



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 109422397 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 07

(21) 申请号 201710751777.5

(22) 申请日 2017.08.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109422397 A

(43) 申请公布日 2019.03.05

(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 中国石化催化剂有限公司

(72) 发明人 殷喜平 李叶 顾松园 王涛

苑志伟 陈玉华 张志民 高晋爱
吕伟娇 刘夫足

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

公司 11283

专利代理师 戴香芸 刘兵

(51) Int.Cl.

C02F 9/00 (2023.01)

C01C 1/02 (2006.01)

C01D 3/06 (2006.01)

C01D 5/16 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104609633 A, 2015.05.13

CN 1944256 A, 2007.04.11

CN 106630349 A, 2017.05.10

CN 106830465 A, 2017.06.13

CN 104692575 A, 2015.06.10

CN 206359377 U, 2017.07.28

CN 105036222 A, 2015.11.11

CN 106145223 A, 2016.11.23

审查员 朱丽丹

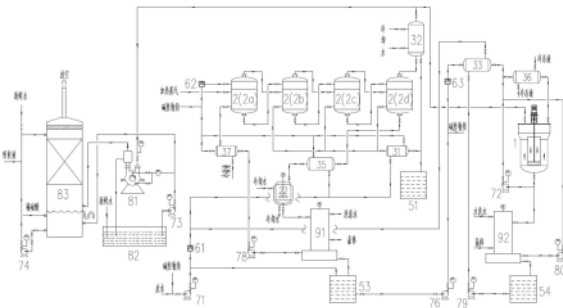
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

催化剂生产废水的处理方法

(57) 摘要

本发明涉及污水处理领域,公开了一种催化剂生产废水的处理方法,该催化剂生产废水含有 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ ,该方法包括以下步骤,1) 将待处理废水通入多效蒸发装置进行蒸发,得到含氨蒸汽和含氯化钠晶体的浓缩液,所述待处理废水含有所述催化剂生产废水;2) 将所述含氯化钠晶体的浓缩液进行降温处理,得到含氯化钠晶体的处理液;3) 将所述含氯化钠晶体的处理液进行第一固液分离,并将第一固液分离得到的液相进行冷却结晶,得到含硫酸钠晶体的结晶液;4) 将所述含硫酸钠晶体的结晶液进行第二固液分离。该方法可以分别回收废水中的铵和硫酸钠、氯化钠,最大程度地再利用废水中的资源。



1. 一种催化剂生产废水的处理方法, 该催化剂生产废水含有 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ , 其特征在于, 该方法包括以下步骤,

1) 将待处理废水通入多效蒸发装置进行蒸发, 得到含氨蒸汽和含氯化钠晶体的浓缩液;

2) 将所述含氯化钠晶体的浓缩液进行降温处理, 得到含氯化钠晶体的处理液;

3) 将所述含氯化钠晶体的处理液进行第一固液分离, 并将第一固液分离得到的液相进行冷却结晶, 得到含硫酸钠晶体的结晶液;

4) 将所述含硫酸钠晶体的结晶液进行第二固液分离;

其中, 所述待处理废水含有所述催化剂生产废水和所述第二固液分离得到的液相;

在将待处理废水进行蒸发之前, 调节所述待处理废水的pH值为9以上;

相对于1mol所述待处理废水中含有的 SO_4^{2-} , 所述待处理废水中含有的 Cl^- 为7.15mol以上;

所述蒸发的条件包括: 温度为 $60^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$, 压力为 $-87\text{kPa} \sim 414\text{kPa}$;

所述降温处理的温度为 $16^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$;

所述冷却结晶使氯化钠不结晶析出;

所述催化剂生产废水中 NH_4^+ 为 8mg/L 以上, SO_4^{2-} 为 1g/L 以上, Cl^- 为 970mg/L 以上, Na^+ 为 510mg/L 以上。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 相对于1mol所述待处理废水中含有的 SO_4^{2-} , 所述待处理废水中含有的 Cl^- 为8mol以上。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 在将待处理废水进行蒸发之前, 调节所述待处理废水的pH值为10.8以上。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 在将所述第一固液分离得到的液相进行冷却结晶之前, 使所述第一固液分离得到的液相中 SO_4^{2-} 的浓度为 0.01mol/L 以上, Cl^- 的浓度为 5.2mol/L 以下。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 调节pH值采用NaOH进行。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 步骤1) 得到的含氯化钠晶体的浓缩液为含氯化钠晶体和硫酸钠晶体的浓缩液, 且所述降温处理使所述含氯化钠晶体和硫酸钠晶体的浓缩液中的硫酸钠晶体溶解。

7. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法, 其中, 所述蒸发的条件包括: 温度为 $75^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$, 压力为 $-73\text{kPa} \sim 292\text{kPa}$ 。

8. 根据权利要求7所述的方法, 其中, 所述蒸发的条件包括: 温度为 $80^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$, 压力为 $-66\text{kPa} \sim 117\text{kPa}$ 。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其中, 所述蒸发的条件包括: 温度为 $95^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$, 压力为 $-37\text{kPa} \sim 12\text{kPa}$ 。

10. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法, 其中, 所述多效蒸发装置为2效以上。

11. 根据权利要求10所述的方法, 其中, 所述多效蒸发装置为3-5效。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中, 将所述多效蒸发装置的前一效蒸发器蒸发得到的含氨蒸汽通入后一效蒸发器中进行热交换得到氨水。

13. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法, 其中, 所述降温处理的温度为 $16.5^\circ\text{C} \sim$

35℃。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述降温处理的温度为17.9℃~31.5℃。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述降温处理的时间为5min以上。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述降温处理的时间为5min~120min。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中,所述降温处理的时间为45min~90min。

18. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法,其中,所述冷却结晶的温度为-21.7℃~17.5℃。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中,所述冷却结晶的温度为-20℃~5℃。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中,所述冷却结晶的温度为-10℃~5℃。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中,所述冷却结晶的温度为-10℃~0℃。

22. 根据权利要求18所述的方法,其中,所述冷却结晶的时间为5min以上。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中,所述冷却结晶的时间为60min~180min。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述冷却结晶的时间为90min~150min。

25. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法,其中,在将所述待处理废水进行蒸发之前,将所述待处理废水与所述含氨蒸汽进行第一热交换并得到氨水。

26. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法,其中,在将所述第一固液分离得到的液相进行冷却结晶之前,将所述第一固液分离得到的液相与所述第二固液分离得到的液相进行第二热交换。

27. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法,其中,该方法还包括将所述含氯化钠晶体的处理液经过第一固液分离后得到氯化钠晶体。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中,该方法还包括对得到的氯化钠晶体进行洗涤。

29. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法,其中,该方法还包括将所述含硫酸钠晶体的结晶液经过第二固液分离后得到硫酸钠晶体。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中,该方法还包括对得到的硫酸钠晶体进行洗涤。

31. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法,其中,所述催化剂生产废水为来自分子筛、氧化铝或炼油催化剂生产过程的废水。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中,该方法还包括对所述催化剂生产废水进行除杂和浓缩。

催化剂生产废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污水处理领域,具体地,涉及一种催化剂生产废水的处理方法,特别是涉及一种含 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ 的催化剂生产废水的处理方法。

背景技术

[0002] 在炼油催化剂的生产过程中,需要大量的氢氧化钠、盐酸、硫酸、铵盐、硫酸盐、盐酸盐等无机酸碱盐,产生大量的含铵、硫酸钠和氯化钠以及硅铝酸盐混合污水。对于这样的污水,现有技术中通常的做法为,先调节pH值至6~9的范围内、脱除大部分悬浮物后,再采用生化法、吹脱法或汽提法进行铵离子的脱除,然后,将含盐污水经过调节pH值、脱除大部分悬浮物、除硬度、除硅和部分有机物之后,再经过臭氧生物活性炭吸附氧化或其他高级氧化法氧化去除大部分有机物,然后,进入离子交换装置进一步脱除硬度后,进入增浓装置(如反渗透和或电渗析)浓缩后,再采用MVR蒸发结晶或多效蒸发结晶,得到含少量铵盐的硫酸钠和氯化钠混合杂盐;或者是:先调节pH值至6.5-7.5的范围内、脱除大部分悬浮物,然后,除硬度、除硅和部分有机物,再经过臭氧生物活性炭吸附氧化或其他高级氧化法氧化去除大部分有机物后,进入离子交换装置进一步脱除硬度后,进入增浓装置(如反渗透和或电渗析)浓缩后,再采用MVR蒸发结晶或多效蒸发结晶,得到含铵盐的硫酸钠和氯化钠混合杂盐。但是,这些含铵的杂盐目前难以处理,或处理成本很高,并且,前期脱除铵离子的过程,额外增加了废水的处理成本。

[0003] 另外,生化法脱氨只能处理低铵含量的废水,并且由于催化剂污水中COD含量不足不能直接进行生化处理,在生化处理过程中还要另外添加有机物,如葡萄糖或淀粉等,才可以采用生化法处理氨态氮。最重要的问题是生化法脱氨处理后的废水往往总氮不达标(硝酸根离子、亚硝酸根离子含量超标),还需要深度处理,另外废水中盐的含量没有减少(20-30g/L),不能直接排放,需要进一步进行脱盐处理。

[0004] 气提法脱氨为了脱出废水中的氨态氮,需要加大量的碱调pH值,碱耗很高,由于脱氨后的废水中的碱不能回收,处理后的废水pH值很高,处理成本很高,并且气提后催化剂污水中的COD含量没有大的变化,废水中的盐含量没有减少(20-30g/L),不能直接排放,需要进一步进行脱盐处理,废水处理运行费用高,处理后的废水中残留大量的碱,pH值很高,浪费大,处理费用高达50元/吨。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了克服现有技术中含 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ 的废水处理成本高,以及只能得到混合盐晶体的问题,提供一种成本低且环保的含 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ 的废水处理方法,该方法可以分别回收废水中的铵和硫酸钠、氯化钠,最大程度地再利用废水中的资源。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供一种催化剂生产废水的处理方法,该催化剂生产废水含有 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ ,该方法包括以下步骤,

[0007] 1) 将待处理废水通入多效蒸发装置进行蒸发,得到含氨蒸汽和含氯化钠晶体的浓缩液,所述待处理废水含有所述催化剂生产废水;

[0008] 2) 将所述含氯化钠晶体的浓缩液进行降温处理,得到含氯化钠晶体的处理液;

[0009] 3) 将所述含氯化钠晶体的处理液进行第一固液分离,并将第一固液分离得到的液相进行冷却结晶,得到含硫酸钠晶体的结晶液;

[0010] 4) 将所述含硫酸钠晶体的结晶液进行第二固液分离;

[0011] 其中,在将待处理废水进行蒸发之前,调节所述待处理废水的pH值为9以上;相对于1mol所述待处理废水中含有的 SO_4^{2-} ,所述待处理废水中含有的 Cl^- 为7.15mol以上;所述冷却结晶使氯化钠不结晶析出。

[0012] 通过上述技术方案,针对含 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ 的催化剂生产废水,通过预先将待处理废水的pH值调节至特定的范围后,通过蒸发得到含氯化钠晶体和硫酸钠晶体的浓缩液和氨水,然后再利用降温处理使浓缩液中的硫酸钠晶体溶解,氯化钠进一步结晶析出,得到氯化钠结晶,通过控制进入冷却结晶的第一母液的氯离子浓度,再利用冷却结晶分离得到硫酸钠晶体。该方法可以分别得到高纯度的硫酸钠和氯化钠,避免了混盐处理和再利用过程中的困难,同时完成分离氨和盐的过程,并且采用热交换方式同时使废水升温 and 含氨蒸汽降温,无需冷凝器,合理利用蒸发过程中的热量,节约能源,降低废水处理成本,废水中的铵以氨水的形式回收,氯化钠和硫酸钠分别以晶体形式回收,整个过程没有废渣废液产生,实现了变废为宝的目的。

[0013] 进一步地,该方法通过蒸发和降温处理相配合,使得蒸发过程可以在较高温度下进行,提高蒸发的浓缩倍数和蒸发效率,减少处理系统内的循环液体量,同时可以达到节能效果;通过冷却结晶,大幅度降低了制硫酸钠母液中的硫酸钠含量,可以提高蒸发制取氯化钠的效率,同时,在将所述第一固液分离得到的液相进行冷却结晶之前,优选地用所述催化剂生产废水、硫酸钠晶体淋洗液调节其中的 Cl^- 的浓度,避免了冷却结晶过程氯化钠的析出,提高了冷却结晶过程硫酸钠的析出率。

附图说明

[0014] 图1是本发明提供的一种实施方式的催化剂生产废水处理方法的流程示意图。

[0015] 附图标记说明

[0016]	1、冷却结晶装置	63、第三pH值测量装置
[0017]	2、多效蒸发装置	71、第一循环泵
[0018]	22、低温处理罐	72、第二循环泵
[0019]	31、第一换热装置	73、第三循环泵
[0020]	32、第二换热装置	74、第四循环泵
[0021]	33、第三换热装置	76、第六循环泵
[0022]	35、第五换热装置	78、第八循环泵
[0023]	36、第六换热装置	79、第九循环泵
[0024]	37、第七换热装置	80、第十循环泵
[0025]	51、氨水储罐	81、真空泵
[0026]	53、第一母液罐	82、循环水池

[0027]	54、第二母液罐	83、尾气吸收塔
[0028]	61、第一pH值测量装置	91、第一固液分离装置
[0029]	62、第二pH值测量装置	92、第二固液分离装置

具体实施方式

[0030] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0031] 以下结合图1对本发明进行说明,本发明不受图1的限定。

[0032] 本发明提供的催化剂生产废水的处理方法,该催化剂生产废水含有 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ ,该方法包括以下步骤,

[0033] 1) 将待处理废水通入多效蒸发装置进行蒸发,得到含氨蒸汽和含氯化钠晶体的浓缩液,所述待处理废水含有所述催化剂生产废水;

[0034] 2) 将所述含氯化钠晶体的浓缩液进行降温处理,得到含氯化钠晶体的处理液;

[0035] 3) 将所述含氯化钠晶体的处理液进行第一固液分离,并将第一固液分离得到的液相进行冷却结晶,得到含硫酸钠晶体的结晶液;

[0036] 4) 将所述含硫酸钠晶体的结晶液进行第二固液分离;

[0037] 其中,在将待处理废水进行蒸发之前,调节所述待处理废水的pH值为9以上;相对于1mol所述待处理废水中含有的 SO_4^{2-} ,所述待处理废水中含有的 Cl^- 为7.15mol以上;所述冷却结晶使氯化钠不结晶析出。

[0038] 优选地,所述待处理废水为所述催化剂生产废水;或者,所述待处理废水含有所述催化剂生产废水和所述第二固液分离得到的液相。

[0039] 更优选地,所述待处理废水为所述催化剂生产废水与所述第二固液分离得到的液相的至少部分的混合液。

[0040] 本发明提供的方法可以针对含有 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ 的催化剂生产废水进行处理,除了含有 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ 外,对所述催化剂生产废水没有特别的限定。从提高废水的处理效率的角度考虑,相对于1mol所述待处理废水中含有的 SO_4^{2-} ,所述待处理废水中含有的 Cl^- 为7.15mol以上,优选为10-20mol。通过将待处理废水中的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的浓度比控制在上述范围,可以使蒸发过程氯化钠多析出,从而达到高效分离氯化钠的目的。

[0041] 在本发明中,后述的第一热交换、调节所述待处理废水的pH值以及所述待处理废水的调配过程(所述待处理废水含有所述催化剂生产废水与所述第二固液分离得到的液相的情况下,需要进行该待处理废水的调配过程)进行的先后没有特别的限定,可以根据需要进行适当的选择,在将所述待处理废水进行冷却结晶之前完成即可。

[0042] 在本发明中,可以理解的是,所述含氨蒸汽为本领域所称的二次蒸汽。所述压力均为以表压计的压力。

[0043] 在本发明中,所述蒸发的目的在于使氯化钠和/或硫酸钠析出,并使氨蒸发,从而达到分离废水中的氨和盐的目的。根据本发明,通过控制蒸发的条件,随着溶剂的不断减少,首先使氯化钠析出,进而可能使硫酸钠析出,得到含氯化钠晶体的浓缩液。为了减少处

理系统中的循环水量,提高蒸发的效率进而提高废水处理的效率,所述蒸发进行的程度优选使氯化钠和硫酸钠同时析出,也就是说,蒸发优选得到含氯化钠晶体和硫酸钠晶体的浓缩液。

[0044] 在本发明中,所述多效蒸发装置2没有特别的限定,可以由本领域常规使用的各种蒸发器组成。例如可以选自降膜式蒸发器、升膜式蒸发器、刮板式蒸发器、中央循环管式多效蒸发器、悬筐式蒸发器、外热式蒸发器、强制循环蒸发器和列文式蒸发器中的一种或多种。其中,优选为强制循环蒸发器、外热式蒸发器。所述多效蒸发装置2的各效蒸发器分别由加热室和蒸发室组成,还可以根据需要包含其他蒸发辅助部件,例如使液沫进一步分离的除沫器,使二次蒸汽全部冷凝的冷凝器,以及减压操作时的真空装置等。所述多效蒸发装置2含有的蒸发器数量没有特别的限定,可以为2效以上,更优选为3-5效。

[0045] 在本发明中,所述多效蒸发装置2中待蒸发液体的进料方式,可以采用本领域常规使用的顺流、逆流或平流方式。所述顺流具体为:将待蒸发液体依次通入多效蒸发装置的各效蒸发器,将所述多效蒸发装置的前一效蒸发器蒸发得到的含氨蒸汽通入后一效蒸发器中。所述逆流具体为:将待蒸发液体依次通入多效蒸发装置的后一效蒸发器,将所述多效蒸发装置的后一效蒸发器蒸发得到的含氨蒸汽通入前一效蒸发器中。所述平流具体为:将待蒸发液体单独通入多效蒸发装置的前一效蒸发器,将所述多效蒸发装置的前一效蒸发器蒸发得到的含氨蒸汽通入后一效蒸发器中。其中,所述蒸发优选均采用顺流进料方式。

[0046] 根据本发明的一个优选的实施方式中,所述蒸发采用顺流进料的方式进行,所述多效蒸发装置2由第一效蒸发器2a、第二效蒸发器2b、第三效蒸发器2c和第四效蒸发器2d组成。将前一效蒸发器蒸发得到的含氨蒸汽通入后一效蒸发器进行热交换,并得到氨水。并且可以在第一效蒸发器2a中通入加热蒸汽,加热蒸汽在第一效蒸发器2a中冷凝后,冷凝液可用于洗涤滤饼或配制洗涤溶液。第四效蒸发器2d中蒸发得到的含氨蒸汽在第二换热装置32中进行热交换得到氨水。得到的氨水合并存储在氨水储罐51中。优选地,将所述多效蒸发装置的第一效蒸发器、第二效蒸发器蒸发得到的含氨蒸汽通入后一效蒸发器中进行热交换得到氨水分别贮存,得到较浓氨水。更优选地,将所述多效蒸发装置的第一效蒸发器蒸发得到的含氨蒸汽通入第二效蒸发器中进行热交换得到氨水分别贮存,从而可以得到较浓氨水。

[0047] 在本发明中,所述蒸发的条件没有特别的限定,可以根据需要适当选择,达到使晶体析出的目的即可。为了提高蒸发的效率,所述蒸发的条件包括:温度为35℃以上,压力为-98kPa以上;优选地,所述蒸发的条件包括:温度为45℃~175℃,压力为-95kPa~653kPa;优选地,所述蒸发的条件包括:温度为60℃~160℃,压力为-87kPa~414kPa;优选地,所述蒸发的条件包括:温度为75℃~150℃,压力为-73kPa~292kPa;优选地,所述蒸发的条件包括:温度为80℃~130℃,压力为-66kPa~117kPa;优选地,所述蒸发的条件包括:温度为95℃~110℃,压力为-37kPa~12kPa;优选地,所述蒸发的条件包括:温度为105℃~107℃,压力为-8kPa~0kPa。采用顺流或逆流进料时,蒸发的条件指的是多效蒸发装置最后一效蒸发器的蒸发条件;采用平流进料时,蒸发的条件包括多效蒸发装置的前一效蒸发器的蒸发条件。

[0048] 为了充分利用蒸发过程中的热量,在采用顺流或平流蒸发的情况下,优选地,后一效蒸发器比前一效蒸发器的蒸发温度低5-30℃,更优选低10-20℃;在采用逆流蒸发的条件下,优选地,后一效蒸发器比前一效蒸发器的蒸发温度高5-30℃,更优选高10-20℃。

[0049] 在本发明中,蒸发的操作压力优选为所蒸发料液的饱和蒸汽压。另外,蒸发的蒸发

量可以根据设备处理的能力和待处理的废水量适当选择,例如可以为 $0.1\text{m}^3/\text{h}$ 以上(如 $0.1\text{m}^3/\text{h}\sim 500\text{m}^3/\text{h}$)。

[0050] 为了保证蒸发过程可以得到高纯度的氯化钠晶体,优选是相对于 1mol 所述待处理废水中含有的 SO_4^{2-} ,所述待处理废水中含有的 Cl^- 为 7.15mol 以上,优选为 8mol 以上,优选为 10mol 以上,优选为 20mol 以上,更优选为 30mol 以上,例如可以为 9.5mol 、 10.5mol 、 11mol 、 11.5mol 、 12mol 、 12.5mol 、 13mol 、 13.5mol 、 14mol 、 14.5mol 、 15mol 、 15.5mol 、 16mol 、 16.5mol 、 17mol 、 17.5mol 、 18mol 、 18.5mol 、 19mol 、 19.5mol 、 20mol 、 21mol 、 22mol 、 23mol 、 25mol 、 27mol 、 29mol 、 31mol 、 35mol 、 40mol 、 45mol 、 50mol 等。通过将 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的摩尔比控制在上述范围,可以通过蒸发得到纯净的氯化钠晶体,实现硫酸钠和氯化钠的分离。

[0051] 根据本发明,从提高废水处理效率的方面考虑,所述蒸发进行程度越高越好;但是如果蒸发超过一定程度,将会使降温处理无法得到仅含氯化钠晶体的处理液,这时虽然可以通过在处理液中添加水等方式使晶体溶解,但会影响废水处理的效率。因此所述蒸发的进行程度优选使氯化钠晶体和硫酸钠晶体同时析出,也即,优选步骤1)得到的含氯化钠晶体的浓缩液为含氯化钠晶体和硫酸钠晶体的浓缩液,且所述降温处理使所述含氯化钠晶体和硫酸钠晶体的浓缩液中的硫酸钠晶体溶解。为了使得所述降温处理可以使含氯化钠晶体和硫酸钠晶体的浓缩液中的硫酸钠晶体溶解,例如可以控制所述蒸发的蒸发程度,使所述处理液中硫酸钠的浓度为 Y 以下(其中, Y 为在降温处理的条件下,所述处理液中硫酸钠和氯化钠均达到饱和时硫酸钠的浓度)。从在后续的降温处理工序中,使氯化钠尽量析出而硫酸钠完全溶解的观点来考虑,优选地,所述蒸发使所述处理液中硫酸钠的浓度为 $0.9Y\sim 0.99Y$,更优选为 $0.95Y\sim 0.98Y$ 。通过将蒸发的程度控制在上述范围内,可以在保证蒸发过程中氯化钠尽可能多的析出,并且在降温处理中,硫酸钠完全溶解,最终分离到纯的氯化钠晶体。通过尽量提高蒸发量,可以提高废水处理效率,节约能源。

[0052] 在本发明中,所述蒸发的进行程度通过监测蒸发的蒸发量即得到液体的量的方式进行,具体地,通过控制蒸发的蒸发量即氨水的量来控制浓缩倍数,使蒸发得到的浓缩液中析出的硫酸钠结晶能够在降温处理时溶解。这里蒸发浓缩的程度,通过测量蒸发量的方式进行监测,具体可以使用质量流量计进行流量测量,可以测量二次蒸汽的量,也可以测量冷凝液的量。

[0053] 根据本发明,为了充分利用蒸发得到的含氨蒸汽中的热量,优选在将所述待处理废水送入多效蒸发装置2之前,将待处理废水与所述含氨蒸汽凝结液进行第一热交换。为了充分利用含氯化钠晶体的浓缩液中的热量,更优选地,在将所述待处理废水送入多效蒸发装置2之前,将待处理废水与含氯化钠晶体的浓缩液进行第一热交换。

[0054] 根据本发明的一个优选的实施方式,待处理废水与含氨蒸汽凝结液的第一热交换通过第一换热装置31进行;待处理废水与含氯化钠晶体的浓缩液的第一热交换通过第五换热装置35进行。具体地,将多效蒸发装置2中得到的含氨蒸汽凝结液通过第一换热装置31,将含氯化钠晶体的浓缩液通过第五换热装置35;同时将待处理废水的一部分通过第一换热装置31与含氨蒸汽凝结液换热,其余部分通过第五换热装置35与含氯化钠晶体的浓缩液换热,从而使待处理废水升温便于蒸发,同时使含氨蒸汽冷凝得到氨水,使含氯化钠晶体的浓缩液降温便于进行降温处理。通过所述第一换热装置31进行第一热交换后,所述待处理废水的温度升高至 $44^\circ\text{C}\sim 174^\circ\text{C}$,优选 $94^\circ\text{C}\sim 109^\circ\text{C}$;通过所述第五换热装置35进行第一热交

换后,所述待处理废水的温度升高至44℃~174℃,优选94℃~109℃。

[0055] 所述第一换热装置31和第五换热装置35没有特别的限定,可以使用本领域常规使用的各种换热器,达到含氨蒸汽与待处理废水进行热交换的目的即可。具体地,可以为夹套式换热器、板式换热器、管壳式换热器等,其中优选为板式换热器。所述换热器的材质可以根据需要具体选择,例如为了抵抗氯离子腐蚀,可以选择材质为双相不锈钢、钛及钛合金、哈氏合金的换热器,在温度较低时可以选用含塑料材质的换热器。优选地,选用双相不锈钢板式换热器。

[0056] 根据本发明,优选在将待处理废水通入多效蒸发装置2之前,调节待处理废水的pH值大于9,优选大于10.8,更优选为10.8~11.5。另外,对于待处理废水的pH值的调节上限没有限制,例如可以为14以下,优选为13.5以下,更优选13以下。通过将待处理废水的pH值调节至上述范围,可以保证氨在蒸发过程中被充分蒸出,从而提高得到的氯化钠的纯度。

[0057] 在将待处理废水通入多效蒸发装置2之前,调节待处理废水的pH值的具体例子可以举出:9、9.5、9.6、9.7、9.8、9.9、10、10.1、10.2、10.3、10.4、10.5、10.6、10.7、10.8、10.9、11、11.1、11.2、11.3、11.4、11.5、11.6、11.7、11.8、11.9、12、12.2、12.4、12.6、12.8、13、13.5或14等。

[0058] 在本发明中,对于所述pH值调节的方法没有特别的限定,例如可以用外加碱性物质的方式调节待处理废水的pH值。所述碱性物质没有特别的限定,达到上述调节pH值的目的即可。为了不在待处理废水中引入新的杂质,提高所得晶体的纯度,所述碱性物质优选为NaOH。

[0059] 作为所述碱性物质的加入方式为本领域常规的加入方式即可,但优选使碱性物质以水溶液的形式与待处理废水混合,例如可以将含有碱性物质的水溶液通入到导入待处理废水的管道中进行混合。对于碱性物质在水溶液中的含量没有特别的限定,只要能够达到上述调节pH值的目的即可。但为了减少水的用量,进一步降低成本,优选使用碱性物质的饱和水溶液,或者第二母液。为了监测所述待处理废水的pH值,可以在上述调节pH值后,测量所述待处理废水的pH值。

[0060] 根据本发明的一个优选的实施方式,所述蒸发过程在多效蒸发装置2中进行,在将所述催化剂生产废水送入第一换热装置31进行第一热交换之前,通过在将所述催化剂生产废水送入第一换热装置31的管道中导入所述含有碱性物质的水溶液并混合,来进行第一次pH值调节;然后通过将所述待处理废水送入多效蒸发装置2的管道中导入所述含有碱性物质的水溶液并混合,来进行第二次pH值调节。

[0061] 通过两次pH值调节,使所述待处理废水在通入多效蒸发装置2之前的pH值大于9,优选为大于10.8即可。优选地,第一次pH值调节使得调节后的pH值大于7(优选为7-9),第二次pH值调节使得pH值大于9,优选为大于10.8。

[0062] 为了检测上述第一次pH值调节和第二次pH值调节后的pH值,优选在将所述催化剂生产废水送入第一换热装置31的管道上设置第一pH值测量装置61来测定第一次pH值调节后的pH值,在将所述待处理废水送入多效蒸发装置2的管道上设置第二pH值测量装置62来测定第二次pH值调节后的pH值。

[0063] 在本发明中,所述降温处理的目的在于使所述含氯化钠晶体的浓缩液中可能含有的硫酸钠晶体溶解,使氯化钠进一步析出。所述降温处理使含氯化钠晶体的浓缩液中的硫

酸钠晶体溶解,是指为了得到纯的氯化钠晶体,所述蒸发进行的程度需要被适当控制,也就是说,控制混合体系中的硫酸钠不超过相应降温处理的条件下的溶解度。另外,在降温处理中,氯化钠结晶会夹带或表面吸附硫酸钠晶体。在本发明中,优选得到的氯化钠晶体中硫酸钠的含量在8质量%以下,优选为4质量%以下,在本发明中,得到的氯化钠晶体中硫酸钠晶体的含量在8质量%以下时就可以认为硫酸钠晶体溶解。

[0064] 所述降温处理进行的条件没有特别的限定,使得含氯化钠晶体的浓缩液中的硫酸钠晶体可以在降温处理过程中完全溶解即可,例如降温处理的条件可以包括:温度为13℃~100℃,优选为16℃~45℃,更优选为16.5℃~35℃,进一步优选为17.9℃~31.5℃;更进一步优选为17.9℃~25℃。为了保证降温处理的效果,优选地,所述降温处理的条件包括:时间为5min以上,优选为5min~120min,更优选为45min~90min,进一步优选为50min~70min,进一步优选为55min~65min。

[0065] 作为降温处理的温度的具体例子例如可以举出:13℃、14℃、15℃、15.5℃、16℃、16.5℃、17℃、17.5℃、17.9℃、18℃、18.5℃、19℃、19.5℃、20℃、21℃、23℃、25℃、27℃、30℃、31℃、31.5℃、32℃、33℃、34℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃等。

[0066] 作为降温处理的时间的具体例子例如可以举出:5min、6min、7min、8min、10min、15min、20min、25min、30min、35min、40min、45min、50min、52min、54min、56min、58min、60min、70min、100min、120min。

[0067] 根据本发明,所述降温处理在低温处理罐22中进行,含氯化钠晶体的浓缩液在低温处理罐22进行降温处理后,得到所述含氯化钠晶体的处理液。所述低温处理罐22没有特别的限定,例如可以为稠厚器、带搅拌的结晶罐和带外循环的结晶罐等,其中优选为带搅拌的结晶罐。低温处理罐22优选设置有混匀部件,使所述降温处理过程使浓缩液处于混匀状态,例如可以采用常规的使用的机械搅拌、电磁搅拌和/或外循环装置,优选使浓缩液中的固液分布达到均匀状态。通过混匀使浓缩液各部分保持温度、浓度均一,从而避免硫酸钠晶体溶解不能充分进行,提高降温处理的效率。低温处理罐22优选设置有冷却部件,例如通过导入冷却介质的方式使低温处理罐22降温至降温处理所需的条件。

[0068] 根据本发明,所述第一固液分离可以通过第一固液分离装置(例如为离心机、带式过滤机、板框过滤机等)91进行。所述第一固液分离后,第一固液分离装置91得到的第一母液(即第一固液分离得到的液相)送入冷却结晶装置1进行冷却结晶,具体可以通过第六循环泵76将第一母液送入冷却结晶装置1。另外,得到的氯化钠晶体上难以避免会吸附一定的硫酸根离子、游离氨、氢氧根离子等杂质,为了去除吸附的杂质,减少固体盐的异味,降低腐蚀性,提高所述晶体的纯度,优选地,所述氯化钠晶体用水、所述催化剂生产废水或氯化钠溶液进行第一洗涤并干燥。为了避免洗涤过程中氯化钠晶体的溶解,优选地,所述氯化钠晶体用氯化钠水溶液进行洗涤。更优选地,所述氯化钠水溶液的浓度优选为在待洗氯化钠晶体所对应温度下氯化钠和硫酸钠同时达到饱和的水溶液中氯化钠的浓度。所述第一洗涤方式优选为先进行淘洗再进行淋洗。上述洗涤过程得到的第一洗涤液优选通过第八循环泵78返回多效蒸发装置2再次进行蒸发。

[0069] 作为上述第一固液分离和第一洗涤的方式,没有特别的限定,例如可以使用本领域常规的固液分离设备进行,也可以在分段的固液分离装置如带式过滤机上进行。对于上述淘洗和淋洗没有特别的限定,可以通过本领域常规的方法进行。所述第一洗涤包括淘洗

和/或淋洗。所述第一洗涤方式优选为淋洗,更优选在固液分离后进行淋洗。所述淘洗和淋洗的次数没有特别的限定,可以为1次以上,为了得到更高纯度的氯化钠晶体,优选为2-4次。淘洗过程中,使用第一洗涤回收的洗涤液做淘洗液时可以逆流循环使用。进行所述淘洗前,优选通过沉降的方式进行初步固液分离得到含氯化钠晶体的浆液(液体含量为35质量%以下即可)。淘洗过程中,相对于1重量份含氯化钠晶体的浆液,淘洗使用的液体为1-20重量份。淋洗优选使用氯化钠水溶液(所述氯化钠水溶液的浓度优选为在待洗氯化钠晶体所对应温度下氯化钠和硫酸钠同时达到饱和的水溶液中氯化钠的浓度)进行。为了进一步提高淘洗的效果,得到纯度更高的氯化钠晶体,优选的情况下,可以使用淋洗得到的淋洗液进行淘洗。对于洗涤产生的液体,优选地,水或氯化钠水溶液洗涤液及淘洗液返回至多效蒸发装置2。

[0070] 根据本发明的一个优选的实施方式,经过降温处理得到的含氯化钠晶体的处理液,通过沉降进行初步固液分离后,用后续洗涤氯化钠晶体时得到的液体在另一个淘洗罐中进行淘洗,再将经过淘洗的含氯化钠晶体的处理液送入固液分离装置进行固液分离,固液分离得到的晶体再用氯化钠水溶液(所述氯化钠水溶液的浓度为在待洗氯化钠晶体所对应温度下氯化钠和硫酸钠同时达到饱和的水溶液中氯化钠的浓度)进行淋洗,并将淋洗得到的液体返回到淘洗中作为淘洗液。通过上述淘洗和淋洗结合的洗涤过程,不但使得到的氯化钠晶体的纯度提高,并且不会过多的引入洗涤液,提高废水处理的效率。

[0071] 在本发明中,所述冷却结晶的目的在于使硫酸钠析出,而氯化钠等不析出,从而能够很好地将硫酸钠从废水中分离。所述冷却结晶仅使硫酸钠析出,并不排除硫酸钠结晶夹带或表面吸附的氯化钠等。在本发明中,优选得到的硫酸钠晶体中硫酸钠的含量为92质量%以上,更优选为96质量%以上,进一步优选为98质量%以上),可以理解的是,所述得到的硫酸钠晶体的量以干基量计。得到的硫酸钠晶体中硫酸钠的含量为上述范围时可以认为仅硫酸钠析出。

[0072] 在本发明中,所述冷却结晶的条件没有特别的限定可以根据需要适当选择,达到将所述硫酸钠结晶析出的效果即可。所述冷却结晶的条件可以包括:温度为 $-21.7^{\circ}\text{C}\sim 17.5^{\circ}\text{C}$,优选为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$,更优选为 $-10^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$,特别优选为 $-10^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$;时间(以在冷却结晶装置1中停留的时间计)为5min以上,优选为60min $\sim$ 180min,更优选为90min $\sim$ 150min,进一步优选为120min $\sim$ 130min。通过将冷却结晶的条件控制在上述范围,可以使硫酸钠充分析出而氯化钠不析出。

[0073] 作为上述冷却结晶的温度的具体例子可以举出: -21°C 、 -20°C 、 -19°C 、 -18°C 、 -17°C 、 -16°C 、 -15°C 、 -14°C 、 -13°C 、 -12°C 、 -11°C 、 -10°C 、 -9°C 、 -8°C 、 -7°C 、 -6°C 、 -5°C 、 -4°C 、 -3°C 、 -2°C 、 -1°C 或 0°C 等。

[0074] 作为上述冷却结晶的时间的具体例子例如可以举出:5min、6min、7min、8min、10min、15min、20min、25min、30min、35min、40min、45min、50min、52min、54min、56min、58min、60min、65min、70min、75min、80min、85min、90min、95min、100min、105min、110min、115min、120min、130min、140min、150min或160min。

[0075] 根据本发明,为了保证冷却结晶得到硫酸钠晶体,所述第一母液中 SO_4^{2-} 的浓度优选为 0.01mol/L 以上,更优选为 0.07mol/L 以上,进一步优选为 0.1mol/L 以上,更进一步优选为 0.2mol/L 以上,特别优选为 0.3mol/L 以上。根据本发明,为了提高冷却结晶得到的硫酸钠

晶体的纯度,所述第一母液中 Cl^- 的浓度优选为 5.2mol/L 以下,更优选为 5mol/L 以下,进一步优选为 4.5mol/L 以下,更进一步优选为 4mol/L 以下。

[0076] 在本发明中,如果所述第一母液中的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的浓度不在上述范围内,可以在进行冷却结晶之前进行浓度调节,该浓度调节优选采用所述催化剂生产废水进行,具体可以将催化剂生产废水在第一母液罐53中与第一母液混合。

[0077] 所述第一母液中 SO_4^{2-} 含量的具体例子可以举出: 0.01mol/L 、 0.03mol/L 、 0.05mol/L 、 0.08mol/L 、 0.1mol/L 、 0.2mol/L 、 0.3mol/L 、 0.4mol/L 、 0.5mol/L 、 0.6mol/L 、 0.7mol/L 、 0.8mol/L 、 0.9mol/L 、 1mol/L 、 1.1mol/L 、 1.2mol/L 、 1.3mol/L 、 1.4mol/L 或 1.5mol/L 等。

[0078] 另外,所述第一母液中 Cl^- 含量的具体例子可以举出: 0.01mol/L 、 0.05mol/L 、 0.1mol/L 、 0.3mol/L 、 0.6mol/L 、 0.8mol/L 、 1mol/L 、 1.2mol/L 、 1.4mol/L 、 1.6mol/L 、 1.8mol/L 、 2.0mol/L 、 2.2mol/L 、 2.4mol/L 、 2.6mol/L 、 2.8mol/L 、 3mol/L 、 3.2mol/L 、 3.4mol/L 、 3.6mol/L 、 3.8mol/L 、 4mol/L 、 4.5mol/L 、或 5mol/L 等。

[0079] 根据本发明,所述冷却结晶进行的方式没有特别的限定,可以采用连续或分批的方式进行,只要达到使第一母液的温度降低,使硫酸钠结晶析出的目的即可,优选采用连续冷却结晶方式进行。所述冷却结晶可以采用本领域常规使用的各种冷却结晶设备进行,例如可以采用附有外置冷却换热器的连续冷却结晶器,或者采用具有冷却部件的结晶罐进行,如冷却结晶装置1。所述冷却部件可以通过导入冷却介质的方式使冷却结晶装置内的第一母液降温至冷却结晶所需的条件。所述冷却结晶设备中优选设置有混匀部件,例如搅拌器等,通过使第一母液混匀达到均匀冷却的效果,可以使其中的硫酸钠充分析出,增大晶粒尺寸。所述冷却结晶装置上优选设置有循环泵,为了避免产生大量细晶核,防止循环晶浆中的晶粒与叶轮高速碰撞产生大量二次晶核,所述循环泵优选为低转速的离心泵,更优选为大流量、低转速的导流泵轮或大流量、低扬程、低转速的轴流泵。

[0080] 为了检测上述第三次pH值调节后的pH值,优选在将所述第一母液送入第三换热装置33的管道上设置第三pH值测量装置63来测定第三次pH值调节后的pH值。

[0081] 根据本发明,根据需要,优选在将第一母液进行冷却结晶之前,调节所述第一母液中的 Cl^- 的浓度,使所述结晶液中氯化钠的浓度为 X 以下,其中, X 为在冷却结晶的条件下,所述结晶液中硫酸钠和氯化钠均达到饱和时氯化钠的浓度。优选地,使所述结晶液中氯化钠的浓度为 $0.95X-0.999X$ 。从而保证在冷却结晶的过程中不析出氯化钠,同时可以提高硫酸钠的析出率。通过调节所述第一母液的 Cl^- 的浓度,使所述结晶液中氯化钠的浓度为 X 以下,氯化钠不会析出(得到的晶体中氯化钠含量为8质量%以下,优选为4质量%以下,更优选为3质量%以下),提高了冷却结晶过程硫酸钠的析出率,提高了冷却结晶的效率。上述浓度调节可以用所述催化剂生产废水、淋洗硫酸钠晶体后的洗涤液、硫酸钠等进行,优选使用所述催化剂生产废水。

[0082] 通过使所述冷却结晶在上述温度、 Cl^- 浓度和pH下进行,可以在冷却结晶中使硫酸钠充分析出而氯化钠等不析出,从而达到分离提纯硫酸钠的目的。

[0083] 在本发明中,为了控制所述冷却结晶装置1中的晶体粒度分布,降低细晶粒的含量,优选将经过所述冷却结晶装置1结晶的部分液体(也即位于冷却结晶装置1内部的液体,后文也称为冷却循环液)与所述第一母液混合后返回到冷却结晶装置1中再次进行冷却结晶。上述将冷却循环液返回到所述冷却结晶装置1结晶的过程例如可以通过第二循环泵72

将冷却循环液返回到第六热交换装置36之前,与所述第一母液混合后再次进入所述冷却结晶装置1进行冷却结晶。所述冷却循环液的返回量可以通过冷却结晶的循环比来定义,所述冷却结晶的循环比是指:循环量与送入冷却结晶装置中的液体总量减去循环量的比值。所述循环比可以根据所述冷却结晶装置1中硫酸钠的过饱和度进行适当设定,以保证硫酸钠结晶的粒度。为了控制冷却结晶所得晶体的粒度分布,降低细晶粒的含量,优选控制过饱和度小于1.5g/L,更优选为小于1g/L。

[0084] 在本发明中,所述含硫酸钠晶体的结晶液经过第二固液分离后得到硫酸钠晶体和第二母液(即第二固液分离得到的液相)。所述第二固液分离的方法没有特别的限定,例如可以选自离心、过滤和沉降中的一种或多种。

[0085] 根据本发明,所述第二固液分离可以采用第二固液分离装置92(例如为离心机、带式过滤机、板框过滤机等)进行。所述第二固液分离后,第二固液分离装置92得到的第二母液暂存于第二母液罐54中,并可以通过第九循环泵79返回到多效蒸发装置2进行蒸发。另外,得到的硫酸钠晶体上难以避免会吸附一定的氯离子、游离氨、氢氧根离子等杂质,为了去除吸附的杂质,减少固体盐的异味,降低腐蚀性,提高所述晶体的纯度,优选地,所述硫酸钠晶体用水或硫酸钠溶液进行第二洗涤,需要得到无水硫酸钠时可以进行干燥。所述第二洗涤方式优选为淋洗,优选在固液分离后进行淋洗。

[0086] 作为上述第二固液分离和第二洗涤的方式,没有特别的限定,例如可以使用本领域常规的固液分离设备进行,也可以在分段的固液分离装置如带式滤机上进行。对于上述洗涤没有特别的限定,可以通过本领域常规的方法进行。所述洗涤的次数没有特别的限定,可以为1次以上,为了得到更高纯度的硫酸钠晶体,优选为2-4次。第二洗涤优选使用硫酸钠水溶液(所述硫酸钠水溶液的浓度优选为在待洗硫酸钠晶体所对应温度下氯化钠和硫酸钠同时达到饱和的水溶液中硫酸钠的浓度)进行。对于洗涤产生的液体,优选地,水或硫酸钠水溶液洗涤液返回至冷却结晶装置1,例如可以通过第十循环泵80返回至冷却结晶装置1。

[0087] 根据本发明的一个优选的实施方式,经过冷却结晶得到的含有硫酸钠的结晶液后,通过固液分离装置进行固液分离,并且,将固液分离得到的晶体再用硫酸钠水溶液(所述硫酸钠水溶液的浓度为在待洗硫酸钠晶体所对应温度下氯化钠和硫酸钠同时达到饱和的水溶液中硫酸钠的浓度)进行淋洗,并将淋洗得到的液体返回到冷却结晶装置1。通过上述洗涤过程,可以提高得到的硫酸钠晶体的纯度。

[0088] 根据本发明,为了充分利用第二母液的冷量,优选在将第一母液进行冷却结晶之前,将第一母液与第二母液进行第二热交换。

[0089] 根据本发明的一个优选的实施方式,所述第二热交换通过第三换热装置33进行,具体地,将第一母液和第二母液分别通过第三换热装置33,使二者进行热交换,从而使第一母液的温度降低便于冷却结晶的进行,同时使第二母液的温度升高便于蒸发。通过第三换热装置33换热后,第一母液的温度为-20.7℃~16.5℃,优选为-19℃~9℃,更优选为-4℃~6℃,接近冷却结晶的温度。

[0090] 根据本发明,为了便于冷却结晶的进行,优选进一步将所述第一母液与冷冻液进行第二热交换。根据本发明的一个优选的实施方式,所述第一母液与冷冻液换热通过第六换热装置36进行,具体地,将冷冻液和第一母液与冷却循环液的混合液分别通过第六换热装置36,使二者进行热交换,从而使第一母液与冷却循环液的混合液的温度进一步降低便

于冷却结晶的进行。所述冷冻液可以采用本领域常规用于降温的冷冻介质,只要可以使第一母液的温度满足冷却结晶的需要即可。

[0091] 所述第三换热装置33和第六换热装置36没有特别的限定,可以使用本领域常规使用的各种换热器,达到进行热交换的目的即可。具体地,可以为夹套式换热器、板式换热器、管壳式换热器等,其中优选为板式换热器。所述换热器的材质可以根据需要具体选择,例如为了抵抗氯离子腐蚀,可以选择材质为双相不锈钢、钛及钛合金、哈氏合金的换热器,在温度较低时可选用含塑料材质的换热器。第三换热装置33和第六换热装置36优选选用含塑料材质的换热器。

[0092] 根据本发明的一个优选的实施方式,将冷却结晶产生的尾气经过除氨后排放;将所述第二热交换冷凝剩余的尾气经过除氨后排放。所述冷却结晶产生的尾气即所述冷却结晶装置1排出的尾气,所述第二热交换冷凝剩余的尾气即第二换热装置32排出的不凝气体。通过将上述尾气除氨,可以进一步降低排放尾气中的污染物含量,使其可以直接排放。

[0093] 作为所述除氨的方式,可以用尾气吸收塔83进行吸收。所述尾气吸收塔83没有特别的限定,可以为本领域常规使用的各种吸收塔,例如板式吸收塔、填料吸收塔、降膜吸收塔或空塔等。所述尾气吸收塔83内有循环水,所述循环水在第四循环泵74的作用下在尾气吸收塔83中循环,也可以通过第三循环泵73从循环水池82中向尾气吸收塔83补加水,循环水池82可补加新鲜水,同时可以降低真空泵81工作用水的温度和氨含量。所述尾气吸收塔83内尾气和循环水的流动方式可以逆流也可并流,优选为逆流。所述循环水可以通过外加新鲜水进行补充。为了保证尾气充分吸收,所述尾气吸收塔83中还可以进一步添加稀硫酸,用以吸收尾气中的少量氨等。所述循环水在吸收尾气后可以作为氨水或硫酸铵溶液回用于生产或直接出售。作为将上述尾气通入尾气吸收塔83的方式,可以通过真空泵81进行。

[0094] 在本发明中,所述催化剂生产废水没有特别的限定,只要是含 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ 的废水即可。另外,本发明的方法特别适合高盐含铵废水的处理。作为本发明的催化剂生产废水,具体可以为来自分子筛、氧化铝或炼油催化剂生产过程的废水,也可以是来自分子筛、氧化铝或炼油催化剂生产过程的废水进行下述除杂和浓缩后的废水。优选为来自分子筛、氧化铝或炼油催化剂生产过程的废水进行下述除杂和浓缩后的废水。

[0095] 作为所述催化剂生产废水中的 NH_4^+ 可以为8mg/L以上,优选为300mg/L以上。

[0096] 作为所述催化剂生产废水中的 Na^+ 可以为510mg/L以上,优选为1g/L以上,更优选为2g/L以上,进一步优选为4g/L以上,进一步优选为8g/L以上,进一步优选为16g/L以上,进一步优选为32g/L以上,进一步优选为40g/L以上,进一步优选为50g/L以上,进一步优选为60g/L以上。

[0097] 作为所述催化剂生产废水中的 SO_4^{2-} 可以为1g/L以上,优选为2g/L以上,更优选为4g/L以上,进一步优选为8g/L以上,进一步优选为16g/L以上,进一步优选为32g/L以上,进一步优选为40g/L以上,进一步优选为50g/L以上,进一步优选为60g/L以上,进一步优选为70g/L以上。

[0098] 作为所述催化剂生产废水中的 Cl^- 可以为970mg/L以上,更优选为2g/L以上,进一步优选为4g/L以上,进一步优选为8g/L以上,进一步优选为16g/L以上,进一步优选为32g/L以上,进一步优选为40g/L以上,进一步优选为50g/L以上,进一步优选为60g/L以上。

[0099] 所述催化剂生产废水中含有的 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ 的上限没有特别的限定。从废

水容易入手的角度考虑,催化剂生产废水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ 的上限分别为200g/L以下,优选为150g/L以下;催化剂生产废水中的 NH_4^+ 为50g/L以下,优选为30g/L以下。

[0100] 在本发明中,所述催化剂生产废水中含有的无机盐离子除了 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ 以外,还可以含有 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Fe^{3+} 、稀土元素离子等无机盐离子, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Fe^{3+} 、稀土元素离子等无机盐离子各自的含量优选为100mg/L以下,更优选为50mg/L以下,进一步优选为以下10mg/L以下,特别优选不含有其它无机盐离子。通过将其它无机盐离子控制在上述范围,可以进一步提高最终得到的硫酸钠晶体和氯化钠晶体的纯度。为了降低所述催化剂生产废水中的其它无机盐离子的含量,优选进行下述除杂。

[0101] 所述催化剂生产废水的TDS可以为1.6g/L以上,优选为4g/L以上,更优选为8g/L以上,进一步优选为16g/L以上,进一步优选为32g/L以上,进一步优选为40g/L以上,进一步优选为50g/L以上,进一步优选为60g/L以上,进一步优选为100g/L以上,进一步优选为150g/L以上,进一步优选为200g/L以上。

[0102] 在本发明中,所述催化剂生产废水的pH值优选为4-7,例如6-7。

[0103] 另外,由于废水的COD在浓缩时可能堵膜、在蒸发结晶时影响盐的纯度和色泽等,所述催化剂生产废水的COD越少越好(优选为20mg/L以下,更优选为10mg/L以下),优选在预处理时通过氧化去除,具体可采用如生物法、高级氧化法等进行,在COD含量非常高时优选采用氧化剂氧化,所述氧化剂例如可以为芬顿试剂。

[0104] 在本发明中,为了降低废水中的杂质离子浓度,保证处理过程的连续稳定进行,降低设备运行维护成本,所述催化剂生产废水在利用本发明的处理方法处理前优选经过除杂。优选地,所述除杂选自固液分离、化学沉淀、吸附、离子交换和氧化中的一种或多种。

[0105] 作为所述固液分离,可以为过滤、离心、沉降等;作为所述化学沉淀,可以为调节pH、碳酸盐沉淀、镁盐沉淀等;作为所述吸附,可以为物理吸附和/或化学吸附,具体的吸附剂可以选用活性炭、硅胶、氧化铝、分子筛、天然黏土等;作为所述离子交换,可以采用强酸性阳离子树脂、弱酸性阳离子树脂中的任意一种;作为所述氧化,可以采用本领域常规使用的各种氧化剂,例如臭氧、双氧水、高锰酸钾,为了避免引入新的杂质,优选采用臭氧、双氧水等。

[0106] 具体的除杂方式可以根据所述催化剂生产废水中含有的杂质种类具体选择。针对悬浮物,可以选择固液分离法除杂;针对无机物和有机物,可以选择化学沉淀法、离子交换法、吸附法除杂,例如弱酸性阳离子交换法、活性炭吸附法等;针对有机物,可以采用吸附和/或氧化的方式除杂,其中优选为臭氧生物活性炭吸附氧化法。根据本发明的一个优选的实施方式,催化剂生产废水依次经过过滤、弱酸性阳离子交换法、臭氧生物活性炭吸附氧化法进行除杂。通过上述除杂过程,可以脱除大部分悬浮物、硬度、硅和有机物,降低装置结垢风险,保证废水处理过程连续稳定运行。

[0107] 在本发明中,针对含盐量较低的废水,可以在利用本发明的处理方法处理前(优选在上述除杂之后),通过浓缩来使盐含量达到本发明的废水所要求的范围。优选地,所述浓缩选自ED膜浓缩和/或反渗透;更优选地,所述浓缩通过ED膜浓缩和反渗透进行,所述ED膜浓缩和反渗透进行的先后顺序没有特别的限定。所述ED膜浓缩和反渗透处理装置和条件可以采用本领域常规的方式进行,可以根据待处理废水的情况具体选择。具体地,作为所述ED膜浓缩,可以选用单向电渗析系统或倒极电渗析系统进行;作为所述反渗透,可以选用卷式

膜、板式膜、碟管式膜、振动膜或其组合进行。通过所述浓缩可以提高废水处理的效率,避免大量蒸发造成的能源浪费。

[0108] 在本发明的一个优选的实施方式中,催化剂生产废水为分子筛生产过程中的废水经过化学沉淀、过滤、弱酸性阳离子交换法和臭氧生物活性炭吸附氧化法进行除杂,并经过ED膜浓缩和反渗透方法浓缩后的废水。

[0109] 作为上述化学沉淀的条件优选为:使用碳酸钠作为处理剂,相对于废水中1mol钙离子,加入1.2-1.4mol碳酸钠,调节废水的pH大于7,反应温度为20-35℃,反应时间为0.5-4h。

[0110] 作为上述过滤的条件优选为:过滤单元采用无烟煤与石英砂组成的双层滤料多介质过滤器,所用的无烟煤粒径为0.7-1.7mm,石英砂粒径为0.5-1.3mm,滤速为10-30m/h。滤料使用后采用“气反冲洗-气、水反冲洗-水反冲洗”的再生方法进行滤料再生,再生周期10-15h。

[0111] 作为上述弱酸性阳离子交换法的条件优选为:pH值范围为6.5-7.5;温度 $\leq 40^{\circ}\text{C}$,树脂层高度为1.5-3.0m,再生液HCl浓度:4.5-5质量%;再生剂用量(按100%计),50-60kg/ m^3 湿树脂;再生液HCl流速为4.5-5.5m/h,再生接触时间为35-45min;正洗流速为18-22m/h,正洗时间为2-30min;运行流速为15-30m/h;酸性阳离子交换树脂例如可以使用廊坊森纳特化工有限公司,SNT牌D113酸性阳离子交换树脂。

[0112] 作为上述臭氧生物活性炭吸附氧化法的条件优选为:臭氧停留时间为50-70min,空床滤速为0.5-0.7m/h。

[0113] 作为上述ED膜浓缩的条件优选为:电流145-155A,电压45-65V。作为ED膜例如可以为日本阿斯通公司生产的ED膜。

[0114] 作为上述反渗透的条件优选为:操作压力5.4-5.6MPa,进水温度25-35℃,pH值为6.5-7.5。作为反渗透膜例如使用蓝星东丽公司生产的海水淡化膜TM810C进行。

[0115] 根据本发明,开始进行废水处理时,可以使用催化剂生产废水直接开工,如果催化剂生产废水的离子含量满足本发明的条件,可以按照本发明的条件先进行蒸发再进行冷却结晶;如果催化剂生产废水的离子含量不满足本发明的条件,可以先进行冷却结晶,得到浓缩液并固液分离得到硫酸钠晶体和第二母液,再将第二母液与所述催化剂生产废水混合来调节待处理废水的离子含量为本发明所要求的范围后再进行蒸发得到氯化钠晶体。当然在初始阶段也可以使用硫酸钠或氯化钠对待处理废水中的离子含量进行调节,只要使所述待处理废水满足本发明中对待处理废水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的要求即可。

[0116] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0117] 以下实施例中,催化剂生产废水为分子筛生产过程中的废水依次经过化学沉淀、过滤、弱酸性阳离子交换法和臭氧生物活性炭吸附氧化法进行除杂,并依次经过ED膜浓缩和反渗透方法浓缩后的废水。

[0118] 实施例1

[0119] 如图1所示,将催化剂生产废水(含NaCl 158g/L、 Na_2SO_4 21g/L、 NH_4Cl 31g/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 4.2g/L、pH为6.3)通过第一循环泵71以进料量为 $5.785\text{m}^3/\text{h}$ 的速度送入到处理系统的管道中,向管道中导入浓度为45.16质量%的氢氧化钠水溶液进行第一次pH值调节,通过第一pH值测量装置61(pH计)对调节后的pH值进行监测(测定值为8);其中,将一部分催化

剂生产废水以 $5.0\text{m}^3/\text{h}$ 的速度与第九循环泵79返回的第二母液混合得到待处理废水(测得其中 Cl^- 的浓度为 3.854mol/L , SO_4^{2-} 的浓度为 0.158mol/L , $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 为 $24.39(\text{mol/mol})$),然后将待处理废水的一部分送入第一换热装置31与第一含氨蒸汽凝结液换热并升温至 103°C ,同时将待处理废水的其余部分送入第五换热装置35与蒸发得到的含氯化钠晶体的浓缩液换热使待处理废水升温至 103°C ,然后将两部分待处理废水合并送入多效蒸发装置2;在将待处理废水送入多效蒸发装置2的管道中导入浓度为45.16质量%的氢氧化钠水溶液进行第二次pH值调节,通过第二pH值测量装置62(pH计)对调节后的pH值进行监测(测定值为11);最后依次通入多效蒸发装置2的各效蒸发器进行蒸发,得到含氨蒸汽和含氯化钠晶体和硫酸钠晶体的浓缩液。多效蒸发装置2由第一效蒸发器2a、第二效蒸发器2b、第三效蒸发器2c和第四效蒸发器2d(均为强制循环蒸发器)组成。蒸发的条件包括如下表1。将前一效蒸发器得到的含氨蒸汽通入后一效蒸发器进行热交换得到氨水;在第一效蒸发器2a中通入加热蒸汽,并将得到的冷凝液与第八循环泵78返回的第一洗涤液换热后,用于配置洗涤溶液;并将第四效蒸发器2d得到的含氨蒸汽在第二换热装置33中与冷却水换热得到氨水;氨水合并存储在氨水储罐51中。通过多效蒸发装置2上设置的质量流量计对蒸发的程度进行监测,控制蒸发量为 $6.057\text{m}^3/\text{h}$ (相当于控制处理液中硫酸钠的浓度为 $0.978\text{Y}(89\text{g/L})$)。

[0120] 表1

[0121]	多效蒸发装置 2	蒸发器	温度/ $^\circ\text{C}$	压力/kPa	蒸发量/ (m^3/h)
		第一效蒸发器 2a	150	291.6	1.520
		第二效蒸发器 2b	135	152.93	1.515
		第三效蒸发器 2c	120	56.97	1.512
		第四效蒸发器 2d	105	-7.02	1.510

[0122] 将含氯化钠晶体和硫酸钠晶体的浓缩液通过第五换热装置35与部分待处理废水换热之后,送入低温处理罐22中进行降温处理,温度为 20°C ,时间为65min,得到含氯化钠晶体的处理液。低温处理罐22中设置有搅拌桨,其转速为60rpm。

[0123] 将上述含氯化钠晶体的处理液送入第一固液分离装置91(离心机)进行固液分离并淋洗后,每小时得到 1.988m^3 含有 NaCl 280g/L、 Na_2SO_4 89g/L、 NaOH 2.2g/L、 NH_3 0.63g/L的第一母液,暂存于第一母液罐53中。将所得氯化钠固体(每小时得到含水量为15质量%的氯化钠结晶滤饼1310.2kg,其中硫酸钠的含量为3.2质量%以下)用与氯化钠干基质量相等的280g/L的氯化钠溶液淋洗后,在干燥机内干燥,每小时得到氯化钠1113.6kg(纯度为99.5质量%),洗涤得到的第二洗涤液通过第八循环泵78循环至第七换热装置与加热蒸汽的凝结液换热后,返回多效蒸发装置2。

[0124] 将另一部分催化剂生产废水以 $0.785\text{m}^3/\text{h}$ 的速度与第一母液罐53中第一母液混合(测得其中 NaCl 的浓度为245g/L, Na_2SO_4 的浓度为62.8g/L),通过第六循环泵76使第一母液通过第三换热装置33,与第二母液换热降温至 1.8°C ,再与硫酸钠晶体淋洗液、冷却循环液混合后,通过第六换热装置36与冷冻液进一步换热,然后送入冷却结晶装置1(连续冷冻结晶罐)中进行冷却结晶,得到含硫酸钠晶体的结晶液。其中,冷却结晶的温度为 -2°C ,时间为125min,控制冷却结晶的循环量为 $131\text{m}^3/\text{h}$,控制冷却结晶过程中硫酸钠的过饱和度不大于 1.0g/L 。

[0125] 将上述冷却结晶装置1得到的含硫酸钠晶体的结晶液送入第二固液分离装置92

(离心机)进行固液分离并淋洗后,每小时得到 2.270m^3 含有NaCl 299.9g/L、 Na_2SO_4 15.7g/L、 NH_3 4.2g/L的第一母液,暂存于第二母液罐54中,并返回与催化剂生产废水混合得到待处理废水;将所得十水硫酸钠晶体(其中氯化钠的含量为3.1质量%以下)用与硫酸钠干基质量相等的15.7g/L的硫酸钠溶液淋洗后,部分十水硫酸钠晶体滤饼用于配制15.7g/L硫酸钠溶液,每小时得到纯度为98.6质量%、含水75.5质量%的十水硫酸钠结晶滤饼587.9kg。

[0126] 在本实施例中,氨水储罐51中每小时得到浓度为1.0质量%的氨水 6.057m^3 。

[0127] 另外,冷却结晶装置1和第二换热装置32排出的尾气通过真空泵81引入尾气吸收塔83进行吸收,尾气吸收塔83中通有循环水,所述循环水在第四循环泵74的作用下在尾气吸收塔83中循环,同时通过第三循环泵73从循环水池82中向尾气吸收塔83补加水,并且在循环水池82中补加新鲜水,降低真空泵81工作用水的温度和氨含量。所述尾气吸收塔83中进一步通入稀硫酸,用以吸收尾气中的氨等。MVR蒸发的起始阶段,通过温度为 143.3°C 的蒸汽进行启动。

[0128] 实施例2

[0129] 按照实施例1的方法进行催化剂生产废水的处理,不同的是:对含NaCl 75g/L、 Na_2SO_4 75g/L、 NH_4Cl 22g/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 22.4g/L、pH为6.8的催化剂生产废水进行处理,进料量为 $8.3\text{m}^3/\text{h}$;将一部分催化剂生产废水以 $5.0\text{m}^3/\text{h}$ 的速度与第九循环泵79返回的第二母液混合得到的待处理废水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的摩尔比为12.260;将其余部分催化剂生产废水与第一母液罐53中第一母液混合得到的待处理废水中NaCl的浓度为223g/L, Na_2SO_4 的浓度为60g/L。通过第三换热装置33进行第一热交换后待处理废水的温度为 2.2°C 。

[0130] 蒸发的条件如下表2;降温处理的温度 25°C ,时间为60min;冷却结晶的温度为 -4°C ,时间为120min。

[0131] 表2

[0132]	蒸发器				
	第一效蒸发器 2a	温度/ $^\circ\text{C}$	压力/kPa	蒸发量/ (m^3/h)	
	多效蒸发装置 2	149	280.7	1.553	
		135	152.93	1.553	
		121	62.26	1.552	
		107	0	1.551	

[0133] 第一固液分离装置91每小时得到含水量为14质量%的氯化钠结晶滤饼949.18kg,最终每小时得到氯化钠828.09kg(纯度为99.4质量%);第二固液分离装置92每小时得到 8.667m^3 ,浓度为NaCl 279.5g/L、 Na_2SO_4 82.6g/L、NaOH 2.2g/L、 NH_3 0.24g/L的第一母液。

[0134] 第二固液分离装置92每小时得到含水76质量%的十水硫酸钠结晶滤饼3450.38kg(纯度为98.7质量%);每小时得到 9.064m^3 浓度为NaCl 294.6g/L、 Na_2SO_4 14.5g/L、 NH_3 4.7g/L的第二母液。

[0135] 氨水储罐51中每小时得到浓度为1.6质量%的氨水 6.209m^3 ,氨水可回用于分子筛的生产过程。

[0136] 实施例3

[0137] 按照实施例1的方法进行催化剂生产废水的处理,不同的是:对含NaCl 30g/L、 Na_2SO_4 116g/L、 NH_4Cl 15g/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 59g/L、pH为6.5的催化剂生产废水进行处理,进料量为 $10.4\text{m}^3/\text{h}$;将一部分催化剂生产废水以 $5.0\text{m}^3/\text{h}$ 的速度与第九循环泵79返回的第二母液

混合得到的待处理废水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的摩尔比为11.872;将其余部分催化剂生产废水与第一母液罐53中第一母液混合得到的待处理废水中 NaCl 的浓度为228g/L, Na_2SO_4 的浓度为63g/L。通过第二换热装置32进行热交换后待处理废水的温度为5.3℃。

[0138] 蒸发的条件如下表3;降温处理的温度30℃,时间为55min;冷却结晶的温度为0℃,时间为120min。

[0139] 表3

[0140]	蒸发器				温度/℃	压力/kPa	蒸发量/(m^3/h)
	多效蒸发装置 2	第一效蒸发器 2a	150	291.6	1.321		
		第二效蒸发器 2b	135	152.93	1.321		
		第三效蒸发器 2c	120	56.97	1.319		
		第四效蒸发器 2d	105	-7.02	1.320		

[0141] 第一固液分离装置91每小时得到含水量为14.5质量%的氯化钠结晶滤饼534.98kg,最终每小时得到氯化钠457.41kg(纯度为99.3质量%);第二固液分离装置92每小时得到 19.621m^3 ,浓度为 NaCl 283.5g/L、 Na_2SO_4 80g/L、 NaOH 2.2g/L、 NH_3 0.21g/L的第一母液。

[0142] 第二固液分离装置92每小时得到含水75质量%的十水硫酸钠结晶滤饼7564.74kg(纯度为98.5质量%);每小时得到 18.87m^3 浓度为 NaCl 303.6g/L、 Na_2SO_4 17g/L、 NH_3 5.8g/L的第二母液。

[0143] 氨水储罐51中每小时得到浓度为3.7质量%的氨水 5.281m^3 ,氨水可回用于分子筛的生产过程。

[0144] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

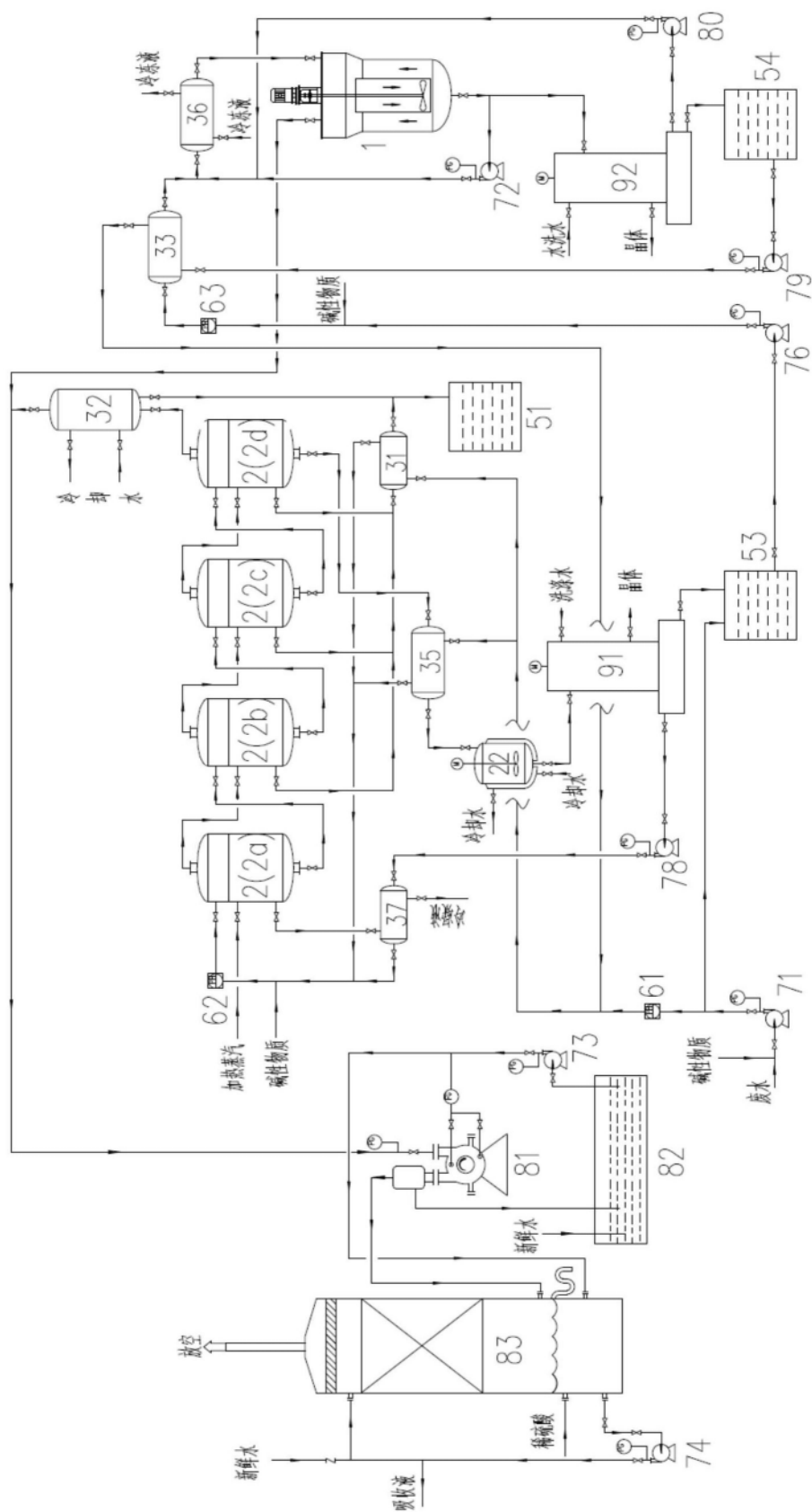


图1