



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111689618 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 12

(21) 申请号 202010649177.X

C02F 1/44 (2023.01)

(22) 申请日 2020.07.08

C02F 1/58 (2023.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C02F 1/66 (2023.01)

申请公布号 CN 111689618 A

C02F 101/10 (2006.01)

C02F 103/16 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.09.22

(56) 对比文件

(73) 专利权人 北京中科沃特膜科技有限公司

CN 101863572 A, 2010.10.20

地址 101400 北京市怀柔区桥梓镇东茶坞村123-3号

CN 103964598 A, 2014.08.06

CN 103979510 A, 2014.08.13

(72) 发明人 王军 张勇 汪志永 王樟新 项军

CN 212403766 U, 2021.01.26

田康等.膜吸收法脱除含硫化氢气体的实验研究.《应用化工》.2019,第48卷(第3期),正文第546页第1.2节实验方法.

(74) 专利代理机构 北京红福盈知识产权代理事务所(普通合伙) 11525

审查员 刘天真

专利代理师 邵娜

(51) Int. Cl.

C02F 9/00 (2023.01)

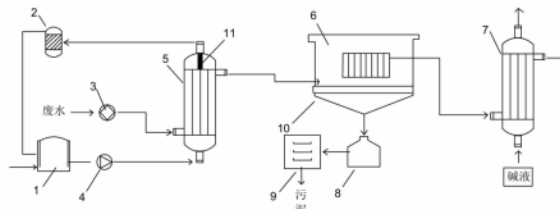
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种强酸性废水集成膜安全高效除砷装置和工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种强酸性废水集成膜安全高效除砷装置和工艺,该装置包括膜接触硫化氢缓释布气单元、浸没式膜固液分离单元和膜接触硫化氢脱气单元。膜接触硫化氢缓释布气单元通过通入硫化氢气体,与高砷强酸性废水中的砷反应成硫化砷沉淀,除去废水中的砷元素。浸没式膜固液分离单元将反应后的废水进行膜过滤固液分离,分离后的硫化砷沉淀可进行收集。膜接触硫化氢脱气单元对分离后的上清液进行硫化氢脱气处理,通过膜吸收作用去除水中剩余硫化氢,形成硫化钠实现硫元素的回用。本发明涉及的集成膜除砷工艺具有产水水质好、硫化氢利用率高、尾气污染少、设备集约、运行成本较低等技术特点,具备良好的安全性和经济性。



1. 一种强酸性废水集成膜安全高效除砷装置,其特征在于:包括膜接触硫化氢缓释布气单元、浸没式膜固液分离单元、膜接触硫化氢脱气单元,膜接触硫化氢缓释布气单元通过通入硫化氢气体将高砷强酸性废水内部砷反应成硫化砷沉淀,除去废水中的砷元素,浸没式膜固液分离单元将反应后的硫化砷沉淀进行固液分离,进行收集硫化砷沉淀,膜接触硫化氢脱气单元对分离后的上清液进行硫化氢脱气处理;

其中,所述膜接触硫化氢缓释布气单元包括第一疏水膜接触器、气柜、除湿塔、耐酸水泵和硫化氢气泵,气柜与硫化气泵连接,硫化氢气泵远离气柜端连接至第一疏水膜接触器,第一疏水膜接触器还与耐酸泵、除湿塔连接,除湿塔远离第一疏水接触器端连接至气柜;

所述浸没式膜固液分离单元包括浸没式膜分离器、污泥储存室、污泥干化箱和斜管填料,斜管填料位于浸没式膜分离器下方,污泥储存室连接至浸没式膜分离器下端,远离浸没式膜分离器端连接至污泥干化箱,浸没式膜分离器包括微滤膜和固液分离膜;

所述膜接触硫化氢脱气单元包括第二疏水膜接触器和碱液输送箱;

所述第一疏水膜接触器内部还设有超声波阻垢防垢器,第一疏水膜接触器是柱式、帘式、板式、卷式、中空纤维式的任一种;

所述第一疏水膜接触器内部疏水膜材质为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯,聚丙烯、聚乙烯中的任一种;

所述浸没式膜分离器内部微滤膜孔径范围为 $0.01-1.0\mu\text{m}$,微滤膜材料为亲水化聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、陶瓷、金属、玻璃中的任一种;

所述固液分离膜是平板式、管式、中空纤维式的任一种;

所述第二疏水膜接触器内部疏水膜孔径范围为 $0.01-1.0\mu\text{m}$,材质为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯中的任一种,所述第二疏水膜接触器是柱式、帘式、板式、卷式、中空纤维式的任一种。

2. 一种利用权利要求1所述的强酸性废水集成膜安全高效除砷装置进行除砷的工艺,其特征在于,包括下列步骤:

S1、将硫化氢气体通入,硫化氢气体经气柜后由硫化氢气泵输送进入第一疏水膜接触器中的聚四氟乙烯中空纤维膜的内侧;

S2、将高砷污酸经耐酸水泵输送至聚四氟乙烯中空纤维膜的外侧,与硫化氢气体在聚四氟乙烯中空纤维膜表面快速与砷反应生成硫化砷沉淀;

S3、将S2中多余的硫化氢气体导入除湿塔回至气柜,得到的硫化砷沉淀混合液之后进入浸没式膜分离器,进行固液分离;

S4、S3中经过固液分离出的硫化砷沉淀进入污泥储存室,污泥经污泥干化箱脱水后外运处理;

S5、将S3中经过固液分离出的上清液通入膜接触脱气单元,同时通入氢氧化钠碱性溶液,将残余的硫化氢通过氢氧化钠溶液吸收液吸收后去除。

一种强酸性废水集成膜安全高效除砷装置和工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理的技术领域,具体为一种强酸性废水集成膜安全高效除砷装置和工艺。

背景技术

[0002] 我国有色金属冶炼等行业每年产生强酸性含砷废水达3.9亿吨以上。该废水多采用石灰中和-铁盐吸附沉淀进行处理,在废水中和的同时可有效去除废水的砷等重金属污染物。然而,该方法会产生大量处理难度大、处理成本高的砷渣。目前工业上常采用硫化沉淀法进行废酸中砷的去除,硫化沉淀法利用砷与硫化氢之间的沉淀反应实现其高效去除,较中和法可减少95%的砷渣,且处理后酸液中砷残留浓度低达几十ppb以下,具有良好的应用前景。

[0003] 通常硫化氢气体通过喷射吸收器、鼓泡等与废水进行混合。尽管传统技术可以较好地实现硫化氢气体的溶解,但也还存在气体分布不均匀、硫化氢不能完全有效利用的问题。更重要的是,大量硫化氢气体不可控地进入废水中,其浓度极易超过阈值而逸散到空气中,产生极高的环境污染风险和安全危害。我国每年产生数十起硫化氢逸散事故。同时,废水经硫化后产生大量细颗粒砷渣,传统砂滤等方式难以有效截留,出水水质不稳定。因此,寻求更加安全、高效的硫化氢除砷工艺方法势在必行。

[0004] 膜接触是一种新型高效的气液接触技术,该技术多以疏水中空纤维膜为接触介质,接触两相不互相分散,具有传质过程无气泡、设备体积小、传质效率高、能耗低、气液流速范围宽等优点,可实现高效气体扩散以及脱除过程。近年来,该技术在无泡充氧、膜接触臭氧氧化、膜脱氨、膜脱氧、二氧化碳固定等方面得到了长足的发展和广泛地应用。在膜接触气体扩散过程,气体通过疏水膜表面的无数微孔进行投加,在整个膜接触反应器内形成连续微剂量的气体供给,从而可以实现均匀、低浓度的气体分布,避免局部浓度过高问题,从而实现气体的高效利用。另外,该过程是典型气-固(膜)-液三相传质过程,与传统气-液两相传质过程相比,新引入的传质阻力可控的膜相可以减缓气体传质速率,有望实现气体缓释。同时,疏水中空纤维膜具有极大的比表面积(可高达 $6500\text{m}^2/\text{m}^3$),可以实现水中挥发性气体高效吸收脱除,可最大限度降低出水中残留气体浓度。通过膜接触气体扩散-吸收脱除集成技术,有望实现酸性废水硫化氢气体缓释以及出水硫化氢高效去除和浓度控制,从而解决传统除砷工艺硫化氢使用量大、利用率低以及尾气污染等问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种强酸性废水集成膜安全高效除砷装置和工艺,以解决上述背景技术中提出的问题。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种强酸性废水集成膜安全高效除砷装置,包括膜接触硫化氢缓释布气单元、浸没式膜固液分离单元和膜接触硫化氢脱气单元。膜接触硫化氢缓释布气单元通过疏水膜接触传质方式将硫化氢气体高效均布入酸性废

水中,并将高砷强酸性废水中砷离子快速反应成硫化砷沉淀,可除去废水中的砷元素;浸没式膜固液分离单元将反应后的硫化砷沉淀进行浸没式膜过滤固液分离,分离后的硫化砷沉淀可进行安全收集处置;膜接触硫化氢脱气单元通过膜吸收方式对分离后的上清液进行硫化氢脱气处理。

[0007] 优选的,膜接触硫化氢缓释布气单元的包括第一疏水膜接触器、气柜、除湿塔、耐酸水泵、硫化氢气泵,气柜与硫化气泵连接,硫化氢气泵远离气柜端连接至第一疏水膜接触器,第一疏水膜接触器还与耐酸泵、除湿塔连接,除湿塔远离疏水接触器端连接至气柜,其中,第一疏水膜接触器内部还设有超声波阻垢防垢器,第一疏水膜接触器是柱式、帘式、板式、卷式、中空纤维式的任一种;第一疏水膜接触器内部的疏水膜的材质为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯中的任一种。

[0008] 采用上述方案:采用上述疏水膜,具有良好的耐酸性和疏水性,较小的膜丝直径具有较大的比表面积和装填密度,同时膜接触布气单元的膜接触反应器配有超声波阻垢防垢器,定期开启以在线去除黏附在膜表面的硫化砷结晶物,提高砷的吸收效率。

[0009] 优选的,浸没式膜固液分离单元包括浸没式膜分离器、污泥储存室、污泥干化箱、斜管填料,斜管填料位于浸没式膜分离器下方,污泥储存室连接至浸没式膜分离器下端,远离浸没式膜分离器端连接至污泥干化箱,浸没式膜分离器包括微滤膜和固液分离膜,其中微滤膜孔径范围为 $0.01-1.0\mu\text{m}$,微滤膜材料为亲水化聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、陶瓷、金属、玻璃中的任一种;固液分离膜是平板式、管式、中空纤维式的任一种。

[0010] 采用上述方案:在浸没式膜分离器下方设置斜管填料,斜管填料有助于实现固液分离、提高出水浊度的目的。

[0011] 优选的,膜接触硫化氢脱气单元包括第二疏水膜接触器和碱液输送箱,其中第二疏水膜接触器的疏水膜孔径范围为 $0.01-1.0\mu\text{m}$,材质为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯中的任一种;第二疏水膜接触器是柱式、帘式、板式、卷式、中空纤维式的任一种;碱液输送箱内部碱性溶液包括氢氧化钠、氢氧化钾的任一种。

[0012] 本发明一种强酸性废水集成膜安全高效除砷的工艺,包括下列步骤:

[0013] S1、将硫化氢气体通入,硫化氢气体经气柜后由硫化氢气泵输送进入第一疏水膜接触器中的聚四氟乙烯中空纤维膜的内侧;

[0014] S2、将高砷污酸经耐酸水泵输送至聚四氟乙烯中空纤维膜的外侧,与硫化氢气体在聚四氟乙烯中空纤维膜表面快速与砷反应生成硫化砷沉淀;

[0015] S3、将S2中多余的硫化氢气体导入除湿塔回至气柜,得到的硫化砷沉淀混合液之后进入浸没式膜分离器,进行固液分离;

[0016] S4、S3中经过固液分离出的硫化砷沉淀进入污泥储存室,污泥经污泥干化箱脱水后外运处理;

[0017] S5、将S3中经过固液分离出的上清液通入膜接触脱气单元,同时通入氢氧化钠碱性溶液,将残余的硫化氢通过氢氧化钠溶液吸收液吸收后去除。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0019] 1.布气均匀:由疏水中空纤维膜组成的膜接触布气单元,可将硫化氢气体均匀分布于整个反应器,实现更为高效的沉淀反应,减少因浓度分布不均造成的反应不充分的问题。

[0020] 2. 高效气体利用: 该工艺采用无泡曝气方式进行硫化氢投加, 无溢出尾气造成气体浪费和恶臭尾气二次处理问题。硫化氢气体位于中空纤维膜内部, 在膜表面进行高效吸收, 而少量未利用的气体经除吸湿后进入气柜, 实现近100%的硫化氢气体利用。

[0021] 3. 传质速率快: 中空纤维膜直径小, 比表面积大。利用该膜丝可实现较高的总体积传质系数和较小的反应器体积。

[0022] 4. 高效固液分离特性: 采用微滤膜组件与斜管填料对硫化砷沉淀进行去除, 出水效果好。

[0023] 5. 节省动能: 基于其独特的无泡传质方式和均布特点, 该反应无需采用流体高背压文丘里负压注入流体, 可节省动力设备和循环注入动能消耗。

[0024] 6. 减少设备腐蚀问题: 该污酸除砷工艺中的膜组件可采用全塑料制成, 耐酸性能良好, 避免了金属设备腐蚀的问题。

[0025] 7. 安全系数高: 该污酸除砷工艺中的膜接触布气单元确保了硫化氢气体的高效利用与均匀投加, 无硫化氢尾气的产生, 降低了生产操作的安全风险。

附图说明

[0026] 图1为本发明装置结构示意图;

[0027] 图2为本发明提供的与传统工艺对比出水砷浓度效果图;

[0028] 图中: 1、气柜; 2、除湿塔; 3、耐酸水泵; 4、硫化氢气泵; 5、第一疏水膜接触器; 6、浸没式膜分离器; 7、第二疏水膜接触器; 8、污泥储存室; 9、污泥干化箱; 10、斜管填料; 11、超声波阻垢防垢器。

具体实施方式

[0029] 下面将结合本发明实施例中的附图, 对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述, 显然, 所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例, 而不是全部的实施例。基于本发明中的技术方案, 本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例, 都属于本发明保护的范围。

[0030] 请参阅图1, 本发明提供一种技术方案: 一种强酸性废水集成膜安全高效除砷装置和工艺, 包括膜接触硫化氢缓释布气单元、浸没式膜固液分离单元、膜接触硫化氢脱气单元, 膜接触硫化氢缓释布气单元通过通入硫化氢气体将高砷强酸性废水内部砷反应成硫化砷沉淀, 吸收废水中的砷元素, 浸没式膜固液分离单元将反应后的硫化砷沉淀进行固液分离, 进行收集硫化砷沉淀, 膜接触硫化氢脱气单元对分离后的上清液进行硫化氢脱气处理。

[0031] 进一步, 膜接触硫化氢缓释布气单元的包括第一疏水膜接触器、气柜、除湿塔、耐酸水泵、硫化氢气泵, 气柜与硫化气泵连接, 硫化氢气泵远离气柜端连接至第一疏水膜接触器, 疏水膜接触器还与耐酸泵、除湿塔连接, 除湿塔远离疏水接触器端连接至气柜, 其中, 第一疏水膜接触器是柱式、帘式、板式、卷式、中空纤维式的任一种; 第一疏水膜接触器的疏水膜的材质为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯, 聚丙烯、聚乙烯中的任一种。

[0032] 进一步, 浸没式膜固液分离单元包括浸没式膜分离器、污泥储存室、污泥干化箱、斜管填料, 斜管填料位于浸没式膜分离器下方, 污泥储存室连接至浸没式膜分离器下端, 远离浸没式膜分离器端连接至污泥干化箱, 浸没式膜分离器包括微滤膜和固液分离膜, 其中

微滤膜孔径范围为0.01-1.0 μm ,微滤膜材料为亲水化聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、陶瓷、金属、玻璃中的任一种;固液分离膜是平板式、管式、中空纤维式的任一种。

[0033] 进一步,膜接触硫化氢脱气单元包括第二疏水膜接触器和碱液输送箱,其中第二疏水膜接触器的疏水膜孔径范围为0.01-1.0 μm ,材质为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯,聚丙烯、聚乙烯中的任一种;第二疏水膜接触器是柱式、帘式、板式、卷式、中空纤维式的任一种;碱液输送箱内部碱性溶液包括氢氧化钠、氢氧化钾的任一种。

[0034] 本实例中膜接触布气单元中的疏水中空纤维膜为直径为1.04mm的聚四氟乙烯中空纤维膜;浸没式膜分离单元的微滤膜采用孔径为0.2 μm 的高通量耐酸性亲水聚四氟乙烯中空纤维膜;膜接触脱气单元中的疏水中空纤维膜同样为直径为1.04mm的聚四氟乙烯中空纤维膜,碱性吸收液为氢氧化钠溶液,具体工艺流程如下:

[0035] (1) 高砷废酸进水经耐酸水泵3输送至聚四氟乙烯中空纤维膜的外侧,硫化氢气体经气柜1稳压计量后由硫化氢气泵4输送进入膜接触反应器5中的聚四氟乙烯中空纤维膜的内侧,多余的硫化氢气体经除湿塔2回至气柜1;

[0036] (2) 膜接触布气单元5出水经耐酸泵进入浸没式膜分离器6进行固液分离及深度除油,硫化砷沉淀经反应器底部进入污泥储存室8,污泥经干化9脱水后外运;

[0037] (3) 从浸没式膜分离器6出来的上清液进入膜接触脱气单元7,溶解的多余硫化氢气体经疏水中空纤维膜外侧的碱性吸收液吸收后去除。

[0038] 表1.某含砷废酸污水水质情况

序号	项目	数据	单位
1	含砷废酸日处理量	1400	m^3/d
2	含砷废酸酸浓度	~ 60	g/L
3	含砷废酸SS	~ 1.8	g/L
4	含砷废酸砷含量或浓度	~ 7	g/L
5	含砷废酸温度范围	~ 40	$^{\circ}\text{C}$

[0040] 采用该污酸除砷集成膜处理工艺针对某含砷废酸进行处理,其中含砷废酸中废酸浓度、砷浓度等水质情况如表1。

[0041] 表2.该工艺与传统硫化氢除砷工艺出水水质情况

项目	出水砷浓度	砷去除率	硫利用率	出水SS
膜集成工艺	$\leq 10\text{mg/L}$	~ 99.86%	~ 99%	0.1g/L
传统硫化氢除砷工艺	$\geq 300\text{mg/L}$	~ 95.71%	~ 70%	1.2g/L

[0043] 经一年的稳定运行,该工艺的出水水质情况与传统硫化氢除砷工艺出水水质对比如表2、图2。结果表明,与传统的硫化氢除砷工艺相比,该膜集成工艺具有高除砷效率、高硫利用率以及优异的出水水质的优势,经过长期的稳定运行,膜接触布气、浸没式膜分离、膜接触脱气单元中的聚四氟乙烯中空纤维膜组件状况良好。

[0044] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

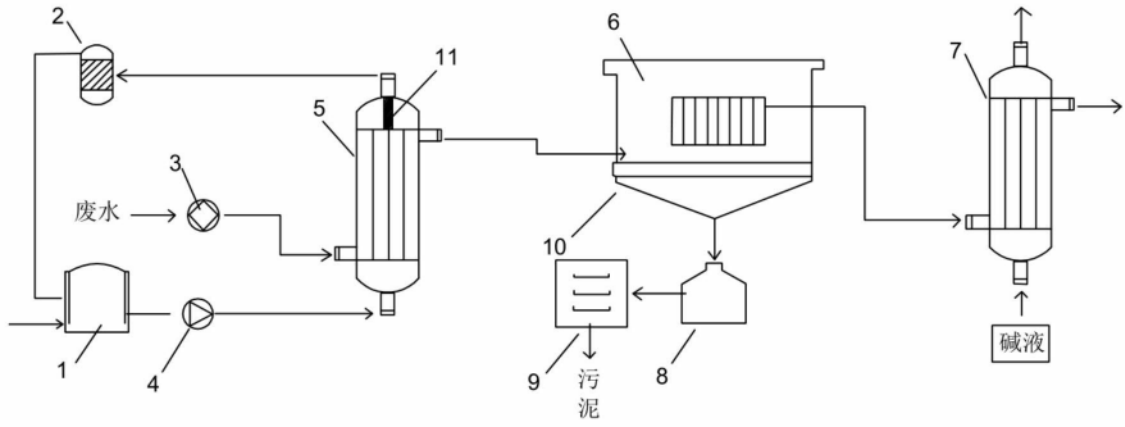


图1

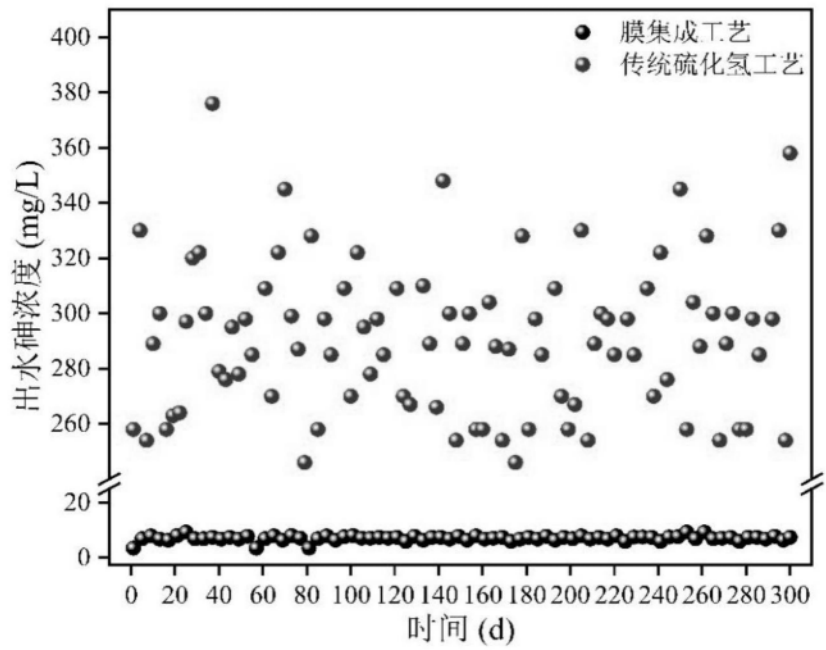


图2