

河北省重点行业挥发性有机物控制现状及建议

成国庆^{1,2}, 赵树慈¹, 张焕坤¹, 倪爽英³, 王腾飞² (1. 河北环境工程技术中心, 河北石家庄 050000; 2. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018; 3. 河北省环境科学研究院, 河北石家庄 050018)

摘要 随着河北省经济规模的迅速扩大和城市进程的不断加快, 由气溶胶造成的能见度恶化灰霾天气越来越多, 挥发性有机物(VOCs)对大气区域灰霾污染的形成具有重要贡献。据估算, 河北省 VOCs 排放总量约 34.58 万 t, 其中化学药品原料制造、石油化工、有机化工是河北省 VOCs 的重点排放行业, 分别占总排放量的 20.9%、19.8%、18.5%。该研究分析了 3 个重点行业 VOCs 的产污环节及产排污现状, 调查了 VOCs 治理技术应用与污染物排放的达标情况以及各类技术的去除效率、适用条件及经济性等, 提出合理性建议, 为河北省 VOCs 的管理提供参考建议。

关键词 河北省; VOCs; 排污现状; 控制技术

中图分类号 S181.3; X51 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)34-120-04

Current Situation and Suggestions for VOCs from Key Industry of Hebei Province

CHENG Guo-qing^{1,2}, ZHAO Shu-ci¹, ZHANG Huan-kun¹ et al (1. Environmental Engineering Technology Center of Hebei Province, Shijiazhuang, Hebei 050000; 2. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018)

Abstract With the rapid expansion of economic scale in Hebei Province and the cities advancement speeding up unceasingly, haze weather caused by aerosols is more and more, VOCs has important contribution to the formation of pollution area ash haze. It is estimated that the total amount of VOCs emissions in Hebei Province is about 345 800 tons, including chemical and pharmaceutical raw materials, petrochemical and organic chemicals is the focus of Hebei Province, accounted for 20.9%, 19.8% and 18.5% of total emissions. This paper analyzes the production and pollution status of VOCs in three key industries, and investigates the compliance of VOCs control technology, the standard of pollutant discharge, the efficiency, the application conditions and the economy, and puts forward the reasonable suggestions for the management of VOCs in Hebei Province.

Key words Hebei Province; VOCs; Pollution actuality; Control technology

2013 年以来, 以臭氧、细颗粒物、酸雨为特征的区域性大气复合污染问题日益突出。2014 年河北省 PM_{2.5} 年均浓度超过《环境空气质量标准》(GB3095-2012) 年均值的 2.7 倍, 成为城市环境空气质量继续提高的主要障碍。挥发性有机物(VOCs) 作为臭氧和二次有机颗粒物的主要前体物, 除产生臭氧污染外, 也可经过复杂的光化学反应形成二次有机气溶胶^[1], 长时间滞留于大气中, 降低大气能见度。部分 VOCs 具有毒性和致癌性, 并且是光化学烟雾的决定性前体物^[2]。因此, VOCs 不仅对大气环境造成影响, 还对人体健康存在潜在的危害^[3]。国外对 VOCs 控制的政策和技术早于我国, 美国通过臭氧的浓度控制 VOCs 的浓度, 欧盟分别制定了 33 个行业的标准, 日本以鼓励的方式控制企业的减排。美国、加拿大等国家不断推动各行业工艺技术的升级, 除附加条款要求的配套技术和引导措施外, 突破行政区的限制, 制定专门的 VOC 污染物的控制目标和措施要求, 保证了执行的可操作性^[4]。由于我国 VOCs 法规标准不完善, 控制技术特点、应用对象和范围不同, 污染源和排放特点也不同, 对 VOCs 的控制不能一概而论。该研究对河北省 VOCs 排放量较大 3 个重点行业排放现状和技术对策分析, 简要概括技术的可行性和经济性, 为更好地控制河北省 VOCs 的排放提供参考^[5]。

1 河北省 VOCs 排放现状

该研究采用“自下而上”的排放因子法(参考环保部环境规划院《典型行业排放挥发性有机物治理重点工程项目筛

选原则与减排量计算方法》及环保部《大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南》), 结合环境统计数据, 估算得到河北省 VOCs 的年排放总量约 80 万 t。产生 VOCs 的主要行业包括化学药品原料制造、石油化工、有机化工、焦化、钢铁冶炼、木材加工、家具制造、印刷等。河北省 13 个地市中, 石家庄 VOCs 排放量最大, 约 8.39 万 t, 占河北省总排放量的 24.2%, 石家庄 VOCs 排放量贡献最大的行业是化学药品原料药制造, 邢台排放量次之, 约 7.77 万 t, 占总排放量的 22.5%, 邢台 VOCs 排放量贡献最大的行业是有机化工; 其次为沧州, VOCs 排放量约 5.69 万 t, 占总排放量的 16.5%。3 个城市合计排放量占河北省总排放量的 63.2%, 是河北省最重要的 VOCs 排放区域, 主要与 3 个地市的行业工业特点有关(图 1)。

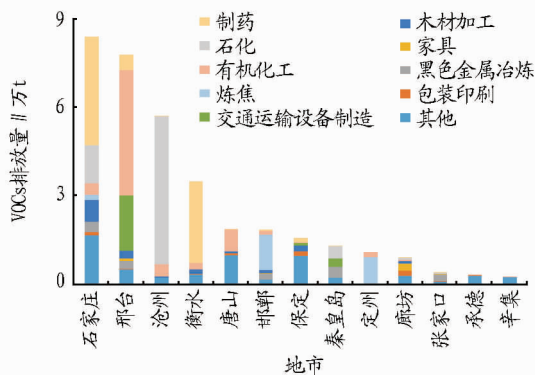


图1 河北省各地市 VOCs 排放量汇总

2 VOCs 重点行业的产污特征分析

2.1 医药制造业

2.1.1 产污节点。河北省是我国重要的医药加工制造基

基金项目 河北省环境保护公益性行业科研专项(14gy04)。

作者简介 成国庆(1989-), 女, 吉林松原人, 硕士研究生, 研究方向: 大气污染理论与控制。

收稿日期 2015-10-31

地,2014 年全省制药企业 254 家,企业分布相对比较集中,石家庄市占全省 39.0%,保定 11.0%,邢台 9.8%。制药企业中化学合成类制药企业和发酵类制药企业 VOCs 排放量较大。制药行业 VOCs 具有组分多、排放分散、无组织排放量大的特点,目前执行《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)和《恶臭污染物排放标准》(GB14554-1993)。

化学合成类制药主要的 VOCs 排放来源包括反应过程中有机溶剂挥发、提取和精制过程中有机溶剂挥发,储运过程中溶剂的储存、运输等过程产生的无组织逸散等。在河北

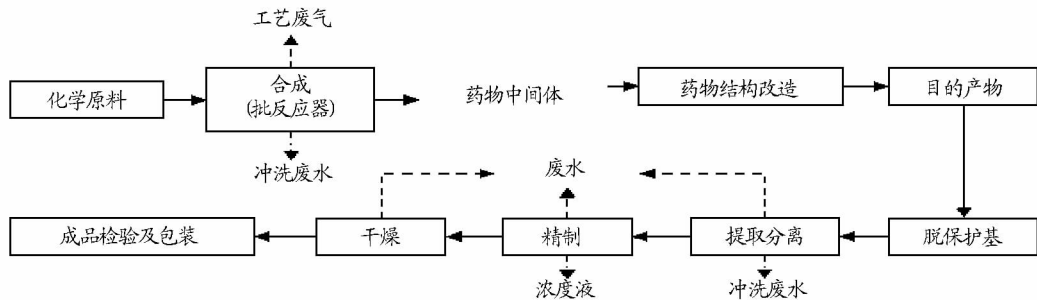


图2 化学合成类制药生产工艺及排污节点

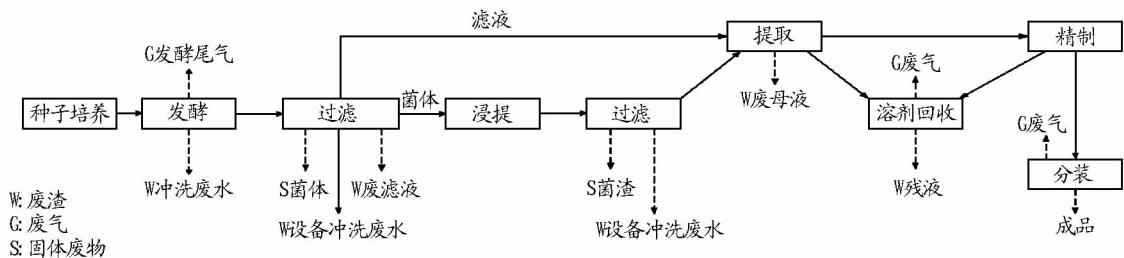


图3 发酵类制药生产工艺及排污节点

2.1.2 产排污现状。发酵尾气主要含 CO_2 、水蒸汽和部分发酵代谢产物。目前,国内企业针对发酵尾气的处理方法不多,尾气一般直接排空,生产方式比较粗放。河北省制药企业中,大多数的发酵尾气均没有建设处理设施,VOCs 外排浓度在 $120 \sim 200 \text{ mg/m}^3$ 不等;少数企业采用旋风分离、喷淋吸收、化学氧化等方法对发酵尾气进行治理,对 VOCs 的去除起到一定作用。

工艺废气主要产生于合成、结晶、分离、烘干等工序。因溶剂具有一定的经济价值,绝大多数企业均建设了溶剂回收装置,不能回收的溶剂经处理后排放或直接排放。根据现场部分制药企业的调研,工艺尾气的排放浓度在 $80 \sim 60000 \text{ mg/m}^3$ 不等。

制药企业 VOCs 的无组织排放主要来源于输料泵、管道、阀门等设备的跑、冒,有机溶剂的储存损失,以及有机溶剂运输、装卸的逸散等。目前,河北省制药企业尚未进行泄漏检测与修复工作,无组织废气排放量较大。

2.2 石油化工

2.2.1 排污节点。炼油企业有机废气的污染源见表1。

2.2.2 产排污现状。根据对石化企业 VOCs 排放情况的调研,石化行业 VOCs 的排放以无组织为主,其中设备泄漏、储罐泄漏、装卸过程泄漏、废水处理过程逸散的 VOCs 分别占

省化学合成类企业中使用频率较高的溶剂主要包括乙醇、甲苯、甲醇、苯酚、二甲胺等。化学合成类制药 VOCs 产污节点如图2所示。

发酵类药物主要产品有青霉素、土霉素、维生素等,生产过程中产生的 VOCs,一部分产生于发酵尾车间,大部分 VOCs 来源于分离、提取等生产工序产生的溶媒废气。发酵类药物使用的有机溶剂包括甲醇、乙醇、苯酚、二氯丙烯等。发酵类制药 VOCs 产污节点如图3所示。

全厂 VOCs 排放量的 25%、25%、10%、10%,非正常工况下排

表1 炼油企业大气污染源归类解析

序号	过程解析	排放形式	排放工况
1	热(冷)供给设施燃烧烟气排放	有组织	正常
2	工艺尾气排放	有组织	正常
3	工艺废气释放	无组织	正常
4	生产设备机泵、阀门、法兰等动、静密封处泄漏	无组织	正常
5	原料/半成品/产品储存及调和过程泄漏	无组织	正常
6	原料、产品装卸过程逸散	无组织	正常
7	废水集输、储存、处理处置过程逸散	无组织	正常
8	采样过程泄漏	无组织	非正常
9	设备、管线检修过程泄漏	无组织	非正常
10	冷却塔/循环水冷却系统泄漏	无组织	非正常
11	生产装置非正常生产工况排放	有组织	非正常

放的 VOCs 占全厂 VOCs 排放量的 10%,工艺尾气排放的 VOCs 相对较少,一般均建有废气治理设施。国家于 2015 年颁布了《石油炼制工业污染物排放标准》和《石油化学工业污染物排放标准》,标准不仅规定了有组织 VOCs 的排放限值,还制订了泄漏检测修复的点位、周期、泄漏的认定等标准。若能严格按此标准对 VOCs 的排放进行控制,河北省石化行业 VOCs 的削减量将具有巨大空间。

2.3 有机化工 河北省有机化工企业数量较多,门类复杂。该研究所指的有机化工是以石油化工或其他工业产物为原

料生产有机产品的过程,包括涂料与油墨制品、合成树脂、塑料制品、橡胶制品等。

2.3.1 排污节点。

(1)涂料和油墨。涂料、油墨 VOCs 的产排污环节主要有①储存环节:树脂或树脂溶液和主要溶剂挥发会产生一部分 VOCs,大部分使用固定顶罐进行储存。②涂料、油墨生产过程中 VOCs 的释放环节:包括投料环节、混合/研磨/调配环节、包装环节。其中在混合-研磨-调配等不同缸体之间转移时,存在缸内气体置换排放、中间储罐或者中间缸体的散发。③辅助环节:包括溶剂再生系统、清洗环节、废水处理和危险废物暂存场所产生的 VOCs。

(2)合成树脂制品。合成树脂 VOCs 废气的主要排放环节有:①原料投加及投料孔密闭性能差,使原料投加过程发生逸漏产生的无组织挥发、扩散。②废气的冷却冷凝效果不好、废气收集不严密、后续处理不彻底会使未参与反应的原料以及有机溶剂将从废气排放口处排出,作有组织挥发、扩散。③产品及中间产品卸放时,密闭性不好所逸漏出来的物质作无组织挥发、扩散。④原料和有机溶剂储存过程中发生泄漏挥发扩散。

(3)塑料制品。塑料制造的 VOCs 产生环节主要为挤出、冷却、风干环节的有组织工艺排放,以及配料、原料储存和包装等环节的无组织排放。

(4)橡胶制品。橡胶制品工业生产产生的有机废气主要包括炼胶、纤维织物浸胶烘干及压延过程中产生的有机废气;硫化工序和树脂、溶剂及其他挥发性有机物在配料、存放时产生的有机废气。

2.3.2 产排污现状。根据对河北省部分有机化工企业的调研情况,VOCs 主要以苯、甲苯、二甲苯等苯系物为主。有机化工废气有如下特点:①易燃、易爆气体较多。如低沸点的酮、醛、易聚合的不饱和烃等,大量易燃、易爆气体如不采取适当措施,容易引起火灾、爆炸事故,危害极大。②排放物大多都有刺激性或腐蚀性。气体可直接损害人体健康,腐蚀金属、建筑物和雕塑的表面,还易氧化形成二次污染。③废气中浮游粒子种类多、危害大。调研企业中,有组织 VOCs 的排放在 $10 \sim 3\ 100\ \text{mg}/\text{m}^3$ 之间,相差较多,主要原因是企业类型及规模差别较大。

3 河北省 VOCs 控制技术及应用现状

3.1 VOCs 的控制技术 VOCs 的控制措施可分为源头控制措施和末端治理措施,源头控制措施包括改进工艺技术、更换设备、使用无毒或低毒原辅材料等。末端治理技术包括吸附技术、吸收技术、冷凝技术、膜分离技术、燃烧技术、生物技术、等离子技术等。笔者通过对各技术的研究,总结各种技术的优缺点、适用性、投资等(表 2、图 4、图 5)。

表 2 常见的 VOCs 末端减排技术

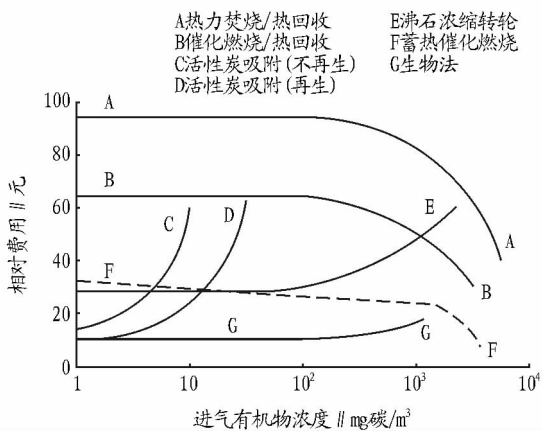
控制技术	去除率 %	适用条件	优点	缺点	投资成本	运行成本	二次污染
吸附法	90~99	中、低浓度 VOCs ($80 \sim 20\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$)	去除效率高,易于自动化控制	不适用于高浓度、高温的有机废气,且吸附材料需定期更换	中	较高	易产生
吸收技术	>90	高可溶性 VOCs,不适用于低浓度 VOCs	技术成熟、可去除气态和颗粒物、投资成本低、占地空间小、传质效率高、对酸性气体高效去除	有后续废水处理问题、颗粒物浓度高、会导致塔堵塞、维护费用高	低	较高	易产生
冷凝	50~85	较高 VOCs 浓度 ($> 20\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$)	回收技术简单,回收物质纯度高,易于回收利用	处理成本较高,处理效率一般	中	较高	无
膜分离	>97	高 VOCs 浓度,高回收价值 VOCs	回收效率高	成本较高,膜稳定性差	高	较高	无
热力燃烧	>95	适用于高、中、低浓度,无回收利用价值的有机废气治理	净化效率高,不稳定因素少,可靠性高	处理温度高,能耗大,运行费用高,不适用于易燃易爆气体	中	高	少
催化燃烧	>90	不适用于能够引起催化剂中毒的有机废气,其他同热力燃烧	净化效率高	不适用于能够引起催化剂中毒的有机废气和易燃易爆气体	高	较低	无
生物控制技术	>85	低 VOCs 浓度,有机硫化物、有机氮化物等有机废气的处理	能耗低、费用低	不够稳定,处理效果一般	中	低	小/无
等离子体分解	>90	低 VOCs 浓度 ($< 500\ \text{mg}/\text{m}^3$)	条件温和,常温常压,设备简单、维护方便	占地面积大,气候影响大	中	低	无

3.2 河北省 VOCs 污染控制现状 通过对河北省重点行业的调研,总结了目前河北省 VOCs 的污染治理技术应用现状:①传统的有机废气治理技术在河北省被广泛用于 VOCs 治理;等离子体破坏等近年来发展相对成熟的新技术在河北省应用较少;②泄露和修复技术由于缺少技术支撑,在河北省未得到真正的开展;③河北省的污染治理设施与运行管理存在一定的不足,常见的情况包括吸附剂不能及时更换、缺少 VOCs 的监测能力、治理设施的运行小于生产时间等;④大部分企业对 VOCs 的治理停留在有价值溶剂的回收,对于排放量不大,无利用价值的 VOCs 并没有采取有效的治理措

施;⑤企业数量多,规模小,治理废气成本较高,绝大多数 VOCs 没有经过处理,直接排放。

4 结论和建议

对于河北省排放量较大的化学药品原料制造、石油化工、有机化工行业,在有机废气处理技术的选择上,VOCs 的浓度应作为技术初步筛选的一个重要依据。高浓度有回收价值、高浓度的有机废气要优先考虑冷凝技术,将 VOCs 回收利用。对于高浓度气体,流量不大且温度不高时,可采用膜分离技术进行回收处理。对于中高浓度的有机废气,若无回收价值,可采用催化燃烧、热力焚烧等技术进行处理。对



注:以流量 10 000 m³/h 为评估标准。

图 4 进气有机物浓度与费用的对应关系。

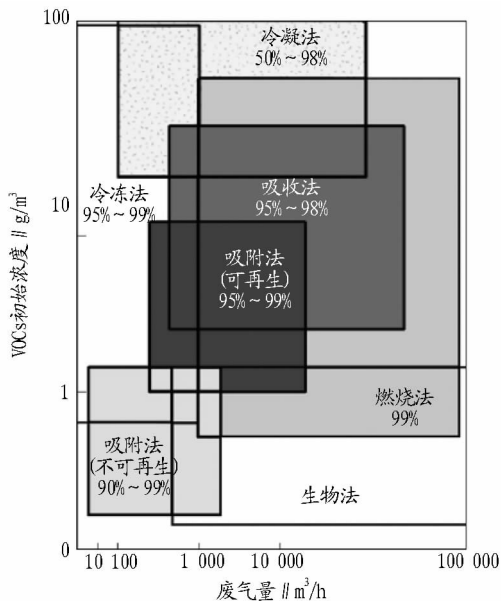


图 5 常用处理技术选择参考依据

于低浓度有机废气,可采用生物处理或等离子体技术进行处理。除了浓度之外,还需考虑气体流量、成分、温度、湿度、颗粒物含量等因素去筛选和设计处理工艺。多数情况下,通常需要多种技术组合。制药行业的发酵尾气可采用吸收法+化学氧化、多级喷淋吸收、低温等离子体技术,工艺有机废气可采用冷凝+蓄热式催化燃烧、等离子体+催化氧化、吸收+碳纤维吸附等技术;石化行业对有机、恶臭异味的销毁可参考直接燃烧法、吸附+催化燃烧法、等离子体+催化燃烧等技术,对储罐等排气的回收可采用压缩+吸附法、冷凝+吸收法、吸收+冷凝技术;有机化工行业工艺有机废气可采用吸附-脱附-冷凝回收技术、蓄热催化燃烧技术浓缩+催化氧化技术等。

基于目前国内外 VOCs 的控制技术及河北省 VOCs 的控制现状,河北省 VOCs 控制技术需达到高效化、资源化和经济化。企业应综合考虑各技术的经济性、运行可靠性、投资运行成本、副产物综合处理等因素,采用高效的 VOCs 治理装置,减少设备投资及原料费用,根据自身特点和运行实际情况选择合理的工艺,使治理效果满足其工业排放标准,最终实现环保的目的。

参考文献

- [1] DECHAPANYA W, EUSEBI A, KIMURA M, et al. Secondary organic aerosol formation from aromatic precursors [J]. Environmental science and technology, 2003, 37(16): 3662-3670.
- [2] ZHANG Y H, SU H, ZHONG L J, et al. Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD 2004 campaign [J]. Atmospheric environment, 2008, 42(25): 6203-6218.
- [3] GAUSS M, MYHRE G, ISAKSEN I S A, et al. Radiative forcing since pre-industrial times due to ozone change in the troposphere and the lower stratosphere [J]. Atmospheric chemistry and physics, 2006, 6(3): 575-599.
- [4] 王海林, 王俊慧, 祝春蕾, 等. 包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2503-2507.
- [5] 王海林, 张国宁, 聂磊, 等. 我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3462-3468.

(上接第 80 页)

自然菌群对发酵酒没有显著的影响,海带提取液可以不灭菌。用 3 种发酵剂及其两两混合对海带提取液进行发酵制酒,根据其感官评定的 QDA 图可以得知最佳发酵剂为混合菌(安琪提供的酿酒曲和葡萄酒果酒专用酵母 SY)。通过正交试验和实际操作节约时间的要求得出海带提取液的最佳工艺参数为提取温度 90 ℃、浸泡时间 3 h,料液比 1:20 g/ml。6 种不同的发酵剂制备的海带酒后发酵 25 d 测得的抗氧化性均较高。

参考文献

- [1] WANG B G, ZHANG W W, DUAN X J, et al. In vitro antioxidative activities of extract and semi-purified fractions of the marine red alga, *Rhodomenella confervoides* (Rhodomelaceae) [J]. Food chemistry, 2009, 113(4): 1101-1105.
- [2] DUAN X J, ZHANG W W, LI X M, et al. Evaluation of antioxidant property of extract and fractions obtained from a red alga, *Polysiphonia urceolata* [J]. Food chemistry, 2006, 95(1): 37-43.

- [3] CHANDINI S K, GANESAN P, BHASKAR N. In vitro antioxidant activities of three selected brown seaweeds of India [J]. Food chemistry, 2008, 107(2): 707-713.
- [4] 杨立群. 海带中总色素和褐藻黄素的提取分离及其生物活性研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2008.
- [5] 刘秀河, 张印贞. 海藻酒发酵工艺研究[J]. 食品工业科技, 2007(10): 182-184.
- [6] 王克明. 多元混菌固定化发酵海藻保健酒的研究[J]. 酿酒科技, 2005(10): 75-78.
- [7] 田宝兰. 海带酒发酵及其功能性成分变化研究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2010.
- [6] ZHANG W, BAI A, CHEN X, et al. Ethanol production from lignocelluloses hydrolyzates with immobilized multimicroorganisms [J]. Energy source: Part A, 2012, 34(13): 1206-1212.
- [8] 魏永义, 赵国品, 张莉. 定量描述法在食醋感官评定中的应用[J]. 中国调味品, 2012(6): 20-21.
- [9] 徐银峰, 于春光, 王斌, 等. 海带抗氧化多酚的制备及活性研究[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2010(1): 44-48.
- [10] 徐又新, 朱昌玲, 史劲松, 等. 瓜尔豆种皮酶解提取物抗氧化性研究[J]. 中国野生植物资源, 2009(6): 57-59.