

二氧化氯泡沫分离法处理水合肼类废液

揭嘉 谭勇* 周大军

(湘潭大学化工学院,湘潭 411105)

摘要 采用二氧化氯泡沫分离装置,研究了二氧化氯泡沫分离法对水合肼类废液的处理效果。通过实验重点考察了废水 pH 值、二氧化氯投加量和反应时间等参数对废水处理效果的影响。在最佳反应条件(即 pH 值为 10,每升废水中二氧化氯的投加量为 5 mg/1 000 COD、反应时间为 3 h)下进行反应,原废液(COD 值为 30 000 ~ 35 000 mg/L,氨氮总量为 2 500 ~ 2 700 mg/L)经处理后 COD 去除率达到 99%,氨氮去除率达到 96% 以上。

关键词 二氧化氯 泡沫分离 水合肼类废水

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)05-0664-05

Treatment of waste liquid with hydrazine hydrate compounds by chlorine dioxide foam separation process

Jie Jia Tan Yong Zhou Dajun

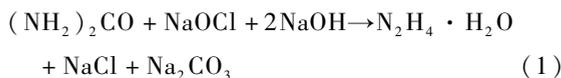
(Department of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract The wastewater containing hydrazine hydrate was treated with the oxidation of chlorine dioxide, meanwhile, the reaction was promoted by the technique of foam separation. The main operating parameters were investigated including the pH of the wastewater, the does of ClO_2 , and the reaction time. Under the optimized conditions, 30 000 ~ 35 000 mg/L of COD and 2 500 ~ 2 700 mg/L of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ could be removed rapidly with the rate of up to 99% and 96%, respectively, at pH 10 with the 5 mg/1 000 COD per liter of ClO_2 after 3 h reaction.

Key words chlorine dioxide; foam separation; hydrazine hydrate wastewater

水合肼是一种应用十分广泛的有机化工原料和高效水处理剂,可作为医药中间体,合成染料、纤维、AC 发泡剂的原料和高压锅炉除氧剂。近年来,我国水合肼市场处于快速发展阶段,市场需求保持了年均 10% 以上的增长速度,并大量依靠进口。

我国的水合肼生产大多采用尿素氧化法^[1,2]合成,反应方程式为:



由于在水合肼生产过程中排放的废水不可避免地会有少量的水合肼、尿素以及少量溶于废水中的联二脲和部分分解的偶氮二甲酰胺产生的铵离子,这些化合物在废水监测中均以氨氮的形式表现出来,并具有一定的毒性,处理起来存在较大的困难,长期以来被直排至江河湖泊中,严重污染了淡水资源,制约了国内水合肼工业的进一步健康发展,例如氨氮含量较高的水合肼废液,如果不进行处理直接排放到自然水体,会造成鱼类等水生动物中毒死亡,

并引起蓝藻的爆发,将对环境、人类及动植物带来极大危害。目前,国内高浓度氨氮废液的几种主要处理方法^[3-5]包括氨吹脱法、化学沉淀(MAP)法和生物处理法等。其中氨吹脱法^[6]主要应用于高浓度氨氮废水的预处理,通过调节废水的 pH 值,控制水温,布水负荷和汽液比,利用空气或蒸气吹脱的物理作用使氨氮从液相向气相转移。虽然设备简单,容易控制,但吹脱效率有限,能耗大,即使是多级吹脱装置也只能达到 70% ~ 80% 的去除效率。化学沉淀法^[7,8]是向氨氮废水中投加可溶性的镁盐和磷酸盐,使废水中的氨氮转化为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (简称 MAP)沉淀,从而去除废水中的氨氮,此法工艺简单,去除效率可达 85% 左右,但药剂用量大,处理成本较高,沉淀物的二次处理,以及药剂投加引入的氯离子和磷酸盐的污染仍是需要解决的问题。生物处

收稿日期:2007-11-14; 修订日期:2008-03-06

作者简介:揭嘉(1973~),女,硕士,讲师,主要从事化工教学与研究
工作。E-mail:jiejiatt@163.com

* 通讯联系人,E-mail:baggioyong2000@hotmail.com

理法^[9,10]对氨氮的降解彻底,处理效果能达到国家标准,目前应用较广,但只限于处理低浓度氨氮废水,且占地面积大,对于高浓度氨氮废水,需要增设物化处理,这样就使能耗及处理成本大大增加。

近年来随着研究的深入,也出现了一些新型的氨氮处理方法,比如膜处理法、催化湿式氧化法和烟道气治理法等,但其在工业应用中仍存在很多有待解决的问题。

本实验针对水合肼类高浓度氨氮废水的理化特性,采用了一种新型高效的废水处理技术:二氧化氯泡沫分离法,将二氧化氯的强氧化特性与自行研制的高效动力波泡沫分离装置良好的气液分离效果相结合,使“反应-分离”一步完成,取得了十分理想的处理效果。研究表明,采用新技术不仅COD去除率最高可达99%,氨氮总量去除率最高可达96%以上,而且处理成本低廉,设备投资少。

1 实验部分

1.1 待处理废液的理化特性

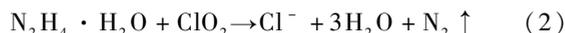
实验所用废液水样取自我省某化工集团公司水合肼生产线的生产废水,排放量约为100~120 m³/d,其理化特性为:pH 5~6, COD 30 000~35 000 mg/L,水合肼含量1 050~1 515 mg/L,氨氮总量2 500~2 700 mg/L。实验部分各因素考察实验中未处理废水的初始污染指标均同上。

1.2 二氧化氯泡沫分离法的原理

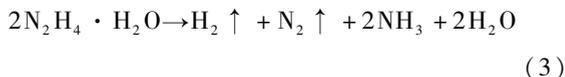
1.2.1 氧化反应原理

二氧化氯泡沫分离法是基于二氧化氯氧化的一种新型高级氧化分离技术。二氧化氯是一种强氧化剂^[11],其分子结构为O-Cl-O,呈“V”字型平面结构,其外层电子结构呈不饱和态,二氧化氯的强氧化性能表现在可对富电子或供电子的原子或原子团进行攻击,强行掠夺电子,使之失去活性或性质改变。它的氧化活性约是氯的2.5倍^[11,12],因此能与多种无机物、有机物等发生反应,使之成为无毒无害的物质。例如二氧化氯可与铁、铅、锰、镍、镉、铬、硫化物和氰化物等反应,生成盐类;也可与众多有机物例如与萘、蒽、苯酚、腐殖酸、小分子有机酸、苯胺、苯醌、酚、氨基酸、甲醛、二缩醛、胺类、硫醇、硫脲和硝基苯酚等反应将其变成无毒无害物质^[13]。因此,二氧化氯可广泛用于含酚、苯胺等有机物和金属离子等工业废水的处理。针对水合肼的强还原性特性,采用二氧化氯为氧化剂降解工业废水中的水合肼以及其

他还原性物质,达到了去除废水中高浓度COD的目的。在二氧化氯与还原性物质发生氧化还原反应的同时,废水中的还原性物质(以水合肼为主)被氧化分解,生成产物为N₂、H₂O、Cl⁻以及少量的NH₃和NH₄⁺如下式:



其中水合肼在高温高压条件下的不稳定性决定其少量发生自身分解反应,如下式:



上述反应使氨氮在废水中的存在形式转化为游离态。

1.2.2 动力波泡沫分离原理

动力波泡沫分离装置是我们自行研制的一种新型水处理设备(已申报国家专利),其特点在于其气相从装置的顶部由上而下进入,而液相则由特制的喷头呈螺旋状由下往上射出,气液两相在垂直方向以高速流动的状态逆流接触,高速旋转的液流与高速气相碰撞后包裹、夹带大量带压气体。由于被包裹的带压气体的不断增加和向外膨胀,以及向下高速流动的气相和向上高速喷出的液相的分割与挤压,被液相不断裹挟和分隔的气相便形成大量气泡,并被高速喷射出来的液体夹带向外抛向管壁,然后再折回中心再次与高速流动的气流接触,又卷入大量气相形成新的气泡。不断向下流动的气体和气泡层会阻碍液相的继续向上流动;反之,不断向上喷射的液流和气泡层也会阻碍气相的继续向下流动,当气液两相达到动量平衡时,即会在泡沫分离柱中形成稳定的泡沫层。泡沫层内形成的大量泡沫不仅大大增加了气液两相间的传质面积,而且在大量高速喷出液相流体的撞击与(气)液相两相的双向挤压下发生破裂而使气液两相得以分离,并导致泡沫有极高的更新频率,大大强化了气液两相间的反应和分离效率,从而使装置具有较高的传质和分离效率。利用这一特点和相关的水处理工艺结合可获得十分理想的处理效果。在泡沫层内,水合肼类还原性物质和二氧化氯能充分接触和反应,且反应的产物又随即从液相中逸出,并被气相带走,使反应过程向有利于生成物的方向移动(使动平衡NH₃ + H₂O ↔ NH₄⁺ + OH⁻向左移动),从而加速了反应的过程,提高反应的转化率。

1.2.3 实验装置与流程

二氧化氯泡沫分离法处理水合肼类高浓度氨氮

废水的实验装置与流程如图1所示。

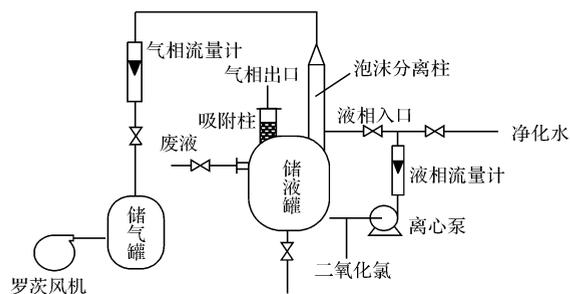


图1 实验装置与流程

Fig. 1 Flow and equipment of experiment

水合肼废液和二氧化氯的混和液体进入储液罐后,关闭入口。液相经离心泵经特制喷头从底部高速进入泡沫分离柱,空气经罗茨风机和储气罐从顶端高速进入泡沫分离柱与液相接触,两相在泡沫分离柱中形成高度湍动的泡沫层,水合肼废液在这里和二氧化氯充分接触反应后直接进入净水池,调节pH值后排出系统。进入储液罐的气相则通过储液罐顶部的吸附柱脱除降解物和液相雾沫后排出,液相中的沉积物则从储液罐底部排出。

1.3 实验步骤

先向泡沫分离器的储液罐中加入一定量的废液,启动离心泵使废液循环,并控制一定的气液比,调节废液的pH值至定值,然后加入定量的二氧化氯氧化剂进行反应(从加入二氧化氯起开始计时)此过程为氧化还原强化阶段,反应一定的时间后,再调整溶液的pH值,提高气液比进入泡沫分离操作(余下的还原性物质在此阶段得到彻底的氧化分解),继续循环操作一定时间后,取样分析废水的COD值和氨氮总量。

1.4 COD值和氨氮总量值的测定

鉴于水合肼废水高COD和高氨氮的理化特性,故采用分析废水的COD值和氨氮总量值做为衡量处理效果的指标。采用重铬酸钾氧化法(《GB 11914-1989》)测定水样的COD值,采用蒸馏和滴定法(《GB 7478-1987》)测定水样的氨氮总量。

2 结果与讨论

根据二氧化氯泡沫分离法的反应机理,氧化剂的用量和反应时间的长短是影响处理效果的2个重要因素。此外由于废水中的氨氮主要以铵离子(NH_4^+)和游离氨(NH_3)的状态存在,其平衡关系式

为:^[14]



由上式可知,反应体系的pH值对氨氮的去除效果有直接的影响。同时,反应体系的pH值不仅会影响二氧化氯的氧化还原电位,还会改变水合肼的还原性能,是重要的影响因素。

综上所述,本实验选取反应体系的pH值,氧化剂的用量和反应时间作为考察因素对象。

2.1 pH值对废水处理效果的影响

图2和图3为每升废液中二氧化氯的投加量为5 mg/1 000 COD,保持反应时间为180 min且其他反应条件不变的情况下,反应体系的pH值对废水处理效果的影响(该pH值为进入泡沫分离阶段之后废水的pH值)。

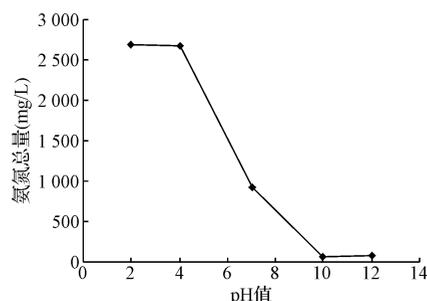


图2 pH值对氨氮总量去除效果的影响

Fig. 2 Relation between pH and ammonia-nitrogen

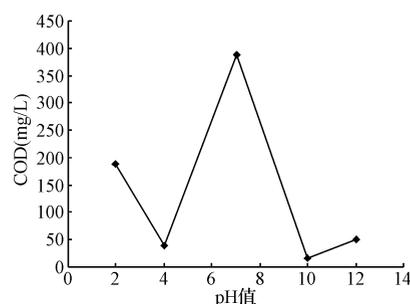


图3 pH值对COD去除效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on removal of COD

通过反复实验发现,反应体系在酸性条件和碱性条件下的COD去除效果均好于中性条件,这是因为在酸性条件下,二氧化氯有较好的稳定性,歧化作用受到抑制,有利于发挥二氧化氯的氧化性能,因而COD去除效果好;另一方面,水合肼在碱性条件下的还原性强于酸性和中性条件,故COD的去除效果

会有所提高。因此,酸性和碱性条件较中性条件更有利于二氧化氯氧化水合肼的反应进行,这与图 3 显示的反应趋势基本一致。

另从图 2 可知,反应体系的 pH 值的变化对废水的氨氮总量的去除则有显著影响,因为由电离平衡原理可知:在 25℃ 时,废水中挥发性 NH₃ 在不同 pH 值时占总氨氮的质量分数为^[15]:

$$\omega_{\text{NH}_3} = 10^{\text{pH}} / (K_b / K_w + 10^{\text{pH}}) \times 100\% \quad (5)$$

式中:K_b 为氨离子的电离常数, K_b = 1.8 × 10⁻⁵; K_w 为常温下水的电离常数, K_w = 1.0 × 10⁻¹⁴。

由上式计算结果可以看出,随着 pH 值的升高,游离氨所占比例逐渐增大,当 pH 值升至 10 以上时,水中的氨氮几乎全部以游离氨的形式存在^[16]。在本实验研究中,由于在泡沫分离柱中形成高度湍动的泡沫层,泡沫层大量的两相接触表面,使游离氨几乎可以完全即时逸出,又大大地强化了这一过程。实验研究结果也表明,反应体系中 pH 值为 10 时处理效果最佳,在不到 1 h 的反应时间里,氨氮总量下降了将近 60%。综上所述,在后续考察二氧化氯投加量和反应时间对处理效果的影响时,均将 pH 值控制在 10 左右。

2.2 二氧化氯投加量对废水处理效果的影响

图 4 和图 5 为其他反应条件如 1.3 中所述不变的情况下,控制反应体系的 pH 值为 10,反应进行 180 min,每升废水中需要投加二氧化氯的量 (mg/1 000 COD) 对废水处理效果的影响。

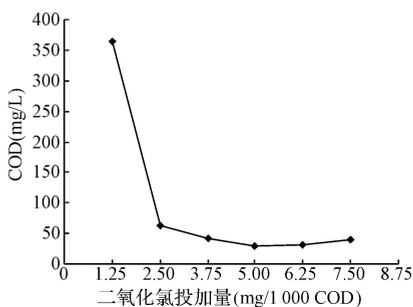


图 4 二氧化氯投加量对氨氮总量去除效果的影响

Fig. 4 Relation between dosage of chlorine dioxide and ammonia-nitrogen

由图 4 和图 5 可知,增加二氧化氯的投加量对废水 COD 的去除效果有明显的影 响,当每升废水中二氧化氯的投加量为 5 mg/1 000 COD 时,COD 与氨氮总量均接近最小值,继续增加二氧化氯的投加量,COD 下降趋势变的非常小,而氨氮总量则呈现反弹

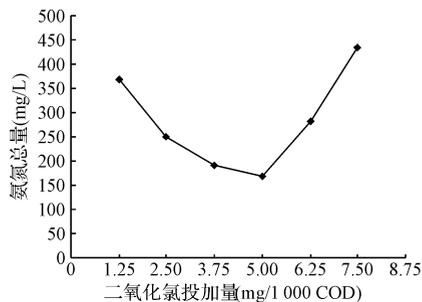


图 5 二氧化氯投加量对 COD 去除效果的影响

Fig. 5 Relation between dosage of chlorine dioxide and COD

的趋势,因为在碱性条件下二氧化氯性质很不稳定,遇水迅速分解,能生成多种强氧化剂如氯酸、亚氯酸、次氯酸和氯气等,当在已加入足够量的基础上,继续加入的过量二氧化氯溶解于水后产生的大量副产物,造成反应体系的 pH 值反而下降(低于 10),因而使得氨氮总量的去除效率降低。

故把每升废水中二氧化氯的最佳投加量定为 5 mg/1 000 COD。

2.3 反应时间对废水处理效果的影响

图 6 为其他反应条件如 1.3 中所述不变情况下,控制反应体系的 pH 值为 10,每升废水中需要投加二氧化氯的量为 5 mg/1 000 COD 时,反应时间对废水处理效果的影响。

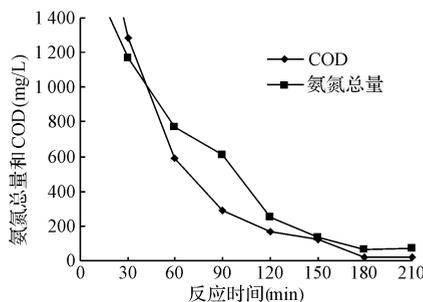


图 6 反应时间对氨氮总量和 COD 去除效果的影响

Fig. 6 Relation between reaction time and ammonia-nitrogen and COD

根据反应机理可知,在实验的前一阶段即强化氧化阶段,COD 的下降速度最快。由图 6 可知,最初的 30 min 内的 COD 的去除率达到 93%,然后进入泡沫分离阶段,废水的 COD 及氨氮总量均随时间增加而逐步下降。实验研究表明,当反应进行到

180 min 时,废水的 COD 可由初始值降至 20 mg/L 以下,氨氮总量则可由初始值降至 70 mg/L 以下。但 180 min 之后下降趋势趋于微弱,故选取 180 min 作为最佳反应时间。

3 结 论

(1) 本研究将二氧化氯氧化过程和自行研制的高效动力波旋转泡沫分离装置进行耦合,利用二氧化氯的强氧化性和分离装置的高效气液分离效果,使“反应-分离”一步完成,可实现对高氨氮含量的水合肼废水的有效处理。

(2) 试验获得的最佳反应条件是:反应体系的 pH 值为 10,每升废液中二氧化氯的投加量为 5 mg/1 000 COD,反应时间为 180 min。在该条件下,废水 COD 的去除率达到 99%,氨氮去除率达到 96% 以上。

(3) 采用二氧化氯-泡沫分离新技术处理高浓度氨氮废水,具有效率高、投资省、处理费用低廉的特点,具有推广价值和应用前景。

参 考 文 献

- [1] 姚小远. 水合肼副产盐渣的回收利用. 中国氯碱, **2006**, (9):40~46
- [2] 郑淑君. 水合肼的发展、现状、展望. 化学推进剂与高分子材料, **2005**, 3(1):17~21
- [3] 王昊,周康根. 氨氮废水的几种处理技术. 工业安全与环保, **2006**, 32(11):7~9
- [4] 潘新生,贾志宇,杨海真. 废水中氨氮的处理技术. 净水技术, **2006**, 25(4):44~46
- [5] 胡孙林,钟理. 氨氮废水处理技术. 现代化工, **2001**, 21(6):47~50
- [6] 廖琳琳,孟了,陈石. 影响吹脱塔对垃圾渗滤液氨吹脱效率因素研究. 工业安全与环保, **2005**, 31(6):29
- [7] Stratful I., Scrimshaw M. D., Lester J. N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. Water Research, **2001**, 35(17):4191~4199
- [8] Battistoni P., Pavan P., Cecchi F., et al. Phosphate removal in real anaerobic supernatants: Modeling and performance of a fluidized bed reactor. Water Science and Technology, **1998**, 38(1):275~283
- [9] 刘柒变,孙亚玲,张永发,等. A/O 生物法脱除焦化废水中氨氮的工艺及影响因素. 煤化工, **1994**, (3):52~56
- [10] Kim Y., Mikawa K., Saito T., et al. Development of novel anaerobic/aerobic filter process for nitrogen removal using immobilized nitrifier pellets. Water Science and Technology, **1997**, 36(12):151~158
- [11] 蔡虎,毛瑞芳,庞允. 二氧化氯的研究进展. 药品评价, **2005**, 2(5):383~385
- [12] 周少奇,杨志泉,丁伟能. 二氧化氯的应用研究. 环境技术, **2002**, (6):21~24
- [13] 郑进胜. 浅析二氧化氯在治理污染保护环境中的应用价. 环境与可持续发展, **2006**, (1):44~45
- [14] 杨健,吴一繁,陈杰. 气水比对废水吹脱除氮效果的影响. 四川环境, **2000**, 19(1):33~36
- [15] 郑兴灿,李亚新. 污水除磷脱氮技术. 北京:中国建筑工业出版社, **1998**
- [16] 刘自强,苗群,贾军敦,等. 小氮肥企业高氨氮废水处理的实验研究. 青岛建筑工程学院学报, **2003**, 24(2):26~29