



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107298513 A

(43)申请公布日 2017. 10. 27

(21)申请号 201710666658.X

(22)申请日 2017.08.07

(71)申请人 南京林业大学

地址 210037 江苏省南京市龙蟠路159号

(72)发明人 梅翔 方陈宏 郭中伟 刘娟
李鹏鹏 肖艳艳 毕书祺 陈颖
李军辉 吴瞳 黄通 赖璠
王翠婷 汪玲君 郑皓晨

(74)专利代理机构 南京申云知识产权代理事务
所(普通合伙) 32274

代理人 邱兴天

(51)Int. Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C05F 7/00(2006.01)

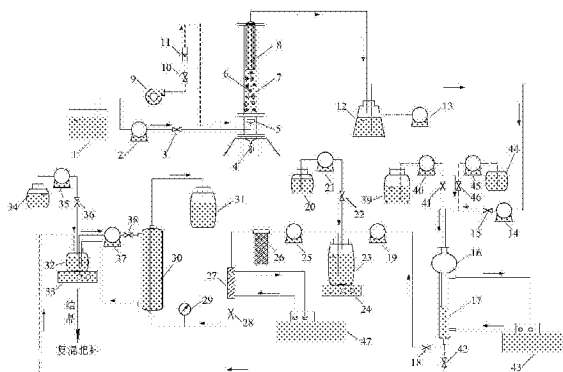
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种复混肥料的制备方法及其专用装置

(57)摘要

本发明公开了一种复混肥料的制备方法及其专用装置,该方法包括:以污泥厌氧消化液为原料,利用移动床膜生物反应器对污泥厌氧消化液进行预处理,获得移动床膜生物反应器出水;对该移动床膜生物反应器出水进行阴离子交换树脂吸附处理,获得树脂反应器出水和富磷洗脱液;调节富磷洗脱液酸度后作为中空纤维膜系统的吸收液,对树脂反应器出水进行中空纤维膜系统处理,最终使得污泥厌氧消化液中的氮磷元素富集浓缩到中空纤维膜组件的吸收液中,通过结晶处理得到高含氮磷元素的复混肥料。本发明以污泥厌氧消化液为原料,采用双膜系统联用树脂技术,制备高品质复混肥料,制备过程中不产生废水废气,既处理了污泥厌氧消化液,又实现了废弃物资源化利用。



1. 一种复混肥料的制备方法,其特征在于:以污泥厌氧消化液为原料,利用移动床膜生物反应器对污泥厌氧消化液进行预处理,选择性去除污泥厌氧消化液中的有机物,同时使氮、磷元素以氨氮和正磷酸盐的形式保留下来,获得移动床膜生物反应器出水;对该移动床膜生物反应器出水进行阴离子交换树脂吸附处理,获得阴离子交换树脂反应器出水和富磷洗脱液;调节富磷洗脱液酸度后作为中空纤维膜系统的吸收液,采用阴离子交换树脂反应器出水作为中空纤维膜系统的进料液进行处理,最终使得污泥厌氧消化液中的氮磷营养元素富集浓缩到中空纤维膜组件的吸收液中,通过结晶处理得到高含氮磷元素的复混肥料。

2. 根据权利要求1所述的复混肥料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 控制移动床膜生物反应器的HRT为12~18h、气水比为5~20,对污泥厌氧消化液进行预处理,收集经过亲水型聚偏氟乙烯PVDF膜组件抽滤去除悬浮物SS后的移动床膜生物反应器的出水;

2) 利用SQD-96阴离子交换树脂对步骤1)出水中的溶解性正磷酸盐SOP进行富集分离,得到SQD-96阴离子交换树脂反应器出水,采用氢氧化钠溶液为洗脱剂洗脱吸附了磷的SQD-96阴离子交换树脂得到富磷洗脱液;

3) 以步骤2)中的SQD-96阴离子交换树脂反应器出水作为中空纤维膜系统的进料液,对富磷洗脱液加盐酸酸化处理后作为中空纤维膜系统的吸收液,进行中空纤维膜系统的处理,获得中空纤维膜组件的吸收液;

4) 对步骤3)的中空纤维膜组件的吸收液进行蒸发、冷却结晶处理,得到高含氮磷元素的复混肥料。

3. 根据权利要求2所述的复混肥料的制备方法,其特征在于,步骤1)中,在移动床膜生物反应器上部设亲水型聚偏氟乙烯PVDF中空纤维膜组件,由微孔孔径为 $0.1\mu\text{m}$,膜丝内、外径分别为 1.2mm 与 2.2mm 的亲水型聚偏氟乙烯PVDF中空纤维膜构成。

4. 根据权利要求2所述的复混肥料的制备方法,其特征在于,步骤1)中,移动床膜生物反应器出水中COD浓度在 100mg/L 以下,氨氮与溶解性正磷酸盐SOP的去除率分别在25%与15%以下。

5. 根据权利要求2所述的复混肥料的制备方法,其特征在于,步骤2)中,SQD-96阴离子交换树脂反应器的上柱液流速为 $1\sim 4\text{BV/h}$,吸附温度为 $15\sim 35^\circ\text{C}$,上柱液pH为 $6.0\sim 7.3$ 。

6. 根据权利要求2所述的复混肥料的制备方法,其特征在于,步骤2)中,采用2%~4%的氢氧化钠溶液为洗脱剂洗脱吸附了磷的SQD-96阴离子交换树脂,得到富磷洗脱液,在富磷洗脱液中溶解性正磷酸盐SOP的含量不低于 5000mg/L 。

7. 根据权利要求2所述的复混肥料的制备方法,其特征在于,步骤3)中,在富磷洗脱液中加盐酸使酸化处理后的富磷洗脱液中盐酸浓度达到 1mol/L ,采用2%~4%的氢氧化钠溶液调节中空纤维膜系统的进料液pH为 $10.0\sim 12.0$,中空纤维膜系统的操作温度为 $25\sim 35^\circ\text{C}$,中空纤维膜组件的HRT为 $5\sim 20\text{min}$,加盐酸酸化处理后的中空纤维膜系统的吸收液在中空纤维膜组件的壳程中进行循环流动,最终得到含有高浓度氮磷的中空纤维膜组件的吸收液。

8. 根据权利要求2所述的复混肥料的制备方法,其特征在于,步骤3)中,中空纤维膜组件由微孔孔径为 $0.02\sim 2\mu\text{m}$,膜丝内、外径分别为 $320\mu\text{m}$ 与 $400\mu\text{m}$ 的疏水型聚丙烯PP中空纤维膜构成;SQD-96阴离子交换树脂反应器出水经过保安过滤器后作为中空纤维膜系统的进料液进入中空纤维膜组件的管程。

9. 根据权利要求2所述的复混肥料的制备方法,其特征在于,步骤3)中,在中空纤维膜组件的吸收液中,氨氮浓度不低于10000mg/L。

10. 权利要求1-9任一项所述的复混肥料的制备方法的专用装置,其特征在于:包括原料箱(1)、移动床膜生物反应器(7)、空气泵(9)、移动床膜生物反应器出水罐(12)、SQD-96阴离子交换树脂反应器(16)、氢氧化钠溶液罐(20)、树脂反应器出水罐(23)、保安过滤器(26)、蛇形换热管(27)、中空纤维膜组件(30)、中空纤维膜系统出水罐(31)、中空纤维膜系统的吸收液罐(32)、盐酸罐(34)、中空纤维膜系统的吸收液循环泵(37)、树脂洗脱剂罐(39)、树脂反应器用超级恒温水浴锅(43)、上柱液调节用盐酸罐(44)、中空纤维膜系统用超级恒温水浴锅(47);所述的原料箱(1)与移动床膜生物反应器(7)相连;所述的空气泵(9)与移动床膜生物反应器(7)相连;所述的移动床膜生物反应器(7)与移动床膜生物反应器出水罐(12)相连;所述的移动床膜生物反应器出水罐(12)与SQD-96阴离子交换树脂反应器(16)相连;所述的树脂反应器用超级恒温水浴锅(43)与SQD-96阴离子交换树脂反应器(16)相连;所述的上柱液用盐酸罐(44)与SQD-96阴离子交换树脂反应器(16)相连;所述的SQD-96阴离子交换树脂反应器(16)与树脂反应器出水罐(23)相连;所述的氢氧化钠溶液罐(20)与树脂反应器出水罐(23)相连;所述的树脂反应器出水罐(23)通过保安过滤器(26)、蛇形换热管(27)与中空纤维膜组件(30)相连;所述的中空纤维膜系统用超级恒温水浴锅(47)与蛇形换热管(27)相连;所述的中空纤维膜组件(30)与中空纤维膜系统出水罐(31)相连,中空纤维膜组件(30)与中空纤维膜系统的吸收液罐(32)相连;所述的盐酸罐(34)与中空纤维膜系统的吸收液罐(32)相连;所述的树脂洗脱剂罐(39)与SQD-96阴离子交换树脂反应器(16)相连,SQD-96阴离子交换树脂反应器(16)与中空纤维膜系统的吸收液罐(32)相连。

一种复混肥料的制备方法及其专用装置

技术领域

[0001] 本发明属于复混肥料制备技术领域,涉及城市污泥制备复混肥料的方法,具体涉及一种利用污泥厌氧消化液制备复混肥料的方法及其专用装置。

背景技术

[0002] 肥料是农业中作物增产的物质基础,在我国被喻为发展农业生产、保障国家粮食安全的战略物资。我国能够以占世界7%的耕地养活了世界21%的人口,与肥料特别是化学肥料的大量施用有着密切关系。我国自20世纪50年代起开始施用复混肥料,施用比例也在逐年增加。

[0003] 复混肥料能够根据某一地区的土壤需要而配置成富含多种养分、养分配比经济合理、针对性强的复混肥料。此外复混肥料具有物理性能好、适合于机械化施肥,简化施肥、节省农业劳动力,效用与功能多等一系列特点。

[0004] 复混肥料的生产方法主要包括掺混法、粉料混合造粒法、料浆造粒法、溶料造粒法、包膜法等。其中掺混法是指将两种或两种以上营养物质的机械混合肥料,产品外形有粉状和粒状两种,其养分配比是根据作物种类、目标产量、土壤和气候条件确定的,能满足不同作物的生长发育。例如专利CN 104973903 A利用秸秆、动物粪便、饼肥、氨基酸废液等按一定比例进行掺混得到有机复合肥料。而粉料混合造粒法是根据需要,选择几种肥料原料干粉进行计量和混合,以粘结剂为胶结物在造粒机内成粒,例如专利CN 104150970 A利用圆盘造粒法生产磷酸铵镁缓释肥,通过对磷酸铵镁物料的粉末化、造粒、烘干、筛分得到合格的磷酸铵镁缓释肥料。干粉混合料的造粒需加热,并用加水或加蒸汽的方法增加液相量,然后在滚动情况下在转鼓中团聚成一定粒径的复混肥颗粒。采用料浆造粒法生产复混肥料是指将硫酸、硝酸、磷酸或一些混合酸与氨反应的产物(有时也用酸与磷矿粉反应的产物)为氮磷料浆,然后在料浆中加入钾盐或直接把钾盐加至造粒机内,再把氮磷料浆喷入造粒机内,在高温下与钾盐反应制得氮磷钾三元复合肥料。溶料造粒法则是利用熔融的尿素或硝酸铵能与磷酸铵或氯化钾形成低共熔点化合物的特性,使其化合物形成有悬浮物但具有流动性的熔料,然后再经过造粒技术得到粒状复混肥料。例如在专利CN 1891678 A中将硝酸铵与磷酸铵加热混合,制成熔融料浆,再向其中加入钾盐与添加剂制成肥料料浆,然后再进行造粒得到富含氮磷钾的复合肥料。而包膜法是用物理方法在肥料的表面涂布包裹薄层物料的方法,其性质与功效均较原来的肥料有所改进和提高。

[0005] 综上所述,复混肥料工业化生产过程中主要存在以下问题:(1)目前复混肥料的生产方法均是采用各类矿产资源作为生产原料,而这些矿产资源往往又是不可再生的,尤其是磷矿资源在我国的储量低,品质不高;(2)传统复混肥料制备过程中能耗较高,原料利用率不够理想;(3)生产的复混肥料品质受制备过程的控制条件影响较大;(4)在复混肥料生产过程中会产生废水、废气,容易对环境造成污染。

发明内容

[0006] 发明目的:针对现有复混肥料生产过程中存在的一系列问题,本发明的目的是提供一种复混肥料的制备方法及其专用装置,以污泥厌氧消化液为原料,采用树脂与双膜系统联用技术,制备高含氮磷的高品质复混肥料,制备过程中不产生废水废气,既处理了污泥厌氧消化液,又实现了废弃物资源化利用。

[0007] 技术方案:为了达到上述发明目的,本发明采用的技术方案为:

以污泥厌氧消化液为原料,利用移动床膜生物反应器对污泥厌氧消化液进行预处理,选择性去除污泥厌氧消化液中的有机物,同时使氮、磷元素以氨氮和正磷酸盐的形式保留下来,获得移动床膜生物反应器出水;对该移动床膜生物反应器出水进行阴离子交换树脂吸附处理,获得阴离子交换树脂反应器出水和富磷洗脱液;调节富磷洗脱液酸度后作为中空纤维膜系统的吸收液,采用阴离子交换树脂反应器出水作为中空纤维膜系统的进料液进行处理,最终使得污泥厌氧消化液中的氮磷营养元素富集浓缩到中空纤维膜组件的吸收液中,通过结晶处理得到高含氮磷元素的复混肥料。

[0008] 所述的复混肥料的制备方法,包括以下步骤:

1)控制移动床膜生物反应器的HRT为12~18h、气水比为5~20,对污泥厌氧消化液进行预处理,收集经过亲水型聚偏氟乙烯PVDF膜组件抽滤去除悬浮物SS后的移动床膜生物反应器的出水;

2)利用SQD-96阴离子交换树脂对步骤1)出水中的溶解性正磷酸盐SOP进行富集分离,得到SQD-96阴离子交换树脂反应器出水,采用氢氧化钠溶液为洗脱剂洗脱吸附了磷的SQD-96阴离子交换树脂得到富磷洗脱液;

3)以步骤2)中的SQD-96阴离子交换树脂反应器出水作为中空纤维膜系统的进料液,对富磷洗脱液加盐酸酸化处理后作为中空纤维膜系统的吸收液,进行中空纤维膜系统的处理,获得中空纤维膜组件的吸收液;

4)对步骤3)的中空纤维膜组件的吸收液进行蒸发、冷却结晶处理,得到高含氮磷元素的复混肥料。

[0009] 步骤1)中,在移动床膜生物反应器上部设亲水型聚偏氟乙烯PVDF中空纤维膜组件,由微孔孔径为0.1 μ m,膜丝内、外径分别为1.2mm与2.2mm的亲水型聚偏氟乙烯PVDF中空纤维膜构成。

[0010] 步骤1)中,移动床膜生物反应器出水中COD浓度在100mg/L以下,氨氮与溶解性正磷酸盐SOP的去除率分别在25%与15%以下。

[0011] 步骤2)中,SQD-96阴离子交换树脂反应器的上柱液流速为1~4BV/h,吸附温度为15~35 $^{\circ}$ C,上柱液pH为6.0~7.3。

[0012] 步骤2)中,采用2%~4%的氢氧化钠溶液为洗脱剂洗脱吸附了磷的SQD-96阴离子交换树脂,得到富磷洗脱液,在富磷洗脱液中溶解性正磷酸盐SOP的含量不低于5000mg/L。

[0013] 步骤3)中,在富磷洗脱液中加盐酸使酸化处理后的富磷洗脱液中盐酸浓度达到1mol/L,采用2%~4%的氢氧化钠溶液调节中空纤维膜系统的进料液pH为10.0~12.0,中空纤维膜系统的操作温度为25~35 $^{\circ}$ C,中空纤维膜组件的HRT为5~20min,加盐酸酸化处理后的中空纤维膜系统的吸收液在中空纤维膜组件的壳程中进行循环流动,最终得到含有高浓度氮磷的中空纤维膜组件的吸收液。

[0014] 步骤3)中,中空纤维膜组件由微孔孔径为0.02~2 μ m,膜丝内、外径分别为320 μ m与

400 μ m的疏水型聚丙烯PP中空纤维膜构成。SQD-96阴离子交换树脂反应器出水经过保安过滤器后作为中空纤维膜系统的进料液进入中空纤维膜组件的管程。

[0015] 步骤3)中,在中空纤维膜组件的吸收液中,氨氮浓度不低于10000mg/L。

[0016] 所述的复混肥料的制备方法的专用装置,包括原料箱、移动床膜生物反应器、空气泵、移动床膜生物反应器出水罐、SQD-96阴离子交换树脂反应器、氢氧化钠溶液罐、树脂反应器出水罐、保安过滤器、蛇形换热管、中空纤维膜组件、中空纤维膜系统出水罐、中空纤维膜系统的吸收液罐、盐酸罐、中空纤维膜系统的吸收液循环泵、树脂洗脱剂罐、树脂反应器用超级恒温水浴锅、上柱液调节用盐酸罐、中空纤维膜系统用超级恒温水浴锅;所述的原料箱与移动床膜生物反应器相连;所述的空气泵与移动床膜生物反应器相连;所述的移动床膜生物反应器与移动床膜生物反应器出水罐相连;所述的移动床膜生物反应器出水罐与SQD-96阴离子交换树脂反应器相连;所述的树脂反应器用超级恒温水浴锅与SQD-96阴离子交换树脂反应器相连;所述的上柱液用盐酸罐与SQD-96阴离子交换树脂反应器相连;所述的SQD-96阴离子交换树脂反应器与树脂反应器出水罐相连;所述的氢氧化钠溶液罐与树脂反应器出水罐相连;所述的树脂反应器出水罐通过保安过滤器、蛇形换热管与中空纤维膜组件相连;所述的中空纤维膜系统用超级恒温水浴锅与蛇形换热管相连;所述的中空纤维膜组件与中空纤维膜系统出水罐相连,中空纤维膜组件与中空纤维膜系统的吸收液罐相连;所述的盐酸罐与中空纤维膜系统的吸收液罐相连;所述的树脂洗脱剂罐与SQD-96阴离子交换树脂反应器相连,SQD-96阴离子交换树脂反应器与中空纤维膜系统的吸收液罐相连。

[0017] 亲水型聚偏氟乙烯中空纤维膜,简称PVDF中空纤维膜,具有良好的抗污染性能,可以用于污水的过滤等处理过程。

[0018] 疏水型聚丙烯中空纤维膜,简称PP中空纤维膜,由于疏水的特性使其对水中的游离氨分子等挥发性物质具有选择透过性,而溶于水中的物质则不能透过膜壁。

[0019] SQD-96阴离子交换树脂属于弱碱性大孔苯乙烯系多胺类离子交换树脂,对溶解性正磷酸盐SOP不仅具有离子交换作用,还具有氢键作用,使树脂对溶解性正磷酸盐SOP具有较强的亲和性,从而增加了树脂对磷的交换容量。

[0020] 城市污水处理厂剩余活性污泥经厌氧消化得到污泥厌氧消化液,富含氮磷营养元素,同时含有部分有机物和少量钾钠等离子。其中COD浓度为122.71~461.54mg/L,总磷浓度为137.66~209.41mg/L,溶解性正磷酸盐SOP浓度为118.36~253.26mg/L,总氮浓度为295.53~670.31mg/L,氨氮浓度为277.51~651.89mg/L,钾离子浓度为21.74~31.75mg/L,钠离子浓度为31.95~32.19mg/L。污泥厌氧消化液经离心处理后作为移动床膜生物反应器的进液。

[0021] SQD-96阴离子交换树脂对移动床膜生物反应器出水中的溶解性正磷酸盐SOP进行富集分离,主要利用了阴离子交换树脂对磷酸根的离子交换作用,主要反应可用下式表示:



式中,a、b分别为离子A、B的电荷数。A型的阴离子交换树脂可在溶液中解离出阴离子A⁻,这些阴离子A⁻从树脂上扩散到溶液体系当中。与此同时,溶液中同类型的B⁻离子也能够迁移到树脂的空间网状结构中。当阴离子B⁻在溶液中和树脂上存在浓度差很大时(溶液中占大量,树脂上很少量),就会以浓度差作为推动力使得阴离子B⁻在树脂与溶液之间发生交换反应。采用氢氧化钠溶液为洗脱剂洗脱吸附了磷的树脂得到富磷洗脱液。

[0022] SQD-96阴离子交换树脂对污泥厌氧消化液中溶解性正磷酸盐SOP进行富集分离后的出水,进入中空纤维膜系统进行氨氮富集分离,而树脂洗脱液加酸酸化后作为中空纤维膜系统的吸收液。由于疏水型聚丙烯PP中空纤维膜将SQD-96阴离子交换树脂反应器出水与中空纤维膜系统的吸收液分隔开来,SQD-96阴离子交换树脂反应器出水中游离的氨氮分子会在膜两侧浓度差作为推动力的作用下透过膜界面的疏水层进入膜壁上的微孔转化为气相氨分子,再迁移到中空纤维膜系统的吸收液一侧的气相中,接着与中空纤维膜系统的吸收液中氢离子反应从而形成铵根离子。只要中空纤维膜系统的吸收液有足够酸度,膜两侧就会一直维持这种浓度差,使得氨氮的分离过程一直进行,从而使得氨氮在中空纤维膜系统的吸收液中得到富集,主要过程可用下式表示:

得到的铵盐种类则是由吸收液中酸的种类所决定,本发明中是利用盐酸对富磷的树脂洗脱液进行酸化。

[0023] 富集浓缩了高浓度氮磷的中空纤维膜组件的吸收液同时含有钠离子与氯离子,由于氯化钠的溶解度随温度变化幅度小,而磷酸盐与铵盐的溶解度随温度变化幅度大,因此利用溶解度的差异先采用蒸发结晶将氯化钠分离出来,然后采用冷却结晶制备出高含氮磷的复混肥料。

[0024] 有益效果:与现有的复混肥料生产技术相比较,本发明具有以下显著优点:

(1) 采用移动床膜生物反应器对污泥厌氧消化液进行预处理,将富磷的树脂洗脱液加盐酸酸化作为中空纤维膜系统氨氮膜分离的吸收液使用,有机地将树脂与移动床膜生物反应器以及中空纤维膜系统结合起来,实现氮磷同步浓缩,且复混肥料生产过程中不会对环境产生污染。

[0025] (2) 采用移动床膜生物反应器系统对污泥厌氧消化液进行预处理,选择性去除有机物的同时保留氮磷,且减少污泥厌氧消化液中的悬浮物对后续生产过程的不利影响。

[0026] (3) 在制备复混肥料的同时,处理了污泥厌氧消化液,最终出水达到污水排放标准。

[0027] (4) 污泥厌氧消化液中富含氮磷,有效地回收了其中的营养元素,实现废弃物的资源化利用。

附图说明

[0028] 图1是复合肥料制备方法的专用装置的示意图。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和具体实施例对本发明做进一步的说明。

[0030] 如图1所示,为本发明的制备复混肥料的方法的专用装置,包括原料箱1、进液泵2、进液控制阀3、排泥阀4、曝气头5、悬浮填料6、移动床膜生物反应器7、亲水型聚偏氟乙烯PVDF中空纤维膜组件8、空气泵9、气体控制阀10、转子流量计11、移动床膜生物反应器出水罐12、真空泵13、上柱液泵14、上柱液控制阀15、SQD-96阴离子交换树脂反应器16、SQD-96阴离子交换树脂17、树脂反应器出水阀18、树脂反应器出水泵19、氢氧化钠溶液罐20、氢氧化钠溶液投加泵21、氢氧化钠溶液控制阀22、树脂反应器出水罐23、SQD-96阴离子交换树脂反应器出水用磁力搅拌器24、中空纤维膜系统的进液泵25、保安过滤器26、蛇形换热管27、中

空纤维膜系统进液控制阀28、压力表29、中空纤维膜组件30、中空纤维膜系统出水罐31、中空纤维膜系统的吸收液罐32、吸收液用磁力搅拌器33、盐酸罐34、盐酸投加泵35、盐酸控制阀36、中空纤维膜系统的吸收液循环泵37、中空纤维膜系统的吸收液循环控制阀38、树脂洗脱剂罐39、树脂洗脱剂投加泵40、树脂洗脱剂控制阀41、树脂洗脱液控制阀42、树脂反应器用超级恒温水浴锅43、上柱液调节用盐酸罐44、上柱液调节用盐酸投加泵45、上柱液调节用盐酸控制阀46、中空纤维膜系统用超级恒温水浴锅47。该装置通过进液泵2将污泥厌氧消化液泵入移动床膜生物反应器7中,通过亲水型聚偏氟乙烯PVDF中空纤维膜组件8定期抽吸得到出水,空气泵9供给的空气经转子流量计11计量后进入移动床膜生物反应器7进行曝气,促进悬浮填料6上微生物的生长。移动床膜生物反应器7出水在用盐酸调节pH后作为上柱液进入SQD-96阴离子交换树脂反应器16并通过树脂反应器用超级恒温水浴锅43控制反应温度,树脂反应器出水泵19控制出水流量。流入树脂反应器出水罐23的树脂反应器出水采用氢氧化钠溶液调节pH后经由保安过滤器26和蛇形换热管27进入中空纤维膜组件30的管程,利用中空纤维膜系统用超级恒温水浴锅47控制中空纤维膜系统的操作温度,中空纤维膜系统的吸收液罐32中的吸收液在加盐酸调节酸度后进入中空纤维膜组件30的壳程。中空纤维膜组件30分离进水中的氨氮,出水进入中空纤维膜系统出水罐31。以氢氧化钠溶液为洗脱剂洗脱SQD-96阴离子交换树脂反应器16中吸附了磷的SQD-96阴离子交换树脂,富磷的洗脱液进入中空纤维膜系统的吸收液罐32。富集浓缩了高浓度氮磷的中空纤维膜组件的吸收液在结晶后获得高含氮磷的复混肥料。

[0031] 以下实施例所使用的SQD-96阴离子交换树脂是江苏苏青水处理工程集团有限公司生产的苯乙烯系多乙烯多胺类弱碱性阴离子交换树脂产品。

[0032] 分别采用纳氏试剂分光光度法、钼锑抗分光光度法、重铬酸钾法和离子色谱法测定以下各实施例中氨氮浓度、溶解性正磷酸盐SOP浓度、COD浓度和 Na^+ 与 K^+ 等离子浓度。

[0033] 以下各实施例中,氨氮去除率、溶解性正磷酸盐SOP去除率、溶解性正磷酸盐SOP分离率和氨氮分离率计算过程说明如下:

对移动床膜生物反应器,污泥厌氧消化液中氨氮和溶解性正磷酸盐SOP的浓度分别为 C_1 mg/L和 C_2 mg/L;移动床膜生物反应器出水中氨氮和溶解性正磷酸盐SOP的浓度分别为 C_3 mg/L和 C_4 mg/L;SQD-96阴离子交换树脂反应器出水中溶解性正磷酸盐SOP的浓度为 C_5 mg/L,中空纤维膜系统出水中氨氮的浓度为 C_6 mg/L。

[0034] 移动床膜生物反应器氨氮的去除率= $[(C_1 - C_3) \div C_1] \times 100\%$;

移动床膜生物反应器溶解性正磷酸盐SOP的去除率= $[(C_2 - C_4) \div C_2] \times 100\%$;

SQD-96阴离子树脂反应器溶解性正磷酸盐SOP的分离率= $[(C_4 - C_5) \div C_4] \times 100\%$;

中空纤维膜系统的氨氮分离率= $[(C_3 - C_6) \div C_3] \times 100\%$ 。

[0035] 实施例1

城市污泥经厌氧消化后,获得污泥厌氧消化液,经离心后测得COD浓度为122.71~461.54mg/L,总磷浓度为137.66~209.41mg/L,溶解性正磷酸盐SOP浓度为118.36~253.26mg/L,总氮浓度为295.53~670.31mg/L,氨氮浓度为277.51~651.89mg/L,钾离子浓度为21.74~31.75mg/L,钠离子浓度为31.95~32.19mg/L。

[0036] 首先是移动床膜生物反应器的启动阶段,将接种污泥与污泥厌氧消化液按体积比1:1置入反应器中。以曝气量为2L/h连续曝气24h后从反应器底部放出0.25L泥水混合液,再

加入0.25L污泥厌氧消化液,再次连续曝气24h后便开始以污泥厌氧消化液连续进液运行。

[0037] 移动床膜生物反应器启动阶段完成后,以污泥厌氧消化液作为进液连续运行,进液中COD浓度为149.65~391.74mg/L、氨氮浓度为277.51~388.85mg/L、溶解性正磷酸盐SOP浓度为144.67~242.51mg/L。移动床膜生物反应器在HRT为18h、气水比为20的条件下运行,出水进入移动床膜生物反应器出水罐,测得出水中COD平均浓度为62.38mg/L,氨氮平均浓度为185.13mg/L,SOP平均浓度为138.30mg/L。移动床膜生物反应器氨氮和溶解性正磷酸盐SOP的去除率分别为33.68%和8.79%。

[0038] 实施例2

以污泥厌氧消化液作为移动床膜生物反应器进液连续运行,进液中COD浓度为310.98~367.59mg/L、氨氮浓度为285.63~372.75mg/L、溶解性正磷酸盐SOP浓度为141.72~183.67mg/L。调节移动床膜生物反应器的HRT为18h、气水比为10,出水进入移动床膜生物反应器出水罐,测得出水中COD平均浓度为72.12mg/L,氨氮平均浓度为192.17mg/L,溶解性正磷酸盐SOP平均浓度为165.86mg/L。移动床膜生物反应器氨氮和溶解性正磷酸盐SOP的去除率分别为25.82%和5.13%。

[0039] 实施例3

以污泥厌氧消化液作为移动床膜生物反应器进液连续运行,进液中COD浓度为195.45~360.61mg/L、氨氮浓度为296.57~364.77mg/L、溶解性正磷酸盐SOP浓度为156.31~196.83mg/L。调节移动床膜生物反应器的HRT为18h、气水比为5,出水进入移动床膜生物反应器出水罐,测得出水中COD平均浓度为77.19mg/L,氨氮平均浓度为249.09mg/L,溶解性正磷酸盐SOP平均浓度为170.00mg/L。移动床膜生物反应器氨氮和溶解性正磷酸盐SOP的去除率分别为17.58%和11.59%。

[0040] 实施例4

以污泥厌氧消化液作为移动床膜生物反应器进液连续运行,进液中COD浓度为145.99~424.44mg/L、氨氮浓度为310.14~370.69mg/L、溶解性正磷酸盐SOP浓度为165.32~225.14mg/L。调节移动床膜生物反应器的HRT为12h、气水比为5,出水进入移动床膜生物反应器出水罐,测得出水中COD平均浓度为63.67mg/L,氨氮平均浓度为272.59mg/L,溶解性正磷酸盐SOP平均浓度为167.66mg/L。移动床膜生物反应器氨氮和溶解性正磷酸盐SOP的去除率分别为17.07%和8.73%。

[0041] 实施例5

利用实施例4中移动床膜生物反应器的出水作为SQD-96阴离子交换树脂反应器的上柱液,其中COD平均浓度为63.67mg/L,总氮平均浓度为286.33mg/L,氨氮平均浓度为272.59mg/L,总磷平均浓度为167.70mg/L,溶解性正磷酸盐SOP平均浓度为167.66mg/L。

[0042] SQD-96阴离子交换树脂反应器在吸附温度为25℃,不改变上柱液pH(7.3)的条件下对上柱液中的溶解性正磷酸盐SOP进行吸附,当SQD-96阴离子交换树脂对溶解性正磷酸盐SOP的吸附达到穿透点时停止吸附。上柱液流速分别为1BV/h、2BV/h和4BV/h(BV为树脂床层体积)时,树脂反应器出水中磷浓度符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中对总磷一级A排放标准限值要求的树脂反应器最大处理体积分别为36BV、32BV和28BV,溶解性正磷酸盐SOP分离率均达到99%以上。

[0043] 实施例6

利用实施例4中移动床膜生物反应器的出水作为SQD-96阴离子交换树脂反应器的上柱液,其中COD平均浓度为63.67mg/L,总氮平均浓度为286.33mg/L,氨氮平均浓度为272.59mg/L,总磷平均浓度为167.70mg/L,溶解性正磷酸盐SOP平均浓度为167.66mg/L。

[0044] SQD-96阴离子交换树脂反应器在上柱液流速为2BV/h,不改变上柱液pH(7.3)的条件下对上柱液中的溶解性正磷酸盐SOP进行吸附,当SQD-96阴离子交换树脂对溶解性正磷酸盐SOP的吸附达到穿透点时停止吸附。吸附温度分别为15℃、25℃和35℃时,树脂反应器出水中磷浓度符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中对总磷一级A排放标准限值要求的树脂反应器最大处理体积分别为40BV、40BV和36BV,溶解性正磷酸盐SOP分离率均达到99%以上。

[0045] 实施例7

利用实施例4中移动床膜生物反应器的出水作为SQD-96阴离子交换树脂反应器的上柱液,其中COD平均浓度为63.67mg/L,总氮平均浓度为286.33mg/L,氨氮平均浓度为272.59mg/L,总磷平均浓度为167.70mg/L,溶解性正磷酸盐SOP平均浓度为167.66mg/L。

[0046] SQD-96阴离子交换树脂反应器在吸附温度为25℃,上柱液流速为2BV/h的条件下对上柱液中的溶解性正磷酸盐SOP进行吸附,当SQD-96阴离子交换树脂对溶解性正磷酸盐SOP的吸附达到穿透点时停止吸附。采用5%盐酸调节上柱液pH分别为6.0和6.5以及不调节pH(7.3)时,树脂反应器出水中磷浓度符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中对总磷一级A排放标准限值要求的树脂反应器最大处理体积分别为52BV和40BV以及32BV,溶解性正磷酸盐SOP分离率均达到99%以上。

[0047] 实施例8

在实施例7中上柱液pH为6.0时,当SQD-96阴离子交换树脂对溶解性正磷酸盐SOP的吸附达到穿透点后,采用氢氧化钠溶液为洗脱剂对SQD-96阴离子交换树脂进行洗脱。在洗脱流速为0.5BV/h,洗脱温度为35℃,洗脱剂氢氧化钠溶液浓度分别为2%、3%和4%的条件下进行洗脱,洗脱液中溶解性正磷酸盐SOP浓度分别为4142.51mg/L、5013.54mg/L和5685.11mg/L。

[0048] 实施例9

取实施例7中上柱液pH为6.0时,SQD-96阴离子交换树脂反应器出水在用氢氧化钠溶液调节pH后经由保安过滤器和蛇形换热管作为中空纤维膜系统的进料液,其中COD浓度低于50mg/L,氨氮平均浓度为265.19mg/L,溶解性正磷酸盐SOP平均浓度低于0.5mg/L。取实施例8中采用4%氢氧化钠溶液作为洗脱剂时得到的富磷洗脱液,在其中加入盐酸使酸化处理后的富磷洗脱液中盐酸浓度达到1mol/L作为中空纤维膜组件分离氨氮的吸收液使用。

[0049] 在中空纤维膜组件的HRT为10min,操作温度为25℃的条件下,用10%氢氧化钠溶液调节进料液pH分别为10.0、11.0和12.0时,中空纤维膜系统的氨氮分离率分别为52.60%、75.24%和77.88%,中空纤维膜系统出水中氨氮浓度分别为125.70mg/L、65.66mg/L和58.66mg/L。

[0050] 实施例10

取实施例7中上柱液pH为6.0时,SQD-96阴离子交换树脂反应器出水在用氢氧化钠溶液调节pH后经由保安过滤器和蛇形换热管作为中空纤维膜系统的进料液,其中COD浓度低于50mg/L,氨氮平均浓度为265.19mg/L,溶解性正磷酸盐SOP平均浓度低于0.5mg/L。取实施例

8中采用4%氢氧化钠溶液作为洗脱剂时得到的富磷洗脱液,在其中加入盐酸使酸化处理后的富磷洗脱液中盐酸浓度达到1mol/L作为中空纤维膜组件分离氨氮的吸收液使用。

[0051] 在中空纤维膜组件的HRT为10min,进料液pH为11.0的条件下,操作温度分别为25℃、30℃和35℃时,中空纤维膜系统的氨氮分离率分别为75.24%、80.47%和84.54%,中空纤维膜系统出水中氨氮浓度分别为65.66mg/L、51.79mg/L和50.00mg/L。

[0052] 实施例11

取实施例7中上柱液pH为6.0时,SQD-96阴离子交换树脂反应器出水在用氢氧化钠溶液调节pH后经由保安过滤器和蛇形换热管作为中空纤维膜系统的进料液,其中COD浓度低于50mg/L,氨氮平均浓度为265.19mg/L,溶解性正磷酸盐SOP平均浓度低于0.5mg/L。取实施例8中采用4%氢氧化钠溶液作为洗脱剂时得到的富磷洗脱液,在其中加入盐酸使酸化处理后的富磷洗脱液中盐酸浓度达到1mol/L作为中空纤维膜系统分离氨氮的吸收液使用。

[0053] 中空纤维膜系统在进料液pH为11.0,操作温度分别为35℃的条件下,HRT分别为5min、10min和15min时,中空纤维膜系统的氨氮分离率分别为68.89%、84.54%和90.95%,中空纤维膜系统出水中氨氮浓度分别为82.50mg/L、50.00mg/L和24.00mg/L。

[0054] 综上可知,在最优条件下系统最终出水中COD浓度低于100mg/L,氨氮浓度低于25mg/L,符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中对COD和氨氮的二级排放标准限值要求;出水中磷浓度低于0.5mg/L,符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中对总磷的一级A排放标准限值要求。

[0055] 实施例12

在HRT为12、气水比为5的条件下,利用移动床膜生物反应器对污泥厌氧消化液进行预处理,其中污泥厌氧消化液中COD浓度为204.10~461.54mg/L,总磷浓度为137.66~209.41mg/L,溶解性正磷酸盐SOP浓度为118.36~208.41mg/L,总氮浓度为295.53~670.31mg/L,氨氮浓度为277.51~651.89mg/L,移动床膜生物反应器出水中COD浓度低于100mg/L,氨氮和SOP的去除率分别低于25%和15%。

[0056] 以移动床膜生物反应器的出水作为上柱液进入SQD-96阴离子交换树脂反应器,其中上柱液中COD平均浓度为63.67mg/L,总氮平均浓度为286.33mg/L,氨氮平均浓度为272.59mg/L,总磷平均浓度为167.70mg/L,溶解性正磷酸盐SOP平均浓度为167.66mg/L。在上柱液流速为2BV/h,吸附温度为25℃,上柱液pH为6.0的条件下,SQD-96阴离子交换树脂对溶解性正磷酸盐SOP吸附的穿透点为52BV,对上柱液中溶解性正磷酸盐SOP的分离率超过99%。在洗脱温度为35℃,洗脱流速为0.5BV/h的条件下,采用4%氢氧化钠溶液为洗脱剂对吸附了磷的SQD-96阴离子交换树脂进行洗脱,洗脱液中溶解性正磷酸盐SOP浓度超过5000mg/L。

[0057] 以SQD-96阴离子交换树脂反应器出水作为中空纤维膜系统的进料液,在4%氢氧化钠溶液作为洗脱剂时得到的富磷洗脱液中加入盐酸使酸化处理后的富磷洗脱液中盐酸浓度达到1mol/L作为中空纤维膜系统分离氨氮的吸收液,在进料液pH为11.0,操作温度为35℃,HRT为15min的条件下,中空纤维膜系统出水中氨氮浓度低于25mg/L,中空纤维膜组件的吸收液中的氨氮浓度则超过10000mg/L,溶解性正磷酸盐SOP浓度则超过5000mg/L。

[0058] 中空纤维膜组件的吸收液中含有高浓度的氨氮与可溶性正磷酸盐SOP,同时还含有大量的钠离子与氯离子。由于氯化钠的溶解度随温度变化很小,而磷酸钠盐、磷酸铵盐及

氯化铵等的溶解度与温度变化呈正相关,故先采用蒸发结晶的方法分离中空纤维膜组件的吸收液中的氯化钠,再采用冷却结晶的方法从分离了氯化钠后的中空纤维膜组件的吸收液中获得复混肥料,无需投加药品。

[0059] 经测定,中空纤维膜组件的吸收液中的大部分钠离子以氯化钠形式通过蒸发结晶从中空纤维膜组件的吸收液中分离出去,且蒸发结晶得到的晶体中氯化钠的含量将近90%。而分离了氯化钠后的中空纤维膜组件的吸收液冷却结晶后,结晶产物的总养分含量($P_2O_5\%+NH_4^+-N\%+K_2O\%$)超过40%,达到《复混肥料》(GB 15063—2009)中高浓度总养分的质量要求。

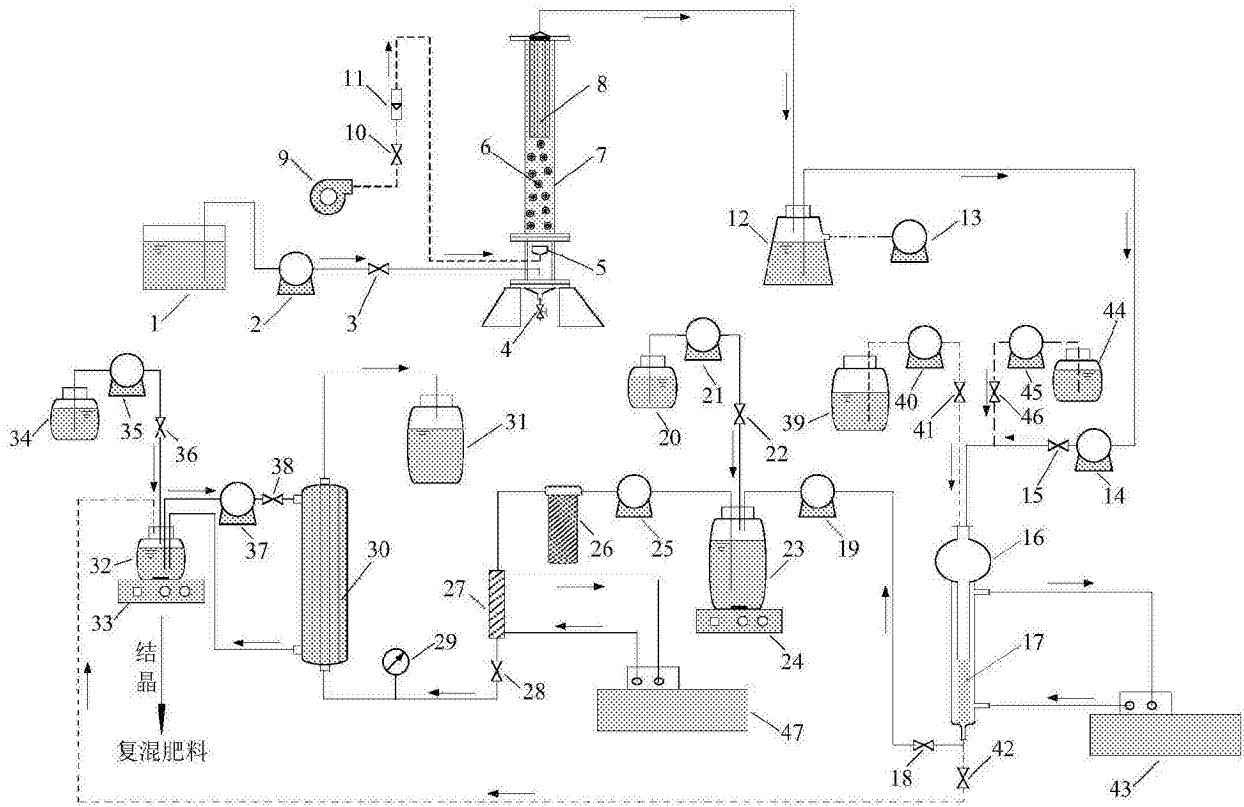


图1