



移动扫码阅读

钱利红.基于GC-MS对原油装卸VOCs组分的研究[J].能源环境保护,2020,34(1):20-24.

QIAN Lihong.Study on the chemical compositions of VOCs emitted during crude oil loading and unloading based on GC-MS[J].Energy Environmental Protection,2020,34(1):20-24.

基于GC-MS对原油装卸VOCs组分的研究

钱利红

(煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江杭州311201)

摘要:挥发性有机物(VOCs)是二次有机气溶胶(SOA)和光化学烟雾的重要前体物,原油装卸VOCs化学成分随原油种类、伴热温度、搅拌速度等的不同而呈现很大差异。本文以伴热温度和搅拌速度为变量,采用Tenax吸附管采样并利用热脱附-气相色谱-质谱法(GC-MS)对原油在不同伴热和搅拌速度下产生的VOCs进行组分分析。根据谱库检索和图谱解析,利用面积归一化的半定量法分析原油VOCs的具体组分。结果表明:通过热脱附GC-MS法分析检测出54种VOCs,其中,含氧有机物19种,含氮硫化合物13种,碳氢化合物22种;碳氢化合物占VOCs总量的44.75%~50.75%,含氧有机物占VOCs总量的29.47%~37.63%,含氮硫化合物占VOCs总量的15.34%~22.63%。

关键词:原油装卸;VOCs;组分;GC-MS

中图分类号:X511

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)01-0020-05

Study on the chemical compositions of VOCs emitted during crude oil loading and unloading based on GC-MS

QIAN Lihong

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are key precursors of second organic aerosol (SOA) and photochemical smog in air. The chemical compositions of VOCs emitted during crude oil loading and unloading are distinct under different conditions of crude oil types, heating temperature and stirring speed, etc. The VOCs emitted at different temperatures and stirring speeds were sampled with a Tenax adsorption tube and analyzed using GC-MS after thermal desorption. According to spectral library search and map analysis, the specific components of VOCs were determined using the area normalized semi-quantitative method. The results indicated that 54 kinds of VOCs were detected including 19 kinds of oxygenated organic matters accounting for 29.47% ~ 37.63%, 13 nitrogen and sulfur compounds accounting for 15.34% ~ 22.63%, and 22 hydrocarbons accounting for 44.75% ~ 50.75% of total VOCs.

Key Words: Crude oil loading and unloading; Volatile organic compounds (VOCs); Chemical compositions; GC-MS

0 引言

VOCs在大气化学反应过程中扮演重要的角色,对一些区域环境问题,如二次有机污染和人体

暴露健康效应等都有重要影响。挥发性有机物(VOCs)能被大气中羟基自由基、臭氧等氧化,并与O₂结合,进而与NO_x及其他自由基反应生成半挥发性有机物,凝结成核,最终转化为二次有机气

收稿日期:2019-09-03

作者简介:钱利红(1984-),女,浙江金华人,本科,主要从事环境影响评价工作。E-mail:284990817@qq.com

溶胶^[1];挥发性有机物除了参与二次有机气溶胶(SOA)转化外,还是导致城市光化学烟雾的根本原因之一,在紫外线的作用下,还能与 NO_x 反应生成光化学烟雾^[2]。因此,挥发性有机物(VOCs)是光化学烟雾和二次有机气溶胶(SOA)的重要前体物^[2-3]。大量研究表明,挥发性有机物(VOCs)还会对人体的皮肤、心血管及血液、神经系统、呼吸器官等造成不同程度的损害^[4-6]。Wei W 等对国内的 VOCs 污染源清单进行了研究,结果表明 VOCs 的主要人为污染源是工业源^[7],与其他污染源相比,工业源涉及的行业众多,排放方式多样化,具体为排放源较多、排放强度无明显规律、污染物组分较多等特点。目前,国内对 VOCs 的治理研究主要集中在其对光化学反应以及二次有机气溶胶的机理研究上,而对具体到行业的 VOCs 排放浓度及特征的研究并不多。油品作为挥发性有机物的一个重要人为污染源,其排放量约占 VOCs 总排放量的 32.8%^[8],油品在装卸、存储等过程中均会排放挥发性有机物,排放环节众多,且油品挥发性有机物还包含有毒有害物质,如苯系物、已烷等^[9]。VOCs 包含多种组分,由于组分不明,制约了 VOCs 排放末端治理^[10]。因此,本实验

通过小型模拟装置模拟原油装卸过程,并通过控制伴热温度和搅拌速度的方式,对原油装卸过程中的 VOCs 进行单独采样,采用吸附/热脱附 GC-MS 法对 VOCs 化学组分进行鉴定和比较分析,研究伴热温度和搅拌速度对原油 VOCs 排放组分的影响。

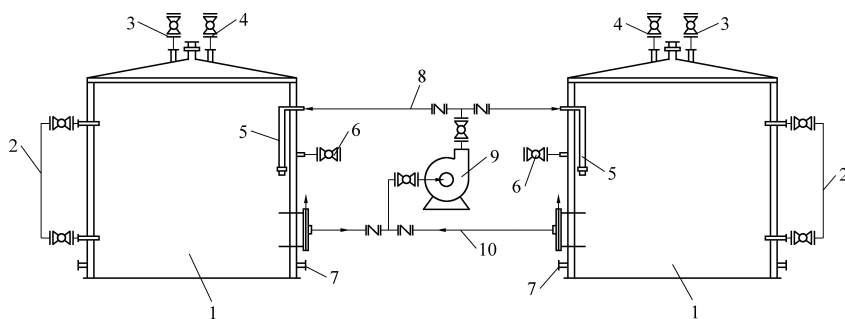
本次研究通过实验室模拟的方式获取原油 VOCs 的第一手资料,对原油挥发性油气的主要组分及其浓度水平进行了定量分析,该数据将为油气治理措施提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验仪器和材料

1.1.1 实验仪器和试剂

便携式气质联用仪(美国 INFICON 公司, HAPSITE ER GC/MS), Tri-Bed Carbon 浓缩器浓缩样品, SPB -1 色谱柱(30 m×0.32 mm×1.0 μm)。仪器内标气有 2 种,具体为 1,3,5-三氟甲基苯和溴五氟苯(INFICON 公司);苯系物标准溶液(环保部标准样品研究所的甲醇介质);采气袋(Tedlar)。原油装卸 VOCs 发生装置,本次研究定制流程图详见图 1。



1. 储罐;2. 液位计;3. 呼吸阀;4. 压力表;5. 进油管;6. 温度计;7. 水浴加热保温系统;8. 顶管进油管;9. 往复泵;10. 底部卸油管

图 1 油品装卸 VOCs 产生模拟装置示意图

1.1.2 仪器参数设置

气相色谱条件:60 ℃ 保留 1 min,以 6 ℃/min 升温至 80 ℃后,以 12 ℃/min 升温至 120 ℃,最后以 26 ℃/min 升温至 180 ℃,保留 2 s。

质谱条件:碰撞电子能量为 70 eV,扫描范围为 45-300 amu,扫描时间为 0.94 s。

1.1.3 标准气体配置

采用微量注射器移取 1 μL 甲醇稀释苯系物的标准系列溶液到 1 L Tedlar 袋中,充气 0.8 L,制成标准气体样品。采用“三明治”法移取标液,即首先用微量注射器移取一定体积的空气,再用微

量注射器准确抽取 1 μL 标准溶液,最后再用微量注射器抽取一定体积的空气,快速注入气袋中。等待平衡一段时间后,待气袋中的液体完全气化后方可进样分析。

1.1.4 定性定量

便携式气相色谱/质谱仪的定性采用与 NIST 谱库(美同国家标准与技术研究院)进行谱库检索,利用面积归一化半定量法进行定量分析。

1.2 实验方案

本次实验油品取自大港油田,根据不同的伴热温度和搅拌速度(表 1),本次实验共采集了 35

种工况下的 VOCs,并对其组分进行分析。

表 1 模拟实验参数选取

样本编号	1	2	3	4	5	6	7
温度/℃	38.6	40.0	41.2	42.5	43.7	44.5	45.8
搅拌/(r·min ⁻¹)	0	0	0	0	0	0	0
样本编号	8	9	10	11	12	13	14
温度/℃	46.8	47.6	48.3	51.9	40.0	40.0	40.0
搅拌/(r·min ⁻¹)	0	0	0	0	20	40	60
样本编号	15	16	17	18	19	20	21
温度/℃	40.0	45.0	45.0	45.0	45.0	50.0	50.0
搅拌/(r·min ⁻¹)	80	20	40	60	80	20	40
样本编号	22	23	24	25	26	27	28
温度/℃	50.0	50.0	25.0	25.0	25.0	25.0	30.0
搅拌/(r·min ⁻¹)	60	80	20	40	60	80	20
样本编号	29	30	31	32	33	34	35
温度/℃	30.0	30.0	30.0	35.0	35.0	35.0	35.0
搅拌/(r·min ⁻¹)	40	60	80	20	40	60	80

2 结果与讨论

2.1 VOCs 的组分特征

对比标准质谱图,本次实验共检测出 54 种 VOCs,根据其组成成分,54 种 VOCs 分为含氧有机物(C_xH_yO_z)、含氮硫化物(C_xS_yN_z)、碳氢化合物(C_xH_y)3 大类,其中含氧有机物 19 种,含氮硫化物 13 种,碳氢化合物 22 种。由于不同实验条件下 VOCs 的浓度水平差异较大,VOCs 浓度范围为 11 008.91~22 689.16 mg/m³,含氧有机物浓度范围为 3 487.97~7 784.69 mg/m³,含氮硫化物浓度范围为 2 150.20~3 494.56 mg/m³,碳氢化合物浓度范围为 5 370.75~11 514.50 mg/m³。VOCs 中最主要的成分为碳氢化合物,占 VOCs 总量的 44.75%~50.75%;其次为含氧有机物,占 VOCs 总量的 29.47%~37.63%;浓度较低的为含氮硫化物,占 VOCs 总量的 15.34%~22.63%。

2.1 伴热温度对 VOCs 组分的影响

不同伴热温度下 VOCs 的主要成分变化见表 2,VOCs 浓度与温度的线性关系见图 2,结合图表可得 VOCs 浓度与温度呈现较好的相关性,随着温度的升高,VOCs 浓度明显升高。

为了更好地反应各组分的 VOCs 各组分与温度的变化关系,各组分的质量百分比浓度随温度的变化见图 3,可以看出,碳氢化合物的质量百分比随温度的变化不大,含氧有机物的质量百分比

随着温度的升高呈现变大的趋势。

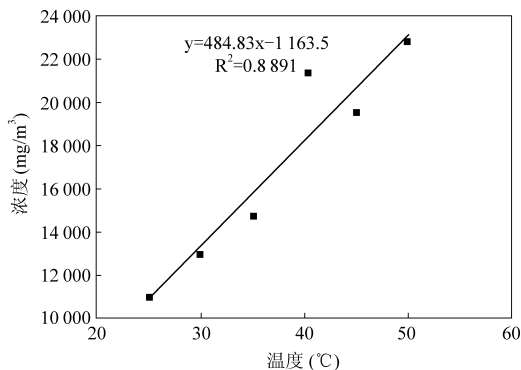


图 2 VOCs 浓度与温度的线性关系

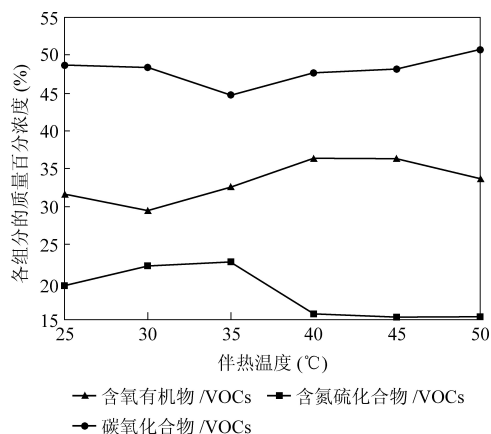


图 3 不同温度下各组分的质量百分比浓度分布

尤其当温度上升到 40 °C 时,由于原油的粘度明显降低,流动性变好,VOCs 浓度明显升高。当

温度 $\leq 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,含氮硫化化合物的质量百分比浓度(含氮硫化化合物浓度/VOCs 浓度)介于 19.53%~22.63%之间,当温度 $\geq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,含氮硫化化合物的质量百分比浓度明显降低,介于 15.40%~15.84%。而当温度大于 $\geq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,含氧有机物的质量百分比浓度明显升高。各组分浓度随温度的变化关系见图 4,可以看出,温度升高对含氮硫化化合物的绝对浓度的影响不大。本次研究认为,含氮硫化化合物浓度受温度的影响较小。

随着温度大于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,含氮硫化化合物浓度受温度影响较小,随着温度的升高,碳氢化合物的质量浓度变化不明显,含氧有机物的绝对浓度和相对浓度均随温度的升高明显增大。

表 2 不同温度下各组分的浓度分布 mg/m^3

温度/ $^{\circ}\text{C}$	含氧有机物	含氮硫化化合物	碳氢化合物	VOCs
25	3 487.97	2 150.20	5 370.75	11 008.91
30	3 794.28	2 841.71	6 237.63	12 873.61
35	4 796.69	3 326.85	6 580.45	14 703.99
40	7 784.69	3 382.98	10 192.18	21 359.85
45	7 085.47	2 997.67	9 386.36	19 469.50
50	7 680.10	3 494.56	11 514.50	22 689.16

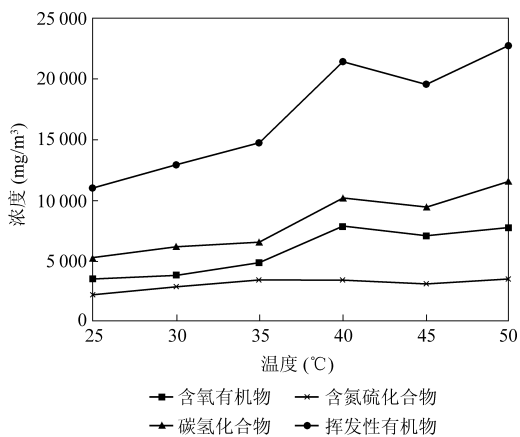


图 4 不同温度下各组分的浓度分布

2.2 搅拌速度对 VOCs 组分的影响

不同搅拌速度下 VOCs 的主要成分变化见表 3, VOCs 浓度与搅拌速度的线性关系详见图 5。结合图表可得,随着搅拌速度的加快, VOCs 浓度明显升高,不同搅拌速度下各组分的质量百分比浓度分布见图 6,可以看出,各组分质量百分比浓度与搅拌速度无明显的规律,研究表明,随着搅拌速度的增大,原油的流动性增大, VOCs 的浓度明显升高。

表 3 不同搅拌速度下各组分的浓度分布 mg/m^3

搅拌 / $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	含氧有机物	含氮硫化化合物	碳氢化合物	VOCs
20	5 807.04	2 664.50	6 965.17	15 436.71
40	5 160.91	3 508.76	8 748.06	17 417.73
60	6 542.41	2 667.34	8 178.71	17 388.45
80	5 575.77	3 288.71	8 962.64	17 827.12

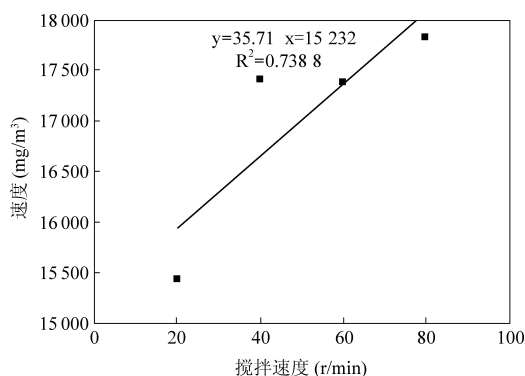


图 5 VOCs 浓度与搅拌速度的线性关系

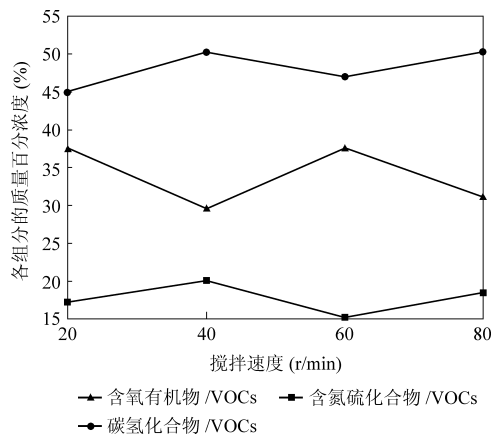


图 6 不同搅拌速度下各组分的质量百分比浓度分布

3 结论

(1)通过热脱附 GC-MS 法分析,实验共检测出 54 种 VOCs,其中含氧有机物 19 种,含氮硫化化合物 13 种,碳氢化合物 22 种。VOCs 中最主要的成分为碳氢化合物,占 VOCs 总量的 44.75%~50.75%;其次为含氧有机物,占 VOCs 总量的 29.47%~37.63%;浓度较低的为含氮硫化化合物,占 VOCs 总量的 15.34%~22.63%。

(2)温度与 VOCs 浓度呈现明显的正相关。对于各组分而言,含氮硫化化合物浓度受温度的影响较小。

(3)随着温度的升高,碳氢化合物的质量百分比随温度的变化不大,含氧有机物的质量百分比

随着温度的升高呈现变大的趋势,含硫化合物的质量百分比随着温度的升高呈现降低的趋势。本次研究认为,随着温度的升高,油品挥发性气体的组分发生了变化,尤其当温度大于 40 ℃,油品中的含氧有机物浓度明显升高。

(4) 搅拌速度与 VOCs 浓度呈现明显的正相关。

参考文献

- [1] 展先辉. 天津市石化行业 VOCs 源排放成分谱入排放特征研究 [D]. 天津: 天津理工大学, 2015: 18-36.
- [2] Wang T, Wei X L, Ding A J, et al. Increasing surface ozone concentrations in the background atmosphere of Southern China, 1994-2007 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9 (16): 6217-6227.
- [3] 白志鹏, 李伟芳. 二次气溶胶的特征和形成机制 [J]. *过程工程学报*, 2008 (1): 202-208.
- [4] Kimata H. Exposure to road traffic enhances allergic skin wheal responses and increases plasma neuropeptides and neurotrophins in patients with atopic eczema/dermatitis syndrome [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2004, 207 (1): 45-49.
- [5] Huss-Marp J, Eberlein-Koenig B, Darsow U, et al. Short term exposure to volatile organic compounds enhances atopy patch test reaction [J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2004, 113 (2, Supplement): S56-S57.
- [6] Phillips M, Gleeson K, Hughes J M B, et al. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-sectional study [J]. *The Lancet*, 1999, 353 (9168): 1930-1933.
- [7] Wei W, Wang S, Chatani S, et al. Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42 (20): 4976-4988.
- [8] 刘金凤, 赵静, 李焜焜. 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] 陈颖, 李丽娜, 杨常青. 我国 VOCs 类有毒空气污染物优先控制对策探讨 [J]. *环境科学*, 2011, 32 (12): 3469-3475.
- [10] 阿克木·吾马尔, 蔡思翌, 赵斌, 等. 油品储运行业挥发性有机物排放控制技术研究 [J]. *化工环保*, 2015, 35 (1): 64-68.