

膜吸收法去除油页岩干馏污水中的氨氮

钱壁¹ 陈晨² 祝伟² 王峰² 马江平^{1,3} 张克江^{1,3}

(1. 成都科衡环保技术有限公司; 2. 中国石油塔里木油田分公司; 3. 新疆师范大学化学化工学院)

摘 要 采用膜吸收的方法对经除油剂及膜过滤预处理的某页岩炼油厂油页岩干馏污水中的高浓度氨氮去除进行了现场中试实验。在进水 pH 值 13、温度 40℃、脱氮时间 120 min 时,氨氮去除效率为 98.38%;进水 pH 值 11、温度 40℃、脱氮时间 120 min 时,氨氮去除率为 93.24%。结果表明:膜吸收法对油页岩干馏污水具有很好的氨氮脱除效果。该方法操作简单,碱投加量较少,氨氮剩余浓度适当并可由后续生化系统去除,工程适用性强。

关键词 油页岩干馏废水; 膜吸收; 氨氮; 污水处理

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2015.03.010

文章编号: 1005-3158(2015)03-0029-03

0 引 言

某页岩炼油厂利用干馏装置对油母页岩进行低温干馏。干馏过程中产生的污水汇集至高浓度污水池,经加温、沉淀、拣油后,用泵送至均质罐。污水进入均质罐后,经均质、沉淀后回到干馏炉水盆作为冷却废渣用水。干馏废水中含有高浓度的氨氮(可达 4 000 mg/L)、酚、油类等污染物,现场取样分析油页岩干馏污水典型水质,见表 1。

表 1 页岩干馏废水水质分析

项目	数值
pH	8~9.5
COD _{Cr} /(mg/L)	5 165
BOD ₅ /(mg/L)	1 283
悬浮物/(mg/L)	270
挥发酚/(mg/L)	212
石油类/(mg/L)	800
氨氮/(mg/L)	4 035
氰化物/(mg/L)	2.54

根据表 1 水质分析,页岩油干馏污水具有如下特点: COD_{Cr}、氨氮、油、挥发酚浓度很高;生化性较差, B/C 比不足 0.25;油含量高,石油类接近 800 mg/L,对后续处理影响较大。

高氨氮浓度很容易对后续回用或生化处理造成不利影响。刘宏波^[1]等研究了进水氨氮浓度对好氧颗粒含油污泥的影响,表明高氨氮负荷能抑制硝化菌和反硝化菌的活性。

高浓度的氨氮是制约页岩油干馏污水处理的一个关键点,因此探寻高效、切实可行的氨氮去除方法,对于保证页岩干馏污水深度处理回用具有重要意义。

1 常用的除氨氮方法

目前,常用的除氨氮方法有吹脱法、沸石脱氨法、化学氧化法等,其优缺点详见表 2。

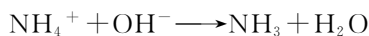
表 2 常用除氨氮方法对比

方法	优点	缺点
吹脱法 ^[2-3]	适用于高浓度氨氮废水;方法简单,去除率高。	会造成二次污染;风机吹脱耗能很高;酸碱用药量大,不利于后续中水回用;出水氨氮浓度偏高,达标需结合其他工艺。
沸石脱氨法 ^[4-5]	可控制出水氨氮较低浓度;去除效率较高。	离子交换树脂用量大,再生频繁;废水要进行预处理;处理成本高;饱和后必须再生,必须解决再生废液及焚烧再生产生氨气的处理。
MAP 沉淀法 ^[6-9]	工艺简单、反应快、影响因素少;去除效率较高;可用于高浓度氨氮废水;沉淀产物 MAP 可用作肥料,实现资源化。	沉淀药剂用量较大,处理成本较高;沉淀产物用途有待进一步开发;投加磷盐,氨氮达标的同时,可能造成磷超标;泥量大。
化学氧化法 ^[10]	处理效率高、效果稳定、不受水温影响;可控制出水较低的氨氮浓度,理论上通过控制加氯量可使废水中的全部氨氮降至零。	处理成本高;加氯量不好控制;出水氯离子浓度太高不利于后续中水回用;副产物氯胺和氯代有机物会造成二次污染。

由表 2 可知,常规除氨氮方法都有其优缺点及适用条件,针对高氨氮浓度的油页岩干馏污水而言,吹脱法可适用于高浓度氨氮废水的处理,但存在设备占地大、运行维护麻烦、操作环境差等缺点。沸石脱氨法吸附容量有限,容易饱和,且再生废液不易处理;磷酸铵镁(MAP)沉淀法药剂用量大,处理成本高;化学氧化法对操作要求高,且药剂用量大,处理成本不经济。

2 膜吸收除氨氮技术

膜吸收法是近年兴起的一种利用膜的选择透过性进行氨氮脱除的一种方法。氨氮在水中存在以下电离平衡:



投加碱使 pH 值升高,氨在水中与 NH_3 气态形式存在的比例不断增高,在一定的温度、压力时,氨氮的气相和液相达到平衡,如改变平衡条件,如浓度、压力和温度等,则平衡发生移动,以便达到新的平衡。膜吸收采用的膜只允许气体通过,而阻止液体通过,在膜的一侧是高浓度氨氮废水,另一侧是酸性溶液,调整合适的温度、pH 值并保持一定的压力差,废水中的游离 NH_4^+ 与 NH_3 的气态形式经原料液侧介面扩散至膜表面,在膜表面分压差的作用下,穿越膜孔进

入吸收液,迅速与酸性溶液中的 H^+ 反应生成铵盐。该过程实质是扩散与吸收的连续过程,解吸与吸收在膜两侧同时进行^[11]。

刘海洋^[12]采用膜吸收法处理丙烯腈废水,结果表明对氨氮的去除效果较好,去除率高达 93.3%。郝卓莉^[13]等采用膜吸收法处理焦化厂剩余氨水中的氨氮,去除率高达 99.7%,回收率为 99.5%。

膜吸收法除氨氮具有操作维护方便,设备占地小,氨氮去除率及回收率高,无二次污染,适用于高浓度氨氮废水处理,出水氨氮浓度可根据需要控制等优点。同时,也存在膜湿润、膜污染、性能下降等问题。

3 实验装置及方法

油页岩干馏污水外观浑浊、有浮油、悬浮物含量高、有刺鼻气味,原水首先进入原水槽调节水质;加入除油剂及絮凝剂后,在混合水槽中反应并自流至沉淀罐中去除悬浮物、油泥等杂质;沉淀罐出水进入中间槽,再用泵抽入除油装置中进一步除油及悬浮物(有机超滤膜及陶瓷膜);经预处理后的废水进入反应罐中投加 NaOH 调节 pH 值至目标值后抽入膜吸收系统脱氨;吸收液采用稀硫酸,在循环药箱中配置。整体流程分为除油剂絮凝沉淀→膜过滤→膜吸收脱氨氮三部分,实验装置及流程见图 1。

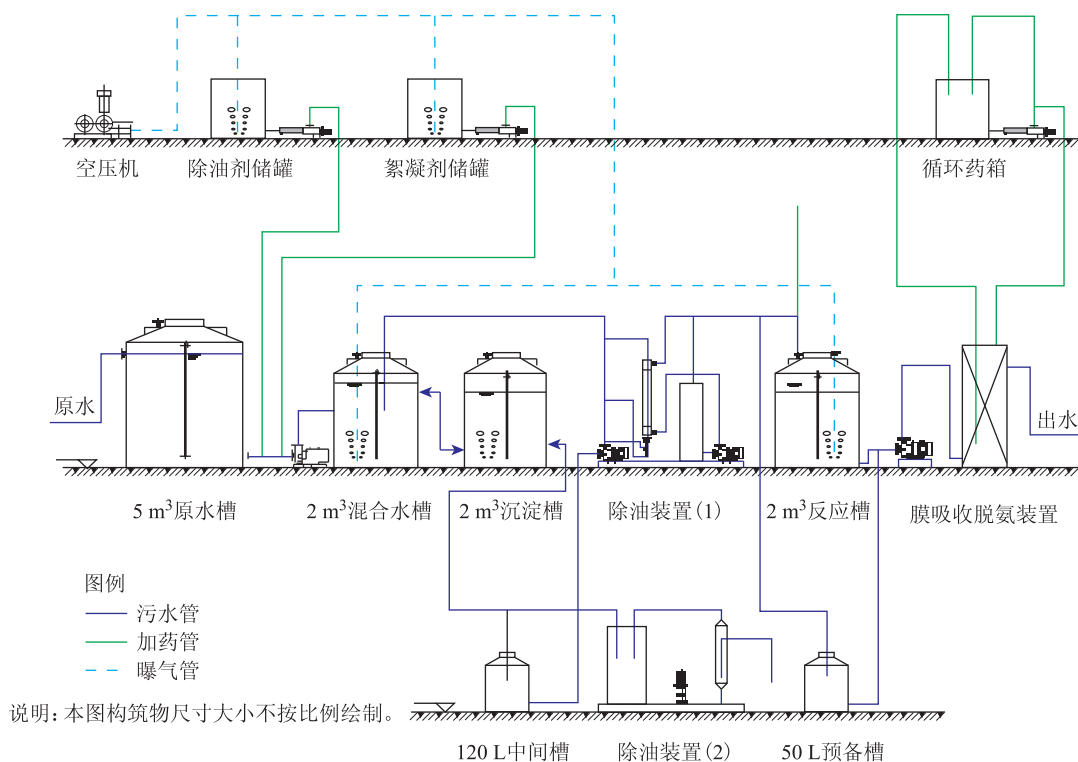


图 1 实验装置及流程

4 实验结果

按照设计的实验流程进行现场中试实验。除油系统:水温 35~45℃,除油剂 200 mg/L,絮凝剂 3 mg/L,操作压力 0.02 MPa,反洗压力 0.1 MPa。膜吸收系统:进水 pH 值 11~13,进水侧压力 0.1 MPa,吸收侧 pH 值 1.4,吸氮侧压力 0.05 MPa。四次现场中试实验结果见表 3。

油页岩干馏废水经除油剂和膜过滤预处理后进入膜吸收系统,膜吸收装置进水氨氮浓度为 3 516~4 309 mg/L,进水 pH 值 11~13,温度 35~45℃,脱氮时间 1~120 min,氨氮去除率受进水 pH、温度、反应时间影响较大,波动范围为 26.85%~98.38%。根据表 3,膜吸收实验中氨氮的去除率随时间和温度的变化关系见图 2。

表 3 膜吸收系统除氨氮实验结果

日期	pH 值	温度/℃	取样点	NH ₃ -N/(mg/L)	总去除量/(mg/L)	总去除率/%
11 月 1 日	11	45	除油系统出水	3 516	0	0.00
			脱氮 1 min	2 572	944	26.85
			脱氮 120 min	168	3 348	95.22
11 月 5 日	11	40	除油系统出水	4 309	0	0.00
			脱氮 30 min	1 513	2 796	64.89
			脱氮 60 min	1 014	3 295	76.47
			脱氮 120 min	291	4 018	93.24
11 月 6 日	11	35	除油系统出水	4 035	0	0.00
			脱氮 1 min	2 491	1 544	38.27
			脱氮 60 min	947	3 088	76.53
			脱氮 80 min	721	3 314	82.13
11 月 8 日	13	40	除油系统出水	3 981	0	0.00
			脱氮 80 min	237	3 744	94.05
			脱氮 90 min	124	3 857	96.89
			脱氮 100 min	91	3 890	97.71
			脱氮 120 min	64	3 917	98.38

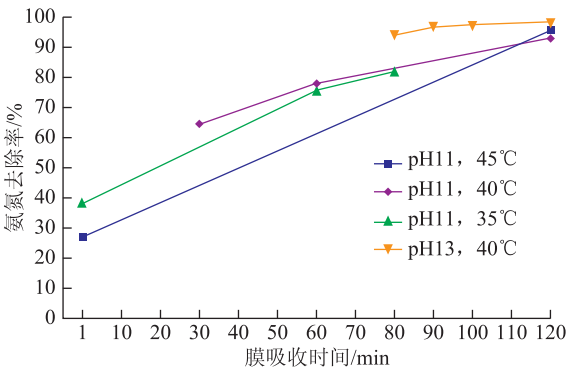


图 2 膜吸收法氨氮去除率随时间和温度的变化

由图 2 可知:(1)当进水 pH 值 13,温度 40℃,脱氮时间 120 min 时去除效果最佳,氨氮由进水 3 981 mg/L 降至 64 mg/L,去除率 98.38%;(2)进水 pH 值 11,温度 45℃(原水温度 40℃左右,实验中采

用电加热),脱氮时间 120 min 时,氨氮由进水 3 516 mg/L 降至 168 mg/L,去除率 95.22%;(3)进水 pH 值 11,温度 40℃,脱氮时间 120 min 时,氨氮由进水 4 309 mg/L(实验期间最高值)降至 291 mg/L,去除率 93.24%。

5 结 论

通过现场中试实验,膜吸收法对油页岩干馏污水具有很好的氨氮脱除效果。实验中随 pH 值增大、温度升高、反应时间加长氨氮去除效率相应增加,影响程度表现为 pH 值>温度>反应时间。脱氮效率开始时较高,循环后期逐渐降低,可能原因是运行初期膜吸收系统废水侧与吸收液侧氨氮浓度差较大。

(下转第 45 页)

表 3 THM 回收率实验结果

挥发性 卤代烃类	加入 量/ μg	检出 量/ μg	检出限/ ($\mu\text{g/L}$)	平均回收 率/%	标准 偏差/%
三氯甲烷	2.96	2.91	0.01	98.3	1.2
一溴二氯甲烷	2.50	2.43	0.008	97.0	1.5
二溴一氯甲烷	2.30	2.21	0.02	96.0	2.0
三溴甲烷	2.36	2.29	0.07	97.0	1.4

2.4 对实际样品的检测情况

应用顶空-毛细管气相色谱法对 3 个地表水厂出厂水和 5 个地下水源出厂水中的 THM 的含量进行检测,结果见表 4。可以看出,自来水厂氯化消毒后,

表 4 THM 含量监测结果 $\mu\text{g/L}$

编号	三氯 甲烷	一溴二氯 甲烷	二溴一氯 甲烷	三溴 甲烷	THM
1 号(地表水)	36.80	5.2	0.78	0.10	42.88
2 号(地表水)	6.54	5.02	2.00	0.26	13.82
3 号(地表水)	7.61	9.31	5.66	0.87	23.45
4 号(地下水)	0.08	0.05	0.02	0.11	0.26
5 号(地下水)	0.22	0.11	0.17	0.53	1.03
6 号(地下水)	0.21	0.09	0.09	0.38	0.77
7 号(地下水)	0.14	0.04	0.03	0.18	0.39
8 号(地下水)	0.18	0.22	0.15	0.08	0.63

均可在出厂水中检测出三卤甲烷。地表水为原水的出厂水三卤甲烷显著高于地下水为原水的出厂水中三卤甲烷的含量。

3 结 论

采用顶空-毛细管气相色谱法测定水中三卤甲烷,方法快捷、灵敏,有较好的准确性和重现性,适用于水中三卤甲烷的测定。

参 考 文 献

[1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版增补版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[2] 郝瑞霞, 靳尚武. 顶空毛细管柱气相色谱法测定生活饮用水中 10 种挥发性卤代烃[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(20): 2905-2907.

[3] 李永波, 沈訥敏, 王芳, 等. 水中挥发性卤代烃及氯苯类的自动顶空气相色谱法[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(6): 541.

[4] 谢进, 甘平胜. 顶空气相色谱法测定饮用水中多种卤代烃[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(1): 76-79.

[5] 周闰, 刘文卫, 凌霞, 等. 自动顶空毛细管柱气相色谱法同时检测生活饮用水中 7 种挥发性卤代烃[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(6): 1417-1419.

[6] GB/T 5750—2006 生活饮用水标准检验方法[S].

(收稿日期 2014-08-22)

(编辑 石津铭)

(上接第 31 页)

参 考 文 献

[1] 刘宏波, 杨昌柱, 濮文虹, 等. 进水氨氮浓度对好氧颗粒污泥的影响研究[J]. 环境科学, 2009, 30(7): 2030-2034.

[2] 张宗平. 吹脱法提取污水氨氮用于烟气脱硫之途径探讨[J]. 露天采矿技术, 2009(2): 66-72.

[3] 赵统刚, 吴德意, 陈建刚, 等. 粉煤灰合成沸石同步脱氮除磷特性的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 696-700.

[4] 林建伟, 詹艳慧. 氯化钠改性沸石对氨氮的吸附作用[J]. 上海海洋大学学报, 2010, 19(5): 692-697.

[5] 史世庄, 王香平, 乔国强, 等. 化学沉淀法脱除焦化废水中的氨氮[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2004, 27(1): 28-30.

[6] 刘小澜, 王继徽, 黄稳水, 等. 化学沉淀法去除焦化废水中的氨氮[J]. 化工环保, 2004, 24(1): 46-48.

[7] 刘大鹏. 化学沉淀法处理高浓度氨氮废水动力学研究及工艺条件优化[D]. 长沙: 湖南大学, 2004.

[8] 全武刚. 化学沉淀法预处理高浓度氨氮废水的研究[D].

长沙: 湖南大学, 2002.

[9] 李婵君, 贺剑明. 折点加氯法处理深度处理低氨氮废水[J]. 广东化工, 2013, 40(20): 43-44.

[10] 阚学成, 侯学轩. A2/O 工艺处理焦化废水[J]. 煤化工, 2006(6): 48-50.

[11] 宋志伟, 张芙蓉, 曲直. A/O 和 A2/O 工艺对膜生物反应器处理焦化废水影响的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(12): 2198-2202.

[12] 刘海洋, 何仕均, 杨春平, 等. 膜吸收法去除丙烯腈废水中的氰化物和氨氮[J]. 中国给水排水, 2010, 26(15): 86-88.

[13] 郝卓莉, 王爱军, 朱振中, 等. 膜吸收法处理焦化厂剩余氨水中氨氮及苯酚[J]. 水处理技术, 2006, 32(6): 16-20.

(收稿日期 2015-03-04)

(编辑 李娟)