



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103304088 A

(43) 申请公布日 2013.09.18

(21) 申请号 201310077761.2

(22) 申请日 2013.03.12

(71) 申请人 何涛

地址 201200 上海市浦东新区青桐路 18 弄  
40 号 103 室

申请人 上海颐润科技有限公司

(72) 发明人 何涛 赵宝龙 李雪梅 王周为  
殷勇

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任  
公司 32218

代理人 徐冬涛 吕鹏涛

(51) Int. Cl.

*C02F 9/10* (2006.01)

*B01D 61/58* (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54) 发明名称

一种基于正渗透的高含盐废水的回用处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于正渗透的高含盐废水的回用处理方法,经过预处理的高含盐废水首先通过正渗透膜元件对其进行浓缩,废水中的水从正渗透膜的原料侧进入驱动液侧,再将得到的被稀释驱动液通过膜蒸馏膜组件、机械压缩蒸发组件或低温多效蒸发组件中的一种或几种组合进行浓缩脱水再生,再生后的驱动液返回正渗透过程中循环利用。该方法具有这一类废水的广泛适用性,具有长期运行稳定、处理成本低的优点。

1. 一种基于正渗透的高含盐废水的回用处理方法,其特征在于经过预处理的高含盐废水首先通过正渗透膜元件对其进行浓缩,废水中的水从正渗透膜的原料侧进入驱动液侧,再将得到的被稀释驱动液通过膜蒸馏膜组件、机械压缩蒸发组件或低温多效蒸发组件中的一种或几种组合进行浓缩脱水再生,再生后的驱动液返回正渗透过程中循环利用。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述高含盐废水包括页岩气和煤层气开采废水、草甘膦生产工业废水、硝酸银废水、二氧化钛废水、硫酸铜工业废水、制药废水、印染废水、油田废水或空调冷却水,其中总溶解性固体含量在1000mg/l以上。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述预处理为混凝沉降处理或过滤处理。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述正渗透膜元件中的正渗透膜以三醋酸纤维素、醋酸纤维素、聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、磺化聚醚醚酮、聚偏氟乙烯、聚酰亚胺中的一种或几种构成,其中正渗透膜为界面聚合膜材料。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述驱动液包括无机盐类、有机小分子及其盐类、高分子聚电解质、蛋白质或微细粒子的驱动液;所述的无机盐包括NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub>、KNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>中的一种或几种;所述的有机小分子盐类包括乙二胺,EDTA,DTPA,乙酸镁、乙酸钠中的一种或几种;所述的有机小分子包括维生素C、葡萄糖、蔗糖、果糖、甘油、乙二醇、及其寡聚物、氨基酸中的一种或几种;所述的高分子聚电解质包括聚乙烯胺,聚丙烯酸,聚酰胺基胺盐酸盐、硫酸盐,磺化聚苯乙烯中的一种或几种并包括利用酸碱调节pH后的溶液;所述的蛋白质包括牛血清蛋白,磁性储铁蛋白中的一种或几种;所述的微细粒子包括改性磁性纳米粒子,改性金纳米粒,树枝状高分子聚酰胺基胺,温度敏感高分子凝胶。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于膜蒸馏膜为以聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚砜、聚醚砜等疏水材料中的一种或几种以及它们经过疏水化改性的材料,采用膜蒸馏膜组件对被稀释驱动液进行再生时,采用直接接触式膜蒸馏、真空膜蒸馏或吹扫气膜蒸馏的方式进行;其中膜蒸馏的温度范围为30-100℃,优选30-80℃,更优选40-60℃。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于膜蒸馏膜为以聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚砜、聚醚砜等疏水材料中的一种或几种或其经过疏水化改性的材料。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于采用膜蒸馏膜组件对被稀释驱动液进行再生时得到的带余热的驱动液进一步通过换热器或热泵将热能传至被稀释驱动液,或者采用膜蒸馏膜组件对被稀释驱动液进行再生时得到的带余热的水蒸气进一步通过换热器或热泵将热能传至被稀释驱动液。

9. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于被稀释驱动液通过膜蒸馏膜组件直接进行浓缩脱水再生,或者被稀释驱动液通过膜蒸馏膜组件和机械压缩蒸发组件联合进行浓缩脱水再生,或者被稀释驱动液通过膜蒸馏膜组件和低温多效蒸发组件联合进行浓缩脱水再生。

10. 根据权利要求1或8所述的方法,其特征在于采用机械压缩蒸发组件对被稀释驱动液进行浓缩,并使之重新回到正渗透过程中循环使用,蒸发的蒸汽经压缩升温后再次加热驱动液,冷凝水作为处理系统最终高品质产水循环利用或达标排放;采用低温多效蒸发组

件浓缩被稀释驱动液,浓缩后的驱动液回到正渗透过程循环使用,蒸汽冷凝水作为系统高品质产水循环利用或达标排放。

## 一种基于正渗透的高含盐废水的回用处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于膜分离技术领域,具体涉及一种基于正渗透技术的高含盐废水的处理方法和工艺。

### 背景技术

[0002] 目前高含盐废水是一种工业生产面临的很难有效处理达标排放的废水,主要代表性废水包括页岩气压裂废水,草甘膦工业废水,硝酸银废水,二氧化钛废水,硫酸铜工业废水,制药废水,印染废水,油田废水等,这些废水不仅具有很高的含盐量,常常也含有很高的化学耗氧量 COD,且具有很低的可生化性。针对高含盐高 COD 浓度的废水的处理还没有一个具有较广适用范围的经济高效的处理技术方法。

[0003] 目前高含盐废水的主要处理方法包括化学药剂进行处理,调节废水的酸碱性,蒸馏,或沉淀、离子交换,电渗析以及多效蒸发,反渗透,膜生物反应器等联合使用,多步骤出去废水中的盐度,达到排放的标准。这些处理方法投资大、工艺复杂、能耗高,处理成本高。例如中国专利 CN101798150A “高含盐废水的处理方法及其处理装置”公布了一种以 RO 处理方法为核心的处理方法,为了达到 RO 系统进水要求,采用加酸调节 pH 值及碳酸盐硬度,采用钠离子交换器去除永久硬度、采用弱酸离子交换器去除碳酸盐硬度、去除溶解性的 CO<sub>2</sub> 的方法来满足 RO 的进水指标要求,该方法在处理较高含量溶解性盐类废水时离子交换的成本太高,也不适应于高 COD 含量的废水,应用范围窄,而且处理成本高。专利 CN101857321 “反渗透浓水和高含盐复杂废水处理与回用方法及设备”公布了采用管式膜分离再经过 RO 装置处理的方法,该方法需要大量化学药剂,处理成本高,不适用于重金属离子较低的高含盐废水和高 COD 废水。专利 CN102001776 公布了一种“高含盐有机废水的回用处理方法和装置”,采用加入化学药剂沉淀过滤的方法去除水中重金属离子,采用电吸附脱盐、电解氯技术降低水中盐浓度的方法,该方法处理成本高、能耗高,而且同样应用范围较窄;专利 CN102583876 公布了一种“高含盐污水的处理装置及其处理方法”,采用电渗析的方法降低盐浓度,采用生化池降低废水中的 COD,该方法在废水中盐浓度很高时电渗析成本很高,脱盐效率降低,在废水可生化性较低时去除 COD 的效果很差,同样具有很多的局限性;专利 CN102092887 “高浓度高含盐工业废水处理系统与方法”中,采用调节池、中和池、沉淀池、电凝聚、A/O 生物接触氧化池、沉淀池、活性炭过滤消毒等一系列处理工艺,工艺流程复杂,占地大,投资和运行成本高,也不适合于可生化性较差的高含盐高 COD 废水的处理;专利申请号 CN102616973 “高含盐有机废水的处理方法及其处理装置”中,采用多效蒸发与 MVR 系统结合的工艺技术,相对于一般多效蒸发可以有效降低能耗,但对于腐蚀性高的高含盐废水,设备投资高昂,能耗仍然很高;专利 CN102390902 “高含盐浓水干化处理系统”中,采用多效蒸发结晶的处理工艺,设备投资高,运行能耗高,适用范围小;专利 CN102616996 “一种处理高含盐量的混合废水的方法和专用系统”中,采用 A2/O 生化处理工艺后再经过超滤膜过滤后采用 RO 处理的工艺,设备投资较高,占地面积大,对于可生化性低的高含盐废水无法有效运行;专利 CN102642947 “高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统”、专利

CN102249461 “高含盐高含氯有机废水的超临界水氧化处理系统”中,采用超临界水氧化处理系统(SCWO)与蒸发相结合的处理技术,设备投资高,运行能耗高;专利 CN102363546 “一种高含盐制药废水的处理系统”中,采用催化微电解+双氧水催化氧化+光合菌厌氧系统+光合菌好氧系统+混凝脱色池的处理工艺,主要针对的制药行业特定的某些具有一定含盐量的高 COD 废水的处理;专利 CN101402509 “处理高含盐废水的污水处理系统及处理方法”中,采用生化处理系统与盐结晶系统相结合,其中盐结晶系统采用膜生物反应器(MBR)+超滤+二级反渗透的工艺,整体工艺流程长,占地面积大,投资及运行费用高,而且对于盐含量超过 5% 的废水或可生化性差的废水处理效果差。

[0004] 总体来看,以上方法分别存在处理成本高、投资大、RO 膜污染严重、处理水源盐浓度偏低等缺点,对于可生化性差的废水效果差等不足,在高含盐高 COD 浓度废水的处理上不能得到大范围的推广。特别是反渗透过程已经广泛应用于海水淡化,锅炉水处理,由于其大规模应用,成本逐年降低。但是反渗透过程必须克服废水的高渗透压,所以直接利用反渗透过程处理高含盐废水无论从实践和能耗上均是不可行的。另外反渗透的浓水排放问题已经越来越引起关注,因为该类浓排水已经成为新一类的污染源。因此,寻找反渗透的替代方法已经成为新的研究方向。

[0005] 正渗透和膜蒸馏过程膜法水处理技术的新研究成果。相比于反渗透,正渗透和膜蒸馏被誉为新一代、低能耗海水淡化技术。

[0006] 正渗透的原理为利用选择性半透膜为分离介质,以膜两侧的溶液的渗透压差为推动力,在不需外加压力的作用下,水分子自动从进料侧渗透到高渗透压侧(驱动液侧)。在此过程中,进料液被浓缩,驱动液被稀释。由于过程自发,选择适当的驱动溶液就可以实现对进料的浓缩处理,因而该过程与反渗透过程相比,具有能耗低,环境友好的优势。而膜蒸馏则是以疏水膜为分离介质,在远离水的沸点的情况下,利用膜两侧的蒸汽分压差为推动力,实现对废水的浓缩和回用。膜蒸馏采用疏水性的膜材料,只能允许气体透过膜,而水则不能透过膜,其分离驱动力为膜两侧的气体分压差,膜蒸馏原料侧溶液一般需要较高的温度提供较高的气体分压,而另一侧采用较低温度的液体或抽真空的方式降低气体分压,因此膜蒸馏技术又分为直接接触式膜蒸馏(DCMD)技术和真空膜蒸馏(VMD)技术,另外采用气体吹扫的方法也可以有效降低产水侧的气体分压。由于膜蒸馏膜只能允许蒸汽透过,所有具有较高的截留率,可以处理高浓度的水溶液。可用于生物制品浓缩,食品加工,以及高含盐废水的处理。从理论上讲,膜蒸馏是唯一一个一步就可以得到纯净水的膜过程,同时,膜蒸馏技术相对于一般蒸馏技术,其膜材料一般为高分子材料,具有很好的耐腐蚀性能,节省了蒸馏设备昂贵的造价,同时膜蒸馏膜提供了普通蒸馏所不具有的高比表面积,在较低的操作温度下水蒸汽透量即可满足要求,一般可以利用低品位的热源(如废热、太阳能、地热等),具有很好的经济性能。膜蒸馏过程与反渗透相比,具有能耗低,可处理水的适用范围广的特点。

[0007] 但是,膜蒸馏过程的膜污染问题是影响膜蒸馏应用的瓶颈。膜蒸馏过程的污染的产生包括溶液中有有机物、微生物、以及一些易结构盐类的存在导致膜的疏水性降低,甚至膜润湿因而运行失败。因此膜污染导致膜蒸馏过程的适用性大大降低。如果使用组分确定、组成相对单一、不易结垢和不易污染膜的进料液将提高膜蒸馏的运行稳定性,但是实际应该中的水质去非常复杂,所以直接用膜蒸馏发出利很多废水都无法解决膜污染问题。

[0008] 与此相对应,正渗透过程利用高渗透压,且组分确定的驱动液对进料进行浓缩,运行过程中驱动液被稀释,而驱动液的有效、低能耗回收是正渗透应用的关键。

## 发明内容

[0009] 本发明的目的是有鉴于正渗透的驱动液回收问题和膜蒸馏的污染问题,本发明将结合正渗透和膜蒸馏的优势,利用正渗透过程对高含盐废水进行处理,利用膜蒸馏或机械蒸汽再压缩加热蒸发技术对正渗透驱动液进行回收,实现高含盐废水的低能耗处理和回用。

[0010] 本发明的目的可以通过以下措施达到:

[0011] 一种基于正渗透的高含盐废水的回用处理方法,其特征在于经过预处理的高含盐废水首先通过正渗透膜元件对其进行浓缩,废水中的水从正渗透膜的原料侧进入驱动液侧,再将得到的被稀释驱动液通过膜蒸馏膜组件、机械压缩蒸发组件或低温多效蒸发组件中的一种或几种组合进行浓缩脱水再生,再生后的驱动液返回正渗透过程中循环利用。

[0012] 本发明的高含盐废水包括页岩气和煤层气开采废水,草甘膦生产工业废水,硝酸银废水,二氧化钛废水,硫酸铜工业废水,制药废水,印染废水,油田废水,空调冷却水等,其中总溶解性固体含量在 1000mg/l 以上,其总溶解性固体含量最高达 300000mg/l(未达到饱和和结晶浓度),COD 含量最高达到 50000mg/l。

[0013] 本发明的预处理为混凝沉降处理或过滤处理。

[0014] 本发明中的正渗透膜元件中的正渗透膜以三醋酸纤维素、醋酸纤维素、聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、磺化聚醚醚酮、聚偏氟乙烯、聚酰亚胺中的一种或几种构成,其中正渗透膜为界面聚合膜材料。

[0015] 驱动液包括无机盐类、有机小分子及其盐类、高分子聚电解质、蛋白质或微细粒子的驱动液;所述的无机盐包括 NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub>、KNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、N<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中的一种或几种;所述的有机小分子盐类包括乙二胺,EDTA, DTPA, 乙酸镁、乙酸钠中的一种或几种;所述的有机小分子包括维生素 C、葡萄糖、蔗糖、果糖、甘油、乙二醇、及其寡聚物、氨基酸中的一种或几种;所述的高分子聚电解质包括聚乙烯胺,聚丙烯酸,聚酰胺基胺盐酸盐、硫酸盐,磺化聚苯乙烯中的一种或几种并包括利用酸碱调节 pH 后的溶液;所述的蛋白质包括牛血清蛋白,磁性储铁蛋白中的一种或几种;所述的微细粒子包括改性磁性纳米粒子,改性金纳米粒,树枝状高分子聚酰胺基胺,温度敏感高分子凝胶。

[0016] 本发明所述的膜蒸馏膜为聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚砜、聚醚砜等疏水材料中的一种或几种以及它们经过疏水化改性的材料。当采用膜蒸馏膜组件对被稀释驱动液进行再生时,采用直接接触式膜蒸馏、真空膜蒸馏或吹扫气膜蒸馏的方式进行;其中膜蒸馏的温度范围为 30-100℃,优选 30-80℃,更优选 40-60℃。膜蒸馏的热量提供为工厂废热,太阳能,地热,电加热并且将这些热源高效利用。

[0017] 膜蒸馏的热量利用技术为膜驱动液经过膜蒸馏后的预热利用技术、膜蒸馏产水侧预热利用技术中的一种或组合技术。驱动液经过膜蒸馏后的预热利用技术可以采用直接换热技术或采用热泵技术将低品位的预热转变成温度较高的可利用的热能。膜蒸馏产水侧的预热可以采用直接换热技术、压缩蒸汽循环利用技术、热泵技术将低品位的预热转变成温度

较高较高的可利用的热能。当采用膜蒸馏膜组件对被稀释驱动液进行再生时得到的带余热的驱动液进一步通过换热器或热泵将热能传至被稀释驱动液,或者采用膜蒸馏膜组件对被稀释驱动液进行再生时得到的带余热的水蒸气进一步通过换热器或热泵将热能传至被稀释驱动液。

[0018] 被稀释驱动液通过膜蒸馏膜组件直接进行浓缩脱水再生,或者被稀释驱动液通过膜蒸馏膜组件和机械压缩蒸发组件联合进行浓缩脱水再生,或者被稀释驱动液通过膜蒸馏膜组件和低温多效蒸发组件联合进行浓缩脱水再生。

[0019] 采用机械压缩蒸发组件对被稀释驱动液进行浓缩,并使之重新回到正渗透过程中循环使用,蒸发的蒸汽经压缩升温后再次加热驱动液,冷凝水作为处理系统最终高品质产水循环利用或达标排放;采用低温多效蒸发组件浓缩被稀释驱动液,浓缩后的驱动液回到正渗透过程循环使用,蒸汽冷凝水作为系统高品质产水循环利用或达标排放。

[0020] 以下进一步对本发明做进一步详述。

[0021] 本发明关于高含盐废水处理技术处理过程为高含盐废水浓缩部分、驱动液的循环利用及两部分的有效耦合。如附图 1,高含盐的废水浓缩部分流程为:高含盐废水进入(1)原料槽,根据原料液的不同这里可以采取不同的预处理工艺进行初步处理,一般可以考虑采用混凝沉降的处理工艺去除水中悬浮物和部分 COD,也可以根据水中污染物性质采用多介质过滤器和活性炭过滤器或其它工艺处理。原料液采用原料水泵(2)升压后经过预处理设备(3)进入保安过滤器(4),去除水中较大的固体物质防止这些物质堵塞损坏正渗透膜材料,然后进入正渗透(FO)膜元件(5),由于膜材料两侧液体渗透压的不同,废水侧的渗透压低于驱动液侧的渗透压,水从原料侧在渗透压的驱动下进入驱动液侧,废水中的以离子或络合物形态存在的盐类和有机物被 FO 膜截留在原料侧,在正渗透膜的出口处,原料液废水被提浓至接近结晶浓度,这个废水浓缩过程在低压下运行,最大限度降低了膜污染的可能性,而且膜材料对氯化钠的截留率达到 90% 以上,几乎只有水能够透过膜进入驱动液侧,从而达到一次性地将污染物浓缩分离的目的。经过正渗透膜浓缩后的废液可以采用冷却结晶、蒸发等方法进一步处理达到零排放的目标。

[0022] 驱动液的循环利用部分为本发明的核心,适用于本发明的驱动溶质包括无机盐类,有机小分子,有机小分子盐类,高分子聚电解质,蛋白质,微细粒子;所述的微细粒子包括改性磁性纳米粒子,改性金纳米粒,树枝状高分子聚酰胺基胺,温度敏感高分子凝胶此类驱动液物质的筛选已由专利 CN101891281 “一种正渗透驱动溶液体系的复合微细粒子及其应用”中进行相关工作。从附图 1 中,采用膜蒸馏的工艺浓缩驱动液供正渗透膜分离过程应用的主要流程为:驱动液配制槽(6)配制所需浓度的驱动液,采用(7)驱动液泵输送进入(5)正渗透膜元件驱动液侧,在正渗透膜元件中驱动液由于渗透压高于原料侧废水的渗透压,原料侧中的水在渗透压驱动下透过膜进入驱动液侧,驱动液被稀释。为了驱动液能够循环利用,需要较高经济性地对驱动液进行脱水再生。本发明采用膜蒸馏的耦合工艺对驱动液进行浓缩脱水,相对于直接蒸发浓缩技术或多效蒸发浓缩技术来讲,其优点主要为膜蒸馏的工作温度范围为相对较低,一般工作范围为 10-100℃,推荐工作温度范围为 30-80℃,更优选 40-60℃,在这个温度范围内可以采用工厂废热,太阳能,地热等低品位的热源,而不需要蒸发过程中所需要的原蒸汽至少为低压蒸汽那样的高品质高价值的热源,达到降低成本的目的;从材料耐腐蚀的角度,由于膜蒸馏所采用的疏水性的高分子材料,具有优良的耐

腐蚀性能。实施过程为驱动液离开正渗透膜元件(5)通过驱动液循环泵(8)升压后进入加热器(9)中加热,加热热源除了采用工厂废热,太阳能,地热等低品位的热源,还采取下面将要提及的系统内自身热能的充分技术的组合技术,将驱动液升温至 40-60℃,热驱动液进入(10)膜蒸馏膜组件原料侧,膜蒸馏膜材料采用高疏水的材料制成,因此液态的水不能透过膜,只有水蒸气等气体可以透过膜进入产水侧,由于驱动液温度较高,其水蒸气高于产水侧水蒸汽分压,在膜两侧水蒸气分压差的驱动下,水蒸汽从驱动液侧进入产水侧,驱动液失去水分被浓缩到适当的浓度回到正渗透系统,从而达到了循环利用的目的。

[0023] 膜蒸馏工艺可以采用直接接触膜蒸馏工艺,见附图 1,即膜蒸馏膜产水侧采用纯水循环的工艺,通过(12)产水泵升压后的纯水进入膜蒸馏膜元件产水侧,透过膜的水蒸汽被纯水吸收冷却后离开膜组件,通过换热器(13)冷却后回到产水槽(14),本工艺的优点是工艺简单,对设备要求较低,缺点是热效率较低。

[0024] 膜蒸馏工艺也可以采用真空膜蒸馏工艺,见附图 2,膜蒸馏产水侧采用真空泵(17)抽取透过膜蒸馏膜进入产水侧的水蒸气,经过冷却器(15)冷却变成水进入缓冲罐(16)收集后进入产水槽(14),未冷凝的水蒸气和不凝气被真空泵(17)抽吸排放,该工艺的优点是可以有效提高膜蒸馏膜两侧水蒸汽分压差,热效率能得到较好的利用,缺点是对设备要求较高。

[0025] 膜蒸馏工艺也可以采用吹扫气膜蒸馏工艺,见图 3,膜蒸馏产水侧有进气口和出气口,出气口采用真空泵(17)抽吸,进气口与大气相通,这样通过吸入空气进入膜蒸馏元件(10)中将透过膜的水蒸气吹扫带走,有效降低了产水侧的水蒸气分压,并降低了产水侧温度,从而提高膜两侧水蒸气压差,这种工艺优点是减少了膜蒸馏系统部分的投资,不需要专门的冷源,缺点是没有产水可以利用,且透过膜的水蒸气热源不能利用,适合在余热资源丰富和水资源不紧缺的条件下应用。

[0026] 驱动液经过膜蒸馏元件的浓缩回到正渗透系统循环应用,正渗透系统与膜蒸馏系统的工艺耦合要求的核心是驱动液的进出口浓度、流量、温度指标,为了满足浓度、流量、温度指标,除设计时选择合适的正渗透膜和膜蒸馏膜面积外,还需要各系统分别能够调节流量、温度等工艺参数。本发明为了满足该要求,采用添加缓冲容器、各系统增加内循环的技术,见图 1,为了满足正渗透系统驱动液的工艺指标及运行过程中的参数变化,在正渗透驱动液出口位置增加回流到驱动液槽(6)的管道,通过控制回流流量和驱动液泵(7)出口流量确保正渗透系统驱动液各项指标;为了满足膜蒸馏系统工艺指标,增加缓冲槽(18)和循环泵(19),并在膜蒸馏膜元件(10)原料侧出口增加一条进入缓冲槽(18)的管道,通过控制进出缓冲槽的驱动液流量来满足膜蒸馏及正渗透系统的驱动液指标。

[0027] 热能资源的充分利用系统关系到本发明的经济性。本发明采用驱动液预热利用技术、产水侧热水或蒸汽预热利用技术及其组合技术来达到热能充分利用的目的,减少新增能源需求,实现优越的经济性能。

[0028] 驱动液余热利用技术可以采用驱动液直接经过换热器加热见图 4,从膜蒸馏膜元件(10)原料侧出来的驱动液还有一定的温度,在进入正渗透膜元件前需要进行冷却,为了有效利用其中的热能,采用直接换热的技术,进入换热器(9)与从正渗透膜元件出口的冷驱动液进行热交换,既利用了热能,又减少了需要的冷却负荷。

[0029] 驱动液余热利用技术还可以采用热泵技术,见图 5,从膜蒸馏元件(10)出来的带



余热驱动液进入热泵装置(15)中的蒸发器,加热热泵换热介质,驱动液温度被冷却到常温进入正渗透膜元件(5)中,而热泵将换热介质升温后压缩,温度进一步上升,进入换热器加热从正渗透膜元件(5)出来的冷驱动液,这样达到了余热高效利用的目地。

[0030] 膜蒸馏产水侧余热利用技术可以采用热水直接换热技术、热水热泵技术、蒸汽直接加热技术、蒸汽热泵技术及蒸汽压缩加热技术中的一种或几种。热水直接换热技术该技术流程简单,投资省,但热能利用率较低,见图 6,膜蒸馏采用直接接触式 DCMD 工艺,即产水侧利用纯水循环吸收透过膜的水蒸气,水在吸收水蒸气后温度升高,这部分水离开膜蒸馏元件(10)后进入换热器(9),预热从正渗透膜元件(5)出来的冷驱动液,同时热水也达到了冷却的目的。

[0031] 为了提高热水直接换热技术的热能利用效率,可以采用热水热泵技术,见图 7,产水侧水在膜蒸馏元件(10)内吸收透过膜的水蒸气后温度升高,离开膜蒸馏元件后进入热泵(15)系统内蒸发器,加热热泵换热介质,热水自身得到冷却,热泵换热介质温度升高后经过压缩温度进一步升高进入换热器加热从正渗透膜元件(5)出来的冷驱动液,这样提高了换热温差,热能得到更好的利用。

[0032] 膜蒸馏采用真空膜蒸馏(VMD)工艺时,透过膜蒸馏膜的水蒸气通过真空泵或压缩机抽取,这部分水蒸气的热能的利用可以采用直接换热技术利用,见图 8,与热水换热技术工艺类似,该工艺流程简单,投资省,但热能利用稍低,但比热水直接换热技术稍好。具体过程为透过膜蒸馏膜的热蒸汽被抽吸离开膜蒸馏膜元件(10)直接进入换热器(9)加热从正渗透膜元件(5)出来的冷驱动液,热蒸汽被冷却成水离开换热器。

[0033] 为了提高蒸汽直接换热技术的热效率,可以采用蒸汽热泵技术,见图 9,透过膜蒸馏膜的热蒸汽被抽吸离开膜蒸馏膜元件(10)后进入热泵系统(15)蒸发器,加热热泵换热介质,水蒸气被冷却成水,热泵换热介质被加热并压缩后温度进一步升高,进入热泵换热器加热从正渗透膜元件(5)出来的冷驱动液,这样提高了换热温差,热能得到更好的利用。这个工艺的优点是低品位的热能得到更好的利用,缺点是热泵投资较高,适合较大规模的系统。

[0034] 从减少投资,提高热能利用效率的角度,还可以采用蒸汽压缩换热技术,该技术相对于蒸汽直接换热技术提高了热能利用效率,相对于蒸汽热泵技术,工艺流程较简单,减少了投资。见图 10,具体过程为透过膜蒸馏膜的水蒸汽经过压缩机抽吸后离开膜蒸馏膜元件(10)进入压缩风机(18)压缩后压力温度升高,这部分热蒸汽温度较高,温差比蒸汽直接加热技术温差加大,进入换热器(9)加热从正渗透膜元件(5)出来的冷驱动液,热蒸汽被冷凝成热水,提高了换热效率。

[0035] 为了保证热源得到充分利用,冷驱动液的加热可以采用多级预热工艺,采用以上不同技术根据不同品位热能串联加热冷驱动液,并根据实际条件利用废热资源(如发电废热资源、企业产品蒸发废热资源等)、太阳能、地热热能等,组成合理高效的加热系统,达到综合利用热能,提高整个工艺经济性的目的。

[0036] 在图 11 中,采用正渗透工艺浓缩高含盐高 COD 含量废水,正渗透过程的驱动液被稀释,当采用的驱动液为腐蚀性比较弱的溶液且电力资源相对充足时,可以采用机械压缩蒸发(MVR)工艺浓缩。正渗透驱动液经过正渗透膜元件(5)稀释后进入换热器(22)预热后进入蒸发器(21),蒸发器可以采用且不限于降膜蒸发器、板式蒸发器、列管式、悬框式及外

强制循环蒸发器等,蒸发出来的蒸汽被压缩机(23)再次压缩后,温度提高 5-25℃,压缩机一般采用离心压缩机或者罗茨压缩机,压缩机将蒸汽压缩的过程消耗电能,并将机械能转化为热能,升温后的热蒸汽进入蒸发器内的换热器加热驱动液,从而可以不需要补充新鲜的原蒸汽即可实现驱动液的浓缩。蒸发器内的驱动液通过 MVR 循环泵(20)在蒸发器内循环以提高换热效率,并在达到所需浓度时经过换热器(22)冷却后重新进入 F0 系统循环使用。

[0037] 在图 12 采用正渗透过程与低温多效蒸发耦合处理高含盐高 COD 废水的技术,驱动液经过正渗透膜元件(5)后,废水中的水透过正渗透膜进入驱动液中,驱动液被稀释,驱动液循环泵(8)将稀释后的驱动液升压后进入换热器(22)加热后进入 I 效蒸发器, I 效蒸发器采用原蒸汽加热,运行温度较高,驱动液被加热至沸腾,蒸发出的蒸汽进入 II 效蒸发器换热器中用于加热 II 效蒸发器内的料液, I 效循环泵 I 效内的料液循环,提高传热效率,并在驱动液浓度达到指标后打入 II 效蒸发器继续加热至沸腾, II 效蒸发器内蒸发出的蒸汽进入继续加热 III 效蒸发器内的驱动液, II 效蒸发器内的驱动液采用 II 效循环泵进行强制循环提高传热效率,并在驱动液浓度达到指标后进入 III 效蒸发器,真空泵(30)抽吸 III 效蒸发器降低蒸发器内驱动液的沸点,蒸汽经冷却成冷凝水后进入产水箱(14),不凝气排放。 III 效循环泵强制循环驱动液并在浓度达到指标后经过换热器(22)冷却后进入正渗透膜元件(5)循环使用。 II 效、III 效换热器内的蒸汽冷却成高品质的冷凝水进入产水箱。

[0038] 本发明的有益效果:该方法具有这一类废水的广泛适用性,具有长期运行稳定、处理成本低的优点。

#### 附图说明

- [0039] 图 1 是本发明 F0-DCMD 耦合工艺流程图;
- [0040] 图 2 是本发明 F0-VMD 耦合工艺流程图;
- [0041] 图 3 是本发明 F0-吹扫气膜蒸馏工艺流程示意图;
- [0042] 图 4 是本发明驱动液余热直接换热流程示意图;
- [0043] 图 5 是本发明热泵技术利用驱动液余热流程示意图;
- [0044] 图 6 是本发明 DCMD 产水余热直接换热流程示意图;
- [0045] 图 7 是本发明热泵技术利用 DCMD 产水余热流程示意图;
- [0046] 图 8 是本发明 VMD 产水侧蒸汽直接换热流程示意图;
- [0047] 图 9 是本发明热泵技术利用 VMD 产水侧蒸汽余热流程示意图;
- [0048] 图 10 是本发明 F0+VMD+MVR 工艺流程示意图;
- [0049] 图 11 是本发明 F0 与 MVR 耦合工艺流程示意图;
- [0050] 图 12 是本发明 F0 与低温多效蒸发技术耦合工艺流程示意图。

[0051] 附图中,1-原料罐,2-废液泵,3-预处理设备,4-过滤器,5-正渗透膜元件,6-驱动液槽,7-驱动液泵,8-驱动液循环泵,9-换热器,10-膜蒸馏膜元件,11-压缩风机,12-产水泵,13-换热器,14-产水箱,15-热泵系统,16-缓冲罐,17-真空泵,18-缓冲槽,19-循环泵,20-MVR 循环泵,21-MVR 蒸发器,22-换热器,23-压缩机,24-I 效蒸发器,25-II 效蒸发器,26-III 效蒸发器,27-I 效循环泵,28-II 效循环泵,29-III 效循环泵,30-真空泵。

#### 具体实施方式

[0052] 实施例一 :FO-MD 耦合工艺处理页岩气压裂废水

[0053] 预处理后页岩气压裂废水指标 :

[0054]

分析项目	单位	指标
碱度	mg/l 以 CaCO <sub>3</sub> 计	210
Cl <sup>-</sup>	mg/l	56720
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	28
Na <sup>+</sup>	mg/l	29130
K <sup>+</sup>	mg/l	1263
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	7830
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	412
Ba <sup>2+</sup>	mg/l	11.3
Sr <sup>2+</sup>	mg/l	1182
总硬度	mg/l 以 CaCO <sub>3</sub> 计	46210
TDS	mg/l	152312

[0055] 采用正渗透与膜蒸馏耦合的工艺,工艺流程见示意图 1,正渗透驱动液采用 2.55M 的 MgCl<sub>2</sub> 溶液,FO 膜采用 CTA 平板膜,采用 AL-DS 模式;膜蒸馏采用 DCMD 工艺,MD 膜采用 CF<sub>4</sub> 疏水化处理的 PVDF 中空纤维膜,其膜表面水接触角大于 170°,FO 出口驱动液 MgCl<sub>2</sub> 浓度为 2.4M,经过膜蒸馏处理达到 2.55M,运行温度 55-65℃。

[0056] 经过连续运行,FO 膜通量维持在 15-10LMH,随着废水浓度上升而下降,MD 膜通量维持在 10-13LMH 基本稳定。原料压裂废水可以浓缩近 1 倍,其废水总量减少一半,MD 产水电导率小于 300 μs/cm,高于国家饮用水水质指标。FO 与 MD 两个工艺系统耦合组成整体工艺可以连续有效运行。

[0057] 实施例二 :FO-MD 耦合工艺处理草甘膦工业废水

[0058] 预处理后进水水质指标为 :

[0059]

项目	指标	备注
草甘膦 (g/L)	8.5	经过预处理后
TOC (g/L)	15.4	经过预处理后

NaCl (g/L)	122	经过预处理后
Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub> (g/L)	15	经过预处理后
pH	9.5	经过预处理后

[0060]

[0061] 采用正渗透-膜蒸馏耦合工艺处理草甘膦废水,草甘膦废水正渗透流程见示意图 1,膜蒸馏部分工艺流程见示意图 2,正渗透膜采用聚砜材料(PSF)经过表面处理的正渗透膜材料,驱动液采用 23% 的氯化钠水溶液,采用 AL-DS 运行模式;采用真空膜蒸馏(VMD)工艺,真空度为 0.3-0.4bar,采用蒸馏换热一体化的膜组件,透过膜的蒸汽流经换热器预热废水,从而达到降低能耗的目的,膜蒸馏膜材料采用经过 CF<sub>4</sub> 疏水处理的 PES 膜,其接触角达到 150° 以上。运行温度 60℃。

[0062] 系统产水达到工业用水品质要求,废液浓缩可以减少 30-50% 的体积,从而大大减少了进一步处理的成本,正渗透的膜通量达到 6-10LMH,膜蒸馏的膜通量达到 10LMH,该系统连续运行 72 小时,基本保持稳定,说明工艺是完全可行的,经过进一步优化可以进行工业化的应用。

[0063] 实施例三:FO-MD 耦合工艺处理硝酸银废水

[0064] 石化行业采用贵金属化合物做催化剂,将失效催化剂的贵金属回收循环使用是降低成本的有效手段。银催化剂采用硝酸溶解后采用蒸汽直接蒸发浓缩工艺不仅消耗大量蒸汽,而且硝酸银极不稳定,在高温下分解加剧,对设备要求很高,为了降低成本,采用 FO-MD 耦合工艺进行处理。

[0065] 预处理后硝酸银废水的主要指标为:硝酸银含量:3-3.5%;过量硝酸含量:1-2%,少量其它杂质。

[0066] 实验将硝酸银废水过滤后采用 FO-MD 耦合工艺进行浓缩处理。FO 采用 HTI 公司生产的 FO 膜元件,驱动液采用 1.5M 硝酸钾溶液,采用 AL-DS 模式;膜蒸馏膜采用经过 PTFE 膜,其接触角达到 150° 以上,采用真空膜蒸馏 VMD+MVR 工艺,工艺流程见示意图 10,硝酸钾进料温度 50-55℃,出口温度 40 摄氏度左右,采用罗茨压缩机,每小时产水 400Kg,电耗 11KW,将蒸汽温度从 45℃ 升高到 70℃ 左右进入预热器再次加热硝酸钾溶液,吨水蒸汽折合电耗仅约 27.5KWh,该工艺可以将硝酸银溶液浓缩至 10-12% 的浓度,大大降低了蒸汽直接蒸发浓缩的成本。

[0067] 实施例四:FO-MD 耦合工艺处理油田回注水

[0068] 油田采出水经过油水分离处理后的水质指标:

[0069]

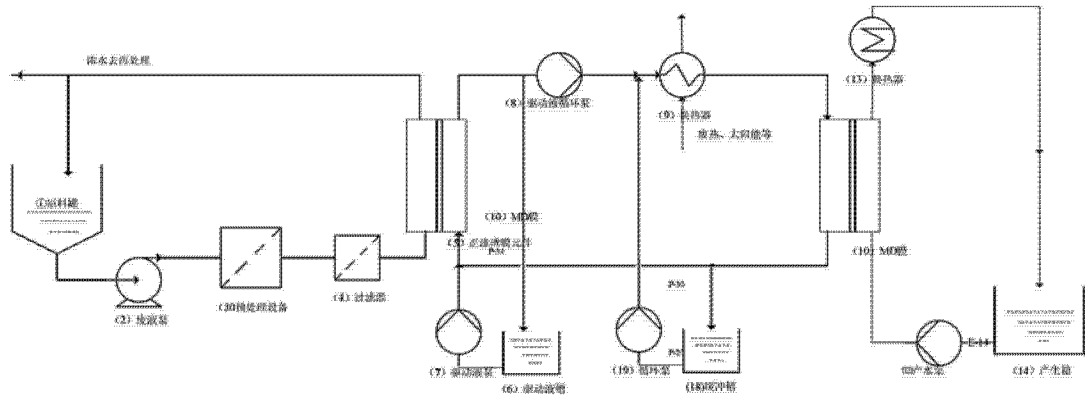
分析项目	单位	指标	备注
Mn	mg/l	2.61	
Cu <sup>2+</sup>	mg/l	0.33	

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	0.33	
Fe	mg/l	15.9	
Al	mg/l	0.013	
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	1269	
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	203	
Ba <sup>2+</sup>	mg/l		超出检测范围
Cr	mg/l	0.015	
Cl <sup>-</sup>	mg/l	157.2	
SiO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	mg/l	44.9	
TDS	g/l	53.3	

[0070]

[0071] 采用 FO-MD 耦合处理工艺,正渗透膜采用 CTA 膜材料,驱动液采用 1M 氯化钠溶液,采用 AL-FS 操作模式;膜蒸馏膜采用经过 CF<sub>4</sub> 疏水处理的 PSf 膜,其接触角达到 150° 以上,采用 VMD+MVR 工艺,工艺流程见示意图 10,驱动液氯化钠溶液温度进出口温度 65-45℃,平均温度 55℃。

[0072] 正渗透运行膜通量达到 15-20LMH,膜蒸馏膜通量为 12-20LMH,罗茨压缩机蒸汽进口约 52℃,出口高于 70℃,吨水综合电耗小于 35KWh,本工艺可以有效降低膜的污染,原水水量减少了 70-80%,产水可以回注或进一步处理后作为锅炉补给水。



示意图

图 1

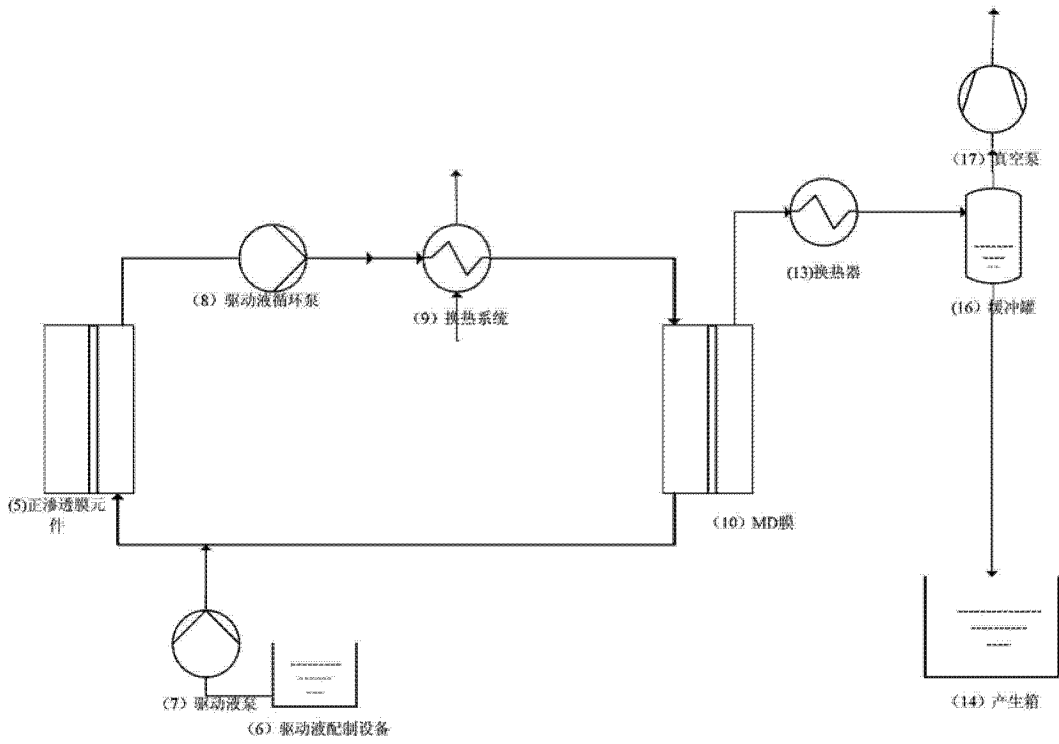


图 2

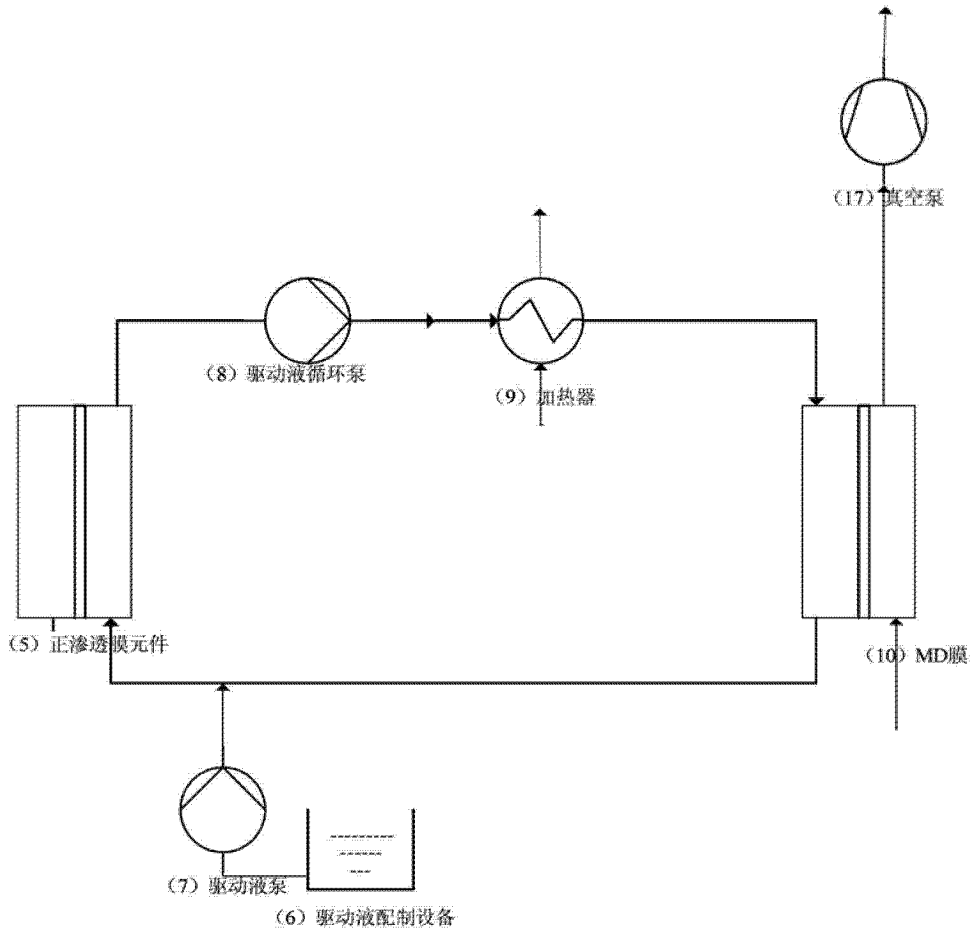


图 3

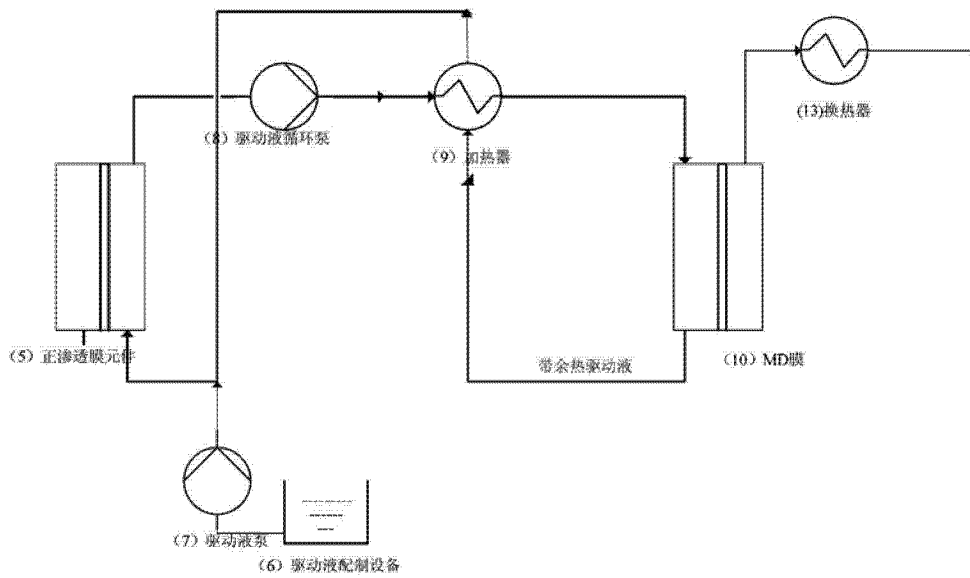


图 4

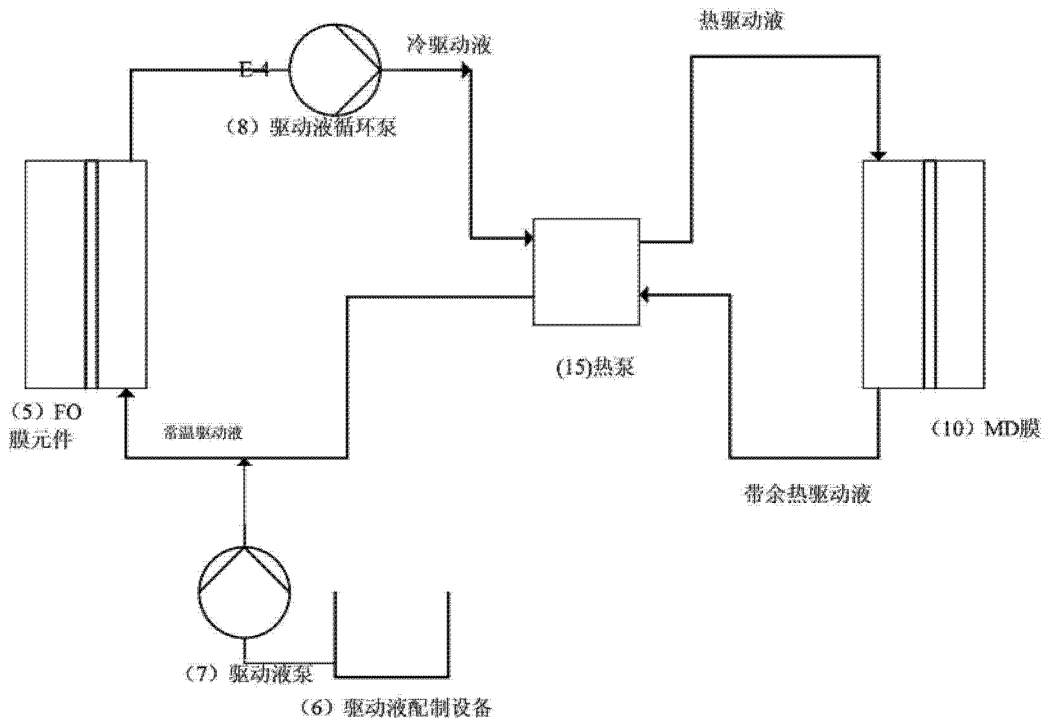


图 5

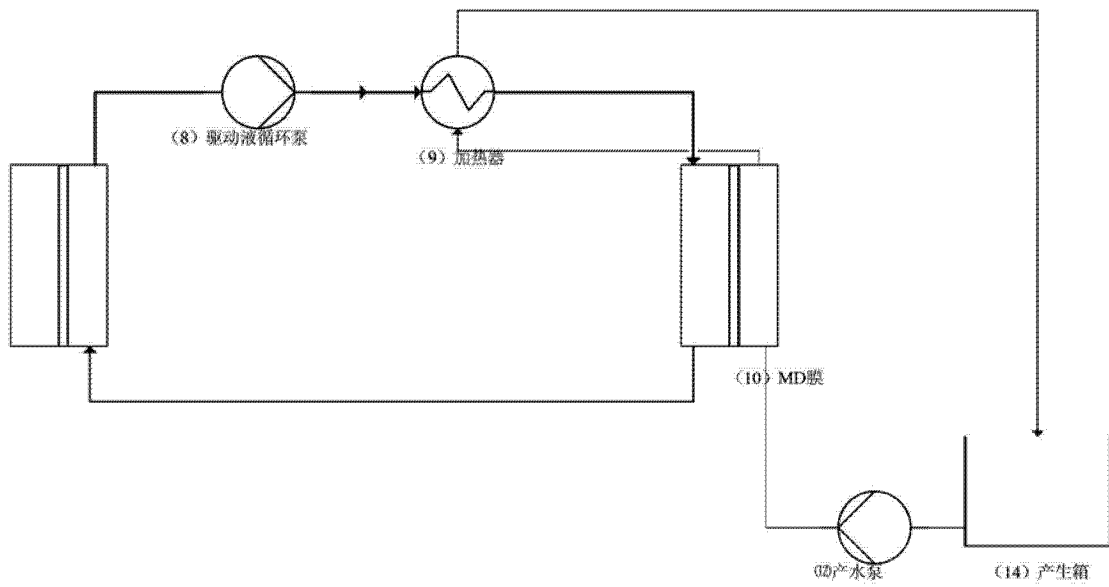


图 6



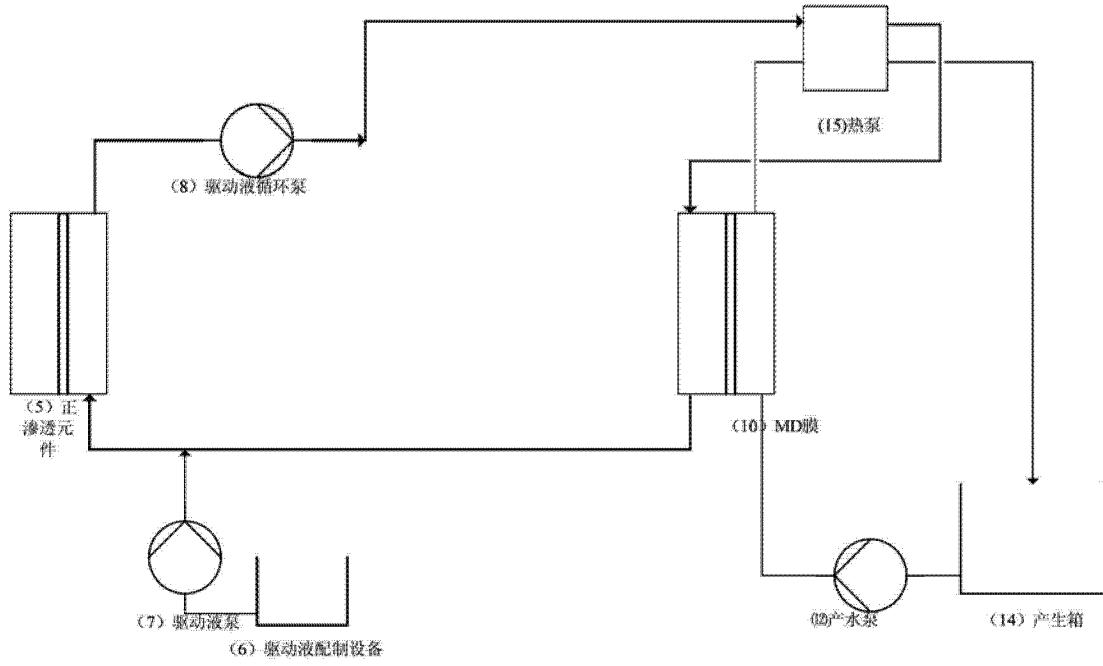


图 7

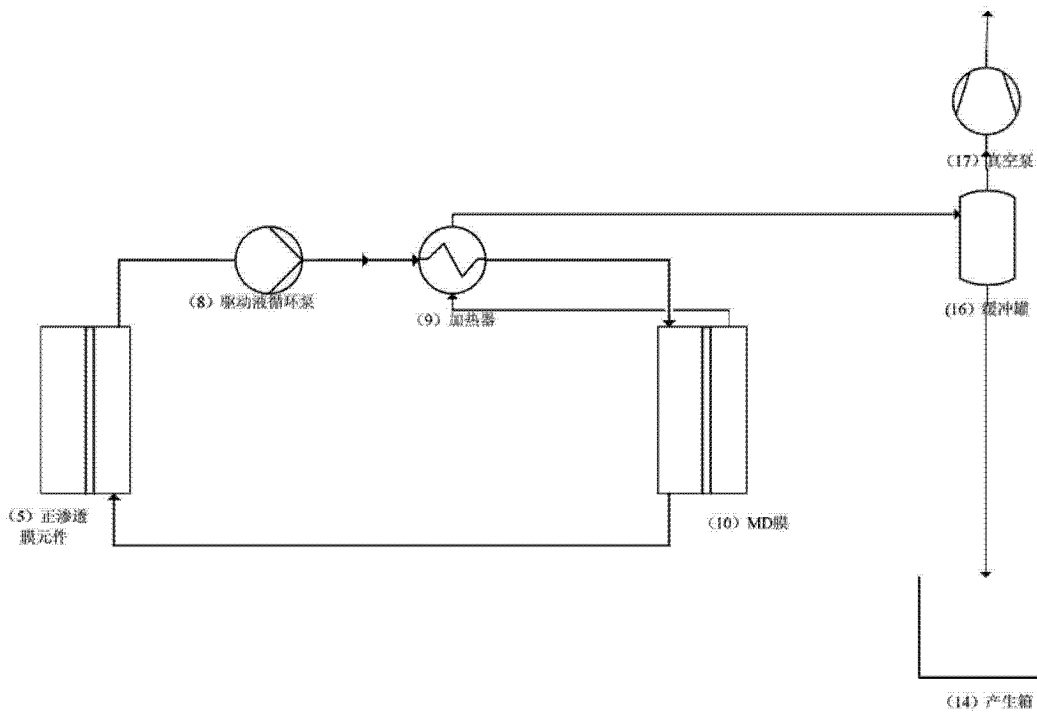


图 8

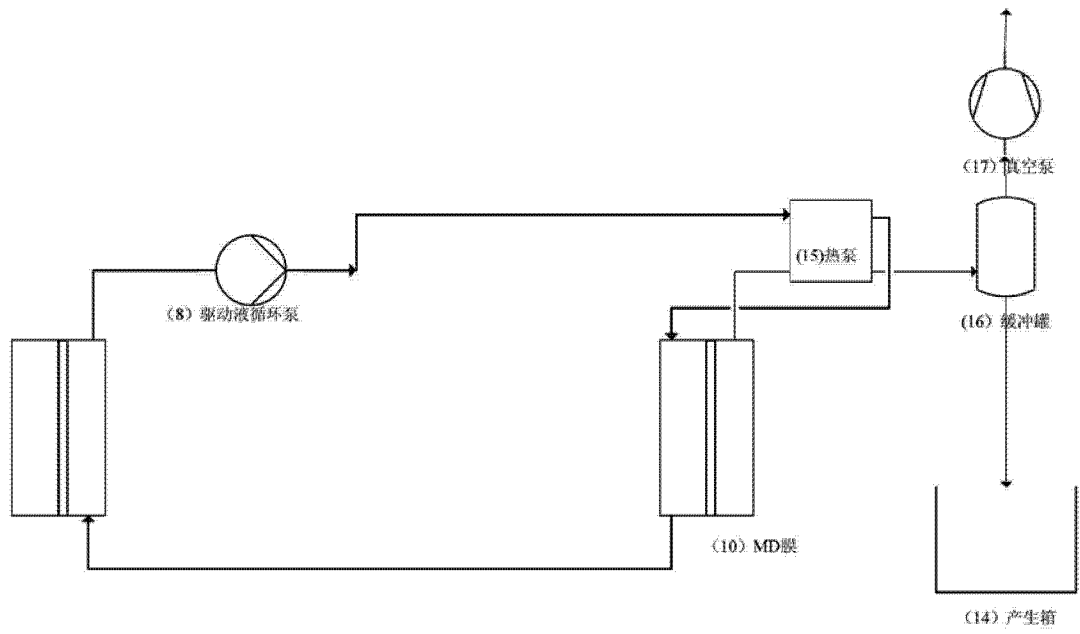


图 9

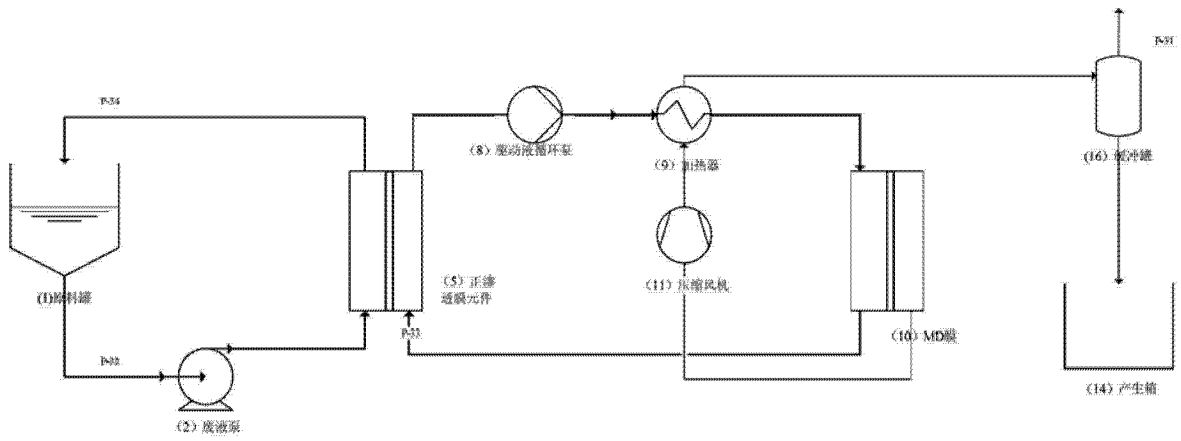


图 10

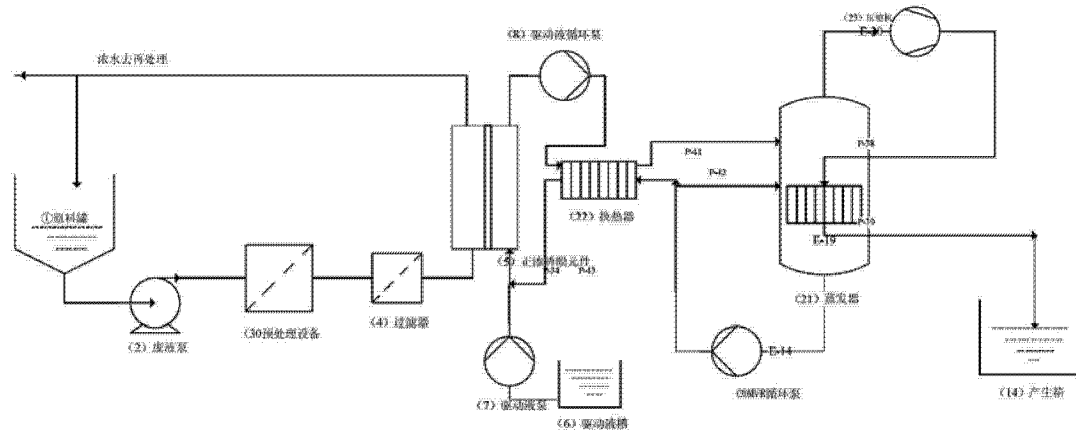


图 11

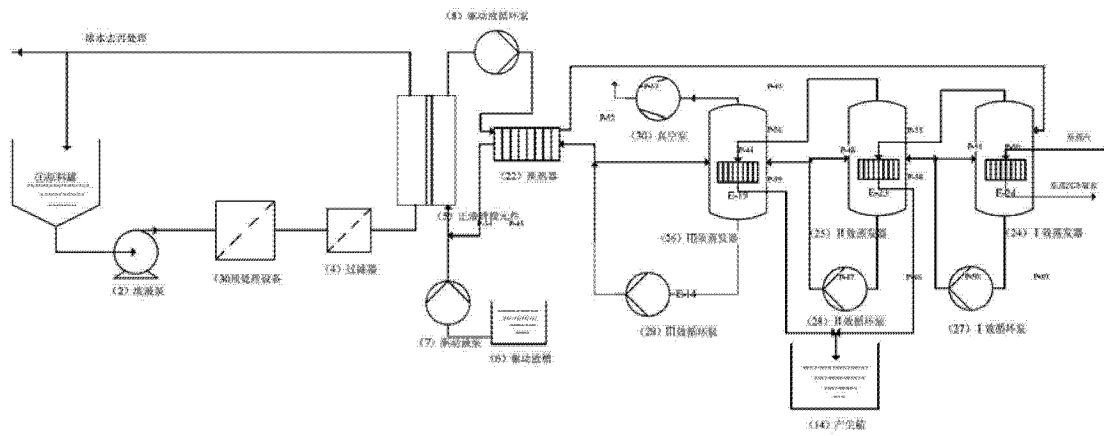


图 12