

浙江省化纤行业挥发性有机物 污染防治可行技术指南

浙江省生态环境厅

2020年9月

目次

| | |
|------------------------|----|
| 前言..... | 1 |
| 1 适用范围..... | 2 |
| 2 规范性引用文件..... | 2 |
| 3 术语和定义..... | 2 |
| 4 生产工艺与 VOCs 产排情况..... | 4 |
| 5 污染预防技术..... | 4 |
| 6 污染治理技术..... | 6 |
| 7 环境管理措施..... | 9 |
| 8 VOCs 污染防治可行技术..... | 11 |
| 附录 A..... | 13 |
| 附录 B..... | 14 |

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》《浙江省大气污染防治条例》，防治挥发性有机物（VOCs）污染，推动化纤行业污染防治技术进步，制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据，可作为浙江省化纤行业污染防治工作的参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位：浙江省生态环境科学设计研究院、杭州市生态环境科学研究院。

1 适用范围

本指南适用于化纤行业生产过程中产生的挥发性有机物污染控制。

2 规范性引用文件

本指南引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本指南。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本指南。

| | |
|----------------|--------------------------------|
| GB 14554 | 恶臭污染物排放标准 |
| GB 16297 | 大气污染物综合排放标准 |
| GB 37822 | 挥发性有机物无组织排放控制标准 |
| GB/T 4754-2017 | 国民经济行业分类 |
| GB/T 16157 | 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法 |
| HJ 944 | 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范总则（试行） |
| HJ 2000 | 大气污染治理工程技术导则 |
| HJ 2026 | 吸附法工业有机废气治理工程技术规范 |
| HJ 2027 | 催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范 |
| HJ 1093 | 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范 |

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

3.1 化纤行业

GB/T 4754—2017 中规定的化学纤维制造业（C28），其中化学纤维制造业中涉及挥发性有机物排放的主要为合成纤维制造（C282）。

3.2 化学纤维

除天然纤维以外的，由人工制造的纤维。可分为再生纤维、合成纤维和无机纤维。

3.3 合成纤维

以有机单体等化学原料合成的聚合物制成的化学纤维。

3.4 涤纶

即聚酯纤维，以聚对苯二甲酸乙二醇酯为原料生产的合成纤维。

3.5 氨纶

即聚氨基甲酸酯（简称聚氨酯）纤维，与其他高聚物嵌段共聚时至少含有 85% 的氨基甲酸酯的链节单元组成的线型大分子所构成的弹性纤维。

3.6 锦纶

即聚酰胺纤维，由酰胺键与脂族基或脂环基连接的线型大分子构成的合成纤维。

3.7 聚酯（PET）

聚对苯二甲酸乙二醇酯的简称，英语缩写为 PET。

3.8 二甲基甲酰胺（DMF）

全称为“N,N-二甲基甲酰胺”，CAS 号为 68-12-2，工业上广泛作为有机溶剂使用。可作为聚氨酯材料的溶剂，在氨纶生产过程中使用。

3.9 二甲基乙酰胺（DMAC）

全称为“N,N-二甲基乙酰胺”，CAS 号为 127-19-5。可作为聚氨酯材料的溶剂，在氨纶生产过程中使用。

3.10 挥发性有机物（VOCs）

参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征 VOCs 总体排放情况时，根据行业特征和环境管理要求，可采用总挥发性有机物（以 TVOC 表示）、非甲烷总烃（以 NMHC 表示）作为污染物控制项目。

3.11 密闭

污染物质不与环境空气接触，或通过密封材料、密封设备与环境空气隔离的状态或作业方式。

3.12 密闭空间

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时，以及依法设立的排气筒、通风口外，门窗及其他开口（孔）部位应随时保持关闭状态。

3.13 污染预防技术

为减少污染物排放，在生产过程中采用避免或减少污染物产生的技术。

3.14 污染治理技术

在污染物产生后，为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

3.15 环境管理措施

企事业单位内，为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

3.16 污染防治可行技术

根据一定时期内环境需求和经济水平，在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术、环境管理措施，使污染物排放稳定达到污染物排放标准、规模应用的技术。

4 生产工艺与 VOCs 产排情况

4.1 生产工艺

浙江省主要涉及的合成纤维生产类别包括涤纶、氨纶、锦纶、再生涤纶等。

4.1.1 涤纶

涤纶即聚酯纤维（PET），生产工艺路线有直接酯化法（PTA法）、酯交换法（DMT法）和环氧乙烷直接加成法（EO法）。在工业生产中主要以对苯二甲酸双羟乙二酯（BHET）为原料，经缩聚反应脱出乙二醇（EG）来实现。工艺流程见附录 A-图 A.1。涤纶生产过程中涉及到的含 VOCs 原辅料主要包括乙二醇、甲醇、环氧乙烷等。

4.1.2 氨纶

氨纶即聚氨酯纤维（PU），聚氨酯的合成成分两步进行，首先是脂肪族聚醚或脂肪族聚酯与二异氰酸酯加成生产预聚体，再加入扩链剂进行反应，生成相对分子量为 20000~50000 的嵌段共聚物。涉及的原料包括二异氰酸酯、二羟基化合物、扩链剂、添加剂。聚氨酯纤维可以用干纺、湿纺、反应法纺丝和熔纺而成形。主要涉及到的含 VOCs 原辅料为 DMAC 溶剂或 DMF 溶剂。工艺流程见附录 A-图 A.2。

4.1.3 锦纶

锦纶即聚酰胺纤维（PA），目前工业上聚酰胺纤维以 PA66 和 PA6 为主，两者产量约占聚酰胺纤维的 98%。在工业上生产 PA66，先使用己二酸和己二胺生产 PA66 盐，然后用这种盐作为中间体进行缩聚制取 PA66。己内酰胺开环聚合制备 PA6 的生产工艺包括水解聚合、阴离子聚合（碱聚合）和固相聚合三种不同的聚合方法，目前主要采用水解聚合的方法。PA 的熔体纺丝可分为两类，即直接纺丝和间接纺丝（切片纺丝），这两种纺丝生产工艺过程相同，但间接纺丝还需先制备熔体。对于 PA66 多采用直接纺丝法，而对于 PA6，由于聚合体内含有 10%左右的单体和低聚物，直接纺丝法大多限于生产短纤，生产长丝则多采用切片纺丝法。

4.1.4 再生涤纶

再生涤纶指采用废旧纺织品、废丝、PET 瓶片、PET 粒子等作为原料，生产短纤、长纤等产品。工艺流程见附录 A-图 A.3。

4.2 VOCs 产排特征

4.2.1 涤纶

涤纶生产 VOCs 污染来源主要包括：聚酯合成过程的汽提废气、真空系统尾气，纺丝过程的纺丝油剂，组件清洗过程产生的废气。

（1）汽提废气：聚酯合成装置产生的生产废水（酯化废水和缩聚反应尾气洗涤废水）采用蒸汽汽提的方法处理，废水从汽提塔塔顶向下喷淋，引入低压蒸汽，废水和蒸汽充分接触，废水中低沸点主要有有机物乙醛、二恶烷等杂质从废水中脱除并进入气相，产生 VOCs 排放。

（2）真空系统尾气：聚酯装置密闭、连续操作运行，预缩聚和终缩聚反应器共用的乙

二醇蒸汽喷射泵、乙二醇蒸发器等真空系统通过乙二醇液封槽排放口排放。缩聚过程中，酯化单体不断缩聚反应并不断脱出乙二醇(EG)，伴随有乙二醇脱水生成乙醛等副反应，预缩聚和终缩聚反应器产生尾气，废气主要成分为乙醛、乙二醇。

(3) 纺丝油剂废气：涤纶丝在上油、拉伸、卷绕和加弹过程中使用纺丝油剂，在纺丝中起润滑和消除静电等作用。纺丝油剂是多种物质的混合物，主要由抗静电剂、平滑剂、集束剂、柔软剂、乳化剂、消泡剂、防腐剂等构成，生产过程中 VOCs 污染物主要表现为油烟颗粒和烃类物质等的混合物。

(4) 清洗废气：当采用盐浴炉、硫化床炉、真空清洗炉清洗组件时，附着在组件上的聚合物因高温形成裂解物，以油烟的形式排到空气中。采用三甘醇（TEG）清洗时，TEG 的沸点为 287℃，清洗温度在 260~265℃进行，TEG 一定程度挥发。

4.2.2 氨纶

氨纶干法生产 VOCs 污染主要包括 DMAC（DMF）废气和纺丝油剂废气。具体产排环节包括：

(1) 聚氨酯合成过程中聚合、混合、过滤、脱泡等工序废气和纺丝过程的纺丝甬道废气经水吸收后和滤芯、组件清洗废水混合后一起进入 DMAC(DMF)精制系统，不凝气排放，水吸收过程 DMAC 分解成二甲胺和乙酸。该废气主要污染物是 DMAC（DMF）、二甲胺、少量乙酸和 MDI。

(2) 滤芯、组件清洗过程中一般首先加入 DMAC(DMF)清洗，清洗过程 DMAC(DMF)挥发。

(3) 纺丝油剂废气，氨纶丝在纺丝过程中加入纺丝油剂，部分油剂在纺丝过程中挥发，生产过程中 VOCs 污染物主要表现为油烟颗粒和烃类物质等的混合物。

4.2.3 锦纶

聚酰胺 66 生产 VOCs 污染来源主要包括：聚己二酰己二胺合成过程的聚酰胺 66 盐蒸发浓缩废气、缩聚釜真空尾气；切片或直纺过程熔体分解废气；纺丝过程的纺丝油剂废气；组件清洗过程产生的废气。

(1) 聚酰胺 66 盐制备后，精制浓缩过程会产生废气，主要污染物为己二酸和己二胺；后缩聚反应釜在 270~275℃下进行熔融缩聚，缩聚反应时的真空排水等过程排放废气，主要污染物为环戊酮等。

(2) 出料送往铸带切片过程或直接纺丝过程中，聚己二酰己二胺在高温时分解产生环戊酮排放。

(3) 纺丝油剂废气：同 4.2.1 涤纶生产的纺丝油剂废气 VOCs 污染排放特征。

(4) 组件清洗废气：同 4.2.1 涤纶生产的组件清洗废气 VOCs 污染排放特征。

4.2.4 再生涤纶

再生涤纶短纤生产 VOCs 污染来源主要包括: PET 瓶片等原材料熔融过程废气, 纺丝过程的纺丝油剂废气, 组件清洗过程产生的废气。

(1) 熔融过程废气: PET 瓶片等原材料进入螺杆机, 在外加热及旋转前移过程中, 经温度、压力、粘度等变化形成高压熔体状的浆液压入过滤器进行粗过滤, 去除部分固体杂质, 粗过滤器约 1-2 小时清理 1 次, 清理过程中产生 VOCs 排放。此外, 粗过滤器密封性不可靠产生 VOCs 泄漏, 主要组分为 PET 树脂裂解物以及掺杂的废旧树脂裂解物, 成分复杂。

(2) 纺丝油剂废气: 卷绕过程需使用纺丝油剂, 再生涤纶短纤生产一般在常温进行, 油剂挥发量较小, 污染物主要表现为油烟颗粒和烃类物质等的混合物。

(3) 清洗废气: 当采用盐浴炉、硫化床炉、真空清洗炉等清洗组件时, 附着在组件上的聚合物因高温形成裂解物, 以烟的形式排到空气中。采用三甘醇 (TEG) 清洗时, TEG 的沸点为 287℃, 清洗温度在 260~265℃进行, TEG 一定程度挥发。

5 污染预防技术

5.1 熔体直纺技术

适用于涤纶聚酯合成工序, 采用熔体直接纺丝技术替代现有的切片纺丝工艺, 提高粘胶的过滤性能, 延长喷丝头和过滤器的清洗更换周期。

5.2 低温短流程聚酯合成技术

适用于涤纶聚酯合成工序, 采用低温短流程聚酯合成工艺替代现有传统工艺, 减少物料消耗, 减少高温下的含 VOCs 原辅材料挥发。

5.3 聚酯废水乙醛回收与利用技术

适用于涤纶聚酯合成的废水处置, 采用汽提+精馏等工艺, 回收废水中的乙醛、乙二醇, 减少后续废水处理中的 VOCs 无组织排放。

5.4 DMAC 替代技术

适用于氨纶生产工序, 在氨纶生产中使用 DMAC 全面替代 DMF 溶剂, 提高溶剂沸点, 减少挥发, 降低毒性。

5.5 泄漏检测与修复技术 (LDAR)

适用于聚酯合成、聚酰胺合成等工序, 通过对装置潜在泄漏点进行检测, 及时发现存在泄漏现象的组件, 并进行修复或替换, 进而降低 VOCs 泄漏排放。

6 污染治理技术

6.1 一般原则

应加强对各类化纤生产工艺过程废气的收集, 减少 VOCs 无组织排放。VOCs 无组织废气的收集和控制应符合 GB 37822 的要求, 废气收集技术可参考附录 B。

高浓度 VOCs 废气, 优先采用冷凝、吸附回收等技术对废气中的 VOCs 回收利用, 并辅

以催化燃烧、热力燃烧等治理技术实现达标排放及 VOCs 减排。采用燃烧法 VOCs 治理技术产生的高温废气宜进行热能回收。

中、低浓度 VOCs 废气，有回收价值时宜采用吸附技术回收处理，无回收价值时优先采用吸附浓缩 - 燃烧技术处理。

含非水溶性组分的废气不得仅采用水或水溶液洗涤吸收方式处理，原则上禁止将高浓度废气直接与大风量、低浓度废气混合后处理。

6.2 燃烧法

通过热力燃烧或催化燃烧的方式，使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质，简称燃烧技术，化纤行业常用的燃烧技术为锅炉/工艺炉燃烧技术。该技术适用涤纶聚酯合成废气与再生涤纶熔融废气的治理。将产生的 VOCs 直接引入到现有供电锅炉、供热锅炉、工艺加热炉或其它非废气处理专用的焚烧炉，采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。聚酯合成企业可采用自备供热锅炉，再生涤纶企业可采用自备的电热工艺炉。锅炉/工艺炉热力燃烧技术需充分考虑生产工艺需求及安全性。

6.3 喷淋吸收法

该技术适用于氨纶、锦纶生产过程废气的治理。使废气中的污染物与吸收剂充分接触，从而达到污染物去除的目的。由于氨纶生产过程的 DMAC 溶剂与锦纶生产过程的己内酰胺原料易溶于水，因此化纤行业常采用水喷淋吸收技术，通常后续采用精馏塔回收水中的有机原料，并投入再利用。

6.4 高压静电法

该技术适用于化纤行业纺丝工艺废气的治理。电场在外加高压的作用下，负极的金属丝表面或附近放出电子迅速向正极运动，与气体分子碰撞并离子化。纺丝油烟颗粒通过这个高压电场时，油烟在极短的时间内因碰撞俘获气体离子而导致荷电，受电场力作用向正极集尘板运动，从而达到分离效果。再生涤纶纤维的纺丝油烟废气颗粒物成分复杂，在高压静电前端配套需采用水喷淋装置等进行预处理。

7 环境管理措施

7.1 环境管理制度

企业应按照 HJ 944 的要求建立台账，记录含 VOCs 原辅材料的名称、采购量、使用量、回收量、废弃量、去向、VOCs 含量，污染治理设施的工艺流程、设计参数、投运时间、启停时间、温度、风量，过滤材料更换时间和更换量，吸附剂脱附周期、更换时间和更换量，催化剂更换时间和更换量等信息。台账保存期限不少于三年。

7.2 无组织排放控制措施

7.2.1 储存和贮存过程控制措施

单班同一种溶剂型原辅材料使用量大于 630L 的，宜采用储罐集中存放，并采用管道输送。沸点低于 45℃ 的甲类液体应采用压力储罐储存，并按相关规范落实防火间距；沸点高于 45℃ 的易挥发介质如选用固定顶储罐储存时，须设置储罐控温和罐顶废气回收或预处理设施，储罐的气相空间应设置氮气保护系统，储罐排放的废气须收集、处理后达标排放，装卸应采用装有平衡管的封闭装卸系统。

7.2.2 物料输送过程控制措施

化纤有机单体生产、树脂聚合等工艺单元的有机液体物料应采用密闭管道直接泵送至生产系统；PTA 等粉状原料输送采用密闭的机械链式装置或气力输送装置；原料熔融、配置、反应等过程应密闭化，常压装置呼吸口应设置冷凝回收装置。纺丝油剂应单独设置调配车间，配制及储存应采用密闭装置。

7.3 污染治理设施的运行维护

企业应按照相关法律法规、标准和技术规范等要求运行污染治理设施，并定期进行维护和管理，保证治理设施正常运行，污染物排放应符合 GB 31572、GB 31571、GB 16297、GB 37822、GB 14554 等的要求。

企业应按照 GB/T 16157 技术规范的要求，设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

8 VOCs 污染防治可行技术

VOCs 污染防治可行技术见表 8.1。

表 8.1 VOCs 污染防治可行技术

| 工艺类型 | 预防技术 | 治理技术 | 技术适用条件 |
|------|----------------------------------|-------|---|
| 涤纶 | 熔体直纺技术、低温短流程聚酯合成技术、聚酯废水乙醛回收与利用技术 | 燃烧法 | 适用于聚酯合成工段，燃烧技术典型工艺为锅炉热力燃烧；如企业无自备锅炉，需新增焚烧炉 |
| | / | 高压静电法 | 适用于纺丝工段废气 |
| 氨纶 | DMAC替代技术 | 喷淋吸收法 | 适用于DMAC尾气治理，典型治理技术路线为“多级水喷淋吸收+精馏回收” |
| 锦纶 | / | 喷淋吸收法 | 适用于己内酰胺尾气治理，典型治理技术路线为“多级水喷淋吸收+精馏回收” |
| | / | 高压静电法 | 适用于纺丝工段废气 |
| 再生涤纶 | / | 燃烧法 | 适用于熔融工段高浓度废气、清洗废气，燃烧技术典型工艺为工艺炉热力燃烧 |
| | / | 高压静电法 | 适用于纺丝工段废气，典型治理技术路线为“水喷淋+高压静电” |

附录 A

(资料型附录)

典型化纤生产工艺流程

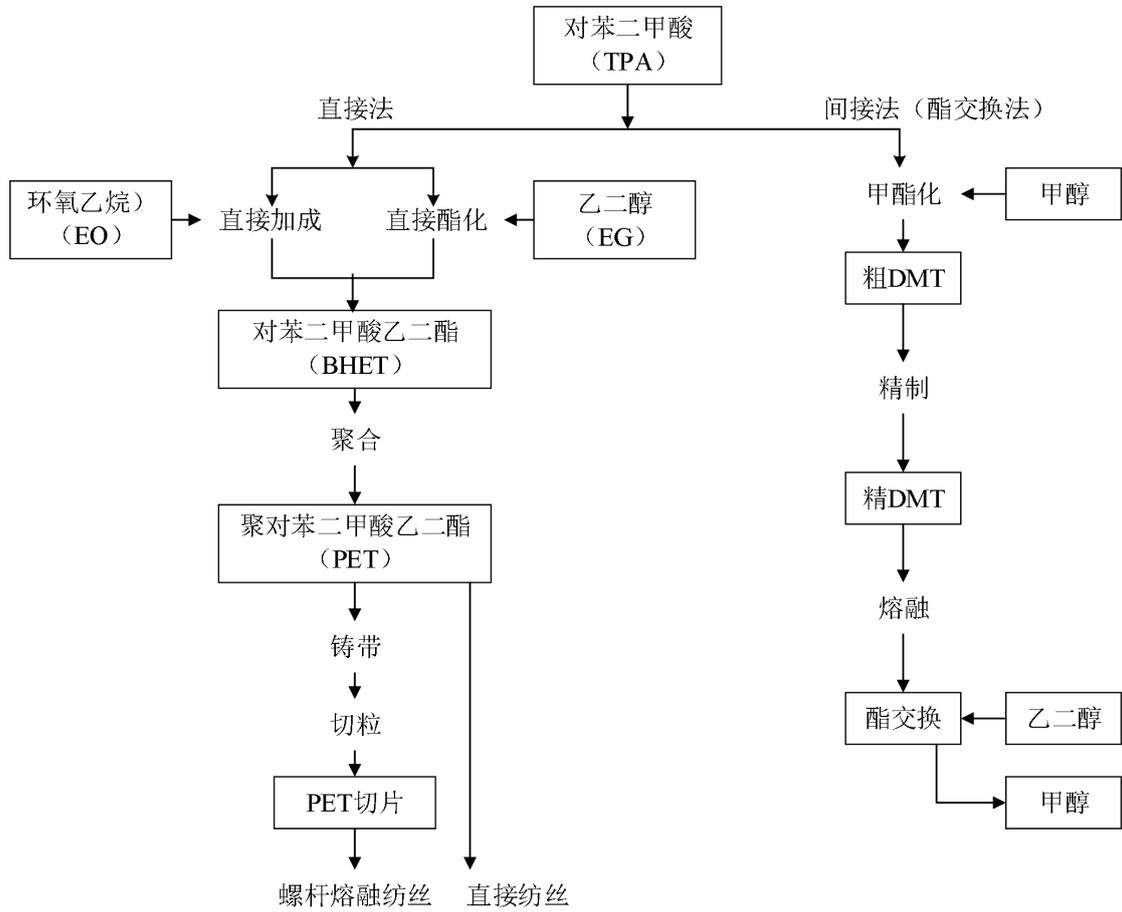


图 A.1 涤纶工艺流程

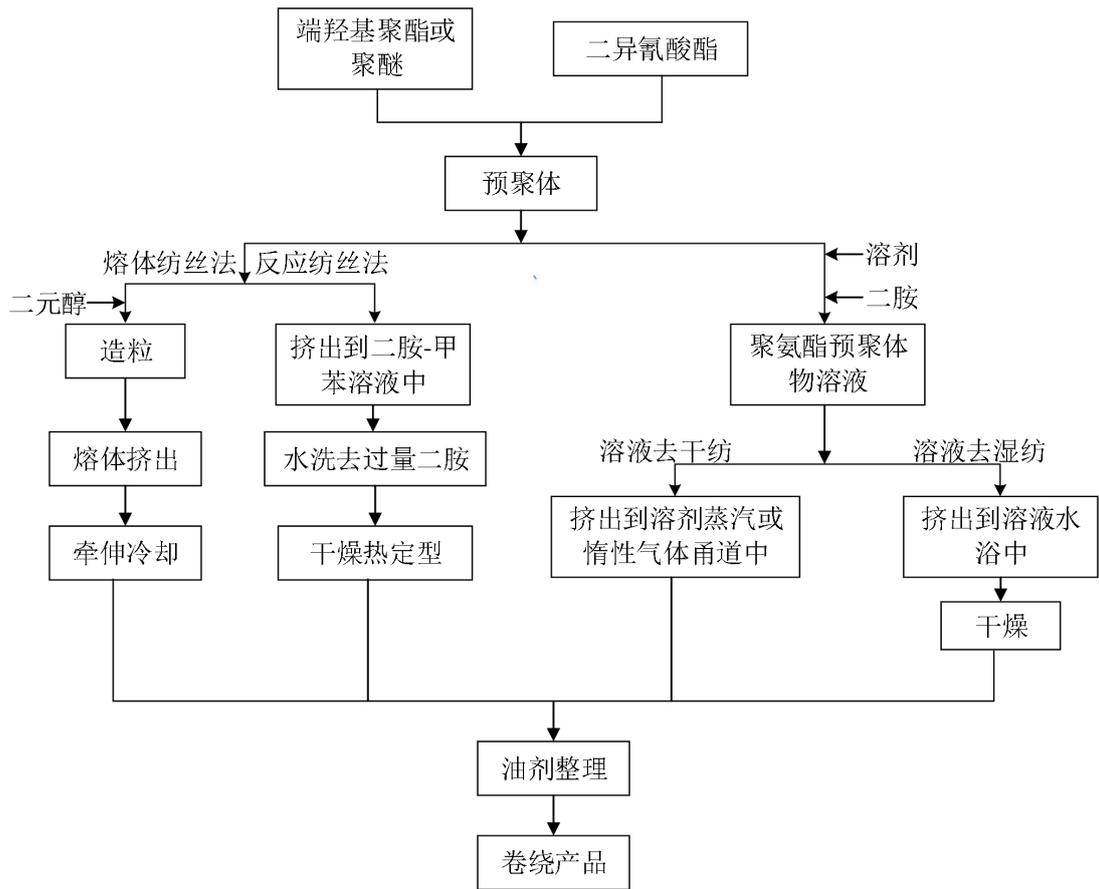


图 A.2 氨纶工艺流程

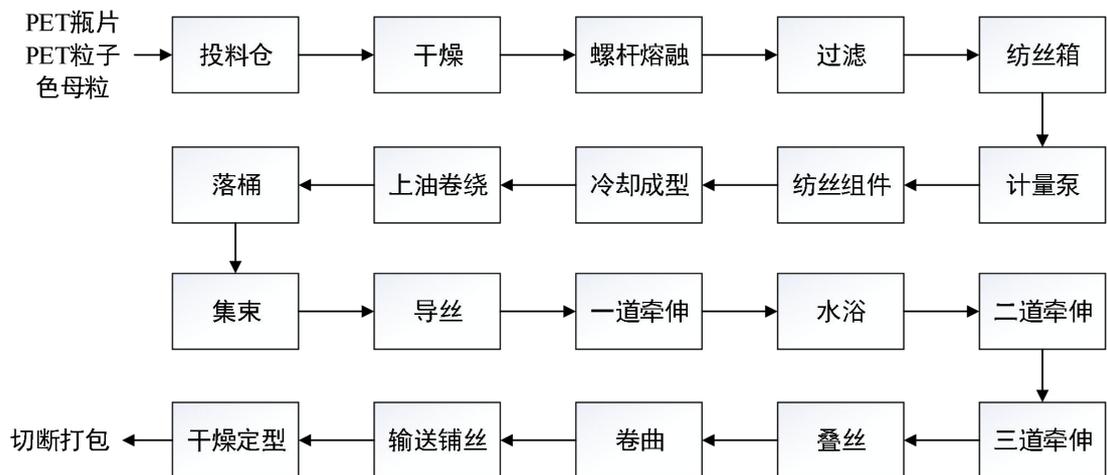


图 A.3 再生涤纶工艺流程

附录 B

(资料型附录)

合成纤维生产废气收集技术

B.1 废气收集的一般规定

应根据废气性质、排放方式及污染物种类、浓度等，分类收集化纤生产过程产生的废气。

纺丝油烟等颗粒物收集系统应独立于 VOCs 收集系统，收集处理应符合相关规范要求。

废气收集系统应与生产设备同步运行，当发生故障维修时，应同步停止生产设备的运行。

废气收集系统宜优先采用密闭罩或通风柜的形式；无法采用密闭罩和通风柜时，宜采用外部罩或整体收集的形式。

采用整体收集并且有人员在密闭空间中作业时，废气收集系统风量应同时考虑控制风速和有害物质的接触限值；气流组织宜确保送风或补风先经过人员呼吸带，并保证空间内无废气滞留死角。

设置有采暖设备或空调的车间，废气宜优先采用局部收集措施。

废气排风量应纳入车间的风量平衡计算；对于有洁净度和压差要求的车间，压差控制应考虑排风量的影响。

废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行，若处于正压状态，应对输送管道组件的密封点进行泄漏检测，泄漏检测值不应超过 $500 \mu\text{mol/mol}$ ，亦不应有感官可察觉泄漏。废气收集的管路系统宜设置用于调节风量平衡的调节阀门。

废气收集系统宜避免横向气流干扰。

B.2 工艺过程废气收集

化纤产生 VOCs 污染物的生产工艺装置或区域须进行废气收集处理。

化纤合成单元废气（含滤芯、组件清洗废气）、熔体纺丝单元废气、溶液纺丝单元废气应分类收集分类处理。

各类工艺废气收集工段如下：

(1) 合成单元废气收集

涤纶：液体有机化学品储存呼吸废气、浆料配制废气、物料输送真空尾气、酯化反应废水汽提尾气、滤芯及组件清洗废气收集处理；

氨纶：液体有机化学品储存呼吸废气、聚合、混合、过滤、脱泡等工序废气、纺丝甬道废气、滤芯及组件清洗废气收集处理；

锦纶：液体有机化学品储存呼吸废气，聚己内酰胺合成过程的熔融、聚合、切片、萃取、干燥废气，己内酰胺回收系统排气，聚己二酰己二胺合成过程的盐蒸发浓缩、缩聚釜真空尾气，切片或直纺过程熔体分解废气，滤芯及组件清洗废气收集处理；

(2) 熔体纺丝单元废气收集

按纺丝油温度采取差别化收集处理方式。

纺丝油温 $\leq 60^{\circ}\text{C}$ ，无需进行废气收集；

纺丝油温 $> 60^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ，热辊机位置设置集气罩，收集油烟废气；

纺丝油温 $> 150^{\circ}\text{C}$ ，热辊机位置设置集气罩，收集油烟废气，并在车间或生产线设置区域性排风收集系统；

(3) 溶液纺丝单元的干法纺丝甬道废气、溶剂回收与精制废气等收集处理；

(4) 再生涤纶化纤生产过程瓶片熔融单元的螺杆挤出机、初过滤装置、清理滤芯浆料及喷丝板的煅烧设备密闭化，螺杆挤出机与初过滤装置上方设置排风罩收集泄漏废气；煅烧过程可采用真空泵。

(5) 各母液罐、池及污水处理站等恶臭产生装置加盖收集处理废气。