



(43)申请公布日 2018.10.16

C01D 3/06(2006.01)

1. 一种高盐废水精制盐的方法,其特征在于,所述高盐废水精制盐的方法依次包括以下步骤:

(1) 高盐废水依次经过加药沉淀、过滤氧化和软化脱碱进行预处理,且经预处理后的废水满足进入步骤(2)的水质要求;

(2) 对经过预处理的废水进行纳滤分盐处理,纳滤分盐处理后的浓水进入步骤(3)进行处理,纳滤分盐处理后的产水进入步骤(4)进行处理;

(3) 对来自步骤(2)中纳滤分盐处理后的浓水再进行纳滤分盐处理,当纳滤分盐处理后得到的浓水中硫酸钠的浓度达到16%wt时,则将浓水进行冷冻结晶处理并得到纯度大于95%的芒硝,冷冻结晶的母液回流继续进行纳滤分盐处理;纳滤分盐处理后的产水进入步骤(4)进行处理;

(4) 对来自步骤(2)和(3)中分别得到的纳滤分盐处理后的产水进行反渗透处理,反渗透处理后的浓水进入步骤(5)进行处理,反渗透处理后的产水回用或再经过淡化处理;

(5) 对来自步骤(4)中反渗透处理后的浓水再进行纳滤分盐处理,纳滤分盐处理后的产水进入步骤(6)进行处理,纳滤分盐处理后的浓水进入步骤(7)进行处理;

(6) 对来自步骤(5)中纳滤分盐处理后的产水进行反渗透浓缩处理,反渗透浓缩处理后的部分浓水进入步骤(7)进行处理,剩余的浓水进入步骤(8)进行处理;

(7) 阴离子可分离膜电渗析的淡化室通入步骤(5)中纳滤分盐处理后的浓水,浓缩室通入步骤(6)中反渗透浓缩处理后的部分浓水,阴离子可分离膜电渗析处理后的浓水进入步骤(8)进行处理;

(8) 对来自步骤(6)中反渗透浓缩处理后的剩余浓水和步骤(7)中阴离子可分离膜电渗析处理后的浓水进行电渗析浓缩处理,电渗析浓缩处理后的浓水中的氯化钠浓度达到18-20%wt时,进行蒸发结晶并得到纯度大于95%的氯化钠。

2. 根据权利要求1所述的高盐废水精制盐的方法,其特征在于,步骤(4)中反渗透处理后的部分浓水进行双极膜电渗析处理,得到的酸液和碱液用于预处理,得到的淡盐水进入步骤(3)进行反渗透处理。

3. 根据权利要求1所述的高盐废水精制盐的方法,其特征在于,步骤(7)中阴离子可分离膜电渗析中淡水的盐度脱至低浓度时,回流至步骤(2)进行纳滤分盐处理。

4. 根据权利要求1所述的高盐废水精制盐的方法,其特征在于,步骤(8)中电渗析浓缩处理后的淡水中的盐度脱至2-3%wt时,进入步骤(6)进行反渗透浓缩处理。

5. 根据权利要求1所述的高盐废水精制盐的方法,其特征在于,步骤(3)中冷冻结晶的母液循环至难以控制COD含量及单价盐杂质含量时,少量的母液再进入步骤(3)中纳滤分盐处理后作为杂盐废水排放。

6. 一种应用权利要求1-5中任意一项所述的高盐废水精制盐的方法的系统,其特征在于,所述系统包括:

- 预处理系统,所述预处理系统用于对高盐废水进行预处理,且经过预处理后的废水满足进入一级纳滤分盐系统的水质要求;

- 一级纳滤分盐系统,所述一级纳滤分盐系统用于对预处理系统进行纳滤分盐处理,浓水进入高压纳滤分盐系统进行纳滤分盐处理,产水进入一级反渗透系统进行浓缩处理;

- 高压纳滤分盐系统,所述高压纳滤分盐系统用于对一级纳滤分盐系统的浓水进行再

次纳滤分盐处理,高压纳滤分盐系统的浓水进入冷冻结晶系统进行冷冻结晶,产水进入一级反渗透系统进行浓缩处理;

- 一级反渗透系统,所述一级反渗透系统用于对一级纳滤分盐系统和高压纳滤分盐系统分别得到的产水进行反渗透浓缩处理,一级反渗透系统的浓水进入二级纳滤分盐系统进行纳滤分盐处理;

- 二级纳滤分盐系统,所述二级纳滤分盐系统用于对一级反渗透系统的浓水进行再次纳滤分盐处理,二级纳滤分盐系统的浓水进入阴离子可分离膜电渗析系统的淡化室,产水进入二级反渗透系统进行反渗透浓缩处理;

- 二级反渗透系统,所述二级反渗透系统用于对二级纳滤分盐系统的产水进行反渗透浓缩处理,二级反渗透系统的部分浓水进入阴离子可分离膜电渗析系统的浓缩室;

- 阴离子可分离膜电渗析系统,所述阴离子可分离膜电渗析系统的淡化室中通入二级纳滤分盐系统的浓水,浓缩室中通入二级反渗透系统的部分浓水;

- 电渗析浓缩系统,所述电渗析浓缩系统中淡水侧通入二级反渗透系统的剩余浓水,浓水侧通入阴离子可分离膜电渗析系统的浓水,电渗析浓缩系统得到的浓水进入蒸发结晶系统;

- 冷冻结晶系统,所述冷冻结晶系统用于冷冻结晶处理来自高压纳滤分盐系统的浓水并得到芒硝;以及

- 蒸发结晶系统,所述蒸发结晶系统用于蒸发结晶处理来自电渗析浓缩系统得到的浓水,并通过蒸发分离得到更纯的氯化钠。

7. 根据权利要求6所述的应用高盐废水精制盐的方法的系统,其特征在于,所述系统还包括双极膜电渗析系统,所述双极膜电渗析系统的盐室中通入一级反渗透系统的部分浓水。

8. 根据权利要求6所述的应用高盐废水精制盐的方法的系统,其特征在于,所述阴离子可分离膜电渗析系统的淡水回用至一级纳滤分盐系统的入口进行纳滤分盐。

9. 根据权利要求6所述的应用高盐废水精制盐的方法的系统,其特征在于,所述电渗析浓缩系统的淡水回用至二级反渗透系统的入口进行反渗透浓缩处理。

10. 根据权利要求6所述的应用高盐废水精制盐的方法的系统,其特征在于,所述冷冻结晶系统的大部分母液回用至高压纳滤分盐系统的入口进行纳滤分盐。

一种高盐废水精制盐的方法及系统

技术领域

[0001] 本发明属于纺织火电行业内工业污水处理技术领域,尤其是涉及一种高盐废水精制盐的方法及系统。

背景技术

[0002] 随着工业的发展,水资源的紧缺,纺织、火电及化工行业的污染日趋严重,目前通过对原水的75%的膜法回收利用后,留下的浓水后处理成了当今的疑难问题,即使将COD等指标高成本地处理达到达标排放要求,然而高盐水排出对农田灌溉及土壤生态环境等仍造成了严重影响,所以高盐废水中的盐资源如何提取回用成为目前废水处理的热点之一。

[0003] 纺织工业中的高盐废水来源于固色用的助剂,芒硝或元明粉和精盐对回用盐的要求比较高,分离废水中的这两种主要盐,浓缩精制到回用要求,控制低回用成本才能为企业带来经济效益,研制反渗透浓水的后处理有效解决高盐废水资源盐回用问题不仅减少杂盐的固废排放量,还能解决新疆等偏远地区的助剂运输成本。

[0004] 目前,膜集成处理高盐废水实现减排的技术也已经有一些相似的专利,由于分盐纯度不够,膜集成的盐浓度偏低导致总系统能耗偏高,而无法普及应用。

发明内容

[0005] 本发明的第一个目的在于,针对现有技术中存在的不足,提供一种高盐废水精制盐的方法。

[0006] 为此,本发明的上述目的通过以下技术方案实现:

一种高盐废水精制盐的方法,所述高盐废水精制盐的方法依次包括以下步骤:

(1) 高盐废水依次经过加药沉淀、过滤氧化和软化脱碱进行预处理,且经预处理后的废水满足进入步骤(2)的水质要求;

(2) 对经过预处理的废水进行纳滤分盐处理,纳滤分盐处理后的浓水进入步骤(3)进行处理,纳滤分盐处理后的产水进入步骤(4)进行处理;

(3) 对来自步骤(2)中纳滤分盐处理后的浓水再进行纳滤分盐处理,当纳滤分盐处理后得到的浓水中硫酸钠的浓度达到16%wt时,则将浓水进行冷冻结晶处理并得到纯度大于95%的芒硝,冷冻结晶的母液回流继续进行纳滤分盐处理;纳滤分盐处理后的产水进入步骤(4)进行处理;

(4) 对来自步骤(2)和(3)中分别得到的纳滤分盐处理后的产水进行反渗透处理,反渗透处理后的浓水进入步骤(5)进行处理,反渗透处理后的产水回用或再经过淡化处理;

(5) 对来自步骤(4)中反渗透处理后的浓水再进行纳滤分盐处理,纳滤分盐处理后的产水进入步骤(6)进行处理,纳滤分盐处理后的浓水进入步骤(7)进行处理;

(6) 对来自步骤(5)中纳滤分盐处理后的产水进行反渗透浓缩处理,反渗透浓缩处理后的部分浓水进入步骤(7)进行处理,剩余的浓水进入步骤(8)进行处理;

(7) 阴离子可分离膜电渗析的淡化室通入步骤(5)中纳滤分盐处理后的浓水,浓缩室通

入步骤(6)中反渗透浓缩处理后的部分浓水,阴离子可分离膜电渗析处理后的浓水进入步骤(8)进行处理;

(8)对来自步骤(6)中反渗透浓缩处理后的剩余浓水和步骤(7)中阴离子可分离膜电渗析处理后的浓水进行电渗析浓缩处理,电渗析浓缩处理后的浓水中的氯化钠浓度达到18-20%wt时,进行蒸发结晶并得到纯度大于95%的氯化钠。

[0007] 在采用上述技术方案的同时,本发明还可以采用或者组合采用以下进一步的技术方案:

步骤(4)中反渗透处理后的部分浓水进行双极膜电渗析处理,得到的酸液和碱液用于预处理,得到的淡盐水进入步骤(3)进行反渗透处理。

[0008] 步骤(7)中阴离子可分离膜电渗析中淡水的盐度脱至低浓度时,回流至步骤(2)进行纳滤分盐处理。

[0009] 步骤(8)中电渗析浓缩处理后的淡水中的盐度脱至2-3%wt时,进入步骤(6)进行反渗透浓缩处理。

[0010] 步骤(3)中冻结结晶的母液循环至难以控制COD含量及单价盐杂质含量时,适量的母液再进入步骤(3)中纳滤分盐处理。

[0011] 本发明的另外一个目的在于,针对现有技术中存在的不足,提供一种应用高盐废水精制盐的方法的系统。

[0012] 为此,本发明的上述目的通过以下技术方案实现:

一种应用前面所述高盐废水精制盐的方法的系统,所述系统包括:

- 预处理系统,所述预处理系统用于对高盐废水进行预处理,且经过预处理后的废水满足进入一级纳滤分盐系统的水质要求;

- 一级纳滤分盐系统,所述一级纳滤分盐系统用于对预处理系统进行纳滤分盐处理,浓水进入高压纳滤分盐系统进行纳滤分盐处理,产水进入一级反渗透系统进行浓缩处理;

- 高压纳滤分盐系统,所述高压纳滤分盐系统用于对一级纳滤分盐系统的浓水进行再次纳滤分盐处理,高压纳滤分盐系统的浓水进入冻结结晶系统进行冻结结晶,产水进入一级反渗透系统进行浓缩处理;

- 一级反渗透系统,所述一级反渗透系统用于对一级纳滤分盐系统和高压纳滤分盐系统分别得到的产水进行反渗透浓缩处理,一级反渗透系统的浓水进入二级纳滤分盐系统进行纳滤分盐处理;

- 二级纳滤分盐系统,所述二级纳滤分盐系统用于对一级反渗透系统的浓水进行再次纳滤分盐处理,二级纳滤分盐系统的浓水进入阴离子可分离膜电渗析系统的淡化室,产水进入二级反渗透系统进行反渗透浓缩处理;

- 二级反渗透系统,所述二级反渗透系统用于对二级纳滤分盐系统的产水进行反渗透浓缩处理,二级反渗透系统的部分浓水进入阴离子可分离膜电渗析系统的浓缩室;

- 阴离子可分离膜电渗析系统,所述阴离子可分离膜电渗析系统的淡化室中通入二级纳滤分盐系统的浓水,浓缩室中通入二级反渗透系统的部分浓水;

- 电渗析浓缩系统,所述电渗析浓缩系统中淡水侧通入二级反渗透系统的剩余浓水,浓水侧通入阴离子可分离膜电渗析系统的浓水,电渗析浓缩系统得到的浓水进入蒸发结晶系统;

- 冷冻结晶系统,所述冷冻结晶系统用于冷冻结晶处理来自高压纳滤分盐系统的浓水并得到芒硝;以及

- 蒸发结晶系统,所述蒸发结晶系统用于蒸发结晶处理来自电渗析浓缩系统得到的浓水,并通过蒸发分离得到更纯的氯化钠。

[0013] 在采用上述技术方案的同时,本发明还可以采用或者组合采用以下进一步的技术方案:

所述系统还包括双极膜电渗析系统,所述双极膜电渗析系统的盐室中通入一级反渗透系统的部分浓水。

[0014] 所述预处理系统包括:加药沉淀系统、过滤氧化系统和软化脱碱系统,以去除色度、硬度、碱度和硅等杂质,满足制盐的要求。

[0015] 所述阴离子可分离膜电渗析系统的淡水回用至一级纳滤分盐系统的入口进行纳滤分盐。

[0016] 所述电渗析浓缩系统的淡水回用至二级反渗透系统的入口进行反渗透浓缩处理。

[0017] 所述冷冻结晶系统的部分母液回用至高压纳滤分盐系统的入口进行纳滤分盐。

[0018] 本发明所提供的方法和系统不仅适合在较缺水的北方地区,也适合对环境排放要求严格的控制盐度排放的南方地区,尤其是纺织业较为发达的浙江、广东、山东等纺织园区,回收的水可以满足纺织火电行业的工艺用水要求,不仅回收了水还回收了废水中自带的热能,降低了发电和蒸汽成本。分盐所制得的芒硝和氯化钠盐完全可用作纺织助剂,节约了原材料成本,解决了高盐废水处理存在的瓶颈问题,也为工业园或企业带来了较好的社会 and 经济效益。

[0019] 本发明所提供的方法和系统通过脱硝纳滤分离并浓缩至硫酸钠大于16%的浓度,然后送至冷冻结晶处理,得到纯度大于95%的芒硝,其得率达到80%以上,对于COD含量较低的水回收率可以达到95%以上;通过多级纳滤的提纯,进一步截留硫酸钠,使得氯化钠的纯度可以达到大于95%以上,通过蒸发结晶去除硝酸根等杂质,可以进一步提升精制氯化钠的回用价值,对氯化钠的总回收率能够做到大于80%以上。

[0020] 本发明所提供的方法和系统分阶段利用了每个工段的优势,进行最合理的组合,整个工艺缺少了某一工段都会导致回用效果的降低和能耗的升高,但由于系统大小不一,水质不同,对于小型系统,为节省投资,可通过对浓盐水直接回用的方法来降低能耗,也降低蒸发和冷冻结晶部分的投资成本,厂家可根据实际回用需要进行工艺组合简化,通过高效率的集成膜工艺路线实现废水资源的充分回用。

附图说明

[0021] 图1为本发明所提供的一种高盐废水精制盐的系统的示意图;

图中:101-加药沉淀系统;102-过滤氧化系统;103-软化脱碱系统;201-低压纳滤浓缩系统;202-高压纳滤浓缩系统;203-二级纳滤系统;301-一级反渗透系统;302-二级反渗透系统;303-三级反渗透系统;401-阴离子可分离膜电渗析系统;402-电渗析浓缩系统;403-双极膜电渗析系统;501-冷冻结晶系统;502-蒸发结晶系统。

具体实施方式

[0022] 参照附图和具体实施例对本发明作进一步详细的描述。

[0023] 实施例1

一种高盐废水精制盐的系统,纳滤浓缩系统针对硫酸钠浓缩,并按膜耐压的不同,分低压纳滤浓缩系统201和高压纳滤浓缩系统202,低压纳滤浓缩系统201有从阴离子可分离膜电渗析系统401循环过来的淡液回流量,高压纳滤浓缩系统202的进水包含有冷冻结晶系统501的母液回流和低压纳滤浓缩系统201的浓水,系统较大时,可对母液再浓缩的纳滤浓缩系统单独设置,更有利于对冷冻结晶系统的产品质量控制。选用的纳滤膜均采用对硫酸钠截留率较高的脱硝膜。

[0024] 高盐废水精制盐的系统的预处理系统为加药沉淀系统101、过滤氧化系统102和软化脱碱系统103,其目的就是为了去除色度、硬度、碱度、硅及部分有机杂质,满足芒硝和氯化钠盐的要求,并确保膜组合系统的安全稳定运行。预处理所需的再生盐水可利用一级反渗透系统301或二级反渗透系统302的部分浓水,而所需的酸液和碱液从双极膜电渗析系统403制取。

[0025] 通过纳滤系统完成对多价盐的分离,通过高压纳滤分离并浓缩至硫酸钠约16%的浓度送冷冻结晶系统501,其中含有一定量的氯化钠盐更有利于提高芒硝结晶产品的得率。对于南方地区建议再配套蒸发干燥设备得元明粉,有利于存放。

[0026] 303为三级反渗透系统,通常会根据回用水的电导来确定本系统是否需要加三级反渗透系统,如二级反渗透系统302的产水和蒸发冷凝水需再经过三级反渗透系统303再脱盐,以控制回用水电导值小于 $200\mu\text{S}/\text{cm}$,完全符合纺织工业各工艺点的用水要求,总水回用率可以达到大于95%以上。

[0027] 对于电渗析系统,本工艺分阴离子可分离膜电渗析系统401和电渗析浓缩系统402的两种浓缩过程,可分离膜电渗析系统401进的淡水是经再提纯的含硫酸钠盐的再提纯脱硝纳滤浓水,而可分离膜电渗析系统401的浓水为二级反渗透系统302的一部分浓水,当可分离膜电渗析系统401的淡水中的盐度脱至低浓度时,让其淡水回流至低压纳滤浓缩系统201的进水;而其浓水进入电渗析浓缩系统402的浓水侧进一步浓缩,电渗析浓缩系统402的淡水是从二级反渗透系统302过来的其余浓水,当电渗析浓缩系统402的淡水脱至2~3%时,回高压反渗透系统302的进水,而电渗析浓缩系统402的浓水经过不断的循环浓缩至氯化钠浓度达到18~20%时输送至蒸发结晶系统502或直接回用。双极膜电渗析系统403是用来制取预处理加药所需的碱和再生所需的酸。双极膜电渗析系统403的进盐水只需要从一级反渗透系统301浓缩后的反渗透浓水中分出适量的盐水,双极膜电渗析系统403的淡盐水回流至一级反渗透系统301进行再浓缩。

[0028] 本发明所提供的高盐废水精制盐的系统通过纳滤和反渗透系统均组合能量回收工艺来实现低能耗的回用系统。利用高盐水的自吸反洗原理,来减少膜的污堵,降低清洗频率。

[0029] 冷冻结晶系统501的母液循环至难以控制COD及单价盐的杂质量时,需要适量排放,以保证芒硝和氯化钠盐的产品质量,对于南方地区芒硝可再通过蒸发获得98%精度的元明粉,产品更有利于存放。蒸发结晶系统502选用的是MVR蒸发、多效蒸发组合工艺,除产出可以回用的精制盐外,仍有少量杂盐排出。

[0030] 实施例2

一种高盐废水精制盐的方法,依次包括以下步骤:

(1) 高盐废水依次经过加药沉淀、过滤氧化和软化脱碱进行预处理,且经预处理后的废水满足进入步骤(2)的水质要求;

(2) 对经过预处理的废水进行纳滤分盐处理,纳滤分盐处理后的浓水进入步骤(3)进行处理,纳滤分盐处理后的产水进入步骤(4)进行处理;

(3) 对来自步骤(2)中纳滤分盐处理后的浓水再进行纳滤分盐处理,当纳滤分盐处理后得到的浓水中硫酸钠的浓度达到16%wt时,则将浓水进行冷冻结晶处理并得到纯度大于95%的芒硝,冷冻结晶的母液回流继续进行纳滤分盐处理;纳滤分盐处理后的产水进入步骤(4)进行处理;

(4) 对来自步骤(2)和(3)中分别得到的纳滤分盐处理后的产水进行反渗透处理,反渗透处理后的浓水进入步骤(5)进行处理,反渗透处理后的产水回用或再经过淡化处理;

(5) 对来自步骤(4)中反渗透处理后的浓水再进行纳滤分盐处理,纳滤分盐处理后的产水进入步骤(6)进行处理,纳滤分盐处理后的浓水进入步骤(7)进行处理;

(6) 对来自步骤(5)中纳滤分盐处理后的产水进行反渗透浓缩处理,反渗透浓缩处理后的部分浓水进入步骤(7)进行处理,剩余的浓水进入步骤(8)进行处理;

(7) 阴离子可分离膜电渗析的淡化室通入步骤(5)中纳滤分盐处理后的浓水,浓缩室通入步骤(6)中反渗透浓缩处理后的部分浓水,阴离子可分离膜电渗析处理后的浓水进入步骤(8)进行处理;

(8) 对来自步骤(6)中反渗透浓缩处理后的剩余浓水和步骤(7)中阴离子可分离膜电渗析处理后的浓水进行电渗析浓缩处理,电渗析浓缩处理后的浓水中的氯化钠浓度达到18-20%wt时,进行蒸发结晶并得到纯度大于95%的氯化钠。

[0031] 步骤(4)中反渗透处理后的部分浓水进行双极膜电渗析处理,得到的酸液和碱液用于预处理,得到的淡盐水进入步骤(3)进行反渗透处理。

[0032] 步骤(7)中阴离子可分离膜电渗析中淡水的盐度脱至低浓度时,回流至步骤(2)进行纳滤分盐处理。

[0033] 步骤(8)中电渗析浓缩处理后的淡水中的盐度脱至2-3%wt时,进入步骤(6)进行反渗透浓缩处理。

[0034] 步骤(3)中冷冻结晶的母液循环至难以控制COD含量及单价盐杂质含量时,适量的母液再进入步骤(3)中纳滤分盐处理后作为杂盐排放。

[0035] 上述具体实施方式用来解释说明本发明,仅为本发明的优选实施例,而不是对本发明进行限制,在本发明的精神和权利要求的保护范围内,对本发明做出的任何修改、等同替换、改进等,都落入本发明的保护范围。

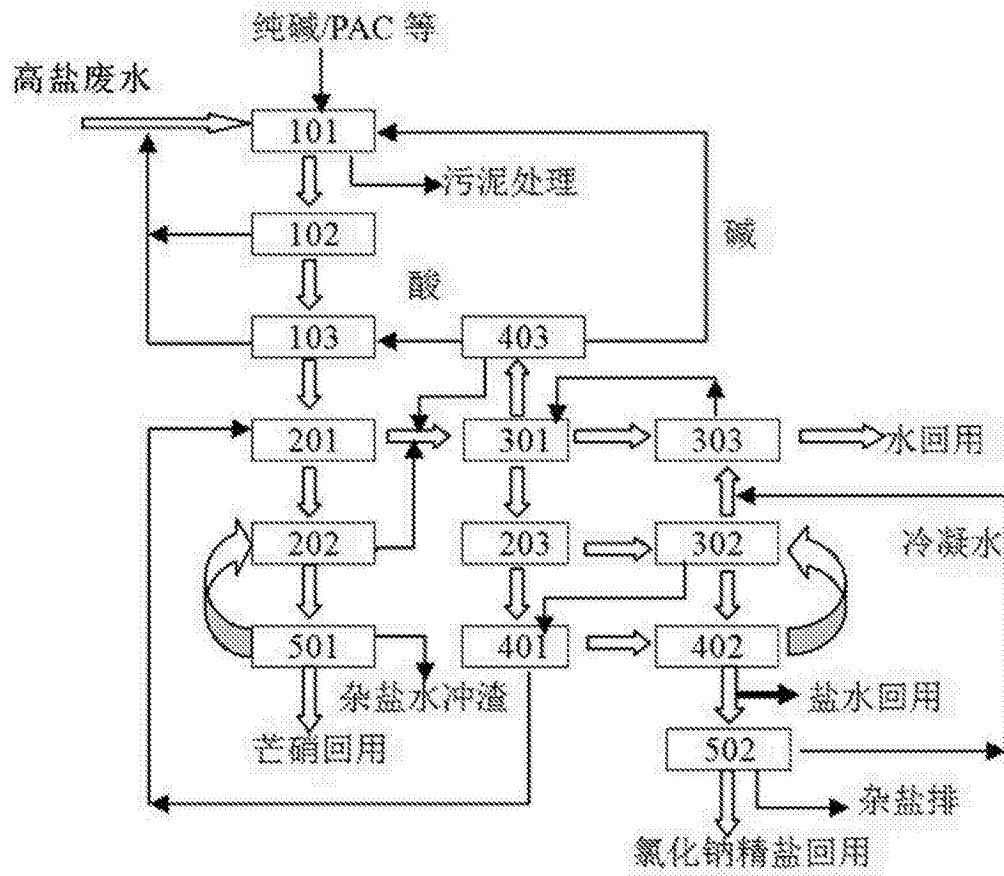


图1