(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 105461086 B
(45)授权公告日 2018.05.22

(21)申请号 201510824050.6
(22)申请日 2009.09.04
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105461086 A
(43)申请公布日 2016.04.06
(30)优先权数据
12/204,488 2008.09.04 US
(62)分案原申请数据
200980134665.9 2009.09.04
(73)专利权人 纳尔科公司
地址 美国伊利诺斯州
(72)发明人 迪帕克·A·穆萨莱
(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
代理人 张燕 王珍仙
(51)Int.Cl.
C02F 5/12(2006.01)
(56)对比文件
CN 1762857A ,2006.04.26,
EP 0451434A1 ,1991.10.16,
审查员 陈琳

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

用AA-AMPS共聚物抑制膜系统中垢形成和沉积的方法

(57)摘要

本发明公开了一种抑制穿过膜系统的进料流形成和沉积垢的方法。所述方法包括:(a)控制所述进料流的pH在约7.0至约8.2的范围内;(b)当所述膜系统是RO系统、NF系统、ED系统、EDI系统或其组合时,可选地控制所述进料流的温度在约5℃至约40℃的范围内;(c)当所述膜系统是MD系统时,可选地控制所述进料流的温度在约40℃至约80℃的范围内;和(d)向所述进料流中加入有效量的抑垢剂,所述抑垢剂包括AA-AMPS共聚物。

CN 105461086 B

1.一种抑制穿过反渗透系统的含铁[Fe^{3+}]进料流形成和沉积垢的方法,包括步骤:

控制所述进料流的pH在7.0至8.2的范围内;

控制所述进料流的温度在5℃至40℃的范围内;且

向所述进料流中加入有效量的抑垢剂,所述抑垢剂包括丙烯酸与2-丙烯酰胺-2-甲基丙基磺酸的共聚物,所述共聚物具有1,000至100,000道尔顿的重均分子量以及80:20的丙烯酸与2-丙烯酰胺-2-甲基丙基磺酸的摩尔比;

其中,所述反渗透系统具有第一阶段和第二阶段,其中所述第一阶段的浓缩物流为所述第二阶段的进料;并且

其中,所述抑垢剂的有效量基于测量所述反渗透系统的所述进料流和/或排出物流的稳定浊度来确定。

2.如权利要求1所述的方法,其中所述共聚物具有20,000道尔顿的重均分子量。

3.如权利要求1所述的方法,其中基于聚合物活性成分,所述抑垢剂的有效量为0.01ppm至30ppm。

4.如权利要求1所述的方法,其中所述进料流为来自湖、河、井、废水、工业过程水、海水或其组合的未加工水。

5.如权利要求1所述的方法,其中在所述共聚物中,所述丙烯酸的共聚单体与所述2-丙烯酰胺-2-甲基丙基磺酸的共聚单体为酸形式或盐形式。

6.如权利要求1所述的方法,其中所述抑垢剂的有效量基于测量2小时的时间段内所述反渗透系统的第二阶段排出物流的稳定浊度来确定。

用AA-AMPS共聚物抑制膜系统中垢形成和沉积的方法

[0001] 本申请是申请日为2009年9月4日，申请号为200980134665.9，发明名称为“用AA-AMPS共聚物抑制膜系统中垢形成和沉积的方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及抑制抑制膜系统中垢形成和沉积的方法。

背景技术

[0003] 纳滤(NF)、反渗透(RO)、电渗析(ED)、电脱离子(EDI)和膜蒸馏(MD)膜工艺已用于处理淡咸水(地下水和地表水)、海水和处理后的废水。在浓缩过程中，超出了低可溶性盐的溶解限度，导致垢在膜表面和系统中形成，这些盐例如：钙、钡、镁和锶的硫酸盐；钙、镁、钡的碳酸盐；和钙的磷酸盐。膜积垢导致穿过该膜的渗透流量的损失，增加了通过该膜的盐(除了MD中)，并增加了跨越膜部件的压降。全部这些因素导致运行上述工艺的费用更高和穿过这些膜系统的水产量的损失。

[0004] 抗垢剂被成功地单独用于或将与pH调节联合用于(在碳酸盐和磷酸盐垢的情况中)抑制垢形成。用作如NF和RO工艺中的大部分商用抗垢剂为聚丙烯酸酯、有机膦酸酯、丙烯酰胺共聚物和/或它们的共混物。由于对含磷材料越来越严格的规定，需要不含磷的抗垢剂。聚丙烯酸酯类抗垢剂仅对一些水中的化学成分起作用，而对其他成分效果不好，特别是含铁的那些成分。所以，对于NF、RO、ED、EDI和MD工艺，需要开发不含磷的抗垢剂。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种抑制穿过膜系统的进料流形成和沉积垢的方法，包括步骤：(a)控制所述进料流的pH在约7.0至约8.2的范围内；(b)当所述膜系统是RO系统、NF系统、ED系统、EDI系统或其组合时，可选地控制所述进料流的温度在约5℃至约40℃的范围内；(c)当所述膜系统是MD系统时，可选地控制所述进料流的温度在约40℃至约80℃的范围内；和(d)向所述进料流中加入有效量的抑垢剂，所述抑垢剂包括AA-AMPS共聚物。

[0006] 本发明还提供了一种抑制穿过膜系统的进料流形成和沉积碳酸钙垢的方法，包括步骤：(a)控制所述进料流的pH在约7.0至约8.2的范围内；(b)当所述膜系统是RO系统、NF系统、ED系统、EDI系统或其组合时，可选地控制所述进料流的温度在约5℃至约40℃的范围内；(c)当所述膜系统是MD系统时，可选地控制所述进料流的温度在约40℃至约80℃的范围内；和(d)向所述进料流中加入有效量的抑垢剂，所述抑垢剂包括AA-AMPS共聚物。

附图说明

[0007] 图1示出了在罐试验中，产品A、产品B、产品C和产品D的垢抑制。

[0008] 图2示出了在罐试验中，在铁存在下产品A的效力。产品A在存在1ppm Fe^{3+}、0.5ppm Fe^{3+}和无Fe^{3+}的情况下检测。

[0009] 图3示出了在罐试验中，在两种不同温度下(不含铁)产品A的效力。产品A在12℃和

25℃下检测。

[0010] 图4示出了产品A减轻RO积垢。

[0011] 图5示出了产品A减轻RO积垢。

具体实施方式

[0012] 定义：

[0013] “膜系统”是指包含RO系统和/或NF系统和/或ED系统和/或MD系统和/或EDI系统或其组合的膜系统。存在本领域普通技术人员应了解的膜系统的各种部件，例如特定类型的膜或膜的组合；进料流；浓缩物流；渗透物流；促进流转运的一个或多个装置；它们的组合，以及本领域普通技术人员知晓的其他系统部件。被分离/过滤的目的流能够来自各种来源，而且本领域普通技术人员能够了解是否特定的膜系统能够使进入其部件的目的流实现所需的分离/过滤。

[0014] AA：丙烯酸

[0015] AMPS：2-丙烯酰胺-2-甲基丙基磺酸

[0016] RO：反渗透。

[0017] RO系统：包含至少一个反渗透膜的膜系统；

[0018] NF：纳滤

[0019] NF系统：包含至少一个纳滤膜的膜系统。

[0020] ED：电渗析或反向电渗析。

[0021] ED系统：包含至少一个能够进行电渗析或反向电渗析的装置的膜系统。

[0022] MD：膜蒸馏。

[0023] MD系统：包含至少一个能够进行膜蒸馏的装置的膜系统。

[0024] EDI：电脱离子。

[0025] EDI系统：包含至少一个能够进行电脱离子的装置的膜系统。

[0026] 优选实施方式：

[0027] 如上所述，本发明提供了一种抑制穿过膜系统的进料流形成和沉积垢的方法。在一个实施方式中，垢由碳酸钙组成。在另一个实施方式中，垢不包括硫酸钙、磷酸钙、氟化钙和/或硫酸钡。

[0028] 在另一个实施方式中，抑垢剂不包括一种或多种磷化合物。

[0029] 在另一个实施方式中，抑垢剂不包括三元共聚物。

[0030] 在另一个实施方式中，抑垢剂具有AA和AMPS共聚单体之间为2:98至98:2的摩尔比。

[0031] 在另一个实施方式中，AA和AMPS的共聚单体可以是酸形式或盐形式。

[0032] 在另一个实施方式中，AA和AMPS盐的反离子是Na^+、K^+或NH^{4+}离子。

[0033] 在另一个实施方式中，共聚物具有约1,000道尔顿至约100,000道尔顿的重均分子量。

[0034] 可以加入各种量的抑垢剂化学品来减轻/最小化垢形成和/或沉积。本领域普通技术人员应能够基于膜系统的类型来减少抑垢剂的量，包括但不限于进料流的预分析和垢类型的鉴定。在决定应向特定膜系统加入多少化学品时，可以认为本领域普通技术人员了解

其他因素，该决定无需过度实验即可进行。

[0035] 在一个实施方式中，基于聚合物活性成分，抑垢剂的有效量为约0.01ppm至约30ppm。

[0036] 在另一个实施方式中，抑垢剂的有效量基于来自所述膜系统的进料流和/或排出物流的硬度来确定。

[0037] 在另一个实施方式中，抑垢剂的有效量基于来自所述膜系统的进料流和/或排出物流的朗格利尔(Langeliar)饱和系数(LSI)来确定。LSI分析为垢抑制和膜系统领域中所公知。

[0038] 在另一个实施方式中，所述抑制剂的有效量通过测定收集自膜系统的进料/排出物的水样品的浊度来确定。

[0039] 进料流的含量和进料流的类型可为各种类型。

[0040] 在另一个实施方式中，铁[Fe^{3+}]存在于所述进料流中。

[0041] 在另一个实施方式中，进料流可为来自湖、河、井、废水、工业过程水或海水的未加工水。

[0042] 下列实施例并不意味着限制。

[0043] 实施例：

[0044] 丙烯酸-AMPS(AA-AMPS)共聚物对于碳酸钙垢抑制的效力通过两种方法来测定：1)罐中碳酸钙沉淀的抑制-通过浊度监测；和2)螺旋-卷绕式RO膜中流量损失的抑制。下列实施例中提及的全部产品剂量都基于活性聚合物固体。

[0045] 用于罐试验中的水化学成分*

[0046]

阳离子	ppm	阴离子	ppm
Na^+	5883	Cl^-	5037
K^+	129	F^-	3
Ca^{2+}	818	CO_3^{2-}	6
Ba^{2+}	0.5	HCO_3^-	1769
Mg^{2+}	632	NO_3^-	43
		SiO_2	75
Fe^{3+}	0.5-1		
pH	8.1	LSI	2.54
温度	13+/-2和25+/-2℃		

[0047] *基于来自RO工厂的淡咸水的RO浓缩物的模拟。

[0048] 用于RO积垢试验中的水化学成分**

[0049]

阳离子	ppm	阴离子	ppm
Na^+	2496	Cl^-	2179
K^+	34.4	F^-	1.5
Ca^{2+}	425	CO_3^{2-}	3.4
Ba^{2+}	0.27	HCO_3^-	891

Mg^{2+}	330	NO_3^-	22.3
		SiO_2	38.4(作为SiO_2)
pH	8.0		
温度	25+/-2℃		

[0050] **基于来自RO工厂的淡盐水的2.5×RO进料流浓缩物的模拟。

[0051] I.罐试验中的垢抑制

[0052] a)不含铁,25℃

[0053] 在罐试验(jar testing)中,监测不同的无磷抗垢剂配方的诱导时间[定义为溶液浊度升高至2NTU(比浊测量法的浊度单位,Nephelometric Turbidity Units)和更高所消耗的时间]。下图1表明仅使用0.47ppm的产品A,产品A(AA-AMPS共聚物,AA:AMPS摩尔比为80:20,分子量为20,000Da)就呈现出理想的2小时诱导期,而其他丙烯酰胺-丙烯酸共聚物类产品(产品B、C和D)需要更高的剂量来达到相同的诱导期。

[0054] b)在铁存在下,25℃时产品A的效力

[0055] 如图2所示,产品A在0.5ppm和1ppm Fe^{3+}存在下控制碳酸钙晶体形成,这由2小时的稳定浊度指示。存在Fe^{3+}时,Fe^{3+}颗粒导致初始浊度较高,但是本试验的目的是寻找碳酸钙形成所导致的浊度随时间的进一步升高。

[0056] (c)在12℃和25℃时产品A的效力

[0057] 如图3所示,0.47ppm产品A在12℃低温和25℃环境温度下均能允许2小时的诱导期,而产品B在12℃需要0.88ppm,对于产品D,虽然在12℃下用与产品A同样的剂量能够发挥作用,但是产品D在25℃下的诱导期仅为70分钟。

[0058] II.RO膜系统中的垢抑制

[0059] 使用在每个阶段中具有串联的三个2.5”×21”部件的两阶段RO系统(即总共6个部件)来测定产品A对碳酸钙垢的抑制效力。第一阶段的浓缩物作为第二阶段的进料。两个阶段的最终浓缩物和渗透物均再循环回进料罐。以下显示了第二阶段的渗透物流速、进料pH和排出物浊度结果(图4)和诱导性排出率的结果(图5),其中大部分积垢有可能发生。

[0060] 如上图4所示,在对照的情况下,在操作的第一个小时内,流量下降,pH下降,浓缩物浊度升高,这说明膜表面上有碳酸钙垢沉积,而使用0.47ppm产品A,渗透物流速、pH和浊度都稳定。相似地,如图5所示,在对照中第一个小时内诱导性排出率降低,但通过处理,这种下降非常小。此结果表明对照中积垢促进的浓缩极化被产品A减轻,这种浓缩极化导致更高的盐通过(或更低的排出)。在处理的情况下,24小时稳定的渗透物流速和盐排出率还表明0.47ppm的产品A不会污染该膜。这种无磷抗垢剂应该是与膜相容的。

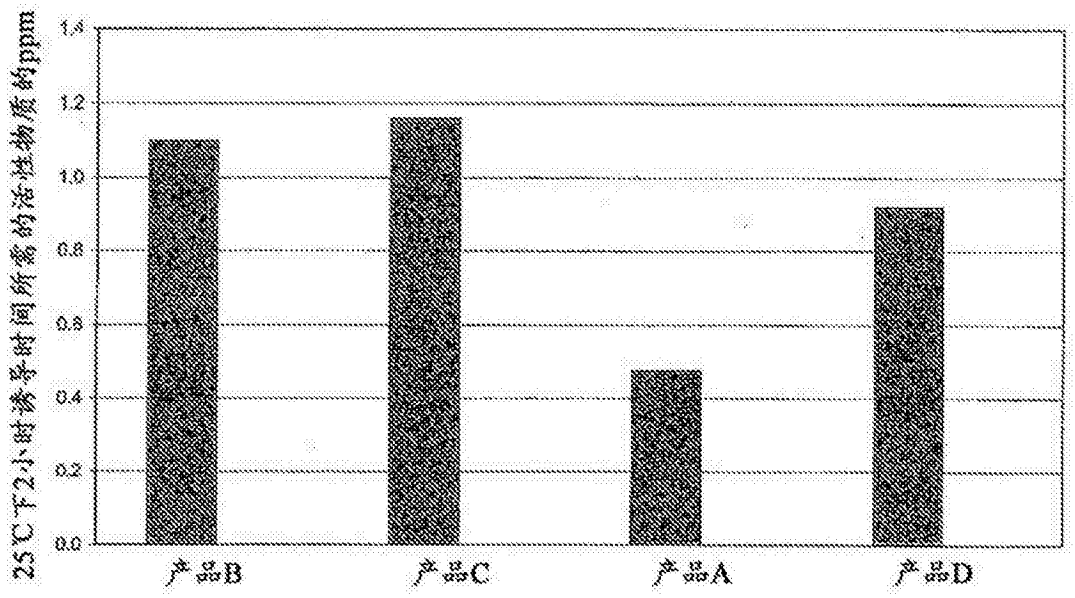

25℃下2小时诱导时间所需的活性物质的ppm
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
产品B
产品C
产品A
产品D

图1

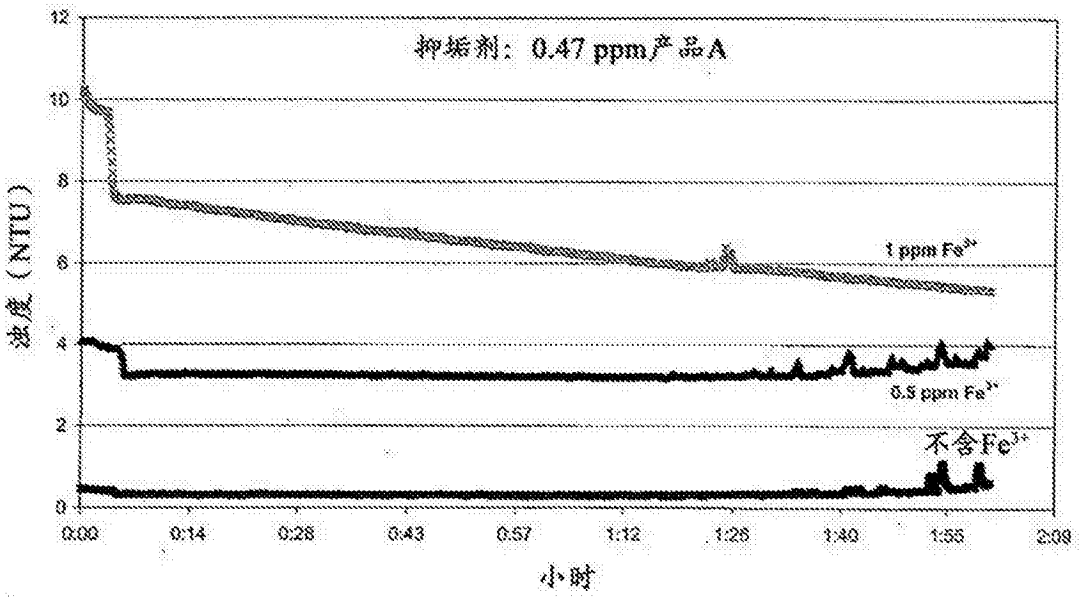

抑垢剂：0.47 ppm产品A
浊度（NTU）
12
10
8
6
4
2
0
1 ppm Fe^{3+}
0.5 ppm Fe^{3+}
不含Fe^{3+}
0:00
0:14
0:28
0:43
0:57
1:12
1:26
1:40
1:55
2:09
小时

图2

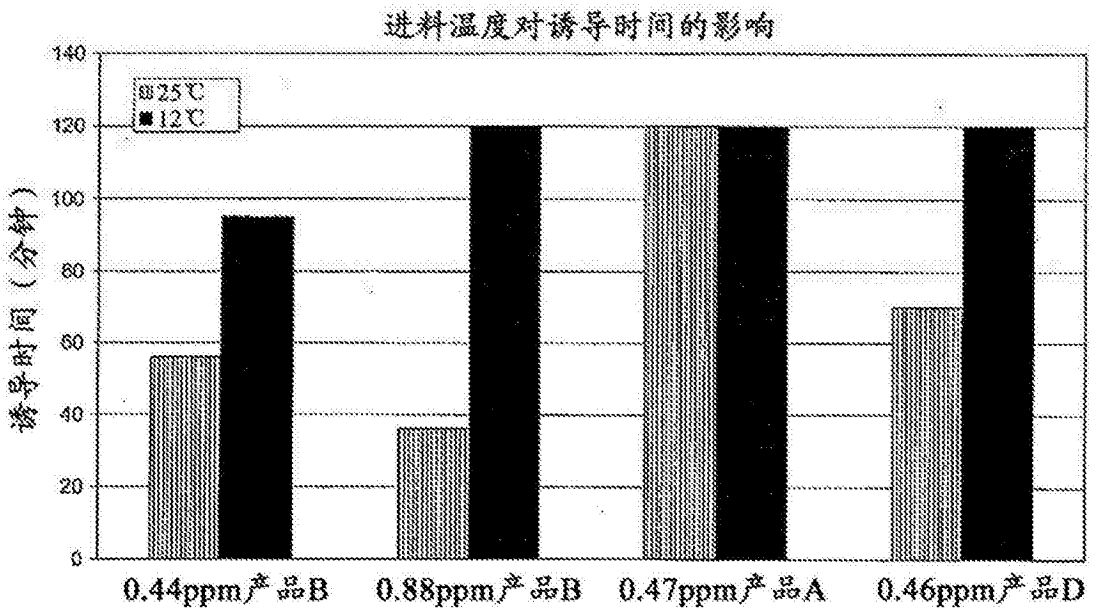

进料温度对诱导时间的影响
25℃
12℃
诱导时间（分钟）
140
120
100
80
60
40
20
0
0.44ppm产品B
0.88ppm产品B
0.47ppm产品A
0.46ppm产品D

图3

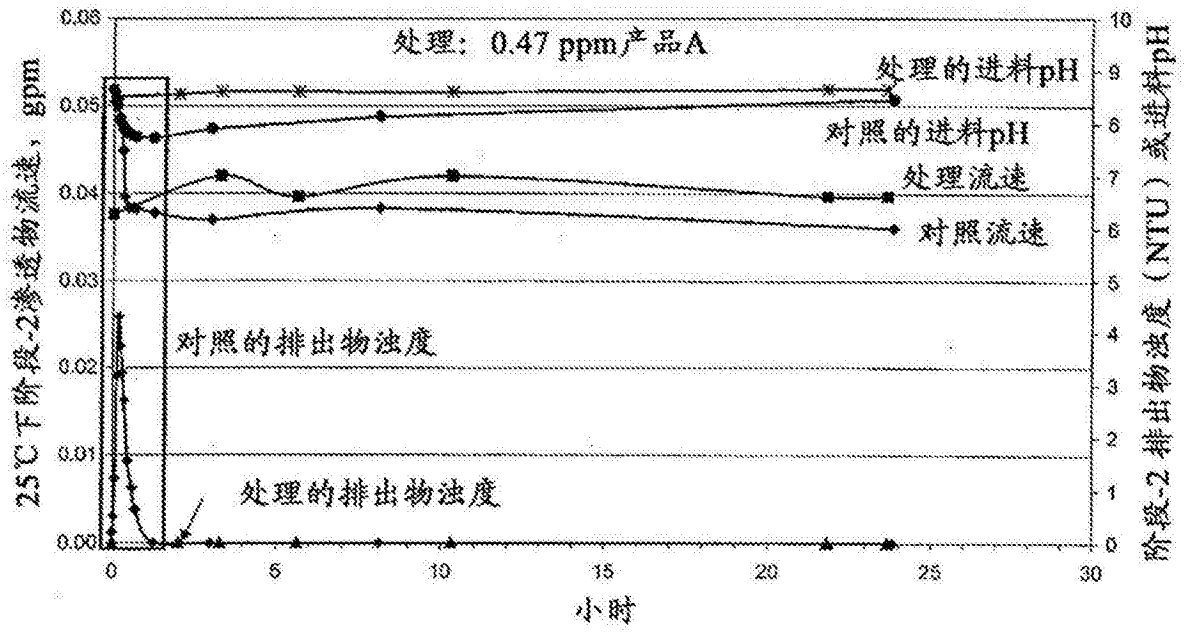

处理：0.47 ppm产品A
处理的进料pH
对照的进料pH
处理流速
对照流速
对照的排出物浊度
处理的排出物浊度
25℃下阶段-2渗透物流速，gpm
阶段-2 排出物浊度（NTU）或进料pH
小时
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
5
10
15
20
25
30

图4

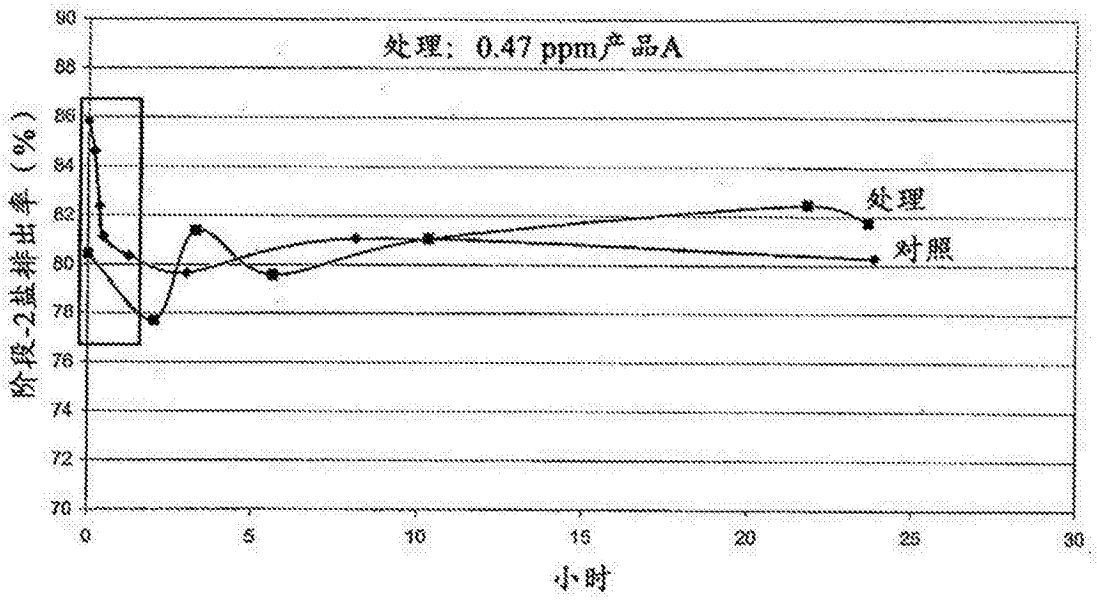

处理：0.47 ppm产品A
阶段-2盐排出率（%）
90
88
86
84
82
80
78
76
74
72
70
0
5
10
15
20
25
30
小时
处理
对照

图5