Exploration of VOCs Waste Gas Treatment Ideas for Color Coated Panels under the Background of Dual Carbon

Xiaojie Mo¹ Dechao Kong¹ Meiying Jin²

- 1. Shandong Environmental Protection Research and Design Institute Co., Ltd., Jinan, Shandong, 250109, China
- 2. Shandong Institute of Ecological and Environmental Planning, Jinan, Shandong, 250101, China

Abstract

In the context of dual carbon, in order to adapt to industry development and environmental requirements, based on the emission characteristics of waste gas, the treatment of VOCs waste gas should first consider the recyclable economic value of materials, and secondly, obtain a portion of energy recovery through effective treatment. We will use three methods: material accounting, formula calculation, and actual measurement estimation to calculate the low concentration exhaust gas emissions at room temperature in the roller coating industry. Comparative analysis of the feasibility of using solidified waste gas as fuel, and based on calculation data, discussion of the effectiveness and economy of VOCs waste gas treatment in this industry under the dual carbon background. Only by comprehensively and accurately analyzing the characteristics of VOCs emissions in the industry can scientific, effective, low-energy, and efficient governance results be achieved.

Keywords

double carbon; color-coated board; VOCs; exhaust gas treatment

双碳背景下彩涂板 VOCs 废气治理思路探讨

莫晓洁 1 孔德超 1 金美英 2

- 1. 山东省环境保护科学研究设计院有限公司,中国·山东济南 250109
- 2. 山东省生态环境规划研究院,中国·山东济南 250101

摘 要

双碳背景下为适应行业发展及环境要求,根据废气的排放特征,VOCs废气的治理首先要考虑物料的可回收经济价值,其次是通过有效的处理进而能获取一部分能量回收的处理方式。我们将采用物料核算、公式计算、实测估算三种方式对彩涂行业的辊涂间常温低浓度废气排放量进行核算。对比分析固化废气作为燃料的可行性分析,并根据计算数据,讨论在双碳背景下,该行业VOCs废气治理的有效性及经济性。只有在对行业VOCs废气排放特征进行全面、精准的分析基础上,才能取得科学、有效、低能、高效的治理效果。

关键词

双碳; 彩涂板; VOCs; 废气治理

1引言

通过调研、分析企业工业生产过程中含 VOCs 气体形成的各种场景,可以概括为三种含 VOCs 气体形成的过程: ①常温、常压条件下,在敞开面的空间内,含 VOCs 物料的自由挥发,通常这种场景下需要对含 VOCs 气体进行高效的收集后进行后续处理; ②生产工艺环节的排放,这部分含 VOCs 气体可以直接进入管道直接进行处理; ③在收集过程和管道输送过程中不可避免的环境释放。

【作者简介】莫晓洁(1977-),女,中国湖南沅江人,硕士,高级工程师,从事大气污染防控、VOCs废气治理等研究。

2 彩涂板行业 VOCs 废气来源

彩涂板是指将金属基板进行表面处理后涂敷(辊涂)涂料或粘接有机薄膜并烘烤而成的产品,可深加工成最终制品。"彩涂板"由基材、镀层、涂层三部分组成。金属基材分为钢材、铝材和不锈钢等;镀层分为电镀锌层、热镀锌层、热镀铝锌合金层;涂层分为环氧涂层、聚酯、硅改性聚酯涂层、氟碳树脂涂层等。板材的防腐性、耐久性、抗老化性等主要取决于涂层的性能。

为适应行业发展及环境要求,彩涂板涂料已不再选用三苯作溶剂的涂料。市场上通常以PMA(丙二醇甲醚醋酸酯),DBE[俗称尼龙酸二甲酯,是由琥珀酸(丁二酸)二甲酯CH₃OOC(CH₂)₂COOCH₃,戊二酸二甲酯CH₃OOC(CH₂)₃COOCH₃和己二酸二甲酯CH₃OOC(CH₂)₄COOCH三种成分混合],环

己酮,正丁醇等成分为溶剂的涂料。

涂料中的 VOCs 含量范围通常是 40%~50%, 在实际生产中需要添加 10%~30% 的稀释剂调制涂料,最终生产线使用的 VOCs 组分大约为 45%~60%,即整个彩涂线的生产,会有涂料总量约 45%~60% 的 VOCs 物质进行挥发。彩涂板固化为 200℃~350℃,在进行固化烘干时,受到高温的作用,可能会有一部分 VOCs 成分发生变化或是化学反应,进而导致了该行业废气成分的复杂性。

按照国内的彩涂板的质量要求,一条彩涂生产线每天的涂料使用量约在5~15吨,即每天约有2~6吨 VOCs废气,其排放量大、难处理也是该行业 VOCs 治理的一大难点。

3 彩涂板行业 VOCs 废气的特征

3.1 辊涂间 VOCs 废气

3.1.1 彩涂行业辊涂间的 VOCs 废气的浓度估算

目前,对于 VOCs 无组织逸散的量通常以逸散面的 检测数据进行表征和核算,并以此作为该部位是否需要进 行 VOCs 进行收集和处理的依据,而对敞开面无组织逸散 VOCs 总量的确定研究较少。由于彩涂板生产工艺特点及使 用涂料成分的复杂性,直接检测和计算目前都没有成熟的可 参考的方法。

我们尝试使用适用于有害物质敞开存放时散发量计算的马扎克(B.T.Magok)公式推算:

$G=(5.38+4.1v)Pv \times F \times M 1/2$

①风速 v。现有的辊涂间均已按环保要求进行密闭,涂辊和钢板是运行状态,和空气存在相对运动,我们把钢板的运行速度作为风速。

② VOCs 物质饱和蒸气压 Pv。辊涂间基板上方的 VOCs 物质饱和蒸气压的计算存在以下几个难点:

涂料和稀释剂是多种有机化合物的混合物,且很多成分尚被表征,存在很多未知物质;不同产品及不同厂家的涂料和稀释剂调配比例不同,物质组成比例不同固定。涂料中含有一部分高沸点物质(140℃~220℃)。

以上因素使得直接通过物质的配比含量进而确定物料的饱和蒸汽压存在很大的不确定性,因此我们采用"顶空进样"+非甲烷总烃在线监测获取辊涂间基板上方物料的饱和浓度,进而逆推饱和蒸气压。

在常压,20℃状态下,选取两家彩涂企业的上线涂料进行检测,涂料表面的VOCs挥发的平衡浓度数据见表 1。

表 1 不同涂料的常温常压状态下的 VOCs 挥发浓度

	海蓝面漆	白灰面漆	绯红面漆	底漆	背漆
1号厂家	20648	20971	22053	21394	23429
2号厂家	23034	19010	20540 23416	21836	

通过上表使用的涂料由于组成和比例不同, VOCs 组

分挥发程度也存在一定的差异。我们取上述数据的中间值 20000ppm 进行估算,即涂料中的挥发性组分和表面空气达 到挥发平衡的状态下,涂料表面空气中 VOCs 组分总的体积 浓度为 2%,由此可知涂料表面空气中 VOCs 合计的分压为 2000Pa,我们以该值作为辊涂间基板上方 VOCs 组分的饱和 蒸气压 [1]。

③分子量 M。FID 结果以碳计算,那么我们也可以碳的分子量计算。

④挥发面积。通常板带离开底漆涂辊到初涂固化炉炉口的距离为5m; 背漆为2.5m; 面漆大约8m。底漆涂辊和背漆涂辊的转速为生产线速度的50%, 直径为320mm, 长度1500mm, 表面涂覆漆膜的面积占辊面的65%, 底漆和背漆的辊面总面积(合计4支辊)为6.0288m², 底漆和背漆辊面涂料的挥发面积为3.92m², 再将涂辊的转速为生产线速度的50%以挥发面积进行折算后, 底漆和背漆涂辊的挥发面积为1.96m²。

面漆涂辊的转速为生产线速度的 100%,通常直径为 320mm,长度 1500mm,表面涂覆漆膜的面积占辊面的65%,底漆和背漆的辊面总面积(合计 2 支辊)为 3.0144m²,涂料的挥发面积为 1.96m²。

涂料盘表面的挥发属于静态挥发,与涂辊和钢板相比面积可以忽略不计。

⑤计算示例,见表 2。涂辊配置:面漆、底漆和背漆均 为两辊模式。

表 2 理论计算实例数据

V	Pv	F	M	G
2m/s	2000Pa	$19.42m^2$	12	13.866 kgC/h

涂辊规格: 直径 320mm、长度 1500mm; 面漆流平距离 8m; 底漆流平距离 5m; 背漆流平距离 2.5m; 基板宽度 1m。

3.1.2 辊涂间无组织逸散 VOCs 实测数据

对辊涂间 VOCs 废气处理设备的入口进行检测,结果见表 3。

表 3 实测彩涂生产线无组织逸散 VOCs 废气排放数据

废气温度(℃)	11	24	33	47
废气风量 (m³/h)	15600	17100	19300	21000
非甲烷总烃浓度 (mg C/m³)	396	501	592	697
以碳计的挥发的量 (kg C/h)	5.054	6.771	11.425	14.637

由表 3 可知,废气中 VOCs 的浓度随温度升高而升高,这与涂料中 VOCs 组分的饱和蒸汽压随温度升高而升高的趋势相符合,无组织废气的收集风量与废气浓度同步升高,这与废气浓度和操作人员对废气的耐受有关。

3.1.3 辊涂间 VOCs 废气特征及处理

由表 2 和表 3 的计算数据可知,温度越低,实测数据与理论核算数据差别越大。随着温度的升高,两者数据不断接近^[2]。辊涂间的废气为常温、低浓度废气,原则上应选用"吸附浓缩-脱附-回收"或"吸附浓缩-脱附-销毁"工艺路线。但在大量的实际应用中发现由于该行业涂料废气成分的复杂性,常用的吸附材料如活性炭、沸石分子筛等均无法确保长期稳定达标运行。因此该部分废气采用焚烧处理是最有效和稳定的方式。

3.2 固化炉固化废气的特征及价值分析

固化废气是彩涂板在一定长度的固化炉内(固化温度 200℃~350℃)中进行涂层固化而产生的废气,具有高温、 高浓度特点。

按照 VOCs 废气优先回收处理的原则,最先我们尝试对固化废气进行吸脱附回收利用。但对大量的实际应用调研后,我们发现在高温条件下,涂料废气中有一定量的非VOCs 物质产生,冷却后会有类似于焦油的物质凝结于处理设备和材料的表面,后期不但使 VOCs 难以脱附,使用一段时间后,吸附材料将失去吸附功能。

通过长期的研究及实践,我们发现把固化废气作为燃料回用是非常可行的一种方式。我们测试了 10 份用于涂料调配的稀释剂的热值,结果显示其热值在 33000kJ/kg 到400000kJ/kg 范围内,10 份样品的平均热值为 35300kJ/kg。1m³ 天然气的热值为 35000kJ,也就是说,燃烧 1kg 的稀释剂的热量与 1m³ 的天然气的热量基本相当。如果该部分VOCs 废气的热量能充分回收利用,生产每吨彩涂钢板产品可以节省 6~8m³ 的天然气,价值 20-30 元,以产能为 10 万吨彩涂钢板的生产线计算,全年可以减少 60 万~80 万 m³ 天然气的用量。按工业天然气 4 元/m³ 计算,全年可节省运行费用 240 万~320 万元 [3]。

我们又采集了运行状态相近且仅处理固化炉废气的高温直接燃烧、蓄热式高温焚烧和直接催化燃烧三种废气治理设施的相关能耗参数。并对其 VOCs 废气处理及供热系统的6条彩涂生产线的日平均天然气消耗量和日平均消耗涂料中VOCs 组份的量的数据进行了对比,见表4。

表 4 三种处理方式的天然气和涂料消耗及热值数据对比

序号	废气处 理设备	日平均吨钢天 然气消耗量 (m³)/热量(kJ)	日平均消耗涂料中 VOCs 组分的量(kg)	吨钢消耗总热 量(kJ)
1	RTO	4.30/150500	6.02/212506	363006
2	RTO	3.62/126700	7.31/258043	384743
3	TO	4.57/159950	6.35/224155	384105
4	TO	4.21/147350	6.51/229803	377153
5	CO	4.31/150850	5.32/187796	338646
6	СО	6.28/219800	4.37/154261	374061

注: 表中天然气热值以35000kJ/m³计; VOCs组分的热值以35300kJ/kg计。

通过表 4 可以得出,焚烧处理固化炉产生的含有 VOCs 组分废气,在有效地消除了 VOCs 污染的同时,能够降低彩涂线对直接燃料的需求量;多数状况下,废气中 VOCs 组分释放的热量超过天然气提供的热量;不同处理工艺的吨钢热能消耗相差较小,均远高于彩涂钢板的基础热量需求;超出的热能损失可能存在于外排烟气带走的热量;焚烧设备和加热系统表面的散热;固化炉负压引入的冷风的升温等,彩涂线进一步降低热能消耗需要进一步减少不必要的热能损失。

4 结语

在彩涂板行业 VOCs 废气的治理实践中,我们估算了 辊涂间废气浓度范围,并与实际测定的浓度进行比对。同时 针对固化废气的特点,提出固化废气作为燃料化治理思路,在实际操作中取得了较为理想的效果。我们也期待新型的吸 附材料的研发及广泛的应用,既可以降低处理该部分废气的能源消耗,又可以降低处理的运行成本,进而减轻生产企业治理成本,提高企业对该部分废气处理的主动性,达到真正的节能减排双效。

参考文献

- [1] 刘启凯,王晓璞.生物法组合工艺在餐厨垃圾处理厂废气治理中的应用研究[J].山西化工,2023,43(10):199-201+208.
- [2] 丁亚运.化工企业涉VOCs及恶臭废气治理实例分析[J].化工时 刊,2023,37(5):46-49.
- [3] 王存.基于蓄热式焚烧装置(RTO)的安全管理工作研究[J].中国石油和化工标准与质量,2023,43(17):77-79.