

再生橡胶生产排放的大气污染物特征研究

王浩^{1,2},袁进^{3*},解磊⁴,司雷霆²,刘澎⁴

(1. 山西新科联环境技术有限公司,山西太原 030031; 2. 山西科城环保产业协同创新研究院,山西太原 030031;
3. 太原理工大学,山西太原 030024; 4. 山西省生态环境研究中心,山西太原 030009)

摘要:对再生橡胶生产排放的大气污染物进行测试和分析。结果表明:再生橡胶生产排放的挥发性有机物(VOCs)组分多,本研究检测到质量浓度占比大于1%的组分有23种;有害苯系物是VOCs的主要组分,其质量浓度占比为46.6%;脱硫工序是VOCs主要排放工序,其排放的VOCs质量浓度为 $37.4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$;建议选择颗粒物、苯系物、非甲烷总烃、二硫化碳质量浓度作为再生橡胶行业大气污染物管控指标。

关键词:再生橡胶;大气污染物;挥发性有机物;管控指标

中图分类号:X511;TQ335

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)10-0790-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.10.0790

随着我国工业化的快速推进,以废旧轮胎为代表的废橡胶造成的“黑色污染”引起了全社会的广泛关注。与之相关,近年来我国废橡胶综合利用行业取得了较大的发展,特别是在再生橡胶生产和应用上,我国走在了世界前列。我国生产的再生橡胶产量占全世界再生橡胶产量的73%,再生橡胶生产企业遍布全国各地。但是,由于再生橡胶行业一直是一个从业门槛低、企业规模小、工艺传统落后的行业,因此再生橡胶企业环保水平普遍较低,在处理废旧轮胎污染的同时,生产再生橡胶带来的“二次污染”问题日益突出^[1-3]。

再生橡胶行业产生的废气成分极其复杂,排放的污染物多达近百种,但除排放的颗粒物外,国内鲜有对再生橡胶各生产工序中排放的挥发性有机物(VOCs)进行深入的研究和报道^[4]。VOCs在光照条件下与空气中的氮氧化合物(NO_x)发生光化学反应生成臭氧及其他光化学氧化物,同时也是大气细颗粒物和二次有机气溶胶的重要前体物之一^[5-11],是当前我国环境管控的重点对象。

本研究参照国内外橡胶制品生产污染物的排放情况,结合对再生橡胶企业排放的污染物测试

结果,探讨了再生橡胶企业排放的污染物特征,可以为再生橡胶企业建设项目环境影响评价、环境保护设施设计以及日常环境管控提供参考。

1 再生橡胶生产工艺

橡胶的再生方法^[12]包括物理法和化学法,再生橡胶一般指采用化学法再生的橡胶。再生橡胶生产主要包括胶粉制备、脱硫、冷却、捏炼等工序,其中胶粉制备包括对废旧轮胎的切圈、切条、破碎和对粉碎物的纤维或/和钢丝分离等过程。再生橡胶生产需要添加软化剂和活化剂^[13],常见的软化剂包括煤焦油、粗制芳烃油(DAE)、裂解重油、无味油、煤沥青、重油、改性植物油(生物质油)等^[14]。

在再生橡胶生产中,由于胶粉制备是对废旧轮胎的逐级破碎,而胶粉脱硫工序需要在一定温度($210 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$)和压力($2.0 \sim 2.3 \text{ MPa}$)下进行,且胶粉捏炼一般采用开炼机,因此,再生橡胶生产过程中有大量的颗粒物和VOCs排放,产生的工艺污染物主要有颗粒物、脱硫废气和捏炼废气。

2 再生橡胶生产污染物排放概况

目前,报道研究再生橡胶企业工艺排放污染物成分和浓度的国内文献几乎没有,再生橡胶企业大气污染物排放执行GB 16297—1996《大气污

作者简介:王浩(1985—),男,山西河曲人,山西新科联环境技术有限公司工程师,硕士,主要从事大气污染防治研究。

*通信联系人(yuan66@vip.sina.com)

染物综合排放标准》。再生橡胶生产与轮胎生产污染物特征具有一定的相似性。

2.1 橡胶制品生产污染物排放标准

GB 27632—2011《橡胶制品工业污染物排放标准》规定的轮胎企业3种大气污染物排放指标具体见表1。

表1 新建企业大气污染物排放指标				
污染物项目	生产工艺或设施	排放限值/(mg·m ⁻³)	基准排气量/(m ³ ·t ⁻¹)	污染物排放监控位置
颗粒物	轮胎及其他橡胶制品企业炼胶工序	12	2 000	车间或生产设施排气筒
甲苯和二甲苯合计	轮胎及其他橡胶制品企业胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂和涂胶工序	15	—	车间或生产设施排气筒
非甲烷总烃	轮胎及其他橡胶制品企业炼胶、硫化工序	10	2 000	车间或生产设施排气筒
	轮胎及其他橡胶制品企业胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂和涂胶工序	100	—	车间或生产设施排气筒

从表1可以看出,轮胎企业大气污染物排放控制的污染物为颗粒物、甲苯和二甲苯、非甲烷总烃。

2.2 再生橡胶行业清洁生产评价

国家发改委、原环保部、工信部联合印发了《再生橡胶行业清洁生产评价指标体系》,其中污染物评价体系要求:粉碎工段控制颗粒物,脱硫工段控制硫化氢,捏炼成型工段控制甲苯和二甲苯、非甲烷总烃。

2.3 再生橡胶生产污染物排放相关研究

张芝兰^[15]引述了美国国家环保总局编制的《空气污染物排放系数汇编》(AP-42)橡胶工业污染物排放系数,统计了排放系数较大的前10种VOCs组分,分别为己烷、二硫化碳、四氯化碳、甲苯、二甲苯、对苯二酚、二氯甲烷、硫化羰、4-甲基-2-戊酸、乙苯。丁学锋等^[16]研究了橡胶制品工业污染物排放因子,指出轮胎生产污染物主要来自炼胶和硫化工序,主要排放污染物为颗粒物、二甲苯、非甲烷总烃和二硫化碳,相应排放因数可参

照AP-42确定。施晓亮等^[17]也进行了类似研究,指出橡胶制品行业主要排放的污染物是非甲烷总烃、二硫化碳和颗粒物。丁学锋等^[18]测试了轮胎企业含硫恶臭气体排放情况,指出轮胎生产过程中含硫恶臭气体主要为二硫化碳,硫化氢产生量极小。

通过收集国内再生橡胶企业排放的大气污染物检测报告以及环评等相关资料可以得出,目前大部分再生橡胶企业主要管控的大气污染物为颗粒物、苯、二甲苯、非甲烷总烃、甲苯和臭气等。

3 再生橡胶生产污染物测试与分析

3.1 样品采集

选择一家再生橡胶企业为研究对象,在再生橡胶生产的脱硫、冷却、捏炼3个主要VOCs排放工序采样,每个工序采2个样,共采集样品6个。样品通过表面经过硅烷化处理的苏玛罐(Summa canister)进行采集:采样前用高纯氮气清洗苏玛罐至少3次,然后抽真空备用;在采样点将苏玛罐打开进行瞬时采样,采样时间为10~30 s;采样结束后关好罐阀,记录有关采样数据。

3.2 测试方法

根据《空气和废气监测分析方法》(第四版),参考EPA TO-14方法进行样品的VOCs测定。本研究采用Entech 7100A预浓缩仪对样品进行前处理,两级冷阱除水、二氧化碳和氮气,再经深冷聚焦后由高纯氮注入色谱柱进行分离,并采用Agilent 7890A气相色谱(GC)-5975C气相质谱(MS)仪对样品进行测定。C₄以下的非甲烷总烃经Agilent7890A GC仪分离后经氢火焰离子检测器检测。采用的PAMS标准气体包含了56种VOCs标样。另外,考虑再生橡胶生产的特点,增加9种卤代烃检测,测试采用美国Spectra Gases公司生产的标样(见表2)。

3.3 分析

每个样品的VOCs总质量浓度为该样品检出的所有VOCs组分的质量浓度值之和。各采样点样品的VOCs质量浓度测试值的平均值表征各采样点的VOCs排放情况。

表2 增加的9种卤代烃标样

目标物质	CAS号	目标物质	CAS号	目标物质	CAS号
氯乙烯	75-01-4	二氯甲烷	75-09-2	1,1-二氯乙烷	75-34-3
氯乙烷	75-00-3	四氯化碳	56-23-5	1,2-二氯乙烷	107-06-2
氯仿	67-66-3	1,1-二氯乙烯	75-35-4	1,2-二氯丙烷	78-87-5

3.3.1 污染物质量浓度特征

再生橡胶生产中各工序排放的VOCs质量浓度见表3。

表3 再生橡胶生产中各工序排放的VOCs质量浓度

工序	VOCs质量浓度/(mg·m ⁻³)					合计
	烷烃	烯烃	炔烃	芳香烃	卤代烃	
捏炼	0.26	0.02	0.02	1.55	0.03	1.87
冷却	0.94	0.02	0.03	5.61	0.05	6.65
脱硫	12.15	3.46	0.03	20.66	1.07	37.37

从表3可以看出,在脱硫、冷却和捏炼工序排放的VOCs总质量浓度分别为37.37,6.65和1.87 mg·m⁻³。脱硫是在高温(210~250℃)、高压(2.0~2.3 MPa)下进行的反应,以断开废橡胶中碳-碳键或碳-硫键,破坏橡胶的交联网络,脱硫工序是整个工艺过程中温度最高的工序,其次为冷却工序和捏炼工序;另外,再生橡胶生产中添加的辅料主要为一些高沸点的芳香烃类物质,因此随着温度的变化,废气中VOCs质量浓度变化明显。

3.3.2 污染物组分特征

轮胎生产过程中添加了大量的有机辅料以改善轮胎性能,再生橡胶生产是以废旧轮胎为基本原料进行橡胶的循环利用。因此,再生橡胶生产排放的VOCs组分非常多,仅本研究就检测到质量浓度占比大于1%的组分有23种。另外,再生橡胶生产还需要添加各种再生剂(活化剂、软化剂等)作为辅料,目前常用的再生剂包括无味油和芳烃油,主要来源于石化企业产生的重油、渣油。

再生橡胶企业VOCs组成情况如图1所示。

从图1可以看出,再生橡胶企业排放的VOCs主要组分为芳香烃和烷烃,其中芳香烃质量浓度占比最大,达到55.3%,占绝对优势。

再生橡胶企业VOCs源成分谱如图2所示。

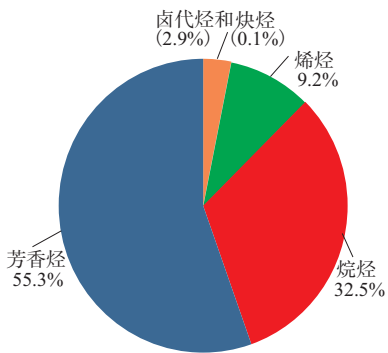


图1 再生橡胶企业VOCs组分及质量浓度占比

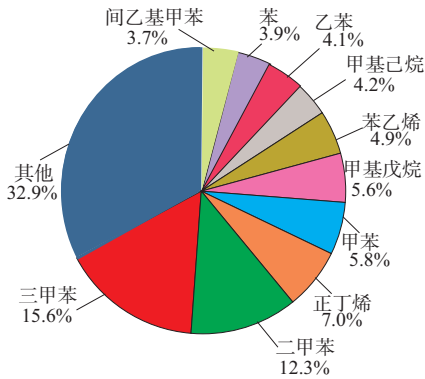


图2 再生橡胶企业VOCs源成分谱

从图2可以看出,再生橡胶企业排放VOCs中,有害苯系物质量浓度占比为46.6%,其包括苯、甲苯、二甲苯(包括间二甲苯、对二甲苯和邻二甲苯)、三甲苯(包括1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,3,5-三甲苯)、乙苯和苯乙烯6种组分;其他56种组分质量浓度占比为53.4%。有害苯系物为再生橡胶生产的特征污染物。

4 结果与讨论

将搜集到的橡胶行业排放污染物与实测到的排放污染物汇总,见表4。

再生橡胶生产特征污染物分析如下。

颗粒物:主要来自胶粉生产、脱硫、冷却和捏炼工段,为粉尘和胶粉粒子。颗粒物是再生橡胶生产特征污染物,也是我国大气污染物管控的常规性指标。

非甲烷总烃:主要来自脱硫、冷却和捏炼工段,是反应VOCs质量浓度水平的综合性指标。非甲烷总烃是再生橡胶生产特征污染物,也是我国大气污染物管控的常规性指标。

表4 橡胶行业排放的主要大气污染物

资料来源	特征污染物
标准规范	
GB 27632—2011《橡胶制品工业污染物排放标准》	颗粒物、甲苯和二甲苯、非甲烷总烃
《再生橡胶行业清洁生产评级指标体系》	颗粒物、硫化氢、甲苯和二甲苯、非甲烷总烃
文献资料	
《橡胶制品生产过程中有机废气的排放系数》 ^[15]	排放系数最大前10种物质：己烷、二硫化碳、四氯化碳、甲苯、二甲苯、对苯二酚、二氯甲烷、硫化羰、4-甲基-2-戊酸、乙苯
《橡胶制品生产过程中废气污染物的排放系数》 ^[17]	VOCs、非甲烷总烃、二硫化碳、颗粒物
《橡胶制品工业含硫恶臭气体分析与评价》 ^[18]	二硫化碳(硫化氢产生量极小)
《橡胶制品工业工艺废气排放因子探讨》 ^[16]	颗粒物、二甲苯、非甲烷总烃、二硫化碳
相关环评、监测报告	颗粒物、硫化氢、苯、二甲苯、非甲烷总烃、甲苯、臭气浓度
典型再生橡胶企业的VOCs检测报告	有害苯系物：苯、甲苯、二甲苯(包括间二甲苯、对二甲苯和邻二甲苯)、三甲苯(包括1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,3,5-三甲苯)、乙苯和苯乙烯 其他：正丁烯、2-甲基戊烷、3-甲基己烷

有害苯系物：从检测结果分析，苯系物是再生橡胶生产排放的特征污染物，且苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯具有致癌性高、毒性大等特性，应该予以管控。从实际检测成本和便捷性角度看，HJ 734—2014《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》发布后，苯系物(三甲苯除外)的检测可实现一次采样、一次分析出结果，不会明显增加检测费用，检测的操作性和推广性也较强。

恶臭污染物：再生橡胶生产排放的恶臭污染物主要是二硫化碳，由于硫化氢产生量极少，可不做考虑。同时，对再生橡胶生产恶臭污染物的管控，可以参照GB 14554—1993《恶臭污染物排放标准》增加臭气浓度作为管控指标。

其他污染物：己烷、四氯化碳、二氯甲烷3种物质属于易挥发组分，在轮胎等橡胶制品生产过程中作为溶剂使用，是橡胶制品生产的特征污染物。再生橡胶生产是对废旧橡胶的再利用，易挥发组分基本很难保留到再生橡胶里，不是再生橡胶生产的特征污染物，这在典型再生橡胶企业的

VOCs组分检测报告中得到了印证。2-甲基戊烷、3-甲基己烷、硫化羰、4-甲基-2-戊酸、对苯二酚、正丁烯等目前没有对应的国家标准检测方法，不适合作为环境管控指标。

5 结论

(1) 国内外橡胶制品生产排放的大气特征污染物主要包括颗粒物、苯、甲苯和二甲苯、非甲烷总烃、二硫化碳、四氯化碳、二氯甲烷、4-甲基-2-戊酸、硫化羰、乙苯等。

(2) 再生橡胶生产排放的VOCs组分非常多，仅本研究检测到质量浓度占比大于1%的组分就有23种。对再生橡胶企业排放大气污染物测试得出，脱硫工序VOCs排放质量浓度为37.4 mg·m⁻³，该工序是再生橡胶生产的VOCs主要排放工序。在排放的VOCs组分中，有害苯系物(包括苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯和苯乙烯)质量浓度占比为46.6%，其他56种组分质量浓度占比为53.4%。

(3) 综合文献和测试结果，从环境管理角度考虑，建议选择颗粒物、苯系物、非甲烷总烃、二硫化碳浓度作为再生橡胶行业大气污染物管控指标。

参考文献：

[1] 程贤赞,陈友明. 可循环再利用橡胶制品的制备研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(8): 952-956.

[2] 盖希坤,方颖超,李音,等. 废轮胎胎侧胶粉的热解反应特性及动力学研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(5): 271-274.

[3] 严捍东,麻秀星,陈秀峰,等. 废橡胶粉对混合砂浆性能影响的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(3): 418-423.

[4] 莫梓伟,邵敏,陆思华. 中国挥发性有机物(VOCs)排放源成分谱研究进展[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9): 2179-2189.

[5] De Gouw J, Jimenez J L. Organic Aerosols in the Earth's Atmosphere[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(20): 7614-7618.

[6] Zhen J Y, Shao M, Che W W, et al. Speciated VOC Emission Inventory and Spatial Patterns of Ozone Formation Potential in the Pearl River Delta, China[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(22): 8580-8586.

[7] Meng Z, Dabdub D, Seinfeld J H. Chemical Coupling between Atmospheric Ozone and Particulate Matter[J]. Science, 1997, 277(5322): 116-119.

[8] 王雪松,李金龙. 人为源排放VOC对北京地区臭氧生成的贡献[J]. 中国环境科学, 2002, 22(6): 501-505.

[9] 王红丽. 上海市大气挥发性有机物化学消耗与臭氧生成的关系[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3159-3167.

- [10] 邹宇,邓雪娇,李菲,等. 广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O₃与SOA的生成潜势[J]. 环境科学,2017,38(6):2246-2255.
- [11] 解鑫,邵敏,刘莹,等. 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例[J]. 环境科学学报,2009,29(1):54-62.
- [12] Adhikari B, De D, Maiti S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber[J]. Progress in Polymer Science,2000,25(7):909-948.
- [13] 吴登杰. 废旧丁基橡胶脱硫工艺及丁基再生胶的应用性的研究[D]. 上海:华东理工大学,2013.
- [14] 孙成,沈梅,辛振祥. 环保软化剂对再生橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2014,37(6):467-471.
- [15] 张芝兰. 橡胶制品生产过程中有机废气的排放系数[J]. 橡胶工业,2006,53(11):682-683.
- [16] 丁学锋,张慧君,曹睿. 橡胶制品工业工艺废气排放因子探讨——以轮胎企业为例[J]. 四川环境,2013,32(6):83-86.
- [17] 施晓亮,吴高强,郑磊,等. 橡胶制品生产过程中废气污染物的排放系数[J]. 橡胶工业,2006,63(2):123-127.
- [18] 丁学锋,杨书梅,张慧君,等. 橡胶制品工业含硫恶臭气体分析与评价[J]. 环境科学导刊,2014,33(3):70-72.

收稿日期:2019-05-24

Study on Characteristics of Atmospheric Pollutant Emitted from Reclaimed Rubber Production

WANG Hao^{1,2}, YUAN Jin³, XIE Lei⁴, SI Leiting², LIU Peng⁴

(1. Shanxi Skyline Environmental Technology Co., Ltd, Taiyuan 030031, China; 2. Shanxi Kecheng Institute of Collaborative Innovation of Environmental Protection Industry, Taiyuan 030031, China; 3. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 4. Research Center for Eco-Environmental Science in Shanxi, Taiyuan 030009, China)

Abstract: The atmospheric pollutants emitted from reclaimed rubber production were tested and analyzed. The results showed that there were many kinds of volatile organic compounds (VOCs) emitted from the reclaimed rubber production, and 23 components with mass concentration proportion greater than 1% were detected in this study. Harmful benzene homologues were the main components, its mass concentration proportion accounted for 46.6% of the VOCs. Devulcanizing process was the main emission process of VOCs, during which the mass concentration of VOCs emitted was 37.4 mg · m⁻³. It was suggested to select the mass concentrations of particulate matter, benzene homologues, total non-methane hydrocarbons, CS₂ as the atmospheric pollutant control indicators in reclaimed rubber industry.

Key words: reclaimed rubber; atmospheric pollutant; VOCs; control indicator

一种减震防水橡胶材料及其制备方法 由广西银英生物质能源科技开发股份有限公司申请的专利(公开号 CN 107698884A, 公开日期 2018-02-16)“一种减震防水橡胶材料及其制备方法”,涉及的胶料配方为:丁基橡胶 40~60,陶土 6~9,硅藻土 2~5,氧化镁 10~20,氧化锌 5~8,硬脂酸 2~4,石蜡 6~12,白蜡油 4~6,环烷油 6~13,凡士林 5~9,磷酸三氯丙酯 5~8,硼酸锌 4~9,羟基丙酸 5~9,乙酸 3~10,硅酸 5~9,凡士林 4~7,硫黄 5~10。该胶料可用于汽车后桥扭力梁用衬套的制备,产品耐久性能好,不会产生有害裂纹、橡胶滑动等现象,为汽车的安全行驶提供有力保障。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种橡胶表面特氟龙处理工艺 由南通通江橡胶制品有限公司申请的专利(公开号 CN 107670943A, 公开日期 2018-02-09)“一种橡胶表面特氟龙处理工艺”,提供了一种橡胶表面特氟龙处理工艺:(1)采用醇类溶剂清洗橡胶制品表面;(2)稀释高浓度的特氟龙原溶液;(3)将稀释好的特氟龙溶液注入喷涂机,对橡胶制品表面均匀喷涂;(4)将喷涂后的橡胶制品放入干燥箱中自然干燥,挥发掉有机溶剂,然后放入恒温箱中完成特氟龙涂层的固化。该工艺具有操作简单、成本较低、效果好的特点,有效解决了特氟龙附着困难、不牢固、厚度难控制等问题,提高了橡胶制品的性能,拓宽了橡胶制品的应用范围。

(本刊编辑部 赵 敏)