



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 107304090 A

(43) 申请公布日 2017. 10. 31

(21) 申请号 201610249789. 3

(22) 申请日 2016. 04. 21

(71) 申请人 广州市心德实业有限公司

地址 510000 广东省广州市海珠区国际生物岛螺旋四路 1 号研发区第五层 501、502、503 单元

申请人 区瑞锶 姜广义

(72) 发明人 区瑞锶 姜广义

(51) Int. Cl.

C02F 9/10(2006. 01)

C01D 3/04(2006. 01)

C01D 5/00(2006. 01)

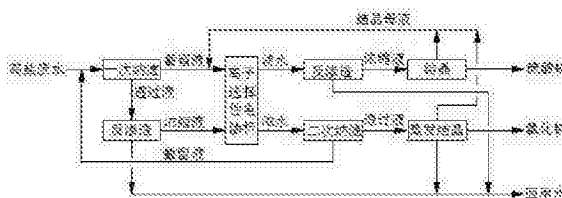
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,含有氯化钠与硫酸钠的高盐废水进入一次纳滤装置;一次纳滤的截留液进入单价离子选择性电渗析器的淡室,一次纳滤的透过液经第一反渗透装置浓缩后进入单价离子选择性电渗析器的浓室;单价离子选择性电渗析器的出口淡水进入第二反渗透装置,第二反渗透的浓缩液经硫酸钠结晶系统得到硫酸钠产品;单价离子选择性电渗析器的出口浓水进入二次纳滤装置,二次纳滤的截留液返回一次纳滤装置处理,二次纳滤的透过液经氯化钠蒸发结晶系统得到氯化钠产品;结晶母液返回单价离子选择性电渗析器的淡室入口。本发明可以得到 I 类工业无水硫酸钠以及一级精制工业盐,实现废水的资源化利用。



1. 一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,其特征在于:含有氯化钠与硫酸钠的高盐废水进入一次纳滤装置;一次纳滤的截留液进入单价离子选择性电渗析器的淡室,一次纳滤的透过液经第一反渗透装置浓缩后进入单价离子选择性电渗析器的浓室;单价离子选择性电渗析器的出口淡水进入第二反渗透装置,第二反渗透的浓缩液经硫酸钠结晶系统得到硫酸钠产品;单价离子选择性电渗析器的出口浓水进入二次纳滤装置,二次纳滤的截留液返回一次纳滤装置处理,二次纳滤的透过液经氯化钠蒸发结晶系统得到氯化钠产品;硫酸钠与氯化钠的结晶母液返回单价离子选择性电渗析器的淡室入口。

2. 如权利要求1所述的一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,其特征在于:进入一次纳滤装置前的高盐废水的含盐量为1.0%~5.0%,COD小于50mg/L,硬度小于20mg/L。

3. 如权利要求1所述的一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,其特征在于:所述一次纳滤装置对硫酸钠的脱盐率大于95%,对氯化钠的脱盐率小于60%。

4. 如权利要求1所述的一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,其特征在于:所述单价离子选择性电渗析器采用单价选择性阴离子交换膜作为阴膜,可以选择性通过单价阴离子。

5. 如权利要求1所述的一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,其特征在于:所述单价离子选择性电渗析器的出口淡水的氯离子浓度为0~1000mg/L。

6. 如权利要求1所述的一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,其特征在于:所述二次纳滤装置的透过液中氯化钠与硫酸钠的质量浓度之比大于10。

7. 如权利要求1所述的一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,其特征在于:所述第一反渗透装置或第二反渗透装置为苦咸水淡化反渗透装置、海水淡化反渗透装置、碟管式反渗透装置中的一种或多种的组合。

8. 如权利要求1所述的一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,其特征在于:所述第二反渗透的浓缩液的含盐量为5%~10%。

9. 如权利要求1所述的一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,其特征在于:所述二次纳滤的透过液的含盐量为5%~15%。

10. 如权利要求1所述的一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,其特征在于:所述第一反渗透装置的透过液、第二反渗透装置的透过液以及蒸发结晶系统的冷凝水回用。

一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于工业废水处理领域,具体涉及一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法。

背景技术

[0002] 在煤化工、冶金、印染、制药行业的一些企业,会产生大量含氯化钠与硫酸钠的高盐废水。目前,虽然很多企业积极配备蒸发结晶装置处理这类高盐废水,但基本上都是直接蒸发结晶得到杂盐,不但不能实现资源化利用,反而会被视为固体废弃物,甚至是危险废弃物,需要进一步的处置。

[0003] 在节能减排、环境保护的时代背景下,高盐废水的零排放及资源化处理是高盐废水治理的必然趋势。ZL200610114043.8提出了一种从 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ 体系中生产硫酸钠和氯化钠的循环蒸发结晶的盐硝联产工艺,但该工艺存在循环量大、能耗高、控制难,特别是对工业废水处理稳定性不高等问题。ZL201110461060.X公布了一种基于纳滤膜的组合工艺处理含硫酸钠与氯化钠的污水,但其原水需要加水稀释,且对于氯化钠含量高于硫酸钠含量,或者两种盐含量相当的高盐废水,使用其公布的方法得到的氯化钠与硫酸钠产品的纯度及收率会受到一定的限制。

发明内容

[0004] 鉴于现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种节能、稳定的含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,通过该方法可实现高盐废水零排放,并且可以得到高纯度、高收率的氯化钠产品及硫酸钠产品。

[0005] 为实现上述目的,本发明所采用的技术方案如下。

[0006] 一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,含有氯化钠与硫酸钠的高盐废水进入一次纳滤装置;一次纳滤的截留液进入单价离子选择性电渗析器的淡室,一次纳滤的透过液经第一反渗透装置浓缩后进入单价离子选择性电渗析器的浓室;单价离子选择性电渗析器的出口淡水进入第二反渗透装置,第二反渗透的浓缩液经硫酸钠结晶系统得到硫酸钠产品;单价离子选择性电渗析器的出口浓水进入二次纳滤装置,二次纳滤的截留液返回一次纳滤装置处理,二次纳滤的透过液经氯化钠蒸发结晶系统得到氯化钠产品;硫酸钠与氯化钠的结晶母液返回单价离子选择性电渗析器的淡室入口。

[0007] 进一步地,进入一次纳滤装置前的高盐废水的含盐量为1.0%~5.0%,COD小于50mg/L,硬度小于20mg/L。

[0008] 进一步地,所述一次纳滤装置对硫酸钠的脱盐率大于95%,对氯化钠的脱盐率小于60%。

[0009] 进一步地,所述单价离子选择性电渗析器采用单价选择性阴离子交换膜作为阴膜,可以选择性通过单价阴离子。

[0010] 进一步地,所述单价离子选择性电渗析器的出口淡水的氯离子浓度为0~1000mg/

L。

[0011] 进一步地,所述二次纳滤装置的透过液中氯化钠与硫酸钠的质量浓度之比大于10。

[0012] 进一步地,所述第一反渗透装置或第二反渗透装置为苦咸水淡化反渗透装置、海水淡化反渗透装置、碟管式反渗透装置中的一种或多种的组合。

[0013] 进一步地,所述第二反渗透的浓缩液的含盐量为5%~10%。

[0014] 进一步地,所述硫酸钠结晶系统为蒸发结晶系统或冷冻结晶系统。

[0015] 进一步地,所述二次纳滤的透过液的含盐量为5%~15%。

[0016] 进一步地,所述氯化钠蒸发结晶系统为单效蒸发结晶系统、多效蒸发结晶系统、MVR蒸发结晶系统或TVR蒸发结晶系统。

[0017] 进一步地,所述第一反渗透装置的透过液、第二反渗透装置的透过液以及蒸发结晶系统的冷凝水回用。

[0018] 由于采用了上述技术方案,本发明的有益效果如下。

[0019] 含氯化钠与硫酸钠的高盐废水进入一次纳滤装置,受纳滤膜脱盐率的限制,一次纳滤的截留液仍有一定含量的氯化钠,一次纳滤的透过液仍有一定含量的硫酸钠。本发明通过单价离子选择性电渗析器,可使进入淡室的一次纳滤的截留液中的氯化钠迁移到浓室一侧(而硫酸钠保留在淡室一侧),既可以提高氯化钠产品的收率,同时也可以提高硫酸钠产品的纯度;通过二次纳滤,可进一步截留一次纳滤的透过液中的硫酸钠,从而在提高氯化钠产品纯度的同时提高硫酸钠产品的收率。本发明对不同盐硝比的高盐废水均有很好的适应性和稳定性。通过本发明可以得到I类工业无水硫酸钠以及一级精制工业盐,实现废水的资源化利用。

[0020] 本发明通过第一反渗透、第二反渗透以及单价离子选择性电渗析的浓缩,可大大降低硫酸钠结晶系统与氯化钠蒸发结晶系统的规模,与循环蒸发结晶的盐硝联产工艺相比,投资省、能耗低,运行更可靠。

附图说明

[0021] 图1为根据本发明的一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法的示意图。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明。

[0023] 如图1所示,一种含氯化钠与硫酸钠的高盐废水资源化处理方法,具体包括以下步骤。

[0024] 1. 含盐量为1.0%~5.0%,COD小于50mg/L,硬度小于20mg/L的高盐废水进入一次纳滤装置,得到一次纳滤的截留液和透过液;所述一次纳滤装置对硫酸钠的脱盐率大于95%,对氯化钠的脱盐率小于60%。

[0025] 2. 一次纳滤的截留液进入单价离子选择性电渗析器的淡室,一次纳滤的透过液经第一反渗透装置浓缩后进入单价离子选择性电渗析器的浓室;所述第一反渗透装置为苦咸水淡化反渗透装置、海水淡化反渗透装置、碟管式反渗透装置中的一种或多种的组合;所

述第一反渗透装置的透过液作为回用水；所述单价离子选择性电渗析器采用单价选择性阴离子交换膜作为阴膜，可以选择性通过单价阴离子。在外加直流电场作用下电渗析器发生反离子迁移，淡室里的氯离子和硫酸根同时向阳极迁移时，由于单价选择性阴离子交换膜对硫酸根有更高的排斥作用使得硫酸根无法通过阴膜，而单价选择性阴离子交换膜对氯离子的排斥力相对较小，所以氯离子能够迁移通过阴膜表面，使得出口淡水的氯离子浓度降低到0~1000mg/L，而出口淡水的硫酸根浓度基本保持不变。

[0026] 3. 单价离子选择性电渗析器的出口淡水进入第二反渗透装置；所述第二反渗透装置为苦咸水淡化反渗透装置、海水淡化反渗透装置中的一种或其组合；所述第二反渗透装置的透过液作为回用水。通过第二反渗透装置的浓缩，第二反渗透的浓缩液的含盐量达到5%~10%。

[0027] 4. 单价离子选择性电渗析器的出口浓水进入二次纳滤装置；通过二次纳滤作用，进一步截留单价离子选择性电渗析器的出口浓水中的硫酸钠，使二次纳滤的透过液中氯化钠与硫酸钠的质量浓度之比大于10；同时由于上述第一反渗透装置以及单价离子选择性电渗析器的浓缩，二次纳滤的透过液的含盐量达到5%~15%；二次纳滤的截留液返回一次纳滤装置处理。

[0028] 5. 第二反渗透的浓缩液经硫酸钠结晶系统得到硫酸钠产品；二次纳滤的透过液经氯化钠蒸发结晶系统得到氯化钠产品，蒸发结晶的冷凝水作为回用水；硫酸钠结晶系统及氯化钠蒸发结晶系统的结晶母液返回单价离子选择性电渗析器的淡室进一步处理，从而提高硫酸钠产品与氯化钠产品的纯度和收率。所述硫酸钠结晶系统为蒸发结晶系统或冷冻结晶系统；所述蒸发结晶系统为单效蒸发结晶系统、多效蒸发结晶系统、MVR蒸发结晶系统或TVR蒸发结晶系统，包括蒸发器与结晶器；所述蒸发器为降膜蒸发器、升膜蒸发器、强制循环蒸发器中的一种或多种的组合；所述结晶器为Oslo结晶器、DTB结晶器、DP结晶器或上述型式的变种，结晶器设有淘析柱；硫酸钠产品与氯化钠产品经洗涤和干燥处理，分别达到I类工业无水硫酸钠与一级精制工业盐的质量标准。

[0029] 下面以某工厂的高盐废水为例进一步描述本发明的处理方法，本发明的保护范围不局限于下述的具体实施例。

[0030] 某工厂产水的高盐废水主要含有 Na_2SO_4 与 NaCl ，其中 NaCl 浓度为3100mg/L， Na_2SO_4 浓度为4600mg/L，COD为92mg/L，硬度为120mg/L。高盐废水在进入一次纳滤装置前，首先通过臭氧氧化装置、软化装置进行预处理以及通过抗污染型苦咸水淡化反渗透装置进行预浓缩，使含盐量达到2.1%，COD降低到12mg/L，硬度降低到6mg/L。高盐废水通过一次纳滤装置得到富含 Na_2SO_4 的截留液以及富含 NaCl 的透过液，其中截留液的 Na_2SO_4 浓度为28000mg/L， NaCl 浓度为4700mg/L；透过液的 Na_2SO_4 浓度为980mg/L， NaCl 浓度为8800mg/L。一次纳滤的截留液进入单价离子选择性电渗析器的淡室，一次纳滤的透过液经海水淡化反渗透装置以及碟管式反渗透装置浓缩10倍后进入单价离子选择性电渗析器的浓室。经单价离子选择性电渗析器氯离子迁移作用，出口淡水的 NaCl 浓度降低到520mg/L。出口淡水进入海水淡化反渗透装置进行浓缩，浓缩液含盐量达到8.5%，随后送至硫酸钠冷冻结晶系统，经结晶、离心分离、洗涤、转晶和干燥处理后得到硫酸钠质量分数大于99%、氯化物质量分数小于0.1%的I类工业无水硫酸钠。单价离子选择性电渗析器的出口浓水的 NaCl 浓度为115000mg/L， Na_2SO_4 浓度为16500mg/L，经二次纳滤进一步截留 Na_2SO_4 后透过液经换热进入MVR降膜蒸发器进行预

浓缩,当降膜蒸发器中NaCl质量浓度达到20%时送至MVR强制循环蒸发结晶系统,经进一步蒸发浓缩、结晶以及离心分离、洗涤和干燥处理后得到氯化钠质量分数大于99%、硫酸根离子质量分数 $<0.3\%$ 的一级精制工业盐。

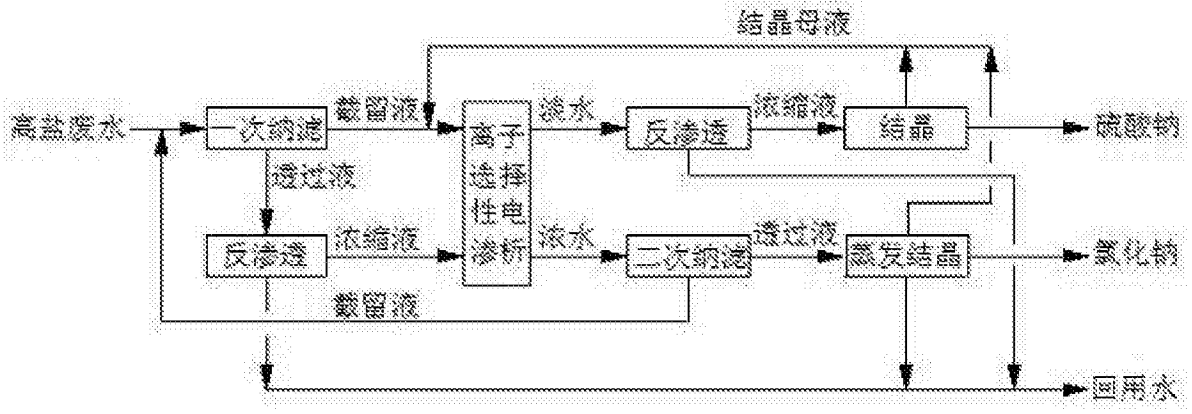


图1