

石油化工企业含苯胺消防污水处理技术研究*

胡少坤¹ 宋丹青¹ 左国民² 何明俊¹ 于天水¹ 俞 快¹

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司大连分院; 2. 中国人民解放军陆军防化学院)

摘 要 针对石油化工企业含苯胺的消防污水, 利用基于过氧化氢和氯化铁为氧化剂的深度氧化技术, 通过氧化、絮凝、过滤和吸附对消防污水进行处理。实验确定氧化剂的投加量为理论投加量, 氧化时间 1.0 h, 消防污水 pH 值为 6.86 时, 絮凝剂最佳使用浓度约为 2%, 消防污水中苯胺和 COD 去除率达到 99.5% 以上, 达到了消防污水处理效果。

关键词 消防污水; 过氧化氢; 催化剂; 氧化处理

DOI: 10.3969/j.issn.1005-3158.2020.01.004

文章编号: 1005-3158(2020)01-0012-03

0 引 言

石油化工企业不同的化工装置、不同的工艺流程、火灾发生时不同的泄漏点位置, 消防污水中污染物的组分都会不同。物料泄漏量不同, 消防污水中污染物的浓度也会有很大差异^[1-2]。目前, 我国石油化工企业处置消防污水最常见方法是化学法, 该法是通过化学反应破坏消防污水中污染物分子结构来达到处理消防污水目的^[3-4]。

在生产和以苯胺作为原料的石油石化企业出现火灾事故时的消防污水中苯胺含量较高, 苯胺以废弃物的形式排入环境中会严重危害水环境^[5-6]。因此, 如何有效地降低废水中苯胺类污染物的含量成为人们共同关注的问题, 并对环境的可持续发展具有深刻的意义^[7-8]。

本文采用以过氧化物辅助氯化铁催化剂的高级氧化法及絮凝、过滤、吸附为主要手段处理含有苯胺的消防污水, 该体系不仅具备合适的催化氧化能力, 还要具备超强的水解亲和、消去反应的能力。既实现了广泛、高效的消防污水处理的功能, 还保持了经济、低腐蚀、环保等特征属性。

1 实验部分

1.1 实验装置流程

实验装置工艺流程如图 1 所示, 其核心单元为氧化剂投放单元, 可根据消防污水含苯胺的量不同投放氧化剂的量, 絮凝剂用壳聚糖、聚合铝, 经过 4 个单元的处理, 含苯胺消防污水苯胺去除率可达 99.5%, COD 去除率达到 99.5% 以上。

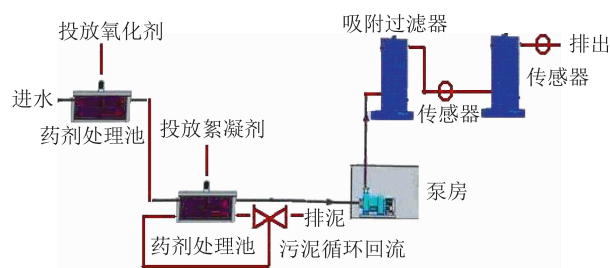
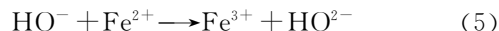
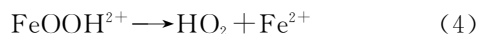
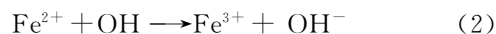


图 1 消防污水处理工艺流程

1.2 实验原理

本研究氧化剂是以过氧化氢为主剂和氯化亚铁为助剂反应生成高活性物质的原理, 用于危险化学品的消毒, 使其降解成为无毒或低毒小分子化学物质, 甚至完全矿化或分解, 实现对危险化学品污染水的快速消毒。该氧化作用主要是通过 Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应产生的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 而进行的, 其机理主要有以下几点:



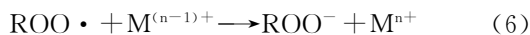
自由基反应的优点主要表现为: 产物绿色、无害、无二次污染, 以水、 CO_2 、无机盐为主要产物。作为水的湿法氧化反应, 自由基反应的基本机理主要是水和氧气在特殊的外环境下发生反应而生成自由基。

催化剂的作用在于, 在较低的温度和较缓的压力条件下使自由基发生反应。当然在使用催化剂时也应注意控制其使用量, 催化剂使用量过高也会造成反

* 依托项目: 国家重点研发计划“典型危险化学品储存设施安全预警与防护一体化关键技术研究与应用示范”(2016YFC0801200)。

胡少坤, 2001 年毕业于大庆石油学院石油化学工程专业, 高级工程师, 现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司大连分院从事危险化学品管理技术研究。通信地址: 辽宁省大连市甘井子区石油路 68 号, 116033。E-mail: husk205@sohu.com。

催化作用产生,对氧化反应的速率产生抑制作用:



1.3 试剂及检测仪器

苯胺,纯度 95%以上,南京化学试剂股份有限公司;过氧化氢,质量浓度 30%,天津富光试剂有限公司;氯化铁,聚合铝,壳聚糖,均为分析纯,北京试剂公司;COD 检测仪测量范围:0~15 000 mg/L;氨氮检测仪范围:0~100 mg/L。

比色方式,比色管显示;多功能水质分析仪,TC-401,青岛溯源环保科技有限公司。

1.4 实验方法

在 100 mL 玻璃具塞试管中,按照实验设计比例加入一定的过氧化氢和催化剂等成分,然后加入一定量的消防污水,振荡同时计时,反应一定时间后移取一定体积的反应液,检测消防污水的残留量,从而得出消防污水中污染物去除率。在氧化处理完成后污水中苯胺去除率基本达到要求,而 COD 含量未达到要求,需要进一步进行絮凝及过滤处理使消防污水达到 GB/T 31962—2015《国家市政管网排放标准》。

由于高级氧化处理中使用过氧化氢的反应特性为氧化性能较强及反应为放热反应,所以该实验研究在常温下溶液为液体的条件下均可完成,所以该实验在常温下进行,另外,由于消防污水现场处理时无法提供温控设施,该实验研究均基于常温下反应为研究基础。

2 结果与讨论

为了模拟石油化工企业消防污水,本文以苯胺为例研究,实验对 200 mL 浓度为 1 000 mg/L 的苯胺溶液为消防污水进行消毒,此溶液 COD 值为 2 262.75 mg/L。

2.1 氧化剂用量对去除率的影响

氧化剂的理论添加量为记为 Q_{th} ,改变氧化剂实际用量,氧化处理后消防污水中 COD 和苯胺的去除率见图 2,从图 2 可以看出,随着氧化剂用量的不断增加,COD 和苯胺的去除率逐渐增加,当氧化剂用量超过理论投加量时,苯胺去除率可达 99.96%以上。继续增加氧化剂用量,COD 和苯胺的去除率均有所增加,但增加幅度较小,考虑到成本,仍选择氧化剂用量为理论投加量的 1 倍。

氧化剂的用量与消防污水中的污染物含量成正比,一般氧化剂的理论用量可以污染水中的污染物含量计算得出,而在实验或者生产中由于受到其他因素(如未知组分混入、气温及实验误差)的影响,实际用

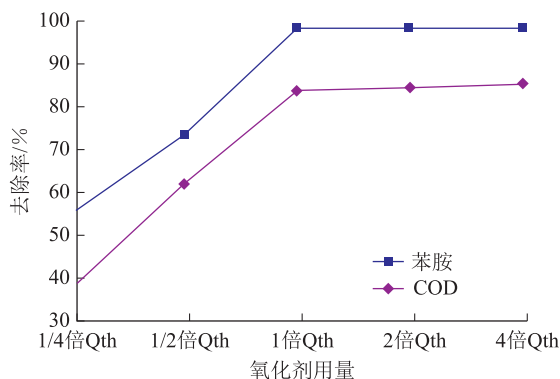


图2 氧化剂用量-去除率曲线

量与理论用量有差异,针对本实验当氧化剂用量为理论投加量的 1 倍时达到最佳。

2.2 氧化时间对去除率的影响

固定氧化剂配方,氧化剂的投加量为理论投加量,改变氧化时间,其他条件不变。消防污水中 COD 和苯胺含量的去除率见图 3,从图 3 可以看出,随着氧化时间的不断增加,COD 和苯胺的去除率也逐渐增加,氧化时间超过 1.0 h 后,去除率增加不明显,因此选择氧化时间 1.0 h。

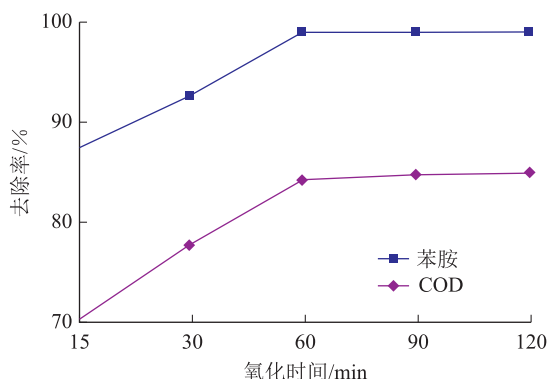


图3 氧化时间-去除率变化曲线

随着氧化实验进行,污染水中污染物被氧化消除,当氧化时间达到 1.0 h,污染水中污染物已基本氧化完全,随着氧化时间再进一步增加,去除效果变化有限,且还会引入新的杂质,确定氧化时间为 1.0 h 最佳。

2.3 溶液 pH 值对去除率的影响

固定氧化剂配方,氧化剂的投加量为理论投加量,氧化时间 1.0 h,改变溶液 pH 值。氧化处理后消防污水中 COD 和苯胺的去除率见图 4,由图 4 可以看出,随着消防污水碱性增强,COD 和苯胺的去除率明显降低。针对本实验由于 1 000 mg/L 苯胺溶液 pH 值为 6.86,因此考虑实际应用中减少工序和成本,直接选择原始消防污水(pH 值为 6.86)进行氧化反应即可达到效果。

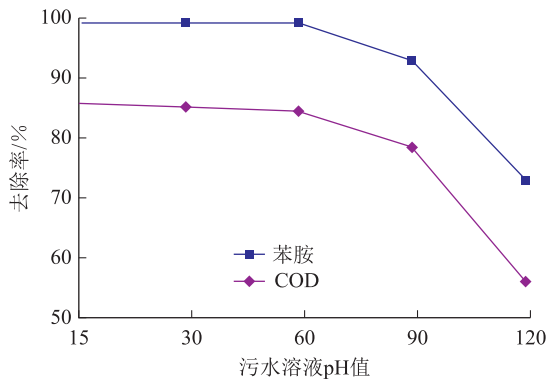


图 4 污水溶液 pH 值-去除率变化曲线

对于本实验究其分析原因为所用铁离子在碱性条件下产生氢氧化铁沉淀,从而影响到了氧化效果,另外当 pH 值为 7 时对苯的去除效果最好,所以为了使得氧化剂性能最佳,结合溶液本身性质,确定溶液 pH 值 6.86 为最佳。

在经过氧化处理后,消防污水 COD 去除率为 85.26%,苯胺的去除率可达 99.96%,要达到处理结果要求,还需要进行絮凝及过滤处理。

2.4 絮凝剂筛选实验

取一定量的氧化处理过的含苯胺消防污水于 250 mL 三角瓶中,分别加入不同质量浓度的壳聚糖、聚合铝及氯化铁,以 100~200 r/min 的速度搅 1~2 min;静置沉淀一段时间后,取上清液进行 COD 和 NH_4^+-N 值的测定。絮凝剂组成成分不同配比对消防污水处理后 COD 和氨氮值影响,结果如表 1 和表 2 所示,其中三种物质最佳比例结果如表 3 所示。

表 1 消防污水 COD 值的正交实验结果

编号	因素			COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
	A	B	C	
1	1	1	1	62 138.7
2	1	2	2	53 343.2
3	1	3	3	48 864.0
4	2	1	2	53 261.8
5	2	2	3	60 102.7
6	2	3	1	57 822.4
7	3	1	3	58 229.6
8	3	2	1	58 066.7
9	3	3	2	60 265.6
k_1	54 782.0	57 876.7	59 342.6	
k_2	57 062.3	57 170.9	55 623.5	
k_3	58 854.0	55 650.7	55 732.1	
R	4 072.0	2 226.0	3 719.1	

注:R 为极差,k 为均值。

表 2 消防污水氨氮值的正交实验结果

实验号	因素			$\text{NH}_4^+-\text{N}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
	A	B	C	
1	1	1	1	2 544.0
2	1	2	2	1 930.8
3	1	3	3	1 716.9
4	2	1	2	1 531.6
5	2	2	3	2 173.3
6	2	3	1	1 930.8
7	3	1	3	1 645.6
8	3	2	1	1 845.3
9	3	3	2	1 688.4
k_1	2 063.9	1 907.1	2 106.7	
k_2	1 878.6	1 983.1	1 716.9	
k_3	1 726.5	1 778.7	1 845.3	
R	337.5	204.4	389.8	

注:R 为极差,k 为均值。

表 3 筛选絮凝配比

分类	k 最小	质量百分比 X 的配比量	组分质量比
壳聚糖	k_1	0	
聚合铝	k_3	1	0 : 1 : 0.1
三氯化铁	k_2	0.1	
分类	k 最小	质量百分比 X 的配比量	组分质量比
壳聚糖	k_1	1	
聚合铝	k_3	1	1 : 1 : 0.1
三氯化铁	k_2	0.1	

由表 1 可见,对于 COD 的降低,壳聚糖的极差值 R 相对较大。各因素取 k_1 最小值为最佳的絮凝配比如表 3 所示。

3 结 论

1)针对石油化工企业含苯胺的消防污水,利用基于过氧化氢和氯化铁为氧化剂的深度氧化技术,利用氧化、絮凝、过滤和吸附对消防污水进行处理可达到理想效果。

2)本实验确定氧化剂的投加量为理论投加量,氧化时间 1.0 h,絮凝剂加入量为 2%,污水中苯胺和 COD 去除率达到 99.5%以上,达到了消防污水处理要求。

(下转第 33 页)

从表 6 可以看出,Q47 井、Y1 井、CH50 井、T71 井在 3 km 范围内均不涉及河流、水库及涉水自然保护区、风景名胜区等生态环境敏感点,且生产废水排污口下游 8.5 km 河段以内无自来水厂取水口及集中式饮用水水源取水口。根据 500 m 范围内人口调查结果显示,除 Q47 井周边总人口较多外,其他井站总人口数均处于较低水平且 500 m 范围内的自来水占比均接近 100%。因此,根据气田水处理后水质,结合当地周边受纳水体情况,若气田水处理后达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级和 GB 5084—2005《农田灌溉水质标准》的要求,外排水符合三峡库区受纳水体要求。

4 结 论

1)现场实验应用结果说明:采用蒸发+生物+臭氧复合处理工艺以及氧化+生物+臭氧复合处理能够有效的处理川东地区气田水,其出水的 COD_{Cr} 、硫化物、 Cl^- 、石油类以及氨氮等指标均能达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》规定的一级排放要求。

2)两类工艺处理技术整体适应能力强,抗来水冲击能力强,可现场根据水质条件进行流程优化,同时可以有效分离 H_2S 等毒性气体,降低人员健康、安全风险,实现气田水无害化、资源化处理。

参 考 文 献

- [1] 黎邦成.四川气田水处理技术及其工程中的应用研究[D].成都:西南交通大学,2006:34-37.
- [2] 胥尚湘,周厚安.国内外气田水处理技术现状[J].天然气工业,1995(4):63-66.
- [3] 任宏洋,何敏,王兵,等.复合混凝剂(PFC-PDMAAC)

混凝性能与应用研究[J].环境工程学报,2016,10(4):1761-1768.

- [4] 李丽姣.含乙二醇气田水生化处理研究[D].成都:西南石油大学,2014:46-48.
- [5] NAWROCKI J, KASPRZYK-HORDERN B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation[J]. Applied catalysis B:environmental,2010,99(2):27-42.
- [6] 罗荣川,宋佳,朱之庆,等.SUF膜技术处理元坝气田钻井废水的实验[J].天然气工业,2016(1):29-34.
- [7] ZHAO S, MINIER-MATAR J, CHOU S, et al. Gas field produced/process water treatment using forward osmosis hollow fiber membrane:membrane fouling and chemical cleaning[J]. Desalination,2017,(402):143-151.
- [8] 杨杰,向启贵.含硫气田水达标外排处理技术新进展[J].天然气工业,2017(7):34-36.
- [9] 陈兴武.高盐气田水蒸发处理工艺的控泡与水质控制研究[D].成都:西南石油大学,2014:27-33.
- [10] 雷彬.重庆气矿气田采出水处理现状分析[J].油气田环境保护,2003,13(3):20-22.
- [11] 李博.川东地区气田水回注系统风险评价与控制措施研究[D].成都:西南石油大学,2014:12-19.
- [12] 江杰,钱涛,蹇惠兰.气田水回注风险防控对策研究[J].油气田环境保护,2013,23(5):44-46.
- [13] 梁兵,刘德华,黎洪珍,等.蒸发结晶分离处理气田水技术在川东地区的应用前景展望[J].天然气勘探与开发,2016,39(2):82-85.
- [14] 邓晨.厌氧+移动接触氧化法处理油田污水的中试[J].油气田环境保护,2018(4):42-46.
- [15] 王兵,袁增,李永涛,等. Mn_3O_4 催化臭氧氧化处理钻井废水[J].环境工程学报,2015,9(7):3319-3324.

(收稿日期 2019-05-16)

(编辑 李娟)

(上接第 14 页)

参 考 文 献

- [1] 唐黎标.石化企业消防污水处理技术[J].维护与检修,2016,34(5):85-87.
- [2] 马丽娜.石油企业消防污水收集与处理探讨[J].科技创新与应用,2012,26(4):180-181.
- [3] 张东方,刘奉滨,孙文娟.石油化工企业消防污水收集与处理初探[J].科技展望,2017,123(17):47-48.
- [4] 王春华,侯立桥,谈石油化工企业消防污水收集处理[J].科技创业家,2012,28(5):170-171.

- [5] 苑丹丹,田蕾,沈筱彦.苯胺有机废水处理技术研究进展[J].能源化工,2017,38(2):60-64.
- [6] 马祥麟,付爱萍.苯胺工业废水处理技术新进展[J].化学工程与装备,2012,32(7):139-141.
- [7] 王孝华.苯胺废水处理的新进展[J].工业水处理,2010,30(2):11-14.
- [8] 李华.石油化工企业污水处理技术综述[J].化工设计通讯,2017,43(10):192-193.

(收稿日期 2019-09-25)

(编辑 李娟)