

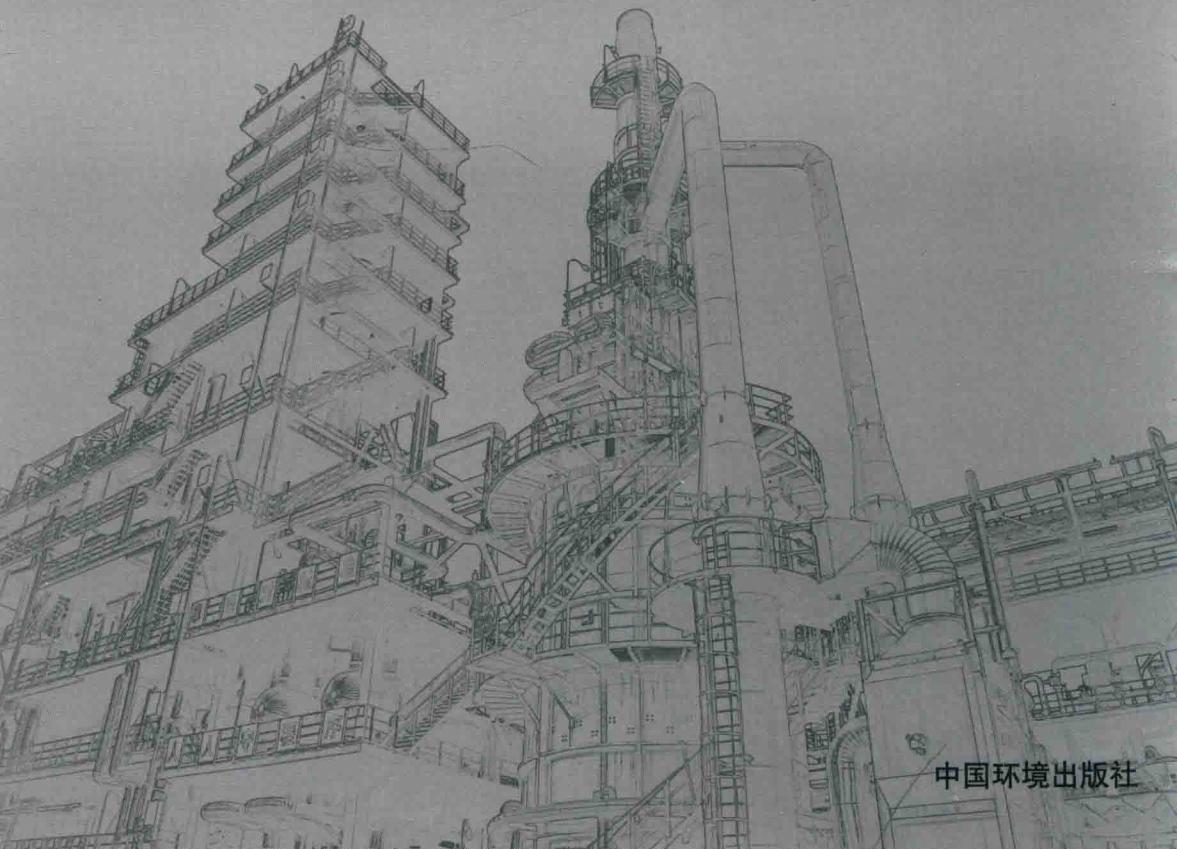
挥发性有机物污染控制系列丛书

石化化工企业

挥发性有机物污染源排查及 估算方法研究与实践

**STUDY AND PRACTICE OF POLLUTION SOURCES AND
ESTIMATION METHODS FOR VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS
IN PETROCHEMICAL INDUSTRY**

周学双 崔书红 童 莉 崔积山 等著



中国环境出版社

挥发性有机物污染控制系列丛书

石化化工企业挥发性有机物污染源 排查及估算方法研究与实践

周学双 崔书红 童 莉 崔积山 等著

中国环境出版社·北京

图书在版编目（CIP）数据

石油化工企业挥发性有机物污染源排查及估算方法

研究与实践/周学双等著. —北京：中国环境出版社，

2015.6

（挥发性有机物污染控制系列丛书）

ISBN 978-7-5111-2368-8

I . ①石… II . ①周… III . ①石油化工企业—挥发性有机物—污染源调查—估算方法—研究 IV . ①X740.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2015）第 080708 号

出版人 王新程

责任编辑 李兰兰

责任校对 尹 芳

封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版社

(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)

网 址：<http://www.cesp.com.cn>

电子邮箱：bjgl@cesp.com.cn

联系电话：010-67112765（编辑管理部）

010-67112735（环评与监察图书分社）

发行热线：010-67125803, 010-67113405（传真）

印 刷 北京市联华印刷厂

经 销 各地新华书店

版 次 2015 年 6 月第 1 版

印 次 2015 年 6 月第 1 次印刷

开 本 787×960 1/16

印 张 20.5

字 数 354 千字

定 价 89.00 元

【版权所有。未经许可，请勿翻印、转载、违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本社更换

序

2012 年以来，我国华北、华中、长三角、珠三角等地区持续出现的大范围灰霾天气引起了全国人民的普遍关注。2012 年《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 的发布使得细颗粒物 (PM_{2.5}) 和臭氧 (O₃) 进入公众关注的视野，与之密切相关的挥发性有机物 (VOCs) 等污染物也随之纳入环境管理重点内容。《大气污染防治行动计划》《重点区域大气污染防治“十二五”规划》等文件相继出台，明确提出强化 VOCs 环境管理。其中，石油化工等行业作为 VOCs 人为排放源的重点率先进入 VOCs 污染控制的管理试点范畴。2014 年年底，环境保护部发布《石化行业挥发性有机物综合整治方案》，对石油化工企业提出明确的污染源排查和排放量估算的具体要求。

VOCs 是一类化合物的统称，通过光化学反应导致空气中臭氧和二次 PM_{2.5} 升高，也是大气中 O₃、PM_{2.5} 的主要前体物之一，它与 SO₂、NO_x 等常规大气污染物不同，涉及的物质种类、排放行业众多，且以无组织排放为主，常规大气污染物管理控制手段已难以适用于 VOCs 的管控。

从行业的角度来看，石油化工企业数量多，行业划分复杂，生产工序多样，目前可生产的化工产品种类就有四万多种，2011 年我国主要化学品总量达 4.18 亿吨。现代石化企业大都朝着多产品、门类全、产业链延伸、大型化多元化等方向发展，且大多有着根据市场需求变换生产方案和产品品种的能力。长期以来，我国主要针对污染物排放的环境要素来实施工业企业环境监管，

这使得环境管理始终只能围绕末端治理来进行。近年来，开始逐渐向不同行业、不同产品品种监管的思路转移，但这难以覆盖石化行业划分、产品品种、生产工艺的多样性、关联性，使得污染源监管始终是环境管理的难点之一。因此，应该在借鉴国外大气污染防治的管理经验基础上，顺应我国新的大气环境质量标准要求，创新和完善大气污染物环境管理思路与方法。

美国是最早开展 VOCs 污染治理的国家。由于第二次世界大战后期大面积光化学污染的爆发，美国 1970 年发布了《清洁空气法》(CAA)，拉开了大规模开展 VOCs 污染治理的序幕。经过近 50 年的污染治理，目前美国大气污染问题得到了有效控制。美国各项环保法规经历了从探索到逐步走向规范的过程，在 VOCs 定义与表征、监测方法、排放量估算方法以及污染控制标准体系方面开展了较为全面和深入的研究。之后，欧盟、日本、中国台湾等发达国家和地区都相继借鉴了美国的经验，开展 VOCs 污染治理。VOCs 的管控，涉及大量污染物种类、不同的行业、数量众多的企业以及从源头到过程到末端治理等多流程，这使得 VOCs 的管控需要海量的数据来表征，这与我国现有的监管人员和能力是不匹配的。这首先是要建立一个开放型环境监管模式，通过构建公开统一的污染物申报和管理平台，按照新修订的《环境保护法》的要求，明确企业的排污主体责任，引导企业自主申报污染物排放情况，并鼓励第三方参与和社会监督，逐步建立国家污染物排放清单，创新“政府引导和服务、企业施治和申报、社会参与和监督”多方参与的环境监管新模式。其次是强化工业源的全过程精细化管理，根据行业和污染源特点对排放源进行分类，避免被众多行业和产品纠缠，分别制订排放量核算方法、控制标准与技术指南等。以企业为监管单元，将环境管理重点从末端治理转移到源头控制、过程监管上，引导企业优化生产工艺、强化设备选型选材、提高设计标准和施工质量、强化运行管理、规范治理设施，全面减少 VOCs 排放。

环境保护部环境工程评估中心 VOCs 污染控制工作团队（以下简称评估中心 VOCs 污染控制工作组）在研究中建立了一套“化工企业大气污染源归类解析体系”，将纷繁复杂的化工过程以及五花八门的企业统一归类为 13 种源项，建立比较科学的分类统计方法学。丛书著译者在翻译和借鉴美国《石油炼化企业最大可达控制技术（MACT）标准指南》和《美国炼油厂排放估算协议》的基础上，结合评估中心 VOCs 污染控制工作组的研究工作，陆续对石油化工、煤化工、医药化工等行业的废气污染源进行研究，在大气污染源归类解析体系基础上，结合行业特点，充分考虑管理需求，明确了工业污染源大气污染物管控的顶层设计与污染防治主体思路，即以环境质量为中心目标，国家发布大气污染物优先控制清单，清单可以包括有毒有害物质、臭氧层消耗物质、温室气体物质等国际通用的管控物质，还可以包括 VOCs 等我国根据实际需要管控的物质。企业作为污染源控制的法律责任主体，必须弄清楚所有管控污染物的产生与排放情况，包括有组织排放和无组织排放，通过排污申报系统报告政府和告知社会，政府监管部门根据环境容量进行排污额度的许可分配，把大气环境容量作为公共资源进行合理分配，确保环境质量达标的底线，实现污染物的全面管控。丛书作者将这些研究思路引入石油化工等行业的污染源排查及估算方法研究当中去，结合我国石化企业的实践经验，分不同源项，分别提出污染源排查的方法、程序以及推荐估算方法，这可以对其他相关行业大气污染控制思路和工业源大气污染全过程精细化管控体系起到借鉴作用。



2015 年 5 月 25 日

前　言

为贯彻落实《大气污染防治行动计划》，2014年12月，环境保护部发布了《石化行业挥发性有机物综合整治方案》（环发〔2014〕177号），对石化行业挥发性有机物（VOCs）的污染控制提出了明确要求，其首要任务就是要对石化行业开展污染源排查。但由于目前我国 VOCs 污染控制起步较晚，缺乏科学、系统的 VOCs 污染源排查方法，给石化企业开展 VOCs 污染源排查工作造成了困难。为此，环境保护部环境工程评估中心组织编写了本书，在建立 VOCs 排放源归类解析方法的基础上，参考美国 VOCs 污染源管理方法，结合我国石化化工企业实际情况，研究提出了一套石化行业 VOCs 污染源排查方法及推荐的估算方法，同时提供了涉及的污染源的图示、照片及估算实例。本书可指导石化企业开展污染源排查及排放量估算的实践活动，为环境管理部门进行污染源核算和管理提供依据和参考，为落实《石化行业挥发性有机物综合整治方案》《挥发性有机物排污收费试点办法》等提供技术支持，本书同时可为石化行业建设项目环境影响评价工作及 LDAR（泄漏检测与修复程序）工作提供技术参考，本书相关研究成果也为国家《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》和《石化企业泄漏检测与修复工作指南》的编制提供了技术基础。

本书共分为 14 章，第 1 章为概述，主要介绍本书对石化行业 VOCs 污染源排查和估算方法的研究思路、理论基础、主要特征及整体构架；第 2 章至第 13 章为对 12 类污染源强的分类研究，包括污染源排查的工作流程、工

作方法、源项分析、推荐估算方法、排查报告方法、管理要求及建议，并针对每一类污染源强的不同排放量估算方法提供参考案例；第14章为主要参考性附件。由于LADR程序的规范性与设备动静密封点污染源排查及估算结果密切相关，第2章还包含了建立LDAR程序的规范性要求的研究内容。

本书由周学双、崔书红、童莉、崔积山主持撰写，主要参加人员及其负责的章节如下：第1章：周学双、崔书红、童莉；第2章：童莉、高少华、朱胜杰；第3章：王奉天、庄思源；第4章：沙莎、孙慧；第5章：何少林、王赫婧；第6章：贾萍、冉丽君；第7章：王赫婧、崔积山；第8章：孙慧、梁睿；第9章：贾萍、罗霖；第10章：杨一鸣、贾萍；第11章：崔积山、冉丽君；第12章：高少华、朱胜杰、祝晓燕；第13章：郭森、崔积山。本书统稿工作主要由童莉、郭森完成。本书审校由崔书红、周学双、梁鹏完成。

在研究和编著过程中，得到了多方面的支持与关心。包括环境保护部污染防治司、环境影响评价司和环境监察局，以及财政部税政司、中国石化能源管理与环境保护部、中石油集团安全环保部、中海油质量健康安全环保部、神华集团环保部等的支持。本书还得到王文兴院士、柴发合研究员、韩建华教授级高工、于景琦高工、戴伟平高级咨询师等专家的指导和帮助。

本书涉及内容较为广泛，研究思路和方法在国内尚无更多借鉴，由于时间仓促，书中不当之处，敬请读者批评指正，以便进一步探讨和完善。

著者

2015年5月14日

目 录

1 概述	1
1.1 挥发性有机物污染控制的意义	1
1.2 美国挥发性有机物污染控制简述	2
1.3 我国石化行业挥发性有机物污染控制的难点	10
1.4 挥发性有机物污染源排查的理论基础	13
1.5 石化行业挥发性有机物污染源排查程序	21
1.6 挥发性有机物污染控制及排查方案的特点	23
2 设备动静密封点泄漏	25
2.1 概述	25
2.2 排查工作流程	27
2.3 资料收集	27
2.4 源项解析	30
2.5 现场检测	34
2.6 推荐估算方法	46
2.7 报告格式	53
2.8 设备排查污染源质量保证与控制	54
2.9 管理要求	56
2.10 建议	58
2.11 估算方法案例	58
3 有机液体储存与调和挥发损失	62
3.1 概述	62
3.2 储罐简介	62
3.3 排查工作流程	66

3.4 源项解析	68
3.5 现场检查	70
3.6 推荐估算方法	71
3.7 报告格式	90
3.8 管理要求	91
3.9 建议	92
3.10 估算方法案例	101
4 有机液体装卸挥发损失	108
4.1 概述	108
4.2 装卸系统简介	108
4.3 排查工作流程	116
4.4 源项解析	118
4.5 现场检查	121
4.6 推荐估算方法	122
4.7 报告格式	127
4.8 管理要求	128
4.9 建议	130
4.10 估算方法案例	131
5 废水集输、储存、处理处置过程逸散	134
5.1 概述	134
5.2 废水收集和处理系统简介	134
5.3 排查工作流程	136
5.4 源项解析	136
5.5 现场检查	138
5.6 推荐估算方法	140
5.7 报告格式	145
5.8 管理要求	146
5.9 建议	146
5.10 估算方法案例	147

6 工艺有组织排放.....	150
6.1 概述	150
6.2 排查工作流程	151
6.3 源项解析	152
6.4 估算方法	182
6.5 报告格式	186
6.6 管理要求	186
6.7 建议	187
6.8 估算方法案例	187
7 冷却塔、循环水冷却系统释放.....	190
7.1 概述	190
7.2 循环水冷却系统介绍.....	190
7.3 排查工作流程	193
7.4 源项解析	194
7.5 操作规范和要求	194
7.6 推荐估算方法	196
7.7 报告格式	201
7.8 管理要求	202
7.9 估算方法案例	203
8 非正常生产工况（含开停工及维修）排放.....	207
8.1 概述	207
8.2 开停车、检维修过程简介.....	207
8.3 排查工作流程	208
8.4 源项解析	209
8.5 推荐估算方法	210
8.6 报告格式	211
8.7 管理要求	211
8.8 建议	212
8.9 估算方法案例	212

9 火炬排放	214
9.1 概述	214
9.2 排查工作流程	214
9.3 源项解析	216
9.4 推荐估算方法	220
9.5 报告格式	226
9.6 管理要求	227
9.7 建议	227
9.8 估算方法案例	228
10 燃烧烟气排放	231
10.1 概述	231
10.2 排查工作流程	232
10.3 源项解析	233
10.4 推荐估算方法	235
10.5 报告格式	241
10.6 管理要求	242
10.7 建议	242
10.8 估算方法案例	243
11 工艺无组织排放	247
11.1 概述	247
11.2 排查工作流程	247
11.3 源项解析	249
11.4 推荐估算方法	251
11.5 报告格式	260
11.6 管理要求	261
11.7 建议	262
11.8 估算方法案例	263

12 采样过程排放.....	272
12.1 概述	272
12.2 采样过程分类	272
12.3 排查工作流程	277
12.4 源项解析	279
12.5 推荐估算方法	279
12.6 管理要求	279
12.7 建议	280
12.8 估算方法案例	280
13 事故排放	282
13.1 概述	282
13.2 源项解析	282
13.3 推荐估算方法	283
13.4 估算方法案例	287
14 附件和附录	288
14.1 设备密封点排查表.....	288
14.2 设备维修常见方法.....	290
14.3 有机液体储存排查表.....	292
14.4 装卸排查表	299
14.5 废水收集及处理系统排查表.....	303
14.6 工艺有组织排放排查表.....	306
14.7 循环水冷却系统排查表.....	307
14.8 火炬系统排查表.....	309
14.9 开停车和检维修排查表.....	310
14.10 燃烧烟气排查表.....	310
14.11 工艺无组织排放排查表.....	311
参考文献	313

1 概述

1.1 挥发性有机物污染控制的意义

当前我国大气环境形势十分严峻，以臭氧（O₃）、细颗粒物（PM_{2.5}）和酸雨为特征的区域性复合型污染日益突出，区域内空气重污染现象大范围同时出现的频次日益增多，成为社会经济可持续发展中的突出问题。除了常见的 SO₂、NO_x等常规大气污染物外，作为促进臭氧和 PM_{2.5} 形成主要前体物的挥发性有机物（Volatile Organic Compounds, VOCs）也日益受到社会的关注。大量研究表明，VOCs 对环境的影响主要有两方面：一方面它具有光化学特性，在太阳光和热的作用下，与氮氧化物反应，通过自由基中间体形成臭氧，同时生成氧化性较强的二次有机物，进一步形成二次有机气溶胶，成为 PM_{2.5} 的主要贡献之一；另一方面，大部分 VOCs 及其光化学产物属于有毒有害物质，对人体健康有直接影响。因此，控制 VOCs 的排放是控制大气中 PM_{2.5} 的重要手段之一。

从字面上来看，VOCs 是一类具有挥发性的有机化合物，它与一些常规的污染物如 SO₂、NO_x 不同，并不是只代表一种或者是少数的几种物质，实际上是一大类物质的综合体，与水环境中的化学需氧量（COD）类似，是评价一类物质的综合性指标。

VOCs 的来源可以分为自然源和人为源，我们通常闻到的花香、植物自身排放的一些信息素类的物质都属于自然源排放，而人为源主要是人类生产生活中的排放，大部分物质是我们日常生活所接触到的一些有机物，包括烃类、醇类、脂肪酸、酯类等。在合理的控制下，大多数常见的有机物通常能被人们利用，但这些物质在生产、储存、销售、使用等环节由于管理不当或者不可避免的原因排入环境中，便成为污染物。这类污染物进入环境后，绝大部分具有光化学活性，一

部分对人类或生态环境产生有毒有害作用，另一部分具有易燃易爆的危害特性，还有一小部分具有破坏臭氧层或产生温室效应的作用。

随着近年来经济的迅速发展，由于工业、居民生活等排放的 VOCs 人为源总量正逐年增加，导致光化学烟雾、城市灰霾等复合型大气污染问题日益严重，有效控制 VOCs 已成为现阶段我国大气环境治理领域中的热点问题。为此，国家相继出台了一系列的法规政策，强化对 VOCs 的防治。

2010 年 5 月，国务院办公厅转发《关于推进大气污染防治工作改善区域空气质量指导意见》，从国家层面正式提出了加强 VOCs 污染防治工作的要求，将 VOCs 作为与二氧化硫、氮氧化物、颗粒物并列的重点大气污染物，把开展 VOCs 防治工作作为大气污染防治工作的重要部分。

2012 年 10 月，环境保护部发布《重点区域大气污染防治“十二五”规划》，发布了我国包括京津冀、长三角和珠三角地区在内涉及 19 个省、直辖市、自治区的 13 个重点发展区域的 VOCs 排放量，提出到 2015 年重点行业现役 VOCs 排放削减比例控制到 10%~18%。

2013 年 9 月，国务院正式发布了《大气污染防治行动计划》，简称“大气十条”，要求到 2017 年年底重点行业主要污染物排污强度下降 30% 以上，并适时将挥发性有机物纳入排污费征收范围，将挥发性有机物排放是否符合总量控制要求作为建设项目环境影响评价审批的前置条件，同时提出在石化、有机化工、表面涂装、包装印刷等行业实施挥发性有机物综合整治。

2014 年 12 月，环境保护部发布了《石化行业挥发性有机物综合整治方案》，对石化行业 VOCs 的污染控制提出了明确要求。

1.2 美国挥发性有机物污染控制简述

1.2.1 美国挥发性有机物管理体系简介

美国是最早开展 VOCs 污染控制的国家，在总结数十年污染治理经验的基础上，目前已经建立起一套行之有效的 VOCs 大气污染物控制管理模式。很多国家和地区的 VOCs 污染控制均借鉴美国的管理思路。

1943 年洛杉矶烟雾事件和 1948 年多诺拉事件发生后，由空气污染引起的环境公害引起了人们的广泛关注，美国政府决定制定有关的清洁空气法案。

美国空气质量控制法律先后经历了 1955 年的《空气污染控制法》、1963 年的《清洁空气法》、1967 年的《空气质量控制法》、1970 年的《清洁空气法》(CAA) 以及后来的 1977 年修正案、1990 年修正案等，建立并逐步完善其法律体系。

美国空气污染控制的目标是达到环境空气质量标准，主要手段是根据《清洁空气法》的规定，对污染源实行排放限制，包括排放标准以及为减少污染排放而对污染源所作的相关规定。排放标准是排放限制的核心，按照立法程序制定、发布、实施。

美国环保局 (EPA) 对各种排放源实行分类控制和减排策略，排放源分为固定源、移动源和室内源三类。EPA 定义 VOCs 为除 CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐、碳酸铵之外，任何参加大气光化学反应的碳化合物。同时，EPA 认为部分 VOCs 的光化学活性较弱，对光化学活性导致的空气质量因子升高的影响不显著，因此设定了豁免物质界定标准，并颁布了动态豁免清单，将 VOCs 中不具备活性或活性很小的物质予以排除。

当前，美国还没有针对室内源的 VOCs 制定具体标准，只是一些组织机构对个别 VOCs 物质进行了规定；美国移动源大气污染物排放标准体系以控制机动车污染为核心，重点控制一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物、颗粒物等污染物；VOCs 的相关标准基本都集中在固定污染源大气污染物排放标准体系中。

对于大气污染物排放量的估算方法，EPA 采用的是通用工艺过程和行业分类相结合的方式，分别建立估算方法，企业根据自身工艺特点和产污环节，选取方法进行估算和检测，建立其大气污染物排放清单。大气污染物源强估算手册 (AP-42) 是 EPA 根据长期监测数据建立起来的估算方法，其中包括常规污染物 SO₂、NO_x 等，也包括特征污染物如苯等单物质，同时还包括 VOCs。

1.2.2 美国环保局的污染控制标准

对于常规污染物中的新源，EPA 统一制定“新建污染源实施标准”(New Source Performance Standard, NSPS) 进行控制，列入联邦法规 40 CFR 60 部分。美国污染物排放标准是基于污染控制技术制定的，其中 NSPS 基于最佳示范技术 (Best Demonstrated Technology, BDT)。美国针对大气污染物固定源的排放标准体系中涉及 VOCs 的标准有 20 多项，包括：subpart EE (金属家具表面涂层)、subpart MM (汽车和轻型卡车表面涂层)、subpart RR (磁带和标签表面涂层)、subpart SS (工业表面涂层：大型电器设备)、subpart TT (金属盘表面涂层)、subpart VV (合成

有机化工厂设备 VOCs 泄漏)、subpart WW(饮料罐表面涂层)、subpart XX(散装汽油中转)、subpart BBB(橡胶轮胎生产)、subpart DDD(聚合体生产 VOCs 排放)、subpart FFF(弹性乙烯基和聚氨酯涂层和印刷)、subpart GGG(石油炼制厂设备 VOCs 泄漏)、subpart III(合成有机化合物化工厂空气氧化单元操作 VOCs 排放)、subpart JJJ(石油干洗)、subpart KKK(陆上天然气加工厂设备 VOCs 泄漏)、subpart NNN(合成有机化合物加工厂蒸馏工艺 VOCs 排放)、subpart QQQ(石油精炼厂污水处理 VOCs 排放)、subpart RRR(合成有机化工反应工艺 VOCs 排放)、subpart SSS(磁道涂层)、subpart TTT(表面涂层:商业设备塑料部件表面涂层)、subpart VVV(支撑材料的聚合化涂层)等。NSPS 分别规定排放限值、处理效率、工艺设备、运行维护等要求。

作为 1977 年清洁空气法的调整,美国国会建立了新源审查批准程序。“新源审查”程序(NSR)作为如下两个重要目的的预审程序。

第一,它需要确保新建或改建工厂、工业锅炉和电厂后大气环境不得降级。在空气质量不达标的地区,NSR 要确保新的排放不会减缓改善空气质量的进展。在空气洁净的地区,NSR 要确保新的排放不会产生严重影响。

第二,NSR 要确保新的或改造的大型工业污染源不会对周围社区造成较大影响。

NSR 是企业主或操作者必须遵守的法律文件,它详细说明了何种浓度是允许的,何种排放值必须达到,还规定了污染源的排放频率。

根据 NSR,如果一个公司计划建立一个新工厂或改建现有的工厂,将会增加大量空气污染排放,那么公司必须获得一个 NSR 许可证。NSR 许可证是施工许可证,要求公司通过改变过程或安装空气污染控制设备,减少空气污染。“RACT”“BACT”和“LAER”便是 NSR 下不同的项目需求计划。

合理可用的控制技术(RACT),主要针对不达标区域现有项目。现有最佳可用控制技术(BACT),主要针对达标区域的新建或改建项目。最低可达排放速率(LAER),主要针对不达标区域的新建或改建项目。BACT、LAER 或 RACT 通常由州或地方管理机构针对项目的不同情况而实施。EPA 建立了 RACT/BACT/LAER 动态数据库(RBLC),提供空气污染技术的信息(以往 NSR 许可中包含的 RACT、BACT 和 LAER 信息),促进信息的共享。RBLC 的数据并不仅限于 RACT、BACT、LAER 的要求。即使不是以往 RACT、BACT 和 LAER 所要求的预防和控制技术也会体现在数据库中。