

煤气化废水中挥发酚污染物的健康风险评估

孟宪林¹, 郭威², 王冬梅¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, mengxlll@sina.com;

2. 哈尔滨工业大学 理学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 通过哈尔滨某气化厂的实例研究, 采用数学模型, 考虑气化废水的水质、常规工艺对污染物的去除情况以及突发事件状况下废水的排放等因素, 重点研究了挥发酚污染物进入地表水环境可能引起的健康风险. 研究表明: 挥发酚在该纳污水体中的质量浓度所引起的非致癌健康风险为 $1.67 \times 10^{-7}/a \sim 9.12 \times 10^{-7}/a$, 该风险值小于非致癌性污染物的可接受水平, 但是, 在污水处理系统事故排放状态下, 纳污水体挥发酚所造成的健康风险是污水系统正常工况下的 5.3 倍多. 事故状态下的健康风险值为可接受水平的 88.3% ~ 91.2%, 已经接近可接受水平的限值, 事故性排放增加了环境健康风险.

关键词: 煤气化; 挥发酚; 健康风险; 评价

中图分类号: TP202.2; TP242.3

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)06-1004-05

Health risk assessment of gasification volatile phenol pollutants in wastewater

MENG Xian-lin¹, GUO Wei², WANG Dong-mei¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, mengxlll@sina.com; 2. School of Science, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: A case study of a gasification plant in Harbin was performed using mathematical models, with the consideration of the water quality of waste gasification, conventional processes for removal of pollutants, wastewater discharge in emergency situations and other factors. Health risks caused by the volatile phenol pollution in the surface water environment were analyzed. The results show that the non-carcinogenic health risks caused by volatile phenol in the water are in the range of $1.67 \times 10^{-7}/a - 9.12 \times 10^{-7}/a$, which are less than the acceptable level of non-carcinogenic pollutants. But in the discharge state in an accident in the sewage treatment system, health risks caused by volatile phenol pollution are 5.3 times of those under normal operating conditions. The health risks value of an accident is 88.3% - 91.2% of the acceptable level, close to the limits of the acceptable level, and accidents have greatly increased the environmental health risks.

Key words: gasification; volatile phenol; health risk; assessment

随着石油资源压力的增加, 煤化工的发展成为替代石油资源的主要方式之一. 其中煤的气化在煤化工中占有重要地位, 用于生产各种气体燃料以及下游产品. 但同时, 不可避免的产生一定的废弃物, 例如煤化工废水. 煤化工废水的来源主要有焦化废水、气化废水和煤液化废水. 气化废水主要来自发生炉煤气的洗涤和冷却过程, 气化废水

中的主要污染物的数量随着原料煤、操作条件和废水系统的不同而变化, 在烟煤或褐煤做原料时, 废水中含有大量的酚、焦油和氨, 水质相当差. 废水中存在的大量酚类物质不仅是对该类废水治理必须考虑的主要因素之一, 同时, 含酚废水的最终去向以及可能引起的环境健康风险问题也是环境工作者重点关注的问题之一^[1-4]. 本文以哈尔滨某气化厂为案例, 通过数学模型, 对污水处理厂正常运营情况下、事故状态下可能产生的环境风险, 特别是环境健康风险进行了系统研究, 以便为气

化厂含酚废水的控制目标、事故状态废水的管理以及受纳水体功能的划分提供科学依据。

1 研究对象与风险预测模型

1.1 研究对象与风险源识别

1.1.1 研究对象

以哈尔滨某气化厂为研究对象.该气化厂以煤为原料,通过气化的方式,提供城市煤气。

1.1.2 含酚废水环境污染风险源识别

气化厂含酚废水主要来自造气车间,产生于煤气洗涤过程,废水经过预处理后,进入气化厂综合废水处理站,然后作为冲洗自备电厂灰渣用水,经污水管道进入贮灰坝,再经贮灰坝自然沉降后进入纳污水体.含酚废水进入水环境的可能情形:

(1)污水预处理设施、综合处理站正常工况下外排.造气废水预处理设施在原有基础上进行改造,增加一套 120 m³/h 造气废水预处理装置:酚氨回收装置、调节池、沉浮池等设施经预处理后再送入综合污水处理站进一步处理,含酚废水排放情况见表 1 中的正常状况。

(2)污水处理设施事故下排放.造气废水预处理设施异常情况下,废水直接进入气化厂综合污水处理站,然后直接排放,此时,含酚废水排放情况见表 1 中的异常、事故状态。

表 1 气化厂含酚废水排放情况

污水处理设施 运行状况	废水排放量/ (m ³ /h)	挥发酚浓度/ (mg/L)	挥发酚排放 速率/(kg/h)
正常	367	0.08	0.029
异常、事故	367	26.0	9.542

(3)含酚废水事故暂存池溃坝事故下外泄.该气化厂现有一事故暂存池,主坝长 240 m,高 9 m,坝顶宽 5 m.当厂内污水处理站因设备故障检修,或废水产生量超出处理能力时,未经处理的生产废水会全部送往事故暂存池暂存.该企业事故暂存池中存有 25 万 m³ 的煤气化废水,占事故暂存池总设计容积的 50%.坝前水深为 3.85 m.事故暂存池存放目前夏季酚回收系统不能处理的 25 m³/h 的造气废水(冬季 90 d 酚回收系统不能处理的 55 m³/h 的造气废水)、酚回收系统处理后生化处理装置后不能处理的 30 m³/h 造气废水全部送到事故池内存储。

坝体的溃决形式从规模上分为全溃和局部溃,从时间上分为瞬时溃和逐渐溃.本项目中的事故暂存池坝型为土石坝,而该种坝型常见的溃坝形式为逐渐局部溃,为安全起见,本研究按瞬时局

部溃坝情况考虑。

采用连续波流模式算得主坝溃坝后的最大流量为 276.30 m³/s,溃坝事故发生后约 15 min,事故暂存池中所有废水外泄.事故暂存池废水中挥发酚质量浓度及排放速率分别为 72 mg/L,19 893.6 g/s。

1.2 风险预测模式与参数选取

1.2.1 风险预测模式

(1)一维降解模式

任何排入水体中的污染物都满足根据质量守恒推导出来的迁移转化基本方程^[5].环境质量基本模型是根据污染物在水体中的基本运动特征,以质量平衡原理为理论基础,通过演绎法,建立起描述污染物在环境介质中的运动变化规律的微分方程.当污染物浓度在空间分布只在一个方向上存在着显著差异时,常采用一维模型来进行描述.一维模型是通过一个只在一个方向(设为 x 轴向)上存在着浓度梯度的微小体积元的质量平衡推导的。

基本方程:
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C}{\partial t} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - KC.$$

①:稳态条件,即 $\frac{dC}{dt} = 0$ 时,给定初始条件为 $x = 0$ 时, $C = C_0$, $x = \infty$ 时, $C = 0$. 得

$$C = C_0 \exp \left[\frac{u_x x}{2D_x} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4KD_x}{u_x^2}} \right) \right].$$

对于一般条件下的河流,推流形成的污染物迁移作用要比弥散作用大得多,在稳态作用下,弥散作用可以忽略,则有:

$$C = C_0 \exp \left(- \frac{Kx}{u_x} \right).$$

(2)事故危害值与危害期估算模型

一旦发生突发性水污染,其造成的风险危害也就越大,必须同时考虑污染物的横向扩散作用与两岸对污染物的反射^[6].设事故点源排放位置在距近岸距离为 b 的地方,河宽为 B ,若只考虑一次反射,则根据简化的水质基本方程推得

$$C(x,y,t) = \frac{M}{4\pi h \sqrt{D_x D_y t^2}} e^{-\frac{(x-ut)^2}{4D_x t^2}} \times \left[e^{-\frac{y^2}{4D_y t^2}} + e^{-\frac{(2b+y)^2}{4D_y t^2}} + e^{-\frac{(2B-2b-y)^2}{4D_y t^2}} \right] e^{-kt}.$$

式中: C 为河流中污染物质量浓度(mg/L); M 为事故瞬时排入河流的污染物质(g); x 为纵向距离(m); y 为横向距离(m); D_x 为河流纵向弥散系

数(m^2/s); D_y 为河流横向弥散系数(m^2/s); u 为河流平均流速(m/s); t 为时间(s); B 为河流宽度(m); b 为近岸距离(m); h 为河流平均水深(m); k 为降解系数(s^{-1}).

① 事故危害最长时间 T_M 及污染团最大危害长度 X_M

令 $A = \frac{M}{4\pi h \sqrt{D_x D_y} (C_s - C_h)}$, 则得

$$\frac{te^{\left[\frac{(x-ut)^2}{4D_x t} + kt\right]}}{\left[e^{-\frac{y^2}{4D_y t}} + e^{-\frac{(2b+y)^2}{4D_y t}} + e^{-\frac{(2B-2b-y)^2}{4D_y t}}\right]} = A.$$

再另 $x = ut, y = 0$ 则有

$$\frac{T_M e^{kT_M}}{\left[1 + e^{-\frac{4b^2}{4D_y T_M}} + e^{-\frac{4(B-b)^2}{4D_y T_M}}\right]} = A.$$

对于上式可用迭代法求得危害区存在最长时间 T_M 值. $X_M = uT_M$ 为事故之最大危害距离.

② 事故排放断面危害期

对于确定的 (x, y) 位置, 可以求出该处受危害影响的起始时刻 t_1 (t 自 0 逐渐增大迭代到等式成立) 与终止时刻 t_2 (t 自 T_M 逐渐减小迭代到等式成立). 该处受事故危害的时间 (危害期) 便为 $\Delta T = t_2 - t_1$.

③ 污染水团质量浓度大于某级危害阈值质量浓度的范围

令 $R_x = x - ut, y = 0$, 可得

$$Rx = 2\sqrt{D_x t} \sqrt{\ln\left[A + Ae^{-\frac{D^2}{D_y t}} + Ae^{-\frac{(B-b)^2}{D_y t}}\right] - \ln t - kt}.$$

上式表达了 R_x 存在的条件与随时间变化的规律. 存在的条件是根号内值必须大于零, 即事故排放必须达到一定强度, 否则不会造成某级危害. 事故危害区纵向半径 R_x 一开始主要受第一个根号控制, 随 t 变大, 变到最大值后就主要受第二个根号控制, 随 t 缩小到零. 本公式可以用于确定一定危害浓度阈值等值线的时空精确位置, 跟踪危害水团. 在事故危害区纵向半径 R_x 取得最大值 R_{xm} 时, 危害区最大横向半径 R_{ym} 亦同时取得, 同时算得其出现的位置 x_m .

1. 2. 2 风险预测参数

通过调查, 本研究对象排水最终去向为该地区的一条主要河流型水体, 该河流平均宽度 590 m, 平均水深 1. 16 m, 平均流速为 0. 21 m/s, 平均流量 205 m^3/s , 通过爱尔德 (Elder) 法与 Ficher 经验式^[7] 计算得到的横向弥散系数 Mx 值为 0. 06 m^2/s , 纵向弥散系数 My 值为 2. 51 m^2/s .

2 环境健康风险评价

2. 1 受纳水体挥发酚的质量浓度分布预测结果

2. 1. 1 污水处理系统正常异常情况下挥发酚的质量浓度分布

采用如上所述的一维预测模式对污水处理系统正常异常工况下, 含酚废水经处理后排入纳污水体的质量浓度分布情况进行预测, 结果见表 2.

表 2 挥发酚在纳污水体中的质量浓度分布 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

与排污入江口 下游距离/m	污水处理系统 正常工况	污水处理系统 异常状况
1000	0. 002988	0. 004693
2000	0. 002977	0. 004674
3000	0. 002965	0. 004656
4000	0. 002954	0. 004638
5000	0. 002942	0. 00462
6000	0. 002931	0. 004602
7000	0. 002919	0. 004584
8000	0. 002908	0. 004567
9000	0. 002897	0. 004549

2. 1. 2 含酚废水事故暂存池溃坝事故排放时质量浓度分布

含酚废水事故暂存池发生溃坝事故时, 挥发酚在纳污水体的质量浓度分布情况见表 3.

表 3 挥发酚质量浓度变化

时间/min	最大质量 浓度/(mg/L)	距离/m	时间/min	最大质量 浓度/(mg/L)	距离/m
5	1842	350	1800	3. 82	125500
10	918	700	2160	2. 90	150000
15	613. 8	1040	2880	1. 92	200000
30	305. 3	2100	4320	1. 13	301000
40	226. 1	2800	5760	0. 72	401000
50	180. 8	3500	7200	0. 47	501000
60	150. 1	4200	7790	0. 40	542000
90	98. 84	6300	8640	0. 32	601000
120	73. 23	8400	10080	0. 24	705000
300	29. 43	20900	11520	0. 16	802000
600	12. 07	42000	12960	0. 12	902000
900	8. 73	62500	14400	0. 09	1002000
1200	6. 51	83500	15840	0. 06	1102000
1440	4. 95	100000	17280	0. 04	1203000

当事故排放后 1 800 s 时, 污染团质量浓度变

化如图 1 所示,对不同受体其超标污染带范围如图 2~4 所示。

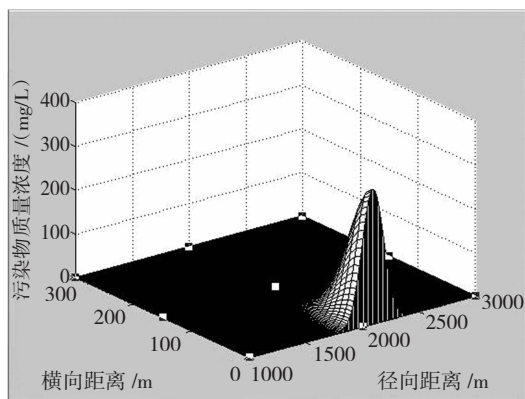


图 1 事故发生后 1 800 s 时污染团质量浓度分布

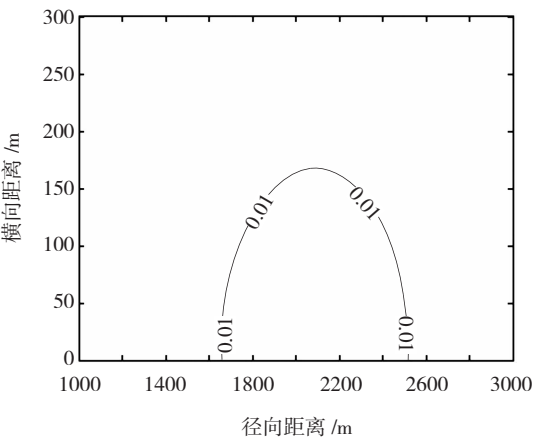


图 2 事故发生后 1 800 s 时超标污染带范围

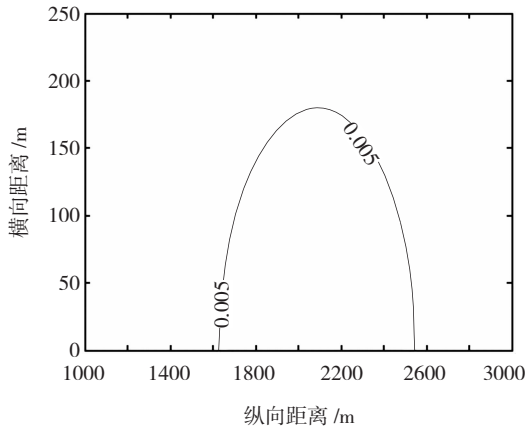


图 3 事故发生后 1 800 s 时渔业超标污染带范围

由图 2~4 可知,一旦含有 18 t 的挥发酚进入纳污水体,在事故发生后 1800 s 时,会在纳污水体形成长度为 1 000 m,最大宽度为 180 m 的半椭圆形的超标污染带,此时对渔业的影响范围,以及毒性作用范围是长 700 m,最大宽度 140 m 的半椭圆形的超标污染带。不同控制点质量浓度变化如图 5 所示。

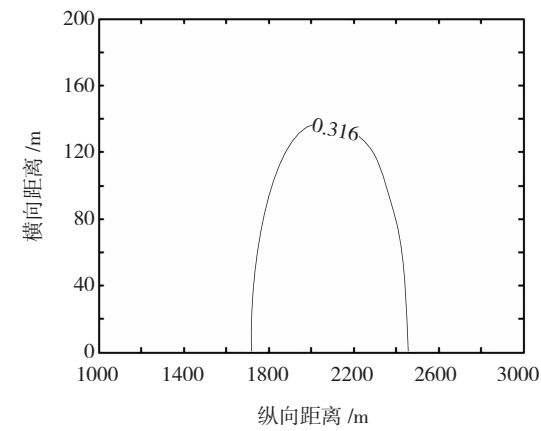


图 4 事故发生后 1 800 s 时毒理作用超标污染带范围

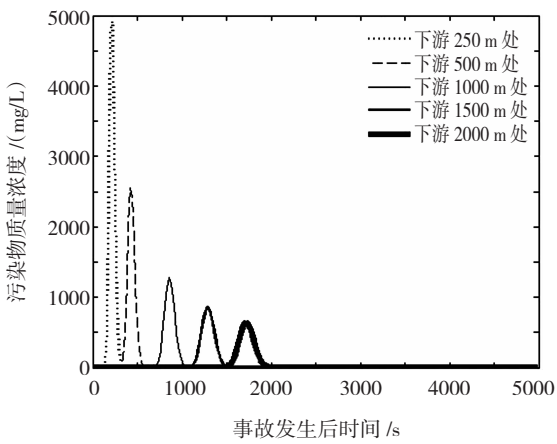


图 5 不同控制点挥发酚的质量浓度随时间变化图

由图 5 可知,由于水环境的稀释和水力推流等作用,挥发酚的危害区域将随着时间有所变化。超标区域持续一段时间,将在水媒介作用下逐渐达到符合水质标准。

2.2 环境健康风险评价

人体暴露模型不是用来表示对任一具体个体生命的暴露,而是表示对反映生物特性、生活方式和群体食物消耗个体的暴露,应用如下模型^[8]评价挥发酚的人体暴露模型

$D = 10/70 + 1/17 \times Q^c + 60/70 + 1/60 \times Q^a$ 。
式中: D 为人群终生单位体重日均暴露量, $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; Q^c 为儿童日均暴露量, mg/d ; Q^a 为成人日均暴露量, mg/d 。

模型中考虑的暴露途径主要是饮用水。考虑到挥发酚属于非致癌性物质^[9],因此,采用非致癌性健康评价模型进行水体中挥发酚引起的健康风险预测与评价。对于非致癌物所指的健康风险评价,饮用水途径参考剂量参数为 $RfD = 0.1 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ ^[10]。

对人体健康风险为^[11]
$$R = \frac{1 \times 10^{-6} D}{RfD} = 1.0 \times 10^{-5} / a$$

环境风险评价结果如表 4 所示.

表 4 环境健康风险评价结果

与排污入江口下游距离/m	系统正常工况	系统异常状况
1000	1. 72172E-07	9. 11735E-07
2000	1. 71503E-07	9. 08194E-07
3000	1. 70837E-07	9. 04667E-07
4000	1. 70173E-07	9. 01153E-07
5000	1. 69512E-07	8. 97653E-07
6000	1. 68854E-07	8. 94167E-07
7000	1. 68198E-07	8. 90694E-07
8000	1. 67545E-07	8. 87235E-07
9000	1. 66894E-07	8. 83789E-07

3 结 论

表 4 结果表明,该气化厂污水处理系统正常与事故排放时,由于受纳水体的水利稀释扩散作用,以及挥发酚在水体综合降解作用下,挥发酚在该纳污水体中的质量浓度所引起的非致癌健康风险为 $1.67 \times 10^{-7}/a \sim 9.12 \times 10^{-7}/a$,该风险值小于非致癌性污染物的可接受水平($1.0 \times 10^{-6}/a$)但是,在污水处理系统事故排放状态下,挥发酚所造成的健康风险相比污水系统正常工况下所造成的健康风险要大很多,是污水处理系统正常工况的 5.3 倍.事故状态下的健康风险值为可接受水平的 88.3%~91.2%,已经接近可接受水平的限值,事故性排放极大增加了环境健康风险.此外,如果考虑气化厂排水进入纳污水体所需要的混合距离,那么在混合过程段若设置饮用水的取水口,挥发酚所引起的环境健康风险将超过可接受水平,因此,环境功能区划中,要充分考虑气化厂排水对该纳污水体的影响,严禁在气化厂排水与江水混合过程段设置饮用水的取水口.

综上所述,气化厂的含酚废水具有一定的潜

在健康风险,尤其是在污水处理系统出现事故性排放情形下.因此,除了杜绝气化厂事故性排放外,还应在纳污水体环境功能规划时,充分考虑气化厂对水体水质的潜在威胁,在混合过程段不得规划饮用水取水口.气化厂须尽快处理事故暂存池的含酚废水,不得大量存放含酚废水,避免溃坝产生较大的健康风险.

参考文献:

[1] 陈炼钢,陈敏建,丰华丽. 基于健康风险的水源地水质安全评价[J]. 水利学报,2008,39(2):235-239.

[2] 闫欣荣,周航,邸涛. 城市饮用水源地水质健康风险评价[J]. 环境科学与管理, 2008,33(4):164-166.

[3] 王丽萍,周晓蔚,黄小锋. 饮用水水源地健康风险评价[J]. 水资源保护,2008,24(4):14-17.

[4] 朱发庆. 长江武汉段工业港酚污染带研究[J]. 中国环境科学,1996(2):148-152.

[5] 徐祖信. 水质数学模型研究的发展阶段与空间层次[J]. 上海环境科学,2003,22(2):79-85.

[6] 徐峰,石剑荣,胡欣,等. 水环境突发事故危害后果定量估算模式研究[J]. 上海环境科学,2003(sl):64-71.

[7] 张永春,林玉锁,孙琴芳,等. 有害废物生态风险评价[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002:121-122.

[8] 吕刚,王利兵,刘军,等. 全氟辛烷磺酸基化合物水生生态风险和人体健康风险评价[J]. 长江流域资源与环境,2008;17(6):906-907.

[9] 许海平,张建英,张志健,等. 致癌性和非致癌性环境健康风险评价的预期寿命损失评价[J]. 环境科学, 2007,28(9):2148-2152.

[10] RICHARD D C. Estimating risk to human health[J]. Environ. Sci. Technol,1986,20(2):1118-1136.

[11] 陆雍森. 环境评价[M]. 上海:同济大学出版社, 1999:551-552.

(编辑 赵丽莹)