

中空纤维气态膜法回收稀氨水中 氨制取硝酸铵的研究

李权 董亚萍 戈桦 陈大福

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 针对含甲醇的稀氨水, 用中空纤维气态膜法回收氨制取硝酸铵, 甲醇对回收氨及制取硝酸铵的过程无不良影响。聚丙烯中空纤维在料液中长期浸泡强度无明显降低, 物理性能是稳定的。

关键词 中空纤维气态膜 氨 硝酸铵

1 前言

某些中小型化肥厂, 在合成氨生产过程中排放大量废稀氨水, 对环境造成污染, 损失了较多的氨。广西某厂排放的废稀氨水中除含有氢氧化铵、碳酸铵外, 还含有 20 克/升左右的甲醇, 该厂原有一座生产硝酸铵的车间, 拟把回收的氨制取硝酸铵。为此在以前工作^[1]的基础上进行了该项研究, 取得良好的结果。

2 试验结果及讨论

2.1 方法

采用中空纤维气态膜法回收稀氨水中氨制取硝酸铵, 重点研究甲醇对氨迁移的影响, 甲醇对制取硝酸铵过程的影响及对中空纤维膜强度的影响, 试验方法同前一报告^[1]及参考文献^[2]。

2.2 原料

脱氨原料液与吸氨原料液的组成见表 1。

表 1 原料液组成

编号	d	组 成 (g/l)					注
		NH ₃	CO ₂	甲醇	HNO ₃	NH ₄ NO ₃	
T-1-0	1.0054	27.55	21.00	20.00	—	—	T 脱氨原料液
T-2-0	1.0063	27.48	21.97	0.00	—	—	
T-3-0	1.0044	24.31	17.76	24.00	—	—	
X-4-0	1.2196	—	—	—	227.1	228.2	X 吸氨原料液

2.3 试验结果及讨论

2.3.1 中空纤维气态膜法脱氨试验

(1)含甲醇与不含甲醇的原料液脱氨

取 T-1-0 原料液或 T-2-0 原料液 4000 克,取 X-4-0 吸氨原料液 2000 克进行脱氨试验。控制脱氨系统溶液量为 360 l/hr,吸氨系统溶液流量为 240 l/hr,在常温下脱氨,不同脱氨时间的试验结果见图 1。

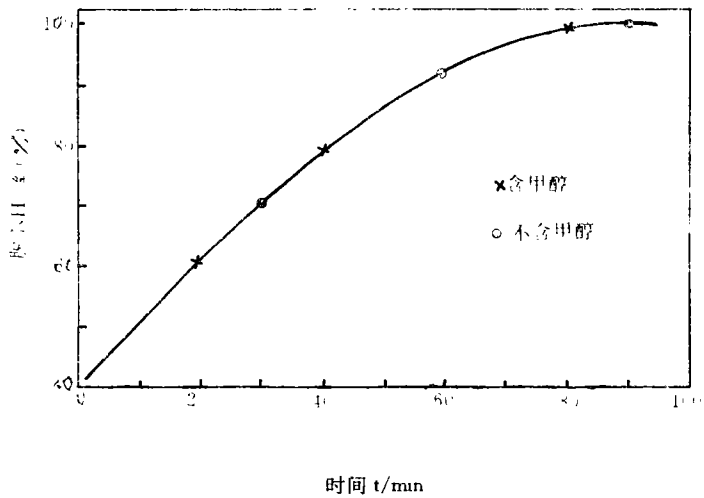


图 1 含甲醇与不含甲醇原料液脱氨效果比较图

从图 1 结果可以看出,原料液中含甲醇与不含甲醇对脱氨效率无显著影响,说明含有少量甲醇的稀氨水适用于该法。

(2)优惠条件试验

取 T-3-0 原料液 6000 克,X-4-0 原料液 3000 克,脱氨系统溶液量 360 l/hr,吸氨系统溶液流量 240 l/hr,常温下脱氨 60 分钟,脱氨试验结果见表 2、表 3。

表 2 优惠条件试验结果

编号	脱氨液(g)		吸氨液(g)		脱氨率 (%)	吸氨率 (%)	$\text{NH}_2\text{O}/\text{NNH}_3$ (摩尔比)
	质 量	减少量	质 量	增加量			
T-13-1	5446	554	3600	600	91.15	92.89	3.32
T-13-2	5430	570	3636	636	89.76	91.40	3.64
T-13-3	5366	634	3638	638	89.81	90.79	3.65
平均值	5414	586	3625	625	90.24	92.69	3.54

表 3 溶液组成

编号	脱氨液(g/l)			吸氨液(g/l)			注
	NH ₃	CO ₂	甲醇	HNO ₃	NH ₄ NO ₃	甲醇	
T-3-0	24.31	17.76	24.00	227.1	228.2	—	原料液
T-13-1	2.37	18.63	20.10	45.42	395.9	9.60	
T-13-2	2.75	18.56	20.80	46.51	397.2	7.60	
5-13-3	2.80	18.83	20.80	46.84	380.7	9.60	

从表 2 可知脱氨率达到 90%，处理能力为每小时 6 千克原料液。

吸氨系统料液的硝酸铵浓度可达到 400 克/升，在氨透过膜的过程中伴随有水的迁移，水与氨的摩尔比为 3.54，影响硝酸铵浓度的提高。

从表 3 可知吸氨液中含有甲醇，表明在脱氨过程中有少量甲醇透过膜进入吸氨液，透过量占原料液中总量的 10% 左右。

2.3.2 吸收液蒸发试验

吸收氨后的溶液，用氨水中和至中性进行蒸发试验，试验结果见表 4。

表 4 蒸发试验结果

编号	蒸发(g)		去水率 (%)	料液组成(g/l)			注
	料液	去水		NH ₄ NO ₃	甲醇	d	
Z-0	1500	—	—	438.8	5.60	1.1690	蒸发原料液
Z-1-1	1263	237	15.80	522.0	0.40	1.1709	
Z-1-2	1125	375	25.00	600.5	0	1.1998	
Z-1-3	949	559	36.73	740.4	0	1.2479	
Z-1-4	765	735	49.00	794.7	0	1.3319	
Z-2-1	1400	100	6.70	458.8	1.74	1.1700	
Z-2-2	1208	292	19.47	566.2	0.34	1.1850	
Z-2-3	918	582	38.80	786.2	0	1.2704	
Z-2-4	690	805	53.67	816.3	0	1.3688	

从表 4 可以看出蒸发去水率达 25% 时，硝酸铵溶液中甲醇含量达到零。结果表明在蒸发去水过程中甲醇优先被蒸发除去，不会影响硝酸铵的生产过程。

按广西某化肥厂硝酸铵生产的要求，蒸发控制硝酸铵浓度为 60%，按 1 吨硝酸铵计，该预蒸发过程需要蒸发去水 0.98 吨。

2.3.3 聚丙烯中空纤维浸泡测定强度试验

配制浸泡液的组成见表 5。

表 5 浸泡液组成

编号	组 成 (g/l)					注
	NH ₃	甲醇	NH ₄ NO ₃	HNO ₃	H ₂ O	
J-1	—	—	—	—	1000	吸收液
J-2	30	20	—	—	—	
J-3	30	60	—	—	—	
J-4	30	100	—	—	—	
J-5	—	—	232	439	—	

取浸泡液 100 毫升装入广口瓶中,放入 15cm 长的聚丙烯中空纤维 15 根,封住瓶口,在 40℃下浸泡,按规定时间取 3 根样品,在拉力试验机上测定其拉断的力及伸长量,试验结果见表 6。

表 6 中空纤维浸泡试验结果

编号	拉 力 (CN)					伸 长 量 (mm)				
	0 天	18 天	37 天	77 天	112 天	0 天	18 天	37 天	77 天	112 天
J-0	380	—	—	—	—	355	—	—	—	—
J-1	—	388.3	340.0	368.0	327.0	—	261.0	257.0	281.0	275.0
J-2	—	392.7	328.0	322.0	347.0	—	311.0	252.0	276.0	253.0
J-3	—	356.7	340.0	332.0	357.0	—	223.0	198.0	211.0	180.0
J-4	—	390.0	380.0	315.0	357.0	—	283.0	252.0	258.0	260.0
J-5	—	358.3	363.3	362.0	323.0	—	264.0	288.0	244.0	192.0

从表 6 可以看出,随浸泡液中甲醇含量的增加,对拉力和伸长量的测定结果无显著影响,说明聚丙烯中空纤维在各种浸泡液中都是比较稳定的。

3 结论

(1)含甲醇与不含甲醇的稀氨水,用中空纤维气态膜法分离氨,脱氨效果无明显差异,证明该法适用于含有少量甲醇稀氨水的处理。

(2)用硝酸与硝酸铵的混合溶液作为氨的吸收剂是有效的,可以获得 400g/L 左右的硝酸铵溶液。

(3)在脱氨过程中有少量甲醇透过膜进入吸氨液,在蒸发去水达 25%时,甲醇全部脱除,对制取硝酸铵的过程无不利影响。

(4)聚丙烯中空纤维在脱氨原料液和吸氨原料液中长期浸泡,拉伸强度无明显降低,证明其物理性能是稳定的。

(5)该项补充试验结果与过去的研究结果是一致的,为进行中间试验提供了技术依据。

(6)按年产合成氨 18 万吨的中型氮肥厂计,年排放废稀氨水 4.30 万吨,可回收制取硝酸

铵产品 5100 吨,每年可获得利税金额达 100 万元,具有良好的经济效益和推广价值。

参 考 文 献

- [1]于柏杉,仇琦,白晋华,姚占力,盐湖研究,1988(2):22.
[2]中国科学院青海盐湖研究所分析室编,卤水和盐的分析方法,北京:科学出版社,1988 年 10 月.

The Research of Production of Ammonium Nitrate Making From Dilute Ammonia Liquor With Hollow Fiber Membrane

Li Quan Dong Yaping Ge Hua Cheng Dafu
(*Qinghai Institute of Salt Lake, Academia Sinica, Xining 810008*)

Abstract

Ammonia nitrate is made from ammonia liquor containing methanol with polypropylene hollow fiber membrane. Methanol is unremarkable influence to recover ammonia and to produce ammonia nitrate. The strength of polypropylene hollow fiber membrane that is soaked in the starting liquor is not descended and physical property of it is stable.

Keywords Hollow fiber membrane, Ammonia, Ammonia nitrate.