

臭氧氧化对常减压装置电脱盐二级出水的作用机制

许丹宁¹, 古明哲¹, 代蓓蓓², 纪 轩², 孙井梅^{1*}

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 中石化天津分公司水务部, 天津 300271)

摘要: 探究了臭氧氧化对常减压装置电脱盐二级出水中有机物的转化与降解作用, 结合常规指标分析并采用超滤分子量分布、气相色谱-质谱联用仪等手段对臭氧氧化前后的水质进行分析, 并对比分析臭氧氧化对后续生物活性炭进一步吸附降解废水中有机物的作用。结果表明, 当二级出水 COD 均值为 39.7 mg/L、臭氧投加量为 20 mg/L、单柱停留时间为 40 min 时, 臭氧氧化对 COD 的平均去除率为 19.8%, 对 UV₂₅₄ 的平均去除率为 30.9%。臭氧氧化可有效将含有不饱和键的大分子有机物转化为易生物降解的小分子物质, 改变有机物结构, 并降解一部分小分子物质, 使废水中分子量小于 1 kD 的有机物所占比例从 69% 提升至 87%。相较于将二级出水直接进行生物活性炭的吸附降解, 臭氧预氧化可将 COD 去除率提升 11.4%, 将 UV₂₅₄ 的去除率提升 19.0%。

关键词: 常减压装置电脱盐; 二级出水; 臭氧氧化; 相对分子量分布; 有机物结构; 水质改善

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0164-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.037

Action mechanism of ozonation on biological effluent of electro-desalting unit in atmospheric-vacuum distillation facility

XU Dan-ning¹, GU Ming-zhe¹, DAI Pei-pe², JI Xuan², SUN Jing-mei^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. Water Affairs Department, Tianjin Petrochemical Company of Sinopec Corp., Tianjin 300271, China)

Abstract: The effect of ozonation on the transformation and degradation of organic compounds in biological effluent of electro-desalting unit in an atmospheric-vacuum distillation facility is investigated. Combining with conventional index analysis, ultrafiltration molecular weight distribution (MWD), gas chromatography-mass spectrometer and other measurements are used to analyze water quality before and after ozonation. Besides, the influence of ozonation on subsequent adsorption and degradation of organic compounds in wastewater by biological activated carbon (BAC) are compared and analyzed. The results show that the average removal rates of COD and UV₂₅₄ are 19.8% and 30.9%, respectively when the average COD in biological effluent is 39.7 mg · L⁻¹, the ozone dosage is 20 mg · L⁻¹ and the residence time of single column is 40 min. The unsaturated bonds-containing macromolecular organics can be converted effectively into biodegradable small molecules by means of ozonation. And the ozonation can change the structure of organics, degrade parts of small molecules and change the MWD of wastewater and increase the percentage of small molecules (<1 kD) from 69% to 87%. Compared with treating the biological effluent by BAC directly, the removal rates of COD and UV₂₅₄ of wastewater that is pretreated by ozonation before treated by BAC increase by 11.4% and 19.0% in average respectively.

Key words: electro-desalting unit in atmospheric-vacuum distillation facility; biological effluent; ozonation; relative molecular weight distribution; organic structure; water quality improvement

在石油炼制过程中, 为减轻原油中无机盐和悬浮固体对常减压蒸馏设备造成腐蚀和堵塞, 避免加热炉管结焦及催化剂中毒, 通常会设置电脱盐工艺^[1-3]。由于需要投加破乳剂、缓蚀剂、氨等物质, 该工艺产生的废水成分复杂、毒性较强且可生化性较差, 易对环境造成污染^[4-6]。华北某石化企业炼油污水净化车间目前采用二级气浮-二级生物处理工艺对该股污水进行处理, 出水达到《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)的要求。但为满足即将施行的新的地方标准要求, 针对电脱盐

二级出水中对 COD 贡献较大的溶解性难降解有机物, 亟需开发适当的预处理技术, 提高废水可生化性并降低其环境毒性。

高级氧化工艺以产生强氧化活性的羟基自由基(·OH)为标志, 并利用其强氧化作用将大分子物质降解为小分子易降解物质, 以提高污水的可生化性^[7]。其中臭氧氧化工艺因氧化能力较强、可显著提升废水可生化性且无二次污染等优点而广泛应用于水处理领域^[8-10]。目前关于处理常减压装置电脱盐废水的研究大多关注除油、深度脱盐及条件优化,

收稿日期: 2017-11-17

基金项目: 国家科技重大专项(2015ZX07203-011)

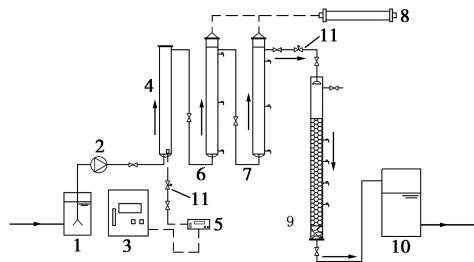
作者简介: 许丹宁(1993-), 男, 硕士生; 孙井梅(1973-), 女, 博士, 教授, 研究方向为水污染控制理论与规模化处理技术, 通讯联系人, jmsun@tju.edu.cn。

对臭氧氧化前后的水质及有机物结构缺乏细致的研究,并且很少将实验室研究与中试试验相结合。本研究利用臭氧对常减压装置电脱盐二级出水进行中试规模的预氧化试验,结合常规指标,并采用超滤分子质量分级、气相质谱-色谱联用(GC-MS)分析等多种手段对氧化前后的水质进行分析。研究臭氧氧化作用机制及对水质改善的效果,并通过后续的生物活性炭(BAC)出水情况对预氧化的作用及效果进行评价。

1 材料与方 法

1.1 试验装置及运行

整体试验装置主要由2部分组成,一是臭氧预氧化单元,二是BAC吸附降解柱,装置示意图如图1所示。臭氧预氧化单元包括臭氧发生器、臭氧浓度测定仪、二级臭氧接触柱、臭氧缓冲柱、臭氧尾气破坏器。臭氧发生器选用3S-A10型臭氧发生器(北京同林高科科技有限责任公司),以氧气作为气源,臭氧产量最大为10 g/L,进气流量为1 L/min。臭氧浓度测定仪选用3S-J5000型气态臭氧浓度测定仪(北京同林高科科技有限责任公司)。臭氧接触柱及臭氧缓冲柱主体材质均为有机玻璃,有效高度均为2.5 m,内径均为200 mm,一级臭氧接触柱底部设置钛合金臭氧曝气盘。臭氧尾气由内部填充有活性炭的破坏器分解破坏。BAC柱主体材质为有机玻璃,填料为石油化工专用果壳活性炭(冀北燕山活性炭有限公司),粒径2~4 mm,活性炭层有效高度为2.5 m,内径为200 mm。试验优化了臭氧投加量、停留时间及生物活性炭柱运行条件,本文中 所用数据对应的运行条件为:臭氧投加量为20 mg/L,单柱停留时间为40 min,BAC柱停留时间为1.5 h。



1—进水箱;2—提升泵;3—臭氧发生器;4—一级臭氧接触柱;
5—臭氧浓度测定仪;6—二级臭氧接触柱;7—臭氧缓冲柱;
8—臭氧尾气破坏器;9—BAC柱;10—出水箱;11—流量计

图1 试验装置示意图

1.2 试验用水

本试验以华北某石化企业常减压装置电脱盐二

级出水为研究对象,水质如表1所示。此外,经GC-MS分析,水中含有烃类和脂肪酸类等物质22种。

表1 试验用水水质

指标	COD/ (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)	pH
数值	32.6~46.1	2.9~4.5	1.01~4.61	19.2~36.4	6.7~8.7
均值	39.0	3.8	2.65	31.2	8.0

1.3 分析方法

1.3.1 GC-MS 测试方法

采用文献[11]中方法对水样进行预处理后,经GC-MS联用仪定性分析(Agilent 7890A-5975C,美国安捷伦科技有限公司),所测得图谱与NIST质谱图数据库进行对比获得样品信息。毛细色谱柱采用HP-5 MS型。升温程序为:初始温度60℃保持3 min,以8℃/min的速率升温至300℃,保持3 min,共计36 min;溶剂延迟时间:6 min;进样口温度:260℃;载气:高纯氦气(>99.999%);载气流速:0.7 mL/min,分流比1:1;进样量:1 μL;检测器温度:300℃;质谱电离方式为电子轰击源;离子源温度:230℃,四级杆温度:150℃,EI源为70 eV,扫描方式为全扫描。

1.3.2 溶解性有机物相对分子质量截留分布

采用Models 8050超滤杯(美国Millipore公司),超滤杯有效容积50 mL,有效过滤面积1.77×10⁻³ m²,内置磁力搅拌装置,采用压力为0.1 MPa高纯氮气加压。将水样调至中性,经0.45 μm滤膜过滤,滤后水样依次经截留相对分子质量分别为100 k、30 k、10 k、5 k、1 k的Millipore新型再生纤维素膜,采用并联方式超滤。分别测定各组分的NPOC,以各组分NPOC占未超滤组分NPOC的百分比确定各组分的质量分数。

1.3.3 其他分析测试方法

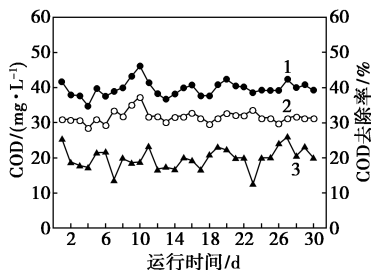
臭氧浓度通过臭氧浓度测定仪(北京同林高科科技有限责任公司)测定,COD采用重铬酸钾法测定;UV₂₅₄采用T6新世纪紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)测定;NPOC采用TOC-L分析仪(日本岛津公司)测定;其他水质指标,如BOD₅、NH₄⁺-N、TN、pH等测定依据标准方法进行测定^[12]。

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化对COD的去除

臭氧氧化对常减压装置电脱盐二级出水COD

的去除效果如图 2 所示。在为期 30 d 的稳定运行中,进水 COD 的平均值为 39.7 mg/L,臭氧缓冲柱出水 COD 的平均值为 31.8 mg/L,臭氧氧化过程所降解 COD 的平均值为 7.9 mg/L,平均去除率为 19.8%。降低 COD 并非臭氧氧化单元主要目的,其主要起到将废水中难降解大分子转化为易降解小分子^[13-14],提升废水可生化性的作用,以提高后续降解单元的去除效率。

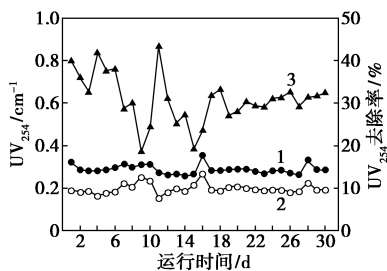


1—进水;2—臭氧出水;3—臭氧出水去除率

图 2 臭氧氧化对 COD 的去除效果

2.2 臭氧氧化对 UV₂₅₄ 的去除

臭氧氧化对常减压装置电脱盐二级出水 UV₂₅₄ 的去除效果如图 3 所示。UV₂₅₄ 通常表征废水中存在的腐殖质类大分子有机物或含 C=C 双键、C=O 双键等不饱和键结构的芳香族化合物^[15],如酚类、多环芳烃、芳香酮、芳香醛等^[16]。在为期 30 d 的稳定运行中,进水 UV₂₅₄ 的平均值为 0.290 cm⁻¹,臭氧缓冲柱出水 UV₂₅₄ 的平均值为 0.200 cm⁻¹,平均去除率为 30.9%。一般来说,臭氧对有机物的氧化机制包括 1,3-偶极环加成、亲电加成与亲核加成反应(非水溶液),分别参与烯烃、芳香族化合物、含碳氮键化合物这几类含有不饱和键物质的反应^[13,17]。因此,相较于对 COD 的去除,臭氧氧化对于 UV₂₅₄ 去除效果更为明显,该过程促使废水中有机物结构发生改变,从而发挥出预处理作用^[18]。



1—进水;2—臭氧出水;3—臭氧出水去除率

图 3 臭氧氧化对 UV₂₅₄ 的去除效果

2.3 臭氧氧化对有机物分子质量分布的影响

如表 2 所示,臭氧氧化对于废水中有机物相对

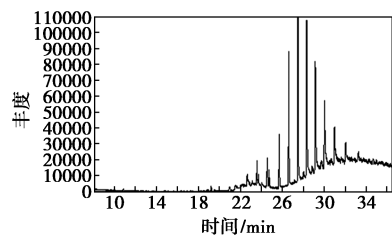
分子质量的分布情况具有显著影响。试验用水中相对分子质量小于 1 kD 的有机物所占比例相对较高,占比为 69%,而在臭氧出水中,该比例提升至 87%。由于臭氧具有较强的氧化性,可破坏不饱和键,但其并不足以将大分子有机物完全降解成无机物,故氧化过程是将含有不饱和键的大分子转化为低毒性、易降解的小分子,并将一部分小分子有机物彻底矿化^[19-20]。因此相对分子质量在 1 k~5 kD、5 k~10 kD、10 k~30 kD 的有机物所占比例由进水中的 9%、9%、7%,在臭氧氧化后分别降至 6%、3%、1%。而对于剩余占比 6%且结构较为复杂、相对分子质量大于 30 k 的有机物,臭氧很难进一步将其氧化。

表 2 臭氧氧化前后相对分子质量分布及 NPOC

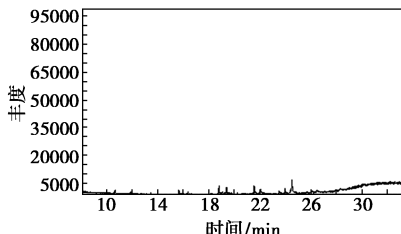
相对分子质量/D	进水		臭氧出水	
	NPOC/(mg·L ⁻¹)	百分比/%	NPOC/(mg·L ⁻¹)	百分比/%
<1 k	12.31	69	11.52	87
1 k~5 k	1.61	9	0.79	6
5 k~10 k	1.62	9	0.40	3
10 k~30 k	1.32	7	0.13	1
30 k~100 k	0.37	2	0.14	1
>100 k	0.81	4	0.26	2

2.4 臭氧氧化对有机物结构转化的影响

图 4 为进水及臭氧出水的气相色谱图,从中可以看出,进水在 20~32 min 出峰较多,经过与数据库谱图对比,发现这些物质多为含有不饱和键或链长较长的物质。臭氧氧化后,图中不仅峰高明显降低,峰的数量也显著减少,可见臭氧出水可检出的有机物种类大幅减少。



(a)



(b)

图 4 臭氧氧化前后的 GC-MS 图谱

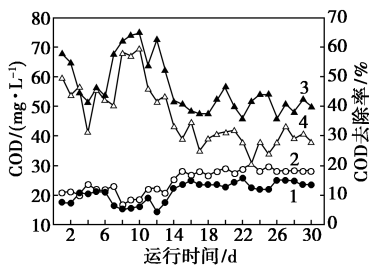
进水经 GC-MS 分析检出主要有有机物 22 种,其中含不饱和键的物质约占 55%,主要为苯系物、杂环类、长链醛酮类,这类物质结构复杂、很难被生物降解且具有一定的生物毒性。臭氧出水中则检测出 5 种有机物,主要为短链烷烃及酯类物质,此类物质较易被生物降解。相较于进水,臭氧出水中含不饱和键的物质被显著去除,烷烃链长也明显缩短。臭氧氧化前后废水中有机物种类及数量统计如表 3 所示。

表 3 臭氧氧化前后主要有有机物统计情况

类型	有机物种类/种	
	进水	臭氧出水
环烷烃	2	0
烯烃酯类	2	0
氮杂萘、吡啶	4	0
烯烃羧酸	1	0
苯基酯	3	1
链烷烃	10	4

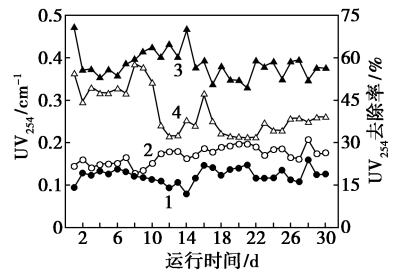
2.5 臭氧氧化对后续 BAC 去除效果的影响

本研究在臭氧稳定运行的同时,设置 A、B 2 组已挂膜稳定的生物活性炭反应器,二者除进水外其余条件完全相同。A 反应器以上述臭氧出水为进水, B 反应器以二级出水为进水。2 组反应器的出水 COD、对 COD 的去除率及出水 UV_{254} 、对 UV_{254} 的去除率分别如图 5、图 6 所示。2 个反应器在运行 15 d 后,基本达到稳定,稳定后反应器 A 出水 COD 平均值为 23.8 mg/L,平均去除率为 40.3%, UV_{254} 平均值为 0.130 mg/L,平均去除率为 55.3%;同期反应器 B 出水 COD 平均值为 28.3 mg/L,平均去除率为 28.9%, UV_{254} 平均值为 0.184 mg/L,平均去除率为 36.3%。由此可知,臭氧氧化可显著提高后续 BAC 反应器对于 COD 及 UV_{254} 的处理效率;同时证明臭氧氧化充分发挥了预处理的作用,有效提高了废水的可生化性。



1—反应器 A COD; 2—反应器 B COD;
3—反应器 A 去除率; 4—反应器 B 去除率

图 5 臭氧氧化对 BAC 去除 COD 效果的影响



1—反应器 A UV_{254} ; 2—反应器 B UV_{254} ;
3—反应器 A 去除率; 4—反应器 B 去除率

图 6 臭氧氧化对 BAC 去除 UV_{254} 效果的影响

3 结论

(1) 对于常减压装置电脱盐二级出水而言,臭氧预氧化对于有机物的降解具有一定的效果,平均去除 7.9 mg/L 的 COD,平均去除率为 19.8%;但其主要起到将废水中难降解大分子有机物转化为易降解小分子物质的作用,提高废水的可生化性, UV_{254} 的平均去除率为 30.9%。

(2) 通过臭氧的氧化,废水中相对分子质量小于 1 kD 的有机物所占比例由 69% 提升至 87%,比例的增加主要由相对分子质量在 1 k~30 kD 的物质转化和降解所致,本研究所定的试验条件无法进一步降低相对分子质量大于 30 kD 的有机物。

(3) 经过 GC-MS 分析,经臭氧氧化,水中含 C=C、C=O 及苯环等不饱和键有机物大幅度减少,长链烷烃链长显著缩短,有机物结构发生明显改变。废水的可生化性提高,有助于后续生化反应的进行,可将 BAC 对 COD 及 UV_{254} 的去除率分别提升 11.4%、19.0%。

参考文献

- [1] 赵杉林.石油石化废水处理技术及工程实例[M].北京:中国石化出版社,2013.
- [2] Li H,Zhang Y L.Research on process and pollution of atmospheric and vacuum distillation[J].Advanced Materials Research,2011,311/312/313:1573-1576.
- [3] 蒋定建,方晓玲,李飞,等.常减压蒸馏装置电脱盐优化操作及技术研究[J].现代化工,2017,37(5):174-177.
- [4] 王福善,苏冠男,张宏生,等.EC 2472 A 破乳剂在降低常减压装置电脱盐污水油含量中的工业应用[J].石化技术与应用,2015,(1):67-69.
- [5] 陈永强,龚小芝,陈发.旋流萃取分离技术处理石化电脱盐废水[J].化工环保,2015,35(3):297-299.
- [6] 丁禄彬.臭氧和 Fenton 试剂处理石化电脱盐废水研究[J].安全、健康和环境,2015,(3):39-41.

表1 黄岛裂化催化裂化油浆性质及组成

项目	密度(20℃)/ (g·cm ⁻³)	黏度(100℃)/ (mm ² ·s ⁻¹)	残炭质量 分数/%	四组分(质量分数)/%				元素分析(质量分数)/%			
				饱和分	芳香分	胶质	沥青质	C	H	S	N
FCC油浆	1.0936	12.41	4.85	12.6	84.3	2.1	0.2	88.38	7.34	3.96	0.25

实验所用的催化剂为实验室自主开发的悬浮床Mo基催化剂;使用的正庚烷、甲苯等药品均为分析纯。

1.2 高压釜模拟实验

称取一定质量 FCC 油浆和催化剂混合后移入高压釜中。将高压釜密封,用氢气吹扫3次置换高压釜内空气,再次充入氢气直至反应所需的压力。加热升温至反应所需温度,反应过程中应控制反应温度偏差不得超过1℃。反应60 min后停止反应,将高压釜内温度降至室温以结束反应。收集反应后液体产物,经过常减压蒸馏切出石脑油馏分(<180℃)、柴油馏分(180~360℃)、尾油(>360℃),从尾油组分中分离得到焦炭。各馏分油、气体及焦炭收率按照下式计算:

$$\text{馏分油收率} = (\text{馏分油质量} \div \text{原料油质量}) \times 100\%$$

$$\text{气体收率} = 1 - \text{各馏分油总收率}$$

$$\text{焦炭收率} = (\text{焦炭质量} \div \text{原料油质量}) \times 100\%$$

1.3 单因素实验考察

在进行响应面分析之前,应先通过单因素实验来选择实验因素与水平^[8]。按照1.2所述的实验方法,结合渣油悬浮床加氢裂化反应工艺条件特点,分

别考察了不同反应温度、催化剂浓度、初始氢气压力对 FCC 油浆悬浮床加氢裂化反应的影响。

1.4 相应曲面设计

响应曲面法是一种寻求实验最优条件的分析方法,在结合数学方法和统计学方法基础上,综合分析各因素对响应值的影响,拟合得到响应的回归方程,预测最优条件和最优响应值,现在生物、医学、化工、制药等领域得到了广泛应用^[9-16]。根据中心组合设计实验(box-behnken design, BBD)原理,对反应温度、催化剂浓度和初始氢气压力三因素进行编码换算,根据中心组合实验设计原理进行相应面优化实验。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 反应温度

在催化剂浓度为120 μg/g(以金属总质量计算,下同)、初始氢气压力为8 MPa、搅拌速度为800 r/min、反应时间为60 min的条件下,反应温度对 FCC 油浆加氢产物分布的影响如图1所示。

(上接第167页)

- [7] 程聪.高级氧化法处理难降解有机废水的研究[D].武汉:武汉纺织大学环境工程学院,2013.
- [8] 贾瑞平,陈烨璞.臭氧联合氧化技术在污水处理方面的新进展[J].工业水处理,2007,27(5):4-9.
- [9] 姚宏,马放,李圭白,等.臭氧-生物活性炭工艺深度处理石化废水[J].中国给水排水,2003,19(6):39-41.
- [10] 丁岩,吴昌永,周岳溪,等.O₃/BAF和BAF/O₃工艺处理石化二级出水的比较[J].中国给水排水,2015,(23):32-36.
- [11] 李文锦.石化废水中特征污染物的固相萃取-GC/MS法测定研究[D].邯郸:河北工程大学城市建设学院,2013.
- [12] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [13] Sonntag C V, Gunten U V. Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: From basic principles to applications[M]. IWA,2012.
- [14] Wei C, Zhang F, Hu Y, et al. Ozonation in water treatment: The generation, basic properties of ozone and its practical application[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2016, 33(1):1-42.

- [15] Wang S, Ma J, Liu B, et al. Degradation characteristics of secondary effluent of domestic wastewater by combined process of ozonation and biofiltration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(1):109-114.
- [16] Park J H. Spectroscopic characterization of dissolved organic matter and its interactions with metals in surface waters using size exclusion chromatography[J]. Chemosphere, 2009, 77(4):485.
- [17] Riebel A H, Erickson R E, Abshire C J, et al. Ozonation of carbon-nitrogen double bonds. I. nucleophilic attack of ozone 1[J]. Journal of the American Chemical Society, 1960, 82(7):1907-1914.
- [18] 马琨,王磊,王旭东,等.膜结构和DOM相对分子质量分布对城市二级出水超滤过程的影响[J].水处理技术,2011,37(11):88-91.
- [19] Mišik M, Knasmueller S, Ferk F, et al. Impact of ozonation on the genotoxic activity of tertiary treated municipal wastewater[J]. Water Research, 2011, 45(12):3681-3691.
- [20] Wu C, Gao Z, Zhou Y, et al. Treatment of secondary effluent from a petrochemical wastewater treatment plant by ozonation-biological aerated filter[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015, 90(3):543-549. ■