

丙烯腈污水电化学-化学复合氧化高效处理技术

张晓飞*, 张 华, 罗 臻
(中国石化安全环保技术研究院, 北京 102206)

摘要:采用电化学-化学复合氧化工艺处理丙烯腈污水,并对各处理单元的出水水质进行分析。研究发现,丙烯腈污水中酰胺类和羧基类物质的降解效率与 TOC、COD 等污染物指标线性关系较好,采用官能团滴定分析、紫外可见光谱分析等手段,可以有效表征难降解污染物沿处理流程的迁移转化过程。

关键词:丙烯腈污水;电化学;氧化

中图分类号:X742

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)06-0179-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.06.041

Electrochemistry-chemical complex oxidation treatment technology for acrylonitrile wastewater

ZHANG Xiao-fei*, ZHANG Hua, LUO Zhen

(Research Institute of Safety & Environment Technology, China National Petroleum Corporation, Beijing 102206, China)

Abstract: The electrochemical and chemical complex oxidation process is used to handle wastewater from acrylonitrile production and the quality of effluent of each treatment unit is analyzed. It is found that the degradation rates of amide and carboxyl compounds in acrylonitrile wastewater show a good linear relationship with the pollutant indexes such as TOC and COD. By means of UV-Vis spectra and functional groups titration, the migration and conversion of refractory pollutants along the treatment process can be characterized effectively.

Key words: acrylonitrile wastewater; electrochemistry; oxidation

丙烯腈生产过程中的污水来源包括由急冷塔下部排出的污水和从萃取塔下部排出的污水,上述 2 股污水中的污染物主要包括氨氮、氧化物、丙烯醛、丙烯腈、丙烯酸、乙酸、乙腈等,污染负荷高,生物毒性大。目前各生产企业多采用焚烧方式对高浓度丙烯腈污水进行处理,部分企业将丙烯腈污水掺混其他污水后送污水处理厂集中处理,但由于其中含有的丙烯腈、氧化物等毒性物质,极易造成对污水处理厂的冲击^[1-5]。本研究采用超声微电解和二级复合氧化技术,实现了丙烯腈污水的深度处理,出水满足外排水质标准要求。

1 实验

1.1 实验对象

采用某炼化企业丙烯腈生产装置萃取塔排出的丙烯腈污水,该企业丙烯腈生产采用丙烯氨氧

化法,主要原料有丙烯、氨、空气、催化剂等,在精制过程中还加入一定的阻聚剂。萃取塔排出的污水经四效蒸发器脱除游离氨和轻质有机物,冷却后送至污水处理厂。经预处理后的污水水质特性如表 1 所示。

表 1 丙烯腈污水水质特性

	浊度/ NTU	色度/ 倍	COD/ (mg·L ⁻¹)	TOC/ (mg·L ⁻¹)	石油类/ (mg·L ⁻¹)
丙烯腈污水	5.2~ 11.5	3~ 20	2100~ 2550	1150~ 1580	9.6~ 14.7

采用紫外可见光谱(UV-Vis)和三维荧光光谱(3D-EEM)对丙烯腈污水进行分析可知,经蒸发处理后的污水中轻组分含量更多,聚合度低,含有较多的共轭基团,共轭有机物可能为烯醛、烯腈等物质。

收稿日期:2017-11-07

基金项目:中国石化“低碳与清洁发展关键技术研究及应用”重大科技专项(2016E-1207)

作者简介:张晓飞(1979-),男,硕士,高级工程师,主要从事石油石化污水高效处理技术与工艺开发,通讯联系人,010-80169559, xiaofei_zhang@126.com。

1.2 实验方法

1.2.1 实验设备

研究采用的电化学-化学复合氧化集成装置主要由微电解、两级复合氧化、膜生物反应器等单元构成,可实现污水中难降解有机物高效去除等功能,基本流程如图 1 所示。

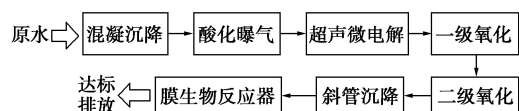


图 1 电化学-化学复合氧化试验装置流程

1.2.2 实验过程

将丙烯腈污水沿处理流程经混絮凝、微电解、二级化学氧化、膜生物反应器等单元处理后,分别对各单元的进出水水质进行检测,确定各类污染物的降解效率和去除规律。

2 实验结果与讨论

2.1 各单元沿程水质分析

对各处理单元进出水中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 2 项水质指标进行跟踪监测,结果如表 2 所示。

表 2 各单元进出水水质情况 mg/L

水质指标	进水	微电解出水	一级氧化出水	二级氧化出水	斜管沉降出水
COD	1850~	950~	265~	201~	30~
	2170	1310	352	223	62
$\text{NH}_3\text{-N}$	19.5~	15.6~	65.1~	2.5~	2.3~
	24.0	20.4	78.6	5.4	4.5

由表 2 可知,COD 沿处理流程逐步降低,其中超声微电解和一级氧化单元是 COD 去除的重点工艺段,COD 去除率分别可达 44%、73%; $\text{NH}_3\text{-N}$ 则呈

现先升高后降低的趋势,分析是因为在一级氧化单元部分有机 N 转化成无机 N,后在二级氧化单元氧化去除。

2.2 有机物降解过程分析

2.2.1 官能团滴定分析

为研究丙烯腈污水中有机污染物的降解过程,采用自动滴定的方式对其进行分析,将污水水样调至酸性后,利用自动电位滴定仪滴加碱液,则污水中的酰氨基和羧基均会与碱反应,从而测得污染物含有的酰氨基和羧基的含量,如表 3 所示。

表 3 主要工艺出水中酰胺和羧基含量 mg/L

水质指标	总进水	酸化曝气进水	酸化曝气出水	铁炭微电解出水	一级氧化出水	斜板沉淀出水	总出水
酰胺和羧基含量	79.6	137.2	120.4	39.2	32.1	5.8	7.3

由表 3 可知,原水经酸化曝气后,酰胺类物质含量显著增加,分析是因为丙烯腈类等水溶性较低的有机物在硫酸的作用下水解生成丙烯酰胺。随着后续处理工艺,酰胺或羧基的含量逐渐降低。经分析,发现酰胺或羧基的含量与 TOC 呈现较好的线性关系, $R^2=0.96$,见图 2,说明酰胺或羧基的 C=O 官能团是构成 TOC 的重要组成部分。

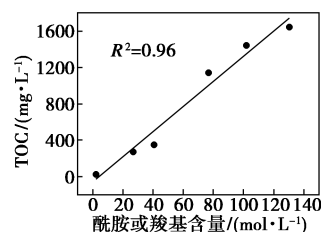


图 2 酰胺或羧基含量与 TOC 之间的关系

(上接第 178 页)

[8] 郭建斌,董仁杰,程辉彩,等.温度与有机负荷对猪粪厌氧发酵过程的影响[J].农业工程学报,2011,27(12):217-222.

[9] 林长松,袁旭峰,王小芬,等.固定床厌氧反应器处理高浓度糖蜜废水[J].农业工程学报,2009,25(7):195-200.

[10] 徐双锁,刘爱民,蔡欣,等.稻秸与蓝藻混合厌氧发酵产沼气试验研究[J].安徽师范大学学报:自科版,2011,34(3):260-264.

[11] Rieger C, Weiland P. Prozessstörungen frühzeitig erkennen [J]. Biogas Journal,2006,(4):18-20.

[12] 中华人民共和国农业部.NY 525—2002.有机肥料[S].

[13] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3版.北京:中国农业出版社,2000:39-69.

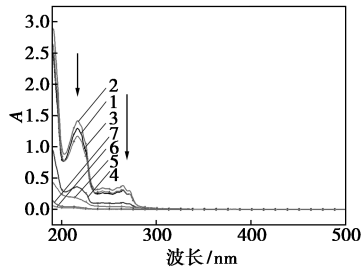
[14] 刘天天,王林风,闫德冉,等.木质纤维素汽爆料含量测定的条件优化[J].现代化工,2016,36(3):191-194.

[15] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10):4044-4064.

[16] 付善飞,许晓晖,师晓爽,等.酒糟沼气化利用的基础研发[J].化工学报,2014,(5):1913-1919. ■

2.2.2 紫外可见光谱(UV-Vis)分析

为验证官能团滴定分析结果,采用UV-Vis光谱对各单元出水水质进行分析,如图3所示。



1—总进水;2—酸化曝气进水;3—酸化曝气出水;4—超声微电解出水;5—一级氧化出水;6—斜板沉淀出水;7—总出水

图3 进水与主要单元出水的UV-Vis光谱

由图3可知,原水在紫外区具有2个主要的吸收峰,217 nm和235~280 nm,随着处理流程该吸收峰强发生了变化。如图4所示,217 nm处的紫外吸收值 A_{217} 与酰胺或羧基含量之间呈现较好的线性关系,表明217 nm处的吸收峰代表了酰胺或羧基的C=O官能团,而235~280 nm处的吸收峰则可能代表C≡N。

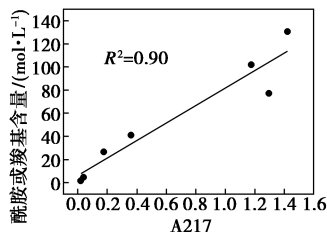


图4 217 nm处的紫外吸收值 A_{217} 与酰胺或羧基含量的关系

由图4可知,总进水、酸化曝气的进出水以及超声微电解出水具有相似的谱图,说明该组污水中有机物结构的相似性,但超声微电解出水的吸收峰强度显著降低,特别是217 nm处峰,表明含有酰胺基有机物分子的结构已被破坏;而化学氧化工艺出水的谱图则表明有机物结构已基本改变。

2.2.3 氮素形态分析

为研究丙烯腈污水中丙烯腈、氰化物等含有机氮物质的降解过程,对总进水和主要单元工艺出水进行了 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 CN^- 和TN等指标检测,分析结果如表4所示。

由表4可知,酸化曝气后TN升高,这种变化与TOC相似(如图2所示),说明丙烯腈、 CN^- 等含N

表4 各单元氮素构成分析情况

水质指标	mg/L					
	总进水	酸化曝气进水	酸化曝气出水	铁炭微电解出水	一级氧化出水	斜板沉淀出水
无核N	19	78	98	41	89	12
TN	19	66	109	22	87	8

有机物在酸化条件下发生水解反应,生成水溶性较强的物质,包括硫酸铵等无机盐,使 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度升高,而且酸化后曝气促进了生成铵盐的反应,TN浓度同样有所升高。超声微电解和化学氧化单元对TN的去除效率较高。

3 结论

(1)针对丙烯腈污水水质特性选用的电化学-化学复合氧化集成可以实现难降解有机污染物的高效降解,其中超声微电解、两级化学氧化单元是COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 类物质的高效降解手段。

(2)可用污水中的带有酰胺基类和羧基类物质含量对各工艺降解效率进行表征,其中超声微电解单元可显著破坏酰胺基物质的分子结构,将酰胺类物质分解为小分子物质,为后续的一级氧化单元创造良好的条件。经两级化学氧化处理后,酰胺类物质大部分被去除。

(3)酸化曝气促进了丙烯腈、 CN^- 等含N有机物的水解反应, $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度升高,但随着酸化曝气反应的持续, CN^- 又作为中间产物生成。超声微电解过程中产生了强氧化性的 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$,对TN的去除贡献最大。

参考文献

- [1] 王科,沈峥,张敏,等.丙烯腈废水处理技术的研究进展[J].水处理技术,2014,40(2):8-14.
- [2] 芮玉兰,孙晓然,梁英华,等.丙烯腈生产废水的催化湿式氧化[J].环境科学与技术,2006,29(8):99-101.
- [3] 褚兆晶,徐婷,郭景,等.电化学氧化处理丙烯腈废水及对可生化性的提高[J].生态环境学报,2010,19(8):1956-1959.
- [4] 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.
- [5] 张沛存,路明义.丙烯腈废水化学氧化预处理研究[J].齐鲁石油化工,2011,39(2):127-131. ■