油田场站挥发性有机物来源及组分分析

高 飞[1] 杨 琴[2,3] 周 娟[2,3] 杨丹丹[2,3] 朱 恒[2,3] 云 箭[4] 常渭宁[5]

(1. 中国石油长庆油田分公司质量安全环保部;2. 中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院;
3. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室;4. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司;
5. 中国石油长庆油田分公司第九采油厂)

摘 要 采用色谱-质谱法对长庆油田地区场站各生产区域环境空气进行了检测,分析了非甲烷总烃(NMHC)与挥发性有机物(VOCs)的主要来源、组分与浓度,结果表明油田场站 VOCs 主要污染来源为敞开液面、储罐损失,其组分主要是正丁烷、丙烷等为主的烷烃类化合物,对后期开展收集治理技术研究、制定管控措施与方案,提供了基础数据支持,对改善油区环境空气质量提供了一定的技术依据。

关键词 油田场站; 挥发性有机物 (VOCs); 主要来源; 组分分析

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2021.05.004 **文章编号**: 1005-3158(2021)05-0016-03

Source and Component Analysis of Volatile Organic Compounds in Oil Field

Gao Fei[1] Yang Qin[2,3] Zhou Juan[2,3] Yang Dandan[2,3] Zhu Heng[2,3] Yun Jian[4] Chang Weining[5]

(1. *CNPC Changqing Oilfield Company, Department of Quality, Safety and Environment Protection*;
2. *CNPC Changqing Oilfield Company, Research Institute of Oil and Gas Technology*;
3. *National Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low Permeability Oil and Gas Fields*;
4. *CNPC Research Institute of Safety and Environment Technology*;
5. *CNPC Changqing Oilfield Company, No. 9 Oil Production Plant*)

ABSTRACT The ambient air of each production area in Changqing oilfield station was detected by GC-MS, and the main sources, components and concentrations of non methane total hydrocarbons and volatile organic compounds (VOCs) were analyzed. The results showed that the main pollution sources of VOCs were open liquid level and tank loss, and the main components were n-butane, propane and other alkanes. It could provide basic data support for the research of collection and treatment technology and the formulation of control measures and schemes in the later stage, and could offer a certain technical basis for improving the ambient air quality of the oil area.

KEY WORDS oilfield station; volatile organic compounds (VOCs); main sources; component analysis

0 引 言

VOCs 是指常温下饱和蒸汽压大于 70 Pa、常压下沸点在 260℃以下的有机化合物,或在 20℃条件下蒸汽压大于或等于 10 Pa 具有相应挥发性的全部有机化合物[1-2]。包括苯系物、有机氯化物、氟利昂系列、有机酮胺醇醚酯等化合物,主要来源于工业废气、燃料燃烧废气、汽车尾气、光化学污染、各种建筑油漆涂料和胶黏剂的排放等[3]。

其主要排放源已指向石油石化行业,包括炼化、油品储运销、油气开采业务。目前,对于较发达城市的石化、制药、炼焦企业及大气环境等 VOCs 来源与组分特征的研究较多[4],对于油田开采企业研究相对较少。本文以长庆油田某联合站为例,研究油田场站 VOCs 来源与组分特征。

1 采样点位

油田场站主要包括采油/气、油气集输至场站、油气初步加工处理、储存与外输等过程,在油气田企业生产全过程中产生的无组织或有组织废气中均包含 VOCs 废气,主要污染源项包括:设备泄漏、储罐损失、装卸损失、废水收集和处理过程逸散、加热炉燃烧烟气、采样损失以及检修过程泄漏等。

根据油田 VCOs 排放源,结合该联合站实际情

高飞,2007 年毕业于西安石油大学油气储运工程专业,现在中国石油长庆油田分公司质量安全环保部从事环保管理工作。通信地址:陕西省西安市未央区未央路 151 号,710016。E-mail:gf3_cq@petrochina.com.cn。

况,主要采样点位设置见表 1。

表 1　采样点位

序号	采样区域	采样点位编号
1	原油存储区	1#、2#、3#、4#、5#
2	干化池区	6#、7#
3	净化罐区	9#、10#、11#、12#、13#
4	污水处理区	8#、14#、15#、16#
5	外输区	17#
6	三相分离区	18#、20#、21#
7	道路区	19#

由于监测第一天和第二天,该站风向均为东南风,干化单元在其他未涉及单元的下风向,且干化单元持续敞开,为了数据分析的完整性,干化单元增加了 7# 点位进行 24 h 连续监测。具体监测方案见表 2。

表 2　监测方案

监测项目	监测频次	监测点位
NMHC	每天 4 个时段各监测 1 次,连续监测 14 d	3#、5#、7#、11#、13#、15#、17#、21#
	24 h 每两个小时监测 1 次,共监测 17 次,连续监测两天	2#、5#、7#、13#、14#
VOCs	每天 12:00～14:00 监测 1 次,连续监测 4 d	4#、7#、11#、15#、17#、20#

2　监测方法及设备

VOCs 及 NMHC 都是表征气体中有机化合物含量的重要指标。NMHC 是指除甲烷气体外,在气相色谱仪的氢火焰离子化检测器上有响应的气态有机化合物的总和。由于 VOCs 种类繁多、成分复杂,暂时还无法对所有组分进行监测,绝大部分 VOCs 在 FID 上都有不同灵敏度的响应,因此在环境标准中通常使用 NMHC 作为挥发性有机化合物总量的指标。依据 GB 39728—2020《陆上石油天然气开采工业大气污染物排放标准》,本文采用 NMHC 作为 VOCs 排放控制项目。

VOCs 的组分监测分析,采用气相色谱-质谱法,根据所要检测的化合物类型选择特定的吸附剂,将环境空气通入吸附剂采样管,VOCs 被富集在采样管中,将采样管带回实验室,经过加热脱附,将试样导入气相色谱,经色谱柱分离后,由质谱仪进行定性定量分析[5]。本文的监测过程执行 HJ/T 55—2000《大气污染物无组织排放监测技术导则》和 HJ 759—2015《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》。

监测仪器设备情况见表 3。

表 3　仪器设备一览

序号	仪器设备名称	用途	数量
1	积分采样器/台	采集 VOCs,控制流量	7
2	苏玛罐/个	采集 VOCs,保存样品	26
3	7890B/5977B 气相色谱质谱联用仪/台	分析采集 VOCs	1
4	7200 预浓缩仪/台	分析采集 VOCs	1
5	3100D 洗罐仪/台	清洗苏玛罐	1
6	4700 配气仪/台	配置 VOCs 标气	1
7	常州磐诺 PGC-86 便携式气相色谱仪(FID)/台	现场测 NMHC	1
8	氢气发生器/罐	便携式气相色谱仪供气	1
9	除烃空气/罐	便携式气相色谱仪供气	1
10	PLC-16025 便携式风速风向仪/台	测定风速	2

3　结果与讨论

3.1　场站 VOCs 来源分析

对该联合站 NMHC 进行快速分析检测,结果见表 4。对表 1 各点位的环境空气中 NMHC 浓度由高至低进行排序,得出 13#＞14#＞2#＞5#＞17#＞18#＞7#＞6#＞16#＞15#＞1#＞20#＞12#＞3#＞19#＞8#＞11#＞10#＞21#＞4#＞9# 可以看出,13# 即净化罐区域数据异常是由于该区域附近沉降罐正在清罐维修作业,导致该点出现 VOCs 泄漏而数据偏大。排除异常情况的影响可以发现场站大气 VOCs 主要分布在输油泵房、加热炉、储罐和阀门区域,说明场站大气 VOCs 主要来源于设备泄漏、储罐损失、加热炉燃烧烟气。

表 4　各监测点位非甲烷总烃浓度　mg/m³

监测点位	平均值	监测点位	平均值	监测点位	平均值
1#	0.65	8#	0.58	15#	0.67
2#	1.59	9#	0.48	16#	0.70
3#	0.62	10#	0.53	17#	1.48
4#	0.49	11#	0.54	18#	0.90
5#	1.55	12#	0.63	19#	0.59
6#	0.80	13#	11.13	20#	0.64
7#	0.83	14#	6.24	21#	0.51

3.2　场站 VOCs 主要成分分析

对场站内各区域不同点位的 VOCs 组分检测,对比 116 种 VOCs 组分,对 6 个样品连续检测 4 次,烷烃中 1,1,2,2,-四氟-1,2-二氯乙烷等 12 种烷烃、1-戊

烯等 9 种烯烃、异丙苯等 11 种芳香烃及衍生物未检出，共计 32 种。分析结果如图 1 和表 5 所示，VOCs 所有组分中烷烃类有机物占比最大，达到了 84%；其次是烯、炔烃和烃的衍生物，所占比例分别为 9%和 5%；含量最少的组分为芳香烃类有机物，占比为 2%。对烷烃类的 30 种有机物所有点位的浓度进行整理，分析造成污染的主要成分，发现丙烷和正丁烷占比最大，分别为 29.12%和 18.97%，其次是异戊烷占比 11.21%，之后是正戊烷和异丁烷，分别占比 8.42%和 8.43%，剩下的 25 种烷烃类化合物占比 23.85%。

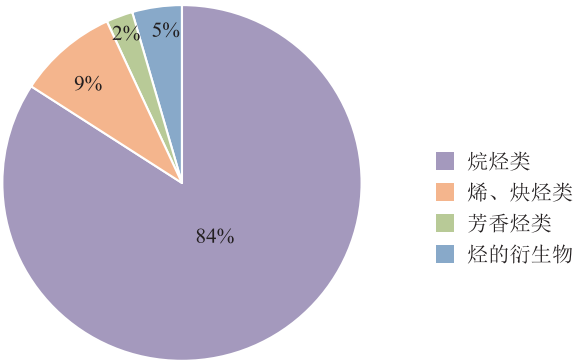


图 1 联合站大气 VOCs 组成情况

表 5 场站不同点位 VOCs 主要组分浓度 μg/m³

项目	正丁烷	丙烷	异戊烷	正戊烷	异丁烷
第一次	757.196 0	704.831 4	513.436 4	495.254 9	237.812 6
第二次	24.536 1	20.711 0	20.665 2	25.546 7	7.362 9
第三次	2 635.744 9	2 258.448 0	1 970.677 7	1 537.702 0	1 057.248 3
第四次	304.958 9	222.791 8	211.681 7	207.340 8	101.993 9
平均值	930.609 0	801.695 6	679.115 3	566.461 1	351.104 4
最大值	2 635.744 9	2 258.448 0	1 970.677 7	1 537.702 0	1 057.248 3

根据场站持续观测的结果以及对大气 VOCs 组分分析的结果，将 7# 点位干化池区域作为分析场站大气 VOCs 来源分析的典型点位，汇总 7# 点位 4 d 的主要组分浓度变化情况见图 2。由图 2 和表 5 可得，从最大值来看超过 2 000 μg/m³ 的 VOCs 组分有正丁烷、丙烷共两种物质，其中正丁烷最大浓度达到 2 635.744 9 μg/m³；超过 1 000 μg/m³ 的 VOCs 组分有异戊烷、正戊烷、正丁烯、异丁烷；超过 500 μg/m³ 的 VOCs 组分有 2,3-二甲基丁烷；其余超过 50 μg/m³ 的 VOCs 组分为 3-甲基戊烷、2-甲基己烷、2,2,4-三甲基戊烷、正辛烷等。

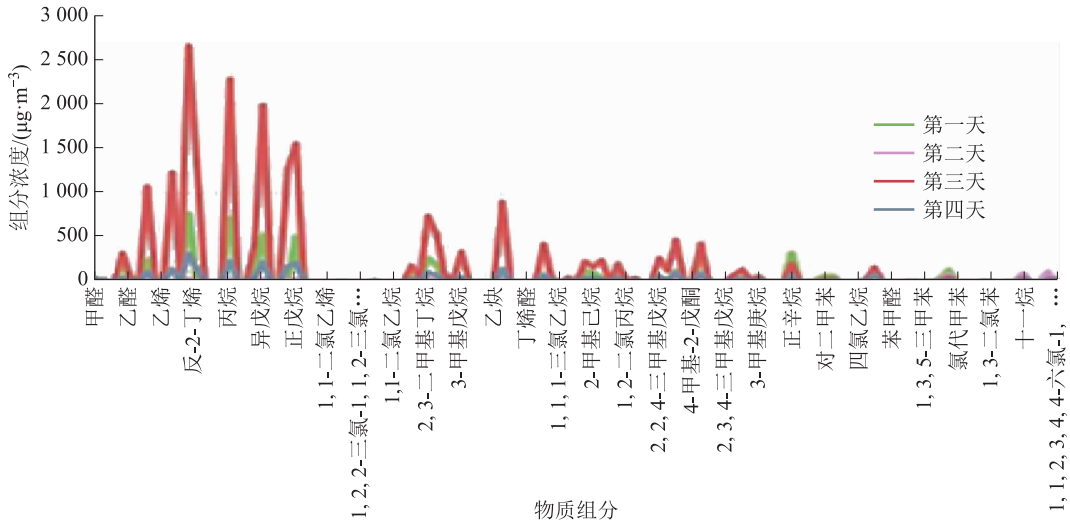


图 2 7# 点位 4 d 的主要组分浓度变化情况

分析其原因，可能是由于油田场站在原油开采过程中原油生产、储存与外输等过程，罐口与敞开液面逸散导致一些较轻的液态组分汽化挥发。原油挥发排放的 VOCs 主要是 C_1～C_6 的烷烃，即甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷，其中丙烷和丁烷占有较大的比例。该场站大气 VOCs 主要组分为高浓度的烷烃化合物（如正丁烷、丙烷、异戊烷、正戊烷），与此规律相一致。

（下转第 29 页）