

综 述

橡胶制品生产过程低 VOCs 技术进展:从材料到工艺

张刚刚^{1,2}, 梁 宽², 史金炜¹, 卢咏来^{1,2,3}, 任冬云¹, 张立群^{1,2,3*}

(1. 北京化工大学 北京新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029;

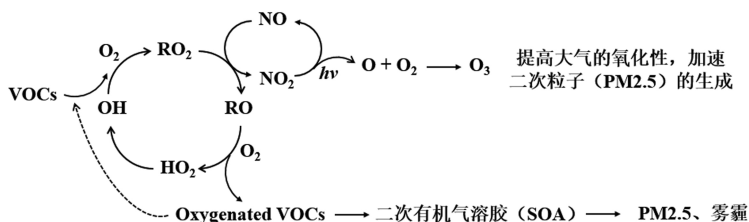
3. 北京化工大学 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要:橡胶制品生产和使用过程中会产生大量的挥发性有机物(VOCs),这不仅会对人身体健康造成危害,还会引发光化学烟雾及大气酸化等二次污染。在环保政策趋紧、社会关注升温的背景下,实现橡胶制造企业的绿色生产、降低 VOCs 排放已经迫在眉睫。本综述介绍了橡胶制品生产过程实现低 VOCs 排放的研究进展,主要从橡胶生胶、填充油、炭黑、白炭黑硅烷化反应、硫化烟气和废橡胶回收过程等几个方面分析了产生 VOCs 的原因,并总结了相应的降低 VOCs 排放的研究现状。最后,补充了橡胶制品企业对废气的末端处理技术的研究进展。

关键词:橡胶; 可挥发性有机物; VOCs; 废气

1 VOCs 简介及危害

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs),按照世界卫生组织(WHO)的定义,是指在常温下饱和蒸气压约大于 0.01 kPa,常压下沸点低于 250℃的有机化合物。但是,环保意义上的定义,主要是指会产生危害的一类挥发性有机物^[1]。VOCs 的危害主要表现在以下两个方面:(1)VOCs 包括芳香烃类、烷烃、烯烃类、醛类、酮类、酯类卤烃类等,其中大多数有毒、有恶臭,对人的眼睛、皮肤、呼吸系统有刺激作用,对内脏及神经系统产生有害影响,甚至造成急性和慢性中毒,可致癌、致突变;(2)VOCs 不仅是一次污染源,而且还具有多重环境效应,会引发光化学烟雾及大气酸化等二次污染,是造成我国区域大气复合污染的罪魁祸首之一。VOCs 是大气中 O₃ 形成的重要前体物,VOCs 与氮氧化物(NO_x)等经光催化化学反应生成 O₃,造成大气中 O₃ 含量超标^[2~4]。众所周知,O₃ 是城市大气的重要污染物,空气中 O₃ 浓度过高会使人产生不适,严重的会导致人体皮肤癌变和肺气肿。另外,VOCs 也能与大气中的 NO_x、O₃、·OH 等氧化剂发生反应生成二次有机气溶胶,是环境空气的细颗粒物(PM_{2.5})生成的重要影响因素之一^[2,5]。



10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.02.010

收稿:2018-10-22;修回:2018-11-12;

基金项目:国家自然科学基金重大项目(51790501);

作者简介:张刚刚(1991-),男,在读博士研究生,主要从事橡胶硫化“绿色化”制备方向研究。E-mail:zhang-gang-gang@qq.com;

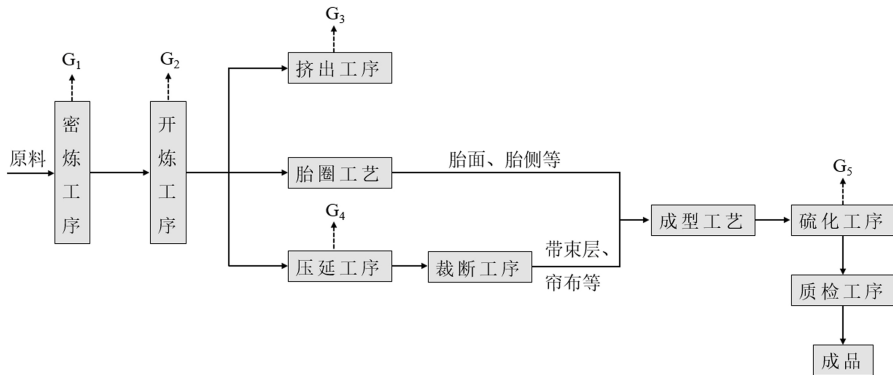
* 通讯联系人:张立群,E-mail:zhanglq@mail.buct.edu.cn.

欧盟、美国、日本等国家和地区已初步建立了 VOCs 排放控制法律法规体系,并且工业 VOCs 污染削减趋势明显。2017 年,我国环保部通过 VOCs 防治工作方案,即《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》。石化和化工行业的 VOCs 排放将会面临最严格监管。该方案针对合成树脂、橡胶及塑料制品制造等化工行业提出了明确的减排目标:VOCs 排放量减少 30% 以上。

2 橡胶制品制造行业 VOCs 排放问题

随着一系列环保法规的出台以及人们环保意识的增强,橡胶制品加工和使用过程中产生的有害 VOCs 同样受到强烈关注,特别是橡胶制品企业生产过程中排放的烟气(含有大量 VOCs)以及密闭环境(车厢和居室)中橡胶制品的 VOCs 释放。

在橡胶加工过程中,几乎每个工艺过程都会产生 VOCs,是橡胶制品企业污染环境的主要渠道。在加工温度下,橡胶中的部分化合物由于高挥发性或由于在生胶中的低溶解度而转变成气相物质,因此会形成密集的烟气(含有大量 VOCs)。以轮胎生产过程为例,对其工艺流程的梳理,可知轮胎的生产车间产生 VOCs 主要的节点如图 1 所示。轮胎生产过程中混炼工序的加工温度一般不高于 160℃,压延、挤出温度一般不高于 120℃,硫化温度范围为 100~180℃,加工过程较高的温度一定程度上加速了橡胶中低分子化合物的排出以及橡胶分子链的降解,增加 VOCs 的排放。



注: G₁:密炼 VOCs; G₂:开炼 VOCs; G₃:挤出 VOCs; G₄:压延 VOCs; G₅:硫化 VOCs。

图 1 轮胎生产简单总体工艺流程图

Figure 1 The simple technological process of tire production

美国国家环保总局发布的《空气污染物排放系数汇编》(又称 AP-42),给出了轮胎生产过程中混炼、压延、挤出、硫化等各个工序的 VOCs 排放因子,混炼、硫化工序的排放因子约占总排放量的 90% 左右,本文摘取轮胎生产工艺中的主要排放因子,具体如表 1 所示^[6]。

VOCs 除了对人体健康和环境有重要影响外,其中某些成分具有难闻的气味,并且空气中含有极少量的这种气体就会令人恶心、呕吐。近年来,我国汽车车内环境污染问题持续升温。车内的一些橡胶制品,如橡胶密封条、汽车地毯和备胎等,成为 VOCs 主要来源^[7]。由于汽车空间狭小且密闭性好,因此汽车内有害及难闻 VOCs 对人体的危害更加严重。国际上,为了评价汽车内饰件气味的大小,通常将其气味分为六个等级:(1)一等,不能感受到气味;(2)二等,可感受到的、无妨碍的;(3)三等,可明显感受到,但没有太大妨碍的;(4)四等,有妨碍的;(5)五等,有较大妨碍的;(6)六等,难以忍受的。所以,很多橡胶制品生产商(尤其是汽车内饰领域)都在致力于开发低 VOCs、低气味产品,这不仅是为了应对环保法规,更是为了赢得更大的市场。

表 1 轮胎生产过程中的最大排放因子($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 1 The maximum emission factor in the tire production ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

VOCs	炼胶	挤出	压延	硫化
苯	0.718	0.314	0.0454	0.318
甲苯	9.76	9.36	3.92	—
乙苯	5.16	0.114	0.157	9.01
二甲苯	27.5	0.548	0.570	29.5
苯乙烯	4.30	0.734	0.486	1.37
苯乙酮	2.61	3.36	0.494	0.110
丁酮	14.5	0.251	0.261	0.954
4-甲基-2-戊酮	58.3	8.20	0.642	12.1
苯胺	1.01	0.727	0.0944	3.05
二硫化碳	4.21	0.374	2.41	6.29
羰基硫化物	2.13	—	—	0.544
苯酚	1.24	0.495	0.149	0.255
对苯二酚	27.1	—	0.0373	—
二氯甲烷	46.6	14.8	0.471	3.72
己烷	30.7	0.496	0.559	2.81
萘	0.730	0.306	0.121	0.167
总 VOCs	298	18.0	55.9	224

3 降低橡胶工业 VOCs 的思路和方法

在环保部门严格监管及社会各界密切监督的环境下,对于橡胶制造企业来说,减少 VOCs 产生和排放,真正实现绿色生产已刻不容缓。本文主要从以下两个方面生产源头(生胶、补强剂、加工助剂等)和生产工艺过程(硫化、废橡胶回收等)分析了产生 VOCs 的原因,并总结了相应的降低 VOCs 技术。然而, VOCs 排放不可避免,只有通过先进的末端治理技术,才能实现橡胶废气达标排放。

3.1 橡胶生胶

天然橡胶和合成橡胶作为橡胶制品主要的原材料,同样也是产生 VOCs 的主要来源之一。橡胶生胶中含有的低分子化合物具有高挥发性或者在生胶中的溶解度较低,因此在加工温度下容易挥发转换成气体(VOCs)^[8]。合成橡胶中低分子有机物的类型和含量与聚合物合成方法、组成、催化体系、反应介质等因素有关。由 GC-MS(气相色谱-质谱联用仪)对橡胶生胶产生的 VOCs 成分进行分析,得知这些低分子有机物属于未反应单体、低聚体、反应溶剂、防老剂、以及橡胶大分子的热降解产物等。天然橡胶是由 91%~94% 是聚异戊二烯和蛋白质、脂肪酸、醛类化合物、灰分、糖类等非橡胶物质组成^[9]。天然橡胶乳胶液的收集和加工过程很容易滋生细菌及微生物,从而会分解橡胶中的非橡胶成分而产生小分子化合物。在天然橡胶塑炼、混炼、硫化等生产过程,天然橡胶中的醛类、烃类、醇类、游离脂肪酸等受热挥发,产生难闻的 VOCs。因此,高质量标胶的杂质含量少,其 VOCs 的产生量也小,比如 MSR5 优于 MSR20。

如果要降低合成橡胶中 VOCs 含量,必须主要从以下方面入手:(1)开发新型聚合方法或者改进聚合工艺,降低材料中残留单体、低聚体的含量;(2)避免使用挥发性有机溶剂;(3)选用低 VOCs 含量的助剂等;(4)在聚合完成后,通过后处理将 VOCs 除去^[10]。

在聚氨酯弹性体的合成过程中,要得到低 VOCs、低气味的制品,需要对其原料做出合理搭配和改进,比如使用低挥发性的异氰酸酯、低 VOCs 和低气味的聚醚多元醇以及环保型助剂等^[11]。

离子液体(Ionic Liquid, IL)几乎不挥发,对许多化合物有优良的溶解性,并且具有良好的热稳定性和化学惰性^[12]。因此,IL可作为一种新兴的高效的反应介质和绿色溶剂^[13],例如以1-丁基-3-甲基咪唑-六氟磷酸盐([C₄mim][PF₆])为溶剂,使甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等单体进行传统的自由基聚合^[13, 14],可减少甚至消除VOCs的排放。另外,以IL为聚合反应介质,还可以实现聚合物的纯化和催化剂的有效回收利用^[15]。

3.2 填充油

橡胶加工工业原材料中,橡胶填充油的用量仅次于生胶和炭黑,是橡胶加工过程中最重要的加工助剂之一。橡胶填充油可显著改善橡胶的加工性能及基本力学性能,同时能够降低加工成本^[16]。此前,基于价格以及加工性能的综合因素,多环芳烃油(DAE)在橡胶填充油中用量最大,但是其中含有多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs),如萘、蒽、菲等^[17, 18]。PAHs具有强致癌、致畸和致突变性等,其含量低但对人体危害极大。另外,PAHs作为一种半挥发性有机污染物(Semi-Volatile Organic Compounds, SVOCs),被认为对二次有机气溶胶(Secondary Organic Aerosols, SOA)形成贡献较大的前体物之一,如PAHs容易被吸附在颗粒物上,生成悬浮于大气中的固体或液体微粒,是大气中细粒子污染的重要组成部分^[19]。

于2010年1月1日正式实行的欧盟REACH法规明确对橡胶制品及填充油中PAHs含量提出了限制,条例中规定:苯并(a)芘(BaP)等8种特定芳香族化合物总含量小于10mg/kg。在此之后,又有一系列环保法规的颁布,对橡胶填充油的使用加以更加严格的管控。

工业上,常常将原有填充油进行处理,比如溶剂萃取、加氢等,除去PAHs等有毒物质,生产出符合环保法规的橡胶填充油。现今符合欧盟指标的环保橡胶油主要有经处理的芳烃油(Treated Distillate Aromatic Extract, TDAE)、环烷油(Napthenic Oil, NAP)、浅抽油(Mild Extraction Solvate, MES)、残余芳烃抽提油(Residual Aromatic Extract, RAE)等^[20]。TDAE,又称环保芳烃油,它是将DAE进行二次萃取精制,除去多环芳烃等有毒物质后生产而成。同DAE相比,TDAE具有密度小、闪点低、苯胺点高等特点。NAP是环烷基原油馏分油通过溶剂或加氢精制而成。MES的生产方法主要有两种,一是石蜡基原油馏分油经浅度溶剂精制后再脱蜡精制而成;或者是石蜡基原油馏分油采用加氢工艺浅度精制后再脱蜡精制而成,其饱和度较高,芳烃含量少,生产成本较高。国外TDAE的研发工作较为成熟,且已实现工业化生产。

由于TDAE等环保油是经过蒸馏作用除去了DAE中的多环结构,所以一定程度上损失了轮胎制品的滚动阻力和抗湿滑性能。树脂兼具增塑和补强作用,并且价格低廉、无毒无污染、综合性能好等优点,可作为橡胶填充油一种较为理想的替代品。吴振亚等^[21]使用树脂替代TDAE,用在绿色轮胎胎面胶上,发现树脂的加入一方面能改善胶料加工工艺性能,另一方面提高了动态力学性能。例如,将C5/C9石油树脂和苯乙烯树脂应用于白炭黑增强SSBR/Nd-BR胎面胶复合材料中,不仅可以显著提高胶料的抗湿滑性能,也可使滚动阻力略有降低。由于C5/C9石油树脂是以石油工业中裂解乙烯装置中副产品C5单体经过蒸馏、处理、聚合等工艺生产制备的一种低聚物,树脂的分子量较高,易挥发成分含量较低,因此,使用树脂替代橡胶填充油可以降低VOCs的产生;另外,更为重要的是,树脂中不含多环芳烃等有毒化学成分,更加绿色环保。

3.3 炭黑

炭黑作为应用历史最早的纳米颗粒,对橡胶具有极佳补强效果。在橡胶工业中,炭黑用量仅次于生胶,成为消费量最大的橡胶配合剂^[22]。但是,炭黑是影响橡胶制品中PAHs含量另一个主要因素。由于炭黑是通过烃类(如煤焦油、天然气等)在高温下不完全燃烧或热解而成,因此生产炭黑原料的成分以及炭黑的生产工艺将会影响炭黑中PAHs的含量。炭黑抽出物的结果表明,炭黑中会含有的PAHs,包括气相游离的PAHs和吸附在炭黑颗粒上的PAHs,不同牌号炭黑的PAHs含量不同,不同批次的同种炭黑其PAHs的含量也各异^[23]。国产炭黑的主要原料是煤焦油,而煤焦油是一种高芳香度的碳氢化合物

的多种物质的混合物,其中含有大量的带侧链或不带侧链的多环、稠环芳烃化合物等。因此,国产炭黑中 PAHs 的含量一般较高^[24]。国际上虽然还没有实行关于炭黑中 PAHs 限制性限量法规,但是这个问题依然值得我们去关注。

美国著名炭黑生产商卡博特(Cabot)公司已经成功开发出了低 PAHs 含量炭黑,即 LP 产品系列。Cabot 公司的思路:在不损失炭黑补强性能的前提下,对传统橡胶用炭黑进行后处理,来达到降低炭黑中 PAHs 含量的目的。Cabot 公司开发的低 PAHs 炭黑技术主要有 2 个途径:(1)在惰性气体(如氮气)或真空氛围中进行热处理。由于炭黑表面的 PAHs 存在吸附-脱吸附平衡,在高温、真空或惰性气体环境中,吸附在炭黑上的 PAHs 可以很大程度上脱吸附。研究人员详细讨论了热处理温度等对 PAHs 含量的影响,例如 Vulcan 7H(即炭黑 N234)在氮气中进行 500℃ 热处理,PAHs 总含量可以降低 75% 左右^[25, 26]; (2)溶剂抽提。使用有机溶剂,如甲苯、二氯甲烷、二甲苯、二甲基亚砷、四氢呋喃等或它们的混合溶剂对炭黑进行抽提,吸附在炭黑表面的 PAHs 可以被溶解在有机溶剂而脱除。采用此专利方法,根据不同炭黑和处理条件,可以将高 PAHs 含量炭黑(22 种 PAHs 总质量分数为 $600 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$) 的 PAHs 总质量分数下降至 20×10^{-6} 以下,甚至小于 1×10^{-6} ^[27]。

3.4 白炭黑硅烷化反应

硅氧烷结构偶联剂具有两种不同化学性质的基团,硅氧烷结构偶联剂能够有效改善有机-无机复合材料中的补强材料分散性,增强有机-无机界面的结合作用,能够显著改善该橡胶复合材料的动态性能、耐磨性及耐老化性等^[28]。硅烷偶联剂两端的乙氧基(或甲氧基)与白炭黑表面的硅羟基产生化学键合,然后释放出乙醇或甲醇。因此,传统的原位改性共混法中,偶联剂原位改性二氧化硅的过程中会排放出大量甲醇或乙醇,而醇类作为典型的挥发性有机化合物(VOCs),对环境会造成极大危害^[29, 30]。所以,寻找一种能够起到与 TESPT(双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物, Si69)类似的能修饰二氧化硅作用的有机非硅氧烷结构偶联剂,对简化橡胶加工工艺、降低橡胶加工污染物排放有重要意义。

众所周知,目前橡胶工业中用量最大硅烷偶联剂 TESPT 的 VOCs 排放问题主要来自于分子中的三乙氧基。那么,要想降低 VOCs 排放,可以从减少硅烷偶联剂中烷氧基的含量,降低乙醇的生成量入手。VP-Si-363 分子中一端为与橡胶双键反应的自由巯基,另一端为与白炭黑表面羟基反应的乙氧基,以及 2 个聚合的双亲性取代基(结构如图 2 所示)。与 TESPT 相比,由于 VP-Si-363 分子中的聚合取代基不具有挥发性,且只有一个乙氧基,所以它的挥发性有机化合物(VOCs)排放量可以大幅度地减少 60% 以上,同时可以显著地降低轮胎的滚动阻力^[31]。

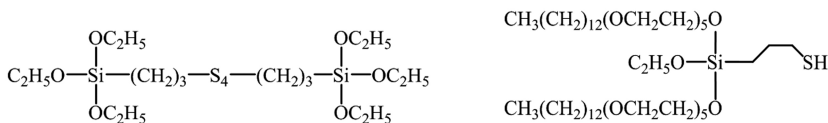


图 2 偶联剂 TESPT 和 VP-Si-363 分子结构式

Figure 2 The molecule structure of TESPT and VP-Si-363

本课题组郑骏驰等设计了一种具有端环氧基团和不饱和烷烃结构的有机物作为新型非硅氧烷结构偶联剂。环氧基团可以在较温和的条件下与二氧化硅表面的羟基反应,该反应没有副产物的产生。而且,理论上,该新型非硅氧烷结构偶联剂与目前工业上常用的 TESPT 等含硫的硅氧烷结构偶联剂有着相同的作用。因此,具有端环氧基团的有机物可以在无挥发性有机物(VOCs)排放的前提下对二氧化硅改性,实现对二氧化硅的表面修饰。

3.5 硫化过程硫化烟气

橡胶制品硫化工序产生的硫化烟气,成分复杂,其组成性质和数量与胶料配方(尤其是促进剂、硫磺)和硫化温度有关,主要污染因子是 CS_2 、羰基硫化物、胺类化合物等^[6]。硫化烟气中含有一种重要的污染物——N-亚硝胺(含有 N-亚硝基官能团物质的总称)。N-亚硝胺是一种强致癌物,可以导致 DNA 损伤

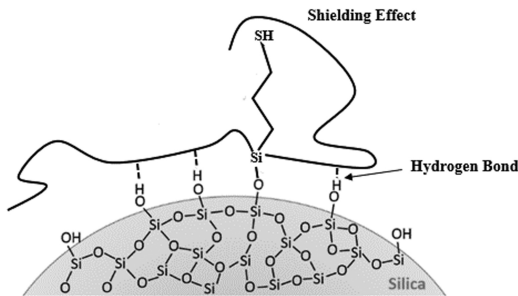


图 3 偶联剂 VP-Si-363 与二氧化硅表面的作用示意图

Figure 3 The VP-Si-363 on the silica surface after silanization and coupling

和诱发基因突变,从而引发癌症。橡胶体系中的仲胺会与氮氧化物 NO_x 反应,生成稳定的致癌物 N -亚硝胺,如图 4 反应式所示^[32]。仲胺主要来源于具有仲胺结构的橡胶助剂(如硫化促进剂),这些助剂含有仲胺结构,在高温硫化时会分解出来仲胺;而氮氧化物 NO_x 的活性主要源于空气或配合剂(填料)表面的吸附^[33]。另外,一些橡胶促进剂本身有毒且容易分解,如促进剂 DPG(170℃开始分解)。

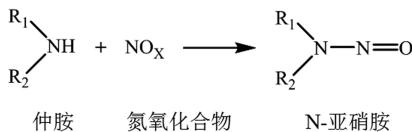
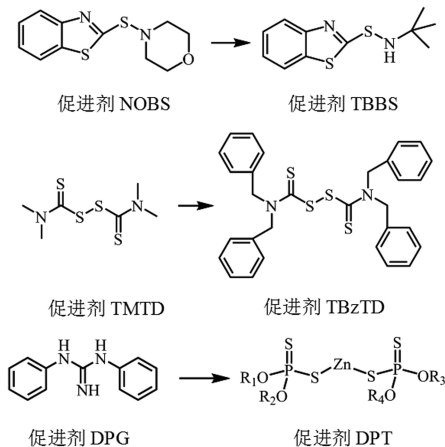


图 4 硫化过程中 N -亚硝胺的形成

Figure 4 The formation of N -nitrosamine during vulcanization

目前为止,为寻找绿色环保替代品,国内外已经开展了大量的研究,主要的思路有以下几种^[34]: (1) 淘汰含仲胺结构的助剂,用伯胺或叔胺结构的助剂替代。因为伯胺与 NO_x 反应生成的 N -亚硝胺不稳定,容易分解,不会危害人类健康;而叔胺与 NO_x 反应生成稳定的季铵盐,不会生成 N -亚硝胺。如促进剂 TBBS(NS)和促进剂 CBS(CZ)替代促进剂 NOBS 和促进剂 DCBS(DZ); (2) 结构上仍然含有仲胺,但只产生少量 N -亚硝胺的促进剂。如促进剂 TBzTD 替代促进剂 TMTD,一方面二苄胺的相对分子质量大,相对不易挥发;另一方面,硫化时释放出的游离二苄胺,由于其支化结构的位阻效应,与 NO_x 的反应受到抑制,因此产生的 N -亚硝胺量大幅度减少; (3) 成分结构完全不同的替代。如促进剂 DPT 替代促进剂 DPG,以及二烷基二硫代磷酸锌盐替代传统次磺酰胺类促进剂。



硫化体系同样也是橡胶制品难闻的气味主要来源之一,硫化过程产生的含硫化合物(如二硫化碳)、含硫促进剂、小分子胺等大多有刺激性恶臭,空气有极少量的硫化物就能令人恶心、呕吐,是诱发职业性

肿瘤的重要因素之一^[18]。因此,除了采用无亚硝酸胺、无毒促进剂,尽量减少硫磺和含硫助剂的用量也是我们研究的方向之一。

为了彻底解决硫化烟气问题,就需要设计一种新型的交联体系,避免使用促进剂、硫磺等,从而在硫化过程中没有含硫化合物释放。郭宝春等^[35]通过巯基-烯点击化学的方法,将巯基乙醇接枝到丁苯橡胶分子链上进行羟基化改性,然后根据氧杂-迈克尔加成反应原理,使用 2 官能度及以上的丙烯酸酯结构的交联剂,使羟基官能化丁苯橡胶交联。笔者也在进行新型交联体系(非硫磺硫化、非过氧化物硫化)的研究,我们的思路是通过橡胶大分子官能化,引入可反应的官能团作为交联点,然后采用二官能度及以上的有机分子作为交联剂进行硫化。我们基于环氧官能化橡胶,以生物基癸二酸作为交联剂,通过羧酸根与环氧基团之间的反应进行交联。这种硫化体系简单,避免了有毒化学物质的使用,并且可以获得较佳的硫化性能和力学性能,同时也为硫化烟气问题的解决提供了新的思路。

3.6 废橡胶回收过程

废橡胶再生过程一般需要高温、高压或强剪切力等加工条件,这一方面导致橡胶中的易挥发组分大量逸出,另一方面会造成橡胶降解产生小分子。因此,废橡胶回收过程往往伴随着大量 VOCs 产生,严重污染环境^[36, 37]。目前,我国再生胶生产厂家大多采用传统的高温高压动态脱硫方法生产,其中 VOCs 的来源主要有两个渠道:(1)脱硫灌内反应结束后,泄压取料时由于温度过高和油的存在,导致的烟气污染;(2)在精炼机中由再生胶粉制备再生胶的过程,产生的烟气污染。面对日益严格的环保的压力,如何实现废橡胶再生的“绿色化”制备,同时保证高效、节能、连续,是一个重要的研究方向。

双螺杆挤出机连续脱硫技术是近年来发展迅速的废橡胶再生技术,它具有连续、密闭、方便排除和采集小分子的优势,同时传热好、省时高效、胶粉氧化程度低,可以避免橡胶分子严重的降解^[38]。此技术可以有效地解决废气污染问题,十分具有工业化应用的潜力。

3.7 橡胶制品企业 VOCs 治理技术

就目前橡胶工业水平而言,无法避免污染废气的排放,所以 VOCs 的末端治理技术就显得尤为重要。VOCs 的治理技术主要可以分为吸附回收和氧化分解两大类,欧美国家 VOCs 处理技术多采用氧化分解技术下的催化燃烧和生物分解方法,而国内企业目前大多使用回收吸附技术^[39, 40]。一般而言,橡胶制造企业密炼、挤出、压延、硫化等工位段均采用软帘布设计,将设备进行封闭,使产生的废气经过集中收集、预处理(过滤油烟和粉尘),然后进入 VOCs 治理部分净化处理,最后通过排气筒排放。

近年来,经过不断的研究和开发,VOCs 治理新技术取得了较大的进步,就橡胶废气治理技术而言,具有广阔前景的主要有以下几种:(1)低温等离子体技术:在等离子体的作用下,VOCs 分子的化学键被裂解,并且产生大量的活性离子(O_3^* 、 O^* 、 H_2O_2 、 $H_2O_2^+$ 、 OH^-),这些活性离子具有氧化功能,可以进一步增强废气净化效果。该技术处理效果较好,但能耗大,维护成本高,会有臭氧的二次污染^[41];(2)紫外光 UV 氧化技术:高能紫外线光束中包含 185nm 和 254nm 两个特定波段。254nm 波段的紫外线能够裂解废气中大分子有机物,使其降解转变成小分子化合物;185nm 波段的紫外线使空气中的氧分子分解重组成为臭氧,臭氧极强的氧化能力可使大部分有机物转变为无害的小分子,如 CO_2 、 H_2O 等。但该技术在实际应用过程中效率不高,并且需要定时更换灯管^[41, 42];(3)蓄热式燃烧 RTO 技术:RTO (Regenerative Thermal Oxidizer, 简称 RTO),原理是首先把有机废气加热到 760℃ 以上,使废气中的 VOCs 氧化分解为 CO_2 和 H_2O ,特制的陶瓷蓄热体可以将氧化过程中产生的热量存储,该热量可以用于加热后续进入的有机废气,蓄热体的“吸热”、“放热”过程大大节省了废气升温过程的燃料消耗,热回收效率达到 95% 以上,废气分解效率达到 90% 以上,但同时投资大,燃料消耗大,维护费用高,产生氮氧化物二次污染^[43];(4)生物法净化废气技术:驯化的微生物可以以废气中的有机挥发物作为其营养成分,经代谢降解,转化为简单的无机物(CO_2 和 H_2O)及细胞组成物质,该技术运行费用低、降解效果好,但占地大,效率低,会产生含尘废水,维护费用较大^[44, 45]。

橡胶制品工厂排放的废气浓度低、气量大、成分复杂(粉尘、油雾含量高),另外每种废气治理技术各

有优缺点,所以单一的 VOCs 治理技术很难满足废气排放的环保要求。因此,人们又发展了集成技术,比如“转筒式浓缩吸附+旋转式 RTO”集成技术^[43]、“UV 光解催化+生物喷淋”集成技术^[46]、“低温等离子+UV 光解净化+ACF 吸附”集成技术^[41]。

综上所述,为了保证排放的气体无毒、无色、无味,实现橡胶工厂的清洁绿色生产,废气末端处理技术应该具备 3 个重要的发展方向:(1)对主流技术进行改进提高;(2)新技术的开发应用;(3)过程优化和集成技术的研究开发。

4 总结和展望

本文分析了橡胶行业生产源头(生胶、补强剂、加工助剂等)和生产工艺过程(硫化、废橡胶回收等)产生 VOCs 的原因,以及总结了相应的降低 VOCs 排放的技术,最后,介绍了橡胶制品企业对废气的末端处理技术的研究进展。橡胶行业低 VOCs 技术虽然已初见成效,但是在环保政策趋紧、社会关注升温的背景下,想要真正实现橡胶制造企业的绿色生产,必须加强精细化管理,通过源头预防、过程控制和末端治理等一系列综合措施。橡胶制品的绿色生产,需要全行业的配合,尤其是橡胶制造的上游企业。从源头开始,低 VOCs 含量和低反应活性的原材料、助剂等,将会成为橡胶制造企业原料采购的重要指标之一。企业需要对技术的变更,采取更先进的工艺设备,改善混炼、硫化等效果,缩短混炼、硫化等工艺过程,避免小分子物质的释放、以及聚合物的降解,有效降低 VOCs 的产生量。推进 VOCs 治理设施的改造升级,保证排放废气无毒、无味、无色排放;采用先进监控技术,提高 VOCs 控制的有效性。

参考文献:

- [1] 江梅,邹兰,李晓倩. 环境科学, 2015, 36(9):3522~3532.
- [2] Atkinson R, Arey J. Chem Rev, 2003, 103(12):4605~4638.
- [3] 吴方堃,王跃思,安俊琳. 环境科学, 2010, 31(1):10~16.
- [4] Atkinson R. Atmos Environ, 2000, 34(12):2063~2101.
- [5] Kroll JH, Seinfeld JH. Atmos Environ, 2008, 42(16):3593~3624.
- [6] 丁学锋,张慧君,曹睿. 环境科学导刊, 2013, 32(5):14~16.
- [7] 柳延波,高丙托,吕占有. 世界橡胶工业, 2016, 43(4):9~12.
- [8] 任海洋,刘素芳. 合成树脂及塑料, 2018, 35(03):99~102.
- [9] 张立群,张继川,廖双泉. 天然橡胶及生物基弹性体; 化学工业出版社, 2014.
- [10] Salazar R, Ilundain P, Alvarez D. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(11):4042~4050.
- [11] 孙苗,郭辉,肖春红. 乘用车用聚氨酯软泡气味产生的原因分析及解决. 中国聚氨酯工业协会第十八次年会; 2016; 中国上海.
- [12] 王媛媛,孙辉,戴立益. 高分子通报, 2006, 5:20~26.
- [13] 马洪洋,宛新华,陈小芳. 化学通报, 2004, 6:397~402.
- [14] Hong K, Zhang H, Mays JW. Chem Commun, 2002, 13:1368~1369.
- [15] 赵大成,徐海涛,徐鹏. 化学进展, 2005, 4:700~7055.
- [16] 雒雨桢,石薇薇,姜永辉. 当代化工, 2017, 46(12):2587~2590.
- [17] 毕新慧,盛国英,谭吉华. 环境科学学报, 2004, 1:101~106.
- [18] Cheng H, Hu Y, Reinhard M. Environ Scie Technol, 2014, 48(4):2114~2129.
- [19] 谢绍东,田晓雪. 化学进展, 2010, 22(4):727~733.
- [20] 史蓉,宋同江,郝军. 合成橡胶工业, 2012, 35(3):168~171.
- [21] 吴振亚. 功能树脂对绿色轮胎胎面胶复合材料性能的影响研究. 北京:北京化工大学, 2017.
- [22] 张立群,吴友平,王益庆. 合成橡胶工业, 2000, (2):71~77.
- [23] 谢忠麟. 橡胶工业, 2011, 58(6):359~376.
- [24] 谢忠麟. 橡胶工业, 2016, 63(10):627~633.
- [25] Yurovskaya I S, Sifleet W L, List S J. USP US8034316B2; 2011.
- [26] Yurovskaya I S, Sifleet W L, List S J. USP US8710136B2, 2014.
- [27] Rumpf F H, Morris M D, Belmont J A. US-P US8975316 2015.

- [28] Zheng J, Han D, Zhao S. ACS Appl Mater Interfaces, 2018.
- [29] Hergenrother W L, Lin C J, Hilton A S. J Appl Polym Sci, 2010, 115(1):79~90.
- [30] Lin C J, Hergenrother W L, Hilton A S. J Appl Polym Sci, 2010, 115(2):655~664.
- [31] Sengloyluan K, Sahakaro K, Dierkes W K. KGK Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, 2016, 69(5):44~53.
- [32] 李淑娟, 范山鹰. 橡胶科技市场, 2007, (15):6~9.
- [33] 蔺辉刚, 范汝良, 黄英. 橡胶科技市场, 2007, 5(20):1~8.
- [34] 谢忠麟. 橡胶工业, 2016, 63(11):696~702.
- [35] Zhang X, Tang Z, Guo B. Polymer, 2018, 144: 57~64.
- [36] 孔维荣, 张云灿. 高分子通报, 2014, (2):78~96.
- [37] Rajan VV, Dierkes W K, Joseph R. Prog Polym Sci, 2006, 31(9):811~834.
- [38] 史金炜, 张立群, 江宽. 中国材料进展, 2012, 31(4):47~54.
- [39] 席劲琰, 武俊良, 胡洪营. 中国环境科学, 2012, 32(11):1955~1960.
- [40] 李长英, 陈明功, 盛楠. 化工进展, 2016, 35(3):917~925.
- [41] 侯淳. 企业科技与发展, 2016, 5:121~124.
- [42] 程文红, 袁晓华, 田凤杰. 化工环保, 2012, 32(2):156~159.
- [43] 崔龙哲, 蔡俊雄, 申哲昊. 现代化工, 2009, 29(12):75~78.
- [44] 孙石, 杨显万, 谢蕴国. 环境科学学报, 1999, 2:43~48.
- [45] 杨显万, 孙珮石, 黄若华. 中国工程科学, 2001, 9:64~68.
- [46] 周奇彬, 张芮. 资源节约与环保, 2018, 7:96~101.

Recent Advance in Reducing VOCs Emission in Rubber Products Manufacturing Industry

ZHANG Gang-gang^{1,2}, LIANG Kuan², SHI Jin-wei¹, LU Yong-lai^{1,2,3},
REN Dong-yun¹, ZHANG Li-qun^{1,2,3*}

(1. Key Laboratory of Beijing City for Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3. Center of Advanced Elastomer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A large amount of volatile organic compounds (VOCs) will be produced in the production and use of rubber products. It will not only be harmful to human health, but also bring about secondary pollution such as the photochemical smog and atmospheric acidification. Under the background of tightening environmental policies and rising social concerns, it is urgent to realize green production and reduce VOCs emission in rubber products manufacturing industry. In this review, we focus on the reasons for VOCs emission in the production process of rubber products, including raw rubber, filling oil, carbon black, the silicification reaction of silica, volatile sulfur compounds and the waste rubber recycling, and summarize the corresponding methods for reducing VOCs emission. Finally, the research progress of the end treatment technology of VOCs in rubber products industry is complementally introduced.

Key words: Rubber; Volatile organic compounds; VOCs; Exhaust gas