环保专栏

喷烤漆行业有机废气处理技术

阎 勇 (化工部科技研究总院，100083)

摘要 介绍喷烤漆行业有机废气中 VOC 的处理技术——回收法和消除法，并对两种技术的最新进展及应用进行了综述。

关键词 有机废气 炭吸附 热氧化 催化燃烧 冷凝 膜分离

在汽车、摩托车、自行车、轮船、飞机、家用设备、机械设备、建材及家具等行业中，需要对其表面进行喷漆或烤漆处理，以达到装饰、美观和防腐等功效。涂料在施工和固化过程中，需要使用大量有机溶剂，这些挥发性的有机物在使用过程中会释放出来，并排放到大气中，大多数有机物为毒性危险的空气污染物，不但对人们的身体健康造成直接危害，对人们赖以生存的大气也同样造成破坏。

1 有机物对大气的破坏和人类的危害

有机废气中的挥发性有机物称为 VOC（Volatile organic compounds），其中许多为致癌物；如苯对骨髓的造血机能造成破坏，是一种致癌物；甲苯和二甲苯对中枢神经具有强的麻醉作用；氯乙烯为致癌物。在制鞋业，由于“三苯”中毒而导致工人致死事件已发生过多起，而涂料工业使用的溶剂中，主要是甲苯、二甲苯和其它毒性有机物。有机物对大气的影响，是其光化学反应，1965 年日本各大城市频繁发生的光化学烟雾，1966 年美国洛杉矶的光化学烟雾均对人类健康造成危害。

近几年各国已逐渐重视 VOC 的危险性。西方发达国家均已颁布法令，对有机物的排放进行控制。1990 年美国通过了《清洁空气法案修正案》，扩大了控制污染物的范围，提高了废气排放标准，将工业排放的 189 种排放物列为毒性空气污染物，其中大多数为 VOC。我国的《中华人民共和国大气污染物综合排放标准》（GB16297 - 1996），规定了 33 种大气污染物的排放标准，其中就有涂料行业大量使用的“三苯”。在此标准中，虽然仅规定 13 种有机物的浓度限定值，但制订其它 VOC 排放标准只是时间问题，如北京现已经开始控制汽车排放的尾气。所以涂料喷烤漆行业治理有机废气的问题已提到议事日程上来。。

2 有机废气的来源

有机废气的来源主要有固定源和移动源两种。移动源主要有汽车、轮船和飞机等以石油产品为燃料的交通工具的排放气；固定源的种类极多，主要为石油化工工艺过程和储存设备等的排出物及各种使用有机溶剂的场合，如喷漆、印刷、金属除油和脱脂、粘合剂、制药、塑料和橡胶加工等。本文仅讨论涂料行业有机废气的排放问题。

3 有机溶剂的使用分布

据美国 EPA 报道，1995 年，共排放 VOC 为 2290 万吨。排放行业的分布情况如下：非化工过程 51 %，运输 37 %，化工过程 7 %，燃料燃烧 3 %，其他过程 2 %，而非化工过程中，涂料、印刷、医药和粘合剂等行业占了很大比重。

据美国商务部报道，1987 年，美国涂料行业共使用了约 100 万吨的溶剂，其中 409 ,100 吨为碳氢化合物（甲苯和二甲苯），141 ,800 吨为醇类（丁醇、乙醇和异丙醇）217 ,000 吨为酮和酯 191 ,250吨为其它溶剂。

据报道，中国 1997 年共使用溶剂近 260 万吨，

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

其中，涂料 70 万吨，医药 30 万吨，农药 35 万吨，橡胶 20 万吨，胶粘剂 15 万吨。

4　有机废气处理技术

有机废气处理的方法主要有两类：一类是回收法，另一类是消除法。回收法主要有炭吸附、变压吸附、冷凝法及膜分离技术[1-4]，回收法是通过物理方法，用温度、压力、选择性吸附剂和选择性渗透膜等方法来分离 VOC 的。消除法有热氧化、催化燃烧、生物氧化及集成技术[5-8]；消除法主要是通过化学或生化反应，用热、催化剂和微生物将有机物转变成为 CO_2 和水。

4.1　回收技术

4.1.1　炭吸附法

炭吸附是目前最广泛使用的回收技术，其原理是利用吸附剂（粒状活性炭和活性炭纤维）的多孔结构，将废气中的 VOC 捕获。将含 VOC 的有机废气通过活性炭床，其中的 VOC 被吸附剂吸附，废气得到净化，而排入大气。

当炭吸附达到饱和后，对饱和的炭床进行脱附再生；通入水蒸气加热炭层，VOC 被吹脱放出，并与水蒸汽形成蒸汽混合物，一起离开炭吸附床。用冷凝器冷却蒸汽混合物，使蒸汽冷凝为液体。若 VOC 为水溶性的，则用精馏将液体混合物提纯；若为水不溶性，则用沉析器直接回收 VOC。因涂料中所用的“三苯”与水互不相溶，故可以直接回收。

炭吸附技术主要用于废气中组分比较简单、有机物回收利用价值较高的情况，其废气处理设备的尺寸和费用正比于气体中 VOC 的数量，却相对独立于废气流量；因此，炭吸附床更倾向于稀的大气量物流，一般用于 VOC 浓度小于 5000PPM 的情况。适于喷漆、印刷和粘合剂等温度不高，湿度不大，排气量较大的场合，尤其对含卤化物的净化回收更为有效。

4.1.2　冷凝法

冷凝法是最简单的回收技术，将废气冷却使其温度低于有机物的露点温度，使有机物冷凝变成液滴，从废气中分离出来，直接回收。但这种情况下，离开冷凝器的排放气中仍含有相当高浓度的 VOC，不能满足环境排放标准。要获得高的回收率，系统需要很高的压力和很低的温度，设备费用显著地增加。

冷凝法主要用于高沸点和高浓度的 VOC 回收，适用的浓度范围为 > 5 %（体积）。

4.1.3　膜分离技术

膜分离系统是一种高效的新型分离技术，其流程简单、回收率高、能耗低、无二次污染。

膜分离技术的基础就是使用对有机物具有选择渗透性的聚合物膜，该膜对有机蒸气较空气更易于渗透 10～100 倍，从而实现有机物的分离。

最简单的膜分离为单级膜分离系统，直接使压缩气体通过膜表面，实现 VOC 的分离，但单级膜因分离程度很低，难以达到分离要求，而多级膜分离系统则会大大增加设备投资。

MTR 开发了一种新型的集成膜系统，仅使用单级膜，就可以大大提高回收率，并降低系统的费用，其原理如图 1 所示。

该技术结合压缩冷凝和膜分离两种技术的特点，来集成实现分离。用压缩机先将进料气提高到一定压力，然后将进料气送到冷却器冷凝，使部分 VOC 冷凝下来，冷凝液直接放入储罐。离开冷凝器的非凝气体仍含相当数量的有机物，并具有很高的压力，可以作为膜渗透的驱动力，使膜分离不再需要附加的动力。将非凝气送到膜系统，有机选择渗透膜将气体分成两股物流，脱除了 VOC 的未渗透侧的净化气被排放；渗透物流为富集了有机物的蒸汽，该渗透物流循环到压缩机的进口。系统通常可以从进料气中移出 VOC 达 99 %以上，并使排放

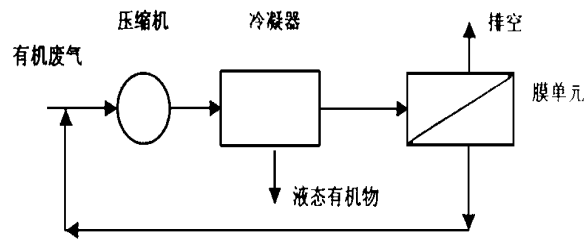


图 1　MTR 的 Vaporsep™压缩冷凝膜分离单元

气中的 VOC 达到环保排放标准。

该系统的特点是未渗透物流的浓度独立于进料气的浓度，该浓度由冷凝器的压力和温度决定。

4.1.4　变压吸附技术

该技术利用吸附剂在一定压力下，先吸附有机物。当吸附剂吸附饱和后，进行吸附剂的再生。再生不是利用蒸汽，而是通过压力变换来将有机物脱

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

附。当压力降低时，有机物从吸附剂表面脱附放出。其特点是无污染物，回收效率高，可以回收反应性有机物。但是该技术操作费用较高，吸附需要加压，脱附需要减压，环保中应用较少，故不再讨论。

5 消除技术

5.1 热氧化

热氧化系统就是火焰氧化器，通过燃烧来消除有机物的，其操作温度高达 700 ℃～1 ,000 ℃。这样不可避免地具有高的燃料费用，为降低燃料费用，需要回收离开氧化器的排放气中的热量。回收热量有两种方式，传统的间壁式换热和新的非稳态蓄热换热技术。

间壁式热氧化是用列管或板式间壁换热器来捕获净化排放气的热量，它可以回收 40 %～70 %的热能，并用回收的热量来预热进入氧化系统的有机废气。预热后的废气再通过火焰来达到氧化温度，进行净化，间壁换热的缺点是热回收效率不高。

蓄热式热氧化（简称 RTO）回收热量采用一种新的非稳态热传递方式。主要原理是：有机废气和净化后的排放气交替循环，通过多次不断地改变流向，来最大限度地捕获热量，蓄热系统提供了极

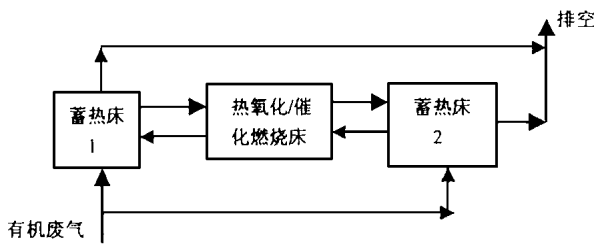


图 2 蓄热式热氧化/催化燃烧装置原理图

高的热能回收，基本原理如图 2：

在某个循环周期内，含 VOC 的有机废气进入 RTO 系统，首先进入耐火蓄热床层 1（该床层已被前一个循环的净化气加热），废气从床层 1 吸收热能使温度升高，然后进入氧化室；VOC 在氧化室内被氧化成 CO_2 和 H_2O，废气得到净化；氧化后的高温净化气离开燃烧室，进入另一个冷的蓄热床层 2，该床从净化排放气中吸收热量，并储存起来（用来预热下一个循环的进入系统的有机废气），并使净化排放气的温度降低。此过程进行到一定时间，气体流动方向被逆转，有机废气从床层 2 进入系统。此循环不断地吸收和放出热量，作为热阱的蓄热床也不断地以进口和出口的操作方式改变，产生了高效热能回收，热回收率可高达 95 %，VOC 的消除率可达 99 %。

5.2 催化燃烧

催化燃烧是一种类似热氧化的方式来处理 VOC 的，它净化有机物是用铂、钯等贵金属催化剂及过渡金属氧化物催化剂来代替火焰，操作温度较热氧化低一半，通常为 250 ℃～500 ℃。由于温度降低，允许使用标准材料来代替昂贵的特殊材料，大大地降低设备费用和操作费用。与热氧化相似，系统仍可分为间壁式和蓄热式两类热量回收方式。

间壁式催化燃烧是在催化床后设一个换热器，该换热器在降低排放气温度的同时，也预热含 VOC 的有机废气，其热回收达 60 %～75 %。该类氧化器早已用于工业过程。

蓄热催化燃烧（简称为 RCO）是一种新的催化技术。它具有 RTO 高效回收能量的特点和催化反应的低温操作及能量有效性的优点，将催化剂置于蓄热材料的顶部，来使净化达到最优，其热回收率高达 95 %～98 %。

RCO 系统性能的关键是使用专用的催化剂，浸渍在鞍状或是蜂窝状陶瓷上的贵金属或过渡金属催化剂，允许氧化发生在 RTO 系统温度的一半，既降低了燃料消耗，又降低了设备造价。

现在，有的国家已经开始使用 RCO 技术进行有机废气的消除处理，很多 RTO 设备已开始转变成 RCO，这样可以削减操作费用达 33 %～75 %，并增加排放气流量达 20 %～40 %。

5.3 集成技术（炭吸附 + 催化氧化）

对于大流量、低浓度的有机废气，单一使用上述方法处理费用太高，不经济。利用炭吸附具有处理低浓度和大气量的优势，先用活性炭捕获废气中的有机物，然后用小得多流量的热空气来脱附，这样可使 VOC 富集 10～15 倍，大大地减少了处理废气的体积，使后处理设备的规模也大幅度地降低。把浓缩后的气体送到催化燃烧装置中，利用催化燃烧适于处理较高浓度的特点来消除 VOC。催化燃烧放出的热量可以通过间壁换热器，来预热进入炭吸附床的脱附气，降低系统的能量需要量。

该技术利用炭吸附处理低浓度和大气量的特

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

点，又利用催化床处理适中流量、高浓度的优势，形成一非常有效的集成技术。国内也已开始利用此技术，用于喷漆、印刷和制鞋等排放大流量、低浓度有机废气行业的治理。

6　各种技术的使用范围

6.1　回收技术

粒状活性炭主要用于脂肪和芳香族碳氢化合物、大部分含氯溶剂、常用醇类、部分酮类和酯类等的回收。常见的有：苯、甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、甲基乙基酮、丙酮、四氯化碳、醋酸乙酯等，活性炭纤维吸附则可回收苯乙烯和丙烯腈等反应性单体，但费用较粒状活性炭吸附要高的多。吸附法已广泛用在喷漆行业的“三苯”、醋酸乙酯，制鞋行业的“三苯”，印刷行业的甲苯、醋酸乙酯，电子行业的二氯甲烷和三氯乙烷的回收。炭吸附法要求废气中的 VOC 不能超过 5000PPM，并且湿度不能 > 50 %；当浓度 > 5000PPM 时，则需在吸附前稀释；对部分酮、醛、酯等含活性的物质不适用，该类 VOC 会与活性炭或在活性炭表面发生反应，堵塞炭孔，使活性炭失活。

冷凝法对高沸点的有机物效果较好，对中等和高挥发的有机物回收效果不好，该法适合 VOC 浓度 > 5 %的情况，回收率不高。而大部分废气中均存在水分，温度低于 0 ℃时会结冰，降低系统的可靠性，故很少单独使用。

膜分离方法适合于处理较浓的物流，即 0.1 % < VOC 浓度 < 10 %，膜系统的费用与进口流速成正比，与浓度则关系不大。它适于高浓度、高价值的有机物回收，其设备费用较高。

工业上已经从聚烯烃装置的冲洗气中回收烯烃单体和氮气。在环保领域，从加油站回收碳氢化合物；从制冷设备、气雾剂及泡沫塑料的生产和使用过程中回收 CFC，从 PVC 加工中回收氯乙烯单体。此技术非常有前途，随着新高效膜的出现和系统造价的降低，它会成为一种重要的回收手段。

6.2　消除技术

6.2.1　热氧化

热氧化系统在 700 ℃～1000 ℃下操作，适于流量为 2000～500 ,000m^3/ h，VOC 浓度为 100～2000PPM 的情况。

间壁式较蓄热式的优点是，用简单的金属换热器来捕获热量，仅在几分钟即达到所需的操作条件，最适于循环操作。

蓄热热氧化具有非常高的氧化温度，可以处理难以热分解的有机物，该系统 98 %～99 %的 VOC 消除率是很常见的。热回收效率为 85 %～95 %。仅需少量或不需燃料即可运行，特别是对具有相对低 VOC 含量的气体，它们比间壁热氧化费用更低。

热氧化的缺点是：①在高温燃烧中产生了 NO_X，它也为危险排放物，需要进一步治理；②较慢的热反应；③不能满意地处理卤化物，必需加后处理装置洗涤塔，来处理酸性气体；④进气浓度不能 > 25 %L EL；⑤高的设备投资费用。

6.2.2　催化氧化

催化氧化是在比热氧化低的温度下进行，通常为 250 ℃～500 ℃，其处理能力为 2000～200 ,000 m^3/ h，适于 VOC 浓度为 100～2000PPM，其消除效率高达 95 %以上。低的操作温度结合间壁换热器，可以降低启动所需的燃料。

催化燃烧较热氧化有几个优点 ①反应温度较热氧化低一半，节省了燃料；②停留时间短，降低了设备尺寸；③由于燃料减少，生成的 CO 也少，CO 和 VOC 一起被转换；④较热氧化系统需更少的启动和冷却时间；⑤低的操作温度，排除了 NO_X 的生成；⑥因温度降低，允许使用标准材料来代替昂贵的特殊材料，RCO 系统的整个机械寿命将增加。

催化氧化也有不足：①催化剂易被重金属或颗粒覆盖而失活；②处理卤化物和硫化物时，会产生酸性气体，需用洗涤塔进一步处理；③废催化剂如不能循环使用，也要处理；④进气浓度不能 > 25 %。

6.2.3　集成技术（炭吸附 + 催化燃烧）

炭吸附进行 VOC 回收已广泛用于喷漆、印刷和电子工业等行业，消除率可达 90 %～95 %，但对低浓度废气，从经济上考虑，回收不经济，故采用消除技术。

集成技术的优点就是用较低的费用来处理低浓度、大气量的废气，通过浓缩废气，降低了需处理废气的体积，用较小体积的催化燃烧氧化器来处理大流量的废气，降低设备费用和操作费用。

该法也有不足，此技术均不适合废气中含有高活性、易反应的 VOC 和相对湿度大于 50 %的情

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

况，对含卤化合物的废气仍需使用后处理设备。

7 工业实例

美国的 Permacel 为一个喷漆生产厂家，过去用四套间壁热氧化器，来消除金属薄板操作中排放出的 VOC，该系统仅回收了排放气中 70 %热量，并需要辅助燃料来维持氧化温度。1990 年，Permacel 用一个 80 ,000m^3/ h 的蓄热氧化器来取代四个间壁热氧化设备，热回收效率从 70 %提高到 95 %，并降低了燃料费达 80 %。虽然其最初的安装费用较其它设计要高，但燃料的节省很快抵消附加的安装费用。

某高档装饰材料厂，生产表面喷涂的薄金属装饰板。喷漆所用的溶剂为甲苯。废气中甲苯浓度为 600mg/ m^3。首先用干过滤法除去漆雾，然后采用一个炭吸附床和一个催化床，组成一集成工艺来处理有机废气。先用固定的炭吸附床来吸附甲苯蒸气，净化后的气体直接排放到大气中。吸附饱和后，用热空气进行脱附。该催化床采用间壁换热器，脱附气在催化燃烧反应器内氧化，然后部分排放进入大气，部分返回吸附床作为脱附气。净化排放气的甲苯浓度为 60mg/ m^3，符合国家的《大气污染排放标准》。

8 结论

喷漆行业的废气其特点是含有大量的漆雾，它的存在会使炭孔堵塞或沉积在催化剂的表面，使其失活，所以处理喷漆废气，首先要进行漆雾处理，可以用干过滤法来除去漆雾。处理完漆雾后就可以根据上述所介绍的技术来处理废气中的 VOC。首先确定选用回收还是消除技术，既要考虑废气物流的物理性质，也要从经济方面考虑，回收技术选用炭吸附技术，消除技术从 RTO、RCO 和集成技术（炭吸附 + 催化燃烧）中选择。

参考文献

1 闫勇．有机废气回收技术，化工进展，1996（5）：26～29

2 M.John Ruhl．Recover VOCs via adsorption on activated carbon，Chem．Eng．Progress，1993，89（7）：37～41

3 K.Sampeth Kumar et al．Capture or destory toxic air pollutants，Chem．Eng．，1993，100（6）：12～17

4 Peter cartwright．Pollution prevention drives membrane technologies，chem．Eng．，1994，20（9）：84～87

5 John McCallion．Membrane process captures vinyl chloride and other VOCs，Chemical Processing，1994（9）：33～36

6 Jim chen．Lower operating temperatures oxidize VOCs．Polution Eng．，1996（12）：42～44

7 Edward L．et al．VOCs pose a sticky situation for industry．Polution Eng．，1995（11）：44～46

8 Robert Cloud．Controlling VOC emissions．Chem．Eng．，1996（1）：71～75

（上接第 16 页）

然而，我们应清醒的看到，目前国外涂料产品大量进入国内市场，行业竞争激烈，相比之下，我国涂料行业与国外先进水平的差距显得十分明显。可以预料，下一个世纪，我国涂料工业将面临更为严峻的挑战。因此，加强涂料基础理论研究，开发高新技术涂料产品，特别是低污染涂料产品，是我国涂料企业领导人和涂料科技研究人员迫切而艰巨的任务。

涂料的发展需要高科技，高科技需要高素质的人才，因此要十分重视造就一批既有扎实基础理论又有实践经验的涂料专家。高素质的涂料科技人才主要来自高等院校。目前，我国高等院校正围绕提高教育质量，培养高素质人才这一主旋律深化改革。对于本科教育，其中之一是扩大专业内涵，改变过去专业划分过细不能满足市场经济需要的状况。

就涂料产品而言，主要涵盖化工和高分子材料专业。我国目前有近千所高等院校，几乎每所都有化学、化工或高分子材料专业，可为涂料工业输送大量的技术人才。但高水平的能从事涂料基础理论研究和高新技术涂料产品开发的专业人才，应培养该方向的硕士或博士研究生。因此，有实力、有预见的涂料公司应与高等院校和科研单位联合，加快涂料方向研究生的培养。只要有共识，有效的组织，负责任的合作，可以有理由相信，越来越多的高级专业人才将加入到涂料的研究开发中去，确保我国涂料工业的持续发展。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

An estimation on the fashions trends of those different kinds of pearlescents Pigments in near future.

Investigation on UV cure coatings from acrylic esters with bicyclopentene and tricyclopentene and their thermo properties.

Wan Quan;Jiang Shuo-jian (27)

Through the investigation on the course of UV curing of coatings from dicyclic pentenyl acrylate (DCPA) and a newer monomer, tricyclic pentenyl acrylate (TCPA), through the DSC analysis made on their coating, through the investigation on the infrared spectrogram of the coating with calculating of the residual double bond remained in the polymer, and through the comparison with coatings from isobornyl acrylate, many fresh and important phenomena were found.

Treatment of exhaust gas of organic origin from the spraying and baking of coatings

Yan Yong (34)

Two methods are described, i. e. method of recovery and method of elimination. The newest progresses of these two methods and their applications are summarized.

The developing trends of high performance powder coatings

Chen Xiang-nan (39)

Market trends of powder coatings are discussed with emphasis on high weather resistance, highly durable and fungi proving powder coatings. The prospects are described.

Questionable 107 **glue**

Editor board (44)

A question and answer on 107 glue.

Evaluation and selection of latex paints

Shi Yu-mei (46)

How we may have a right choice on latex paints? Do it by following the guidelines given in this article.

China Paint

Sponsor: China National Coatings Industry Association
Editor: The Editorial Office of《China Paint》
Address: No. 6-7, Song Jia Zhuang, Outside Yongding Men, Beijing, China
Post Code: 100078 Tel: (010) 67613549 Fax: (010) 67613549
International Standardization Number: ISSN 1006-2556
China Publisher Number: CN 11 - 3544/ TQ
Distribution Number Abroad: 4553 BM

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net