

车身贴生产过程氮氧化物废气来源分析——以上海某企业为例

刘晓一

橙志(上海)环保技术有限公司

DOI:10.32629/eep.v9i3.3123

[摘要] 本文以上海某车身贴生产企业为研究对象,系统分析了车身贴生产过程中 NO_x 的潜在来源,包括原辅材料含氮量、天然气燃烧、在线监测数据准确性以及RTO热力型 NO_x 生成等四个方面。通过物料核对、产污核算、手工与在线监测比对及理论分析,识别出RTO高温运行产生的热力型 NO_x 是企业废气中 NO_x 的主要来源,而天然气燃烧贡献极小,原辅材料含氮需结合具体配方判断。本文为同类企业的 NO_x 来源诊断和总量控制提供了技术参考。

[关键词] 车身贴; 氮氧化物; RTO; 来源分析

中图分类号: O613.61 文献标识码: A

Analysis of Nitrogen Oxide Waste Gas Sources in the Production Process of Car Body Stickers——A Case Study of an Enterprise in Shanghai

Xiaoyi Liu

CLIMBER ENVIRON-TECH (Shanghai)Co., Ltd.

[Abstract] Taking a car body sticker manufacturer in Shanghai as the research object, this paper systematically analyzes the potential sources of nitrogen oxides (NO_x) generated during the production of car body stickers from four aspects: nitrogen content in raw and auxiliary materials, natural gas combustion, accuracy of online monitoring data, and thermal NO_x formation in RTO systems. Through material verification, pollutant generation accounting, comparison between manual detection and online monitoring data, and theoretical analysis, it is identified that thermal NO_x produced by the high-temperature operation of RTO serves as the primary source of NO_x in the enterprise's waste gas. In contrast, the contribution from natural gas combustion is extremely low, and the nitrogen content in raw and auxiliary materials needs to be determined based on specific formulas. This study provides technical references for NO_x source diagnosis and total emission control of similar enterprises.

[Key words] car body sticker; nitrogen oxides; RTO; source analysis

1 引言

车身贴是一种广泛应用于户外广告、汽车美饰领域的数码喷印材料,其生产工艺涉及印刷、涂胶、烘干等多个环节,过程中会产生大量含VOCs的有机废气。蓄热式热氧化炉(Regenerative Thermal Oxidizer, RTO)因其对VOCs的高去除效率,已成为车身贴行业废气治理的主流技术。

根据《排污单位自行监测技术指南印刷工业》(HJ 1246-2022)、《排污单位自行监测技术指南 橡胶和塑料制品》(HJ1207-2021)要求,重点排污单位的印刷、烘干燃烧法有机废气排气筒非甲烷总烃应设置在线监测设施。上海市生态环境局《上海市固定污染源自动监控系统建设、联网、运维和管理有关规定》(沪环规〔2022〕4号)进一步明确,采取燃烧方式治理VOCs的,还应监测氮氧化物。基于以上法规要求,车身贴生产企

业的废气主要排放口多安装非甲烷总烃、氮氧化物在线监测设施并联网备案。

在总量管理方面,《浦东新区氮氧化物超量减排配套补贴实施办法》(浦环规〔2024〕6号)明确将 NO_x 列为“非区统筹平衡”的总量指标,企业所在街镇需提供削减替代措施量来支持新项目建设。在此政策背景下,企业获取氮氧化物总量指标较为困难,倒逼企业进一步实施源头削减。

本文通过某车身贴生产企业的实际排查案例,系统分析车身贴生产企业废气中 NO_x 的生成机理与来源构成,为企业精准治污和总量达标提供科学依据,也为同类企业的 NO_x 污染治理提供参考。

2 车身贴生产工艺及废气产排特征

2.1 生产工艺流程

某车身贴生产企业主要从事车身贴生产, 主要工艺流程及产污情况如下表所示:

| 序号 | 工序 | 操作条件 | 主要产污 |
|----|--------------|-------------|------------|
| 1 | PVC薄膜放卷与预热烫平 | 加热温度约45°C | 无废气 |
| 2 | 离型纸印刷 | 溶剂型油墨, 凹版印刷 | 印刷废气(VOCs) |
| 3 | 印刷后烘干 | 温度约100°C | 烘干废气(VOCs) |
| 4 | 涂胶 | 压敏胶涂布 | 涂胶废气(VOCs) |
| 5 | 涂胶后烘干 | 温度60~105°C | 烘干废气(VOCs) |
| 6 | 贴合与分切 | 常温压合 | 无废气 |

2. 2 废气收集与处理系统

该企业全厂废气采用“沸石转轮+RTO”工艺进行处理。企业DA001排气筒为主要废气排放口, 安装有非甲烷总烃、NO_x在线监测设施(CEMS), 与浦东新区生态环境局自动监控系统联网, 实时上传监测数据。

3 氮氧化物来源分析

结合车身贴生产工艺及废气处理流程, NO_x的潜在来源主要包括四个方面: 原辅材料含氮导致的燃料型NO_x、天然气燃烧产生的燃料型NO_x、在线监测数据误差导致的虚假排放、RTO高温反应产生的热力型NO_x。本文通过针对性排查, 逐一分析各来源的贡献程度。

3.1 原辅材料含氮量排查

车身贴生产所用原辅材料主要包括PVC薄膜、离型纸、压敏胶、油墨等, 若原辅材料中含有氮元素, 在RTO高温氧化过程中可能生成燃料型NO_x。为摸清清楚各类原辅材料的含氮情况, 企业对各类原辅材料的安全技术说明书(MSDS)逐一进行了核对, 同时委托SGS检测机构对主要原辅材料进行全组分分析, 结果显示原辅材料里面不含氮。

分析讨论: 对于车身贴等对耐老化、耐高温和抗蠕变性有严格要求的领域, 高性能压敏胶配方中可能引入含氮官能团单体(如丙烯酸胺、丙烯腈)或含氮交联剂(如多异氰酸酯), 此类含氮原料在RTO高温氧化过程中会分解生成NO_x。因此, 企业在原料采购时应重点关注供应商提供的全组分检测报告, 对于确需使用含氮原料的情况, 应在环评中予以说明并纳入总量核算, 从源头管控燃料型NO_x的产生。

3.2 天然气燃烧产生的氮氧化物核查

该企业RTO采用天然气点火启动, 正常运转后, 可通过VOCs自身燃烧释放的热能维持炉内温度, 无需持续补充天然气。根据企业能源消耗统计数据, 天然气年用量最多为8万立方米。

根据《排放源统计调查产排污核算方法和系数手册》(公告2021年第24号), 天然气燃烧NO_x产生系数为15.87 kg/万m³天然气。据此计算, 天然气燃烧理论NO_x年产生量为0.12696t/a。企业在线监测数据显示, 实际NO_x年排放量约为天然气理论产生量的23倍。由此可见, RTO天然气燃烧产生的NO_x量极少, 并非该企业

NO_x的主要产生源强。

3.3 在线监测数据准确性分析

在线监测数据的准确性直接影响NO_x排放总量的核算, 为验证企业CEMS监测数据的可靠性, 本文通过停产状态数据排查、手工与在线监测比对两种方式, 分析监测数据的误差情况。

3.3.1 停产状态下的异常数据

该企业处于全面停产状态, 无任何生产活动, RTO也停止运行, 此时排气筒应无废气排放, 但在线监测设备仍测出NO_x浓度, 平均值为2.05 mg/m³。

根据《上海市浦东新区2024年生态环境状况公报》, 浦东新区空气中NO_x年平均浓度为0.03 mg/m³。停产状态下监测数据远超环境空气正常范围, 表明在线监测设备在低浓度区间存在系统性误差, 可能由设备零点漂移、采样管路污染等因素导致。

3.3.2 手工监测与在线监测比对

为摸清NO_x的实际排放水平, 企业委托两具有CMA资质的检测单位, 分别采用不同方法进行手工监测, 并与在线监测数据进行比对, 具体结果如下表所示:

| 比对批次 | 监测方式 | 检测单位 | 监测方法 | NO _x 浓度 |
|------|------|--------|---------------------------|---|
| 第一次 | 手工监测 | A检测公司 | 定电位电解法(HJ 693-2014) | ND(<3 mg/m ³) |
| | 在线监测 | 企业CEMS | 自动监测 | 10~11 mg/m ³ |
| 第二次 | 手工监测 | B检测公司 | 定电位电解法(HJ 693-2014) | ND(<3 mg/m ³)~5 mg/m ³ |
| | 手工监测 | | 盐酸萘乙二胺分光光度法(HJ/T 43-1999) | 1.7~4.7 mg/m ³ |
| | 在线监测 | 企业CEMS | 自动监测 | 11~15 mg/m ³ |

3.3.3 误差分析

根据《固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测技术规范》(HJ75-2017)和《固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ76-2017)规定: 当NO_x浓度<41 mg/m³时, 监测数据的绝对误差不超过12 mg/m³。

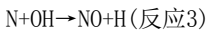
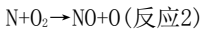
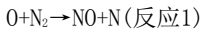
两次手工与在线监测比对数据显示, 在线监测数据与手工监测数据之差均在12 mg/m³范围内, 属于标准允许的误差范围, 表明企业CEMS监测数据整体符合规范要求。但需注意, 该企业RTO排气筒风量约10万m³/h, 若满负荷运行, 年运行时间7920小时, 按标准允许的最大绝对误差12 mg/m³计算, 在线监测允许误差量为9.504t/a。对于NO_x低浓度排放企业而言, 在线监测设备的绝对误差可能对总量核算产生显著影响, 因此需提高在线检测设备的精准度和校准频次, 确保总量核算的准确性。

3.4 RTO热力型氮氧化物分析

热力型NO_x是空气中氮气(N₂)与氧气(O₂)在高温条件下发生化学反应生成的NO_x, 是燃烧过程中NO_x的主要生成类型之一。结合RTO的运行特性, 本文重点分析热力型NO_x的生成机理及对企业NO_x排放的贡献。

3.4.1 热力型NO_x生成机理

热力型NO_x的生成主要通过Zeldovich反应(热反应机理)实现,具体反应式如下:



研究表明,热力型NO_x的生成速率与反应温度密切相关,RTO运行温度通常为800~1000℃,当温度超过900℃后,热力型NO_x的生成速率显著上升,且与温度呈指数关系;同时,反应时间、氧气浓度也会影响热力型NO_x的生成量,氧气浓度越高、高温停留时间越长,NO_x生成量越多。

3.4.2 实测验证

为验证RTO热力型NO_x的产生情况,企业在运维单位对在线检测设备进行校准后,采取以下措施排除其他来源的干扰,进行实测验证:

(1)暂停使用所有可能含氮的原辅材料,确保无燃料型NO_x生成;(2)选择RTO非点火阶段(即不补充天然气)进行观测,排除天然气燃烧的影响;(3)连续监测排气筒出口NO_x在线监测数据,记录浓度变化情况。

验证结果显示:在上述条件下,企业排气筒出口NO_x浓度仍然维持在10~20 mg/m³,与正常生产状态下的NO_x浓度范围基本一致,表明即使排除原辅材料含氮和天然气燃烧的贡献,RTO运行过程中仍会产生NO_x。

3.4.3 结论

实测验证结果充分证明,RTO在正常运行期间产生的NO_x,其根本原因是RTO燃烧室温度较高(800~1000℃),导致空气中的N₂和O₂发生热力反应生成热力型NO_x。因此,RTO高温运行产生的热力型NO_x是该企业废气中NO_x的主要来源。

4 结论与建议

4.1 主要结论

通过对上海某车身贴生产企业NO_x来源的系统排查与分析,结合物料核对、产污核算、监测比对、实测验证等方法,明确了该车身贴生产企业废气中NO_x的主要来源是RTO高温运行产生的热力型NO_x,而非原辅材料含氮或天然气燃烧,在线监测误差主要影响排放总量的核算准确性,不产生实际排放贡献。

4.2 建议

基于上述结论,为帮助该企业及同类车身贴生产企业实现NO_x精准治污、总量达标,结合行业特点和企业实际情况,提出以下建议:

(1)原料管控:建议企业在采购压敏胶、油墨等原辅材料时,明确要求供应商提供第三方全组分分析报告(含氮元素检测),优先选用不含氮的原辅材料;对于确需使用含氮原料的情况,

需在环评文件中明确说明,并纳入NO_x排放总量核算,从源头识别和管控燃料型NO_x风险。(2)优化运行:在保证VOCs达标排放的前提下,适当降低RTO燃烧室温度,缩短高温停留时间,从源头减少热力型NO_x的生成;同时,优化RTO运行参数,合理控制氧气浓度,进一步降低NO_x生成量。(3)设备校准:对于NO_x低浓度排放企业,建议提高在线监测设备的校准频次,每季度至少进行1次零点校准和跨度校准,必要时采用低浓度标气进行校准,减少设备绝对误差对总量核算的影响;定期对采样管路进行清洗维护,避免管路污染导致的监测误差。(4)末端治理:对于无法通过降低RTO温度实现NO_x达标排放的企业,建议增设选择性催化还原(SCR)脱硝装置,选用合适的催化剂,将已生成的NO_x还原为N₂和H₂O,实现NO_x排放总量达标;同时,加强脱硝装置的运维管理,确保其运行稳定性和脱硝效率。

[参考文献]

[1]生态环境部.排污单位自行监测技术指南印刷工业:HJ1246-2022[S].北京:中国环境科学出版社,2022.

[2]生态环境部.排污单位自行监测技术指南橡胶和塑料制品:HJ1207-2021[S].北京:中国环境科学出版社,2021.

[3]生态环境部.排放源统计调查产排污核算方法和系数手册[S].北京:中国环境科学出版社,2021.

[4]生态环境部.固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测技术规范:HJ75-2017[S].北京:中国环境科学出版社,2017.

[5]生态环境部.固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测系统技术要求及检测方法:HJ76-2017[S].北京:中国环境科学出版社,2017.

[6]生态环境部.固定污染源废气氮氧化物的测定定电位电解法:HJ693-2014[S].北京:中国环境科学出版社,2014.

[7]国家环境保护总局.固定污染源排气中氮氧化物的测定盐酸萘乙二胺分光光度法:HJ/T43-1999[S].北京:中国环境科学出版社,1999.

[8]上海市浦东新区人民政府.浦东新区氮氧化物超量减排配套补贴实施办法:浦环规〔2024〕6号[S].上海:上海市浦东新区人民政府,2024.

[9]上海市生态环境局.上海市固定污染源自动监控系统建设、联网、运维和管理有关规定:沪环规〔2022〕4号[S].上海:上海市生态环境局,2022.

[10]上海市浦东新区生态环境局.上海市浦东新区2024年生态环境状况公报[R].上海:上海市浦东新区生态环境局,2025.

作者简介:

刘晓一(1990--),女,汉族,上海市人,硕士,中级工程师,研究方向为环境影响评价。