

现代煤化工行业 VOCs 排放在线监测系统标准研究

王建兵, 郭东芝, 周 昊, 张延斌, 贾建丽, 竹 涛, 章丽萍

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:随着现代煤化工的快速发展,其生产过程中排放的大量挥发性有机物(VOCs)将对当前空气质量产生多重环境效应。但是目前对现代煤化工项目生产过程中排放的 VOCs 的认识还无法满足大气污染防治的管理和决策需求。针对这一问题,论文采用污染源源强核算的方法,对比分析了现代煤化工和石化行业 VOCs 排放特征;在文献分析和实地调研基础上,基于石化行业 VOCs 污染治理的成熟经验,分析了现代煤化工企业 VOCs 防控薄弱环节,探索跨越污染防治主要障碍方法。研究发现,废水集输、储存、处理处置过程逸散是现代煤化工企业 VOCs 最大排放源,与石化企业 VOCs 排放特征存在明显差异;排放底数不清是现代煤化工行业 VOCs 污染控制管理的主要障碍,建立在线监测技术规范指导现代煤化工行业固定污染源的 VOCs 排放在线监测,有助于提升整个行业 VOCs 污染防治水平。通过分析国内外固定污染源 VOCs 监测技术方法,基于我国固定污染源污染物排放在线监测的技术规范,研究建立了我国现代煤化工行业固定污染源 VOCs 排放在线监测技术系统,并阐述了该系统的组成和结构、技术性能、监测站房、安装、技术指标调试检测、技术验收、日常运行管理、日常运行质量保证以及数据审核和处理等方面的要求。该系统标准的研究为我国煤化工行业 VOCs 排放监测系统的建立提供了参考。

关键词:现代煤化工;VOCs;在线监测系统;非甲烷总烃;污染控制

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)06-0019-05

Research on on-line monitoring system standard of VOCs emission in modern coal chemical industry

WANG Jianbing, GUO Dongzhi, ZHOU Hao, ZHANG Yanbin, JIA Jianli, ZHU Tao, ZHANG Liping

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: With the rapid growth of modern coal chemical industry, a large number of volatile organic compounds(VOCs) emitted from its production processes will pose multiple environmental effects on the current air quality. At present, the knowledge about the emission of VOCs from the production process of modern coal chemical projects is not enough to meet the management and decision-making needs of VOCs pollution control. To overcome this difficulty, the method of pollution source intensity calculation was adopted to compare and analyze the difference of the VOCs emission characteristics between modern coal chemical industry and petrochemical industry. Also the literature analysis and field research was conducted to analyze the weak links of VOCs prevention and control in modern coal chemical enterprises and explore the methods to overcome the main obstacles of pollution prevention and control based on the mature experience of VOCs pollution control obtained in petrochemical industry. It is found that the VOCs emission during gathering, transportation and treatment of waste water is the biggest emission source in modern coal chemical enterprise, which is obviously different with the VOCs emission characteristics of petrochemical enterprise. Unclear emission base is the main obstacle of VOCs pollution control in modern coal chemical industry. It is helpful to improve the VOCs pollution control level of modern coal chemical industry by establishing performance specification of VOCs continuous emission monitoring system to guide the on-line monitoring for VOCs emission from stationary pollution source. Based on

收稿日期:2019-10-23;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19102320

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFC0201106)

作者简介:王建兵(1978—),男,湖北红安人,教授,博士生导师,从事煤炭开采加工与转换过程中的污染控制研究。E-mail: wangjb@cumt.edu.cn

引用格式:王建兵,郭东芝,周昊,等.现代煤化工行业 VOCs 排放在线监测系统标准研究[J].洁净煤技术,2019,25(6):19-23.

WANG Jianbing, GUO Dongzhi, ZHOU Hao, et al. Research on on-line monitoring system standard of VOCs emission in modern coal chemical industry[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(6): 19-23.



移动阅读

the VOCs monitoring technologies at home and abroad, and the technical specifications of China's on-line monitoring of fixed pollution source emissions, an on-line monitoring technology system of fixed pollution source VOCs emissions in China's modern coal chemical industry was studied and established, and the requirements for system component and structure, technical performance, monitoring station, installation, debugging and test for technical indicator, acceptance, daily operation management, quality assurance, data auditing and treatment and other aspects of the system were elaborated. The study of the system standard provided a reference for the establishment of VOCs emission monitoring system in China's coal chemical industry.

Key words: modern coal chemical industry; VOCs; on-line monitoring system; non-methane hydrocarbon; pollution control

0 引言

目前,我国 SO_2 、氮氧化物(NO_x)、烟粉尘污染控制已取得进展,但以 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 为特征污染物的大气复合污染形势依然严峻。作为 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的前体物, VOCs 排放量仍呈增长趋势,对大气环境影响日益突出,迫切需要全面加强 VOCs 污染防治工作。作为一种战略性新兴化工行业,现代煤化工能促进我国煤炭清洁高效利用和保障能源安全,近几年进入了发展快车道,随着供给侧改革深入推进,未来新增产能仍然较大,生产过程中排放的 VOCs 量也会继续增大,其污染防控也必将越来越严格。目前,很多学者专家参照石化行业 VOCs 处理对煤化工 VOCs 管控进行了相关的研究,张丽等^[1]通过分析煤化工产业特点,比较了煤化工和石油化工的产品差异性,提出煤化工有机物排放治理的思考;竹涛等^[2]介绍了煤化工 VOCs 排放现状,论述了 VOCs 控制技术筛选和评价方法,提出了煤化工 VOCs 的减排思路;刘思明^[3]结合煤化工项目对我国煤化工行业 VOCs 管控需求、污染源进行了分析,并提出了对煤化工行业 VOCs 管控的建议。然而,针对现代煤化工行业 VOCs 排放特征和污染防控的研究还很不系统,存在较多的薄弱环节,导致现阶段对其的认识还无法满足大气污染治理的管理和决策需求,急需加强煤化工行业 VOCs 排放特征和污染防控薄弱环节的研究,探索解决薄弱环节的方法。

本文分析了煤化工行业典型企业 VOCs 排放特征和煤化工行业 VOCs 污染防控的薄弱环节,围绕排放底数不清这一主要薄弱环节,提出建立现代煤化工行业固定污染源 VOCs 排放在线监测技术规范,并分析了在线监测技术规范的主要内容。

1 现代煤化工行业 VOCs 污染排放特征

现代煤化工生产技术复杂、工艺流程长, VOCs 排放节点多,主要有设备动静密封点、有机液体储存与调和挥发损失、有机液体装卸挥发损失、废水集输、储存、处理处置过程逸散、工艺有组织排放、冷却

塔、循环水冷却系统释放、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、燃烧烟气排放、采样过程排放、事故排放、原料煤、反应(油)灰渣和活性污泥等固体物料等 13 类源项。

目前,我国只有少数现代煤化工企业开展了 VOCs 核查。表 1 为某煤制烯烃企业 VOCs 的源项核查结果(将气化灰水及污水汽提塔底净化水分为受控污水和非受控污水 2 种情况)^[4]。

表 1 某煤制烯烃企业 VOCs 污染源项调查结果^[4]

Table 1 Investigation results of VOCs pollution sources in coal to olefin enterprises^[4]

源项解析	受控污水		非受控污水	
	VOCs 排放量/ ($\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$)	占比/ %	VOCs 排放量/ ($\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$)	占比/ %
设备动静密封点泄漏	283.50	7.80	283.50	16.78
有机液体储存与调和挥发损失	295.50	8.13	295.50	17.50
有机液体装卸挥发损失	6.66	0.18	6.66	0.39
废水集输、储存、处理过程逸散	2 440.90	67.19	496.90	29.42
工艺有组织排放	52.74	1.45	52.74	3.12
冷却塔、循环冷却水系统释放	460.38	12.67	460.38	27.26
燃烧烟气排放	93.35	2.57	93.35	5.53

由表 1 可知, VOCs 排放源强占比由高到低依次为:废水集输、储存、处理处置过程逸散>冷却塔、循环水冷却系统释放>有机液体储存与调和挥发损失>设备动静密封点泄漏>燃烧烟气排放>工艺有组织排放>有机液体装卸挥发损失。而国内典型石化企业 VOCs 排放源强占比由高到低依次为:有机液体存储与调和挥发损失>废水集输、储存、处理处置过程逸散>设备动静密封点泄漏>有机液体装卸挥发损失>冷却塔、循环冷却水系统>工艺有组织排放^[5]。从典型企业 VOCs 排放数据来看,现代煤化工企业与石化企业的 VOCs 主要排放源强存在明显差异,煤化工企业 VOCs 以废水集输、储存、处理处

置过程逸散为主,而石化企业 VOCs 排放主要是有机液体存储与调和挥发损失。

对于非正常工况(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、事故排放等排放源项,现代煤化工企业基本无 VOCs 相关数据记录及台账,无法进行 VOCs 排放量的核算。另外,固体物料堆存过程中的 VOCs 排放还存在难以进行核算的问题。

2 现代煤化工 VOCs 污染防治的薄弱环节

由于现代煤化工产业与石化产业在 VOCs 排放源强方面存在明显差异,因此其污染防控不能照搬石化产业经验。当前,我国现代煤化工行业 VOCs 污染防治主要存在以下薄弱环节:

1) 缺乏 VOCs 排放源清单。目前,针对现代煤化工行业 VOCs 排放源开展的研究工作相对零散,源清单建立所需的排放因子尚未确立,VOCs 排放核算主要根据石化行业经验,实际工作中存在很多问题。

2) 缺乏 VOCs 源成分谱库。与 SO_2 、 NO_x 等大气污染物不同,VOCs 种类与其在大气环境中的作用密不可分。因此,需要构建反映不同来源 VOCs 组成特征的成分谱库。目前我国现代煤化工行业此方面的研究刚起步,亟需建立源成分谱数据平台。

3) 缺乏适应行业特点的 VOCs 控制技术体系。按照现代煤化工行业的工艺特征和排放特点开展从生产到使用的全过程 VOCs 控制和管理体系,是我国防控 VOCs 污染的必要途径。然而,我国还未形成针对行业特点的 VOCs 控制技术体系^[6]。

以上薄弱环节中,排放底数不清、污染排放特征不清是主要障碍。为了跨越这一障碍,亟需加强我国煤化工行业 VOCs 排放的监测研究。

3 国内外固定污染源 VOCs 监测技术方法

现代煤化工企业排放的 VOCs 种类繁多、组分复杂,通常包括烷烃、烯烃、芳香烃、炔烃等非甲烷碳氢化合物和醛、酮、醇、醚、酯、酚等含氧有机物、卤代烃、含氮化合物、含硫化合物等,其监测分析需要科学系统的方法作为保障。

目前,我国对固定污染源废气中的 VOCs 监测主要参照《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定气相色谱法》(HJ/T 38)、《固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法》(HJ 732—2014)和《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》(HJ 734—2014)进行,监测主要以现

场手工采样、实验室分析为主,整个过程耗时较长,不仅无法满足监测代表性和时效性的要求,更难满足长时间、大范围系统开展现代煤化工企业 VOCs 排放监测的要求。

在美国、欧盟和日本等国家,固定污染源连续排放烟气监测系统(continuous emission monitoring system,CEMS)作为一种可靠、成熟的技术,已大量应用于固定污染源 VOCs 排放监测^[7]。同时,欧美国家还出台了一系列法律法规和技术标准指导固定污染源 CEMS 的安装、运行和管理。美国 EPA Method 25A 和 PS-8、欧盟委员会的 EN 12619—2013 和 EN 13526—2002、国际化标准组织的 ISO 13199—2012 和 ISO 25140—2010 等技术规范的发布和执行,在节省人力物力的同时,大大提高了固定污染源 VOCs 监测的准确可靠程度^[8-9]。

当前,我国现代煤化工发展已领先于国外水平,但现代煤化工行业 VOCs 排放监测却落后于形势的需要,因而迫切需要开展现代煤化工行业 VOCs 在线监测研究,建立现代煤化工行业 VOCs 在线监测技术标准。

4 现代煤化工行业固定污染源 VOCs 排放在线监测技术规范

4.1 在线监测技术规范制定思路

我国指导固定污染源污染物排放在线监测的技术规范中,最为重要的是《固定污染源烟气排放连续监测技术规范》(HJ 75—2017)和《固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ/T 76—2017) 2 个技术标准。HJ 75 规定了 CEMS 安装、调试、联网、验收、运行维护、数据审核等技术要求;HJ 76 规定了固定污染源烟气排放连续监测系统的主要技术指标、检测项目、检测方法和检测时的质量保证措施^[10]。2 个标准联合使用,基本可实现固定污染源颗粒物、 SO_2 、 NO_x 排放在线监测的全程质控,但由于 VOCs 监测原理与颗粒物、 SO_2 、 NO_x 等的监测原理存在差别,这 2 个标准用来指导 VOCs 的监测具有局限性。

由于非甲烷总烃常被用来表征 VOCs 总量,《固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1013—2018)也可用来指导 VOCs 在线监测,HJ 1013—2018 对于 VOCs 在线监测的作用,与 HJ 76 对于颗粒物、 SO_2 和 NO_x 在线监测的作用类似,因此,对于现代煤化工行业固定污染源 VOCs 排放在线监测,还需要制定与 HJ 75 相对应的标准。

4.2 在线监测技术规范适用对象

VOCs种类繁多,分析方法多样,不同VOCs分析仪器的原理和结构差异较大,仪器成熟度也不同。而固定污染源废气VOCs排放总量在线监测比组分监测更简单和快速,在污染源VOCs排放量大,特别是排放VOCs特征污染源已知的情况下,VOCs排放总量监测能起到较好的污染监管控制效果。考虑到我国重点行业固定污染源VOCs排放在线监测主要针对非甲烷总烃,氢火焰离子检测器(FID)是最常见的固定污染源烟气VOCs排放总量连续监测方法,因此现代煤化工行业固定污染源VOCs排放在线监测技术规范可针对非甲烷总烃的FID检测展开。

现代煤化工企业大部分固定污染源排放气中甲烷含量较低,每立方米通常只有几毫克,相对于每立方米几十毫克的非甲烷总烃浓度并不显著。分析非甲烷总烃需通过催化燃烧或色谱柱进行分离,在设备的复杂程度、成本、响应时间和维护等方面都要付出较大代价,所以在特殊场合,可根据实际情况,选择只测量总烃,即当甲烷含量小于 10 mg/m^3 时,可只监测总烃浓度,将总烃浓度近似作为非甲烷总烃浓度。

4.3 在线监测技术规范主要内容

参照HJ 75,现代煤化工行业固定污染源VOCs排放在线监测技术规范主要包括在线监测系统的组成、技术性能、监测站房、安装、技术指标调试检测、技术验收、日常运行管理、日常运行质量保证以及数据审核和处理等方面的内容。

现代煤化工行业固定污染源VOCs排放在线监测系统的组成可参照HJ 1013,包括非甲烷总烃监测单元、废气参数监测单元、数据采集与处理单元。在线监测系统技术性能要求应与《固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1013—2018)和《固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ/T 76—2017)基本保持一致。

监测站房要求和安装要求基本与HJ 75的要求一致。若排放口上无适当的采样孔时,可将采样管直接由排放口插入2倍直径或2 m深处采样。若采样孔位于排放管道负压处,则采样管与采样孔之间应完全密封。出于煤化工企业安全考虑,电气设备的外壳防护应符合GB/T 4208的技术要求,户内达到防护等级IP24级,户外达到防护等级IP55级。防爆区安装CEMS,需具有防爆安全性,并通过防爆安全检验认证。

在线监测系统安装运行后,先要进行技术性能指标的调试检测,可采用的HJ 1013中提出的现场检测指标作为安装调试指标,并建立相应的调试检测方法。完成安装、调试检测后,应进行技术验收,包括技术指标验收和联网验收。技术指标操作步骤和计算公式参照HJ 75的相关要求,结果应符合表2的要求(排气参数检测符合HJ 75中相关要求),联网验收可与HJ 75中的相关条款保持一致。

表2 TVOCs-CEMS和废气参数CMS验收技术指标要求
Table 2 Technical specifications for acceptance of TVOCs-CEMS and exhaust gas parameter CMS

检测项目	技术要求
分析周期/s	≤ 180
零点漂移	不超过 $\pm 3\%$ 满量程(质量浓度以碳计)
量程漂移	不超过 $\pm 3\%$ 满量程(质量浓度以碳计)
准确度	当参比方法测量的非甲烷总烃浓度平均值 $c < 50\text{ mg/m}^3$ 时,绝对误差 $\leq \pm 20\text{ mg/m}^3$; $50 \leq c < 500\text{ mg/m}^3$ 时,相对准确度 $\leq 40\%$; $c \geq 500\text{ mg/m}^3$ 时,相对准确度 $\leq 35\%$

为保证CEMS长时间正常运行,可以参照HJ 1013和HJ 7中的相关规定,对CEMS系统保养内容、保养周期或耗材更换周期等做出明确规定;根据实际工作需要,统一制定出日常巡检、日常维护保养、标准物质更换、易耗品更换等记录表格,规定定期校准、定期维护、定期校验的时间;当技术指标失控时,及时采取纠正措施直至满足技术指标要求为止,并应缩短下一次校准、维护和校验的间隔时间。定期维护方面需要根据现代煤化工行业VOCs在线监测的实际,对检查燃烧气连接管路的气密性、过滤器和采样管路的结灰、氢气发生器和氢气钢瓶压力、除烃装置温度、出峰时间与标准谱图一致性情况、氢气发生器中的吸附剂和氧化剂等方面做出规定。

数据审核方面,可参照HJ 75提出有效数据捕集率全年必须达75%。失控时段的数据可按照表3中的方法对VOCs排放量进行修约,非甲烷总烃浓度和废气参数不修约。故障期间、维修期间的数据,可使用参比方法监测的数据替代,也可按照表4中的方法对VOCs排放量进行修约,非甲烷总烃浓度和废气参数不修约。当采用参比方法监测的数据替代时,频次不低于每天1次,参比方法的监测过程按照GB/T 16157、HJ/T 397、HJ 732、HJ 38要求进行,替代数据包括非甲烷总烃浓度、废气参数和VOCs排放量。维护保养和校准及其他异常导致的数据无效时段,VOCs排放量按照表4处理,非甲烷总烃浓度和废气参数不修约。

表3 失控时段和超期未校准时段的数据处理方法

Table 3 Data processing method for out-of-control period and out-of-date uncalibrated period

季度有效数据 捕集率 α	连续失控 小时数 N/h	修约参数	选取值
$\alpha \geq 90\%$	$N \leq 24$	VOCs 的 排放量	上次校准前 180 个有效 小时排放量最大值
	$N > 24$		上次校准前 720 个有效 小时排放量最大值
$75\% \leq \alpha$ $\leq 90\%$	—	—	上次校准前 2 160 个有 效小时排放量最大值

表4 维护、校准及其他异常导致的数据无效时段的数据处理方法

Table 4 Data processing methods for maintenance, calibration and other abnormal data invalid period

季度有效数据 捕集率 α	连续无效 小时数 N/h	修约参数	选取值
$\alpha \geq 90\%$	$N \leq 24$	VOCs 的 排放量	失效前 180 个有效小时 排放量最大值
	$N > 24$		失效前 720 个有效小时 排放量最大值
$75\% \leq \alpha$ $\leq 90\%$	—	—	失效前 2 160 个有效小 时排放量最大值

5 结 论

1) 现代煤化工企业 VOCs 排放源强最大的是废水集输、储存、处理处置过程逸散,其污染物排放源强与石化企业存在明显差异,污染源强核算和防控不能照搬石化企业经验。

2) 建立固定污染源 VOCs 排放在线监测技术规范,在此指导下科学开展现代煤化工企业 VOCs 排放在线监测,有助于跨越排放底数不清、污染排放特征不清这一主要障碍。

3) 现代煤化工行业固定污染源 VOCs 排放在线监测技术规范主要包括在线监测系统的组成、技术性能、监测站房、安装、技术指标调试检测、技术验收、日常运行管理、日常运行质量保证以及数据审核和处理等。

参考文献 (References):

[1] 张丽,邹松林. 煤化工项目治理挥发性有机污染物(VOCs)的思考[J]. 煤炭加工与综合利用,2016(12):29-31.

ZHANG Li,ZOU Songlin.Thoughts on the treatment of volatile organic pollutants(VOCs) in coal chemical projects[J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization,2016(12):29-31.

[2] 竹涛,张星,边文璟,等.煤化工 VOCs 控排分析[J].中国煤炭,2019,45(3):94-99,104.

ZHU Tao,ZHANG Xing,BIAN Wenjing, et al. Analysis of VOCs emission control in coal chemical industry[J]. China Coal,2019,45(3):94-99,104.

[3] 刘思明. 我国煤化工产业挥发性有机物(VOCs)管控建议浅析[J]. 化工工业,2019,37(1):54-58.

LIU Siming. Analysis on the management and control suggestions of volatile organic compounds(VOCs) in China's coal chemical industry[J]. Chemical Industry,2019,37(1):54-58.

[4] 张延斌. 某煤制烯烃项目 VOCs 排放源解析及核算研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京),2019.

ZHANG Yanbin. Analysis and accounting of VOCs emission source of a coal to olefin project[D]. Beijing:China University of Mining and Technology(Beijing),2019.

[5] 吴磊. 石化企业 VOCs 核算及迁移转化规律研究[D]. 中国石油大学(华东),2015.

WU Lei. Research on VOCs accounting,migration and transformation in petrochemical enterprises[J]. China University of Petroleum,2015.

[6] 姜一晨,邵敏.加强重点行业挥发性有机物防控[N]. 中国环境报,2013-12-24(002).

JIANG Yichen,SHAO Min.Strengthen the prevention and control of volatile organic compounds in key industries[N]. China Environment News,2013-12-24(002).

[7] 黄德承,贾建平. 一种新型 CEMS 采样探头设计[J]. 化工自动化及仪表,2008(1):78-79,82.

HUANG Decheng,JIA Jianping. Design of a new CEMS sampling probe[J]. Chemical Automation and Instrument,2008(1):78-79,82.

[8] 王强,周刚,钟琪,等.固定源废气 VOCs 排放在线监测技术现状与需求研究[J].环境科学,2013,34(12):4764-4770.

WANG Qiang,ZHOU Gang,ZHONG Qi, et al. Research on the status quo and demand of on-line VOCs emission monitoring technology of fixed source waste gas[J]. Environmental Science,2013,34(12):4764-4770.

[9] 张国宁,郝郑平,江梅,等.国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究[J]. 环境科学,2011,32(12):3501-3508.

ZHANG Guoning,HAO Zhengping,JIANG Mei, et al. Research on foreign VOCs emission control regulations and standards[J]. Environmental Science,2011,32(12):3501-3508.

[10] 裴冰.固定源测试体系的中美比较与借鉴[J].环境监控与预警,2014,6(1):18-23,43.

PEI Bing. Comparison and reference of fixed source testing system between China and the United States[J]. Environmental Monitoring and Forewarning,2014,6(1):18-23,43.