

石油化工生产中气态非甲烷烃的排放及其防治对策

赵起越

(北京市环境保护监测中心, 北京 100044)

摘要:对石油化工生产所排放的气态非甲烷烃(NMHC)进行了综合研究,从来源、采样分析方法及产生原因等几方面阐述了我国石化生产中气态 NMHC 污染控制方面存在的问题,提出了适合我国国情和世界环保要求的污染防治对策。

关键词:石化工业;大气污染源;气态非甲烷烃

中图分类号:X51

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2009)12-0008-04

Gaseous non-methane hydrocarbons (NMHC) emission from petrochemical industry and its remediation strategy

ZHAO Qi-yue

(Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100044, China)

Abstract: The emission of gaseous non-methane (NMHC) from petrochemical industry is comprehensively studied. The problems in the enviro-protection emission control in China are pointed out by the way of sources, samplings, analyses and pollution causes. The countermeasures for pollution-control, meeting the relevant demands or environmental protection domestically and globally are introduced.

Key words: petrochemical industry; gaseous emission; NMHC

非甲烷烃(Non-methane Hydrocarbons, 简称 NMHC)通常指除甲烷以外的可挥发的碳氢化合物(主要是 $C_3 \sim 8$)的总和,大气中的 NMHC 不仅直接威胁人体健康,并且在一定条件下可能引发光化学烟雾,对环境及人体造成更大的负面影响^[1-2]。

NMHC 种类繁多,来源有自然源与人为源 2 类。自然源主要指自然界植物释放的萜烯类化合物^[3-4],人为源指人类活动排放的烯烃、炔烃及芳烃等碳氢化合物。人为源排放的 NMHC 活性较强,更易发生自由基反应,在 NO_x 存在时,对近地面 O_3 形成及生成速度有很大影响^[5],是形成光化学烟雾的前体物质之一。除此以外,其氧化产物也是产生二次有机气溶胶污染的重要来源^[6],对酸雨的形成也有很大贡献^[7]。

石油化工生产是大气中 NMHC 的重要来源之一,石化生产中普遍存在 NMHC 的损失及散发,国内某石油生产区年产石油 500 万 t,区域性 NMHC 散发量达 $4\ 291\ t/a$ ^[8]。近年来,我国的石油化学工业发展迅猛,其排放的 NMHC 对于区域性大气污染、自由基化学研究均具有非常重要的意义^[9-10]。

1 石油化学工业气态 NMHC 的来源

石油化工企业主要是以石油为原料进行催化裂解,裂解产生的烯烃再通过聚合反应生产塑料、橡胶等系列化工产品。生产过程中,装置的正常排放、非正常生产时的防空及跑、冒、滴、漏等均可释放 NMHC。

1.1 装置废气

石油化工可分为炼油工艺、乙烯工艺及化纤工艺 3 部分,每部分均包含一系列工艺装置,化纤工艺与乙烯工艺类似,因此本文只讨论炼油及乙烯工艺。炼油及乙烯工艺的主要生产装置及产生 NMHC 的主要污染源见表 1。

表 1 石化生产装置 NMHC 排放源表

工艺	主要装置	主要 NMHC 污染源
炼油工艺	常减压蒸馏、加氢裂化、制氢、“三废”联合、延迟焦化、催化裂化等	燃料加热炉废气
乙烯工艺	乙烯裂解、汽油加氢、芳烃抽提、丁二烯、环氧乙烷、乙二醇、聚丙烯等	反应器尾气

由于石油化工工业生产装置差异较大,产品多样,其NMHC排放源相对复杂,需根据实际情况进行分析,笔者2008年在北京附近某石油化工企业对炼油工艺装置排放的NMHC进行了监测,见表2。

表2 某炼油工艺生产装置NMHC排放情况表

工艺	装置	NMCH	NMCH	测定 时间
		质量浓度/ mg·m ⁻³	排放速率/ kg·h ⁻¹	
炼油	“三废”处理联合装置排气口	3.2	0.022	2008.12
	CFB锅炉烟气出口1	2.0	0.47	2008.12
	CFB锅炉烟气出口2	2.1	0.50	2008.12
标准	《大气污染物综合排放标准》 ^[11] (GB 16297—1996)	120	— ^①	

注:①根据标准,不同烟囱高度,污染物排放速率不同。

如表2所示,大型化工厂一般均在有组织的废气排放口加装了污染治理设施,加之污染源排放标准的浓度限值较高,因此较大规模的化工企业有组织排放的废气中NMHC大多符合标准。

另外,有关文献报道,对于相同种类的工艺,其工艺开放程度不同,NMHC的排放量有很大差异。开式流程(在计量站、转运站采用生产分离器,将分离、加热、缓冲分开)排放的气态NMHC最多,半开式次之,密闭流程最少^[12]。

1.2 储罐排放

石油化工生产离不开油品储存。储罐区的气态NMHC污染主要源于储罐的大、小呼吸^[12-13]。油罐的油品储存时,由于温度或大气压的变化引起油气膨胀而从罐中排出,称为“小呼吸”。油罐收发油过程中,因气体空间的变化而导致部分油气排出罐外,称之为“大呼吸”。油罐向大气排放NMHC的过程即为油品蒸发损失的过程,油品储存过程中向大气环境排放的NMHC与油品种类、油品理化性质、储存设备的构造及种类、储存时的环境因素等有关,是多变量综合作用的结果。有关研究表明,油罐排放的NMHC大呼吸大于小呼吸,固定顶罐大于浮顶罐,汽油大于原油,原油大于柴油^[12]。浮顶是为有效控制挥发性油品蒸发损失而广泛使用的储存方法,其平均排放率仅为固定罐平均排放率的7.4%,如果将我国炼油厂的固定顶罐全部改造为浮顶罐,可减少烃类排放95%,每年可回收汽油11 107.47 t^[14]。

1.3 装(卸)车排放

油品在装卸车的过程中,会产生油气挥发,向环境排放NMHC,其排放量与油品种类、装车方式是否

加装油气回收装置等因素有关,汽油的装卸车损耗达千分之一。在3种装车方式中,排放NMHC的量依次为喷溅式>浸没式>密闭式^[14-15]。加装油气回收装置后可消减50%以上NMHC^[16]。2008年底,笔者在北京附近某石化企业的货车场排气口进行了废气中NMHC的测试。该站台使用密闭装车系统,排口加装了自行研发的油气回收装置,大大降低了因油品装车引起的烃类污染,几次测定NMHC质量浓度的均值为6.8 mg/m³,最大值为11 mg/m³,远远低于《储油库油气排放控制和限值》(DB 11/206—2003)中要求的25 g/m³的限值^[17]。

1.4 其他排放

除了上述2种NMHC的排放方式外,石化企业的火炬及放空系统、安全阀超压、管路泄漏等也会向大气排放出NMCH。这种排放与1.2提及的储罐排放均为NMHC的无组织排放。无组织排放是石化装置区NMHC污染必须考察的指标。笔者2008年与上述有组织污染源监测的同时进行的NMHC无组织排放测定结果,见表3。

表3 某石化企业NMHC无组织排放情况表

工艺	采样地点	测定时间	NMCH质量 浓度最大值/ mg·m ⁻³	
			第1天	第2天
炼油	炼油厂厂界	2008.12	第1天	2.5
			第2天	3.1
	货车场厂界	2008.12	第1天	2.8
			第2天	4.2
乙烯	某聚丙烯装置厂界	2007.5	第1天	3.5
			第2天	2.7
排放标准	《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)			4.0

由表3可见,无论是炼油工艺还是乙烯工艺,均存在NMHC的无组织排放,其排放浓度虽与工艺区内的有组织排放点测定浓度相近,但与相应的控制标准差别较小,因此石化生产无组织排放的NMHC浓度极易超过相应标准,有关部门应予以重视。

2 石化工业气态NMHC的种类及分析

石化工业排放的气态NMHC依生产工艺不同差别很大,主要有烷烃、烯烃、芳烃和含氧烃。其中芳烃的毒性最大,烯烃次之,环烷烃和烷烃毒性较小。石化企业的轻油罐区所排放的气态NMHC中

烯烃和芳烃的含量较高;润滑油及烷基苯的生产区烷烃及烷基苯含量较高;炼油厂附近烷烃、烯烃和芳烃各物种水平较平均^[16,18-19]。

NMHC 通常使用气相色谱仪进行分析,最好采用双柱双检测器同时检测总烃和甲烷。这种方法既可避免了在分析过程中因为时间上的前后差别所造成的数据倒置和分析误差,又可提高测定速度和准确性^[20]。

NMHC 的采样分为污染源(有组织排放)和环境(无组织排放)2类,污染源采样按照《空气和废气监测和分析方法》^[21]中规定的方法采集,环境样品以采样管或袋采样,通常设置参比点,《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定气相色谱法》^[22]规定了污染源有组织和无组织排放的采样分析方法,如果想要了解气态 NMHC 的组成及种类,可使用质谱检测器,对化合物逐个进行定性定量^[11,23]。我国通用的 NMHC 采样分析方法见表 4。

表 4 NMHC 的采样分析方法

排放方式	采样	分析	NMCH 浓度	
			限值 ^[16] / mg·m ⁻³	参考文献
污染源(有组织排放)	玻璃注射器	直接分析	120	[21-22]
环境(无组织排放)	采样袋(罐)或吸附管(无组织排放也可用玻璃注射器)	采样袋直接分析,采样管使用热脱附	4.0 ^①	[21,23-27]

注:①该数值是无组织排放限值,我国目前还没有制定 NMHC 的空气质量标准。

3 我国石化企业气态 NMHC 排放中存在的问题

(1) 技术落后

我国石化企业在工艺技术及产品结构方面与国际先进水平有很大差距,多数企业没有进行工艺改造,尚未普及密闭生产流程,气态 NMHC 排放量较大。

① 工艺废气排放口较多

我国的石油加工以催化裂化为主,现有设备加氢、催化重整,异构化的能力相对较小,污染相对较大;有的工艺没有实行集中供汽,烟气排放口多,热效率低;有的企业将生产装置产生的含烃废气放空或用火炬烧掉,导致大量 NMHC 散发到大气中。

② 油品储存设备落后

我国大多数石化企业使用固定顶储罐较多,用

浮顶罐较少,而且大多数储罐外没有使用隔热涂料,致使储罐“大、小呼吸”排放出较多的 NMHC。

③ 油品装车损失较大

多数企业没有建立适合实际情况的油气回收装置,油品装车时采用喷溅式装车,造成严重的 NMHC 污染。

④ 油品运输损失较大

我国的石化企业油品运输时普遍存在周转次数多、中间罐较多、倒罐多的现象,另外,运输管道也很少完全按照密闭流程进行设计,油品运输时,会造成 NMHC 损失。

(2) 管理落后

主要表现在对现有设备的维护、改造上。虽然较大规模的石油化工企业一般配备了污染治理设施,但是随着加工负荷的提高,原料性质变差和设备老化,污染治理设施没有得到相应改造,检维修跟不上,造成 NMHC 污染严重。

4 防治对策

(1) 减少储罐“大小呼吸”排放的 NMHC

采用浮顶罐结构消除了气体空间,加上二次密封,可大大减少储罐“小呼吸”产生的 NMHC。对于危害较大的气体,如苯,可在储罐上要安装氮封系统,通过维持恒定氮气正压,降低油气浓度,减少 NMHC 的排放。除此以外,储罐外使用隔热材料有效隔绝阳光中红外线辐射热,也可减少“小呼吸”排放的 NMHC。

(2) 减少油品装车油气挥发排放的 NMHC

采取管道输送成品油、装卸车时采用密封装车,并加装油气回收装置,既可大大提高经济效益,也能有效降低环境污染。目前,主要的油气回收方法主要包括吸收法、冷凝法、活性炭吸附法、组合法等^[8]。各石化企业应从实际出发,自主研发安全性好、经济实用的油气回收方法,有效降低装车排放的 NMHC。

(3) 减少集中排放及燃气回收装置

将储罐安全阀排气、装卸车排气导入低压瓦斯系统,建立缓冲和增压设备,设置安全点火系统,消灭火炬,对气态烃类进行回收。该措施不仅避免了使用火炬烧掉瓦斯气,节约了能源,也大大降低了环境污染。

(4) 其他

通过加强管理维持各生产和污染治理设施的正常运转,加大监测力度,加强监督检查,提高气态 NMHC 的利用率,从而降低废气中 NMHC 的排放。

5 结语

石油化学工业是我国国民经济的支柱产业,其排放的气态 NMHC 已引起有关部门的重视。国家环境保护总局于 2006 年 1 月 23 日发布了《关于检查化工石化等新建项目环境风险的通知》(环办(2006)4号),已在全国开展对化工石化等新建项目的环境风险排查^[28]。中石化也于 1995 年编制了《石油化工企业清洁生产审计指南》^[29],其中均涉及废气中 NMHC 的污染控制问题。我国石化企业对气态 NMHC 的污染控制与发达国家相比,差距较大,许多地方存在着 NMHC 废气无控制排放的现象,对人体健康及环境安全构成很大威胁。全球气候变暖和臭氧层受到破坏,使世界范围内的工业环保要求不断提高,我国应借鉴西方发达国家的经验,自主研发经济实用的污染治理设备,在较高的起点上开展 NMHC 的污染控制工作。同时大力倡导清洁生产,完善法律法规,加强管理,切实解决石化工业气态 NMHC 污染问题,实现经济与环境的持续协调发展。

参考文献

- [1] 周明.石化企业生产区空气中挥发性有机化合物对作业工人健康影响的调查[J].江苏卫生保健,1996,15(1):69-75.
- [2] 安俊岭,韩志伟,王自发.NO_x与NMHC的变化对O₃生成量的影响[J].大气科学,1999,23(6):753-761.
- [3] Longoni M G, Maffei G. A methodology to estimate NMVOC biogenic emissions: Sensitivity analysis and first application in Lombardy[J]. Int J Environment and Pollution, 2000, 14(1/2/3/4/5/6): 409-417.
- [4] 赵美萍,邵敏,白郁华,等.我国几种典型树种非甲烷烃类排放特征[J].环境化学,1996,15(1):69-75.
- [5] 刘景锋,石晓枫,邓永智.对油品仓储区大气中非甲烷烃特征的监测分析[J].环境科学与技术,2006,29(2):54-55,60.
- [6] Pandis S N, Harley R A, Cass G R, et al. Secondary organic aerosol formation and transport[J]. Atmospheric Environment, 1992, 26A: 2269-2282.
- [7] Morikawa T, Wakamatsu S, Tanaka M. C₂-₅ Hydrocarbon concentrations in central Osaka[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(11): 2007-2016.
- [8] 刘安平,解晓丽.浅谈区域性非甲烷烃的环境影响[J].油气田环境保护,2005,15(3):43-45.
- [9] 邵敏,赵美萍,白郁华,等.北京地区大气中非甲烷碳氢化合物(NMHC)的人为源排放特征研究[J].中国环境科学,1994,14(1):6-12.
- [10] 齐文启,孙宗光,连军,等.建设项目环保验收监测中的VOC问题分析[J].中国环境监测,2007,23(3):28-32.
- [11] 国家环保局.GB 16297—1996大气污染物综合排放标准[S].北京:国家环境保护局,1997.
- [12] 卿建华.NMHC的源特征风险分析及控制对策[J].环境科学与技术,2004,27(4):51-53.
- [13] 吴成华,张红,卿建华.论浮顶罐大呼吸非甲烷烃排放计算公式参数取值[J].江苏环境科技,2008,21(4):29-32.
- [14] 籍伟.油品贮运中的烃污染及控制对策[J].环境保护,1985,5:14-15,13.
- [15] 沈小虎.石油化工储运系统中的环保对策[J].油气储运,2002,21(10):45-47.
- [16] 陈家庆,王建宏,曹建树,等.加油站的烃类VOCs污染及其治理技术[J].环境工程学报,2007,1(3):84-91.
- [17] 北京市环保局,北京市技术监督局.DB 11/206—2003储油库油气排放控制和限值[S].北京:北京市环境保护局,北京市质量技术监督局,2003.10.
- [18] 邵敏,赵美萍,白郁华,等.北京地区大气中非甲烷碳氢化合物(NMHC)的人为源排放特征研究[J].中国环境科学,1994,14(1):6-12.
- [19] 邵敏,赵美萍,白郁华,等.燕山石化地区NMHC的特征研究[J].环境化学,1994,13(1):40-45.
- [20] 吴诗剑,季蕴佳,王臻,等.双柱双检测器气相色谱法同时进样分析非甲烷烃[J].中国环境监测,2008,24(5):4-7.
- [21] 国家环保总局空气和废气监测和分析方法编委会.空气和废气监测和分析方法[M].4版.北京:中国环境出版社,2003.9.
- [22] 国家环境保护总局.HJ/T 38—1999固定污染源排气中非甲烷总烃的测定气相色谱法[S].北京:国家环境保护总局,2000.
- [23] Hellen H, Hakola T. Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60°N, 25°E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models[J]. Atmos Environ, 2003, 37: 1413-1424.
- [24] 邓丽琴,余倩.碳吸收气相色谱法测定大气中非甲烷烃[J].城市环境与城市生态,2000,13(4):32-33.
- [25] 李定邦,陈浩,张大年.直接法测定大气中的非甲烷烃[J].上海环境科学,1995,14(6):26-28.
- [26] 白郁华,李金龙,邵敏.大气中碳氢化合物来源的分析研究[J].环境科学研究,1993,6(6):23-27.
- [27] Peppengluck B, Fabian P, Kalabokas P, et al. Quasi-continuous measurements of non-methane hydrocarbons (NMHC) in the greater Athens area during medcaphot-trace[J]. Atmos Environ, 1998, 32(12): 2103-2121.
- [28] 张岩男.当前化工行业面临的环保形势及对策[J].中国涂料,2006,21(6):1-5.
- [29] 刘春平.我国石油炼制企业清洁生产措施分析[J].石油化工环境保护,2005,28(3):1-6. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。