

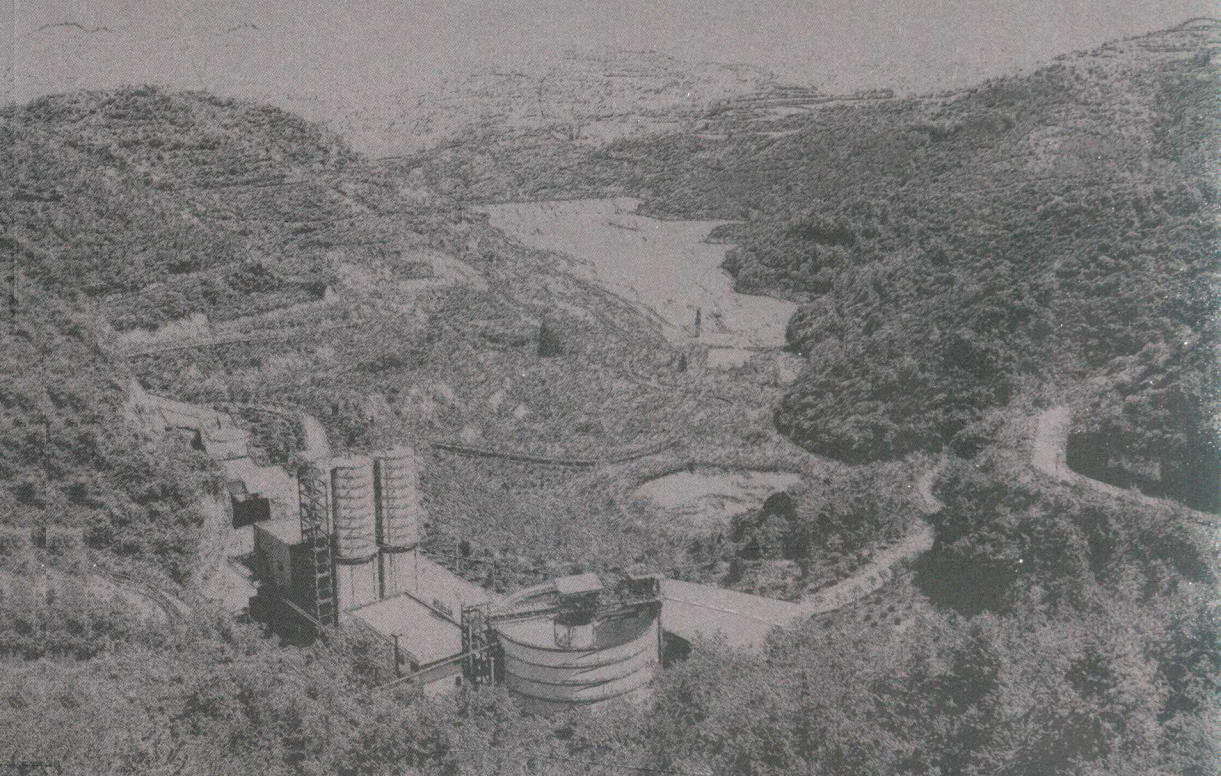
挥发性有机物污染控制系列丛书

VOCs

工艺过程溶剂蒸发 挥发性有机物排放研究

Evaporation Loss Sources

沙莎 闵健 王赫婧 庄思源 于喆 等编译
王冬朴 蔡梅 吕巍 审校



中国环境出版集团

挥发性有机物污染控制系列丛书

工艺过程溶剂蒸发挥发性有机物排放研究

沙 莎 闵 健 王赫婧 庄思源 于 喆 等 编译

王冬朴 蔡 梅 吕 巍 审校

中国环境出版集团·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

工艺过程溶剂蒸发挥发性有机物排放研究/沙莎等
编译. —北京: 中国环境出版集团, 2019.8

(挥发性有机物污染控制系列丛书)

ISBN 978-7-5111-4067-8

I. ①工… II. ①沙… III. ①涂装工艺—挥发性
有机物—工业污染防治—研究 IV. ①X783

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 177894 号

出版人 武德凯
策划编辑 黄晓燕
责任编辑 李兰兰
责任校对 任 丽
封面设计 宋 瑞



更多信息, 请关注
中国环境出版集团
第一分社

出版发行 中国环境出版集团
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112735 (第一分社)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2019 年 8 月第 1 版
印 次 2019 年 8 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 13.75
字 数 230 千字
定 价 58.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载、违者必究。】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前 言

工艺过程源和溶剂使用源是我国大气挥发性有机物 (VOCs) 最主要的工业来源。工业涂装工艺由于使用溶剂型涂料、稀释剂和清洗剂, 会形成大量 VOCs 排放。依据 2015 年全国人为源 VOCs 排放清单, 工业涂装 VOCs 排放占整个工业源 VOCs 排放量的 20% 以上。

参照国家《大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南(试行)》源分类方法, 工艺过程源包括石化工业和其他工艺过程共 2 个二级分类, 其中石化工业类下分天然原油和天然气开采、基础化学原料制造、肥料制造等 16 个三级分类; 其他工艺过程类下分水泥、石灰和石膏的制造, 砖瓦、石材及其他建筑材料制造, 玻璃及玻璃制品制造等 14 个三级分类。目前, VOCs 研究涉及的行业主要包括石油化工类下分的药品制造、涂料、油墨、颜料以及类似产品制造、塑料人造革及合成革制造、天然原油和天然气开采、精炼石油产品以及基础化学原料制造, 以及其他工艺过程类下分的人造板制造、炼焦等 8 个三级分类行业。不同行业排放 VOCs 组成和规律差异大, 不具备完全的可比性, 对所有行业的 VOCs 排放进行量化分析的难度较大。

此外, 已有监测结果表明, 工业涂装废气排放中富含苯系物、含氧挥发性有机物 (OVOCs) 等活性强、毒性大的 VOCs 物质。基于此, 国务院印发的《“十三五”节能减排综合工作方案》, 环境保护部、国家发展和改革委员会、财政部、交通运输部、国家质量监督检验检疫总局、国家能源局印发的《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》均将工业涂装纳入“十三五”期间全国 VOCs 减排的重点领域。

AP-42 相关文献资料为美国国家环境保护局 1995 年 1 月发布的第五版, 在 VOCs 定义与表征、监测方法、排放量估算方法以及污染控制标准体系方面的研

究较为全面和深入，是 VOCs 管理研究的首要借鉴对象。为贯彻落实《大气污染防治行动计划》（国发〔2013〕37号），生态环境部环境工程评估中心组织翻译了《工艺过程溶剂蒸发挥发性有机物排放研究》（*Evaporation Loss Sources*, EPA, AP-42, 第五版，第一卷）。有机溶剂蒸发损失主要包括干洗厂、表面涂层操作和脱脂操作等排出的有机溶剂，本书内容包括：第1章干洗工艺，第2章喷涂工艺，第3章废水收集、处理及存储工艺，第4章聚酯树脂塑料产品制作工艺，第5章沥青铺路操作工艺，第6章溶剂脱脂工艺，第7章废溶剂回收工艺，第8章罐和桶的清洗工艺，第9章印刷工艺，第10章消费者溶剂用品，第11章纺织品印花工艺，第12章橡胶制品加工工艺。其中，重点对第2章喷涂工艺进一步细分子类别为非工业表面喷涂、一般工业表面喷涂、罐喷涂、电磁线喷涂、其他金属喷涂、平滑木质内墙板喷涂、纸张喷涂、支撑衬底的聚合喷涂、汽车和轻型载重卡车表面喷涂、压敏胶带和标签喷涂、金属线圈表面喷涂、大型设备表面喷涂、金属家具表面喷涂、磁带制作、商用机器的塑料部件表面喷涂等；第9章印刷工艺细分为一般图形印刷和书刊凹版印刷两种操作工艺。

参与本书翻译的人员及其负责的章节如下：第1章：沙莎；第2章：闵健；第3章：王赫婧；第4章：庄思源；第5章：于喆；第6章：梁睿；第7章：腾巍；第8章：罗霖；第9章：范真真；第10章：郎兴华；第11章：刘贺峰；第12章：王大壮。本书审校由王冬朴、蔡梅和吕巍完成。

本书的翻译得到了生态环境部相关领导的帮助与支持。

本书的翻译工作十分复杂，我们尽了最大努力，力求忠于原文，并试图尽量表述清晰达意。另外，原文为20世纪文稿，选用的多为历史数据，本书的国际单位制和英制数据取值均和原文保持一致，供读者参考。为了便于读者阅读，本书文后附加了英制和国际单位的换算表。鉴于译校者的知识面和水平有限，书中仍会有不当之处，望广大读者不吝指正，以供再版时修改。

编译者

2019年6月

目 录

1 干洗工艺	1
1.1 概述	1
1.2 排放物及其控制	3
1.3 参考文献	5
2 喷涂工艺	6
2.1 非工业表面喷涂	6
2.2 通用工业表面喷涂	8
2.3 罐喷涂	13
2.4 电磁线喷涂	17
2.5 其他金属喷涂	19
2.6 平滑木质内墙板喷涂	25
2.7 纸张喷涂	28
2.8 支撑衬底的聚合喷涂	31
2.9 汽车和轻型载重卡车表面喷涂	39
2.10 压敏胶带和标签喷涂	46
2.11 金属线圈表面喷涂	53
2.12 大型设备表面喷涂	58
2.13 金属家具表面喷涂	63
2.14 磁带制作	67

2.15	商用机器的塑料部件表面喷涂	75
3	废水收集、处理及存储工艺	87
3.1	概述	87
3.2	排放物	93
3.3	控制	123
3.4	术语汇编	125
3.5	废水-温室气体	126
3.6	参考文献	129
4	聚酯树脂塑料产品制作工艺	132
4.1	概述	132
4.2	排放量及其控制	137
4.3	参考文献	140
5	沥青铺路操作工艺	142
5.1	概述	142
5.2	排放物	143
5.3	参考文献	145
6	溶剂脱脂工艺	146
6.1	概述	146
6.2	排放物及其控制	151
6.3	参考文献	152
7	废溶剂回收工艺	153
7.1	工艺过程说明	153
7.2	排放物及其控制	157
7.3	参考文献	159

8	罐和桶的清洗工艺.....	160
8.1	概述.....	160
8.2	排放物及其控制.....	162
8.3	参考文献.....	164
9	印刷工艺.....	165
9.1	一般图形印刷.....	165
9.2	书刊凹版印刷.....	176
10	消费者溶剂用品.....	182
10.1	概述.....	182
10.2	排放.....	182
10.3	参考文献.....	183
11	纺织品印花工艺.....	184
11.1	工艺过程说明.....	184
11.2	排放物及其控制.....	189
11.3	参考文献.....	191
12	橡胶制品加工工艺.....	193
12.1	工艺过程概述.....	193
12.2	设备规模说明.....	208
12.3	排放物及其控制.....	208
12.4	排放因子.....	208
12.5	参考文献.....	210
	附件：计量单位换算表.....	211

1 干洗工艺

1.1 概述¹⁻²

干洗是指用非水有机溶剂清理织物，其过程包括 3 个步骤：（1）在溶剂中清洗织物；（2）旋转提取多余溶剂；（3）在热气流中翻转干燥。

工业中常用的清洗液有两种：石油溶剂和合成溶剂。石油溶剂（如 Stoddard 和 140-F）与煤油类似，也是价格低廉的可燃碳氢化合物混合物。在作业过程中使用石油溶剂的统称为石油类工厂。合成溶剂不易燃烧，属于价格较为昂贵的卤代烃。四氯乙烯和三氯三氟乙烷是现今常用的两种合成干洗溶剂，作业过程中使用这两种溶剂的分别叫作四氯类工厂和氟碳类工厂。

干洗机有两种基本类型：传送式和一体式。传送式干洗机是在独立的机器中分别完成洗涤和烘干。通常，在衣物传送到烘干机之前，洗衣机从中提取多余的溶剂，一些老式石油工厂有独立的提取器完成这个操作。一体式干洗机的所有洗涤、提取和烘干操作都在一整套设备中完成。所有石油溶剂干洗机都属于传送式；合成溶剂干洗机可以是一体式，也可以是传送式。

干洗行业分为三大类：投币设施、商业经营和工业清洗。投币设施通常是自助式为顾客提供干洗服务，只使用合成溶剂。这种干洗机较小，只能洗涤 3.6~11.5 kg 的衣物。

商业经营包括小型社区干洗店和特许经营干洗店，主要是为顾客清洗脏污衣物，通常使用四氯乙烯和石油溶剂。常规四氯厂使用洗涤容量为 14~27 kg 的洗衣机/提取器以及等容量的回收烘干机。

过滤器中收集的固体（污物）通常一天清除一次。处置之前，可经过“烹煮”污物回收部分溶剂。蒸馏器和污物烹煮炊具的蒸汽排至冷凝器和分离器，以便回收更多溶剂。在很多四氯类工厂，冷凝器尾气排入碳吸附装置来回收部分溶剂。

衣物洗涤后送至烘干机，在热气流中翻转。烘干机的废气和洗衣机/提取器的少量废气排至水冷凝器和脱水器。回收的溶剂返回纯溶剂存储罐。30%~50%的四氯厂，冷凝器尾气排入碳吸附装置来回收部分溶剂。要回收这些溶剂，设备必须用蒸汽定期解吸（通常是一天工作结束的时候）。解吸的溶剂和水被冷凝分离，回收的溶剂返回纯溶剂罐。

石油类工厂流程与图 1-1 的主要区别在于洗衣机和烘干机中没有溶剂回收，也没有污物炊具。氟碳涂料厂的不同之处在于使用的是无排气式制冷系统，而不是碳吸附装置；另一个不同之处是常规氟碳涂料厂可以使用筒式过滤器，在几百个周期后排水处理。

1.2 排放物及其控制¹⁻³

溶剂本身就是干洗操作的主要排放物，通常会从洗衣机、烘干机、溶剂蒸馏、污物炊具、蒸馏余液、过滤污物存储区、渗漏管、凸缘和泵中泄漏。

石油类工厂通常不使用溶剂还原的方法，因为石油类工厂成本低廉，而且收集蒸汽会存在火灾隐患。但有些污染物的排放可以通过维护设备（防止线头积累和溶剂泄漏等）和使用得当的操作方式（如机械装置不过载）来控制。碳吸附和焚化对于石油类工厂在污染物控制技术上具有可行性，但成本较高。

由于四氯乙烯成本较高，四氯厂通常需要溶剂还原。如图 1-1 所示，可在洗衣机、烘干机、蒸馏和污物炊具中使用冷凝器、脱水器、溶剂分离器或碳吸附装置对溶剂进行回收。碳吸附装置中的溶剂以一天一次的频率用蒸汽解吸、从冷凝水中冷凝分离，然后返回纯溶剂存储罐。残余的溶剂从精蒸馏塔底排出，污物不会被回收。与石油类工厂类似，通过对所有设备进行维护和得当的操作方式，排放物就可以得到良好控制。

所有氟碳干洗机都是内置溶剂还原装置的密闭型一体机，可节约溶剂蒸气。但如果维护或操作不当，可能会导致排放增加。新式机型安装了制冷系统，用于

从洗衣机或干洗机排气中还原溶剂。

干洗操作溶剂损耗排放因子参见表 1-1。

表 1-1 干洗操作溶剂损耗排放因子

排放因子等级：B

溶剂类型 (所用工艺过程)	来源	排放率 ^a	
		常规系统	得到妥善控制的系统
		kg/100 kg	kg/100 kg
石油溶剂 (传送式工艺过程)	洗衣机/烘干机 ^b	18	2 ^c
	过滤处理		
	未烹煮(排水)	8	
	离心		0.5~1
	蒸馏余液处理	1	0.5~1
	杂项 ^d	1	1
四氯乙烯 (传送式工艺过程)	洗衣机/烘干机/蒸馏/污物炊具	8 ^e	0.3 ^c
	过滤处理		
	未“烹煮”的污物	14	
	“烹煮”过的污物	1.3	0.5~1.3
	筒式过滤器	1.1	0.5~1.1
	蒸馏余液处理	1.6	0.5~1.6
	杂项 ^d	1.5	1
三氯三氟乙烷 (一体式工艺过程)	洗衣机/烘干机/蒸馏 ^f	0	0
	筒式过滤器处理	1	1
	蒸馏余液处理	0.5	0.5
	杂项 ^d	1~3	1~3

^a 参考文献 1-4。计量单位为溶剂重量/清洗衣物重量(容量×负载)。排放量可以根据消耗的溶剂数量估算。假定所有溶剂输入最终都逸散到大气中,消耗溶剂的排放因子可使用 1 000 kg/Mg。

^b 清洗的衣物材料不同,溶剂用量也不同(合成纤维为 10 kg/100 kg;棉为 20 kg/100 kg;皮革为 40 kg/100 kg)。

^c 洗衣机、烘干机、蒸馏和污物炊具的排放物全部通过碳吸附装置进行处理。

^d 杂项来源包括凸缘、泵和存储罐的泄漏和固定损耗(如开关烘干机等)。

^e 洗衣机、烘干机、蒸馏和污物炊具未控制排放物的平均值约为 8 kg/100 kg。洗衣机的溶剂排放约占 15%,烘干机占 75%,蒸馏和污物炊具分别占 5%。

^f 基于氟碳涂料厂安装的常规制冷系统。

常规投币设施和商业经营工厂每年的排放低于 1 t。排放量估算的应用范围太广，无法具体到每个小型设施。针对大范围的估算，表 1-2 中的排放因子适用于投币设施和商业经营的干洗排放。

表 1-2 干洗工厂人均溶剂损耗排放因子^a

排放因子等级：B

操作	排放因子	
商业经营	0.6 kg/ (a·人)	1.9 g/ (d·人) ^b
	-1.3 lb/ (a·人)	-0.004 lb/ (d·人)
投币设施	0.2 kg/ (a·人)	0.6 g/ (d·人)
	-0.4 lb/ (a·人)	-0.001 lb/ (d·人)

^a 参考文献 2-4。所有非甲烷挥发性有机物。

^b 假定每周 6 天操作日(313 d/a)。[译者注：此处年统计天数与表 2-1 中(312 d/a)略有不同，可统一修正为 312 d/a。]

1.3 参考文献

1. *Study To Support New Source Performance Standards For The Dry Cleaning Industry*, EPA Contract No. 68-02-1412, TRW, Inc., Vienna, VA, May 1976.
2. *Perchloroethylene Dry Cleaners-Background Information For Proposed Standards*, EPA-450/3-79-029a, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, August 1980.
3. *Control Of Volatile Organic Emissions From Perchloroethylene Dry Cleaning Systems*, EPA-450/2-78-050, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, December 1978.
4. *Control Of Volatile Organic Emissions From Petroleum Dry Cleaners (Draft)*, Office Of Air Quality Planning And Standards, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, February 1981.

2 喷涂工艺

2.1 非工业表面喷涂^{1,3,5}

2.1.1 概述

非工业表面喷涂工艺是表面喷涂技术在非制造领域的应用，分为建筑表面喷涂和汽车整修两大类。建筑表面喷涂涉及工业和非工业结构。汽车整修包含损坏或磨损的公路机动车表面抛光喷漆，而不含机动车在制造过程中的喷漆。

喷涂单一建筑表面或喷涂一辆汽车所产生的废气排放量是用总容量乘以特定的应用系数计算得出的。在一个面积较大的地理区域，该区域包含非工业表面喷涂技术的诸多主要和次要应用，若要估算喷涂所产生的废气排放量，就需要开发一种面源估算方法。对于一个面积较大的地理区域，建筑表面喷涂和汽车整修所产生的废气排放数据通常很难汇总。在喷涂操作所产生的废气排放量过大和/或无法得到可用资源来详细计算实际喷涂量时，可以按照活动中涉及的人数或员工数的一定比例估算排放量。表 2-1 显示了国家规定的排放数据系数并给出了建筑表面喷涂和汽车整修领域每个人或每个员工的排放量。

水彩颜料在建筑喷涂领域的使用减少了 VOC 的排放。当前消耗趋势显示，水彩建筑喷涂越来越多地取代了使用溶剂的喷涂。进行汽车整修的场所通常都封闭得不彻底，很难控制废气排放。如果在封闭良好的区域中进行汽车整修，就可以使用吸附器（活性炭）或加力燃烧室来实现废气排放的控制。据报道，活性炭的收集效率已达到 90% 甚至更高。虽然水帘或注水口密封垫对于溶剂气体的挥发

影响很小甚至没有任何影响，但却被广泛用于阻挡油漆喷涂产生的微粒排放。

表 2-1 有关建筑表面喷涂和汽车整修所产生的 VOC 的国家规定

排放量和排放因子^a

排放因子等级：C

排放量	建筑表面喷涂	汽车整修
国家规定		
Mg/a (ton/a)	446 000 (491 000)	181 000 (199 000)
人均		
kg/a (lb/a)	2.09 (4.6)	0.84 (1.9)
g/d (lb/d)	5.8 (0.013) ^b	2.7 (0.006) ^c
每个员工		
Mg/a (ton/a)	ND	2.3 (2.6)
kg/d (lb/d)	ND	7.4 (16.3) ^c

^a 参考文献 3、5-8。所有的非甲烷有机物。ND 表示无数据。

^b 参考文献 8。计算方式为：用 kg/a (lb/a) 除以 365 d，并转换为相应的单位。

^c 假定每周 6 天操作日 (312 d/a)。

2.1.2 参考文献

1. *Air Pollution Engineering Manual*, Second Edition, AP-40, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, May 1973. Out of Print.
2. *Control Techniques For Hydrocarbon And Organic Gases From Stationary Sources*, AP-68, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, October 1969.
3. *Control Techniques Guideline For Architectural Surface Coatings (Draft)*, Office Of Air Quality Planning And Standards, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, February 1979.
4. *Air Pollutant Emission Factors*, HEW Contract No. CPA-22-69-119, Resources Research Inc., Reston, VA, April 1970.
5. *Procedures For The Preparation Of Emission Inventories For Volatile Organic Compounds, Volume I*, Second Edition, EPA-450/2-77-028, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, September 1980.

6. W. H. Lamason, "Technical Discussion Of Per Capita Emission Factors For Several Area Sources Of Volatile Organic Compounds", Technical Support Division, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, March 15, 1981. Unpublished.

7. *End Use Of Solvents Containing Volatile Organic Compounds*, EPA-450/3-79-032, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, May 1979.

8. Written communications between Bill Lamason and Chuck Mann, Technical Support Division, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, October 1980, and March 1981.

2.2 通用工业表面喷涂¹⁻⁴

2.2.1 工艺过程说明

表面喷涂是将装饰性材料或防护材料以液体或粉末的形式喷涂在物体的底层。这些涂料通常包括一般的溶剂型颜料、油漆、亮漆和水稀释漆。采用刷漆、滚漆、喷漆、浸漆和淋漆等多种方式喷涂表面后,要让表面风干和/或加热烘干,消除喷涂表面的挥发性溶剂。粉末型涂料可以用在热表面,或者可以溶化后以流体形式喷涂在物体表面。其他涂料可通过红外线或电子束系统热疗法聚合后喷涂在物体表面。

喷涂工艺

表面喷涂工艺有两种,即“不受约束”喷涂和“受约束”喷涂。不受约束喷涂工艺能够满足各种制造商的规格要求,达到订单标准,与受约束喷涂工艺相比,能够更加灵活地处理喷涂和溶剂频繁变化的状况。而受约束的喷涂工艺要在单一设施内部进行产品制造和喷涂,可以使用相同的溶剂连续操作。不受约束与受约束的喷涂工艺在适用于喷涂生产线的排放控制系统上有所不同,因为在不受约束的情况下,并不是所有的控制在技术上都是可行的。

喷涂规格

为便于处理和应用,传统喷涂包含至少 30%浓度的溶剂,通常包含 70%~80%的溶剂。这些溶剂可以是挥发性的乙醚、醋酸盐、芳香族、苯醚、脂肪烃的一种成分和/或这些成分与水的混合物。溶剂浓度低于 30%的喷涂称为低溶剂喷涂或

“高固态”喷涂。

目前市场上出现了一种替代喷涂技术，称为水性喷涂，包括3种类型：水乳化液、水溶性和胶体分散液以及电喷涂液。水与乳化和分散涂料中的溶解有机物的常见比例为80:20和70:30。

包含两个组分且要烘干的催化涂料、粉末涂料、热熔涂料，以及要经过辐射（紫外线和电子束）的涂料实质上不得包含任何VOC，尽管一些单体有机物和其他较低分子量有机物可能是易挥发的。

根据产品要求和喷涂的材料，可能要对表面进行一层或多层喷涂。第一层喷涂要覆盖表面瑕疵或确保涂料的附着。中间的喷涂通常是上色、加纹理或印记，往往要加透亮的保护面漆。尽管预期用途和待涂覆材料决定了喷涂中所用的化合物和树脂，但一般涂层类型与所述涂层类型并没有区别。

喷涂应用程序

传统喷涂是气雾形式，通常是手动操作，是最易挥发的喷涂方法之一。可以灵活改变颜色，也可以在许多操作情况下涂出各种大小和形状的模式。传统的、催化的或水性的涂料可以在图案很少修改的情况下使用。这种喷涂操作的缺点是效率太低，空气压缩机的能耗要求太高。

在无空气热喷涂中，油漆是从喷雾嘴喷出的。由于容积流较少，喷出量也会相应地减少。此外，需要的溶剂较少，因此会减少挥发性有机物的排出。必须注意的是，要正确控制喷涂流量，避免喷嘴口阻塞和磨损。

对于低黏度涂料，静电喷涂是最有效的方式。带电涂料粒子被吸附到带相反电荷的表面。可以使用喷枪、转盘或钟状喷雾器来喷射涂料。应用效率可达到90%~95%，油漆包裹程度和边缘喷涂效果都很好。但是，内壁和凹入表面很难喷涂。

滚涂技术用于在平坦的表面涂漆和涂墨。如果圆柱形滚子与要喷涂的表面沿同一方向移动，系统就称为正转辊喷涂机，如果二者的旋转方向相反，则称为逆转辊喷涂机。可以在任何平坦的表面高效、均匀且高速地进行喷涂。印刷和装饰压纹是采用正转辊实现的。逆转辊用于将填充涂料嵌入多孔或坑洼衬料（包括纸张和织物）中，使得表面平滑均匀。

刮刀涂色的成本相对较低，但不适合给不稳定的材料上色，如针织品，或者