

(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 202415315 U

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 201120532134. X

(22) 申请日 2011. 12. 19

(73) 专利权人 杭州浙大合力科技有限公司

地址 310013 浙江省杭州市西溪路 525 号浙
大科技园 A 西 626

(72) 发明人 吴嘉 林龙勇 蒋蔚清 李伟
胡晓萍

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限
公司 33224

代理人 胡红娟

(51) Int. Cl.

C02F 9/10 (2006. 01)

C01C 1/242 (2006. 01)

C02F 101/16 (2006. 01)

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

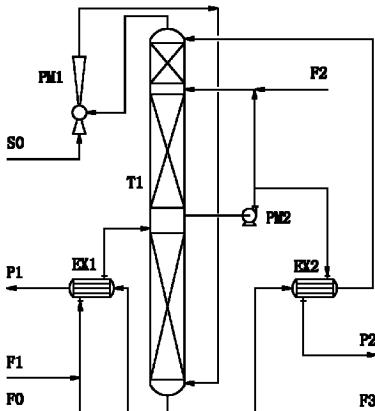
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 实用新型名称

一种氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装
置

(57) 摘要

本实用新型公开了一种氨氮废水处理并回收
氨制备硫酸铵的装置，包括反应汽提塔、蒸汽增压
式热泵、吸收液循环泵、原料预热换热器和软水预
热换热器，所述的反应汽提塔内部分为汽提段和
反应段，所述的反应汽提塔的中部设有氨氮废水
进料口和吸收液出料口，底部设有净化水出料口
和蒸汽进料口，靠近塔顶处设有吸收液进料口，塔
顶设有二次蒸汽出料口。本实用新型方法和装置
节能效果好、热损失小，充分利用热交换回收余
热，投资成本少，可有效处理氨氮废水。



1. 一种氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置,包括反应汽提塔,其特征在于:

所述的反应汽提塔的中部设有氨氮废水进料口和吸收液出料口,反应汽提塔的底部设有净化水出料口和蒸汽进料口,靠近塔顶处设有吸收液进料口,塔顶设有二次蒸汽出料口和工艺软水进料口;

所述的反应汽提塔内部分为汽提段和反应段,所述的吸收液出料口以上部分为反应段,所述的氨氮废水进料口以下部分为汽提段。

2. 如权利要求1所述的氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置,其特征在于:所述的汽提段和反应段由集液器分隔。

3. 如权利要求1所述的氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置,其特征在于:所述的反应汽提塔采用穿流型多层阶梯角型材塔板。

4. 如权利要求1所述的氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置,其特征在于:所述的反应汽提塔为变径塔,反应段塔径小于汽提段塔径。

5. 如权利要求1~4任一权利要求所述的氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置,其特征在于:所述的装置还包括蒸汽增压式热泵、吸收液循环泵、原料预热换热器和软水预热换热器,所述的反应汽提塔的氨氮废水进料口与原料预热换热器相连,所述的吸收液出料口通过吸收液循环泵分别连接吸收液进料口和软水预热换热器,所述的软水预热换热器的工艺软水出口连接反应汽提塔塔顶的工艺软水进料口;所述的蒸汽增压式热泵的蒸汽进口连接反应汽提塔塔顶的蒸汽出料口,蒸汽增压式热泵的蒸汽出口与反应汽提塔塔底的蒸汽进料口相连。

6. 如权利要求5所述的氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置,其特征在于:所述的蒸汽增压式热泵为蒸汽喷射式热泵和机械压缩式热泵中的一种或二者的组合。

一种氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置

技术领域

[0001] 本实用新型涉及废水处理技术领域，具体涉及一种节能型氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置。

背景技术

[0002] 氨氮污染物一般指水中以游离氨(NH_3)和铵离子(NH_4^+)形式存在的氮。氨氮具有很高的耗氧量，它对水生生物是有毒的，可激发其熵变。水体中含有大量的氨氮，使水体产生富营养化效应，刺激并加速水生植物的生长，如海藻、水草的大量生长繁殖，导致水体生态平衡失调，含氨氮的污水排入水体后，在硝化细菌的作用下氧化成亚硝酸盐和硝酸盐。完全氧化 1mg 氨氮约需 4.6mg 溶解氧，这对水体质量的改善和保证十分不利。氨氮是影响我国地表水环境质量的重要指标，长江、黄河、珠江、松花江、海河、辽河等全国主要流域水系中氨氮污染物都是造成水质超标的主要污染物，更是导致我国太湖、巢湖、滇池等湖泊水体产生水华、蓝藻等富营养化问题的主要污染物。氨氮排放量远超环境容量、污染负荷压力大是造成目前地表水体氨氮超标的最主要原因。

[0003] 氨氮废水对环境的影响已引起环保领域和全球范围的重视，近 20 年来，国内外对氨氮废水处理方面开展了较多的研究。其研究范围涉及生物法、物化法的各种处理工艺，如生物方法有硝化和藻类养殖；物理方法有反渗透、蒸馏、氨吹脱、土壤灌溉等；化学法有离子交换法、化学沉淀法、折点氯化、电化学处理、催化裂解等。

[0004] 尽管目前氨氮的去除方法有多种，但是不管生物法还是物理法都有其自身的缺陷，比如 1) 离子交换法：用离子交换树脂吸附铵离子，以硫酸洗脱使树脂再生，洗脱液硫酸铵经浓缩后为副产物，这个方法选择性强，氨氮被回收制备成有用的硫酸铵产品，实现了氨氮的再资源化。但也存在明显的缺点——离子交换树脂需频频再生，药消耗大，导致处理成本高；2) 加氯法：用氯将氨氧化，再经粒状活性碳过滤将生成的氯化铵吸附，该法需要大量氯气且产生二次污染；3) A/O 生物法：通过硝化和反硝化反应，将氨最终转换成氨气，处理效果好，较经济，没有二次污染，但需要废水中含有有机碳源，无法直接处理工业上产生的高浓度氨氮废水；4) 膜分离法：利用疏水性中空纤维膜将 NH_3 分离出来，用 HCl 吸收生成副产品 NH_4Cl ，处理效果好，不足之处就是设备成本高，占用场地资源量大，设备折旧快，运行费用高；5) 吹脱法：吹脱是利用废水中所含的氨氮等挥发性物质的实际浓度与平衡浓度之间存在的差异，在碱性条件下用空气吹脱，使废水中的氨氮等挥发性物质不断地从液相转移到气相中，从而实现去除废水中氨氮的目的，传统的吹脱法存在二次污染、能耗较高的问题；6) 汽提法：在碱性条件下用水蒸汽提馏废水，使废水中的氨氮等挥发性物质从液相转移到蒸汽相中，达到去除废水中氨氮的目的，含有氨的蒸汽再经精馏 / 冷凝 / 吸收 / 化学处理等方法制备成液氨、氨水或铵盐等有使用价值的物质，实现氨氮的再资源化利用。

[0005] 高浓度无机氨氮废水的汽提法具有脱氮率高、操作灵活、占地小、可连续化操作等优点，是目前无机氨氮废水处理的主要方法。近年来，又有不少对传统氨氮汽提法改进的方

法出现。

[0006] 传统的氨氮汽提冷凝法采用单塔操作，氨氮废水经过 pH 调整，并与处理后的净化水进行热交换后进入汽提塔，通过蒸汽汽提，在塔顶得到含氨蒸汽，将含氨蒸汽冷凝，得到浓度较低的氨水产品。

[0007] 氨氮精馏吸收制氨水法采用两塔操作，氨氮废水经过 pH 调整，并与处理后的净化水进行热交换后进入汽提塔，在提馏段通过蒸汽汽提，去除氨氮，在精馏段对含氨蒸汽进行浓缩得到浓度较高的氨蒸汽，冷凝后液相回流，气相进入吸收塔进行吸收，得到浓度较高的氨水产品。此法的蒸汽消耗比传统的汽提冷凝法要低，并且得到的氨水产品浓度较高。

[0008] 氨氮双效汽提制氨水法采用两塔操作，通过高压塔蒸汽用于加热低压塔，达到重复利用蒸汽的效果，可有效减少蒸汽消耗量，与传统的汽提制氨水法相比，蒸汽单耗可降低 40% 左右。

[0009] 氨氮废水回收氨制备硫酸铵的方法有多种。

[0010] 双介质氨氮处理器 + 回收硫酸氨法是在碱性条件下将氨氮废水和吸收硫酸铵溶液分别同时进入膜处理器两侧，作为膜一侧的废水分解产生的游离氨通过膜进入另一侧的硫酸铵溶液，不断被硫酸铵溶液吸收生成硫酸铵溶液，废水中的氨氮逐步降低，经硫酸不断吸收，硫酸铵浓度也不断升高，从而达到一定的平衡。此方法的缺点是氨氮去除率较低，废水氨氮浓度不宜过高。

[0011] 高效节能耦合汽提脱氨制备硫酸铵法(中国专利 201010507488.9)采用两塔操作，通过汽提塔去除氨氮废水中的氨氮，得到含氨蒸汽，再通过吸收塔利用稀硫酸吸收含氨蒸汽得到硫酸铵溶液，硫酸铵溶液经过双效蒸发得到硫酸铵固体产品，吸收塔未吸收的蒸汽进入蒸汽输送机加压后重新用于汽提。由于循环利用了蒸汽，此方法的蒸汽单耗较低。

[0012] 部分氨氮废水除了处理难度大，能耗高，存在二次污染等问题外，还存在易堵塞的难题。如有色金属等行业产生的氨氮废水中含有大量的固体沉淀物，极易使设备产生堵塞。

发明内容

[0013] 针对上述现有技术中投资大、能耗高、有二次污染等缺陷，本实用新型提供了一种氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置，具有节能效果好、占地面积少、投资成本少、处理效果佳、适用范围广的优点。

[0014] 一种氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置，包括反应汽提塔，所述的反应汽提塔的中部设有氨氮废水进料口和吸收液出料口，反应汽提塔的底部设有净化水出料口和蒸汽进料口，靠近塔顶处设有吸收液进料口，塔顶设有二次蒸汽出料口和工艺软水进料口。所述的反应汽提塔内部分为汽提段和反应段，所述的吸收液出料口以上部分为反应段，所述的氨氮废水进料口以下部分为汽提段。

[0015] 作为一种优选，反应汽提塔内的反应段和汽提段之间由集液器分隔，反应段的液体全部由集液器收集后从反应汽提塔中部的吸收液出料口排出反应汽提塔，汽提段的上升蒸汽经由完全型集液器上的升气管进入反应段，废水进料口设置在集液器下方。

[0016] 所述的反应汽提塔采用穿流型多层阶梯角型材塔板，防止物料、废水悬浮物、结垢等造成的装置堵塞，防止气相短路现象，增大单位塔高所对应的相际传质面积，提高塔板效率。

[0017] 所述的反应汽提塔为变径塔，反应段塔径小于汽提段塔径，以提高吸收段的气液接触效果，适应吸收段的气液负荷，提高传质效率。

[0018] 所述的反应汽提塔的塔顶设有工艺软水进料口，用于加入工艺软水以防治二次蒸汽可能夹带的酸雾。

[0019] 作为一种优选方案，所述的氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置还包括蒸汽增压式热泵、吸收液循环泵、原料预热换热器和软水预热换热器；所述的反应汽提塔的氨氮废水进料口与原料预热换热器相连，所述的吸收液出料口通过吸收液循环泵分别连接吸收液进料口和软水预热换热器，所述的软水预热换热器的工艺软水出口连接反应汽提塔塔顶的工艺软水进料口，所述的蒸汽增压式热泵的蒸汽进口连接反应汽提塔塔顶的蒸汽出料口，蒸汽增压式热泵的蒸汽出口与反应汽提塔塔底的蒸汽进料口相连。

[0020] 所述的蒸汽增压式热泵可选用蒸汽喷射式热泵和机械压缩式热泵中的一种或二者的组合。

[0021] 一种采用上述装置进行氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的方法，包括以下步骤：

[0022] a. 需要处理的氨氮废水原料从氨氮废水进料口进入汽提段，水蒸汽从蒸汽进料口进入汽提段，氨氮废水与上升蒸汽逆流接触进行汽提处理，脱除氨氮转化为净化水，脱除氨氮后的净化水从反应汽提塔底部的净化水出料口离开反应汽提塔；

[0023] b. 吸收液从吸收液进料口进入塔内反应段，与来自汽提段的上升蒸汽逆流接触，吸收上升蒸汽中所含的氨，吸收液中的硫酸与吸收的氨发生化学反应生成硫酸铵，硫酸铵溶液从吸收液出料口离开反应汽提塔；反应段的上升蒸汽经反应吸收脱除所含的氨后成为二次蒸汽，与从工艺软水进料口进入的工艺软水逆流接触后，从二次蒸汽出料口离开反应汽提塔。

[0024] 作为优选，所述的离开反应汽提塔的二次蒸汽进入蒸汽增压式热泵提高蒸汽压力并与生蒸汽混合后返回反应汽提塔的汽提段。

[0025] 所述的离开反应汽提塔的净化水与进入反应汽提塔之前的氨氮废水原料进行换热，进入反应汽提塔前的工艺软水与离开系统前的硫酸铵溶液进行换热，以提高能量利用率。

[0026] 所述的离开反应汽提塔的硫酸铵溶液分为两部分，一部分硫酸铵溶液离开系统去后续工序，另一部分添加硫酸后作为吸收液从吸收液进料口进入反应汽提塔，后者的硫酸铵溶液的量与前者的比值定义为循环比。

[0027] 所述的氨氮废水原料中的氨氮含量为 500~60000mg/L，还可含有其他可溶性盐类及不溶性固体悬浮颗粒；处理含固体悬浮颗粒的氨氮废水时，可对换热后的净化水进行预滤处理，得到不含固体悬浮颗粒的净化水和含固体悬浮颗粒的浓缩液。

[0028] 所述的氨氮废水原料在预热前，先与氢氧化钠水溶液混合，使排出的净化水的 pH 值达到 9.5~11.0。

[0029] 所述的吸收液的循环比为 2~20，pH 值为 1.0~5.0。

[0030] 所述的蒸汽量与生蒸汽量的比例为 1.0~4.0。

[0031] 所述的离开系统的硫酸铵溶液的质量浓度为 5%~40%。

[0032] 本实用新型提供了氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的反应汽提法，得到的产品

为硫酸铵溶液,选用蒸汽增压式热泵重复利用蒸汽热能,占地面积小,管线短,同时热损失小,节能效果好,蒸气单耗低于目前公开的各种其它方法。另外,本实用新型提供的方法具有良好的防堵塞能力,可以处理含大量固体悬浮颗粒的氨氮废水。

[0033] 本实用新型的装置和方法与现有技术相比,具有如下优点:吸收反应和汽提在同一个反应汽提塔内实现,占地面积小,极大地降低了热损失;采用热集成技术,将反应汽提塔塔底排出的净化水与原料废水进行热交换,吸收液循环泵排出的硫酸铵溶液产品与工艺软水进行热交换,充分回收排出系统的物流的余热;二次利用汽提塔塔顶的蒸气,降低了总的蒸气消耗。

附图说明

[0034] 图 1 为本实用新型装置的工艺流程框图。

[0035] 图 2 为本实用新型实施例 1 的工艺流程示意图。

[0036] 图 3 为本实用新型实施例 2 的工艺流程示意图。

[0037] 附图标记说明:

[0038] T1- 反应汽提塔 ;PM1- 蒸汽增压式热泵 ;PM2- 吸收液循环泵 ;EX1- 原料预热换热器 ;EX2- 软水预热换热器 ;V1- 预滤器 ;

[0039] F0- 氨氮废水原料 ;F1- 氢氧化钠水溶液 ;F2- 稀硫酸溶液 ;F3- 工艺软水 ;P1- 净化水 ;P2- 硫酸铵产品 ;P3- 浓缩液 ;S0- 生蒸汽 ;

具体实施方式

[0040] 实施例 1

[0041] 如图 2 所示,一种节能型氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置,包括反应汽提塔 T1、蒸汽增压式热泵 PM1、吸收液循环泵 PM2 以及原料预热换热器 EX1、软水预热换热器 EX2。蒸汽增压式热泵 PM1 选用蒸汽喷射式热泵。反应汽提塔 T1 的中部设有氨氮废水进料口和吸收液出料口,底部设有净化水出料口和蒸汽进料口,靠近塔顶处设有吸收液进料口,塔顶设有软水进料口和二次蒸汽出料口;其中,氨氮废水进料口与原料预热换热器 EX1 相连,吸收液出料口通过吸收液循环泵 PM2 分别连接吸收液进料口和软水预热换热器 EX2,软水预热换热器 EX2 连接反应汽提塔 T1 塔顶的工艺软水进料口;蒸汽喷射式热泵 PM1 的蒸汽进口、蒸汽出口分别与反应汽提塔 T1 塔顶的二次蒸汽出料口、反应汽提塔 T1 塔底的蒸汽进料口相连。

[0042] 本实用新型装置运行时,氨氮废水原料 F0 与氢氧化钠水溶液 F1 混合,混合液经原料预热换热器 EX1 预热后,从氨氮废水进料口通入到反应汽提塔 T1 的汽提段中,与塔底上升的蒸汽逆流接触,使废水中的氨氮由液相进入气相;汽提处理后得到的净化水 P1 从反应汽提塔 T1 塔底排出,进入原料预热换热器 EX1,与氨氮废水原料换热后作为净化水排出;汽提段内的含氨蒸气上升至反应汽提塔 T1 的反应段,与吸收液进口处送入的吸收液发生传质作用,得到的硫酸铵溶液经反应汽提塔 T1 中部的吸收液出料口排出,送去吸收液循环泵 PM2 加压;加压后出吸收液 PM2 的吸收液分为二部分,一部分去软水预热换热器 EX2 与工艺软水 F3 换热后作为硫酸铵溶液产品 P2 排出,另一部分与稀硫酸溶液 F2 混合后作为吸收液进入 反应汽提塔 T1;工艺软水 F3 经软水预热换热器 EX2 预热后,从反应气体塔 T1 塔顶进

入塔内；从反应汽提塔 T1 塔顶排出洁净的低压蒸汽，洁净的低压蒸汽从蒸汽进口进入蒸汽喷射式热泵 PM1，与压力较高的生蒸汽 S0 混合后，从蒸汽喷射式热泵 PM1 的蒸汽出口排出，进入反应汽提塔 T1 塔底的蒸汽进料口。

[0043] 其中，氨氮废水原料 F0 的进料量为 15000kg/h，氨氮 10000mg/L；氢氧化钠水溶液 F1 流量为 50kg/h，氢氧化钠含量为 30%，处理后的净化水 P1 氨氮含量为 8.6mg/L，吸收液循环比为 5.2，稀硫酸 F2 流量为 400kg/h，硫酸浓度为 50%，工艺软水 F3 流量为 300kg/h，得到的硫酸铵 P2 质量浓度为 39%，生蒸汽 S0 使用量为 590kg/h，蒸汽循环比，即从蒸汽喷射式热泵 PM1 排出的蒸汽的量与生蒸汽的量的比值为 3.0。

[0044] 实施例 2

[0045] 如图 3 所示，一种节能型氨氮废水处理并回收氨制备硫酸铵的装置，其中氨氮废水中含有固体悬浮颗粒，并且在后续的工段中需要回收这些固体悬浮颗粒，与实施例 1 的不同之处在于：原料预热换热器组 EX1 的净化水出料口连接有固体悬浮颗粒预滤器 V1，从原料预热换热器组 EX1 排出的净化水进入预滤器 V1，在预滤器 V1 的上部排出不含固体悬浮颗粒的净化水 P1，下部排出含较高浓度固体悬浮颗粒的浓缩液 P3；蒸汽增压式热泵 PM1 选用机械压缩式热泵；反应汽提塔所用塔板为穿流型多层角型材塔板，相邻两层角型材呈平行错位排列，塔板的详细结构可参考授权公告号为 CN1170610C 的中国专利。

[0046] 其中，氨氮废水原料 F0 的进料量为 20000kg/h，氨氮 12000mg/L，另外含有硫酸钠 12% 以及 3% 固体悬浮颗粒（质量分数），氢氧化钠水溶液 F1 流量为 70kg/h，氢氧化钠含量为 30%，处理后的净化水 P1 氨氮含量为 7.5mg/L，吸收液循环比为 4.6，稀硫酸 F2 流量为 550kg/h，硫酸浓度为 50%，工艺软水 F3 流量为 400kg/h，得到的硫酸铵 P2 质量浓度为 37%，生蒸汽 S0 使用量为 830kg/h，蒸汽循环比为 3.1，浓缩液 P3 的固体悬浮颗粒质量分数为 41%。

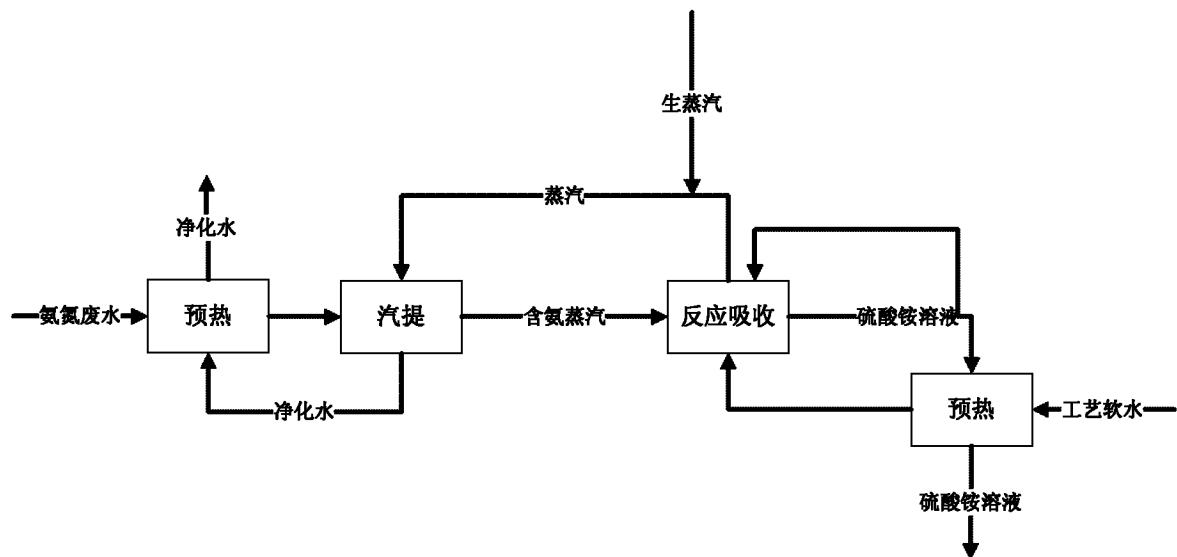


图 1

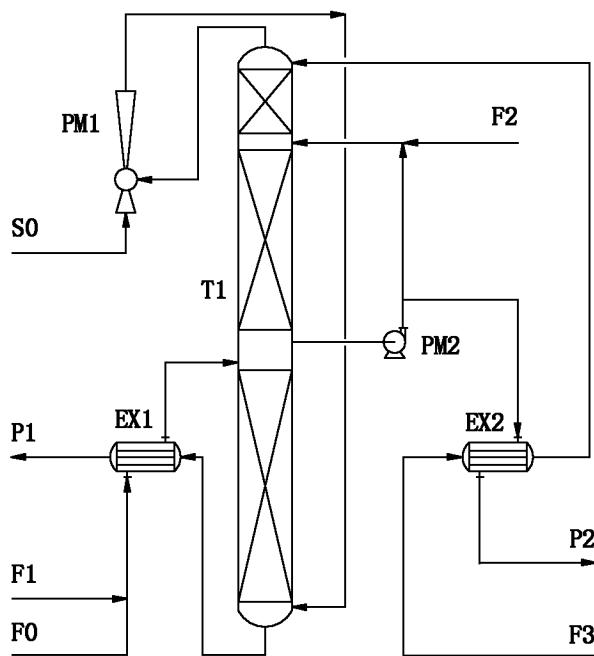


图 2

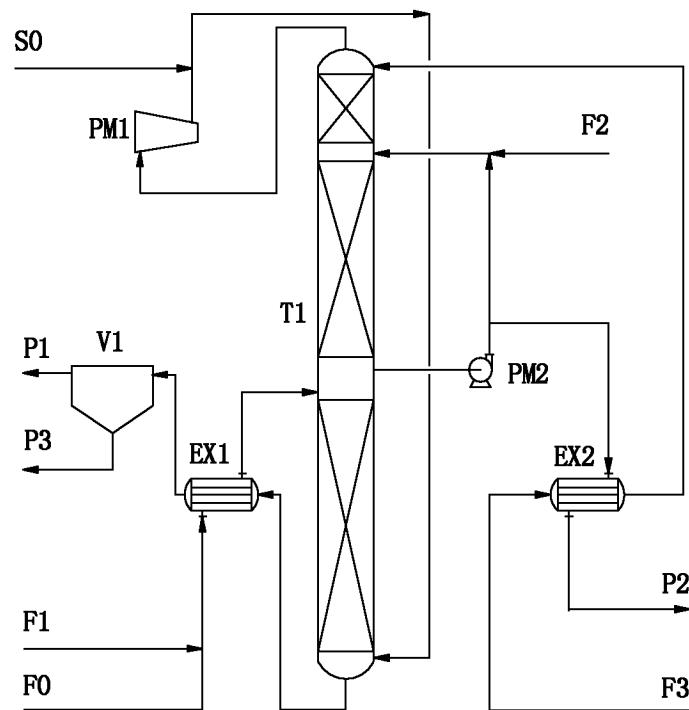


图 3