

# 治理含氨废水的研究\*

许国水 张锻英\*\*

(应用化学系)

## 摘 要

本文应用汽提脱氨原理,设计了治理含氨废水的实验装置.其研究结果,处理废水量为30 t,能从含氨浓度1%W/V,  $\text{HCO}_3^-$  (按  $\text{CO}_2$  计) 0.05—0.85%W/V的废水中,氨回收率>95%、回收氨浓度 $\geq 15\%$ (W/V),使净化后水中残留氨型氮含量<100ppm,余氨回收达50%,无需外加冷却用水;处理每吨废水仅耗105℃的蒸汽0.13 t,却净得利人民币0.3元;无二次污染,有利资源回收,环境效益高.

## 一、前 言

国内多数合成氨厂排放的总废水中,其氨型氮含量通常为城市生活污水含氮量的5—6倍,超过国家废水排放标准(氨型氮含量 $\leq 100\text{ppm}$ )约数十倍.这类废水排入水体,最终造成了鱼类大量死亡,增加人类因受亚硝胺类而致癌的机会<sup>[1]</sup>,因而各国对废水除氨作了不断研究.

目前国外对氨型氮的污染控制的方法有:空气吹脱法、氯化法、离子交换法与硝化-脱硝法等,但处理费用较大.汽提法虽亦有少数国家研究与应用,但均未作氨回收,不仅浪费资源且有二次污染.本文则介绍以第三代的污染控制为目标而设计的实验装置的实验结果.

## 二、实 验

### 1. 实验材料

#### (1) 废水:

按某中型合成氨厂碳化车间所排出总废水水质定量分析结果为根据,用液氨与碳酸氢铵(商品化肥)加自来水配制而成.其主要参数如下:

氨型氮1%W/V左右;碳酸氢根0.05%W/V(按  $\text{CO}_2$  计)

本文1986年4月28日收到.

\*系福建三明化工厂资助开发的科研项目之一.

\*\*实验装置由本文作者许国水设计,组装与调试,应用化学系分析组大部分教师参加了部分检验.



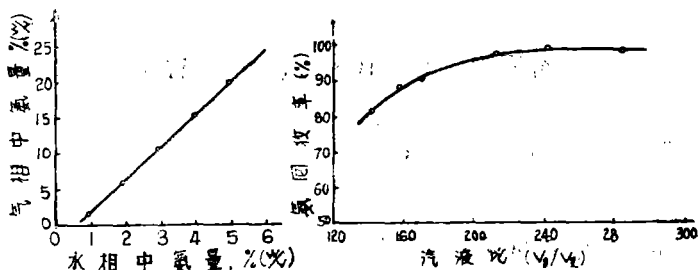


图2 温度60℃时氨在氨液两相中的浓度关系

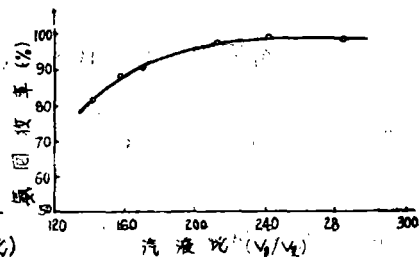


图3 氨回收率与汽液比关系

在 220 : 1 与 260 : 1 范围内氨的回收率都在 95% 以上, 显然在过低的汽液比下净化后的废水中氨含量将超标, 而过高的汽液比只能浪费能耗, 都对生产不利, 因而汽液比以 220 : 1—240 : 1 为宜。

至于废水中的  $\text{HCO}_3^-$  含量高低对氨回收率影响并不明显。

(3) 净化后水中氨型氮含量高低直接受汽液比的影响, 与汽液比成反比。汽液比的改变意味着喷淋密度的改变, 并反映在塔顶与塔底的出口温度标示上。它们之间的关系如图 5、6、7 所示。汽液比  $> 200 : 1$  ( $V_g/V_l$ ), 喷淋密度  $< 6.5 \text{ t/m}^2/\text{h}$ , 塔底净化后水出口温度显示  $102^\circ\text{C}$  以上

都标志着净化后水中氨型氮含量  $< 100 \text{ ppm}$ , 能符合国家规定的排放标准。

当然不能一味提高汽液比或降低喷淋密度, 因这两者还涉及能耗及设备处理废水能力。

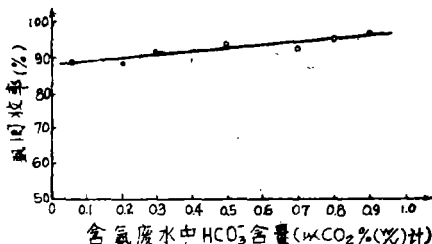


图4 氨回收率与  $\text{HCO}_3^-$  含量的关系

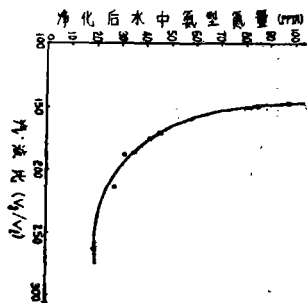


图5 净化后水中氨型氮含量与汽液比的关系

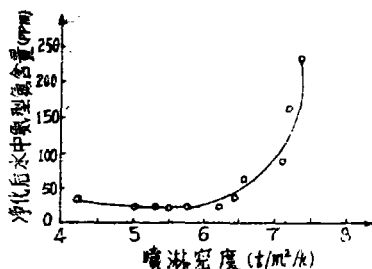


图6 净化后水中氨型氮含量与喷淋密度的关系

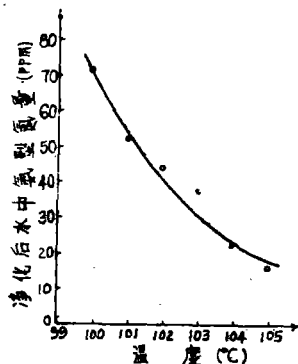


图7 塔底水排出口温度对净化后水中氨型氮含量的影响

(4) 回收氨浓度与喷淋密度关系如图8所示, 喷淋密度达 $6.5(t/m^2/h)$ 时已能使回收氨浓度达到预定的要求 $\geq 15\%(W/V) NH_3$ , 又不致使净化后水中氨型氮含量超标(氨型氮 $>100ppm$ )。

塔顶馏分出口温度亦可预示回收氨的浓度, 其关系如图9所示。温度在 $80\pm 5^\circ C$ 时预示能获得符合要求的氨浓度(即 $\geq 15\% NH_3(W/V)$ ), 温度高于 $90^\circ C$ 时, 气相中水蒸汽来不及凝结而逸出, 致使回收氨浓度下降, 同时也多耗能量。

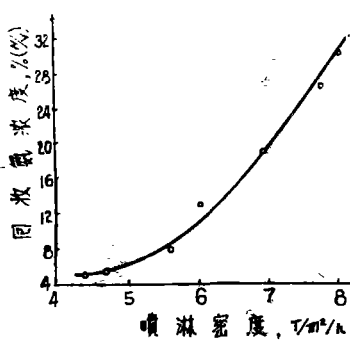


图8 回收氨浓度与喷淋密度的关系

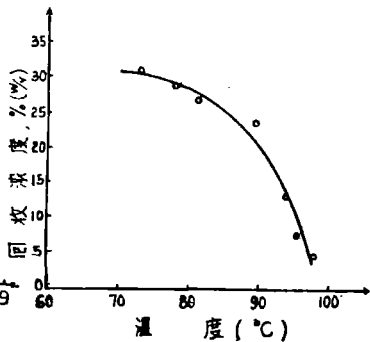


图9 馏分出口温度与回收氨浓度关系

从图10所示, 说明废水中 $HCO_3^-$ 含量并不影响回收氨的浓度, 在固定的最适的汽液比与喷淋密度下, 废水中 $CO_2$ 含量在2—8%的变化幅度范围, 回收氨浓度都几乎不变。

(5) 最佳实验条件与实验装置的运行情况:

综上所述, 采用本实验装置, 对含氨浓度 $1.02\text{—}1.41\%(W/V)$ 、 $HCO_3^-$ (按 $CO_2$ 计)为 $0.5\text{—}8.9\%(W/V)$ 、 $pH>10$ 的氨厂废水以逆流方式, 注入蒸汽的温度为 $105^\circ C$ 、蒸汽压强为 $1.2Pa$ 、蒸汽量为 $4.8\text{—}5.0\times 10^{-3} m^3/h$ , 操作喷淋密度为 $6.5m^3/m^2\cdot h$ , 废水受净化后水预热至 $95\pm 3^\circ C$ , 以 $1.6\text{—}1.7\times 10^{-2} m^3/h$ 的流量从塔中注入, 塔顶用冷废水, 一般以 $1.3\text{—}1.4\times 10^{-2} m^3/h$ 流量从塔顶喷淋注入, 但其流量尚须视塔顶馏分出口温度高低而略有变化, 废水输送压强为 $1.5Pa$ ., 经44h的运行, 处理1145.7l的废水, 每15min 分别收集回收氨溶液与净化后废水排出液, 分别量其体积, 并用中和法以盐酸标准溶液测其含氨量, 氨型氮含量测定采用 APHA、AWWA 和 WPCF 三方共同制定的方法<sup>[2]</sup>对照检测, 其结果如图11与图12。从图11与图12反映说明本设计的实验装置能使含氨废水中氨得到回收, 其平均浓度在 $15\% NH_3(W/V)$ 以上, 可满足碳铵车间进一步利用, 处理后废水中氨型氮平均浓度在40PPm以下, 远低于国定废水排放标准, 甚至还可发展为闭路循环用水。

(6) 蒸汽耗量情况

每次以前述成分废水65—75t作了11次的实验, 其蒸汽耗量如表1所示。表1表明回收

表1 含氨废水处理消耗蒸汽量情况

实 验 编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
回收氨耗汽量t(蒸汽)/t(氨)	14.1	14.5	14.7	13.8	13.8	12.2	12.0	12.3	12.4	12.3	11.8
处理废水耗汽量t(蒸汽)/t(废水)	0.20	0.17	0.15	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12

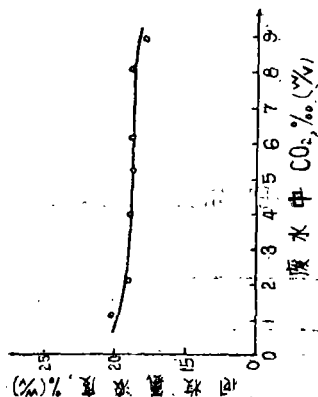


图10 汽液比为200:1 (Vg/Vl)  
与喷淋密度为 $6.5(t/m^2 \cdot h^{-1})$   
废水中 $CO_2$ 含量与回收氨浓  
度关系

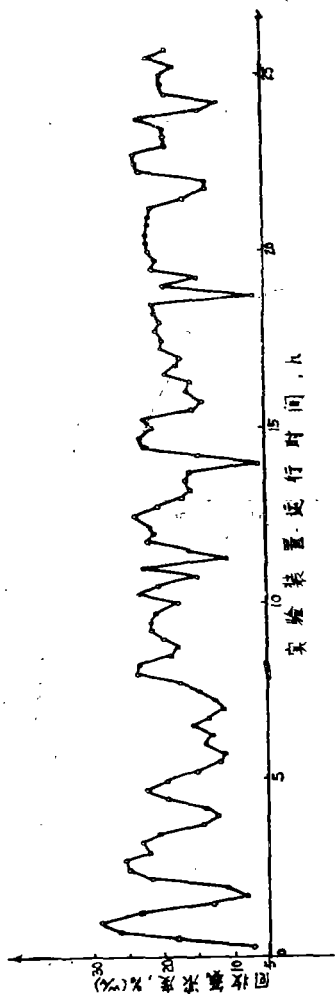


图11 实验装置运行中回收氨浓度变化情况

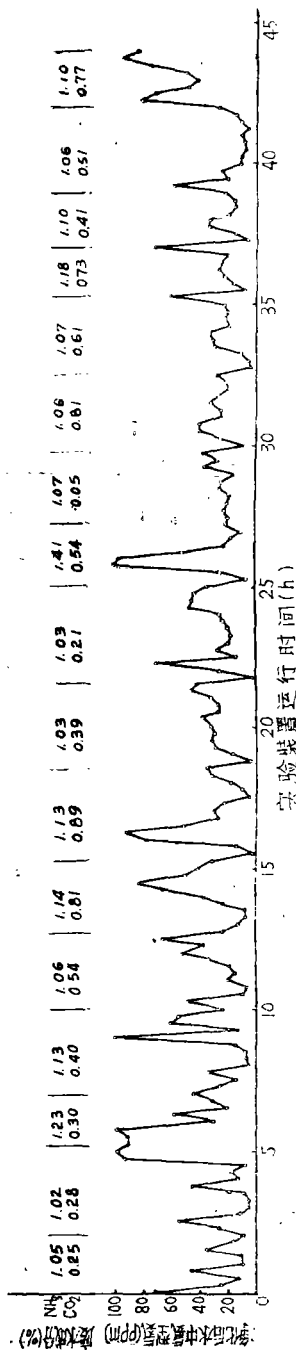


图12 在废水成分变化下实验装置运行过程中净化后水中氮型氨含量情况

1 t 氨最高耗蒸汽量不超过 15t(蒸汽),如以处理废水量计算,每处理 1 t 废水最高耗蒸汽量不超过 0.2t(蒸汽),这说明能耗是相当低的。

( 7 ) 经济效益估算 ( 年度单位核算 ) :

设某合成氨厂每年生产设备运行 330 天; 每小时排出含氨 1 % ( W / V ) 废水 30 t ; 氨回收率为 95 % ; 每 t 纯氨 ( 由含氨 ≥ 15 % ( W / V ) 的成品折算 ) 折价为 300 元 ; 设备投资 30 万元, 每年折旧为 5 万元 ; 每 t 废水处理时耗温度为 105 ℃ 的蒸汽 0.15 t , 每 t 蒸汽按 15 元计 ; 动力每小时耗电 5 度, 每度按 0.08 元计 ; 维修与质检费用以占总收入 1 % 计 ; 劳工 8 人 ( 每班 2 人 ) 月工资 120 元 / 人, 则估算结果如下:

回收氨

d/年	h/d	t(废水)/h	t(NH <sub>3</sub> )/t(废水)	回收率	元/t(NH <sub>3</sub> )	回收氨(元/年)
330	24	30	1/100	95/100	300	677160.00

蒸汽耗费

d/年	h/d	t(废水)/h	t(汽)/t(废水)	元/t(汽)	蒸汽耗费(元/年)
330	24	30	0.15	15	534600.00

动力耗电

d/年	h/d	度/h	元/度	动力耗电(元/年)
330	24	5	0.08	3168.00

劳工工资

人数	元/月·人	月/年	劳工工资(元/年)
8	120	13	11520.00

设备折旧费: 50000.00(元/年; 维修与质检费: 677160 × ( 1 / 100 ) = 6771.60(元/年).  
年度总核算: 677160.00 - ( 534600.00 + 3168.00 + 11520.00 + 50000.00 + 6771.60 ) = 71100.40(元/年, 盈 ).

上述估算系以 1985 年价格为依据, 估算结果表明采用这种装置可能从年排废水 230kt 的碳铵车间得利七万余元, 每 t 废水处理后得利 0.3 元 ( 折合美元 0.8 分 ), 且尚未将 CO<sub>2</sub> 回收, 工业用水的再生所获得的好处计算在内。

( 8 ) 与国外脱氮方法比较 ( 见表 2 )<sup>[3]</sup>, 本装置不仅无需耗用废水处理费, 且可从每 t 废水中得利 0.8 美分以上, 而更为重要的是无二次污染, 符合当今世界第三代污染控制的要求。

表 2 各种方法的资用比较

脱 氮 方 法	净化站能力(km <sup>3</sup> /d)	废水处理资用(美分/m <sup>3</sup> )	注
空气吹脱法	28.4	0.5	未计入石灰费用 未计入石灰费用 包括石灰费用
	40.0	0.7	
	28.4	1.9	

表2(续)

脱氮方法	净化站能力(km <sup>3</sup> /d)	废水净理费用(美分/m <sup>3</sup> )	注
氯化法	227.0 227.0	2.2 1.4	—— 其费用与HN <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N含量比例
预先氯化的活性炭吸附法	1150 23	1.82 1.8	—— ——
在斜发沸石上的 离子交换法	38 38 57	4.2 2.7 3.3	不还原再生液 用吹脱法还原再生液 用电解法脱除再生液中的建
硝化法	38	0.9—1.1	——
脱硝法	38 110	0.7—1.1 0.07	—— 脱硝过滤器法

## 参 考 文 献

- [1] 吴景初, 水中氮污染对人体健康的危害, 环境污染与防治, 6 (1984), 36—37.
- [2] American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution control Federation, standard Methods for the Examination of water and Wastewater, 14th Edn, Washington, (1975), 407—418.
- [3] 李奕良译, 废水中氮化合物的脱除, 国外化工, 12 (1981), 16—38.

## Treatment of Wastewater Containing Ammonia

Xu Guoshui Zhang Duanying

## Abstract

The wastewater, containing about 1% NH<sub>3</sub> and 0.05—0.8% CO<sub>2</sub> and showing pH≥10, is the common effluents of a synthetic ammonia plant. It must be treated before draining out of the plant. For the purpose of environmental protection, a steam stripping method and related apparatus are designed in this paper. The results are satisfactory. They manifest themselves by: ammonia NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N≤100ppm; CO<sub>2</sub>→O; pH<9; concentration of recovered NH<sub>3</sub>, 15%; recovery ratio of NH<sub>3</sub>, well above 95%; recovery of waste heat, up to 50%.

To treat one ton of wastewater needs 0.12—0.13 ton overheat steam which shows a temperature of 104℃—105℃. Cost-effectiveness analysis of this process shows a net profits of ¥0.29 per ton of wastewater.

It shows no secondary contamination.