

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2021.123

重庆市汽车整车制造业涂装工序 VOCs 排放特征

钱珍余^{1,2}, 余家燕^{1,2,3}, 李翰青^{1,2}, 周 玉^{1,2}, 冯 婧^{1,2}

(1.重庆市生态环境监测中心,重庆 401147;2.重庆市挥发性有机污染物治理与应用评估工程技术研究中心,重庆 401147;3.中国科学技术大学 合肥物质研究院,合肥 230026)

摘要:针对重庆市汽车整车制造业涂装工序挥发性有机物(VOCs)排放量大、排放特征不明的问题,对 28 家汽车整车企业基本情况进行调研,选择 9 家代表性企业进行涂料 VOCs 特征组分调查,选取 3 家典型企业进行 VOCs 源成分谱监测,并使用最大增量反应活性(MIR)法计算各 VOCs 组分的臭氧生成贡献。调研和监测结果表明:喷漆和喷漆后烘干为汽车涂装的 VOCs 重点产排污环节;芳香烃是汽车涂装的 VOCs 主要物种,质量分数在 34.66%~88.47%之间;三甲苯、二甲苯和乙基甲苯等芳香烃和甲基异丁基酮、乙酸乙酯等含氧挥发性有机物(OVOCs)是汽车涂装的 VOCs 特征组分,尤其是 1,2,4-三甲苯(质量分数为 12.82%~28.65%);VOCs 特征组分受原辅材料和废气治理设施影响,如溶剂成分及含量、治理设施运行参数、所用吸附浓缩材料;1,2,4-三甲苯对臭氧生成潜势(OFP)贡献最大。

关键词:汽车整车制造业;涂装工序;挥发性有机物;重点产排污环节;排放特征;臭氧生成潜势
中图分类号:X51 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-582X(2022)04-122-12

Emission characteristics of volatile organic compounds from the painting procedure of automotive manufacturing in Chongqing

QIAN Zhenyu^{1,2}, YU Jiayan^{1,2,3}, LI Hanqing^{1,2}, ZHOU Yu^{1,2}, FENG Jing^{1,2}

(1. Chongqing Ecology and Environment Monitoring Center, Chongqing 401147, P. R. China;
2. Chongqing Engineering Research Center for VOCs Pollution Control and Application Evaluation, Chongqing 401147, P. R. China; 3. Hefei Institutes of Physical Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract: Automotive manufacturing industry in Chongqing faces the problem of large emission of volatile organic compounds (VOCs) and unclear characteristics of pollutant emission during painting procedure. In this work, the site investigations of twenty-eight automotive manufacturing enterprises' basic situation and 9 representative enterprises' VOCs characteristic components of coating were carried out. Among these enterprises, VOCs source spectrum of 3 typical enterprises was monitored to analyze featured pollutants. The maximum incremental reactive activity method was used to estimate the contribution of

收稿日期:2021-03-01 网络出版日期:2021-07-09

基金项目:重庆市技术创新与应用示范专项重点研发项目(cstc2018jszx-zdyfxmX0018)。

Supported by the Key R & D projects of Chongqing Technology Innovation and Application Demonstration Program (cstc2018jszx-zdyfxmX0018).

作者简介:钱珍余(1990—),女,硕士,主要研究方向为环境监测与环境管理,(E-mail)445030150@qq.com。

通信作者:余家燕,女,博士研究生,正高级工程师,主要研究方向为环境监测与环境管理,(E-mail) yujiayank@163.com。

VOCs components to ozone production. The results of survey and monitoring reveal that the paint spraying and drying were the major points where VOCs were produced and emitted in the painting procedure of automotive manufacturing. Aromatic hydrocarbons were the main species of VOCs, accounting for 34.66% to 88.47%. Aromatic hydrocarbons and oxygenated volatile organic compounds (OVOCs), such as trimethyl benzene, xylene, ethyl toluene, methyl isobutyl ketone and ethyl acetate were VOCs characteristic components, especially 1,2,4-trimethyl benzene accounting for 12.82% to 28.65%. VOCs characteristic components were affected by raw materials and waste gas treatment facilities, such as composition and content of solvent, operating parameters of waste gas treatment facilities and adsorption materials. The 1,2,4-trimethyl benzene was the most active component for ozone generation.

Keywords: automotive manufacturing; painting procedure; volatile organic compounds; important generated and emitted links; emission characteristics; ozone formation potential

近年来,重庆市空气质量虽然总体趋好,但冬季雾霾和夏季臭氧等问题仍比较突出,大气污染呈现出区域性、复合型特征^[1-5],PM_{2.5}和O₃污染成为影响城市空气质量的主要因素^[6-10]。挥发性有机物(VOCs)是PM_{2.5}和臭氧生成的重要前体物^[11-17],具有致癌、致畸、致突变的作用,直接危害人体健康^[18-20],VOCs排放控制程度将对改善重庆市环境空气质量和人居环境产生显著影响。

汽车制造业为重庆市支柱性产业之一,据重庆统计年鉴,2017年汽车产量为299.82万辆,汽车制造业工业总产值占全市工业总产值的22.02%^[21]。汽车制造业同时也是重庆市主要的VOCs排放行业之一,据重庆大气污染源排放清单,2017年重庆汽车制造业VOCs排放量占全市工业源的18.40%,汽车涂装是汽车制造业VOCs排放的主要来源。汽车整车涂装具有以下3个特点,致使其VOCs排放特征较为复杂:1)生产环节长,各环节VOCs产生量、排放量不同,重点产排污环节应为VOCs治理的重点;2)含VOCs的原辅料使用量较大且种类繁多、成分复杂^[22-23],如涂料包括环氧树脂漆、丙烯酸漆、聚酯漆和氨基漆等,溶剂涉及芳香烃类、酯类、醇类、酮类等^[24-25],环境毒性、臭氧生成活性也不同^[26-29];3)VOCs治理设施多样,治理效果参差不齐。目前已有部分学者对重庆市^[23-24]、上海市^[30]、珠三角^[31]等地区汽车涂装行业的VOCs排放特征进行研究,但针对汽车整车制造业涂装工序VOCs重点产排污环节排放特征的研究还鲜见报道。笔者通过详细调研并选取3家典型企业开展VOCs源成分谱监测,并使用最大增量反应活性(以下简称“MIR”)法计算各VOCs组分对臭氧生成的贡献,摸清重庆市汽车整车制造业涂装工序重点产排污环节及VOCs特征组分,以期有针对性地为汽车整车制造业VOCs废气控制技术的选择、评估和研发,以及VOCs减排计划制定、相关排放标准完善提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 研究对象

通过现场调研和资料收集的方式,收集整理了2017年重庆市28家汽车整车制造企业基本情况(以下简称“2017年统计结果”),主要包括生产工艺类型、各生产环节VOCs产排污量、含VOCs的原辅材料种类及用量等,以确定重庆市汽车整车制造业典型生产工艺、重点产排污环节、典型涂料等;并在此基础上,按照典型涂料用量大、涂装工艺完整等原则,2019年选择了9家汽车整车制造企业(编码为企业A~I)开展了重庆市典型涂料VOCs特征组分调查;最终根据生产规模大、涂装工艺典型、产污环节代表性强、VOCs排放量大等原则,2019年在9家调研企业中筛选出3家典型企业(企业A~C)开展VOCs排放特征监测分析。

1.2 样品采集与分析

1.2.1 样品采集

采样前用RAE3000 PGM-7340便携式VOCs检测仪对有组织废气浓度进行预检测,根据预检测数值确定稀释倍数。采样时用崂应3036型VOC采样器将样品采集到气袋中,采集气体样品1L,采样方法参照《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法(GB/T 16157—1996)》和《固定源废气监测技术规范

(HJ/T397—2007)》。根据稀释倍数使用 Agilent 针筒从气袋中抽取相应体积的采样气体转移至 3.2 L 苏玛罐。样品均在企业生产工况正常、废气处理设施运行正常时和气体混合均匀且气流平稳的区域采集。采样点位详见表 1。

表 1 采样点位
Table 1 Sampling locations

企业编码	采样点位	废气处理设施及废气排放去向
企业 A	烘干废气蓄热式热力焚化炉(以下简称“RTO”)进口	烘干废气经收集进入 RTO 处理后排放
	烘干废气 RTO 出口	
企业 B	烘干废气 RTO 进口	烘干废气经收集进入 RTO 处理后排放
	烘干废气 RTO 出口	
	喷漆废气文丘里排口	喷漆废气经文丘里喷漆室除漆雾后直排
企业 C	喷漆废气沸石转轮进口	喷漆废气经收集进入四级过滤箱过滤,再进入沸石转轮吸附浓缩,吸附后的废气排放,再利用通入小风量加热气体对沸石转轮进行脱附再生,脱附后的浓缩高浓度废气进入 RTO 处理后排放
	吸附后的废气沸石转轮出口	

1.2.2 分析方法

分析方法参照标准 HJ759-2015《环境空气挥发性有机物的测定采用罐采样/气相色谱-质谱法》进行 VOCs 全组分分析,目标检测物为 106 种挥发性有机物,其中含氧挥发性有机物(以下简称“OVOCs”)12 种,芳香烃 17 种,卤代烃 34 种,烷烃 29 种,烯烃 11 种,炔烃 1 种,其他 2 种。样品经三级冷阱预浓缩、热解析后,进入气相色谱质谱分离,用质谱检测器进行检测。通过与标准物质质谱图和保留时间比较定性,用内标法定量。VOCs 分析仪采用安捷伦 7890A 气相色谱仪(Agilent 7890A)。

1.3 臭氧生产潜势计算

本研究中使用 MIR 法研究典型企业涂装工序重点产排污环节的臭氧生成潜势(以下简称“OFP”)。由于企业 VOCs 排放强度和排放浓度变化较大,采用各 VOCs 组分在总挥发性有机物(以下简称“TVOCs”)中的质量分数来计算各组分的臭氧生成潜势,可避免受 VOCs 排放强度和浓度的影响。MIR 法计算公式如下:

$$S_i = \text{MIR}_j \times f_{ij} \quad (1)$$

式中: S_i 为从源 i 排放 1 g VOCs 生成臭氧的量的估算值; f_{ij} 为源 i 中物种 j 的质量分数; MIR_j 为物种 j 的最大增量反应活性系数。本研究中涉及的 VOCs 物种 MIR 系数参考 Cater^[32]的研究结果。

2 结果与讨论

2.1 重庆市汽车整车制造业涂装工序典型生产工艺

对重庆市 28 家汽车整车制造企业涂装生产工艺进行统计,调查发现典型工艺有 5 种,分别为溶剂型 3C1B 工艺(三涂一烘)、溶剂型 3C2B 工艺(三涂两烘)、水性 3C2B 工艺、水性 3C1B2PH 工艺(PH 表示预加热闪干)、水性 3C1B-1PH 和 B1B2 工艺(B1 表示喷底色漆 1 次,B2 喷底色漆 2 次)等,工艺流程详见图 1~5。VOCs 是汽车整车制造业的首要污染物,主要在涂装工序集中排放。VOCs 产排污环节随生产工艺变化有所不同,但主要为电泳底漆、电泳底漆烘干、喷密封胶、密封胶烘干、喷漆(中涂漆、色漆(面漆)、单光漆)、喷漆后烘干(流平、闪干及烘干)。

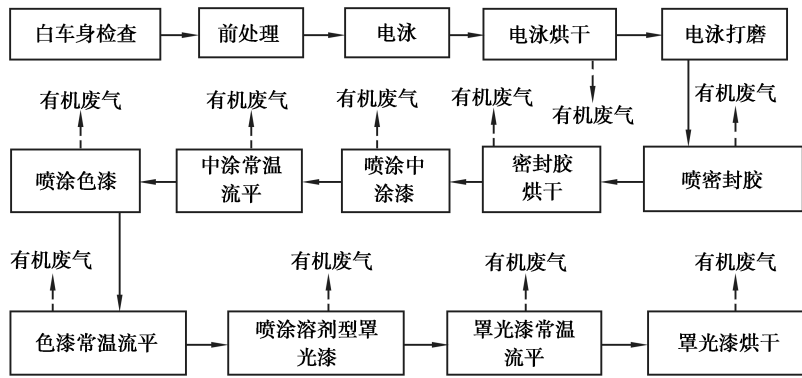


图 1 溶剂型 3C1B 涂装工艺

Fig. 1 Coating process of solvent-type 3C1B

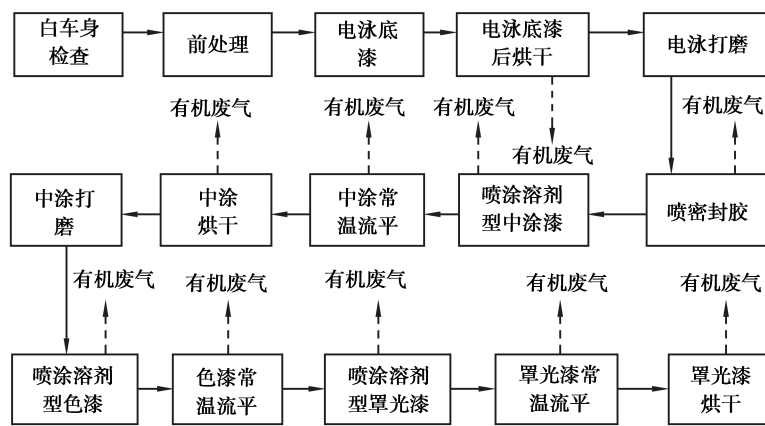


图 2 溶剂型 3C2B 工艺

Fig. 2 Coating process of solvent-type 3C2B

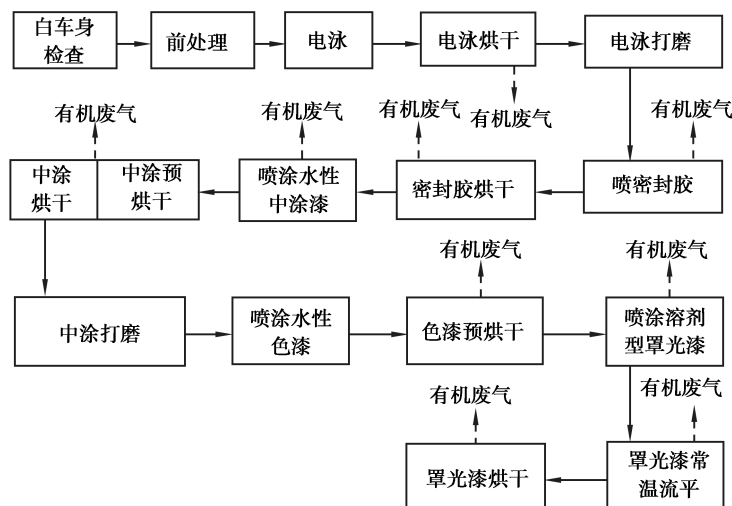


图 3 水性 3C2B 涂装工艺

Fig. 3 Coating process of waterborne 3C2B

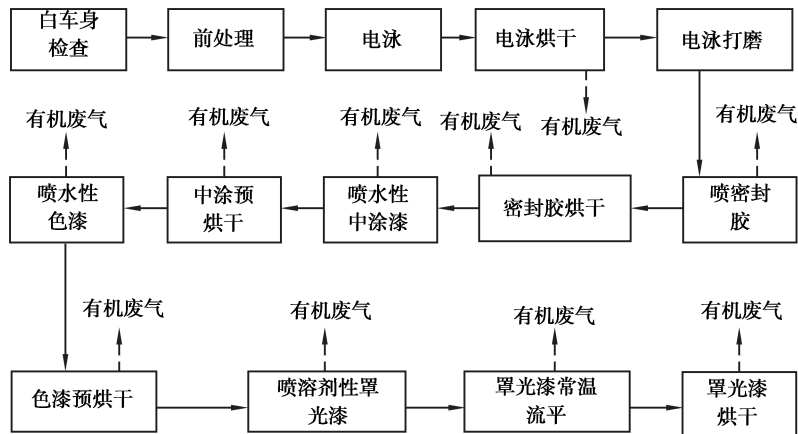


图 4 水性 3C1B2PH 工艺

Fig. 4 Coating process of waterborne 3C1B2PH

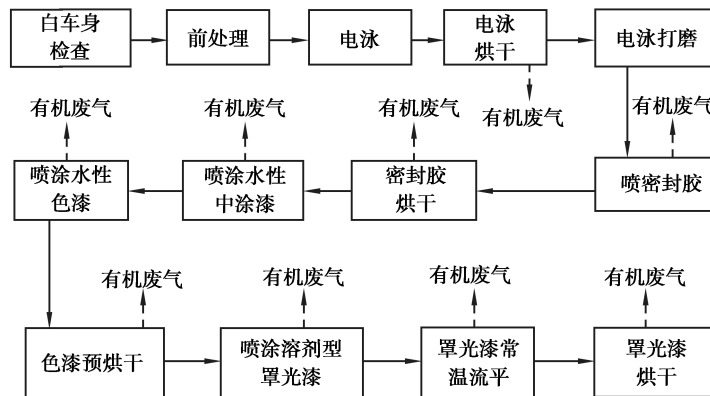


图 5 水性 3C1B-1PH 和 B1B2 工艺

Fig. 5 Coating process of waterborne 3C1B2PH and B1B2

2.2 重庆市汽车整车制造业涂装工序 VOCs 重点产排污环节

根据 2017 年统计结果,28 家企业中涂装工序各环节 VOCs 产排污量占比详见表 2。可以看出各环节 VOCs 产生量从大到小依次是喷漆(73.25%)>喷漆后烘干(13.20%)>电泳底漆烘干(7.20%)>喷胶、喷胶后烘干(5.1%)>电泳底漆(1.26%);各环节 VOCs 排放量从大到小依次是喷漆(72.67%)>喷漆后烘干(13.54%)>电泳底漆烘干(7.54%)>喷胶、喷胶后烘干(4.94%)>电泳底漆(1.31%),由此可见喷漆和喷漆后烘干是重庆市汽车整车制造业涂装工序的 VOCs 重点产排污环节,是下一步 VOCs 减排的重点,尤其是喷漆环节,部分企业喷漆废气仅通过文丘里湿式除漆雾后即直排环境,对环境质量影响较大。建议相关企业完善废气治理设施安装,相关部门将重点产排污环节作为重点管控环节。

表 2 汽车整车制造业涂装工序各环节 VOCs 产排污占比

Table 2 Proportion of production and emission of VOCs in each step of painting procedure in automotive manufacturing

产排污环节名称	VOCs 产生量占比/%	VOCs 排放量占比/%
电泳底漆	1.26	1.31
电泳底漆烘干	7.20	7.54
喷胶、喷胶后烘干	5.10	4.94
喷漆	73.25	72.67
喷漆后烘干	13.20	13.54

2.3 重庆市汽车整车制造业涂装工序典型涂料的 VOCs 特征组分

根据 2017 年统计结果,28 家企业涂装工序中含 VOCs 的原辅料使用情况及其 VOCs 排放量情况详见表 3。可见中涂漆、面漆和罩光漆的用量和 VOCs 排放量在重庆市汽车整车制造业涂料用量和 VOCs 排放量中占比均最大,分别为 47.13%和 69.35%,这类涂料对汽车整车制造业涂装工序 VOCs 排放贡献最大,是该行业的典型涂料。

表 3 汽车整车制造业涂装工序含 VOCs 的原辅料使用情况和 VOCs 排放情况

Table 3 Amount of raw materials containing VOCs and its emission of VOCs in automotive manufacturing painting procedure

涂料名称	使用量占比/%	VOCs 排放量占比/%
中涂漆、面漆、罩光漆	47.13	69.35
电泳底漆	37.62	7.16
密封胶、底胶	9.93	4.48
清洗溶剂	2.42	12.41
油性漆	1.77	6.54
其他漆	1.13	0.07

根据 2019 年重庆市典型涂料 VOCs 特征组分调查结果,调研的 9 家企业的典型涂料中二甲苯、三甲苯的使用情况详见表 4。9 家企业中除 2 家企业的中涂漆和面漆为水性漆外,其他企业的中涂漆、面漆和罩光漆均为溶剂型漆且溶剂成分复杂,但共性为均含有二甲苯,大部分还含有三甲苯(含量约为:二甲苯 $\geq 5\%$,三甲苯 $\geq 10\%$)。据 2017 年统计结果验证,9 家企业中这部分含二甲苯、三甲苯的典型涂料用量占 28 家整车企业涂装工序典型涂料用量的 69.97%,说明二甲苯和三甲苯类溶剂在典型涂料中使用率较高,是典型涂料的 VOCs 特征组分。

表 4 典型涂料中二甲苯、三甲苯的使用情况

Table 4 Service condition of trimethyl benzene and xylene in typical coating

企业编码	中涂漆	面漆	罩光漆
企业 A	●▲	●▲	●▲
企业 B			●▲
企业 C	●	●	●▲
企业 D	●	●▲	●▲
企业 E	●▲	●▲	●▲
企业 F	●▲	●▲	●▲
企业 G	●▲	●▲	●▲
企业 H		●▲	●▲
企业 I			●▲

注:●为二甲苯;▲为三甲苯;二甲苯含量约 $\geq 5\%$,三甲苯含量约 $\geq 10\%$ 。

2.4 典型企业涂装工序重点排放环节 VOCs 排放特征

3 家典型企业规模均为大型,年设计生产能力合计为 64 万辆,产品类型涉及重型载货汽车、微型客车和

乘用车,生产工艺覆盖使用率较高的溶剂型 3C1B 和水性 3C1B2PH,根据 2017 年统计结果验证,3 家典型企业涂装工序的 VOCs 产生量和排放量占 28 家整车企业涂装工序的 VOCs 产生量和排放量的 44.56% 和 41.54%,典型企业的选择具有一定代表性。

2.4.1 采样点位 TVOCs 浓度水平

根据监测结果,3 家典型企业各采样点 TVOCs 浓度水平详见表 5。总体来看,除企业 B 喷漆废气无治理实施外,其他企业的涂装废气经治理设施处理后,TVOCs 浓度均有不同程度的下降,烘干废气的排放特点为风量相对较小,TVOCs 浓度较高,喷漆废气的排放特点为风量较大,TVOCs 浓度较低。

表 5 各采样点的 TVOCs 浓度水平
Table 5 TVOCs concentration of each monitoring points

企业编码	采样点位	风量/(m ³ ·h ⁻¹)	TVOCs 浓度/(mg·m ⁻³)
企业 A	烘干废气 RTO 进口	1.74×10 ⁴	65.89
	烘干废气 RTO 出口	1.74×10 ⁴	34.18
企业 B	烘干废气 RTO 进口	4.44×10 ⁴	407.58
	烘干废气 RTO 出口	4.44×10 ⁴	40.93
	喷漆废气文丘里排口	7.97×10 ⁵	4.91
企业 C	喷漆废气沸石转轮进口	7.08×10 ⁵	28.72
	吸附后的废气沸石转轮出口	7.08×10 ⁵	11.64

2.4.2 主要污染物物种

计算各 VOCs 组分的质量分数,再按照芳香烃、OVOCs、卤代烃、烷烃、烯烃、炔烃和其他进行分类统计,获得典型企业涂装工序重点产排污环节及废气治理后 VOCs 物种组成情况,详见表 6。

表 6 各重点环节 VOCs 物种组成及废气治理后污染物物种组成情况

Table 6 Species composition of VOCs in each important production link and species changes after waste gas treatment

采样点位	质量分数/%				
	OVOCs	芳香烃	卤代烃	烷烃	烯烃、炔烃和其他
企业 A 烘干废气 RTO 进口	5.47	88.47	2.59	2.43	1.04
企业 A 烘干废气 RTO 出口	26.73	56.69	5.98	8.73	1.87
企业 B 烘干废气 RTO 进口	3.17	77.27	0.90	17.16	1.50
企业 B 烘干废气 RTO 出口	2.23	72.69	2.79	20.80	1.49
企业 B 喷漆废气文丘里排口	62.45	34.66	0.00	2.89	0.00
企业 C 喷漆废气沸石转轮进口	18.86	56.98	22.01	2.00	0.15
企业 C 吸附后的废气沸石转轮出口	9.83	66.69	22.50	0.91	0.07

从表 6 可以看出,企业 A 烘干废气 VOCs 物种以芳香烃和 OVOCs 为主,尤其是芳香烃,质量分数达到了 88.47%,OVOCs 质量分数为 5.47%。企业 B 烘干废气 VOCs 物种以芳香烃和烷烃为主,质量分数分别为 77.27% 和 17.16%。企业 B 喷漆废气 VOCs 物种以芳香烃和 OVOCs 为主,质量分数依次为 34.66% 和 62.45%。企业 C 喷漆废气 VOCs 物种以芳香烃和卤代烃为主,质量分数分别为 56.98% 和 22.01%。总体来说,汽车整车制造业涂装工序 VOCs 重点产排污环节主要污染物种以芳香烃为主。此外,废气治理设施对 VOCs 物种有较明显的影响,且不同的治理设施影响不同。企业 A 的烘干废气经 RTO 处理后,各种芳香烃占比明显下降,而 OVOCs 占比上升;企业 B 的烘干废气经 RTO 处理后,各 VOCs 物种占比基本一致,分析

其原因与 RTO 运行参数不同有关^[33]。企业 C 的喷漆废气经沸石转轮处理后,OVOCs 和芳香烃的占比变化较大,原因与其吸附材料有关^[34]。

2.4.3 VOCs 特征污染物

将典型企业的 VOCs 组分质量分数进行排序,按照从高到低的原则,筛选出排放质量分数前 10 的组分,获得典型企业涂装工序重点产排污环节 VOCs 特征组分及其在废气治理后的变化,详见表 7。

表 7 各重点环节 VOCs 特征组分及废气治理后各组分的质量分数变化

组分名称	components after treatment							%
	企业 A 烘干废气		企业 B 烘干废气		企业 B 喷漆废气	企业 C 喷漆废气	企业 C 吸附后的废气	
	RTO 进口	RTO 出口	RTO 进口	RTO 出口	文丘里排口	沸石转轮进口	沸石转轮出口	
1,2,4-三甲基苯	21.00	9.72	28.65	25.67	12.82	17.04	21.61	
1,3,5-三甲基苯	3.08	1.43	5.10	4.69	1.98	2.41	2.65	
邻二甲苯	16.90	11.84	2.22	1.79	2.09	4.25	5.08	
邻乙基甲苯	4.55	2.28	5.39	5.11	2.18	3.41	3.72	
对乙基甲苯	3.42	1.93	4.08	3.98	4.89	3.04	3.61	
间乙基甲苯	6.65	3.50	9.02	8.50		3.75	4.91	
间/对二甲苯	15.63	12.40			3.53	13.60	14.88	
1,2,3-三甲基苯	5.61	2.41	8.05	8.00				
甲苯						2.70	3.59	
乙基苯	6.59	5.96						
对二乙基苯			7.21	7.69				
癸烷			9.58	10.86				
十二烷			3.64	6.60				
2,2,4-三甲基戊烷					5.67			
异丙醇					11.60			
甲基异丁基酮	2.12	5.06			43.67			
2-己酮					7.19			
乙酸乙酯						17.84	8.33	
氯代甲苯						14.20	17.47	
前 10 种组分质量分数合计	85.56	56.63	82.93	82.89	95.63	82.23	85.84	

企业 A 烘干废气检测出 106 种组分,质量分数前 10 种组分占 TVOCs 的 85.56%,质量分数最高的前 3 种物质依次是二甲苯(32.53%)、三甲苯(29.69%)、乙基甲苯(14.62%),占 TVOCs 的 76.84%。企业 B 烘干废气检测出 106 种组分,质量分数前 10 种组分占 TVOCs 的 82.93%,占比最高的前 3 种物质依次是三甲苯(41.79%)、乙基甲苯(18.48%)、癸烷(9.58%),占 TVOCs 的 69.86%。可见二甲苯、三甲苯、乙基甲苯是典型企业涂装工序烘干废气 VOCs 特征污染物。

企业 B 喷漆废气风量大, 废气浓度偏低, 共检测出 13 种组分, 质量分数前 10 种组分占 TVOCs 的 95.63%, 质量分数最高的前 3 种物质依次是甲基异丁基酮(43.67%)、三甲苯(14.8%)、异丙醇(11.60%), 占 TVOCs 的 70.07%。企业 C 喷漆废气风量较大, 浓度偏低, 检测出 90 种组分, 质量分数前 10 种组分占 TVOCs 的 85.84%, 质量分数最高的前 3 种物质依次是三甲苯(19.45%)、二甲苯(17.84%)、乙酸乙酯(17.84%), 占 TVOCs 的 55.13%。可见二甲苯、三甲苯、甲基异丁基酮、乙酸乙酯是典型企业涂装工序喷漆废气 VOCs 特征污染物。

由此可见, 典型企业涂装工序重点排放环节废气(喷漆废气和烘干废气)VOCs 特征污染物是三甲苯、二甲苯和乙基甲苯等芳香烃和甲基异丁基酮、乙酸乙酯等 OVOCs, 尤其是 1,2,4-三甲基苯(质量分数为 12.82%~28.65%)。该研究结果与企业含 VOCs 的原辅材料成分一致。建议基于企业 VOCs 排放特征选择、设计安装适宜的废气治理设施系统, 提高废气治理效率。

企业 A 的烘干废气经 RTO 处理后, 特征组分质量分数明显下降, 尤其是 1,2,4-三甲基苯从 21.00% 降到了 9.72%; 而企业 B 烘干废气经 RTO 处理后特征组分总体变化不大; 企业 C 喷漆废气经沸石转轮处理后除乙酸乙酯变化较大(从 17.84% 到 8.33%) 之外, 其他特征组分变化基本一致。分析其原因可能与 RTO 运行参数、所用吸附浓缩材料有关。

2.5 典型企业单位 VOCs 排放臭氧生成潜势计算结果分析

按照从高到低的原则, 筛选出典型企业涂装工序重点排放环节 OFP 前 10 的 VOCs 组分, 详见表 8。

表 8 各重点环节 VOCs 组分的臭氧生成潜势

Table 8 Ozone formation potentials of VOCs components from each important production link

目标化合物	MIR 值	企业 A 烘干废气 OFP/(g·g ⁻¹)	企业 B 烘干废气 OFP/(g·g ⁻¹)	企业 B 喷漆废气 OFP/(g·g ⁻¹)	企业 C 喷漆废气 OFP/(g·g ⁻¹)
1,2,4-三甲基苯	8.87	1.86	2.54	1.14	1.51
1,2,3-三甲基苯	11.97	0.67	0.96		0.20
间乙基甲苯	7.39	0.49	0.67		0.28
1,3,5-三甲基苯	11.76	0.36	0.60	0.23	0.28
对二乙基苯	4.43		0.32		
邻乙基甲苯	5.59	0.25	0.30	0.12	0.19
对乙基甲苯	4.44	0.15	0.18	0.22	0.14
邻二甲苯	7.64	1.29	0.17	0.16	0.32
间/对二甲苯	7.76	1.21	0.16	0.27	1.06
间二乙基苯	7.10		0.09		
乙基苯	3.04	0.20			
甲苯	4.00				0.11
甲基异丁基酮	3.88	0.08		1.69	
异丙醇	0.61			0.07	
2-己酮	3.14			0.23	
乙酸乙酯	0.63				0.11
2,2,4-三甲基戊烷	1.26			0.07	
前 10 种组分 OFP 合计		6.58	6.00	4.21	4.19
106 种组分 OFP 合计		6.90	6.41	4.27	4.39

企业 A 和 B 烘干废气 OFP 分别为 $6.90 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $6.41 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 烘干废气 VOCs 组分臭氧生成潜势较高。企业 A 和 B 烘干废气前 10 种组分 OFP 分别占 106 种组分 OFP 的 95.36% 和 93.60%, 主要贡献物种是芳香烃, 主要贡献组分是 1,2,4-三甲基苯、邻二甲苯、间/对二甲苯、1,2,3-三甲基苯、间乙基甲苯和 1,3,5-三甲基苯等。

企业 B 和 C 喷漆废气臭氧生成潜势分别为 $4.27 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4.39 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 喷漆废气 VOCs 组分 OFP 相对烘干废气较低。企业 B 和 C 喷漆废气前 10 种组分 OFP 分别占 106 种组分 OFP 的 98.59% 和 95.44%, 主要贡献物种是芳香烃和 OVOCs, 主要贡献组分是 1,2,4-三甲基苯、间/对二甲苯和甲基异丁基酮等。

由此可见, 典型企业涂装工序重点排放环节废气(喷漆废气和烘干废气)对 OFP 贡献较大的 VOCs 物质是三甲苯、二甲苯、乙基甲苯和甲基异丁基酮, 尤其是 1,2,4-三甲基苯($1.14 \sim 2.54 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)。已有研究发现车用涂料采用三甲苯等苯系物作为替代溶剂^[31], 虽一定程度地降低了 VOCs 组分毒性, 却提高了其臭氧生成潜势。

因此建议汽车整车涂装行业控制含二甲苯、三甲苯的溶剂型涂料的使用, 推进水性涂料、高固体分涂料替代, 提高治理设施对三甲苯类物质的针对性, 完善相关排放标准。

3 结 论

1) 重庆市汽车整车制造业典型的涂装生产工艺有 5 种, 分别为溶剂型 3C1B 工艺、溶剂型 3C2B 工艺、水性 3C2B 工艺、水性 3C1B2PH 工艺、水性 3C1B-1PH 和 B1B2 工艺。

2) 喷漆和喷漆后烘干环节为重庆市汽车整车制造业涂装工序的重点产排污环节, VOCs 产生量和排放量占比分别为 73.25% 和 72.67%, 尤其是喷漆环节, 部分企业喷漆废气仅通过文丘里湿式除漆雾后即直排环境。建议相关企业完善废气治理设施安装, 相关部门将重点产排污环节作为重点管控环节。

3) 中涂漆、面漆和罩光漆是汽车整车制造业涂装工序的典型涂料, 二甲苯和三甲苯是典型涂料的 VOCs 特征组分。

4) 典型汽车整车制造业涂装工序 VOCs 排放特征为芳香烃是主要污染物种, 质量分数在 34.66%~88.47% 之间; 三甲苯、二甲苯和乙基甲苯等芳香烃和甲基异丁基酮、乙酸乙酯等 OVOCs 是典型企业的 VOCs 特征污染物, 尤其是 1,2,4-三甲基苯(质量分数为 12.82%~28.65%), 该结果与原辅材料组分对应。建议基于企业 VOCs 排放特征选择、设计安装适宜的废气治理设施系统, 提高废气治理效率。

5) 汽车整车制造业涂装工序 VOCs 特征组分受原辅材料和废气治理设施影响, 比如溶剂成分及含量、治理设施运行参数、所用吸附浓缩材料。

6) 典型企业涂装工序重点环节有机废气的 OFP 在 $4.27 \sim 6.90 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 对 OFP 贡献较大的物质是三甲苯、二甲苯、乙基甲苯、甲基异丁基酮等, 尤其是 1,2,4-三甲基苯($1.14 \sim 2.54 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)。已有研究发现车用涂料采用三甲苯等苯系物作为替代溶剂, 虽一定程度地降低了 VOCs 组分毒性, 却提高了其臭氧生成潜势, 因此建议汽车整车涂装行业控制含二甲苯、三甲苯的溶剂型涂料的使用, 推进水性涂料、高固体分涂料替代, 提高治理设施对三甲苯类物质的针对性, 完善相关排放标准。

参考文献:

- [1] Feng Y Y, Ning M, Lei Y, et al. Defending blue sky in China: effectiveness of the "Air Pollution Prevention and Control Action Plan" on air quality improvements from 2013 to 2017 [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 252: 109603.
- [2] Li J, Zhai C Z, Yu J Y, et al. Spatiotemporal variations of ambient volatile organic compounds and their sources in Chongqing, a mountainous megacity in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 1442-1452.
- [3] Chen Y, Xie S D, Luo B, et al. Particulate pollution in urban Chongqing of southwest China: historical trends of variation, chemical characteristics and source apportionment [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 584/585: 523-534.
- [4] Chen Y, Yang F M, Mi T, et al. Characterizing the composition and evolution of and urban particles in Chongqing (China) during summertime [J]. *Atmospheric Research*, 2017, 187: 84-94.

- [5] Xing C Z, Liu C, Hu Q H, et al. Identifying the wintertime sources of volatile organic compounds (VOCs) from MAX-DOAS measured formaldehyde and glyoxal in Chongqing, southwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 715: 136258.
- [6] 尹杰. 重庆市主城区 PM_{2.5} 的时空格局及影响因素分析[D]. 重庆: 重庆师范大学, 2019.
Yin J. Analysis on the spatial and temporal pattern of PM_{2.5} and its influencing factors in the main urban area of Chongqing [D]. Chongqing: Chongqing Normal University, 2019. (in Chinese)
- [7] 刘芮伶, 翟崇治, 李礼, 等. 重庆市 VOCs 浓度特征和关键活性组分[J]. *中国环境监测*, 2017, 33(4): 118-125.
Liu R L, Zhai C Z, Li L, et al. Concentration characteristics and key reactive species of ambient VOCs in Chongqing[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, 33(4): 118-125. (in Chinese)
- [8] 黄伟, 余家燕, 唐晓, 等. 重庆夏季区域臭氧污染状况与成因分析[J]. *四川环境*, 2015, 34(4): 91-96.
Huang W, Yu J Y, Tang X, et al. Regional ozone pollution status and causes of Chongqing in summer[J]. *Sichuan Environment*, 2015, 34(4): 91-96. (in Chinese)
- [9] 刘姣姣, 蒋昌潭, 宋丹, 等. 重庆夏季近地面臭氧变化规律及影响因素分析[J]. *重庆大学学报*, 2014, 37(8): 91-98.
Liu J J, Jiang C T, Song D, et al. Analysis of distribution characteristics of surface ozone and its influencing factors in summer in Chongqing[J]. *Journal of Chongqing University*, 2014, 37(8): 91-98. (in Chinese)
- [10] 黄伟, 余家燕, 刘萍, 等. 重庆市城区臭氧监测状况及现状简析[J]. *三峡环境与生态*, 2010, 32(2): 8-10.
Huang W, Yu J Y, Liu P, et al. The analysis and evaluation of ozone pollution in Chongqing City[J]. *Environment and Ecology in the Three Gorges*, 2010, 32(2): 8-10. (in Chinese)
- [11] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, et al. Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 192: 55-71.
- [12] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, et al. VOC characteristics, sources and contributions to SOA formation during haze events in Wuhan, Central China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 2624-2639.
- [13] Wei W, Lv Z F, Li Y, et al. A WRF-Chem model study of the impact of VOCs emission of a huge petro-chemical industrial zone on the summertime ozone in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 175: 44-53.
- [14] Tong R P, Zhang L, Yang X Y, et al. Emission characteristics and probabilistic health risk of volatile organic compounds from solvents in wooden furniture manufacturing[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 208: 1096-1108.
- [15] Wang M, Qin W, Chen W T, et al. Seasonal variability of VOCs in Nanjing, Yangtze River Delta: implications for emission sources and photochemistry[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 223: 117254.
- [16] Liu Y F, Song M D, Liu X G, et al. Characterization and sources of volatile organic compounds (VOCs) and their related changes during ozone pollution days in 2016 in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113599.
- [17] Liu Y H, Wang H L, Jing S G, et al. Characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) in Shanghai during summer: implications of regional transport[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 215: 116902.
- [18] Xiong Y, Bari M A, Xing Z Y, et al. Ambient volatile organic compounds (VOCs) in two coastal cities in western Canada: spatiotemporal variation, source apportionment, and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 706: 135970.
- [19] Song S K, Shon Z H, Kang Y H, et al. Source apportionment of VOCs and their impact on air quality and health in the megacity of Seoul[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 763-774.
- [20] Zhang X M, Xue Z G, Li H, et al. Ambient volatile organic compounds pollution in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 55: 69-75.
- [21] 杨弘毅, 李涛明. 2020 重庆统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020.
Yang H Y, Li T M. Chongqing Statistical Yearbook 2020[M]. Beijing: China Statistics Press, 2020. (in Chinese)
- [22] 范例, 李鹏, 李文生, 等. 重庆市汽车产业园挥发性有机物排放特征[J]. *环境工程技术学报*, 2018, 8(5): 571-576.
Fan L, Li P, Li W S, et al. Characterization of VOCs emission in automotive industrial park in Chongqing[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2018, 8(5): 571-576. (in Chinese)
- [23] 方维凯, 罗倩, 王晓宸, 等. 重庆市汽车涂装挥发性有机物排放特征[C]//2015 年中国环境科学学会学术年会论文集. 深圳: 中国环境科学学会, 2015: 1003-1009.
Fang W K, Luo Q, Wang X C, et al. Emission characteristics of volatile organic compounds from automobile coating in Chongqing [C]// 2015 Chinese Society for Environmental Sciences Academic Annual Meeting Proceedings. Shenzhen:

- Chinese Society for Environmental Sciences, 2015:1003-1009. (in Chinese)
- [24] 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.
- [25] 田亮, 魏巍, 程水源, 等. 典型有机溶剂使用行业 VOCs 成分谱及臭氧生成潜势[J]. *安全与环境学报*, 2017, 17(1): 314-320.
- Tian L, Wei W, Cheng S Y, et al. Source profiles and ozone formation potential of volatile organic compounds from the use of solvents in typical industry[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, 17(1): 314-320. (in Chinese)
- [26] 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.
- [27] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales[R]. Sacramento, California: California Air Resources Board, 2010.
- [28] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, 44(7): 881-899.
- [29] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(40): 5324-5335.
- [30] 邹文君, 修光利, 鲍仙华, 等. 汽车零配件涂装过程 VOCs 排放特征与案例分析[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(8): 1358-1364.
- Zou W J, Xiu G L, Bao X H, et al. Emission characteristics and case study of volatile organic compounds(VOCs) in typical auto parts painting processes[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(8): 1358-1364. (in Chinese)
- [31] 刘郁葱, 夏泽群, 高宗江, 等. 轻型汽车和汽车塑料配件涂装工艺过程的 VOCs 组分特征[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(11): 3944-3951.
- Liu Y C, Xia Z Q, Gao Z J, et al. Process-based emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from light vehicle and auto plastic parts manufacturing industry[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(11): 3944-3951. (in Chinese)
- [32] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [R]. Sacramento, California: California Air Resources Board, 2010.
- [33] 吴健, 高松, 陈曦, 等. 涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响[J]. *环境科学*, 2020, 41(4): 1582-1588.
- Wu J, Gao S, Chen X, et al. Source profiles and impact of volatile organic compounds in the coating manufacturing industry[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(4): 1582-1588. (in Chinese)
- [34] Li X Q, Zhang L, Yang Z Q, et al. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: a review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116213.

(编辑 罗 敏)