



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106495187 A

(43)申请公布日 2017.03.15

---

(21)申请号 201610938543.7

(22)申请日 2016.10.25

(71)申请人 南京工业大学

地址 211800 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

申请人 中盐金坛盐化有限责任公司

(72)发明人 李卫星 蔡应康 邢卫红 陈留平  
赵营峰

(74)专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所  
(普通合伙) 32249

代理人 冯慧

(51)Int.Cl.

C01D 3/08(2006.01)

C01D 5/00(2006.01)

---

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

双膜法精制液体盐零排放生产工艺

(57)摘要

本发明公开了一种双膜法精制液体盐零排放生产工艺。用水溶解矿盐得到溶解卤水，加药剂除去钙镁离子；然后采用陶瓷膜超滤去除体系中的悬浮颗粒，超滤渗透液进入纳滤单元；超滤浓缩液进入脱水单元得到固体盐泥，滤液返回到超滤单元；所得的固体盐泥改性制成脱硫剂；纳滤单元渗透液为杂质含量很低的氯化钠溶液，通过调配得到液体盐产品；纳滤浓缩液蒸发结晶得到工业硫酸钠产品，蒸发冷凝水返回用作矿盐溶解水。本发明采用陶瓷膜和纳滤膜双膜法进行盐水精制，将除钙镁离子、除硫酸盐与膜分离进行高度集成；将固体废弃物盐泥通过改性活化，变废为宝，用作脱硫剂，实现了资源的再利用。本发明具有很好的经济、环境和社会效益。

1. 一种双膜法精制液体盐零排放生产工艺,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 首先用水溶解矿盐得到溶解卤水,再将卤水泵入到反应池,加药剂除去钙镁离子;然后在线采用陶瓷膜超滤去除体系中的悬浮颗粒,陶瓷膜超滤渗透液进入纳滤单元,陶瓷膜超滤浓缩液进入脱水单元得到固体盐泥,滤液返回到陶瓷膜超滤单元;

(2) 在步骤(1)所得的固体盐泥中加入有机增效改性剂进行反应,制备得到脱硫剂;

(3) 纳滤单元渗透液为杂质含量很低的氯化钠溶液,通过调配得到液体盐产品;纳滤浓缩液进入机械压缩蒸发系统,蒸发结晶得到工业硫酸钠产品,蒸发冷凝水返回步骤(1)过程用作矿盐溶解水。

2. 根据权利要求1所述一种双膜法精制液体盐零排放生产工艺,其特征在于,步骤(1)所述加药剂除去钙镁离子过程采用的药剂为碱溶液;药剂加入量为体系总质量的0.01%~2%;同时加入体系总质量0.01%~1%的成核剂,成核剂为碳酸钙或硫酸钙的固体不溶性粉末。

3. 根据权利要求2所述一种双膜法精制液体盐零排放生产工艺,其特征在于,所述碱溶液为碳酸盐或氢氧化物的溶液。

4. 根据权利要求1所述一种双膜法精制液体盐零排放生产工艺,其特征在于,陶瓷膜超滤的操作压力为0.1~0.3MPa,膜孔径为0.03~1μm。

5. 根据权利要求1所述一种双膜法精制液体盐零排放生产工艺,其特征在于,纳滤处理过程操作压力为0.4~0.8MPa;纳滤膜选用带负电的膜。

6. 根据权利要求1所述一种双膜法精制液体盐零排放生产工艺,其特征在于,步骤(1)所述脱水单元为将固体浆料进行泥水分离的真空过滤机装置,操作绝对压力为1~80kPa,真空过滤机分离材料为金属多孔板或多孔网状板材料,多孔板孔径为0.1~5mm。

7. 根据权利要求1所述一种双膜法精制液体盐零排放生产工艺,其特征在于,步骤(2)所述在固体盐泥中加入的有机增效改性剂为柠檬酸、己二酸、邻苯二甲酸、偏硅酸或它们的混合物,添加量为固体盐泥质量的1%~15%,反应时间20~120min。

8. 根据权利要求1所述一种双膜法精制液体盐零排放生产工艺,其特征在于,步骤(3)所述机械压缩蒸发系统的蒸发温度为80~150℃。

## 双膜法精制液体盐零排放生产工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工分离领域,涉及一种双膜法精制液体盐零排放生产工艺。

### 背景技术

[0002] 盐是我们生活中不可或缺的必需品,同时也是工业生产中的重要元素。以盐为主要原料的氯碱和纯碱产业,为经济社会发展提供了最基本的原材料,直接关系到国计民生,被称为“工业之母”。盐被广泛地应用在了生产的各个方面,如农业、化工、纺织、印染、造纸、玻璃、染料、冶金、医药、军工、环保、建材、日常生活等领域,对国民经济和社会发展起着十分重要的作用。

[0003] 传统的工业用盐是经过海水蒸发、浓缩、结晶、分离得到的固体盐颗粒,但对工业过程而言,液体盐使用比固体盐有更大的优势,是工业用盐的未来。在目前氯碱工业中,首先要将固体盐颗粒溶入水,去除近10%的杂质,得到纯净的盐水,然后才能用于氯碱或纯碱生产。与固体盐相比,液体盐具有很多优点,如运输方便、生产工序简化、成本低、节约能源、节省投资等。目前,发达国家工业用盐主要以液体盐为主。据统计,液体盐在工业用盐总量中所占的比例,美国、法国、英国分别为63%、72%和60%,而美国化工用盐则几乎全部使用液体盐,达到97%。固体盐法路线是将井盐水完全蒸发结晶得到固体盐后,溶解除杂制备精制盐水;液体盐法则直接采用井盐水进行除杂得到精制盐水,淡盐水浓缩也采用蒸发技术,但只需要将含盐200g/l的淡盐水蒸发到305g/l左右,其能耗远低于固体盐法蒸发结晶所需要的能耗。

[0004] 液体盐制备和利用技术在国内研究和实施较少。中国专利“一种基于卤水制备食用液体盐的装置”(CN201310239663.4)公开了一种用于从卤水过滤分离液体盐的装置,主要包括多级过滤器,阳离子交换器和阴离子交换器等装置。中国专利“一种浓海水提钾联产液体盐的方法”(CN201210543219.7)公开了一种浓海水提钾联产液体盐的方法,提高浓海水的综合利用率,降低提钾生产成本。

[0005] 综上,目前传统的制盐技术过程中存在废水和盐泥等废弃物排放问题,随着环境要求的提高,废弃物排放和处理的问题越来越突出。膜技术是一种高效分离技术,将其用于液体盐的制备并实现过程的零排放,具有重要的环境和经济效益。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是针对传统制盐技术的不足,提出了一种双膜法精制液体盐零排放生产工艺,实现了无固体废弃物排放的制盐清洁生产,而且降低了能耗。

[0007] 本发明的技术方案为:

一种双膜法精制液体盐零排放生产工艺,其具体步骤如下:

(1)首先用水溶解矿盐得到溶解卤水,再将卤水泵入到反应池,加药除钙镁离子;然后在线采用陶瓷膜超滤去除体系中的悬浮颗粒,陶瓷膜超滤渗透液进入纳滤单元;陶瓷膜超滤浓缩液进入脱水单元得到固体盐泥,滤液返回到陶瓷膜超滤单元;

(2) 在步骤(1)所得的固体盐泥中加入有机增效改性剂进行反应,制备得到脱硫剂;

(3) 纳滤单元渗透液为杂质含量很低的氯化钠溶液,通过调配得到液体盐产品;纳滤浓缩液进入机械压缩蒸发系统,蒸发结晶得到工业硫酸钠产品,蒸发冷凝水返回步骤(1)过程用作矿盐溶解水。

[0008] 如上所述的工艺,加药沉淀除钙镁离子过程采用的药剂为碱溶液,优选碳酸盐或氢氧化物,优选碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠或氢氧化钾。药剂加入量为体系总质量的0.01%~2%;同时优选加入体系总质量0.01%~1%的成核剂,成核剂为固体粉末,优选碳酸钙或硫酸钙。

[0009] 如上所述的工艺,陶瓷膜超滤,操作压力为0.1~0.3MPa,膜孔径为0.03~1μm。

[0010] 如上所述的工艺,纳滤处理过程操作压力为0.4~0.8MPa;纳滤膜选用带负电的膜。

[0011] 如上所述的工艺,脱水单元为将固体浆料进行泥水分离的装置,优选真空过滤机,操作压力为1~80kPa(绝对压力),真空过滤机分离材料优选金属多孔板或多孔网状板材料,多孔板孔径为0.1~5mm。

[0012] 如上所述的工艺,在固体盐泥中加入的有机增效改性剂为多元酸,优选柠檬酸、己二酸、邻苯二甲酸、偏硅酸或它们的混合物,添加量为固体盐泥质量的1%~15%,反应时间20min~120min。

[0013] 如上所述的工艺,纳滤浓缩液进行机械压缩蒸发单元,蒸发温度为80~150℃。

[0014] 本发明的有益效果:

本发明采用陶瓷膜和纳滤膜双膜法进行盐水精制,将除钙镁离子、除硫酸盐与膜分离进行高度集成,不但降低了能耗,提高了产能品质,而且将原来需要第三方处理的固体废弃物盐泥通过改性活化,变废为宝,用作脱硫剂,实现了资源的再利用。硫酸盐得到纳滤分离净化,变成了工业硫酸钠产品。本技术具有很好的经济效益、环境效益和社会效益。

## 附图说明

[0015] 图1是双膜法精制液体盐零排放生产工艺流程图。

## 具体实施方式

[0016] 下面结合附图说明本发明的实施方式。下列实施例仅用于说明本发明,但并不用来限定本发明的实施范围。

[0017] 实施例1

用水溶解矿盐得到溶解卤水,卤水溶液用泵抽送至反应池,加入体系总质量0.01%的碳酸钠,同时加入总质量0.01%的成核剂碳酸钙;反应0.2h后泵入陶瓷膜超滤单元,操作压力为0.1MPa,膜孔径为1μm。陶瓷膜超滤渗透液进入纳滤单元;陶瓷膜超滤浓缩液进入真空过滤机脱水得到固体盐泥,操作压力为80kPa(绝对压力),过滤机分离材料选用多孔板,多孔板孔径为0.1mm。滤液返回到陶瓷膜超滤单元。

[0018] 盐泥中加入质量比1%的柠檬酸进行反应,反应时间20min,制备得到脱硫剂。

[0019] 纳滤处理过程操作压力为0.4MPa,选用GE公司的DK型纳滤膜。纳滤渗透液为杂质含量很低的氯化钠溶液,氯化钠盐浓度为25%,作为液体盐产品;纳滤浓缩液进入机械压缩蒸发系统,蒸发温度为80℃,蒸发结晶得到工业硫酸钠产品,蒸发冷凝水返回前段工艺用作

矿盐溶解水。

[0020] 整个过程中无固液气废物排放,实现了液体盐的清洁生产。

[0021] 实施例2

用水溶解矿盐得到溶解卤水,卤水溶液用泵抽送至反应池,加入体系总质量2%的碳酸钾,同时加入总质量1%的成核剂硫酸钙;反应3h后泵入陶瓷膜超滤单元,操作压力为0.3MPa,膜孔径为0.03μm。陶瓷膜超滤渗透液进入纳滤单元;陶瓷膜超滤浓缩液进入真空过滤机脱水得到固体盐泥,操作压力为1kPa(绝对压力),过滤机分离材料采用金属多孔网状板材料,多孔板孔径为0.1mm。滤液返回到陶瓷膜超滤单元。

[0022] 盐泥中加入质量比15%的己二酸和偏硅酸混合物(摩尔比1:1)进行反应,反应时间120min,制备得到脱硫剂。

[0023] 纳滤处理过程操作压力为0.8MPa,选用GE公司的DL型纳滤膜。纳滤渗透液为杂质含量很低的氯化钠溶液,氯化钠盐浓度为25%,作为液体盐产品;纳滤浓缩液进入机械压缩蒸发系统,蒸发温度为150℃,蒸发结晶得到工业硫酸钠产品,蒸发冷凝水返回前段工艺用作矿盐溶解水。

[0024] 整个过程中无固液气废物排放,实现了液体盐的清洁生产。

[0025] 实施例3

用水溶解矿盐得到溶解卤水,卤水溶液用泵抽送至反应池,加入体系总质量1.5%的氢氧化钠,同时加入总质量0.5%的成核剂碳酸钙;反应1.5h后泵入陶瓷膜超滤单元,操作压力为0.2MPa,膜孔径为0.2μm。陶瓷膜超滤渗透液进入纳滤单元;陶瓷膜超滤浓缩液进入真空过滤机脱水得到固体盐泥,操作压力为40kPa(绝对压力),过滤机分离材料为金属多孔板,多孔板孔径为0.2mm。滤液返回到陶瓷膜超滤单元。

[0026] 盐泥中加入质量比10%的邻苯二甲酸进行反应,反应时间80min,制备得到脱硫剂。

[0027] 纳滤处理过程操作压力为0.6MPa,选用时代沃顿的VNF1型纳滤膜。纳滤渗透液为杂质含量很低的氯化钠溶液,氯化钠盐浓度为19.5%,作为液体盐产品;纳滤浓缩液进入机械压缩蒸发系统,蒸发温度为110℃,蒸发结晶得到工业硫酸钠产品,蒸发冷凝水返回前段工艺用作矿盐溶解水。

[0028] 整个过程中无固液气废物排放,实现了液体盐的清洁生产。

[0029] 实施例4

用水溶解矿盐得到溶解卤水,卤水溶液用泵抽送至反应池,加入体系总质量0.5%的氢氧化钾,同时加入总质量0.05%的成核剂碳酸钙;反应1h后泵入陶瓷膜超滤单元,操作压力为0.15MPa,膜孔径为0.05μm。陶瓷膜超滤渗透液进入纳滤单元;陶瓷膜超滤浓缩液进入真空过滤机脱水得到固体盐泥,操作压力为65kPa(绝对压力),过滤机分离材料采用多孔网状板材料,孔径为0.5mm。滤液返回到陶瓷膜超滤单元。

[0030] 盐泥中加入质量比12%的邻苯二甲酸和偏硅酸的混合物(摩尔比1:1)进行反应,反应时间90min,制备得到脱硫剂。

[0031] 纳滤处理过程操作压力为0.5MPa,选用陶氏NF270型纳滤膜。纳滤渗透液为杂质含量很低的氯化钠溶液,氯化钠盐浓度为22%,作为液体盐产品;纳滤浓缩液进入机械压缩蒸发系统,蒸发温度为115℃,蒸发结晶得到工业硫酸钠产品,蒸发冷凝水返回前段工艺用作矿盐溶解水。

[0032] 整个过程中无固液气废物排放,实现了液体盐的清洁生产。

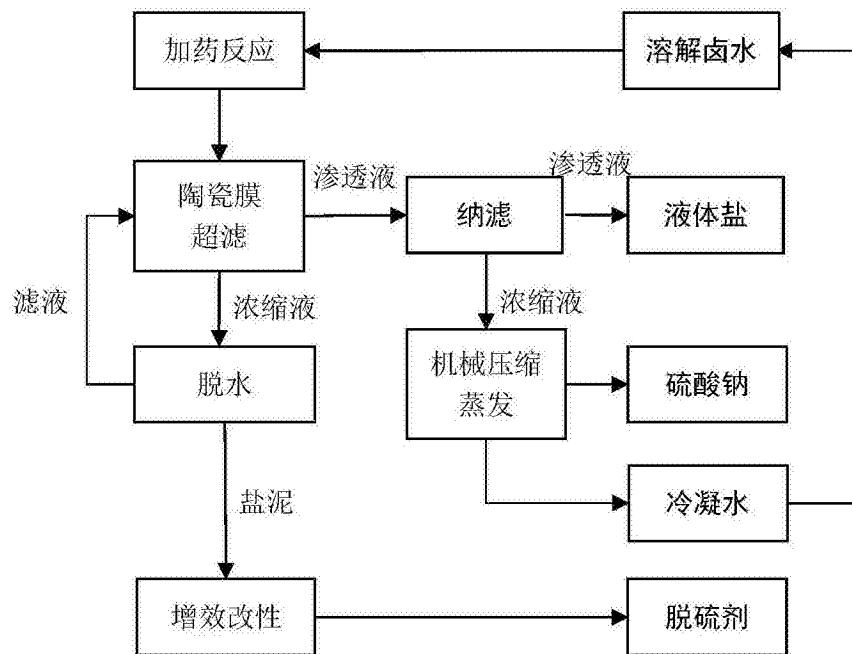


图1