



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117049741 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 14

(21) 申请号 202311140501.5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2023.09.05

C02F 9/00 (2023.01)

C01D 3/04 (2006.01)

(71) 申请人 宁夏宁东泰和化学科技有限公司

C02F 1/469 (2023.01)

C02F 1/52 (2023.01)

地址 750409 宁夏回族自治区银川市宁夏
宁东能源化工基地煤化工园区英力特
项目区园区道路以北、停车场以东泰
和新材产业园区2号楼2楼

C02F 1/66 (2023.01)

C02F 1/42 (2023.01)

C02F 1/00 (2023.01)

申请人 中化环境科技工程有限公司
中化环境控股有限公司

(72) 发明人 高东 王丁 任仲恺 赵霏霏
李志盛 宋睿 薛云飞

(74) 专利代理机构 北京信远达知识产权代理有
限公司 11304

专利代理人 王会会

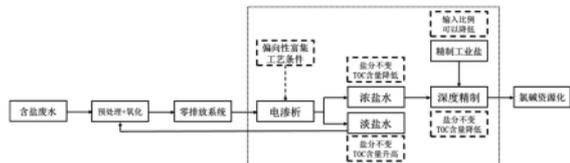
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种含盐废水的精制方法

(57) 摘要

本发明提供了一种含盐废水的精制方法,包括以下步骤:a) 将含盐废水进行除杂后,通过补加盐酸控制pH为2~4,得到电渗析原水;b) 将步骤a) 得到的电渗析原水进行电渗析,控制终点电导率为75~90mS/cm,分别得到浓盐水和淡盐水;其中,浓盐水经深度精制后用于氯碱资源化;淡盐水回流至零排放预处理系统后,重复步骤a) 进行精制。与现有技术相比,本发明提供的精制方法采用特定工艺步骤、条件及参数,实现整体较好的相互作用,在浓缩盐分的同时,限制TOC随盐分的迁移,强化了对盐分的偏向性浓缩,控制了TOC在浓缩盐水中的积累,从而减轻了后续精制压力,可以提升氯碱资源化工艺中副产盐的掺混比例,促使更多副产盐得以被资源化工艺消纳。



1. 一种含盐废水的精制方法,包括以下步骤:

a) 将含盐废水进行除杂后,通过补加盐酸控制pH为2~4,得到电渗析原水;

b) 将步骤a)得到的电渗析原水进行电渗析,控制终点电导率为75~90mS/cm,分别得到浓盐水和淡盐水;其中,浓盐水经深度精制后用于氯碱资源化;淡盐水回流至零排放预处理系统后,重复步骤a)进行精制。

2. 根据权利要求1所述的精制方法,其特征在于,步骤a)中所述含盐废水中氯化钠含量为100~120g/L,TOC含量为29~100mg/L,钙镁硬度以CaCO₃计为500~2000mg/L,硅含量为15~50mg/L。

3. 根据权利要求1所述的精制方法,其特征在于,步骤a)中所述除杂的过程具体为:

a1) 利用化学混凝工艺去除含盐废水中的钙、镁、硅和悬浮物,得到过滤后的盐水;

a2) 将过滤后的盐水调节pH至8~9,通入螯合树脂,深度去除其中所含硬度成分,得到除杂后的盐水。

4. 根据权利要求3所述的精制方法,其特征在于,步骤a1)中所述过滤后的盐水中,钙镁含量<10mg/L,硅<5mg/L。

5. 根据权利要求3所述的精制方法,其特征在于,步骤a2)中所述除杂后的盐水中,钙镁含量<1mg/L。

6. 根据权利要求1所述的精制方法,其特征在于,步骤a)中所述补加盐酸控制pH为2.5~3.5。

7. 根据权利要求1所述的精制方法,其特征在于,步骤b)中所述控制终点电导率为80mS/cm。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的精制方法,其特征在于,步骤b)中所述进行电渗析前,还包括:

使用大孔吸附树脂对电渗析原水进行TOC精制,得到TOC精制后的电渗析原水。

9. 根据权利要求8所述的精制方法,其特征在于,所述TOC精制后的电渗析原水中,TOC含量小于等于31mg/L。

10. 一种用于氯碱资源化的副产氯化钠,采用电渗析浓盐水经过深度精制后,回用作原料用于生产氯碱,其特征在于,所述副产氯化钠为权利要求1~7任一项所述的精制方法得到的限制TOC富集的副产氯化钠。

一种含盐废水的精制方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氯碱资源化技术领域,更具体地说,是涉及一种含盐废水的精制方法。

背景技术

[0002] 当前,零排放副产氯化钠回用于氯碱资源化成为了一个很有前景的攻关方向,针对副产氯化钠的深度精制是其最终实现资源化利用的关键。零排放盐水氯化钠盐分较低,一般不能直接实现资源化,待盐分提浓、深度精制、掺混工业盐之后才能接入氯碱资源化工工艺。现有的精制过程,即通过化学法、物理法,对零排放盐水进行处理,使得精制后的指标,特别是TOC(总有机物),满足于氯碱资源化工工艺用盐需求,得以作为部分生产用盐回用于生产。

[0003] 在现有电渗析方案中,盐分浓缩的同时,TOC组分也得到富集,给后续精制工艺提出了更高的要求。为了保证资源化工工艺的效果,一般有两大类工艺方案:(1)先处理TOC,后浓缩盐水;(2)浓缩盐水,再深度去除TOC。

[0004] 但是,现有技术还存在以下缺点:(1)现有涉及电渗析的工艺中,盐分浓缩和TOC富集通常是同步的,两者在工艺经济性上是相矛盾的;(2)随着盐分的不断浓缩,现有技术方案要实现对TOC的处理,所需投入的能耗也随之增加。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种含盐废水的精制方法,通过对工艺参数的调整,可以在浓缩盐分的同时,限制TOC的富集,并且仅需对电渗析浓缩条件进行微调,并不会影响盐分浓缩的能耗,同时限制了TOC富集,降低处理TOC的能耗。

[0006] 本发明提供了一种含盐废水的精制方法,包括以下步骤:

[0007] a) 将含盐废水进行除杂后,通过补加盐酸控制pH为2~4,得到电渗析原水;

[0008] b) 将步骤a)得到的电渗析原水进行电渗析,控制终点电导率为75~90mS/cm,分别得到浓盐水和淡盐水;其中,浓盐水经深度精制后用于氯碱资源化;淡盐水回流至零排放预处理系统后,重复步骤a)进行精制。

[0009] 优选的,步骤a)中所述含盐废水中氯化钠含量为100~120g/L,TOC含量为29~100mg/L,钙镁硬度以CaCO₃计为500~2000mg/L,硅含量为15~50mg/L。

[0010] 优选的,步骤a)中所述除杂的过程具体为:

[0011] a1) 利用化学混凝工艺去除含盐废水中的钙、镁、硅和悬浮物,得到过滤后的盐水;

[0012] a2) 将过滤后的盐水调节pH至8~9,通入螯合树脂,深度去除其中所含硬度成分,得到除杂后的盐水。

[0013] 优选的,步骤a1)中所述过滤后的盐水中,钙镁含量<10mg/L,硅<5mg/L。

[0014] 优选的,步骤a2)中所述除杂后的盐水中,钙镁含量<1mg/L。

[0015] 优选的,步骤a)中所述补加盐酸控制pH为2.5~3.5。

[0016] 优选的,步骤b)中所述控制终点电导率为80mS/cm。

[0017] 优选的,步骤b)中所述进行电渗析前,还包括:

[0018] 使用大孔吸附树脂对电渗析原水进行TOC精制,得到TOC精制后的电渗析原水。

[0019] 优选的,所述TOC精制后的电渗析原水中,TOC含量小于等于31mg/L。

[0020] 本发明还提供了一种用于氯碱资源化的副产氯化钠,采用电渗析浓盐水经过深度精制后,回用作原料用于生产氯碱,所述副产氯化钠为上述技术方案所述的精制方法得到的限制TOC富集的副产氯化钠。

[0021] 本发明提供了一种含盐废水的精制方法,包括以下步骤:a)将含盐废水进行除杂后,通过补加盐酸控制pH为2~4,得到电渗析原水;b)将步骤a)得到的电渗析原水进行电渗析,控制终点电导率为75~90mS/cm,分别得到浓盐水和淡盐水;其中,浓盐水经深度精制后用于氯碱资源化;淡盐水回流至零排放预处理系统后,重复步骤a)进行精制。与现有技术相比,本发明提供的精制方法采用特定工艺步骤、条件及参数,实现整体较好的相互作用,在浓缩盐分的同时,限制TOC随盐分的迁移,强化了对盐分的偏向性浓缩,控制了TOC在浓缩盐水中的积累,从而减轻了后续精制压力,可以提升氯碱资源化工艺中副产盐的掺混比例,促使更多副产盐得以被资源化工艺消纳。

附图说明

[0022] 图1为本发明实施例提供的含盐废水的精制方法。

具体实施方式

[0023] 下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0024] 本发明提供了一种含盐废水的精制方法,包括以下步骤:

[0025] a)将含盐废水进行除杂后,通过补加盐酸控制pH为2~4,得到电渗析原水;

[0026] b)将步骤a)得到的电渗析原水进行电渗析,控制终点电导率为75~90mS/cm,分别得到浓盐水和淡盐水;其中,浓盐水经深度精制后用于氯碱资源化;淡盐水回流至零排放预处理系统后,重复步骤a)进行精制。

[0027] 本发明提供了一种零排放盐水的浓缩精制工艺,在浓缩盐分的同时,降低TOC在浓盐水中的富集趋势,从而减轻后续TOC精制处理压力,提高利用率。本工艺仅对电渗析浓缩过程中的pH、终点电导率进行了控制,操作简单,对电渗析工艺的成本影响有限,获得浓盐水的同时减少了TOC富集,具有较好的经济性。

[0028] 本发明首先将含盐废水进行除杂后,通过补加盐酸控制pH为2~4,得到电渗析原水。

[0029] 在本发明中,所述含盐废水中氯化钠含量优选为100~120g/L,更优选为106~117g/L,TOC含量优选为29~100mg/L,更优选为29~51mg/L,钙镁硬度以CaCO₃计优选为500~2000mg/L,更优选为1000~1500mg/L,硅含量优选为15~50mg/L,更优选为20~23mg/L。本发明对所述含盐废水的来源没有特殊限制,可采用本领域技术人员熟知的零排放盐水,或副产氯化钠固体盐经过化盐之后的溶液均可。

[0030] 在本发明中,所述除杂的过程优选具体为:

[0031] a1) 利用化学混凝工艺去除含盐废水中的钙、镁、硅和悬浮物,得到过滤后的盐水;

[0032] a2) 将过滤后的盐水调节pH至8~9,通入螯合树脂,深度去除其中所含硬度成分,得到除杂后的盐水。

[0033] 本发明对所述化学混凝工艺的具体过程没有特殊限制,采用本领域技术人员熟知的通过碳酸钠、氢氧化钠、镁盐、三氯化铁去除盐水中的钙、镁、硅和悬浮物后过滤的技术手段即可。

[0034] 在本发明中,所述过滤后的盐水中,钙镁含量优选<10mg/L,硅优选<5mg/L。

[0035] 本发明对所述螯合树脂的种类和来源没有特殊限制,能够实现上述螯合树脂工序深度去除盐水中所含硬度成分的市售商品即可。

[0036] 在本发明中,所述除杂后的盐水中,钙镁含量优选<1mg/L。

[0037] 在本发明中,所述补加盐酸控制pH为2~4,优选为2.5~3.5,得到电渗析原水用于后续盐分提浓。

[0038] 得到电渗析原水后,本发明将得到的电渗析原水进行电渗析,控制终点电导率为75~90mS/cm,分别得到浓盐水和淡盐水;其中,浓盐水经深度精制后用于氯碱资源化;淡盐水回流至零排放预处理系统后,重复步骤a)进行精制。

[0039] 在本发明中,所述进行电渗析前,优选还包括:

[0040] 使用大孔吸附树脂对电渗析原水进行TOC精制,得到TOC精制后的电渗析原水。在本发明中,所述TOC精制后的电渗析原水中,TOC含量优选小于等于31mg/L。

[0041] 在本发明中,所述控制终点电导率为75~90mS/cm,优选为80mS/cm。

[0042] 本发明通过控制盐水终点盐分等条件,摸索出TOC富集的规律;进一步根据盐分与TOC的富集规律,确定偏向性富集工艺条件,强化盐分与TOC的分离,降低浓盐水中TOC迁移量。

[0043] 在本发明中,“TOC随NaCl迁移率”定义为:迁移TOC量/迁移NaCl量;“迁移TOC量”定义为:|初始浓盐水TOC浓度*初始浓盐水体积-终点浓盐水TOC浓度*终点浓盐水体积|;“迁移NaCl量”定义为:|初始浓盐水NaCl浓度*初始浓盐水体积-终点浓盐水NaCl浓度*终点浓盐水体积|。

[0044] 本发明提出了一种简便可行的操作方法,在电渗析实现对盐分提浓的同时,控制了TOC的富集了,节约了对浓盐水中TOC后续精制费用。

[0045] 本发明还提供了一种用于氯碱资源化的副产氯化钠,采用电渗析浓盐水经过深度精制后,回用作原料用于生产氯碱,所述副产氯化钠为上述技术方案所述的精制方法得到的限制TOC富集的副产氯化钠。

[0046] 本发明提供了一种限制TOC富集工艺用于副产氯化钠回用于氯碱资源化,电渗析浓盐水经过深度处理之后,回用作原料用于生产氯碱,由于TOC含量降低,降低了后续精制工艺负荷,也可以提高浓盐水的掺混比例;电渗析淡盐水则回流至零排放预处理系统,由于淡盐水盐分降低,对零排放系统冲击较小,且其所含TOC的处理难度也降低;经过偏向性富集工艺条件,强化电渗析对盐分和TOC的分离,提升了工艺流程的整体经济性。

[0047] 本发明提供了一种含盐废水的精制方法,包括以下步骤:a)将含盐废水进行除杂后,通过补加盐酸控制pH为2~4,得到电渗析原水;b)将步骤a)得到的电渗析原水进行电渗

析,控制终点电导率为75~90mS/cm,分别得到浓盐水和淡盐水;其中,浓盐水经深度精制后用于氯碱资源化;淡盐水回流至零排放预处理系统后,重复步骤a)进行精制。与现有技术相比,本发明提供的精制方法采用特定工艺步骤、条件及参数,实现整体较好的相互作用,在浓缩盐分的同时,限制TOC随盐分的迁移,强化了对盐分的偏向性浓缩,控制了TOC在浓缩盐水中的积累,从而减轻了后续精制压力,可以提升氯碱资源化工工艺中副产盐的掺混比例,促使更多副产盐得以被资源化工工艺消纳。

[0048] 为了进一步说明本发明,下面通过以下实施例进行详细说明。

[0049] 实施例1

[0050] 某零排放盐水的大致组成如下:氯化钠含量117g/L,TOC含量51mg/L,钙镁硬度约1000mg/L(以CaCO₃计),硅含量20mg/L。

[0051] 采用图1所示的含盐废水的精制方法,进行了资源化回收,具体步骤如下:

[0052] (1) 经过化学混凝处理后,盐水中钙镁含量<10mg/L,硅<5mg/L;

[0053] (2) 调节盐水pH=8~9,通入螯合树脂,钙镁含量<1mg/L;

[0054] (3) 分别调节(2)中盐水pH为中性、酸性,作为电渗析原水,以精制工业盐配制的盐水为吸收液,初始氯化钠含量118g/L,TOC含量N.D.,控制终点电导率为90mS/cm;

[0055] (4) 提浓结束后,酸性条件:氯化钠含量由118g/L提浓至188g/L,TOC含量提高至8.85mg/L,TOC随NaCl迁移率为0.072mg TOC/g NaCl;中性条件:氯化钠含量由118g/L提浓至188g/L,TOC含量提高至9.9mg/L,TOC随NaCl迁移率为0.083mg TOC/g NaCl;

[0056] (5) 通过控制浓缩条件,在保证盐分浓缩效果的基础上,TOC随NaCl迁移率降低了13%,工作能耗未见明显差异。

[0057] 实施例2

[0058] 某零排放盐水的大致组成如下:氯化钠含量106g/L,TOC含量48mg/L,钙镁硬度约1200mg/L(以CaCO₃计),硅含量22mg/L。

[0059] 采用图1所示的含盐废水的精制方法,进行了资源化回收,具体步骤如下:

[0060] (1) 经过化学混凝处理后,盐水中钙镁含量<10mg/L,硅<5mg/L;

[0061] (2) 调节盐水pH=8~9,通入螯合树脂,钙镁含量<1mg/L;

[0062] (3) 调节(2)中盐水pH为酸性,作为电渗析原水,分别控制终点电导率为60、65、70、75、80mS/cm;

[0063] (4) 提浓结束后,得到以下结果:

终点电导率 (mS/cm)	60	65	70	75	80
初始 / 终点浓盐水 TOC (mg/L)	8.6/15.1	15.4/17.1	17.1/18.4	18.4/18.8	18.8/17.6
TOC 随 NaCl 迁移率 (mg TOC/g NaCl)	0.095	0.094	0.095	0.092	0.072

[0065] (5) 原水终点电导率将会影响TOC随NaCl迁移率,通过恰当地控制终点电导率可以有效限制TOC的富集。

[0066] 实施例3

[0067] 某零排放盐水的大致组成如下:氯化钠含量114g/L,TOC含量29mg/L,钙镁硬度约1500mg/L(以CaCO₃计),硅含量23mg/L。

[0068] 采用图1所示的含盐废水的精制方法,进行了资源化回收,具体步骤如下:

- [0069] (1) 经过化学混凝处理后,盐水中钙镁含量 $<10\text{mg/L}$,硅 $<5\text{mg/L}$;
- [0070] (2) 调节盐水 $\text{pH}=8\sim 9$,通入螯合树脂,钙镁含量 $<1\text{mg/L}$;
- [0071] (3) 调节(2)中盐水 pH 为酸性,作为电渗析原水,控制终点电导率为 80mS/cm ,试验期间,一组原水中滴加1:1盐酸,控制 pH 全程 ~ 3 ,另一组不补加盐酸;
- [0072] (4) 提浓结束后,得到以下结果:

终点电导率 (mS/cm)	补加 盐酸	浓盐水初始/结束 盐分浓度 (g/L)	浓盐水初始/结束 TOC 浓度 (mg/L)	TOC 随 NaCl 迁移率 (mg TOC/ g NaCl)
80	否	236/228	18/15.8	0.046
80	是	228/230	15.8/14	0.025

[0074] (5) 通过控制提浓过程中电渗析原水的 pH 全程 ~ 3 ,TOC随NaCl迁移率进一步下降了46%,这表明通过控制盐分浓缩条件显著改善了TOC的富集。

[0075] 实施例4

[0076] 某零排放盐水的大致组成如下:氯化钠含量 117g/L ,TOC含量 51mg/L ,钙镁硬度约 1000mg/L (以 CaCO_3 计),硅含量 20mg/L 。

[0077] 采用图1所示的含盐废水的精制方法,进行了资源化回收,具体步骤如下:

- [0078] (1) 经过化学混凝处理后,盐水中钙镁含量 $<10\text{mg/L}$,硅 $<5\text{mg/L}$;
- [0079] (2) 调节盐水 $\text{pH}=8\sim 9$,通入螯合树脂,钙镁含量 $<1\text{mg/L}$;
- [0080] (3) 将(2)中盐水使用盐酸调节 $\text{pH}\sim 3$,使用大孔吸附树脂对TOC精制,最终产水TOC含量为 31mg/L ;
- [0081] (4) 调节(3)中盐水 pH 为酸性,作为电渗析原水,分别控制终点电导率为 75 、 80mS/cm ;
- [0082] (5) 提浓结束后,得到以下结果:

是否使用 TOC 精制工艺	终点电导率 (mS/cm)	初始 / 终点浓盐水 TOC (mg/L)	TOC 随 NaCl 迁移率 (mg TOC/ g NaCl)
是	75	17.4/17.1	0.082
是	80	17.1/16.4	0.056
否	80	18.8/17.6	0.072

[0084] (6) TOC经过吸附处理之后,原水终点电导率依然会影响TOC随NaCl迁移率,通过控制原水终点电导率仍可以有效限制TOC的富集,TOC随NaCl迁移率下降32%;通过引入TOC精制工艺,进一步降低了TOC的富集趋势,TOC随NaCl迁移率下降22%。

[0085] 数据表明,通过电渗析参数控制结合TOC精制工艺,可以有效缓解TOC在NaCl浓缩过程中的富集。

[0086] 所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

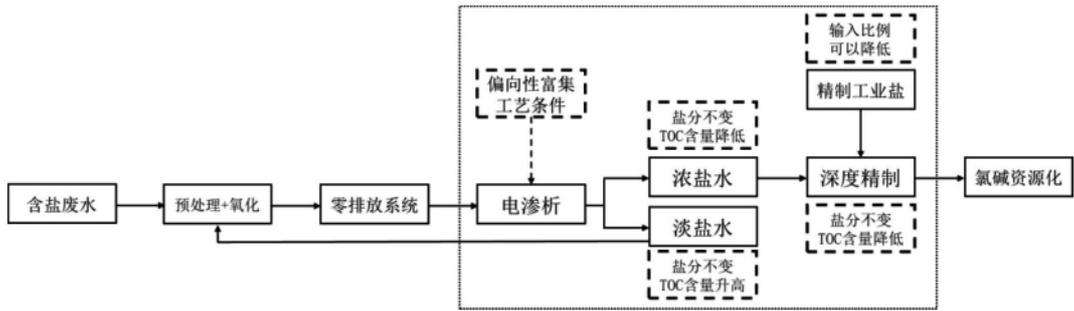


图1