

ICS XXXXXX
CCS X XXX

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX-XXXX

煤化工高盐废水零排放与资源化 技术规范

Technical specifications for the zero discharge and resource
utilization of high salinity wastewater from coal chemical industry

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

目 次

| | |
|--------------------------------------|-----|
| 前言 | III |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 术语和定义 | 1 |
| 4 总体要求 | 2 |
| 5 处理工艺与技术 | 3 |
| 5.1 预处理单元 | 3 |
| 5.2 膜分离与浓缩单元 | 8 |
| 5.3 结晶与分盐单元 | 12 |
| 6 二次污染控制 | 15 |
| 6.1 废水 | 15 |
| 6.2 废气 | 15 |
| 6.3 废渣 | 15 |
| 附录 A（资料性）推荐的处理工艺 | 16 |
| 图 1 重力澄清除硬工艺流程图 | 4 |
| 图 2 管式膜技术工艺流程图 | 4 |
| 图 3 结晶循环造粒流化床和高速固液分离流化床技术工艺流程图 | 4 |
| 图 4 树脂软化工艺流程 | 5 |
| 图 5 介质过滤技术工艺流程图 | 5 |
| 图 6 臭氧催化氧化工艺流程图 | 6 |
| 图 7 电催化氧化工艺流程图 | 7 |
| 图 8 Fenton 氧化工艺流程图 | 7 |
| 图 9 超滤工艺流程图 | 8 |
| 图 10 纳滤工艺流程图 | 9 |
| 图 11 反渗透工艺流程图 | 9 |
| 图 12 高效反渗透（HERO）工艺流程图 | 10 |
| 图 13 碟管式反渗透工艺流程图 | 10 |

| | | |
|-------|---|----|
| 图 14 | 高盐反渗透流程图 | 11 |
| 图 15 | 多效蒸发流程图 | 12 |
| 图 16 | 机械式蒸汽再压缩 (MVR) 流程图 | 13 |
| 图 17 | 膜蒸馏 (MD) 流程图 | 14 |
| 图 18 | 冻结结晶流程图 | 15 |
| 图 A.1 | 煤化工高盐废水零排放及资源化利用热法结晶技术推荐流程图 | 16 |
| 图 A.2 | 煤化工高盐废水零排放与资源化利用热法与冷冻法结晶耦合技术推荐流程图 | 16 |
| 图 A.3 | 煤化工高盐废水零排放与资源化利用膜法分盐与冷热法结晶耦合技术推荐流程图 | 17 |
| 表 1 | 药剂软化技术及使用范围一览表 | 3 |

前 言

本文件按照 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：上海兖矿能源科技研发有限公司、新疆广汇新能源有限公司、鲁信天地人环境科技（安徽）集团有限公司、伊吾疆纳新材料有限公司、新疆中泰新材料股份有限公司、宝武水务科技有限公司、蓝星工程有限公司、内蒙古伊泰煤炭股份有限公司、中国五环工程有限公司、阳煤集团太原化工新材料有限公司、成都硕特科技股份有限公司、南京南环水务科技有限公司、中蓝连海设计研究院有限公司、江苏鑫林环保设备有限公司、湖北三峰环保科技有限公司。

本文件主要起草人：孙启文、颜芳、张宗森、薛小春、马立发、岳建平、齐奇、阙勇、董良、张教、杨晋生、吴建民、范东刚、杨德富、孙燕、童敏、周超、吕天逸、郭嘉、马海波、刘万洲、徐延鹏、连帆、高源、施武斌、杨帆、倪金元、黄兴俊、樊兆世、施明清、王开春、徐军、谭长飞、常定明、王晓克、楚振峰、安毅飞、李新龙、李文良、马小龙、岳新瑞、陈雷雷、李泰山、李志远。

煤化工高盐废水零排放与资源化技术规范

1 范围

本文件规定了煤化工高盐废水零排放与资源化处理的总体要求、处理工艺与技术、二次污染控制等。

本文件适用于煤化工废水生化处理后浓盐水的零排放与资源化利用处理,同时适用于工业脱盐水站再生水、循环冷却水系统的排污水以及锅炉排污水等高含盐废水的零排放与资源化利用处理。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期的对应版本适用本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 1576 工业锅炉水质

GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则

GB 8978 污水综合排放标准

GB 16171 炼焦化学工业污染物排放标准

GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准

GB/T 21534 工业用水节水术语

GB 31571 石油化学工业污染物排放标准

GB/T 39308-2020 难降解有机污水深度处理技术规范

GB/T 42866 煤化工废水处理与回用技术导则

GB 50014 室外排水设计规范

GB/T 50050-2017 工业循环冷却水设计规范

GB/T 50109 工业用水软化除盐设计规范

GB 50684 化学工业污水处理与回用设计规范

HJ 579 膜分离法污水处理工程技术规范

HJ 1091 固体废物再生利用污染防治技术导则

HJ 1095 芬顿氧化法废水处理工程技术规范

HJ 2016 环境工程 名词术语

HJ 2042 危险废物处理工程技术导则

T/CCT 001 煤化工 副产工业硫酸钠

T/CCT 002 煤化工 副产工业氯化钠

T/ACEF 115 高盐有机废水处理应用技术指南

TCISA 226 钢铁企业综合废水浓盐水零排放处理技术规范

TCECS 1347 污水臭氧催化氧化深度处理技术规程

3 术语和定义

GB/T21534 和 HJ2016 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

煤化工高盐废水 high salinity wastewater of technical specifications

高盐废水指无机盐含量(以总溶解固定物 TDS 计) $\geq 1\%$ (w/w) 的废水,煤化工企业的高盐废水,

T/CIECCPA XXX-XXX

主要来自于工业脱盐水及生化处理后中水回用水系统排放的浓盐水、循环冷却水系统的排污水以及锅炉排污水等，污水中的盐分以 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等为主，污水中的污染物以 COD、BOD₅、悬浮物、氨氮、总氮、石油类、氟化物等为主。

[来源：T/ACEF 115-2023 高盐有机废水处理工程技术指南，《煤化工废水处理及废水资源化利用技术与工程案例》，有修改]

3.2

废水零排放 the wastewater zero discharge

煤化工企业或主体单元的生产用水系统达到无高盐废水外排，浓盐水经过处理，水全部回用，盐分大部分分质结晶出副产品利用，小部分杂盐由企业内部处理或外委处置。

[来源：GB/T21534-2008 工业用水节水术语，6.21有修改]

3.3

废水资源化利用 the resource utilization of wastewater

废水资源化利用是指煤化工高盐废水经过预处理、分离、浓缩、结晶等处理后，回收淡水达到相应再生利用水质标准后用于工业生产，副产氯化钠、硫酸钠或加工处理后作为工业原料、助剂进行综合利用的过程。

[来源：GB/T21534-2008 工业用水节水术语，7.9，T/CISA 226-2022 钢铁企业综合废水浓盐水零排放处理技术规范；化工行业废盐环境管理指南，3.4条]

4 总体要求

4.1 煤化工高盐废水零排放和资源化处理应符合国家产业政策、行业污染防治技术政策以及其他有关规定。

4.2 工艺设计前，应对水质、水量及变化规律进行全面的调查，并进行必要的分析检测，根据煤化工高盐废水的特征，进行分质、分类收集。

4.3 应设置高盐废水收集池、调节池；收集池与调节池的容积应根据废水水量、水质及变化规律进行确定；缺乏数据时，可按照 1~3 天水量考虑；并应考虑事故水池或事故应急设施。

4.4 煤化工高盐废水零排放和资源化技术的选择应遵循技术先进可行、成熟可靠、高效节能、二次污染少、系统运行稳定等原则。

4.5 煤化工高盐废水零排放和资源化处理可按照预处理单元、膜处理与浓缩单元、结晶与分盐单元设置。

4.6 煤化工高盐废水零排放和资源化技术应最大化生产产品水回用于生产系统，根据产品水质情况可分别回用于循环冷却水补充水、锅炉补充水处理原水及生产用水。

4.7 结晶工艺应考虑分盐，提取纯化结晶盐硫酸钠和氯化钠用于工业原料，控制杂盐量的产生。

4.8 煤化工高盐废水零排放和资源化技术应根据高盐废水水质情况、资源化利用的产品要求等进行选择。可采用物化处理、高级氧化、介质过滤、吸附、离子交换、膜分离、蒸发结晶、分盐等多种工艺的耦合与集成，提高资源化利用的效率。煤化工高盐废水零排放与资源化利用推荐工艺流程见附件图 A.1-图 A.3。

4.9 煤化工高盐废水进行资源化利用时，其产品水和副产品应符合相应的标准要求：

- a) 产品水用于循环水的补充水时水质应符合 GB 50050 的规定；
- b) 产品水用于工业锅炉补充水原水时水质应符合 GB 1576 的规定；
- c) 副产工业硫酸钠应符合 T/CCT 001 的规定；
- d) 副产工业氯化钠应符合 T/CCT 002 的规定。

- 4.10 高盐废水零排放和资源化处理工艺系统应进行水平衡和盐平衡的计算。
- 4.11 高盐废水零排放和资源化处理系统各单元应优先选择化学药剂投加量低的工艺技术,投加的化学药剂应按有关规范进行设计、操作和控制,避免过量投加,增加后续废水盐浓缩、结晶及分盐系统的负荷。
- 4.12 新建煤化工企业,高盐废水零排放和资源化工程应与主体工程同时设计、同时施工、同时投入使用,如未同步实施,应预留相关处理区域。
- 4.13 煤化工高盐废水资源化利用设施和相关构筑物应按照 GB 50050 和 GB 50014 的相关规定,设计、建设和安装有关防腐蚀、防泄漏设施和泄漏监测装置,防止污染土壤和地下水。

5 处理工艺与技术

煤化工企业高盐废水零排放与资源化工艺分预处理、膜分离与浓缩、结晶与分盐三个单元。

5.1 预处理单元

煤化工高盐废水设置预处理单元的主要目的是除硬、除硅、除机械杂质和脱除大部分有机污染物等,预处理技术包括化学软化、沉降、过滤、树脂软化、高级氧化等。

5.1.1 除硬、除硅工艺

5.1.1.1 一般要求

- 当高盐废水排放系统采用开方式收集方式时,应设置过滤系统脱除废水中的机械杂质;
- 高盐水应设置除硬系统,将废水的硬度脱除到 3mg/L 以下;
- 当高盐水中的硬度小于 100mg/L 时,可采用树脂软化工艺;
- 当高盐水中的硬度大于 100 mg/L,小于 500 mg/L 时,可采用化学软化工艺;
- 当高盐废水的硬度大于 500mg/L,小于 1000mg/L 时,应考虑采用二级软化工艺,即在化学软化后设置树脂软化;
- 当高盐废水中二氧化硅大于 100mg/L 时,应单独设置除硅系统,出水二氧化硅宜控制在 10mg/L~30mg/L。当来水中二氧化硅较低时,可与除硬设施协同一并处理。

5.1.1.2 化学软化

- 化学软化是在废水中通过投加一种或多种化学药剂,使之与水中的钙镁离子发生反应生产难溶化合物如 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,通过沉淀去除,以达到软化的目的;
- 化学软化系统一般设置为:高盐废水—反应箱(投加药剂)—澄清池(沉淀池、高密池等);
- 应对高盐废水中的硬度(包含暂时硬度、永久硬度、碳酸盐硬度及非碳酸盐硬度)和碱度进行检测,选择适宜的化学软化药剂,不同化学药剂软化方法的使用范围见表 1;

表 1 药剂软化技术及使用范围一览表

| 序号 | 化学药剂软化方法 | 适用范围 |
|----|-----------|---------------------------------------|
| 1 | 石灰软化法 | 废水中暂时硬度高,永久硬度低 |
| 2 | 石灰、纯碱软化法 | 适用于高硬度、低碱度的废水 |
| 3 | 苛性钠软化法 | 废水中碳酸盐和废碳酸盐的量比例合适,反应生成的碳酸钠可用于脱除非碳酸盐硬度 |
| 4 | 石灰、苛性钠软化法 | 废水中暂时硬度高,永久硬度低,且碳酸根离子较高 |
| 5 | 纯碱、苛性钠软化法 | 适合碳酸盐硬度比例较低的废水 |

- d) 根据高盐水中的钙离子、镁离子、二氧化硅等含量组分不同，在反应箱中投加不同的药剂。当需要投加多种药剂时，可以设置二联或三联反应箱分别投加。化学软化反应 pH 为 10~11，软化反应时间为 30min~60min；
- e) 当废水中的钙含量很少，而镁含量很高时，沉淀分离则需要考虑足够的沉降时间，选择石灰调节 pH 并去除镁离子，再投加碳酸钠去除多余的钙离子；
- f) 有除硅要求时，同时投加碳酸钠去除钙离子时，宜选择二级沉淀进行分离，使硅酸钙沉淀分离后，在上清液中再投加碳酸钠，避免硅酸钙会重新溶解，生成碳酸钙；
- g) 化学软化反应后应通过投加盐酸或硫酸调整出水 pH 为 8.0~8.5，通过投加混凝剂及助凝剂控制出水的浊度。石灰软化处理时，原水宜加热至 30℃~40℃，宜采用铁盐作为混凝剂；
- h) 混凝除硬设备可以采用重力澄清（机械加速澄清池、高密度澄清池等）、管式微滤膜、结晶循环造粒流化床和高速固液分离流化床技术；
- i) 几种除硬设备的工艺流程见图 1-3。

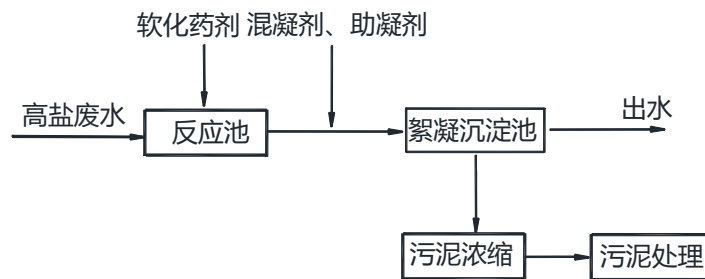


图 1 重力澄清除硬工艺流程图

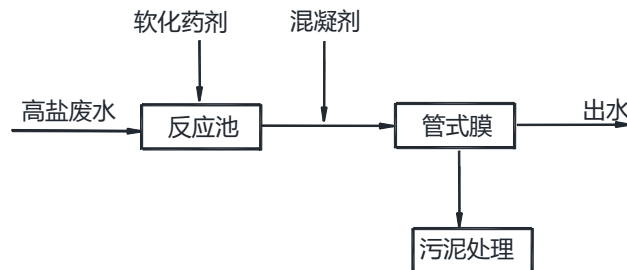


图 2 管式膜技术工艺流程图

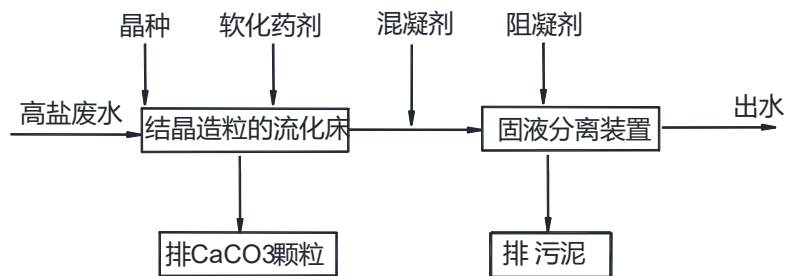


图 3 结晶循环造粒流化床和高速固液分离流化床技术工艺流程图

5.1.1.3 树脂软化

- a) 树脂软化是利用离子交换树脂对水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 亲和力大于对可交换离子或反离子的亲和力，进行离子迁移组合的过程。树脂软化工艺流程见图 4；

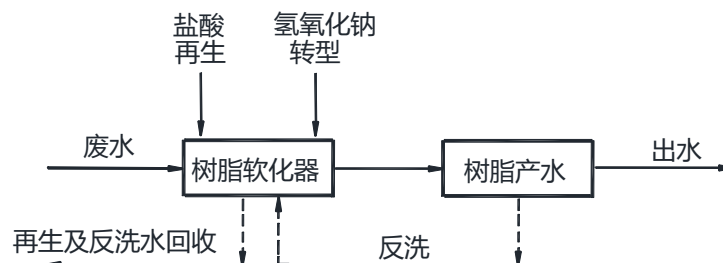


图 4 树脂软化工艺流程

- b) 软化树脂的选型应考虑废水中的含盐量（TDS）：当废水中的 $\text{TDS} < 20000\text{mg/L}$ 时，宜选用弱酸阳离子树脂；当 $\text{TDS} \geq 20000\text{mg/L}$ 时，宜选择螯合树脂；
- c) 软化树脂应采用抗污染的大孔型树脂，进水的浊度应控制 $\leq 5\text{NTU}$ ；
- d) 软化树脂的交换器运行周期不宜小于 24h，树脂饱和后需要再生，再生时应根据树脂类型选择不同的再生液，有条件时酸再生废水和碱再生废水应分开收集处理；
- e) 树脂软化器产水碱度应小于 50mg/L （以 CaCO_3 计），当产水碱度较高时，应设置除碳器脱除碱度；
- f) 废水中硅含量高时，应考虑单独设置硅床进行除硅。

5.1.2 过滤技术

过滤技术常采用的介质过滤、活性炭过滤、管式微滤等，过滤后出水浊度应 $\leq 3\text{NTU}$ 。

5.1.2.1 介质过滤

- a) 介质过滤是利用过滤介质（如石英砂、无烟煤等）对废水中进行强制过滤，以达到去除水中微小粒子和细菌的工艺；
- b) 介质过滤的滤料、料层厚度及过滤的速度应根据来水水质确定；
- c) 介质过滤的反洗根据压差进行确定，反洗的周期宜控制 12~24h；
- d) 介质过滤器的再生反冲洗水应进行回收；
- e) 介质过滤的工艺流程见图 5。

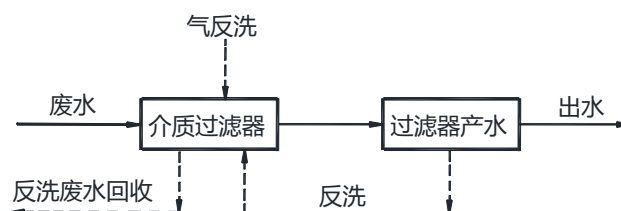


图 5 介质过滤技术工艺流程图

5.1.2.2 活性炭吸附过滤

- a) 活性炭过滤宜选择吸附性能好、中孔发达、机械强度高、化学性能稳定、再生性能好的滤料；
- b) 应根据来水水质及处理要求进行静态选碳及碳柱动态实验，确定用碳量、接触时间、水力负荷、与再生周期等参数；

- c) 活性炭过滤器停留时间应不低于 2h;
- d) 活性炭过滤器的再生周期宜以目标去除物接近超标时作为再生控制条件;
- e) 活性炭的再生应采用高温加热再生, 再生周期应符合 GB 50684 规定;
- f) 活性炭再生后产水含有少量的碳粉, 应考虑除碳粉。

5.1.2.3 管式微滤

- a) 管式微滤装置可联合“加药混凝沉降反应”去除废水的的硬度、二氧化硅、SS、细菌等污染物, 可一次性取沉淀池、砂滤、碳滤和超滤等。工艺流程见图 2;
- b) 软化常用的管式膜孔径一般为 0.01 μm ~1.2 μm ;
- c) 管式微滤一般采用错流过滤, 通过投加药剂、调整 pH 值, 出水浊度小于 1NTU, SDI 小于 2, 产水可直接作为反渗透的原水;
- d) 管式微滤膜采用气洗和水洗的反洗方式, 一般间隔 30~60 分钟反洗一次, 每次反洗时间 60~90 秒。每隔 10~20 天进行一次化学清洗。

5.1.3 高级氧化

5.1.3.1 高级氧化技术

- a) 高级氧化技术利用自由基引发链式反应破坏有机物分子结构, 达到氧化降解有机物的目的, 可分为臭氧催化氧化、电催化氧化、Fenton 氧化等技术;
- b) 使用高级氧化技术处理高盐废水时, 应根据废水性质和技术特点, 选择适宜的高级氧化技术, 并确定 pH 值、反应时间、温度、压力、催化剂等工艺参数。

5.1.3.2 臭氧催化氧化

- a) 臭氧在催化剂作用下, 形成具有强氧化作用的羟基自由基, 可以破坏水中有机物的结构, 从而降解水中的有机物;
- b) 臭氧催化氧化技术宜使用的工况: 废水含盐量 $\leq 15000\text{mg/L}$, COD_{Cr} 降解率为 40%~50%, 脱色效果好; 单独使用臭氧氧化对废水的含盐量不受限制, COD_{Cr} 降解率为 5%~10%;
- c) 臭氧氧化适用于含恶臭、酚、氰等污染物废水的处理, 具有脱色、除臭、消毒的作用;
- d) 应采用处理废水进行实验确定催化剂种类;
- e) 臭氧催化氧化工艺的进水 pH 应控制为 6~9, 进水 SS 应小于 10mg/L, 臭氧和 COD_{Cr} 当量比一般 1:1~3:1, 接触时间 30min~90 min;
- f) 具备条件时可采用水样通过小试及中试确定关键设计参数;
- g) 臭氧氧化的工艺流程, 见图 6。

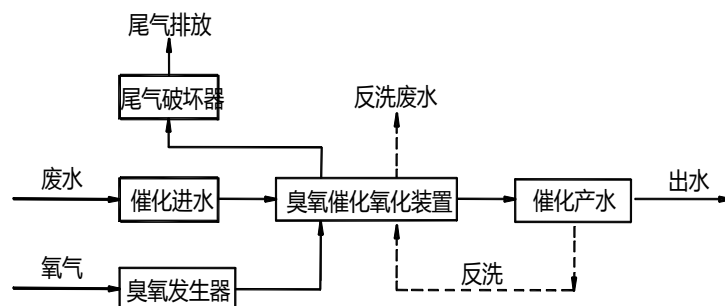


图 6 臭氧催化氧化工艺流程图

5.1.3.3 电催化氧化

- a) 电催化氧化技术是在外加电场作用下, 在特定电化学反应器内利用电解过程中的一系列物理、

化学和电化学反应，在阳极表面产生的强氧化性物质（以羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 为代表）与污水中的各种污染物进行充分接触与反应， COD_{Cr} 、氨氮等污染物被逐步氧化分解去除；

- 电催化氧化工艺技术宜使用工况：废水含盐量 $\leq 50000\text{mg/L}$ ， COD_{Cr} 降解率为 $50\%\sim 95\%$ ，去除氨氮、脱色效果较好；
- 一般通过设立循环水泵在电催化氧化系统建立内循环，以增加污染物停留时间，提高处理效果；
- 电催化氧化工艺的进水浊度应 $\leq 0.5\text{ NTU}$ ，进水电导率应 $\geq 5000\text{ us/cm}$ ，进水硬度应 $\leq 10\text{ mmol/L}$ ；
- 具备条件时可采用水样通过小试及中试确定关键设计参数；
- 臭氧氧化的工艺流程，见图7。

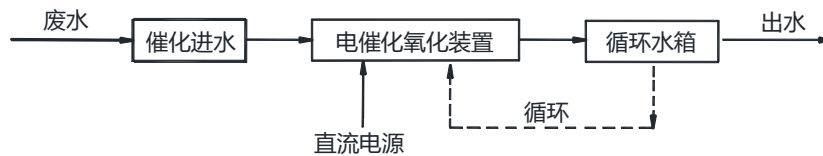


图7 电催化氧化工艺流程图

5.1.3.4 Fenton 氧化

- Fenton 氧化技术是在酸性条件下，通过亚铁离子和双氧水反应生成具有强氧化能力的羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ），将难降解的有机物氧化脱除；
- Fenton 氧化及其改良技术适用于中低浓度含盐有机废水，一般废水进水含盐量 $\leq 15000\text{mg/L}$ ， COD_{Cr} 降解率为 $40\%\sim 60\%$ ，可以用于大流量废水处理和难降解化合物的处理，也可用于废水生化前的预处理；
- 改良的 Fenton 氧化技术包括电解还原-Fenton 法和流化床-Fenton 法。其中，电解还原-Fenton 法适用于高浓度生物难分解废水，一般进水 COD_{Cr} 为 $1000\text{mg/L}\sim 5000\text{mg/L}$ 。流化床-Fenton 法适用于较低浓度生物难分解废水，一般进水 COD_{Cr} 为 $50\text{mg/L}\sim 1000\text{mg/L}$ ；
- 应采用废水进行实验确定 Fenton 氧化反应中的试剂用量和投加比例；
- 废水中含有硫离子、氰化物离子时，在酸性环境下易产生有毒有害气体，应在进入 Fenton 氧化前进行脱除。应通过实验，确定废水中 Cl^- 、 H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 、油类等对 Fenton 氧化反应的影响，根据水质情况采取适当的措施进行脱除，消除其对 Fenton 氧化反应的影响；
- Fenton 氧化工艺出水应根据后续处理要求调整 pH；
- 具备条件时可采用水样通过小试及中试确定关键设计参数；
- 采用 Fenton 氧化工程处理高盐废水时，执行 HJ 1095 规定；
- Fenton 氧化的工艺流程，见图8。

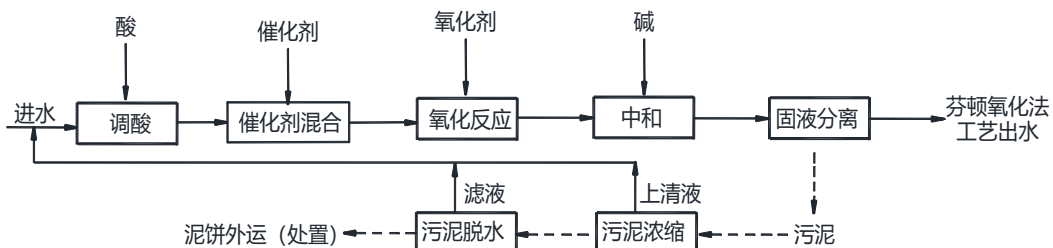


图8 Fenton 氧化工艺流程图

5.2 膜分离与浓缩单元

5.2.1 一般规定

- 5.2.1.1 高盐废水的膜处理技术包括：超滤、纳滤、反渗透（或类似反渗透）。
- 5.2.1.2 应依据高盐废水水量、水质和产水要求、回收率等，选择适宜的膜分离与浓缩处理工艺。
- 5.2.1.3 高盐废水膜处理及浓缩的膜通量一般不超过 $15\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。
- 5.2.1.4 可使用串联膜法工艺技术提高处理效果，实现废水的脱盐水回用和浓水的浓缩减量，一级膜浓缩后的高盐废水中 TDS 应控制在 $50000\text{mg}/\text{L} \sim 80000\text{mg}/\text{L}$ 为宜，二级膜浓缩后的高盐废水中 TDS 应控制在 $150000\text{mg}/\text{L} \sim 200000\text{mg}/\text{L}$ 为宜。
- 5.2.1.5 应对膜处理的反洗水及化学清洗水进行回收，可根据需要设置能量回收系统。
- 5.2.1.6 高盐废水浓缩采用膜分离与浓缩处理工程时按 HJ 579 执行。

5.2.2 超滤

- 5.2.2.1 超滤是一种膜分离技术，具有净化、分离、浓缩溶液的作用。超滤过滤过程是以膜两侧压差为驱动力，以机械筛分原理为基础的一种溶液分离过程，使用压力通常为 $0.01\text{MPa} \sim 0.3\text{MPa}$ ，过滤精度为 $0.002\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ 。
- 5.2.2.2 超滤能除去所有的悬浮物、胶体粒子及部分有机物，出水达到淤泥密度指数（SDI）小于等于 3，浊度小于等于 1NTU，常用作反渗透系统的预处理。
- 5.2.2.3 超滤膜有内压式膜和外压式膜两种，应根据进水水质特点进行选择。
- 5.2.2.4 超滤装置运行间隔一定时间，应进行气洗、水洗、化学加强反洗中的一种或者几种，当反洗后，膜压差仍升高 10% 或者产水率降低 10% 时，应进行在线化学加药清洗，清洗后系统重新投入使用。在线化学清洗效果较差时，应分析膜污堵原因，针对膜污堵原因，采用特种膜清洗剂进行化学清洗，以及增加相应的预处理措施。
- 5.2.2.5 采用超滤膜技术的工艺流程见图 9。

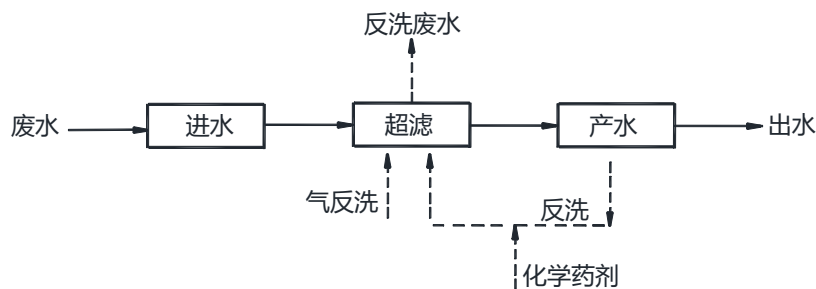


图 9 超滤工艺流程图

5.2.3 纳滤

5.2.3.1 纳滤是以压力差为推动力，可截留水中粒径为纳米级颗粒物的一种膜分离技术，使用压力通常为 0.35MPa~0.3MPa，过滤精度为 0.001 μm ~0.003 μm ，是介于超滤和反渗透之间的一种膜技术。

5.2.3.2 采用纳滤技术，去除多价离子、部分一价离子和分子量 200Daltons~1000Daltons 的有机物，高盐废水中的一、二价盐得到分离。

5.2.3.3 当纳滤装置膜运行压差升高 10%或者产水率降低 10%时，进行在线化学加药清洗，清洗后系统重新投入使用。在线化学清洗效果较差时，应分析膜污堵原因，针对膜污堵原因，采用特种膜清洗剂进行化学清洗，以及增加相应的预处理措施。

5.2.3.4 采用纳滤技术一次分离产水量或盐的浓缩率达不到要求时，可采用多段串联工艺，每段的有效横截面积递减。

5.2.3.5 纳滤工艺流程见图 10。

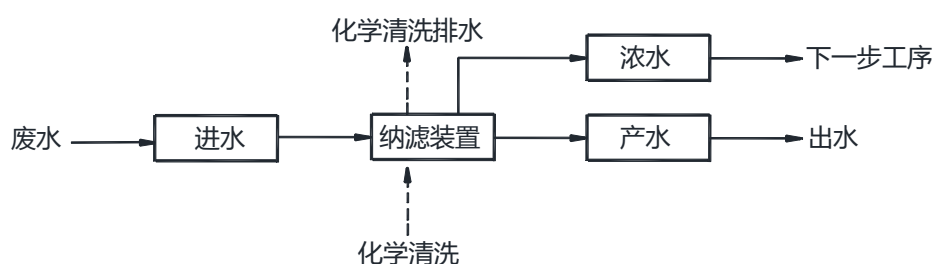


图 10 纳滤工艺流程图

5.2.4 反渗透

5.2.4.1 反渗透又称逆渗透，是一种以压力差为推动力，从溶液中分离出溶剂的膜分离操作。对膜一侧的料液施加压力，当压力超过它的渗透压时，溶剂会逆着自然渗透的方向作反向渗透。从而在膜的低压侧得到透过的溶剂，即渗透液；高压侧得到浓缩的溶液，即浓缩液。

5.2.4.2 反渗透膜能截留废水中各种溶解性盐、胶体物质和分子量大于 100Daltons 的有机物，过滤精度为 0.0004 μm ~0.00063 μm 。

5.2.4.3 当反渗透膜运行压差升高 10%或者产水率降低 10%时，应进行在线化学加药清洗，清洗后系统重新投入使用。在线化学清洗效果较差时，应分析膜污堵原因，针对膜污堵原因，采用特种膜清洗剂进行化学清洗，以及增加相应的预处理措施。

5.2.4.4 采用反渗透膜技术一次分离产水率或盐的浓缩率达不到要求时，可采用多段串联工艺，每段的有效横截面积递减。

5.2.4.5 反渗透工艺流程见图 11。

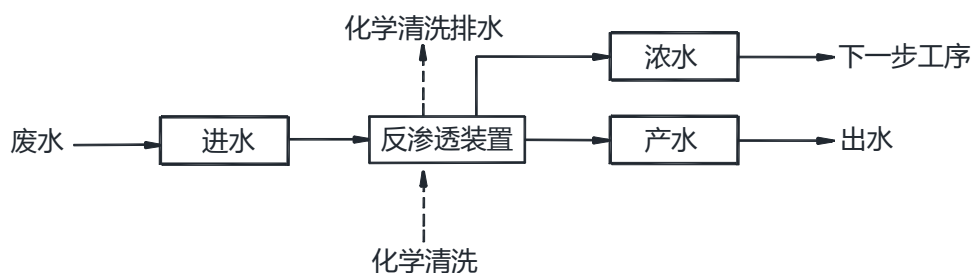


图 11 反渗透工艺流程图

5.2.5 高效反渗透 (HERO)

5.2.5.1 高效反渗透是在高 pH 值环境下运行，废水中的有机物、硅溶解性提高，微生物的活性降低，反渗透膜耐颗粒、胶体、有机物和细菌污染性增强，膜的产水率可达到 90%以上，废水盐的浓缩倍率显著提高。

5.2.5.2 高效反渗透工艺一般用于常规反渗透的浓水的进一步浓缩，尤其适合硅含量高的废水处理。

5.2.5.3 采用高效反渗透技术时，需对进水预处理，采用弱酸氢离子交换树脂，去除水中的碳酸盐硬度和碱度，并设置脱碳器脱除水中的二氧化碳。

5.2.5.4 预处理后的废水采用氢氧化钠将高效反渗透 (HERO) 进水的 pH 调整到 10.0 左右，但浓水侧 pH 值最高不宜超过 11.0。

5.2.5.5 高效反渗透工艺运行期间不需过多的投加化学药剂 (阻垢剂)，不需设置复杂的清洗工艺，但需每年进行一次化学清洗。

5.2.5.6 高效反渗透 (HERO) 工艺流程见图 12。

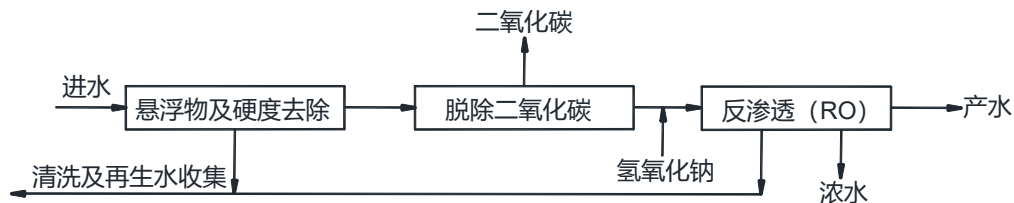


图 12 高效反渗透 (HERO) 工艺流程图

5.2.6 碟管式高压反渗透 (DTRO)

5.2.6.1 碟管式反渗透是反渗透的一种形式，是专门用来处理高浓度污水的膜组件，其核心技术是碟管式膜片膜柱。把反渗透膜片和水力导流盘叠放在一起，用中心拉杆和端板进行固定，然后置入耐压套管中，组成一个膜柱。

5.2.6.2 碟管式反渗透组件采用开放式流道设计，膜片与支撑导流盘间的空间高度为 2.5mm，可有效的防止物理堵塞。

5.2.6.3 可采用带凸点支撑的导流盘，最大程度的减少碟管式反渗透膜表面结构、污染及浓差极化现象的产生。

5.2.6.4 根据浓缩倍率的要求，碟管式反渗透组件可在高压下运行，操作压力可按照 7.5MPaG、9.0MPaG、12.0MPaG 三个等级选择。

5.2.6.5 碟管式反渗透膜运行压差升高 10%或者产水率降低 10%时，应进行在线化学加药清洗，清洗后系统重新投入使用。在线化学清洗效果较差时，应分析膜污堵原因，针对膜污堵原因，采用特种膜清洗剂进行化学清洗，以及增加相应的预处理措施。

5.2.6.6 碟管式反渗透工艺流程见图 13。

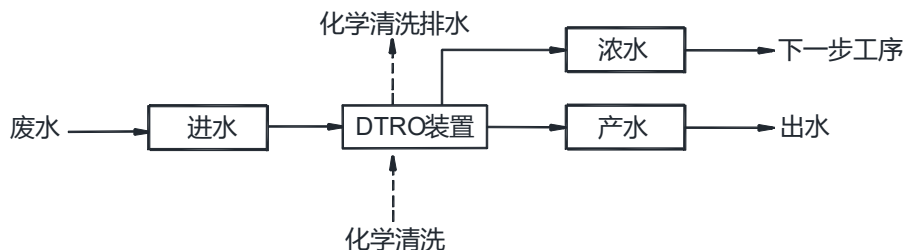


图 13 碟管式反渗透工艺流程图

5.2.7 高盐反渗透 (HSRO)

5.2.7.1 高盐反渗透为一组膜浓缩系统，由一系列可控盐通量 HSRO 膜元件组成，由梯度浓缩代替一步浓缩。

5.2.7.2 高盐反渗透运行压力不宜超过 7.0MPaG。

5.2.7.3 高盐反渗透浓缩的极限可以达到 140000mg/L，并随级数的增加而增加。

5.2.7.4 高盐反渗透工艺流程见图 14。

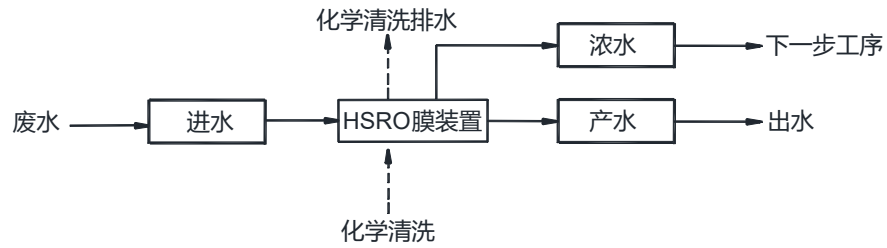


图 14 高盐反渗透工艺流程图

5.3 结晶与分盐单元

5.3.1 一般规定

5.3.1.1 浓缩后的浓盐水结晶技术有多效蒸发、机械压缩蒸发、膜蒸馏、冷冻结晶等。

5.3.1.2 根据高盐废水中无机盐的特点以及最终盐产品的资源化去向，选择结晶与分盐的技术，可采取多种蒸发结晶的耦合集成工艺，提高分盐的效率和质量，降低能耗。

5.3.1.3 根据废水中无机盐的析盐规律，可采取分步分盐的工艺路线。

5.3.1.4 分盐后的母液 COD_{Cr} 应控制 $6000\text{mg/L}\sim 30000\text{mg/L}$ ，经杂盐干燥固化后委托有资质的单位或厂家处理。

5.3.1.5 结晶与分盐可与烧碱或纯碱生产工艺相耦合，将含氯化钠的饱和溶液在精制后直接回用于烧碱或纯碱生产，降低能耗。

5.3.2 多效蒸发 (MED)

5.3.2.1 多效蒸发是将多个蒸发器串联，将前效的二次蒸汽作为下一效加热蒸汽的串联蒸发操作。在多效蒸发中，各效的操作压力、相应的加热蒸汽温度与溶液沸点依次降低。

5.3.2.2 蒸发器后宜配置分离器（结晶器）、稠厚器、离心机等进行固液分离。离心母液则根据水质情况选择性回到系统或者排出系统外至母液干化等装置。

5.3.2.3 蒸发效数宜采用 2~4 效，蒸发温度宜控制 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，为降低能耗，可配置真空系统将蒸发压力降低至 $-50\text{kPa}\sim 0\text{kPa}$ 。

5.3.2.4 进入多效蒸发器的高盐废水的碱度应小于 100mg/L ，浓缩液的硬度应小于 2000mg/L ，尽量减少结垢的产生。

5.3.2.5 加热蒸汽的冷凝水和废水蒸发的冷凝水应根据水质情况进行分质回收。

5.3.2.6 浓盐水进入蒸发器前，可采用回收的冷凝水进行预热，进一步回收能量。

5.3.2.7 为提高热能的分级利用效率，可与相变换热效率较高的降膜蒸发器联用，利用降膜蒸发器将高盐废水浓缩至盐饱和或接近饱和，再采用强制循环蒸发结晶制盐。

5.3.2.8 多效蒸发的工艺流程见图 15。

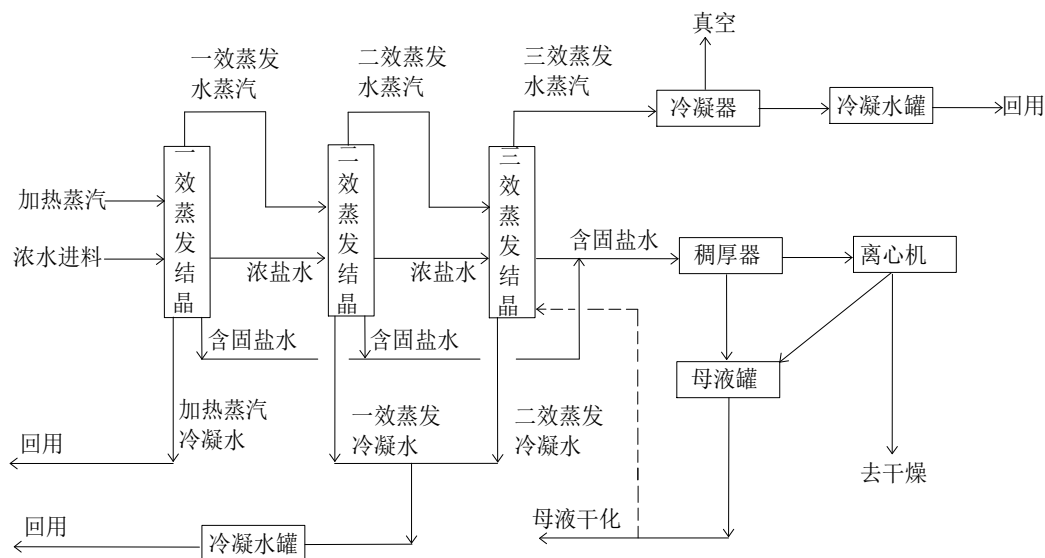


图 15 多效蒸发工艺流程图

5.3.3 机械式蒸汽再压缩(MVR)

5.3.3.1 机械蒸汽再压缩式(MVR)蒸发器,是将二次蒸汽经压缩机压缩后,压力、温度升高,热焓增加,然后再回送到蒸发器的加热器当作加热蒸汽使用的一项节能技术。

5.3.3.2 机械蒸汽再压缩式(MVR)蒸发器后宜配置分离器(结晶器)、稠厚器、离心机等进行固液分离。离心母液则根据水质情况选择性回到系统或者排出系统外至母液干化等装置。

5.3.3.3 蒸发温度宜控制 $70^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$,为降低能耗,可配置真空系统将蒸发压力降低至 $-50\text{kPa}\sim 0\text{kPa}$ 。

5.3.3.4 进入多效蒸发器的高盐废水的碱度应小于 100mg/L ,浓缩液的硬度应小于 2000mg/L 。

5.3.3.5 可将多台机械蒸汽再压缩式蒸发器串联,组成双效或多效机械压缩蒸发工艺。

5.3.3.6 加热蒸汽的冷凝水和废水蒸发的冷凝水应进行回收,回收的冷凝液可用于浓盐水进入蒸发器前的预热,进一步回收能量。

5.3.3.7 多效蒸发的工艺流程见图16。

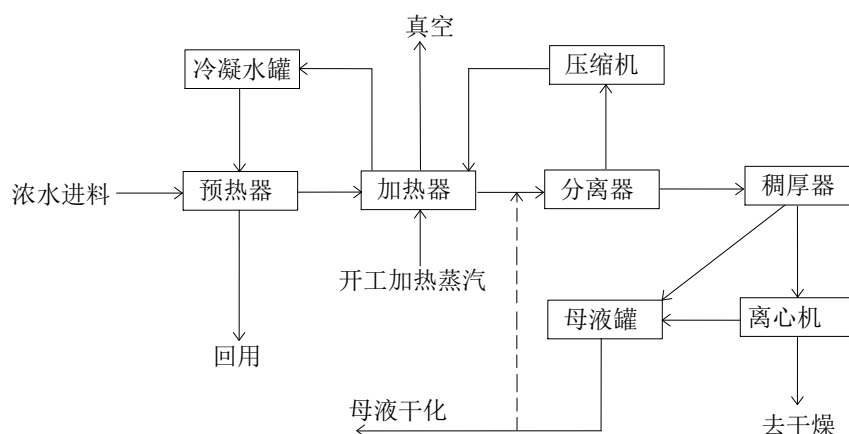


图16 机械式蒸汽再压缩(MVR)工艺流程图

5.3.4 膜蒸馏(MD)

5.3.4.1 膜蒸馏(MD)是一种采用疏水微孔膜以膜两侧蒸汽压力差为传质驱动力的膜分离过程,膜两侧是不同温度的水溶液,由于膜的疏水性,两侧的水溶液均不能透过膜孔进入另一侧,但由于暖侧水溶液与膜界面的水蒸汽压高于冷侧,水蒸汽就会透过膜孔从暖侧进入冷侧而冷凝,完成蒸发、传质、冷凝的过程。

5.3.4.2 膜蒸馏的操作温度宜控制 $60^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$,可以利用太阳能、地热、温泉、工厂的余热和温热的工业废水等廉价能源进行加热。

5.3.4.3 膜蒸馏系统应综合考虑热能回收,提高热效率。

5.3.4.4 膜蒸馏的工艺流程见图17。

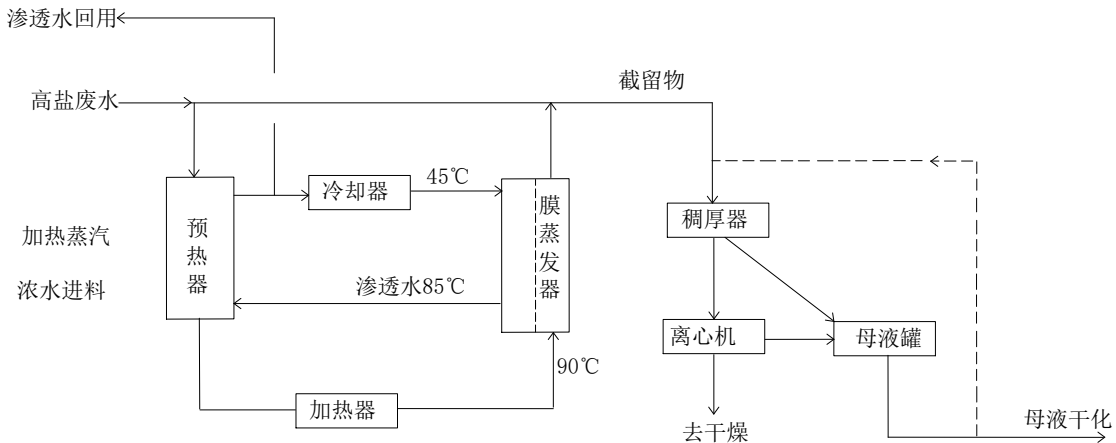


图 17 膜蒸馏 (MD) 工艺流程图

5.3.5 冷冻结晶

5.3.5.1 通过降低废水母液的温度，使废水母液产生过饱和析出晶体，实现不同液体组分分离的过程。由 NaCl-Na₂SO₄-H₂O 三元体系相图可知，当温度低于 17.97℃ 体系相 Na₂SO₄ 的溶解度随温度的降低大幅降低，当温度低到 -5℃ 溶时达到最低点，绝大多数的 Na₂SO₄ 以 Na₂SO₄·10H₂O（俗称芒硝）的形式结晶而出，达到分离的目的。

5.3.5.2 在冷冻结晶工艺中，将含有大量硫酸钠的浓盐水送入冷冻结晶器，通过循环水及母液预冷后进入冷冻结晶器，在冷冻结晶器中以冷媒作为冷源，物料经换热后在冷冻结晶器育晶室中产生芒硝晶浆。固液比达到 15% 左右的料液在芒硝增稠器中进行沉降，固含量浓缩至 30%~50% 左右时转入芒硝离心机进行固液分离。

5.3.5.3 离心后的芒硝需要加水溶解，经蒸发重结晶，获得工业硫酸钠产品。

5.3.5.4 冷冻结晶工艺中进水 pH 宜控制 6~10，浓缩液的硬度应小于 2000mg/L，冷冻温度为 0℃~15℃。

5.3.5.5 应对冷芒硝清液（母液）应进行能量回收，宜用于与进料发生二级预冷后再排出至后续处理系统。

5.3.5.6 如冷冻结晶的来料温度较高时，可以采用两级冷冻结晶器，一级结晶器宜以二级冷冻母液作为冷源进行冷冻结晶，有利于降低能耗。

5.3.5.7 冷冻结晶器可采用绝热闪蒸或间壁式直接冷冻。硫酸钠量不低于 1t/h 时，宜采用绝热闪蒸。采用间壁式直接冷冻时，应考虑其易结垢的影响，宜设置备用间壁式冷冻换热器。

5.3.5.8 冷冻结晶工艺流程见图 18。

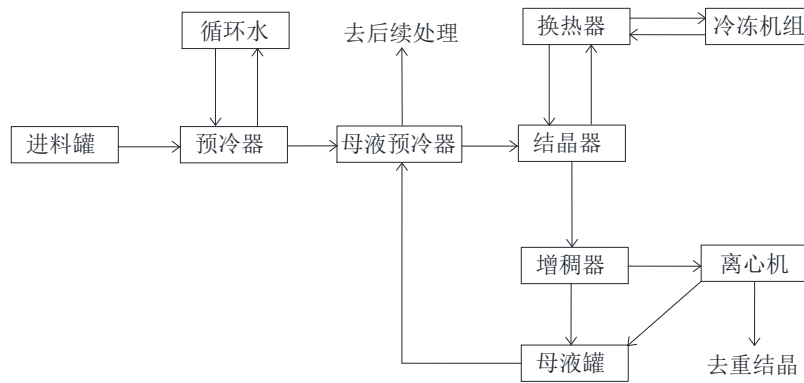


图 18 冷冻结晶工艺流程图

6 二次污染控制

6.1 废水

在资源化利用过程中产生的废水，应按水质进行分质回收，水质满足循环使用要求时可直接回用于生产工艺中，不能满足循环使用要求的，应根据水质情况送各单元处理后循环回用。

6.2 废气

对资源化利用过程中过程中产生的废气，进行无害化处理，排放应符合 GB 31571 的要求。

6.3 废渣

在资源化利用过程中产生的废渣应按 GB 5085.7 的规定进行鉴别，并符合下列规定：

- a) 经鉴别属于危险废物，应根据自身条件进行无害化处理或交由有资质的专业危险废物处理机构进行处理；
- b) 经鉴别属于一般固体废物，应按 GB 18599 的要求进行处理。

附录 A

(资料性)

推荐的处理工艺

图A.1-图A.3给出了煤化工高盐废水零排放与资源化处理3种技术推荐工艺流程，产品水全部回收回用于循环冷却水系统，副产工业氯化钠和工业硫酸钠产品。

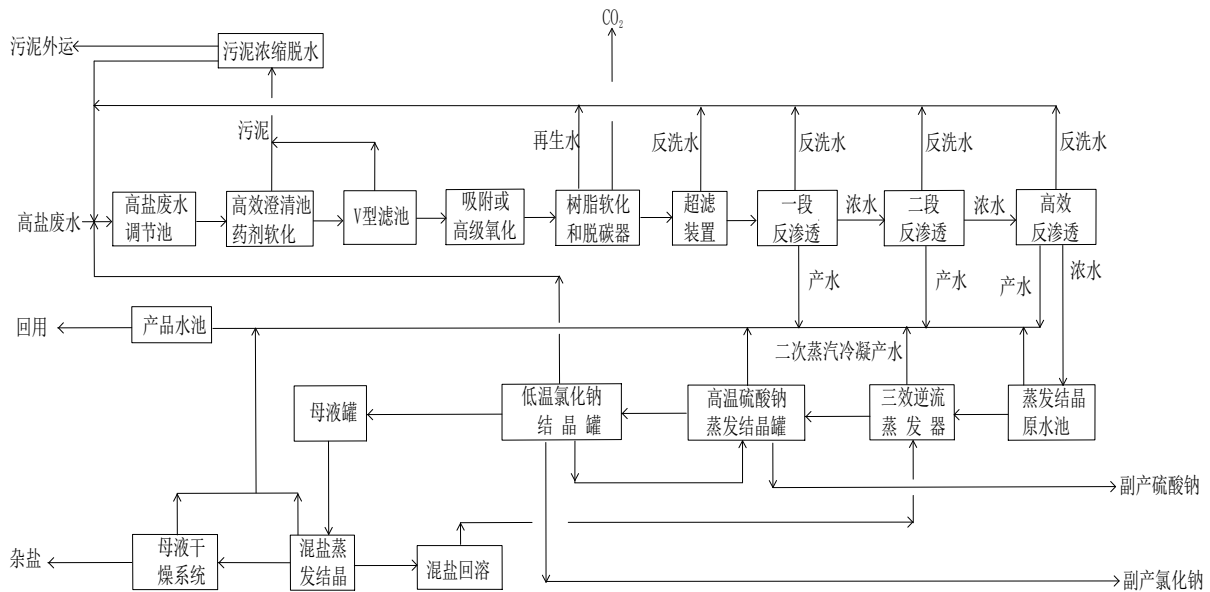


图 A.1 煤化工高盐废水零排放及资源化利用热法结晶技术推荐工艺流程图

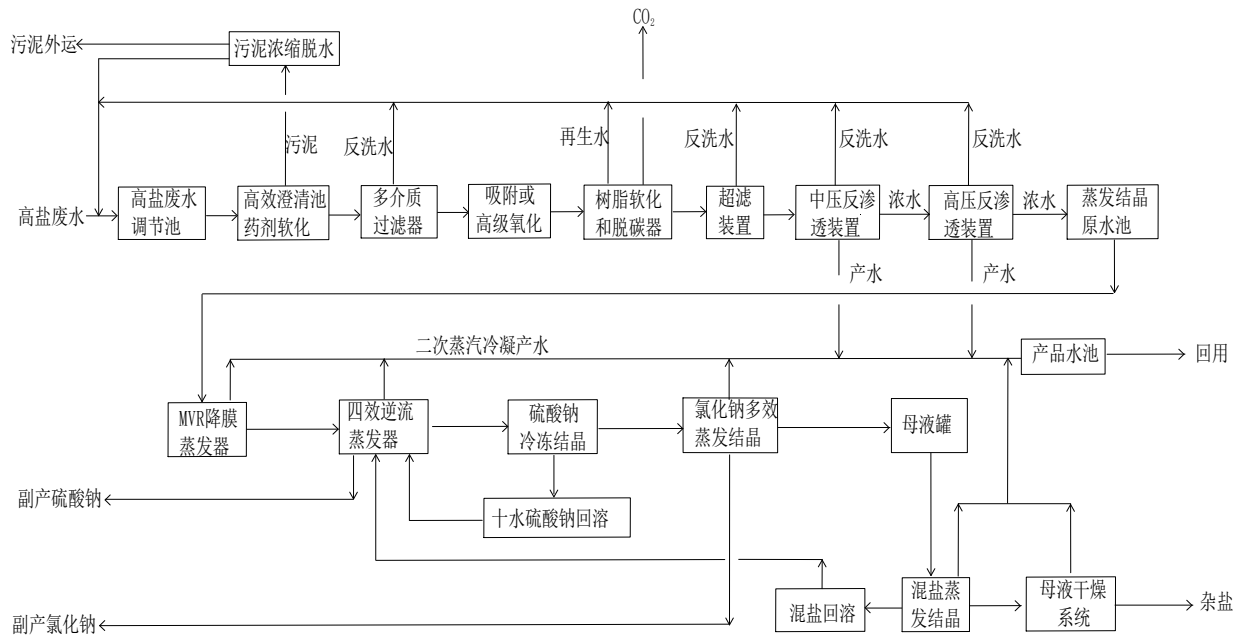


图 A.2 煤化工高盐废水零排放与资源化利用热法与冷冻法结晶耦合技术推荐工艺流程图

