



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102765839 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201110114955. 6

(22) 申请日 2011. 05. 05

(71) 申请人 中国科学院生态环境研究中心
地址 100085 北京市海淀区双清路 18 号

(72) 发明人 栾兆坤 孙项城 王军 侯得印
贾智萍

(51) Int. Cl.

C02F 9/10 (2006. 01)

C02F 103/36 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种糖精钠酸析废水的处理方法及工艺

(57) 摘要

本发明属于工业水处理技术领域,特别是涉及一种糖精钠酸析废水的处理方法及工艺,该工艺包括预处理、双级膜蒸馏系统两个工段。首先通过加碱中和、阻垢预处理,避免废水膜蒸馏浓缩过程中疏水膜的润湿,也可减缓垢在膜表面的沉积。利用双级膜蒸馏系统可同时实现废水脱盐和脱除有机物。预处理后废水进入一级膜蒸馏器,对其进行脱盐浓缩。由于水中挥发性有机物的存在,一级膜蒸馏器产水含挥发性有机物。将一级膜蒸馏器产水进入二级膜蒸馏器(真空式膜蒸馏),通过调整工艺参数,脱除挥发性有机物。本发明不仅可以有效解决糖精钠酸析废水处理过程中工艺冗长、能耗高、二次污染严重等问题,而且有助于废水达标排放和资源回收。

1. 一种糖精钠酸析废水的处理方法及工艺,其特征在于:处理工艺由预处理、双级膜蒸馏系统两个工段构成。

2. 如权利要求1所说的一种糖精钠酸析废水的处理方法及工艺,其特征在于:工段1通过中和、阻垢预处理,不仅可以预防膜蒸馏脱盐浓缩过程疏水膜的润湿,也可以减缓膜蒸馏过程通量的衰减,提高膜蒸馏过程运行效率;在该工段中,对废水进行加碱中和、阻垢预处理,将废水中和至 $\text{pH} = 5 \sim 7$,含氮有机多元磷酸类阻垢剂添加量为 $0.01 \sim 0.1\text{g/L}$ 。

3. 如权利要求1所说的一种糖精钠酸析废水的处理方法及工艺,其特征在于:工段2为双级膜蒸馏系统,可同时实现废水的脱盐和脱除有机物。废水先进入一级膜蒸馏器,进行膜蒸馏脱盐;由于废水中挥发性有机物的存在,脱盐后产水实际为含有有机物的溶液;该溶液进入二级膜蒸馏器,其为真空式膜蒸馏,通过调整工艺参数,实现溶液中挥发性有机的脱除。

4. 如权利要求1所说的一种糖精钠酸析废水的处理方法及工艺,其特征在于:一级膜蒸馏器热侧料液流速保持在 $0.2 \sim 1.2\text{m/s}$,温度保持在 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 之间,膜蒸馏的透过液(冷侧溶液)流速保持在 $0.2 \sim 0.6\text{m/s}$,温度保持在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 之间;二级膜蒸馏器结构参数调整为流速在 $0.2 \sim 1.2\text{m/s}$,冷侧真空度维持在 $40 \sim 80\text{kPa}$ 之间。

5. 如权利要求1所说的一种糖精钠酸析废水的处理方法及工艺,其特征在于:设置了冷却器9,可视工艺参数的调整开启与关闭,从而保持进入一级膜蒸馏器冷循环工质的温度在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 之间。

6. 如权利要求1所说的一种糖精钠酸析废水的处理方法及工艺,其特征在于:二级膜蒸馏器可采用真空式膜蒸馏,也可采用气隙式膜蒸馏、吹扫式膜蒸馏等其它膜蒸馏类型。

一种糖精钠酸析废水的处理方法及工艺

技术领域：

[0001] 本发明属于工业水处理技术领域，特别是涉及一种糖精钠酸析废水的处理方法及工艺。

背景技术：

[0002] 糖精钠生产一般通过酰胺化、霍夫曼降解酯化、重氮化、置换、氯化、氨化、酸析、碱化及脱色反应而制成。其中酸析废水为强酸性、高有机物、高含盐。而且该类废水产量大，每生产一吨糖精钠平均排放酸析废水 7 吨。废液含 COD 为 6000 ~ 15000mg/L，含盐量 7 ~ 15g/L，pH = 1 ~ 3。废水中 COD 的贡献值以难降解的有机物成分为主，其中最主要的有机物多为芳香类化合物如甲苯、邻氨基苯甲酯、邻氨基苯甲酸甲酯及其衍生物等，并含有甲醇。同时还有高浓度的无机盐，主要是 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- ，并含有 Ca^{2+} 、 SiO_3^{2-} 等。

[0003] 传统的处理方法一般采用铁曝气还原、混凝沉淀、Fenton 试剂氧化 - 絮凝等预处理后再进行生化法综合处理，部分企业采用中和稀释后直接排放。传统的处理方法存在工艺冗长、费用高、处理效果不佳等缺点。且废水中能够利用的无机盐及有机物没有加以回用，这样不仅浪费资源和增加生产成本，并且该废液排放后还会对环境造成一定的污染，不利于环境保护。

[0004] 本发明旨在提出一种高效可行、且投资及运行费用均较低的糖精钠酸析废水资源化处理方法及工艺，其中主要采用了膜蒸馏技术。

[0005] 膜蒸馏，是一种利用疏水性微孔膜、以膜两侧的蒸气压力差为驱动力的膜分离过程。膜蒸馏的操作方式主要有以下形式：直接接触式膜蒸馏、真空式膜蒸馏、气隙式膜蒸馏、气流吹扫式膜蒸馏等四种。膜蒸馏过程无须将溶液加热到沸点，只要膜两侧维持适当的温差，该过程就能够进行。与其它膜法水处理工艺相比，膜蒸馏的优点非常显著：(1) 膜蒸馏过程几乎在常压下进行，设备简单，操作方便；(2) 脱盐率高达 100%（理论上）；(3) 可以处理极高浓度的含盐水，甚至可以将溶液浓缩到过饱和状态而成为所谓的膜蒸馏结晶技术；(4) 膜蒸馏技术对膜材料的机械强度要求低。

[0006] 本发明的主要特征为：利用膜蒸馏工艺实现对该类高含盐有机废水的脱盐浓缩和脱除挥发性有机物，回用水中无机盐和有机物，有助于糖精钠行业废水的达标排放。本发明不仅适用于糖精钠酸析废水处理，也适用于其它高含盐有机废水处理。

[0007] 本发明利用膜蒸馏技术对糖精钠酸析废水进行脱盐，脱除有机物，克服了现有处理工艺所存在的不足。本发明工艺简单，方法实用，技术可行，其优点体现在：一、化害为利，变废为宝。采用本发明处理糖精钠酸析废水，通过脱盐、脱除有机物有助于废水达标排放；水中无机盐和有机物可以进行回收利用；二、工艺流程简单、占地面积小、投资较少、适用面广、操作维护方便；三、处理成本降低。膜蒸馏分离过程具有较高的蒸发效率，可充分利用企业低品位废热实现膜蒸发浓缩，与焙烧法和蒸发浓缩法相比，能耗明显降低；四、工艺集成灵活。可以根据水质和处理要求不同，对工艺流程做出调整。五、显著降低环境污染程度。膜蒸馏作为一种绿色处理技术，减轻了环境的受污染程度，具有明显的环境效益和社会效

益。

[0008] 综上所述,利用膜蒸馏技术处理糖精钠酸析废水是对现有处理模式的原始创新,将会降低糖精钠酸析废水的处理成本,有助于实现糖精钠行业废水的达标排放。

发明内容:

[0009] 本发明提出一种糖精钠酸析废水的处理方法,说明如下:

[0010] 本发明主要包括预处理和双级膜蒸馏系统两个工段,分别如图中工段 1、工段 2 所示。

[0011] 首先废水进入预理工段(简称为工段 1),在该工段中,对废水进行加碱中和、阻垢预处理,从而避免废水膜蒸馏(MD)脱盐浓缩过程中疏水膜的润湿,也可抑制垢在膜表面的沉积,减缓膜通量衰减。将废水中和至 $\text{pH} = 5 \sim 7$,含氮有机多元磷酸类阻垢剂添加量为 $0.01 \sim 0.1 \text{g/L}$ 。

[0012] 工段 2 为双级膜蒸馏系统,可同时实现对废水的脱盐浓缩和脱除挥发性有机物。先利用膜蒸馏技术对待处理废水进行脱盐,该膜蒸馏脱盐过程以疏水膜的两侧蒸气压差为驱动力,料液侧水蒸气压力大于产水侧蒸汽压力,通过膜孔到达产水侧,废水被脱盐浓缩。

[0013] 由于糖精钠废水中有机物以芳香族化合物为主,并含有甲醇。在膜蒸馏过程中甲醇、芳香族化合物等挥发性有机物可以与水蒸汽同时透过膜孔至产水侧,因此一级膜蒸馏器产水中含挥发性有机物。在本发明中,采用膜蒸馏脱气技术脱除一级膜蒸馏器产水中挥发性有机物:一级膜蒸馏器产水进入二级膜蒸馏器(真空式膜蒸馏),实现对水中挥发性有机物脱除。二级膜蒸馏料液中挥发性有机物浓度远高于真空侧有机物浓度。由于挥发性有机物挥发性比水高,其分离因子远大于 1,从而挥发性有机物极易跨膜进入真空侧,经真空侧冷凝后成为含挥发性有机物的浓溶液;料液侧有机物减少,水溶液 COD 下降。脱盐、脱除挥发性有机物的产水适时导出作为整个系统产水。

[0014] 本发明中一级膜蒸馏器属于直接接触式膜蒸馏器,其传质驱动力是两侧溶液的蒸气压差,其稳定运行需保持两侧溶液稳定的温度差;二级膜蒸馏器属于真空式膜蒸馏器,其传质驱动力是两侧挥发性有机物的浓度差。由于膜蒸馏过程是一同步传质传热过程,膜蒸馏器料液温度会逐步降低,一级膜蒸馏器冷侧溶液温度会逐步升高,因此在一级膜蒸馏热侧设加热器维持进料温度的恒定,而一级膜蒸馏器冷侧溶液温度通过二级膜蒸馏器的传热作用维持恒定温度,从而保证一级膜蒸馏器两侧溶液温度差恒定。一级膜蒸馏器料液流速保持在 $0.2 \sim 1.2 \text{m/s}$,温度保持在 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 之间;膜蒸馏的透过液(冷侧溶液)流速保持在 $0.2 \sim 0.6 \text{m/s}$,温度保持在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 之间。通过调整二级膜蒸馏器结构参数,控制流速在 $0.2 \sim 1.2 \text{m/s}$,冷侧真空度维持在 $40 \sim 80 \text{kPa}$ 之间。

[0015] 本发明中设置冷却器 9,可视工艺参数的调整开启与关闭,从而保持进入一级膜蒸馏器冷循环工质的温度在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 之间。

附图说明:

[0016] 工段 1 和工段 2 如图所示。1 为预处理罐、2 为搅拌器、3 为提升泵、4 为盐水罐、5 为阀门、6 为加热器、7 为循环泵、8 为一级膜蒸馏器、9 为冷却器、10 为脱盐水罐、11 为二级膜蒸馏器、12 为冷凝管、13 为真空泵。

具体实施方式：

[0017] 以下通过具体实施例阐述本发明，目的在于帮助读者更好地理解本发明的实质，但不作为本发明实施范围的限定。具体实施方式如下：

[0018] 糖精钠酸析废水水质如下：COD 为 7850mg/L，电导率为 19.2mS/cm，TDS 为 7.22g/L， UV_{254} 为 31.52cm^{-1} ，pH 为 1.2。

[0019] 1、将糖精钠酸析废水中和至 $\text{pH} = 6.0$ ，然后加入 0.03g/L 的含氮有机多元磷酸类阻垢剂，搅拌至均匀。

[0020] 2、将上述废液加入一级膜蒸馏器中对废水进行脱盐浓缩。一级膜蒸馏过程运行参数如下：热侧温度保持在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ ，热侧流速在 0.5m/s；冷侧温度保持在 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ，流速在 0.3m/s。运行过程中一级膜蒸馏器膜通量稳定在 $14.7 \sim 15.7\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$ ，产水电导率稳定在 $100 \mu\text{S/cm}$ 以下，COD 在 $2000 \sim 2500\text{mg/L}$ 。一级膜蒸馏器产水进入二级膜蒸馏器，对挥发性有机物进行脱除。料液流速保持在 1.0m/s，冷侧真空度维持在 40kPa。真空侧经冷凝后为含挥发性有机物的浓溶液，料液侧出水 COD 降至 280-330mg/L。

