

节能减排

煤气化废水溶解性有机物水质特征研究

赵淑霞¹, 马 晖², 翟琦航², 章丽萍², 崔毓莹²

(1. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037; 2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:煤气化废水中的溶解性有机物(DOM)决定着处理药剂和微生物生长等,直接影响废水处理工程效果,DOM的光谱表征可反映各组分在氧化、降解或吸附等方面的特性。在分析某煤气化生产尿素企业的废水产生节点基础上,采集脱酚氨后废水,采用树脂分离方法对气化废水中的DOM进行6组分(HoA、HoB、HoN、HiA、HiB、HiN)分离,通过紫外-可见光谱、三维荧光光谱等分析方法对其水质特征进行分析。结果表明:废水DOM中HoA、HoN组分占比高达43.21%和33.65%,废水中含有较多非饱和结构的芳香族化合物;脱酚后废水各组分的 E_{300}/E_{400} 数值都较低,为2.88~5.00,说明废水的腐植化程度很高,主要为难生化降解的苯环结构物质;三维荧光光谱分析表明煤气化废水DOM各组分的最强荧光响应区域对应的有机物质主要包括类腐植酸、类富里酸、类酪氨酸以及类色氨酸这四大类有机物,为控制和处理煤气化废水中有机污染物提供理论依据。

关键词:煤气化废水;DOM;组分分离;紫外-可见光谱;三维荧光;有机污染物

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)01-0086-05

Dissoved organic matters characteristics in coal gasification waste water

ZHAO Shuxia¹, MA Hui², ZHAI Qihang², ZHANG Liping², CUI Yuying²

(1. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The dissolved organic matters (DOM) in coal gasification waste water determined the treatment agent and microbial growth, meanwhile, the effects of waste water treatment project were directly influenced by them. The spectral characterization of DOM reflected the oxidation, degradation and absorption characteristics of all kinds of the components. Some waste water after removing phenol ammonia from one urea production enterprise which adopted coal gasification technology was analyzed. The HoA, HoB, HoN, HiA, HiB, HiN in the waste water were separated with resin separation method. The waste water characteristics were tested by ultraviolet-visible spectrum and three dimensional fluorescence spectrum. The experimental results showed that the proportion of HoA and HoN components in DOM were up to 43.21% and 33.65% respectively which meant there were many aromatic compounds with unsaturated structure in the waste water. The E_{300}/E_{400} of 6 components in dephenolized waste water ranged from 2.88 to 5.00, the low value of E_{300}/E_{400} showed the high humification degree of waste water and the main refractory organics with benzene ring structure. According to three dimensional fluorescence spectrum, the strongest fluorescence response region of 6 components in DOM mainly included 4 kinds of organics such as humic-like acid, fulvic-like acid, tyrosine-like acid and tryptophan-like acid. All these analysis provided theoretical basis for controlling and treating the organic pollutants of the coal gasification waste water.

Key words: coal gasification waste water; DOM; component separation; ultraviolet-visible spectrum; three dimensional fluorescence; organic pollutants

收稿日期:2016-07-06;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.01.016

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2015AA050501);国家环保部标准项目(2015-5)

作者简介:赵淑霞(1968—),女,黑龙江哈尔滨人,高级工程师,硕士,研究方向为水处理技术和典型行业污染防控等。E-mail:shuxiazhao@126.com。通讯作者:章丽萍,副教授,博士,从事矿区环境保护研究。E-mail:haozimei77@163.com

引用格式:赵淑霞,马 晖,翟琦航,等.煤气化废水溶解性有机物水质特征研究[J].洁净煤技术,2017,23(1):86-90.

ZHAO Shuxia, MA Hui, ZHAI Qihang, et al. Dissolved organic matters characteristics in coal gasification waste water[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(1): 86-90.

0 引言

煤气化被誉为新型煤化工产业的龙头技术,大力发展煤气化产业以弥补我国能源和化工原料产品的不足已成为必然选择。21世纪以来,煤气化产业在我国得到了长足的发展,正在成为我国重要的基础能源产业之一。然而在煤气化产业发展的同时,也伴随着大量废水的产生,且废水组成成分复杂。我国是一个缺水国家,将煤气化废水高效处理和资源化利用,不仅可以缓解水资源的紧缺和减少对环境的污染,也有利于煤气化产业的长远发展。煤气化所产生的高浓度含酚有机废水,其水质成分复杂、污染物浓度高,采用常规技术手段导致预处理阶段脱酚不彻底,进入生化处理阶段的废水可生化性差。DOM的光谱分析能够在不明确有机物组成、种类、含量等具体信息的情况下,通过有机物分子或基团所显示出的光谱特性,认识有机组分的特征性质。目前,煤气化废水中DOM的光谱学表征研究甚少,废水深度处理工艺的选择缺乏理论依据。因此,本文选取了国内某煤气化生产尿素企业的废水为研究对象,采用大孔树脂分离技术,结合紫外-可见光谱、三维荧光光谱等分析方法对该厂脱酚前后废水DOM的水质特征进行了分析,为煤气化废水深度处理工艺的选择提供理论依据。

1 煤气化废水的来源及特点

煤气化废水主要来源于洗涤、冷凝和分馏工段。在不同的煤气化工艺废水中,鲁奇炉废水最难处理,反应生成的粗煤气在洗涤冷却过程中会产生大量废水,污染物的组成复杂且酚(1 500 ~ 5 500 mg/L)、氨(3 500 ~ 9 000 mg/L)浓度高,还有大量的其他有害有毒物质,如氰化物(1 ~ 40 mg/L)、焦油(0.8 ~ 1.0 mg/L)、轻油(0.12 ~ 0.50 mg/L)以及多环芳烃。

2 材料与方 法

2.1 水样的采集与废水中DOM组分分离

水样取自某煤气化年产30万t合成氨和52万t尿素企业脱酚氨后的废水,取样后立即经中速定性滤纸过滤,水样pH值调至2左右储存于4℃冰箱中,并于24h内测定各水质指标。

采用大孔树脂XAD-8→阳离子交换树脂→阴离子交换树脂^[1-3]吸附分离,将水样中的DOM分为

6类:疏水性酸(HoA)、疏水性碱(HoB)、疏水性中性(HoN)、亲水性酸(HiA)、亲水性碱(HiB)、亲水性中性(HiN)。其分离流程为:未酸化的水样经XAD-8吸附后,用0.1 mol/L HCl反洗得HoA;流出液酸化至pH=2经XAD-8吸附,用0.1 mol/L的NaOH反洗得HoB;XAD-8树脂在空气中干燥后用甲醇浸取得HoN。XAD-8的流出液经氢型阳离子交换树脂吸附,用0.1 mol/L的氨水洗脱得HiB;流出液再经阴离子交换树脂用3 mol/L的氨水洗脱得HiA;最后流出液为HiN。其中HoN组分分析前先利用旋转蒸发仪去除甲醇。

2.2 分析方法

1)UV-Vis光谱的测定:使用UV-2800紫外可见分光光度计进行全波段扫描,波长为200~600 nm,扫描间隔为0.5 nm。

2)三维荧光光谱(3D EEMs):将废水调节pH值为7.0±0.2后,采用日立F-7000荧光分光光度计进3DEEMs扫描,EEM参数设置为激发波长 E_x 为200~450 nm,发射波长 E_m 为250~550 nm,扫描步长分别为5 nm和2 nm,激发和发射狭缝宽度为5 nm,光电信增管(PMT)电压设为400 V,响应时间为自动方式,扫描光谱自动校正,扫描速度1 200 nm/min,扫描间隔5 nm^[4]。

3 结果与讨论

3.1 紫外-可见光谱分析

UV₂₅₄能够反映包括芳香族化合物在内的具有不饱和C=C结构的一类物质,其值的大小与水体的色度、化学需氧量(COD)、总有机碳(TOC)等基本水质指标相关,是间接反映水体污染状况的一个重要参数。煤气化脱酚氨后废水分离后6组分UV₂₅₄值占废水总DOM的UV₂₅₄值的比例分布如图1所示。

由图1可知,煤气化脱酚后废水中的HoA和HoN两个组分的UV₂₅₄占比最多,其占比分别为43.21%和33.65%,HiN次之,占比为14.74%,说明这3个组分是煤气化脱酚后废水中芳香性物质的主要贡献者。

紫外-可见光谱能够表征物质的芳香性等特性,光谱波长分布由产生谱带的跃迁能级间的能量差决定,反映分子内部能级分布状况和分子结构中发色团和助色团的特征。吸光系数比值 E_{254}/E_{365} 可反映废水中DOM分子大小的比例, E_{254}/E_{365} 的值

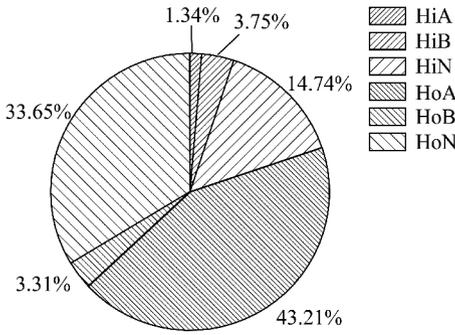


图1 脱酚后废水6组分UV₂₅₄占比

Fig. 1 UV₂₅₄ proportion of 6 components in dephenolized waste water

越大则水样中小分子有机物的比例越高^[5-6]。吸光系数比值 E_{300}/E_{400} 能表征组分的腐植化程度,比值越小说明腐植化程度越高,而有机质腐植化程度越高,组分中苯环结构含量就越多^[7-8]。煤气化废水脱酚前后6组分紫外-可见吸收光谱见表1和图2。

表1 脱酚后废水6组分紫外-可见光谱参数

Table 1 Ultraviolet-visible spectral parameters of 6 components in dephenolized waste water

项目	HiB	HiA	HiN	HoB	HoA	HoN
脱酚后 UV ₂₅₄ /nm	0.04	0.02	0.07	0.01	0.51	0.69
脱酚后 E_{254}/E_{365}	5.20	5.00	9.36	4.94	8.22	10.74
脱酚后 E_{300}/E_{400}	4.10	2.88	4.47	3.90	5.23	4.00

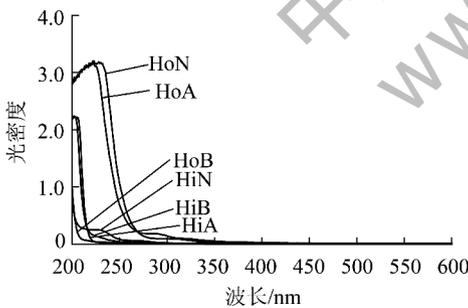


图2 脱酚后废水6组分紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 Ultraviolet-visible absorption spectroscopy of 6 components in dephenolized waste water

由表1可知,脱酚后 HoN 和 HoA 组分的 UV₂₅₄ 数值最大,分别为0.69和0.51 nm,说明这2个组分中含芳香族化合物在内的具有不饱和 C=C 结构的物质较多;脱酚后废水 HoN 的 E_{254}/E_{365} 数值最大,为10.74,后面依次是 HiN 和 HoA,其数值分别为9.36和8.22,说明小分子有机物主要存在于这3种组分中;脱酚后废水 HiA E_{300}/E_{400} 的数值最小,仅

为2.88,说明废水的 HiA 组分的腐植化程度最高,其他组分的 E_{300}/E_{400} 数值都较低,为3~5,说明煤气化脱酚氨废水中的污染物主要为难生化降解的苯环结构物质。

由图2可知,水样的6组分在波长 $\lambda > 350$ nm 时光密度趋近于0,而在225 nm左右 HoA 和 HoN 组分在出现了较强的吸收峰,说明废水的这2组分中含有大量单环芳香族化合物。HiA 和 HiB 组分在210 nm左右出现了较明显的吸收峰,说明含有大量的共轭双键类化合物,而 HoB 和 HiN 两个组分在200 nm左右出现了较明显的吸收峰。由于在紫外光区具有环状共轭体系的有机物存在 E 吸收带及 B 吸收带,E 吸收带为芳香族化合物的特征吸收带,B 吸收带为精细结构吸收带。煤气化脱酚后废水在200~250 nm 区间有强烈吸收峰,表明废水中含有单环芳香族化合物或共轭双键类化合物。这与其他学者检测的实际煤气化废水主要污染物为苯酚类、含氮及杂环类、吡啶、多环芳烃、有机酸类等物质具有一致性^[9-11]。

3.2 三维荧光光谱分析

根据 Lin 等^[12] 提出的荧光区域积分法将图谱划分为5个区域^[13],可以实现荧光光谱的定量分析,如图3所示。

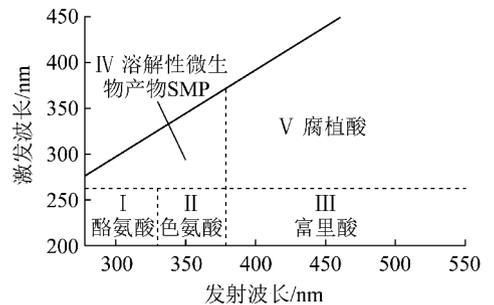


图3 荧光区域积分面积分布

Fig. 3 Fluorescence regional integration area distribution

根据 Coble^[14] 提出的“寻峰法”来识别煤气化脱酚后废水的荧光光谱如图4所示。

由图4a)可知,废水 HoA 组分的最强的荧光中心位于激光光谱/发射光谱 $(E_x/E_m) = (280 \sim 330) \text{ nm}/(300 \sim 430) \text{ nm}$,是类腐植酸物质的荧光响应区域,另一个较强的荧光中心位于 $E_x/E_m = (240 \sim 250) \text{ nm}/(400 \sim 450) \text{ nm}$,是类富里酸类物质的荧光响应区域,类腐植酸物质和类富里酸物质是煤气化废水中难生化降解的组分,这主要是褐煤本身含有一定的类腐植酸物质和类富里酸物质以及煤气化过

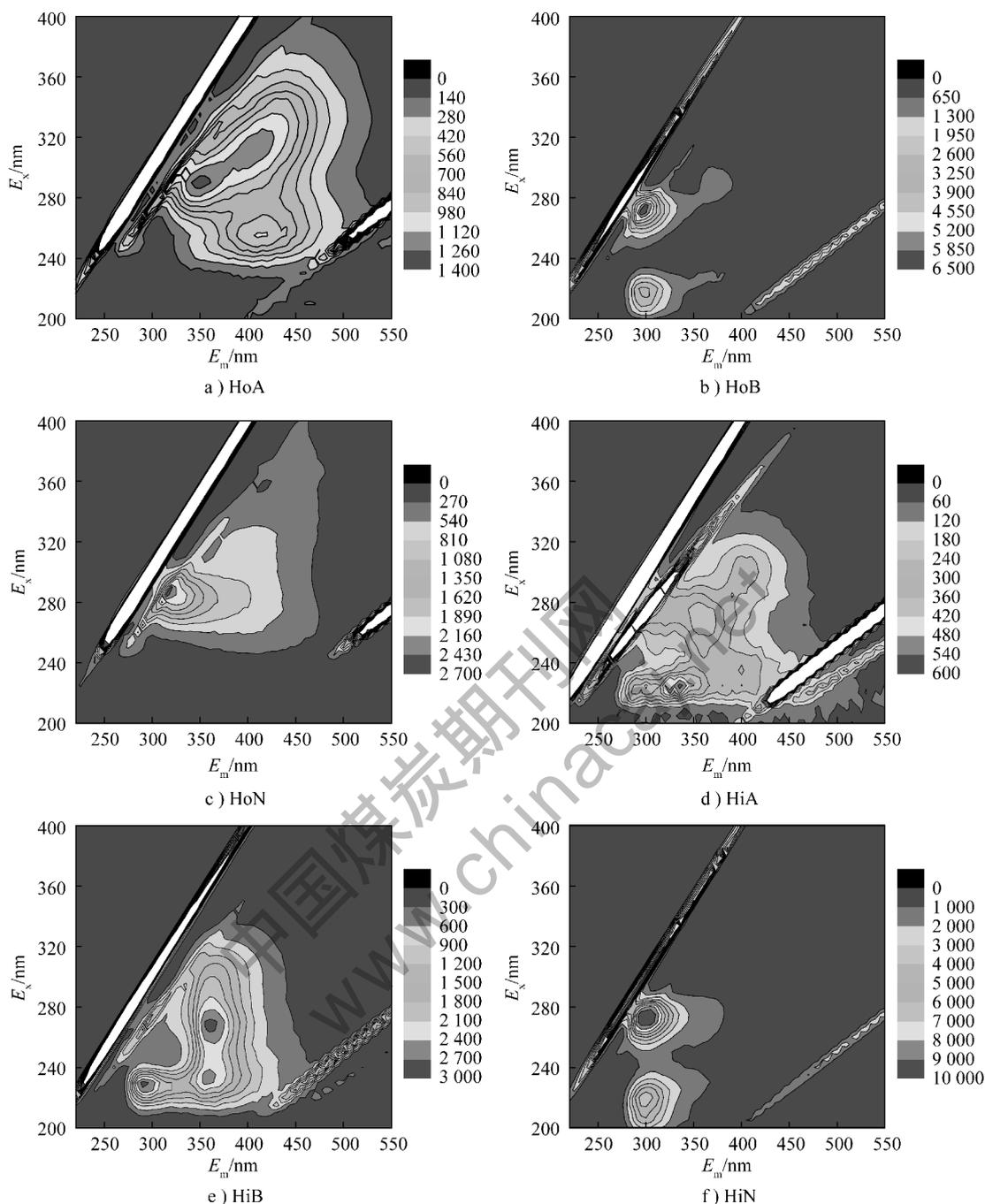


图4 脱酚后废水6组分三维荧光光谱

Fig. 4 Three dimensional fluorescence spectrum of 6 components in dephenolized waste water

程产生一部分该类物质;图4b)表明废水 HoB 组分的2个较强的荧光中心分别位于 $E_x/E_m = (260 \sim 280) \text{ nm}/(280 \sim 310) \text{ nm}$ 和 $E_x/E_m = (200 \sim 230) \text{ nm}/(280 \sim 310) \text{ nm}$, 是类酪氨酸物质的荧光响应区域;图4c)表明废水 HoN 组分的较强的荧光中心分别位于 $E_x/E_m = (280 \sim 300) \text{ nm}/(300 \sim 330) \text{ nm}$, 是类酪氨酸物质的荧光响应区域;图4d)表明废水 HiA 组分的2个较强的荧光中心分别位于 $E_x/E_m = (220 \sim$

$230) \text{ nm}/(325 \sim 350) \text{ nm}$, 是类色氨酸物质的荧光响应区域;图4e)有3个较强的荧光中心分别位于 $E_x/E_m = (220 \sim 230) \text{ nm}/(280 \sim 310) \text{ nm}$ 、 $E_x/E_m = (220 \sim 230) \text{ nm}/(350 \sim 375) \text{ nm}$ 和 $E_x/E_m = (250 \sim 280) \text{ nm}/(350 \sim 375) \text{ nm}$, 对应的分别是类酪氨酸物质、类色氨酸的荧光响应区域;图4f)表明废水 HoB 组分的2个较强的荧光中心分别位于 $E_x/E_m = (200 \sim 230) \text{ nm}/(280 \sim 320) \text{ nm}$ 和 $E_x/E_m = (260 \sim$

290) nm/(280 ~ 320) nm, 是类酪氨酸物质的荧光响应区域。

4 结 论

1) 煤气化脱酚后废水中的 HoA 和 HoN 两个组分的 UV_{254} 占比最多, 其占比分别为 43.21% 和 33.65%, HiN 次之, 占比为 14.74%, 废水中含有较多非饱和结构的芳香族化合物。

2) 脱酚后废水 HoN 的 E_{254}/E_{365} 数值最大, 为 10.74, 主要由小分子有机物组成, 脱酚后废水 HiA E_{300}/E_{400} 的数值最小, 仅为 2.88, 说明废水的 HiA 组分的腐植化程度最高, 其他组分的 E_{300}/E_{400} 数值都较低, 为 3 ~ 5, 说明煤气化脱酚氨废水中的污染物主要为难生化降解的苯环结构物质。

3) 三维荧光光谱分析表明煤气化废水 DOM 各组分的最强荧光响应区域对应的有机物质主要包括类腐植酸、类富里酸、类酪氨酸以及类色氨酸这四大类有机物, 表明了煤气化脱酚氨废水难生物降解的内在原因。

参考文献 (References):

[1] 王立英, 吴丰昌, 张润宇. 应用 XAD 系列树脂分离和富集天然水体中溶解有机质的研究进展[J]. 地球与环境, 2006, 34(1): 90-96.
Wang Liying, Wu Fengchang, Zhang Runyu. A method of separate and concentrate dissolved organic matter by XAD resin in natural aquatic system[J]. Earth and Environment, 2006, 34(1): 90-96.

[2] 贺润升, 徐荣华, 韦朝海. 焦化废水生物出水溶解性有机物特性光谱表征[J]. 环境化学, 2015, 34(1): 129-136.
He Runsheng, Xu Ronghua, Wei Chaohai. Spectral characterization of dissolved organic matter in bio-treated effluent of coking waste water[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(1): 129-136.

[3] Yang Wenlan, Li Xuchun, Pan Bingcai, et al. Effective removal of effluent organic matter (EfOM) from bio-treated coking waste water by a recyclableaminated hyper-cross-linked polymer[J]. Water Research, 2013, 47(13): 4730-4738.

[4] 何伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2): 359-372.
He Wei, Bai Zelin, Li Yilong, et al. Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(2): 359-372.

[5] Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photo bleaching of chromophoric dissolved organic matter [J]. Limnology and Oceanography, 2008, 53(3): 955-969.

[6] Wen Chen, Paul Westerhoff. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701-5710.

[7] 张万辉, 韦朝海, 晏波, 等. 焦化废水中溶解性有机物组分的特征分析[J]. 环境化学, 2012, 31(5): 702-707.
Zhang Wanhui, Wei Chaohai, Yan Bo, et al. Composition characterization of dissolved organic matters in coking waste water [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(5): 702-707.

[8] 贾陈忠, 王焰新, 张彩香, 等. 垃圾渗滤液中溶解性有机物组分的三维荧光特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(6): 1575-1579.
Jia Chenzhong, Wang Yanxin, Zhang Caixiang, et al. 3D-EEM fluorescence characteristics of different fraction of dissolved organic matter in landfill leachate [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(6): 1575-1579.

[9] 赵婧, 孙体昌, 李雪梅, 等. 煤气化废水处理工艺的现状与发展方向[J]. 工业用水与废水, 2012, 43(4): 1-6.
Zhao Qiang, Sun Tichang, Li Xuemei, et al. Current situation and development direction of coal gasification waste water treatment processes [J]. Industrial Water & Waste Water, 2012, 43(4): 1-6.

[10] 王兰, 乔瑞平, 俞彬, 等. O_3/H_2O_2 深度处理煤气化废水的实验研究[J]. 工业水处理, 2015, 35(8): 26-30.
Wang Lan, Qiao Ruiping, Yu Bin, et al. Experimental research on the advanced treatment of coal gasification waste water by O_3/H_2O_2 Process [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(8): 26-30.

[11] 李若征, 杨宏, 靳昕, 等. 活性焦对典型煤气化废水的吸附及其影响因素[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(1): 19-22.
Li Ruozheng, Yang Hong, Jin Xin, et al. Adsorption and effective factors of activated coke in treating coal gasification waste water [J]. Environmental Pollution & Control, 2016, 38(1): 19-22.

[12] Bu Lin, Wang Kun, Zhao Qingliang, et al. Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-fenton, and granular activated carbon in series [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/2/3): 1096-1105.

[13] 姚璐璐, 涂响, 于会彬, 等. 三维荧光区域积分评估城市污水中溶解性有机物去除[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 411-415.
Yao Lulu, Tu Xiang, Yu Huibin, et al. Evaluation of dissolved organic matter removal in municipal waste water based on fluorescence regional integration [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(2): 411-415.

[14] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. Marine Chemistry, 1996, 51(4): 325-346.