

# 基于包扎法的石化乙烯装置挥发性有机物排放特征

高洁<sup>1,2,3</sup>,张春林<sup>1,2\*</sup>,王伯光<sup>1,2</sup>,张志娟<sup>1,2</sup>,龚道程<sup>1,2</sup> (1.暨南大学大气环境安全与污染控制研究所,广东 广州 510630; 2.暨南大学广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心,广东 广州 510630; 3.暨南大学环境学院,广东 广州 510630)

**摘要:** 装置泄露是石油炼化生产过程中重要的挥发性有机物(VOCs)无组织排放源.基于动态吹扫包扎法采样和预浓缩—GC/MS 分析方法,对我国南方某石化企业乙烯生产过程中裂解装置的压缩、分离系统及芳烃抽提装置的泄漏组件进行了 VOCs 排放特征研究.结果表明:烷烃(49.7%~82.4%)含量最高,其次是烯烃(3.2%~35.7%)和芳香烃(5.5%~14.4%); 2-甲基戊烷、甲基环己烷、3-甲基己烷及 2,3-二甲基丁烷在整个乙烯生产中都有重要比重.乙烯和反-2-丁烯是裂解装置的重要标志,而苯和甲苯是芳烃抽提装置的重要标志;臭氧生成潜势主要来自于烯烃,尤其是乙烯的贡献率最大,占总烯烃贡献的 47.0%~73.0%.参考美国环保局推荐的 Method-21,计算了轻液介质阀门的排放速率,获得其泄露排放速率与泄露浓度之间的定量关系为  $y=3\times 10^{-7}x^{0.993}$  ( $R^2=0.788$ ).

**关键词:** VOCs; 动态吹扫包扎法; 乙烯装置; 臭氧生成潜势; 排放速率

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2016)03-0694-08

**Emission characteristics of volatile organic compounds emitted from an ethylene process unit in petrochemical industry based on blow-through method.** GAO Jie<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Chun-lin<sup>1,2\*</sup>, WANG Bo-guang<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhi-juan<sup>1,2</sup>, GONG Dao-cheng<sup>1,2</sup> (1.Institute of Atmospheric Environmental Safety and Pollution Control, Jinan University, Guangzhou 510630, China; 2.Guangdong Engineering Research Center for Online Atmospheric Pollution Source Apportionment Mass Spectrometry System, Jinan University, Guangzhou 510630, China; 3.College of environment, Jinan University, Guangzhou 510630, China). *China Environmental Science*, 2016,36(3): 694~701

**Abstract:** Equipment leakage is an important fugitive source of volatile organic compounds (VOCs) in petroleum refined industry. A novel blow-through sampling technique together with a preconcentrator-GC/MS equipment were employed to investigate emission of VOCs from equipment leakage of cracking apparatus (including compressed system, separation system) and aromatic extraction apparatus in an ethylene process unit in south China. The VOCs emitted from the process were mainly composed of alkanes (49.7%~82.4%), alkenes (3.2%~35.7%) and aromatics (5.5%~14.4%). 2-methylpentane, methylcyclopentane, 3-methylhexane and 2,3-dimethylbutane were abundant in the process. Ethylene and trans-2-Butene were discovered to be special species for cracking apparatus, while benzene and methylbenzene were the important ones for aromatic extraction apparatus. Further analysis indicated that alkenes contributed the most to ozone formation potential (OFP), among which ethylene accounted for 47.0%~73.0% to the OFP. According to US EPA Method-21, the leak rate of the light liquid valves was estimated, and the unit-specific correlation between leak rate and concentration was established as  $y=3\times 10^{-7}x^{0.993}$  ( $R^2=0.788$ ).

**Key words:** VOCs; blow-through method; ethylene process unit; ozone formation potential; leak rate

挥发性有机物(VOCs)是形成光化学烟雾和二次有机气溶胶的前体物<sup>[1-4]</sup>.工业源是城市大气中 VOCs 的主要来源之一<sup>[5-10]</sup>,其中炼油和石化行业排放的 VOCs 对 VOCs 的工业排放源有相当大的贡献,约占到 18.1%~34.5%<sup>[11]</sup>.随着石油化工企业规模不断扩大,装置运行周期逐步延长,生

产工艺向高温、高压、高速的方向发展,在生产

收稿日期: 2015-06-29

基金项目: 国家自然科学基金 NSFC-广东省联合基金重点项目(U1201232); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(21614108)

\* 责任作者, 副教授, zhchunlin@163.com

运行过程中设备管阀件、密封等发生泄漏的风险越来越大,设备组件泄漏排放的 VOCs 已成为石化企业 VOCs 最重要来源。因设备管阀件泄漏具有点多面广、排放量大、成分复杂、排放无规律等特点<sup>[12]</sup>,因此对于装置区的无组织排放 VOCs,至今尚未取得明显的控制效果<sup>[13]</sup>。我国引入美国环保局(US EPA)的泄漏检测与维修制度(LDAR)<sup>[14-16]</sup>,对石化、化工等行业生产装置运行过程中的无组织排放进行控制。然而,我国目前对组件泄露排放的 VOC 化学组成、排放过程及排放量仍缺乏了解。现有文献多通过对石化厂区厂界环境空气采样,研究 VOC 源谱特征<sup>[17-19]</sup>。但由于石化企业生产工艺繁多,生产原料和产品各不相同,因而这种谱图并不能代表石化生产装置排放的真正特征。此外,由于缺乏本地排放因子,我国主要通过套用美国 EPA、欧盟等国外石化无组织排放因子对石化企业包括装置组件的无组织排放进行估算。考虑到各国装置操作参数、运行条件、使用原料、运行管理等方面差异,这种套用国外无组织排放因子的做法无助于摸清 VOCs 的排放量、掌握 VOCs 的具体排放环节和控制因子等,从而难以对我国石化无组织 VOCs 进行有效控制。

在石化工业中,乙烯生产装置是最基本也是最重要的装置,其生产的三烯和三苯是石油化学工艺的基础原料。为此,本研究选择我国南方某大型石化企业的乙烯装置为研究对象,采用动态包扎方法进行了采样和测量,开展 VOC 排放的化学组分和排放因子研究,旨在获得生产装置详细的源排放初始成分谱,并建立典型组件的特征排放关系式。为获得典型生产装置组件泄露的具体化学成分和建立本地化的初始排放因子库,以及估算我国石化装置泄露的 VOC 无组织排放量和提出有效控制措施提供基础数据和参考。

## 1 实验部分

### 1.1 采样点位和时间

本研究于 2014 年 8 月 11~15 日在某石化厂的乙烯装置进行采样。图 1 为乙烯生产流程。该工厂在进行采样前已实施了 LDAR,并已完成当年

的检测和维护。根据现场情况,样品采集点分布如下:裂解装置的压缩系统、分离系统样品采集点为 5、15 个,芳烃抽提装置样品采集点为 5 个。丁二烯抽提装置、汽油加氢装置和芳烃碳五精制装置没有筛选到泄露组件,因而没有采样。采样中设置了 1 个现场空白样。

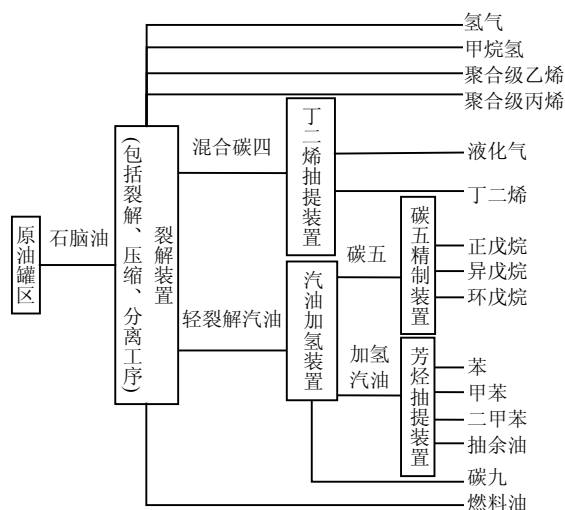


图 1 乙烯生产流程

Fig.1 Process for Ethylene production

### 1.2 样品采集及分析

**1.2.1 动态吹扫包扎采样方法** 动态吹扫包扎法参考美国 EPA 方法<sup>[20]</sup>,图 2 为其取样联接。用两端开口的 Teflon 袋将泄露组件包裹,再用布基胶带将开口密封严实。包扎后袋内体积约为 3~5L。为了减少材质对 VOC 成分的影响,所有连接管都采用 Teflon 管。Teflon 袋载气进出口开关阀分别位于袋的两侧,便于载气与泄露气体混合均匀。一侧开关阀通载气,对泄露组件进行吹扫;另一侧开关阀排气或进行采样。为了最大限度减少爆炸风险,采用高纯氮气作为载气。载气在进入 Teflon 袋之前先通过转子流量计进行流量计量。转子流量计在使用前用皂膜流量计进行了校准。参考美国 EPA<sup>[20]</sup>和台湾相关文献<sup>[21]</sup>,以及预实验结果,氮气吹扫流速为 8L/min。

在采样过程中为了排除 Teflon 袋内残余的外界气体对泄露气体的影响,在采样系统连接好进行采样前,对包扎袋进行了 4 次充氮气洗袋操

作.根据实验室预模拟,4次充气洗袋过程后,袋中的氧浓度低于检出限(南京八环 BX80 型泵吸式氧气检测仪,最小读数:0.1%Vol).因此,本研究认为现场采样的采样袋中氧浓度为零,袋中没有现场空气的影响.在连续通入一段时间载气后,用 TVOC 检测仪(UltraRAE3000)在采样侧进行3次检测,如果3次读数变化不超过 $\pm 2\%$ ,则认为包扎袋内气体混合均匀稳定,可以进行采样.采样袋规格为3L,采样时间约为20s.同时,记录 TVOC 读数和袋内温度.

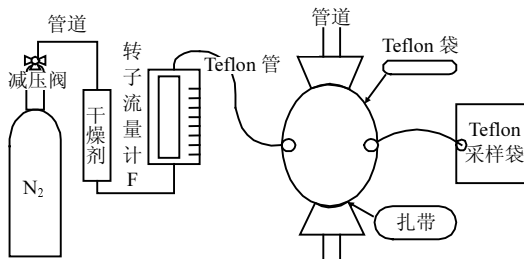


图2 动态吹扫包扎法装置连接示意

Fig.2 The sampling train for the blow-through method

**1.2.2 VOCs 样品分析** 使用超低温预浓缩—气相色谱/质谱联用系统(TH-PKU-300B-GC/MS online)分析样品中的 VOCs 组成及含量.检测系统采用 MSD 和 FID 检测器,检测目标化合物为 116 种挥发性有机物.色谱柱为 DB-624 (60m $\times$ 250 $\mu$ m $\times$ 1.4 $\mu$ m, Agilent Technologies Inc., USA),载气为高纯氦气,柱流速为 1.3ml/min;连接 FID 的色谱柱为 PLOT (20m $\times$ 320 $\mu$ m $\times$ 3 $\mu$ m, Dikma Technologies Inc., USA),载气为氮气,柱流速为 1.5mL/min.柱箱初始温度为 38 $^{\circ}$ C,保持 3.5min 后以 6 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 180 $^{\circ}$ C 并保持 15min.为保证检测数据的准确性,选取 3 个袋进 2 次平行样,进样的同时进内标检查仪器的稳定性,每天选取一个中间浓度梯度通入混合标气检查响应稳定性,每周对峰进行一次校正.

如表 1 所示,本研究采集的样品中共检测到 67 种组分.包括烷烃、烯烃、芳香烃、含氧挥发性有机物(OVOCs)和卤代烃共 5 类.

**1.2.3 组件泄露排放浓度检测** 参考美国 EPA Method-21<sup>[20]</sup>对装置组件进行泄露浓度检测.装置

组件泄露浓度检测仪器为便携式 TVOC 检测仪.该检测仪使用的是带 9.8eV 气体放电灯的光离子化检测器(PID),仪器检出限为  $0.1 \times 10^{-6}$ ,最大检测浓度为  $5000 \times 10^{-6}$ .仪器在使用前使用异丁烯校准.

表 1 VOC 组分

Table 1 VOC species measured in emission samples

类别	编号	名称	类别	编号	名称
	1	乙烷	烯 烃	35	异戊二烯
	2	丙烷		36	1-己烯
	3	2,2-二甲基丁烷		37	反-2-丁烯
	4	异丁烷		38	1-丁烯
	5	正丁烷		39	顺式-2-丁烯
	6	2,3-二甲基丁烷		40	苯
	7	2-甲基戊烷	41	甲苯	
	8	3-甲基戊烷	42	乙苯	
	9	正己烷	43	间/对二甲苯	
	10	2,4-二甲基戊烷	44	邻二甲苯	
	11	甲基环戊烷	45	苯乙烯	
	12	2-甲基己烷	46	异丙基苯	
	13	2,3-二甲基戊烷	47	正丙苯	
烷 烃	14	环己烷	48	间-乙基甲苯	
	15	3-甲基己烷	49	对-乙基甲苯	
	16	2,2,4-三甲基戊烷	50	1,3,5-三甲苯	
	17	正庚烷	51	邻-乙基甲苯	
	18	环戊烷	52	1,2,4-三甲苯	
	19	异戊烷	53	1,2,3-三甲苯	
	20	正戊烷	54	间二乙基苯	
	21	甲基环己烷	55	对二乙基苯	
	22	2,3,4-三甲基戊烷	56	乙醛	
	23	2-甲基庚烷	57	乙醇	
	24	3-甲基庚烷	58	丙酮	
	25	正辛烷	59	丁烯酮	
	26	壬烷	60	乙酸乙酯	
27	正癸烷	61	2-戊酮		
28	正十一烷	62	3-戊酮		
烯 烃	29	乙烯	63	2-甲基丙烯酸	
	30	1,3-丁二烯	64	正己醛	
	31	1-戊烯	卤 代 烃	65	1,2-二氯乙烷
	32	反-2-戊烯		66	一溴二氯甲烷
	33	丙烯		67	1,1,2-三氯乙烷
	34	顺-2-戊烯			

## 2 结果与讨论

### 2.1 组件泄露无组织 VOCs 的排放源谱

在动态吹扫法采样中,物质的浓度随吹扫气体

量和包扎袋体积而变,此外,浓度也受诸如原料、运行参数、采样点位置等因素影响,因而本研究不讨论各 VOC 组分具体浓度变化.为了表征 VOC 源的源谱特征,源谱的指纹特征信息远比排放浓度值重要得多<sup>[22]</sup>.因而本研究通过 VOCs 各组分质量分数

来讨论乙烯生产过程中组件泄露排放源的源谱特征.在裂解装置的压缩、分离系统和芳烃抽提装置泄漏样品中,检测到烷烃 28 种,烯烃 11 种,芳香烃 16 种,OVOCs 9 种,卤代烃 3 种,不同装置的具体组分质量分数如图 3、图 4 所示.

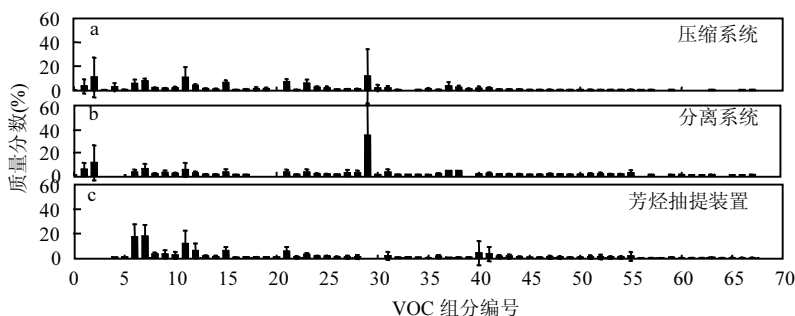


图 3 不同装置泄露组件中 VOC 组分占总 VOCs 的质量百分数

Fig.3 VOC' weighted percentages from the leak components in different apparatus

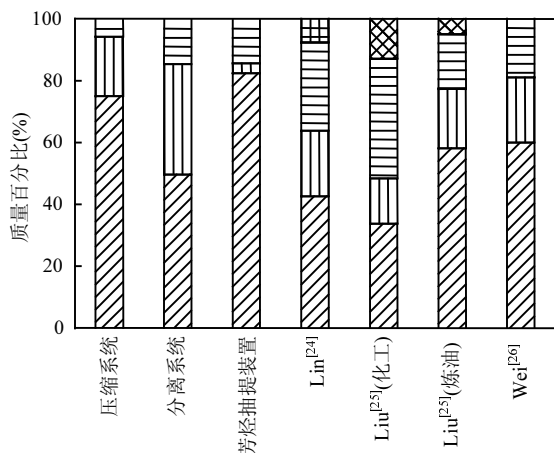


图 4 各装置 VOCs 排放组成及其与文献对比

Fig.4 Source patterns of VOCs emitted from different apparatus and the comparison with references

烷烃 烯烃 芳香烃 OVOCs  
 卤代烃 炔烃

从图 4 中可以看出,两套装置中烷烃质量百分比都最高.在裂解装置中,烷烃占压缩系统的 75.0%,占分离系统的 49.7%,而在芳烃抽提装置中烷烃占到 82.4%.如图 3 所示,其中丙烷在裂解装置最多、2-甲基戊烷在芳烃抽提装置最多.其次是烯烃,在压缩系统、分离系统和芳烃抽提装置中分别占 19.1%、35.7%和 3.2%.其中乙烯在裂解装置最多、1-戊烯在芳烃抽提装置最多.芳香

烃也有较高的百分比,在压缩系统、分离系统和芳烃抽提装置中分别占 5.5%、14.4%和 14.1%.其中甲苯在压缩系统最多、对二乙基苯在分离系统最多、苯在芳烃抽提装置最多.这三类挥发性物质占到了总 VOCs 的 99%以上.

由图 4 可以看出,从裂解装置的压缩、分离系统到芳烃抽提装置烷烃的质量百分比先减少再增加,烯烃的质量百分比先增加再减少,芳香烃的质量百分比有所增加.其原因可能是,该厂乙烯生产原料为石脑油,其中最主要成分为烷烃,还包括一定量的芳香烃和极少量烯烃<sup>[23]</sup>.烷烃经过裂解后正构烷烃、异构烷烃和环烷烃都可能发生裂解反应生成烯烃,使烷烃含量减少,烯烃含量增多.裂解装置位于整个生产流程的上游,随着生产流程的进行,从压缩到分离,烷烃逐渐减少,烯烃逐渐增加.芳烃抽提装置是以裂解装置后经过汽油加氢装置得到加氢汽油作为原料,烯烃经过汽油加氢装置转化为了烷烃,因而烷烃含量增加,烯烃含量减少.

图 4 还比较了 Lin<sup>[24]</sup>、Liu<sup>[25]</sup>、Wei<sup>[26]</sup>等研究结果.他们通过在炼油和石化厂区厂界采集环境空气样品,测量了 VOCs 浓度、研究了 VOCs 排放和源谱特征.可以看出,除化工区(Liu)外,包括本研究的所有研究,烷烃质量百分比都是最大的,但是差别很大.而烯烃,显然在乙烯直接生产系统

中比重更高,尤其在分离系统中.相比其他文献,本研究中芳香烃的比重相对较小.造成这些差异的第一个可能原因是不同国家和地区石化行业应用不同工艺和技术,以及生产不同种类的产品;第二个可能原因是采样方法不同,本研究直接对泄露组件采样,而其他研究都是采集石化厂周边环境空气样进行分析.在从源到环境空气的过程中,相对于大气寿命更长的芳香烃类组分,活性较大的烯烃易发生大气化学反应而消耗<sup>[1,27]</sup>,使得环境空气样品中烯烃百分比下降而芳香烃相对比例上升.

表2列出了裂解装置的压缩、分离系统和芳烃抽提装置前十位VOC排放组分及其质量百分比.前十位VOC排放物种相加所得质量百分比分别达到了69.5%、74.3%和75.2%.在裂解装置

的压缩系统、芳烃抽提装置中烷烃类组分占多数,占比分别为54.8%、62.6%;而在分离系统中,烯烃类组分占多数,占比为44.5%.乙烯是裂解装置压缩系统和分离系统中最主要的VOC成分.其次有丙烷和2-甲基环戊烷.在芳烃抽提装置中最主要的VOC成分分别是2-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷和甲基环戊烷.随着生产流程的进行,VOC特征组分发生变化,如烯烃类VOCs包括乙烯和反-2-丁烯是裂解装置最标志性的排放成分;而芳烃抽提装置中芳香烃类VOCs组分包括苯和甲苯增加.但有一些烷烃类VOCs包括2-甲基戊烷、甲基环己烷、3-甲基己烷、2,3-二甲基丁烷在两套装置中都有重要比重.因而这4种烷烃成分可成为乙烯生产的重要标志,结合烯烃类和芳香烃类物质,可进一步区分其中具体装置.

表2 各装置中特征VOC排放物种

Table 2 The characteristic VOC species emitted from different apparatus

压缩系统		分离系统		芳烃抽提装置	
物种	百分比(%)	物种	百分比(%)	物种	百分比(%)
乙烯	11.5	乙烯	35.1	2-甲基戊烷	17.6
丙烷	10.5	丙烷	10.8	2,3-二甲基丁烷	17.1
甲基环戊烷	10.4	2-甲基戊烷	5.4	甲基环戊烷	11.4
2-甲基戊烷	7.3	乙烷	4.8	3-甲基己烷	5.7
甲基环己烷	6.5	甲基环戊烷	4.5	2-甲基己烷	5.6
3-甲基己烷	6.1	反-2-丁烯	3.6	甲基环己烷	5.2
2-甲基庚烷	5.3	1-丁烯	3.6	苯	3.8
2,3-二甲基丁烷	5.1	3-甲基己烷	2.3	甲苯	3.1
2-甲基己烷	3.6	1-戊烯	2.2	正己烷	2.9
反-2-丁烯	3.2	2,3-二甲基丁烷	2.0	3-甲基戊烷	2.8

## 2.2 臭氧生成潜势分析

VOCs的臭氧生成潜势与其浓度和反应活性有关.目前对VOCs臭氧生成潜势的研究方法主要有等效丙烯浓度、光化学臭氧生成潜势和最大增量反应活性等<sup>[28-30]</sup>方法.本研究采用最大增量反应活性法研究VOCs的反应活性和臭氧生成潜势.将VOCs排放谱和最大反应增量(MIR)系数<sup>[31]</sup>结合,用来估算归一化反应,并以此来表明臭氧生成潜势(OPP),归一化反应计算公式如下<sup>[28]</sup>:

$$R = \sum_i w_i \times (\text{MIR})_i \quad (1)$$

式中: $R$ 为归一化反应, $\text{gO}_3/\text{gVOCs}$ ;  $w_i$ 为VOC组分 $i$ 的质量百分比;  $(\text{MIR})_i$ 为VOC组分 $i$ 的MIR系数.

由图5可以看出,裂解装置的臭氧生成潜势远高于芳烃抽提装置的臭氧生成潜势.裂解装置的压缩系统和分离系统 $R$ 值分别为3.4和5.3 $\text{gO}_3/\text{gVOCs}$ ,芳烃抽提装置的 $R$ 值2.1 $\text{gO}_3/\text{gVOCs}$ .结合图4可知,裂解装置的压缩和分离系统中烷烃质量分数分别为75.0%、49.7%,其臭氧生成潜势却很低,分别只占 $R$ 总值的28.4%和9.0%.对臭氧生成贡献最大的是烯烃,在压缩系统和分离系

统中的贡献分别占到 65.2%和 81.4%。而其中乙烯的贡献最为主要,其贡献分别占到总烯烃贡献的 47.0%和 73.0%;其次是反-2-丁烯,其贡献占总烯烃贡献的 21.7%和 12.7%。芳烃抽提装置的臭氧生成贡献主要来自烷烃,约占 57.3%,这是由于装置中烷烃所占质量百分数高达 82.4%。在芳烃抽提装置中芳香烃和烯烃的质量百分数虽仅占 14.1%和 3.2%,但其对臭氧生成贡献为 26.5%和 14.7%。可见,虽然烷烃质量分数最大,但是由于烯烃和芳香烃有更高的 MIR 值,在大气光化学烟雾生成过程中具有更强的反应活性,所以烯烃和芳香烃的臭氧生成潜势远高于烷烃。烯烃对臭氧生成贡献大这一结论与程水源<sup>[18]</sup>、Wei 等<sup>[26]</sup>对石化厂周边大气环境的研究结果一致。但压缩系统和分离系统的烯烃贡献率要大于他们的结果(烯烃臭氧生成贡献为 53.6%~63.8%<sup>[18]</sup>、44.3%<sup>[26]</sup>)。且具有较大臭氧生成潜势的烯烃组分也有所不同。本研究中臭氧生成潜势大的烯烃成分主要为乙烯和反-2-丁烯,而他们的研究中臭氧生成潜势大的烯烃主要为丙烯和 1-丁烯<sup>[18,26]</sup>。可见,烯烃对臭氧生成具有最大的贡献,而不同的生产过程由于原料、工艺、产品等不同,起主要贡献的 VOC 组分也会不一样,因而为了分析和控制石化生产过程的 VOCs 排放,或对石化生产进行安全预警,都需要对具体的生产过程进行分析。

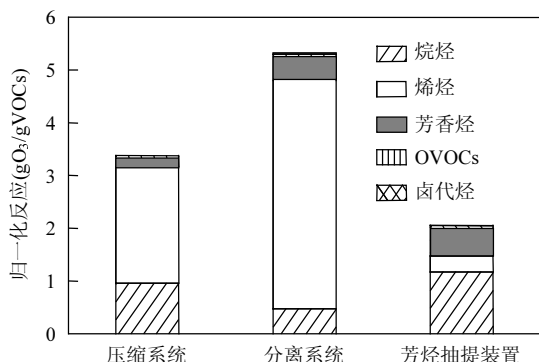


图 5 不同装置中 VOCs 臭氧生成潜势

Fig.5 Ozone formation potential of different apparatus

### 2.3 轻液介质阀门无组织泄露的排放因子

美国 EPA 推荐了四种方法即平均因子法、

筛选值法、相关方程式法和特定相关方程式法用于组件 VOC 无组织排放量估算<sup>[20]</sup>。其中特定相关方程式是针对某个特定工厂,采用包扎方法建立出本厂的相关方程式,准确性最高,从而实现排放因子的本地化修正。吹扫法估算泄露速率公式如下<sup>[20]</sup>:

$$\text{泄露速率}(\text{kg/h}) = \left[ \frac{1.219 \times 10^{-5} Q(\text{MW})(\text{GC})}{T + 273.15} + \frac{(\rho)(V_L)}{16.67(t)} \right] \times \left( \frac{10^6 \times 10^6}{10^6 \times 10^6 - \text{GC}} \right) \quad (2)$$

式中:  $Q$  为包扎袋出口流速,  $\text{m}^3/\text{h}$ ;  $\text{MW}$  为包扎袋中有机化合物的平均分子量,  $\text{kg}/(\text{kg}\cdot\text{mol})$ ;  $\text{GC}$  为包扎袋中排除背景值后的有机化合物浓度,  $10^{-6}$ ;  $T$  为包扎袋内温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\rho$  为收集的有机液体密度,  $\text{g}/\text{mL}$ ;  $V_L$  为收集到的液体体积,  $\text{mL}$ ;  $t$  为收集液体所用时间,  $\text{min}$ 。

有机化合物的平均分子量计算公式如下:

$$\text{MW} = \sum x_i \text{MW}_i \quad (3)$$

式中:  $\text{MW}_i$  为第  $i$  种 VOC 成分的相对分子量,  $\text{kg}/(\text{kg}\cdot\text{mol})$ ;  $x_i$  为 VOC 组分  $i$  的摩尔分数。

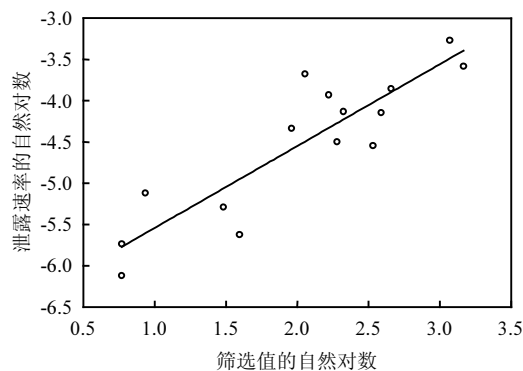


图 6 轻液介质阀门泄露浓度与排放速率对数回归

Fig.6 Logistics regression line of the concentration to leak rate for the light liquid valves

测得 TVOC 总浓度在  $5 \times 10^{-6}$ ~ $1500 \times 10^{-6}$  之间,计算所得的泄露速率在  $7.60 \times 10^{-7}$ ~ $5.38 \times 10^{-4} \text{kg/h}$  之间。采用线性回归方程进行回归,如图 6 所示,得到 TVOC 总浓度  $x(10^{-6})$  与泄露速率  $y(\text{kg/h})$  之间的关系为  $y = 3 \times 10^{-7} x^{0.993}$ ,  $R^2$  为

0.788.与美国相关方程式法<sup>[20]</sup>以及台湾的特定相关方程式法<sup>[21]</sup>推估的排放速率进行比较,如图7所示,可以看出,与台湾研究相比,本研究的特定相关方程式所得的排放速率较高,其原因可能是台湾现行的挥发性有机物大气污染防治费收费标准以  $5 \times 10^{-6}$  为界,厂商对设备组件的维护也以  $5 \times 10^{-6}$  为界,所以组件泄露浓度总体较低;本研究特定相关方程式所得的排放速率低于美国 EPA 公告的相关方程式推估的排放速率,其原因可能是 EPA 公告的相关方程式时间较早,当时的设备与现在相比较为落后,且对泄漏设备的维护不够重视从而导致排放速率较大.

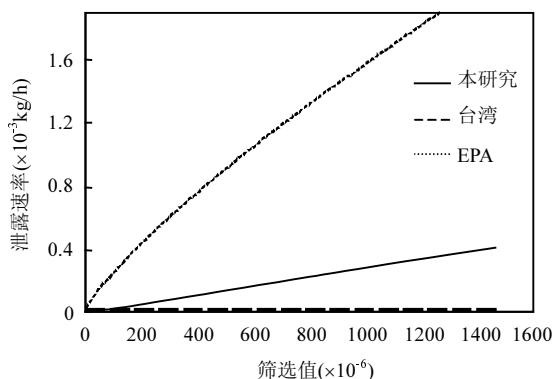


图7 不同方法的泄露浓度与排放速率

Fig.7 The relationship between the concentration and leak rate by different methods

### 3 结论

3.1 采用动态包扎法获得了我国典型石化乙烯生产过程中 VOCs 的排放源谱和排放速率.在乙烯生产过程中,烷烃是最主要的 VOC 排放组分,其次是烯烃和芳香烃.但是不同装置的 VOC 组分比例存在差异.乙烯是裂解装置压缩和分离系统中最主要的 VOC 成分.2-甲基戊烷是芳烃抽提装置中最主要的 VOC 成分.2-甲基戊烷、甲基环己烷、3-甲基己烷、2,3-二甲基丁烷在两套装置中都有重要比重.这 4 种烷烃成分可成为乙烯生产的重要标志组分.

3.2 裂解装置的臭氧生成潜势远高于芳烃抽提装置的臭氧生成潜势.其主要贡献来自烯烃.

3.3 初步建立了轻液介质阀门组件检测浓度和泄露速率之间的关系式.线性相关方程式为  $y=3 \times 10^{-7}x^{0.993}$ ,  $R^2$  为 0.788.

### 参考文献:

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学 [M]. 北京:高等教育出版社,2006:718-25.
- [2] 王扶潘,朱乔,冯凝,等.深圳大气中 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势 [J]. 中国环境科学, 2014,34(10):2449-2457.
- [3] 林旭,朱彬,安俊琳,等.南京北郊 VOCs 对臭氧和二次气溶胶潜在贡献得研究. [J]. 中国环境科学, 2015,35(4):976-986.
- [4] 耿雪松,张春林,王伯光.城市污水处理厂污水处理工艺对 VOCs 挥发特征影响 [J]. 中国环境科学, 2015,35(7):1990-1997.
- [5] Sharma S, Goel A, Gupta D, et al. Emission inventory of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in India [J]. Atmospheric Environment, 2015,102:209-19.
- [6] Yin S S, Zheng J Y, Lu Q, et al. A refined 2010-based VOC emission inventory and its improvement on modeling regional ozone in the Pearl River Delta Region, China [J]. Science of the Total Environment, 2015,514:426-38.
- [7] 王刚,魏巍,米同清,等.典型工业无组织源 VOCs 排放特征 [J]. 中国环境科学, 2015,35(7):1957-1964.
- [8] 刘金凤,赵静,李浩,等.我国人为源挥发性有机物排放清单的建立 [J]. 中国环境科学, 2008,28(6):496-500.
- [9] 莫梓伟,陆思华,李悦,等.北京市典型溶剂使用企业 VOCs 排放成分特征 [J]. 中国环境科学, 2015,35(2):374-380.
- [10] 吕兆丰,魏巍,杨干,等.某石油炼制企业 VOCs 排放源强反演研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(10):2958-2963.
- [11] 陈颖,叶代启,刘秀珍,等.我国工业源 VOCs 排放的源头追踪和行业特征研究 [J]. 中国环境科学, 2012,32(1):48-55.
- [12] 李凌波,刘忠生,方向晨,等.炼油厂 VOC 排放控制策略—设备与管阀件泄漏 [J]. 当代石油化工, 2013,(9):1-9.
- [13] 邹兵,李鹏,高少华,等.炼化装置泄漏检测与维修(LDAR)现状及发展趋势 [J]. 安全、健康和环境, 2013,13(3):1-4.
- [14] Mike N. (April 20, 2011) "Leak detection and repair". [EB/OL] Available:<http://www.epa.gov/region4/sesd/fbqstp/Leak-Detection-and-Repair.pdf>.
- [15] 邹兵,丁德武,朱胜杰,等.石化企业设备密封点泄漏检测技术研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2011,7(12):192-196.
- [16] 丁德武,肖安山,张贺,等.泄漏检测与维修技术在乙烯裂解装置的应用研究 [J]. 安全健康和环境, 2014,14(4):9-13.
- [17] Wei W, Cheng S Y, Li G H, et al. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2014,89:358-366.
- [18] 程水源,李文忠,魏巍,等.炼油厂分季节 VOCs 组成及其臭氧生成潜势分析 [J]. 北京工业大学学报, 2013,39(3):438-444.

- [19] 吕兆丰,魏 巍,杨 干,等.某石化炼制企业 VOCs 排放源强反演研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(10):2958-2963.
- [20] EPA-453/R-95-017, 1995 protocol for equipment leak emission estimates [S].
- [21] 林立民.設備元件揮發性有機物逸散量推估方法之比較研究—以某石化廠為例 [D].台湾:国立云林科技大学, 2011.
- [22] Shi J W, Deng H, Bai Z P, et al. Emission and profile characteristic of volatile organic compounds emitted from coke production, iron smelt, heating station and power plant in Liaoning Province, China [J]. Science of the Total Environment, 2015,515-516:101-08.
- [23] 张利军,张永刚,王国清,等.石脑油的组成预测方法 [J]. 化工进展, 2011,30(2):278-283.
- [24] Lin T Y, Usha S, Sen H T, et al. Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan [J]. Atmospheric Environment, 2004,38:4111-4122.
- [25] Liu Y, Shao M, Fu L L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. Atmospheric Environment, 2008,42(25):6247-60.
- [26] Wei W, Cheng S Y, Li G H, et al. Characteristics of ozone and ozone precursors (VOCs and NO<sub>x</sub>) around a petroleum refinery in Beijing, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014,26: 332-342.
- [27] 邵 敏,付琳琳,刘 莹,等.北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源 [J]. 中国科学 D 辑地球科学, 2005,35(增刊1):123-30.
- [28] Zhang Y L, Wang X M, Zhang Z, et al. Species profiles and normalized reactivity of volatile organic compounds from gasoline evaporation in China [J]. Atmospheric Environment, 2013,79:110-118.
- [29] 吴 方,王跃思,安俊琳,等.北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究 [J]. 环境科学, 2010,31(1):10-16.
- [30] 李国昊,魏 巍,程水源,等.炼焦过程 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势 [J]. 北京工业大学学报, 2014,40(1):91-99.
- [31] Carter W P L. Development of the saprc-07chemical mechanism and updated ozone reactivity scales [R]. California: Center for Environmental Research and Technology College of Engineering University of California Riverside, 2010.

**作者简介：**高 洁(1991-),女,湖北仙桃人,暨南大学硕士研究生,主要从事石化企业典型装置挥发性有机物无组织排放研究。

## 《中国环境科学》再次获评“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”,位列学科榜首

《中国环境科学》在武汉大学中国科学评价研究中心发布的第四届中国学术期刊评价中获评“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”。中国学术期刊评价按照各期刊的期刊学术质量和影响力指标综合得分排名,将排序期刊分为 A+、A、A-、B+、B、C 6 个等级,评价的 6201 种中文学术期刊中有 316 种学术期刊获评权威期刊(A+),A+为得分排名前 5%的期刊.此次获得“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”称号的环境类期刊有 3 种,《中国环境科学》在环境科学技术与资源科学技术学科内荣登榜首。