

松木、杨木纤维干燥排气 总挥发性有机物与醛酮的排放特征

黄山¹, 周培国¹, 卢志刚², 张桂珍², 张慧敏³, 李兆良⁴, 周捍东¹

(1. 南京林业大学木材工业学院, 江苏南京 210037; 2. 江苏省出入境检验检疫局, 江苏南京 211102;

3. 安徽肯帝亚皖华人造板有限公司, 安徽滁州 239000; 4. 广西丰林木业集团股份有限公司, 广西南宁 530221)

摘要: 用色谱技术,测定和分析中纤板生产线纤维干燥排气中的总挥发性有机化合物(TVOC)、醛酮的化学组分及质量浓度。结果表明:纤维干燥排气中TVOC的质量浓度为0.1455 mg/m³,主要组分有烷烃、苯系物、酯醚类等;醛酮质量浓度为5.0917 mg/m³。各组分的质量浓度均低于DB 11/501-2007《大气污染物综合排放标准》规定的限值。

关键词: 松木; 杨木; 纤维干燥; 排气; 总挥发性有机化合物; 排放特征

中图分类号: TS653.6; X831 文章标识码: A 文章编号: 1001-8654(2012)06-0017-05

Analysis of Chemical Emissions from a Medium Density Fiberboard Plant

HUANG Shan¹, ZHOU Pei-guo¹, LU Zhi-gang², ZHANG Gui-zhen²,

ZHANG Hui-min³, LI Zhao-liang⁴, ZHOU Han-dong¹

(1. College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China;

2. Jiangsu Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 211102, Jiangsu, China;

3. Anhui Kentier Wanhua Artificial Board CO, Ltd., Chuzhou 239000, Anhui, China;

4. Guangxi Fenglin Wood Industry Group CO, Ltd., Nanning 530221, Guangxi, China)

Abstract: To determine the volatile organic compound (VOC) emissions from wood fiber drying and its effect on air quality, contents and concentration of total volatile organic compounds (TVOC), aldehyde, and ketone, discharged from a fiberboard manufacturer, were analyzed. The results showed that the concentration of TVOC, including alkane, benzenes, ester, ether, etc, was about 0.1455 mg/m³. The concentration of aldehyde and ketone was 5.0917 mg/m³. The concentrations of those compounds emitted from the fiber dryer met the requirement by Integrated Emission Standard DB 11/501-2007 for Air Pollutants.

Key words: pine; poplar; fiber drying; exhaust gas; total volatile organic compounds (TVOC); emission characteristics

挥发性有机化合物(Volatile organic compounds, VOCs)是一类沸点在50~260℃、室温下饱和蒸汽压

超过133.32 Pa,在常温下以气态形式存在于空气中的有机物。VOCs是评价环境空气质量的重要指标之一,亦是PM_{2.5}二次生成物的主要来源^[1]。为了贯彻实施修订后的GB 3095-2012《环境空气质量标准》,从源头和总量上控制大气中的VOCs,是改善环境空气质量的有效途径^[2-4]。

收稿日期: 2012-08-02; 修改日期: 2012-09-23

基金项目: 林业公益性行业专项(201004006); 江苏省高校优势学科建设工程资助项目。

作者简介: 黄山(1987—),男,南京林业大学硕士研究生。

通讯作者: 周捍东,男,南京林业大学木材工业学院教授。

由于 VOCs 种类繁多(至少 350 余种)^[5]、组分复杂,世界卫生组织、美国联邦环保署、我国相关行业等对 VOCs 的定义不尽相同,按其内涵可分为两类:一类是普通意义上的定义,根据化学成分和性质而确定;另一类是环保意义上的定义,指性质活泼且产生危害的挥发性有机物。针对可产生危害的 VOCs,国际标准、德国/欧盟标准及我国标准将其定义为总挥发性有机物(Total Volatile Organic Compounds, TVOC),以此评价环境空气或产品质量。

由于涉及不同环境的空气质量、检测目的等,对 VOCs 的控制范围和检测重点及 TVOC 的定义^[6-7]亦不相同。因此,TVOC 检测的方法、范围,可检化合物的种类,均存在较大差异^[8]。对涉及产品质量安全的技术标准,往往关注 VOCs 中若干特定的单体挥发性物质的释放;而对于大气污染控制,除了关注某些 VOCs 单体之外,更侧重于 TVOC 的控制。

按照 ISO 16000-9-2006《Indoor air-Part 9 Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing - Emission test chamber method》中 TVOC 的定义,即指色谱分离流出顺序处于正己烷和正十六烷之间(包括)的可辨和不可辨的 VOCs,并不包含甲醛、乙醛、丙酮等含有 1~4 个碳的烷烃类物质。一些地方大气空气质量的技术标准,还将非甲烷总烃(Non-methane hydrocarbon, NMH)和几种特定的单项物质(如苯、酚、醛类)作为控制的指标^[9]。

目前,在人造板产品的 VOCs 释放方面的研究较多^[10-11],而对生产过程中 VOCs 排放特征的研究甚少。为此,笔者以纤维干燥排气为对象,研究其所含 TVOC 组分及质量浓度,同时测定醛酮质量浓度,以期为整体评价我国纤维板行业 TVOC 的排放水平,制定人造板工业大气污染物排放相关技术标准,控制与治理大气环境污染,提供基础数据。

1 测试对象及方法

1.1 测试对象

试样采自安徽某厂年产 10 万 m³ 中纤板(MDF)生产中的纤维干燥排气管道。纤维原材料组成为松

木、杨木、杂木小径级枝桠材,质量比为 6 : 3 : 1;以热能中心烟气为纤维干燥热介质,干燥管道的进、出口温度分别为 165、65 ℃。

1.2 仪器与试剂

1) 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS) 型号 TRANCEDSQ, EI 离子源, DB-1 型石英毛细管柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm)。

2) 高效液相色谱仪 型号 Agilent1100, 配有紫外检测器, ZORBAX ODS-C18 型色谱柱。

3) 自动热脱附仪 型号 Turbo Matrix ATD-650, 配 50 位自动进样器、不锈钢吸附管(6.5 mm×90 mm)。

4) 采样系统 KC-6D 型双流量大气采样器(流量范围 0~1.00 L/min), 内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶连接管。

5) 其他 DNPH 衍生化采样管, Tenax TA 吸附管, MODEL9600 吸附管老化装置。

6) 标准试剂 30 种 VOC 试剂, 15 种醛酮试剂, 均为色谱纯级。

1.3 试验方法

1) 采集条件 按照 GB/T 16157-1996《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》, 确定采样系统的配置、采样点位置及数量。

采样前, 校正大气采样仪。排气试样采集于纤维干燥排气筒末端, 避开弯管、变径管等涡流区, 选择距离排气口界面 1.6 m、直立的排气管圆形截面处。在选定截面直径线的管壁上, 开设内径为 40 mm 的采样孔。

采样点位置设置在 3 个等面积同心环与直径线的交点上, 每点采集 3 个试样, 每次采集时间为 10 min。采样时排气为湿饱和空气, 温度为 65 ℃; 大气环境温度和相对湿度分别为 23 ℃和 37.6%。

2) 样品采集 首先进行吸附管活化。用 Tenax TA 吸附剂和硅烷化玻璃棉对吸附管进行填装后, 置于老化装置上, 老化处理后, 用套管封闭吸附管, 并置于铝质金属盒中保存备用。

① 排气试样: 用硅胶管分别将 Tenax TA 和 DNPH 采样管与大气采样仪连接; 采样 10 L, 将排气中的 VOCs 或醛酮吸附并保留于采样管中。为防止吸附剂饱和和穿透, 首次采样时将 2 只采样管串联使用。

② 大气试样:取已活化的2只 Tenax TA 吸附管,按照排气试样的采集方法,在排气筒大气风向的上游位置,分别采集两个平行的10 L 大气试样,以排除大气背景对排气中 VOCs 的影响。

③ 空白管试样:取已活化备用的2只 Tenax TA 吸附管,采集两个10 L 平行气样作为空白样,在实验室制备好后,立即密封。空白试样是排除采样管中吸附剂、脱脂棉等的影响。

3) 样品分析

① TVOC 组分及质量浓度:采用全自动热脱附 GC-MS 测试系统,对吸附管进行一级热脱附,将 VOCs 捕集在低温冷阱中,再经快速加热冷阱,使 VOCs 组分形成脉冲进入色谱柱,经 GC-MS 进行定量。

分别对空白样、大气试样和排气试样进行检测,获得相应色谱图。以波峰面积确定排气中各组分的质量浓度。在排除空白样和大气试样的影响后,确定排气试样中 VOCs 的质量浓度。

采用内标法对 TVOC 的组分和含量进行确定,即对照标准试样和排气试样的 GC-MS 色谱-质谱图,以标准试样相应组分的保留时间和质谱图,作为排气试样中目标单体的定性依据;以对应的波峰面积,通过内标曲线方程计算,获得试样中目标单体的解析量,然后根据采样体积,计算各组分的质量浓度。

除已知标样外,其他单体或无法识别单体的解析质量和质量浓度,则按甲苯内标曲线进行定量。

② 醛酮组分及质量浓度:采用外标法,使用高效液相色谱技术,对排气试样进行醛酮化学组分定量分析。通过甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、丙烯醛、丁烯醛、异戊醛、苯甲醛、丙酮、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛等15种标准试样,获得15种化合物的液相色谱标准曲线;对照各组分的标准曲线,以保留时间定性、峰面积定量。以2组平行试样的平均值为测定值,最后根据采样体积,计算各组分的质量浓度。

2 结果与分析

2.1 TVOC 组分及质量浓度

图1为纤维干燥排气检测的气相色谱图。结果表明:排气中 VOCs 单体组分多达304个。

对纤维干燥排气的气谱-质谱分析结果,列于表1。结果表明:排气中 TVOC 的质量浓度为 0.1455 mg/m^3 ,已定性的组分有10类、19种化合物,各物质的质量浓度及比例列于表1。

2.2 醛酮组分及质量浓度

采用高效液相色谱技术,对排气中醛酮类组分进行检测的结果,如图2所示。

表2列出排气中醛酮类化合物的质量浓度,其中:醛类和酮类化合物的质量浓度分别为 4.2899 、 0.8018 mg/m^3 ;醛类化合物的主要成分是甲醛,质量浓度为 2.4382 mg/m^3 ;其次是乙醛和戊醛,质量浓度分别为 1.5092 、 0.3425 mg/m^3 。

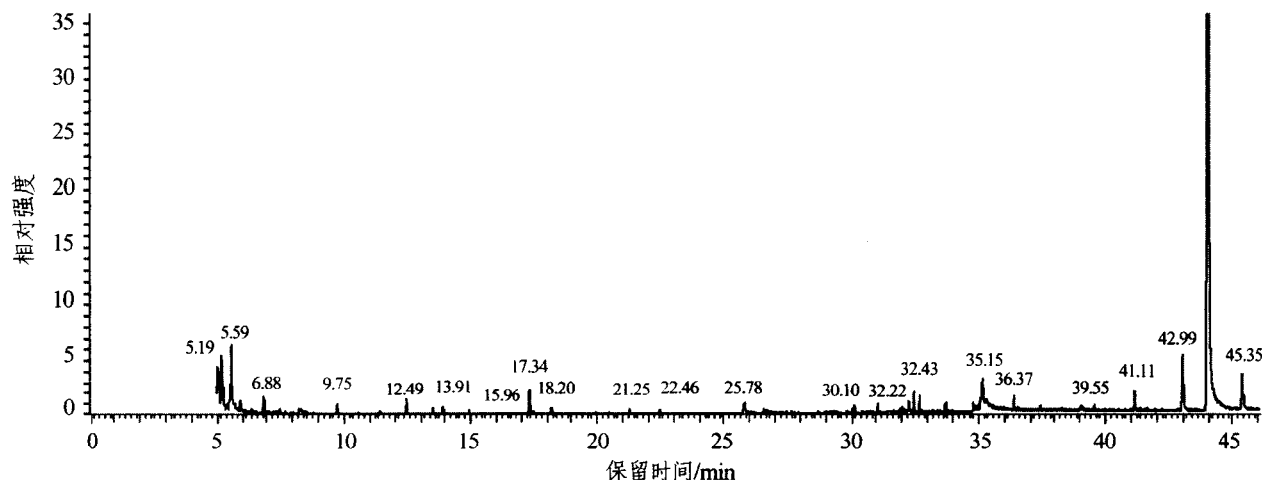


图1 纤维干燥排气中 VOCs 气相色谱图

Fig.1 GC-FID spectrum of VOC emission from wood fiber dryer

表 1 纤维干燥排气中 TVOC 的组分及质量浓度

Tab. 1 Contents and concentrations of TVOC emission from wood fiber dryer						
序号	类别	组分	平均质量/ μg	质量浓度/ (mg·m ⁻³)	比例/ %	小计/ %
1	酯类	氨基甲酸甲酯	9.3712	0.0094	6.4	6.4
2	醚类	乙醚	6.3910	0.0064	4.4	4.4
3	酮类	2,3 丁二酮	2.9454	0.0029	2.0	3.0
4		苯乙酮	1.4327	0.0014	1.0	
5	醛类	苯甲醛	8.6409	0.0086	5.9	5.9
6	酸类	苯甲酸	4.1023	0.0041	2.8	2.8
7	酚类	苯基酚	2.8549	0.0029	2.0	2.0
8	苯系物	苯	4.2423	0.0042	2.9	14.7
9		甲苯	2.8660	0.0029	2.0	
10		乙苯	4.1387	0.0041	2.8	
11		间二甲苯	6.0223	0.0060	4.1	
12		对二甲苯	1.8999	0.0019	1.3	
13		氟苯	2.2753	0.0023	1.6	
14	萘类	萘	1.9012	0.0019	1.3	1.3
15	烷烃类	正十四烷	2.3692	0.0024	1.6	17.5
16		十五烷	5.3476	0.0053	3.7	
17		十六烷	1.9468	0.0019	1.3	
18		异丙基磷化氢	15.8081	0.0158	10.9	
19	萜烯类	α 蒎烯		0.0003	0.2	0.2
		小计	84.5559	0.0846	58.3	58.3
		其他未定性组分	60.9787	0.0610	41.7	41.7
		TVOC	145.5346	0.1455	100.0	100.0

表 2 纤维干燥排气中醛酮组分及质量浓度

Tab. 2 Contents and concentrations of aldehydes and ketones emission from wood fiber dryer				
类别	组分	质量浓度/ (mg·m ⁻³)	比例/ %	累计比例 /%
醛类	甲醛	2.4382	47.89	84.25
	乙醛	1.5092	29.64	
	丙醛	—	—	
	丁醛	—	—	
	戊醛	0.3425	6.73	
酮类	丙酮	0.8018	15.75	15.75
	合计	5.0917	100	100

2.3 形成机理与释放规律

纤维干燥排气中的 VOCs, 主要由木材经过蒸煮软化、纤维热磨分离及干燥过程, 发生热水解和脲醛胶的合成反应所释放。因为木片预热缸、蒸煮缸和热磨机内温度分别为 85、115、和 120 ℃, 木材中脂类、半纤维素、木素等物质都将发生不同程度的热水解; 在纤维干燥阶段, 随着水分的蒸发, 纤维仍然受到 65~165 ℃干燥介质的作用, VOCs 继续从纤维中分解和析出, 并以气态形式释放于干燥介质中, 最终排至

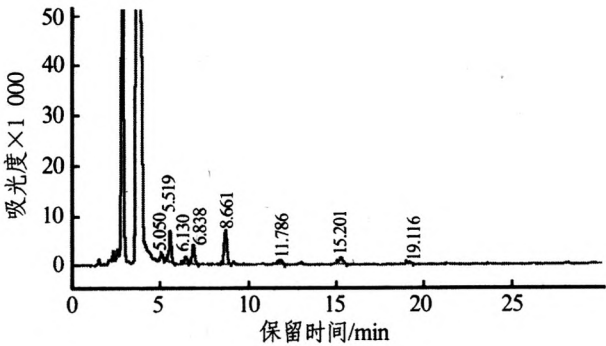


图 2 纤维干燥排气中醛酮液相色谱图

Fig. 2 HPLC spectrum of DNPH emission from wood fiber dryer

大气; 另外, 在干燥过程中, 纤维中已施加的胶黏剂也将释放一定的有机物。

VOCs 和醛酮类物质的组分及含量, 取决于木材和胶黏剂的种类。挥发物中的酸、醇和醛类, 主要来自半纤维素; 苯系物、烷烃类主要产生于木素; 萜烯类、酯类则主要来自于木材的抽提物; 醛酮类物质主要来自氨基类的胶黏剂。

由于干燥纤维介质的体积流量较大, 这些有机物随湿纤维排至干燥管后被稀释, 故其排气中 TVOC 的质量浓度相对较低, 低于辐射松^[12]、云杉^[13]干燥排气中 TVOC 的质量浓度。

2.4 排放水平的评价

在 DB 11/501-2007《大气污染物综合排放标准》中, 以非甲烷总烃和苯系物(苯、甲苯、二甲苯)、醛类(甲醛、乙醛)、酚类等几种特定的单项物质作为大气污染物排放控制指标, 并规定了相应的排放限值, 其中, 苯、甲苯、二甲苯的限值分别为 8、25、40 mg/m³; 甲醛、乙醛的限值均为 20 mg/m³。同时, 该标准规定了典型 VOCs 污染源排放要求, 其中, 苯、甲醛、甲苯与二甲苯的最高允许排放浓度分别为: 1、15、30 mg/m³。

分析结果显示: 在 MDF 生产线中, 纤维干燥排气中的苯系物、醛类、酚类等组分的质量浓度, 均远低于该标准规定的限值。

3 结论

1) 以松木、杨木混合纤维为原料生产 MDF 时, 其纤维干燥工段排气中 TVOC、醛酮的质量浓度分别为 0.1455、5.0917 mg/m³。

2) 松木、杨木纤维干燥排气中的苯系物、醛类化合物排放指标,均符合 DB 11/501-2007《大气污染物综合排放标准》相应排放限值的规定。

3) 对于本研究所调查的年产 10 万 m^3 的 MDF 生产线,纤维干燥工段排放的 TVOC 和醛酮类物质的质量浓度,均符合相关标准的要求。但人造板生产的其他工段亦可产生 TVOC 和醛酮类物质排放。从推进行业持续清洁生产 and 产业进步的角度而言,控制人造板生产中 TVOC 和醛酮的产生,减少其排放,值得关注和研究。

参考文献:

- [1] 郝明途,林天佳,刘焱. 我国 $\text{PM}_{2.5}$ 的污染状况和污染特征[J]. 环境科学与管理,2006,31(2):58-61.
- [2] 黄少华. 中国雾都: $\text{PM}_{2.5}$ 背后的减排重任[J]. 赤子,2012(1):30-31.
- [3] 高红贵. 中国绿色经济发展中的诸方博弈研究[J]. 中国人口资源与环境,2012,22(4):13-18.
- [4] 张宜生,黄安民,叶克林. 低碳经济视角下木材工业的发展展望[J]. 木材工业,2010,24(2):17-20.
- [5] 朱海鹏,汪蓉,卢志刚,等. 装饰材料中挥发性有机物检测技术的研究进展[J]. 环境科学与技术,2011,34(9):73-81.
- [6] GB/T 18883-2002,室内空气质量标准[S].
- [7] ISO 16000-9-2006,建筑产品家具释放挥发性有机化合物的测定[S].
- [8] 刘红霞,王长胜,袁连宝. VOC 测定方法探讨[J]. 计量与测试技术,2011,38(1):66-68.
- [9] DB 11-501-2007,大气污染物综合排放标准[S].
- [10] 卢志刚,张桂珍,李翔,等. 饰面人造板中挥发性有机化合物释放率测定方法[J]. 东北林业大学学报,2009(10):47-56.
- [11] 黄燕娣,赵寿堂,胡玢. 室内人造板材制品释放挥发性有机化合物研究[J]. 环境监测管理与技术,2007,19(2):38-40.
- [12] A G McDonald, PH Dare, J S Gifford, et al. Assessment of air emissions from industrial kiln drying of *Pinus radiata* wood[J]. Holz als Roh- und Werkstoff,2002(60):181-190.
- [13] K M Granström. Emissions of sesquiterpenes from spruce sawdust during drying[J]. Journal of Wood Products,2009(67):343-350.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)

行业简讯

第18届中国国际家具展览会圆满闭幕

第18届中国国际家具生产设备及原辅材料展览会(FMC China 2012),2012年9月14日在上海世博展览馆(SWEECC)圆满闭幕。同期同场举办中国国际家具配件及材料精品展览会(FMC Premium 2012)。

本届展会展品范围包括:木工机械/刀锯/配件、家具五金配件、家具检测工程设计、家具板材与表面装饰、家具面料和皮革、软体家具材料与部件、橱柜衣柜配件和家具灯饰配件、办公家具配件和气弹簧、家具涂料和化工8大板块的80余类展品。

展会的展馆面积、展商与观众数量均创下历届之最。展会总面积达 7.1 万 m^2 ,共吸引 761 家海内外展商。台湾地区展团、美国北卡展团、美国宾州展团,以及马来西亚木材理事会、墨西哥家具协会、印度家具制造商和贸易商协会、东盟家具工业理事会、越南采购团、上海木材行业协会、中国人造板流通联盟、中国林产业工业协会,均携旗下会员莅临展会现场。

展会总计 30 759 位观众,国内观众 26 193 名,海外观众 4 566 名(占 15%),在目前普遍海外市场不景

气的情况下,依然创下历届最高。FMC PREMIUM 精品展区,4 天的流量高达 21 573 人次。

海外各洲观众的比例分别为:亚洲 43%,欧洲 22.3%,北美洲 15.6%,南美洲 3.7%,大洋洲 2.1%,非洲 1.1%。

海外观众数量排名前 10 的国家为:印度、俄罗斯、马来西亚、墨西哥、日本、美国、新加坡、意大利、越南、英国。

FMC China 2012 现场举办 2012 首届世界健康睡眠产业大会,300 余人到会。同时还举办了国内首场家具与材料配件企业协同创新专业论坛、中国家具行业上下游产业链联席会议、上海木材协会理事会议暨进出口木材论坛等近 30 场专业论坛和研讨会,以及 30 余场现场媒体采访活动。

下届 FMC China 展会时间为 2013 年 9 月 11—14 日,届时将新增家具半成品版块,同时扩大家具五金配件、家具面辅料和家具板材与表面装饰等版块,木工机械和刀锯配件版块也将以更大的规模呈现。

本刊讯