

ICS 13.020

CCS Z 05

团 体 标 准

T/ACEF 167—2024

锂离子电池制造行业 N-甲基吡咯烷酮 排放量核算和污染控制技术指南

Guideline on N-methylpyrrolidone emission accounting and control
techniques of prevention for lithium ion battery production industry

2024-11-28 发布

2024-12-01 实施

中华环保联合会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 生产工艺与 NMP 废气的产生	2
5 排放量核算方法	2
6 回收技术	3
7 治理技术	3
8 无组织排放控制要求	4
附录 A（资料性） 锂离子电池制造行业典型生产工艺流程及 NMP 废气产生节点	5
附录 B（规范性） 锂离子电池制造行业固定污染源废气 NMP 的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法	6
参考文献	10

前 言

本文件按GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中华环保联合会提出并归口。

本文件主编单位：河北科技大学、中华环保联合会VOCs污染防治专业委员会。

本文件副主编单位：上海盛剑科技股份有限公司、江苏中车云汇科技有限公司、东莞市鹏锦机械科技有限公司、盛禾（平潭）能源科技有限公司、北京国环汇智环境科技有限公司。

本文件参编单位：南京拓服工坊科技有限公司、张家港市艾尔环保工程有限公司、江苏新聚环保科技有限公司、北京工业大学、美埃（南京）环境系统有限公司、滨州裕能电子材料股份有限公司、广东正德工业科技股份有限公司、广东天瑞德新能源科技有限公司、小叶子（东莞）机械科技有限公司、深圳市百瑞空气处理设备有限公司、东莞市振欣环保科技有限公司、天津木华清研科技有限公司。

本文件主要起草人：段二红、关亚楠、吴克食、许夏、何军民、林峰、刘敬印、赵立斌、陈猛、谭军华、李林华、廖中华、卫坪、王赛飞、连少翰、张龙、郭萌、王亚瀚、沈志成、张翔、周薇、朱亮、谭稳、龚卫虎、钱官平、吴天添、杨苏川、邓积光、刘雨溪、李强、华一鸣、罗春辉、徐宜彬、宋彦磊、张立峰、石玉水、闫拥军、胡昆、娄蕴志、娄灵光、刘德国、兰采琴、赵巍、郭丹阳。

锂离子电池制造行业 N-甲基吡咯烷酮排放量核算和 污染控制技术指南

1 范围

本文件提出了锂离子电池制造行业 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 排放量核算方法和适用的大气污染控制技术。

本文件可作为锂离子电池制造行业企业建设项目环境影响评价、排污许可管理和污染控制技术选择的参考。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 16157 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 16758 排风罩的分类及技术条件

GB 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准

AQ/T 4274 局部排风设施控制风速检测与评估技术规范

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

HJ 2026 吸附法工业有机废气治理工程技术规范

HJ 2027 催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

锂离子电池制造行业 **lithium-ion battery production industry**

以锂离子嵌入化合物为正极材料电池的制造行业。

3.2

锂离子电池 **lithium-ion battery**

含有机溶剂电解液，利用储锂的层间化合物作正极和负极的蓄电池。

[来源：GB 30484—2013，3.12]

3.3

密闭 closed/close

污染物质不与环境空气接触，或通过密封材料、密封设备与环境空气隔离的状态或作业方式。

[来源：GB 37822—2019，3.5]

3.4

密闭空间 closed space

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周边空间阻隔所形成的封闭区域或封闭式建筑物。

[来源：GB 37822—2019，3.6，有修改]

3.5

无组织排放 fugitive emission

大气污染物不经过排气筒的无规则排放，包括开放式作业场所逸散，以及通过缝隙、通风口、敞开门窗和类似开口（孔）的排放等。

[来源：GB 37822—2019，3.4]

3.6

物料衡算法 material balance method

指根据质量守恒定律，利用物料数量或元素数量在输入端与输出端之间的平衡关系，计算确定污染物单位时间产生量或排放量的方法。

[来源：HJ 884—2018，3.8]

4 生产工艺与 NMP 废气的产生

4.1 生产工艺

锂离子电池生产工艺流程一般包括搅拌制浆、涂布烘干、辊压、制片、卷绕（叠片）、入壳、注液、封口、包装等步骤。锂离子电池生产工艺流程及NMP废气产生节点见附录A。

4.2 NMP 废气

NMP废气主要来源于正极片制作工序中的涂布烘干工序。

5 排放量核算方法

NMP排放量核算采样物料衡算法，按公式（1）计算：

$$E_{\text{排放}} = E_{\text{输入}} - E_{\text{回收}} - E_{\text{去除}} \cdots \cdots (1)$$

式中：

$E_{\text{排放}}$ ——NMP 排放量，包括有组织和无组织排放量；

$E_{\text{输入}}$ ——NMP 输入量，按企业的 NMP 购入凭证为核定依据确定；

$E_{\text{回收}}$ ——NMP 回收量，按回收的 NMP 量计；

$E_{\text{去除}}$ ——废气处理系统 NMP 去除量，按污染控制设施的实测去除量计，检测方法可参考附录 B。

6 回收技术

6.1 冷凝技术

该技术通过降低系统温度或提高压力的方式使气态 NMP 冷凝，并从混合气体中分离，回收率可达 99 %。

该技术主要包括间接式和直接式技术。间接式技术采用气-气换热器与冷凝回收装置结合的降温方式，将 NMP 降温成液态；直接式技术采用气-气换热器与冷却塔喷淋结合的降温方式，将废气中 NMP 混合、冷凝、排出。

冷凝常用的冷却介质主要包括水、乙醇、丙酮、丙醇等，宜采用多级冷凝。

经冷凝回收后的废气再进行末端处理，可组合吸附、燃烧等技术，NMP 去除率可达 95 % 以上。

6.2 吸收技术

该技术宜采用水作为吸收剂对废气中的 NMP 进行吸收，吸收液再进行精馏回收 NMP。经吸收回收后的废气再进行末端处理，可组合吸附技术，去除率可达 85 % 以上。

7 治理技术

7.1 吸附技术

该技术采用活性炭、分子筛等吸附剂对经冷凝回收后的 NMP 废气进行物理吸附，主要包括固定床吸附技术、移动床吸附技术、流化床吸附技术和旋转式吸附技术。常用吸附技术为固定床吸附技术和旋转式吸附技术。固定床吸附技术宜使用活性炭作为吸附材料，吸附剂可更换或通过解吸后循环利用。旋转式吸附技术宜使用分子筛作为吸附材料，脱附废气采用燃烧技术治理。入口废气颗粒物浓度宜小于 1 mg/m^3 、温度宜低于 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度宜低于 80 %。NMP 去除率为 85 %~95 %。使用该技术时应符合 HJ 2026 的规定。

7.2 燃烧技术

该技术通过热力燃烧或催化燃烧方式，使废气中的 VOCs 转化为二氧化碳和水等物质。主要包括热力燃烧技术、蓄热燃烧技术、催化燃烧技术、蓄热催化燃烧技术。

催化燃烧技术是在催化剂作用下将废气中 NMP 进行燃烧净化处理，进入催化燃烧装置的废气中不得含有引起催化剂中毒的物质。该技术不适用于含硫化物、含卤素化合物的治理。典型的技术路线为“吸附浓缩+催化燃烧”，NMP 去除率可达 95 % 以上。该技术适用于 NMP 浓度小于 350 mg/m^3 的有机废气的治理，燃烧温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ~ $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 。催化燃烧技术的设计与运行管理应符合 HJ 2027 的规定。

7.3 组合技术

涂布烘干工序 NMP 废气污染防治适用技术见表 1。

表 1 涂布烘干工序 NMP 废气污染防治适用技术

适用技术	回收技术	治理技术	NMP 排放浓度水平 (mg/m ³)	技术适用条件
技术 1	冷凝技术+吸收技术	—	1~5	适用于所有锂电池体系
技术 2	冷凝技术	吸附技术	1~20	适用于全排风工艺
技术 3	冷凝技术+吸收技术	吸附技术	1~3	适用于所有锂电池体系

8 无组织排放控制要求

8.1 NMP 物料储存无组织排放控制要求

NMP 物料应储存于密闭的容器、储库和储罐中。盛装 NMP 物料的容器应存放于室内，或存放于设置有雨棚、遮阳和防渗设施的专用场地。盛装 NMP 物料的容器或包装袋在非取用状态时应加盖、封口，保持密闭。NMP 物料储库应满足本文件 3.4 条定义中对密闭空间的要求，该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时，以及依法设立的排气筒、通风口外，门窗及其他开口（孔）部位应随时保持关闭状态。NMP 物料储罐应密封良好，应符合 GB 37822 的规定。

8.2 NMP 物料转移和输送无组织排放控制要求

NMP 物料应采用密闭管道输送。采用非管道输送方式转移 NMP 物料时，应采用密闭容器、罐车。对 NMP 物料进行装载时，应符合 GB 37822 的规定。

8.3 工艺过程 NMP 无组织排放控制要求

NMP 物料应采用密闭管道输送方式或采用高位槽（罐）等给料方式密闭投加。无法密闭投加的，应在密闭空间内操作，或采取局部气体收集措施，废气应排至 NMP 废气收集处理系统。

涂布烘干单元操作应采用密闭干燥设备，NMP 废气应经冷凝回收处理后排至废气收集处理系统。未采用密闭设备的，应在密闭空间内操作，或采取局部气体收集措施，废气应排至 NMP 废气收集处理系统。

NMP 物料的混合、搅拌等加工过程应采用密闭设备或在密闭空间内操作，废气应排至 NMP 废气收集处理系统；无法密闭的，应采取局部气体收集措施，废气应排至 NMP 废气收集处理系统。

NMP 物料的使用过程应采用密闭设备或在密闭空间内操作，废气应排至 NMP 废气收集处理系统；无法密闭的，应采取局部气体收集措施，废气应排至 NMP 废气收集处理系统。

8.4 NMP 无组织排放废气收集处理系统要求

NMP 无组织排放废气收集处理系统应符合 GB 37822 中相关规定。废气收集系统排风罩（集气罩）的设置应符合 GB/T 16758 的规定。应尽可能利用主体生产装置自身的集气系统进行收集。排风罩的配置应与所采用的生产工艺协调一致，不影响工艺操作。在保证收集能力的前提下，应结构简单，便于安装和维护管理。采用外部排风罩的，应按 GB/T 16758、AQ/T 4274 规定的方法测量控制风速，测量点应选取在距排风罩开口面最远处的 NMP 无组织排放位置，控制风速不应低于 0.3 m/s。

附录 A (资料性)

锂离子电池制造行业典型生产工艺流程及 NMP 废气产生节点

锂离子电池制造行业典型生产工艺流程及 NMP 废气产生节点见图 A.1。



图A.1 锂离子电池制造行业典型生产工艺流程及NMP废气产生节点

附录 B

(规范性)

锂离子电池制造行业固定污染源废气 NMP 的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法

B.1 方法原理

用气袋采集固定污染源废气中 NMP,取一定体积的样品直接注入带有氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪中分离测定分析。根据保留时间定性,外标法定量。当进样体积为 1.0 mL 时,方法检出限为 0.2 mg/m³。

B.2 试剂或材料

- B.2.1 标准气体:含有 NMP 的有证标准气体,浓度标准偏差不高于 5%,并定期对其进行期间核查,保证标准气体的准确性。
- B.2.2 载气:氮气,纯度≥99.999%,用净化管净化。
- B.2.3 燃烧气:氢气,纯度≥99.99%。
- B.2.4 助燃气:空气,用净化管净化。
- B.2.5 标准气体稀释气:高纯氮气,纯度≥99.999%。

B.3 仪器和设备

- B.3.1 气相色谱仪:带有氢火焰离子化检测器(FID)。
- B.3.2 色谱柱:30 m(长)×0.32 mm(内径)×0.5 μm(膜厚),固定液为 25%氰乙基-25%苯基-50%甲基硅氧烷。
- B.3.3 进样器:1 mL 具有良好气密性,全玻璃材质。
- B.3.4 自动稀释系统:可自动稀释标准气体、样品的装置,质量流量计流量精度≤3%。
- B.3.5 真空采样箱:透明或有观察孔,具备足够强度的有机玻璃或不锈钢材质的密封容器,真空箱上盖可开启,高低四周边有密封条。
- B.3.6 采样气袋:聚氟乙烯(PVF)材质或同等级的薄膜气袋,采样气袋的容积至少 1 L,用于制备气体标准品及采集样品。
- B.3.7 样品保存容器:具有避光保温功能的容器,能够加热 100℃。
- B.3.8 样品保存加热箱:能将气态样品加热达到 100℃的加热容器。
- B.3.9 一般实验室常用仪器和设备。

B.4 样品

B.4.1 样品采集

固定污染源废气采样位置、采样频次、采样时间的确定和采样操作按照 GB/T 16157 和 HJ/T 373、HJ/T 397、HJ 732 中有关规定执行。开启加热采样管电源,采样时将采样管加热并保持在 120℃±5℃(有防爆安全要求的除外),采样气袋须用样品气清洗至少 3 次,结束采样后,样品立即放入样品保存容器(B.3.7)保存,直至样品分析时取出。

B.4.2 全程序空白

每次采集样品应至少带1个全程空白样品。用标准气体稀释气（B.2.5）充满采样气袋（B.3.6）带至采样现场，样品采集后按照与样品运输和保存（B.4.3）相同条件带回实验室。

B.4.3 样品运输和保存

样品采集后，应置于样品保存容器（B.3.7）内运输和保存，带回实验室后应及时分析，在3 d内完成进样。

B.4.4 色谱分析参考条件

推荐的色谱操作条件见表B.1。

表B.1 推荐的色谱操作条件

柱温/°C	初始100 °C，保持1 min；升温速度10 °C/min，升温到160 °C，保持10 min
气化室温度/°C	250
检测器温度/°C	300
载气流量/（mL/min）	1.0
氢气流量/（mL/min）	30
空气流量/（mL/min）	300
分流比	25:1
进样量/mL	1.0

B.5 校准

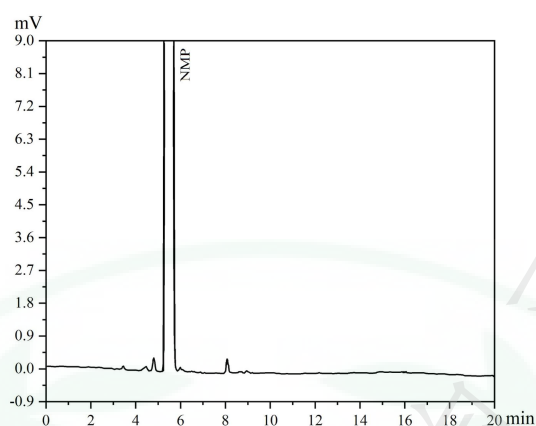
B.5.1 标准系列的制备

应制备至少5个浓度点的标准系列，采用自动稀释系统（B.3.4）将NMP标准气体（B.2.1）稀释不同倍数。标准系列浓度范围应根据待测样品的浓度设置，使待测样品浓度点尽量落在工作曲线的中间范围。参考浓度分别为0.25 μmol/mol、0.5 μmol/mol、1.0 μmol/mol、2.5 μmol/mol、5.0 μmol/mol、12.5 μmol/mol。或直接购置不同浓度水平的有证标准气体，用于绘制工作曲线。

B.5.2 工作曲线的建立

按照推荐的色谱操作条件（表B.1）由低浓度到高浓度依次抽取1.0 mL标准系列（B.5.1），注入气相色谱仪测定，以NMP浓度为横坐标，以峰面积或峰高为纵坐标，绘制工作曲线。

在推荐的色谱操作条件下，NMP的参考色谱图见图B.1。



图B.1 NMP标准样品参考气相色谱图

B.5.3 试样测定

按照推荐的色谱操作条件（附表 B.1）和制备标准系列（B.5.1）操作步骤，从采样气袋中取 1.0 mL 待测样品进行测定。进样时采样气袋挤压时间要保持在 45 s 以上方可完成进样。样品分析前需观察采样气袋，如果有液体凝结现象，则将样品放入样品保存加热箱（B.3.8）中，在 100 °C 下加热至液体凝结现象消除后迅速分析。当样品浓度高于标准曲线最高点时，应用标准气体稀释气（B.2.5）进行适当稀释。

B.5.4 空白测试

按照与试样测定（B.5.3）相同的条件对全程序空白（B.4.2）进行测定。

B.6 结果计算与表示

B.6.1 定性分析

以待测物保留时间与标准物质的保留时间相比较进行定性分析。

B.6.2 结果计算

固定污染源废气中 NMP 的浓度按照公式（B.1）进行计算：

$$\rho = \frac{(A_1 - a)}{b} \times \frac{M}{V_m} \times D \dots\dots\dots (\text{B.1})$$

式中：

ρ ——样品中 NMP 的质量浓度， mg/m^3 ；

A_1 ——样品中 NMP 色谱峰峰高，mV；

a ——回归方程中的截距；

M ——目标物的摩尔质量， g/mol ；

D ——稀释倍数；

b ——回归方程中的斜率；

V_m ——摩尔体积， L/mol ，应按照相应质量标准和排放标准的要求，采用规定状态下气体的摩尔

体积，参比状态下为 24.5 L/mol，标准状态下为 22.4 L/mol。

B.6.3 结果表示

当测定结果小于 1 mg/m³ 时，保留至小数点后一位；当测定结果大于 1 mg/m³ 时，小数数位与方法检出限保持一致。

B.7 质量保证和质量控制

B.7.1 样品采集优先使用新采样气袋，如需要重复使用，必须在采样前进行空白气袋测试。将使用过的采样气袋注入高纯氮气后密封，室温下放置一段时间，放置时间应不少于实际监测时的样品保存时间，然后按照试样测定（B.5.3）步骤进行分析，若浓度低于方法检出限，可以继续使用该采样气袋，抽空气袋气体后保存；否则，必须弃用。

B.7.2 每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批），应分析 1 次标准曲线的中间浓度点标准气体，其测定结果与标准值间的相对误差应在±20%以内。若超出相对误差允许范围，应重新配制中间浓度点标准气体，若仍不能满足要求，应重新绘制校准曲线。

B.7.3 全程序空白样品的测定结果应低于方法检出限。

B.7.4 每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批），应至少分析 10% 的实验室内平行样，其测定结果的相对偏差应在±15%以内。

B.8 注意事项

B.8.1 测定样品时环境温度宜保持在 20℃ 以上，并尽量使环境温度保持恒定。

B.8.2 高浓度样品与低浓度样品、标准样品与低浓度样品交替分析时，会发生交叉污染，应及时清洗手动进样设备。

B.8.3 采样气袋在 60℃~80℃ 下加热 30 min，可提高清洗效率；当样品的浓度高于 200 mg/m³ 时，会有残留影响，不宜继续使用。

B.8.4 当样品有液体凝结需要加热时，建立工作曲线的标准系列也应在相同的条件下加热。

参 考 文 献

- [1] GB/T 4754—2017 国民经济行业分类
- [2] GB/T 27563—2011 工业用 N-甲基-2-吡咯烷酮
- [3] GB 30484—2013 电池工业污染物排放标准
- [4] HJ 884—2018 污染源源强核算技术指南 准则
- [5] HJ 1261—2022 固定污染源废气 苯系物的测定气袋采样/直接进样-气相色谱法