

Analysis on the Current Situation of Online Monitoring Technology of VOCs Emission from Stationary Pollution Sources

Aonan Yang Mengqi Li Jiahao Zhang

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

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) are one of the most important air pollutants, they are not only one of the most important precursors of ozone and fine particles generation, but also directly contribute fine particles, which has been the focus of scholars at home and abroad. This paper summarizes the total VOCs and VOCs components of two types of VOCs online monitoring technology, and respectively on the two types of online monitoring technology application scope, advantages and disadvantages of analysis and discussion, finally summarizes the existing VOCs online monitoring technology, prospects the main research direction in the future.

Keywords

environmental monitoring; fixed pollution source; VOCs

固定污染源 VOCs 排放在线监测技术现状分析

杨澳男 李梦琪 章家豪

中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 中国·北京 100083

摘要

挥发性有机物(VOCs)是重点关注的大气污染物之一,既是臭氧和细粒子生成的一个最重要前体物,又直接贡献细粒子,得到了学者们的重点关注。论文总结归纳了VOCs总量和VOCs组分两类VOCs在线监测技术,并分别对两类在线监测技术适用范围、优缺点进行分析探讨,最后总结了现有VOCs在线监测技术的基础上,展望了未来的主要研究方向。

关键词

环境监测; 固定污染源; VOCs

1 引言

中国大气污染物的控制形势尤为严峻,老问题还远没有解决,新的环境污染问题接踵而来。挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)由于组分复杂,是重点关注的大气污染物之一,既是臭氧和细粒子生成的一个最重要前体物,又直接贡献细粒子。固定污染源污染物排放的在线监测是政府环境保护部门控制污染物排放浓度和总量的最重要措施,是污染源排放实时动态监控唯一可行的技术手段^[1]。论文在总结归纳VOCs总量和VOCs组分两类在线监测技术的基础上,对比分析了当前应用相对广泛的监测技术,总结

出不同技术的优缺点,以期为中国大气环境管理及固定污染源VOCs污染治理提供科学依据。

2 VOCs 总量在线监测技术

不同国家或标准用于评价VOCs总量的指标名称和定义有所不同,通常包括总有机碳(Total Organic Carbon, TOC)、总碳氢有机气体(Total Hydro Carbons, THC)、非甲烷总烃(Non Methane Total Hydrocarbon, NMTHC)、总挥发性有机化合物(Total Volatile Organic Compounds, TVOCs)等不同形式。固定污染源烟气VOCs总量在线监测的常见方法主要包括氢火焰离子监测器(Flame Ionization Detector, FID)、光离子化监测器(Photo Ionization Detect, PID)、非分散红外吸收分析仪(Non-Dispersive InfraRed, NDIR)和在线气相色谱分析仪(On-line Gas Chromatography, On-line GC)四种类型仪器组成的系统^[2,3]。

FID是典型的质量型监测器,可以用于监测THC、TVOC、NMTHC等浓度。FID对碳氢有机物响应灵敏度高,

【基金项目】大学生创新创业训练计划(项目编号: C202003281)。

【作者简介】杨澳男(2000-),女,中国山东临沂人,在读本科生,从事环境工程研究。

与热导检测器的灵敏度相比高出近3个数量级,同时在规定的浓度范围内测量偏差小、测量精度高,反应快速,结构简单,有利于后期使用与仪器维护,同时能够与气相色谱搭配使用,目前已经广泛应用于VOCs总量的监测。但是FID监测器对于含氢原子少或不含氢原子的VOCs灵敏度低甚至不响应,如四氯化碳、三氟三氯乙烷等,分子量越小,监测器灵敏度越低。因为烟气中的氧气、水分以及含氮、氧或卤素原子的有机物经过检测器时会捕获并带走一部分电子,干扰检测器记录的信号,所以这些气体都会对测试结果造成干扰和影响。

PID可用于监测THC、TVOC。PID监测器对大多数有机物可以产生响应信号,同时由于在常压下进行测试、灵敏度较高、反应快速、不需要借助辅助气体等优点,常用于现场应急检测和环保执法检测使用。在固定源监测时由于它是一种非破坏性检测器,离子气体被检测后复合成为原来的气体和蒸汽,因此可以与质谱、红外监测器等其他监测器联用,以获取更多的信息。但PID的缺点也很明显,PID所使用的紫外灯能量不同,不同VOCs的响应系数也不同,同时PID对于一些特定的短链烷烃不灵敏甚至不响应。

NDIR主要用于监测THC,但由于红外监测技术对于分子量大的VOCs经过红外吸收后能量变化小,因此造成灵敏度很低,同时长分子链的VOCs蒸汽容易吸附、粘附在探测器上,造成测试结果不准,同时催化氧化阶段也会受到催化剂中毒、氧化不完全、氧化效率低的影响。因此NDIR还没有在实际中广泛运用。

On-line GC是利用气相色谱原理建造的在线监测技术,具有灵敏度高,选择性强的优点,同时可以与其他技术进行联合组成联合监测技术,同时测量VOCs总量与VOCs组分信息。On-line GC在中国VOCs在线监测中的应用已经逐步提升。由于需要监测人员首先确定分析烟气中VOCs种类以提高监测准确性,同时仪器价格昂贵,后期运行成本较高而没有全面推广使用。

3 VOCs组分在线监测技术

固定污染源废气VOCs组分在线监测的常见方法有质谱分析仪(Mass Analyzer, MS)、离子迁移谱仪(Ion mobility Spectroscopy, IMS)、非分散红外光谱仪(NDIR)、傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)、差分光学吸收谱仪(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS)、调谐激光光谱仪(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)和在线气相色谱-氢火焰离子化/光离子化/质谱分析仪(On-line GC-FID/PID/MS)^[4,5]。

IMS监测技术是常压系统,测试速度快捷、灵敏度高,同时仪器结构简单、便携,成本较低,特别适合VOCs的痕量测试。但该技术没有得到广泛应用主要是因为监测VOCs种类过少,无法满足固定源VOCs种类的需求。

FTIR监测技术发展时间较久,已比较成熟,其监测VOCs种类较多,可同时分析多种组分,分辨率高,测试速度快。但其与色谱技术相比灵敏度较低,且光学器件复杂、维修成本高,造成现场应用后期维护成本过高,而没有得到广泛应用。

DOAS目前主要用于苯、甲苯等苯系物的监测,监测技术成熟,能够同时得到多种VOCs物种信息,监测反应时间迅速,无需进行样品采集预处理。这样就保证了监测的准确性,同时达到连续实时更新的监测目的。但与FTIR一样,相比于色谱技术灵敏度较低,VOCs监测种类较少。

TDLAS主要用于甲烷的在线监测,TDLAS技术监测与DOAS类似,都是利用光学吸收的原理来达到鉴别气体成分的目的。同时该技术选择性高,不受其他气体的干扰,在不失灵敏度的前提下,能够达到较高的时间分辨率。但由于该技术原理限制,造成无法进行多组分同时测量,因此普遍用于单一重点组分的在线监测。

On-line GC-FID/PID/MS通过气相色谱与其他分析仪组合形成在线监测系统,既可以监测VOCs总量又可以监测VOCs组分浓度。这一技术在其他国家已经得到了有力的推广,应用于许多固定源VOCs的在线监测中,取得了良好的监测效果。近几年才进入到中国部分经济发达地区,由于技术原理限制,只能实现一段时间范围内的平均值监测,无法实时反应烟气内浓度,设备差异较大,后期维护成本较高,无法达到大范围推广。

4 结论

在目前的形势下,改善空气质量是一个要持续关注的问题,不是一蹴而就的,是需要不断努力换来的。而固定源VOCs的在线监测是行之有效的环境管理手段,因此研发出使用成本更低、监测灵敏度更高、选择性更强的VOCs在线监测技术需要不断的研究,以期构建精细认知—高效治理—科学监管的污染防治技术体系、促进大气环境保护和重点领域健康发展提供坚实的技术支撑。

参考文献

- [1] 王超,柴文轩,师耀龙,等.欧洲大气挥发性有机物大尺度监测进展及启示[J].中国环境监测,2021,37(5):1-7.
- [2] Xu W, Cai Y, Gao S, et al. New understanding of miniaturized VOCs monitoring device: PID-type sensors performance evaluations in ambient air[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2020, 330(29):129285.
- [3] 韩彩云,赵欣,单艳红,等.我国大气VOCs的监测技术和污染特征研究进展[J].生态与农村环境学报,2018,34(2):114-123.
- [4] 杜祯宇,单丹滢,张秀蓝,等.我国大气VOCs监测现状及挑战[J].环境影响评价,2021,43(2):12-17.
- [5] S Król, B Zabiegała, J Namieśnik. Monitoring VOCs in atmospheric air I. On-line gas analyzers[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2010, 29(9):1092-1100.