

拉链排咪、塑料制品和印刷行业 VOCs 排放特征比对分析

王学臣, 聂赛赛, 王帅, 崔建升, 刘大喜*

(河北科技大学环境科学与工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘 要:采用 GC-MS 法测定拉链排咪、塑料制品、包装印刷行业的生产车间无组织 VOCs 排放, 得到 3 个工业源 VOCs 源成分谱。结果表明:不同工业源排放的 VOCs 组分存在明显差异, 拉链排咪以苯系物为主, 占比 35.29%, 主要污染物为正己烷、二氯甲烷、甲苯; 塑料制品中苯系物占比为 47.35%, 甲苯、乙酸乙酯、正己烷为主要污染物; 包装印刷中苯系物质量分数高达 63.67%, 甲苯、1,2,4-三甲苯、丙酮为主要污染物。

关键词:挥发性有机物; 源成分谱; 无组织排放; 工业源

中图分类号: X511

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2020)06-0065-03

Comparison of VOCs Emission Characteristics in Zipper, Plastics and Printing Industry

WANG Xue-chen, NIE Sai-sai, WANG Shuai, CUI Jian-sheng, LIU Da-xi*

(College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: VOCs fugitive emission from the workshops of zipper, plastics, packaging and printing industries were detected by GC/MS, and VOCs source profiles from 3 industrial sources were obtained. The results showed that the components of VOCs from different industrial sources were significantly different. Benzene series were dominated in zipper industry, which accounted for 35.29% of TVOC. The main pollutants were *n*-hexane, dichloromethane and toluene. Benzene series accounted for 47.35% in plastics industry, toluene, ethyl acetate and *n*-hexane were the main pollutants. The mass fraction of benzene series in packaging and printing industry was up to 63.67%, toluene, 1,2,4-trimethylbenzene and acetone were the main pollutants.

Key words: VOCs; Source profile; Fugitive emission; Industry source

挥发性有机物(VOCs)是大气复合污染的关键前体物^[1-5], 其在光照条件下与 NO_x 发生光化学反应生成 O₃ 及其他化学氧化物^[6-8], 同时也是大气中细颗粒物和二次有机气溶胶的重要前体物^[9-10], 对人体健康构成很大的威胁^[11]。近年来由于经济的发展, 大气 VOCs 污染越来越严重, 与其他污染源相比, 工业排放具有源头多、强度高、成分复杂等特点。国内外学者针对工业源排放的 VOCs 开展了一系列研究^[12-17], 建立了不同工业源 VOCs 源成分谱, 结合工艺生产特点分析 VOCs 来源并提出减排和治理策略。

今选择拉链排咪、包装印刷、塑料制品 3 个工业源, 对 VOCs 污染比较严重的工艺段, 用罐采样

- GC/MS 法进行样品采集和测试, 探究 VOCs 的组成特征, 建立能够表征不同工业源的 VOCs 排放特征成分谱, 以期为该地区 VOCs 排放清单的建立、VOCs 来源解析及模型的应用提供基础数据支撑。

1 材料与方法

1.1 样品采集

通过对研究区域涉 VOCs 排放企业基本情况调

收稿日期: 2019-07-23; 修订日期: 2020-10-22

基金项目: 河北省科技计划专项基金资助项目(20543901D)

作者简介: 王学臣(1993—), 男, 河北衡水人, 硕士, 主要从事环境监测方面的研究。

* 通信作者: 刘大喜 E-mail: daxidaxi2@126.com

研,选取了2家拉链排咪企业、2家包装印刷企业和2家塑料制品企业作为研究对象。拉链排咪由链牙、布带、步筋组成,金属材料(通常为铜材)通过压延机压制成Y型线,后通过排咪机(切断、牙点成型、挤压至布带上)将链牙有规则排列到布带上形成金属码装。包装印刷为外购干胶纸通过印刷机印上文字、图案,待油墨凝固,检验合格出厂。塑料制品主要是原料LDPE经投料、搅拌混合、加热吹塑、热合、冷切、卷绕、成品等工艺过程生产出塑料袋。

根据河北省地方标准《工业企业挥发性有机物排放控制标准》(DB 13/2322—2016),结合企业生产具体情况,设置采样点离地面高度为1.5 m,距生产工艺车间外1 m,每家企业设置1个监测点,共计6个监测点位,每个点位均采集3个平行样品,排放源基本信息见表1。VOCs样品采集用3.2 L的表面硅烷化的SUMMA罐,采样前用高纯氮气清洗并抽成真空,采样时外接限流阀,每个样品采样周期为1 h,所有样品均在正常工作状态下的工作车间内部采集。

1.2 样品分析测定

采用Entech 7200型(美国安泰科公司)预浓缩系统和QP2010 PLUS型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司)对VOCs进行分析,样品经预浓缩系统三级冷阱捕集去除大部分水和CO₂,经预浓缩富集后样品进入毛细色谱柱,分离后进入质谱(MS)检测器。目标化合物由色谱保留时间和质谱图来鉴别,内标定量,定性定量的目标化合物有64种,分别为丙烯、二氟二氯甲烷、四氟二氯乙烷、氯甲烷、氯乙烯、1,3-丁二烯、溴甲烷、氯乙烷、溴乙烯、一氟三氯甲烷、三氟三氯乙烷、1,1-二氯乙烯、二硫化碳、丙酮、烯丙基氯、二氯甲烷、异丙醇、反-1,2-二氯乙烯、甲基叔丁醚、正己烷、1,1-二氯乙烷、醋酸乙烯、2-丁酮、顺-1,2-二氯乙烯、乙酸乙酯、二溴氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、1,1-三氯乙烷、环己烷、四氯化碳、苯、1,2-二氯乙烷、2,2,4-

1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、2-己酮、1,2-二溴乙烷、氯苯、乙苯、间-二甲苯、对-二甲苯、邻-二甲苯、苯乙烯、溴仿、四氯乙烷、4-乙基甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、对-二氯苯、邻-二氯苯、氯化苄、间-二氯苯、1,2,4-三氯苯、六氯丁二烯。

1.3 质量保证与质量控制

每次实验室分析前都要对仪器连接校准,所有样品在采集后24 h内分析。在标准样品分析前后均做零空气空白分析,测定结果显示各目标物的浓度均低于方法检出限,确保没有被测目标物驻留在分析系统中。目标物回收率实验室测定结果为74.3%~99.2%,所有质控指标符合要求。

2 结果与讨论

2.1 典型行业 VOCs 排放化学组成特征

在各生产工艺采集的样品中,最终共检出53种VOCs,其中包括6种烷烃烯烃,28种卤代烃,9种苯系物,10种其他目标物(包含卤代苯、含氧VOCs、二硫化碳等)。53种VOCs化合物浓度之和定义为TVOC,将各样品检测结果中每种VOCs质量浓度除以TVOC,得到化学组分质量分数,代表各企业车间VOCs排放的化学成分谱。测试企业工艺过程中TVOC,结果表明印刷工艺排放的TVOC最高,达670.6 μg/m³,其次是注塑工艺(630.4 μg/m³),而排咪工艺排放的TVOC相对较低,为179.4 μg/m³。由于测试企业生产车间均为密闭车间,故未将本底值考虑在内。

2.2 典型行业 VOCs 排放源成分谱

通过测定6家企业的VOCs排放,得到3种行业VOCs排放构成和化学成分谱。由于生产原料、生产工艺的不同,不同企业VOCs排放组成特征存在显著差异。排咪工艺排放的VOCs以苯系物为主,占VOCs的35.29%,其次是卤代烃和烷烃烯烃,分别占VOCs的28.76%和27.87%,其主要成分为正己烷(26.76%)、二氯甲烷(19.56%)、甲苯(11.64%)。链牙的原料为塑料,链牙经排咪机有规则地排列在布带上,在此过程中链牙热化产生一定量的VOCs。注塑工艺生产过程排放VOCs中苯系物的占比为47.35%,其中甲苯(41.07%)、乙酸乙酯(25.53%)、正己烷(10.61%)是含量较高的组分。注塑工艺的原料为聚乙烯,聚乙烯加热注塑,挥发大量的VOCs。印刷工艺VOCs排放中苯系物的占比高达63.67%,其次是其他组分和烷烃

表1 排放源基本信息

Table 1 Basic information of VOCs emission sources

排放源类型	产品或主要工艺	无组织源位置	样品数 n/个
拉链排咪	排咪	排咪工艺	6
包装印刷	包装纸	印刷工艺	6
塑料制品	塑料袋	注塑工艺	6

三甲基戊烷、正庚烷、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、1,4-二氧化环烷、一溴二氯甲烷、顺-1,3-二氯丙烯、甲基异丁基甲酮、甲苯、反-1,3-二氯丙烯、

烯烃,分别占比 14.41% 和 11.82%,其主要组分为甲苯(30.18%),1,2,4-三甲苯(26.53%),丙酮(6.85%)等。印刷原料中油墨、稀释剂、洗车水等均含有 VOCs,在印刷工艺中由于紫外灯的照射,油墨挥发产生一定量的 VOCs。

2.3 行业 VOCs 控制对策

无组织 VOCs 挥发性强,涉及行业广,产排污环节多,无组织排放特征明显。对于无组织 VOCs 排放问题应大力推进源头替代,推广低 VOCs 含量、低反应活性的原辅料,以减少苯、甲苯、二甲苯等 VOCs 的排放。如拉链排咪使用无毒无害、可以重复利用的材质,高 VOCs 含量塑料材质链牙换成金属、低含量或无污染的材质;印刷工艺中油墨替换为低(无) VOCs 的水性油墨、单一溶剂凹印油墨、辐射固化油墨。优化生产工艺过程,加强工业企业 VOCs 无组织排放管理,推动企业实施生产过程密闭化、连续化、自动化技术改造,强化生产工艺环节的有机废气收集,减少塑料制品行业储存、转移、输送过程中 VOCs 的泄漏,通过采取设备与场所密闭、工艺改进、废气有效收集等措施,削减 VOCs 无组织排放。

3 结语

拉链排咪、塑料制品、包装印刷 3 个典型工业源无组织 TVOC 排放值分别为 $179.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $630.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $670.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$,均以苯系物为主。拉链排咪主要污染物为正己烷、二氯甲烷、甲苯、二甲苯,甲苯、乙酸乙酯、正己烷为塑料制品行业的主要污染物,甲苯和 1,2,4-三甲苯为包装印刷行业的主要污染物。在行业减排和治理 VOCs 时,须考虑源头控制、工艺改进,做到清洁生产。对于目标检测物,由于实验室检测条件及标准气体的局限性,目标检测物与实际污染物排放种类之间可能存在差别,本研究就原辅料和工艺改进做了简单概述,以期为国家针对不同行业 VOCs 无组织排放限值制定相关行业标准提供数据支撑。

[参考文献]

- [1] HATFIELD M L, HARTZ K E H. Secondary organic aerosol from biogenic volatile organic compound mixtures[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(13): 2211–2219.
- [2] GUO H, LING Z H, CHENG H R, et al. Tropospheric volatile organic compounds in China[J]. *Science of The Total Environment*, 2017, 574: 1021–1043.
- [3] DING A J, FU C B, YANG X Q, et al. Ozone and fine particle in the western Yangtze River Delta; an overview of 1 yr data at the SORPES station[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(11): 5813–5830.
- [4] ZHANG Q, YUAN B, SHAO M, et al. Variations of ground-level O_3 and its precursors in Beijing in summertime between 2005 and 2011[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(12): 6089–6101.
- [5] 李友平, 唐娅, 范忠雨, 等. 成都市大气环境 VOCs 污染特征及其健康风险评估[J]. *环境科学*, 2018, 39(2): 576–584.
- [6] GOUW J D, JIMENEZ J L. Organic aerosols in the earth's atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(20): 7614–7618.
- [7] LOUIE P K K, HO J W K, TSANG R C W, et al. VOCs and OVOCs distribution and control policy implications in Pearl River Delta region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 76(S1): 125–135.
- [8] WU F, YU Y, SUN J, et al. Characteristics, source apportionment and reactivity of ambient volatile organic compounds at Dinghu Mountain in Guangdong Province, China[J]. *Science of The Total Environment*, 2016, (548/549): 347–359.
- [9] LI L, XIE S, ZENG L, et al. Characteristics of volatile organic compounds and their role in ground-level ozone formation in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 113: 247–254.
- [10] 杨辉, 朱彬, 高晋徽, 等. 南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析[J]. *环境科学*, 2013, 34(12): 4519–4528.
- [11] BORBON A, GILMAN J B, KUSTER W C, et al. Emission ratios of anthropogenic VOC in northern mid-latitude megacities: observations vs. emission inventories in Los Angeles and Paris[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2013, 118(4): 2041–2057.
- [12] 姚铁, 王浙明, 何志桥, 等. 浙江省木制品行业挥发性有机物排放特征及排放系数[J]. *环境科学*, 2016, 37(11): 4080–4085.
- [13] 王宇楠, 叶代启, 林俊敏, 等. 漆包线行业挥发性有机物(VOCs)排放特征研究[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(6): 980–987.
- [14] 徐志荣, 姚铁, 蔡卫丹, 等. 浙江省制鞋行业挥发性有机物污染特征及其排放系数[J]. *环境科学*, 2016, 37(10): 3702–3707.
- [15] 王家德, 吕建璋, 李文娟, 等. 浙江省包装印刷行业挥发性有机物排放特征及排放系数[J]. *环境科学*, 2018, 39(8): 3552–3556.
- [16] 董艳平, 喻义勇, 母应锋, 等. 基于 GC-MS 方法的焦化行业特征挥发性有机物分析[J]. *环境监测管理和技术*, 2016, 28(3): 65–68.
- [17] 曹爱丽. 气袋采样-苏玛罐转移-GC/MS 法测定废气中醛类恶臭物[J]. *环境监测管理和技术*, 2019, 31(2): 50–53.