(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115636468 A
(43)申请公布日 2023.01.24

(21)申请号 202211273105.5

(22)申请日 2022.10.18

(71)申请人 苏州热工研究院有限公司
地址 215004 江苏省苏州市西环路1688号
申请人 中国广核集团有限公司
中国广核电力股份有限公司

(72)发明人 刘灿帅 刘斌 孙云 田朝晖
方军 李新民 林根仙 宋利君

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有限公司 32103
专利代理师 俞春雷

(51)Int.Cl.
C02F 1/36(2006.01)
C02F 1/72(2006.01)
C02F 1/76(2006.01)
C02F 1/78(2006.01)
C02F 101/16(2006.01)

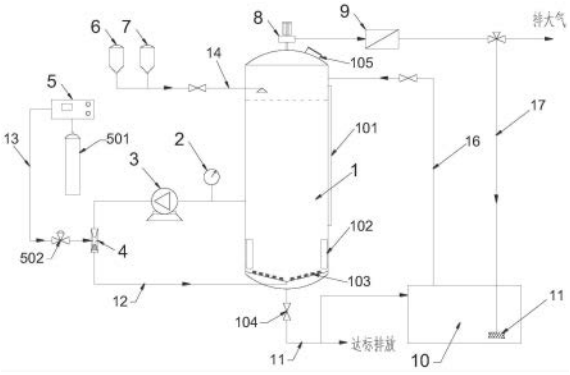
权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54)发明名称

一种适用于高浓度的联氨废水的处理设备和处理方法

(57)摘要

本发明公开了一种适用于高浓度的联氨废水的处理设备，包括反应罐、废液池、与所述反应罐连通的化学催化单元、气体排放单元、微纳气泡发生单元以及与所述微纳气泡发生单元连通的臭氧发生单元；所述反应罐上设置有第一循环管道，所述微纳气泡发生单元设置在所述第一循环管道上。本发明的一种进行联氨废水处理的方法，包括如下步骤：将废液池中的废水输送至反应罐中，启动循环泵，使废水在第一循环管道和反应罐中持续循环；气泡发生器用于在循环水中产生微纳米气泡；开启臭氧发生装置，通过气泡发生器向循环水中注入臭氧；循环时间15～60min，循环水中联氨的浓度小于20mg/kg，则达标排放，否则排回至废液池中继续循环。



CN 115636468 A

1.一种适用于高浓度的联氨废水的处理设备,其特征在于,包括反应罐、废液池、与所述反应罐连通的化学催化单元、气体排放单元、微纳气泡发生单元以及与所述微纳气泡发生单元连通的臭氧发生单元;所述反应罐上设置有第一循环管道,所述微纳气泡发生单元设置在所述第一循环管道上。

2.根据权利要求1所述的处理设备,其特征在于,所述微纳气泡发生单元包括文丘里气泡发生器,所述文丘里气泡发生器包括入口段、喉部段和出口段,所述臭氧发生单元与所述喉部段连通,所述出口段上具有多级台阶。

3.根据权利要求2所述的处理设备,其特征在于,所述出口段上具有依次开设的多个环腔,多个所述环腔的直径由靠近所述喉部段向远离所述喉部段的方向依次增加。

4.根据权利要求3所述的处理设备,其特征在于,每个所述环腔的截面形状为矩形和/或梯形。

5.根据权利要求2所述的处理设备,其特征在于,所述喉部段的周向上开设有贯穿壁厚的进气通道,所述臭氧发生单元与进气通道连通。

6.根据权利要求5所述的处理设备,其特征在于,所述臭氧发生单元包括氧气瓶、臭氧发生器以及臭氧管道,所述臭氧管道的端部与所述进气通道连通。

7.根据权利要求1所述的处理设备,其特征在于,所述反应罐的下部设置有回水分配单元,所述回水分配单元包括多根对称分布的回水分配管,每根所述回水分配管沿所述反应罐的径向方向由内至外、由下至上延伸。

8.根据权利要求7所述的处理设备,其特征在于,所述第一循环管道上依次设置有联氨监测装置、循环泵、所述微纳气泡发生单元,所述第一循环管道的一端与所述反应罐的罐体连通,所述第一循环管道的另一端与所述回水分配单元连通。

9.根据权利要求7所述的处理设备,其特征在于,所述反应罐的下部设置有超声发生装置,所述超声发生装置对应所述回水分配单元设置。

10.根据权利要求1所述的处理设备,其特征在于,所述化学催化单元包括连通至所述反应罐内的加药管道以及与所述加药管道连通的氧化剂加药罐和催化剂加药罐。

11.根据权利要求10所述的处理设备,其特征在于,所述氧化剂为次氯酸钠和/或双氧水;所述催化剂为硫酸亚铁和/或硫酸铜。

12.根据权利要求1所述的处理设备,其特征在于,所述反应罐的底部与所述废液池之间设置有底部管道,所述底部管道上设置有液体排放口;所述废液池与反应罐的上部之间设置有上部管道,用于将所述废液池中的废水送至所述反应罐中;所述反应罐的外壁上设置有液位计。

13.根据权利要求1所述的处理设备,其特征在于,所述气体排放单元包括连通所述反应罐顶部与所述废液池之间的气体管道、设置在所述气体管道上的抽气装置、气体过滤装置以及位于废液池内的气体鼓泡器,所述气体管道上设置有气体排放口。

14.一种根据权利要求1-13任意一项所述的处理设备进行联氨废水处理的方法,其特征在于,处理方法包括如下步骤:

将废液池中的废水输送至反应罐中,启动循环泵,使废水在第一循环管道和反应罐中持续循环;气泡发生器用于在循环水中产生微纳米气泡;开启臭氧发生装置,通过气泡发生器向循环水中注入臭氧;

循环时间15～60min，循环水中联氨的浓度小于20mg/kg，则达标排放，否则排回至废液池中继续循环。

15.根据权利要求14所述的处理方法，其特征在于，循环流量大于或等于3m^3/h；循环水中臭氧的浓度为5～55mg/L。

16.根据权利要求14所述的处理方法，其特征在于，循环过程中，开启超声发生装置，进行间断运行，超声功率密度为20～35W/cm^2，频率20～45KHz。

17.根据权利要求14所述的处理方法，其特征在于，若废水中的联氨浓度≥50mg/kg时，开启化学催化单元，向反应罐中加入氧化剂和/或催化剂；氧化剂的加入量为0.5～1.5倍联氨质量浓度，催化剂的加入量为维持体系中0.1～0.5mg/kg的催化剂浓度。

18.根据权利要求14所述的处理方法，其特征在于，循环过程中，开启气体排放单元，抽气流量为大于或等于3.0m^3/h，当循环水中联氨的浓度小于20mg/kg，则反应罐顶部的气体经过滤之后直接排放；若循环水中联氨的浓度大于或等于20mg/kg，则将反应罐顶部的气体引入废液池中。

一种适用于高浓度的联氨废水的处理设备和处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于核电生产及环保领域，具体涉及一种采用微纳米臭氧气泡与化学催化氧化协同的方式连续处理核电厂含高浓度联氨废水的处理设备以及处理方法。

背景技术

[0002] 联氨(N_2H_4)具有强还原性及生态毒性，直接排放对环境具有长期潜在的危害。国家职业卫生标准GBZ2.1-2019规定职业接触限值为0.06mg/kg。欧盟REACH法案将联氨列为有毒致癌物，职业接触限值2019年为0.1mg/kg，2020年缩紧到0.01mg/kg。

[0003] 联氨在核电厂主要用作除氧剂和钝化剂。高浓度联氨废水主要来源包括工艺系统冲洗水、二回路疏排水、蒸汽发生器湿保养水等。核电厂二回路系统调试期间，设备冲洗水中一般加入30～50mg/kg联氨。设备停备用检修期间，根据保养时长，或者是除盐水加氨调节pH值为10.5，再加入200mg/kg联氨；或者是pH值为9.0左右的二回路补给水，再加入400mg/kg的联氨。如此高浓度的联氨废液，是核电厂液态流出物中联氨浓度最高、总量相对集中的一种外排废水，需要进行专业处理，才能达到小于20mg/kg的排放要求。

[0004] 目前，含联氨废水处理方法主要有稀释法、曝气分解法及化学氧化法等。其中，稀释法无法消除联氨的危害，长时间排放日积月累仍会造成环境污染。曝气分解法降解联氨速率极低，在富氧条件下联氨平均降解系数k仅为0.064h^{-1}，处置耗时较长。选择合适的氧化剂，利用联氨的强还原性进行氧化降解，具有速度快、效率高的优点，是核电厂最常见的废液处置方式。如可采用1.76倍联氨质量的双氧水处理废液，并添加0.5mg/kg硫酸铜催化剂，提高联氨的氧化降解速率；在联氨浓度较高的紧急情况下，添加4.55倍联氨质量的次氯酸钠能更快处理废液。大量高浓度联氨废液处置，需选择通风条件良好、且能长时间闲置的储存区域，添加氧化剂浓度大时反应剧烈操作危险，联氨挥发造成局部大量聚集，存在发生人员中毒或者燃烧爆炸的危险。

[0005] 臭氧和以臭氧为基础的高级氧化工艺已得到广泛研究并成功应用于食品保鲜、杀菌消毒、脱色除臭、污水处理等领域，其优势主要在于臭氧具有较强的氧化能力，且不易产生二次污染。微纳气泡是直径在0.2～20μm的微小气泡，与普通气泡完全不同，具有比表面积大、传质效率高、停留时间长、界面电位高、气体溶解度增大等特性，特别是微气泡在水中湮灭还能产生具有超强氧化作用的羟基自由基，可降解水中的污染物。

[0006] 中国发明专利CN202010577362.2介绍了一种催化氧化污水处理用臭氧气泡发生装置，但结构复杂，气泡化程度低，不适合核电厂高清洁度含联氨废水的处理。又如中国发明专利申请CN201911116016.8公开了一种过氧化氢-臭氧微纳米气泡处理有机废水的方法，采用微纳米气泡提高了臭氧利用率，添加过氧化氢增强氧化能力，但不添加催化剂，采用气浮氧化池深度处理的效率满足不了核电含联氨废水的要求。臭氧微纳米气泡凭借独特的优势，已成为废水处理的研发热点，但在核电厂液态流出物废液处理中的应用还未见报道。

[0007] 以上背景技术内容的公开仅用于辅助理解本发明的发明构思及技术方案，其并不

必然属于本专利申请的现有技术，在没有明确的证据表明上述内容在本专利申请的申请日以前已经公开的情况下，上述背景技术不应当用于评价本申请的新颖性和创造性。

发明内容

[0008] 有鉴于此，为了克服现有技术的缺陷，本发明的目的是提供一种核电厂高浓度联氨废水的处理设备和处理方法。

[0009] 为了达到上述目的，本发明采用以下的技术方案：

[0010] 一种适用于高浓度的联氨废水的处理设备，包括反应罐、废液池、与所述反应罐连通的化学催化单元、气体排放单元、微纳气泡发生单元以及与所述微纳气泡发生单元连通的臭氧发生单元；所述反应罐上设置有第一循环管道，所述微纳气泡发生单元设置在所述第一循环管道上。高浓度的联氨废水的浓度至少大于30mg/kg，优选地，大于100mg/kg，更优选的，大于200mg/kg。

[0011] 根据本发明的一些优选实施方面，所述微纳气泡发生单元包括文丘里气泡发生器，所述文丘里气泡发生器包括入口段、喉部段和出口段，所述臭氧发生单元与所述喉部段连通，所述出口段上具有多级台阶。

[0012] 根据本发明的一些优选实施方面，所述出口段上具有依次开设的多个环腔，多个所述环腔的直径由靠近所述喉部段向远离所述喉部段的方向依次增加。

[0013] 根据本发明的一些优选实施方面，每个所述环腔的截面形状为矩形和/或梯形。当环腔的截面为梯形时，优选多个环腔侧壁的倾斜角度不同，以增强湍流强度，进一步提升气泡发生器的效率，使得气泡的尺寸更小，结合臭氧进一步提升联氨的处理效果。

[0014] 根据本发明的一些优选实施方面，所述喉部段的周向上开设有贯穿壁厚的进气通道，所述臭氧发生单元与进气通道连通。

[0015] 根据本发明的一些优选实施方面，所述臭氧发生单元包括氧气瓶、臭氧发生器以及臭氧管道，所述臭氧管道的端部与所述进气通道连通。

[0016] 根据本发明的一些优选实施方面，所述反应罐的下部设置有回水分配单元，所述回水分配单元包括多根对称分布的回水分配管，每根所述回水分配管沿所述反应罐的径向方向由内至外、由下至上延伸。

[0017] 根据本发明的一些优选实施方面，所述第一循环管道上依次设置有联氨监测装置、循环泵、所述微纳气泡发生单元，所述第一循环管道的一端与所述反应罐的罐体连通，所述第一循环管道的另一端与所述回水分配单元连通。

[0018] 根据本发明的一些优选实施方面，所述反应罐的下部设置有超声发生装置，所述超声发生装置对应所述回水分配单元设置。

[0019] 根据本发明的一些优选实施方面，所述化学催化单元包括连通至所述反应罐内的加药管道以及与所述加药管道连通的氧化剂加药罐和催化剂加药罐。

[0020] 根据本发明的一些优选实施方面，所述氧化剂为次氯酸钠和/或双氧水；所述催化剂为硫酸亚铁和/或硫酸铜。

[0021] 根据本发明的一些优选实施方面，所述反应罐的底部与所述废液池之间设置有底部管道，所述底部管道上设置有液体排放口；所述废液池与反应罐的上部之间设置有上部管道，用于将所述废液池中的废水送至所述反应罐中；所述反应罐的外壁上设置有液位计。

[0022] 根据本发明的一些优选实施方面，所述气体排放单元包括连通所述反应罐顶部与所述废液池之间的气体管道、设置在所述气体管道上的抽气装置、气体过滤装置以及位于废液池内的气体鼓泡器，所述气体管道上设置有气体排放口。

[0023] 本发明还提供了一种根据上述的处理设备进行联氨废水处理的方法，包括如下步骤：

[0024] 将废液池中的废水输送至反应罐中，启动循环泵，使废水在第一循环管道和反应罐中持续循环；气泡发生器用于在循环水中产生微纳米气泡；开启臭氧发生装置，通过气泡发生器向循环水中注入臭氧；

[0025] 循环时间15～60min，循环水中联氨的浓度小于20mg/kg，则达标排放，否则排回至废液池中继续循环。

[0026] 根据本发明的一些优选实施方面，循环流量大于或等于3m^3/h，优选为5m^3/h；循环水中臭氧的浓度为5～55mg/L。打开臭氧发生器，臭氧产量50～300g/h，出口产气中的臭氧浓度60～150mg/L，调节流量阀控制臭氧注入量(进气流量)5～50L/min，采用文丘里气泡发生器使循环水中产生微纳米臭氧气泡，使得循环水中的有效臭氧浓度达到5～55mg/L。

[0027] 根据本发明的一些优选实施方面，循环过程中，开启超声发生装置，进行间断运行，优选每间隔10min运行5min，超声功率密度为20～35W/cm^2，频率20～45KHz，优选28Hz。

[0028] 根据本发明的一些优选实施方面，若废水中的联氨浓度≥50mg/kg时，开启化学催化单元，向反应罐中加入氧化剂和/或催化剂；氧化剂的加入量为0.5～1.5倍联氨质量浓度，催化剂的加入量为维持体系中0.1～0.5mg/kg的催化剂浓度。一般(日常低浓度联氨)废液采用臭氧微纳米气泡技术直接处理，高浓度的联氨废液需结合化学手段配合处理。反应原理如下：

[0029] $3N_2H_4+2O_3=3N_2\uparrow+6H_2O$

[0030] $N_2H_4+2H_2O_2\rightarrow N_2\uparrow+4H_2O$

[0031] $N_2H_4+2NaClO\rightarrow N_2\uparrow+2H_2O+2NaCl$

[0032] 根据本发明的一些优选实施方面，循环过程中，开启气体排放单元，抽气流量为大于或等于3.0m^3/h，当循环水中联氨的浓度小于20mg/kg，则反应罐顶部的气体经过滤之后直接排放；若循环水中联氨的浓度大于或等于20mg/kg，则将反应罐顶部的气体引入废液池中。

[0033] 由于采用了以上的技术方案，相较于现有技术，本发明的有益之处在于：本发明的适用于高浓度的联氨废水的处理设备，整合了微纳米臭氧气泡发生装置、超声发生装置以及化学催化反应装置，通过循环泵和文丘里气泡发生器，将废液和臭氧气体充分混合，并通过超声波间断振荡清洗，产生连续的比表面积极大的微纳米气泡，大大提高了气液接触面积，促进了联氨分解效率，具有新型环保、安全高效、操作简单等优点。

附图说明

[0034] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0035] 图1为本发明优选实施例中联氨废水的处理设备的结构示意图；

[0036] 图2为本发明优选实施例中气泡发生器的结构示意图；

[0037] 图3为本发明另一优选实施例中气泡发生器的结构示意图；

[0038] 图4为本发明又一优选实施例中气泡发生器的结构示意图；

[0039] 图5为本发明优选实施例2-4中联氨废液在不同条件下模拟分解实验的结果；

[0040] 图6为本发明优选实施例中联氨废水的处理方法的流程图；

[0041] 附图中，1-反应罐，101-液位计，102-超声波装置，103-回水分配管，104-排污阀，105-人孔门；2-在线联氨监测装置；3-循环泵；4-气泡发生器；401-入口段，402-喉部段，403-出口段，404-进气通道，5-臭氧发生器，501-氧气瓶，502-臭氧流量调节阀；6-氧化剂加药罐；7-催化剂加药罐；8-抽气装置；9-气体过滤装置；10-废液池，11-气体鼓泡器，12-第一循环管道，13-臭氧管道，14-加药管道，15-底部管道，16-上部管道，17-气体管道。

具体实施方式

[0042] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明的技术方案，下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都应当属于本发明保护的范围。

[0043] 为了解决现有稀释中和处理不彻底、危险化学品消耗量大、操作劳动强度大、废液储存处置困难等难题，本发明针对核电厂含联氨废液的碱性强、水质好(废水为高纯水里添加氨和联氨，基本不含有其它杂质)、不连续(仅在机组大修、湿保养阶段才会使用到高浓度联氨)的特点，选择微纳米臭氧气泡高级氧化联合化学氧化技术，间断开启超声波自清洗，充分发挥超声波和微纳米气泡对化学反应的协同效应，大大提高现有化学加药氧化分解联氨废液的处理效率，彻底解决了现有稀释中和处理不彻底、危险化学品消耗量大、操作劳动强度大、废液储存处置困难等难题，在降低危化品消耗量的前提下，协同提高氧化分解联氨的处理效率，同时不产生新的环境污染问题，工艺具有效率高、消耗少、无污染、无沉积的优势，配套设备具有新型、高效、安全、环保、操作简单等优点。

[0044] 本发明的基本原理如下：在水中注入臭氧使水具有一定氧化能力，文丘里管式气泡发生器使臭氧气泡微纳米化，提高气液接触面积，促进了联氨分解，间断开启超声波，对化学催化反应与微纳臭氧气泡氧化都具有协同效应，增强了氧化还原反应的传质过程，进一步提高联氨分解效率。联氨与双氧水、次氯酸钠的氧化还原反应，在超声波空化作用下，水分子裂解出羟基自由基，大大促进联氨的氧化分解反应；微纳臭氧气泡在反应罐中上浮过程中逐渐增大，粒径越大则上浮速度越大，超声波避免气泡经分配管后聚集，一定程度上增加水中微气泡的数量。此外，低频超声波空化效应使附着在分配管表面的污泥加速剥离脱落，具有较好的自清洗功能。

[0045] 本发明针对核电厂含高浓度联氨废水的特点，微纳米臭氧气泡协同化学氧化降解联氨废液的处理工艺，主要包含以下步骤：(1)向反应罐中引入废液，开启循环泵和臭氧调节阀，利用文丘里气泡发生器产生微纳米臭氧气泡，实现联氨的高级氧化分解；(2)根据在线监测联氨浓度，反应罐中选择性加入氧化剂和催化剂，化学氧化加速分解；(3)间断开启

超声波，进一步加速废液的降解；(4)正常运行阶段，废液经在线监测联氨监测达标排放，废气净化后排至大气；非正常工况下，废液、废气都回流至废液池，循环处理至达标。对比现有的双氧水和硫酸铜催化氧化处理工艺，采用微纳臭氧气泡技术协同处理，处理效率提高40％，双氧水消耗量减少50％，反应时间缩短至20min，臭氧利用率>95％。

[0046] 实施例1处理设备

[0047] 如图1-2所示，本发明在二回路废水排放母管下游增设旁路联氨分解处理设备，包括反应罐、废液池、与反应罐连通的化学催化单元、气体排放单元、微纳气泡发生单元以及与微纳气泡发生单元连通的臭氧发生单元；反应罐的下部设置有超声发生装置和回水分配单元，超声发生装置对应回水分配单元设置。反应罐上设置有第一循环管道，反应罐的底部与废液池之间设置有底部管道，底部管道上设置有液体排放口；废液池与反应罐的上部之间设置有上部管道，用于将废液池中的废水送至反应罐中；反应罐的外壁上设置有液位计。以下对各个单元和部件详细说明：

[0048] 反应罐：用于联氨废液的氧化分解处理提供空间，保证废水充分处理达标。反应罐为圆柱型筒体，上下两端椭圆型封头与筒体焊接为一体，总体积3.0m^3，顶部开有DN400检修人孔，布置有抽气过滤装置，底部封头内布置有回水分配单元，反应罐及内部构件均为不锈钢材质。罐体侧壁安装翻板液位计，底部设有排污口。

[0049] 第一循环管道：第一循环管道有反应罐的中间位置引出并返回回水分配单元，即第一循环管道的一端与反应罐的罐体连通，第一循环管道的另一端与回水分配单元连通。第一循环管道上依次设置有联氨监测装置、循环泵、微纳气泡发生单元，用于对反应罐内的联氨废水进行循环处理。

[0050] 其中，循环泵用于将反应罐内的废液增压进入微纳气泡发生装置，循环泵匹配变频器，用于调节循环水量，取水管设置在反应罐中部，回水管布置在底部封头内，循环流量≥3m^3/h，优选5m^3/h。

[0051] 联氨监测装置实施监测循环水中的联氨浓度，达到设定反应时间后，如联氨残余浓度仍大于20mg/kg时，则废液经循环泵继续处理，或排回至废液池，延长时间自然分解；当浓度小于20mg/kg，则直接排放。

[0052] 微纳气泡发生单元：包括文丘里气泡发生器，文丘里气泡发生器包括入口段、喉部段和出口段，臭氧发生单元与喉部段连通，出口段上具有多级台阶。喉部段的周向上开设有贯穿壁厚的进气通道，臭氧发生单元与进气通道连通。

[0053] 循环泵将废液增压进入文丘里气泡发生器，吸入臭氧产生连续的微纳米臭氧气泡，大大提高联氨的氧化分解速率。

[0054] 出口段上具有依次开设的多个环腔，多个环腔的直径由靠近喉部段向远离喉部段的方向依次增加。每个环腔的截面形状为矩形或梯形。当环腔的截面为梯形时，优选多个环腔侧壁的倾斜角度不同，以增强湍流强度，进一步提升气泡发生器的效率，使得气泡的尺寸更小(维持在0.2～20μm)，结合臭氧进一步提升联氨的处理效果。

[0055] 如图2所示，本实施例中的多个环腔的截面为矩形，且每个矩形截面的尺寸不同，即环腔的直径大小不同，由靠近喉部段向远离喉部段逐渐增加，以增加湍流强度。在另一些实施例中，多个环腔的截面为梯形，且梯形截面的侧壁倾斜角部不同，其侧壁与发生器轴心线之间的夹角由靠近喉部段向远离喉部段逐渐增加，如图3所示。在又一实施例中，可以采

用环腔的截面为矩形和梯形交替的形式，以进一步提升效果，如图4所示。

[0056] 臭氧发生单元：包括氧气瓶、臭氧发生器以及臭氧管道，臭氧管道的端部与进气通道连通。臭氧发生单元为利用高压放电原理，将氧气转化为臭氧的装置。

[0057] 具体的，高压交流电通入臭氧发生器的高压电极后，高纯氧气通入臭氧发生器内，当高压交流电达到10-15KV时，产生蓝色辉光放电，电晕中的自由高能离子离解氧气分子，使氧气分子分解为氧原子，氧原子经碰撞即聚合为臭氧分子。臭氧产量50～300g/h，臭氧浓度60～150mg/L。

[0058] 回水分配单元：包括多根对称分布的回水分配管，每根回水分配管沿反应罐的径向方向由内至外、由下至上延伸。优选为均匀分布的三根回水分配管，相邻回水分配管之间的夹角为120°，使含有微纳米臭氧气泡的水流均匀分配至反应罐内，确保微纳气泡在废液中缓慢上浮，加速联氨的分解。

[0059] 超声装置：布置在反应罐下部的内侧壁，超声波振盒频率为20～60kHz，优选28kHz，其一方面用于加速化学反应，另一方面清洗底部分配管，防止堵塞或气泡串流。

[0060] 化学催化单元：包括连通至反应罐内的加药管道以及与加药管道连通的氧化剂加药罐和催化剂加药罐。通过计量泵添加氧化剂和催化剂，加药量匹配废液流量，加速促进联氨分解为无毒无害的氮气和水。优选氧化剂为次氯酸钠和/或双氧水；催化剂为硫酸亚铁和/或硫酸铜。

[0061] 气体排放单元：包括连通反应罐顶部与废液池之间的气体管道、设置在气体管道上的抽气装置、气体过滤装置以及位于废液池内的气体鼓泡器，气体管道上设置有气体排放口。

[0062] 抽气装置设置在反应罐的顶部。处理过程中的分解产物氮气、氧气，以及挥发联氨、双氧水、臭氧等，被抽吸净化后鼓入废液池或排至大气。具体的，当在线监测联氨浓度合格时，废气净化后直接排入大气；当联氨浓度不合格时，排气鼓入废液池，提高废液池联氨分解的速率，减少臭氧的消耗。

[0063] 本发明的处理装置基于文丘里管空化效应的气泡发生装置，在喉部吸入臭氧气体，沿多台阶扩散段产生含臭氧微纳米气泡的水溶液。臭氧进气速率和循环泵流量对臭氧溶解速率的影响较为明显，优选进气速率为400m L/min。臭氧进气量过大或过小时，气泡的尺寸和数量都有明显差异(气量变化时影响气泡的尺寸和数量，气量偏大时，气泡尺寸无法保证)。微纳气泡能显著提升臭氧传质效率，使溶液气含率提升至8倍，提高臭氧利用率。

[0064] 实施例2处理方法

[0065] 如图6所示，本实施例提供了一种根据实施例1的处理设备进行联氨废水处理的方法，包括如下步骤：

[0066] 步骤S1、将废液池中的废液排入反应罐中，达到预定最低液位，体积约1.5～2.5m^3，根据联氨浓度选择处理工艺。低于最低液位，超声波发生装置与循环泵联锁保护，无法启动运行；超过最高液位，设备报警，打开排污阀降低至工作液位。

[0067] 当联氨浓度≥50mg/kg时，需辅助化学氧化催化，即需要开启化学催化单元。氧化剂优选为0.5～1.5倍联氨质量浓度的过氧化氢，维持0.1～0.5mg/kg硫酸铜浓度(催化剂浓度是根据待处理液的体积和联氨含量计算得到，维持指总量维持，按总量一次性加入即可，催化剂主要是缩短反应时间，加入量越少越好)；如果废液处置时间紧张，氧化剂可更改为

0.5～1.5倍联氨质量浓度的次氯酸钠。反应原理主要如下式所示：

[0068] $3N_2H_4+2O_3=3N_2\uparrow+6H_2O$

[0069] $N_2H_4+2H_2O_2\rightarrow N_2\uparrow+4H_2O$

[0070] $N_2H_4+2NaClO\rightarrow N_2\uparrow+2H_2O+2NaCl$

[0071] 步骤S2、开启气体排放单元

[0072] 打开抽风机，抽气流量≥3.0m^3/h，联氨、双氧水等挥发气体，包括未反应完全的臭氧气体，以及反应过程中产生的分解产物氮气、氧气等，在反应罐顶部聚集。当经过处理之后的循环水中联氨的浓度小于20mg/kg，则反应罐顶部的气体经抽风机抽取并过滤处理后排入大气，当联氨在线浓度不合格(循环水中联氨的浓度大于或等于20mg/kg)时，排气引入废液中和池进一步处理。

[0073] 步骤S3、循环处理

[0074] 开启循环泵，使废水在第一循环管道和反应罐中持续循环，循环流量≥3m^3/h。

[0075] 开启臭氧发生装置，通过气泡发生器向循环水中注入臭氧，臭氧注入量5～50L/min。臭氧使用浓度根据循环水量、臭氧进气量调节，优选循环水中臭氧的浓度为5～55mg/L。

[0076] 气泡发生器用于在循环水中产生微纳米气泡。

[0077] 循环时间15～60min，循环水中联氨的浓度小于20mg/kg，则达标排放，否则排回至废液池中继续循环。

[0078] 步骤S4、开启超声发生装置

[0079] 循环过程中，开启超声发生装置，间断运行5～10min，优选每间隔10min运行5min，超声功率密度为20～35W/cm^2，频率20～45KHz，优选28Hz。

[0080] 上述步骤标号仅仅是为了方便理解和叙述，实际运行中，为持续处理，步骤之间并没有严格的向后顺序，如步骤3和4为同步进行，或无先后顺序进行。

[0081] 实施例2-1

[0082] 核电厂二回路热力设备停备用期间，蒸汽发生器需采取湿保养措施。保养液为pH值为8.5～9.2的氨水溶液，再加入400mg/kg的联氨。如此高浓度的联氨废液，需采取臭氧与次氯酸钠联合处理，降解时间40min，采用如上的处理设备以及处理工艺才能达到联氨废液中的联氨浓度小于20mg/L的排放要求。具体包括如下步骤：

[0083] 步骤1)、将含400mg/kg的联氨保养液排入废液池中再输送至反应罐中，达到工作液位，体积约2.0m^3。

[0084] 步骤2)、打开抽风机，流量为≥3.0m^3/h，避免联氨、氨、臭氧、氧气及氮气等气体在反应罐顶部聚集。

[0085] 步骤3)、开启循环泵，通过变频器调节流量，满足气泡发生器的最小流量≥3m^3/h要求，控制废液循环流量为5m^3/h。

[0086] 步骤4)、开启臭氧发生器，臭氧机产量300g/h，臭氧质量浓度为100mg/L，通过流量计控制气体流量50L/min，臭氧可通过负压自行吸入至文丘里气泡发生器中。

[0087] 步骤5)、基于空化效应的文丘里气泡发生器，将废液和臭氧气体充分混合，产生了比表面积极大的连续微纳米气泡，沿循环管线通过分配管进入废液罐，保证气泡均匀分布，大大提高了传质效率，且不易堵塞，能耗低。

[0088] 步骤6)、开启加药计量泵，按质量浓度比1:1向反应罐中加入次氯酸钠；

[0089] $N_2H_4+2NaClO\rightarrow N_2\uparrow+2H_2O+2NaCl$

[0090] 步骤7)、循环反应10min后，开启超声波，频率28Hz，运行5min，再每间隔10min运行5min，避免污泥及反应副产物在气泡分配管上污堵，造成水流紊乱和气泡分配不均。

[0091] 步骤8)、反应时间36min，监测联氨在线浓度达到19.32mg/L，继续反应至40min，联氨浓度降至12.4mg/L，满足排放要求。

[0092] 步骤9)、关停臭氧发生器，依次关闭臭氧进气阀、废水循环泵和抽风机，开启反应罐底部的排污阀，废水达标排放。

[0093] 本实施例的处理过程中的各项监测数据如下表1所示：

[0094] 表1现场测试数据

[0095]

时间(min)	联氨浓度(mg/kg)	有效臭氧浓度(mg/kg)	次氯酸钠(mg/kg)	温度(℃)	pH值
T_0	404.4	20	400	22.5	9.9
10	285.8	20	/	25.3	9.6
20	174.2	20	/	28.4	9.5
30	84.5	20	/	29.5	9.3
40	12.4	20	/	30.4	9.1

[0096] 实施例2-2

[0097] 高pH值的核电厂二回路保养液，其水质为除盐水加氨调节pH值为10.5，再加入200mg/kg联氨。针对强碱性的联氨废液，采用臭氧联合双氧水和催化剂配合上述的处理设备和处理方法进行处理，降解时间小于40min。具体包括如下步骤：

[0098] 步骤(1)、将含206.5 mg/kg联氨的高pH值保养液排入废液池中再输送至反应罐中，达到工作液位，体积约2.0 m^3。

[0099] 步骤(2)、打开抽风机，流量为≥3.0 m^3/h，避免联氨、氨、双氧水、臭氧、氧气及氮气等气体在反应罐顶部聚集。

[0100] 步骤(3)、开启循环泵，通过变频器调节流量，满足气泡发生器的最小流量≥3m^3/h要求，控制废液循环流量为5 m^3/h。

[0101] 步骤(4)、开启臭氧发生器，打开出口阀，臭氧机产量200 g/h，臭氧质量浓度为100mg/L，通过流量计控制气体流量33 L/min，臭氧可通过负压自行吸入至文丘里气泡发生器中。

[0102] 步骤(5)、基于空化效应的文丘里气泡发生器，将废液和臭氧气体充分混合，产生了比表面积极大的连续微纳米气泡，沿循环管线通过分配管进入废液罐。

[0103] 步骤(6)、开启计量泵，按与废水中联氨的质量浓度比1:1:0.00005添加双氧水和硫酸铜，使得体系中的双氧水浓度210 mg/kg，铜离子浓度0.2mg/kg。

[0104] $N_2H_4+2H_2O_2\rightarrow N_2\uparrow+4H_2O$

[0105] 步骤(7)、反应10min后，开启超声波，频率28Hz，先运行5min，再每间隔10min运行5m in，避免污泥及反应副产物在气泡分配管上污堵，造成水流紊乱和气泡分配不均。

[0106] 步骤(8)、反应时间40min，满足排放要求，反应60min，监测联氨在线浓度达到0.4mg/L。

[0107] 步骤(9)、关停臭氧发生器，依次关闭臭氧进气阀、废水循环泵和抽风机，开启反应

罐底部的排污阀，废水达标排放。

[0108] 本实施例的处理过程中的各项监测数据如下表2所示：

[0109] 表2现场测试数据

[0110]

时间（min）	联氨浓度（mg/kg）	有效臭氧浓度（mg/kg）	双氧水（mg/kg）	硫酸铜（mg/kg）	温度（℃）	pH 值
T_0	206.5	10	210	0.2	22.1	10.5
15	146.0	10	/	/	23.6	10.1
30	84.4	10	/	/	24.7	9.8
45	18.5	10	/	/	25.3	9.5
60	0.4	10	/	/	28.0	9.3

[0111] 实施例2-3

[0112] 针对联氨浓度为30～50mg/kg的设备冲洗水，废液处理过程中无需添加化学药剂，仅需开启臭氧微纳气泡进行循环处理即可。具体包括如下步骤：

[0113] 步骤(1)、将含49mg/kg联氨二回路冲洗水排入废液池中再输送至反应罐中，达到工作液位时体积约2.0m^3，废水中氨浓度5mg/kg，pH值为9.8。

[0114] 步骤(2)、打开抽风机，流量为≥3.0m^3/h，避免联氨、氨、臭氧、氧气及氮气等气体在反应罐顶部聚集。

[0115] 步骤(3)、开启循环泵，通过变频器调节流量，满足气泡发生器的最小流量≥3m^3/h要求，控制废液循环流量为4m^3/h。

[0116] 步骤(4)、开启臭氧发生器，打开出口阀，臭氧机产量200g/h，臭氧气体质量浓度为100mg/L，通过流量计控制气体流量40L/min，臭氧可通过负压自行吸入至文丘里气泡发生器。

[0117] 步骤(5)、基于空化效应的文丘里式气泡发生器，将废液和臭氧气体充分混合，产生了比表面积极大的连续微纳米气泡，沿循环管线通过分配管进入废液罐。

[0118] $3N_2H_4+2O_3=3N_2\uparrow+6H_2O$

[0119] 步骤(6)、反应10min后，开启超声波，频率28Hz，运行5min，再每间隔10min运行5min，避免污泥及反应副产物在气泡分配管上污堵，造成水流紊乱和气泡分配不均。

[0120] 步骤(7)、反应时间40min，满足排放要求，反应60min，监测联氨在线浓度达到0.4mg/L。

[0121] 步骤(8)、关停臭氧发生器，依次关闭臭氧进气阀、废水循环泵和抽风机，开启底部排污阀，废水达标排放。

[0122] 实施例2-4

[0123] 实验室配制联氨废水体积为5L，废液池内联氨初始质量浓度为100mg/kg，对比测试三种条件下联氨的分解速率。

[0124] 条件1：根据质量浓度比1:1:0.0001添加双氧水和硫酸铜，实测双氧水浓度为106mg/kg，铜离子浓度为0.1mg/kg，手动搅拌均匀后，每隔15min取样，测定联氨质量浓度。

[0125] 条件2:将臭氧引入文丘里微纳气泡发生装置,与循环泵出口的联氨液体混合,气-液混合物通过流体振荡器会至联氨废液池底部,废液池内充满臭氧微纳气泡,溶液透明无色变成白色乳状,采用靛蓝法测定溶液中臭氧质量浓度为100mg/kg,控制进气速率为250mL/m in,每隔15min取样,测定联氨质量浓度。

[0126] 条件3:与条件2保持一致的基础上,按联氨的质量浓度比1:0.5:0.00005添加双氧水和硫酸铜,实测双氧水浓度为54mg/kg,铜离子浓度为0.06mg/kg,每隔15min取样,测定联氨质量浓度。

[0127] 三种条件下的实验结果对比结果见图1,从图1中可以看出,双氧水+臭氧微纳气泡联合处理联氨的效率最高,单一采用双氧水处理2h,联氨浓度仅降至64mg/kg,达到排放要求的20mg/kg需要6h。采用臭氧微纳气泡处理废液的效率得到提高,2h后联氨浓度已降至14mg/kg。而采用双氧水+臭氧微纳气泡联合处理工艺时,45min后的联氨浓度已降至23mg/kg,1h后已完全分解。

[0128] 对联氨废液的分解实验结果表明,联氨废液的分解效率“双氧水+臭氧微纳气泡”>臭氧微纳气泡>双氧水,对比传统的双氧水催化分解工艺,双氧水使用浓度减半的情况下,采用臭氧微纳气泡联合双氧水催化分解处理工艺,大大提高了联氨的分解效率,将联氨完全分解时间从6h缩短至1h以内。

[0129] 事实上,如果提高臭氧的进气量,会进一步提高联氨的分解效率。但臭氧进气速率过快,影响微纳气泡的尺寸和分布,造成臭氧微纳气泡上浮和湮灭过程中的性质不稳定,影响臭氧的传质与溶解,无法改善联氨的分解,反而造成臭氧的浪费和污染。

[0130] 本发明的处理设备整合了微纳米臭氧气泡发生装置、超声发生装置以及化学催化反应装置,通过循环泵和文丘里气泡发生器,将废液和臭氧气体充分混合,并通过超声波间断振荡清洗,产生连续的比表面积极大的微纳米气泡,大大提高了气液接触面积,促进了联氨分解效率,具有新型环保、安全高效、操作简单等优点。本发明的技术原理是,针对核电厂含联氨废液p H值大于9.0的特点,克服了双氧水在碱性条件下自分解消耗较大、氧化能力降低的缺点,利用微纳米臭氧气泡比表面积大、传质效率高、气体溶解增大的特性,特别是气泡能在水中产生羟基自由基(•OH),并随着溶液pH升高而提高羟基自由基产率的特点,进而提高臭氧气泡协同化学体系对联氨的氧化降解能力。

[0131] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

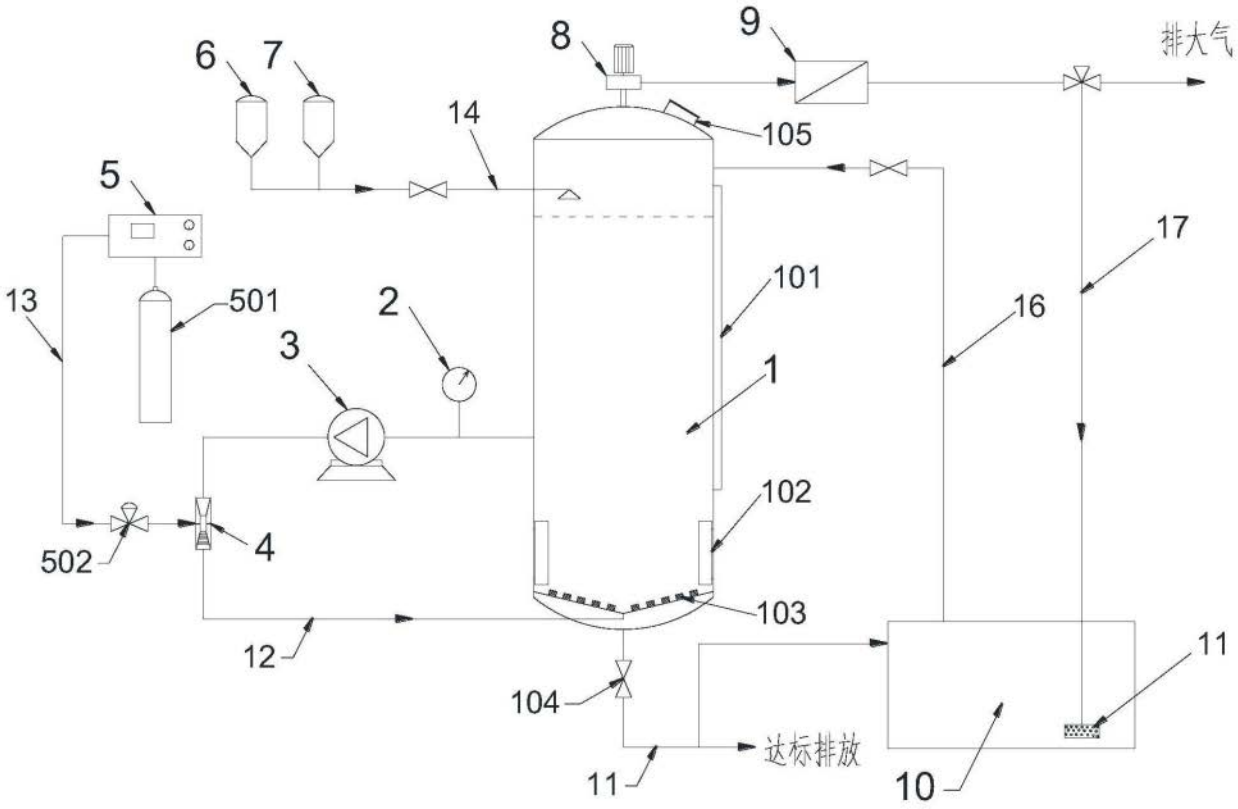

6
7
8
9
排大气
14
105
5
17
101
13
501
2
16
3
1
102
502
4
103
12
104
11
达标排放
11
10

图1

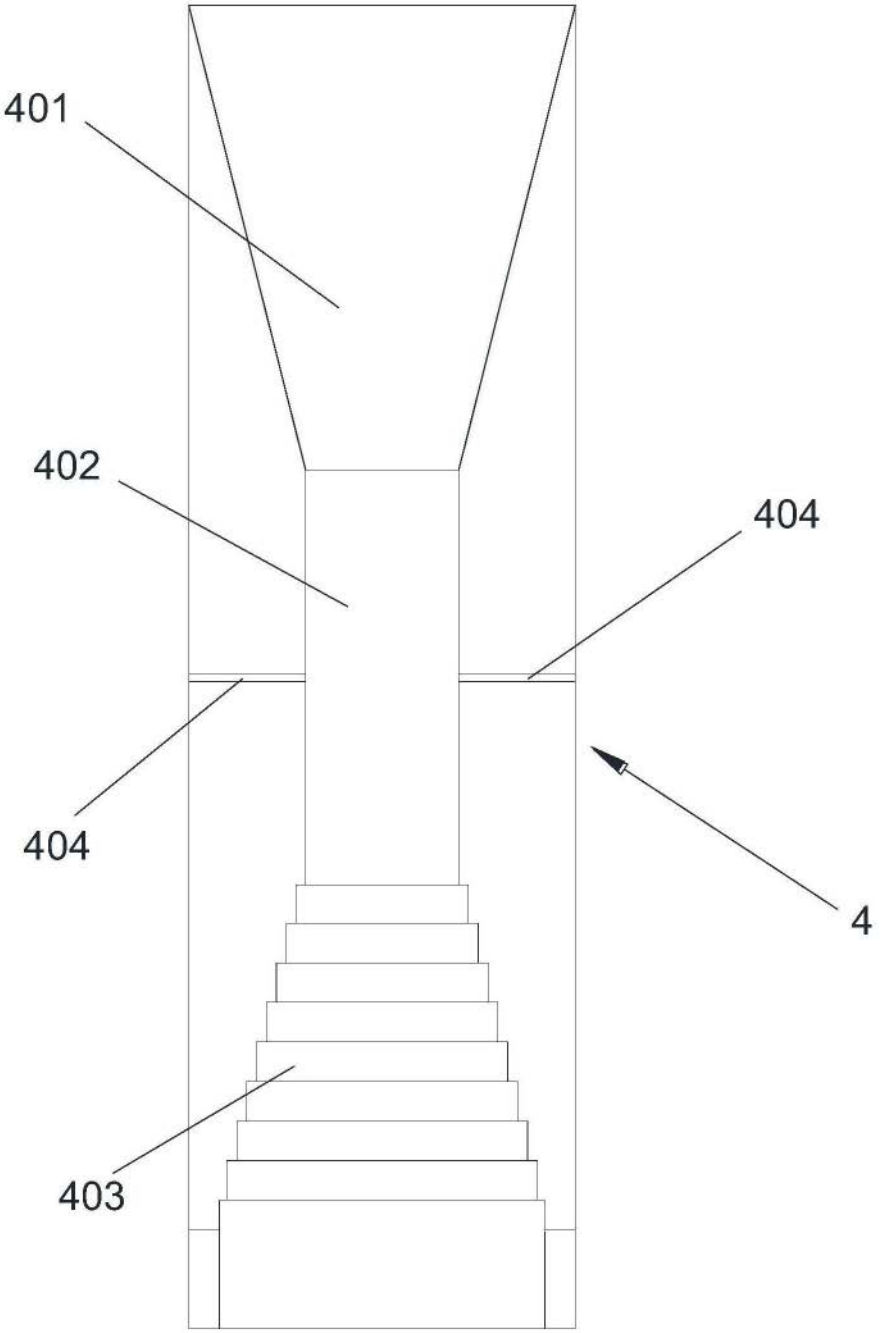


图2

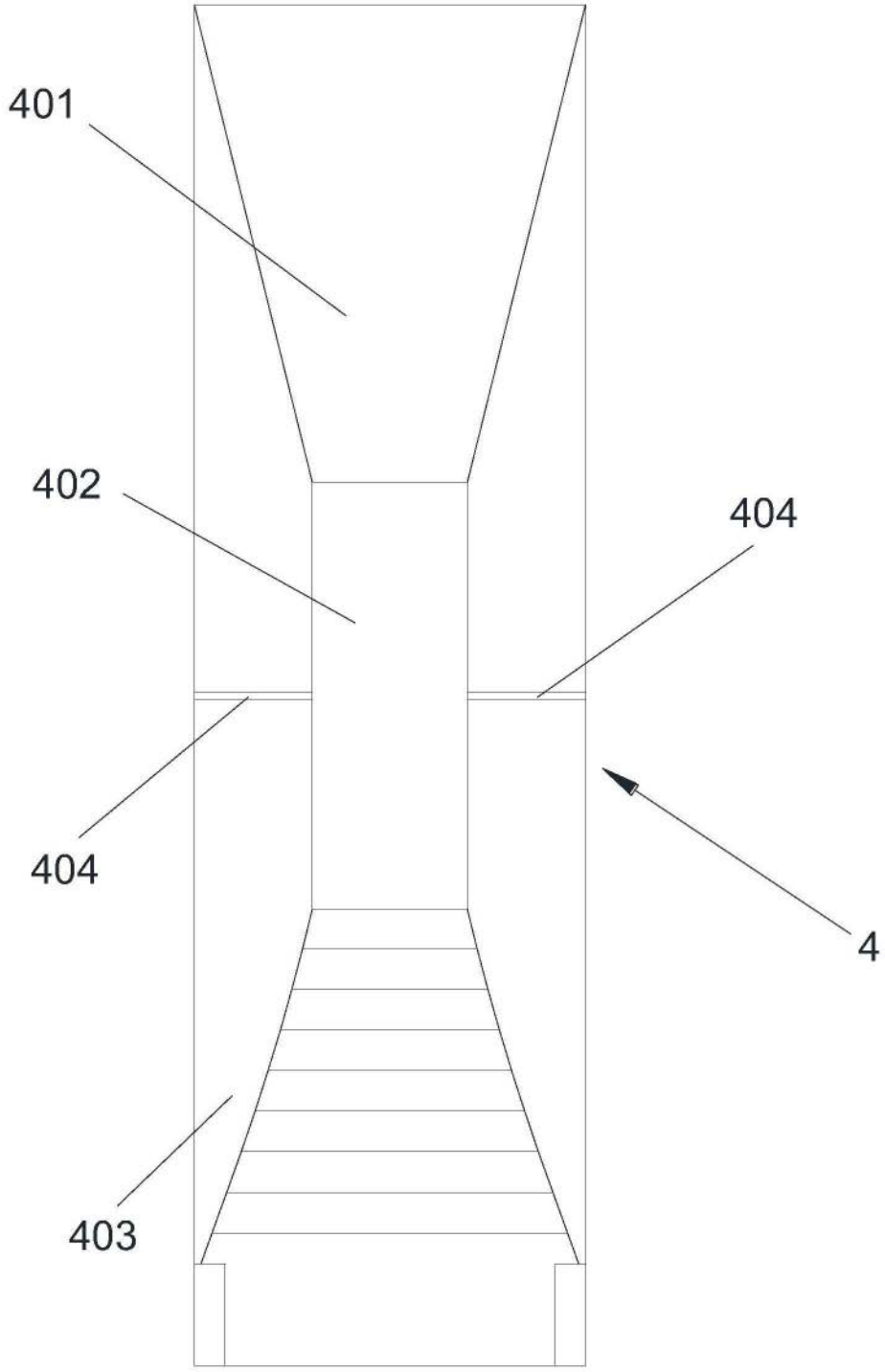


图3

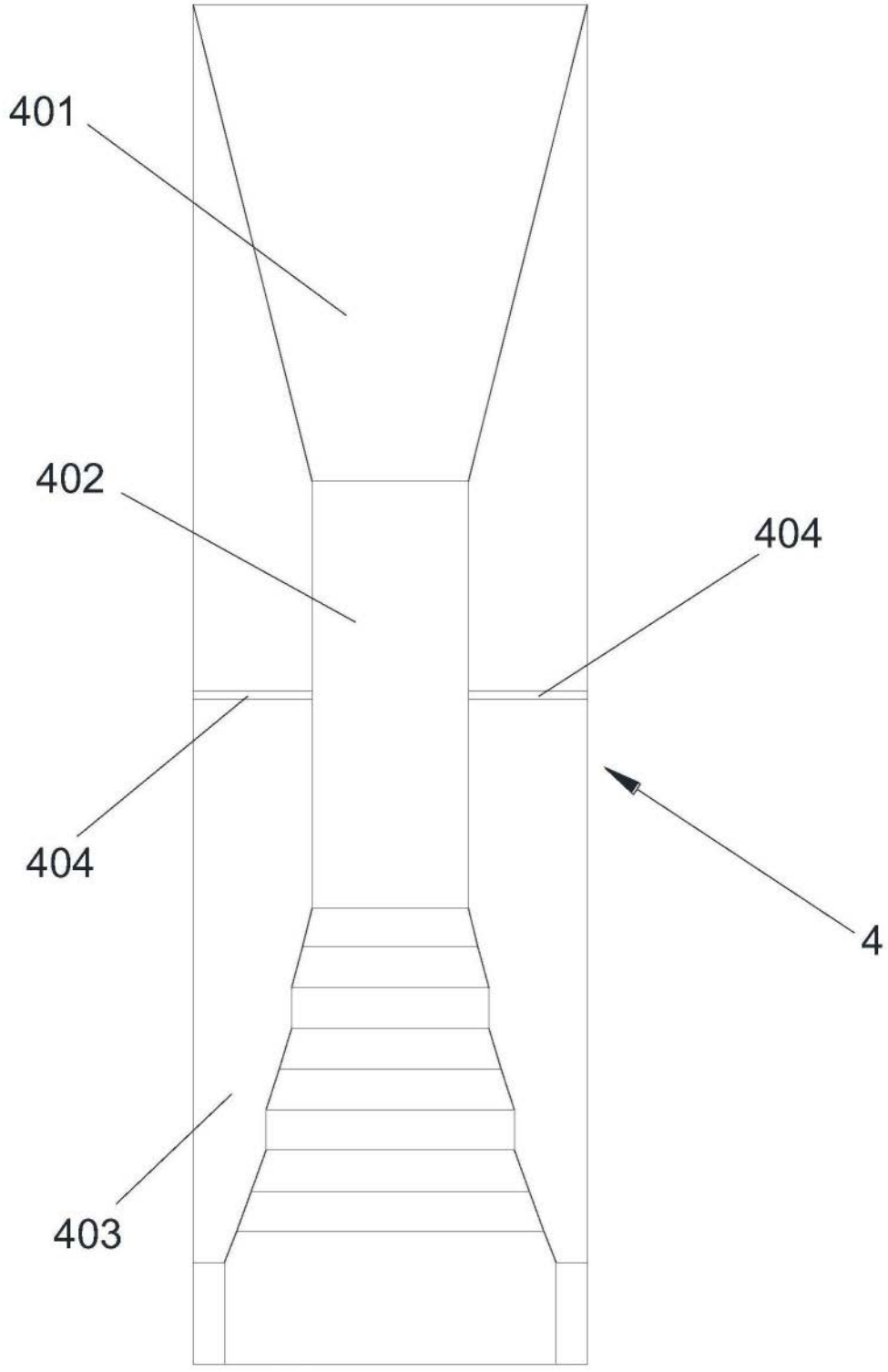


图4

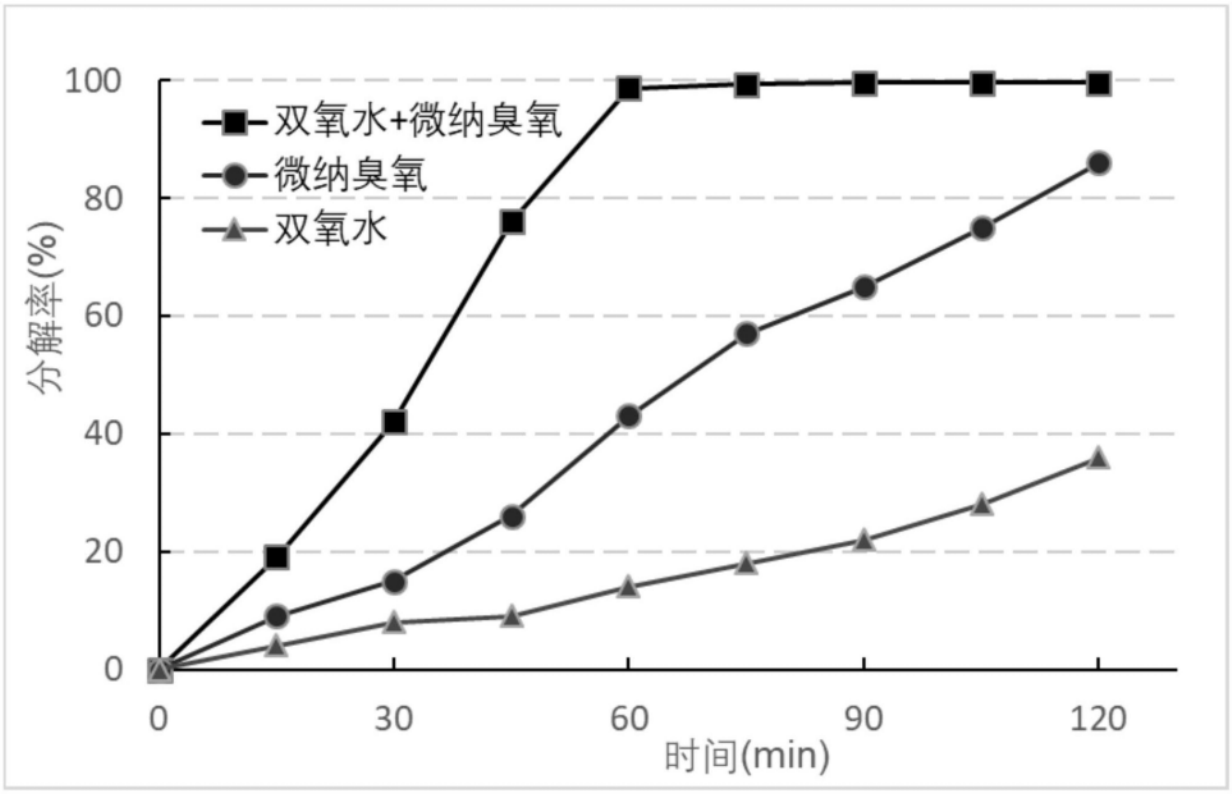


图5

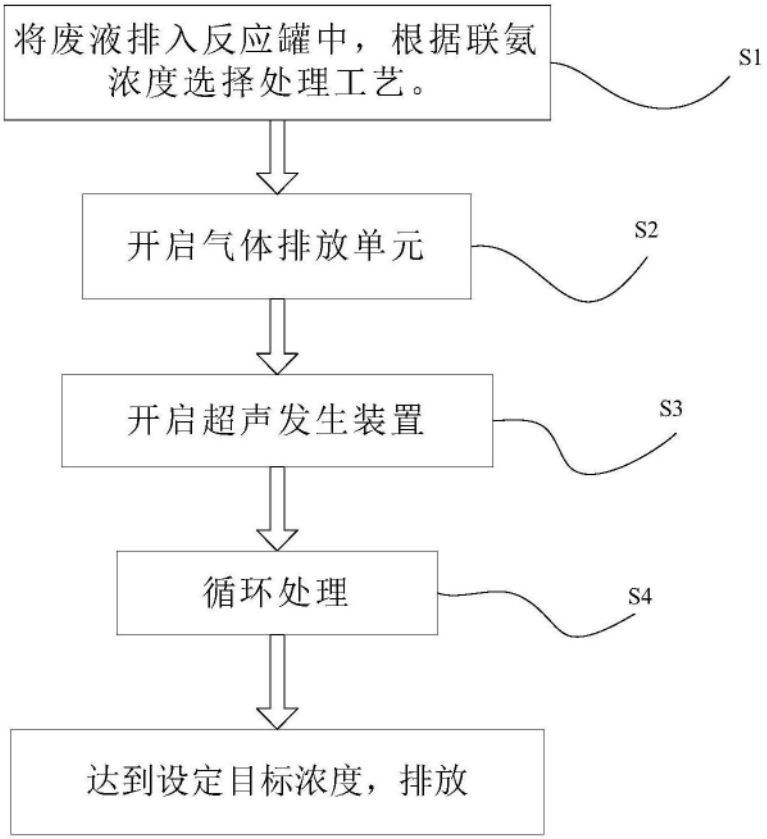

将废液排入反应罐中，根据联氨浓度选择处理工艺。
S1
开启气体排放单元
S2
开启超声发生装置
S3
循环处理
S4
达到设定目标浓度，排放

图6