

吹脱法处理高浓度氨氮废水

周明罗 陈建中 刘志勇

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650093)

摘要 文章阐述了高浓度氨氮废水的来源及危害, 论述了吹脱法处理高浓度氨氮废水的技术原理、影响因素, 重点分析了液气比的影响和确定, 提出了采用催化氧化法解决吹脱氨气的二次污染问题。

关键词 高浓度氨氮废水 吹脱法 液气比 催化氧化

高浓度氨氮废水来源甚广且排放量大。如化肥、焦化、石化、制药、食品、垃圾填埋场等均产生大量高浓度氨氮废水。大量氨氮废水排入水体不仅引起水体富营养化、造成水体黑臭, 而且将增加给水处理的难度和成本, 甚至对人群及生物产生毒害作用^[1]。氨氮废水对环境的影响已引起环保领域和全球范围的重视, 近 20 年来, 国内外对氨氮废水处理方面开展了较多的研究。其研究范围涉及生物法、物化法的各种处理工艺, 如生物方法有硝化及藻类养殖; 物理方法有反渗透、蒸馏、土壤灌溉; 化学法有离子交换法、氨吹脱、化学沉淀法、折点氯化、电化学处理、催化裂解等。新的技术不断出现, 在处理氨氮废水的应用方面展现出诱人的前景。本文侧重介绍吹脱法处理高浓度氨氮废水的技术特点及研究应用。

1 吹脱技术

吹脱法用于脱除水中氨氮, 即将气体通入水中, 使气液相互充分接触, 使水中溶解的游离氨穿过气液界面, 向气相转移, 从而达到脱除氨氮的目的。常用空气为载体(若用水蒸气为载体则称汽提)。

水中的氨氮, 大多以铵离子 (NH_4^+) 和游离氨 (NH_3) 保持平衡的状态而存在。其平衡关系式如下:



氨与铵离子之间的百分分配率可用下式进行计算:

$$K_a = K_w / K_b = (C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{H}^+}) / C_{\text{NH}_4^+} \quad (2)$$

式中: K_a —— 铵离子的电离常数;

K_w —— 水的电离常数;

K_b —— 氨水的电离常数;

C —— 物质浓度。

式(1)受 pH 值的影响, 当 pH 值高时, 平衡向右移动, 游离氨的比例较大, 当 pH 值为 11 左右时, 游离氨大致占 90%。

由式(2)可以看出, pH 值是影响游离氨在水中百分率的主要因素之一。另外, 温度也会影响反应式(1)的平衡, 温度升高, 平衡向右移动。表 1 列出了不同条件下氨氮的离解率的计算值。表中数据表明, 当 pH 值大于 10 时, 离解率在 80% 以上, 当 pH 值达 11 时, 离解率高达 98% 且受温度的影响甚微。

表 1 不同 pH、温度下氨氮的离解率 %

pH	20℃	30℃	35℃
9.0	25	50	58
9.5	60	80	83
10.0	80	90	93
11.0	98	98	98

氨吹脱一般采用吹脱池和吹脱塔 2 类设备, 但吹脱池占地面积大, 而且易造成二次污染, 所以氨气的吹脱常采用塔式设备。

吹脱塔常采用逆流操作, 塔内装有一定高度的填料, 以增加气—液传质面积从而有利于氨气从废水中解吸。常用填料有拉西环、聚丙烯鲍尔环、聚丙烯多面空心球等。废水被提升到填料塔的塔顶, 并分布到填料的整个表面, 通过填料往下流, 与气体逆向流动, 空气中氨的分压随氨的去除程度增加而增加, 随气液比增加而减少。

2 影响因素及液气比的确定

收稿日期: 2004-10-12, 修改稿收到日期: 2004-11-09

影响游离氨在水中分布的 pH 值、温度等因素都会影响吹脱效率。另外气液比、喷淋密度等操作条件也是影响吹脱效率的主要因素。下面以逆流塔为例分析液气比的确定及其影响。

氨吹脱是一个相转移过程，推动力来自空气中氨的分压与废水中氨浓度相当的平衡分压之间的差，由物料守恒(见图 1)可得吹脱塔操作线方程为：

$$Y=L/V(X-X_1)+Y_1 \quad (3)$$

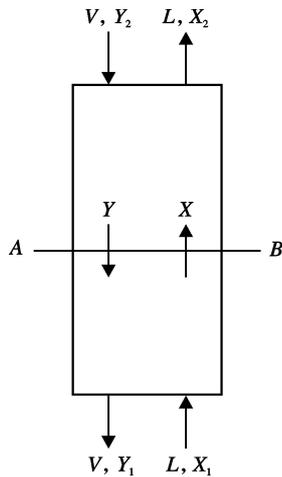


图 1 逆流吹脱塔物料衡算

即以(L/V)为斜率的直线，如图 2 的直线 MN。在此，L 值已经确定，若减少吹脱气体的用量，操作线斜率将会增大，点 N 便沿垂直线 X=X₂ 向上移动，传质推动力(X₂~X₂^{*})或(Y₂~Y₂^{*})随之减小，当点 N 落在线 Y^{*} 上时，Y₂=Y₂^{*}，塔顶吹脱气体浓度达到平衡，即最高浓度。此时气体用量最小，这是理论上液气比能达到的最大值，但推动力变为 0。

$$(L/V)_{\max}=(Y_2^*-Y_1)/(X_2-X_1) \quad (4)$$

通常要求达到的氨去除程度(X₁)、进口浓度(X₂)为已知，空气进口浓度(Y₁)为零，Y₂^{*} 为与 X₂ 对应的气体平衡浓度，可由亨利定律求得^[2,3]，如下式：

$$Y=mX \quad (5)$$

因此最大液气比可表示为：

$$(L/V)_{\max}=mX_2/(X_2-X_1) \quad (6)$$

式中 m 为平衡常数，是温度的函数。所以温度对气体平衡浓度进而对(L/V)_{max} 有较大的影响。有文献报道^[4]，当温度从 10℃ 变为 40℃ 时，(L/V)_{max} 从 0.58 增大到 2.4。

在逆流吹脱塔中，对确定的废水量而言，增大气体量，传质推动力相应增大，有利于氨氮吹脱去除。

但气量太大，气速过高，将影响废水沿填料正常下流甚至不能流下，即引起液泛现象。因此，对一定废水量，最小液气比受液泛气速控制。液泛气速与塔式结构、填料种类和液体物性等因素都有关。显然，实际的液气比应满足下式要求：

$$(L/V)_{\text{泛}} < (L/V) < (L/V)_{\max} \quad (7)$$

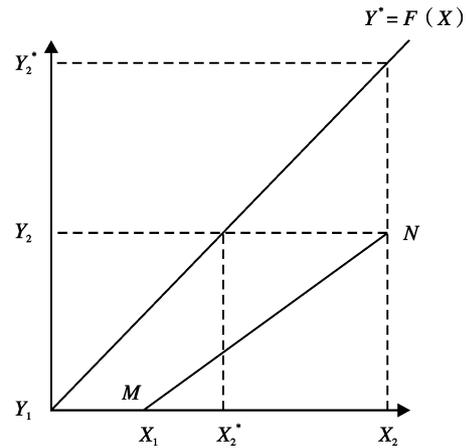


图 2 逆流吹脱塔操作线

3 吹脱工艺的应用

吹脱法已广泛用于化肥厂废水、垃圾渗滤液、石化、炼油厂等^[5-8]含氨氮废水。低浓度废水通常在常温下用空气吹脱，而高浓度废水则常用蒸汽进行吹脱。有些高浓度废水经吹脱处理后，仍含有较高的氨。因而常与其它工艺相结合。

3.1 吹脱法 + 生物法

卢平等^[9]采用吹脱—缺氧—两级好氧工艺处理垃圾渗滤液，其中氨氮含量达 1 400 mg/L，COD 浓度为 4 000~5 000 mg/L。选定 pH 值为 9.5，吹脱时间 12 h，经吹脱后氨氮去除率为 60%，经生化处理后氨氮去除率达 95%，同时取得 90% 以上的 COD 去除效果。倪佩兰等^[10]采用吹脱法与生物法相结合处理垃圾渗滤液取得了成功的效果，其工艺流程如图 3。

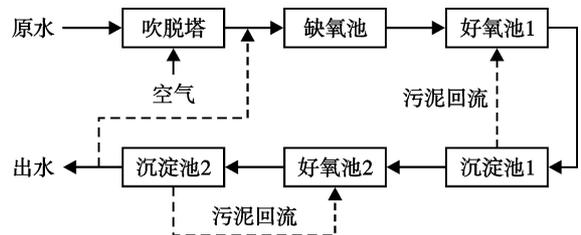
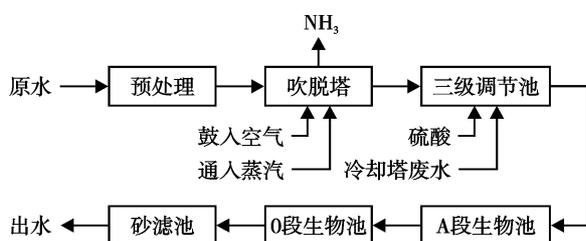


图 3 垃圾渗滤液处理工艺流程

某油墨厂采用吹脱法与生物法相结合的工艺

处理酞菁蓝生产废水^[11],其工艺流程如图 4 所示。吹脱 pH 值为 11,经空气吹脱后,废水中氨氮浓度从 1 034 mg/L 降到 140 mg/L。再经两级生化处理后,出水中污染物浓度可以达到排放标准。某制药厂产生的部分高浓度氨氮废水,不适宜于直接用生物硝化处理,对氨氮废水先进行吹脱,大大降低 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度,后与其它废水混合进生化处理系统进一步处理。吹脱效率与 pH 值和温度有直接关系,需做试验确定吹脱条件,达到最佳处理效果。

3.2 吹脱法 + 折点氯化法



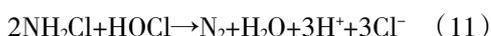
注: 预处理包括两级调节、铜置换、沉淀

图 4 酞菁蓝生产废水处理工艺

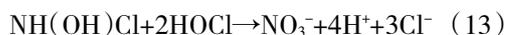
折点氯化法是投加过量的氯或次氯酸钠,使废水中氨完全氧化为 N_2 或硝酸盐的方法^[12],可用以下反应式表示:



一氯胺进一步氧化为氮:



二氯胺经下列反应生成硝酸盐:



氯化法处理率达 90%~100%,效果稳定,不受水温影响、操作方便、投资省,但对于高浓度氨氮废水的处理运行成本很高。若在此之前用吹脱法降低废水中氨氮含量,可以减少加氯量,极大地降低处理成本。

某新材料厂排出的含 NH_4Cl 4 200 mg/L 工业废水经技术经济比较,采用氨闭路吹脱盐酸液吸收回收 NH_4Cl 与折点加氯法联合处理^[13],结果出水水质为:pH 值 8~9, $\text{NH}_4\text{Cl} \leq 15$ mg/L。目前该方法已应用于工业生产。

4 讨论

吹脱法用于处理高浓度氨氮废水具有流程简

单、处理效果稳定、基建费和运行费较低等优点,实用性较强。采用与生物法、氯化法等方法相结合的工艺能很好解决吹脱处理后废水中氨氮的含量仍然无法满足排放要求这一问题。然而,吹脱出来的氨气随空气进入大气,仍然容易引起二次污染。国外已有关于用镍、铜等金属作催化剂,在高温下将氨气转化为氮气的报道^[14,15]。李晟^[16]采用复合金属氧化物为催化剂氧化吹脱处理出来的氨气,在 500 °C 左右氨气转化率在 90% 以上。目前,本课题组正致力于采用吹脱法与催化氧化法串联处理氨氮废水的研究,后续氧化阶段采用过渡金属氧化物为催化剂。笔者认为,如何将吹脱出来的氨气无害化,避免二次污染,达到环境效益、经济效益相统一,将是今后吹脱法处理高浓度废水的一个研究方向。

5 参考文献

- [1] 钱易,唐考炎. 环境保护与可持续发展. 北京:高等教育出版社,2000. 50~51
- [2] 姚玉英. 化工原理. 天津:天津科学技术出版社,1995. 74~82, 88~93
- [3] 冯德华. 化学工程手册. 北京:化学工业出版社,1989. 7~12
- [4] 夏素兰,周勇,曹丽淑,等. 城市垃圾渗滤液氨氮吹脱技术研究. 环境科学与技术,2000,(3):26~29
- [5] 蔡秀珍,李吉生,温俨. 吹脱法处理高浓度氨氮废水试验. 环境科学动态,1998,(4):21~23
- [6] 林奇. 吹脱法处理中低浓度氨氮废水. 福建环境,2000,17(6):35~37
- [7] 余宗学,安立超. 高氨氮、高盐度有机颜料废水处理工艺研究. 环境科学与技术,2004,27(1):80~81
- [8] 蒋林时,张洪林,唐玉斌,等. 炼油厂含锌高浓度氨氮废水汽提性能研究. 环境工程,2000,18(1):7~10
- [9] 卢平,曾丽璇,张秋平,等. 高浓度氨氮垃圾渗滤液处理方法研究. 中国给水排水,2003,19(5):44~45
- [10] 倪佩兰,郑学娟,徐月恩,等. 垃圾填埋渗滤液氨氮的吹脱处理工艺技术研究. 环境卫生工程,2001,9(3):133~135
- [11] 顾秀煜. 酞菁蓝生产废水处理浅议. 给水排水,2000,26(12):42~43
- [12] 汪大猷,徐新华,宋真,等. 工业废水中专项污染物处理手册. 北京:化学工业出版社,2000. 210~220
- [13] 宁平,曾凡勇,刘新. 中高浓度氨氮废水综合处理. 有色金属,2003,55(增刊):130~132
- [14] M Amblard, R Burch, B W L Southward. A Study of the Mechanism of Selective Conversion of Ammonia to Nitrogen on Ni/y-Al₂O₃ under Strongly Oxidizing Conditions. Catalysis Today,2000,59:365~371

(下转第 30 页)

2 结论

实验结果表明,随着 COD_{Mn} 由 10 mg/L 增加到 60 mg/L,样品加热退色时间由 7 min 减少到 1 min,稀释倍数由 2 倍增加到 12 倍。因此对于轻度污染的

地表水、高锰酸盐指数小于 60 mg/L 的水样,我们根据加热退色时间来估算高锰酸盐指数大小以确定稀释倍数的方法是可行的,具有快速、简便等优点,尤其适宜大批高浓度水样的测定。

Estimation of the Dilute Fold of Light-polluted Surface Water for Permanganate Salt Index Test

Zhang Yao

Abstract For the surface water samples with COD_{Mn} less than 60 mg/L, 100 mL of water sample was heat-treated in the presence of permanganate, and the dilute fold for COD_{Mn} test was estimated according to the period of time for permanganate color change during the heat-treatment, and repeat-dilution of sample was avoided.

Key words permanganate salt index heating time color variation

(上接第 11 页)

[15] A C M van den Broek, J van Grondelle, R A van Santen. De-termination of Surface Coverage of Catalysts: Temperature Programmed Experiments on Platinum and Iridium Sponge Catalysts after Low Temperature Ammonia Oxidation. Jour-

nal of Catalysts, 1999, 185: 297~306

[16] 李晟. 常压下吹脱法与气相氨催化氧化法串联处理高浓度氨氮废水的研究: [学位论文], 昆明: 昆明理工大学, 2004

Treatment of the Wastewater Containing High $\text{NH}_3\text{-N}$ by Stripping

Zhou Mingluo Chen Jianzhong Liu Zhiyong

Abstract The sources and harm of wastewater with high ammonia-nitrogen are described, and the mechanism of stripping technique and influencing factors for the treatment of ammonia-nitrogen in wastewater are discussed with focus on the ratio of water to air. The catalytic oxidizing technique can be used to solve the pollution from the stripped ammonia.

Key words ammonia-nitrogen wastewater stripping ratio of water to air catalytic oxidation

污水处理厂处理负荷不得低于 60%

建设部近日下发有关意见,要求各地加快配套污水管网的建设,保证城镇污水处理厂投入运行后的实际处理负荷,在一年内不得低于设计能力的 60%,三年内不得低于设计能力的 75%。

意见提出,城镇污水处理厂的运营管理必须按照政事分开、政企分开原则,明确城镇污水处理厂运营单位的责权,使城镇污水处理厂运营单位逐步成为产权清晰、独立核算、自主经营的经营实体。要大力推行特许经营制度。城市政府要通过其授权的行业行政主管部门与城镇污水处理厂运营单位签订城镇污水处理厂特许经营协议,明确协议双方的权利与义务。

要严格实施城市排水许可制度。城市建设行政主管部门要依据城市排水许可制度的要求,加强对排入城镇污水收集

系统的主要排放口特别是重点工业排放口水量水质的监督和监测,保障各类城镇排水设施的安全运行,保证城镇污水处理厂的正常运转。

意见要求,要进一步完善城镇污水处理收费制度,特别要加强对自备水用户的污水处理费征收工作。对自备水用户,可由污水处理费征收部门核定污水排放量,按照有关规定通过协议方式委托银行直接划拨污水处理费。各地征收的污水处理费应优先用于城镇污水处理设施的运行。

城市建设行政主管部门应委托有资格的检测单位对城镇污水处理厂进出水水质、水量和污泥进行定期监测,并监督污水处理厂的实际运行情况。在严格监管和监测的基础上,加强对污水处理厂运营费拨付的核定工作。

摘自《中国人口·资源与环境》