



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108623062 A

(43)申请公布日 2018.10.09

(21)申请号 201710158867.3

(22)申请日 2017.03.17

(71)申请人 中国科学院城市环境研究所

地址 361021 福建省厦门市集美区集美大道1799号

(72)发明人 郑煜铭 杨跃伞 苑志华

(51)Int.Cl.

C02F 9/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种多级膜结晶综合处理含盐废水的系统

(57)摘要

本发明提供了一种多级膜结晶综合处理含盐废水的系统。其技术方案是,将预处理后的含盐废水送入初级膜蒸馏器,废水中的水以水蒸气形态透过疏水膜,在膜的另一侧凝结成液态水,其各盐分被浓缩至过饱和。在各盐分结晶前,浓缩液进入结晶釜,通过晶体接种法或降温冷却诱导盐分结晶,上清液送至次级膜蒸馏器再浓缩,浓缩液进入次级结晶釜发生结晶,如此循环。结晶物从结晶釜下部引出进行固液分离。根据各盐分在不同温度下的溶解度差异,实现各盐分在不同级结晶釜内分别结晶的目的。本发明产水水质好可继续回用;能够分级精分结晶产品,结晶盐纯度高于工业二级标准,实现了矿物资源回收,从而实现含盐废水零排放。

1. 一种多级膜结晶综合处理含盐废水的系统,其特征在于:根据含盐废水中各溶质的溶解度不同,含盐废水的各溶质被膜蒸馏相继浓缩至过饱和状态,在膜蒸馏器内溶质开始结晶前,送至结晶釜内诱导结晶,上清液再依次进入次级膜蒸馏器和下一级结晶器内进行循环浓缩结晶,如此循环,具体包括以下步骤:

(1) 预处理:过化学沉淀、混凝、调pH和微滤、超滤、纳滤、反渗透中的一种或多种技术去除废水中的污染物,污染物包括硬度离子、悬浮物、重金属离子、有机物,以保障后续系统膜蒸馏器的进水水质;

(2) 初级膜蒸馏:将步骤(1)的产水送至初级膜蒸馏器进行浓缩,含盐废水被浓缩至过饱和状态,得到浓缩液和渗透液;

(3) 初级结晶:将步骤(2)得到的浓缩液在膜组件里的溶质还未结晶前送至初级结晶釜,通过向初级结晶釜中浓缩料液加入相应的晶种或采用降温冷却,诱导初级结晶釜中浓缩料液中过饱和的溶质结晶析出,打开离心机,离心分离结晶体与料液,结晶体从初级结晶釜底部引出进行干燥打包并回收,同时得到上清液;

(4) 膜过滤反应:将步骤(3)的上清液回流至膜过滤反应器,去除上清液中的颗粒物;

(5) 二级膜蒸馏:将步骤(4)处理后的产水送入到二级膜蒸馏器,步骤(4)产水被浓缩至溶质过饱和状态,得到浓缩液和渗透液;

(6) 二级结晶:在步骤(5)的二级膜蒸馏器内的溶质结晶前,将步骤(5)的浓缩液送入二级结晶釜,通过向结晶釜添加晶种或采用降温冷却,诱导浓缩液在二级结晶釜快速结晶析出,打开离心机,离心分离结晶体与料液,结晶体从二级结晶釜底部引出进行干燥打包并回收,同时得到上清液;

(7) 膜过滤反应:将步骤(6)的上清液回流至膜过滤反应器,去除上清液中的颗粒物;

(8) 将步骤(7)产水送至二级膜蒸馏器,重复步骤(5)到步骤(7)过程。

2. 根据权利要求1所述的多级膜结晶综合处理含盐废水的系统,其特征在于:上述膜蒸馏器配置采用减压膜蒸馏、直接接触式膜蒸馏、气隙式膜蒸馏、气扫式膜蒸馏的一种或多种,组件采用平板式、卷式或中空纤维式。

3. 根据权利要求1所述的多级膜结晶综合处理含盐废水的系统,其特征在于:上述膜蒸馏器均由多组膜蒸馏组件串联或并联组成,采用的疏水微孔膜是聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯或聚丙烯,及其改性制得的疏水性材料。

4. 根据权利要求1所述的多级膜结晶综合处理含盐废水的系统,其特征在于:上述膜蒸馏器采用的热源包括太阳能、工厂废热、废水余热。

5. 根据权利要求1所述的多级膜结晶综合处理含盐废水的系统,其特征在于:上述膜蒸馏器均配置潜热换热系统,通过膜蒸馏水蒸气将膜蒸馏器的料液预热。

6. 根据权利要求1所述的多级膜结晶综合处理含盐废水的系统,其特征在于:上述膜过滤反应器包括微滤、超滤、纳滤等的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的多级膜结晶综合处理含盐废水的系统,其特征在于:上述步骤所有膜蒸馏膜组件及膜过滤反应器的清洗水回流至预处理。

8. 根据权利要求1所述的多级膜结晶综合处理含盐废水的系统,其特征在于:上述步骤膜蒸馏的水蒸气经潜热换热系统后,均作工业用水回用。

9. 根据权利要求1所述的多级膜结晶综合处理含盐废水的系统,其特征在于:上述步骤

(2) 和步骤(5)中过饱和状态,指含盐废水中一种或多种溶质被浓缩至过饱和状态。

10. 根据权利要求1所述的多级膜结晶综合处理含盐废水的系统,其特征在于:根据含盐废水的水质特性,多级结晶釜通过投加晶种或降温冷却诱导含盐废水中各盐分分级结晶,得到精分结晶产品。

一种多级膜结晶综合处理含盐废水的系统

技术领域

[0001] 本发明涉及工业含盐废水中盐分及水资源的综合处理和回收系统,属于环保技术领域。

背景技术

[0002] 长久以来,工业企业如钢铁、石化、采矿、燃煤电厂等产生的高盐废水一直是个处理难题,尽管经过常规化学沉淀、混凝澄清、过滤等可有效去除高盐废水中的悬浮物、重金属等,但难以有效去除 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等溶解性无机离子,出水含盐量仍很高,回用困难,外排更是对环境造成严重污染。含盐废水常用脱盐方法有反渗透、电渗析、多效蒸发等,虽然各自具有其自身的优势,但也具有相应的局限性,如反渗透和电渗析处理的含盐量有限、多效蒸发投资和运行成本高昂等。2015年4月,国务院发布《水污染防治行动计划》(简称“水十条”),对各类水体污染的治理提出了更为严格的要求;同时,国家“十三五”规划进一步严控水资源使用,要求工业生产尽可能回收和循环使用生产过程产生的废水。为了符合相关法律法规和相关产业政策,处理含盐废水亟需开发新型的处理方法和系统。

[0003] 膜结晶是一种基于耦合膜蒸馏与结晶的新型分离提纯技术,利用膜蒸馏技术去除料液中的溶剂,料液中溶质不断被浓缩直至过饱和状态,再通过向结晶器添加一定量相应的晶种或是采用降温冷却诱导料液中溶质结晶析出。其中,膜蒸馏无需将料液加热至沸腾,只需维持膜两侧适当的温度差,在非挥发溶质的水溶液的膜蒸馏过程中,仅料液中的水以水蒸气的形式能透过膜孔,从而使料液被不断浓缩,甚至达到过饱和状态,同时在渗透侧获得非常纯净的渗透液。膜蒸馏的渗透液可作为工业用水直接回用,极大地提高了废水的回收率。此外,膜蒸馏可常压操作、设备简单、操作方便、适用范围广、耐高浓度盐,可采用太阳能、工厂废热等低品热源供热,组件也极易被设计成潜热回收形式,这大大降低了膜结晶系统的投资与运行成本。多级结晶釜根据各盐分达到过饱和状态的顺序,通过接晶种或降温冷却分级结晶各盐分,一方面根据需要可分级精化提纯分离各种盐分;另一方面,最大程度保障结晶盐的纯度,以便回收与资源化利用。

[0004] 中国专利CN102295378A涉及了一种处理高氨氮催化剂废水的处理方法,采用“调酸+微滤+膜蒸馏+冷却结晶”工艺,该工艺采用常规单级膜蒸馏器,缺少能量回收、预处理除硬步骤,仅适用于处理低硬度废水,且所得结晶盐为复合盐限制盐的回用;中国专利CN103466872A涉及一种生产重油加氢催化剂的废水处理方法,该方法采用“加碱除硬+澄清+微滤+离子交换+调酸+膜蒸馏+蒸发结晶”工艺,该工艺采用蒸发结晶,投资成本与运行成本高、能耗高,且蒸发结晶过程的结晶母液表面与母液主体区域存在温差,这使得蒸发结晶过程母液中存在温度梯度,过饱和度不均一,生长的晶体粒度不均一,所得结晶盐为复合盐,限制结晶盐资源回收利用。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的缺陷,本发明的目的旨在提供一种适用范围广、产水水质

好、废水回收率高、结晶盐纯度高、运行与投资成本低、操作简单的多级膜结晶综合处理含盐废水的系统。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现：一种多级膜结晶综合处理含盐废水的系统，其特征在于：根据含盐废水中各溶质的溶解度不同，含盐废水的各溶质被膜蒸馏相继浓缩至过饱和状态，在膜蒸馏器内每种溶质开始结晶前，送至结晶釜内诱导结晶，上清液再进入次级膜蒸馏器内进行循环浓缩，再浓缩的上清液送至下一级结晶器诱导结晶，如此循环。

[0007] 其具体步骤为：(1) 初级膜蒸馏：将预处理后的含盐废水送至膜蒸馏器中，含盐废水被浓缩至过饱和状态，得到浓缩液和渗透液。

[0008] (2) 初级结晶：将步骤(1)得到的浓缩液在膜组件里的溶质还未结晶前送至初级结晶釜，通过向初级结晶釜中浓缩料液加入相应的晶种，诱导初级结晶釜中浓缩料液中过饱和的溶质结晶析出，打开离心机，离心分离晶体与料液，晶体从初级结晶釜底部引出进行干燥打包并回收，同时得到上清液。

[0009] (3) 膜过滤反应：去除来自步骤(2)的上清液的颗粒物。

[0010] (4) 二级膜蒸馏：将步骤(3)处理后的产水送入到二级膜蒸馏器，步骤(4)产水被浓缩至溶质过饱和状态，得到浓缩液和渗透液。

[0011] (5) 二级结晶：在步骤(4)的二级膜蒸馏器内的溶质结晶前，将步骤(4)的浓缩液送入二级结晶釜，通过向结晶釜添加晶种或采用降温冷却诱导浓缩液在二级结晶釜快速结晶析出，打开离心机，离心分离晶体与料液，晶体从二级结晶釜底部引出进行干燥打包并回收，同时得到上清液。

[0012] (6) 将步骤(5)得到的上清液回流至膜过滤反应器，去除上清液中的颗粒物。

[0013] (7) 将步骤(6)产水送至二级膜蒸馏器，重复步骤(4)到步骤(6)过程。

[0014] 上述步骤中，步骤(1)中膜蒸馏器进水需经过预处理，预处理技术包括化学沉淀、混凝、pH调节、过滤、纳滤、超滤、微滤等。

[0015] 上述膜蒸馏器配置采用减压膜蒸馏、直接接触式膜蒸馏、气隙式膜蒸馏、气扫式膜蒸馏的一种或多种，组件采用平板式、卷式或中空纤维式。

[0016] 上述膜蒸馏器由一系列膜蒸馏组件串联或并联组成，采用的疏水微孔膜是聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯或聚丙烯，及其改性制得的疏水性材料。

[0017] 上述膜蒸馏器的热源是太阳能、工厂废热、废水余热等低品热源。

[0018] 上述膜蒸馏器均配置潜热换热系统，通过膜蒸馏水蒸气将膜蒸馏器的料液预热。

[0019] 上述膜过滤反应器可以是微滤、超滤、纳滤等的一种或几种结合。

[0020] 上述步骤，所有膜蒸馏膜组件及膜过滤反应器的清洗水回流至预处理。

[0021] 上述膜蒸馏器的水蒸气经潜热换热系统生成渗透液，均作为工业用水回用。

[0022] 上述步骤(1)和步骤(4)中过饱和状态，指含盐废水中一种或多种溶质被浓缩至过饱和状态。

[0023] 本发明采用多级膜结晶综合处理含盐废水，根据含盐废水中不同组分的溶解度不同，通过多级膜蒸馏不断浓缩含盐废水中的盐分，依次通过向结晶器投加晶种或是采用降温冷却诱导相应盐分以一定的粒度分布结晶析出，与现有技术相比具有如下积极效果。

[0024] (1) 经本发明系统综合处理含盐废水，膜蒸馏系统可以实现反渗透及电渗析等脱盐方式所不能达到的高浓度浓缩，产水导电率 $\leq 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，产水水质好，可直接用于工业

用水回用。

[0025] (2) 经本发明系统综合处理含盐废水,多级膜蒸馏反复浓缩含盐废水并获得更多的淡水资源以供企业回用,大大提高了含盐废水的淡水回收率,系统回收率高于90 %,极大地减轻工业用水压力。

[0026] (3) 经本发明系统综合处理含盐废水,根据含盐废水的水质特性,多级结晶釜分级精分结晶产品,大大提高了结晶盐的纯度,以保障结晶盐可资源化回收利用。

[0027] (4) 经本发明系统综合处理含盐废水,多级膜蒸馏与多级结晶的耦合,能够实现含盐废水零排放,具有良好的社会效益和环境效益。

[0028] (5) 经本发明系统综合处理含盐废水,多级膜结晶对于含有贵金属或稀有金属的含盐废水,可实现特定多组分盐分的提纯分离,以便回收利用。

[0029] (6) 经本发明系统综合处理后的含盐废水,产水导电率 $\leq 100 \mu\text{S}/\text{cm}$,产水水质良好,产水可直接用于工业水回用,系统水回收率高于90 %。

[0030] (7) 经本发明系统综合处理后的含盐废水,结晶盐纯度高于工业盐二级标准。

[0031] (8) 本发明涉及的膜蒸馏器的组件既可以设计成潜热回收装置,同时还可以利用太阳、工厂废热、废水余热等低品热作热源。

[0032] (9) 本发明涉及的膜结晶系统,可常压操作、设备简单、操作方便、耐高浓度盐、适用范围广,与蒸发结晶相比,具有占地面积小、投资成本低、设备要求简单等优势。

附图说明

[0033] 附图1是本发明的多级膜结晶综合处理含盐废水的系统示意图,图中:1为含盐废水原液,2为预处理,3为初级膜蒸馏,4为初级结晶,5为膜过滤反应,6为二级膜蒸馏,7为二级结晶,8为N级结晶,9为膜蒸馏产水,10为膜蒸馏浓缩液,11为结晶釜上清液,12为膜蒸馏器及膜过滤反应器的清洗液,13为结晶盐1,14为结晶盐2,15为结晶盐N。

[0034] 附图2 是本发明涉及的设有潜热回收装置的膜蒸馏器,图中:1为膜蒸馏器进料液,2为热交换器,3为膜蒸馏器,4为膜蒸馏器产生的水蒸气,5为潜热换热系统,6为膜蒸馏器的产水,7为膜蒸馏器的浓缩液,8为膜蒸馏器的清洗水。

[0035] 实例1,某钢铁厂的含盐废水的主要水质特征为:废水温度70 °C,pH=7.63,电导率136300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Mg^{2+} 2664 mg/L, Ca^{2+} 1100 mg/L, SO_4^{2-} 9594 mg/L, Cl^- 4595 mg/L。

[0036] 步骤如下:

(1) 预处理。通过化学沉淀、混凝、微滤、超滤、纳滤等技术对所述具有含盐废水进行预处理,去除含盐废水中的悬浮物、硬度离子及少量有机物等污染物。

[0037] (2) 初级膜蒸馏。将步骤(1)中预处理过的产水送至膜蒸馏器进行浓缩。膜蒸馏器采用中空纤维式减压膜蒸馏,采用的疏水微孔膜是聚四氟乙烯改性制得的疏水性材料,孔径范围为0.2 μm 。膜蒸馏器由8组膜蒸馏组件串联组成,每组膜蒸馏组件的有效膜面积25 m^2 ,进料温度为70 °C,进料流速为120 L/h,真空度为0.050 MPa。采用废水余热作为膜蒸馏器进料的热源。膜蒸馏组件均配置潜热换热系统,通过膜蒸馏水蒸气将膜蒸馏器的料液预热。膜蒸馏器分离浓缩含盐废水后,得到硫酸钙过饱和的含盐废水浓缩液和膜蒸馏渗透液。

[0038] (3) 初级结晶釜。将步骤(2)中经过膜蒸馏器的含盐废水浓缩液,在浓缩液中硫酸钙还未结晶前送至初级结晶釜。通过向初级结晶釜中的浓缩液投加投加量为浓缩液中硫酸

钙质量的0.1%的硫酸钙晶种,诱导硫酸钙结晶析出,打开初级结晶釜的离心机,离心分离浓缩液中的硫酸钙与溶液,得到初级结晶釜上清液和硫酸钙结晶盐。硫酸钙结晶盐从初级结晶釜底部引出干燥打包。

[0039] (4)膜过滤反应器。将步骤(3)得到的结晶釜上清液引入膜过滤反应器中,利用微滤作为膜过滤反应器去除结晶釜上清液的颗粒物,得到膜过滤反应器的产水。

[0040] (5)二级膜蒸馏器。将步骤(4)的产水送至二级膜蒸馏器,所述膜蒸馏器同步步骤(2),对步骤(4)的产水继续进行浓缩,膜蒸馏器浓缩含盐废水后,得到含盐废水浓缩液和膜蒸馏渗透液。

[0041] (6)二级结晶釜。将步骤(5)得到的浓缩液送至二级结晶釜。通过采用降温冷却诱导浓缩液中的硫酸钠在10℃的结晶釜中结晶析出,打开二级结晶釜的离心机,离心分离浓缩液中的硫酸钠与溶液,得到二级结晶釜上清液和硫酸钠结晶盐。硫酸钠结晶盐从二级结晶釜底部引出干燥打包。

[0042] (7)将步骤(6)得到的结晶釜上清液送至步骤(4)的膜过滤反应器重复步骤(4)。

[0043] (8)将步骤(7)得到的产水送至步骤(5)的二级膜蒸馏器,利用膜蒸馏将含盐废水浓缩至氯化钠过饱和状态,得到浓缩液和膜蒸馏产水。

[0044] (9)三级结晶釜。将步骤(8)的浓缩液送至三级结晶釜,通过向三级结晶釜投加浓缩液中氯化钠质量的1.5%氯化钠晶种,诱导浓缩液的氯化钠结晶析出,打开三级结晶釜的离心机,离心分离浓缩液中的氯化钠与溶液,得到三级结晶釜上清液和氯化钠结晶盐。氯化钠结晶盐从三级结晶釜底部引出干燥打包。

[0045] (10)将步骤(9)的上清液送至步骤(4),循环步骤(4)到步骤(9)。

[0046] (11)系统所得膜蒸馏水蒸气经潜热换热系统后生成的渗透液电导率 $\leq 50 \mu\text{S}/\text{cm}$,水质较好,可直接作为工业水用水回用。

[0047] (12)上述步骤中所有膜蒸馏器和膜过滤反应器的清洗水回流至预处理前端。

[0048] 实例2,某化工厂的含盐废水的主要水质特征为:废水温度50℃,pH=8.2,电导率213200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Mg^{2+} 7573 mg/L, Ca^{2+} 764 mg/L, SO_4^{2-} 8947 mg/L, Cl^- 16923 mg/L。

[0049] 步骤如下:(1)预处理。同实例1的步骤(1)。

[0050] (2)初级膜蒸馏。将步骤(1)中预处理过的产水送至膜蒸馏器进行浓缩。膜蒸馏器采用中空纤维式减压膜蒸馏,采用的疏水微孔膜是聚四氟乙烯与聚偏氟乙烯复合膜改性制得的疏水性材料,孔径范围为0.45 μm 。膜蒸馏器由15组膜蒸馏组件并联组成,每级膜蒸馏组件的有效膜面积60 m^2 ,进料温度为75℃,进料流速为100 L/h,真空度为0.085 MPa。采用化工厂废热作为膜蒸馏器进料的热源膜蒸馏组件均配置潜热热交换系统,通过膜蒸馏水蒸气将膜蒸馏器的料液预热。膜蒸馏器分离浓缩含盐废水后,得到硫酸钙过饱和的含盐废水浓缩液和膜蒸馏产水。

[0051] (3)同实例1的步骤(3)。

[0052] (4)同实例1的步骤(4)。

[0053] (5)二级膜蒸馏器。将步骤(4)膜过滤反应器的产水送至二级膜蒸馏器,所述膜蒸馏器同步步骤(2),对步骤(4)的产水继续进行浓缩,膜蒸馏器分离浓缩含盐废水后,得到氯化钠过饱和的浓缩液和膜蒸馏渗透液。

[0054] (6)二级结晶釜。将步骤(5)得到的浓缩液在氯化钠未结晶前送至二级结晶釜。通

过向二级结晶釜投加浓缩液中氯化钠质量的2%氯化钠晶种,诱导浓缩液中氯化钠结晶析出,打开二级结晶釜的离心机,离心分离浓缩液中的氯化与溶液,得到二级结晶釜上清液和氯化钠结晶盐。氯化钠结晶盐从二级结晶釜底部引出干燥打包。

[0055] (7)将步骤(6)得到的结晶釜上清液送至步骤(4)的膜过滤反应器重复步骤(4)。

[0056] (8)将步骤(7)得到的产水送至步骤(5)的二级膜蒸馏器,利用膜蒸馏将含盐废水浓缩至硫酸钠过饱和状态,得到浓缩液和膜蒸馏渗透液。

[0057] (9)三级结晶釜。将步骤(8)的浓缩液在硫酸钠未结晶前送至三级结晶釜,采用降温冷却诱导浓缩液中的硫酸钠在15℃的结晶釜中结晶析出,打开三级结晶釜的离心机,离心分离浓缩液中的硫酸钠与溶液,得到结晶釜上清液和硫酸钠结晶盐。硫酸钠结晶盐从三级结晶釜底部引出干燥打包。

[0058] (10)步骤同实例1。

[0059] (11)系统所得膜蒸馏产水电导率 $\leq 100 \mu\text{S}/\text{cm}$,可直接作为工业水用水回用。

[0060] (12)同实例1。

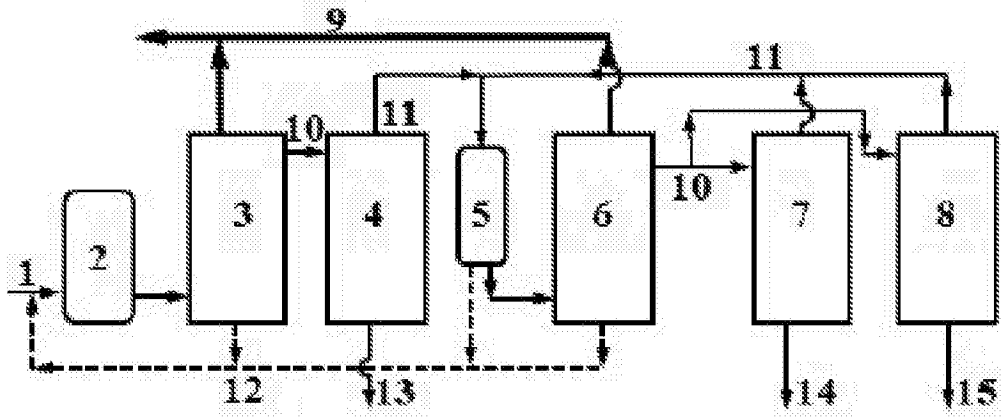


图1

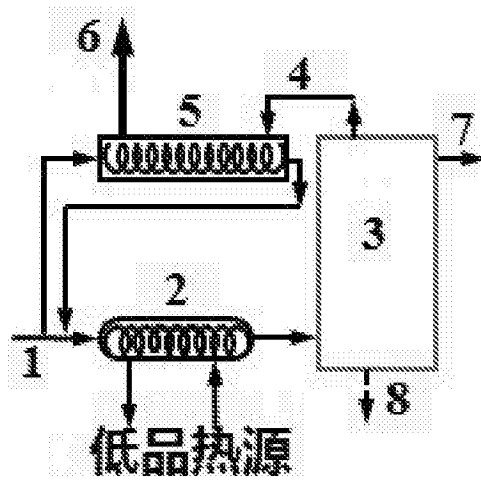


图2