

高级氧化法处理炼油碱渣废水的研究

来晓芳^{1*}, 丁秋炜²

(1. 中石油乌鲁木齐石化公司研究院, 新疆 乌鲁木齐 830019;

2. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

摘要: 针对 COD 值为 15 000 mg/L、 S^{2-} 质量浓度为 2 100 mg/L 的炼油碱渣废水, 分别应用芬顿氧化法、湿法氧化法以及微波催化氧化法对该废水进行了处理研究。实验结果显示, 在优化工艺参数的基础上, 这 3 种高级氧化方法均能够显著降低该种废水的 COD 及硫化物含量, 满足 COD 值 $\leq 3\ 500$ mg/L、 $\rho(S^{2-}) \leq 100$ mg/L 的技术指标要求, 而其中湿法氧化法对该种废水的处理效果最佳, 可以将水中 COD 与 $\rho(S^{2-})$ 分别降至 555 mg/L 及未检出。

关键词: 碱渣废水; 芬顿氧化; 湿法氧化; 微波催化氧化

中图分类号: X742

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0174-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.041

Study on treatment of alkaline waste water from refinery by advanced oxidation methods

LAI Xiao-fang^{1*}, DING Qiu-wei²

(1. The Research Institute of CNPC Urumqi Petrochemical Company, Urumqi 830019, China;

2. CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China)

Abstract: The treatment of refinery-sourced alkaline waste water with COD value of 15 000 mg/L and S^{2-} content of 2 100 mg/L by Fenton oxidation, wet air oxidation and microwave-assisted catalytic oxidation methods respectively is carried out. The experimental results show that these three advanced oxidation methods all can significantly reduce contents of COD and sulfide in the waste water on the basis of optimizing the process parameters, and meet the technical requirements of COD $\leq 3\ 500$ mg/L, $\rho(S^{2-}) \leq 100$ mg/L. Among these three methods, the wet air oxidation has the best treatment effect as for such waste water, which can reduce contents of COD and $\rho(S^{2-})$ to 555 mg/L and absent respectively.

Key words: alkaline waste water; Fenton oxidation; wet air oxidation; microwave-assisted catalytic oxidation

在石油炼制及化工的生产过程中, 为了提高石油产品的品质, 常需要脱除其中的硫化物或酸性物质, 而采用碱洗的方法对石油产品进行精制最为普遍^[1]。碱洗精制工艺会产生大量 COD、pH 高, 硫化物等污染物质浓度大的碱渣废水, 当其进入污水处理单元会对整个污水处理系统尤其是生化系统造成极大的冲击^[2]。因此, 碱渣废水的处理是炼油企业长期存在的难题。

高级化学氧化技术具有氧化能力强、反应时间短、运行稳定的优点, 但是运行成本高。采用化学氧化技术作为生化处理的前序辅助工艺, 既可以解决生物处理难降解有机物的问题, 又能降低化学氧化处理的成本。针对于此, 本实验应用芬顿氧化法、湿法氧化法以及微波催化氧化法分别对该废水进行了处理研究, 并取得了一定的效果, 从而为高级氧化法配套生化法处理该种碱渣废水提供了技术依据。

1 实验

1.1 仪器与试剂材料

仪器: pH 计、振荡培养箱、精密电子天平、烘箱、COD 分析仪(1台)、高压反应釜、微波炉。

试剂: 过氧化氢(30%), 分析纯; 硫酸亚铁($Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$), 分析纯; 硫酸(98%), 分析纯; 氢氧化钠, 分析纯; 硫代硫酸钠, 分析纯; 碘。

实验用废水: 取自某炼油厂渣场, 其各项分析数据见表 1。

表 1 废水水质分析结果

项目	数据	项目	数据
pH	10.75	$Cl^-/(mg \cdot L^{-1})$	174.28
石油烃/($mg \cdot L^{-1}$)	170~330	悬浮物/($mg \cdot L^{-1}$)	2000
$Na^+/(mg \cdot L^{-1})$	2781.03	总溶固/%	1.6
$K^+/(mg \cdot L^{-1})$	237.64	COD/($mg \cdot L^{-1}$)	15000
$S^{2-}/(mg \cdot L^{-1})$	2100	氨氮/($mg \cdot L^{-1}$)	295
$SO_4^{2-}/(mg \cdot L^{-1})$	820		

1.2 实验方法

分别应用芬顿氧化法、湿法氧化法以及微波催化氧化法对该废水进行处理实验,氧化降解废水中的高浓度有机物,并将 S^{2-} 转化为亚硫酸盐或硫酸盐,提高废水的可生化性,具体目标是使得处理后水样能够满足厂方要求的 COD 值 $\leq 3\ 500\ \text{mg/L}$, $S^{2-} \leq 100\ \text{mg/L}$ 的技术指标。

通过碘量法(参见“水质硫化物的测定碘量法 HJ/T 60—2000”)及 COD 分析仪(参见“快速消解分光光度法 HJ/T 399—2007”)测定实验前后水样中硫含量及 COD 值,考察不同方法的处理效果及可行性。

2 结果与讨论

2.1 芬顿氧化法实验结果

芬顿氧化法作为一种高级化学氧化法,主要原理是利用亚铁离子作为过氧化氢的催化剂,反应过程中产生氢氧自由基($\cdot\text{OH}$),($\cdot\text{OH}$)与有机物反应,碳链裂变,将有机物最终氧化为 CO_2 和 H_2O ,从而使废水的 COD 大大降低,是一种极为有效的废水处理方法^[3]。

本实验中分别取一定量现场水样若干份,每份水样用硫酸调节 pH,加入一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 溶液,放置在振荡培养箱内振荡,根据需要调节转速和温度,反应一段时间后取水样上清液测定 S^{2-} 和 COD 值。

2.1.1 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 质量比对芬顿氧化法处理效果的影响

本实验考察了反应温度为常温,反应时间为 2 h, pH 为 3~4, H_2O_2 加入量为质量分数 4% 的条件下,不同 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 质量比对芬顿氧化法处理碱渣废水效果的影响。实验结果见表 2。

表 2 不同 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 质量比芬顿氧化法处理碱渣废水的实验结果

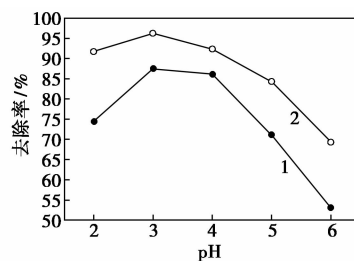
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 质量比	COD 值		$S^{2-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	
	含量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%	含量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%
1:1	5580	62.8	653	68.9
2:1	4710	68.6	514	75.5
3:1	3820	74.5	376	82.1
4:1	1640	89.1	52	97.5
5:1	4545	69.7	491	76.6
6:1	5355	64.3	630	70.0

从表 2 可知,随着 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 质量比的增大,

COD 与 S^{2-} 的去除率逐渐增大,当 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 质量比为 4 时, COD 与 S^{2-} 的去除率均达到了最大值,之后继续增大 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 质量比, COD 与 S^{2-} 的去除率反而降低。这是因为初始时 Fe^{2+} 投加量过高,反应一开始 Fe^{2+} 便与 H_2O_2 产生大量 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 未来得及与有机物和 S^{2-} 反应便发生了副反应: $\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$, 导致了 $\cdot\text{OH}$ 利用率下降;另一方面, Fe^{2+} 投加量减少,不利于反应产生 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 过少影响了反应的进行^[4]。因此在应用芬顿氧化法处理该种废水时, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 质量比为 4 处理效果最佳。

2.1.2 pH 对芬顿氧化法处理效果的影响

控制 H_2O_2 加入量为 4%, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 质量比为 4, 反应温度为常温, 反应时间为 2 h, 考察不同 pH 对芬顿氧化法处理碱渣废水效果的影响。实验结果见图 1。



1—COD; 2— S^{2-}

图 1 不同 pH 芬顿氧化法处理碱渣废水的实验结果

从图 1 可知,当 pH 为 3~4 时,该废水中的 COD 有较高的去除率。这是因为,过强的酸性环境使 H_2O_2 稳定性增强,从而使 $\cdot\text{OH}$ 生成的速率减慢,降低了氧化能力;同时当 H^+ 浓度降低时, H_2O_2 的氧化电位降低不利于芬顿反应的进行。当 pH 过高时, H_2O_2 分解速度过快,来不及与废水中的有机物反应^[5]。而对于废水中的 S^{2-} ,低 pH 有利于 S^{2-} 的去除。这是因为 S^{2-} 在酸性较强的环境下会转变为 H_2S ,水中 S^{2-} 随之降低。因此在应用芬顿氧化法处理该种废水时, pH 为 3~4 处理效果最佳。

综上,对于该种废水,在反应温度为常温,反应时间为 2 h, pH 为 3~4, H_2O_2 加入量为 4%, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 质量比为 4 的条件下,使用芬顿氧化法可以将水中 COD 与 S^{2-} 分别降至 1 640、52 mg/L。

2.2 湿式氧化法实验结果

湿式空气氧化法(WAO)是在高温(150~350℃)和高压(0.5~20 MPa)下,以空气或纯氧为氧化剂将有机污染物按湿式燃烧原理氧化分解为无

机物或小分子的有机物的化学过程。由于这种方法与传统的有机污染物处理方法相比有许多突出的优点,如高效、节能、无二次污染等,因此受到了广泛重视,发展迅速。到目前为止,已提出了多种改进工艺,特别适用于处理废水中高浓度有毒有害、难于生物降解的有机污染物^[6]。

本实验高温 WAO 工艺以空气为氧化介质,空气量控制在理论需要量的 100%~120%,考察了反应温度分别为 200(4 MPa)、220(6 MPa)、240(6 MPa)、260(8 MPa)℃,停留时间分别为 60、90、120、150 min 的条件下,对废水中 COD 及 S²⁻ 的去除效果。

该工艺流程中碱渣废水预热后与压缩空气混合进入反应器,在实验条件下发生深度氧化反应。反应产物进入气液分离器,液相排入收集罐中,尾气减压后放空。具体工艺流程见图 2,实验结果见表 3。

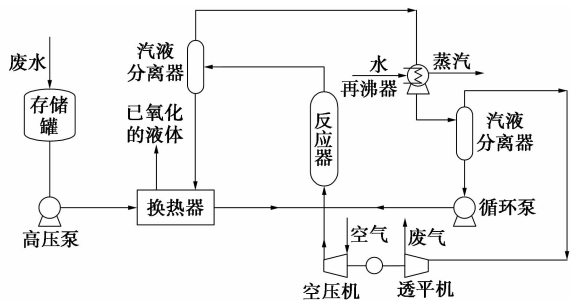


图 2 湿式氧化法处理碱渣废水的工艺流程

表 3 高温湿式氧化法处理碱渣废水实验结果

反应温度/℃	停留时间/min	COD 值		S ²⁻ /(mg·L ⁻¹)
		含量/(mg·L ⁻¹)	去除率/%	
200	60	6000	60.0	未检出
	90	5565	62.9	未检出
	120	4905	67.3	未检出
	150	4350	71.0	未检出
220	60	4785	68.1	未检出
	90	4305	71.3	未检出
	120	2565	82.9	未检出
	150	1455	90.3	未检出
240	60	4575	69.5	未检出
	90	3705	75.3	未检出
	120	2505	83.3	未检出
	150	1020	93.2	未检出
260	60	3045	79.7	未检出
	90	2820	81.2	未检出
	120	1995	86.7	未检出
	150	555	96.3	未检出

由表 3 可知,在反应温度为 200~260℃,停留时间为 60~150 min 的实验条件下,出水中 S²⁻ 的去除率达到了 100%。另一方面,随着反应温度的增高和停留时间的延长,出水中 COD 值明显降低,其中,在 220℃时,停留时间达到 120 min 以上,COD 降至 3 500 mg/L 以下;在 240℃时,停留时间达到 90 min 以上,COD 降至 3 500 mg/L 以下;在 260℃时,停留时间达到 60 min 以上,COD 降至 3 500 mg/L 以下。

综上,在温度为 220~260℃,停留时间为 60~150 min 的条件下,湿式氧化法就可以显著去除该废水中的 COD 及 S²⁻,完全能够满足废水处理 COD ≤ 3 500 mg/L, S²⁻ ≤ 2 100 mg/L 的指标要求;其中,当温度为 260℃,停留时间为 150 min 的最优条件下,使用湿式氧化法可以将水中 COD 与 S²⁻ 分别降至 555 mg/L 及未检出。

2.3 微波催化氧化法实验结果

微波是一种电磁能,通过离子迁移和偶极子转动引起分子运动,但不引起分子结构改变和非离子化的结构能。和传统加热相比,微波加热没有热传递过程的热损失,热效率比传统加热法高。微波技术已成功应用于废水、废气及固体废弃物的处理方面。活性炭是一种非常好的微波吸收材料,在微波作用下其温度可迅速升高,因此利用微波与活性炭的联合作用可以用于处理高浓度难降解有机废水^[7]。

本实验微波催化氧化工艺以活性炭为催化剂,活性炭的加入量为 10 g/L,Fe²⁺ 的加入量为 0.02 mol/L, H₂O₂ 的加入量为 1%,考察了微波加热功率分别为 400、500、600 W,加热时间分别为 15、20、25 min 的条件下,对废水中 COD 及 S²⁻ 的去除效果。

该工艺流程中先以硫酸调节碱渣废水的 pH,再依次加入一定量的 Fe²⁺、活性炭、H₂O₂,将水样置于微波炉中加热一定时间,取出并测定相关指标。具体工艺流程见图 3,实验结果见表 4。

由表 4 可知,在活性炭加入量为 10 g/L,Fe²⁺ 加入量为 0.02 mol/L, H₂O₂ 加入量为 1%,微波加热时间 15~25 min,功率 400~600 W 的条件下,出水基本能满足 COD ≤ 3 500 mg/L, S²⁻ ≤ 2 100 mg/L 的指标要求;其中,当微波加热时间为 25 min,功率为 600 W 的最优条件下,使用微波催化氧化法可以将水中 COD 与 S²⁻ 分别降至 1 923、16.8 mg/L。

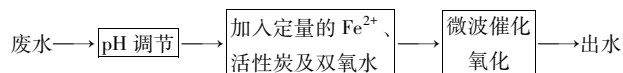


图 3 微波催化氧化法处理碱渣废水的工艺流程

表4 微波催化氧化法处理碱渣废水实验结果

微波加热 时间/min	功率/ W	COD值		S ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	
		含量/ (mg·L ⁻¹)	去除率/ %	含量/ (mg·L ⁻¹)	去除率/ %
15	400	3270	78.2	100.8	>90
	500	2865	80.9	82.3	>90
	600	2310	84.6	64.2	>90
20	400	2775	81.5	104.5	>90
	500	2520	83.2	68.4	>90
	600	2040	86.4	56.6	>90
25	400	2965	80.2	84.0	>90
	500	2535	83.1	16.8	>90
	600	1923	87.2	16.8	>90

3 结论

(1) 针对 COD 值为 15 000 mg/L、S²⁻ 含量为 2 100 mg/L 的炼油碱渣废水,使用芬顿氧化法在反应温度为常温,反应时间为 2 h,pH 为 3~4,H₂O₂ 加入量为 4%,H₂O₂/Fe²⁺ 质量比为 4 的条件下,可以将水中 COD 与 S²⁻ 分别降至 1 640、52 mg/L。

(2) 使用湿式氧化法处理该种废水,以空气为氧化介质,空气量控制在理论需要量的 100%~120%,在温度为 260℃(8 MPa),停留时间为 150 min 的最优条件下,可以将水中 COD 与 S²⁻ 分别降

至 555 mg/L 及未检出。

(3) 使用微波催化氧化法处理该种废水,在活性炭加入量为 10 g/L,Fe²⁺ 加入量为 0.02 mol/L,H₂O₂ 加入量为 10 mL/L,微波加热时间 25 min,功率 600 W 的最优条件下,可以将水中 COD 与 S²⁻ 分别降至 1 923、16.8 mg/L。

综上所述,针对该种炼油碱渣废水,芬顿氧化法、湿式氧化法及微波催化氧化法均有较好的处理效果,其中湿式氧化法处理效果最佳。而如果采用湿式氧化法的处理工艺,还需开展更深入的试验研究,解决反应过程中可能出现的腐蚀问题,并结合现场工艺条件继续优化处理参数,降低处理成本。

参考文献

- [1] 张冬梅,余惠敏,杨菊,等.炼油高浓度有机废碱水预处理方法研究[J].环境工程,2005,23(4):36-37.
- [2] 秦丽姣,邓德刚,周彤.炼油废碱渣处理方案的探讨[J].当代化工,2014,43(8):1464-1465.
- [3] 苏荣军.芬顿试剂、高锰酸钾对餐饮业废水的预氧化效果研究[J].环境保护科学,2008,34(4):21-23.
- [4] 邹倩,傅金祥,姜浩,等.芬顿氧化法处理含金刚烷胺废水[J].能源与环境,2010,(2):60-61.
- [5] 汪林,杜茂安,李欣.芬顿氧化法深度处理亚麻生产废水[J].工业用水与废水,2008,39(1):52-54.
- [6] 石璐,唐受印.湿式氧化法的工艺及应用进展[J].湘潭大学社会科学学报,2002,26(S1):199-200.
- [7] 王杰,马溪平,唐凤德,等.微波催化氧化法预处理垃圾渗滤液的研究[J].中国环境科学,2011,31(7):1166-1170.■

“十三五”资源领域科技创新专项规划印发

从科技部获悉,为更好地引领资源领域“十三五”科技发展方向,培育和增强原始创新能力,强化科技进步对行业发展的支撑引领作用,科技部、国土资源部、水利部近日印发《“十三五”资源领域科技创新专项规划》(以下简称《规划》),要求以创新驱动、绿色发展、集约利用、安全保障为总体思路,在资源领域集中突破一批基础性理论与核心关键技术,重点研发一批重大关键装备,构建资源勘探、开发与综合利用理论与技术体系,实现节约高效利用资源、保障资源供给安全,为新常态下国家战略的实施、资源节约型和环境友好型社会建立以及美丽中国建设提供强有力的科技支撑。

《规划》指出,根据国家经济和社会需求,以深地勘探、绿色开发、智能装备、综合协调等为重点,在水土资源综合利用、资源勘查、油气与非常规油气资源开发、煤炭资

源绿色开发、矿产资源清洁开发、资源循环利用、综合资源区划等方面,集中突破一批基础性理论与核心关键技术,重点研发一批重大关键装备,构建资源勘探、开发与综合利用理论与技术体系;建立若干具有国际先进水平的理论研究与技术研发平台、工程转化与技术转移平台、工程示范与产业化基地;培养一批高水平的科技人才和创新团队,逐步形成与我国经济社会发展水平相适应的资源科技创新体系。

《规划》还明确了各个领域的重点任务。以水资源为例,围绕中央确定的“节水优先,空间均衡,系统治理,两手发力”治水方针,统筹节水与供水、地表水和地下水、常规和非常规水、实体水和虚拟水,实施全链条创新,构建重点区域水安全保障技术解决方案,为保障国家水安全提供科技支撑。(中化新网)