

化工合成中羟胺废水的高效氧化处理

陈佳佳, 吴东亮, 童林

安徽浩悦生态科技有限责任公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2023年8月21日; 录用日期: 2023年9月14日; 发布日期: 2023年9月21日

摘要

本文论述了化工合成过程产生的羟胺废水的酸性高氨氮COD废水特点, 通过实验研究出最优条件下的芬顿氧化法是处理此类废水的最佳有效措施, 从而实现了废水的达标处理。

关键词

羟胺废水, 酸性高氨氮COD, 芬顿氧化法

Efficient Oxidation Treatment of Hydroxylamine Wastewater in Chemical Synthesis

Jiajia Chen, Dongliang Wu, Ling Tong

Anhui Haoyue Ecological Technology Co., LTD, Hefei Anhui

Received: Aug. 21st, 2023; accepted: Sep. 14th, 2023; published: Sep. 21st, 2023

Abstract

This paper discusses the characteristics of acidic high ammonia nitrogen COD wastewater from hydroxylamine wastewater produced by chemical synthesis process. Based on this, Fenton oxidation treatment obtained through experiments under the optimal conditions is the best and effective measure to treat such wastewater, so as to achieve the treatment standards of wastewater.

Keywords

Hydroxylamine Wastewater, Acid High Ammonia Nitrogen COD, Fenton Oxidation Process

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

盐酸羟胺是羟胺系列产品中重要的化工原料和有机合成中间体, 广泛用于作为还原剂和羰基化合物制备脲[1]。尤其在合成尼龙有机化工产品中, 盐酸羟胺合成环己酮脲[2]再合成环己酰胺单体再合成尼龙产品。化工反应中羟胺进行脲化反应时, 过量的羟胺会被一次性加入, 这就会导致反应完全后的废水中会残留不同浓度的羟胺废水。羟胺废水中有机物成分多造成水质中 COD 含量高。同时羟胺中的氨氮在水体中是以游离态的形式存在, 高氨氮、高 COD 成分是引发水质富营养化和造成环境污染的重要原因。针对废水单一高氨氮或者高 COD 特性, 目前研究发现催化湿式氧化法处理效果最好, 但是由于反应体系为高温高压, 在废水中由于组成成分或有硝酸盐, 这就造成极大的安全隐患, 安全风险系数太高[3]。生物降解法对高氨氮、高 COD 废水适用性太小, 目前处理废水中 COD 控制 2000 mg/L, 氨氮控制 200 mg/L 以下的活性细菌是比较通用的[4]。离子交换法、液膜法、电化学法处置高氨氮、高 COD 废水效果很好, 但是处置成本太高, 不适合规模化处置。而化学氧化还原法中芬顿试剂处置对高 COD 废水的降解效果很好, 对于氨氮用芬顿试剂处置效果有限不适用。

因此要实现化工合成中羟胺废水的规范处置, 关键之一就是实现废水中高氨氮的有效处理。通过研究发现羟胺废水中铵根离子是与羟基结合固定的, 而其他废水中铵根离子是游离的, 三价铁能有效地与羟胺催化反应去除, 而芬顿试剂中能源源不断地产生三价铁。因此采用芬顿氧化技术处理羟胺废水为实际可行的有效方法。本文实验研究了芬顿试剂(硫酸亚铁和双氧水)配比、不同温度、反应时间时长、pH 值、加入方式等关键影响因子对于废水处理的影响, 找出最佳优化参数, 实现酸性高浓度氨氮、COD 废水的高效处置。

2. 实验部分

2.1. 实验的材料与装置

实验材料: 安徽某尼龙公司产生的酸性高氨氮 COD 废水。废水的理化性质为 COD = 100000~150000 mg/L; TDS = 500~700 mg/L; 氨氮 = 1000~2000 mg/L; pH ≤ 1。

实验试剂: 40% NaOH 溶液(由分析纯氢氧化钠固体和蒸馏水配置)、30% 双氧水溶液(分析纯)、硫酸亚铁溶液(由分析纯硫酸亚铁固体和蒸馏水配置)。

实验装置: 自动电子搅拌装置、搅拌粒子、3 口 500 ml 玻璃平底烧瓶、有刻度的滴液漏斗、恒温装置。

实验设备: Multiskan SkyHigh 全波长酶标仪, 厂家赛默飞; 多 pH 计量器, 厂家梅特勒托利。

2.2. 实验步骤

取 250 ml 的酸性高氨氮 COD 废水(以下简称“废水”), 先利用恒温装置控制反应体系温度在恒定温度保持不变, 其次加入配好的 40% 氢氧化钠溶液调节体系 pH 达到所要求, 再次芬顿试剂(30% 双氧水和配比硫酸亚铁溶液)进行氧化还原反应处置, 反应时间 x h, 氧化还原处置后的溶液最后加入 40% 氢氧化钠溶液调节反应体系 pH 为 7, 测试处置废水中氨氮、COD 含量。

3. 优化条件参数

3.1. 芬顿试剂(30%双氧水和配比硫酸亚铁溶液)配比——摩尔比对废水中氨氮和 COD 去除的影响

控制其他反应参数恒定: pH = 3, 温度 T = 40°C, 反应 4 h。变动的反应参数: 芬顿试剂配比(过氧化氢:铁)分别为 1:1, 4:1, 8:1, 12:1, 16:1, 20:1, 测试处置后废水中氨氮、COD 含量。

Table 1. Effect of different Fenton reagent ratio (molar ratio) on removal of ammonia nitrogen and COD

表 1. 不同芬顿试剂配比(摩尔比)对氨氮、COD 去除的影响

芬顿试剂配比(过氧化氢:铁)	1:1	4:1	8:1	12:1	16:1	20:1
处理前 COD 含量(mg/L)	132000					
处理后 COD 含量(mg/L)	34200	15390	10750	7680	5230	5211
去除率%	74.09	88.34	91.86	94.18	95.97	96.05
处理前氨氮含量(mg/L)	1745					
处理后氨氮含量(mg/L)	175	108	53	55	57	55
去除率%	89.97	93.81	96.96	96.84	96.73	96.84

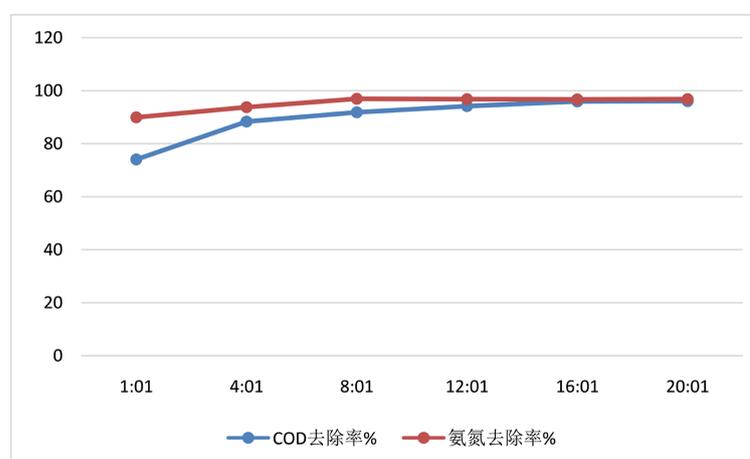
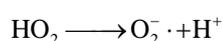


Figure 1. Effect of different Fenton reagent ratio (molar ratio) on removal rate of ammonia nitrogen and COD

图 1. 不同芬顿试剂配比(摩尔比)对氨氮、COD 去除率的影响

见表 1 数据分析可知, 芬顿试剂配比(过氧化氢:铁)为 16:1 时, 废水检测数据中 COD、氨氮去除率达到最高值见图 1。FeSO₄·7H₂O 的加入量过低或过高, 氧化还原处理效果均会有不同程度下降。其原因是 Fe²⁺ 是催化产生单位量 HO 产生的羟基自由基增加, 而自由基参与了与有机物的反应; 当 Fe²⁺ 的浓度过低时产生的羟基自由基偏低, 进而影响氧化还原反应, Fe²⁺ 的浓度过高时, 会加快 H₂O₂ 发生无效分解, 释放出氧气, 也影响氧化还原反应。Fe²⁺ 催化氧化羟胺中氨氮的分解, 因此随着 Fe²⁺ 的浓度的增加会加速羟胺中氨氮, 进而达到一定值就不再催化氧化。

反应机理[4] [5]:





3.2. pH 值对 COD、氨氮去除率的影响

控制其他反应参数恒定：芬顿试剂摩尔配比(过氧化氢:铁)为 16:1，温度 $T = 40^\circ\text{C}$ ，反应 4 h。变动的反应参数：调节 pH 至 2, 3, 4, 5, 6, 7，加入，测试处置后废水中氨氮、COD 含量。

Table 2. Effect of pH value on removal of ammonia nitrogen and COD

表 2. pH 值对氨氮、COD 去除的影响

不同 pH 值	pH = 1	pH = 2	pH = 3	pH = 4	pH = 5	pH = 6	pH = 7
处理前 COD 含量(mg/L)				132000			
处理后 COD 含量(mg/L)	43870	22450	5244	6560	12590	35690	93400
去除率%	66.76	82.99	96.03	95.03	90.46	72.96	29.24
处理前氨氮含量(mg/L)				1745			
处理后氨氮含量(mg/L)	98	68	55	54	56	32	30
去除率%	94.38	96.10	96.84	96.90	96.79	98.16	98.28

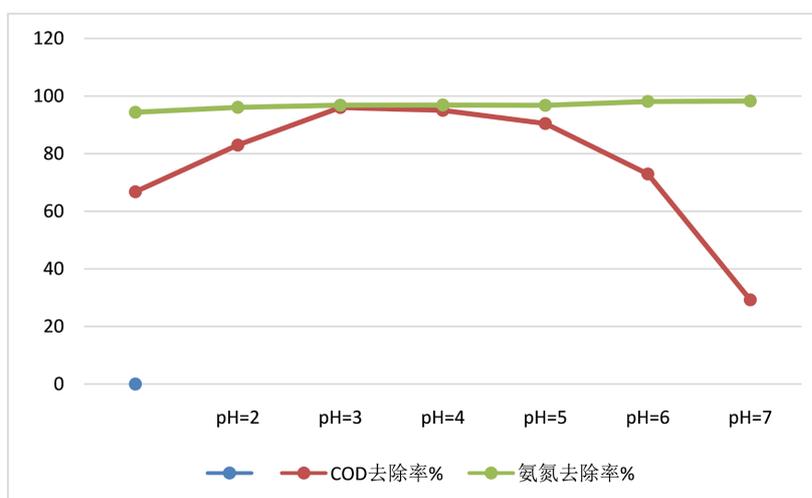


Figure 2. Effect of pH value on removal rate of ammonia nitrogen and COD

图 2. pH 值对氨氮、COD 去除率的影响

见表 2 数据可知，控制反应体系中 pH 值的升高，COD 的去除率会出现先升高后降低的现象。当 pH 值从 1 到 4 时的，COD 的去除率急速上升，当 pH 值为 3 时去除率达到最大见图 2 值，COD 的降解率为 96.03%，当 pH 值大于 4 后，COD 去除率明显出现缓慢趋势，尤其是在当 pH 值大于 5 后，去除率下降趋势特别明显。分析原因反应体系在强酸时，体系中存在大量 H^+ ， H^+ 极易与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应，进而造成 $\cdot\text{OH}$ 无效分解[5]。随着 pH 值的逐渐上升，反应体系中 H^+ 适中，从而使得 H^+ 的限制慢慢消失，在 pH 值为 3 时，COD 去除率达到最佳。当 pH 值在 4 之后，COD 去除率缓慢下降，这是 Fe^{2+} 催化活力逐渐下降导致，根据 K_{sp} ，Fe 在 pH 偏中性将逐渐形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀或铁的复杂络合物。

随着 pH 值的升高，氨氮的去除率逐渐上升。pH 在 2~4 之间时氨氮的去除率较大，当 pH 值为 3 时去除率达到最高见图 2。而当 pH 较高高于 5 后，Fe 将形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀或铁的复杂络合物，而失去催化能力，但是随着 pH 升高，废水中氨氮气体溢出增加，尤其 pH 到 7 时，氨氮气体溢出最为明显。虽然 pH 值的升高，氨氮去除率升高见图 2，但是有部分氨氮气体溢出，因此不能作为氨氮氧化去除的依据。

3.3. 温度和时间对氨氮 COD 去除率的影响

控制其他反应参数恒定：加入芬顿试剂摩尔配比(过氧化氢:铁)为 16:1, pH = 3, 反应 4 h。变动的反应参数：控制起始反应温度到 10℃, 20℃, 30℃, 40℃, 50℃, 60℃, 反应时间分别为 60 min, 120 min, 180 min, 240 min, 300 min, 360 min, 测试处置后废水中氨氮、COD 含量。

Table 3. Effect of reaction temperature and reaction time on COD removal

表 3. 反应温度和反应时间对 COD 去除的影响

T (°C)	10	20	30	40
处理前 COD 含量(mg/L)	132000			
反应 60 min 处理后 COD 含量(mg/L)	95600	73450	43200	28690
去除率%	27.57	44.35	67.27	78.27
反应 120 min 处理后 COD 含量(mg/L)	56730	48600	32500	12390
去除率%	57.02	63.18	75.37	90.61
反应 180 min 处理后 COD 含量(mg/L)	25340	21560	9561	7340
去除率%	80.80	83.66	92.75	94.43
反应 240 min 处理后 COD 含量(mg/L)	17850	15690	6213	5187
去除率%	86.47	88.11	95.30	96.07
反应 300 min 处理后 COD 含量(mg/L)	7840	6230	5216	5210
去除率%	94.06	95.28	96.04	96.05

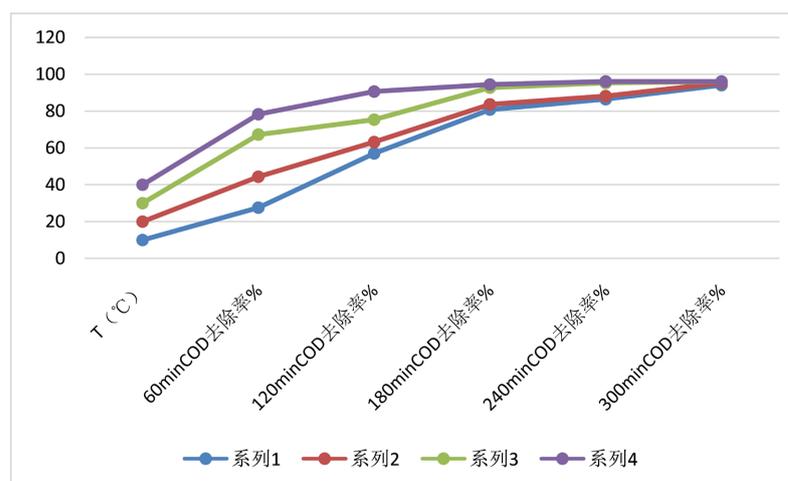


Figure 3. Effect of reaction temperature and reaction time on COD removal rate

图 3. 反应温度和反应时间对 COD 去除率的影响

Table 4. Effect of reaction temperature and reaction time on removal of ammonia nitrogen

表 4. 反应温度和反应时间对氨氮去除的影响

T (°C)	10	20	30	40
处理前氨氮含量(mg/L)	1745			
反应 60 min 处理后氨氮含量(mg/L)	567	217	147	115
去除率%	67.50	87.56	91.57	93.41
反应 120 min 处理后氨氮含量(mg/L)	210	113	75	55
去除率%	87.96	93.52	95.70	96.84

Continued

反应 180 min 处理后氨氮含量(mg/L)	156	75	53	56
去除率%	91.06	95.70	96.96	96.79
反应 240 min 处理后氨氮含量(mg/L)	116	56	55	55
去除率%	93.35	96.79	96.84	96.84
反应 300 min 处理后氨氮含量(mg/L)	78	57	56	56
去除率%	95.53	96.73	96.79	96.79

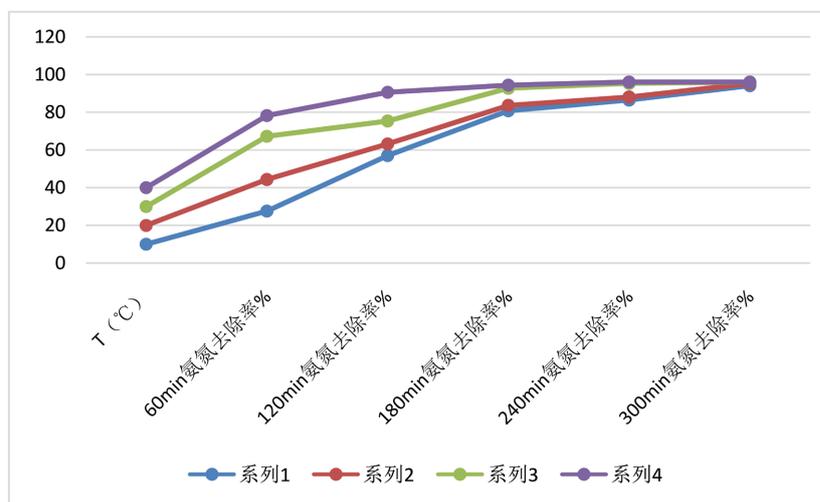


Figure 4. Effect of reaction temperature and reaction time on removal rate of ammonia nitrogen
图 4. 反应温度和反应时间对氨氮去除率的影响

见表 3 和见表 4 中数据分析, 控制反应体系温度在 40℃ 之前, 随着的温度的不断提升, 废水中氧化还原的反应有明显加强, 废水中 COD 的去除率不断上升见图 3。而在温度高于 40℃ 时, 促进作用趋缓, 不利于有机物的降解。分析原因时, 局部升高温度时, 温度会催化过氧化氢产生大量羟基自由基, 羟基自由基加强了催化氧化反应的进行[5] [6], 但是超过 40℃, 过氧化氢分解反应大于羟基自由基产生反应, 不利于催化氧化反应的进行。但温度高于 40℃ 时, 羟胺废水易爆沸, 有安全风险, 也不利于反应的进行。

见表 3 和见表 4 中数据分析, 反应时间对于反应有着至关重要的作用。表中数据表面在氧化还原的起始阶段的反应速率非常迅速: 前 120 min 内, COD 的去除率不断提高见图 3, 整个反应速率基本稳定, 大量的氨氮、有机物被氧化[6], 反应体系中氢离子、双氧水和硫酸亚铁的浓度足以维持较快的反应速率。当时间超过 120 min 后, 有机物的去除效果有缓慢趋势, 从表中数据分析, 废水中氨氮、COD 被氧化还原完成了 80% 见图 3 和见图 4。因此根据以上数据分析结论: 此类高氨氮 COD 废水中氧化还原反应进行的程度, 在反应速率一定的情况下, 直接受制于反应时间的长短。

3.4. 不同加入方式对氨氮、COD 去除率的影响

控制其他反应参数恒定: 加入芬顿试剂摩尔配比(过氧化氢:铁)为 16:1, pH = 3, 温度 T = 40℃, 反应 4 h。变动的反应参数: 加入方式, 加入方式 1: 先加入硫酸亚铁, 再加入双氧水; 加入方式 2: 先加入双氧水, 在加入硫酸亚铁; 加入方式 3: 先加入硫酸亚铁, 滴加双氧水; 加入方式 4: 配置硫酸亚铁溶液后, 先加入双氧水, 再滴加硫酸亚铁溶液; 加入方式 5: 同时滴加硫酸亚铁和双氧水溶液。

Table 5. Effects of different adding methods on removal of ammonia nitrogen and COD
表 5. 不同加入方式对氨氮、COD 去除的影响

投加方式	加入方式 1	加入方式 2	加入方式 3	加入方式 4	加入方式 5
处理前 COD 含量(mg/L)	132000				
处理后 COD 含量(mg/L)	7760	5939	5221	14250	16730
去除率%	94.12	95.50	96.04	89.20	87.32
处理前氨氮含量(mg/L)	1745				
处理后氨氮含量(mg/L)	55	56	52	54	60
去除率%	96.84	96.79	97.02	96.90	96.56

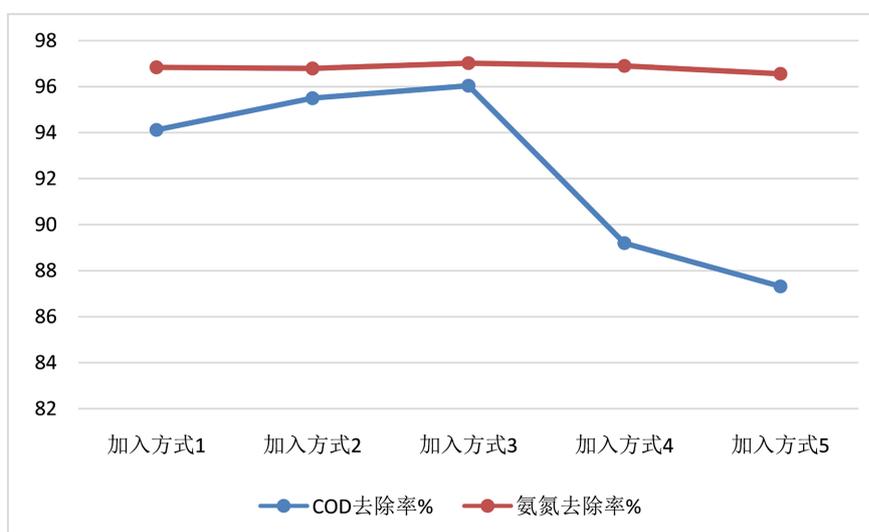


Figure 5. Effects of different addition methods on removal rates of ammonia nitrogen and COD
图 5. 不同加入方式对氨氮、COD 去除率的影响

见表 5 数据分析, 投加方式 3 对于 COD 的去除率效果最好, 其原因是先加入硫酸亚铁后再 H_2O_2 分批滴加时, $[H_2O_2]/[Fe]$ 相对比例降低[7], 即催化剂浓度相对提高, 从而催化氧化产生使羟基自由基增加, 羟基自由基是氧化能力重要指标, 从而提高了 H_2O_2 的利用率, 最终强化了氧化效果见图 5。投加方式对于氨氮的去除无任何影响见图 5。

3.5. 优化条件下氨氮、COD 的去除率

根据以上反应参数, 设定反应体系 pH = 3, 温度为 40℃, 芬顿试剂配比(过氧化氢:铁摩尔比)为 16:1, 加入方式: 先加入硫酸亚铁, 滴加双氧水, 反应时间为 240 min, 对废水进行氧化还原实验。

Table 6. The removal rates of ammonia nitrogen and COD were optimized
表 6. 优化条件下氨氮、COD 的去除率

pH	温度(℃)	反应时间(min)	芬顿试剂配比	加入方式	处理前 COD 含量(mg/L)	处理后 COD 含量(mg/L)	去除率%
3	40	240	过氧化氢:铁摩尔比为 16:1	先加入硫酸亚铁, 滴加双氧水	132000	5140	96.10
					处理前氨氮含量(mg/L)	处理后氨氮含量(mg/L)	/
					1745	54	96.90

见表 6 不同实验优化条件下对高浓度氨氮 COD 废水进行处理后, 氨氮、COD 被去除 96%, 经脱盐处理后再进行生化处置后, 达标排放, 实现了羟胺废水的最终处置。

4. 结论

(1) 酸性高氨氮 COD 废水氧化还原处置的主要影响因素有芬顿试剂 H_2O_2 和 Fe^{2+} 摩尔比、反应时间和温度、pH 值、投加方式等。

(2) 对于氨氮为 1745 mg/L, COD 为 13200 mg/L 的酸性高氨氮废水, Fenton 试剂法的最佳操作条件为: 芬顿试剂配比(过氧化氢:铁)为 16:1, 芬顿试剂投加方式: 先加入硫酸亚铁, 滴加双氧水, 体系 pH 值为 3, 反应时间为 240 min, 起始温度为 40℃。在此条件下清洗溶剂废水最大去除率达到了 96%。

参考文献

- [1] 潘向军. 丙酮肟及固体羟胺的合成[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(3): 1-3.
- [2] 周洋, 古双喜, 冯玲. 羟胺的应用及合成方法研究进展[J]. 化工文摘, 2004(4): 41+43.
- [3] 李绍峰, 张秀忠, 等. Fenton 试剂氧化降解活性染料的试验研究[J]. 给水排水, 2002(3): 46-49.
- [4] 孙华, 洪英, 等. 染料生产废水处理工艺探讨[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2001, 29(10): 1246-1250.
- [5] 程丽华, 黄君礼, 等. Fenton 试剂的特性及其在废水处理中的应用[J]. 化学工程师, 2001(3): 24-25.
- [6] 刘勇弟, 徐寿昌. 几种 Fenton 试剂的氧化特性及在工业废水处理中的应用[J]. 上海环境科学, 1994, 13(3): 26-28.
- [7] Udo Wiesmann, In Su Choi, Eva-Maria Dombrowski. 废水生物处理原理[M]. 盛国平, 王曙光, 译. 北京: 科学出版社, 2009.