

# 团 体 标 准

T/QGCML 310—2022

## 用于从脱硫废水中提取七水硫酸镁结晶盐的方法

A technical method for selective extraction of salt from high salt organic wastewater

2022 - 07 - 29 发布

2022 - 08 - 12 实施

## 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 构成 .....	1
5 工作原理 .....	1
6 一般要求 .....	2
7 技术要求 .....	3
8 提取流程 .....	4
9 提取方法 .....	5

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国城市工业品贸易中心联合会提出并归口。

本文件主要起草单位：山西阳煤九洲节能环保科技有限责任公司、华阳新材料科技集团有限公司。

本文件参与起草单位：广州汉泰环境技术有限公司、青岛艳阳天环保科技有限公司。

本文件主要起草人：刘斌、杨仕儒、毕志刚、何超、郭德生、王树军、吉振华、杜凤涛、张瑞、高贞宝、侯新春、张少明、许国江、李博、武春翔、王琪、郝雪丽、吴泉春、郭园、赵博。

# 用于从脱硫废水中提取七水硫酸镁结晶盐的方法

## 1 范围

本文件规定了用于从脱硫废水中提取七水硫酸镁结晶盐的方法的术语和定义、构成、工作原理、一般要求、技术要求、提取流程、提取方法。

本文件适用于从脱硫废水中提取七水硫酸镁结晶盐的生产过程。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 150.1-2011 压力容器 第1部分:通用要求  
GB 150.2-2011 压力容器 第2部分:材料  
HG/T 2680-2017 工业硫酸镁  
NB/T 47015-2011 压力容器焊接规程  
TSG 21-2016 固定式压力容器安全技术监察规程

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**脱硫废水中提取七水硫酸镁结晶盐的系统** System for extracting crystalline salt of magnesium sulfate heptahydrate from desulphurization wastewater

对脱硫废水高盐废水实现分质结晶，以满足保护生态环境的外在要求和资源化利用的自身需求，系统，包括依次连通的废水调节池、软化澄清单元、过滤单元、脱碳单元、MVR蒸发结晶系统、降温冷却系统、冷冻结晶系统、干燥系统、母液干化系统。

## 4 构成

从脱硫废水中提取七水硫酸镁结晶盐的系统构成如下：

- 废水调节池；
- 软化澄清单元；
- 过滤单元；
- 脱碳单元；
- MVR 蒸发结晶系统；
- 降温冷却系统；
- 冷冻结晶系统；
- 干燥系统；
- 母液干化系统。

## 5 工作原理

- 废水调节池用于对污水进行水量调节和水质均质处理；

- 软化澄清单元内设置有加药机构，通过加药机构向软化澄清单元内添加碳酸钠以去除废水中的大部分钙硬度；
- 降温冷却系统采用闪发降温与冷凝器冷冻水冷却降温的形式，以将浓缩废水温度降低至 40~45℃；
- 过滤单元用于去除废水中的悬浮物；
- 脱碳单元用于去除废水中的总碱度；
- MVR 蒸发结晶系统：
  - MVR蒸发结晶系统浓缩后废水中硫酸镁浓度为30%~35%；
  - MVR蒸发结晶系统蒸发浓缩后析出少量的氯化钠和硫酸钙，蒸发产生的产水送至回用系统。
- 冻结结晶系统用于对降温后的浓缩水冻结结晶析出七水硫酸镁结晶盐；
- 冻结结晶析出的七水硫酸镁结晶盐送入干燥系统进行干燥处理；
- 母液干化系统采用喷雾结晶形式析出杂盐。

## 6 一般要求

七水硫酸镁结晶盐通过脱水、干燥和包装，可达到 HG/T 2680-2017 中的 I 类一等品要求。

### 6.1 理化指标

脱硫废水主要污染物平均浓度见表1、高效软化澄清出水各污染物平均浓度见表2、滤池过滤出水各污染物平均浓度见表3、脱碳出水各污染物平均浓度见表4。

表1 脱硫废水主要污染物平均浓度

名称	平均浓度
COD <sub>Cr</sub>	205mg/L
Ca <sup>2+</sup>	606mg/L
Mg <sup>2+</sup>	10838mg/L
总碱度 (CaCO <sub>3</sub> )	500mg/L
全硅	30mg/L
TDS	74262mg/L
Cl <sup>-</sup>	16442mg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	37496mg/L
Na <sup>+</sup>	8880mg/L
进水量	30t/h

表2 高效软化澄清出水各污染物平均浓度

名称	平均浓度
COD <sub>Cr</sub>	1213.8mg/L
Ca <sup>2+</sup>	40mg/L
Mg <sup>2+</sup>	9212.3mg/L
总碱度 (CaCO <sub>3</sub> )	500mg/L
全硅	30mg/L
TDS	74262mg/L
Cl <sup>-</sup>	16442mg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	37496mg/L
Na <sup>+</sup>	8880.3mg/L
SS	10mg/L

表3 滤池过滤出水各污染物平均浓度

名称	平均浓度
COD <sub>Cr</sub>	1213.8mg/L
Ca <sup>2+</sup>	40mg/L

名称	平均浓度
Mg <sup>2+</sup>	9212.3mg/L
总碱度 (CaCO <sub>3</sub> )	500mg/L
全硅	30mg/L
TDS	74262mg/L
Cl <sup>-</sup>	16442mg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	37496mg/L
Na <sup>+</sup>	8880.3mg/L
SS	2mg/L

表4 脱碳出水各污染物平均浓度

名称	平均浓度
COD <sub>Cr</sub>	1213.8mg/L
Ca <sup>2+</sup>	40mg/L
Mg <sup>2+</sup>	9212.3mg/L
总碱度 (CaCO <sub>3</sub> )	50mg/L
全硅	30mg/L
TDS	74262mg/L
Cl <sup>-</sup>	16442mg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	37796mg/L
Na <sup>+</sup>	8880.3mg/L
SS	10mg/L

6.2 经过预处理后的脱硫废水，脱硫石膏量有些变化，去除大部分的钙硬度碱度，同时降低有机污染物、硅、重金属等杂质组分，提升了后续工艺的运行稳定性。

6.3 采用 MVR 蒸汽压缩机+强制循环蒸发形式，经 MVR 蒸发后的浓水各污染物平均浓度见表 5。

表5 MVR 蒸发后的浓水各污染物平均浓度

名称	平均浓度
COD <sub>Cr</sub>	617.3mg/L
全硅	68.6mg/L
TDS	238929.3mg/L
Cl <sup>-</sup>	54765.7mg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	95225.6mg/L
Na <sup>+</sup>	81651.6mg/L
浓水水量	2t/h

6.4 冷冻结晶控制温度为 10℃，冷媒采用氯化钙溶液。根据进料水质特点，可将冷冻进水近似看成“NaCl-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系”。根据水盐体系相图数据、进水浓水水质等，通过调整外排母液量来控制冷冻结晶循环料液的杂质浓度不超限，以确保七水硫酸镁析出量和纯度。最终排出母液量(母液 1)为 0.5t/h，综合计算得到冷冻结晶产出的七水硫酸镁量为 3.04t/h(按脱水后含固率 95%计)。冷冻结晶循环料液的主要杂质指标见表 6。

表6 冷冻结晶循环料液主要杂质指标

名称	平均浓度
COD <sub>Cr</sub>	1276.6mg/L
Ca <sup>2+</sup>	16.9mg/L
Mg <sup>2+</sup>	9212.3mg/L
全硅	55.7mg/L

## 7 技术要求

### 7.1 材质要求

材料按GB 150.2-2011的规定执行。

## 7.2 外观质量

外表面应呈管壳材料的金属色、色泽均匀。

## 7.3 耐压要求

- 耐压分为液压、气压、气液组合；
- 试压前，容器各连接部位的紧固件应装配齐全；
- 压力表应安装在被试验容器安放位置的顶部；
- 试验压力必要时强度校核按 GB 150.1-2011 的规定。

## 7.4 泄漏要求

容器需经耐压试验合格后方可进行泄漏试验。

## 7.5 焊接要求

符合NB/T 47015-2011的要求。

## 7.6 安全要求

符合TSG 21-2016的要求。

## 8 提取流程

提取流程见图1。

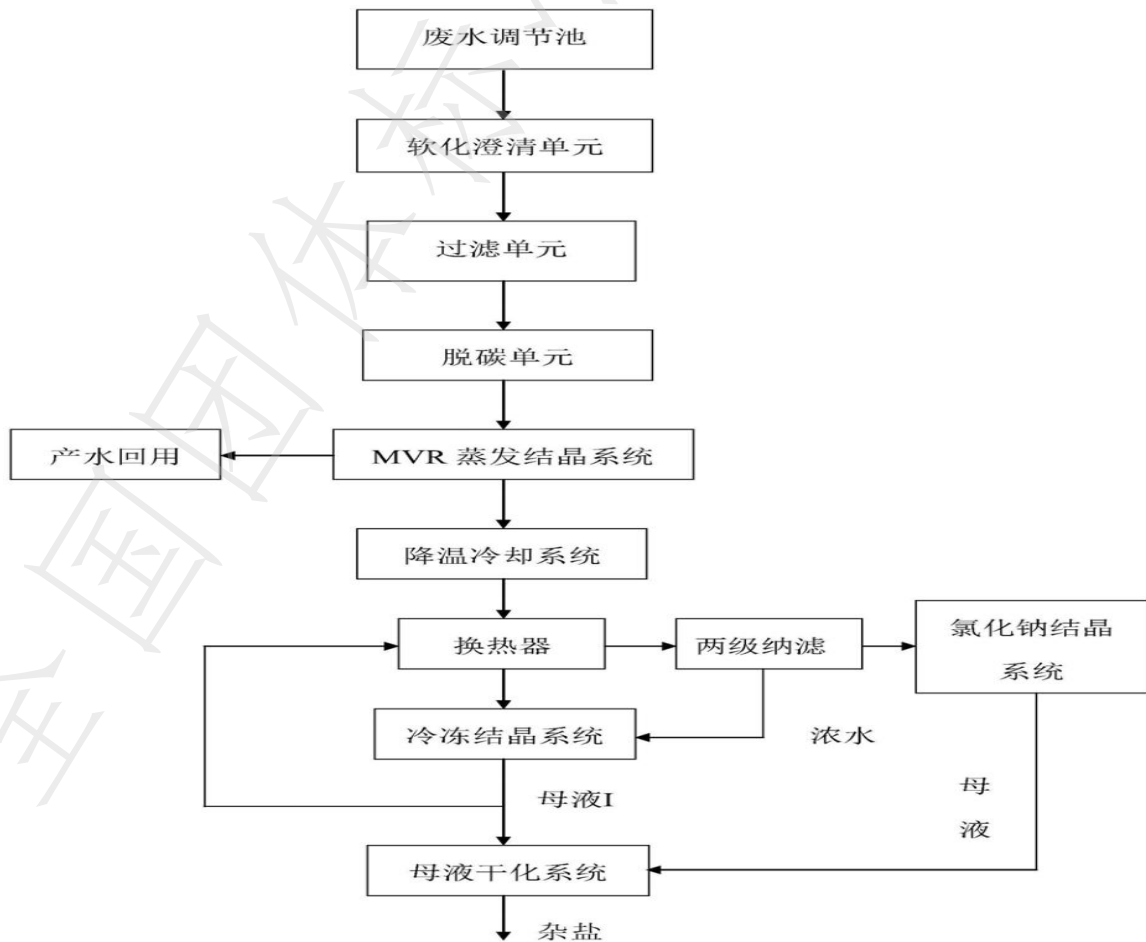


图1 提取流程

## 9 提取方法

### 9.1 主要步骤

具体处理方法包括以下步骤：

- 将废水输入废水调节池，以实现废水进行水量调节和水质均质；
- 将步骤 1 处理后的废水输入高效软化澄清单元，并通过投加碳酸钠以去除废水中的大部分钙硬度；
- 将步骤 2 处理后的废水输入滤池过滤单元，以去除废水中的悬浮物；
- 将步骤 3 处理后的废水输入脱碳单元，以进一步去除废水中的总碱度；
- 将步骤 4 处理后的废水输入 MVR 蒸发结晶系统，以对废水进行最大化的浓缩处理；
- 将步骤 5 浓缩后的脱水机母液输入降温冷却系统，以将浓缩废水温度降低至 40~45℃；
- 将步骤 6 换热后的浓水输入冷冻结晶系统，冷冻结晶析出七水硫酸镁结晶盐；
- 将步骤 7 冷冻结晶析出的七水硫酸镁结晶盐送入干燥系统进行干燥处理；
- 将步骤 7 冷冻结晶排出的母液分成两部分，其中一部分母液 I 输送至母液干化系统，进行杂盐结晶处理，另一部分经换热器换热升温后送入氯化钠结晶系统析出氯化钠结晶盐。

### 9.2 纯度要求

#### 9.2.1 七水硫酸镁结晶盐纯度的保证措施主要有：

- 利用 MVR 蒸发结晶+冷冻结晶+母液干化方式，工艺路线成熟可靠，同时通过控制蒸发量、停留时间和外排母液量来保证七水硫酸镁的析出量和纯度；
- 控制冷冻结晶温度、控制冷冻结晶循环料液杂质浓度、控制母液外排量、根据水质调整蒸发量；
- 晶器带有集盐、分级、淘洗、回溶、冷却等功能的盐腿结构，提高盐的品质；选用带洗涤功能的脱水机，采用蒸馏水对结晶盐进一步洗涤和净化；
- 根据冷冻结晶循环计算，确定冷冻结晶进水水量为 2t/h，控制冷冻结晶排出的母液温度为 12℃，以此确定换热器的面积和冷冻结晶的进水温度，冷冻母液浓水(15%硫酸镁)返回至 MVR 蒸发结晶系统继续回收硫酸镁，累积的有机物、硅、氯化物等杂质通过冷冻结晶外排母液排出系统；
- 最终硫酸镁成品盐量为 1.20t/h，排出母液量(母液 2)为 0.5t/h 时。

#### 9.2.2 氯化钠结晶盐纯度的保证措施主要有：

- 通过对  $\text{SO}_4^{2-}$  的截留率  $\geq 99\%$ ，提高了盐硝比，而硝酸盐因溶解度高不会析出，因此两级纳滤极好地保证了氯化钠析出的同时不会析出硫酸钠和硝酸钠；此外，两级纳滤对有机污染物、硅等杂质的截留，提升了氯化钠结晶进水的品质，从而提高氯化钠结晶盐的品质，降低母液的排放量；
- 控制结晶循环料液杂质浓度、控制母液外排量、根据水质调整蒸发量；
- 结晶器带有集盐、分级、淘洗、回溶、冷却等功能的盐腿结构，大大提高盐的品质；选用带洗涤功能的脱水机，采用蒸馏水对结晶盐进一步洗涤和净化；
- 综上，产出氯化钠结晶盐成品为 0.60t/h，产出硫酸钠结晶盐成品为 1.29t/h，产出杂盐量为 0.29t/h，系统盐回收率为 86.70%，系统杂盐率为 13.30%。