



大宗石化有机产品制造业环境、健康与安全指南

前言

《环境、健康与安全指南》（简称《EHS指南》）是技术参考文件，其中包括优质国际工业实践（GIIP）所采用的一般及具体行业的范例。¹。如果有世界银行集团的一个或多个成员国参与项目，则应根据这些成员各自政策和标准的要求执行《EHS指南》。本《EHS指南》是针对具体行业，应与《通用EHS指南》共同使用，后者提供的指南针对所有行业都可能存在的EHS问题。如果遇到复杂的项目，可能需要使用针对多个行业的指南。在以下网站可以找到针对各行业的指南：<http://www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines>

《EHS指南》所规定的指标和措施是通常认为在新设施中采用成本合理的现有技术就能实现的指标和措施。在对现有设施应用《EHS指南》时，可能需要制定具体针对该场所的指标，并需规定适当的达标时间表。

在应用《EHS指南》时，应根据每个项目确定的危险和风险灵活处理，其依据应当是环境评估的结果，并应考虑到该场所的具体变量（例如东道国具体情况、环境的吸收能力）以及项目的其他因素。具体技术建议是否适用应根据有资格和经验的人员提出的专业意见来决定。

如果东道国的规则不同于《EHS指南》所规定的指标和措施，我们要求项目要达到两者中要求较高的指标和措施。如果根据项目的具体情况认为适于采用与本《EHS指南》所含规定相比要求较低的指标和措施，则在针对该场所进行的环境评估中需要对提出的替代方案作出详尽的论证。该论证应表明修改后的指标能够保护人类健康和环境。

适用性

《大宗石化有机产品制造业 EHS 指南》所包含的信息涉及大宗石化有机产品（LOVC）项目和设施。本指南适用于以下产品的生产：

- 低碳烯烃，源自直馏石脑油、天然气和柴油，特指乙烯和丙烯，泛指主要的联产品（C4、C5、裂解汽油），是制造有机化学品的宝贵原料。
- 芳烃，特指以下化合物：通过萃取或萃取蒸馏工艺，从裂解汽油内提取的苯、甲苯和二甲苯；脱氢或联产氧化丙烯的氧化工艺获得的乙苯和苯乙烯；异丙苯及其氧化产物苯酚

¹ 定义是：熟练而有经验的专业人员在全球相似情况下进行同类活动时，按常理可预期其采用的专业技能、努力程度、谨慎程度、预见性。熟练而有经验的专业人员在评估项目可采用的污染防控技术时可能遇到的情况包括（但不限于）：不同程度的环境退化、不同程度的环境吸收能力、不同程度的财务和技术可行性。



和丙酮。

- 含氧化合物，特指以下化合物：甲醛（甲醇氧化而得），甲醇和异丁烯合成的 MTBE（甲基叔丁基醚），氧化乙烯（乙烯氧化而得），乙二醇（氧化乙烯水合而得），对苯二甲酸（二甲苯氧化而得），丙烯酸酯（丙烯氧化为丙烯醛，进一步氧化成丙烯酸，经酯化获得丙烯酸酯）。
- 含氮化合物，特指以下化合物：丙烯腈（丙烯氨氧化而得，联产氢氰酸），己内酰胺（环己酮为原料），硝基苯（苯直接硝化而得），甲苯二异氰酸酯（TDI，甲苯为原料）。
- 卤代化合物，特指以下化合物：二氯乙烯（EDC，乙烯氯化而得），二氯乙烯脱氯化氢和乙烯氧氯化而得的氯乙烯单体（VCM）。

本文件包含下列章节：

- 1 具体行业的影响与管理
 - 2 指标与监测
 - 3 参考文献与其他资料来源
- 附件 A 行业活动的一般说明

1 具体行业的影响与管理

本章概述 LVOC 制造设施在操作阶段最严重的 EHS 问题，并提出如何对其进行管理的建议。关于如何管理大多数大型工业活动建造阶段和报废阶段各种常见 EHS 影响的建议包含于《通用 EHS 指南》。

1.1 环境

与 LVOC 制造有关的潜在环境问题包括：

- 大气排放物
- 废水
- 危险物质
- 废弃物和联产品
- 噪声

大气排放物

化学工艺的大气排放物来源包括：工艺尾气、加热器和锅炉，阀门、法兰、泵和压缩机，产品和中间体的储存和转移，废水戳，紧急放空和火炬。

本行业特有的污染物（点排放源或无组织排放源）是大量的有机和无机化合物，包括硫氧化物（SO_x）、氨（NH₃）、乙烯、丙烯、芳烃、醇类、氧化物、氯气、二氯乙烯（EDC）、氯乙烯单体（VCM）、二噁英和呋喃、甲醛、氢氰酸、丙烯腈、己内酰胺以及其他挥发性有机化合物（VOC）和半挥发性有机化合物（SVOC）。

在设施的设计和运营规划阶段，应运用基线大气质量评估和大气扩散模型，确定相关污染



物的潜在地面环境大气浓度，从而估算对大气质量的影响，详见《通用 EHS 指南》。应通过这些评估，确保人类健康和环境不会受到负面的影响。

发电用燃烧源是本行业的常见燃烧源。对于容量不超过 50 MW·h 的小型燃烧源排放管理方面的指导，包括废气的大气排放标准，见《通用 EHS 指南》。对于容量超过 50 MW·h 的排放源，参见《热电 EHS 指南》的指导意见。

低碳烯烃生产的工艺排放物

一般情况下，在石化/炼油联合企业中，烯烃厂是不可分割的一个组成部分，往往用于回收其他装置排出和排空的气体（例如聚合物制造厂的装置）。工艺排放物主要有：

- 裂解炉须定期除焦，以去除辐射盘管上的积炭。除焦过程会产生大量的颗粒物和一氧化碳；
- 用于安全处置无法在工艺中回收的烃类或氢气（例如在意外停车或开车阶段）的火炬气系统；裂解炉一般至少有一支高空火炬和数支地面火炬；
- 泄压装置、不合格原料放空或维护设备时降压及清空所产生的挥发性有机化合物排放；裂解气压缩机和制冷压缩机如发生故障，可能会短时间大量排放挥发性有机化合物；在正常操作中，裂解工艺所排放的挥发性有机化合物排放是回收利用的，用作燃料或作为原料送往同厂的相关工艺，因此通常可减少排放；开车、停车、工艺受到干扰和发生紧急事件时，乙烯厂会间歇性大量排放挥发性有机化合物。

建议的排放防控措施包括：

- 实施先进的多变量控制和在线优化，采用在线分析仪、指标控制和约束控制；
- 回收/再利用供热和蒸汽生产过程的废弃物；
- 通过工艺优化，最大限度减少结焦；
- 使用旋风分离器或湿法洗涤系统，减少颗粒物排放；
- 在除焦作业中，实施工艺控制、目测检查排放点和密切监督工艺参数（例如温度）；
- 回收除焦废水，送入炉内停留足够长的时间，将结焦颗粒完全燃烧；
- 开车阶段应尽可能避免火炬燃烧（无火炬开车）；
- 运行阶段最大限度减少火炬燃烧¹；
- 使用封闭系统，收集工艺排气口和其他点排放源的排放物，送往适当的驰放气系统，以回收用做燃料气或送往火炬作燃烧处理；
- 采用闭环采样系统；
- 含硫气体处理中产生的硫化氢应燃烧转化为二氧化硫或通过克劳斯脱硫装置转化为硫磺；
- 安装永久性气体监测仪、视频监测和设备监测仪器（例如在线振动监测），早发现异常状况并报警；
- 通过定期检查和仪表监测，探测向大气的泄漏和无组织排放 [泄漏探测和维修 (LDAR) 计划]。

¹ 在运行得当的情况下，一般可接受的物料损失率为装置的烃类进料的 0.3%~0.5%（5~15 kg 烃类/t 乙烯）。



芳烃生产的工艺排放物

芳烃厂的大气排放很大程度上是因为使用芳烃分离工艺所需要的公用工程服务（例如热、动力、蒸汽和冷却水）。与核心流程及消除杂质有关的排放包括：

- 加氢工艺（裂解汽油加氢稳定、加氢制环己烷反应）排放的气体中可能包含硫化氢（来自原料脱硫工艺）、甲烷和氢气；
 - 脱烷基工艺尾气；
 - 真空系统、无组织排放源（例如阀门、法兰和泵密封的泄漏）以及非常规操作（维护、检修）所排放的挥发性有机化合物 [例如芳烃（苯、甲苯）、饱和脂族物质（C1–C4）或其他脂族物质（C2–C10）]。因为操作温度和压力较低，芳烃工艺产生的无组织排放往往要少于其他温度和压力较高的 LVOC 制造工艺；
 - 在对二甲苯结晶装置中，使用乙烯、丙烯/丙烷作为冷却液的冷却装置泄漏所产生的挥发性有机化合物排放；
 - 原料、中间产品和最终产品的储罐的呼吸损失和置换所产生的挥发性有机化合物排放。
- 建议的排放防控措施包括：

- 正常的工艺排放气体和安全阀泄压排放气体，最好送往气体回收系统，以最大限度减少火炬燃烧；
- 加氢工艺的尾气应排入燃料气网络，在焚烧炉内燃烧以回收热值；
- 脱烷基工艺尾气应在氢提纯装置内进行分离，以生产氢气（回收利用）和甲烷（作为燃料气使用）；
- 采用闭环采样系统，以最大限度减少操作人员接触工艺物料，最大限度减少采样前吹扫步骤的排放；
- 采用“断热”系统，在装置出现故障时切断热量的输入，快速安全地实现装置的停车，最大限度减少装置故障期间的排空量；
- 如果按质量百分比计算，工艺物料流的苯含量超过 1%，或芳烃含量超过 25%，则在设备维护之前，使用封闭式管路系统对含烃设备进行排放和排空；使用屏蔽泵，如无法使用屏蔽泵，则使用单密封（带气体吹扫）、双机械密封或磁驱动泵；
- 最大限度减少明杆手动阀或控制阀与波纹管 and 填料箱连接处的无组织泄漏，或使用高强度填料函填充料（例如碳纤维）；
- 压缩机使用双机械密封、与工艺相容的密封液或气体密封；
- 使用双密封浮顶罐，或带内部浮顶（使用高可靠性密封）的固定顶罐；
- 公路罐车、铁路罐车、轮船和驳船装卸芳烃（或富含芳烃的物料）时应采用封闭式排气系统，该系统与蒸气回收装置、燃烧器或火炬系统相连。

含氧化合物生产的工艺排放物

甲醛

以下是甲醛的主要工艺排放源：

- 银催化法中二次吸收塔和产品分馏塔排出的气体；
- 氧化法中产品吸收塔排出的气体；



- 银催化法和氧化法中，甲醛吸收塔连续排出的废气；
- 因储罐呼吸造成的无组织排放。

一般情况下，对银催化法产生的废气应进行热氧化处理。氧化法以及物料转移及储罐呼吸产生的废气，应采用催化法加以处理。¹具体的排放防控措施建议包括：

- 吸收塔、储存系统及装卸系统的废气管道连接至回收系统（例如冷凝、水洗）/废气处理系统（例如热氧化或催化氧化装置、中央锅炉房）；
- 使用气体发动机和副产蒸汽的专用热氧化装置，以减少银催化法的吸收塔尾气；
- 使用专用的催化氧化系统处理氧化法的反应尾气；
- 最大限度减少储罐的排气，对装卸作业采用回排气措施，采用热氧化或催化氧化、活性炭吸附（仅针对甲烷储罐排气）、工艺循环水吸附或连接至工艺鼓风机吸入口（仅针对甲醛储罐排气）的方式，处理被污染的气流。

MTBE（甲基叔丁基醚）

MTBE 在 40℃ 时的蒸气压为 40 kPa，浓度不超过 0.19 mg/m³ 时没有异味。储罐应采取适当的设计措施，以控制和防止储存设施的无组织排放。

氧化乙烯/乙二醇

氧化乙烯（EO）/乙二醇（EG）装置的主要大气排放物来源为²：

- 使用高温碳酸碳溶液吸收氧化乙烯制造工艺的副产物二氧化碳，经洗提后排入空气（此时乙烯和甲烷的含量极低）；
- 以减少惰性气体的积聚，处理后排入空气；在基于氧气的工艺中，吹扫气的主要成分是烃类（例如乙烯、甲烷等）和惰性气体（主要是氮气和原料乙烯及氧气中的杂质氩气）；处理后，剩余气体（主要是氮气和二氧化碳）排入空气；
- 在开放式冷却塔中，氧化乙烯溶液洗提、冷却并送至吸收塔的过程中，排放挥发性有机化合物和某些低挥发性化合物（因机械夹带）；
- 工艺过程中各排放源（例如氧化乙烯回收工段的闪蒸工序、氧化乙烯提纯工段、工艺分析仪、安全阀、氧化乙烯储罐或缓冲罐以及氧化乙烯装卸作业）所排放的包含氩气、乙烷、乙烯、甲烷、二氧化碳、氧气/氮气等不可凝气体的氧化乙烯；
- 随挥发性有机化合物的无组织排放而排放的氧化乙烯、乙烯和甲烷（甲烷在循环气回路中用做稀释剂的溶气体）。

建议的排放防控措施包括：

- 使用纯氧直接对乙烯进行氧化，优点是乙烯消耗量低，尾气产量小；
- 优化氧化乙烯生产乙二醇的水解反应，以最大限度提高乙二醇的产量和降低能耗（蒸汽消耗量）；
- 从碳酸盐溶液中回收所吸收的乙烯和甲烷，去除二氧化碳后在工艺中循环使用；此外，应使用热氧化炉或催化氧化炉，从二氧化碳排气中去除乙烯和甲烷；
- 应尽可能使用惰性气体的排气作为燃料气；如果热值不够，则应送入共用的火炬系统，

¹ EIPPCB BREF (2003).

² EIPPCB BREF (2003).



用于处理氧化乙烯的排放：

- 泵、压缩机和阀门采用高可靠性的密封系统，使用材质正确的 O 形密封圈以及密封垫；
- 氧化乙烯装罐作业采用蒸气返回系统，最大限度减少需要进一步处理的气流；加注罐船和储罐时所替换出来的蒸气，应回收循环用于工艺，或洗涤后进行焚烧或火炬燃烧处理。洗涤蒸气时（例如甲烷和乙烯含量低的蒸气），从洗涤塔流出的废液应送往解吸塔以回收氧化乙烯；
- 最大限度减少法兰连接的数量，在法兰周围安装金属片，留出穿透绝热层的通气管，以监测氧化乙烯的排放情况；
- 安装氧化乙烯及乙烯探测系统，对环境大气质量进行连续监测。

对苯二甲酸（TPA）/对苯二甲酸二甲酯（DMT）

气体排放物包括氧化阶段的废气和其他工艺排气。因为潜在的尾气排放量一般很大，成分包括对二甲苯、乙酸、对苯二甲酸、甲烷、对甲基苯甲酸甲酯和对苯二甲酸二甲酯，因此应有效回收尾气，根据气流性质进行必要的预处理（例如洗涤、过滤），然后进行焚烧。

含氮化合物生产的工艺排放物

丙烯腈¹

排放源包括核心工艺装置的排气、吸收塔处理后的反应器尾气（主要包含氮气、未反应的丙烯、丙烷、一氧化碳、二氧化碳、氩气和少量反应产物）、粗丙烯腈和产品储罐、装运作业产生的无组织排放。

建议的排放防控措施包括：

- 对核心工艺装置所排出的气体，应送入火炬作燃烧处理、进行氧化（热氧化或催化氧化）、洗涤或送往锅炉或发电站（前提是燃烧效率可得到保证）；核心工艺装置排出的气体往往与其他气体混合处理；
- 吸收塔处理后的反应器尾气，在脱氮后，应用热氧化或催化氧化的方式进行处理，可在专用的装置中进行，也在集中处理设施内进行；
- 应使用内部浮顶罐代替固定顶罐，采用湿法洗涤器，防止储存和装运过程中产生的丙烯腈排放。

己内酰胺

己内酰胺生产过程的主要排放物包括：

- 粗己内酰胺萃取装置排出的气体，其中包含微量的有机溶剂；
- 环己酮装置排出的环己酮、环己醇和苯；
- 储罐通风口和 HPO 装置真空系统所排出的环己烷；
- 储罐通风口和 HPO 装置真空系统所排出的环己酮和苯；
- 芳烃溶剂、苯酚、氨和焦硫酸（即发烟硫酸，系三氧化硫的硫酸溶液）储罐通风口所排放的气体；
- 催化氮氧化物处理装置所排放的氮氧化物和硫氧化物（后者系来自 HSO 装置）。

¹ EIPPCB BREF（2003）。



建议的排放防控措施包括：

- 使用碳吸附法处理携带有机溶剂的气流；
- 回收 HPO 和 HSO 装置的废气作为燃料，最大限度减少火炬燃烧；
- 应对包含一氧化氮和氨的废气进行催化处理；
- 芳烃溶剂罐应与蒸汽焚烧装置相连；
- 焦硫酸、苯酚和氨储罐的通风口应配备水洗器；
- 应使用压力平衡管以减少装卸作业中的损失。

硝基苯

硝基苯生产的主要大气排放物包括蒸馏塔和真空泵的排气、储罐排气以及安全装置的紧急放空。应按照上述各部分的规定，预防和控制所有工艺排放物和无组织排放物。

甲苯二异氰酸酯¹

甲苯二异氰酸酯（TDI）和其他相关中间体、系列产品和副产品均系危险物质，因此需要高度注意和预防。

一般而言，所有工艺 [二硝基甲苯（DNT）、甲苯二胺（TDA）和 TDI 的制造工艺] 产生的废气均应进行处理，以去除有机化合物或酸性化合物。废气中的大多数有机物均用焚烧法来消除。运用洗涤法来去除低浓度的酸性化合物或有机化合物。建议的排放防控措施包括：

- 应使用湿法洗涤器回收硝酸储罐通风口的排放物，并加以再利用；
- 液体有机物储罐通风口的排放物应回收或进行焚烧处理；
- 对于硝化反应器通风口的排放物，应进行洗涤或使用热焚烧炉或催化焚烧炉进行处理；
- 对二硝基甲苯装置产生的氮氧化物排放和挥发性有机化合物排放，应采用选择性催化还原的方法减少排放；
- 使用异丁醇时，对副反应生产的异丙胺或其他轻质化合物，应采用焚烧法进行处理；
- 光气化反应的废气包含光气、氯化氢、邻二氯苯溶剂蒸气和微量 TDI，应尽可能回收利用用于工艺；如果无法回收利用于工艺，应使用冷冻冷凝器回收邻二甲苯和光气；光气应予回收利用；残留的光气应使用苛性钠进行处理，处理后的废气应作焚烧处理；
- “高温”光气化阶段产生的氯化氢应使用洗涤器加以回收，回收效率须大于 99.9%；
- “高温”光气化产生的粗产品中的光气应用蒸馏法回收；
- 包含低浓度二异氰酸酯类的废气应使用水洗法进行处理；
- 对于未回收的光气，应在填料塔或活性炭吸收塔内使用碱洗涤剂进行分解；残留的气体应进行燃烧，将光气转化为二氧化碳和氯化氢；对最终排放的气体，应连续监测残留的光气含量；
- 设备及管线选择防腐的高等级材质，仔细进行设备及管线测试、泄漏测试、采用密封泵（屏蔽电动泵、磁力泵），并定期检查设备及管线；
- 安装连续工作的空气监测报警系统、通过化学反应处理意外光气泄漏事故的系统（例如用氨气幕来隔绝泄漏的气体）、管线加保护套管和对光气操作装置进行完全隔离。

¹ EIPPCB BREF (2003).



卤代化合物生产的工艺排放物

卤代化合物生产的主要排放物包括：

- 对工艺气体进行热氧化或催化氧化以及焚烧液体含氯废弃物所产生的烟道气；
- 来自无组织排放源（例如阀门、法兰、真空泵和废水收集处理系统）以及工艺维护期间排放的挥发性有机化合物；
- 来自反应器和蒸馏塔的工艺尾气；
- 安全阀和采样系统；
- 原料、中间体和产品的储存。

建议的排放控制措施包括¹⁻²：

- 考虑采用高温直接氯化的方法来限制大气排放物和废弃物的产生；
- 考虑采用氧氯化流化床反应器来减少副产品的生产；
- 使用氧气、对原料中的炔烃进行选择加氢、改进催化剂和进行反应优化；
- 实施 LDAR（泄漏探测和维修）计划；
- 爆破片和安全阀结合使用，监测爆破片与安全阀之间的压力，以探测是否有泄漏，从而防止泄压排气口的泄漏；
- 安装蒸气返回系统（闭环），以减少装充作业时的二氯乙烯（1,2-二氯乙烯；简称 EDC）/氯乙烯单体（VCM）排放，并且装卸连接管道在断开前须彻底吹空排净；该系统应可回收气体或将气体送入带氢氯酸（HCl）吸收系统的热氧化/催化氧化装置；如有可能，残留的有机物应重新利用，用做氯化溶剂工艺的原料（三氯乙烯或四氯乙烯装置）；
- 二氯乙烯、氯乙烯单体和氯化副产物的常压储罐应配备低温回流冷凝器，或将通风口与气体回收利用系统/带 HCl 吸收系统的热氧化/催化氧化装置相连；
- 安装排气冷凝器/排气吸收器，以回收利用中间体和产品。

放空和燃烧

放空和燃烧是 LVOC 设施重要的操作及安全措施，用于确保蒸气得到安全的处置。一般情况下，过量气体不应放空，而是应送入高效率的火炬系统进行处理。在特定情况下，如果根据准确的风险分析，为了保护火炬系统的完整性，无法通过火炬系统对气流进行燃烧处理，则紧急放空是可以接受的做法。在考虑设立紧急气体放空设施之前，应完整记录对不采用气体火炬燃烧系统的论证过程。

在采用燃烧方案之前，应尽可能评估气体的替代利用方案，并纳入生产设计。应在初步调试投产阶段估算新设施的火炬燃烧气量，以便制定固定的火炬燃烧气量控制目标。应记录和报告所有火炬燃烧放空事件中的气体燃烧量。应证明通过实施最佳做法和新技术来持续改进燃烧。

应考虑对气体燃烧采取以下防控措施：

¹ 奥斯陆和巴黎委员会（OSPAR）发布了针对 1,2-二氯乙烯（EDC）/氯乙烯单体（VCM）制造过程可实现排放标准的 98/4 法令。该法令系基于一份 BAT（最佳可用技术）技术文件（PARCOM，1996）和一份 BAT 建议（PARCOM，1996）。

² 欧洲乙烯制造商理事会（ECVM）于 1984 年发布了一份行业准则，目的是改进环境绩效和引入 EDC/VCM 装置的可实现大气排放标准。ECVM 的这份准则确定了氯乙烯单体制造工艺中原料和成品在加工和储运方面的良好规范做法。



- 最大限度实施从来源上减少气体的措施；
- 采用高效率的火焰头，优化燃烧嘴的尺寸和数量；
- 控制和优化火炬燃料/空气的流动速度，确保为火炬燃料流提供正确比例的助燃气流，从而最大限度提高火炬的燃烧效率；
- 在不影响安全的前提下采取措施，最大限度减少吹扫及试烧的火炬燃烧，这些措施包括安装吹扫气减少装置、安装火炬气回收装置、使用惰性吹扫气、尽可能采用软体阀技术以及安装节气引火管；
- 确保有足够的出口速度以最大限度减少引火管熄灭的风险，并采取防风措施；
- 使用可靠的引火管点火系统；
- 尽可能安装高完整性的仪表压力探测系统，以减少过压事件，避免或减少需要火炬燃烧放空的情况；
- 必要时安装气液分离罐，以防止凝析物的排放；
- 采用适当的液体分离系统，最大限度减少火炬气流中的液体携带和夹带量；
- 最大限度减少火焰上窜/火焰漂移；
- 操作火炬以控制臭味和可见烟雾的排放（无可见的黑烟）；
- 火炬与当地社区和员工（包括员工宿舍）保持安全的距离；
- 实施燃烧器维护和更换计划，确保火炬持续发挥最高效率；
- 火炬气计量。

为了最大限度减少因设备故障和装置发生不正常情况而进行燃烧放空的事件，装置应达到高可靠性（>95%），准备备用设备，并制定装置的停产操作规范。

二噁英和呋喃

废弃物燃烧厂一般是作为 LVOC 设施的配套设施。含氯有机化合物（例如氯苯酚类化合物）的焚烧可能会产生二噁英和呋喃。以过渡金属化合物形式存在的某些催化剂（例如铜）也会促进二噁英和呋喃的形成。建议的防控策略包括：

- 焚烧设施的运行遵循国际公认的技术标准；¹
- 保持适当的操作条件，例如焚烧及烟道气的温度足够高，以防止形成二噁英和呋喃；
- 确保排放水平达到本指南 2.1 节表 1 所列的指导值。

废水

工业过程废水

废水一般包括工艺水及冷却水、雨水和其他特定废水（例如水压试验、洗涤和清洗产生的废水，主要来自设施的开车和检修）。过程废水包括：

低碳烯烃的生产废水

蒸汽裂解炉的废水和建议的防控措施包括：

- 吹扫蒸汽（防止污染物聚集所用的稀释蒸汽总量的 10%）应通过调节 pH 值方法进行中

¹ 例如，第 2000/76/EC 号令。



和，并用油水分离器和溶气气浮法进行处理后再排入工厂的废水处理系统；

- 废碱液，如未回收利用其中的硫化钠成分或回收其中的甲酚，则应组合使用以下方法进行处理：
 - 溶剂清洗或液液萃取，以去除聚合物和聚合物前体；
 - 使用液液沉降器和（或）聚结器，去除及回收自由液相中的汽油，用于工艺再利用；
 - 用蒸汽或甲烷进行汽提，去除烃类；
 - 使用强酸进行中和（生成 H_2S/CO_2 混合气体后用含硫气体火炬或焚烧炉作燃烧处理）；
 - 使用酸性气体或烟道进行中和（可将酚类集中到上浮的油相内以便进一步处理）；
 - 对碳和硫化物/硫醇进行氧化（湿空气氧化法、湿空气催化氧化法或臭氧氧化法），然后再中和（以减少或消除二氧化硫的产生）。
- 废胺溶液，用于去除重质原料中的硫化氢，以降低最终工艺气体处理的苛性碱溶液需要量。对废胺溶液，应采用蒸汽汽提法进行再生，去除硫化氢。分流部分胺洗液，用于控制盐的累积浓度。
- 在乙炔催化加氢生产乙烯和乙烷的过程中产生的一种称为“绿油”的 C_2 聚合产物，包含多环芳烃（例如蒽、屈和喹唑）。该聚合产物应回收再利用于工艺（例如在主分馏塔内回收，作为燃料油的一个组分），或燃烧以回收热量。

芳烃的生产废水

芳烃装置的工艺水一般是作闭环循环。主要的废水来源是从蒸汽喷射真空泵的冷凝水和有些蒸馏塔的塔顶回流罐内回收的工艺水。这些工艺水中包含少量的溶解烃类。此外，碱洗塔也可能产生包含硫化物和 COD 物质的废水。其他潜在来源有：意外溢漏、冷却排污水、雨水、设备洗涤水（可能包含萃取溶剂和芳烃）以及储罐排空和工艺故障所产生的废水。

含烃废水应单独收集、沉淀、进行蒸汽汽提，然后在工厂的废水处理系统内进行生物处理。

含氧化合物的生产废水

甲醛

在正常的操作条件下，银催化法和氧化法不会连续产生大量的液体废弃物。废水的来源可能有溢漏、容器洗涤水和被污染的冷凝水（例如因设备故障等不正常状况造成被污染的锅炉排污水以及冷却排污水）。这些污水可循环再利用于工艺，以稀释甲醛产品。

氧化乙烯/乙二醇

生产工艺中会排放富含有机化合物的废水，主要包含单乙烯乙二醇（MEG）、二乙烯乙二醇（DEG）和多乙烯乙二醇类，但也有少量的有机盐。废水应送入乙二醇装置（如有），或送至专用的乙二醇回收装置，部分回收其中的水供工艺循环使用。废水应在生物处理装置内进行处理，因为氧化乙烯非常容易发生生物降解。

对苯二甲酸/对苯二甲酸二甲酯

对苯二甲酸工艺的废水包括氧化工艺中产生的废水以及作为提纯溶剂使用的水。废水一般是送往好氧废水处理装置，使溶质（主要是对苯二甲酸）和杂质（例如对甲基苯甲酸）氧化为二氧化碳和水。另外，也可考虑带甲烷回收措施的厌氧处理。对苯二甲酸二甲酯工艺中，蒸馏阶段产生的废液可燃烧以回收热量。



丙烯酸酯

生产的不同阶段都会产生液体废弃物。在丙烯酸提纯工段，萃取后的蒸馏会产生少量的水性废液。该水性废弃物应进行汽提处理，然后再进行处置，一是回收萃取溶剂，二是最大限度减少废弃有机物的处置负荷。

丙烯酸产品塔的塔底液应进行汽提处理，以回收丙烯酸，高沸点有机物则作燃烧处理。

酯化反应器会产生有机废弃物及废硫酸。在稀醇回收阶段，醇汽提工艺会产生水性废弃物；最后的酯蒸馏阶段会产生有机重质废弃物；水性塔底液应焚烧或送往生物处置装置；有机只质废弃物应作焚烧处理。

含氮化合物的生产废水

丙烯腈¹

丙烯腈装置会产生各种废水。废水一般是送往工厂的生物处理系统，生物处理系统的净化率至少须达到 90%。废水包括：

- 急冷废水，包含硫酸铵和多种高沸点有机化合物的水性溶液；硫酸铵可回收制取硫酸铵晶体，或经处理后生产硫酸；包含重组分的剩余废水应进行脱硫处理，然后作焚烧或生物处理；包含轻组分的废水应作生物处理，或回收再利用；
- 汽提塔塔底液，包含反应器内产生的重质组分和过量水分；该水性废液应用蒸发浓缩的方法进行处理；馏出物应作生物处理，浓缩的重质废液则燃烧处理（回收能量）或回收再利用。

己内酰胺

己内酰胺生产装置的液体废弃物包括：

- 所有采用贝克曼重排的工艺中粗己内酰胺萃取过程的重质塔底液，包含硫酸铵和其他硫化物，应加工成硫酸；
- 己内酰胺成品蒸馏的残留物，应作焚烧处理。

硝基苯²

在硝化工艺中，中和及洗涤步骤以及硫酸的再浓缩都会产生需要处置的废水。这些废水可能包含硝基苯、单硝基和多硝基苯酚类、羧酸、其他有机副产物、残碱以及中和产品内废酸所产生的无机盐。

建议的污染防控措施包括：

- 用碱中和有机相；
- 使用熔盐（例如硝酸锌和硝酸镁的混合物）萃取有机相中的酸性污染物；然后，用闪蒸法去除硝酸，将熔盐再生；必要时，对有机相进行精制中和；
- 此外，也可采用溶剂（例如苯）萃取、沉淀、蒸馏和其他方法来去除酸性污染物；可采用多级逆向液液萃取法去除残留的硝酸，然后用蒸馏法进行再浓缩后再作利用；
- 通常联合采用多级逆流溶剂萃取和蒸汽汽提；这些方法最高可提取废水中 99.5% 的硝基苯，但无法提取废水中的硝基酚类或苦味酸；浓缩的萃取物应回收或进行焚烧处理；

¹ EIPPCB BREF (2003).

² Kirk-Othmer (2006).



- 碱洗废水中的硝基酚类和苦味酸,采用热高压分解法去除;汽提残留的硝基苯和苯之后,应在 10 MPa 压力下,将废水加热到 300℃;

甲苯二异氰酸酯¹

甲苯硝化会产生无机化成分(硫酸盐和亚硝酸盐/硝酸盐)和有机产物及副产物(二硝基甲酚和三硝基甲酚)。

建议的污染防控措施包括:

- 优化工艺,通过优化工艺可将排放量降至 10 kg 硝酸盐/t 二硝基甲苯以下,亚硝酸盐的排放量可降至更低的水平,然后用生物处理法进一步去除这些污染物;其他减少硝基工艺废水有机负荷的方法是吸附、萃取或汽提、热解/水解或氧化;萃取(例如以甲苯为萃取剂)是最常用的方法,几乎可完全去除二硝基甲苯,将硝基酚类的含量降至 0.5 kg/t;
- 在甲苯二胺的制造中,可用汽提法来分离氨;低沸点组分可采用蒸馏/蒸汽汽提法进行分离,用焚烧法进行销毁;预处理工艺水可在生产工艺中循环利用;使用异丁醇时,异丁醇应回收再利用;洗涤塔废水中的异丁醇可用生物方法进行处理;
- 在甲苯二胺的光气化工艺中,尾气分解塔的废水可能略带酸性,包含微量的二氯苯溶剂,可用生物方法进行处理,或送至燃烧器回收热量,含卤代物的废水须进行中和;
- 甲苯二异氰酸酯生产工艺的硝化和加氢工序会产生废水;关键处理步骤一般包括通过蒸发(单效或多效)来提高废水中的污染物浓度、回收利用或燃烧处理;对于浓缩工艺中回收的已处理废水,应在工厂的废水处理系统中进一步处理后再排放。

卤代化合物的生产废水²

二氯乙烯/氯乙烯单体(EDC/VCM)装置洗涤水的废水和 EDC 提纯过程的冷凝水(包含氯乙烯单体、二氯乙烯、其他挥发性氯代烃和非挥发性氯代物,例如氯醛或氯乙醇)、氧氯化反应水、真空泵这些废水中的主要化合物包括:

- 1,2-二氯乙烷(EDC)和其他挥发性氯代有机化合物;
- 非挥发性氯代有机化合物;
- 其他有机化合物,例如甲酸钠、乙二醇;
- 铜催化剂(氧氯化时采用流化床技术);
- 与二噁英有关的组分(与催化剂颗粒之间的亲和力很强)。

建议的污染防控措施包括:

- 使用沸腾反应器,通过直接氯化工艺生产蒸气形态的二氯乙烯,减少从废液和 EDC 产物中去除催化剂的必要性;
- 对挥发性氯代有机化合物(例如 EDC、VCM、氯仿和三氯化碳)进行蒸汽或空气汽提;汽提出来的化合物可回收再利用;汽提可在常压、高压或减压条件下进行;
- 通过碱处理工艺,将非挥发性的氧氯化副产物(例如氯醛或 2-氯乙醇)转化为可汽提的化合物(例如氯仿)或可降解的化合物(例如乙烯乙二醇、甲酸钠);
- 使用碱沉淀法去除氧氯化工艺废水中夹带的铜催化剂,通过沉降/絮凝法进行分离,并

¹ EIPPCB BREF (2003).

² EIPPCB BREF (2003).



回收污泥：

- 在铜沉淀法中，与催化剂残留物（金属污泥）一道，可去除一部分在氧氯化流化床工艺中产生的与二噁英（PCDD/F）有关的组分。要进一步去除与 PCDD/F 有关的化合物，可在生物处理后进行絮凝、沉降或过滤；也可采用活性炭吸附法作进一步的处理。

水压试验水

对设备和管道进行水压试验时，需要使用水（一般是过滤处理后的原水）进行压力试验，以核实系统的完整性。探测漏点，往往会加入化学添加剂（例如防腐剂、除氧剂和染料）。对于水压试验水，应采取下列污染防控措施：

- 试验用水反复使用；
- 最大限度缩短测试用水在设备或管道内的停留时间，从而减少对防腐剂和其他化学品的需求；
- 如果必须使用化学品，则选择就毒性、生物可降解性、生物利用度和生物蓄积潜力而言危害最小的有效化学品。

如果向海洋或地表水排放是水压试验水唯一可行的处置方案，则应制定水压试验水处置方案，其中须考虑排放点、化学品的使用及扩散、环境风险和必要的监测。应避免向海岸浅水水域排放水压试验水。

过程废水处理

石油炼制业产生的工业过程废水处理方法包括隔离废水来源和对高浓度废水进行预处理。典型的废水处理步骤包括：使用隔油池、浮油回收装置、溶气气浮装置或油水分离器，分离油及可浮选固体；过滤分离可过滤固体；流量及负荷调节；使用澄清池，通过沉淀来减少固体悬浮物；生物处理，一般是好氧处理，以减少可溶性有机质（BOD）；需要消毒时，对废水进行氯化消毒；残留物脱水后，在指定危险废弃物填埋场作填埋处理。以下方面可能需要采取其他工程控制措施：围阻并处理从废水处理系统各单元操作中脱分出来的挥发性有机物；使用膜过滤或其他物理/化学处理技术，提前脱除金属；使用活性炭或高级化学氧化手段，去除有机物和不可生物降解 COD；使用合适的技术（例如反向渗透、离子交换、活性炭等），降低废水的毒性；以及围堵及中和恶臭。

工业废水管理，以及处理方法范例，参见《通用 EHS 指南》。通过使用这些废水管理技术和良好实践做法，工厂的废水排放应可达到“指导值”，详见本指南第 2 章的相关表格。

其他废水和水消耗

公用工程作业产生的无污染废水、无污染雨水和卫生污水管理方面的指导，参见《通用 EHS 指南》。污染废水应送入工业过程废水处理系统。关于减少耗水量的建议，特别是在水属于紧缺自然资源的地方，参见《通用 EHS 指南》。

危险物质

LVOC 制造设施使用和制造大量的危险物质，包括原料和中间/最终产品。对于危险物质的搬运、储存和运输，应适当加以管理，以避免或最大限度减少环境影响。危险物质管理方面的推荐做法，包括搬运、储存和运输以及与臭氧消耗物质（ODS）有关的问题，参见《通用 EHS



指南》。

废弃物和联产品

LVOC 生产工艺如果管理得当，正常运行时不会产生大量的固体废弃物。废催化剂是最重要的固体废弃物，来自设备定期大修时的催化剂置换和产品的夹带。

建议对废催化剂采取下列管理策略：

- 进行采用适当的现场管理，包括在临时储运过程中，将可自燃的废催化剂浸没在水中，以避免不受控制的放热反应；
- 运至现场以外的专门公司进行处理，尽可能通过回收再利用工艺，回收重金属（或贵金属），或根据《通用 EHS 指南》中的工业废弃物管理建议对废催化剂进行管理。

对不合格产品的建议管理策略包括回收后供特定的生产装置进行再利用，或进行处置。关于危险和无危险废弃物储运、处理和处置的指导意见，参见《通用 EHS 指南》。

低碳烯烃生产

蒸汽裂解工艺会产生有限数量的固体废弃物，主要是有机污泥、废催化剂、废干燥剂和结焦。各种废弃物的处理方法应逐案确定，可处理后循环利用、回收或再利用。另外，也可焚烧或作填埋处理。分子筛干燥剂和乙炔加氢催化剂可再生和再利用。

芳烃生产

在正常操作中，不会产生危险废弃物，几乎全部原料均可回收用于生产有价值的产品，或作为烟道气处理。所产生的最重要的固体废弃物及其处理和处置方法包括：

- 烯烃或二烯烃和硫的液相或气相加氢工艺所产生的废催化剂一般是经过处理，分离出有价值的金属进行再利用；
- 去除烯烃时使用的黏土，采用填埋或焚烧法处理；
- 对二甲苯分离工艺中使用的废吸附剂，包含氧化铝或分子筛，采用填埋法处理；
- 维护时从工艺设备中清除出来的污泥/固体聚合材料，采用焚烧法处理或现场用做燃料进行燃烧；
- 油污材料和油性污泥（来自溶剂、生物处理和水过滤），焚烧处理并回收热量。

含氧化合物生产

甲醛

在正常操作条件下，银催化法和氧化法几乎不会产生固体废弃物。来自反应器和尾气氧化工艺的废催化剂，几乎可全部再生。可能会发生有限的固体多聚甲醛积结（主要是在设备和管道的冷点），在维护作业中予以清除。甲醛产品提纯过程也会产生废过滤材料。氧化工艺产生的废传热液大都是送至回收装置（进行回收），或进行焚烧处理。

氧化乙烯/乙二醇

废氧化乙烯催化剂，成分为细小金属银颗粒在固体载体（例如氧化铝）上的分布体系，送往外部回收商进行处理，回收高价值的银。回收银后，惰性载体须加以处置。

重质乙二醇液体残留物，可原样回收再利用，也可进行蒸馏以生产有商品价值的乙二醇，以最大限度减少需要作为废弃物进行处置的数量。



氧化乙烯回收工段产生的液体残留物，可蒸馏分离为有价值的乙二醇和含盐的重质残留物（可出售或作焚烧处理）。该液体残留物无须蒸馏也可回收再利用。

对苯二甲酸/对苯二甲酸二甲酯

开车和停车阶段或维护作业中，会产生少量不纯净的对苯二甲酸（TPA）和对苯二甲酸二甲酯（DMT）。此外，蒸馏塔底物中可能有半固体状的产物。这些废弃物可作焚烧处理。

丙烯酸酯

丙烯酸酯制造工艺所产生的固体废弃物就是定期大修时置换出来的废氧化催化剂，包含铍、钼、钒，此外可能还有微量的钨、铜、碲和砷，其载体为硅胶和固化聚合物。对蒸馏塔、汽提塔、容器和管道进行维护作业时，收集这些固体废弃物。

含氮化合物生产

丙烯腈¹

丙烯腈反应器联产氢氰酸，可作为提纯系统的塔顶产物加以回收。氢氰酸可回收再利用或现场转化为其他产物。

丙烯腈反应器联产乙腈，作为汽提塔的塔顶产物进行分离。此外，塔顶所得乙腈中还包含氢氰酸。丙烯腈工艺的急冷工段联产硫酸铵。流化床反应器内发生氨氧化反应，采用多级旋风分离器将催化剂留在反应器内，但依然会损失一些催化剂，损失的催化剂通过急冷系统流失到工艺之外。

建议采取下列管理策略：

- 最大限度回收再利用氢氰酸、乙腈和硫酸铵副产物；
- 氢氰酸如无法回收，则通过火炬或焚烧炉作焚烧处理；
- 从核心装置回收粗乙腈，作进一步的提纯；如无法回收乙腈，则将液态粗乙腈作焚烧处理，或将粗乙腈与吸收塔排气混合后作焚烧处理（回收能量）；
- 硫酸铵结晶回收，如果无法回收硫酸铵，则转化为硫酸；
- 沉降或过滤分离催化剂微粒，然后用燃烧或填埋法进行处置；
- 减少微颗粒的形成和催化剂损失，以最大限度减少重质残留物，并采用温和的操作条件，加入稳定剂，以避免产物的降解；
- 收集汽提塔塔底/急冷系统（一段急冷）的重质残留物，以及催化剂微粒，然后在现场或现场以外作焚烧处理。

己内酰胺

氧化及中和工艺会副产硫酸铵。硫酸铵一般作为化学肥料加以利用。

甲苯二异氰酸酯

对回收的加氢催化剂，先作离心分离，然后回收利用。部分废加氢催化剂是由工艺置换而得，可由专门的公司进行再生，或进行焚烧或预处理，然后作最终的处置。DNT、TDA 和 TDI 制造工艺中产生的有机废弃物一般作焚烧处理。

¹ EIPPCB BREF（2003）。



卤代化合物生产¹

二氯乙烯/氯乙烯单体 (EDC/VCM) 工艺的二氯乙烯蒸馏系统会产生液体残留物 (副产品)。这些残留物由各种卤代烃组成, 包括比二氯乙烯重的化合物 (例如卤代的环状或芳香类化合物) 和轻质化合物 (沸点比二氯乙烯低的 C1 和 C2 卤代烃)。

按质量百分数计算, 氯含量超过 60% 的残留物, 可按以下方式加以回收:

- 用做制造卤代溶剂 (例如四氯化碳/四氯乙烯) 的原料;
- 气态的氯化氢回收再利用于氧氯化装置;
- 制成盐酸溶液出售。

二氯乙烯/氯乙烯单体 (EDC/VCM) 装置的主要固体废弃物是废氧氯化催化剂、直接氯化的残留物和结焦。废水处理污泥、储罐/容器污泥以及维护作业中, 也会存在一般性的废弃物。建议采取下列管理措施:

- 对废氧氯化催化剂, 可连续清除 (针对流化床反应器中的催化剂微粒夹带现象), 或定期清除 (更换固定床反应器的催化剂); 根据具体的工艺, 可沉降/过滤废水, 以干燥或湿润的形式回收催化剂; 废催化剂内可能会吸附有限或微量的重质卤代有机物 (例如二噁英); 处置方法应根据这些污染物的浓度而定 (通常是焚烧或填埋);
- 直接氯化工艺的残留物一般是无机含铁盐的纯净物或混合物; 在高温氯化过程中, 残留物与有机重质化合物一起作为固体悬浮物加以回收; 在低温氯化工艺中, 残留物与废水一起回收, 需要进行碱沉淀, 然后进行沉降或过滤分离, 可能还包含废氧氯化催化剂;
- 二氯乙烯的热裂解会产生结焦, 结焦中不含 PCDD/F, 但包含残留的卤代烃; 采用过滤从氯乙烯单提中清除结焦; 此外, 裂解工段的除焦作业也会产生焦炭;
- 氯乙烯单体的最后提纯工艺中可能要使用石灰对酸进行中和。这会产生需要加以处置的废石灰废弃物。

噪声

典型的噪声产生源包括大型转动机械 (例如压缩机和透平机)、泵、电机、空冷器、火力加热器、火炬和紧急泄压。有关控制和最大限度减小噪声的指南, 参见《通用 EHS 指南》。

1.2 职业健康与安全

LVOC 设施可能产生的职业安全与健康问题与其他工业设施类似, 关于如何管理这些问题, 参见《通用 EHS 指南》。

应采用成熟的方法, 例如危害识别研究 (HAZID)、危害及可操作性研究 (HAZOP) 或定量风险评估 (QRA), 进行岗位安全分析或综合性危害或风险评估, 在此基础上确定炼油设施具体的职业健康与安全问题。作为一般性要求, 健康及安全管理规划应包括采用系统化及结构化的模式来预防和控制物理、化学、生物及放射方面的健康与安全危害, 详见《通用 EHS 指南》。

¹ EIPPCB BREF (2003)。



LVOC 设施最重大的职业健康及安全危害发生在运营阶段，主要包括：

- 工艺安全
- 化学危害

应根据国际监管规定和最佳做法（例如《OECD建议》¹，《EU Seveso II命令》²和《美国环保署风险管理计划规则》³），对重大危害加以管理。

工艺安全

由于炼油业特有的特点，包括涉及复杂的化学反应、使用危险物质（例如有毒、高反应性、易燃或易爆化合物）以及多级有机合成反应，因此应实施工艺安全制度。工艺安全管理包括以下管理行动：

- 对物料和反应进行物理危害试验；
- 进行危害分析研究，以审核工艺化学特性和工程做法，包括热力学和动力学；
- 检查工艺设备及公用工程设施的预防性维护工作和机械完整性；
- 工人培训；
- 编写操作说明和应急响应规程。

火灾和爆炸

最重大的安全影响来自在高温和高压下大量储运易燃及高度易燃的 LVOC 产品（例如低碳烯烃、芳烃、甲基叔丁基醚、氧化乙烯、丙烯酸酯和丙烯酸）、可燃气体和工艺化学品。在 LVOC 制造设施的事故记录中，主要是产品意外泄漏造成的爆炸和火灾。发生这些事故后，工人可能受到严重影响，周边社区也有可能受到严重影响，具体取决于意外泄漏的危险、挥发性和易燃化学品的数量和烈性。

应通过以下措施，最大限度降低气云爆炸的风险：

- 安装泄漏探测等装置，及早发现泄漏；
- 工艺区、储存区、公用工程区和安全区之间相互隔离，遵守安全距离的规定⁴。
- 清除潜在的点火源；
- 控制操作及规程，避免危险的气体混合物；
- 清除或稀释泄漏物，限制污染物的影响区域；
- 制定、实施和落实具体的应急预案，就保护操作人员和当地社区免受有毒产品泄漏之影响的应急措施作出规定。

氧化反应（例如丙烯氧化反应）和产品管理也涉及火灾和爆炸的风险。反应器应遵循适当的设计准则⁵，例如妥善管理产品粉末（例如对苯二甲酸/对苯二甲酸二甲酯）与空气形成的爆炸性混合物。

¹ 经合发组织发布的《化学品事故预防、准备和应急指南》第二版（2003）。

² 欧盟理事会第 96/82/EC 号令，即所谓的“Seveso II 命令”，以第 2003/105/EC 号令的形式加以延期。

³ EPA. 40 CFR Part 68, 化学品事故预防规定, 1996。

⁴ 可考虑危害的发生率针对具体工厂进行安全分析，或援引相关的标准或指南（例如 API、NFPA），以得出安全距离。

⁵ NFPA 654: 可燃颗粒状固体制造、加工和搬运的防火和防爆标准。



氧化乙烯

氧化乙烯有毒，对人类有致癌作用，氧化乙烯的气体是易燃气体，即使不与空气混合，也可能发生爆炸性的自我分解。根据氧化乙烯的化学性质，须采取各种手段来防止任何类型的损失。具体而言，氧化乙烯/乙二醇的储运装载设施应从设计上避免吸入可能与氧化乙烯发生危险反应的空气或杂质、防止泄漏，并包括氧化乙烯装载作业的蒸气返回系统，以最大限度减少须加以处理的气体。

丙烯酸酯

丙烯氧化工艺具有危险性，主要是因为反应物料具有可燃性，必须审慎加以管理¹。对于丙烯酸和丙烯酸酯的储运设施，应精心设计和管理，原因是不受控制的聚合反应会导致爆炸。^{2, 3}

丙烯酸使用对苯二酚单乙醚作为聚合抑制剂，后者在空气中的性质非常活跃。如果温度过高，丙烯酸很容易发生燃烧。丙烯酸应储存在不锈钢罐内，所接触空气的氧气浓度为5%~21%，储存温度15~25℃，避免过热或冷冻。冷冻丙烯酸的解冻可能导致失控的聚合反应；因此，解冻应采用温和的加热系统，在受控条件下进行。

丙烯腈和氢氰酸⁴

这两种化合物均为危险化合物，在制造和储运中须采取特别的安全措施。氢氰酸不仅化学性质活泼，而且有毒，因此最多只能储存几天时间。如氢氰酸生产后无法出售或使用，应作燃烧处理。因此，应确保有能力销毁所生产的全部氢氰酸。丙烯腈在引发剂存在的条件下会发生自聚合反应，此外丙烯腈是易燃物质。因此，产品内应加入稳定剂，并应采取措施来防止意外引入可能发生强烈反应或催化失控反应的杂质。

硝基苯⁵

硝基苯是毒性非常强的物质，在生产工艺会副产毒性非常强的副产物（例如硝基酚类和苦味酸）。如果蒸气浓度较高（>0.0001%），则应使用带有机蒸气过滤罐的全面罩或自给式呼吸器。

硝基苯生产过程带有严重的火灾和爆炸危险，原因是可能发生失控的硝化反应⁶，以及含氮副产物（例如二硝基苯和三硝基苯、硝基酚类和苦味酸）具有爆炸性。应确保硝化反应器设计及控制的准确性。在蒸馏和提纯过程中，应防止出现高温条件，防止副产物达到高浓度，防止沾染强酸强碱及腐蚀性产品，以最大限度降低爆炸的风险⁷。

¹ Phimister J.R., Bier V.M., Kunreuther H.C. Accident Precursor Analysis and Management: Reducing Technological Risk Through Diligence (2004).

² 《丙烯酸：安全及储运摘要》：第3版（2002）。丙烯酸类单体安全及储运企业间委员会（简称 ISCHAM）。

³ 《丙烯酸酯：安全及储运摘要》：第3版（2002）。丙烯酸类单体安全及储运企业间委员会（简称 ISCHAM）。

⁴ EIPPCB BREF (2003)。

⁵ IPCS（国际化学品安全规划署）的《第230号环境健康准则：硝基苯》。网址：<http://www.inchem.org/>。

⁶ Carr R.V.C. Thermal hazards evaluation of aromatic nitration with nitric acid. Nitration Conference (1983)。

⁷ 日本科学技术振兴机构（JST）的“事故知识数据库：因停电造成真空度降低而导致硝基苯蒸馏塔爆炸”。网址：<http://shippai.jst.go.jp/en/Search>。



甲苯二异氰酸酯 (TDI)¹

在 TDI 的制造过程中，须使用许多危险物质，有些使用量很大，例如氯气、TDA、一氧化碳、光气、氢气、硝酸、氮氧化物、DNT、甲苯等。

必须避免接触水和碱性化合物，例如苛性钠、胺或其他类似物质，因为这些物质会与 TDI 发生放热反应，生成二氧化碳。在密闭或出口受到严格限制的容器或输送管线中，二氧化碳的释放可能造成剧烈的爆炸。建议采取下列最大限度减小风险的措施：

- TDI 在干燥的环境内储存，使用干燥的氮气或干燥的空气垫。
- 储罐的所有出入管线均须使用管堵和管盖。
- 所有接头和连接管线均须处于干燥环境内。
- 如果 TDI 容器内已经进水或被怀疑进水，则不得将容器密闭。
- 确保纯净、洗涤过的 DNT 加热温度不会超过 200℃，以避免分解风险。
- 按以下规定，慎重处理光气：
 - 所有光气作业均必须在封闭建筑物内进行；
 - 安装光气传感器，监测室内光气浓度；
 - 如果发现光气泄漏，须收集和处理被光气污染的所有室内空气（例如采用碱洗法进行处理）；
 - 在光气装置四周安装氨气幕系统；如发生泄漏，在蒸汽中加入氨与光气发生反应；此外，也可对装置所在的建筑物采取隔离措施。

化学危害

如果发生 LVOC 泄漏，现场人员的接触浓度可能达到危及健康和生命的水平。工艺中使用并现场储存有毒和有致癌作用的化合物（例如芳烃、甲醛、氧化乙烯、丙烯腈、氢氰酸、硝基苯、甲苯二异氰酸酯、氯乙烯、1,2-二氯乙烷、四氯化碳以及二噁英类化合物，主要是氧氯化反应中产生的八氯代二苯呋喃）。应实施以下措施：

- 应尽可能在危险区安装气体探测器；
- 应避免一切溢漏，应采取防范措施来控制 and 最大限度减少溢漏；
- 在一切危险及有毒产品的操作区，均应提供足够的通风；
- 在一切可能产生大气排放和粉尘的室内区域，应安装空气抽取和过滤设备。

应采取以下措施，最大限度减小高压、冷冻及液体危险产品储运中的有毒物质泄漏：

- 储罐不得靠近有火灾或爆炸危险的装置；
- 储存大量产品时，最好采取冷冻储存，原因是如果发生管线或储罐故障，冷冻储存系统的初期泄漏速度慢于高压储存系统；
- 具体针对液体氯乙烯单体，储存措施包括冷冻储存和地下储存；地下储存要求采用特别的储罐设计，考虑特别的环境监测因素，以防污染土壤和地下水。

应根据岗位安全分析和工业卫生调查的结果，参照《通用 EHS 指南》中关于职业健康与

¹ EIPPCB BREF (2003).



安全的指导意见，对装置的正常维护和运行中潜在的物质及化学品接触风险加以管理。

1.3 社区健康与安全

LVOC 设施最严重的社区健康与安全危害发生在运行阶段，包括制造工艺中或产品在加工设施以外运输过程中，火灾和爆炸造成的重大事故威胁。关于如何管理这些问题的指导意见，参见下文和《通用 EHS 指南》的相关章节，包括“交通安全”、“危险物质运输”和“应急准备和响应”。

最大限度减少和控制对社区的危害，设施的设计应包括以下防范措施：

- 确定合理的设计事故假设；
- 评估潜在事故对周边区域的影响；
- 考虑当地受体、气象条件（例如盛行风向）和水资源（例如地下水的脆弱性），适当选择装置的地点，并且确定设施与住宅区、商业区或其他工业区之间的安全距离；
- 确定采取哪些预防和减缓措施来避免或最大限度减少危害；
- 提供信息，让社区参与应急准备和响应计划以及针对重大事故的有关演习。

LVOC 制造厂建造和报废阶段对社区健康与安全的影响与大多数大型工业设施是类似的，见《通用 EHS 指南》。这些影响主要包括运输安全、拆卸废弃物的处置（可能包括危险物质）以及其他与现场废弃后的物理状况和危险物质的存在有关的影响。

2 指标与监测

2.1 环境

废气与废水管理指南

表 1 和 2 给出了本行业的废气和废水排放指标。本行业的废气和废水排放指导值反映的是本行业的国际推荐值，监管框架获认可的国家在相关标准中采用该推荐值。通过本文件前面各章讨论的污染防控手段，设计和操作得当的工厂，在正常情况下是可以达到这些指导值的。

大气排放指南适用于工艺排放物。与蒸汽和发电活动相关的燃烧源，如果容量大于 50 MW·h，其废气排放标准包含于《通用 EHS 指南》，如果容量较大，则其废气排放标准包含于《热电 EHS 指南》。有关如何根据废气总排放量确定环境影响的指南包含于《通用 EHS 指南》。

废水排放指南适用于处理后的废水直接排放进入一般用途的地表水域。确定现场的具体排放标准时，可根据是否可以使用公共污水收集和处理系统及使用条件；如果是直接向地表水域排放，则根据《通用 EHS 指南》所述的承受水域使用分类来确定。按照占每年运行小时数的百分比计算，在工厂或相关部门至少 95% 的运行时间内，废水排放应达到这些标准。如因考虑项目的具体情况造成偏离这些标准，应在环境评估中加以论证说明。



表 1 大气排放物指导值^a

污染物	单位	指导值
颗粒物 (PM)	mg/Nm ³	20
氮氧化物	mg/Nm ³	300
氯化氢	mg/Nm ³	10
硫氧化物	mg/Nm ³	100
苯	mg/Nm ³	5
1,2-二氯乙烷	mg/Nm ³	5
氯乙烯 (VCM)	mg/Nm ³	5
丙烯腈	mg/Nm ³	0.5 (焚烧) 2 (洗涤)
氨	mg/Nm ³	15
挥发性有机化合物	mg/Nm ³	20
重金属 (总量)	mg/Nm ³	1.5
汞及化合物	mg/Nm ³	0.2
甲醛	mg/m ³	0.15
乙烯	mg/Nm ³	150
氧化乙烯	mg/m ³	2
氢氰酸	mg/m ³	2
硫化氢	mg/m ³	5
硝基苯	mg/m ³	5
有机硫化物和硫醇	mg/m ³	2
酚类、甲酚类和二甲苯酚类 (例如苯酚)	mg/m ³	10
己内酰胺	mg/m ³	0.1
二噁英和呋喃	ng TEQ/Nm ³	0.1

a. 干燥空气、273K (0℃)、101.3 kPa (1 标准大气压)，固体燃料为含氧 6%；液体和气体燃料为含氧 3%。

表 2 废水排放指导值

污染物	单位	指导值
PH	S.U.	6-9
温度升高	□	≤3
生化需氧量 ₅	mg/L	25
化学需氧量	mg/L	150
总氮	mg/L	10
总磷	mg/L	2
硫化物	mg/L	1
油脂	mg/L	10
总固体悬浮物	mg/L	30
镉	mg/L	0.1
铬 (总铬)	mg/L	0.5



污染物	单位	指导值
铬（六价铬）	mg/L	0.1
铜	mg/L	0.5
锌	mg/L	2
铅	mg/L	0.5
镍	mg/L	0.5
汞	mg/L	0.01
酚类	mg/L	0.5
苯	mg/L	0.05
氯乙烯（VCM）	mg/L	0.05
1,2-二氯乙烯（EDC）	mg/L	1
可吸附有机卤化物（AOX）	mg/L	1
毒性	逐案确定	

资源使用、能耗、排放和废弃物产生

表 3 列出了主要产品的部分资源消耗及能耗指标，表 4 为部分大气排放物及废弃物的产生指标。提供行业基准值仅是出于对比目的，具体项目应努力寻求在相关领域的持续改进。

表 3 资源及能量消耗

产品	参数	单位	行业基准
低碳烯烃	能耗 乙烷原料	GJ/吨乙烯	15-25
	能耗 石脑油原料	GJ/吨乙烯	25-40
	能耗 粗柴油原料	GJ/吨乙烯	40-50
芳烃	蒸汽	千克/吨原料	0.5-1
甲醛 银催化法 /氧化法	电力	KW·h/吨甲醛	100/200-225
氯乙烯单体 （VCM）	动力	MWh/吨 VCM	1.2-1.3

资料来源：EIPPCB BREF (2003)

表 4 大气排放物、液体废弃物/联产品的产生量

产品	参数	单位	行业基准
----	----	----	------



低碳烯烃	烯烃	吨/年	2500
	一氧化碳、氮氧化物	同上	200
	硫氧化物	同上	600
	挥发性有机化合物	千克/吨乙烯	0.6-10
	废水	m ³ /h	15
	总烃损失	原料的百分数/千克/吨乙烯	0.3-0.5/5-15
芳烃	氮氧化物	千克/吨原料	0-0.123
	二氧化硫	千克/吨原料	0-0.146
丙烯腈	氢氰酸	千克/吨丙烯腈	90-120
	丙烯腈	千克/吨丙烯腈	5-32
	硫酸铵	千克/吨丙烯腈	115-200
己内酰胺 BASF/拉西法	硫酸铵	吨/吨己内酰胺	2.5-4.5
二异氰酸酯 (TDI)	COD/TOC	千克/吨甲苯二异氰酸酯	6/2
	硝酸盐、亚硝酸盐/硫酸盐	千克/吨甲苯二异氰酸酯	15, 10/24
氯乙烯单体 (VCM)	液体残留物	千克/吨甲苯氯乙烯单体	25-40
	氧化催化剂	千克/吨甲苯氯乙烯单体	10-20
	含铁盐类	千克/吨甲苯氯乙烯单体	10-50
	焦炭	千克/吨甲苯氯乙烯单体	0.1-0.2

资料来源：EIPPCB BREF (2003)

环境监测

本行业的环境监测制度应针对所有被确定为可能对环境造成重大影响的活动（包括在正常操作条件下和受干扰条件下的情况）。环境监测活动的对象应当是具体项目在废气、废水、资源使用方面的直接或间接指标。

监测的频率应当足以提供所监测参数的有代表性数据。监测应由受过训练的人员进行，应遵循监测和记录规范，并采用正确校准和维护的设备。监测数据应定期加以分析和审查，并与操作标准加以比较，以便采取必要的纠正行动。有关废气和废水取样及分析方法的更多指南包含于《通用 EHS 指南》。

2.2 职业健康与安全绩效

职业健康与安全指南

应根据国际公布的风险暴露标准评估职业健康与安全状况。此类标准的例子有：美国政府工业卫生学家会议（简称ACGIH）公布的门槛限值（TLV®）职业风险暴露指南和生物风险暴露指标（BEIs®）¹、美国全国职业健康与安全协会（NIOSH）发布的《化学品危险手册》²、

¹ 网址：<http://www.acgih.org/TLV/>和 <http://www.acgih.org/store/>

² 网址：<http://www.cdc.gov/niosh/npg/>



美国职业安全与健康署（简称OSHA）公布的可允许暴露限度（简称PELs）¹、欧洲联盟成员国公布的指示性职业暴露限度值²、以及其他类似的来源。

事故和死亡率

项目应努力将项目工人（无论是正式雇员还是合同工）发生事故的次数减少到零点（尤其是可能导致失去工作时间、各种程度的伤残、甚至死亡的事故）。死亡率标准可参照发达国家此部门的死亡率数据（资料来源是公开发表的出版物，例如美国劳工统计数字局和英国健康与安全事务局发表的报告）³。

职业健康与安全监测

应当针对具体的项目监测工作环境的职业危险。监测工作应当由获得认证的专业人员⁴进行设计和执行，并作为职业健康与安全监测制度的组成部分。工作场所还应保持职业事故与职业疾病、危险时间和事故的记录。有关职业健康与安全监测制度的更多指南包含于《通用EHS指南》。

3 参考文献与其他资料来源

- [1] Carr, R.V.C. 1983. Thermal Hazards Evaluation of Aromatic Nitration with Nitric Acid. Nitration Conference, Menlo Park, California, 27-29 July 1983.
- [2] European Commission. 2003. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB) Reference Document on Best Available Techniques (BREF) for Large Volume Organic Chemicals. February 2003. Seville: EIPPCB. Available at <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>.
- [3] European Commission. 2000. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the Incineration of Waste. Available at <http://europa.eu/scadplus/leg/en/lvb/l28072.htm>.
- [4] European Commission. 1996. *Directive 96/82/EC on the control of chemical accidents (Seveso II) – Prevention, Preparedness and Response*. Extended by Directive 2003/105/EC. Available at <http://ec.europa.eu/environment/seveso/index.htm>.
- [5] European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM). 1994. Industry Charter for the Production of VCM and PVC (Suspension Process). Brussels: ECVM. Available at <http://www.ecvm.org/img/db/SPVCcharter.pdf>.
- [6] German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU). 2004. Waste Water Ordinance – AbwV. (Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters). Promulgation of the New Version of the Waste Water Ordinance of 17 June 2004. Berlin: BMU. Available at http://www.bmu.de/english/water_management/downloads/doc/3381.php.

¹ 网址：http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadis.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9992

² 网址：http://europe.osha.eu.int/good_practice/risks/ds/oel/

³ 网址：<http://www.bls.gov/iif/>和 <http://www.hse.gov.uk/statistics/index.htm>

⁴ 有资格的专业人员可包括持有证书的工业卫生专家、注册职业卫生专家、持有证书的安全专家⁴或与此类专家具有同等资格



- [7] German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU). 2002. First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Emission Control Act (Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft). Berlin: BMU. Available at http://www.bmu.de/english/air_pollution_control/ta_luft/doc/36958.php.
- [8] Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers (ICSHAM). 2002. Acrylate Esters – A Summary of Safety and Handling, 3rd Edition.
- [9] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2006. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Geneva: IPCC. Available at <http://www.ipcc.ch/activity/srccs/index.htm>.
- [10] International Programme on Chemical Safety (IPCS). Environmental Health Criteria 230. Nitrobenzene. Prepared by L. Davies. Joint Publication of United Nations Environment Programme (UNEP), International Labour Organization (ILO) and World Health Organization (WHO). Geneva: WHO. Available at <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc230.htm>.
- [11] Japan Science and Technology Agency (JST). Failure knowledge database. Available at <http://shippai.jst.go.jp/en/Search>.
- [12] Kirk-Othmer, R.E. 2006. Encyclopedia of Chemical Technology. 5th Edition. New York, NY: John Wiley and Sons Ltd.
- [13] National Academy of Engineering. 2004. Eds. J.R. Phimister, V. M. Bier, H. C. Kunreuther. Accident Precursor Analysis and Management: Reducing Technological Risk Through Diligence. Washington, DC: National Academies Press.
- [14] Organization for Economic Co-operation and Development (OECD). 2003. Guiding Principles for Chemical Accident Prevention, Preparedness and Response. Second Edition. Paris: OECD. Available at <http://www2.oecd.org/guidingprinciples/>.
- [15] Oslo and Paris Commission (OSPAR) for the Protection of the Marine Environment of the North Atlantic. OSPAR Decision 98/4 on Emission and Discharge Limit Values for the Manufacture of Vinyl Chloride Monomer (VCM) including the Manufacture of 1, 2-dichloroethane (EDC). London: OSPAR. Available at http://www.ospar.org/eng/html/dra/list_of_decrees.htm#decisions.
- [16] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002. 6th edition. New York, NY: John Wiley and Sons Ltd. Available at <http://www.wiley-vch.de/vch/software/ullmann>.
- [17] United Kingdom (UK) Environmental Agency. 2003. Sector Guidance Note IPPC S4.01-Guidance for the Large Volume Organic Chemical Sector. Bristol: Environmental Agency. Available at http://www.environment-agency.gov.uk/business/444304/1290036/1290086/1290209/1308462/1245952/?lang=_e#.
- [18] United Nations (UN). 2003. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations. Thirteenth revised edition. New York, NY: United Nations Publications. Available at <https://unp.un.org/>.
- [19] United States (US) Environment Protection Agency (EPA). 40 CFR Part 63 — National Emission



- Standards for Hazardous Air Pollutants, Subpart F—National Emission Standard for Vinyl Chloride. Washington, DC: US EPA. Available at <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-I.info/>.
- [20] US EPA. 40 CFR Part 63 — National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, Subpart FFFF—National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Miscellaneous Organic Chemical Manufacturing. Washington, DC: US EPA. Available at <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-I.info/>.
- [21] US EPA. 40 CFR Part 68— Chemical accident prevention and provisions. Washington, DC: US EPA. Available at <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-I.info/>.
- [22] US National Fire Protection Association(NFPA). 2006. NFPA 654: Standard for the Prevention of Fire and Dust Explosions from the Manufacturing, Processing, and Handling of Combustible Particulate Solids. Quincy, MA: NFPA. Available at <http://www.nfpa.org/aboutthecodes/AboutTheCodes>.

附件 A：行业活动的一般说明

大宗石化有机产品（LVOC）制造业是石化工业的第一步。LVOC 制造是通过物理和化学操作，将炼油产品转化为基础化学品或大宗化学品，一般是采用连续操作的一体化装置。LVOC 作为原料，大量用于进一步合成价值更高的化学品（例如溶剂、塑料和药物）。大多数 LVOC 制造工艺通常都是由原料供应、合成、分离/精制和储存阶段构成。

低碳烯烃¹

低碳烯烃是 LVOC 制造业产量最大的基础化学品，广泛用于制造各种衍生产品。从轻质气体（例如乙烷和液化石油气）到炼油液体产品（例如石脑油、柴油），低碳烯烃的有各种原料来源。如使用较重的原料，一般要求采用更为复杂的装置，联产品（例如丙烯、丁二烯、苯）的数量也更大。蒸汽裂解是乙烯和丙烯最常用的制造工艺。蒸汽裂解的反应温度超过 800^{°C}，裂解反应在热裂解炉内进行，是大量吸热的反应。为了去除酸性气体和二氧化碳，要进行气体压缩，并使用苛性钠及胺进行原料气的洗涤。烯烃产品的回收和提纯采用低温分离法。乙烯进一步提纯，通过萃取蒸馏去除乙烷，通过催化加氢去除乙炔。一体化装置内包含能量回收单元。直接与低碳烯烃制造有关的操作包括原料预处理、丁二烯回收或加氢、汽油热浸泡或加氢处理、苯浓缩或萃取以及焦油处理。烯烃制造装置必须有能力在发生工艺故障和进行某些间歇性操作时对废气进行火炬燃烧处理。原料/产品都具有高挥发性和易燃性，因此要求遵循高标准的安全标准，降低裂解装置的总烃损失。

芳烃²

苯、甲苯和二甲苯（BTX）的原料主要有三个来源，即炼油重整产品、蒸汽裂解炉产生的热裂解汽油（裂解汽油）和煤焦油加工获得的苯。芳烃与非芳烃的分离，以及产品的提纯，要采用物理分离工艺（例如共沸蒸馏、萃取蒸馏、液液萃取、冷冻结晶、吸附、BF₃/HF 络合）和产品的化学转化（例如甲苯加氢脱烷基转化为苯、甲苯歧化转化为苯和二甲苯、以及二甲苯

¹ EIPPCB BREF（2003）

² 同上



和/或间二甲苯异构化转化为对二甲苯)。可采用超精密分馏法分离乙苯，然后处理二甲苯。苯与乙烯在氯化铝或沸石催化剂的作用下发生烷基化反应，生成乙苯。甲烷、氢气和乙烷等杂质通常是作燃烧处理。使用再循环的含氧氮气对沸石催化剂进行再生，再生过程产生二氧化碳。苯乙烯的生产通常采用两段法，首先是苯和乙烯通过催化烷基化反应生成乙苯，然后对乙苯催化脱氢，生成苯乙烯。催化剂通常是氧化铁系催化剂，包含铬和钾成分。另一种商业化生产工艺是先将乙苯氧化为过氧化乙苯，然后与丙烯反应，生成 α -苯乙醇和氧化丙烯。 α -苯乙醇脱氢制成苯乙烯。液体苯乙烯粗产品的成分主要是苯乙烯和乙苯，采用低温减压蒸馏进行提纯，使用基于硫或氮的聚合抑制剂来最大限度减少乙烯基芳香化合物的聚合。

在两段法异丙苯工艺中，首先苯和丙烯在固定床沸石催化剂的作用下，进行烷基化反应，生成异丙苯。然后，将异丙苯氧化为过氧化异丙苯，再用酸性催化剂（通常是硫酸）进行分解，生成苯酚、丙酮和其他联产物（例如苯乙酮）。对苯酚和丙酮进行蒸馏提纯。另外两个生产苯酚的工艺分别是联产苯甲酸钠的甲苯（Tolox）法和一氯代苯法。新兴的苯酚生产技术包括：废气木材的减压热裂解；异丙苯的反应蒸馏；以及直接苯氧化。

含氧化合物

有多种特征不同的 LVOC 属于含氧化合物。以下是此类化合物的代表：甲醛（甲醇氧化而得）；甲醇和异丁烯合成的 MTBE（甲基叔丁基醚）；氧化乙烯（乙烯氧化而得）；乙二醇（氧化乙烯水合而得）；对苯二甲酸（二甲苯氧化而得）；丙烯酸酯（丙烯氧化为丙烯醛，进一步氧化成丙烯酸，经酯化获得丙烯酸酯）。

甲醛¹

甲醛是甲醇催化氧化而制成，可在缺氧条件下发生氧化反应（银催化法），也可在过氧条件下发生氧化反应（氧化法）。银催化法采用晶体银催化剂，在空气存在的条件下，对甲烷进行氧化脱氢。氧化法（Formox 法）则是在过氧条件下，使用金属氧化物催化剂，对甲醇直接氧化生成甲醛。甲醛氧化是放热反应。

MTBE（甲基叔丁基醚）

MTBE 由甲醇与异丁烯反应而得，异丁烯有多个不同的来源。现有的大多数商业化生产工艺都是类似的，由反应段和精制段构成。

氧化乙烯/乙二醇²

氧化乙烯（EO）是制造许多产品（例如乙二醇、乙氧基化物、乙二醇醚和乙醇胺类）的重要化学中间体。

氧化乙烯由乙烯和氧气发生气相反应而制成，采用多管固定床式反应器，反应管内充填氧化银催化剂，壳层充填冷却剂。部分乙烯原料转化为二氧化碳和水。从循环气中去除反应产物（氧化乙烯、二氧化碳和水），未转化的氧气和乙烯送回反应器。循环气包含稀释气体（例如甲烷），可使操作保持在过氧状态，而又不会导致反应混合物达到易燃状态。回收氧化乙烯时，先用水吸收，然后在汽提塔内浓缩。

¹ EIPPCB BREF (2003)

² 同上



乙二醇是用乙烯和水在高温下（一般是 150-250℃）反应而制成。主要产物为单乙烯乙二醇（MEG），有价值的联产物为二乙烯乙二醇（DEG）和三乙烯乙二醇（TEG）。氧化乙烯有毒，对人类有致癌作用。氧化乙烯的气体是即使不与空气或惰性气体混合，也可能发生爆炸性的自我分解。在碱、矿物酸、金属氯化物、金属氧化物、铁、铝或锡的催化下，很容易发生液相聚合反应。由于具有这些性质，储运方面需要作出特殊的安排。

对苯二甲酸（TPA）

通常采用的对苯二甲酸生产工艺是，对二甲苯在可溶性醋酸锰和醋酸钴催化剂存在的条件下，使用溴化钠促进剂，进行液相空气氧化，生成粗对苯二甲酸。使用乙酸作为溶剂，压缩空气中的氧气作为氧化剂。由于反应环境是有高度腐蚀性的溴-乙酸环境，因此一般要求使用衬钛设备。结晶的粗对苯二甲酸以湿饼的方式收集，然后干燥。然后，离心分离或过滤回收固体对苯二甲酸，干燥后存放等待提纯（“粗对苯二甲酸”，纯度>99%）。提纯方法是在热水中高压溶解，然后对杂质进行选择性的催化加氢。反应是强放热反应，也会排放废水。粗对苯二甲酸用水配成浆料，加热直至完全溶解。然后，在碳支撑的钯催化剂的作用下，对 TPA 进行液相加氢。反应后，对 TPA 进行结晶、离心分离和（或）过滤，然后干燥成为流动性的粉末。

对苯二甲酸二甲酯（DMT）

对苯二甲酸二甲酯（DMT）的生产大都是采用氧化/酯化两段法工艺。对二甲苯、回收的对甲基苯甲酸甲酯，与催化剂一起通过氧化反应器，生成对苯二甲酸和对苯二甲酸单甲酯。然后，反应产物通过酯化反应器，对苯二甲酸与对苯二甲酸单甲酯在无催化的条件下反应生成对甲基苯甲酸甲酯，然后回到氧化反应器，氧化生成对苯二甲酸二甲酯（DMT）。另一种制造 DMT 的方法是对苯二甲酸直接酯化法。

丙烯酸酯

从丙烯酸甲酯到丙烯酸十六酯，丙烯酸酯是一类很广泛的物质。丙烯酸酯通过丙烯酸的酯化而得，丙烯酸则是在空气或氧气存在的条件下，对丙烯进行气相催化氧化而得。低碳酯和高碳酯分别有专门的酯化装置，低碳酯和高碳酯是按沸点来区分的（甲酯到丁酯为低碳酯，异辛酯到十六酯）。

含氮化合物

含氮化合物包括大量的化学品，以下介绍丙烯腈、己内酰胺以及甲苯二异氰酸酯（TDI）。

丙烯腈¹

丙烯腈是一种中间单体，在世界各地广泛用于多个用途。世界各地的丙烯腈产能中，有 95% 是采用 BP/SOHIO 法。该法是在流化床反应器中，采用空气流态化的催化剂床，使用过量氨气，对丙烯进行放热的气相氨化。该法有三种主要的联产品，分别是氢氰酸、乙腈和硫酸铵。采用多级旋风分离器将催化剂留在反应器内，但依然会损失一些催化剂，损失的催化剂通过急冷系统流失到工艺之外。

反应段会产生水，从工艺中排除水是装置设计的一个关键部分。浓缩后的废水可作燃烧处

¹ EIPPCB BREF (2003)



理，或回收供工艺的其他部分使用，以最大限度回收可出售的产物（最后的废水作燃烧处理）。经工艺吸收塔处理后的反应尾气包含不可凝气体（例如氮气、氧气、一氧化碳、二氧化碳、丙烯、丙烷）以及水蒸汽和微量的有机污染物。此外，丙烯腈装置可能还带有焚烧工艺残留物和燃烧氢氰酸的设施。

己内酰胺¹

己内酰胺（环己亚胺）是生产聚酰胺-6（尼龙）的主要原料。己内酰胺的生产主要以环己酮为中间体。己内酰胺生产装置一般分四段。（1）环己酮（ANON）装置，以苯酚和氢气为原料，催化反应得到环己酮。副产物为环己醇及残留物（焦油）；（2）羟胺-磷酸盐肼（HPO）装置，采用磷酸盐路线生产羟胺-磷酸盐肼；（3）羟胺-硫酸盐肼（HSO）装置和己内酰胺提纯装置，通过硫酸路线，将 HSO 路线制成的羟胺-硫酸盐肼转化为己内酰胺；（4）己内酰胺精制装置，使用苯萃取己内酰胺，水洗法去除硫酸铵及有机杂质。

硝基苯²

对苯进行顺序硝化，即可生成单硝基苯、二硝基苯和对称三硝基苯。传统的批量硝化工艺采用混合酸（硝酸和硫酸）和稍过量的苯，目前这个工艺已经被连续操作工艺所取代，但反应条件基本类似。目前的生产装置都是成套装置，采取充氮保护来提高安全性。所有废液均须通过净化工序。用原料苯萃取废酸中残留的硝基苯和硝酸，残留的废弃在用混合酸进行酸洗。另外，也可采用泵硝化工艺，硝化反应在泵内发生。

甲苯二异氰酸酯（TDI）³

芳香异氰酸酯的生产采用高度一体化的装置，一般还包含光气生产装置。甲苯二异氰酸酯（TDI）的生产全都以甲苯为起点，采用光气路线。生产工艺为连续工艺，分三个步骤。（1）甲苯硝化，这个步骤要生成硝酸。废酸提纯浓缩后再利用，二硝基甲苯的混合物在碱洗塔内用水或碳酸钠进行处理，再用新鲜水进行处理，最后结晶提纯；（2）二硝基甲苯加氢，生成甲苯二胺，该反应是放热的气/液/固相反应。使用金属催化剂，通过一段或多段的连续加氢工艺，将二硝基甲苯还原为甲苯二胺（TDA）。反应产物富含 TDA，采用过滤或离心法清除残留催化剂后，蒸馏回收溶剂（如使用）；以及（4）甲苯二胺光气化生成甲苯二异氰酸酯，这是一体化的生产路线，其中包含光气的制造。甲苯二异氰酸酯（TDI）的生产一般都是采用光气与 TDA 反应，使用串联反应器，TDI 的生产也可直接以二硝基甲苯为起点，采用邻二氯苯进行液相羰基化。

卤代化合物⁴

二氯乙烯（EDC）/氯乙烯单体（VCM）

二氯乙烯/氯乙烯单体（EDC/VCM）工艺往往与氯气和乙烯生产联为一体，原因是氯气和乙烯的运输问题，而且这一生产链是使用氯气量最大的单一用户。EDC（或 1, 2-二氯乙烷）

¹ 同上

² Kirk-Othmer (2006) 和 Ullman (2002)

³ EIPPCB BREF (2003)

⁴ 同上



的合成方法是乙烯氯化（直接氯化）或乙烯在氯化氢和氧气存在的情况下进行氯化（氧氯化）。对于干燥的纯 EDC 进行热裂解，可获得氯乙烯单体（VCM）和氯化氢。通过同时采用 EDC 的氯化及氧氯化工艺，可平衡装置，实现装置的高度一体化和副产物的高度利用率。在直接氯化法中，以金属氯化物为催化剂，通过乙烯和氯气的放热反应来合成 EDC。

在氧氯化法中，氯化氢、乙烯和氧气在铜-盐催化剂的作用下发生气相反应，可使用固定催化剂床或流态化催化剂床，生成 EDC 和水。反应为强放热反应，为了最大限度减少生成不需要的副产物，温度的控制非常重要。一般从 EDC 裂解装置和氯乙烯单体提纯装置回收氯化氢。如果在反应中使用空气，会增加氯代副产物的产量，产生更多的废气，而使用氧气则可显著减少副产物的生成和废气的量。氧氯化法会产生多种废弃物，包括：作为 EDC 蒸馏工段副产物的杂质（例如一氯乙烷和 1, 1, 2-三氯乙烷），须进行处理后才能向大气排放；反应器出口急冷、冷凝和相分离工序产生的废水，包含少量已溶解的氯代有机化合物（氯醛或 2-氯乙醇），还可能包含来自催化剂微粒的铜（溶解或悬浮状态）（仅限流化床反应器）；以及定期产生的废催化剂（仅限固定床反应器）。在 EDC 提纯工序，为了消除可能抑制 EDC 裂解的杂质，可能要采取不同的步骤，包括：用水和苛性碱进行清洗以去除微量的氯化氢、氯气、夹带的催化剂和一些水溶性有机物；共沸干燥/轻馏分蒸馏；重馏分处理；以及氯化反应。EDC 裂解在高温裂解炉内进行，温度大约 500℃，将 EDC 分解为氯乙烯单体和氯化氢，然后进行急冷，一般是使用低温的 EDC 冷凝物进行急冷，以减少焦油和重质副产物的形成。EDC 进料的纯度必须超过 99.5%，以减少热裂解反应器的结焦和结垢，此外还必须干燥，以防氯化氢腐蚀设备。定期清除和处置结焦。

氯乙烯单体的提纯采用两级蒸馏。液态氯乙烯单体入库储存之前，可去除氯化氢。氯乙烯单体的提纯不会产生气体排放物，仅仅会产生少量废弃物（例如废加氢催化剂和中和氯乙烯单体所产生的废碱）。二氯乙烯/氯乙烯单体（EDC/VCM）工厂一般均设有大型的储存设施。二氯乙烯及副产物储存在常温常压的储罐内，采用充氮保护。氯乙烯单体储罐为可在常温下加压或在接近常压下进行冷冻的球罐或其他罐型。液化的干氯化氢一般是低温储存在高压封闭容器内。常压储存容器和产品储运是主要的气体排放来源，有通气排气、加注时的蒸气置换和充氮保护。¹

¹ 在氧氯化反应中，氧气、氯气和有机前体在高温和催化剂作用下发生反应，会副产八氯代二苯呋喃和其他二噁英类化合物。OSPAR 关于两种不同装置的数据表明，工艺内部产生的二噁英总量，流化床反应器为 6 克/年，固定床反应器为 40 克/年。但是，由于采取了进一步的控制措施，排放到环境中的二噁英数量没有这么多。