

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C02F 1/58

C02F 1/66 B01D 69/04

B01D 71/26

//(C02F1/58,101:16)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310106515.1

[43] 公开日 2004 年 11 月 17 日

[11] 公开号 CN 1546393A

[22] 申请日 2003.12.1

[21] 申请号 200310106515.1

[71] 申请人 江南大学

地址 214036 江苏省无锡市惠河路 170 号

[72] 发明人 陈 坚 沈志松 朱振中 郝卓莉

[74] 专利代理机构 无锡市大为专利事务所

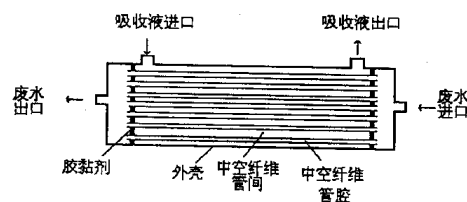
代理人 时旭丹

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 膜基吸收法处理高浓度氨氮废水资源化技术

[57] 摘要

膜基吸收法处理高浓度氨氮废水资源化技术，涉及用膜基吸收技术回收高浓度氨氮废水中的氨。本发明采用中空纤维膜接触器，高浓度氨氮废水走接触器管程（中空纤维的管腔），吸收液（ H_2SO_4 ）走壳程。讨论了接触器构造的优化及有关参数，选择了最佳操作工艺条件，具体应用于焦化厂的高浓度氨“剩余氨水”处理，取得了一次处理达标排放的效果，出水中氨去除率达 99.7%，吸收剂中氨回收率达 99.5%。废水采取预处理，并在运行中间歇用 2%NaOH 溶液清洗膜接触器，可抑制膜的污染问题。



1. 一种膜基吸收法处理工业氨氮废水的技术，其特征是采用中空纤维膜接触器，高浓度氨氮废水走接触器管程，中空纤维的管腔，吸收液 H_2SO_4 走壳程；可有效去除工业废水中高浓度的氨 1000~10000mg/L，出水中氨浓度可降至 15mg/L 以下。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是膜接触器的长度 L 和直径 d 的比例径高比 d/L 选为 0.20~0.25，中空纤维管紧密排列在膜接触器内，膜管装填密度选用 0.15~0.1。
3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征是膜接触器的长度 L 为 100cm，直径 d 为 22cm，膜纤维内径为 0.4mm，膜纤维外径为 0.5mm，装填膜纤维数量为 300~200 根。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征是膜接触器配置的中空纤维管选用国产聚丙烯膜管，膜微孔孔径 0.02~0.2 μm 。
5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是操作工艺条件，废水进水浓度 C_{NH_3} 为 1000~10000mg/L，流速 10~20cm/s， $\text{pH} \geq 11$ ，吸收液 H_2SO_4 浓度为 5~10%，吸收液流量 Q 为 600~700mL/min，操作温度为 20~50℃。
6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是对高浓度氨的工业废水采取预处理，并在运行中间歇用 2%NaOH 溶液清洗膜接触器，可抑制膜的污染问题。
7. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是废水中氨去除率达 99.7%，吸收剂中氨回收率达 99.5%。
8. 如权利要求 1 所述处理技术的应用，其特征是用于处理焦化厂的剩余氨水废水。

膜基吸收法处理高浓度氨氮废水资源化技术

技术领域

本发明涉及用膜基吸收技术回收高浓度氨氮废水中的氨。

背景技术

众所周知，目前我国海洋、江河、湖泊和水库的富营养化问题比较突出。造成水质富营养化的主要原因是水体中含有过量的氮和磷及其相关污染物。氮肥厂所排放的大量高浓度氨氮废水是主要的污染源之一。我国目前拥有 1000 多家大、中、小型氮肥厂，每年要排出约 40 亿吨的废水，排放氨氮的总量达 30 多万吨。显然，氮肥厂废水造成的水体污染情况是比较严重的。我国已把氨氮列为《污水综合排放标准》（GB8979-1996）中的控制指标之一，规定排放的一级标准为 15 毫克/升，二级标准为 25 毫克/升。

目前国内外氨氮废水的主要处理方法是加热蒸发冷凝吸收。该方法的优点是废水中绝大多数的氨被脱除并得到了回收。但处理后的废水中氨氮浓度仍旧不能达标（大约在 100 毫克/升左右），能耗大，处理成本高，达 20-30 元/吨水，需要在高 pH 条件下运行，设备容易结垢。因此该方法不易普及推广。

膜基吸收技术是上世纪八十年代末才开发起来的一种新型水处理技术，主要用于处理废水中的挥发性有机和无机污染物，具有能耗低、无污染、操作简单和比较容易实现工业化而受到广泛的注意。

有关膜基吸收的一些基本理论已研究得比较充分，但与实际应用相关的工程问题研究的还比较少。本发明重点在于工业化应用相关的工艺操作和设备制造方面的问题。

发明内容

本发明的目的是提供用膜基吸收法处理高浓度氨氮废水资源化技术，本发明的实施可以为我国生产和使用合成氨的工厂企业提供一种能耗低，效率高的新型氨氮废水处理技术。

本发明技术方案，本发明提出了一种新颖的氨氮处理回收技术—膜基吸收技术（Membrane Absorption, MA）。膜基吸收的核心设备是结构类似于列管式热交换器的中空纤维膜接触器（hollow fiber membrane contactor），如图 1 所示。

废水走接触器的管程（中空纤维的管腔），吸收液（ H_2SO_4 ）走壳程。废水在管程中流动时， NH_3 自动透过膜向吸收液扩散（蒸发），并立即与 H_2SO_4 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ （吸收）。所以，膜基吸收把蒸发和吸收合并在同一设备中进行。

工作原理

膜基吸收法处理氨氮废水的基本原理如图 2 所示。图 2 中微孔膜是由疏水性的有机高分子物（如聚四氟乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯等）制成，膜微孔直径仅为 0.02-0.2 微米。在膜左侧流动的是含氨氮的废水，右侧流动的是 H_2SO_4 溶液。由于膜材料的疏水性，废水和硫酸溶液都不能浸润膜，被分隔在膜的两侧各行其道。在初始状态，吸收液中 NH_3 浓度为零，显然在膜两侧溶液中存在着一个 NH_3 的浓度差。在这一浓度差的推动下：（1）遵循亨利定律，易挥发的 NH_3 在废水侧膜界面上蒸发（解吸）；（2）气态氨沿膜微孔向右侧扩散（扩散）；（3）扩散至膜右侧界面上的 NH_3 为 H_2SO_4 所吸收并迅速反应生成硫酸铵（化学吸收）；这是一个集解吸-扩散-化学吸收于一体的过程。

由于 NH_3 和 H_2SO_4 的反应非常迅速，吸收液中 NH_3 浓度始终为零，即膜两侧始终存在着 NH_3 的浓度差。只要吸收液中有足够的 H_2SO_4 ，废水中的 NH_3 就会源源不断的向吸收液中转移，直到废水中 NH_3 的浓度降至接近零。同时废水中的 NH_3 将不断在 H_2SO_4 中得到浓缩回收，实现了资源化。

传质过程

NH_3 在膜基吸收过程中的传质过程可分为三步：

第一步： NH_3 由料液主体透过边界层（液膜）扩散至料液—微孔膜界面；

第二步：遵循亨利定律， NH_3 在料液—微孔膜界面上向膜微孔（气相）自动挥发，并沿膜微孔由料液侧向吸收液侧扩散；

第三步： NH_3 扩散进入微孔膜—吸收液边界层，并迅速为吸收液中的酸（ H_2SO_4 ）吸收，反应生成不挥发的盐（硫酸铵）。

传质阻力

NH_3 在膜基吸收过程中的传质阻力可用双膜理论(double films)和阻力串联模式(resistance in series)来处理。

NH_3 由废水透过微孔膜向吸收液传递的总传质阻力 $1/K$ 可表示为：

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_f} + \frac{1}{HK_m} + \frac{1}{K_a}$$

K_f 为 NH_3 在废水侧液膜中的传质系数， K_m 为 NH_3 在微孔膜中的传质系数， H 为亨利系数， K_a 为 NH_3 在吸收液侧液膜中的传质系数。

经理论分析和实验证明上式可简化为

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_f}$$

其物理意义是：在膜基吸收过程中，总传质阻力主要受废水侧液膜阻力控制，膜阻力和吸收液侧液膜阻力可以忽略不计。

传质方程

$\ln(C_0/C_t)$ 对 t 作图，将得到一条直线，直线的斜率

$$B = \frac{Q}{V} \left(1 - e^{-\frac{KaL}{v}} \right)$$

由上式推导得：

$$K = \frac{v}{aL} \ln \left(1 + \frac{BV}{Q} \right)$$

其中 V 为废水体积， Q 为废水流经膜接触器的流量， C_0 为废水中氨的初始浓度， C_t 为废水中氨的即时浓度， L 是膜接触器长度， $a=4/d_h$ ， d_h 为中空纤维管内径。从而可以计算出传质系数 K 。

操作工艺条件选择

影响传质的工艺操作因素有浓度，pH，温度和流速。

浓度对传质的影响，经验证可以认为 NH_3 起始浓度对传质过程几乎没有影响，可处理 1000~10000mg/L 高浓度氨氮废水。

pH 值对传质的影响，经验证当 $pH \geq 11$ 时， K 值基本不变；当 $pH < 11$ 时， K 值逐渐下降；当 $pH < 9$ 时， K 值基本接近于零。为获得高的传质效果，废水的 pH 应该调节到 11 以上。

流速对传质的影响，氨在膜吸收过程中的传质主要受废水侧膜边界层的厚度所控制。增加废水流速，将使边界层厚度减少。增加流速 v 可使 K 值增加，而且 K 值和 v 的关系应符合 Leveqe 数群关系：即： K 值正比于 $v^{1/3}$ ，流速 10~20cm/s 为宜。

温度对传质的影响，实验发现，温度对 K 值有很大的影响。当温度升高时， K 值逐渐上升。 K 值和 T 的关系可以用阿仑尼乌斯方程式来描述：

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{A}{T}$$

在氨的挥发温度以下，温度高一些对传质有帮助， K 值会增大。操作温度 20~50℃ 为宜。

吸收液 H_2SO_4 浓度 5~10% 为宜, 流量 Q 为 600~700mL/min 为宜。

粘(盐)度的影响, 工厂排放的废水中通常含有各类盐类, 盐度的存在会影响废水的粘度。理论上说, 粘度的升高将导致扩散系数的下降, 但实际上, 在 5%-20% 的浓度范围内, NaCl 的粘度变化不大, 因此 K 植的变化也不大。

膜污染和预处理

膜污染是膜分离技术的关键技术之一, 它关系到膜的使用寿命、生产成本和产品质量。

本发明所处理的焦化厂剩余氨废水的主要成分是碳微粒、焦油和酚等有机小分子物质, 因此引起膜污染的主要原因应该是发生在膜表面的沉积和吸附。

膜清洗: 在操作过程中, 当膜被污染后必须及时清洗, 以恢复膜的透水通量。否则有可能使膜永久丧失透水能力, 大大缩短使用寿命, 增加操作成本。常用的膜清洗方法有物理法和化学法二种:

(1) 物理清洗: 先用清水把膜工作面冲洗一下, 然后用压缩空气或清水反向运转, 即水(气)从反方向透过膜。由于本发明使用的是疏水性的聚丙烯膜, 不能用水反冲洗, 只能用空气反吹。

(2) 化学清洗: 采用一定浓度的酸、碱或其它氧化性物质, 在膜柱内浸泡或反复打循环, 直到污染物质被分解掉。如果污染物是铁锈、钙等离子金属氧化物或碳酸盐类, 用酸清洗的效果较好。而对那些蛋白质之类的有机污染物, 则采用碱清洗的效果更佳。

预处理: 防治膜污染的最好方法是预处理, 即把污染物在进入膜系统之前就利用物理或化学的方法去除掉。这些方法包括, 混凝、沉淀、过滤、碳吸附、离子交换等。本发明采用气浮法除焦油、精密过滤除碳微粒的预处理的方法, 有效的消除了膜污染。

氨氮废水的资源化: 在膜吸收技术处理高浓度含氨废水过程中, 被脱除的氨在吸收液中与酸反应生成铵盐, 如硫酸铵, 硝酸铵, 氯化铵等。这些铵盐的纯度取决于吸收液的纯度, 即吸收液是工业纯, 获得的铵盐的纯度也为工业纯。如果吸收液是分析纯的话, 回收铵盐的纯度也就是分析纯。

这些铵盐是常用的化肥, 可以直接在农田使用, 也可以在有关工厂中作为化工原料使用。膜吸收技术可以实现高浓度含氨废水的资源化。

膜接触器

膜材料的选择: 目前国产疏水膜主要有聚丙烯中空纤维膜和聚偏四氟乙烯中空纤维膜 2 种, 我们选用了国产聚丙烯膜作为本发明的中空纤维膜。膜纤维内径

为 0.4mm，膜纤维外径为 0.5mm，膜微孔孔径 0.02~0.2 μm 。

膜接触器几何尺寸的选择：我们研究了不同径高比的膜接触器对传质系数的影响，膜接触器的长度 L 和直径 d 的比例，径高比 d/L 选为 0.20~0.25。例如，具体选用膜接触器长度 L 为 100cm，直径 d 为 22cm。

装填密度的选择：所谓接触器的装填密度 (packing density) 是指中空纤维的总横截面积与接触器内壁横截面积之比。中空纤维管紧密排列在膜接触器内，膜管装填密度选用 0.15~0.1。例如，具体选用装填膜纤维数量为 300~200 根。

本发明的有益效果，本发明适合处理工业高浓度氨废水，脱氨效率高，可以一步处理到 15mg/L 以下，出水中氨氮浓度符合国家排放标准 GB8978-1996 的要求，氨氮回收率大于 95%。能耗低，可在常温和低温 ($<50^{\circ}\text{C}$) 进行，处理每吨废水的能耗要比蒸发-吸收工艺低 50% 以上。吸收液和废水被分割在膜的两侧，各走其道，操作方便，可避免一般填料吸收塔中的液泛和液漏等问题。处理费用低，处理每吨废水的成本要大大低于传统的蒸发-吸收工艺。本发明不仅可以提高含氨氮废水的处理效果，为改善我国的水质富营养化作出积极的贡献 (社会效益)，还可以使现有的氨氮处理技术成本大幅度下降，节省大量的蒸汽和电力等能源消耗，具有很高的经济效益。

附图说明

图 1 中空纤维膜接触器示意图

图 2 膜基吸收法处理氨氮废水原理示意图

具体实施方式

实施例 1

本发明实际应用于某焦化厂处理“剩余氨水”。某焦化厂主要生产焦炭和煤气，并回收焦油，苯，萘等化工副产品。在生产过程中有大量废水产生，其中在煤高温裂解和荒煤气冷却过程中产生的所谓“剩余氨水”是主要的废水源。剩余氨水的特点是：(1) 水量大，占全厂废水量的一半以上；(2) 水质复杂，组分种类繁多，除含有氨，氰，硫氰根等无机污染物外，还含有酚，油类，萘，吡啶，喹啉，蒽和其他稠环芳烃化合物等，(3) 污染物浓度高，其中 NH_3 高达 3000-5000 mg/L， COD_{Cr} 含量在 6000-10000mg/L 之间。剩余氨水是一种很难处理的生产废水。目前，国内剩余氨水的处理方法是：气浮除焦油，萃取脱酚，高温蒸氨和活性污泥降解。该工艺存在的主要问题是脱酚、蒸氨阶段的能耗大，成本高，处理效率低，对后续生化阶段处理的影响很大。本发明采用膜吸收技术来脱除并回收剩余氨水中的 NH_3 。

根据前述方法，处理焦化厂剩余氨废水中的氨，处理结果列于表 1。

表 1 焦化厂剩余氨废水中氨的处理效果

运行时间	废水氨浓度	氨去除率	吸收液氨浓度	COD
/min	/(mg · L ⁻¹)	/ %	/(mg · L ⁻¹)	/(mg · L ⁻¹)
0	4045	0	0	5260
5	505	87.5		
10	63	98.4		
15	30	99.3		
20	17	99.6		
25	14	99.7	4026	5054

实验条件： 1) 废水：进水浓度 C_0 氨=4045 mg/L，流速 19.4 cm/s，体积 $V=250$ mL，温度 $T=43$ °C， $\text{pH}_{\text{氨}}=12$ ； 2) 吸收液： H_2SO_4 浓度为 10%，流量 $Q=615$ mL/min，体积 250 mL，温度 $T=43$ °C。

表 1 结果显示，经过 25 分钟的处理，废水中的 NH_3 由 4045 mg/L 下降到 14 mg/L（排放标准为 15 mg/L），脱除率高达 99.7%。同时，从废水中脱除的 NH_3 基本上为 H_2SO_4 吸收液吸收，回收率达 99.5%。

根据 $\ln(C_0/C_t) - t$ 关系图，计算得到实际废水中氨的传质系数为 $K_{\text{氨氨}}=8.010 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

根据 K 与流速的 $1/3$ 次方 ($v^{1/3}$) 的关系图，控制废水流速在 $10\text{--}20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间。焦化厂剩余氨（废）水的 pH 值约为 9.3，为获得高的氨脱除效率，应该把废水的 pH 调至 11 后再用膜进行处理。

比较了在室温 27°C 和废水温度 43°C 时氨的 K 值，43°C 时的氨的 K 值是 27°C 时的 1.4 倍。说明废水可以不必冷却直接进入膜系统内操作。

运转开始时，传质系数为 $K_{\text{NH}_3}=8.01 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ ，经 24 小时的连续运转，氨的传质系数由 $8.01 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ 变为 $4.3 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ ，下降了将近 50%。当用 2% NaOH 溶液清洗 5 分钟后，氨的传质系数又恢复至 $7\text{--}8 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ 。

综上所述，在膜基吸收技术处理实际氨氮废水的过程中，只要采取有效的预过滤措施，运行中经常用 2% NaOH 溶液清洗，膜的污染问题是可以得到抑制的。

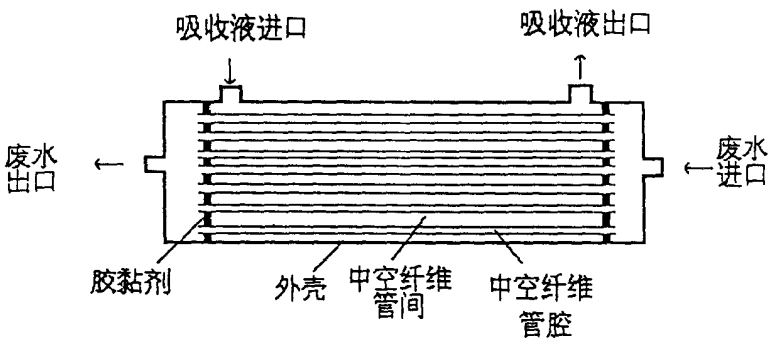


图 1

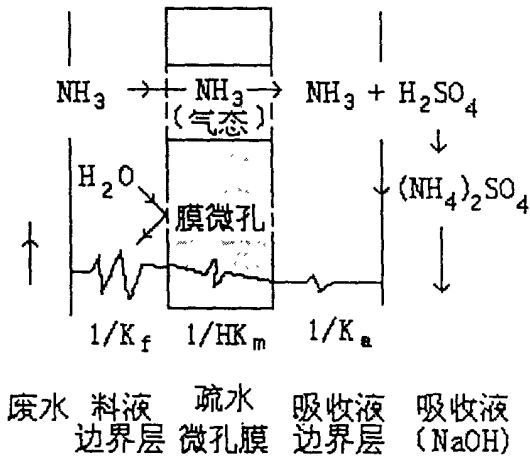


图 2