of industrialization, high-salt wastewater has become a difficult problem in the field of environmental protection. High-salinity wastewater contains a lot of soluble salts, heavy metal ions and organic pollutants, so it is often difficult to achieve good removal effect in traditional treatment methods. As a new treatment method, bipolar membrane electrodialysis technology has excellent removal efficiency and treatment effect. In this paper, the typical high-salinity wastewater park project is taken as the research object, the application and efficiency optimization method of bipolar membrane process in salt crystallization recovery of this kind of wastewater are explored, and the targeted bipolar membrane application scheme is designed, which is verified by experimental data, and the strategies to improve the performance of bipolar membrane are put forward from the aspects of operating parameters and membrane module optimization.

**Keywords:** Bipolar membrane process; High-salt wastewater; Salt crystallization recovery; Chemical industrial park; Efficiency optimization; Resource utilization

## 0 引言

随着我国化工产业的快速发展, 高盐废水排放量逐年增加, 其中含有大量可溶性盐及难降解有机污染物, 若直接排放, 不仅造成水资源的浪费, 还会给土壤及水环境带来严重危害。目前高盐废水处理以达标排放为目标, 资源利用率低, 盐析盐回收是实现高盐废水资源化的重要途径。双极膜是一种特殊的离子交换膜, 它同时包含了阴、阳离子交换膜层, 通常是由阴离子交换层、阳离子交换层复合而成的一种离子交换膜, 也可以在阴膜、阳膜之间加入第三层物质, 成为阴离子交换层、阳离子交换层、中间反应层构成的三层结构。双极膜具有能耗低、选择性好、环境友好等特点, 在高盐废水处理领域极具发展潜力。

## 1 案例背景

以华东地区某大型化工园区的高盐废水处理项目为例, 该化工园区始建于 2005 年, 规划占地面积 15 平方公里, 现有石化、精细化工、医药化工等行业 42 家, 主要产品有聚乙烯、聚丙烯、乙二醇、染料中间体、抗生素原料药等, 已成为当地经济的支柱产业<sup>[1]</sup>。随着园区企业规模的不断扩大, 高盐废水排放量逐年攀升, 据园区环保局统计, 至 2023 年, 高盐废水排放量将达到 8000 立方, 较 2018 年增长 60%。该园区前期采用的“预处理 + 多效蒸发”工艺处理高含盐废水, 虽能达到达标排放标准, 但在运行过程中存在很多问题。一方面, 多效蒸发工艺能耗高达 80kW · h/吨, 处理成本高, 每年处理费用高达 5000 万

元,给园区及企业带来了沉重的经济负担。另一方面,多效蒸发过程产生的杂盐组分复杂,含有大量有机污染物和重金属离子,属于危险废物,需要委托专业机构进行处理,既增加处理成本,又存在二次污染风险<sup>[2]</sup>。为此,该园区急需新型高效低耗、环境友好的高盐废水处理新方法,替代传统的多效蒸发工艺,实现高盐废水的盐分结晶回收与资源化。

## 2 双极膜工艺在高盐废水盐分结晶回收中的应用方案设计

### 2.1 工艺流程设计

#### 2.1.1 预处理单元

含盐废水包括格栅、调节池、混凝沉淀池和活性炭吸附塔等,格栅的作用是去除污水中的悬浮颗粒和较大的颗粒,防止后续设备的堵塞;调节池采用间歇式进水法,采用搅拌装置,保证出水水质及水量均匀,停留时间不超过 8 小时,确保后续处理单元稳定运行;将 50mg/L 聚合氯化铝(PAC)投加到混凝沉淀池中,搅拌转速 200r/min,30 分钟后,可去除污水中超过 80% 的胶体及部分悬浮物,沉淀后的上清液进入活性炭吸附塔;在此基础上,以颗粒状活性炭作为填料,空床停留 60 分钟,对废水中有机污染物进行吸附去除,使出水 COD 浓度在 500mg/L 以下,满足双极膜电渗析系统进水水质要求<sup>[3]</sup>。

#### 2.1.2 双极膜电渗析单元

经预处理后的废水进入由双极膜、阳离子交换膜和阴离子交换膜交替布置的双极膜电渗析装置,该装置由有效面积 0.5m<sup>2</sup> 的三室双极膜电渗析装置构成。然后采用直流电场,使污水中的阳离子如 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 等迁移至碱室内,并与水解产生的 OH<sup>-</sup> 结合生成碱金属。阴离子如 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 通过阴离子交换膜迁移到酸腔内,与双极膜水解制得的 H<sup>+</sup> 形成相应的酸。与此同时,废水室中的盐分逐渐降低,生成脱盐溶液。

#### 2.1.3 盐分结晶单元

双极膜电渗析法排出的酸、碱进入盐分析结晶装置,并配有酸析和碱析装置。采用强迫循环蒸发结晶法,控制蒸发温度为 85℃、-0.08MPa,采用蒸发浓缩的方法,使酸溶液中的盐分过饱和状态析出,结晶析出;然后采用间歇蒸发结晶法,控制蒸发温度 95℃, -0.09MPa,用蒸发浓缩法使结晶。通过离心分离、洗涤、干燥等工艺,可以得到高纯度的工业盐产品。

#### 2.1.4 出水回用单元

双极膜电渗析出水经过净化后,进入回水回用装置,

配有精过滤器和反渗透装置,过滤精度达到 5 μm。然后采用反渗透工艺,将操作压力调至 1.5MPa,回收率控制在 75% 左右,进一步去除海水中残余的盐分和有机污染物,使出水水质满足园区循环水补水标准(TDS<500mg/L,COD<50mg/L),最后回用到园区各企业的循环水系统中,最终实现水资源循环利用<sup>[4]</sup>。

### 2.2 关键设备选型

#### 2.2.1 双极膜电渗析装置

双极膜电渗析仪作为该技术的核心设备,其性能直接关系到盐的分离效果和分离效果。设备选用的双极膜电渗析仪是由全氟磺酸树脂、全氟羧酸树脂和季铵型双极膜组成,具有良好的化学稳定性和离子选择性,能有效地抵抗高盐和有机污染物的侵蚀。该装置的最大处理量为 50m<sup>3</sup>/h,工作电压为 0-100V,电流密度为 0-1000A/m<sup>2</sup>,可根据污水水质情况灵活调节运行参数。

#### 2.2.2 蒸发结晶设备

酸液结晶器选用的是 FC-50 强制循环蒸发结晶器,它是一种耐腐蚀性强的钛合金结晶器。该装置具有 2000kg/h 蒸发量和 1500W/(m<sup>2</sup>·K) 的特点,具有较高的蒸发效率和较低的能耗。碱液结晶器采用 JX-100 型间歇蒸发结晶器,316L 不锈钢,蒸发量 1500kg/h,配有高效的搅拌装置和温控系统,能使碱液挥发均匀,提高结晶效率和结晶纯度。

#### 2.2.3 预处理与回用设备

混凝沉淀池选择直径为 10m,有效水深为 4m,表面负荷为 1.5m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h) 的辐流式沉淀池,采用中央驱动式刮泥器,高效去除污水中的胶体及悬浮物。活性炭吸附塔选用固定床吸附塔,直径为 2.5m,高度为 6m,活性炭填充量为 50m<sup>3</sup>,采用逆流吸附方式,吸附效率高,且便于活性炭的再生与更换。精滤器选用多芯过滤器,过滤面积为 5 平方米,采用聚丙烯材料制造,过滤精度高、阻力小、使用寿命长。反渗透系统采用 RO-100 反渗透工艺,配备 8 个面积为 40m<sup>2</sup> 的反渗透膜组件,除盐效率≥98%,确保出水水质符合回用要求<sup>[5]</sup>。

### 2.3 操作参数设定

通过预实验和正交试验,确定进水流量控制为 30m<sup>3</sup>/h,膜堆电压设定为 60V,电流密度控制在 600A/m<sup>2</sup>,废水室进水温度控制为 35℃,酸室和碱室的循环流量分别为 15m<sup>3</sup>/h 和 12m<sup>3</sup>/h。在此参数条件下,既能降低能耗又能降低膜污染风险,同时还能保证盐分分离效果的新型高效脱盐方法。

(1) 盐分结晶单元的操作参数设定如下: 盐析器蒸发温度  $85^{\circ}\text{C}$ , 真空度  $-0.08\text{MPa}$ , 搅拌转速  $150\text{r/min}$ , 结晶时间 4 小时, 可使酸中盐完全结晶, 结晶颗粒均匀, 纯度高; 在碱晶型结晶器中, 蒸发温度  $95^{\circ}\text{C}$ , 真空度  $-0.09\text{MPa}$ , 搅拌转速  $120\text{r/min}$ , 结晶时间 5 小时, 这样能使碱液中的盐分析出得到很好的控制, 避免了因结晶不彻底而导致的盐分损失。

(2) 预处理单元的操作参数: 调节池的搅拌速度为  $80\text{r/min}$ , 停留时间为 8h; 混凝沉淀池的 PAC 投加量为  $50\text{mg/L}$ , 搅拌速度先为  $200\text{r/min}$  (快速搅拌, 时间  $10\text{min}$ ), 后为  $50\text{r/min}$  (慢速搅拌, 时间  $20\text{min}$ )。试验结果表明, 采用活性炭吸附塔入口流速为  $25\text{m}^3/\text{h}$ , 空床停留时间为  $60\text{min}$ 。在出水回用设备中, 精过滤器具有  $1.0\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$  的过滤速度; 反渗透装置运行压力为  $1.5\text{MPa}$ , 进水流量为  $20\text{m}^3/\text{h}$ , 回收率为 75%, 浓水排出量为  $5\text{m}^3/\text{h}$ , 回流至预处理设备的调节池, 使水资源利用率进一步提高。

### 3 效能优化

#### 3.1 膜污染控制优化

膜污染是影响双极膜电渗析设备运行效率及寿命的重要因素, 针对某化工厂高含盐废水中有机物含量高、胶体含量高的特点, 采用前处理和膜清洗两种方法来控制膜污染。优化了预处理工艺, 在原有混凝沉淀法和活性炭吸附法基础上增加超滤预处理设备, 并对其工艺进行了优化。通过采用膜孔径  $0.01\mu\text{m}$ , 运行压力  $0.1\text{MPa}$ , 进水量  $35\text{m}^3/\text{h}$ , 高效去除污水中大分子有机物和胶体, 使预处理出水浊度低于  $0.5\text{NTU}$ , COD 低于  $300\text{mg/L}$ , 有效降低后续双极膜电渗析膜污染风险。通过增加超滤预处理可以使双极膜电渗析膜堆电阻提高 10%, 而优化前提高 35%, 使膜污染得到有效控制。在膜清洗方案优化方面, 制定了“在线清洗 + 离线清洗”相结合的清洗制度。在线清洗每周进行一次, 采用 0.5% 柠檬酸溶液和 0.3% 次氯酸钠溶液交替清洗 60 分钟, 每周一次。其中采用柠檬酸法是对膜表面的无机垢进行清洗, 而次氯酸钠溶液主要用于去除膜表面的有机物和微生物污染。每离线清洗 6 个月进行一次脱机清洗, 将膜组件取下, 在 2% 浓度盐酸中浸泡 24 小时, 再用水冲净, 再用 1% 氢氧化钠溶液浸泡 12 小时, 最后冲洗后重新安装。通过优化膜清洗方案, 双极膜的使用寿命从原来的 1.5 年延长至 2.5 年, 降低了设备更换成本。

#### 3.2 能耗优化

该园区针对双极膜工艺处理过程能耗高的难题, 开

展了工艺参数优化和能量回收优化研究。在工艺参数优化方面, 通过单因素实验和响应曲面方法对双极膜电渗析器的操作参数进行优化。当膜堆电压为  $55\text{V}$ 、电流密度为  $550\text{A/m}^2$ 、进水温度为  $40^{\circ}\text{C}$  时, 工艺能耗最低, 吨水能耗可降至  $42\text{kW} \cdot \text{h}$ , 较优化前的  $48\text{kW} \cdot \text{h}$  降低了 12.5%。同时, 在结晶器内, 采用热泵技术回收二次蒸汽, 利用二次蒸汽冷凝释放热量, 加热结晶器中的溶液, 使结晶器蒸汽消耗降低 30%, 进一步降低了生产能耗。在能源回收方面, 提出了在浓水出口设置压力交换器, 利用浓水排放压力能驱动新鲜水进入膜堆实现压力能回收的方案, 通过在反渗透装置浓水出水口安装一台涡轮发电机, 利用高压水的余压带动涡轮旋转发电, 产生的电能可补充生产所需的电力。

#### 3.3 盐分回收率优化

为提高化工园区含盐废水的盐回收率, 在双极膜电渗析设备和盐析结晶设备之间增加了纳滤膜设备。该纳滤膜具有  $200\text{--}1000\text{Da}$  的有机物和二价离子的截留能力, 可以进一步截留双极膜电渗析液中的微量有机污染物和重金属离子, 防止其进入结晶单元而影响盐的纯度。通过采用耐酸耐碱纳滤膜, 运行压力  $2.0\text{MPa}$ , 进水流量  $18\text{m}^3/\text{h}$ , 截留分子量  $500\text{Da}$ , 经纳滤处理, 酸、碱 COD 浓度  $<50\text{mg/L}$ , 重金属离子浓度  $<0.05\text{mg/L}$ , 为后续盐析结晶提供更纯净的原料液。

在过程优化方面, 以盐分析晶单元为研究对象, 通过调节晶化温度、搅拌速度和时间等参数, 优化析晶环境。在优化条件下, 蒸发温度  $82^{\circ}\text{C}$ , 搅拌转速  $180\text{r/min}$ , 结晶时间  $4.5\text{h}$ , 结晶过程中,  $\text{NaCl}$  晶体生长均匀, 杂质包裹减少, 结晶质量由优化前的 98.5% 提高到 99.3%。在碱析结晶设备中, 将汽化温度降至  $92^{\circ}\text{C}$ , 搅拌速度为  $150\text{r/min}$ , 结晶时间  $5.5\text{h}$ , 结晶率由 98.3% 上升至 99.2%, 满足了工业一级食盐的要求。同时, 结晶完成后, 通过“温水洗涤 + 真空干燥”的方式, 控制温水温度为  $50^{\circ}\text{C}$ 、洗涤时间  $15\text{min}$ 、真空干燥温度  $70^{\circ}\text{C}$ 、干燥 2 小时, 使结晶表面附着的杂质得到有效去除, 进一步提高了食盐的纯度。通过工艺改进和优化, 高盐废水的盐回收率由优化前的 85% 提高到 92.5%, 取得了预期的效果。

#### 3.4 运行成本优化

在保证处理效果和盐收率的前提下, 从药剂消耗、设备维护和资源回收三个方面优化运行成本。在药剂用量优化方面, 以高分子硫酸铁 (PFS) 代替原有聚合氯化铝 (PAC), 将混凝剂用量从  $50\text{mg/L}$  降至  $30\text{mg/L}$ , 减少混凝

剂用量 40%，同时兼顾混凝效果。同时在活性炭吸附塔中采用活性炭再生技术（800℃下 2h 再生），使活性炭的使用寿命从 3 个月延长至 6 个月，更换费用降低 50%。在设备维护优化方面，建立设备定期维护制度，对关键设备的密封环、泵体、搅拌桨等易损件进行定期检查和更换，避免因设备故障而导致的停产损失。同时应加强操作人员的培训，提高操作人员的专业素质，减少因操作不当造成的设备损坏和工艺波动，降低设备维修成本。从资源利用角度看，将盐析溶液中凝结水回收，回用混凝沉淀池和活性炭塔反冲洗，替代自来水，每月节约 12,000 立方米新鲜水；反渗透出水回用于二次沉淀池，进一步提高水利用率，减少污水排放。经成本优化后，该过程每吨水处理费用由优化前的 35 元降至 22 元，较原多效蒸发法（50 元 / 吨）降低 56%，极大地减轻了园区及企业的经济负担。

#### 4 结语

综上所述，优化后的双极膜工艺在该化工园区高盐废水处理中表现出优异的性能，盐分回收率达到 92.5%，回收盐纯度符合工业一级标准，吨水能耗降至 38.6kW·h，吨水处理成本降至 22 元，出水水质满足循环利用标准，实现了高盐废水的资源化利用和经济、环境效益的统一。这可以为同类化工园区高盐废水的处理提供切实可行的工程实践参考，也为双极膜工艺在高盐废水处理领域的推广应

用奠定了基础。然而，本研究仍存在一定局限性，如未考虑长期运行过程中膜性能的衰减规律及应对措施，后续可进一步开展相关研究，以完善双极膜工艺的长期运行稳定性控制技术，推动其在高盐废水处理领域的更广泛应用。

#### 参考文献：

- [1] 董隽，刘春红，薛上峰等. 双极膜电渗析应用于高盐废水再生酸碱的影响因素[J]. 膜科学与技术，2023,43(01):116-126.
  - [2] 任东宁. 面向高盐废水减量化与资源化的电渗析技术研究[D]. 山西大学，2022.
  - [3] 杨浩然，王炳煌，郑煜铭等. 双极膜电渗析处理工业高盐废水的研究现状[J]. 膜科学与技术，2022,42(04):148-156.
  - [4] 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(04):284-289.
  - [5] 黄灏宇，叶春松. 双极膜电渗析技术在高盐废水处理中的应用[J]. 水处理技术，2020,46(06):4-8.
- 作者简介：李小龙（1995-），男，汉族，新疆可克达拉市人，职称：工程师，大专，研究方向：废水中盐资源回收利用。