



# 美国挥发性有机物（VOC） 监测及减排最佳管理技术： 炼油厂案例分析

致：能源基金会（中国）

RTI International（三角国际研究院）

美国北卡罗来纳州研究三角园科恩沃利斯东路 3040 号，邮政编码 27709

# 目 录

目 录.....	i
图表目录.....	iv
缩略词列表.....	v
I. 挥发性有机物与炼油厂概述.....	1
II. 工艺排气.....	2
A. 排放源描述.....	2
B. 原标准的 VOC 污染防治要求.....	2
C. 新增监测和污染防治技术要求.....	2
III. 火炬.....	3
A. 排放源描述.....	3
B. 原标准的 VOC 污染防治要求.....	3
C. 新增监测和污染防治技术要求.....	3
1. 火炬管理计划.....	4
2. 火炬绩效运行限值.....	4
a. 引燃火焰的存在.....	5
b. 可见排放.....	5
c. 火炬头速度.....	5
d. 燃烧区域净热值.....	6
e. 周边空气助燃火炬的稀释限值.....	6
3. 火炬紧急情况的管理规定.....	7
IV. 设备泄漏.....	7
A. 排放源描述.....	7
B. 原标准的 VOC 污染防治要求.....	7
C. 新增监测和污染防治技术要求.....	8
1. 监测.....	8
a. 泄漏的定义.....	8
b. 泄漏探测方法.....	8
c. 记录保存要求.....	9
2. 污染防治新技术.....	9
a. 阀门和阀门盘根.....	10

b. 法兰.....	10
c. 泵.....	11
V. 储罐.....	11
A. 排放源描述.....	11
B. 原标准的 VOC 污染防治要求.....	11
1. 内浮顶储罐.....	11
2. 外浮顶储罐.....	11
3. 外浮顶储罐改造为内浮顶储罐.....	12
4. 一般储罐的要求.....	12
C. 新增监测和污染防治技术要求.....	12
VI. 废水系统.....	13
A. 排放源描述.....	13
1. 废水收集系统.....	13
2. 废水处理系统.....	13
B. 原标准的 VOC 污染防治要求.....	14
1. 废水收集系统.....	14
2. 废水处理系统.....	15
C. 新增监测和污染防治技术要求.....	16
VII. 热交换系统.....	16
A. 排放源描述.....	16
1. 闭路再循环热交换系统.....	17
2. 一次性交换系统.....	17
B. 原标准的 VOC 污染防治要求.....	17
C. 新增监测和污染防治技术要求.....	18
VIII. 总体改善.....	19
A. 边界监测要求.....	19
1. 被动监测仪的描述.....	20
2. 监测仪的布局.....	20
4. 背景校正.....	21
5. 实践要求.....	22
B. 其它泄漏探测新方法.....	22

1. 遥感设备 .....	22
2. 主动采样器 .....	23
3. 开放式监测仪 .....	23
a. UV-DOAS .....	23
b. 傅立叶变换红外线 (FTIR) .....	23
c. 差异吸收光探测和测距 (DIAL) .....	23
d. 红外掩日通量 .....	24
C. 紧急泄漏情况的管理规定 .....	24
IX. 参考资料与文献 .....	26

## 图表目录

图表 1. 地表臭氧的形成 .....	1
图表 2. 火炬产生的可见排放 .....	4
图表 3. 火炬烟道及不同水平的可见排放 .....	5
图表 4. 炼油厂各类设备的数量及其产生的无组织排放 .....	8
图表 5. FLIR 相机 .....	9
图表 6. 未安装和已安装污染防治技术的有槽导柱的比较 .....	12
图表 7. 废水无组织排放源示例 .....	13
图表 8. 废水收集系统 .....	15
图表 9. 热交换系统 .....	16
图表 10. 热交换系统 .....	17
图表 11. 汽提装置 .....	18
图表 12. 边界监测使用的被动扩散管采样器 .....	20
图表 13. 美国某炼油厂的边界监测布局 .....	21
图表 14. 泄压装置的排放 .....	24

## 缩略词列表

APCD	Air Pollution Control Device, 大气污染防治设备
Btu	British Thermal Units, 英热单位
cm	Centimeters, 厘米
DIAL	Differential Absorption Light Detection and Ranging, 差异吸收光探测和测距
EPA	Environmental Protection Agency, 美国联邦环保署
Fbio	Fraction biodegraded, 部分生物降解
GPS	Global Positioning System, 全球定位系统
FTIR	Fourier Transform Infrared, 傅立叶变换红外线
HAP	Hazardous Air Pollutant, 有害大气污染物
kg	kilogram, 千克
kPa	kilopascal, 千帕
lbs	pound, 磅
m	meter, 米
m <sup>3</sup>	cubic meter, 立方米
µg/m <sup>3</sup>	microgram per cubic meter, 微克每立方米
NHV	Net Heating Value, 净热值
ppb	parts per billion, 十亿分率
ppm	parts per million, 百万分率
ppmv	parts per million by volume, 体积的百万分率
ppmw	parts per million by weight, 重量的百万分率
PRD	Pressure Relief Device, 泄压装置
psig	pounds per square inch, 磅每平方英寸
PTFE	Polytetrafluoroethylene, 聚四氟乙烯
scf	standard cubic feet, 标准立方英尺
US	United States, 美国
UV-DOAS	Ultra Violet Differential Optical Adsorption Spectrometer, 紫外线差异光学吸附光谱仪
V <sub>max</sub>	Maximum flare tip velocity, 最大火炬头速度
VOC	Volatile Organic Compounds, 挥发性有机物

## I. 挥发性有机物与炼油厂概述

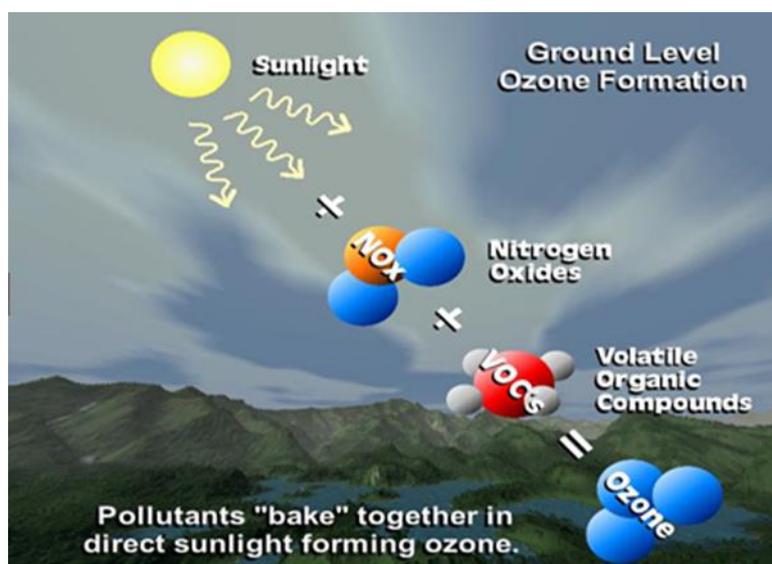
炼油厂和石化厂是美国乃至全世界范围内最大的挥发性有机物（VOC）排放源。多年来，美国联邦环保署（USEPA）为这两个工业部门涵盖的各种排放源制订了详细的法规和标准，以治理其产生的 VOC 排放。最近，美国联邦环保署又更新了炼油厂部分排放源的 VOC 大气排放标准。本次报告将重点讨论美国大气排放标准中原有和新增的 VOC 污染防治技术要求。美国炼油厂 VOC 排放标准中提出的这些标准和监测要求也同时适用于石化厂和有机化学品制造商的各类 VOC 排放源。

VOC 包含的有机物种类繁多，但一般特别指能够与氧（氮氧化物或一氧化碳）反应生成臭氧的有机化合物。

美国联邦环保署对 VOC 的定义是：

“挥发性有机物（VOC）指的是除一氧化碳、二氧化碳、碳酸、金属碳化物或碳酸盐及碳酸铵之外的，参与大气光化学反应的含碳化合物。”

美国联邦环保署确定了一部分光化学反应性相对较弱，因此可排除在各项 VOC 法规适用条款之外的豁免化合物。<sup>1</sup>除了这些豁免化合物的种类有所不同之外，美国和中国现行的石化行业排放标准中对 VOC 的定义基本是相似的。



图表 1. 地表臭氧的形成

除了对引发臭氧生成的 VOC 进行治理之外，美国还从降低人体急慢性健康影响的角度出发，为部分有害大气污染物（HAP）制订了一系列法规和标准。炼油厂产生的有害大气污染物通常包括：

- 有机有害大气污染物（也属于 VOC，例如乙醛、苯、甲苯、己烷、苯酚、萘、二甲基萘、二甲苯、呋喃、乙基苯、甲苯和二甲苯等）
- 还原性硫化物（例如羰基硫、二硫化碳等）
- 无机有害大气污染物（例如氯化氢、氰化氢、氯气、氟化氢等）
- 金属类（例如锑、砷、铍、镉、铬、钴、铅、汞、锰和镍等）

石化厂产生的有害大气污染物主要是有机有害大气污染物，且一般不包括上述其它种类。这是由于产生其它种类有害大气污染物的杂质主要来自原油，而供应石化厂的油品中一般不含有这些杂质。

美国境内的炼油厂和石化厂受到 VOC 和有害大气污染物相关法规的约束。炼油厂和石化厂的主要 VOC 排放源包括：工艺排气、火炬、设备泄漏、储罐、废水处理和热交换系统等。由于

<sup>1</sup> 甲烷、乙烷、二氯甲烷、甲基氯仿及许多氟化气体（CFC、HCFC、HFC、HFE）等。

苯存在于炼油厂绝大多数的工艺物料中，因此经常被用来作为治理全部有害大气污染物的代表物质。原油和汽油中含有苯，因此大部分储罐会产生苯的大气排放。另外，苯也存在于废水和废水处理产生的大气排放中。

## II. 工艺排气

### A. 排放源描述

工艺排气直接向大气或通过回收装置/大气污染防治设备排放废气。工艺排气的部分气流中含有有害大气污染物和 VOC。

工艺排气包括直接、通过污染防治设备处理后，或导入产品回收装置处理后向大气连续或间断性排放的气流，通常包括碱洗蓄能器、蒸馏塔冷凝器/蓄能器、闪蒸槽/气液分离罐、反应堆外壳、洗涤器顶棚、汽提塔顶棚、真空系统、泵、蒸汽喷射器、热井、高点放气、洗涤塔顶棚、水洗蓄能器、放气冷凝器/蓄能器、延迟焦化排气和顺流分析仪等。当工艺排气气流满足以下条件时，则应遵循有关要求开展大气污染防治：工艺排气含 20ppmv 有机有害大气污染物；在终端回收装置的出口处并在导入任何污染防治设备并排入大气之前，气流中含 33 千克/天（现存排放源）或 6.8 千克/天（新建排放源）及以上总 VOC。

美国联邦环保署为部分排放源制订了单独的排放标准，因此这些排放源不受上述工艺排气标准的约束。这些排放源包括：泄压装置排气、设备泄漏、催化裂化装置催化剂再生排气、催化重整装置再生排气、硫磺厂排气、包括汽提塔在内的污染防治设备排气、延迟焦化装置脱焦作业、储存装置和废水处理装置排气等。

### B. 原标准的 VOC 污染防治要求

根据原标准的有关要求，工艺排气必须导入火炬或其它大气污染防治设备。火炬和大气污染防治设备必须将废气中有机有害大气污染物的重量降低 98%以上，或将其浓度降低至 20ppmv（干基）以下，基准氧含量为 3%。

### C. 新增监测和污染防治技术要求

如前文所述，美国联邦环保署根据实际需要原有的炼油厂大气排放标准进行了审阅和更新，并增加了新的监测和污染防治技术要求。美国联邦环保署认为，原标准中将工艺排气导入火炬或其它大气污染防治设备的要求是合适的。

但是，原标准中包含了一项设备启动、关闭或故障期间大气排放的豁免条款。本次新增的监测和污染防治技术要求则对设备启动、关闭、故障、维护或检验期间产生的排放作出了具体规定。在这些时段产生的大气排放被称为维护排气。在将维护排气释放到大气之前，厂区运营方必须最大限度地去除其中夹杂的液体，将工艺设备降压，并将排气导入污染防治设备（满足上述 98%减排或 20ppmv 干基浓度要求）、燃料气系统或工艺过程进行处理，直到其满足以下任意一项条件：

- 接收维护排气的装置内蒸汽的爆炸下限低于 10%；或者
- 如果蒸汽的爆炸下限无法测量，则装置内压力应等于或低于 5psig；或者
- 接收维护排气的装置内含有 72 磅以下的 VOC

这些新增的监测和污染防治技术要求确保设备在启动、关闭、故障、维护和检验等各个过程中均受到排放限值的约束。

如下文 III.C 节所述，美国联邦环保署也为火炬制订了新的监测和污染防治技术要求，以确保火炬在作为大气污染防治设备参与运行时能够有效满足 98%的减排效率。

## III. 火炬

### A. 排放源描述

火炬指的是不具有密封燃烧室，借助不受控制的环境空气燃烧气体的燃烧装置。火炬可以分为四个主要类别：空气助燃火炬、蒸汽助燃火炬、压力助燃火炬和非助燃火炬。美国联邦环保署新增的大气污染排放要求主要涉及了空气助燃、蒸汽助燃和非助燃三个类别。本节将对相关要求总结。涉及压力助燃火炬的相关要求是根据企业的具体请求酌情确定的。请求采用压力助燃火炬的企业必须向美国联邦环保署提交不同运行状况下的火炬设计和燃烧效率测试数据，以阐释采用该设计方案的压力助燃火炬的适当运行范围。

几乎所有的炼油厂、石化厂或有机化学品制造商都通过至少一部火炬对设备启动、关闭或故障期间产生的废气进行控制。一般来说，每座炼油厂或石化厂通常设有 3 至 4 部火炬。除了紧急情况下的废气处理，火炬也经常用于多种 VOC 排放源的污染防治。当火炬气燃烧不充分时，VOC 便会释放到大气中。如果火炬的不正常运行导致其燃烧效率降低，则可能产生大量的 VOC 排放。

### B. 原标准的 VOC 污染防治要求

根据原标准的有关要求，火炬须：

- 是蒸汽助燃、空气助燃或非助燃火炬
- 在废气可能导入的全时段保持运行
- 按照不产生可见排放的标准进行设计，且在运行过程中不出现可见排放。每连续 2 小时内可出现总时长不超过 5 分钟的例外
- 在运行时始终保持引燃火焰。引燃火焰须借助热电偶或类似的设备进行监控
- 根据火炬的类别和直径，借助最低热含量或最大火炬头速度参数阐释其初始合规状况

一般认为，符合上述设计和运行要求的火炬将能够实现 98%的有害大气污染物减排效率。但是原标准中却缺少借助最低热含量或火炬头速度限值确认其连续合规状况的要求。因此，原标准中涉及的连续性要求仅为无可见排放（无黑烟）。这使得厂区运营方通常添加过量的助燃空气或蒸汽以确保火炬不产生可见排放，并导致较差的燃烧效率。另外，原标准中的相关要求不适用于设备启动、关闭或故障期间。

### C. 新增监测和污染防治技术要求

在对原标准的有关要求及其执行结果进行审阅后，美国联邦环保署认为，应当以保证火炬满足有害大气污染物减排效率并在设备启动、关闭和故障期间将大气排放控制在最低水平为目标，制订新的配套要求，并使企业在可行的情况下尽量减少火炬的常规使用。

## 1. 火炬管理计划

首先，新的大气排放标准（记载在美国联邦法规 40 CFR Part 60, Subpart Ja 下）要求火炬所有者或运营方制定并提交一份书面的火炬管理计划，阐述如何在排放源处或通过安装火炬气回收系统，以及在正常运行期间及规划的设备启动和关闭期间尽量减少火炬的使用。在落实火炬使用最少化评估过程确定的各项措施之后，火炬所有者或运营方应当为每部火炬建立一项流率基线，并在任何 24 小时火炬参数超过基线



图表 2. 火炬产生的可见排放

50 万标准立方英尺（或 14160 标准立方米）事件发生的 45 天内执行一项根源分析。在执行根源分析时，火炬所有者或运营方应确定并落实必要的改正措施，以最大程度地避免类似事件的重复发生。如果改正措施无法在事件发生的 45 天内落实，火炬所有者或运营方则必须起草并提交一份改正措施实施计划，详细描述各项改正措施的内容及落实日程。新的大气排放标准还为火炬气流量监测提出了相关要求。火炬管理计划及其相关的各项工作应致力于减少火炬气的生成并提高其回收（以用于工艺加热炉或锅炉），从而降低 VOC、温室气体和其它污染物的排放。

## 2. 火炬绩效运行限值

在对原标准进行审阅的过程中，美国联邦环保署组织执行了一系列火炬绩效研究调查。值得注意的是，过度助燃的火炬并没有实现其预期的 VOC 或有害大气污染物减排效率。根据相关研究调查的结果和外部专家评议小组的参考意见，美国联邦环保署认为火炬的绩效主要受以下三个主要因素影响：（1）工艺排气向火炬的流动；（2）向火炬添加的助燃剂（空气或蒸汽）的量；以及（3）工艺排气和助燃剂混合物在燃烧区域的燃烧性，并确定和评估了影响混合物燃烧性的三个潜在性质：净热值、爆炸下限和可燃烧成分的总浓度。美国联邦环保署认为，使用人工净热值为 1212 Btu/scf（基于对氢气和气态烃类燃料爆炸下限的比较）<sup>2</sup>计算的燃烧区域混合物的净热值能够带来最佳的火炬绩效。因此，美国联邦环保署对原标准作出了修订，并新增了相关的运行限值和连续监测要求，以保证火炬的高燃烧效率。由于短时间的低燃烧效率运行即可造成大量的 VOC 排放，新的运行和监测要求规定火炬运营方应当每 15 分钟对火炬的运行情况进行一次评估。新的火炬绩效要求将在下文中进行介绍。

<sup>2</sup> 美国联邦环保署为氢气设定了一项人工净热值，这是因为与其它烃类相比，氢气的爆炸下限较高，但整体热含量较低。爆炸下限较高意味着氢气的燃烧能力相对较好。因此，美国联邦环保署为主要由氢气组成的火炬气流设定了这项人工净热值，使其能够符合燃烧区域气体净热值的有关要求。



图表 3. 火炬烟道及不同水平的可见排放

#### a. 引燃火焰的存在

与原标准相同，新标准要求所有火炬在气体流导入的全时段保持引燃火焰。同时，新标准延续了对火炬运营方必须连续监测引燃火焰存在的有关要求。但是，新标准中明确提出，当火焰在任何一个 15 分钟区间内消失超过 1 分钟时即视为违规。新标准提出的有关要求更加明确和可行。

#### b. 可见排放

与原标准相同，新标准要求所有火炬在气体流导入的任何一个 2 小时区间内不得出现超过 5 分钟的可见排放。但是，新标准还提出了具体的监测要求，即运营方必须每日进行至少 5 分钟的目视观察或安装监控摄像头，对火炬产生的排放进行监测。如果运营方选择执行每日目视观察，则必须遵循美国联邦环保署制订的相关标准方法。另外，如果运营方在任何时段观察到可见排放（包括常规目视观察之外的时段），也必须立刻执行一次目视观察。如果在目视观察期间观测到超过 1 分钟的可见排放，该次目视观察的长度就必须延长至 2 小时或连续观测到的可见排放达到 5 分钟。如果运营方选择采用监控摄像头，摄像头必须能够每 15 秒拍摄一帧画面，并完整记录画面拍摄的日期和时间。拍摄的所有画面均须妥善保存，并可供有关人员随时浏览。

新标准提出的一系列详细、明确的监测要求能够有效确保火炬运营方满足各项可见排放的标准以及相关标准的可行性。

#### c. 火炬头速度

原标准为火炬气中氢气含量较高的火炬和其它部分种类火炬单独提出了火炬头速度限值。

最大可允许火炬头速度与火炬气的净热值相关。净热值可采用连续运行的、能够在标准状况下记录数据的热量计确定。企业也可根据连续监测仪采集的成分数据或借助随机采样，对火炬气的净热值进行估算。计算的方法是将火炬气气流中各种成分的浓度和热值进行加总，同时使用 1212 Btu/scf 的氢气净热值参与计算。

最大可允许火炬头速度的计算公式是：

$$\log_{10}(V_{max}) = \frac{NHV_{vg} + 1212}{850}$$

其中：

$V_{max}$  = 最大可允许火炬头速度，单位为英尺/秒

$NHV_{vg}$  = 火炬气净热值，单位为 Btu/scf。在计算烃类时应使用其物质种类的实际热值。氢气的热值应采 1212 Btu/scf

1212 = 常数

850 = 常数

若实际火炬头速度超过 60 英尺/秒，则必须保持在 400 英尺/秒以下并同时低于  $V_{max}$ 。

与原标准不同的是，新标准要求运营方连续测量火炬气的体积流率（至少每 15 分钟测量一次），并和火炬头的无遮挡横截面一起用于计算实际的火炬头速度（单位为英尺/秒）。新的流量监测要求提出了一系列替代方法，例如采用体积流量监测仪、质量流量监测仪和测量的火炬气分子量，以及压力/温度监测仪及适当的工程学计算方法对气体导入火炬的每个 15 分钟区间的总体积流量（标准状况下）进行确定。新标准要求火炬运营方必须在气体导入火炬超过 15 分钟时分别计算每部火炬的实际火炬头速度。

#### *d. 燃烧区域净热值*

新标准明确提出，在气体导入火炬时，火炬燃烧区域内 15 分钟区间的平均气体净热值必须高于或等于 270 Btu/scf。火炬燃烧区域气体净热值的计算方法是用火炬气净热值（在执行火炬头速度限值合规评估时确定）乘以火炬气体积流率和火炬气、助燃蒸汽和“预混合”助燃空气总体积流率的比例（预混合助燃空气指的是在火炬头上游方向加入火炬气的空气，一般较为少见）。

#### *e. 周边空气助燃火炬的稀释限值*

新标准为采用周边空气进行助燃的火炬制订了特殊的规定。周边助燃空气的定义是在火炬头周围或上方参与燃烧的空气，其中包括人工夹杂在下部蒸汽或上部蒸汽（非中央蒸汽）当中的空气。周边助燃空气不包括火炬头上游方向加入的空气（预混合助燃空气）或火炬引燃火焰周围的环境空气。

新标准提出，在气体流导入火炬超过 15 分钟时，每个 15 分钟区间的净热值稀释参数应高于或等于 22 Btu/平方英尺。这项标准仅在周边助燃空气实际参与燃烧时适用。净热值稀释参数的计算方法是用火炬气净热值（在执行火炬头速度限值合规评估时确定）乘以火炬头的有效直径（单位为英尺），再乘以火炬气体积流率和火炬气、助燃蒸汽和助燃空气总体积流率的比例（助燃空气包括预混合和周边助燃空气）。

新标准为火炬提出的有关要求增强了监测工作的稳定性，进而确保火炬有效保持 98% 的有害气体污染物减排效率。

### 3. 火炬紧急情况的管理规定

如前文所述，原标准中关于火炬的规定并不适用于火炬启动、关闭或故障期间。而新标准则要求火炬在包括启动、关闭或故障期间的全时段始终执行燃烧区域净热值和稀释限值（若适用）的相关标准。另外，新标准要求火炬管理计划中明确记载无烟燃烧设计容量和导向火炬的各个泄压装置的预防性措施。在火炬的无烟燃烧设计容量之下，任何超出可见排放标准或火炬头速度限值的情况均视为违规。而在无烟燃烧设计容量之上，任何超出可见排放标准或火炬头速度限值的情况则将触发根源分析及必要的改正措施，以最大程度地避免类似火炬事件的再次发生。如果根源分析的结果指向运行失误或不当维护，该事件则视为违规。另外，新的火炬应急处置规定明确提出，除自然灾害及其它不可抗力导致的事件之外，每三年之内发生紧急火炬事件的次数不应超过 2 次，若出现第 3 次即视为违规。每三年之内第 2 次出现因相同原因导致的火炬事件也视为违规。这些规定能够在发生紧急事件时有效确保适当的火炬燃烧效率，并促使火炬所有者或运营方采取妥善的预防性措施避免大规模火炬紧急事件的发生。

## IV. 设备泄漏

### A. 排放源描述

设备泄漏指的是从泵、压缩机密封、工艺阀门、泄压装置、开口阀门和管线、法兰和其它连接器、搅拌机和仪表系统等工艺设备释放工艺流体或蒸汽的现象。设备泄漏主要发生在相互连接的设备部件之间或密封部件处。

### B. 原标准的 VOC 污染防治要求

受原标准约束的设备泄漏主要是含有或接触 VOC 重量超过 5% 的流体（液体或气体）的设备产生的泄漏。

设备泄漏调查应至少每季度执行一次，除非企业满足特定的条件并可执行“跳跃式监测”（每半年一次）。泄漏探测须使用手持式仪器完成。该仪器应当能够根据设备泄漏的定义对 VOC 进行有效探测。手持式仪器的探测器通常采用催化氧化、火焰离子化、红外线吸收和光电离等技术。手持式仪器应通过电动泵以恒定速率向探测器提供空气样本。对于现存排放源的泵和阀门，当仪器读数超过 10000ppm 时即可确定为泄漏；对于新建排放源，当仪器读数超过 2000ppm（泵）或 1000ppm（阀门）时即可确定为泄漏。

新建和现存排放源均应根据实际情况在开口阀门和管线上安装保护帽、插塞或法兰盲板。应当注意的是，相关标准目前尚未对新建或现存炼油厂排放源的连接器和法兰提出仪器监测的要求。但是，有机化学品制造商和石化厂则须每年对其厂区的连接器和法兰进行监测。

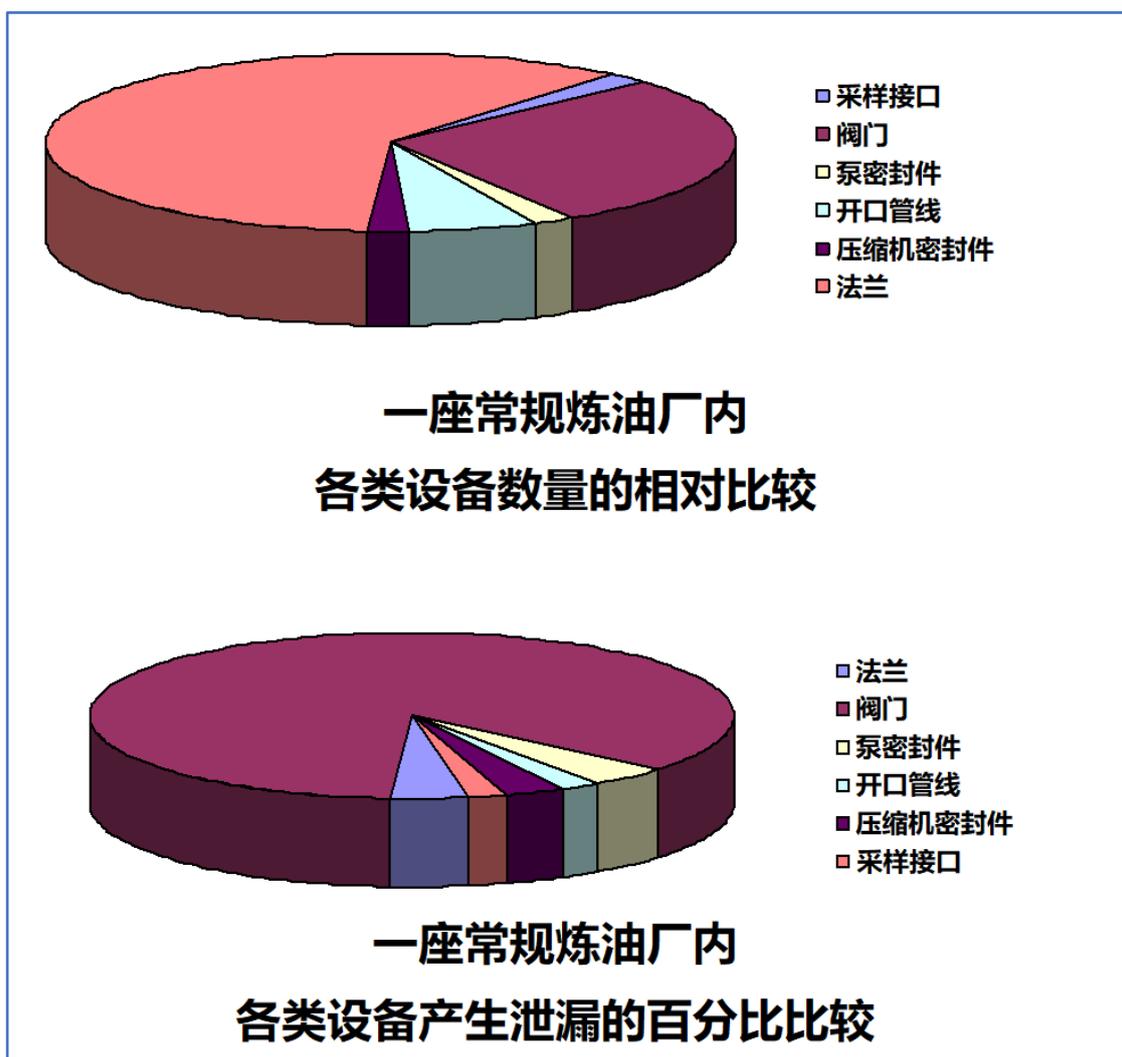
在设备泄漏确定之后，企业必须在 15 天内对其进行修复。第一次修复尝试必须在 5 天内完成。

## C. 新增监测和污染防治技术要求

### 1. 监测

#### a. 泄漏的定义

在对原标准进行审阅的过程中，美国联邦环保署曾考虑下修泵和阀门设备泄漏的定义，即将新建和现存排放源的泵泄漏定义降低至 500ppm 或 2000ppm，并将阀门的泄漏定义降低至 500ppm。另外，美国联邦环保署还考虑新增连接器和法兰的泄漏监测要求。但在一份分析报告中，美国联邦环保署认为作出相关调整的成本有效性较低。此外，由于炼油厂连接器和法兰的数量较大，但产生的大气排放相对较少，因此无法确定对其进行监测的成本有效性。



图表 4. 炼油厂各类设备的数量及其产生的无组织排放

#### b. 泄漏探测方法

美国联邦环保署也考虑对原标准中手持式探测仪使用的有关规定进行更新，将光学气体成像等遥感技术列为一种替代方法。企业在通过替代方法执行泄漏探测时，可使用遥感技术装置或系

统对厂区内的设备进行扫描。常见的遥感技术主要包括：红外波长光学气体成像、差异吸收光探测和测距（DIAL）和红外掩日通量（SOF）等。

最为常见的遥感装置是一种根据红外波长的吸收生成影像的被动红外设备（也被称为“相机”）。含有 VOC 的气团会以彩色烟羽的形式显示在这种光学气体成像仪的屏幕上。相机通常用来确定发生泄漏的具体设备。一般认为，炼油厂或石化厂产生的无组织排放中至少包含相机能够鉴别的其中一种物质，例如苯、甲烷、丙烷或丁烷等，因此可将其应用于厂区的泄漏探测中。另外，相较于手持式探测仪的单一性，相机还可在同一时段对多个设备开展监测。所以，美国联邦环保署认为，相机作为手持式探测仪的替代方案是合适的。



图表 5. FLIR 相机

其它光学探测技术，例如 DIAL 和 SOF，主要用于在排放源的下风方向进行泄漏探测和评估。这两种技术无法对发生泄漏的具体设备进行确定，因此美国联邦环保署没有将其列为手持式探测仪的适当替代方案。

在新标准中，美国联邦环保署允许企业根据相关规定将相机应用于各厂区的替代测试方法中，但仍须使用传统的 EPA 方法 21 监测程序每年对替代测试方法进行一次认证。另外，美国联邦环保署还在为泄漏探测中光学气体成像相机的使用制订一项标准测试方法。这项标准测试方法发布后将纳入新标准的有关要求中，这样企业便不需每年使用 EPA 方法 21 进行认证即可直接应用光学气体成像技术。

### c. 记录保存要求

美国联邦环保署更新了有机化学品制造商和炼油厂 VOC 设备泄漏的排放标准。根据炼油厂以往的法规执行情况，根据 EPA 方法 21 组织的监测经常执行得过快，没能有效地监测各个设备组件。单一组件的监测必须非常缓慢地进行，以使探测仪能够捕捉到设备组件附近 VOC 浓度较高的小范围区域（泄漏点）。美国联邦环保署的执行人员发现的泄漏设备组件大约为企业自行组织的监测中发现的 3-4 倍。根据新标准的有关要求，每次监测工作中获取的各个设备组件监测读数的日期和时间都必须完整记录。这项信息将帮助确保各个设备组件的监测工作不会执行得过快，进而改善监测工作的有效性。

## 2. 污染防治新技术

除了考虑下调设备泄漏的定义值和更新监测方法的有关规定外，美国联邦环保署还对设备泄漏的污染防治新技术进行了审阅。这些技术主要适用于具有低泄漏设计的低排放设备。最常见的低排放设备主要为阀门和阀门盘根，另外连接器、法兰和泵等低排放设备的开发目前也已取得了一定进展。在新标准中，美国联邦环保署尚未对这些新技术的使用作出具体要求，但已出于合规执行的需要将其添加到特定企业的 VOC 排放要求中。

### a. 阀门和阀门盘根

阀门和阀门盘根产生的设备泄漏是炼油厂和石化厂无组织排放的主要来源之一。在对设备泄漏进行的过程中，美国联邦环保署发现，阀门生产商通常为其生产的阀门或盘根提供5年内不会发生超出100ppm泄漏的质量保证。这样的质保承诺已经获得国际标准化组织、德国工程师协会、美国石油协会和美国国家标准协会等标准化组织测试协定的认证。

阀门盘根通过对阀杆和阀盖之间的空间进行密封降低设备泄漏。盘根的类型取决于阀门开关的频率。所有的盘根都会随着阀门的使用不断磨损。盘根寿命的延长可通过以下几点实现：

- 使用适当的润滑剂
- 阀门的实际状况（包括阀杆表面适当的平滑度）
- 确保设备保持在盘根材料的设计温度范围内运行
- 盘根的适当张力
- 降低粘滑效应

目前行业内使用的大部分阀门盘根的材料属于以下三种中的一种：

- 聚四氟乙烯（PTFE）或合成橡胶
- 纯石墨
- 含添加材料的石墨

聚四氟乙烯或合成橡胶盘根产生的摩擦力较小，具有较长的寿命和较低的泄漏速率，但不能在温度较高的生产环境中使用。纯石墨盘根适用于温度较高的生产环境，但寿命相对较短，泄漏速率相对较高。含添加材料的石墨盘根的使用寿命、泄漏速率和适应温度范围则居于上述两种盘根之间。

低排放阀门盘根包括柔性石墨编织密封和工程套件两个类别。柔性石墨编织密封可用于多种尺寸的阀门。密封的柔性使得其需要经过多个步骤进行安装，且企业应在阀门启动后继续对其进行必要的调整。柔性石墨编织密封可用于温度和压力较高的生产环境中。

工程套件则将较为传统的柔性石墨压铸环与柔性石墨编织密封结合在一起。这些组件适用于单一尺寸的阀门和阀杆箱，在实现柔性石墨编织密封减排性能的同时保持了传统压铸环安装简单的特点。工程套件也可用于温度和压力较高的生产环境中。

美国的一些炼油厂成功使用波纹管密封球阀有效防止了设备泄漏的发生。这项设计旨在降低阀门受到的压力，其方法主要包括：

- 减少阀门的移动及其受到的外力
- 增加单位长度的波纹数量（将压力分散到更多的波纹上）
- 增加组件的长度
- 增加管壁的厚度（但保持管壁厚度均匀）

波纹管密封球阀可以在实现聚四氟乙烯或合成橡胶盘根较低泄漏速率的同时保持在高温环境中运行的性能，然而其成本也是普通阀门盘根的数倍。

### b. 法兰

美国联邦环保署发现部分生产商为法兰制造被称为“螺旋缠绕”的低排放垫圈。其中一家生产商制造的垫圈由金属条和较软的填充材料在特定压力下互相缠绕制成，通过一只外导环和一只实

心内环填充法兰之间的空间。外导环的中心与法兰内部的垫圈重合，使密封材料能够抵抗外部的径向运动并限制其外部方向的压缩。实心内环则可抵抗压曲及其内部方向的压缩。这种垫圈的灵活性较大，并可在压力和温度发生变化时保持法兰之间的密封。

### c. 泵

大部分泵在泵轴穿过泵体的位置加装密封。此处产生的泄漏是泵无组织排放的主要原因。

双机械密封泵具有两层密封及隔离液。这种设计可降低泵产生的泄漏。隔离液的压力高于泵内流体的压力。因此，只有当两层密封同时出现故障时才会产生泄漏。

无密封泵，例如磁力驱动泵等，是另一种排放较低的泵。这种泵的马达和泵轴上装有两只径向排列的磁铁。在其中一只磁铁随马达旋转时，另一只磁铁便驱使泵轴进行旋转。这种泵借助气密组件（一般是O型圈）防止泵内流体排入大气。

## V. 储罐

### A. 排放源描述

储罐用于储存液体和气体工艺给料或工艺产品。大部分储罐的设计是在标准大气压或接近标准大气压的环境中运行（即常压储罐）；高压储罐则特别用于储存压缩气体和液化气体等物质。常压储罐通常采用纵向圆柱体结构，并建有固定或可浮动的罐顶。一些小型的常压储罐可能采用横向圆柱体结构。高压储罐一般采用球状或横向圆柱体结构。

储罐的VOC排放主要是由罐内液体的加注和排空，以及由温度和气压导致的蒸发损失导致的。不当关闭的开口、储罐配件和其它污染防治设备也会产生一部分排放。另外，储罐在关闭或维护时需要排空内部储存的液体或气体，因此也会产生VOC排放。

### B. 原标准的VOC污染防治要求

原标准根据储罐的容量、储存液体的实际蒸汽压力、储存液体实际蒸汽压力的年平均值及其有害大气污染物成分，为不同情况的储罐分别制订了大气污染防治要求。原标准要求储罐必须安装配备适当密封的内浮顶、配备适当密封的外浮顶、将外浮顶改造为配备适当密封的内浮顶，或安装封闭排气系统并导向有害大气污染物减排效率在95%以上的污染防治设备。

#### 1. 内浮顶储罐

原标准要求内浮顶储罐的浮顶必须随时停留在液体表面，除了在储罐第一次加注之前或因检验和维护进行排空而必须使用支撑等情况下。储罐必须在罐壁和浮顶边缘安装闭合装置。闭合装置包括液态镶嵌式密封、金属鞋式密封或这两种密封上下排列。

#### 2. 外浮顶储罐

原标准要求外浮顶储罐的浮顶必须随时停留在液体表面，除了在储罐第一次加注之前或因检验和维护进行排空而必须使用支撑等情况下。储罐必须在罐壁和浮顶边缘之间安装闭合装置。闭合装置应包括两种上下排列的密封。下方的密封被称为一级密封，而上方的密封则被称为二级密封。一级密封必须是金属鞋式密封或液态镶嵌式密封。

### 3. 外浮顶储罐改造为内浮顶储罐

外浮顶储罐改造为内浮顶储罐时，应遵循内浮顶储罐适用的有关标准和要求。

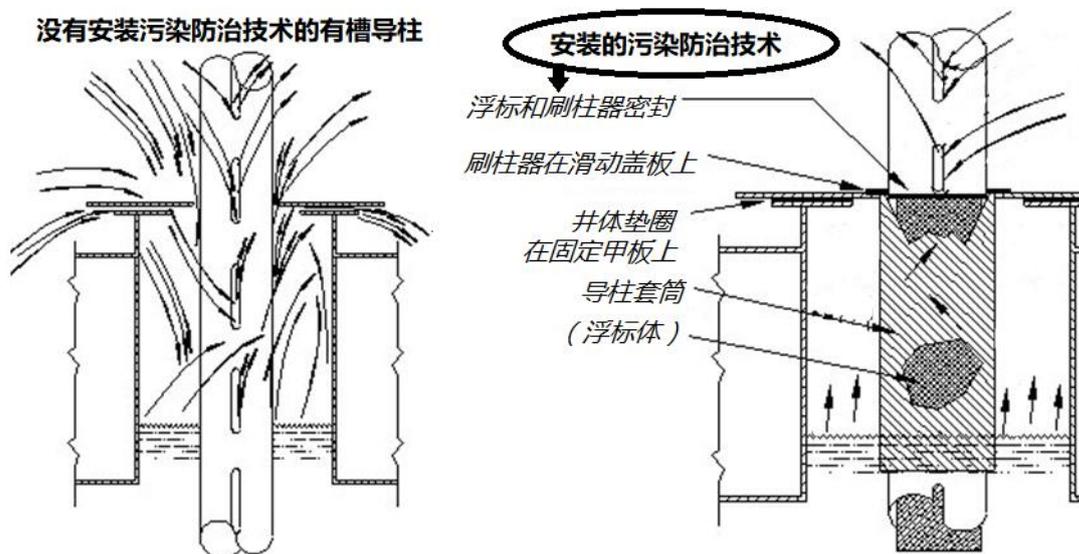
### 4. 一般储罐的要求

企业应定期对储罐封闭处、密封和垫圈等结构进行目视检验，确保没有发生泄漏。另外还应定期执行罐内检验，以确认储罐的完整性。

### C. 新增监测和污染防治技术要求

在对原标准进行审阅的过程中，美国联邦环保署对化学品制造企业和炼油厂储罐大气污染防治技术的发展进行了一项分析。根据分析结果，美国联邦环保署新增了储罐配件的大气污染防治要求。新标准中为浮顶储罐配件提出的有关要求包括：

储罐中除自动泄气孔（真空断路孔）和边缘空间孔之外的所有开口的下缘必须位于储存液体表面以下。除自动泄气孔（真空断路孔）、边缘空间孔、支撑架套筒和甲板泄水孔之外的所有开口须配备密封罩，并在不需要开放时始终保持关闭。每个自动泄气孔（真空断路孔）和边缘空间孔须配备密封盖、棘爪、片状阀或其它密封装置。固定罐顶支撑柱的每个开口可配备柔性织物套密封以代替甲板敷料。每个采样井或甲板泄水孔可配备缝隙织物密封或能够覆盖开口 90% 以上的相似装置，以代替甲板敷料。每个无槽导柱或无槽梯的开口应配备刷柱器，并在导柱的顶端安装密封盖。每个有槽导柱或有槽梯应配备：（1）刷柱器和浮标，且浮标的密封应高于刷柱器或与其持平；或者（2）刷柱器和套筒；或者（3）挠性附件装置和密封盖。这些控制技术也记载在石化厂排放标准中，可最大程度上降低储罐产生的无组织排放。



图表 6. 未安装和已安装污染防治技术的有槽导柱的比较

除了对浮顶储罐配件提出污染防治要求之外，美国联邦环保署还对应当进行污染防治的储罐的规模和压力限值标准进行了修订。原标准中炼油厂须进行污染防治的规模和蒸汽压力标准高于石化厂和有机化学品制造商适用的标准。美国联邦环保署下调了炼油厂的相关标准，以使这些行业的标准基本保持一致。对于现存储罐，如果其设计容量达到或超过 151m<sup>3</sup>且用于储存最大实际蒸汽压力大于或等于 5.2kPa 的液体，则必须安装大气污染防治设备。同时，设计容量在 76m<sup>3</sup>和 151m<sup>3</sup>之间，用于储存最大实际蒸汽压力大于或等于 13.1kPa 的液体的现存储罐也

必须安装大气污染防治设备。浮动罐顶只可用于储存最大实际蒸汽压力低于 76.6kPa 的液体的储罐。任何储罐都可通过封闭排气系统将储罐气导向大气污染防治设备，但所有储存最大实际蒸汽压力大于或等于 76.6kPa 的液体的储罐必须安装此项系统。

## VI. 废水系统

### A. 排放源描述

工业废水系统包括废水收集系统和废水处理系统。废水处理的技术和水平与废水的最终用途相关。

废水系统产生的大气排放主要来自开放式废水收集、处理和储存设备中的 VOC 挥发。有机物从废水挥发到大气中，直到其在液态和气态之间达到均衡。对 VOC 挥发速率造成影响的因素主要包括：

- 废水表面的空气流速
- 设备中废水的表面积
- 废水的温度
- 设备中的乱流
- 废水在设备中停留的时长
- 设备中废水的深度
- 废水中有机物的浓度及其物理性质，例如在水中的波动性和扩散系数等
- 是否存在油膜或生物降解等抑制或减缓挥发的现象

#### 1. 废水收集系统

在美国联邦环保署的定义中，废水收集系统包括排水管、检修孔、沟渠、集线箱、集水坑、扬水站和下水管道等组成部分。排水管是废水收集系统的首个结构，用于将废水导向工艺下水管道，也可将其导入集水坑或沟渠。检修孔是工作人员对下水管道进行检验、维护和清洁的通道。集线箱将多个管道的废水汇集起来，再输送至废水处理系统。

废水收集系统的许多排放源直接暴露在大气中，例如排水管、集线箱、沟渠、集水坑和扬水站等，因此会产生 VOC 无组织排放。



图表 7. 废水无组织排放源示例

#### 2. 废水处理系统

废水处理系统主要可分为三大类：一级处理系统、二级处理

系统和三级处理系统。一级处理系统通过物理过程除去废水中的固体和油质。其主要结构包括沉淀池和油水分离器等；二级处理系统通过生物分解和化学过程除去废水中的大部分有机物质。其主要结构包括生物处理装置或汽提塔等；三级处理系统对废水进行进一步处理和过滤，使其符合排入水体或循环再利用的标准。

废水收集和处理系统的各个环节都可能涉及到废水储存，但废水处理系统入口和出口两端的废水储存一般是通过储罐实现的。废水储罐中不涉及任何处理过程。废水储罐包括汽提塔给料罐、底罐、高位罐及储存污泥中脱出废水的储罐等。

一级处理系统的废水处理罐可产生大气排放。废水储罐也会产生一定程度的无组织排放。通常情况下，没有密封的处理罐和储罐会产生较多的大气排放。若其采用固定罐顶并且与外部相通，罐内液体与罐顶之间的蒸汽也会排放到大气中。

生物处理系统是炼油厂最常见的二级废水处理系统。生物处理的有机物排放速率取决于装置的设计和运行情况。有机物的实际排放量也受其特定性质的影响，例如生物降解的效率或挥发速率等。

通过破坏有机物并将其从废水中去除的装置一般是密封装置，其产生的废气通过烟道进行排放（例如汽提塔）。破坏装置的排放速率也取决于装置的设计和运行情况。

## B. 原标准的 VOC 污染防治要求

新建和现存炼油厂受到一项苯排放标准的约束。同时，炼油厂的新建废水处理系统还受到一项 VOC 排放标准的约束。（按生产点计算的）苯年总加载量在 10 公吨以上的炼油厂必须对其废水收集和处理系统进行大气污染防治。流量加权的年平均苯浓度在 10ppmw 以下、或生产点流率在 0.02L/分钟以下的单一废水源不属于以上规定的约束范围（即非监管排放源）。

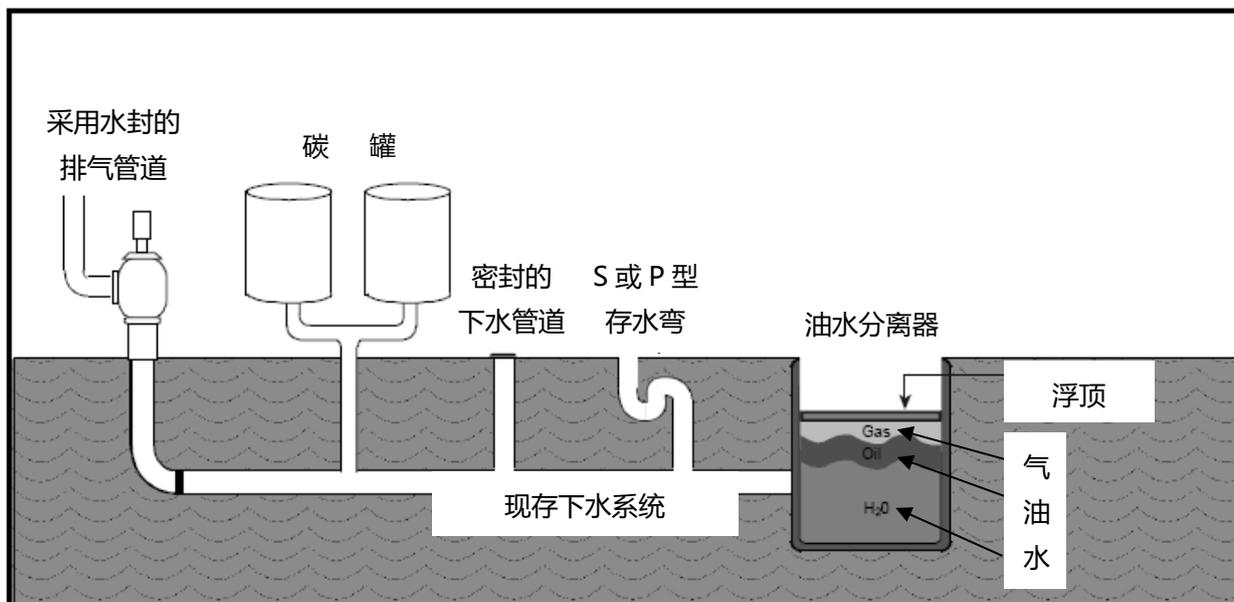
### 1. 废水收集系统

原标准要求所有的排水管加装封皮、水封、塞子或盖子。排水管产生的废气必须导入工艺设备或污染防治设备。原标准同时还要求企业每半年对封皮、水封、塞子或盖子进行一次目视检验，以排除可能影响密封部件有效性的情况（例如较低的水位）。在目视检验的过程中，工作人员应重点寻找缝隙、裂缝或其它潜在的排放点。

集线箱应安装边缘密封较紧的封皮。在封皮上连有排气管时，应将其导向工艺设备或污染防治设备。排气管的长度应至少为 90 厘米，且直径等于或小于 10.2 厘米。封皮在除维护或检验以外的所有时段均应保持密封，并应至少每半年检验一次。

下水管道必须保持覆盖和密封，节点或密封处不应存在任何可见的缝隙和裂缝。下水管道也应至少每半年检验一次，并重点寻找缝隙、裂缝等排放点。

在执行标准中规定的各项检验时，如果发现了任何问题，必须在 5 天内进行第一次修复尝试，并在 45 天内修复完成。如果企业能够提出充分的理由，证明必要的修复必须在设备关停的情况下才能有效执行，监管部门可酌情准予延期。所有获准延期执行的修复必须在设备关停结束之前完成。



来源：美国联邦环保署（USEPA）

图表 8. 废水收集系统

## 2. 废水处理系统

原标准认为，油水分离器和废水储罐可能设有固定顶棚，因此设备内的蒸汽必须导入大气污染防治设备。顶棚密封、通道门和其它开口必须至少每半年检验一次。

除此之外，油水分离器和废水储罐也可采用符合有机液体储罐标准的内浮顶或外浮顶（详情请参见本次报告的第 V 部分）实现大气污染防治的有关要求。原标准要求企业至少每半年对油水分离器和废水储罐进行一次目视检验，排查大气污染防治方面的缺陷。浮顶的缺陷可能包括：

- 浮顶没有停留在液体表面或支撑架上
- 浮顶上方出现了液体
- 浮顶的边缘密封发生脱落
- 浮顶的边缘密封或其密封材料上出现了破洞、磨损、裂缝或缝隙
- 内浮顶与罐壁之间出现了肉眼可见的缝隙
- 外浮顶的一级或二级密封与罐壁之间出现了肉眼可见的缝隙

另外，原标准还要求企业定期对密封的缝隙进行测量。

在执行标准中规定的各项检验时，如果发现了任何问题，必须在 5 天内进行第一次修复尝试，并在 45 天内修复完成。如果企业能够提出充分的理由，证明必要的修复必须在设备关停的情况下才能有效执行，监管部门可酌情准予延期。所有获准延期执行的修复必须在设备关停结束之前完成。

原标准为企业提出了两种合规执行选项。第一种选项是将苯的质量降低 99% 以上，或将其浓度降至 10ppmw 以下（不允许使用豁免废液流对受监管废液流进行稀释）。与之相似的总 VOC 减排要求是将 VOC 的质量降低 95% 以上，或将其浓度降至 1000ppmw 以下。通常情况下，企

业可借助汽提塔满足相关标准的要求。符合适当设计标准的汽提塔不需通过绩效评估阐释其合规减排的能力。这些设计标准主要包括：

- 最低塔高为 5 米
- 逆流配置，最少应配有 10 组碟盘
- 最低蒸汽流率为 0.04 千克蒸汽/升废水给料
- 废水给料的最低温度为 95°C，或汽提塔最低运行温度为 95°C
- 最大液体加载量为 67100 升/小时/平方米
- 在近似大气压的环境下运行

第二种选项是借助生物处理装置对废水进行处理。这种选项特别允许企业使用豁免废液流对受监管废液流进行稀释。当进入生物处理装置的废液流的年平均苯浓度在 10ppmw 以下（在使用豁免废液流稀释之后）且生物处理装置满足一定的设计标准时（例如“强化”生物处理装置，这种装置产生生物质、使用回收生物质，并定期从工艺过程中去除生物质），该装置便不受固定顶棚或浮顶的密封标准约束。强化生物降解装置一般在 0.05-1.0 千克生物需氧量/千克生物质/天的食物细菌比、1-8 克/升（0.008-0.7 磅/升）的混合酒精悬浮固体浓度比，以及 3-36 小时的停留时间的范围内运行。石化厂适用的类似标准则要求企业采用美国联邦法规 40 CFR Part 63 附录 C 中的“确定生物处理装置的部分生物降解率”方法对其生物降解装置进行评估。美国联邦环保署也提供了有关的技术支持指导方针。

总的来说，原标准中关于废水处理的规定要求企业对废水采取必要的 VOC 抑制性措施，直到其导入适当的废水处理装置中进行大气污染防治。

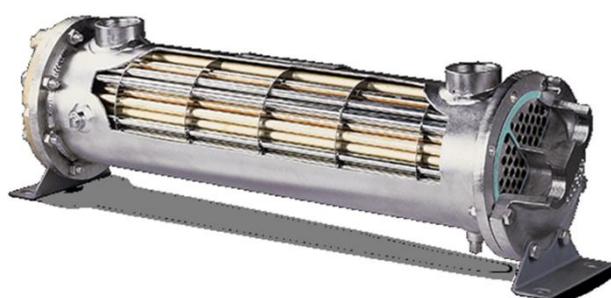
### C. 新增监测和污染防治技术要求

在对原标准进行审阅的过程中，考虑到现阶段可用的废水处理技术及其成本，美国联邦环保署认为当前的有关标准和要求的成本是合适的。美国联邦环保署通过分析减排每公吨 VOC 所需的费用对有关要求的成本有效性进行了评估，并发现要求有机物加载量较小的废水处理系统（生产点处的苯低于 10 公吨/年，或总 VOC 低于 100 公吨/年）进行污染防治的成本有效性不高。另外，要求已经按照原标准进行污染防治的炼油厂采用更加严格标准的成本有效性也不太理想。

## VII. 热交换系统

### A. 排放源描述

热交换器是在不使工艺流体与冷却流体发生直接接触（例如无接触热交换器）的前提下，将工艺流体中所含的热量传输至另一种流体（一般是空气或水）的设备或设备组。热交换器的内部管道材料有时可能发生腐蚀或破裂，使得部分工艺流体发生泄漏并混入冷却水中。这样一来，VOC 便会随着冷却水释放到大气中。



图表 9. 热交换系统

本次报告中使用的“热交换系统”一词指的是以水进行冷却的热交换器及其相关的冷却水处理系统。热交换系统主要可分为两类：闭路再循环系统和一次性交换系统。

### 1. 闭路再循环热交换系统

闭路再循环热交换系统由冷却塔、与其搭配运行的热交换器及热交换器两端的水管组成。冷却塔用于对导出热交换器的热水进行降温，然后再将这部分经过冷却的水导回热交换器重复使用。

闭路再循环热交换系统通常使用闭合管道将水导入或导出冷却塔。冷却塔中的水直接暴露在大气中，因此这里是闭路再循环系统最主要的 VOC 排放点。排放主要是由冷却水中有机物质的挥发造成的。部分再循环水也可能掺杂在废气中，以水雾的形式（也被称为漂移物）由冷却塔释放至大气，造成 VOC 排放。

### 2. 一次性交换系统

一次性交换系统通常借助河流或池塘水对热交换器进行冷却。导出热交换器的热水将被直接排放到厂区外。一次性交换系统由冷却单一工艺设备的一个或多个热交换器及其两端的水管组成。

一次性交换系统通常使用开放式管道或沟渠输送导出热交换器的水。这些水在排放之前将被导入冷却池进行必要的降温。一次性热交换系统产生的主要 VOC 排放与废水系统相似，即在空气和水的交界面发生的 VOC 无组织挥发。

应当注意的是，不是所有的污染物都会从冷却水中挥发。挥发性较强的污染物基本会完全挥发到大气中。其它挥发性较弱、可溶于水的污染物（例如苯酚）只会有一部分释放到大气中。因此在闭路再循环系统中，此类污染物在冷却水中的浓度将随着时间的推移逐渐升高。

## B. 原标准的 VOC 污染防治要求

原炼油厂 VOC 排放标准中没有对热交换系统提出具体要求。一般认为，热交换系统中的工艺流体和冷却水不会发生接触，因此冷却塔或一次性热交换系统不会产生大量的 VOC 排放。



图表 10. 热交换系统

美国联邦环保署为有机化学品制造和石化行业制订了热交换系统大气污染防治要求。企业应根据相关要求对冷却水进行采样，并分析其总烃、总有机碳或特定污染物的含量。总烃或总有机碳的采样分析并不是探测小规模泄漏的最佳方法，这是由于工业用水中通常总是含有一定量的总烃或总有机碳（即背景浓度）。除此以外，企业还可根据对工艺流体情况的掌握，确定部分特定的污染

物进行采样分析。例如，乙烯厂可特别针对导出热交换器的水的乙烯浓度进行监控，以此对潜在的泄漏情况进行探测。

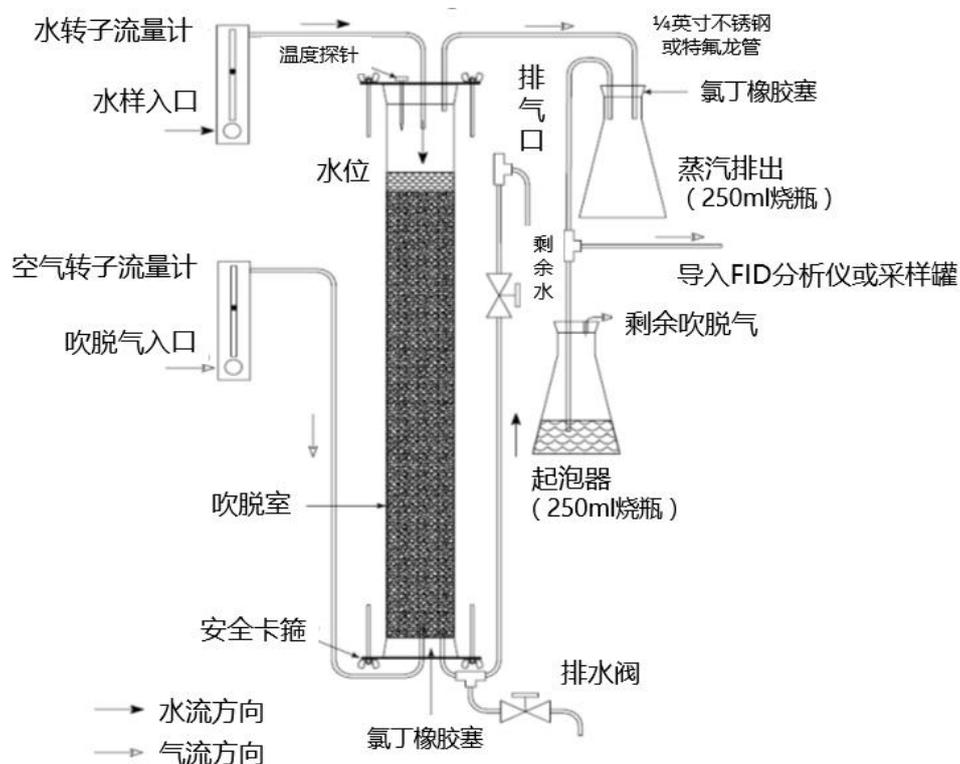
采样可以在热交换器的冷却水出口进行，或者在冷却水的出入口同时进行。在冷却水出入口同时进行采样时，污染物浓度的差值即为挥发损失的量；只在冷却水出口进行采样时，则需使用直接水浓度和流率等参数对排放进行估算（假设 100% 的污染物会挥发）。根据相关要求，有机化学品制造商可借助其测定的 VOC 浓度（或浓度差值）数据确定泄漏的发生；石化厂可根据其预测的排放水平（基于冷却水流率）确定泄漏的发生。

一般来说，在发现泄漏征兆之后，企业应立即将相关设备隔离并进行修复。根据实际情况，有时需要通过进一步采样分析确定泄漏的源头。原标准中要求企业在发生泄漏的 45 天内完成修复。在某些特殊设计的热交换系统发生泄漏时，考虑到订制替换零部件的时间较长，因此其修复期限可酌情延长到 120 天。如果工艺设备在修复前必须首先关闭，且设备关闭产生的大气排放超出热交换系统泄漏导致的排放，修复的截止期限则可能进一步延长。

### C. 新增监测和污染防治技术要求

其它行业的 VOC 排放标准为热交换系统制订的要求存在一个主要问题，即在对水中烃类的含量进行分析时经常需要对每种物质单独进行分析，且该项方法具有相对较高的探测限值。水的直接分析法只在热交换器中仅涉及一种或两种物质时比较有效，例如乙烯厂的热交换器。然而，大部分炼油厂的工艺流体中通常含有几十或几百种物质。在这种情况下，考虑到其较高的探测限值，水的直接分析法估算的冷却水 VOC 总量极有可能低于实际水平。

在对炼油厂热交换系统大气污染防治要求的备选方案进行审阅的过程中，美国联邦环保署确定了一项可用于计算冷却水中可汽提烃类总浓度的分析方法。这项被称为汽提法（也被称为改进版 El Paso 方法）的分析方法使用一部小型汽提塔模拟冷却塔。导出热交换器的冷却水在发生大气排放之前被导入汽提塔的顶部，同时空气被导入汽提塔的底部。由冷却水中挥发的 VOC 与汽提空气发生混合，并通过传统的火焰离子化探测确定冷却水中可汽提烃类的总含量。由于



图表 11. 汽提装置

汽提塔中的相对流率较低，汽提分析的探测限值也相对较低，因此汽提法能够有效探测的冷却水中的 VOC 泄漏浓度大约可达到 10-20ppb。另外，由于该方法使用了汽提塔，不挥发的烃类将不会与汽提空气混合，因此测得的汽提塔 VOC 浓度可以准确反映热交换系统中损失的 VOC。

新的 VOC 排放标准要求企业采用汽提法执行相关分析。企业必须按月执行汽提法采样分析并采用 6.2ppmv（按甲烷计算）的泄漏定义标准，或按季度执行汽提法采样分析并采用 3.1ppmv（按甲烷计算）的泄漏定义标准。一旦发现泄漏，则应采取必要的修复措施。相关措施主要包括：

- 机械性修复，例如对热交换器进行焊接或更换热交换管
- 封闭热交换器中发生泄漏的热交换管
- 调整工艺流体和冷却水的压力，使水流向工艺流体（而非相反）
- 更换热交换器
- 隔离、绕开或撤除发生泄漏的热交换器

修复必须在发现泄漏的 45 天内完成，除非企业满足延迟修复的特定条件。新标准在延迟修复方面的规定与美国联邦环保署为其它行业热交换系统制订的标准相似，即在无法及时获取替换零部件时为 120 天，或在设备必须关闭以进行修复的情况下延迟至下一次计划关闭日期。但是，新标准也为延迟修复提出了一项泄漏上限，即 62ppmv（按甲烷计算）。当汽提法计算的泄漏浓度达到或超过 62ppmv 时，延迟修复将不被批准。在延迟修复期间，企业须按月进行监测。如果后续的汽提法分析结果表明延迟修复的热交换系统出现了 62ppmv 或以上浓度的泄漏，企业必须在这次分析结果公布的 30 天内完成修复。

如果热交换系统中任何一处的最低冷却水压力比任何一处的最高工艺流体压力高出 35kPa 或以上，则不需要进行监测。在这种情况下，即使发生泄漏，工艺流体也不会泄漏到冷却水中（而是冷却水泄漏至工艺流体中）。另外，使用 VOC 含量低于 5%的介入冷却流体的热交换系统也不需要监测。

汽提法为确定热交换系统的泄漏和降低冷却水的 VOC 排放提出了一项实际有效且成本较低的方案。由于热交换系统的泄漏会导致产量的减少，热交换系统泄漏监测和修复工作的成本通常可以被泄露损失产品的成本抵消。

## VIII. 总体改善

### A. 边界监测要求

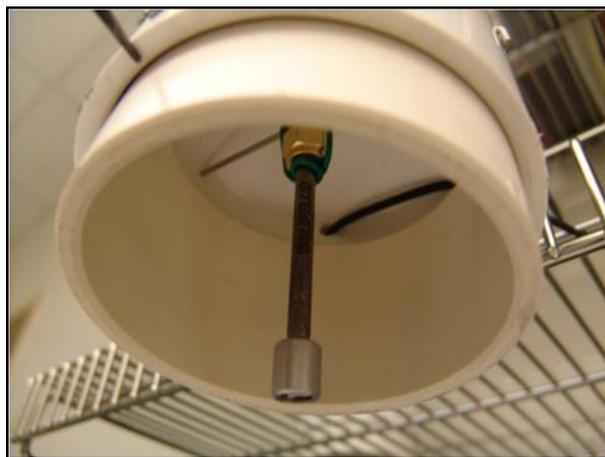
在对 VOC 排放标准进行审阅的过程中，美国联邦环保署制订了工业行业大气标准中的第一项边界监测项目。该项目的目的是确保企业有效对其无组织排放展开监测和治理。如下文所述，该项目要求炼油厂对其厂区四周的苯的大气浓度进行监测，并定期向美国联邦环保署上报。该项目的行动水平为  $9\mu\text{g}/\text{m}^3$  苯。当厂区四周的苯浓度达到或超过该值时，企业即应立即按照规定执行根源分析并采取必要的改正措施，以降低苯的浓度。

## 1. 被动监测仪的描述

边界监测项目要求企业采用被动扩散管监测仪。边界监测网络由分布在厂区四周的监测仪组构成，对各个点位的时间集成环境空气浓度展开测量。扩散管采样器由充满吸附剂的小型试管组成，可根据监测的污染物种类进行选择。采样器的顶端是一只特殊设计的封盖，上面的小孔可以使环境空气以较低且恒定的速率扩散到管内。

通过一系列调查研究，扩散管采样器已被确认是一种成本有效且精确的技术，可以有效地测量无组织排放污染物的环境空气浓度。扩散管采样器应当由受到严格培训的工作人员进行操作。这项装置通过对上风和下风方向测量数据的简单比较确定污染物的总体浓度水平及其潜在来源。相关测量数据可进一步和企业当地的气象数据结合，对企业的排放情况作出诊断。

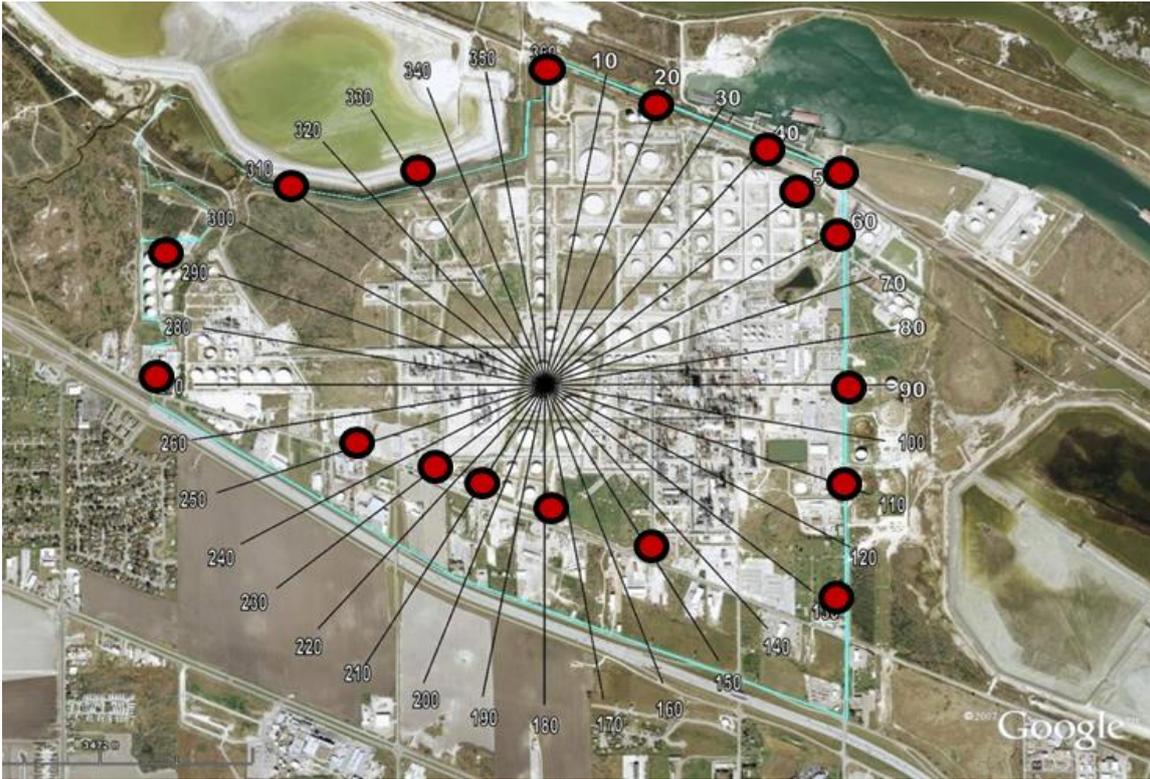
扩散管采样器也有一定的缺点，例如无法立即通过获取的数据提出反馈信息。另外，时间集成监测样本通常也需要运送至其它地点进行分析。这便可能对样本的完整性造成影响（例如样本的丢失或污染）。但是，时间集成监测系统的运行成本一般比时间分辨监测系统低，对人力的需求也更低。边界监测项目中规定的采样频率使得其采样时段短于目前特定排放源 VOC 监测和检验要求的有关规定（通常是每年或每半年执行一次）。



图表 12. 边界监测使用的被动扩散管采样器

## 2. 监测仪的布局

边界监测设备的布局要求记载在美国联邦环保署 EPA 方法 325A 中。该方法规定，监测仪应根据炼油厂的实际规模，沿着其四周边界以 15-30 度夹角分布设置。小型炼油厂的监测仪间距相对较大，而大型炼油厂的监测仪间距则相对较小。因此，小型炼油厂的监测仪数量一般少于大型炼油厂。在进行布局时，炼油厂的实际规模按其占地面积（英亩）计算。另外，该方法还提出了一项替代布局方案。该方案要求炼油厂沿着其四周边界每 2000 英尺设置一部监测仪，监测周长小于 24000 英尺（约 7315 米）的厂区应至少等距设置 12 部监测仪。如果在监测边界 50 米之内存在一处已知 VOC 排放源且位于两个常规监测点之间，炼油厂则应在这两个监测点之间新增一部监测仪。例如，在以 15 度夹角方法设置时，新增监测仪应位于 7.5 度夹角处；在以 2000 英尺标准设置时，新增监测仪应位于 1000 英尺处。



图表 13. 美国某炼油厂的边界监测布局

### 3. 监测频率和分析

边界监测对从炼油厂所有无组织排放源扩散到厂区边界的污染物浓度进行评价。根据有关规定，企业须每两个星期从各个监测点位收集一次样本。在上一个监测时段结束后，新的监测时段将立即开始，这样便可保持对厂区边界污染物浓度的连续监测。采集的样本必须按照美国联邦环保署 EPA 方法 325B 的有关规定进行分析并确定每个监测点位的苯浓度。炼油厂 VOC 排放规定采用苯作为 VOC 的代表物质，但这项方法也可用于确定其它多种 VOC 物质的浓度。

### 4. 背景校正

美国联邦环保署认识到，炼油厂厂区边界以外的排放源可能对边界监测确定的苯浓度造成影响。另外，由当地上风方向排放源造成的背景浓度水平也具有较大的空间变化程度。这两个因素都会干扰炼油厂通过边界监测确定的自身实际排放水平。许多炼油厂和石化厂沿着河流或公路并排设置，这样的空间结构可能使上风方向的企业对另一企业两侧的背景浓度水平造成不同程度的影响。为了有效排除外部排放源对苯浓度边界监测的影响，标准允许企业对其边界监测数据进行适当的调整，即背景校正。

最简单的背景校正方法是将测定的最低浓度假定为背景浓度。因此，标准允许企业从其测定的最高浓度中减去最低浓度，由此得出的浓度差值 ( $\Delta c$ ) 即为该炼油厂某监测时段的实际边界污染物浓度。

由于各个厂区的背景浓度水平不同，企业可借助厂区特定的监测计划对其背景浓度水平做出更加准确的校正。在这种情况下，企业必须制订一份书面计划并以此为依据采集充分的数据，证明这部分排放的实际来源位于厂区边界以外。企业在使用这项计划进行背景校正之前，必须将其提交美国联邦环保署进行审批。部分企业的计划涉及使用额外的被动监测仪，或者在厂区以

外的排放源附近安装主动监测仪。计划中还可能涉及应用气象数据对厂区外部无组织排放的扩散情况进行分析和判断。

对于每个 2 星期监测时段，经过背景校正的最大边界浓度被称为 2 星期  $\Delta c$  值。每年 26 个连续监测时段的 2 星期  $\Delta c$  值的平均值即为该企业当年的年平均  $\Delta c$  值。这项年平均  $\Delta c$  值用于同  $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  苯浓度的行动水平进行比较。如本次报告的第 1 部分所述，苯已经被确定为合适的炼油厂 VOC 排放代表物质。

## 5. 实践要求

如果企业的滚动式年平均  $\Delta c$  值达到或超过了行动水平，就必须在收到分析结果的 5 天内执行根源分析，并在启动根源分析的 45 天内采取必要的改正措施，使  $\Delta c$  值回落到行动水平以下。

如果下一个监测时段的 2 星期  $\Delta c$  值仍然超过  $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  苯浓度的行动水平，或改正措施需要 45 天以上完成，企业就必须制订一项改正措施计划。该计划必须：

- 阐述企业迄今采取的改正措施
- 介绍企业为使边界浓度回落至行动水平以下而计划执行的其它相关措施
- 提出执行以上措施的时间表

边界监测项目是 VOC 无组织排放监测工作的重要发展，可有效改善受监管企业无组织排放的全面治理工作。

## B. 其它泄漏探测新方法

本节将对美国联邦环保署评估的其它无组织排放监测系统介绍。虽然美国联邦环保署选择根据当前可获得的技术和方法采用被动扩散管执行边界监测项目，但 VOC 排放监测系统在过去一段时间取得了较大发展，边界监测项目也允许在满足基本要求的前提下采用其它替代方法执行有关工作。这些基本要求主要包括：

- 替代方法必须根据美国联邦法规 40 CFR Part 63 附录 A 中记载的 EPA 方法 301 进行验证
- 替代方法的有效探测下限必须达到  $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  苯浓度
- 与根据 EPA 方法 325A 设置的被动扩散管监测系统相比，替代方法必须实现相同或更加理想的空间覆盖
- 非集成采样替代方案的采样和分析频率必须为每 15 分钟一次或更高

### 1. 遥感设备

遥感技术是监测无组织泄漏的新兴技术之一，例如光学气体成像遥感。这种设备的光学气体成像相机内装有两个协同运行的红外感应器。其中一个感应器追踪视野内的红外背景信号，另一个则同时捕捉并处理视野内的烃类和红外背景信号。设备的软件对镜头捕捉的影像进行分析并去掉其中的背景信号和干扰物（例如人员和机动车），使工作人员能够更直观地观察影像中的潜在泄漏情况。在探测到泄漏时，设备会将图像中的烟羽标记为红色并向工作人员发出提示。光学气体成像遥感设备可以探测到 500 英尺以外的泄漏。工作人员可以根据实际需要对其发出提示的设定进行调整。

另一种常见的设备在其密封的外壳内同时设有一部高感红外相机和一部高清彩色相机。这种设备通过专利分析和图像处理算法对捕获的影像进行处理。设置在厂区各个点位的相机通过网线

连接到主控制室，为工作人员提供实时影像和数据。这项系统同时对彩色影像和红外影像进行分析，并可在屏幕上显示彩色的泄漏烟羽，提供了更好的能见度。在探测到泄漏时，系统将自动向主控制室发出提示。影像可以由相机自动保存或者在主控制室内遥控保存。

## 2. 主动采样器

主动采样监测网络与被动扩散管监测网络相似，也是由一系列离散的监测点位组成。但主动采样器的工作原理是通过气泵将环境空气以固定速率导入吸附管进行分析。

由于主动采样器的采样速率较高，因此可以每天对吸附管进行分析，这使其能够比被动扩散管监测网络提供更好的时间分辨率。另外，主动采样器还可以直接连入气体分析仪以进一步提高其时间分辨率。但是，主动采样器直接连入气体分析仪时的探测限值通常比执行分析前通过吸附管收集和浓缩有机蒸汽的探测限值高。主动采样监测网络已经在多种不同的环境下应用于多种有机污染物的采样和分析，并已成为一项较为成熟的方法。但是与被动扩散管监测网络相比，其成本更高、所需人力更多，并需要由专业技能较高的人员进行管理和操作。

## 3. 开放式监测仪

### a. UV-DOAS

UV-DOAS 边界监测是一项“开放式”监测技术。这种技术通过一部电磁能量源向一定距离以外（通常为 100-500 米）的探测系统发出电磁光束（紫外辐射）。在到达探测系统的过程中，电磁光束与空气中的各种成分发生接触并受到一定程度的干扰。探测系统对接收到电磁光束的受干扰程度进行测量，进而确定该开放式空间内大气污染物的平均浓度。UV-DOAS 系统能够测量较远距离内的污染物浓度，因此需要设置的监测点位（能量源/探测系统组）也相对较少。但是，UV-DOAS 监测系统的成本比主动或被动采样监测系统高出很多，并在执行长期监测时需要采用更加严密的措施来保护能量源和探测系统。UV-DOAS 系统的优点是能够为部分物质提供较为精确（较低 ppb 范围）的实时测量数据，但大雾或其它影响能见度的因素（例如沙尘暴、花粉和山火烟尘等）会对其运行造成干扰。UV-DOAS 系统目前已经用于美国数座炼油厂和石化厂的边界监测。

### b. 傅立叶变换红外线 (FTIR)

开放式 FTIR 的结构与 UV-DOAS 相似，但采用的红外光源和探测系统有所不同。开放式 FTIR 也可对红外光源和探测系统之间的开放式空间内的污染物平均浓度进行测量。其测量路径的长度和装置成本与 UV-DOAS 相似，也可提供实时的测量数据。开放式 FTIR 会受到水蒸气、一氧化碳和二氧化碳等气体的光谱干扰，并影响其有机蒸汽的探测下限。这种系统目前也已用于美国数座炼油厂和石化厂的边界监测。相较于 UV-DOAS 系统来说，虽然开放式 FTIR 可以用于测量更多的污染物种类，但是其苯探测限值一般更高，即苯的探测敏感度略差于 UV-DOAS 系统。考虑到苯是炼油厂无组织排放的一种主要污染物并经常用作其它有害大气污染物排放监测的代表物质，开放式 FTIR 较高的苯测量限值是这种系统的主要劣势。

### c. 差异吸收光探测和测距 (DIAL)

DIAL 监测系统借助脉冲激光束对其路径上环境空气的污染物浓度进行测量。空气中存在的污染物粒子和气溶胶使脉冲激光束的一部分发生反向散射。散射的激光束由激光源附近的望远镜系统收集，并通过一部敏感度较高的光线探测仪进行测量。由激光发射到散射接收的时间可用

来确定污染物排放烟羽的距离。在运行时，激光源快速交替发出两种波长的脉冲，其中一种波长极易被污染物吸收，而另一种则不被吸收。因此，接收到这两种波长反向散射的强度差即可帮助确定污染物的浓度。这使 DIAL 系统具有一项特殊的优势，即可测量具有空间分辨率的 2D 污染物浓度数据。DIAL 可以在相对较短的时间内完成测量，因此也具有较好的时间分辨率。

DIAL 系统已应用于多项炼油厂和石化厂排放测量的研究，且通常是短期（1-2 周）专项研究。这项技术成本较高，美国境内的设备数量较少，并需要严格培训的工作人员进行管理和操作。

#### d. 红外掩日通量

红外掩日通量利用阳光作为光源，并使用 FTIR 或紫外线探测器对路径上的污染物平均浓度进行测量。在这种情况下，测量路径是垂直于地面的。为了准确测量工业源周围的污染物浓度，测量设备安装在一辆特别配置的车辆中，并随着车辆缓慢地围绕厂区边界移动。厂区边界附近的污染物浓度由测量信号强度和全球定位系统（GPS）加以确定。这种技术测量的污染物空间分辨率比 UV-DOAS 和开放式 FTIR 更好，且成本低于 DIAL 系统。在具有可移动设备的情况下，每家企业只需要一部红外掩日通量系统。但该系统的最大缺点即是需要工作人员驾驶测量车辆全天围绕厂区边界运行，且无法在夜间或云层较厚的天气状况下应用。这意味着该系统在每天较长的时间段内无法提供有效的数据。如果采用固定测量点位，并按照与主动或被动采样监测相似的方案在厂区的多个点位布置设备，则会带来非常高昂的成本。

### C. 紧急泄漏情况的管理规定

作为原标准审阅工作的一部分，美国联邦环保署特别对原标准中没有涉及（也经常排除在排放清单以外）的设备启动、关闭或故障期间的排放情况进行了评估。除了前面章节中提到的涉及维护排气和火炬的规定外，美国联邦环保署还将大气泄压装置确定为可能产生较大潜在排放，且没有在原标准中得到有效约束的排放源。

美国联邦环保署曾考虑要求所有的大气泄压装置将废气导入火炬或其它大气污染防治设备，但这项要求的实施成本非常高，并可能导致企业安装新的火炬以处理这些紧急情况下产生的泄漏。这样一来，新的火炬为了有效应对这些每年发生次数极少的紧急情况，必须保持全年通气并维持引燃火焰。因此，要求对所有的大气泄压装置进行污染防治极可能带来严重的次生环境影响（即更多的火炬排放）。于是，美国联邦环保署决定通过执行一项实践标准尽可能减少大气泄压泄漏的发生。当大气泄压设备在三年内发生多起紧急泄漏事件时，再对其提出进一步的污染防治要求。

新的紧急泄漏管理规定要求大气泄压装置配备能够探测压力释放，记录事件发生的日期、时间和时长，并及时向工作人员发出提示的监测系统。有关规定还要求企业为每个大气泄压装置采取三项额外的防护措施。这些防护措施主要包括：



图表 14. 泄压装置的排放

- 配备控制开关、监测仪或自动执行器的流量、温度、液体水平和压力指示器。此类别下每部不重复的独立设备即视为一项防护措施
- 具有完整记录的定期检验维护程序和/或员工培训。若同时执行定期检验维护程序和员工培训，则视为同一项防护措施
- 安全性更好的设计方案或安全仪表系统
- 洒水系统
- 阶段式泄压系统，其初级泄压装置（具有较低的泄压压力）应导向火炬或其它封闭式排气系统和大气污染防治设备

每当大气泄压装置发生泄压泄漏时，企业须立刻执行根源分析并采取必要的改正措施，以最大程度地降低类似事件重复发生的可能。如果根源分析的结果指向运行失误或不当维护，则该次事件被视为违规。另外，新的紧急泄漏管理规定将每三年之内发生紧急泄漏事件的次数上限设定为 2 次，除自然灾害及其它不可抗力导致的事件之外，若出现第 3 次即视为违规。每三年之内第 2 次出现因相同原因导致的泄漏事件（除不可抗力事件外）也视为违规。

以下类别的泄压装置不受有关紧急泄漏管理规定的约束：

- 导向满足污染防治效率标准（98%减排效率或控制在 20ppmv 以下）的大气污染防治设备或火炬的泄压装置
- 用于高密度液体的泄压装置
- 只释放标准状况（1 大气压、68 华氏度）下为液态的物质的泄压装置
- 热膨胀安全阀
- 设计泄压压力低于 2.5psig 的泄压装置
- 基于其直径、设计泄压压力和内容物，没有排放 72 磅/天以上 VOC 潜力的泄压装置
- 移动设备的泄压装置

这些规定确保具有排放大量 VOC 潜力的泄压装置的企业有效落实必要的防护措施，以限制紧急泄漏情况发生的频率和时长。

## IX. 参考资料与文献

- Coburn, Jeff. 2012. Memorandum from Jeff Coburn, RTI International, to Brenda Shine, U.S. EPA. *Evaluation of the Refinery ICR Cooling Water Analysis Results*. August 29, 2012. Available at: <https://www.regulations.gov/>. Docket ID EPA-HQ-OAR-2003-0146-0243.
- Coburn, Jeff. 2015. Memorandum from Jeff Coburn, RTI International, to Brenda Shine, U.S. EPA. *Impacts for Control Options for Storage Vessels at Petroleum Refineries*. September 27, 2015. Available at: <https://www.regulations.gov/>. Docket ID EPA-HQ-OAR-2010-0682-0796.
- Coburn, Jeff. 2015. Memorandum from Jeff Coburn, RTI International, to Andrew Bouchard and Brenda Shine, EPA/OAQPS. *Flare Control Option Impacts for Final Refinery Sector Rule*. July 31. Available at: <https://www.regulations.gov/>. Docket Item No. EPA-HQ-OAR-2010-0682-0748.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2015. *Petroleum Refinery Sector Risk and Technology Review and New Source Performance Standards; Final Rule*. Federal Register: 80 FR 75178 (December 1, 2015). Available at <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2015-12-01/pdf/2015-26486.pdf>.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1998. *Technical Support Document for Evaluation of Thoroughly Mixed Biological Treatment Units*. Available at: <https://www3.epa.gov/airtoxics/nsps/socww/guidfn.pdf>
- Pelt, Kristine and Jeff Coburn. 2014. Memorandum from Kristine Pelt and Jeff Coburn, RTI International, to Brenda Shine, U.S. EPA. *Technology Review for Industrial Wastewater Collection and Treatment Operations at Petroleum Refineries*. January 22, 2014. Available at: <https://www.regulations.gov/>. Docket ID EPA-HQ-OAR-2010-0682-0211.
- Sroka, Kristin and Karen Schaffner. 2014. Memorandum from Kristin Sroka and Karen Schaffner, RTI International, to Brenda Shine, U.S. EPA. *Impacts for Equipment Leaks at Petroleum Refineries*. January 23, 2014. Available at: <https://www.regulations.gov/>. Docket ID EPA-HQ-OAR-2010-0682-0207.
- Texas Commission on Environmental Quality. 2003. "Air Stripping Method (Modified El Paso Method) for Determination of Volatile Organic Compound Emissions from Water Sources," Revision Number One, *Sampling Procedures Manual, Appendix P: Cooling Tower Monitoring*. January.

以下是以美国联邦法规电子版 (eCFR) 形式引用的美国联邦环保署法规文件：

2017 年 10 月引用

网址：<https://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse>

40 CFR part 60 subpart Ja: Standards of Performance for Petroleum Refineries for Which Construction, Reconstruction, or Modification Commenced After May 14, 2007

40 CFR part 60 subpart VVa: Standards of Performance for Equipment Leaks of VOC in the Synthetic Organic Chemicals Manufacturing Industry for Which Construction, Reconstruction, or Modification Commenced After November 7, 2006

40 CFR Appendix A-7 to part 60, EPA Test Method 21 – Volatile Organic Compound Leaks

40 CFR part 63 subpart G: National Emission Standards for Organic Hazardous Air Pollutants From the Synthetic Organic Chemical Manufacturing Industry for Process Vents, Storage Vessels, Transfer Operations, and Wastewater

40 CFR part 63 subpart H: National Emission Standards for Organic Hazardous Air Pollutants for Equipment Leaks

40 CFR part 63 subpart CC: National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants From Petroleum Refineries

40 CFR part 63 subpart XX: National Emission Standards for Ethylene Manufacturing Process Units: Heat Exchange Systems and Waste Operations

40 CFR Appendix A to part 63, EPA Method 304A or 304B – Method for the Determination of Biodegradation Rates of Organic Compounds

40 CFR Appendix A to part 63, EPA Method 325A – Volatile Organic Compounds from Fugitive and Area Sources: Sampler Deployment and VOC Sample Collection

40 CFR Appendix A to part 63, EPA Method 325B – Volatile Organic Compounds from Fugitive and Area Sources: Sampler Preparation and Analysis

40 CFR Appendix C to part 63, Determination of the Fraction Biodegraded (F<sub>bio</sub>) in a Biological Treatment Unit