

# 物化/生化/高级氧化工艺对乙二醇废水的强化处理

伊学农, 付彩霞, 暴鹏

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

**摘要:** 针对乙二醇生产废水成分复杂,高有机物、高氨氮、高含盐量,处理难度大等特点,采用“微电解—MABR—A/O—高级氧化—混凝沉淀—BAF”组合工艺对其进行中试处理,取得了较佳的处理效果。在进水水质波动较大的情况下,MABR系统仍能达到较好的处理效果,对COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率分别可达到85%、83%;组合工艺运行稳定,在进水COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度分别为5 000~40 000、450~1 800 mg/L时,最终出水 $\text{COD}\leq 35$  mg/L、 $\text{NH}_3\text{-N}\leq 4$  mg/L,主要指标达到了河南省《省辖海河流域水污染物排放标准》(DB 41/777—2013)的要求。

**关键词:** 乙二醇废水; 强化处理; 组合工艺

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)03-0069-04

## Performance of Physicochemical/Biochemical/Advanced Oxidation Process for Enhanced Treatment of Glycol Wastewater

YI Xue-nong, FU Cai-xia, BAO Peng

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** Based on the characteristics of wastewater from glycol production, such as complicated composition, high concentrations of organic compounds, ammonia nitrogen and salinity, the combined process of micro-electrolysis, MABR, A/O, advanced oxidation, coagulation and sedimentation as well as BAF was used in pilot-scale treatment. Under the large fluctuation of influent quality, MABR could effectively remove COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$ , with the removal rates of 85% and 83%, respectively. The combined process operated stably. When the influent concentrations of COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$  were 5 000 to 40 000 mg/L and 450 to 1 800 mg/L, the effluent COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$  concentrations were less than 35 mg/L and 4 mg/L, respectively. The water quality indexes could meet the *Discharge Standard of Water Pollutants in the Haihe River Basin of Henan Province* (DB 41/777-2013).

**Key words:** glycol wastewater; enhanced treatment; combined process

河南省某化工厂在利用煤制技术路线生产乙二醇的过程中,产生了大量废水,且废水水质波动较大,在其经管道输送至现有污水处理系统时,由于废水中的有机物、盐类、氨氮含量均较高,对污水处理系统冲击较大,导致出水不能达标排放。为了解决此问题,笔者在进行大量小试研究的基础上,确定中试处理工艺路线为物化、生化、高级氧化组合工艺,考察了组合工艺对COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果,确定

了工艺运行的关键参数,旨在为该类有机废水处理工程的设计和运行提供技术参考。

### 1 试验材料与方法

#### 1.1 废水水质

中试研究在现场进行,进水采用实际生产废水,进水流量为60 L/h。废水水质波动较大,COD浓度变化范围为5 000~40 000 mg/L,氨氮浓度变化范围为450~1 800 mg/L,根据该厂长时间的检测数据

统计,确定中试设计进水水质如下:COD、氨氮、总氮、总磷、TDS 分别为 8 000、1 200、1 500、3、8 000 mg/L,pH 值为 3~4。该乙二醇废水水质不稳定,盐类、氨氮浓度偏高,显酸性,缺乏磷,含有甲醇、甲酸甲酯、乙二醇、乙二醇甲醚、1,2-丙二醇、乙二醇二甲醚、草酸甲酯等多种有机物质,B/C 值<0.3,不适合直接进行生化处理。

## 1.2 处理工艺

根据小试结果和以往的废水处理经验设计了中试工艺流程和装置,为了更加经济高效地处理该乙二醇生产废水,确定采用以生化处理为主的组合工艺,辅以提高可生化性和深度处理的技术。

### ① 物化处理工艺

针对该废水水质特点,采用微电解处理工艺。前期进行了微电解小试研究,结果显示,在 HRT 分别为 1、2、3 h 的条件下,当 pH 值为 2 时,对 COD 的去除率分别为 43.79%、59.20%、38.76%;当 pH 值为 3 时,对 COD 的去除率分别为 52.63%、60.89%、59.97%;当 pH 值为 4 时,对 COD 的去除率分别为 49.97%、58.75%、59.32%。可以看出,当 pH 值为 3~4 时,随着停留时间的延长,COD 去除率呈增加趋势,但增幅不大;如果 pH 值太低,则需要另加酸,且填料的消耗速率会增大,所以从经济方面考虑,确定中试微电解工艺的参数如下:进水 pH 值无需调整,控制 HRT 为 1 h。

### ② 生化处理工艺

该废水的 COD 浓度较高,且大多为有毒的难降解有机物,若直接采用好氧处理,对微生物会造成危害,所以增加厌氧预处理系统。考虑到该废水水质波动性较大的特点,选择高效的厌氧折流板反应器(ABR)<sup>[1,2]</sup>,该反应器内特殊的分区结构使水解、酸化、产甲烷过程分别在不同区域先后发生,产酸菌和产甲烷菌可以各自生长在最适宜的环境条件下,有利于充分发挥厌氧菌群的活性,稳定处理效果,促进颗粒污泥的形成。本中试采用自主创新的等间距敞口且增设填料的 ABR,即新型 ABR(MABR),在继承传统 ABR 优点的基础上对其进行了技术改进,提高了污泥浓度;增设的填料增加了微生物附着的表面积,可减少污泥流失,提高对废水的处理效果和耐冲击负荷能力。

另外,废水的氨氮浓度也较高,需要增加脱氮工艺,为降低处理成本,选择 A/O 工艺,好氧段前增设

缺氧段,既可以进一步分解难降解有机物,减轻对好氧系统的危害,又可以去除部分总氮。

### ③ 深度处理工艺

考虑到生化处理后剩余污染物为难降解有机物,选用高级氧化/BAF 工艺,将难降解有机物氧化成小分子有机物后再进行生物处理,最终达标排放。

综上,根据废水特性和小试结果确定采用物化/生化/高级氧化联合工艺处理乙二醇废水,具体工艺流程见图 1。其中,微电解池、沉淀池、MABR 系统、A/O 系统、高级氧化反应器、BAF 等均采用耐高温、耐腐蚀、硬度强的 PP 材料制作。微电解填料采用不板结的新型填料;MABR 的接种污泥采用河南某造纸厂的厌氧颗粒污泥;A/O 系统的接种污泥采用该厂浓缩池污泥和水解酸化池污泥。

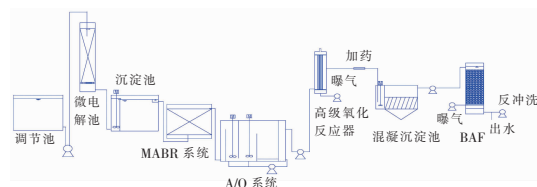


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

## 1.3 分析项目及方法

pH 值、COD、NH<sub>3</sub>-N、DO、TP 等按照国标法测定,MLSS、MLVSS 采用灼烧减重法测定,氧化还原电位采用 ORP 计测定。

## 2 结果与讨论

由于现场试验条件的变动,各单元基本稳定运行后再进行全工艺流程运行,以下为稳定运行后的处理效果。

### 2.1 微电解工艺的处理效果

微电解对 COD 和氨氮的去除效果如图 2 所示。

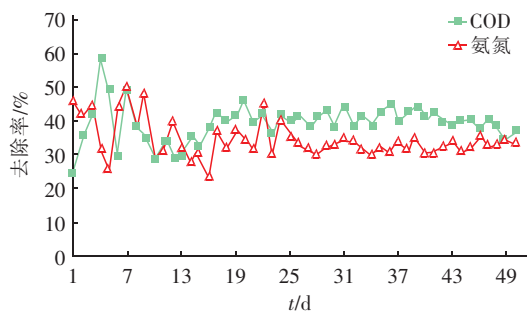


图 2 微电解对 COD 和氨氮的去除效果

Fig. 2 Removal effect of COD and NH<sub>3</sub>-N by micro-electrolysis process

运行初期微电解系统对 COD 的去除率波动较大,这可能是因为进水 COD 浓度波动较大以及曝气不均匀所致;正常运行后,微电解工艺对有机物的去除效果比较稳定,COD 去除率在 35%~45% 之间波动。在第 9~25 天,进水氨氮浓度波动较大,但微电解对氨氮的去除率基本稳定在 30%~40% 之间。

## 2.2 MABR 的处理效果

MABR 内增加了立体弹性填料,接种污泥为厌氧颗粒污泥,静置 2 d 后开始进水。微电解出水经蠕动泵输送至 MABR 内,反应器初始运行时的 HRT 为 3 d,设计进水 COD 为 5 000 mg/L 左右,相应的容积负荷为  $1.7 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,随后采取缩短 HRT 的方式提高水力负荷,培养驯化过程中投加含磷营养物质和碳酸盐,控制进水 pH 值在 6.5~8.0 之间、碱度在 1 000~1 400 mg/L 之间,控制温度在 30℃ 以上。反应器培养驯化 3 周后进入正式试验阶段,处理效果如图 3 所示。

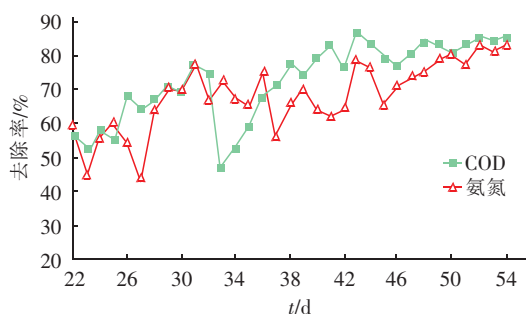


图3 MABR 对 COD 和氨氮的去除效果

Fig. 3 Removal effect of COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$  by MABR

由图 3 可知,厌氧系统进入正式试验阶段后,对 COD 的去除率呈升高趋势,最终稳定在 75%~85% 之间;其间 COD 去除率出现波动,最低降到 45% 左右,原因可能是进水 pH 值达到 9.5 以上,产甲烷菌的活性受到抑制,对难降解有机物的分解能力降低,进而影响了整个厌氧系统的处理效果,但经过及时调整,厌氧系统得以恢复,表明 MABR 系统具有较高的抗冲击负荷能力。MABR 系统对氨氮的去除效果也呈上升趋势,最终达到 83% 左右,相比其他厌氧系统,MABR 对氨氮的去除效果较好,原因可能是,在此系统中某些微生物的生长需要以氨氮作为营养物质,且所占比例较大,从而提高了对氨氮的去除率;也可能是由于该废水成分的特殊性,在某些微生物的作用下,氨氮与某些物质反应生成有机物或其他物质,从而降低了氨氮浓度。

经过对传统 ABR 的改造,MABR 系统启动快,培养驯化时间缩短,微生物量增大,抗冲击负荷能力增强,所形成的颗粒污泥对 COD 的去除效果较好,对氨氮的去除效果也较其他厌氧系统有所提高。

## 2.3 A/O 工艺的处理效果

A/O 池接种的污泥量占整个池容的 2/3,以低负荷培养的方式,逐步增加前处理单元 MABR 的出水,直到满负荷运行。其间控制进水 pH 值为 6.5~8.5,温度在 8~15℃ 之间;缺氧池 DO 控制在 0.5 mg/L 以下,采用水下搅拌方式,停留时间为 8 h;好氧池 DO 控制在 1.5~3.0 mg/L 之间,采用微孔曝气,停留时间为 46 h;后续沉淀时间为 3 h;混合液回流比为 300%~400%,污泥回流比为 30%~100%,定期投加含磷营养物质,培养驯化完成后进入正式试验阶段,处理效果如图 4 所示。

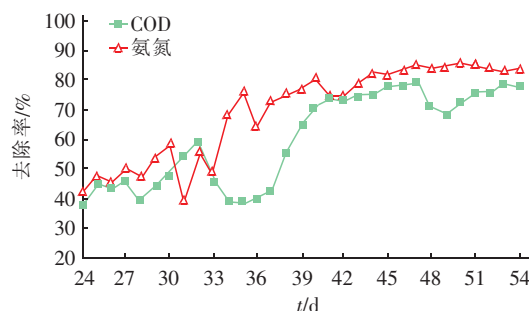


图4 A/O 工艺对 COD 和氨氮的去除效果

Fig. 4 Removal effect of COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$  by A/O process

由图 4 可知,正式试验阶段的前 15 d,A/O 工艺能稳定去除 COD 但效果不佳,原因可能是,驯化时进水浓度较高,虽完成驯化,但微生物浓度降低,处理能力下降,通过投加营养物质、加大曝气量,运行一段时间后,微生物量增多,对 COD 的去除率上升,并最终稳定在 78% 左右;A/O 工艺同时具有脱氮功能,对氨氮的去除率最终稳定在 80% 左右,运行期间进水氨氮波动较大,但对氨氮的去除效果一直较稳定,说明此系统具有一定的抗冲击负荷能力。

## 2.4 深度处理工艺的运行效果

经过前期工艺处理后,出水 COD 和氨氮分别可达到 250、30 mg/L 以下,为达到排放标准,需进一步降低 COD 和氨氮浓度,为此增加“高级氧化/BAF”深度处理单元,处理效果如图 5 所示。经深度处理后,最终出水 COD 降到 30~35 mg/L、氨氮降到 3~4 mg/L,达到了河南省《省辖海河流域水污染物排放标准》(DB 41/777—2013)的要求。



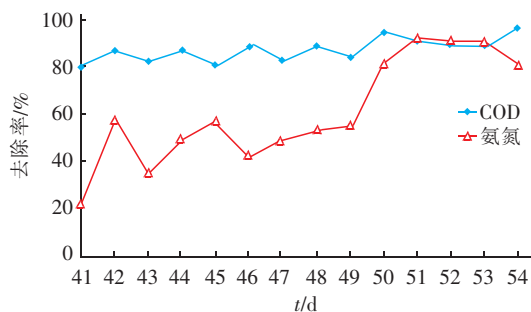


图5 深度处理单元对 COD、NH<sub>3</sub>-N 的去除效果

Fig. 5 Removal effect of COD and NH<sub>3</sub>-N by advanced treatment process

### 3 结论

采用“微电解—混凝沉淀—MABR—A/O—高级氧化—混凝沉淀—BAF”组合工艺对乙二醇生产废水进行处理,出水 COD ≤ 35 mg/L、NH<sub>3</sub>-N ≤ 4 mg/L,主要水质指标达到了河南省《省辖海河流域水污染物排放标准》(DB 41/777—2013)。其中,微电解对 COD 的去除效果比较稳定,COD 去除率维持在 35% ~ 45% 之间;经改进后,MABR 系统培养驯化周期缩短,产气量高,污泥浓度提高,抗冲击负荷能力增强,所形成的厌氧颗粒污泥对废水的处理效果较好,特别是对氨氮的去除,最高可达 83%;A/

O 系统运行效果良好,对 COD 和氨氮的去除率分别可达到 78% 和 80% 左右。

### 参考文献:

- [1] 魏新吉. 厌氧折流板反应器 (ABR) 处理高浓度精细化工废水研究 [D]. 重庆:重庆大学,2007.
- [2] 席颖. 厌氧折流板反应器脱氮除磷性能研究 [D]. 合肥:合肥工业大学,2006.



作者简介:伊学农(1962—),男,山东高密人,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为污水处理与资源化、管网优化。

E-mail:jackyixn@126.com

收稿日期:2016-06-27

(上接第 68 页)

- 性与分形阻力模型参数确定 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(13): 113-119.
- [2] 聂水源,吕小梅,李继,等. 纤维与石英砂过滤技术的比较研究 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(1): 141-145.
  - [3] 武伟男,张雷,刘惠玲. 过滤器处理含聚采油污水滤料流失及改进技术研究 [J]. 环境保护科学, 2014, 40(4): 22-24.
  - [4] 王树勋,赵瑾,张雨山,等. 纤维滤料与石英砂过滤海水的对比试验 [J]. 化工进展, 2013, 32(8): 1939-1942.
  - [5] 李小虎,张有忱,李好义,等. 多孔介质模型的纤维过滤器优化模拟 [J]. 膜科学与技术, 2015, 35(1): 23-27.
  - [6] Yu J H, Kim Y C. Developed mathematical equation for predicting turbidity removal using synthetic fiber filter [J]. Sep Sci Technol, 2015, 50(2): 174-180.
  - [7] Sim K M, Kim K H, Hwang G B, et al. Development and evaluation of antimicrobial activated carbon fiber filters u-

sing Sophora flavescens nanoparticles [J]. Sci Total Environ, 2014, 493: 291-297.



作者简介:赵瑾(1982—),女,天津人,硕士,工程师,主要从事海水利用技术研究。

E-mail:jane19821206@126.com

收稿日期:2016-09-23