



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112979095 A

(43) 申请公布日 2021.06.18

(21) 申请号 202110326036.9

(22) 申请日 2021.03.26

(71) 申请人 国环科技发展(湖北)有限公司  
地址 430000 湖北省武汉市武昌区友谊大道371号V+合伙人大厦塔楼10层B1008-1、B1008-2室

(72) 发明人 王顺 陈强 孙杰 干利川 陈宇 胡帆

(74) 专利代理机构 武汉智慧恒知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 42232  
代理人 张扬

(51) Int. Cl.  
C02F 9/14 (2006.01)  
C02F 101/16 (2006.01)  
C02F 101/30 (2006.01)

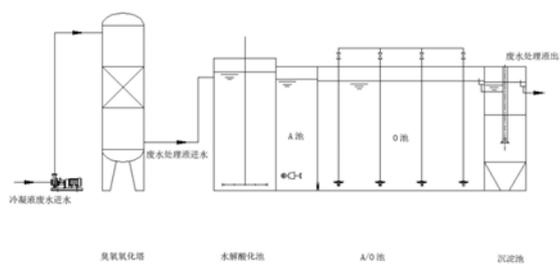
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种酮连氮法合成水合肼废水处理的方法,包括以下步骤:步骤一:对五效蒸发器装置出水冷凝水罐中的冷凝液废水进行收集;步骤二:将冷凝液废水通入臭氧氧化塔;步骤三:经臭氧氧化塔处理后的废水处理液进入水解酸化池;步骤四:经水解酸化池处理后的废水处理液进入A/O池;步骤五:经A/O池处理后的废水处理液进入沉淀池,进行泥水分离;有效降低废水中的总氮、氨氮浓度,解除废水中肼类物质的毒性作用,有效发挥水解酸化作用,能够将废水中的难降解的大分子物质转化为小分子,有效将污水中的有机物降解成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,同步将废水中的氨氮转化为硝态氮,A/O池COD去除率可达到80%以上。



1. 一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法,其特征在于:包含以下步骤:

步骤一:对五效蒸发器出水至冷凝水罐中的冷凝液废水进行收集;

步骤二:将冷凝液废水通入臭氧氧化塔,在臭氧的强氧化作用和催化剂的作用下,对水中的有机物、总肼进行分解,得到废水处理液;

步骤三:经臭氧氧化塔处理后的废水处理液进入水解酸化池,在厌氧和兼氧菌在水解和酸化阶段的作用下,降解去除小分子的有机物;

步骤四:经水解酸化池处理后的废水处理液进入A/O池,首先利用反硝化细菌,将硝态氮转化为氮气,然后,在有氧条件下将污水中的有机物降解成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,同步将废水中的氨氮转化为硝态氮;

步骤五:经A/O池处理后的废水处理液进入沉淀池,进行泥水分离。

2. 根据权利要求1的一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法,其特征在于:步骤二中冷凝液废水在臭氧氧化塔的水力停留时间为1小时,废水处理液于臭氧氧化塔中的装填高度为塔体高度的1/3。

3. 根据权利要求2的一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法,其特征在于:步骤二中的臭氧氧化塔的臭氧投加比M(O<sub>3</sub>):M(COD)为2~3:1。

4. 根据权利要求1的一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法,其特征在于:步骤三中的水解酸化池的水力停留时间为12小时。

5. 根据权利要求1的一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法,其特征在于:步骤四中的A/O池的A池水力停留时间为6小时,容积负荷为0.171kgCOD/(kgMLSS·d)。

6. 根据权利要求5的一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法,其特征在于:A/O池中的A池一侧设置有碳源和磷素补充装置。

7. 根据权利要求1的一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法,其特征在于:步骤四中的A/O池的O池水力停留时间为24小时,TN负荷为0.038kgTN/(kgMLSS·d)。

8. 根据权利要求1的一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法,其特征在于:水解酸化池和A/O池的O池一侧设置有碱度补充装置。

9. 根据权利要求1的一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法,其特征在于:步骤四中的A/O池的混合液悬浮固体浓度为3500mg/L。

10. 根据权利要求1的一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法,其特征在于:步骤五中的沉淀池的表面负荷小于等于0.7m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h)。

## 一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理领域,具体涉及一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法。

### 背景技术

[0002] 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,该方法具有投资少、产品收率高、能耗、成本低等优点,国内外普遍采用该法制备水合肼。

[0003] 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,采用传统生化处理工艺的应用极少,主要因为酮连氮法产生的废水不仅含盐量高,废水中还含有肼类、丙酮、丙酮连氮、其它衍生物等有机物,污染物成分复杂,生物毒性强,COD浓度比较高,处理难度较大。鉴于此,某公司拟采用“蒸发回收副产品+传统生化法”工艺处理该种废水,废水经过五效蒸发器成功回收高纯度的工业氯化钠副产品,而蒸发冷凝液出水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研究,现通过对蒸发冷凝液采用传统生化处理的中试研究,总结出针对该蒸发冷凝液废水处理的主体工艺,从而为该类型废水处理提供一种新的解决思路。

[0004] 酮连氮法合成水合肼蒸发回收后的冷凝液废水还存在以下主要水质特性:

[0005] (1) 废水中还含有肼类、丙酮、丙酮连氮、其它衍生物等有机物,污染物成分复杂;

[0006] (2) 生物毒性强;

[0007] (3) COD浓度比较高。

### 发明内容

[0008] 为解决上述问题,本发明提出了一种酮连氮法合成水合肼废水的处理方法,包含以下步骤:

[0009] 步骤一:对五效蒸发器出水至冷凝水罐中的冷凝液废水进行收集;

[0010] 步骤二:将冷凝液废水通入臭氧氧化塔,在臭氧的强氧化作用和催化剂的作用下,对水中的有机物、总肼进行分解,得到废水处理液;

[0011] 步骤三:经臭氧氧化塔处理后的废水处理液进入水解酸化池,在厌氧和兼氧菌在水解和酸化阶段的作用下,降解去除小分子的有机物;

[0012] 步骤四:经水解酸化池处理后的废水处理液进入A/O池,首先利用反硝化细菌,将硝态氮转化为氮气,然后,在有氧条件下将污水中的有机物降解成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,同步将废水中的氨氮转化为硝态氮;

[0013] 步骤五:经A/O池处理后的废水处理液进入沉淀池,进行泥水分离。

[0014] 进一步的,步骤二中冷凝液废水在臭氧氧化塔的水力停留时间为1小时,废水处理液于臭氧氧化塔中的装填高度为塔体高度的1/3。

[0015] 进一步的,步骤二中的臭氧氧化塔的臭氧投加比M(O<sub>3</sub>):M(COD)为2~3:1。

[0016] 进一步的,步骤三中的水解酸化池的水力停留时间为12小时。

[0017] 进一步的,步骤四中的A/O池的A池水力停留时间为6小时,容积负荷为0.171kgCOD/(kgMLSS·d)。

[0018] 进一步的,A/O池中的A池一侧设置有碳源和磷素补充装置。

[0019] 进一步的,步骤四中的A/O池的O池水力停留时间为24小时,TN负荷为0.038kgTN/(kgMLSS·d)。

[0020] 进一步的,水解酸化池和A/O池的O池一侧设置有碱度补充装置。

[0021] 进一步的,步骤四中的A/O池的混合液悬浮固体浓度为3500mg/L。

[0022] 进一步的,步骤五中的沉淀池的表面负荷小于等于 $0.7\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

[0023] 本发明有益效果如下:

[0024] 1、在臭氧的强氧化作用下,对水中的有机物、总胨进行分解,降低废水中的总氮、氨氮浓度,解除废水中胨类物质的毒性作用;臭氧氧化塔工艺在保证解毒效果的前提下,对废水COD去除率达到40-50%,生物毒性物质去除较为明显,对后段生化工艺的稳定运行有较大作用。

[0025] 2、水解酸化池运行效果良好。利用厌氧和兼氧菌在水解和酸化阶段的作用,进一步提高废水的可生化性,系统有近20%去除效率,能够有效发挥水解酸化作用,能够将废水中的难降解的大分子物质转化为小分子,使其被微生物降解利用。

[0026] 3、A/O生化系统去除效果较为明显。利用反硝化细菌,将硝态氮转化为氮气,释放到大气中达到脱氮的作用,在有氧条件下,将污水中的有机物降解成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,同步将废水中的氨氮转化为硝态氮,A/O池COD去除率可达到80%以上,说明经过合适的预处理措施,该废水可采用生化工艺进行处理,且效果良好。

## 附图说明

[0027] 图1为本发明的装置工艺流程示意图。

## 具体实施方式

[0028] 下面将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,都属于本发明保护的范围。

[0029] 实施例1

[0030] 步骤一:对五效蒸发器装置出水冷凝水罐中的冷凝液废水进行收集;

[0031] 步骤二:将冷凝液废水通入臭氧氧化塔,按臭氧投加比M(O<sub>3</sub>):M(COD)=1.2进行投加,臭氧氧化塔的水力停留时间为1小时,塔内采用高效催化剂,废水处理液于臭氧氧化塔中的装填高度为塔体高度的1/3;

[0032] 步骤三:经臭氧氧化塔处理后的废水处理液经中间水池过渡后进入水解酸化池,水解酸化池的水力停留时间设为12小时,水解酸化池的一侧设置碱度补充装置;

[0033] 步骤四:经水解酸化池处理后的废水处理液进入A/O池,A/O池的A池水力停留时间为6小时,容积负荷为0.171kgCOD/(kgMLSS·d),MLSS(混合液悬浮固体浓度)为3500mg/L,A

池的一侧设置有碳源和磷素补充装置；A/O池的O池水力停留时间为24小时，TN负荷为0.038kgTN/(kgMLSS·d)，O池一侧设置碱度补充装置；

[0034] 步骤五：经A/O池处理后的废水处理液进入沉淀池，进行泥水分离，沉淀池的表面负荷小于等于 $0.7\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

[0035] 臭氧投加比M(O<sub>3</sub>):M(COD)=1.2进行投加后，各单元水质数据如下：

序号	名称	PH 值	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )			NH <sub>3</sub> -N/(mg·L <sup>-1</sup> )		
			进水	出水	去除率	进水	出水	去除率
[0036] 1	原水指标	9~11	750			130		
2	臭氧氧化塔	7.2	750	543	27.60%	130	104.26	19.80%
3	水解酸化池	7.4	543	498.47	8.20%	104.26	101.03	3.10%
[0037] 4	A/O+沉淀池	7.6	498.47	284.63	42.90%	101.03	53.24	47.30%

[0038] 分析可知，水合肼废水生物毒性大，本工艺流程中臭氧氧化主要作用是降低生物毒性，在投加量不足或偏低时，无法有效降低生物毒性，导致后续工艺单元无法正常发挥作用，处理效率较低。

[0039] 实施例2

[0040] 步骤一：对五效蒸发器装置出水冷凝水罐中的冷凝液废水进行收集；

[0041] 步骤二：将冷凝液废水通入臭氧氧化塔，按臭氧投加比M(O<sub>3</sub>):M(COD)=4.0进行投加，臭氧氧化塔的水力停留时间为1小时，塔内采用高效催化剂，废水处理液于臭氧氧化塔中的装填高度为塔体高度的1/3；

[0042] 步骤三：经臭氧氧化塔处理后的废水处理液经中间水池过渡后进入水解酸化池，水解酸化池的水力停留时间设为12小时，水解酸化池的一侧设置碱度补充装置；

[0043] 步骤四：经水解酸化池处理后的废水处理液进入A/O池，A/O池的A池水力停留时间为6小时，容积负荷为0.171kgCOD/(kgMLSS·d)，MLSS(混合液悬浮固体浓度)为3500mg/L，A池的一侧设置有碳源和磷素补充装置；A/O池的O池水力停留时间为24小时，TN负荷为0.038kgTN/(kgMLSS·d)，O池一侧设置碱度补充装置；

[0044] 步骤五：经A/O池处理后的废水处理液进入沉淀池，进行泥水分离，沉淀池的表面负荷小于等于 $0.7\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

[0045] 臭氧投加比M(O<sub>3</sub>):M(COD)=4.0进行投加后，各单元水质数据如下：

序号	名称	PH 值	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	NH <sub>3</sub> -N/(mg·L <sup>-1</sup> )
[0046]				

			进水	出水	去除率	进水	出水	去除率	
[0047]	1	原水指标	9~11	750		130			
	2	臭氧氧化塔	7.2	750	344.25	54.10%	130	80.34	38.20%
	3	水解酸化池	7.4	344.25	280.56	18.50%	80.34	67.56	15.91%
	4	A/O+沉淀池	7.4	280.56	38.07	86.43%	67.56	3.2	95.26%

[0048] 分析可知,当臭氧投加量充足时,臭氧投加量与COD去除率成正比关系,但氨氮去除率逐渐减少,分析可能为臭氧与废水中胍类物质(强碱性)反应及臭氧曝气吹脱作用,会降低废水中碱度,同时臭氧亦会与有机物发生反应生成酸、CO<sub>2</sub>等类物质,导致出水pH值降低,从而影响氨氮去除效果。

[0049] 实施例3

[0050] 步骤一:对五效蒸发器装置出水冷凝水罐中的冷凝液废水进行收集;

[0051] 步骤二:将冷凝液废水通入臭氧氧化塔,按臭氧投加比M(O<sub>3</sub>):M(COD)=2.5进行投加,臭氧氧化塔的水力停留时间为1小时,塔内采用高效催化剂,废水处理液于臭氧氧化塔中的装填高度为塔体高度的1/3;

[0052] 步骤三:经臭氧氧化塔处理后的废水处理液经中间水池过渡后进入水解酸化池,水解酸化池的水力停留时间设为12小时,水解酸化池的一侧设置碱度补充装置;

[0053] 步骤四:经水解酸化池处理后的废水处理液进入A/O池,A/O池的A池水力停留时间为6小时,容积负荷为0.171kgCOD/(kgMLSS·d),MLSS(混合液悬浮固体浓度)为3500mg/L,A池的一侧设置有碳源和磷素补充装置;A/O池的O池水力停留时间为24小时,TN负荷为0.038kgTN/(kgMLSS·d),O池一侧设置碱度补充装置;

[0054] 步骤五:经A/O池处理后的废水处理液进入沉淀池,进行泥水分离,沉淀池的表面负荷小于等于0.7m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h)。

[0055] 臭氧投加比M(O<sub>3</sub>):M(COD)=2.5进行投加后,各单元水质数据如下:

序号	名称	PH 值	COD/(mg.L <sup>-1</sup> )			NH <sub>3</sub> -N/(mg.L <sup>-1</sup> )		
			进水	出水	去除率	进水	出水	去除率
1	原水指标	9~11	750			130		
[0056] 2	臭氧氧化塔	7.2	750	382	49.07%	130	64	50.77%
3	水解酸化池	7.4	382	317	17.02%	64	54	15.63%
4	A/O+沉淀池	7.5	317	45.3	85.71%	54	1.7	96.85%

[0057] 分析可知,综合考虑臭氧氧化的预处理作用,后续生物脱氮压力以及碱度消耗,从减少工程投资及降低实际运营费用角度出发,M(O<sub>3</sub>):M(COD)投加比为2~3:1时比较合适,此时水解酸化单元COD去除率可达到15%~20%左右,生化单元COD去除可达到85%以上,氨氮去除率可达到90%以上。

[0058] 对上述实施例3的技术方案进行全系统试验后,系统出水可稳定达标,各工艺单元主要指标结果如下:

主要工艺单元		pH 值	COD/(mg. L <sup>-1</sup> )	NH <sub>3</sub> -N/(mg. L <sup>-1</sup> )
[0059]	原水指标	9~11	750	130
	臭氧氧化塔	7.2	382	64
[0060]	水解酸化池	7.4	317	54
	A/O+沉淀池	7.6	45.3	1.7

[0061] 对以上所有数据进行分析对比可知:该类型水合肼废水主体工艺路线“臭氧氧化塔+水解酸化池+A/O池+沉淀池”主体工艺路线是可行的。

[0062] 水合肼废水生物毒性大,废水中肼类物质检测浓度高,相应的衍生物成分复杂,pH值偏高。在系统运行控制中,前端预理解毒工艺十分重要,如运行不稳定、解毒不充分,极易导致后续生化系统中微生物中毒或者死亡,特别是对生化系统的影响较大。

[0063] 臭氧氧化塔预处理效果显著,臭氧投加量需优先满足废水解除毒性要求。从中试试验数据可以看出,臭氧氧化塔在保证解毒效果的前提下,对废水COD去除率达到40-50%,生物毒性物质去除较为明显,当出水总肼含量≤5mg/L时,能保障后段“水解酸化+好氧”的稳定运行。综合考虑臭氧氧化塔预处理作用、后续生物脱氮压力以及碱度消耗,从减少工程投资及降低实际运行费用角度出发,M(O<sub>3</sub>):M(COD)投加比为2~3:1时比较合适。

[0064] 水解酸化池运行效果良好。系统约有近20%去除效率,并从现场观察来看,能够有效发挥水解酸化作用,能够将废水中的难降解,大分子物质转化为小分子,被微生物降解利用。

[0065] A/O生化系统去除效果显著。来水水质稳定,中试系统稳定运行时,A/O池COD去除率可达到85%以上,出水COD可稳定在40mg/L左右,氨氮可接近0mg/L,说明经过合适的预处理措施,该废水适合采用生化工艺进行处理,且效果良好。

[0066] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进行都落入要求保护的本发明范围内。

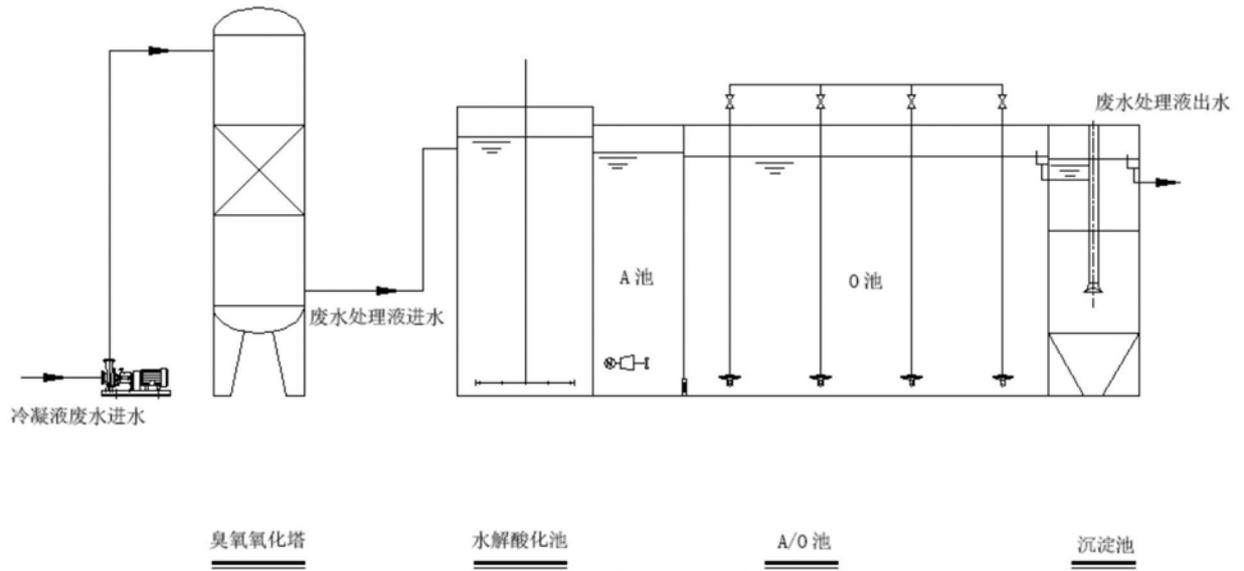


图1