

挥发性有机物污染控制系列丛书

VOCs

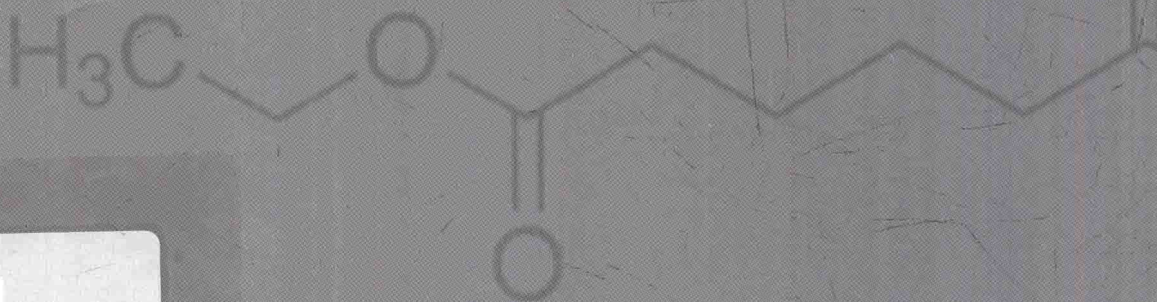
美国有机化工行业 污染物排放估算协议

ORGANIC CHEMICAL
PROCESS INDUSTRY

美国国家环境保护局文件

闵 健 庄思源 段潍超 贾瑜玲 牛 皓 等 编译

梁 鹏 崔积山 审校



中国环境出版社

挥发性有机物污染控制系列丛书

美国有机化工行业污染物排放 估算协议

美国国家环境保护局文件

闵 健 庄思源 段潍超 贾瑜玲 牛 皓 等 编译

梁 鹏 崔积山 审校

中国环境出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

美国有机化工行业污染物排放估算协议/闵健等编
译. —北京: 中国环境出版社, 2017.5

(挥发性有机物污染控制系列丛书)

ISBN 978-7-5111-3159-1

I. ①美… II. ①闵… III. ①有机化工—化学工
业—污染物排放标准—美国 IV. ①X783-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 088320 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



更多信息, 请关注
中国环境出版社
第一分社

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 (第一分社)
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 2017 年 5 月第 1 版
印 次 2017 年 5 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 8
字 数 140 千字
定 价 36.00 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

近几年，我国大部分地区均出现了持续性大面积灰霾天气，特别是经济发达地区，臭氧浓度也在持续上升，这一系列问题尤为突出。臭氧及 $\text{PM}_{2.5}$ 引起了人民群众的高度重视，对其主要前体物——挥发性有机物（Volatile Organic Compounds, VOCs）的控制已成为现阶段我国大气环境治理领域中的热点问题。

经过多年的摸索和实践，我国在有组织排放源研究方面取得了较为成熟的经验，通过现场实测、类比监测、物料衡算等方法可以较为准确地掌握污染物排放规律，采取有效措施控制污染物的产生和排放；而在无组织排放源研究方面相对薄弱，在污染物的产生排放规律、有效控制措施方面尚不能满足环境管理的要求。

由于 VOCs 以无组织排放为主，自 2014 年起，在固定源的管控中，我国从石化行业入手，参考美国对 VOCs 的管控经验，以源项解析的思路进行全过程精细化管理。VOCs 的排放量与工艺选用、设备选材选型、过程控制、物料性质、外部环境等诸多因素有关，与单位产品并非简单线性关系。

美国是最早开展 VOCs 污染治理的国家，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的研究较为全面和深入，是 VOCs 管理研究的首要借鉴对象。本书为“挥发性有机物污染控制系列丛书”之一，是美国国家环境保护局发布的《有机化工行业污染物排放估算协议》（Organic

Chemical Process Industry, EPA, AP-42, 第五版, 第一卷) 的中文译本。本书对有机化工的废气污染源进行分类归纳, 研究了不同污染源源强计算方法。

AP-42 的有机化工部分内容为 20 世纪 90 年代的版本, 但美国至今仍在使用中, 并未进行更新。本书的翻译出版, 将为我国企业、事业、环保部门的环境管理人员, 科研院校的研究、教学人员, 设计院、环境影响评价编制单位的技术管理人员等提供有益的帮助, 对挥发性有机物在污染源归类分析、环境影响评价、排污许可、环境执法、科研课题等方向的工作开展具有参考和借鉴意义。



前 言

为贯彻落实《大气污染防治行动计划》(国发〔2013〕37号),环境保护部环境工程评估中心组织翻译了《有机化工行业污染物排放估算协议》(*Organic Chemical Process Industry*, EPA, AP-42, 第五版, 第一卷)。主要内容为:第1章炭黑,第2章己二酸,第3章爆炸物,第4章油漆和清漆,第5章邻苯二甲酸酐,第6章塑料,第7章印刷油墨,第8章肥皂和洗涤剂,第9章合成纤维,第10章合成橡胶,第11章对苯二甲酸,第12章烷基铅,第13章医药产品,第14章马来酸酐。

本书分析研究的化学及化工产品制造过程中可能的排放物是非常重要的,另外从经济角度考虑,也有必要对其进行回收。在某些情况下,少量的原料和反应或燃烧产物可通过加工操作、密闭系统或通至燃烧装置排放至大气中。化工过程中的排放源包括加热器和锅炉、阀门、法兰、泵和压缩机、产品和中间体的存储及运输、废水处理、紧急排放口等。

化工过程释放至大气的排放物通常呈气态,可采用焚烧、吸附或吸收等方法加以控制。颗粒物排放同样也是一个需要解决的问题,颗粒物通常极其微小,若将其脱除,则需要超高效的处理方法。

化工过程的排放数据相对匮乏。因此,经常需要依据物料平衡、产量或工艺相似性来估算排放因子。

近年来,我国有机化工行业的污染问题越来越得到环境保护主管部门、相

关领域专家和公众的关注；同时，也是中央环保督查期间，被公众投诉较多的行业。有机化工行业具有涉及面广、排放源众多、污染物排放形式多样、污染物排放种类多等特点。在借鉴美国的估算经验的基础上，建议结合“管理控制、源头预防、过程控制和末端治理”全过程精细化环境管控政策，对有机化工行业污染物的排放实施有效管控。

参与本书翻译的人员有：闵健、吕巍、沙莎、庄思源、段潍超、贾瑜玲、牛皓等。本书审校由梁鹏、崔积山完成。

本书的翻译得到了环境保护部相关领导的帮助与支持。

本书的翻译工作十分复杂，我们尽了最大努力，力求忠于原文，并尽量试图表述清晰达意。另外，原文为 20 世纪文稿，选用的多为历史数据，本书的国际单位制和英制数据取值均和原文保持一致，供读者参考。

鉴于译校者的知识面和水平有限，仍会有不当之处，望广大读者不吝指正，以供再版时修改。

目 录

1	炭黑	1
1.1	工艺过程说明	1
1.2	排放物及其控制	4
1.3	参考文献	8
2	己二酸	10
2.1	简述	10
2.2	工艺过程说明	10
2.3	排放物及其控制	12
2.4	参考文献	14
3	爆炸物	15
3.1	简述	15
3.2	TNT 产品	15
3.3	硝化纤维产品	17
3.4	排放物及其控制	18
3.5	参考文献	22
4	油漆和清漆	23
4.1	油漆的生产	23
4.2	清漆的生产	23
4.3	参考文献	24

5	邻苯二甲酸酐	25
5.1	简述	25
5.2	排放物及其控制	29
5.3	参考文献	30
6	塑料	31
6.1	聚氯乙烯	31
6.2	聚对苯二甲酸乙二醇酯（对苯二甲酸）	32
6.3	聚苯乙烯	46
6.4	聚丙烯	59
7	印刷油墨	61
7.1	工艺过程说明	61
7.2	排放物及其控制	61
7.3	参考文献	62
8	肥皂和洗涤剂	63
8.1	简述	63
8.2	工艺描述	64
8.3	排放物及其控制	67
8.4	参考文献	69
9	合成纤维	71
9.1	简述	71
9.2	工艺说明	71
9.3	排放物及其控制	77
9.4	半合成纤维	79
9.5	全合成纤维	82
9.6	术语	91
9.7	参考文献	92

10	合成橡胶	96
10.1	苯乙烯-丁二烯共聚物乳液	96
10.2	排放物及其控制	100
10.3	参考文献	101
11	对苯二甲酸	102
11.1	工艺过程说明	102
11.2	排放物及其控制	105
11.3	参考文献	106
12	烷基铅	107
12.1	工艺过程说明	107
12.2	排放物及其控制	107
12.3	参考文献	108
13	医药产品	110
13.1	工艺过程说明	110
13.2	排放物及其控制	110
13.3	参考文献	113
14	马来酸酐	114
14.1	简述	114
14.2	工艺过程说明	114
14.3	排放物及其控制	115
14.4	参考文献	118

1 炭黑

1.1 工艺过程说明

炭黑是由碳氢化合物燃料，如石油或汽油等，在 $1\,320\sim 1\,540^{\circ}\text{C}$ ($2\,400\sim 2\,800^{\circ}\text{F}$) 温度下，不充分燃烧时的反应产物。收集到的未燃尽碳为直径 $10\sim 500\text{ nm}$ 的超细黑色蓬松颗粒。炭黑主要用于橡胶化合物的增强剂（特别是轮胎）及印制油墨、表面涂料、纸张和塑料中的黑色颜料等。目前，美国生产炭黑的两个最主要的工艺是石油燃烧炉工艺和热处理工艺。其中，石油燃炉工艺的产值占比约为 90%，热处理工艺仅占约 10%。另外两种工艺：用于生产灯黑的灯照射工艺和用于生产乙炔黑的乙炔裂解工艺。在美国，采用这两种工艺的工厂各有一家。但在美国范围内，这些小体量的特种炭黑的产量占整个市场的份额不到 1%。燃气炉工艺已逐步被淘汰，最后一批炭黑工厂已于 1976 年关闭。

1.1.1 石油燃烧炉工艺

在石油燃烧炉工艺（图 1-1）中，芳香族液体碳氢化合物的原料通过加热后，连续注入天然气燃烧炉的燃烧区中，分解后形成炭黑。首先用急冷水将气体冷却至 500°C ($1\,000^{\circ}\text{F}$) 以终止裂解过程；再经由换热器和直接水冷喷淋方式将夹带着炭颗粒的排放气体继续冷却到约 230°C (450°F)；最后通常利用织物过滤器将炭黑和主气流分离。在过滤器之前，可增设旋风分离器来初级收集和凝聚颗粒。可以采用多台燃烧炉共用一套采集系统的操作方式。

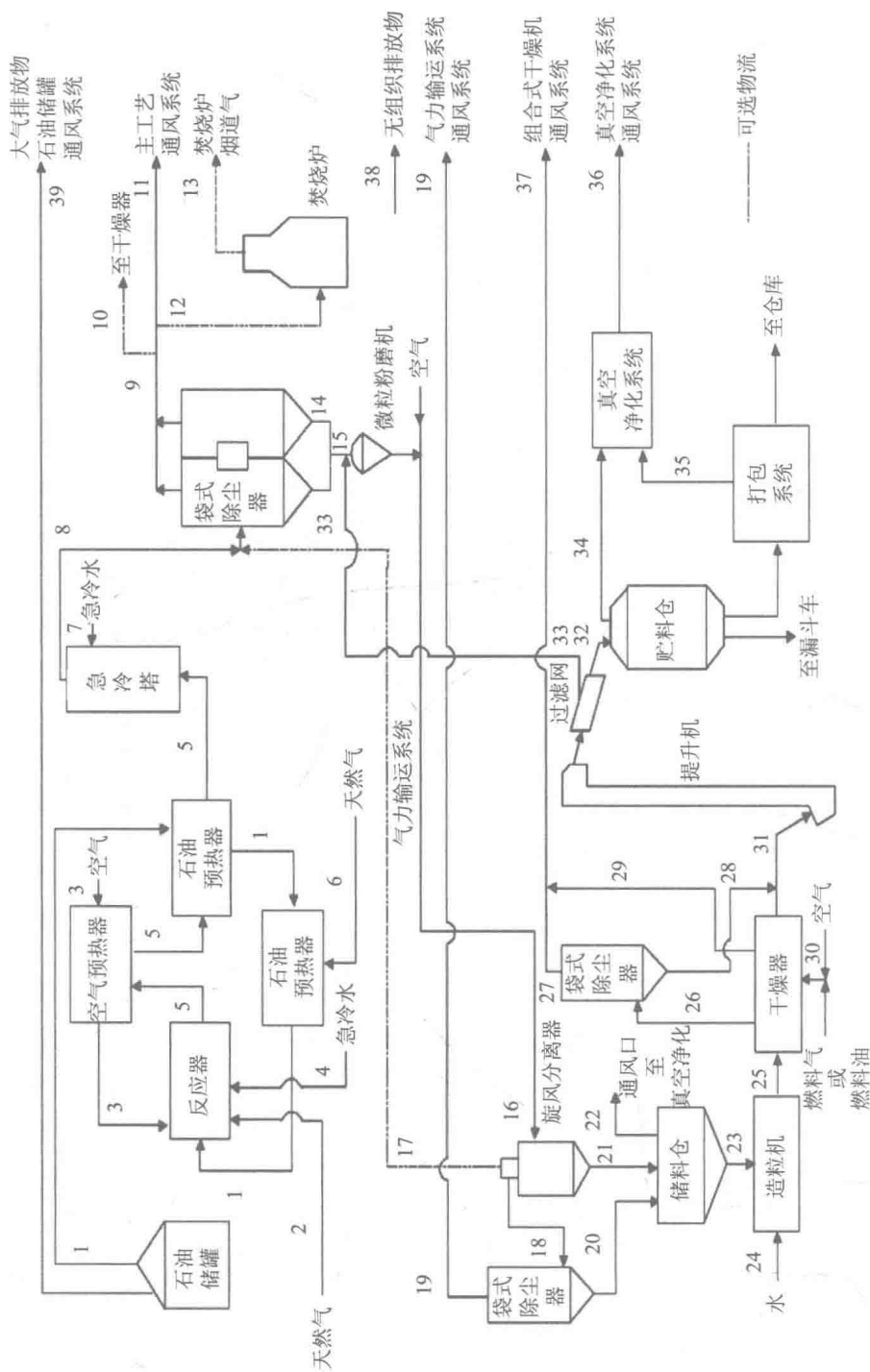


图 1-1 炭黑生产的石油燃烧炉工艺示意图

注: 1—石油供给;

3—至反应器空气;

5—反应器排出物;

7—冷却水至急冷塔;

9—袋式除尘器排出物;

11—主工艺通风气体;

13—焚烧炉烟道气;

15—炭黑至微粒粉磨机;

17—旋风分离器通风气体再循环;

19—气力输送系统通风气体;

21—来自旋风分离器的炭黑;

23—炭黑至造粒机;

25—造粒机排出物;

27—袋式除尘器后干燥器热排出;

29—干燥器非接触式热源通风;

31—干燥后炭黑;

33—炭黑再循环;

35—打包系统通风气体;

37—组合式干燥机通风气体;

39—石油储罐通风气体。

2—天然气供给;

4—急冷水;

6—天然气至石油预热器;

8—急冷塔排出物;

10—通风气体净化为干燥器燃料;

12—通风气体至焚烧炉;

14—回收的炭黑;

16—气力输送系统;

18—旋风分离器通风气体;

20—来自袋式除尘器的炭黑;

22—储料仓通风;

24—水至造粒机;

26—干燥器接触式加热源通风;

28—来自干燥器袋式除尘的炭黑;

30—至干燥器热气体;

32—过滤后炭黑;

34—贮料仓通风气体;

36—真空净化系统通风气体;

38—无组织排放物;

通过粉碎及湿式微粒化处理采集到的炭黑增加其堆积密度最终制成可销售的产品。从湿式制粒机中排出的水进入燃气旋转干燥器，干燥所需气体可以利用油气或者工业过程产生的气体。35%~70%干燥后的可燃气体直接吹入干燥器内部，剩余部分可用于干燥器的非接触式热源。干燥后球状颗粒转运至储罐。该工艺的成品率为 35%~65%，波动范围主要取决于原料组成和炭黑产品等级。炭黑的粒径尺寸及炭黑的物理和化学特性则取决于燃烧炉的设计与操作条件。一般来说，炭黑的粒径越大，则产量越大，反之亦然。

1.1.2 热处理工艺

在热处理工艺中，利用一循环操作将天然气热分解（裂解）生成碳颗粒、氢及其他有机物的混合产物。正常运行需要配置两台燃烧炉。第一台燃烧炉用于天然气裂解，产生炭黑和氢气。从第一台反应器排出的气体用冷却水直接喷淋冷却到约 125℃ (250°F)，并通过一台织物/袋式过滤器收集炭黑。过滤后的气体（90% 氢、6% 甲烷和 4% 高碳氢化合物）作为第二台反应器的加热原料。当第一台反应器过冷以至于天然气原料不能裂解时，反应器的顺序则调转：第二台反应器用于气体裂解，同时加热第一台反应器。一般来说，产生出足够多的氢气才可维持热处理工艺的自平衡，富余的氢气则用于锅炉中，以提供工艺蒸汽和电力。

热处理工艺所采集的炭黑经过粉碎及微粒化制成最终产品，其方式基本和燃烧炉工艺类似。热处理工艺的产品率一般较高（35%~60%），但其产品颗粒直径相对较大，为 180~470 nm，而且该产品不具有橡胶制品中增强剂的特性。

1.2 排放物及其控制

1.2.1 石油燃烧炉工艺

炭黑生产过程的排放物包括：颗粒物、一氧化碳（CO）、有机物、氮氧化物、硫化物、多环有机物（Polycyclic Organic Matter, POM）和其他微量元素等。

石油燃烧炉工艺中排放物的最主要来源是主工艺通风系统。排出物流中包含反应器流出物及从炭黑回收系统中排出的急冷水水蒸气。气体排放物会随炭黑产品等级的不同而时常变化。产品颗粒越细，有机物和 CO 的排放物越多，但同时产品产率降低。硫化物的排放和原料中硫含量具有相关性。表 1-1、表 1-2 和

表 1-3 列出了正常排放范围区间的预测值，数据采用典型平均值法处理。

表 1-1 (SI 制和英制) 炭黑生产的石油燃烧炉工艺中化学物质的排放因子^a

化学物质	主工艺通风气体 ^b	
	SI 制单位: kg/Mg	英制单位: lb/ton
二硫化碳	30	60
羰基硫化物	10	20
甲烷	25 (10~60)	50 (20~120)
非甲烷 VOC		
乙炔	45 (5~130)	90 (10~260)
乙烷	0 ^c	0 ^c
乙烯	1.6	3.2
丙烯	0 ^c	0 ^c
丙烷	0.23	0.46
异丁烷	0.10	0.20
正丁烷	0.27	0.54
正戊烷	0 ^c	0 ^c
POM	0.002	0.004
微量元素 ^d	<0.25	<0.50

^a 根据单位质量的炭黑产品计算排放物的质量。VOC 为挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, VOC)。

^b 这些化学物质仅从主工艺通风系统中排放。数据为代表性工厂 (参考文献 1) 所取 6 组样品的平均值。括号内所给范围依据正运行工厂 (参考文献 4) 的调查数据。

^c 检测下限为 1×10^{-6} 。

^d 铍、铅、汞以及其他几种物质。

表 1-2 (SI 制) 炭黑生产工艺中化学物质的排放因子^a

排放因子等级: C

工艺	颗粒物 ^b	CO	NO _x	SO _x	甲烷	非甲烷 VOC ^c	H ₂ S
石油炉处理工艺							
主工艺通风	3.27 ^d (0.1~5)	1 400 ^e (700~ 2 200)	0.28 ^e (1~2.8)	0 ^{e, f} (0~12)	25 ^e (10~60)	50 ^e (10~159)	30 ^e (5S~13S) ^g

工艺	颗粒物 ^b	CO	NO _x	SO _x	甲烷	非甲烷 VOC ^c	H ₂ S
燃烧	1.35 (1.2~1.5)	122 (108~137)	ND	25 (21.9~28)		1.85 (1.7~2)	1
CO 锅炉和焚烧炉	1.04	0.88	4.65	17.5		0.99	0.11
组合式干燥器通风 ^h 袋式除尘器	0.12 (0.01~0.40)		0.36 (0.12~0.61)	0.26 (0.03~0.54)			
洗涤器	0.36 (0.01~0.70)		1.10	0.20			
气动系统通风 ^h 袋式除尘器	0.29 (0.06~0.70)						
石油储罐通风 ⁱ 不可控						0.72	
真空净化系统通风 ^h 袋式除尘器	0.03 (0.01~0.05)						
无组织排放 ^h	0.10						
固体废物焚烧炉 ^j	0.12	0.01	0.04	0.01		0.01	
热处理工艺 ^k	Neg	Neg	ND	Neg		Neg	Neg

^a根据单位质量的炭黑产品计算出排放物的质量。空白表示无排放物。大多数工厂采用袋式除尘器对所有工艺过程进行产品回收，但固体废物的焚烧过程除外。一些工厂会在至少一个工艺过程上使用洗涤器。ND 为无数据。

^b颗粒物为炭黑。

^c排放因子不包括有机硫化物，这些数据单独列在表 1-1 中。包含非甲烷总烃排放物的个别有机物种类见表 1-1。

^d基于所调查工厂的平均值（参考文献 4-5）。

^e取于代表性工厂的 6 组样品的平均值，平均产量为 5.1×10 Mg/a [即 5.6×10 ton/a。译者注：1 短吨（英制）=0.907 吨（SI 制），文中的英制吨均采用短吨计量]。数据范围基于 15 家工厂的调查（参考文献 4），采用袋式除尘器。

^f检测下限为 1×10⁻⁶ 时，未检测到数据。

^gS 为原料中硫含量的质量百分比，%。

^h平均值，相对应的数据范围基于工厂（参考文献 4）的调查和路易斯安那州空气控制委员会的公开档案。

ⁱ储罐化学损耗的排放因子的计算采用经验拟合公式（蒸气压=0.7 kPa），排放物主要是芳烃油类。

^j基于国家排放数据系统中的排放速率，所有工厂均未使用固体废物焚烧炉。参考其他文献资料。

^k燃烧炉的排放物可忽略不计。Neg 表示忽略不计。从干燥器通风、气动系统通风、真空净化系统及无组织排放源等释放出的排放物与石油燃烧炉工艺的排放物类似。

表 1-3 (英制) 炭黑生产工艺中化学物质的排放因子^a

排放因子等级: C

工艺	颗粒物 ^b	CO	NO _x	SO _x	甲烷	非甲烷 VOC ^c	H ₂ S
石油炉处理工艺							
主工艺通风	6.53 ^d (0.2~10)	2 800 ^e (1 400~ 4 400)	0.56 ^e (2~5.6)	0 ^{e,f} (0~24)	50 ^e (20~ 120)	100 ^e (20~300)	60 ^e (10S~ 26S) ^g
燃烧	2.70 (2.4~3)	245 (216~274)	ND	50 (44~56)		3.7 (3.4~4)	2
CO 锅炉和焚烧炉	2.07	1.75	9.35	35.2		1.98	0.22
组合式干燥器通风 ^h 袋式除尘器	0.24 (0.02~0.80)		0.73 (0.24~ 1.22)	0.52 (0.06~ 1.08)			
洗涤器	0.71 (0.02~1.40)		2.20	0.40			
气动系统通风 ^h 袋式除尘器	0.58 (0.12~1.40)						
石油储罐通风 ⁱ 不可控						1.44	
真空净化系统通风 ^h 袋式除尘器	0.06 (0.02~0.10)						
无组织排放 ^h	0.20						
固体废物焚烧炉 ^j	0.24	0.02	0.08	0.02		0.02	
热处理工艺 ^k	Neg	Neg	ND	Neg		Neg	Neg

^a 根据单位质量的炭黑产品计算排放物的质量。空白表示无排放物。大多数工厂采用袋式除尘器对所有工艺过程进行产品回收,但固体废物的焚烧过程除外。一些工厂会在至少一个工艺过程上使用洗涤器。ND 为无数据。

^b 颗粒物为炭黑。

^c 排放因子不包括有机硫化物,这些数据单独列在表 1-1 中。包含非甲烷总烃排放物的个别有机物种类见表 1-1。

^d 基于所调查工厂的平均值(参考文献 4-5)。

^e 取于代表性工厂的 6 组样品的平均值,平均产量为 5.1×10 Mg/a [即 5.6×10 ton/a。译者注:1 短吨(英制)=0.907 吨(SI 制),文中的英制吨均采用短吨计量]。数据范围基于 15 家工厂的调查(参考文献 4),采用袋式除尘器。

^f 检测下限为 1×10⁻⁶ 时,未检测到数据。

^g S 为原料中硫含量的质量百分比, %。

^h 平均值,相对应的数据范围基于工厂(参考文献 4)的调查和路易斯安那州空气控制委员会的公开档案。

ⁱ 储罐化学损耗的排放因子的计算采用经验拟合公式(蒸气压=0.7 kPa),排放物主要是芳烃油类。

^j 基于国家排放数据系统中的排放速率,所有工厂均未使用固体废物焚烧炉。参考其他文献资料。

^k 燃烧炉的排放物可忽略不计。Neg 表示忽略不计。从干燥器通风、气动系统通风、真空净化系统及无组织排放源等释放出的排放物与石油燃烧炉工艺的排放物类似。