



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202002034

中图分类号 X701

文献标识码 A

牛茹轩, 吴川福, 杨玉飞, 等. 废有机溶剂再生利用企业输转过程 VOCs 排放模型的建立[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3495-3504.

NIU Ruxuan, WU Chuanfu, YANG Yufei, et al. Establishment of VOCs emission model during the transfer process of waste organic solvent recycling enterprise [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3495-3504.

废有机溶剂再生利用企业输转过程 VOCs 排放模型的建立

牛茹轩^{1,2}, 吴川福^{1,2}, 杨玉飞³, 黄泽春³, 汪群慧^{1,2,*}

1. 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083

2. 工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室, 北京 100083

3. 中国环境科学研究院, 土壤与固体废物环境研究所, 北京 100012

第一作者: 牛茹轩(1987—), 女, 博士研究生。研究方向: VOCs 排放与固体废物管理。E-mail: nrx1987@163.com

*通信作者: 汪群慧(1959—), 女, 博士, 教授。研究方向: 固体废物资源化。E-mail: wangqh59@sina.com

摘要 为提出废有机溶剂再生利用过程中可挥发性有机物(VOCs)减排的合理化建议, 通过建立3种废有机溶剂再生利用企业的VOCs排放模型, 估算了18种常见废有机溶剂的排放系数。结果表明: 排放系数的顺序为小型企业>中型企业>大型企业; 小型再生利用企业的VOCs排放系数较高, 为9.04~12.59 g·kg⁻¹, 中型再生利用企业的VOCs排放系数为8.89~10.69 g·kg⁻¹, 大型再生利用企业的VOCs排放系数为0.09~3.04 g·kg⁻¹。中、小型企业在装料管残留的环节排放系数最高; 大型企业在装料过程排放系数最高; 温度对VOCs的排放有影响, 对大型企业影响较大。综合上述结果, 建议小型企业采用密封管道输送物料且在进料与装料口加装VOCs吸收装置, 大型企业的操作环境以及储罐保持在较低温度处。上述研究结果可以为VOCs排放控制提供参考。

关键词 废有机溶剂; VOCs; 再生利用; 排放模型; 污染物减排

随着全球工业化的快速发展, 城市大气中的污染物含量逐渐增多。挥发性有机物(VOCs)作为臭氧和二次有机气溶胶的重要前体物, 极易发生光化学反应, 形成光化学烟雾^[1-3]。VOCs的排放不仅影响我国城市环境空气质量, 同时对排放企业职工及周边居民的身体健康造成严重的损害。在2010年国务院发布的《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量的指导意见》^[4]中, 将VOCs列为继SO₂、NO₂和颗粒物之后拟重点防控的大气污染物。但由于VOCs种类繁多、来源复杂, 因此, VOCs排放量及其地区和行业的分布是科学研究和决策支持都亟须的基本信息。2014年8月, 生态环境部发布了《大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南(试行)》^[5](以下简称《排放清单指南》)。《排放清单指南》重点提出了VOCs排放源的分类方法、源排放量的计算方法、排放因子的取值等主要内容。

有机溶剂是一大类在生活和生产中广泛应用的有机化合物, 它存在于涂料、黏合剂、油墨和清洁剂中, 其主要的排放过程包括表面涂层、表面喷漆、印刷印染、清洗、农药喷洒等, 主要成

收稿日期: 2020-02-07; 录用日期: 2020-03-29

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1900103)

分包括脂肪烃、芳香烃、氯化烃、萜烯烃、卤代烃、醇、醛酸酯、乙二醇及其衍生物、酮、醛、醚缩醛、含氮有机物及含硫有机物等。工业有机溶剂由于具有挥发性,会产生大量 VOCs,是我国城市 VOCs 的重要来源,大约占全国人为源 VOCs 排放总量的 20% 以上^[6]。工业有机溶剂由于在使用中不参与化学反应,因此,废弃后保持了原有成分的物理性质。废有机溶剂自 2008 年被列入《国家危险废物名录》^[7]后,按照危险废物的管理要求执行,越来越受到环境管理部门的重视。

虽然有许多学者已经开展了关于有机溶剂释放 VOCs 的特征研究,但是目前已有研究重点为有机溶剂使用过程中排放 VOCs 的特征。郑俊^[8]在对上海市典型工业区大气中 VOCs 及其来源分析中提出,有机溶剂的使用是城市中 VOCs 的主要来源之一。何家禧等^[9]对深圳市工业用混合溶剂进行采样分析后发现,常用工业有机溶剂多含有可挥发成分,使用范围较广,且危害度较高。莫梓伟等^[10]开展了北京市使用典型溶剂企业 VOCs 排放成分特征。田亮等^[11]研究了典型有机溶剂使用行业 VOCs 成分谱及臭氧生成潜势。赵锐等^[12]研究了成都市工业源重点 VOCs 排放行业排放清单及空间分布特征。陈浩等^[13]对深圳市龙岗区工作场所有机溶剂成分进行了监测分析。王肖丽等^[14]基于实地调研,提出了广东省工业 VOC 排放清单改进建议。同时,也有针对 VOCs 的排放系数的研究。余翔翔等^[15]进行了温州市木质家具行业 VOCs 排放特征及排放系数研究。梁小明等^[16]对基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数进行了研究。李建伟等^[17]进行了 VOCs 无组织排放估算方法和控制标准初探研究。

但是,有机溶剂在废弃成为废有机溶剂后,仍然保持了强烈的挥发性。废有机溶剂主要的处置方式包括贮存、焚烧、再生利用、安全填埋以及水泥窑协同处置等方式^[18]。以重庆市为例,每年有 35.6% 的废有机溶剂的处置方式为再生利用^[19]。《排放清单指南》中仅列出了溶剂使用源排放因子,以计算溶剂使用过程中的排放源强,但是废有机溶剂在再生利用企业 VOCs 的排放情况鲜有报道^[20-22],且当前研究的排放系数是由大量样本数量而得的经验值。因此,为了完善有机溶剂整个生命周期中 VOCs 的排放研究,本研究通过对废有机溶剂再生利用企业的调查分析,结合《排放清单指南》以及文献中提出的溶剂使用企业常见 VOCs 的成分,选取 18 种典型有机溶剂成分作为研究对象,主要包括正己烷、苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、乙苯、苯乙烯、丙醛、甲醇、异丙醇、丙酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、二氯甲烷、均二氯乙烷、三氯乙烯、四氯化碳。本研究建立 VOCs 排放估算模型,以计算各情景废有机溶剂再生利用企业 VOCs 排放系数的差异,最终提出在不同情景模式下减少 VOCs 排放的合理化建议。

1 VOCs 排放模型的构建

1.1 VOCs 排放情景的建立

目前,废有机溶剂再生利用技术以精蒸馏再生为主,工艺过程与石化行业的精蒸馏过程相似。因此,废有机溶剂再生利用企业的 VOCs 排放源可参考《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》^[23](以下简称《VOCs 污染源排查指南》)。《VOCs 污染源排查指南》指出,本指南源项共有 12 类,包括设备动静密封点泄漏,有机液体储存于调和挥发损失,有机液体装卸挥发损失,废水集输、储存、处理处置过程逸散,工艺有组织排放,冷却塔、循环水冷却系统释放,非正常工况(含开工及维修)排放,工艺无组织排放,火炬排放,燃烧烟气排放,采样过程排放以及事故排放。根据工艺环节污染源解析的理论基础,按照资料收集、源项解析、合规性检查、统计核算(包括监测/检测)、格式上报的原则对 VOCs 的排放量进行核算。

本研究通过对我国废有机溶剂再生利用企业的实地调研,按照不同的操作模式以及处置规模,我国废有机溶剂再生利用企业分为大、中、小 3 类。为了研究 3 类废有机溶剂再生利用企业的排放区别,分别对 3 种情景进行 VOCs 排放源项差异性分析。

小型再生利用企业的操作模式：由于处理量有限，回收对象为废有机溶剂产生量较少的企业，因此，收集到的废有机溶剂常以 20 L 塑料桶包装。进料前，需要先将 20 L 桶装废有机溶剂混装入 200 L 铁桶；在进料过程中，进料管伸入桶底以减少液面搅动而引起 VOCs 的挥发，由隔膜泵抽入蒸馏釜；经过精蒸馏后，产品再次通过软管伸入桶底，装料进入 200 L 铁桶中，具体流程及 VOCs 排放环节见图 1。

小型再生利用企业的 VOCs 排放节点有 5 个。1) 20 L 塑料桶原料混装倒入 200 L 铁桶的过程中，桶内废气被装入废液置换时所产生的 VOCs 排放溢出桶外，同时混装的过程跑冒滴漏、喷溅等意外造成废液的蒸发而产生的 VOCs。2) 进料过程中，进料软管伸入桶底，铁桶中废液液面下降，桶内气体空间压力降低，吸入桶外空气使桶内气体空间的蒸汽浓度下降，加速废液的蒸发。进料结束后桶内 VOCs 通过桶口溢出桶外，造成 VOCs 的排放。3) 进料结束后，进料管壁外侧残留废液蒸发造成 VOCs 的排放。4) 装料过程中，装料软管伸入桶底，桶中液面上升，桶内废气被装入的产品置换溢出桶外时所产生的 VOCs 排放。5) 装料结束后，装料管内、外壁残留废液蒸发造成的 VOCs 的排放。

中型再生利用企业的操作模式：废有机溶剂的包装为 200 L 铁桶，因此，不再有混装过程，其他流程同小型再生利用企业相同。具体流程及 VOCs 排放节点见图 2。

中型再生利用企业的 VOCs 排放节点有 4 个。1) 进料过程中，进料软管伸入桶底，铁桶中废液液面下降，桶内气体空间压力降低，吸入桶外空气使桶内气体空间的蒸汽浓度下降，加速废液的蒸发。进料结束后桶内 VOCs 通过桶口溢出桶外，造成 VOCs 的排放。2) 进料结束后，进料管壁外侧残留废液蒸发造成 VOCs 的排放。3) 装料过程中，装料软管伸入桶底，桶中液面上升，桶内废气被装入的产品置换时所产生的 VOCs 排放溢出桶外。4) 装料结束后，装料管内、外壁残留废液蒸发造成 VOCs 的排放。

大型再生利用企业的操作模式：大型再生利用企业回收废有机溶剂量大，常以槽罐车的形式进行包装及运输，企业内常以大型 (如 50 m³) 原料储罐进行原料的储存，槽罐车进厂后卸料装入原料储罐中。进料时，进料管道与蒸馏釜封闭连接，无排放。装料过程使用自动装料机采用喷溅式装料。具体流程及 VOCs 排放节点见图 3。

大型再生利用企业的 VOCs 排放节点有 3 个。1) 槽罐车卸料进入 50 m³ 原料罐时卸料造成的储罐大呼吸的蒸发损耗。2) 装料过程中，装料机的装料管伸入桶口，采用喷溅式装料的方式，桶内蒸汽被装载的产品置换时产生的 VOCs 的排放。3) 装料结束后，装料管口壁残留废液的蒸发。

对 3 种再生利用企业 VOCs 排放节点进行分析，3 种类型企业排放点的对比结果见表 1。

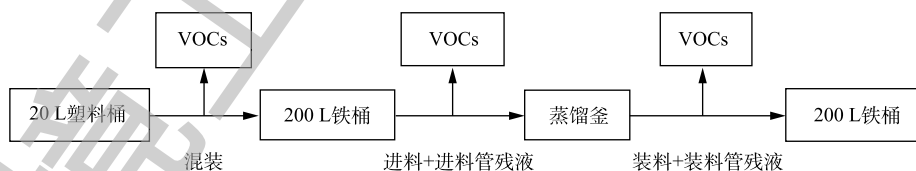


图 1 小型废有机溶剂再生利用企业工艺流程及 VOCs 排放节点

Fig. 1 Process flow and VOCs emission nodes in small-scale waste organic solvent recycling and utilization enterprise

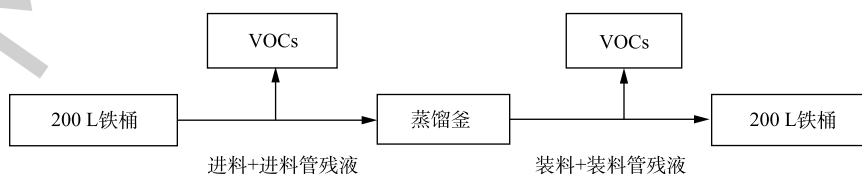


图 2 中型废有机溶剂再生利用企业工艺流程及 VOCs 排放节点

Fig. 2 Process flow and VOCs emission nodes in medium-scale waste organic solvent recycling and utilization enterprise

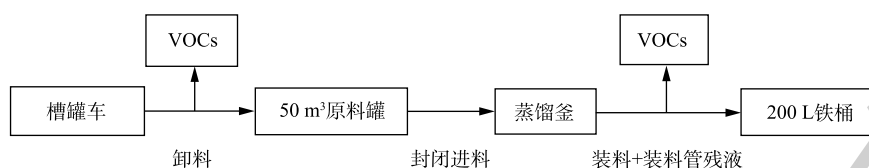


图3 大型废有机溶剂再生利用企业工艺流程及VOCs排放节点

Fig. 3 Process flow and VOCs emission nodes in large-scale waste organic solvent recycling and utilization enterprise

表1 3种废有机溶剂再生利用企业VOCs排放节点对比

Table 1 Comparison of VOCs emission nodes in three types of waste organic solvent utilization enterprises

VOCs排放节点	混装	卸料	进料	进料管残留	装料	装料管残留
小型企业	√		√	√	√	√
中型企业			√	√	√	√
大型企业		√			√	√

注：“√”表示存在此排放点。

1.2 VOCs 排放的估算模型

《VOCs 污染源排查指南》中提出企业可根据自身的情况选择核算方法^[24]。排放量的核算方法通常包括实测法、公式法以及排放系数法。1) 实测法。对于储罐或进料装料过程设置有机气体控制设施并有监测资料或可以进行实际检测时，推荐使用实测法进行估算。2) 公式法。对于未设置有机气体控制设施的卸料、进料装料过程，按照核算方法的优先顺数，推荐使用美国环保署(EPA)发布的“污染物排放因子文件”(AP-42)(第5版)提供的评价公式，以我国有机液体理化参数和设备构造特点为基准进行估算。3) 排放系数法。在企业收集的相关资料不全，无法采用实测法或公式法进行核算时，可使用系数法进行估算。为了建立全国范围的废有机溶剂再生利用企业的VOCs 排放估算模型，根据实际情况，并不能对全国废有机溶剂再生利用企业进行实测，因此，公式法以及排放系数法是进行废有机溶剂再生利用企业VOCs 排放估算的最佳选择方法。现对本研究提出假设，液体为理想状态下的纯液体，空气压为标准大气压，液体表面温度为25℃。污染源强计算式(1)~式(5)来源于《VOCs 污染源排查指南》。

工作排放的VOCs 排放量 L_w 与装料或卸料时所储蒸汽的排放有关，固定顶罐的工作排放计算方法见式(1)。

$$L_w = \frac{5.614}{RT_{LA}} M_v P_{VA} Q K_N K_P K_B \quad (1)$$

式中： L_w 为工作排放的VOCs 排放量； R 为理想气体状态常数； T_{LA} 为日平均液体表面温度； M_v 为气相分子质量； P_{VA} 为真实蒸汽压； Q 为周转量； K_p 为工作损耗产品因子，有机液体的 $K_p=1$ ； K_N 为工作排放周转因子，本研究 $K_N=1$ ； K_B 为呼吸阀工作校正因子，本研究 $K_B=1$ 。

有机化学品(如苯、对二甲苯)的平均液体表面温度下的蒸汽压采用安托因方程计算，计算方法见式(2)。

$$P_{VA} = \frac{10^{A(\frac{B}{T_{LA}+C})}}{51.7125} \quad (2)$$

式中： P_{VA} 为平均液体表面温度下的蒸汽压； A 、 B 、 C 为安托因常数； T_{LA} 为日平均液体表面温度，℃。

在装卸排放时，计算方法见式(3)。

$$E_{装卸} = \frac{L_L V}{1000} (1 - \eta_{总}) \quad (3)$$

式中： $E_{\text{装卸}}$ 为装载过程的 VOCs 排放量，t； L_L 为装载损耗排放因子， $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ； V 为物料周转量， m^3 ； $\eta_{\text{总}}$ 为总控制效率，%；当装卸系统未设蒸汽平衡/处理系统时，则总控制效率 $\eta_{\text{总}}$ 取 0。

装载损耗排放因子的计算方法见式 (4)。

$$L_L = C_0 S \quad (4)$$

式中： S 为饱和因子，代表排出的挥发物料接近饱和的程度，饱和因子的选取见表 2； C_0 为装载罐气、液相处于平衡状态，将挥发物料看做理想气体下的物料密度， $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。 C_0 计算方法见式 (5)。

$$C_0 = (1.20 \times 10^{-4}) \left(\frac{P_T M}{T + 273.15} \right) \quad (5)$$

式中： M 为蒸汽的分子质量， $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； P_T 为温度 T 时装载物料的真实蒸汽压，Pa； 1.2×10^{-4} 为单位转换系数。

进料/装料管残液排放量计算方法见式 (6)。

$$E_{\text{管}} = 0.005 S_{\text{管}} \rho \quad (6)$$

式中： $E_{\text{管}}$ 为进料管残液的排放量，kg；0.005 为最低液面高度，m； $S_{\text{管}}$ 为沾染残液管壁面积， m^2 ； ρ 为液体密度， $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

在进行跑冒滴漏排放计算时，混装过程跑冒滴漏或喷溅的量采用系数法进行估算，可参考《散装液态石油产品损耗》(GB 11085-1989) 中提出的灌桶损耗标准 0.01% 进行计算。

排放系数的估算包括小型、中型、大型 3 种废有机溶剂再生利用企业排放系数的估算。

1) 小型再生利用企业排放系数。小型再生利用企业 VOCs 的排放包括混装、进料、进料管残留、装料以及装料管残料。其中混装排放包括喷溅式卸料和跑冒滴漏排放；进料时为工作排放量；装料时采用液下装料；进料管只有外壁有残留，排放量为 $E_{\text{管}1}$ ；而装料管与进料管尺寸相同，但内外壁均有残留，则装料管残留量为进料管 2 倍。因此，小型废有机溶剂再生利用企业 VOCs 的排放模型见式 (7)。

$$E_{\text{管}} = E_{\text{装卸}1} + E_{\text{跑冒滴漏}} + L_W + E_{\text{装卸}2} + E_{\text{管}1} + 2E_{\text{管}1} \quad (7)$$

2) 中型再生利用企业排放系数。中型再生利用企业 VOCs 的排放包括进料、进料管残留、装料以及装料管残料。其中进料时为工作排放量；进料管只有外壁有残留，排放量为 $E_{\text{管}1}$ ；而装料管内外壁均有残留，则装料管残留量为进料管 2 倍，排放系数为 $2E_{\text{管}1}$ 。因此小型再生利用企业 VOCs 的排放模型见式 (8)。

$$E_{\text{中}} = L_W + E_{\text{装卸}2} + E_{\text{管}1} + 2E_{\text{管}1} \quad (8)$$

3) 大型再生利用企业排放系数。大型再生利用企业 VOCs 的排放包括卸料时的工作损耗，装料机喷溅式装料以及装料机管残料。因此大型企业 VOCs 的排放模型见式 (9)。

$$E_{\text{大}} = L_W + E_{\text{装卸}1} + 2E_{\text{管}2} \quad (9)$$

2 结果与讨论

2.1 大型、中型、小型再生利用企业排放系数

本研究对大型、中型、小型 3 种废有机溶剂再生利用企业的不同 VOCs 排放情景模式的排放系数进行估算，结果见图 4。

图 4 显示，3 种再生利用企业中 VOCs 的排放系数差距较大。其中，小型再生利用企业的 VOCs 排放系数较高，为 $9.04 \sim 12.59 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，中型再生利用企业的 VOCs 排放系数为 $8.89 \sim 10.69 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，

表 2 装载损耗计算中的饱和因子

Table 2 Saturation factor in load loss calculation

装载方式	装载容器	饱和因子
底部/液下	新桶罐或清洗后的桶罐	0.5
	正常工况(普通)的桶罐	0.6
	上次卸料采用蒸汽平衡装置	1.0
喷溅式	新桶罐或清洗后的桶罐	1.45
	正常工况(普通)的桶罐	1.45
	上次卸料采用蒸汽平衡装置	1.0

注：数据来源于《VOCs污染源排查指南》。

大型再生利用企业的 VOCs 排放系数为 0.09~3.04 g·kg⁻¹。比较了 3 种再生利用企业排放系数的比值, 小型再生利用企业的排放系数为大型再生利用企业的 3.64~99.93 倍, 中型再生利用企业的排放系数为大型再生利用企业的 3.02~98.24 倍。由此可见, 与大型再生利用企业比, 小型再生利用企业和大型再生利用企业 VOCs 的排放系数要高很多。其中二氯甲烷、丙醛、正己烷等 VOCs 的排放系数在 3 种类型企业中均较高, 这是因为这些成分的蒸汽压较高, 易挥发造成的, 如表 3 所示。

《排放清单指南》中列出了挥发性有机物各类源排放系数的推荐值, 来自于工艺过程中有机物的制造源推荐值见表 4。基础化学原料制造行业通常采用精蒸馏塔设备生产, 与废有机溶剂再生利用企业的生产过程相似, 而《排放清单指南》中不包括废有机溶剂再生利用过程 VOCs 的排放源。由表 4 可知, 有机物的排放系数为 0.097~139.74 g·kg⁻¹, 根据物质种类不同差距较大。本研究估算废有机溶剂再生利用企业的排放系数为 0.090~13.35 g·kg⁻¹, 与表 4 中排放系数差异不大。因此, VOCs 的排放清单中补充废有机溶剂再生利用过程是十分有必要的。

2.2 排放节点 VOCs 排放系数

小型再生利用企业的排放系数最高可达到大型再生利用企业的 100 倍左右。大、中、小型再生利用企业的排放节点不同, 使得各类型企业的排放系数差距较大, 图 5 分析了不同排放节点 VOCs 的排放系数。

如图 5(a) 所示, 小型再生利用企业由于废有机溶剂的种类不同, 在不同排放节点的 VOCs 排放系数差距较大。各排放环节的排放系数排序装料管残留>进料管残留>混装>进料>装料。在装料管残留环节的排放比例为 44.09%~65.13%, 在进料管残留环节的排放比例为 22.04%~32.56%, 在混装环节的排放比例为 1.7%~17.03%, 在进料环节的排放比例为 0.41%~11.22%, 在装料环节的排放比例为 0.2%~5.61%。在选取的研究对象中, 虽然排放系数的排序相同, 但由于各物质蒸汽压的区别, 如表 4 所示, 在各环节的排放比例差距较大。蒸汽压越高的物质(如二氯甲烷, 丙酮, 正己烷等)在进料管残留以及装料管残留环节的排放比例越小, 在混装、进料以及装料的排放比例越大。小型废有机溶剂再生利用企业

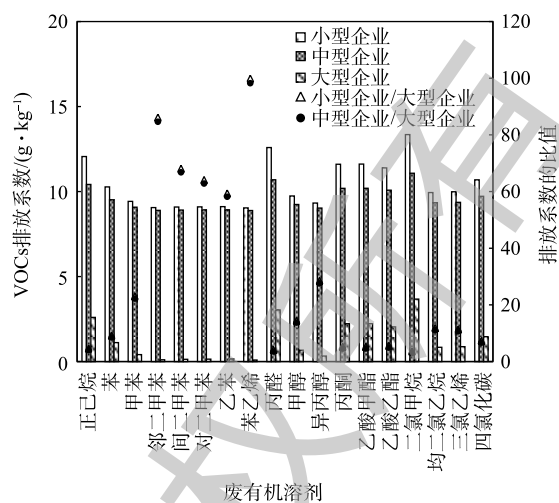


图 4 3 种废有机溶剂再生利用企业 VOCs 排放系数
Fig. 4 VOCs emission coefficients of waste organic solvents in three types of recycling and utilization enterprises

表 3 18 种物质蒸汽压

Table 3 Vapor Pressures of 18 types of substance

名称	25 °C 蒸汽压/kPa	名称	25 °C 蒸汽压/kPa	名称	25 °C 蒸汽压/kPa
苯乙炔	0.80	异丙醇	4.34	正己烷	20.17
邻二甲苯	0.88	三氯乙烷	9.91	乙酸乙酯	21.23
间二甲苯	1.11	均二氯乙烷	10.65	乙酸甲酯	28.46
对二甲苯	1.17	苯	12.69	丙酮	30.67
乙苯	1.27	四氯化碳	15.37	丙醛	42.46
甲苯	3.90	甲醇	16.85	二氯甲烷	58.12

注: 数据来源于《化学化工物性数据手册》^[25]。

表 4 挥发性有机物各类源排放系数的推荐值

Table 4 Recommended values of VOCs Emission coefficients from various sources

1级	2级	名称	排放系数/(g·kg ⁻¹)
工艺过程源	基础化学原料制造	乙烯	0.097
工艺过程源	基础化学原料制造	丙烯	0.111
工艺过程源	基础化学原料制造	丙烯腈	0.988
工艺过程源	基础化学原料制造	乙苯	0.1
工艺过程源	基础化学原料制造	丁二烯	139.74
工艺过程源	基础化学原料制造	苯乙炔	0.223

注: 数据来源于《排放清单指南》。

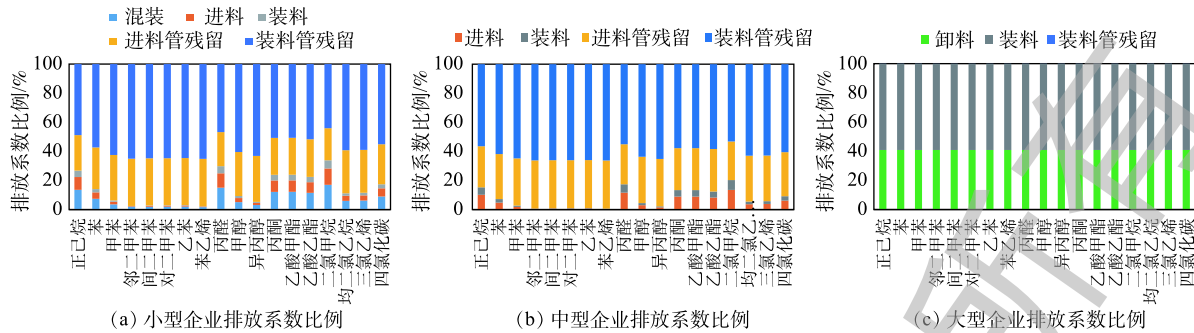


图 5 3 种废有机溶剂再生利用企业 VOCs 的排放系数比例

Fig. 5 VOCs emission coefficients ratio of waste organic solvents in three types of recycling and utilization enterprises

VOCs 的排放特点是，在装料管残留以及进料管残留环节的排放比例较高，而蒸汽压越低的物质在这 2 个环节的排放比例越高，因此小型废有机溶剂再生企业应重点关注进料管残留以及装料管的液体残留量。

如图 5(b) 所示，中型再生利用企业在装料管残留与出料管残留的环节排放系数较高，在装料管残留环节的排放比例最高，为 53.14%~66.25%，其次为在进料管残留环节的排放，排放比例为 26.57%~33.13%。在进料以及装料环节排放料较少，在进料环节的排放比例为 0.42%~13.53%，在装料环节的排放比例为 0.21%~6.77%。与小型企业相似，蒸汽压越低的物质在进料管残留以及装料管残留的排放比例越高。

如图 5(c) 所示，大型再生利用企业的主要排放环节为装料以及卸料环节。与中、小型企业的排放特别差别较大，虽然各物质的蒸汽压各不相同，但装料环节的排放比例为 59.17%~59.19%，卸料环节的排放比例为 40.79%~40.81%，装料管残留比例较小。可见大型再生利用企业各物质的排放比例受到蒸汽压的影响较小。

2.3 温度对 VOCs 排放的影响

如图 6 所示，废有机溶剂再生利用企业 VOCs 的排放系数受到蒸汽压的影响较大，而液面温度是蒸汽压变化的重要原因。我国领土辽阔，南北跨越的经纬度近 50°。冬季，我国黑龙江省漠河市的气温在 -30 °C 以下，夏季新疆吐鲁番盆地平均气温高达 32 °C，各地温差较大。为了探究温度对 VOCs 排放的影响，本研究计算了温度为 15、25 和 35 °C 时 VOCs 的排放系数。

图 6 显示了大、中、小型再生利用企业温度改变对 VOCs 排放的影响。在温度由 15 °C 升高到 25 °C 的过程中，小型再生利用企业的排放系数增加了 0.56%~12.04%，中型再生利用企业的排放系数增加了 0.29%~7.22%，大型再生利用企业的排放系数增加了 50.48%~118.33%；而由 25 °C 增加到 35 °C 的过程中，小型再生利用企业的排放系数增加了 0.96%~15.49%，中型再生利用企业的排放系数增加了 0.50%~9.49%，大型再生利用企业的排放系数增加了 48.66%~102.55%。可见，大型 VOCs 的排放系数受到温度的影响较大。这是由于进料管残留与装料管残留排放是中、小型废有机溶剂再生利用企业重要的排放环节，而进料管残留于装料管残留 VOCs 的排放量与密度相关，而液体密度由于

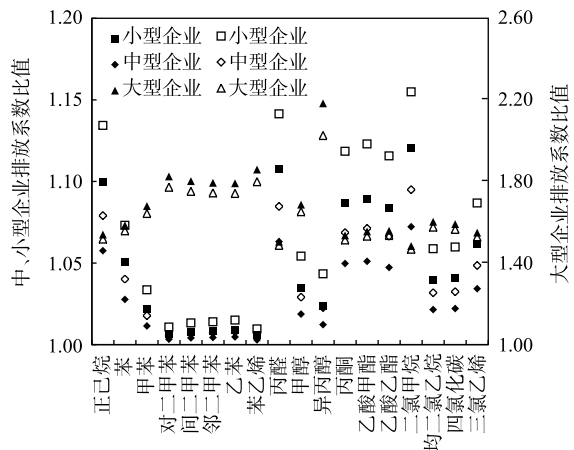


图 6 温度对 VOCs 排放的影响

Fig. 6 Effect of temperature on VOCs emissions

温度变化的变化量较小,可忽略不计,因此中、小型废有机溶剂再生利用企业 VOCs 的排放受到温度的影响较小。而大型废有机溶剂再生利用企业主要的 VOCs 排放来源于卸料与装料环节,这两个环节都受到温度的影响。因此大型废有机溶剂再生利用企业 VOCs 的排放更容易受到温度的影响。

2.4 排放系数的不确定性分析

1) 排放模型的不确定性分析。本研究采用了《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》^[23]中质量蒸发估算计算蒸发速率,计算过程采用的是标准状态下的理想纯液体,由于废有机溶剂常常为混合物,因而与实际的平均排放因子存在一定的误差,但可以从整体上反应不同规模废有机溶剂再生利用企业 VOCs 的排放情况。

2) 参数的不确定性分析。本研究的参数通过调研的情况归纳总结,各企业的生产情况与生产设备,工艺环节存在一定的差异,各企业各地区的气象状况差异较大,工人操作的差异也较大,但模型可以根据实际情况,对参数进行修正。

综上所述,由于行业活动水平存在一定的差异,无法避免地导致排放系数的估算存在一定的不确定性。但是,将废有机溶剂再生利用企业的 VOCs 排放系数加入 VOCs 排放清单是一项重要的工作。总体而言,通过本文模型的建立以及计算,可以大体反应不同规模废有机溶剂再生利用企业 VOCs 排放的情况。

2.5 VOCs 减排的建议

中、小型废有机溶剂再生利用企业的主要排放环节为进料管残留与装料管残留液体造成 VOCs 的排放。因此,建议在进料口与装料口加装废气吸收装置,同时尽量采用密闭管道进行液体的输送,以减少废气的排放。

大型废有机溶剂再生利用企业的主要排放环节为卸料与装料。且 VOCs 的排放受到温度的影响较大,因此建议在卸料与装料的过程中尽量在避光通风处进行,温度较高时,可采用凉水喷淋的方式降低储罐的温度以减少 VOCs 的蒸发。

3 结论与建议

1) 大、中、小型 3 种再生利用企业中,排放系数的顺序为小型企业 > 中型企业 > 大型企业。中、小型再生利用企业排放系数最高的节点为装料管残留液的排放过程,大型再生利用企业排放系数最高的节点为装料的过程。物质的饱和蒸汽压越大, VOCs 的排放系数也越大。

2) 温度升高,废有机溶剂中 VOCs 的排放系数增大,大型废有机溶剂再生利用企业受到温度的影响较大,中、小型废有机溶剂再生利用企业受到温度的影响相差不大。

3) 从排放节点来看,中、小型废有机溶剂再生利用企业因其工艺特点,工作环境,导致 VOCs 排放量较大,建议逐步取缔,如果作为过渡措施,可以要求企业在进料管以及装料管位置加装 VOCs 收集,且尽量采用密闭管道输送物料。对于大型废有机溶剂再生利用企业,应要求作业环境保持避光通风或采用喷淋等降温处理,同时在装料管位置加装 VOCs 收集系统。

参考文献

- [1] 王扶潘,朱乔,冯凝,等.深圳大气中VOCs的二次有机气溶胶生成潜势[J].中国环境科学,2014,34(10):2449-2457.
- [2] NGUYEN K, DABDUB D. NO_x and VOC control and its effects on the formation of aerosols[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2002, 36(5): 560-572.
- [3] SHAO M, ZHANG Y, ZENG L, et al. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its

- production[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(1): 512-518.
- [4] 国务院办公厅. 关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量的指导意见: 国办发[2010]33号[Z]. 北京, 2010.
- [5] 环境保护部. 大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南(试行): 公告 2014年 第55号[Z]. 北京, 2014.
- [6] WEI W, WANG S, CHATANI S, et al. Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 4976-4988.
- [7] 环境保护部, 发展改革委. 国家危险废物名录: 部令第1号[Z]. 北京, 2016.
- [8] 郑俊. 上海市典型工业区大气中VOCs及其来源分析[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2017, 46(2): 298-303.
- [9] 何家禧, 周伟, 黄红英. 工业用混合有机溶剂挥发性化学组分分析[J]. 中国职业医学, 2013, 40(3): 256-257.
- [10] 莫梓伟, 陆思华, 李悦, 等. 北京市典型溶剂使用企业VOCs排放成分特征[J]. 中国环境科学, 2015, 35(2): 374-380.
- [11] 田亮, 魏巍, 程水源, 等. 典型有机溶剂使用行业VOCs成分谱及臭氧生成潜势[J]. 安全与环境学报, 2017, 7(1): 314-320.
- [12] 赵锐, 黄络萍, 程军, 等. 成都市工业源重点VOC排放行业排放清单及空间分布特征[J]. 环境科学学报, 2018, 38(4): 1358-1367.
- [13] 陈浩, 林艳发, 钟学情. 2011-2013年深圳市龙岗区工作场所有机溶剂成分监测分析[J]. 实用预防医学, 2013, 22(4): 474-476.
- [14] 王肖丽, 金宇帆, 黄志炯, 等. 基于实地调研的广东省工业VOC排放清单改进研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(4): 1113-1124.
- [15] 余翔翔, 杨畅, 赵崇业, 等. 温州市木质家具行业VOCs排放特征及排放系数研究[J]. 现代商贸工业, 2019, 29(24): 194-195.
- [16] 梁小明, 陈来国, 孙西勃, 等. 基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源VOCs排放系数[J]. 环境科学, 2019, 40(10): 4382-4394.
- [17] 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(10): 632-634.
- [18] 刘自力. 废气中有机溶剂的处理及回收[J]. 化学工程与设备, 2017(4): 221-222.
- [19] 牛茹轩, 高明, 蔡洪英, 等. 重庆市废有机溶剂产生特性[J]. 中国环境科学, 2019, 39(3): 1101-1108.
- [20] 谢添, 杨文, 郭婷, 等. 化工行业挥发性有机物无组织排放特征研究: 以天津化工企业为例[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2017, 50(3): 79-83.
- [21] 苏艳明. 石化工业储罐无组织排放VOCs的定量探讨[J]. 石油化工安全环保技术, 2018, 34(3): 56-60.
- [22] 张秀青. 石化企业废气无组织排放源及排放量估算简介[J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 74-77.
- [23] 生态环境部. 石化行业VOCs污染源排查工作指南: 环办[2015]104号[Z]. 北京, 2014.
- [24] 王卓. 石化企业VOCs检测及排放量核算研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2016.

[25] 刘光启, 马连湘, 项曙光. 化学化工物性数据手册: 有机卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.

(本文编辑: 郑晓梅)

Establishment of VOCs emission model during the transfer process of waste organic solvent recycling enterprise

NIU Ruxuan^{1,2}, WU Chuanfu^{1,2}, YANG Yufei³, HUANG Zechun³, WANG Qunhui^{1,2,*}

1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. Beijing Key Laboratory on Resource-Oriented Treatment of Industrial Pollutants, Beijing 100083, China

3. Soil and Solid Waste Environmental Research Institute, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

*Corresponding author, E-mail: wangqh59@sina.com

Abstract In order to put forward a reasonable proposal for the reduction of volatile organic compounds (VOCs) in the recycling and utilization process of waste organic solvents, the VOCs emission models were established to estimate the emission coefficients of 18 types of common waste organic solvents for three types of waste organic solvents recycling and utilization enterprises. The results show that the emission coefficients were ordered as small enterprises > medium enterprises > large enterprises. The VOCs emission coefficients of small enterprises were high, ranging from 9.04 g·kg⁻¹ to 12.59 g·kg⁻¹. The VOCs emission coefficients of medium enterprises were 8.89~10.69 g·kg⁻¹, and the VOCs emission coefficient of large enterprises were 0.09~3.04 g·kg⁻¹. Small and medium enterprises had the highest emission coefficients in the out-tube residual liquid. Large enterprises had the highest emission coefficients in the charging process. Temperature had the effects on VOCs emissions, and had the greatest effect on large enterprises. It is suggested that small enterprises use sealed pipelines to transport materials and install VOCs absorption devices at the feeding and charging ports. The operating place and the storage tanks in large enterprises should be kept in low temperature. The research results can provide reference for the control of VOCs emissions.

Keywords waste organic solvents; VOCs; recycling and utilization; emission model; pollutants reduction