

炼油厂高含硫恶臭污水化学法处理研究

余昌信¹ 刘崇华¹ 周浩¹ 曾涛² 李伟²

(1. 中国石油辽河石化公司; 2. 长安大学环境科学与工程学院)

摘 要 通过对国内外恶臭治理技术的研究,结合炼油厂污水处理场物化段的实际运行工况,根据高级氧化技术原理,研究出一种新型高级氧化除臭剂(XHY)对炼油厂产生的高含硫恶臭污水进行化学法处理。高含硫恶臭污水经处理后,恶臭污染消除效果明显,进一步处理后污水水质满足进生化处理要求。

关键词 炼油厂; 恶臭治理; 新型高级氧化除臭剂

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2012)01-0013-02

0 引 言

随着石油化工企业的快速发展及加工规模和加工深度的增加,炼制的原油中稠油、超稠油、中东油等高含硫原油比例不断增长,造成炼油污水中产生较严重的恶臭等污染物。根据石化污水的特点采用化学法研制成功一种新型高级氧化除臭剂(XHY),该药剂对高含硫炼油污水产生的恶臭污染具有高效处理效果。

1 石化污水恶臭污染的特征

由于石化污水处理车间物化处理段内的斜板隔油池、一级气浮池、二级气浮池等操作间时有恶臭气味产生,工作人员不能在操作间正常工作和停留,同时对污水处理场及周边环境也造成一定污染,对员工身心健康造成了极大的潜在威胁,达不到 GB 14554-1993《恶臭污染物排放标准》的排放要求。

1.1 恶臭成分分析

石油炼化工业是产生恶臭污染的重点行业,石油炼制过程中复杂的工艺反应,会产生大量对人体有害的恶臭物质。尤其在气浮池气浮充氧的条件下,污水中有机硫化物及无机硫化物含量过高时,会从液体向空气中逸出大量 H_2S 及 SO_2 等气体。

石化污水恶臭物质主要包括有硫类、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($C_1 \sim C_3$)的硫醇、硫醚、二甲基二硫化物等。

1.2 恶臭污染成因分析及危害

石化污水处理车间物化处理段产生的恶臭主要原因有:

◆ 高硫原油的炼制,是恶臭污染问题主要原因。当

炼制高含硫劣质原油时,污水处理车间恶臭污染严重,会不连续产生严重恶臭污染物。

◆ 炼油生产工艺及其它设备问题,生产工艺上对酸性水气提处理能力不足,没有严格控制好硫化物的排放(如跑、冒、滴、漏等源头控制工作不到位)。

恶臭危害主要有两方面:刺激嗅觉器官引起人们的不愉快或厌恶,损害人体健康;对金属材料、设备和管道有一定的腐蚀性。

2 国内外恶臭治理技术现状

2.1 国内外现有恶臭治理方案

目前污水处理厂恶臭处理方案主要有分散收集、集中处理和就地分散处理两种。分散收集、集中处理,即将各构筑物中臭气统一收集,送到除臭系统集中处理;就地分散处理,即根据各构筑物中恶臭物质浓度的不同分别采用不同原理的除臭装置加以处理^[1]。

常规污水处理厂恶臭处理包括密闭的臭气收集系统、管道运输系统和臭气处理系统三部分组成^[2]。若污水处理厂规模较大,恶臭浓度大,则应采用分散收集、集中处理的方式,可节省建设恶臭治理设施的费用及运行费用,降低处理成本。若各恶臭产生源相距较远且浓度相差很大,应分散采用不同方法就地处理,可缩短管道输送距离,提高除臭效率,减少单机设备负荷及设备故障事故。

2.2 国内外现有恶臭治理方法

目前治理恶臭气体的主要方法有物理法、化学法、生物法和离子除臭法四类。

物理法通常作为脱臭处理工艺的前处理。从经济上比较适合我国国情,但是其应用局限性大,一般

很少采用。物理法中常用的方法是大气稀释法和吸附法。

化学脱臭法主要是另外一种物质与恶臭物质进行化学反应,改变恶臭的化学结构,使之转变为无臭物质或臭味较低的物质。常见方法有氧化法、燃烧法和化学吸收法(酸碱中和法)等。高级氧化工艺是以产生羟基自由基·OH为标志。其本质是利用羟基自由基氧化降解水相中的各种污染物的化学反应^[3]。但是单独使用一种氧化工艺来分解难降解有机污染物的效果往往不够理想(产生的羟基自由基浓度不高),更有效的方法是将多种工艺组合起来联合使用。

生物脱臭是20世纪50年代发展起来的新兴脱臭技术,是应用自然界中微生物能够在代谢过程中降解恶臭物质这一原理开发的大气污染控制新技术。生物法是指利用微生物的代谢活动降解恶臭物质,使之氧化为H₂O和CO₂,从而达到无臭化、无害化的目的。

离子除臭法工作原理是置于室内的离子发生装置发射出高能正、负离子,它可以与室内空气中的有机挥发性气体分子(VOC)接触,打开VOC分子化学键,将其分解成二氧化碳和水^[4]。

3 恶臭治理方法的确定

3.1 方案的确定

由于大部分恶臭处理系统运行的首要条件是密闭的臭气收集系统和管道运输系统。臭气污染源在最小的范围内进行封闭和直接收集,不宜臭气扩散稀释后再收集。但气浮池加盖后会加大员工的工作难度(不便观察气浮效果),在检修设备时,要打开设备,仍会发生中毒危险。由于污水处理车间恶臭产生不是连续的。处理不连续性恶臭污染,再添加处理设备,不仅增大占地,且炼油企业对处理设备的防火、防爆要求高,造成工程投资过高。

研究决定采用化学氧化法处理恶臭污染。化学氧化法可直接通过液相去除恶臭污染,无需臭气收集系统和恶臭处理装置,即可达到高效去除效果。

3.2 新型高级氧化除臭剂的研制

化学氧化法是采用强氧化剂如臭氧、高锰酸钾、次氯酸钠、氯气、二氧化氯、过氧化氢等氧化剂氧化恶臭物质,将其转变成无臭或弱臭物质的方法。所以化学氧化法处理效果的好坏取决于氧化剂的功效。氧化剂选择的基本原则如下:

- ◆ 处理效果好,反应产物无毒无害;
- ◆ 处理费用合理,所需药剂和材料易得;
- ◆ 操作特性好,在常温和较宽的pH值范围内具有

较快的反应速度。当负荷变化后,通过调整操作参数,可维持稳定的处理效果;

◆ 与前后处理工序的目标一致,搭配方便易行。综合考虑分析上述各氧化剂的特点,结合恶臭污水水质特性,确定了新型氧化剂的研制方法。确保研制的药剂与现用氧化剂相比具有更好的针对性、高效性、实用性和经济性。

综合考虑高含硫炼油污水水质特点,根据高级氧化技术原理,选择引入一种由多种离子介质组合的强氧化剂,该强氧化剂可产生更多的羟基自由基,使炼油污水中的有机硫化物与无机硫化物高效转换成硫化物沉淀、硫酸盐及单质硫,达到污水脱硫及恶臭治理的目的。

为了从严考察研制开发的新型高级氧化除臭剂(XHY),决定选取主要产生恶臭的炼油车间高含硫污水(酸性水),与污水处理车间沉降除油罐出水混合,配制高含硫恶臭污水进行实验。配制的污水中硫化物含量高达500 mg/L左右,COD含量达到3 300 mg/L左右,石油类含量达到70 mg/L左右。具有高含硫炼油恶臭污水的代表性和可比性。

将适量的XHY加入该污水中混合搅拌1~2 min充分反应后,处理后的污水无恶臭气味。反应器上方用便携式H₂S测定仪检测不出H₂S气体。处理后的污水中硫化物浓度低于1 mg/L,去除率达到99.99%。有机硫化物经处理后检测不出,水中产生的恶臭污染源被消除,大气污染可得到控制,明显改善物化处理间的环境质量,满足GB 14554—1993《恶臭污染物排放标准》的要求。同时,处理后污水中的COD浓度降到了1 400 mg/L,去除率达到62%,污水中石油类含量降低到51.3 mg/L,去除率达到25.31%。该污水再与现场使用的复合高分子絮凝剂反应后,污水中的COD浓度降至1 200 mg/L以下,石油类的浓度降至20 mg/L以下。处理后的污水水质满足进行下一步生化处理的要求。

实验证明:研制开发的新型高级氧化除臭剂(XHY)不仅稳定性良好,且具有比现有的强氧化剂(如臭氧、高锰酸钾、次氯酸钠、氯气、二氧化氯、过氧化氢等)更强的氧化性(尤其是针对硫化物与有机硫化物)。

4 展 望

高浓度含硫恶臭污染是恶臭治理的难点,为此国内外学者进行了大量的研究,但仍存在许多问题和不

荒坡植被恢复事半功倍,由于管道回填后,表层利用原表土回填,植被恢复生长快,效果好,对于保护管道也大有好处。从北外环集输气管道一期工程现场情况观测,表土回填地段植被恢复效果当年可达到70%,非表土回填地段当年植被恢复效果低于20%。

◆ 重视施工现场临时排水设施

增加和完善施工现场临时排水沟,设置沉沙池,可有效减少水蚀、重力侵蚀造成的水土流失,特别是在丰水季节,尤为重要^[3]。反之,施工中不注重设置和完善临时排水设施的施工地段,常造成严重水土流失,冲损田地,严重时甚至冲刷或威胁民房,增加索赔纠纷。北外环集输气管道一期工程共建成临时排水沟7 800 m,沉砂池134口,共减少水土流失量6.25万t,极大避免和降低了施工中水土流失的索赔纠纷。

◆ 优化管道线路方案,取消弃渣场

北外环集输气管道一期工程施工中,根据现场实际情况,优化了管道线路方案,将3座山体隧道穿越工程变更为沿山体表面开挖沟槽施工,相应取消了6座弃渣场,减少弃渣场占地面积3.4 hm²,减少了工程的水土流失,并减少了6座弃渣场的治理费用。

◆ 增强与当地水行政主管部门的沟通,加强配合,保障支持

监理人员向当地水行政主管部门汇报质量、安全、投资、进度等相关内容,得到其指导和监督,保证质量、投资、进度等在可控范围内^[4]。

3 水土保持监理工作的体会和认识

◆ 施工中重视主体工程建设和轻视水土保持工作的现象经常发生,有时为了赶进度而忽视水土流失的防治工作。因此,需要进一步加强水土保持工作相关法律

法规的宣传,增强工程参建单位人员的水土保持意识,把水土保持工作的理念贯穿到工程建设的各个环节中^[5]。

◆ 长输管道工程建设中,水土保持监理机构要与施工单位同时进场,监理工作要同时介入,使水土保持监理工作自始至终贯穿于施工的全过程。

◆ 监理人员的敬业,是搞好工程水土保持监理工作的关键。

◆ 监理人员提出水土保持工程施工中的问题较为容易,但督促施工单位纠正处理而落到实处十分重要,也需要得到建设单位工地代表的大力支持。

◆ 施工中,要不断总结经验,吸取教训,改进施工方法,做好后续的设计工作,不断完善和提高工程设计,使水土保持方案更加完善,达到更好的效果。

◆ 建设单位在管道施工中,要重视监理的意见,及时做好水土保持工作,避免因赶工期而违反法律法规,导致法律处罚。

参 考 文 献

- [1] 郭索彦. 水土保持监测理论与方法[M]. 北京:中国水利水电出版社,2010.
- [2] 刘震. 水土保持监测技术[M]. 北京:中国大地出版社,2004.
- [3] 周富春. 公路工程建设实施水土保持监理分析[J]. 水土保持通报,2007,27(6):149-151.
- [4] 马慕铎. 实施水土保持工程监理势在必行[J]. 中国水土保持,1999,3:35-36.
- [5] 周月鲁. 水土保持生态建设工程监理理论与实践[M]. 北京:中国计划出版社,2004.

(收稿日期 2011-11-03)

(编辑 王 薇)

(上接第14页)

足之处,寻求一种具有高效去除率同时又兼顾经济和社会效益的处理方法成了近年来恶臭治理研究的热点。

通过委托陕西省科学技术信息研究所科技查新中心对“炼油产生的高含硫恶臭污水化学法处理技术”进行了国内外的科技查新。查新结果显示,国内外未见采用引入一种由多种离子介质组合的强氧化剂对炼油产生的高含硫恶臭污水进行化学法处理的研究报道。

由实验结果与科技查新报告可知,新型高级氧化除臭剂对处理高浓度含硫恶臭污染具有高效性、针对性和创新性,为国内外高浓度含硫恶臭污染治理提供了一种新方法。

参 考 文 献

- [1] 邓恩建. 污水处理厂恶臭治理现状与展望[J]. 工业安全与环保,2008,34(4):45-46.
- [2] 薛旭. 污水处理厂恶臭处理技术[J]. 石油化工安全环保技术,2008,24(4):53-54.
- [3] 汪大犖,雷乐成. 水处理高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [4] 马竞涛,周则飞,吴祖成. 低温等离子体处理恶臭废气技术的工业应用研究[J]. 炼油技术与工程,2007,37(4):50-54.

(收稿日期 2011-08-20)

(编辑 李 娟)