

# 某有机化工厂消防废水氧化处理研究

汤 浩, 秦普丰

(湖南农业大学资源环境学院, 湖南 长沙 410128)

**摘 要:** 对目前消防废水情况进行研究分析, 选择芬顿氧化法进行处理实验, 探究 COD 的高效处理效率, 得出芬顿试剂能够对此类消防废水中的污染物质有效降解, 在最佳条件下 COD 的去除率达到了 92%。并提出今后为保护火场周围的水生生态系统应重视消防废水的处理, 为今后消防废水处理工艺的方向提供了一定的借鉴。

**关键词:** 消防废水; 芬顿试剂; 高级氧化法; 模拟火灾; 应急处理

中图分类号: X522

文献标志码: B

文章编号: 1001-9677(2015)014-0166-03

## Study on Oxidation Process of Fire Fighting Wastewater in Organic Chemical Plant

TANG Hao, QING Pu-feng

(Resources and Environment Institute, Hunan Agricultural University, Hunan Changsha 410128, China)

**Abstract:** Fire wastewater at present was researched and analyzed. Choosing Fenton oxidation for treatment experiment, COD processing efficiency was studied. It was concluded that Fenton reagent can be used for pollutants degradation in fire wastewater. Under the optimum conditions COD removal rate reached 92%. It was put forward that fire wastewater treatment should be paid a great attention for the future protection of the aquatic ecosystems around the scene. It also provided a reference for future fire wastewater treatment process.

**Key words:** fire water; Fenton reagent; advanced oxidation process; simulated fire; emergency treatment

随着经济的快速发展, 人们的环境保护意识不断提高, 如何降低化工厂火灾中产生的消防废水对周边环境的影响已经成为现今消防工作的重点和难点<sup>[1]</sup>, 相对于一般火灾而言, 化工厂仓库存放原料的各种性质直接决定了当其发生火灾时, 消防行动的必须具有一定的针对性, 所以在做好消防行动的同时还必须注意对于消防废水的紧急处理以及对于周边生态系统的生态风险控制<sup>[2]</sup>。

1986 年瑞士巴塞尔发生的化工厂的火灾事故引起了人们对于消防废水的关注<sup>[3]</sup>, 消防废水产生后若不经处理直接流入水生生态系统后其影响会持续相当长的一段时间<sup>[4]</sup>。目前国内外对于消防废水的处理研究相对较少, 为解决当前有机化工厂消防废水危害问题, 本研究通过模拟某化工厂发生火灾情况, 对于各个存品的燃烧情况以及产物进行分析, 通过实验得出其燃烧后消防废水的水质指标含量并对后续消防废水采用芬顿氧化法<sup>[5]</sup>进一步的紧急处理, 以达到风险控制的目的。

## 1 实验原料与方法

### 1.1 实验原料

模拟废水: 取该化工厂原料, 包括二甘醇, 苯酚, 丙烯酸, 二甲苯, 聚酯丙烯酸酯, 按一定配比进行模拟燃烧实验, 在灭火后收集其消防废水, 其中 COD 为 9300 mg/L, pH=5。

第一作者: 汤浩 (1991-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 秦普丰 (1978-), 男, 教授。

主要药品: 芬顿试剂, 重铬酸钾消解液, 硫酸银—硫酸溶液, 硫酸亚铁铵溶液, 试亚铁灵指示剂, 浓硫酸。

### 1.2 实验方法

本次实验主要采用 Fenton 氧化法进行处理。Fenton 试剂本身的氧化能力很强, 是一种利用过氧化氢为主要氧化剂、以亚铁盐为催化剂的氧化方法。在  $\text{Fe}^{2+}$  离子的催化下  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解活化能会降低, 可以产生羟基自由基  $\cdot\text{OH}$ 。Fenton 试剂与其它种类的氧化剂相比,  $\cdot\text{OH}$  具有更高的氧化极电位, 因而氧化性能更强, 能迅速与水中污染物质发生氧化反应, 降低污染物质的浓度<sup>[6]</sup>。

在本次试验中, 首先在 5 个烧杯中各加入 200 mL 的消防废水, 保持一定条件下取其上清液测定各自的 COD 值。通过实验比较 5 种不同的实验条件下, COD 的去除率, 以找到最佳的氧化处理条件。

### 1.3 实验检测方法

COD 测定采用 MS-3 型微波消解仪进行快速消解。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 最佳投量的确定

保持 pH=3 加入不同  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  比例的的 Fenton 试剂, 并进行搅拌 30 min, 静置 10 min, 对比 COD 去除率, 得出最佳去除投加量。

表 1  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  投加量  
Table 1 Dosage of  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

| $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ | COD/(mg/L) | 去除效率/% |
|--------------------------------------|------------|--------|
| 0.5/5                                | 4470       | 51.80  |
| 0.8/5                                | 3730       | 59.80  |
| 1/5                                  | 1300       | 85.90  |
| 1.2/5                                | 820        | 91.10  |
| 1.5/5                                | 1000       | 89.20  |

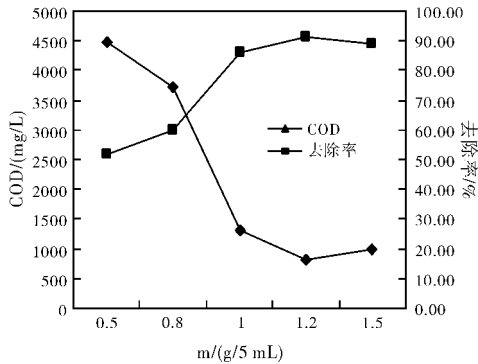


图 1  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的影响  
Fig. 1 Dosage of  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

经试验得出，当 Fenton 试剂  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  投加量小于 1 g/5 mL 时，消防废水中的 COD 浓度较大，当 Fenton 试剂  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  投加量等于 1.2 g/5 mL 时，消防废水中的 COD 浓度达到最低值 820 mg/L，当 Fenton 试剂  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  投加量大于 1.2 g/5 mL 时，消防废水中的 COD 浓度变大。由此可以得出，在氧化条件下，Fenton 试剂处理该消防废水的最佳  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 1.2 g/5 mL。消防废水中的 COD 浓度为 820 mg/L，去除率达到 91.1%。

2.2 最佳反应时间的确定

在 pH=3 的条件下按照上述确定的 Fenton 试剂最佳投加量，设定不同的搅拌时间，静置 10 min 后取其上清液测定 COD，得到最佳反应时间。

表 2 Fenton 试剂氧化时间  
Table 2 Oxidation time of Fenton reagents

| 时间/min | COD/(mg/L) | 去除效率/% |
|--------|------------|--------|
| 10     | 5560       | 40.70  |
| 20     | 2340       | 74.80  |
| 30     | 780        | 91.60  |
| 40     | 1000       | 89.20  |
| 50     | 1420       | 84.60  |

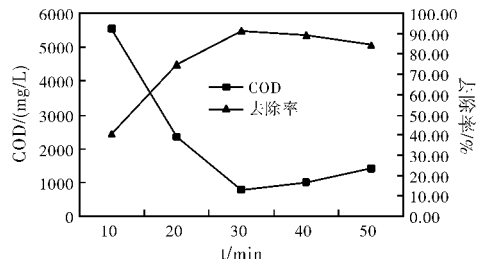


图 2 Fenton 试剂氧化时间的影响  
Fig. 2 Oxidation time of Fenton reagents

经试验得出，当 Fenton 试剂氧化时间小于 10 min 时，消防废水中的 COD 浓度较大，当 Fenton 试剂氧化时间等于 30 min 时，消防废水中的 COD 浓度达到最低值 780 mg/L，当 Fenton 试剂氧化时间大于 30 min 时，消防废水中的 COD 浓度变大。由此可以得出，Fenton 试剂处理该消防废水的最佳氧化时间为 30 min。此时其氧化效果达到最佳状态，消防废水中的 COD 浓度为 780 mg/L，去除率达到 91.6%。

2.3 最佳反应 pH 的确定

保持在不同 pH 值条件下，按照上述确定的 Fenton 试剂最佳投放量和最佳反应时间，静置 10 min 后，再次进行 COD 测定，比较 5 种不同 pH 条件下 Fenton 试剂反应的结果，得出消防废水的 Fenton 试剂反应最佳 pH 条件。

表 3  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  反应 pH  
Table 3 pH of  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  reaction

| pH | COD/(mg/L) | 去除率/% |
|----|------------|-------|
| 2  | 3040       | 67.30 |
| 3  | 740        | 92.00 |
| 4  | 1304       | 86.00 |
| 5  | 1868       | 79.80 |
| 6  | 3040       | 67.30 |

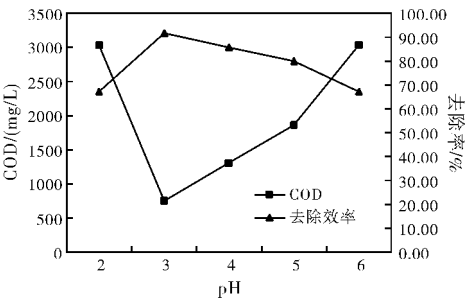


图 3  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  反应 pH 的影响  
Fig. 3 pH of  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  reaction

经试验得出，当 Fenton 试剂氧化环境 pH=2 为时，消防废水中的 COD 浓度较大，当 Fenton 试剂氧化环境 pH=3 时，消防废水中的 COD 浓度达到最低值 740 mg/L，当 Fenton 试剂氧化环境的 pH 大于 3 时，消防废水中的 COD 浓度变大。由此可以得出，Fenton 试剂处理该消防废水的最佳氧化环境为 pH=3。此时其氧化效果达到最佳状态，消防废水中的 COD 浓度为 740 mg/L，去除率达到 92%。

3 结 论

通过实验可以明显看出采用 Fenton 试剂能够很好的降低消防废水中污染物质的浓度。以 Fenton 试剂作为紧急处理的投料也能达到绿色，经济，环保的要求，因此当前有机化工厂仅需对现有的消防应急池进行少量投资，增加化学氧化所需的药剂投加设备就能达到消防废水的紧急安全处理。当 Fenton 试剂中  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  比例为 1.2 g/5 mL，氧化时间为 30 min，氧化环境为 pH=3 时，消防废水中的 COD 浓度达到最低值，COD 为 740 mg/L，去除率达到 92%，达到最佳处理效果。有明显的紧急处理效用。

(下转第 188 页)

足二甲苯产品溴指数小于 40 mgBr/100 g 的质量要求, 必须严格监控好二甲苯产品质量以及合理使用活性白土, 在使用至第 5 天时候, 及时将两个白土罐串联使用, 及时更换白土, 保证溴指数合格。

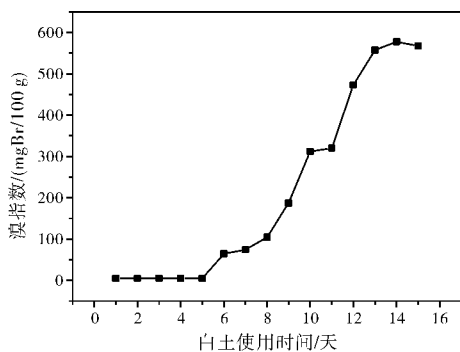


图4 白土使用时间对二甲苯产品溴指数的影响

Fig. 4 Effects of using time on bromine index when using clay

## 2.6 精制剂活性偏高

广州石化于 2013 年 10 月份采用精制剂 TCDTO-1 代替白土吸附烯烃, 保证溴指数合格。使用期间, 合理控制吸附温度可以保证溴指数小于 5 mgBr/100 g。精制剂投用第一天及提高温度操作的过程, 由于精制剂活性较强, 会产生一定量的歧化反应, 生产甲苯, 投用期间二甲苯产品中甲苯含量如图 5 所示。

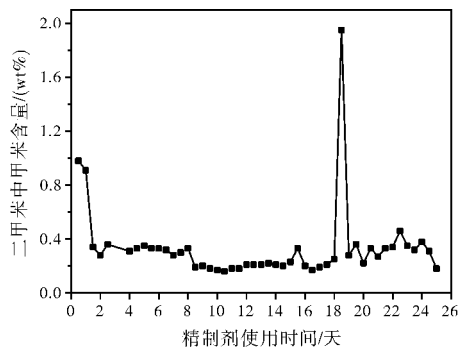


图5 精制剂使用时间对二甲苯产品中甲苯增量的影响

Fig. 5 Effects of using time on the increment of toluene in mixed xylene when using refining agent

由图 5 可见, 精制剂投用 24 h 内, 二甲苯产品中甲苯含量增加, 从 0.1% 增加至 0.91%, 超过小于 0.5% 的产品质量指标, 原因在于精制剂罐投用初期精制剂酸性中心活性较高, 存在 C9 组分的歧化反应, 生成甲苯, 所以甲苯含量较高。投用一天之后, 甲苯含量降低为 0.28% ~ 0.36%, 达到小于 0.5% 的产品质量指标要求。

精制剂入口温度 135 °C 提高至 145 °C 运行后, 甲苯含量显著增加, 最高达 1.95%, 一天后甲苯含量下降, 恢复正常范围, 二甲苯产品中甲苯含量在 0.3% ~ 0.5% 之间。

## 3 结论

(1) 催化剂氯含量偏低将降低催化剂活性, 导致芳烃转化率下降, 导致二甲苯非芳偏高。当氯含量从 1.1% 降低至 0.8%, 非芳含量由 1.2% 增加值 2.75%。

(2) 适宜氯含量工况下, 提高温度增加重整反应的苛刻度可以一定程度的降低非芳含量, 反应温度提高 1 °C, 非芳含量降低 0.4% ~ 0.5%。

(3) 脱庚烷塔灵敏板最佳温度范围为 126 ~ 128 °C, 塔顶二甲苯损失为 0.5% ~ 1%。当灵敏板温度低于 125 °C, 影响二甲苯产品甲苯含量, 甲苯增加至 1.5% 左右。二甲苯塔的操作影响二甲苯产品中 C9 芳烃含量, 当塔底温度大于 269 °C 后, C9 含量大于 0.5%。

(4) 控制二甲苯溴指数小于 40 mgBr/100 g 工况下, 活性白土有效使用时间为 5 天; 使用精制剂 TCDTO-1 工况下, 控制好吸附温度可以保证溴指数小于 5 mgBr/100 g, 但使用精制剂初次使用以及提高吸附温度操作的第 24 ~ 48 h 内, 有一定副反应发生, 使得二甲苯产品中甲苯大于 0.5%。

## 参考文献

- [1] 竺家培, 郑海, 林吴健. 重整装置混合二甲苯收率的影响因素分析[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(22): 11-14.
- [2] 朱良. 混合二甲苯生产技术现状及发展趋势[J]. 河南化工, 2010, 27(5): 77-78.
- [3] 伍于璞, 刘红云. 连续重整产品方案与反应苛刻度关系探讨[J]. 炼油技术与工程, 2011, 41(8): 14-16.
- [4] 程丽华. 石油炼制工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010: 357.
- [5] 张科峰, 王宏革. 芳烃联合装置白土的使用和再生[J]. 化工科技, 2001, 9(3): 33-36.
- [6] 李建立. 邻二甲苯质量和产量的影响因素分析及改进措施[J]. 齐鲁石油化工, 2005, 33(4): 276-279.

(上接第 167 页)

## 参考文献

- [1] 洪闯. 浅析化工火灾事故中消防废水和化学溢流的控制对策[J]. 科技资讯, 2010(11): 151-152.
- [2] 赵波. 化工灾害事故处置中废水污染的防范措施及环境保护[J]. 消防技术与产品信息, 2008, 14(3): 51-53.
- [3] 高凌. 化工火灾中消防废水和化学溢流引发的水生生态危害及其预防措施探讨[J]. 生产与环境, 2007, 7(6): 27-28.

- [4] S. F. McDonald, S. J. Hamilton, K. J. Buhl, J. F. Heisinger. Ecotoxicology and environmental safety, 1996, 33: 62-72.
- [5] 安正阳, 范红俊, 李振青. 高级化学氧化法在消防废水硝基苯类物质降解中的应用[J]. 陕西水利, 2010(2): 109-110.
- [6] 侯华华, 高灿柱. 化学氧化—混凝法去除废纸造纸废水中 COD [A]. 中国化学会第七届水处理化学大会暨学术研讨会会议论文集[C]. 济南, 2004.