Frontier of Environmental Science
December 2013, Volume 2, Issue 4, PP.64-69

Research Progress on the Organic Composition of Petrochemical Wastewaters

Xiankun Zhu[1], Li Fang[2], Zijun Xiao[1†]

1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, 266580, China

2. Liaohe Petrochemical Company, PetroChina Company Limited, 124022, China

†Email: zjxiao@upc.edu.cn

Abstract

Petrochemical wastewaters are a typical category of industrial wastewaters during the processing of different oil products. Confronting many practical problems, such as the quality deterioration of crude oil and technical constraints, the conflict between the high toxicity of petrochemical wastewaters and the increasingly stringent environmental requirements becomes particularly intense. Therefore, under the new situations which the quantity and treatment difficulty of petrochemical wastewaters are growing quickly, the overall understanding of petrochemical wastewaters' origin, classification and composition is of great importance for the improvement of sewage treatment processes and the sustainable development of petrochemical enterprises.

Keywords: Petrochemical Wastewaters; Origin; Classification; Organic Composition

石化污水有机物组成研究进展

朱贤琨[1]，方力[2]，肖梓军[1]

1. 中国石油大学（华东）重质油国家重点实验室，山东 青岛 266580

2. 中国石油天然气股份有限公司辽河石化分公司，辽宁 盘锦 124022

摘 要：石化污水主要是石化企业在加工生产不同石油产品过程中所产生的一类典型的工业废水。在面对原油劣质化和工艺技术限制等诸多实际问题时，石化污水的组成复杂性、生物高毒性等特点与日趋严格的环保要求之间的矛盾显得尤为突出。因此，在石化行业污水水量和处理难度日益增高的新形势下，对石化污水的来源、分类及组成的全面认识和综合分析对于污水处理工艺的相关改进和石化企业的可持续发展具有十分重要的意义。

关键词：石化污水；来源；分类；有机组成

引言

石化行业产生的污水与传统的城市生活污水相比，具有排放量大、水质复杂、冲击性强等特点[1]。当前，石油化工行业对于新鲜水的需求量和废水的排放量随着石化企业产能的扩大而急剧增长。据统计分析，石化行业的用水量约占全国工业用水量的 5%，而废水排放量和 COD 排放量更是分别占全国工业废水排放量和 COD 排放量的 4.2%和 1%[2]，这对地处淡水资源紧缺和生态环境破坏严重地区的石化企业来说无疑是个巨大的挑战。现行的石化污水排放检测大多包含 COD、氨氮、总氮、总磷、悬浮物含量、硫化物含量、石油类、总酚含量、pH 等一系列整体综合指标[3]。随着化工、环境、生物等多学科交叉研究的深入，人们逐渐意识到在石化污水中还存在一些对检测指标影响不大，但具有明显地生物难降解性、环境高毒性的有机污染物会伴随石化污水排放量的增大，集聚在土壤、水体、空气等介质中长时间难以消除，最终造成对人体健康和生态环境严重的影响[4]。因此，在国家倡导节能减排、建设环境友好型社会的号召下，石化企业结合本厂污水特点，有针对性地提出改进方案对污水高效处理和循环水再利用方面起着至关重要的作用。

1 石化污水的来源与分类

1.1 石化污水的来源

一般来说，某一个石化企业所处理的石化污水依据生产物料与新鲜用水的直接接触性和间接接触性，大致可分为两类，即工艺污水和非工艺污水[5]，两类污水的典型来源见表 1。从表中我们可以看出，石化污水的主要来源为工艺污水，涉及到了石油加工生产从头到尾的各个主要环节。由于石油化工原料的复杂性，在目的产品的生产过程中，产品的低转化率和副反应产物的生成，均会造成未反应完全的原料和不理想的副产物随废水大量排出。此外，在对设备装置的清洗和保养过程中也会产生大量的有机废水。非工艺污水虽然只占石化污水组成的小部分，但石化企业装置存在跑、冒、滴、漏的风险，同样使得非直接接触生产物料的排水不可小视[6]。

表 1 石化污水的不同来源途径[5]

工艺污水	非工艺污水
原料及产品处理产生的废液	厂区生活辅助设施的排水
化学反应不完全产生的废液	工艺装置间接冷却水排水
生产过程副反应产生的废液	厂区地面清洁冲洗水排水
设备和装置清洗产生的废液	雨季降水过程带来的积水

1.2 石化污水的分类

石化污水中包含了多种复杂的有机物成分。以炼油污水为例，有机组成除油类、酚类等主要有机物外，还包括多环芳烃化合物、芳香胺类化合物等结构复杂的有机污染物[7]。根据石化污水中有机物种类的不同，可将石化行业产生的污水分为含油污水、含酚污水、含硫污水、含氰污水、含苯系物污水等几大类[5,8,9]。如表 2 所示，各类石化污水的产生和组成与生产原料、加工工艺选择等紧密相关。以石油炼制行业为例，含油污水是排放量最大的一类，油类多以浮油、分散油、乳化油及溶解油的形态分散在水中[10]。

表 2 各类石化污水主要有机物的分类及来源[5,8,9]

污水种类	主要污染物	来源途径
含油污水	原油、机油、润滑油	油品分离水、油罐洗涤水等
含硫污水	硫化物、酚、氨、氰化物	油气冷凝分离水、富气洗涤水等
含酚污水	苯酚、异丙苯、甲酚	催化裂化、苯酚丙酮、间甲酚生产等
含氰污水	氢氰酸、丙烯腈、乙腈	丙烯腈生产废水、催化裂化装置等
含苯系物污水	苯、甲苯、乙苯、异丙苯	烷基苯装置、苯乙烯装置等

2 石化污水有机物组成分析

2.1 色谱/质谱联用技术在石化污水有机物组成分析中的应用

目前，对于污水中可挥发性有机物的定性及定量分析最为高效便捷的方法是 GC/MS（Gas Chromatography/Mass Spectrometry）。GC/MS 适用于分析分子量较小、沸点较低、热稳定性化合物，其利用物质沸点、极性及与色谱柱吸附能力的差异来实现化合物之间的分离，依据不同物质经电子撞击后所产生离子的荷质比的不同，借助电子数据分析系统作用将分析结果数字化显现[11]。在污水处理领域，便携式顶空/GC-MS 的出现，更是为现场实时监测分析污水中的挥发性有机物带来了方便，目前对其技术研究和发展的探讨也较多[12]。然而，GC/MS 的最大缺点就是对不可挥发性有机物的分析无能为力。

相比之下，LC/MS（Liquid Chromatography/Mass Spectrometry）更适用于分析分子量较大、沸点较高、热不稳定性化合物。液相色谱与质谱仪之间的特殊接口技术是保证 LC/MS 高效运行的关键性因素。近年来，国内外对于 LC/MS 技术应用于水样中有机物的检测分析也时有报道。D'Ascenzo[13]等对电喷雾 LC/MS 方法应用于不同水样中咪唑啉酮类除草剂的痕量检测进行了可行性的有效评估。Betowski[14]等在对被污染地

下水样的分析时认为，GC/MS 方法对某些极性化合物或不挥发性化合物难以有效检测，而热喷雾 LC/MS 方法对水样中的芳香族磺酸类物质的分析却是种很好的手段。

2.2 挥发性有机物及其特点

石化污水处理场周围空气中挥发性有机物（Volatile Organic Compounds, VOCs）主要以烯烃类化合物、烷烃类化合物、苯系物、有机硫化物等形式出现。Ras[15]等对西班牙加泰罗尼亚地区的一家石化企业周围 VOCs 共检测出 66 种，其中主要成分为正戊烷，其次为甲苯、对二甲苯等有机物。此外，Kalabokas[16]等对希腊科林斯湾附近的一家炼油厂周围的空气样品的监测结果表明，芳香烃类化合物如苯、甲苯等含量最高，是最主要的挥发性有机污染物。

根据国家环保局颁布的《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）对大气污染物种类的限定，本综述对比分析了国内一些石化污水关于挥发性有机物的研究结果见表 3。从表中可以看出，绝大多数的挥发性有机物集中在含碳数相对较少的苯类、烷烃类、烯烃类等几类易挥发物质。由于石化污水处理的部分工艺处于露天作业状态，导致周边空气质量状况相对较差，长期接触或吸入会使人体产生头疼、恶心、呕吐等症状，严重情况下可引起多种呼吸道系统和神经系统的疾病甚至死亡[17]。

表 3 不同石化污水处理场主要 VOCs 浓度

研究地点	取样点	主要挥发性有机物				参考文献
		苯	甲苯	乙苯	苯乙烯	
石化污水处理场 A ($mg\ m^{-3}$)	污水进口	0.32	0.61	0.52	1.41	李红莉[18]等
	第一预沉池	0.47	0.24	0.43	0.38	
	第二预沉池	0.41	0.12	0.13	0.54	
	污泥浓缩池	未检出	0.18	0.28	0.60	
	污泥泵房	0.17	0.39	0.32	0.89	
		苯	甲苯	辛烷	壬烷	
炼油污水处理场 B ($mg\ m^{-3}$)	缓冲池	12.83	47.35	21.67	66.31	孙晓犁[19]等
	隔油池	2.40	9.37	6.01	11.64	
	浮选池	50.41	59.85	1.60	3.46	
	曝气池	0.49	6.02	1.22	3.07	
		苯	甲苯	间二甲苯	邻二甲苯	
炼油污水处理场 C ($mg\ m^{-3}$)	总进口	17.1~97.9	61.50~635	32.9~103	100~242	闫松[20]等
	隔油池	2.57~8.43	19.50~26.5	1.85~7.67	1.85~7.67	
	浮选池	1.29~1.82	2.91~5.71	1.85~7.67	2.41~3.88	
	曝气池	0.70~1.88	0.49~3.51	1.88~8.10	0.00~1.99	
		苯	甲苯	对二甲苯	庚烷	
石化污水处理场 D ($mg\ m^{-3}$)	污水总进口	0.79	5.89	10.40	0.47	张晗[21]等
	气浮絮凝池	0.66	2.03	4.33	0.08	
	污泥贮存池	0.02	0.76	3.59	0.93	

2.3 不可挥发性有机物及其特点

不可挥发性有机污染物种类繁多，在石化污水中含量往往较高，现有检测手段和技术无法进行有效的定性测定，而定量检测则更加困难，所以可以参考的文献非常少。例如，当活性污泥处理系统中污泥沉降性能不好时，一些细胞和细胞内溶物就会出现在出水中，而这些细胞和细胞内的成分，例如蛋白质、核酸、多糖、脂类等物质都是不可挥发性的。石化污水中还通常存在区别于其他污水的另外一种非常典型的有机污染物——环烷酸。环烷酸是一类结构复杂、具有一个或多个饱和环的高沸点羧酸混合物的总称，具有环境毒性强、难生化降解和能使设备酸性腐蚀等特点[22]。环烷酸被认为是石化炼厂污水中最具典型性和毒性强的污染物之一，随污水排放到环境中会对参与生态循环的动物、植物、微生物具有不同程度的毒害或抑制作用[23]。一般用于分析小分子量和易挥发物质的色谱/质谱联用仪对环烷酸难以进行有效和准确的检

测分析。因此，一些特殊的环烷酸检测分析方法就显得十分必要。李凌波[24]等采用负离子电喷雾（ESI）-质谱（MS）对某炼油厂电脱盐生化处理出水中的环烷酸进行鉴定，结果显示其环烷酸组成的碳数范围大致在5～41、环数范围在0～6之间，其中碳数为18的环烷酸含量最高。陈英[25]等采用傅立叶变换红外光谱法对茂名石化炼油厂污水中的环烷酸进行检测时发现样品环烷酸含量为4mg/L左右时，最大相对误差和相对标准偏差均不大于5%，说明在对污水样中的环烷酸检测时红外法较传统的重量法相比，具有更高的精确度。

3 影响石化污水组分的因素

3.1 原油品质

当前，随着常规石油资源的日益减少，劣质化原油的大面积使用趋势将不可避免。对于石化行业来说，原油品质不仅对产品加工及生产装置提出了更高的要求，更是对石化污水的水质情况有着直接的影响。如表 4 所示，本文列举了国内一些不同原油加工企业所产生的污水情况。从表中可以看出，不同品质的原油中所包含的典型杂质组分有着很大的差别，造成不同种类原油加工污水中都含有一到两类代表性的污染物，且浓度比例之高，是构成原油加工污水的主要组分。

表 4 不同原油加工污水的对比分析

污水来源	加工原油及特点	污水组分特点	参考文献
辽宁某稠油加工企业	稠油，沥青质和胶质含量较高	以碳链长度在十六以上的烷烃类、含有烷基取代基的苯酚类以及有机酸为主	李辉[26]
中石化镇海炼化厂	高硫原油，硫化物含量较高	以硫化物和氨氮类物质为主	侯天明[27]
中石化武汉石化厂	高酸原油，石油酸含量较高	以环烷酸和环烷酸钠为主	金铁垒[28]

3.2 加工装置及工艺流程

即使在同一石化企业加工相同品质原油的前提下，不同生产装置和工艺流程的选择对石化污水水质的影响也不尽相同。唐受印[29]等对国内某一炼油厂的常减压、催化裂化、焦化、加氢四种装置的生产污水进行了 GC/MS 检测分析，如表 5 所示，常减压装置、催化裂化装置、焦化装置所产生的污水中以苯酚类及含烷基取代基酚类物质为主要有机组分，而加氢装置污水有机组成则更多的是烷烃类物质。此外，生产加工同一种产品选择不同的生产工艺对石化污水水质的影响也不同。例如工业上乙醛的生产可采用乙烯一步氧化法[30]和乙醇氧化法[31]，前者在生产过程中需要添加部分氯化物作为催化剂，其生产污水中会含有部分丁烯醛、有机氯化物和乙醛等有机成分，直接排放对环境的危害作用极大；而后者的生产污水中则含有制备乙醛未反应完全的原料及副反应产物，如乙醇、甲酸、乙酸等。

表 5 某炼油厂不同生产装置污水 GC/MS 分析结果[29]

生产装置	主要检出物及相对含量(%)				有机物种类数
常减压污水	2,5-二甲基苯酚 29.18	2-甲基苯酚 24.33	3,5-二甲基苯酚 8.93	3-甲基苯酚 8.92	16
催化裂化污水	3-甲基苯酚 49.05	苯酚 16.13	3,4-二甲基苯酚 10.94	2,3-二甲基苯酚 9.76	15
焦化污水	3-甲基苯酚 39.09	苯酚 21.80	2-甲基苯酚 21.12	3-乙基苯酚 5.25	18
加氢污水	十七烷 11.79	1,2,4-三噻茂烷 11.49	十九烷 8.22	二十烷 7.92	23

4 结语

石油化工行业在我国工业生产中是一个耗水大户，同时也是一个污水排放大户。淡水资源的紧缺和加工劣质原油成本的提高都促使石油化工企业积极寻求可靠的污水循环利用体系作为自身可持续发展的长久之计。对石化污水的高效处理以及循环利用，不仅需要积极改进现有的处理工艺，更要从源头上对石化污水的来源、组成及性质特点上进行科学的分析和掌握。目前，一些石油化工行业的生产污水中，难处理性和高环境毒性的有机污染物以苯酚类及带有烷基取代基的酚类物质最具典型性，对其处理工艺的开发和改进报道也相对较多。但随着各种劣质化原油的加工量不断增大，一些在石化污水中研究报道较少、结构组

成复杂的污染物的种类和浓度也在增加，从石化污水处理的长远角度出发，积极探索研究这类污染物对现有石化污水处理工艺装置的后续改进和发展都将做出积极贡献。

REFERENCES

[1] Liu Zheng. Discussion on Treatment and Resource Recovery of Sewage in Petrochemical Enterprises [J]. Technology and Economics in Petrochemicals, 2008, 24(1): 1-5

[2] Liu Chun-ping. Current Situation and Measures for Water Saving and Wastewater Reduction in Petrochemical Enterprises [J]. Petrochemical Safety and Environmental Protection Technology, 2008, 24(1): 1-4

[3] Chen Yong-qiang, Chen Xiao-dong, Guan Wei-sheng. Study of Advanced Treatment Technologies of Petrochemical Water for reuse [J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38(5): 766-769

[4] T.V. Otokunefor, C. Obiukwu. Impact of Refinery Effluent on the Physicochemical Properties of a Water Body in the Niger Delta [J]. Applied Ecology and Environmental Research, 2005, 3(1): 61-72

[5] Qian Han-qing, Zuo Bao-chang. Chemical Industrial Water Pollution Control Technology [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2004

[6] Wang Tian-pu. Progress in Petrochemical Cleaner Production and Environmental Protection Technology [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006

[7] Song Guang-qing, Xi Hong-bo, Pan Ling, et al. Analysis of Organic Pollutants in Refinery Wastewater by Gas Chromatograph [J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(4): 465-470

[8] Wu Li-na, Chen Jia-qing, Cheng Ji-kun, et al. Research of Treatment Technology of Petrochemical Wastewater [J]. Science Technology and Engineering, 2013, 13(15): 4311-4316

[9] Liu Jian-guo, Feng Xi-quan, Geng Xiang-dong. Technology and Progress in Refinery Wastewater Treatment [J]. Shandong Science, 2002, 15(2): 54-58

[10] Wang Xue-bing. Progress on Oil-bearing Wastewater Treatment Processes [J]. Chemical Industry Times, 2008, 22(11): 63-67

[11] Yu Zhen-yu, Lv Hui-mei. Determination of Organic Matter inside Industrial Sewage by GC/MS Method [J]. Refining and Chemical Industry, 2003, 14(3): 37-38

[12] Sun Xiao-hui, Lv Yi-bing, Tan Li, et al. Evaluation of Accuracy of VOC Analysis in Water Samples by Portable Headspace /GC-MS in Emergency Monitoring [J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23 (12): 1511-1515

[13] D'Ascenzo G, Gentili A, Marchese S, et al. Development of A Method Based on Liquid Chromatography-electrospray Mass Spectrometry for Analyzing Imidazolinone Herbicides in Environmental Water at Part-per-trillion Levels [J]. Chromatography A, 1998, 800(1): 109-119

[14] Betowski L D, Kendall D S, Pace C M, et al. Characterization of Groundwater Samples from Superfund Sites by Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(12): 3558-3564

[15] Ras MR, Marcé RM, Borrull F. Volatile Organic Compounds in Air at Urban and Industrial Areas in the Tarragona Region by Thermal Desorption and Gas Chromatography-mass Spectrometry [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 161(1-4): 389-402

[16] Kalabokas P D, Hatzianestis J, Bartzis J G, et al. Atmospheric Concentrations of Saturated and Aromatic Hydrocarbons Around A Greek Oil Refinery [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(14): 2545-2555

[17] Bao Jing-ling, Li Wei-fang, Zou Ke-hua. Research Status of Health Risk of Odor Pollution [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2012, 25(4): 5-7

[18] Li Hong-li, Wei Zi-yong. Gao Hong. Analysis and Evaluation on the Exhausted Gases from Wastewater Treatment System of Petrochemical Refinery [J]. Environmental Monitoring in China, 2009, 6(3): 33-35

[19] Sun Xiao-li. Study on Volatile Organic Compounds Exhausted from Wastewater Treatment System of Petrochemical Refinery [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 23(1): 72-74

[20] Yan Song, Yin Tian-ya, San guang-bo, et al. Distribution Character of Odors from Wastewater Treatment Plant of Petrochemical Refinery [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2010, 22(4): 61-62

[21] Zhang Han, Chen Shao-hua, Zhang Xian, et al. Distribution Characteristics of Volatile Pollutants on Wastewater Treatment Plant of Petrochemical Refinery [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(7): 23-28

[22] Lv Zhen-bo, Tian Song-Bai, Zhai Yu-chun, et al. Study on the Composition of Naphthenic Acids in the Distillates of Liaohe Crude Oil by FAB-MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2004, 25(2): 88-91

[23] Xiao Zi-jun, Zhang Xin-hui, Hao Ri-shi, et al. Progresses of the Degradation Technology of Naphthenic Acids [J]. Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2010, 33(2): 94-98

[24] Li Ling-bo, Guo Hong-shan, Zhou Yan-hong, et al. Analysis of Naphthenic Acids in Brine Wastewater from Refineries [J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(11): 1322-1326

[25] Chen Ying, Chen Dong, Wang Pei-feng. Measuring the Quantity of Naphthenic in Oil Refining Sewage by FITR [J]. Journal of Guangdong College of Petrochemical Technology, 1999, 9(1): 1-5

[26] Li Hui. Study on Distribution Characteristics of Organic Pollutants in Heavy Oil Petrochemical Wastewater [J]. Liaoning Chemical Industry, 2012, 41(2): 191-192

[27] Hou Tian-ming. Environmental Problems from High Sour Grude Processing and It's Controlling [J]. Environment Protection in Petrochemical Industry, 1997, (1): 44-48

[28] Jin Tie-lei. Comprehensive Treatment of Wastewater Containing Naphthenic Acid and Wastewater from Diesel Pot Area [J]. Environment Protection in Petrochemical Industry, 2001, (2): 11-13

[29] Tang Shou-yin, Jin Yi-zhong, Dai You-zhi, et al. GC/MS Analysis of Organic Constituents in Refinery Waste Water [J], Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 1994, 15(3): 36-41

[30] Chen Li-bo, Bai Cheng-zhi, Su Hong, et al. Advanced Treatment of Acetaldehyde Wastewater [J]. Water and Wastewater Engineering, 2000, 26(2): 46-48

[31] Xu Fu, Wu Jian-hua, Liu Feng, et al. Reconstruction of Acetaldehyde Wastewater Treatment [J]. Environmental Science and Management, 2006, 31(6): 83-86

【作者简介】



[1] 朱贤琨（1988-），男，汉，硕士研究生，主要从事石化污水微生物处理技术研究。
Email: zhuxiankunkkk123@126.com

[2] 方力（1969-），男，工程师，主要从事石化污水工业处理技术研究。Email: fli@petrochina.com.cn

[3] 肖梓军（1977-），男，博士，副教授，主要从事微生物学和环境生物技术研究。Email: zjxiao@upc.edu.cn