

印刷行业挥发性有机物来源及防控对策

方艳 李华英 定花

武汉智汇元环保科技有限公司

DOI:10.12238/eep.v5i6.1684

[摘要] 通过印刷行业生产工艺、挥发性有机物产污环节、特征污染物,总结印刷行业挥发性有机物来源和特点;从源头削减、过程控制、末端治理和规范管理等四个方面阐述污染防控对策,对印刷行业挥发性有机物污染防治和治理提供参考性建议。

[关键词] 印刷;挥发性有机物;VOCs含量限值;污染治理

中图分类号: F416.84 文献标识码: A

Source of Volatile Organic Compounds and Prevention and Control Countermeasures in the Printing Industry

Yan Fang Huaying Li Hua Ding

Wuhan Gathering Wisdom Environmental Protection Technology Co., Ltd

[Abstract] The source and characteristics of volatile organic compounds in the printing industry are summarized through the printing industry production process, volatile organic pollutant production links and characteristic pollutants. This paper expounds the pollution prevention and control countermeasures from four aspects of source reduction, process control, end treatment and standardized management, and provides reference suggestions for the prevention and control of volatile organic compounds pollution in the printing industry.

[Key words] printing; volatile organic compounds; VOCs content limits; pollution control

前言

美国ASTMD3960-98将所有能够参与大气中的光化学作用的有机物质定义为挥发性有机物,美国EPA有类似规定,但略有区别,将能够参与大气中的光化学作用的碳化合物都被界定为挥发性有机物质,但不包括CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳酸盐、金属碳化物及碳酸铵等物质。WHO根据理化性质参数来进行定义,将总挥发性有机物的界定为:挥发性有机物的熔点低于室温,沸点为50-260摄氏度。德国DIN55649-2000对VOC含量进行了规定:在常压下,初馏点或沸点为250摄氏度以下的任意有机物。在国内,也有相似的条款,例如,(1)涉及到大气中的光化学作用的有机物;(2)按照相关法规确定的有机物;(3)在常压下,沸点在250摄氏度以下,或能以气体形式释放至大气中的有机物(除沼气);(4)在101.3kPa的标准大气压下,加入大气光化学作用的有机物,且其初沸点在250摄氏度以下,或按相关法规测定的有机物;(5)任意液态和/或固态,在其所在的正常温度或压力下的大气环境中,能够被自然汽化;(6)在20摄氏度时,蒸汽压力在0.01kPa以上,或在一定的特定条件下能够挥发的全部有机物。上述的各种概念都相似,但都存在着一定的偏颇,有些需要在常温和常压下自身能够挥发,有些则需要考虑是否可以参加大气中的光化学作用;有些定义了沸点或初始蒸馏温度^[1]。

一般说来,VOCs主要为非甲烷烃类(如烯烃、烷烃、芳香烃、

炔烃等)、含氧有机化合物(酮、醛、醚、醇等)、含氯有机化合物(三氯甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷、氯苯、三氯乙烷、三氯乙烯等)、含氮有机化合物(腈、酰胺、胺等)、含硫有机化合物(硫醇、硫醚等)等,是形成O₃和PM_{2.5}等二次污染物的重要前驱体。常见的主要有苯系物(苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯)、甲醛、三氯甲烷、三氯乙烷等。

1 挥发性有机物危害

挥发性有机物,如甲硫醇、三甲胺、二甲二硫、甲硫醚、苯乙烯等物质浓度达到一定程度会给人带来明显不适感,易造成臭味扰民问题。甲苯、甲醛等挥发性有机物如果长期与身体接触,会对人体的免疫系统、神经系统、心血管系统和肝肾等重要脏器产生急性或慢性损伤,例如刺激呼吸道、造成头痛或引起过敏,严重时甚至会造成器官损伤、神经系统疾病等不良后果。VOCs也破坏生态环境和影响动植物的生长,VOCs具有光化学活性,与NO_x发生化学反应造成近地层臭氧污染,同时也是产生PM_{2.5}的重要前驱体,进而引起雾霾、光化学烟雾等二次污染问题^[2]。

2 印刷行业挥发性有机物来源

印刷行业生产工艺和产污环节主要分为三大方面:印前加工、印刷、印后整理。印前加工主要涉及到制版及印前处理,如洗罐、涂布等。印刷工艺分为油墨调配、油墨输送、印刷、

在机上光,干燥,清洗等工序。印后整理工序通常包括装订、表面修整和包装等工序。装订大体上分为精装、平装、骑马订装等;表面修整工序通常为覆膜、上光、烫箔、模裁等;通常,在包装车间进行粘合剂、上光油的调配和输送,复合、干燥、糊盒;制袋、装裱、裁切等。含有VOCs的原料是润版液、洗涤剂 and 油墨;稀释剂,粘合剂,抛光液等;VOCs的产生源为以上所列的VOCs原料的贮存、调配、输送、润版、清洗、印刷、干燥、覆膜、上光等;复合车间、涂布车间和接触VOCs有害废弃物的储存^[3]。印刷行业特征污染物详见表1。

表1 印刷行业有机废气产污环节一览表

生产单元	生产环节	废气产污环节	特征污染物
印前加工	调墨间、供墨系统	油墨废气、稀释剂废气	酮类、烷烃类、醇类、芳烃类、酯类
	制版	润版液废气	醇类、醚类
印刷	印刷设备	油墨废气、稀释剂废气	烷烃类、酮类、醇类、酯类、芳烃类
	烘干间(箱)	油墨废气、稀释剂废气	烷烃类、酮类、醇类、酯类、芳烃类
	洗车	洗车水废气、清洁剂废气	烷烃类、醇类、酯类、芳烃类
其他加工	复合、涂布(上光)	涂布液、胶粘剂废气	酯类、醇类、芳烃类
	胶粘剂调配间	胶粘剂废气	醇类、酯类、芳烃类
	其他胶粘剂使用环节	胶粘剂废气	醇类、酯类、芳烃类

3 印刷行业挥发性有机物防控对策

3.1 源头控制

源头削减通常是指通过生产设备或工艺技术改造、生产工艺或流程改革、产品配方或设计改动、原辅料替代、以及加强内部管理、培训、维修或仓储环节控制等手段,在进行废气污染物处理、处置前减少进入生产活动或者释放到大气环境中的污染物种类和数量,是一种较为有效的污染控制和削减方法^[4]。在挥发性有机物污染防治和治理中,通常使用较多的源头削减方案有以下几种:

3.1.1 含VOCs原辅材料

我国对印刷行业胶粘剂、油墨、清洗剂规定了VOCs含量强制性限值标准,如GB33372-2020《胶粘剂挥发性有机化合物限量》、GB38507-2020《油墨中可挥发性有机化合物(VOCs)含量的限值》、GB38508-2020《清洗剂挥发性有机化合物含量限值》,企业应严格执行。

3.1.2 原料替代

鼓励采用低或无VOCs含量的原料,如采用植物油基油墨、辐射固化油墨、低或无醇润版液等低(无)VOCs含量原料。塑料软包装印刷行业建议推广使用单一组分溶剂油墨,如水醇性油墨;鼓励使用水性油墨、紫外光固化光油、辐射固化油墨、低(无)挥发和高沸点的清洁剂等。印铁企业建议推广使用辐射固化油墨、辐射固化涂料、紫外光固化光油等^[5]。制罐企业建议推广使用水性涂料和水性油墨。我国现已颁布的与印刷行业相关的低VOCs含量限值标准主要包括《环境标志产品技术要求凹印油

墨和柔印油墨》(HJ371-2018)、《环境标志产品技术要求胶粘剂》(HJ2541-2016)、《环境标志产品技术要求胶印油墨》(HJ2542-2016)、《环境标志产品技术要求喷墨墨水》(HJ567-2010)、《环境标志产品技术要求印刷第一部分平版印刷》(HJ2503-2011)、《环境标志产品技术要求印刷第二部分商业票据印刷》(HJ 2530-2012)、《环境标志产品技术要求印刷第三部分凹版印刷》(HJ2539-2014)等。

3.1.3 工艺改进

鼓励实施无水印刷、橡皮布自动清洗等生产技术。鼓励塑料软包装印刷企业推广使用共挤出复合技术、无溶剂复合技术等。鼓励包装印刷企业进行工艺和设备升级改造,如采用柔印和胶印技术。柔版印刷和凹版印刷宜采用封闭刮刀,或采用改变墨槽开口形状、安装盖板等控制措施减少墨槽挥发性有机物的无组织逸散。宜优化产品设计,在满足产品性能和功能的基础上尽量控制、减少图文部分覆盖比例、印刷色数和墨层厚度等。

3.2 过程控制

过程控制最重要的是通过无组织排放控制措施,减少挥发性有机物逸散。印刷行业过程控制措施主要体现在如下几个方面:

3.2.1 储存

油墨、稀释剂、胶粘剂、润版液、清洗剂和上光油等含VOCs物料应密闭贮存。盛装VOCs物料的包装袋或容器应贮存于室内,或者存放于有雨棚、可遮阳和具有防渗设施的专用场地。非取用状态时,盛装VOCs物料的包装袋或容器应加盖和封口,保持密闭,减少无组织逸散。废清洗剂、废油墨等沾染VOCs物料的危险废物,宜采取分类存放方式,并储存于贴有标签的包装袋或容器内,存放于专用危险废物储存库内,并及时清运交由有资质单位进行处理。

3.2.2 转移和输送

油墨应采用密闭管道进行输送。使用非管道输送方法转移和输送油墨时,应使用密闭容器。向墨槽中添加油墨、稀释剂时宜采用漏斗或软管等接驳工具,尽量减少供墨系统VOCs的无组织逸散。

3.2.3 印刷

印刷作业宜优先使用密闭设备、在密闭空间中操作或者使用全密闭集气罩捕集方式,同时保持负压运行状态,设置负压标识(如飘带);无法密闭的,宜采用局部气体捕集措施,建议推广以生产线、设备等为单元设置隔离间,集气风量应做到隔间持续保持微负压状态。使用溶剂型油墨的凹版和凸版等印刷工艺的印刷机宜配备有封闭刮刀,或者通过改变墨槽开口形状、安装墨槽盖板等控制措施,减小供墨系统敞开液面面积。宜避免墨盘正对送风或吸风口,尽量防止溶剂加速挥发。

3.2.4 调墨、供墨、复合、覆膜、涂布、上光、清洗

调墨、供墨、复合、覆膜、涂布、上光及清洗作业宜在密闭设备或密闭空间内操作,有机废气应送至VOCs废气收集和治理系统;因工艺、空间受限而无法密闭的,应采取局部气体收集

措施, 废气应送至VOCs废气收集和处理系统。采用溶剂型胶粘剂的覆膜或复合工段, 宜采用对复合/覆膜机进行局部围挡或安装胶槽盖板等控制措施, 减少VOCs无组织逸散。采用集气罩等局部气体收集措施的, 距集气设施开口面最远处的VOCs无组织排放位置, 要求控制风速应不低于0.3m/s。

3.2.5 烘干

增强烘箱密闭性, 减少因烘箱密闭不严造成的VOCs无组织逸散。控制烘箱的送风和排风量, 确保烘箱内部保持微负压状态。可在烘箱开口处粘贴飘带, 根据飘带移动方向初步判断负压情况。

3.3 末端治理

挥发性有机物污染防治和治理技术主要分为回收、销毁两大类, 主要包括燃烧法、吸收、吸附和生物法等, 将不同处理技术进行组合, 充分发挥各自技术优势, 也是当前主要的技术方向。UV光解、UV光氧催化、低温等离子体为低效技术, 应进行提档升级。2016年开始, 我国生态环境部陆续颁布了一些国家先进污染防治技术目录(大气污染防治区域), 印刷行业包括了活性炭、热氧化、生物法等末端治理示范技术和推广技术。《主要污染物总量减排核算技术指南》(2022年修订)指出燃烧及其组合技术VOCs去除率在65%~90%, 吸附及其组合技术VOCs去除率在15%~50%, 回收及其组合技术VOCs去除率在50%~90%, 喷淋吸收VOCs去除率在10%~80%、生物降解VOCs去除率在20%~30%, 低温等离子体、光解、光催化和臭氧氧化为低效治理技术, 去除率仅为10%。目前中小型印刷行业主要采用一次性活性及其组合技术, VOCs去除率仅为15%, 亟待升级改造。由于不同技术的适用范围不一致, 其对废气组分、浓度、温度、湿度、风量等因素有不同要求, 需从多方面选择适合的治理技术, 同时随着科学技术的不断发展, 提出更加新颖有效的污染控制技术迫在眉睫, 才能有效实现挥发性有机物的长远控制^[6]。

3.4 规范管理

制定相应的操作规范手册以及责任制度, 加强运行维护管理, 做到治理设施较生产设备“先启后停”; 及时清理、更换吸附剂、吸收剂、催化剂、蓄热体、过滤棉、灯管、电器元件等

治理设施耗材, 确保设施能够稳定高效运行; 做好生产设备和治理设施启停机时间、检维修情况、治理设施耗材维护更换、处置情况等台账记录; 按批次做好含VOCs原辅材料的名称、VOCs含量、采购量、使用量、库存量, 溶剂回收方式及回收量等(不同工艺类型分别统计)台账记录; 开展专项培训规范员工操作, 加强环保检查, 及时发现环保问题等。

4 结语

印刷行业含VOCs原辅料主要为润版液、清洗剂、油墨、稀释剂、胶粘剂以及上光油等, VOCs排放环节包括贮存、调配和输送, 以及印刷、润版、烘干、清洗、上光、覆膜、复合、涂布等工序。主要从含VOCs原辅材料源头替代和工艺改进源头削减措施, 过程控制措施, 末端治理和规范管理四个方面可有效提高挥发性有机物的控制和治理效果。不同治理技术适用范围不一致, 需从多方面综合选择, 同时随着科学技术的不断发展, 需要提出更加新颖有效的污染控制技术, 实现挥发性有机物的长远控制。

[参考文献]

[1]虞德胜, 彭必雨. 皮革行业挥发性有机物的来源及防控[J]. 西部皮革, 2018, 40(15): 21-23.

[2]挥发性有机物无组织排放控制标准将于7月实施[J]. 化工安全与环境, 2019, (24): 6.

[3]夏晓宇. 《合成革与人造革工业污染物排放标准》(GB 21902-2008)执行中常见问题探讨[J]. 皮革制作与环保科技, 2020, 1(9): 16-19.

[4]周新超, 赵智科, 李德福, 等. 《清洗剂挥发性有机化合物含量限值》标准介绍[J]. 清洗世界, 2020, 36(5): 71-78.

[5]国家市场监督管理总局、国家标准化管理委员会. 船舶涂料中有害物质限量: GB 38469-2019[S]. 2019.

[6]天津实施VOCs排放控制强制性标准涵盖印刷包装行业[J]. 印刷技术, 2014, (21): 3.

作者简介:

方艳(1989—), 女, 汉族, 湖北省武汉市人, 硕士研究生, 咨询工程师, 从事环保政策研究、环境污染治理等工作。