

# Study on Treatment of High Ammonia Nitrogen Wastewater by Advanced Oxidation Process in Ammonia Synthesis Process

Hongbin Zhang

Synthetic Ammonia Plant of Daqing Petrochemical Company of China Petroleum Corporation, Daqing Heilongjiang

Email: zhanghongbin999@aliyun.com

Received: August 5<sup>th</sup>, 2019; accepted: August 20<sup>th</sup>, 2019; published: August 27<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

In this paper, high ammonia nitrogen wastewater was used as the research object in the ammonia process. The advanced oxidation method was used as the treatment process to study the degradation reaction characteristics. The main operating conditions of the process, such as reaction pressure, reaction temperature, reaction residence time and oxidant dosage, were investigated. The effect of wastewater treatment and wet oxidation has good treatment effect under sufficient oxidant addition conditions, and the best reaction conditions are obtained: reaction temperature 305°C, pressure 14 MPa, oxidant dosage 200 mg/L, residence time was 9 min, and the COD removal rate was 81.6%.

## Keywords

Wet Oxidation, Ammonia Nitrogen Wastewater, COD, Oxidant

---

# 高级氧化法处理合成氨工序高氨氮废水的研究

张洪彬

中国石油大庆石化公司化肥厂合成氨车间, 黑龙江 大庆

Email: zhanghongbin999@aliyun.com

收稿日期: 2019年8月5日; 录用日期: 2019年8月20日; 发布日期: 2019年8月27日

## 摘要

本文以合成氨工序高氨氮废水作为研究对象,采用高级氧化法作为处理工艺,研究其降解反应特性,考察了工艺的主要操作条件,如反应压力、反应温度、反应停留时间、氧化剂用量等对废水处理效果的影响,在充足的氧化剂添加条件下,湿式氧化具有良好的处理效果,得到了最佳的反应条件:反应温度305℃、压力为14 MPa、氧化剂用量200 mg/L、反应停留时间为9 min,此时COD去除率为81.6%。

## 关键词

湿式氧化, 氨氮废水, COD, 氧化剂

Copyright © 2019 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

来自焦化,合成氨和其他工业废水,垃圾渗滤液和城市污水的高氨氮废水[1] [2] [3] [4]对水体造成了很多危害,例如降低水中溶解氧浓度和加速水体富营养化。生物脱氮(BNR)工艺因其具有成本效益的处理效率和较少的二次污染而得到广泛应用[5]。然而,高氨氮废水中的游离氨可以抑制好氧微生物的活动和BNR过程中硝化细菌的生长[6],导致氮去除减少和限制该过程的应用。

湿式氧化法是在高温、高压(150℃~350℃, 5~20 MPa)条件下,利用氧化剂将有机物氧化成无毒的二氧化碳、水和其他小分子有机物,从而达到去除污染物的目的[7] [8] [9]。与常规的污染物处理方法相比,该方法具有适用范围广、处理效率高、极少有二次污染、可回收能量及有用物料等诸多的特点,因而受到了世界各国科研人员的广泛关注[10]。

本文以合成氨工序高氨氮废水为研究对象,以过氧化氢作氧化剂,研究其在湿式氧化中的反应特性。研究反应温度、反应停留时间、反应压力、氧化剂用量等因素对废水中有机物去除率的影响,为以后的湿式氧化处理其它工业废水起到一定的指导和借鉴作用。

## 2. 实验

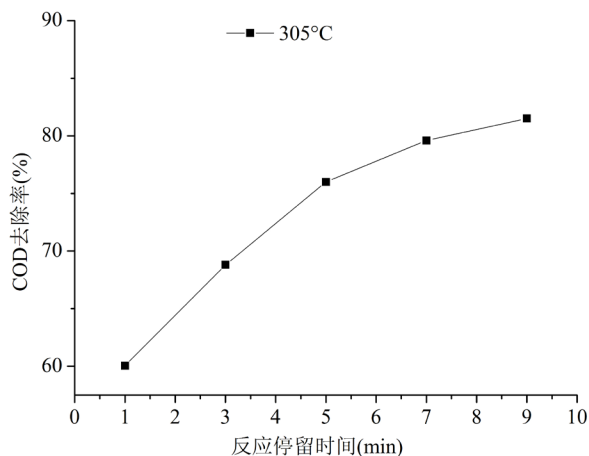
称量一定量的高氨氮废水加入反应釜,然后加入一定量的蒸馏水,分别调节废水初始COD为500、1000、1500、2000、2500 mg/L。用氮气吹扫25 min,排除反应釜及管线中的空气。氮气吹扫整个反应系统后,关紧各个阀门并接通电源使反应器加热,当反应温度达到225℃~305℃,压力为6~14 MPa时,用高压计量泵迅速注入一定量35%的双氧水,同时开始记时,达到预定反应时间后,放出反应产物,经冷凝器冷凝、气液分离器分离后,取液体样品进行分析测定。每个样品平行测定3次,取3次测定的平均值作为实验结果。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 反应停留时间对COD去除率的影响

在反应压力为14 MPa,反应温度305℃,氧化剂用量为200 mg/L的条件下,考察了反应停留时间对

COD 去除率的影响, 结果如图 1 所示。

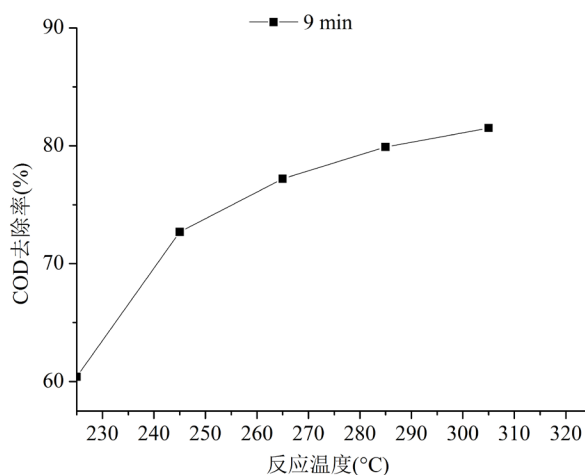


**Figure 1.** Effect of reaction residence time on COD removal rate  
**图 1.** 反应停留时间对 COD 去除率的影响

反应停留时间表示在稳态时, 反应物从进入反应器, 发生氧化反应, 到氧化反应结束离开反应器所需的平均时间。由图 1 可以看出, 在各个反应温度下, 随着反应停留时间延长, COD 去除率逐渐提高, 在 305°C 下反应 9 min, COD 去除率最高达到 81.6%。这说明当湿式氧化合成氨工序高氨氮废水的反应过程中, 由于高温的作用, 起初反应发生的速度会比较快, 随着反应的继续进行, 反应停留时间也在逐渐的增加, 有机污染物的降解和氧化也随着增加, 表现为去除率增加。

### 3.2. 反应温度对 COD 去除率的影响

在反应压力为 14 MPa, 氧化剂用量为 200 mg/L 的条件下, 研究了 9 min 条件下反应温度对 COD 去除率的影响, 结果如图 2。



**Figure 2.** Effect of reaction temperature on COD removal rate  
**图 2.** 反应温度对 COD 去除率的影响

由图 2 可知, 随着温度的增加, COD 去除率呈现上升的趋势。在 225°C~245°C 的范围内, COD 去除率升高的较快, 温度对于高氨氮废水的 COD 去除率影响显著, 这主要是温度上升, 加快了高氨氮废水中

有机污染物的分子热运动,使得氧化反应速度加快。从图中可以看出,当温度大于 285℃时,COD 去除率升高较慢,总体上都保持上升的趋势。

### 3.3. 反应压力对 COD 去除率的影响

在反应温度为 305℃、反应停留时间为 9 min 和氧化剂用量为 200 mg/L 的条件下,考察了反应压力对 COD 去除率的影响,结果如图 3 所示。

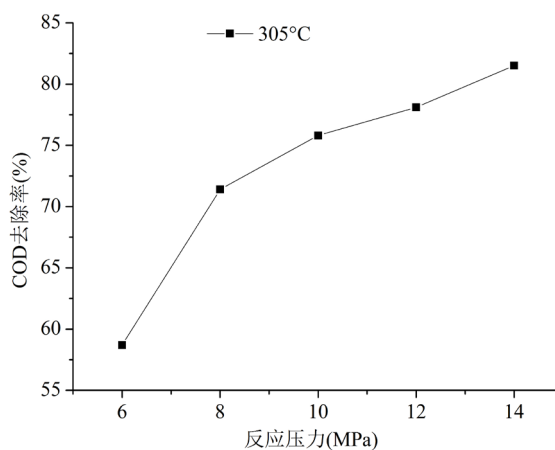


Figure 3. Effect of reaction pressure on COD removal rate  
图 3. 反应压力对 COD 去除率的影响

由图 3 可以看出,反应压力对湿式氧化处理高氨氮废水有一定的影响,随着反应压力的升高,COD 去除率迅速增加,当反应压力为 6 MPa 时,COD 去除率为 58.8%,当反应压力为 10 MPa 时,COD 去除率提高到 75.9%,当反应压力增加为 14 MPa 时,COD 去除率提高到 81.6%。

### 3.4. 氧化剂用量对 COD 去除率的影响

氧化剂用量对污染物去除率影响比较显著,为此在反应温度为 305℃,反应压力为 14 MPa 条件下,改变过氧量分别为 0、50、100、150 和 200 mg/L,考察氧化剂用量对 COD 去除率的影响,实验结果如图 4 所示。

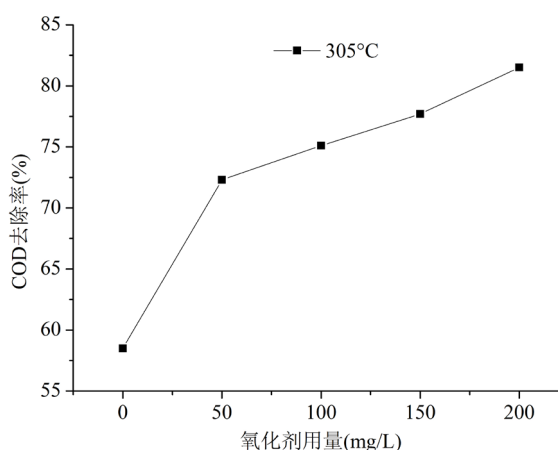


Figure 4. Effect of oxidant dosage on COD removal rate  
图 4. 氧化剂用量对 COD 去除率的影响

由图4可以看出,随着氧化剂用量的增加,COD去除率逐渐增加。当未添加氧化剂时,COD去除率仅为58.6%;当氧化剂用量为100 mg/L时,COD去除率为75.2%;当氧化剂用量为200 mg/L时,COD去除率最大,为81.6%,比未添加氧化剂增加了23%。可以看出,氧化剂用量在一定范围内对有机污染物的氧化速度有直接影响,随着氧化剂用量增加,就会增加水中溶解氧和可能利于形成强烈的氧化基团( $O_2^{\cdot-}$ ,  $HO_2^{\cdot}$ 等)。因此,高的氧化剂用量可以促进有机污染物的氧化和降解作用,导致实现更高的有机化合物去除和降解率。

#### 4. 结论

本文采用湿式氧化方法处理合成氨工序高氨氮废水,详细研究了湿式氧化合成氨工序高氨氮废水的效能及影响因素,得到以下主要研究结论:

通过对湿式氧化合成氨工序高氨氮废水的氧化结果进行分析。在从反应温度,反应压力,氧化剂用量和反应停留时间上研究了各反应条件对COD去除率的影响。研究发现,随着反应停留时间和反应温度的增加,COD去除率均提高,得到了最佳的工艺条件:反应温度305℃,反应压力14 MPa,反应停留时间9 min,氧化剂用量200 mg/L。

#### 参考文献

- [1] Bao, Y.F., Li, M. and Zhang, Q. (2016) Research on the Large-Scale Application of Nitrogen Removal for the Treatment of Synthetic Ammonia Wastewater. *Desalination and Water Treatment*, **57**, 12763-12769. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1053531>
- [2] Guo, C.H., Stabnikov, V. and Ivanov, V. (2010) The Removal of Nitrogen and Phosphorus from Reject Water of Municipal Wastewater Treatment Plant Using Ferric and Nitrate Bioreductions. *Bioresource Technology*, **101**, 3992-3999. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.039>
- [3] Liu, J.Y., Luo, J.H., Zhou, J.Z., Liu, Q., Qian, G.R. and Xu, Z.P. (2012) Inhibitory Effect of High-Strength Ammonia Nitrogen on Bio-Treatment of Landfill Leachate Using EGSB Reactor under Mesophilic and Atmospheric Conditions. *Bioresource Technology*, **113**, 239-243. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.114>
- [4] Zhang, T., Ding, L.L., Ren, H.Q. and Xiong, X. (2009) Ammonium Nitrogen Removal from Coking Wastewater by Chemical Precipitation Recycle Technology. *Water Research*, **43**, 5209-5215. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.08.054>
- [5] Sui, Q., Liu, C., Zhang, J., Dong, H., Zhu, Z. and Wang, Y. (2016) Response of Nitrite Accumulation and Microbial Community to Free Ammonia and Dissolved Oxygen Treatment of High Ammonium Wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **100**, 4177-4187. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-7183-z>
- [6] Joo, H.S., Hirai, M. and Shoda, M. (2005) Nitrification and Denitrification in High-Strength Ammonium by *Alcaligenes faecalis*. *Biotechnology Letters*, **27**, 773-778. <https://doi.org/10.1007/s10529-005-5634-9>
- [7] 孙颖, 李新勇. 非均相催化湿式氧化技术处理4-氯酚[J]. 环境科学研究, 2008, 21(1): 192-195.
- [8] 蔡玲华, 胡以强. 火山灰-活性炭的制备表征及其催化湿式氧化研究[J]. 环境科学与技术, 2012(10): 176-181.
- [9] 严新焕, 许丹倩, 徐振元. Fe/活性炭作催化剂湿式氧化降解对氨基苯酚废水[J]. 染料工业, 2002, 39(3): 42-44.
- [10] 杨郭, 马燮, 曾凡炎, 等. Fe/活性炭催化湿式过氧化氢氧化亚甲基蓝[J]. 印染, 2016(1): 33-36.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;  
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2330-1724, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ojns@hanspub.org](mailto:ojns@hanspub.org)