



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202102027

中图分类号 X51/TE991

文献标识码 A

王鑫, 池皓, 张鑫倩, 等. 炼化企业污水处理厂恶臭治理设施排放特征及污染控制策略[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2333-2343.

WANG Xin, CHI Hao, ZHANG Xinqian, et al. Emission characteristics and control strategy of odor treatment processes in refinery wastewater treatment plants [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2333-2343.

炼化企业污水处理厂恶臭治理设施排放特征及污染控制策略

王鑫, 池皓, 张鑫倩, 肖向群, 詹亚力*

中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102249

第一作者: 王鑫(1987—), 女, 博士, 讲师。研究方向: 环境污染化学。E-mail: cherish8703@163.com

*通信作者: 詹亚力(1970—), 男, 博士, 教授。研究方向: 环境监测技术。E-mail: wylzhan@cup.edu.cn

摘 要 以某炼化企业污水处理厂为研究对象, 对其恶臭治理设施外排气体的组成特征及其健康风险进行了分析。外排气体中的恶臭物质主要是氨、硫化氢、非甲烷总烃、芳香烃、有机含硫化合物; 其中, 氨、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳和 4-乙基甲苯的浓度均高于嗅阈值; 甲硫醇、硫化氢的理论臭气浓度最高, 是关键致臭物质; 生化设施恶臭治理单元的外排气体对污水厂整体恶臭污染的贡献度最高(77%); 外排气体中, 20 种恶臭污染物的非致癌健康风险指数($HI_{total} \approx 10^{-4}$)和终生致癌风险($LCR_{total} \approx 10^{-8}$)低。

关键词 炼化污水厂; 恶臭; 理论臭气浓度; 健康风险; 控制策略

炼化企业的污水集输系统和污水处理厂很难做到完全密闭。管渠、构筑物和设备等均有挥发性污染物从水体逸出并形成废气排放, 成为炼化企业重要的恶臭污染物排放源。为此, 污水处理厂的恶臭污染治理已成为炼化企业污染防治体系中的重要组成部分^[1-2]。污水处理厂排放的恶臭气体有 2 类: 一是物化设施和污油罐、浮渣池等处散发的高浓度臭气, 在组成上以非甲烷总烃为主, 硫化氢、氨和有机硫化物等恶臭物质浓度也比较高; 二是生化设施和污泥池(间)等处散发的低浓度臭气。高浓度臭气适合采用燃烧法(催化氧化燃烧、蓄热氧化燃烧等)处理。低浓度臭气多采用碱液洗涤、吸附和生物除臭等方法处理^[3]。

国内外对恶臭污染的源头控制和减排都有严格的要求^[4]。炼化企业已全面执行《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015), 对废水处理有机废气收集处理装置的苯($4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$)、甲苯($15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$)、二甲苯($20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$)和非甲烷总烃($120 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$)都提出了具体要求和更高标准。相对于《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-1993), 《恶臭污染物排放标准(征求意见稿)》(2018 版)对 8 项恶臭污染物指标的排放限值作出了更加严格的规定。

以往的研究多关注污水处理设施所释放恶臭气体的组成特性, 主要目的是为恶臭治理工艺设计提供依据^[3, 5-6], 而对恶臭治理设施所排放气体的组成及健康风险评估, 则研究较少。本研究以北

收稿日期: 2021-02-04; 录用日期: 2021-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21776307)

方某炼化企业污水处理厂为研究对象，对其 3 套恶臭治理设施的外排气体组成特征进行了综合分析，确定了关键的致臭化合物种类，评估了恶臭污染物的综合健康风险，并有针对性地提出相应污染控制策略，以期为新标准下炼化企业恶臭污染管理与防控工作的进一步完善提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集

以某炼化企业污水处理厂恶臭治理设施排放气为研究对象。如图 1 所示，物化设施产生的高浓度臭气采用“碱液吸收+催化燃烧”工艺进行治理，标记为高浓度臭气治理 (high-concentration odor treatment, HOT) 单元。生化设施产生的低浓度废气采用“碱液吸收”工艺处理，标记为低浓度臭气处理单元 I(low-concentration odor treatment, LOT-I)。污泥脱水间产生的低浓度废气采用“活性炭吸附”工艺处理，标记为低浓度臭气处理单元 II(LOT-II)。臭气采样点位于 3 套臭气治理单元的排气筒出口，连续采样 3 次，每次间隔 8 h。采样方法按照《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996)，采用 1.5 L Tedlar 气袋真空采样。

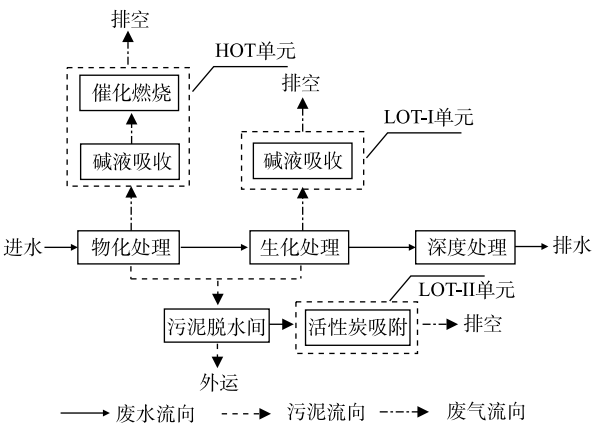


图 1 某炼化企业污水处理厂恶臭治理单元分布示意图
Fig. 1 Odor treatment units of a refinery wastewater treatment plant

1.2 分析指标与方法

恶臭污染物指标及其检测方法见表 1。这些指标包括：《恶臭污染物排放标准 (征求意见稿)》中的氨、三甲胺、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳、苯乙烯和臭气浓度 9 项指标；《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015) 中的苯、甲苯、二甲苯和非甲烷总烃 4 项指标；《固定污染源废气挥发性有机物的测定固相吸附-热脱附/气相色谱质谱法》(HJ 734-2014) 中的 51 种挥发性化合物。恶臭污染物浓度值取 3 次采样检测结果的平均值。

表 1 恶臭污染物指标及检测方法
Table 1 Indicators and detection methods for odor pollutants

指标	检测方法
氨	《环境空气和废气氨的测定纳氏试剂分光光度法》(HJ 533-2009)
三甲胺	《空气质量三甲胺的测定气相色谱法》(GB/T 14676-1993)
硫化氢, 甲硫醇, 甲硫醚, 二甲二硫	《空气质量硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定气相色谱法》(GB/T 14678-1993)
非甲烷总烃	《固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(HJ 38-2017)
臭气浓度	《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(GB/T 14675-1993)
二硫化碳, 苯乙烯, 苯, 甲苯, 二甲苯, 其他 VOCs	《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱质谱法》(HJ 734-2014)

1.3 恶臭贡献分析

单一组分占总检出物质的比例并不能代表其对恶臭的贡献度，因此引入理论臭气浓度 (theoretical odor concentration, C_{od}) 以筛选关键致臭物质^[7-9]。 C_{od} 是恶臭气体中各恶臭污染物组分的质量浓度与嗅觉阈值的比值。根据臭气中各恶臭污染物组分的嗅觉阈值及质量浓度计算 $C_{od,i}$ 及该污

染源总 C_{od} , 并通过各组分 $C_{od,i}$ 在总 C_{od} 的占比得到其恶臭贡献值 P_i , 计算公式见式 (1)~(5)。

$$C_{od,i} = \frac{C_i}{C_{OT}} \quad (1)$$

$$C_{od} = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{OT}^i} \quad (2)$$

$$P_i = \frac{C_{od,i}}{C_{od}} \quad (3)$$

$$C_{od,n} = \sum_{i=1}^n C_{od,i} \quad (4)$$

$$P_n = \frac{C_{od,n}}{C_{od}} \quad (5)$$

式中: $C_{od,i}$ 为各组分的 C_{od} ; C_i 为各组分的浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; C_{OT} 为各恶臭污染物的嗅觉阈值, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; C_{od} 为所有组分的总 $C_{od,i}$; P_i 为各污染物组分恶臭贡献值; $C_{od,n}$ 为区域内各污染源的 C_{od} 总和; P_n 为区域内各污染源恶臭贡献值。

1.4 健康风险评估

利用非致癌健康风险指数 (health risk index, HI) 和终生致癌风险 (lifetime cancer risk, LCR) 评估其非致癌风险和致癌风险。气体主要通过呼吸影响人群健康, 因此, 根据 US EPA 环境毒物非致癌物的呼吸吸入参考浓度 (inhalation reference concentration, RfC) 和致癌物的呼吸吸入单位致癌风险 (inhalation unit risk, IUR) 计算 HI 和 LCR, 计算公式见式 (6)~(7)^[10]。

$$HI = \frac{(C_i \times ET \times EF \times ED)}{365 \times 24 \times AT} \times \frac{1}{RfC} \quad (6)$$

$$LCR = \frac{(C_i \times ET \times EF \times ED)}{365 \times 24 \times AT} \times IUR \quad (7)$$

式中: C_i 为空气中某污染物的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; ET 为每日暴露时间, 取 8 h; EF 为一年持续暴露频率, 取 $250 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$; ED 为暴露持续时间, 取 25 a; AT 为人群平均寿命 (LCR 取 70 a, HI 取 25 a); IUR 为污染物单位致癌风险, $\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$; RfC 为污染物的非致癌参考基准浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[11-15]。

混合源的健康风险值为各污染物危害指数之和, 评价过程中不考虑各物质之间的协同和拮抗作用。对于致癌风险, LCR > 10^{-4} 时, 表明有较大的潜在致癌风险; LCR 范围为 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 时, 表明存在潜在的致癌风险; LCR < 10^{-6} 时, 表明致癌风险在可以接受的范围内。对于非致癌风险, HI > 1 时, 表明会对人体造成非致癌健康风险; 而当 HI ≤ 1 时, 可视为不会对人体造成伤害。

2 结果与讨论

2.1 外排气体恶臭污染物组成特征分析

该炼化污水处理厂 3 个臭气治理单元外排气体中共检出 42 项恶臭物质, 包括氨、硫化氢、三甲胺以及其他 39 种恶臭物质 (2 种烷烃、1 种烯烃、11 种芳香烃、4 种有机硫化物、13 种含氧化合物和 8 种卤代烃)。其中, LOT-I 单元检出的恶臭物质种类最多, HOT 单元检出的种类最少 (见表 2)。

HOT 单元排放的主要恶臭污染物为氨、硫化氢、烷烃、芳香烃、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳和非甲烷总烃。其中, 非甲烷总烃含量最高, 接近 GB 31570-2015 中规定的质量浓度限值。烷烃和芳香烃的质量浓度也较高, 这主要是因为 HOT 单元的臭气来源为隔油池、气浮池等物化设施, 这些设施中油类物质产生大量的非甲烷总烃和芳香烃等恶臭污染物。吕秀荣等^[16] 对某稠油炼制污水隔油和气浮处理系统进行恶臭物质筛查的结果与本研究一致。LOT-I 单元排放的主要恶臭污染物

表 2 臭气治理单元外排恶臭污染物的浓度及嗅阈值

Table 2 Emission concentrations and thresholds of odor pollutants from each treatment unit

序号	恶臭污染物	HOT单元/(mg·m ⁻³)	LOT-I单元/(mg·m ⁻³)	LOT-II单元/(mg·m ⁻³)	嗅阈值/(mg·m ⁻³)	标准限值
1	氨	0.61	0.93	0.90	1.14	1.0 kg·h ⁻¹
2	三甲胺	<2.5×10 ⁻³	<2.5×10 ⁻³	<2.5×10 ⁻³	0.000 08	0.25 kg·h ⁻¹
3	硫化氢	0.12	0.08	0.07	0.000 62	0.10 kg·h ⁻¹
4	甲硫醇	0.08	0.53	0.04	0.000 15	0.01 kg·h ⁻¹
5	甲硫醚	0.01	0.04	0.002	0.008 3	0.10 kg·h ⁻¹
6	二甲二硫	0.02	0.04	0.002	0.009 3	0.25 kg·h ⁻¹
7	二硫化碳	0.10	0.12	0.07	0.72	2.5 kg·h ⁻¹
8	苯乙烯	ND	0.01	0.01	0.16	5.0 kg·h ⁻¹
9	臭气浓度	1.59×10 ³	1.96×10 ³	415	—	1 000 mg·m ⁻³
10	苯	0.08	0.12	0.03	9.42	4 mg·m ⁻³
11	甲苯	0.03	0.06	0.02	0.7	15 mg·m ⁻³
12	二甲苯	0.04	0.06	0.04	—	20 mg·m ⁻³
13	非甲烷总烃	98.12	23.69	7.76	—	120 mg·m ⁻³
14	丙酮	0.01	0.01	0.02	259	—
15	异丙醇	ND	0.01	0.01	69.71	—
16	正己烷	0.16	0.12	0.12	5.77	—
17	乙酸乙酯	ND	0.02	ND	24.78	—
18	正庚烷	0.08	0.05	0.04	3.00	—
19	环戊酮	0.02	0.01	0.02	—	—
20	乳酸乙酯	0.01	ND	ND	—	—
21	乙酸丁酯	0.03	0.03	0.01	0.083	—
22	丙二醇单甲醚乙酸酯	0.02	0.02	0.02	—	—
23	乙苯	0.01	0.01	0.01	0.81	—
24	间二甲苯	0.02	0.03	0.02	0.19	—
25	对二甲苯	0.01	0.02	0.01	0.27	—
26	邻二甲苯	0.01	0.01	0.01	1.80	—
27	1,2,3-三甲苯	0.01	0.01	ND	0.17	—
28	1,3-丁二烯	0.01	0.01	0.01	0.56	—
29	1,1-二氯乙烯	ND	0.01	ND	—	—
30	3-氯丙烯	0.01	ND	ND	1.61	—
31	甲基叔丁基醚	ND	0.02	ND	—	—
32	乙酸乙烯酯	0.03	ND	0.01	0.46	—
33	反式-1,2-二氯乙烯	0.01	ND	ND	—	—
34	四氢呋喃	0.03	0.01	0.01	—	—
35	1,2-二氯乙烷	ND	ND	0.01	26.51	—
36	四氯化碳	0.01	0.01	0.03	31.59	—
37	甲基丙烯酸甲酯	ND	0.01	ND	0.94	—
38	4-甲基-2-戊酮	0.01	ND	ND	0.76	—
39	2-己酮	0.01	0.01	0.01	0.11	—
40	二溴一氯甲烷	0.01	0.02	0.03	—	—
41	四氯乙烯	0.02	0.03	0.04	5.70	—
42	1,1,2,2-四氯乙烷	ND	0.01	ND	—	—
43	4-乙基甲苯	0.09	0.11	0.08	0.044	—
44	1,3,5-三甲苯	0.01	0.01	0.01	0.91	—
45	1,2,4-三甲苯	0.02	0.04	0.02	0.64	—

注：ND表示未检出；—表示嗅阈值数据缺失。

是氨、甲硫醇、硫化氢、二硫化碳和非甲烷总烃。其中，甲硫醇含量比 HOT 和 LOT-II 单元要高，这主要因为 LOT-I 单元的臭气来源是生物处理设施，有较多的甲硫醇等生物降解产物^[17]。污泥脱水间是炼化污水厂重要的恶臭污染源^[18-20]。LOT-II 单元排放的主要恶臭污染物是氨、硫化氢、烷烃、二硫化碳和非甲烷总烃，氨、硫化氢含量与 LOT-I 单元基本一致，但臭气浓度低。

将恶臭污染物分为氨、硫化氢、烷烃、烯烃、芳香烃、含氧化合物、卤代烃及有机硫化物 8 种类型。各类型恶臭污染物排放浓度见图 2。其中，氨的浓度最高，分别占 HOT、LOT-I 和 LOT-II 单元外排恶臭总浓度的 35.7%、36.0% 和 53.1%。烷烃和芳香烃是炼化企业的特征恶臭污染物^[21]，经过恶臭治理设施处理后其浓度仍较高。二者排放总浓度分别占 HOT、LOT-I 和 LOT-II 单元外排恶臭总质量浓度的 30.6%、23.0% 和 22.0%。排放的有机硫化物质量浓度分别占 HOT、LOT-I 和 LOT-II 单元外排恶臭总质量浓度的 12.3%、28.3% 和 6.7%。HOT 和 LOT-I 单元外排有机硫化物主要是甲硫醇，LOT-II 单元主要是二硫化碳和甲硫醇。含氧化合物和卤代物种类较多，但 3 个臭气单元的排放质量浓度水平均较低。硫化氢质量浓度较低，3 个臭气单元的排放质量浓度分别为 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，分别占 HOT、LOT-I 和 LOT-II 单元外排恶臭总质量浓度的 7.0%、3.1% 和 4.1%。烯烃类仅含有 1,3-丁二烯，在 3 个单元外排气中的浓度均很低。以往对炼化企业污水处理厂各处理工艺段臭气组成的调研发现，主要污染物类型包括非甲烷总烃、有机含硫化合物、苯系物、烷烃和环烷烃等^[6, 21-22]。由此可见，HOT、LOT-I 和 LOT-II 单元处理前后，恶臭污染物的主要类型基本不变，只是污染物浓度变化较大。

2.2 恶臭污染物贡献分析

根据中国化学物质性质信息及日本环境卫生中心对恶臭物质嗅阈值的研究^[23-24]，3 个臭气治理单元外排气中检测出的恶臭污染物嗅阈值见表 2。硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫等恶臭污染物排放浓度虽然没有超过 GB 14554-1993 的要求，但其质量浓度大于其嗅阈值。另外，4-乙基甲苯虽未列入控制标准，但其质量浓度大于嗅阈值。这些恶臭污染物可能对炼化企业污水厂外排气体臭气浓度贡献较大。

臭气治理单元外排气中有明确嗅阈值的 32 项恶臭污染物的 C_{od} 和恶臭贡献值 P_i 见表 3。甲硫醇在 3 个臭气治理单元外排气中的 C_{od} 均为最大，其中以 LOT-I 单元的甲硫醇 C_{od} 最大，数值超过 3 500，并且甲硫醇在 3 个臭气治理单元外排气中的 P_i 均超过了 0.7；硫化氢的 C_{od} 均超过 100，为所有恶臭污染物中 P_i 第二高的物质。因此，甲硫醇和硫化氢是该炼化污水处理厂外排气体中的关键致臭物质。另外，甲硫醚、二甲二硫和 4-乙基甲苯的 C_{od} 为 1~10。以上恶臭污染物对该污水厂的恶臭贡献最大。实际排放的氨质量浓度最高，但因其嗅阈值较高，故其恶臭贡献度相对较小。虽然芳香烃、烷烃、卤代烃和含氧化合物的质量浓度也较高，但由于其嗅阈值较高，故其恶臭贡献度较小。垃圾处理厂与本研究污水处理厂的主要恶臭贡献物质具有一定相似度^[25]。然而，不同类型污水处理厂主要恶臭贡献物质并不相同：城市污水处理厂的主要恶臭贡献物质为硫化氢、氨和甲硫醚^[26-27]；发酵类制药企业污水处理厂的恶臭主要由硫化氢、丁硫醇和异丙硫醇贡献^[28]。

各污染物类型对恶臭污染程度的贡献度见图 3。其中，有机硫化物对恶臭污染的贡献度最高，

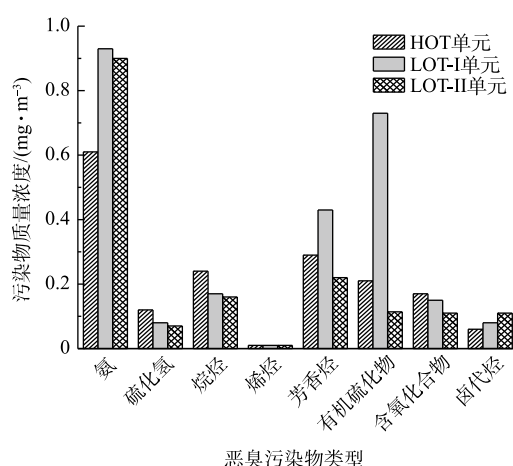


图2 臭气治理单元外排恶臭污染物的质量浓度分布
Fig. 2 Emission concentrations of odor pollutants from each treatment unit

表 3 臭气治理单元外排恶臭污染物的 $C_{od,i}$ 和 P_i Table 3 $C_{od,i}$ and P_i of odor pollutants from each treatment unit

污染物种类	污染物名称	HOT单元		LOT-I单元		LOT-II单元	
		$C_{od,i}$	P_i	$C_{od,i}$	P_i	$C_{od,i}$	P_i
无机化合物	氨	5.35E-01	7.29E-04	8.16E-01	2.22E-04	7.89E-01	2.06E-03
	硫化氢	1.94E+02	2.64E-01	1.29E+02	3.51E-02	1.13E+02	2.95E-01
烷烃	正己烷	2.77E-02	3.78E-05	2.08E-02	5.66E-06	2.08E-02	5.43E-05
	正庚烷	2.67E-02	3.63E-05	1.67E-02	4.53E-06	1.33E-02	3.48E-05
烯烃	1,3-丁二烯	1.79E-02	2.43E-05	1.79E-02	4.86E-06	1.79E-02	4.66E-05
芳香烃	苯乙烯	—	—	6.25E-02	1.70E-05	6.25E-02	1.63E-04
	苯	8.49E-03	1.16E-05	1.27E-02	3.47E-06	3.18E-03	8.31E-06
	甲苯	4.29E-02	5.84E-05	8.57E-02	2.33E-05	2.86E-02	7.45E-05
	乙苯	1.23E-02	1.68E-05	1.23E-02	3.36E-06	1.23E-02	3.22E-05
	间二甲苯	1.05E-01	1.43E-04	1.58E-01	4.30E-05	1.05E-01	2.75E-04
	对二甲苯	3.70E-02	5.05E-05	7.41E-02	2.02E-05	3.70E-02	9.66E-05
	邻二甲苯	5.56E-03	7.57E-06	5.56E-03	1.51E-06	5.56E-03	1.45E-05
	1,2,3-三甲苯	5.88E-02	8.02E-05	5.88E-02	1.60E-05	—	—
	1,3,5-三甲苯	1.10E-02	1.50E-05	1.10E-02	2.99E-06	1.10E-02	2.87E-05
	1,2,4-三甲苯	3.13E-02	4.26E-05	6.25E-02	1.70E-05	3.13E-02	8.15E-05
	4-乙基甲苯	2.05E+00	2.79E-03	2.50E+00	6.80E-04	1.82E+00	4.74E-03
硫化物	甲硫醇	5.33E+02	7.27E-01	3.53E+03	9.61E-01	2.67E+02	6.96E-01
	甲硫醚	1.20E+00	1.64E-03	4.82E+00	1.31E-03	2.41E-01	6.29E-04
	二甲二硫	2.15E+00	2.93E-03	4.30E+00	1.17E-03	2.15E-01	5.61E-04
	二硫化碳	1.39E-01	1.89E-04	1.67E-01	4.53E-05	9.72E-02	2.54E-04
含氧化合物	丙酮	3.86E-05	5.26E-08	3.86E-05	1.05E-08	7.72E-05	2.01E-07
	异丙醇	—	—	1.43E-04	3.90E-08	1.43E-04	3.74E-07
	乙酸乙酯	—	—	8.07E-04	2.20E-07	—	—
	乙酸丁酯	3.61E-01	4.93E-04	3.61E-01	9.83E-05	1.20E-01	3.14E-04
	乙酸乙烯酯	6.52E-02	8.89E-05	—	—	2.17E-02	5.67E-05
	甲基丙烯酸甲酯	—	—	1.06E-02	2.89E-06	—	—
	4-甲基-2-戊酮	1.32E-02	1.79E-05	—	—	—	—
	2-己酮	9.09E-02	1.24E-04	9.09E-02	2.47E-05	9.09E-02	2.37E-04
卤代烃	3-氯丙烯	6.21E-03	8.46E-06	—	—	—	—
	1,2-二氯乙烷	—	—	—	—	3.77E-04	9.84E-07
	四氯化碳	3.17E-04	4.31E-07	3.17E-04	8.61E-08	9.50E-04	2.48E-06
	四氯乙烯	3.51E-03	4.78E-06	5.26E-03	1.43E-06	7.02E-03	1.83E-05
C_{od}		733.88		3 676.04		383.32	
$C_{od,n}$				4 793.24			
P_n		15.31%		76.69%		8.00%	

注：—表示物质未检出。

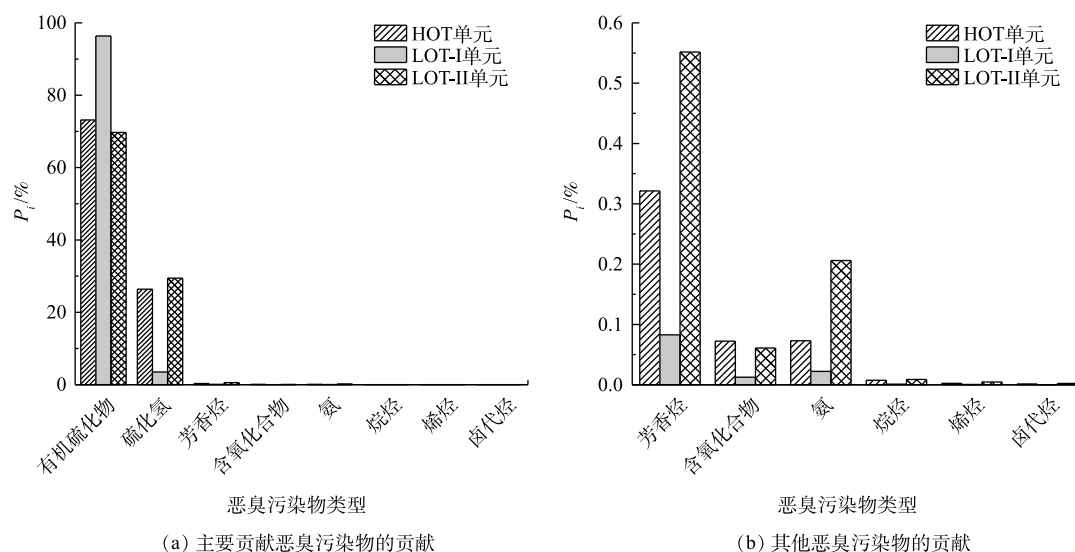


图3 臭气治理单元外排主要恶臭污染物的恶臭贡献

Fig. 3 Contribution rate P_i of odor pollutants from each treatment unit

3个臭气治理单元外排气中 P_i 均超过70%，HOT和LOT-II单元外排气的硫化氢 P_i 超过25%。因此，炼化污水处理厂的关键致臭污染物为有机硫化物和硫化氢。另外，芳香烃、含氧化合物和氨亦是主要致臭污染物。杜亚峰等^[29]将炼油污水处理厂恶臭污染物分为苯系物、卤代烃、有机硫化物和含氮有机物4类，其中苯系物与有机硫化物为主要致臭污染物，这与本研究结果基本相同。不同类型污水处理厂的主要致臭污染物也不相同，如生活垃圾堆肥产生的主要致臭污染物类型是含氧有机物，其次是芳香烃类^[8]；汽车制造业的致臭污染物主要是卤代烃类和芳香烃类，1,3-丁二烯是其典型致臭物质^[30]。

表3中，3个恶臭治理设施外排气对炼化污水处理厂区域总恶臭污染贡献值 P_n 数据表明，LOT-I单元外排气体对恶臭污染的贡献值占76.69%，为关键致臭污染源。甲硫醇在LOT-I单元外排气中的 P_i 占96.37%，故应控制生物处理设施臭气治理单元排放的甲硫醇。

2.3 健康风险评估

对恶臭治理设施外排气体中的部分恶臭污染物进行了健康风险评估。鉴于化学物质的IUR和RfC信息不全，故本研究仅对检出的20种恶臭污染物进行健康风险评估。根据3个臭气治理单元排气筒高度、排气量、气体温度等数据，计算了各恶臭污染物的最大地面浓度，并以其为依据计算出各恶臭污染物的HI和LCR(见表4)。3个臭气治理单元外排气的非致癌和致癌健康风险由高到低均为LOT-I单元>LOT-II单元>HOT单元。20种恶臭污染物的HI均远小于1.0，其中，1,3-丁二烯是非致癌风险最高的恶臭污染物，苯和四氯乙烯次之。3个臭气治理单元外排气中恶臭污染物的 HI_{total} 相差不大，均处于 10^{-4} 数量级，非致癌健康风险极低。所有单元排放的恶臭污染物LCR远小于 10^{-6} ，二溴一氯甲烷和LOT-I单元排放的1,1,2,2-四氯乙烷为致癌风险最高的恶臭污染物，1,3-丁二烯和苯次之。3个臭气治理单元外排气中恶臭污染物的 LCR_{total} 相差较小，总致癌风险在 10^{-8} 数量级。由上述可见，炼化企业污水处理厂此前通过对臭气进行治理，有效控制了恶臭污染物对人群的致癌和非致癌健康风险，降低了其对炼厂职工和附近居民的危害^[31]。

2.4 污染控制策略

炼化企业污水处理厂恶臭污染经过治理后，外排气中仍含有一定浓度的特征恶臭污染物，主要为致臭物质甲硫醇、硫化氢、甲硫醚、二甲二硫、4-乙基甲苯，及污染物浓度高的非甲烷总烃和氨。为控制炼厂区域内恶臭污染，保障人群身体健康，应优化和升级恶臭污染治理设施以提高

表 4 臭气治理单元外排气中恶臭污染物 HI 和 LCR
Table 4 HI and LCR of odor pollutants from each treatment unit

恶臭污染物	HI			LCR		
	HOT单元	LOT-I单元	LOT-II单元	HOT单元	LOT-I单元	LOT-II单元
二硫化碳	3.13E-07	5.76E-07	2.9E-07	NA	NA	NA
丙酮	2.78E-09	4.27E-09	7.35E-09	NA	NA	NA
苯	2.3E-05	5.3E-05	1.14E-05	1.92E-09	4.43E-09	9.56E-10
甲苯	5.18E-08	1.59E-07	4.57E-08	NA	NA	NA
乙苯	8.62E-08	1.32E-07	1.14E-07	7.71E-11	1.18E-10	1.02E-10
间二甲苯	1.73E-06	3.98E-06	2.29E-06	NA	NA	NA
对二甲苯	8.62E-07	2.65E-06	1.14E-06	NA	NA	NA
邻二甲苯	8.62E-07	1.32E-06	1.14E-06	NA	NA	NA
1,2,3-三甲苯	3.65E-07	5.61E-07	—	NA	NA	NA
1,3,5-三甲苯	3.65E-07	5.61E-07	4.83E-07	NA	NA	NA
1,2,4-三甲苯	7.3E-07	2.24E-06	9.66E-07	NA	NA	NA
苯乙烯	—	1.32E-07	1.14E-07	—	6.85E-12	5.90E-12
1,3-丁二烯	1.09E-04	1.68E-04	1.45E-04	2.27E-09	3.48E-09	3.00E-09
四氯乙烯	4.31E-06	9.93E-06	1.14E-05	1.60E-11	3.69E-11	4.24E-11
1,1-二氯乙烯	—	6.62E-07	—	—	2.37E-09	—
反式-1,2-二氯乙烯	1.44E-06	—	—	NA	NA	NA
1,2-二氯乙烷	—	—	2.07E-05	—	—	1.06E-09
四氯化碳	8.62E-07	1.32E-06	3.43E-06	1.85E-10	2.84E-10	7.35E-10
二溴一氯甲烷	NA	NA	NA	6.16E-09	1.89E-08	2.45E-08
1,1,2,2-四氯乙烷	NA	NA	NA	—	9.47E-09	—
总计	1.44E-04	2.45E-04	1.98E-04	1.06E-08	3.91E-08	3.04E-08

注：—表示未检出；NA表示参考标准缺失。

对上述恶臭污染物的控制能力。

HOT 单元需主要控制的恶臭污染物为非甲烷总烃、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、4-乙基甲苯。HOT 单元采用的工艺为碱液吸收+催化燃烧，可通过优化碱液吸收工艺方案(如增加碱液浓度、强化传质等)提高硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫等含硫物质的吸收效能，减少臭气排放浓度。另外，需要优化催化燃烧工艺，提高非甲烷总烃和有机硫化物等恶臭物质的去除率^[6]。若催化燃烧不能达到较好的去除效能，可考虑采用适用性更好、更节能、净化效率更高的蓄热式氧化炉(regenerative thermal oxidizer, RTO)工艺^[22, 32-33]，以减少恶臭污染物逸出对人群健康的危害。对 LOT- I 单元，需主要控制的恶臭污染物是氨、甲硫醇、硫化氢、甲硫醚、二甲二硫、4-乙基甲苯。其中，甲硫醇是 LOT- I 恶臭污染治理单元主要的恶臭气体物质。LOT- I 单元采用的碱液吸收工艺，碱液吸收对氨、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫等恶臭物质的去除效能有限，而且不适用于 4-乙基甲苯等恶臭物质的去除。因此，需要在保障碱液吸收工艺运行效能的基础上对 LOT- I 单元进行相应改造，如增加活性炭吸附或催化燃烧等工艺^[34-35]。LOT- II 单元外排气中恶臭污染物浓度较低，但仍需控制氨、硫化氢、4-乙基甲苯等恶臭物质排放。LOT- II 单元采用的工艺为活性炭吸附。为进一步减少氨及硫化氢排放浓度，可有针对性地增加碱液吸收工艺，也可通过优化活性炭

吸附塔运行参数以提高4-乙基甲苯等的去除率^[36]。

3 结论与建议

1) 在炼化企业污水处理厂恶臭污染治理设施的外排气体中,共检出42种恶臭物质,主要污染物为氨、有机硫化物、芳香烃和硫化氢;甲硫醇和硫化氢为关键致臭物质,且有机硫化物对臭气总浓度的贡献度最高;在该污水处理厂中,污水生化处理设施臭气治理单元对恶臭的贡献值最高。

2) 该污水处理厂所有外排气中恶臭污染物的非致癌和致癌风险极低,其中污水生化处理设施臭气治理单元外排气中恶臭污染物的非致癌健康风险指数和终生致癌风险最高。

3) 建议优化物化处理设施臭气治理单元“碱液吸收+催化燃烧”工艺,或采用“碱液吸收+蓄热式氧化炉”处理工艺;生化处理设施臭气治理单元增加“活性炭吸附”或“催化燃烧”工艺;污泥脱水间臭气治理单元增加“碱液吸收”工艺。

参 考 文 献

- [1] 石磊. 恶臭污染测试与控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [2] 瞿梅. 国内炼油厂恶臭污染源及治理技术[J]. 石油化工安全环保技术, 2008, 24(4): 47-50.
- [3] 刘忠生, 王新, 王海波, 等. 炼油污水处理场挥发性有机物和恶臭废气处理技术[J]. 石油炼制与化工, 2018, 49(5): 85-91.
- [4] 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.
- [5] 张艳姝. 酸性水汽提装置恶臭气体的处理[J]. 广州化工, 2013, 41(7): 125-127.
- [6] 刘永斌, 程俊梅, 程彬彬. 催化燃烧技术在炼油污水处理厂恶臭治理中的应用[J]. 炼油技术与工程, 2011, 41(11): 54-57.
- [7] 赵岩, 陆文静, 王洪涛, 等. 城市固体废物处理处置设施恶臭污染评估指标体系研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(7): 1804-1810.
- [8] 李海青, 祁光霞, 刘欣艳, 等. 夏季有机生活垃圾堆肥过程恶臭排放特征及健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2020, 33(4): 868-875.
- [9] JIA H H, GAO S, DUAN Y S, et al. Investigation of health risk assessment and odor pollution of volatile organic compounds from industrial activities in the Yangtze River Delta region, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208: 111474..
- [10] Indoor air quality (IAQ): Technical overview of volatile organic compounds[S]. U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency), 2017.
- [11] 环境保护部. 污染场地风险评估技术导则: HJ 25.3-2014[EB/OL]. [2021-02-01]. <http://trhj.mee.gov.cn/gtfwhjgl/zhgl/201604/W020160424386483867026.pdf>.
- [12] 环境保护部. 污染场地风险评估技术导则(征求意见稿) [EB/OL]. [2021-02-01]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/200910/W020091009550671751947.pdf>.
- [13] CHENG Z W, SUN Z T, ZHU S J, et al. The identification and health risk assessment of odor emissions from waste landfilling and composting[J]. Science of the Total Environment, 2019, 649: 1038-1044.
- [14] MENG J, ZHAI Z X, JING B Y, et al. Characterization and health risk assessment of exposure to odorous pollutants emitted from industrial odor sources[J]. Environmental Science. 2019, 40: 3962-3972.
- [15] NIE E Q, ZHENG G D, MA C. Characterization of odorous pollution and health risk assessment of volatile organic compound

- emissions in swine facilities[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 223: 117233.
- [16] 吕秀荣, 于娟, 范跃超, 等. 稠油炼制污水处理系统恶臭物质筛查[J]. *新疆石油天然气*, 2016, 12(3): 92-96.
- [17] FONT X, ARTOLA A, SANCHEZ A. Detection, composition and treatment of volatile organic compounds from waste treatment plants[J]. *Sensors*, 2011, 11(4): 4043-4059.
- [18] FRECHEN F B. Odour emission inventory of German wastewater treatment plants-odour flow rates and odour emission capacity[J]. *Water Science and Technology*, 2004, 50(4): 139-146.
- [19] WITHERSPOON J R, SIDHU A, CASTLEBERRY J, et al. Odour emission estimates and control strategies using models and sampling for East Bay Municipal Utility District's collection sewage system and wastewater treatment plant[J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41(6): 65-71.
- [20] 孙晓犁. 石化污水处理厂挥发性有机物排放状况研究[J]. *环境科技*, 2010, 23(S1): 72-73.
- [21] 闫松, 尹天亚, 单广波, 等. 炼油企业污水处理厂恶臭污染分布特征及规律[J]. *环境监测管理与技术*, 2010, 22(4): 61-62.
- [22] 郭亚鹏. 炼化企业VOCs排放特征及处理现状研究[J]. *山东科技大学学报*, 2020, 39(6): 63-68.
- [23] GREGORY L, DAVID K, NANCY B. Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals[J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1969, 19(2): 91-95.
- [24] THOMAS M H, FRANCIS H S. Characterization of the odor properties of 101 petrochemicals using sensory methods[J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1974, 24(10): 979-982.
- [25] YAO X, MA R C, LI H J, et al. Assessment of the major odor contributors and health risks of volatile compounds in three disposal technologies for municipal solid waste[J]. *Waste Management*, 2019, 91: 128-138.
- [26] 林坚, 李琳, 刘俊新, 等. 城市污水厂主要处理单元恶臭及挥发性有机物的逸散[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(5): 2329-2334.
- [27] 王智超, 席劲瑛, 程志强, 等. 城市污水厂不同时间尺度下恶臭排放特征[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(2): 84-88.
- [28] 窦红, 姜建彪, 刘翠棉, 等. 发酵类制药企业污水处理厂废气中VOCs及厂界恶臭物质特征分析[J]. *河北工业科技*, 2019, 36(3): 215-220.
- [29] 杜亚峰, 李军, 赵珊, 等. 污水处理厂恶臭气体分布规律及挥发性气体定量评价[J]. *净水技术*, 2018, 37(7): 69-74.
- [30] 石田立. 某汽车制造企业恶臭污染特征及来源分析[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [31] 孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 等. 工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估[J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 3962-3972.
- [32] 张翼攀. RTO装置在污水处理场恶臭治理中的应用[J]. *中外能源*, 2019, 25(9): 91-94.
- [33] STEPHEN W B. Comparison of a regenerative thermal oxidizer to a rotary concentrator[J]. *Metal Finishing*, 1999, 97(11): 30-35.
- [34] 王刚. 炼油恶臭污染治理技术在中国石化天津分公司中的应用实例[J]. *化工环保*, 2014, 34(9): 235-238.
- [35] 吴悦, 曾向东, 金海花, 等. 中国石油化工废气处理技术进展[J]. *石油学报*, 2000, 16(6): 79-84.
- [36] ZHANG X Y, GAO B, CREAMER A E, et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338(15): 102-123.

(责任编辑: 靳炜)

Emission characteristics and control strategy of odor treatment processes in refinery wastewater treatment plants

WANG Xin, CHI Hao, ZHANG Xinqian, XIAO Xiangqun, ZHAN Yali*

State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

*Corresponding author, E-mail: wylzhan@cup.edu.cn

Abstract The efflux gases from three odor treatment units in a typical urban refinery wastewater treatment plant (WWTP) were analyzed in this study. The composite characteristics and health risks were investigated. The dominant odor pollutants in all the three efflux gases were ammonia, hydrogen sulfide, non-methane hydrocarbon, aromatic hydrocarbon and organic sulfides. The concentrations of ammonia, hydrogen sulfide, methanethiol, methyl sulfide, dimethyl disulfide, carbon disulfide and 4-ethyltoluene all exceeded the odor thresholds. Methyl mercaptan and hydrogen sulfide had high theoretical odor concentration compared to other pollutants and were key odor-causing substances. The efflux gas from odor treatment unit of wastewater biological processes contributed to 77% of discharged odor load of the whole WWTP. The total non-carcinogenic health risk index ($HI_{total} \approx 10^{-4}$) and lifetime cancer risk ($LCR_{total} \approx 10^{-8}$) of the twenty odor pollutants in three efflux gases were very low.

Keywords refinery wastewater treatment plant; odor; theoretical odor concentration; health risk; control strategy