



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105694063 A

(43) 申请公布日 2016.06.22

(21) 申请号 201410689333.X

(22) 申请日 2014.11.26

(71) 申请人 福州其然环保科技有限公司

地址 350009 福建省福州市台江区下杭路
179号办公楼二层203室

(72) 发明人 许玉东 方艺民 林智华 黄思恩
林燕评

(51) Int. Cl.

C08H 99/00(2010.01)

C07G 99/00(2009.01)

C05G 1/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

高浓度二价离子渗滤液 MBR+NF 浓液中腐植酸提取方法

(57) 摘要

本发明公开了一种腐植酸的提取方法,即城市生活垃圾卫生填埋场及垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸的两级超滤提取方法,该提取方法先进、实用、经济,流程及设备简单,占地少,无二次污染,运行简便、可靠,适合于高含盐量的特别是二价盐离子浓度高的渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸的提取。

1. 腐植酸的提取方法,其特征在于:所述的腐植酸是在城市生活垃圾卫生填埋场及垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 膜截留液中;所述的提取方法是一级超滤和二级超滤。

2. 根据权利要求1所述的腐植酸提取方法,其特征在于:所述的方法包括如下步骤:1)将渗滤液 MBR+NF 膜截留液泵入一级超滤系统,膜分离后得到一级超滤浓缩液和一级超滤透过液;一级超滤透过液再泵入纳滤系统,膜分离后得到纳滤浓缩液和纳滤透过液;2)将步骤1)的一级超滤浓缩液泵入二级超滤系统,膜分离后得到二级超滤浓缩液和二级超滤透过液;二级超滤浓缩液经增补氮、磷、钾这些元素即得含腐植酸水溶性肥料。

3. 根据权利要求1所述的腐植酸提取方法,其特征在于:渗滤液 MBR+NF 膜截留液中的二价盐含量高, $\text{Ca}^{2+}>300\text{mg/L}$, $\text{Mg}^{2+}>200\text{mg/L}$, $\text{SO}_4^{2-}>600\text{mg/L}$ 。

4. 根据权利要求2所述的腐植酸提取方法,其特征在于:步骤1)所述的一级超滤系统的操作压力为 $0.5\sim 1.8\text{MPa}$,浓缩倍数为 $5\sim 12$ 倍;所述的一级超滤浓缩液中腐植酸浓度达到 7000mg/L 以上;所述一级超滤系统所用膜是一种抗污染高透盐率超滤膜,截留相对分子量为 $1000\sim 2500$ 。

5. 根据权利要求2所述的腐植酸提取方法,其特征在于:步骤2)所述的二级超滤系统的操作压力 $0.5\sim 1.8\text{MPa}$,浓缩倍数为 $5\sim 15$ 倍;所述的二级超滤浓缩液中腐植酸浓度达到 30g/L 以上;所述二级超滤系统所用膜是一种抗污染高透盐率超滤膜,截留相对分子量为 $1000\sim 2500$ 。

6. 根据权利要求2所述的腐植酸提取方法,其特征在于:将步骤2)所述的二级超滤系统的透过液回流至步骤1)所述的一级超滤系统重新分离浓缩。

7. 根据权利要求2所述的腐植酸提取方法,其特征在于:步骤1)所述的纳滤系统的操作压力为 $0.4\sim 2\text{Mpa}$,浓缩倍数为 $2\sim 5$ 倍;所述的纳滤膜是一种高透盐率纳滤膜,截留分子量为 $200\sim 500$ 。

8. 根据权利要求2所述的腐植酸提取方法,其特征在于:将步骤1)所述的纳滤浓缩液经 Fenton 氧化沉淀后的上清液与所述的纳滤透过液混合后再以相应比例与渗滤液 MBR+NF 出水混合后达标排放,污泥机械脱水后回填埋场处置。

高浓度二价离子渗滤液 MBR+NF 浓液中腐植酸提取方法

技术领域

[0001] 本发明属于垃圾处理技术领域,特别涉及从城市生活垃圾卫生填埋场及垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 膜截留液中分离腐植酸并浓缩为含腐植酸水溶肥料的提取方法。

背景技术

[0002] 渗滤液是一种污染强度大,且极难于处理的高浓度有机废水,是垃圾卫生填埋场及垃圾焚烧发电厂主要二次污染之一。目前渗滤液处理主流工艺主要为 MBR+NF+RO,其中 RO 是作为处理达标保障和进一步去除 NF 出水中盐类达到回用水水质要求的工序使用,渗滤液达标处理的主体工艺是 MBR+NF,该组合工艺在使处理出水达到《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889-2008)中排放标准限值的同时,不可避免地产生占原液体积 1/4-1/6 的 MBR+NF 膜截留液,目前处理这种截留液的方法有回灌填埋场、高级氧化、回喷焚烧炉和与飞灰固化等,但这些方法都存在成本昂贵或影响处理系统稳定性等缺陷或不足,实际上难于长期稳定运行。基于 MBR+NF 膜截留液中主要污染物为 COD,且该 COD 中腐植酸占 60-70% 以上,因此可考虑以资源化回收利用来达到无害化处理的目的,以取得更好的环境效益和经济效益。发明专利《城市生活垃圾填埋场渗滤液再利用方法》及《腐植酸的提取方法》公开了城市生活垃圾填埋场渗滤液原液及渗滤液 MBR+NF 膜截留液资源化方法,前者虽然可以获得有机质(腐植酸)含固率较高的有机液体肥料,但存在浸没燃烧蒸发单元有机质(腐植酸)与无机盐分离效果差、能源消耗大、运行成本高、维护管理较复杂等缺点;后者相对于前者虽然腐植酸与无机盐分离效果提升,且能耗大大下降,但用于二价盐含量较高的垃圾卫生填埋场与垃圾焚烧厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸分离回收,在高倍数分离浓缩时,容易出现钙镁与硫酸根达到过饱和沉淀析出,导致其膜系统出现严重的膜污染,影响系统的运行稳定性,甚至毁坏膜系统。因而有必要进一步研发技术更先进、经济更合理、运行维护更简便、可靠的适用于二价盐含量较高的渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸的提取方法。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种腐植酸的提取方法,即城市生活垃圾卫生填埋场与垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸的两级超滤提取方法,该提取方法先进、实用、经济,流程及设备简单,占地少,无二次污染,运行简便、可靠。

[0004] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

1) 将渗滤液 MBR+NF 膜截留液泵入一级超滤系统,操作压力为 0.5~1.8MPa,浓缩倍数为 5~12 倍;所述的一级超滤浓缩液中腐植酸浓度达到 7000mg/L 以上,膜分离后得到一级超滤浓缩液和一级超滤透过液;一级超滤系统所用膜是一种抗污染高透盐率超滤膜,截留相对分子量为 1000~2500。由于一级超滤透过液 COD 超过排放标准限值,需进行处理,可

将其泵入纳滤系统,操作压力为 0.4~2Mpa,浓缩倍数为 2~5 倍,纳滤膜截留相对分子量为 200~500,形成的纳滤膜截留液经 Fenton 氧化后上清液与形成的纳滤透过液混合后再以相应比例与渗滤液 MBR+NF 出水混合后达标排放,Fenton 氧化后产生的化学污泥机械脱水后回填埋场处置。

[0005] 2)将步骤 1)的一级超滤浓缩液泵入二级超滤系统,操作压力 0.5~1.8MPa,浓缩倍数为 5~15 倍;所述的超滤浓缩液中腐植酸浓度达到 30g/L 以上;膜分离后得到二级超滤浓缩液和二级超滤透过液;二级超滤浓缩液经增补氮、磷、钾这些元素即得含腐植酸水溶性肥料。二级超滤系统所用膜是一种抗污染高透盐率超滤膜,截留相对分子量为 1000~2500。将二级超滤透过液回流至步骤 1)所述的一级超滤系统重新分离浓缩。

[0006] 本发明的显著优点在于:

(1)采取两级超滤工艺提取城市生活垃圾卫生填埋场与垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸,回收的腐植酸浓度可满足农业行业标准《含腐植酸水溶肥料》(NY1106-2010)中腐植酸的指标要求,经适当增补氮、磷、钾等简单加工即可得到含腐植酸水溶肥料。一级超滤透过液经纳滤浓缩后采用 Fenton 氧化处理,沉淀后上清液与形成的纳滤透过液混合后再以相应比例与渗滤液 MBR+NF 出水混合后达标排放,使 MBR+NF 膜截留液中大部分二价盐离子有一个合理的排放出口,不在整个系统中累积,保证了系统长期运行稳定,并有效降低了运行费用。

[0007] (2)MBR+NF 膜截留液的无害化处理或资源利用方法中技术先进、经济合理的成熟实用方法很少,尤其缺乏适用于二价盐含量较高的渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸的提取方法,利用本提取方法可对已建成的城市生活垃圾卫生填埋场与垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸进行分离回收,这样既解决膜截留液的污染控制问题,又实现变废为宝,达到环境效益、社会效益和经济效益的统一。

[0008] (3)该提取方法先进、实用、经济,流程及设备简单,占地少,无二次污染,运行简便、可靠,适合于高含盐量的特别是二价盐离子浓度高的渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸的提取。

附图说明

[0009] 附图是本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0010] 下面结合附图对本发明城市生活垃圾卫生填埋场与垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸的两级超滤提取方法进一步描述。

[0011] 首先阐述一下本发明的总体思路。城市生活垃圾卫生填埋场与垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 膜截留液中由于有机物及无机盐的含量均比较高,有机物主要是难于生物降解的腐植酸,无机盐则含有大量的二价盐离子,导致其难于无害化处理或处理成本偏高,而发明专利《腐植酸的提取方法》中纳滤单元因对二价盐离子几乎全部截留使得其对这种水质特性的 MBR+NF 膜截留液分离浓缩倍数低,适应性差,且二价盐离子的迅速富集可能导致整个系统分离浓缩过程中二价盐离子过饱和而析出无机

盐沉淀,引起膜堵塞,甚至毁坏膜系统。因此,本发明采用两级超滤膜分离工艺对城市生活垃圾卫生填埋场与垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 中腐植酸进行提取制成含腐植酸水溶肥料,从而解决其污染控制问题。此外,发明专利《城市生活垃圾卫生填埋场渗滤液再利用方法》采用两级超滤和蒸发组合工艺来分离渗滤液原液中腐植酸制成有机液体肥料,而本发明采用单纯的膜分离工艺,且原料来源、流程及工艺参数均不一样。本发明的原料 MBR+NF 膜截留液水质比较复杂,来源于城市生活垃圾卫生填埋场与垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液,而发明专利《城市生活垃圾卫生填埋场渗滤液的再利用方法》及《腐植酸的提取方法》的原料都是来自于单纯的城市生活垃圾卫生填埋场,其无机盐的含量,特别是二价盐离子的浓度,一般相对于本发明的原料低。具体表现为:(1)采用两级超滤分离浓缩城市生活垃圾卫生填埋场与垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸制成含腐植酸水溶肥料的方法;(2)为了提高无机盐的透过率,特别是二价离子的透过,一级超滤膜所用的截留相对分子量为 1000~2500,浓缩倍数为 5~12 倍,使一级超滤浓缩液中的腐植酸浓度达到 7000mg/L 以上。该级超滤无机盐的透过率在 85%~90% 之间,有机物的透过率在 5%~10%,有机物与无机盐得到很好的分离;(3)由于一级超滤透过液中有有机物的含量较低,混合液 COD 一般在 250~400mg/L 之间,再分离回收效率低,且为使整个系统有个二价盐离子出口,所以对一级超滤透过液进行 Fenton 氧化处理后排放。为减少 Fenton 处理水量,有效降低 Fenton 氧化成本,先采用截留相对分子量为 200~500 的纳滤膜对一级超滤透过液进行 2~5 倍浓缩。形成的纳滤浓缩液经 Fenton 氧化处理后与形成的纳滤透过液混合后,再以相应比例与渗滤液 MBR+NF 出水混合后达标排放,化学污泥机械脱水后回填埋场处置。(4)为了进一步提高一级超滤浓缩液中腐植酸的浓度,采用二级超滤继续对其进行浓缩 5~15 倍,膜的截留相对分子量为 1000~2500,腐植酸的含量达到 30g/L 以上。该级超滤无机盐的透过率为 80%~85%,有机物透过率在 5% 以下,有机物和无机盐分离效果依然很好。(5)为了提高系统对腐植酸的回收率,将 COD 浓度达到 1000mg/L 以上的二级超滤透过液回至一级超滤系统重新进行分离浓缩。(6)二级超滤浓缩液其腐植酸含量大于 30g/L,满足农业行业标准《含腐植酸水溶肥料》(NY1106-2010)中腐植酸的指标要求。通过简单的添加氮、磷、钾等大量元素即可获得含腐植酸水溶肥料。

[0012] 如附图所示,城市生活垃圾卫生填埋场与垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 膜截留液经一级超滤系统后分成两部分:一部分为膜截留液,其有机质主要为腐植酸,浓度比进料有明显的提高,可达 7000mg/L 以上,有机物 90%~95% 截留,而无机盐(以电导率表示)85%~90% 透过超滤膜,即大部分无机盐离子在一级超滤系统中可以良好通过,无机物与有机物能够很好的分离,获得的膜截留液水量占进水的 8%~20%;另一部分为膜透过液,水量占进水的 80%~92%,混合液 COD 浓度一般小于 400mg/L,且为分子量较小的有机物,经过纳滤系统浓缩 2~5 倍后采用 Fenton 氧化处理,沉淀后上清液与形成的纳滤透过液混合后,再以相应比例与渗滤液 MBR+NF 出水混合后达标排放,使二价盐离子有个排放口,从而避免二价盐离子在整个系统中累积影响膜系统运行,保证整个系统的长期稳定运行。一级超滤浓缩液中腐植酸含量还达不到《含腐植酸水溶肥料》(NY1106-2010)中腐植酸的指标要求,因此,采用二级超滤系统对一级超滤浓缩液进一步分离浓缩,经二级超滤系统分离浓缩后也分成两部分:一是膜截留液,占进料液量的 6%~20%,其中腐植酸的

含量可达 30g/L 以上,已符合《含腐植酸水溶肥料》(NY1106-2010)中腐植酸的指标要求,该级有机物的截留率在 95% 以上,而无机盐的透过率为 80%~85%,即二级超滤系统对一级超滤浓缩液中有有机物和无机盐具有很好的分离效果;另一部分为二级超滤透过液,占进料液的 80%~94%,其 COD 浓度达到 1000mg/L 以上,主要成分为腐植酸,回流至一级超滤系统重新分离浓缩,提高整体系统的腐植酸回收率。

[0013] 实施例 1

本发明所述的城市生活垃圾卫生填埋场与垃圾焚烧发电厂混合渗滤液或单独垃圾焚烧发电厂渗滤液 MBR+NF 膜截留液中腐植酸提取方法技术参数:

1、渗滤液 MBR+NF 膜截留液的水质条件

pH	6.0~7.5
COD	1000~4500mg/L
电导率	10~25ms/cm
Ca ²⁺	300~1500mg/L
Mg ²⁺	200~1000mg/L
SO ₄ ²⁻	600~3000mg/L

2、一级超滤系统

工作压力	0.5~1.8Mpa
浓缩倍数	5~12 倍
截留分子量	1000~2500Da
COD	7000~13000mg/L

3、二级超滤系统

工作压力	0.5~1.8MPa
浓缩倍数	5~15 倍
截留分子量	1000~2500Da
腐植酸	≥ 30g/L

4、纳滤系统

工作压力	0.4~2Mpa
浓缩倍数	2~5 倍
截留分子量	200~500Da

5、Fenton 处理系统

FeSO ₄ ·7H ₂ O 投加量	0.03~0.1mol/L
n(H ₂ O ₂)/n(Fe ²⁺) 投加比	3~5
初始 pH 值	3-7.5
反应时间	120min

实施例 2

该卫生填埋场一期工程于 1995 年开始运行,二期工程于 2012 建成使用,垃圾焚烧发电厂一期工程于 2008 年开始运行,卫生填埋场和垃圾焚烧发电厂日产生渗滤液分别为 1200 吨和 300 吨,总渗滤液水量为 1500 吨/日。卫生填埋场和垃圾焚烧发电厂产生的渗滤液在调节池混合,经均质均量后水质如下:pH 为 7~8.5, COD 为 6000~12000mg/L, BOD 为

2000~6000mg/L,电导率为 10~18ms/cm,颜色呈灰黑色。该渗滤液主体处理系统为 MBR+NF 工艺,出水稳定达到排放标准。该渗滤液 MBR+NF 膜截留液的水质为:pH 为 6.5~7.2, COD 为 1000~3000mg/L,腐植酸浓度(以 COD 计)约为 600~2100mg/L,电导率为 12~20ms/cm。膜截留液可直接由泵提升进入一级超滤系统,一级超滤膜的截留相对分子量为 1000Da,操作压差为 0.8Mpa,浓缩倍数为 10 倍,膜分离后一级超滤浓缩液 COD 为 7000~13000mg/L,电导率为 14~22ms/cm,腐植酸浓度约为 4500~10000mg/L,颜色呈黑红褐色;一级超滤透过液 COD 为 250~500mg/L,电导率为 11~16ms/cm,颜色为浅黄色,进入纳滤系统分离浓缩。纳滤截留相对分子量为 300,操作压差为 0.8Mpa,浓缩倍数为 3 倍,膜分离浓缩后截留液 COD 为 800~1500mg/L,电导率为 14~18ms/cm,颜色呈黄色;纳滤透过液 COD 为 20~40mg/L,颜色呈无色。上述纳滤截留液进入 Fenton 系统, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 0.08 mol/L, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})=4$ 、初始 pH 为 4,反应时间 120 min,反应完成后 pH 回调到 7~8.5,经氧化沉淀后,出水 COD 为 200~500mg/L,颜色呈无色或浅黄色,与纳滤透过液混合后,再按相应比例与渗滤液 MBR+NF 出水混合后达标排放;而沉淀污泥经机械脱水后回填埋场处置。经本发明所述的一级超滤系统分离浓缩后得到的一级超滤浓缩液由泵提升进入二级超滤系统,超滤膜的截留相对分子量为 1000~2500,操作压差为 0.8Mpa,浓缩倍数为 6 倍,膜分离后二级超滤浓缩液 COD 达到 50000~70000mg/L,电导率为 21~30ms/cm,腐植酸浓度约为 30000~45000mg/L,颜色呈黑色,表明二级超滤浓缩液中腐植酸含量已满足含腐植酸水溶肥料产品对腐植酸的指标要求,经添加 N、P、K 等大量元素即可获得含腐植酸水溶肥料。二级超滤透过液透明,呈黄色,回流入一级超滤系统重新分离浓缩。

[0014] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

