

前处理工艺对炼化污水污染物组成特性的影响

张 华¹ 吴百春¹ 宁信道² 李英芝³ 张晓飞¹ 刘光全¹ 罗 臻¹

(1. 中国石油安全环保技术研究院; 2. 中国石油乌鲁木齐石化公司; 3. 中国石油大学(北京))

摘 要 文章以某炼化企业双膜工艺 RO 装置前各工艺段出水为研究对象,对其进行综合水质特性分析,并采用三维荧光光谱(3D-EEM)、紫外—可见(UV-Vis)光谱和傅里叶红外光谱(FTIR)分析比较污水中的有机物组成及特性。结果表明:炼化污水中溶解性有机物(DOM)是污水化学需氧量(COD)的主要来源,DOM 的分子量和芳香度随着处理工艺的进行逐渐降低。生物接触氧化、絮凝—气浮和砂滤工艺在一定程度上增加了 DOM 的含量,而超滤(UF)出水具有最低的溶解性有机碳(DOC)。3D-EEM 光谱表明:炼化污水中 DOM 主要含有腐殖酸类腐殖质、微生物代谢产物和芳香类蛋白质 3 类荧光物质,生物接触氧化工艺能够显著增加 DOM 中微生物代谢产物和芳香类蛋白质的含量。FTIR 光谱分析表明:在各工艺段出水中,UF 出水 DOM 中含有更多的脂肪类有机物、C=O 官能团而非 C=C 和 C—O 结构。

关键词 炼化污水; 双膜工艺; 前处理; 溶解性有机物

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)06-0023-05

0 引 言

炼化污水成分复杂,不仅含有难生物降解有机物(甲苯、二甲苯、烷烃、芳香烃及其衍生物),还含有较强生物毒性的物质(油类、酚类、胺类、酯类、氰类和含硫有机物等)^[1]。随着我国原油劣质化、重质化越来越严重,高硫、高酸原油份额增大,使这类原油加工过程中产生的电脱盐废水越来越难处理。经过一定的隔油、生物处理后,废水中仍含有较高的 COD、总氮(TN)和硫化物等,即使经过后续的深度处理,仍含有导致双膜工艺低收水率的大量膜污染物^[2-4]。

随着国家水体环境管理政策和污染物排放标准的日益严格,炼化企业现有污水处理设施难以满足新的排放控制管理和污水回用要求,急需优化和升级改造。在炼化污水处理流程中,污染物发生了怎样的改变,生成了何种物质,如何能被更大程度的去除,都是实现污水高效处理与达标外排亟需解决的问题,但目前还缺乏相关的研究报告。

因此,研究采用具有代表性的某炼化企业双膜工艺反渗透(RO)装置前各工艺段出水为研究对象,进行综合水质特性分析,并采用三维荧光光谱(3D-EEM)、紫外—可见(UV-Vis)光谱和傅里叶红外光谱(FTIR)分析比较污水中的有机物组成及特性,研究污染物在双膜工艺前处理过程中的变

化,为双膜工艺中的污染物控制和其浓水的达标处理提供理论参考。

1 实 验

1.1 材 料

水样取自某炼化企业双膜工艺反渗透(RO)装置前各工艺段出水。实验中的化学试剂均为分析纯,溶液均以纯水配置。

1.2 表征方法与仪器

◆ 溶解性有机碳分析 水样经 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤后,利用 TOC 测定仪测定 DOC。

◆ 紫外—可见光谱分析 紫外—可见光谱扫描范围 200~600 nm。主要仪器:U-3010 紫外分光光度计。通常以 UV_{254} (254 nm 紫外吸收)或 $\text{SUVA}(\text{UV}_{254} \times 100/\text{DOC})$ 代表有机物的芳香度。

◆ 傅里叶红外光谱(FTIR)分析 水样经 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤后,烘干至恒重,采用 KBr 压片法,测定 FTIR 光谱。主要仪器:Thermo Nicolet iS10 FTIR 光谱仪。

◆ 荧光光谱(EEM)分析 采用 F-4600 荧光分光光度计测定三维荧光光谱(3D-EEM)。其中,腐殖质的来源可以用荧光指数($f_{450/500}$)表征。 $f_{450/500}$ 定义为激发波长 $\text{Ex}=370 \text{ nm}$ 时,荧光发射光谱在 450 nm 与 500 nm 处的强度比值。

2 结果与讨论

2.1 综合水质分析

炼化污水经过一定的隔油、生物处理后,进入深度处理工艺设施,如图 1 所示。

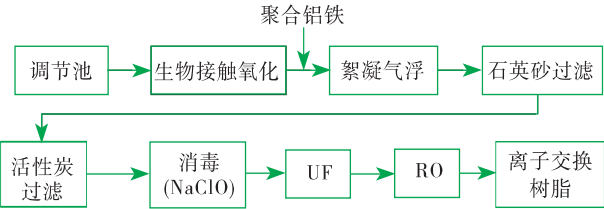


图 1 某炼化企业污水深度处理工艺流程

选取 RO 工艺前的调节池出水、生物接触氧化、砂滤、活性炭过滤和 UF 等工艺出水。通过综合水质分析,发现各工艺段出水中各种阴离子、金属阳离子的浓度和电导率变化不大;而且其它指标污染物,并没有随着处理流程的进行出现规律性的降低,但相比而言,UF 出水具有较低的 DOC、TN、TP 和总碱度等。

2.2 有机物特性分析

由综合水质分析可知,总 COD 中的绝大部分是溶解态 COD,下面主要对经 0.45 μ m 玻璃纤维滤膜过滤后的溶解性有机物(DOM)进行特性表征。

2.2.1 紫外—可见(UV-Vis)光谱

由于各工艺段出水中的有机物含有各类不饱和结构,其中“ π - π ”电子跃迁在 254~280 nm 之间有明显的紫外吸收^[5-6],如图 2 所示。调节池出水经接触氧化、砂滤和活性炭过滤后,紫外吸收呈现降低趋势,其中接触氧化和砂滤对紫外吸收值的降低贡献不大,而活性炭过滤能去除砂滤出水中 30% 的 UV₂₅₄。但 UF 出水的紫外吸收较进水有明显的升高,其中 UV₂₅₄ 为 0.281,显著高于进水的 0.260,这可能是由于 UF 工艺前加入了其它药剂(消毒剂 NaClO 等),使有机物中某些官能团被氧化,导致不饱和官能团相对含量增加。

E_{250}/E_{365} 也被用来反映有机物的芳香度和分子量。研究者认为,低的 E_{250}/E_{365} 值表示有机物中的高芳香度和高分子量^[7]。此外,有机物在波长为 265 nm 和 465 nm 处吸收强度的比值,可作为其官能团相对含量的代表参数^[8]。根据 Chen 等人的研究^[8-9]:低的 E_{265}/E_{465} 表示有机物中含有较多的 C=C 结构;反之,则表示有机物中含有较多的酮类 C=O 结构或助色官能团。如表 1 所示,各工艺段出水的 SUVA 与 E_{265}/E_{465} 和 E_{250}/E_{365} 的变化趋势相反,即进水中

机物的芳香度随着最初的处理流程降低,但后续处理工艺特别是 UF 又使 DOM 中含有的不饱和结构相对含量升高。

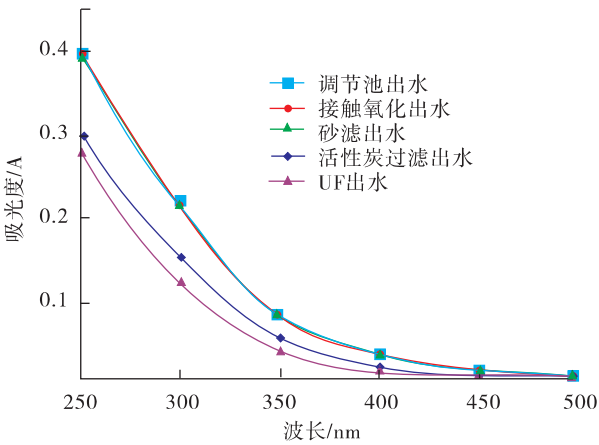


图 2 各工艺段出水紫外可见光谱

表 1 各工艺段出水的紫外可见光吸收强度的比值和 SUVA

参数	调节池出水	接触氧化出水	砂滤出水	活性炭过滤出水	UF 出水
UV ₂₅₄	0.384	0.377	0.368	0.260	0.281
DOC/(mg/L)	11.8	12.7	13.5	8.88	8.08
SUVA	3.25	2.97	2.72	2.93	3.48
E ₂₆₅ /E ₄₆₅	21.69	24.29	25.46	27.13	24.70
E ₂₅₀ /E ₃₆₅	6.28	6.52	6.81	9.16	7.05
E ₂₅₃ /E ₂₀₃	0.164	0.162	0.158	0.115	0.123

由表 1 还可看出,进水经接触氧化、砂滤处理后,DOC 并未出现明显降低,反而有升高趋势,这可能是因为生物氧化处理过程中将难溶的有机物转化降解为溶解性有机物,而且这部分增加的有机物具有相对较低的芳香度和分子量,从而导致最初的处理工艺出水中 DOM 的 SUVA 降低,而 E_{265}/E_{465} 和 E_{250}/E_{365} 也有所升高。但活性炭过滤后显著降低了 DOC 浓度,而且出水中较高的 E_{250}/E_{365} 也表明被去除的有机物具有较高的分子量,而含有的不饱和结构相对较少。

此外,水溶性有机物在 253 nm 与 203 nm 处吸光度的比值(E_{253}/E_{203})可以反映出芳香环的取代程度及取代基的种类:当芳香环上的取代基以脂肪链为主时, E_{253}/E_{203} 的比值较低,而当芳香环上的取代基中羰基、羧基、羟基、酯类含量比较高时, E_{253}/E_{203} 值比较高^[10-11]。由表 1 可见,UF 出水的 E_{253}/E_{203} 为 0.123,高于活性炭过滤出水的 0.115,表明与活性炭过滤出水相

比,UF 出水虽然具有较高的 SUVA,但其 DOM 中含有相对多的 C=O 结构而非 C=C 官能团。

2.2.2 三维荧光光谱(3D-EEM)

炼化污水中的 DOM 结构复杂,含有各种低能量“ $\pi-\pi$ ”电子跃迁的芳香结构或共轭生色团以及未饱和脂肪链,表现出一定的荧光特性^[10-11]。自然环境和污水中各种溶解性有机物的 Ex/Em 荧光峰所代表的特征物质类型如表 2 所示^[12-14]。

各工艺段出水 DOM 的三维荧光光谱见图 3。由图 3 可看出,调节池进水经接触氧化、砂滤、活性炭过滤和 UF 工艺处理后,均表现出三种主要的特征荧光吸收峰,但其荧光强度出现变化,其荧光峰位置以及荧光强度如表 3 所示。

表 2 荧光峰所代表的物质类型

类 别	荧光峰(Ex/Em)		物质类型
	Ex/nm	Em/nm	
Flu1	250~400	380~540	腐殖酸类腐殖质
Flu2	200~250	380~540	富里酸类腐殖质
Flu3	200~250	280~330	酪氨酸类芳香族蛋白质
Flu4	200~250	330~380	色氨酸类芳香族蛋白质
Flu5	250~340	280~380	溶解性微生物代谢产物

由表 3 可看出,各工艺段出水中 DOM 主要含有腐殖酸类腐殖质、微生物代谢产物和芳香类蛋白质 3 类荧光物质。调节池出水经接触氧化、砂滤处理后,

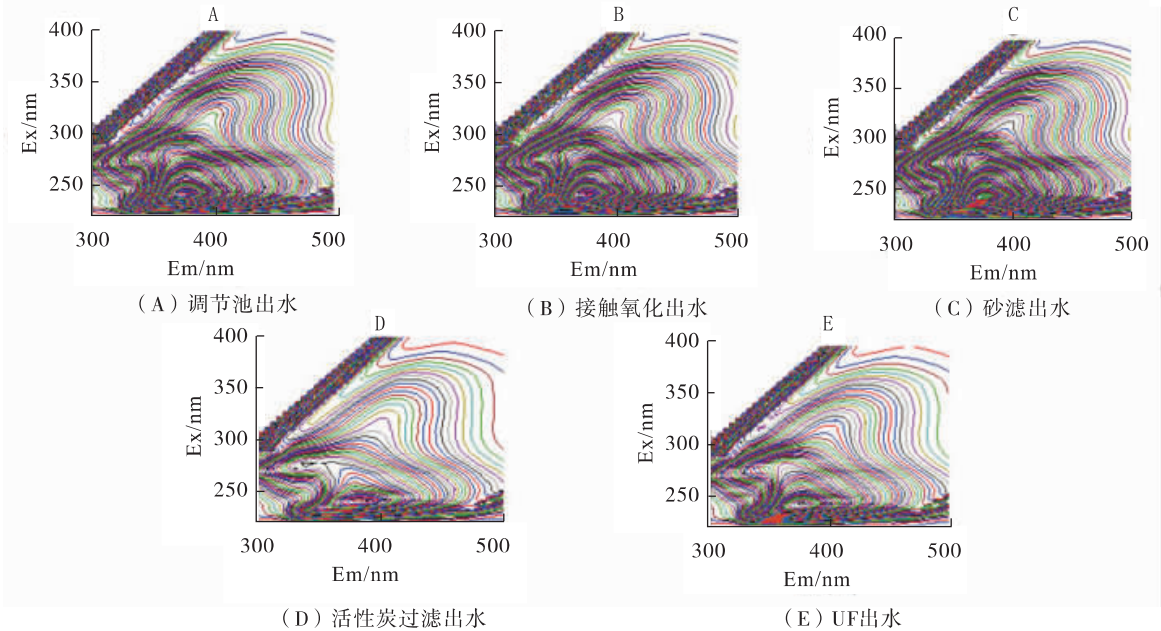


图 3 各工艺段出水的三维荧光光谱

表 3 各工艺段出水 DOM 荧光峰位置及强度

处理 工艺	腐殖酸类			溶解性微生物代谢产物			芳香类蛋白质			荧光指数 $f_{450/500}$
	Ex/Em	FI/AU	FI/DOC/ (AU·L/mg)	Ex/Em	FI/AU	FI/DOC/ (AU·L/mg)	Ex/Em	FI/AU	FI/DOC/ (AU·L/mg)	
调节池 出水	317/399	3 542	300.2	277/338	3 999	338.9	245/378	8 394	711.4	2.13
接触氧 化出水	319/399	3 889	306.2	278/336	4 608	362.8	245/376	9 434	742.8	2.17
砂滤 出水	318/398	4 019	297.7	279/339	4 896	362.7	245/376	9 764	723.3	2.17
活性炭过 滤出水	320/403	1 829	206.0	278/340	3 014	339.4	244/382	4 434	499.3	2.25
UF 出水	316/400	2 281	282.3	277/338	3 328	411.9	245/337	6 061	750.1	2.02

这三类荧光物质的峰强(FI)逐渐增加,这表明生物处理能将部分难溶的污染物降解转化为溶解性有机物,并且其中包括了大部分的微生物代谢产物和芳香类蛋白质荧光物质。由 UV-Vis 光谱分析可知,经接触氧化和砂滤处理后,虽然 DOC 有所升高,但 DOM 的芳香度、分子量等都降低,这表明增加的微生物代谢产物和芳香类蛋白质荧光物质具有相对较低的分子量和芳香度。

活性炭过滤后 DOM 中 3 类荧光物质的 FI 降低显著,而随后 UF 出水又有所升高,其中微生物代谢产物和芳香类蛋白质单位 DOC 的 FI 甚至高于接触氧化出水。

对腐殖酸类腐殖质、微生物代谢产物和芳香类蛋白质荧光强度与 DOC 进行线性相关比较,如表 4 所示。

表 4 各工艺段出水荧光峰强度与 DOC 的线性相关系数

	R^2 (各工艺段出水)	R^2 (未计入 UF 出水)
腐殖酸类腐殖质-DOC	0.89	0.96
微生物代谢产物-DOC	0.88	0.97
芳香类蛋白质-DOC	0.82	0.97

由表 4 可看出,荧光物质的荧光强度与 DOC 具有一定的线性相关性($R^2>0.82$),特别是未计入 UF 出水的相关系数远远高于前者($R^2>0.95$)。由此推测,UF 出水 DOM 中的物质组成与其它工艺出水存在较大差异。

2.2.3 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

利用傅里叶红外光谱法进一步考察各工艺段出水的有机物结构,如图 4 所示,调节池出水 DOM 的 FTIR 谱图表现出了几种官能团的特征吸收峰:2 923 cm^{-1} 和 1 384 cm^{-1} 为 CH_2 —和 CH_3 —特征峰,表明 DOM 中含有脂肪链有机物;2 108 cm^{-1} 处为 $\text{C}\equiv\text{C}$ 特征峰;1 631 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰;1 127 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰^[15-16]。

调节池出水经接触氧化、砂滤和活性炭过滤处理后,DOM 的 FTIR 谱图变化不大,主要表现在 1 631 cm^{-1} 和 1 384 cm^{-1} 处吸收峰的峰强有所减弱,表明过滤工艺能去除部分疏水性有机物。而经 UF 处理后,DOM 的特征吸收峰发生明显的变化,1 631 cm^{-1} 和 1 127 cm^{-1} 处峰强显著减弱,1 384 cm^{-1} 处的特征吸收峰却相对增强,而且 1 789 cm^{-1} 处出现一明显的吸收峰,表明出现了较强的 $\text{C}=\text{O}$ 不饱和结构。这可

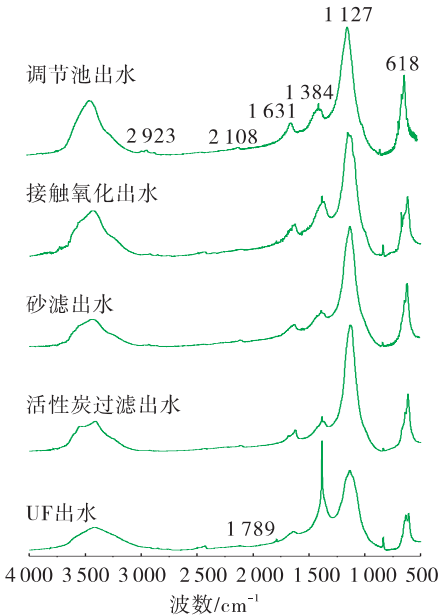


图 4 各工艺段出水 DOM 的 FTIR 谱图

能是由于在 UF 工艺前投加了一定量的 NaClO 杀菌剂,据文献报道^[17-18],当不饱和有机物($\text{C}=\text{C}$)中含有 $\text{C}-\text{O}$ 官能团时,容易发生 NaClO 的氧化、取代、加成等反应,不仅破坏了 DOM 的结构,使其断链,生成大量的消毒副产物,还导致 $\text{C}-\text{O}$ 官能团氧化至 $\text{C}=\text{O}$,且 1 384 cm^{-1} 处脂肪链官能团的相对含量有显著增加。

结合 3D-EEM 和凝胶排阻色谱分析,可以推测 UF 出水与其它工艺段出水中的有机组成存在差异,这种差异主要表现为 UF 出水 DOM 中含有更多的脂肪类有机物、 $\text{C}=\text{O}$ 官能团而非 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 结构,这与其较高的 E_{265}/E_{465} 一致。因此,相对 DOC 的降低,不饱和结构的相对含量增加,从而导致 UF 出水的 SUVA 为 3.48,远远高于活性炭过滤出水的 2.93。

3 结 论

通过对各工艺段出水进行综合水质分析及有机物的特性研究,得出以下结论:

◆ 一般来说,炼化污水中 DOM 的分子量和芳香度随着处理工艺的进行逐渐降低。但生物接触氧化、絮凝—气浮和砂滤工艺在一定程度上增加了 DOM 的含量,而 UF 出水中 DOM 所含不饱和结构的相对含量升高。

◆ 炼化污水中 DOM 主要含有腐殖酸类腐殖质、微生物代谢产物和芳香类蛋白质 3 类荧光物质,其中腐殖酸类腐殖质具有相对较高的分子量和芳香度,而生物接触氧化工艺能够显著增加 DOM 中微生物代谢产物和芳香类蛋白质的含量,也会导致 DOC 浓度高于进水。

◆ UF 工艺前加入的 NaClO 杀菌剂与 DOM 中含有不饱和结构和 $\text{C}=\text{O}$ 官能团的物质发生氧化、取代、加成等反应,使其 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 结构减少,而极大的增加了脂肪类有机物和 $\text{C}=\text{O}$ 的相对含量,使其 SUVA 显著增加。

参 考 文 献

- [1] 齐晓巍,孟娇,刘发强,等.生物法在炼化污水深度处理中的应用[J].环境科学与管理,2008,33(3):98-100.
- [2] Oh H J, Hwang T M, Lee S. A Simplified Simulation Model of RO Systems for Seawater Desalination[J]. Desalination,2009,238(1-3):128-139.
- [3] Benito-Alc zar C, Vincent-Vela M C, Goz lvez-Zafrilla J M, et al. Study of Different Pretreatments for Reverse Osmosis Reclamation of a Petrochemical Secondary Effluent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,178 (1-3):883-889.
- [4] Gabelich C J, Yun T I, Cox M R, et al. Evaluating Ultra-low-pressure Reverse Osmosis for Surface Water Desalination [C]. American Water Works Association Membrane Technology Conference, Long Beach, California, 1999.
- [5] Gjessing E T, K llqvist T. Algicidal and Chemical Effect of UV-radiation of Water Containing Humic Substances [J]. Water Res, 1991, 25(4):491-494.
- [6] Backlund P. Degradation of Aquatic Humic Material by Ultraviolet Light[J]. Chemosphere,1992,25(12): 1869-1878.
- [7] Aiken G R, McKnight D M, Wershaw R L. Humic Substances in Soils, Sediments and Water [M]. New York:John Wiley & Sons,1985.
- [8] Chen J, Gu B H, LeBoeuf J E, et al. Spectroscopic Characterization of the Structural and Functional Properties of Natural Organic Matter Fractions [J]. Chemosphere,2002,48(1):59-68.
- [9] Schnitzer M, Khan S U. Humic Substances in the Environment [M]. New York: Marcek Dekker, 1972.
- [10] Shon H K, Vigneswaran S, Snyder S A. Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment [J]. Crit Rev Env Sci Technol, 2006,36(4):327-374.
- [11] Wert E C, Rosario-Ortiz F L D, Drury D D. Formation of Oxidation Byproducts from Ozonation of Wastewater [J]. Water Research, 2007,41(7):1481-1490.
- [12] Traina S J, Novak J, Smeck N E. An Ultraviolet Absorbance Method of Estimating the Percent Aromatic Carbon Content of Humic Acids [J]. J Environ Qual, 1990A,19(1):151-153.
- [13] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances [J]. Environmental Science Technology,1994,28(1):1853-1858.
- [14] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A , et al. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter[J]. Environmental Science Technology, 2003, 37 (24):5701-5710.
- [15] Silverstein R M, Webster F X. Spectrometric Identification of Organic Compounds [M]. New York: John Wiley & Sons,1998.
- [16] Stevenson F J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions [M]. New York: John Wiley & Sons,1994.
- [17] Zhang H, Qu J H, Liu H J, et al. Influences on the Formation of DBPs of Dissolved Organic Matter in Effluents from Sewage Treatment Plant [J]. Sep Purif Technol,2008,64(1):31-37.
- [18] Zhang H, Qu J H, Liu H J, et al. Characterization of Isolated Fractions of Dissolved Organic Matter from Sewage Treatment Plant and the Related DBPs Formation Potential [J]. Journal of Hazardous Materials,2009,164(2-3):1433-1488.

(收稿日期 2012-10-29)

(编辑 王蕊)

联合国气候变化大会部长级会议开幕

《联合国气候变化框架公约》第十九次缔约方会议暨《京都议定书》第九次缔约方会议部长级会议 11 月 19 日在波兰首都华沙开幕。中国代表团团长、国家发改委副主任谢振华在会上发表讲话,阐述了中国在应对全球气候变化问题上的主张和立场,呼吁发达国家切实兑现对全球应对气候变化基金的出资承诺,称这是本次气候大会成败的关键。

本次大会分两个阶段:11 月 11 日—15 日为小组磋商阶段,由各方谈判代表提出各自的诉求和立场;18 日—22 日是高级别会议阶段,由各缔约方部长级官员参加。

(摘编自 人民日报 2013-11-21)