(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104591423 B
(45)授权公告日 2016.03.30

(21)申请号 201310534904.8

(22)申请日 2013.11.01

(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北京化工研究院

(72)发明人 张新妙 栾金义 谢梓峰

(74)专利代理机构 北京卫平智业专利代理事务所(普通合伙) 11392
代理人 符彦慈 杨静

(51)Int.Cl.
C02F 9/04(2006.01)
C02F 101/16(2006.01)

(56)对比文件
CN 102649616 A,2012.08.29,
JP 2011173040 A,2011.09.08,
CN 103342432 A,2013.10.09,

审查员 臧静

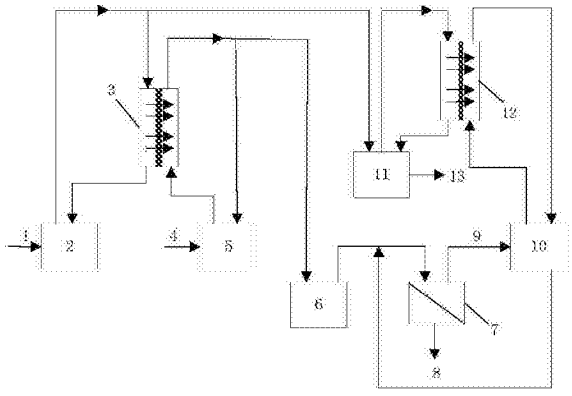
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种高盐高氨氮废水的处理方法

(57)摘要

本发明公开了一种高盐高氨氮废水的处理方法，采用膜吸收+纳滤+正渗透的工艺流程。首先，以硫酸溶液为吸收液，采用膜吸收将废水中氨氮转化为硫酸铵；其次，采用纳滤将硫酸铵溶液进一步浓缩；之后将浓缩后的硫酸铵溶液作为正渗透的驱动液，经过膜吸收去除氨氮后的高盐废水作为正渗透的进料液，进行正渗透浓缩处理；作为驱动液的硫酸铵溶液被稀释后，部分重新返回到纳滤单元循环浓缩处理。采用本发明的方法，有效解决了高盐高氨氮废水的处理问题，水回收率高，产水水质好。采用本发明的方法，对高盐高氨氮废水进行循环浓缩处理，浓水排放量极少，最大程度的回收了高盐高氨氮废水中的水资源。



CN 104591423 B

1. 一种高盐高氨氮废水的处理方法，主要步骤为：

(1) 膜吸收：将高盐高氨氮废水泵入膜吸收单元的进料液侧，在膜吸收单元的吸收液测，泵入硫酸溶液作为吸收液，两侧溶液循环流动；进入到吸收液侧的氨氮和吸收液中的硫酸反应，生成硫酸铵；

(2) 纳滤：膜吸收过程中吸收液侧的硫酸铵溶液，泵入纳滤单元进行浓缩处理；硫酸铵溶液中的水透过纳滤膜形成纳滤产水，纳滤单元截留液侧为浓缩的硫酸铵溶液；

(3) 正渗透：以纳滤单元截留液侧的硫酸铵溶液作为正渗透驱动液，以经过膜吸收后进料液侧去除氨氮后的高盐废水为正渗透进料液，进入正渗透单元进行正渗透浓缩处理；正渗透驱动液侧被稀释后的硫酸铵溶液部分返回到纳滤单元重新进行浓缩处理。

2. 根据权利要求 1 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，所述高盐高氨氮废水的水质特征为：废水 pH 8.5 ～ 10，电导 5 ～ 50mS/cm，COD_{cr} 0 ～ 80mg/L，SS 0 ～ 200mg/L，Na^+ 1000 ～ 10000mg/L，NO_3 2000 ～ 20000mg/L，Cl 50 ～ 500mg/L，Ca^{2+} 0 ～ 30mg/L，NH_4-N 500 ～ 10000mg/L。

3. 根据权利要求 1 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，步骤(1)中所述硫酸溶液的浓度为 5% ～ 10%。

4. 根据权利要求 1 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，步骤 (1) 中，所述硫酸铵溶液 pH 达到 3 ～ 5 时，进入步骤 (2) 浓缩处理。

5. 根据权利要求 1 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，步骤(3)中被稀释后的硫酸铵溶液与要进入纳滤单元的纳滤原水箱中的硫酸铵溶液按 1:5 ～ 1:10 混合后进入纳滤单元进行浓缩。

6. 根据权利要求 1 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，步骤(3)中所述正渗透单元的浓水按与进水 1:50 ～ 1:100 的比例 排放。

7. 根据权利要求 1 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，步骤 (1) 中，所述膜吸收单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH8.5 ～ 10，废水温度 15 ～ 45℃，两侧膜面流速 0.1 ～ 1.0m/s。

8. 根据权利要求 1 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，步骤 (2) 中，所述纳滤单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH3 ～ 5，废水温度 15 ～ 45℃，操作压力 0.3 ～ 0.5MPa，进料液侧膜面流速 0.1 ～ 1.0m/s。

9. 根据权利要求 1 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，步骤 (3) 中，所述正渗透单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH7.5 ～ 8，废水温度 15 ～ 45℃，两侧膜面流速 0.1 ～ 1.0m/s。

10. 根据权利要求 1 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，所述的正渗透单元的膜组件的膜材料包括醋酸纤维素、聚酰胺或聚丙烯腈；所述的正渗透单元的膜组件形式包括板式、卷式、中空纤维式或管式。

11. 根据权利要求 1 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，所述膜吸收单元的膜组件的膜材料包括聚偏氟乙烯，聚四氟乙烯或聚丙烯，膜孔径为 0.2μm；所述膜吸收单元的膜组件形式为中空纤维膜组件。

12. 根据权利要求 11 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，所述膜吸收单元的膜组件的膜材料为聚四氟乙烯。

13. 根据权利要求 1 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，所述的纳滤单元的膜组件的膜材料为聚酰胺，膜孔径为 2nm ；所述的纳滤单元的膜组件形式为板式或卷式。

14. 根据权利要求 1 所述高盐高氨氮废水的处理方法，其特征在于，所述正渗透单元的膜组件、纳滤单元的膜组件和膜吸收单元的膜组件为一组或多组串联或并联。

一种高盐高氨氮废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用膜分离技术处理高盐高氨氮废水的方法，更具体地说，涉及一种采用膜吸收 + 纳滤 + 正渗透耦合技术处理高盐高氨氮废水的方法，属于工业废水处理领域。

背景技术

[0002] 石化行业的催化剂生产过程中多处使用铵盐和氨水，因此，排放的催化剂废水中含有大量氨氮，废水中的氨氮主要以铵离子（NH_4^+）存在，是导致水体富营养化和环境污染的重要物质，易引起水中藻类及其他微生物大量繁殖，严重时会使水中溶解氧下降，鱼类大量死亡，甚至会导致湖泊的干涸；氨氮还会使给水消毒和工业循环水杀菌处理过程中增大用氯量；此外，氨氮对某些金属（铜）具有腐蚀性，污水回用时，再生水中氨氮可以促进输水管道和用水设备中微生物的繁殖，形成生物垢，堵塞管道和用水设备，并影响换热效率。

[0003] 氨氮的超标排放直接影响到催化剂生产企业废水的全面达标和正常生产，成为制约企业持续发展的瓶颈，对氨氮废水的治理成为催化剂生产企业的首要环保问题。因此，研究开发经济、实用、安全的催化剂废水氨氮处理工艺成为当前的研究热点，对保护环境，造福人类有重要意义。

[0004] 目前，国内外对高浓度氨氮废水的治理主要采取加碱吹脱、电解法、MAP 沉淀法、离子交换法、折点氯化法等技术；而对低浓度氨氮废水的治理主要有吸附法、化学氧化法、生化法等技术。

[0005] 加碱吹脱法适用于高浓度氨氮废水的初级处理，该方法技术成熟、工艺和运行简单，但运行成本较高，设备腐蚀较严重，并且易造成空气二次污染；电解法是利用电解产生 NaOH 和 Cl_2，然后进行吹脱。其运行成本可控制在 3.0 元 /m^3 水，经济上可行，电解产生的 Cl_2 可作为产品出售或用于水处理，但 Cl_2 属剧毒气体，有一定的危险性，不利于安全和环境；MAP 沉淀法、离子交换法、折点氯化法等处理高浓度氨氮废水，存在工艺操作繁琐、处理周期短、处理成本高、易引起二次污染等缺点，不适宜大规模工业化应用。

[0006] 吸附法是利用沸石中的 Na^+ 置换 NH_4^+，适用于处理低浓度氨氮废水，用改性天然沸石吸附，具有吸附效率较高，设备体积小，设备一次性投资小的特点，而对于高浓度氨氮废水，由于再生频繁，操作管理非常复杂，耗电量很大，处理成本高，经济上不合算；化学氧化法是在氨氮废水中投加具有强氧化性质的氧化剂，如臭氧、双氧水 / 催化剂、次氯酸钠等，工艺流程和设备相对简单，反应速度较快，但由于氧化剂价格较贵，使得处理成本较高。另外，这些化学强氧化剂通常要求酸性条件，一般要求 pH 小于 2 ～ 4，因此，用化学氧化法需要先后两次调节废水 pH，增加了处理成本；目前，工业上处理低浓度氨氮废水最常用的方法为生化法，它主要是采用硝化—反硝化原理，处理成本较低，但是进水氨氮浓度一般不能超过 500mg/L，否则将影响正常运行，而且高浓度氨氮本身对微生物的活动和繁殖有抑制作用。此外，生化反应速度较慢，通常需要较长的水力停留时间，因而需要较大的构筑物，占地面积较大。

[0007] 本申请所述废水除含有较高浓度的氨氮外，还具有较高含盐量，而 COD_{Cr} 相对较低，不适宜采用化学氧化和生化法处理。目前，国内对该种特性废水的处理回用方法专利较少，现有专利大都集中在氨氮废水的达标处理排放方面。中国专利 CN1123543C 涉及一种催化剂含氨 / 铵废水的处理回收方法，主要步骤为 :1）稀含氨 / 铵废水经过反渗透膜浓缩，膜渗透液直接回收利用或作为蒸汽汽提塔氨蒸汽的吸收液 ;2) 膜浓缩液与浓含氨 / 铵废水混合并加碱调节 pH ;3）碱化后的含氨废水进入汽提塔，回收其中的氨 / 铵，汽提净化水达标排放。这种方法比单独采用吹脱法、汽提法等的运行费用稍低，但它仍然采用了汽提法，汽提法的运行费用企业仍无法接受 ;另外，汽提塔排放水仍含有一定的氨 / 铵，不能达到排放要求，并且废水中盐含量较高，不能进行生化处理，因此这种方法未被推广应用 ;中国专利 CN1872724A 涉及采用化学反应法去除废水中的高浓度氨氮，回收铵盐，出水再通过常规污水处理工艺处理达标排放 ;中国专利 CN101337746A 涉及一种采用高温脱氨和吹脱脱氨联合工艺处理高浓度氨氮废水的方法，适用于氨氮 10000mg/L 以上，COD_{cr} 20000 ～ 30000mg/L 左右的工业废水，经处理后氨氮可降至 300mg/L 左右，COD_{cr} 8000 ～ 15000mg/L 左右，处理后废水经过生化处理可达标排放 ;中国专利 CN101293683A 涉及一种采用脱氨剂吹脱高浓度氨氮废水中的氨的方法，由于脱氨剂能使 NH_3 分子摆脱水分子的作用，以游离氨形式存在，这使得废水中的氨氮能更有效地被吹脱出来 ;中国专利 CN101264948A 也涉及一种采用汽提脱除氨氮废水中氨的方法，与蒸汽吹脱脱氨相比，该方法蒸汽消耗量较低，废水经过处理后可满足国家一级排放标准（<15mg/L）。此外，中国专利 CN1546393A 涉及一种采用膜吸收法处理高浓度氨氮废水的方法，该方法采用中空纤维膜接触器，以硫酸溶液为吸收液处理氨氮浓度 1000 ～ 10000mg/L 的氨氮废水，经处理后废水可满足国家一级排放标准。该方法虽然回收了废水中的氨，但是处理后的废水仅能达标排放，不能实现水资源的回用目的。

[0008] 膜吸收是将膜和普通吸收相结合而出现的一种新型吸收过程。该技术主要采用微孔疏水膜。在膜吸收法中，所处理的混合气体和吸收液不直接接触，二者分别在膜两侧流动，所采用的微孔膜本身没有选择性，只是起到隔离混合气体和吸收液的作用，微孔膜上的微孔足够大，理论上可以允许膜一侧被分离的气体分子不需要很高的压力就可以穿过微孔膜到膜另一侧，该过程主要依靠膜另一侧吸收液的选择性吸收达到分离混合气体中某一组分的目的。与其他传统吸收过程相比，膜吸收技术有以下特点 :（1）气液两相的界面是固定的，分别存在于膜孔的两侧表面处 ;（2）气液两相互不分散于另一相 ;（3）气液两相的流动互不干扰，流动特性各自可以进行调整 ;（4）使用中空纤维膜具有很大的比表面积，有效提高气液接触面积。膜吸收法由于其在传质性能、操作、能耗等方面具有的优点，使得该技术具有很好的应用前景。

[0009] 正渗透（FO）是一种依靠渗透压驱动的膜分离过程，即水通过选择性半透膜从较高水化学势区域（低渗透压侧）自发地扩散到较低水化学势区域（高渗透压侧）的过程。正渗透过程的驱动力是驱动液与原料液的渗透压差，不需要外加压力作为驱动力。和反渗透过程相比，正渗透具有如下优点 :膜污染较轻，无需外加压力，能耗低，回收率高，浓水排放量少，污染小，环境友好。

[0010] 正渗透过程实现的关键是需要一种高通量可循环使用的驱动液，本发明中，经过膜吸收过程后的吸收液为盐溶液，将盐溶液进一步浓缩后，完全可满足正渗透过程的需要。因此，如果将膜吸收和正渗透结合起来处理高盐、高氨氮废水，对其进行二次利用，将经过

膜吸收过程后再经过浓缩的高浓度吸收液作为正渗透过程的驱动液，不仅解决了正渗透过程所需驱动液的问题，同时也解决了膜吸收液的再生、处理问题，并且通过正渗透过程同时处理了经过膜吸收后的高盐废水，两种技术的耦合最大限度的降低了废水的排放量，具有重要环境意义。

发明内容

[0011] 针对现有技术的不足，本发明公开了一种高盐高氨氮废水的处理方法，旨在提供一种主要针对高盐高氨氮废水，处理后浓水排放量极少，最大程度的回收高盐高氨氮废水中的水资源的新方法。该方法首次采用膜吸收 + 纳滤 + 正渗透的工艺流程。首先，以硫酸溶液为吸收液，采用膜吸收将废水中氨氮转化为硫酸铵；其次，采用纳滤将硫酸铵溶液进一步浓缩；之后将浓缩后的硫酸铵溶液作为正渗透的驱动液，经过膜吸收去除氨氮后的高盐废水作为正渗透的进料液，进行正渗透浓缩处理。这样，正渗透进料液侧高盐废水中的水不断通过正渗透膜进入到驱动液侧，作为驱动液的硫酸铵溶液不断被稀释，当稀释到一定浓度时，重新返回到纳滤单元循环浓缩处理。

[0012] 本发明采用的技术方案是：

[0013] 一种高盐高氨氮废水的处理方法，该方法的主要步骤为：

[0014] (1) 膜吸收：将高盐高氨氮废水泵入膜吸收单元的进料液侧，在膜吸收单元的吸收液侧，泵入硫酸溶液作为吸收液，两侧溶液循环流动；

[0015] 在膜吸收过程中，高盐高氨氮废水中的氨氮，不断通过微孔疏水膜进入到吸收液侧，进入到吸收液侧的氨氮和吸收液中的硫酸反应，生成硫酸铵；

[0016] (2) 纳滤：膜吸收过程中吸收液侧的硫酸铵溶液泵入纳滤单元进行浓缩处理；

[0017] 通过纳滤，硫酸铵溶液中的水透过纳滤膜形成纳滤产水，而纳滤单元截留液侧为浓缩的硫酸铵溶液；

[0018] (3) 正渗透：以纳滤截留液侧的硫酸铵溶液作为正渗透驱动液，以经过膜吸收后进料液侧去除氨氮后的高盐废水作为正渗透进料液，进入正渗透单元进行正渗透浓缩处理。

[0019] 在渗透压作用下，膜吸收截留液侧去除氨氮后的高盐废水中的水不断通过正渗透膜进入到正渗透驱动液侧的硫酸铵溶液中，硫酸铵溶液不断被稀释，被稀释后的硫酸铵溶液部分返回到纳滤单元重新进行浓缩处理。

[0020] 上述步骤不断循环，最终得到的纳滤产水可以回用于生产工艺。正渗透进料液侧的高盐废水被不断循环浓缩，最终排放的极少量浓水集中处置。

[0021] 本发明中所述的高盐、高氨氮废水的水质特征为：废水 pH 8.5 ～ 10，电导 5 ～ 50mS/cm，COD_{cr} 0 ～ 80mg/L，SS0 ～ 200mg/L，Na^+ 1000 ～ 10000mg/L，NO_3 2000 ～ 20000mg/L，Cl 50 ～ 500mg/L，Ca^{2+} 0 ～ 30mg/L，NH_4-N 500 ～ 10000mg/L。

[0022] 在具体实施时，步骤(1)中所述的吸收液为硫酸；

[0023] 在具体实施时，作为吸收液的硫酸溶液的浓度质量分数为 5% ～ 10%；

[0024] 在具体实施时，步骤 (1) 中硫酸铵溶液 pH 达到 3 ～ 5 时，进入步骤(2)，泵入纳滤单元，进行浓缩处理；

[0025] 在具体实施时，步骤(3)中被稀释后的硫酸铵溶液与要进入纳滤单元的纳滤原水

箱中的硫酸铵溶液按 1:5 ～ 1:10 混合后进入纳滤单元进行浓缩；

[0026] 在具体实施时，步骤（3）中所述的正渗透单元的浓水按与进水 1:50 ～ 1:100 的比例排放；

[0027] 在具体实施时，步骤 (1) 中，膜吸收单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH8.5 ～ 10，废水温度 15 ～ 45℃，两侧膜面流速 0.1 ～ 1.0m/s；

[0028] 在具体实施时，步骤 (2) 中，纳滤单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH3 ～ 5，废水温度 15 ～ 45℃，操作压力 0.3 ～ 0.5MPa，进料液侧膜面流速 0.1 ～ 1.0m/s；

[0029] 在具体实施时，步骤 (3) 中，正渗透单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH7.5 ～ 8，废水温度 15 ～ 45℃，两侧膜面流速 0.1 ～ 1.0m/s；

[0030] 在具体实施时，所述的正渗透单元的膜组件的膜材料包括醋酸纤维素、聚酰胺或聚丙烯腈；

[0031] 在具体实施时，所述的正渗透单元的膜组件形式包括板式、卷式、中空纤维式或管式；

[0032] 在具体实施时，所述的膜吸收单元的膜组件的膜材料包括聚偏氟乙烯，聚四氟乙烯、聚丙烯，优选聚四氟乙烯，膜孔径为 0.2μm；

[0033] 在具体实施时，所述的膜吸收单元的膜组件形式为中空纤维膜组件；

[0034] 在具体实施时，所述的纳滤单元的膜组件的膜材料为聚酰胺，膜孔径为 2nm；

[0035] 在具体实施时，所述的纳滤单元的膜组件形式为板式或卷式；

[0036] 在具体实施时，所述的正渗透单元的膜组件、纳滤单元的膜组件和膜吸收单元的膜组件为一组或多组串联或并联；

[0037] 所述的高盐高氨氮废水通过上述步骤处理，水回收率≥ 98%。

[0038] 和上述专利不同，本发明主要针对高盐高氨氮废水的处理问题，首次采用膜吸收 + 纳滤 + 正渗透耦合技术处理高盐高氨氮废水，首先采用膜吸收将废水中氨氮转化为硫酸铵，其次采用纳滤将硫酸铵溶液进一步浓缩，之后将浓缩后的硫酸铵溶液作为正渗透的驱动液，经过膜吸收去除氨氮后的高盐废水作为正渗透的进料液，进行正渗透浓缩处理。这样，正渗透进料液侧高盐废水中的水不断通过正渗透膜进入到驱动液侧，作为驱动液的硫酸铵溶液不断被稀释，被稀释后的硫酸铵溶液部分重新返回到纳滤单元循环浓缩处理。

[0039] 本发明与现有技术的实质性区别在于，本发明涉及一种高盐高氨氮废水的处理方法，针对现有技术中存在的高盐高氨氮废水的处理及处置问题，本发明主要采用膜吸收 + 纳滤 + 正渗透耦合过程，针对石化企业的高盐高氨氮废水进行处理。采用本发明的方法，有效解决了高盐高氨氮废水的处理问题，水回收率高，产水水质好。采用本发明的方法，对高盐高氨氮废水进行循环浓缩处理，浓水排放量极少，最大程度的回收了高盐高氨氮废水中的水资源。

[0040] 本发明的有益效果是：

[0041] 1、本发明通过采用膜吸收 + 纳滤 + 正渗透耦合过程，针对石化企业的高盐高氨氮废水进行了深度处理回用，浓水排放量极少，水回收率高，产水水质好，最大限度的回收了水资源，最大限度的提高了高盐高氨氮废水的回收率；

[0042] 2、本发明中的膜吸收过程和正渗透过程都不需要外加压力或外压压力很小，方法简单易行，容易操作；

[0043] 3、本发明中的膜吸收过程、纳滤过程以及正渗透过程中的膜污染均较轻，延长了耦合过程的连续稳定运行时间；

[0044] 4、采用本发明的方法，处理高盐高氨氮废水，氨氮脱除率高，水回收率高，产水水质好，能耗低，处理费用低；

[0045] 5、本发明的方法，实现了膜分离技术用于石化废水处理的高效耦合。采用本发明的方法，整个耦合过程不仅可以获得大量纯净水，水回收率高，产水水质好，同时也解决了高盐高氨氮废水的难以处理问题，最大限度的提高了废水回收率，整个耦合过程浓水排放量极少，具有重要环境效益。

附图说明

[0046] 图 1 是本发明中方法的工艺流程示意图

[0047] 图中：1：高盐高氨氮废水；2：膜吸收原水箱；3：膜吸收单元；4: 吸收液；5：吸收液水箱；6：纳滤原水箱；7：纳滤单元；8：纳滤产水；9：硫酸铵溶液；10：驱动液水箱；11：正渗透原水箱；12：正渗透单元；13：排放的正渗透浓水。

具体实施方式

[0048] 下面，结合附图和具体实施例，对发明作进一步的说明。

[0049] 参见图 1，本发明的具体工艺步骤为：

[0050] (1) 膜吸收：高盐高氨氮废水 1 进入膜吸收原水箱 2，膜吸收原水箱 2 中的高盐高氨氮废水泵入膜吸收单元 3 的进料液侧循环流动；其次，吸收液 4 进入吸收液水箱 5，吸收液水箱 5 中的吸收液，泵入膜吸收单元的吸收液侧循环流动。在膜吸收作用下，高盐高氨氮废水中的氨氮不断通过微孔疏水膜进入到吸收液侧，和吸收液侧的吸收液硫酸反应，生成硫酸铵；

[0051] (2) 纳滤：膜吸收过程中吸收液侧的硫酸铵溶液泵入纳滤单元 7 进行浓缩处理。通过纳滤分离，硫酸铵溶液中的水透过纳滤膜形成纳滤产水 8，而纳滤单元截留液侧为浓缩的硫酸铵溶液 9 进入驱动液水箱 10；

[0052] (3) 正渗透：经过膜吸收后进料液侧去除氨氮后的高盐废水进入正渗透原水箱 11，以正渗透原水箱 11 中的高盐废水作为正渗透进料液，以驱动液水箱 10 中的硫酸铵溶液作为正渗透驱动液，分别进入正渗透单元 12 两侧循环流动，进行正渗透浓缩处理。在渗透压作用下，膜吸收进料液侧去除氨氮后的高盐废水中的水不断通过正渗透膜进入到正渗透驱动液侧的硫酸铵溶液中，硫酸铵溶液不断被稀释，被稀释后的硫酸铵溶液部分重新返回到纳滤单元进行浓缩处理。

[0053] 实施例 1

[0054] 工艺流程示意图见图 1。图中高盐高氨氮废水 1 的水质特征为：废水 pH 8.5，电导 5mS/cm，COD_{cr} 80mg/L，SS 100mg/L，Na^+1000mg/L，NO_3 2000mg/L，Cl 50mg/L，Ca^{2+} 0mg/L，NH_4-N 500mg/L。

[0055] 所用膜吸收组件为聚四氟乙烯（PTFE）中空纤维微孔疏水膜组件，膜孔径为 0.2μm；所用纳滤膜组件为聚酰胺卷式膜组件，膜孔径为 2nm；所用正渗透膜组件为醋酸纤维素板框式膜组件；

[0056] 步骤如下：(1) 膜吸收。高盐高氨氮废水 1 进入膜吸收原水箱 2，膜吸收原水箱 2 中的高盐高氨氮废水泵入膜吸收单元 3 的进料液侧循环流动；作为吸收液的浓度质量分数为 5% 的硫酸溶液 4 进入吸收液水箱 5，吸收液水箱 5 中的硫酸溶液泵入膜吸收单元的吸收液侧循环流动。在膜吸收作用下，高盐高氨氮废水中的氨氮不断通过微孔疏水膜进入到吸收液侧，和吸收液侧的吸收液硫酸反应生成硫酸铵。当硫酸铵溶液 pH 达到 3 时，进入步骤(2)浓缩处理；(2) 纳滤。膜吸收过程中吸收液侧的硫酸铵溶液泵入纳滤单元 7 进行浓缩处理。通过纳滤分离，硫酸铵溶液中的水透过纳滤膜形成纳滤产水 8，而纳滤截留液侧为浓缩的硫酸铵溶液 9 进入驱动液水箱 10；(3) 正渗透。经过膜吸收后进料液侧去除氨氮后的高盐废水进入正渗透原水箱 11，以正渗透原水箱 11 中的高盐废水为正渗透进料液，以驱动液水箱 10 中的硫酸铵溶液为正渗透驱动液，分别进入正渗透单元 12 两侧循环流动，进行正渗透浓缩处理。在渗透压作用下，膜吸收进料液侧去除氨氮后的高盐废水中的水不断通过正渗透膜进入到正渗透驱动液侧的硫酸铵溶液中，硫酸铵溶液被不断稀释。其中，步骤(3)中作为正渗透驱动液的硫酸铵溶液与要进入纳滤单元的纳滤原水箱中的硫酸铵溶液按 1:10 混合后进入纳滤单元进行浓缩；步骤(3) 中的正渗透单元的浓水按与进水 1:100 的比例排放；

[0057] 运行过程中，膜吸收单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH8.5，废水温度 15℃，两侧膜面流速 0.1m/s；纳滤单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH3，废水温度 15℃，操作压力 0.3MPa，进料液侧膜面流速 0.1m/s；正渗透单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH7.5，废水温度 15℃，两侧膜面流速 0.1m/s；

[0058] 在上述膜吸收单元的操作条件下，膜吸收膜通量保持在 4 ～ 7L/m^2•h，经过膜吸收后的浓水 NH_4-N 含量 5mg/L；在上述纳滤单元的操作条件下，纳滤膜通量保持在 13 ～ 18L/m^2•h，纳滤产水电导率小于 300 μs/cm，产水水质优于自来水，可回用于生产工艺；在上述正渗透单元的操作条件下，正渗透膜通量保持在 3 ～ 6L/m^2 • h。

[0059] 高盐高氨氮废水通过上述步骤处理，水回收率 99%。

[0060] 实施例 2

[0061] 工艺流程示意图见图 1。图中高盐高氨氮废水 1 的水质特征为：废水 pH 9.3，电导 25mS/cm，COD_{cr} 80mg/L，SS 100mg/L，Na^+ 5000mg/L，NO_3 10000mg/L，Cl 270mg/L，Ca^{2+} 20mg/L，NH_4-N 6000mg/L。

[0062] 所用膜吸收组件为聚四氟乙烯(PTFE) 中空纤维微孔疏水膜组件，膜孔径为 0.2μm；所用纳滤膜组件为聚酰胺卷式膜组件，膜孔径为 2nm；所用正渗透膜组件为醋酸纤维素板框式膜组件；

[0063] 操作步骤中不同于实施例 1 的是：步骤(1) 中所用的吸收液为浓度质量分数为 7% 的硫酸溶液；经过步骤(1) 当硫酸铵溶液 pH 达到 4 时，进入步骤(2) 浓缩处理；当步骤(3) 中作为正渗透驱动液的硫酸铵溶液与要进入纳滤单元的纳滤原水箱中的硫酸铵溶液按 1:7 混合后进入纳滤单元进行浓缩；步骤(3) 中的正渗透单元的浓水按与进水 1:70 的比例排放；

[0064] 运行过程中，膜吸收单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH9.3，废水温度 35℃，两侧膜面流速 0.5m/s；纳滤单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH4，废水温度 35℃，操作压力 0.4MPa，进料液侧膜面流速 0.5m/s；正渗透单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH8，废水温

度 35℃，两侧膜面流速 0.5m/s；

[0065] 在上述膜吸收单元的操作条件下，膜吸收膜通量保持在 5 ～ 9L/m^2·h，经过膜吸收后的浓水 NH_4-N 含量 10mg/L 左右；在上述纳滤单元的操作条件下，纳滤膜通量保持在 16 ～ 22L/m^2·h，纳滤产水电导率小于 300μs/cm，产水水质优于自来水，可回用于生产工艺；在上述正渗透单元的操作条件下，正渗透膜通量保持在 5 ～ 7L/m^2·h。

[0066] 高盐高氨氮废水通过上述步骤处理，水回收率 98.57%。

[0067] 实施例 3

[0068] 工艺流程示意图见图 1。图中高盐高氨氮废水 1 的水质特征为：废水 pH10，电导 50mS/cm，COD_{cr} 80mg/L，SS200mg/L，Na^+ 10000mg/L，NO_3 20000mg/L，Cl 500mg/L，Ca^{2+} 30mg/L，NH_4-N 10000mg/L。

[0069] 所用膜吸收组件为聚四氟乙烯（PTFE）中空纤维微孔疏水膜组件，膜孔径为 0.2μm；所用纳滤膜组件为聚酰胺卷式膜组件，膜孔径为 2nm；所用正渗透膜组件为醋酸纤维素板框式膜组件；

[0070] 操作步骤中不同于实施例 1 的是：步骤（1）中所用的吸收液为浓度质量分数为 10% 的硫酸溶液；经过步骤（1）当硫酸铵溶液 pH 达到 5 时，进入步骤（2）浓缩处理；当步骤（3）中作为正渗透驱动液的硫酸铵溶液与要进入纳滤单元的纳滤原水箱中的硫酸铵溶液按 1:5 混合后进入纳滤单元进行浓缩；步骤（3）中的正渗透单元的浓水按与进水 1:50 的比例排放；

[0071] 运行过程中，膜吸收单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH10，废水温度 45℃，两侧膜面流速 1.0m/s；纳滤单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH5，废水温度 45℃，操作压力 0.5MPa，进料液侧膜面流速 1.0m/s；正渗透单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH8，废水温度 45℃，两侧膜面流速 1.0m/s；

[0072] 在上述膜吸收单元的操作条件下，膜吸收膜通量保持在 6 ～ 10L/m^2·h，经过膜吸收后的浓水 NH_4-N 含量 15mg/L 左右；在上述纳滤单元的操作条件下，纳滤膜通量保持在 18 ～ 22L/m^2·h，纳滤产水电导率小于 300μs/cm，产水水质优于自来水，可回用于生产工艺；在上述正渗透单元的操作条件下，正渗透膜通量保持在 6 ～ 9L/m^2·h。

[0073] 高盐高氨氮废水通过上述步骤处理，水回收率 98%。

[0074] 实施例 4

[0075] 工艺流程示意图见图 1。图中高盐高氨氮废水 1 的水质特征为：废水 pH9.3，电导 25mS/cm，COD_{cr} 0mg/L，SS0mg/L，Na^+ 5000mg/L，NO_3 10000mg/L，Cl 270mg/L，Ca^{2+} 30mg/L，NH_4-N 6000mg/L。

[0076] 所用膜吸收组件为聚四氟乙烯（PTFE）中空纤维微孔疏水膜组件，膜孔径为 0.2μm；所用纳滤膜组件为聚酰胺卷式膜组件，膜孔径为 2nm；所用正渗透膜组件为醋酸纤维素板框式膜组件；

[0077] 操作步骤中不同于实施例 1 的是：步骤（1）中所用的吸收液为浓度质量分数为 10% 的硫酸溶液；经过步骤（1）当硫酸铵溶液 pH 达到 4 时，进入步骤（2）浓缩处理；当步骤（3）中作为正渗透驱动液的硫酸铵溶液与要进入纳滤单元的纳滤原水箱中的硫酸铵溶液按 1:8 混合后进入纳滤单元进行浓缩；步骤（3）中的正渗透单元的浓水按与进水 1:80 的比例排放；

[0078] 运行过程中，膜吸收单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH9.3，废水温度 45℃，两侧膜面流速 0.7m/s；纳滤单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH4，废水温度 45℃，操作压力 0.4MPa，进料液侧膜面流速 0.7m/s；正渗透单元的操作条件为：进料液侧，废水 pH8，废水温度 45℃，两侧膜面流速 0.7m/s；

[0079] 在上述膜吸收单元的操作条件下，膜吸收膜通量保持在 6 ～ 9L/m^2·h，经过膜吸收后的浓水 NH_4-N 含量 10mg/L 左右；在上述纳滤单元的操作条件下，纳滤膜通量保持在 17 ～ 22L/m^2·h，纳滤产水电导率小于 300 μs/cm，产水水质优于自来水，可回用于生产工艺；在上述正渗透单元的操作条件下，正渗透膜通量保持在 5 ～ 7L/m^2·h。

[0080] 高盐高氨氮废水通过上述步骤处理，水回收率 98.75%。

[0081] 以上所述仅为本发明的较佳可行实施例，并非因此局限本发明的专利范围，故凡是运用本发明说明书及附图内容所作的等效变化，均包含于本发明的保护范围。

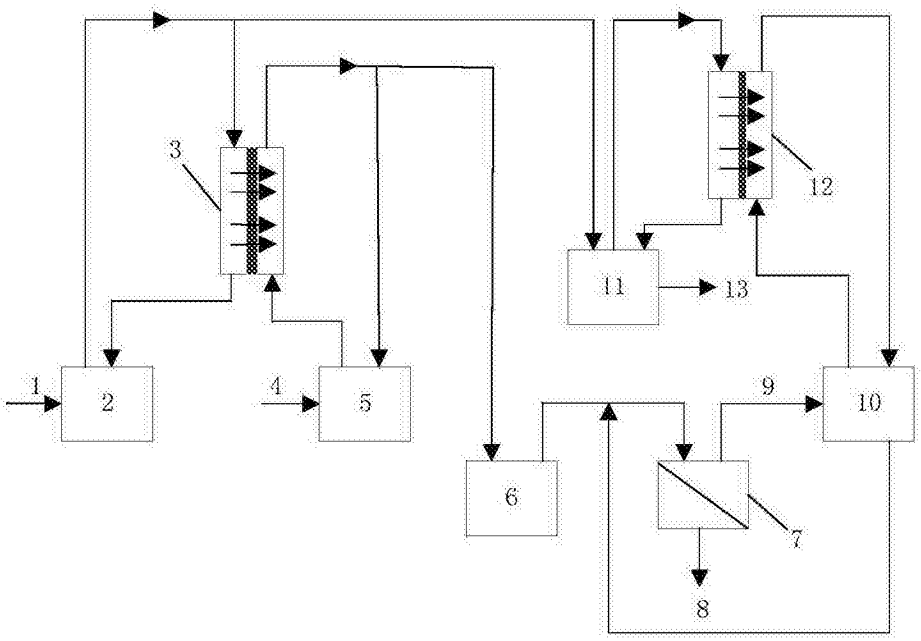


图 1