

不同生化工艺处理炼油废水的 GC/MS分析及评价

方超^{1,2},郎春燕¹,李德豪^{2*},柳莎^{1,2},曹建平²,王小云^{1,2}

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院,四川成都610059;
2. 广东石油化工学院环境与生物工程学院,广东茂名525000)

摘要:采用生物吸附-厌氧-移动生物膜反应器(BA-H-MBBR)组合工艺进行炼油废水处理实验研究,并平行模拟原有工艺厌氧-好氧-好氧(A-O-O)工艺进行对比实验,同时利用紫外-可见吸收光谱和顶空-固相微萃取(HS-SPME)-气质联用仪(GC/MS)对现有A-O-O工艺和新开发的BA-H-MBBR工艺的处理效果进行评价。紫外-可见吸收光谱监测结果显示,BA-H-MBBR工艺出水水质优于A-O-O工艺,且具有更好的单环芳烃族化合物(苯酚、苯胺等)去除能力;GC/MS在进水中共检出60种有机污染物,在A-O-O工艺出水(O₂)、BA-H-MBBR工艺出水(M₂)中分别检出14种和6种有机物,表明进水经过生化工艺处理后,大多数有机污染物均得到降解和去除;M₂中检出的有机物种类较O₂中的低得多,并且M₂和O₂分别检出2种、7种含氮有机物,显示出BA-H-MBBR工艺更优异的有机物处理能力,并且在处理含氮有机物方面具明显优势。

关键词:GC/MS;移动生物膜反应器;工艺对比;固相微萃取

中图分类号:X132

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0183-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.01.045

GC/MS analysis and evaluation of oil refinery wastewater treated by different biological process

FANG Chao^{1,2}, LANG Chun-yan¹, LI De-hao^{2*}, LIU Sha^{1,2}, CAO Jian-ping², WANG Xiao-yun^{1,2}

(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: A combined process BA-H-MBBR is employed to treat the oil refinery wastewater, by using the old A-O-O process as the parallel experiment. UV-visible absorption spectroscopy and HS-SPME-GC/MS are used to make an in-depth assessment of these two processes. The results show that the effluent quality and the monocyclic aromatic compound (phenol, aniline, etc.) removal capacity of BA-H-MBBR process are better than that of A-O-O process. 60 compounds in total can be identified by GC-MS from the inlet wastewater. In contrast, in the effluent from A-O-O process and BA-H-MBBR, only 14 and 6 compounds are identified, respectively, indicating the removal of most of the compounds from the inlet wastewater by biological treatment. The species and content of organic substances in BA-H-MBBR is much lower than that in A-O-O process. Only 2 nitrogen-containing compounds are found in the BA-H-MBBR treated water. BA-H-MBBR exhibits a better ability of to handle organic matters, especially nitrogen-containing compounds.

Key words: GC/MS; MBBR; comparison; solid phase micro-extraction

炼油废水具有排污量大,成分复杂,水质波动大等特点^[1],经常会对废水处理系统造成严重冲击^[2],造成出水水质波动大。某石化公司炼油废水的处理工艺使用隔油-浮选-生化“老三套工艺”,其生化段使用A-O-O工艺,运行过程中出现稳定性差,出水指标达标困难,运行能耗高等问题。

针对以上问题,在原生化处理工艺基础上,增加生物吸附(BA)池,并利用MBBR技术对O₂池进行改造,同时将原O₁池改造为生物厌氧(H)池,形成BA-H-MBBR组合工艺,并平行模拟该公司现运行的A-O-O工艺进行现场小试,两装置进水均为浮选段出水。

为深入剖析2套工艺的处理效果,同时使用紫外-可见吸收光谱和GC/MS对2种工艺进、出水中有机物组成进行分析和比较。液体样品主要前处理技术有静态顶空^[3]、吹扫捕集^[4]、液液萃取^[5]、固相萃取^[6]、固相微萃取^[7]等。固相微萃取是一种兼具样品采集、浓缩于一体的新型前处理技术,具有操作简便快速和高灵敏度等优点^[8]。

笔者以现场小试试验中A-O-O工艺和BA-H-MBBR工艺的进、出水为研究对象,采用固相微萃取(SPME)对水样中挥发性和部分半挥发性组分进行分离富集,并用GC/MS对其进行定性半定量分析,旨在结合紫外-可见吸收光谱对两装置的处理

收稿日期:2015-10-06

基金项目:广东省科技计划项目(2011B010700060)

作者简介:方超(1990-),男,硕士生,主要从事工业水处理方面研究,1315195202@qq.com;李德豪(1964-),男,博士,教授,主要研究方向为水污染控制技术,通讯联系人,dehlee@163.com。

效果进行评价。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

日本岛津公司 2010QP-plus 型气质联用仪;日本岛津公司 UV 2550 紫外分光光度计;日本岛津公司 TOC-V CPH 总有机碳测定仪;美国菲罗门公司气相色谱柱 ZB-5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm);美国 SUPELCO 公司手动固相微萃取进样器;江苏环宇科学仪器厂 85-2 恒温搅拌器;美国 SUPELCO 公司 75 μm CAR/PDMS 固相微萃取纤维头,使用 SPME 萃取前,先将萃取针在氮气保护下于 280℃ 老化 30 min;上海安谱实验科技股份有限公司带 PTFE 硅橡胶垫瓶盖的 60 mL 顶空瓶。

NaCl,分析纯,使用前在马弗炉中于 450℃ 下灼烧 4 h。

1.2 样品来源

废水样品于 2015 年 3 月 15 日取自浮选段出水(进水)、A-O-O 工艺的二级好氧池出水(O₂)、BA-H-MBBR 工艺的 MBBR 池出水(M₂),采集后于 4℃ 下保存,样品经采集后 24 h 内完成所有测试。

1.3 试验方法

1.3.1 水质常规指标

选择 COD 和 TOC 这 2 种能较好地反映废水中有机污染物情况的常规指标进行检测。COD 参照文献[9]中所述方法进行测定,TOC 采用总有机碳测定仪测定。

1.3.2 紫外可见光谱

水样经 1 h 静置后,取上清液,以高纯水作参比,利用紫外可见分光光度计进行检测,扫描波长范围为 190~500 nm,间隔 1 nm,用 Origin 8.0 绘图。

1.3.3 挥发性及半挥发性有机物测定方法

(1)考虑到炼油废水成分复杂,为减小基体效应的产生,利用顶空-固相微萃取(HS-SPME)-GC/MS 方法检测。

(2)HS-SPME 步骤:在 60 mL 洁净顶空瓶中加入微型磁力搅拌子、适量体积的水样(进水、O₂ 和 M₂ 的取样量分别为 1、6 mL 和 6 mL)和 25% 的 NaCl(W/V),立即加盖密封,置于 40℃ 恒温水浴中预热 20 min。将经充分老化的萃取头插入顶空瓶中,在搅拌条件下,顶空萃取 20 min。萃取结束后在 GC/MS 进样口解析,解析温度为 280℃,解析时间为 5 min。

(3)GC/MS 条件:载气为高纯氦(99.999%);

电子能量为 70 eV;电子倍增电压为 1 000 V;进样口温度为 280℃;离子源温度为 200℃;程序升温过程:起始温度为 40℃,保持 2 min,以 6℃/min 升温速度升至 60℃,以 4℃/min 升至 160℃,以 6℃/min 升至 180℃,以 8℃/min 升至 240℃,保持 0.5 min。控制模式:恒流,1.5 mL/min,不分流进样。

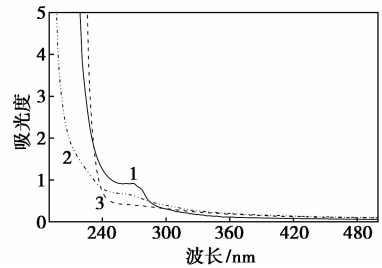
2 实验结果

2.1 新旧工艺进、出水的 COD 和 TOC

2015 年 3 月 15 日,进水中 COD 为 815 mg/L,TOC 为 257.9 mg/L;O₂ 中 COD 为 156 mg/L,TOC 为 15.7 mg/L;M₂ 中 COD 为 117 mg/L,TOC 为 14.7 mg/L。

2.2 新旧工艺进、出水的紫外-可见光谱测定结果

进水、O₂ 和 M₂ 按 1.3.2 节所述方法进行紫外-可见光谱分析,结果如图 1 所示。

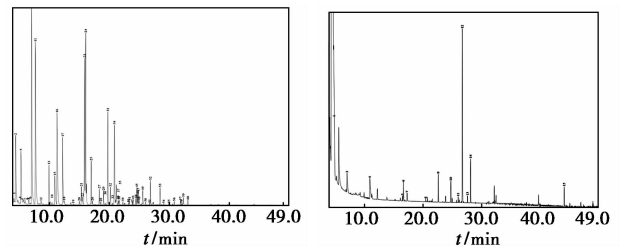


1—M₂;2—O₂;3—进水

图 1 进水及 O₂ 和 M₂ 的紫外-可见吸收光谱

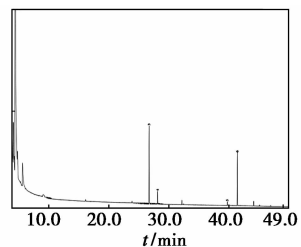
2.3 新旧工艺进、出水的 GC-MS 测定结果

进水、O₂ 和 M₂ 按 1.3.3 节所述方法进行萃取



(a) 进水的 GC/MS 图谱

(b) O₂ 的 GC/MS 图谱



(c) M₂ 的 GC-MS 图谱

图 2 进水及 O₂ 和 M₂ 的 GC/MS 图谱 (2015-03-15)

及GC/MS分析,所得图谱如图2所示。通过NIST数据库对炼油污水中有机物组成进行分析,进水中有机物组成及峰面积百分比如表1所示, O_2 和 M_2 中有机物组成及峰面积百分比如表2所示。

表1 进水中有机物组成及峰面积百分比

序号	有机物	面积百分比/%	序号	有机物	面积百分比/%
1	正戊烷	0.2	36	对乙烯基乙苯	0.05
2	异戊烷	5.93	37	1,2-二甲基-4-乙基苯	0.16
3	甲基环戊烷	0.09	38	2,3-二氢-1-甲基-1H-茚	0.18
4	3-甲基-1-环戊烯	0.03	39	正十一烷	0.13
5	苯	4.23	40	1,2,4,5-四甲苯	0.08
6	2-戊酮	0.15	41	1,2,3,5-四甲苯	0.17
7	庚烷	0.28	42	甲硫基二甲基二硫醚	0.07
8	甲基环己烷	0.27	43	2-乙基苯酚	0.19
9	2-己酮	0.08	44	6-甲基-2,3-二氢-1H-茚	0.26
10	二甲基二硫醚	14.3	45	2,6-二甲基苯酚	0.75
11	甲苯	13.47	46	2,5-二甲基-苯酚	0.43
12	正辛烷	0.16	47	5-甲基-2,3-二氢-1H-茚	0.54
13	乙基甲基二硫醚	2.43	48	1,2-二甲基-3-乙基苯	0.18
14	3-甲基环戊酮	0.14	49	四氢化萘	0.95
15	乙基苯	1.98	50	2,3-二甲基苯酚	0.15
16	对二甲苯	8.61	51	2,3-二甲基-丁二酸	0.08
17	邻二甲苯	4.17	52	萘	1.16
18	正壬烷	0.21	53	二甲基四硫醚	0.75
19	2-溴辛烷	0.05	54	2-乙基-2,3-二氢-1H-茚	0.06
20	丙基苯	0.2	55	4,7-二甲基-2,3-二氢-1H-茚	0.06
21	3-乙基甲苯	1.08	56	5-甲基-1,2,3,4-四氢化萘	0.14
22	2-乙基甲苯	0.47	57	4-(甲硫基)苯硫酚	0.18
23	二甲基三硫醚	6.77	58	6-甲基-1,2,3,4-四氢化萘	0.06
24	苯酚	9.57	59	2-甲基萘	0.35
25	1,2,4-三甲苯	2.13	60	1-甲基萘	0.23
26	正癸烷	0.15			
27	1,2,3-三甲苯	0.83			
28	2-乙基己醇	0.16			
29	二氢化茚	0.67			
30	N,N-二甲基苯胺	0.06			
31	2-甲基苯酚	4.95			
32	1,2-乙二硫醇	1.05			
33	对丙基甲苯	0.06			
34	3-甲基苯酚	6.39			
35	3-甲基苯胺	1.32			

表2 O_2 和 M_2 中有机物组成及峰面积百分比

序号	有机物	面积百分比/%	
		旧工艺 O_2	新工艺 M_2
1	甲基叔丁基醚	0.56	5.05
2	正己烷	93.45	82.69
3	二甲基二硫醚	0.65	—
4	3-甲基吡啶	0.76	—
5	(2E,7E)-4,6-二甲基-2,7-壬二烯-5-酮	0.06	—
6	2,4,6-三甲基吡啶	0.24	—
7	3-甲基苯胺	0.14	—
8	3,5-二甲基-2-乙基吡啶	0.03	—
9	2,3-二甲基苯酚	0.39	—
10	2,4-二甲基苯胺	0.08	—
11	2,3-二甲基丁二酸	2.51	6.94
12	甲氨基甲酸-2-异丙基苯酯	0.09	—
13	6-甲基-3,5-二硫代-2,3,4,5-四氢-1,2,4-三嗪	0.56	1.21
14	邻苯二甲酸二乙酯	0.21	—
15	异噁唑烷	—	0.35
16	2,6-二叔丁基对甲酚	—	3.76

3 讨论

3.1 新旧工艺进、出水紫外-可见吸收光谱分析

进水在250~290 nm之间有1个较强的吸收峰,经过2种生化工艺处理后, O_2 、 M_2 在该吸收段的吸收峰明显减弱,其中 M_2 在该吸收段已经几乎看不到吸收峰,据报道^[10],单环芳香族化合物如苯酚和苯胺等在250~290 nm表现出中等强度吸收。检测结果表明,进水中的单环芳香族化合物经过生化处理得到有效去除,并且BA-H-MBBR工艺处理单环芳香族化合物能力更强。

UV₂₅₄是指在波长254 nm处单位比色皿光程下的紫外吸收度,研究表明,UV₂₅₄与水样中的TOC、COD等有机物质量分数指标之间具有相关性^[11]。进水、 O_2 和 M_2 的UV₂₅₄分别为0.933 5、0.688 0、0.441 1,这一结果与2.1所述的TOC、COD检测结果相符。

3.2 新旧工艺进、出水中有机物组成分析

进水中检出60种有机物, O_2 、 M_2 则分别检出14种和6种有机物, M_2 中检出有机物种类不到 O_2 的一半。在进水中芳烃类、硫醇硫醚类、苯酚类分别

检出 28、7、7 种,三者在水中的质量分数之和占检出有机物的 90% 以上。经过生化处理后, O_2 、 M_2 中均未检出芳烃类有机物, 硫醇硫醚类和苯酚类有机物在 M_2 、 O_2 中均只检出 1~2 种, 且质量分数之和均占 M_2 、 O_2 中检出有机物 5% 以下。以上表明, 经过生化段处理, 进水中被检出的主要的有机污染物得到了有效去除, 且 BA-H-MBBR 工艺的有机污染物处理能力更强。另外, 在 O_2 中检出 7 种含氮有机物(吡啶、苯胺等), 而 M_2 中仅检出 2 种含氮有机物, BA-H-MBBR 工艺在处理含氮有机物方面具有明显优势。

进水中烷烃种类丰富, 包含从碳五到碳十一的正构烷烃和异构烷烃, 经过生化段的处理后, 在 M_2 和 O_2 中均只检出正己烷, 且其在 2 种出水中均占检出有机物的 80% 以上, 而其他烷烃并未被检出, 这是由于碳十一以下的烷烃易于被微生物降解, 而剩余的正己烷则是由其他有机物降解而产生的中间产物, 还未完全被降解掉。由于实验中使用的萃取头对气体和小分子质量化合物具有较强选择性, 碳十一以上的烷烃不能被有效分离富集, 因此只能对碳十一以下的烷烃进行分析和比较。

4 结论

比较进水、 O_2 和 M_2 的紫外-可见吸收光谱以及 GC/MS 的检测结果显示, 炼油废水经过生化处理后, 有机污染物的种类和质量分数均得到大大减少, BA-H-MBBR 新工艺较旧工艺具有更加优异的有机污染物降解能力, 在单环芳香族化合物及含氮有机物降解能力上具有明显优势。

参考文献

- [1] 钟敏, 宋黎明, 王子等. 石油工业废水处理技术及应用概述[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(34): 10244-10249.
- [2] 刘永红, 王兹尧, 亢晓峰, 等. 玉门炼油厂污水处理系统优化改造[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(2): 84-87.
- [3] De Graaff M, Bijmans M F M, Abbas B, et al. Biological treatment of refinery spent caustics under halo-alkaline conditions[J]. Biore-source Technology, 2011, 102(15): 7257-7264.
- [4] 黄剑明, 陈小辉, 华勃, 等. 突发性水源污染致异味水样的快速检测方法[J]. 中国给水排水, 2011, (2): 95-98.
- [5] Pendashteh A R, Abdullah L C, Fakhru'l-Razi A, et al. Evaluation of membrane bioreactor for hypersaline oily wastewater treatment[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2012, 90(1): 45-55.
- [6] Bastow T P, van Aarssen B G K, Lang D. Rapid small-scale separation of saturate, aromatic and polar components in petroleum[J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(8): 1235-1250.
- [7] Simões N G, Cardoso V V, Ferreira E, et al. Experimental and statistical validation of SPME-GC-MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water[J]. Chemosphere, 2007, 68(3): 501-510.
- [8] Simoes N G, Cardoso V V, Ferreira E, et al. Experimental and statistical validation of SPME-GC-MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water[J]. Chemosphere, 2007, 68(3): 501-510.
- [9] 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(第四版增补版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 210-223.
- [10] 蒋绍阶, 刘宗源. UV_{254} 作为水处理中有机物控制指标的意义[J]. 重庆建筑大学学报, 2002, 24(2): 61-65.
- [11] 刘莹, 盛飞, 陈文婷, 等. UV_{254} 在煤制气废水处理中的指示作用[J]. 环境工程学报, 2015, (4): 1809-1814. ■

中国石化建成国家级页岩气示范区

中国石化涪陵国家级页岩气示范区建设项目于 2015 年 12 月 11 日通过专家组验收, 标志着涪陵页岩气田建成国家级页岩气示范区。

专家组认为, 涪陵国家级页岩气示范区通过两年多高水平、高速度、高质量、高效益的开发建设, 已成为我国页岩气勘探开发理论、技术和管理创新的典范。涪陵页岩气田是全球除北美以外最大的页岩气田, 对我国页岩气勘探开发具有很强的示范引领作用, 显著提升了页岩气产业发展的信心, 展示了页岩气勘探开发的良好前景。

涪陵页岩气田是我国第一个投入大规模商业开发的页岩气田。2012 年 11 月 28 日, 中国石化部署在涪陵焦石坝地区的焦页 1HF 井试产获日产 20.3 万 m^3 高产工业气流, 实现了中国页岩气勘探重大突破。2013 年 1 月 9 日, 该井

投入试采, 日产气 6 万 m^3 , 正式拉开中国页岩气商业开发的序幕。2013 年 9 月, 国家能源局批复设立涪陵国家级页岩气示范区, 正式启动示范区建设。

涪陵国家级页岩气示范区完善了海相页岩气勘探开发技术体系, 实现了关键技术和装备国产化 and 页岩气的绿色开发。针对我国海相页岩气地表环境复杂的特点, 中国石化江汉油田、勘探分公司提出“二元富集”理论, 建立了选区评价标准; 新集成以页岩气藏综合评价、水平井优快钻井、长水平井分段压裂试气、试采开发配套和绿色开发配套技术为主的涪陵页岩气开发技术体系。实行差异化设计、精细化压裂, 平均单井测试产量超过 30 万 m^3/d ; 建立了 116 项页岩气勘探开发技术标准和规范, 获得国家专利 39 件, 为我国页岩气大规模勘探开发奠定了理论和技术基础。(石)