

江苏省汽车零部件涂装行业 VOCs 排放情况初步调查

夏思佳,乔月珍,韩军赞

(江苏省环境科学研究院,江苏 南京 210036)

摘要:收集150家江苏省典型汽车零部件企业VOCs排放信息,对2家典型企业进行排放测试,分析江苏省该行业原辅料使用情况、产排污环节与核查要点、VOCs的排放特征,并提出最佳治理建议。研究表明,江苏省汽车零部件行业使用的涂料以溶剂型为主(占比约为79%)。废气按排放量大小依次为苯类、醇类、酯类和酮类,使用燃烧法处理后排放物种以烷烃为主,使用活性炭吸附法处理前后物种差异较小。吸附浓缩+燃烧组合处理工艺为目前最佳组合技术,处理效率>95%。

关键词:汽车零部件涂装;挥发性有机物;排放特征;污染控制技术;江苏

中图分类号:X831

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)05-0041-04

Investigation on the Emission Characteristics of VOCs in the Auto Parts Coating Industry in Jiangsu Province

XIA Si-jia, QIAO Yue-zhen, HAN Jun-zan

(Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: The emission information of 150 typical auto parts enterprises in Jiangsu Province was collected. The emission tests of two typical enterprises were conducted. The VOCs emission characteristics, the use of raw materials and auxiliary materials, production and sewage links and verification points were analyzed, and feasible pollution control technologies were proposed. The results showed that the proportion of solvent-based coatings used by auto parts manufacturers in Jiangsu Province was about 79%. The exhaust gas mainly includes benzene series, alcohols, esters and ketones in order of emission. The exhaust gas components treated by the combustion method was mainly alkane. The species difference before and after treatment with activated carbon adsorption is small. The adsorption concentration and combustion combination treatment process is the best combination technology, and the treatment efficiency is above 95%.

Key words: Auto parts coating; Volatile Organic Compounds (VOCs); Emission characteristics; Pollution control technology; Jiangsu

江苏省是全国汽车生产基地之一,2015年全省汽车零部件主营业务收入全国占比约为12%,是全国汽车零部件产量最大的省份。全省规模以上汽车零部件制造企业超过2000家,主要集中在苏州、扬州、无锡等地,90%以上为小规模企业。汽车零部件表面涂装过程中产生的挥发性有机物(VOCs),是对流层臭氧(O_3)和二次有机气溶胶(SOA)的重要前体物,也是增加大气氧化性的主要因素^[1-3]。同时,该行业排放的苯系物等有毒有害VOCs会对人体健康造成严重的损害^[4]。北京、河北、山东、四川等地均发布了排放标准用以控制汽车零部件制造行业的VOCs排放^[5-8],上海、广东

等地发布了行业治理技术指南^[9-10],而江苏省对汽车零部件企业采取的控制措施相对薄弱。

目前,国内针对工业涂装或汽车整车涂装行业排放特征与污染控制技术的研究较多^[11-15],而针对汽车零部件行业排放特征与控制措施的研究相对较少。现深入分析江苏省汽车零部件制造行业VOCs排放特征,识别VOCs排放关键组分,提出全

收稿日期:2018-08-03;修订日期:2018-08-15

基金项目:江苏省科技支撑计划基金资助项目(SBE2014070918);江苏省环保科研课题基金资助项目(2016039)

作者简介:夏思佳(1986—),女,工程师,硕士,主要从事大气环境管理、VOCs污染控制研究工作。

过程 VOCs 污染控制途径,为江苏省汽车零部件涂装行业 VOCs 控制策略提供科学可靠的技术支撑。

1 研究方法

选取江苏省规模以上的典型汽车零部件企业 150 家,收集企业排放信息,开展 2 家典型企业源排放测试,研究 VOCs 全过程排放特征,筛选关键排放环节,提出 VOCs 全过程控制技术。

1.1 资料收集

筛选江苏省规模以上汽车零部件生产企业 150 家,涵盖车桥、保险杠、音响、内饰等不同汽车零部件类型,设计调查表,通过企业填报、入户调查等方法收集资料,分析汽车零部件行业 VOCs 产污、排污特征及排放影响因素,主要资料如下。

(1) 使用原辅料信息:有机溶剂(涂料、稀释剂、固化剂)种类,年用量,化学品安全技术说明书(MSDS),VOCs 含量第三方检测报告;

(2) 生产工艺设施:涂装工艺流程、涂装方式、操作过程;

(3) 治理设施:收集处理方式、治理技术、治理设施日常维护情况、排放检测报告。

1.2 源排放测试

为掌握汽车零部件企业 VOCs 排放浓度水平与物种组成,选择 2 家典型零部件生产企业,进行源排放测试,测试企业情况见表 1。排气筒气样通过采样袋采集,测试企业涂装与烘干室废气统一处理,因此不做区分,样品采集为瞬时采样。无组织排放气样采用内部经硅烷化处理的 3.2 L 苏玛罐采集,点位在车间涂装生产线旁,VOCs 气体采集速率通过限流阀控制,采样时间为 1 h。采样过程

参照《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397—2007),采样期间企业生产工况稳定无异常。每个点位在 3 h 内等时间间隔采集 3 个样品。VOCs 样品分析根据美国环保署推荐的 TO-15 方法,采用气相色谱与质谱联用系统分析测试。

表 1 VOCs 测试企业情况

企业	产品	有机溶剂	废气治理技术	监测点位
1#	保险杠	溶剂型涂料、稀释剂、固化剂	RTO 燃烧法	涂装车间排气筒进口与出口、
2#	内饰件	溶剂型涂料、稀释剂、固化剂	活性炭吸附法	涂装生产线旁

2 结果与讨论

2.1 原辅料使用现状

由于汽车配件产品的品种较多,采用的涂料和涂装工艺也存在较大差异,总体来讲,可分为外观件涂装与功能件涂装两类。车架、车轮等功能件由于工作条件恶劣,要求使用高防腐性能的涂料;发动机、刹车盘等使用普通防腐性能的涂料;汽车底盘一般选用快干型防腐涂料;而一般的塑料件、内饰及车镜等配件由于外观性能要求高,一般使用多层溶剂型涂料。

根据江苏省零部件企业使用的 67 种涂料种类及成分调查结果,溶剂型涂料使用比例约为 79%,水性漆使用比例约为 17% (主要是电泳漆),UV 型与高固体分涂料使用比例均约为 2%。根据涂料的 MSDS 文件,涂料中的主要成分包括苯系物、酯类、酮类、醇类。出现频次和占比最高的前 5 个物种分别是二甲苯、乙酸丁酯、正丁醇、乙酸乙酯和甲苯(表 2)。

表 2 涂料中主要物种出现频次及占比

序号	物种	出现频次/次	占比总和/%	序号	物种	出现频次/次	占比总和/%
1	二甲苯	35	517	10	乙苯	5	38
2	乙酸丁酯	21	312	11	环己酮	5	52
3	正丁醇	16	94	12	丙二醇甲醚	3	10
4	乙酸乙酯	11	110	13	甲醇	2	3
5	甲苯	10	180	14	甲基乙基酮	2	30
6	甲基异丁基酮	9	77	15	异丙醇	2	22
7	丙二醇甲醚醋酸酯	9	80	16	甲基戊基甲酮	2	10
8	乙二醇丁醚	8	63	17	三甲苯	2	11
9	丁酯	6	60	18	乙二醇丁醚醋酸酯	2	55

2.2 产排污环节与核查要点

汽车零部件涂装过程 VOCs 排放主要由生产

中使用的涂料、漆料、溶剂及清洗剂、固化剂等其他化工原料经过喷涂雾化、烘干气化、放置挥发等过

程转化成气态形式产生,其产生的工序包括:调漆、底漆和面漆的喷涂、流平及烘干过程、涂胶工序、修补工序及全流程清洗过程等。VOCs 的排放量主要取决于原料中 VOCs 含量、原料的传输和使用效率以及 VOCs 控制设备的存在和控制程度。废气

按排放量由大到小依次为苯类、醇类、酯类和酮类。在各个工艺过程中设备操作和污染治理等流程会对排放造成影响。表 3 提供了主要工艺流程排放特征与监管人员核查要点,VOCs 挥发比例参照日本、上海等地区的行业经验参数。

表 3 排放影响因素与企业核查要点

工艺流程	核查要点	VOCs 排放原因	VOCs 挥发比例/%
调色	(1) 能否改进调色顺序以减少清洗次数和清洗量 (2) 是否因敞口调配而产生无组织废气	调整黏度时的溶剂挥发	<5
前处理	(1) 金属件打磨等工序是否设置粉尘收集处理装置 (2) 使用含 VOCs 的清洗剂是否存在无组织排放	清洗溶剂挥发, 打磨金属件的颗粒物排放	<5
涂装	(1) 能否更换成其他种类的喷枪, 是否能改进喷涂方式 (2) 车间是否安装集气设施, 局部排风装置的大小与安装场所是否合适 (3) 涂料转移运输过程是否存在有组织排放, 能否采用密闭管线 (4) 能否替换水性、粉末、高固体等类型的涂料 (5) 末端废气是否收集处理	涂料、稀释剂、固化剂等有机溶剂中的 VOCs 挥发	60
烘干	(1) 烘干车间是否密闭 (2) 是否因敞口阴干等产生无组织排放 (3) 末端废气是否收集排放	涂装件上涂料等有机溶剂中的 VOCs 挥发	25
清洗	(1) 清洗过程无组织废气是否收集处理 (2) 清洗溶剂的容器盖是否经常敞开	清洗溶剂的挥发	15
固废存储	漆桶、废活性炭、漆渣是否及时处理, 是否密闭存储并收集处理无组织废气	存储时固废中的 VOCs 挥发	<5

2.3 排放特征分析

典型企业 VOCs 排放监测结果见表 4,企业 1#车间无组织排放的主要物质是甲苯,该企业使用溶剂型涂料,MSDS 文件显示涂料中苯系物含量在 55% 左右,排气筒中物质以烷烃为主;企业 2#车间排气筒排放物质种类较为复杂,前 5 名分别是甲基异丁基酮、乙酸乙酯、2 - 丁酮、二甲苯、甲苯,总占

比约 30%,MSDS 文件显示涂料中主要物种为甲基异丁基酮、乙酸乙酯、苯系物,排气筒废气排放与涂料中成分较为吻合。使用活性炭吸附装置处理前后物种差异相对较小。利用排气筒进出口 VOCs 质量浓度计算末端治理效率,企业 1#与企业 2#治理效率分别为 75% 和 45%,由此可见燃烧法的处理效率相对较高。

表 4 典型企业特征 VOCs 组分质量浓度

序号	物质	方法检出限	企业 1#		企业 2#		mg/m ³
			涂装线旁	排气筒	涂装线旁	排气筒	
1	丙酮	0.001 5	47	327	101	261	
2	异丙醇	0.001 6	—	260	7	34	
3	2,3 - 二甲基丁烷	0.002 3	—	464	123	103	
4	2 - 甲基戊烷	0.002 3	5	1 207	557	408	
5	3 - 甲基戊烷	0.002 3	11	1 990	562	332	
6	正己烷	0.002 3	8	1 685	810	388	
7	2,4 - 二甲基戊烷	0.002 7	—	1 460	63	23	
8	甲基环戊烷	0.002 3	11	4 850	353	71	
9	2 - 丁酮	0.001 9	20	—	267	3 497	
10	乙酸乙酯	0.002 4	87	324	308	4 209	
11	2 - 甲基己烷	0.002 7	—	8 105	431	182	
12	环己烷	0.002 3	3	9 250	99	292	
13	2,3 - 二甲基戊烷	0.002 7	—	6 305	115	51	
14	3 - 甲基己烷	0.002 7	—	13 050	380	158	
15	苯	0.002 1	5	66	3	14	
16	甲基环己烷	0.002 6	—	4 085	248	97	
17	甲基丙烯酸甲酯	0.002 7	30	229	2	56	

续表

序号	物质	方法检出限	企业 1#		企业 2#	
			涂装线旁	排气筒	涂装线旁	排气筒
18	2,3,4 - 三甲基戊烷	0.003 1	—	655	3	1
19	2 - 甲基庚烷	0.003 1	—	14 650	50	11
20	3 - 甲基庚烷	0.003 1	—	21 250	48	13
21	甲基异丁基酮	0.003 1	—	—	211	5 871
22	甲苯	0.002 5	10 600	4 565	9	462
23	正辛烷	0.003 1	—	12 000	33	10
24	乙基苯	0.002 8	—	—	5	295
25	间/对二甲苯	0.002 8	—	—	21	1 017
26	邻二甲苯	0.002 8	—	—	6	316
27	苯乙烯	0.002 8	11	177	1	24
28	正丙苯	0.003 2	724	39	1	11
29	其他 VOCs		288	1 226	627	950
30	106 种 VOCs		11 849	10 8217	8 841	48 832

2.4 污染治理技术

汽车零部件喷涂企业 VOCs 控制措施包括源头、过程、末端控制三类。源头控制措施以低 VOCs 含量的涂料替代为主,在金属件喷涂方面案例较多,替代类型主要包括粉末型、水性、UV 型、高固体分涂料,替代成本约上升 50% ~ 100%;过程控制措施主要包括改进喷涂方式、操作方式、调色方案、存储管理等,可提高涂着率,减少涂料用量与清洗剂用量;末端控制技术主要包括吸附法、燃烧法、等离子法、催化氧化法等。150 家典型汽车零部件企业(大部分为中大型企业)的末端处理技术统计结果见图 1,省内汽车零部件企业 70% 以上采用了吸附法处理末端废气,基本为人工更换型活性炭吸附,并没有安装吸附 - 脱附装置,现场调查显示,企业活性炭更换量远无法满足治理需求。有 7% 左右的企业仅采用喷淋法处理末端废气,该方法仅能吸收部分漆雾,无法处理 VOCs。采用燃烧法的企业占 6%,采用吸附 + 燃烧组合工艺的企业占 12%,其他处理方法还包括催化氧化法。目前主流的最

佳实用技术为吸附浓缩 + 燃烧组合处理工艺,处理效率可达到 95% 以上。

3 结语

(1) 江苏省汽车零部件企业使用涂料以溶剂型为主,使用比例约 79%,水性涂料使用比例约 17%。使用涂料中含量最高的前 5 个物种分别是二甲苯、乙酸丁酯、正丁醇、乙酸乙酯、甲苯。

(2) 企业排放物种与使用涂料的组分密切相关,不同企业源排放成分谱差异较大,主要包括苯系物、酯类、酮类、醇类。使用燃烧法处理后排放物种以烷烃为主,使用活性炭吸附法处理前后物种分布差异相对较小。

(3) 汽车零部件喷涂行业 VOCs 治理技术应涵盖源头、过程、末端控制全过程。源头控制主要是以低 VOCs 含量涂料替代高含量涂料;过程控制措施包括改进涂料调色方案、涂装方式、供给方式、清洗方式及存储管理等;末端控制的最佳实用技术为吸附浓缩 + 燃烧组合处理工艺,处理效率可达 95% 以上。

[参考文献]

- [1] SHAO M, 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.
- [2] BOEGLIN M L, WESSELS D, HENSHEL D. An investigation of the relationship between air emissions of volatile organic compounds and the incidence of cancer in Indiana counties [J]. Environmental Research, 2006, 100 (2): 242 - 254.

(下转第 47 页)

图 1 汽车零部件行业 VOCs 末端治理技术占比

$p < 0.001; F = 5859.501, p < 0.001$)。莱城、钢城、高新、经开 4 个区,扬尘样品中多环芳烃质量比无显著性差异。机动车尾气尘中,苯并(ghi)芘的值最高,为(559.96 ± 7.59) $\mu\text{g/g}$,苯并(k)荧蒽值最低,为(7.09 ± 0.17) $\mu\text{g/g}$ 。扬尘中,荧蒽的值最高,分别为(2.180 ± 0.085) $\mu\text{g/g}$ ($< 10 \mu\text{m}$)和(1.760 ± 0.073) $\mu\text{g/g}$ ($10 \sim 100 \mu\text{m}$);苯并(k)荧蒽的值最低,分别为(0.089 ± 0.005) $\mu\text{g/g}$ ($< 10 \mu\text{m}$)和(0.070 ± 0.003) $\mu\text{g/g}$ ($10 \sim 100 \mu\text{m}$)。不同类型车辆(化油器式、电子控制燃油喷射式、天然气动力)尾气尘多环芳烃的含量无显著性差异。

2.2 燃煤烟尘

2 种粒径($< 10, 10 \sim 100 \mu\text{m}$)民用燃煤尘多环芳烃值均显著高于工业燃煤尘,差异有显著性($F_{< 10 \mu\text{m}} = 3098.17, p < 0.001; F_{10 \sim 100 \mu\text{m}} = 809.03, p < 0.001$)。在民用燃煤颗粒物中,䓛的值最高,分别为(65.97 ± 0.69) $\mu\text{g/g}$ ($< 10 \mu\text{m}$)和(19.98 ± 0.40) $\mu\text{g/g}$ ($10 \sim 100 \mu\text{m}$);芘的值最低,分别为(3.29 ± 0.10) $\mu\text{g/g}$ ($< 10 \mu\text{m}$)和(1.05 ± 0.04) $\mu\text{g/g}$ ($10 \sim 100 \mu\text{m}$)。工业燃煤($10 \sim 100 \mu\text{m}$)12 种多环芳烃类值最低,为(0.748 ± 0.012) $\mu\text{g/g}$,尘中荧蒽值最高,分别为(0.340 ± 0.079) $\mu\text{g/g}$ ($< 10 \mu\text{m}$)和(0.149 ± 0.070) $\mu\text{g/g}$ ($10 \sim 100 \mu\text{m}$);苯并(k)荧蒽的值最低,分别为(0.010 ± 0.002) $\mu\text{g/g}$ ($< 10 \mu\text{m}$)和(0.011 ± 0.003) $\mu\text{g/g}$ ($10 \sim 100 \mu\text{m}$)。工业燃煤锅炉除尘

(上接第 44 页)

- [3] 王倩,王红丽,周来东,等. 成都市夏季大气挥发性有机物污染及其对二次有机气溶胶生成的贡献[J]. 环境污染与防治, 2015(7):6~12.
- [4] SEKIZAWA J,OHTAWA H,YAMAMOTO H, et al. Evaluation of human health risks from exposures to four air pollutants in the indoor and the outdoor environments in tokushima, and communication of the outcomes to the local people[J]. Journal of Risk Research, 2007,10(6):841~851.
- [5] 北京市环境保护局. 工业涂装工序大气污染物排放标准:DB 11/1226-2015[S]. 2015.
- [6] 山东省环境保护局. 挥发性有机物排放标准第 5 部分: 表面涂装行业:DB 37/2801.5-2018[S]. 2018.
- [7] 四川省环境保护局. 固定污染源大气挥发性有机物排放标准:DB 51/2377-2017[S]. 2017.
- [8] 重庆市环境保护局. 摩托车及汽车配件制造表面涂装大气污染物排放标准:DB 50/660-2016[S]. 2015.
- [9] 上海市环境保护局. 上海市工业固定源挥发性有机物治理技

器除下来的尘灰与烟道分级采样器采集到的炉窑烟道内飞灰,多环芳烃值无显著性差异。民用燃煤颗粒物多环芳烃值明显高于工业燃煤,这与工业燃煤锅炉环保除尘净化设施齐全有关,而民用燃煤锅炉基本没有有效的净化设备。

3 结论

莱芜市大气环境颗粒物中多环芳烃主要来源于机动车尾气和民用燃煤,12 种多环芳烃类值分别为(1536.48 ± 0.78) 和(299.83 ± 0.30) $\mu\text{g/g}$,机动车尾气尘与扬尘、民用燃煤、工业燃煤多环芳烃均存在显著性差异。不同组分中,苯并(ghi)芘的值最高,为(559.96 ± 7.59) $\mu\text{g/g}$,其次为晕苯(COR),为(445.36 ± 5.94) $\mu\text{g/g}$,城市空气污染呈现煤烟和机动车尾气复合污染的特点。

【参考文献】

- [1] 张承中,陈静,刘立忠,等. 西安市大气中多环芳烃的季节变化及健康风险评价[J]. 环境工程学报, 2012,6(12):4579~4584.
- [2] 岳敏,谷学新,邹洪,等. 多环芳烃的危害与防治[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2003,29(3):40~44.
- [3] 陈晓秋,张建华,俞是聃,等. 交通路口大气气溶胶的污染状况以及多环芳烃的污染特征研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2007,13(3):194~198.
- [4] 张强华,石莹莹,李东,等. 南京市大气可吸入颗粒物中多环芳烃的分布状况[J]. 环境科学与技术, 2007,30(10):42~44.

- 术指引:SEPB - VOCs/BAT - 201307 - 001(R1)[S]. 2015.
- [10] 浙江省环境保护厅. 浙江省涂装行业挥发性有机物污染整治规范(浙环函[2015]402 号)[Z]. 2015.
- [11] 马莉,任勇,彭川格,等. 四川省汽车整车行业 VOC 排放情况及减排方案研究[J]. 环境与发展, 2018(1):64~66,68.
- [12] 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型 VOCs 排放特征[J]. 环境科学, 2015(6):1944~1951.
- [13] 夏思佳,乔月珍,穆肃,等. 江苏省汽车涂装行业 VOCs 排放特征与污染控制对策[J]. 环境监控与预警, 2017,9(6):19~23.
- [14] 赵建国,罗红成,黄碧纯,等. 广州市工业挥发性有机物排放特征研究[J]. 环境污染与防治, 2012,34(2):96~101.
- [15] 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.