

硫磺回收装置脱硫废液处理的试验研究

荣丽丽¹ 张春燕¹ 邓旭亮¹ 陈福霞² 秦英海³

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院大庆化工研究中心;

2. 大庆石化公司水气厂; 3. 大庆石化公司炼油厂)

摘要 采用将脱硫废液与炼油废水按比例混合之后对其进行处理的方法, 通过批式试验, 考查混合废液的BOD₅/COD指标及其COD、NH₃-N、S²⁻的去除率。筛选合适的混合液配比, 分别对500:1和800:1的混合废液进行了模型试验, 分析了COD去除效果。结果表明: 800:1的混合废液在10d之后, 出水COD为134mg/L, 达到了《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 二级标准要求。最终确定炼油废水与脱硫废液混合的合适比例应不低于800:1。

关键词 脱硫废液 炼油废水 配比 批式试验 模型试验

0 引言

本试验研究的脱硫废液来源于某炼油厂(1963年建设)硫磺回收装置, 它来自于脱硫剂N-甲基二乙醇胺(MDEA)在克劳斯硫磺回收原料气的提浓、斯科特法硫回收尾气的处理及低热值气体的脱硫等过程。某炼油厂硫磺回收车间在检修期间, 计划将储罐内约300t的废脱硫液排入炼油污水处理厂。由于该脱硫废液中的有机物(主要是[CH₃-NH₂(CH₂CH₂OH)₂]₂S)含量较高, 直接排入污水处理厂可能会影响其正常运行, 破坏生化装置, 直接导致污泥中毒死亡, 因此采取将脱硫废液与炼油废水按一定比例混合后处理的方法, 以降低脱硫废液的浓度, 确保污水处理厂能够正常平稳运行。

1 试验部分

1.1 试验装置、仪器

试验采用批式试验和模型试验。批式试验装置是采用8个2L体积相同的烧杯均匀曝气, 同步操作, 进行对比性试验。连续曝气24h, 静置沉淀, 排水及换水, 每次换水量约1.5L, 对排掉的上清液进行分析。模型试验装置选用合建式曝气池, 连续进水、出水, 持续曝气充氧, 污泥不回流, 每24h对沉淀区上清液进行分析。试验所用接种污泥均取自炼油污水处理厂曝气池。

水温和溶解氧的测定使用上海雷磁的JPBJ-608

型便携式溶解氧分析仪, BOD₅采用美国哈希公司生产的BODTrack仪器测定, S²⁻、COD、NH₃-N等项目的分析方法参考《水和废水监测分析方法》^[1]。

试验用水取自炼油污水处理厂来水(以下简称炼油废水)和硫磺车间储罐脱硫废液(简称脱硫废液)。试验用水水质如表1。

表1 试验用水水质

项目	炼油废水	脱硫废液
pH	7.61	9.85
COD (mg/L)	363	451221
NH ₃ -N (mg/L)	29.25	80
S ²⁻ (mg/L)	1	85.45
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	-	1.17
N-甲基二乙醇胺 (%)	-	26.15
CO ₃ ²⁻ (mg/L)	-	0.65

1.2 试验方法

1.2.1 批式试验

将一定体积的炼油废水与脱硫废液分别按以下比例进行混合, 50:1、100:1、200:1、300:1、500:1、800:1和1000:1, 得到7个混合废液样品, 然后分别从这7个混合废液样品中取一定体积与接种污泥进行混合, 进行曝气培养, 溶解氧不小于2mg/L。按COD:N:P=200:5:1的比例, 投加NH₄Cl和K₂HPO₄, 以保证微生物代谢所需的营养, 温度控制18℃~20℃。每隔24h停止曝气, 静置沉淀, 然后排掉上清

液, 补充相应体积的水样, 继续曝气, 取上清液进行分析。主要分析 BOD_5/COD 及废水生化培养前后的 COD 、 S^{2-} 、 NH_3-N 等指标。

1.2.2 模型试验

将批式试验确定的最佳比例的炼油废水与脱硫废液的混合液作为进水, 按 $COD:N:P=200:5:1$ 的比例, 向进水中投加 NH_4Cl 和 K_2HPO_4 。通过测定进水、出水的 COD 等指标来考察混合废液中有机物的去除效果。反应器水力停留时间24h, 进水流量14mL/min, 溶氧不小于2mg/L, 温度 $18^{\circ}C \sim 20^{\circ}C$ 。

2 结果与讨论

2.1 批式试验

2.1.1 COD去除效果

炼油废水与脱硫废液按不同比例混合的废液经批式试验后, 各样品 COD 的去除效果如图1所示。

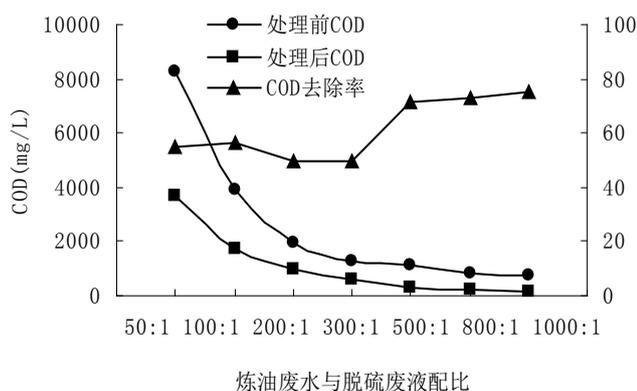


图1 COD去除效果对比

由图1可知, 炼油废水与脱硫废液比例越大, 混合废液的 COD 越小, 越利于生物降解, 处理后 COD 越小, 出水相对越好。但考虑现场废液的处理量和处理时间, 1000:1的比例相对处理较慢, 因此, 选择配比为500:1与800:1的混合废液比较合适。

2.1.2 BOD_5/COD 的结果

对1.2.1中配制的不同比例的7个混合废液样品进行 BOD_5 和 COD 分析, 得出每个样品的 BOD_5/COD 值, 结果如图2所示。

从图2可知, 当脱硫废液所占比例较大时, BOD_5/COD 值很小, 而随着炼油废水比例的增大, BOD_5/COD 值有明显增大, 说明脱硫废液浓度较大时, 对生物降解有一定的抑制作用, 而当其浓度降低时,

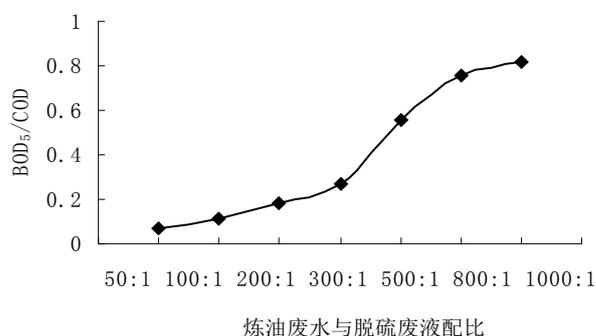


图2 BOD_5/COD 结果

有利于生物降解。因此, 选择大于500:1比例的混合废液有利于生物降解。

2.1.3 硫化物的去除效果

由于该脱硫废液中存在大量由N-甲基二乙醇胺与 H_2S 生成的 $[CH_3-NH_2(CH_2CH_2OH)_2]_2S$ 。该物质中 S^{2-} 存在形式稳定, 只有在较高温度下被吸收的 H_2S 才能被解析出来。因此只能通过测定脱硫废液中游离的 S^{2-} 含量, 来考察 S^{2-} 的去除效果。结果如表2所示。

表2 不同配比混合废水曝气前后 S^{2-} 含量

项目	曝气后 S^{2-} 含量 mg/L	
	曝气前	曝气24h后
炼油废水	<1	未检出
脱硫废液	86	<1
50:1	11.88	<1
100:1	12.53	<1
200:1	1.04	<1
300:1	2.12	<1
500:1	0.16	<1
800:1	<1	<1
1000:1	<1	<1

注: 表中比例均指炼油废水: 脱硫废液。

从表2可知, 脱硫废液与炼油废水按比例混合后, 脱硫废液中 S^{2-} 浓度被稀释了, 因此表现出混合废液中 S^{2-} 浓度均不高, 所以经过24h生化处理后出水 S^{2-} 浓度均可满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中一级标准1.0mg/L的要求。

2.1.4 氨氮的去除效果

炼油废水与脱硫废液按不同比例混合进行批式试验, 对废水中的氨氮进行分析, 结果如图3所示。

由图3可知, 不同比例混合废水经过生化处理后

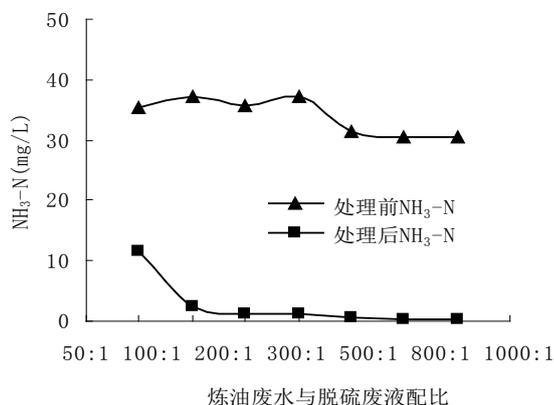
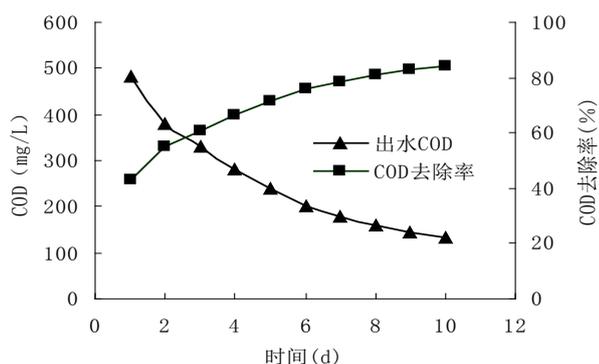
图 3 NH₃-N 去除效果

图 4 800 : 1 混合废液 COD 去除效果

氨氮都能达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中氨氮一级标准 15 mg/L 的要求。

综合批式试验结果,在模型试验中选择 500 : 1 和 800 : 1 的混合废液进行分析。

2.2 模型试验

首先用含有低浓度脱硫废液的混合液对污泥进行驯化。根据批式试验的结果,选择 500 : 1 和 800 : 1 两个比例的混合废液进行连续试验。采用两个合建式曝气池同时运行,考察两个比例混合废液的模型试验处理效果。系列 1 以炼油废水与脱硫废液按 500 : 1 比例作为进水,系列 2 以炼油废水与脱硫废液按 800 : 1 比例作为进水。两个反应器同时连续运行 4 d,试验结果如表 3 所示。

由表 3 看出,两个系列在运行初期,处理效果均较好,48h 后两个系列 COD 去除率分别达到 80.2% 和 76.6%;但是两个装置在运行 72 h 后,COD 去除率均明显下降,曝气池内污泥均出现上浮现象,并伴有泡沫出现,通过微生物镜检发现,曝气池内微生物出现

表 3 500 : 1 和 800 : 1 混合废液生化处理前后废水 COD 去除效果

名称	系列 1	去除率 (%)	系列 2	去除率 (%)
曝气前 COD (mg/L)	1149	-	839	-
24h 后 COD (mg/L)	632	45	468	44.2
48h 后 COD (mg/L)	228	80.2	196	76.6
72h 后 COD (mg/L)	750	34.7	427	49.1
96h 后 COD (mg/L)	608	47.4	412	50.9

大量死亡,说明废液对污泥有一定的毒性作用。在污泥驯化初期普遍存在此不稳定现象。虽两者均对污泥产生毒性,但总体来看,800 : 1 的混合废液可生化性优于 500 : 1 的混合液,因此对 800 : 1 的混合废液进一步加长考察周期。

单独对 800 : 1 的混合废液进行模型试验,试验条件不变,出水 COD 结果如图 4 所示。

污泥经过初期驯化之后,处理效果稳定,由图 4 看出,COD 去除率呈现有规律的上升趋势。模型试验装置连续运行一段时间后,COD 去除率明显提高,最后一个考察点,即装置运行 10 d 之后,出水 COD 为 134mg/L,满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中“石油化工工业(包括石油炼制)”类的二级标准 150 mg/L 的要求。

3 结论

炼油废水与脱硫废液按不小于 800 : 1 的比例混合后排入污水处理厂,排放初期可能会影响出水水质,但不会对生化装置造成冲击,可以考虑将出水循环处理,延长停留时间,以保证出水达标;也可以考虑再加大稀释比处理的方法,以确保污水处理厂正常运行。

参考文献

- [1] 国家环保总局.水和废水监测分析方法[M].第四版.北京:中国环境科学出版社,2002

(收稿日期 2008-04-28)

(编辑 王薇)