



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108658300 B

(45)授权公告日 2020.02.21

(21)申请号 201810590623.7

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.06.14

C02F 9/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C02F 101/16(2006.01)

申请公布号 CN 108658300 A

审查员 张飞飞

(43)申请公布日 2018.10.16

(62)分案原申请数据

201610413801.X 2016.06.14

(73)专利权人 梅州晨风节能环保科技有限公司

地址 514000 广东省梅州市三角镇沙子陇

路中合财富广场3#办公楼3A-412

(72)发明人 不公告发明人

(74)专利代理机构 广州科捷知识产权代理事务

所(普通合伙) 44560

代理人 袁嘉恩

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种氨氮废水的处理工艺

(57)摘要

本发明涉及一种氨氮废水的处理工艺,属于水处理技术领域。包括如下步骤:将氨氮废水送入预过滤器中进行过滤,去除悬浮物,再对得到的废水进行臭氧氧化处理;第将得到的废水的pH调节为11~13之间,送入填有第一吸附剂的吸附塔中进行吸附;将得到的废水的pH调节为5~6之间,送入填有第二吸附剂的吸附塔中进行吸附;对得到的废水送入反渗透膜中进行过滤,得到处理后的滤液。本发明提供的处理氨氮废水的工艺,具有处理效果好,工艺简单的优点。

1. 一种氨氮废水的处理工艺,其特征在於,包括如下步骤:第1步,将氨氮废水送入预过滤器中进行过滤,去除悬浮物,再对得到的废水进行臭氧氧化处理,臭氧的加入量是500mg/L;

第2步,将第1步得到的废水的pH调节为11,送入填有活性炭的吸附塔中进行吸附;

第3步,将第2步得到的废水的pH调节为5,送入填有大孔吸附树脂的吸附塔中进行吸附;

第4步,对第3步得到的废水送入反渗透膜中进行过滤,反渗透压力是2.0Mpa,反渗透温度是25℃,采用的是聚酰胺反渗透膜,得到处理后的滤液,反渗透的浓缩液送入第1步中的臭氧工序处理;

其中,第1步中所述的氨氮废水的水质情况是:pH9,电导30mS/cm,COD_{Cr}300mg/L,Na⁺4330mg/L,NO₃⁻6500mg/L,NH₄⁺1285mg/L;

所述大孔吸附树脂的制备方法如下:第1步,取10g氯乙酰化聚苯乙烯-二乙烯基苯微球载体(PS-acyl-C1),加入60ml四氢呋喃溶胀12h,再加入40ml甲醇,然后按照重量比(PS-acyl-C1):乙二胺(EDA):碳酸氢钠为1:8:0.7,依次加入乙二胺和碳酸氢钠,在于80℃下搅拌反应24h,反应结束后,将产物倒入砂芯漏斗中,用蒸馏水洗至中性,甲醇洗滤3遍真空干燥至恒重,得到交联EDA微球载体;第2步,称60g取交联EDA微球载体,置于三颈烧瓶中,加入二甲基甲酰胺溶胀12h后,加入2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)16g、N-丁氧基甲基丙烯酰胺(NBMA)3g、丙烯酸双环戊烯基酯(DCPA)、K₂CO₃5g、四丁基溴化铵(TBAB)12g,搅拌下于一定温度的油浴中回流反应,反应结束后将反应产物转移至沙芯漏斗中,用5wt%的HCl清洗4遍后用蒸馏水洗至中性,最后用甲醇洗滤后抽干,真空干燥至恒重,得到大孔树脂吸附剂。

一种氨氮废水的处理工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种处理氨氮废水的集成工艺,属于水处理技术领域。

背景技术

[0002] 石化行业的催化剂生产过程中多处使用铵盐和氨水,因此,排放的催化剂废水中含有大量氨氮,废水中的氨氮主要以铵离子(NH_4^+)存在,是导致水体富营养化和环境污染的重要物质,易引起水中藻类及其他微生物大量繁殖,严重时会使水中溶解氧下降,鱼类大量死亡,甚至会导致湖泊的干涸;氨氮还会使给水消毒和工业循环水杀菌处理过程中增大用氯量;此外,氨氮对某些金属(铜)具有腐蚀性,污水回用时,再生水中氨氮可以促进输水管道和用水设备中微生物的繁殖,形成生物垢,堵塞管道和用水设备,并影响换热效率。

[0003] 然而高浓度的氨氮废水对微生物的活性有抑制作用,制约了生化法对其的处理应用和效果,同时会降低生化系统对有机污染物的降解效率,从而导致处理出水难以达到要求。故本工程的关键之一在于氨氮的去除,去除氨氮的主要方法有:物理法、化学法、生物法。物理法含反渗透、蒸馏、土壤灌溉等处理技术;化学法含离子交换、氨吹脱、折点加氯、焚烧、化学沉淀、催化裂解、电渗析、电化学等处理技术;生物法含藻类养殖、生物硝化、固定化生物技术等处理技术目前比较实用的方法有:折点加氯法、选择性离子交换法、氨吹脱法、生物法以及化学沉淀法。

[0004] CN104445725A公开一种废气和高浓度氨氮废水处理一体化装置包括氨氮吹脱区、集气区、洗涤除尘区、除雾器、活性炭吸附层和排气扇;氨氮吹脱区设有沉淀物排放阀、空气进气管、布气管、废水进水管、布水器、三相分离器和出水管,废水进水管连接碱液添加和计量装置;集气区设有气液分离器、集气罩、集气管和吹脱气气泵,集气管和吹脱气气泵连接硫酸吸收池;废气洗涤除尘区设有处理水喷淋装置、废气进气管、废气布气管和处理水循环泵;一体化装置中间为圆柱形、上下两端为圆锥形罐体,采用立式竖直放置,最上部的圆锥形罐体处安装有排气扇。CN103449584A公开一种氨氮废水处理工艺,涉及废水处理技术领域,利用鸟粪石法处理氨氮废水,所述方法是将废弃物I和废弃物II加入氨氮废水中混合,其中I为含镁离子化合物的废弃物;II为含磷酸根离子化合物的废弃物。CN103183393A公开一种利用真空脱气膜技术处理氨氮废水的工艺,其特征是包括以下步骤:1)被排放的含氨氮等杂质的废水,进入氨氮废水池,通过前期处理,除去大部分的悬浮物;2)然后进入循环水池,在循环水池中加入烧碱溶液和蒸汽;3)在循环泵作用下,废水经过滤器,进入真空脱气膜装置中的膜的一侧,在真空脱气膜装置内,废水中的游离氨被分离出来进入膜的另一侧;4)在真空系统的作用下被抽出。经过若干次循环后,废水中的游离氨不断被脱除。

[0005] 但是上述的方法存在着工艺复杂,处理效果不高的问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的是:提供一种高效地工业氨氮废水的处理工艺,需要具有成本低、处理效果好的优点。

- [0007] 技术方案是：
- [0008] 一种高效地处理工业氨氮废水的工艺，包括如下步骤：
- [0009] 第1步，将氨氮废水送入预过滤器中进行过滤，去除悬浮物，再对得到的废水进行臭氧氧化处理；
- [0010] 第2步，将第1步得到的废水的pH调节为11~13之间，送入填有第一吸附剂的吸附塔中进行吸附；
- [0011] 第3步，将第2步得到的废水的pH调节为5~6之间，送入填有第二吸附剂的吸附塔中进行吸附；
- [0012] 第4步，对第3步得到的废水送入反渗透膜中进行过滤，得到处理后的滤液。
- [0013] 在一个实施例中，反渗透的浓缩液送入第1步中的臭氧工序处理。
- [0014] 在一个实施例中，第1步中所述的氨氮废水的水质情况是：pH8.5~10，电导5~50mS/cm，COD_{Cr}200~400mg/L，Na⁺1500~6000mg/L，NO₃⁻5000~7000mg/L，NH₄⁺500~10000mg/L。
- [0015] 在一个实施例中，第1步中臭氧的加入量是500mg/L。
- [0016] 在一个实施例中，第2步中第一吸附剂是活性炭。
- [0017] 在一个实施例中，第3步中第二吸附剂是大孔吸附树脂。
- [0018] 在一个实施例中，第4步中反渗透压力是2.0~3.5Mpa，反渗透温度是25~30，采用的是聚酰胺反渗透膜。
- [0019] 在一个实施例中，大孔吸附树脂的制备方法如下：
- [0020] 第1步，取10g氯乙酰化聚苯乙烯-二乙烯基苯微球载体(PS-acyl-Cl)，加入60ml四氢呋喃溶胀12h，再加入40ml甲醇，然后按照重量比(PS-acyl-Cl):乙二胺(EDA):碳酸氢钠为1:8:0.7，依次加入乙二胺和碳酸氢钠，在于80℃下搅拌反应24h，反应结束后，将产物倒入砂芯漏斗中，用蒸馏水洗至中性，甲醇洗滤3遍真空干燥至恒重，得到交联EDA微球载体；
- [0021] 第2步，称60g取交联EDA微球载体，置于三颈烧瓶中，加入二甲基甲酰胺溶胀12h后，加入2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS) 16g、N-丁氧基甲基丙烯酰胺(NBMA) 3g、丙烯酸双环戊烯基酯(DCPA)、K₂CO₃5g、四丁基溴化铵(TBAB) 12g，搅拌下于一定温度的油浴中回流反应，反应结束后将反应产物转移至沙芯漏斗中，用5wt%的HCl清洗4遍后用蒸馏水洗至中性，最后用甲醇洗滤后抽干，真空干燥至恒重，得到大孔树脂吸附剂。
- [0022] 一种处理氨氮废水的集成装置，包括有依次连接的预过滤器、臭氧处理装置、填充有第一吸附剂的吸附塔、填充有第二吸附剂的吸附塔、反渗透膜。
- [0023] 有益效果
- [0024] 本发明提供的处理氨氮废水的工艺，具有处理效果好，工艺简单的优点。

具体实施方式

- [0025] 实施例1
- [0026] 一种高效地处理工业氨氮废水的工艺，包括如下步骤：
- [0027] 第1步，将氨氮废水送入预过滤器中进行过滤，所述的氨氮废水的水质情况是组分中包括有：pH9，电导30mS/cm，COD_{Cr}300mg/L，Na⁺4330mg/L，NO₃⁻6500mg/L，NH₄⁺1285mg/L，去除悬浮物，再对得到的废水进行臭氧氧化处理，臭氧的加入量是500mg/L；

[0028] 第2步,将第1步得到的废水的pH调节为11,送入填有活性炭的吸附塔中进行吸附;

[0029] 第3步,将第2步得到的废水的pH调节为5,送入填有大孔吸附树脂的吸附塔中进行吸附;

[0030] 第4步,对3步得到的废水送入反渗透膜中进行过滤,反渗透压力是2.0Mpa,反渗透温度是25℃,采用的是聚酰胺反渗透膜,得到处理后的滤液,反渗透的浓缩液送入第1步中的臭氧工序处理。

[0031] 大孔吸附树脂的制备方法如下:

[0032] 第1步,取10g氯乙酰化聚苯乙烯-二乙烯基苯微球载体(PS-acyl-Cl),加入60ml四氢呋喃溶胀12h,再加入40ml甲醇,然后按照重量比(PS-acyl-Cl):乙二胺(EDA):碳酸氢钠为1:8:0.7,依次加入乙二胺和碳酸氢钠,在于80℃下搅拌反应24h,反应结束后,将产物倒入砂芯漏斗中,用蒸馏水洗至中性,甲醇洗滤3遍真空干燥至恒重,得到交联EDA微球载体;

[0033] 第2步,称60g取交联EDA微球载体,置于三颈烧瓶中,加入二甲基甲酰胺溶胀12h后,加入2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)16g、N-丁氧基甲基丙烯酰胺(NBMA)3g、丙烯酸双环戊烯基酯(DCPA)、K₂CO₃5g、四丁基溴化铵(TBAB)12g,搅拌下于一定温度的油浴中回流反应,反应结束后将反应产物转移至沙芯漏斗中,用5wt%的HCl清洗4遍后用蒸馏水洗至中性,最后用甲醇洗滤后抽干,真空干燥至恒重,得到大孔树脂吸附剂。

[0034] 实施例2

[0035] 一种高效地处理工业氨氮废水的工艺,包括如下步骤:

[0036] 第1步,将氨氮废水送入预过滤器中进行过滤,所述的氨氮废水的水质情况是组分中包括有:pH9,电导30mS/cm,COD_{Cr}300mg/L,Na⁺4330mg/L,NO₃⁻6500mg/L,NH₄⁺1285mg/L,去除悬浮物,再对得到的废水进行臭氧氧化处理,臭氧的加入量是500mg/L;

[0037] 第2步,将第1步得到的废水的pH调节为13,送入填有活性炭的吸附塔中进行吸附;

[0038] 第3步,将第2步得到的废水的pH调节为6,送入填有大孔吸附树脂的吸附塔中进行吸附;

[0039] 第4步,对第3步得到的废水送入反渗透膜中进行过滤,反渗透压力是3.5Mpa,反渗透温度是30℃,采用的是聚酰胺反渗透膜,得到处理后的滤液,反渗透的浓缩液送入第1步中的臭氧工序处理。

[0040] 大孔吸附树脂的制备方法如下:

[0041] 第1步,取10g氯乙酰化聚苯乙烯-二乙烯基苯微球载体(PS-acyl-Cl),加入60ml四氢呋喃溶胀12h,再加入40ml甲醇,然后按照重量比(PS-acyl-Cl):乙二胺(EDA):碳酸氢钠为1:8:0.7,依次加入乙二胺和碳酸氢钠,在于80℃下搅拌反应24h,反应结束后,将产物倒入砂芯漏斗中,用蒸馏水洗至中性,甲醇洗滤3遍真空干燥至恒重,得到交联EDA微球载体;

[0042] 第2步,称60g取交联EDA微球载体,置于三颈烧瓶中,加入二甲基甲酰胺溶胀12h后,加入2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)16g、N-丁氧基甲基丙烯酰胺(NBMA)3g、丙烯酸双环戊烯基酯(DCPA)、K₂CO₃5g、四丁基溴化铵(TBAB)12g,搅拌下于一定温度的油浴中回流反应,反应结束后将反应产物转移至沙芯漏斗中,用5wt%的HCl清洗4遍后用蒸馏水洗至中性,最后用甲醇洗滤后抽干,真空干燥至恒重,得到大孔树脂吸附剂。

[0043] 实施例3

[0044] 一种高效地处理工业氨氮废水的工艺,包括如下步骤:

[0045] 第1步,将氨氮废水送入预过滤器中进行过滤,所述的氨氮废水的水质情况是组分中包括有:pH9,电导30mS/cm,COD_{Cr}300mg/L,Na⁺4330mg/L,NO₃⁻6500mg/L,NH₄⁺1285mg/L,去除悬浮物,再对得到的废水进行臭氧氧化处理,臭氧的加入量是500mg/L;

[0046] 第2步,将第1步得到的废水的pH调节为12之间,送入填有活性炭的吸附塔中进行吸附;

[0047] 第3步,将第2步得到的废水的pH调节为5.5之间,送入填有大孔吸附树脂的吸附塔中进行吸附;

[0048] 第4步,对第3步得到的废水送入反渗透膜中进行过滤,反渗透压力是3.0Mpa,反渗透温度是27℃,采用的是聚酰胺反渗透膜,得到处理后的滤液,反渗透的浓缩液送入第1步中的臭氧工序处理。

[0049] 大孔吸附树脂的制备方法如下:

[0050] 第1步,取10g氯乙酰化聚苯乙烯-二乙烯基苯微球载体(PS-acyl-Cl),加入60ml四氢呋喃溶胀12h,再加入40ml甲醇,然后按照重量比(PS-acyl-Cl):乙二胺(EDA):碳酸氢钠为1:8:0.7,依次加入乙二胺和碳酸氢钠,在于80℃下搅拌反应24h,反应结束后,将产物倒入砂芯漏斗中,用蒸馏水洗至中性,甲醇洗滤3遍真空干燥至恒重,得到交联EDA微球载体;

[0051] 第2步,称60g取交联EDA微球载体,置于三颈烧瓶中,加入二甲基甲酰胺溶胀12h后,加入2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS) 16g、N-丁氧基甲基丙烯酰胺(NBMA) 3g、丙烯酸双环戊烯基酯(DCPA)、K₂CO₃5g、四丁基溴化铵(TBAB) 12g,搅拌下于一定温度的油浴中回流反应,反应结束后将反应产物转移至沙芯漏斗中,用5wt%的HCl清洗4遍后用蒸馏水洗至中性,最后用甲醇洗滤后抽干,真空干燥至恒重,得到大孔树脂吸附剂。

[0052] 对照例1

[0053] 与实施例3的区别在于:第一吸附剂和第二吸附剂的使用顺序相反。

[0054] 第1步,将氨氮废水送入预过滤器中进行过滤,所述的氨氮废水的水质情况是组分中包括有:pH9,电导30mS/cm,COD_{Cr}300mg/L,Na⁺4330mg/L,NO₃⁻6500mg/L,NH₄⁺1285mg/L,去除悬浮物,再对得到的废水进行臭氧氧化处理,臭氧的加入量是500mg/L;

[0055] 第2步,将第1步得到的废水的pH调节为5.5之间,送入填有大孔吸附树脂的吸附塔中进行吸附;

[0056] 第3步,将第2步得到的废水的pH调节为12之间,送入填有活性炭的吸附塔中进行吸附;

[0057] 第4步,对第3步得到的废水送入反渗透膜中进行过滤,反渗透压力是3.0Mpa,反渗透温度是27℃,采用的是聚酰胺反渗透膜,得到处理后的滤液,反渗透的浓缩液送入第1步中的臭氧工序处理。

[0058] 大孔吸附树脂的制备方法如下:

[0059] 第1步,取10g氯乙酰化聚苯乙烯-二乙烯基苯微球载体(PS-acyl-Cl),加入60ml四氢呋喃溶胀12h,再加入40ml甲醇,然后按照重量比(PS-acyl-Cl):乙二胺(EDA):碳酸氢钠为1:8:0.7,依次加入乙二胺和碳酸氢钠,在于80℃下搅拌反应24h,反应结束后,将产物倒入砂芯漏斗中,用蒸馏水洗至中性,甲醇洗滤3遍真空干燥至恒重,得到交联EDA微球载体;

[0060] 第2步,称60g取交联EDA微球载体,置于三颈烧瓶中,加入二甲基甲酰胺溶胀12h后,加入2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS) 16g、N-丁氧基甲基丙烯酰胺(NBMA) 3g、丙烯

酸双环戊烯基酯(DCPA)、 K_2CO_3 5g、四丁基溴化铵(TBAB)12g,搅拌下于一定温度的油浴中回流反应,反应结束后将反应产物转移至沙芯漏斗中,用5wt%的HCl清洗4遍后用蒸馏水滤洗至中性,最后用甲醇洗滤后抽干,真空干燥至恒重,得到大孔树脂吸附剂。

[0061] 对照例2

[0062] 与实施例3的区别在于:大孔吸附树脂的制备方法中未加入N-丁氧基甲基丙烯酰胺(NBMA)单体。

[0063] 第1步,将氨氮废水送入预过滤器中进行过滤,所述的氨氮废水的水质情况是组分中包括有:pH9,电导30mS/cm,COD_{Cr}300mg/L, Na^+ 4330mg/L, NO_3^- 6500mg/L, NH_4^+ 1285mg/L,去除悬浮物,再对得到的废水进行臭氧氧化处理,臭氧的加入量是500mg/L;

[0064] 第2步,将第1步得到的废水的pH调节为12之间,送入填有活性炭的吸附塔中进行吸附;

[0065] 第3步,将第2步得到的废水的pH调节为5.5之间,送入填有大孔吸附树脂的吸附塔中进行吸附;

[0066] 第4步,对第3步得到的废水送入反渗透膜中进行过滤,反渗透压力是3.0Mpa,反渗透温度是27℃,采用的是聚酰胺反渗透膜,得到处理后的滤液,反渗透的浓缩液送入第1步中的臭氧工序处理。

[0067] 大孔吸附树脂的制备方法如下:

[0068] 第1步,取10g氯乙酰化聚苯乙烯-二乙烯基苯微球载体(PS-acyl-Cl),加入60ml四氢呋喃溶胀12h,再加入40ml甲醇,然后按照重量比(PS-acyl-Cl):乙二胺(EDA):碳酸氢钠为1:8:0.7,依次加入乙二胺和碳酸氢钠,在于80℃下搅拌反应24h,反应结束后,将产物倒入砂芯漏斗中,用蒸馏水洗至中性,甲醇洗滤3遍真空干燥至恒重,得到交联EDA微球载体;

[0069] 第2步,称60g取交联EDA微球载体,置于三颈烧瓶中,加入二甲基甲酰胺溶胀12h后,加入2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)16g、丙烯酸双环戊烯基酯(DCPA)、 K_2CO_3 5g、四丁基溴化铵(TBAB)12g,搅拌下于一定温度的油浴中回流反应,反应结束后将反应产物转移至沙芯漏斗中,用5wt%的HCl清洗4遍后用蒸馏水滤洗至中性,最后用甲醇洗滤后抽干,真空干燥至恒重,得到大孔树脂吸附剂。

[0070] 以下通过反渗透膜的 NH_4^+ 截留率、出水电导率、出水COD、反渗透膜通量运行10小时内的平均通量来对工艺进行表征。

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对照例 1	对照例 2
NH_4^+ 截留率 %	99.1%	99.2%	99.5%	98.4%	98.1%
出水电导率 μ S/cm	24	21	18	42	64
出水 COD ppm	8	9	6	14	16
平均通量 L/m^2h	4.2	4.1	4.3	3.8	3.8

[0071] 从上表可以看出,本发明提供的方法能够将较高的氨氮废水经过处理后得到水质较好的产水,具有工艺简单、处理效果好的优点;对照例1中由于是先第二吸附剂进行吸附处理,导致了不能预先将一部分有机物去除,从而导致了有机物使第一吸附剂的吸附性能下降,导致第一吸附剂不能发挥较好的作用,使反渗透的通量下降;对照例2相对于实施

例3来说,由于未对大孔吸附树脂采用N-丁氧基甲基丙烯酰胺修饰,导致其对氮氮的吸附效果下降。