

试验研究

乙胺废水处理技术研究及应用

程 材

(煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江 杭州 311201)

摘要:乙胺废水 COD 及总氮浓度高,且有一定的生物毒性,属于高浓度难降解有机废水。为进一步提高乙胺废水处理效果并实现再生回用,生物处理单元采用“水解+厌氧+二级‘A/O’+曝气生物流化床+混凝沉淀”工艺,深度处理单元采用“多介质过滤+超滤+反渗透”工艺。产品水可稳定达到《工业循环冷却水处理设计规范》(GB50050-2007)的再生水处理要求,可回用为循环冷却水或一般冲洗用水。

关键词:乙胺废水;总氮;曝气生物流化床;再生水回用

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2019)02-0013-05

RESEARCH AND APPLICATION OF ETHYLAMINE WASTEWATER TREATMENT

CHENG Cai

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: Ethylamine wastewater is a kind of high concentration and refractory organic wastewater due to its high COD concentration, high total nitrogen concentration and biological toxicity. In order to improve ethylamine wastewater treatment and achieve regeneration and reuse of water resource, a biological treatment processes of "hydrolytic degradation + anaerobic + two-stage 'A/O' + ABFT + coagulation sedimentation" and an advanced treatment process of "multi-medium filtration + ultrafiltration + reverse osmosis" were applied. The product water can stably satisfy the standards for reclaimed water in Code for design of industrial recirculating cooling water treatment (GB50050 - 2007), and can be reused as circulating cooling water or washing water.

Key words: Ethylamine wastewater; TN; ABFT; Reuse of reclaimed water.

乙胺废水主要来源于乙胺生产或设备检修过程脱水塔排放的工艺废水及设备清洗废水。该废水中含有一定量的污染物, COD_{Cr} 2 500 mg/L ~5 000 mg/L, 氨氮 10 mg/L ~35 mg/L, 总氮 100 mg/L ~800 mg/L, pH 6~9。由于乙胺废水 COD 高、总氮含量高, 废水中缺乏磷营养元素, 且有一定的生物毒性, 属于高浓度难降解的有毒有机废水。若直接采用传统活性污泥法, 大量有机污染物难以降解, 单独采用生化法, 出水亦不能达到再生水回用标准。本项目采用分阶段处理措施, “水解调节+厌氧+二级‘A/O’+曝气生物流化床(ABFT)+混凝沉

淀”工艺处理乙胺废水, “多介质过滤器+超滤+反渗透”工艺实施再生水回用, 处理后出水 COD_{Cr} ≤ 50 mg/L、氨氮 ≤ 5 mg/L、TN ≤ 15 mg/L。该工艺前置厌氧氨化、二级“A/O”硝化、末端 ABFT 反硝化生物脱氮及深度处理, 具有有机物降解速度快, 目标污染物针对性强, 脱氮效率高, 出水水质好等优点, 适合乙胺废水的处理。结合膜工艺系统实施再生水回用, 彻底解决乙胺废水难题, 实现水的资源化利用。

1 乙胺废水处理目标

1.1 第一阶段 乙胺废水处理工序

废水经过前置厌氧氨化、二级“A/O”硝化、末

收稿日期:2018-12-10

作者简介:程材(1981-),男,浙江绍兴人,工程师。

端 ABFT 反硝化生物脱氮及深度处理工序处理后达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)的一级标准,其中氨氮低于 15 mg/L,总氮低于 20 mg/L。具体指标见表 1。

表 1 乙胺废水处理出水水质

指标名称	指标控制
化学需氧量(COD _C):mg/L	≤100
氨氮:mg/L	≤15
总磷:mg/L	≤0.5
悬浮物(SS):mg/L	≤70
pH 值	6~9
总氮:mg/L	≤20

1.2 第二阶段:再生水回用工序

再生水处理工序应用膜处理系统后,达到《工业循环冷却水处理设计规范》(GB50050-2007)的再生水处理要求,见表 2。

表 2 乙胺废水再生回用水质要求

控制指标	指标控制
化学需氧量(COD _C)(mg/L)	≤50
氨氮(以 N 计 mg/L)	≤5
总总磷(以 P 计 mg/L)	≤1
石油类(mg/L)	≤1
Cl ⁻ (mg/L)	300
pH 值	6.5~8.5

2 工艺设计说明

2.1 工艺措施

根据乙胺废水的水质特点和已有的工程经验,对污水处理与再生水回用工艺设计时,主要从以下几个方面加以考虑:

乙胺生产废水的排放周期性强,水质、水量变化较大,为满足污水处理设施的稳定运行,必须设置足够大容积的调节池,以均化水质、水量。

乙胺废水的氨氮含量较低,但总氮含量较高,在污染物降解过程中,有机氮会转化为氨氮,给废水处理带来很大难度,因此,乙胺废水处理的关键在于首先要将有机氮充分转化为氨氮,然后通过生物硝化与反硝化脱除剩余氨氮,保证出水达标排放和回用。

乙胺废水的温度较高,通常到达调节池的废水温度超过 45 ℃,经多级生化处理后,出水温度仍高于 35 ℃,尤其在夏季,往往因水温过高,导致

生物处理效率大幅下降。因此,在生化处理末端,要考虑高温引起的出水游离细菌含量增多,从而导致出水 COD 虚高,可增加一级混凝沉淀单元,确保出水满足深度处理进水要求。

乙胺废水的有机物浓度较高,而且具有一定的生物毒性,可生化性较差,处理难度大,生化过程的水力停留时间要比普通污水长,并需多级处理,才能保证出水达标。

再生水处理后回用水的水质要求较高,根据乙胺废水再生回用水质要求,其限制性控制指标为 Cl⁻≤300 mg/L,要达到此水质要求,必需采取脱盐措施。

乙胺废水的深度处理再生回用部分,考虑需满足 Cl⁻的要求,必需采用有效的脱盐措施。目前,工业化生产中最常用的脱盐技术有:离子交换法、反渗透(RO)膜分离法和连续电脱盐(EDI)技术。离子交换法是早期广泛应用的水溶液脱盐技术,该法处理效果较好,投资成本较低,但需定期再生离子交换树脂,且对进水水质要求较高(极低的悬浮物和 COD),难以实现自动化运行,目前逐步被反渗透膜分离技术替代。反渗透膜分离技术是当今应用最广的饮用水和废水脱盐技术,具有处理能力强、效果稳定、占地少、可实现自动运行、可按模块化设计等优点,但反渗透膜易污染,因此,反渗透工艺对前处理要求很高,一般要求进水污染指数(SDI 值)小于 5,并要求进水较低的有机污染物浓度和无菌。EDI 一般用于反渗透初步脱盐后的精脱盐处理,用于生产超纯水。

综上,可考虑采用分阶段处理措施,“水解调节+厌氧+二级‘A/O’+曝气生物流化床+混凝沉淀”工艺处理乙胺废水,“多介质过滤器+超滤+反渗透”工艺实施再生水回用,结果表明产品水可稳定达到《工业循环冷却水处理设计规范》(GB50050-2007)的再生水处理要求,回用于生产杂用水,如循环冷却水系统、一般冲洗用水等。

乙胺废水处理及再生水回用工程采用的工艺流程如图 1 所示。

2.2 工艺说明

2.2.1 第一阶段 乙胺废水处理工序

乙胺废水首先通过水解调节池收集,均化水质,稳定流量,控制废水 pH,并通过兼氧微生物的水解、酸化作用,使污染物分子结构发生开环、断键、裂解基团取代、还原等变化,将废水中的大分

进行泥水分离。

二沉池上清液自流至中间水池 2 缓存后,由泵提升至 ABFT 池进一步反硝化脱氮和去除废水中的剩余有机污染物,然后自流至混凝沉淀池,加药絮凝进一步去除废水中的游离微生物等悬浮物和非溶解性有机污染物,确保出水满足再生水回用膜系统进水要求。混凝沉淀池出水至清水池缓存。

2.2.2 第二阶段 再生水回用工序

清水池的废水由泵增压提升至活性炭过滤器和多介质过滤器,截留废水中残存的微量悬浮物和去除废水中的有机物,另一方面消耗废水中剩余的杀菌剂等氧化性物质。再经超滤装置,降低废水浊度,使出水 SDI 指数降低至 5 以下。超滤装置的出水仍需通过保安过滤器的精滤作用,确保反渗透膜的进水安全。保安过滤器根据进水的水质情况选择过滤精度,一般对以地下水、自来水为水源制作纯水的工艺,保安过滤器的精度选择为 5 μm ,而以工业废水为水源的废水深度处理回用的工艺过程中,保安过滤器的精度应选择为 1 μm 。保安过滤器出水经高压泵加压后送入反渗透膜分离单元,产品水自流至回用水池回用于生产用水,反渗透过程产生的浓水则送入综合污水处理设施处理。

一沉池、二沉池、混凝沉淀池的剩余污泥在污泥浓缩池内经重力浓缩后,由污泥泵送入叠螺脱水机脱水,产生的泥饼外运处置。污泥浓缩池的上清液和污泥脱水机脱出的污水回流至前端废水调节池与原水一并处理,避免二次污染。

3 工艺处理效果

3.1 工序一处理效果分析

3.1.1 COD 去除效率

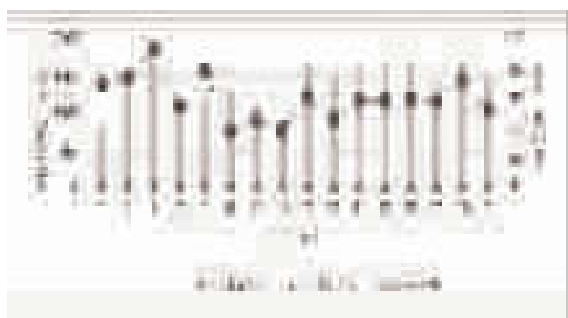


图 2 生化系统 COD 去除效果

图 2 为某个月生化进出水 COD 数据,由图可知,进水 COD 波动较大,但出水稳定,一直处于极低的浓度,去除率高,说明生化系统对乙胺废水具有较好的稳定性,抗冲击能力强,处理效果好。

3.1.2 氨氮去除效率

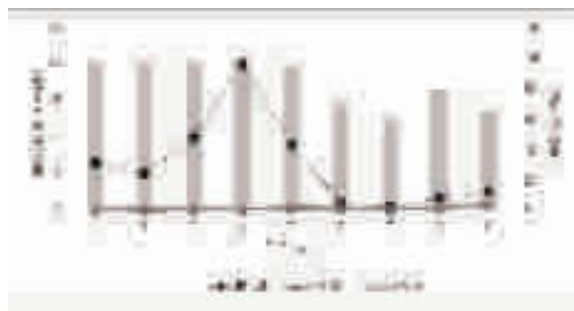


图 3 生化系统氨氮去除效果

图 3 为某段时间生化系统进出水氨氮数据,由图可知,进水氨氮较低,波动较大,但出水稳定,氨氮一直处于极低的浓度。乙胺废水有机氮含量高,需考虑总氮的浓度及去除效果。

3.1.3 总氮去除效率



图 4 生化系统总氮去除效果

图 4 为某段时间生化系统进出水总氮数据,由图可知,进水总氮较高,有所波动,但出水相对比较稳定,总氮浓度基本在 40 mg/L 以下,达到并多优于设计值,减轻了后续处理单元压力。

乙胺总氮实际处理效率达到 82.9 % 以上,设计处理效率 80 %,实际处理效率略高于设计处理效率。因进水 COD 低于设计要求导致系统碳氮比严重失调,一沉池出水 COD 长期处于 50 mg/L 以下,导致后续处理系统碳源严重不足,需要补充碳源,导致 AO 生化池脱氮功能不能完全体现出来。

3.2 膜系统处理效果

乙胺废水处理出水进入再生水膜系统进行深度处理,出水水质参数见表 4。

表 4 膜系统出水水质

项 目	膜系统产水	回用水质要求
pH 值	6.63	6.5~8.5
COD(mg/L)	10	60
氨氮(mg/L)	0.5	10
总磷(mg/L)	0.1	1
电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)	5.3	20
Cl^- (mg/L)	5	250

从以上检测数据来看,膜系统产水各指标远远低于回用标准值,部分膜浓缩水至综合污水处理。乙胺生产所产生的废水经处理后实施回用,提高水资源利用,为乙胺废水实施“零排放”提供基础。既减少了一次水的使用量,使水资源得到综合利用,又达到了环保要求,避免了污水排放对环境的污染。

4 存在问题及对策措施

4.1 营养比例失调

C:N:P 在生化系统中的失调问题。

措施:缺碳源,在生化系统前端,加入葡萄糖或者面粉,以补充其碳源。缺磷,在生化系统中,加入磷酸二氢钾,以提高废水的生化性能。

4.2 原水总氮高

有机胺废水总氮含量很高,在污染物降解过程中,厌氧或缺氧水解有机氮氨化后转化为氨氮,需要有效脱氮处理工艺措施。

措施:废水处理的关键在于首先通过厌氧或缺氧水解将有机氮充分地转化为氨氮,然后通过生化脱氮法去除,利用硝化与反硝化生物脱除氨氮,在二级 A/O 生化基础上同时设置 ABFT 生物脱氮及深度处理工艺措施,将剩余有机污染物和氨氮再通过后续 ABFT 工艺处理去除。

4.3 水温高

废水的温度较高,通常到达调节池的废水温度超过 45℃。

措施:经过调节曝气后适当降低水温,同时设置中温厌氧氨化工艺较为合适,一般不需要调节水温,在夏季温度较高时,为避免进入生化系统水温过高,可利用化工企业较大消防水池设置间接冷却。

4.4 再生水脱盐

废水中含有一定的盐分,影响再生水回用。

措施:采用反渗透脱盐工艺,利用反渗透膜的分离作用,在较高的压力驱动下,使废水中的离子被截留在浓缩液中,因此,反渗透过程产生的浓水中盐的浓度较高,可纳管至综合污水厂间接排放或浓缩脱盐实施“零排放”。由于反渗透膜(目前最常用的材质是芳香聚烯胺)较“娇气”,很易形成垢污染、有机污染和微生物污染,因此,反渗透工艺对前处理要求很高,一般要求进水污染指数(SDI 值)小于 5,并要求进水较低的有机污染物浓度和无菌。故再生水膜系统前端处理工艺较为关键,同时应设置膜系统前置活性炭吸附及多介质过滤保障措施。

5 再生水回用去向

处理后的中水因其部分水质指标次于城市给水中饮用水水质标准,但又优于污水允许排入地面水体排放标准,即其水质居于生活饮用水水质和允许排放污水水质标准之间,故取名为“中水”。工业上可以回用于冷却水补充、一般产品用水等用途的非饮用水。农业上可以用于灌溉、绿化等。生活中可用于冲洗厕所、地面清洗等。

本项目中水回用于厂区循环冷却水系统和一般冲洗用水等。

6 结论

乙胺废水采用“水解调节+厌氧+二级‘A/O’+曝气生物流化床(ABFT)+混凝沉淀”工艺处理后出水 $\text{COD}_\text{Cr} \leq 50 \text{ mg/L}$ 、氨氮 $\leq 5 \text{ mg/L}$ 、TN $\leq 15 \text{ mg/L}$,能实现有效脱氮及去除有机污染物,同时采用“多介质过滤器+超滤+反渗透”工艺实施再生水回用,既减少废水排放,又为企业“零排放”奠定基础,使水环境免受污染,产生良好的环境和社会效益。

参考文献:

- [1]陈立波,李风亭.P-SBR 处理乙胺废水的试验研究[J].环境工程,2015,23(1):12-13.
- [2]上海市市政工程设计研究总院.曝气生物流化池设计规程[M].CE-CS209:2006,中国计划出版社,2006.
- [3]李振,郑姝卉,王鹏.城市中水回用工艺及途径[J].现代农业科技,2008,23:346-347.
- [4]杨春,王光.工业中水回用的工程应用及分析[J].工业水处理,2013,33(10):86-88.
- [5]杨麒了,李小明,曾光明,等.固定化微生物脱氮技术[J].环境污染治理技术与设备,2002.3(10):58-60.