

现代煤化工企业 VOCs 排放源项解析及排放量核算

张 凯¹, 刘舒予¹, 向 杉¹, 张延斌², 陈梦圆¹

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 国家能源集团, 北京 100011)

摘要: VOCs 排放量核算是开展 VOCs 污染防控工作的基础, 目前煤化工领域未有相关核算指南与规范出台, 因此参考《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》, 对西北某煤制烯烃项目 VOCs 排放源项进行识别, 分别采用实测、物料衡算、模型/公式及排放系数等方法对各 VOCs 排放源项的排放量进行核算, 并对比煤化工行业较石化行业在核算结果上的异同, 旨在解析各源项 VOCs 排放的贡献率以及源项内部的排放情况, 为现代煤化工行业 VOCs 排放核算及源项分析提供理论与实践基础, 也为后续的 VOCs 管控治理提供参考。结果表明, 该煤制烯烃项目有 VOCs 排放源 13 项, 其中可核算排放源 7 项, VOCs 总排放量为 1 686.502 t/a; 重点环节 VOCs 排放量贡献度分别为废水收集与处理 29.46%、循环冷却水 27.30%、储罐 17.52%、设备密封点 16.66%、燃烧烟气 5.53%、工艺废气 3.13%、装卸 0.39%。相比于传统石化行业储罐是最大污染源项, 煤化工行业中最主要的污染源项是废水收集与处理以及循环冷却水, 其中废水收集过程占是废水收集与处理源项的 94.67%。烯烃分离装置与 2-PH 装置是主要 VOCs 泄露装置, 一端开放式阀或管线是煤化工行业主要的泄露密封点。甲醇罐区是储罐的重点泄露区域。建议煤化工企业主要对废水收集与处理和循环冷却水 2 个重点源项加强密闭管控, 并设置废气收集与集中处理装置对不同特性的污染针对性处理。

关键词: 现代煤化工; 挥发性有机物(VOCs); 排放源; 排放量核算

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2019)06-0010-09

Analysis and accounting of VOCs emission sources in modern coal chemical plants

ZHANG Kai¹, LIU Shuyu¹, XIANG Shan¹, ZHANG Yanbin², CHEN Mengyuan¹

(1. School of Chemistry & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China;

2. CNN Energy, Beijing 100011, China)

Abstract: VOCs emission accounting is the basis of VOCs Pollution Prevention and control. At present, no relevant accounting guideline and specification has been issued in the field of coal chemical industry. Referring to "Guidelines for VOCs Pollution Source Investigation in Petrochemical Industry", in this paper, the VOCs emission source of a coal-to-olefin project in Northeast China was identified and calculated, and the emission of VOCs emission items were calculated by means of actual measurement, material balance algorithm, model/formula and experience factor. The similarities and differences of accounting results between coal chemical industry and petrochemical industry were compared. The contribution rate of VOCs emission from different sources and the internal emission of sources were quantified and analyzed. The purpose of this paper is to provide theoretical and practical basis for VOCs emission accounting and source term analysis of modern coal chemical industry, and provide reference for the follow-up VOCs management and control. The results indicate that there are 13 VOCs emission sources in this project, of which 7 can be accounted for. The total VOCs emission is 1 686.502 t/a. The contributions of VOCs emission sources in the coal-to-olefin project are listed as follows: wastewater collection and treatment 29.46%, circulating cooling water 27.30%, tank 17.52%, equipment leak 16.66%, stationary combustion 5.53%, process vents 3.13%, loading 0.39%. Compared with the traditional petrochemical industry and the coal chemical industry, the largest pollution source of the former is usually the storage tank, while the main pollution source of the latter is wastewater collection and treatment and circulating cooling water, in

收稿日期: 2019-10-08; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.19100811

基金项目: 中国矿业大学(北京) 越崎青年学者资助项目(2019QN08); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2018QH03)

作者简介: 张 凯(1984—), 男, 辽宁朝阳人, 副教授, 博士, 研究方向为污染场地评价与防治。E-mail: zhangkai@cumt.edu.cn

引用格式: 张凯, 刘舒予, 向杉, 等. 现代煤化工企业 VOCs 排放源项解析及排放量核算[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(6): 10-18.

ZHANG Kai, LIU Shuyu, XIANG Shan, et al. Analysis and accounting of VOCs emission sources in modern coal chemical plants[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(6): 10-18.



移动阅读

which the wastewater collection process accounts for 94.67% of the wastewater collection and treatment. Olefin separation unit and 2-PH unit are the main VOCs leakage devices, and one end of the open valve or pipeline is the main leakage sealing point. Methanol tank area is the key leakage area of tanks. Coal chemical enterprises should strengthen the closed control of the two key source items of wastewater collection and treatment and circulating cooling water, and set up waste gas collection and centralized treatment devices for targeted treatment of different characteristics of pollution.

Key words: modern coal chemical industry; volatile organic compounds (VOCs); emission sources; emission accounting

0 引 言

“十三五”以来,为深化能源革命、强化能源安全战略,以煤炭清洁转化为基础的现代煤化工产业在我国迅速发展,由此带来的生态环境污染问题也逐渐显现^[1-2]。挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是在标准状态下饱和蒸气压较高、沸点较低、常温状态下易挥发的有机化合物,是现代煤化工生产过程中产生的主要污染物之一^[3-4]。多数 VOCs 具有毒性和致癌性,过量的 VOCs 对人体危害较大,且具有较强的光化学活性,是造成雾霾、臭氧污染等环境问题的主要原因之一^[5-6]。因此,由 VOCs 引起的大气污染、人体健康危害以及 VOCs 的污染防治工作逐渐引起社会的关注^[7-8]。

VOCs 排放量的核算是开展 VOCs 污染防控工作的基础,2015 年我国颁布《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》(以下简称《指南》),先后有学者对石化行业 VOCs 排放量核算和污染防治展开研究^[9]。鲁君^[10]核算了石油化工企业典型排放环节 VOCs 的排放量,结果表明,不同核算方法的结果差异较大。尉中伟等^[11]采用相关性分析及回归分析等手段,得出粗苯储罐 VOCs 排放源强的简化核算方法。王奉天等^[12]分析了我国直接套用 TANKS 模型对储罐进行核算存在的问题,并提出评价公式“本土化”的建议。郑临奥等^[13]总结了煤化工行业泄漏检修与修复流程及挥发性有机物泄漏量的计算方法。黄敏超^[14]针对石油化工行业循环水系统 VOCs 的排放总量进行了核算,结果表明,循环水系统是 VOCs 排放的重点源头之一。呼佳宁^[15]利用 WATER9 模型法对某石化企业废水处理站的 VOCs 排放量进行估算,并探讨了适用于我国自厂排放系数的建立规程。综上,关于 VOCs 排放核算方法及重点源项排放量研究较充分,但相关研究仍集中在石油化工行业,而针对现代煤化工领域的研究尚处于初期,鲜有系统权威的核算文献报道。

本文以西北某煤制烯烃项目为研究对象,参考《指南》并结合工艺特点与实际情况下,进行 VOCs

源项识别与排放量核算,解析了各源项 VOCs 排放的贡献率以及源项内部的排放情况,对比了煤化工行业较石化行业在核算结果上的异同,为现代煤化工行业 VOCs 排放核算及源项分析提供了理论与实践基础,也为后续的 VOCs 管控治理提供指导。

1 试 验

1.1 研究对象

选取西北某煤制烯烃项目为研究对象,其生产工艺流程主要包括煤气化、甲醇合成以及甲醇制烯烃等 3 部分,年原料煤加工能力为 344 万 t,配套生产 30 万 t 聚丙烯以及 30 万 t 聚乙烯。本文在生产过程中会产生煤气化残渣等固体废物,故较《指南》中石化行业的 12 类排放源项增加固体废物堆存排放源。13 类排放源项中,非正常工况(含开停工及维修)排放、工艺无组织排放、火炬排放、采样过程排放以及事故排放五大源项无相关数据记录与台账,固体物料堆存过程排放未建立适合的核算方法,暂无法进行 VOCs 排放量的核算^[16]。因此,本文选定 7 种源项进行 VOCs 排放量核算,排放源分类见表 1,各类源项排查范围见表 2。

表 1 煤化企业 VOCs 排放源分类

Table 1 VOCs sources classification in coal chemical plants

序号	《指南》排放源	分类
1	设备动静密封点泄漏	设备密封点
2	有机液体储存与调和挥发损失	储罐
3	有机液体装卸挥发损失	装卸
4	废水收集、储存、处理处置过程逸散	废水收集与处理
5	工艺有组织排放	有组织废气
6	冷却塔、循环水冷却系统释放	循环冷却水
7	燃烧烟气排放	燃烧烟气

1.2 排放核算方法

VOCs 排放量核算方法可分为 5 类,准确性由高到低依次为实测法、类比监测法、物料衡算法、模型/公式法、排放系数法,各方法的原理及优缺点见表 3^[10]。根据项目的台账记录等确定不同排放源项 VOCs 排放量核算方法,见表 4。

表2 VOCs污染源项排查范围

Table 2 Items of VOCs emission sources investigation

序号	源项	排查范围
1	设备密封点	涉 VOCs 流经或接触的设备或管道,主要包括泵、压缩机、搅拌机、阀门、泄压设备、取样连接系统、开口阀或开口管线、法兰、连接件及其他等十大类
2	储罐	有机液体在储存调和过程中 VOCs 有组织和无组织排放源
3	装卸	在物料装载过程中,汽车、火车和船舶(包括轮船和驳船)内的蒸汽被装载物料置换时所产生的排放
4	废水收集与处理	收集系统通常包括排水口、收集井、隔油井、水封井、检查井、排水管道、集水井及泵站等;处理系统通常包括调节罐、均质池、隔油池、气浮池、生化处理池、澄清池、浮渣池、污泥消化池和脱水干化设施等
5	有组织废气	涉 VOCs 排放的废气或尾气的排放口
6	循环冷却水	服务范围涉及 VOCs 排放的循环水装置
7	燃烧烟气	热电站装置的动力锅炉及甲醇合成装置的加热炉烟囱

表3 主要核算方法对比

Table 3 Comparison of prevailing accounting methods

方法	原理	优点	缺点
实测法	利用仪器在排放位置上方实测	结果可靠,最接近真实值	无组织排放气体的量化是一个难题,可操作性不强
类比监测法	利用现在已有项目的数据资料类比拟建项目的排污量	结果较准确	选择的现有项目要与拟建项目有较高的相似性和可比性,可行性不高
物料衡算法	根据物料守恒原理计算	原理简单,计算方便	VOCs 发生化学反应后,容易导致最后的计算结果出现偏差
模型/公式法	利用数学模型进行计算	参数齐全的条件下模型运行可靠,可行度高,计算结果准确	计算前需要收集详细的模型资料,确定各个参数的取值
排放系数法	根据国内外建立的 VOCs 排放系数进行计算	计算简单,只需查阅相关系数即可	计算结果误差较大

表4 煤化企业排放源项 VOCs 排放核算方法选择

Table 4 Selection of VOCs emission accounting method for emission source item of coal chemical plants

源项	实测法	类比监测法	物料衡算法	模型/公式法	排放系数法	方法依据
设备密封点	△			▲	▲	《指南》附录一
储罐	△			▲		《指南》附录二
装卸	△			▲	△	《指南》附录三
废水收集与处理	△		△	△	▲	《指南》附录四
有组织废气	▲		▲	△	△	
循环冷却水		△	△		▲	《指南》附录五
燃烧烟气	▲	△			△	

注:△表示排放源项可采用的核算方法;▲表示排放源项最终采用的核算方法。

2 结果与讨论

2.1 设备密封点源项排放量核算

对煤制烯烃生产工艺中甲醇合成装置、低温甲醇洗一系列装置、低温甲醇洗二系列装置、冷冻站、MTO 装置、烯烃分离装置、聚乙烯装置、聚丙烯装置等 8 套装置开展泄露监测与修复(LDAR)工作,并采用相关方程法对其进行 VOCs 排放量核算,MTBE 装置、2-PH 装置、丁烯-1 装置 3 套装置采用排放系数法进行核算,结果见表 5。

由表 5 可知,该项目共涉及密封点 69 642 个,泄漏率 1.36%,VOCs 排放量为 488.11 t/a,其中烯烃分离装置排放量为 192.18 t/a,占总排放量的 39.38%,是该项最主要的 VOCs 排放源。修复后 VOCs 排放量为 281.01 t/a,减排 207.10 t/a,其中烯烃分离装置 VOCs 消减效果明显,但 2-PH 装置消减量效果较差,是修复后最大排放装置,这主要与装置的密封点修复难度及核算方法有关^[17]。

不同类型密封点 VOCs 泄露统计见表 6,可以看出,一端开放式阀或管线的泄漏率明显高于其他类型,达 11%,这与部分学者关于石化领域核算结果存在显著差异,后者认为阀门、法兰是 VOCs 泄露的主要密封点^[18]。

2.2 储罐源项排放量核算

煤制烯烃工艺共有固定顶罐 13 座,内浮顶罐 12 座,主要位于甲醇罐区与烯烃罐区,由于罐区未设置 VOCs 末端回收设施,因此,利用公式法对储罐进行 VOCs 排放量核算,计算结果见表 7、8。

表 5 LDAR 泄露情况及 VOCs 排放量分析
Table 5 Analysis of LDAR leakage and VOCs emissions

项目	修复前				修复后		
	个数	泄漏率/%	排放量/ (t·a ⁻¹)	复测点数	修复率/%	减排量/ (t·a ⁻¹)	最终排放量/ (t·a ⁻¹)
MTO 装置	3 252	0.43	4.80	14	85.71	3.454 4	1.345 6
聚丙烯装置	7 387	2.02	27.94	149	75.84	24.504 8	3.435 2
聚乙烯装置	5 882	2.50	26.82	147	100	25.030 4	1.789 6
烯烃分离装置	18 768	2.40	192.18	450	69.33	108.539 2	83.640 8
甲醇合成装置	21 651	0.11	15.02	24	70.83	2.483 2	12.536 8
低温甲醇洗一系列	5 212	0.58	6.20	30	90.00	1.614 4	4.585 6
低温甲醇洗二系列	4 898	0.76	4.70	37	97.30	0.472 0	4.228 0
冷冻站装置	2 592	3.70	28.98	94	90.43	24.532 8	4.447 2
MTBE 装置	—	—	30.82	—	—	2.678 4	28.141 6
丁烯-1 装置	—	—	35.99	—	—	3.843 6	32.146 4
2-PH 装置	—	—	114.66	—	—	9.948 0	104.712 0
合计	69 642	1.36	488.11	945	79.26	207.101 2	281.008 8

表 6 主要密封点泄露情况
Table 6 Leakage of main sealing points

密封点类型	总个数	个数		泄漏率/%
		>2 000×10 ⁻⁶	<2 000×10 ⁻⁶	
阀门	18 203	301	17 902	1.65
法兰	16 567	162	16 405	0.98
泵	84	0	84	0
连接件	32 897	276	32 621	0.84
一端开放式阀或管线	1 891	208	1 683	11.00
合计	69 642	947	68 695	1.36

表 7 储罐 VOCs 排放量情况(固定顶罐)
Table 7 VOCs emissions from storage process(fixed roof tanks)

罐区	储罐 编号	存放物料	年周转量/ (t·a ⁻¹)	静置损失/ (t·a ⁻¹)	工作损失/ (t·a ⁻¹)	排放量/ (t·a ⁻¹)
甲醇 罐区	157v703	甲醇油	13 188	1.170	2.520	3.700
	157v704	烯烃废水	14 400	1.430	5.030	6.460
	157v705	甲醇	2 000	2.470	0.130	2.610
	154v401	粗甲醇	87 600	2.240	29.020	31.260
	154V402A	甲醇	1 000	1.720	0.070	1.790
	154V402B	甲醇	0	1.720	0	1.720
烯烃 罐区	TK-1903	2-PH	30 000	0.260	0.040	0.300
	TK-1904	2-PH	30 000	0.260	0.040	0.300
	TK-1905	抽余 2-PH	3 040	0.061	0.004	0.061
	TK-1906	抽余 2-PH	3 040	0.061	0.004	0.061
	TK-1601A	2-PH	30 000	0.002	0.020	0.024
	TK-1601B	2-PH	30 000	0.002	0.022	0.024
装卸站台	—	甲醇	69 621	0.140	0.970	1.100
合计	—	—	313 889	11.536	37.870	49.410

表8 储罐 VOCs 排放量情况(内浮顶罐)

Table 8 VOCs emissions from storage process (inner floating roof tanks)

罐区	储罐编号	存放物料	年周转量/ ($t \cdot a^{-1}$)	边缘密封损失/ ($t \cdot a^{-1}$)	挂壁损失/ ($t \cdot a^{-1}$)	浮盘附件损失/ ($t \cdot a^{-1}$)	盘缝损失/ ($t \cdot a^{-1}$)	排放量/ ($t \cdot a^{-1}$)
甲醇罐区	157V702A	MTO 级 甲醇	383 821.70	5.45	13.14	0.41	5.37	24.37
	157V702B		383 821.70	5.45	13.14	0.41	5.37	24.37
	157V702C		383 821.70	5.45	13.14	0.41	5.37	24.37
	157V702D		383 821.70	5.45	13.14	0.41	5.37	24.37
	157V702E		383 821.70	5.45	13.14	0.41	5.37	24.37
	157v701A	甲醇	66 306.39	5.45	13.14	4.36	5.01	11.67
	157v701B		66 303.39	1.27	1.95	4.36	5.01	11.67
烯烃罐区	169V107	含油废水	43 200.00	0.05	52.08	6.89	0.84	59.86
	TK-1901	MTBE	4 000.00	14.80	0.28	4.26	1.74	20.52
	TK-1902	MTBE	4 000.00	14.80	0.28	4.26	1.74	20.52
合计	—	—	2 102 918.30	63.62	133.40	26.18	41.19	246.09

固定顶罐与内浮顶罐的各损耗类型排放情况如图1所示,各罐区不同罐型的排放情况如图2所示。可知:① 储罐的 VOCs 总排放量为 295.5 t/a,从罐型看,内浮顶罐 VOCs 排放量远大于固定顶罐,占总排放量的 83.28% (246.09 t/a);从罐区看,甲醇罐区 VOCs 排放量远大于烯烃罐区及装卸站台,年排放量为 192.73 t,占排放总量的 65.22%;从存放物料看,粗甲醇和含油废水分别是固定顶罐与内浮顶罐的最大排放物。② 对于固定顶罐,作业损耗是其 VOCs 排放的主要原因,占固定顶罐总损耗的 76.64%,占储罐总损耗的 12.07%,这与石化行业的某些研究结论^[10,18]恰好相反,其原因可能与核算去向有关。③ 对于内浮顶罐,各损失类型的贡献度排序为:挂壁损失>边缘密封损失>盘缝损失>浮盘附件损失,其中前3种损失类型均大于固定顶罐中的作业损耗,分别占储罐总损耗的 42.52%、20.27%、13.13%,是该项主要的 VOCs 损耗类型。④ 无论对于固定顶罐还是内浮顶罐,甲醇罐区都是 VOCs 泄露的主要区域,建议加强对甲醇罐区的 VOCs 治理。

2.3 装卸源项排放量核算

装车过程和卸车过程涉及的阀门、机泵 VOCs 排放分别纳入储罐源项和设备密封点源项的排放量核算,装车过程中 VOCs 的排放量核算结果见表9。

经统计核算,全厂有4个装卸站台,共50个装车鹤位,目前甲醇火车装卸站台和混合 C4、C5 火车装卸站台尚未投用,可燃液体汽车装卸站台和液化烃汽车装卸站台在用,其中甲醇油装车鹤位、MTBE 装车鹤位、2-PH 装车鹤位在物料装载过程中产生的废气直排大气,其他装车鹤位废气返回罐区或排

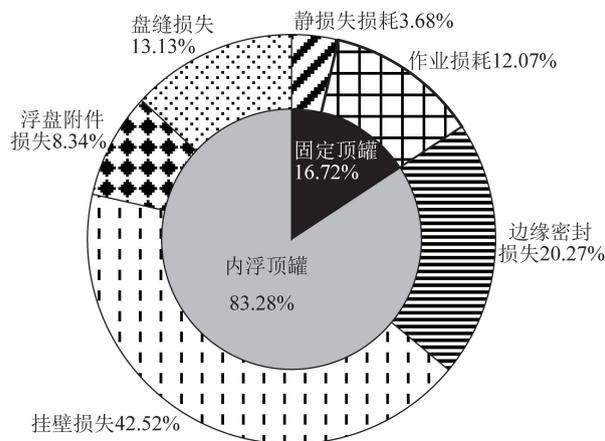


图1 固定顶罐与内浮顶罐各损耗类型 VOCs 排放情况

Fig.1 VOCs emissions of various loss modes in fixed roof tank and inner floating roof tank

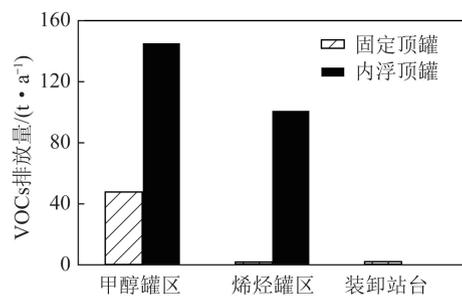


图2 各罐区不同罐型 VOCs 排放情况

Fig.2 VOCs emission from different tank types in different tank areas

入火炬。装卸站台有机物料全部采用底部或液下装载方式,年装载量为 24 788 t, VOCs 排放总量为 6.66 t/a,其中 MTBE 装车鹤位排放量为 4.350 t/a,占装卸过程总排放量的 65.32%,是该过程最重要的排放源,应加强后续对该位点的管控与治理。

表 9 装卸过程 VOCs 排放情况

Table 9 VOCs emissions from loading process

装卸站台	装车鹤位	个数	装载方式	气象管线中气相的最终去向	VOCs 排放量/(t·a ⁻¹)	备注
甲醇火车装卸站台	精甲醇装车鹤位	20	顶部液下装载	送甲醇废气洗涤罐	—	未投用
混合 C4、C5	混合 C4 装车鹤位	3	顶部液下装载	送烯烃罐区	—	未投用
火车装卸站台	混合 C5 装车鹤位	3	顶部液下装载	送火炬燃烧	—	未投用
	精甲醇装车鹤位	2	顶部液下装载	送甲醇废气洗涤罐	1.016	—
可燃液体汽车	甲醇油装车鹤位	1	底部装载	直排大气	—	—
装卸站台	MTBE 装车鹤位	1	底部装载	直排大气	4.350	—
	2-PH 装车鹤位	2	底部装载	直排大气	0.003	—
	混合 C4 装车鹤位	2	底部装载	送烯烃罐区	0	—
液化烃汽车	丙烯装车鹤位	1	底部装载	送烯烃罐区	0	—
装卸站台	丙烯装车鹤位	1	底部装载	送烯烃罐区	—	纳入火炬排放
	混合 C5 装车鹤位	1	底部装载	送烯烃罐区	1.295	纳入火炬排放

2.4 废水收集与处理源项排放量核算

废水收集主要指煤气化装置气化炉和洗涤塔排出的灰水进入三级闪蒸系统,再经沉降槽进行渣水分离的过程。废水的储存与处理过程主要针对四股

水,分别为煤气化灰水、MTO 净化水、事故池废水及生活污水,经污水处理装置处理后,产水回用。上述均为无组织排放源,采用排放系数法对该项 VOCs 排放量进行核算,结果见表 10。

表 10 废水处理过程 VOCs 排放情况

Table 10 VOCs emissions from wastewater treatment process

序号	装置	废水源	排放量/(t·a ⁻¹)	是否受控	VOCs 排放量/(t·a ⁻¹)
1	气化装置	气化灰水	260.0	待定	26.50
2	MTO 装置	污水汽提塔底净化水	145.0		
3	低温甲醇洗	甲醇/水分离塔废水	10.0		
4	硫磺回收	装置内排污水	2.5	是	26.50
5	甲醇合成	精馏废水(间断)	1.5		
6	MTO 装置	污水池废水	40.0		
7	聚丙烯装置	机泵冲洗水及造粒水箱排水	1.0		
8	聚乙烯装置	机泵冲洗水及造粒水箱排水	0.6		
9	其他未预见废水	—	42.4		
10	污水处理场	内循环水	76.0		
11	生活污水管线	生活污水	28.0		

根据《指南》气化污水与污水汽提塔底净化水均为受控污水,但实际生产工艺中,该部分污水不属于 VOCs 逸散环节,为了增加核算的准确性,本计算过程中将该环节豁免,核算结果为 470.4 t/a。因此,废水收集与处理过程的 VOCs 排放总量为 496.9 t/a,废水收集过程是该项 VOCs 排放的主要来源,此结论与王卓^[19]在石化行业研究结论相符。

2.5 有组织废气源项排放量核算

煤制烯烃工艺 VOCs 有组织排放的生产单元或装置主要包括低温甲醇洗单元、硫回收单元、MTO 装置再生单元、PP 装置、PE 装置、气化装置,共涉及

13 个工艺排气筒。核算结果见表 11。工艺有组织排放源 VOCs 排放总量为 52.74 t/a,其中甲醇净化装置低温甲醇洗排气筒与 MTO 装置再生器排气筒的排放总量为 49.87 t/a,占该项排放总量的 94.58%,由此可知,由该两类排气筒排出的 H₂S、NO₂ 是该项排放的最主要的 VOCs 种类。

2.6 循环冷却水源项排放量核算

煤制烯烃项目共建设 4 个循环水装置,由第 1~3 循环水场组成,循环总水量为 104 194 m³/h,结合项目实际情况,采用排放系数法对该项 VOCs 排放量进行核算,结果见表 12。可知,循环冷却水系统

表 11 工艺有组织排放 VOCs 排放情况

Table 11 VOCs emissions from organised process

排气筒名称	主要排放污染物	处理设施出口 VOCs 浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 干基)	VOCs 排放量/ ($\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$)
气化装置真空泵分离器排放气	H_2S 、 NH_3	5	0.008
气化装置除氧水槽排放气	NH_3	5	0.100
MTO 装置再生器排气筒	NO_2	1.326 25 ^a	6.107
C4 装置废碱液焚烧炉排气筒	NO_x	未检出 ^b	0
硫磺回收装置尾气排气筒	SO_2	未检出 ^b	0
甲醇净化装置低温甲醇洗排气筒	H_2S	55.412 5 ^c	43.779
PE 装置添加剂到袋含尘气体排气筒	颗粒物	5	0.048
PE 装置树脂给料机干燥含尘气体排气筒	颗粒物	5	0.013
PE 装置树脂掺混/输送系统排气筒	粉尘	5	0.560
PP 装置混合进料仓放空气排气筒	颗粒物	5	0.012
PP 装置粒料干燥排气筒	颗粒物	5	0.800
PP 装置添加剂卸料区排气筒	颗粒物	5	0.048
PP 装置料仓过滤器上部排气筒	碳氢化合物	120	1.269

注:a 表示该数据来源于第三方检测的 MTO 装置再生器排气筒的非甲烷总烃浓度;b 表示该数据从第三方检测报告中现场实测数据选取;c 表示该数据来源于第三方检测报告中甲醇净化装置低温甲醇洗排气筒中甲醇浓度。

VOCs 排放总量为 460.39 t/a,除第 2 循环水装置 A 系统因服务范围为热电、空分、空压系统,整个过程不涉及 VOCs 排放外,其余 3 个循环水装置均涉及 VOCs 逸散,其中第 3 循环水场 VOCs 泄露量最大,为 197.63 t/a,占该项总排放量的 42.93%。

表 13 燃烧烟气 VOCs 排放情况

Table 13 VOCs emissions from combustion flue gas

装置/设施名称	排放口类型	燃料种类	运行时间/($\text{h} \cdot \text{a}^{-1}$)	烟气流量/($\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	VOCs 排放量/($\text{h} \cdot \text{a}^{-1}$)
热电站装置	1、2 号锅炉烟囱	烟煤和亚烟煤	8 000	575 607.125	32.23
热电站装置	3、4 号锅炉烟囱	烟煤和亚烟煤	8 000	1 084 349.5	60.72
甲醇合成装置	加热炉烟囱	燃料气	8 000	16 554.375	0.40

处理>循环冷却水>储罐>设备密封点>燃烧烟气>工艺废气>装卸。此结果与传统石化行业的相关研究结论存在明显差异,在传统石化行业中,储罐是贡献率最大的源项,而循环冷却水的贡献度相对较

表 12 循环水冷却 VOCs 排放情况

Table 12 VOCs emissions from circulating cooling water

序号	项目	服务范围	循环水流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	年运行时间/ h	VOCs 排放量/ ($\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$)
1	第 1 循环水装置	气化、净化、硫回收	27 357	8 000	157.36
2	第 2 循环水装置 A 系统	热电、空分、空压	24 156	8 000	—
3	第 2 循环水装置 B 系统	甲醇合成	18 325	8 000	105.41
4	第 3 循环水装置	MTO、系统分离、PP、PE、C4	34 356	8 000	197.62
5	合计	—	104 194	32 000	460.39

2.7 燃烧烟气源项排放量核算

项目存在 3 处燃烧烟气 VOCs 排放源,分别是热电站装置的锅炉烟囱(2 处)和甲醇合成装置的加热炉烟囱(1 处)。采用实测法对该项 VOCs 排放源进行核算,参考石化行业,燃煤锅炉烟囱排放口浓度为 $7 \text{ mg}/\text{m}^3$,加热炉烟囱排放口浓度为 $3 \text{ mg}/\text{m}^3$ ^[20],结果见表 13。燃烧烟气 VOCs 排放总量约为 93.3 t/a,其中热电站装置 VOCs 排放量远大于甲醇合成装置,其原因可能与烟气流量与燃料种类有关,烟煤和亚烟煤较燃料气燃烧效率低,易产生更多不完全燃烧产物^[21]。

2.8 VOCs 排放源项统计分析

各排放源项 VOCs 排放占比如图 3 所示。可知,煤制烯烃项目 VOCs 排放总量为 1 686.502 t/a,其中废水收集与处理以及循环冷却水两大源项排放量较大,占总排放量的 56.76%,其原因可能为:① 该项目的循环冷却水系统以及污水处理站未设置废气收集与处理设施;② 采用准确率较低的排放系数法进行核算,可能导致 VOCs 排放量的核算结果偏大。各排放源项 VOCs 贡献率排序为:废水收集与

低^[10,18],造成差异的原因可能有:① 生产工艺的差异;② 原料、中间产品以及最终产品的性质差异^[22];③ 针对不同源项,核算方法有优先级别,选用的核算方法不同,结果会存在不同程度的差

异^[23];④个别污染源项的核算去向不同,如在装卸过程排放量核算中,将卸车过程和装车过程涉及的阀门、机泵 VOCs 排放核算分别纳入储罐源项和设备密封点源项的排放量核算中,导致核算结果与石化行业产生差异。

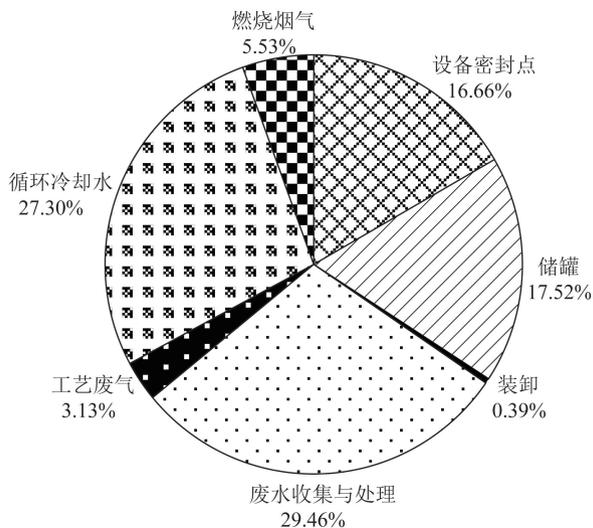


图3 煤化工企业排放源 VOCs 贡献比例

Fig.3 Contribution of VOCs sources in coal chemical plants

3 结语与建议

本文旨在依据《指南》,结合工艺特点与实际情况,对西北某煤制烯烃项目进行 VOCs 排放源项解析与核算研究,解析各源项 VOCs 排放的贡献率以及源项内部的排放情况,为探讨《指南》在煤化工领域的适用性提供参考,并为煤化工行业 VOCs 排放核算及源项分析提供了理论与实践基础。

1)在生产过程中涉及煤气化残渣等固体废物的产生,因此比《指南》中石化行业的 12 类排放源项增加固体废物堆存排放源项,而目前针对该源项的核算方法尚处空白,应作为今后研究重点。

2)本文共对煤制烯烃项目 7 个排放源项进行核算,VOCs 排放总量为 1 686.502 t/a,与传统石化行业中储罐是贡献最大的污染源项相比,本文中贡献度最大的是废水收集与处理源项(29.46%),循环冷却水源项(27.30%)次之。因此,建议企业在这 2 个污染源项加强密闭措施,并设置废气收集与集中处理装置对不同特性的污染针对性处理。

3)对于石化行业和煤化工行业,技术体系不完善都是 VOCs 核算工作的主要问题与难点,监测方法、标准、技术尚未统一,企业无法制定科学的监测制度,从而无法获得较为完善的监测数据。此外,核算参数不明确会导致核算结果存在不同程度的误差,影响精细化管控方案的制定。因此,应尽快制定

监测与排放标准,规范计算和统计方法,为 VOCs 污染源的监测、统计、控制管理奠定基础。

4)本文是在装置满负荷状态最不利条件下开展的相关测试,在不同的工作负荷和操作条件下可能存在一定的偏差。建议在今后的研究中可根据不同的生产阶段,针对同一套生产系统在不同运行负荷下进行 VOCs 泄漏情况的监测、排查、解析与核算,以期获得更加全面系统的监测数据,为现代煤化工项目的排查核算等提供参考。

参考文献 (References):

- [1] 陈乐. 新型煤化工产业发展规划研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京),2015:1-3.
CHEN Le.Planning of new coal chemical industry development[J]. Beijing:China University of mining & Technology(Beijing),2015:1-3.
- [2] 李兴春. 石油化工行业挥发性有机物控制进展研究[J]. 环境保护,2016,44(13):38-42.
LI Xingchun. Progress in control of volatile organic compounds in petrochemical industry [J] Environmental Protection, 2016, 44 (13):38-42.
- [3] 任包青. 鄂尔多斯市现代煤化工发展生态环境影响研究[D]. 北京:中国科学院大学,2016:1-4.
REN Baoqing.Research on the influence on the ecological environment from modern coal and chemical industry in Ordos city [J]. Beijing:University of Engineering Science,2016:1-4.
- [4] 李红,李雷,许铃红,等. 大气挥发性有机化合物环境基准研究进展与展望[J]. 生态毒理学报,2015,10(1):40-57.
LI Hong, LI Lei, XU Linghong, et al. Advances and prospective of research on atmospheric environment criteria of VOCs [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(1):40-57.
- [5] 汪芳琳. 兰州市大气环境中 VOCs 的污染特征及其健康风险评估[D]. 兰州:兰州大学,2019:56-60.
WANG Fanglin.Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric volatile organic compounds in Lanzhou [J]. Lanzhou:Lanzhou University,2019:56-60.
- [6] 李莉娜,刘洋,赵银慧,等. 我国大气中挥发性有机物监测与控制现状分析[J]. 环境保护,2017,45(13):26-29.
LI Lina, YOU Yang, ZHAO Yinhu, et al. Analysis of the condition of monitoring and control of volatile organic compounds in the atmosphere in China [J]. Environmental Protection, 2017, 45(13):26-29.
- [7] 黄顺祥. 大气污染与防治的过去、现在及未来[J]. 科学通报, 2018, 63(10):895-919.
HUANG Shunxiang. Air pollution and control: past, present and future [J]. Science China Press, 2018, 63(10):895-919.
- [8] 邵华,张俊平. 中国 VOCs 治理现状综述[J]. 中国氯碱, 2018 (11):29-32.
SHAO Hua, ZHANG Junping. Overview of VOCs governance in China [J]. China Chlor-Alkali 2018(11):29-32.
- [9] 吴磊. 石化企业 VOCs 核算及迁移转化规律研究[D]. 东营:中

- 国石油大学(华东),2015;25-39.
- WU Lei. Research on accounting and migration and transformation of VOCs of the petrochemical enterprises [J]. Dongying: China University of Petroleum, 2015; 25-39.
- [10] 鲁君. 典型石化企业挥发性有机物排放测算及本地化排放系数研究 [J]. 环境污染与防治, 2017, 39(6): 604-609.
- LU Jun. A study on emission inventory of typical petrochemical plants and its local emission factor [J]. Environmental Pollution and Control, 2017, 39(6): 604-609.
- [11] 尉中伟, 王浩. 粗苯固定顶储罐挥发性有机物(VOCs)排放强度核算研究 [J]. 山西化工, 2016, 36(6): 60-62.
- WEI Zhongwei, WANG Hao. Analysis on the characteristics of carbon emissions in Jincheng urea production enterprises [J]. Shanxi Chemical Industry, 2016, 36(6): 60-62.
- [12] 王奉天, 陈俊, 周学双, 等. 石化行业有机液体储罐 VOCs 损耗估算方法浅析 [J]. 安全、健康和环境, 2017, 17(5): 29-33.
- WANG Fengtian, CHEN Jun, ZHOU Xueshuang, et al. Analysis on estimation method of VOCs loss in organic liquid storage tank in petrochemical industry [J]. Safety Health and Environment, 2017, 17(5): 29-33.
- [13] 郑临奥, 赵东风, 卢磊, 等. 泄漏检测与修复技术在煤化工烯烃分离装置的应用 [J]. 安全、健康和环境, 2016, 16(11): 31-34.
- ZHENG Lin'ao, ZHAO Dongfeng, LU Lei, et al. The application of leak detection and repair technology in light olefin separation unit of coal chemical industries [J]. Safety Health and Environment, 2016, 16(11): 31-34.
- [14] 黄敏超, 方艺珊, 赵东风, 等. 石化企业循环水系统 VOCs 监测核算研究 [J]. 当代化工, 2017, 46(2): 326-329.
- HUANG Minchao, FANG Yishan, ZHAO Dongfeng, et al. Research on VOCs monitoring and calculation and circulation water system in petrochemical enterprises [J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, 46(2): 326-329.
- [15] 呼佳宁. 某石化企业废水处理站 VOCs 排放量估算及自厂排放系数研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017; 50-55.
- HU Jianing. Estimation for VOCs emission from a petrochemical enterprise's wastewater treatment plant and research of self-emission factor [J]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2017; 50-55.
- [16] 陈亚楠. 石化企业 VOCs 检测分析及信息平台建设研究 [D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2017; 11-13.
- CHEN Yanan. Research on detection technology for volatile organic compounds in petrochemical enterprises and the information platform establishment [J]. Dongying: China University of Petroleum, 2017; 11-13.
- [17] 苑文凯, 庄思源, 段潍超, 等. 挥发性有机物排放量核算的误差传递放大途径解析及对策建议 [C]//中国环境科学学会学术年会论文集(2017). 北京: [s.n.], 2017; 5.
- [18] 刘昭. 炼化企业挥发性有机物(VOCs)排放量核算研究 [D]. 东营: 中国石油大学, 2016; 28-38.
- LIU Zhao. Research on accounting of volatile organic compounds (VOCs) from petrochemical enterprises [J]. Dongying: China University of Petroleum, 2016; 28-38.
- [19] 王卓. 石化企业 VOCs 检测及排放量核算研究 [D]. 东营: 中国石油大学, 2016; 32-33.
- WANG Zhuo. Research of petrochemical enterprises VOCs emission detection and accounting [J]. Dongying: China University of Petroleum, 2016; 32-33.
- [20] 王薇. 典型行业大气污染物排放浓度的换算 [J]. 科技视界, 2014(2): 267, 349.
- WANG Wei. Conversion of atmospheric pollutant emission concentration in typical industries [J]. Science and Technology Vision, 2014(2): 267, 349.
- [21] 韩海忠, 杨凤玲, 孔卉茹, 等. 生物质型煤与褐煤的生命周期评价对比研究 [J]. 洁净煤技术, 2016, 22(2): 89-95.
- HAN Haizhong, YANG Fengling, KONG Huiru, et al. Life cycle assessment of biomass briquette and lignate [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(2): 89-95.
- [22] 洪定一. 2012年我国石油化工行业进展及展望 [J]. 化工进展, 2013, 32(3): 481-500.
- HONG Dingyi. Progress of China's petrochemical industry in 2012 and outlook for 2013 [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(3): 481-500.
- [23] 左申梅, 王赫婧, 庄思源, 等. VOCs 管控问题与对策建议 [J]. 环境影响评价, 2018, 40(4): 1-5.
- ZUO Shenmei, WANG Hejing, ZHUANG Siyuan, et al. The research of VOCs control mechanism and measure [J]. Environmental Impact Assessment, 2018, 40(4): 1-5.