



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202007162

中图分类号 X51

文献标识码 A

潘昕, 张巍, 黄银芝, 等. 典型涂料制造企业 VOCs 排放量核算与排放特征分析[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 1049-1059.  
PAN Xin, ZHANG Wei, HUANG Yinzi, et al. Emissions accounting and characteristics of volatile organic compounds in typical paint manufacturing enterprises[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 1049-1059.

## 典型涂料制造企业 VOCs 排放量核算与排放特征分析

潘昕<sup>1,2</sup>, 张巍<sup>1,2,3,\*</sup>, 黄银芝<sup>1,2</sup>, 修光利<sup>1,2,3</sup>

1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 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
2. 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
3. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092

第一作者: 潘昕(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: VOCs 治理, 环境管理。E-mail: [panxin-1996@outlook.com](mailto:panxin-1996@outlook.com)  
\*通信作者: 张巍(1981—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 环境污染控制。E-mail: [zhangwei@ecust.edu.cn](mailto:zhangwei@ecust.edu.cn)

**摘要** 采集了上海地区 8 家不同类型的涂料制造企业中不同生产环节有组织排放的废气样本, 分析其 VOCs 组分特征和活性 VOCs 物种, 并应用 3 种实际排放量核算方法计算企业的 VOCs 年排放量, 分析了其与排污许可排放量的关系。结果表明: 1) 涂料制造行业排放废气的特征组分为芳香烃、OVOCs、卤代烃, 占全部 VOCs 质量浓度的 56.2%~99.1%, 乙酸乙酯、乙酸丁酯、4-乙基甲苯、间/对二甲苯、甲苯、甲乙酮是涂料制造行业 VOCs 排放的典型物种; 2) 基于 MIR 值法的计算结果, 芳香烃和 OVOCs 是涂料制造行业排放 VOCs 的主要活性组分, 累计 OFP 贡献率达 36.0%~99.8%, 其中, 4-乙基甲苯(52.1%)、氯乙烯(48.1%)、乙酸丁酯(47.9%)、乙酸乙酯(42.6%)、间/对二甲苯(41.3%)是各类涂料工艺废气中 OFP 贡献率最高的物质, 除苯系物、乙酸酯类化合物外, 氯乙烯、甲乙酮、四氢呋喃也是涂料制造过程中值得关注的活性物质; 3) 涂料制造企业车间的有组织废气 VOCs 排放量占全厂 VOCs 排放量的 75.0% 以上, 其次是实验室废气, VOCs 排放量为 3.5%~16.8%。在 VOCs 实际排放量核算中, 使用实测法的核算结果与物料衡算法接近, 且计算简便, 在正常运行时均低于许可排放限值; 而产污系数法所核算数值较许可排放限值更高, 在现阶段可作为一项惩罚性计算方法。

**关键词** 涂料制造业; 挥发性有机物(VOCs); 排放量核算; 排放特征

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是臭氧(O<sub>3</sub>)和细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)的重要前体物质<sup>[1-3]</sup>。其中, 涂料制造、油墨制造、包装印刷、工业涂装等工业污染源是 VOCs 排放的主要来源<sup>[4]</sup>, 各行业排放废气中 VOCs 的组分特征也越来越受到关注。涂料制造行业溶剂使用量高、种类繁多, VOCs 贡献占比大<sup>[5]</sup>。为减少涂料制造过程的 VOCs 产生, 对涂料行业采取了系列管控措施, 例如用低 VOCs 溶剂替代传统溶剂等<sup>[6]</sup>。由于涂料配方中新型溶剂组分的持续更新, 亟需针对不同功能涂料制造过程中排放的废气进行 VOCs 组分特征研究。不同 VOCs 转化成 O<sub>3</sub> 的潜力可通过最大增量反应值(maximum incremental reactivity, MIR)评估。结合 VOCs 排放浓度计算可得

收稿日期: 2020-07-27; 录用日期: 2020-10-25

基金项目: 生态环境部大气重污染成因与治理攻关项目(DOGG-05-18); 上海市“科技创新行动技术”社会发展科技攻关项目(20DZL20400)

VOCs 臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP)。该指标是衡量各类 VOCs 组分活性的重要指标之一, 已普遍应用于国内外对不同溶剂源 VOCs 组分活性的研究中<sup>[7-9]</sup>。

国家“十三五”生态保护规划中将 VOCs 作为总量控制因子, 并对其排放量进行了区域控制<sup>[10]</sup>, 因此, 针对区域<sup>[11]</sup>及典型行业<sup>[12]</sup>VOCs 排放量与许可量的研究受到重视。2020年3月, 《涂料、油墨、颜料及类似产品制造业排污许可申请与核发技术规范》(HJ 1116-2020)<sup>[13]</sup>发布。该标准规定: 涂料行业 VOCs 排放许可量参照环境影响评价及相关文件中的总量控制指标, 以及排污许可证管理规定的重点排污单位许可量核算方法来确定。实际排放量核算方法包括标准建议的监测法、产排污系数法及物料衡算法<sup>[14-15]</sup>。由于不同方法核算结果差异较大, 所以有必要开展对涂料制造业 VOCs 实际排放量及许可量不同核算方法的数值差异性研究。

本研究通过对上海市不同类型涂料制造企业废气 VOCs 组分特征及 OFP 贡献率分析, 对比全厂不同生产环节有组织废气中 VOCs 排放量及排放浓度, 并选用3种实际排放量核算方法计算全厂 VOCs 实际排放量, 将其与根据标准限值法计算所得的许可排放量进行对比, 为指导企业选择合理的实际排放量核算方法提供参考。

## 1 研究内容与方法

### 1.1 基本信息

选取8家分别生产家具、建筑、汽车、船舶、一般工业、金属、风能涂料等不同产品类型的典型涂料制造企业。涂料制造企业的主要生产工艺如图1所示, 主要包括: 混合、研磨、分散、包装等物理反应过程<sup>[16-17]</sup>。涂料生产的原辅材料以树脂、溶剂、稀释剂、颜料为主, 在生产过程中会产生大量 VOCs; 部分企业在产品研发、废水处理及固废存储过程也存在 VOCs 排放。所选案例企业原辅材料、产品类型、处理工艺等基本生产信息及样品采集及监测位点如表1所示。

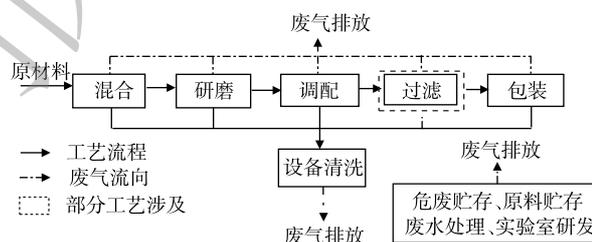


图1 涂料制造企业主要生产工艺

Fig. 1 Main production process of paint manufacturing enterprises

### 1.2 分析方法

参照《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007)<sup>[18]</sup>和《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》(HJ 734-2014)<sup>[19]</sup>采集样品经氢离子火焰监测器进行 VOCs 排放浓度分析, 结果以非甲烷总烃 (non-methane hydrocarbon, NMHC) 计。同时, 气体样品经低温三级冷阱预浓缩处理后, 采用气相色谱-质谱联用装置定性定量分析其中的 VOCs 组分。

### 1.3 分析方法

1) VOCs 活性指标 OFP 计算方法。采用 MIR 法计算不同 VOCs 的 OFP 值研究污染物活性, 计算公式见式(1)。

$$\text{OFP}_i = C_i \cdot \text{MIR}_i \quad (1)$$

式中:  $\text{OFP}_i$  为 VOCs 组分  $i$  的臭氧生成潜势,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $C_i$  为 VOC 组分  $i$  的质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $\text{MIR}_i$  为 VOC 组分  $i$  最大反应增量系数, 取值参考文献 [20-21]。

2) 排放量计算方法。根据 HJ 1116-2020<sup>[13]</sup>中重点管理企业主要排放口许可排放量计算方法, 将标准限值法作为涂料制造企业 VOCs 许可排放量计算方法, 见公式(2)。

$$E = (Q_s \cdot S \cdot c_s) \times 10^{-9} \quad (2)$$

式中:  $E$  为某种大气污染物年许可排放量,  $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ ;  $S$  为生产设施及或者排污单位生产某种产品设计

表1 涂料制造企业基本生产信息及监测点位

Table 1 Basic production information and monitoring points of the paint manufacturing enterprises

案例	主要原辅材料	产品类型	末端工艺	监测位点 (NMHC)	样本编号 (VOCs组分)
I	丙烯酸树脂、环己酮、二甲苯	塑胶涂料	活性炭吸附+CO	车间1排放口	1
		金属类涂料		车间2排放口	2
II	醇酸树脂、二甲苯、乙酸丁酯	家具涂料	活性炭吸附+光纤离子催化	车间1排放口	3
				车间2排放口	4
				实验室排放口	—
				储罐排放口	—
III	醇酸树脂、二甲苯、甲苯、乙酸乙酯	内外墙建筑、木器涂料等	活性炭吸附+CO	车间1排放口	5
				实验室排放口	—
				污水处理站排放口	—
				储罐排放口	—
IV	乙酸乙酯、乙酸丁酯、1,3-二甲苯	汽车涂料、环氧地坪涂料	活性炭吸附+CO	车间1排放口	6
				实验室排放口	—
				储罐排放口	—
V	二甲苯、乙酸丁酯、聚酯树脂	船舶等防腐涂料、卷材涂料	活性炭吸附+RCO	车间1排放口	7
		一般工业涂料		车间1排放口	8
VI	甲苯、二甲苯、甲基异丁基酮	卷材涂料等	水溶吸收、催化氧化等组合处理技术	车间2排放口	9
		无		实验室排放口	—
		无		污水处理站排放口	—
VII	二甲苯、甲苯、丙酮、	建筑涂料	活性炭吸附+RTO	车间1排放口	—
				固体废物排放口	—
VIII	乙酸丁酯、丁醇、甲苯、氨基树脂	汽车、一般工业涂料	RTO	车间1排放口	—
				实验室排放口	—

注：“—”表示排放口在非主车间，未做VOCs组分分析。

产能,  $t \cdot a^{-1}$ ;  $Q_0$ 为单位产品基准排气量(标态),  $m^3 \cdot t^{-1}$ , 取值参照排污许可技术规范<sup>[13,22]</sup>, 具体见表2;  $c_s$ 为某种大气污染物的许可排放浓度,  $mg \cdot m^{-3}$ , 按照上海市《涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准》限值<sup>[23-24]</sup>, 取  $50 mg \cdot m^{-3}$ 。

实际排放量计算包括实测法、产物系数法及物料衡算法, 计算方法见式(3)~式(5)。

$$E = \sum_{i=1}^T (C \cdot Q) \times 10^{-9} \quad (3)$$

式中:  $E$ 为VOCs实际排放量,  $t$ ;  $C$ 为VOCs实测平均排放浓度(标态),  $mg \cdot m^{-3}$ ;  $Q$ 为标准状态下干排气量(标态),  $m^3 \cdot h^{-1}$ ;  $T$ 为核算时段内的污染物排放时间,  $h$ 。

$$E_{i,k} = (R_k Q_k) \times 10^{-9} \quad (4)$$

式中:  $E_{i,k}$ 为VOCs实际排放量,  $t \cdot a^{-1}$ ;  $R_k$ 为VOCs产排污系数,  $kg \cdot t^{-1}$ , 本研究系数取值参照国家污染源普查行业产污系数手册(2019年初版)<sup>[24]</sup>, 详见表2;  $Q_k$ 为产品产量,  $t \cdot a^{-1}$ 。

物料衡算法计算公式参照印刷等行业排放系数研究方法<sup>[16-17]</sup>及上海市工业企业挥发性有机物排放量通用计算方法构建<sup>[25]</sup>, 见式(5)。

$$E = G(1 - \theta\eta) = \left(\sum m_i \cdot w_i\right)(1 - \theta\eta) \quad (5)$$

式中:  $G$ 为VOCs的总输入量, kg;  $m_i$ 为溶剂、稀释剂、固化剂等含VOCs的原辅材料用量,  $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$ ;  $w_i$ 为溶剂、稀释剂、固化剂等原辅材料中VOCs质量分数;  $E$ 为VOCs的实际排放量, kg;  $\eta$ 为污染治理设施VOCs去除效率;  $\theta$ 为工艺生产过程中产生的VOCs的捕集效率。对以上3种实际排放量之间的相关性, 以实测法的数值作为基准值, 用式(6)进行计算。

$$\text{误差值} = (|E_1 - E_2| / E_1) \times 100\% \quad (6)$$

式中:  $E_1$ 为实测法核算所得VOC年排放量, kg;  $E_2$ 为系数法或物料衡算法核算所得VOC年排放量, kg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂料制造行业VOCs排放特征

#### 2.1.1 总排放特征

各案例全厂VOCs总排放量、车间有组织废气VOCs质量浓度及其OFP如表3所示。不同类型涂料制造车间有组织废气VOCs质量浓度为0.57~58.05  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。根据实测法算得全厂VOCs总排放量(以NMHC计)为0.02~10.75  $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

#### 2.1.2 排放VOCs的组分特征

对不同涂料制造企业的9个车间有组织废气VOCs进行组分特征分析, 结果如图2所示。行业

表3 VOCs总排放量、车间有组织废气VOCs浓度及OFP值

Table 3 Total emissions of VOCs, and the concentration of VOCs and OFP contribution value in the organized waste gas emissions in the workshop

案例	NMHC总排放量/ ( $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$ )	VOCs分析 样本编号	VOCs质量浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	OFP/ ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
I	119.83	1	0.57	0.75
		2	4.38	5.05
II	1 808.00	3	7.67	22.88
		4	6.89	21.51
III	954.72	5	58.05	57.28
IV	418.56	6	1.47	3.97
V	2 014.50	7	19.4	24.79
VI	6 229.50	8	8.13	31.88
		9	12.90	57.54
VII	1 986.35	—	—	—
VIII	3 663.90	—	—	—

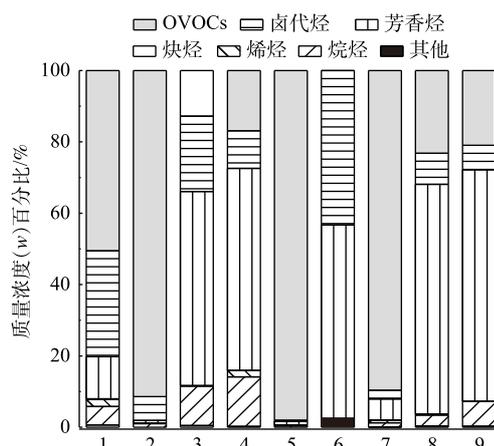
注: NMHC总排放量用监测法核算。

表2 产污系数法核算VOCs排放量的参考数值

Table 2 Reference values of VOCs emission accounting by the pollution production coefficient method

产品名称	每吨产品的产污系数	
	以工业废气量为 指标/ $\text{m}^3$	以挥发性有机物 为指标/kg
溶剂型涂料	$4.93 \times 10^4$	10.00
水性建筑涂料	$1.74 \times 10^3$	1.00
水性工业涂料	$1.98 \times 10^3$	2.00
溶剂型涂料用树脂	$2.75 \times 10^3$	3.26
水性涂料用树脂	360	0.7
粉末涂料	$3.95 \times 10^3$	—
辅助涂料	$1.75 \times 10^3$	—

注: “—”表示过程VOCs产生忽略不计。



注: 1. 塑料涂料; 2. 金属、风能涂料; 3、4. 家具涂料; 5. 内外墙、木器涂料; 6. 环氧地坪、汽车涂料; 7. 船舶等防腐涂料; 8. 一般工业涂料; 9. 卷材涂料。

图2 不同涂料制造企业排放VOCs组分特征

Fig. 2 VOCs characteristics in the emissions from different paint manufacturing enterprises

涉及塑胶、金属、家具、建筑、船舶重防腐、卷材等不同用途涂料的产品制造业。由于使用原辅材料(溶剂)不同,不同类型涂料制造车间有组织废气 VOCs 的组分差异较大,其中最典型的排放组分有芳香烃、含氧型挥发性有机物(oxygenated volatile organic compounds, OVOCs)、卤代烃。该结果与吕建华等<sup>[26]</sup>对青岛市涂料制造企业排放特征研究的结果一致。芳香烃、OVOCs 和卤代烃合计的质量分数为 56.2%~99.1%。其中,家具、环氧地坪涂料、汽车涂料等一般工业涂料、卷材涂料制造排放的 VOCs 以芳香烃为主,质量分数分别为 34.9%~64.8%;内外墙建筑、木器涂料制造中 OVOCs 排放量最高,质量分数占 97.8%;OVOCs 同时也是塑胶、金属涂料制造排放 VOCs 的主要特征污染物,质量分数分别为 50.5% 和 91.4%;除内外墙建筑涂料外,卤代烃也是涂料制造废气排放的主要组分,在环氧地坪漆、汽车涂料中占比最高,达 43.2%。

2.1.3 排放 VOCs 中的特征污染物

9 个不同涂料制造车间有组织废气中含量前 20 名的 VOCs 组分如图 3 所示, VOCs 的质量分数

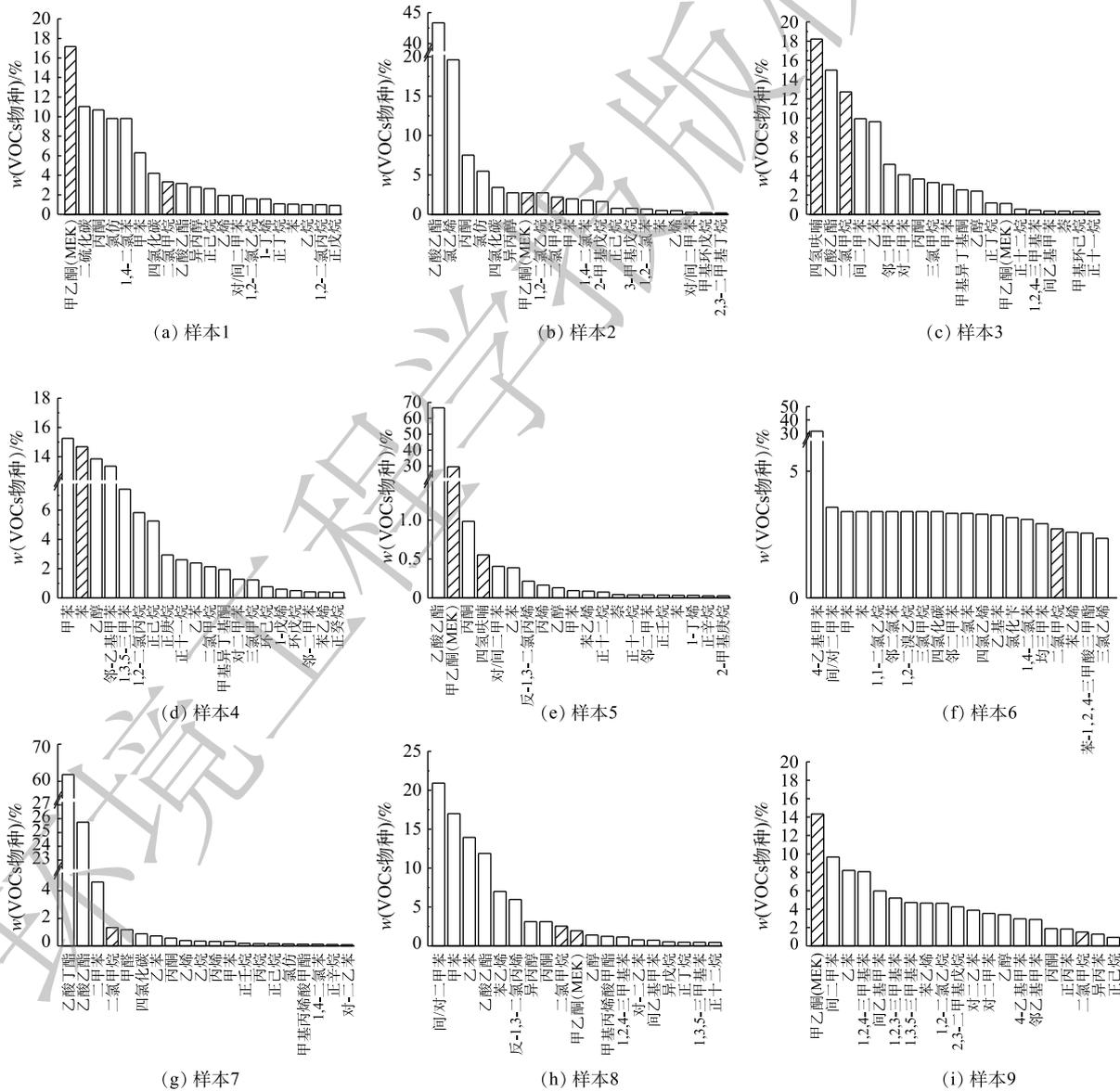


图 3 不同涂料制造企业 VOCs 排放的特征污染物分析

Fig. 3 Characteristic of VOCs species in the emissions of different paint manufacturing enterprises

占废气的90%~100%。其中,占比较大的物质有乙酸乙酯(66.7%)、乙酸丁酯(47.9%)、4-乙基甲苯(31.7%)、间/对二甲苯(21.0%)、氯乙烯(19.6%)、四氢呋喃(18.2%)、甲苯(15.2%)等。而甲苯、间/对二甲苯、4-乙基甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲乙酮的检出率、贡献占比相对较高,为涂料制造行业的特征污染物。特别地,二氯甲烷在家具(14.7%)、塑胶(3.3%)、重防腐(3.0%)、汽车及环氧地坪(2.7%)涂料制造过程产生的废气中占比较高;甲乙酮在内外墙(29.5%)、塑胶(17.2%)、卷材(14.3%)及金属风能(2.7%)涂料制造产生的废气中占比较高。因此,除现有标准重点管控的苯系物、乙酸酯类物质外<sup>[13,22-23]</sup>,内外墙、卷材涂料生产过程的甲乙酮,家具、工业重防腐涂料生产过程的二氯甲烷以及家具涂料生产过程的四氢呋喃也是涂料制造企业排放废气中值得重点关注的物质。

#### 2.1.4 各 VOCs 组分的 OFP 贡献率

不同案例废气中 VOCs 组分对 OFP 贡献率如图 4 所示。芳香烃和 OVOCs 是涂料制造企业废气成分中对 OFP 贡献率最高的组分,累计 OFP 贡献率为 36.0%~99.8%;其中,卷材类涂料制造芳香烃对 OFP 的贡献率最高,为 93.9%;内外墙、木器漆类涂料 OVOCs 对 OFP 贡献率最高,达 89.5%。此外,烯烃与卤代烃也是涂料制造企业中贡献率较高的组分;塑胶、重防腐类涂料中烯烃的 OFP 贡献率分别为 20.0% 和 6.2%;而工业涂料中卤代烃 OFP 贡献率也高达 10.6%。分析 OFP 总量绝对值可知,不同类型制造业排放 VOCs 的 OFP 贡献率差别较大,最高为卷材涂料生产,最低为塑胶涂料生产。

选取 9 个车间有组织废气样本中 OFP 最大

的前 20 种 VOCs 组分进行对比分析,如图 5 所示。这 20 种 VOCs 组分的 OFP 贡献率之和均在 95% 以上,最高占 99.8%。而各类涂料企业废气中对 OFP 贡献率高的 VOCs 组分与其质量占比较高的组分略有不同,主要包括 4-乙基甲苯(52.0%)、氯乙烯(48.1%)、乙酸丁酯(47.9%)、乙酸乙酯(42.6%)、间/对二甲苯(41.3%)、1,3,5-三甲苯(27.9%)、四氢呋喃(26.3%)、甲乙酮(19.5%),其次是丙烯、乙烯等短链烷烃。除苯系物、乙酸酯类化合物外,应重点关注氯乙烯、甲乙酮、四氢呋喃等臭氧生成能力较强的活性 VOCs。

## 2.2 不同生产环节废气排放浓度及排放量核算

### 2.2.1 各生产环节的 VOCs 排放水平

对涂料制造企业的生产车间、实验室、污水站、储罐和固废储存间等不同生成环节的有组织废气排放口进行监测,选取生产工况  $\geq 60\%$  的时间段采样,测定其 VOCs 排放浓度(以 NMHC 计),并对所有有组织排放口进行 3 次平行采样,取测定结果平均值,结果见表 4。

选取的 8 家案例企业废气组分及排放量存在较大差异,且因末端处理技术不同,VOCs 排放水平参差不齐。然而,整体车间废气排放浓度最高,且均远低于上海市地标<sup>[22]</sup>,总体呈现  $C_{\text{车间工艺}} > C_{\text{实验室}} > C_{\text{污水站}} > C_{\text{储罐}} > C_{\text{固废}}$ 。此外,样本中有污水处理装置的 VOCs 排放浓度相对较高,分别为 5.08 和 17.30  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;实验室废气 VOCs 排放虽然在涂料制造企业中广泛存在,但排放水平相对较低,大部分低于 10.00  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;涂料制造行业单独处理的储罐废气排放浓度低于 5.00  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;而单

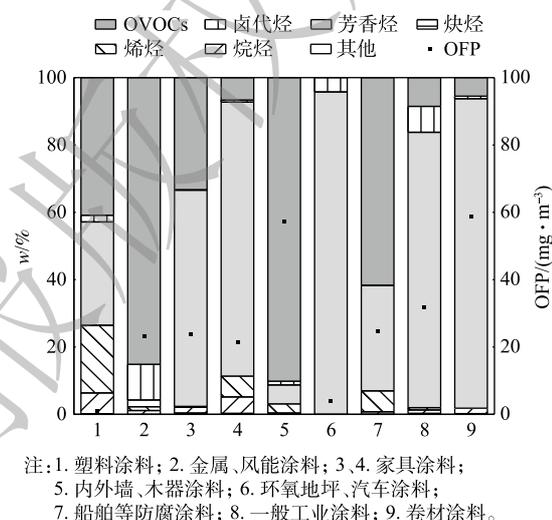


图 4 涂料制造企业排放各类 VOCs 对 OFP 贡献比例  
Fig. 4 Contribution of different VOCs species to OFP in the emissions of paint manufacturing enterprises

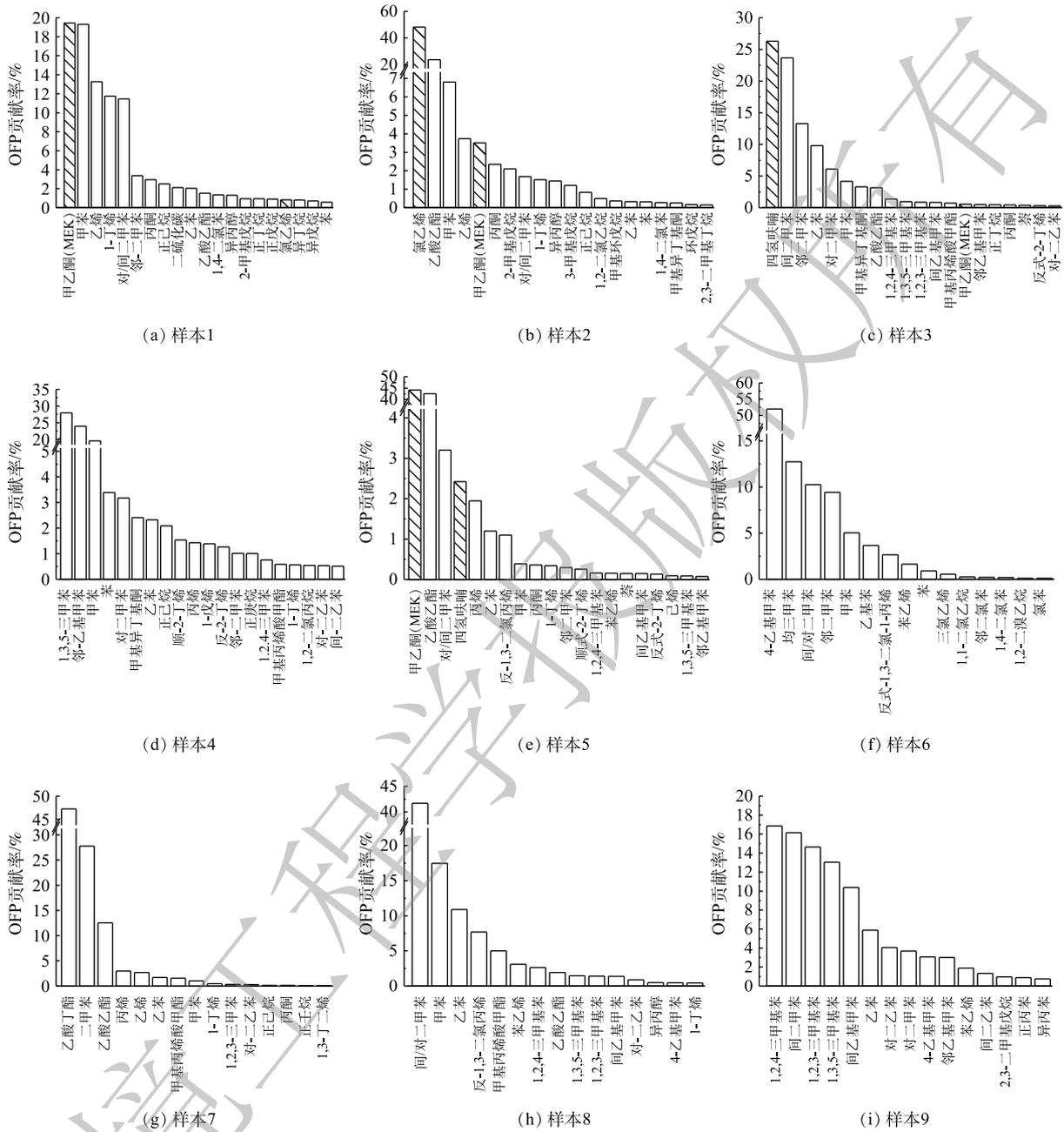


图 5 涂料制造企业排放各 VOCs 组分的 OFP 值

Fig. 5 Contribution of VOCs species for OFP in the emissions of paint manufacturing enterprises

独对固废储存废气收集处理的案例中 VOCs 排放略高于储罐排口和部分实验室废气排口，这也证明某些企业的固废储存装置/空间废气进行收集处理的必要性。

### 2.2.2 生产环节中的 VOCs 排放量核算

根据手工监测法对 8 家案例企业进行了全厂有组织废气排放情况统计分析，有组织废气排放装置共 32 个。废气来源分为车间工艺废气、实验室废气、废水处理废气、储罐废气及固废储存废气 5 类。根据案例各有组织排放口废气排放浓度、风量和设备运行时间，分别计算得到年 VOCs 排放量，结果如图 6 所示。图 6 表明，车间工艺废气均占全厂有组织废气 VOCs 排放量 75.0% 以上，

表4 各生产环节废气VOCs的排放浓度

Table 4 VOCs concentration of the emissions from different production sections

案例编号	工艺废气		实验室	污水站	储罐排口	固废排口
	车间1	车间2				
I	23.00	3.84	—	—	—	—
II	9.62	11.20	1.37	—	2.56	—
III	24.90	24.90	5.39	5.08	2.04	—
IV	1.19	1.19	1.45	—	3.60	—
V	5.11	5.11	—	—	—	—
VI	7.89	22.60	8.12	17.30	—	—
VII	8.82	8.82	—	—	—	5.57
VIII	6.00	6.00	18.00	—	—	—

注：VOCs的排放浓度以NMHC计。

除全厂废气经收集后统一进入末端处理装置的案例外，案例VII工艺废气VOCs排放量占比最高(95.0%)、案例IV最低(75.0%)。涂料制造企业产品研发测试工序普遍存在，故实验室也是企业VOCs的主要有组织排放源之一。有单独的实验室废气排放装置的案例中，该部分有组织废气VOCs排放量占全厂的3.5%~16.8%；其次储罐废气，针对储罐废气的有组织排气筒VOCs排放量占全厂VOCs排放的1.2%~8.3%；另外，废水处理系统VOCs排放量分别占全厂VOCs的2.9%(案例III)、4.3%(案例VI)。这是由于产品结构中水性涂料产量较高，需配有污水处理系统及对应的废气处理装置；而某些固废储存间配有废气处理装置，其VOCs排放量占全厂约5.0%。

### 2.3 许可排放量与实际排放量的对比分析

采用实测法、物料衡算法和产污系数法计算的涂料制造企业VOCs实际排放量，并将其同标准限值法计算所得的VOCs许可排放量数

值进行比较，结果如图7所示。不同实际排放量核算方法结果差异较大，数值的大小顺序依次为：产污系数法>>物料衡算法>实测法，其中前两者与实测法数值的误差值见图8。同时，3种实测法数值与许可排放量数值相比，其数值大小顺序基本为：产污系数法>标准限值法>物料衡算法>实测法核算；其次，标准限值计算的许可排放量均高于实测法、物料衡算法所得的实际排放量，这也证明了在企业废气治理设施正常运行时，VOCs排放量一般不会超出基准排气量计算得到的许可排放量限值，新版排污许可证管理制度的实施对正常合规的相关企业生产不会带来负面限制。另外，行业排污许可技术规范HJ 1116-2020中规定“实际排放量核算优先采用自动监测数据、执

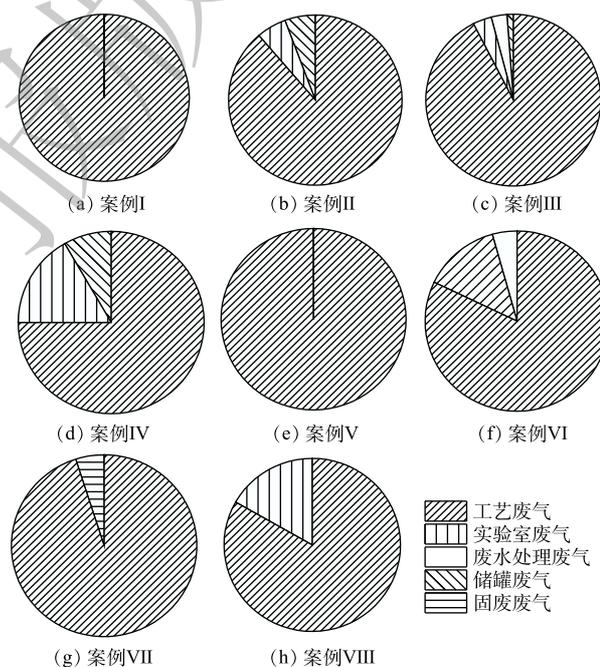


图6 各生产环节VOCs废气排放量贡献比例

Fig. 6 Contribution of VOCs emissions from different production sections

法、手工监测数据，对应采用自动监测而未采取的排口采用产污系数法核算污染物排放量，且均按直接排放进行核算”，这说明产物系数法因核算结果偏高在现阶段更多的可作为一项惩罚性计算方法，本研究的结果也支持了这一点。

图 8 中，3 种实际排放量计算值的误差表明，物料衡算法与实测法计算所得实际排放量误差值在 0.07~19.86，而产污系数法与实测法计算误差值在 7.65~100.81。总体而言，产污系数法虽计算简便，但数值与实测值偏离较大；相比之下，物料平衡法与实测法数值较为接近，但计算过程复杂，在实际应用中推广难度略大，建议作为辅助方法。同时，实测法计算结果虽合理可信，但需要注意监测采样时的工况，应覆盖全生产周期，确保实测法采样的代表性。

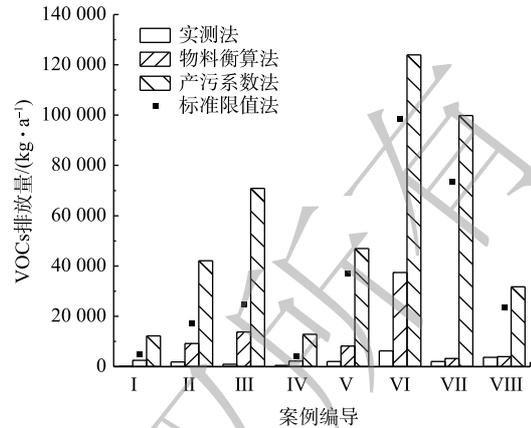


图 7 不同核算方法得到对 VOCs 实际排放量与许可排放量

Fig. 7 Results of actual VOCs emissions and emission permits based on the different accounting methods

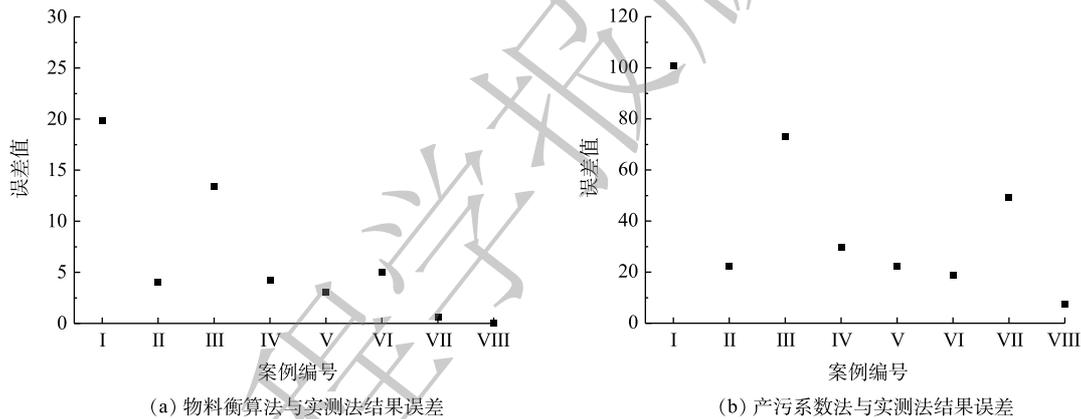


图 8 不同核算方法实际排放量结果误差

Fig. 8 Errors in the calculated VOCs emissions based on two accounting methods against the measurement approach

### 3 结论

1) 芳香烃、OVOCs、卤代烃是涂料制造行业最典型的 VOCs 排放组分，以甲苯、间/对-二甲苯、4-乙基甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲乙酮为特征污染物。不同类型涂料制造企业排放废气中 VOCs 的 OFP 数值差别较大，其中芳香烃、OVOCs 是贡献最大的特征组分；除苯系物和乙酸酯类化合物外，氯乙烯、甲乙酮、四氢呋喃也是涂料制造过程值得关注的活性物质。

2) 对全厂有组织废气排放浓度的比较结果表明，车间 VOCs 排放浓度最高，实验室、污水站 VOCs 排放浓度次之，储罐废气及固体废弃物储存过程的 VOCs 排放浓度相对最小。对全厂 VOCs 有组织排放量的核算结果表明，车间废气 VOCs 排放量占全厂 75.0% 以上，实验室废气 VOCs 排放量在 3.5%~16.8%，储罐废气 VOCs 排放量在 1.2%~8.3%。

3) 3 种实际排放量计算方法和标准限值法对涂料制造企业 VOCs 排放量的计算结果表现为：产污系数法核算实际排放量>标准限值许可排放量>物料衡算法核算实际排放量>监测法核算实际排放量。其中，产污系数法结果误差较大，误差值在 3.88~100.81，在现阶段可作为一项惩罚性计算方法。实测法结果合理，操作简便可以作为依据，但需要注意监测时工况，避免因监测时生产水平

低而造成的排放水平低等问题。

## 参 考 文 献

- [1] HATFIELD M L, HARTZ K E H. Secondary organic aerosol from biogenic volatile organic compound mixtures[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(13): 2211-2219.
- [2] 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.
- [3] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O<sub>3</sub>与SOA的生成潜势[J]. *环境科学*, 2017, 38(6): 2246-2255.
- [4] 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.
- [5] 周雯慧. 涂料生产应用过程中废气排放调查与评价研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2013.
- [6] 党春阁, 郭亚静. 涂料制造业VOCs全过程控制对策[C]. //中国环境科学学会. 第二十四届大气污染防治技术研讨会会议论文集. 广州, 2020: 72-78.
- [7] ZHUANG M Z, 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.
- [8] LI Q Q, SU G L, LI C Q, et al. Emission profiles, ozone formation potential and health-riskassessment of volatile organic compounds in rubber foot wear industries in China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 375: 52-60.
- [9] ZHENG J Y, YU Y F, MO Z W, et al. Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measure din manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 456-457: 127-136.
- [10] 张莹婷. 国务院印发《“十三五”生态环境保护规划》[J]. *工业炉*, 2019, 41(6): 42.
- [11] 张嘉妮, 陈小方, 梁小明, 等. “十三五”挥发性有机物总量控制情景分析[J]. *环境科学*, 2018, 39(8): 3544-3551.
- [12] 黎雪莹. 典型家具行业企业VOCs排放量计算方法的优化[J]. *资源节约与环保*, 2019(4): 36-42.
- [13] 生态环境部. 涂料、油墨、颜料及类似产品制造业排污许可申请与核发技术规范: HJ 1116-2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [14] 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.
- [15] 徐志荣, 姚轶, 蔡卫丹, 等. 浙江省制鞋行业挥发性有机物污染特征及其排放系数[J]. *环境科学*, 2016, 37(10): 3702-3707.
- [16] 林少琼. 涂料油墨生产行业VOCs污染防治技术研究[J]. *中国资源综合利用*, 2018, 36(7): 142-144.
- [17] 涂伟萍, 程建华. 涂料生产与涂装过程中废气排放与治理[J]. *中国涂料*, 2013, 28(2): 19-24.
- [18] 国家环境保护总局. 固定源废气监测技术规范: HJ/T 397-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [19] 国家环境保护总局. 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: HJ 734-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [20] CARTER W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(40): 5324-5335.
- [21] 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.
- [22] 生态环境部. 国家污染源普查系数手册(2641 涂料制造行业)(初稿)[S]. 北京, 2019.
- [23] 上海市生态环境局, 上海市质量技术监督局. 涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准: DB 31/ 881-2015[S/OL]. 上海, 2015.

[24] 生态环境部. 涂料、油墨、胶粘剂工业大气污染物排放标准: GB 37824-2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.

[25] 上海市环境保护局. 上海市工业企业挥发性有机物排放量通用计算方法(试行)[S]. 上海, 2017.

[26] 吕建华, 李瑞芃, 付飞, 等. 青岛市挥发性有机物排放清单及重点行业排放特征研究[J]. 中国环境管理, 2019,11(1): 60-66.

(责任编辑: 靳炜)

## Emissions accounting and characteristics of volatile organic compounds in typical paint manufacturing enterprises

PAN Xin<sup>1,2</sup>, ZHANG Wei<sup>1,2,3,\*</sup>, HUANG Yinzhì<sup>1,2</sup>, XIU Guangli<sup>1,2,3</sup>

1. Shanghai Key Laboratory of Environmental Standards and Risk Management of Chemical Pollutants, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

2. National Environmental Protection Chemical Process Environmental Risk Assessment and Control Key Laboratory, Shanghai 200237, China

3. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Safety, Shanghai 200092, China

\*Corresponding author, E-mail: zhangwei@ecust.edu.cn

**Abstract** The organized waste gas samples of different production sections were collected from eight different types of paint manufacturing enterprises in Shanghai to analyze the emission characteristics and reactive species of volatile organic compounds (VOCs). The VOCs emissions were accounted by three calculation methods and the results were compared with the permitted emission limits. Results show that the typical VOCs components emitted from paint manufacturing enterprises are aromatic hydrocarbon, oxygen VOCs, halogenated hydrocarbon, accounting for 56.2%~99.1% of total VOCs. Ethyl acetate, butyl acetate, 4-ethyl toluene, m-p-xylene, toluene, methyl ethyl ketone are characteristic VOCs species of the paint manufacturer. Based on the calculation results with the maximum increment reaction (MIR) method, aromatic hydrocarbon and OVOCs emissions from paint manufacturing are the main active components, which contribute to 36.0%~99.8% of ozone formation potential (OFP) values; 4-ethyl toluene (52.1%), vinyl chloride (48.1%), butyl acetate (47.9%), ethyl acetate (42.6%), m-p-xylene (41.3%) are the top 5 contributors for the total OFP in the waste gas of different paint manufacturer enterprises. In addition to benzene series and acetate compounds, vinyl chloride, methyl ethyl ketone, tetrahydrofuran are also active species worthy of attention in paint manufacturing. VOCs emissions from workshops account for more than 75.0% of total VOCs emission of the paint manufacturing enterprises, followed by 3.5%~16.0% of VOCs from laboratories. In terms of the actual VOCs emission accounting, results by the measure approach are close to those of the material balance method. The accounting by the measure method is also simple and the values are all lower than the permitted emission limits under normal operation conditions. However, the values accounted by the pollution production coefficient method are larger than the permitted emission limits and can be used as a punitive calculation method at the present stage.

**Keywords** paint manufacturing; volatile organic compounds (VOCs); emission accounting; emission characteristics