(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108117206 B
(45)授权公告日 2020.05.19

(21)申请号 201611066568.9

(22)申请日 2016.11.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108117206 A

(43)申请公布日 2018.06.05

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街22号
专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院

(72)发明人 陈明翔 高会杰 孙丹凤 郭志华 赵胜楠 李宝忠

(51)Int.Cl.
C02F 9/10(2006.01)

(56)对比文件
CN 205687741 U,2016.11.16,
CN 205653294 U,2016.10.19,
CN 105753248 A,2016.07.13,
CN 105624094 A,2016.06.01,
KR 20150080194 A,2015.07.09,

审查员 叶嘉欣

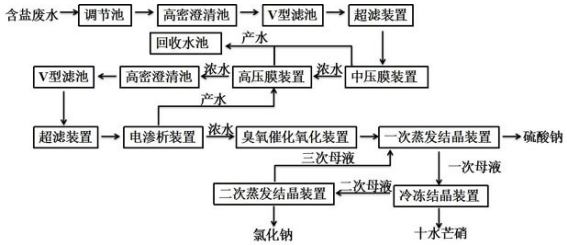
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

含盐废水零排放处理工艺方法

(57)摘要

本发明涉及一种含盐废水零排放处理工艺方法，包括如下步骤：(1) 预处理；(2) 反渗透处理；(3) 电渗析浓缩；(4) 循环结晶。与现有技术相比，本发明方法提供的含盐废水零排放分盐处理工艺方法，在实现煤化工废水零排放或近零排放的同时，提高了盐的回收率，并能回收高品质的硫酸钠、芒硝和氯化钠，实现了结晶盐的资源化，膜处理单元过程稳定，运转周期长，成本低，整个工艺的经济性好。



CN 108117206 B

1.一种含盐废水零排放处理工艺方法，包括如下步骤：

(1) 预处理；预处理包括软化、混凝沉淀、粗滤和超滤过程，预处理出水进行反渗透处理；经预处理工艺之后，废水指标将控制到硬度小于200 mg/L、COD小于70 mg/L，浊度小于3 NTU；其中，软化剂是氢氧化钙、氢氧化钙和氢氧化钠、氢氧化钙和碳酸钠、或氢氧化钙、氢氧化钠和碳酸钠；混凝剂是聚合硫酸铁和聚丙烯酰胺的复合混凝剂，聚合硫酸铁的浓度为5-200 mg/L，聚丙烯酰胺的浓度为0.5-12 mg/L；

(2) 反渗透处理；采用中压反渗透和高压反渗透组合的抗膜污染组合膜工艺，预处理出水首先进行中压反渗透，中压反渗透的产水回用，中压反渗透的浓水与电渗析单元的淡水共同进行高压反渗透，高压反渗透的产水回用，高压反渗透的浓水进行电渗析浓缩；经过两级反渗透膜分离工艺之后，产生的浓水的TDS将达到50000 mg/L以上；

(3) 电渗析浓缩；高压反渗透浓水首先进行软化、混凝沉淀、粗滤和超滤的预处理之后，然后进行电渗析进行进一步浓缩，电渗析淡水循环作为高压反渗透进水，而产生的浓水进行循环结晶；电渗析进水指标控制到硬度小于50 mg/L、COD小于400 mg/L，浊度小于3 NTU；通过电渗析浓缩之后，浓水中的TDS将达到200000 mg/L以上；电渗析淡水TDS为10000-25000 mg/L；其中，软化剂是氢氧化钙、氢氧化钠和碳酸钠的一种或几种；絮凝剂是聚合硫酸铁和聚丙烯酰胺的复合混凝剂，聚合硫酸铁的浓度为10-300 mg/L，聚丙烯酰胺的浓度为0.5-12 mg/L；

(4) 循环结晶；电渗析产生的浓水先进行臭氧催化氧化，臭氧催化氧出水中的COD控制在500 mg/L以下，之后进行一次蒸发结晶，得到硫酸钠和一次母液，一次母液进行冷冻结晶，得到芒硝和二次母液，将二次母液进行二次蒸发结晶，得到氯化钠和三次母液，三次母液循环至一次蒸发结晶步骤进行循环结晶。

2.按照权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(1)中，软化、絮凝和沉淀过程在高密澄清池中进行，粗滤过程在V型滤池中进行，超滤膜的平均孔径为1-100 nm。

3.按照权利要求2所述的方法，其特征在于：步骤(1)中，高密澄清池前端设有加药设备，投加软化剂和絮凝剂，高密澄清池出口处设有加药设备，分别投加盐酸或硫酸的任意一种将pH调节至6.5-7.5，以及非氧化性杀菌剂。

4.按照权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(2)中，中压反渗透膜的运行压力是1-3 MPa，高压反渗透膜的运行压力是3-6 MPa。

5.按照权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(3)中，软化、絮凝沉淀过程在高密澄清池中进行，粗滤过程在V型滤池中进行，超滤膜的平均孔径为1-100 nm。

6.按照权利要求5所述的方法，其特征在于：步骤(3)中，高密澄清池前端设有加药设备，投加软化剂和絮凝剂，高密澄清池出口处设有加药设备，投加pH调节剂将pH调节至6.5-7.5，按需要同时投加非氧化性杀菌剂。

7.按照权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(4)中，一次蒸发结晶时，蒸发浓缩的温度为50～150℃，结晶温度为50～100 ℃，得到硫酸钠结晶；二次蒸发结晶时，蒸发浓缩的温度为50～150 ℃，结晶温度为30～50 ℃，得到氯化钠结晶；冷冻结晶的温度为0～-8 ℃，得到芒硝结晶。

8.按照权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(4)中，生成硫酸钠的纯度以质量计为95%以上，生成的氯化钠纯度以质量计为98%以上，生成的芒硝纯度以质量计为90%以上。

含盐废水零排放处理工艺方法

技术领域

[0001] 本发明属于环保技术领域，具体涉及含盐废水零排放处理技术，特别是煤化工工业高含盐废水的零排放处理工艺。

背景技术

[0002] 煤化工是以煤为原料，经化学加工使其转化为气体、液体、固体燃料和化学品的过程。煤化工主要包括煤的气化、液化、干馏、以及焦油加工和电石乙炔化工等。煤化工项目耗水量巨大，产生的废水水量也高。而我国大多数的煤化工项目都分布在水资源缺乏且缺乏纳污水体的西北地区。随着国家环保政策的不断调整，煤化工企业的废水需要进行最大限度回用，达到零排放。

[0003] 煤化工废水通常可分为有机废水和含盐废水。含盐废水主要包括循环排污水和化学水站排水等，为了最大限度废水回用，通常情况下，有机废水经一级处理、二级处理和深度处理后，也进入到含盐废水处理系统，进行进一步除盐处理，使其达到循环水补充水水质的要求。

[0004] 含盐废水回用处理主要包括两类技术，一类是膜分离技术，另一类是热蒸发技术。含盐废水直接采用热蒸发技术得到回用水的方式能耗巨大，因此膜分离技术是本领域的主流技术。主要有膜分离单元技术包括反渗透、正渗透、双极膜、渗析、电渗析、微波膜、超滤膜、纳滤膜、生物膜等等，针对不同来源的废水，一般可以采用其中一种膜技术进行处理，也可以进行组合处理。膜技术在应用时的关键技术难题是膜污染问题，由于废水的组分复杂，对膜的使用效率和使用寿命都有巨大的影响。目前常用的方法是对处理废水进行深度的预处理，以及不同类型膜技术的组合使用等，但深度预处理的成本会大大增加，现有的组合技术并没有获得预期的效果，特别是对于煤化工领域的含盐废水处理技术中，现有的一些组合技术虽然可以获得较高的回用水收率，但没有解决膜污染和膜寿命的问题。

[0005] 含盐废水处理技术的目标是废水零排放，这就需要将废水中的盐以固体形式回收，由于废水中盐组分复杂，较难得到符合出售质量标准的盐。现有方法较多获得混合盐，难以出售和使用，形成难以处理的固体废物。虽然理论上可以通过各种分离提纯方法，将废水中的盐类分别获得纯度较高的单盐，但由于组分较多，造成工艺复杂，成本增加，经济上难以承受。

[0006] CN104016529A公开了一种基于多级逆流倒极电渗析器的煤化工含盐废水处理方法，可以将浓水浓缩10倍以上、淡水产率提高至85％以上。该技术通过臭氧氧化、多级膜过滤以及多级逆流倒极电渗析技术，提高了淡水回收率，并在一定程度上缓解了电渗析器膜污染的问题，但是预处理成本高，预处理膜单元的稳定性没有好的解决办法，电渗析器得到回用水仍含有少量的盐，总体效果一般，并且浓盐水没有进一步处理方案，未能实现零排放。

[0007] CN104230124A公开了一种煤化工废水进行分类收集、分质处理的工艺和专用设备，在提高水的回收率的同时，并得到工业用盐。但在此工艺中，采用三个独立使用的反渗

透单元，需要采用离子交换等深度预处理方式进行预处理；分离纯化水和有机浓液的膜分离单元目前来说较难获得理想效果；生成的工业盐是混盐，难以出售或使用。

[0008] CN103508602A公开了一种膜与蒸发结晶集成的高盐度工业废水零排放的工艺，将工业废水经超滤预处理后经过高压泵输送至反渗透单元，渗透侧出水回用，对过滤多次后的浓缩液进行电渗析处理，经电渗析浓缩后的物料进行蒸发和结晶，得到盐泥和冷凝水，对盐泥进行后处理，冷凝水回用，电渗析淡水回用。该方法将反渗透与电渗析简单组合使用，各自发挥独自的作用，电渗析淡水需要达到回用要求，处理难度高，能耗大，膜污染严重，整套装置的稳定性不足，另外得到的固体盐仍是混盐。

[0009] CN105565569A公开了一种高含盐工业废水的强化深度浓缩系统及其工艺，高含盐工业废水经调节池调节-软化沉淀池沉淀-V型滤池过滤-超滤装置强化过滤-一段反渗透装置浓缩-离子交换树脂装置去硬度-纳滤装置分盐；其中：纳滤装置浓水-频繁倒极电渗析装置浓缩，其产水-高级氧化装置氧化-总产水箱，其浓水-冷冻结晶系统结晶-硫酸钠结晶；纳滤装置产水-二段反渗透装置浓缩-频繁倒极电渗析装置再浓缩，其产水-高级氧化装置氧化-总产水箱，其浓水-MVR蒸发结晶装置结晶-氯化钠结晶。该方法将纳滤、频繁倒极电渗析、反渗透等膜技术进行组合，但不同膜技术之间的作用并未有效整合，预处理需要离子交换等深度处理，成本较高；虽然分别得到了氯化钠结晶和硫酸钠结晶，但经过分析及试验，该方式如果需要保证得到结晶盐的纯度，则需要外排一定量的高浓度含盐废水，不能实现零排放，盐回收率也需进一步提高。

[0010] 综上，含盐废水特别是煤化工工业含盐废水的处理工艺在废水回收率、工业盐资源化、盐回收率、膜单元稳定运转、降低生产成本、实现零排放等综合技术效果方面，需要进一步的优化。

发明内容

[0011] 针对目前含盐废水处理工艺存在的不足，本发明提供了一种含盐废水零排放处理工艺方法，在实现煤化工废水零排放或近零排放的同时，提高了盐的回收率，并能回收高品质的硫酸钠、芒硝和氯化钠，实现了结晶盐的资源化，多级膜处理单元过程稳定，运转周期长，成本低，整个工艺的经济性好。

[0012] 本发明含盐废水零排放处理工艺方法，包括步骤：

[0013] (1) 预处理。预处理包括软化、混凝沉淀、粗滤和超滤过程，预处理出水进行反渗透处理。根据来水水质，预处理还可以包括除油、生化处理、均质匀量处理等过程。

[0014] (2) 反渗透处理。采用中压反渗透和高压反渗透组合的抗膜污染组合膜工艺，预处理出水首先进行中压反渗透，中压反渗透的产水回用，中压反渗透的浓水与电渗析单元的淡水共同进行高压反渗透，高压反渗透的产水回用，高压反渗透的浓水进行电渗析浓缩。回用指重新用于工业装置或其它用途所需。

[0015] (3) 电渗析浓缩。高压反渗透浓水首先进行软化、混凝沉淀、粗滤和超滤的预处理之后，然后进行电渗析进行进一步浓缩，电渗析淡水循环作为高压反渗透进水，而产生的浓水进行循环结晶。

[0016] (4) 循环结晶。电渗析产生的浓水先进行臭氧催化氧化，之后进行一次蒸发结晶，得到硫酸钠和一次母液，一次母液进行冷冻结晶，得到芒硝和二次母液，将二次母液进行二

次蒸发结晶，得到氯化钠和三次母液，三次母液循环至一次蒸发结晶步骤进行循环结晶。

[0017] 进一步的，在所述步骤(1)中，软化、絮凝和沉淀过程是在高密澄清池中进行，粗滤过程在V型滤池中进行，超滤膜的平均孔径为1-100 nm。均质匀量过程是在调节池中进行。

[0018] 进一步的，在所述步骤(1)中，高密澄清池前端设有加药设备，投加软化剂和絮凝剂，高密澄清池出口处也设有加药设备，分别投加盐酸或硫酸的任意一种将pH调节至6.5-7.5，以及非氧化性杀菌剂。

[0019] 进一步的，在所述步骤(1)中，软化剂是根据煤化工含盐废水的水质不同加入不同浓度的氢氧化钙、氢氧化钠和碳酸钠的一种或几种；混凝剂是聚合硫酸铁(PFS)和聚丙烯酰胺(PAM)的复合混凝剂，PFS的浓度为5-200 mg/L，PAM的浓度为0.5-12 mg/L。

[0020] 进一步的，在所述步骤(1)中，经预处理工艺之后，废水指标将控制到硬度小于200 mg/L、COD小于70 mg/L，浊度小于3 NTU。

[0021] 进一步的，在所述步骤(2)中，中压反渗透膜的运行压力是1-3 MPa，高压反渗透膜的运行压力是3-6 MPa，中压膜和高压膜均采用错流过滤。中压膜和高压膜可以选用本领域常用的反渗透用膜。

[0022] 进一步的，在所述步骤(2)中，经过两级反渗透膜分离工艺之后，产生的浓水的TDS将达到50000 mg/L以上。

[0023] 进一步的，在所述步骤(3)中，软化、絮凝沉淀过程是在高密澄清池中进行，粗滤过程在V型滤池中进行，超滤膜的平均孔径为1-100 nm。

[0024] 进一步的，在所述步骤(3)中，高密澄清池前端设有加药设备，投加软化剂和絮凝剂，高密澄清池出口处也设有加药设备，投加pH调节剂将pH调节至6.5-7.5，按需要同时投加非氧化性杀菌剂。

[0025] 进一步的，在所述步骤(3)中，软化剂是根据高压反渗透浓水的水质不同加入不同浓度的氢氧化钙、氢氧化钠和碳酸钠的一种或几种；絮凝剂是PFS和PAM的复合混凝剂，PFS的浓度为10-300 mg/L，PAM的浓度为0.5-12 mg/L。电渗析进水指标将控制到硬度小于50 mg/L、COD小于400 mg/L，浊度小于3 NTU。

[0026] 进一步的，在所述步骤(3)中，通过电渗析浓缩之后，浓水中的TDS将达到200000 mg/L以上。电渗析淡水TDS为25000mg/L以下。一般在10000 mg/L以上，优选在15000 mg/L以上。

[0027] 进一步的，在所述步骤(4)中，臭氧催化氧化可以采用现有技术，例如催化剂可以采用已公开专利CN105709737A、CN105709743A或CN105709744A中的一种或几种。臭氧催化氧出水中的COD应控制在500 mg/L以下。

[0028] 进一步的，在所述步骤(4)中，一次蒸发结晶时，蒸发浓缩的温度为50～150 ℃，结晶温度为50～100 ℃；二次蒸发结晶时，蒸发浓缩的温度为50～150 ℃，结晶温度为30～50 ℃；冷冻结晶的温度为0～-8 ℃。

[0029] 进一步的，在所述步骤(4)中，蒸发结晶时使用的装置包括蒸发器和结晶器。蒸发器分别为自然循环蒸发器、强制循环蒸发器、升膜蒸发器或降膜蒸发器的任意一种；结晶器分别为Oslo结晶器、DP结晶器或以上型式的变种中的任意一种。蒸发器和结晶器可以是本领域的现有设备或按现有技术设计。

[0030] 进一步的，在所述步骤(4)中，生成的硫酸钠、芒硝和氯化钠通过离心脱水机收集。

生成硫酸钠的纯度能达到95%以上，产品质量达到国标工业无水硫酸钠Ⅲ类合格品品质标准。生成的氯化钠的浓度能达到98%以上，产品质量达到国标精制工业盐二级品质标准。芒硝产品质量90%以上。产品纯度均以质量百分数计。

[0031] 本发明方法获得了如下综合技术效果：

[0032] 1.综合措施保证了膜单元(反渗透和电渗析)的稳定操作。采用两级不同压力的反渗透单元，同时将特定操作方式的电渗析单元(淡水中仍有相对较高的盐含量)有机整合到反渗透流程中，三者流程和条件协同配合，在保证浓缩倍数、出水速度的同时，实现了膜单元的长周期稳定操作，有效控制了膜污染问题，以及膜频繁再生造成的膜寿命减少的问题。采用本发明方案时，膜单元可以稳定运转3年以上，试验及模拟表明，如果不采用该协同组合流程和条件的配合，在相同的预处理条件下，膜单元一般只能运行1～1.5年。

[0033] 2．预处理单元操作成本低。通过膜单元的流程和条件协同配合，降低了膜单元进水指标的苛刻度要求，进水预处理操作可以大大降低操作成本。例如，本发明可以使用成本较低的软化、絮凝沉淀、粗滤、超滤等方式，这些方法成本低，运转稳定，不需现有技术中离子交换、纳滤等成本高的预处理单元。

[0034] 3．分盐方案在保证结晶盐纯度的基础上，不外排废液，真正实现零排放。对硫酸钠采用两种结晶方式进行结晶，分别以硫酸钠结晶和芒硝结晶两种产物结晶，将废水中的其它杂质合理分配到不同结晶产物中，避免了母液全循环造成的结晶盐纯度不合格问题，在保证结晶盐质量合格的前提下实现废水零排放。如果硫酸钠采用一种结晶盐形式分离，经试验表明得到两种结晶盐(硫酸钠和氯化钠)纯度不合格；如果欲保证两种结晶盐纯度合格，则需要外排含盐废液。因此，本发明方案在实现煤化工废水零排放或近零排放的同时，提高了盐的回收率，并能回收高品质的硫酸钠、芒硝和氯化钠，实现了结晶盐的资源化。同时，由于分质盐的工艺在末端，也简化了工艺，减少了建造成本。

附图说明

[0035] 图1是实现本发明方法的单元装置组成及连接关系示意图。

具体实施方式

[0036] 结合图1，进一步详述一种煤化工含盐废水零排放全流程处理工艺，本发明的保护范围不局限于下述的实施方式。其中各单元均采用本领域常规装置或设备，参照本发明下述具体实施方式，本领域技术人员可以根据废水水质进行常规调整，获得不同水质的最优化处理控制条件，使各单元达到所控制的出水水质要求，实现最终工艺效果。

[0037] 高含盐工业废水各污染物的平均浓度为：COD为80 mg/L、总硬度(以$CaCO_3$计)为2000 mg/L、总碱度(以$CaCO_3$计)为2000 mg/L、二氧化硅为30 mg/L、TDS为5000 mg/L，其中，氯离子浓度为700 mg/L、硫酸根离子浓度为1000 mg/L，pH值为8。

[0038] 如图1所示，利用所述的煤化工含盐废水零排放处理工艺，包括如下步骤：

[0039] (1) 含盐废水进入高密澄清池，根据含盐废水的水质，在高密澄清池的反应区投加1.8 g/L氢氧化钙，使得pH值维持在11-11.5之后，投加3.2 g/L碳酸钠将剩余的钙离子沉淀完全，再投加50 mg/L的PFS混凝，4 mg/L的PAM助凝，在反应区充分混凝之后，进入到高密池的澄清区沉淀，最后在高密澄清池的出口处投加盐酸或硫酸将pH调节至7左右，并投加非

氧化性杀菌剂防止膜污染。经处理后，高密澄清池出水硬度小于200 mg/L。

[0040] (2) 高密澄清池出水经V型滤池去除水中的悬浮物、胶体颗粒等，最终将废水中的浊度控制在3 NTU左右，COD控制在50 mg/L左右，进入到超滤装置中。超滤装置的运行压力为0.05 MPa，经超滤的进一步处理之后，最终使得废水指标达到硬度小于200 mg/L、COD小于50 mg/L，浊度小于1 NTU。

[0041] (3) 经预处理之后的废水进入反渗透装置进行浓缩，反渗透装置包含中压反渗透和高压反渗透，并设有25μm的微孔过滤器作为进水的保障措施。中压反渗透装置采用是抗污染的中压反渗透膜，运行压力为2 MPa左右，其浓水的TDS达到20000 mg/L左右；中压反渗透的浓水和电渗析单元的淡水进入高压反渗透装置中，高压反渗透装置采用是抗污染的高压反渗透膜，运行压力在3.5 MPa左右，其浓水的TDS达到50000 mg/L左右。中压反渗透和高压反渗透的淡水COD小于30 mg/L，TDS小于300 mg/L，硬度小于10 mg/L，达到循环水补水水质指标要求。反渗透膜组件的运行寿命可以达到3年以上。

[0042] (4) 高压反渗透的浓水进入高密澄清池，根据其水质在高密澄清池的反应区投加0.55 g/L氢氧化钠，使得pH值维持在11.5左右之后，投加2.2 g/L碳酸钠，再投加100 mg/L的PFS混凝，6 mg/L的PAM助凝，在反应区充分混凝之后，进入到高密池的澄清区沉淀，最后在高密澄清池的出口处投加盐酸或硫酸将pH调节至7左右，并投加非氧化性杀菌剂防止膜污染。

[0043] (5) 高密澄清池出水经V型滤池去除水中的悬浮物、胶体颗粒等，最终将废水中的浊度控制在3 NTU左右，进入到超滤装置中。超滤装置的运行压力为0.05 MPa，经超滤的进一步处理之后，最终使得废水指标硬度小于50 mg/L、COD小于400 mg/L，浊度小于1 NTU。

[0044] (6) 废水进入电渗析装置进一步浓缩，其运行电压为40 V，为了保证电渗析的长周期稳定运行，将产水(淡水)的TDS定为15000 mg/L左右，进入到高压反渗透膜中进一步进行脱盐处理；其浓水中的TDS则达到200000 mg/L以上。通过控制电渗析装置产水仍具有较高的盐含量，并与反渗透单元有机组合，在实现反渗透单元长周期稳定运转的同时，也保证了电渗析单元的长周期稳定运转。

[0045] (7) 电渗析的浓水进入到高级催化氧化装置，将水中难降解的COD降至500 mg/L左右，进入到蒸发结晶单元。

[0046] (8) 在一次蒸发结晶装置中，在100 ℃的蒸发温度、50-80 ℃的结晶温度下，得到产品质量达到国标工业无水硫酸钠Ⅲ类合格品品质标准的硫酸钠；结晶剩余的母液进入到冷冻结晶装置中在-5 ℃左右的结晶温度下进一步得到，纯度为90%以上的芒硝；剩余的液体再进入到二次蒸发结晶装置中，在100 ℃的蒸发温度、30-50 ℃的结晶温度下得到产品质量达到国标精制工业盐二级品质标准的氯化钠，控制二次蒸发结晶的结晶母液的TDS为400000 mg/L以上，再将其循环到一次蒸发结晶中再次蒸发结晶母液中剩余的盐份，通过循环过程和条件控制，实现三种结晶产物纯度合格，并提高水和盐的回收率。对于循环母液COD累积过高(如达到10000 mg/L左右时)，可以通过循环到臭氧催化氧化装置或其它方式进行处理。

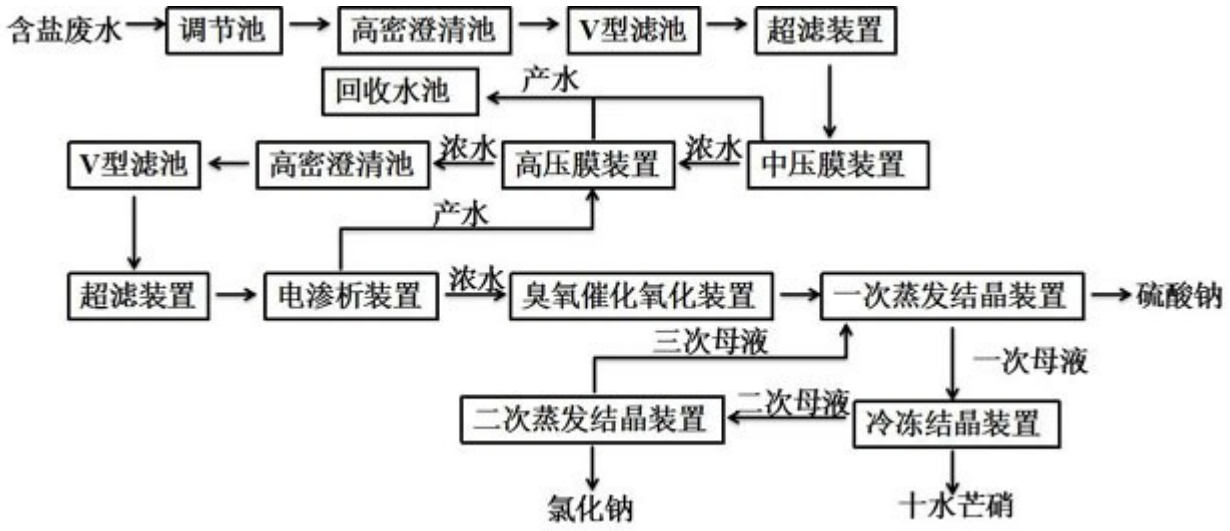

含盐废水
调节池
高密澄清池
V型滤池
超滤装置
回收水池
产水
V型滤池
高密澄清池
浓水
高压膜装置
浓水
中压膜装置
产水
超滤装置
电渗析装置
浓水
臭氧催化氧化装置
一次蒸发结晶装置
硫酸钠
三次母液
一次母液
二次蒸发结晶装置
二次母液
冷冻结晶装置
氯化钠
十水芒硝

图1