



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108117227 B

(45)授权公告日 2020.05.19

(21)申请号 201611073773.8

C01D 5/18(2006.01)

(22)申请日 2016.11.29

C01D 3/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108117227 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

(56)对比文件

CN 105753248 A,2016.07.13,

CN 205653294 U,2016.10.19,

KR 20150080194 A,2015.07.09,

CN 104445788 A,2015.03.25,

CN 205687741 U,2016.11.16,

审查员 杨婷

(72)发明人 郭志华 陈明翔 高会杰 孙丹凤

赵胜楠 李宝忠

(51)Int.Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C01D 5/16(2006.01)

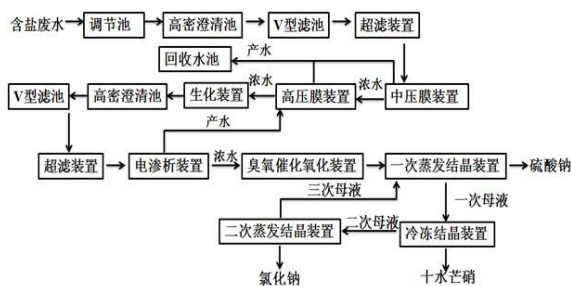
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

含盐废水浓缩方法和含盐废水资源化处理方法

(57)摘要

本发明涉及含盐废水浓缩方法和含盐废水资源化处理方法,包括如下步骤:(1)预处理;(2)反渗透处理;(3)生化处理;(4)电渗析浓缩;(5)循环结晶。与现有技术相比,本发明方法提供的含盐废水资源化处理方法,在实现废水资源化的同时实现了废水零排放,提高了盐的品质和回收率实现了废水资源化处理和结晶盐的综合利用,生化单元进一步去除COD和硝酸根离子,降低了分盐难度,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。



1. 一种含盐废水的浓缩方法,采用反渗透与电渗析组合的方法对含盐废水进行浓缩处理,其特征在于:反渗透与电渗析的组合方式为:反渗透采用至少两级,即中压反渗透和高压反渗透,高压反渗透进水包括中压反渗透浓水和至少部分电渗析淡水,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,高压反渗透浓水至少部分经过生化处理后,采用电渗析方法进一步浓缩,电渗析浓水为最终浓缩出水;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,在10000 mg/L以上;生化处理方法如下,高压反渗透浓水引入膜生物反应器,采用添加微生物菌剂的方法,降低反渗透浓水中的硝酸盐含量和COD含量;微生物菌剂中含有脱氮副球菌DN-3和甲基杆菌SDN-3中的至少一种,所述脱氮副球菌DN-3和甲基杆菌SDN-3已经于2010年03月11日保藏于中国微生物菌种保藏管理委员会普通微生物中心,保藏编号分别为 CGMCC No .3658和CGMCC No .3660。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:反渗透处理采用中压反渗透和高压反渗透组合的两级抗膜污染组合膜工艺,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生化处理。

3. 按照权利要求1或2所述的方法,其特征在于: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。

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:生化处理出水首先进行软化、混凝沉淀、粗滤和超滤的预处理之后,再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。

5. 按照权利要求1 所述的方法,其特征在于:电渗析浓缩之后,电渗析淡水 TDS在15000 mg/L以上。

6. 按照权利要求5所述的方法,其特征在于:膜生物反应器的操作条件为:温度为20-40℃,pH为7-9,溶解氧浓度为0 .5-1 .5mg/L。

7. 按照权利要求5所述的方法,其特征在于:微生物菌剂的用量为所处理废水体积的0 .01%~1%。

8. 按照权利要求5所述的方法,其特征在于:微生物菌剂的用量为所处理废水体积的0.05%~0.5%。

9. 一种含盐废水资源化处理方法,依次包括预处理、浓缩处理、结晶,其特征在于:浓缩处理采用权利要求1所述的方法。

10. 一种含盐废水资源化处理方法,包括步骤:

(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;

(2) 浓缩处理;采用权利要求1所述的浓缩处理方法;

(3) 浓缩处理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。

11. 按照权利要求10所述的方法,其特征在于:在所述步骤(3)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 °C, 结晶温度为30~50 °C; 冷冻结晶的温度为0~-8 °C。

## 含盐废水浓缩方法和含盐废水资源化处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于环保技术领域,具体涉及含盐废水的浓缩方法和含盐废水的资源化处理方法,特别是煤化工工业高含盐废水的浓缩方法和资源化处理方法。

### 背景技术

[0002] 含盐废水在最终处理之前,为了提高终端处理过程的经济性,一般需要浓缩处理,可以用于含盐废水浓缩的方法包括蒸发、正渗透、反渗透、电渗析、纳滤等。但对于多数含盐废水而言,其污染物不仅是盐类,还有COD等污染物,另外含盐废水中的盐类一般都是复杂组分,为了降低终端处理的难度,也需在浓缩预处理过程中脱除某些盐类。因此,含盐废水的浓缩方法是保证整个处理工艺经济性的重要基础。

[0003] 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。

[0004] 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。

[0005] 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。

[0006] 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。特别是废水中有机污染物和含氮污染物的存在,不但带来了膜污染,同时给杂盐的综合处理和回收利用带来了难度,无法实现真正的零排放。因此如何采用合适的技术高效处理含盐污水中的有机污染物和含氮污染物,是保证后续膜减量化单元能够稳定运行的前提,只有尽可能降低浓缩液中的污染物浓度,才能使最终产生的杂盐实现综合利用成为

可能。

[0007] 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办法,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。

[0008] 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。

[0009] 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,各自发挥各自的作用,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。

[0010] 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。

[0011] 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。特别是高效稳定的含盐废水浓缩过程技术,需进一步优化。

## 发明内容

[0012] 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的浓缩方法和含盐废水资源化处理方法,使含盐废水经济稳定地浓缩处理,在实现煤化工废水零排放的同时,提高了盐的回收率,实现了结晶盐的资源化,生化单元降低了分盐难度,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。

[0013] 本发明含盐废水的浓缩方法过程如下:采用反渗透与电渗析组合的方法对含盐废水进行浓缩处理,反渗透与电渗析的组合方式为:反渗透采用至少两级,即中压反渗透和高压反渗透,高压反渗透进水包括中压反渗透浓水和至少部分电渗析淡水,高压反渗透浓水

至少部分经过生化处理后,采用电渗析方法进一步浓缩,电渗析浓水为最终浓缩出水;高压反渗透浓水在进行电渗析之前至少部分进行生化处理,生化处理方法如下:

[0014] 高压反渗透浓水引入膜生物反应器,采用添加复合微生物菌剂的方法,降低反渗透浓水中的硝酸盐含量和COD含量;复合复生物菌剂中含有副球菌(*Paracoccus sp.*)FSTB-2、北见微杆菌(*Microbacterium kitamiense*)FSTB-4、施氏假单胞菌(*Pseudomonas stutzeri*)FSTB-5中的至少一种,同时含有脱氮副球菌(*Paracoccus denitrificans*) DN-3和甲基杆菌(*Methylobacterium phyllosphaerae*)SDN-3中的至少一种,其中副球菌FSTB-2、北见微杆菌FSTB-4、施氏假单胞菌FSTB-5已经于2015年6月1日保藏于“中国微生物菌种保藏管理委员会普通微生物中心”,保藏编号分别为CGMCC No.10938、CGMCC No.10939、CGMCC No.10940;所述脱氮副球菌DN-3和甲基杆菌SDN-3已经于2010年03月11日保藏于中国微生物菌种保藏管理委员会普通微生物中心,保藏编号分别为CGMCC No.3658和CGMCC No.3660。

[0015] 副球菌FSTB-2的保藏编号为CGMCC No.10938,在CN201510737219.4中已申请公开,并提交了保藏及存活证明;北见微杆菌FSTB-4的保藏编号分别为CGMCC No.10939,在CN201510737150.5中已申请公开,并提交了保藏及存活证明;施氏假单胞菌FSTB-5的保藏编号为CGMCC No.10940,在CN201510737176.X中已申请公开,并提交了保藏及存活证明。所述脱氮副球菌DN-3的保藏编号为CGMCC No.3658,在CN102465104A中已公开,并提交了保藏及存活证明;甲基杆菌SDN-3的保藏编号分别为CGMCC No.3660,并在CN102465103A中已公开,并提交了保藏及存活证明。

[0016] 所述的膜生物反应器可以是曝气生物滤池(BAF)、膜生物反应器(MBR)、移动床膜生物反应器(MBBR)等,优选采用BAF。膜生物反应器的操作条件为:温度为20-40℃,pH为7-9,溶解氧浓度为0.5-1.5mg/L。

[0017] 复合微生物菌剂中,“脱氮副球菌DN-3和/或甲基杆菌SDN-3”与“副球菌FSTB-2、北见微杆菌FSTB-4、施氏假单胞菌FSTB-5中的至少一种”两类菌体的体积比为1:1~1:5。(按菌体体积计,菌体体积为培养后在每分钟1万转条件下离心分离5分钟后得到的菌体体积,下同)。脱氮副球菌DN-3和甲基杆菌SDN-3可以是其中的一种,也可以是两种任意比例的混合菌体。最好同时含有副球菌FSTB-2和施氏假单胞菌FSTB-5。更优选同时含有脱氮副球菌DN-3、甲基杆菌SDN-3、副球菌FSTB-2、北见微杆菌FSTB-4和施氏假单胞菌FSTB-5五株菌。当菌剂中只含两类菌体中的任一菌株时,COD可处理至小于60mg/L,总氮处理至20-25mg/L;当同时含有副球菌FSTB-2和施氏假单胞菌FSTB-5两种菌株时,COD可处理至小于50mg/L,总氮处理至10-25mg/L;当同时含有上述五种菌株时,COD可以处理至小于40mg/L,总氮可处理至小于15mg/L。具体可以根据进水水质、出水指标要求、整套工艺装置的稳定性等要求具体选择复合微生物菌剂的配方。

[0018] 复合微生物菌剂的用量为所处理废水体积的0.01%~1%,优选0.05%~0.5%。具体可以根据水质及处理出水的指标要求进行调整。

[0019] 本发明反渗透浓水生化处理方法可以适应一级或多级反渗透浓水的生化处理,进水盐含量可以达到100000 mg/L,COD可以达1500 mg/L,硝酸盐可以达到1000 mg/L,最好以是上述数值为上限控制条件。

[0020] 副球菌FSTB-2菌落颜色为米黄色,菌株个体为球状,革兰氏染色为阴性,氧化酶阳

性,接触酶阴性,可分解利用多种碳源,具有硝酸盐还原活性。北见微杆菌FSTB-4菌落颜色为较浅的灰棕色,菌株个体为杆状,革兰氏阳性,氧化酶阴性,接触酶阳性,可分解利用多种碳源,具有硝酸盐还原特性。施氏假单胞菌FSTB-5菌落颜色为浅姜黄色,菌株个体为杆状,革兰氏阴性,氧化酶阴性,接触酶阳性,具有硝酸盐还原性能,可分解利用多种碳源。所述副球菌FSTB-2、北见微杆菌FSTB-4和施氏假单胞菌FSTB-5均能够单独应用于盐含量1.0wt%-5.0wt%的含盐废水中COD的高效脱除。

[0021] 复合微生物菌剂所涉及的副球菌FSTB-2、北见微杆菌FSTB-4和施氏假单胞菌FSTB-5的菌体活化和种子液培养所使用的FSTB液体培养基配方为:FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 25mg/L, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 286mg/L, KCl 929mg/L, CaCl<sub>2</sub> 2769mg/L, NaCl 21008mg/L, 牛肉膏5g/L, 蛋白胨10g/L, pH值为6.0-8.0。脱氮副球菌DN-3菌体活化和种子液培养所用的培养基配方为:KNO<sub>3</sub> 1g/L, 丁二酸钠 8g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1g/L, FeCl<sub>2</sub> 0.5g/L。甲基杆菌SDN-3菌体活化和种子液培养所用的培养基配方为:硫酸铵0.5g/L, 甲醇0.75mL/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>1g/L, FeCl<sub>2</sub>0.5g/L。固体培养基是在上述液体培养基中加入2%琼脂。

[0022] 本发明方法中,反渗透处理优选中压反渗透和高压反渗透组合的两级抗膜污染组合膜工艺,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生化处理。回用指重新用于工业装置或其它用途所需。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。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] 本发明方法中,生化处理出水首先进行软化、混凝沉淀、粗滤和超滤的预处理之后,再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。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。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。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。

[0024] 本发明方法中,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。

[0025] 本发明含盐废水资源化处理方法,依次包括预处理、浓缩处理、结晶,其中浓缩处理采用本发明上述含盐废水的浓缩方法。

[0026] 本发明一种具体含盐废水资源化处理方法,包括步骤:

[0027] (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;

[0028] (2) 浓缩处理。采用本发明的浓缩处理方法。

[0029] (3) 浓缩处理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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 进一步的,在所述步骤(3)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。

[0035] 进一步的,在所述步骤(3)中,一次蒸发结晶时,蒸发浓缩的温度为50~150 °C,结晶温度为50~100 °C;二次蒸发结晶时,蒸发浓缩的温度为50~150 °C,结晶温度为30~50 °C;冷冻结晶的温度为0~-8 °C。

[0036] 进一步的,在所述步骤(3)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。

[0037] 进一步的,在所述步骤(3)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。

[0038] 本发明含盐废水浓缩处理方法具有如下效果:

[0039] 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。

[0040] 2.生化单元通过耐盐脱COD脱氮微生物菌剂的投加使用,可以去除污水中的硝酸根,去除了后续杂盐中的硝酸钠成分,降低了杂盐的处理难度。同时生化单元还可以去除部分有机污染物,降低后续沉淀、臭氧催化氧化单元的处理成本。

[0041] 3.预处理单元操作成本低。通过浓缩方法中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。

[0042] 4. 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

[0043] 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

[0044] 以下结合图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。

[0045] 本发明(3)的耐盐脱COD脱氮微生物菌剂的制备方法,包括以下内容:

[0046] (1)将副球菌FSTB-2、北见微杆菌FSTB-4和施氏假单胞菌FSTB-5分别接种于FSTB固体培养基上进行活化;将脱氮副球菌DN-3和甲基杆菌SDN-3分别接种于对应固体培养基上进行活化;

[0047] (2)用接菌环取平板上的副球菌FSTB-2、北见微杆菌FSTB-4和施氏假单胞菌FSTB-5菌落分别接种于相应的FSTB液体培养液中,用接菌环取平板上的脱氮副球菌DN-3和甲基杆菌SDN-3菌落分别接种于相应的液体培养液中,在温度20-40℃、150-240rpm条件下培养24-72小时至对数生长期,获得液体菌剂种子液;

[0048] (3)将上述种子液放大培养后收集菌体,并将副球菌FSTB-2、北见微杆菌FSTB-4、施氏假单胞菌FSTB-5、脱氮副球菌DN-3和甲基杆菌SDN-3按照表1所述的比例进行配制,具体如表1所示。

[0049] 表1 耐盐脱COD脱氮微生物菌剂的组成及配比

菌剂	菌体组成	配比
A	FSTB-2:FSTB-5:SDN-3	3:1:1
B	FSTB-2:FSTB-4:FSTB-5:DN-3: SDN-3:	1:1:1:1:1

[0051] 实施例1

[0052] 某高含盐工业废水各污染物的平均浓度为:COD为75 mg/L、总硬度(以CaCO<sub>3</sub>计)为1000 mg/L、总碱度(以CaCO<sub>3</sub>计)为400 mg/L、二氧化硅为30 mg/L、TDS为5000 mg/L,其中,硝酸根离子浓度为70mg/L,氯离子浓度为700 mg/L、硫酸根离子浓度为1000 mg/L,pH值为7.8。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:

[0053] (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按1.8 g/L投加氢氧化钙,使得pH值维持在11.0-11.5之后,投加2.4 g/L碳酸钠,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,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,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。最终废水中的硬度为200 mg/L、COD浓度为70 mg/L,浊度小于1 NTU,硝酸根离子浓度为68mg/L。

[0054] (2)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25 $\mu$ m的微孔过滤器作为进水的保障措施。中压反渗透装置运行压力为1.5 MPa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,高压反渗透装置运行压力在3.5 MPa左右。中压反渗透和高压反渗透的淡水COD小于20 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。反渗透浓水TDS达到50000 mg/L,其中含有的COD浓度平均为520 mg/L,硝酸根离子浓度平均为650mg/L。

[0055] (3)反渗透单元的浓水进入曝气生物滤池中进行COD和硝酸根的去。曝气生物滤池中事先按照污泥浓度4000mg/L接种活性污泥进行启动。操作条件为:温度为27 $^{\circ}$ C,pH为7.5,溶解氧浓度为1.0mg/L。在曝气生物滤池内按照每小时所处理废水体积的0.1%投加耐盐脱COD脱氮菌剂A。经过曝气生物滤池处理后的出水COD浓度小于180 mg/L,硝酸根离子浓度小于70mg/L。

[0056] (4)曝气生物滤池出水进入高密澄清池,根据其水质在高密澄清池的反应区投加0.50 g/L氢氧化钠,使得pH值维持在11.55,投加2.0 g/L碳酸钠,再投加80 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。

[0057] (6)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,浊度小于1 NTU。

[0058] (7)废水进入电渗析装置进一步浓缩,其运行电压为40 V,为了保证电渗析长周期稳定运行,将产水(淡水)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220000 mg/L。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。

[0059] (8)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400 mg/L左右,进入到蒸发结晶单元。

[0060] (9)在一次蒸发结晶装置中,在100 $^{\circ}$ C的蒸发温度、60-80 $^{\circ}$ C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 $^{\circ}$ C左右的结晶温度下进一步得到,纯度为93%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 $^{\circ}$ C的蒸发温度、30-50 $^{\circ}$ C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。

[0061] 实施例2

[0062] 某高含盐工业废水各污染物的平均浓度为:COD为78 mg/L、总硬度(以CaCO<sub>3</sub>计)为1200 mg/L、总碱度(以CaCO<sub>3</sub>计)为500 mg/L、二氧化硅为30 mg/L、TDS为5500 mg/L,其中,硝酸根离子浓度为80mg/L,氯离子浓度为700 mg/L、硫酸根离子浓度为1500 mg/L,pH值为7.8。

[0063] 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:

[0064] (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按2.0 g/L投加氢氧化钠,使得pH值维持在11.0-11.5之后,投加2.5 g/L碳酸钠,再投加100 mg/L的PFS混凝,10 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7.5左右,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,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。最终废水中的硬度为220 mg/L、COD浓度为70 mg/L,浊度小于1 NTU,硝酸根离子浓度为75mg/L。

[0065] (2) 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25 $\mu$ m的微孔过滤器作为进水的保障措施。中压反渗透装置采用抗污染的中压反渗透膜,运行压力为3 MPa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抗污染的高压反渗透膜,运行压力在5 MPa左右。中压反渗透和高压反渗透的淡水COD小于20 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。反渗透浓水TDS达到55000 mg/L,其中含有的COD浓度平均为550 mg/L,硝酸根离子浓度平均为720mg/L。

[0066] (3) 反渗透单元的浓水进入曝气生物滤池中进行COD和硝酸根的去除。曝气生物滤池中事先按照污泥浓度3000mg/L接种活性污泥进行启动。操作条件为:温度为30 $^{\circ}$ C,pH为8.0,溶解氧浓度为1.0mg/L。在曝气生物滤池内按照每小时所处理废水体积的0.1%投加耐盐脱COD脱氮菌剂B。经过曝气生物滤池处理后的出水COD浓度小于180 mg/L,硝酸根离子浓度小于70mg/L。

[0067] (4) 曝气生物滤池出水进入高密澄清池,根据其水质在高密澄清池的反应区投加0.70 g/L氢氧化钠,使得pH值维持在11.5之后,投加2.5 g/L碳酸钠,再投加150 mg/L的PFS混凝,10mg/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7.5左右。

[0068] (6) 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,浊度小于1 NTU。

[0069] (7) 废水进入电渗析装置进一步浓缩,其运行电压为40 V,为了保证电渗析长周期稳定运行,将产水(淡水)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。

[0070] (8) 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400 mg/L左

右,进入到蒸发结晶单元。

[0071] (9)在一次蒸发结晶装置中,在120 °C的蒸发温度、60-80 °C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 °C左右的结晶温度下进一步得到,纯度为94%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 °C的蒸发温度、30-50 °C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。

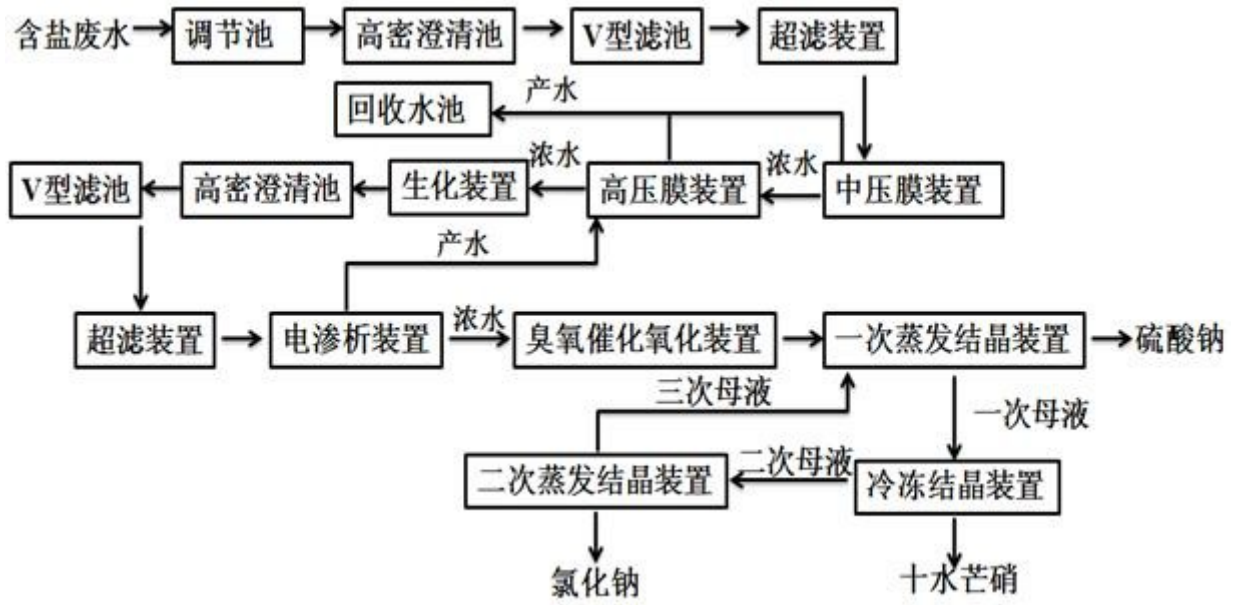


图1