

乙二醇废水处理技术研究

高艳娜

陕西榆能化学材料有限公司 陕西榆林 719000

摘要: 对乙二醇工艺废水水质特点、废水处理工艺、生物菌适用范围、高盐脱氮反应特点及其存在的问题从理论到实践进行了深入研究分析, 探讨乙二醇废水高含盐特性下生物降解氨氮的解决思路, 以为该类废水的处理提供参考。

关键词: 高硝态氮; 高盐废水; 污泥驯化; 生物降解

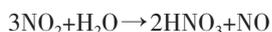
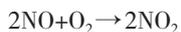
陕西榆能化学材料有限公司一期40万吨/年乙二醇项目, 配套废水处理工程包含乙二醇、气化、变换、低温甲醇洗、备煤等工艺装置的废水, 全厂的装置冲洗水, 生活废水以及事故发生时可能产生的事故废水等, 设计规模为260m³/h, 其中乙二醇废水单独进行预处理, 预处理设计规模为35m³/h。

一、乙二醇废水水质分析

对于给定浓度范围的废水, 合理的技术方案取决于废水的性质、处理效果要求和经济效益。其中废水水质特性是决定废水处理工艺的基础。

1. TN 浓度高

本项目乙二醇合成装置首先经过酯化、羰基化偶联制得草酸二甲酯, 然后草酸二甲酯加氢制得乙二醇。因此, 发生酯化反应生成主要产物亚硝酸甲酯的同时伴随着水的生成, 另外, 在酯化系统内除了发生生成亚硝酸甲酯的主反应外, 还会发生如下副反应生成硝酸, 造成废水中含有硝酸。主要反应如下:



为了防止硝酸、甲醇在高温下发生反应产生爆炸性事故, 在进行甲醇回收之前, 采用碱液将硝酸进行中和, 从而造成甲醇回收之后的废水中含有大量的硝酸钠, 导致废水中的硝酸根较多, 硝态氮含量较, 且主要以硝态氮形式存在, NO₃-N 可达1000mg/L 以上。

2. 盐分较高

乙二醇羰基化和加氢两个主反应均会发生副反应生成甲酸甲酯、甲缩醛、碳酸二甲酯、二乙二醇、二甲醚等, 甲酸甲酯、甲缩醛、碳酸二甲酯等酸性物质在碱性环境下也会发生反应生成甲酸钠、草酸钠、碳酸钠等钠盐, 造成废水中盐分的复杂性, 乙二醇废水废水盐分较高, TDS 高达10000mg/L 以上。

根据工程经验, 盐分较高时生化系统将受到抑制,

生物菌细胞容易脱水死亡。当废水溶解盐质量浓度大于35000mg/L 时可称为高盐废水, 高盐不会直接给生态环境造成严重的危害, 但含有大量有机物和氮源(主要以氨氮形式存在)的高盐废水, 比如榨菜废水、养殖废水和脱硫脱硝废水, 若不进行有效处理而直接排入河道或海洋中, 会在水体中大量富集, 进而出现水体富营养化, 严重时引起水体黑臭现象。

因此必需严格控制废水盐分, 对进水进行在线监控, 在盐分超标时采用生化废水出水、生活水或低温甲醇洗废水进行稀释, 保证进入生物系统的盐分不超过微生物的耐受能力, 保证系统正常运行。

3. pH 低

本工程乙二醇废水pH在4~5, 偏酸性, 反硝化阶段原始开车需要补充适量的碱度, 以保证生物菌的正常培养环境。正常运行过程中, 考虑到反硝化过程会产生碱度, 会中和部分酸度, 故应合理利用反硝化这部分碱度, 保证系统正常运行的pH值。

4. COD 波动大

由于乙二醇生产工艺的特殊性, 生产过程中产生的二乙二醇、二甲醚在甲醇回收塔中属于重组分, 残留在废水中, 造成废水的COD居高不下。同时, 其各工段排放的生产废水水质差异比较大, 污染物质浓度变化幅度大, COD最高会达到20000mg/L, 最低会低至4000~5000mg/L。这部分COD大多以简单醇和挥发性脂肪酸的形式存在, 以这些碳源为底物的反硝化过程快而彻底, 但是COD含量不稳定、波动大也会抑制反硝化菌的反硝化能力。

5. 毒性物质种类多, 浓度高

乙二醇生产废水中的毒性物质种类比较多, 有催化剂、副产物环类有机物、高浓度硝态氮等等, 催化剂稳定不易生化降解, 环类有机物对生化系统有毒性, 硝态氮的存在会直接影响活性污泥, 并影响出水水质。这些

毒性物质的存在, 浓度超过一定值, 会严重抑制废水生化降解的处理效果。

二、乙二醇废水处理工艺选择

根据乙二醇生产废水的水质特点, 对于高盐、高总氮、高COD废水, 国内外研究的处理乙二醇废水的方法有电解法、湿式氧化法、臭氧法、反渗透法、化学氧化法、蒸馏法、生物法等。从经济的角度考虑, 目前国内煤化工废水主要采用生物法脱氮。

陕西榆能化学材料有限公司经过认真比选, 拟选用“厌氧脱氮反应器”为主要设备的生物法工艺, 通过完整的仪表链对厌氧脱氮反应器运行全过程进行监测监控, 包括前端的水质配比、反应器运行指标、污泥驯化培养以及出水指标控制等, 可实现有选择性、有针对性的降解乙二醇废水中的有害物质, 改善其可生化性, 处理出水排入后续生化处理系统, 保证后续生化系统的稳定达标运行。

1. 生物法去除硝态氮基本原理

生物脱氮, 又称生物消化-反硝化^[1]。生物脱氮的基本原理:

①氨化反应

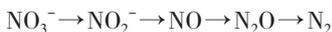
在氨化菌作用下, 有机氮被分解转化为氨态氮, 这一过程称为氨化过程, 氨化过程很容易进行。

②硝化反应

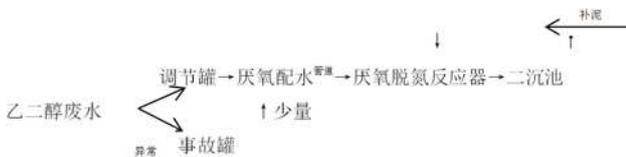
硝化反应由好氧自氧型微生物完成, 在有氧状态下, 利用无机碳为碳源将 NH_4^+ 氨化为 NO_2^- , 然后再氧化成 NO_3^- 的过程^[2]。

③反硝化反应

反硝化反应是在缺氧状态下, 反硝化菌将亚硝酸盐氮、硝酸盐氮还原成气态氮(N_2)的过程。在缺氧条件下, 微生物利用 NO_3^- 作为电子受体, 进行无氧呼吸, 氧化有机物, 将硝酸盐还原为氮气的过程。



2. 乙二醇废水处理工艺路线



乙二醇废水首先在调节罐中进行均质后, 输送至厌氧脱氮反应器, 由于反硝化过程会产生一定的碱度, 所以在反硝化配水进水管路上设置在线pH值在线监测仪, 通过投加98%硫酸将pH控制在7~8, 并投加反硝化所需的碳源, 乙二醇废水主要采用甲醇作为外加碳源。在厌氧脱氮反应器中需要完成反硝化反应, 由厌氧菌和

兼氧菌在缺氧状态下完成, 在缺氧的环境中, 废水中的 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{NO}_3$ 在反硝化菌(兼性异养型细菌)的作用下还原为 N_2 。通过控制污泥回流量, 控制水中的溶解氧小于 0.5mg/L , 提高污泥浓度, 给反硝化池中的微生物提供良好的生存环境, 更有利于废水中总氮的去除。

三、乙二醇废水处理技术研究

1. 如何改善污染物质的可生化性

根据本项目乙二醇废水的水质特点, 废水中硝酸盐浓度比较高, 废水中的部分有机物有一定的毒性作用等, 因此在厌氧环境下, 如何有效的转化环状有机物, 破坏其环状结构, 为反硝化菌提供足够的电子受体, 改善污染物质的可生化性将是我们需要重点研究的一个问题。

①补充碳源, 提供足够的电子受体, 提高硝态氮的去除率

生物法脱氮按碳源种类可分为外加碳源、内源呼吸碳源和废水中固有碳源三种形式。当废水中固有碳源不足时, 为保障厌氧反硝化过程中有足够的电子受体, 则需要额外补充碳源。根据工程经验, 大多数工业废水处理中补充甲醇、乙醇、乙酸、葡萄糖等少数低碳有机物, 投加量与脱氮比例如下表:

表1 还原1g硝态氮需要投加有机碳

	甲醇	乙醇	乙酸	葡萄糖
投加量	1.9g	1.37g	2.68g	2.68g

理论上讲1g硝态氮还原为氮气需要碳源有机物(以BOD5表示)2.86g, 一般认为当硝化反应器中废水的C/N比值大于4~6倍时, 可认为碳源充足。甲醇属于易生物降解的低级醇类, 其反硝化率很高, 硝酸盐去除率可达到90%以上。因此补充一定量的外加碳源, 保障厌氧反硝化过程中有足够的电子受体, 十分有利于脱氮效果。

②调整污泥回流量, 提高污泥浓度, 增强污泥活性

厌氧反硝化过程中^[3], 有效污泥回流量非常有利于脱氮效率, 传统的缺氧反硝化池容积负荷一般仅为约 $0.2\text{kgNO}_3\text{-N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, 厌氧反硝化池污泥浓度一般控制 $3000\sim 4000\text{mg/L}$, 污泥回流比 $150\%\sim 300\%$ 。采用脱氮反应器, 温度T控制 28°C ^[5], 可将污泥回收比提高至400%以上, 实现8~20倍的大比例循环, 污泥浓度可达到 8000mg/L 以上, 反硝化容积负荷可达到 $1\text{kgNO}_3\text{-N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, 在高浓度污泥作用下, 大部分硝态氮在厌氧菌的作用下转化为氮气, 反应器中混合液的上升流和反硝化产生的 N_2 气的扰动使反应区内污泥呈膨胀和流化状态, 加强了泥水表面接触, 微生物大量繁殖, 污泥因此而保持着高的活性。

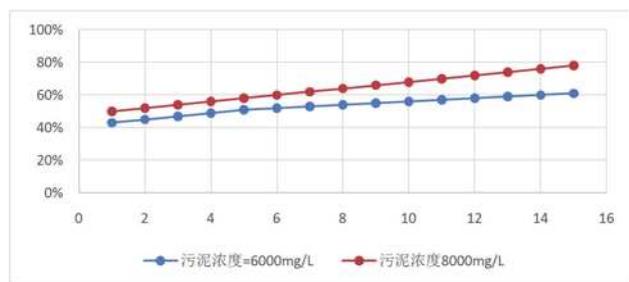


图1 不同污泥浓度硝态氮去除率

2. 如何提高抗冲击负荷能力

(1) 优化水质综合利用, 稳定系统TDS

厌氧反应器运行稳定性, 取决于抑制物质浓度的迅速解除; 处理高浓度硝态氮废水和含有毒有害物质废水时, 内外循环流量可达进水量的8—20倍; 大量的循环水和进水充分混合, 同时引入部分低温甲醇洗废水、生活污水, 使原水中的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 等对产甲烷菌、反硝化菌等的有害因子得到充分稀释, 大大降低了毒物对厌氧脱氮过程的影响, 使得反应器的耐冲击能力强。

(2) 利用循环调控, 缓冲pH冲击影响

反硝化反应最适宜的pH值是7.5—9.2^[4]。当pH值超过7.3, 反硝化的终极产物是 N_2 ; 当pH值低于7.3, 反硝化的终极产物是 N_2O 。乙二醇废水中硝态氮浓度极高, 反硝化产生碱度, 据研究每反应掉1mg硝酸根可以产生3.57mg碱度, 故反应体系的pH值普遍偏碱性, 即pH值 >7 。

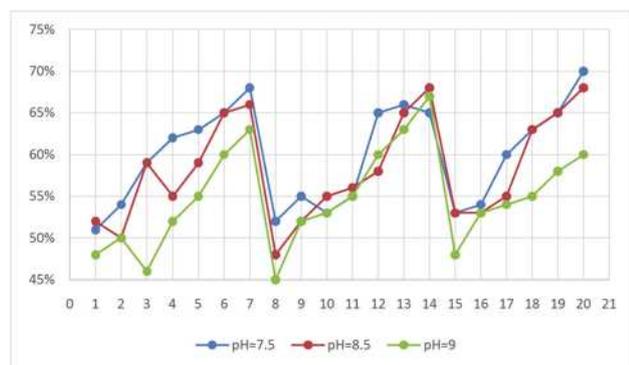


图2 不同的pH硝态氮去除率

图2是不同pH下硝态氮的去除率, 对比发现当系统

中pH值为9左右时, 相同的时间内硝态氮去除率表现最低, 说明反硝化产生的碱度已经限制了反硝化反应的速率。pH=7.5与pH=8.5时, 硝态氮去除率大抵相当, 但前者随着时间的延续, 仍保持较大幅度的上升趋势。

因此, 在装置原始开车阶段, 来水pH偏低, 可以投加一定量的碱度, 同时利用内外循环流量, 相当于使用反应器的出水回流, 可利用反硝化和COD转化的碱度, 对pH值起缓冲作用, 使反应器内pH值保持佳状态, 避免pH过低或过高, 影响反硝化脱氮的效率。

四、结束语

根据煤制乙二醇生产工艺产生的废水水质特点, 结合现有的工业废水脱氮处理工艺技术, 分析研究如何提高乙二醇废水处理可生化性、如何提高系统抗冲击能力, 已实现系统安全稳定运行, 出水水质达标。建议如下:

①建议反应体系中污泥浓度MLSS为8000mg/L、温度T控制 28°C , pH值7.5左右, C/N比控制在4左右, 可提高系统可生化性, 实现硝态氮稳定去除率70%~80%。

②高效利用系统外优质水源, 加大内外循环流量, 利用反硝化和COD转化的碱度, 对pH值起缓冲作用, 使反应器内pH值保持佳状态, 稳定反硝化脱氮的效率。

参考文献:

[1]王淑莹, 孙洪伟, 杨庆, 彭永臻. 传统生物脱氮反硝化过程的生化机理及动力学[J]. 应用与环境生物学报, 2008, 14(5): 732-736

[2]郝晓地, 仇付国, Vander Star WRL. 厌氧氨氧化技术工程化的全球现状及展望[J]. 中国给水排水, 2007, 23(18): 15-19

[3]曹相生, 付坤明. 甲醇为碳源时C/N对反硝化过程中亚硝酸盐积累的影响[J]. 化工学报, 2010, 61(11): 11-12

[4]王燕, 王淑莹, 孙宏伟. pH和MLSS对短程消化反硝化过程 NO_2^- 还原速率的影响[J]. 中国给水排水, 2010, 26(13): 25-27

[5]郑兰香, 鞠兴华. 温度和C/N比对生物膜反硝化速率的影响[J]. 西南给排水, 2005, 27(2): 31-32