

Hydrazine-containing Wastewater Recovery and Advanced Treatment

Wei Chen Deyin Kong Yong Cheng

Hubei Yihua Group Co., Ltd., Yichang, Hubei, 443000, China

Abstract

This paper introduces the hydrazine containing wastewater treatment technology combined with “MVR+back osmosis+sodium hypochlorite treatment”, which can effectively recover hydrazine and ensure that the mass concentration of hydrazine in wastewater is lower than the national discharge standard, the device has not only produced social and environmental benefits, but also created economic benefits for enterprises.

Keywords

hydrazine-containing wastewater; advanced treatment; hydrazine and ammonia reuse; control points

含肼废水回收及深度处理

陈威 孔德印 程勇

湖北宜化集团有限责任公司, 中国·湖北 宜昌 443000

摘要

论文介绍了“MVR+返渗透+次氯酸钠处理”相结合的含肼废水处理技术,对肼进行有效回收,确保废水中的肼质量浓度低于国家排放标准,装置产生了社会环保效益,而且给企业创造了经济效益。

关键词

含肼废水;深度处理;肼及氨回用;控制要点

1 含肼废水主要来源介绍如下

在产品生产工艺过程中,含肼废水有两个排放节点来源。第一个来源节点是精馏塔釜底液的排放,第二个节点来源是真空泵的机封水更新排放。釜底液污水釜底出口温度114℃,经换热后水温度冷却为80℃从设备排出到排放管道(环境)中,该股水含盐量高(约12%重量比)、含碱(约2%重量比)、高COD(约12000mg/L)、高氨氮(约5500mg/L)、肼含量高(约5000mg/L),其中的盐为氯化钠,水中氯离子含量高,釜底水水量约占总水量三分之二;机封水中污染物是易挥发小分子量组分,主要含有甲胺、肼、氨等,水中盐分极低,水温度为室温(约小于30℃),机封水水量约占总水量三分之一^[1]。

釜底污水和机封污水在生产车间有各自排放口和管线,到达污水站时,两股水混合于污水站收集池中成为污水处理站进水,混合水指标即现污水站进水指标。

【作者简介】陈威(1978-),男,中国河南南阳人,硕士,工程师,从事氯碱工艺、合成氨工艺、污水处理等研究。

此类废水中有机污染物含量极高;根据其生产工艺,废水中主要含有肼类及其氧化分解的中间产物,如偏脘、四甲基四氯烯、一甲胺、二甲胺等,有机污染物多为键能较小易于氧化的小分子短链有机物或者属于还原性的有机物,具有挥发性或者易于通过高级氧化去除^[2]。

1.1 污水装置进水指标

水量: 25t/h。

COD: 8000~10000mg/L。

BOD: 400mg/L。

氨氮: 4000~5000mg/L。

氯离子: 45000~55000mg/L (1.23mol/L~1.51mol/L)。

盐分: 6%~8% (重量比)。

pH: 14。

碱: 1.4% (以氢氧化钠计,重量比)。

肼: 350~450mg/L。

水温度: 60℃~65℃。

1.2 处理要求

工程稳定运行后,出水水质达到国家污水综合排放标准 GB8972—1996 一级标准和航天推进剂水污染排放 GB14374—93 一级标准。其中指标 COD60mg/L、氨氮浓度

15mg/L、pH值6~9, 胍0.5mg/L。

2 原含胍废水的处理方法

采用的处理工艺为“吹脱氨塔+酸碱中和+次氯酸钠氧化+气浮+臭氧氧化+斜管沉淀+活性炭过滤”, 工艺流程如图1所示。

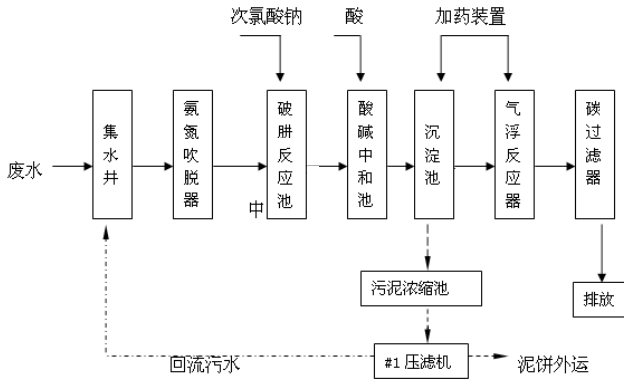


图1 原含胍废水处理流程

原有污水站处理后的出水 COD2000~3000mg/L、氨氮80~100mg/L, 没有达标。

原有污水站出水水质不达标, 主要问题有四方面原因。

一是工艺中主要依靠化学氧化单元去除 COD。由于来水 COD 含量高, 仅通过化学氧化使污染物完全矿化达到排放要求需要加入大过量的氧化剂, 在工程运行上难以实现。

二是工艺流程不尽合理。流程中加入次氯酸钠时水的 pH 为 14, 碱性条件下次氯酸钠氧化能力大大降低, 影响氧化效率。

三是单元设备效率欠佳, 脱氨塔运行效率有待提高, 臭氧氧化装置仅为简单曝气形式, 严重影响臭氧氧化效率。

四是运行控制自动化程度太低, pH 值等运行参数控制不准确, 难于实现稳定运行^[3]。

3 现含胍废水处理工艺原理及流程

3.1 装置处理能力

青海宜化含胍废水处理装置设计总规模为 25m³/h, 每天运行 24h, 系统处理能力为: 600m³/d。

3.2 含胍废水预处理

3.2.1 工艺原理

工艺描述: 高温来液首先进入除氨装置, 由于来液温度高、压力较大、PH 高, 在脱氨装置中氨和部分胍被迅速转移至气相, 气相经冷凝后的凝液返回到车间的精馏塔回收氨和部分胍, 脱氨装置的出水泵入到脱盐系统进行脱盐, 脱盐系统采用机械压缩脱盐 (MVR) 设备, 可大大降低运行成本, 脱盐系统产生的盐回收, 可经过精制作为电解盐使用。脱盐系统出水泵入到胍浓缩分离单元, 超过 85% 的胍被浓

缩, 含胍浓液返回到车间精馏塔回收胍, 滤出液泵入氧化除胍单元, 通过高级氧化方法将滤出液中极低含量的胍和其他有机物氧化降解, 氧化除胍单元的出水回用利用, 部分用于机封水、部分用于循环冷却水^[2]。

3.2.2 工艺流程

现含胍废水工艺流程是在原处理流程前增加预处理流程。预处理流程如图2所示。

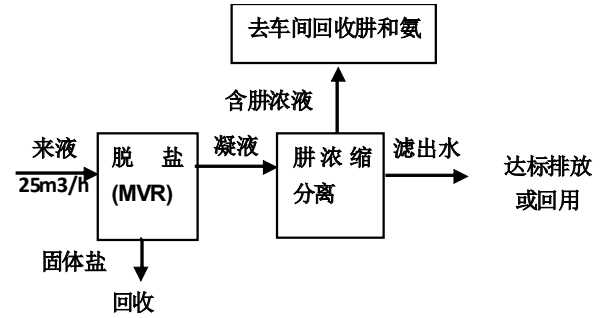


图2 含胍废水预处理工艺流程

4 含胍废水工艺选特点

工艺特点: 利用来液温度高、压力高、pH 值高的特点和氨的物理性质特征回收氨, 利用胍的分子结构特征回收胍, 采用机械压缩蒸发方式脱盐, 利用胍化学性质氧化除胍, 真正做到胍氨盐资源回收和水回用。由于胍的价值高, 胍回收产生的回报也较大^[4]。

5 结语

采用 MVR 与专用的返渗透膜法相结合的胍回收处理工艺, 解决了高盐对胍回收返渗膜影响, 胍回收率可达 90% 以上, 盐回收率 90%。废水处理过程中的固废得到了集中高效回收处理, 解决企业发展过程中的环保难题具有重要的意义。同时, 含胍废水通过 MVR 蒸发, 拿出盐类, 避果, 同时蒸盐冷凝液回收, 达到零排放; 含胍废水的深度处理综合利用, 不仅产生了社会环保效益, 而且给企业创造了经济效益。此套, “MVR+ 返渗透+ 次钠处理” 结合的胍处理装置运行稳定运行、自动化程度高、技术成熟可靠、操作简单, 从环保效益和经济效益角度来看是值得推广使用的。

参考文献

- [1] 刘东升, 范红波. 加强汞污染防治促进电石法聚氯乙烯行业健康发展[J]. 中国氯碱, 2011(4): 1-3.
- [2] 黄鸣荣, 高国玉, 何晓弟. 含汞废水处理方法的研究[J]. 化工设计, 2010, 20(2): 33-35.
- [3] 戴树佳. 水环境化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [4] 黄德智. 混凝沉淀-超滤-离子交换工艺在含汞废水处理中的工程应用[J]. 广东化工, 2015(8): 142-143.