

# 稀土废水中高浓度氨氮处理与回收试验研究

黄海明<sup>1,2</sup> 晏波<sup>1</sup> 陈启华<sup>1</sup> 傅忠<sup>1</sup> 肖贤明<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** 为处理稀土分离排放的高浓度  $\text{NH}_4^+$ -N 废水, 采用模拟废水研究了在不同条件下减压蒸馏回收氯化铵对馏出液中  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度变化影响。发现真空度、不同浓度范围及溶液 pH 对馏出液中  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度有显著影响, 在真空度为 0.07 MPa, 溶液 pH 为 3~4 条件下蒸馏, 可使馏出液中  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度 < 15 mg/L。实际废水验证试验表明, 废水经气浮除油、氨水中和、适量重金属沉淀剂 DT-CR 去除重金属及活性炭吸附微量重金属及油类物质等预处理后, 减压蒸馏可获得较高品质氯化铵产品, 经分析达到工业级合格产品, 馏出液可作为自来水回用于生产。对废水处理成本和收益进行了估算, 发现每处理 1 m<sup>3</sup> 废水可获得 67.1 元的经济收入, 实现较高的经济效益和生态环境效益。

**关键词** 真空蒸发  $\text{NH}_4^+$ -N 废水 真空度 回收

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)05-0652-04

## Experimental research on treatment and recovery of high concentration of ammonium nitrogen in rare earths wastewater

Huang Haiming<sup>1,2</sup> Yan Bo<sup>1</sup> Chen Qihua<sup>1</sup> Fu Zhong<sup>1</sup> Xiao Xianming<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract** In order to treat the high concentration of  $\text{NH}_4^+$ -N wastewater discharged from rare earths separation, using synthetic wastewater, the effects of vacuum distillation recovering ammonium chloride on different conditions on the change of  $\text{NH}_4^+$ -N content in condensate were investigated, finding that vacuum degree, different ranges of content and pH of solution had obvious effects on  $\text{NH}_4^+$ -N content in condensate. Under conditions of vacuum degree of 0.07 MPa and pH of 3~4 in solution, the content of  $\text{NH}_4^+$ -N in condensate was less than 15 mg/L by vacuum distillation. Verification test showed that high quality of ammonium chloride was obtained by vacuum distillation after actual wastewater through the pretreatment getting rid of oil in a dissolved air floating device, neutralizing by ammonia, removing heavy metals using proper dosage of chelating precipitating agent (DT-CR) for heavy metals and absorbing minor heavy metals and oil using activated carbon and so on, and it reached to eligible product of industry-level by analyses. The condensate was used as tap water returned to production. Operating costs and recovery income of wastewater treatment were estimated, finding that the economic income of treating 1 m<sup>3</sup> wastewater was 67.1 RMB and high economic benefit and ecological environmental benefit were obtained.

**Key words** vacuum evaporation; ammonium nitrogen wastewater; vacuum degree; recovery

稀土萃取分离需加入氨水皂化, 期间排放大量氨氮废水, 浓度尤以稀土皂废水和碳铵沉淀母液为高, 达 10 000 mg/L 以上。针对该类高浓度氨氮废水, 可采用蒸发结晶或蒸氨法分别回收铵盐和氨水, 既达到去除  $\text{NH}_4^+$ -N 目的, 又回收了资源。蒸氨法是在碱性的条件下, 大量蒸气与废水接触, 使废水中氨氮转换成游离氨被吹出, 以达到去除氨氮的目的, 这需消耗大量热能和碱<sup>[1-3]</sup>。由反应式:



可知要产生等摩尔氨需投入等摩尔的碱。采用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  由于其极易引起结垢而难以实际应用, 若采用 NaOH, 则自身成本就远高于回收氨水的价值,

收稿日期: 2008-01-29; 修订日期: 2008-03-08

作者简介: 黄海明 (1981~), 男, 博士研究生, 主要从事水处理技术研究工作。E-mail: huanghaiming52hu@163.com

对高浓度氨氮废水处理是不经济的。蒸发结晶法<sup>[4]</sup>不需碱参与,工艺相对简单,虽然能耗较高,投资较大,但能回收铵盐,可抵消运行成本。本研究通过采用模拟废水条件试验和实际废水验证试验考察了真空蒸发结晶法在不同条件下对废水中氨氮去除效果的影响,并对回收氯化铵的经济效益做了预测和分析。

## 1 试验部分

### 1.1 废水水质

废水取自某稀土分离厂萃取和沉淀工序中的稀土皂废水和碳铵沉淀母液,其各项水质指标如表 1 所示。

表 1 废水水质

Table 1 Characteristics of wastewater

项目	废水量 (m <sup>3</sup> /d)	pH	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	TOC (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Al <sup>3+</sup> (mg/L)	总 Fe (mg/L)	总 Cr (mg/L)	总 Mn (mg/L)	总 Ni (mg/L)	总 Cu (mg/L)	总 Zn (mg/L)	总 Pb (mg/L)
稀土皂废水	226	0.48	39 278	173	165	56.26	10.7	1.64	23.91	2.121	3.684	16.55	67.82
碳铵沉淀母液	80.5	6.34	10 229	10.7	1.95	16.13	16.94	2.053	0.535	2.069	2.74	55.94	0.129

### 1.2 试验材料

试验采用减压蒸馏装置如图 1 所示。该装置由 2 个系统构成:一个是蒸馏系统,包括 1 L 蒸馏烧瓶、Y 型管、蒸馏头、直型冷凝管、真空接管、接收瓶、温度计及套管和毛细管等;另一个是真空系统,包括抽气泵、真空表和安全瓶。2 个系统间用耐压胶管(真空胶管)连接。

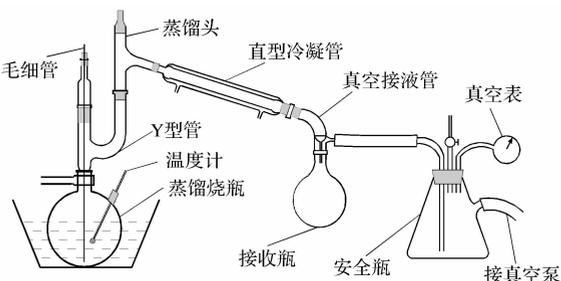


图 1 试验装置图

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

试剂:分析纯氯化铵、10 mol/L 浓氨水、5 mol/L 盐酸、颗粒活性炭及工业用重金属沉淀剂 DTCR。

### 1.3 试验方法与测定

模拟试验采用去离子水和分析纯氯化铵配制与废水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度接近的模拟废水(氯化铵浓度为 150 g/L, pH = 4.38)。取 500 mL 模拟水样分别于不同真空度、pH 及浓度范围进行减压蒸发试验,考察不同条件对馏出液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度影响。试验采用调温电热套加热,加热时控制温度超过沸点温度 30℃ 左右,馏出液到 330 mL 时停止加热。在进行实际废水真空蒸发试验时先对废水预处理,然后

在最优模拟条件下进行验证试验。

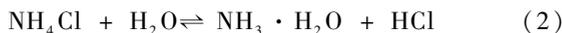
氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定,氯化铵品质按国家规定标准方法(GB2946-1992)分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 模拟废水条件试验

#### 2.1.1 不同真空度试验结果

液体沸腾需在液体的蒸气压与外压相等时才能发生,因此降低外压,沸腾温度随之降低。由反应式:



根据热力学平衡,可知该反应为吸热反应,温度升高有利于平衡向右移动,在较高温度下蒸发将使馏出液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度升高,降低 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率。控制 pH = 4.38,在不同真空度条件下分别取 500 mL 模拟水样于减压蒸馏装置中进行蒸发试验,当馏出液体积到 330 mL 时停止加热,此时蒸馏瓶中模拟水样接近饱和状态,取适量馏出液测定各指标值,结果如图 2 所示。

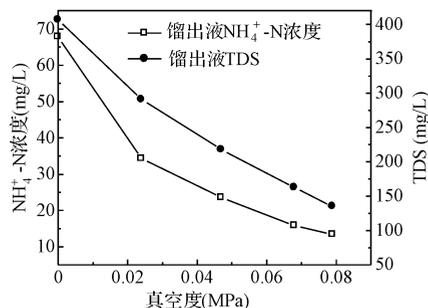


图 2 真空度对馏出液 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度影响  
Fig. 2 Effect of vacuum degree on NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration in condensate

由图2可知,随着真空度的升高,馏出液中 $\text{NH}_4^+$ -N浓度和TDS迅速降低。常压蒸发时馏出液中 $\text{NH}_4^+$ -N浓度为67.8 mg/L, TDS为407 mg/L,而真空度为0.08 MPa时则分别为13.4 mg/L和135 mg/L。试验发现,蒸发系统处于负压蒸馏时能较好地节省蒸馏时间,较常压蒸馏快30%左右,这有利于降低能耗。

### 2.1.2 不同pH试验结果

由(2)反应式可知降低蒸发溶液pH可使反应平衡向左移动。常压下分别于不同pH条件下进行蒸馏试验,试验结果如图3所示。从图中可发现,随着模拟水样pH升高馏出液中 $\text{NH}_4^+$ -N浓度及pH迅速升高。模拟废水pH=2.5时馏出液pH=7.2,  $\text{NH}_4^+$ -N浓度为20.1 mg/L;而pH=6.0时馏出液pH和 $\text{NH}_4^+$ -N分别为9.45和103.4 mg/L。这表明 $\text{NH}_4^+$ -N主要以 $\text{NH}_3$ 形式挥发出来,蒸发水样pH越高, $\text{NH}_4^+$ -N去除率越低。因此在工业应用中应控制蒸馏废水pH在3~4范围为宜,过高将使蒸馏水中氨氮浓度较高,不利于后续处理,而pH较低又将对设备造成严重腐蚀。

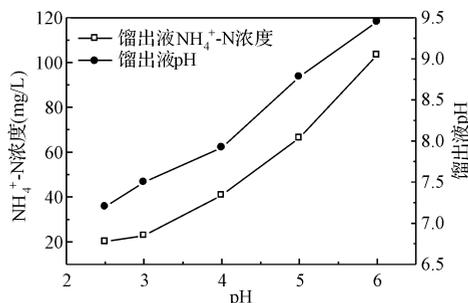


图3 pH对馏出液 $\text{NH}_4^+$ -N浓度影响  
Fig. 3 Effect of pH on  $\text{NH}_4^+$ -N concentration in condensate

### 2.1.3 不同浓度范围试验结果

真空蒸发在实际应用时采用多效蒸发<sup>[5,6]</sup>,在不同级效段蒸发浓度亦不同。为考察不同蒸发浓度对馏出液中 $\text{NH}_4^+$ -N浓度的影响,在常压下取500 mL模拟水样于蒸馏装置中进行试验,馏出液每50 mL为一个水样,依次接取完第7个时停止加热,分别测定其各项指标,试验结果如图4所示,由图4可知,氯化铵蒸发浓度在14%~20%范围时馏出液中 $\text{NH}_4^+$ -N浓度逐渐降低,试验发现,在该浓度段溶液沸点基本保持不变,即温度影响不变,随着 $\text{NH}_3$

的挥发,使得蒸发溶液pH逐渐降低,这有利于减少后续 $\text{NH}_3$ 的挥发。而浓度在20%~33%范围时由于沸点温度不断升高,对 $\text{NH}_3$ 挥发的影响超过pH而起主要作用,使得蒸馏水中 $\text{NH}_4^+$ -N浓度迅速升高,而浓度33%~43%范围时pH较低起主要影响作用,HCl开始大量挥发。因此,工业应用中可在不同浓度段设计不同的真空度参数,浓度在14%~20%范围内可在较低真空度条件下蒸馏,而在20%~43%的浓度范围应采用较高真空度,以降低蒸发温度。

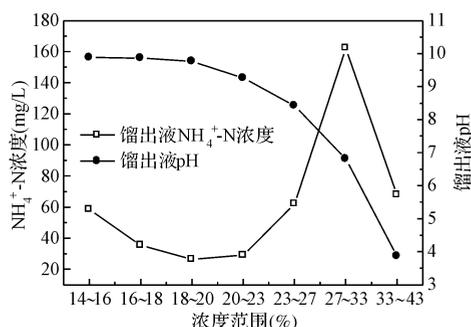


图4 不同浓度范围对馏出液 $\text{NH}_4^+$ -N浓度影响  
Fig. 4 Effects of different ranges of concentration on  $\text{NH}_4^+$ -N concentration in condensate

## 2.2 实际废水验证试验

### 2.2.1 废水蒸馏试验结果

结合模拟试验结果,调节真空度为0.07 MPa,分别对2种不同废水单独蒸馏和按实际比例配置的混合废水蒸馏。由于废水中含有较多重金属及油类和有机萃取剂,需对水样进行气浮预处理,为能获得较高品质的氯化铵产品,采用了氨水做酸中和剂和重金属沉淀剂,因废水中含有较多的 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 等金属离子,pH调至8~9后加入适量DTCP即可产生大量絮凝沉淀物,不仅能有效去除各种重金属杂质,并对有机物也有较好的去除效果,去除率为34%~43%,上清液经活性炭过滤吸附微量的重金属及油类物质,然后采用5 mol/L HCl调节pH为3~4,分别取500 mL预处理后废水水样进行蒸馏试验,结果见表2,可发现所得结果与条件试验基本吻合。

### 2.2.2 产品品质分析结果

3种不同水样蒸发结晶氯化铵品质分析结果如表3所示,从表中数据可发现,混合废水和碳铵沉淀母液蒸馏所得氯化铵均达到工业级合格产品。废水

混合蒸馏有利于提高氯化铵产品质量,且碳铵母液中含有少量  $\text{HCO}_3^-$ ,通过与稀土皂废水混合可去除  $\text{HCO}_3^-$  离子,减少中和氨水的用量。

表2 实际废水蒸馏处理结果  
Table 2 Results of distillation treatment on actual wastewater

水样	蒸出固体量 (g)	馏出液 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ (mg/L)	馏出液 pH	馏出液 TDS(mg/L)
1	76.3	15.6	8.56	191
2	67.7	12.8	8.51	155
3	19.2	10.9	8.24	135

注:1为稀土皂废水;2为2种废水混合溶液;3为碳铵沉淀母液(下同)

表3 工业级氯化铵指标(GB-2946-1992)及结晶固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  品质

Table 3 Indexes of industrial ammonium chloride (GB-2946-92) and the quality of crystallized-solid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (%)

指标名称	合格品	1	2	3
氯化铵含量, $\geq$	99.0	99.17	99.20	99.30
水分, $\leq$	1.0	-	-	-
灼烧残渣, $\leq$	0.4	0.478	0.389	0.142
铁(Fe)含量, $\leq$	0.003	0.008	0.003	0.001
重金属含量, $\leq$	0.001	0.003	0.0008	0.0004
硫酸盐含量, $\leq$	-	0.01	0.01	0.02
pH值	4.0~5.8	4.36	4.32	4.06

### 3 经济效益分析

真空蒸发结晶处理高浓度氨氮废水可采用三效错流降膜真空蒸发工艺<sup>[5]</sup>回收氯化铵,该工艺单位蒸气消耗量达  $0.25 \sim 0.30 \text{ kg(气)/kg(水)}$ <sup>[6]</sup>,按每t蒸气150元计算,则每处理  $1 \text{ m}^3$  混合废水蒸气消耗费用为  $37.5 \sim 45 \text{ 元/m}^3$ ,由于实际应用中存在不可预见因素,蒸气费用按最高  $45 \text{ 元/m}^3$  计,工业级氯化铵按1000元/t计,通过表4成本和收益估算可得出总收益为  $67.1 \text{ 元/m}^3$ ,这意味着可在较短的时间内收回全部投资,不仅取得较好的生态环境效益,同时还实现了高经济效益。

表4 真空蒸发结晶预计成本与收益  
Table 4 Estimated cost and income of vacuum evaporation and crystallisation

处理工艺	药剂或电能消耗	单位处理成本(元/ $\text{m}^3$ )	回收产品	单位回收产品收益(元/ $\text{m}^3$ )
预处理	氨水 + HCl	9	煤油和萃取剂( $\text{P}_{507}$ )	1.2
	DTCR + PAM	4.5		
	活性炭	8.8		
	电能	1.3		
真空蒸发结晶	蒸气	45	工业级氯化铵	135
	电能	2.5	蒸馏水	2

### 4 结论

通过上述试验结果及分析,高浓度稀土  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  废水采用真空蒸发结晶是经济合理的。调节真空度为  $0.07 \text{ MPa}$ ,pH为  $3 \sim 4$ ,馏出液中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度可在  $15 \text{ mg/L}$  以下。废水经氨水及 DTCR 去除重金属杂质后,回收的氯化铵达工业级合格品实现较高经济效益。回收的煤油和萃取剂可作为蒸气锅炉燃料,馏出液作为自来水返回厂内原有的反渗透纯水系统制备生产用纯水。通过成本和收益估算发现,回收氯化铵可获得很大的利润空间,且所得产品属环保产品,销售不征收任何税,因此可在较短的时间内收回投资成本,能获得巨大的经济效益和生态环境效益。

### 参考文献

- [1] 张文成,安立超. 焦化废水脱氮处理技术进展. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(3): 23~27
- [2] 李晓萍,刘小波,等. 化肥厂高浓度氨氮废水的处理和回用. 吉林大学学报, 2006, 44(2): 295~298
- [3] 全武刚,王继徽,等. 高浓度氨氮废水的处理现状与发展. 工业水处理, 2002, 22(9): 9~11
- [4] 王金镛,林天奇. 从氯化稀土萃取分离废水中回收氯化铵的研究. 四川稀土, 2002, 1: 9~11
- [5] 赵景利. 一种从含氯化铵的废液中回收氯化铵的方法: 中国, 99100015.3, 2001-02-16
- [6] 赵斌,张少峰,李金红,等. 三效错流降膜真空蒸发低浓度氯化铵废水工艺. 无机盐工业, 2006, 38(8): 35~37