

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C02F 9/04

[12] 发明专利申请公开说明书

//(C02F9/40, 1: 4

4, 1: 66, 1/20, 101: 16)

[21] 申请号 00110589.2

[43] 公开日 2002 年 1 月 16 日

[11] 公开号 CN 1331053A

[22] 申请日 2000.6.28 [21] 申请号 00110589.2
 [71] 申请人 中国石油化工集团公司
 地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
 共同申请人 中国石油化工集团公司抚顺石油化工研究院
 [72] 发明人 郭宏山 韩建华 林大泉 曾向东

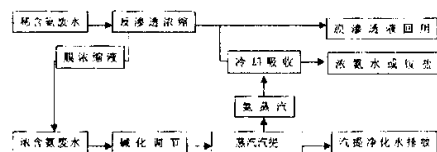
[74] 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限公司
 代理人 李 徽 洪恩山

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 含氨废水的处理和回收方法

[57] 摘要

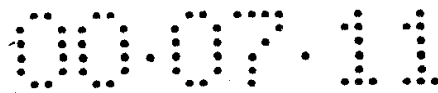
本发明提供一种催化剂生产工艺中产生的含氨/铵废水的综合处理及回收方法。本发明方法是将稀含氨废水首先进行反渗透浓缩处理,渗透液直接回收利用或部分用于汽提塔的氨蒸汽的吸收液,浓缩液与催化剂生产中的浓含氨废水混合加碱调节 pH 值后进入汽提塔,从塔顶回收氨,净化水可以达标排放。本发明方法解决了现有技术中稀含氨废水处理能耗高、化学试剂消耗量大、净化水回收利用性差的问题。本发明方法可以广泛用于催化剂生产过程中产生的含氨工艺废水的综合处理及利用。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

- 1、一种催化剂生产工艺含氨/铵废水的处理及回收方法，过程包括以下步骤：
 - (1) $\text{NH}_4\text{-N}$ 为 150~1500 $\mu\text{g/g}$ 的含氨/铵废水经反渗透膜浓缩，膜渗透液作为汽提塔氨蒸汽的吸收液或直接回收利用；
 - (2) 膜浓缩液与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 在 4000 $\mu\text{g/g}$ —10000 $\mu\text{g/g}$ 的含氨/铵废水混合并加碱调节 pH 值；
 - (3) 碱化后的含氨废水进入汽提塔，回收其中的氨，汽提净化水排放。
- 2、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的步骤 (1) 所使用的反渗透膜的透水率为 90~120 $\text{l/m}^2 \cdot \text{h}$ ，脱盐率为 95~99%。
- 3、按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述的步骤 (1) 反渗透的操作压力控制在 1.5~4.5MPa。
- 4、按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述的步骤 (1) 的反渗透浓缩到进水量的 10%—20%。
- 5、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的步骤 (2) 中的 pH 值为 10.5 以上。
- 6、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的步骤 (3) 汽提塔采用蒸汽汽提，蒸汽量为进水量的 3~10w%。



说 明 书

含氨废水的处理和回收方法

本发明涉及一种含氨工艺废水的处理和回收方法，特别是用于催化剂制备过程中所产生的含氨工艺废水的处理方法，尤其是用于炼油催化剂制备过程中，在催化剂胶体的铵交换和洗涤中所排放的含氨工艺废水的处理和回收方法。

炼油催化剂大多是以某些含铝、硅等的化学物为原料，如水玻璃、硫酸铝、氢氧化铝、硅酸铝等，经成胶、晶化等合成 NaY 胶体或 NaY 型分子筛，再经铵交换或稀土铵交换过程等交换出 Na^+ 离子，并用化学净化水（脱离子水）洗出 Na^+ 离子，最后通过干燥、焙烧、活化等合成催化剂半成品或催化剂成品。在炼油催化剂上述制备过程中，需要消耗大量的化学净化水用以催化剂胶体合成、铵交换和洗涤等，而在整个生产的外排工艺废水中，按照不同的氨含量主要分为三种，第一种为氨含量极低的废水，如 NaY 胶体合成液过滤排水、NaY 胶体洗涤水、各种过滤设备的滤机的洗布水等， $\text{NH}_3\text{-N}$ 一般在 $100 \mu\text{g/g}$ 以下，这种水的排放量约占总排水量的 50%；第二种为浓含氨废水，如催化剂胶体的铵交换或稀土铵交换过滤液和初次洗涤水， $\text{NH}_3\text{-N}$ 一般在 $4000 \mu\text{g/g}$ — $10000 \mu\text{g/g}$ 范围，这种水的排放量约占总排水量的 10%—15%；第三种为稀含氨废水，如催化剂胶体的完成铵交换或稀土铵交换过滤和初次洗涤后的洗涤水， $\text{NH}_3\text{-N}$ 一般在 150 — $1500 \mu\text{g/g}$ 范围，这种水的排放量约占总排水量的 35%—40%。催化剂生产过程中所产生的废水量很大，如年产 10000—20000 t/a 规模的催化剂厂，工艺废水排放量约为 300 t/h，目前由于缺乏经济有效的含氨废水处理手段，大多数催化剂厂仅采用将各种催化剂工艺废水混合在一起，通过沉降等分离方法除去废水中的悬浮物后排入外围水域中，致使外排废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 达到 $1000 \mu\text{g/g}$ 左右，造成严重污染。

目前，可以用于氨水分离及回收的工艺技术主要有吹脱法和膜分离法，前

者利用空气或蒸汽将氨以气体形式带出，其工艺简单、可靠性高，适宜处理高浓度含氨废水；膜分离法是利用氨易于通过疏水微孔膜，而水及其它离子不易通过实现氨水分离。吹脱法处理含氨废水技术已经非常成熟，如 ZL90107237.0 使用单塔汽提处理炼油厂含氨废水，这种技术手段对处理浓含氨废水，特别是当水量较小、水质呈碱性或中性条件下，在经济上较为适合，因为在这种条件下，废水中的氨主要呈游离态，过程中不消耗或少消耗碱，即可汽提出水中大量游离氨，回收浓氨水或铵。然而对于废水量较大，氨含量较低的含氨废水，特别是当水质呈酸性性质，采用蒸汽/或空气汽提的处理方式，过程中将消耗大量的能量和碱，而回收的浓氨水较少，经济性较差，不适合工业应用。CN1032465C 介绍了一种用于氨/水膜分离及回收氨的新工艺，它以减压法代替现有的酸吸收法，其特征是在膜分离装置中强疏水性微孔膜一侧为废氨水，而膜的另一侧设减压装置，以降低该侧汽体压力，使其真空度保持在 10—760mmHg 范围，在膜两侧压力梯度推动下，使含氨废水中的氨不断挥发透过多孔膜，而将不能透过膜的水和其它物质排放；透过膜的氨经冷凝或用吸收剂吸收，获得回收产物，这种工艺与一般氨/水膜分离工艺相比，除脱氨率相对较低以外（脱氨率为 93% 左右），无疑有着明显的优点，如避开了氨/水膜分离后作为氨吸收剂的酸与膜的直接接触，使氨/水分离和回收氨成为两个互不影响的工艺步骤，大大拓宽了氨/水分离膜的选择范围，降低了对微孔膜耐酸性的要求；同时在膜分离过程中不存在酸碱化学反应，膜分离装置中的温度变得容易控制，可使废水在稍高的温度下进行。然而所提出的新工艺与所有的氨/水膜分离工艺一样都是需要将废水中的铵转化成氨，因此从工艺技术的经济性上考虑，一般仅适合于小水量的浓含氨废水的处理。

还有其它一些处理含氨废水的物理、化学方法，如：US4285830 提出了用加热分解氧化法处理核工业生产中产生的含硝酸铵废水，用 HNO_3 和 O_2 氧化废水中氨或铵，使之生成 NO_x ，再用硝酸进行吸收，这种处理方法局限性很大，只能用于特定含氨废水的处理，不能用于催化剂含氨废水的处理上；US4292043 提出了用蒸发浓缩，结晶工艺处理含硫酸铵废水回收硫酸铵，但对于催化剂含

氨工艺废水来说，这种蒸发浓缩、结晶的处理工艺只能适用在废水量相对较低的浓含氨工艺废水的脱铵处理上，而且由于催化剂浓含氨废水中除含有高浓度铵外，还含有相当量的 Na^+ 离子，某些废水中还常常是多种铵的混合物，如氯化铵、硫酸铵、硝酸铵、磷酸铵等，如果采用蒸发浓缩、结晶的处理工艺，所获得的铵盐将含有大量的杂质和铵的混合物，没有回收和回用价值。

对于不需要回收的低浓度含氨废水，可以采用生物处理技术等净化处理，但不能回收其中有价值的氨组分，并且由于处理后的水中含有盐类及其它杂质很难回收利用。

综上所述，现有技术中处理高浓度含氨废水的技术较为成熟，但对浓度较低的含氨废水，特别是处理大量呈酸性的含铵废水，现有处理技术的能耗高、化学试剂消耗量大、净化水回收利用性差。

本发明目的在于提出一种能耗低、化学试剂耗量少的催化剂生产过程中含氨/铵工艺废水的综合处理和回收方法，使催化剂制备过程中所产生的含氨工艺废水达标排放，并在废水除氨的同时，注重考虑氨的回收和水的回用，以保持整个废水处理工艺经济、有效、合理。

本发明催化剂生产工艺含氨/铵废水的处理及回收方法过程包括以下步骤：

- 1、稀含氨/铵废水经反渗透膜浓缩，膜渗透液作为蒸汽汽提塔氨蒸汽的吸收液或直接回收利用；
- 2、膜浓缩液与浓含氨/铵废水混合并加碱调节 pH 值；
- 3、碱化后的含氨废水进入蒸汽汽提塔，回收其中的氨或铵，汽提净化水达标排放。

步骤 1 中的稀含氨/铵废水来自于催化剂胶体完成铵交换或稀土铵交换过滤和初次洗涤后的洗涤水，其 $\text{NH}_4\text{-N}$ 一般在 $150\sim 1500\ \mu\text{g/g}$ 范围， Na^+ 含量一般在 $100\sim 3000\ \mu\text{g/g}$ ，其 PH 值一般在 $3\sim 7$ 。所选择的反渗透膜选自醋酸纤维素膜、聚砜膜、聚酰亚胺膜等，膜的透水率为 $90\sim 120\ \text{l/m}^2\cdot\text{h}$ ，透盐率为 $95\sim 99\%$ 。反渗透的操作压力控制在 $1.5\sim 4.5\text{MPa}$ 。对于这种稀含氨废水，在不加入任何化学药剂的情况下进行 1~3 级的反渗透浓缩处理，浓缩液被浓缩到进水重量的 10

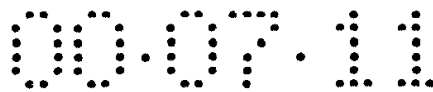
%—20%， $\text{NH}_4\text{-N}$ 被浓缩到 $1500\ \mu\text{g/g}$ — $15000\ \mu\text{g/g}$ 。由于稀含铵废水中的 NH_4^+ 与 Na^+ 含量大体相当，其渗透压基本相同，在保持 95% 以上膜脱盐率的条件下，经过 1 级或多级反渗透浓缩处理，膜渗透液中的 NH_4^+ 与 Na^+ 均可达到 $5\ \mu\text{g/g}$ 以下，可作为催化剂制备过程中所加入的化学水的补充水和用以吸收浓含氨废水蒸汽汽提处理的汽提塔塔顶的蒸发氨气的吸收液，使水和氨得到循环使用。

步骤 1 得到的膜浓缩液与浓含氨/铵废水混合，混合液加碱调节 pH，用纯碱和其它碱液或废碱液对催化剂生产过程中所产生的浓含氨/铵废水进行碱化调节至 pH 达到 10.5 以上。所述的浓含氨/铵废水来自催化剂胶体的铵交换或稀土铵交换过滤液和初次洗涤水， $\text{NH}_4\text{-N}$ 一般在 $4000\ \mu\text{g/g}$ — $10000\ \mu\text{g/g}$ 范围，盐含量也很高，通常 Na^+ 可以达到 $500\sim 3000\ \mu\text{g/g}$ 。

碱化后的混合含氨废液进入蒸汽汽提塔，汽提塔的设计是本领域一般设计人员的普通知识。例如，使用蒸汽塔的一般操作条件为：蒸汽量为进水量的 3~10w%，优选 5~8w%，脱氨率一般为 95~99.5%。塔顶布设蒸汽冷凝冷却设备和氨气吸收设施，回收高浓度氨水或铵盐。塔顶氨的吸收介质可选用化学净水或低浓度的酸溶液，如盐酸、硫酸等，该酸溶液最好选用较纯净的（含 Na^+ 离子极低）含氨水来配制，如采用步骤 1 稀含氨废水经反渗透脱盐处理后的膜渗透液，以节省整个过程中化学净化水的用量。所吸收氨后的浓含氨水或含铵盐水可直接作为催化剂生产过程中胶体铵交换液和洗涤液，部分代替过程中所加入的化学水和新鲜铵盐或氨水。汽提塔汽提净化水，由于盐含量较高，不易回收利用，但氨氮含量满足排放要求，可进行直接排放。汽提净化水水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 达到 $100\ \mu\text{g/g}$ 以下。

图 1 是本发明催化剂含氨/铵废水处理回收流程示意图。下面结合附图进一步说明本发明的方案及效果。

本发明所提供的一种催化剂生产含氨工艺废水的处理和回收方法，主要适用于上述对催化剂生产过程中所提到的第二种生产工艺废水和第三种生产工艺废水，即用于催化剂胶体的铵交换或稀土铵交换过滤液和初次洗涤水的浓含氨

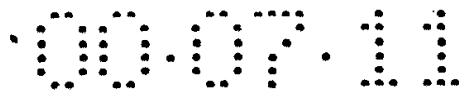


废水 ($\text{NH}_4\text{-N}$ 一般在 $4000 \mu\text{g/g}$ — $10000 \mu\text{g/g}$ 范围) 和用于催化剂胶体在完成铵交换或稀土铵交换过滤和初次洗涤后的洗涤水的稀含氨废水 ($\text{NH}_3\text{-N}$ 一般在 $150 \mu\text{g/g}$ — $1500 \mu\text{g/g}$ 范围)。

浓含氨废水, 由于 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度较高, 排放量较低, 采用加碱汽提的处理工艺处理, 即用纯碱和其它碱液或废碱液对催化剂生产过程中所产生的浓含氨废水进行碱化调节至 pH 达到 10.5 以上。保持汽提蒸汽量为进水量的 3%w ~10%w, 使汽提脱氨率达到 95%~99.5%, 使用较纯净的 (含 Na^+ 离子极低) 化学水或稀酸液吸收汽提塔塔顶的氨气, 如后面所提到的稀含氨废水经反渗透脱盐处理后的膜渗透液或用这种水配制的稀酸液, 这样所吸收氨后的浓含氨水直接作为催化剂生产过程中胶体铵交换液和洗涤液, 部分代替了催化剂制备过程中所加入的化学水和新鲜铵盐和氨水。

催化剂生产过程所产生的稀含氨废水, 由于 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度一般在 $150\sim 1500 \mu\text{g/g}$ 左右, 排放量较大, 如果采用与浓含氨废水相同的汽提脱氨处理方式, 会消耗大量的碱, 使汽提塔设备庞大, 能耗增加, 处理经济性较差。本发明提出了采用反渗透工艺对稀含氨废水进行浓缩的方法, 由于废水呈酸性性质, 除含有一定含量的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 外, 还含有一定浓度的 Na^+ 和 Cl^- 等, 因此通过控制反渗透的操作条件和膜选择, 使反渗过程达到较高的膜脱盐率, 保证反渗透膜渗透液中含有微量的 Na^+ 和 Cl^- 等, 可直接作为前述过程中浓含氨废水蒸汽汽提处理的塔顶氨吸收液和作为催化剂生产过程中胶体铵交换液或洗涤液, 通过 1~3 级反渗透膜处理后, 反渗透膜截留液 (稀含氨废水的浓缩液) 达到处理液的 10%—20%, 使浓缩液中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 达到 $1500 \mu\text{g/g}$ — $15000 \mu\text{g/g}$, 与催化剂生产过程中产生的浓含氨废水混合在一起进行汽提处理。这样, 既回收了废水中有价值的氨组分、又回收了大部分水, 所回收的净化水占所处理稀含氨废水量的 80~90%, 并且减少了化学试剂的消耗, 降低了汽提塔的设备投资和操作费用。

本发明所提出的一种催化剂含氨工艺废水的处理和回收工艺, 适用于炼油催化剂制备过程中所产生的含氨工艺废水的处理上, 特别是用于炼油催化剂制备过程中, 在催化剂胶体的铵交换和洗涤中所排放的含氨工艺废水的处理上。



本发明所提出的一种催化剂生产含氨工艺废水的处理和回收工艺，是将催化剂外排工艺废水按照不同的氨含量进行水系划分，综合回收处理。与现有含氨废水处理技术相比：不仅解决了催化剂制备过程中所产生的浓含氨工艺废水处理问题，而且也解决了所产生的稀含氨工艺废水处理问题，特别是在处理过程中考虑了氨的回收和水的回用，使整个含氨废水处理工艺经济、有效、合理。本发明方法化学试剂消耗量少、设备投资及操作费用低、净化水回收率高，汽提后废水可以达标排放。

下面通过具体实施例来具体说明本发明方法的方案和效果。

实施例 1

按图 1 所示流程，反渗透装置采用醋酸纤维素膜，稀含氨废水采用二级反渗透浓缩处理，1 级渗透液作为 2 级反渗透的进水，2 级反渗透的浓缩液逆流至 1 级反渗透的进水，其 1、2 级反渗透的平均透水率分别为 $95 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ 、 $110 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ ，平均透盐率分别为 95%、98%。汽提装置为理论塔板数为 13 的筛板塔，汽提介质选用常压蒸汽。

稀含氨废水：含氨废水（组成为 NH_4Cl : 0.48%， Na^+ : $1086 \mu\text{g/g}$ ，pH 6.0）泵入反渗透装置，操作温度 35°C ，膜入口压力 3.7MPa，膜出口压力 3.3 MPa。获得浓缩液：浓缩比 18.5%， NH_4Cl 2.50%， Na^+ $5640 \mu\text{g/g}$ ；膜渗透液： NH_4^+ $3 \mu\text{g/g}$ ， Na^+ $5 \mu\text{g/g}$ ，膜渗透液作为化学净化水回收，水回收率为 82.5%。

浓含氨废水：催化剂浓含氨废水与稀含氨废水的反渗透浓缩液的混合液（ $\text{NH}_3\text{-N}$: $4120 \mu\text{g/g}$ ）加 20% 碱液调节 pH 至 11.0，进行常压蒸汽汽提，蒸汽量为进水的重量的 5%，脱氨率为 98%。用部分稀含氨废水二级反渗透浓缩处理的膜渗透液配制成 10% 盐酸溶液来吸收塔顶氨气，获得塔顶 11.5% 的氯化铵溶液，塔低净化水 $\text{NH}_3\text{-N}$: $90.3 \mu\text{g/g}$ ，直接排放。

实施例 2

按图 1 所示流程，反渗透装置采用聚砜膜，稀含氨废水采用三级反渗透浓缩处理，1 级渗透液作为 2 级反渗透的进水，2 级渗透液作为 3 级反渗透的进

水，3级、2级反渗透的浓缩液分别逆流至2级和1级反渗透的进水，其1、2、3级反渗透的平均透水率分别为 $92 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ 、 $104 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ 、 $114 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ ，平均透盐率分别为 95%、97%、99%。汽提装置为理论塔板数为 13 的筛板塔，汽提介质选用蒸汽。

稀含氨废水：含氨废水（组成为 NH_4NO_3 : 0.43%， Na^+ : $986 \mu\text{g/g}$ ，pH 4）泵入反渗透装置，操作温度 45°C ，膜入口压力 3.7MPa，膜出口压力 3.4 MPa。获得浓缩液：浓缩比 15.4%， NH_4NO_3 2.7%， Na^+ $6083 \mu\text{g/g}$ ；膜渗透液： NH_4^+ $3.6 \mu\text{g/g}$ ， Na^+ $4.3 \mu\text{g/g}$ ，膜渗透液作为化学净化水回收，水回收率为 84.9%。

浓含氨废水：催化剂浓含氨废水与稀含氨废水的反渗透浓缩液的混合液（ $\text{NH}_3\text{-N}$: $4500 \mu\text{g/g}$ ）加 20% 碱液调节 pH 至 11.0，进行常压蒸汽汽提，蒸汽量为进水的重量的 8%，脱氨率为 99.5%，用稀含氨废水反渗透浓缩处理的膜渗透液吸收塔顶氨气。获得塔顶浓氨水： $\text{NH}_3\text{-N}$: $69222 \mu\text{g/g}$ ，塔低净化水 $\text{NH}_3\text{-N}$: $20.3 \mu\text{g/g}$ ，直接排放。

说明书附图

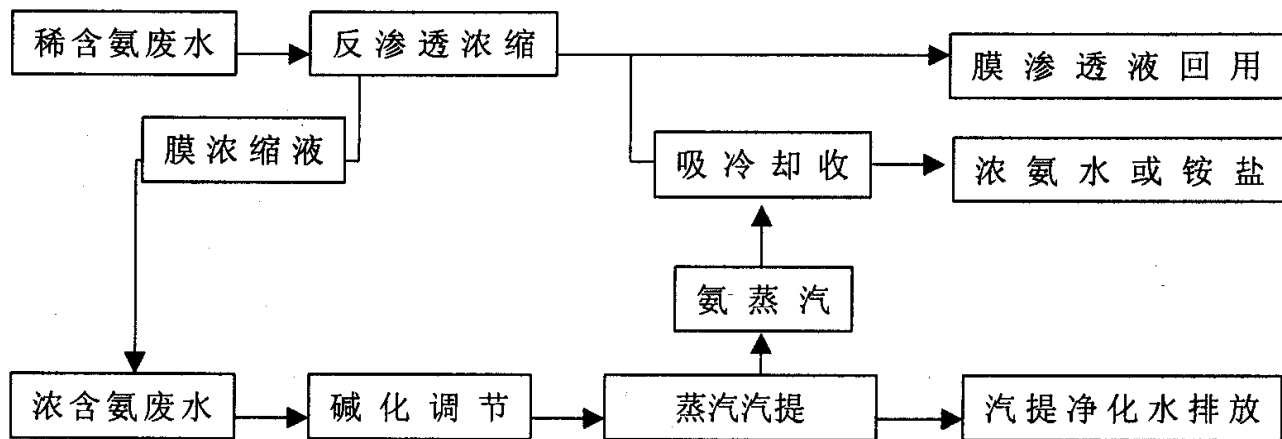


图 1