

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.06.016

脱氨膜工艺用于高氨氮沉钒废水处理升级改造

黄海波

(上海晶宇环境工程股份有限公司, 上海 200439)

摘要: 采用脱氨膜工艺对四川某钒钛企业高氨氮沉钒废水脱氨工艺进行升级改造。为期半年的运行结果表明,该工艺运行状况良好,氨氮从100~400 mg/L降到10 mg/L以下,完全满足氨氮排放要求;该工艺脱氨率较稳定,单级平均去除率约为86%,平均总去除率约98%,并且进水氨氮浓度不会明显影响其对氨氮的脱除率;其产生的副产品(硫酸铵)浓度一般为10%~14%,含有0.5%~1%的NaCl杂质,要想获得纯度98%以上的硫酸铵固体,需要进一步浓缩结晶。在本次改造中脱氨膜装置总占地面积约30 m²,总投资约210万元,其中脱氨膜组件为151万元,占71.9%。废水处理日常费用平均为3.06元/m³。

关键词: 沉钒废水; 脱氨膜; 氨氮

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)06-0098-05

Application of Deamination Membrane Process in Upgrading Project for Treating High Ammonia of Vanadium Precipitating Wastewater

HUANG Hai-bo

(Shanghai Jingyu Environmental Engineering Co. Ltd., Shanghai 200439, China)

Abstract: The deamination process for treating high ammonia of vanadium precipitating wastewater was upgraded by deamination membrane process in a vanadium titanium factory of Sichuan Province. The operation data of half a year demonstrated that the process worked well and ammonia concentration was reduced from 100~400 mg/L to less than 10 mg/L, which fully met the ammonia nitrogen discharge requirements. The ammonia removal rate of the process was relatively stable with average removal rate of 86% in its single stage and average total removal rate of 98%, and the influent ammonia nitrogen concentration did not affect its ammonia removal efficiency obviously. The by-product ammonium sulfate concentration was generally 10%~14%, containing 0.5%~1% of NaCl impurity, thus it is needed to be further concentrated and crystallized in order to obtain more than 98% of pure ammonium sulfate solid. In this upgrading project, the deamination membrane device covers a total area of about 30 m², and the total investment is about 2.1 million yuan, of which the deamination membrane component is 1.51 million yuan, accounting for 71.9%, and the average daily treatment cost is 3.06 yuan/m³.

Key words: vanadium precipitating wastewater; deamination membrane; ammonia nitrogen

1 工程背景

四川某钒钛企业以钒渣为原料,采用钠化焙烧工艺生产五氧化二钒,产生的沉钒废水呈强酸性,pH一般为1~2,同时含有V⁵⁺、Cr⁶⁺及大量的Na⁺、

Cl⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺等。其中NH₄⁺浓度一般为2 000~3 000 mg/L,采用两级氨吹脱法除氨。在实际运行过程中该工艺很难满足《钒工业污染物排放标准》(GB 26452—2011)规定的氨氮间接排放要求,迫切需要

升级改造脱氨工艺。经过现场充分调研,决定采用脱氨膜工艺进行升级改造,理由如下:

当前国内外处理高氨氮废水多采用生物法、物理吹脱法、磷酸铵镁沉淀法^[1]。由于废水含盐量高,一般为6%,微生物无法生存,故不能采用生物法处理氨氮。物理吹脱法包括蒸汽吹脱法和空气吹脱法。由于蒸汽吹脱法需要消耗大量蒸汽,能耗高,经测算每吨水消耗的蒸汽约40元,经济上无法承受。如果采用空气吹脱法进行改造,需要再增加一套氨吹脱和吸氨装置,无疑给现场增加了操作维护难度,能耗也高,经测算冬季运行时,仅蒸汽费用就接近10元/m³。另外,由于脱氨吸氨装置体积庞大,现场没有足够空间安装。而采用磷酸铵镁沉淀法时,存在投加磷酸盐导致出水总磷超标的风险。综上分析,这些传统氨氮处理工艺均不能采用。而脱氨膜工艺是将传统的氨吹脱、吸收与膜技术相结合的新型分离技术^[2-3],具有传质推动力大、传质面积大、能耗低、占地面积小、操作维护简单等优点,适合该企业的升级改造工程采用。

脱氨膜采用疏水性的中空纤维微孔膜作为含氨料液和吸收液的屏障,膜的一侧(称为水侧)是待处理的含氨氮废水,另一侧(称为酸侧)是酸性吸收液(吸收液为稀硫酸),疏水的微孔结构在两液相间提供一层很薄的气膜结构。当提高废水的pH或温度时,NH₄⁺不断转化为游离态的NH₃。废水侧的NH₃通过浓度边界层扩散至疏水微孔膜表面,随后在膜两侧NH₃分压差的推动下,从废水和微孔膜界面处气化进入膜孔,然后扩散进入吸收液侧与酸性吸收液发生快速不可逆的反应,从而达到氨氮脱除/回收的目的。

与传统物理脱氨法相比,该工艺无需大量蒸汽或吹脱风量,能耗低,不产生二次污染,因而受到广泛关注。Qin等^[4]通过相关理论和实验论证了中空纤维微孔疏水膜脱氨过程传质数学模型,为计算脱氨膜面积提供了理论依据。刘兴^[2]以浓药废水为研究对象,采用脱氨膜进行中试,取得了较好的脱氨效果,氨氮去除率达到90%左右。代百会^[5]研究了PTFE中空纤维膜“挤出一拉伸一烧结”制备工艺中的挤出头尺寸、拉伸工艺参数比对膜组件结构的影响和膜组件结构对氨氮传质性能影响的规律。杨晓奕等^[6]采用电渗析法和聚丙烯中空纤维膜法联合处理高浓度氨氮无机废水取得了良好的效果。PP

中空纤维膜法的脱氨效率≥90%,回收的硫酸铵浓度约为25%。李建峰等^[7]对膜吸收法分离回收废水中氨氮的相关规律进行了系统研究,并确立了膜吸收法处理氨氮废水的最优工况条件。

目前关于脱氨膜在高氨氮沉钒废水工程的应用研究报道相对较少,笔者将重点介绍该工艺在本工程的应用情况,可为今后脱氨膜工程化应用提供参考。

2 脱氨升级改造概况

2.1 升级改造方案

原两级氨吹脱法的进水氨氮为1 800~2 300 mg/L,第一级氨吹脱效率一般为90%~93%,第二级氨吹脱效率一般为80%~85%。针对上述脱氨情况并兼顾改造投资费用,采用一级氨吹脱+脱氨膜装置方案进行升级改造。即将原来的第二级氨吹脱工艺改为一级氨吹脱工艺,与原有一级氨吹脱工艺互为备用,保证脱氨塔清洗维护时不停水。同时在一级氨吹脱后面增加操作管理简便、除氨效果好的脱氨膜装置。

2.2 脱氨膜组件选择

国内用到的脱氨膜组件均为中空纤维脱气膜。按膜组件结构可分为内压式(废水走膜丝内,吸收液走壳程)和外压式(废水走壳程,吸收液走膜丝内),如图1所示。

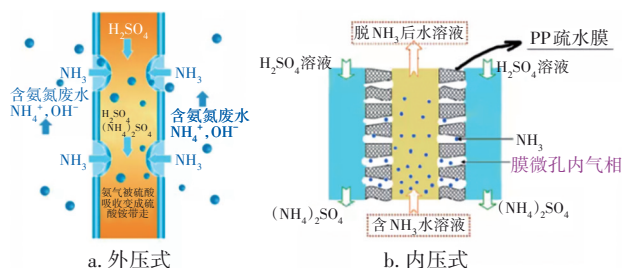


图1 脱氨膜结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of deamination membrane structure

这两种脱氨膜的优、缺点如下:①内压式脱氨膜。单级脱氨率高,但通量小。由于废水走膜丝内侧,容易污堵,污堵后恢复性清洗困难,因此对进水水质要求较严格,会增加前端预处理的投资及运行费用。由于内部结构原因,单支膜组件面积不能太大,目前最大一般为100 m²/支。②外压式脱氨膜。单级脱氨率低,但通量大。由于废水走壳程,耐污能力强,不易污堵,恢复清洗相对容易,因此对进水

水质要求相对宽松。单支膜组件面积较大,目前最大为 248 m²/支。

由于现有工艺已设置砂滤、超滤和树脂系统,可以将脱氨膜组件放在树脂之后,保证脱氨膜进水水质,因此内压式和外压式均能采用,关键看投资和占地面积。经计算比对,外压式脱氨膜装置的整体投资费用要高出约 30%,但占地面积相对小,而内压式脱氨膜装置需要架设平台、两层安装才能放下。出于投资预算考虑,最终确定选择内压式脱氨膜组件。

2.3 脱氨膜装置设计规模及进、出水水质

脱氨膜对进水水质有一定要求,具体如下:浊度≤3 NTU,悬浮物≤1 mg/L,表面张力≥65 mN/m,硬度<100 mg/L,重金属离子<0.5 mg/L,pH≥10.5,水温为 25~35℃。为了满足脱氨膜进水水质要求,氨吹脱塔排水经砂滤+超滤+树脂软化处理后,再进脱氨膜进水罐。该装置设计处理水量为 700 m³/d,经其处理后出水氨氮需满足《钒工业污染物排放标准》(GB 26452—2011)的间接排放要求,即氨氮<40 mg/L。脱氨膜装置实际进水水质见表 1。

表 1 脱氨膜装置实际进水水质

Tab.1 Influent quality of deamination membrane device

项目	数值
氨氮/(mg·L ⁻¹)	100~400
水温/℃	25~30
Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	17 800~22 000
总硬度/(mg·L ⁻¹)	<100
pH	10.5~11.5
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	15 000~18 000
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	17 000~21 000

2.4 脱氨膜工艺流程

脱氨膜工艺流程见图 2。氨吹脱塔排水(pH 为 10.5~11.5,温度一般为 25~30℃)经砂滤+超滤+树脂软化处理后排入脱氨膜进水罐,再由脱氨膜进水泵提升至脱氨膜系统。在进废水的同时开启酸循环泵,将酸性吸收液从酸循环罐泵入该系统,进行两级脱氨。待处理废水进入脱氨膜组件后,废水侧的 NH₃通过浓度边界层扩散至疏水微孔膜表面,随后在膜两侧 NH₃分压差的推动下,NH₃在废水与微孔膜界面处气化进入膜孔,然后扩散进入膜吸收侧,与酸性吸收液发生快速不可逆的反应,生产

硫酸铵,从而达到氨氮脱除及回收的目的。由于酸性吸收液不断地在脱氨膜系统内循环,吸收氨气后会消耗大量的氢离子,因此需要不断向酸循环罐补充浓硫酸,保持吸收液 pH 为 1~2。

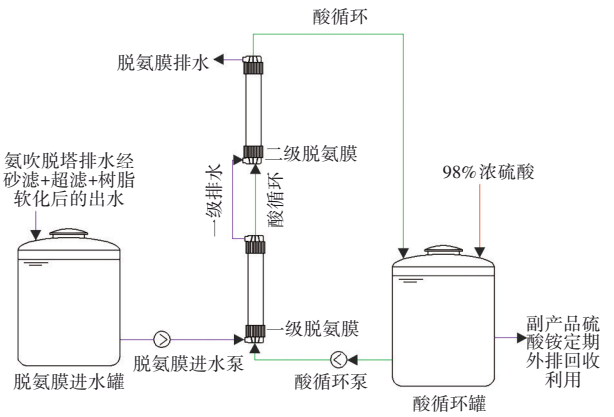


图 2 脱氨膜工艺流程

Fig.2 Flow diagram of deamination membrane process

2.5 脱氨膜装置设计参数

设计脱氨膜装置 1 套,处理水量 25~30 m³/h,操作压力≤0.06 MPa,两级串联脱氨,单级脱氨膜组件均为 27 支,每级内脱氨膜组件并联运行。脱氨膜为内压式聚丙烯中空纤维脱气膜,内径 0.35 mm,外径 0.65 mm,微孔孔径为 0.02~0.4 μm。脱氨膜组件规格为 Ø250 mm×1 220 mm,单支膜有效膜面积为 100 m²。使用表面张力≥65 mN/m,使用压力≤0.1 MPa,进水氨氮<30 000 mg/L。主要设备及参数见表 2。

表 2 主要设备及参数

Tab.2 Main equipment and parameters

项目	规格尺寸	材质	数量
脱氨膜进水罐	V=10 m ³	PE	1 座
脱氨膜进水泵	Q=30 m ³ /h, H=32 m, N=5.5 kW, 变频控制	钢衬塑	2 台 (1 用 1 备)
脱氨膜组件	Ø250 mm×1 220 mm, 100 m ² /支, 热致相法	PP	52 支
酸循环罐	V=10 m ³	PE	1 座
酸循环泵	Q=100 m ³ /h, H=20 m, N=11 kW, 变频控制	钢衬塑	2 台 (1 用 1 备)
浓硫酸加药泵	Q=220 L/h, H=20 m, N=0.37 kW, 变频控制	泵头 PVDF	2 台 (1 用 1 备)
硫酸铵排料泵	Q=12.5 m ³ /h, H=32 m, N=4 kW	钢衬塑	2 台 (1 用 1 备)

2.6 脱氨膜装置运行操作参数

按相关设计要求,脱氨膜装置运行期间相关运行操作参数如下:进水量 25~30 m³/h,进水 pH 为 10.5~11.5,进水温度 25~30 ℃,酸侧吸收液为稀硫酸,pH 为 1~2。

3 运行结果与分析

3.1 对氨氮的去除效果

在为期半年的运行中,脱氨膜出水氨氮稳定,一般低于 10 mg/L,完全满足排放要求。对氨氮去除效果的统计见表 3。

表 3 脱氨膜装置对氨氮的去除效果
Tab.3 Removal effect of ammonia nitrogen of deamination membrane process device

进水氨氮/ (mg·L ⁻¹)	出水氨氮/ (mg·L ⁻¹)	单级平均去 除率/%	总去除率平 均值/%
100~200	2~4	85.6	97.8
200~300	3~6	86.1	98.1
300~400	5~8	87.3	98.2

表 3 显示,进水氨氮在 100~400 mg/L 之间波动时,脱氨膜装置对氨氮去除率较稳定,单级平均去除率约为 86%,平均总去除率约 98%。这说明脱氨膜工艺处理氨氮废水具有较强的抗冲击能力,只要相关操作参数控制满足设计要求,进水氨氮高低不会对氨氮去除率产生明显影响,从而表明该工艺非常适合处理氨氮浓度变化大的废水。

3.2 副产物(硫酸铵)纯度及浓度

副产物(硫酸铵)纯度及浓度是影响其回收价值的重要因素。根据脱氨膜进水水质可知,影响其纯度的主要杂质为氯化钠。在脱氨膜装置运行期间对硫酸铵副产品中相关成分及产品浓度进行了分析。在脱氨膜装置运行期间,由于进口氨氮浓度变化和伴生的膜蒸馏^[7]现象导致吸收液中的硫酸铵浓度在 10%~14% 之间波动。同时脱氨膜不是绝对“疏水”,存在一定的“漏液”情况,即废水从废水侧向酸侧吸收液渗漏,导致硫酸铵副产品含有氯化钠杂质,一般为 0.6%~1%。由于业主期望获得纯度 98% 以上的硫酸铵固体,脱氨膜装置产生的硫酸铵溶液需要输送至原氨吹脱塔后面的吸氨塔进行浓缩,接近饱和和浓度后再蒸发结晶。

3.3 脱氨膜性能变化情况

脱氨膜运行一段时间后其性能会衰减,主要表现为氨氮去除率降低和膜的疏水性变差。由于脱

氨膜疏水性检测相对复杂,脱氨膜厂家建议通过检测吸收液中氯离子浓度来粗略评估。为了相对准确评估脱氨膜性能变化情况,每个月选取脱氨膜进水氨氮浓度在 200~300 mg/L 时的对应检测数据进行评比分析,具体见表 4。

表 4 脱氨膜性能检测
Tab.4 Performance of deamination membrane test

时间	进水氨氮/ (mg·L ⁻¹)	氨氮去除 率/%	吸收液氯离子 浓度/(mg·L ⁻¹)
2021 年 6 月	200~300	98.3	800
2021 年 7 月	200~300	98.1	3 600
2021 年 8 月	200~300	98.3	5 900
2021 年 9 月	200~300	97.8	6 100
2021 年 10 月	200~300	98.0	5 500
2021 年 11 月	200~300	98.1	5 800

表 4 显示,在半年运行期间脱氨膜对氨氮的去除率较稳定,约为 98%,没有出现衰退迹象。另外,从吸收液中氯离子浓度可以看出,在脱氨膜装置进水前 3 个月其吸收液中氯离子浓度增幅较大,表明废水从脱氨膜废水侧向酸侧渗漏量增加迅速,疏水性能衰退较快。脱氨膜运行 3 个月后其吸收液中的氯离子浓度相对稳定,疏水性能趋于稳定,没有再恶化。

3.4 总投资和运行费用

脱氨膜装置设计规模为 700 m³/d,总占地面积约 30 m²,总投资约 210 万元,其中脱氨膜组件为 151 万元,占 71.9%。脱氨膜装置日常运行消耗主要为电、人工、98% 浓硫酸和膜组件折旧。由于其自动化运行程度高,没有配备专人运行,可不计人工费。另外,脱氨膜进水 pH 基本大于 10.5,无需再加碱调高 pH,因此不计碱的消耗费用。日常操作平均运行费用统计见表 5。

表 5 平均直接运行费用统计
Tab.5 Statistics of average direct operating cost

项目	消耗量	单价	废水处理费 用/(元·m ⁻³)	备注
电	0.67 kW·h/m ³	0.6 元/ (kW·h)	0.40	
98% 硫酸	0.85 t/m ³	700 元/t	0.59	
膜折旧			2.07	膜使用寿命一般 3~5 年,折旧费按 4 年计
合计			3.06	

3.5 存在的主要问题

① 脱氨膜装置运行时如果中途停机会出现“漏酸”情况,即脱氨膜酸侧氢离子会向废水侧渗漏,导致废水侧pH下降,再次启动时就会出现因废水侧pH过低导致脱氨膜产水氨氮不合格的情况,需要运行约10 min才恢复正常。针对上述问题,采取如下解决措施:调整全流程水量平衡,尽量延长脱氨膜装置运行时间,减少启停机次数;每次停机要及时排空酸侧吸收液,并且下次启动时将不合格的脱氨膜产水排到系统前端重复处理。

② 操作空间狭小,给现场巡检操作维护带来不便。由于业主对工程改造的总投资控制较严,预算有限,经过多轮协商只能选择价格相对便宜、传质系数相对较低的内压式脱氨膜组件。为了在有限空间放下脱氨膜装置,只能架设钢架平台、两层安装,工人需要爬上爬下巡检,操作维护不方便。

4 结论

四川某钒钛企业为期半年的运行数据表明,脱氨膜装置处理氨氮效果较好,可将氨氮从100~400 mg/L降到10 mg/L以下,完全满足氨氮排放要求;该装置脱氨率较稳定,单级平均去除率约86%,平均总去除率约98%,并且进水氨氮浓度变化不会明显影响其对氨氮的脱除率;脱氨膜对氨氮的脱除率较稳定,其疏水性在前三个月衰退较快,后期趋于稳定;产生的副产品硫酸铵浓度一般为10%~14%,含有0.5%~1%的NaCl杂质,要想获得纯度98%以上的硫酸铵固体,需要进一步浓缩结晶;脱氨膜装置处理费用平均为3.06元/m³。

参考文献:

- [1] 孙波,孙昊. 氨氮废水处理工艺评价及应用[J]. 广东化工, 2014, 41(8): 98-99.
SUN Bo, SUN Hao. The evaluation and application on the treatment process of ammonia nitrogen [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(8): 98-99 (in Chinese).
- [2] 刘兴. 脱氨膜处理高氨氮农药废水的中试研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(11): 95-97.
LIU Xing. Pilot study on deamination membrane of removing ammonia nitrogen in pesticide wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(11): 95-97 (in Chinese).
- [3] 王磊,彭文博,吴正雷,等. 陶瓷膜-脱氨膜工艺处理气化灰水研究[J]. 广东化工, 2020, 47(5): 78-80.
WANG Lei, PENG Wenbo, WU Zhenglei, et al. Study on treatment of gasified grey water by ceramic membrane-deamination membrane process [J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(5): 78-80 (in Chinese).
- [4] QIN Y J, CABRAL J M S. Lumen mass transfer in hollow-fiber membrane processes with constant external resistances [J]. AIChE Journal, 1997, 43 (8): 1975-1988.
- [5] 代百会. 基于PTFE中空纤维膜的膜吸收脱氨研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.
DAI Baihui. Study on Membrane Absorption for Stripping Ammonia by Using PTFE Hollow Fiber Membrane [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015 (in Chinese).
- [6] 杨晓奕,蒋展鹏,潘咸峰. 膜法处理高浓度氨氮废水的研究[J]. 水处理技术, 2003, 29(2): 86-88.
YANG Xiaoyi, JIANG Zhanpeng, PAN Xianfeng. Separation of ammonia and water by membranes [J]. Technology of Water Treatment, 2003, 29(2): 86-88 (in Chinese).
- [7] 李建峰,于水利,姚加兴. 膜吸收法分离回收废水中氨氮的研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(5): 80-84.
LI Jianfeng, YU Shuli, YAO Jiaxing. Removal and recovery of ammonia from wastewater by membrane absorption process [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(5): 80-84 (in Chinese).

作者简介: 黄海波(1982-), 男, 湖北京山人, 硕士, 工程师, 主要从事污水治理研发与设计工作。

E-mail: huanghaibo@jing-yu.cn

收稿日期: 2021-12-05

修回日期: 2021-12-15

(编辑: 衣春敏)