



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102443178 B

(45) 授权公告日 2013.12.11

(21) 申请号 201110272483.7

(22) 申请日 2011.09.15

(73) 专利权人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇大学城学园路2号福州大学新区

(72) 发明人 许玉东 柯金井 黄友福

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51) Int. Cl.

*C08H 99/00* (2010.01)

*C05F 11/02* (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1724419 A, 2006.01.25,

CN 1923875 A, 2007.03.07,

CN 1669958 A, 2005.09.21,

CN 1648075 A, 2005.08.03,

审查员 白玉

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

腐植酸的提取方法

(57) 摘要

本发明公开了一种腐植酸的提取方法,即渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸的 NF+UF 提取方法,该提取方法先进、经济,流程及设备简单,占地少,无二次污染,运行简便、可靠。

1. 腐植酸的提取方法,其特征在于:所述的腐植酸存在于城市生活垃圾填埋场渗滤液 MBR+NF 膜截留液中;所述的提取方法是纳滤和超滤;

包括如下步骤:

1) 将渗滤液 MBR+NF 膜截留液泵入纳滤系统,膜分离后得到纳滤浓缩液和透过液;

2) 将步骤 1) 的纳滤浓缩液泵入超滤系统,膜分离后得到超滤浓缩液和透过液;超滤浓缩液经增补氮、磷、钾这些元素即得含腐植酸的水溶性肥料。

2. 根据权利要求 1 所述的腐植酸的提取方法,其特征在于:步骤 1) 所述的纳滤系统的操作压力为 0.6~1.8MPa,浓缩倍数为 1.5~5 倍;所述的纳滤浓缩液中腐植酸浓度为 7000~10000mg/L;所述纳滤系统所用膜是一种高透盐率纳滤膜,截留相对分子量为 150~500。

3. 根据权利要求 1 所述的腐植酸的提取方法,其特征在于:步骤 2) 所述的超滤系统的操作压力 0.8~1.8MPa,浓缩倍数为 5~10 倍;所述的超滤浓缩液中腐植酸浓度为 30000~60000mg/L;所述超滤系统所用膜是一种高透盐率超滤膜,截留相对分子量为 500~1000。

4. 根据权利要求 1 所述的腐植酸的提取方法,其特征在于:将步骤 2) 所述的超滤系统的透过液回流至步骤 1) 所述的纳滤系统重新分离浓缩。

5. 根据权利要求 1 所述的腐植酸的提取方法,其特征在于:将步骤 1) 所述的纳滤系统的透过液经 fenton 氧化和混凝沉淀后直接排放或回流至渗滤液 MBR+NF 系统的调节池中处理。

## 腐植酸的提取方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于垃圾处理技术领域,特别涉及从城市生活垃圾填埋场渗滤液 MBR+NF 膜截留液中分离腐植酸并浓缩为含腐植酸水溶肥料的提取方法。

### 背景技术

[0002] 城市生活垃圾填埋场渗滤液是一种污染强度大,且极难处理的高浓度有机废水。目前渗滤液处理技术有生物法和物化法,在实际处理工程中一般采用生物处理+膜分离组合工艺,首先通过生物处理使渗滤液中高浓度氨氮去除达标,同时可降解有机物也基本净化,而残留的难生物降解有机物绝大多数为腐植酸类物质,它们通过生化和常规物化工艺均难以有效去除,目前一般采用膜分离技术来去除,从而也形成更难于处理的富含腐植酸的膜截留液。腐植酸是极难生化的天然有机物,它的大量存在也是渗滤液难于处理达标的本质原因。

[0003] 目前渗滤液生物处理工艺常采用 MBR (Membrane Biological Reactor, MBR),它是一种由生物处理单元和膜分离单元相结合的水处理技术,其非常适用于渗滤液的成分复杂、水质波动大、可生化性随填埋时间的增长而下降、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度高等水质特点,具有稳定高效的去除可降解有机物和生物硝化性能。MBR+NF (Nanofiltration, NF) 工艺是高效生化技术和高效物理分离技术的结合,可以使处理出水达到《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889-2008) 中的排放标准,因此在渗滤液实际处理工程中得到广泛应用,已成为一种处理城市生活垃圾填埋场渗滤液的典型工艺。但是这种工艺也不可避免地产生一定体积的纳滤膜截留液,目前处理这种截留液的常用方法有回灌、化学氧化、浓缩焚烧、固化等,由于该截留液中有有机物主要为难生物降解的腐植酸,回灌到填埋场效果不佳,并可能因截留液中盐类离子浓度相对渗滤液原液较高而可能引起盐类离子累积使系统难以正常运行,而化学氧化、浓缩焚烧、固化等成本昂贵等。因此,发明专利《渗滤液“生物处理+纳滤工艺”膜截留液的资源化方法》公开了一种渗滤液“生物处理+纳滤工艺”膜截留液的资源化方法,该法虽然可以获得有机质(腐植酸)含固率较高的有机液体肥料,但运行成本高、维护管理较复杂,且浸没燃烧蒸发单元操作存在有机质(腐植酸)与无机盐分离效果差、能源消耗大等缺点。故而有必要进一步研发技术更先进、经济更合理、运行维护更简单的渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸的提取方法。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种腐植酸的提取方法,即渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸的 NF+UF 提取方法,该提取方法先进、经济,流程及设备简单,占地少,无二次污染,运行简便、可靠。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 本发明的腐植酸的提取方法,是采用 NF 和 UF 的提取方法提取城市生活垃圾填埋场渗滤液 MBR+NF 膜截留液中的腐植酸。所述的方法包括如下步骤:

[0007] 1)将渗滤液 MBR+NF 膜截留液泵入纳滤系统,操作压力为 0.6~1.8MPa,浓缩倍数为 1.5~5 倍;所述的纳滤浓缩液中腐植酸浓度达到 7000~10000mg/L,膜分离后得到纳滤浓缩液和透过液;纳滤系统所用膜是一种高透盐率纳滤膜,截留相对分子量为 150~500。将透过液经 fenton 氧化 + 混凝沉淀后直接排放或回流至渗滤液 MBR+NF 系统的调节池中处理。

[0008] 2)将步骤 1)的纳滤浓缩液泵入超滤系统,操作压力 0.8~1.8MPa,浓缩倍数为 5~10 倍;所述的超滤浓缩液中腐植酸浓度达到 30000~60000mg/L;膜分离后得到超滤浓缩液和透过液;超滤浓缩液经增补氮、磷、钾这些元素即得含腐植酸的水溶性肥料。超滤系统所用膜是一种高透盐率超滤膜,截留相对分子量为 500~1000。将透过液回流至步骤 1)所述的纳滤系统重新分离浓缩。

[0009] 本发明的显著优点在于:

[0010] (1) 采取纳滤 + 超滤膜工艺提取渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸,回收的超滤浓缩液中腐植酸浓度可达到 30000mg/L 以上,满足农业行业标准《含腐植酸水溶肥料》(NY1106-2006)中的腐植酸的指标要求,经适当增补 N、P、K 等简单加工即可得到含腐植酸水溶肥料。由于提取工艺单纯由膜分离技术组成,使得整个流程对腐植酸与无机盐类离子均进行了高效分离,避免了发明专利《渗滤液“生物处理 + 纳滤工艺”膜截留液资源化方法》中浸没燃烧蒸发单元对有机质(腐植酸)与无机盐几乎没有分离效果的缺点。分离膜装置选用透盐率高、抗污染的纳滤膜和超滤膜进行分离浓缩,系统长期运行稳定性高,运行费用低。

[0011] (2) 国内外普遍采用 MBR+NF 工艺来处理垃圾渗滤液,但对形成的 MBR+NF 膜截留液的无害化处理或资源利用因缺乏技术先进、经济合理的成熟方法,以及对其污染控制方式认识不到位等原因而没有进行有效处理处置或利用,利用本提取方法可对已建成的渗滤液 MBR+NF 膜截留液进行腐植酸分离回收,这样既可以变废为宝,同时也解决膜截留液的污染控制问题,达到环境效益、社会效益和经济效益的统一。

[0012] (3) 本提取方法先进、经济,流程及设备简单,占地少,无二次污染,运行简便、可靠。

## 附图说明

[0013] 图 1 是本发明的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0014] 下面结合附图对本发明渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸的 NF+UF 提取方法作进一步描述。

[0015] 首先阐述一下本发明的总体思路。渗滤液 MBR+NF 膜截留液主要因含较高浓度腐植酸的而难以处理,因此,本发明采取膜分离技术对腐植酸进行提取制成含腐植酸水溶肥料,从而解决其难处理问题。另外,发明专利《渗滤液“生物处理 + 纳滤工艺”膜截留液资源化方法》采用的是以膜和蒸发组合的工艺来分离浓缩渗滤液中腐植酸制成有机液体肥料,而本发明采用单纯的膜分离工艺,且流程及工艺参数均不一样。具体表现为:(1)采用了以不同孔径的膜分离浓缩渗滤液中腐植酸制成含腐植酸水溶肥料的方法。(2)为了提高腐植酸的回收率,提取方法的第一道膜分离采用截留相对分子量为 150~500 的纳滤膜系

统,浓缩倍数为 1.5~5 倍,使其截留液中腐植酸浓度达 7000mg/L 以上。该纳滤膜的脱盐率略高,约为 15-30%,不利于腐植酸与盐类离子的高效分离。(3)利用超滤膜系统来进一步分离浓缩经纳滤系统分离后的截留液,这是因为此时截留液中有有机物浓度达 9~10g/L 以上,TDS 更可达 20g/L 以上,继续采用纳滤膜分离浓缩容易发生堵塞等膜污染问题,影响系统的正常运行,且分离效果也会变差。超滤膜截留相对分子量为 500~1000,浓缩倍数为 5~10 倍,使其浓缩液中腐植酸浓度达 30000mg/L 以上。该超滤膜的脱盐率很低,约为 5-20%,具有高程度的透盐率,有利于腐植酸与盐类离子的高效分离。(4)提取得到的产品为含腐植酸水溶肥料,其中腐植酸含量大于 30g/L,符合含腐植酸水溶肥料(大量元素型)液体产品对腐植酸的技术指标要求。(5)纳滤系统膜透过液由于已截留去除了绝大多数腐植酸等有机物,COD 一般在 150mg/L 以下,可以经适当高级氧化后直接排放或回流至渗滤液 MBR+NF 系统的调节池中处理,不会影响系统的稳定运行。超滤系统的膜透过液 COD 较高,可达一千多甚至几千,且其 COD 主要成分为腐植酸,因此需回流到第一道纳滤膜系统重新分离提取。

[0016] 如图 1 所示,渗滤液 MBR+NF 膜截留液经纳滤膜系统后分成两部分:一部分为膜截留液,其有机质主要为腐植酸,浓度比进料有明显的提高,可达 7000mg/L 以上,而无机盐分(以非挥发性溶解性残渣表示)也比膜分离前的进料高,但一般不高于 1.3~2.0 倍,即大部分无机盐离子在纳滤系统中可以良好通过,截留率不高于 30%,获得的膜截留液水量占进水的 20~35%;另一部分为膜透过液,水量占进水的 65~80%,COD 浓度一般小于 150mg/L,且为分子量较小的有机物,较易生化降解,可回到渗滤液 MBR+NF 系统处理或经适当高级氧化后直接排放。本道纳滤膜截留液中腐植酸浓度还达不到含腐植酸水溶肥料液体产品对腐植酸的技术指标要求,因此,该纳滤膜截留液需要用超滤膜系统进一步分离浓缩,经超滤膜系统后也分成两部分:一部分为膜截留液,其有机质中腐植酸含量一般在 85% 以上,浓度又比进料有明显的提高,可达 30000mg/L 以上,已符合含腐植酸水溶肥料(大量元素型)液体产品对腐植酸的技术指标要求。而无机盐分也增大到进料中浓度的 1.5~2.1 倍,同样大部分无机盐离子在超滤系统中良好通过,截留率不高于 20%,获得的膜截留液水量占进料的 10~20%;另一部分为膜透过液,水量占进料的 80~90%,COD 浓度一般在一千多甚至几千 mg/L,主要成分也为腐植酸,回流至前道纳滤系统重新分离浓缩。因此本提取方法没有二次污染。

[0017] 实施例 1

[0018] 本发明所述的渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸提取方法技术参数:

[0019] 1、渗滤液 MBR+NF 膜截留液的水质条件

[0020]	pH	6.0~8.0
[0021]	COD <sub>cr</sub>	1500~8000 mg/L
[0022]	BOD <sub>5</sub>	<50 mg/L
[0023]	TDS	10000~15000mg/L

[0024] 2、纳滤系统

[0025]	工作压力	0.6~1.8MPa
[0026]	浓缩倍数	1.5~5 倍
[0027]	截留分子量	150~500Da

[0028] 3、超滤系统

[0029]	工作压力	0.8~1.8MPa
--------	------	------------

- [0030] 浓缩倍数 5~10 倍  
[0031] 截留分子量 500~1000Da  
[0032] 腐植酸  $\geq 30\text{g/L}$   
[0033] 实施例 2

[0034] 该卫生填埋场 2002 年开始运行,日产生渗滤液 150 吨,水质如下:pH 为 8.0~8.8,  $\text{COD}_{\text{cr}}$  为 1800~2800mg/L,  $\text{BOD}_5$  为 400~780mg/L, 电导率为 13.2~18.1ms/cm, 重金属浓度均低于一级排放标准,颜色呈灰黑色至黄色。该渗滤液主体处理系统为 MBR+NF 工艺,出水稳定达到一级排放标准。该渗滤液 MBR+NF 膜截留液的水质为:pH 为 6.5~8.0,  $\text{COD}_{\text{cr}}$  为 2500~3300mg/L, 腐植酸浓度约为 1700~2300mg/L, TDS 为 13000~14000mg/L。膜截留液可直接由泵提升进入纳滤系统,纳滤膜的截留相对分子量(MWCO)为 150~500,操作压差为 0.6~1.8Mpa,浓缩倍数为 1.5~5 倍,膜分离后截留液  $\text{COD}_{\text{cr}}$  为 8500~11000mg/L, TDS 为 21000~25000mg/L, 腐植酸浓度约为 6500~9000mg/L,颜色呈深红褐色。膜透过液透明、无色或浅黄色,回流入现有的渗滤液“MBR+NF”系统。经本发明所述的纳滤系统分离浓缩后截留液流入由泵提升进入超滤系统,超滤膜的截留相对分子量(MWCO)为 500~1000,操作压差为 0.8~1.8Mpa,浓缩倍数为 5~10 倍,膜分离后截留液  $\text{COD}_{\text{cr}}$  达到 37000~50000mg/L, TDS 为 50000~65000mg/L, 腐植酸浓度约为 30000~40000mg/L,颜色呈黑红褐色,表明超滤膜截留的浓缩液中腐植酸含量已满足含腐植酸水溶肥料液体产品对腐植酸的技术指标要求。超滤膜透过液透明,呈浅黄色,回流入前道纳滤系统重新分离浓缩。

[0035] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

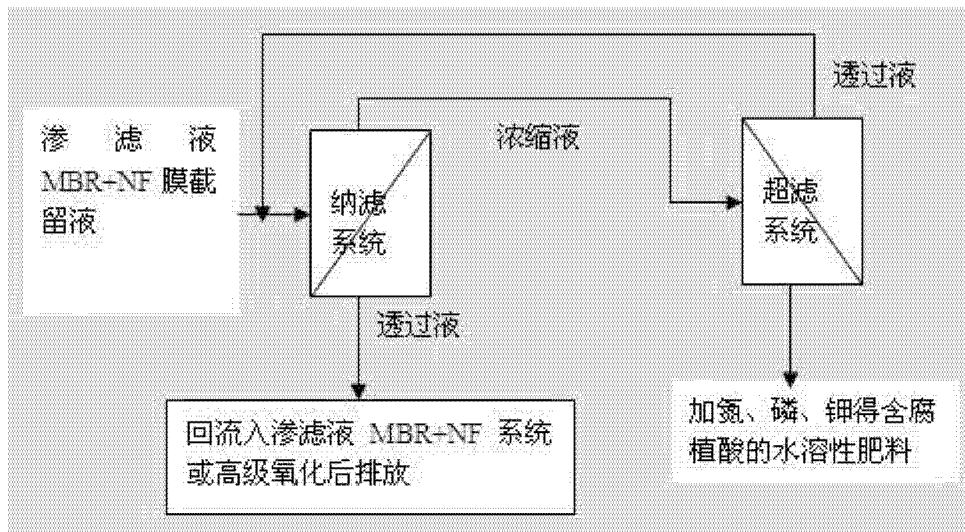


图 1