



工业区空气特征污染自动监控 体系构建及应用

上海市环境监测中心
2016-12-15

汇报提纲

一、背景与思路

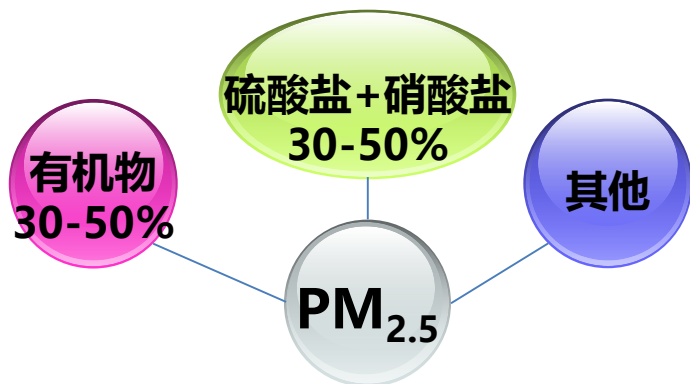
二、自动监控体系构建

三、监测技术探索

四、应用与分析

一、背景与思路—必要性

• 挥发性有机物（VOCs）是PM_{2.5}、O₃的关键前体物



- 二次有机气溶胶(SOA)对PM_{2.5}的贡献大;
- 人为源VOCs对SOA贡献可达70%以上;
- 我国大部分地区大气中的臭氧污染水平主要受VOCs的体积分数的影响。

• 挥发性有机物（VOCs）严重危害人类健康

• 国家高度重视VOCs污染防治工作

- 《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）
- 《重点区域大气污染防治十二五规划》
- 《大气污染防治行动计划》



要改善空气质量必须控制VOCs、NH₃的排放

“规划”提出重点区域重点行业现役VOCs的排放削减比例在10%-18%不等。

一、背景与思路—二次污染严峻

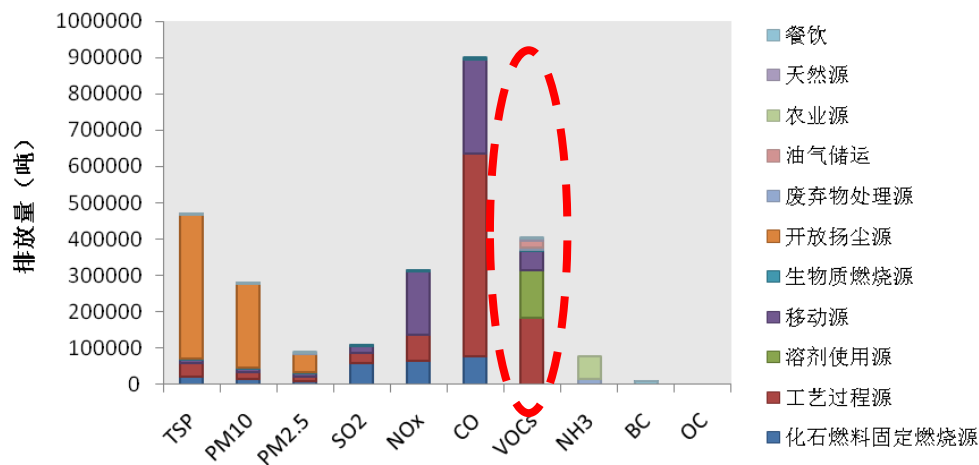
➤ 上海市二次污染严峻

- ✓ O_3 浓度持续上升
- ✓ $PM_{2.5}$ 是上海地区首要污染物

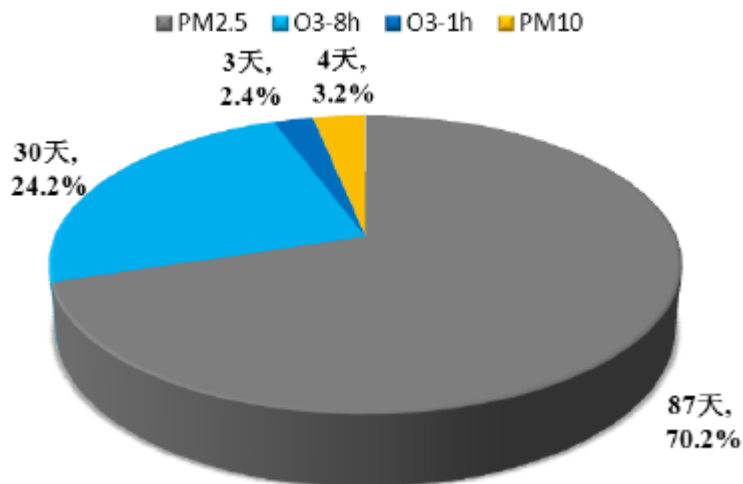
➤ VOCs排放对二次污染贡献大

- ✓ VOCs是 O_3 和 $PM_{2.5}$ 重要前体物
- ✓ VOCs排放量大

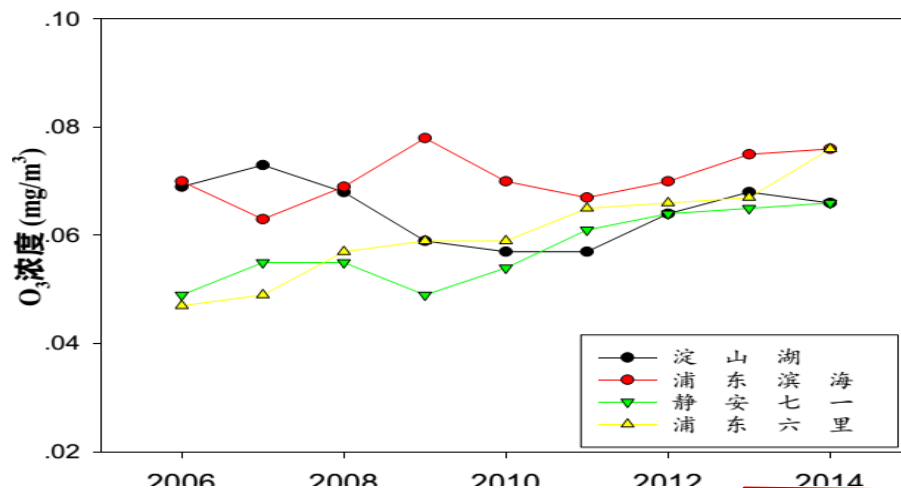
● 上海市2012年排放源清单



上海市2013年首要污染物分布



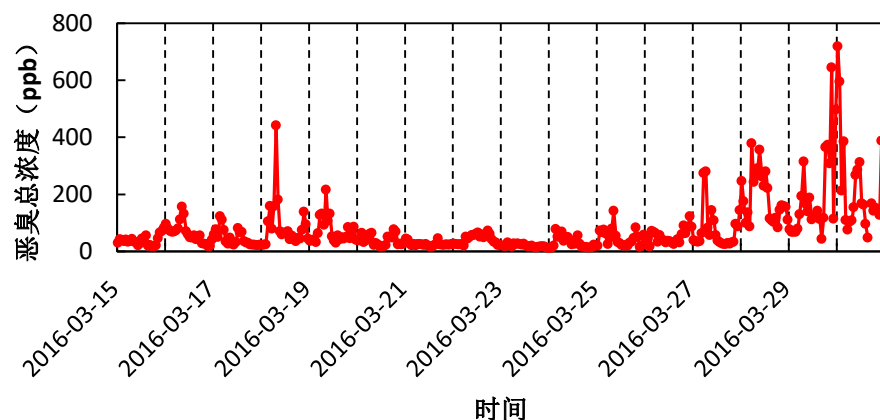
上海市历年 O_3 浓度



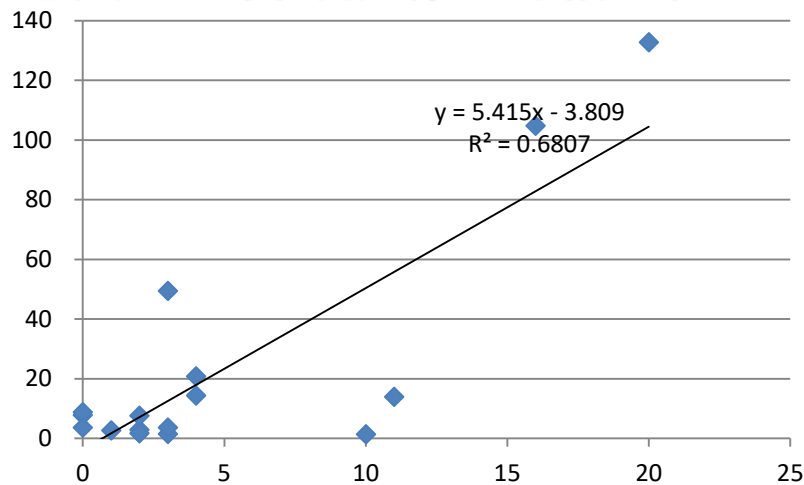
一、背景与思路——化工区恶臭污染问题

- ✓ 随机选取15天在线数据，筛选30种嗅阈值较低的恶臭物质
- ✓ 工业区易发生**突发性污染**，在**短时间内集聚形成极高浓度的恶臭物质**
- ✓ 恶臭污染具有**瞬时性和不定时的**排放特征

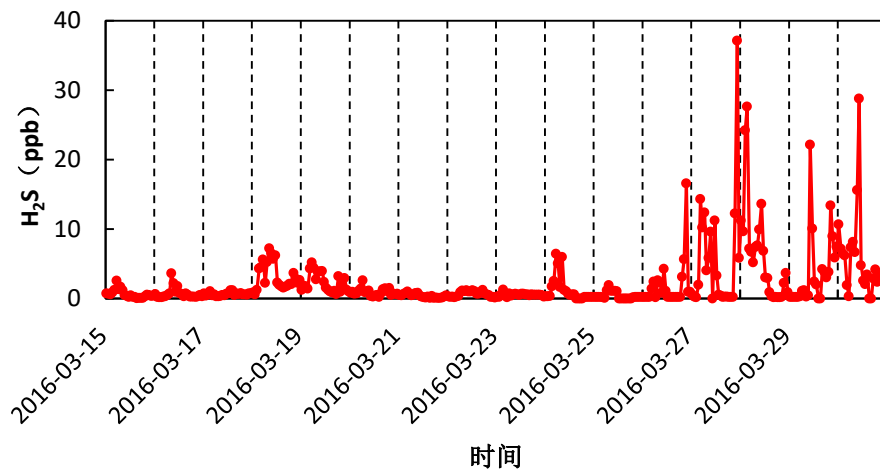
30种恶臭物质总浓度时间序列



恶臭总浓度与投诉量的相关性

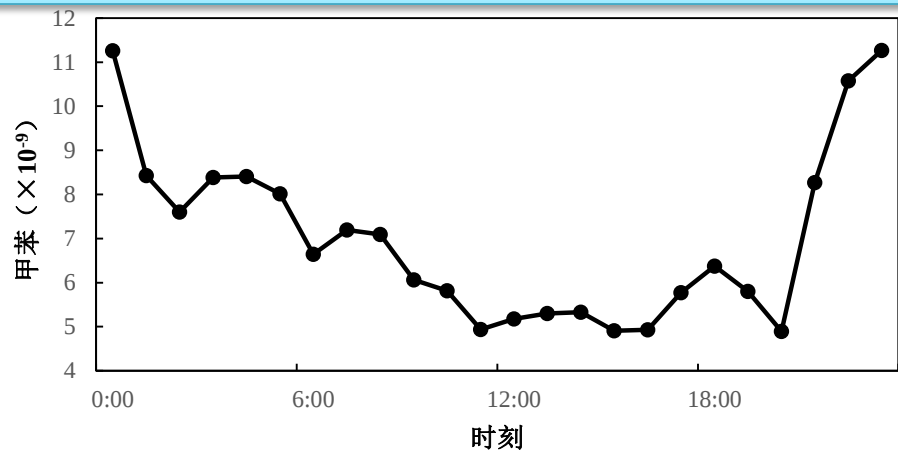


H₂S浓度时间序列

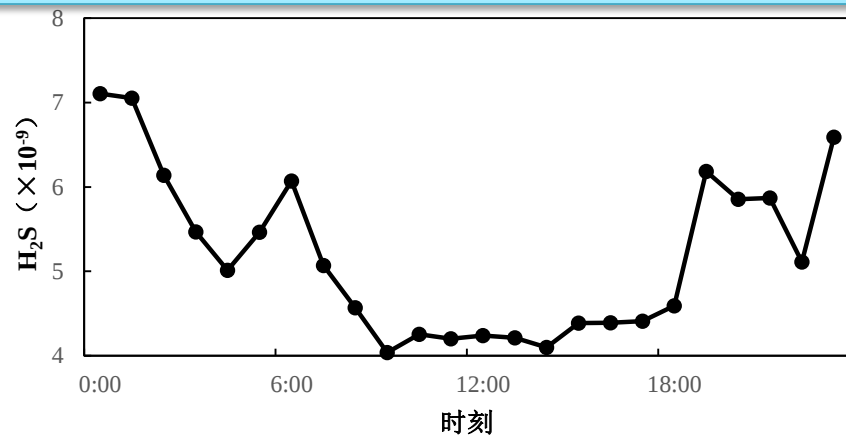


一、背景与思路—恶臭物质夜间高值

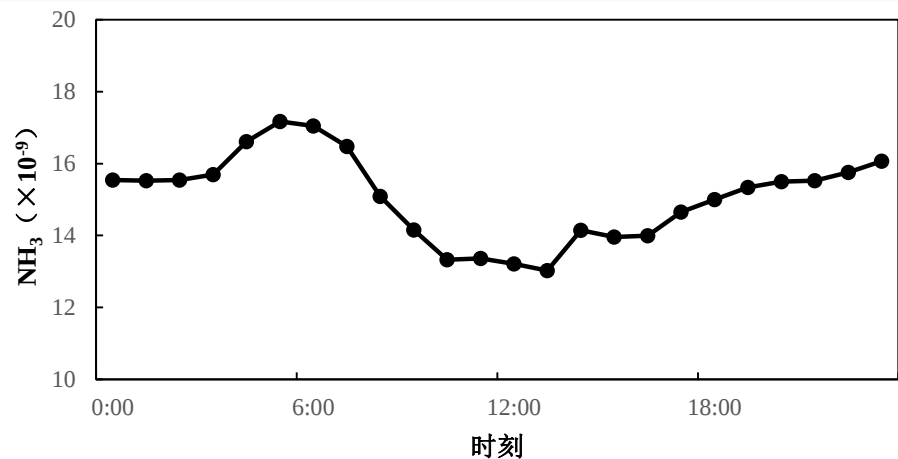
甲苯



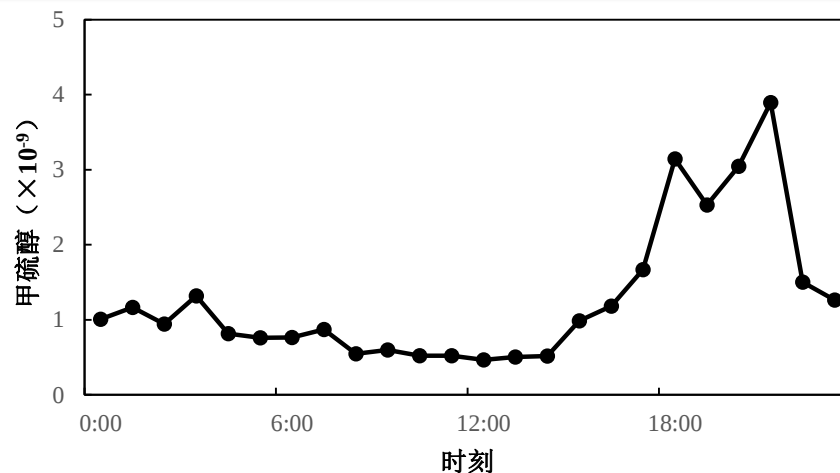
硫化氢



氨



甲硫醇



一、背景与思路——**污染物种类繁多**

化工园区主要产业类型：**石油化工、精细化工、生物化工...**

污染物特点：种类多、有毒有害、腐蚀性强、爆炸极限范围广

➤ **无机类刺激性气体：无机酸类**

SO₂、H₂S、NH₃/NO₂/NO/NO_x、CO、O₃、HCl、Cl₂、HF等；

➤ **有毒有害挥发性有机物：苯系物、氯代烃、烷烃、烯烃、氯苯类...**

氯乙烯，丙烯腈，丙烷，异戊二烯；二氯甲烷，1,2-二氯乙烷，乙烯，丙烯等；正丁烷，异丁烷，1-丁烯，顺-2-丁烯，反-2-丁烯，1,3-丁二烯，正戊烷，异戊烷，1-戊烯，顺-2-戊烯，反-2-戊烯，己烯。苯，甲苯，乙苯，邻二甲苯，对二甲苯，苯乙炔，1,3,5-三甲苯，.....

➤ **恶臭气体：含硫、含氮物质...**

加工工艺中生成的甲硫醇，乙硫醇，二甲基二硫醚，二硫化碳等

异味物质多
集中在100-
300amu

一、背景与思路——控制标准

表1 我国目前具有废气 VOCs 排放监测要求的相关标准和规定
Table 1 Current standards and regulations of VOCs gas emissions in China

类型	标准名称	VOCs 监测对象
国家标准	大气污染物综合排放标准 (GB 16297-1996)	苯、甲苯、二甲苯、甲醛、乙醛、丙烯醛、氯苯类、氯乙烯、光气、非甲烷总烃
	合成革与人造革工业污染物排放标准 (GB 21902-2008)	苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
	储油库大气污染物排放标准 (GB 20950-2007)	油气 (非甲烷总烃)
	加油站大气污染物排放标准 (GB 20952-2007)	油气 (非甲烷总烃)
	橡胶制品工业污染物排放标准 (GB 27632-2011)	苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
	石油炼制工业污染物排放标准 (征求意见稿)	苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
	电子工业污染物排放标准 (系列标准) (征求意见稿)	苯、甲苯、二甲苯、三氯乙烯、非甲烷总烃、异丙醇、丙酮、二氯甲烷
地方标准	涂装工业污染物排放标准 (征求意见稿)	苯、甲苯、二甲苯、乙苯、甲醛、苯乙烯、二氯甲烷、乙酸乙酯、总挥发性有机物
	大气污染物综合排放标准 (北京) (DB11/501-2007)	环氧乙烷、1,3-丁二烯、1,2-二氯乙烷、苯、氯乙烯、丙烯醛、甲醛、氯甲烷、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
	炼油与石油化学工业大气污染物排放标准 (北京) (DB11/447-2007)	非甲烷总烃、环氧乙烷、1,3-丁二烯、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯乙烯、氯甲烷
	半导体行业污染物排放标准 (上海) (DB31/374-2006)	总挥发性有机物
	生物制药行业污染物排放标准 (上海) (DB31/373-2010)	苯、甲苯、二甲苯、氯苯类、非甲烷总烃
	《表面涂装 (汽车制造业) 挥发性有机化合物排放标准》(广东) (DB44/816-2010)	苯、甲苯、二甲苯、总挥发性有机物
	《印刷行业挥发性有机化合物排放标准》(广东) (DB 44/815-2010)	苯、甲苯、二甲苯、总挥发性有机物
行业标准	《清洁生产标准-汽车制造业 (涂装)》(HJ/T293-2006)	总挥发性有机物

一、背景与思路——技术突破

□ 工业区空气特征污染

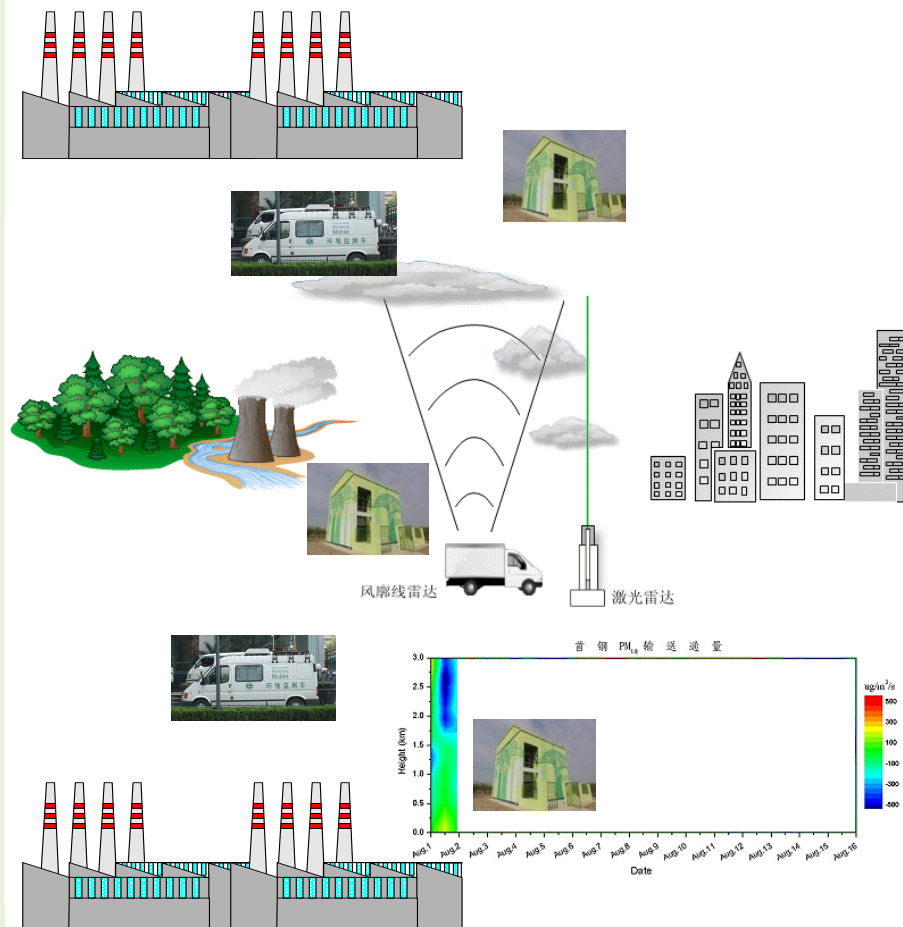
- 单位面积排放强度大
- 无组织排放比例高
- 污染复杂且易转化
- 排放时间不规律

□ 污染管控现状

- 源不清、量不清、组分不清

□ 环境管理需求

- 大气污染事故频发
- 投诉比例居高不下



一、背景与思路--模式转型

□ 产业园区大气污染特征

- 单位面积排放强度大
- 无组织排放比例高
- 污染复杂且易转化
- 排放时间不规律

□ 污染管控现状

- 源不清、量不清、组分不清

□ 环境管理需求

- 大气污染事故频发
- 信访投诉比例居高不下



汇报提纲

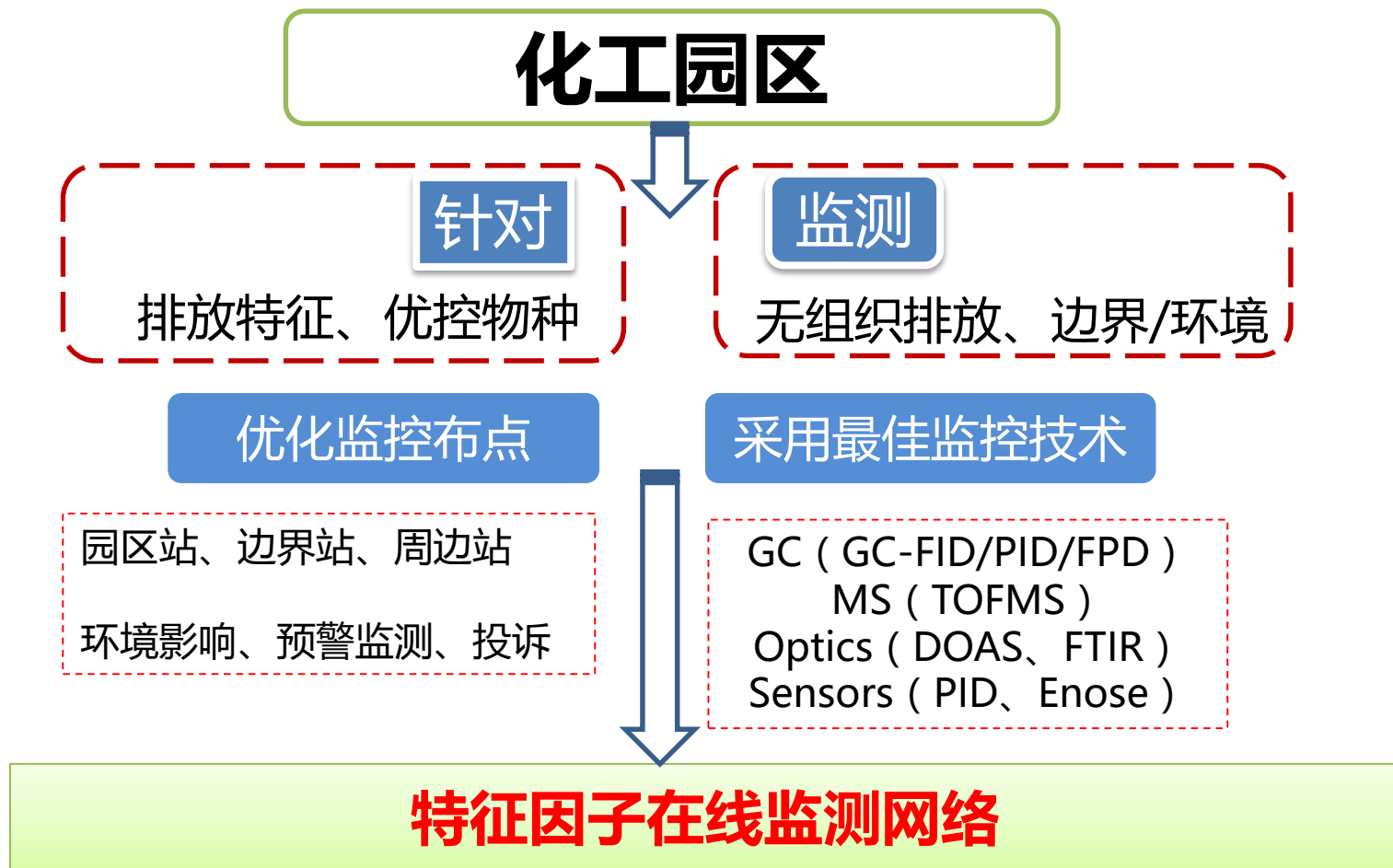
一、背景与思路

二、自动监控体系构建

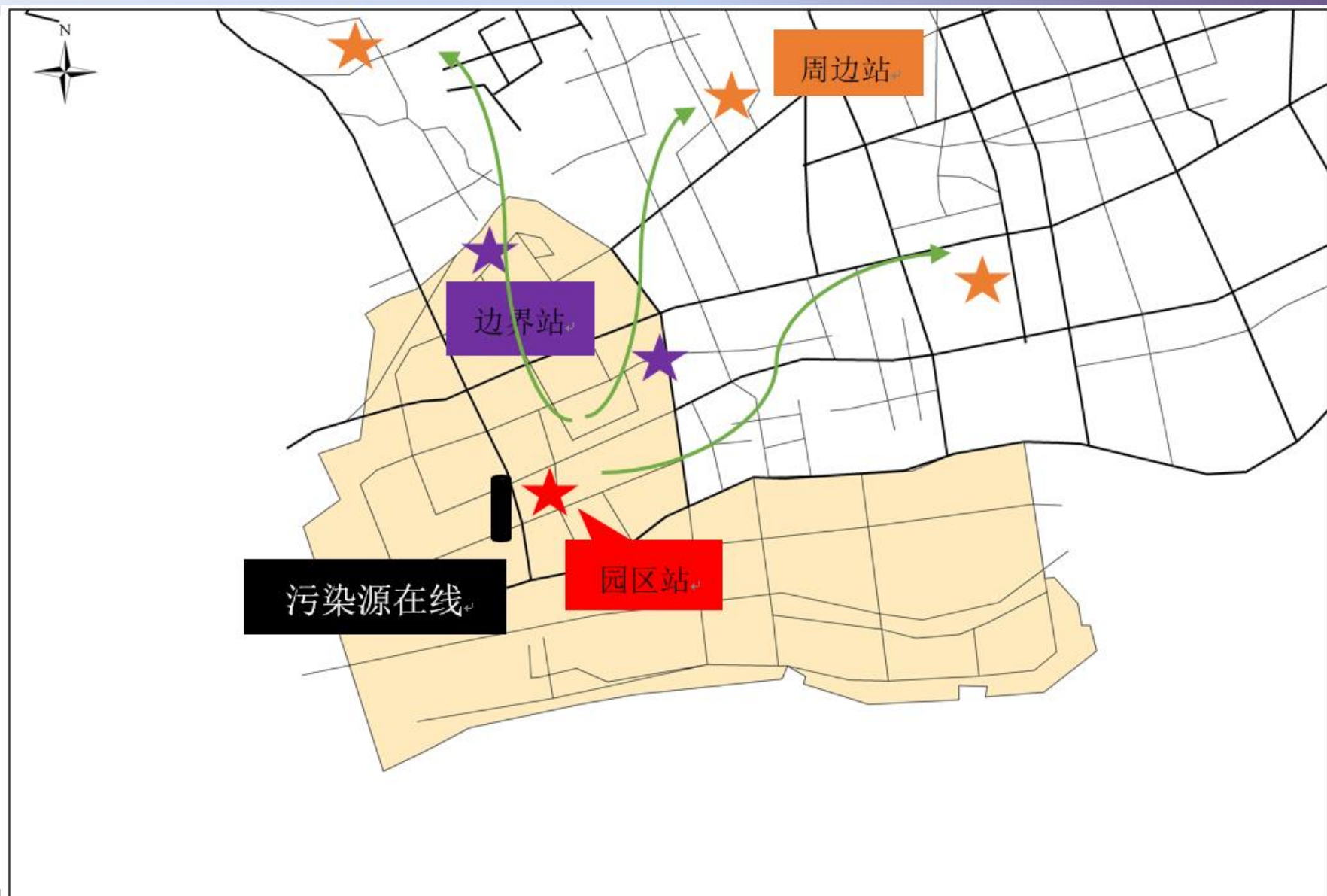
三、监测技术探索

四、应用与分析

二、监测网络构建--**框架设计**



二、监测网络构建—监控方式（1）



二、监测网络构建——监控方式（2）

□ 工业区监测网三大功能：

- 大气特征污染状况及环境影响
- 工业区事故影响及预警监测
- 信访投诉应对

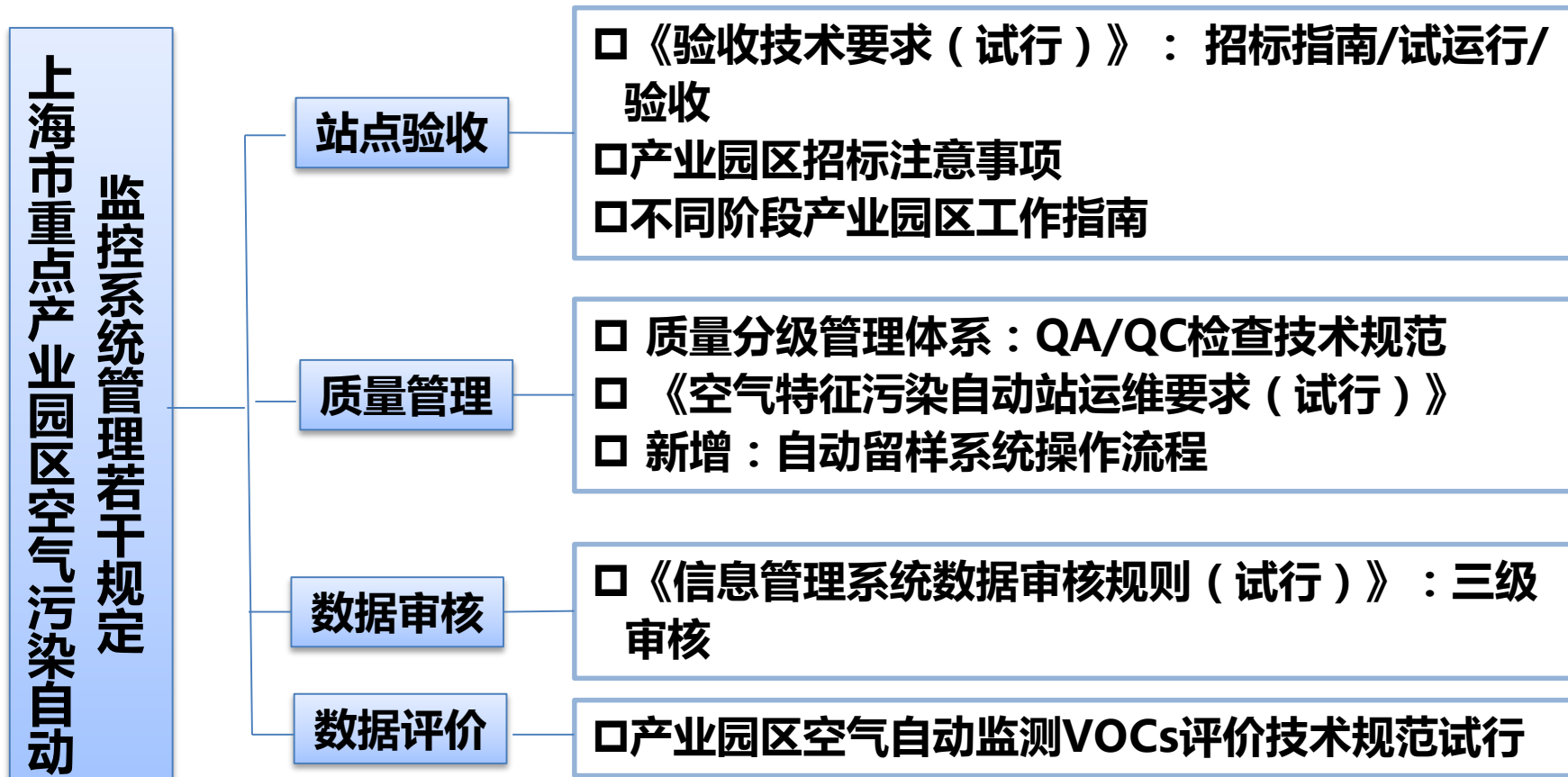
□ 监测点位三种类型：

- 污染源监控点：重点企业负责
 - 污染排放特征
- 边界监测点：工业区管委会或集团公司
 - 工业区对外环境的影响
- 敏感区域监测点：所在区政府
 - 受污染源的影响

□ 监测站三种方式：固定站、移动站、移动车



二、监测网络构建——管理体系

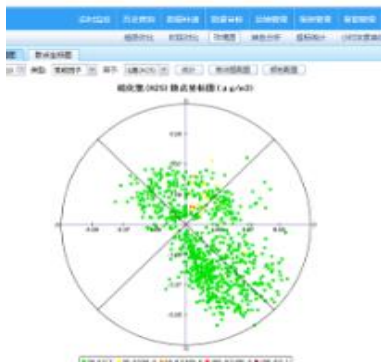


二、监测网络构建--信息平台

实时监控



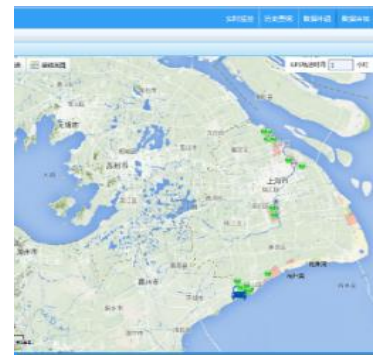
统计分析



数据审核

站点	零值异常	标志位异常	小于
上海化工区 (1个站点)			
化工区西北边界	708	9	
上海石化 (5个站点)			
上石化边界卫六路	632	0	
上石化移动车站	0	0	
上石化边界卫二路	579	0	
上石化园区卫四路	508	0	
上石化边界卫八路	691	0	
吴淞工业区 (3个站点)			
吴淞边界税务所	341	0	
吴淞边界院盛	253	0	

地理信息



可选在线监测技术

大气中VOCs在线监测的技术主要有：**传感器、光谱、色谱、质谱**，以及色质连用，其中以**色谱**为经典技术。



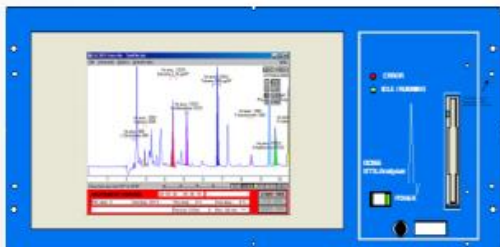
传感器法（电化学检测器、PID）



光谱法（傅里叶红外光谱仪）



质谱法



色谱法



色谱质谱法

汇报提纲

一、背景与思路

二、自动监控体系构建

三、监测技术探索

四、应用与分析

在线监测技术适用性

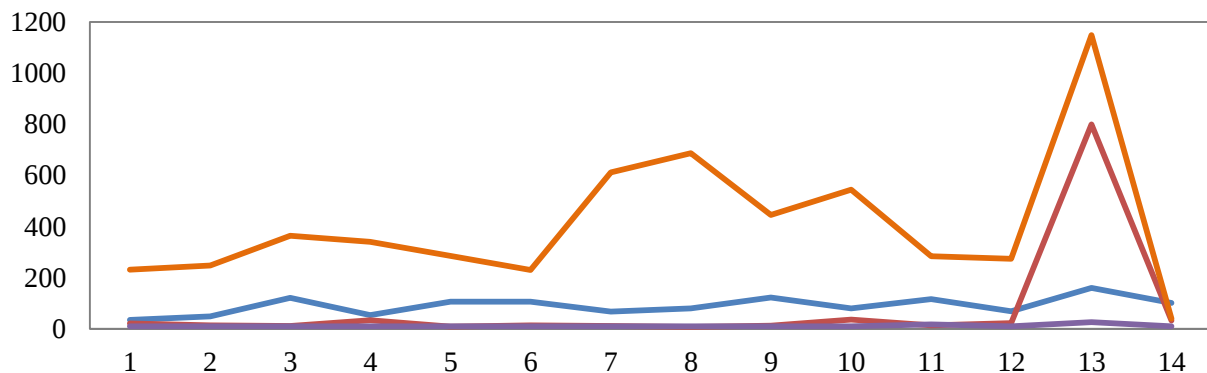
序号	方法	优点	应用范围	已有仪器
1	传感器	分析速度快，实时响应，检测成本低	常用于应急监测、危险气体预警、VOCs含量的粗略估计	电子鼻、PID、E-NOSE MK3.3
2	光谱	原位无损分析、代表性强，响应速度快	苯系物和少数低分子量VOCs	DOAS、FTIR
3	色谱	可分辨大多数的VOCs、灵敏度高	烷烃、烯烃、芳香烃	Synspec 955、Chromotatec 866、AMA
4	质谱	响应快速（几秒钟）、不需要样品预浓缩、检测限低	烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、含氧有机物	SPIMS、PTR-MS
5	色谱连用	定性全面、定量准确	烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、含氧有机物	TH-300 GC-TOF

三、监测技术探索——电子鼻比测

仪器配置

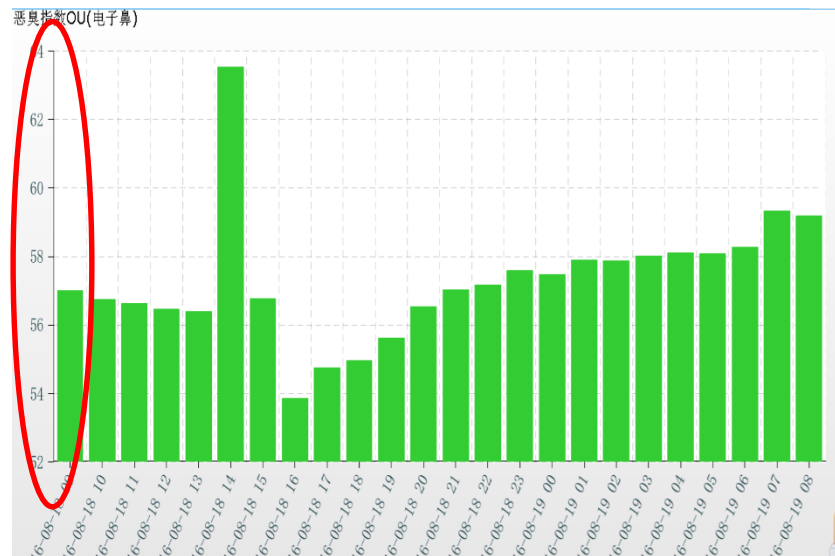
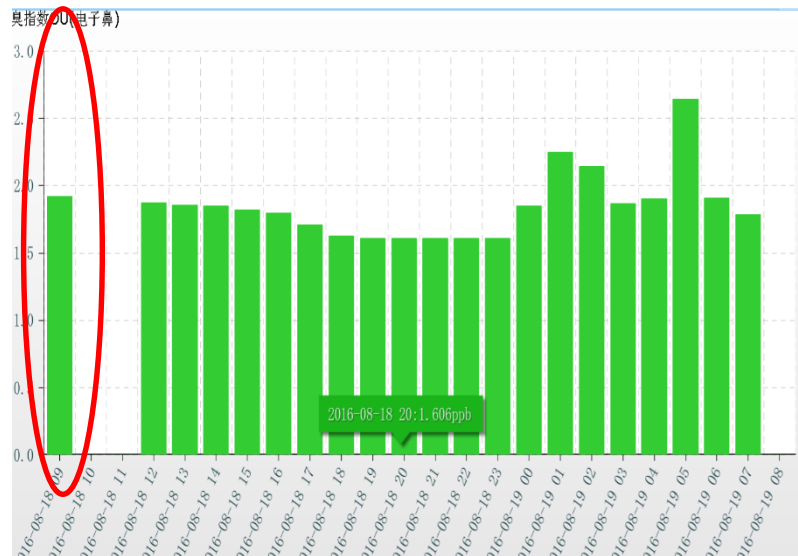
仪器型号	传感器配置
P	MOS
R	MOS、EC、PID
D	MOS

仪器型号	P	R	D
零点漂移	0.01%F.S	0.07%F.S	0.05%F.S
示值误差	--	有	--
重复性	1.74%	3.5%	4.1%
稳定性	5.5%	1.4%	7.2%
与人工嗅辨结果相关性	0.99	0.97	0.97

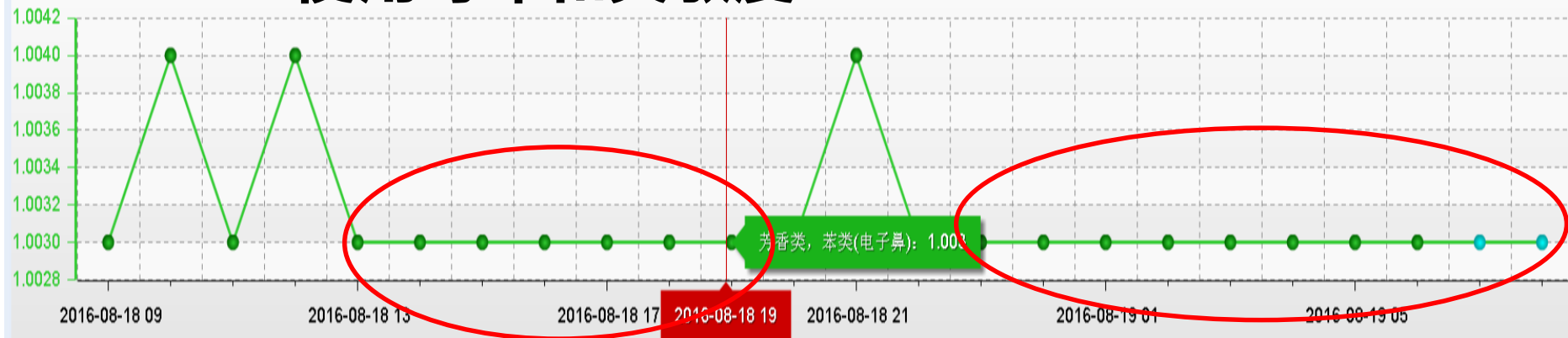


三、监测技术探索—电子鼻性能

➤ 重复性和可比性



● 芳香类, 苯类(电子鼻) 1.003 ➤ 使用寿命和灵敏度



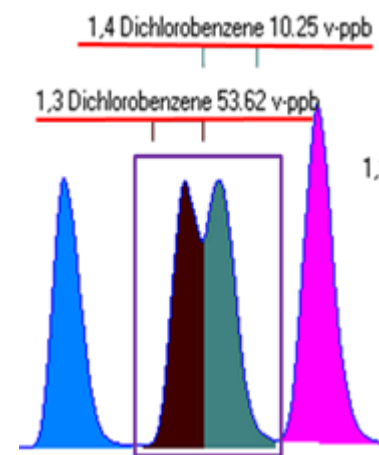
三、监测技术探索—色谱难分离组分

- 乙烯、乙烷
- 反-2-丁烯、1-丁烯、氯乙烯
- 正己烷、1,2-二氯乙烷、甲基环戊烷
- 环己烷、2,3-二甲基戊烷、3-甲基己烷
- 1,3-二氯苯、1,4-二氯苯
- 四氯化碳、苯

三、监测技术探索——色谱难分离组分

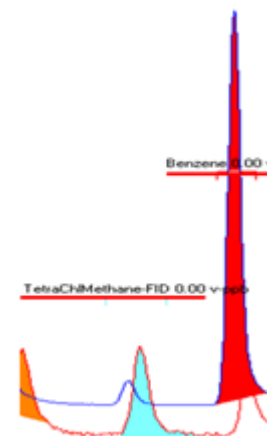
□ 1,3-二氯苯、1,4-二氯苯

- 两个峰距离比较近，容易积错



□ 四氯化碳、苯

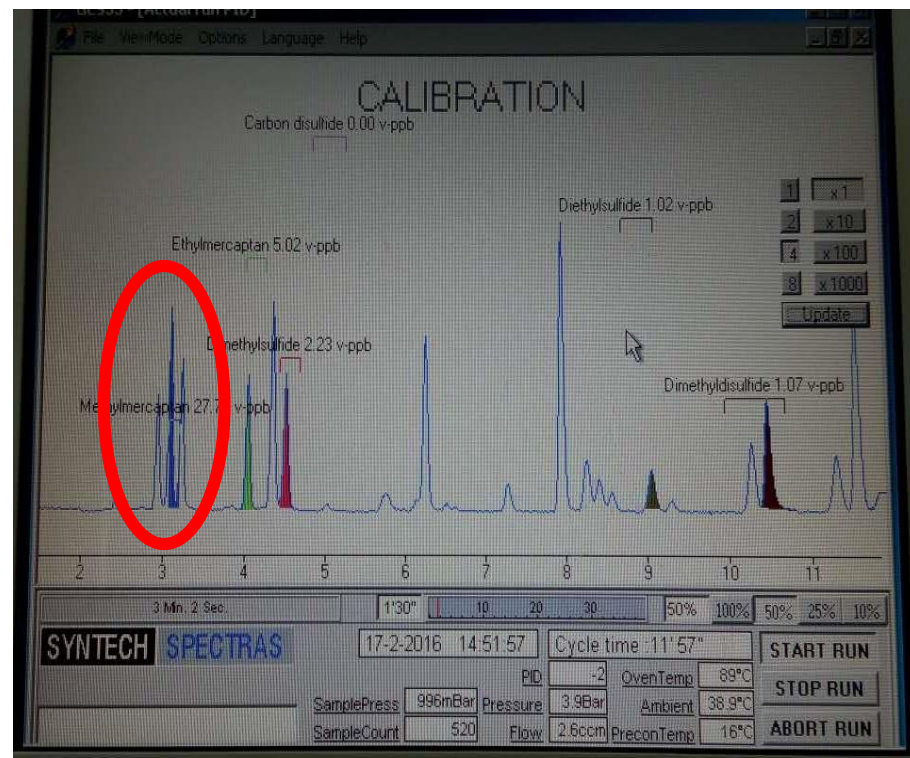
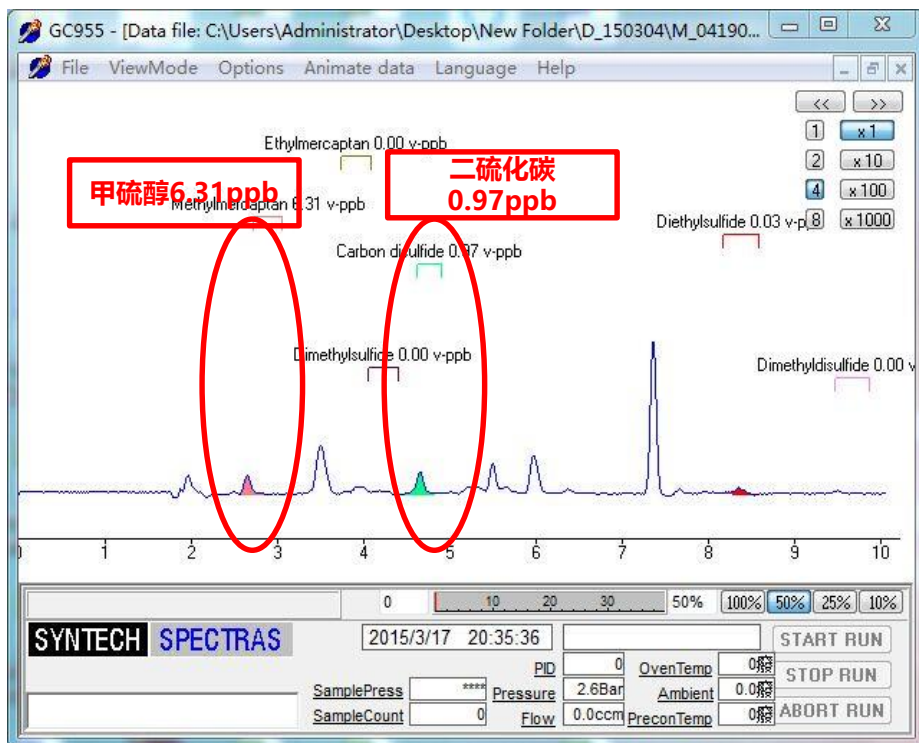
- 两个峰看似分离度不错，但苯在FID上有响应，且与四氯化碳的峰窗比较近，FID对四氯化碳的响应比较低，当苯浓度高时，会影响四氯化碳的定量。



三、监测技术探索——有机硫检测问题

□ 甲硫醇峰**准确度偏低**

□ 甲硫醇在色谱中**响应较低**



三、监测技术探索——寻找干扰物质实验

1、通甲硫醇标气

2、戊烯实验

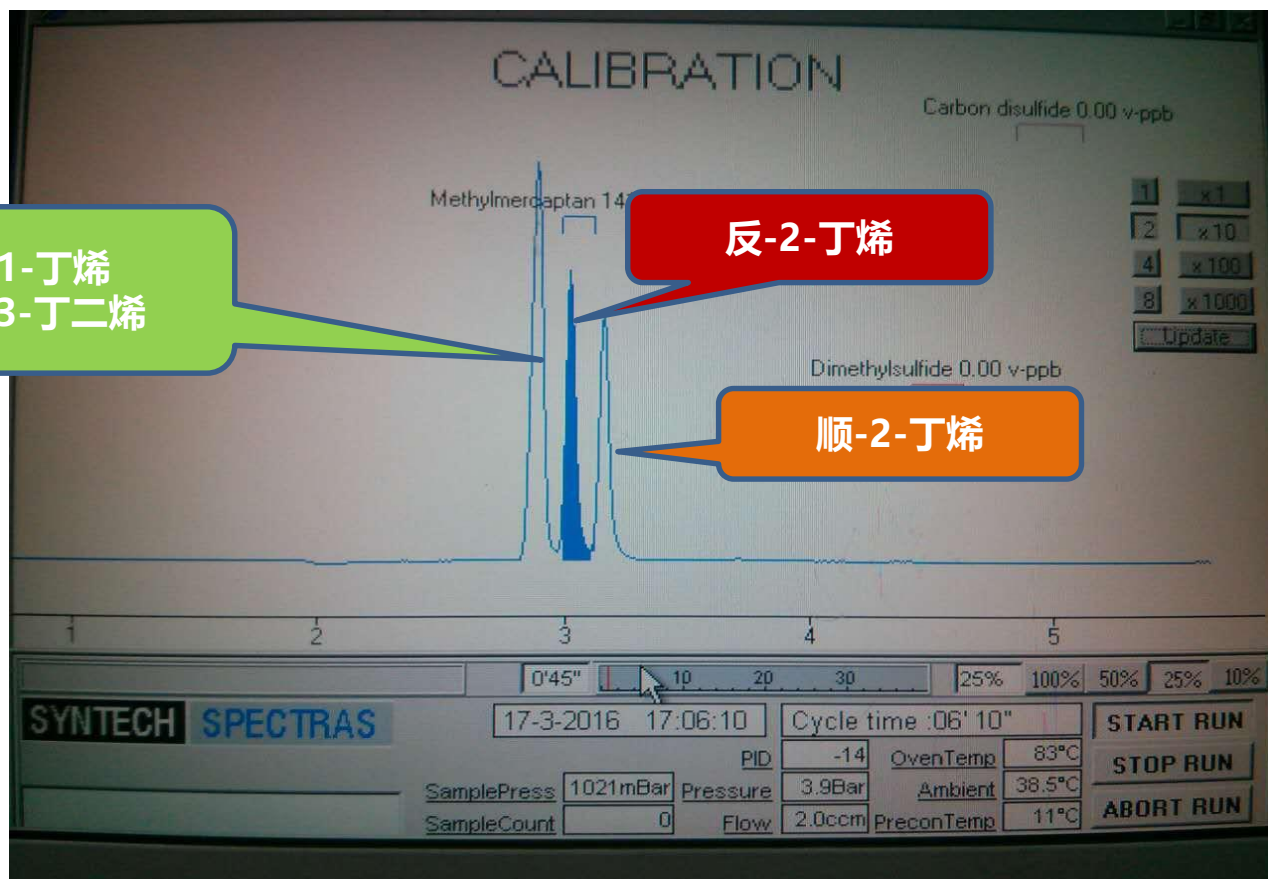
3、丁烯实验

4、5种混标实验

1-丁烯
1,3-丁二烯

反-2-丁烯

顺-2-丁烯



三、监测技术探索——有机硫干扰实验

TO-15干扰

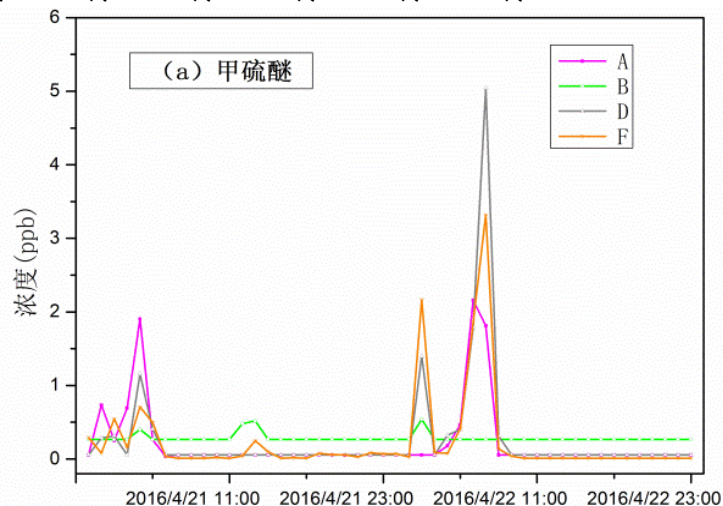
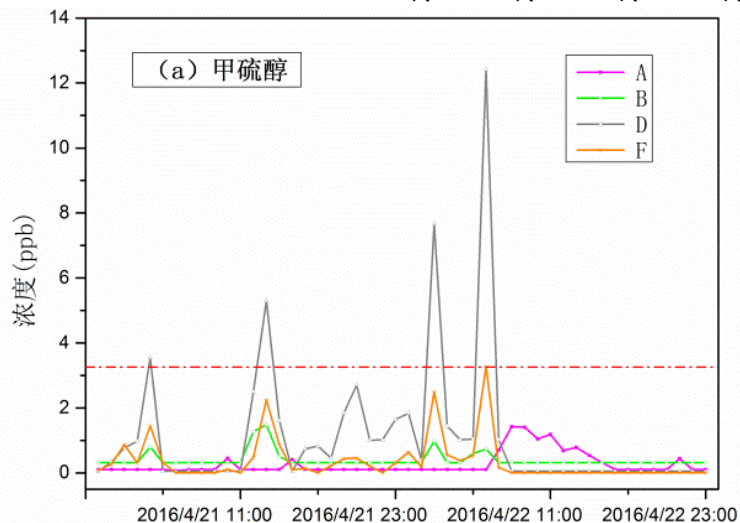
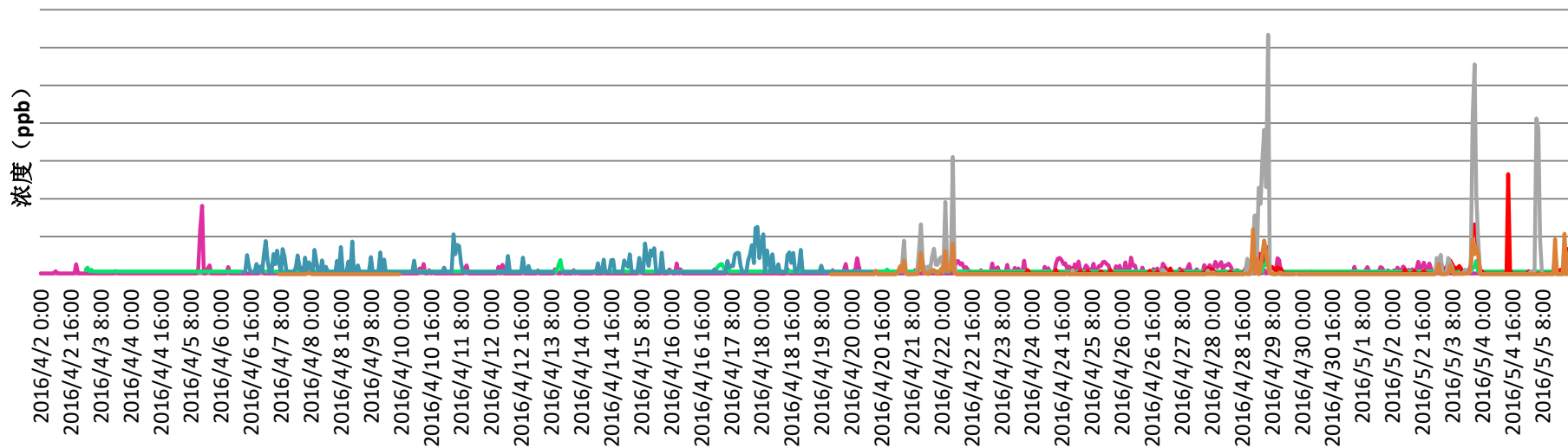
	A	B	C	D	D	F
甲硫醇 (ppb)	0.00	0.00	0.00	0.00	8.36	0.00
甲硫醚 (ppb)	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	4.00
二硫化碳 (ppb)	2.21	9.91	10.06	10.06	1.43	8.00
二甲二硫 (ppb)	2.15	2.33	0.28	0.00	0.00	0.00

PAMS干扰

	A	B	C	D	E	F
甲硫醇 (ppb)	0.00	0.00	0.00	0.00	6.68	0.00
甲硫醚 (ppb)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
二硫化碳 (ppb)	0.00	0.00	0.00	0.00	6.04	1.60
二甲二硫 (ppb)	0.00	1.49	0.20	0.00	0.00	0.00

三、监测技术探索——有机硫现场比测

甲硫醇



三、监测技术探索—GCMS

□ 进样系统

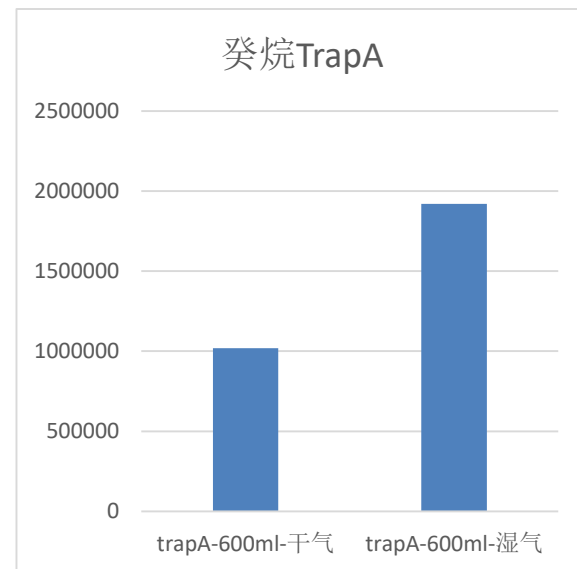
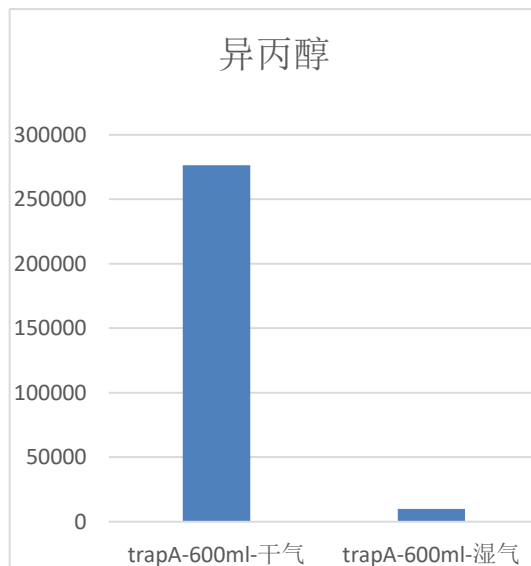
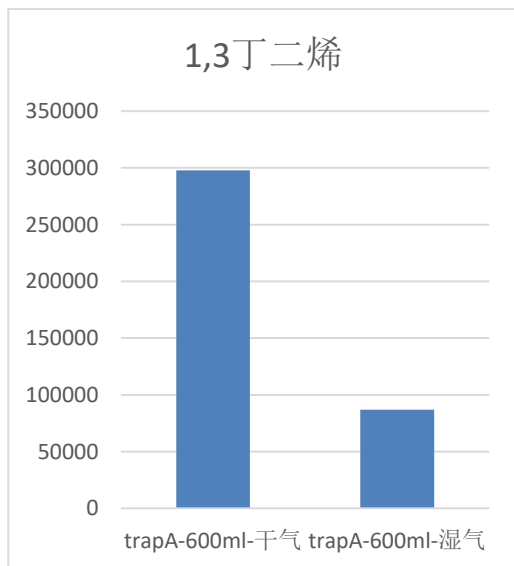
- ✓ 膜进样效率，易挥发组分容易损失

□ 软件问题

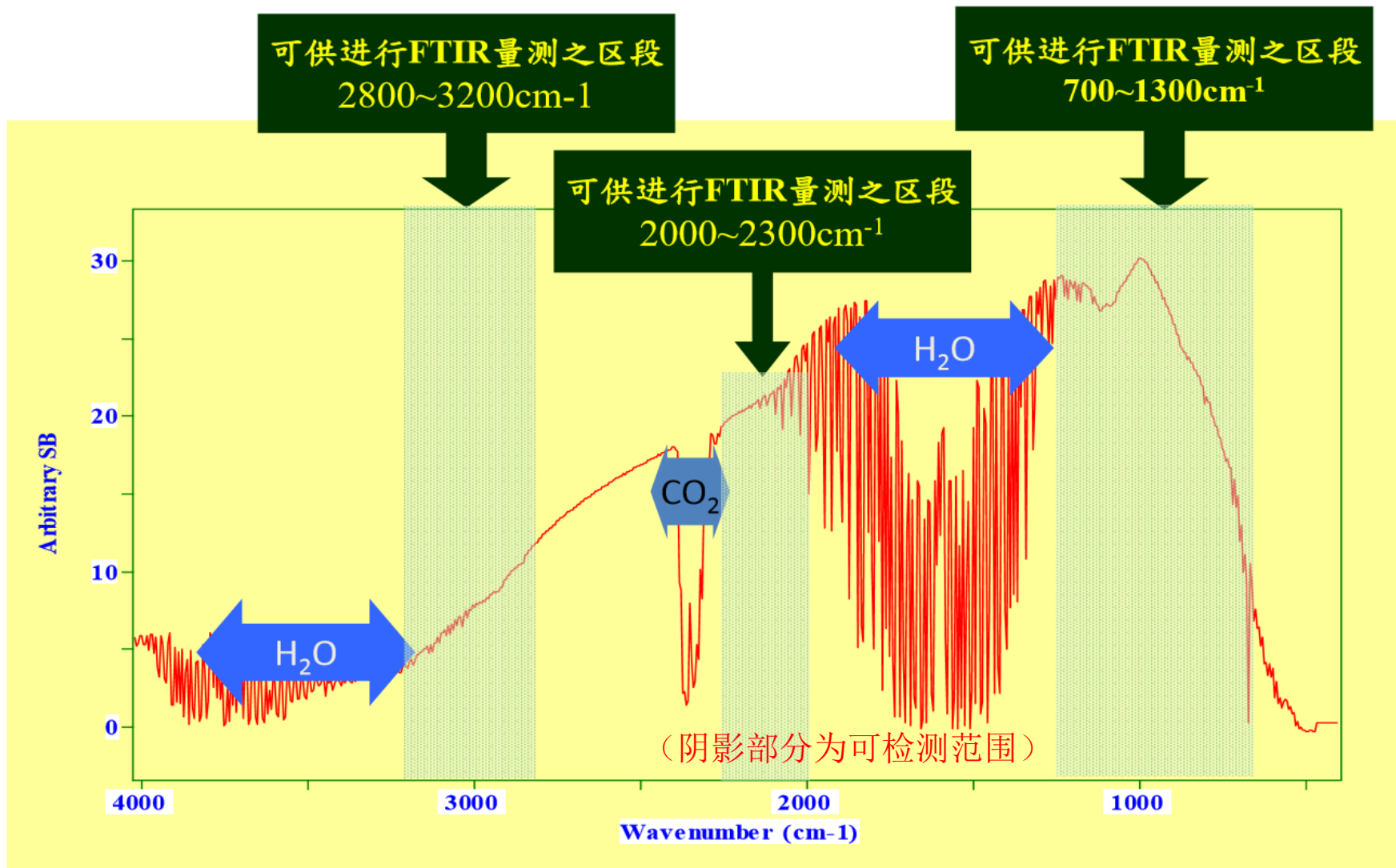
- ✓ 数据处理的简便性
- ✓ 可视化程度

三、监测技术探索—GCMS加湿问题

组分		trapA-600ml-干气	trapA-600ml-湿气	偏差	trapB-600ml-干气	trapB-600ml-湿气	偏差
Butadiene	1,3丁二烯	297904	86893	-70.83%	328598	85614	-73.95%
Isopropanol	异丙醇	276398	9867	-96.43%	309249	70905	-77.07%

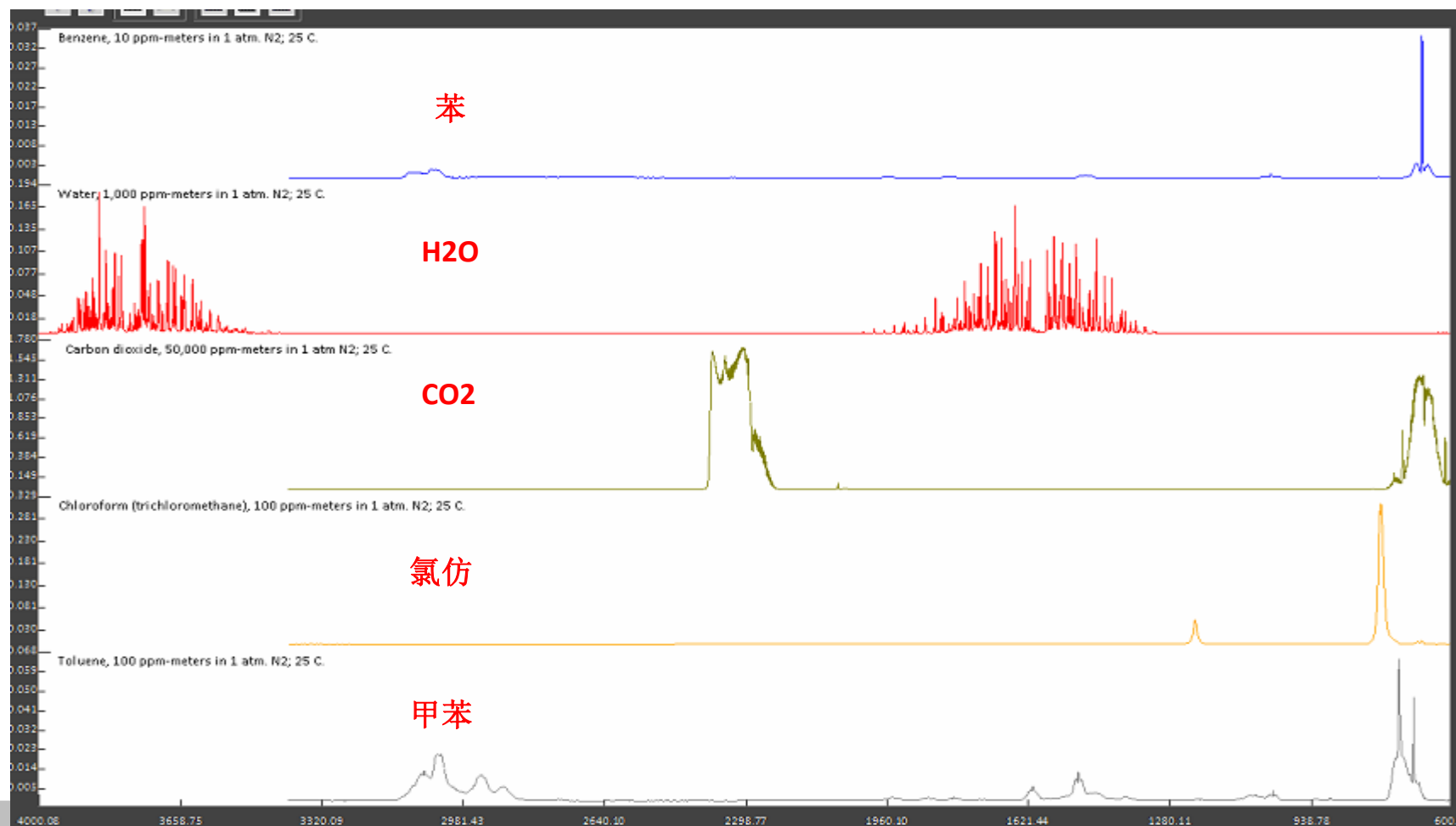


三、监测技术探索—FTIR可用波段



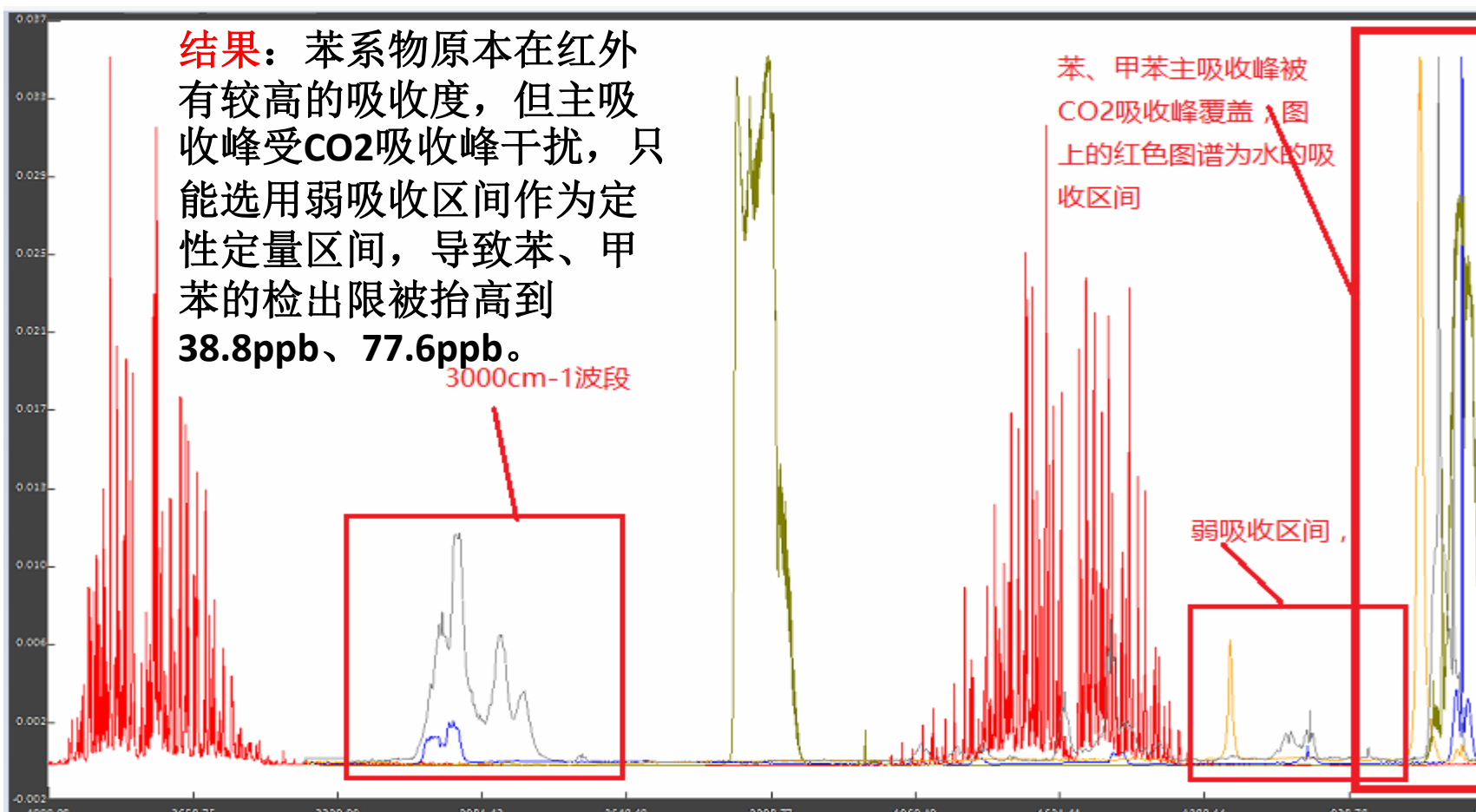
三、监测技术探索—FTIR测试1

- 主吸收峰在H₂O和CO₂的范围内的，但副吸收峰在可监测范围内的：如苯系物类（影响：检出限过高）



三、监测技术探索—FTIR测试1

- 主吸收峰在H₂O和CO₂的范围内的，但副吸收峰在可监测范围内的：如苯系物类（影响：检出限过高）



三、监测技术探索—FTIR测试2

□ 吸收峰在H₂O和CO₂的范围附近的：如乙酸乙酯等（受天气条件影响大）

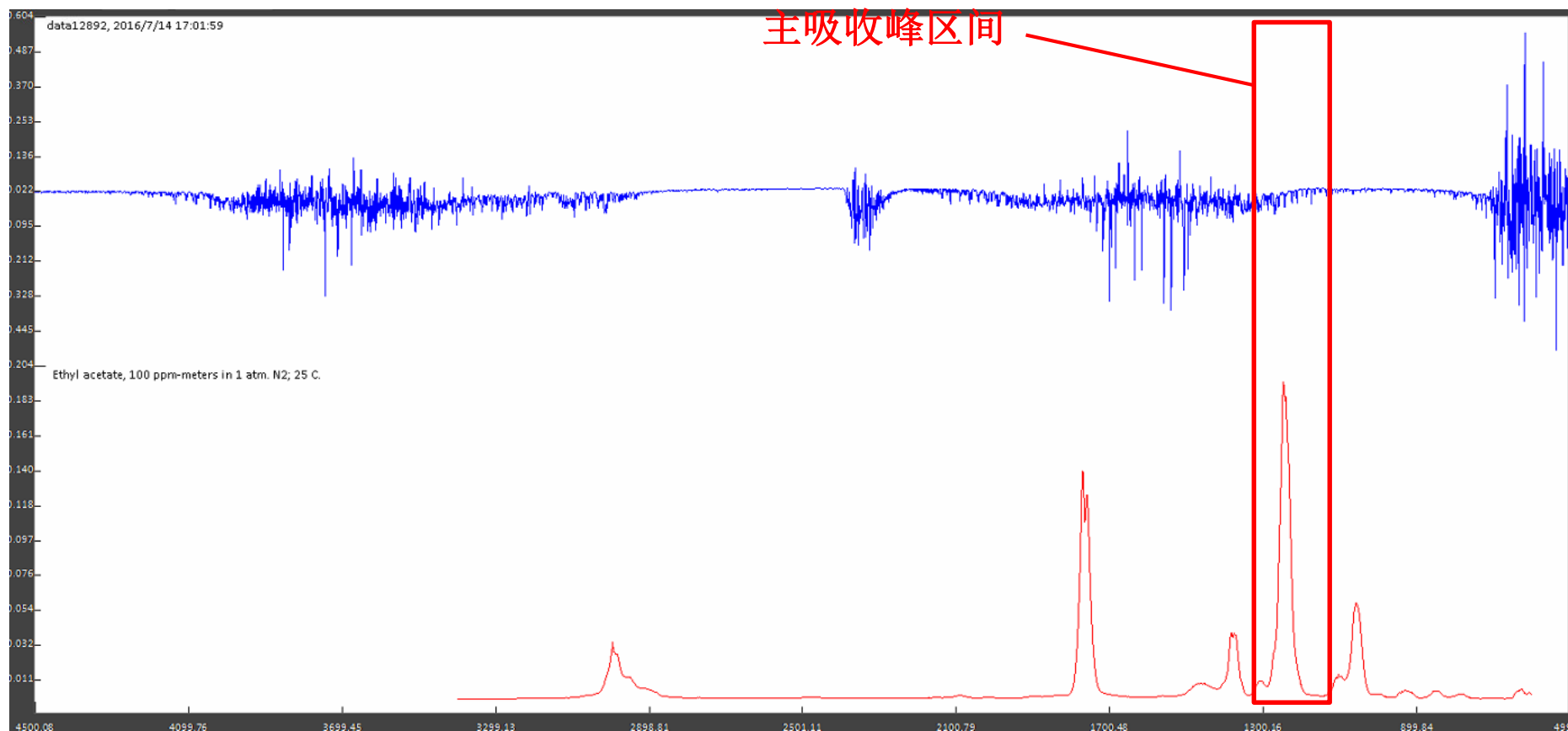


上海天气阵雨。7月14日12:00至22:00期间，空气相对湿度为85%~99%

三、监测技术探索—FTIR测试2

□ 吸收峰在H₂O和CO₂的范围附近的：如乙酸乙酯等（受天气条件影响大）

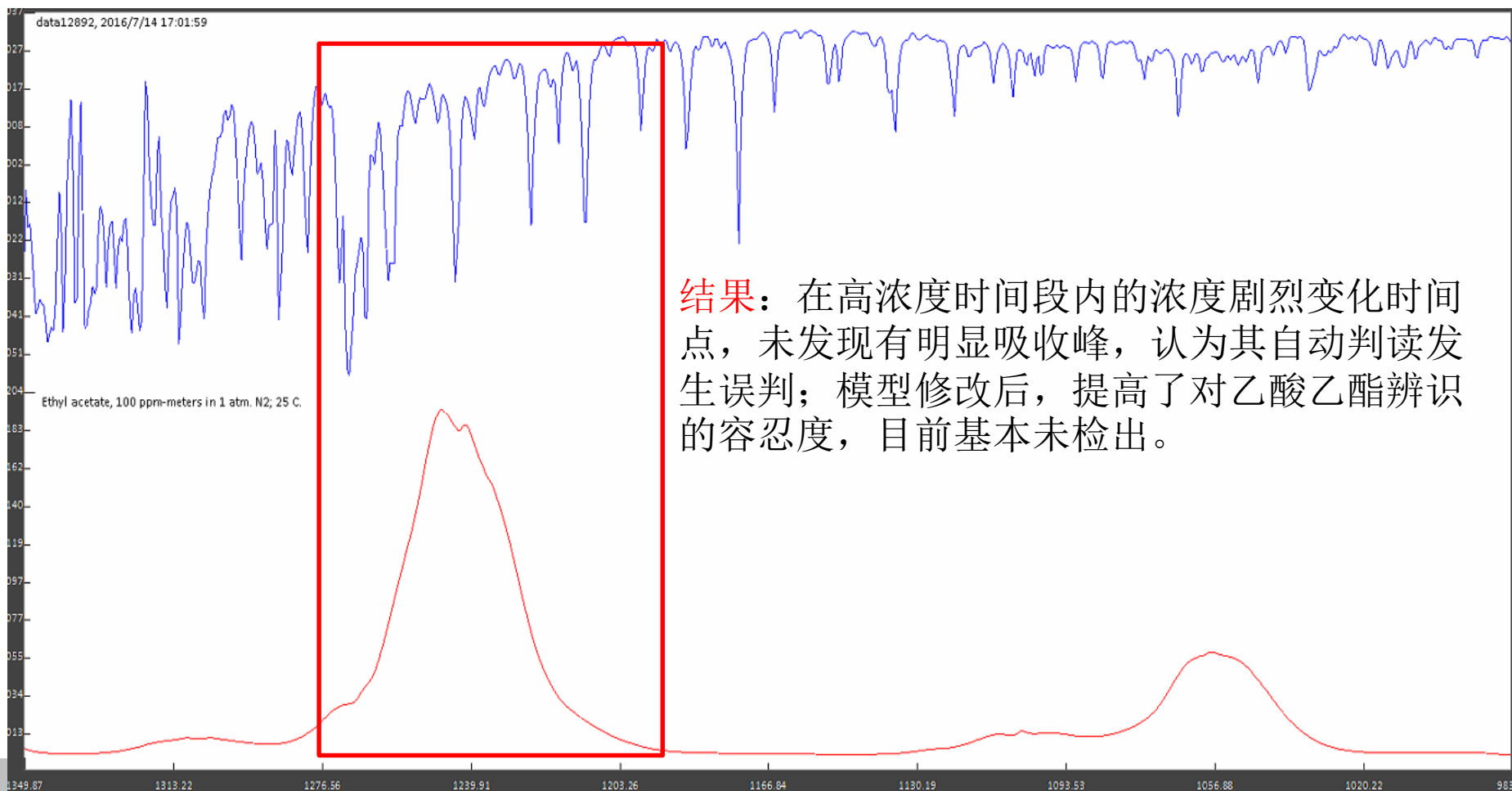
7/14 17:01 data12892 乙酸乙酯 599.27ppb



三、监测技术探索—FTIR测试2

❑ 吸收峰在H₂O和CO₂的范围附近的：如乙酸乙酯等（影响：受天气条件影响较大）

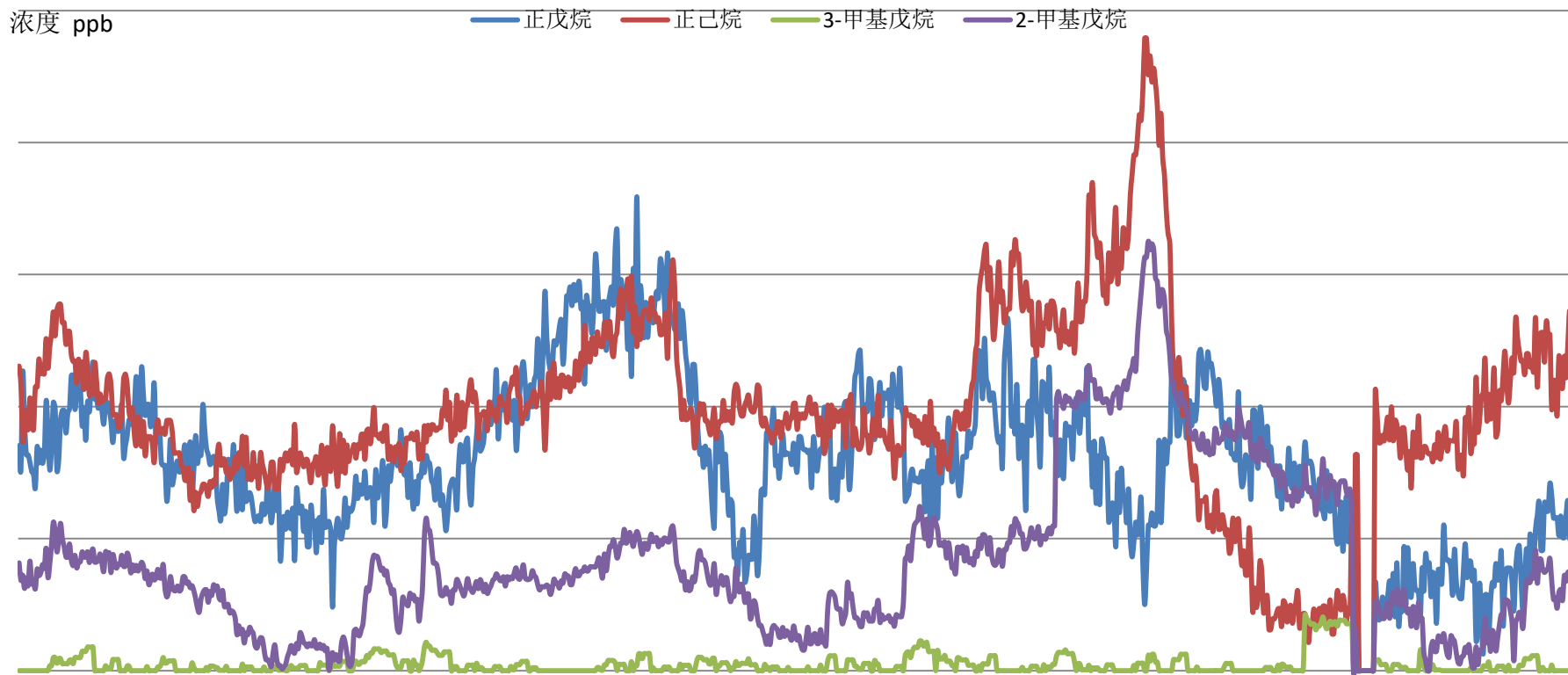
例：7/14 17:01:59 data12892 乙酸乙酯 599.27ppb



三、监测技术探索—FTIR测试3

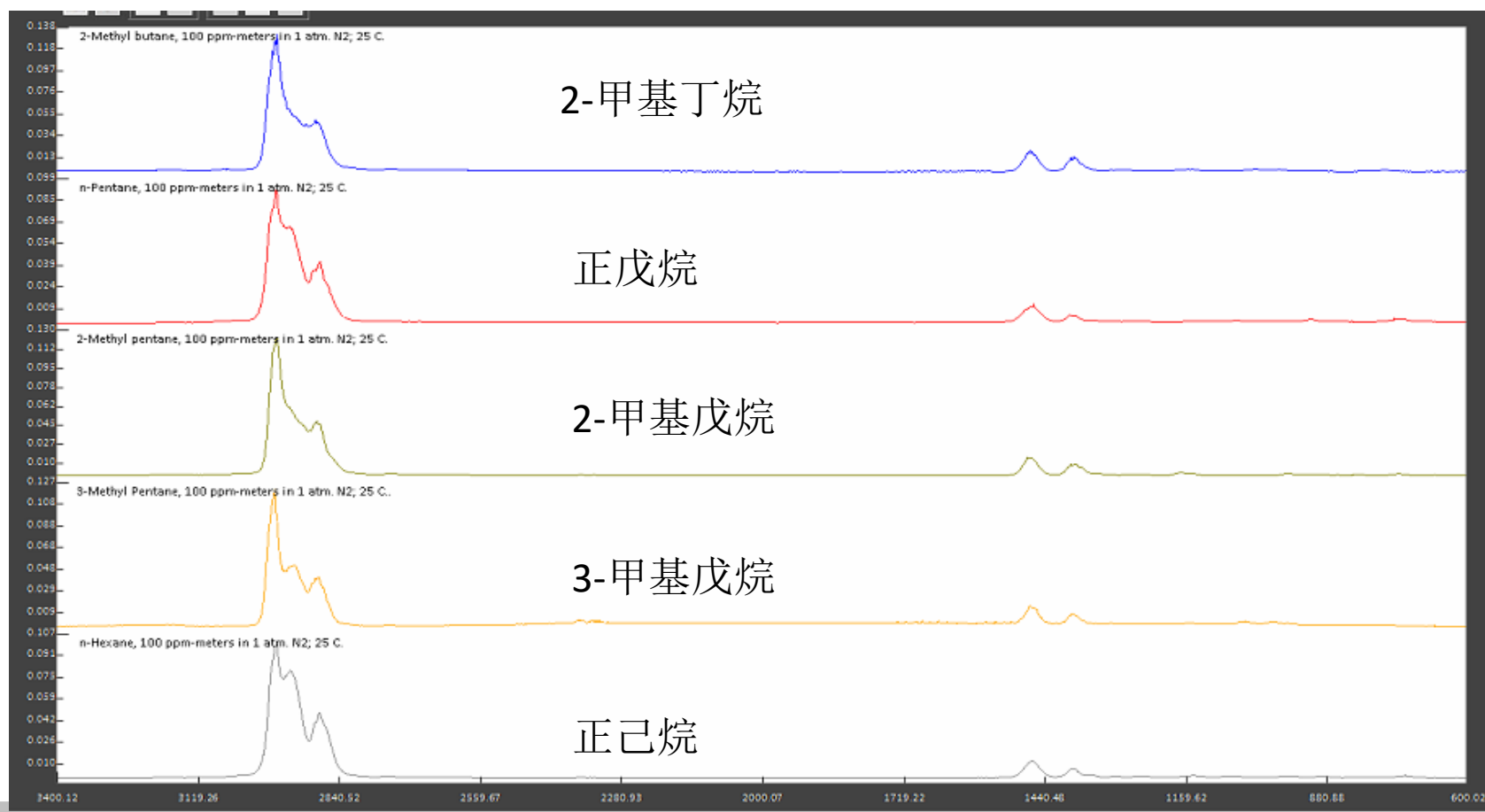
- 各物质的主、副吸收峰区间都相互比较靠近的：如戊烷、异戊烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷和正己烷等

数据时间为2016年7月13日 0:00:00至2016年7月16日 0:00:00



三、监测技术探索—FTIR测试3

- ❑ 各物质的主、副吸收峰区间都相互比较靠近的：如戊烷、异戊烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷和正己烷等（影响：相互干扰）



三、监测技术探索—FTIR测试3

- 各物质的主、副吸收峰区间都相互比较靠近的：如戊烷、异戊烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷和正己烷等（影响：相互干扰）



结果：波数在3000cm⁻¹处位置处的多种物质具有非常近似的吸收峰，可能会导致仪器算法上的干扰；在重新加载新定量模型后，目前仅有2-甲基戊烷被检出，且浓度一般在十几个ppb左右。

三、监测技术探索——数据统计



✓零值处理

- $\frac{1}{2}$ 检出限
- 删除
- 依然是0值

三、监测技术探索—小结

✓VOC分析关键

- 水、氧气等影响：除水
- 补集和脱附的有效率
- 干气校准——加湿标气校准

✓VOC分析实现途径

- 总量(NMHC)及关键物种——多物种测量
- 复杂环境下测试效果

汇报提纲

一、背景与思路

二、自动监控体系构建

三、监测技术探索

四、应用与分析

四、应用与分析—报警响应

- 实现短信实时报警：3个园区
- 实现“早发现、早报告”

以某石化园区涉硫污染为例

超标报警



结合投诉，开展排查



查找来源，提出对策

- ✓ 甲硫醇报警
- ✓ 甲硫醚报警
- ✓ 二甲二硫醚报警



- 污染防治环节
- 环境管理环节
- 涉硫污染问题



- 六大来源
 - 酸性水气提
 - 硫磺回收等
- 正在整改中

四、应用与分析—方案设计

化工区边界站点有机硫报警分级方案设计

报警级别	小时浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			24h累计超标时间 (h)	24h累计超标站点 (个)
	甲硫醇	硫化氢	其他		
一级报警 (重度)	70 (10倍标准)	180 (3倍标准)	3倍标准	3	3
二级报警 (中度)	14 (2倍标准)	90 (1.5倍标准)	2倍标准	2	2
三级报警 (轻度)	7 (1倍标准)	60 (1倍标准)	1倍标准	1	1

四、应用与分析—优控污染物筛选

优控污染物筛选方法：

一、参照标准：《国家大气综排》、《北京市大气综排》、《国家恶臭标准》

二、结合相关指标：毒性（LD50）、恶臭性、环境风险性（PBT）、光化学臭氧生成潜势等

三、名录：《中国大气中优先控制污染物推荐名单》、《美国环保署重点控制空气中有毒污染物名单》

四、检出浓度和检出率

某化工区优控污染物筛选结果：

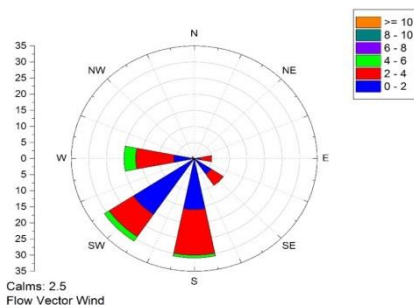
前20名物质中，苯系物有10种，烯炔烃有3种，卤代烃有7种，烷烃有3种。



序号	污染物名称	序号	污染物名称
1	甲苯	15	二氯甲烷
2	苯	16	氯甲烷
3	1,3-丁二烯	17	1,1-二氯乙烷
4	氯乙烯	18	异丙苯
5	1,2-二氯乙烷	19	异戊二烯
6	1,2,4-三氯苯	20	1,2-二溴乙烷
7	1,4-二氯苯	21	正戊烷
8	氯苯	22	正丙苯
9	二甲苯 (邻, 间, 对-二甲苯)	23	对二乙苯
10	1,2-二氯苯	24	反-2-丁烯
11	1,3-二氯苯	25	1-丁烯
12	苯乙烯	26	乙烯
13	六氯-1,3-丁二烯	27	三氯三氟乙烷
14	丙烯	28	氯仿

溯源探索——化学组分溯源（1）

PMF

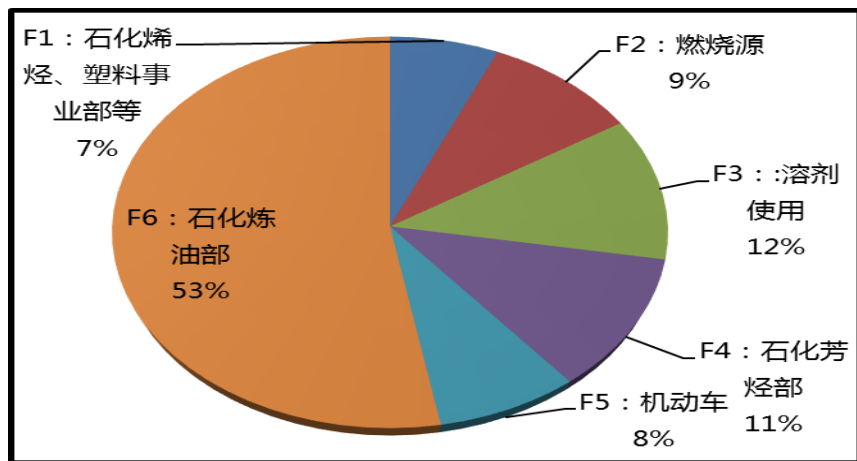


•2015年12月25-27日三天

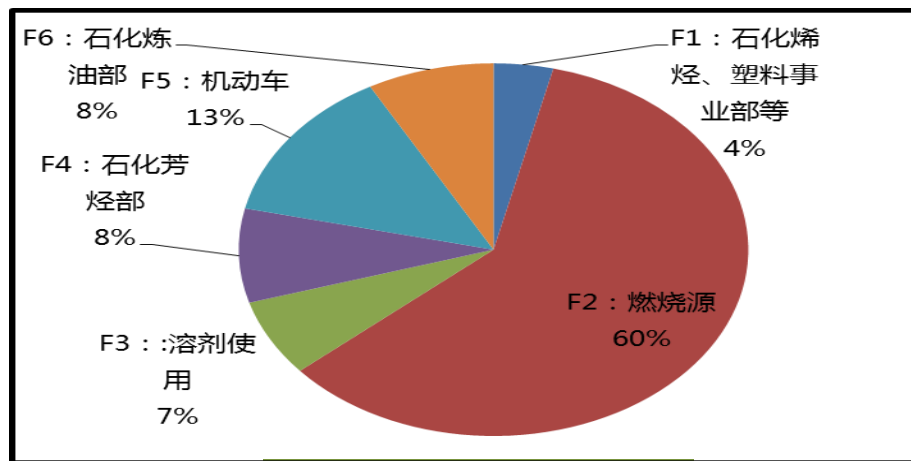
•总共检出71种VOCs

•选择31种VOCs输入模型计算

•模型稳定解析出6个因子



VOCs6因子占比图

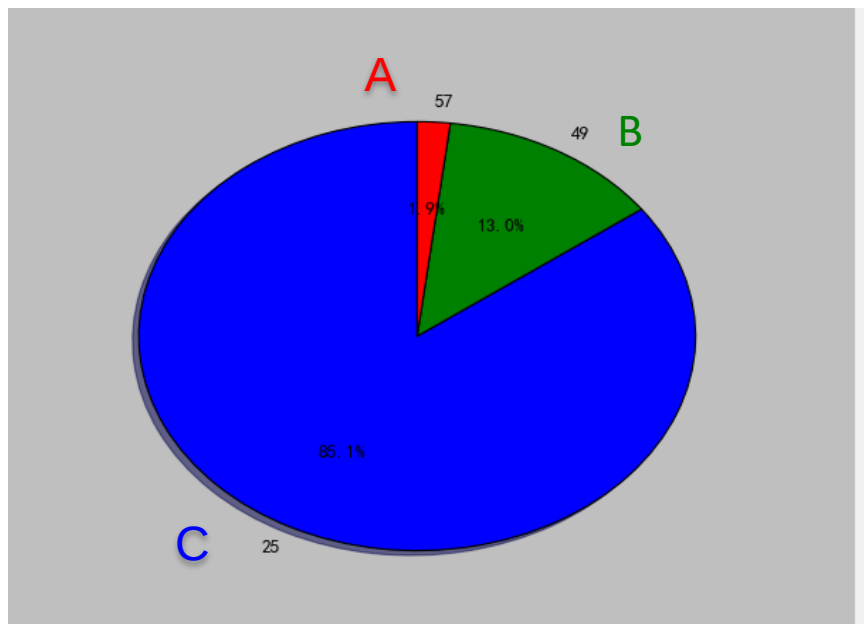


甲硫醇6因子占比图

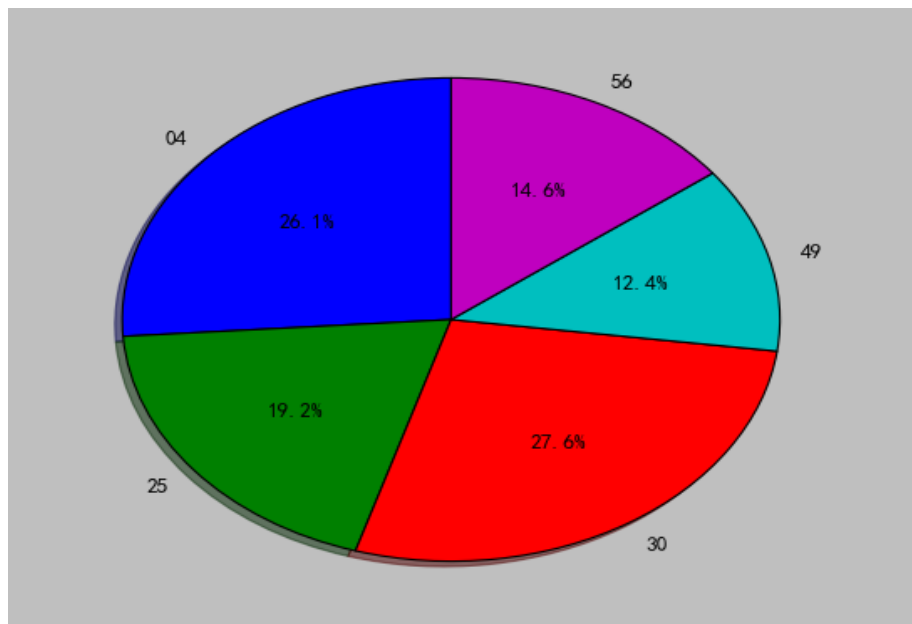
溯源探索——化学组分溯源（2）

快速质谱

时间	风速 (m/s)	风向	甲硫醇 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
2015-11-01 18	小于3级	西南风	387
2015-11-13 18	小于3级	西北风	284



2015年9月28日12点 TVOCs溯源结果



2015年9月19日0点 甲硫醇溯源结果

谢谢!

高松

gs@semc.gov.cn; njulegao@163.com

13761643702; 021-24011875