

# 一种含乙二醇废水的安全处置技术研究

余端, 姜瑞, 蔡少武, 李涛, 郑志康, 郭芳钰

安徽浩悦生态科技有限责任公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2024年7月12日; 录用日期: 2024年8月12日; 发布日期: 2024年8月20日

## 摘要

采用高碘酸钠作为氧化剂对含乙二醇废水进行氧化, 经二氧化氯反应后, 最后用氢氧化钠溶液做中和处理, 实现乙二醇的分解及安全处理的目的。实验分析了影响氧化体系反应的各种因素, 如高碘酸钠添加比例、反应体系pH和反应时间等, 最后研究出该反应的最佳条件为: 高碘酸钠添加比例0.3 g/L, 反应pH = 7.0, 反应时间0.5 h。

## 关键词

高碘酸钠, 乙二醇废水, 安全处理

# Study on Safe Disposal Technology of Ethylene Glycol Containing Wastewater

Duan Yu, Rui Jiang, Shaowu Cai, Tao Li, Zhikang Zheng, Fangyu Guo

Anhui Haoyue Ecological Technology Co. Ltd., Hefei Anhui

Received: Jul. 12<sup>th</sup>, 2024; accepted: Aug. 12<sup>th</sup>, 2024; published: Aug. 20<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

The wastewater containing ethylene glycol was oxidized with sodium periodate as oxidant, and then neutralized with sodium hydroxide solution after chlorine dioxide reaction, so as to achieve the purpose of decomposition and safe treatment of ethylene glycol. Various factors affecting the reaction of oxidation system were analyzed, such as sodium periodate addition ratio, reaction system pH and reaction time, etc. Finally, the optimal conditions of the reaction were as follows: sodium periodate addition ratio of 0.3 g/L, reaction pH = 7.0, reaction time of 0.5 h.

## Keywords

Sodium Periodate, Ethylene Glycol Wastewater, Safe Handling



## 1. 前言

汽车冷却剂及防冻剂的主要成分为乙二醇，工业上乙二醇主要采用环氧乙烷水合法制备[1]，未反应完全的环氧乙烷废气利用其极易溶于水的特性，采用喷淋塔洗涤的方法进行处理，处理后的洗涤废液中乙二醇含量约 10% [2]。乙二醇对动物有毒性，人类致死剂量约为 1.6 g/kg。目前处理乙二醇废水的方法主要有生物流化床处理技术[3][4]、厌氧法[5]、活性污泥法[6][7]等。随着国家政策的号召，废水深度处理及回用逐渐受到各企业的重视。开展废水深度处理及回用，不仅可以减小企业生产对自来水的依赖程度，同时对公司的可持续发展战略具有十分重要的意义，故随着发展了生物膜法[8][9]处理技术。在部分企业，由于生产规模小，一般采用高级氧化法[10]处理此类型废水。

但上述方法无法完全去除乙二醇，乙二醇废水经催化氧化后形成乙二醛，进一步氧化可形成酸，强氧化剂如高锰酸钾可直接氧化形成酸，但处理后的废水仍具有较高毒性，催化氧化难以消除废液毒性。因此，深度处理乙二醇废水时，需要将乙二醇废水最终转化为二氧化碳和水，消除毒性，从而实现废液中乙二醇完全去除。

本文采用乙二醇与高碘酸钠反应生成碘酸钠、甲醛和水，实现乙二醇的完全分解，再使用二氧化氯发生器制备二氧化氯进一步降解甲醛，经两步反应后将甲醛分解为二氧化碳、氯化氢和水，最后采用碘化钾处理过量的二氧化氯，再采用氢氧化钠中和处理，完成乙二醇废水的安全处置。

## 2. 实验部分

### 2.1. 废水水质

某企业采用环氧乙烷水合法制备工业乙二醇，根据环氧乙烷废气其极易溶于水的特性，生产车间采用水喷淋洗涤的方法对工艺段废气进行处理，处理后的洗涤废液中乙二醇含量 6%~10%，所产生清洗废水经取样检测，具体水质指标检测见下表 1。

**Table 1.** Summary of water quality of wastewater containing ethylene glycol

**表 1.** 含乙二醇废水水质情况汇总表

名称	pH	COD <sub>Cr</sub> /mg/L	乙二醇含量
清洗废水	7.0	75,000~125,000	6%~10%

从上表可知，含乙二醇废水 COD<sub>Cr</sub> 高达 125,000 mg/L，此企业在对废水进行预处理时，不论是采用高级氧化法处理，还是采用蒸发、超滤等，均存在处理后废水 COD<sub>Cr</sub> 含量高、处理效果差以及处理费用高的问题。由于喷淋洗涤废水需定期更换，导致大量废水只能收集后暂存，严重阻碍公司正常生产，急需一种处理方法解决此类废水处理难题。

### 2.2. 实验仪器及试剂

实验过程中用到的主要设备和仪器如表 2 所示。

**Table 2.** Main equipment and instruments of the experiment**表 2.** 实验的主要设备和仪器

设备仪器名称	规格	生产厂家
搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
二氧化氯发生器	/	四川齐力绿源科技有限公司
pH 计	PHS-3C	厂家上海精密科学仪器有限公司
COD 快速消解仪	DRB200	哈希水质分析仪器(上海)有限公司

实验过程中用到的主要实验试剂如表 3 所示。

**Table 3.** Main experimental reagents of the experiment**表 3.** 实验的主要实验试剂

原材料及试剂	分子式	规格	来源
高碘酸钠	NaIO <sub>4</sub>	500g	阿拉丁
高锰酸钾	KMnO <sub>4</sub>	500g	阿拉丁
碘化钾	KI	500g	阿拉丁
氢氧化钠	NaOH	500g	国药集团
硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500mL	国药集团
硫酸亚铁	FeSO <sub>4</sub>	500g	西陇科学
双氧水	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	500mL	国药集团
氢氧化钠	NaOH	500g	国药集团

### 2.3. 实验方法及分析方法

针对含乙二醇废水,采用多级氧化工艺处理方法,实现乙二醇的分解及安全处理的目的。实验定量取含乙二醇废水(pH: 7.1, COD: 98,000 mg/L, 乙二醇含量约 8%) 50 mL 置于 100 mL 烧杯中,分别添加高碘酸钠、高锰酸钾和芬顿试剂(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub>)实验结果如表 4 所示:

**Table 4.** Effects of various reagents on the decomposition of ethylene glycol**表 4.** 各反应试剂对乙二醇分解效果的影响

添加试剂	乙二醇含量	乙二醇分解率
高碘酸钠	<0.05	99%
高锰酸钾[1]	3.6	55%
芬顿试剂[2]	3.8	52.5%

注[1] [2]: 使用硫酸调节体系 pH 至 3.0 后,再添加药剂反应。

表 4 可以看出,采用高锰酸钾和芬顿试剂的处理方法,需调节废水 pH 至 3.0 左右,但废水中乙二醇分解效率不足 60%,而采用直接添加高碘酸钠的方法,无需调节体系酸碱度,乙二醇分解效率可达到 99% 左右。故采用直接向废水中添加高碘酸钠的工艺分解含乙二醇废水。

实验步骤:取 50 mL 含乙二醇废水置于 100 mL 烧杯中,开启搅拌,添加一定量的高碘酸钠,反应一段时间后,使用二氧化氯发生器制备二氧化氯通入烧杯底部,反应一段时间后,添加碘化钾去除过量二氧化氯后,再添加氢氧化钠调节溶液 pH 至 8.0 左右,最后进行沉淀分离,取上清液进行分析检测。

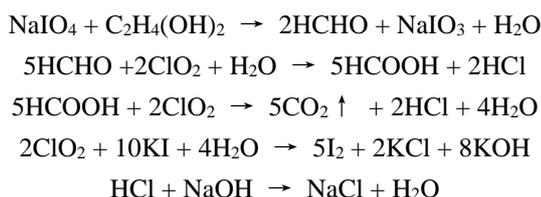
采用气相色谱-质谱仪测定废水中乙二醇含量，以确定乙二醇的分解率。采用快速重铬酸钾法测定 COD 值。

### 3. 原理及工艺

#### 实验方法原理及工艺流程

实验方法原理：以含乙二醇废水(乙二醇含量：6%~10%，COD 指标含量：75,000 mg/L~125,000 mg/L)作为主要实验对象，首先使用高碘酸钠同乙二醇反应生成碘酸钠、甲醛和水，混合液再采用二氧化氯发生器制备二氧化氯作为反应药剂，可将体系中甲醛彻底分解形成氯化氢、二氧化碳和水。再采用碘化钾溶液除去过量二氧化氯，最后添加氢氧化钠调节 pH 至 8.0 左右，最后进行沉淀分离，取上清液进行分析检测。

反应机理：



一种处理含乙二醇废水技术具体工艺流程见图 1。

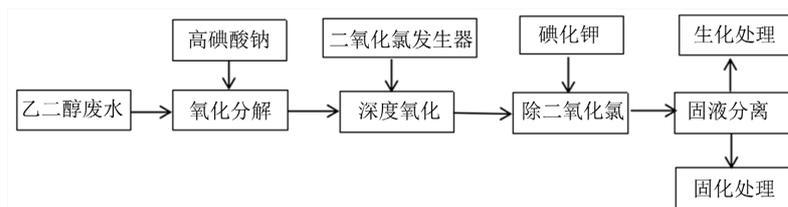


Figure 1. Process flow of ethylene glycol wastewater treatment

图 1. 含乙二醇废水处理工艺流程

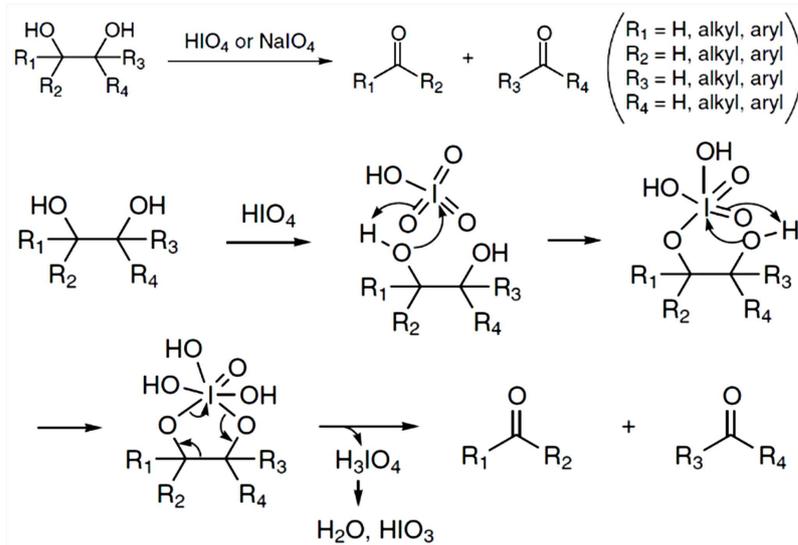


Figure 2. Mechanism of Malaprade o-diol oxidative cleavage reaction

图 2. Malaprade 邻二醇氧化裂解反应机理

该工艺流程利用 Malaprade 邻二醇氧化裂解反应机理, 即高碘酸或高碘酸钠, 可将 1,2-二醇氧化断裂得到相应的醛酮的反应机理。机理如图 2 所示。

根据 Malaprade 邻二醇氧化裂解反应机理, 使用高碘酸钠可将废水中的乙二醇分解为甲醛, 使用二氧化氯同甲醛进行反应, 经两步反应可将甲醛分解为二氧化碳和水, 同时采用碘化钾验证甲醛的去除率并将废水中二氧化氯分解, 反应最终出水经生化处置后达标排放或回用。

## 4. 结果与讨论

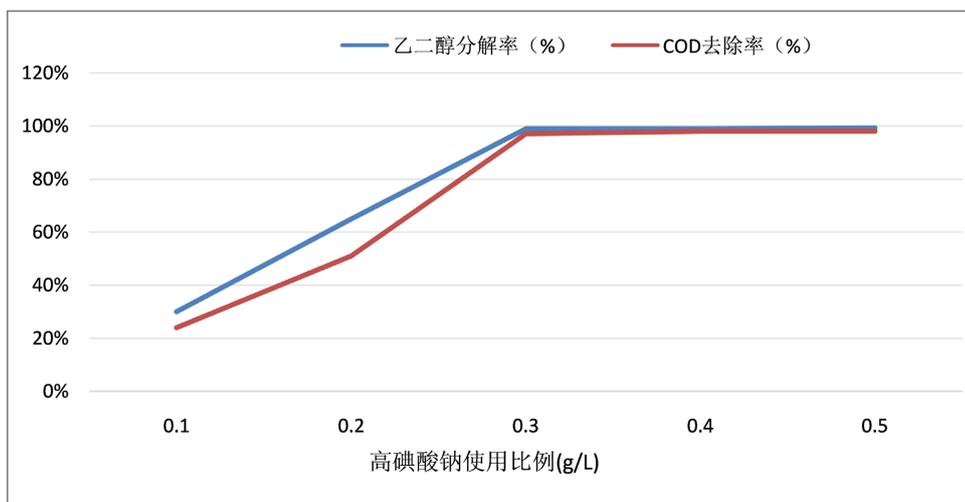
### 4.1. 高碘酸钠添加量对乙二醇分解率及 COD 去除率的影响

分别取 5 组含乙二醇废水(pH: 7.1, COD: 98,000 mg/L, 乙二醇含量约 8%), 每组 50 mL 置于 100 mL 烧杯中, 向其中分别添加 5 g、10 g、15 g、20 g、25 g 的高碘酸钠进行分解实验, 反应 2 h 后, 使用二氧化氯发生器制备二氧化氯通入烧杯底部反应 1 h, 再添加碘化钾 2 g 去除过量二氧化氯后, 添加氢氧化钠调节溶液 pH 至 8.0 左右, 沉淀完全后过滤, 滤液检测乙二醇含量及 COD 含量, 得到乙二醇分解率及 COD 去除率情况如表 5 所示。

**Table 5.** Effects of sodium periodate addition on ethylene glycol decomposition rate and COD removal rate

**表 5.** 高碘酸钠添加量对乙二醇分解率及 COD 去除率的影响

高碘酸钠使用量(g)	5	10	15	20	25
处理前乙二醇含量(%)	8				
处理前 COD 含量(mg/L)	98,000				
乙二醇分解率	30%	65%	99%	99%	99.3%
COD 去除率	24%	51%	97%	98%	98%



**Figure 3.** Effect of sodium periodate addition on the decomposition rate of ethylene glycol and COD removal rate

**图 3.** 高碘酸钠添加量对乙二醇分解率及 COD 去除率的影响

从图 3 可以看出, 随着高碘酸钠添加量的增加, 乙二醇分解率及 COD 去除率持续增加, 当高碘酸钠添加量达到 15 g 时, 此时乙二醇的分解率达到 99% 以上, 添加稍过理论量二氧化氯后, 将甲醛彻底分解二氧化碳和水, 同时添加碘化钾, 可将稍过量的二氧化氯分解, 最后 COD 处置效率达到 97%。溶液中继

续添加高碘酸钠, 乙二醇分解率及 COD 去除率已变化不大, 因为体系内乙二醇已被完全分解, 添加过量的高碘酸钠无法降解分解产物甲醛, 导致体系内 COD 无法进一步降低。

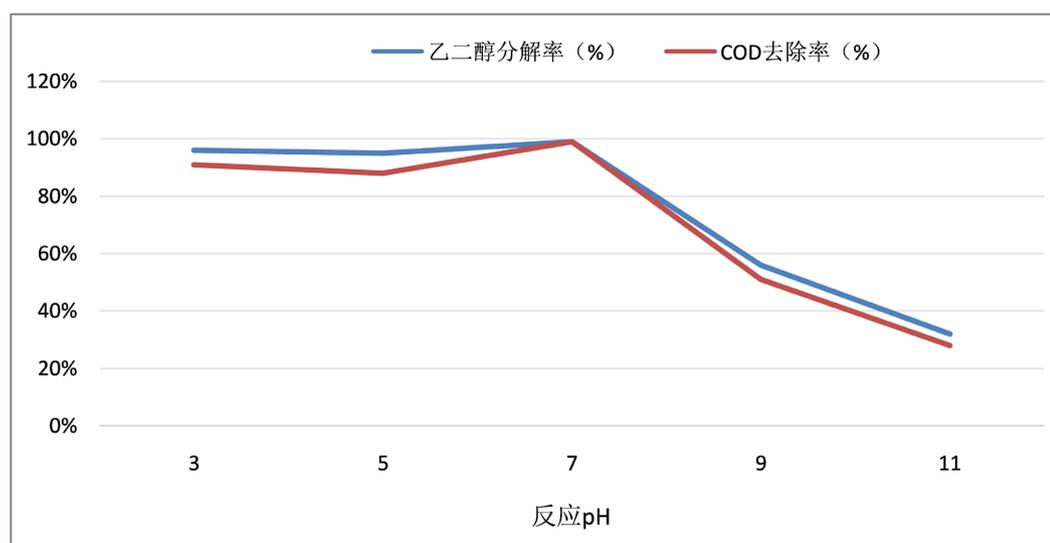
#### 4.2. 反应体系 pH 对乙二醇分解率及 COD 去除率的影响

分别取 5 组含乙二醇废水(pH: 7.1, COD: 98,000 mg/L, 乙二醇含量约 8%), 每组 50 mL 置于 100 mL 烧杯中, 使用硫酸和氢氧化钠分别调节溶液 pH 为 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0, 向每组分别添加高碘酸钠 15 g 进行分解实验, 反应 2 h 后, 再使用二氧化氯发生器制备二氧化氯通入烧杯底部反应 1 h, 添加碘化钾 2 g 去除过量二氧化氯后, 再使用硫酸或氢氧化钠调节溶液 pH 至 8.0 左右, 沉淀完全后过滤, 滤液检测乙二醇含量及 COD 含量, 得到乙二醇分解率及 COD 去除率情况如表 6 所示。

**Table 6.** Effects of pH of the reaction system on the decomposition rate of ethylene glycol and COD removal rate

**表 6.** 反应体系 pH 对乙二醇分解率及 COD 去除率的影响

反应 pH	3	5	7	9	11
处理前乙二醇含量(%)			8		
处理前 COD 含量(mg/L)			98,000		
乙二醇分解率	96%	95%	99%	56%	32%
COD 去除率	91%	88%	99%	51%	28%



**Figure 4.** Effect of reaction pH on the decomposition rate of ethylene glycol and COD removal rate

**图 4.** 反应 pH 对乙二醇分解率及 COD 去除率的影响

从图 4 可以看出, 在酸性条件下, 随着 pH 的升高, 乙二醇分解率及 COD 去除率变化趋势并不大, 这是由于高碘酸钠体系受反应溶液酸性影响较小, 在水溶液存在情况下, 高碘酸钠溶解后, 可降低体系 pH, 且在二氧化氯氧化过程中, 酸性体系有利于反应的进行; 当反应体系 pH > 9 以后, 乙二醇分解率及 COD 去除率急剧降低, 这是因为在碱性条件下, 影响乙二醇的分解和二氧化氯氧化甲醛, 使得各反应效率大幅度降低。从本实验可以看出, pH ≤ 7.0 时, 乙二醇的分解率及 COD 去除率较高, 考虑处理成本及反应过程安全性, 在其他条件不变的情况下, 选择 pH = 7.0 为最优条件, 不对待处理废水进行处理, 降低成本投入。

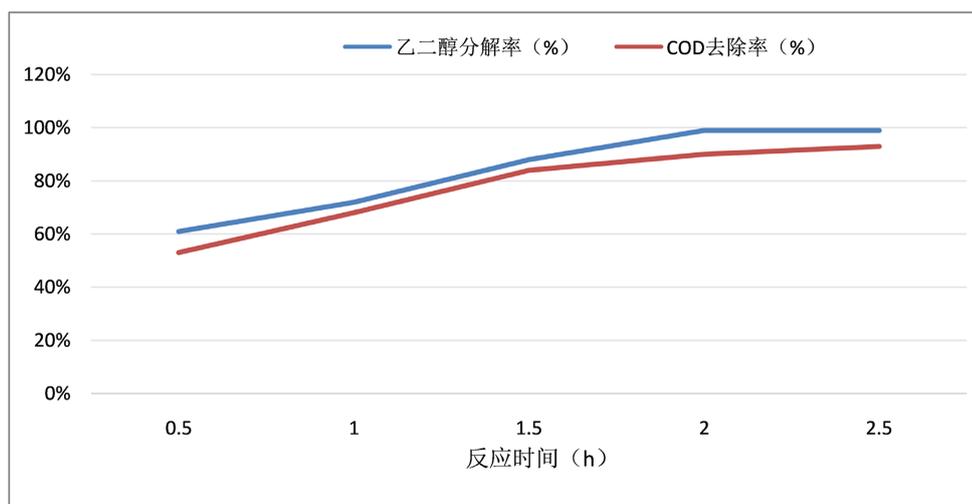
### 4.3. 反应时间对乙二醇分解率及 COD 去除率的影响

分别取 5 组含乙二醇废水(pH: 7.1, COD: 98,000 mg/L, 乙二醇含量约 8%), 每组 50 mL 置于 100 mL 烧杯中, 向每组分别添加高碘酸钠 15 g 进行反应, 分别控制反应时间为 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、2.5 h, 使用二氧化氯发生器制备二氧化氯通入烧杯底部反应 1 h 后, 再添加碘化钾 2 g 去除过量二氧化氯, 再使用氢氧化钠调节溶液 pH 至 8.0 左右, 沉淀完全后过滤, 滤液检测乙二醇含量及 COD 含量, 得到乙二醇分解率及 COD 去除率情况如表 7 所示。

**Table 7.** Effects of reaction time on ethylene glycol decomposition rate and COD removal rate

**表 7.** 反应时间对乙二醇分解率及 COD 去除率的影响

反应时间(h)	0.5	1	1.5	2	2.5
处理前乙二醇含量(%)			8.6		
处理前 COD 含量(mg/L)			105,000		
乙二醇分解率	61%	72%	88%	99%	99%
COD 去除率	53%	68%	84%	90%	93%



**Figure 5.** Effect of reaction time on decomposition rate of ethylene glycol and removal rate of COD

**图 5.** 反应时间对乙二醇分解率及 COD 去除率的影响

对于氧化还原反应来说, 反应效率会随着反应时间的延长而逐渐提升, 但是反应时间的无限延长在实际生产应用上又受到经营成本的限制。从图 5 可以看出, 随着反应时间的增加, 乙二醇分解率、COD 去除率相应增加, 在反应 2 h 后, 乙二醇分解率达到最高, 继续增加反应时间对分解效率影响甚微, 这是因为随着时间的延长, 高碘酸钠逐步消耗完毕, 导致反应效率相应稳定, 另一方面在氧化反应过程中, 反应产生的甲醛浓度逐渐升高, 部分高碘酸钠同甲醛反应, 消耗了部分氧化剂。综合来看, 选择反应 2 h 为最优化反应时间。

### 4.4. 优化条件下乙二醇分解率及 COD 去除率

取含乙二醇废水(pH: 7.1, COD: 98,000 mg/L, 乙二醇含量约 8%) 50 mL 置于 100 mL 烧杯中, 向其中添加高碘酸钠 15 g, 搅拌反应 2 h 后, 使用二氧化氯发生器制备二氧化氯通入烧杯底部反应 1 h, 再添

加碘化钾 2 g 去除过量二氧化氯, 再使用氢氧化钠调节溶液 pH 至 8.0 左右, 沉淀完全后过滤, 滤液检测乙二醇含量及 COD 含量, 得到优化条件下乙二醇分解率及 COD 去除率的情况如表 8 所示。

**Table 8.** Ethylene glycol decomposition rate and COD removal rate under optimized conditions

**表 8.** 优化条件下乙二醇分解率及 COD 去除率

pH	高碘酸钠使用量 (g/L)	乙二醇初始浓度 (%)	反应时间 (h)	处理前 COD 含量 (mg/L)	乙二醇分解率 (%)	COD 去除率 (%)
7.0	0.3	8	2	98,000	99.8	99.1

在此条件下对含乙二醇废水进行处理后, 废水乙二醇分解率可达 99.8%, COD 降解率可达 99.1%, 处理后出水可直接进入生化系统处理。

## 5. 结论

1) 利用 Malaprade 邻二醇氧化裂解反应机理, 即高碘酸或高碘酸钠, 可将 1,2-二醇氧化断裂得到相应的醛酮的反应机理, 采用高碘酸钠体系对含乙二醇废水进行氧化后, 可将乙二醇分解为甲醛, 再使用二氧化氯经两步反应后将甲醛分解为二氧化碳和水, 反应后采用碘化钾去除过量二氧化氯, 可将废水乙二醇含量降至 0.05% 以下, 并且 COD 去除率达 99% 以上。高碘酸钠作为氧化剂对含乙二醇废水进行氧化处理, 具备理论基础, 且通过实际应用效果得到进一步验证。

2) 通过探究分析影响氧化体系的各类因素, 得出高碘酸钠添加量、反应体系 pH 及反应时间为本处理方法的主要影响因素。经实验探究得出高碘酸钠添加比例为 0.3 g/L, 反应体系 pH = 7.0, 反应时间为 0.5 h。

3) 含乙二醇废水经高碘酸钠氧化处理后出水可直接采用生化法工艺进一步深度处理, 处理后 COD < 60 mg/L, 其余指标均达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)要求, 可达标排放或回用。

4) 该处置工艺流程简单、处置成本低, 解决了喷淋废水处理难题, 最后出水直接回用至喷淋塔中, 进一步节约企业运营成本, 效果显著, 具有良好的推广应用价值。

## 参考文献

- [1] 刘成龙. 探究乙二醇生产工艺的现状与发展趋势[J]. 探索科学, 2019(10): 245-246.
- [2] 汤泽铨, 何孝祥, 徐淞华, 等. 环氧乙烷工业废气的吸收/破坏工艺研究[J]. 广州化工, 2020, 48(19): 65-66.
- [3] 梁嘉杰. 大型生物流化床处理乙二醇工业废水试验研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [4] 韩风雷. 生物流化床 A/O 技术在煤制乙二醇污水处理中的探究[J]. 河南化工, 2022(6): 36-39.
- [5] 王政远. 一体式厌氧氧化处理煤制乙二醇废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2019.
- [6] 陈龙, 陈孝亭. A/O-MBBR 工艺处理煤制乙二醇废水工程实例[J]. 工业用水与废水, 2021, 52(3): 58-60, 72.
- [7] 徐晓茵. HBF 工艺包在高氨氮煤化工废水处理中的应用[J]. 净水技术, 2018, 37(4): 15-20.
- [8] 董晓琪, 孙彩玉. 煤制乙二醇废水膜法深度处理及回用研究[J]. 黑龙江科技大学学报, 2022, 32(6): 722-725, 741.
- [9] 王琪琨, 高健磊, 王文豪, 等. 超滤/反渗透应用于乙二醇废水回用工程[J]. 工业水处理, 2020, 40(6): 99-101.
- [10] 杨芊, 魏江波, 孙齐, 等. 煤制乙二醇废水处理关键技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(4): 86-93.