

高效氧化吸收液治理炼油企业恶臭的研究

张天逸¹ 郭丽² 赵东风²

(1. 维多北京办事处; 2. 中国石油大学(华东))

摘要 采用动态配气法配置硫化氢恶臭气体, 筛选出一种价廉易得、吸收氧化效果好的吸收液, 考察了影响处理效果的因素: 漂白粉投加量、进气浓度、进气流量、温度、吸收时间对去除效果的影响, 并对实验结果进行了分析。结果表明: 在室温 25℃、0~5391 mg/m³ 硫化氢浓度范围、3 h 吸收时间的条件下, 漂白粉对硫化氢去除率在 92% 以上。此法能在较长时间、较大浓度范围内保持较好的去除效果, 适于工业化放大。

关键词 炼油企业 恶臭 氧化吸收液 筛选 影响因素

0 引言

恶臭污染物指一切刺激嗅觉器官引起人们不愉快及损坏生活环境的气体物质。恶臭污染是一种日益引起全球重视的大气污染公害^[1]。

炼油工业是产生恶臭污染的主要行业之一, 石油炼制过程中复杂的工艺反应, 会产生大量的令人厌恶、对人敏感的恶臭物质^[2]。这些物质在生产、贮运过程中, 以排放、挥发、泄漏等方式进入到大气中, 引起污染源周围不同程度的恶臭污染^[3]。

恶臭物质的处理通常采用以下几种方法^[4]: 物理法、化学法、生物法及联合法。物理处理过程并不改变恶臭物质的化学性质, 而是用一种物质将恶臭化合物的臭味掩蔽、稀释或者将恶臭物质由气相转移至液相或者固相。物理法优点是: 设备简单, 动力消耗少, 工艺简单; 缺点是没有从根本上治理污染。生物法脱臭是近几十年发展起来的一种新的废气治理技术, 其最大特点是运行成本低, 无二次污染。它是利用经过驯化后的微生物将恶臭物质分解为二氧化碳和水或其他易回收物, 而达到脱臭的目的; 其缺点是抗冲击性能差, 启动时间长。

吸收氧化法综合了物理法与生物法的优点, 是一种被广泛应用的恶臭治理方法, 该方法最适合于处理大气量, 高浓度的恶臭气流^[5]。吸收氧化法直接借用了化学工业里的单元操作理论和实践经验, 具有成熟、可靠、高效, 特别是占地面积小等优点。氧化吸收液的选择和使用是吸收氧化法治理恶臭的基础和关键。本文旨在针对炼油企业恶臭污染的特点筛选出

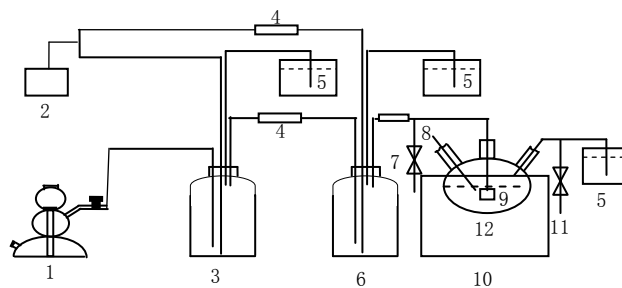
一种高效氧化吸收液, 进行基础性研究, 为其工业化放大打下基础。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

启普发生器、AL204 电子天平、HAILEA 电磁式空气压缩机、LZB-3 转子流量计、601 超级恒温水浴槽、漂白粉、硫化亚铁、工业烧碱、浓盐酸。

本实验采用的实验装置见图 1。



1-启普发生器; 2-空气压缩机; 3-一级配气室;
4-流量计; 5-碱液吸收瓶; 6-二级配气室;
7-进气取样口; 8-温度计; 9-特制玻璃曝气头;
10-恒温水浴槽; 11-出气取样口; 12-三口烧瓶

图 1 实验装置

1.2 实验方法

硫化氢恶臭气体浓度测定方法采用中华人民共和国国家标准一碘量法^[6]。硫化氢去除率等于硫化氢的入口浓度与出口浓度之差与其入口浓度的比值。

炼油系统恶臭污染物主要有硫类、氨类、烃类、

酚类等，其中最主要的恶臭物质是硫化氢，各种低分子(C₁-C₃)硫醇、硫醚、二甲基二硫化物等^[7]。实验为接近炼油企业恶臭气体，采用空气与硫化氢气体动态配制模拟恶臭，臭气浓度控制在合理范围。空气由空气压缩机提供，硫化氢由启普发生器提供，为得到需要浓度的恶臭气体，采用两级配气方式进行配气。

1.2.1 筛选实验

以硫化氢去除率为指标，从多种吸收液中筛选高效的氧化吸收液。实验条件如下：进气流量0.5L/min、进气硫化氢浓度 1451 mg/m³、氧化吸收液体积 100 mL、吸收氧化温度 25℃。

1.2.2 影响因素实验

采用图 1 所示实验装置，配置 100mL 不同组成的氧化吸收液，装入三口烧瓶反应器中，打开启普发生器与鼓风机，待气流稳定后，测定进气口、出气口硫化氢的浓度，计算去除率，考察氧化吸收液的浓度、吸收氧化温度、硫化氢恶臭浓度等因素对去除效果的影响。

2 实验结果与讨论

2.1 筛选实验结果

对初步确定的八种吸收液进行筛选实验。实验结果如表 1 所示。

表1 吸收液筛选结果

编号	种类	组成	恶臭去除效果(%)
1	碳酸钠+对苯二酚	碳酸钠50g/L 对苯二酚0.3g/L	99.67
2	工业漂白粉	漂白粉2g/L	99.60
3	H ₂ O ₂ +乙酸酐	H ₂ O ₂ :乙酸酐=50mL:50mL	88.59
4	硫酸亚铁+H ₂ O ₂	硫酸亚铁0.603g H ₂ O ₂ 0.88mL	86.94
5	H ₂ O ₂ +甲酸	H ₂ O ₂ :甲酸= 33.3mL:66.7mL	86.86
6	三氯化铁+H ₂ O ₂	三氯化铁0.0166g H ₂ O ₂ 0.34mL	77.64
7	硫酸亚铁+次氯酸钠	硫酸亚铁0.278g 次氯酸钠0.20mL	39.06
8	H ₂ O ₂ +冰醋酸	H ₂ O ₂ :冰醋酸=50mL:50mL	26.87

由表 1 可以看出 1、2 号氧化吸收液对硫化氢的去除率在 99%以上；3、4、5 号氧化吸收液对硫化氢的去除率在 85%~90%之间；6、7、8 号氧化吸收液对硫化氢的去除率低于 80%，其中 8 号的去除率最低，仅为 26.87%。

考虑到炼油企业恶臭气体的特点及经济原则，本实验选择 2 号氧化吸收液进行进一步的实验研究。

2.2 去除率影响因素实验

2.2.1 漂白粉投加量

本实验考察了 0.5 g/L~10 g/L不同漂白粉投加量下 100mL吸收液对硫化氢恶臭气体的去除效果。表 2 在进气浓度约为 1451 mg/m³、进气流量 0.5 L/min、室温（25℃）下吸收氧化反应 10min条件下，列出了不同漂白粉投加量对硫化氢去除率的影响。

表 2 漂白粉投加量对硫化氢去除率的影响

漂白粉投加量(g/L)	H ₂ S 去除率(%)
0.5	47.43
1	77.43
2	99.64
3	99.78
5	99.56
7	99.80
10	99.51

表 2 表明：随着漂白粉投加量的增加，硫化氢的去除率增加，这是因为吸收液浓度越高，吸收液的气体负荷越小，吸收氧化的效果越好。当漂白粉的投加量超过 2g/L 之后，硫化氢去除率保持在 99.5%以上，增加漂白粉的投加量不再明显影响硫化氢的去除率。由于漂白粉投加量越大，配制吸收液时产生的沉淀多，成本越高，造成浪费。因此，从经济角度考虑，选择适宜的漂白粉投加量为 2 g/L。

2.2.2 进气浓度

在实验过程中，进气流量为 0.5 L/min、漂白粉投加量 2 g/L、室温（25℃）下吸收氧化反应 10 min 时，改变入口硫化氢气体的浓度，考察硫化氢浓度的变化对去除率的影响，实验结果见下页表 3。

表 3 表明：当入口硫化氢浓度<5391 mg/m³时，硫化氢具有较高的去除率，保持在 99.7%以上。硫化氢浓度在 0~2000 mg/m³时，随着入口硫化氢浓度的增加，硫化氢的去除效果略有上升，这是由于当其

表 3 进气浓度对去除效果的影响

进气浓度 (mg/m ³)	69.7	131.5	307.1	611.5
H ₂ S 去除率 (%)	99.71	99.72	99.75	99.76
进气浓度 (mg/m ³)	1312.5	2005.4	5391.2	13241.2
H ₂ S 去除率 (%)	99.82	99.81	99.72	98.84

他条件固定时,增大入口H₂S的浓度,可增大传质推动力,有利于吸收过程的进行,吸收速率加快,因此,去除效果略有增加;当入口浓度超过 5391mg/m³以后,去除率随着进气浓度的增加而略有降低。由此可见,漂白粉吸收液能在较大的进气浓度范围(0~5391mg/m³)内对硫化氢的去除率(99.7%以上)保持较高;在实验进气浓度范围内(0~13000mg/m³),对硫化氢的治理效果保持在 98.8%以上,可以适用于较大浓度范围含硫化氢恶臭气体的治理。

2.2.3 进气流量

气体流量不同,硫化氢恶臭气体在吸收氧化反应器内的停留时间不同。在进气浓度约 1451 mg/m³、漂白粉投加量 2 g/L、室温(25℃)下吸收氧化反应 10min 时,通过调节稳态下的气体流量,研究气体流量对硫化氢去除率的影响,实验结果见表 4。

表 4 进气流量对去除效果的影响

进气流量 (L/min)	0.31	0.42	0.51
H ₂ S 去除率 (%)	99.49	99.46	99.41
进气流量 (L/min)	0.61	0.72	0.85
H ₂ S 去除率 (%)	99.17	99.01	98.69

表4表明:随着气体流量的增大,硫化氢的去除率逐渐降低,气体流量越大,去除率越低。这是由于:气体流量小,气体停留时间长,气相与液相之间的传质有较为充足的时间,使得硫化氢的吸收氧化较为充分;而当气体流量增大后,气体停留时间变短,单位时间内由气相进入液相的硫化氢总量增加,当硫化氢增加的速度超过氧化速度时,恶臭气体中硫化氢的去除率则下降。由此次实验结果看出,宜选择最佳进气流量为0.5 L/min。

2.2.4 吸收氧化温度

本实验在进气浓度约 1451mg/m³、漂白粉投加量 2 g/L、进气流量 0.5L/min、吸收氧化反应 10min的实

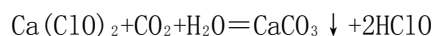
验条件下,考察不同温度对硫化氢的去除率的影响,实验结果见表 5。

表 5 吸收氧化温度对去除效果的影响

吸收氧化温度 (℃)	H ₂ S 去除率 (%)
25.3	99.56
30.8	99.71
40.6	99.81
50.2	99.86
59.3	99.81

表5表明:漂白粉吸收氧化硫化氢的反应过程,温度对其反应速率有着较明显的影响。在口高温

下,反应速率大,对硫化氢的去除率高;但是温度也不能太高,温度过高造成硫化氢在液相的溶解度变小,另一方面因为HClO的酸性极弱且易挥发,如果长时间处于高温环境中,漂白粉会发生下述反应:



因此,实际应用中,用漂白粉吸收氧化硫化氢恶臭气体可以在室温下进行,硫化氢的去除率在99%以上,无需外加升温装置。

2.2.5 吸收时间

本实验考察了漂白粉投加量为 2 g/L 的 100mL 氧化吸收液在进气浓度约 1451 mg/m³、进气流量 0.5 L/min、室温(25℃)的实验条件下,吸收氧化时间对硫化氢去除效果的影响,实验结果见表 6。

表 6 H₂S 去除效果随时间的变化

吸收时间 (h)	0	0.5	1	1.5
H ₂ S 去除率 (%)	99.5	99.2	99.3	98.1
吸收时间 (h)	2	2.5	3	3.5
H ₂ S 去除率 (%)	97.1	94.1	92.9	88.5

由表 6 可看出,吸收液在反应开始后 3 h 内,硫化氢去除率保持在 92%之上,去除率很高;3 h 之后去除率开始降低,此时再进行下去则没有意义。这是由于对于漂白粉投加量、吸收液体积一定的氧化吸收液,其硫容量一定,随着吸收氧化时间的增长,氧化吸收液趋近饱和,因此,去除效果下降。由此可见,漂白粉作为氧化吸收液治理硫化氢恶臭,能在较长时间内保持较好的去除效果,适合进一步工业化放大。

3 结 论

用漂白粉来治理硫化氢恶臭气体,廉价易得,去除效果好,通过实验研究得出以下结论:

◆ 当漂白粉投加量 2 g/L, 进气浓度 $\leq 5391 \text{ mg/m}^3$ 时, 对硫化氢的去除效果在 99.7% 以上; 在实验进气浓度范围内 ($0 \sim 13000 \text{ mg/m}^3$), 对硫化氢的治理效果保持在 98.8% 以上, 可以适用于炼油企业含有较大浓度范围硫化氢恶臭气体的治理。

◆ 对于 100 mL 漂白粉投加量为 2 g/L 的吸收液, 当进气浓度约为 1451 mg/m^3 、进气流量为 0.5 L/min 时, 在 3 h 之内对硫化氢的去除率保持在 92% 以上, 能在较长时间内对硫化氢恶臭气体保持较高的去除率。

◆ 用漂白粉吸收氧化硫化氢恶臭气体可以在室温 (25°C) 下进行, 当漂白粉投加量为 2 g/L、进气浓度约为 1451 mg/m^3 、进气流量为 0.5 L/min 时, 硫化氢恶臭气体的去除率达到 99% 以上, 无需外加升温装置。

总之, 漂白粉高效吸收氧化液处理炼油工业恶臭气体, 去除效果好, 方法简便可行, 经济实用, 在工业应用上具有很大的发展空间。

参 考 文 献

- [1] 徐晓军, 宫磊, 杨虹等. 恶臭气体生物净化理论与技术. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [2] 申开莲, 曾向东等. 炼油厂恶臭污染状况调查与评价. 炼油设计, 2000, 30 (4): 56~60
- [3] 胡国华. 生物法处理垃圾恶臭气体工艺研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2005
- [4] 陈宏国. 炼油厂恶臭污染和防治对策的探讨. 石油化工环境保护, 1995, (4): 31~37
- [5] 王东海, 李慧. 对恶臭控制技术的探讨. 黑龙江环境通报, 2006, 30 (2): 85~86
- [6] GB/T 11060.1—1998. 天然气中硫化氢的测定—碘量法
- [7] 周则飞, 马竞涛. 加工高硫原油恶臭污染及其控制对策. 石油化工环境保护, 2005, 28 (2): 44~51

(收稿日期 2008-04-20)

(编辑 王 薇)

国务院明确今年节能减排 12 项重点

7 月 1 日, 国务院总理、国务院节能减排工作领导小组组长温家宝主持召开节能减排工作领导小组会议。会议认为, 目前形势仍然十分严峻, 突出表现在经济增长速度偏快, 特别是高耗能、高排放行业增长仍然过快, 服务业增加值占 GDP 比重、高技术制造业增加值占工业增加值比重下降, 产业结构重型化的格局没有改变。

会议指出, 为实现今年节能减排的目标任务, 必须明确工作重点: (一) 强化目标责任评价考核。要将评价考核结果向社会公布, 接受社会和舆论监督。没有完成节能减排目标的地方和企业, 要作出说明, 提出整改措施。(二) 坚决遏制高耗能、高排放行业过快增长。严格执行新开工项目管理规定, 强化用地审查、节能评估审查、环境影响评价。加大环评区域限批力度, 强化生产许可证管理, 继续严格控制“两高一资”产品出口。(三) 加快淘汰落后生产能力。关停小火电 1300 万千瓦, 淘汰水泥、钢、铁、电解铝、铁合金、小机焦、电石、平板玻璃、造纸行业的落后产能。实行淘汰落后产能工作进展情况定期报告和检查制度。(四) 加大节能减排重点工程实施力度。国家安排资金支持十大重点节能工程、城市污水处理设施及配套管网建设、重点流域工业废水处理以及节能环保能力建设。(五) 抓好重点领域节能。力争 2008 年底全国新建建筑施工阶段执行节能强制性标准的比例达到 80% 以上。研究制定交通运输营运车船燃料消耗量限值标准。(六) 加快节能减排技术开发和推广。全面启动水体污染治理与控制重大科技专项。在重点行业和领域推广一批潜力大、应用面广的重大节能减排技术。(七) 加快推进循环经济发展。组织编制重点行业和重点领域循环经济发展规划, 研究制定鼓励循环经济发展的政策, 建立健全循环经济统计制度。(八) 强化重点污染源监管。公布今年需开工建设的烟气脱硫电厂名单, 年终公布建设情况。尽快建立全国城镇污水处理管理信息系统, 城镇排水和污水处理厂在线监测系统、核查督察及评估通报制度, 强化城市排水许可制度和污水处理特许经营制度。113 个环保重点城市地表水集中式饮用水源地主要指标达标率达到 100%。(九) 实施有利于节能减排的经济政策。适时理顺资源性产品价格, 完善生物质能发电价格管理办法, 推进环保收费改革。适时启动矿产资源有偿使用制度改革。(十) 完善节能减排法规和标准。(十一) 加强节能减排工作的监督检查和行政执法。(十二) 组织开展“节能减排全民行动”。

(摘编自中国石油网 2008-07-28)