

工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究

江梅 张国宁 魏玉霞 邹兰 张明慧

(中国环境科学研究院,北京 100012)

摘要: 挥发性有机物(VOCs)由于易挥发性,其控制途径有别于其他大气污染物。通过对 VOCs 排放特点的研究,提出了源头控制、有组织排放控制、无组织排放控制和总量控制四类控制途径,并对每类控制途径的控制方式进行了分析比较。

关键词: 有机溶剂; 挥发性有机物; 控制途径; 控制方式; 标准

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3487-04

Emission Control Way of Volatile Organic Compounds in Industry

JIANG Mei , ZHANG Guo-ning , WEI Yu-xia , ZOU Lan , ZHANG Ming-hui

(Chinese Research Academy of Environmental Sciences , Beijing 100012 , China)

Abstract: Due to the volatile nature , the way of controlling way of VOCs was different from other atmospheric pollutants. By analyzing the emission characteristics of VOCs , four kinds of control way were proposed , which were the source control , organized emission control , fugitive emission control and the total amount control , and the control modes of each control way were also analyzed and compared.

Key words: organic solvents; volatile organic compounds(VOCs) ; control way; control mode; standard

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是指在20℃条件下蒸气压大于或等于0.01 kPa,或者特定适用条件下具有相应挥发性的全部有机化合物的统称^[1]。VOCs排放主要来源于不完全燃烧、溶剂使用、工业过程、油品挥发和生物作用等。不完全燃烧包括化石燃料的不完全燃烧,涉及道路车辆、非道路机械、电厂等;以及生物质燃料的不完全燃烧,涉及森林火灾、秸秆燃烧等。溶剂使用排放源涉及涂装、印刷、服装干洗、家具制造、橡胶制品制造、电子产品制造等。工业过程排放源涉及炼油、石油化工、化学制药、油漆和涂料制造等。生物作用排放源涉及污水处理厂、填埋场等^[2~3]。对于 VOCs 排放,美国和欧盟都制定了一系列的控制标准^[4~10],相对来说,我国目前有关 VOCs 的控制标准还很不完善,对 VOCs 的控制途径有所研究^[11],但不系统。本研究主要目标是通过对 VOCs 排放特征的分析,阐明 VOCs 的控制途径,并对各控制途径的控制形式和方法进行比较,以期为 VOCs 控制标准的制订提供思路和依据。

1 VOCs 排放特点

VOCs 与传统大气污染物的不同点在于其污染产生形式。传统大气污染物如颗粒物、NO_x、SO₂ 等,大多由燃烧过程或加热设备产生,经引风设备收集至污染防治装置后排放,所以控制方向以烟道气检

测为主。VOCs 由于具有挥发性,在储存、运送、混合、搅拌、清洗、涂装、干燥及其它处理工序,均可能造成 VOCs 的排放,因此对其控制由传统的排气筒排放控制,扩展到可能排放 VOCs 的所有过程。

VOCs 按排放形式,分为固定管道排放与逸散性排放两大类。

1.1 固定管道排放

污染物经由排气筒(烟囱)的有组织排放。

1.2 逸散性排放

工艺操作中污染物不经排气筒的无组织逸散。在正常操作时,逸散性排放主要来自以下3个方面。

1.2.1 设备与管线组件泄漏

生产及输送 VOCs 相关产品时,大多使用密闭的输送管道运送至生产设备、储罐、装载设施或其它工艺过程。长期使用及在空气中酸性物质的腐蚀下,VOCs 极易从设备组件的轴封与配件缝隙处泄漏。

可能造成 VOCs 逸散的设备与管线组件包括泵、压缩机、阀门、法兰、释压阀、开口管线、取样连接装置、搅拌器、工艺排泄口等。

设备与管线组件的逸散是连续而缓慢的,泄漏频率高低与流体特性、组件材质、操作条件、维护状

收稿日期:2011-04-11; 修订日期:2011-07-08

基金项目:国家科技支撑计划关键技术标准推进工程项目
(2006BAK04A04)

作者简介:江梅(1969 ~),女,副研究员,主要研究方向为大气环境
标准,E-mail: jiangmei@caes.org.cn

况等因素有关,其中以气体阀、轻质液阀、轻质液泵的泄漏频率较高。针对上述设备与管线组件,若进行适当检测维修,则可有效降低 VOCs 排放总量。

1.2.2 挥发性有机液体储运逸散

(1) 挥发性有机液体储罐逸散

按操作压力的不同,储罐分为常压储罐及压力储罐。常压储罐会有经常性的 VOCs 逸散排放。

常压储罐分为固定顶罐、内浮顶罐及外浮顶罐。固定顶罐的 VOCs 逸散排放来自呼吸损失及工作损失。呼吸损失是指由于温度与压力变化而形成的蒸气的逸散;工作损失则是装载操作时蒸气置换,以及液体抽出时吸入罐中的空气超过罐内空间容量所产生的逸散。浮顶罐的 VOCs 逸散排放来自静置储存损失及抽取损失。内浮顶罐的静置储存损失包括板层边

缘密封损失、板层附属配件损失、板层接缝损失。外浮顶罐仅有板层边缘密封损失,无板层接缝损失。

(2) 挥发性有机液体装载设施逸散

将挥发性有机液体装入罐车、油罐火车或油轮时,空罐内的挥发性有机物蒸气被装入的液体置换排入大气中所产生的逸散。

1.2.3 废水收集、处理和储存设施的逸散

废水中有机物因其在水中的溶解性及挥发性,反复地穿梭于气体与液体之间而产生的逸散。例如在使用洗涤塔污染防治设备时,许多水溶性 VOCs 可能溶于水中,但洗涤水被送往污水处理厂时,如果以传统曝气方式处理污水,则原先溶入的 VOCs 会再度蒸发至大气,造成 VOCs 排放。

综上所述,这四类排放源排放特点如表 1 所示。

表 1 VOCs 排放特点

Table 1 Emission characteristics of VOCs

排放形式	大气污染源	排放点	排放特性	
			连续	间歇
有组织排放	工艺尾气	排气管、烟囱	✓	✓
	设备与管线组件	轴封、配件缝隙	✓	
	有机溶剂储运	呼吸孔、封气设备缝隙	✓	✓
逸散性排放	常压储槽	装载操作漏失		✓
	冷却塔、油水分离池、废水处理设施等	冷却水(废水)/大气接触面	✓	

2 VOCs 控制途径与控制方式

根据 VOCs 的排放特点,VOCs 控制途径分为源头控制、有组织排放控制、无组织排放控制以及总量控制。

2.1 源头控制

通过制订产品标准,控制产品中 VOCs 含量,以减少 VOCs 的排放。如欧盟制定了涂料标准^[4],这样可以有效减少涂料使用过程中 VOCs 的排放。

除限制产品中 VOCs 的含量,源头控制还可以通过使用替代品和改进工艺来实现,即用不易挥发或不挥发的溶剂替代易挥发的溶剂,如使用水性涂料代替油性涂料、用压缩天然气取代汽油等;对依赖于溶剂挥发的很多涂料、精加工和装饰工艺过程,用其他不依赖溶剂挥发工艺过程取代,如硫化床粉末涂料和紫外平版印刷工艺等。

2.2 有组织排放控制

有组织排放即工艺尾气经排气筒的排放,对其可以采用排放浓度、净化效率、排放速率以及集气效率 4 种方式来控制。有组织排放控制措施以末端治理为主。末端控制技术分为两类,一是采用物理方法

将 VOCs 回收,如冷凝、吸附和吸收等,二是通过生化反应将 VOCs 氧化分解为无毒或低毒物质,如焚烧法、生物法等^[12]。

(1) 排放浓度是最常见的控制方式。排放浓度可以是单个物质的浓度,也可以是 VOCs 总和的浓度。由于溶剂使用时往往不是一种,因此应重视 VOCs 的综合控制指标。

(2) 排放速率是一定高度排气筒在单位时间内的排放量。最高允许排放速率是以环境空气质量标准为控制目标,在大气污染物稀释扩散规律的基础上计算得出的。

(3) 净化效率是指污染治理设备的处理效率,它实质上是对安装污染治理设施的要求。由于净化效率与废气的初始浓度有关系,一般与排放浓度只要满足一项即可。

(4) 有机废气收集效率的高低决定了被捕集处理的废气量,是一个很重要的指标,但评价难度较大。涉及 VOCs 排放的行业一般对车间通风净化都有设计规范的要求,因此可以通过提出管理要求来控制,如要求使用溶剂时操作应在密闭和半密闭气体收集系统内进行,这样既达到控制的目的,又简化

了监管方式、降低了监管成本。

以上4种控制方式的单独或组合应用，应根据实际情况确定。

2.3 无组织排放控制^[11]

(1) 根据 VOCs 逸散排放特点,对无组织逸散(设备、管线组件泄漏、储罐及装载设施逸散、废水液面挥发)进行控制。VOCs 逸散排放量约占 VOCs 排放总量的 20%~50%,通过技术管理等措施可以有效的消减其排放。

设备与管线组件逸散排放控制^[5,6]:一是对设备进行改良,如采用双轴封式(或无轴封)设备组件,可从根本上防止任何逸散的产生。二是对逸散组件加强筛选检测与维修。

挥发性有机液体储运过程的控制^[7,8]:一是设备性能要求,如要求浮顶罐密封。二是配套污染控制设施的要求,如要求安装蒸气收集系统,并排至净化处理装置或蒸气平衡系统。

废水挥发的 VOCs 控制是要求加盖密闭并收集气体至有机废气净化装置处理后排放^[9]。

(2) 对于行业的特征污染物制订厂界浓度(包括臭气强度)限值,以确保对外界环境,特别是敏感目标(居民区、医院、学校)的影响最小。

2.4 排放总量控制

总量控制^[10]有2种形式:一种是以单位产品排放的 VOCs 总量为控制要求,如汽车涂装规定单位涂装面积 VOCs 的排放量。一种是设置容许逸散比例标准限值(无组织排放 VOCs 总量不得超过总有机溶剂投入量的百分比限值)。总量控制的原理都是基于物料衡算方法,这对于溶剂这类非反应性的挥发性物质而言,是非常有效的控制方式。图 1 是溶剂使用行业 VOCs 物料平衡图。

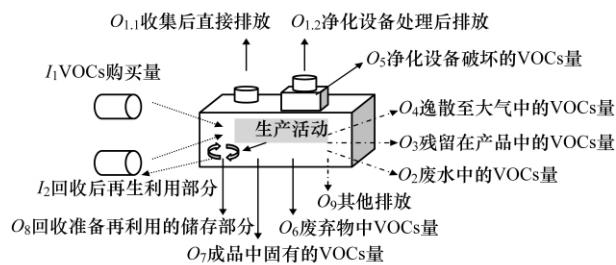


图 1 溶剂使用行业 VOCs 物料平衡

Fig. 1 Materials balanced of VOCs from the use of organic solvents in industries

$$\text{有组织排放量: } O_1 = O_{1.1} + O_{1.2}$$

$$\text{逸散性排放量: } F = I_1 - O_1 - O_5 - O_6 - O_7 - O_8$$

$$\text{或 } F = O_2 + O_3 + O_4 + O_9$$

$$\text{总排放量: } E = F + O_1$$

上述各控制方式的比较如表 2.

表 2 VOCs 排放控制方式比较

Table 2 Comparison of VOCs emission control ways

控制途径	标准形式	控制方式	优缺点
有组织排放控制	排放标准	限定产品中 VOCs 的含量	最佳控制方式,从源头控制了 VOCs,但受制于技术
		排放浓度	监控简单,属于末端控制,但不能防止稀释排放,可规定基准风量(或氧含量)来防止稀释排放
		排放速率	监控简单,有利于降低地面浓度,但不能控制和减少排放量,同时会对生产规模产生限制
		净化效率	有利于对排放浓度高的污染源进行控制和削减,但不利于污染物的源头削减,也增加了监测成本
无组织排放控制	排放标准	收集效率	能确保废气有组织排放,减少无组织排放,但监控难度大
		设备、管线组件泄漏 储罐及装载设施逸散 废水收集、处理和储存设施的逸散	对无组织排放的过程控制,仅通过设备管理和技术管理就能有效减少 VOCs 排放量,而且能回收部分产品
		厂界无组织排放浓度	保护外界环境,特别是敏感目标(居民区、医院、学校),但监控难度大
总量控制	排放标准	单位产品排放量 容许逸散比例	对部分行业来说,如汽车涂装、干洗、制鞋等,控制单位产品排放量更合理有效,但监控难度大,需要进行核算

3 结论

VOCs 的控制是一个系统工程,遵循源头、过程和末端控制的原则,对 VOCs 控制采取源头控制、无组织排放的过程控制、有组织排放的末端控制以及

通过控制无组织和有组织排放来实现的总量控制 4 类控制途径。在制订控制标准时,应根据产品和行业特点,决定控制途径和控制方式。控制途径和控制方式可以单独应用,也可以组合应用,以达到最佳控制效果。

参考文献:

- [1] DB 11/501-2007 北京市大气污染物综合排放标准 [S].
- [2] US EPA. National volatile organic compounds emission by source sector in 2005 [EB/OL]. 2011-03-07. <http://www.epa.gov/air/emission/voc.htm>.
- [3] 刘金凤,赵丽,李涵涵,等.我国人为源挥发性有机物排放清单的建立[J].中国环境科学,2008,28(6):496-500.
- [4] EU. Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending Directive 1999/13/EC [EB/OL]. 2011-03-30. http://ec.europa.eu/environment/air/pollutants/paints_legis.htm.
- [5] U.S. EPA. National Emission Standards for Equipment Leaks—Control Level 1. 40 CFR Part 63 Subpart TT [EB/OL]. 2011-03-28. <http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr;sid=6e5fa6cd2036538621072d3a78a6fa4f;rgn=div5;view=text;node=40%3A10.0.1.1.1;idno=40;cc=ecfr#40:10.0.1.1.19>.
- [6] U.S. EPA. National Emission Standards for Equipment Leaks—Control Level 2. 40 CFR Part 63 Subpart UU [EB/OL]. 2011-03-30. <http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&sid=494d6b5d6c074812af7b242e6f7ae603&rgn=div6&view=text&node=40:10.0.1.1.20&idno=40>.
- [7] U.S. EPA. National Emission Standards for Storage Vessels (Tanks) —Control Level 1. 40 CFR Part 63 Subpart OO [EB/OL]. 2011-03-28. <http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&sid=494d6b5d6c074812af7b242e6f7ae603&rgn=div6&view=text&node=40:10.0.1.1.14&idno=40>.
- [8] U.S. EPA. National Emission Standards for Storage Vessels (Tanks) —Control Level 2. 40 CFR Part 63 Subpart WW [EB/OL]. 2011-03-28. <http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr;sid=6e5fa6cd2036538621072d3a78a6fa4f;rgn=div5;view=text;node=40%3A10.0.1.1.1;idno=40;cc=ecfr#40:10.0.1.1.22>.
- [9] U.S. EPA. 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 G [EB/OL]. 2011-03-28. <http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&sid=6e5fa6cd2036538621072d3a78a6fa4f&rgn=div6&view=text&node=40:9.0.1.1.7&idno=40>.
- [10] EU. Council Directive 1999/13/EC of 11 March 1999 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations [EB/OL]. 2011-03-30. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31999L0013:EN:NOT>.
- [11] 李建伟,刘新宇,修光利. VOCs 无组织排放估算方法和控制标准初探[J]. 化学世界,2010,51(10):632-634.
- [12] 李守信,宋剑飞,李立清,等. 挥发性有机化合物处理技术的研究进展[J]. 化工环保,2008,28(1):1-7.