



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202111180 中图分类号 X511 文献标识码 A

程颖, 徐勃, 王秀艳, 等. 制药行业典型企业 VOCs 排放特征及处理技术比较[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2257-2266. [CHENG Ying, XU Bo, WANG Xiuyan, et al. Comparison of emission characteristics and treatment technologies of VOCs in typical pharmaceutical enterprises[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2257-2266.]

制药行业典型企业 VOCs 排放特征及处理技术比较

程颖¹, 徐勃², 王秀艳^{1,✉}, 王雨燕¹, 王帅¹, 杨文³

1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 山东省淄博生态环境监测中心, 淄博 255000; 3. 中国环境科学研究院, 北京 100012

摘要 为研究制药行业采用不同工艺生产不同产品所产生的挥发性有机物 (VOCs) 的排放特征, 以及评估不同废气处理技术对 VOCs 排放的影响, 以山东省淄博市两个典型制药企业 A、B 为研究对象, 采集了不同生产工艺、不同处理技术的 VOCs 样品, 采用分歧系数法比较了不同排放环节的臭氧前体物 (PAMs) 源谱相似性; 以非甲烷总烃 (NMHC) 表征了 VOCs 总体排放情况; 应用实测法计算了制药行业的排放因子; 选用净化效率这一指标评估了不同废气处理技术对 VOCs 排放的影响。结果表明, 淄博制药行业典型企业 A、B 的平均 VOCs 排放量为 $1.56 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是《大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南》限值的 1/276。不同生产工艺下的 PAMs 排放特征存在显著差异, 发酵类企业排放的 PAMs 以芳香烃和烷烃为主, 经过 RTO 处理后, 芳香烃类物质占比从 49% 升高到 58%, 其他物质占比均有降低, 而经过“水喷淋+UV 光氧”处理后, 烷烃类物质占比从 75% 降低到 69%, 其它物质占比均有升高。化学合成类企业排放 PAMs 以烷烃为主, 经过“冷凝+喷淋+活性炭吸附”处理后各类物质占比几乎无变化。不同处理技术对不同种类 PAMs 的净化效率不同, “UV 光氧+水喷淋”更适用于污水站对 VOCs 和异味的去除, 而 RTO 更适用于处理高浓度 VOCs 的废气。

关键词 制药行业; 挥发性有机物; 排放特征; 排放因子; 净化效率

近几年, 我国空气质量已有明显改善, 但臭氧浓度却总体呈缓慢上升态势, 已成为仅次于 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要污染物。挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 不仅是臭氧和 $\text{PM}_{2.5}$ 形成的重要前体物^[1-2], 而且会对人群健康产生危害^[3-5]。制药行业是我国六大污染行业之一, 该行业 VOCs 的排放具有排放总量大, 排放环节复杂, 治理成本高等问题^[6-7]。因此, 制药行业 VOCs 的精准减排问题已成为研究热点。

制药工业分为发酵类、化学合成类、中药类、提取类、生物工程和混装制剂类 6 类^[8]。其中, 发酵类制药工业和化学合成类制药工业生产时 VOCs 的排放量最大。目前, 已有研究者对制药行业排放源开展了研究。何华飞等^[9]发现, 制药工业废气中的主要 VOCs 污染物均为丙酮; HE 等^[10]的研究表明, 丙酮在不同的制药阶段 (包括生产、废水处理和离心) 产生的污染物中都占很高的比例 (>50%); CHENG 等^[7]发现, 芳烃、卤烃和 OVOCs 对总 VOCs 的贡献最大; 韩博等^[11]对天津市

收稿日期: 2021-11-30; 录用日期: 2022-06-07

基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目 (DQGG0107-20); 淄博市空气质量调控综合决策支撑体系服务项目

第一作者: 程颖 (1999—), 女, 硕士研究生, cy928878981@163.com; ✉通信作者: 王秀艳 (1969—), 女, 博士, 副教授, wangsy@nankai.edu.cn

生产头孢类中间产品企业进行了分析,发现在制药源工艺废气的成分谱中,甲苯的比例高达79.1%。此外还存在少量的其他苯系物,包括苯(5.6%)、总二甲苯(5.4%)、乙苯(5%)等。律国黎等^[12]针对4种典型产品(青霉素、维生素C、阿莫西林和头孢)的研究表明,周界环境空气中的VOCs以丙酮、1,3,5-三甲苯、1,3-丁二烯及二甲苯为主。周子航等^[13]对3家成都市化学合成制药类企业进行采样分析,结果显示,最主要的VOCs贡献组分为OVOCs,占VOCs总排放的50%以上。邵弈欣等^[14]在华东地区某化工园区2家化学合成类制药企业的个别生产环节中发现,化学合成类制药企业个别生产环节芳香烃排放的占比非常大,结合材料、工段等信息,推测占比较高的甲苯来源于该药企所使用的原料或生成于生产过程中发生的化学反应。综上所述,制药行业采用不同工艺时,以及在不同的生产环节,所释放的VOCs种类各异。

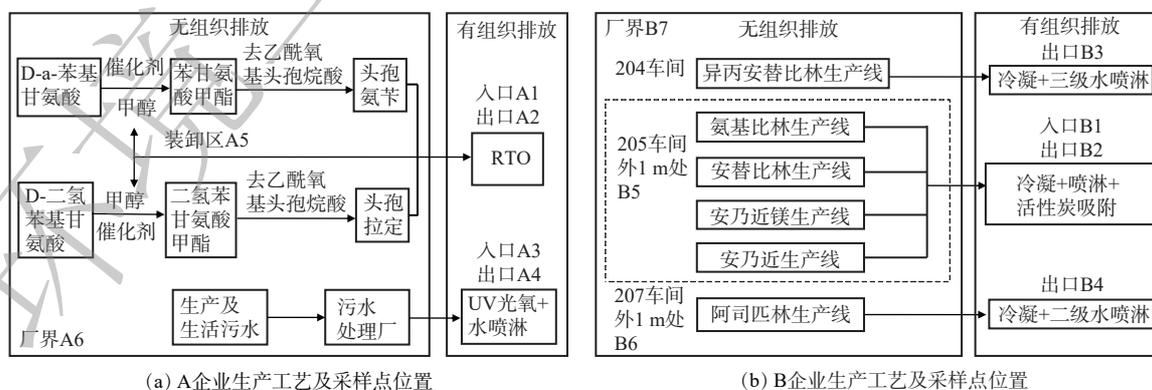
VOCs末端治理技术主要分为两大类:一类是回收技术,如吸附法、吸收法、冷凝法等;另一类则是销毁技术,如燃烧法、光氧催化、低温等离子法等。目前,单一的治理技术难以达到净化废气的要求^[15-18]。在制药工业VOCs处理中,各种治理技术处理效率不同,适用范围也有很大差别^[14,19-23],但针对不同组合技术的处理效率评估方法较为匮乏,且提高不同组合技术净化效果是制药行业VOCs精准减排的关键。

山东省淄博市是我国传统的重工业城市。该市医药行业以发酵类制药和化学合成类制药为主,生产的产品主要包括头孢类抗生素、布洛芬、阿司匹林等。根据《城市大气挥发性有机化合物(VOCs)监测技术指南(试行)》提出的“以56种VOCs(PAMs)作为城市常规监测的目标化合物”的建议,本研究选取淄博市2类典型制药企业,对不同产品、不同工艺过程中产生的VOCs样品进行采集与分析,通过识别不同产品、不同环节PAMs的排放特征,以非甲烷总烃(NMHC)表征VOCs总体排放情况来评估不同废气处理方式对VOCs排放的影响,以期为淄博市空气污染的精准管控提供参考。

1 材料和方法

1.1 采样点设置

分别选取淄博市2类制药企业作为研究对象,于2020年7月开展VOCs组分排放特征及处理技术比较研究。其中,A企业为发酵类制药中型企业,主要生产头孢类产品;B企业为化学合成类制药大型企业,主要生产解热镇痛药类产品。根据企业提供的资料,结合现场调研,将2家典型企业主要生产工艺、具体采样点位设置绘图表述(图1)。A企业中A1、A2分别为蓄热式热力焚



注: A1~A6、B1~B7为各企业的采样点位。

图1 企业主要生产工艺及采样点位置

Fig. 1 The main production process and sampling location of the enterprises

化炉 (RTO) 处理前、处理后点位, A3、A4 分别为“水喷淋+UV 光氧”处理前、后点位, A5 代表装卸区, A6 为厂界。B 企业中 B1、B2 分别为“冷凝+喷淋+活性炭吸附”(205 车间) 处理前、后点位, B3、B4 分别为 204、207 车间有组织排放点位, B5、B6 分别代表 205、207 车间外 1 m 处无组织点位, B7 为厂界点位。204、207 车间处理设施前端未开口, 无法评估处理效率。

1.2 样品采集

目前, 对于气体样品的离线采集方法主要有罐采样法与气袋法。考虑到本次采集的样品数量较多且浓度较高, 故选择容积为 5 L 的聚四氟乙烯 (PVF) 薄膜气袋进行采样, 正式采集样品前先用目标气体润洗气袋 2 ~ 3 次, 目的是使气袋内表面钝化, 以减小对气体样品的吸附损失。以《固定源废气监测技术规范》(HJ/T397-2007)^[24]、《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55-2000)^[25] 和《固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法》(HJ 732-2014)^[26] 为操作标准, 分别对 2 个企业的有组织和无组织排放环节产生的废气进行采样。采样前, 根据既定采样方案结合现场情况, 合理设置采样点位, 连接好 Teflon 连接管与采样泵, 检查仪器气密性及运行状态是否正常; 样品采集过程中, 还需使用手持式微气象仪, 测量并记录风速、风向、温度和相对湿度等实时气象信息。对于有组织环节, 烟囱采样位置优先选在垂直管道, 避开涡流区、选取靠近烟道中心的一点作为采样点, 同时测量废气排放口的流速流量; 对于无组织排放环节, 采样点设在污染区域下风向 2 ~ 10 m 处, 进样口标高在地面以上 1.5 m, 1 h 内等时间间隔采集 3 个样品, 计算平均值。采样期间, 保证各企业均处于正常生产工况, 有组织和无组织共采集样品数量 38 个。其中, 有组织样品 15 个, 无组织样品 23 个。样品采集后保存在阴凉干燥避光条件下尽快运送至实验室, 并尽量于 8 h 内完成分析测试。

1.3 样品分析

使用 Synspec GC-955 型 (615 /815 系列) 气相色谱仪作为分析仪器, 分别用 2 台光离子化检测器 (Photo Ionization Detector) 和火焰离子化检测器 (Flame Ionization Detector) 作为检测器进行双检测。PID 对大多数有机物都可发生响应, 对苯类、含羰基类化合物等选择性较好; FID 对含碳有机物具有较高的灵敏度, 稳定性好、响应迅速。其中, 615 用于检测高沸点 VOCs(C6~C12), 815 用于检测低沸点 VOCs(C2~C5), 检测时间分辨率为 0.5 h。样品分析前, 进行空白实验, 未发现明显污染。使用的分析标准物为 PAMs(56 种), 保证每一种物质的标准工作曲线拟合度均大于 0.99, 即代表峰的积分面积与相应浓度之间具有良好线性关系。仪器每月使用标准气体进行校准, 确保运行稳定。每个样品进行 3 次进样分析, 取稳定值作为分析数据。从样品中共检测出 56 种 PAMs 物质, 其中烷烃类 29 种、烯烃类 10 种、芳香烃类 16 种, 炔烃类为乙炔, 间/对二乙苯作为一种物质处理。分析结束后, 依据标准谱图的各物质保留时间, 对所得谱图的峰窗漂移情况进行检查和修正, 以保证数据的准确性。

2 结果与分析

2.1 VOCs 各点位排放特征

发酵类制药企业 A 和化学合成类制药企业 B 不同产品、不同工艺环节各点位 PAMs 排放特征见图 2。生产头孢类产品的 A 企业中 A1、A2 点位 PAMs 排放以芳香烃为主, 分别占排放量的 49% 和 58%, 这一结果与韩博等^[27] 的研究结果一致。A3、A4、A5、A6 点位以烷烃为主, 分别占排放量的 75%、69%、57% 和 92%; 制药 A 企业有组织处理后排放 PAMs 浓度大约是装卸区、厂界 PAMs 浓度的 300 倍, 无组织逸散较少。制药企业 B 各点位排放均以烷烃类 PAMs 物种为主; B2、B3、B4 3 个有组织点位浓度均值为无组织点位 (B5、B6) 浓度均值的 0.76 倍; 205 车间无组织收集效率低, 异味较重, 是 B5 点位 PAMs 浓度较高的原因。A 企业排放 PAMs 经过 RTO 处理后, 芳香

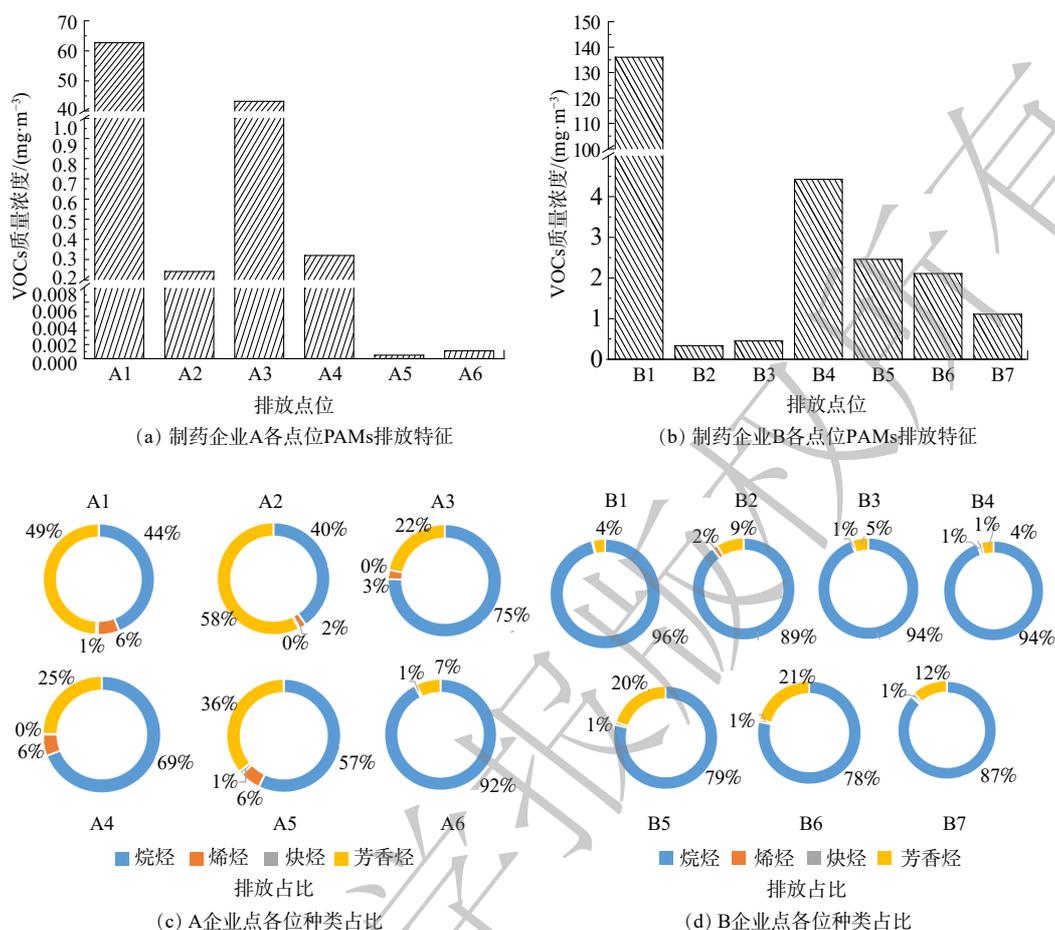


图2 制药企业A、B各点位PAMs排放特征

Fig. 2 PAMs emission characteristics at different points of pharmaceutical enterprise A and B

烃类物种占比从49%升高到58%，而其他物质占比均有所降低；而经过“水喷淋+UV光氧”处理后，烷烃类物种占比从75%降低到69%，其他物质占比均有升高。B企业排放的PAMs经过“冷凝+喷淋+活性炭吸附”处理后，各物质占比几乎无变化。

A、B企业在有组织处理设施前后PAMs组分存在较大的一致性(见表1)。NMHC/TC_{PAMs}为NMHC与PAMs中总碳(TC)含量比。

利用分歧系数法^[28]来比较同一行业不同企业间以及同一企业不同环节间的源谱相似性，各点位差异性分析见表2。分歧系数 CD_{jk} 用来研究两成分谱之间的相似程度，据式(1)计算。

$$CD_{jk} = \sqrt{\frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \left(\frac{X_{ij} - X_{ik}}{X_{ij} + X_{ik}} \right)^2} \quad (1)$$

式中： CD_{jk} 为分歧系数； P 为参加计算的物种的总个数； i 为物种序号； X_{ij} 、 X_{ik} 分别为两种成分谱中 i 物种的百分含量。如果2个成分谱非常相似， CD 将趋近于0；如果组分相差极大，则 CD 趋近于1。分歧系数在0~0.2的2个源成分谱必定相似，0.2~0.5可能相似、0.5~1必定不相似。

根据表2，在各有组织点位中，同一企业不同点位之间源成分谱的分歧系数均小于等于0.5，说明同一企业不同有组织点位的源成分谱可能相似。而不同类型企业各有组织排放点位之间(源成分谱的分歧系数均大于0.5，说明发酵类和合成类制药企业的源成分谱必定不相似。在无组织点位中，B5/B6的分歧系数小于0.5，说明同一企业无组织点位间的源成分谱可能相似。同一企业各排

表 1 A、B 企业产品、原辅材料、废气处理方式及 PAMS 前 5 物种占比信息表

Table 1 Products, raw and auxiliary materials, waste gas treatment methods and the proportion of the top five species of PAMS in enterprise A and B

产品	原辅材料	废气处理方式	排放点	PAMS质量浓度前5物种及占比	NMHC/ TC _{PAMS}
头孢氨苄、头孢拉定	PG (D-α-苯基甘氨酸)、甲醇、7-ADCA (7-氨基去乙酰氧基头孢烷酸)、DHPG (D-二氢苯基甘氨酸)、甲醇	RTO	A1	环戊烷 (24.05%)、邻二甲苯 (16.66%)、间/对二甲苯 (15.79%)、乙苯(6.26%)、对二乙苯 (5.30%)	5.08
		RTO	A2	邻二甲苯 (24.03%)、环戊烷 (22.46%)、间/对二甲苯 (21.25%)、乙苯 (9.26%)、3-甲基庚烷 (3.15%)	4.23
安乃近、氨基比林、安替比林	吡唑酮、硫酸二甲酯、乙醇、甲醛、安乃近、AA结晶	冷凝+喷淋+活性炭	B1	环戊烷 (89.92%)、2,2-二甲基丁烷 (1.96%)、1,3,5-三甲苯 (1.22%)、正丁烷 (0.73%)、苯乙烯0.73%)	1.10
		冷凝+喷淋+活性炭	B2	环戊烷 (79.82%)、乙苯 (3.10%)、1,3,5-三甲苯 (1.96%)、丙烷 (1.52%)、2,2-二甲基丁烷 (1.46%)	3.11
		车间无组织排放, 无废气处理方式	B5	正十二烷 (25.23%)、对二乙苯 (14.58%)、正十一烷 (11.10%)、1,2,4-三甲苯 (6.40%)、1,2,3-三甲苯 (5.48%)	0.69
异丙安替比林	吡唑酮、丙酮、乙醇、硫酸二甲酯	冷凝+三级水喷淋	B3	环戊烷 (87.26%)、乙苯 (1.95%)、2,2-二甲基丁烷 (1.73%)、正丁烷 (0.96%)、1,3,5-三甲苯 (0.88%)	1.54
阿司匹林	醋酐、水杨酸	冷凝+二级水喷淋	B4	环戊烷 (84.34%)、2,2-二甲基丁烷 (2.90%)、苯乙烯 (1.42%)、间/对二甲苯 (1.38%)、正丁烷 (1.28%)	0.74
		车间无组织排放, 无废气处理方式	B6	环戊烷 (21.65%)、正壬烷 (14.62%)、正己烷 (13.79%)、正十二烷 (12.67%)、正十一烷 (9.08%)	1.73

注：头孢氨苄、头孢拉定为A企业同一车间生产，表格中不细分原辅材料；安乃近、氨基比林、安替比林为B企业同一车间生产，表格中不细分原辅材料。

表 2 企业 A、B 各环节成分谱分歧系数表

Table 2 Table of bifurcation coefficients among component spectrums of enterprise A and B

采样点	成分谱分歧系数										
	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	B4	B5	B6
A1	0.5	0.5		0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7		
A2			0.5	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		
A3			0.3	0.7	0.6	0.7					
A4				0.8	0.6		0.6				
A5					0.7						
B2						0.5					
B3						0.5	0.4				
B4						0.4	0.5	0.4			0.8
B5						0.7	0.8	0.7	0.7		0.2
B7						0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7

放环节与厂界(B7、A6)之间源成分谱分歧系数均大于0.5,说明同一企业不论是有组织点位或是无组织点位与厂界的源成分谱可能不相似。由此得出,厂界的源成分谱可能受到风向、地理位置、周边环境等因素的影响,从而使得与本企业其它点位源成分谱相差较大。因此,在获取企业排放特征时应充分考虑源谱差异性和浓度阈值,以企业VOCs有组织排放强度作为权重,根据有组织环节加权平均来构建企业特征源谱。

2.2 制药行业各生产环节VOCs排放量与排放因子

根据有组织排放浓度,结合企业排气筒参数、设备运行时间和产品年产量,计算得到企业有组织排放量;通过实测获得工艺有组织废气排放口的VOCs浓度、排气流量和实际运行时间,从而对VOCs排放量进行计算,见式(2)。

$$E_{\text{有组织}} = (Q_i \times c_i \times T_i \times 10^{-9}) \quad (2)$$

式中: $E_{\text{有组织}}$ 为工艺有组织排放口的VOCs排放量, $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$; Q_i 为第*i*个有组织排放口的废气流量, $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; c_i 为第*i*个有组织排放口排放的VOCs质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$; T_i 为第*i*个有组织排放口运行时间, $\text{h}\cdot\text{a}^{-1}$ 。

制药行业工艺过程复杂多样、VOCs排放环节较多,对其无组织各环节排放量的计算主要依据文献[29]中的计算方法,采用源项归类解析法计算企业无组织排放量,二者加和得到企业的总排放量。排放量除以活动水平,可计算得到排放因子,见式(3)。

$$EF = E_{\text{总}}/C \times 10^3 \quad (3)$$

式中: EF 为VOCs排放因子, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; $E_{\text{总}}$ 为企业全过程总VOCs排放量, $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$; C 为企业年产品产量, $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$ 。如表3所示, A企业的年排放量为 $1.17 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$, 排放因子为 $1.36 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 其中以工艺有组织排放为主, 占全过程的80.34%; B企业的年排放量为 $30.83 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$, 排放因子为 $1.75 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其VOCs排放主要来源于废水逸散和设备密封不严造成的废气泄露, 分别占比35.81%和19.46%。B企业废水、工艺、设备密封不严, 造成废气泄露, 这是各环节排放因子较高的原因。车间物料敞口放置, 集气罩关闭, 未对无组织排放进行有效收集; 各类生产装置区较多, 使得动静密封点泄漏成为VOCs产生主要的环节。因此, 建议B企业加强对污水池的密封管理工作, 作业时集气罩打开, 保持车间物料密闭放置。

根据A、B两类企业的排放量计算得到淄博制药行业2个典型企业的平均排放因子为 $1.56 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 为推荐值 ($430 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[30] 的1/276; 为ZHOU等^[31]的研究值 ($550 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的1/353; 为文献[32]中研究值 ($21.54 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$) 的1/14。造成上述差异的主要原因是企业对生产过程各排放环节均配置了不同治理设施, 降低了VOCs的排放量。

2.3 不同处理设施对PAMs组分的净化效率

根据净化装置进口和出口气流中污染物的排放速率可计算PAMs治理设施净化效率, 见式(4)。

$$\eta = \left(\frac{G_{\text{in}} - G_{\text{out}}}{G_{\text{in}}} \right) \times 100\% = \left(\frac{Q_{\text{in}}C_{\text{in}} - Q_{\text{out}}C_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}C_{\text{in}}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

表3 制药企业A、B的VOCs分环节排放量及排放因子
Table 3 Sub-link VOCs emissions and emission factors of pharmaceutical enterprise A and B

排放环节	各环节排放量/($\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$)		各环节排放因子/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	
	企业A	企业B	企业A	企业B
储存挥发损失	0.04	2.57	0.05	0.15
设备密封泄漏	0.03	6	0.03	0.34
装卸过程	0.1	4.16	0.12	0.24
废水逸散	0.06	11.04	0.07	0.63
工艺有组织	0.94	5.49	1.09	0.31
冷却塔系统	—	1.56	—	0.09
全过程	1.17	30.83	1.36	1.75

式中： η 为净化设备的净化效率，%； G_{in} 、 G_{out} 为净化装置进口和出口污染物排放速率， $kg \cdot h^{-1}$ ； Q_{in} 、 Q_{out} 为净化装置进口和出口污染物实测排气量， $m^3 \cdot h^{-1}$ ； C_{in} 、 C_{out} 为净化装置进口和出口污染物实测排放浓度， $mg \cdot m^{-3}$ 。

制药企业 A 的 RTO 设施处理前、后 PAMs 各组分浓度变化和净化效率如图 3 所示，图中浓度值为 0 的物种未列出。A1、A2 点位其排放量最大的 PAMs 组分分别为环戊烷和邻二甲苯，分别占总排放量的 24.05% 和 24.03%。RTO 对不同 PAMs 组分的处理效率均较高，但也存在一定的差异，如烷烃中环己烷和 2,2,4-三甲基戊烷的处理效率和芳香烃中的甲苯、间乙基甲苯、1,2,3-三甲基苯的处理效率均接近 100%，而芳香烃中 1,2,4-三甲基苯的处理效率 (98.44%) 相对而言较低。RTO 对各类 PAMs 处理效率从高到低依次为烯烃、炔烃、烷烃、芳香烃。在其他省市的技术指南中，如《四川省制药工业挥发性有机物控制技术指南》^[33]、《山西省工业涂装、包装印刷、医药制造行业挥发性有机物控制技术指南》^[34] 等，RTO 是制药行业 VOCs 治理的推荐技术，其治理效率可达 95% 以上，这与本研究结果相符合。

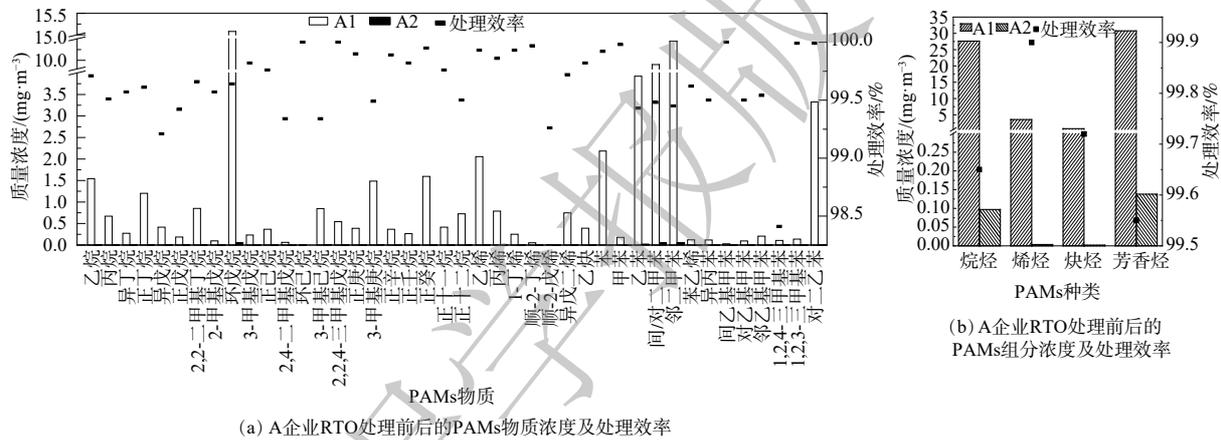


图 3 A 企业 VOCs 种类和 VOCs 组分 RTO 处理前后的浓度及脱除效率

Fig. 3 VOCs type, VOCs concentration and removal efficiency before and after RTO treatment in enterprise A

制药企业 A 的“UV 光氧+水喷淋”设施处理前后的 PAMs 组分浓度变化和效率如图 4 所示，图中浓度值为 0 的物种未列出。“UV 光氧+水喷淋”对不同 PAMs 组分的处理效率除甲苯外均在 95.0% 以上，其中对甲苯的脱除效率最低，为 94.28%，对正十二烷的脱除效率最高，接近 100%。“UV 光氧+水喷淋”对各类 PAMs 处理效率从高到低依次为烷烃、芳香烃、烯烃，乙炔因其进口浓度低于检出限不计入。

制药企业 B 的“冷凝+喷淋+活性炭”设施处理前、后的 PAMs 组分浓度变化和效率如图 5 所示，图中浓度值为 0 的物种未列出。“冷凝+喷淋+活性炭吸附”对不同 PAMs 组分的处理效率有较大差异，对各类 PAMs 处理效果从高到低依次为炔烃、烷烃、芳香烃、烯烃。这主要是由于活性炭对多组分 VOC_s 进行吸附时，各组分会发生竞争作用，芳香烃中的苯、甲苯、二甲苯是吸附能力较强的组分，这是芳香烃类物种处理效果较高的原因^[35]。由于烷烃在化学合成制药行业 PAMs 所占比例较高，因此活性炭的吸附量较大，处理效率也较高。

在制药企业 A 中，RTO 对各 PAMs 物种的处理效率为 98.44%~100%，PAMs 处理效率为 99.62%；“水喷淋+UV 光氧”对各 PAMs 物种的处理效率为 94.28%~100%，PAMs 处理效率为 99.26%。在制药企业 B 中，“冷凝+喷淋+活性炭吸附”对各 PAMs 物种的处理效率为 41.12%~100%，PAMs 处理效率为 99.09%。制药企业 A、B 的 PAMs、NMHC 净化效率见表 4。

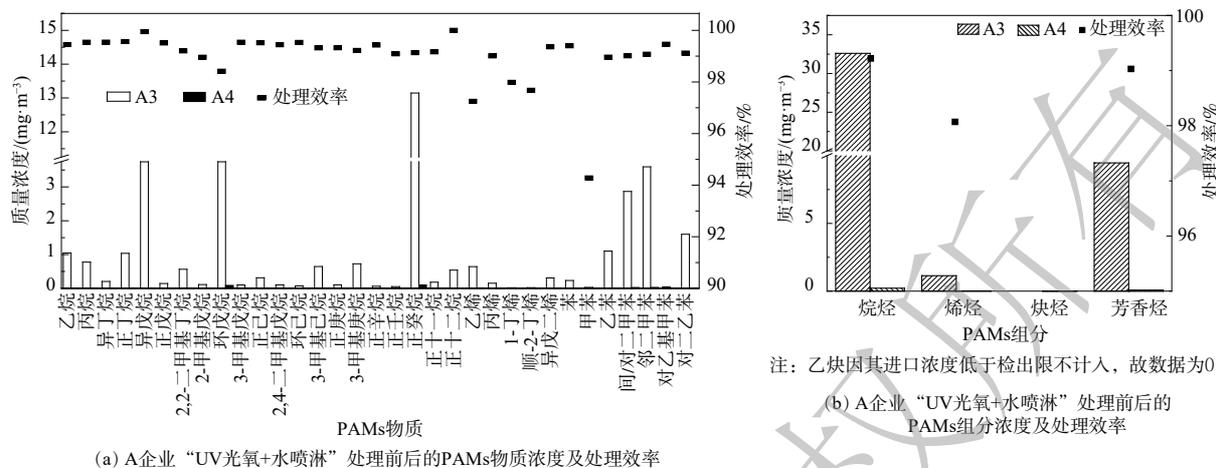


图4 A企业VOCs种类和VOCs组分“UV光氧+水喷淋”处理前后的浓度及脱除效率
Fig. 4 VOCs type, VOCs concentration and removal efficiency before and after UV photo-oxygen and water spray treatment in enterprise A

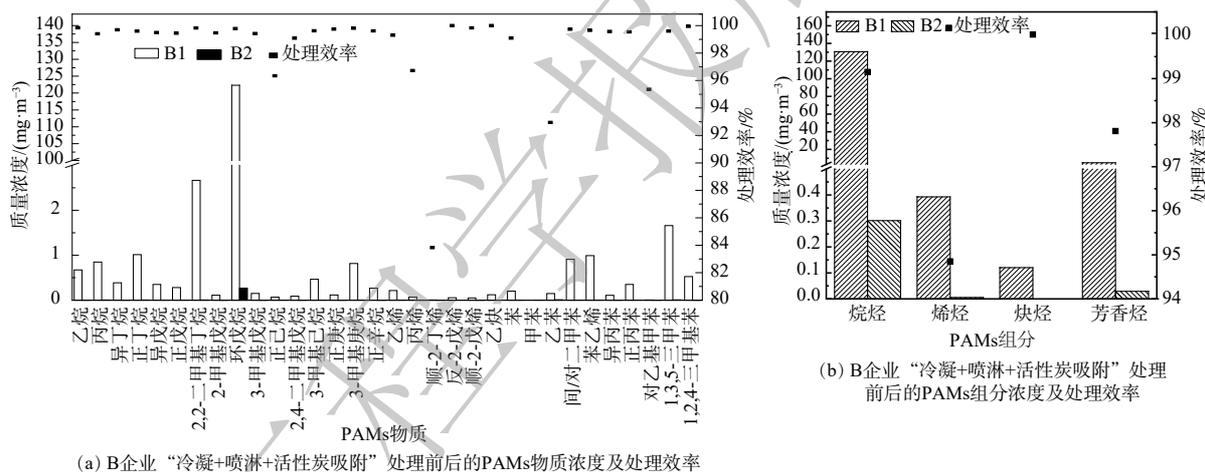


图5 B企业VOCs种类和VOCs组分“UV光氧+水喷淋”处理前后的浓度及脱除效率
Fig. 5 VOCs type, VOCs concentration and removal efficiency before and after condensation+spray+activated carbon adsorption treatment in enterprise B

表4 制药企业A、B的PAMs、NMHC处理效率

Table 4 PAMs and NMHC treatment efficiencies of pharmaceutical enterprise A and B

企业名称	处理方式	处理后风量/(m ³ ·h ⁻¹)	PAMs处理效率/%	NMHC处理效率/%
A	RTO	21 015	99.62	99.63
	水喷淋+UV光氧	18 159	99.26	97.66
B	冷凝+喷淋+活性炭吸附	5 278	99.09	97.42

由于不同企业的生产工艺、原辅材料不同，产生的VOC_s种类千差万别，故在选用VOC_s治理技术时，需考虑企业的综合情况。当进口VOC_s浓度不高且以去除异味为主要目的时，可考虑UV光氧及其联用技术；当进口VOC_s浓度偏高时，可选择RTO或冷凝与活性炭组合工艺。此外，

在选择治理设施的过程中,企业还需要考虑RTO处理的前期投入和运行成本,以及活性炭的后期处理成本。

根据表4,3种处理设施对制药行业排放的PAMs处理效率均高于80%,符合《挥发性有机物无组织排放控制标准》GB 37822—2019的要求。

3 结论

1)同一制药企业不同有组织点位排放PAMs的源成分谱存在相似性,不同类企业之间的源成分谱必定不相似。因此,可以将有组织点位排放特征作为企业特征源谱。

2)发酵类制药中型企业A的年排放量为 $1.17 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$,排放因子为 $1.36 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,以工艺有组织排放为主要排环节。化学合成类大型制药企业B的年排放量为 $30.83 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$,排放因子为 $1.75 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其VOC_s排放主要来源于废水逸散和设备密封泄露。因此,建议B企业加强对污水池的密封管理工作,作业时集气罩打开,保持车间物料密闭放置。

3)RTO对PAMs各物种的处理效率为98.44%~100%,PAMs处理效率为99.62%,RTO对各类PAMs处理效率从高到低依次为烯烃、炔烃、烷烃、芳香烃。“水喷淋+UV光氧”对PAMs各物种的处理效率为94.28%~100%,PAMs处理效率为99.26%,对各类PAMs处理效率从高到低依次为烷烃、芳香烃、烯烃。“冷凝+喷淋+活性炭吸附”对PAMs各物种的处理效率为41.12%~100%,PAMs处理效率为99.09%,对各类PAMs处理效果从高到低依次为炔烃、烷烃、芳香烃、烯烃。

参考文献

- [1] 陈颖,叶代启,刘秀珍,等.我国工业源VOCs排放的源头追踪和行业特征研究[J].*中国环境科学*,2012,32(1):48-55.
- [2] SONG C, LIU Y, SUN L, et al. Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from gasoline- and liquified natural gas (LNG)-fueled vehicles in tunnel studies[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 234: 117626.
- [3] ATKINSON R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x[J]. *Atmospheric environment*, 2000, 34(12/13/14): 2063-2101.
- [4] MCCARTHY M C, AKLILU Y-A, BROWN S G, et al. Source apportionment of volatile organic compounds measured in Edmonton, Alberta[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 81: 504-516.
- [5] NIE E, ZHENG G, SHAO Z, et al. Emission characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds produced during municipal solid waste composting[J]. *Waste management*, 2018, 79: 188-195.
- [6] 梁小明.我国人为源挥发性有机物反应性排放清单与臭氧控制对策研究[D].广州:华南理工大学,2017.
- [7] CHENG N, JING D, ZHANG C, et al. Process-based VOCs source profiles and contributions to ozone formation and carcinogenic risk in a typical chemical synthesis pharmaceutical industry in China[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 752: 141899.
- [8] LIANG X, CHEN X, ZHANG J, et al. Reactivity-based industrial volatile organic compounds emission inventory and its implications for ozone control strategies in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 162: 115-126.
- [9] 何华飞,王浙明,许明珠,等.制药行业VOCs排放特征及控制对策研究——以浙江为例[J].*中国环境科学*,2012,32(12):2271-2277.
- [10] HE Q, YAN Y, LI H, et al. Characteristics and reactivity of volatile organic compounds from non-coal emission sources in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 115: 153-162.
- [11] 韩博,吴建会,王凤炜,等.天津滨海新区工业源VOCs及恶臭物质排放特征[J].*中国环境科学*,2011,31(11):1776-1781.
- [12] 律国黎.制药行业挥发性有机物(VOCs)污染特性研究[D].石家庄:河北科技大学,2013.
- [13] 周子航,邓也,吴柯颖,等.成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱[J].*环境科学*,2019,40(9):3949-3961.
- [14] 邵奔欣,陆燕,楼振纲,等.制药行业VOCs排放组分特征及其排放因子研究[J].*环境科学学报*,2020,40(11):4145-4155.
- [15] 江梅,张国宁,魏玉霞,等.工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究[J].*环境科学*,2011,32(12):3487-3490.
- [16] KOLADE M A, KOGELBAUER A, ALPAY E. Adsorptive reactor technology for VOC abatement[J]. *Chemical Engineering Science*, 2009, 64(6): 1167-1177.
- [17] 崔晓珍,沙青娥,李成,等.2013—2017年珠江三角洲主要大气污染控制措施减排效果评估[J].*环境科学学报*,2021,41(5):1800-1808.
- [18] 羌宁,史天哲,缪海超.挥发性有机物污染控制方案的运行费用效能比较[J].*环境科学*,2020,41(2):638-646.
- [19] 李嫣.化学合成类制药工业大气污染物排放标准研究[D].杭州:浙江工业大学,2015.
- [20] 栾志强,郝郑平,王喜芹.工业固定源VOCs治理技术分析评估[J].*环境科学*,2011,32(12):3476-3486.
- [21] 席劲琰,武俊良,胡洪营,等.工业VOCs气体处理技术应用状况调查分析[J].*中国环境科学*,2012,32(11):1955-1960.
- [22] KHAN F I, GHOSHAL A K. Removal of volatile organic compounds from polluted air[J]. *Journal of loss prevention in the process industries*, 2000, 13(6): 527-545.
- [23] 臧飞,牛洁平,张军立.制药行业低浓度无组织有机废气排放的达标治理实践研究[J].*煤炭与化工*,2019,42(6):155-157.
- [24] 国家环境保护总局.固定源废气监测技术规范:HJ/T 397-2007[S].北京:中国标准出版社,2007.

- [25] 国家环境保护总局. 大气污染物无组织排放监测技术导则: HJ/T 55-2000[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [26] 国家环境保护局. 固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法: HJ 732-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [27] 韩博, 吴建会, 王凤炜, 等. 典型工业恶臭源恶臭排放特征研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(3): 416-422.
- [28] 王刚, 魏巍, 米同清, 等. 典型工业无组织源VOCs排放特征[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(7): 1957-1964.
- [29] 王雨燕, 王秀艳, 杜森, 等. 淄博市重点工业行业VOCs排放特征[J]. *环境科学*, 2020, 41(3): 1078-1084.
- [30] 环境保护部. 大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南(试行): 公告 2014年第55号[Z/OL]. 北京, 2014. https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201408/t20140828_288364.htm
- [31] ZHOU L, MA C, HORLYCK J, et al. Development of pharmaceutical VOCs elimination by catalytic processes in China[J]. *Catalysts*, 2020, 10(6): 668.
- [32] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 制药工业大气污染物排放标准: GB 37823-2019[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [33] 四川省环境保护厅. 四川省制药工业挥发性有机物控制技术指南: 公告 2018年第5号[Z/OL]. 2018. <http://sthjt.sc.gov.cn/sthjt/c103951/2018/6/8/1a2096b3bfe04e3e8cf8b1e2ae649854.shtml>.
- [34] 山西省环境保护厅. 山西省工业涂装、包装印刷、医药制造业挥发性有机物控制技术指南: 公告2018年第70号[Z/OL]. 2018. https://sthjt.shanxi.gov.cn/zwgk/wrfz/dqwrfgzl/202111/t20211114_3208700.shtml.
- [35] 高宗江, 李成, 郑君瑜, 等. 工业源VOCs治理技术效果实测评估[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(6): 994-1000.

(责任编辑: 宋冀营, 靳炜)

Comparison of emission characteristics and treatment technologies of VOCs in typical pharmaceutical enterprises

CHENG Ying¹, XU Bo², WANG Xiuyan^{1,*}, WANG Yuyan¹, WANG Shuai¹, Yang Wen³

1. School of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China; 2. Zibo Ecological Environment Monitoring Center in Shandong Province, Zibo 255000, China; 3. Chinese Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

*Corresponding author, E-mail: wangsy@nankai.edu.cn

Abstract In order to obtain VOCs (Volatile Organic Compounds) emission characteristics of different products in different processes of pharmaceutical industries, and to evaluate the impact of different treatment technologies on VOCs emission, two typical pharmaceutical enterprises in Zibo City, Shandong Province were taken as the research objects in this study. VOCs samples of different processes and different treatment technologies were collected and analyzed and the similarity of photochemical assessment monitoring stations (PAMs) source spectra of different emission stages were compared using the divergence coefficient method. The overall emission of VOCs was characterized by non-methane hydrocarbon (NMHC). The emission factors of pharmaceutical industry were calculated by means of field measurement. The effects of different waste gas treatment technologies on VOCs emissions were evaluated by using the index of purification efficiency. The results showed that the average VOCs emission factor of typical enterprise A and B in Zibo pharmaceutical industry was $1.56 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, which was 1/276 of the limit value of Technical Guide for Compilation of Atmospheric Voc Source Emission Inventory. There were significant differences in PAMs emission characteristics among different processes. Aromatic hydrocarbons and alkane were the main PAMs discharged by fermentation enterprises. After RTO treatment, the proportion of aromatic hydrocarbon species increased from 49% to 58%, while the proportion of other species decreased. However, after water spraying +UV photooxygen treatment, the proportion of alkane species decreased from 75% to 69%, and the proportion of other species increased. The PAMs discharged by chemical synthesis enterprises were mainly alkanes, and the proportion of each species had almost no change after the treatment of condensation, water spraying +UV photooxygen and activated carbon adsorption. Different treatment technologies have different purification efficiency for different kinds of PAMs. UV photooxygen + water spray is more suitable for the removal of VOCs and odor in sewage stations, and RTO is more suitable for the removal of VOCs with higher concentration.

Keywords pharmaceutical industry; volatile organic compounds; emission characteristics; emission factor; purification efficiency