南京工业大学学报(自然科学版)
Journal of Nanjing Tech University(Natural Science Edition)
ISSN 1671-7627,CN 32-1670/N

《南京工业大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目：纳滤-冷冻析硝工艺用于高盐废水中Na_2SO_4资源化利用的研究

作者：张栋强，陈彦安，李保胜，赵静，苏娜，段润豪

收稿日期：2020-06-25
网络首发日期：2021-02-07
引用格式：张栋强，陈彦安，李保胜，赵静，苏娜，段润豪．纳滤-冷冻析硝工艺用于高盐废水中Na_2SO_4资源化利用的研究．南京工业大学学报(自然科学版).
https://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1670.N.20210207.1337.002.html

网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

网络首发时间：2021-02-07 14:02:38
网络首发地址：https://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1670.N.20210207.1337.002.html

纳滤-冷冻析硝工艺用于高盐废水中 Na_2SO_4 资源化利用的研究

张栋强，陈彦安，李保胜，赵　静，苏　娜，段润豪
（兰州理工大学 石油化工学院，甘肃 兰州 730050）

摘要：针对某公司产生的高盐废水，采用纳滤-冷冻析硝耦合工艺处理 NaCl 和 Na_2SO_4 的混合模拟废水，实现对 Na_2SO_4 的资源化利用。纳滤实验考察了 NaCl 和 Na_2SO_4 的质量浓度配比、操作压力、流速和温度对膜分离效果的影响，同时确定了纳滤工段的最优方案。结果表明：在 NaCl 和 Na_2SO_4 的质量浓度配比为 5: 40、操作压力为 3 MPa、流速为 8 L/min 和温度为 30℃的条件下，经纳滤分离后的纳滤浓缩液中，Na_2SO_4 与 NaCl 的质量浓度比≥18.51，可实现 NaCl 和 Na_2SO_4 的有效分离。冷冻析硝实验考察了纳滤浓缩液浓缩倍数、冷冻温度和冷冻时间对产品中芒硝纯度和 Na_2SO_4 回收率的影响，确定了冷冻析硝工段的最优方案，并采用分步冷冻析硝对工艺进行优化。结果表明：在浓缩倍数为 3.5 倍、冷冻温度为 0℃和冷冻时间为 120 min 时，得到的芒硝纯度在 98%以上，Na_2SO_4 的回收率为 64.28%，采用分步冷冻析硝工艺优化后，Na_2SO_4 的回收率可以提高 6.39%。此工艺实验研究为该公司产生的高盐废水中 Na_2SO_4 的资源化利用奠定了理论基础。

关键词：高盐废水；纳滤技术；冷冻析硝技术；硫酸钠；资源化利用
中图分类号：X703

Nanofiltration-refrigeration denitration process for utilization of Na_2SO_4 resources in high-saline wastewater

ZHANG Dongqiang，CHEN Yan'an，LI Baosheng，ZHAO Jing，SU Na，DUAN Runhao
（College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, 730050, China）

Abstract: For the wastewater, which was rich in NaCl and Na_2SO_4, produced by a company, the cascade technique of nanofiltration-refrigeration denitration was applied to treat the mixed simulated wastewater of NaCl and Na_2SO_4, realized the recycling utilization of Na_2SO_4 in wastewater with high salinity. The effects of some technological parameters such as mass concentration ratio of NaCl and Na_2SO_4, operating pressure, flow rate and temperature for the membrane separation efficiency were investigated by means of the nanofiltration experiment which optimal scheme also was determined. The results showed that the mass concentration ratio of Na_2SO_4 and NaCl≥18.51, in the nanofiltration concentrate separated by nanofiltration under the mass concentration ratio of NaCl and Na_2SO_4 was 5:40, the operating pressure was 3 MPa, the flow rate was 8 L/min, and the temperature was 30 ℃, where can achieve effective separation of NaCl and Na_2SO_4. The effects of the concentration ratio, refrigeration temperature, refrigeration time of the nanofiltration concentrate on the purity of the product and the recovery rate of Na_2SO_4 were examined by the refrigeration nitrate precipitation experiment. The optimal plan for the refrigeration denitration section was determined. Secondly, the experiment was optimized by stepwise refrigeration denitration. The results showed that the purity of mirabilite obtained was above 98%, and the recovery rate of Na_2SO_4 was 64.28%, when the concentration was 3.5 times, the freezing temperature was 0 ℃, and the freezing time was 120 min. After the optimization of the stepwise refrigeration and denitration process, the recovery rate of Na_2SO_4 could be increased by 6.39%. This experimental research of this process has laid a

收稿日期：2020-06-25
基金项目：国家自然科学基金（21666018）
作者简介：张栋强（1981—），男，副教授，主要研究方向为复合膜材料制备和膜法水处理，E-mail：zhangdq@lut.cn.

theoretical foundation for the resource utilization of Na_2SO_4 in the high-salt wastewater produced by the company.

Key Words: high salt-saline wastewater; nanofiltration technology; refrigeration denitration; sodium sulfate; recycling utilization

某公司每年产生大量高盐废水，废水经处理后依然含有大量 Na^+、Cl^-及 SO_4^{2-}，经检测废水中 Na_2SO_4 质量浓度在 40 g/L 左右，此时的废水如果被直接排放，将会对企业造成成本的增加，并且会严重影响排放地区的环境、破坏排放地区的生态[1-2]。目前，工业上常用的处理废水的方法有化学法、物理法、生物法和膜分离技术[3]。化学法主要有化学沉淀法[4]和深度氧化法[5-6]，其中化学沉淀法是向废水中添加化学试剂使溶于水的离子产生沉淀，以达到分离的目的，虽操作简单，但药剂添加成本较高；而深度氧化法能有效降解废水中的有机物，但不能脱盐，并且易产生腐蚀和盐沉积[7]。物理法主要有蒸发结晶和冷法结晶，其中蒸发结晶能够有效使废水中的盐分结晶，但运行成本高，且不能得到纯度较高的产品[8-9]；冷法结晶通过废水中各成分在不同温度下溶解度不同的原理，得到的产品纯度较高，但对废水中溶解度变化不大的组分，不能实现有效分离[10]。生物法具有低成本，易操作等特点，能有效除去废水中的化学需氧量（COD），但不能脱盐，并且废水中离子浓度过高则会抑制微生物的生长[11-12]。膜分离技术常以压力作为驱动力，通过膜孔径的大小实现对废水中各种成分的有效分离、提纯及浓缩，膜分离技术具有分盐性能高、所得产品纯度高、操作简单等特点，但同时具有前期投入较大等不足[13-14]。因此，在现有的单一技术不能高效、节能、环保处理废水的情况下，低成本、低能耗的耦合新工艺将会是一种具有很大竞争力的分离技术。Yan 等[15]认为，纳滤膜对 SO_4^{2-} 具有极高的截留率，对 Cl^- 的截留率极低，纳滤膜能有效地分离 Na_2SO_4 和 NaCl。为了使纳滤浓缩液中的 Na_2SO_4 以芒硝的形式结晶出来，工业上常用膜法-冷冻析硝耦合工艺回收废水中的 Na_2SO_4。张天国等[16]认为，控制盐水温度在-5~10 ℃，Na_2SO_4 即可从盐水中析出。郑海明[17]认为，冷冻温度在-5.5 ℃时，Na_2SO_4 析出率为 81.21%，NaCl 析出率为 4.3%，冷冻析硝工艺能够有效地分离 Na_2SO_4 和 NaCl。很多研究表明，纳滤能够高效分离盐浓度相对较低废水中的 NaCl 和 Na_2SO_4，对于 Na_2SO_4 浓度为 40 g/L 以上的分离技术的研究较少[18]。

笔者针对该公司产生的高盐废水，采用纳滤-冷冻析硝耦合工艺，处理 NaCl 和 Na_2SO_4 的混合模拟废水，实现混合模拟废水中 Na_2SO_4 的资源化利用，考察操作压力、流速、操作时间及温度等工艺参数对膜分离效果的影响，并确定出最佳工艺参数，为该工艺在高浓度工业废水中的应用与推广提供了依据。

1 实验

1.1 主要药品

Na_2SO_4（R）、NaCl（R），国药集团化学试剂有限公司；乙二胺四乙酸二钠（EDTA-2Na，R）、ZnO（R），天津市大茂化学试剂厂；乙二胺四乙酸镁二钠（EDTA-2NaMg，R），上海中泰化学试剂有限公司；CH_3CH_2OH（R），天津利安隆博华医药化学有限公司；铬黑 T（R）、NH_4Cl（R），天津市恒兴化学试剂制造有限公司； K_2CrO_4（R），天津市凯信化学工业有限公司；$BaCl_2$（R）、$NH_3 \cdot H_2O$（R，质量分数为 28%），烟台双双化工有限公司；$AgNO_3$（R），上海精细化工材料研究所；HCl（R，质量分数为 37%），白银良友化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器

多功能卷式膜小试设备（RNF 0460-016 型），南京志坤膜科技有限公司；鼓风式恒温干燥箱(DNG-9070A 型)，上海精宏实验设备有限公司；分析天平（JJ-500 型），常熟市双杰测试仪器厂；恒温循环冷却泵（SHA-C 型），上海科升仪器有限公司。

纳滤膜组件采用 GE-DK 1812 型，截留分子量为 200，膜面积为 0.5 m^2。

1.3 模拟废水的配制

本实验主要探究纳滤工段和冷冻析硝工段的最佳操作条件，因此在配制模拟废水时只考虑 NaCl 和 Na_2SO_4 两种溶质，纳滤实验部分，分别配制 NaCl 的质量浓度为 5、20、35、40 g/L 和固定 Na_2SO_4 的质量浓度为 40 g/L 的混合溶液 6 L，按照正交试验，测定不同质量浓度配比、不同压力、不同流速和不同温度下纳滤膜的通量及 SO_4^{2-} 的截留率，按照其变化规律确定出纳滤实验的最佳操作条件。

1.4 实验方法

1.4.1 纳滤实验

采用正交试验的方法，对影响纳滤膜的通量及 SO_4^{2-} 截留率的 4 个因素：质量浓度配比、操作压力、流速和操作温度进行考察，确定影响因素的主次及纳滤工段的最优方案。各因素水平表见表 1。

表 1　纳滤正交试验因素水平表

Table 1 Table of factors and levels for orthogonal experiment of nanofiltration

水平	因素			
	ρ(NaCl): ρ(Na_2SO_4)(A)	压力(B) /MPa	流速(C)/(L・min^{-1})	温度(D) /℃
1	5:40	1.5	4	15
2	20:40	2	6	20
3	35:40	2.5	8	25
4	40:40	3	10	30

1.4.2 冷冻析硝实验

1） 冷冻析硝实验最优方案的确定

采用正交试验的方法，对影响产品中芒硝纯度及 Na_2SO_4 回收率的 3 个因素：纳滤产水的浓缩倍数、冷冻温度和冷冻时间进行考察，确定影响因素的主次及冷冻析硝工段的最优方案，各因素水平表见表 2。

2） 冷冻析硝实验的优化

正交试验对纳滤浓缩后的溶液进行一级冷冻析硝处理，并确定最优方案。为提高产品中 Na_2SO_4 的回收率，在最优条件下对浓缩后的溶液进行多级冷冻析硝，冷冻温度分别设置为 15、10、5 和 0 ℃。

表 2　冷冻析硝正交试验因素水平表

Table 2 Table of factors and levels for orthogonal experiment of frozen nitrate

水平	因素		
	浓缩倍数(E)	冷冻温度(F) /℃	冷冻时间(G) /min
1	3	15	60
2	3.5	10	90
3	4	5	120
4	4.5	0	150

1.5 分析方法

实验中 Cl^-、SO_4^{2-}的含量分别参照 GB/T 13025.5—2012、GB/T 13025.8—2012 进行分析。

1.6 相关计算公式

膜通量、SO_4^{2-} 截留率和产品中芒硝纯度的计算式见式（1）—（3）。

$$J = \frac{V}{tA} \qquad (1)$$

$$R=\left(1-\frac{\rho_m}{\rho_0}\right)\times 100\% \quad (2)$$

$$\lambda=\frac{m_1-m_2}{m_1} \quad (3)$$

式中：J 为膜通量，L/(m^2·h)；V 为产水体积，mL；t 为时间，s；A 为有效膜面积，m^2；R 为 SO_4^{2-} 的截留率；ρ_m 为产水中 SO_4^{2-} 的质量浓度，g/L；ρ_0 为原料液中 SO_4^{2-} 的质量浓度，g/L；λ 为产品中 Na_2SO_4 纯度；m_1 为产品总质量, g；m_2 为产品中 NaCl 的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 纳滤处理高盐废水

2.1.1 正交试验分析

表 3 为纳滤正交试验表，表 4 为纳滤极差分析表。

表 3 纳滤正交试验结果

Table 3 Orthogonal experiment results of nanofiltration

试验号	A	B	C	D	J/(L·m^{-2}·h^{-1})	R/%
1	1	1	1	1	11.04	99.53
2	1	2	2	2	33.12	99.60
3	1	3	3	3	36.48	99.65
4	1	4	4	4	52.2	99.68
5	2	1	2	4	15.36	99.39
6	2	2	1	3	24.48	99.58
7	2	3	4	2	33.36	99.57
8	2	4	3	1	47.04	99.55
9	3	1	3	2	14.28	99.49
10	3	2	4	1	20.88	99.64
11	3	3	1	4	38.88	99.67
12	3	4	2	3	45.12	99.70
13	4	1	4	3	15.12	99.31
14	4	2	3	4	28.32	99.48
15	4	3	2	1	27.36	99.56
16	4	4	1	2	36.00	99.55

表 4 纳滤极差分析表

Table 4 Analysis of nanofiltration range

指标	膜通量极差分析				截留率极差分析			
	A	B	C	D	A	B	C	D
K_1	132.84	55.8	110.4	106.32	398.46	397.72	398.33	398.28
K_2	120.24	106.8	120.96	116.76	398.09	398.3	398.25	398.21
K_3	119.16	136.08	126.12	121.2	398.5	398.45	398.17	398.24
K_4	106.8	180.36	121.56	134.76	397.9	398.48	398.2	398.22
极差 r	26.04	124.56	15.72	28.44	0.6	0.76	0.16	0.07

注：K_i 为任意列上水平号为 i（i=1、2、3 和 4）时，所对应的试验指标之和。

由表 4 可知：对膜通量的正交试验中，质量浓度配比、操作压力、流速和温度的极差分别为 26.04、124.56、15.72 和 28.44，对纳滤膜通量而言，纳滤模拟废水的影响因素显著水平由高到低的顺序为：操作压力、操作温度、质量浓度配比、流速。因此，由极差分析得出对膜通量而言，最优方案为 $A_1B_4C_3D_4$。

由表 4 还可知：对 SO_4^{2-} 截留率的正交试验中，质量浓度配比、操作压力、流速和温度极差分别为 0.6、0.76、0.16 和 0.07，对 SO_4^{2-}截留率而言，纳滤模拟废水的影响因素显著水平由高到低的顺序为：操作压力、质量浓度配比、流速、操作温度。因此，由极差分析得出对 SO_4^{2-} 截留率而言，最优方案为 $A_3B_4C_1D_1$。

经综合平衡法分析后得出，纳滤工段最优方案为 $A_1B_4C_3D_4$。

2.1.2 显著性检验

表 5 为纳滤方差分析表。由表 5 可以看出：对膜通量而言，只有因素 B 的 F 值（F_B）$>F_{0.01(3,12)}$=（5.95），其他因素的 F 值（F_A、F_C、F_D）均$<F_{0.05(3,12)}$，表明因素 B 对膜通量的影响极为显著，其他因素对膜通量的影响不显著。对截留率而言，F_A、F_B 均$>F_{0.01(3,12)}$=（5.95），表明因素 A 和因素 B 对截留率的影响极为显著，F_C、F_D 均$<F_{0.05(3,12)}$=（3.49），表明因素 C 和因素 D 对截留率的影响不显著。

表 5 纳滤方差分析表

Table 5 Analysis of nanofiltration variance

方差来源	膜通量主体间效应检验					截留率主体间效应检验				
	离差平方和	自由度	平均值平方	F 值	显著性	离差平方和	自由度	平均值平方	F 值	显著性
A	84.910	3	28.303	1.014		0.064	3	0.021	13.605	**
B	2049.386	3	683.129	24.470	**	0.094	3	0.031	20.116	**
C	33.185	3	11.062	0.396		0.004	3	0.001	0.786	
D	104.177	3	34.726	1.244		0.001	3	0.000	0.154	
误差	83.750	3	27.917			0.005	3	0.002		
总和	2355.408	15				0.166	15			

注：*影响显著 ， **影响极显著。

2.1.3 单因素实验

1）浓度配比对膜通量和截留率的影响

固定操作压力为 3.0 MPa、流速为 8 L/min、温度为 30 ℃、Na_2SO_4 质量浓度为 40 g/L，改变 NaCl 的质量浓度（5、20、35 和 40 g/L），进行 3 次平行实验，考察 NaCl 浓度对膜通量和截留率的影响，结果见图 1。由图 1 可知：膜通量随着 NaCl 质量浓度的增大呈缓慢减小的趋势，这是由于 NaCl 浓度越大，渗透压越大，进而导致膜通量下降[19-20]。纳滤膜对 SO_4^{2-} 的截留率随着模拟废水中 NaCl 浓度的增大而减小，主要原因是随着 Cl^- 含量的增大，降低了膜与荷电粒子间的吸引或排斥力，使得截留率减小，但减小幅度不大，在实验范围内，纳滤膜对 SO_4^{2-} 的截留率保持在 99.4 %以上。因此，NaCl 和 Na_2SO_4 的最佳质量浓度配比为 5: 40。

2）压力对膜通量和截留率的影响

固定 NaCl 和 Na_2SO_4 的质量浓度配比为 5: 40、流速为 8 L/min、温度为 30 ℃，改变操作压力（1.5、2.0、2.5 和 3.0 MPa），进行 3 次平行实验，考察压力对膜通量和截留率的影

响，结果见图 2。由图 2 可以看出：膜通量随着操作压力的增大而呈现显著增大趋势，这是由于纳滤的驱动力是压力，随着压力的增大，透过纳滤膜的溶液体积增大，进而导致膜通量的增大[21]；纳滤膜对 SO_4^{2-} 的截留率随压力的增大而呈现增大趋势，这是由于随着压力的增加，纳滤膜被进一步压实，膜表面和膜孔径内的电荷密度增加，进而导致 SO_4^{2-}的截留率增大[22]。在实验范围内，随着压力的增大，纳滤膜对 SO_4^{2-} 的膜通量和截留率都呈现增大趋势。因此，最佳的操作压力为 3.0 MPa。

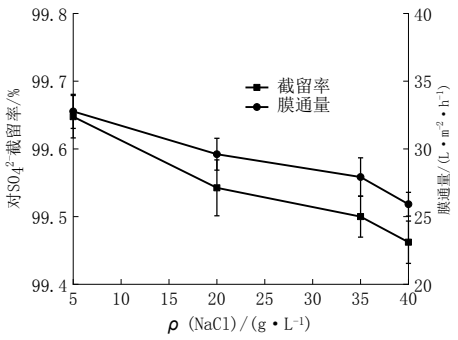


图 1 膜通量及截留率随 NaCl 质量浓度的变化

Fig. 1 Changes of membrane flux and rejection with mass concentration of sodium chloride

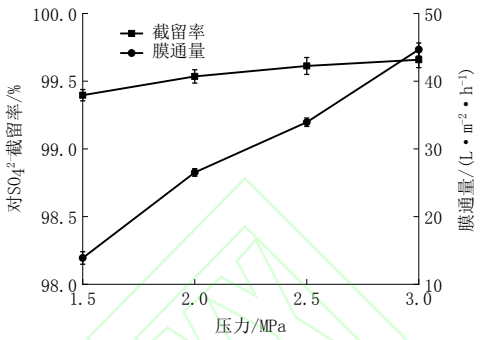


图 2 膜通量及截留率随压力的变化

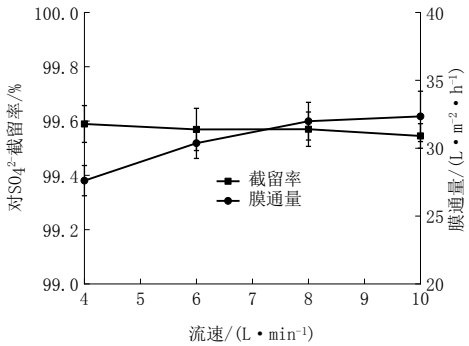
Fig. 2 Changes of membrane flux and rejection with pressure

3）流速对膜通量和截留率的影响

固定 NaCl 和 Na_2SO_4 质量浓度配比为 5: 40、操作压力为 3.0 MPa、温度为 30 ℃，改变流速（4、6、8 和 10 L/min），进行 3 次平行实验，考察流速对膜通量和截留率的影响，结果见图 3。由图 3 可知：当进料流速从 4 L/min 增大到 8 L/min 的过程中，膜通量呈缓慢增大趋势。这是由于随着进料流速的增大，膜面的切向流速增大，溶质不容易在膜面聚集，减小了膜污染程度，膜通量随之增大[23-24]；当进料流速从 8 L/min 增大到 10 L/min，膜通量基本保持不变。随着流速的增大，纳滤膜对 SO_4^{2-} 的截留率保持在 99.5%~99.6%，变化幅度不大。因此，最佳操作流速为 8 L/min。

4）操作温度对膜通量和截留率的影响

在最佳实验条件下，固定 NaCl 和 Na_2SO_4 质量浓度配比为 5: 40、操作压力为 3.0 MPa、流速为 8 L/min，改变温度（15、20、25 和 30 ℃），进行 3 次平行实验，考察温度对膜通量和截留率的影响，结果见图 4。由图 4 可知：随着温度的升高，膜通量呈增大趋势，这是因为温度对液体的黏度的影响，呈负相关趋势。温度的升高不仅使液体的黏度降低，还降低了膜面的溶质扩散阻力，同时使得膜结构变得松散，最终导致膜通量的增大[25-26]；截留率随温度的升高变化不明显，且对 SO_4^{2-}的截留率保持在 99.5%~99.6%。因此，最佳操作温度为 30 ℃。



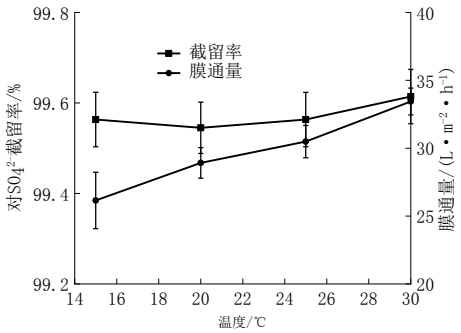


图 3 膜通量及截留率随流速的变化

Fig. 3 Changes of membrane flux and rejection with flow rate

图 4 膜通量及截留率随温度的变化

Fig. 4 Changes of membrane flux and rejection with temperature

综上所述，对 NaCl 和 Na_2SO_4 的混合溶液，纳滤的最佳操作条件为 NaCl 和 Na_2SO_4 的质量浓度比 5: 40、操作压力 3.0 MPa、流速 8 L/min 和 温度 30 ℃。在最佳操作条件下得到纳滤浓缩液中 Na_2SO_4 浓度为 43.5 g/L，NaCl 的质量浓度为 2.35 g/L，Na_2SO_4 与 NaCl 的质量浓度比≥18.51。

2.2 冷冻析硝用于回收 Na_2SO_4

冷冻析硝工段的进水来自于纳滤工段的浓缩液，在纳滤工段最优方案下得到纳滤浓缩液中 Na_2SO_4 浓度的质量为 43.5 g/L，NaCl 的质量浓度为 2.35 g/L，此时的浓缩液如果直接用于冷冻工艺析硝，由于 Na_2SO_4 浓度过低将不会有晶体析出，因此浓缩液先通过蒸发浓缩再通过冷冻工艺使其中 Na_2SO_4 以芒硝形式析出。本工段通过正交试验，主要考察蒸发浓缩倍数、冷冻温度和冷冻时间对芒硝回收率及纯度的影响，正交试验结果见表 6，极差分析见表 7。

对表 7 中芒硝纯度的极差分析可知：浓缩倍数、冷冻温度和冷冻时间的极差分别为 99.27、197.49 和 45.13。因此，影响芒硝纯度的主次因素依次为冷冻温度、浓缩倍数、冷冻时间，最优方案为 $E_3F_4G_3$。

由表 7 冷冻析硝正交试验中 Na_2SO_4 回收率的极差分析可知：浓缩倍数、冷冻温度、冷冻时间极差分别为 101.96、198.75、45.13，因此，影响芒硝纯度的主次因素依次为冷冻温度、浓缩倍数、冷冻时间，最优方案为 $E_4F_4G_3$。

经综合平衡法分析后得出，冷冻析硝工段最优方案为 $E_4F_4G_3$。

2.3 冷冻析硝实验的优化

由 2.2 节正交试验可知冷冻析硝工段的最优方案为 $E_4F_4G_3$，在上述最优方案下做 3 组平行实验，由实验可得芒硝纯度为 98.56%，Na_2SO_4 的回收率为 64.28%。

为提高产品中 Na_2SO_4 的回收率，现对冷冻析硝工段进行分步冷冻析硝处理（由上一冷冻温度下离心分离后的母液作为下一冷冻温度下的进料）。固定浓缩比为 4.5 倍（配制 NaCl 和 Na_2SO_4 质量浓度分别为 10.6 、195 g/L 的混合溶液 100 mL），冷冻时间为 120 min，温度梯度依次为 15、10、5 和 0 ℃下进行 3 组平行实验，结果见表 8。

由表 8 可知：经分步冷冻析硝工艺优化后，Na_2SO_4 的回收率为 70.67%，相比未优化前（64.28%）提高了 6.39%。在分步冷冻析硝工艺中，5 ℃时析出的产品质量最大。

表 6 冷冻析硝正交试验结果

Table 6 Orthogonal experiment results of refrigeration denitration

试验号	E	F	G	空列	芒硝纯度/ %	Na_2SO_4 回收率/ %
1	1	1	1	1	0	0
2	1	2	2	2	98.33	0.74
3	1	3	3	3	98.54	25.04
4	1	4	4	4	97.84	42.05
5	2	1	2	3	0	0
6	2	2	1	4	98.33	9.35
7	2	3	4	1	97.95	35.59
8	2	4	3	2	98.24	58.77
9	3	1	3	4	98.18	1.06

10	3	2	4	3	98.21	34.34
11	3	3	1	2	98.54	19.15
12	3	4	2	1	98.86	44.76
13	4	1	4	2	98.04	13.55
14	4	2	3	1	98.84	47.11
15	4	3	2	4	97.65	41.35
16	4	4	1	3	97.96	64.78

表 7 冷冻析硝极差分析表

Table 7 Analysis of refrigeration denitration range

指标	芒硝纯度极差分析			Na_2SO_4 回收率极差分析		
	E	F	G	E	F	G
K_1	294.71	196.22	93.28	67.83	14.61	93.28
K_2	294.52	393.71	86.85	103.71	91.54	86.85
K_3	393.79	392.68	131.98	99.31	121.13	131.98
K_4	392.49	392.9	125.53	169.79	213.36	125.53
极差 r	99.27	197.49	45.13	101.96	198.75	45.13

表 8 分步冷冻析硝实验结果

Table 8 Step-by-step refrigeration denitration experiment results

组号	析出晶体质量 / g				总质量/g	NaCl 质量 /g	芒硝纯度 /%	Na_2SO_4 回收率 /%
	15 ℃	10 ℃	5 ℃	0 ℃				
1	5.81	6.08	12.33	4.30	28.89	0.37	98.72	69.87
2	5.4	6.64	12.88	4.41	29.80	0.47	98.42	71.86
3	5.61	6.30	12.54	4.24	29.09	0.41	98.59	70.27
平均值					29.26	0.42	98.58	70.67

3 结论

1）纳滤膜对盐的透过特性主要取决于其阴离子的价态，单价阴离子的盐容易透过，而对二价离子（尤其是二价阴离子）有很好的截留作用。在实验范围内，纳滤膜对 SO_4^{2-} 的截留率均能达到 99 %以上。

2）实验中操作条件对纳滤膜膜通量的影响要明显高于对 SO_4^{2-} 截留率的影响，确定最佳操作条件时可依据膜通量的最佳操作条件来确定，最后确定对 NaCl 和 Na_2SO_4 混合溶液纳滤的最佳操作条件：Na_2SO_4 和 NaCl 的质量浓度比为 5: 40、操作压力为 3 MPa、流速为 8 L/min、温度为 30 ℃。

3）Na_2SO_4 和 NaCl 在温度较低时的溶解度差别显著，因此可采用冷冻的方法来分离纳滤浓缩液中的 Na_2SO_4 和 NaCl。冷冻析硝实验中影响芒硝纯度和 Na_2SO_4 回收率的主次因素依次为：冷冻温度、浓缩倍数和冷冻时间。在实验范围内的最优方案为浓缩倍数为 4.5 倍、冷冻温度为 0 ℃、冷冻时间为 120 min。

（4）通过纳滤-冷冻析硝工艺，在最优方案下得到产品中芒硝的纯度在 98%以上，Na_2SO_4 的回收率为 64.28%。经分步冷冻析硝工艺优化后，Na_2SO_4 的回收率为 70.67%，相比未优化前提高了 6.39%。因此，本工艺可有效实现高盐废水中 Na_2SO_4 的回收再利用。

参考文献：

[1]李炳缘，刘光全，王莹,等．高盐废水的形成及其处理技术进展[J]．化工进展，2014, 33(2): 493.
[2]HUANG L，WANG D L，HE C，et al. Industrial wastewater desalination under uncertainty in coal-chemical eco-industrial parks[J]. Resources, Conservation & Recycling. 2019, 145: 370.
[3]何灿，刘兆峰，熊日华．膜浓缩技术在高盐废水零排放处理中的应用[J]．现代化工, 2019, 39(10): 42.
[4]管一泽，罗安飞，林安辉．含重金属电镀废水的主要处理方法[J]．中外企业家, 2020 (8): 230.
[5]樊佳炜，武海霞，陈卫刚．氨氮废水的高级氧化处理技术研究进展[J]．南京工业大学学报(自然科学版), 2020, 42(2): 142.
[6]钟璟，韩光鲁，陈群．高盐有机废水处理技术研究新进展[J]．化工进展, 2012, 31(4): 920.
[7]李兴，勾芒芒，刘学峰,等．高盐废水处理现状及研究进展[J]．水处理技术, 2019, 45(5): 6.
[8]冯红利，赵梦月，丁舒喆．燃煤电厂脱硫废水零排放处理技术与应用[J]．煤炭加工与综合利用，2019(9): 71.
[9]卞晓彤，黄永明，郭如涛，等．高盐废水单质分盐与资源化利用的研究进展[J]．无机盐工业，2019，51(8): 7.
[10]张永璞，马占平，王小博，等．膜法脱硝工艺特点的比较及应用效果分析[J]．氯碱工业, 2018, 54(10): 10.
[11]韩洪军，李琨，徐春艳，等．现代煤化工废水近零排放技术难点及展望[J]．工业水处理, 2019, 39(8): 1.
[12]张宇峰，邵春燕，张雪英，等．挥发性有机化合物的污染控制技术[J] .南京工业大学学报(自然科学版), 2003，25(3): 89.
[13] VAN THAMARAISEL C, MICHAEL N, OREN Y. Selective separation of dyes and brine recovery of nanofiltration membranes from textile wastewater[J]. Chemical Engineering & Technology, 2018, 41(2): 185.
[14]侯立安，刘晓芳．纳滤水处理应用研究现状与发展前景[J]．膜科学与技术, 2010, 30(4): 1.
[15]YAN Z Q, ZENG L M, LI Q, et al. Selective separation of chloride and sulfate by nanofiltration for high saline wastewater recycling [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 166: 135.
[16]张天国，杨玲玲，马新力．膜法除硝工艺简述及冷冻提硝单元改造[J]．氯碱工业, 2015, 51(6): 10.
[17]郑海明．对结晶池冬季自然冷冻脱硝工艺的探讨[J]．盐业与化工, 2015, 44(5): 41.
[18]杨晓帆．纳滤膜用于脱盐的实验研究[D]．天津：天津大学, 2008.
[19]徐小生．基于纳滤技术深度处理燃煤电厂脱硫废水试验研究[D]．邯郸：河北工程大学, 2017.
[20]PINO L, VARGAS C, SCHWARZ A, et al. Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration[J]. Chemical Engineering & Technology Journal, 2018, 345: 114.
[21]彭向阳．纳滤/正渗透处理氯碱废水工艺研究[D]．杭州：浙江理工大学, 2015.
[22]黄文佳．咖啡因生产过程中甲化母液处理工艺研究[D]．北京：北京化工大学, 2015.
[23]李晓明，王铎，柴涛,等．纳滤海水软化的实验研究[J]．高校化学工程学报, 2008, 23(4): 582.
[24]LABBEZ C, FIEVET P, SZYMCZYK A, et al. Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 30(1): 47.
[25]黄裕，张晗，董秉直．纳滤膜去除卡马西平的影响因素研究[J]．环境科学, 2011, 32(3): 705.
[26]刘威，杭晓风，万印华．混凝-纳滤组合工艺处理印染整理废水[J]．水处理技术, 2018, 44(4): 84.