

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680029363.1

[51] Int. Cl.

C02F 9/04 (2006. 01 )

C02F 9/08 (2006. 01 )

C02F 101/16 (2006. 01 )

C02F 1/20 (2006. 01 )

B01D 53/58 (2006. 01 )

C02F 1/42 (2006. 01 )

[43] 公开日 2008 年 8 月 13 日

[11] 公开号 CN 101243017A

[22] 申请日 2006. 7. 27

[21] 申请号 200680029363.1

[30] 优先权

[32] 2005. 8. 11 [33] US [31] 11/203,035

[86] 国际申请 PCT/US2006/029721 2006. 7. 27

[87] 国际公布 WO2007/021518 英 2007. 2. 22

[85] 进入国家阶段日期 2008. 2. 13

[71] 申请人 卡斯生有限公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 P · M · 坎普 M · M · 西蒙  
S · H · 布朗

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 黄威

权利要求书 4 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

从流体中除去铵/氨

[57] 摘要

本发明公开了从流体中除去铵/氨的方法和系统。在一实施例中，一种去除铵的方法包括：去除含有铵的流体中的多价阳离子，形成处理过的流体；通过增加该流体的 pH 值，转化该流体中的铵为氨；和从处理过的流体中分离氨，形成分离过的流体和气态氨。另一实施例中，一种去除铵的方法包括：去除含有铵的流体中的多价阳离子，形成处理过的流体使其含有总量以重量计少于或等于约 50ppm 的多价阳离子；增加该流体的 pH 值至转化 pH 值；转化铵为氨；和从处理过的流体中分离氨，形成分离过的流体和气态氨。

1. 一种去除铵的方法，该方法包括：

从含有铵的流体中去除多价阳离子，形成处理过的流体；

通过增加所述流体的 PH 值，将流体中的铵转化为氨；和

从处理过的流体中分离氨，形成分离过的流体和气态氨。

2. 权利要求 1 所述的方法，所述方法进一步包括：减少氨的 PH 值至小于或等于约 5。

3. 权利要求 1 所述的方法，所述方法进一步包括：去除所述多价阳离子之前去除所述水性流体中的固体。

4. 权利要求 1 所述的方法，其中所述的多价阳离子包括一种选自含有 Ca、Ba、Sr、Fe、Mg、Mn、过渡金属的金属离子，或含有至少一种上述金属的组合。

5. 权利要求 1 所述的方法，其中所述金属选自 Ca、Mg，或含有至少一种上述金属的组合。

6. 权利要求 1 所述的方法，其中去除一种多价阳离子进一步包括将所述流体与一种离子交换金属清除剂相接触。

7. 权利要求 1 所述的方法 其中所述流体中大于或等于约 50 wt% 的铵转化为氨。

8. 权利要求 7 所述的方法 其中所述流体中大于或等于约 80 wt% 的铵转化为氨。

9. 权利要求 8 所述的方法 其中所述流体中大于或等于约 90 wt% 的铵转化为氨。

10. 权利要求 1 所述的方法，其中去除所述流体中每个多价阳离子至一个以重量计少于或等于约 50 ppm 的浓度。

11. 权利要求 10 所述的方法，其中去除所述流体中每个多价阳离子至一个以重量计少于或等于约 25 ppm 的浓度。

12. 权利要求 11 所述的方法，其中去除所述流体中每个多价阳离子至一个以重量计少于或等于约 3 ppm 的浓度。

13. 权利要求 1 所述的方法，其中发生所述转化，而没有形成

磷酸铵镁。

14. 权利要求 1 所述的方法，其中去除所述流体中的 Mg 至一个以重量计少于或等于约 1 ppm 的浓度。

15. 权利要求 1 所述的方法，其中去除所述流体中每个多价阳离子至一个浓度，该浓度调整所述处理过的流体 PH 值以符合排放参数。

16. 权利要求 1 所述的方法，其进一步包括将气态氨与硫酸反应以形成硫酸铵。

17. 权利要求 1 所述的方法，其中从所述处理过的流体中分离铵进一步包括：在一个真空辅助快速汽提塔中汽提所述处理过的流体中的氨。

18. 权利要求 17 所述的方法，其进一步包括用一个文丘里管创造一个真空区。

19. 一种去除铵的方法，该方法包括：

从含有铵的流体中去除多价阳离子，形成处理过的流体，所述流体含有总量以重量计少于或等于约 50 ppm 的多价阳离子；

增加所述流体的 PH 值至转化 PH 值；

将铵转化为氨；和

从处理过的流体中分离氨，形成功分离过的流体和气态氨。

20. 权利要求 19 所述的方法，其中 PH 值增加，没有难溶性盐的沉淀。

21. 一种去除铵的方法，该方法包括：

从含有铵的流体中去除固体；

用一种离子交换金属清除剂接触所述流体，去除所述流体中多价阳离子，形成处理过的流体；

增加处理过的流体 PH 值，使之大于或等于约 9.0；

将铵转化为氨；

汽提处理过的流体中的氨，形成功分离过的流体和氨流体；和

降低所述氨流体的 PH 值。

22. 权利要求 21 所述的方法，其中所述离子交换金属清除剂包

括亚氨二乙酸功能性的螯合树脂。

23. 一种去除铵的系统，该系统包括：

固体去除罐；

多价阳离子去除器，其能处理所述固体去除罐的下游及能去除流体中多价阳离子以形成处理过的流体；

碱源，其能充分增加处理过的流体 PH 值，转化流体中大于或等于约 50 wt% 的铵为氨；

氨去除罐，其能分离处理过的流体中的氨；和  
氨回收装置。

24. 权利要求 23 所述的系统，其中所述氨去除罐包括一个快速汽提塔。

25. 权利要求 23 所述的系统，其中所述氨回收装置包括一个文丘里管，所述管中流体与一个硫酸源相接触。

26. 权利要求 23 所述的系统，其中所述多价阳离子去除器包括离子交换金属清除剂、沉淀澄清剂、微孔过滤器、水软化器、酸性阳离子交换器、气浮选、石灰软化器，或含有至少一种上述多价阳离子去除器的组合。

27. 权利要求 26 所述的系统，其中所述多价阳离子去除器包括一种离子交换金属清除剂。

28. 权利要求 23 所述的系统，其中所述碱源能充分增加所述处理过的流体 PH 值，将流体中大于或等于约 80 wt% 的铵转化为氨。

29. 一种去除铵的系统，该系统包括：

离子交换金属清除剂，其能处理所述固体去除罐的下游及能去除流体中多价阳离子以形成处理过的流体；

碱源，其能充分增加所述处理过的流体 PH 值，转化流体中大于或等于约 50 wt% 的铵为氨；

快速汽提塔，其能接收所述处理过的流体及从处理过的流体中分离氨；和

文丘里管，其处理流体与所述汽提塔、流体与一个硫酸源相接触。

30. 权利要求 29 所述的系统，其中所述的离子交换金属清除剂  
为一种能用氯化钠再生的水软化剂。

## 从流体中除去铵/氨

### 技术领域

本发明主要涉及去除/回收铵/氨的方法，且特别涉及通过抑制磷酸铵镁和/或难溶性盐沉淀的形成去除/回收铵/氨。

### 背景技术

废水和/或工业用水经常含有大量铵 ( $\text{NH}_4$ )，而铵不允许排放到生态环境中。增加 PH 值形成气态氨 ( $\text{NH}_3$ ) 能导致磷酸铵镁的沉淀和/或其他难溶性盐的沉淀。磷酸铵镁 ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 基本上是由可溶的镁盐与氨和磷酸盐结合形成的，即是鸟粪石的一般形式。磷酸铵镁是一种坚硬的固体，能附着在管道或阀门表面形成瘤状突起。很难从装置表面如配件、管道和阀门中去除磷酸铵镁。生物处理之后，通常会遇到污物管线和下游工序。沉淀物不但趋向在废水于间歇流之间停滞的管道中形成，而且趋向在湍流、压力变化或空化产生的区域中形成。磷酸铵镁沉淀的形成最常见在管道、管道弯头、阀门、离心溢流堰、泵等地方。

对于很多废水处理厂，磷酸铵镁沉淀正成为日益普遍的问题。其中极端的例子是：磷酸铵镁使工厂产量大幅度减少，以致那些工厂必须因阻塞的管道工作和其他设备的清洗而停止生产。

为解决这个问题，已采纳各种建议，其中很多能达到某种程度成功，但没有一个完全成功地克服这个问题。例如，有建议是：通过化学上添加镁提高 PH 值以去除氨和磷酸盐，从而防止磷酸铵镁的形成。另一个建议是加入铁盐和阴离子聚合物。然而，这些大量铁盐的加入对工厂设备是有害的。

除了 PH 值升高时磷酸铵镁会形成，难溶性盐随着 PH 值的变化也会沉淀。大量难溶性盐会沉淀，从而导致工序设备的堵塞和损坏。难溶性盐  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{SrSO}_4$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  是一些溶解度低且能沉淀

的盐的例子。

由于经清洗的废水流体中大量氮的排放的影响，严格的排放标准要求低氨/铵的排放，通常监督机构要求氮排放总量少于 100 毫克每升 (mg/L)，有时低于 3 mg/L。因此，需要铵/氨的去除工序，其能避免磷酸铵镁的形成和/或难溶性盐的沉淀。

## 发明内容

本发明公开的是从流体中去除铵的方法和系统。

一实施例中，一种去除铵的方法，该方法包括：从含有铵的流体中除去多价阳离子，形成处理过的流体；通过增加该流体的 PH 值，将该流体中的铵转化为氨；以及从处理过的流体中分离氨，形成功分离过的流体和气态氨。

另一实施例中，一种去除铵的方法，该方法包括：从含有铵的流体中除去多价阳离子，形成处理过的流体，使其含有总量以重量计少于或等于约 50 ppm 的多价阳离子；增加该流体的 PH 值至转化 PH 值；将铵转化为氨；和从处理过的流体中分离氨，形成功分离过的流体和气态氨。

另一实施例中，一种去除铵的方法，该方法包括：从含有铵的流体中去除固体；用一个离子交换金属清除剂接触该流体，从该流体中去除多价阳离子，形成处理过的流体；增加处理过的流体 PH 值使之大于或等于约 9.0；转化铵为氨；从处理过的流体去除氨，形成功分离过的流体和氨流；和降低该氨流的 PH 值。

一实施例中，一种去除铵的系统，该系统包括：一个固体去除罐；一个高价阳离子去除器，其能处理该固体去除罐的下游和能从流体中去除高价阳离子以形成处理过的流体；一个碱源，其能充分增加处理过的流体 PH 值，从而转化流体中大于或等于约 50 wt% 的铵为氨；一个氨去除罐，其能从处理过的流体中分离氨；和一个氨回收装置。

下述的具体实施方式详细阐明本发明的上述的和其他的特征。

## 具体实施方式

本发明公开的是一种从流体中去除氮（如，铵和/或氨）、同时抑制磷酸铵镁的形成或难溶性盐的沉淀的方法。该方法包括从液体流中去除多价阳离子（如，多价阳离子），然后增加该流体的 PH 值，形成气态的的氨 ( $\text{NH}_3$ )，氨从该流体中去除且可任意地转化回铵 ( $\text{NH}_4$ )，同时该流体可选择性地进一步处理。

例如，该流体可以是一种废水流体（如，市政的和/或工业的）、工业流体等，那些流体经过处理，可排放到生态环境中和/或可在如锅炉、冷却塔等中利用。根据该流体及其内容物，去除起初悬浮的固体是必需的。任选地通过溶解气浮选（DAF）和/或另一个工序，完成起初固体的减少。不限于理论，DAF 是从水性悬浮液去除悬浮的物质的工序，其中用语“浮选”表示浮动在液体表面的东西。DAF 利用气泡，该气泡将附着要去除的悬浮物质。该气泡和颗粒间的引力由标准自由能的差异导致，该差异指该颗粒表面和微气泡的特征的功能，或颗粒骨架中物理的包封（陷入）；这种引力减少该颗粒的特有重力，而导致浮力增加，因此增加浮选。化学调理能用于增加溶解气浮选工序的有效性。

去除起初的固体之后，该流体可选择性地过滤。使用的过滤器的数量和类型依赖于存在该流体中的类型和固体的浓度，也依赖于该流体中所期望的总悬浮固体（TSS）的最终浓度。例如，该流体用反洗滤池（如，连续地反洗滤池）、多介质过滤器、过滤筒等和含有至少一种上述的过滤器的组合处理。使用过滤器工序去除总悬浮固体（TSS），并使之降至期望的浓度，例如少于或等于约 50 ppm（重量计），或更具体地，少于或等于约 25 ppm，或甚至更具体地，少于或等于约 3 ppm。

根据该流体的组分，一旦过滤，处理该流体以抑制细菌的生长。例如，用化学的方法（如氯化、臭氧氧化、过氧化等）和/或紫外辐射（UV）处理该流体，破坏细菌和减少细菌学的生长和下游工序的污染。

上述工序之前和/或之后，处理该流体，去除多价阳离子（如镁

Mg 离子、钙 Ca 离子、钡 Ba 离子、锶 Sr 离子、锰 Mn 离子、铁 Fe 离子、过渡金属等、和含有至少一种上述金属的组合)。采用各种去除工序，在去除铵的期间去除足够量的这些多价阳离子，抑制和优选防止磷酸铵镁的形成和/或难溶性盐的沉淀。例如，该流体接触一种离子交换金属清除剂，如一种螯合树脂、强酸、弱酸树脂、软化树脂等和含有至少一种上述金属清除剂的组合，该金属清除剂能清除一种或多种阳离子。例如，可能的离子交换清除剂包括亚氨基二乙酸功能性的螯合树脂等。其他可能的多价阳离子去除器包括石灰软化器(如冷石灰软化器、热石灰软化器等)、沉淀澄清剂、微孔过滤器、水软化器、酸性阳离子交换器(如弱酸阳离子交换器、强酸阳离子交换器等)；气浮选(如溶解气浮选(DAF)、诱导气浮选(IAF)等)；热石灰软化器等；和包括至少一种上述去除剂的组合。

根据使用的清除剂或金属去除装置，一旦其饱和，它将被代替、再生或沉淀的金属将被去除。例如，用氯化钠(NaCl)、矿物酸等完成清除剂或软化剂的再生。然而，如果使用矿物酸，用碱(如氢氧化钠(NaOH))控制PH值使回到调理该清除剂是令人期望的。另外，如果该流体含有铁，去污垢是令人期望的，因为铁能堵塞该软化离子交换树脂。去污垢含有一种处理工序，如用氯化氢(HCl)和/或硫类化学物处理。

令人期望的是去除多价阳离子至一个浓度，以重量计少于或等于约3 ppm(每个多价阳离子)，或更具体地，以重量计少于或等于约1 ppm，或甚至更具体地，以重量计少于或等于约0.5 ppm。更令人期望的是从该流体中去除多价阳离子至一个总浓度(如，该流体中所有的多价阳离子)，重量计少于或等于约3 ppm，或更具体地，以重量计少于或等于约1 ppm，或甚至更具体地，以重量计少于或等于约0.5 ppm。去除具体量依赖该具体的多价阳离子和PH值，其能在该流体随后的工序中使用。去除多价阳离子至一个期望浓度，所述浓度在该流体的工序中使用的PH值时不会沉淀(即，在少于或等于1 ppm的量时沉淀)。

一旦从该流体去除多价阳离子(或，特别是Ca、Mg、Sr、

Ba、Fe、Mn 和任何剩余的过渡金属，或尤其是 Ca 和 Mg），该流体可以进行 NH<sub>4</sub> 转化。NH<sub>4</sub> 转化包括增加该流体的 PH 值，如充分增加该流体的 PH 值使该流体中大于或等于约 50 重量% (wt%) 的铵转化为氨，或更具体地，使大于或等于约 70 重量% (wt%) 的铵转化为氨。例如，将该流体输送至一个罐中（如一个密封/气密反应罐），使之与弱碱或强碱相接触（如氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化钾 (KOH) 等、和含有至少一种上述碱的组合）。可选择地，或另外，直接将该碱输送至铵去除单元（例如一种快速汽提塔，如真空辅助快速汽提塔）。

所需的 PH 浓度取决于所要减少的铵（如所需转化的 NH<sub>4</sub> 的百分比）、流体的温度和系统的压力。在室温和压力下（如约 25°C 和约 1 大气压 (atm)），PH 值大于或等于约 9.9 时，NH<sub>4</sub> 转化为 NH<sub>3</sub> 约 80%；PH 值约 10.5 至约 11 时，有更多的 NH<sub>4</sub> 转化。在较高的温度和/或较低的压力下，采用较低的 PH 值，如大于或等于约 9 的 PH 值。为了 NH<sub>4</sub> 转化率为大于或等于约 98 wt%，采用大于或等于约 12 的 PH 值，其中上述重量百分比基于该流体中 NH<sub>4</sub> 的总重量。在这些 PH 值时，NH<sub>4</sub> 转化至氨 (NH<sub>3</sub>)（如非离子气态氨）。

一旦 NH<sub>4</sub> 转化为 NH<sub>3</sub>，用各种技术如气体汽提塔、真空辅助快速汽提塔（如 CASTion R-CAST，CASTion 商业供货，Worcester，Massachusetts）从该流体中去除 NH<sub>3</sub>。所述真空辅助快速汽提塔特征在于专利化的挡板技术。美国专利号 4,770,748 和 4,880,504 中描述了该挡板技术和反相 CAST 技术的其他方面。该挡板技术结合温度和真空控制使水蒸气承载氨气量减少。当该气体接触用于捕获被气体剥离器释放的 NH<sub>3</sub> 的酸性溶液时，这种挡板技术使铵产物的稀释减少，且增加了纯度。

例如，将 NH<sub>3</sub> 流体输送至真空辅助快速汽提塔，即从调整 PH 值的流体（实际上有自由的多价阳离子）中去除（如快速/剥离）NH<sub>3</sub> 的地方。例如，该塔用泵通过一个喷嘴循环该流体。该喷嘴使水形成小水滴以致从该水滴中去除氨气（如在真空下）。转化温度、PH 值和/或压力将导致氨气脱离该流体。该真空辅助快速汽提塔特征在于允许操作者控制温度、PH 和系统中的真空。应了解，更高的温度

增加了氨气的挥发性和提高了它的去除效率。某些应用中调整进液的温度。然而，没有比由于它的高耗能成本而调整压力和/或 PH 值更令人失望了。增加进液时的 PH 值或真空，将转换关于氨气形成( $\text{NH}_4$ 至  $\text{NH}_3$ ) 的化学平衡，同时提高该工序中  $\text{NH}_3$  的总去除效率。

例如，用文丘里管（其在汽提塔上形成真空区）从真空辅助快速汽提塔中收回氨气。与该塔相联系的文丘里管在塔上提供了接近全真空，因此使  $\text{NH}_3$  气体从该液体中快速且完全的分离。例如，操作时，文丘里管的吸入端将氨气引入该文丘里管，且在该管中当氨气与含有酸（如硫酸、硝酸、盐酸、磷酸和/或其他酸）的循环水相接触，即转化回  $\text{NH}_4$ 。在硫酸的例子中，反应生成了  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ （硫酸铵），其是一种畅销的产物，能用于化肥工业或作为其他领域的原材料。硫酸铵的纯度高是因为挥发性有机化合物（VOC's）的极小通道，例如城市离心上清液的例子中，在从城市离心机中的生物工序上游去除该挥发性有机化合物。

例如，可以收集和储藏气态  $\text{NH}_3$ 、和/或转化回  $\text{NH}_4$ 。通过将该气体输送至循环的酸性流体如硫酸中转化  $\text{NH}_3$ 。该酸性流体（含有酸的水流）从一个罐（如简单常压的罐）泵出，引入该文丘里管；真空下从反应容器中收回该气体至该文丘里管的吸入端，直接与该酸性流体混合。例如，该酸性流体在一个密闭的环路方式循环以致其建立了稀释可忽略的  $\text{NH}_4$  浓度。当该酸性流体中  $\text{NH}_4$  饱和时（或当产生足够量的铵化合物），在批量的基础上去除（如排放）该溶液（如硫酸铵溶液），且用新鲜的酸和水继续该工序。当气体流入该酸性流体时，完成了  $\text{NH}_3$  至  $\text{NH}_4$  的转化，因此减少 PH 值。例如，将 PH 值减少至小于或等于约 5，或更具体地，减少至约 3.5-约 4.5。

PH 值减少时， $\text{NH}_3$  与酸（如硫酸）反应形成铵的化合物（如硫酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）。循环的酸性流体 PH 值随其增多的氨气承载量自然地增加，因此减少了中和硫酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的碱量。高纯度的硫酸铵能应用至各种用途，如能作为化肥或其他用途的原材料。

剩余的液体流体（氨减少的流体）可选择性地进一步处理。例如，调整该流体的 PH 值使之符合排放参数（即使该流体释放至环境

中），和/或进一步利用该流体（如冷却塔、锅炉补给等），和包括至少一种上述情况的组合。

目前的方法是在升高的 PH 值时从流体中（水性、半水性或非水性流体）去除铵，而没有磷酸铵镁的形成和/或其他难溶性盐的沉淀。调整温度和/或压力能减少碱的消耗。因为起初从流体中去除 Mg 和其他多价阳离子（否则该流体会导致沉淀和因堵塞抑制设备的效率），所以在高 PH 值时（如大于或等于约 9）能获得高 NH<sub>4</sub> 的转化率和随后的去除浓度（如大于或等于约 90 wt%）。在这些高 PH 值时，将形成沉淀如磷酸铵镁和碳酸钙，如果 Mg 和 Ca 分别都存在。

目前的系统采用一种简单的水软化剂去除多价阳离子（如一种只使用氯化钠（NaCl）可再生的软化剂），因此提供一种经济的途径以抑制磷酸铵镁的形成和难溶性盐的沉淀。

应了解，用语“第一”、“第二”等在本文中不表示任何数量、次序或重要性，而是用于区分各个要素，且用语“一个”和“一种”在本文中不表示数量的限定，而是表示存在至少一种相关的元素。此外，本文中所公开的所有范围是包含的和组合的（如，“高至 25 wt%，优选的 5 wt% 至 20 wt%”的范围包含了该端点和范围“5 wt% 至 25 wt%”的所有中间值）。用于连接数量的修饰词“约”包含所述的值，是指上下文解释的平均值（如，包括与具体数量的测量相联系的错误程度）。符号“±10%”是指显示的测量从-10%的量至所述数值+10%的量。

当参考的示例性实施方案描述本发明时，本领域技术人员应明白：在没有脱离本发明范围的情况下，可以进行各种变化及其要素的等同替换。而且，在没有脱离基本范围的情况下，可以作出很多修改使具体的情况或物质适应本发明的精神。因此，希望本发明不限于公开的实施本发明所涵盖的作为最好实施方式的具体实施方案，但本发明包括所有落入所述附属权利要求的范围之内的实施方案。