

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102030438 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201010546175. 4

(22) 申请日 2010. 11. 16

(73) 专利权人 湖南康盟环保科技有限公司

地址 410013 湖南省长沙市国家高新区火炬城留学博士创业园 M0 组团南 2 楼

(72) 发明人 周康根

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 颜勇

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101780421 A, 2010. 07. 21, 说明书实施例一, 图 1.

CN 101531425 A, 2009. 09. 16, 说明书第 1 页第 6 段 - 第 2 页第 5 段, 图 1.

彭佳乐. 新型铜基离子交换树脂处理氨氮废水的研究. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技 I 辑》. 2010, (第 4 期), B027-112 (第 2-4 章).

张胜田等. 吹脱 - 沸石吸附法处理荧光粉生产废水研究. 《环境工程学报》. 2007, 第 1 卷 (第 2 期), 第 30 页第 2.1 节第 1 段, 第 31 页左栏第 1 段.

审查员 邹卫兵

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种氨氮废水的处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种氨氮废水的处理方法, 包括以下步骤: 将氨氮废水在碱性条件下与空气接触, 进行初步脱氮的吹脱工序; 将初步脱氮废水送入含有氨氮吸附树脂的离子交换柱, 进行深度脱氮。吹脱工序产生的 NH_3 气体用盐酸溶液或硫酸溶液吸收。离子交换脱氮工序所用氨氮吸附树脂为负载了铜离子的氨基羧酸螯合型阳离子交换树脂。使用 NaOH 为解吸剂, 使树脂再生, 解吸液返回吹脱工序。本发明的克服了单纯吹脱法在低氨氮浓度时效率低的缺点, 同时解决了单纯离子交换树脂吸附法处理高浓度氨氮废水时处理能力较低的问题; 采用碱作树脂解吸剂, 比采用酸作解吸剂, 药剂消耗少, 处理成本低, 本方法工艺简单、经济高效、环境友好, 适用于氨氮废水的处理。

1. 一种氨氮废水的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:将氨氮废水在碱性条件下与空气接触,使氨氮以 NH_3 形式从废水中挥发进行初步脱氮的吹脱工序;将初步脱氮废水送入含有氨氮吸附树脂的离子交换柱,通过氨氮吸附树脂的吸附作用进行深度脱氮;所述的氨氮吸附树脂为负载了铜离子的氨基羧酸螯合型阳离子交换树脂;使用 NaOH 为解吸剂将吸附了氨氮的树脂上的氨氮解吸,同时使树脂转换再生;树脂解吸过程中所产生的含碱解吸液返回吹脱工序用于氨氮的吹脱。

2. 根据权利要求1所述的氨氮废水的处理方法,其特征在于:使用 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 Na_2CO_3 的复合药剂调节将吹脱前的废水 pH 值调节为10.5-12.0。

3. 根据权利要求1或2所述的氨氮废水的处理方法,其特征在于:当氨氮废水为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 型时,使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为 pH 调节剂。

4. 根据权利要求1或2所述的氨氮废水的处理方法,其特征在于:当氨氮废水为 NH_4Cl 型时,使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 Na_2CO_3 的复合试剂为 pH 调节剂。

5. 根据权利要求1所述的氨氮废水的处理方法,其特征在于:初步脱氮后控制初步脱氮废水的氨氮浓度为500-1000mg/L。

6. 根据权利要求1所述的氨氮废水的处理方法,其特征在于:所述的吹脱工序产生的 NH_3 气体用盐酸溶液或硫酸溶液吸收,使其以 NH_4Cl 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式回收。

7. 根据权利要求1所述的氨氮废水的处理方法,其特征在于:树脂解吸再生过程中的 NaOH 浓度为0.2-1.0mol/L。

一种氨氮废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境工程领域,涉及一种氨氮废水的处理方法。

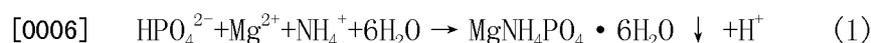
背景技术

[0002] 氨氮是引起水体富营养化和污染环境的一种重要污染物质,目前我国几乎所有的受污染水域中,氨氮都是主要的污染物之一,水体污染,特别是水体富营养化已经成为我国经济发展重要的影响因素。如何高效低成本地进行氨氮废水的处理,是环境工作者面临的一个重要问题。

[0003] 目前,常用的氨氮废水处理方法有吹脱法、生物脱氮法、沸石吸附法和化学沉淀法等。吹脱法是将高浓度氨氮在碱性条件下转变为游离氨,用空气(或蒸汽)使游离氨由液相转移到气相而分离,是目前我国处理高浓度氨氮废水的主要方法,在我国冶金、化工、电镀等行业得到了广泛的应用。吹脱法虽然对高浓度氨氮具有较高的去除率,但是当氨氮浓度低于 500-1000mg/L 时,氨氮吹脱效率显著降低,处理后废水氨氮浓度很难完全达到国家排放标准。

[0004] 生物脱氮法是利用微生物的硝化与反硝化作用使氨氮转化为无害的氮气,是目前利用最广,研究最多,被认为最具发展前景的氨氮废水处理方法。为了增强对废水的适用性,降低处理成本,近年新的生物脱氮工艺不断出现,如以 SHARON 工艺为代表的短程硝化-反硝化工艺、同时硝化-反硝化工艺、厌氧氨氧化工艺 (ANAMMOX) 及 SHARON-ANAMMOX 联合工艺等。生物法存在的问题是由于硝化菌增长缓慢,需要的反应时间长,因此处理过程的氨氮负荷低,处理设施庞大,虽然新的生物脱氮工艺的研究取得了一定进展,但仍不能从根本上解决上述问题。生物处理的另一个主要缺点是微生物的生存需要以有机物为碳源,但工业废水中缺乏碳源且废水中的某些成分往往对微生物的生长有阻碍作用。

[0005] 化学沉淀法是在废水中加入沉淀剂(如 $MgCl_2$ 与 Na_2HPO_4),与 NH_4^+ 反应生成 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (简称 MAP),从而可以实现氨氮与水的分离:



[0007] MAP 化学沉淀法工艺简单,生成的 MAP 是鸟粪石的主要成分,可作为肥料使用,因此越来越受到人们的重视,国内外许多学者对此进行了研究。影响化学沉淀法实际应用的最主要的因素是由于沉淀 NH_4^+ 所需化学试剂(镁盐和磷酸盐)价格较高,经济上难以承受。

[0008] 沸石吸附法是通过沸石的阳离子与废水中的铵离子进行交换,将水中的铵离子吸附到沸石上,从而除去氨氮的方法。沸石虽然对 NH_4^+ 具有较强的吸附性能,但在高浓度的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子存在时交换容量显著减小,试图提高沸石交换容量的表面改性研究所取得的效果不大。

[0009] 专利文献[公开号 CN201010122645.4]公开了一种氨氮吸附剂及其制备和使用方法,该方法使用负载 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 的有机高分子阳离子交换树脂处理氨氮废水,具有对氨氮选择吸附能力强,出水氨氮浓度容易达到国家一级排放标准(15mg/L 以下)的特点。但存在如下问题:(1)直接使用树脂吸附高浓度氨氮废水,树脂用量大,需要的投资大;(2)使用盐

酸或硫酸作解吸剂,其树脂工作周期包括:氨氮吸附→酸解吸→水洗→碱再生过程,工艺过程较复杂,同时需要消耗酸和碱,药剂成本高,因而制约了该方法的使用。

发明内容

[0010] 本发明所要解决的技术问题是提供一种高效、经济的高浓度氨氮废水的处理方法,能够使氨氮废水经处理后的出水氨氮浓度达标排放,同时可将所吸附的氨氮转化成氯化铵回收。本发明所称的高浓度氨氮废水是指氨氮浓度 1000mg/L 以上的氨氮废水。

[0011] 一种氨氮废水的处理方法,包括以下步骤:将氨氮废水在碱性条件下与空气接触,使氨氮以 NH_3 形式从废水中挥发进行初步脱氮的吹脱工序;将初步脱氮废水送入含有氨氮吸附树脂的离子交换柱,通过氨氮吸附树脂的吸附作用进行深度脱氮;所述的氨氮吸附树脂为负载了铜离子的氨基羧酸螯合型阳离子交换树脂;使用 NaOH 为解吸剂将吸附了氨氮的树脂上的氨氮解吸,同时使树脂转换再生;NaOH 浓度为 0.2-1.0mg/L。树脂解吸过程中所产生的含碱解吸液返回吹脱工序用于氨氮的吹脱。

[0012] 上述方法中使用 NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 Na_2CO_3 的复合药剂调节吹脱前废水 pH 为 10.5-12.0;当氨氮废水为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 型时,使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为 pH 调节剂;当氨氮废水为 NH_4Cl 型时,使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 Na_2CO_3 的复合试剂为 pH 调节剂。

[0013] 所述的吹脱工序中控制初步脱氮废水的氨氮浓度为 500-1000mg/L。所述的吹脱工序产生的 NH_3 气体用盐酸溶液或硫酸溶液吸收,使其以 NH_4Cl 或 $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 形式回收。

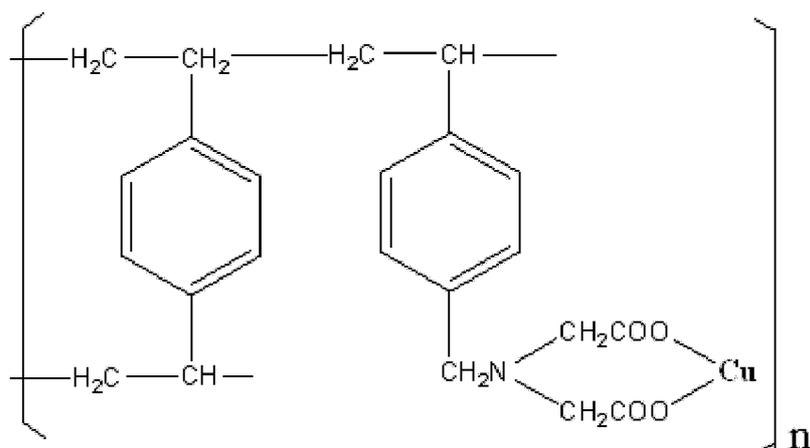
[0014] 初步脱氮废水的氨氮浓度一般可控制在 500-1000mg/L,然后再通过离子交换吸附,使废水氨氮浓度达到 15mg/L 以下的国家排放标准。采用吹脱与离子交换过程相结合的优点在于:当氨氮浓度在 1000mg/L 以上时,吹脱法的处理效率较高;但直接用树脂处理效率低。通过吹脱降低氨氮浓度后,能显著提高单位树脂的废水处理量,如氨氮浓度为 10000mg/L 时,1 m^3 的湿树脂一次吸附能处理的废水量小于 2 立方,当氨氮浓度为 500mg/L 时,1 m^3 的湿树脂一次吸附能处理 4-7 m^3 的废水。

[0015] 吹脱工序产生的 NH_3 气体用盐酸溶液或硫酸溶液吸收,使其以 NH_4Cl 或 $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 形式回收。吹脱工序使用的 pH 调节剂可以是 NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 Na_2CO_3 的复合试剂,使用控制吹脱工序结束后的初步脱氮废水 pH 为 10.5-12.0。使用 NaOH 作 pH 调节剂的问题是药剂成本高,但使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作 pH 调节剂时, Ca^{2+} 进入废水会对离子交换工序产生不利影响。本发明的研究发现,当氨氮废水为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 型时,可使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为 pH 调节剂,此时 Ca^{2+} 以 CaSO_4 的形式沉淀。当氨氮废水为 NH_4Cl 型时,为了消除 Ca^{2+} 的不利影响,使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作 pH 调节剂时,可加入 Na_2CO_3 使 Ca^{2+} 以 CaCO_3 的形式沉淀脱除。

[0016] 本发明的氨氮废水的处理方法所用氨氮吸附树脂为负载了铜离子的氨基羧酸螯合型阳离子交换树脂,制备方法如下:

[0017] a、将氨基羧酸螯合型阳离子交换树脂与纯水加入烧杯中,使树脂充分浸泡;b、配制铜过渡金属离子溶液;Cu 过渡金属离子溶液的浓度为 0.1 ~ 2.0mol/L,过渡金属离子的加入物质的量为树脂对铜离子饱和吸附量的 1.0 ~ 1.5 倍;c、将浸泡后的湿树脂与金属离子溶液混合,持续搅拌反应 10-60min,使金属离子与树脂上的钠离子充分交换;d、将金属离子负载的树脂用纯水反复洗涤除去树脂表面残余的金属离子,当洗涤液中金属离子浓度达到 10mg/L 以下,最好是 1mg/L 以下时停止洗涤,得到氨氮吸附树脂。

[0018] 本发明所用氨氮吸附树脂优选聚二乙烯苯-二羧酸铜胺甲基苯乙烯;结构式如下
[0019]



[0020] 结构式 1

[0021] 虽然多种阳离子交换树脂可制备成铜负载树脂,但本发明的研究表明,氨基羧酸螯合型阳离子交换树脂氨氮的吸附效果最佳。本发明使用 NaOH 为解吸剂将吸附了氨氮的 $R-Cu(NH_3)_x$ ($0 < x < 1$) 型树脂上的氨氮解吸,同时使树脂转换再生成 $R-Cu(OH)_x$ 型。树脂再生过程中的适宜 NaOH 浓度为 0.2-1.0mg/L。树脂解吸过程中所产生的含碱解吸液返回吹脱工序用于氨氮的吹脱。与以往的使用盐酸或硫酸进行解吸的方法比较,使用 NaOH 的优势在于仅一步就可以实现 NH_3 的解吸和树脂的转型再生,且再生液中的游离碱在吹脱工序中可得到充分利用。

[0022] 采用上述吹脱-吸附组合工艺对氨氮废水进行处理,其优点在于:1. 充分利用了高氨氮浓度区吹脱法的脱氨效率高与高氨氮浓度区离子交换法的吸附优势,设备投资省,氨氮处理效果;2. 本发明采用 NaOH 对氨氮饱和树脂进行解吸,解吸和再生过程一步完成,工艺简单,药剂成本低。3. 经过普通方法处理之后的氨氮废水往往比较难以达标排放,即使达标也需要很高的成本。使用本发明中的方法对氨氮废水进行处理,出水氨氮浓度很容易低于氨氮一级排放标准 15mg/L 的要求,出水水质稳定。综上所述,本发明的方法具有很好的经济效益和环境效益,是一种理想的氨氮废水处理方法。

附图说明

[0023] 图 1 为本发明的氨氮废水处理原则工艺流程图。

具体实施方式

[0024] 下面通过附图和实例对本发明作进一步说明,但本发明要求的保护范围并不局限于下述实施例表示的范围。

[0025] 实施例 1

[0026] 步骤 1:在硫酸铵浓度 0.2mol/L、硫酸钠浓度 1.0mol/L、体积 $6m^3$ 的硫酸铵型氨氮废水中,加入熟石灰 $Ca(OH)_2$ 约 2.6kmol, pH 为 10.5-12.0;将 $CaSO_4$ 沉降分离,使铵离子转换成 NH_4OH ,将废水以 $3m^3/hr$ 的流量喷入填料体积约 $4m^3$ 的填料塔中,同时鼓入流量为 $12000hr/m^3$ 的空气进行循环吹脱 3 小时,得到氨氮浓度 510mg/L 的低浓度氨氮废水。吹脱的含氨气体用硫酸吸收,得到硫酸铵饱和溶液,蒸发浓缩后回收硫酸铵产品。

[0027] 步骤 2:将低浓度氨氮废水以 $2\text{m}^3/\text{hr}$ 的流量送入装有氨氮吸附树脂 1m^3 的离子交换柱中,得到的流出液的平均氨氮浓度随处理量的关系如表 1,采用吹脱-离子交换工艺, 1m^3 的氨氮吸附树脂可处理 5m^3 的氨氮废水。

[0028] 表 1 实施例 1 的流出液氨氮浓度随处理时间的变化

[0029]

流出时间 (hr)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
流出液体积 (m^3)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
流出液氨氮浓度 (mg/L)	3.0	4.2	5.5	6.5	7.2	7.5

[0030] 步骤 3:用 0.5mol/L 的 NaOH 溶液 1.0m^3 ,将氨氮吸附饱和后的树脂解吸,得到氨氮浓度约 3000mg/L 的含 NH_4OH 与 NaOH 的解吸液,解吸液返回吹脱工序,树脂继续用于下一批氨氮废水的吸附,如此循环。经试验发现处理 1mol 氨氮废水所需碱的用量为理论用量的约 1.1 倍。

[0031] 比较例 1:

[0032] 将硫酸铵浓度 0.2mol/L 、硫酸钠浓度 1.0mol/L 的氨氮废水以 $2\text{m}^3/\text{hr}$ 的流量送入装有氨氮吸附树脂 1m^3 的离子交换柱中,得到的流出液的平均氨氮浓度随处理量的关系如表 2,采用单纯离子交换工艺, 1m^3 的氨氮吸附树脂仅能处理 1m^3 的氨氮废水。

[0033] 表 2 比较例 1 的流出液氨氮浓度随处理时间的变化

[0034]

流出时间 (hr)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
流出液体积 (m^3)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
流出液氨氮浓度 (mg/L)	14	80	2500	3800	55600	5570

[0035] 比较例 2

[0036] 除吸附饱和后的树脂的解吸方法采用盐酸解吸外,步骤 1 及步骤 2 均与实施例 1 相同。

[0037] 用 1.3mol/L 的 HCl 溶液 1.0m^3 ,将氨氮吸附饱和后的树脂解吸,得到氨氮浓度约 3000mg/L 的含 NH_4Cl 的解吸液,解吸液返回吹脱工序;树脂用 1.0m^3 的自来水洗涤后,用 1.0mol/L 的 NaOH 溶液 1.0m^3 使树脂再生,继续用于下一批氨氮废水的处理,如此循环。经试验发现处理 1mol 氨氮废水所需碱和酸的用量分别为理论用量的约 1.5 倍和 1.6 倍。

[0038] 实施例 2:

[0039] 在氯化铵浓度 0.4mol/L 、氯化钠浓度 2.0mol/L 、体积 5m^3 的氯化铵型氨氮废水中,加入熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 约 2.6kmol 和碳酸钠 1.3kmol ,pH 为 10.5-12.0;将 CaCO_3 沉降分离,使铵离子转换成 NH_4OH ,将废水以 $3\text{m}^3/\text{hr}$ 的流量喷入填料体积约 4m^3 的填料塔中,同时鼓入流量为 $12000\text{hr}/\text{m}^3$ 的空气进行循环吹脱 3 小时,得到氨氮浓度 560mg/L 的低浓度氨氮废水。吹脱的含氨气体用硫酸吸收,得到硫酸铵饱和溶液,蒸发浓缩后回收硫酸铵产品。将低浓度氨氮废水以 $2\text{m}^3/\text{hr}$ 的流量送入装有氨氮吸附树脂 1m^3 的离子交换柱中,流出液的平均氨氮

浓度随处理量的关系如表 1。

[0040] 表 3 实施例 2 的流出液氨氮浓度随处理时间的变化

[0041]

流出时间 (hr)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
流出液体积 (m ³)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
流出液氨氮浓度 (mg/L)	3.5	4.8	6.5	6.9	7.5	7.6

[0042] 用 0.5mol/L 的 NaOH 溶液 1.0m³, 将氨氮吸附饱和后的树脂解吸, 得到氨氮浓度约 3010mg/L 的含 NH₄OH 与 NaOH 的解吸液, 解吸液返回吹脱工序, 树脂继续用于下一批氨氮废水的吸附, 如此循环。经试验发现处理 1mol 氨氮废水所需碱的用量为理论用量的约 1.1 倍。

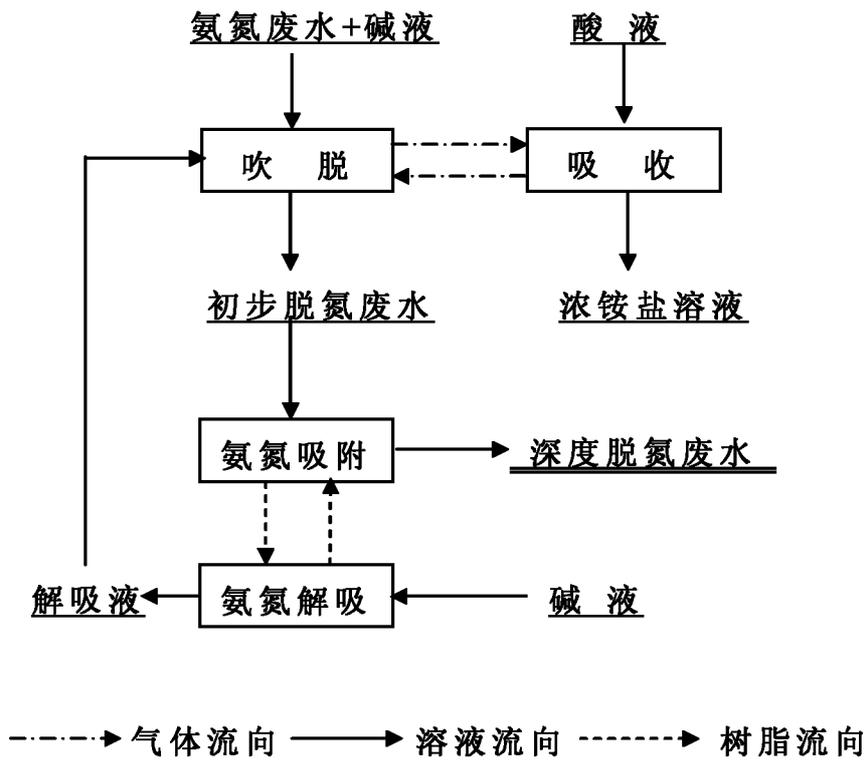


图 1