

汕头市印刷行业废气中挥发性有机物污染特征及防治对策

黄植鹏, 蔡芝霖, 陈育武, 林钊, 陈忆琳, 黄新羽

广东吉之准检测有限公司, 广东 汕头
Email: 472528773@qq.com

收稿日期: 2020年10月27日; 录用日期: 2020年11月16日; 发布日期: 2020年11月23日

摘要

本文采用了热脱附-气相色谱法测定了汕头市部分典型印刷企业废气中的挥发性有机物(VOCs)的产生、排放浓度, 从原辅料、生产工艺、处理方式等角度剖析了汕头市印刷行业挥发性有机物的污染现状及特点, 结果表明: 汕头市印刷行业主要使用环保型原料, 其中使用DJC无苯油墨产生VOCs浓度最低, 平均为28.7 mg/m³; 平版印刷方式较凹版印刷产生的VOCs浓度更低, 平均分别为106 mg/m³和204 mg/m³; 近半企业采用活性炭吸附或者UV光解+活性炭吸附的组合技术作为治理技术, 但采用RTO炉焚烧技术处理效率最高, 达95%以上。建议选用环保型原辅料、加强过程控制并针对废气特点采用适宜治理技术来系统解决印刷业VOCs污染防控问题。

关键词

挥发性有机物(VOCs), 印刷行业, 防治对策

Pollution Characteristics and Countermeasures of Volatile Organic Compound in Exhaust Gas of Printing Industry in Shantou

Zhipeng Huang, Zhilin Cai, Yuwu Chen, Zhao Lin, Yilin Chen, Xinyu Huang

Guangdong Jizhizhun Testing Co., Ltd., Shantou Guangdong
Email: 472528773@qq.com

Received: Oct. 27th, 2020; accepted: Nov. 16th, 2020; published: Nov. 23rd, 2020

文章引用: 黄植鹏, 蔡芝霖, 陈育武, 林钊, 陈忆琳, 黄新羽. 汕头市印刷行业废气中挥发性有机物污染特征及防治对策[J]. 分析化学进展, 2020, 10(4): 115-121. DOI: 10.12677/aac.2020.104017

Abstract

In this paper, Thermal desorption-Gas chromatography method was used to determine the concentration of volatile organic compound in the exhaust gas of some typical printing enterprises in Shantou. The pollution status and characteristics of the printing industry in Shantou were analyzed from the aspects of raw materials, production technology and treatment methods. The results show that the printing industry in Shantou mainly uses environment-friendly raw materials, and the concentration of VOCs produced by using DJC non-benzene ink is the lowest, averaging 28.7 mg/m³. The concentration of VOCs produced by lithographic printing is lower than that produced by gravure printing. The average is 106 mg/m³ and 204 mg/m³ respectively, and nearly half of the enterprises adopt the combination technology of activated Carbon adsorption or UV photolysis + activated carbon adsorption as treatment technology, but RTO furnace incineration technology has the highest treatment efficiency, above 95%. It is suggested that the pollution control of VOCs in printing industry should be systematically solved by using environment-friendly raw and auxiliary materials, strengthening process control and adopting suitable treatment technology according to the characteristics of exhaust gas.

Keywords

VOCs, Printing Industry, Countermeasures

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是指 101325 Pa 标准大气压下、任何沸点低于或等于 250℃的有机化合物。VOCs 可在大气中形成光化学烟雾, 对环境和人体造成极大的危害, 它和氮氧化物已成为目前国内环境空气质量首要污染物臭氧生成的两大主要前体物, 此外, VOCs 通过复杂的光化学反应, 生成颗粒物二次有机气溶胶, 也成为 PM_{2.5} 的重要来源之一, 因此 VOCs 防治越来越受到各国的重视, 许多发达国家都颁布了相应的法令来控制 VOCs 的排放, 已成为大气污染控制中的一个热点 [1] [2] [3] [4]。

“十三五”时期, 我国将臭氧和 PM_{2.5} 的重要元凶 VOCs 纳入减排指标。从不同行业排放量看, 印刷行业是最大的 VOCs 排放重点行业之一, 该行业大量消耗印刷油墨、胶黏剂、清洗剂等有机溶剂含量较高的原料, 如未采取有效治理措施, 必将在生产过程中排放众多 VOCs 污染物, 其中乙酸乙酯、甲苯、二甲苯、丙酮等多类物质具有毒性, 对人体呼吸系统、肝脏和神经系统造成极大的危害。同时, 这类物质也具有较强的光化学活性, 可引发光化学烟雾、有机气溶胶和近地层臭氧浓度过高等, 导致区域环境空气质量恶化。

汕头作为印刷企业较为集中的城市之一, 从原辅料、生产工艺到 VOCs 治理方法整个链条基本覆盖了当前我国印刷行业的相关技术, 因此对其典型印刷企业废气中 VOCs 的排放以及治理进行深入研究并提出相应的防治对策建议将可为国内其他城市提供借鉴参考作用。本文采用 Tenax 管吸附采集典型印刷企业废气处理前后的 VOCs, 应用热脱附-气相色谱法测定 VOCs 浓度水平, 结合各印刷企业的具体特

点和实际情况, 深入分析和归纳汕头市印刷行业废气中 VOCs 的污染分布特征, 剖析整个生产、处理链条中各类原辅材料、不同印刷方式、各类治理技术的优缺点, 并提出相应的污染防治对策。

2. 实验与方法

2.1. 采样

本文采用 Tenax 采样管吸附法采集 VOCs 样品, 采样时将老化后的 Tenax 空气采样管与大气采样器相连, 首先使用便携式仪器对废气 VOCs 进行预测定, 根据预测定 VOCs 浓度高低并确保采样管不会穿透, 在 1 h 以内以等时间间隔采集 3 个以上样品, 每批样品采集一个现场空白。采集完成后迅速将采样管两端用聚四氟乙烯帽密封、用铝箔包好, 运输过程中低温、避光保存。本文分别采集了每个印刷企业处理前后的样品, 采样位置优先选择在垂直管段, 避开烟道弯头和断面急剧变化的部位。

2.2. 仪器与试剂

本文使用热脱附 - 气相色谱仪对采集样品和标准系列进行测定, 仪器测试条件见表 1 和表 2。

Table 1. Testing condition for gas chromatograph

表 1. 气相色谱仪测试条件

仪器	色谱柱	柱温箱升温程序	检测器条件
赛默飞气相色谱仪 (Trace1300)	TG-WAX (30 m * 0.25 mm, 0.25 μ m 膜厚)	40 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 再以 5 $^{\circ}$ C/min 升到 100 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 再以 10 $^{\circ}$ C/min 升到 160 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 再 20 $^{\circ}$ C/min 升到 230	FID 检测器 温度: 280 $^{\circ}$ C 空气流量: 350 ml/min 氢气流量: 35 ml/min 尾吹流量: 40 ml/min

Table 2. Testing condition for thermal desorption

表 2. 热脱附测试条件

仪器	热脱附进样条件
热脱附 PerkinElmer (TurboMatrix650)	传输线温度: 180 $^{\circ}$ C 吸附管脱附温度: 300 $^{\circ}$ C, 脱附时间: 3 min 脱附流量: 40 ml/min 老化温度: 350 $^{\circ}$ C

2.3. 实验方法

2.3.1. 标准曲线制作

配制浓度梯度为 5.00、10.0、20.0、50.0、100、200 μ g/ml 的混合标准溶液, 取 6 支经老化好的 Tenax 管, 用微量注射器分别取 1 μ l 混合标准溶液注入空白 Tenax 管中, 用 50 ml/min 的氮气吹扫吸附管 2 min, 迅速取下吸附管, 用密封帽将吸附管两端密封, 得到含量为 5、10、20、50、100、200 ng 的校准系列吸附管。

2.3.2. 样品的分析

将采样好的吸附管放于热脱附分析仪样品架上, 编辑好进样方法和序列进行热脱附和分析。

2.4. 质量控制

1) 采样前抽取 20% 的吸附管进行空白试验, 当采样数量小于 10 个时, 应至少抽取 2 根。空白管中浓度应小于检出限, 否则应重新老化。

- 2) 每次分析样品前应用一根空白吸附管做系统空白试验, 系统空白应小于检出限, 否则应重新老化。
3) 每 12 h 应做一次校准曲线中间浓度校核点, 校准曲线中间浓度校核点与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过 30%。

3. 结果与讨论

本文选取了汕头市 10 家中大型包装印刷企业进行采样和分析, 各企业的具体信息见表 3。

Table 3. Enterprise specific information

表 3. 企业具体信息

厂家	工艺类型	主要原辅料	处理设施	采样位置	备注
A 印刷厂	凹印	UV 油墨	RTO 炉焚烧	处理设施处理前、后	
B 印刷厂	凹印	水性油墨	UV 光解 + 活性炭吸附	处理设施处理前、后	
C 印刷厂	凹印	UV 油墨	活性炭吸附 + 水喷淋	处理设施处理前、后	
D 印刷厂	平版印刷	水性油墨	活性炭吸附	处理设施处理前、后	
E 印刷厂	平版印刷	大豆油墨	活性炭吸附	处理设施处理前、后	
F 印刷厂	平版印刷	水性油墨	UV 光解 + 活性炭吸附	处理设施处理前、后	
G 印刷厂	平版印刷	UV 油墨	RTO 炉焚烧 + 水喷淋	处理设施处理前、后	
H 印刷厂	平版印刷	UV 油墨	UV 光解 + 水喷淋	处理设施处理前、后	
I 印刷厂	平版印刷	水性油墨	UV 光解	处理设施处理前、后	
J 印刷厂	平版印刷	DJC 无苯油墨	UV 光解	处理设施处理前、后	

3.1. 不同原辅材料印刷企业废气 VOCs 浓度排放特征

本文所测印刷企业所使用的原辅材料及 VOCs 浓度统计结果详见表 4。

Table 4. Analysis table of VOCs under different raw and auxiliary materials

表 4. 不同原辅材料下 VOCs 结果分析表

主要原辅料	处理前 VOCs 浓度范围(mg/m ³)	处理前 VOCs 平均浓度(mg/m ³)	处理后 VOCs 浓度范围(mg/m ³)	处理后 VOCs 平均浓度(mg/m ³)	处理效率范围(%)
水性油墨	36.8~245	138	5.25~50.0	20.7	71.7~90.9
UV 油墨	121~671	262	17.0~27.6	12.2	86.0~96.9
大豆油墨	80.4~99.2	88.7	8.33~14.1	10.5	84.7~86.8
DJC 无苯油墨	27.5~30.3	28.7	5.48~6.04	5.8	74.5~80.6

由表 4 可知, 这些印刷企业均使用水性油墨、UV 油墨、大豆油墨和 DJC 无苯油墨等环保型原料, 测得 VOCs 处理前的浓度范围为 27.5~671 mg/m³, 其中水性油墨、大豆油墨和 DJC 无苯油墨 VOCs 浓度在 300 mg/m³ 以内, DJC 无苯油墨产生 VOCs 浓度最低, 平均值仅为 28.7 mg/m³。这些印刷企业经过设施处理后排放的 VOCs 浓度均低于 50 mg/m³, 能满足广东省地方标准《印刷行业挥发性有机化合物排放标准》(DB44/815-2010)的排放要求。处理效率总体也能达到 70%以上。以上结果表明, 针对 VOCs 主要产生源, 环保型油墨的大量推广使用可为印刷行业 VOCs 源头控制提供最初的保障。近年来, 印刷业制定了一系列环保油墨标准, 如从 2001 年起, 印刷业陆续出台了《胶版印刷服务》等标准, 从材料采购、工艺、管理等方面制定各项环保规定以作为“绿色印刷工厂”认证的评价依据[5], 其中就对油墨中的芳

香烃、石油类溶剂及 VOCs 提出了含量限制, 为推动大豆油墨、低矿物油溶剂油墨的发展应用发挥了积极作用。

3.2. 不同印刷方式印刷企业废气 VOCs 浓度排放特征

本文所测印刷企业所采用的印刷方式及 VOCs 浓度统计情况详见表 5。

Table 5. Result analysis table of VOCs with different printing methods

表 5. 不同印刷方式的 VOCs 结果分析表

印刷方式	处理前 VOCs 浓度范围(mg/m ³)	处理前 VOCs 平均浓度(mg/m ³)	处理后 VOCs 浓度范围(mg/m ³)	处理后 VOCs 平均浓度(mg/m ³)	处理效率范围(%)
凹版印刷	109~302	204	9.26~35.2	21.3	82.3~96.9
平版印刷	27.5~220	106	5.17~50.0	15.7	70.5~95.9

由表 5 可知, 所测印刷企业主要采用了凹版印刷和平版印刷这两种方式, 其中凹版印刷处理前 VOCs 的浓度范围为 109~302 mg/m³, 平均浓度为 204 mg/m³, 处理后 VOCs 平均浓度为 21.3 mg/m³。平版印刷处理前 VOCs 的浓度范围为 27.5~220 mg/m³, 平均浓度为 106 mg/m³, 处理后 VOCs 平均浓度为 15.7 mg/m³。以上结果表明, 无论处理前后, 凹版印刷方式产生排放的 VOCs 均高于平版印刷方式。这主要是因为凹版印刷通常使用低粘度, 高 VOCs 含量的油墨, 使用时往往需配合大量辅助溶剂, 后期产品的制作中还需大量使用胶黏剂, 因此印制过程产生大量的 VOCs, 且成分复杂, 在过程控制中应重点关注相关企业, 而平版印刷主要使用植物大豆油墨和水性油墨等, 相应的辅助溶剂、胶黏剂使用量较少, 因此产生的 VOCs 结果相对较低[6]。显然, 在两种印刷方式均可适用的情况下, 优先选择平版印刷将对 VOCs 污染控制更有效。

3.3. 不同治理技术印刷企业废气 VOCs 浓度排放特征

本文所测印刷企业所采用的治理技术及 VOCs 浓度统计结果详见表 6。

Table 6. Result analysis table of VOCs under different treatment technologies

表 6. 不同治理技术下 VOCs 结果分析表

治理技术	占比(%)	处理前 VOCs 浓度范围(mg/m ³)	处理前 VOCs 平均浓度(mg/m ³)	处理后 VOCs 浓度范围(mg/m ³)	处理后 VOCs 平均浓度(mg/m ³)	处理效率(%)
RTO 炉焚烧	20	302~627	465	9.26~27.6	18.4	>95
UV 光解	30	27.5~121	41.3	5.25~17.0	7.0	78.8~86.0
UV 光解 + 活性炭吸附	20	38.3~245	131	5.17~35.2	14.5	82.3~90.9
活性炭吸附	30	80.4~220	128	9.63~50.0	29.2	70.5~91.7

由表 6 可知, 所测印刷企业主要采用了 4 种处理方式, 其中近半企业采用活性炭吸附或者 UV 光解+活性炭吸附的组合技术。由处理前后 VOCs 平均浓度计算, 采用 RTO 炉焚烧技术的处理效率最高, 达到 95%以上, 处理后 VOCs 平均浓度在 20 mg/m³ 以内, 单独使用 UV 光解处理效率最低, 其他 2 种处理方式的效率则较为接近。显然, 采用 RTO 炉焚烧技术适用于成分复杂、高浓度的 VOCs 气体, 具有效率高、处理彻底等优点, 但投入费用高昂, 运维管理要求相对苛刻。采用活性炭吸附技术的处理效率与活性炭使用期限、排放废气浓度存在明显相关性, 活性炭吸附能力一旦接近饱和, 排放的废气浓度越高, 更换的周期就越短, 不然处理效率会大大下降, 这也会导致运行费用较高, 同时产生大量固废需要处理。

采用单一的 UV 光解处理技术,能高效去除挥发性有机物(VOC)、无机物、硫化氢、氨气、硫醇类等主要污染物以及各种恶臭味,脱臭效率最高可达 99%以上,但其处理效率与紫外灯管臭氧的产生能力有关,需定期更换,一般不单独使用[7]。而 UV 光解 + 活性炭吸附的组合技术,处理效率比单独采用 UV 光解处理技术或活性炭吸附技术更高一点,能达到 80%~90%,且具有运行成本低、设备占地面积小,自重轻、无任何机械动作,无噪音等特点,是大多数企业首选的处理方式。

3.4. 各类印刷企业废气 VOCs 防治对策建议

从减排的角度分析,一般企业为了保证利润,难以将产能缩减,所以应尽可能从源头消减,选用低 VOCs 含量的原辅材料,或提高油墨附着效率,降低油墨、溶剂和胶黏剂的使用量。通过在日常生产中对原辅材料配比的调试,在不改变产品质量的情况下寻找最佳的配比,从而减少含 VOCs 原辅材料的用量。

其次,过程控制对 VOCs 的产生十分重要。因此新建、改建、扩建项目应优先选择柔版印刷、水性凹版印刷、UV 凹版印刷等污染物产生水平较低的印刷工艺,将相关设备更新为水性柔性版印刷、无水胶印、数字印刷等清洁生产及设备,或采用密封的储存溶剂设备、溶剂管道输送系统、自动油墨传送系统、润版液循环净化系统和自动清洗系统,以提高设备部件的自动化和密封程度,从而减少 VOCs 的无组织逸散[8]。

在末端治理技术方面,各种处理技术均有优缺点,如 RTO 炉焚烧技术处理效率高,但投资大;活性炭吸附技术一次性投资虽然较少,但维护费用较高且存在二次污染隐患;UV 光解处理技术投资少、占地小,运行管理费用低,但处理效率较低。因而各种 VOCs 治理技术的选择应综合考虑废气组成、浓度、风量等参数,同时结合企业原辅材料及设施投入成本进行确定[9]。

4. 结论

1) 汕头市印刷行业主要使用环保型原料,挥发性有机物的产生量均较低,其中使用 DJC 无苯油墨产生 VOCs 浓度最低。2) 凹版印刷方式产生排放的 VOCs 均高于平版印刷方式,应重点监管或进行优化调整为其他更清洁的生产方式。3) 各种处理技术均有优缺点,应综合考虑废气组成、浓度、风量、原辅材料及设施投入成本选择适合的处理技术。综合而言,建议选用环保型原辅料、加强过程控制并针对废气特点采用适宜治理技术来系统解决印刷业 VOCs 污染防控问题。

科技项目

2016 年度汕头市科技计划项目,项目编号:106。

参考文献

- [1] 樊奇, 羌宁. 挥发性有机废气净化技术研究进展[J]. 四川环境, 2005, 24(4): 40-49.
- [2] Yan, Y.L., Peng, L., Li, R.M., et al. (2017) Concentration, Ozone Formation Potential and Source Analysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a Thermal Power Station centralized Area: A Study in Shouzhou, China. *Environmental Pollution*, 223, 295-304. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.026>
- [3] 沈劲, 汪宇, 曹静, 等. 粤东北地区秋季臭氧来源解析与生成敏感性研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(4): 100-106.
- [4] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 424-433.
- [5] 杨利娟, 黄萍, 赵建国, 等. 我国印刷业 VOCs 污染状况与控制对策[J]. 包装工程, 2012, 33(3): 125-131.
- [6] 邓拓宇. 广州市印刷行业挥发性有机物排放特征研究[J]. 北方环境, 2019, 31(9): 117-118.

- [7] 窦德星, 于宏兵, 张艳芳, 王迪. 包装印刷业 VOCs 污染特征分析[J]. 化工环保, 2019, 39(3): 342-348.
- [8] 生态环境部大气环境司/著. 挥发性有机物治理实用手册[M]. 北京: 中国环境出版集团, 2020: 81-93.
- [9] 晁波阳, 高康宁, 延雄华, 申文斌, 等. 西安印刷行业挥发性有机物污染治理现状浅析[J]. 资源节约与环保, 2019, 5(1): 92, 99.