

苏州市重点监控行业 VOCs 产生和排放特征调查与分析

卢仁杰¹, 张晓婕^{2*}, 朱燕玲¹, 黄佳慧¹, 吴福全¹, 薛媛媛¹, 张琪³

(1. 江苏省苏州环境监测中心, 江苏 苏州 215000; 2. 苏州常卫环保科技有限公司, 江苏 苏州 215000; 3. 江苏省南通环境监测中心, 江苏 南通 226000)

摘要:通过调查与分析苏州市重点监控行业企业 VOCs 的产生和排放特征, 调研典型企业, 重点关注其涉及 VOCs 产生的工艺环节、原辅材料、排放浓度。结果表明: 苏州市涉及 VOCs 排放企业行业众多, 尤其以电子信息最多, 其次为塑料橡胶制品行业、石油化工行业、纺织印染行业等。重点监控 VOCs 排放企业使用了大量有机溶剂, 生产工艺中涉及 VOCs 排放的环节多, 排放的 VOCs 种类多、成分复杂, 具有行业特征。

关键词:挥发性有机物; 重点监控行业; 产生和排放特征; 原辅材料; 苏州市

中图分类号: X511 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2020)02-0068-04

Investigation and Analysis of VOCs Production and Emission Characteristics in the Main Monitored Industry in Suzhou

LU Ren-jie¹, ZHANG Xiao-jie^{2*}, ZHU Yan-ling¹, HUANG Jia-hui¹, WU Fu-quan¹,
XUE Yuan-yuan¹, ZHANG Qi³

(1. Suzhou Environmental Monitoring Central, Jiangsu Province, Suzhou, Jiangsu 215000, China;
2. Suzhou Changwei Environmental Protection Technology Co. LTD, Suzhou, Jiangsu 215000, China;
3. Nantong Environmental Monitoring Central, Jiangsu Province, Nantong, Jiangsu 226000, China)

Abstract: Through the investigation and analysis of VOCs production and emission characteristics in the main monitored enterprise in Suzhou, as well as VOCs production process, raw and auxiliary material and emission concentration, it showed that there were numerous VOCs emission enterprises in Suzhou. Among which, the electronic information enterprises were the most, next were plastic and rubber products enterprises, petrochemical enterprises, textile and dyeing enterprises, etc. For organic solvents were widely used by many of these enterprises, VOCs emissions from the main monitored enterprises were featured by multiple variety, huge amount and complex components.

Key words: Volatile organic compounds; Main monitored industry; Production and emission characteristics; Raw and auxiliary material; Suzhou

由于人口增长和全球工业及经济的快速发展, 人类的生活和生产活动向大气中排放的污染物量也日渐增多, 包括 SO₂、NO_x、烟粉尘等颗粒物、挥发性有机化合物(VOCs)等有害物质, 由此引发的酸雨、光化学烟雾等破坏地球生态环境和损害人类健康的一系列问题也层出不穷^[1-4]。《化学文摘》提供的资料记载, 在过去 100 多年中, 世界有机物种类由 1.2 万种增至目前的 700 多万种, 其中部分化学品给人类健康和生态环境带来了严重危害, 特别是 VOCs 所带来的污染和危害^[5]。

我国 SO₂、NO_x、烟粉尘排放控制虽然取得明显进展^[6-7], 但 VOCs 治理相对落后, 尽管一直以来有学者对 VOCs 污染源进行调研, 然而并没有系统

收稿日期: 2019-01-03; 修订日期: 2020-03-04

基金项目: 江苏省生态环境厅《江苏省纺织染整工业大气污染物排放标准》基金资助项目(2016062); 2017 年度苏州市环境科学学会环保软科学研究课题基金资助项目

作者简介: 卢仁杰(1988—), 男, 安徽天长人, 工程师, 硕士, 从事环境监测综合分析工作。

* 通信作者: 张晓婕 E-mail: zjzhang990@163.com

地开展过 VOCs 污染源普查^[8-9]。随着大气环境问题的突出,尤其是近年来环境空气臭氧(O₃)超标情况越来越多,全国各地开始 VOCs 基础调查与重点源筛选工作^[10]。苏州市是全国重点工业城市,是江苏省环境空气 VOCs 重点排放及减排城市之一。今通过分析苏州市重点监控行业企业的 VOCs 产生情况,选取该市主要 VOCs 排放行业,调研代表企业,重点关注其涉及 VOCs 产生的工艺环节、原料、排放浓度等,为 VOCs 减排对策研究提供理论支撑。

1 苏州市重点监控 VOCs 排放企业统计

苏州市涉及 VOCs 排放的重点监控企业达 2 700 多家,从行政区和行业分布对 VOCs 排放企业进行统计分析。结果表明,所筛查的重点监控 VOCs 排放企业中,昆山最多,达到 709 家,工业园区、张家港、常熟的重点监控 VOCs 排放企业数均超过 300 家。重点监控 VOCs 排放企业涉及的行业众多,有电子信息、纺织印染、石油化工、家具、木材加工、塑料橡胶制品加工、包装印刷、制药等。其中,企业数最多的是电子信息行业,达到 955 家,超过了此次筛查出的重点监控 VOCs 排放企业的 1/3。其次依次为塑料橡胶制品加工行业、石油化工行业、纺织印染行业、包装印刷行业,分别为 533 家、457 家、255 家、149 家。

2 苏州市重点行业 VOCs 产排污特征分析

根据统计结果,选取企业数量最多的 4 个典型重点监控行业企业(电子信息、塑料橡胶制品加工、石油化工、纺织印染),重点分析其涉及 VOCs 产生及排放所使用的原料、工艺等特征。

2.1 电子信息行业 VOCs 产排污特征

电子信息行业是电子工业的基础,苏州市电子信息行业居各类 VOCs 重点监控企业行业之首,主要分布在昆山市、工业园区和高新区,该行业产品包括电子元件、器件、仪器、仪表、半导体、TFT-LCD、LED、PCB 印制电路板等。其生产过程中产生 VOCs 的环节包括涂胶、光刻、显影、清洗、印刷等工序,涉及原料包括乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、乙酸丁酯、显影液、光刻胶试剂、油墨等各类有机溶剂,排放的 VOCs 有烃类、醛类、醇类、酚类、酮类、苯系物、酯类等。

苏州某电子有限公司年生产 167 万平方米高

精密多层印刷电路板,该企业生产工艺中涉及 VOCs 产排的工段是一次铜、二次铜、防焊、表面处理、文字印刷。在生产过程中,油墨是印刷电路板重要的原材料,包括感光阻焊油墨和文字油墨,消耗量最大,达到 910 t/a。油墨的有机成分主要是树脂、染料、有机盐及其他有机溶剂,需要进行烘烤将油墨中的溶剂蒸发掉,去除残留的有机溶剂。其次,化学沉铜液及膨松剂的用量较高,化学沉铜液中主要成分是氢氧化钠、甲醛、络合铜,膨松剂的主要成分是乙二醇和二甘醇丁醚,乙二醇属于 VOCs,该工艺操作温度控制在 32 ℃ 左右,甲醛及络合铜在发生催化氧化还原反应时挥发出来。

吴江某光电有限公司主要生产导光板、背光模组、印刷膜片等,共计年产 10 450 万片,该企业的工艺中涉及 VOCs 排放的工段为挤出成型、导光板清洁及印刷工段。挤出成型工段中,PMMA 塑料粒子被加热至 120 ℃,达到 PMMA 的玻璃温度(即流动温度),流动的 PMMA 经射出机射出到模具上,冷却形成导光板。PMMA 塑料粒子为高分子聚合材料,高温情况下,会分解为非甲烷总烃等 VOCs。清洁检查工段中,采用主要成分为乙醇、丙酮等的易挥发有机试剂清洗导光板,由于多点操作,分散在车间内,大量 VOCs 在车间内无组织排放。印刷工段中,使用的文字油墨含有 VOCs。

2018 年苏州市电子信息行业重点监控企业 VOCs 排放监测结果见表 1。

由表 1 可知,非甲烷总烃最高排放值为 156 mg/m³,最大排放速率为 1.31 kg/h;总挥发性有机物(TVOC)最高排放值为 5.44 mg/m³,最大排放速率为 0.550 kg/h。

通过对不同生产工艺排放口的 VOCs 进行监测,结果显示:一次铜、二次铜生产排放口甲醛质量浓度为 0 mg/m³ ~ 0.573 mg/m³;涂布和喷涂生产排放口甲苯为 0.182 mg/m³ ~ 0.345 mg/m³,二甲苯为 0.088 mg/m³ ~ 4.32 mg/m³,乙酸乙酯为 0.150 mg/m³ ~ 0.621 mg/m³,非甲烷总烃为 0.5 mg/m³ ~ 29.3 mg/m³,TVOC 为 0.012 3 mg/m³ ~ 0.102 mg/m³;文字印刷、油墨防焊印刷生产排放口非甲烷总烃为 1.34 mg/m³ ~ 2.68 mg/m³,TVOC 为 0.003 8 mg/m³ ~ 0.006 14 mg/m³;文字烤箱、防焊预烤排放口甲醛为 0.206 mg/m³ ~ 0.467 mg/m³,甲苯为未检出 ~ 0.618 mg/m³,二甲苯为 0.082 mg/m³ ~ 0.118 mg/m³,非甲烷总烃为 0.46 mg/m³ ~ 7.37 mg/m³,

TVOC 为 $0.0038 \text{ mg/m}^3 \sim 0.00614 \text{ mg/m}^3$ 。

表 1 2018 年苏州市电子信息行业重点监控企业 VOCs 排放监测结果

Table 1 VOCs emissions from the main monitored electronic information enterprises in Suzhou in 2018

监测指标	排放值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$			排放速率 $\nu/(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$		
	最大值	最小值	均值	最大值	最小值	均值
2-丁酮	2.47	—	1.06	0.142	0	0.0311
丙酮	5.00	—	0.570	0.111	0	0.0190
二甲苯	4.77	0.0210	1.09	0.0894	0.0003	0.0169
酚类	0.140	—	0.070	0.00336	0	0.0168
环氧丙烷	0.201	—	0.100	0.00445	0	0.00223
甲苯	4.73	—	0.339	0.0348	0	0.00282
甲醛	0.793	—	0.140	0.0162	0	0.00295
乙酸乙酯	0.621	0.150	0.386	0.0129	0.00294	0.0079
异丙醇	0.479	—	0.240	0.00479	0	0.00239
非甲烷总烃	156	0.000184	11.5	1.31	0.0000017	0.106
TVOC	5.44	0.000001	0.527	0.550	0.000000012	0.0256

2.2 塑料橡胶制品行业 VOCs 产排污特征

在苏州市重点监控 VOCs 排放企业中,塑料橡胶制品企业数量仅次于电子信息行业,产品有橡胶轮胎、橡胶手套、初级形态的塑料、树脂、包装材料、建材、PP 帆布等。塑料橡胶制品行业使用的原材料主要是高分子有机固体材料,在炼胶、纤维织物浸胶、烘干、压延等工艺加工中,经过高温高压过程产生 VOCs,并以非甲烷总烃和苯系物作为评价因子。以轮胎制造企业为代表,分析该工艺的 VOCs 产排污特征。苏州 A 轮胎制造企业年产 406 万条轿车子午线轮胎,制造过程中涉及 VOCs 产排污工段为密炼、压片冷却、压延/挤出、成型和硫化,该企业 VOCs 的主要来源是橡胶及促进剂,上述工段需对橡胶进行高温处理,在高温高压的生产过程中发生反应产生 VOCs 排放。

对苏州市橡胶塑料制品企业排放口进行监测,结果显示:B 轮胎制造企业排放口的非甲烷总烃、甲苯、二甲苯分别为 $0.26 \text{ mg/m}^3 \sim 0.62 \text{ mg/m}^3$ 、 $< 0.05 \text{ mg/m}^3$ 、 $< 0.05 \text{ mg/m}^3$ 。C 轮胎制造企业排放口的非甲烷总烃、甲苯、二甲苯质量浓度分别为 $0.89 \text{ mg/m}^3 \sim 8.17 \text{ mg/m}^3$ 、 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 2.38 \text{ mg/m}^3$ 、 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 1.76 \text{ mg/m}^3$ 。D 初级形态的塑料及合成树脂制造企业排放口的非甲烷总烃、甲苯、二甲苯、苯乙烯质量浓度分别为 $0.35 \text{ mg/m}^3 \sim 53.1 \text{ mg/m}^3$ 、 $< 0.004 \text{ mg/m}^3$ 、 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 0.093 \text{ mg/m}^3$ 、 $< 0.004 \text{ mg/m}^3$ 。

2.3 石油化工行业 VOCs 产排污特征

石油化工行业是我国的支柱产业,包括两个部分,对原油、天然气进行加工,以及化学原料及化学

制品制造。苏州市重点监控的 VOCs 企业中,石油化工行业有 457 家企业,张家港市化工企业相对较多,其中化学原料及化学制品制造行业的企业数量较多,涉及的产品包括涂料、油漆、溶剂、树脂、印染助剂、硬脂酸、月桂酸、肉豆蔻酸、辛酸、癸酸、椰子油酸、甘油、皂粒、丙烯酸酯、改性 PMMA 模塑料、丙烯酸类乳胶、丙烯酸类乳液和胶粘剂等。石油化工行业由于使用了大量的有机溶剂,在投料、溶解、分散、存储等过程会释放 VOCs。选取苏州市某涂料公司,分析其 VOCs 产排污特征。

该公司主要生产各类金属包装涂料,年产各类金属包装涂料 8 000 t,其中,环氧酚醛涂料 2 500 t、环氧氨基涂料 1 500 t、乙烯防腐漆 1 500 t、聚酯树脂清漆 1 500 t、稀释剂 1 000 t。涂料的工艺流程比较简单,涉及 VOCs 产排污工段主要包括溶解、研磨、分散及放料 4 个工段。该企业生产每年需要投加 8 111 t 的各类化学品,各个涂料产品加入原料成分不同且复杂,涉及 VOCs 的生产原料包括固体环氧树脂、固体聚酯树脂、固体酚类树脂、液态聚酯树脂、液态氨基树脂、液态酚醛树脂、丙烯酸树脂、PVC 树脂、二甲苯、醋酸丁酯、乙二醇乙醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇丁醚、丙二醇乙醚、丙二醇丁醚、100#溶剂油、环己酮、丁酮、异佛尔酮、正丁醇等。废气中 VOCs 成分复杂,包括二甲苯、甲醛、丁醇、酚类、醋酸丁酯、环己酮等。

2018 年苏州市石油化工行业重点监控企业 VOCs 排放监测结果显示,主要特征污染物包括酚类、苯系物、醇类、甲烷、酚类、酯类、卤素有机物等。排放

口 VOCs 中质量浓度最高的是甲醇,为 147 mg/m^3 。根据统计,不同的产品生产排放的 VOCs 成分和浓度不同。化学药品制造排放的甲醇为 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 147 \text{ mg/m}^3$,异丙醇为 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 50.9 \text{ mg/m}^3$,甲苯为 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 2.05 \text{ mg/m}^3$,二甲苯为 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 0.0822 \text{ mg/m}^3$,乙酸乙酯为 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 4.03 \text{ mg/m}^3$,二硫化碳为 $0.4 \text{ mg/m}^3 \sim 0.91 \text{ mg/m}^3$,酚类为 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 41 \text{ mg/m}^3$,非甲烷总烃为 $0.62 \text{ mg/m}^3 \sim 97.3 \text{ mg/m}^3$,TVOC 为 $0.638 \text{ mg/m}^3 \sim 75.5 \text{ mg/m}^3$;基础化学原料制造排放的甲醇为 $31 \text{ mg/m}^3 \sim 121 \text{ mg/m}^3$,苯胺类为 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 0.34 \text{ mg/m}^3$,非甲烷总烃为 $0.89 \text{ mg/m}^3 \sim 3.25 \text{ mg/m}^3$;涂料、油墨、颜料制造排放的苯为 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 0.476 \text{ mg/m}^3$,甲苯为 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 7.76 \text{ mg/m}^3$,二甲苯为 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 37.4 \text{ mg/m}^3$,苯乙烯为 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 0.025 \text{ mg/m}^3$,丁醇为 $0.09 \text{ mg/m}^3 \sim 33.7 \text{ mg/m}^3$,乙酸乙酯为 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 0.585 \text{ mg/m}^3$,乙酸丁酯为 $0.045 \text{ mg/m}^3 \sim 2.55 \text{ mg/m}^3$,非甲烷总烃为 $2.26 \text{ mg/m}^3 \sim 74.7 \text{ mg/m}^3$,TVOC 为 $0.000423 \text{ mg/m}^3 \sim 68.7 \text{ mg/m}^3$ 。

2.4 纺织印染行业 VOCs 产排污特征

纺织印染工业作为苏州市传统经济支柱产业,产品有无纺布、氨纶纱线、丝绸、人造毛皮、化纤制品等,企业主要集中在吴江区和常熟市。纺织印染行业产品众多,VOCs 排放主要是印染过程使用了有机溶剂,并在烘干和定型等工艺中释放出来。以苏州某纺织品有限公司为例,分析该企业的 VOCs 产排污特征。

该公司年产 1 000 万 m 全棉染色布料,涉及 VOCs 产排的工段为烘干定型,烘干过程使用织布油、纺纱油、清洁剂等易挥发性有机溶剂。此后,进入定型机烘房内,进行后整理工序,因定型机的高温作用($180 \text{ }^\circ\text{C} \sim 210 \text{ }^\circ\text{C}$),织布中的油脂类、蜡质类、溶剂类、助剂类等受热大量挥发,随定型机废热空气排出,形成由油烟、颗粒物等组成的有机废气,此工段为印染过程工艺 VOCs 废气主要来源。烘干定型废气成分复杂多样,包含各类 VOCs 和有毒有害物质。通过对该行业排放的非甲烷总烃监测,在定型机废气排气筒的非甲烷总烃为 $0.92 \text{ mg/m}^3 \sim 9.42 \text{ mg/m}^3$ 。纺织印染行业在定型过程中产生大量白色或淡蓝色的定型机废气,其夹杂油性颗粒和恶臭气味,直接影响周边居民的正常生活,危害职工的身体,且废气中夹带油烟和颗粒物,不利于 VOCs 废气末端治理。

3 结语

苏州市涉及 VOCs 排放的企业行业众多,尤其是以电子信息行业最多,其次依次为塑料橡胶制品加工行业、石油化工行业、纺织印染行业、包装印刷行业等。目前,重点监控 VOCs 排放企业使用了大量的有机溶剂,生产工艺中涉及 VOCs 排放的环节多,如印刷线路板过程的文字印刷、表明处理等,轮胎制造工艺的密炼、挤压、成型、硫化等,涂料生产过程的溶解、研磨、放料,纺织印染工艺的烘干、定型等。重点监控 VOCs 排放企业排放的 VOCs 种类多,包括烷烃、烯烃、苯系物、酮类、氯代烷烃、氯代苯类、酯类等。VOCs 废气不仅成分复杂,而且具有行业特征,如在电子信息和石油化工行业不同的生产工艺排放的 VOCs 成分和浓度不同,塑料橡胶制品 VOCs 排放源的恶臭问题比较突出,纺织印染行业产生的 VOCs 废气中夹带油烟和颗粒物,不利于 VOCs 废气末端治理。

[参考文献]

- [1] KUHN M, BUITJES P J H, POPPE D, et al. Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(4): 693 - 709.
- [2] 张远航,邵可声,唐孝炎,等. 中国城市光化学烟雾污染研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1998, 34(2/3): 392 - 399.
- [3] 刘可慧,彭少麟,莫江明,等. 酸沉降对森林植物影响过程和机理 [J]. *生态环境*, 2005(6): 953 - 960.
- [4] BARBARA W, JERZY S, STANISLAW D. Soil Degradation in the wielkopolski national park (poland) as an effect of acid rain simulation [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, 130(1): 1727 - 1732.
- [5] 何焱. Pd/Si 基孔材料的制备及其对挥发性有机污染物催化氧化过程的研究 [D]. 北京:中国科学院大学, 2010.
- [6] 姜秀刚. 燃煤电厂排放的二氧化硫现状和发展趋势以及治理措施 [J]. *科技传播*, 2012(24): 171, 175.
- [7] 刘登国,刘娟,黄伟民,等. 基于交通信息的道路机动车排放 NO_x 模拟研究 [J]. *环境监测管理与技术*, 2016, 28(3): 15 - 19.
- [8] 罗达通,高健,王淑兰,等. 上海秋季大气挥发性有机物特征及污染物来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2015(4): 987 - 994.
- [9] 罗达通,高健,王淑兰,等. 北京秋季大气挥发性有机物及相关污染物特征分析 [J]. *中国科学院大学学报*, 2014(3): 329 - 336.
- [10] 易睿,王亚林,张殷俊,等. 长江三角洲地区城市臭氧污染特征与影响因素分析 [J]. *环境科学学报*, 2015(8): 2370 - 2377.

本栏目编辑 姚朝英 吴珊