

硝酸铵废水电去离子深度处理及资源化利用

陈 华 田成路 (商丘国龙新材料有限公司, 河南 商丘 476200)

摘要: 硝酸铵废水中, 硝酸铵与氨的成分所占比例较高。针对这一种废水, 现阶段尚未形成成熟的技术进行合理、经济、绿色处理。有的企业直接采取兑水稀释方法, 对周围环境污染较大。怎样有效处理硝酸铵废水及进行资源回收是当前废水处理研究的重点问题。对此, 本研究提出硝酸铵废水电去离子深度处理技术, 并以案例的方式对其有效性进行验证, 以此来更好地指导实践。

关键词: 硝酸铵废水; 电去离子深度处理; 资源

0 引言

化工领域主要通过 50% 的稀硝酸与氨中和反应后制得硝酸铵, 这个过程会释放大量的热, 让水吸热后汽化, 最终成为 70%~75% 的硝酸铵溶液, 并通过后续的蒸发浓缩结晶, 从而完成硝酸铵产品的生产^[1]。但是汽化与结晶等环节的水蒸气携带有一定量的硝酸铵与游离氨, 并存在于冷凝水中。若是冷凝水不经处理直接排放, 将导致环境出现污染问题, 并导致大量硝酸铵等化工物料被浪费, 水资源无法有效利用。

1 电渗析工艺的缺陷

1.1 易发生透膜扩散现象和串水现象

浓水室循环增浓的浓水不同于淡水, 在浓度上具有较大差异, 形成的渗透压较高, 经常出现跨膜迁移的现象, 导致淡水水质越来越差, 浓水浓度也更小, 在电渗析器浓淡水密封过程中, 主要借助离子交换膜弹性优点, 达到密封目的。电渗析器拆洗并重新装好后, 离子交换膜存在错位现象, 影响了密封效果。这样会产生淡浓水串流现象, 出水水质也会降低。

1.2 电渗析器的脱盐率不高

电渗析器通常用于纯水制备中, 其脱盐率通常能达到 70%。在当前研发的无极水全自控电渗析器中, 脱盐率提高到 95%, 其中进水电导率不超过 1000 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 出水电导率为 50 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ^[2]。

1.3 发生浓差极化反应, 无法进行深度处理

对水进行电渗析的过程中, 若是导电离子低于一定数量, 电渗析器中将出现浓差极化情况, 水解后形成 H^+ 、 OH^- 等离子, 以增加导电离子数量。这样不仅需要消耗更多的电能, 也在一定程度上影响了水质^[3]。

1.4 电渗析工艺排水无法得到充分利用

水在排放前通过电渗析处理, 其氨氮质量浓度约为 20mg/L, 不能满足排放标准, 需要废水被处理后进入循环冷却水中^[4]。由《污水再生利用工程设计规范》中要求可知, 将再生水用于冷却水的过程中, 排水水质标准需要达到氨氮不超过 10mg/L 的标准。尤其是使用铜材换热器用作循环冷却系统后, 水里面含有的氨氮必须小于 1mg/L^[5]。但是现有电渗析器出水均没有满足这个规定, 若是在冷却水系统内进入处理不合格的电渗析器出

水, 极易导致系统腐蚀问题的出现。我国 2013 年规定了总氮排放标准, 如何有效处理含有大量氮的废水, 是环保工作中面临的新问题。

2 电去离子 (EDI) 净水技术

电去离子技术以电渗析技术为基础发展而成, 是新的水处理技术, 通过将离子交换树脂设置在电渗析器中, 也叫作填充床电渗析器。该技术具有电渗析技术与离子交换技术等优势, 不同于一般的电渗析器, 其具有小型的特点, 占据的空间不大, 也解决了串水问题, 不仅电能消耗小, 效率也得到了提升。在使用电去离子装置后, 可以保证运行的不间断进行, 不用进行酸碱再生, 也不需要设置备用装置, 可以取得较好的环保效果。装置中的树脂在运行中能够进行自再生, 在直流电场环境中, 水被电离成 H^+ 、 OH^- , 失效树脂与其发生作用后, 可以形成 H 型与 OH 型树脂。如此一来, 装置中底层树脂可以得到重复使用, 显著提高了出水水质, 甚至能够制成高纯水。近年来在能源工业、电子、生物和化工等行业都普遍使用电去离子装置, 能够满足行业对高级纯水的需要。同时该装置还能够对重金属废水进行有效处理, 满足了环保要求。

当前电去离子膜技术也得到了产业化应用, 能够实现制备纯水的目的, 并在此基础上发展了离子交换树脂电再生、水的软化以及回收重金属废水等电去离子应用技术。此外, 在氨氮废水回收过程中, 也可以应用电去离子技术, 利用浓水循环增浓的方法, 能够有效浓缩液态物料, 从而形成了膜浓缩技术。

3 硝酸铵废水电去离子深度处理及资源化利用案例——以河南永昌硝基肥有限公司为例

河南永昌硝基肥有限公司在 2019 年配置了硝基复合肥装置, 年产量可达 15 万 t。在硝基肥生产中, 排放了 5~10m³/h、质量浓度为 1g/L 的硝酸铵废水, 并在电渗析处理硝酸铵废水系统内完成处理, 出水氨氮质量浓度达到了 10~20mg/L。2018 年当地环保部门制定了新的废水排放标准, 外排水氨氮质量浓度必须低于 4mg/L, 对原有电渗析处理硝酸铵废水系统来说, 无法达到相关要求。为了解决这个问题, 公司开始应用电去离子深度处理硝酸铵废水系统, 确保出水氨氮浓度满足规定。系统

自运行一年后,各项性能较好,出水氨氮质量浓度未超过 1mg/L。

3.1 深度处理系统

深度处理系统在公司已有电渗析技术的基础上改进而成,通过电渗析处理的硝酸铵废水,其出水氨氮质量浓度通常不超过 15mg/L,水中一般只有硝酸铵,没有其他杂质。水由电渗析处理,可以用于深度处理系统的进水,如图 1 所示,为硝酸铵废水处理系统。

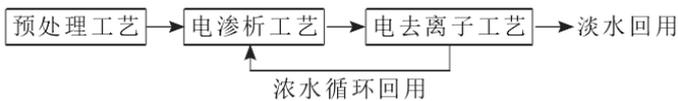


图 1 硝酸铵废水处理系统

结合公司运行情况可知,系统主要分为 4 个电去离子膜,且容量都是 3m³/h,整体系统容量可达 12m³/h。通过电去离子系统处理,出水氨氮质量浓度必须小于 4mg/L。

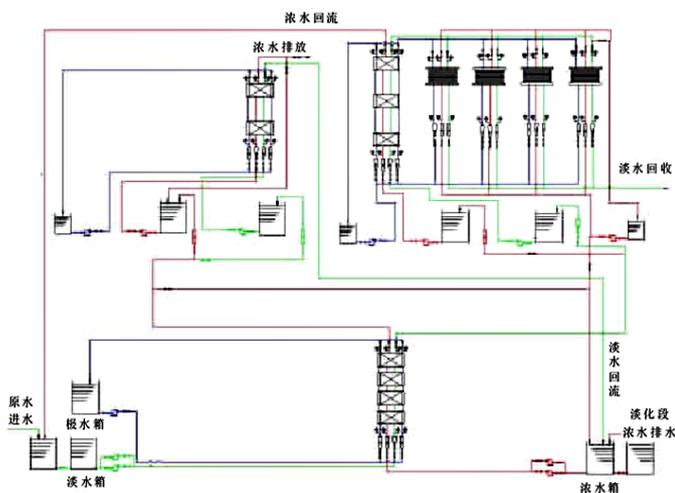


图 2 硝酸铵废水深度处理系统

如图 2 所示,为硝酸铵废水深度处理系统,在公司已有电渗析处理硝酸铵废水系统基础上安装电去离子系统,所有膜堆并联排列,设置专门的电源控制与水路控制,能够结合需求并入或脱离系统。系统制备达标的淡水会进入收集罐,在工厂或其他处理环节使用。接下来在浓水罐内存放所有系统浓水,并借助变频水泵向全部膜堆回用,达到浓水循环的目的。利用提前设置的程序,混合后浓水浓度超过规定值后,需要排入电渗析系统原水罐中,并通过电渗析系统完成对水硝酸铵的回收,从而将浓水水量降低至最小值。将电导率表设置在淡水与浓水的出水口,并通过 PLC 芯片、数字量扩展模块、模拟量扩展模块和人机界面和人机界面 PWS6600T-P 达到集成控制目的。从而实时控制废水导电率,系统出水水质也能处于稳定状态。

利用人机界面 PWS600T-P 可以完成所有系统操作

控制,并在程序中集成各项操作步骤,包括开机、关机、浓水循环、合格或不合格水的排放等。这样能够让操作步骤变得更加简单,也及时完成对 1 次进出水电导率、温度、压力以及进水流量等信息的记录。数据可以保存 3 个月左右,可以随时调取检查。如果生产可以保持稳定,系统不需要安排专人值守,也大幅度减少了需要工作人员进行监控操作的次数。公司电去离子深度处理硝酸铵废水系统主要由水泵、电控装置以及 4 个膜堆构成,并在长 4m、宽 1.1m、高 1.65m 的不锈钢框架中集中设置,不仅省去了大量空间,为搬运维护创造有利条件,也达到了美观的效果。

3.2 深度处理结果

据统计,在硝酸铵正常生产的基础上,硝酸铵深度处理系统能够顺利运行。在废水处理负荷较高的条件下,即容量超过 10m³/h,进水电导率不超过 60 μ s/cm,氨氮质量浓度 15mg/L,将膜堆工作电流提高到 2A,达到了最大工作电流的 40%,这样出水氨氮质量浓度不超过 1mg/L。当废水处理负荷偏低的条件下,即容量 5~8m³/h,进水电导率不超过 60 μ s/cm;将膜堆工作电流提高到 2A,能够保证出水电导率低于 0.2 μ s/cm;生产过程中,在工况控制不佳的情况下,电渗析处理后的出水电导率低于 100 μ s/cm,可选择增加膜堆工作电流的措施,能够保证膜堆终端出水氨氮质量浓度低于 1mg/L。由此可见,硝酸铵深度处理系统能够高效运行,且调节余量较大。

4 结语

总之,电去离子技术也叫作填充床电渗析技术,具备一般电渗析与填充床电渗析等技术的作用,通过对电渗析处理技术的改进,能够提高硝酸铵废水的处理效果。该公司已经建成使用硝酸铵废水深度处理系统,能够完成对所有硝酸铵产品的回收,水资源也能够重复使用。氨氮质量浓度超过 10% 的浓水通过蒸浓结晶,可以形成固体硝酸铵产品,并获得氨氮浓度低于 1mg/L 的淡水,为脱盐水回用创造了条件,也能达到“零排放”目标。

参考文献:

- [1] 李勇. 硝酸铵装置工艺废水处理及回收利用 [J]. 煤化工, 2021,49(04):70-72.
- [2] 赵云莉. 硝酸铵装置废水处理技术优化研究 [J]. 清洗世界, 2019,35(08):38-39.
- [3] 李书海, 吕新春, 郎子国, 徐占锋. 反渗透技术在硝酸铵废水处理中的应用 [J]. 磷肥与复肥, 2018,33(09):32-33+43.
- [4] 张静忠. 硝酸和硝酸铵装置节能改造与工艺优化 [J]. 化肥工业, 2017,44(01):49-52.
- [5] 王方, 王明亚, 王明太. 改良电渗析法和集成膜法在硝酸铵废水回收中的应用 [J]. 化肥工业, 2016,43(03):44-46.