

炼油企业污水处理厂恶臭污染分布特征及规律

闫松¹, 尹天亚², 单广波¹, 王有华¹, 赵磊¹

(1 中国石化集团公司环境监测总站, 辽宁 抚顺 113001; 2 辽宁大学, 辽宁 沈阳 110036)

摘要: 采用便携式 GCMS 定性、定量分析了 7 家炼油企业污水处理厂的空气恶臭污染物, 并用便携式总烃分析仪定量分析了总烃。结果表明: 污染物为苯系物、烷烃和环烷烃、硫化物等。

关键词: 炼油企业污水处理; 恶臭污染物; 便携式 GCMS

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)04-0061-02

石油炼制是恶臭污染的重点行业^[1-3]。随着原油中稠油比例增大及中东高硫原油量的增加, 恶臭环境污染已成为炼油企业面临的难题之一。炼油企业污水处理厂建设初期, 很少考虑废气处理问题, 敞口设施是炼油厂的主要无组织恶臭排放源^[4-5], 排放恶臭物种类多、浓度低、影响面积大, 监测和治理有难度。

为了了解炼油企业污水处理厂排放的恶臭物质种类和含量, 为单元构筑物封闭提供基础数据, 现对多家炼油企业的污水处理厂污染现状进行调查分析。

1 实验部分

1.1 调查对象及内容

现场调查 7 家炼油企业污水处理厂不同工艺段空气中总烃质量浓度和恶臭污染物的种类及质量浓度。

1.2 仪器及测试条件

便携式总烃分析仪(德国 J.U.M 公司生产)。HAPSITE ER 便携气相色谱/质谱联用仪(美国 N-FICON 公司生产), 色谱柱: RTX-1MS, 30 m × 0.32 mm × 1.0 μm。

柱箱起始 50 °C, 保持 7 min, 以 5 °C/min 升至 110 °C, 再以 15 °C/min 升至 180 °C 保持 0.5 min, 高纯氮气, 柱前压 80 kPa 不分流进样。活性炭吸附管 25 °C, 脱附 240 °C, 解析时间为 30 s, EI 70 eV, m/z 扫描范围为 45~300。

以标准质谱图和保留时间定性, 目标离子的峰面积定量; 使用 NIST 与 AMDIS 谱库。

1.3 样品采集与分析

2009 年 8 月对 7 家炼油企业的污水处理厂监

测 2 d 上午和下午各采样 1 次, 共 4 次。取样点位于污水处理厂不同处理工艺段、进水口。所有污水处理工艺段均被加盖处理。取样点尽可能远离池边, 污水处理设备正常运行。

便携式 GCMS 手持探头与 5 L 聚四氟乙烯采样袋连接, 采样 2 min, 经 Carbon pack 浓缩器富集后加热解析导入色谱柱分离。便携式总烃分析仪与聚四氟乙烯采样袋连接, 测定总烃质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 分析结果

采用气相色谱/质谱联用技术及总烃测定技术对 7 家炼油企业污水处理厂空气进行了检测^[6-8]。各工艺段总烃定量分析结果见表 1。

气相色谱/质谱联用仪对废气中有机污染物的定性分析结果见表 2。

苯系物恶臭物质定量分析结果见表 3。

A 炼油厂、B 炼油厂、C 炼油厂、D 炼油厂的污水处理厂硫化物的定量分析结果见表 4。

表 1 污水处理厂各工艺段的烃类定量分析结果

mg/m ³	
Table 1 The results of hydrocarbons in waste gas at different process section of sewage treatment plants	
mg/m ³	
采样点	总烃
总进口	2 000~7 000
隔油池	500~3 000
浮选池	100~1 000
曝气池	50~500

收稿日期: 2010-04-15 修订日期: 2010-06-18

作者简介: 闫松(1963-), 女, 辽宁鞍山人, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

表 2 污水处理厂恶臭组分的定性分析结果

Table 2 Qualitative results of odor components in waste gas from sewage treatment plant of refinery

化合物类别	化合物名称
硫化物	二硫化碳、甲硫醇、乙硫醇、二甲基二硫醚、乙基甲基二硫醚
苯系物	苯、甲苯、乙苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、丙苯、异丙苯、异丁苯、邻-甲乙苯、间-甲乙苯、对-甲乙苯、邻-甲基异丙基苯、间-甲基异丙基苯、对-甲基异丙基苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、苯乙烯
烷烃	正己烷、正庚烷、2-甲基庚烷、4-甲基庚烷、正辛烷、2,3-二甲基辛烷、3,5-二甲基庚烷、正壬烷、3,6-二甲基辛烷、癸烷
环烷烃	甲基环戊烷、甲基环己烷、1,2,4-三甲基环戊烷、顺-1,3-二甲基环己烷、反-1,3-二甲基环己烷、乙基环己烷、1,1,3-三甲基环己烷、1,1,4-三甲基环己烷、2,3,4-三甲基环己烷、顺-1-乙基-3-甲基环己烷、反-1-乙基-3-甲基环己烷、1-乙基-2-甲基环己烷、丙基环己烷
多环芳烃	萘、2-甲基十氢萘、茚
含氧化合物	丙酸、苯酚、丁酮、异辛醇、环己酮、1-十一醇、3-戊烯-2-戊酮
含氮化合物	吡啶

表 3 污水处理厂苯系物的定量分析结果 mg/m^3

Table 3 The quantitative results of odor compounds(BTEX) in waste gas from sewage treatment plant mg/m^3

名称	总进口	隔油池	浮选池	曝气池
苯	17.1~97.9	2.57~8.43	1.29~1.82	0.70~1.88
甲苯	61.5~635	19.5~26.5	2.91~5.71	0.49~3.51
间-二甲苯	100~242	4.4~11.5	2.41~3.88	0.00~1.99
对-二甲苯	32.9~103	26.1~38.4	1.85~7.67	1.88~8.10

表 4 污水处理厂硫化物的定量分析结果 mg/m^3

Table 4 Quantitative results of odor components(sulphide) in waste gas from sewage treatment plant mg/m^3

炼油厂	名称	总进口	隔油池	浮选池	曝气池
A	甲硫醇	0.96	—	—	—
A	乙硫醇	1.23	—	—	—
A	二甲基二硫醚	110	12.3	6.50	—
A	乙基甲基二硫醚	86.4	15.8	9.74	—
B	二甲基二硫醚	33.4	19.7	13.8	4.57
B	乙基甲基二硫醚	51.9	25.3	12.5	5.93
C	二甲基二硫醚	37.0	6.66	0.78	—
D	二甲基二硫醚	41.2	13.7	0.29	0.06

炼油企业污水处理系统臭气主要成分为: ①含

硫化物, 如硫醇类、硫醚类; ②烃类, 如烷烃、烯烃、芳香烃; ③含氧有机物, 如醇、醛、酮等。炼油企业污水处理厂主要恶臭污染物为二甲基二硫醚、乙基甲基二硫醚、苯、甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、苯乙烯等。

2.2 污水处理厂恶臭分布特征

炼油企业污水处理厂的臭气来源可以分为两类: 一类直接从污水中挥发。污水长距离输送, 其中所含恶臭物质从密封不严处散发; 泵站与格栅、污水水位差引起水流强烈翻动等过程也产生较强臭味。另一类来自于污水中微生物生化反应形成分解物, 与厌氧菌活动有关。

污水处理厂进水部分恶臭污染物的质量浓度最高, 经过隔油池到曝气池其质量浓度明显下降。

3 结语

通过对 7 家炼油企业污水处理厂的恶臭污染检测, 重点调查了造成恶臭的主要化合物在污水处理厂各工艺段中分布及特点, 其恶臭污染物主要为硫化物(二硫化碳、甲硫醇、乙硫醇、二甲基二硫醚、乙基甲基硫醚等), 苯系物, 烷烃和环烷烃。污水处理厂恶臭污染物质量浓度较高, 单元构筑物应密封加盖并选择合适的治理措施, 减轻大气污染。

[参考文献]

- [1] 金至清. 恶臭的分析方法及治理技术 [J]. 上海环境科学, 1997, 16(5): 40-42
- [2] 李立清. 恶臭污染及其治理技术 [J]. 化工环保, 1995, 15(3): 141-144
- [3] 侯天明. 加工高硫原油的环保问题及治理对策 [J]. 石油化工环境保护, 1997, 20(1): 44-48
- [4] FRECHEN F B. Odor emission and odor control at wastewater treatment plants in West Germany [J]. Wat Sci Tech 1988 (20): 261-266
- [5] DAVID C C, GODLEW SK I V J, HANSON R. Odor investigation and control at a WWTP in orange county, Florida [J]. Environmental Progress 2001, 20(3): 133-143
- [6] 吕天峰, 许秀艳. 便携式 GC-MS 在水体挥发性有机污染物应急监测中的应用 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(1): 42-45
- [7] 王玫. 三点比较式臭袋法测定环境中臭气浓度 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 17(4): 54-55
- [8] 戴军升, 刘鸣, 周亚康. GC/MS 法测定黄浦江水中挥发性有机化合物 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 17-20

本栏目责任编辑 薛光璞