

煤化工 VOCs 排放与治理专栏

以煤为原料的合成氨企业挥发性有机物排放特征研究

刘丹¹, 张鑫^{2,3}, 张凤莲^{2,3}, 孙永刚⁴, 王璐⁵, 郝郑平^{2,3}

(1. 唐山市生态环境局 曹妃甸区分局, 河北 唐山 063200; 2. 中国科学院大学 环境材料与污染控制技术研究中心, 北京 101408;
3. 中国科学院大学 挥发性有机物污染控制材料与技术国家工程实验室, 北京 101408; 4. 宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与
绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021; 5. 中石油燃料油公司, 北京 100102)

摘要:为摸清合成氨工业生产过程中 VOCs 排放来源, 核算行业排放量, 笔者主要对煤化工中合成氨工业过程进行工艺全过程的排放特征的研究, 研究内容包括生产过程中的有组织排放、车间逸散及厂界无组织排放等, 用得出的排放因子进行排放量估算。研究表明, 合成氨有组织排放以芳香烃和含氧有机物为主, 硫回收工艺废气、尿素合成工艺废气、低温甲醇洗工艺段中 CO₂ 闪蒸气废气、CO₂ 闪蒸排放气、尾气洗涤塔放空气中分别检出 VOCs 36、19、26、21、20 种。苊基氯、异丙醇、2-丁酮是合成氨 VOCs 排放的特征污染物。生产过程中产生的大量苊基氯可能是由 α -氢侧键的芳香烃化合物转化而来的。合成氨的车间无组织排放特征与其所对应的生产过程排放特征具有一致性。从气化炉车间、尿素包装车间及酚氨回收车间中分别检出 19、32、15 种挥发性有机物。气化炉车间排放的 VOCs 主要为苊基氯, 占比为 23.16%; 尿素包装车间主要为 2-丁酮、乙酸乙酯、1,2,4-三甲基苯, 占比达到 49.58%; 酚氨回收车间主要为醋酸乙烯酯, 占比高达 56.60%, 这与酚氨回收的工艺过程中所使用的助溶剂有关。合成氨的厂界无组织各监测点的挥发性有机污染物特征均为: 芳香烃>卤代烃>含氧有机物>烷烃, 与各监测点所对应的生产过程排放特征具有一致性。运用排放因子法计算合成氨过程的总排放因子为 75.02 g/t 合成氨, 硫回收 13.66 g/t 合成氨、尿素合成 14.45 g/t 合成氨、CO₂ 闪蒸气废气 21.42 g/t 合成氨、CO₂ 闪蒸排放气 13.01 g/t 合成氨、尾气洗涤塔放空气 12.49 g/t 合成氨。按此排放因子计算 2015 年内蒙某典型以煤为原料的合成氨生产过程中 VOCs 的排放量约为 22.51 t。

关键词:合成氨; 挥发性有机物; 排放特征; 排放因子; 煤化工

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2019)06-0001-09

Study on the emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from coal-based ammonia plant

LIU Dan¹, ZHANG Xin^{2,3}, ZHANG Fenglian^{2,3}, SUN Yonggang⁴, WANG Lu⁵, HAO Zhengping^{2,3}

(1. Caofeidian District Branch, Tangshan Bureau of Ecological Environment, Tangshan 063200, China; 2. National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Material & Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China; 3. Research Center for Environmental Material and Pollution Control Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China; 4. State Key Laboratory of High-efficiency Coal Utilization and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 5. CNPC Fuel Oil Co., Ltd., Beijing 100102, China)

Abstract: It lays a foundation for finding out the VOCs emission sources in the production process of synthetic ammonia industry and accounting the industrial emissions. In this paper, the emission characteristics of synthetic ammonia industrial in coal chemical industry were studied. The research included the organized emission in the production process, the workshop emission and the unorganized emission in the plant boundary. The emission was estimated by the emission factors. The results show that the aromatics and oxygen-containing organics are the main emissions of synthetic ammonia. 36, 19, 26, 21 and 20 VOCs species are detected in the sulfur recovery process, urea syn-

收稿日期: 2019-10-25; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.19102520

作者简介: 刘丹 (1990—), 女, 河北唐山人, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染源的 VOCs 监测分析。E-mail: liudanufu@163.com。通讯作者: 张鑫, 副研究员。E-mail: xzhang@ucas.ac.cn

引用格式: 刘丹, 张鑫, 张凤莲, 等. 以煤为原料的合成氨企业挥发性有机物排放特征研究 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(6): 1-9.

LIU Dan, ZHANG Xin, ZHANG Fenglian, et al. Study on the emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from coal-based ammonia plant [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(6): 1-9.



移动阅读

thesis process, CO₂ flash gas in low-temperature methanol washing process, the exhaust gas of CO₂ flash and washing tower, respectively. Benzyl chloride, isopropanol and 2-butanone are the characteristic pollutants of VOCs emission in synthetic ammonia. A large amount of benzyl chloride produced in the production process may be converted from aromatic compounds with α -hydrogen side bond. The unorganized emission characteristics of synthetic ammonia workshop are consistent with the emission characteristics of the corresponding production process. 19, 32 and 15 VOCs species are detected in gasifier workshop, urea packaging workshop and phenol Ammonia Recovery Workshop respectively. The VOCs discharged from the gasifier workshop are mainly benzyl chloride, accounting for 23.16%, the urea packaging workshop is mainly 2-butanone, ethyl acetate, 1, 2, 4-trimethylbenzene, accounting for 49.58%, the phenol ammonia recovery workshop is mainly vinyl acetate, accounting for 56.60%, which is related to the auxiliary solvent used in the process of phenol ammonia recovery. The characteristics of VOCs at unorganized monitoring points in the plant boundary of synthetic ammonia are: aromatic hydrocarbon > halogenated hydrocarbon > oxygenated organic matter > alkane, which is consistent with the emission characteristics of production process corresponding to each monitoring point. The total emission factors of synthetic ammonia process calculated by emission factor method are 75.02 g/t synthetic ammonia, 13.66 g/t synthetic ammonia with sulfur recovery, 14.45 g/t synthetic ammonia with urea synthesis, 21.42 g/t synthetic ammonia with CO₂ flash gas, 13.01 g/t synthetic ammonia with CO₂ flash exhaust gas and 12.49 g/t synthetic ammonia with tail gas scrubber vent gas. According to this emission factor, the VOCs emission of a typical coal based synthetic ammonia production process in Inner Mongolia was about 22.51 t in 2015.

Key words: synthetic ammonia; volatile organic compounds; emission characteristics; emission factors; coal chemical industry

0 引言

煤炭是我国的主要能源,为了控制其对环境造成的严重污染,国家制定了一系列标准,对污染源大气污染物设定了排放限值,对污水和固体废弃物也制定了排放标准。2019年5月,生态环境部发布《挥发性有机物无组织排放控制标准(GB 37822—2019)》,首次对企业厂区内 VOCs 无组织排放限值提出要求。

煤炭主要用于火力发电,燃煤电厂排放的烟气主要以苯系物为主,排放因子与锅炉功率密切相关,但总体上电厂燃煤非甲烷总烃(NMHC)排放浓度远小于家用炉灶等直接燃煤装置排放^[1-2]。对于煤化工行业,我国学者对炼焦过程中 VOCs 的排放特征、环境影响及大气反应活性等进行了很多研究^[3-8],得出炼焦过程中无组织排放的 VOCs 主要为乙烯、乙烷、丙烯、苯、甲苯等,其中反应活性最大的为烯烃类物质;但对于煤气化和液化过程中 VOCs 的排放特征研究鲜见报道^[9]。在实际生产过程中,硫回收装置正常运行情况下,散发出的气味甚至是恶臭也主要由挥发性有机物(VOCs)的排放引起,严重影响企业与地方居民的生活。

在原环保部发布的《关于推荐挥发性有机物污染防治先进技术的通知》中明确提出,要对煤化工等含 VOCs 的物料生产行业,进行挥发性有机物污染防治先进技术的筛选工作。因此,建立我国煤化工 VOCs 现场调研与污染源采样技术方案、VOCs 实验室分析方法、煤化工过程 VOCs 化学成分谱,以及摸清工业生产过程中的 VOCs 排放来源,建立煤化工过程 VOCs 排放因子,核算行业排放量等具有重要的意义。

进行污染源清单编制的核心是核算各类排放源的污染物排放量,该排放量是各类污染源排放污染物的质量浓度,以在一定的单元或网格内和时间段内的形式反映在源清单中。国内外在建立 VOCs 污染排放因子数据库方面已进行了大量研究,许多国家都已经建立了适用于本国的排放因子库。如英国环保局(UK EA)的排放因子数据库、美国环保署(US EPA)的 AP 42 排放因子库等。我国的排放因子库建立工作相对滞后,但也取得了很大进展。高爽等^[10]对轻型汽油车尾气中的 VOCs 进行了排放因子研究,检出的 VOCs 总排放因子为 0.01 ~ 0.46 g/km,排放因子值最高的为乙烯、甲苯和苯。谢绍东等^[11]应用 COPERT III 模型计算了机动车污染物 CO、氮氧化物、VOCs 和颗粒物的排放因子,计算结果接近实际情况。蔡皓等^[12]、王燕军等^[13]、张清宇等^[14]、樊守彬等^[15]对我国机动车的 VOCs 排放因子进行了计算,文献[16]对其他排放源(如火力发电、秸秆燃烧及燃煤等)排放的 CO、CO₂、氮氧化物、PM_{2.5}等进行了排放因子研究。虽然排放因子和排放清单的研究工作已有很大进展,但排放因子的研究工作仍需深入。

本文主要对煤化工中合成氨工业过程进行工艺全过程的排放特征研究,研究内容包括生产过程中有组织排放、车间逸散及厂界无组织排放等,通过得出的排放因子再进行排放量估算。

1 以煤为原料的合成氨工艺流程及排污节点

本文的采样区域位于内蒙古市某典型的以煤为原料生产合成氨、尿素等产品的企业。其原料煤为

褐煤,含硫量 1.5%,采用鲁奇碎煤加压气化工工艺,带夹套 Mark IV 型气化炉,单台气化炉产气量为 45 000 Nm³/h,粗煤气变换采用中压耐硫变换废锅换热式变换炉,低温甲醇洗装置采用九塔流程,甲烷转化及变换采用换热式一段转化串联纯氧二段转化,再串联低温变换工艺,脱酚采用二异丙基醚萃取剂萃取,蒸汽汽提水中氨;氨合成采用轴向合成塔 1 台,尿素合成采用二氧化碳汽提工艺。具体工艺流程如图 1 所示。该厂的污染治理设备主要为酚回收和硫回

收,酚回收采用二异丙基醚萃取脱酚工艺,装置设计能力处理水量 98 m³/h,硫回收采用湿法硫酸工艺。

合成氨过程中有组织的 VOCs 排放点包括硫回收工艺段、尿素合成工艺段、低温甲醇洗工艺段(主要排放环节包括 CO₂ 闪蒸气废气、CO₂ 闪蒸排放气、尾气洗涤塔放空气)等,可能的有组织 VOCs 排放点如图 1 所示,无组织的排放主要包括车间内装置设备的逸散及水处理系统的挥发。

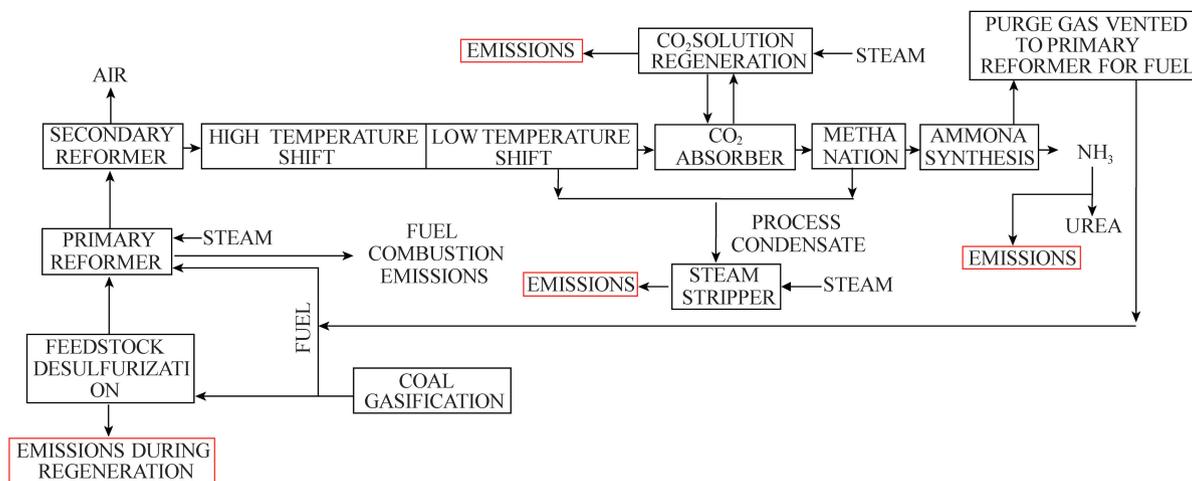


图 1 合成氨生产工艺流程和可能的 VOCs 排放点

Fig.1 Production process of synthetic ammonia and possible VOCs emissions

2 材料与方法

2.1 采样点位

有组织的 VOCs 排放采样点为硫回收装置废气排口、尿素合成工艺段废气排口、低温甲醇洗工艺段中 CO₂ 闪蒸气废气、CO₂ 闪蒸排放气、尾气洗涤塔放空气的废气排放口。其中硫回收排气为工艺废气,采样点设在废气治理设施后的排气口,在排气筒设置采样孔;尿素合成工艺段废气为合成氨与尿素生产过程所排废气,也为工艺废气。为使样品获得较强的代表性及准确性,采样方式为气袋采样,控制采样流量,采样时间为 1 h,采样量控制在 8 L 左右,同时记录烟气排气量、风速、压力、温度等。

无组织排放采样点位参照 HJ/T 55—2000《大气污染物无组织排放监测技术导则》布设,在每个生产单元周界设置采样点位,采样点位设置在当日平均风向轴线的两侧,下风向设置 3 个采样点位,上风向设置参照点。采样方法以气袋采样为主,连续采样 1 h,采样量 8 L,同时在下风向中间点位进行吸附管采样,同时做野外空白。无组织的排放监控浓度为 3 个采样点中浓度最高点的浓度扣除参照点浓度所得的差值。

2.2 样品采集方法

本文参考 EPA 标准方法 TO-17 和 ISO 标准 ISO16017-1,以及 2014 年原环保部颁布的《固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法》、《固定污染源废气挥发性有机物的测定固相吸附-热脱附气相色谱-质谱法》等标准,建立污染源采样方法。

有组织废气采用 Tedlar 氟聚合物薄膜气袋采样,该采样系统的结构示意图如图 2 所示,现场采样示意如图 3 所示。

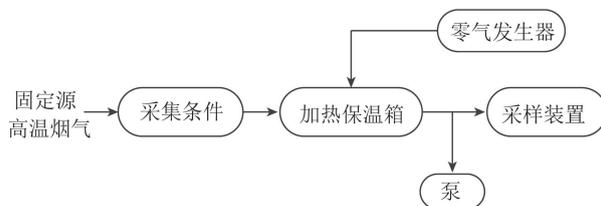


图 2 气袋采样系统示意

Fig.2 Schematic diagrams of VOCs bag sampling

无组织气体采用英国 Markes International 公司生产的不锈钢吸附采样管采样,管长 89 mm,外径 6.4 mm,管内填充 Tenax TA/Carbograph 1TD 吸附剂^[17]。采样系统如图 4 所示。



图3 采样装置示意

Fig.3 Schematic diagrams of VOCs sampling equipment

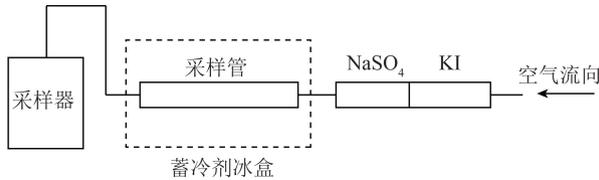


图4 吸附管采样系统

Fig.4 Schematic diagrams of VOCs tube sampling

2.3 样品分析方法

采用 Markes UNITY Series 2 热脱附浓缩进样装置(英国 Markes International 公司)与 Agilent 6890/5973N 气相色谱-质谱联用仪(安捷伦科技有限公司)进行样品分析,毛细管柱为 Agilent DB-5, 30 m×0.32 mm×0.25 μm。通过改变热解析吹扫流量、吹扫时间及色谱程序升温条件,比较色谱谱图分离效果,确定热解析条件和气相色谱分析条件。

1) 热脱附仪解析过程

① 干吹: 采样管在室温下以高纯氮气(99.999%)为载气,干吹流量 30 mL/min,吹扫 2 min。

② 浓缩: 聚焦冷阱温度保持-3℃,采样管以 270℃脱附,热脱附解析样品 10 min,脱附流量 30 mL/min,将待测组分转移到内置冷阱的捕集管中。样品脱附时,解析方向与采样时的气流进样方向相反。

③ 进样: 加热聚焦冷阱,以最快速率迅速升温至 300℃,待测组分脱附浓缩并注入气相色谱中进行分析,高温解析时间 3 min,流量 5 mL/min。

2) 气相色谱-质谱分析条件

Agilent 6890 GC 条件如图 5 所示,初始温度 35℃,保留 5 min;6℃/min 的速率升温至 140℃,再以 15℃/min 的速率升温至 220℃,保留 10 min,完成一个程序升温过程。高纯氮气(99.999%)作载气,柱流量 1.0 mL/min。

Agilent 5973N MSD 条件:离子源温度 230℃,传输线温度 150℃,电离方式为电子轰击(EI),采用全扫描(SCAN)方式,扫描范围为 35~300 amu。

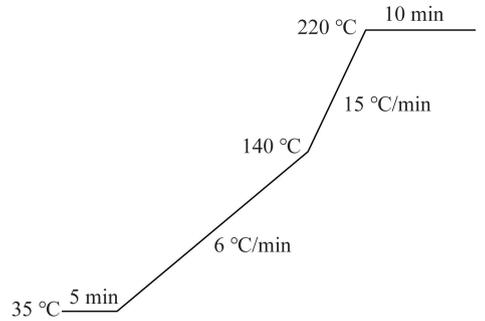


图5 气相色谱程序升温

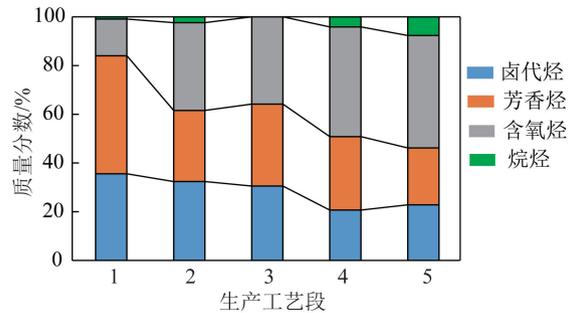
Fig.5 Temperature-programmed schematic of GC

3 结果与讨论

3.1 VOCs 有组织排放特征

检测分析结果表明,硫回收工艺废气、尿素合成工艺废气、低温甲醇洗工艺段中 CO₂ 闪蒸气废气、CO₂ 闪蒸排放气、尾气洗涤塔放空空气 TVOCs 排放平均浓度分别为 8.29、8.77、13.00、7.89、7.58 mg/m³,可以看出,CO₂ 闪蒸工艺的排放量较大,原因可能是此工艺段同时进行了闪蒸再生和硫化氢的浓缩。

合成氨过程有组织排放挥发性有机物的物质组分复杂,本文将检出的物质分为卤代烃、芳香烃、含氧有机物和烷烃四大类,各生产工艺段各类物质的占比特征如图 6 所示。在合成氨过程中,含氧有机物是排放量最大的物质。



1—硫回收; 2—尿素合成; 3—CO₂闪蒸气废气;
4—CO₂闪蒸排放气; 5—尾气洗涤塔放空空气

图6 各生产工艺段中各类物质的质量分数特征

Fig.6 Mass concentration ration of each species in different processes

图 7 为合成氨不同工艺排放废气的化合物特征,其中苯基氯、乙酸乙酯等含氧化合物在成分谱中占比较大,苯、甲苯、二甲苯等芳香烃化合物占比也较大。

合成氨的有组织排放,不同排放环节检测到的 VOCs 数量上存在差异,但成分大致相同。从硫回收工艺废气、尿素合成工艺废气、低温甲醇洗工艺段

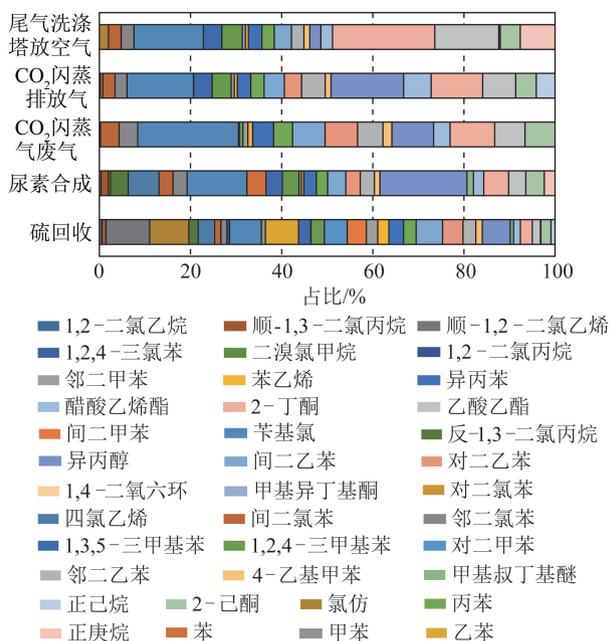


图7 合成氨源排放成分谱

Fig.7 Synthetic ammonia source profiles

中 CO_2 闪蒸气废气、 CO_2 闪蒸排放气、尾气洗涤塔放空气中分别检出 36、19、26、21、20 种挥发性有机物,主要为芳香烃和含氧有机物。

在排放组分及含量方面,硫回收工艺段排放的 VOCs 主要为顺-1,2-二氯乙烯、氯仿、乙苯、苊基氯、异丙醇、间二乙苯、对二甲苯、对二乙苯(占 58.08%);尿素合成工艺段排放的 VOCs 主要为异丙醇、苊基氯(占 32.22%);低温甲醇洗工艺段中 CO_2 闪蒸气废气排放的 VOCs 最突出的物质为苊基氯,仅此一种物质占比达 22.13%; CO_2 闪蒸排放气排放的 VOCs 主要为异丙醇、苊基氯、2-丁酮(占 41.87%);尾气洗涤塔放空气排放的 VOCs 主要为 2-丁酮、苊基氯、乙酸乙酯、正庚烷(占 59.36%)。总体上,苊基氯、异丙醇、2-丁酮是合成氨 VOCs 排放的特征污染物。含有 α -氢侧键的芳香烃化合物,在光照或较高温度下与氯气作用,发生侧键氯代反应,生成苊基氯或苊叉氯衍生物^[18],因而生产过程中产生的大量苊基氯可能是来自 α -氢侧键的芳香烃化合物的转化。

VOCs 排放环节产生的副产物主要是从芳香烃和卤代类衍生而来,物种类多但数量较少,含量较低。生产过程中主要排放种类芳香烃和醛酮类,毒性较大,对人体危害大,其中苯酚和萘属于高毒性物质。在我国《大气污染物综合排放标准》和《恶臭污染物排放标准》中,只对甲苯、二甲苯、苯、苯乙烯、酚类进行了控制,仍有相当多高毒性物质的指标暂未列入控制标准。

3.2 VOCs 无组织排放特征

3.2.1 车间无组织

本文对气化炉车间、尿素包装车间及酚氨回收车间进行了无组织排放检测。在排放的浓度水平及其物种组成方面,检测分析结果表明,气化炉车间、尿素包装车间及酚氨回收车间 TVOCs 排放浓度分别为 1.24、6.33、1.96 mg/m^3 。可以看出,尿素包装车间检测出的排放浓度最高,原因可能是因为尿素包装车间为最终产品的人工装袋环节,该环节所排放的 VOCs 是由 VOCs 迁移链中“含 VOCs 的产品(尿素)”的挥发。车间无组织排放的挥发性有机污染物中,各类物质的占比特征如图 8 所示。可见,车间无组织 VOCs 排放的特征与其所对应的生产过程排放特征具有一致性。

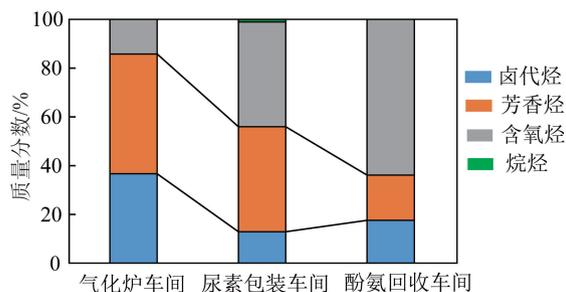


图8 车间无组织排放各类 VOCs 物质的质量浓度占比特征

Fig.8 Mass concentration ratio of each VOCs species in different workshops

车间无组织排放 VOCs 的化合物特征如图 9 所示,各车间排放的 VOCs 有各自的特点,且均为单一

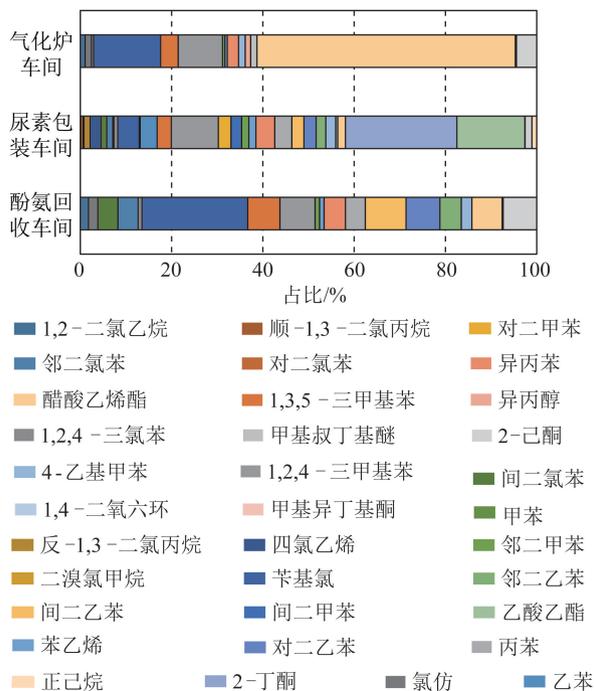


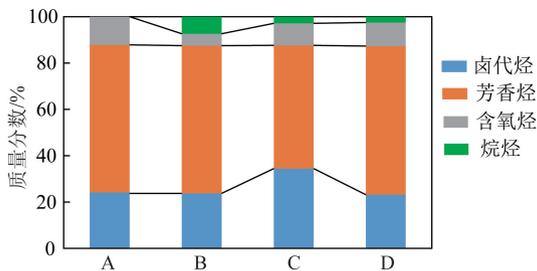
图9 车间无组织排放成分谱

Fig.9 Source profiles of workshop unorganized emissions

组分较高。从气化炉车间、尿素包装车间及酚氨回收车间中分别检出 19、32、15 种挥发性有机物。在排放组分及含量方面,气化炉车间排放的 VOCs 主要为苯基氯,占比 23.16%;尿素包装车间排放的 VOCs 主要为 2-丁酮、乙酸乙酯、1,2,4-三甲基苯,占比达 49.58%;酚氨回收车间排放的 VOCs 主要为醋酸乙烯酯,占比达 56.60%,这与酚氨回收的工艺过程中所使用的助溶剂有关。

3.2.2 厂界无组织

共监测出 36 种 VOCs,TVOCs 浓度为 2.23 ~ 3.18 mg/m³,监测的即时风向为西北风,东南厂界为生产厂界下风向监测点,TVOCs 浓度高于上风向的西北厂界,每个厂界监测点也可代表其所对应的工艺过程的无组织排放情况。厂界无组织排放的挥发性有机污染物中各类物质的占比特征如图 10 所示。可以看出,厂界无组织的挥发性有机污染物特征均为:芳香烃>卤代烃>含氧有机物>烷烃,与各监测点



A—气化工序段:西北厂界(上风向);
B—硫回收工艺段:东南厂界(下风向);
C—动力区:西厂界;D—尿素合成工艺段:北厂界

图 10 厂界无组织排放各类 VOCs 物质的质量浓度占比特征

Fig.10 Mass concentration ratio of each VOCs species in factory bound ambient

所对应的生产过程排放特征具有一致性。

3.3 VOCs 排放量估算

本文采用的排放因子算法为

$$EF_{i,j} = \frac{C_{i,j}Q_j}{P} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中, $EF_{i,j}$ 为*i*物质在*j*生产工艺下的排放因子,g/t合成氨; $C_{i,j}$ 为*i*物质在*j*工艺段的排放浓度,mg/m³; Q_j 为标准状态下*j*工艺段的排气量,m³/h; t/P 为每生产单位产品的用时,h/t合成氨。

排放量的计算公式为:

$$E = \sum EF_{i,j}A \quad (2)$$

式中, E 为VOCs的排放量; A 为活动水平数据(单位产品或单位消耗原料)。

本文企业的合成氨、尿素年产量分别为 30 万 t、52 万 t。按年开车生产时间为 300 d 计算,生产单位产品的用时为 2.4×10^{-3} h/t(以合成氨计,下同)。采样时排气管道的风量为 8.7~12.9 m/s,但各排口的测点断面截面积不同。标准状态下的排气量平均值为 68 671.80 m³/h,计算得到的合成氨生产过程中源排放 VOCs 排放因子见表 1。

各工艺段的总排放因子为:硫回收、尿素合成、CO₂闪蒸气废气、CO₂闪蒸排放气、尾气洗涤塔放空气分别为:13.66、14.45、21.42、13.01、12.49 g/t合成氨。整个生产过程中卤代烃、芳香烃、含氧有机物、烷烃的总排放因子分别为 21.62、24.88、26.56、1.96 g/t合成氨,总排放因子为 75.02 g/t合成氨。由此计算 2015 年该厂合成氨生产过程中 VOCs 的排放量。2015 年,该厂合成氨总产量为 30 万 t,合成氨总排放挥发性有机物约为 22.51 t。

表 1 合成氨过程 VOCs 排放因子

Table 1 VOCs emission factors of synthetic ammonia

g/t

物质	生产工艺段				
	硫回收	尿素合成	CO ₂ 闪蒸气废气	CO ₂ 闪蒸排放气	尾气洗涤塔放空气
1,2-二氯乙烷	75.32	55.34	0	26.87	0
顺-1,3-二氯丙烯	122.40	229.43	0	0	0
顺-1,2-二氯乙烯	1 309.56	0	0	0	0
氯仿	1 172.66	67.02	52.26	72.38	247.61
1,2-二氯丙烷	0	0	0	0	0
反-1,3-二氯丙烯	279.57	560.38	0	0	0
四氯乙烯	493.33	979.7	0	0	0
间二氯苯	187.49	442.69	873.65	344.38	351.19
邻二氯苯	183.76	447.56	873.92	344.16	351.41
对二氯苯	0	0	0	0	0
1,2,4-三氯苯	76.90	0	0	0	0

续表

物质	生产工艺段				
	硫回收	尿素合成	CO ₂ 闪蒸气废气	CO ₂ 闪蒸排放气	尾气洗涤塔放空气
二溴氯甲烷	0	0	0	0	0
苯基氯	955.50	1 896.85	4 741.2	1 900.3	1 901.04
芳香烃	6 618.92	4 217.59	7 206.72	3 921.7	2 915.81
苯	0	605.17	0	0	0
甲苯	118.98	0	0	0	0
乙苯	992.46	0	0	0	0
1,3,5-三甲基苯	372.61	517.86	35.37	530.24	503.18
1,2,4-三甲基苯	402.90	527.85	172.00	540.85	562.61
对二甲苯	682.09	0	0	0	0
间二甲苯	576.09	0	0	0	0
邻二甲苯	340.79	76.51	229.74	89.94	84.67
苯乙烯	334.20	74.79	224.72	87.97	82.80
异丙苯	441.41	397.06	983.59	381.05	370.71
丙苯	375.00	356.20	892.94	382.29	339.31
间二乙苯	792.24	578.10	1527.7	578.10	470.56
邻二乙苯	381.93	449.62	1 192.68	674.97	341.39
4-乙基甲苯	195.52	175.63	420.27	164.40	160.59
合计	4 856.49	4 678.97	6 541.03	2 688.08	2 851.25
异丙醇	838.38	2 759.00	1 962.03	2 073.64	304.59
甲基叔丁基醚	97.58	204.76	0	0	0
醋酸乙烯酯	204.47	325.64	775.79	785.7	318.36
2-丁酮	358.13	792.13	2 095.92	1 470.83	2 803.36
乙酸乙酯	246.02	542.00	1 424.85	939.24	1 754.17
1,4-二氧六环	0	0	0	0	39.03
甲基异丁基酮	10.46	0	0	0	0
2-己酮	301.34	585.06	1 413.46	589.04	547.48
合计	2 056.39	5 208.59	7 672.05	5 858.45	5 766.98
正己烷	124.31	0	0	536.88	0
正庚烷	0	343.63	0	0	955.98
合计	124.31	343.63	0	536.88	955.98
TVOCs/(g·t ⁻¹)	13.66	14.45	21.42	13.01	12.49

表2为不同行业的排放因子。与VOCs排放贡献较大的涂装行业相比,合成氨的排放因子明显较小;与同属煤化工的炼焦行业相比,属于洁净煤技术的合成氨工艺过程的排放减少;与燃煤和生物质燃烧过程相比,合成氨过程的排放因子也有所减小。

4 结 论

1)合成氨有组织排放以芳香烃和含氧有机物为主,硫回收工艺废气、尿素合成工艺废气、低温甲醇洗工艺段中CO₂闪蒸气废气、CO₂闪蒸排放气、尾气洗涤塔放空气中分别检出VOCs 36、19、26、21、20种。苯基氯、异丙醇、2-丁酮是合成氨VOCs排放的特征污染物。生产过程中产生的大量苯基氯可能是

来自 α -氢侧键的芳香烃化合物的转化。

2)合成氨的车间无组织排放特征与其所对应的生产过程排放特征具有一致性。从气化炉车间、尿素包装车间及酚氨回收车间中分别检出19、32、15种挥发性有机物。气化炉车间排放的VOCs主要为苯基氯,占比23.16%;尿素包装车间主要为2-丁酮、乙酸乙酯、1,2,4-三甲基苯,占比49.58%;酚氨回收车间主要为醋酸乙烯酯,占比56.60%,这与酚氨回收的工艺过程中所使用的助溶剂有关。

3)合成氨的厂界无组织各监测点的挥发性有机污染物特征均为:芳香烃>卤代烃>含氧有机物>烷烃,与各监测点所对应的生产过程排放特征具有一致性。

表2 不同工业过程的排放因子

Table 2 Emission factors of industrial process sources

工业过程	活动水平	排放因子	相关文献
油脂加工	产品产量/(kg·t ⁻¹)	2.45	USEPA(2002)
啤酒加工	产品产量/(kg·m ⁻¹)	0.20	文献[19]
烈酒加工	产品产量/(kg·m ⁻¹)	20.00	文献[19]
炼油	原油产量/(kg·t ⁻¹)	2.65	文献[19]
炼焦	焦炭产量/(kg·t ⁻¹)	0.25	文献[20]
合成纤维	产品产量/(kg·t ⁻¹)	73.40	文献[21]
塑料成型加工	产品产量/(kg·t ⁻¹)	2.20	文献[21]
涂料生产	产品产量/(kg·t ⁻¹)	15.00	文献[19]
油墨生产	产品产量/(kg·t ⁻¹)	30.00	文献[19]
轮胎生产	产品产量/kg	0.29	文献[19]
合成橡胶	产品产量/(kg·t ⁻¹)	15.00	文献[19]
钢铁制造	产品产量/(kg·t ⁻¹)	0.06	USEPA(2002)
涂料使用	涂料使用量/(kg·t ⁻¹)	730.00	文献[19]
印刷	油墨用量/(kg·t ⁻¹)	300.00	文献[19]
溶剂使用	溶剂用量/(kg·t ⁻¹)	300.00	USEPA(2002)
漆包线制造	产品产量/(kg·t ⁻¹)	18.23~31.27	文献[22]

4) 采用排放因子法计算合成氨过程的总排放因子为 75.02 g/t 合成氨, 硫回收、尿素合成、CO₂ 闪蒸气废气、CO₂ 闪蒸排放气、尾气洗涤塔放空气分别为: 13.66、14.45、21.42、13.01、12.49 g/t 合成氨, 由此计算 2015 年该厂合成氨生产过程中 VOCs 的排放量约为 22.51 t。

参考文献 (References):

[1] LI L, CHEN Y, ZENG L, et al. Biomass burning contribution to ambient volatile organic compounds (VOCs) in the Chengdu-Chongqing Region (CCR), China [J]. Atmospheric Environment, 2014, 99: 403-410.

[2] LEMIEUX P M, LUTES C C, SANTOIANI D A. Emissions of organic air toxics from open burning: A comprehensive review [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2004, 30(1): 1-32.

[3] 刘驰, 李洁, 马勇光. 机械炼焦过程中废气的无组织排放研究 [J]. 能源与环境, 2017(6): 8-9.

[4] 贾记红, 黄成, 陈长虹, 等. 炼焦过程挥发性有机物排放特征及其大气化学反应活性 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(5): 905-912.

JIA Jihong, HUANG Cheng, CHEN Changhong, et al. Emission characterization and ambient chemical reaction of volatile organic compounds (VOCs) from coking processes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(5): 905-912.

[5] 贾记红, 陈长虹, 黄成, 等. 炼焦过程排放挥发性有机物的排放特征和组成分布研究 [J]. 上海环境科学, 2008, 27(6): 231-237.

JIA Jihong, CHEN Changhong, HUANG Cheng, et al. A study on the emission and composition of volatile organic compounds from coking processes [J]. Shanghai Environmental Science, 2008, 27(6): 231-237.

[6] 高建新, 石焱, 赵鑫, 等. 炼焦过程中多环芳烃产生排放影响因素分析 [J]. 钢铁钒钛, 2017(5): 73-77.

GAO Jianxin, SHI Yan, ZHAO Xin, et al. Analysis of factors affecting the production of PAHs in coking process [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017(5): 73-77.

[7] YU Lian. Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018(5): 161-166.

[8] WU J, ZHANG Y, TIAN Y, et al. Analysis on carbon emission based on the life cycle of new coal chemical industry [J]. Engineering Sciences, 2015, 17(9): 69-74.

[9] 魏长河, 孙玉壮, 黄泽春, 等. 煤液化高浓度污水处理厂中 VOCs 污染水平及其归趋 [J]. 煤炭学报, 2016, 41(3): 735-742.

WEI Changhe, SUN Yuzhuang, HUANG Zechun, et al. Occurrence and fate of VOCs in high concentration wastewater treatment plant of coal liquefaction [J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(3): 735-742.

[10] 高爽, 金亮茂, 史建武, 等. 轻型汽油车 VOCs 排放特征和排放因子台架测试研究 [J]. 中国环境科学, 2012, 32(3): 397-405.

GAO Shuang, JIN Liangmao, SHI Jianwu, et al. VOCs emission characteristics and emission factors of light-duty gasoline vehicles with bench test [J]. China Environmental Science, 2012, 32(3): 397-405.

[11] 谢绍东, 宋翔宇, 申新华. 应用 COPERT III 模型计算中国机动车排放因子 [J]. 环境科学, 2006, 27(3): 3415-3419.

XIE Shaodong, SONG Xiangyu, SHEN Xinhua. Calculating vehicular emission factors with COPERTm model in China [J]. Environmental Science, 2006, 27(3): 3415-3419.

[12] 蔡皓, 谢绍东. 中国不同排放标准机动车排放因子的确定 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2010, 46(3): 319-326.

CAI Hao, XIE Shaodong. Determination of emission factors from motor vehicles under different emission standards in China [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2010, 46(3): 319-326.

[13] 王燕军, 吉喆, 尹航, 等. 重型柴油车污染物排放因子测量的影响因素 [J]. 环境科学研究, 2014, 27(3): 232-238.

WANG Yanjun, JI Zhe, YIN Hang, et al. Study on parameters influencing measurement on heavy duty diesel vehicle's emission factors [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(3): 232-238.

[14] 张清宇, 魏玉梅, 田伟利. 机动车排放控制标准对污染物排放因子的影响 [J]. 环境科学研究, 2010, 23(5): 606-612.

ZHANG Qingyu, WEI Yumei, TIAN Weili. Impact of national vehicle emission standards on vehicle pollution emission factors [J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23(5): 606-612.

[15] 樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 等. 北京市机动车尾气排放因子研究 [J]. 环境科学, 2015, 36(7): 2374-2380.

FAN Shoubin, TIAN Lingdi, ZHANG Dongxu, et al. Emission factors of vehicle exhaust in Beijing [J]. Environmental Science, 2015, 36(7): 2374-2380.

[16] 兰玲玲, 杨霖霖. 煤化工行业氮氧化物排放系数研究 [J]. 山东化工, 2019(7): 12-14.

- LAN Lingling, YANG Peilin. Nitrogen oxides emission coefficient of coal chemical industry [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2019 (7): 12-14.
- [17] 刘丹, 解强, 张鑫, 等. 北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2016, 37(10): 3693-3701.
LIU Dan, XIE Qiang, ZHANG Xin, et al. Source apportionment and health risk assessment of VOCs during the haze period in the winter in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(10): 3693-3701.
- [18] 王景国, 王瑛. 邻硝基甲苯及其衍生物的高温氯代反应研究 [J]. *染料工业*, 1997, 34(4): 34-37.
WANG Jingguo, WANG Ying. Chlorination of O-nitrotoluene and its derivative in high temperature [J]. *Dyestuffs and Coloration*, 1997, 34(4): 34-37.
- [19] KLIMONTA Z, STREETS B D G, GUPTA S, et al. Anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 1309-1322.
- [20] 何秋生. 我国炼焦生产过程排放的颗粒物和挥发有机物的组成特征、排放因子及排放量初步估计 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2006.
- [21] BO Y, CAI H, XIE S D. Spatial and temporal variation of historical anthropogenic NMVOCs emission inventories in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8: 7297-7316.
- [22] 王宇楠. 漆包线生产过程中挥发性有机物 (VOCs) 排放特征研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
WANG Yunan. A study on emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from enameled processes [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2001.