

延迟焦化装置切焦水恶臭原因解析*

张宇曦^{1,2,3} 黄亮⁴ 宋素合² 黄薇⁵ 刘玉龙^{1,2} 梁羽胜⁵ 董宝芹^{1,2,3}

(1. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司;

3. 中国石油大庆油田水务公司; 4. 中国石油辽河石化分公司; 5. 中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司)

摘要 某炼化企业延迟焦化装置的储焦池区域存在严重的恶臭污染, 针对此现象, 利用吹扫捕集—气相色谱—质谱联用法(GC—MS)对储焦池切焦水进行了分析, 结合 NIST(美国国家标准与技术研究院)谱库检索对 VOCs 种类进行了识别, 结果表明: 芳香烃和含氮化合物为造成该切焦水恶臭污染的主要分子标志物。建议对这两类物质重点监测并加强管控, 同时建议对延迟焦化装置进行改造。

关键词 延迟焦化; 切焦水; 恶臭; 挥发性有机物; GC—MS

DOI: 10.3969/j.issn.1005-3158.2018.05.003

文章编号: 1005-3158(2018)05-0009-03

0 引言

世界上重油和渣油的主要加工工艺为延迟焦化、溶剂脱沥青、渣油催化裂化、渣油加氢处理等。其中, 延迟焦化(Delayed Coking)是渣油深度加工的最主要方法之一, 其处理能力占世界渣油处理能力的三分之一, 具有操作连续化、处理量大、灵活性强、脱碳效率高、投资和操作费用低等优点, 并且对原料适应性强, 能够加工高硫、高沥青质和高金属含量的劣质减压渣油。该工艺通常采用加热炉在高流速、短停留时间的条件下将原料加热至 500 ℃左右, 由于反应物料在加热炉管中停留时间很短, 在反应炉管内不生焦, 而进入焦炭塔内再进行焦化反应, 故有延迟作用, 最终达到将高残碳的残油(渣油)转化为轻质油的目的。

目前延迟焦化广泛采用水力除焦的方式, 在冷焦、切焦的过程中不可避免的会产生大量废水、粉尘等污染物, 是重要的挥发性有机物(VOCs)和恶臭排放源。延迟焦化装置区域及废水处理区域存在的大量恶臭污染物, 严重影响装置和周边的环境, 继而危害操作人员的身体健康。魏绪玲等对某厂冷焦水罐呼吸孔气体进行采样分析, 检测出恶臭气体中有氨、硫化氢、二硫化物、硫醇、硫醚、挥发酚、苯类、苯胺类等 80 余种物质, 主要恶臭物质为硫化氢、硫醇^[1]。

在环境保护要求越来越严格的大背景下, 延迟焦化的恶臭污染问题受到了广泛关注。目前西北某大型炼化企业的延迟焦化储焦池区域存在严重的恶臭污染, 但现场环境空气的监测数据显示常见的恶臭物

质硫化氢检测不出, 难以断定恶臭气体种类。相比于 GB 14554—1993《恶臭污染物排放标准》里规定的 GC、分光光度法等已知目标物恶臭气体检测方法, GC—MS 是目前唯一能进行未知物定量定性分析的仪器, 在臭味气体指纹图谱分析方面已经取得了广泛的应用, 成为未知气体定性分析的重要手段^[2-4]。本文利用吹扫捕集—气相色谱—质谱联用法(GC—MS)对储焦池切焦水进行了分析, 结合 NIST(美国国家标准与技术研究院)谱库检索对 VOCs 种类进行了识别, 确定了切焦水中存在的恶臭物质, 以为废水处理过程中恶臭物质的监测与恶臭污染控制提供理论基础, 同时为有针对性的优化废水处理工艺提供参考依据。

1 实验部分

1.1 采样及保存

采样区域为储焦池, 采样对象为储焦池的切焦废水。在不同点位采用无菌采样袋取样, 顶部不留空气, 4 ℃条件避光密封保存, 去除颗粒物混合均匀后用于 GC—MS 分析。秋季、春季延迟焦化装置运行平稳期间各采样一次。主要工艺及采样位置如图 1 所示。

1.2 仪器及测试方法

吹扫捕集进样装置。Atomx 15-0000-200 全自动吹扫捕集进样装置(Atomax, Tekmar, 美国)。气相色谱—质谱分析仪(GC—MS), Agilent 6890N 气相色谱与 5975C 四级杆质谱仪联用(Agilent, 美国)。

* 基金项目: 中国石油集团公司发展与科技基础工作决策支持研究项目直属院所基础科学研究和战略储备技术研究基金(2017D-5008)。

张宇曦, 2013 年毕业于黑龙江大学应用化学专业, 现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司从事石油石化污染物检测工作。通信地址: 北京市昌平区沙河镇西沙屯桥西中国石油创新基地 A 座, 102206

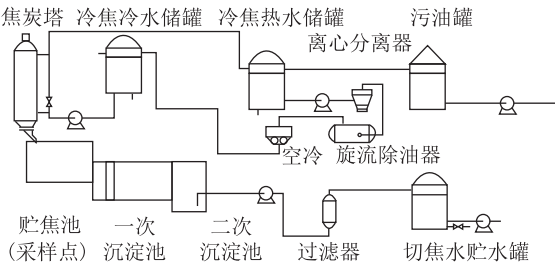


图 1 冷焦除焦系统工艺示意

吹扫捕集进样条件。Valve Oven Temp 140 ℃, Transfer Line Temp 140 ℃, Sample Mount Temp 90 ℃, Water Heater Temp 90 ℃, Purge Time 11.00 min。

GC—MS 测试条件。色谱条件, DB—5 MS 色谱柱; 进样口温度: 260 ℃; 升温程序: 初始柱温 40 ℃, 以 5 ℃/min 升至 260 ℃, 保持时间 0; 载气: 氦气, 纯度≥99.999%; 流速 1 mL/min; 进样方式: 分流进样, 分流比为 20:1。质谱条件, 色谱与质谱接口温度: 235 ℃; 电离方式: 电子轰击源(EI), 70 eV; 溶剂延迟时间 0。

2 结果与讨论

2.1 测试结果分析

不同时间、点位所采样品分析结果差异不大, GC—MS 总离子流图如图 2 所示。根据 NIST 标准谱

图库检索, 共鉴别出切焦水中的挥发性有机物 40 种, 包括芳香烃(10 种)、含氮化合物(吡啶类 8 种、苯胺类 4 种、腈类 3 种及吡啶 1 种)、酮(8 种)、酚(3 种)、烷烃(1 种)、烯烃(1 种)、酯(1 种), 具体分子种类如表 1 所示。由表 1 可以看出, 切焦水中酮类化合物相对含量最高, 酮类化合物的气味大多与丙酮类似, 具有特殊性辛辣的刺激气味。浓度最高的组分是丙酮, 其相对含量为 35.80%, 这与翟增秀等对石油炼化行业各处理单元空气中有有机物组分分析结果一致^[5]。其次是甲苯(16.10%)和苯(10.82%)。

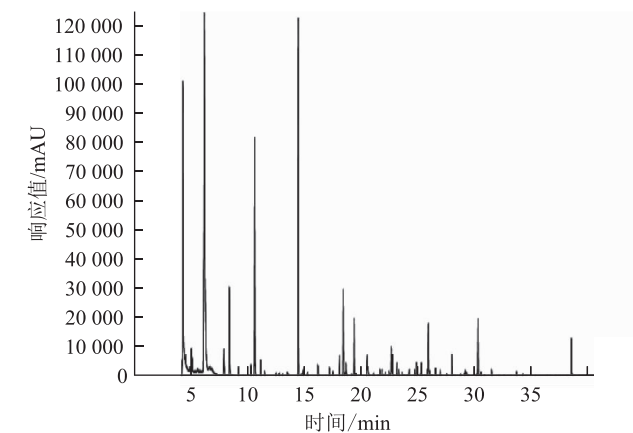


图 2 GC—MS 总离子流图

表 1 各挥发性有机物种类和相对含量

序号	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%	序号	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%
1	5.13	2-甲基丙烯	0.64	21	20.66	3,5-二甲基吡啶	0.82
2	5.19	丙烷	0.33	22	21.73	3,5-二甲基-2-乙基吡啶	0.31
3	6.27	丙酮	35.80	23	21.93	苯乙酮	0.28
4	7.99	丙腈	1.73	24	22.53	苯乙胺	0.37
5	8.47	2-丁酮	4.51	25	22.73	2,4,6-三甲基吡啶	1.46
6	9.28	异丁腈	0.37	26	22.84	苯甲腈	0.98
7	10.37	3-甲基-2-丁酮	0.54	27	23.22	1,2,3-三甲基苯	0.54
8	10.70	苯	10.82	28	23.39	N-甲基邻甲苯胺	0.34
9	11.25	2-戊酮	0.67	29	24.32	1,3,5-三甲基苯	0.27
10	11.58	3-戊酮	0.22	30	24.78	4-氨基吡啶	0.27
11	14.54	甲苯	16.10	31	24.96	吡啶	0.62
12	14.97	乙酸烯丙酯	0.27	32	25.40	2-乙基-3,5-二甲基吡啶	0.59
13	16.26	2-甲基吡啶	0.65	33	25.99	邻甲基苯胺	2.61
14	17.29	2-甲基环戊酮	0.37	34	26.63	茚	0.53
15	17.59	3-甲基环戊酮	0.23	35	27.03	4-甲基酚	0.28
16	18.19	乙苯	0.68	36	28.07	2,4-二甲基酚	1.08
17	18.50	间/对二甲苯	4.92	37	29.26	2,4-二甲基苯胺	0.24
18	18.73	2,6-二甲基吡啶	0.47	38	30.38	萘	2.68
19	19.45	邻二甲苯	2.55	39	31.56	1,3-二叔丁基苯	0.27
20	20.60	2,4-二甲基吡啶	1.87	40	38.59	2,4-二叔丁基苯酚	1.73

芳香烃类化合物在切焦水中相对含量为 39.36%。苯、甲苯、乙苯、二甲苯作为芳香烃的代表性物质,均在世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单中,在切焦水 VOCs 中相对含量高达 35.07%。芳香烃均带有典型的芳香族化合物特有气味,具有很强的刺激性,在多个领域均被证实是造成恶臭污染的重要分子标志物,其中包括生活垃圾填埋场^[5]、厨余垃圾堆肥排放臭气^[6]及城市污水处理厂^[7-8]等。

含氮化合物相对含量为 13.69%,其中吡啶类化合物占 6.44%,该类化合物也具有致癌作用,被列入 2B 类致癌物清单中,散发刺激性恶臭气味,附着在衣物上后较难除去异味。苯胺类化合物具有强烈的特殊臭味,占 VOCs 的 3.55%,在 3 类致癌物清单中,苯胺及其衍生物对血液和神经的毒性非常强烈,可经皮肤吸收或经呼吸道引起中毒。腈类化合物占 3.08%,丙腈的气味类似于乙醚气味,苯甲腈为苦杏仁气味,异丁腈带有恶臭气味。吡啶具有强烈的粪臭味,扩散力强而持久,其相对含量为 0.62%。实际的臭气强度等于各物质臭气强度的累加,是多种物质协同作用的结果。因此在判定主要恶臭物质时,需要将恶臭物质的浓度和嗅觉阈值结合在一起综合考虑。含氮化合物相对含量不算太高,但大多具有刺激性臭味,嗅觉阈值较低,所以含氮化合物对该切焦水的恶臭问题也有明显贡献。

烷烃(0.33%)、烯烃(0.64%)、酯类(0.27%)、酚类(3.09%)等化合物,大多数也具有刺激性气味,但经过综合考虑可以认为上述化合物对该切焦水臭气浓度的贡献很小,因此这里不进行深入讨论。

2.2 测试结果讨论

GB 14554—1993《恶臭污染物排放标准》规定了 8 种恶臭污染物(氨、三甲胺、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫醚、二硫化碳、苯乙烯)的一次最大排放限值、复合恶臭物质的臭气浓度限值及无组织排放源的厂界浓度限值。但是据统计目前有 4 000 多种恶臭物质,常见的也有几十到上百种,并且各行业产生的恶臭物质差异也较大。此次对延迟焦化切焦水中 VOCs 分析的结果中不含有上述标准中的恶臭物质,表明这 8 种恶臭物质并不能全面概括恶臭污染情况,应依据生产和生活中实际产生的恶臭物质来制定相对应的监测和管控措施。韩博等对天津市滨海新区 6 个不同类型工业恶臭源工艺过程中排放的恶臭废气进行调查和采样分析^[9],结果表明:各源引起感官刺激的特征恶臭物质有所不同,也印证了上述观点。

通过对本次测试结果的分析,确定了芳香烃和含

氮化合物为造成该切焦水恶臭污染的主要分子标志物。目前恶臭污染已经极大影响了操作工人的感官体验,长期在这种环境条件下工作,将会对人体健康带来慢性危害。因此要加强对芳香烃和含氮化合物的监测和管控,改善作业环境,减少对操作人员的伤害。

但局部恶臭污染的改善并没有从根本上解决延迟焦化区域的恶臭问题。目前国内延迟焦化装置大多采用敞开式冷/切焦水处理流程,每个环节基本与大气相通,有害物质未经处理直接排放至大气层中。本文涉及的延迟焦化装置也是如此。采用密闭除焦技术可以使臭气含量大幅下降。乌鲁木齐石化 1.2 Mt/a 延迟焦化装置采用冷切焦水密闭一体化处理工艺,解决了以往敞开式冷焦水处理所带来的环保问题。镇海炼化开发出冷焦水密闭循环处理工艺^[10]。改造后,臭气含量大幅下降,作业环境的空气质量得到明显改善。密闭除焦技术在多家石化公司均得以成功实现^[11-13]。

3 结 论

本次共鉴别出挥发性有机物 40 种,包括芳香烃(10 种)、含氮化合物(吡啶类 8 种、苯胺类 4 种、腈类 3 种及吡啶 1 种)、酮(8 种)、酚(3 种)、烷烃(1 种)、烯烃(1 种)、酯(1 种)。浓度最高的组分是丙酮,其相对含量为 35.80%。芳香烃类化合物在切焦水中相对含量为 39.36%,是重要的恶臭污染源。含氮化合物相对含量为 13.69%,但大多具有刺激性臭味,嗅觉阈值较低,因此对恶臭污染也有明显贡献。通过对测试结果的分析,确定了芳香烃和含氮化合物为造成该切焦水恶臭污染的主要分子标志物,应对这两类物质重点监测并加强管控。

GB 14554—1993《恶臭污染物排放标准》规定的 8 种恶臭污染物并不能全面概括各行业的恶臭污染情况。因此在解决恶臭污染时,应以生产和生活中实际产生的恶臭物质作为依据,制定相对应的监测和管控措施。

国内延迟焦化装置大多采用敞开式冷/切焦水处理流程,密闭除焦技术可以使臭气含量大幅下降,改善作业环境。因此在加强监测和管控的同时,建议对延迟焦化装置进行改造,从根本上减少对环境的污染。

参 考 文 献

- [1] 魏绪玲,沈国平,肖家治.延迟焦化冷焦水中挥发烃的处理方法简述[J].山东化工,2007(7):10-13.

(下转第 21 页)

系统来水矿化度区间内, Cl^- 对微生物抑制作用不明显, 生物膜上的微生物能很快适应其环境, 系统流程具由抗冲击、耐盐度的特点。

6 结 论

①形成适于难降解采出水特性的组合处理工艺技术, 现场稳定运行期间, COD_{Cr} 、石油类和挥发酚的平均去除率分别为 85%, 90% 和 95%。

②采用物化、水解酸化的预处理工艺组合, 达到提高稠油采出水可生化性的目的, 满足后续生物处理工艺的要求。

③降解菌的耐盐性能好, 系统出水水质稳定, 微生物通过培养、驯化, 完全可以在高矿化度稠油采出水中生存, 且较好降解污水中的有机物。

④确定各工艺段的运行参数, 混凝剂投加量: 400 mg/L; 水解酸化段: 停留时间 6~8 h, 溶解氧 0.5 mg/L 以下; 接触氧化段: 停留时间 12~14 h, 溶解氧 2~4 mg/L, 工艺直接运行费用为 1.09 元/ m^3 。

参 考 文 献

- [1] 曹臣, 韦朝海, 杨清玉, 等. 废水处理生物出水中 COD_{Cr} 构成的解析——以焦化废水为例[J]. 环境化学, 2012, 31(10): 1494-1501.
- [2] 黄云, 石晶, 陈宏文. 混凝-厌氧-好氧-气浮处理含油污水[J]. 城市环境与城市生态, 2010(3): 38-40.
- [3] 张清军, 罗全民, 郝立军, 等. 油田稠油污水生物处理技术研究[J]. 石油地质与工程, 2009, 23(1): 115-117.
- [4] 李凤娟, 宿辉, 李小龙. 油田含油废水处理技术研究[J]. 石油化工安全环保技术, 2017, 33(2): 46-48.
- [5] 杨帆, 庄建全, 纪艳娟, 等. 含油污水可生化性及实验方法研究[J]. 复杂油气藏, 2012, 5(3): 7-79.
- [6] 关卫省, 赵方周. 利用混凝法处理油田废水的研究[J]. 水处理技术, 1999, 25(5): 307-310.
- [7] 李艳红, 解庆林, 王敦球. 高盐度采油废水生物处理影响因素[J]. 环境工程, 2008(增刊 1): 16-20.

(收稿日期 2018-03-22)

(编辑 李娟)

(上接第 11 页)

- [2] 翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 等. 石油炼化行业恶臭气体成分谱研究[J]. 环境科学研究, 2012, 25(3): 253-258.
- [3] 闫凤越, 邹克华, 李伟芳, 等. 垃圾填埋场恶臭气体的指纹谱[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 854-859.
- [4] 朱海俭, 黄学敏, 曹利, 等. 预浓缩与 GC-MS 联用分析垃圾填埋场恶臭气体[J]. 中国环境监测, 2012, 28(4): 91-94.
- [5] 邓强, 李振山, 刘添添, 等. 北京市安定生活垃圾填埋场 VOCs 恶臭物质及其臭气强度[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1): 201-209.
- [6] 张红玉, 邹克华, 杨金兵, 等. 厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2563-2568.
- [7] 郭薇, 王伯光, 唐小东, 等. 城市污水处理厂挥发性芳香烃的气味指纹及定量评价研究[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 2038-2043.
- [8] 刘海涛, 魏文, 李宗明. 焦化冷切焦水密闭循环技术的实践与改进[J]. 广州化工, 2013, 41(14): 181-183.
- [9] 韩博, 吴建会, 王凤炜, 等. 典型工业恶臭源恶臭排放特征研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(3): 416-422.
- [10] 孙宇, 郑岩, 胡勇刚. 延迟焦化在炼油工业中的技术优势及进展[J]. 石化技术与应用, 2012, 30(3): 260-264.
- [11] 余伟, 姚竹. 炼油厂延迟焦化装置冷焦水密闭脱臭处理[J]. 环境科学与技术, 2007(10): 80-81.
- [12] 刘天竺, 薛旭. 延迟焦化装置冷焦水密闭处理改造工艺设计[J]. 石油化工安全环保技术, 2007(4): 14-17.
- [13] 杨成炯, 魏鑫, 朱华兴, 等. 延迟焦化装置密闭除焦技术现状及发展[J]. 炼油技术与工程, 2018, 48(1): 33-36.

(收稿日期 2018-07-04)

(编辑 李娟)