

水中石油类测定常见问题分析与解决

陈文霞

(中海石油舟山石化有限公司, 浙江 舟山 316015)

摘要 为深入梳理目前污水处理场全流程重要工艺出水质量环节, 确定影响污水处理负荷的瓶颈所在, 本文认为应从技术角度出发, 尝试确定具体攻关方向, 保证攻关过程中的节点受控、目标明确, 定期产生技术攻关成果, 并以此形成高效的污水处理过程管理方法, 创新污水处理方式, 助力公司高质量发展, 保证装置安全平稳生产。

关键词 污水处理场; 红外分光光度法; 数据准确性

中图分类号: X74

文献标识码: A

文章编号: 2097-3365(2024)01-0058-03

1 背景

HJ637 红外分光光度法是一种常用的分析方法, 用于测定样品中的有机物含量。在进行分析时, 可能会遇到色度干扰的问题。色度干扰是指样品中存在的染料或色素对分析结果的影响。气浮机的水样呈酱油色, 红外分光光度法分析水样的油含量对于色度有一定的干扰影响。而炼厂水质中石油类的组分主要集中在烷烃、环烷烃占比 70% 以上, 实际上, 炼厂水体中的芳烃苯环上含有的 CH_3 、 CH_2 、 CH 也能在 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 、 3030cm^{-1} 处测量吸光度三段有吸收, 所以红外法可测定石油 80%~90% 的成分。而且红外法测定所需的标样比较容易配制。目前行业内使用红外法测定炼厂水体中的油含量的应用比较广泛^[1-2]。

2 现状调查

为确保污水处理场水质分析数据的准确性, 我们从源头出发规范采样操作规程, 并对标国家环境保护标准 HJ637 (红外分光光度计法) 开展分析工作。

在分析前, 我们用标准样品对红外分光光度计校准, 巧妙地排除色度干扰达到了分析的最优条件, 在经过多次分析后, 数据结果符合标准要求, 这也为之后的工作夯实了基础。

3 分析原理

水样在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下用四氯乙烯萃取后, 测定油类: 将萃取液用硅酸镁吸附去除动植物油类等极性物质后, 测定石油类。油类和石油类的含量均由波数分别为 2930cm^{-1} (CH_2 基团中 C-H 键的伸缩振动)、 2960cm^{-1} (CH_3 基团中 C-H 键的伸缩振动) 和 3030cm^{-1} 伸缩振动处的吸光度 A2930、A2960 和 A3030, 根据校正系数进行计算; 动植物油类的含量为油类石油类含量之差。

4 原因分析

日常分析水中油含量时, 出现的问题会影响分析结果的准确性, 需从源头上入手, 找出根本的问题。在实际操作中, 需要仔细注意这些问题, 并采取相应的措施来解决或避免这些问题的影响。污水处理场的水样因为组分不同, 干扰因素也各个相同, 不同的水样, 有不同的解决方式。

4.1 采样点

水样中油含量偏高, 从采样点排查开始, 发现气浮机的采样点处于敞开式, 而 C 罐处于正常的采样点。长期处于敞开式的环境, 对于样品的分析结果有一定的影响。

4.2 水样源头入手

污水处理场源头水样来自净化水。净化水由加氢的酸性水 (20 吨/时)、重整酸性水 (0.7 吨/时)、焦化酸性水 (10 吨/时) 三个来源组成, 经过污水汽提后形成, 最终进入污水处理场 G3601C 罐静止后再处理。因此需对全厂的酸性水进行连续分析, 发现源头的问题所在。

4.3 溶剂选择

选择合适的溶剂对于提取水中的油有重要影响。不同类型的油可能需要不同的溶剂来有效提取。因此, 在进行分析之前, 需要确定最适合的溶剂。

4.4 样品处理

水中油含量分析需要对样品进行适当的处理, 如提取、浓缩等。样品处理的方法和步骤应该严格控制, 以确保分析结果的准确性和可靠性^[3]。

5 要因确认

5.1 预处理样品

对于含有色度干扰的样品, 可以通过预处理方法去除或减少干扰物质。例如, 可以使用溶剂提取、稀释、

沉淀等方法来去除干扰物质。预处理过程需要根据样品的特性和分析要求进行优化,确保干扰物质的去除效果和样品的稳定性。对于水质中存在本底颜色的,直接分析,红外油仪器会产生干扰,数值偏高。通过实验,加入过氧化氢,去除水的本底。

5.2 校正和修正

对于已知存在色度干扰的样品,可以通过校正和修正来消除干扰的影响。例如,可以通过建立标准曲线或使用内标物质来校正干扰。校正和修正的过程需要进行严格的实验设计和数据处理,确保校正和修正的准确性和可靠性。

通过分析,得出影响水中油含量的主要原因是水样的预处理,应该根据具体情况选择合适的方法来解决水样的预处理、分析过程中样品的萃取,并进行严格的质量控制,确保分析结果的准确性和可靠性。

6 制定对策分析

6.1 控制污水处理场源头的的数据

对于酸性水数据连续分析近一个月,加强控制后,油含量大幅度下降。3月13日V2124的油含量显示为:3月13日检测加氢V2124酸性水中油含量4260mg/L,通过装置提前进行隔油操作,上午隔油2小时,下午隔油2小时,专人监督。

6.2 消除水样本底的颜色

去除水样本底的颜色有氢氧化钠和过氧化氢。氢氧化钠能使得油污水解,生成易溶于水的盐和醇,从而达到去除油的目的。

6.3 药剂的比例选择

有了初步的排查成果后,质检中心根据《污水技术攻关方案》的要求,着手开展提高污水处理场除油率的小调实验。我们通过模拟装置加剂流程对C罐水样进行实验分析,并得到了初始数据。

自来水稀释8吨:混凝剂(聚合氯化铝)=8吨:50kg=100ml:0.625g

自来水稀释8吨:絮凝剂(聚乙烯酰胺)=8吨:4kg=100ml:0.05g

按照装置加药流程:8吨自来水加入50kg混凝剂,连续24小时搅拌下,注射加到净化水反应槽,同理加絮凝剂后进气浮机,停留4小时,到C罐。根据实际情况进行小调实验。C罐原样结果为350mg/l。

6.4 仪器校准与曲线

红外分光光度法分析油,有专门的红外油分析试剂,四氯己烯。在仪器上,调剂校准,空比色皿、加试剂、试剂描述,数据要求达到四氯己烯分析要求的

数值,2930cm⁻¹、2960cm⁻¹、3030cm⁻¹处测量对应的吸光度值。2930cm⁻¹、2960cm⁻¹和3030cm⁻¹三个波数内吸光度均≤0.001Abs。^[4]

7 制定对策实施

7.1 预处理样品、水样的源头分析

对于污水处理场的源头进行分析,3月13日检测加氢V2124酸性水中油含量4260mg/L找出原因。(如表1)

表1

序号	时间	样品名称	分析结果 (mg/l)
1	3.20	V2124	314.4
2	3.27	V2124	447.4
3	4.3	V2124	426.1
4	4.10	V2124	324.1
5	4.17	V2124	341.9
6	4.24	V2124	389.6

通过装置的隔油操作,从表1中可以发现,对加氢的源头进行监控,油的含量大幅度地下降,去油率达到了90%。

7.2 消除样品的本底酱油色

过氧化氢使油脂脱色是化学法。采用过氧化苯甲酰、过氧化氢等强氧化性的物质为助剂,将色素氧化而达到脱色的目的。分析过程中,红外分析结果对于颜色有一定的干扰。

氢氧化钠加入水样后的效果。(如表2)

表2

序号	时间	药剂名称	红外油结果	油 (加入氢氧化钠)
1	4.6	C罐	350.0	330.0
2	4.6	气浮机	256.2	242.0
3	4.7	C罐	350.2	330.0
4	4.7	气浮机	300.7	285.7

过氧化氢对于红外油的结果有一定的消除作用,分析结果如表3。

表3

序号	时间	药剂名称	红外油结果	油 (加入过氧化氢)
1	4.6	C罐	350.0	330.0
2	4.6	气浮机	256.2	114.5
3	4.7	C罐	350.2	320.0
4	4.7	气浮机	300.7	94.7

可以看出,水样在对比分析中得出结论,加入过氧化氢后结果,很好地消除了水样本底的颜色干扰。加入双氧后,气浮机的本底颜色酱油色,变成了透色的黄色,很好地消除了色度对于分析数据的干扰。对于C罐本底颜色没有干扰的,结果没有多大变化。

7.3 药剂的比例选择

表4

序号	时间	样品名称	混凝剂不变,絮凝剂调整	分析结果
1		C罐	混 0.625:絮 0.05	314
2	3.8	C罐	混 0.625:絮 0.10	427
3		C罐	混 0.625:絮 0.15	387

从表4得出,混凝剂2.7g:絮凝剂0.3g的比例与混凝剂3.6g:絮凝剂0.1g比例去油率较高。把小调实验结果和装置对接后,找出混凝剂3.6g:絮凝剂0.1g,去油率高。

7.4 仪器校准与曲线

不论是四氯化碳还是四氯乙烯,都满足标准要求萃取剂相对误差低于10%的要求,是符合标准的,并且,两者都能达到要求的本底空白值。根据环保要求,选择了四氯己烯。

综上所述,通过各项措施,更好地达到了分析要求,保证了结果的准确性,从而更好地为装置提供数据分析的保证^[5]。

8 装置应用

为了更好地将其应用到装置实际中,我们依据合适的比例做了大量的实验,结果在污水处理场的去除油的效果中得到了验证。并进行了舟山与大榭的药剂的对比,天化院几个小样比例的实验。

大榭的絮凝剂是聚丙烯酰胺,混凝剂是聚乙烯酰胺,使用同样的舟山,混凝剂(聚合氯化铝)做了小调实验。

通过连续两天的分析得出结论,天化院的DZ-1的除油效果比较好。两天C罐的原样油含量均为377.0左右,除油率均为60%左右。

我们把这一实验结果反馈给装置后,装置开始调整加剂比例,在后续15天的监控分析中,气浮机出水油含量的数据逐步减少,相比原有分析数据,除油率从10%~20%达到了40%~50%。

9 分析水中油含量的意义

在化工行业,分析水中油含量是非常重要的排放指标。

9.1 环境监测

水中油含量是评估水体污染程度的重要指标之一。通过分析水中油含量,可以了解水体受到的污染程度,判断水质是否符合环境标准,及时采取相应的治理措施。

9.2 工业生产

化工行业会产生含油废水,通过对水中油含量的分析,可以监测工业废水处理效果,确保废水排放符合相关的环保法规和标准。

9.3 环境事故应急

在发生油品泄漏、溢油等环境事故时,及时分析水中油含量可以快速评估事故对水体的影响程度,指导应急处置措施的制定和实施。

9.4 生态保护

水中油含量的分析对生态环境保护具有重要意义。油污污染会对水生生物和生态系统造成严重影响,通过分析油含量可以及时发现潜在的生态风险,采取相应的保护措施。

10 结论

从样品准备、水析的源头出发,通过仪器设置、曲线校准、仪器配置,对于样品的预处理,达到消除水样中油含量分析的干扰因素。将经过预处理的水样放入红外分光光度仪中,通过红外光源照射样品,测量样品在红外光谱范围内的吸收特性。根据已知浓度的标准样品建立标准曲线,利用样品的吸光度与浓度之间的关系进行定量分析,计算出水中油的含量。

红外分光光度法是一种常用的水中油含量因素分析研究方法,通过测量样品在红外光谱范围内的吸收特性,可以定量分析水中油的含量,并具有非破坏性、快速准确、多组分分析和高灵敏度等优点。

参考文献:

- [1] 生态环境部.《水质石油类和动植物油类的测定红外分光光度法》HJ637-2018[S].2018.
- [2] 生态环境部.《水质石油类的测定紫外分光光度法(试行)》HJ970-2018[S].2018.
- [3] 中国石油化工集团公司人事部.油品分析工[M].北京:中国石化出版社,2009.
- [4] 吴际.水中石油类、动植物油类测定常见问题分析[J].北方环境,2018(03):227-228.
- [5] 毛林娟,王城.四氯乙烯测定水中石油类和动植物油类的实验分析验证[J].广东化工,2020(07):206-207.