

汽车零部件涂装过程 VOCs 排放特征与案例分析

邹文君^{1,3,4,5}, 修光利^{1,3,4*}, 鲍仙华², 席雪飞², 陈佳慧^{1,3,4}, 闫磊^{1,3,4}, 王震东^{1,3,4}

1. 华东理工大学, 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237
2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233
3. 上海市环境保护化学污染物环境标准与风险管理重点实验室, 上海 200237
4. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200237
5. 苏州高新污水处理有限公司, 江苏 苏州 215011

摘要: VOCs (挥发性有机物) 现已被列为我国大气环境领域的核心污染物. 随着汽车零部件制造行业减排要求的提出, 于2018年6月选取典型汽车零部件制造企业, 采用美国 TO-15 方法分析 VOCs 物种, 采用 FID (氢离子火焰检测器) 对 NMHC (非甲烷总烃) 进行实测, 分析汽车零部件涂装过程的 VOCs 排放特征. 结果表明: ①由于分析方式的不同, 有组织排放的 ρ (NMHC) 比 ρ (VOCs) 高 1.3~1.9 倍, 其中末端未安装 VOCs 处理设施的排气筒排放的 ρ (NMHC) 最高. ②汽车零部件涂装过程排放的主要 VOCs 物种质量浓度占比范围分别为 46.72%~98.33% (芳香烃)、1.20%~52.90% (含氧 VOCs), 其中 ρ (二甲苯)、 ρ (苯系物) 超标 (DB 31/933—2015《大气污染物综合排放标准》) 情况较为严重. ③未进入 VOCs 处理装置前的 VOCs 物种组成与原辅料中 VOCs 物种组成一致, 二者主要 VOCs 物种的质量分数大致相同, 说明生产工艺的不同对 VOCs 的排放组成影响较小. ④比较 RTO (蓄热式热力燃烧装置) 和活性炭吸附装置处理 VOCs 前、后废气组成的差异发现, 活性炭吸附装置处理对 VOCs 排放的组成基本无影响, 经 RTO 处理后排放物种以芳香烃和含氧 VOCs 为主, 但是 w (芳香烃) 和 w (含氧 VOCs) 变化不一致, 说明 RTO 对芳香烃和含氧 VOCs 处理效率不同. 研究显示, 为满足国家对汽车零部件制造行业 VOCs 的减排要求, 源头使用高固分涂料或水性涂料替代溶剂型涂料, 优化过程收集系统, 增强末端处理技术的净化效果、安全性和稳定性, 是实现汽车零部件制造行业全过程减排的重要手段.

关键词: 汽车零部件涂装; 挥发性有机物; 排放特征; 全过程减排

中图分类号: X511

文章编号: 1001-6929(2019)08-1358-07

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2019.05.09

Emission Characteristics and Case Study of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Typical Auto Parts Painting Processes

ZOU Wenjun^{1,3,4,5}, XIU Guangli^{1,3,4*}, BAO Xianhua², XI Xuefei², CHEN Jiahui^{1,3,4}, YAN Lei^{1,3,4}, WANG Zhendong^{1,3,4}

1. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China
2. Shanghai Academy of Environmental Science, Shanghai 200233, China
3. Shanghai Environmental Protection Key Laboratory on Environmental Standard and Risk Management of Chemical Pollutants, Shanghai 200237, China
4. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200237, China
5. Suzhou New District Waste Water Treatment Co. Ltd., Suzhou 215011, China

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) have become the key pollutants in the atmospheric environment of China. With the emission reduction requirements, the present paper aims to provide useful information for the coating process which plays a dominant role in the VOCs emission in the auto parts manufacturing industry. In this study, a typical enterprise was selected to analyze the emission

收稿日期: 2018-08-14 修订日期: 2019-04-15

作者简介: 邹文君 (1994-), 女, 江西宜春人, zouwj1994@163.com.

* 责任作者, 修光利 (1972-), 男, 山东海阳人, 教授, 博士, 博导, 主要从事大气污染物排放标准制定、大气环境化学与污染控制研究, xiugl@ecust.edu.cn

基金项目: 上海市环保科研项目 (No.2017-18, 2017-2); 环境保护部标准制修订项目 (No.2014-2)

Supported by Shanghai Environmental Protection Research Project, China (No.2017-18, 2017-2); Standard Revision Project of Ministry of Environmental Protection, China (No.2014-2)

characteristics of VOCs by TO-15 method, none-methane hydrocarbon (NMHC) was measured by hydrogen ion flame detector in June 2018. Our results revealed that: (1) The detected ρ (NMHC) was 1.3-1.9 times higher than ρ (NMHC) at all the links due to the different analysis methods, the ρ (NMHC) in the exhaust funnel without the VOCs treatment facility was the highest. (2) The major species of VOCs are aromatics and oxygenated species, among which xylene and aromatics seriously exceeded the limit value. The proportion of aromatics and oxygenated species was 46.72%-98.33%, 1.20%-52.90%. (3) The chemical composition of VOCs before entering the VOCs purification device was consistent with that of the raw materials, w (VOCs) were approximately the same, indicating that different coating processes had little effect on the composition of the VOCs emission. (4) The difference in the VOCs compositions before and after regenerative thermal oxidizer (RTO) and activated carbon adsorption was compared. For activated carbon adsorption, no difference in the VOCs compositions was observed before and after the treatment, while in the case of RTO, the main emission species were still dominated by aromatics and oxygenated species, but changes of w (aromatics) and w (oxygenated species) were inconsistent, indicating that RTO had different treatment efficiency for aromatics and oxygenated species. In order to satisfy the national requirements of VOCs emission reduction for auto parts manufacturing industry, this study provides some suggestions for the manufacturing processes to achieve whole-process emission reduction, including the use of high-solid components coating or water-based coating instead of solvent-based coating at the source, optimization of the collection system, enhancement of the purification efficiency, and safety and stability of the terminal treatment facilities.

Keywords: auto parts painting; volatile organic compounds (VOCs); emission characteristics; whole-process emission reduction

我国大部分地区正面临以 PM_{2.5} 和 O₃ 为特征污染物的区域大气复合型污染^[1-3], 作为 PM_{2.5} 和 O₃ 形成的前体物^[4-6], VOCs (挥发性有机物) 已被列为改善环境空气质量的核心污染物. 除了石油炼制和有机化工^[7] 外, 工业涂装^[8]、印刷^[9] 等溶剂使用行业对 VOCs 的贡献越来越受到关注^[10-14]. 此外, 苯系物、醛酮类等 VOCs 还具有致癌、致畸、致突变作用, 对人体健康有重要危害^[15-19].

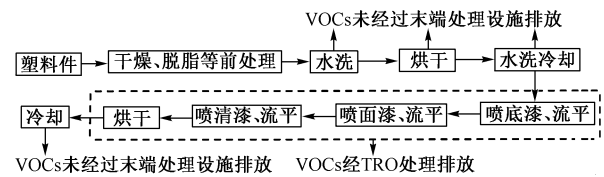
根据我国汽车工业协会提供的数据分析, 2017 年汽车整体市场产量和销量分别为 2 901.54 × 10⁴ 和 2 887.89 × 10⁴ 辆, 同比分别增长 3.19% 和 3.04%, 汽车制造业及相关行业的 VOCs 排放需要关注^[20]. 根据《上海市 2018—2020 年环境保护和建设三年行动计划的通知》要求, 到 2020 年汽车零配件制造行业 VOCs 排放量比 2017 年削减 30% 以上. 目前, 国内外学者已经对北京市^[21]、珠三角地区^[22]、上海市^[23] 汽车涂装行业的排放特征进行研究, 发现芳香烃(甲苯、二甲苯等)、含氧 VOCs (丙酮、丁酮) 为其主要排放物种, 但针对汽车零配件涂装工艺环节排放特征的研究还鲜见报道. 因此, 该研究选取典型汽车零配件涂装企业进行 VOCs 样品采集, 分析样品中 ρ (NMHC) (NMHC 为非甲烷总烃) 和 ρ (VOCs), 提出全过程减排措施, 以期为汽车零配件制造业 VOCs 减排提供参考.

1 材料与方法

1.1 案例分析

该研究选取典型汽车零配件涂装企业作为典型案例进行分析, 企业产品为汽车保险杠, 年产量约为

45.9 × 10⁴ 套, 塑料件经前处理系统后进入喷涂环节, 生产环节及排污点见图 1.



注: RTO 为蓄热式热力燃烧装置.

图 1 主要生产环节及 VOCs 排放环节

Fig.1 Major process and VOCs emission links

表 1 为部分企业原辅料使用情况. 由表 1 可见, 企业 90% 以上的原辅材料为油性漆料, 主要 VOCs 组分为苯系物、酮类、酯类及少量轻芳烃溶剂. 研究^[24-25] 发现, 采用水性涂料、高固分涂料等环保型涂料可大幅降低涂装过程中 VOCs 的排放量. 粗略计算: 当采用 w (VOCs) 为 30% 的高固分涂料时, 企业减排率可达 33.4%; 当采用 w (VOCs) 为 30% 的水性涂料时, 企业减排率可达 41%. 均能达到上海市对汽车零配件制造业 30% 的减排要求, 因此推荐采用源头替代方式进行减排.

表 1 部分企业原辅料使用情况

Table 1 Usage of raw materials

原辅料名称	VOCs 物种	年用量/kg
底漆	二甲苯、2-丁酮	约 46 000
A 牌底漆	甲苯、二甲苯	约 6 700
B 牌底漆	二甲苯、轻芳烃溶剂石脑油	约 5 700
面漆	二甲苯、2-丁酮、丁醇	约 14 000
清漆	乙酸乙酯、二甲苯	约 90 000
清洗剂	二甲苯、乙苯、丁酮	约 36 000

1.2 样品采集

该研究选取典型汽车零部件涂装企业并对其不同生产环节排放的 VOCs 开展样品源采集,生产环节包括自动喷漆线(包括底漆喷涂、面漆喷涂、清漆喷涂)及烘干、手工底漆喷涂、自然冷却、涂装设备保养及水洗产品(包括水洗排气、水洗烘干及水洗冷却)。根据我国 HJ/T 397—2007《固定源废气监测技术规范》^[26]和 HJ 732—2014《固定污染源废气挥发性有机物的采样 气袋法》^[27],使用真空箱、手持式手气泵和隔热枪等设备将废气从企业有组织排放的排气筒抽气到新的 Tedlar 气袋(2 L,美国 LASTIC FILM 公司)中待分析。样品均在正常生产工况、末端处理设施运行正常时采集,每个工艺过程均采集 3 个平行样,共获得有效样品 72 个。表 2 为样品采集和分析情况。在自动涂装线喷漆过程包括底漆、面漆、清漆喷涂,产生的 VOCs 采取水幕漆雾捕捉系统,与烘干废气一齐收集至 RTO(蓄热式热力燃烧装置)进行处理。此外,小部件及无法在自动喷漆线中进行喷涂底漆的部件均在手工底漆喷涂车间内完成喷涂,经水幕捕捉收集后进入活性炭吸附处理。

表 2 样品采集和分析情况
Table 2 Sample collection and analysis

生产环节	处理装置	采样点	分析指标
自动喷漆线及烘干	RTO	车间内 ¹⁾ 、车间外、排气筒进口 ²⁾ 、排气筒出口 ³⁾	VOCs、NMHC
手工底漆喷涂	活性炭吸附	车间内、排气筒进口、排气筒出口	VOCs、NMHC
自然冷却	无	排气筒出口	VOCs、NMHC
涂装设备保养	无	排气筒出口	VOCs、NMHC
水洗产品	无	排气筒出口	VOCs、NMHC

注:1) 车间内分析指标仅为 VOCs。2) 排气筒进口为某生产环节排放的 VOCs 废气经收集至某处理装置处理前的位置。3) 排气筒出口为某生产环节排放的 VOCs 废气经收集至某处理装置处理后的位置。下同。

1.3 样品分析

1.3.1 VOCs 分析

该研究 VOCs 测试参照美国环境保护局推荐的 TO-15 技术方法。利用 Entech7100 型浓缩系统(美国 ENTECH 公司)进行样品的低温预浓缩,采用日本岛津 GCMS-QP2020 气相色谱-质谱检测器联用进行 VOCs 物种定量分析。样品首先逐次进入 3 个冷阱: Module1 为玻璃珠冷凝模块,主要去除 VOCs 中的水、N₂ 和 O₂, 设定的冷冻温度为 -40 °C, 解吸温度为 10 °C; Module1 解析出的气体被送入 Module2 冷阱中,在

-50 °C 下富集浓缩于 Tenax(二苯呋喃多孔聚合物树脂)吸附阱中,用来去除甲烷、二氧化碳和微量水,设定的解吸温度为 220 °C; Module2 解析的样品被送入 Module3 冷阱中,该冷阱由空毛细管构成,设定的冷冻温度为 -175 °C^[28], 聚焦冷冻完毕后, Module3 快速升温使冷冻在毛细柱头的 VOCs 样品迅速汽化,在 N₂ 的吹送下,解析进入气相色谱的毛细柱得到分离并随后进入色谱检测器。

该研究选用 60.00 m × 0.32 mm × 1.00 μm 的 SH-RXI-1MS 色谱柱(日本岛津公司)。GC 柱箱采用五级程序升温: -35 °C 停留 4 min; 以 10 °C/min 升至 25 °C, 停留 1 min; 然后以 7 °C/min 升至 130 °C; 以 15 °C/min 升至 220 °C, 停留 4 min。全程运行 35 min, 传输线温度为 250 °C。质谱条件: 离子源温度为 230 °C; 电离方式为电子轰击(EI), 电离能为 70 eV; 采用全扫描方式进行扫描。VOCs 定量的工作曲线采用美国 ENTECH 公司 PAMS 和 TO-15 标准气体的 6 点标气标线法测量后获得, 共 106 种 VOCs 物种, 各物种的标准曲线相关因子均大于 0.999, 表明 VOCs 定量结果具有较高的可信度。检出的 VOCs 物种如表 3 所示。

表 3 检出的 VOCs 物种
Table 3 The summary of VOCs species

编号	VOCs 物种	编号	VOCs 物种
1	乙烷	25	间-乙基甲苯
2	丙烷	26	对-乙基甲苯
3	2-甲基己烷	27	1,3,5-三甲苯
4	3-甲基己烷	28	邻-乙基甲苯
5	正庚烷	29	对-二乙苯
6	甲基环己烷	30	1,2,3-三甲苯
7	2-甲基庚烷	31	丙基苯
8	3-甲基庚烷	32	异丙苯
9	正己烷	33	1,4-二氯苯
10	正壬烷	34	间-二乙苯
11	正辛烷	35	苯
12	环己烷	36	氯甲烷
13	1,3-丁二烯	37	二硫化碳
14	乙烯	38	二氯甲烷
15	乙炔	39	氯仿
16	丙烯	40	四氢呋喃
17	1-丁烯	41	四氯化碳
18	反-2-丁烯	42	2-丁酮
19	顺-2-丁烯	43	乙酸乙酯
20	对/间-二甲苯	44	丙酮
21	邻-二甲苯	45	异丙醇
22	乙苯	46	甲基异丁基酮
23	甲苯	47	甲基丙烯酸甲酯
24	1,2,4-三甲苯	48	2-己酮

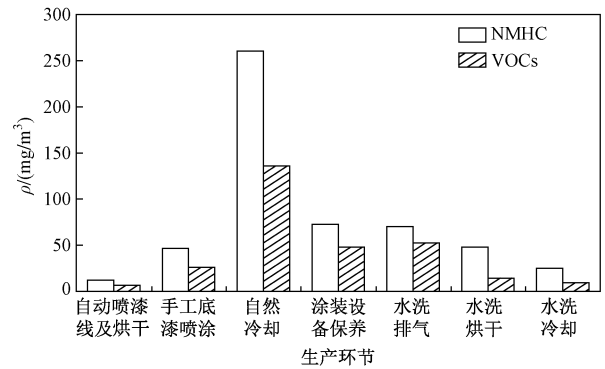
1.3.2 NMHC 分析

NMHC 测试采用意大利 Pollution 公司 PF-300 便携式甲烷、总烃和 NMHC 测试仪,检测器为氢离子火焰检测器,遵循等碳响应定律. 仪器在工作状态下,主机内的温度约为 180 °C,基座(内含包着铂金的氧化铝小球)的温度约为 300 °C,300 °C 下催化装置把其他有机碳转化为二氧化碳和水(甲烷需在 900 °C 以上转化),将甲烷与总烃分开,当气体直接进入 PF-300 的主机时,总烃值被测量. 总烃与甲烷的差即为 ρ (NMHC). 实测分析时与 VOCs 的取样口在同一位置.

2 结果与讨论

2.1 汽车零配件涂装过程不同生产工艺 ρ (NMHC)、 ρ (VOCs) 和排放总量对比分析

图 2 为汽车零配件涂装过程各生产环节排气筒出口的 ρ (NMHC) 和 ρ (VOCs). 由图 2 可见:各生产环节排气筒出口的 ρ (NMHC) 均比 ρ (VOCs) 高, ρ (NMHC) 是 ρ (VOCs) 的 1.3~1.9 倍. 自然冷却环节的 ρ (NMHC) 和 ρ (VOCs) 最高,其中, ρ (NMHC) 为 $(260.50 \pm 13.03) \text{ mg/m}^3$, ρ (VOCs) 为 $(136.02 \pm 7.25) \text{ mg/m}^3$;其次是涂装设备保养和水洗排气环节. 自然冷却排气筒出口的 ρ (NMHC) 超过 DB 31/933—2015 《大气污染物综合排放标准》^[29] 中规定的排放限值 (70 mg/m^3) ,涂装设备保养和水洗排气排气筒出口 ρ (NMHC) 也不能稳定达标,需要增加处理设施. 另外,自动喷漆线及烘干和手工底漆喷涂排气筒出口的 ρ (NMHC) 和 ρ (VOCs) 均较低, ρ (NMHC) 分别为 $(46.72 \pm 24.47) (25.96 \pm 4.90) \text{ mg/m}^3$, ρ (VOCs) 分别为 $(12.14 \pm 4.00) (6.54 \pm 1.83) \text{ mg/m}^3$, 主要是因为



注: ρ (VOCs) 为 106 种 VOCs 的总质量浓度.

图 2 汽车零配件涂装过程各生产环节排气筒出口 ρ (NMHC) 和 ρ (VOCs)

Fig.2 The mass concentration of NMHC, VOCs from different exhaust funnels in typical auto parts painting processes

在自动喷漆线及烘干和手工底漆喷涂车间末端分别安装了 RTO 和活性炭吸附装置. 另外,手工底漆喷涂车间的废气经末端安装的活性炭吸附装置处理后,有时仍会出现超标现象,原因可能是活性炭更换量不足或更换频次不够.

DB 31/933—2015 中以 ρ (NMHC) 表征 ρ (VOCs), 故选择 ρ (NMHC) 采用物料平衡法计算各环节排放总量. 由表 4 可见,因未配置任何 VOCs 末端治理设施,所以自然冷却、水洗烘干、涂装设备保养 3 个生产环节的 VOCs 排放量最大,可见末端治理设施的使用对汽车零配件涂装行业 VOCs 减排具有积极意义. 根据物料平衡原理,计算出 VOCs 无组织排放量为 6.58 t,说明该典型汽车零配件喷涂企业仍存在许多无组织逸散点或车间收集系统需要优化.

表 4 各生产环节 VOCs 排放总量计算

Table 4 Calculation of total emissions in each production process

项目	ρ (NMHC)/(mg/m³)	风量/(m³/h)	年运行时间/h	VOCs 排放量/t	VOCs 排放总量/t	
自动喷漆线及烘干	12.14	16 800	6 786	1.38		
手工底漆喷涂	46.72	20 000	846	0.79		
自然冷却	260.50	8 000	6 786	14.14		
有组织排放	涂装设备保养	72.55	14 000	6 786	8.69	36.7
	水洗排气	70.27	1 200	6 786	0.57	
	水洗产品	47.87	40 000	6 786	12.99	
	水洗冷却	25.17	32 000	6 786	5.47	
无组织排放	—	—	—	—	6.58	

2.2 特征 VOCs 物种分析

在汽车零配件涂装样品中共检出 48 种 VOCs 物种,其中烷烃 12 种、烯炔烃 7 种、芳香烃 16 种、卤代

烃 6 种、含氧 VOCs 7 种. 不同喷涂环节排放的 VOCs 物种均以芳香烃、含氧 VOCs 为主,这主要取决于原辅材料的使用. 因为企业使用的涂料都是溶剂型涂

料,所以涂料中 w (二甲苯)、 w (甲苯)、 w (乙苯)较高。表5为不同喷涂环节排放 VOCs 物种的质量分数。由表5可见:在不同喷涂环节中,面漆喷涂排放的 VOCs 物种中 w (芳香烃)(78.34%)最高,其中二甲苯占比为55.63%;底漆喷涂中 w (含氧 VOCs)(52.90%)最

高,其中2-丁酮占比为50.28%;手工底漆喷涂车间内 w (芳香烃)达99.43%。因所使用的原辅料组分和稀释比例不同,导致不同喷涂环节 VOCs 物种质量分数有所差异。

2.3 特征污染物达标情况分析

表5 不同喷涂环节排放 VOCs 物种的质量分数
Table 5 The content of VOCs in different coating processes

VOCs 物种	自动喷漆线及烘干				手工底漆喷涂	
	车间内			排气筒出口	车间内	排气筒出口
	底漆喷涂	面漆喷涂	清漆喷涂			
烷烃	0.30	2.30	0.67	1.60	0.05	0.33
烯炔烃	0	0.02	0	0.93	0	0
芳香烃	46.72	78.34	59.46	80.64	99.43	98.33
卤代烃	0.05	0.07	0.08	0.59	0.05	0.15
含氧 VOCs	52.90	19.32	39.79	16.25	0.47	1.20

由表5可见,汽车零部件喷涂企业主要排放的 VOCs 物种为芳香烃和含氧 VOCs,其中 w (芳香烃)最高。根据 DB 31/933—2015 对有组织排放及车间外的苯、甲苯、二甲苯、苯系物4种 VOCs 特征污染物进行达标分析,其中均未检出苯,但 ρ (二甲苯)、 ρ (苯系物)超标严重(见图3)。由图3可见:自然冷却排气筒出口超标情况最严重, ρ (二甲苯)、 ρ (苯系物)分别超过 DB 31/933—2015 中规定标准限值的1.9、1.4倍;自动喷漆线及烘干和手工底漆喷涂排气筒出口的特征污染物全部达标。为更好地评价车间废气的收集情况,DB 31/933—2015 中规定车间外 ρ (NMHC)的标准限值为 10 mg/m^3 ,实测自动喷漆线

及烘干车间外 ρ (NMHC)为 $(44.44 \pm 1.20) \text{ mg/m}^3$,超过 DB 31/933—2015 标准限值的3.44倍。已知自动喷漆线及烘干车间密闭,设有新风系统,新风量为 $36000 \text{ m}^3/\text{h}$,车间整体排风收集至 RTO 处理,RTO 出口风量范围为 $16800 \sim 32000 \text{ m}^3/\text{h}$,因此捕集率约为66%(尚未达90%),捕集率低是由于车间新风量与排风量严重不匹配,从而导致了实测车间外 ρ (NMHC)超标。捕集率较低、厂区质量浓度超标表明 NMHC 无组织排放情况比较严重,应对风量重新核实,并进行整改。另外,实测自动喷漆线及烘干车间外的 ρ (甲苯)、 ρ (二甲苯)、 ρ (苯系物)也较高,DB 31/933—2015 中仅规定了厂区 ρ (NMHC)标准限值,并未对特征污染物进行限值规定,建议今后的标准制定中考虑厂区特征污染物质量浓度限值。

2.4 处理设施对 VOCs 排放物种的影响

表6为未经末端处理装置前主要 VOCs 物种组成与原辅材料主要 VOCs 物种组成对比。由表6可见,未经末端处理装置前主要 VOCs 物种组成与原辅料中主要 VOCs 物种组成特征一致,并且主要 VOCs 物种的质量分数大致相同,说明生产工艺的不同对 VOCs 的排放组成影响较小,主要与原辅料中有机溶剂的组成密切相关。

不同的 VOCs 末端处理设施对汽车零部件喷涂行业 VOCs 物种的影响有明显差别。表7为经不同 VOCs 末端处理装置排放的 VOCs 物种。由表7可见:经 RTO 处理后,虽然主要排放物种仍以芳香烃和含氧 VOCs 为主,但是经 RTO 处理后 w (芳香烃)和 w (含氧 VOCs)变化不一致,说明 RTO 对芳香烃和含

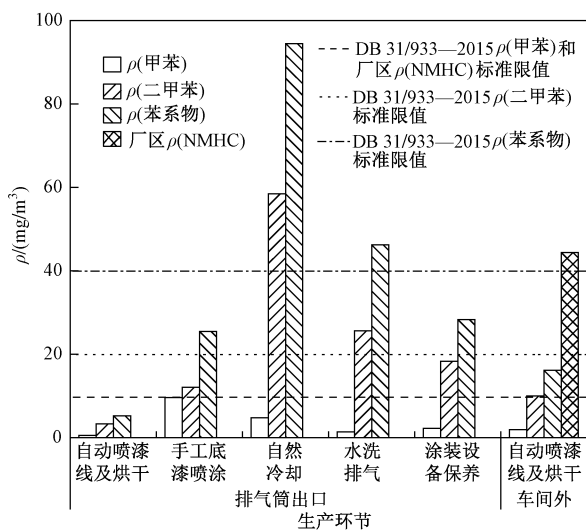


图3 特征污染物达标情况

Fig.3 Analysis on the compliance of the characteristic VOC species

表 6 未经末端处理装置前主要 VOCs 物种组成与原辅材料主要 VOCs 物种组成对比

Table 6 Comparison between the composition of VOCs before terminal treatment facilities and raw materials

生产环节	原辅材料		未经末端处理装置前	
	主要 VOCs 物种	主要 VOCs 物种 质量分数/%	主要 VOCs 物种	主要 VOCs 物种 质量分数/%
底漆喷涂	二甲苯、2-丁酮	69.30~83.00	二甲苯、2-丁酮	72.90
面漆喷涂	二甲苯、2-丁酮、丁醇	69.00	二甲苯、2-丁酮	71.33
清漆喷涂	二甲苯、2-丁酮、乙苯、乙酸乙酯	81.20	二甲苯、乙苯、2-丁酮、乙酸乙酯	88.19
水洗产品	二甲苯、乙苯、2-丁酮、乙基甲苯、三甲苯	90.00	二甲苯、乙苯、2-丁酮、乙基甲苯、三甲苯	87.77

表 7 经不同 VOCs 末端处理装置排放的 VOCs 物种

Table 7 VOCs components of waste gas stream after different terminal treatment facilities

VOCs 物种	自动喷漆线及烘干 ¹⁾		手工底漆喷涂 ²⁾	
	排气筒进口	排气筒出口	排气筒进口	排气筒出口
烷烃	0.41	1.60	0.12	0.33
烯炔烃	0.31	0.93	0	0
芳香烃	60.15	80.64	98.93	98.33
卤代烃	0.09	0.59	0.15	0.15
含氧 VOCs	39.05	16.25	0.80	1.20

注: 1) 自动喷漆线及烘干环节的废气经 RTO 处理; 2) 手工底漆喷涂环节的废气经活性炭吸附装置处理。

氧 VOCs 处理效率不同; 而经过活性炭吸附装置的 VOCs 物种无明显改变。经活性炭吸附装置后 VOCs 物种组成与莫梓伟等^[30] 研究长三角地区喷涂行业 VOCs 排放特征一致。

3 结论与建议

a) 由于分析方式的不同, 各生产环节排气筒出口中的 $\rho(\text{NMHC})$ 比 $\rho(\text{VOCs})$ 高 1.3~1.9 倍, 其中末端未安装 VOCs 处理设施的自然冷却环节有组织排放 $\rho(\text{NMHC})$ 最高, 其超过 DB 31/933—2015 中标准限值 (70 mg/m^3), 建议优化收集措施后在末端增添 VOCs 处理装置。

b) 不同生产环节对 VOCs 排放组成影响不大, 原因与原辅材料的使用有关。汽车零配件涂装行业排放的主要 VOCs 物种为芳香烃, 其占比为 46.72%~98.33%, 其中以二甲苯、甲苯、乙苯为主, 特征污染物中 $\rho(\text{二甲苯})$ 、 $\rho(\text{苯系物})$ 超标 (DB 31/933—2015) 情况较为严重; 含氧 VOCs 占比为 1.20%~52.90%, 其中以丙醇、2-丁酮为主。自动喷漆线及烘干车间捕集率约为 66%, 导致该车间外 $\rho(\text{NMHC})$ 超标 (DB 31/933—2015) 情况严重, 建议在实现自动化喷涂的基础上优化收集措施降低车间外 $\rho(\text{NMHC})$ 。另外, 发现自动喷漆线及烘干车间外 $\rho(\text{苯系物})$ 较

高, DB 31/933—2015 标准中并未规定厂区特征污染物质量浓度限值, 建议在今后标准制定中考虑厂区特征污染物质量浓度限值。

c) 经过不同 VOCs 末端装置处理后, VOCs 物种组成发生变化。未进入 VOCs 处理装置前的 VOCs 物种组成与原辅料中 VOCs 物种组成一致, 二者主要 VOCs 物种的质量分数大致相同, 说明生产工艺的不同对 VOCs 的排放组成影响较小。比较 RTO 和活性炭吸附装置处理 VOCs 前、后废气中 VOCs 物种组成发现, 活性炭吸附装置处理对 VOCs 物种的组成基本无影响, 经 RTO 处理后主要排放物种仍以芳香烃和含氧 VOCs 为主, 但 $w(\text{芳香烃})$ 和 $w(\text{含氧 VOCs})$ 变化不一致, 说明 RTO 对芳香烃和含氧 VOCs 处理效率不一。

d) 根据企业现状, 建议汽车零配件喷涂行业采用水性涂料、高固分涂料替代传统的有机溶剂型涂料, 过程优化收集系统, 重新核实风量, 提高 VOCs 捕集率。当末端采取活性炭吸附装置时, 需严格控制活性炭更换量和更换频次。针对喷涂、烘干废气温度高、浓度大的特点, 建议企业在末端 RTO 前增加沸石转轮吸附浓缩系统, 以增强整体处理效果、热稳定性、安全性, 最终实现汽车零配件制造业 VOCs 全过程减排。

参考文献 (References):

- [1] DENG X, TIE X, WU D, et al. Long-term trend of visibility and its characterizations in the Pearl River Delta (PRD) Region, China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(7): 1424-1435.
- [2] HATFIELD M L, HARTZ K E H. Secondary organic aerosol from biogenic volatile organic compound mixtures [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(13): 2211-2219.
- [3] RYERSON T B, TRAINER M, HOLLOWAY J S, et al. Observations of ozone formation in power plant plumes and implications for ozone control strategies [J]. Science, 2001, 292(5517): 719-723.
- [4] MIN S, ZHANG Y H, ZENG L M, et al. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(1): 512-518.

- [5] ATKINSO R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(12): 2063-2101.
- [6] 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.
- [7] 李勤勤, 张志娟, 李杨, 等. 石油炼化无组织 VOCs 的排放特征及臭氧生成潜力分析 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(5): 1323-1331.
LI Qinqin, ZHANG Zhijuan, LI Yang, *et al.* Characteristic and ozone formation potential of fugitive volatile organic compounds (VOCs) emitted from petrochemical industry in Pearl River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(5): 1323-1331.
- [8] 陆建海, 董事壁, 李文娟, 等. 浙江省工业涂装 VOCs 治理现状 [J]. *环境保护科学*, 2018, 44(1): 113-117.
LU Jianhai, DONG Shibi, LI Wenjuan, *et al.* Present situation of VOCs control technologies for the industrial coating process in Zhejiang Province [J]. *Environmental Protection Science*, 2018, 44(1): 113-117.
- [9] 王家德, 吕建璋, 李文娟, 等. 浙江省包装印刷行业挥发性有机物排放特征及排放系数 [J]. *环境科学*, 2018, 39(8): 3552-3556.
WANG Jiade, LV Jianzhang, LI Wenjuan, *et al.* Pollution characteristics and emission coefficients of volatile organic compounds from the packaging and printing industry in Zhejiang Province [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(8): 3552-3556.
- [10] KANSAL A. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1): 17-26.
- [11] HUANG C, CHEN C H, LI L, *et al.* Emission inventory of anthropogenic air pollutants and VOC species in the Yangtze River Delta Region, China [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2011, 11(9): 4105-4120.
- [12] WEI W, WANG S X, CHATANI S, *et al.* Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(20): 4976-4988.
- [13] 高爽, 张坤, 高松, 等. 上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征 [J]. *环境科学*, 2017, 38(3): 855-866.
GAO Shuang, ZHANG Kun, GAO Song, *et al.* Characteristics of reactive VOCs species during high haze-pollution events in suburban area of Shanghai in winter [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(3): 855-866.
- [14] 席劲瑛, 胡洪营, 武俊良, 等. 不同行业点源产生 VOCs 气体的特征分析 [J]. *环境科学研究*, 2014, 27(2): 134-138.
XI Jinying, HU Hongying, WU Junliang, *et al.* Characteristics of VOCs emitted from point sources in different industrial sectors [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(2): 134-138.
- [15] TSIGARIDIS K, KANAKIDOU M. Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(22): 4682-4692.
- [16] ZHOU J, YOU Y, BAI Z, *et al.* Health risk assessment of personal inhalation exposure to volatile organic compounds in Tianjin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(3): 452-459.
- [17] LI L, LI H, ZHANG X, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of benzene homologues in ambient air in the northeastern urban area of Beijing, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(1): 214-223.
- [18] AHMAD-KHAN H. Benzene's toxicity: a consolidated short review of human and animal studies [J]. *Human & Experimental Toxicology*, 2007, 26(9): 677-85.
- [19] SMITH M T, ZHANG L, MCHALE C M, *et al.* Benzene, the exposome and future investigations of leukemia etiology [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2011, 192(1/2): 155-159.
- [20] 王锡春. 我国汽车涂装的现状及发展趋向 [J]. *涂料工业*, 2009, 39(10): 1-3.
WANG Xichun. Present status and development trend of automobile finishing technology in China [J]. *Paint & Coating Industry*, 2009, 39(10): 1-3.
- [21] YUAN B, SHAO M, LU S, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(15): 1919-1926.
- [22] ZHENG J, YU Y, MO Z, *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(7): 127-136.
- [23] 乔月珍. 上海市机动车和涂料 VOCs 源成分谱及其大气反应活性研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2012: 36-40.
- [24] 王建平. 汽车涂装 VOC 排放的计算与管理 [J]. *涂料技术与文摘*, 2012, 33(2): 22-26.
WANG Jianping. Calculation and management of VOC emissions during automotive painting [J]. *Coatings Technology & Abstracts*, 2012, 33(2): 22-26.
- [25] 宋华, 张业飞, 高若天, 等. 汽车涂装用几种最新涂料与涂装工艺 [J]. *汽车工艺与材料*, 2009(1): 14-17.
- [26] 环境保护部. HJ/T 397—2007 固定源废气监测技术规范 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [27] 环境保护部. HJ 732—2014 固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [28] LIU Y, SHAO M, LU S, *et al.* Volatile organic compound (VOC) measurements in the Pearl River Delta (PRD) Region, China [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2007, 7(5): 1531-1545.
- [29] 上海市环境保护局. DB 31/933—2015 大气污染物综合排放标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [30] 莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 等. 长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征 [J]. *环境科学*, 2015, 36(6): 1944-1951.
MO Ziwei, NIU He, LU Sihua, *et al.* Process-based emission characteristic of volatile organic compounds (VOCs) from paint industry in the Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(6): 1944-1951.