

含分散剂废水对污水处理的影响分析

韩 鹤 (中煤陕西榆林能源有限公司化工分公司, 陕西 榆林 719000)

摘 要: 某煤制烯烃项目污水处理装置主要接收 MTO 装置的排污水和气化化装置的排污水, 经 SBR 生化反应池处理后的合格水经 BAF 清水池外送至回用水装置进行下一步处理。本文阐述了含分散剂的气化污水和 MTO 污水的产生流程、水系统成垢机理、分散剂的分散机理, 通过在废水中投加不同浓度的分散剂实验, 验证了含分散剂的废水对下游污水处理装置活性污泥的影响, 并根据实验结果, 提出了污水处理的调整建议。

关键词: 分散剂; 污水处理; 硝化反应; 毒性; 活性污泥

0 引言

活性污泥是整个 SBR 污水处理的核心, 硝化反应、反硝化反应、碳化反应都是通过活性污泥的载体作用, 来实现有机物和氨氮的降解和去除。在活性污泥静止沉降和剩余污泥排放过程中, 完成对悬浮物及总磷等污染物的去除。因此上游排污水如果含有分散剂等物质, 会影响污泥的活性和沉降, 最终导致污水产品水水质超标。尤其是当废水中含有分散剂达时, 对 SBR 池硝化反应影响很大, 几乎是直接摧毁硝化系统。

1 废水的产生及特点研究

1.1 气化废水

1.1.1 气化废水产生的流程

气化装置渣池中含有细渣的黑水急冷水一起进入高压闪蒸、低压闪蒸和真空闪蒸罐, 一部分经灰水处理后和澄清水返回水煤浆制备单元循环使用。为了防止气化装置内部循环水系统结垢, 在入炉高温段增加高温分散阻垢剂, 在灰水槽内增加絮凝剂, 沉淀大部分粉煤灰与部分结垢物质。同时, 为防止系统中硬度积累, 造成气化装置内部结垢严重, 将一定量的低压灰水经换热降温后排出系统送污水处理装置进行生化处理, 并补入相应的新鲜水或除盐水。

1.1.2 气化废水特点

气化废水硬度、氨氮较高, 并且含有一定量的悬浮物、碱度、氯离子, 最明显的特点是含有分散剂。

1.2 MTO 废水

1.2.1 MTO 废水产生的流程

在甲醇制烯烃反应产物中, 约 56% (wt) 是反应副产水, 这部分水在急冷塔和水洗塔中冷凝 L, 主要有机物种类包括甲醇、二甲醚、乙酸、乙醇、甲乙酮、丙酸、催化剂粉末等有机物混合物。通过污水汽提塔汽提其中的少量甲醇、二甲醚等有机物后, 汽提后净化水采用投加液碱 (20% 的 NaOH) 调节污水的 pH8~10, 外排至污水处理装置。为了防止有机物结垢, 在水洗塔及急冷塔进水前添加分散剂, 并周期性注入柴油、二甲苯等有机溶剂进行设备在线清洗。

1.2.2 MTO 废水特点

MTO 废水中含有一定量的催化剂粉末, 总磷 $\leq 15\text{mg/L}$ 、少量甲醇、二甲醚、烯烃、分散剂、多甲基苯、柴油

等, COD 在 100~600mg/L、氨氮 $\leq 30\text{mg/L}$ 、pH6~9。硬度接近零, 电导率很低, 含有分散剂。

1.3 废水水质分析研究

气化废水主要来自激冷水、煤气洗涤水和渣水, 由于气化温度高, 所以废水中的有机物浓度较低, 且多为烃、乙醛、丙醛、甲醇、乙醇等小分子有机物, 可生化性较好 ($B/C > 0.5$), 但废水中含有分散剂。

MTO 产生的污水 COD 较高, 且多含大分子有机物, 这些有机物可通过污水装置进行降解, 不会对污水处理造成明显的影响, 但在后续对污水产品水处理回用的过程中, 会对反渗透膜造成严重的污垢, 影响污水进一步的回用。

1.4 含分散剂的污水对污水处理的影响

分散剂多为发生凝聚作用使成垢粒子带有相同电荷后, 相互之间发生排斥力, 进而起到分散的作用, 主要种类有聚合物类、磺酸盐类物质, 有些含有表面活性剂, 具有很强的分散性, 除影响 SBR 活性污泥絮凝沉降性能, 导致出水悬浮物含量上涨外, 还会抑制硝化细菌活性, 同时会导致生化系统产生大量黏性泡沫, 进一步影响系统充氧效率。

2 分散剂的分散机理

2.1 成垢机理

凝聚与随后的分散作用, 形成垢层的碳酸钙、硫酸钙、磷酸钙等小晶体质点, 在成垢过程中首先需要在水溶液中不断相互碰撞, 并按严格的晶格次序排列, 小晶核逐步成长为大晶体; 若晶核 (或小晶体质点) 与金属传热面不断碰撞, 也可在金属表面按晶格次序排列成长而形成垢层。

2.2 分散机理

阴离子型分散剂阻垢剂在水溶液中可以解离成负离子, 如聚丙烯酸负离子与水溶液中的碳酸钙微晶体碰撞时, 首先发生物理吸附和化学吸附过程, 吸附的结果使微晶体表面形成一个双电层。当一个聚丙烯酸负离子和两个或多个碳酸钙晶体吸附时, 可以使这些微晶体带上相同的电荷, 他们之间就有了相同的斥力, 从而阻碍了他们之间的碰撞和形成大晶体, 也阻碍了他们和金属传热面之间的碰撞和形成垢层。也就是说聚丙烯酸负离子对晶体粒子具有凝聚作用, 凝聚作用使得水溶液中的微

晶体吸附在聚丙烯酸分子的链上,也就是把有成垢可能的微晶体在一定程度上聚集起来。

当这种吸附产物碰到其他聚丙烯酸分子时,或者说吸附产物扩散到聚丙烯酸相对浓度比较高的区域时,还会把已吸附的粒子交给其他聚丙烯酸分子,最终呈现出平均分散的状况。这就是聚丙烯酸负离子对晶体凝聚作用后的分散作用。这种凝聚和随后的分散作用,就使得有成垢可能的微晶体稳定地悬浮在水溶液中,既阻碍了晶体粒子彼此之间的碰撞,也阻碍了晶体粒子和金属表面的碰撞,这样也就抑制了垢层的形成和增长。这种作用相应的减少了垢层形成所需的晶核数目,也降低了碳酸钙结晶的速度,并使这些晶体保持在非常小的颗粒状态,扩大了晶体与水的接触面积,从而提高了晶体的溶解性能。

3 实验摸索分散剂对污水的影响

3.1 污水处理现状

污水装置平均处理量为 632m³/h,产品水氨氮指标共计检验 99 次,超标 15 次。原因为受气化分散剂投加量(由 60ppm 提高至 90ppm)因素影响,SBR 生化系统活性污泥被冲击,导致出水氨氮超标,虽然进行了调整,但活性污泥性状的彻底恢复需要较长时间。

3.2 实验目的

污水处理装置 8 个 SBR 池受上游来水冲击出水指标普遍恶化,对来水进行分析 COD、氨氮、pH 值及表观检查全部在指标范围内,只了解到气化装置提高分散剂投加量,从 60ppm 提至 90ppm。为定性分析气化分散剂是否对活性污泥有抑制作用特作本实验。

3.3 实验方法

①投加 90ppm 气化分散剂到 4#SBR 池泥水混合液与未投加任何分散剂 4#SBR 池泥水混合液,通过同样时间的曝气,检测上清液氨氮,判定其是否有毒性;②通过曝气过程中的 DO 变化及停止曝气后的 DO 变化,对比 MTO 分散剂判定气化分散剂对活性污泥乃至污水处理生化装置的影响;③通过其他厂气化分散剂对比中煤气化分散剂对 4#SBR 池出水指标的影响。

注:4#SBR 池受本次冲击影响较小,出水指标最快恢复。

3.4 实验方案

在水中添加分散剂、煤浆添加剂及絮凝剂,以满足生产需求。控制分散剂浓度为 90ppm,由于生产过程中,一部分分散剂会消耗掉,故而残留量会低于初始值。根据经验判断,絮凝剂毒性可能较小,本次实验计划先按高浓度即 90ppm 做定性分析,然后再根据结果做梯度分析。

3.4.1 气化分散剂毒性定性实验

3.4.1.1 实验步骤

①对反应桶进行编号 1 号,2 号;②取污水站 4 号 SBR 池曝气时段泥水加入反应桶,各 10L;(目前 4 号

运行最稳定);③在 1 号、2 号桶内各加入 1L 经过高效沉淀后的生产废水,在 2 号桶内加入 0.99g 汽化分散剂(90ppm),0.022g(2ppm)絮凝剂,检测混合液初始氨氮;④通过加热棒控制反应桶水温在 20-30℃;⑤开启曝气,控制初始溶解氧在 2-4mg/L;⑥曝气结束后静置半小时,同时测最终氨氮。

3.4.1.2 实验结果

初始氨氮浓度 14.8mg/L、最终 1 号氨氮 7.8mg/L,最终 2 号氨氮 13.8mg/L。

3.4.1.3 实验分析

①由上述数据可知,当废水中汽化分散剂达到 90ppm 时,其对 SBR 池硝化反应影响是很大的,几乎是直接摧毁现有硝化系统;②本次实验为定性实验,就目前数据尚不可确定 SBR 池可承受汽化分散剂浓度范围。

3.4.2 对比 MTO 分散剂和气化分散剂对活性污泥 DO 值的影响

3.4.2.1 实验步骤

为详细了解分散剂对菌种的影响,在上述实验完成后做了三组溶解氧曲线实验,三组方案如下:

项目	步骤 1	步骤 2	步骤 3	步骤 4
第一组	取污水站 4 号 SBR 池曝气时段泥水 800mL 与高效沉淀后的生产废水 100mL 混匀	1, 2 号空白; 3, 4 号加 90ppm 气化分散剂; 5, 6 号加 90ppm MTO 分散剂	曝气 2h, 每隔半小时测一次溶解氧	曝气结束后静置,静置期间每 15min 测一次溶解氧
第二组	取污水站 4 号 SBR 池曝气时段泥水 800mL 与高效沉淀后的生产废水 100mL 混匀	1, 2, 3 号分别加 90、60、30ppm 气化分散剂; 4, 5, 6 号分别加 90、60、30ppm MTO 分散剂	曝气 2h, 每隔半小时测一次溶解氧	曝气结束后静置,静置期间每 15min 测一次溶解氧
第三组	取污水站 4 号 SBR 池曝气时段泥水 800mL 与高效沉淀后的生产废水 100mL 混匀	1, 2, 3 号分别加 90、60、30ppm 气化分散剂; 4, 5, 6 号分别加 90、60、30ppm MTO 分散剂	曝气 2h, 每隔半小时测一次溶解氧	曝气结束后静置,静置期间每 15min 测一次溶解氧

3.4.2.2 分析

①在实验过程初期,MTO 反应器表面产生泡沫量多过气化,带出部分污泥,经过一段时间曝气后,泡沫量逐渐减少,后期多为细小泡沫不再溢出中,表明 MTO 分散剂中的表面活性剂较多,对活性污泥毒性表现在泡沫大量滋生;②气化和空白反应器曝气过程中始终充斥大泡沫,发粘,难破裂,初期溶解氧基本不消耗,曝气 1h 以后,溶氧变化正常。表明活性污泥为毒性物

质抑制,为反应初期抑制;③1-3号依次为加了90/60/30ppm的气化分散剂,泡沫大且散,难以破裂,粘度高;表面集聚一层污泥,无法参与降解污染物的反应;④4、5、6号依次为加了90/60/30ppm的MTO分散剂,初期泡沫很多,后期减少,泡沫细碎,部分污泥曝气过程中以泡沫形式溢出,表明MTO分散剂影响污泥量,生产中可通过技术手段控制;⑤第三组实验与第二组一样,目的是多做几组,避免偶然情况。由以上分析结果可知,两组反映出的问题基本一样,均为气化分散剂对SBR池内菌种有毒性抑制作用。

3.4.3 对比不同浓度分散剂对活性污泥出水指标的影响

为详细了解分散剂不同浓度对菌种的影响,及不同分散剂对菌种的影响,在上述实验完成后,做了三组对照实验,具体如下:

3.4.3.1 (厂内)不同浓度气化分散剂对照实验

3.4.3.1.1 实验步骤

项目	步骤1	步骤2	步骤3	结果氨氮(mg/L)
空白	取污水站4号SBR池曝气时段刚进完水时泥水11L	曝气4h		空白初始值14.16,结束值6.56
1号样	取污水站4号SBR池曝气时段刚进完水时泥水11L,加90ppm气化分散剂	曝气4h	测初始氨氮,曝气结束后氨氮	9.42
2号样	取污水站4号SBR池曝气时段刚进完水时泥水11L,加60ppm气化分散剂	曝气4h		9.62

3.4.3.1.2 结果分析

①现有气化分散剂对硝化菌有一定抑制作用;②当废水中分散剂浓度达到60-90ppm时,所显现出的对硝化反应的抑制差别不明显。

3.4.3.2 (外厂)不同浓度气化分散剂对照实验

3.4.3.2.1 实验步骤

项目	步骤1	步骤2	步骤3	结果氨氮(mg/L)
空白	取污水站4号SBR池曝气时段泥水10L,加1LSBR池进水	曝气4h		空白初始值15.25,结束值7.6
1号样	取污水站4号SBR池曝气时段泥水10L,加1LSBR池进水,加90ppm气化分散剂	曝气4h	测初始氨氮,曝气结束后氨氮	8.9
2号样	取污水站4号SBR池曝气时段泥水10L,加1LSBR池进水,加60ppm气化分散剂	曝气4h		7.8

3.4.3.2.2 结果分析

①该分散剂当在废水中达到90ppm时对硝化菌有一定抑制作用;②该分散剂当在废水中达到60ppm时,所显现出的对硝化反应的抑制不明显。

3.4.3.3 不同分散剂相同浓度对照实验

3.4.3.3.1 实验步骤

项目	步骤1	步骤2	步骤3	结果氨氮(mg/L)
空白	取污水站4号SBR池曝气时段刚进完水时泥水11L	曝气4h		空白初始值18.1,结束值10.1
1号样	取污水站4号SBR池曝气时段刚进完水时泥水11L,加60ppm现有气化分散剂	曝气4h	测初始氨氮,曝气结束后氨氮	10.3
2号样	取污水站4号SBR池曝气时段刚进完水时泥水11L,加60ppm外厂气化分散剂	曝气4h		9.4

3.4.3.3.2 结果分析

①现有分散剂当在废水中达到60ppm时,显现出对硝化反应有微弱抑制;②外厂分散剂当在废水中达到60ppm时,所显现出的对硝化反应无抑制作用。

4 实验结论

气化废水中的分散剂对活性污泥有明显的毒性作用,尤其是在反应曝气初期(2h内)通过溶解氧抑制了污泥活性,也强烈抑制了氨氮降解菌的活性,使得系统对氨氮的降解能力减弱甚至消失。MTO废水中的分散剂含有表面活性剂较多,会通过曝气带走部分活性污泥。

5 建议

①可以通过延长曝气时间提高溶解氧的方法来提高污泥的活性;②向SBR池内投加硝化菌来降解氨氮;③现有MTO分散剂产生大量泡沫,极易导致污泥流失,需要控制其使用,一旦使用量发生变化,需提前通知污水处理负责部门,采取预防措施,防止污泥流失;④调整气化分散剂配方或减小投加量,降低对活性污泥的冲击。

参考文献:

- [1] 陆柱. 水处理药剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 杨岳平. 废水处理工程及实例分析[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [3] 郑兴灿. 污水除磷脱氮技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1998.
- [4] 王蕾蕾. 化工废水处理技术及控制对策研究[J]. 资源节约与环保,2021(4):2.
- [5] 张雪杰,崔智力. 化工废水处理技术与发展研究[J]. 城市建设理论研究(电子版),2015(11).