



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110963595 A

(43)申请公布日 2020.04.07

(21)申请号 201811138940.1

(22)申请日 2018.09.28

(71)申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72)发明人 崔佃淼 张然 刘艳芳 王大川
崔龙鹏

(51)Int.Cl.

C02F 9/04(2006.01)

C02F 9/14(2006.01)

C02F 103/34(2006.01)

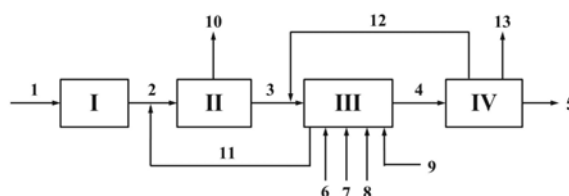
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种煤化工含盐废水处理系统以及处理方
法

(57)摘要

一种煤化工含盐废水处理系统以及处理方
法,所述煤化工含盐废水处理系统包括预处理单
元、膜浓缩单元、超临界水处理单元和结晶分盐
单元,所述的处理方法是采用该含盐废水处理系
统,将煤化工含盐废水进行有效处理。本发明提
供的系统和方法,通过超临界水处理技术能够实
现浓盐废水的进一步快速浓缩,并彻底去除浓盐
废水中的有机物,不仅为后续结晶分盐提供足够
的结晶推动力,而且排除了有机物的影响,实现
了煤化工含盐废水的无害化和资源化处置。



1. 一种煤化工含盐废水处理系统,包括预处理单元、膜浓缩单元、超临界水处理单元和结晶分盐单元,

所述预处理单元为除去含盐废水中干扰物的单元,预处理单元的入口与含盐废水进料管线相连,预处理单元的出口与膜浓缩单元的入口相连,

所述膜浓缩单元为将含盐废水浓缩得到浓盐废水的单元,膜浓缩单元的废水出口与超临界水处理单元的废水入口相连,所述膜浓缩单元设置清水出口,

所述超临界水处理单元为将浓盐废水处理得到不含有机物的高浓盐废水的单元,超临界水处理单元的废水出口与结晶分盐单元的入口相连,所述超临界水处理单元设置氧化剂入口,

所述结晶分盐单元为将高浓盐废水结晶得到单盐的单元,所述结晶分盐单元设置闪蒸水出口、返回液出口和单盐出口。

2. 按照权利要求1所述的系统,其特征在于,所述的预处理单元中包括生物处理系统和/或化学处理系统、以及过滤系统,所述干扰物是指含盐废水中所含的硬度离子、悬浮物、硅中一种或几种。

3. 按照权利要求1所述的系统,其特征在于,所述的膜浓缩单元中为选自纳滤系统、电渗析系统、反渗透系统、正渗透系统中的一种或几种的组合。

4. 按照权利要求1或3所述的系统,其特征在于,所述膜浓缩单元设置清水出口。

5. 按照权利要求1所述的系统,其特征在于,所述超临界水处理单元设置脱盐水出口,所述脱盐水出口与膜浓缩单元入口管线相连。

6. 按照权利要求1所述的系统,其特征在于,所述超临界水处理单元设置含有机物物料入口。

7. 按照权利要求1或6所述的系统,其特征在于,所述超临界水处理单元设置共氧化剂入口,所述超临界水处理单元设置酸中和剂入口。

8. 按照权利要求1所述的系统,其特征在于,所述结晶分盐单元的返回液出口与超临界水处理单元的废水入口管线相连。

9. 一种煤化工含盐废水的处理方法,包括:

(1) 含盐废水进入预处理单元进行处理,除去含盐废水中干扰物,得到预处理后含盐废水,

(2) 预处理后含盐废水进入膜浓缩单元进行处理,得到浓盐废水和清水,

(3) 浓盐废水进入超临界水处理单元,与氧化剂一起在超临界反应条件下进行反应,得到高浓盐废水,所述高浓盐废水的化学需氧量COD值为0,

(4) 高浓盐废水进入结晶分盐单元进行处理,得到闪蒸水、返回液和单盐。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述含盐废水来自煤化工过程,所述含盐废水中溶解在水中固体总量TDS $\leq$ 4500mg/L,化学需氧量COD $\leq$ 150mg/L。

11. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,步骤(2)膜浓缩单元所得浓盐废水中溶解在水中固体总量TDS值在10000~80000mg/L范围内,优选在20000~35000mg/L范围内。

12. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,步骤(3)超临界水处理单元的反应温度为380~700℃,优选为400~600℃,操作压力为18~40MPa,优选为18~30MPa。

13. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述氧化剂选自双氧水、氧气、空气中的

一种或几种。

14. 根据权利要求9所述的方法, 其特征在于, 在超临界水处理单元内加入含有机物物料, 所述含有机物物料选自煤化工有机废水、其他工业有机废水中的一种或几种; 所述的含有机物物料的加入, 使得超临界水处理单元总进料的有机物含量的质量分数为2~3%。

15. 根据权利要求9或14所述的方法, 其特征在于, 在超临界水处理单元中加入共氧化剂, 所述共氧化剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、甲醛中的一种或几种, 所述的共氧化剂的加入, 使得超临界水处理单元总进料的有机物含量的质量分数为2~3%。

16. 根据权利要求9所述的方法, 其特征在于, 所述的超临界水处理单元中加入提高有机物的氧化反应速率的催化剂, 所述的催化剂选自碱、碱金属盐、金属氧化物、贵金属、碳基材料中的一种或几种。

17. 根据权利要求9所述的方法, 其特征在于, 在超临界水处理单元中加入一定量的碱溶液或碱盐溶液对氧化反应产生的酸进行中和, 使所得高浓盐废水的pH值在6.8~7.2范围内。

18. 根据权利要求9所述的方法, 其特征在于, 步骤(3)超临界水处理单元所得的高浓盐废水中溶解在水中固体总量TDS值为95000~350000mg/L, 优选为130000~300000mg/L。

19. 根据权利要求9所述的方法, 其特征在于, 步骤(3)超临界水处理单元所得的脱盐水与预处理单元所得的预处理后含盐废水混合后进入膜浓缩单元。

一种煤化工含盐废水处理系统以及处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理领域,更具体地说,是一种煤化工含盐废水处理系统,以及煤化工含盐废水的处理方法。

背景技术

[0002] 近年来环保法规日益严格,尤其是伴随着2015年国家新的《环境保护法》发布实施以来,煤化工产业发展遇到来自水资源、环境保护和温室气体减排的严峻挑战,当前煤化工面临的主要矛盾已经逐步由工艺问题向环保问题转变,特别是水资源的环保问题。现代煤化工企业废水按照含盐量可分为两类:一类是高浓度有机废水,主要来源于煤气化工艺废水等,其特点是含盐量低、化学需氧量(COD)值高;另一类是含盐废水,主要来源于生产过程中的煤气洗涤废水、循环水系统排水、除盐水系统排水、有机废水回用后浓水等,其特点是含盐量高,并含有部分难降解有机物、酚类、氨氮等。随着煤化工“零排放”要求的提出,煤化工含盐废水处理及资源化利用成为攻关热点。

[0003] 煤化工含盐废水现有的主要处理方法是“生化预处理降COD+膜处理提升盐浓度(双膜+反渗透)+蒸发结晶”的组合处理方法。该方法存在如下问题:(1)生化处理深度有限,稳定性弱,造成COD处理不完全,废水中COD不断富集浓缩,导致最终产品不是结晶杂盐而是盐泥,盐泥仍属于危废,无法处置,不满足“零排放”要求;(2)膜处理部分耐冲击差,经常需要冲洗,药剂成本较高且冲洗废水产生量大;(3)蒸发结晶部分能耗较高,蒸发水的潜热无法利用,同时蒸发换热器易结垢,导致换热效率降低且清洗困难,因需停车清洗而无法长周期运行。

[0004] 超临界水处理技术目前主要用于焦化废水、城市污泥、煤化工有机废水等富含有机物废水中有机物的氧化脱除,在有些研究中也提到利用超临界条件下无机物不溶的特性进行无机盐的脱除,如CN101209883A公开了一种超临界水氧化技术处理焦化废水或有机废水工艺,CN101987749B公开了一种高含盐量有机废水的超临界处理系统,CN102249461B公开了一种高含盐高含氯有机废水的超临界水氧化处理系统,以上现有技术的脱盐工序主要为废水中有机物的超临界水氧化服务,并且都是防止盐的沉积堵塞超临界水氧化反应器。

[0005] 另外,现有的蒸发工艺无法降低高浓盐水的COD值,最终还需外排含有有机泥浆的盐泥危废。因此,现有技术在含盐废水处理过程中,存在能耗高、环保性差等问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种煤化工含盐废水处理系统和处理方法,以解决现有技术中存在的能耗高、环保性差等问题。

[0007] 本发明提供的煤化工含盐废水处理系统,包括预处理单元、膜浓缩单元、超临界水处理单元和结晶分盐单元,

[0008] 所述预处理单元为除去含盐废水中干扰物的单元,预处理单元的入口与含盐废水进料管线相连,预处理单元的出口与膜浓缩单元的入口相连,

[0009] 所述膜浓缩单元为将含盐废水浓缩得到浓盐废水的单元,膜浓缩单元的废水出口与超临界水处理单元的废水入口相连,所述膜浓缩单元设置清水出口,

[0010] 所述超临界水处理单元为将浓盐废水处理得到不含有机物的高浓盐废水的单元,超临界水处理单元的废水出口与结晶分盐单元的入口相连,所述超临界水处理单元设置氧化剂入口,

[0011] 所述结晶分盐单元为将高浓盐废水结晶得到单盐的单元,所述结晶分盐单元设置闪蒸水出口、返回液出口和单盐出口。

[0012] 本发明中,所述干扰物是指含盐废水中所含的硬度离子、悬浮物、硅中一种或几种。所述的预处理单元是将含盐废水中干扰物进行脱除的单元。优选的情况下,所述的预处理单元中包括生物处理系统和/或化学处理系统、以及过滤系统。在本发明其中一种具体实施方式中预处理单元中包括生物处理系统和过滤系统;在另一种具体实施方式中预处理单元中包括化学处理系统和过滤系统;在另一种具体实施方式中预处理单元中包括生物处理系统、化学处理系统和过滤系统。

[0013] 在本发明中,所述膜浓缩单元为将含盐废水浓缩得到浓盐废水的单元。优选所述的膜浓缩单元中为选自纳滤系统、电渗析系统、反渗透系统、正渗透系统中的一种或几种的组合。

[0014] 优选的情况下,所述膜浓缩单元设置清水出口。

[0015] 在本发明中,所述超临界水处理单元为将浓盐废水处理得到不含有机物的高浓盐废水的单元。优选所述超临界水处理单元包括换热系统和反应系统。浓盐废水在超临界水处理单元的反应系统内,与氧化剂一起在超临界反应条件下进行反应,所得高浓盐废水的化学需氧量COD值为0。

[0016] 优选的情况下,所述超临界水处理单元设置含有机物物料入口。在本发明其中一种具体实施方式中,所述含有机物物料入口设置在超临界水处理单元废水入口管线上。

[0017] 优选的情况下,所述超临界水处理单元设置共氧化剂入口。

[0018] 优选的情况下,所述超临界水处理单元设置酸中和剂入口。

[0019] 优选的情况下,所述超临界水处理单元设置脱盐水出口,所述脱盐水出口与膜浓缩单元入口管线相连。

[0020] 本发明中,所述结晶分盐单元为将高浓盐废水结晶得到单盐的单元。优选所述结晶分盐单元设置闪蒸系统和冷却结晶系统。

[0021] 优选的情况下,所述结晶分盐单元的返回液出口与超临界水处理单元的废水入口相连。

[0022] 本发明所提供的煤化工含盐废水处理系统,采用超临界水处理技术替代现有的蒸发技术,能够实现浓盐废水的进一步快速浓缩,并彻底去除浓盐废水中的有机物,不仅为后续结晶分盐提供足够的结晶推动力,而且没有有机物的影响,实现了煤化工含盐废水的无害化和资源化处置。

[0023] 本发明还提供一种煤化工含盐废水的处理方法,包括:

[0024] (1) 含盐废水进入预处理单元进行处理,除去含盐废水中干扰物,得到预处理后含盐废水,

[0025] (2) 预处理后含盐废水进入膜浓缩单元进行处理,得到浓盐废水和清水,

[0026] (3) 浓盐废水进入超临界水处理单元,与氧化剂一起在超临界反应条件下进行反应,得到高浓盐废水,所述高浓盐废水的化学需氧量COD值为0,

[0027] (4) 高浓盐废水进入结晶分盐单元进行处理,得到闪蒸水、返回液和单盐。

[0028] 本发明中,所述含盐废水来自煤化工过程或者其他工业过程,所述含盐废水中溶解在水中固体总量TDS $\leq$ 4500mg/L,化学需氧量COD $\leq$ 150mg/L。

[0029] 在步骤(1)的预处理单元中,优选所述含盐废水经过生物处理和/或化学处理,以及过滤后,去除了含盐废水中所含干扰物,所述干扰物为硬度离子、悬浮物、硅中一种或几种,得到预处理后含盐废水。

[0030] 在步骤(2)的膜浓缩单元,优选预处理后含盐废水经过纳滤、电渗析、反渗透、正渗透中的一种或几种的组合方式处理后,得到浓盐废水和清水。

[0031] 优选的情况下,所得浓盐废水中溶解在水中固体总量TDS值在10000~80000mg/L范围内,进一步优选在20000~35000mg/L范围内。在浓盐废水中离子种类主要为Na⁺、SO₄²⁻、Cl⁻。

[0032] 在步骤(3)的超临界水处理单元内,浓盐废水和氧化剂一起在超临界水处理反应条件下进行反应,优选超临界水处理单元的反应温度为380~700℃,进一步优选为400~600℃,优选操作压力为18~40MPa,进一步优选为18~30MPa。

[0033] 本发明的发明人发现由于水在超临界状态下,没有明显的气液相界面,水的物性参数在跨入超临界区域时,会发生明显的突变。因此,发明人创造性地利用在跨过临界点后,水由极性溶液快速向非极性溶液转变这一特点,提出了本发明的技术方案。在本发明中,在水超临界区域内,盐类的溶解度急剧降低,并结晶析出,而在脱离超临界区域后,结晶出的盐又会再次溶解进液相,由此,实现了本发明中浓盐水的高效快速浓缩的目的。此外,在超临界水条件下,氧气的溶解度大幅上升,没有明确的气液相界面使传质阻力几乎为零,高温又大幅提高反应速率,使得难降解的有机物会在超临界水氧化条件下快速降解,得到了化学需氧量COD值为0的高浓盐废水。

[0034] 优选所述氧化剂选自双氧水、氧气、空气中的一种或几种。

[0035] 在本发明优选的一种实施方式中,在超临界水处理单元内加入含有机物物料,所述含有机物物料选自煤化工有机废水、其他工业有机废水中的一种或几种。优选,含有机物物料为浓缩后的煤化工有机废水。

[0036] 优选的情况下,所述的含有机物物料的加入,使得超临界水处理单元总进料的有机物含量的质量分数为2~3%。

[0037] 在本发明另一个优选的实施方式中,在超临界水处理单元中加入共氧化剂。在超临界水处理单元,由于有机物在超临界水氧化反应过程中会产生部分氨氮和乙酸等中间产物,这些中间产物在反应过程中较难继续氧化生成CO₂和N₂,影响有机物的处理效果。为此,本发明添加适宜的共氧化剂,优选的共氧化剂在较温和的条件下可产生强氧化性的羟基自由基,有效促进在超临界水中难氧化、较稳定的有机化合物的转化。优选的共氧化剂为在超临界水中易氧化、易反应的有机化合物,进一步优选的共氧化剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、甲醛中的一种或几种。

[0038] 优选的情况下,所述的共氧化剂的加入,使得超临界水处理单元总进料的有机物含量的质量分数为2~3%。

[0039] 在本发明另一个优选的实施方式中,在超临界水处理单元中同时加入含有机物物料和共氧化剂。优选的情况下,所述的含有机物物料和共氧化剂的加入,使得超临界水处理单元总进料的有机物含量的质量分数为2~3%。

[0040] 在本发明优选的一种实施方式中,超临界水处理单元内设置超临界水处理反应器,在超临界水处理反应器内,进料浓盐废水中的盐迅速结晶析出,析出的盐在重力作用下下沉,进入反应器下部的亚超临界区域后,析出的盐又重新溶解,浓缩后的高浓盐废水从超临界水处理反应器下端流出,脱盐水从超临界水处理反应器上端流出。优选,流出的脱盐水通过换热系统与进料物流进行换热,将进料物流预热到指定温度,降温后的脱盐水与预处理单元所得的预处理后含盐废水混合后进入膜浓缩单元。

[0041] 在本发明中,在超临界水处理单元内,浓盐废水中的有机物被迅速氧化分解为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等,氧化反应放出的热量维持超临界水处理单元的自热运行,浓盐废水中的有机物也被完全氧化分解。

[0042] 在本发明优选的一种实施方式中,所述的超临界水处理单元中加入提高有机物的氧化反应速率的催化剂,所述的催化剂选自碱、碱金属盐、金属氧化物、贵金属、碳基材料中的一种或几种。

[0043] 优选的情况下,在所述超临界水处理单元中加入一定量的碱溶液或碱盐溶液对氧化反应产生的酸进行中和,使所得高浓盐废水的pH值在6.8~7.2范围内,避免了低pH环境对超临界水处理反应器的腐蚀。优选,加入碱溶液或碱盐溶液不会在高浓盐废水中产生影响下游单盐纯净性的离子。

[0044] 优选步骤(3)超临界水处理单元所得的高浓盐废水中溶解在水中固体总量TDS值为95000~350000mg/L,优选为130000~300000mg/L,化学需氧量COD值为0。

[0045] 优选步骤(3)超临界水处理单元所得的脱盐水与预处理单元所得的预处理后含盐废水混合后进入膜浓缩单元。

[0046] 在步骤(4)的结晶分盐单元,超临界水处理单元所得的高浓盐废水先进行闪蒸,得到闪蒸水和进一步浓缩后的高浓盐水,然后将浓缩后的高浓盐水依据水盐相图通过冻结结晶方法分离得到满足工业要求的 NaCl 和 Na_2SO_4 单盐。

[0047] 优选的情况下,分盐过程所得的返回液与膜浓缩单元所得的浓盐废水混合后进入超临界水处理单元。

[0048] 本发明提供的方法的优点为:

[0049] (1) 利用水在超临界条件下的介电常数迅速降低的原理,使盐在超临界水的条件下迅速结晶,然后在亚超临界区域,结晶的盐又重新溶解,使得超临界水处理单元所得高浓盐废水中盐的浓度达百克每升量级,浓缩程度高,便于后续结晶分盐。

[0050] (2) 超临界水处理单元的盐浓缩率很高,一定程度上可以减轻上游膜浓缩单元的盐浓缩压力,从而减少膜的冲洗频率,提高膜使用周期。

[0051] (3) 在超临界水处理条件下,快速催化氧化彻底去除废水中的COD,一方面使后续结晶分盐单元获得纯净的单盐,另一方面可以省略上游预处理单元中降低含盐废水COD的过程。

[0052] (4) 超临界水处理单元中反应可实现自热,在能耗及热量利用率上均优于现有的蒸发工艺技术。

[0053] (5)超临界水处理单元中盐浓缩过程迅速,反应器空速较大,对于一定量的盐水处理需求,装置占地小,投资成本低。

附图说明

[0054] 图1是本发明提供的煤化工含盐废水处理系统示意简图。

[0055] 附图标记

[0056] I-预处理单元,II-膜浓缩单元,III-超临界水处理单元,IV-结晶分盐单元;

[0057] 1-煤化工含盐废水管线,2-预处理后含盐废水管线,3-浓盐废水管线,4-高浓盐废水管线,5-单盐出口,6-氧化剂入口,7-共氧化剂入口,8-酸中和剂入口,9-含有机物物料入口,10-清水出口,11-脱盐水管线,12-返回液管线,13-闪蒸水出口。

具体实施方式

[0058] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0059] 下面结合附图对本发明所提供的煤化工含盐废水处理系统予以进一步的说明,但本发明并不因此受到任何限制。

[0060] 如图1所示,煤化工含盐废水处理系统,包括预处理单元I、膜浓缩单元II、超临界水处理单元III和结晶分盐单元IV,所述预处理单元I的入口与含盐废水进料管线1相连,预处理单元I的出口与膜浓缩单元II的入口由预处理后含盐废水管线2进行相连。所述膜浓缩单元II的废水出口与超临界水处理单元III的废水入口由浓盐废水管线3进行相连,所述膜浓缩单元II设置清水出口10。所述超临界水处理单元III的废水出口与结晶分盐单元IV的入口由高浓盐废水管线4进行相连。所述超临界水处理单元III设置氧化剂入口6。所述超临界水处理单元III设置脱盐水管线,所述脱盐水管线由脱盐水管线11进行相连。所述超临界水处理单元III还优选设置共氧化剂入口7,酸中和剂入口8、含有机物物料入口9。所述结晶分盐单元IV设置闪蒸水出口13和单盐出口5,结晶分盐单元IV的返回液出口与超临界水处理单元III的废水入口管线由返回液管线12进行相连。

[0061] 下面结合实施例对本发明的方法予以进一步地说明,但并不因此而限制。

[0062] 实施例1

[0063] 本实施例采用的含盐废水A来自煤化工过程,含盐废水A中溶解在水中固体总量TDS为4500mg/L,化学需氧量COD为125mg/L。

[0064] 含盐废水A进入预处理单元进行处理,通过生物处理和过滤后除去含盐废水中干扰物,得到预处理后含盐废水,预处理后含盐废水进入膜浓缩单元II进行处理,得到浓盐废水和清水。所得浓盐废水中溶解在水中固体总量TDS值在35000mg/L,在浓盐废水中离子种类主要为 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 。

[0065] 浓盐废水与含有机物物料混合后一起进入超临界水处理单元,经换热后进入超临界水处理反应器,与氧化剂一起在超临界反应条件下进行反应,氧化剂为双氧水,所述含有机物物料为浓缩后的煤化工有机废水。超临界水处理单元总进料的有机物含量的质量分数为3%。超临界水处理单元的反应温度为500℃,操作压力为25MPa。加入的催化剂为 Na_2CO_3 ,并且同时用该 Na_2CO_3 作为酸中和剂。

[0066] 超临界水处理反应器的下端出口排出不含有机物的高浓盐废水,所得的高浓盐废水中溶解在水中固体总量TDS值250000mg/L,化学需氧量COD值为0。超临界水处理反应器的上端出口排出的脱盐水与预处理单元所得的预处理后含盐废水混合后进入膜浓缩单元。

[0067] 超临界水处理单元所得的高浓盐废水进入结晶分盐单元先进行闪蒸,得到闪蒸水和进一步浓缩后的高浓盐水,然后将浓缩后的高浓盐水依据水盐相图通过冷冻结晶方法分离得到满足工业要求的NaCl和Na₂SO₄单盐。分盐过程所得的返回液与膜浓缩单元所得的浓盐废水混合后进入超临界水处理单元Ⅲ。

[0068] 实施例2

[0069] 本实施例采用的含盐废水B来自煤化工过程,含盐废水B中溶解在水中固体总量TDS为4000mg/L,化学需氧量COD为150mg/L。

[0070] 含盐废水B进入预处理单元进行处理,通过生物处理、化学处理和过滤后除去含盐废水中干扰物,得到预处理后含盐废水,预处理后含盐废水进入膜浓缩单元进行处理,得到浓盐废水和清水。所得浓盐废水中溶解在水中固体总量TDS值在30000mg/L,在浓盐废水中离子种类主要为Na⁺、SO₄²⁻、Cl⁻。

[0071] 浓盐废水与共氧化剂混合后一起进入超临界水处理单元,经换热后进入超临界水处理反应器,与氧化剂一起在超临界反应条件下进行反应,氧化剂为氧气,所述共氧化剂为甲醇。超临界水处理单元总进料的有机物含量的质量分数为3%。超临界水处理单元的反应温度为525℃,操作压力为23MPa。加入的催化剂为NaHCO₃,并且同时用该NaHCO₃作为酸中和剂。

[0072] 超临界水处理反应器的下端出口排出不含有机物的高浓盐废水,所得的高浓盐废水中溶解在水中固体总量TDS值220000mg/L,化学需氧量COD值为0。超临界水处理反应器的上端出口排出的脱盐水与预处理单元所得的预处理后含盐废水混合后进入膜浓缩单元。

[0073] 超临界水处理单元所得的高浓盐废水进入结晶分盐单元先进行闪蒸,得到闪蒸水和进一步浓缩后的高浓盐水,然后将浓缩后的高浓盐水依据水盐相图通过冷冻结晶方法分离得到满足工业要求的NaCl和Na₂SO₄单盐。分盐过程所得的返回液与膜浓缩单元所得的浓盐废水混合后进入超临界水处理单元。

[0074] 实施例3

[0075] 本实施例采用的含盐废水A。含盐废水A进入预处理单元进行处理,通过生物处理、化学处理和过滤后除去含盐废水中干扰物,得到预处理后含盐废水,预处理后含盐废水进入膜浓缩单元Ⅱ进行处理,得到浓盐废水和清水。所得浓盐废水中溶解在水中固体总量TDS值在35000mg/L,在浓盐废水中离子种类主要为Na⁺、SO₄²⁻、Cl⁻。

[0076] 浓盐废水、含有机物物料与共氧化剂混合后一起进入超临界水处理单元Ⅲ,经换热后进入超临界水处理反应器,与氧化剂一起在超临界反应条件下进行反应,氧化剂为空气,所述含有机物物料为浓缩后的煤化工有机废水,所述共氧化剂为甲醇。超临界水处理单元总进料的有机物含量的质量分数为3%。超临界水处理单元的反应温度为550℃,操作压力为23MPa。加入的催化剂为NaOH,并且同时用该NaOH作为酸中和剂。

[0077] 超临界水处理反应器的下端出口排出不含有机物的高浓盐废水,所得的高浓盐废水中溶解在水中固体总量TDS值为280000mg/L,化学需氧量COD值为0。超临界水处理反应器的上端出口排出的脱盐水与预处理单元所得的预处理后含盐废水混合后进入膜浓缩单元。

[0078] 超临界水处理单元所得的高浓盐废水进入结晶分盐单元先进行闪蒸,得到闪蒸水和进一步浓缩后的高浓盐水,然后将浓缩后的高浓盐水依据水盐相图通过冷冻结晶方法分离得到满足工业要求的NaCl和Na₂SO₄单盐。分盐过程所得的返回液与膜浓缩单元所得的浓盐废水混合后进入超临界水处理单元。

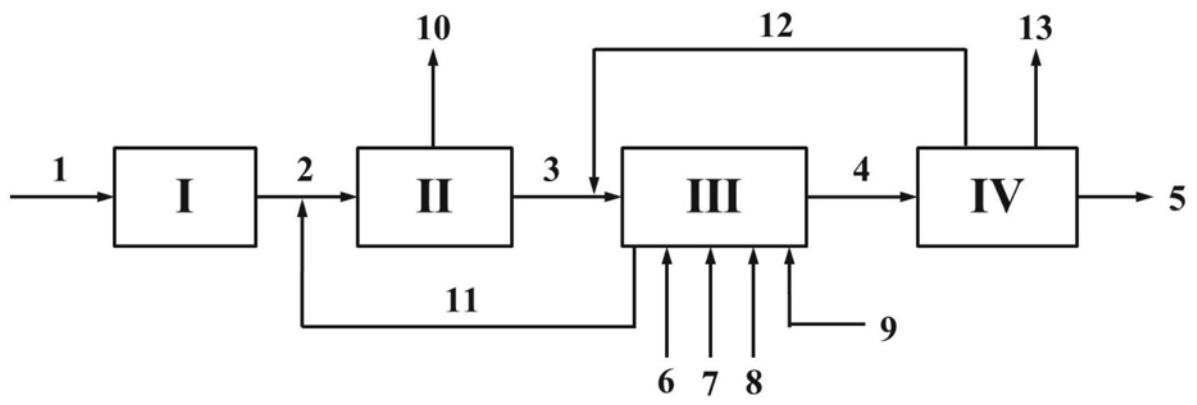


图1