



中华人民共和国国家标准

GB/T 36496—2018

含氨(铵)废液处理处置方法

Treatment and disposal method for ammonia (ammonium) waste liquid

2018-07-13 发布

2019-02-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准起草单位：中化重庆涪陵化工有限公司、北京赛科康仑环保科技有限公司、厦门市蓝恒环保有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、四川省中明环境治理有限公司、深圳市深投环保科技有限公司、广东邦普循环科技有限公司、常州清流环保科技有限公司、嘉善绿野环保材料厂、湖南邦普循环科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、北京浦仁美华环保科技股份有限公司、江苏沃德凯环保科技有限公司、深圳市中润水工业技术发展有限公司、潍坊大耀新材料有限公司、山东益丰生化环保股份有限公司。

本标准主要起草人：李兵、林晓、庄马展、叶正茂、赵兵、冯凡让、余海军、顾玲玲、俞明华、唐红辉、赵美敬、于东川、李祖强、李凯、李军、张超、韦莎。

含氨(铵)废液处理处置方法

1 范围

本标准规定了含氨(铵)废液(以下简称“含氨废液”)处理处置的术语和定义、处理处置方法及环境保护要求。

本标准适用于含无机氨(铵)废液的处理处置过程。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 8978 污水综合排放标准

GB 13458 合成氨工业水污染物排放标准

GB 14554 恶臭污染物排放标准

GB 16297 大气污染物综合排放标准

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

含氨(铵)废液 ammonia(ammonium) waste liquid

工业生产和使用过程中产生的含无机氨和铵盐的废液。

4 处理处置方法

4.1 汽提精馏法

4.1.1 适用范围

处理氨含量(以 NH_3 计)大于 1 000 mg/L 的含氨废液。

4.1.2 方法提要

通过调节含氨废液的 pH,将废液中氨全部转化为分子态氨,在汽提精馏塔内基于氨与水分子相对挥发度的差异,控制塔内温度将氨以分子氨的形式从水中分离,然后回收为氨水或铵盐产品。

4.1.3 工艺流程

将含氨废液置于 pH 调节池,用液碱调节 $\text{pH} \geq 10$,废液经塔底换热器预热后引入汽提精馏塔内进行氨脱除。通入蒸汽控制塔内温度,蒸发废液中的氨,并得到脱氨溶液,脱氨溶液经换热后达标排放,蒸发出的氨至塔顶冷凝器后,一部分返回汽提精馏塔,一部分直接冷凝得到氨水或加入氨气吸收剂回收为铵盐产品。

4.1.4 工艺流程图

汽提精馏法工艺流程图见图 1。

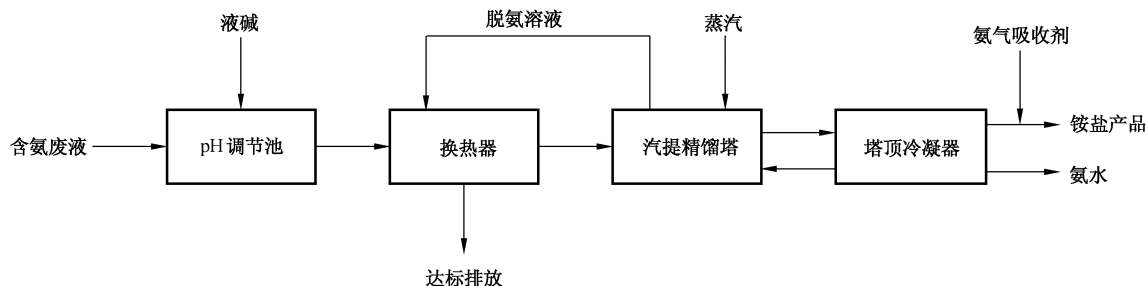


图 1 汽提精馏法工艺流程图

4.1.5 工艺控制条件

4.1.5.1 进入换热器含氨废液 pH: 不小于 10。

4.1.5.2 蒸汽压力: 0.3 MPa~0.6 MPa。

4.1.5.3 反应温度: 90 °C~110 °C。

4.1.6 主要设备

pH 调节池、换热器、汽提精馏塔、塔顶冷凝器等。

4.1.7 处理结果

含氨废液处理后的氨含量(以 NH_3 计)不大于 10 mg/L。

氨水及铵盐产品质量应符合相应的标准要求。

4.2 吹脱法

4.2.1 适用范围

处理氨含量(以 NH_3 计)大于 1 000 mg/L 的含氨废液。

4.2.2 方法提要

通过调节含氨废液的 pH, 将废液中氨全部转化为分子态氨, 在脱氨塔内通过空气的吹脱, 使废液中溶解的氨穿过气液界面向气相移动, 从而达到脱除氨的目的, 然后回收为氨水或铵盐产品。

4.2.3 工艺流程

将含氨废液置于 pH 调节池, 用液碱调节 pH 9~12, 同时加入脱氨助剂, 然后经加热器加热至一定温度。废液进入脱氨塔通过空气进行吹脱, 并得到脱氨溶液, 脱氨溶液经换热, 再进行深度处理后, 达标排放。经过吹脱后含有大量氨的吹脱气进入吸收塔, 向吸收塔通入氨气吸收剂进行吸收, 得到氨水或铵盐产品。

4.2.4 工艺流程图

吹脱法工艺流程图见图 2。

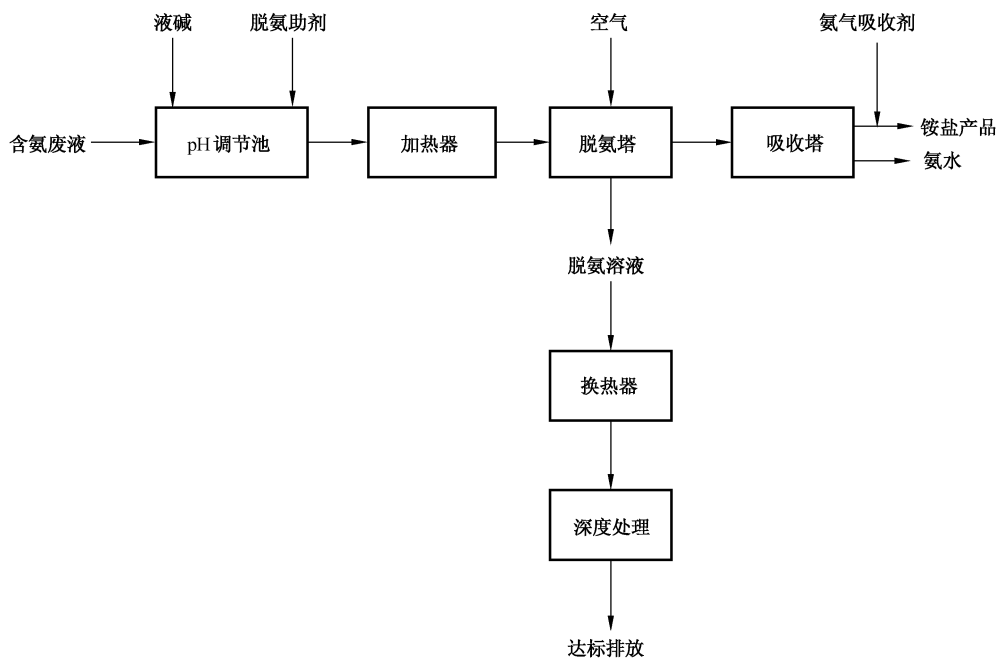


图 2 吹脱法工艺流程图

4.2.5 工艺控制条件

- 4.2.5.1 进入加热器的含氨废液 pH:9~12。
- 4.2.5.2 吹脱温度:30℃~70℃。
- 4.2.5.3 吹脱气液比:200:1~3 000:1。

4.2.6 主要设备

pH 调节池、加热器、脱氨塔、换热器、吸收塔等。

4.2.7 处理结果

含氨废液处理后的氨含量(以 NH_3 计)不大于 100 mg/L,应进行深度处理后达标排放。
氨水及铵盐产品质量应符合相应的标准要求。

4.3 MVR 蒸发法

4.3.1 适用范围

处理氨含量(以 NH_3 计)大于 10 000 mg/L 的组分单一的氯化铵(或硫酸铵)的含氨废液。

4.3.2 方法提要

调节含氨废液的 pH 在酸性范围内,利用 MVR 蒸发技术(机械式蒸汽再压缩技术或三效蒸发技术)将废液进行蒸发、浓缩、结晶析出得到铵盐产品。产生的蒸发水经冷凝后,可工艺回用,或深度处理后达标排放。

4.3.3 工艺流程

将含氨废液置于 pH 调节池,用酸调节 pH 至 4.5~5.5,废液进入 MVR 蒸发系统进行蒸发浓缩,蒸

发产生的二次蒸发液经冷却后得到蒸发冷凝液。浓缩后高温过饱和的铵盐溶液进入冷却结晶系统,经冷却结晶后,得到铵盐产品。冷却结晶后的母液返回蒸发系统进行循环处理。

4.3.4 工艺流程图

MVR 蒸发法工艺流程图见图 3。

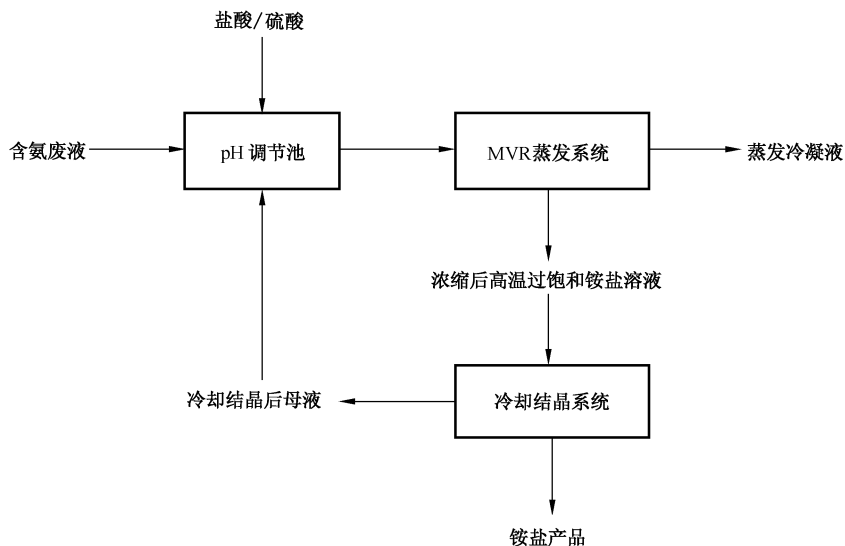


图 3 MVR 蒸发法工艺流程图

4.3.5 工艺控制条件

- 4.3.5.1 进入 MVR 蒸发系统含氨废液 pH:4.5~5.5。
- 4.3.5.2 含氨废液浓缩后质量分数(以 NH_4Cl 计):不小于 13 %。
- 4.3.5.3 含氨废液浓缩后质量分数[以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 计]:不小于 10 %。
- 4.3.5.4 氯化铵产品蒸发温度: $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 4.3.5.5 硫酸铵产品蒸发温度: $75\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 4.3.5.6 冷却结晶温度: $35\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.3.6 主要设备

pH 调节池、MVR 蒸发系统、冷却结晶系统等。

4.3.7 处理结果

蒸发冷凝液中氨含量(以 NH_3 计)不大于 200 mg/L,可工艺回用,或深度处理后达标排放。
铵盐产品质量应符合相应的标准要求。

4.4 离子交换法

4.4.1 适用范围

处理氨含量(以 NH_3 计)小于 1 000 mg/L 的含氨废液。

4.4.2 方法提要

4.3 中得到的蒸发冷凝液中的氨主要以铵离子形式存在,强酸性阳离子树脂上的磺酸基可以有效

的去除溶液中的铵离子,从而实现蒸发冷凝液达标排放。

4.4.3 工艺流程

将蒸发冷凝液置于 pH 调节池,用液碱调节 pH 6~8,然后进入离子交换柱,过柱后的废水达标排放。离子交换柱饱和后,采用 3%~5% 盐酸溶液再生,再生后的树脂循环使用。

4.4.4 工艺流程图

离子交换法工艺流程图见图 4。

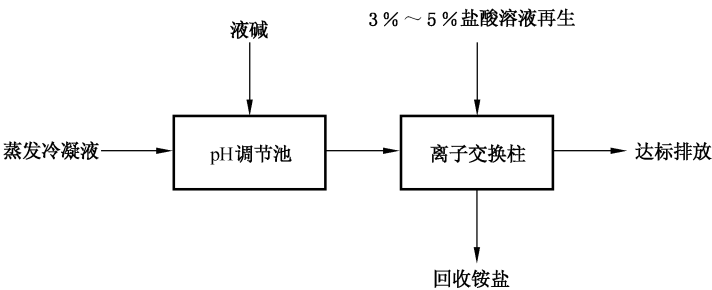


图 4 离子交换法工艺流程图

4.4.5 工艺控制条件

- 4.4.5.1 离子交换柱进液 pH:6~8。
- 4.4.5.2 进液体积与树脂体积比:3 倍~5 倍。
- 4.4.5.3 再生液洗脱体积与树脂体积比:1 : 2。
- 4.4.5.4 离子交换柱的工作温度:20 ℃~60 ℃。

4.4.6 主要设备

pH 调节池、离子交换柱等。

4.4.7 处理结果

含氨废液处理后的氨含量(以 NH₃ 计)不大于 20 mg/L。

4.5 气敏脱气膜法

4.5.1 适用范围

处理氨含量(以 NH₃ 计)小于 1 000 mg/L 的含氨废液。含氨废液中若含有表面活性剂、有机物或钙镁离子等需要进行前处理。

4.5.2 方法提要

采用疏水性微孔膜,水和离子状态的溶质不能透过膜孔,而挥发性的物质可以在浓度差的作用下通过膜孔从膜的一侧到达另外一侧,进行吸收和富集。在处理含氨废液时,疏水性的微孔膜作为废液和酸性吸收液的屏障,疏水的微孔结构在两相间提供一层很薄的气膜结构,废液中的游离氨在分压差的推动下,扩散通过气膜进入吸收液侧,被酸性吸收液不可逆吸收而加以脱除。

4.5.3 工艺流程

将含氨废液置于 pH 调节池,用液碱调节 $\text{pH} > 11$,废液经计量后进入膜分离组件,废液循环处理,处理后的废水达标排放。同时一定浓度的酸性吸收液经计量后在膜的另一侧逆流通过反应组件,吸收液循环利用,返回吸收液槽。

4.5.4 工艺流程图

气敏脱气膜法工艺流程图见图 5。

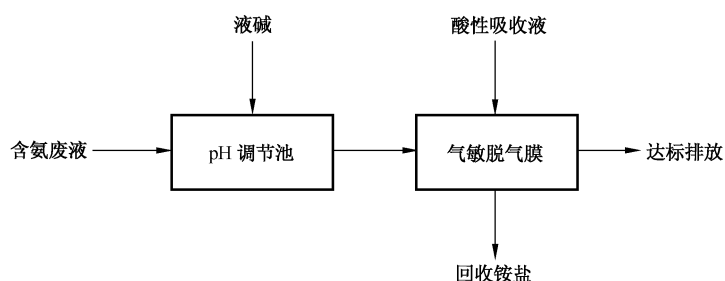


图 5 气敏脱气膜法工艺流程图

4.5.5 工艺控制条件

4.5.5.1 进入气敏脱气膜含氨废液 pH : 大于 11。

4.5.5.2 酸性吸收液 pH : 小于 2。

4.5.6 主要设备

pH 调节池、气敏脱气膜等。

4.5.7 处理结果

含氨废液处理后的氨含量(以 NH_3 计)不大于 10 mg/L。

4.6 生物法

4.6.1 适用范围

处理氨含量(以 NH_3 计)小于 500 mg/L 的含氨废液。

4.6.2 方法提要

生物法去除氨是指含氨废液中的氨在各种微生物的作用下,通过硝化和反硝化等一系列反应,最终形成氮气,从而达到去除氨的目的。

4.6.3 工艺流程

将含氨废液置于预沉淀池,加入 1 mg/L 的絮凝剂进行絮凝沉淀,去除大部分悬浮物,然后进入缺氧池(调节 pH 在 6.5~8.0)和接触氧化池(调节 pH 在 8.0~8.5)组成的缺氧/好氧生化脱氮系统,经一系列的生化反应去除绝大部分污染物,最后废液经沉淀(加入 1 mg/L 的絮凝剂进行絮凝沉淀)、过滤处理达标排放。

4.6.4 工艺流程图

生物法工艺流程图见图 6。

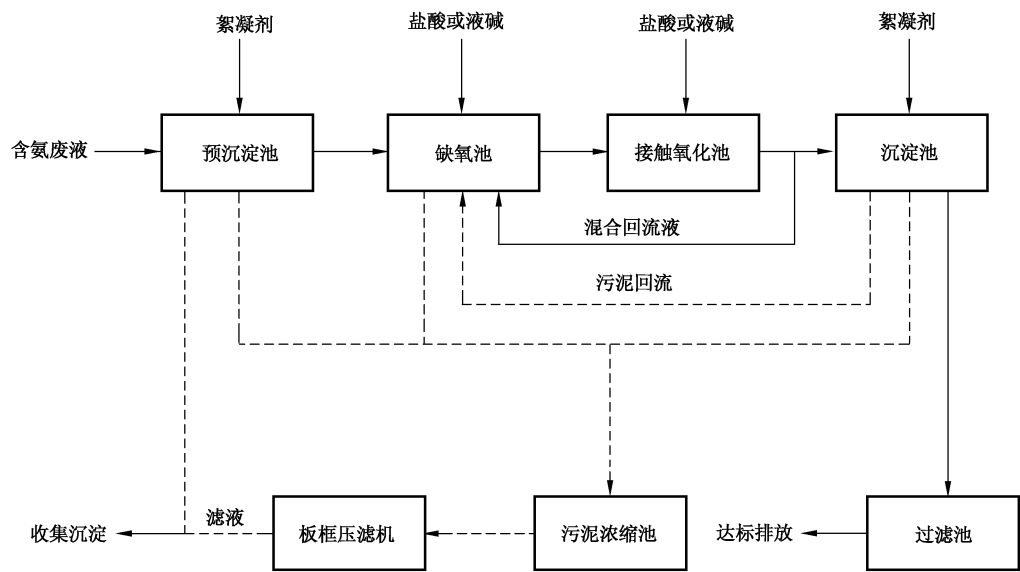


图 6 生物法工艺流程图

4.6.5 工艺控制条件

- 4.6.5.1 预沉淀池絮凝沉淀时间:约 6 h。
- 4.6.5.2 缺氧池中废液 pH:6.5~8.0。
- 4.6.5.3 缺氧池停留时间:约 6 h。
- 4.6.5.4 接触氧化池中废液 pH:8.0~8.5。
- 4.6.5.5 接触氧化池停留时间:约 16 h。
- 4.6.5.6 沉淀池氨含量:不大于 15 mg/L。
- 4.6.5.7 沉淀池絮凝沉淀时间:约 4 h。

4.6.6 主要设备

预沉淀池、缺氧池、接触氧化池、沉淀池、过滤池、污泥浓缩池、板框压滤机等。

4.6.7 处理结果

含氨废液处理后的氨含量(以 NH_3 计)小于 15 mg/L。

4.7 磷酸铵镁沉淀法

4.7.1 适用范围

处理氨含量(以 NH_3 计)小于 500 mg/L 的磷肥工业产生的含氨废液。

4.7.2 方法提要

主要利用含氨的磷肥工业废水中含有大量的磷,加入镁盐可使其与氨形成磷酸铵镁的复盐沉淀从

而达到去除氨的目的。

4.7.3 工艺流程

将含氨废液置于 pH 调节池,用液碱调节 pH 4~5,加入氧化镁进行磷酸铵镁沉淀反应,沉淀物质经板框压滤生成磷酸铵镁副产物。收集去除氨后的废液进行下一步处理。

4.7.4 工艺流程图

磷酸铵镁沉淀法工艺流程图见图 7。

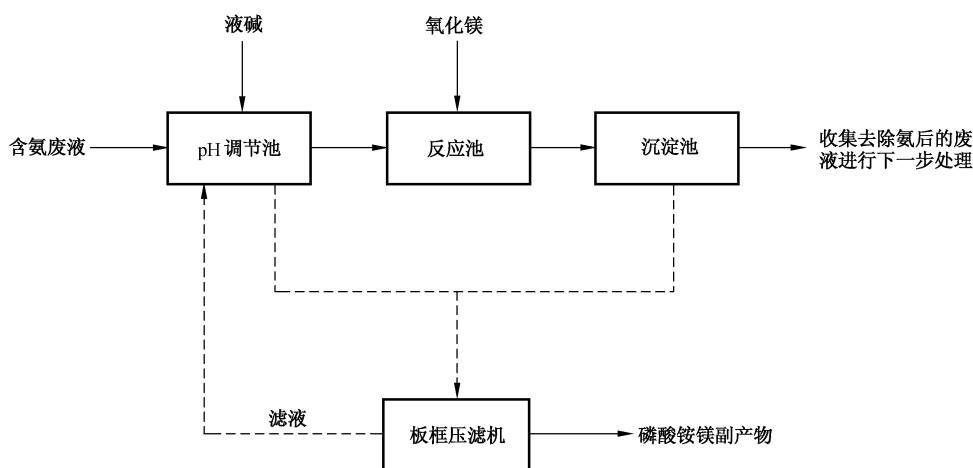


图 7 磷酸铵镁沉淀法工艺流程图

4.7.5 工艺控制条件

4.7.5.1 pH 调节池中废液 pH:4~5。

4.7.5.2 反应池停留时间:约 1 h。

4.7.5.3 反应池中废液 pH:6~8。

4.7.5.4 反应池中氮(N)的浓度与磷(P)的浓度比:1:2~1:2.5。

4.7.6 主要设备

pH 调节池、反应池、沉淀池、板框压滤机等。

4.7.7 处理结果

含氨废液处理后的氨含量(以 NH_3 计)小于 30 mg/L。

含氨废液进一步处理后应符合 GB 13458 中规定的排放标准。

4.8 折点加氯法

4.8.1 适用范围

处理氨含量(以 NH_3 计)小于 100 mg/L 的含氨废液。

4.8.2 方法提要

向含氨废液中通入氯气或加入次氯酸钠,将其中的氨氧化为氮气去除。当废液中加氯量达到某一

点时,余氯含量最低,氨的浓度为零,当废液中加氯量超过该点时,余氯含量增多,该点被称为折点。

4.8.3 工艺流程

将含氨废液置于 pH 调节池,用盐酸或液碱调节 pH 6~7(控制关键点),废液进入折点加氯反应器,向反应器中通入氯气或加入次氯酸钠,氨被氧化为氮气去除,脱氨溶液经余氯脱除装置除氯后达标排放。

4.8.4 工艺流程图

折点加氯法工艺流程图见图 8。

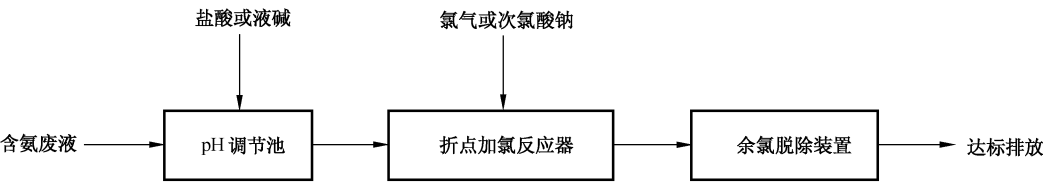


图 8 折点加氯法工艺流程图

4.8.5 工艺控制条件

- 4.8.5.1 折点加氯反应器进液 pH:6~7。
- 4.8.5.2 折点加氯反应器停留时间:0.5 h~2 h。
- 4.8.5.3 氯气与氨摩尔比:不小于 1.5(或氯气与氨质量比:不小于 6.17)。
- 4.8.5.4 次氯酸钠与氨摩尔比:不小于 1.5(或次氯酸钠与氨质量比:不小于 6.52)。

4.8.6 主要设备

pH 调节池、折点加氯反应器、余氯脱除装置等。

4.8.7 处理结果

含氨废液处理后的氨含量(以 NH₃ 计)小于 10 mg/L。

5 环境保护要求

含氨废液处理后应符合 GB 8978、GB 14554 及 GB 16297 的排放要求。