



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102417259 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 18

(21) 申请号 201110404135. 0

(22) 申请日 2011. 12. 07

(71) 申请人 北京碧水源科技股份有限公司

地址 102206 北京市海淀区中关村生命园路
23-2 号碧水源大厦

(72) 发明人 陈亦力 李天玉 吴强 韩兴亮
周刚

(74) 专利代理机构 北京君智知识产权代理事务
所 11305

代理人 吴锦

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006. 01)

C02F 1/72 (2006. 01)

C02F 1/44 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种膜组合工艺去除水体中铁锰的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种膜组合工艺去除水体中铁锰的方法,其特征在于所述方法包括对水体进行曝气氧化,然后将经过曝气氧化的水在送至连续膜过滤系统中进行过滤。本发明所涉及的工艺方法在实际应用中更易掌握,连续高效运行,不需成熟期,受季节和环境影响小,自然条件下可操控性较强,出水水质好,能够较好解决现有技术中沉淀性能不好,工艺复杂、占地面积大、适应水体范围广、除锰效果差的问题。

1. 一种膜组合工艺去除水体中铁锰的方法,其特征在于所述方法包括对水体进行曝气氧化,使水体中溶解氧含量维持在 $3 \sim 15\text{mg/L}$,同时向所述水体中加入氧化剂,所述水体在曝气池中停留时间不小于 1 小时,再向所述水体中添加混凝剂和 / 或助凝剂并进行沉淀,将经过沉淀的水送至连续膜过滤系统中进行过滤。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述氧化剂选自高锰酸钾、臭氧、二氧化氯、氯气和 / 或双氧水,氧化剂在水体中的摩尔浓度是所述水体中铁离子和锰离子摩尔浓度总和的 $0.25 \sim 1.5$ 倍。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于对水体进行曝气氧化时,通过添加 pH 调节剂使水体的 pH 值维持在 $7 \sim 10$,所述 pH 调节剂选自氢氧化钠、氨水、碳酸氢钠和 / 或碳酸钠。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述混凝剂选自聚合氯化铝、硫酸铝、明矾和 / 或聚合氯化铝铁,所述混凝剂添加量是以水体体积计 $60\text{--}200\text{mg/L}$;所述助凝剂选自聚丙烯酰胺、石灰、碳酸钠、粘土和 / 或粉煤灰;所述助凝剂添加量是以水体体积计 $0\text{--}10\text{mg/L}$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于所述沉淀步骤是在斜板沉淀池、斜管沉淀池、平流式沉淀池、竖流式沉淀池或辐流式沉淀池中进行的,或在所述沉淀池中的两种沉淀池组合中进行。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述连续膜过滤系统包括膜组件、压缩空气系统、反冲洗系统和 PLC 自控系统组成。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于所述膜组件是微滤型、超滤型、反渗透型和 / 或纳滤型膜组件。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于所述膜组件中的膜材质选自聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯晴、聚醚砜和 / 或聚碳酸酯,所述膜组件中的膜孔径为 $0.01 \mu\text{m}\text{--}50 \mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于所述膜组件中为柱式膜组件或浸没式膜组件。

一种膜组合工艺去除水体中铁锰的方法

【技术领域】

[0001] 本发明属于水处理技术领域。更具体地,本发明涉及一种通过组合使用曝气氧化和膜过滤工艺去除水体中铁锰的方法。

【背景技术】

[0002] 我国从 20 世纪 50 年代开始研究铁的去除,主要方法有自然氧化法、接触氧化法、强氧化剂氧化法和生物法。使用自然氧化法和接触氧化法处理水体时必须经过充分曝气,并使用含有铁质和锰质的活性滤料的滤池。这种处理方法一方面增加了水处理成本,另一方面当水中铁锰含量不合适时,例如含铁量或含锰量过高或过低,则无法发挥氧化沉淀应有的效果,直接导致出水水质较差,因此适用面较小,而且自然氧化法和接触氧化法工艺流程较复杂。强氧化剂氧化法是利用具有强氧化性的化学药剂来氧化水中的二价铁和二价锰,例如高锰酸钾氧化、氯氧化等,强氧化剂法因此具有简单有效、易于管理,但存在氧化程度难以控制、余量氧化药剂会对后续工艺带来二次污染的问题。生物法虽然被认为是今后除铁锰工艺的趋势,但目前工程上还没有得到广泛的应用,且尚未构建起完善的工程设计理论及参数确定方法。

[0003] CN200510070771.9 提出了加强氧化地下水除铁除锰工艺,其特征在于,地下水通过加压瀑气装置,使地下水和空气在高于大气压的压力下充分混合接触,同时还可增加氧气在水中的溶解度;并将加压瀑气装置排出的水送入接触反应罐中,增加氧气与水的接触、溶解时间,将接触反应罐排出的气水混合物送入由锰砂、磁铁矿、或锰砂和磁铁矿的混合物作催化剂的催化氧化床中。该工艺在一定程度上增加了设备运行成本,且增加了流程的结构步骤。

[0004] CN200510028182.4 提出一种去除地下水中铁锰的工艺方法及其设备,将地下水经低强度喷淋曝气塔曝气充氧,再经一级生物均质过滤装置进行除铁除锰。该发明仍存在一些问题,如未能较好地解决地下水中的铁锰,成熟周期长,受自然条件限制的问题。

[0005] CN200510048083.2 提出一种双层滤料除铁除锰的方法,其特点在于滤柱以石英砂与锰砂做双层滤料,其中上层为轻质石英砂粗滤料下层为重质锰砂细滤料,从整体上构成上粗下细的粒径分布。该方法滤料仍需到一定的成熟期,运行周期较长,且滤料还需反冲洗等问题。

[0006] 近年来,由于膜分离过程工艺简单、节能、设备占地面积小,对水体可以做深度处理,出水水质好等特点,在污水处理和给水领域中膜过滤技术得到了广泛的应用。藉此,根据目前国内外常用的曝气及氧化剂氧化去除铁锰的方法,结合连续膜过滤技术的优势,本发明提出膜组合工艺去除水体中铁锰的方法,以解决现有技术中去除效果差、工艺流程长、出水水质差、需要一定成熟期、占地面积大等问题。

【发明内容】

[0007] 本发明的目的是提供膜组合工艺能够高效、连续地去除水体中铁锰的方法。

[0008] 本发明涉及膜组合工艺去除水体中铁锰的方法。

[0009] 本发明是通过下述技术方案实现的。

[0010] 本发明提供的膜组合工艺去除水体中铁锰的方法,包括对水体进行曝气氧化,使水体中溶解氧含量维持在 3 ~ 15mg/L,同时向所述水体中加入氧化剂,所述水体在曝气池中停留时间不小于 1 小时,再向所述水体中添加混凝剂和助凝剂并进行沉淀,将经过沉淀的水送至连续膜过滤系统中进行过滤。

[0011] 优选地,所述氧化剂选自高锰酸钾、臭氧、二氧化氯、氯气和 / 或双氧水。

[0012] 在本发明中,对水体进行曝气氧化时,可通过添加 pH 调节剂使水体的 pH 值维持在 7 ~ 10,所述 pH 调节剂选自氢氧化钠、氨水、碳酸氢钠和 / 或碳酸钠。一般情况下,当对水体进行曝气时,水体的 pH 值多在 7-8 之间,不需额外调节。但对于水体中含有大量难沉淀金属离子的情况下,例如含有大量铁离子,则可以通过添加上述 pH 调节剂进行沉淀。

[0013] 根据上述方法的一种优选实施方式,所述混凝剂选自聚合氯化铝、硫酸铝、明矾和 / 或聚合氯化铝铁,投加量在 60-200mg/L。所述助凝剂选自聚丙烯酰胺、石灰、碳酸钠、粘土和 / 或粉煤灰,投加量在 0 ~ 10mg/L,然后沉淀 15-120 分钟后,再将经过沉淀的水在送至连续膜过滤系统中进行过滤。本领域技术人员根据添加混凝剂后水体的变化情况(例如出现明显沉淀),可以不添加助凝剂,因此助凝剂的添加量可以为 0。

[0014] 上述沉淀步骤可以选择在斜板沉淀池、斜管沉淀池、平流式沉淀池、竖流式沉淀池或辐流式沉淀池中进行,或在所述沉淀池中的两种沉淀池组合中进行。

[0015] 在本发明中,所述连续膜过滤(CMF)系统是现有技术的膜过滤系统,该系统通常包括膜组件、压缩空气系统、反冲洗系统和 PLC 自控系统组成。例如采用《国产连续膜过滤系统在热电厂化学水处理中的应用》(蔡诚等人,《天津工业大学学报》2008 年 03 期)中记载的 CMF 系统。

[0016] 上述膜过滤系统中的膜组件可以选用微滤型、超滤型、反渗透型或纳滤型膜组件,或联合使用两种或以上这些类型的膜组件。

[0017] 在本发明中,所述膜组件中的膜是现有膜,其材料可以是聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯晴(PAN)、聚醚砜(PES)和 / 或聚碳酸酯(PC),膜孔径为 0.01 μm -50 μm 。

[0018] 膜组件可以选用柱式膜组件或浸没式膜组件;膜组件中的膜元件可以选用内压式或外压式膜元件。柱式膜组件、浸没式膜组件、外压式膜元件和内压式膜元件都是本领域技术人员能够获得、或直接从市场上购买的产品,因此其具体结构组成将不再赘述。

[0019] 本发明的方法主要适用于铁锰含量均高或水质相对较复杂的地下水,而且经本发明的方法处理后水体能够用作饮用水。其中对于高铁低锰含量的地下水或工业废水,优选地应当采用具有添加混凝剂以及沉淀步骤的方法,这样处理后的水体能够作为中水回用或城市排水的情况。

[0020] 以下将更详细的说明本发明的技术方案。

[0021] 本发明的膜组合工艺去除水体中铁锰的方法,包括对水体进行曝气氧化,然后将经过曝气氧化的水在送至连续膜过滤系统中进行过滤。对水体进行曝气氧化时,水体的 pH 值应当为 7 ~ 10。在对水体进行曝气氧化的同时,向所述水体中加入氧化剂(选自高锰酸钾、臭氧、二氧化氯、氯气和 / 或双氧水),曝气氧化后再向所述水体中添加混凝剂和助凝

剂,进行混凝沉淀,再将经过沉淀的水在送至连续膜过滤系统中进行过滤。

[0022] 对待处理水体进行曝气的目的是:一方面使水体中含有充足的溶解氧,以保证铁锰等金属离子能够尽量氧化完全;另一方面是足量的溶解氧能够去除水中的 CO_2 ,进而提高水体的 pH 值。pH 值的影响在于 pH 值越高氧化速率越快,因此能够去除水体中铁锰的 pH 值应在 7.0 以上,而 +2 价锰在 pH 大于 9.0 时,自然氧化速率才明显加快。因此,对于锰离子含量特别突出的水体,可以将水体 pH 值调节至 9-10,能够加速锰离子氧化。

[0023] 在曝气氧化阶段使用氧化剂一般应当根据水质情况。氧化剂的作用是进一步彻底氧化水体中的铁锰。比如地下水从地下抽出时水温一般低于 10°C 或水中硅酸含量较高时,曝气的氧化效果受到限制时,在曝气池尾端投加高锰酸钾以进一步氧化铁锰离子。这是由于铁的氧化还原电位比锰小,+2 价的铁大大阻碍 +2 价锰氧化,干扰锰的去除,因此水中铁锰共存时先除铁后除锰,而且单靠水体曝气产生的溶解氧很难使锰彻底氧化。此外,高锰酸钾与水中铁、锰发生氧化还原反应时,生成不溶于水的中间产物二氧化锰,二氧化锰具有一定的吸附能力,可以吸附有机物,有很高的活性,又作为新生凝核促使悬浮物颗粒或胶体发生凝聚后沉降去除。

[0024] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述的曝气氧化阶段添加氧化剂为高锰酸钾时,可先按铁和锰的量酌情投加,如氧化剂的有效摩尔浓度是铁离子和锰离子摩尔浓度总和的 0.25 ~ 1.5 倍,并观察滤前水体颜色及时调整投加量,保证出水色度。

[0025] 当要处理的水体水质较差时,存在一些能与铁锰络合的离子及其条件,如硅酸含量高和 pH 值偏低情况,曝气氧化后的水体中金属离子水解后产物很难沉淀,氧化后水体的浊度较大时,可根据实际情况选择投加混凝剂及助凝剂,混凝作用后的水体流经沉淀池,并经沉淀池沉淀作用后的上清液经溢流堰进入膜过滤系统。

[0026] 根据本发明的另一种优选实施方式,所用混凝剂主要为聚合氯化铝、硫酸铝、明矾、聚合氯化铝铁等中的一种、两种或两种以上组合。

[0027] 根据本发明的另一种优选实施方式,所用助凝剂可以是聚丙烯酰胺、石灰、碳酸钠、粘土、粉煤灰等中的一种、两种或两种以上组合。

[0028] 特别优选地,可以先投加 80 ~ 100mg/L 的聚合氯化铝,再投加 0.5 ~ 2mg/L 的聚丙烯酰胺。一般情况下,聚合氯化铝的投加量应根据沉淀池中所形成絮体外形及上清液的浊度来判断确定;聚丙烯酰胺的投加量一般根据沉淀池中所形成絮体的外形、上清液的浊度和沉淀池的出水粘度来确定。

[0029] 在进行沉淀时,所用沉淀池可选择斜板沉淀池或斜管沉淀池。选用适当的沉淀池可以一方面节省了占地面积,另一方面有利于提高沉降效果。在本发明中,曝气设备、混凝池、沉淀池及集水池可建成一体式构筑物,有利于进一步节省占地面积并减少管路复杂出现的问题。

[0030] 最后,经混凝沉淀阶段的出水进入膜过滤系统。

[0031] 在本发明所述的膜过滤出水阶段中采用一套完整的连续膜过滤系统。具体地,连续膜过滤系统是一种采用具有膜元件和气水双洗工艺技术的过滤系统,配以管路阀门、自清洗单元、加药单元和自控单元等,形成一套用于水过滤的闭路连续操作系统。

[0032] 通常,所述连续膜过滤系统(CMF)包含膜组件、膜元件、压缩空气系统和反冲洗系统以及 PLC 自控系统等组成。

[0033] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述连续膜过滤系统中可在进入膜过滤系统前增加使用过滤器,其目的是为了缓冲进入膜过滤系统的水力冲击负荷,避免水质恶劣加速膜污染的情况发生。

[0034] 在本发明中,膜过滤时间约 20 ~ 60min,反洗时间约 20 ~ 60s。

[0035] 这是由于经长时间运行之后,膜过滤性能降低到一定程度时,应当停机进行化学清洗,本领域技术人员通常使用柠檬酸、盐酸、碱和次氯酸钠或它们的混合物,视膜受污染的情况配置不同浓度及 pH 值的清洗液。

[0036] 膜的清洗属于本领域公知技术,其中化学清洗主要有:化学分散清洗(在线化学清洗),采用反冲洗的加药方式,所用的清洗药剂通常为氧化性药剂,如次氯酸钠、双氧水、臭氧、过氧乙酸;恢复性化学清洗(离线化学清洗),清洗方式为循环冲洗并浸泡一定时间,一般采用酸、碱或氧化剂等化学清洗药剂中一种、两种或两种以上药剂组合。

[0037] 应当指出的是,包括混凝和沉淀步骤的方法主要适用于高铁低锰或只含铁的地下水或工业废水,且处理后水体用作中水回用或城市排水,即对处理后水体水质要求不高的情况。这种情况下,不需对水体进行混凝沉淀,因而具有工艺简单、水力停留时间短、处理量大、处理成本低、出水水质好等优点。

[0038] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0039] 第一、将连续膜过滤技术和常规工艺的预处理相结合成组合工艺,能够发挥各段的工艺优势,可解决常规工艺中氧化产物沉淀性能不好的问题,保证出水水质最佳,出水浊度可以达到小于 0.1NTU。

[0040] 第二、本发明所述膜组合工艺中预处理工艺操作灵活,结构紧凑、占地面积小。

[0041] 第三、与相比其他滤料的工艺,本发明所述膜组合工艺不需成熟期,受季节影响小,工艺不需成熟期,受季节影响小,对环境条件要求较低,可操控性较强,适应水体范围广。

[0042] 第四、本发明所述膜组合工艺中核心是连续膜过滤技术,它采用高抗污染膜以及与之相配合的气水双洗技术,可以实现对膜的不停机在线清洗,从而不间断连续处理保证产水量的稳定和理想的膜通量恢复率,生产的连续、高效运行。

[附图说明]

[0043] 图 1 是本发明的方法的工艺流程图。

[0044] 其中,1、混凝剂;2、助凝剂;3、污泥外排;4、过滤器;5、回流。

[具体实施方式]

[0045] 下述实施例结合附图非限制性地说明本发明。本技术领域的普通技术人员在不脱离本发明的精神和范围的情况下,还可以对本发明的技术方案做出各种变化和修改,但所有等效的技术方案都属于本发明的范畴,本发明保护范围是由权利要求书所限定的。

[0046] 在本发明中,所有相关水质指标的测定方法是按照国家卫生部编著的《GBT5750-2001 生活饮用水卫生规范》和国家环境保护总局编著的《水与废水监测分析方法》(第四版,增补版),中国环境科学出版社出版(2002 年)中规定的测定方法进行分析测定的。

[0047] 实施例 1

[0048] 黑龙江省 854 农场是典型的地下水源铁锰超标地区,地下水中测得的总铁含量为 7 ~ 10mg/L,总锰含量为 0.1 ~ 0.4mg/L,总铁含量远远超过我国生活饮用水标准(总铁不高于 0.3mg/L,总锰不高于 0.1mg/L),总锰略高于标准,另外该地区硅酸含量偏高,水质较特殊。

[0049] 利用本发明提供的膜组合工艺去除水体中铁锰。在该地区一个地下水供水站建立一套 200t/d 的中试项目,如图 2 所示。

[0050] 采用射流曝气为本实施例的曝气装置,射流泵利用高速流动的水流在其表面形成负压的原理将空气吸入水中,水中所含的二价铁和二价锰与溶解于水中的氧气反应生成高价的沉淀物。在曝气氧化阶段配制 pH 为 2.6 的氢氧化钠溶液,投加量为 20L/d,将曝气池的 pH 调整为 7.5 左右,并在曝气池的后端投加强氧化剂高锰酸钾,投加量为以曝气池中的水量计为 4mg/L。经充分氧化的原水进入混凝池,先后投加已配制好的混凝剂聚合氯化铝及助凝剂聚丙烯酰胺,投加量分别为 80 ~ 100mg/L 和 1mg/L,在混凝池的停留时间为 30min,机械搅拌均匀后进入沉淀池 17。沉淀池为斜板沉淀池,停留时间为 30min。混合液经在沉淀池充分沉淀后上清液经溢流堰进入集水池。集水池水经过滤器后 20 进入 CMF 连续膜过滤系统。

[0051] CMF 系统由超滤膜柱、压缩空气系统和反冲洗系统以及 PLC 自控系统等组成,超滤膜柱为外压式柱式膜。膜过滤后出水进入清水池,清水池并提供反洗用水。浓水和沉淀池排出的污泥经污水管路排至管网。正常运行时,化学分散清洗 3 天一次,恢复性化学清洗清洗频率依据水质情况,一般 1 ~ 3 个月清洗一次。

[0052] 经长期观察,该中试工艺系统运行良好,且出水中铁含量为 0.05 ~ 0.2mg/L,锰含量为 0.005 ~ 0.08mg/L,可见,水质超标的地下水经本发明所述工艺处理后,出水中铁锰含量均能达到我国生活饮用水标准。

[0053] 实施例 2

[0054] 河北省石家庄市钢铁企业的废水排放,废水中总铁含量 14 ~ 18mg/L,总锰含量为 0.4 ~ 0.7mg/L,主要为铁含量远超过我国工业废水排放标准。

[0055] 利用本发明提供的膜组合工艺在该地区钢铁废水排放站建立一套 100t/d 的中试项目,该项目采用射流曝气为本工艺的曝气装置,射流泵利用高速流动的水流在其表面形成负压的原理将空气吸入水中,水中所含的 +2 价铁和 +2 价锰与溶解于水中的氧气反应生成高价的沉淀物。曝气氧化阶段将曝气池的 pH 调整为 8 左右,并在曝气池的后端投加强氧化剂高锰酸钾,添加量为 8mg/L。氧化阶段用氢氧化钠将水体 pH 调整为 8 左右。经充分氧化的原水在曝气池后端形成沉淀,上清液经溢流堰进入集水池。

[0056] CMF 连续膜过滤系统前设过滤器,集水池水经过滤器后进入连续膜过滤系统。由淹没式外压膜、压缩空气系统和反冲洗系统以及 PLC 自控系统等组成。正常运行时,化学分散清洗 2 天一次,恢复性化学清洗清洗频率依据水质情况,一般 1 ~ 3 个月清洗一次。

[0057] 经长期观察,该中试工艺系统运行良好,且出水中铁含量小于 2mg/L,锰含量小于 0.2mg/L。

[0058] 实施例 3

[0059] 与实施例 2 相同运作,区别在于调整水体的 pH 后,向水体中添加 60mg/L 的氯化铝

和 2mg/L 石灰。

[0060] 观测运行结果,出水中铁含量平均值为 1.6mg/L,锰含量小于 0.2mg/L。

[0061] 实施例 4

[0062] 与实施例 2 相同运作,区别在于调整水体的 pH 后,向水体中添加 200mg/L 的硫酸铝和 10mg/L 粉煤灰。

[0063] 观测运行结果,出水中铁含量平均值约为 1.9mg/L,锰含量小于 0.2mg/L。可见,铁锰超标的工业废水经本发明所述工艺处理后,出水中铁锰含量均能达到我国工业废水的排放标准。

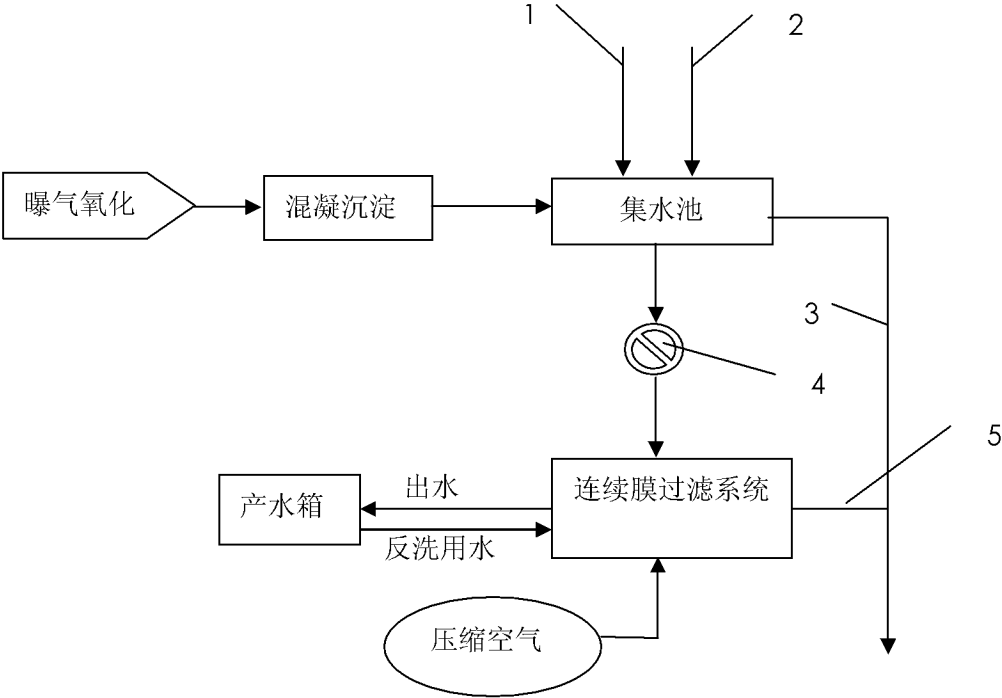


图 1