

基于双氧水的氨脲化废水处理经济效果分析

刘田英(阳煤集团太原化工新材料有限公司, 山西 太原 030400)

摘要: 氨脲化废水排放是煤化工生产成本的重要组成部分, 为提升对氨脲化废水的处理效果, 本文以氨脲化废水为主要研究对象, 在简单介绍煤化工企业中氨脲化废水处理工艺的基础上, 着重从双氧水分解的角度, 基于实验分析的方式, 验证双氧水分解作用对氨脲化废水可生化性产生的影响, 并提出废水处理工艺的优化方向, 希望能够为降低企业成本, 提升煤化工企业经济效益提供借鉴的思路和经验。

关键词: 双氧水; 氨脲化废水; 废水处理经济效益

废水处理工艺是煤化工企业生产中的重要环节和步骤, 为保证生产废水的达标排放, 需要基于煤化工产品生产原料以及工艺的特点, 应用更符合废水中污染物性质的处理工艺, 减轻煤化工生产过程对环境造成的污染。氨脲化废水主要产生于煤化工生产过程中, 对氨脲化废水处理中双氧水的分解作用影响进行分析, 对促进氨脲化废水处理水平, 提升煤化工企业经济效益的提升具有积极意义。

1 氨脲化废水处理概况

1.1 氨脲化废水处理工艺

结合当前化工企业生产己内酰胺的基本情况, 对氨脲化废水进行处理, 需要经理预处理和深度处理两个阶段。其中, 预处理阶段具体包括酸碱预处理和氧化预处理两个环节, 深度处理包括 A/O-MBR-臭氧过滤预处理、A/O-MBR-臭氧 BAF 工艺等环节。

在预处理阶段, 对氨脲化废水的酸碱预处理, 需要将氨脲化废水与发烟硫酸按一定比例充分混合之后, 依靠强氧化反应来让其中的有机物分解, 从而让废水中的 COD_{Cr} 质量浓度下降, 改善废水水质; 以汽提塔工序加碱的方法来分解废水中的有机物, 降低废水中的氮氧浓度, 也能够达到废水处理的目的^[1]。

对氨脲化废水的氧化预处理, 通常以双氧水作为氧化剂, 基于氧化反应的原理, 在营造催化反应条件的基础上, 对废水进行氧化处理, 通过分离氧化后有机物产生的絮凝沉淀的方式, 达到分离废水的目的, 再让废水进入生化系统进行进一步处理。

在深度处理过程中, 应基于煤化工生产的不同情况和应用的不同技术, 通过更适合自己的工序组合方式来对氨脲化废水进行深度处理。例如, 在 A/O-MBR-臭氧过滤预处理时, 可以基于 A/O 工艺的应用优势, 借助膜来达到处理废水的目的。在此基础上, 应用 A/O-MBR-臭氧 BAF 组合工艺, 以 BAF 段来发

挥过滤悬浮的作用, 提升臭氧催化氧化段的效率。

1.2 双氧水分解处理工艺对煤化工企业经济发展的积极影响

考虑在应用双氧水进行氧化预处理时, 双氧水会产生较为明显的分解副反应, 在分解的作用下, 双氧水分解产生的氧气也容易在一定条件下, 与可燃气体形成爆炸性混合物, 且双氧水的利用率只有 83%-88%, 较高的处理成本直接影响废水处理的实际效果^[2]。基于促进煤化工企业经济转型和发展的目的, 从双氧水的角度, 基于应用双氧水进行分解反应过程中涉及到的反应温度、反应物配比、体系酸碱度、催化剂等因素进行分析, 从而为提升双氧水的利用率, 减少氨脲化废水处理工程中的成本消耗, 能够有效节约资源, 为煤化工企业的生产经营创造更高的经济效益和价值奠定基础。

2 双氧水对氨脲化废水可生化性影响的实验分析

为验证双氧水对氨脲化废水可生化性的影响, 选择通过实验的方式, 模拟氨脲化废水的处理过程, 将以双氧水作为催化剂的氧化预处理过程设置为实验背景, 以围绕双氧水的相关参数变化作为实验控制变量, 重点可以从以下几个方面来对氨脲化废水的处理过程进行分析:

2.1 实验思路与方法

将双氧水应用到氨脲化工艺中, 在反应废水汽提之后, 废水中含有的一些不易降解、可生化性较低的有机物难以处理, 在一定程度上增加了对废水进行处理的难度。考虑过氧化物本身对生化细菌具有一直作用, 而氨脲化废水在己内酰胺化工产品废水处理中所占的比例较大, 因而氨脲化的可生化性对生化处理的达标影响也比较大。在明确这一背景的前提下, 考虑通过实验的方式, 验证氧化预处理阶段, 双氧水对氨脲化废水可生化性的影响, 主要基于以下思路和方法:

基于化工产品生产的基本流程和实际情况,通过模拟氨脞化废水氧化预处理工艺的方式,在滴定硫酸调节 pH 值后,经过计算之后滴定双氧水,让废水经过氧化反应,进而对废水中的过氧化物含量进行检测。在对检测结果进行分析之后,探讨双氧水对废水污染因子的影响情况^[3]。

2.2 实验准备

在实际的实验过程中,首先应做好实验准备工作。在实验应用的原料和试剂方面,具体包括经过氨脞化装置汽提后的废水原溶液,可溶性淀粉,98%的浓硫酸,30.2%的双氧水、10%的碘化钾溶液,浓度 0.1mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液,3%的钼酸铵溶液。

在对氨脞化废水进行预处理时,基于让氨脞化废水产生类芬顿反应的目的,在称取 300mL 氨脞化废水后,向废水样品中滴加 5% 的硫酸溶液对样品的 pH 值进行调节。待废水样品的 pH 值达到 1.0-2.6 之间时,将样品加热至 40-50℃,在经过计算后,确定加入双氧水的体积为 150kg·h⁻¹。在将加入双氧水的样品静置 0.5-1.0h 后,过氧化氢会受到羟基自由基的氧化作用影响,进而对废水中的过氧化物含量进行测定。

2.3 实验过程

在完成对氨脞化废水的预处理后,对样品中过氧化物含量的测定,需要在称取样品 10g 后,将其与 5% 的 50mL 浓硫酸、20mL 蒸馏水、10mL 碘化钾溶液、3 滴钼酸铵溶液充分混合后,避光静置 10min。待溶液整体呈现出蓝色后,借助淀粉指示剂以及硫代硫酸钠标准溶液,对样品溶液进行滴定处理。在溶液逐渐转变为无色后,即可基于硫代硫酸钠标准溶液的消耗量,结合处理前后过氧化物的含量变化情况,计算获得废水过氧化物的去除率^[4]。基于此,对过氧化物以及总氮含量的计算,应严格按照 HJ/T399-2007、HJ636-2012 中规定的方法和标准进行。

2.4 实验结果分析

在基于以上步骤进行实验后,基于本文的实验目的,着重从以下几个方面来探讨实验结果对氨脞化废水处理工艺应用的影响:

①从氨脞化氧化预处理的工艺应用条件入手,在实验中加入双氧水前,需要依据汽提原理来将废水送入预处理装置。在设定实验模拟的废水预处理装置进料流量在 65-70t/h 之间,进料废水温度在 40-50℃ 之间的基础上,应用预处理装置,借助硫酸来对废水样品的酸碱度进行调节,待双氧水进料后,基于产生的

类芬顿反应,对废水中各类污染因子的取出效果进行分析,得到表 1 中的数据结果。

表 1 双氧水加入后废水污染因子的去除效果(部分)

双氧水加入量 / (kg·h ⁻¹)	进水过氧化物含量 / (mg·L ⁻¹)	出水过氧化物含量 / (mg·L ⁻¹)	过氧化物去除率 / (%)	COD 去除率 / (%)	总氮去除率 / (%)
0	6016	1465.6	75.60	26.88	47.79
0	5856	1430.4	75.60	29.30	32.29
0	5760	1254.4	78.22	27.95	39.65
150	7392	988.8	86.62	37.21	43.61
150	6560	1004.8	84.68	36.00	39.90
150	8256	579.2	92.98	28.26	50.61

结合表 1 中的结果,发现在实验模拟的废水预处理装置中,在加入双氧水后,氨脞化废水中的过氧化物去除效果较为明显,能够从原有的 75-78% 上升至 84% 左右,而过氧化物的去除效果最高可以达到 92.98%。但也发现在 COD、总氮方面的去除效果并不明显。基于这一结果进行深入分析,考虑在酸性条件下,加入双氧水后会导致废水样品中产生具有强氧化性质的羟基自由基,从而对废水中含有的有机物过氧化物中的活性氧成分产生链式反应,这一活性氧成分能够被消耗转化为二氧化碳和水,从而提升过氧化物的去除率。但同时,这一链式反应不会对其他污染因子产生直接的影响。基于这一情况,可以尝试以模拟氧化预处理装置工艺条件的方式,在确定加入双氧水的最佳预处理工艺条件同时,达到提高氨脞化废水可生化性的目的,进而有效提升废水处理效果,也有利于促进煤化工企业经济效益的提升;

②从酸化预处理的模拟实验工艺条件入手,探究其对废水可生化性的影响,在实验中选择将预处理温度、停留时间、双氧水加入量作为实验的控制变量进行分析。

探究在不同预处理温度下,加入双氧水后废水中过氧化物的去除率,设定预处理温度分别为 41℃、42℃、45℃、48℃,按照以上实验步骤,经过计算分析后发现,在预处理温度为 41℃ 时,反应前废水中过氧化物含量为 6432mg·L⁻¹,反应后过氧化物含量为 64mg·L⁻¹,过氧化物去除率为 99.01%;而在预

处理温度为 418℃ 时, 反应前废水中过氧化物含量为 $8623\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应后过氧化物含量为 $83\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 过氧化物去除率为 99.04%。由此可以得知, 预处理温度的变化不会对废水过氧化物去除率产生明显影响, 实验中应将预处理温度控制在 40–50℃ 间。

探究在不同停留时间下, 加入双氧水后废水中过氧化物的去除率, 设定类芬顿反应体系的停留时间分别为 0.5h 和 1.0h, 得到的结果如表 2 所示。

表 2 停留时间对废水中过氧化物去除效果的影响

双氧水加入量 / ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	停留时间 / (h)	反应前过氧化物含量 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	反应后过氧化物含量 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	过氧化物去除率 / (%)
1.25	1.0	7871	666	91.54
1.75	1.0	7871	564	92.83
2.25	1.0	7871	226	97.13
1.25	0.5	7140	650	90.89
1.75	0.5	7140	521	92.70
2.25	0.5	7140	217	96.96

结合表 2 中相关实验数据可以发现, 随着双氧水加入量的逐渐增加, 废水中过氧化物的去除率也不断提升, 且在停留时间越长的情况下, 过氧化物去除率越明显。基于这一实验结果可以发现, 类芬顿反应体系的停留时间长短, 主要能够通过调整进料量和设备大小来实现。当双氧水增加量和反应体系停留时间逐渐增加时, 过氧化物的去除率也呈现出逐渐提升的趋势。但在双氧水的增加量达到一定标准后, 停留时间的变化对过氧化物去除率的影响并不明显, 因而可以得出结论: 停留时间不会对过氧化物去除率产生直接影响。探究双氧水加入量对氨脲化废水可生化性的影响, 设定双氧水在废水处理中的初始加入量为 $1.2\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$, 在基于相同的实验方法, 对废水中过氧化物含量进行检测分析后, 基于过氧化物的去除率绘制变化曲线, 发现在双氧水加入量达到 2.0kg/t 及以上时, 废水过氧化物的去除率能够达到 98.5%, 且加入量越多, 去除率逐渐趋于平稳。基于这一实验结果进行分析, 发现在双氧水加入量过多的情况下, 产生的大量羟基自由基累计后分解失去活性, 从而导致反应中的副反应增多。将双氧水的加入量控制在 2.0kg/t , 就可以保证羟

基自由基的存在时间, 从而为废水处理提供充足的氧化时间, 提升废水中过氧化物的去除率。

探究 pH 值对过氧化物去除效果的影响, 在依据以上实验结果设定标准实验温度、双氧水加入量以及停留时间的前提下, 将实验控制变量的 pH 值确定为 1.0–2.6。经过实验后发现, 在 pH 值越低的情况下, 废水中过氧化物的去除率越高, 当处理后废水的 pH 值达到 1.6–1.8 之间时, 发现过氧化物的去除率变化情况较为稳定, 能够维持在 99% 左右。而当 pH 值在 1.6 以下时, 由于受到硫酸消耗的影响, 再加上容易对实验应用的设备造成腐蚀效果, 因而难以达到理想的实验标准和要求。基于这一结果, 考虑应在废水处理过程中将 pH 值控制在 1.6–1.8 之间。从这一方面的实验情况来看, 对废水进行处理, 也应考虑实验环境对实验结果产生的影响。在探究双氧水影响的同时, 应能够将反应环境控制在合理的范围之内。

在结合以上实验分析结果进行分析后, 发现双氧水的加入能够在一定程度上影响氨脲化废水的可生化性, 但需要将双氧水的加入量控制在 2.0kg/t 左右, 才能够保证在获得较高过氧化物去除率的同时, 也能够减少用于氨脲化废水处理的成本, 提升处理工艺的经济效益。

3 结论

综上所述, 双氧水会对氨脲化废水可生化性产生直接的影响。在氨脲化废水处理工艺的应用过程中, 应能够基于氨脲化反应原理, 考虑双氧水在其中作为氧化剂的作用, 从双氧水的浓度、进料量等参数变化角度入手, 基于双氧水的分解作用来实现对氨脲化废水处理工艺的优化, 以保障废水处理效果的方式, 减少煤化工企业在废水处理方面的成本投入, 让企业能够将更多的成本和精力用于经营发展, 对提升企业经济效益和价值, 促进企业竞争发展都具有积极的作用。

参考文献:

- [1] 马东强, 孙斌等. 高效减排环己酮氨脲化技术的开发及其工业化应用 [J]. 合成纤维工业, 2023, 46(05): 82–86.
- [2] 王亚琴. 氨脲化法己内酰胺生产废水处理技术研究及应用现状 [J]. 河南化工, 2023, 40(09): 9–11.
- [3] 黄红春. 双氧水对氨脲化废水可生化性的影响 [J]. 合成纤维工业, 2022, 45(04): 34–37.
- [4] 侯玉琳, 王连峰等. 非均相芬顿催化剂法处理氨脲化废水的研究 [J]. 天津化工, 2020, 34(03): 16–19.