

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.09.015

酮连氮法合成水合肼废水处理技术中试研究

胡 帆, 王 顺, 干利川, 刘雪琴, 倪志冲
(国环科技发展<湖北>有限公司, 湖北 武汉 430000)

摘 要: 针对四川某公司采用酮连氮法合成水合肼生产废水中污染物种类特殊、生物毒性强、处理难度大的情况,采用“Hi-SOT 氧化塔+水解酸化+A/O+二沉池”工艺进行中试,考察了该废水的进水水质情况、Hi-SOT 氧化塔中 $m_{O_3}:m_{COD}$ 的投加比、水解酸化池微生物毒性耐受程度以及中试系统的整体运行情况。结果表明,经过 6 个多月的连续运行,中试系统的运行情况良好,出水 COD 和 NH_3-N 分别稳定在 50 和 5 mg/L 以下,去除率分别达到 94% 和 98.7%。

关键词: 酮连氮法水合肼生产废水; Hi-SOT 氧化塔; 水解酸化; A/O

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)09-0097-04

Treatment of Wastewater from Synthesis of Hydrazine Hydrate by Keto Hydrazine Method in a Pilot-scale Test

HU Fan, WANG Shun, GAN Li-chuan, LIU Xue-qin, NI Zhi-chong
(Guohuan Technology Development <Hubei> Co. Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract: The wastewater from synthesis of hydrazine hydrate by keto hydrazine method in a company in Sichuan Province has the problems of containing special types of pollutants, strong biological toxicity and difficult to treat. A pilot-scale test with treatment process of “Hi-SOT oxidation tower + hydrolytic acidification + A/O + sedimentation tank” was carried out to investigate the quality of the wastewater, dosage ratio of O_3 and COD in the Hi-SOT oxidation tower, tolerance of microbe to toxicity in the hydrolytic acidification tank and overall performance of the pilot system. The results showed that good performance of the pilot system was achieved after more than six months of continuous operation. COD and NH_3-N in the effluent were always less than 50 mg/L and 5 mg/L, respectively, and the removal efficiencies were 94% and 98.7%.

Key words: wastewater from synthesis of hydrazine hydrate by keto hydrazine method; Hi-SOT oxidation tower; hydrolytic acidification; A/O

水合肼是精细化工产品的重要原料和中间体,其合成方法主要有拉西法、尿素法、酮连氮法和过氧化氢法等。酮连氮法以丙酮、氨、次氯酸钠为生产原料合成水合肼产品^[1],该方法具有投资少、产品收率高、能耗和成本低等优点,国内外普遍采用该方法制备水合肼^[2-3]。

目前国内有通过纳滤膜工艺处理水合肼生产废水的研究实践^[4],但是采用传统生化处理工艺的实际应用却极少,这主要因为酮连氮法产生的废水不

仅含盐量高,而且废水中还含有肼类、丙酮、丙酮连氮以及其他衍生物等,污染物成分复杂、生物毒性强、COD 浓度较高、处理难度较大。鉴于此,四川某公司拟采用“蒸发回收副产品+传统生化法”工艺处理该类型废水,目前采用五效蒸发器已成功回收到高纯度的工业氯化钠副产品,现对蒸发冷凝液进行中试。

蒸发冷凝液无法直接达到排放标准,废水中依然存在大量肼类及氨氮等污染物,对于冷凝液的处

理仍然是一个难题。目前国内外还没有对于冷凝液的生化处理进行研究,因此笔者主要论证采用传统处理方法的可行性及设计要点,旨在为该类型废水处理提供一种新的解决思路。

1 试验材料与方法

1.1 试验规模及废水水质

中试装置采用24 h连续运行的方式,设计规模为 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$,每天的试验原水水样为 12 m^3 ,水样取自五效蒸发器装置出水冷凝水罐,并定时用槽罐车运送。按照各进水监测指标保证率为90%设计进水水质,同时根据要求,处理后出水水质需满足回用要求,故最终确定中试装置设计进、出水指标如下:进水pH值为9~11、 $\text{COD} \leq 880 \text{ mg/L}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N} \leq 130 \text{ mg/L}$ 、 $\text{SS} \leq 5 \text{ mg/L}$ 、水合肼 $\leq 170 \text{ mg/L}$ 、温度 \leq

$50 \text{ }^\circ\text{C}$;出水pH值为6~9、 $\text{NH}_3 - \text{N} \leq 5 \text{ mg/L}$ 、 $\text{COD} \leq 50 \text{ mg/L}$ 。

1.2 中试流程及设计参数

本中试系统中,废水首先通过Hi-SOT氧化塔,利用臭氧的强氧化作用,在催化剂作用下分解水中有机物和总胂,降低总氮和氨氮浓度,并降低废水中胂类物质的毒性作用。Hi-SOT氧化塔出水经中间水池过渡后进入水解酸化池,利用厌氧和兼氧菌的水解酸化作用进一步提高废水的可生化性。水解酸化池出水进入A/O池,首先利用反硝化细菌将硝态氮转化为氮气,从而达到脱氮的目的,在有氧条件下,将污水中的有机物降解为 CO_2 和 H_2O ,同时将废水中的氨氮转化为硝态氮,出水进入沉淀池,进行泥水分离。主要单元设计参数见表1。

表1 中试装置主要单元设计参数

Tab.1 Main unit design parameters of pilot-scale test

项 目	设计参数		备注
Hi-SOT氧化塔	$\text{HRT} = 1 \text{ h}$, $m_{\text{O}_3} : m_{\text{COD}} = (1.5 \sim 4) : 1$, 塔内采用高效Hi-SOT催化剂, 装填高度为塔体高度的1/3		最佳投加比通过试验验证
中间水池	$\text{HRT} = 0.5 \text{ h}$		—
水解酸化池	$\text{HRT} = 12 \text{ h}$		生化毒性试验通过间断进原水观察
A/O池	A池, $\text{HRT} = 6 \text{ h}$	有机负荷: $0.171 \text{ kg}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$	$\text{MLSS} = 3\ 500 \text{ mg/L}$
	O池, $\text{HRT} = 24 \text{ h}$	TN负荷: $0.038 \text{ kg}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$	
二沉池	表面负荷 $\leq 0.7 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$		—

1.3 试验方法

Hi-SOT氧化塔:在其他条件相同时,按照设计去除 150 mg/L 的COD,并结合COD和氨氮的去除率情况选择Hi-SOT氧化塔中 $m_{\text{O}_3} : m_{\text{COD}}$ 的最佳投加比。

污泥菌种培养:在 $m_{\text{O}_3} : m_{\text{COD}}$ 最佳投加比条件下,按照设计流量系统24 h连续运行,调试驯化污泥菌种,观察生物相,通过水质监测及镜检结果完成污泥菌种培养。

生物毒性验证:在各主体工段正常运行条件下,取样检测,判断水解酸化池的运行效果并验证短时原水直接进入水解酸化池对系统的冲击影响,以判断原水的生物毒性。

生化处理效果:上述指标均验证完成后,在正常状态下,持续观察水解酸化池、A/O池对污染物的去除效果,验证系统最终能否达到设计要求。

COD采用重铬酸钾法进行测定, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 采用纳氏试剂分光光度法进行测定,pH值采用玻璃电极法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 不同臭氧投加比下各污染物的去除情况

污染物去除效果和pH值与臭氧投加比的关系如图1所示。

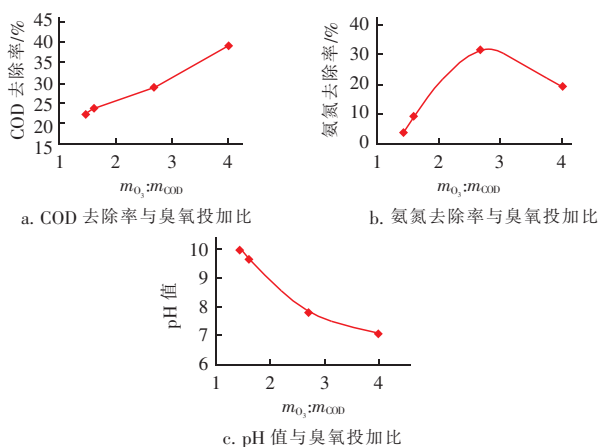


图1 污染物去除效果和pH值与臭氧投加比的关系

Fig.1 Effect of ozone dosing ratio on removal effect of pollutants and pH

从图1可以看出,随着臭氧投加比的增大,COD

去除率越来越高,说明 Hi-SOT 氧化塔对水合肼废水中 COD 的去除效果较好,且基本呈线性关系。从氨氮去除率来看,在臭氧投加比 $m_{O_3}:m_{COD} < 2.7$ 时,氨氮去除率逐渐增大,之后逐渐减小,可能是由于臭氧与废水中肼类物质(强碱性)反应及臭氧曝气的吹脱作用降低了废水中的碱度,同时臭氧亦会与有机物发生反应生成酸、 CO_2 等物质,导致出水 pH 值降低,从而影响去除氨氮的效果。综合考虑 Hi-SOT 氧化塔预处理效果、后续生物脱氮压力和碱度的消耗,从减少工程投资及降低实际运行费用角度出发,认为 $m_{O_3}:m_{COD} = 2.5$ 比较合适。

2.2 水解酸化池效果及生物毒性验证

水解酸化池进水为 Hi-SOT 氧化塔出水,因前端 Hi-SOT 氧化塔出水 pH 值下降较快,水解酸化池又会分解产生更多的小分子有机酸,故需要补充碱度,以维持 pH 值在中性范围内。在设计流量和停留时间条件下,整个系统运行稳定,水解酸化池的污泥菌种驯化正常,COD 平均去除率在 15%~20% 之间(见图 2)。

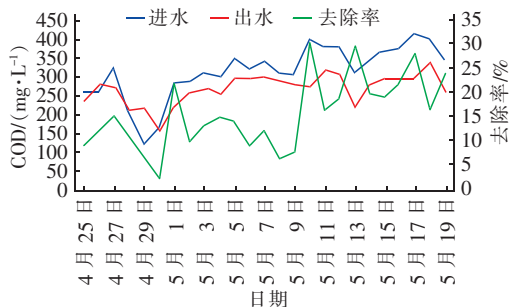


图2 水解酸化池中 COD 去除率的变化

Fig. 2 Change of COD removal rate in hydrolytic acidification tank

为了验证原水中肼类和丙酮类物质对微生物的毒害和抑制作用,将原水不经过 Hi-SOT 氧化塔预处理而直接进入水解酸化池,时间长达 6 h,之后停止进水,观察水解酸化池厌氧污泥的性状,发现水解酸化池内产生了大量浮泥,成团上浮,烧杯取样发现污泥解体,取样检测发现水质指标变差,镜检观察基本没有微生物活性。出现该问题以后,对水解酸化池不断进行内循环,同时补充营养物质,24 h 以后镜检显示微生物的活性依然不强,后续补充厌氧污泥和恢复 Hi-SOT 氧化塔系统进水,约 15 d 以后水解酸化池污泥菌种恢复活性,性状明显改善,出水水

质提升明显。

该试验结果说明原水中肼类等毒性物质已经导致水解酸化池污泥中毒或死亡,对生化系统产生了较大影响,经检测原水中肼类物质浓度可达 150~200 mg/L。故在系统运行控制过程中,前端 Hi-SOT 氧化塔预处理工艺非常关键,投入运行后对生物毒性物质的去除效果明显,此时出水总肼含量 ≤ 5 mg/L,能够保证后段“水解酸化 + A/O”工艺的稳定运行。

2.3 A/O 池效果分析

本试验中,水解酸化池出水流入 A/O 池,中试系统稳定运行时,生化系统去除效果显著,A/O 池对 COD 的去除率可达 85% 以上,出水 COD 稳定在 50 mg/L 以下,氨氮稳定在 5 mg/L 以下。可见,采用合适的预处理措施后,该废水可以采用生化工艺进行处理,菌胶团及硝化细菌生长良好,对污染物的去除效果较好。因生化系统进水氨氮浓度较高,且原水可生化性差,系统营养失衡,需补充碳源、磷源和碱度^[5],好氧池出水碱度不低于 200 mg/L、pH 值不低于 7.3 时,可以保证微生物的快速生长和对污染物的高效去除。

废水经过中试工艺处理后,各单元主要出水水质指标见表 2。

表2 调试期各工艺单元对主要水质指标的去除效果

Tab. 2 Removal effect of main indexes of each unit in commissioning period

项 目	pH 值	COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	$NH_3 - N$ / ($mg \cdot L^{-1}$)
原水	9~11	750	130
Hi-SOT 氧化塔	7.2	382	64
水解酸化池	7.4	317	54
A/O 池+二沉池	7.6	45.3	1.7

3 结论

采用“Hi-SOT 氧化塔 + 水解酸化 + A/O + 二沉池”工艺处理酮连氮法合成水合肼生产废水,出水 COD 和 $NH_3 - N$ 分别稳定在 50 和 5 mg/L 以下,去除率分别达到 94% 和 98.7%,能够满足回用要求。该中试结果可为后续的水合肼废水处理提供技术支持,对于同类型企业类似废水处理系统的设计亦具有很好的借鉴意义。

参考文献:

- [1] 崔小明. 水合肼的生产、应用及市场前景[J]. 中国氯 (下转第 104 页)