石化行业发展现状及 VOCs 控制技术研究

叶建平[1]，赵建国[2]，杨丽娴[2]，陈晓珊[2]，黄碧纯[2,3]，叶代启[2,3]

(1 广州市环境技术中心，广东　广州　510055；2 华南理工大学环境科学与工程学院，广东　广州　510006；
3 华南理工大学工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室，广东　广州　510006)

摘　要： 石化行业在国民经济中占有极为重要的位置，原料和产品生产、储运和使用等过程中排放出大量挥发性有机物(Volatile Organic Compounds，简称 VOCs)，带来了一系列的环境污染问题。初步研究了 VOCs 来源及主要污染物类别，从源头控制、清洁生产工艺、末端治理技术等角度总结了 VOCs 污染防治措施，并提出了发展建议，为该行业的 VOCs 综合防治工作提供了参考依据。

关键词： 石化行业；VOCs；工艺技术；污染控制

Study on Development of Petrochemical Industry and VOCs Control Technology

YE Jian-ping[1], *ZHAO Jian-guo*[2], *YANG Li-xian*[2], *CHEN Xiao-shan*[2], *HUANG Bi-chun*[2,3], *YE Dai-qi*[2,3]

(1 Guangzhou Environmental Technology Center, Guangdong Guangzhou 510055; 2 College of Environmental Science and Technology, South China University of Technology, Guangdong Guangzhou 510006;
3 Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters (South China University of Technology), Ministry of Education, Guangdong Guangzhou 510006, China)

Abstract: In the process of petrochemical production, a large volume of volatile organic compounds (VOCs) was emitted, causing a series of environmental pollution seriously. Taking one branch of China Petroleum & Chemical Corporation Petrochemicals as an example, the production status, processes and technologies, sources of VOCs pollution, control measures and main problems were analyzed. Proposals on technical research were also put forward, which would be useful reference information for the comprehensive prevention and control in the future.

Key words: petrochemical industry; VOCs; process and technology; pollution control

石化行业涉及的化学物质种类繁多，仅石油炼制原料和产品中，可能产生约上百种为 VOCs 类物质。流行病学研究方面已证实石化企业比其他行业的工人具有更高的癌症发生率，石化区附近居民癌症发生率及上呼吸道症状也高于其他区域[1]。因而如何采取有效的 VOCs 污染综合防治技术，降低 VOCs 污染尤为重要[2]。

1　VOCs 排放源

(1) 在制备有机气体的生产过程中，存在着不同程度的泄漏和人为排放问题[3]。

(2) 工艺单元排放的有机废气无法彻底回收利用，尽管采用了焚烧、吸收、吸附、冷凝等方式予以处理，但仍有部分有机尾气排放到大气中。

(3) 有机气体在设备或管线组件连接处(如泵、压缩机、释压装置、阀门、取样连接系统、管线和缝隙结合处等)，存在一定程度上的有机气体的泄漏。

(4) 废水经过冷却塔进行冷却，有一部分 VOCs 暂时溶解在水中，排出工厂。储罐运输过程中也不可避免的存在储罐挥发和泄漏问题。

2　典型 VOCs 污染物

石化行业在生产过程中，工艺及装置复杂，存在在高温高压作业环境，原料和产品中均不同程度 VOCs 的排放到大气中，表 1 列举出典型的 VOCs 污染物及其排放设施来源。

表 1　典型 VOCs 污染物及其来源

Tab. 1　Typical VOCs pollutants and their sources

主要排放的污染物	工艺排气设施
丙烯腈	丙烯的氨氧化装置；其它产生或使用丙烯腈的工艺单元
环氧乙烷	环氧乙烷/乙二醇装置
1,3-丁二烯	丁二烯抽提装置；顺丁橡胶装置；丁苯橡胶装置
1,2-二氯乙烷	氯乙烯装置
苯	芳烃抽提装置；苯乙烯装置；苯酚丙酮装置
甲苯	芳烃抽提装置；苯乙烯装置
二甲苯	芳烃抽提装置；二甲苯制备装置；PIA/PTA 装置
氯乙烯	氯乙烯装置；聚氯乙烯装置

作者简介：叶建平(1968-)，男，经济师，本科，主要从事环境保护专项资金项目的技术评估工作。
通讯作者：叶代启(1965-)，男，博士，教授(博士生导师)，主要从事环境催化材料以及气态污染物催化净化技术，大气环境 VOCs 污染控制策略研究。

(1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 主要预防和控制技术

3.1 源头控制

从源头上减少或避免 VOCs 的排放是污染控制的首要途径，措施主要有泄露控制、工艺优化和设备改进等。

泄漏是石化行业 VOCs 污染主要来源，泄漏损耗包括充入、呼吸、排空及转移损耗。炼油厂，油库、加油站的逸散。设备元件(泵浦、压缩机、释压阀、安全阀等释压装置、取样连接系统、开口阀、阀、法兰或其他连接头处)，炼油、石化工业等单元的制程排放与设备轴封处是常见的逸散点。应减少排气管逸散、地下管线阻塞、地下管线泄漏、油泵垫片损坏造成的损坏、自吸式泵漏气。此外，还可以利用浮顶罐代替固定罐，用于储存大量高挥发性溶液[4]。由于浮顶盖浮在液面上，使液面以上没有空隙，当液体注入或流出时顶盖随之上下浮动，避免呼吸造成的损耗。

对生产过程进行严格的控制，强化炼油化工一体化优势，以缩短工艺流程、降低基础原料及中间产品成本、提高原材料利用率为主功方向，开发以低碳烃和芳烃生产为重点的大规模、短流程的低成本化工原料生产技术，也是降低污染程度的一个有效途径。

另外，减少 VOCs 的无组织排放，增大集中排放的废气浓度，经收集、冷凝回收有效成分对减少 VOCs 污染和提高企业经济效益均有很大益处。

3.2 清洁生产技术

从能源、技术工艺设备等方面入手，大力推行清洁生产，提高企业的装备水平，对最终实现有机废气排放的最小化，资源利用的最大化有积极意义。

3.2.1 清洁燃料

根据国际清洁燃料发展趋势和中国油品标准实施进程，在现有装置基础上大力开发并推广应用能够降低结构调整投入，适应分阶段实施的清洁燃料生产技术[5]。重点包括催化汽油后处理技术，高辛烷值组分生产技术、清洁燃料的加氢技术随着清洁燃料标准的日益严格。

3.2.2 清洁生产工艺

着眼于生产工艺设备改进、过程控制、废弃物减量化、高效环保管理措施等角度，制定清洁生产实施方案并组织实施，可以提高企业 VOCs 使用效率，减少消耗和排放。

天津石化充分挖掘节能环保潜力，开展现代化管理创新成果、QC 成果、测评和成果转化普及活动。投资上亿元用于工艺优化、设备升级等，取得明显效果[6]。如炼油部采用国内先进的 MIP 技术对催化裂化装置进行改造，将馏出口汽油烯烃含量明显降低，汽油的安定性得到改善；烯烃部将聚乙烯装置尾气回收采用的压缩/冷凝工艺，改为增加采用有机蒸汽膜法回收系统，使低浓度的烯烃得以富集，从而提高烯烃的回收率，降低丁烯异戊烷消耗 160 吨/年，减少对环境的污染；将常减压装置加热炉火嘴改为高效节能型，提高了燃料油的雾化效果，降低了燃料消耗；大芳烃联合装置通过优化重芳烃塔操作条件，提高进料中的重芳烃含量由 4% 提高到 6%，从而降低装置物耗，增加效益 807.34 万元；聚酯部将原用新鲜氮气输送 PTA 粉末入料仓，改为用化工尾气输送，节约大量氮气、耗电和冷却水。

3.3 末端治理技术

经过多年的发展，已经有较多 VOCs 污染末端治理技术成功应用于石化行业，并产生很好的社会环境效益。针对企业自身的废气排放特点，因地制宜的选取合适的处理工艺，必要时采用两种或多种工艺联合、多级处理，可实现企业有机废气的达标排放。表 2 总结了目前常用的 VOCs 治理技术[7-9]。

表 2 常用 VOCs 控制技术特点

Tab. 2 Summary of common VOCs control technologies

控制技术	适用条件	优点	缺点
直接燃烧	可燃有害组分浓度较高或热值较高的废气	燃烧产物为 CO_2、H_2O 和 N_2，无二次污染	反应温度高，热能浪费大；易发生爆炸
热力燃烧	可燃 VOCs 含量较低	投资低；燃烧温度较低；无二次污染	运行费用较高
催化燃烧	风量不大的废气	反应温度较低；净化效率较高	不适于大风量 VOCs，排放不稳定的废气
吸收法	浓度较高、中低风量的 VOCs	可与其他方法联合使用	吸收液的净化效率下降较快；易造成二次污染
冷凝法	高沸点和高浓度 VOCs	可回收有用组分	设备和操作费用较高；冷凝液直接排放会产生二次污染
吸附法	吸附剂不反应，不聚合，不含大分子高沸点的 VOCs	吸附安全可靠、净化效率高、适用浓度范围广	投资较高；吸附剂经水蒸汽脱附后产生的冷凝液产生二次污染
吸附—溶剂回收法	较高浓度、单一组分的 VOCs	对高浓度、单一组分的 VOCs 废气处理效果好	回收的溶剂一般不宜利用；易造成二次污染
吸附—催化燃烧法	适用浓度范围广	吸附安全可靠；有效利用有机成分的热值；净化效率高；无二次污染	吸附剂的回收再利用困难，更换频繁，使用成本高
生物法	适用范围广	投资少，运行费用低，处理效果好	降解速度慢；占地面积广；运行操作条件不易控制

4 VOCs 防治技术遇到的主要问题及对策

(1) VOCs 污染防治标准体系无法适应当前的环境监管需要，行业针对性差、VOCs 污染控制范围不全面等问题异常突出，部分标准的 VOCs 排放限值也有待修订完善[10]。目前对于控制 VOCs 的要求非常迫切，须研究制定 VOCs 污染排放标准以及分析检测方法等。

?1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(2) 泄漏是石化行业 VOCs 污染主要源之一,企业生产装置和设备均存在一定程度的跑、冒、滴、漏现象。必须加快先进治理技术的研究,减少生产工艺过程和储运环节的 VOCs 逸散,加大环保型清洁燃料的使用,采用先进高效、经济合理的技术做好油气回收。

(3) 由于催化燃烧技术具有处理效率高、处理过程短的优点,其获得最广泛的应用。针对 VOCs 污染物成分极为复杂、易引起催化剂中毒等问题,须在催化剂的适应性方面进一步改进。研究开发催化氧化技术及先进催化剂,优化催化活性组份的结构,提高催化材料的反应性能,探究多组份有机污染物反应动力学规律;另外,优化安全、节能的 VOCs 耦合强化控制技术和集成技术,进行技术的效益 - 消耗分析,针对化工或石化行业进行技术和工程示范,改进和推广技术的广泛应用也是有重要意义的方向。

(4) 生物技术是最经济的方法,具有运行维护低、对环境影响小等优点,但存在处理周期长、处理效率低等缺点,因此,必须对生物技术进行改进,形成新型生物处理技术,进而大力推进生物技术的发展。

(5) 由于废气排放特征复杂,单一的处理手段很难有效降解 VOCs 废气。传统技术之间的耦合是拓宽技术应用范围的有效手段,这也为传统技术的推广应用注入新的生命力。可进一步拓展研究,开发在特定场合下的高效、廉价耦合技术。

参考文献

[1] 保卫台州. 聚焦世界环境污染巨头——石油化工[OL]. http://blog.sina.com.cn/s/blog_5cd4fc360100dg9z.html.

[2] 李军湘. 化工污染及其防治的发展趋势[J]. 内蒙古石油化工,2006(1):33 - 34.

[3] 陆立群. 新建石化企业储罐无组织排放定量方法初探[J]. 广东化工,2010,37(9):215 - 216.

[4] 吕昌海. 大型 LNG 储罐结构及保冷性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2009.

[5] 郑嘉惠. 燃料清洁化及替代产品[J]. 化工技术经济,2003(7):11 - 22.

[6] 许红星. 以创建环境友好型石化企业为目标的环保管理[J]. 化工管理,2010(5):5 - 10.

[7] 邓积光. 单晶和多晶钙钛矿型氧化物可控制备及挥发性有机物催化氧化性能研究[D]. 北京:北京工业大学,2010.

[8] 陈平,陈俊. 挥发性有机化合物的污染控制[J]. 石油化工环境保护,2006,29(3):20 - 23,51.

[9] 黄建洪,宁平,许振成,等. 挥发性有机废气治理技术进展[J]. 环境科学导刊,2010,30(5):70 - 73.

[10] 中国环境保护产业协会废气净化委员会. 我国有机废气治理行业 2009 年发展综述[J]. 中国环保产业,2010(10):21 - 23.

(上接第 6 页)

参考文献

[1] 崔小明. 聚偏二氯乙烯树脂的生产和应用前景[J]. 中国氯碱,2009(9):1 - 5.

[2] 管东玲,刘俊伟,杨国宇. 新型高阻隔 PVDC 材料性能及应用[J]. 塑料制造,2007(11):78 - 84.

[3] 周强,徐辉. 偏二氯乙烯 - 氯乙烯共聚树脂加工性能的改进[J]. 化工生产与技术,2008,15(2):54 - 57.

[4] 方郁欢. 国内外 PVDC 技术现状及市场分析[J]. 聚氯乙烯,2006(9):1 - 3.

[5] 周强,徐辉. 国产 PVDC 树脂的性能及应用[J]. 塑料包装,2008,18(1):36 - 41.

[6] 姚锦余. PVDC 树脂性能及肠衣加工技术[J]. 聚氯乙烯,1995(1):38 - 44.

[7] 袁助,黄志明,单国荣,等. 偏氯乙烯 - 氯乙烯悬浮共聚物的结晶与熔融性能[J]. 高分子学报,2003(2):216 - 220.

[8] 张戈,吴晨阳,邬晓风,等. PVDC 树脂合成技术进展及应用[J]. 齐鲁石油化工,2001,29(3):233 - 235.

[9] 周强,徐辉. 聚偏二氯乙烯树脂增韧改性研究[J]. 中国塑料,2008,22(7):11 - 15.

[10] 小寺秀章,矢岛隆男,西田裕国,等. 偏二氯乙烯共聚物粒子组合物:中国. 1529736[P]. 2004 - 09 - 15.

[11] 菅野胜彦,西本由治. 含有偏氯乙烯共聚物的树脂组合物挤压加工方法及其膜的制造方法:中国,1183111[P]. 1998 - 05 - 27.

[12] 菅野胜彦,饭塬均,柴田修作. 聚偏氯乙烯系树脂组合物及其制造方法:中国. 1384142[P]. 2002:12 - 11.

[13] Kuroodo Mitsushiem, Pasukaru Naajieru, Patoritsuku Furansowaasu, et al. Vinylidene copolymer compositions. stabilized against heat and their use: JP, 5148398[P]. 1993 - 06 - 15.

[14] 黄崇杏,杨崎峰,王双飞,等. 聚偏二氯乙烯的性能及应用前景[J]. 纸和造纸,2002(4):43 - 44.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net