(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111072211 A
(43)申请公布日 2020.04.28

(21)申请号 201911399016.3

(22)申请日 2019.12.30

(71)申请人 内蒙古久科康瑞环保科技有限公司
地址 017000 内蒙古自治区鄂尔多斯市东胜区诃额伦西辅路西与鄂托克街北交汇处联邦银座17层

(72)发明人 赛世杰 李买军 党平 张娜 李思序

(74)专利代理机构 北京华进京联知识产权代理有限公司 11606
代理人 王勤思

(51)Int.Cl.
C02F 9/10(2006.01)
C01D 3/14(2006.01)
C01D 3/04(2006.01)
C01D 3/24(2006.01)
C01D 5/16(2006.01)

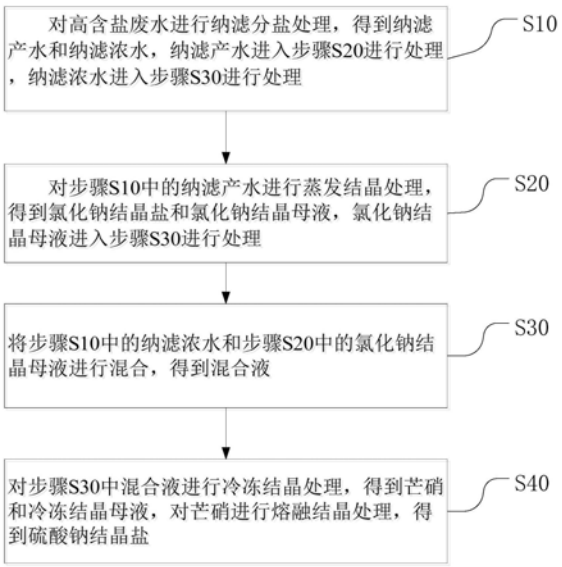
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

循环分盐结晶的方法和系统

(57)摘要

本发明涉及一种一种循环分盐结晶的方法，包括以下步骤:S10,对高含盐废水进行纳滤分盐处理,得到纳滤产水和纳滤浓水,所述纳滤产水进入步骤S20进行处理,所述纳滤浓水进入步骤S30进行处理;S20,对步骤S10中的所述纳滤产水进行蒸发结晶处理,得到氯化钠结晶盐和氯化钠结晶母液,所述氯化钠结晶母液进入步骤S30进行处理;S30,将步骤S10中的所述纳滤浓水和步骤S20中的所述氯化钠结晶母液进行混合,得到混合液;S40,对步骤S30所述混合液进行冷冻结晶处理,得到芒硝和冷冻结晶母液,对所述芒硝进行熔融结晶处理,得到硫酸钠结晶盐。



CN 111072211 A

1.一种循环分盐结晶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S10,对高含盐废水进行纳滤分盐处理,得到纳滤产水和纳滤浓水,所述纳滤产水进入步骤S20进行处理,所述纳滤浓水进入步骤S30进行处理;

S20,对步骤S10中的所述纳滤产水进行蒸发结晶处理,得到氯化钠结晶盐和氯化钠结晶母液,所述氯化钠结晶母液进入步骤S30进行处理;

S30,将步骤S10中的所述纳滤浓水和步骤S20中的所述氯化钠结晶母液进行混合,得到混合液;

S40,对步骤S30所述混合液进行冷冻结晶处理,得到芒硝和冷冻结晶母液,对所述芒硝进行熔融结晶处理,得到硫酸钠结晶盐。

2.根据权利要求1所述的循环分盐结晶的方法,其特征在于,步骤S30中所述混合液中$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值为(1:5)～(1:30),优选为(1:10)～(1:25)。

3.根据权利要求1所述的循环分盐结晶的方法,其特征在于,步骤S40冷冻结晶处理时的温度为-5℃～5℃。

4.根据权利要求1所述的循环分盐结晶的方法,其特征在于,步骤S20还包括将所述纳滤产水进行浓缩处理的步骤;和/或,步骤S30还包括将所述纳滤浓水进行浓缩处理的步骤。

5.根据权利要求4所述的循环分盐结晶的方法,其特征在于,所述纳滤产水浓缩至TDS≥8g/L,和/或,所述纳滤浓水浓缩至TDS≥12g/L。

6.根据权利要求1所述的循环分盐结晶的方法,其特征在于,步骤S40还包括将部分所述冷冻结晶母液回流至步骤S10进行纳滤分盐的步骤。

7.根据权利要求6所述的循环分盐结晶的方法,其特征在于,所述冷冻结晶母液回流至步骤S10的回流量为冷冻结晶母液总量的1/3～4/5。

8.根据权利要求1所述的循环分盐结晶的方法,其特征在于,步骤S10之前还包括对所述高含盐废水进行均质均量化处理的步骤。

9.根据权利要求1所述的循环分盐结晶的方法,其特征在于,步骤S30还包括对所述混合液进行有机物降解处理的步骤。

10.一种循环分盐结晶系统,其特征在于,包括纳滤分盐单元、纳滤产水结晶系统、纳滤浓水结晶系统以及氯化钠结晶母液回流单元;

其中,所述纳滤分盐单元用于对高含盐废水进行纳滤分盐处理,得到纳滤产水和纳滤浓水,所述纳滤产水进入所述纳滤产水结晶系统进行处理,所述纳滤浓水进入所述纳滤浓水结晶系统进行处理;所述纳滤产水结晶系统用于产出氯化钠结晶盐和氯化钠结晶母液,所述纳滤浓水结晶系统用于产出硫酸钠结晶盐和冷冻结晶母液,所述氯化钠结晶母液回流单元用于使所述纳滤产水结晶系统产出的氯化钠结晶母液进入所述纳滤浓水结晶系统。

11.根据权利要求10所述的循环分盐结晶系统,其特征在于,所述氯化钠结晶母液回流单元包括第一流量调节装置,所述第一流量调节装置用于调节所述氯化钠结晶母液进入所述浓水结晶系统的量。

12.根据权利要求10所述的循环分盐结晶系统,其特征在于,所述纳滤浓水结晶系统包括混合液调节单元,所述混合液调节单元包括离子检测装置和信息反馈装置,所述离子检测装置用于检测所述纳滤浓水结晶系统中$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值,所述信息反馈装置用于将所述$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值反馈给第一流量调节装置。

13.根据权利要求10所述的循环分盐结晶系统，其特征在于，所述纳滤产水结晶系统包括纳滤产水浓缩单元和氯化钠蒸发结晶单元，所述纳滤产水浓缩单元用于将所述纳滤产水的浓缩处理，所述氯化钠蒸发结晶单元用于浓缩后的所述纳滤产水进行蒸发结晶得到氯化钠结晶盐。

14.根据权利要求10所述的循环分盐结晶系统，其特征在于，所述纳滤浓水结晶系统包括纳滤浓水浓缩单元、冷冻结晶单元和熔融结晶单元，所述纳滤浓水浓缩单元用于将所述纳滤浓水浓缩，所述冷冻结晶单元用于将浓缩后的纳滤浓水和所述氯化钠结晶母液的混合液进行冷冻结晶得到芒硝，所述熔融结晶单元用于对所述芒硝进行熔融结晶得到硫酸钠结晶盐。

15.根据权利要求14所述的循环分盐结晶系统，其特征在于，所述纳滤浓水结晶系统还包括有机物降解单元，所述纳滤浓缩单元中浓缩后的所述纳滤浓水和/或所述氯化钠结晶母液进入所述有机物降解单元进行有机物的降解，再进入所述冷冻结晶单元进行冷冻结晶。

16.根据权利要求10所述的循环分盐结晶系统，其特征在于，所述循环分盐结晶系统还包括冷冻结晶母液回流单元，所述冷冻结晶母液回流单元用于将所述冷冻结晶母液回流至所述循环分盐结晶系统重新进行纳滤分盐。

17.根据权利要求16所述的循环分盐结晶系统，其特征在于，所述纳滤分盐单元为多级多段纳滤分盐单元，所述冷冻结晶母液回流至所述纳滤分盐单元的任意一级或任意一段的入口处。

18.根据权利要求10所述的循环分盐结晶系统，其特征在于，所述循环分盐结晶系统还包括杂盐蒸发结晶单元，所述杂盐蒸发结晶单元用于将未进入所述氯化钠结晶母液回流单元的所述氯化钠结晶母液以及未进入所述冷冻结晶母液回流单元的所述冷冻结晶母液收集并进行蒸发结晶处理得到杂盐。

19.根据权利要求10所述的循环分盐结晶系统，其特征在于，所述循环分盐结晶系统还包括均质均量调节单元，所述均质均量调节单元用于调节水量、水质和水温，使进入下一单元的进水的水量、水质和水温保持均衡，避免波动。

循环分盐结晶的方法和系统

技术领域

[0001] 本发明涉及水处理技术领域，具体涉及一种循环分盐结晶的方法和系统。

背景技术

[0002] 高含盐工业废水的“零排放”，即将生产过程中产生的废水、污水、清净下水等经过处理后全部回用，对外界不排放废水；同时，将废水中的盐分进行浓缩、分离与结晶处理后回收利用，最大限度减少固废的排放。

[0003] 目前，国内分盐技术主要有：纳滤分盐、热法分盐、冷热法分盐及其上述分盐技术相结合。纳滤分盐是利用纳滤膜的道南效应及孔径筛分原理，实现对浓盐水中一价盐和二价盐的分离。由于纳滤浓水侧为氯化钠和硫酸钠的混合溶液，因此还需继续通过(冷)热法分盐。热法分盐采用MVR蒸发器或多效蒸发器，利用氯化钠和硫酸钠的共饱和溶解度随温度变化的特点，实现二者的分离结晶。纯热法分盐难度较大，结晶盐产量和纯度较低，混盐和杂盐产量较大。实际应用中，冷热法相结合分盐技术中，为提高系统结晶盐资源化率，常将冷冻温度降低，且温度越低，硫酸钠以芒硝析出越多，但是相应能耗增大。同时温度降低芒硝析出的速度过快，易造成冷冻结晶过程出料口堵料。因此，目前纳滤浓水侧分盐结晶系统常出现蒸发或冷冻不彻底，结晶盐资源化率低的问题。

[0004] 综上所述，如何在提高纳滤浓水侧结晶盐资源化率的同时，有效避免冷冻结晶器出料口堵料，降低能耗成为重中之重。

发明内容

[0005] 基于此，有必要提供一种循环分盐结晶的方法和系统，以提高结晶盐资源化利用率。

[0006] 本发明实施例提供一种循环分盐结晶的方法，包括以下步骤：

[0007] S10，对高含盐废水进行纳滤分盐处理，得到纳滤产水和纳滤浓水，所述纳滤产水进入步骤S20进行处理，所述纳滤浓水进入步骤S30进行处理；

[0008] S20，对步骤S10中的所述纳滤产水进行蒸发结晶处理，得到氯化钠结晶盐和氯化钠结晶母液，所述氯化钠结晶母液进入步骤S30进行处理；

[0009] S30，将步骤S10中的所述纳滤浓水和步骤S20中的所述氯化钠结晶母液进行混合，得到混合液；

[0010] S40，对步骤S30所述混合液进行冷冻结晶处理，得到芒硝和冷冻结晶母液，对所述芒硝进行熔融结晶处理，得到硫酸钠结晶盐。

[0011] 纳滤浓水冷冻结晶时硫酸钠以芒硝的形式析出，温度越高芒硝析出的越少，冷冻不彻底，导致结晶盐资源化率低，相反温度越低，芒硝析出的越多，但是相应的能耗增大，且容易造成结晶器的堵塞。如何解决在保证较高结晶盐资源化率的同时，使其在较高的温度下析出芒硝。本发明技术人员发现，$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值越大，冷冻结晶后产生的冷冻结晶母液中残留的硫酸根浓度越小，提高进入冷冻结晶的纳滤浓水中$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比

值，可在较高的温度下冷冻结晶同时还可以获得较高的结晶盐资源化率。因此，本发明将纳滤产水蒸发结晶后的氯化钠结晶母液与纳滤浓水一起进行冷冻结晶产出芒硝，氯化钠结晶母液中主要含有Cl^-，可提高冷冻结晶的纳滤浓水中$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值。

[0012] 在其中一个实施例中，步骤S30中所述混合液中$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值为(1:5)～(1:30)，优选为(1:10)～(1:25)。

[0013] 在其中一个实施例中，步骤S40冷冻结晶处理时的温度为-5℃～5℃。

[0014] 在其中一个实施例中，步骤(2)还包括将所述纳滤产水进行浓缩处理的步骤；和/或，步骤S30还包括将所述纳滤浓水进行浓缩处理的步骤。

[0015] 在其中一个实施例中，所述纳滤产水浓缩至TDS≥8g/L，和/或，所述纳滤浓水浓缩至TDS≥12g/L。

[0016] 在其中一个实施例中，步骤S40还包括将部分所述冷冻结晶母液回流至步骤S10进行纳滤分盐的步骤。

[0017] 在其中一个实施例中，所述冷冻结晶母液回流至步骤10的回流量为冷冻结晶母液总量的1/3～4/5。

[0018] 在其中一个实施例中，步骤S10之前还包括对所述高含盐废水进行均质均量化处理的步骤。

[0019] 在其中一个实施例中，步骤S30还包括对所述混合液进行有机物降解处理的步骤。

[0020] 本发明提供一种循环分盐结晶系统，包括纳滤分盐单元、纳滤产水结晶系统、纳滤浓水结晶系统以及氯化钠结晶母液回流单元；

[0021] 其中，所述纳滤分盐单元用于对高含盐废水进行纳滤分盐处理，得到纳滤产水和纳滤浓水，所述纳滤产水进入所述纳滤产水结晶系统进行处理，所述纳滤浓水进入所述纳滤浓水结晶系统进行处理；所述纳滤产水结晶系统用于产出氯化钠结晶盐和氯化钠结晶母液，所述纳滤浓水结晶系统用于产出硫酸钠结晶盐和冷冻结晶母液，所述氯化钠结晶母液回流单元用于使所述纳滤产水结晶系统产出的氯化钠结晶母液进入所述纳滤浓水结晶系统。

[0022] 在其中一个实施例中，所述氯化钠结晶母液回流单元包括第一流量调节装置，所述第一流量调节装置用于调节所述氯化钠结晶母液进入所述浓水结晶系统的量。

[0023] 在其中一个实施例中，所述纳滤浓水结晶系统包括混合液调节单元，所述混合液调节单元包括离子检测装置和信息反馈装置，所述离子检测装置用于检测所述纳滤浓水结晶系统中$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值，所述信息反馈装置用于将所述$c(Cl^-):c(SO4^{2-})$的比值反馈给第一流量调节装置。

[0024] 在其中一个实施例中，所述纳滤产水结晶系统包括纳滤产水浓缩单元和氯化钠蒸发结晶单元，所述纳滤产水浓缩单元用于将所述纳滤产水的浓缩处理，所述氯化钠蒸发结晶单元用于浓缩后的所述纳滤产水进行蒸发结晶得到氯化钠结晶盐。

[0025] 在其中一个实施例中，所述纳滤浓水结晶系统包括纳滤浓水浓缩单元、冷冻结晶单元和熔融结晶单元，所述纳滤浓水浓缩单元用于将所述纳滤浓水进行浓缩，所述冷冻结晶单元用于将所述浓缩后的纳滤浓水和所述氯化钠结晶母液的混合液进行冷冻结晶得到芒硝，所述熔融结晶单元用于对所述芒硝进行熔融结晶得到硫酸钠结晶盐。

[0026] 在其中一个实施例中，所述纳滤浓水结晶系统还包括有机物降解单元，所述纳滤

浓缩单元中浓缩后的所述纳滤浓水和/或氯化钠结晶母液进入所述有机物降解单元进行有机物的降解，再进入所述冷冻结晶单元进行冷冻结晶。

[0027] 在其中一个实施例中，所述循环分盐结晶系统还包括冷冻结晶母液回流单元，所述冷冻结晶母液回流单元用于将所述冷冻结晶母液回流至所述循环分盐结晶系统重新进行纳滤分盐。

[0028] 在其中一个实施例中，所述冷冻结晶母液回流单元包括第二流量调节装置，所述第二流量调节装置用于调节所述冷冻结晶母液的回流量。

[0029] 在其中一实施例中，所述纳滤分盐单元为多级多段纳滤分盐单元，所述冷冻结晶母液回流至所述纳滤分盐单元的任意一级或任意一段的入口处。

[0030] 所述多级多段纳滤分盐单元为申请号201710865775.9的专利中所述的高回收率和高硫酸根截留率的组合纳滤分盐系统。

[0031] 在其中一个实施例中，所述循环分盐结晶系统还包括杂盐蒸发结晶单元，所述杂盐蒸发结晶单元用于将未进入所述氯化钠结晶母液回流单元的所述氯化钠结晶母液以及未进入所述冷冻结晶母液回流单元的所述冷冻结晶母液收集并进行蒸发结晶处理得到杂盐。

[0032] 在其中一个实施例中，所述循环分盐结晶系统还包括均质均量调节单元，所述均质均量调节单元用于调节水量、水质和水温，使进入下一单元的进水的水量、水质和水温保持均衡，避免波动。

[0033] 在其中一实施例中，所述均质均量调节单元包括第一均质均量调节单元、第二均质均量调节单元以及第三均质均量调节单元，所述第一均质均量调节单元设置于所述纳滤分盐单元之前，高含盐废水由于生产过程或回流而造成的进水量、水质或水温的波动，经过所述第一均质均量调节单元调节，以恒定的进水量、均匀的水质和恒定的水温稳定的进入所述纳滤分盐单元；所述第二均质均量调节单元分别与所述纳滤产水结晶系统、所述纳滤浓水结晶系统连接，并设置于所述杂盐蒸发结晶单元之前，用于未进入所述氯化钠结晶母液回流单元的所述氯化钠结晶母液以及未进入所述冷冻结晶母液回流单元的所述冷冻结晶母液的混合以及调节该混合液的水量、水质和水温，避免进入所述杂盐蒸发结晶单元的水量、水质、水温的波动；所述第三均质均量调节单元分别与所述纳滤浓水浓缩单元和所述氯化钠蒸发结晶单元连接，并设置于所述冷冻结晶单元之前，用于所述纳滤浓水和所述氯化钠结晶母液的混合以及调节该混合液的水量、水质和水温，避免进入所述冷冻结晶单元的水量、水质、水温的波动。

[0034] 有益效果

[0035] 1、将纳滤产水蒸发结晶后的氯化钠结晶母液与纳滤浓水一起进行冷冻结晶产出芒硝，氯化钠结晶母液中含有Cl^-，可提高冷冻结晶的纳滤浓水中$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值，有利于芒硝的析出。

[0036] 2、使得冷冻结晶可以在较高的温度范围内析出芒硝，同时不会降低芒硝的析出量，从而可保证在高的硫酸钠结晶盐产率的情况下，有效避免低温下芒硝析出过快导致出料口堵料的问题，极大地提高了冷冻结晶系统的运行稳定性，还可以降低能耗，进而提高结晶盐资源化率。

[0037] 3、氯化钠结晶母液与纳滤浓水一起进行冷冻结晶，减少了进入杂盐蒸发结晶的氯

化钠结晶母液量，减少了杂盐蒸发结晶系统规模，节约了投资和运行成本。同时减少了蒸发结晶系统的运行负荷和运行强度。

[0038] 4、冷冻结晶母液回流进行重复分盐，从而强化了纳滤分盐作用，最大限度的实现废水中盐离子的回收，同时减小了杂盐蒸发量，提高了分盐系统结晶盐的资源化率。

[0039] 5、本发明中，结晶盐资源化率提高5%，且由于冷冻结晶系统运行温度升高，避免了低温状态下冷冻结晶系统出料口堵料问题。

附图说明

[0040] 图1为本发明一实施例提供的循环分盐结晶方法的流程示意图；

[0041] 图2为本发明一实施例提供的循环分盐结晶系统的结构示意图。

[0042] 其中，附图标号为：

[0043] 101-预处理单元；102-第一均质均量调节单元，103-第二均质均量调节单元，104-第三均质均量调节单元；

[0044] 201-纳滤分盐单元；

[0045] 301-纳滤产水浓缩单元，302-氯化钠蒸发结晶单元；

[0046] 401-纳滤浓水浓缩单元，402-冷冻结晶单元，403-熔融结晶单元，404-有机物降解单元，405-混合液调节单元；

[0047] 501-第一流量调节阀；

[0048] 601-第二流量调节阀；

[0049] 701-第三流量调节阀；

[0050] 801-杂盐蒸发结晶单元。

具体实施方式

[0051] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下通过实施例，并结合附图对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0052] 本发明中“TDS”为溶解性固体总量，“SS”为固体悬浮物浓度。

[0053] 本发明中所述的氯离子浓度、硫酸根离子浓度均指的是所述离子的质量浓度。

[0054] 本发明实施例提供一种循环分盐结晶的方法，包括以下步骤：

[0055] S10，对高含盐废水进行纳滤分盐处理，得到纳滤产水和纳滤浓水，纳滤产水进入步骤S20进行处理，纳滤浓水进入步骤S30进行处理；

[0056] S20，对步骤S10中的纳滤产水进行蒸发结晶处理，得到氯化钠结晶盐和氯化钠结晶母液，氯化钠结晶母液进入步骤S30进行处理；

[0057] S30，将步骤S10中的纳滤浓水和步骤S20中的氯化钠结晶母液进行混合，得到混合液；

[0058] S40，对步骤S30中混合液进行冷冻结晶处理，得到芒硝和冷冻结晶母液，对芒硝进行熔融结晶处理，得到硫酸钠结晶盐。

[0059] 本发明实施例提供的循环分盐结晶方法，将纳滤产水蒸发结晶后的氯化钠结晶母液与纳滤浓水一起进行冷冻结晶产出芒硝，氯化钠结晶母液中含有Cl^-，可提高冷冻结晶的

纳滤浓水中c(Cl⁻):c(SO_4^{2-})的比值,有利于芒硝的析出,使得冷冻结晶可以在较高的温度范围内析出芒硝,同时不会降低芒硝的析出量,从而可保证在高的硫酸钠结晶盐产率的情况下,有效避免低温下芒硝析出过快导致出料口堵料的问题,还可以降低能耗,进而提高结晶盐资源化率。

[0060] 步骤S10中,纳滤分盐处理后的纳滤产水中主要成分为氯化钠,氯化钠的质量体积浓度占纳滤产水总质量的百分比大于等于98%,纳滤浓水中主要成分为硫酸钠,同时还含有少量的氯化钠,硫酸钠的质量体积浓度占纳滤浓水总质量的百分比大于等于90%。

[0061] 在一些实施例中,步骤S20还包括将上述纳滤产水进行浓缩处理的步骤。浓缩处理的方法可以为正渗透、高压反渗透、高压平板膜、电渗析、多效蒸发、MVR蒸发中的一种或多种。浓缩处理后的纳滤产水TDS大于等于10g/L(即TDS)。浓缩处理后的纳滤产水再进行蒸发结晶,可有效降低氯化钠蒸发结晶系统的投资成本和运行成本。

[0062] 步骤S20中,纳滤产水进行蒸发结晶处理时的温度为75℃～102℃范围内的任意值。

[0063] 步骤S20,得到的氯化钠结晶盐的纯度大于等于99.5%。

[0064] 在一些实施例中,进入步骤S30的氯化钠结晶母液的量可根据混合液中c(Cl⁻):c($SO4^{2-}$)的比值进行调节,使得混合液中c(Cl⁻):c($SO4^{2-}$)的比值保持在比较合适的范围内,从而可使得冷冻结晶可以在较高的温度范围内析出芒硝,同时不会降低芒硝的析出量。混合液中c(Cl⁻):c(SO_4^{2-})的比值为(1:5)～(1:30)。有效控制冷冻进料中氯离子和硫酸根离子浓度的比值,使得冷冻结晶系统始终处于最佳运行条件,提高分盐效率和设备运行效率。

[0065] 在一些实施例中,步骤S30还包括,将纳滤浓水进行浓缩处理的步骤。纳滤浓水浓缩后再与氯化钠结晶母液混合,浓缩处理的方法可以为正渗透、高压反渗透、高压平板膜、电渗析、多效蒸发、MVR蒸发中的一种或多种。浓缩处理后的纳滤浓水TDS大于等于12g/L。同样的,浓缩处理后的纳滤浓水再进行冷冻结晶,可有效降低系统的投资成本和运行成本。

[0066] 步骤S40中冷冻结晶处理时的温度可以为-5℃～5℃。该温度范围可以实现较彻底的冷冻结晶,得到高产率和高纯度的芒硝,同时不会因温度降低过多芒硝析出的速度过快,易造成冷冻结晶过程出料口堵料。

[0067] 在一些实施例中,步骤S40还包括,对所述混合液进行有机物降解处理的步骤。有机物降解处理的方法可以为臭氧催化氧化技术、电催化氧化技术、超声波技术、等离子技术、微电解-芬顿技术、超临界氧化、活性炭吸附、大孔树脂吸附中的一种或多种。降解处理后的有机物浓度≤1000mg/L。有机物降解处理的步骤优选在纳滤浓水进行浓缩处理步骤之后。

[0068] 在一些实施例中,步骤S40进一步包括,将部分上述冷冻结晶母液回流至步骤S10进行纳滤分盐的步骤。冷冻结晶母液回流至步骤S10的回流量为1/3至4/5。

[0069] 在一些实施例中,步骤S10之前还包括对所述高含盐废水进行均质均量化处理的步骤。在高含盐废水系统化处理过程中,均质均量处理可利用均质均量调节池保证高含盐废水在处理过程中不会受到前端生产过程的影响而造成水量的波动,以及由于冷冻结晶母液的回流造成水质、水温的变化,保证高含盐废水整个处理过程中的稳定性。

[0070] 在一些实施例中,本发明循环分盐结晶方法,还可以包括将高含盐废水进行预处理的步骤。例如,通过加药沉淀和软化脱碱,以去除色度、硬度、碱度和硅等杂质,满足制盐

的要求。

[0071] 本发明还提供一种循环分盐结晶系统，包括纳滤分盐单元、纳滤产水结晶系统、纳滤浓水结晶系统以及氯化钠结晶母液回流单元；

[0072] 其中，纳滤分盐单元用于对高含盐废水进行纳滤分盐处理，得到的纳滤产水进入纳滤产水结晶系统进行处理，纳滤浓水进入纳滤浓水结晶系统进行处理；纳滤产水结晶系统用于产出氯化钠结晶盐和氯化钠结晶母液，纳滤浓水结晶系统用于产出硫酸钠结晶盐和冷冻结晶母液，氯化钠结晶母液回流单元用于使纳滤产水结晶系统产出的氯化钠结晶母液进入纳滤浓水结晶系统。

[0073] 本发明实施例提供的循环分盐结晶系统，使纳滤产水蒸发结晶后的氯化钠结晶母液通过氯化钠结晶母液回流单元进入纳滤浓水结晶系统，与纳滤浓水一起进行冷冻结晶产出芒硝，提高冷冻结晶的纳滤浓水中$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值。该系统结构简单易操作，利用该系统进行高含盐废水资源化处理，可得到高的硫酸钠结晶盐产率，且出料口不易堵料，设备能耗低，结晶盐资源化率高。

[0074] 纳滤分盐单元可采用多级纳滤的组合形式，在一具体实施例中，采用两级纳滤的组合形式。纳滤分盐单元的工作原理即通过纳滤膜进行离子截留，优选的，该纳滤分盐单元的回收率≥85％，氯离子截留率≤-5％，硫酸根离子截留率≥98％。

[0075] 在一些实施例中，纳滤产水结晶系统包括纳滤产水浓缩单元和氯化钠蒸发结晶单元。纳滤产水浓缩单元用于纳滤产水的浓缩处理。氯化钠蒸发结晶单元用于浓缩后的纳滤产水进行蒸发结晶得到氯化钠结晶盐和产出氯化钠结晶母液。

[0076] 在一些实施例中，纳滤浓水结晶系统包括纳滤浓水浓缩单元、冷冻结晶单元和熔融结晶单元，纳滤浓水浓缩单元用于将纳滤浓水进行浓缩，冷冻结晶单元用于浓缩后的纳滤浓水或将浓缩后的纳滤浓水和氯化钠结晶母液的混合液进行冷冻结晶得到芒硝，熔融结晶单元用于对芒硝进行熔融结晶得到硫酸钠结晶盐。

[0077] 在一些实施例中，纳滤产水浓缩单元和纳滤浓水浓缩单元，可以是正渗透单元、高压反渗透单元、高压平板膜单元、电渗析单元、多效蒸发单元、MVR蒸发单元，也可以是上述几种的任意组合。

[0078] 在一些实施例中，氯化钠蒸发结晶单元，可以是单效氯化钠蒸发结晶单元、多效氯化钠蒸发结晶单元、MVR氯化钠蒸发结晶单元，也可以是上述几种的任意组合。

[0079] 在一些实施例中，冷冻结晶单元，可以是选用FC连续冷冻结晶装置、OSLO连续冷冻结晶装置、DTB连续冷冻结晶装置中的任意一种或几种，优选为OSLO连续冷冻结晶装置，冷冻结晶单元的温度为-5℃～5℃。

[0080] 在一些实施例中，纳滤浓水结晶系统还包括混合液调节单元，混合液调节单元包括离子检测装置和信息反馈装置，离子检测装置用于检测纳滤浓水结晶系统中$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值，在一些具体实施例中，离子检测装置用于检测进入冷冻结晶单元的纳滤浓水和氯化钠结晶母液的混合液中$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值。信息反馈装置用于将离子检测装置检测到的$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值反馈给第一流量调节装置，第一流量调节装置根据$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值调节氯化钠结晶母液进入纳滤浓水结晶系统的量。当$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值小于1:30时，增大氯化钠结晶母液进入纳滤浓水结晶系统的量；当$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值大于1:5时，减少氯化钠结晶母液进入纳滤浓水结晶系统的量。

[0081] 在一些实施例中，混合液调节单元进一步包括第三流量调节装置，第三流量调节装置用于使混合液调节单元中的冷冻结晶单元的纳滤浓水和氯化钠结晶母液的混合液进入冷冻结晶单元。当离子检测装置检测到的$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值在(1:5)～(1:30)范围内，第三流量调节装置则使混合液调节单元中的冷冻结晶单元的纳滤浓水和氯化钠结晶母液的混合液进入冷冻结晶单元。具体的，第三流量调节装置为第三流量调节阀。

[0082] 在一些实施例中，纳滤浓水结晶系统还包括有机物降解单元，纳滤浓水浓缩单元中浓缩后的纳滤浓水和/或氯化钠结晶母液先进入有机物降解单元进行有机物的降解，再进入冷冻结晶单元进行冷冻结晶。在一实施例中，氯化钠结晶母液中有机物含量低，仅纳滤浓水浓缩单元中浓缩后的纳滤浓水进入有机物降解单元进行有机物的降解。在另一实施例中，氯化钠结晶母液中有机物含量高，纳滤浓水浓缩单元中浓缩后的纳滤浓水和氯化钠结晶母液共同进入有机物降解单元进行有机物的降解。

[0083] 在一些实施例中，有机物降解单元，可以是臭氧催化氧化技术、电催化氧化技术、超声波技术、等离子技术、微电解-芬顿技术、超临界氧化、活性炭吸附、大孔树脂吸附单元，也可以是上述几种的任意组合。

[0084] 在一些实施例中，氯化钠结晶母液回流单元包括第一流量调节装置，第一流量调节装置用于调节氯化钠结晶母液进入浓水结晶系统的量。在一具体实施例中，第一流量调节装置为第一流量调节阀。

[0085] 在一些实施例中，循环分盐结晶系统还包括冷冻结晶母液回流单元，冷冻结晶母液回流单元用于将纳滤浓水结晶系统产出的冷冻结晶母液回流至循环分盐结晶系统重新进行纳滤分盐。冷冻结晶母液回流单元用于调节冷冻结晶母液的回流量。

[0086] 在一些实施例中，冷冻结晶母液回流单元包括第二流量调节装置，第二流量调节装置用于调节冷冻结晶母液的回流量。在一具体实施例中，第二流量调节装置为第二流量调节阀。为了避免系统中杂质含量富集，冷冻结晶母液部分进行回流，冷冻结晶母液回流量为纳滤浓水结晶系统产出的冷冻结晶母液总量的1/3至4/5。

[0087] 在一优选实施例中，纳滤分盐单元为多级多段纳滤分盐单元，冷冻结晶母液回流至纳滤分盐单元的任意一级或任意一段的入口处。该多级多段纳滤分盐单元为申请号201710865775.9的专利中所述的高回收率和高硫酸根截留率的组合纳滤分盐系统。

[0088] 在一些实施例中，循环分盐结晶系统还包括杂盐蒸发结晶单元，杂盐蒸发结晶单元用于将未进入氯化钠结晶母液回流单元的氯化钠结晶母液以及未进入冷冻结晶母液回流单元的冷冻结晶母液收集并进行蒸发结晶处理得到杂盐。

[0089] 在一些实施例中，循环分盐结晶系统还包括均质均量调节单元，均质均量调节单元用于调节水量、水质和水温，使进入下一单元的进水的水量、水质和水温保持均衡，避免波动。均质均量调节单元连接在系统中出现水量，水质和水温波动的环节，以保证系统运行的稳定性。本发明中均质均量调节单元为均质均量池(又叫均化池)。均质均量池内部可以设置有水泵强制循环、空气搅拌、机械搅拌、穿孔导流槽引水或曝气装置，以实现本发明中均质均量调节单元的功能。

[0090] 在一实施例中，均质均量调节单元包括第一均质均量调节单元以及第三均质均量调节单元。第一均质均量调节单元设置于纳滤分盐单元之前，高含盐废水由于生产过程或回流而造成的进水量、水质或水温的波动，经过第一均质均量调节单元调节，以恒定的进水

量、均匀的水质和恒定的水温稳定的进入纳滤分盐单元。第三均质均量调节单元分别与纳滤浓水浓缩单元和氯化钠蒸发结晶单元连接，并设置于冷冻结晶单元之前，用于纳滤浓水和氯化钠结晶母液的混合以及调节该混合液的水量、水质和水温，避免进入冷冻结晶单元的水量、水质、水温的波动。

[0091] 在一实施例中，均质均量调节单元进一步包括第二均质均量调节单元。第二均质均量调节单元分别与纳滤产水结晶系统、纳滤浓水结晶系统连接，并设置于杂盐蒸发结晶单元之前，用于未进入氯化钠结晶母液回流单元的氯化钠结晶母液以及未进入氯化钠结晶母液回流单元的冷冻结晶母液的混合以及调节该混合液的水量、水质和水温，避免进入杂盐氯化钠蒸发结晶单元的水量、水质、水温的波动。

[0092] 在一些实施例中，循环分盐结晶系统进一步包括预处理单元，加药沉淀装置和软化脱碱装置(图中均未示出)，以去除色度、硬度、碱度和硅等杂质，满足后续膜系统和分盐结晶系统的运行要求。

[0093] 以下为具体实施例

[0094] 实施例1

[0095] 一种循环分盐结晶系统，包括预处理单元101、第一均质均量调节单元102、第二均质均量调节单元103、第三均质均量调节单元104、纳滤分盐单元201、纳滤产水结晶系统(包括纳滤产水浓缩单元301和氯化钠蒸发结晶单元302)、纳滤浓水结晶系统(包括纳滤浓水浓缩单元401、冷冻结晶单元402和熔融结晶单元403、有机物降解单元404、混合液调节单元405)、氯化钠结晶母液回流单元(第一流量调节阀501)、冷冻结晶母液回流单元(第二流量调节阀601)、和杂盐蒸发结晶单元801；其中，混合液调节单元405包括离子检测装置和信息反馈装置。

[0096] 请参阅图1，预处理单元101与第一均质均量调节单元102通过管道单向连接，第一均质均量调节单元102与纳滤分盐单元201通过管道单向连接，纳滤分盐单元201分别与纳滤产水浓缩单元301、纳滤浓水浓缩单元401通过管道单向连接。纳滤产水浓缩单元301与氯化钠蒸发结晶单元302通过管道单向连接，氯化钠蒸发结晶单元302分别与第三均质均量调节单元104、第二均质均量调节单元103通过管道单向连接，在连通氯化钠蒸发结晶单元302与第三均质均量调节单元104的管道上设有第一流量调节阀。纳滤浓水浓缩单元401与第三均质均量调节单元104通过管道单向连接，第三均质均量调节单元104与有机物降解单元404通过管道单向连接，有机物降解单元404与混合液调节单元405通过管道单向连接，混合液调节单元405与冷冻结晶单元与402通过管道单向连接，在连通混合液调节单元405与冷冻结晶单元402管道上设有第三流量调节阀701，冷冻结晶单元402分别与熔融结晶单元403、第一均质均量调节单元102、第二均质均量调节单元103通过管道单向连接，在连通冷冻结晶单元402与第一均质均量调节单元102的管道上设有第二流量调节阀601。混合液调节单元405向第一流量调节阀501反馈$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值。

[0097] 作为一种具体实施方式，纳滤分盐单元为多级多段纳滤分盐单元，冷冻结晶母液回流至纳滤分盐单元的任意一级或任意一段的入口处。该多级多段纳滤分盐单元为申请号201710865775.9的专利中所述的高回收率和高硫酸根截留率的组合纳滤分盐系统。

[0098] 作为一种具体实施方式，纳滤产水浓缩单元301、纳滤浓水浓缩单元401均采用DTRO浓缩。

[0099] 作为一种具体实施方式，有机物降解单元404采用臭氧、超声波、紫外线三维一体的高级氧化单元组合。

[0100] 作为一种具体实施方式，氯化钠蒸发结晶单元302和杂盐蒸发结晶单元801均采用多效蒸发结晶。

[0101] 作为一种具体实施方式，冷冻结晶单元采用OSLO连续冷冻结晶。

[0102] 实施例2

[0103] 利用实施例1所述的循环分盐结晶系统处理废水。该废水水量Q：10m^3/h，COD：150mg/L，TDS：15503mg/L，Cl^-：4695mg/L，SO_4^{2-}：5300mg/L，总硬度：2101mg/L，二氧化硅：35mg/L、浊度：4NTU。

[0104] (1)废水依次经过预处理单元101，预处理单元包括依次连接的高密度沉淀池、超滤、离子交换树脂和除碳器；除碳器的出水口与第一均质均量调节池的进水口连接。预处理单元用于去除废水中的钙镁离子、颗粒、微生物、二氧化硅、碱度。经预处理单元处理后，预处理产水水质满足：总硬度≤200mg/L，总碱度≤100mg/L，二氧化硅≤5mg/L，SS(固体悬浮物浓度)≤5mg/L，浊度≤1NTU。

[0105] 经预处理的废水进入第一均质均量调节单元102，均衡调节废水的水质、水量、水温的变化，使进入纳滤分盐系统中的废水均匀，有助于保证纳滤系统的精确控制和高效分盐。

[0106] 纳滤分盐单元201，将预处理后的废水初步分盐，得到纳滤产水和纳滤浓水。其中，纳滤系统的回收率≥85％，氯离子截留率≤-5％，硫酸根离子截留率≥98％。纳滤产水中氯化钠的质量浓度占纳滤产水总质量浓度的百分比≥98％，纳滤浓水中主要成分为硫酸钠，同时还含有少量的氯化钠，硫酸钠的质量浓度占纳滤浓水总质量的百分比≥90％。经纳滤分盐后，纳滤产水和纳滤浓水水质见表1。

[0107] 表1

[0108]

	TDS（g/L）	Cl^-（mg/L）	SO_4^{2-}（mg/L）	COD（mg/L）	SiO_2（mg/L）	总硬度（mg/L）	水量（m^3/h）
纳滤进水	16	4902	5300	150	35	5	11
纳滤产水	8672	5147	106	60	2	2	9.4
纳滤浓水	1.59052	3462	35815	678	23	125	1.6

[0109] 之后纳滤产水依次进入纳滤产水浓缩单元301进行浓缩和氯化钠蒸发结晶单元302进行蒸发结晶，纳滤浓水进入冷冻结晶单元。纳滤产水经纳滤产水浓缩单元处理后总含盐量(TDS)≥8g/L，并进入氯化钠蒸发结晶单元，产得氯化钠结晶盐和氯化钠结晶母液。纳滤产水浓缩单元采用高压反渗透浓缩，浓缩后的纳滤产水中氯化钠浓度为99.3％；氯化钠蒸发结晶单元采用MVR蒸发结晶。氯化钠结晶母液流量为0.9m^3/h。打开第一流量调节阀

501，一部分氯化钠结晶母液进入第三均质均量调节单元104，另一部分进入第二均质均量调节单元103。

[0110] (3)纳滤浓水进入纳滤浓水浓缩单元401进行浓缩，纳滤浓水浓缩单元采用DTRO浓缩，浓缩后的纳滤浓水中硫酸钠浓度为93.2％，COD为1621mg/L；浓缩后的纳滤浓水进入第三均质均量调节单元104和氯化钠结晶母液进行混合。

[0111] (4)第三均质均量调节单元104中的混合液进入有机物降解单元404进行有机物去除，使得混合液中COD≤1000mg/L。

[0112] (5)经有机物降解单元404的处理后，氯化钠蒸发结晶母液和纳滤浓水的混合液进入进入离子检测装置405进行检测。离子检测装置405检测$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值，实时反馈给第一流量调节阀501，第一流量调节阀501根据$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值控制氯化钠结晶母液进入第三均质均量调节单元104的流量。

[0113] 经检测，本实施例中，混合液中$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值为1:10，打开第三流量调节阀701，使离子检测装置405中的混合液进入冷冻结晶单元402。当$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值大于1:5时，调节第一流量调节阀501减少氯化钠结晶母液进入第三均质均量调节单元104的流量；当$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值小于1:30时，调节第一流量调节阀501增大氯化钠结晶母液进入第三均质均量调节单元104的流量。

[0114] (6)混合液在冷冻结晶单元402中进行冷冻结晶处理，产得芒硝和冷冻结晶母液。芒硝进入熔融结晶单元403进行熔融二次结晶，得到硫酸钠结晶盐，纯度为99.4％。打开第二流量调节阀601，200L/h的冷冻结晶母液回流至第一均质均量调节单元102，另一部分冷冻结晶母液进入第二均质均量调节单元103。

[0115] (7)进入第二均质均量调节单元103中的部分氯化钠结晶母液和部分冷冻结晶母液混合后进入杂盐氯化钠蒸发结晶单元801进行蒸发结晶得到杂盐。

[0116] 经过72小时连续运行，处理水量720吨，得到NaCl结晶盐5.45吨，Na_2SO_4结晶盐5.57吨，得到杂盐1.2吨；结晶盐资源化率为90.1％，结晶盐资源化率＝(NaCl结晶盐产量+Na_2SO_4结晶盐产量)/(NaCl结晶盐产量+Na_2SO_4结晶盐产量+杂盐产量)。

[0117] 实施例3

[0118] 与实施例2同样的废水，也采用实施例1所述的循环分盐结晶的系统处理，废水处理方法与实施例2基本相同，不同之处在于，步骤(5)中当$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值为1:30时，打开第三流量调节阀501，并增大氯化钠结晶母液进入第三均质均量调节单元104的流量，使$c(Cl^-):c(SO_4^{2-})$的比值稳定于1:10～1:25之间，使离子检测装置405中的混合液进入冷冻结晶单元402。

[0119] 经过72小时连续运行，处理水量720吨，得到NaCl结晶盐5.66吨，Na_2SO_4结晶盐5.63吨，结晶盐资源化率为92.4％。

[0120] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

[0121] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护

范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

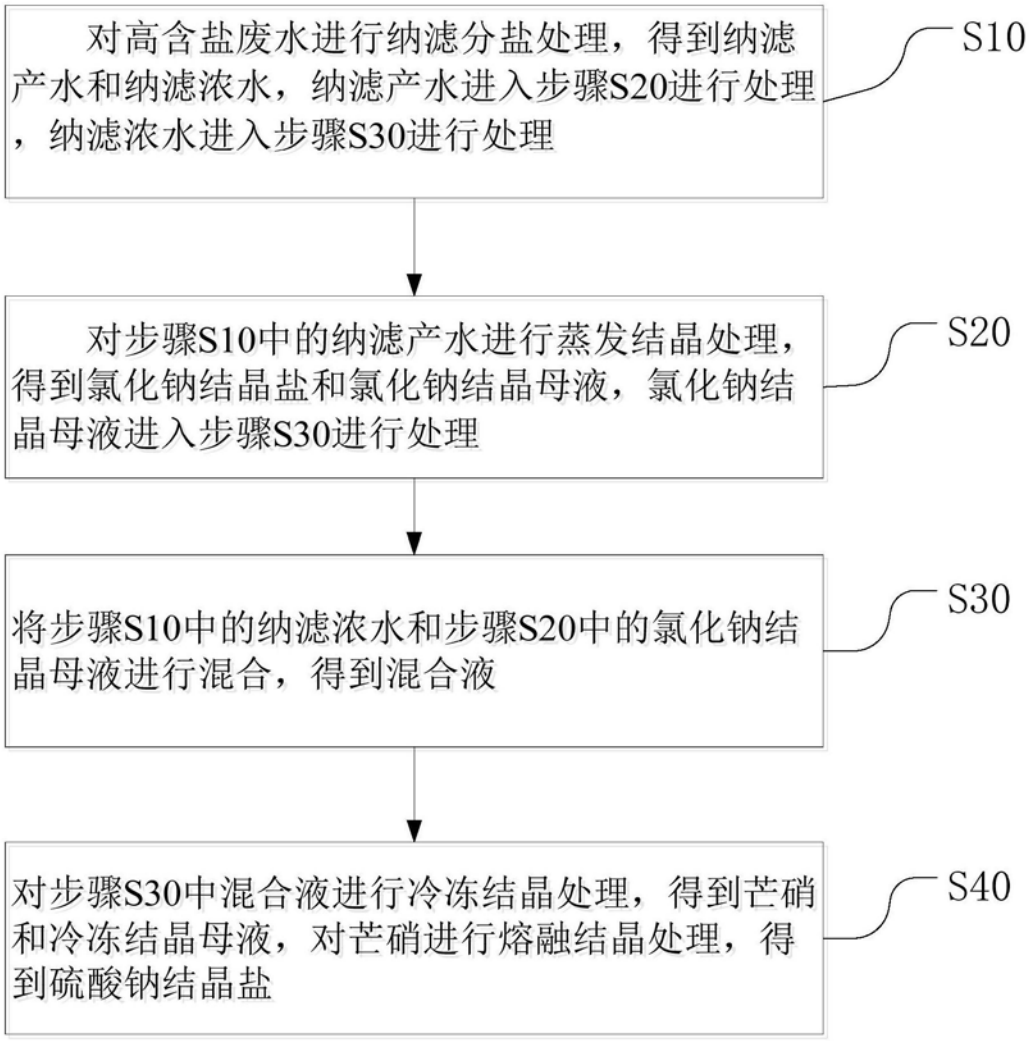

对高含盐废水进行纳滤分盐处理，得到纳滤产水和纳滤浓水，纳滤产水进入步骤S20进行处理，纳滤浓水进入步骤S30进行处理
S10
对步骤S10中的纳滤产水进行蒸发结晶处理，得到氯化钠结晶盐和氯化钠结晶母液，氯化钠结晶母液进入步骤S30进行处理
S20
将步骤S10中的纳滤浓水和步骤S20中的氯化钠结晶母液进行混合，得到混合液
S30
对步骤S30中混合液进行冷冻结晶处理，得到芒硝和冷冻结晶母液，对芒硝进行熔融结晶处理，得到硫酸钠结晶盐
S40

图1

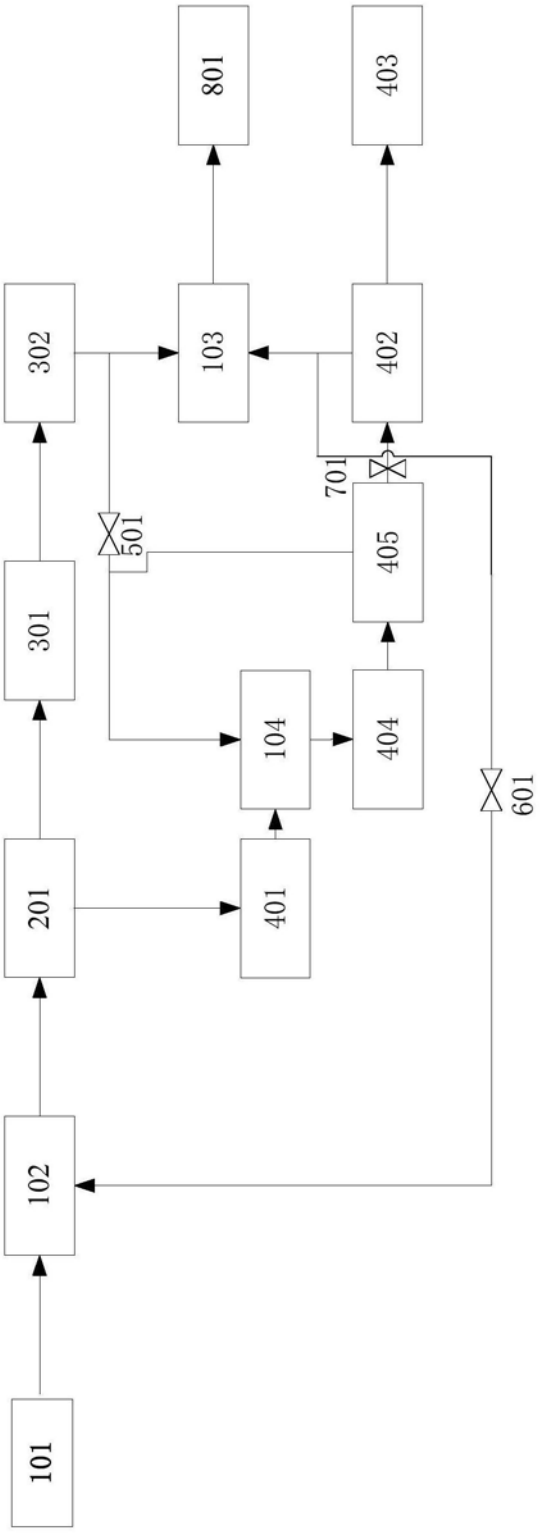


图2