

文章编号:1006-9941(2005)06-0405-03

含肼废水的净化和肼回收装置的研究

王焯军¹, 吴利刚¹, 刘建才², 黄先祥¹

(1. 西安高技术研究所, 陕西 西安 710025;

2. 北京市二炮计量站, 北京 100085)

摘要: 针对火箭推进剂无水肼在使用过程中产生的废水, 提出以化学成盐的形式从高浓度含肼废水中回收硫酸肼, 用 Cu^{2+} -双氧水催化氧化法处理低浓度含肼废水, 并研制出国内首台移动式含肼废水的净化和肼回收装置。重点对温度、浓硫酸投加量、反应 pH 值等影响因素进行了研究, 确立了硫酸肼回收工艺的正常运行参数。介绍了含肼废水净化和肼回收装置的基本原理、关键技术和运行情况。结果表明, 系统运行稳定高效, 硫酸肼回收产率可达 90% 以上, 处理后出水达到国家污水排放标准。

关键词: 环境工程学; 肼; 硫酸肼; 废水处理; 净化; 回收

中图分类号: X131; V511

文献标识码: A

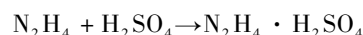
1 引言

火箭推进剂无水肼对人类有潜在致癌作用, 属强刺激、高毒物质, 并具蓄积性, 能经皮肤、消化道、呼吸道迅速吸收且排泄、解毒缓慢, 可引起肝萎缩、诱发肿瘤和发生染色体畸变^[1]。在无水肼生产、运输、贮存、使用、取样化验、车辆设备清洗、发动机试车等环节不可避免产生大量的含肼废水, 若直接向环境排放, 则可能通过多种途径危害人类及生态^[2]。传统的含肼废水处理办法, 大多采用高锰酸钾、漂白粉、次氯酸钠等化学氧化途径直接破坏分解, 具有投资大、能耗高, 且对浓度较低废水处理效果差^[3,4]。无水肼价格昂贵, 单纯分解处理会造成巨大浪费。针对这一问题, 我们研制了一台移动式含肼废水的净化和肼回收装置, 即对高浓度含肼废水, 可先以化学成盐的形式进行回收, 得到在农药、医药、塑料制品等方面具有广泛用途的基本化工原料——硫酸肼, 然后再用 Cu^{2+} -双氧水催化氧化法净化回收硫酸肼后剩余的肼浓度已较低的废水; 对低浓度含肼废水, 则直接进入催化氧化流程进行处理, 使之达到排放标准^[5]。该工艺方法的优点显而易见, 既可消除环境污染, 又可产生很大的经济效益。此外, 大白鼠注射肼的半致死剂量 (LD_{50}) 为 $0.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 注射硫酸肼的 LD_{50} 为 $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 毒性相差 438 倍, 可见从含肼废水中回收硫酸肼, 其环境效益也是显著的。

2 基本原理

2.1 硫酸肼的回收

肼与硫酸发生以下反应:



硫酸肼在水中溶解度随温度升高而增大, 在含肼废水中投加浓硫酸时反应剧烈, 并放出大量热, 因此应先将废水在冰盐浴中冷却至 10°C 以下, 充分搅拌后以滴加方式缓慢加入浓硫酸, 再冷却陈化、离心抽滤, 滤出沉淀用冷无水乙醇洗涤后干燥。为最大限度地回收硫酸肼, 反应过程中废水温度保持在 $(5 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

对不同浓度的含肼废水, 浓硫酸的最佳投加量、溶液的酸度等实验测试结果见表 1。

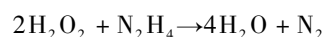
表 1 回收硫酸肼的实验结果

Table 1 Experimental results of recycled sulfuric hydrazine

hydrazine/%	1.89	2.43	3.78	5.23	7.96
sulfuric acid/mL	5.70	8.30	8.70	16.4	25.4
sulfuric hydrazine/%	7.36	9.30	14.6	20.4	28.7
hydrogen ion concentration/mol · L ⁻¹	0.25	0.40	0.79	1.26	2.00
recovery ratio/%	94	98	95	96	89

2.2 含肼废水的净化

回收硫酸肼后溶液中剩余肼浓度为 1% 左右, 可用 Cu^{2+} -双氧水催化氧化法处理。反应如下:



实验证实, 该反应是双氧水的一级反应、肼的零级反应。

收稿日期: 2005-02-28; 修回日期: 2005-08-08

作者简介: 王焯军(1965-), 男, 博士后, 教授, 主要从事环境工程、火箭推进剂分析与检测的教学、科研与设计工作。

3 工艺流程

含胂废水净化与回收装置由硫酸罐、冷却结晶罐、双氧水罐、氢氧化钠罐、中和罐、沉入式 pH 发送器、流通式 pH 发送器、离心泵、射流泵、电磁阀、减速机、搅拌器、离心机、液位计等组成,并通过管道连接。通过 N_2H_4 、pH 传感器实现进、出水胂浓度和 pH 值在线监测;进、出水自动操作,动态流程显示,微机控制。装置主体直径 600 mm,高度 780 mm,设备总质量 250 kg,水泵电机实耗功率 0.37 kW。含胂废水在系统中的处理工艺流程见图 1,装置液路系统组成见图 2。

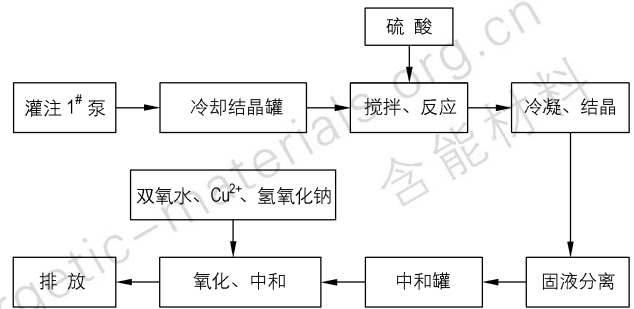


图 1 含胂废水的净化和胂回收工艺流程
Fig. 1 Process chart of purification of wastewater containing hydrazine and recovery of hydrazine

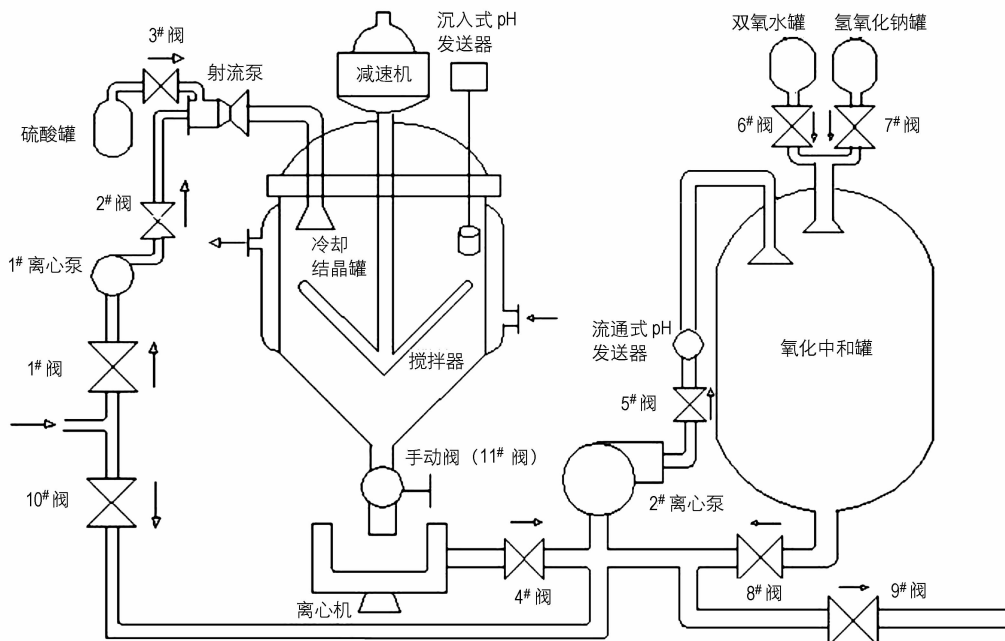


图 2 含胂废水的净化和胂回收装置液路系统组成

Fig. 2 Equipment constitution of liquid-circuit system for purification of wastewater containing hydrazine and recovery of hydrazine

冷却结晶罐与 1# 离心泵、硫酸罐、射流泵、离心机及相应的阀门、管路构成硫酸胂回收系统;中和罐与 2# 离心泵、双氧水罐、氢氧化钠罐及相应的阀门、管路构成催化氧化、中和处理系统。两个系统相对独立,中间通过 4# 阀连接。在中和罐对低浓度含胂废水处理时,冷却结晶罐可对高浓度含胂废水继续进行下一罐处理,从而保证系统有较高处理效率。处理流程如下:

(1) 灌注 1# 离心泵

离心泵在使用前必须注满液体,可把泵的吸入口通过管道与有压力的水源连接,并关闭 1#、2# 阀门,使液体注入 1# 离心泵。

(2) 加注冷却结晶罐

打开 1# 阀,启动 1# 离心泵,然后打开 2# 阀,加注冷却

结晶罐,注入至液位计报警时结束,3# 阀自动打开,当 $pH = 1$ 时,迅速关闭 1#、2#、3# 阀和 1# 离心泵,搅拌 10 min。

(3) 冷凝、陈化、分离

溶液冷却至低于 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,打开 11# 阀,启动离心机进行分离。

(4) 加注氧化、中和罐

启动离心机的同时打开 4#、5# 阀,启动 2# 离心泵,加注氧化、中和罐,加注量至液位计报警时结束,4# 阀关闭,6#、7# 阀自动打开,溶液循环搅拌,当传感器检出废水中胂浓度为 $1.08\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,即加双氧水为 1.08 mL(浓度已标定)后 6# 阀关闭;当 $pH = 7$ 时,7# 阀关闭,打开 8# 阀循环搅拌 3 min。

(5) 排放

传感器显示胂浓度为 $0.02\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,关闭 5#

阀,打开9[#]阀排放废水。

(6) 对低浓度含肼废水,则打开5[#]、10[#]阀和2[#]离心泵,直接加注氧化、中和罐至液位计报警时结束,关闭10[#]阀,启开6[#]、7[#]阀,反应至肼浓度小于 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7$ 时,关闭5[#]、6[#]、7[#]阀和2[#]离心泵,打开8[#]、9[#]阀排放废水。

4 自动控制系统

采用微机控制方式对液路系统进行流程控制和动态显示。将液位计传感器信号输入到微机中进行信号处理放大、A/D转换后,将输入的模拟量变为数字量,并不断和预先设定的数值比较,当达到预定值时,由微机发出控制信号,关闭相应的电磁阀。

系统采用高精度、低失调的动态校零放大器对模拟信号进行放大,采用双积分的12位ADC变换器,这对提高系统的精度和抗干扰具有十分显著的作用。当系统加电后,在系统软件的控制下,按照一定的工艺流程打开、关闭相应的电磁阀、泵,将废水注入反应罐中,进行搅拌、处理,直至达到国家废水排放标准后自动排出,即完成一次处理过程。

微机控制程序由系统复位、全自动、半自动、清洗管道、放空管道几部分组成。系统复位:所有设备全部关闭;全自动:包括液路系统从吸入废液起,直到处理完毕后排污水的整个过程,全部由微机进行全自动控制;半自动:是把整个处理过程分成多个阶段进行处理,每一个阶段完成一个独立的工序;清洗管道、放空管道:含肼废水处理完毕后,为避免管路、阀门中残存的废水造成腐蚀损坏,用清水对液路系统进行清洗的两个工序。

5 运行结果

对含肼浓度大于1%的废水,投加浓硫酸的浓度

为98%,结晶温度控制在 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,用无水乙醇洗涤沉淀,烘箱 $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥,硫酸肼回收率可达95%;对浓度小于1%的含肼废水,用35%左右的双氧水处理,催化剂 Cu^{2+} 浓度为 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$,双氧水与含肼废水体积比为1:20,反应时间15 min,即可使排放废水中肼含量小于 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

经长期运行结果表明,该装置运行性能稳定,废水处理量 $800 \sim 1000 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$,出水中pH值等于 $6.5 \sim 7.5$,肼浓度小于 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,硫酸肼平均回收率达90%以上,处理后废水满足国家规定的废水排放标准。

参考文献:

- [1] 王建国. 液体推进剂急性中毒诊治研究[M]. 北京:北京科学技术出版社,2000.
WANG Jian-guo. Research of Diagnose about Acute Poisoning of Liquid-propellant [M]. Beijing: Beijing Science & Technology Press,2000.
- [2] 樊秉安,任向红. 液体推进剂污染控制与资源回收利用[M]. 北京:中国环境科学出版社,2001.
FAN Bing-an, REN Xiang-hong. Pollution Control of Liquid-propellant and Reclaim and Recycle of Resource [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2001.
- [3] Castegnaro M. Oxidative destruction of hydrazines produces N-nitrosamine and other mutagenic species[J]. *Am Ind Hyg Assoc J*, 1986,47(6): 360-364.
- [4] 国防科工委后勤部编著. 火箭推进剂监测防护与污染治理[M]. 长沙:国防科技大学出版社,1993.
Rear Service Department of National Defense Scientific and Industrial Committee. Rocket Propellant Monitoring, Protection and Pollution Treatment [M]. Changsha: National Defense Science & Technology University Press,1993.
- [5] GB14374-1993. 中华人民共和国国家标准航天推进剂水污染物排放标准[S].
GB14374-1993. PRC national standard space propellant aquatic pollutant effluent standard [S].

Equipment for Purifying Wastewater Containing Hydrazine and Recovering Hydrazine

WANG Xuan-jun¹, WU Li-gang¹, LIU Jian-cai², HUANG Xian-xiang¹

(1. Xi'an Research Institute of High Technology, Xi'an 710025, China;

2. Station of Metrology of the Second Artillery, Beijing 100085, China)

Abstract: The chemical methods of recycling the sulfuric hydrazine with a form of salt from the high concentration wastewater and purifying the low concentration wastewater by Cu^{2+} - H_2O_2 catalytic oxidizing are proposed. The first domestic mobile equipment is developed to purify wastewater containing hydrazine and recover hydrazine. The operational parameters of recovering sulfuric hydrazine is determined, and the important factors such as temperature, concentrated sulfuric acid addition and pH value in reaction are studied. Furthermore, the fundamental principle, the key technique and the operational condition is introduced. The results show that the system works with stable condition and high availability, and the average recovery rate of sulfuric hydrazine reaches 90% over, the treated wastewater is up to the national disposal standard.

Key words: environmental engineering; hydrazine; sulfuric hydrazine; wastewater treatment; purification; recovery