



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108483710 B

(45) 授权公告日 2022.03.25

(21) 申请号 201810301118.6

(22) 申请日 2018.04.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108483710 A

(43) 申请公布日 2018.09.04

(73) 专利权人 连云港职业技术学院
地址 222000 江苏省连云港市海州区花果
山大道晨光路2号

(72) 发明人 张萍 许强

(74) 专利代理机构 连云港润知专利代理事务所
32255

代理人 刘喜莲

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 103/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102001763 A, 2011.04.06

CN 1413961 A, 2003.04.30

CN 102173526 A, 2011.09.07

审查员 陈艳

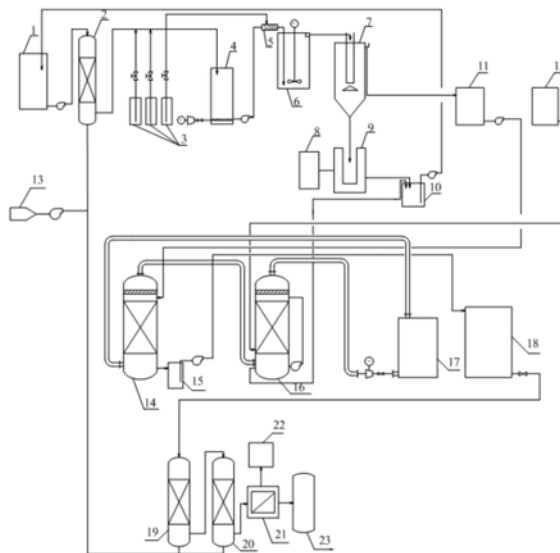
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种海水综合利用方法和系统

(57) 摘要

本发明公开了一种海水综合利用方法和系统,通过加入诱导剂和稀释剂,与海水中的钙镁等离子生成鸟粪石;脱除海水中二价以上阳离子的软化海水再通过沙滤-保安过滤-混合基质反渗透组合膜装置处理得到淡水;分离出来的软化浓盐水,基本脱除了钙镁粒子,可以取代工业盐进入碱厂的生产,简化传统盐化工的工艺流程,使纯碱或烧碱等盐化工产品的成本大大降低。本发明是一种环保、节能、海水资源综合利用的新技术,利用本发明的技术进行海水淡化能够降低能耗,提高淡水生产能力。



1. 一种海水综合利用方法,其特征在于:该方法包括以下步骤:

取连云港地区近岸海水,海水总溶解固体TDS 34700mg/L,其中 Mg^{2+} 1080mg/L, Ca^{2+} 395 mg/L, SO_4^{2-} 2120 mg/L;具体步骤:海水经过沙滤后加入诱导剂磷酸二氢铵和磷酸氢二钠,使混合后反应液中的 $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}=1.0:0.9:1.1$;用质量浓度为1.5%的氨水、质量浓度为0.1%的硅酸钠和质量浓度为0.2%的硅溶胶组成组合碱液稀释剂调节pH控制在8.0,反应时间50分钟,反应结束后进行固液分离;

将上述经过处理后的上清液软化海水通过吹脱塔和吸收塔,去除溶解于软化海水中的氨气,氨气与酸吸收塔中的磷酸反应生成磷酸氨盐,通过磷酸将溶解在软化海水中的氨气进行回收利用;

对吹脱吸收处理后的软化海水进行淡化处理,经过沙滤、保安过滤后进行反渗透处理的出水浊度 $< 0.3NTU$, $SDI < 3$,反渗透操作压力为4.5MPa;

将反渗透膜高压侧的浓盐水进行回收;回收的浓盐水中不含有钙、镁离子,用于碱化工生产;

实现上述海水综合利用方法的海水综合利用系统包括:鸟粪石生成装置、吹脱处理装置、海水淡化组合装置和浓盐水收集装置;所述鸟粪石生成装置,使海水和所述诱导剂发生反应得到所述鸟粪石,所述鸟粪石生成装置包括第一沙滤池、加药罐、反应池和鸟粪石收集装置;所述第一沙滤池的进水管与原水池连接,所述第一沙滤池的出水管与滤后水池连接,所述加药罐包括诱导剂加药罐和组合碱液稀释剂加药罐,所述诱导剂加药罐通过输药管与所述滤后水池连接,使所述诱导剂与滤后海水混合,所述滤后水池下部与鼓风机连接,使诱导剂与滤后海水混合均匀,所述组合碱液稀释剂加药罐通过输药管与所述滤后水池的出水管经静态混合器后连接到所述反应池,使所述组合碱液稀释剂与混合溶液混合均匀,发生反应,生成鸟粪石;所述反应池与沉淀池连接,所述沉淀池上部与储水池连接,存储沉淀池中沉淀得到的软化海水上清液,所述沉淀池底部与离心机连接,所述离心机与鸟粪石收集装置连接,所述离心机底部与废水收集池连接,所述废水收集池经泵与所述原水池连接,将收集的废水循环使用;所述吹脱装置使上述反应后上清液中溶解的气体脱除,包括:吹脱塔、酸吸收塔、后处理池;

所述储水池底部通过输水管经泵与吹脱塔上端连接,所述吹脱塔底部通过输水管与出水集水井连接,所述出水集水井与后处理池连接,收集经过吹脱处理的软化海水;

所述吹脱塔底部经线路与空气缓冲罐连接,所述吹脱塔顶部经线路与酸吸收塔底部入口连接,所述酸吸收塔顶部经线路与引风机连接后再与空气缓冲罐连接,磷酸储罐与酸吸收塔一侧的底端连接,所述酸吸收塔对侧底部的线路经泵与所述吸收塔顶端连接,酸吸收塔底部的废水排出口经与所述废水收集池连接,实现循环利用;

所述海水淡化组合装置包括:第二沙滤池、保安过滤器、反渗透膜组件和淡水收集装置;所述后处理池与所述第二沙滤池、保安过滤器、反渗透膜组件串联连接,所述反渗透膜组件的低压侧与淡水收集装置连接;所述反渗透膜为纳米沸石填充的聚酰胺混合基质反渗透膜;所述第一沙滤池、第二沙滤池、保安过滤器分别与反冲洗连接;

所述浓盐水收集装置通过浓盐水储罐经浓盐水转运管与反渗透膜组件的高压侧连接,收集过滤后的浓盐水。

一种海水综合利用方法和系统

技术领域

[0001] 本发明涉及海水淡化技术,特别是涉及一种海水综合利用的方法和系统。

背景技术

[0002] 海水淡化是解决淡水危机的主要方法之一,海水淡化主要分为蒸馏法(热法)和反渗透(膜法)两大类,具体海水淡化技术超过20余种,包括多级闪蒸、低温多效、反渗透、电渗析、压汽蒸馏、露点蒸发、水电联产、热膜联产以及利用核能、太阳能、风能、潮汐能海水淡化技术等。经过半个世纪的发展,形成了以多级闪蒸、多效蒸馏和反渗透为主流的工业技术。

[0003] 反渗透(RO)海水淡化近年有了飞速进步,脱盐装机容量占65%以上。但RO海水淡化存在着药剂和膜成本高、膜表面结垢、过程能耗大、淡化成本高、浓盐水排放生态效应差等问题。为了防膜结垢,采用较多的是纳滤-反渗透联用海水淡化工艺。比如Hassan A M, Al-Sofi M AK, Al-A moudi A等提出的纳滤-反渗透(NF-RO)海水淡化工艺,该工艺采用NF工艺过程去除海水中绝大部分二价离子和一部分一价离子,然后采用高压RO工艺进一步脱盐得到淡化海水。采用NF作为第一级脱盐,可有效避免RO膜面结垢,降低进水的渗透压,从而提高水的回收率和产水水质。但纳滤膜也存在膜面结垢问题;且纳滤和反渗透后的浓盐水问题仍没有解决;纳滤和反渗透的节能优势也不够明显,淡化水成本依然高。国内外对RO海水淡化的研究主要集中于高性能膜和能量回收装置上,但聚酰胺膜的性能已近极限,能量回收装置成熟度高,因此寻找新的突破点是进一步提高RO海水淡化效率的关键。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的不足,提供一种海水综合利用方法,该方法利用诱导剂和稀释剂去除海水中的二价离子得到鸟粪石后,对软化海水进行淡化,并将淡化过程中产生的浓盐水回收利用,具有无排放,无污染,综合利用效果好的特点。

[0005] 本发明所要解决的另一个技术问题是提供一种实现上述方法的海水综合利用系统。

[0006] 本发明所要解决的技术问题是通过以下的技术方案来实现的,本发明提供一种海水综合利用方法,包括以下步骤:(1)将海水进行沙滤,向沙滤后的海水中加入诱导剂磷酸盐和或铵盐,并调整混合溶液中 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的摩尔比至1:0.9~1.2:1.1~1.2,加入氨水和硅酸钠水溶液组成的组合碱液稀释剂,调整混合溶液的pH值为7.5~8.0,混合溶液搅拌反应后固液分离,得到软化海水和第一产物鸟粪石;(2)将所述软化海水进行吹脱吸收处理,用磷酸将软化海水中溶解的氨气吸收,将吸收后产生的磷酸铵盐回收利用;(3)将上述进行吹脱吸收处理的软化海水进行沙滤、保安过滤、反渗透处理,得到第二产物淡水,所述反渗透的工作压力为4.0MPa ~5.0MPa;(4)回收反渗透得到的浓盐水作第三产物,第三产物用于替代工业盐作为碱厂生产纯碱或烧碱盐化工产品。

[0007] 作为本发明的进一步改进,步骤(1)中,所述的诱导剂为磷酸二氢铵、碳酸氢铵、磷酸氢二钠中的一种或几种。

[0008] 作为本发明的进一步改进,步骤(1)中,加入诱导剂磷酸盐与/或铵盐,并调整混合溶液中 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的摩尔比至1:0.9:1.1。

[0009] 作为本发明的进一步改进,步骤(1)中加入所述组合碱液稀释剂,调整混合溶液的pH值为8.0,混合溶液搅拌反应后固液分离,得到软化海水和第一产物鸟粪石。

[0010] 作为本发明的进一步改进,步骤(1)中加入的所述组合碱液稀释剂由氨水、硅溶胶和质量浓度为0.1%~0.3%硅酸钠水溶液组成。

[0011] 作为本发明的进一步改进,所述组合碱液稀释剂中氨水的质量浓度为1.5%,硅酸钠的质量浓度为0.1%,硅溶胶的质量浓度为0.2%。

[0012] 作为本发明的进一步改进,步骤(3)中低压反渗透的工作压力为4.5MPa。

[0013] 本发明还提供一种实现上述方法的海水综合利用系统,该系统包括鸟粪石生成装置、吹脱处理装置、海水淡化组合装置和浓盐水收集装置。

[0014] 所述鸟粪石生成装置,使海水和所述诱导剂发生反应得到所述鸟粪石,所述鸟粪石生成装置包括第一沙滤池、加药罐、反应池和鸟粪石收集装置。

[0015] 所述第一沙滤池的进水管与原水池连接,所述第一沙滤池的出水管与滤后水池连接,所述加药罐包括诱导剂加药罐和组合碱液稀释剂加药罐,所述诱导剂加药罐通过输药管与所述滤后水池连接,使所述诱导剂与滤后海水混合,所述组合碱液稀释剂加药罐通过输药管与所述滤后水池的出水管经静态混合器后连接到反应池,使所述组合碱液稀释剂与混合溶液混合均匀,发生反应,生成鸟粪石。

[0016] 所述反应池与沉淀池连接,所述沉淀池的上端与储水池连接,存储反应后得到的软化海水上清液,所述沉淀池的底端与离心机连接;所述离心机通过输料管与鸟粪石收集装置连接,收集反应生成的鸟粪石,所述离心机通过输水管与废水收集池连接,所述废水收集池通过输水管与所述原水池连接,将离心得到的废水循环利用。

[0017] 所述吹脱装置使上述反应后上清液中溶解的气体脱除,包括:吹脱塔、酸吸收塔、后处理池。

[0018] 所述储水池底部通过输水管经泵与吹脱塔上端连接,所述吹脱塔底部通过输水管与出水集水井连接,出水集水井与所述后处理池连接,收集经过吹脱处理的软化海水。

[0019] 所述吹脱塔底部经线路与空气缓冲罐连接,所述吹脱塔顶部经线路与酸吸收塔底部入口连接,所述酸吸收塔顶部经线路与引风机连接后再与空气缓冲罐连接,所述酸吸收塔一侧的底端与磷酸储罐连接,所述酸吸收塔对侧底部的线路经泵与所述吸收塔顶端连接,酸吸收塔底部的废水排出口经输水管与所述废水收集池连接,实现循环利用。

[0020] 所述海水淡化组合装置包括:第二沙滤池、保安过滤、混合基质反渗透组合膜装置和淡水收集装置;所述后处理池与第二沙滤池、保安过滤器、反渗透膜组件通过输水管串联连接,所述反渗透膜组件的低压侧与淡水收集装置通过输水管连接;所述浓盐水收集装置通过浓盐水转运管与反渗透膜组件的高压侧连接。

[0021] 作为本发明的进一步改进,所述反渗透膜组件为纳米沸石填充的聚酰胺混合基质反渗透膜组件。

[0022] 作为本发明的进一步改进,所述第一沙滤池、第二沙滤池、保安过滤器分别与反冲洗连接。

[0023] 与现有技术相比,本发明的技术效果如下:

[0024] 一是通过加入诱导剂和氨水、硅酸钠水溶液组合碱液稀释剂对海水进行预处理，除去海水中二价以上阳离子，并在此过程中形成沉淀物鸟粪石，用氨水、硅酸钠水溶液组合碱液稀释剂能够增强鸟粪石的结晶沉淀，增加鸟粪石中硅元素的含量；

[0025] 二是将预处理后软化海水通过反渗透组合膜装置处理得到淡水；由于预处理基本除去了海水中的二价以上阳离子，减少结垢与污染，节约成本；

[0026] 三是经过海水淡化分离出来的浓盐水，基本脱除了钙镁粒子，能够回收用于取代工业盐进入碱厂的生产，整个过程综合利用海水，得到多种产物，无排放物，无污染。

附图说明

[0027] 图1是本发明的系统结构示意图。

具体实施方式

[0028] 以下参照附图，进一步描述本发明的具体技术方案，以便于本领域的技术人员进一步地理解本发明，而不构成对其权利的限制。

[0029] 实施例1

[0030] 取连云港地区近岸海水，海水总溶解固体(TDS)34700mg/L，其中 Mg^{2+} 1080mg/L， Ca^{2+} 395 mg/L， SO_4^{2-} 2120 mg/L。具体步骤：海水经过沙滤后加入诱导剂磷酸二氢铵和磷酸氢二钠，使混合后反应液中的 $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}=1.0:0.9:1.1$ 。用质量浓度为1.5%的氨水、质量浓度为0.1%的硅酸钠和质量浓度为0.2%的硅溶胶组成组合碱液稀释剂调节pH控制在8.0，反应时间50分钟，反应结束后进行固液分离。上清液为软化海水，固体物质即为鸟粪石，其中含有氮4.8%，五氧化二磷27.1%，镁8.5%，钙2.06%，硫0.12%，钾0.06%等三十余种元素。TDS约28500mg/L。原海水中钙、镁离子脱除率95.63%，其中钙离子脱除率为91.44%，镁离子脱除率为97.17%。上清液水质如表1。

[0031] 表1水质成分对比表

离子	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}
原海水	395	265	1080	9072	2120
处理水	33.8	200	30.6	8920	1930

[0033] 将上述经过处理后的上清液软化海水通过吹脱塔和吸收塔，去除溶解于软化海水中的氨气，氨气与酸吸收塔中的磷酸反应生成磷酸氨盐，通过磷酸将溶解在软化海水中的氨气进行回收利用。

[0034] 对吹脱吸收处理后的软化海水进行淡化处理，经过沙滤、保安过滤的出水浊度 $<0.3NTU$ ，SDI <3 ，反渗透操作压力为4.5MPa，TDS $<800mg/L$ ，回收率达到65%。

[0035] 将反渗透膜高压侧的浓盐水进行回收；回收的浓盐水中不含有钙、镁离子，能够用于碱化工生产，对降低碱化工生产的成本、简化工艺流程具有积极的作用。

[0036] 实施例2

[0037] 取连云港地区近岸海水，海水总溶解固体(TDS)34700mg/L，其中 Mg^{2+} 1080mg/L， Ca^{2+} 395 mg/L， SO_4^{2-} 2120 mg/L。具体步骤：海水经过沙滤后加入诱导剂磷酸二氢铵和磷酸氢二钠，使混合后反应液中的 $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}=1.0:1.0:1.1$ 。用质量浓度为3%的氨水、质量浓度为0.1%的硅酸钠和质量浓度为0.3%的硅溶胶组成组合碱液稀释剂调节pH控制在8.0，反应

时间50分钟,反应结束后进行固液分离。固体物质即为鸟粪石,其中含有氮4.9%,五氧化二磷27.2%,镁8.5%,钙2.05%,硫0.12%,钾0.05%等三十余种元素。TDS约28500mg/L。原海水中钙、镁离子脱除率95.58%,其中钙离子脱除率为91.39%,镁离子脱除率为97.11%。

[0038] 将上述经过处理后的软化海水通过吹脱塔和吸收塔,去除溶解于软化海水中的氨气,氨气与酸吸收塔中的磷酸反应生成磷酸氨盐,通过磷酸将溶解在软化海水中的氨气进行回收利用。

[0039] 对吹脱吸收处理后的软化海水进行淡化处理,经过沙滤、保安过滤后进行反渗透处理,得到淡水。

[0040] 将反渗透膜高压侧的浓盐水进行回收;回收的浓盐水中不含有钙、镁离子,能够用于碱化工生产,对降低碱化工生产的成本、简化工艺流程具有积极的作用。

[0041] 实施例3

[0042] 取连云港地区近岸海水,海水总溶解固体(TDS)34700mg/L,其中 Mg^{2+} 1080mg/L, Ca^{2+} 395 mg/L, SO_4^{2-} 2120 mg/L。具体步骤:海水经过沙滤后加入诱导剂磷酸二氢铵和磷酸氢二钠,使混合后反应液中的 $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}=1.0:1.1:1.1$ 。用质量浓度为1%的氨水、质量浓度为0.3%的硅酸钠和质量浓度为0.1%的硅溶胶组成组合碱液稀释剂调节pH控制在8.0,反应时间50分钟,反应结束后进行固液分离。固体物质即为鸟粪石,其中含有氮5.0%,五氧化二磷27.1%,镁8.5%,钙2.05%,硫0.12%,钾0.05%等三十余种元素。TDS约28500mg/L。原海水中钙、镁离子脱除率95.57%,其中钙离子脱除率为91.34%,镁离子脱除率为97.11%。

[0043] 将上述经过处理后的软化海水通过吹脱塔和吸收塔,去除溶解于软化海水中的氨气,氨气与酸吸收塔中的磷酸反应生成磷酸氨盐,通过磷酸将溶解在软化海水中的氨气进行回收利用。

[0044] 对吹脱吸收处理后的软化海水进行淡化处理,经过沙滤、保安过滤后进行反渗透处理,得到淡水。

[0045] 将反渗透膜高压侧的浓盐水进行回收;回收的浓盐水中不含有钙、镁离子,能够用于碱化工生产,对降低碱化工生产的成本、简化工艺流程具有积极的作用。

[0046] 实施例4

[0047] 取连云港地区近岸海水,海水总溶解固体(TDS)34700mg/L,其中 Mg^{2+} 1080mg/L, Ca^{2+} 395 mg/L, SO_4^{2-} 2120 mg/L。具体步骤:海水经过沙滤后加入诱导剂磷酸二氢铵和磷酸氢二钠,使混合后反应液中的 $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}=1.0:1.2:1.1$ 。用质量浓度为2%的氨水、质量浓度为0.2%的硅酸钠和质量浓度为0.2%的硅溶胶组成组合碱液稀释剂调节pH控制在8.0,反应时间50分钟,反应结束后进行固液分离。固体物质即为鸟粪石,其中含有氮5.1%,五氧化二磷27.1%,镁8.5%,钙2.06%,硫0.12%,钾0.05%等三十余种元素。TDS约28500mg/L。原海水中钙、镁离子脱除率95.57%,其中钙离子脱除率为91.31%,镁离子脱除率为97.13%。

[0048] 将上述经过处理后的软化海水通过吹脱塔和吸收塔,去除溶解于软化海水中的氨气,氨气与酸吸收塔中的磷酸反应生成磷酸氨盐,通过磷酸将溶解在软化海水中的氨气进行回收利用。

[0049] 对对吹脱吸收处理后的软化海水进行淡化处理,经过沙滤、保安过滤后进行反渗透处理,得到淡水。

[0050] 将反渗透膜高压侧的浓盐水进行回收;回收的浓盐水中不含有钙、镁离子,能够用

于碱化工生产,对降低碱化工生产的成本、简化工艺流程具有积极的作用。

[0051] 参照图1,实现上述实施例1-4所述海水综合利用方法的海水综合利用系统,该系统包括鸟粪石生成装置、吹脱处理装置、海水淡化组合装置和浓盐水收集装置。该系统包括鸟粪石生成装置、吹脱处理装置、海水淡化组合装置和浓盐水收集装置;所述鸟粪石生成装置,使海水和所述诱导剂发生反应得到所述鸟粪石,所述鸟粪石生成装置包括第一沙滤池2、加药罐3、反应池6和鸟粪石收集装置8;所述第一沙滤池2的进水管与原水池1连接,所述第一沙滤池2的出水管与滤后水池4连接,所述加药罐3包括诱导剂加药罐和组合碱液稀释剂加药罐,所述诱导剂加药罐通过输药管与所述滤后水池4连接,使所述诱导剂与滤后海水混合,所述滤后水池4下部与鼓风机连接,使诱导剂与滤后海水混合均匀,所述组合碱液稀释剂加药罐通过输药管与所述滤后水池4的出水管经静态混合器5后连接到所述反应池6,使所述组合碱液稀释剂与混合溶液混合均匀,发生反应,生成鸟粪石;所述反应池6与沉淀池7连接,所述沉淀池7上部与储水池11连接,存储沉淀池7中沉淀得到的软化海水上清液,所述沉淀池7底部与离心机9连接,所述离心机9与鸟粪石收集装置8连接,所述离心机9底部与废水收集池10连接,所述废水收集池10经泵与所述原水池1连接,将收集的废水循环使用。

[0052] 所述吹脱装置使上述反应后上清液中溶解的气体脱除,包括:吹脱塔14、酸吸收塔16、后处理池18;

[0053] 所述储水池11底部通过输水管经泵与吹脱塔14上端连接,所述吹脱塔14底部通过输水管与出水集水井15连接,所述出水集水井15与后处理池18连接,收集经过吹脱处理的软化海水;

[0054] 所述吹脱塔14底部经线路与空气缓冲罐17连接,所述吹脱塔14顶部经线路与酸吸收塔16底部入口连接,所述酸吸收塔16顶部经线路与引风机连接后再与空气缓冲罐17连接,磷酸储罐12与酸吸收塔16一侧的底端连接,所述酸吸收塔16对侧底部的线路经泵与所述吸收塔16顶端连接,酸吸收塔16底部的废水排除口径与所述废水收集池10连接,实现循环利用。

[0055] 所述海水淡化组合装置包括:第二沙滤池19、保安过滤器20、反渗透膜组件21和淡水收集装置23;所述后处理池18与所述第二沙滤池19、保安过滤器20、反渗透膜组件21串联连接,所述反渗透膜组件21的低压侧与淡水收集装置23连接;所述反渗透膜为纳米沸石填充的聚酰胺混合基质反渗透膜;所述第一沙滤池2、第二沙滤池19、保安过滤器20分别与反冲洗13连接。

[0056] 所述浓盐水收集装置通过浓盐水储罐22经浓盐水转运管与反渗透膜组件21的高压侧连接,收集过滤后的浓盐水。

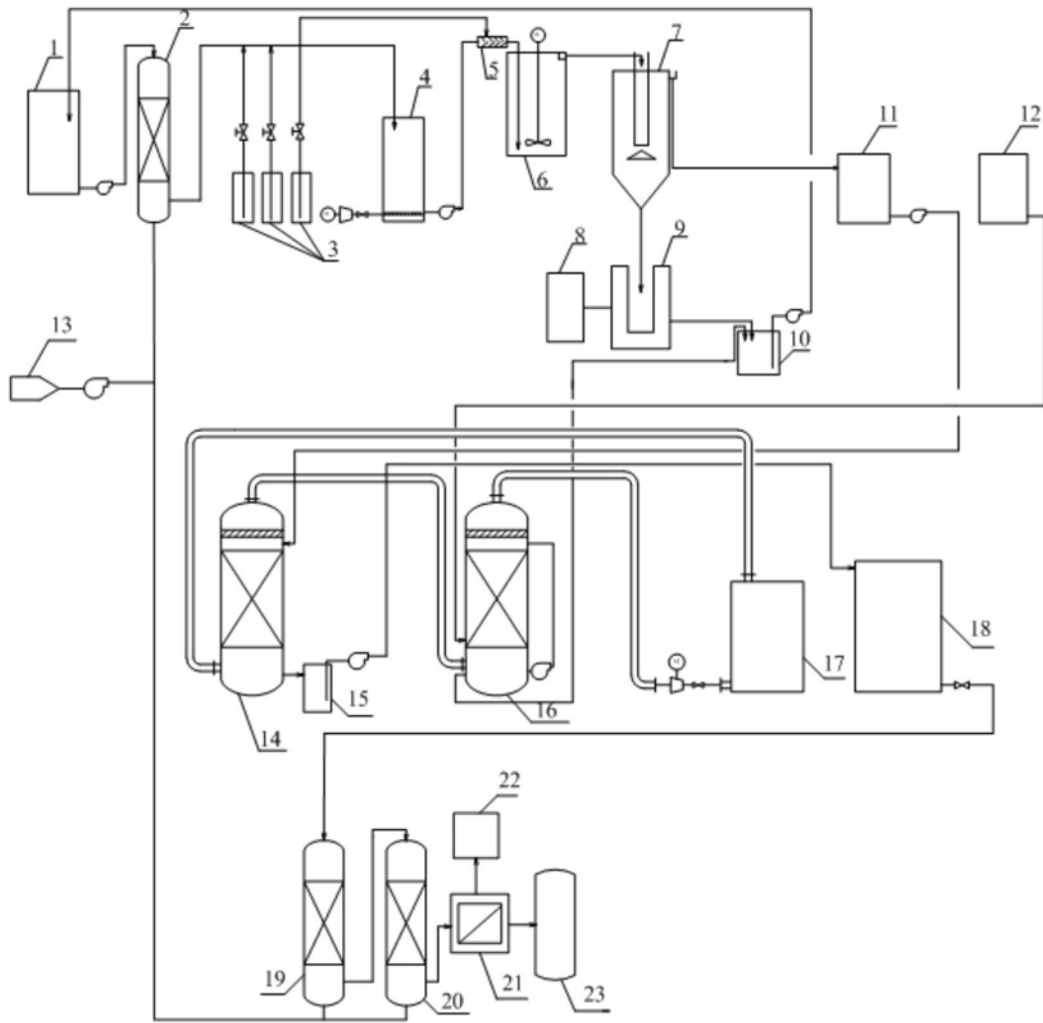


图1