

## 信息技术应用

# OP-FTIR 技术在评估炼化装置 VOCs 排放量中的应用研究

贾润中<sup>1,2\*</sup>, 李明骏<sup>2</sup>, 朱亮<sup>2</sup>, 邹兵<sup>2</sup>, 朱胜杰<sup>2</sup>, 高少华<sup>2</sup>, 胡绪尧<sup>2</sup>

(1. 中国海洋大学, 山东 青岛 266071;

2. 中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 利用开路式傅里叶变换红外光谱技术对某 300 m×422 m 炼化装置区域开展了 VOCs 排放监测工作, 在同等气象条件下完成了上下风向多组分测量; 对监测结果应用主因子分析法进行了分析, 在基于大气扩散模型的基础上选择特征污染物表征 VOCs 的方法对该区域 VOCs 年排放量进行了评估。结果表明, 开路式傅里叶变换红外光谱技术能够实现多组分分析, 实现区域性监测; 该区域上风向背景点与下风向受体点 VOCs 存在化学组分特征差异, 计算得到该区域 VOCs 年排放量为 158 t。

**关键词:** 挥发性有机物; 开路式傅里叶变换红外光谱; 主因子分析; 排放量

中图分类号: TE991.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)10-0177-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.042

## Application of OP-FTIR technology in evaluating VOCs emission from refining and chemical plant

JIA Run-zhong<sup>1,2\*</sup>, LI Ming-jun<sup>2</sup>, ZHU Liang<sup>2</sup>, ZOU Bing<sup>2</sup>, ZHU Sheng-jie<sup>2</sup>, GAO Shao-hua<sup>2</sup>, HU Xu-yao<sup>2</sup>

(1. Ocean University of China, Qingdao 266071, China;

2. Sinopec Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** The open-path Fourier transform infrared spectroscopy technology is used to evaluate the VOCs emissions within a 300 meters x 422 meters refining and chemical facilities area. The upwind and downwind multi-component measurements are completed under the same weather conditions. The principal factor analysis method is used to analyze the monitoring results. Based on the atmospheric diffusion models, the method of selecting characteristic pollutants to represent VOCs is used to evaluate the annual emissions of VOCs in this area. Result shows that the multi-component analysis and regional monitoring can be achieved by using open-path Fourier transform infrared spectroscopy technology. There are differences in the chemical components of VOCs between the wind upwind background and the downwind point in this area. The annual emission amount of VOCs from this area is calculated to be about 158 tons.

**Key words:** volatile organic compounds; open-path Fourier transform infrared spectroscopy; principal factors analysis; emissions

大气中的 VOCs (挥发性有机物) 不仅是生成光化学烟雾污染物的主要前体物, 同时也是大气细粒子中有毒有害有机组分的重要来源, 对形成灰霾有重要贡献, 且一些 VOCs 本身具有毒性和致癌性, 对人类健康造成极大的负面影响。随着我国大气污染控制的不断深化与日益严重的环境问题, VOCs 对大气的影响日益受到人们的关注。

2015 年财政部发布了《挥发性有机物排污收费试点办法》, 在出台的计费办法中除工艺有组织排放实测法外, 其他无组织源项实测或基于检测的方

法尚处于探索阶段, 某些源项如焦化等工艺无组织排放和尚未安装有机气体控制设施的原油及成品油储存排放, 至今尚没有国家、地方政府认可或推荐的检测技术, 因此只能采取系数法计算<sup>[1]</sup>。按照系数法计算 VOCs 排放量受关键系数的影响巨大, 根据选择系数的不同, 计算结果差别巨大, 不仅无法真实反应企业 VOCs 排放水平, 而且对政府部门的监管造成很大的困难。可以说在当前 VOCs 污染防控中, 监测和测算 VOCs 排放量是目前的首要难题, 尤其是区域性监测方面更是空白。

收稿日期: 2017-04-08; 修回日期: 2017-08-01

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFC0801300)

作者简介: 贾润中 (1989-), 男, 工程师, 主要从事 VOCs 排放监测与评估工作, 通讯联系人, 0532-83786438, jiarz.qday@sinopec.com。

开路式傅里叶变换红外光谱技术 (open-path fourier transform infrared spectrometry, OP-FTIR) 具备检测灵敏度高、通量大、光谱范围宽、实时、在线<sup>[2]</sup>、可同时对多组分气体定性定量分析的优点,测量结果为光程内平均浓度。目前已有多个国家和机构利用该技术开展了对大气环境监测及研究工作,并得到欧美部分国家认可<sup>[3]</sup>,美国环保署 (USEPA) 将此作为面源排放气体污染物排放监测的推荐方法<sup>[4]</sup>。

本文中利用 OP-FTIR 技术,针对某炼化装置区域开展了实验研究,对该区域上、下风向处 VOCs 进行了连续监测,应用主因子分析法对监测结果进行了分析,并基于大气扩散模型对 VOCs 排放量进行了评估。

### 1 FTIR 原理

使用 FTIR 进行气体浓度测量的理论基础是 Lambert-Beer 定律。对于 OP-FTIR 而言,当光源发出的光在大气传输时被气体分子吸收,假设积分路径上的大气各向同性且处于热平衡状态,则对于气体物质,其红外辐射吸收服从以下公式规律:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-A(\lambda)] \quad (1)$$

$$A(\lambda) = -\sigma(\lambda)CL \quad (2)$$

式中, $I_0(\lambda)$  为背景谱; $I(\lambda)$  为测量谱; $A(\lambda)$  为吸光度; $L$  为光程长度; $C$  为吸收分子浓度; $\sigma(\lambda)$  为在标准气体状态下,与测量仪器无关的气体碰撞展宽吸收光谱的分子吸收系数。 $\sigma(\lambda)$  不同分子具有不同的特征,因此可以通过对吸光度 (或透过率) 的测量获得吸收分子浓度。

借助红外吸收线参考数据库 HITRAN<sup>[5]</sup> 提供待测气体的标准吸收截面,然后通过匹配环境参数如压力、温度和光程等计算出不同浓度的高分辨率标准吸收光谱  $\tau$ ,进而采用买夸特非线性最小二乘方法<sup>[6]</sup> 将标准谱模型与实际测量得到的光谱进行迭代拟合,最后得到实测气体浓度的最优解。

OP-FTIR 监测示意图见图 1。

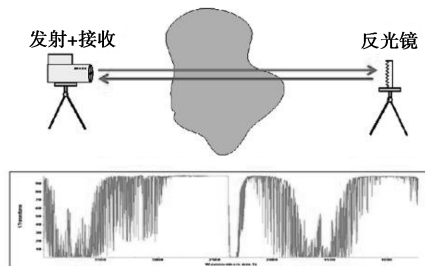


图 1 OP-FTIR 监测示意图

### 2 计算模型

本实验所选用模型主要基于大气扩散的箱体模型,箱体模型是把调查地区看成矩形的箱或圆柱,根据箱内污染物质流入、流出的情况,结合气象条件来计算箱内的污染物排放速率。

箱体模型示意图见图 2。

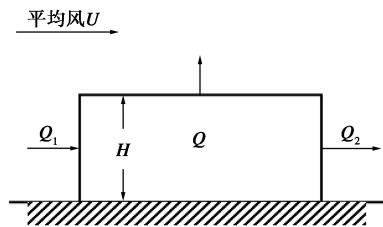


图 2 箱体模型示意图

如果流入箱污染物质质量,即从上风向随平均风输送到箱内的污染物质质量为  $Q_{ix}$ ;箱内的污染源产生的污染物质质量为  $Q_e$ ;从箱内流出的污染物质的量,即由平均风下风向输送出的量为  $Q_{ox}$ ,箱体沿风向方向上的宽度为  $D$ ,与风呈直角方向的长度为  $L$ ,混合层高度为  $H_i$ ,平均风速为  $U$ ,在箱上风侧背景点浓度为  $C_b$ ,出口浓度为  $C$  时,则流入箱内污染物的量  $Q_{ix}$  和箱内流出的污染物质的量  $Q_{ox}$ <sup>[7]</sup> 分别可以表示为:

$$Q_{ix} = ULH_1C_b \quad (3)$$

$$Q_{ox} = ULH_1C \quad (4)$$

设定箱体为定常状态,风速较大时,忽略箱底、侧壁流出量和地面沉积消失量,则箱体内产生的污染物质的量可表示为:

$$Q = Q_{ox} - Q_{ix} \quad (5)$$

当监测路径与风向夹角为  $\theta$  时, $L$  可以通过下式修正:

$$L = L_0 \sin \theta \quad (6)$$

式中, $L_0$  为监测路径长度, m。

对于 VOCs 总量计算主要有 2 种计算方法,一是多组分质量相加作为 VOCs 总量,表达式为:

$$m_{TVOC} = \sum_i^n m_i \quad (7)$$

另外一种方法是通过分析监测数据,选取主要特征污染物,以主要特征污染物表征 VOCs,通过特征污染物的百分含量,反算 VOCs 排放量,表达式为:

$$m_{TVOC} = m_i / \varphi \quad (8)$$

由于本研究测量结果属于多组分,FTIR 并不能完全包含组分中物质种类,故本研究选用主要特征

污染物方法计算 VOCs。

### 3 VOCs 排放量评估

#### 3.1 现场数据采集

其中 A、B 监测路径如图 3 所示,监测区域面积为  $300\text{ m}\times 422\text{ m}$ ,监测周期内气象条件以南风(图中虚线所示)为主,A、B 监测路径偏北角度均为  $90^\circ$ 。A 监测路径为该区域上风向输入量,B 监测路径为该区域下风向输出量,两监测路径长度均为  $300\text{ m}$ 。采样周期为  $2\text{ min}$ ,每个周期记录 1 组 VOCs 物质浓度值;气象采集数据为气象站  $10\text{ m}$  高度处数据,其中包括风速、风向、气温、湿度、大气压等参数,每  $2\text{ min}$  记录 1 次各参数平均值。

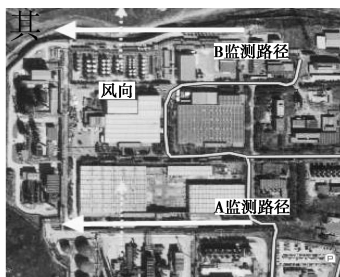


图 3 现场监测示意图

#### 3.2 数据处理

对于监测周期内,由于各种影响因素的干扰,并非每组数据都是准确有效的,需要对监测数据进行有效性分析,剔除不合理的检测数据,才能进行下一步排放量的计算。本研究判定方法主要参考无组织排放监测技术导则<sup>[8]</sup>与美国环保署长光程开路式傅里叶变换红外监测大气浓度数据处理通用方法<sup>[4]</sup>。

(1)结合 OP-FTIR 系统信噪比性能,单光束信号峰峰值大于 4 视为有效信号,对于信号值不满足要求的检测数据应予以剔除。

(2)无特殊因素情况下,监测路线与风向所形成的夹角  $\theta$  应符合  $90-S^\circ < \theta < 90+S^\circ$  ( $S^\circ$  为监测时间段内风向的标准偏差)。

(3)由于箱体模型主要表征污染物浓度随时间变化的关系,风速过低时,箱底、侧壁流出量和地面沉积消失量影响不可忽略,而当风速过大时则会影响 FTIR 系统的稳定性,选择风速有效值范围为  $1\sim 8\text{ m/s}$ 。

#### 3.3 VOCs 化学组分特征分析

剔除不符合监测条件数据外,2 区域监测物质

及占比如表 1 所示(气象条件相同)。

表 1 A、B 监测路径物质种类及分布

物质种类	A 区域		B 区域	
	分布	占比/%	分布	占比/%
乙烯	√	7	√	8
乙烷	√	18	√	6
丙烷	√	8	×	—
丁烯	√	9	√	17
己烷	√	5	×	—
苯	√	16	√	16
苯乙烯	√	4	×	—
间二甲苯	×	—	√	16
邻二甲苯	×	—	√	8
乙硫醇	√	33	√	27
C <sub>5</sub> +	×	—	√	2

其中 A、B 监测路径均监测到的物质为乙烯、乙烷、丁烯、苯、乙硫醇共 5 种物质,其中丙烷、己烷、苯乙烯只在 A 区域监测到,未在 B 区域发现;而间二甲苯和邻二甲苯、C<sub>5</sub>+则只在 B 区域监测到。在 A 区域,占主要组分的为乙硫醇、乙烷、苯;在 B 区域,占主要组分的则为乙硫醇、苯、丁烯、间二甲苯。背景点与受体点化学组分特征具有明显差异性,表明该炼化装置区域 VOCs 排放量大,对局地环境影响明显<sup>[9]</sup>,利用 FTIR 监测 VOCs 排放具有可行性。

以 A、B 各时间段物质测量浓度作为因子分析的变量代入主因子模型,利用 SPSS 软件中的因子分析法进行分析。

KMO 与巴特利球形检验见表 2。由表 2 可以看出 KMO 值=0.805,达到良好的水平,巴特利球形检验显著性为 0.000,与常规的显著性水平 0.05,甚至是 0.01 相比均极小,表明各变量间并不独立,相互间有相关性,与 KMO 检验结论一致。巴特利球形检验与 KMO 检验结果均表明这 11 个变量之间并非独立的,适合做因子分析。

表 2 KMO 与巴特利球形检验

KMO 与 Bartlett 检定	数值
KMO 测量	0.805
Bartlett 球形检定	1496.168
df	0.55
显著性	0.000

表 3 为因子分析初始解。由表 3 可见,绝大部分变量的 85%信息可以被很好地解释,因子分析的效果比较理想,具有可行性<sup>[10]</sup>。

表 3 因子分析初始解

	起始	提取		起始	提取
丁烯	1.000	0.888	乙烯	1.000	0.830
苯	1.000	0.167	乙烷	1.000	0.902
间二甲苯	1.000	0.973	丙烷	1.000	0.960
邻二甲苯	1.000	0.965	己烷	1.000	0.843
乙硫醇	1.000	0.939	苯乙烯	1.000	0.779
C <sub>5</sub> +	1.000	0.955			

表 4 为因子载荷矩阵,为了更好地找到主因子,对表中因子载荷矩阵进行方差旋转,可见主要因子为 2 个。

表 4 因子载荷矩阵与载荷旋转矩阵

	成分矩阵			旋转成分矩阵		
	1	2	3	1	2	3
丁烯	0.877			0.912		
苯						
间二甲苯	0.964			0.911		
邻二甲苯	0.932			0.936		
乙硫醇		0.929		0.626	0.701	
C <sub>5</sub> +	0.921			0.936		
乙烯		0.480	-0.751			0.897
乙烷	-0.569	0.753			0.899	
丙烷	-0.861	0.464		-0.539	0.818	
己烷	-0.710	0.512		-0.437	0.848	
苯乙烯	0.777		0.408		0.563	-0.520

第一因子中丁烯、乙硫醇、间二甲苯、邻二甲苯、C<sub>5</sub>+ 载荷较高,除丁烯和乙硫醇外,其他三者均为 B 区域单独监测到的物质,可认为第一因子代表装置产生的物质。

第二因子主要为乙硫醇、乙烷、丙烷、己烷、苯乙烯,除乙硫醇和乙烷外,主要是 A 区域单独监测到的物质,可认为第二因子代表上风向输入物质。

从分析结果来看,第一因子和第二因子中均有乙硫醇,且 2 个监测区域监测到的共有物质也包含乙硫醇。结合 A、B 区域各物质浓度和百分比的变异系数分析,在 A、B 区域,乙硫醇无论是浓度变异系数还是百分比变异系数均最小,表明乙硫醇在监测结果中最为稳定。综上所述,可以选择乙硫醇为特征污染物,计算 VOCs 排放量。

### 3.4 VOCs 排放量计算

依据前文所述,选择乙硫醇作为特征污染物,主装置高度以 20 m 计<sup>[7]</sup>。上风向输入截面内,通过公式(3)可得出乙硫醇年排放量,其占比为 32.81%,计算总 VOCs 排放量为 542 t(年生产时间均按

8 760 h 计算);同理可计算下风向输出截面内,乙硫醇占比为 26.98%,计算 VOCs 年排放量为 700 t。由公式(5)可得,该炼化装置区域 VOCs 年排放量为 158 t。

## 4 结论

利用 OP-FTIR 技术对某 300 m×422 m 的炼化装置区域上下风向进行了 VOCs 监测,对监测结果进行了分析,依据大气扩散箱体模型选择特征污染物的方法对该区域 VOCs 年排放量进行了评估,得到如下结论。

(1)完成了某 300 m×422 m 的炼化装置区域 VOCs 排放监测,对监测结果利用主因子分析法进行分析,选择乙硫醇作为 VOCs 特征污染物,基于大气扩散箱体模型计算该区域 VOCs 年排放量为 158 t,为下一步开展 VOCs 排放核算评估提供了参考。

(2)该炼化区域 VOCs 排放特征明显,上风向背景点与下风向受体点 VOCs 存在化学组分特征差异。

(3)开路式傅里叶变换红外光谱技术能够实现多组分分析,可以实现区域性监测,并具有实时、快速、非接触式测量等优点,具有广阔的应用前景。

(4)通过对监测结果的分析,发现开路式傅里叶变换红外光谱技术不仅可应用于厂界 VOCs 排放监测,还可用于厂区异常泄漏监测和区域异味溯源。

## 参考文献

- [1] 财政部,国家发展改革委,环境保护部.挥发性有机物排污收费试点办法[R].2015.
- [2] 李相贤,高闽光,徐亮,等.基于 OP-FTIR 法监测城市交通排放 CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 气体[J].红外技术,2011,33(8):473-476.
- [3] Alex Cuclis.Why emission factors don't work at refineries and what to do about it[C].Emissions Inventory Conference in Tampa by EPA,2012.
- [4] Optical remote sensing for emission characterization from non-point sources (OTM-10)[S].EPA,Final ORS Protocol,2006.
- [5] 任蔓延,张天舒,王薇,等.基于开放光路傅里叶变换红外光谱技术的偏二甲胍监测方法[J].红外技术,2012,34(5):306-309.
- [6] 高闽光,刘文清,张天舒,等.MALT-CLS 方法在大气痕量气体中 FTIR 定量分析中的应用[J].光谱学与光谱分析,2006,26(7):2203-2206.
- [7] 谷清.大气环境模式计算方法[M].北京:气象出版社,2002.
- [8] HJ T55—2000.大气污染物无组织排放监测技术导则[S].
- [9] 吕兆丰,魏巍,杨干,等.某石油炼制企业 VOCs 排放源强反演研究[J].中国环境科学,2015,35(10):2958-2963.
- [10] 谢蕾.恶臭污染源解析技术及溯源系统研究[D].天津:河北工业大学,2013.■