铸造行业挥发性有机物排放成分谱及影响

高爽[1,2]，李时蓓[1,2*]，伯鑫[1,2]，李厚宇[3]，舒木水[4]，淡默[4]，屈加豹[1,2]，雷团团[1,2]
(1. 生态环境部环境工程评估中心，北京 100012；2. 生态环境部国家环境保护环境影响评价数值模拟重点实验室，北京 100012；3. 山东省生态环境规划研究院，济南 250101；4. 北京市劳动保护科学研究所，北京 100054)

摘要： 采用气袋-吸附管采样方法对京津冀地区9家铸造企业重点工序有组织和无组织排放气体进行采集，运用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)测定了56种VOCs组分，首次建立了铸造行业基于生产工序的VOCs源成分谱，并且结合臭氧生成潜势分析了VOCs对臭氧生成的贡献. 结果表明，铸造行业VOCs特征组分主要为芳烃、卤代烃和含氧VOCs，平均占比分别为：50.9%、20.8%和12.6%. 总体而言，甲苯、苯、间/对-二甲苯等芳烃，二氯甲烷、三氯乙烯等卤代烃，丙酮、乙酸乙酯、环戊酮等含氧VOCs和部分高碳烷烃是铸造行业的特征物种. 铸造企业不同生产工序的VOCs特征物种与所使用溶剂、表面处理剂的成分相关. 喷漆工序是铸造行业中排放浓度最高的环节，其次为造型、硅溶胶和浇注工序. 不同生产工序排放VOCs的OFP在0.29～96.09 mg·m^{-3}之间. 喷漆工序是铸造行业OFP最高的环节，其次是造型、熔炼和浇注工序；芳烃和含氧VOCs是各生产工序OFP贡献较高的组分. 1，3，5-三甲苯、1，2，4-三甲苯、甲苯和间/对-二甲苯等芳烃是铸造行业OFP贡献较高的物种，总贡献比例超过60%. 建议重点对喷漆工序排放VOCs采取有效治理措施；对造型、熔炼和浇注等工序排放VOCs应采取有效收集和治理措施.

关键词： 铸造行业；VOCs源成分谱；臭氧生成潜势；排放特征；生产工序
中图分类号： X51 **文献标识码：** A **文章编号：** 0250-3301(2021)04-1649-11 **DOI：** 10.13227/j.hjkx.202008145

Source Profiles and Impact of VOCs Based on Production Processes in Foundry Industries

GAO Shuang[1,2], LI Shi-bei[1,2*], BO Xin[1,2], LI Hou-yu[3], SHU Mu-shui[4], DAN Mo[4], QU Jia-bao[1,2], LEI Tuan-tuan[1,2]
(1. Appraisal Center for Environment and Engineering, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Numerical Modeling for Environment Impact Assessment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China; 3. Shandong Academy for Environmental Planning, Ji'nan 250101, China; 4. Beijing Municipal Institute of Labour Protection, Beijing 100054, China)

Abstract: The characteristics of the VOCs species in foundry industries based on the production processes were analyzed through gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) after sampling the emissions of VOCs in 9 typical foundry enterprises using air packages and absorption tubes. The source profiles of the VOCs species in foundry industries based on production processes were established for the first time in China. In addition, the emission characteristics of VOCs and the contribution of VOCs emitted by various production processes to ozone generation were also studied. The results showed that the characteristic components of the VOCs in foundry industries were predominantly aromatic hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, and oxygenated hydrocarbons. The average concentrations were 50.9%, 20.8%, and 12.6%, respectively. In general, aromatic hydrocarbons, such as toluene, benzene, and *m*/*p*-xylene; halogenated hydrocarbons, such as trichloroethylene and dichloromethane; oxygenated hydrocarbons, such as acetone, ethyl acetate, cyclopentanone, and some alkanes, were the primary VOCs species of the foundry industries. The emission characteristics of different production processes were related to the solvents and surface treating agents used by each process. The results also demonstrated that painting was the largest contributor of VOCs concentrations among all the production processes, followed by the modeling procedure and the silica sol and pouring processes. The OFP values for the different production processes ranged from 0.29–96.09 mg·m^{-3}. Painting was the largest contributor to OFP, followed by the modeling procedure and the melting and pouring processes. Aromatic hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons were the dominant contributors to OFP, and 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, toluene, and *m*/*p*-xylene were the main active components in the foundry industry, with a total contribution to the ozone generation potential of nearly 60%. It is suggested that the painting process should be prioritized regarding control measures to reduce its emissions and impact, while the waste gas from the modeling procedure and the melting and pouring processes should be collected efficiently and treated properly before being discharged to the environment.

Key words: foundry industry; source profiles of VOCs; ozone formation potential; emission characteristics; production processes

收稿日期： 2020-08-13；**修订日期：** 2020-09-29
基金项目： 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0209-07，DQGG0304-07，DQGG0507)；生态环境部环境工程评估中心创新科研项目
作者简介： 高爽(1991～)，女，硕士，助理研究员，主要研究方向为大气污染防治、污染来源解析和大气环境规划与管理，E-mail：gaoshuang@acee.org.cn
* **通信作者**，E-mail：lisb@acee.org.cn

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

近年来,随着打赢蓝天保卫战三年行动计划各项措施的落实,有力削减了一次 $PM_{2.5}$、NO_x 和 SO_2 污染源的排放,环境空气中 $PM_{2.5}$ 浓度逐年下降,但臭氧浓度不降反升,大气复合型污染问题凸显. 作为 $PM_{2.5}$ 和臭氧生成的重要前体物,VOCs 由于其对人体健康和环境的较大影响而逐渐成为管控的重点[1~6]. 工业企业 VOCs 来源结构复杂,种类繁多,目前 VOCs 源成分谱的研究日益成为热点,但是对于铸造行业的 VOCs 排放现状、组分特征和对臭氧生成的贡献研究较为缺乏[7~19].

铸造行业主要的生产工序包括浇注、熔炼、制芯、表面涂装、造型、打磨和砂处理等. 铸造行业制芯、浇注和表面涂装等工序由于使用到含 VOCs 原辅料,从而可能产生 VOCs 废气排放,影响大气环境. 通过在京津冀重点区域调研大量铸造企业发现,大部分企业未针对 VOCs 废气配备有效收集和治理措施,加上铸造企业数量众多,因此其排放的 VOCs 对大气环境影响不可忽略,研究铸造行业排放特征和臭氧生成影响具有一定意义. 但是,现有研究多关注铸造行业的颗粒物、SO_2 和 NO_x 排放问题,建立了铸造行业排放清单[20~24],却对于 VOCs 排放水平和组分特征研究甚少,行业排放底数不清. 因此,构建铸造行业 VOCs 源成分谱,对行业精细化管控、筛选行业重点管控物种,以及促进优良天数达标具有重要意义.

本研究选取京津冀区域铸造行业集中区内典型铸造企业,基于生产工序开展有组织和无组织废气采样,识别和对比了铸造行业各生产工序的排放特征,首次构建了基于生产工序的 VOCs 源成分谱,并估算了工艺臭氧生成潜势,评估铸造行业不同生产工序对臭氧生成的影响,以期对 VOCs 和臭氧污染防治与管控提供支撑.

1 材料与方法

1.1 研究对象

依托大气重污染成因与治理攻关项目在京津冀主要城市开展铸造行业调研,基于现场调研结果筛选出 9 家铸造企业,包含 4 家砂型铸铁、2 家覆膜砂铸铁、1 家树脂砂铸钢、1 家精密铸铁和 1 家金属重力铸铝企业,调研过程中发现大部分铸造企业未针对 VOCs 配备废气处理设施,为增强企业代表性,筛选时尽量涵盖不同区域、不同规模、不同产品类型和不同生产工艺. 9 家企业的生产工序涉及到喷漆、造型、浇注、熔炼、硅溶胶、打磨、机加工、制芯和砂处理,基本涵盖铸造企业所有的重要工序. 根据企业的实际生产情况,针对每家企业的主要工序开展有组织和无组织 VOCs 样品采集.

1.2 样品采集

有组织采样参照《HJ732-2014 固定污染源废气挥发性有机物的采样 气袋法》进行. 使用真空箱和抽气泵等设备将经固定污染源排气烟道排放的废气直接采集并保存到特氟龙气袋中. 如果排气筒内废气温度高于环境温度,则将采样管预热至 120℃ 后进行采样. 将抽气泵连接到采样枪上,开启抽气泵,调节流量至 1.0 L·min^{-1} 抽气约 3 min,将采样管内气体置换成烟道内气体,并使其尽量吸附饱和. 开启抽气泵后,当气袋内采样体积达到气袋最大容积的 80% 左右时关闭抽气泵,重复 3 次操作; 无组织采样时,采样口距离污染源排放点位下风向 1 m 左右的位置进行气袋采样,采样位置均处于该工序空间区域,基本不受其他工序的影响. 采样后立即将气袋样品转入到吸附管中保存,转移体积为 1.0 L,样品转移后立即把吸附管两端采用密封帽密封,用铝箔包裹装入密封袋中,于 4℃ 避光干燥保存,在一周内分析完成.

为确保采样准确性,本次采样过程中所有企业均正常生产,有组织和无组织在同一点位采集样品数量为 2 ~ 3 个,平均每家企业采集 2 ~ 15 个样品,共采集 55 个样品. 其中,有组织排口样品 39 个,无组织样品 16 个; 采集样品包括造型工序 4 个,熔炼工序 15 个,浇注工序 12 个,制芯工序 8 个,喷漆工序 4 个,砂处理工序 2 个,打磨工序 4 个,硅溶胶工序 4 个,机加工工序 2 个. 每批样品都含全程空白样品,共采集获得 20 个空白样品. 采样前的准备、样品的采集过程以及样品的保存均依照标准方法进行,采样情况及样品分布见表 1.

1.3 样品分析

样品分析依照国标的 HJ 734-2014 和 HJ 644-2013 方法[25,26],共测定了 56 种 VOCs 污染物,如表 2 所示. 分析过程如下: 空白吸附管采样前进行老化,老化温度 350℃,老化流量 100 mL·min^{-1},老化时间 15 min; 样品管脱附温度 320℃,脱附时间 10 min,然后经冷阱 -10℃ 浓缩; 30 mL·min^{-1} 高纯氮气干吹时间 2 min; 冷阱脱附温度 310℃,脱附时间 5 min; 分流流量 15 mL·min^{-1}. 热脱附后的样品进入气相色谱-四极杆质谱联用系统(GC-MS,Thermo Trace1300/ISQ) 进行分离和定量. VOCs 组分通过 DB-624 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 1.40 μm) 分离后进入 MS 检测,色谱柱流量为 1.2 mL·min^{-1},载气为高纯氦气(纯度 > 99.999%); 色谱柱箱初始温度 35℃,保持 6min,以 5 ℃·min^{-1} 的速率升温至 230℃,保持 5min; 质谱条件如下: 全扫描; 扫描范

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　基于生产工序的采样点位、原辅料及样品数量情况

Table 1　Sample sites, raw materials, and sample quantities of nine foundry enterprises

生产工序	采样点位	涉及原辅料	排气筒温度/℃	VOCs 收集方式	VOCs 末端治理技术	样品数量/个
造型工序	排气筒 + 无组织	硅砂和粘合剂等	20 ~ 30	半密闭式集气设施	/	4
熔炼工序	排气筒 + 无组织	硅砂、粘合剂、石蜡、型砂、覆膜砂和树脂膜等	30 ~ 50	半密闭式集气设施	/	15
浇注工序	排气筒	砂芯、覆膜砂、型砂和黏土砂等	30 ~ 50	移动式集气罩	/	12
制芯工序	排气筒 + 无组织	砂芯和覆膜砂等	20 ~ 30	上吸式集气罩	/	8
喷漆工序	排气筒 + 无组织	硅砂和粘合剂等	20 ~ 30	密闭收集	/	4
砂处理工序	排气筒	砂芯等	20 ~ 30	集气罩	/	2
打磨工序	排气筒 + 无组织	硅砂和粘合剂等	20 ~ 30	移动式集气罩	/	4
硅溶胶工序	排气筒 + 无组织	树脂膜、型砂和清洗剂等	20 ~ 30	侧吸式集气设施	/	4
机加工无组织	无组织	树脂膜、型砂和清洗剂等	/	无废气收集	/	2
合计						55

围 35 ~ 370 u; 离子化能量为 70 eV; 离子源温度 220℃; 传输线温度 250℃.

目标化合物通过保留时间和质谱图进行定性, 并由外标法定量. 以 HJ734 和 HJ644 混标建立多点校准曲线,分别选取 6 个浓度级别(区间分布在 $2 \times 10^{-9} \sim 40 \times 10^{-9}$) 绘制工作曲线,测量浓度的偏差在 ±15% 以内. 现场采样时,每批样品都采集全程空白样品,实验室分析过程中每天进行系统空白测定和日校准,所有空白样分析浓度在 5 ng 以下,日校准浓度与初始浓度相对偏差在 30% 以内.

表 2　56 种 VOCs 污染物

Table 2　The 56 analytical VOCs species

序号	组分	物种	序号	组分	物种	序号	组分	物种	序号	组分	物种
1	烷烃	正己烷	15	芳烃	正丙苯	29	卤代烃	四氯化碳	43	卤代烃	1,2-二氯苯
2		正庚烷	16		4-乙基甲苯	30		1,2-二氯乙烷	44		1,2,4-三氯苯
3		正癸烷	17		1,3,5-三甲苯	31		三氯乙烯	45		六氯丁二烯
4		正十一烷	18		1,2,4-三甲苯	32		1,2-二氯丙烷	46	含氧 VOCs	丙酮
5		正十二烷	19		1,2,3-三甲苯	33		顺-1,3-二氯丙烯	47		异丙醇
6	烯烃	1-癸烯	20	卤代烃	溴甲烷	34		反-1,3-二氯丙烯	48		乙酸乙酯
7		1-十二烯	21		1,1-二氯乙烯	35		1,1,2-三氯乙烷	49		六甲基二硅氧烷
8	芳烃	苯	22		1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	36		四氯乙烯	50		3-戊酮
9		甲苯				37		1,2-二溴乙烷	51		环戊酮
10		乙苯	23		氯丙稀	38		氯苯	52		乙酸丁酯
11		间/对-二甲苯	24		二氯甲烷	39		1,1,2,2-四氯乙烷	53		PGEA
12		苯	25		1,1-二氯乙烷	40		1,3-二氯苯	54		2-庚酮
13		苯乙烯	26		顺-1,2-二氯乙烯	41		1,4-二氯苯	55		苯甲醛
14		邻-二甲苯	27		三氯甲烷	42		苄基氯	56		苯甲醚
			28		1,1,1-三氯乙烷						

1.4　臭氧生成潜势分析

作为光化学反应的重要前体物,探究典型行业不同工序 VOCs 的臭氧生成潜势,对制定 O_3 管控政策具有一定意义. 以臭氧生成潜势(OFP) 表征挥发性有机物在最佳条件下对臭氧生成的贡献,其大小主要取决于 VOCs 物种的浓度及其反应活性,本研究采用广泛应用于光化学反应活性表征的 MIR(臭氧生成潜势最大增量反应) 指标[27] ,运用公式(1) 计算某组分的臭氧生成潜势.

$$OFP_i = VOC_i \times MIR_i \quad (1)$$

式中, OFP_i 为组分 i 的臭氧生成潜势, $mg \cdot m^{-3}$; VOC_i 为第 i 种 VOCs 的质量浓度, $mg \cdot m^{-3}$; MIR_i 为第 i 种 VOCs 的最大增量反应活性,系数来源于 Carter 的研究[28] . 本研究所分析 VOCs 物种中共有 45 种参与活性计算与臭氧生成潜势评估,参与计算的物种名单见表 3.

2　结果与讨论

2.1　铸造行业基于生产工序的 VOCs 排放浓度

铸造行业有组织和无组织 VOCs 排放浓度结果如图 1 所示. 不同工序 VOCs 排放浓度总体在 149.6 ~ 21 285.2 $\mu g \cdot m^{-3}$ 之间,其中有组织排放浓度为 265.6 ~ 21 285.2 $\mu g \cdot m^{-3}$, 无组织为 149.6 ~ 3 085.7 $\mu g \cdot m^{-3}$. 喷漆工序是所有工序中排放浓度最高的环节,其有组织排放浓度约是其他工序的 6 ~ 80 倍; 其次是造型工序,排放浓度相对较高,有组织浓度达到1 603.3 $\mu g \cdot m^{-3}$,约是制芯、砂处理和打磨等工序的 3 ~ 7 倍.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 参与 OFP 评估的 VOCs 污染物名单

Table 3 List of VOCs species for OFP calculation

序号	组分	物种	序号	组分	物种	序号	组分	物种	序号	组分	物种
1	烷烃	正己烷	13	芳烃	苯乙烯	24	卤代烃	顺-1,2-二氯乙烯	35	卤代烃	1,2-二氯苯
2		正庚烷	14		邻-二甲苯	25		三氯甲烷	36		1,1,1-三氯乙烷
3		正癸烷	15		正丙苯	26		1,2-二氯乙烷	37	含氧 VOCs	异丙醇
4		正十一烷	16		1,3,5-三甲苯	27		1,2-二氯丙烷	38		乙酸乙酯
5		正十二烷	17		1,2,4-三甲苯	28		顺-1,3-二氯丙烯	39		六甲基二硅氧烷
6	烯烃	1-癸烯	18		1,2,3-三甲苯	29		反-1,3-二氯丙烯	40		3-戊酮
7		1-十二烯	19		4-乙基甲苯	30		1,1,2-三氯乙烷	41		环戊酮
8	芳烃	苯	20	卤代烃	溴甲烷	31		四氯乙烯	42		乙酸丁酯
9		甲苯	21		1,1-二氯乙烯	32		1,2-二溴乙烷	43		2-庚酮
10		乙苯	22		氯丙稀	33		氯苯	44		苯甲醚
11,12		间/对-二甲苯	23		1,1 二氯乙烷	34		1,4-二氯苯	45		丙酮

由于各工序 VOCs 废气只有收集装置，没有处理装置，喷漆、造型、熔炼和制芯等生产工序的有组织排放浓度普遍高于无组织排放浓度. 其中，喷漆工序 VOCs 的有组织排放浓度远高于无组织浓度，说明该工序的密闭式废气收集方式效率较高；造型和熔炼均采用半密闭式收集方式，效果相对较好；制芯工序采用上吸式集气罩，对排放的 VOCs 废气有一定的收集效果；打磨工序采用移动式集气罩，无组织排放浓度高于有组织，说明废气收集效果一般，也可能与移动式集气罩未及时开启抽风有关；而硅溶胶工序无组织排放浓度为 2 479.6 $\mu g \cdot m^{-3}$，约为有组织浓度的 5 倍多，说明侧吸式集气效果不佳.

2.2 铸造行业基于生产工序的 VOCs 源成分谱

将研究对象按生产工序对有组织和无组织样品结果分别取平均计算，构建了基于生产工序的铸造行业有组织和无组织 VOCs 源成分谱(图 2). 可以看出，总体上芳烃、卤代烃和含氧 VOCs 是铸造行业排放的 VOCs 主要组分，平均占比(质量分数)分别为 50.9%、20.8% 和 12.6%，但不同生产工序的 VOCs 组分结构差异较大.

从有组织排口组分特征来看，造型、熔炼、浇注、喷漆、砂处理、打磨和硅溶胶工序排放的 VOCs 均以芳烃为主要组分，占 VOCs 总排放的 49.9% ~ 81.7%；制芯排口的 VOCs 以卤代烃和含氧 VOCs 为主，占比分别为 47.5% 和 25.7%. 从无组织排放特征来看，造型、制芯、喷漆和打磨工序排放的 VOCs 均以芳烃为主要组分，占 VOCs 总排放的 50.5% ~ 85.5%；熔炼工序排放的 VOCs 以芳烃和卤代烃为主，占比分别为 40.2% 和 46.2%；硅溶胶工序排放的 VOCs 以烷烃(54.7%)和卤代烃(34.1%)为主；机加工工序排放的 VOCs 以含氧 VOCs(62.4%)和芳烃(28.9%)为主.

造型、喷漆、砂处理和打磨等大部分工序的排放组分以芳烃为主，芳烃是常用溶剂的主要组分，上述工序的排放特征和所使用原辅料种类有关；硅溶胶、制芯和熔炼等工序的卤代烃占比较大，可能与工序使用到的溶剂、表面处理剂成分有关；含氧 VOCs 对机加工工序的贡献较大，可能与该工序使用清洗剂成分有关.

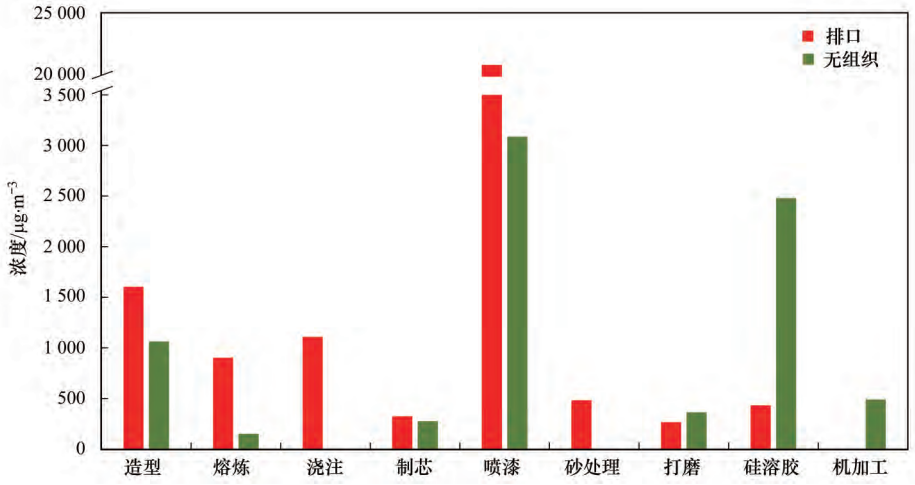
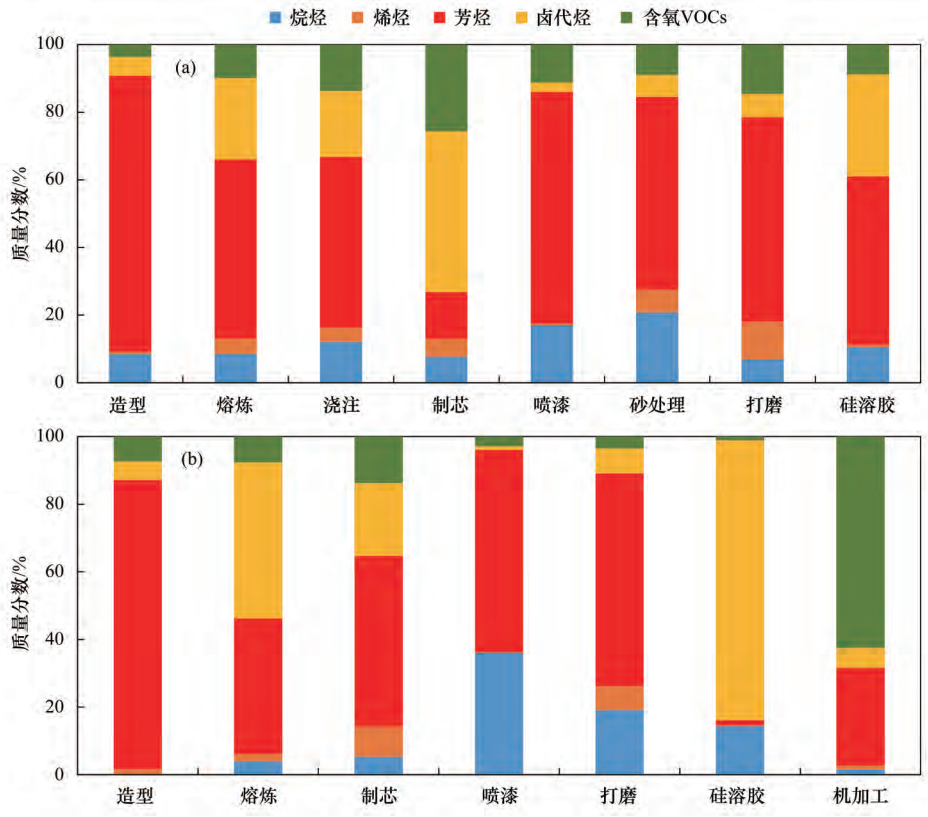


图 1 铸造行业不同工序 VOCs 排放浓度

Fig. 1 VOCs concentrations of different production processes in foundry industrial enterprises

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 铸造行业-有组织; (b) 铸造行业-无组织

图 2　沧州市铸造行业 VOCs 组分结构

Fig. 2　Emission characteristics of VOCs based on production processes in foundry industrial enterprises

2.3　基于生产工序的 VOCs 物种特征

2.3.1　不同生产工序排放的 VOCs 物种特征

铸造行业不同生产工序 VOCs 物种情况如图 3 所示，可以看出不同生产工序的 VOCs 物种有所不同，说明 VOCs 物种特征与生产工序关联性较强；同一生产工序有组织和无组织排放的物种类似，但排放浓度有一定差异，可能与废气收集方式等因素有关.

部分铸造企业在生产中有表面喷漆工序，甲苯、三甲苯和 4-乙基甲苯等芳烃和酮类等含氧 VOCs 是喷漆工序的主要 VOCs 物种. 该工序的特征物种较多，贡献较为平均，特征污染物均为常用溶剂，与该工序使用溶剂的成分有关. 喷漆工序有组织排口甲苯、4-乙基甲苯、1,3,5-三甲苯和环戊酮浓度达到 4 008.0、2 690.5、2 170.0和1 844.0 $\mu g \cdot m^{-3}$，远高于其他生产工序，与该工序未配备废气处理设施，导致高浓度废气直接排放有关，本研究结果显示喷漆是铸造行业所有工序中对环境影响最大的环节.

其次，造型工序的排放浓度也相对较高. 前几位特征物种为甲苯、苯、正十一烷和 1,2,4-三甲苯等，均以芳烃为主，甲苯和苯的有组织排放浓度分别为 570.5 $\mu g \cdot m^{-3}$和 420.4 $\mu g \cdot m^{-3}$.

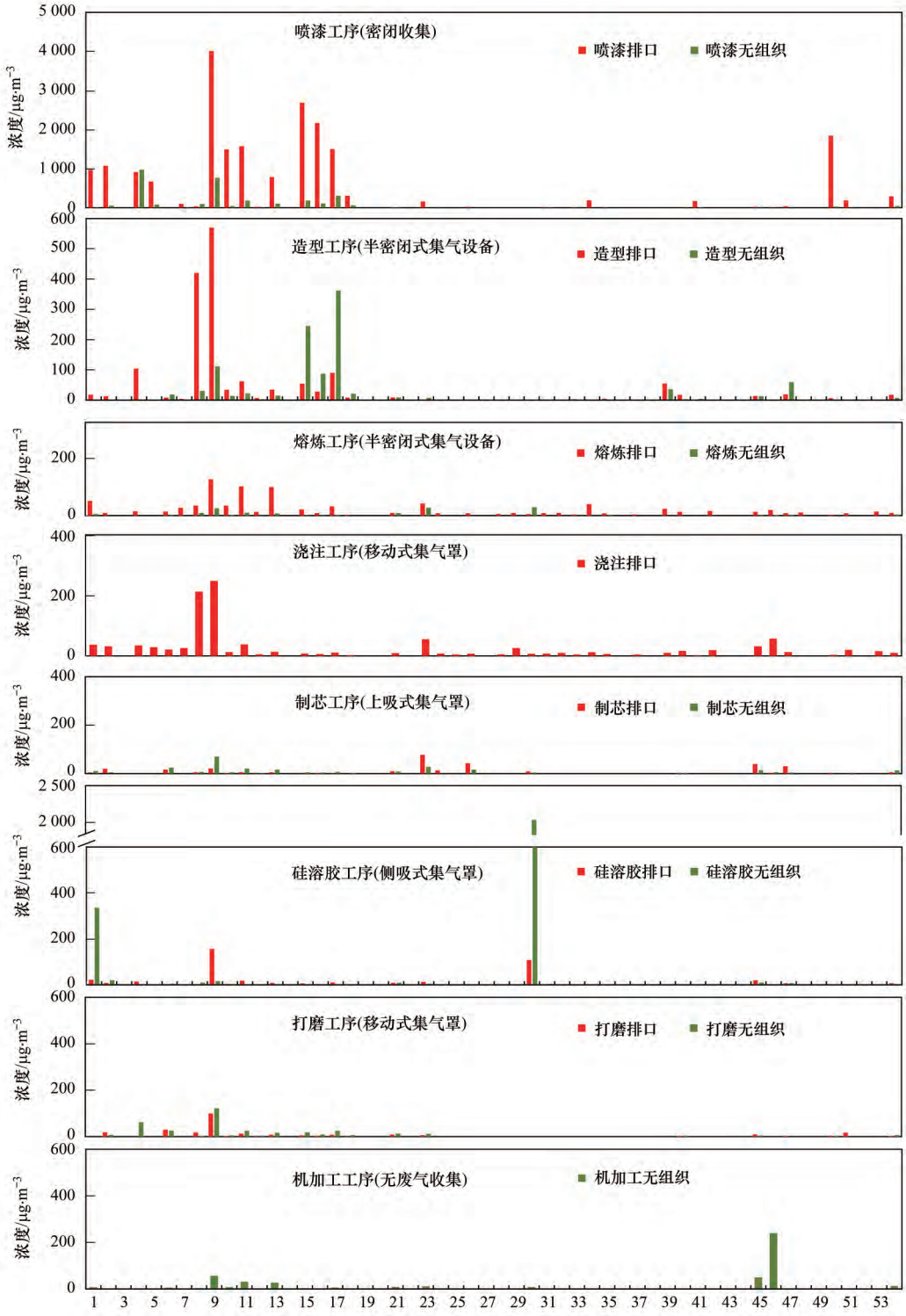
熔炼和浇注是连续的生产工序，其排放的特征物种较为相似，贡献较高的污染物有甲苯、间/对-二甲苯和邻-二甲苯等芳烃，由于浇注用到的型砂是来自于造型工序，因此其排放的污染物种类和造型工序更为相似.

制芯工序排放浓度较高的物种为二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮和乙酸乙酯等. 制芯和造型都是铸造的前端工序，造型是指铸造型腔，制芯是铸造内部形状，两个工序的物种差异明显，可能是由于本研究造型和制芯所采样的对象企业不同，因而使用的辅料溶剂不同造成的. 可以看出，不同工序特征污染物主要是和所使用的溶剂成分有关.

打磨工序排放浓度较高的物种为甲苯、1-癸烯、正庚烷、苯和乙酸丁酯等. 打磨工序主要是对铸件进行表面加工，但仍有多种 VOCs 污染物排放，可能与物件表面含 VOCs 物料在打磨过程中挥发有关；打磨工序 VOCs 物种无组织排放浓度在 0.9 ~ 120.9 $\mu g \cdot m^{-3}$之间，略高于有组织排放浓度，一方面可能与打磨工序移动式集气罩的废气收集效果不佳有关，另一方面，由于本研究采样企业中打磨和喷漆工序是同一家企业、同一车间生产，打磨工序源谱特征与喷漆工序相似，可能其无组织浓度受到喷漆工序的影响.

机加工工序无组织排放浓度较高的物种为异丙

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



图中横坐标序号与表 2 中序号对应

图 3 铸造行业不同生产工序 VOCs 排放特征

Fig. 3 VOCs features based on production processes in foundry industrial enterprises

醇、甲苯和丙酮等，浓度分别为 239.0、56.6 和 49.9 μg·m^{-3}. 异丙醇、甲苯和丙酮都是常用溶剂，和机加工过程使用的清洗剂成分有关.

综上分析，甲苯、苯和间/对-二甲苯等芳烃，二氯甲烷、三氯乙烯等卤代烃，丙酮、乙酸乙酯等含氧 VOCs 和部分高碳烷烃是铸造行业的特征物种. 不同工序排放的特征污染物主要和所使用的溶剂成分有关；喷漆工序是铸造行业中排放浓度最高的环节，其次为造型、硅溶胶和浇注工序，熔炼、打磨和机加工的排放浓度相对较小. 此外，研究对象均未上 VOCs 废气治理设施，导致大量废气直排，对于收集效果较好的喷漆、造型等工序，若配备高效的 VOCs 治理设施，能大大减少 VOCs 排放，减轻对环境的影响；针对废气收集效果较差的硅溶胶、打磨以及完

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

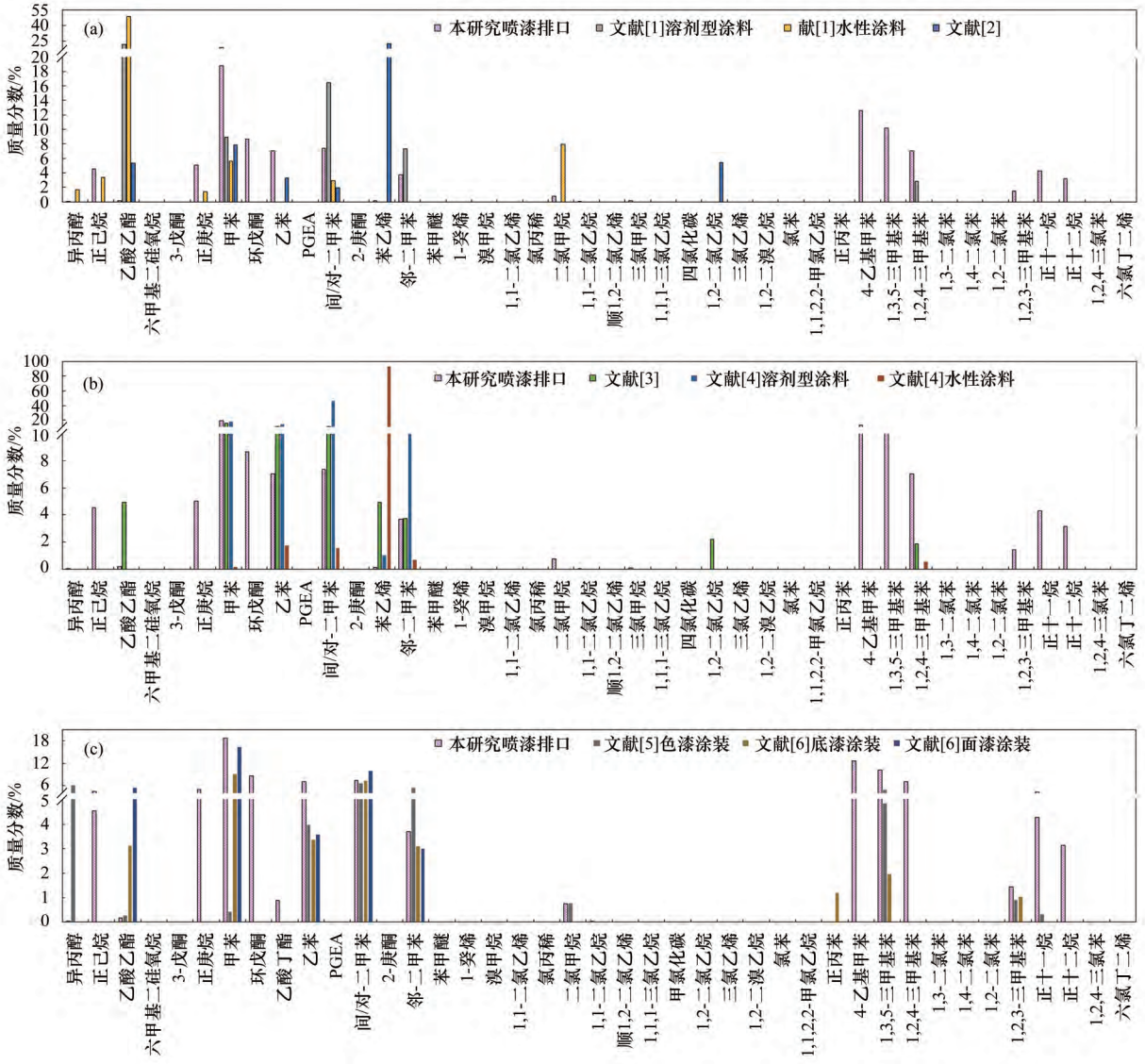
全无收集的机加工工序，首先应该提高废气收集效率，有效收集后再增设废气处理设施.

2.3.2　喷漆工序排放 VOCs 物种与文献比较

由于铸造行业喷漆工序的排放浓度远高于其他生产工序，且国内针对铸造行业其他工序 VOCs 排放的研究几乎没有，而针对不同地区、行业喷漆工序 VOCs 排放的研究很多，因此本研究对比了不同研究中有关喷漆工序 VOCs 排放特征的结果[29~34]，鉴于不同研究 VOCs 成分谱测量的物种不尽相同，这里选取了本研究的 56 种 VOCs 为目标污染物的文献结果，如图 4 所示. 从物种质量浓度占比来看，不同地区和不同行业的研究结果差异明显，文献[1]中水性涂料的乙酸乙酯占比较大，接近 50%，文献[4]中水性涂料占比最大的是苯乙烯(超过 90%)，这与不同地区、不同企业使用的溶剂组分差异性有关；本研究中甲苯、乙苯、间/对-二甲苯和三甲苯的质量浓度占比较大，超过 60%；文献[1,3,4,6]中上述污染物的贡献占比也靠前，有一定相似性；尤其文献[1,4]中的溶剂型涂料和文献[6]的底漆和面漆涂装排放占比较大的污染物主要都包含甲苯和间/对-二甲苯，说明本研究结果总体与文献[1,4]的溶剂型涂料及文献[6]的结果更接近.

2.4　铸造行业臭氧生成潜势评估

本研究中各工序有组织和无组织排放 VOCs 的臭氧生成潜势如图 5 所示. 不同生产工序排放 VOCs 的 OFP 在 0.29 ~ 96.09 $mg \cdot m^{-3}$ 之间，有组织 OFP 在 0.31 ~ 96.09 $mg \cdot m^{-3}$ 之间，无组织 OFP 在 0.29 ~ 11.37 $mg \cdot m^{-3}$ 之间. 从生产工序来看，喷漆工序



文献[1]使用佛山市铝型材料行业表面涂装，文献[2]使用珠三角地区制造行业源成分谱，文献[3]使用珠三角地区表面涂装工业，文献[4]使用全国典型涂装行业，文献[5]使用北京市典型溶剂使用行业，文献[6]使用广州典型家具行业

图 4　不同研究中喷漆工序 VOCs 排放特征比较

Fig. 4　Comparison of emissions composition profiles of VOCs in coating manufacturing in different studies

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

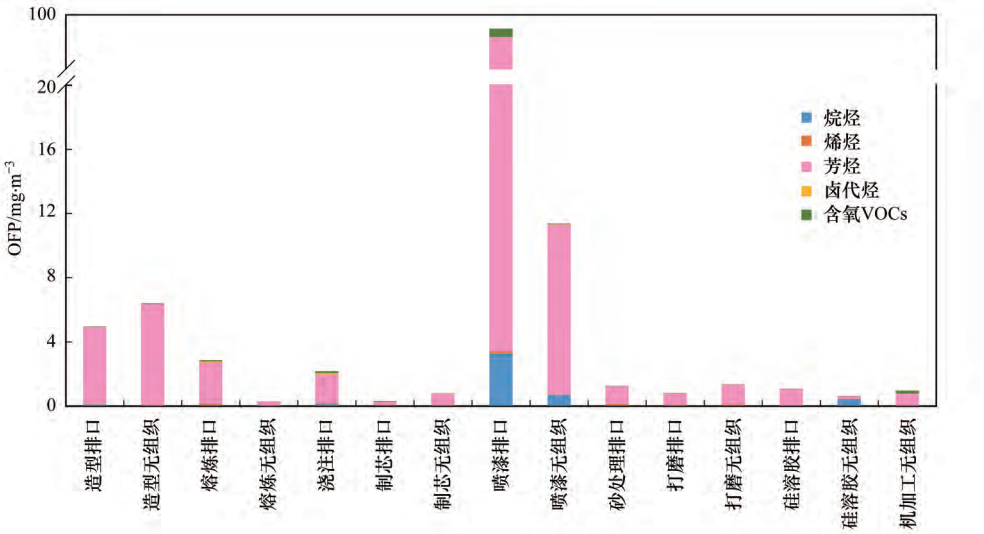


图5 不同生产工序排放 VOCs 臭氧生成潜势比较

Fig. 5 Comparison of OFP of VOCs emitted by different production processes

有组织和无组织排放 VOCs 的 OFP 均远高于其他工序，有组织排口的 OFP 接近 100 mg·m^{-3}，约为造型排口的 20 倍，可见喷漆工序是铸造行业对环境影响最大的环节；其次，造型、熔炼和浇注工序的 OFP 也相对较高；此外，造型、制芯和打磨工序无组织排放的 OFP 高于有组织排口，说明上述工序对环境的影响主要通过无组织排放形式，这与各生产工序排放的组分种类以及废气收集方式有关. 从组分来看，芳烃是各生产工序 OFP 贡献最大的组分，其次为含氧 VOCs.

将各生产工序排放物种的 OFP 除以该工序总排放的 OFP 得到每个物种对 OFP 贡献的比例，再按有组织和无组织排放分别加和，图 6 给出了有组织和无组织排放 OFP 前 10 位的物种和其主要贡献工序，这 10 种 VOCs 物种贡献了有组织和无组织 90% 以上的 OFP. 可以看出，由于 VOCs 物种 MIR 值的差异，导致 OFP 最高的 10 种污染物和其对应的排放浓度的大小顺序有显著变化，特别是具有较高 MIR

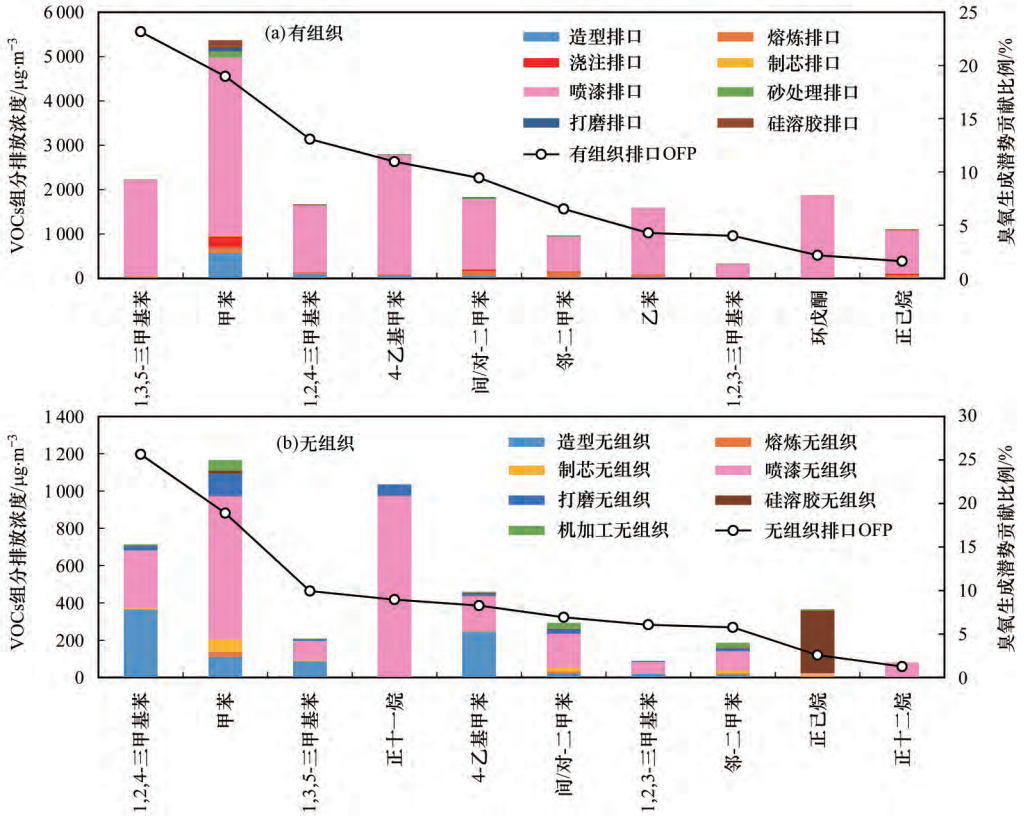


图6 不同生产工序 OFP 前 10 位 VOCs 物种

Fig. 6 Top 10 species of OFP of VOCs emitted by different production processes

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

值的芳香烃类组分,周子航等[35]的研究结果也具有类似特征. 部分芳烃类污染物,如 1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、间/对-二甲苯和邻-二甲苯等,由于具有较高的化学反应活性,在排放浓度相对较低的情况下却有较高的 OFP,而正十一烷和部分 OVOCs(环戊酮),MIR 值相对较低,因此相对于其排放浓度 OFP 较小. 总体而言,芳烃污染物对 OFP 的贡献是最高的,有组织排口前 10 位的物种有 8 个是芳烃,总贡献超过 90%; 无组织排放前 10 位的物种有 7 个是芳烃,总贡献超过 80%.

从图 6 还可以看出,对于有组织排放,OFP 前 10 的物种几乎都主要来自喷漆工序. 而对于无组织排放,1,2,4-三甲苯、甲苯和 1,3,5-三甲苯是无组织 OFP 贡献前 3 位的物种,都主要来自喷漆和造型工序; 此外,打磨工序对于甲苯和正十一烷也有一定贡献(分别为 10.4% 和 6.1%); 硅溶胶工序是正己烷的来源(贡献 91.5%).

综合上述分析,VOCs 组分中芳烃污染物对 OFP 的贡献最高; 喷漆工序在铸造行业各工序中对环境的影响最大,本研究中各工序废气均无治理设施,因此在管控条件有限的情况下,建议首先对喷漆工序 VOCs 废气进行有效治理后排放,能降低其排放浓度、显著减少对臭氧生成的贡献; 其次,可以对 OFP 相对较高的造型、熔炼和浇注等工序进一步开展有效收集和处理; 此外,对于无组织排放 OFP 贡献较大的打磨、造型和硅溶胶工序,应当重点考虑采用高效废气收集设施,增强其废气收集效率后再进行 VOCs 治理.

2.5　不确定性分析

(1) 样品采集和现场干扰带来的不确定性. 样品采集完,从排气筒将气袋送至随行车内进行吸附管转移过程中,部分活性较强的气体组分在转移前有可能发生化学反应,从而导致测试结果有一定误差. 此外,由于铸造企业部分工序在同一车间,所测的无组织排放浓度会受该点位周边其他生产工序的影响.

(2) 测试分析的不确定性. 受分析条件限制,本研究所采用的国标方法(HJ734-2014 和 HJ644-2013)共测定 56 种污染物,未能涵盖全部污染可测物种,可能会对铸造行业 VOCs 源成分谱结构带来一定误差.

(3) 光化学反应活性 MIR 值的选取. 本研究选取的 MIR 值是借鉴美国学者 Carter 的研究[28],其参数的实验结果受到区域环境的影响,不具备本地化特征,引用时可能会带来一定误差.

3　结论

(1) 本研究首次构建了铸造行业基于生产工序的 VOCs 源成分谱. 结果表明,芳烃、卤代烃和含氧 VOCs 是铸造行业排放的主要 VOCs 组分,平均占比分别为 50.9%、20.8% 和 12.6%. 造型、熔炼、浇注、喷漆、砂处理、打磨和硅溶胶工序有组织排放的 VOCs 均以芳烃为主要组分,占 VOCs 总排放的 49.9% ~ 81.7%; 制芯排口的 VOCs 以卤代烃(47.5%)和含氧 VOCs(25.7%)为主; 硅溶胶工序无组织排放的 VOCs 以烷烃(54.7%)和卤代烃(34.1%)为主; 机加工工序以含氧 VOCs(62.4%)和芳烃(28.9%)为主.

(2) 甲苯、苯和间/对-二甲苯等芳烃,二氯甲烷、三氯乙烯等卤代烃,丙酮、乙酸乙酯等含氧 VOCs 和部分高碳烷烃是铸造行业的特征物种. 铸造行业不同工序排放的特征污染物和所使用的溶剂成分有关; 同一工序有组织和无组织排放差异与废气收集方式有关. 喷漆工序是铸造行业中排放浓度最高的环节,其次为造型、硅溶胶和浇注工序; 密闭式和半密闭式集气方式效果相对较好,其次为上吸式集气罩和移动式集气罩,侧吸式集气罩收集效果最差. 建议针对喷漆、造型等工序,配备高效的 VOCs 治理设施,有效减少 VOCs 排放,减轻对环境的影响.

(3) 不同生产工序排放 VOCs 的 OFP 在 0.29 ~ 96.09 $mg \cdot m^{-3}$ 之间. 从生产工序来看,喷漆工序有组织和无组织排放 VOCs 的 OFP 均远高于其他工序,是铸造行业对环境影响最大的环节; 其次,造型、熔炼和浇注工序的 OFP 也相对较高.

(4) 从组分来看,芳烃是各生产工序 OFP 贡献最大的组分,其次为含氧 VOCs. OFP 贡献前几位的污染物主要是 1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、甲苯和间/对-二甲苯等芳烃,大部分主要来自喷漆工序; 因此在管控条件有限的情况下,建议优先管控喷漆工序,确保废气有效收集、治理; 其次,可以对 OFP 相对较高的造型、熔炼和浇注等工序进一步开展管控; 此外,对于无组织排放 OFP 贡献较大的打磨、造型和硅溶胶工序,应当重点考虑采用高效废气收集设施,增强其废气收集效率后再进行 VOCs 治理.

致谢: 感谢沧州市生态环境局对本研究工作的大力支持!

参考文献:

[1] Yuan B, Hu W W, Shao M, *et al*. VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(17): 8815-8832.

[2] Zhang Y H, Su H, Zhong L J, *et al*. Regional ozone pollution

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(25): 6203-6218.

[3] Kumar A, Singh D, Kumar K, *et al*. Distribution of VOCs in urban and rural atmospheres of subtropical India: temporal variation, source attribution, ratios, OFP and risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2018, **613-614**: 492-501.

[4] **唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学** [M]. (第二版). **北京: 高等教育出版社**, 2006.
Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. Atmospheric environmental chemistry (2nd ed.) [M]. Beijing: China Higher Education Press, 2006.

[5] **宗述. 六部委印发"十三五"挥发性有机物污染防治工作方案** [J]. **中国环境监察**, 2017, (9): 13-14.

[6] **中华人民共和国生态环境部. 关于印发《重点行业挥发性有机物综合治理方案》的通知(环大气〔2019〕53 号文)** [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk03/201907/t20190703_708395.html, 2019-06-26.

[7] Derwent R G, Jenkin M E, Utembe S R, *et al*. Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds [J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(16): 3374-3381.

[8] Yuan B, Shao M, Lu S H, *et al*. Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(15): 1919-1926.

[9] Song M D, Tan Q W, Feng M, *et al*. Source apportionment and secondary transformation of atmospheric nonmethane hydrocarbons in Chengdu, Southwest China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2018, **123**(17): 9741-9763.

[10] Wang J, Jin L M, Gao J H, *et al*. Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles [J]. Science of the Total Environment, 2013, **445-446**: 110-116.

[11] Yao Z L, Shen X B, Ye Y, *et al*. On-road emission characteristics of VOCs from diesel trucks in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2015, **103**: 87-93.

[12] Wang H L, Qiao Y Z, Chen C H, *et al*. Source profiles and chemical reactivity of volatile organic compounds from solvent use in Shanghai, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2014, **14**(1): 301-310.

[13] Dong D, Shao M, Li Y, *et al*. Carbonyl emissions from heavy-duty diesel vehicle exhaust in China and the contribution to ozone formation potential [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, **26**(1): 122-128.

[14] Huang Y, Ho S S H, Ho K F, *et al*. Characterization of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in cleaning reagents and air fresheners in Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(34): 6191-6196.

[15] **乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 等. 连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势** [J]. **环境科学**, 2020, **41**(2): 134-141.
Qiao Y Z, Chen F, Li H P, *et al*. Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient volatile organic compounds (VOCs) in summer and autumn in different functional zones of Lianyungang, China [J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 134-141.

[16] Zhang Z J, Wang H, Chen D, *et al*. Emission characteristics of volatile organic compounds and their secondary organic aerosol formation potentials from a petroleum refinery in Pearl River Delta, China [J]. Science of the Total Environment, 2017, **584-585**: 1162-1174.

[17] **王红丽, 杨肇勋, 景盛翱. 工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展** [J]. **环境科学**, 2017, **38**(6): 2617-2628.
Wang H L, Yang Z X, Jing S A. Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of industrial processing and solvent use emissions: a review [J]. Environmental Science, 2017, **38**(6): 2617-2628.

[18] **盛涛, 高宗江, 高松, 等. 上海市专项化学品制造行业** VOCs **排放特征及臭氧生成潜势研究** [J]. **环境科学研究**, 2019, **32**(5): 830-838.
Sheng T, Gao Z J, Gao S, *et al*. Emission characteristics and ozone formation potential of VOCs of special chemical manufacturing industry in Shanghai city [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(5): 830-838.

[19] **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.
Mo Z W, Shao M, Lu S H. Review on volatile organic compounds (VOCs) source profiles measured in China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(9): 2179-2189.

[20] **闫静, 张增杰, 薛亦峰, 等. 北京市铸造行业大气污染物排放清单研究** [A]. **见: 中国环境科学学会** 2013 **年学术年会论文集** [C]. **昆明: 中国环境科学学会**, 2013. 1410-1416.

[21] **曾毅夫, 彭芬, 刘彰, 等. 铸造行业废气治理研究** [J]. **再生资源与循环经济**, 2018, **11**(7): 39-41.
Zeng Y F, Peng F, Liu Z, *et al*. Research of waste gas treatment in Foundry [J]. Renewable Resources and Circular Economy, 2018, **11**(7): 39-41.

[22] **王玉珏, 黄天佑, 金亮君. 铸造业挥发性有机物与危险性空气污染物控制技术研究** [J]. **铸造**, 2010, **59**(2): 128-133.
Wang Y Y, Huang T Y, Jin L J. Control of volatile organic compound and hazardous air pollutant emission of foundry industry [J]. Foundry, 2010, **59**(2): 128-133.

[23] **刘树生, 乔世杰, 曹林锋, 等. 我国铸造行业大气污染治理存在的问题及建议** [J]. **铸造工程**, 2019, **43**(6): 10-13.

[24] **姬虎灿, 朱正锋, 崔会. 树脂砂车间环境污染预防与治理的探索与实现** [A]. **见:** 2016 **绿色铸造和铸造新技术研讨会论文集** [C]. **济南: 中国铁道学会**, 2016. 108-112.

[25] HJ 644-2013, **环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法** [S].

[26] 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** [S].

[27] Yue T T, Yue X, Chai F H, *et al*. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from the evaporative emissions of modern passenger cars [J]. Atmospheric Environment, 2017, **151**: 62-69.

[28] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(40): 5324-5335.

[29] **李霞, 苏伟健, 黎碧霞, 等. 佛山市典型铝型材行业表面涂装** VOCs **排放组成** [J]. **环境科学**, 2018, **39**(12): 5334-5343.
Li X, Su W J, Li B X, *et al*. Source profiles and chemical reactivity of volatile organic compounds from surface coating of aluminum products in Foshan, China [J]. Environmental Science, 2018, **39**(12): 5334-5343.

[30] Zheng J Y, Yu Y F, Mo Z W, *et al*. Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China [J]. Science of the total Environment, 2013, **456-457**: 127-136.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[31] Zhong Z M, Sha Q E, Zheng J Y, *et al*. Sector-based VOCs emission factors and source profiles for the surface coating industry in the Pearl River Delta region of China [J]. Science of the Total Environment, 2017, **583**: 19-28.

[32] **高宗江. 典型工业涂装行业** VOCs **排放特征研究 [D]. 广州: 华南理工大学,** 2015.
Gao Z J. Source characteristics of VOCs emissions from typical industrial painting sources [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.

[33] **方莉, 刘文文, 陈丹妮, 等. 北京市典型溶剂使用行业** VOCs **成分谱 [J]. 环境科学,** 2019, **40**(10): 4395-4403.
Fang L, Liu W W, Chen D N, *et al*. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) from typical solvent-based industries in Beijing [J]. Environmental Science, 2019, **40**(10): 4395-4403.

[34] **张嘉妮, 曾春玲, 刘锐源, 等. 家具企业挥发性有机物排放特征及其环境影响 [J]. 环境科学,** 2019, **40**(12): 5240-5249.
Zhang J N, Zeng C L, Liu R Y, *et al*. Volatile organic compound emission characteristics of furniture manufacturing enterprises and the influence on the atmospheric environment [J]. Environmental Science, 2019, **40**(12): 5240-5249.

[35] **周子航, 邓也, 谭钦文, 等. 四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势 [J]. 环境科学,** 2019, **40**(4): 1613-1626.
Zhou Z H, Deng Y, Tan Q W, *et al*. Speciated VOCs emission inventory and ozone formation potential in Sichuan province [J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1613-1626.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net