



(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 205398323 U

(45)授权公告日 2016.07.27

(21)申请号 201620181340.3

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

(22)申请日 2016.03.09

(73)专利权人 北京新源国能科技集团股份有限
公司

地址 101300 北京市顺义区高丽营镇文化
营村北(临空二路1号)

(72)发明人 李亚静 徐愿坚 陈卫文 韩君
王明锦 温琦 王献德 张如意

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
有限公司 11203

代理人 张慧

(51)Int.Cl.

C02F 9/04(2006.01)

C02F 9/14(2006.01)

C02F 101/16(2006.01)

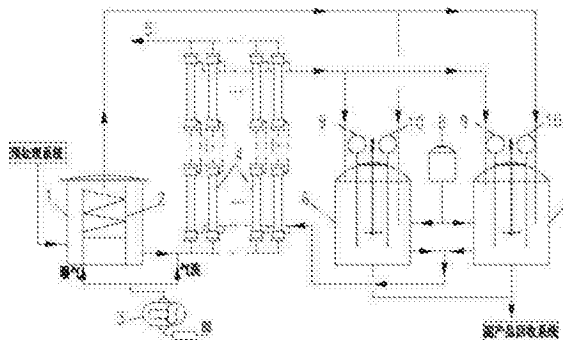
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)实用新型名称

一种膜曝气与膜吸收耦合工艺的高氨氮废水
资源化零排放处理的装置

(57)摘要

一种膜曝气与膜吸收耦合工艺的高氨氮废水资源化零排放处理的装置,属于环境工程领域。首先采用膜曝气方式脱除氨氮废水中60%左右的氨氮,再采用膜吸收多级脱氨方式脱除废水中剩余99%左右氨氮,使高氨氮原水处理后达到直排的效果。将膜曝气系统中分离出的氨气直接通入膜吸收过程进行完吸收液罐,用于反应掉吸收液罐中过量的酸。再将处理完的吸收液通入副产品回收系统,对高浓度的吸收液进行处理。在运行能力降低至原处理能力的70%时、或需要长时间停机时,均需开启清洗-气洗系统,对系统进行维护清洗,以保持系统可以长期稳定的运行。



1. 一种实现高氨氮废水资源化的零排放处理的装置,其特征在于,预处理系统与废水储箱连接,膜曝气装置置于废水储箱中,膜曝气装置采用疏水性中空纤维膜系统,膜曝气装置与风机连接,废水储箱的上端分别与吸收液储箱a和连接,废水储箱下端出水与膜吸收单元的管程进口连接,同时风机还与膜吸收单元的管程进口连接;经过膜吸收单元吸收后的产水排除膜吸收单元;膜吸收单元的壳程分别与吸收液储箱a和吸收液储箱b组成两个循环回路;吸收液储箱a和吸收液储箱b的下端与副产品回收系统连接;吸收液储箱a和吸收液储箱b分别与浓酸储液罐连接;

上述所用的疏水性中空纤维膜系统结构如下:主要包括膜架、横梁、终端管、帘式膜组件、布气管、进气管;膜架至少包括四根平行直立的竖梁,终端管的两端分别固定在两根相邻的竖梁A和竖梁B的上部,在竖梁A和竖梁B之间还固定多个横梁,另外两根相邻的竖梁C和竖梁D之间也固定多个横梁,竖梁A和竖梁B之间的横梁与竖梁C和竖梁D之间的横梁位置交错;在竖梁A和竖梁B的下部之间或竖梁C和竖梁D的下部之间固定有布气管,布气管与进气管连通;帘式膜组件为多个疏水性中空纤维膜丝间隔平行组成的帘式结构,疏水性中空纤维膜丝的表面设有微孔结构;帘式膜组件的一端固定在终端管上,另一端固定在布气管上,并且疏水性中空纤维膜丝与布气管连通;帘式膜组件依次在竖梁A和竖梁B之间的横梁与竖梁C和竖梁D之间的横梁间进行绕行,形成空间折叠式的弯曲结构。

2. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,膜吸收单元采用多级串联或/和并联的形式。

3. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,膜架为长方体框架结构,竖梁A和竖梁B之间的距离为长,竖梁A的长度为高,垂直于长度和高度的方向为宽度方向;长:宽:高之比为 $1:(0.6\sim 1):(1.2\sim 1.8)$,长方体的4个侧面的底端均有起固定作用的三脚架。

4. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,相邻两根的疏水性中空纤维膜丝间距为4-5mm,终端管与最上端的横梁平行固定在一起;布气管与最底端的横梁平行固定在一起。

5. 按照权利要求1所述的装置,其特征在于,吸收液储箱a和吸收液储箱b内均安装了在线酸度计、在线氨氮仪、搅拌桨;在线酸度计与浓酸储液罐连锁控制浓酸的添加量,维持吸收液的酸浓度;在线氨氮仪用于实时监测吸收液中副产品的浓度;搅拌桨的持续搅拌用于保持持续加酸的吸收液中的介质均匀。

一种膜曝气与膜吸收耦合工艺的高氨氮废水资源化零排放处理的装置

技术领域

[0001] 本实用新型属于环境工程领域,涉及含氨废水资源化的技术,特别涉及一种应用膜曝气与膜吸收耦合工艺对工业高氨氮废水资源化的零排放处理的装置。

背景技术

[0002] 我国水资源严重缺乏,人均淡水资源仅为世界平均水平的四分之一,国内主要的河流、湖泊和地下水均出现不同程度污染,而且污染还有加剧趋势。据环保部门监测,氨氮是主要污染物之一。氨氮对环境的主要危害是在进入水体后成为藻类等生物的营养元素,导致水体中有毒生物在短时间内大量繁殖,同时消耗水中的溶解氧,产生所谓赤潮或富营养化,严重威胁鱼虾生命安全和人畜健康。此外,水中的氨氮可以在一定条件下转化成亚硝酸盐,如果长期饮用,水中的亚硝酸盐将和蛋白质结合形成亚硝胺,这是一种强致癌物质,对人体健康极为不利。近年来,由此导致的突发性环境污染事故时有发生,严重影响我国社会的可持续发展。

[0003] 工业过程排放的含氨废水是污染水体并造成水体中氨氮浓度升高的主要点源。对比在河流、湖泊等层次上进行的氨氮污染修复,从生产源头减少氨氮生产、提高生产过程的氨循环利用,以及提高企业污水处理厂的氨氮脱除效率,不仅可以大大降低治污成本,而且可以减少氨资源的消耗,是现阶段预防我国江河湖海氨氮污染进一步恶化的主要手段。

[0004] 高氨氮废水来源广泛,如煤化工废水、焦化废水、石化废水、化工废水、垃圾渗滤液等,仅焦化废水年排放量就超过了1.8亿吨,考虑其他行业,保守估计,总体水量约在200万吨/天以上。由于以上行业废水氨氮含量高,一般在1000-10000mg/L,难以采用生物方法去除,需单独进行脱氨处理。

[0005] 由于目前的高氨氮处理工艺主要有吹脱法、蒸氨法、磷酸铵镁沉淀法。70%以上的脱氨工艺采用蒸氨法,但蒸氨法有能耗大处理成本高(约25元/吨)、设备结垢严重等缺点,磷酸铵镁沉淀法有沉淀泥量大的缺点,因此迫切需求开发经济高效的新型高氨氮处理和回收技术及装备。

[0006] 膜吸收技术作为一种新型的污水处理技术,具有常温常压操作,能耗低,占地小、去除效率高达95%以上等特点,同时可以回收氨氮资源,符合循环经济理念。膜吸收是将膜基气体分离与传统的物理吸附、化学吸收、低温精馏结合起来的新型分离技术。与传统的吸收技术相比,膜吸收因具有气液接触面积大、传质速率快、无雾沫夹带、操作条件温和等特点而倍受关注。

[0007] 但是膜吸收工艺目前在工业化应用上有以下几个必须要解决的问题,一是膜组件亲水化的问题;二是膜吸收脱氨得到的副产品硫酸铵、氯化铵、等副产物,由于浓度低、pH值低,不能直接作为肥料加以利用,而采用“蒸发-结晶”的制盐技术,又存在处理成本过高的问题;三是高氨氮废液采用循环的方式而非连续化方式运行,会带来占地面积和建造成本增大,运行时间长,能耗大等诸多问题,在工业应用中的限制非常多,不利于工业化大规模

的应用;四是吸收液由于两侧渗透活度差而引起的高氨氮原液侧水分的渗透蒸馏作用而带来的吸收液的体积膨胀问题。

[0008] 授权公告号为CN103086453B的《一种氨氮废水膜集成脱氮的方法》发明专利及其同时申请的授权公告号为CN203065287U的《一种氨氮废水膜集成脱氮装置》实用新型专利,采用真空脱氮和膜吸收耦合工艺处理高氨氮废水,存在的问题在于真空脱氮系统造价较高,工艺要求复杂,另外其真空脱氮系统为静态系统,单步停留时间为2-5小时,后续的膜吸收脱氮系统为循环式脱氮系统,处理时间为1-3小时,由于处理时间过慢,大规模的工业水处理系统有需要很大的占地面积,工业实际应用的前景很小。

[0009] 申请号为201510364101.1的发明专利提出的《浸没式膜吸收装置及脱氮方法》,和申请号为201410318014.8的发明专利提出的《一种浸没式、折流式、密闭式疏水膜连续脱氮氮的工艺》,两篇专利均采用了浸没式脱氮的处理方式,该种处理方式是以降低总氨氮吸收率为代价来赢得的节约占地,完全体现不出膜吸收工艺真正的价值。另外浸没式膜吸收的处理方式不利于膜组件的周期性清洗、烘干以保持疏水性膜组件持久良好运行,防止组件亲水化。

[0010] 申请号为201310535302.4的《一种高盐高氨氮废水的零排放方法》发明专利和其同时提出的申请号为201310535284.X的《一种高盐高氨氮废水的零排放装置》发明专利,以及申请号为201310349390.9的《一种膜吸收法处理高氨放射性废水的工艺》均回避了膜吸收脱氮得到的副产品硫酸铵、氯化铵、等副产物,由于浓度低、pH值低,不能直接作为肥料加以利用,而采用“蒸发-结晶”的制盐技术,又存在处理成本过高的问题。

[0011] 综上所述,膜组件亲水化的问题,吸收液的处理问题、批量循环式运行方式仍然是制约膜吸收工艺工业化的瓶颈问题。

实用新型内容

[0012] 本实用新型克服了现有技术的不足,提供一种采用膜曝气与膜吸收耦合工艺及装置,很好的解决了现有技术存在的问题。

[0013] 本实用新型的技术方案为:

[0014] (1)预处理工艺:对高氨氮废水进行脱油(主要通过气浮等工艺),使进入下阶段膜曝气系统中的水含油量低于5ppm,通过盘式过滤器、保安过滤器或超滤膜对氨氮原液进行除杂,使进入膜曝气系统的SS低于10mg/L,还需确保进入膜曝气系统中的表面张力应大于60mN/m,将高氨氮废水pH值调整至10-12;

[0015] (2)膜曝气:将步骤(1)处理后的高氨氮废水通入密闭性的膜曝气池,膜曝气装置采用疏水性中空纤维膜系统,膜曝气装置置于密闭性曝气池中;

[0016] (3)膜吸收:将步骤(2)处理后的高氨氮废水泵入膜吸收单元疏水膜的膜丝内侧,将酸类吸收液(硫酸、盐酸、磷酸、硝酸、有机酸等酸类)泵入疏水膜组件的壳程,进行吸收,吸收液采用循环方式运行;进一步优选膜吸收单元采用多级串联或/和并联的形式,高氨氮废水侧采用多级串联或/和并联连续化处理,根据处理水量的要求和膜吸收单元单支膜的处理能力安排适当的并联级数,根据高氨氮原水的氨氮含量和排放的氨氮实际要求以及膜吸收单元单支膜的处理能力,来确定串联级数;为了确保工业连续化运行的处理能力,吸收液采用两个吸收液罐,切换运行。浓酸储罐(8)持续向吸收液中加酸,维持吸收液中酸的含

量,抵消掉对于吸收高氨氮废水中氨氮的消耗;吸收液储箱a(6)和吸收液储箱b(7)内均安装了在线酸度计(9)、在线氨氮仪(10)、搅拌桨;在线酸度计(9)与浓酸储液罐(8)共同控制浓酸的添加量,维持吸收液的酸浓度;在线氨氮仪(10)用于实时监测吸收液中副产品的浓度;搅拌桨的持续搅拌用于保持持续加酸的吸收液中的介质均匀。

[0017] (4)清洗及气洗:当膜运行性能减弱至原处理能力的70%以下时,或是因其他原因需要较长时间停机时,需要启动清洗和气洗系统。膜清洗是视污染情况而定采取适当的化学清洗剂,化学清洗后需要采用清水洗去残留在膜系统中的化学药剂,最后开启气泵对系统进行气洗烘干。

[0018] (5)副产品回收:将步骤(3)中经过处理完的吸收液泵入副产品回收系统,对副产品进行浓缩、结晶等工艺,进行回收和资源化再利用。

[0019] 上述实现高氨氮废水资源化的零排放的装置,其特征在于,预处理系统与废水储箱(1)连接,膜曝气装置(2)置于废水储箱(1)中,膜曝气装置(2)采用疏水性中空纤维膜系统,膜曝气装置(2)与风机(3)连接,废水储箱(1)的上端分别与吸收液储箱a和连接,废水储箱(1)下端出水与膜吸收单元(4)的管程进口连接,同时风机(3)还与膜吸收单元(4)的管程进口连接;经过膜吸收单元(4)吸收后的产水排除膜吸收单元(4);膜吸收单元(4)的壳程分别与吸收液储箱a(6)和吸收液储箱b(7)组成两个循环回路;吸收液储箱a(6)和吸收液储箱b(7)的下端与副产品回收系统连接。吸收液储箱a(6)和吸收液储箱b(7)分别与浓酸储液罐(8)连接。

[0020] 吸收液储箱a(6)和吸收液储箱b(7)内均安装了在线酸度计(9)、在线氨氮仪(10)、搅拌桨;在线酸度计(9)与浓酸储液罐(8)连锁控制浓酸的添加量,维持吸收液的酸浓度;在线氨氮仪(10)用于实时监测吸收液中副产品的浓度;搅拌桨的持续搅拌用于保持持续加酸的吸收液中的介质均匀;浓酸储罐持续向吸收液中加酸,维持吸收液中酸的含量,抵消掉对于吸收高氨氮废水中氨氮的消耗;

[0021] 上述所用的疏水性中空纤维膜系统结构如下:主要包括膜架、横梁、终端管、帘式膜组件、布气管、进气管;膜架至少包括四根平行直立的竖梁,终端管的两端分别固定在两根相邻的竖梁A和竖梁B的上部,在竖梁A和竖梁B之间还固定多个横梁,另外两根相邻的竖梁C和竖梁D之间也固定多个横梁,竖梁A和竖梁B之间的横梁与竖梁C和竖梁D之间的横梁位置交错;在竖梁A和竖梁B的下部之间或竖梁C和竖梁D的下部之间固定有布气管,布气管与进气管连通;帘式膜组件为多个疏水性中空纤维膜丝间隔平行组成的帘式结构,疏水性中空纤维膜丝的表面设有微孔结构;帘式膜组件的一端固定在终端管上,另一端固定在布气管上,并且疏水性中空纤维膜丝与布气管连通;帘式膜组件依次在竖梁A和竖梁B之间的横梁与竖梁C和竖梁D之间的横梁间进行绕行,形成空间折叠式的弯曲结构。膜架为长方体框架结构,竖梁A和竖梁B之间的距离为长,竖梁A的长度为高,垂直于长度和高度的方向为宽度方向;长:宽:高之比为1:(0.6~1):(1.2~1.8),长方体的4个侧面的底端均有起固定作用的三脚架。相邻两根的疏水性中空纤维膜丝间距为4~5mm。终端管与最上端的横梁平行固定在一起;布气管与最底端的横梁平行固定在一起。

[0022] 最终通过采用膜曝气与膜吸收耦合工艺的实现高氨氮废水资源化的零排放工艺。

[0023] 为了有效地利用渗透蒸馏作用,吸收液在起始阶段仅需配置满足管路运行的酸性吸收液,约占吸收液罐体积的20~30%。起始配置质量百分比浓度为5%~20%的酸性吸收

液。

[0024] 膜曝气装置(2)和膜吸收单元中使用的膜材料为PTFE、PP、PVDF等疏水性膜材料,组件形式为中空纤维膜组件,组件的孔径要求为0.1-0.01 μm 。

[0025] 清洗及气洗系统中,清洗环节主要是使用清水或化学药剂对膜进行清洗,使用的具体药剂的种类和浓度以污染情况而定,如使用化学药剂清洗膜。

[0026] 副产品回收中,清洗环节主要是使用清水或化学药剂对膜进行清洗,使用的具体药剂的种类和浓度以污染情况而定,如使用化学药剂清洗膜。

[0027] 本实用新型的有益效果为:首先采用膜曝气方式脱除氨氮废水中60%左右的氨氮,再采用膜吸收多级脱氨方式脱除废水中剩余99%左右氨氮,总脱氨效率超过99%,使高氨氮原水处理后达到直排的效果。将膜曝气系统中分离出的氨气直接通入膜吸收过程进行完吸收液罐,用于反应掉吸收液罐中过量的酸。再将处理完的吸收液通入副产品回收系统,对高浓度的吸收液进行处理。在运行能力降低至原处理能力的70%时、或需要长时间停机时,均需开启清洗-气洗系统,对系统进行维护清洗,以保持系统可以长期稳定的运行。本实用新型解决了膜丝亲水化、很好的利用了渗透蒸馏作用带来的吸收液体积膨胀、实现了有效节水、并使吸收液产物的浓度接近饱和、降低了运行成本、提高了处理效率,实现了连续膜吸收工业化大规模真正零排放运行的可能性。

[0028] 本实用新型可以获得超过99%的氨氮脱除效率,实现高浓度氨氮废水直接排放的标准,可以将废水中含有的99%以上的氨氮全部资源化,转变为有效的化工产品或化肥。有效的延长了膜的适用寿命,具有建设投资费用低、运行费用低、占地面积小、处理效率高等诸多优点。

附图说明

[0029] 图1膜曝气与膜吸收耦合工艺装置图;

[0030] 图2为膜曝气装置结构示意图;

[0031] 1.废水储箱;2.膜曝气装置;3.风机;4.膜吸收单元组件;5.产水;6.吸收液储箱a;7.吸收液储箱b;8.浓酸储罐;9.在线酸度计;10.在线氨氮仪;11终端管;12横梁;13疏水性中空纤维膜丝;14布气管;15底端横梁;16终端浇铸槽;17始端浇铸槽;18进气管;19膜架竖梁A;20膜架竖梁B;21膜架竖梁C;22膜架竖梁D。

具体实施方式

[0032] 下面结合实施例对本实用新型做进一步说明,但本实用新型并不限于以下实施例。

[0033] 膜曝气与膜吸收耦合工艺装置图件图1。

[0034] a、含氨废水经过预处理进入废水储箱(1),含氨废水由泵从废水储箱打入膜组件(4)内侧(即管程),废水中的氨经膜孔扩散到膜的另一侧,产水(5)排出;

[0035] b、废水箱(1)放置膜曝气装置(2),废水箱(1)的上端与吸收液储箱连通;废水中有部分的氨氮以 NH_3 的形式被含过量酸的待转入副产品回收系统的吸收液储箱中的酸性洗手液吸收;

[0036] c、全新配置的酸性吸收液由泵从吸收液储箱(6)打入膜吸收单元(4)膜组件的外

侧(即壳程),在壳程沿着膜纤维外壁与废水同向流动,吸收了从膜另一侧扩散过来的氨后流回吸收液储箱;膜吸收单元采用多级并联或/和串联的组装形式;

[0037] d、该装置有两个并列吸收液储箱,吸收液储箱a(6)和吸收液储箱b(7)内均安装了在线酸度计(9)、在线氨氮仪(10)、搅拌桨;在线酸度计(9)与浓酸储液罐(8)连锁控制浓酸的添加量,维持吸收液的酸浓度;在线氨氮仪(10)用于实时监测吸收液中副产品的浓度;搅拌桨的持续搅拌用于保持持续加酸的吸收液中的介质均匀;浓酸储罐持续向吸收液中加入酸,维持吸收液中酸的含量,抵消掉对于吸收高氨氮废水中氨氮的消耗;当其中一个吸收液储箱a(6)中的吸收液中的副产品达到一定浓度时,切换到另一个吸收液储箱b(7),吸收液储箱b(7)中的吸收液泵入膜组件(2)中,即曝气装置(2)吹脱出的氨气通入吸收液储箱a(6)中,用以中和掉吸收液储箱a(6)中过量的酸,并使吸收液中副产品的浓度再次提升,当吸收液储箱a(6)中的酸不再过量时,将曝气装置(2)吹脱出氨气通入吸收液储箱b(7)中,同时吸收液储箱a(6)中的吸收液泵入副产品回收系统,吸收液储箱a(6)排空后,再重新按照一定的比例配好吸收液备用;当吸收液储箱b(7)中的副产品再次达到一定浓度时,切换至吸收液储箱a(6)中的吸收液泵入膜组件(4),实现了运行的连续性;

[0038] e、该工艺装置有气洗和反洗工艺:气洗跟曝气装置共用一台风机(3);

[0039] f、该工艺通过采用膜曝气与膜吸收耦合工艺的实现对高氨氮废水资源化的零排放工艺。

[0040] 实施例1

[0041] 用膜曝气和膜吸收复合工艺来处理每小时1吨的氨氮浓度为5000mg/L的煤化工废水。

[0042] (1)预处理工艺:主要通过聚结材料对高氨氮原液进行脱油,使水中含油量低于5ppm,通过盘式过滤器对氨氮原液进行除杂,使进入膜曝气系统的SS低于10mg/L。预处理后来水的氨氮浓度为5000mg/L。

[0043] (2)膜曝气系统:将预处理后的高氨氮废水通入密闭性良好的膜曝气池,膜曝气系统采用疏水性中空纤维膜。经过膜曝气系统氨氮的浓度将为2000mg/L。

[0044] (3)膜吸收系统:将膜曝气系统处理后的高氨氮废水泵入膜吸收单元的疏水膜的膜丝内侧,以10%的硫酸做为吸收液泵入疏水膜组件的壳程,吸收液采用循环方式运行,高氨氮原水侧采用疏水膜组件三级串联三级并联连续化处理,处理后的氨氮浓度为40mg/L,在膜吸收系统中安定纳的去除率为98%,该工艺总去除率为99.2%,为了确保工业连续化运行的处理能力,吸收液采用两个吸收液罐,切换运行。

[0045] 该装置有两个吸收液储箱,当其中一个吸收液储箱a(6)中的吸收液中的硫酸铵达到30%的浓度时,切换到另一个吸收液储箱b(6)中的吸收液泵入膜组件(6)中,此时将曝气装置(2)吹脱出的氨气通入吸收液储箱a(6)中,用以中和掉吸收液箱中10%过量的酸,并使吸收液中硫酸铵的浓度达到40%,当吸收液储箱中的酸不再过量时,将曝气装置(2)吹脱出氨气通入吸收液储箱b(6)中,将吸收液储箱a(6)中的吸收液泵入副产品回收系统,吸收液储箱a(6)排空后,再重新按照一定的比例配好300L,10%的硫酸吸收液备用,直至吸收液储箱b(6)中的副产品浓度再达到30%时,切换至吸收液储箱a(6)中的吸收液泵入膜组件。

[0046] (4)清洗及气洗系统:当膜运行性能减弱至原处理能力的70%以下时,该水质清洗周期约为6个月,启动清洗和气洗系统。膜清洗是视污染情况而定采取适当的化学清洗剂,

化学清洗后需要采用清水洗去残留在膜系统中的化学药剂,最后开启气泵对系统进行气洗烘干。

[0047] (5)副产品回收系统:将步骤(3)中经过处理完的吸收液泵入副产品回收系统,对副产品进行浓缩、结晶等工艺,进行回收和资源化再利用。

[0048] 最终通过采用膜曝气与膜吸收耦合工艺的实现对高氨氮废水资源化的零排放工艺。

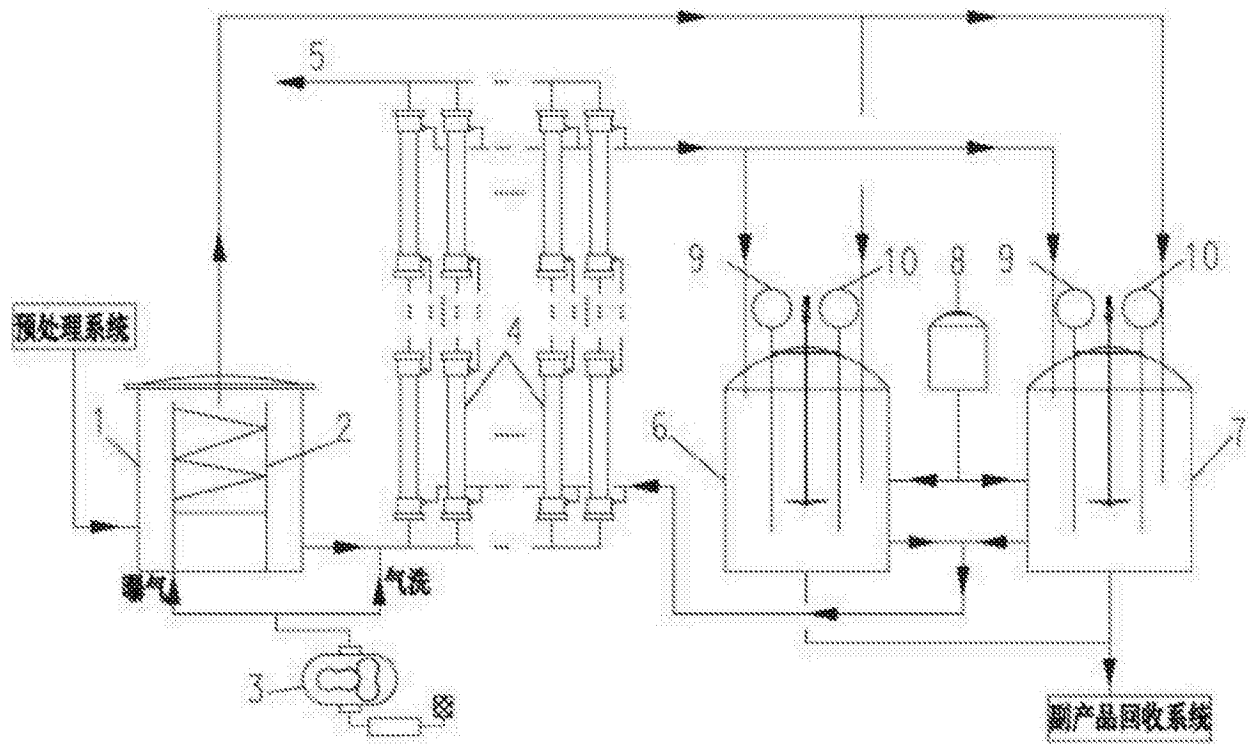


图1

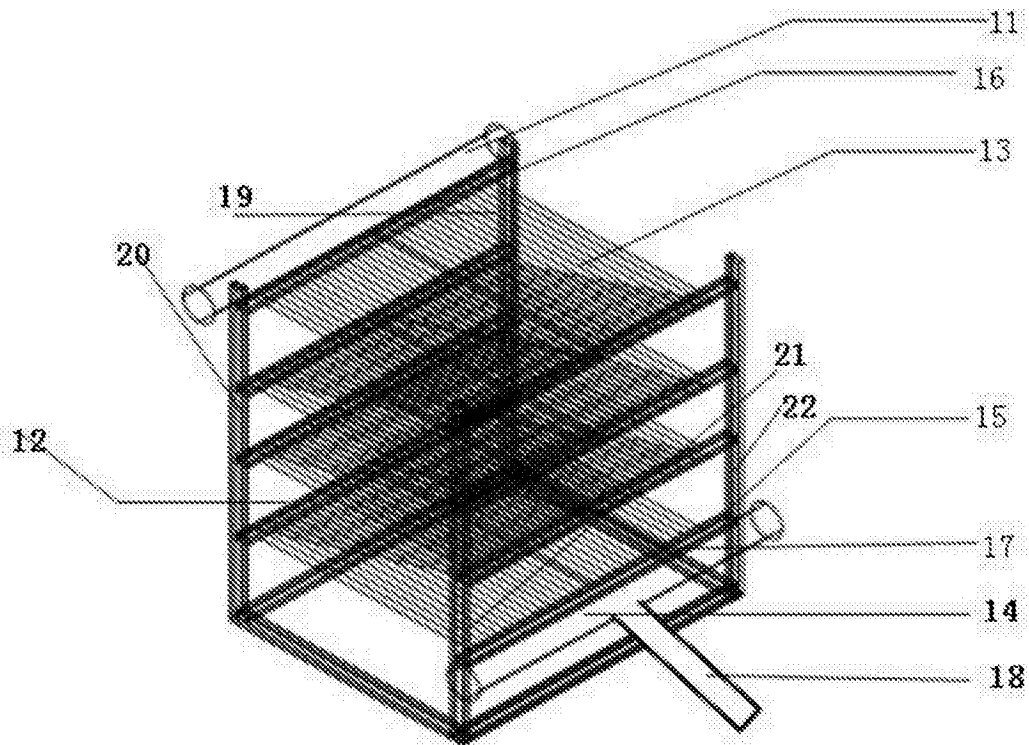


图2