



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108367211 B

(45) 授权公告日 2021.05.28

(21) 申请号 201780000860.7

(22) 申请日 2017.07.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108367211 A

(43) 申请公布日 2018.08.03

(30) 优先权数据
62/367671 2016.07.28 US
15/660136 2017.07.26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.08.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/044072 2017.07.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/022825 EN 2018.02.01

(73) 专利权人 威立雅水处理技术公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 S. 贝塞内 T. 里托夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 周蓉 罗文锋

(51) Int.Cl.
B01D 9/00 (2006.01)
C01D 3/06 (2006.01)
C01D 5/16 (2006.01)
C02F 9/00 (2006.01)
C02F 1/04 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 205387520 U, 2016.07.20
CN 105254141 A, 2016.01.20
CN 205387520 U, 2016.07.20
CN 105254141 A, 2016.01.20
CN 104030319 A, 2014.09.10
CN 105254106 A, 2016.01.20
CN 104692574 A, 2015.06.10
CN 102849885 A, 2013.01.02

审查员 朱芳萍

权利要求书3页 说明书6页 附图5页

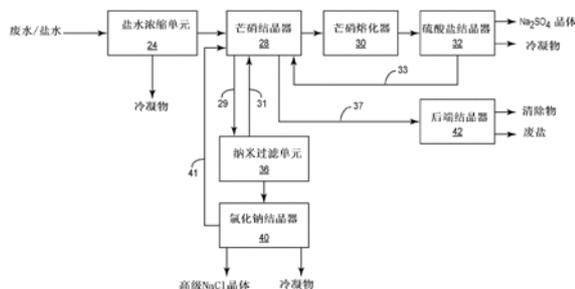
(54) 发明名称

用于从废水、废盐和盐水中选择性回收盐的增强方法

(57) 摘要

一种用于处理包括钠离子、硫酸根离子和氯离子的废水或废盐水的方法。在一个实施方案中,将所述废盐水在盐水浓缩单元(24)中浓缩并且此后引导至芒硝结晶器(28),所述芒硝结晶器产生水合硫酸盐晶体和第一溶液(29)。将所述水合晶体在芒硝熔化器(30)熔化以形成水性硫酸盐溶液,将所述水性硫酸盐溶液引导至硫酸钠结晶器(32),所述硫酸钠结晶器产生硫酸钠盐晶体。将由所述芒硝结晶器(28)产生的所述第一溶液引导至纳米过滤装置(36),所述纳米过滤装置产生透过流和含有由所述纳米过滤装置(36)去

除的硫酸根的废弃流(31)。将所述透过流引导至氯化钠结晶器(40),所述氯化钠结晶器产生氯化钠盐晶体。将所述废弃流(31)再循环至所述芒硝结晶器(28)。所述废盐水可由煤至化学品或煤至液体方法产生。



CN 108367211 B

1. 一种煤至化学品或煤至液体方法,其包括从由所述方法产生的废盐水中回收高纯度和可出售的盐晶体,所述方法包括:

转化煤至化学品或液体并且产生含有碱金属、硫酸根和氯离子的所述废盐水;

浓缩所述废盐水;

将所述浓缩的废盐水引导至芒硝结晶器并且经由冷却结晶产生水合硫酸盐晶体和富氯化物盐水流;

从所述富氯化物盐水流中分离所述水合硫酸盐晶体;

熔化所述水合硫酸盐晶体以形成水性硫酸盐溶液或浆液;

将所述水性硫酸盐溶液或浆液引导至硫酸盐结晶器并且从所述水性硫酸盐溶液或浆液中结晶无水硫酸盐以形成包含硫酸根和至少一种碱金属的硫酸盐晶体;

通过将来自所述芒硝结晶器的所述富氯化物盐水流引导经过纳米过滤装置来从由所述芒硝结晶器产生的所述富氯化物盐水流中去除硫酸根和悬浮固体,所述纳米过滤装置产生透过流和含有从所述富氯化物盐水流中去除的所述硫酸根的废弃流;

将来自所述纳米过滤装置的所述透过流引导至氯化物结晶器并且产生包含氯离子和至少一种碱金属的氯化物盐晶体;以及

将由所述纳米过滤装置产生的所述废弃流再循环至所述芒硝结晶器并且将所述废弃流与引导至所述芒硝结晶器中的所述废盐水混合。

2. 如权利要求1所述的方法,其中由所述纳米过滤装置产生的所述透过流含有有机物,并且所述方法进一步包括在所述透过流到达氯化钠结晶器之前使所述透过流经受精制步骤并从所述透过流中去除有机物。

3. 如权利要求1所述的方法,其包括在-5至20°C的温度下操作所述芒硝结晶器。

4. 如权利要求1所述的方法,其包括清除由所述纳米过滤装置产生的所述废弃流的部分或清除所述芒硝结晶器中所述浓缩废盐水的部分。

5. 如权利要求1所述的方法,其包括清除来自所述芒硝结晶器的所述浓缩废盐水的一部分并且将所述浓缩废盐水的所述部分引导至后端结晶器并产生废盐。

6. 一种煤至化学品或煤至液体方法,其中从由所述煤至化学品或煤至液体方法产生的废水中回收高纯度和可出售的盐晶体,所述方法包括:

转化煤至化学品或液体并且产生废水流,其中所述废水流含有碱金属、硫酸根和氯离子;

将所述废水流引导至预处理单元并且预处理所述废水流,其中预处理包括至少浓缩所述废水流;

在预处理所述废水流之后,将所述废水流分成第一流出物和第二流出物;

通过将所述第一流出物引导至纳米过滤装置并且过滤所述第一流出物以产生透过流和废弃流来从所述第一流出物中去除硫酸根,所述废弃流含有从所述第一流出物中去除的所述硫酸根;

将来自所述纳米过滤装置的所述透过流引导至氯化物结晶器并且产生包含氯离子和至少一种碱金属的氯化物盐晶体;

将来自所述纳米过滤装置的所述废弃流引导至所述预处理单元并且将所述废弃流与所述废水流混合;以及

将来自所述预处理单元的所述第二流出物引导至硫酸盐结晶器并且产生包含硫酸根和至少一种碱金属的硫酸盐晶体，

其中所述预处理还包括悬浮固体去除、硬度去除、pH调整。

7. 如权利要求6所述的方法，其中所述废水流中所含的所述碱金属是钠并且其中所述方法包括将来自所述纳米过滤装置的所述透过流引导至所述氯化物结晶器并产生氯化钠盐晶体；并且将所述第二流出物引导至所述硫酸盐结晶器并产生硫酸钠盐晶体。

8. 如权利要求7所述的方法，其中由所述纳米过滤装置产生的所述透过流含有有机物，并且所述方法进一步包括在所述透过流到达所述氯化物结晶器之前使所述透过流经受精制步骤并从所述透过流中去除有机物。

9. 一种处理包括碱金属、硫酸根和氯离子的废盐水并且产生硫酸盐和氯化物盐晶体的方法，所述方法包括：

浓缩所述废盐水；

将所述浓缩的废盐水引导至芒硝结晶器并且经由冷却结晶产生水合硫酸盐晶体和富氯化物盐水流；

从所述富氯化物盐水流中分离所述水合硫酸盐晶体；

熔化所述水合硫酸盐晶体以形成水性硫酸盐溶液或浆液；

将所述水性硫酸盐溶液或浆液引导至硫酸盐结晶器并且从所述水性硫酸盐溶液或浆液中结晶无水硫酸盐以形成包含硫酸根和至少一种碱金属的硫酸盐晶体；

通过将来自所述芒硝结晶器的所述富氯化物盐水流引导经过纳米过滤装置来从由所述芒硝结晶器产生的所述富氯化物盐水流中去除硫酸根和悬浮固体，所述纳米过滤装置产生透过流和含有从所述富氯化物盐水流中去除的所述硫酸根的废弃流；

将来自所述纳米过滤装置的所述透过流引导至氯化物结晶器并且产生包含氯离子和至少一种碱金属的氯化物盐晶体；

将由所述纳米过滤装置产生的所述废弃流再循环至所述芒硝结晶器并且将所述废弃流与引导至所述芒硝结晶器中的所述废盐水混合。

10. 如权利要求9所述的方法，其中由所述纳米过滤装置产生的所述透过流含有有机物，并且所述方法进一步包括在所述透过流到达氯化钠结晶器之前使所述透过流经受精制步骤并且从所述透过流中去除有机物。

11. 如权利要求9所述的方法，其包括在-5至20°C的温度下操作所述芒硝结晶器。

12. 如权利要求9所述的方法，其包括清除由所述纳米过滤装置产生的所述废弃流的部分或清除所述芒硝结晶器中所述浓缩废盐水的部分。

13. 如权利要求9所述的方法，其包括清除来自所述芒硝结晶器的所述浓缩废盐水的一部分并且将所述浓缩废盐水的所述部分引导至后端结晶器并产生废盐。

14. 一种处理含有钠、硫酸根和氯离子的废盐水并且产生硫酸盐和氯化物盐晶体的方法，所述方法包括：

将所述废盐水引导至纳米过滤装置并且过滤所述废盐水以产生透过流和废弃流；

将所述废弃流引导至第一浓缩单元并且浓缩所述废弃流；

将所述浓缩的废弃流引导至芒硝结晶器并且经由冷却结晶产生水合硫酸盐晶体；

熔化所述水合硫酸盐晶体以形成水性硫酸盐溶液或浆液；

将所述水性硫酸盐溶液或浆液引导至硫酸钠结晶器并且从所述水性硫酸盐溶液或浆液中结晶无水硫酸盐以形成硫酸钠盐晶体；

将来自所述纳米过滤装置的所述透过流引导至第二浓缩单元并且浓缩所述透过流；以及

将所述浓缩的透过流引导至氯化钠结晶器并且产生氯化钠盐晶体。

15. 如权利要求14所述的方法，其中所述硫酸钠结晶器产生母液并且所述方法包括将来自所述硫酸钠结晶器的所述母液再循环至所述芒硝结晶器。

16. 一种处理包括钠、硫酸根和氯离子的废盐水并且产生硫酸盐和氯化物盐晶体的方法，所述方法包括：

将所述废盐水引导至浓缩单元并且浓缩所述废盐水；

将所述浓缩的废盐水引导至纳米过滤单元并且过滤所述浓缩的废盐水以产生透过流和废弃流；

将来自纳米过滤装置的所述废弃流引导至芒硝结晶器并且经由冷却结晶产生水合硫酸盐晶体；

熔化所述水合硫酸盐晶体以形成水性硫酸盐溶液或浆液；

将所述水性硫酸盐溶液或浆液引导至硫酸盐结晶器并且从所述水性硫酸盐溶液或浆液中结晶无水硫酸盐以形成硫酸钠盐晶体和母液；

将由所述硫酸盐结晶器产生的所述母液再循环至所述芒硝结晶器并且将所述母液与由所述纳米过滤单元产生的所述废弃流混合；以及

将来自所述纳米过滤装置的所述透过流引导至氯化钠结晶器并且产生氯化钠晶体。

用于从废水、废盐和盐水中选择性回收盐的增强方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请根据35 U.S.C. §119 (e) 要求以下的优先权：2016年7月28日提交的美国临时专利申请，申请序列号62/367671和2017年7月26日提交的美国实用专利申请，申请序列号15/660136。这些申请以引用的方式整体并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及其中从废水、混合盐和盐水中回收硫酸盐和氯化物盐的方法。

[0004] 背景

[0005] 废水流往往含有可观量的各种盐。因为越来越多的国家正在通过法律来管控废水处置，处置污染的废水往往是困难或有问题的。此外，混合盐也往往在处置上受严格的法规管制。因此，为了简化废水处置，必需以有成本有效的方式选择性去除污染物。一些盐，诸如氯化钠和硫酸钠，如果可以相对高的纯度和以有成本有效的方式回收的话则具有价值。但挑战是同时满足这两个要求。

[0006] 因此，需要通过去除硫酸根和氯离子并且同时产生具有相对高的纯度以使得它们能够出售的硫酸钠和氯化钠来处理含有硫酸根和氯离子的废物流和盐水的有效和有成本有效的方法。

发明内容

[0007] 本发明的一个实施方案涉及用于从含有硫酸根和氯离子的废水或盐水流中分离硫酸盐并且回收高纯度氯化钠盐连同有价值的硫酸钠盐的方法。纳米过滤装置或其他膜分离装置操作性地与氯化钠盐结晶器和含水盐结晶器相关联。在一个实施方案中，引导至氯化钠盐结晶器的废水由纳米过滤装置过滤，所述纳米过滤装置位于氯化钠盐结晶器的上游并且去除硫酸根、有机物和其他选定污染物。这使得下游氯化钠结晶器能够产生高纯度氯化钠盐。将来自纳米过滤装置的废弃物，包括硫酸根、有机物和其他污染物循环至含水盐结晶器，所述含水盐结晶器产生水合硫酸盐，所述水合硫酸盐受进一步处理产生硫酸钠盐。

[0008] 在盐回收方法内纳米过滤装置的使用除促进水合盐结晶以外还增强硫酸根消耗。此外，采用纳米过滤装置允许升高产生水合硫酸盐时的操作温度并同时仍实现所述方法中的高硫酸根废弃。纳米过滤装置允许潜在污染物和有机物循环至含水盐结晶器，所述含水盐结晶器对着色和纯度限制更不敏感。增强的硫酸根消耗允许氯化钠结晶器采用相对高的浓缩因数，这降低液体再循环速率和相关联的能量成本。引导至氯化钠结晶器的废水流中更低的硫酸根和污染物含量允许所述方法实现更高氯化物盐纯度而不需要使用再结晶单元。

[0009] 在另一个实施方案中，本发明包括一种煤至化学品或煤至液体方法。在转化煤至化学品或煤至液体的方法中，产生废水流。所述废水流包括至少一种碱金属、硫酸根和氯离子。所述方法包括转化煤至化学品或液体并且产生废水流。预处理废水流并且可浓缩预处理的废水。在预处理废水流之后，所述方法要求将废水流分成第一流出物和第二流出物。另

外,所述方法要求通过将第一流出物引导至纳米过滤装置并且过滤第一流出物以产生透过流和废弃流来从第一流出物中去除硫酸根,其中所述废弃流含有从第一流出物中去除的硫酸根。将透过流引导至氯化物结晶器,所述氯化物结晶器产生包含氯离子和至少一种碱金属的氯化物盐晶体。由纳米过滤装置产生的废弃流可与纳米过滤装置上游的废水流混合。将第二流出物引导至硫酸盐结晶器并且所述方法包括产生包含硫酸根和至少一种碱金属的硫酸盐晶体。

[0010] 在另一个实施方案中,本发明要求一种用于转化煤至化学品或转化煤至液体的方法。在这种方法中,最终产生废盐水,并且所述废盐水包括碱金属、硫酸根和氯离子。这种方法和过程要求浓缩废盐水并且将浓缩的废盐水引导至芒硝结晶器和经过冷却结晶过程以产生水合硫酸盐晶体和富氯化物盐水流。所述方法包括从富氯化物盐水流中分离水合硫酸盐晶体。此外,融化水合硫酸盐晶体以形成水性硫酸盐溶液或浆液。将这种水性硫酸盐溶液或浆液引导至硫酸盐结晶器并且所述方法要求从水性硫酸盐溶液或浆液中结晶无水硫酸盐以形成包含硫酸根和至少一种碱金属的硫酸盐晶体。此外,所述方法要求通过引导富氯化物盐水流经过产生透过流和废弃流的纳米过滤装置来从由芒硝结晶器产生的富氯化物盐水流中去除硫酸根和悬浮固体。废弃流含有从富氯化物盐水流中去除的硫酸根。此外,所述方法要求将透过流引导至氯化物结晶器并且产生包含氯离子和至少一种碱金属的氯化物盐晶体。将由纳米过滤装置产生的废弃流再循环至芒硝结晶器并且与引导至芒硝结晶器中的废盐水混合。

[0011] 本发明的其他目的和优点将从以下描述的研究和仅例示这种发明的附图中变得明白和明显。

[0012] 附图简述

[0013] 图1是本发明的基本原理的示意性图示。

[0014] 图2是示出用于回收硫酸盐和氯化物盐的示例性方法的示意图。

[0015] 图3是描绘用于回收硫酸盐和氯化物盐的替代方法的示意图。

[0016] 图4是示出用于回收硫酸盐和氯化物盐的又一种替代方法的另一示意图。

[0017] 图5是示出产生废水流的煤至化学品或煤至液体方法并进一步例示从废水流中回收硫酸盐和氯化物盐的示意性图示。

[0018] 示例性实施方案的描述

[0019] 本发明要求一种用于从废水、废盐、天然产生的盐水和已加工盐水中回收高纯度或市售纯度可出售盐的方法。所述方法去除所期望的盐,诸如硫酸盐和氯化物盐。如下文论述的,所述系统和方法包括操作性地与其他类型的处理单元诸如盐结晶器相关联的纳米过滤膜单元,这些构成具有增强性能的盐回收系统。

[0020] 本发明的一个实施方案示于图1中。在此将废水流诸如盐水进料引导至盐水制备过程35。如本文中所使用的,术语废水流、废盐水流和盐水进料均意图指废物流并且在本文中可交换使用。盐水制备过程35可根据废水或盐水进料的性质和作为一个整体的所述方法的目标而变化。例如,在一些情况下盐水制备过程35可溶解来自上游过程的盐。在其他情况下,盐水制备过程35可以是浓缩过程,诸如通过设计成去除一种或更多种选定污染物的膜浓缩单元和/或结晶器或蒸发器来进行并且在所述过程中浓缩进料。如上文指出的,可进行各种各样的盐水制备或预处理过程。

[0021] 在图1过程中,由盐水制备过程35产生两种流出流,流31和33。将流出流31引导至纳米过滤单元36。在这个实施方案的情况下,选择纳米过滤单元36来优先废弃二价阴离子诸如硫酸根。另外,在这个实施方案中纳米过滤单元36在由纳米过滤单元产生的废弃流37与透过流39之间分开单价阴离子。这种分开可例如基于尺寸、分子量和过程条件。要理解纳米过滤单元36是压力驱动系统,其迫使流出流31穿过形成纳米过滤单元36的一部分的膜。由此断定压力必须足以克服废弃流与浓缩流之间的渗透压力差。

[0022] 由纳米过滤单元36产生的废弃流37再循环回到盐水制备过程35以进一步处理。在一些情况下,可将废弃流37或其一部分引导至其他处理过程。然而,在一个实施方案的情况下,废弃流37中所含的二价阴离子和一些单价阴离子再循环回到盐水制备过程,从而使这些阴离子的浓度在纳米过滤单元36的上游升高,以允许通过盐水分离过程35的更高分离和回收效率。

[0023] 将由纳米过滤单元36产生并且通常包括碱金属诸如钠的透过流39引导至盐A结晶器。来自纳米过滤单元36的透过液经受结晶过程并且产生高纯度盐。另外,盐A结晶器产生浓缩物,其经由线路41再循环回到盐水制备过程35。盐A结晶器还潜在地产生清除物(purge)。

[0024] 将由盐水制备过程产生的流出流33引导至盐B结晶器。在此流出流33在盐B结晶器中经受结晶过程并且产生被称为盐B的盐。盐B结晶器还产生浓缩物或母液,所述浓缩物或母液再循环回到盐水制备过程35。

[0025] 本领域技术人员要理解图1中所示的系统和方法可用来从盐水进料中去除各种污染物并且同时回收各种盐。例如,在一个实例中盐水进料富含硫酸钠和氯化钠。在这个实例中,所述方法产生作为盐B的硫酸钠和作为盐A的氯化钠。

[0026] 另一个示例性实施方案示于图2中。含有钠、氯离子、硫酸根和其他污染物的废水或盐水的进料进入系统并且被引导至盐水浓缩单元24。可采用各种类型的浓缩单元,诸如蒸发器、膜过滤装置和其他类型的过滤装置。浓缩流入流使硫酸盐饱和或近饱和。然后,将这种浓缩的盐水引导至芒硝结晶器28,在该处经由冷却结晶形成硫酸钠十水合物。从富含氯化钠的盐水流29中分离硫酸钠十水合物。

[0027] 将水合硫酸盐引导至芒硝熔化器30,在该处将它加热以形成水性溶液或浆液。将水性溶液引导至硫酸盐结晶器32中,在该处根据需要将它加工形成无水 Na_2SO_4 。剩余盐水经由线路33再循环至芒硝结晶器28。

[0028] 将由芒硝结晶器28产生的富含氯化钠的盐水流29引导至纳米过滤单元36。纳米过滤过程从富含氯化钠的流29中去除硫酸根。另外,纳米过滤过程从富含氯化钠的盐水流29中去除总悬浮固体、有机物和其他污染物。因为纳米过滤过程降低硫酸根含量,所以它允许更高的氯化物盐浓度、更合理的操作温度(对于芒硝结晶器-5至20°C)和从氯化钠结晶器40至芒硝结晶器28的再循环41的大体减少。因此,与效用相关联的操作,诸如泵送、加热和冷却的总成本降低。来自纳米过滤单元36的废弃流31返回芒硝结晶器28,在该处可回收更多硫酸根并且可加工污染物。可清除在芒硝结晶器28中的废弃流31的部分和/或盐水的部分。在一个实施方案中,如图2中例示的,清除线路37从芒硝结晶器28延伸至后端结晶器42。后端结晶器42可产生废盐和清除流或者仅废盐。先前的加工确保最后清除物和/或废盐的体积减小,因此使处置成本降到最低。

[0029] 将来自纳米过滤单元36的富含氯化钠的盐水(透过液)引导至氯化钠结晶器40。该单元加工盐水以产生氯化钠盐。在所述方法中的这一点处,所产生的氯化钠盐被认为是高级(市售)和可出售的,并且可不需要进一步加工(例如,再结晶)。剩余盐水经由线路41再循环至芒硝结晶器28。

[0030] 当所述方法应用于含有有机物的废物流时,所述有机物的一部分将穿过纳米过滤膜时,可将另一精制(polishing)方法步骤(图1中以虚线显示的)安装在氯化钠结晶器40的上游来去除透过液中的残余有机物。

[0031] 图1和2中所示的方法存在许多变化形式。图3和4示出其他示例性变化形式,其中当特定方法条件如此规定时纳米过滤单元36可置于所述方法的较早阶段中。例如,诸如图3和4中所示的变化形式可为适当的,其中存在更低的盐回收限制,浓缩相中的更高粘度等。这些变化形式允许例如以更好的条件操作纳米过滤装置的能力并同时降低下游加工单元之间的再循环可能性。如图3中所示,纳米过滤膜单元36在浓缩之前将主流分成废弃流和透过流,并且两种流分别由适当的过程进一步浓缩并通过图2中呈现的相同加工单元来进一步加工。具体参考图3,将来自纳米过滤单元36的废弃流引导至第一盐水浓缩单元24。然后,将浓缩的废弃流引导至芒硝结晶器28并且如上文描述地进行所述方法。将由纳米过滤单元36产生的透过流引导至第二盐水浓缩单元24。在盐水浓缩单元24中处理之后,将浓缩的透过流引导至氯化钠结晶器40,所述氯化钠结晶器40产生氯化钠晶体。

[0032] 在另一种替代设计(图4)中,首先将废水或盐水引导至盐水浓缩单元24中,所述盐水浓缩单元24浓缩废水或盐水。将来自盐水浓缩单元24的流出物引导至纳米过滤单元36,所述纳米过滤单元36再次产生废弃流和透过流。在这种情况下,将来自纳米过滤单元36的废弃流引导至芒硝结晶器28并且如上文论述地进行所述方法。将由纳米过滤单元36产生的透过流引导至氯化钠结晶器40,所述氯化钠结晶器40如上文论述产生氯化钠晶体。

[0033] 图1-4中所示的方法存在许多应用。在一个实施方案中,本发明的方法被用于处理来自煤至化学品或煤至液体方法的废水。在这种情况下,将煤转化至化学品或液体并且产生废水。浓缩废水以形成通常含有碱金属离子、氯离子和硫酸根离子的盐溶液。将上文论述的纳米过滤过程并入包括图1-4中所示组件的系统以便降低浓缩盐水中的硫酸根浓度并同时去除高纯度硫酸盐和氯化物盐。

[0034] 通常,煤至化学品或煤至液体过程将煤气化以产生合成气。在一个实例中,这种气化在粉化煤时发生,并且将氢气以及再循环的煤衍生液体与催化剂混合以产生粗煤气。参见图5。这可在加压气化条件下发生。然后,可将粗煤气精炼成合成汽油、柴油或其他烃产物。在一种精炼方法中,粗煤气与水接触以冷却气体。冷却允许产物以气和液相产物来获得。可从液相中分离油,留下煤气化废水。然后,废水可经受超临界条件并且与诸如有机物和氨氮的氧化剂接触以获得合成气。在气化之后,产生的产物可经受另外的处理。例如,在一些间接煤转化方法中,在气化之后,合成气经受费歇尔-托普希(Fischer-Tropsch)合成,这产生产物以及可用来生成电力的蒸汽和尾气。废水在沿着煤至化学品或煤至液体过程的各种位置中产生并且含有碱金属(通常为钠)、硫酸根和氯离子。在气化阶段期间,当使用水来输送来自气化器的炉渣和飞灰、擦洗来自合成气的微粒和氯化物并且加工来自冷却合成气的冷凝物时产生废水。这种废水通常含有氯离子、氨、氰化物和飞灰。在费歇尔-托普希合成中也产生废水,其通常含有氧化烃和有毒金属。费歇尔-托普希合成的另外加工可产生具

有有机物、氰化物、氨和酚污染物的另外的废水。虽然这些是煤至化学品或煤至液体过程的实例,但本领域技术人员要理解本文所述的方法可用来处理来自任何煤至化学品或煤至液体方法的废水。

[0035] 将在一些实施方案中生成自煤转化至化学品或燃料的废水引导至一种或更多种预处理过程。参见图5。预处理过程去除各种污染物并且可包括一种或更多种传统预处理方法。例如,预处理可包括pH调整、膜过滤(诸如反渗透膜过滤)、离子交换、化学处理诸如化学软化和/或沉淀,或它们的组合。本领域技术人员要理解在一些实施方案中不使用预处理,并且在其中利用预处理的实施方案中预处理的类型可因水中存在的污染物而变化。

[0036] 在一些情况下,预处理过程可包括浓缩单元。浓缩单元去除水,所述水可进一步处理或释放。同时,浓缩剩余的污染物。尽管本发明的方法可使用各种类型的浓缩单元,但在一些实施方案中浓缩单元是蒸发器,其产生包括具有污染物的浓缩废水的泄料(blowdown)。在其他实施方案中,浓缩器单元可为反渗透单元,其产生透过液和废弃流,其中废弃流包括具有污染物的浓缩的水。在使用反渗透单元的一些实施方案中,透过液可再循环回到煤至化学品或煤至液体过程。

[0037] 离开浓缩单元的典型废水的组成包括但不限于:

[0038] 钠(Na^+):0.1%-10%,和更常为5%-10%,

[0039] 硫酸根(SO_4^{2-}):0.1%-10%,和更常为7%-10%,

[0040] 氯离子(Cl^-):0.1%-6%,和更常为3%-6%,

[0041] 其他成分诸如:二氧化硅、有机物、钾、硝酸根、氨:1%-2%。

[0042] 表1提供了用本文所述的方法处理的三种示例性废水浓缩物。实施例1对应于煤至液体工厂中产生的高硫酸根盐水中所得的浓缩物。实施例2对应于来自煤至气体工厂的中等硫酸根盐水中所得的浓缩物。实施例3对应于通过溶解出自现存零液体排放中国煤至化学品工厂的盐获得的低硫酸根盐水。

[0043]	实施例1	实施例2	实施例3
碱金属(钠)	2.9%	1.2%	8.7%
硫酸根	5%	0.7%	1%
氯离子	0.8%	1.3%	13%

[0044] 表1:示例性废水浓缩物

[0045] 在一些实施方案中,将来自浓缩器20的浓缩废水引导至有机物去除过程。可利用各种方法来去除有机物,诸如过滤、吸附、化学处理和生物处理。在一个实施方案中,有机物去除过程包括用活性炭处理浓缩的废水。本领域技术人员要理解有机物去除是任选的并且其使用取决于废水中所发现的污染物。

[0046] 煤至化学品或煤至液体方法的一个具体实例示于图5中。在一个实例中,图5中所示的预处理过程可在一个实施方案中包括悬浮固体去除、硬度去除、pH调整等。那些过程的下游可为浓缩单元。在浓缩单元的下游,所述方法可包括反渗透单元。可将来自反渗透单元的废弃流引导至纳米过滤单元36中。在预处理过程之后,流出物分成两种流,流31和流33。将流31引导至纳米过滤单元36中,所述纳米过滤单元36产生废弃流37和透过流39。如上文论述在盐A结晶器中处理透过流。将另一流出物-流出流33-引导至盐B结晶器并且如上文论述地进行所述方法。如上文所描述的,盐A结晶器是氯化物结晶器并且产生氯化物盐晶体,

诸如氯化钠盐晶体。盐B结晶器是硫酸盐结晶器并且产生硫酸盐晶体、诸如硫酸钠盐晶体。

[0047] 图2中所示的盐回收方法还可用来处理在上文论述的煤至化学品或煤至液体方法中产生的废水流。在这种情况下,可如上文所描述地预处理废水,并且将预处理的废水引导至图2中所示的盐水浓缩单元24中,并且如上文所描述地进行所述方法。

[0048] 同样地,由煤至化学品或煤至液体方法产生的废水流可在预处理之后在图3中所示的盐回收方法中处理。在此再次,在预处理之后,将废水流引导至纳米过滤单元36中,所述纳米过滤单元36进而产生废弃流和透过流。如上文所描述的,将废弃流引导至第一盐水浓缩单元24中并且将透过流引导至第二盐水浓缩单元24中,并且如上文所描述的进行第二回收方法。

[0049] 最后,图4中所示的盐回收方法可用来从由上文所描述的煤至化学品或煤至液体方法产生的废水流中回收盐晶体。在此再次,在预处理之后,将废水流引导至图4中的盐水浓缩单元24中。将来自盐水浓缩24的浓缩废水引导至纳米过滤单元36并且如上文所描述的进行所述方法。

[0050] 术语“高纯度”和“可出售”在本文中用来表征在一些实施方案中的回收的氯化物盐晶体和硫酸盐晶体。当指代氯化物盐晶体或硫酸盐晶体时“高纯度”和“可出售”意指盐晶体至少95%纯。

[0051] 虽然已相对于具体示例性实施方案详细显示和描述了本发明方法和过程,但本领域技术人员应理解不意图将所述方法或过程限制于所述实施方案,因为在不实质上脱离本文所述的新颖示教和优点的情况下,可对所公开的实施方案作出各种修改、省略和添加。

[0052] 在不脱离本发明的本质特征的情况下,可以不同于本文特定阐述的那些的其他方式进行本发明。本实施方案被认为在各方面为例示性和非限制性的,并且本文意图包括在随附权利要求书的含义和等价范围内的所有改变。

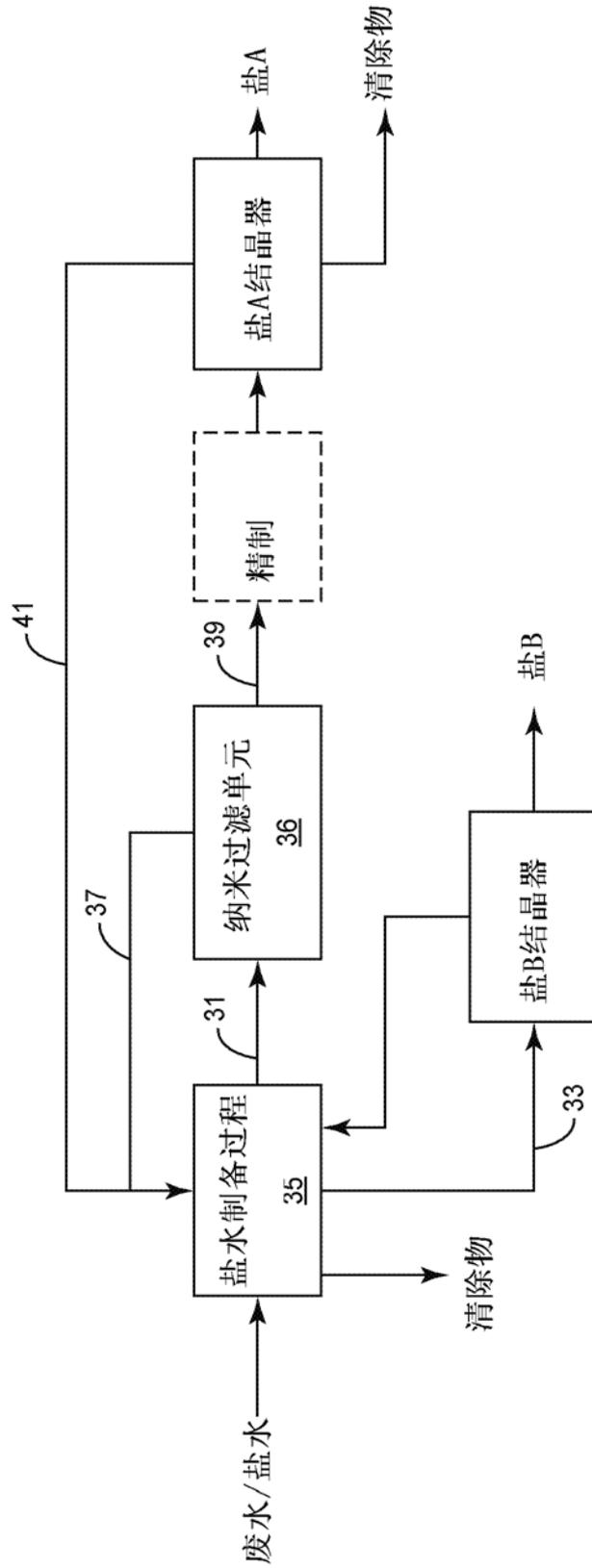


图 1

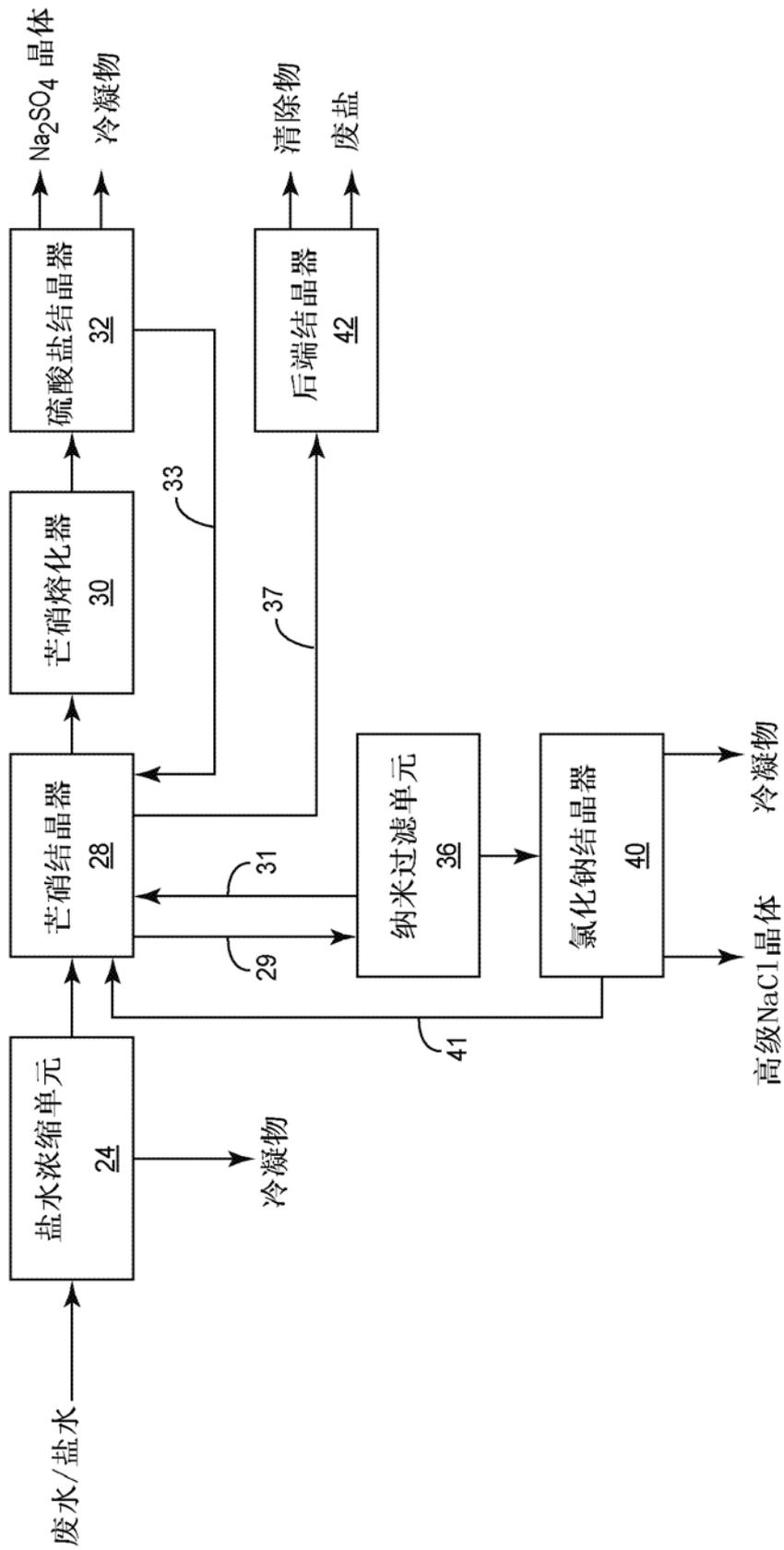


图 2

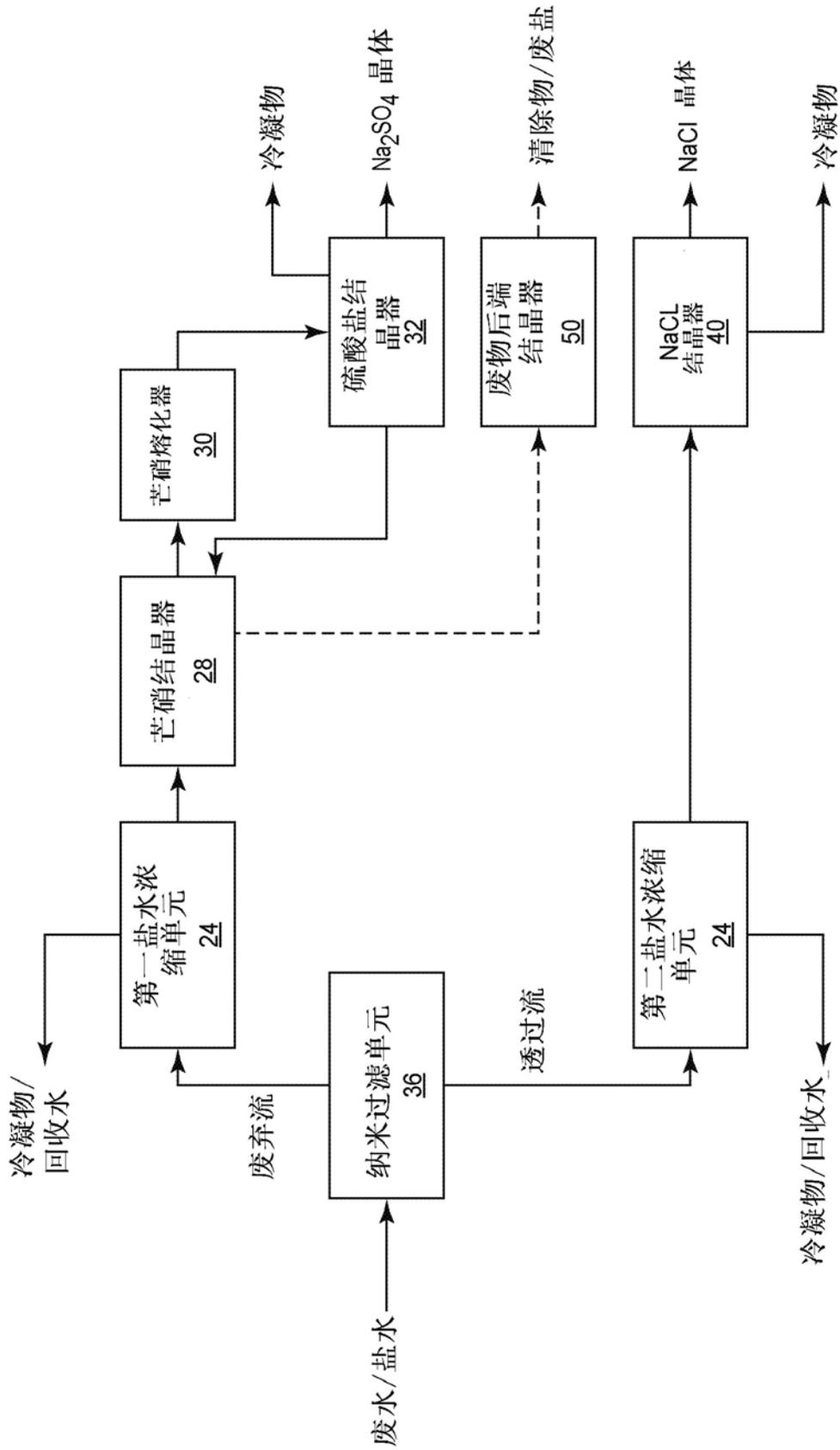


图 3

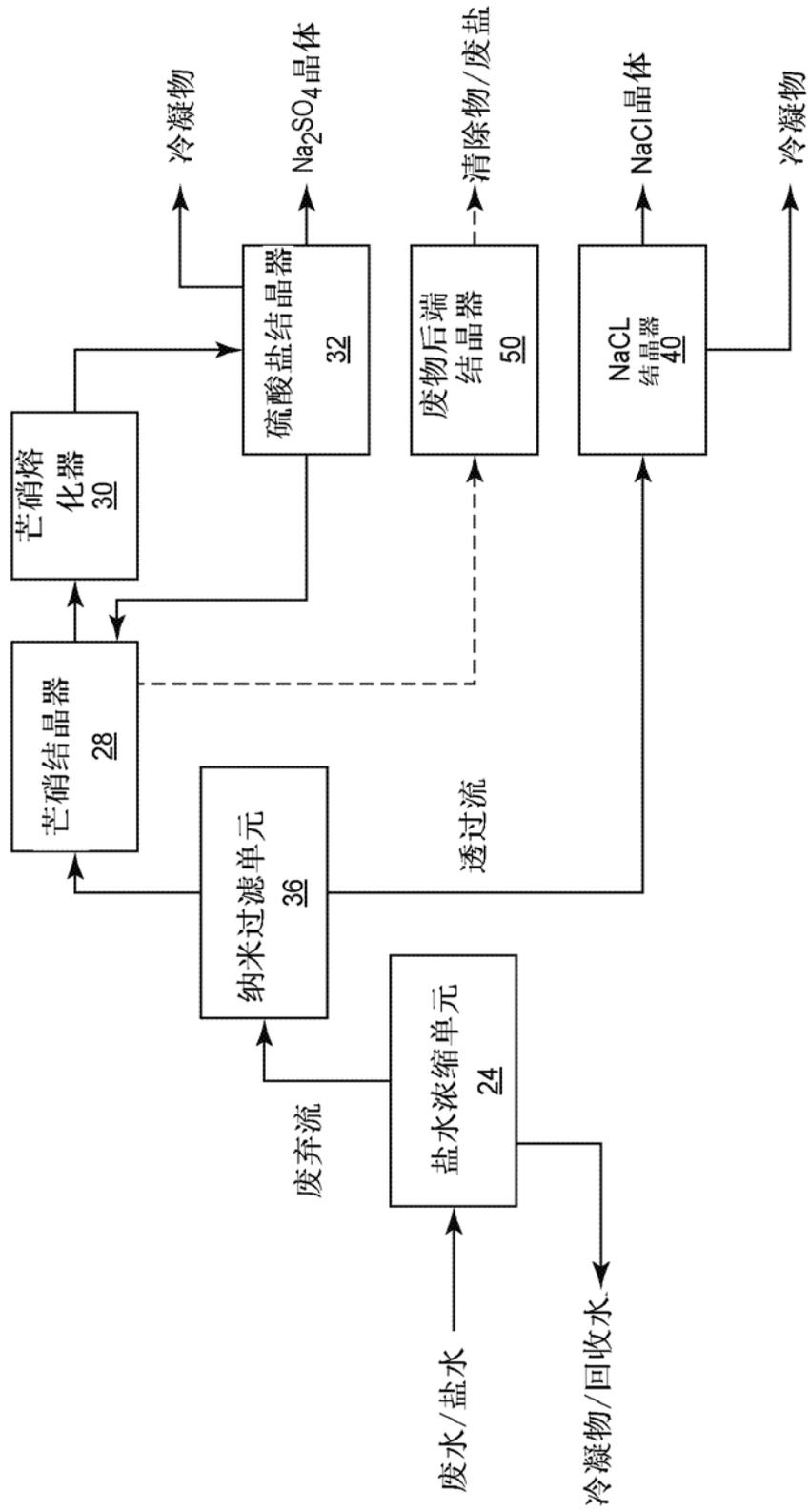


图 4

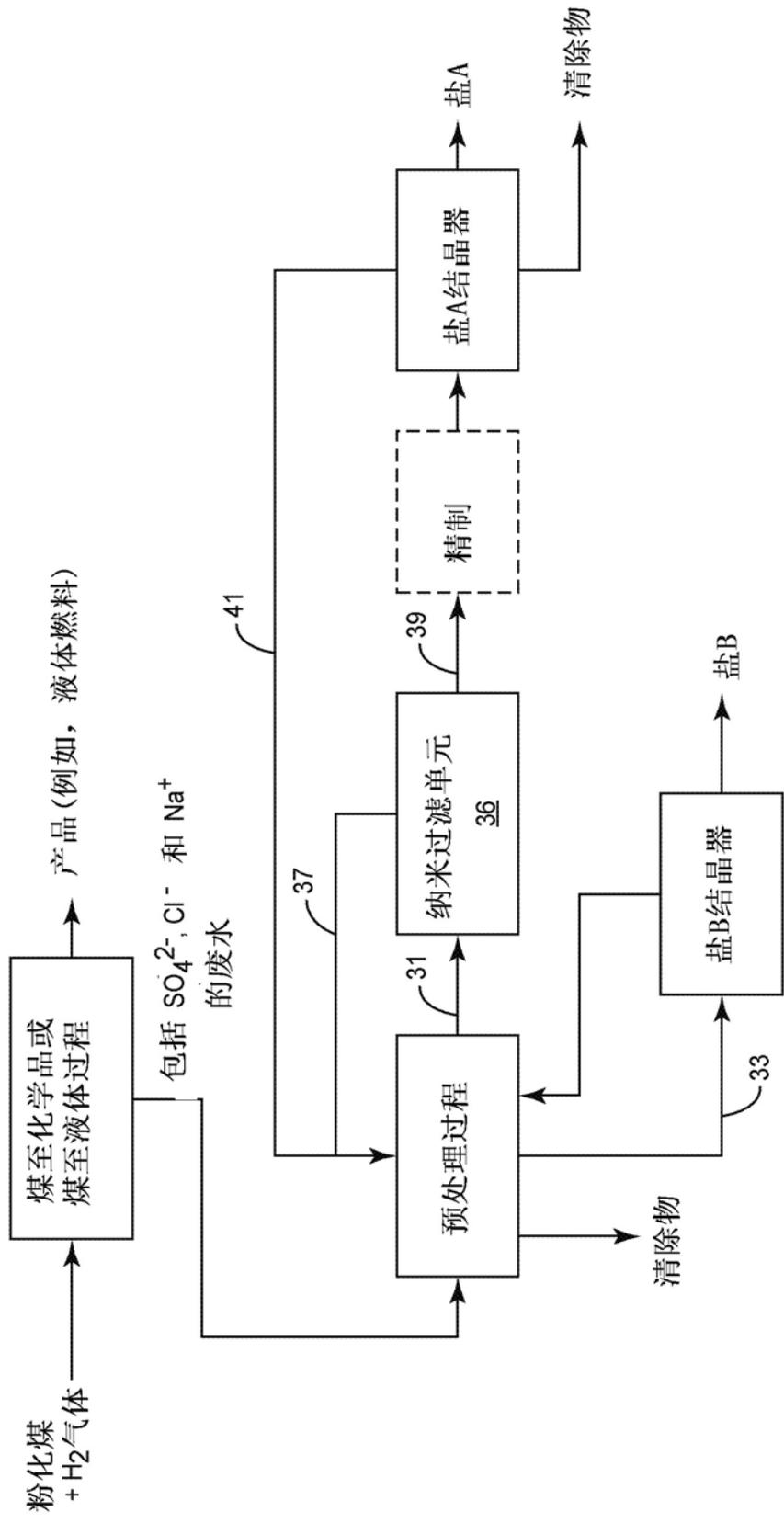


图 5