



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107265742 A

(43)申请公布日 2017. 10. 20

(21)申请号 201710465146.7

(22)申请日 2017.06.19

(71)申请人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市建设东路46号

(72)发明人 宋跃飞 赵果 李铁梅 秦文博

高海荣 王雍鑫 陈鑫鑫

(74)专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代

理事务所(普通合伙) 41139

代理人 路宽

(51) Int. Cl.

C02F 9/12(2006.01)

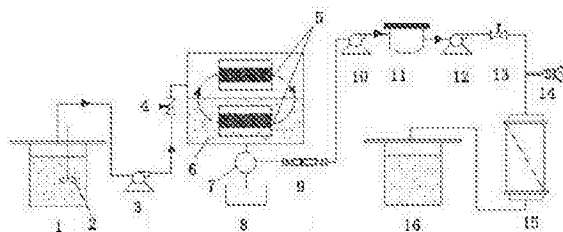
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法

(57)摘要

本发明公开了一种基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法,其中苦咸水进水经给水泵进入超声波清洗装置,在超声波清洗装置内设置有磁场系统,定时开启超声波清洗装置以定时去除管壁及磁处理单元表面的杂质,经磁化预处理及超声分离后的产水经增压泵进入自清洗过滤器进行过滤,自清洗过滤器产水经高压泵进入纳滤膜组件进行过滤分离,运行至设定时间或运行至纳滤膜产水通量下降至设定值时,将部分纳滤产水回用至纳滤膜组件进行物理冲洗以去除纳滤膜表面疏松的污染物。本发明采用超声-磁化预处理和纳滤膜杂化耦合技术,实现苦咸水的高效软化,使因膜清洗引起的系统停工时间缩短30%,从而降低运行费用。



1. 一种基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法,其特征在于具体步骤为:

(1) 将苦咸水吸入到不锈钢进料箱中;

(2) 苦咸水进水经给水泵进入超声波清洗装置,在超声波清洗装置内设置有磁场系统,该磁场系统由多个磁处理单元沿轴线对立排列组合而成,进水在多个磁处理单元中循环流动以延长结垢诱导期时间,阻碍或迟滞无机污染物的生成;

(3) 定时开启超声波清洗装置以定时去除管壁及磁处理单元表面的杂质,杂质通过三通阀收集到储杂质容器中;

(4) 经磁化预处理及超声分离后的产水经增压泵进入自清洗过滤器进行过滤,滤除经多介质过滤后的细小物质以确保水质过滤精度及保护纳滤膜组件不受大颗粒物质的损坏;

(5) 自清洗过滤器产水经高压泵进入纳滤膜组件进行过滤分离,纳滤产水进入产水储液箱;

(6) 运行至设定时间或运行至纳滤膜产水通量下降至设定值时,将部分纳滤产水回用至纳滤膜组件进行物理冲洗以去除纳滤膜表面疏松的污染物。

2. 根据权利要求1所述的基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法,其特征在于:所述的苦咸水为华北山前冲积平原与中部冲积平原交接处的苦咸水,属于重碳酸盐-硫酸盐型,总固体含盐量为 $500-4000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,该苦咸水的pH值为6.80-9.50, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^{-} 的质量浓度分别为 $10-150\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $20-500\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $30-1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5-350\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. 根据权利要求1所述的基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法,其特征在于:所述的磁处理单元中磁材料根据处理的水质不同和方便程度选用永磁材料、软磁材料或功能磁性材料,磁轭采用导磁率较高的软铁、A3钢、软磁合金或铁氧体材料制造,间隙内根据不同浓度的进水填充不锈钢毛或聚磁介质,钢毛直径为 $30-50\mu\text{m}$,填充率为10%,整个磁场系统的平均磁场强度为0.34-4.86T,聚磁介质采用的软磁性材料为网状或丝状,填充率为2%-15%,磁化后产水的表面张力、黏度和电导率都有所下降,进水成分中无机污染的结垢强度和潜能显著下降,磁化前质地致密的污染层经磁化后形成质地疏松的污染。

4. 根据权利要求1所述的基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法,其特征在于:所述的磁场系统磁化预处理15-24h后开启超声波清洗装置以去除管壁及磁处理单元表面的杂质,超声波清洗装置中超声波的频率 $\geq 50\text{Hz}$ 。

5. 根据权利要求1所述的基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法,其特征在于:所述的自清洗过滤器损失水量为过滤水量的0.08%-0.62%,反冲洗流量为 $0.5-9\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,反冲洗时间为7-45s。

6. 根据权利要求1所述的基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法,其特征在于:所述的纳滤膜组件采用一段式或多段式操作,根据产水规模采用多个压力容器并联,而每个压力容器中采用2-6个纳滤膜元件串联,纳滤膜采用卷式或中空纤维式的复合膜,该纳滤膜能够有效软化苦咸水,对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的截留率分别为 $\geq 40\%$ 、 $\geq 45\%$ 、 $\geq 50\%$ 和 $\geq 80\%$ 。

7. 根据权利要求1所述的基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法,其特征在于:所述的纳滤膜组件的运行周期为6-48h,低压物理冲洗时间为5-20min,冲洗时操作压力为0-0.20MPa,膜面切向流速为 $0.35-0.76\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$,由于磁化后形成的污染物质软和疏松,能够在物理冲洗过程中随浓水排除,冲洗后膜通量恢复率可达85%以上,有效去除无机污染。

8. 根据权利要求1所述的基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法,其特征在于:所述的磁化预处理及超声分离后的产水经过200-1200h的运行后,膜产水通量下降幅度接近10%,而没有经过磁化预处理及超声分离后的产水经过100-500h的运行后,膜产水通量下降幅度接近10%,故磁化预处理及超声分离能够有效降低无机污染。

一种基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法

技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,具体涉及一种基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法。

背景技术

[0002] 在我国苦咸水分布广泛,据不完全统计,我国约有3800多万人饮用苦咸水,其中的超标盐类和杂质对人体危害很大,严重影响生活质量和身体健康。此外,苦咸水对工农业生产也存在很大危害,影响土壤透气性、保水性等。膜技术被引入苦咸水淡化中,可以最大程度去除对人体有害的物质。但膜污染问题严重影响了该技术的分离效果,限制了膜分离技术的进一步发展和应用。膜污染是由于过滤料液中的悬浮物或可溶物质在分离过程中被截留而停滞或沉积在膜的表面、孔隙内壁,从而造成膜产水通量降低、孔径变小,最后使膜的截留性能产生不可逆的下降。据文献资料显示,膜污染主要分为无机污染、有机污染和微生物污染三类,本发明是针对苦咸水软化过程中减缓或消除纳滤膜的无机污染展开的。

[0003] 无机污染主要是指 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价阳离子与 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等二价阴离子由于浓差极化及高回收率等原因在纳滤膜元件上形成沉淀所造成的污染,其中以 CaCO_3 和 CaSO_4 等盐垢最为普遍。无机污染通常造成膜面结垢,产水通量下降,水质变差。为了减缓或避免NF膜面结垢现象,许多研究者采用在预处理阶段,添加絮凝剂、助凝剂和阻垢剂等化学药剂于进料中,通过稀释进料中的成垢离子浓度,最终降低NF膜面浓差极化度和结垢污染。然而,这类方法不仅需要增加在NF膜法分离系统中增加额外的操作步骤,并且最终导致排放液中增加了新的污染物。运用物理方法如最简单的水力冲洗,对膜污染的去除率很低且膜通量恢复很少,并且膜很快会被重新污染。而当采用强酸清洗法去除NF膜面碱性无机结垢时,膜孔结构遭到破坏,膜的运行寿命降低。磁化预处理可以有效地减缓膜污染速率,延长膜的清洗周期,有效改善膜的分离操作性能,提高经济效益。在苦咸水软化减缓膜污染领域,文献资料基于磁化预处理的相关专利很少。公开号为CN102806017A的专利公开了一种磁分离器及控制高压膜无机污染的方法,文中提及磁分离技术的膜法预处理方法,该技术的不足之处是经磁化预处理后的给水中形成疏松的垢体,会沉积在管壁或磁体上,产水中可能生成新的大颗粒物质将加重膜面污染,增加后续膜法工艺运行的风险。

发明内容

[0004] 本发明解决的技术问题是提供了一种基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法,该方法以储量相对较大的苦咸水为研究对象,结合膜污染清洗领域的研究成果,采用超声-磁化预处理和纳滤膜杂化耦合技术,实现苦咸水的高效软化,使因膜清洗引起的系统停工时间缩短30%,从而降低运行费用,本发明主体和配套设备结构紧凑,功能齐全,易于操作维修。

[0005] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,一种基于磁化预处理技术的膜法苦咸水软化方法,其特征在于具体步骤为:

(1) 将苦咸水吸入到不锈钢进料箱中；

(2) 苦咸水进水经给水泵进入超声波清洗装置，在超声波清洗装置内设置有磁场系统，该磁场系统由多个磁处理单元沿轴线对立排列组合而成，进水在多个磁处理单元中循环流动以延长结垢诱导期时间，阻碍或迟滞无机污染物的生成；

(3) 定时开启超声波清洗装置以定时去除管壁及磁处理单元表面的杂质，杂质通过三通阀收集到储杂质容器中；

(4) 经磁化预处理及超声分离后的产水经增压泵进入自清洗过滤器进行过滤，滤除经多介质过滤后的细小物质以确保水质过滤精度及保护纳滤膜组件不受大颗粒物质的损坏；

(5) 自清洗过滤器产水经高压泵进入纳滤膜组件进行过滤分离，纳滤产水进入产水储液箱；

(6) 运行至设定时间或运行至纳滤膜产水通量下降至设定值时，将部分纳滤产水回用至纳滤膜组件进行物理冲洗以去除纳滤膜表面疏松的污染物。

[0006] 进一步优选，所述的苦咸水为华北山前冲积平原与中部冲积平原交接处的苦咸水，属于重碳酸盐-硫酸盐型，总固体含盐量为 $500-4000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，该苦咸水的pH值为6.80-9.50， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 的质量浓度分别为 $10-150\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $20-500\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $30-1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5-350\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0007] 进一步优选，所述的磁处理单元中磁材料根据处理的水质不同和方便程度选用永磁材料、软磁材料或功能磁性材料，磁轭采用导磁率较高的软铁、A3钢和软磁合金或铁氧体材料制造，间隙内根据不同浓度的进水填充不锈钢毛或聚磁介质，钢毛直径为 $30-50\mu\text{m}$ ，填充率为10%，整个磁场系统的平均磁场强度为 $0.34-4.86\text{T}$ ，聚磁介质采用的软磁性材料为网状或丝状，填充率为2%-15%，磁化后产水的表面张力、黏度和电导率都有所下降，进水成分中无机污染的结垢强度和潜能显著下降，磁化前质地致密的污染层经磁化后形成质地疏松的污染。

[0008] 进一步优选，所述的磁场系统磁化预处理15-24h后开启超声波清洗装置以去除管壁及磁处理单元表面的杂质，超声波清洗装置中超声波的频率 $\geq 50\text{Hz}$ 。

[0009] 进一步优选，所述的自清洗过滤器损失水量为过滤水量的0.08%-0.62%，反冲洗流量为 $0.5-9\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ，反冲洗时间为7-45s。

[0010] 进一步优选，所述的纳滤膜组件采用一段式或多段式操作，根据产水规模采用多个压力容器并联，而每个压力容器中采用2-6个纳滤膜元件串联，纳滤膜采用卷式或中空纤维式的复合膜，该纳滤膜能够有效软化苦咸水，对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的截留率分别为 $\geq 40\%$ 、 $\geq 45\%$ 、 $\geq 50\%$ 和 $\geq 80\%$ 。

[0011] 进一步优选，所述的纳滤膜组件的运行周期为6-48h，低压物理冲洗时间为5-20min，冲洗时操作压力为 $0-0.20\text{MPa}$ ，膜面切向流速为 $0.35-0.76\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，由于磁化后形成的污染物质软和疏松，能够在物理冲洗过程中随浓水排除，冲洗后膜通量恢复率可达85%以上，有效去除无机污染。

[0012] 进一步优选，所述的磁化预处理及超声分离后的产水经过200-1200h的运行后，膜产水通量下降幅度接近10%，而没有经过磁化预处理及超声分离后的产水经过100-500h的运行后，膜产水通量下降幅度接近10%，故磁化预处理及超声分离能够有效降低无机污染。

[0013] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果：针对纳滤膜苦咸水软化的预处理工

艺,采用磁化技术使进水水体可以被有效地磁化,进而可以降低自身表面张力,降低无机物成核和结晶的微观过程,容易形成质地疏松的污染层,通过低压物理冲洗可以有效去除无机污染。采用超声杂化耦合技术,定时将磁场上沉积的杂质从磁场去除,杂质通过三通阀收集到储杂质容器中。本发明设备结构简单,产水回收率高,占地面积小,对无机污染物的去除效果明显,不会产生二次污染,出水水质好,安全可靠,同时可以有效延长纳滤膜清洗周期和降低软化水成本,减少化学清洗次数和对纳滤膜元件的损伤,此技术具有可观的经济效益和环保效益。

附图说明

[0014] 图1是本发明的工艺流程图。

[0015] 图中:1、不锈钢进料箱,2、搅拌器,3、给水泵,4、进水阀,5、磁场系统,6、超声波清洗装置,7、三通阀,8、储杂质容器,9、流量计,10、增压泵,11、自清洗过滤器,12、高压泵,13、旁通阀,14、压力表,15、纳滤膜组件,16、产水储液箱。

具体实施方式

[0016] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

[0017] 参照附图1,本发明的磁场预处理减缓纳滤膜污染的苦咸水软化装置,包括不锈钢进料箱1、搅拌器2、给水泵3、进水阀4、磁场系统5、超声波清洗装置6、三通阀7、储杂质容器8、流量计9、增压泵10、自清洗过滤装置11、高压泵12、旁通阀13、压力表14、纳滤膜组件15和产水储液箱16,搅拌器2内置于不锈钢进料箱1中,不锈钢进料箱1的出口与给水泵3的进口连接,给水泵3的出口与进水阀4的进口连接,进水阀4的出口与超声波清洗装置6的进口连接,磁场系统5内置于超声波清洗装置6中,超声波清洗装置6的出口与三通阀7的进口连接,三通阀7的出口分别与储杂质容器8和流量计9的进口连接,流量计9的出口与增压泵10的进口连接,增压泵10的出口与自清洗过滤器11的进口连接,自清洗过滤器11的出口与高压泵12的进口连接,高压泵12的出口与旁通阀13的进口连接,旁通阀13的出口经压力表14后与纳滤膜组件15的进口连接,纳滤膜组件15的出口与产水储液箱16的进口连接。

[0018] 实施例1

将华北山前冲积平原与中部冲积平原交接处的重碳酸盐-硫酸盐型苦咸水水样汲入不锈钢进水箱中,所述的苦咸水TDS和pH值分别为 $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和6.80, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^{-} 浓度分别为 $70\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $40\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $106\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $112\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将上下两面对应的5组磁处理单元沿轴线对应排列,磁处理单元的磁材料选择永磁材料,磁轭采用导磁率比较高的软铁、A3钢或软磁合金制造,其中间隙内填充不锈钢毛,钢毛直径为 $30\mu\text{m}$,填充率为2%,整个磁场区的平均磁场强度在0.86T,使进水在上下磁处理单元中循环流动,运行15h后超声波清洗装置(频率为80Hz)开始工作,去除管壁及磁处理单元上沉积的部分疏松絮体。经磁化预处理及超声分离后的产水通过增压泵进入自清洗过滤器,其损失水量只占过滤水量的0.08%,反冲洗的流量为 $35\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,运行时间为7s,反冲洗水量20L。然后进水纳滤膜组件根据产水规模采用多个压力容器并联,而每个压力容器中采用2个纳滤膜串联,纳滤膜采用卷式的性能优

异的抗污染材质的复合膜。通过比较浓水磁化预处理前后LSI指数预测膜浓水溶液中 CaCO_3 的结垢趋势判断磁化的效果,结果发现经过磁化预处理后的膜浓水溶液中,LSI值明显降低且小于零,表明 CaCO_3 结垢现象有所减轻。纳滤膜可以有效软化苦咸水,对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子的截留率分别为52%、78%、80%和98%。纳滤膜组件运行周期为6h,将压力调到0.15–0.60MPa之间,膜面切向流速为 $0.60\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$,低压反冲洗时间为20min。由于磁化预处理后形成的污染物质软、疏松可以在物理冲洗过程中随浓水排除,冲洗后膜通量恢复率可达96%,有效去除无机污染。未经过磁化预处理及超声分离时,运行287h膜通量下降幅度接近10%,而经过磁化预处理及超声分离后运行624h膜通量才下降至90%。

[0019] 实施例2

将华北山前冲积平原与中部冲积平原交接处的重碳酸盐-硫酸盐型苦咸水水样汲入不锈钢进水箱中,所述的苦咸水TDS和pH值分别为 $4000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和9.50, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 浓度分别为 $150\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $80\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $300\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $350\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将上下两面对应的10组磁处理单元沿轴线对应排列,磁处理单元由磁材料可以选用软磁材料这类磁材料具有较高的磁导率和磁感应强度,同时磁滞回线的面积或磁损耗要小。磁轭可以采用导磁率比较高的合金来制造,其中间隙内填充丝状或网状的聚磁材料或直径为 $10\mu\text{m}$ 的钢毛,填充率为10%,整个磁场区的平均磁场强度在0.34T,使进水在上下磁处理单元中循环流动,运行24h后超声波清洗装置(频率为80Hz)开始工作,去除管壁及磁处理单元上沉积的部分疏松絮体。经磁化预处理及超声分离后的产水通过增压泵进入自清洗过滤器,其损失水量只占过滤水量的0.65%,反冲洗的流量为 $40\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,运行时间为15s,反冲洗水量40L。然后进水纳滤膜组件根据产水规模采用多个压力容器并联,而每个压力容器中采用6个纳滤膜串联,纳滤膜采用中空纤维氏的性能优异的抗污染材质的复合膜。通过比较浓水磁化前后LSI指数预测膜浓水溶液中 CaCO_3 的结垢趋势判断磁化的效果,结果发现经过磁化预处理后的膜浓水溶液中,LSI值明显降低,表明 CaCO_3 结垢现象有所减轻。纳滤膜可以有效去除软化苦咸水,对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子的截留率分别为48%、72%、81%和96%。纳滤膜元件运行周期为48h,将压力调0.20–0.80MPa之间,膜面切向流速为 $0.44\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 低压反冲洗时间为15min。由于磁化后形成的污染物质软、疏松可以在物理冲洗过程中随浓水排除,冲洗后膜通量恢复率高达92%,有效去除无机污染。未经过磁化预处理及超声分离前,运行100h膜通量下降幅度接近10%,而经磁化预处理及超声分离后运行256h膜通量才下降至90%。

[0020] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

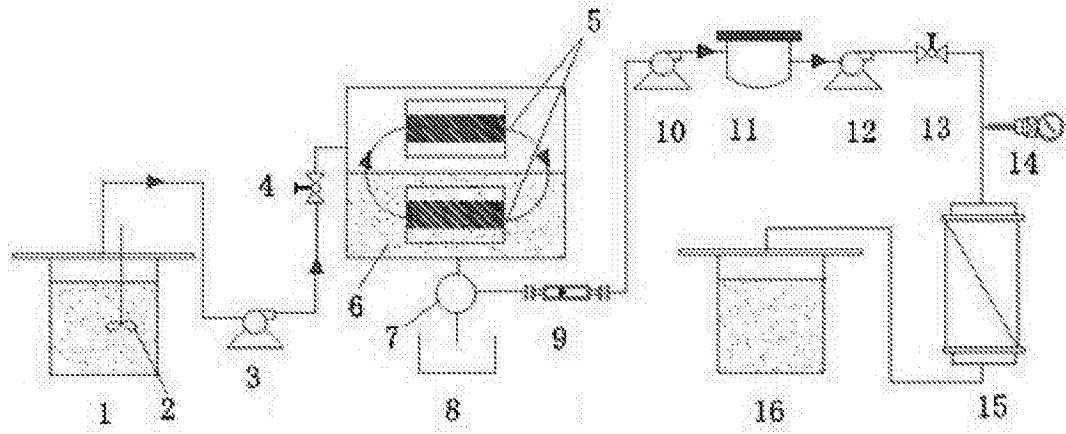


图1