

长三角典型区域玻璃钢制品行业挥发性有机物 产排情况及控制技术应用状况

姚 琪 李舜斌 杨梦茜 张熙栋

(南京大学环境规划设计研究院集团股份公司,江苏 南京 210093)

摘要 在调研长三角典型区域 83 家玻璃钢制品企业生产工艺、挥发性有机物(VOCs)控制技术的基础上,分析了玻璃钢制品生产过程中 VOCs 的来源及组分,并为玻璃钢制品企业 VOCs 控制提供建议。结果表明,玻璃钢制品行业 VOCs 主要来自于不饱和聚酯树脂等原辅料在物理加工生产过程中的易挥发组分,首要污染物为苯乙烯,其质量分数达到 54.63%~86.42%,应作为玻璃钢制品行业 VOCs 管控的首要控制指标。长三角典型区域的玻璃钢制品生产工艺仍以手工糊制为主,建议采用机械化加工和真空导入代替手工糊制并研究降低组合工艺的成本。长三角典型区域玻璃钢制品企业采用的 VOCs 末端治理工艺以活性炭吸附及其组合工艺为主,处理效率虽略低于燃烧,但仍是目前该行业 VOCs 控制技术的最佳选择。

关键词 玻璃钢制品 挥发性有机物 苯乙烯 活性炭吸附

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2023.03.010

Generation and emission of VOCs in glass fiber reinforced plastic products industry and application of control technology in typical area of Yangtze River Delta YAO Qi, LI Shunbin, YANG Mengxi, ZHANG Xidong. (Academy of Environmental Planning & Design Co., Ltd., Nanjing University, Nanjing Jiangsu 210093)

Abstract: Based on investigation of production process and volatile organic compounds (VOCs) control technologies of 83 companies producing glass fiber reinforced plastic (FRP) products in typical area of Yangtze River Delta, this study analyzed the source and components of VOCs in the production process of FRP, providing advice for FRP products industry to control VOCs. Results showed that the VOCs in the FRP industry mainly came from the volatile components of the raw and auxiliary materials such as unsaturated polyester resin (UPR) in the physical processing and production processes, and the primary component was styrene, whose mass fraction was 54.63%-86.42%. Therefore, styrene should be used as the primary control index for VOCs control in the FRP products industry. The production process of FRP products in this region was still dominated by manual paste. It was suggested that mechanized processing and vacuum introduction should replace manual paste. It was also necessary to research how to lower the cost of combination processes. The VOCs terminal treatment process adopted by the FRP companies in this region was mainly activated carbon adsorption and its combination processes. Although the treatment efficiency was a bit lower than that of combustion, it was still the most suitable choice for the VOCs control in the FRP industry.

Keywords: glass fiber reinforced plastic products; volatile organic compounds; styrene; activated carbon adsorption

玻璃钢学名玻璃纤维增强塑料,是以玻璃纤维及其制品(玻璃布、带、毡、纱等)作为增强材料,以合成树脂作为基体材料的一类复合材料。玻璃钢制品生产属于玻璃纤维产业的下游产业,是玻璃纤维产业的重要产品之一。在国家鼓励和倡导绿色、低碳、循环、可持续的生产生活方式背景下,风力发电、城市轨道交通、全国高速铁路网、汽车轻量化改造等领域的投资力度明显增大,玻璃钢制品行业从而得到了快速发展。

挥发性有机物(VOCs)是玻璃钢制品生产过程中产生的主要大气污染物。VOCs 不同于常规大气污染物,大多数 VOCs 具有生物有害性。同时,大部分 VOCs 还具有光化学反应性,在紫外线照射下能与大气中其他化学成分反应形成各种有毒有害物质^[1-3]。因此,做好 VOCs 排放控制十分必要。

VOCs 的控制技术种类很多,有热力燃烧^{[4]74}、催化燃烧^{[4]74}、生物处理^[5]、光催化降解^[6]、吸收^[7]、吸附^[8]、冷凝^[9]等。虽然多种控制技术组合^[10-11]可

第一作者:姚 琪,女,1983 年生,硕士,高级工程师,主要从事大气污染防治研究。

以达到对 VOCs 更佳的控制效果,但在实际生产过程中,企业往往因为经济原因而选择单一控制技术。

随着《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB 37822—2019)的出台,对于 VOCs 从储存、转移、运输到使用、收集、治理、排放的全过程控制提出了更高的要求。而且,《国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要》提出,加快 VOCs 排放综合整治,VOCs 排放总量要下降 10% 以上。为此,对不同行业的 VOCs 产排实行更加精细化的管控势在必行。石油、化工、工业涂装等重点行业的 VOCs 已是长期以来被重点关注的控制对象,但玻璃钢制品行业却鲜少被关注。

玻璃钢制品行业主要集中在长三角区域,其中江苏省玻璃钢船艇制造企业数量占到了全国的近一半,为玻璃钢船艇制造重点发展的区域,但这些企业大部分规模不大,环境管理粗放,污染物排放多,排放执行的标准不统一。

本研究在调研了 83 家江苏省玻璃钢船艇制造企业作为长三角典型区域玻璃钢制品企业的基础上,研究了玻璃钢制品生产过程中 VOCs 的产排情况,并对 VOCs 的处理技术应用情况进行了分析,以期对玻璃钢制品行业 VOCs 的管控及治理提供参考。

1 研究对象和方法

1.1 研究对象

根据第二次全国污染源普查及排污许可统计数据,调研区域现共有在产玻璃钢制品企业 371 家,其中大型企业 4 家、中型企业 4 家、小微企业 363 家。依企业规模,本研究选取了 1 家大型企业、1 家中型企业、81 家小微企业进行了调研。

1.2 研究方法

通过资料收集和现场调研相结合的方法核查调研企业涉及 VOCs 排放的工序、源强、处理效率情况,从使用原料、生产工艺方面分析玻璃钢制品企业的产排污节点及排放方式;收集调研企业废气治理设施的设计资料、实际运行情况和进出口浓度、排放速率等信息,挑选可涵盖不同企业规模、不同生产工艺和不同废气控制方法的部分企业进行实地监测和非目标污染物筛查,分析玻璃钢制品企业产排 VOCs 的主要组分、处理工艺的应用情况,并评估处理工艺的净化效率。

实地监测方法:有组织废气采集及测定参照《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 734—2014)。

2 结果与讨论

2.1 玻璃钢制备所需原辅料的总结

玻璃钢制备所需主要原料为玻璃纤维和不饱和聚酯树脂(UPR)。辅料主要是指使合成树脂固化及性能改善的添加材料,包括引发剂及固化剂、促进剂等^{[12]10}。各原辅料的主要化学成分如表 1 所示。玻璃纤维为无机非金属材料,不含 VOCs。UPR 主要由酸酐与二元醇缩聚并溶于稀释兼交联剂的苯乙烯中^[13-14],反应过程中会产生苯类、醛类等副产物。玻璃钢制品企业使用的 UPR 中苯乙烯的质量分数通常在 20%~40%。引发剂及固化剂是使 UPR 由液态转化为固态必须使用的辅料,常用的引发剂及固化剂有过氧化环乙酮和过氧化甲乙酮,通常前者用量为 UPR 质量的 4%,后者用量为 UPR 质量的 2%。为缩短 UPR 固化时间而加入的促进剂,常用的是环烷酸钴、异辛酸钴等^[15],用量一般为 UPR 质量的 1%~4%。可以发现,玻璃钢制备过程中的 VOCs 主要来源于 UPR。

表 1 原辅料含有的主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of raw and auxiliary materials

材料	主要化学成分
原料	玻璃纤维 二氧化硅、氧化铝、氧化钙等
UPR	苯乙烯、苯酐、顺酐、乙二醇、一缩二乙二醇等
辅料	引发剂及固化剂 过氧化甲乙酮、过氧化环乙酮等
促进剂	环烷酸钴、异辛酸钴等

2.2 玻璃钢制品企业产污节点

玻璃钢制品行业属于复合材料生产行业,生产工艺有手工糊制、机械化加工和真空导入等^{[12]11,[16]}。手工糊制的 VOCs 在配料、糊制、喷涂及后续固化环节都有产生。机械化加工在配料阶段的 VOCs 产生情况与手工糊制相似,虽然固化、成型时间较短,但却是机械化加工 VOCs 产生的主要环节。真空导入的 VOCs 产生主要集中在抽真空、检漏及后续脱模环节。图 1 把玻璃钢制品企业 VOCs 的产污节点归纳为节点一和节点二。节点一主要指手工糊制、机械化加工、真空导入等,节点二指上述生产工艺的后续固化、成型、脱模等。两个节点基本都只发生物理反应,也就是说,玻璃钢制品行的 VOCs 主要来自 UPR 等原辅料在物理加工生产过程中的易挥发组分。本次调研中有 56.6% 的玻璃钢制品企业的生产工艺仍以手工糊制为主,38.6% 采用拉挤、缠绕等机械化加工,只有 4.8% 的企业采用了真空导入。

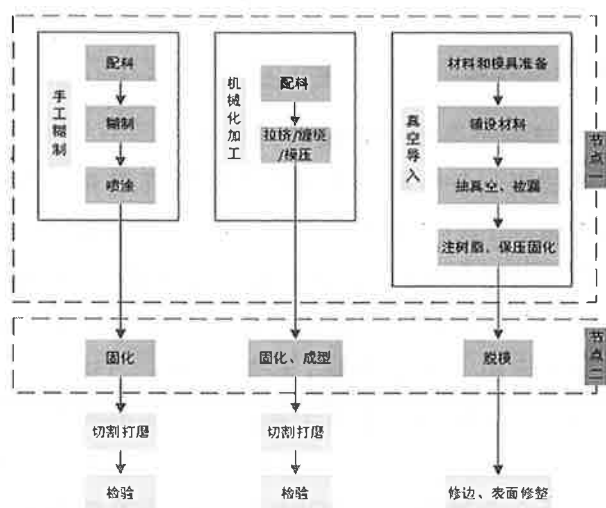


图 1 玻璃钢制品企业产污节点

Fig.1 The pollution production of glass fiber reinforced plastic products companies

2.3 玻璃钢制品企业排放 VOCs 组分分析

本研究挑选了 9 家玻璃钢制品企业进行了实地监测,结果发现,玻璃钢制品生产过程中产生的主要 VOCs 污染物为苯乙烯、邻二甲苯、乙苯、苯甲醛等。结合玻璃钢制备所需原辅料及玻璃钢制品行业生产工艺可以发现,VOCs 污染物主要来自于原辅料本身的自然挥发。

玻璃钢制品企业 VOCs 组分的相对组成详见图 2。可以看出,无论采用何种生产工艺,苯乙烯都是首要污染物,占有 VOCs 组分总质量的 54.63%~86.42%。其中,有组织排放的苯乙烯最大质量浓度为 1.280 mg/m³,最小为 0.002 mg/m³,中位数为 0.900 mg/m³,平均值为 0.313 mg/m³,排放浓度较低。但即便浓度很低,按照国家现行政策,原则上 VOCs 都必须开展治理,即使达标也要有相应的治理措施。因此,在对玻璃钢制品企业进行 VOCs 管控时应首先对苯乙烯进行治理。

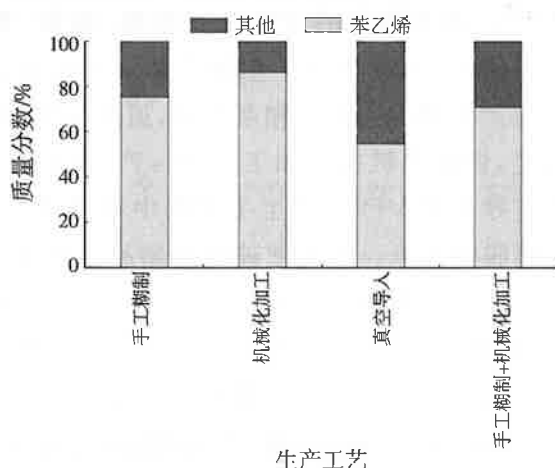
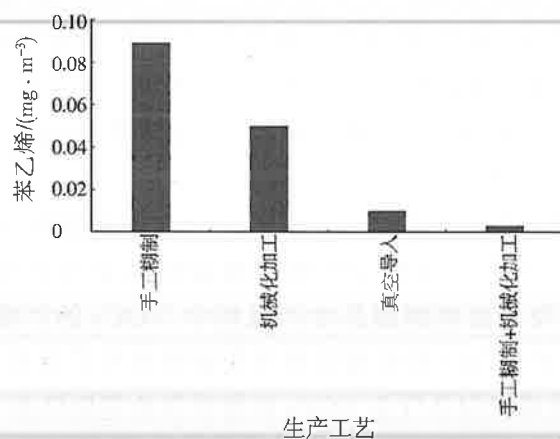


图 2 不同生产工艺的玻璃钢制品企业排放的 VOCs 组分相对组成

Fig.2 VOCs components proportions emitted by glass fiber reinforced plastic products companies with different production processes

从图 3 中可以看出,苯乙烯浓度从高到低的生产工艺排序为手工糊制>机械化加工>真空导入>手工糊制+机械化加工,手工糊制产生的苯乙烯质量浓度为 0.089 mg/m³,分别是机械化加工(0.050 mg/m³)和真空导入(0.010 mg/m³)的 1.78、8.90 倍,说明采用手工糊制工艺会产生更多的 VOCs,而采用机械化加工和真空导入会减少 VOCs 排放,这是因为机械化加工和真空导入的材料与空气接触的时间更短,生产效率更高,所以产生的污染物浓度更低。不过,手工糊制+机械化加工的组合工艺排放的苯乙烯浓度又明显低于真空导入,充分说明了组合工艺控制 VOCs 的优势,其重点是进一步研究如何降低组合工艺的成本。


 图 3 不同生产工艺的玻璃钢制品企业排放的苯乙烯
Fig.3 Styrene emitted by glass fiber reinforced plastic products companies with different production processes

2.4 玻璃钢制品行业 VOCs 控制技术应用状况

VOCs 控制技术分为两大类:一类是源头控制,包括严格把控原辅料的使用要求、改进生产工艺技术、加强设备维护管理等;另一类是以末端治理为主的控制性措施。

调研可知,苯乙烯在当前 UPR 生产过程中非常重要,难以替代或减量,但可以通过改进生产工艺技术、降低苯乙烯挥发等方式从源头减少 VOCs 的产生。

根据收集的资料和现场调研结果,玻璃钢制品企业目前采用的 VOCs 末端治理工艺以活性炭吸附及其组合工艺为主。77.1%的调研企业采用了以活性炭吸附为主的末端治理工艺,2.4%的企业采用了燃烧,12.1%的企业采用了水喷淋或紫外线光解,而有 8.4%的企业未采取任何污染控制性措施。

从图 4 可以看出,燃烧对 VOCs 的去除效果最好,可以去除 77.81%的苯乙烯。活性炭吸附可以去除 72.42%的苯乙烯,去除效率虽略低于燃烧,但因其工艺简单,风阻比燃烧约低一半,也不需要燃料,而且活性炭吸附剂的费用比催化剂低,因此其投资、

运行成本都比燃烧低很多,所以使用最为广泛。另外,玻璃钢制品企业产生的 VOCs 浓度较低,需要通过集气罩收集处理后排放,风量大,且生产过程中污染物产生是间断性的,而燃烧适用于持续性产生污染物的情况,从这一角度来说燃烧技术也不是很适合玻璃钢制品企业的 VOCs 控制。水喷淋可以去除大部分 VOCs,但同时给企业增加了废水的排放,有些得不偿失;紫外线光解除臭效果好,但对很多 VOCs 的去除效率不理想。

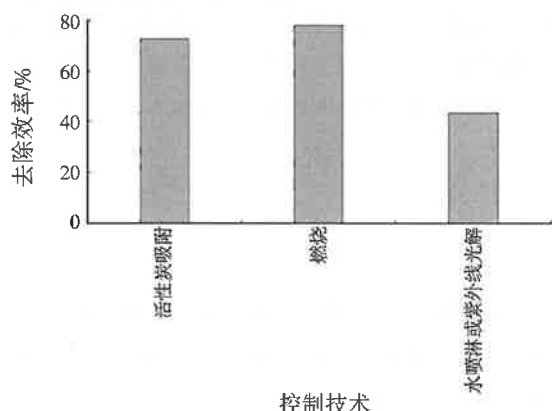


图4 不同控制技术的苯乙烯去除效率

Fig.4 Removal efficiency of styrene by different control technologies

考虑到玻璃钢行业 VOCs 的排放特点及目前控制技术应用广泛性和经济性,采用活性炭吸附处理玻璃钢制品行业的 VOCs 是当前该行业的最佳选择。

2.5 对玻璃钢制品企业的 VOCs 管控建议

综合考虑行业的污染物排放水平和环境管理水平,结合 VOCs 最新管控要求和行业发展趋势,按照“源头预防、过程管控、末端治理”的全过程管控理念对玻璃钢制品企业 VOCs 管控提出如下建议:

(1) 选择苯乙烯作为玻璃钢制品行业的特征 VOCs 控制指标,因为玻璃钢制品企业的 VOCs 组分中苯乙烯占到了总质量的 54.63%~86.42%,是玻璃钢制品生产过程中的主要 VOCs 污染物,制定相关标准限制玻璃钢制品行业 VOCs 时应首先考虑限制苯乙烯的排放浓度。

(2) 建议玻璃钢制品行业改进生产工艺,用机械加工或真空导入代替手工糊制,建议进一步研究开发新型生产工艺或降低组合工艺的成本,尽可能从源头减少 VOCs 的产生。

(3) 建议制定玻璃钢制品行业的 VOCs 管控详细技术规范,并将其融入到设计规范中,从而推动行业企业的技术进步。

3 结 论

(1) 玻璃钢制品行业废气的 VOCs 主要来自于

UPR 等原辅料在物理加工生产过程中的易挥发组分。目前,长三角典型区域玻璃钢制品企业的生产工艺仍以产生 VOCs 最多的手工糊制为主(56.6%)。机械化加工和真空导入工艺有助于 UPR 生产中减少 VOCs 排放,采用组合工艺更有助于减少 VOCs 的产生,但存在成本问题。

(2) 玻璃钢制品企业排放的 VOCs 中,苯乙烯为首要污染物,占有 VOCs 组分总质量的 54.63%~86.42%,因此苯乙烯应作为玻璃钢制品行业的特征 VOCs 控制指标,制定相关标准时应首先考虑限制苯乙烯的排放浓度。

(3) 从源头控制玻璃钢制品行业的 VOCs 目前存在困难,主要是因为苯乙烯在当前 UPR 生产过程中还难以替代或减量;目前,玻璃钢制品企业采用的 VOCs 末端治理工艺有活性炭吸附、燃烧、水喷淋或紫外线光解,以活性炭吸附及其组合工艺为主(77.1%),该技术可以去除 72.42% 的苯乙烯,处理效率虽略低于燃烧,但仍是目前玻璃钢制品行业 VOCs 控制技术的最佳选择。

参考文献:

- [1] ATKINSON R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12/13/14): 2063-2101.
- [2] 赵起越,牟莹.大气中 VOCs 的污染及其防治对策[J].四川环境, 2013, 32(1): 95-99.
- [3] 黄伟,余家燕,唐晓,等.重庆夏季区域臭氧污染状况与成因分析[J].四川环境, 2015, 34(4): 91-96.
- [4] 刘宗耀,曾永辉,刘俊伟,等.挥发性有机物末端治理技术研究进展[J].现代化工, 2022, 42(3).
- [5] 李大梅,赵李李.生物法处理挥发性有机废气的研究概况[J].江西化工, 2018(3): 37-39.
- [6] 代雪萍,王焱,谢晓峰,等.挥发性有机物治理技术研究现状[J].材料工程, 2020, 48(11): 1-8.
- [7] 武宁,杨忠凯,李玉,等.挥发性有机物治理技术研究进展[J].现代化工, 2020, 40(2): 17-22.
- [8] 苏晓濛,汤昊洋,吕伟,等.活性炭吸附法在挥发性有机物治理中的应用研究进展[J].化工管理, 2022(6): 38-40.
- [9] 魏昕,王刚,栾金义,等.二级膜分离—冷凝—吸附工艺处理石化罐区废气[J].化工环保, 2019, 39(3): 268-272.
- [10] 余子睿,刘映帆,郭珊珊,等.转轮浓缩—催化燃烧净化金属漆涂装有机废气[J].电镀与涂饰, 2020, 39(24): 1794-1798.
- [11] 姜理英,张瑜芬,胡俊,等.NTP 协同双金属锰基催化剂降解氯苯的性能研究[J].环境科学学报, 2021, 41(3): 922-931.
- [12] 武玲,王瑞.船用玻璃钢原料及成型工艺分析[J].天津纺织科技, 1999(4).
- [13] 宋余波.不饱和聚酯树脂的生产及应用[J].化学工业与工程技术, 1999(3): 20-23.
- [14] 王慧,邹林,刘小峯.2016-2017 年国内外不饱和聚酯树脂工业进展[J].热固性树脂, 2018(33): 56-65.
- [15] 张华.不饱和聚酯树脂在复合材料中的应用与发展[J].化学工程与装备, 2020(12): 253-254.
- [16] 刘涓涓.浅谈玻璃钢制品制作工艺[J].广船科技, 2013, 33(2): 38-42.