

附件 6

国家环境保护标准制修订项目

项目统一编号：2014-2

# 《涂料、油墨及胶黏剂工业大气污染物排放标准》

## 编制说明

（征求意见稿）

标准编制组

二〇一七年三月

# 目录

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| <b>1 项目背景</b>              | <b>1</b>  |
| 1.1 当前污染形势和演化特征            | 1         |
| 1.2 任务来源和工作过程              | 1         |
| <b>2 标准制订的必要性</b>          | <b>2</b>  |
| 2.1 灰霾和臭氧污染的控制的需要          | 2         |
| 2.2 涂料油墨胶黏剂行业技术提升的需求       | 2         |
| <b>3 行业概况、排污和污染控制技术分析</b>  | <b>3</b>  |
| 3.1 国民经济行业分类               | 3         |
| 3.2 涂料行业概况与产排污情况           | 4         |
| 3.3 油墨行业概况                 | 10        |
| 3.4 胶黏剂制造                  | 15        |
| 3.5 密封用填料及类似品制造            | 19        |
| 3.6 产排污环节分析                | 19        |
| 3.7 涂料、油墨和胶黏剂企业产排污情况调研     | 22        |
| <b>4 国内外标准现状调研</b>         | <b>32</b> |
| 4.1 国内大气污染物排放标准现状和趋势       | 32        |
| 4.2 美国大气污染物排放标准            | 37        |
| 4.3 世界银行货币组织环境安全健康管理导则     | 40        |
| 4.4 德国大气污染控制排放形式           | 40        |
| 4.5 欧盟大气污染物排放标准体系          | 41        |
| 4.6 中国台湾地区大气污染物排放标准        | 43        |
| 4.7 中国香港地区 VOCs 排放控制标准     | 43        |
| <b>5 制定标准采用的原则、方法和技术路线</b> | <b>44</b> |
| 5.1 标准制定的原则                | 44        |
| 5.2 标准制定的总体思路              | 44        |
| 5.3 技术路线                   | 44        |
| 5.4 控制项目筛选方法               | 45        |
| <b>6 技术标准体系研究</b>          | <b>46</b> |
| 6.1 技术标准体系的设置              | 46        |
| 6.2 适用范围的确定                | 48        |
| 6.3 控制项目的选择                | 50        |
| 6.4 标准限值的确定                | 54        |
| 6.5 技术规定                   | 64        |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| <b>7 与国内外相关标准的对比和分析</b> .....    | 67 |
| 7.1 标准制定所依据的国家法律法规 .....         | 67 |
| 7.2 与国家法律法规和环保标准的关系 .....        | 68 |
| 7.3 与现行国家标准的关系 .....             | 68 |
| 7.4 与国内外标准宽严比较 .....             | 68 |
| <b>8 实施本标准的环境效益及经济技术分析</b> ..... | 75 |
| 8.1 技术可行性分析 .....                | 75 |
| 8.2 经济可行性分析 .....                | 81 |
| <b>9 标准实施建议</b> .....            | 84 |
| 9.1 实施方式 .....                   | 84 |
| 9.2 配套实施技术规范和实施案例库 .....         | 84 |
| 9.3 扶持治理技术企业 .....               | 84 |
| 9.4 强化企业的责任意识 .....              | 84 |
| 9.5 强化第三方环境服务机构的作用 .....         | 84 |

# 1 项目背景

## 1.1 当前污染形势和演化特征

灰霾已经成为我国当前重要的大气污染现象，关于灰霾的机理与控制已经成为大气污染控制的核心问题之一。国家管控政策不断出台，2010年国务院发布了《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量的指导意见》，吹响了大气污染控制的号角。2012年发布《环境空气质量标准》(GB3095-2012)，增加了PM<sub>2.5</sub>和臭氧8小时均值的控制要求，收严了PM<sub>10</sub>和NO<sub>2</sub>的标准。为了达到新的环境空气质量标准，2012年环保部颁布了《重点区域大气污染防治“十二五”规划》，2013年国务院发布了《大气污染防治行动计划》(也称为“大气十条”)。环保部与重点区域重点城市签署空气质量责任书，提出了2017年以及2020年的环境质量改善目标，空气质量改善目标不仅仅包括PM<sub>2.5</sub>等重点污染物的浓度要求，还规定了空气质量优良率80%等目标，所以国家和地方对大气污染控制的重视提高到前所未有的高度。

PM<sub>2.5</sub>是灰霾的元凶已经成为共识。挥发性有机物(VOCs)是颗粒物的重要前体污染物，对PM<sub>2.5</sub>中二次组成有突出贡献；同时，挥发性有机物还是以臭氧为表征的光化学烟雾污染的不可缺失的前体污染物。研究也表明，臭氧浓度水平的提高将增强大气的氧化能力，进一步加剧灰霾的生成，因此控制挥发性有机物成为当前大气污染控制的关键。

2010年国务院发布了《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量的指导意见》首次将挥发性有机物列为重点污染物，2012年的《重点区域大气污染防治“十二五”规划》首次提出了挥发性有机物的减排目标；2013年的《挥发性有机物(VOCs)污染防治技术政策》提出了全过程控制的要求；“大气十条”中提出了排污收费和总量控制要求。2016年发布的《中华人民共和国大气污染防治法》中第二条调整为：“防治大气污染，应当加强对燃煤、工业、机动车船、扬尘、农业等大气污染的综合防治，推行区域大气污染联合防治，对颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、挥发性有机物、氨等大气污染物和温室气体实施协同控制”，以法律的形式对多污染物的协同控制提出了明确的要求。各省市纷纷通过制定《大气污染防治条例》或其他行动方案，推行挥发性有机物的综合治理。但是，由于挥发性有机物组成复杂，原有认识比较模糊，基础很薄弱，控制的难度比较大，所以必须制定有效的标准以推动挥发性有机物的治理。

## 1.2 任务来源和工作过程

2014年环保部科技标准司下达了《关于下达2014年国家环境保护标准制修订项目计划的通知》，将《涂料、油墨、染料及类似产品制造业大气污染物排放标准》列为标准制修订计划重点项目，由华东理工大学牵头组织其制订工作。项目的协作单位：中国涂料工业协会、上海市环境监测中心。

接受国家下达的标准制定任务后，华东理工大学组织中国涂料工业协会、上海市环境监测中心等组建了标准项目承担单位，并以此组建了编制组。编制组组成单位包括：华东理工大学、中国涂料工业协会、上海市环境监测中心、中国日用化工行业协会油墨分会、中国环境科学研究院、上海市化工区环境保护监测站等单位。参加编制小组的成员由教授、教授级高工、副教授、高级工程师、工程师、讲师等组成。

根据标准编制的工作要求，标准编制小组成员进行了分工，并展开了标准制定相关调研工作。2015年2月5日环保部科技标准司在北京召开了标准开题论证会，专家同意标准通过开题论证，同时建议按照“涂料油墨胶黏剂制造工业大气污染物排放标准”

和“染料工业大气污染物排放标准”分开制定标准。

开题论证后，编制组开展了广泛的调查和实地考察，并同时开展了典型企业的实际监测；与中国涂料行业协会、上海市涂料染料行业协会、中国日用化工行业协会油墨分会等进行了 10 次以上的行业协会年会和专题讨论会等；最终形成标准文本及编制说明征求意见稿的初稿。

环保部大气管理司分别于 2016 年 6 月和 10 月组织召开了标准研讨会，同年 12 月又召开了标准征求意见稿的技术审查会。编制组根据技术审查会的意见进行了修改，形成了最终的标准文本征求意见稿。

## 2 标准制订的必要性

### 2.1 灰霾和臭氧污染控制的需要

根据国内外相关经验，制定合理的污染物标准是确保污染物减排的重要途径。根据《中华人民共和国大气污染防治法》的要求，因地制宜地制定重点行业的大气污染物排放标准是大气污染防治的基础。经过多年的发展，我国已经形成了综合排放标准、行业排放标准以及通用型排放标准并行发展的态势。但可惜的是，我国 VOCs 的控制标准极其缺乏，对 VOCs 认识也不统一，导致 VOCs 的管控难度没有有效的执法尺度。

我国几个典型的省市已经在紧锣密鼓地加紧地方大气污染物排放标准的制定工作。广东省于 2010 年公布了汽车制造、印刷、家具制造、制鞋等行业排放标准，后续制定了集装箱生产、电子产品生产的挥发性有机物控制标准，但未涉及涂料、油墨和胶黏剂制造的排放标准。北京市早在 2007 年颁布了地方大气污染物综合排放标准，2016 年进行了修订，并同时制定了 12 项行业的排放标准等，涂料油墨胶粘剂制造则通过刚刚颁布的《有机化学品制造业大气污染物排放标准》(DB11/1385-2017)中控制。上海市自 2006 年开始制定了 9 项相关的行业排放标准，包括涂料油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准，构建了基于臭氧和 PM<sub>2.5</sub> 控制反应性 VOCs、基于环境健康风险控制有毒有害污染物(HAPs)、基于恶臭扰民现象控制恶臭污染物的控制标准体系。天津于 2014 年颁布了工业废气中 VOCs 的排放标准，包含了涂料油墨生产企业的排放标准；河北 2016 年颁布了工业废气中 VOCs 排放控制标准，将涂料油墨胶黏剂生产纳入管控行列；江苏省 2016 年颁布了汽车制造、家具制造和化学工业挥发性有机物排放标准，其中涂料油墨胶黏剂制造列入《化学工业挥发性有机物排放标准》(DB32/3151-2016)中管控。

不同地区标准具有不同的标准指标形式，管控的宽严也明显不同，因此本标准的制定需要考虑各地区的标准，按照统一的基本标准要求，制定国家层面的涂料、油墨和胶黏剂工业大气污染物排放标准，以更好地体现环境公平。针对涂料、油墨及胶黏剂生产企业的特点，目前必须给予全过程地污染控制，预防其污染的发生以提升环境管理水平；鼓励、引导企业提高清洁生产和污染控制技术，加强 VOCs 减排；因此制定涂料、油墨及胶黏剂工业大气污染物排放标准是非常必要的。

### 2.2 涂料油墨胶黏剂行业技术提升的需求

涂料、油墨、胶黏剂生产和使用企业使用的溶剂种类多、数量大，生产和使用过程中排放的 VOCs 在工业源 VOCs 排放总量中占有很大的比重。特别是涂料、油墨及胶黏剂使用过程，其 VOCs 排放的贡献更大，但源头控制是溶剂型产品的替代，因此从其制造过程入手提高控制要求也是下游使用过程控制的基础。

我国是世界涂料生产和消费的第一大国，规模以上企业的统计数据表明，2015年产量达到1800万吨以上。我国油墨工业发展也非常迅速，规模以上企业的统计表明，2010年全国油墨总产量58.99万吨，首次超过德国、日本，目前的产量和消费量位居世界第二，2015年产量达到近70万吨。我国是胶黏剂的生产和使用大户，根据不完全统计，2014年胶黏剂产量达到658.7万吨，并保持8%左右的增长速度；仅仅以木材工业胶黏产量为例，我国的胶黏剂产量约占全球胶黏剂总产量的75%；实际产量远远突破该产量，因为如果按照人造板的产量，估计2012年人造板的工业用胶黏剂就可能超过1500万吨（固体含量100%计）。

虽然在国际上绿色化工理念的主流下，水性涂料、粉末涂料、水性油墨、水基型胶黏剂、热熔型胶黏剂等是国际发展的重点，但溶剂型涂料、溶剂型油墨、溶剂型胶黏剂、反应性胶黏剂等仍然无法替代。溶剂型涂料和油墨由于使用大量溶剂，是挥发性有机物（VOCs）的重要来源。实际上，即使是水性涂料、水性油墨等，仍含有一定量的VOCs。根据不完全统计和估算，2014年涂料生产、胶黏剂生产、油墨生产环节的VOCs排放总量约为行业排名的前十名；涂料、油墨和胶黏剂使用环节排放VOCs的贡献量就更大了，位于前三名；因此必须高度重视涂料、油墨和胶黏剂制造工业VOC排放的控制，但目前却缺乏相关标准。根据目前的调查，涂料、油墨和胶黏剂生产企业的大气污染控制水平也参差不齐，无组织排放严重。当前的标准已经无法满足该行业控制的要求，因此制定相关污染物排放标准，加强VOC排放控制对于提升涂料、油墨及胶黏剂生产企业的生产技术和环保控制水平具有重要的意义。

### 3 行业概况、排污和污染控制技术分析

#### 3.1 国民经济行业分类

根据《国民经济行业分类与代码》（GB/4754-2011），C264为涂料、油墨、颜料及其类似产品制造。具体定义如表3.1所示。胶黏剂行业没有十分明确的行业分类，按照国民经济分类，C2567有动物胶制备，C2569专用化学品制造。

表 3.1 国民经济行业分类与代码

| 代码    | 类别名称        | 说明/定义   |
|-------|-------------|---|
| C2641 | 涂料制造        | 指在天然树脂或合成树脂中加入颜料、溶剂和辅助材料，经加工后制成的覆盖材料的生产活动                                 |
| C2642 | 油墨及类似产品制造   | 指由颜料、联接料（植物油、矿物油、树脂、溶剂）和填充料经过混合、研磨调制而成，用于印刷的有色胶浆状物质，以及用于计算机打印、复印机用墨等的生产活动 |
| C2643 | 颜料制造        | 指用于陶瓷、搪瓷、玻璃等工业的无机颜料及类似材料的生产活动，以及油画、水粉画、广告等艺术用颜料的制造                        |
| C2644 | 染料制造        | 指有机合成、植物性或动物性色料，以及有机颜料的的生产活动  |
| C2645 | 密封用填料及类似品制造 | 指用于建筑涂料、密封和漆工用的填充料，以及其他类似化学材料的制造  |
| C2667 | 动物胶制造       | 以动物骨、皮为原料，经一系列工艺处理制成有一定透明度、粘度、纯度的胶产品的生产。包括明胶、皮胶、骨胶、鱼胶、筋胶、腱胶及其他动物胶或者动物胶衍生物 |

|       |            |  |
|-------|------------|--|
| C2669 | 其他专用化学产品制造 | 合成胶黏剂（包括聚乙烯醇及聚醋酸乙烯粘合剂、聚酰胺粘合剂、环氧树脂粘合剂、聚氨酯胶粘合剂等）、改性淀粉调制胶：以淀粉、糊精或其他改性淀粉为基本成分的胶；无机粘合剂（胶粘剂）、热溶胶、沥青粘合剂及其他调制粘合剂 |
|-------|------------|--|

由表 3.1 可见，C2641、C2642、C2645 分类中主要是物料的物理混合，主体工艺不涉及到主化学反应，但颜料、染料制造业的相当一部分企业的主体工艺涉及到化学反应，颜料制造、染料制造过程的污染物排放特征复杂，因此另外归于染料工业排放标准管控。涂料树脂的生产（涉及涂料树脂单体合成或者改性）执行合成树脂工业污染物排放标准，因此本标准的适用范围中不包括涂料树脂的制造过程。乳液在国民经济分类目录中属于“初级形态的塑料及合成树脂制造”，乳液的制备与涂料树脂具有类似的工艺，但由于合成树脂工业中没有该类标准，而乳液是涂料制造中的重要原料，因此本标准建议乳液的排放标准适用于本标准。

## 3.2 涂料行业概况与产排污情况

### 3.2.1 涂料的定义和分类

涂料是一种材料，这种材料可以用不同的施工工艺涂覆在物件表面，形成粘附牢固、具有一定强度、连续的固态薄膜。这样形成的膜通称涂膜，又称漆膜或涂层。属于有机化工高分子材料，所形成的涂膜属于高分子化合物类型。按照现代通行的化工产品的分类，涂料属于精细化工产品。现代的涂料正在逐步成为一类多功能性的工程材料，是化学工业中的一个重要行业。

根据国家标准《涂料产品分类和命名》（GB2705-2003），涂料的分类方法有两种：一种是以涂料产品的用途为主线，并辅以主要成膜物质的分类方法，通常将涂料产品分成建筑涂料（墙面涂料、防水涂料、地坪涂料、功能性建筑涂料）、工业涂料（汽车涂料、木器涂料、铁路/公路涂料、轻工涂料、船舶涂料、防腐涂料等）和通用涂料及辅助材料（调合漆、清漆、磁漆、底漆、腻子、稀释剂、防潮剂、催干剂、脱漆剂、固化剂、其他通用涂料及辅助材料等）；另一种是除了以建筑涂料外，主要以涂料产品的主要成膜物质为主线，并适当辅以产品主要用途的分类方法，包括油脂漆类、天然树脂漆、酚醛树脂漆、沥青漆、氨基树脂漆、硝基漆、过氧化乙烯树脂漆、烯类树脂漆、丙烯酸树脂漆、聚酯树脂漆、环氧树脂漆、聚氨酯树脂漆、元素有机漆、橡胶漆以及其他成膜物质漆。主要成膜物质中树脂类型包括水性、溶剂型、无溶剂型、固体粉末等，包括直接来自天然资源的物质及其经过加工处理后的物质。

### 3.2.2 涂料行业的现状

#### （1）涂料产量

我国是涂料生产和消费的大国，2009 年，中国涂料产业总产量首次突破 700 万吨大关，超过美国成为全球涂料生产第一大国。尽管近年来国际上金融危机对产业的冲击很大，但涂料产量仍稳步上升。比如，2011 年我国涂料行业总产量达到 1079.5 万吨，首次突破千万吨大关；2012 年 1271.87 万吨；2013 年达到了 1303.35 万吨，2014 年达到 1648 万吨，2016 年突破 1800 万吨。2010 年涂料工业实现工业总产值 2324.59 亿元，占石化工业总产值的 2.62%。2012 年实际产值达到 2934.6 亿元，增幅达到了 16.34%。

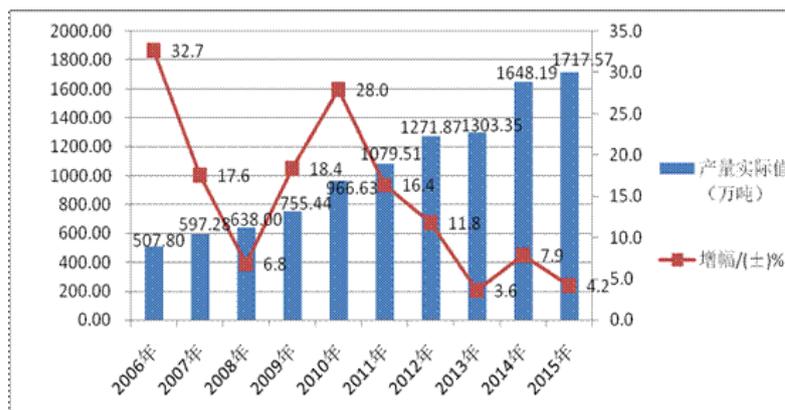


图 3.1 全国涂料产量、产值、利润的发展趋势

根据中国涂料工业协会的统计分类，建筑涂料一直在 34% 左右，而汽车涂料一直在 5% 左右，船舶涂料在 3%；木器涂料在 6%，粉末涂料占 8%。虽然没有水性涂料和溶剂型涂料的比例统计，但大约水性涂料比例应该在 40%~50% 左右，即溶剂型涂料的产量仍占约 50%~60%。

### (2) 涂料企业的空间分布

全国涂料企业数目至今也无法完全统计，根据中国涂料工业协会的统计，规模以上企业大约为 1106~1920 家，2015 年统计的规模以上企业为 2026 家。华北、东北、华东、中南、西南、西北的产量分别占全国产量的 7.4%、3.1%、41.5%、39.6%、6.9%、1.5%，可见主要集中在华东、中南地区。如果按省市来排序，涂料产量比较大的省市分别为广东省（23.1%）、上海（11.6%）、江苏（9.4%）、山东（7.6%）、湖南（7.1%）、浙江（5.9%）、四川（5.2%）、河南（5.1%）、福建（3.8%）、河北（3.7%）；以上十个省市的总产量占 82% 以上。从规模以上涂料企业数目来看，广东居第一位，占 23%，其余依次是江苏 11.5%、浙江 10%、上海 6.3%。根据 2015 年涂料工业运行报告，很多区域涂料生产呈现负增长，京津冀地区较为突出，北京负增长 5.2%，天津负增长 18.2%，河北负增长 14.3%；广东也呈现了负增长 4%。但华东和西南地区呈现了正增长，比如上海增长了 2.2%，江苏增长了 4.8%，浙江增长了 3.5%，总增长量达到 16 万多吨；河南增长 11.0%，增长量 9 万吨左右；湖南增长 17.1%，增长量 18 万吨左右；四川省，增长了 23.7%，增长量为 23 万吨左右。继“珠三角、长三角、环渤海”之后，西南地区可能会成为我国涂料行业发展的第四极。

实际上，涂料企业的数量远远不止 1106 家规模以上企业，不同的统计口径，涂料企业的数量也不同。中商情报网报道的《2014 最新涂料企业名录》中涂料相关企业数量超过 3 万家企业（包括涂料厂商、涂料企业事业单位、生产经营及贸易企业等）。这也是涂料行业的特点：涂料企业数量多、规模小。

### (3) 涂料行业的发展规划

涂料行业服务的产业面广，所谓“关键技术和原材料”涉及的领域较多，在符合国家产业发展政策前提下，主要是坚持可持续发展和“低碳经济”的要求，发展绿色环保涂料。

根据《产业结构调整指导目录（2011 年）》（2013 年修订），鼓励“水性木器、工业、船舶涂料，高固体分、无溶剂、辐射固化、功能性外墙外保温涂料等环境友好、资源节约型涂料生产；单线产能 3 万吨/年及以上、并以二氧化钛含量不小于 90% 的富

钛料（人造金红石、天然金红石、高钛渣）为原料的氯化法钛白粉生产”、“高固着率、高色牢度、高提升性、高匀染性、高重现性、低沾污性以及低盐、低温、小浴比染色用和湿短蒸轧染用的活性染料,高超细旦聚酯纤维染色性、高洗涤牢度、高染着率、高光牢度和低沾污性（尼龙、氨纶）用的分散染料,用于聚酰胺纤维、羊毛和皮革染色的不含金属的弱酸性染料,高耐晒牢度、高耐气候牢度有机颜料的开发与生产”、“改性型、水基型胶粘剂”等。限制类：“10、新建硫酸法钛白粉、铅铬黄、1万吨/年以下氧化铁系颜料、溶剂型涂料（不包括鼓励类的涂料品种和生产工艺）、含异氰脲酸三缩水甘油酯（TGIC）的粉末涂料生产装置“11、新建染料、染料中间体、有机颜料、印染助剂生产装置（不包括鼓励类的染料产品和生产工艺）”。淘汰类：“用火直接加热的涂料用树脂”等。

### 3.2.3 涂料的主要组成

涂料生产中主要原料包括以下部分：成膜物质（基料）、溶剂、颜料、助剂。

#### (1) 成膜物质

成膜物质又称为基料，是使涂料牢固附着于被涂物体表面上形成连续薄膜的主要物质。常用的成膜物有醇酸/聚酯树脂、酚醛/氨基树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯、乙烯基树脂、纤维素类树脂、天然及合成橡胶等 18 大类。

天然成膜物质包括油脂（桐油、亚麻籽油、豆油等，以脂肪酸为主要组成）、天然树脂（松香及其衍生物、紫胶等）、动植物蜡（白蜡等）、丝胶粉、工业干酪素等。

合成树脂是最主要的成膜物质，包括酚醛树脂、醇酸树脂、氨基树脂、聚酯树脂、环氧树脂、多异氰酸酯（聚氨酯）树脂、丙烯酸树脂、氟树脂、橡胶、醛酮树脂、石油树脂、氧茛-茛树脂、萜烯树脂、有机硅树脂、氯乙烯共聚树脂、过氯乙烯树脂、氯化聚烯烃树脂、氯醚树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、乙酸乙烯系乳液、聚苯硫醚树脂）等。纤维素是另一类成膜物质，常见的有硝化棉、醋酸丁酸纤维素、乙基纤维素。

#### (2) 溶剂

主要包括溶剂和水，其主要作用是使基料溶解或分散成为粘稠的液体，以便涂料施工。一个涂料品种既可以使用单一溶剂，又可以使用混合溶剂。常用的溶剂和聚合物如表 3.2 所示。

表 3.2 主要的溶剂和聚合物

| 类别   | 主要化合物  |
|------|--|
| 醇类   | 甲醇、乙醇、正丁醇、乙二醇、混合戊醇、叔戊醇、异丁醇、正丁醇、仲丁醇、二丙酮醇、丙醇、异丙醇                                 |
| 脂肪烃类 | 二氧六烷、正己烷、正辛烷、环己烷、正庚烷、溶剂汽油  |
| 酮类   | 丙酮、丁酮、亚异丙基丙酮、环己酮、二乙酮、甲基异丁基酮、甲乙酮、异佛尔酮   |
| 醚类   | 四氢呋喃、乙二醇丁醚、乙二醇乙醚、乙二醇甲醚、二乙二醇丁醚、二乙二醇乙醚   |
| 萜烯类  | 松油、松节油   |
| 卤代烃类 | 四氯化碳、三氯甲烷、三氯乙烯   |
| 芳香烃类 | 苯、甲苯、乙苯、混合二甲苯  |
| 酯类   | 乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸戊酯、乙酸混合酯、乙酸异丁酯、乙二醇丁醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯、二乙二醇乙醚乙酸酯 |

|     |  |
|-----|--|
| 聚合物 | 天然橡胶、聚苯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、丁苯橡胶、乙基纤维素、环氧树脂、聚对苯二甲酸乙二酯 |
| 其他  | 硝基丙烷   |

### (3) 颜料

颜料为分散在漆料中不溶的微细固体颗粒，分为着色颜料和体质颜料，主要用于着色、提供保护、装饰以及降低成本等；包括无机颜料、有机颜料、金属颜料、珠光颜料和发光颜料等。

虽然有机颜料也在涂料中使用，但使用量很少，与油墨工业以有机颜料为主体的特征是不同的。在涂料生产中，大部分以无机颜料为主。

### (4) 助剂

助剂在涂料配方中所占的份额较小，但却起着十分重要的作用。各种助剂在涂料的贮存、施工过程中以及对所形成漆膜的性能有着不可替代的作用。常用的助剂有流平剂、增稠剂、表面活性剂、增塑剂、催干剂、固化剂、防污剂、脱漆剂等。

## 3.2.4 主要涂料生产工艺

### (1) 溶剂型涂料生产

溶剂涂料生产企业大致上可分为两大类，一大类是所有树脂和固化剂等辅助材料均为外购，不在厂内生产树脂原料或辅助材料的；另一大类是厂内生产树脂或者固化剂作为涂料生产的原料。通常的涂料制备工艺见图 3.2。在涂料中使用的主要树脂为醇酸树脂、氨基树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂等，在上海与涂料制造过程混合生产的情况占 20% 以上，主要是一些大中型企业。

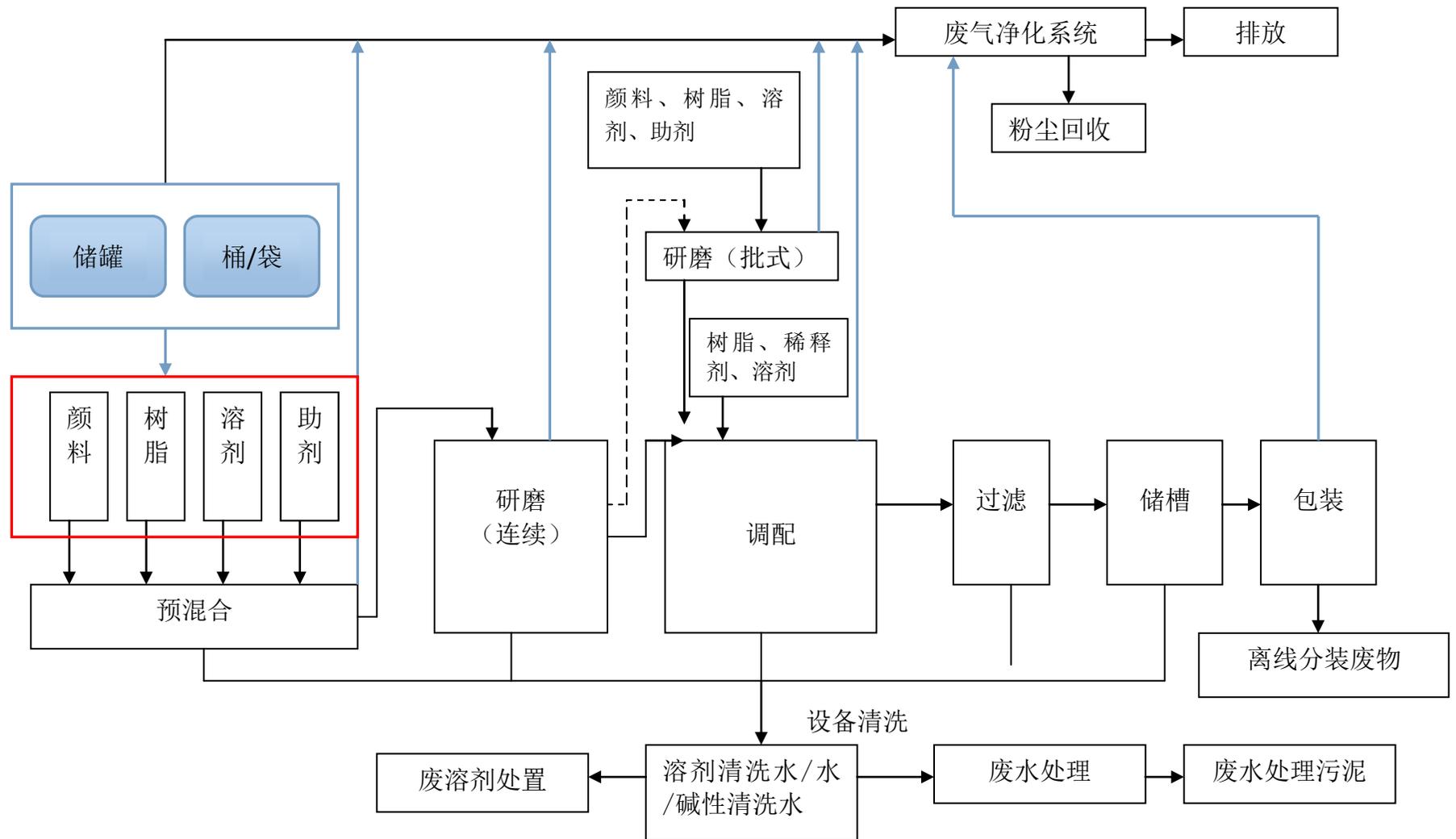


图 3.2 主要溶剂型涂料的生产工艺流程

(2) 水性涂料

与传统溶剂涂料相比，水性涂料主要是用水代替了大量溶剂。其一般流程如图 3.3 所示。由于用水代替了溶剂，因此洗涤过程通常使用水，则增加了水的回用过程，但减少了溶剂使用。

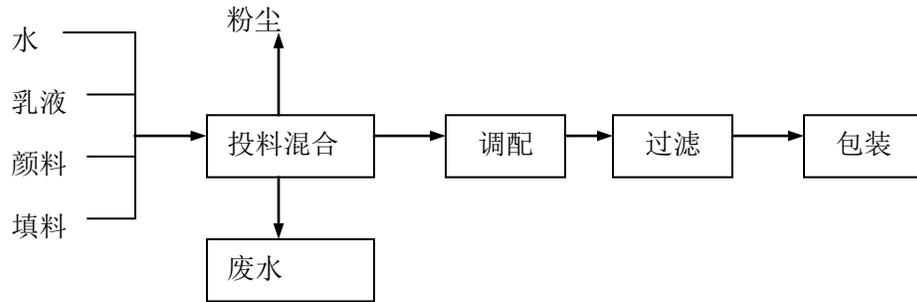


图 3.3 水性涂料的一般工艺流程

(3) 粉末涂料

粉末涂料通常是由聚合物、颜料、助剂等混合粉碎加工而成，一般经过图 3.4 的工艺流程。粉末涂料的制备方法大致可分为干法和湿法两种方法，干法又可分为干混合法和熔融混合法。湿法又分为蒸发法、喷雾干燥法和沉淀法。干法涂料生产主要是熔融混合法；湿法工艺环节有蒸发法、喷雾干燥法和沉淀法。蒸发法是先配置溶剂型涂料、然后用薄膜蒸发、真空蒸馏等法除去溶剂得到固体涂料，然后经过粉碎、过筛分级得到粉末涂料，主要是丙烯酸树脂基粉末涂料生产，使用较多的是薄膜蒸发器和行星螺杆挤出机；喷雾干燥法则是先配置溶剂型涂料，经过研磨、调色，然后分别喷雾干燥造粒或者在液体沉淀造粒得到粉末涂料。

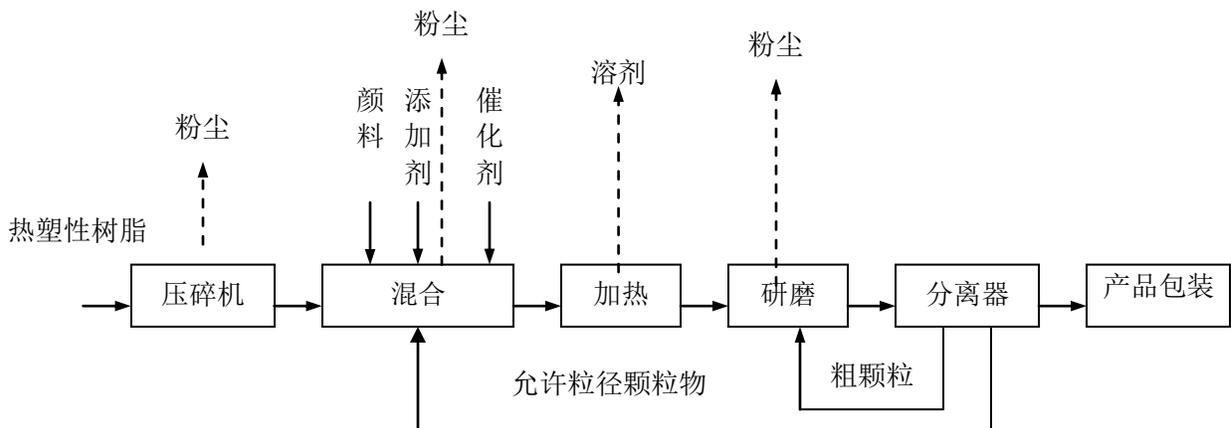


图 3.4 粉末涂料生产的一般工艺流程

### 3.3 油墨行业概况

#### 3.3.1 油墨的定义和分类

油墨是由作为分散相的色料和作为连续相的连接料组成的一种稳定的粗分散体系。其中色料赋予油墨颜色，连接料提供油墨必要的转移传递性能和干燥性能；此外油墨还需要助剂等各种添加剂，用以改善油墨的性能；所以油墨通常主要由色料（颜料和染料）、连接料和助剂组成。油墨分类方法有多种，如按干燥方式、按承印材料、按产品特性等进行分类。按照干燥方式分为渗透干燥性油墨、挥发干燥型油墨、氧化结膜干燥型油墨、辐射干燥性油墨；按照印刷版式分平版印刷、凸版印刷、凹版印刷、柔性版印刷、孔板印刷油墨；按照承印材料分为纸张油墨、纸板用油墨、织物印花油墨、塑料印刷油墨、金属/玻璃/陶瓷/搪瓷印刷油墨；按照油墨自身性质分荧光油墨、亮光油墨、快固着油墨、磁性油墨、导电油墨、香味油墨等；按照溶剂类型分为溶剂型油墨和水性油墨。

根据《印刷油墨产品分类、命名和型号》（QB/T 3597-1999）中的分类方法，油墨分为平版油墨、凸版油墨、凹版油墨、网孔版油墨、专用油墨等。

从环境保护的角度来看，无论是用于何种用途的油墨，水性油墨和溶剂性油墨是两种环境污染程度不同类型的油墨。此处主要介绍一下水性油墨与溶剂性油墨的不同：水性油墨简称为水墨，由水溶性树脂、有机颜料、表面活性剂及相关添加剂经复合研磨加工而成。水性油墨与溶剂型油墨的最大区别就在于水性油墨中使用的溶剂是水而不是有机溶剂，以水作为稀释剂和清洗剂，可见其价格便宜，来源广泛，对环境 and 人身体都无害，是一种良好的“绿色”溶剂。在美国，符合VOCs规定的水性油墨要达到以下标准：（1）使用状态的油墨组成中，挥发成分比例为25%，水分在25%以上；（2）水分少的油墨在使用状态下，不挥发成分在60%以上。

#### 3.3.2 油墨行业产量的分布

根据全国油墨信息中心提供，2012年全国油墨大类产品完成产量为61.5万吨，同比增长6.9%。2015年全国油墨产量为69.7万吨，较2014年上升了2.5%，工业总产值为166亿元，较2014年上升了1.8%；从利润上看，2015年比2014年上升了4.4%；销售利润率上升了9.87%。近几年来，骨干生产企业生产总量进入行业前十名的企业有洋紫荆油墨有限公司、天津东洋油墨有限公司、杭华油墨化学有限公司、浙江永在化工有限公司、迪爱生（太原）油墨有限公司、广东天龙油墨集团股份有限公司、珠海市乐通化工股份有限公司、东莞市英科水墨有限公司、上海DIC油墨有限公司、苏州科斯伍德油墨股份有限公司。

2010年我国油墨年总产量共计58.99万吨，超过德国、日本，位居世界第二，约占全球产量的14%。我国油墨企业的一大特点是合资企业为主，随着中国成为亚太地区增长最为迅速的经济体，世界油墨商纷纷投资中国。世界主要油墨制造商，如东洋油墨、SakataInx、DIC、富林特油墨、东华油墨等，都在中国进行重大投资。世界印刷包装业巨头——日本东洋油墨集团在上海松江工业区兴建了大型工厂上海东洋油墨制造有限公司，成为东洋油墨集团在华生产油墨等系列产品的母体工厂。东洋油墨集团是世界前三大油墨集团之一，在世界16国设有约40家公司展开印刷油墨和色材关联事业，其年销售额达20亿美元。迄今为止，东洋油墨已在中国设立13个独资或合资公司和3个代表处。

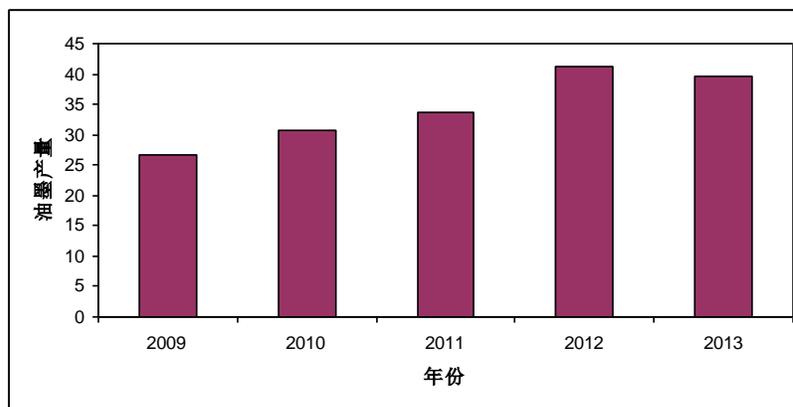


图 3.5 2009-2013 年规模以上企业油墨的产量变化图 (吨)

### 3.3.3 油墨产量种类的分布

我国油墨企业以印刷油墨为主，业内通常按照印刷方式将其分为平版油墨、凹版油墨、柔印油墨、凸版油墨等，其中又以平版油墨（胶印油墨）和凹版油墨为主，两种油墨产量分别占总产量的 60%、20%左右，柔印油墨占 7%、丝网油墨占 7%左右。此外，胶印油墨增长率近 6%，柔性版油墨则以每年 5%的比率增长，凹版油墨保持平稳增长，丝网油墨有增长趋势、醇溶油墨和水性油墨的需求将迅速增长。如果按照溶剂类型分，水性油墨和溶剂基油墨在凹版油墨和平版油墨中的比例不同，凹版油墨中水性油墨占了一定比例，但是仍以溶剂型油墨为主；平版油墨中虽然都是溶剂基油墨，但主要是高沸点矿物油为主，挥发性组分所占比例并不大；柔版油墨中水性的比例已经逐渐超过了溶剂基油墨，这一比例在今后相当长一段时间内不会有太大变化。

根据 2014 年的统计数据，全国油墨产量的各品种的比例如表 3.3 所示。溶剂使用比较多的凹版油墨的产量占 30%左右，而大部分是平版油墨，即矿物油型的油墨的保重大。2015 年的统计发现，平板胶印油墨仍占传统油墨产品结构的首位，占 41.4%，同比略下降，其次是凹版油墨，占比为 38.87%，仍是我国重要的油墨品种。

表 3.3 油墨产量的各类品种的比例 (%)

| 品种 | 平版    | 凸版   | 柔版    | 凹版    | 网印   | UV 油墨 | 喷印油墨 | 其他   |
|----|-------|------|-------|-------|------|-------|------|------|
| 中国 | 45.28 | 0.15 | 12.01 | 33.40 | 0.74 | 2.67  | 0.76 | 0.93 |
| 上海 | 57.64 | 0    | 7.23  | 27.40 | 4.02 | 1.89  | 0    | 1.82 |

### 3.3.4 发展趋势

近年来，随着技术的普及和市场竞争，国内许多传统的国有企业油墨技术领先的优势逐渐失去，其他民营企业产品的成本优势也显露出来，并不断扩大其市场占有率。油墨工业的整体发展思路为：

(1) 开发市场适用的油墨产品，特别是推出竞争力的价廉物美的产品，占领中低端市场，如纸张胶印油墨、塑料表印油墨和里印油墨等。

(2) 开发环保型油墨：如醇溶型里印凹印油墨、无水大豆油胶印（环保）油墨、水性油墨和 UV/EB 柔印油墨等新型油墨。

(3) 发展高附加值的油墨产品，如工业喷墨产品、导电油墨、防伪安全油墨等。

### 3.3.5 油墨的组成

油墨主要由色料、连结料、助剂等成分构成，主要成分特征见表 3.4。

表 3.4 油墨的主要成分特征

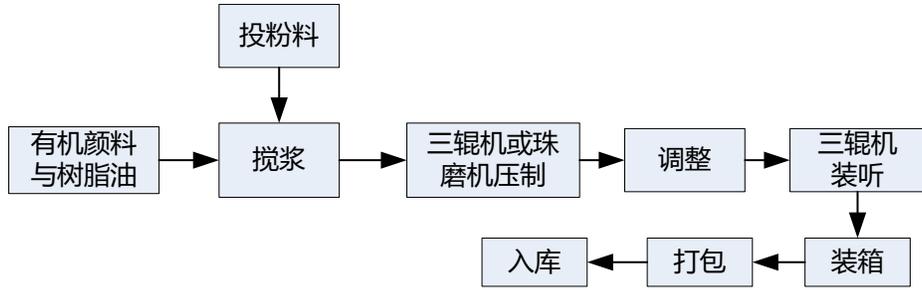
| 序号     | 大类                            | 小类     | 主要的成分   |
|--------|-------------------------------|--------|---|
| 1      | 色料                            | 无机颜料   | 炭黑、铁蓝、铬黄、锌钡白、钛白粉、金属颜料（银粉、金粉和铝金粉）  |
|        |                               | 有机颜料   | 偶氮颜料、酞菁颜料、色淀颜料  |
|        |                               | 填充料    | 碳酸钙、氢氧化铝、硫酸钡、高龄土  |
|        |                               | 染料     | 酸性染料、碱性染料、中性染料、直接染料、分散染料、活性染料、阳离子染料、硫化染料、冰染染料、还原染料                      |
| 2      | 连接料                           | 油      | 干性植物油（桐油、亚麻油）、半干性植物油（豆油、菜子油）、不干性植物油（蓖麻油）                                |
|        |                               | 矿物油    | 汽油、高沸点油、润滑油   |
|        |                               | 树脂     | 天然树脂（松香、橡胶、沥青、石油树脂）、合成树脂（酚醛树脂、醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂、乙烯类树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂） |
|        |                               | 有机溶剂   | 芳烃类（甲苯、二甲苯）、醇类（乙醇、异丙醇、丁醇、松油醇）、酮类（丙酮、丁酮、环己酮）、乙酸酯类（乙酸乙酯、乙酸丁酯）             |
| 3      | 助剂                            | 干燥剂    | 有机酸金属盐（钴、锰、铅最多，环烷酸、异辛酸最普遍）  |
|        |                               | 防干剂    | 常用的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚   |
|        |                               | 减黏剂    | 蜡类或油脂，一般占油墨的 3%~5%  |
|        |                               | 稀释剂    | 溶剂型一般用甲苯、二甲苯作稀释剂；水基一般用乙醇、异丙醇作稀释剂，树脂型油墨则用植物油、高沸点煤油等做稀释剂                  |
|        |                               | 增稠剂    | 常用膨润土、烟雾硅和湿石棉等，一般<5%  |
|        |                               | 增塑剂    | 邻苯二甲酸酯类   |
|        |                               | 冲淡剂    | 一般是用树脂、植物油、高沸点煤油、凝胶剂和蜡等组成   |
|        |                               | 反胶化剂   | 松脂酸、亚麻油脂肪酸等，一般<5%   |
|        |                               | 防脏剂    | 淀粉、沉淀碳酸钙、方解石、蜡和二氧化硅等组成  |
|        |                               | 表面活性剂  | 少量，但很重要   |
|        |                               | 消泡剂    | 聚硅氧烷对芳香类溶剂型油墨、三甲基硅对水基油墨，2-乙基己醇对醇类油墨具有好处                                 |
|        |                               | 紫外线吸收剂 | 常用的有邻羟基二苯甲酮、水杨酸酯等   |
|        |                               | 防针孔剂   | —   |
| 防腐剂和香料 | 常用的防腐剂是苯酚、有机锡等，常用的香料为丁香油、香草油等 |        |   |

|  |  |     |                    |
|--|--|-----|--------------------|
|  |  | 发泡剂 | 对甲苯磺酰肼、苯磺酸肼、偶氮二甲酰胺 |
|--|--|-----|--------------------|

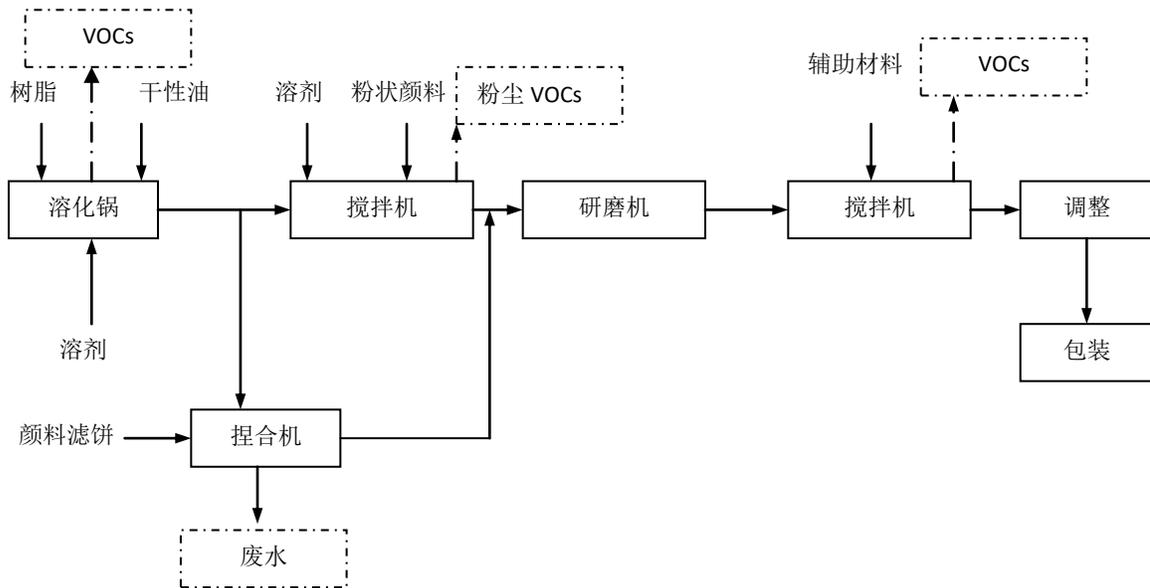
### 3.3.6 行业工艺及污染物排污节点图

#### 3.3.6.1 胶印油墨生产工艺

平版油墨(Planographic ink 或者 Lithographic ink), 也叫胶印油墨, 是一种浆状油墨。胶印油墨是浆状油墨的代表, 平台机凸版油墨、丝网油墨和印铁油墨都属于浆状油墨。基于颜料滤饼特点, 浆状油墨生产工艺可以分为干法生产和湿法生产, 如图 3.6 所示。



(a) 干法生产油墨



(b) 湿法生产方式

图 3.6 胶印油墨生产工艺

干法生产油墨：传统的颜料生产工艺是合成好的颜料，经干燥、粉碎后再去生产油墨。即：颜料车间生产的有机颜料（以及外购的炭黑、钛白粉等粉状原料）与树脂车间生产的树脂油经调浆机搅拌成浆状，经三辊机轧制到一定细度后，调整色相后，由三辊机直接装入金属包装桶或听子，再装入纸箱。

湿法生产油墨：也叫挤水转相法，是当前胶印油墨使用最为普遍的形式。颜料

车间生产的有机颜料与油墨连接料（树脂油）混合后，在捏合车间内经捏合机捏合脱水（物理加工方法）而成油墨基墨，油墨基墨经三辊机或珠磨机轧到一定细度后，加入预留的油墨油、干燥剂（按 0.2~0.3%的比例加入）搅浆为成品，调整色相、流动度及粘度后，直接装入金属包装桶。

捏合机是胶印油墨中使用普遍的分散设备，通常有干粉捏合和捏合挤水两种方式。干粉捏合实际上是把捏合机当作搅拌设备应用的一个例子。墨料在捏合机中除了起到将油墨组分充分混合的作用以外，还由于强有力的剪切和挤压存在，对比较软的颜料以及经过初步混合以后比较粘稠的墨料，能使之达到良好的预分散效果。捏合挤水制墨是指将颜料生产中尚未经过烘干的颜料带水滤饼放在捏合机里同油墨连接料一起进行捏合，于是颜料中的水被油墨连接料所取代，把大部分水挤出来而变成非常稠厚的色浆，再经过在抽真空的条件下的捏合以除去色浆中的剩余水分而成为油墨基料，即所谓的基墨。由于挤水制墨在使用捏合机时要抽真空，故捏合机常常要同一系列其他设备配套，因为抽出的是大量的水汽，故多用水环式真空泵。被抽出的水汽要先经过热交换器冷凝成水，然后将余气经过水气分离器分离后再通过真空泵，以保持真空泵的效率。

### 3.3.6.2 凹版油墨生产工艺

凹版油墨属于典型的液状油墨，柔版式和新闻油墨都属于液状油墨，粘度很小。通常不需要预先混合，而是直接砂磨或者球磨。根据溶剂使用特点，通常可以分为水基油墨和溶剂基油墨，以水或者醇类为主的溶剂，便形成了水基油墨。生产工艺流程如图 3.7 所示。

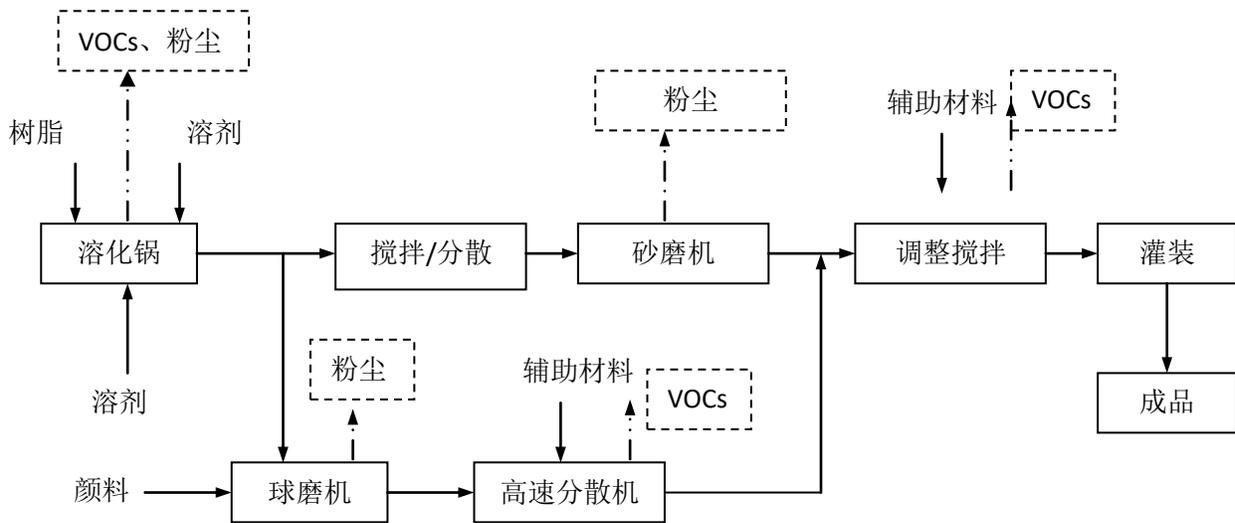


图 3.7 液状油墨生产工艺流程图

### 3.3.6.3 UV 油墨

UV 油墨是一种不用溶剂，干燥速度快，光泽好，色彩鲜艳，耐水、耐溶剂、耐磨性好的油墨。

UV 油墨主要成分是聚合性预聚物、感光性单体、光引发剂，辅助成分是着色

颜料、填料、添加剂（流平剂、消泡剂、阻聚剂）等。UV 油墨生产工艺与浆状油墨类似。由于 UV 油墨生产需要避光，因此 UV 油墨生产通常保持车间密闭。

### 3.4 胶黏剂制造

#### 3.4.1 胶黏剂的定义和分类

##### (1) 定义

通过界面的黏附和内聚等作用，能使两种或两种以上的制件或材料连接在一起的天然的或合成的、有机的或无机的一类物质，统称为胶黏剂，又叫胶粘剂或者黏合剂，习惯上简称为胶。

胶黏剂的品种繁多，成分各异，但都以黏料为主要成分，并由固化剂、增塑剂、稀释剂、填料以及助剂等配合而成。

##### (2) 分类

胶黏剂的分类方法及分类如表 3.5 所示。

表 3.5 基于不同分类方法的胶黏剂种类

| 原则   | 种类  |                            |          |                                   |
|------|---|----------------------------|----------|-----------------------------------|
| 化学成分 | 无机胶   | 磷酸盐型、硼酸盐型、硅酸盐型             |          |                                   |
|      | 有机胶   | 天然胶                        | 动物胶      | 骨胶、皮胶、虫胶                          |
|      |   |                            | 植物胶      | 淀粉、糊精、松香等                         |
|      | 合成胶   |                            | 热固性树脂型   | 环氧胶、酚醛胶、丙烯酸、脲醛、氰基丙烯酸酯等            |
|      |   |                            | 热塑性树脂型   | 聚酰胺、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、醋酸纤维素等            |
|      |   |                            | 橡胶型（弹性体） | 氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚硫橡胶、有机硅橡胶等             |
|      |   |                            | 复合型（合金胶） | 酚醛-丁腈胶、环氧-丁腈胶、环氧-聚酰胺、环氧聚氨酯等       |
| 外观形态 | 溶液型（聚乙酸乙烯酯等）、乳液型、膏糊型（淀粉）、粉末型（丙烯酸酯、苯乙烯系嵌段共聚物）、胶带型、薄膜型等 |                            |          |                                   |
| 用途   | 结构胶   | 具有较高的粘接强度，能承受较大的负荷，有良好的耐热性 |          | 酚醛-丁腈、环氧-丁腈、聚氨酯、环氧、酚醛、聚酰亚胺、丙烯酸酯类等 |
|      | 通用胶   | 有一定的粘接强度，但不能承受较大的负荷和温度     |          | 动物与植物产品胶                          |
|      | 特种胶   | 具有特殊性能和要求的胶黏剂              |          | 导电胶、压敏胶、快干胶、导磁胶、水下胶、密封胶等          |

胶黏剂的组成如表 3.6 所示。

表 3.6 胶黏剂的组成

| 组成    |          | 主要成分  |
|-------|----------|---|
| 黏料    | 天然高分子化合物 | 蛋白质、皮胶、虫胶、鱼胶、骨胶等  |
|       | 合成高分子化合物 | 热固性树脂：环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯树脂、脲醛树脂、有机硅树脂等<br>热塑性树脂：聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇醛类树脂等<br>弹性材料：丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚硫橡胶等 |
| 固化剂   |          | 能促进化合物交联的物质，也叫交联剂。主要是胺类和酸酐类物质   |
| 偶联剂   |          | 能与被黏材表面发生反应的一类配合剂。常用的为硅烷偶联剂、钛酸酯类化合物   |
| 增塑剂   |          | 邻苯二甲酸酯类化合物  |
| 增韧剂   |          | 不饱和聚酯树脂、橡胶类、聚酰胺树脂、缩醛树脂、聚氨酯树脂等   |
| 固化促进剂 |          | 叔胺、酚类、硫脲等   |
| 稀释剂   |          | 乙醇、乙醚、丙酮、三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、环己醇、苯、甲苯、氯苯、硝基苯、二甲基亚砷等                                      |
| 填料    |          | 提高耐久性、强度等性能：氧化铝、氧化镁、碳酸钡、白炭黑、滑石粉等  |
| 防腐剂   |          | 通常有甲醛、苯酚、季铵盐及汞类化合物，用量不超过 0.2%~0.3%  |
| 稳定剂   |          | 常用酚类、芳香胺、仲胺类化合物   |

根据中国胶黏剂与胶带协会的统计分类，主要的胶黏剂分类和种类如表 3.7 所示。

表 3.7 基于统计的主要的胶黏剂和密封剂分类

| 类别     | 名称                                    | 产量（万吨） |
|--------|---------------------------------------|--------|
| 水基胶黏剂  | 聚丙烯酸酯乳液、聚醋酸乙烯乳液、醋酸乙烯-乙烯乳液、水性聚氨酯、水性氯丁胶 | 392.4  |
| 溶剂型胶黏剂 | SBS 树脂类、氯丁橡胶类、聚丙烯酸酯类                  | 53.7   |
| 热熔胶黏剂  | EVA 树脂类、合成橡胶类、聚烯烃类、其他类                | 66.6   |
| 反应型胶黏剂 | 聚氨酯、环氧树脂类、氰基丙烯酸酯类、改型丙烯酸酯类、厌氧胶         | 88.4   |
| 其他类型   | 有机硅类、聚硫密封剂、聚氨酯密封剂                     | 57.5   |

### 3.4.2 胶黏剂行业发展概况

#### 3.4.2.1 产量和品种

根据中国胶黏剂和胶黏带工业协会的统计，2010-2014 年的胶黏剂产量如图 3.8 所示。由图 3.8 可见，虽然逐年的增长率有所下降，但是胶黏剂工业的产量和销售额逐年增加。

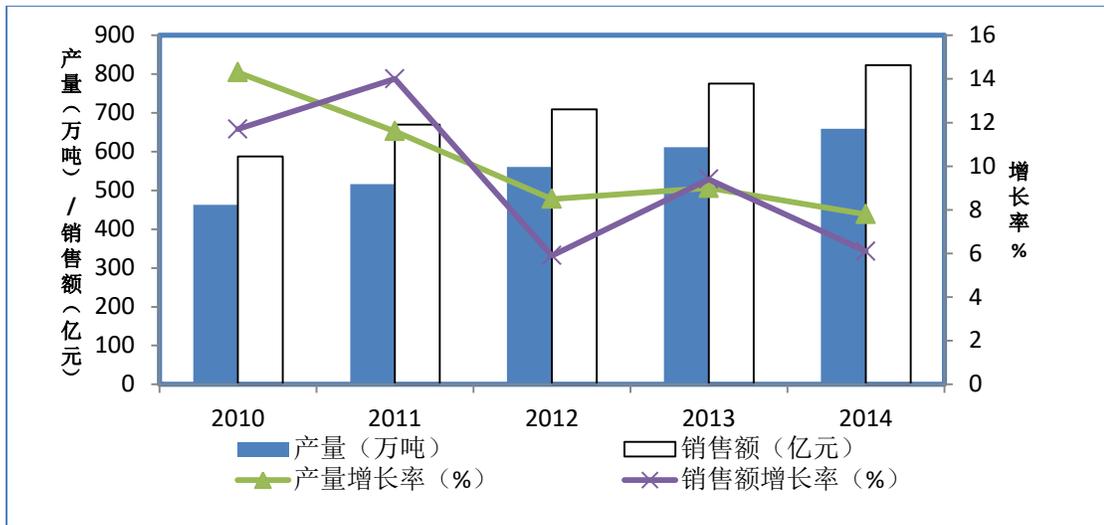


图 3.8 胶黏剂工业的产量、销售额以及相应的增长率变化趋势

不同类型的胶黏剂的产量分布如图 3.9 所示。

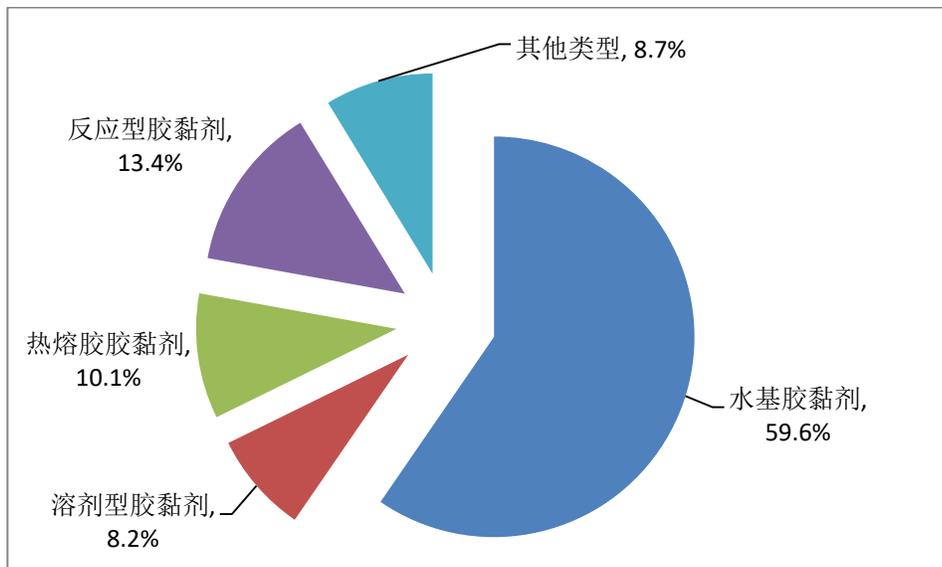


图 3.9 不同类型胶黏剂的产品产量分类

从图 3.9 可见，产量上看水性胶黏剂的产量比重较大，溶剂型胶黏剂中不同的黏料的比例相差不大，但反应型胶黏剂则主要是聚氨酯类占绝对的优势，热熔胶则是 EVA 树脂和合成橡胶类比重相对较大；水基胶黏剂的主要聚合物是聚丙烯酸酯的乳液和聚醋酸乙烯-乙烯的乳液；其他胶黏剂则主要是以有机硅类。

### 3.4.2.2 发展规划

根据中国胶黏剂和胶黏带工业协会的规划，十三五期间发展的总体目标是：产量和销售额保持平、稳、快的增长，2016-2020 年期间，产量平均增长率 7.8%，销

售额年平均增长率 8.3%，预计到 2020 年末产量达到 1033.7 万吨，销售额达到 1328 亿元人民币；其中出口量达到 70 万吨。

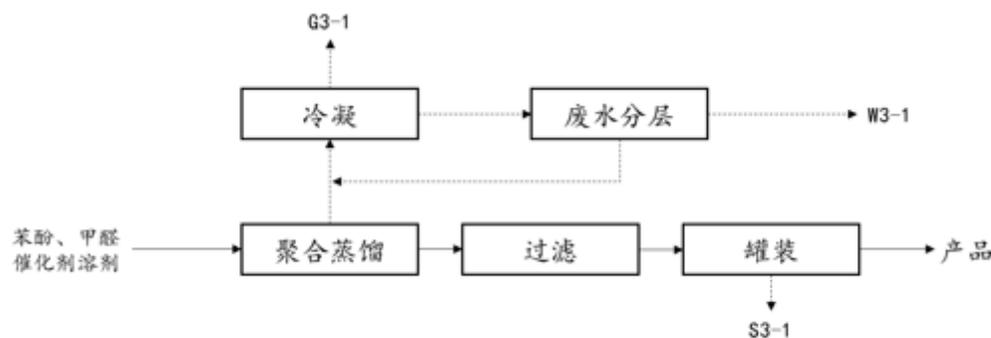
坚决淘汰部分落后产能、有害物质含量和 VOC 排放不达标产品，限制溶剂型氯丁橡胶类、丁苯热塑性橡胶类、聚氨酯类和丙烯酸酯类等通用胶黏剂生产装置的新建、改扩建，鼓励发展无溶剂型胶黏剂、水基型胶黏剂、新型热熔胶黏剂以及紫外光固化型、高固含量型和生物降解型等其他环保节能型胶黏剂产品。并且健全和完善质量保障体系，初步建立政府主导制定标准与市场自主制定的标准协同发展。

### 3.4.3 胶黏剂生产工艺

胶黏剂的生产与涂料、油墨生产是具有相似处。胶黏剂的生产包括原材料的合成与制备、胶黏剂各组分的混合、产品包装等过程。对与大型生产厂家，有些黏料和固化剂由自己合成的，如环氧树脂、胺类固化剂、预聚体聚氨酯等；而对于小型胶黏剂的生产厂家，则一般购置现成的树脂、填料、辅助材料等混合包装而成。胶黏剂的一般生产过程与涂料、油墨基本类似。由混合搅拌、研磨、过筛、包装。

#### 3.4.3.1 溶剂型胶黏剂的生产工艺

溶剂型胶黏剂的生产工艺和产排污节点如图 3.10 所示。



\*G3-× 表示 PR2 生产线产生的污染物。

图 3.10 溶剂型胶黏剂生产工艺流程图

一般采用真空进料方式，先向反应釜抽真空后，利用反应釜内的负压将液体原料通过进料管吸入反应釜中。整个进料过程反应釜为密闭状态，原料桶有一个敞口。投料完毕后，采用蒸汽加热方式控制反应温度在 60~85℃，物料在反应釜内发生常压聚合反应，反应完成后，将成品从反应釜底部的出料口放出，直接装入 20kg 成品包装桶中。

投料过程反应釜置换废气 G2-1（VOCs）经真空系统收集后排是废气的一大来源，反应釜内的工艺尾气经装置顶部冷凝器冷凝，冷凝液回流入反应釜，不凝气的排空管是废气的另一排放源。包装方式采用一般货物洒水式灌装，包装口存在一定的敞开口。这是废气的第三类排放源。

#### 3.4.3.2 水基胶黏剂生产工艺

水基胶黏剂的生产工艺通常是采用乳液聚合法生成，即以水作为外相，单体在乳化剂或者表面活性剂和充分搅拌的情况，通过胶束分散于水相并发生增溶溶解。

通过添加水溶性引发剂（如过硫酸钾等）后，一经加热，引发剂就开始分解并产生自由基，进而引发胶束中单体发生聚合或者共聚反应。

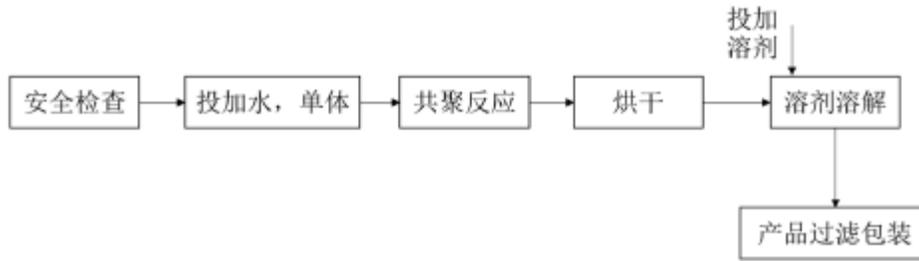


图 3.11 乳液聚合反应流程图

### 3.4.3.3 热熔胶生产工艺

一般情况下，热熔胶的制备是先将反应釜加热到一定的问题，把原料按投料顺序依次投入到反应釜内。经过加热和搅拌均匀，如果需要应抽真空和充氮气，达到出胶喉，放料进入挤出机。挤出机后，胶条通过同步牵引到水下起粒机。因此热熔胶的前面的生产与溶剂型聚合的工艺流程基本类似。

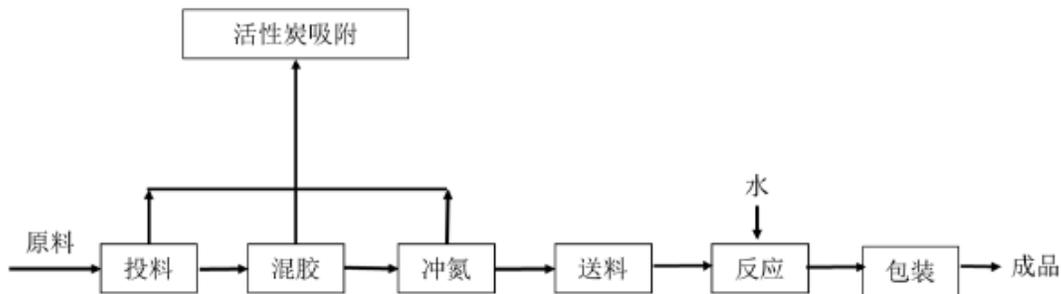


图 3.12 热熔胶的生产工艺流程

### 3.4.3.4 混合胶的制备

相当一部分胶黏剂生产企业与涂料油墨生产类似，是物理混合型的生产企业。具体的生产工艺流程如图 3.2 所示。

### 3.5 密封用填料及类似品制造

根据国民经济分类，密封用填料及类似品制造包括指用于建筑涂料、密封和漆工用的填充料，以及其他类似化学材料的制造。如腻子、白色填充颜料、滑石粉、瓷土、重石等。该类制造品一般是以物理混合、研磨、分散等为主要过程，主要的污染物是颗粒物以及少量的挥发性有机物。

### 3.6 产排污环节分析

#### 3.6.1 原料储存环节

涂料、油墨生产企业的原料储存方式有三种：储罐、桶、袋。

### (1) 储罐

通常使用储罐的是树脂或树脂溶液、主要溶剂。储罐有内浮顶罐和固定顶罐两种。但由于储罐的规模通常不大，因此大部分使用的固定顶罐。

储罐环节 VOCs 的排放环节包括两部分，一是工作损失（也称为大呼吸气）：即由于从槽车灌装到储罐环节将储罐的饱和蒸汽通过泄压阀置换释放，工作损失还包括当液体使用过程中，液面下降导致储罐内气体再次饱和而释放的部分 VOCs。二是呼吸损失（也称为小呼吸气）：是由于日常随温度、压力发生变化导致的小呼吸气体。

### (2) 桶和袋

桶装、袋装的原辅材料的 VOCs 的排放基本可以不考虑。

### (3) 中间储槽

中间储罐也是一种典型的设备。在生产中也存在一部分原料首先由储罐打到中间储罐加以存储，进而由高位槽进入到反应装置。

## 3.6.2 生产工艺环节

涂料、油墨、胶黏剂等生产过程可以分为两部分，一是单纯的物理混合；二是含有涂料树脂、胶黏剂黏料的生产环节的乳液聚合、共聚、树脂聚合（胶粘剂）等反应的产排污环节。

### 3.6.2.1 反应单元

根据调研，涂料树脂、胶黏剂、助剂（固化剂等）制备中，存在化学反应，一般是聚合反应为主要反应。根据调研，一般的涂料企业配备生产比较多的是醇酸树脂、UV 树脂、PE 树脂，少量企业配备有丙烯酸树脂、聚氨酯以及氨基树脂的生产。由于废气排放通常具有独立性，即一般树脂生产工段的废气单独收集处理。胶黏剂的生产企业也存在类似的树脂生产过程。废气的排放主要来自于具有挥发性的原辅材料以及反应中间体的排放。

生产过程中的主要排放点在于：

(1) 投料过程真空系统排气；人工投料过程打开反应釜投料口，产生 VOCs 逸散；

(2) 反应釜废气以及溶解釜、包装釜投料废气由各反应釜配套冷凝装置后的少量不凝气排放；

(3) 包装过程存在敞开口，会存在无组织排放；

(4) 产品灌装过程废气。

### 3.6.2.2 分散与混合单元

如果是单纯的物料混合，则生产工艺中 VOCs 的释放环节包括投料环节、混合/研磨/调配环节、包装环节。其中在混合-研磨-调配等不同缸体之间转移时，存在缸内气体置换排放、中间储罐或者中间缸体的散发。

#### (1) 投料损失

投料环节中，除了储罐管道输送的树脂、溶剂外，一些色浆、颜料、助剂等的投料是人工投入。当设备敞口或者盖打开的时候，VOCs 和颗粒物会散发形成废气。当前的吸风罩有两种：外部型和密闭性吸风罩，其中大部分使用外部型吸风罩。通过抽风设施收集进入处理系统的为有组织排放，其余部分为无组织排放，进入车间环境。

#### (2) 加热损失

在高速分散釜、研磨、调配以及其他类似分散设施中，在研磨、分散时候，由于溶剂自身具有挥发性，同时在操作过程中，温度增加加剧了溶剂的挥发。预留空间的蒸汽由于反应釜密闭性不强导致而导致挥发损失。有的分散锅还设置蒸汽压力平衡管，自然排放至室外。有的企业在设备接缝处设置吸风罩收集后进入处理设施，其余部分造成无组织排放。

#### (3) 表面蒸发损失

在高速分散釜、研磨、调配以及其他中间存储设备中，如果设施的部分位置与大气相通，则 VOCs 会从搅拌柄开口位置或者盖子的边缘释放出来，形成 VOCs 排放。有的企业设置吸风罩收集后进入处理系统，有的则任其散发入环境，形成无组织排放。

#### (4) 包装环节

产品包装环节中，由于接收器敞口，导致溶剂挥发。有的企业设置吸风罩收集后进入处理系统，有的则任其散发入环境，形成无组织排放。

#### (5) 粉碎环节

在原材料预处理以及粉末涂料的压碎和分离环节，该部分过程会产生颗粒物。一般企业都收集后进入除尘系统。

### 3.6.2.3 辅助环节

#### (1) 溶剂再生系统

部分企业存在针对废弃或剩余溶剂的回收环节，通常适用蒸馏方法。在加料环节、设备运行和溢出环节会有 VOCs 的排放。一般情况下，投料和溢出环节为无组织排放，而精馏的尾气排放通常为有组织排放源。

#### (2) 清洗环节

清洗是重要的环节。当产品品种更换时候，分散、研磨设备都需要清洗；采用桶泵加料时，需要对桶和泵等定期进行清洗。主体设备的清洗过程需要启动抽风系统，收集后进入处理系统，为有组织排放。通常有冷清洗、敞口脱脂器，其中冷清洗的方式更普遍，而该部分清洗为无组织排放。

#### (3) 废水处理

针对废水处理单元，由于废水中含有部分油墨、溶剂或者其他有机物，在调节池、中和池、曝气池和二沉池等环节会散发进环境，形成无组织排放源。

(4) 危险废物暂存场所

危险废物暂存场所存储废溶剂、废桶、废活性炭等。主要的是废溶剂和废桶，由于存储容器敞口，VOCs 会散发出来，形成无组织排放。

3.6.2.4 设备泄漏

为了将储罐中的有机树脂和溶剂输送到生产环节，管道、输送泵、阀门和法兰组成的输送系统必须配置。连接部件的泄漏是另一重要的无组织排放。主要的泄漏环节有：泵密封件、阀门、压缩密封件、安全释放阀、法兰、开口管线、采样口。

3.6.2.5 实验室排放

目前大部分涂料、油墨、染料等企业都设置实验中心，用于测试涂料、油墨等性能，这部分实验室涂装或者印刷的废气也成为无组织排放源而得到关注；特别是汽车涂料、印刷油墨生产企业，需要喷涂或者印刷实验，检测质量。实验一般在独立的实验室中进行，喷涂在通风橱中进行，排气通过通风橱收集后排，一般企业都不加处理。此外，喷涂后或者印刷后产品烘干过程的废气也直接排入车间外。

3.6.2.6 事故溢出

在生产中，由于操作事故，溶剂、树脂或者产品可能溢出，导致挥发损失。

3.7 涂料、油墨和胶黏剂企业产排污情况调研

3.7.1 物理混合过程的排放特征

根据一些典型涂料生产企业的调研，核算了不同各环节的 VOCs 的排放情况，如表 3.8 所示。

表 3.8 涂料、油墨生产环节污染物排放的浓度和排放量\*

| 产污环节  | 规格                   | 风量         | 净化前浓度   | 净化前排放速率                             | 净化后排放浓度  | 净化后排放速率                                |
|-------|----------------------|------------|---|-------------------------------------|--|--|
| 储罐小呼吸 | 几十到几百 m <sup>3</sup> | 1000~3000  | 甲苯~10mg/m <sup>3</sup><br>二甲苯：<br>~30mg/m <sup>3</sup><br>VOCs:~50mg/m <sup>3</sup> | ~0.03Kg/h<br>~0.10Kg/h<br>~0.15Kg/h | ~1mg/m <sup>3</sup><br>~3mg/m <sup>3</sup><br>~5mg/m <sup>3</sup>      | ~0.003Kg/h<br>~0.010Kg/h<br>~0.015Kg/h |
| 储罐大呼吸 |                      |            |   |                                     |  |  |
| 树脂生产  | —                    | 2000~10000 | 甲苯<br>二甲苯<br>颗粒物  | —                                   | ~0.06mg/m <sup>3</sup><br>0.2mg/m <sup>3</sup><br>:~3mg/m <sup>3</sup> | —                                      |
| 涂料生产  | —                    | 4000~15000 | 甲苯<br>二甲苯<br>NMHC<br>颗粒物  | —                                   | <127<br><25.8<br><622<br><3  | <1.68<br><0.34<br><8.22<br><0.012      |
| 实验废气  | —                    | 3000~37000 | 甲苯  | —                                   | <0.15<br>~0.2  | ~0.0022<br>~0.002                      |

|  |  |  |             |  |    |        |
|--|--|--|-------------|--|----|--------|
|  |  |  | 二甲苯<br>NMHC |  | ~5 | ~0.022 |
|--|--|--|-------------|--|----|--------|

\*: 净化技术为使用最为普遍的活性炭吸附（按照理想的 90%效率估算，实际效率有可能是 0）。

从表 3.8 可见，主要的有机溶剂挥发来自于涂料、油墨生产车间，其排放量可能占总排放量 70~90%。涂料和油墨生产排污环节与涂料厂的规模、研磨和分散设备类型以及投料方式有关。

对不同企业的工艺环节的污染物排放情况进行了总结，结果发现，无组织排放情况非常严重。实际生产过程中，三滚进和移动缸式操作过程是无组织排放最为严重的环节。在调研中发现，一旦含有溶剂的盖子不加盖，则 NMHC（或者 TVOC）将十分严重，极端情况可以达到上万 ppm。排气筒的测定结果除了少量的高值出现外，浓度都相对较低，这可能与没有完全收集有密切关系。

### 3.7.2 有机污染物的物种调研

根据对几家涂料、油墨、胶黏剂企业的排放口和生产环节进行的 VOCs 物种分析；同时调研了广东省对涂料企业的实测结果以及美国 speciate 模型中给出的实测物种比例；主要的物种如表 3.9。

表 3.9 涂料、油墨、胶黏剂企业检测物种浓度百分比

| 企业          | 产品                     | 物种   |
|-------------|------------------------|--|
| 某涂料企业 A     | 溶剂型色漆、水性涂料、稀释剂         | 己醛、间/对/邻乙基甲苯、三甲苯、甲基乙基酮、二甲苯、环己烷、乙苯、甲苯、丙酮                                      |
| 某涂料企业 B     | 丙烯酸树脂漆、聚氨酯树脂漆          | 乙苯、二甲苯、甲苯、三甲苯丙酮、甲基乙基酮、己醛、二氯甲烷、异丙苯、苯乙烯、间乙基甲苯、环己烷及少量烷烃                         |
| 某涂料企业 C     | 溶剂型工业涂料                | 二甲苯、三甲苯、乙苯、甲基异丁基酮、甲苯、萘、苯、甲基乙基酮、庚烷  |
| 某涂料企业 D     | 丙烯酸乳液、共聚物乳液；溶剂金色漆以及胶粘剂 | 二甲苯、乙苯、三甲苯、甲苯、苯乙烯、庚烷、萘、苯   |
| 某油墨企业 A     | 溶剂型油墨                  | 甲基乙基酮、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、甲苯、三甲苯、萘、二甲苯、乙苯、苯  |
| 某油墨企业 B     | 溶剂型油墨                  | 甲基乙基酮、甲苯、三甲苯、己醛、二氯甲烷、乙醛  |
| 某油墨企业       | 平版和凹版油墨                | 异丙醇、丙酮、丁烯、二氯甲烷、甲基乙基酮、乙酸乙酯、庚烷、甲基环己烷、甲苯、二甲苯、乙苯等                                |
| 广东涂料企业      | 8 家涂料厂                 | 乙酸乙酯、乙苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、间乙基甲苯、三甲苯、丙酮、乙酸丁酯、1, 2-二氯丙烷、1, 2-二氯乙烷、乙酸仲丁酯、甲基异丁基甲酮、甲基戊烷等 |
| 美国 Speciate | 28 家涂料及类似制品            | 二甲苯、乙二醇、溶剂油、甲苯、甲基乙基  |

|                  |      |  |
|------------------|------|--|
| 涂料企业             | 造企业  | 酮、丙酮、甲醇、乙酸丙酯、正辛烷、正癸烷、正丁醇、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙二醇丁醚、三甲苯及 40%左右的未知组分 |
| 美国 Speciate 油墨企业 | 印刷油墨 | 异丙醇、溶剂油、丙酮、环己酮、乙苯、二乙苯、甲醇、甲基乙基酮、乙酸丁酯、正丁醇                    |

从表 3.9 中可见，不同的企业由于产品不同，检出的物种也不同，且有一定的差距。但总体上看，含量比较高的是苯系物（甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、间乙基甲苯）、酯类（乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯等）、酮类（甲基乙基酮、甲基异丁基甲酮、丙酮）、醇类（甲醇、异丙醇）以及烷烃类、氯代烃。

### 3.7.3 相关企业控制技术调研

#### 3.7.3.1 储罐呼吸气控制技术

大部分企业采用的是固定顶罐，大多数尚没有安装储罐小呼吸气的收集和控制技术。部分企业为了降低储罐呼吸气的排放，因此采用喷水冷却储罐的方法。

储罐大呼吸气的控制，现有企业大多数是不处理。少数企业采取的技术有两种，一是将呼吸气体收集后排入废气处理系统（通常是洗涤塔）；二是平衡管回到槽罐车系统。但由于平衡系统受制于槽车是否安装的现状，因此平衡系统的利用率不高。大部分选择的是氮封后不处理，或者是引入到专门的处理措施或者引入到集中处理设施。

#### 3.7.3.2 工艺废气的处理技术

根据典型企业调研，生产工艺的废气收集和处理的技术有两种：活性炭吸附技术和有机废气氧化焚烧方法（蓄热式热氧化器），也有部分企业采用吸收法。针对颗粒物的主要是袋式除尘器。典型企业的控制技术调研情况如表 3.20 到表 3.22 所示。

从表 3.10 到表 3.12 中可以看出涂料、油墨生产企业废气处理的主流技术如下：

（1）颗粒物：袋式除尘器为主；也有部分企业设置旋风除尘器。

（2）有机污染物：以活性炭吸附为主，近 90% 以上的企业选择更换式活性炭吸附装置。近两年批复的新项目开始鼓励使用再生活性炭吸附装置。

零星的企业采用水（碱液）吸收、蓄热式燃烧和浓缩催化氧化装置。水吸收（或者碱液吸收）的装置取决于污染物需要具有一定的溶解度，很多挥发性有机物恰恰不具有此特征，因此该技术的使用具有一定的局限性；热力或者催化氧化装置则属于当前最为推崇的净化技术，虽然成本高、操作比较复杂，但最终处理效率高，排放的污染物低，且基本能矿化为二氧化碳和水，因此具有很好的应用前景。

表 3.10 工艺废气处理技术调研

| 企业      | 排放筒 | 排气量 (Nm <sup>3</sup> /h) | 污染物名称 | 出口浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 处理技术      | 高度 (m) |
|---------|-----|--------------------------|-------|---------------------------|-----------|--------|
| 涂料企业 1# | 1#  | 4250                     | 颗粒物   | 3                         | 旋风布袋除尘+活性 | 15     |

涂料、油墨及胶黏剂工业大气污染物排放标准

|                 |    |       |          |          |              |    |
|-----------------|----|-------|----------|----------|--------------|----|
|                 | 2# | 4250  | 甲苯+二甲苯   | 47       | 炭吸附          | 15 |
|                 |    | 4250  | 颗粒物      | 2.7      | 旋风布袋除尘+活性炭吸附 |    |
|                 |    | 4250  | 苯、甲苯、二甲苯 | 0.335    |              |    |
| 涂料企业 2#<br>(乳液) | 1# | 6570  | 氨        | <DL      | 碱洗塔          | 20 |
|                 | 2# | 6710  | 氨        | 0.0146   | 碱洗塔          | 28 |
| 涂料企业 3#         | 1# | 9320  | 颗粒物      | 4.32     | 活性炭过滤        | 18 |
|                 |    |       | 苯、甲苯、二甲苯 | 13       |              |    |
|                 | 2# | 5770  | 甲苯+二甲苯   | <DL      | 活性炭过滤        | 18 |
| 涂料企业 4#         | 1# | 920   | 颗粒物      | 9        | 布袋除尘         | 9  |
| 涂料企业 5#         | 1# | 12500 | 颗粒物      | 15       | 布袋+活性炭过滤     | 18 |
|                 |    |       | 苯        | 3.83     | 布袋+活性炭过滤     |    |
|                 |    |       | 甲苯+二甲苯   | 70       | 布袋+活性炭过滤     |    |
| 涂料企业 6#         | 1# | 8840  | 苯        | <DL      | 水喷淋加活性炭过滤    | 15 |
|                 |    |       | 甲苯+二甲苯   | 0.1      | 水喷淋加活性炭过滤    |    |
|                 |    |       | 颗粒物      | 3.9      | 水喷淋加活性炭过滤    |    |
| 涂料企业 7#         | 1# | 2090  | 二氯甲烷     | 10.65    | —            | 10 |
|                 |    | 2090  | 氯仿       | 64.35    | —            | 10 |
| 涂料企业 8#         | 1# | 19400 | 非甲烷总烃    | 29.4     | 滤筒+活性炭除尘     | 1  |
|                 | 2# | 2400  | 非甲烷总烃    | 11.1     | 滤筒+活性炭除尘     | 15 |
|                 | 3# | 13000 | 甲苯+二甲苯   | 42       | 布袋除尘+活性炭吸附   | 17 |
|                 |    | 13800 | 颗粒物      | 28       | 布袋除尘+活性炭吸附   | 15 |
|                 | 厂界 | —     | NMHC     | 0.7~1.29 | —            |    |
| 涂料企业 9#         | 1# | —     | 颗粒物      | 5.5      | 活性炭吸附        | 25 |
|                 | 2# | —     | 苯        | 0.1      |              | 30 |
|                 |    | —     | 甲苯+二甲苯   | 4.6      |              | 30 |
| 涂料企业 10#        | 1# | 9600  | 甲苯+二甲苯   | 1.0      | 活性炭吸附        | 25 |
|                 | 2# | 13600 | 甲苯+二甲苯   | 13.2     |              | 25 |
|                 | 3# | 5150  | 甲苯+二甲苯   | 6.12     |              | 25 |
|                 | 4# | 6400  | 甲苯+二甲苯   | 8.0      |              | 25 |
| 涂料企业 11#        | 1# | 2000  | 醋酸丁酯、丁   |          | 蓄热热氧化焚烧炉     | 20 |

涂料、油墨及胶黏剂工业大气污染物排放标准

|          |         |       | 醇类等 VOCs          |                                       | (RTO) 装置    |    |
|----------|---------|-------|-------------------|---------------------------------------|-------------|----|
| 涂料企业 12# | 1#      | 9910  | 粉尘                | 18                                    | 袋式除尘器       | 25 |
|          | 2#      | 11800 | 粉尘                | 20                                    |             | 25 |
|          | 3#      | 9300  | 粉尘                | 21                                    |             | 25 |
|          | 4#      | 6300  | 粉尘                | 33                                    |             | —  |
|          | 5#      | 11800 | 甲苯+二甲苯            | 1.87                                  | 活性炭吸附       | 25 |
|          | 6#      | 9760  | 甲苯+二甲苯            | 3.4                                   |             | —  |
|          | 7#      | 11200 | 甲苯+二甲苯            | 4.40                                  |             | —  |
| 涂料企业 13# | 1#      | 4272  | 颗粒物               | 1.65                                  | —           | 8  |
| 涂料企业 14# | 1#      | —     | 颗粒物               | 3.90                                  | —           | 18 |
|          |         | —     | 甲苯+二甲苯            | 0.36                                  | —           | —  |
| 涂料企业 15# | 1#      | —     | 出口                | 颗粒物 4.03<br>苯<DL<br>甲苯<DL<br>二甲苯<DL   | 布袋除尘+活性炭吸附  | 18 |
| 涂料企业 16# | 1#      | 13704 | 出口                | 颗粒物 12.4<br>苯<DL<br>甲苯 0.79<br>二甲苯<DL | 布袋除尘+活性炭吸附  | 15 |
| 涂料企业 17# | 厂界      | —     | 颗粒物               | 0.284                                 | —           | —  |
| 涂料企业 18# | 1#      | 54    | 甲苯<br>二甲苯         | 0.452<br><0.01                        | 碱洗+活性炭吸附    | 25 |
|          | 2#      | 12    | 甲苯                | 8.83                                  | 冷凝+活性炭吸附    | 20 |
|          | 3#      | 60    | 甲苯<br>二甲苯         | 11.1<br>27.6                          | 冷凝+活性炭吸附    | 25 |
|          | 4#      | 731   | 粉尘                | 4.28                                  | 袋式除尘器       | 25 |
|          | 5#      | 1402  | 甲苯<br>二甲苯         | 0.0389<br><0.01                       | 活性炭吸附       | 25 |
|          | 6# (储罐) | 274   | 苯乙烯               | <0.01                                 | 碱液吸收        | 15 |
| 涂料企业 19# | 1#      | 2260  | 甲苯<br>二甲苯         | 0.06<br>0.2                           | 直排          | 18 |
|          | 2#      | 1890  | 粉尘                | 3                                     | 除尘器         | 18 |
|          | 3#      | 4570  | 甲苯                | 0.06<br>0.2                           | 直排          | 18 |
|          | 4#      | 13200 | 甲苯<br>二甲苯<br>NMHC | 127<br>25.8<br>622                    | 活性炭吸附       | 9  |
| 涂料企业 20# | 1#      | 27760 | 颗粒物<br>非甲烷总烃      | 13<br>1.48                            | 活性炭吸附废气催化燃烧 | 15 |

涂料、油墨及胶黏剂工业大气污染物排放标准

|          |    |       |                       |                                  |             |    |
|----------|----|-------|-----------------------|----------------------------------|-------------|----|
|          | 2# | 15460 | 颗粒物<br>非甲烷总烃          | 28.5<br>1.54                     | 活性炭吸附废气催化燃烧 | 15 |
| 涂料企业 21# | 1# | 5352  | 苯<br>甲苯<br>二甲苯        | ND<br>10.6<br>50.4               | 无           | 15 |
|          | 2# | 6265  | 苯<br>甲苯<br>二甲苯        | ND<br>10.0<br>55.1               | 无           | 15 |
|          | 3# | 1423  | 颗粒物<br>苯<br>甲苯<br>二甲苯 | 17.7<br>ND<br>ND<br>ND           | 布袋除尘        | 15 |
| 涂料企业 22# | 1# | 18129 | 苯<br>甲苯<br>二甲苯        | ND<br>0.31<br>ND                 | 处理系统        | 15 |
|          | 2# | 16992 | 苯<br>甲苯<br>二甲苯        | ND<br>1.37<br>1.30               | —           |    |
| 涂料企业 23# | 1# | 2463  | 苯系物                   | ND                               | 活性炭         | 15 |
|          | 2# | 2768  | 颗粒物                   | 16.6                             | 活性炭         | 15 |
| 涂料企业 24# | 1# | 9103  | 苯<br>甲苯<br>二甲苯        | ND<br>19.6<br>11.4               | 活性炭+布袋除尘    | 15 |
|          |    | 8804  | 苯<br>甲苯<br>二甲苯        | ND<br>180<br>25.1                | 活性炭+布袋除尘    | 15 |
|          | 2# | 10618 | 苯<br>甲苯<br>二甲苯        | ND<br>0.39<br>1.17               | 活性炭+水膜      | 15 |
|          |    | 13474 | 苯<br>甲苯<br>二甲苯        | ND<br>1.90<br>1.37               | 活性炭+水膜      | 15 |
| 涂料企业 25# | 1# | 13860 | 苯<br>甲苯<br>二甲苯<br>颗粒物 | ND<br>0.948<br>ND<br>11          | 活性炭+布袋除尘    | 15 |
|          | 厂界 | —     | 颗粒物<br>苯<br>甲苯<br>二甲苯 | 0.199<br>0.001<br>0.001<br>0.006 | —           | —  |
| 涂料企业 26# | 1# | 11349 | 苯<br>甲苯               | ND<br>16.1                       | 活性炭吸附       | 15 |

涂料、油墨及胶黏剂工业大气污染物排放标准

|                  |    |       |                                      |  |                |    |
|------------------|----|-------|--------------------------------------|--|----------------|----|
|                  |    |       | 二甲苯                                  | 12.6                                   |                |    |
| 涂料企业 27#         | 1# | 17944 | 苯<br>甲苯<br>二甲苯<br>颗粒物                | ND<br>3.13<br>ND<br>14.8               | 布袋+活性炭吸附       | 15 |
|                  | 厂界 | —     | 颗粒物<br>苯<br>甲苯<br>二甲苯                | 0.219<br>0.005<br>0.002<br>0.033       | —              | —  |
| 涂料企业 28#         | 1# | 6483  | 苯乙烯<br>苯<br>甲苯<br>二甲苯<br>NMHC<br>颗粒物 | ND<br>ND<br>ND<br>3.83<br>7.42<br>8.18 | 水吸收            | 15 |
| 涂料企业 29#         | 1# | 8471  | NMHC                                 | 0.42                                   | 活性炭吸附          | 20 |
| 涂料企业 30#         | 1# | 6900  | 颗粒物                                  | 24                                     | 沉流式除尘器+活性炭吸附装置 | 15 |
|                  | 2# | 8200  | 苯<br>甲苯<br>二甲苯                       | ND<br>65.69<br>208.04                  |                | 15 |
| 涂料企业 31#         | 1# | 6600  | 苯<br>甲苯<br>二甲苯                       | ND<br>ND<br>ND                         | 活性炭吸附          | 15 |
|                  | 2# | 14700 | 颗粒物                                  | 27                                     | 布袋除尘           | 6  |
| 涂料企业 32#         | 1# | 4710  | 颗粒物                                  | 48                                     | 布袋除尘           | 17 |
|                  |    | 5840  | 苯<br>甲苯<br>二甲苯                       | 0.154<br>322<br>1.53                   | 活性炭吸附          | 22 |
| 涂料企业 33#         | 1# | 4120  | 苯<br>甲苯<br>二甲苯                       | ND<br>2.33<br>32.1                     | 活性炭吸附          | 20 |
|                  | 2# | 6380  | 苯<br>甲苯<br>二甲苯                       | ND<br>3.39<br>36.3                     | 活性炭吸附          | 20 |
|                  | 3# | 1850  | 颗粒物                                  | 48.2                                   | 活性炭吸附          | 20 |
|                  | 4# | 8080  | 颗粒物（炭黑）                              | 6.87                                   |                |    |
| 涂料企业 34#<br>(树脂) | 1# | 66000 | NMHC<br>甲醇<br>苯<br>甲苯<br>二甲苯         | 24.8<br>14<br>0.043<br>0.106<br>0.104  | 活性炭吸附          | 27 |

涂料、油墨及胶黏剂工业大气污染物排放标准

|             |             |        |            |               |                   |    |
|-------------|-------------|--------|------------|---------------|-------------------|----|
|             |             |        | 苯乙烯<br>氯甲烷 | 0.02<br>2.911 |                   |    |
| 涂料企业 35#    | 1#          | —      | 甲醇         | 2.01          | —                 | 21 |
| 涂料企业 36#    | 1#          | 15000  | 二甲苯        | 0.37          | 布袋除尘+活性炭吸<br>附    | 15 |
| 涂料企业 37#    | 1#          | —      | —          | —             | 活性炭吸附+冷凝回<br>收    | —  |
| 涂料企业 38#    | 1#          | —      | —          | —             | 活性炭吸附+催化氧<br>化    | —  |
| 涂料企业 39#    | 1#          | —      | —          | —             | 滤筒过滤+活性炭吸<br>附    | —  |
| 涂料企业 40#    | 1#          | —      | —          | —             | 活性炭吸附             | —  |
| 涂料企业 41#    | 1#          | —      | —          | —             | 袋式除尘+活性炭吸<br>附    | —  |
| 涂料企业 42#    | 1#          | —      | —          | —             | 活性炭吸附、袋式<br>除尘    | —  |
| 涂料企业 43#    | 1#          | —      | —          | —             | 多功能净化塔            | —  |
| 涂料企业 44#    | 1#          | —      | —          | —             | 活性炭吸附             | —  |
| 涂料企业 45#    | 1#          | —      | —          | —             | 活性炭吸附             | —  |
| 涂料企业 46#    | 1#          | —      | —          | —             | 活性炭吸附             | —  |
| 涂料企业<br>47# | 车间外         | —      | NMHC       | 0.01~0.11     | 活性炭吸附<br>吸收—等离子体  | —  |
| 涂料企业<br>48# | 1#          | ~30000 | NMHC       | 0.68~0.72     | 吸附脱附+催化氧化         | —  |
|             |             |        | THC        | 20~23         |                   | —  |
| 涂料企业 49#    | 1#（水<br>性）  | —      | NMHC       | 3.67          | 除尘设备              | —  |
|             |             | —      | THC        | 41~47         |                   | —  |
|             | 2#（溶剂<br>型） | —      | NMHC       | 3.6~3.9       | 吸附脱附再生            | —  |
|             |             | —      | THC        | 202~218       |                   | —  |
|             | 3#（溶剂<br>型） | —      | NMHC       | 5.6~5.7       |                   | —  |
|             |             | —      | THC        | 108~138       |                   | —  |
|             | 厂区外         | —      | NMHC       | 3.78          | —                 | —  |
|             |             | —      | THC        | 40.18         | —                 | —  |
| 涂料企业 50     | 1#          | —      | NMHC       | 133~794       | 活性炭吸附-脱附-<br>催化氧化 | —  |
|             |             | —      | THC        | 221~945       |                   | —  |
| 涂料企业 51     | 1#          | —      | NMHC       | 39~418        | 碱洗涤+活性炭           | —  |
|             |             | —      | THC        | 68~682        |                   | —  |
| 涂料企业 52     | 1#          | —      | NMHC       | 1.9           | 喷淋+光催化            | —  |
|             |             | —      | THC        | 40            |                   | —  |

|        |    |   |      |         |          |   |
|--------|----|---|------|---------|----------|---|
| 涂料厂 53 | 1# | — | NMHC | 141     | 喷淋+光催化   | — |
|        |    | — | THC  | 223     |          | — |
| 涂料厂 54 | 1# | — | NMHC | 516     | 除尘（水性涂料） | — |
|        |    | — | THC  | 1495.18 |          | — |
| 涂料厂 55 | 1# | — | NMHC | 201     | RTO      | — |
|        |    | — | THC  | 328     |          | — |
|        | 2# | — | NMHC | 63      | 活性炭吸附    | — |
|        |    | — | THC  | 71.79   |          | — |
|        | 3# | — | NMHC | 93      | 活性炭吸附    | — |
|        |    | — | THC  | 91      |          | — |
|        | 厂区 | — | NMHC | 0.89    | —        | — |
|        |    | — | THC  | 3.54    | —        | — |
|        | 储罐 | — | NMHC | 1.31    | —        | — |
|        |    | — | THC  | 3.91    | —        | — |

表 3.11 油墨生产企业的调研和实测结果

| 企业      | 排放筒 | 排气量 (Nm <sup>3</sup> /h) | 污染物名称          | 出口浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 处理技术     | 高度 (m) |
|---------|-----|--------------------------|----------------|---------------------------|----------|--------|
| 油墨企业 1# | 1#  | 3110                     | 甲苯+二甲苯         | <DL~9.7                   | 活性炭吸附    | 15     |
|         | 2#  | 20800                    | 颗粒物            | 13                        | 布袋脉冲     | 15     |
| 油墨企业 2# | 1#  | 1130                     | 非甲烷总烃          | 1.36                      | 特殊吸附材料吸附 | 13     |
| 油墨企业 3# | 1#  | 24869                    | 苯、甲苯、二甲苯       | 2.89                      | 活性炭吸附    | 15     |
| 油墨企业 4# | 1#  | 5941                     | 苯<br>甲苯<br>二甲苯 | ND<br>ND<br>ND            | 无        | 15     |
|         | 2#  | 7466                     | 苯<br>甲苯<br>二甲苯 | ND<br>ND<br>ND            | 无        | 15     |
|         | 3#  | 4860                     | 颗粒物            | 12.8                      | 袋式除尘器    | 15     |
| 油墨企业 5# | 厂区  | —                        | NMHC           | 0.28~2.72                 | —        | —      |
|         | 1#  | 4125                     | NMHC<br>颗粒物    | 1.75<br>18.4              | 脉冲布袋+活性炭 | —      |
| 油墨企业 6# | 1#  | —                        | NMHC           | 354                       | 活性炭吸附    | —      |
|         |     | —                        | THC            | 189                       |          | —      |
|         | 2#  | —                        | NMHC           | 525                       | 活性炭吸附    | —      |
|         |     | —                        | THC            | 281                       |          | —      |

|              |    |      |       |         |                |   |
|--------------|----|------|-------|---------|----------------|---|
|              | 3# | —    | NMHC  | 217     | 吸收+光解          | — |
|              |    | —    | THC   | 176     |                | — |
|              | 厂区 | —    | NMHC  | 144     |                | — |
|              |    | —    | THC   | 71      |                | — |
| 油墨企业<br>8#   | 1# | —    | NMHC  | 41      | 活性炭吸附、除尘+活性炭吸附 | — |
|              |    | —    | THC   | 120     |                | — |
|              | 2# | —    | NMHC  | 198     |                | — |
|              |    | —    | THC   | 130     |                | — |
|              | 3# | —    | NMHC  | 27      |                | — |
|              |    | —    | THC   | 96      |                | — |
|              | 4# | —    | NMHC  | 169     |                | — |
|              |    | —    | THC   | 277     |                | — |
|              | 5# | —    | NMHC  | 761     |                | — |
|              |    | —    | THC   | 958     |                | — |
| 厂区           | —  | NMHC | 12.55 | —       | —              |   |
|              | —  | THC  | 69    |         | —              |   |
| 油墨企业<br>9#   | 厂区 | —    | NMHC  | 3.58    | —              | — |
|              |    | —    | THC   | 77      |                | — |
|              | 厂区 | —    | NMHC  | 2.62    | —              | — |
|              |    | —    | THC   | 54      |                | — |
|              | 1# | —    | NMHC  | 10.3    | 通风排放           | — |
| —            |    | THC  | 61    | —       |                |   |
| 某油墨企业<br>10# | 1# | —    | THC   | 120     | 活性炭吸附          | — |
|              | 2# | —    | THC   | 30~36   | 活性炭吸附 i        | — |
|              | 3# | —    | THC   | 280~420 | 除尘+活性炭         | — |
| 某油墨企业<br>11# | 1# | —    | NMHC  | 150~270 | 直排             | — |
| 某胶印油墨<br>12# | 1# | —    | NMHC  | 12~452  | 直排             | — |
|              | 2# | —    |       | 20~40   | 直排             | — |

表 3.12 胶黏剂企业的调研结果

| 企业名称  | 监测环节   | 处理技术   | NMHC 浓度 | THC | VOC | 苯系物 |
|-------|--------|--------|---------|-----|-----|-----|
| 某胶黏剂厂 | 排放口    | 活性炭吸附  | 83      | 129 | 435 | 32  |
| 某胶黏剂工 | 涂料+胶黏剂 | 碱液+活性炭 | 190     | 312 | 15  |     |

| 段          |               |                      |                       |        |   |   |
|------------|---------------|----------------------|-----------------------|--------|---|---|
| 某胶黏剂厂      | 聚氨酯胶黏剂<br>排放口 | 直排                   | 最大 13000<br>(平均 3300) | —      | — | — |
|            | 包装            | 直排                   | 最大 68, 平均<br>30       | —      | — | — |
| 某胶黏剂企<br>业 | 胶黏剂(蜡)        | 直排                   | —                     | 11~470 | — | — |
|            | 胶水制备          | 直排                   | —                     | 67~483 | — | — |
|            | 通风            | 直排                   | —                     | 3.5~20 | — | — |
|            | 混合过程          | 直排                   | —                     | 7~300  | — | — |
|            | 混胶+涂布         | RTO                  | —                     | 30~90  | — | — |
| 某胶黏剂厂      | 混胶            | 冷凝+水环真空泵<br>冷凝+活性炭吸附 | 0.9~4.5               | —      | — | — |
|            | RTO           | RTO                  | 46                    | —      | — | — |

## 4 国内外标准现状调研

### 4.1 国内大气污染物排放标准现状和趋势

#### (1) 总体排放标准的发展趋势

国内大气污染物排放标准体系的现状是综合排放标准和行业排放标准并行。目前除了北京、上海、厦门、四川、山东、重庆、天津、河北等地区有大气污染物综合性排放标准外，大部分地区仍执行国家《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)，该标准仅仅规定了 33 项指标，规定了有组织排放的最高允许排放浓度和最高允许排放速率以及无组织排放的厂界无组织监控浓度三类标准值。从目前看来，标准按照功能区分级、按照烟囱高度设定排放速率都不能满足当前的环境保护的要求。因此国内正大力发展行业排放标准。具体执行的标准体系比较如表 4.1 所示。从表 4.1 中可见，2012 年以来的行业排放标准呈现出如下的特点：

①部分行业排放标准中出现了单位产品基准排气量的概念；

②在国家行业排放标准中取消了按照烟囱高度制定排放速率的要求。

③标准收严：以颗粒物为例：目前某些行业排放标准收严为 20~50mg/m<sup>3</sup>，比污染物综合排放标准收严的幅度很大。针对挥发性有机物的标准（无论是非甲烷总烃还是有机物）都有大幅度收严。

④广东省和上海市的 VOCs 控制标准和方式值得借鉴。特别是突出苯系物的总量和总 VOCs 的量作为控制项目，同时加严了厂界控制浓度。上海市的涂料油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准还规定了厂区内监控浓度限值。

⑤标准呈现出全过程控制的特征，对于操作方式、操作环节、运行和排放监控等提出了明确的要求。

## (2) 地方相关行业排放标准的调研

北京地方大气污染综合排放标准（2007年）制定的涂料、油墨和粘合剂生产的NMHC的排放浓度为 $100\text{mg}/\text{m}^3$ （第一时段）、 $20\text{mg}/\text{m}^3$ （第二时段）。北京市有机化学品制造业大气污染物排放标准（DB11/1385-2017）中管控涂料油墨胶黏剂制造业，规定了颗粒物、非甲烷总烃、苯、甲苯、二甲苯、苯系物、苯乙烯、甲醛、乙酸酯类、醛酮类、挥发性卤代烃等11项指标。

2014年颁布的天津市工业废气排放标准中，也专门规定了涂料油墨制造的VOCs、甲苯+二甲苯和苯的排放标准，针对苯提出了 $5\text{mg}/\text{m}^3(0.25\text{Kg}/\text{h})$ 、甲苯+二甲苯： $15\text{mg}/\text{m}^3(1.0\text{Kg}/\text{h})$ 、VOCs： $80\text{mg}/\text{m}^3(2.0\text{Kg}/\text{h})$ 。胶黏剂行业属于其他行业，苯提出了 $1\text{mg}/\text{m}^3(0.25\text{Kg}/\text{h})$ 、甲苯+二甲苯： $40\text{mg}/\text{m}^3(1.0\text{Kg}/\text{h})$ 、VOCs： $80\text{mg}/\text{m}^3(2.0\text{Kg}/\text{h})$ 。

上海市设置有专门的《涂料油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准》（DB31/881-2015），规定了基本控制项目、选择控制项目，首次提出了厂区监控浓度限值。河北2016年颁布了工业废气中VOCs排放控制标准，也将涂料油墨胶黏剂生产纳入管控行列；江苏省2016年颁布了汽车制造、家具制造和化学工业挥发性有机物排放标准，其中涂料油墨胶黏剂制造列入《化学工业挥发性有机物排放标准》（DB32/3151-2016）

表 4.1 国内主要相关的大气污染物排放标准体系的比较

| 标准名称  | 适用范围   | 控制项目  | 体系及优点  | 不足   |
|---|--|---|--|--|
| 大气污染物综合排放标准<br>GB16297-1996                       | 除了锅炉、炉窑、恶臭等外的各类行业  | 33 项：二氧化硫、氮氧化物、颗粒物、氯化氢、硫酸雾、铬酸雾、氟化物、氯气、铅及其化合物、汞及其化合物、镉及其化合物、铍及其化合物、镍及其化合物、锡及其化合物、苯、甲苯、二甲苯、酚类、甲醛、甲醇、乙醛、丙烯腈、氰化氢、苯胺类、氯苯类、硝基苯类、氯乙烯、苯并芘、光气、沥青烟、石棉尘、非甲烷总烃  | 1、排放浓度+排放速率+无组织排放监控浓度值<br>2、简单直观可操作  | 1、项目太少，NMHC 无法覆盖所有的有机物<br>2、按照排气筒高度设定污染物排放速率不能满足总量控制要求<br>3、缺乏总量控制和技术要求的内容 |
| 北京市地方大气污染物排放标准<br>DB11/501-2007，<br>DB11/501-2016 | 除了锅炉、储油库、油罐车、加油站油气、冶金建材行业及其他工业炉窑、炼油与石油化工、生活垃圾焚烧、危险废物焚烧之外 | 1、极度毒性物质：二噁英和呋喃、多氯联苯、苯并（a）芘<br>2、颗粒物：增加了其他颗粒物<br>3、无机气态污染物：增加了砷化氢、磷化氢、硫化氢、磷酸雾、硝酸雾、氨、二硫化碳、一氧化碳<br>4、有机气态污染物：增加了环氧乙烷、1,3-丁二烯、1，2-二氯乙烷、丙烯醛、氯甲烷、其他 A 类物质、其他 B 类物质、C 类污染物<br>5、典型 VOCs 污染源排放要求 | 1、控制因子比 GB16297 增加了 19 种因子<br>2、增加了典型的 VOCs 污染源排放要求<br>3、缩短了排放烟囱高度<br>4、制订了 VOCs 的排放限值和汽车制造、干洗等行业的技术要求 | 1、仍然延续了排放烟囱高度<br>2、表面涂装行业的技术要求尚比较欠缺<br>3、部分指标过于严格                          |
| 厦门市大气污染物排放标准<br>DB35/323-2011                     |  | 1、规定了 16 项指标的排放限值<br>2、增加了乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮、环己酮的指标<br>3、增加挥发性有机污染物的指标和执行标准<br>4、对餐饮业的排放高度提出了要求   | 1、增加了一些特征污染物指标<br>2、提出了挥发性有机物的指标   | 1、指标太少<br>2、挥发性有机物仍采用的是 NMHC 的监测方法<br>3、标准值偏宽松                             |
| 重庆市大气污染物综合排放标准<br>DB50/408-2012                   |  | 规定了火电厂、锅炉、水泥行业、工业炉窑、工艺废气的排放标准   | 按照主城区、影响区和其他区域分类   | 1、工艺排气仅仅规定了二氧化硫、氮氧化物和颗粒物的排放标准  |

|  |   |   |  |                                      |
|--|---|---|--|--------------------------------------|
| 山东省区域性大气污染物综合排放标准<br>DB37/2376-2013      | 固定源   | 规定了锅炉、钢铁工业、建材工业、炼焦工业、铝工业、柠檬酸工业、硝酸工业、橡胶工业、合成革工业、其他工业炉窑的二氧化硫、氮氧化物和颗粒物的排放标准  | 划分核心控制区、重点控制区、一般控制区<br>2、分时段制定标准                     | 1、缺少有机物的排放标准<br>2、控制项目太少             |
| 广东省地方行业标准                                | 制鞋行业、印刷行业、家具制造行业、表面涂装（汽车制造业）                    | 1、增加了汽车喷涂单位面积限值等总量控制指标<br>2、增加了甲苯和二甲苯的总量、苯系物的总量、总 VOCs 的要求  | 1、增加了 VOCs 的控制<br>2、考虑了苯系物的总量                        | 标准值控制项目偏少。主要是针对苯系物、VOCs              |
| 天津市工业企业挥发性有机物排放控制标准                      | 涂料与油墨生产、塑料制品制造等行业挥发性有机物排放的控制要求                  | 1、规定了苯、甲苯+二甲苯、VOC 排放控制要求<br>2、选择美国分析方法，提出了 VOC 的分析方法<br>3、规定了排放浓度+不同排气筒高度排放速率+厂界的监控   | 1、厂界监控项目简单。<br>2、苯+二甲苯的总量<br>3、增加 VOC 控制，选择 TO-15 方法 | 1、仍按照排气筒高度进行制定排放速率的标准<br>2、特征污染物因子太少 |
| 上海市涂料、油墨制造工业大气污染物排放标准<br>(DB31/881-2015) | 涂料、油墨、胶黏剂                                       | 1、规定了苯系物、NMHC 以及特征污染物的排放浓度和排放速率<br>2、规定了厂区内监控点的最高允许排放浓度<br>3、规定了工艺过程控制要求  | 1、考虑了苯系物<br>2、考虑了 NMHC 的排放速率与去除效率                    | 对胶黏剂的特殊项目没有规定                        |
| 江苏省的《化学工业挥发性有机物排放标准》<br>(DB32/3151-2016) | 2614 有机化学原料制造、264 涂料/油墨/颜料及类似产品制造、266 专用化学产品制造等 | 1、规定了 33 中特征污染物，包括涂料相关的苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙酸酯类、丙烯酸、丙烯酸酯类<br>2、规定了 NMHC 和臭气浓度的排放要求<br>3、规定了最高允许排放浓度和排放速率（按照不同排气筒高度）<br>4、规定了厂界监控点限值和工艺排放控制要求 | 1、特征污染物+NMHC<br>2、特征污染物相对较多，增加了乙酸乙烯酯等                | 仍按照排气筒高度进行制定排放速率的标准                  |
| 北京市有机化学产品制造业大气污                          | 生产有机化学原料（包括各类有机化                                | 1、规定了颗粒物、非甲烷总烃、苯、甲苯、二甲苯、苯系物、苯乙烯、甲醛、乙酸酯  | 增加了部分特征污染物   | 未考虑总量控制的要求                           |

|                                |                             |  |  |  |
|--------------------------------|-----------------------------|--|--|--|
| 染物排放标准<br>(DB11/1385-<br>2017) | 合物及有机-无机杂<br>化化合物)的生产<br>活动 | 类、醛酮类、挥发性卤代烃等 11 项指标<br>2、规定了最高允许排放浓度和厂界监控限<br>值和 LDAR 的要求 |  |  |
|--------------------------------|-----------------------------|--|--|--|

### (3) 相关行业排放标准

与涂料、油墨、胶黏剂相关的行业排放标准是《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)。给出了按照不同树脂的生产的特征污染物的排放限值,还规定了单位产品 NMHC 的排放量。

## 4.2 美国大气污染物排放标准

### 4.2.1 美国大气排放标准的总体特点

美国大气污染物排放标准体系的构成是行业排放标准为主。美国将固定源分为主要污染源(Major sources):排放量比较大的,年排放量为 10t/a 以上的单个 HAPs 或混合排放 25t/a 以上的一组污染源;区域性(次要源)Area sources:其余的污染源。

针对前者,美国已经制定了 93 类主要污染源的标准,几乎涵盖了所有的工业领域;基本上是基于最佳可得技术进行制定标准限值的,融合了技术要求与排放控制标准。

- (1) 排放浓度限值,比如部分行业规定了氯化氢、卤素、苯等排放单一污染物的排放限值。
- (2) 排放总量:规定了 HAPs 的排放总量的限值(削减率)。
- (3) 排放技术要求,规定了控制排放的根本方式:比如储罐的冷凝器温度等等。
- (4) 美国大气污染物排放标准涵盖了工艺排放、储存、输送以及污水处理的排放控制要求。
- (5) 标准充分考虑了 MACT 的原则,按照底线的要求(即技术可行性)进行标准的设置。

针对次要源(Area sources):即那些排放每年小于 10 吨的单个有害空气污染物或每年小于 25 吨的混合源污染物有害空气污染物其余的污染源,这是自 2006 年起陆续颁布的一系列标准,是基于 GACT(一般可得技术)并考虑经济因素而制定的技术要求。重点围绕过程控制技术制定。

目前关于次要源的控制标准涵盖了 26 个行业。包括木材防腐、二次有色金属冶炼、二次铜冶炼、有色金属初级冶炼、初级铜加工、聚氯乙烯和共聚物加工、电镀和抛光作业等。

### 4.2.2 美国涂料、油墨等相关的工业大气排放标准

#### (1) 主要源排放标准

美国将涂料、粘合剂等列入了 misc.organic chemical production and processes (MON) 中,与醇酸树脂、硫酸铵、苄基三甲基氯化铵、羰基硫、螯合剂、氯化石蜡、5-亚乙基-2-降冰片烯、爆炸品、肼、马来酸酐共聚物、异佛尔酮二异氰酸酯、重氮化合物、邻苯二甲酸盐、聚酯、聚偏二氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚醋酸乙烯乳液、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、季铵盐复合物、四氯吡啶脒一起列为混合类化学品制造业(FFFF),2003 年 11 月 10 日颁布,要求 2008 年 5 月 10 日达标。针对该部分的控制标准如表 4.2 所示。

表 4.2 美国涂料、油墨及粘合剂大气污染物排放标准

|  |   |  |
|--|---|--|
| 对工艺连续排放源的排放限值和工作场所限值   |   |  |
| Group1:连续排放口   |   | i:总 HAPs 削减 98%或者通过收集后经过密闭系统进入处理装置（火炬除外）排放口有机 HAP（或 TOC） $\leq 20\text{ppmv}$<br>ii:经过密闭系统收集后进入火炬<br>iii:采用回收装置确保 TRE $>1.9$ （现源）、 $>5.0$ （新源）                               |
| Group1 中卤化物连续排放  | 如果采用燃烧装置控制  | i:在燃烧装置后设置卤素去除装置，则卤化 HAPs 去除效率 $\geq 99\%$ 或者排放速率 $<0.45\text{Kg/h}$ 或者浓度 $\leq 20\text{ppmv}$<br>ii:在燃烧装置前设置卤素去除装置，则需要卤素原子排放速率 $<0.45\text{Kg/h}$ 或者浓度 $\leq 20\text{ppmv}$ |
| Group2 现源连续排放  | 使用回收装置保持 $1.9 < \text{TRE} \leq 5.0$  | 卤素原子排放速率 $\leq 0.45\text{Kg/h}$ 或者浓度 $\leq 20\text{ppmv}$  |
| 针对批式生产的排放限值  |   |  |
| 含有 group 1 物质的排气口  | I:如果有有机 HAPs 排放未得到控制，则需要使用足够数量的通道经过密闭系统收集后进入处理系统（火炬除外），削减率 $\geq 98\%$<br>或者：<br>II: 如果有有机 HAPs 排放未得到控制，则需要使用足够数量的通道经过密闭系统收集后进入回收系统（火炬除外），削减率 $\geq 95\%$<br>III: 如果处理未能 TOC 或总 HAPs 达到 $\leq 20\text{ppmv}$ ，则应该收集后进入回收或/和处理组合系统，回收效率 $\geq 95\%$ ，削减率 $\geq 98\%$ |  |
| 含有 group 1 的卤代化合物并且使用燃烧处理                                    | I: 卤素去除设备在燃烧后   | 卤化氢和卤代 HAPs 的总去除效率 $\geq 99\%$ ；或者卤素原子排放速率 $<0.45\text{Kg/h}$ 或者浓度 $\leq 20\text{ppmv}$  |
|  | II: 卤素去除设备在燃烧前  | 卤素原子排放速率 $<0.45\text{Kg/h}$ 或者浓度 $\leq 20\text{ppmv}$  |
| 卤化氢和卤素 HAPs 以及 PM 载 HAPs                                     |   |  |
| 未控制前卤化氢和卤素 HAPs 排放 $\geq 1000\text{lb/year}(454\text{Kg/a})$ | 经过密闭系统收集送处理系统，卤化氢和卤代 HAPs 的总去除效率 $\geq 99\%$ ；或者卤化氢、卤素原子浓度 $\leq 20\text{ppmv}$   |  |
| 未控制前颗粒物 HAPs 排放 $\geq 400\text{lb/year}(180\text{Kg/a})$     | 总去除效率 $\geq 97\%$   |  |
| 储罐控制限值   |   |  |
| Group 1 的储罐  | 在储存温度下最大实际蒸汽压 $\geq 76.6\text{KPa}$   | I 密闭系统收集后进入任何处理装置（火炬除外），使得总 HAPs 去除效率 $\geq 95\%$ 或者有机 HAP、卤化氢 $\leq 20\text{ppmv}$ ；或者  |

|                                 |  |  |
|---------------------------------|--|--|
|                                 |  | II: 经过密闭系统收集后进入火炬; 或者<br>III: 进入燃料气系统或者设施  |
|                                 | 在储存温度下最大实际蒸汽压<76.6KPa  | I: 遵从除了 §63.2470 条款的废水处理站的要求<br>II: 密闭系统收集后进入任何处理装置 (火炬除外), 使得总 HAPs 去除效率 ≥95% 或者有机 HAP、卤化氢 ≤20ppmv; 或者<br>III: 经过密闭系统收集后进入火炬; 或者<br>IV: 进入燃料气系统或者设施 |
| 含有 GROUP 1 的卤代气体排放口             | 使用燃烧装置处理   | 遵守第一节的要求   |
| 原辅料转移环节的排放限值                    |  |  |
| Group 1 输送架排放口                  | I 密闭系统收集后进入任何处理装置 (火炬除外), 使得总 HAPs 去除效率 ≥98% 或者有机 HAP、卤化氢 ≤20ppmv; 或者<br>II: 经过密闭系统收集后进入火炬; 或者<br>III: 进入燃料气系统或者设施<br>IV: 使用蒸汽平衡装置控制 |  |
| 含有卤代 Group 1 输送架排放并使用燃烧装置处理 HAP | I: 卤素去除设备在燃烧后  | 卤化氢和卤代 HAPs 的总去除效率 ≥99%; 或者卤素原子排放速率 <0.45Kg/h 或者浓度 ≤20ppmv   |
|                                 | II: 卤素去除设备在燃烧前   | 卤素原子排放速率 <0.45Kg/h 或者浓度 ≤20ppmv  |
| 泄漏环节的控制                         |  |  |
| 现有源                             | 生产环节没有连续排放口  | 遵守 TT 分章的要求; 或者遵守 UU 章节的规定; 或者遵守 40CFR part 65   |
|                                 | 生产环节含有至少 1 个连续排放源  | 遵守 UU 章节的要求  |
| 新源                              | 所有环节   | 遵守 UU 章节的要求  |
| 废水处理单元                          |  |  |
| 工艺废水                            | 遵守 63.132 到 148 的要求, 除了 63.2485  |  |
| 维护废水                            | 遵守 63.105 的要求, 除了 63.2485  |  |
| 敞口系统的液体流                        | 遵守 63.149 的要求, 除了 63.2485  |  |

\*: group1: 混合型的有机化学品制造; group 2: 混合型涂料类似制造

## (2) 关于次要源的控制要求

2009 年 6 月 1 日美国环保署提出了关于涂料及其类似产品的小源控制标准, 2009 年 12 月 3 日正式颁布。该标准包括了涂料产品、油墨产品、墨水产品、胶黏剂以及密封用填充物等的生产过程中的控制要求。针对次要源的主体思路是过程控制。

①控制含有金属的颗粒态污染物：如果经过除尘处理后直接排入大气，则排放口附近的不透明度必须不能超过 10%（6 分钟平均值）；如果排入其他处理系统，则不执行。

②控制挥发性 HAPs：所有使用或者贮存苯、二氯甲烷的设备，需要加盖子或其他覆盖物，反应器边长与盖子的密闭率应该达到 90%以上。包含有 1 种或多种控制的 HAP 的混合反应器必须安装盖子除了混合柄的安全拆卸空间，运行期间需要保持一直覆盖状态，除了采样、投料、质控、移除物料或反应器空的时候。反应器的溢出物以及擦拭物必须放在密闭容器内，该密闭容器需要确保有压力释放装置但不允许内部物料流出。

### 4.3 世界银行货币组织环境安全健康管理导则

2007 年世界银行货币组织对环境安全健康管理导则进行了更新。该导则适用面很广，但没有专门的涂料、油墨以及粘合剂生产企业的排放标准。与此相关的是大宗石化有机化学品生产的大气排放指导值、印刷行业大气排放指导值。其中挥发性有机物的控制、重金属总量的控制以及总有机碳的控制都是值得考虑借鉴的。

### 4.4 德国大气污染控制排放形式

德国的 TA-Luft 的控制原则是将空气有机污染物根据致癌性、恶臭、毒性高低分为三个级别，还规定了无机颗粒物、气态无机物、致癌污染物的排放标准。以有机物为例子，在 2002 年版本中将第三级别归并到第二级别，因此仅仅有两个级别，从另一侧面则是加严了标准。德国的排放标准如表 4.3 所示。

表 4.3 德国 TA-Luft 空气质量技术规范

| 污染物     | 级别   | 包含化合物   | mg/m <sup>3</sup> | Kg/h     |
|---------|--|---|-------------------|----------|
| 总颗粒物    | —  | —   | 20                | > 0.20   |
|         | —  | —   | 150               | ≤0.20    |
| 无机颗粒物   | I 级  | 汞及其化合物、铊及其化合物   | 0.05              | 0.25 g/h |
|         | II 级   | 铅及其化合物、钴及其化合物、镍及其化合物、硒及其化合物、碲及其化合物                      | 0.5               | 2.5g/h   |
|         | III 级  | 锑及其化合物、铬及其化合物、水溶性氰化物、水溶性氟化物、铜及其化合物、锰及其化合物、砷及其化合物、锡及其化合物 | 1                 | 5g/h     |
|         | I+II 不能超过 II 级；II+III、I+III、I+II+III 不能超过 III 级； |   |                   |          |
| 无机气态污染物 | I 级  | 砷化氢、氯化氰、光气、磷化氢  | 0.5               | 2.5 g/h  |
|         | II 级   | 溴及其气态溴化物（以 HBr 表示）、氯、氰化氢、氟化物（氟化氢）、硫化氢                   | 3                 | 15g/h    |
|         | III 级  | 氨、气态无机氯化物（I 级和  | 30                | 0.15     |

|       |   |   |      |         |
|-------|---|---|------|---------|
|       |   | II级除外，以 HCl 计)  |      |         |
|       | IV 级  | 硫氧化物 (SO <sub>2</sub> +SO <sub>3</sub> ,以 SO <sub>2</sub> 计)、氮氧化物 (NO+NO <sub>2</sub> ,以 NO <sub>2</sub> 计) | 350  | 1.8     |
|       |   | 氮氧化物 (热力或催化燃烧后捕集的氮氧化物)  | 200  | —       |
|       |   | 一氧化碳 (热力或催化燃烧后捕集的氮氧化物)  | 100  | —       |
| 有机化合物 | 总体要求  | 除了有机颗粒物外，有机物  | 50   | 0.5     |
|       |   | 现有源(>1.5Mg/a)   |      | 1.5     |
|       | I 级   |   | 20   | 0.10    |
|       | II 级  | 1-溴-3-氯丙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-dichloroethylene (顺式、反式)、乙酸、甲酸甲酯、硝基乙烷、硝基甲烷、八甲基化环四硅氧烷、1,1,1-三氯乙烷、1,3,5-三噁烷            | 100  | 0.50    |
|       | I 级+II 级:不超过 II 级                                 |   |      |         |
| 致癌物质  | I 级   | 砷及其化合物、苯并芘、镉及其化合物、水溶性钴及其化合物、六价铬化合物  | 0.05 | 0.15g/h |
|       | II 级  | 丙烯酰胺、丙烯腈、二硝基苯、环氧乙烷、镍及其化合物 (除了金属镍、镍合金、碳酸镍、氢氧化镍、四碳酰镍)、4-乙烯-1-环己烯  | 0.5  | 1.5 g/h |
|       | III 级   | 苯、溴甲烷、1,3-丁二烯、1,2-二氯乙烷、1,2-环氧丙烷、氧化苯乙烯、邻甲苯胺、三氯乙烯、氯乙烯   | 1    | 2.5 g/h |
|       | I+II 不能超过 II 级; II+III、I+III、I+II+III 不能超过 III 级; |   |      |         |

#### 4.5 欧盟大气污染物排放标准体系

欧盟对固定源的排放管理主要是包括大型燃烧装置、废物焚烧装置、挥发性有机物 (VOC) 排放、以及《综合污染防治指令》(IPPC)，形成了重点行业、重点污染物、综合预防指令体系。

DIRECTIVE (2010/75/EU) 颁布了工业排放指令 (IED)，并自 2014 年 1 月 7 日起，取代 IPPC (2008/1/EC)、VOC 控制指令 (1999/13/EC)、废物焚烧指令 (2000/76/EC)、钛白工业指令 (78/176/EEC、82/883/EEC、92/112/EEC)。具体如表 4.4 所示。

表 4.4 欧盟固定源大气污染物排放标准体系

| 标准类型 | 标准 |
|------|----|
|------|----|

|   |  |
|---|--|
| 1、工业排放指令<br>(IED 2010/75/EU)                            | 综合预防指令：化学工业、矿业、金属生产和加工、废物管理、能源和其他活动 9 大类       |
|   | 废物焚烧指令 (2000/76/EC)                            |
|   | 钛白工业垃圾指令 (78/176/EEC、82/883/EEC、92/112/EEC)    |
|   | 关于特定活动和设施中使用有机溶剂的挥发性有机化合物的排放限值的指令 (1999/13/EC) |
| 2、关于限制大型燃烧动力厂 (LCPs) 向空气中排放某些污染物指令 (2001/80/EC)         |  |
| 3、来自石油储存和终端服务站的分配过程中有机化合物的控制排放指令 (94/63/EC)             |  |
| 4、欧盟污染物释放和转移登记制度 (E-PRTR), 166/2006                     |  |
| 5、在装饰用涂料和油漆以及车辆清洗产品中使用有机溶剂挥发性有机化合物的排放限值的指令 (2004/42/EC) |  |

(1) 《工业排放指令 (IED)》 (2010/75/EU)

IED 适用于工业排放行为，目的是在欧盟推行统一的排放许可证制度。一共有 6 大类 38 个小类，比 IPPC 增加了 5 大类。该指令通过颁发许可证来实现对上述活动的控制，由欧盟各成员国的环境管理部门具体负责。许可证中规定有污染排放限值(废水、废气、噪声、固废等)，以及一些等效的技术参数或工艺措施。这些排放限值、等效参数或技术措施必须在不妨碍环境质量达标的前提下，基于最佳可行技术(BAT)制造。BAT 技术的实质是在运营成本和环境效益之间取得平衡。

为配合 IPPC 指令以及许可证制度的实施，根据各成员国和工业部门信息交流的成果，欧盟委员会出版了 33 份行业 BAT 参考文件(BREF)。以欧盟发布的 BREF 为指导，各成员国结合本国的法律传统以及工业污染控制实践，将其转化为本国的标准。在涉及 VOCs 控制的 BAT 指南文件中，建议根据废气流量、VOCs 浓度选择控制技术，以及达到的控制水平(效率)。通常燃烧法的 VOCs 去除率很高( > 98%~99% )，可使排放浓度低于 20mg/m<sup>3</sup>。吸附法、吸收法、冷冻法的 VOCs 去除率在 95%以上，通常排放浓度可控制在 100 mg/m<sup>3</sup> 以下。冷凝法一般只适用于高浓度的有机废气。

(2) 关于涂料油墨及其类似产品的相关标准

欧盟指令中关于VOCs的控制是：1994/63控制石油产品储存与配送环节的VOCs排放，IED中将1999/13/EC 指令又称为VOC溶剂指令放在了附录中，详细控制规定了有机溶剂在特定使用中的排放，其中也规定了涂料、油墨及粘合剂制备的VOCs排放标准。具体如表4.5所示。

表4.5 欧盟1999/13/EC指令中的限值

| 产品 (溶剂用量)     | 阈值 (年消耗溶剂量 t/a) | 排放浓度 (mgC/m <sup>3</sup> ) | 无组织排放 (溶剂用量的百分比) | 总的排放限值 | 备注                 |
|---------------|-----------------|----------------------------|------------------|--------|--------------------|
| 胶粘剂生产 (>5t/a) | 5~15            | 50                         | 25               | —      | 如果溶剂可以回收，则限值可以为150 |
|               | >15             | 50                         | 20               | —      |                    |
| 涂料、油墨和        | 100~1000        | 150                        | 5                | 5% 溶剂  | 无组织不包括             |

|                   |       |     |   |             |                           |
|-------------------|-------|-----|---|-------------|---------------------------|
| 清漆制备<br>(>100t/a) |       |     |   | 用量          | 在密闭容器内<br>作为涂料产品<br>销售的溶剂 |
|                   | >1000 | 150 | 3 | 3% 溶剂<br>用量 |                           |

2004 年欧盟颁布了 2004/42/EC (涂料指令) 规定了不同用途的涂料的 VOCs 含量限值, 按照 2007 年 1 月 1 日和 2010 年 1 月 1 日两个时间段分别给出了限值。

#### 4.6 中国台湾地区大气污染物排放标准

##### 4.6.1 固定源大气污染物排放标准

中国台湾地区针对 VOCs 控制有一套成熟的控制理论, 2012 年修订了固定源大气污染物排放标准, 包括了排放浓度、排放速率以及无组织排放的厂界监控浓度。具有以下几个特点:

(1) 排气筒分为低排气筒 (不高于 6m) 和较高排气筒 (6m 以上), 按照与周界的距离以及周界最近建筑物的高度进行计算。

(2) 排放浓度均设置, 但排放速率却给出计算公式, 每个工厂需要根据实际情况计算。

(3) 颗粒物增加了不透光率, 根据排放烟气量大小设定不同的排放浓度。

(4) 控制项目 512 种, 其中列出了其他空气污染物和异味物质的要求。

##### 4.6.2 VOCs 控制标准

2012 年针对石化工业更新改了挥发性有机物管制和排放标准的修订工作。针对废气燃烧塔、制程设施、液体储罐、装卸操作设施、设备元件泄漏、废水处理设施等六个方面, 进行了更新。增加了大量的工艺要求, 比如燃烧塔排放成分及操作条件、燃烧塔使用事件通报、石化制程原物料或产品输送管线不得破损坏; 针对储罐, 扩大管制范围, 规定了含有苯乙烯、二甲苯、甲苯、苯、乙苯、三氯甲烷、二氯甲烷、三甲苯、乙酸乙酯、丙烯酸酯类中之一的储罐的管制范围等等。加严了要求。

#### 4.7 中国香港地区 VOCs 排放控制标准

2009 年 10 月, 香港特区政府修订了《空气污染管控 (挥发性有机化合物) 条例》(即“VOC 管理条例”), 以此作为实现 VOC 减排目标的一部分。根据修订内容, 将从 2010 年 1 月 1 日起, 分阶段加大控制力度, 控制范围也将扩大到十四种车辆修补漆和涂料、三十六种船舶和工艺品油漆和涂料以及四十七种粘合剂和密封剂。采用的控制方法与美国加州相似, 这将使香港成为限制所涉产品 VOC 含量方面处于领先的城市。比如在车辆修补漆方面, 规定了其挥发性有机物含量限制与生效日期。

## 5 制定标准采用的原则、方法和技术路线

### 5.1 标准制定的原则

本标准制定的主要原则是：

(1) 以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为根据，通过制定和实施标准，促进环境效益、经济效益和社会效益的统一。

(2) 有利于保护生活环境、生态环境和人体健康。

(3) 有利于形成完整、协调的环境保护标准体系。

(4) 有利于相关法律、法规和规范性文件的实施。

(5) 与经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应，具有科学性和可实施性，促进环境质量改善。

(6) 根据本国实际情况，可参照采用国外相关标准、技术法规。

(7) 促进清洁生产，体现污染的过程控制。

(8) 制定过程和技术内容公开、公平、公正。

### 5.2 标准制定的总体思路

(1) 明确“标准”的适用范围。

(2) 按工业企业的建立时间，分两个时段执行不同的标准，标准实施之日前设立的企业（现有企业）按现有排放标准执行，但给与约1年半的过渡期，过渡期后执行新建污染源排放标准。自实施之日起建设的企业（新建设企业）则执行本标准的规定。

(3) 空气质量一类区禁止新建污染源，现有污染源则需要搬迁，因此标准制定不与功能区挂钩，制定统一的排放标准。

(4) 坚持环境优先的原则，结合各类涂料、油墨、胶黏剂等生产环节使用的溶剂的生态环境危害性、生产加工过程中的污染物排放特点、污染物理化特征及行业废气治理技术进步可达性，从严制定标准。

(5) 根据环境保护工作的要求，在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或水环境容量较小、生态环境脆弱，空气环境敏感的区域，应严格控制企业的污染物排放行为，应针对该类地区规定大气污染物特别排放限值。

### 5.3 技术路线

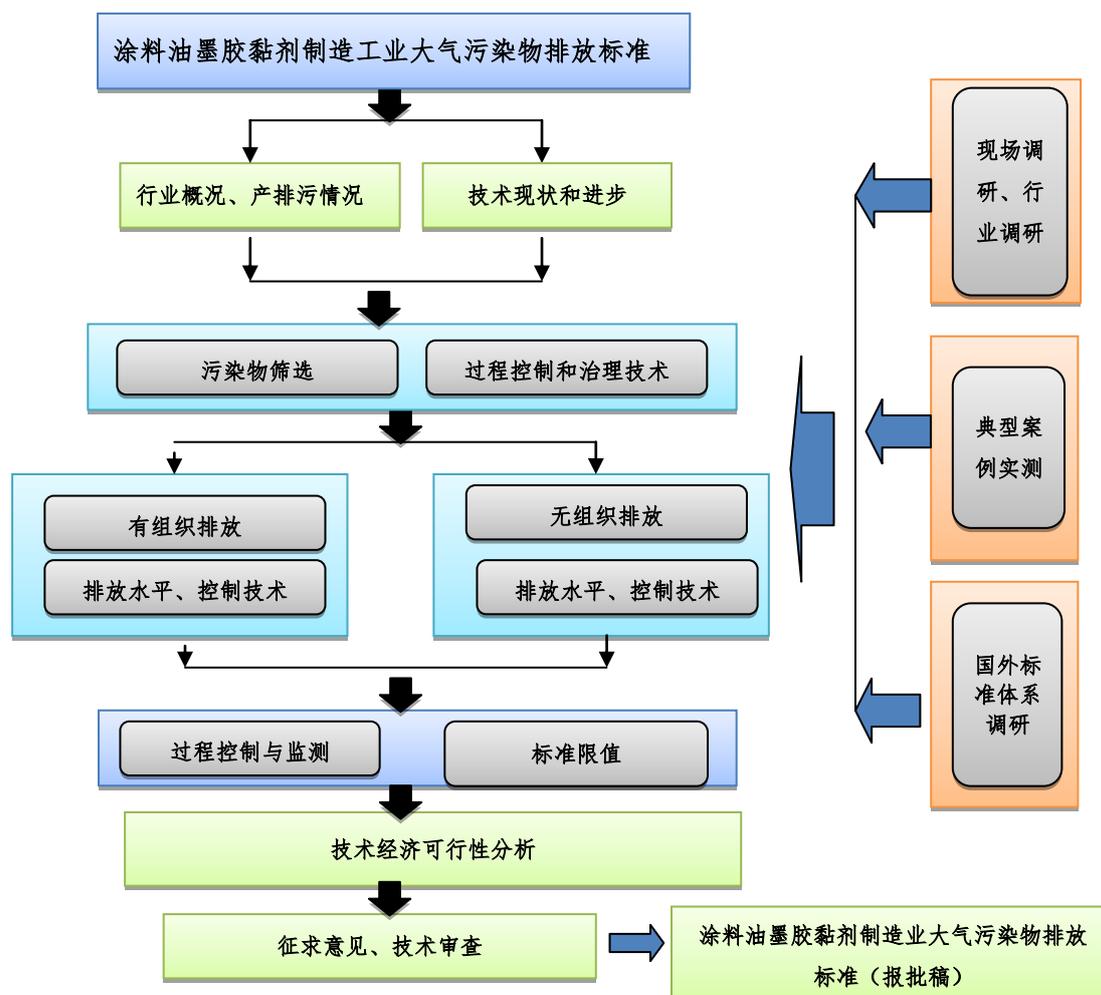


图 5.1 标准制定技术路线图

#### 5.4 控制项目筛选方法

在筛选污染物控制项目的时候，遵循如下原则：

(1) 生产企业中具有较大的产生量（或排放量），并较为广泛地存在于环境中的污染物；

(2) 急性或慢性毒性效应大的化学物质，国际上公认的致癌物质和国家优先控制名单上的物质为当然控制项目；“三致”物质的判定主要是根据国际癌症研究中心的 IARC（2002）分类和判断。

(3) 原则上恶臭污染物归《恶臭污染物排放标准》管控，但针对本行业特征的，有较大恶臭气味，容易引起对居民生活较为严重影响的物质，现有的恶臭污染物控制标准比较宽松的项目；

(4) 容易造成臭氧和 PM<sub>2.5</sub>（二次生成）的物质，主要考虑臭氧、PM<sub>2.5</sub> 的贡献性来考虑。针对臭氧则主要考虑 MIR 值（最大臭氧生成潜势）来考虑。臭氧的增量反应活性  $MIR_j$  是指 1mol 挥发性有机化合物排放到一定空气污染域所引起的臭氧物质的量的变化。

(5) 国内外相关标准中列为控制因子的污染物；

(7) 国际关注的，国内经过一定努力可以控制的污染物。

## 5.5 排放限值的确定方法

### (1) 基于技术和经济可行性

根据调研的数据，先进企业作为参考，然后根据与国内外的相关标准比较，同时兼顾当前采用的技术可行性进行筛选和确定标准限值。

### (2) 多介质环境目标值

多介质环境目标值（Multimedia Environmental Goals，缩写为 MEG）是美国环保局（EPA）工业环境实验室推算出的化学物质或其降解产物的环境介质（空气、水、土）中的含量以及排放量的限定值。早在 1977 年，美国环保局工业环境实验室就建立了 MEG 方法，并在 1980 年对其进行了增补，其目的是为当时正在建立的一整套综合环境评价方法服务的。即用这套方法进行环境评价时，是将所得的评价对象的环境监测数据与 MEG 进行比较，从而来衡量污染物对环境影响的程度。依据其影响程度给污染物“排队”，然后，再对排放流和产生排放流的工艺给环境带来的潜在影响，以及针对该工艺的污染控制设施的效果进行定量的评价。

MEG 包括周围环境目标值（Ambient MEG，缩写为 AMEG）和排放环境目标值（Discharge MEG，缩写为 DMEG）。周围环境目标值表示化学物质在环境介质中可以容许的最大浓度（估计生物体与这种浓度的化学物质终生接触都不会受其有害影响）。AMEG 主要是由经验数据推算出来的，所以也叫估计容许浓度（Estimated Permissible Concentrations，缩写为 EPC）。排放环境目标值是指生物体与排放流短期接触时，排放流中化学物质的容许浓度。DMEG 实际上是排放流中未被稀释的chemical物质的最大容许浓度。在该浓度下，化学物质引起的急性毒副作用最小，所以又叫最小急性毒作用排放值（Minimum Acute Toxicity Values，缩写为 MATE）。MEG 值分别由阈值、推荐值以及经验数据确定，此 3 种值互为补充，取其较小、保守值。

### (3) 排放速率的确定方法

根据国家制定地方大气污染物排放标准的技术方法（GB3840-91）中的方法，单一排气筒的排放速率可以按照下式计算：

$$Q = c_m \times R \times K_e \quad (\text{式 1})$$

其中：Q：排气筒的允许排放速率 Kg/h； $c_m$ ：环境质量标准浓度限值（小时值）， $\text{mg}/\text{m}^3$ ，R：排放系数，一般取 6， $K_e$ ：地区经济系数，取值为 0.5-1.5，为了严格起见，取 0.5。同时兼顾调研中实际的排气量与浓度的匹配关系；借鉴德国的排放速率临界值。

## 6 技术标准体系研究

### 6.1 技术标准体系的设置

#### 6.1.1 有组织排放的排放组织方式

根据企业调研和产污环节分析，生产工艺的研磨、混合、分散以及包装等工序，均可以通过吸风罩收集后进入处理系统。企业的车间布局设置采用流程集中方式，即除了树脂、稀释剂、固化剂等有可能在不同车间生产外，一般从

混合到包装都在一个车间内完成。

根据调研，目前的企业有多种气体组织方式：一是全部环节收集后汇入集中的排气控制设施，最后以一个排气筒排放；二是大部分企业是施行分别收集，按照车间进行分别处理，在该部分的气体处理中，有的企业是按照楼层进行收集，有的是按照操作单元进行收集，有的企业则是按照垂直方向分区间进行收集。针对涂料、油墨、胶黏剂中混合型的企业的有组织的排放，选择控制排放浓度作为控制指标。

根据各国的排放标准体系看，排放浓度是必不可少的，因此设定排放浓度是必要的，本标准保留最高允许排放浓度，即设定任一小时最高允许排放浓度。

我国最新颁布的行业排放标准，均取消了按照烟囱高度设置排放速率，以单位产品基准排气量代替，加强总量控制，避免稀释排放。最近的合成树脂工业排放标准中给出了单位产品的 NMHC 基准排放量作为总量控制指标。虽然国内其他城市的行业排放标准仍保留了与烟囱高度相关联的排放速率限值；天津市的关于废气排放的标准中也保留了排放速率的概念；上海市也保留了排放速率的要求，但以最低去除效率作为选择项，以推动企业的集约化生产。根据调研，涂料、油墨、胶黏剂的制造企业的排气筒都在 15 米到 20 米左右，没有很高的排气筒，烟气量也基本上保持在 4 万  $\text{m}^3/\text{h}$  左右的风量，因此不考虑设置排放速率，另外的考虑是全国的企业分布、规模不一，因此与其他国家行业标准的体系保持一致，以推动企业集约化发展。

涂料、油墨及其胶黏剂制造的特点是根据产品品种不同，配方不同，因此更换产品频繁，选择基准排气量的方式难以监管，因此不适合采用单位产品基准排气量的概念。

### 6.1.2 无组织排放

涂料、油墨、胶黏剂产品的企业 VOCs 的排放最主要的是来自无组织排放，因此无组织排放的控制是标准的重要方面。美国在强调了密闭的要求的基础上，提出了多种控制技术选择，然后根据其一选择作为达标的判断。

美国相关排放标准是规定了严格的过程控制技术规范，特别是关于小源的控制，重点是过程控制技术措施。德国的 TA-Luft 在文本中也同样严格地规定了生产各个环节的泄漏控制、维护保养规定，以减少 VOCs 的无组织排放。

本标准的选择是增加了“强化控制技术的技术要求”的相关内容，按照储存、配料、投料、分散、过滤、包装以及清洗等各个环节进行了无组织排放的控制措施的要求，即融入了部分技术规范的内容。同时考虑到国家正在制定《挥发性有机物无组织排放控制标准》，因此在标准中除了规定涂料油墨行业的一些特征性的排放控制措施以及排放达标要求外，其余的无组织排放执行国家无组织排放控制标准的要求。

### 6.1.3 总量控制

本项目的总量控制无法按照基准排气量进行控制，但按照产品的单位产品排放量的要求也因为产品过多而造成计算复杂，不利于操作，标准将吸取美国的经验，设定一个 VOCs 排放总量的削减率的要求。因此设定了排放绩效值，即单位产品 VOCs 排放量。

## 6.2 适用范围的确定

根据国民经济行业分类，该涂料、油墨及胶黏剂制造业包括了五个子类。五个子行业的产排污特点如表 6.1 所示。从子行业比较看，颜料制造和染料制造中有很大部分是以化学合成为主，因此工艺复杂，而且生产的工艺中中间产物比较多，不仅仅来自溶剂本身。原则上，该类产品制造归于化工类比较合适，但由于目前化工行业复杂，尚没有标准体系的推出，因此考虑将其部分纳入。主要是由于无机颜料非常复杂，类型多，排污特征也不尽相似，正在进行单独的排放标准设置，根据调研，涂料、油墨企业中很少同时包括无机颜料的合成工序，因此考虑不包括在内。

合成树脂工业标准已经颁布，而涂料树脂与其他用途树脂本质上区别不大，因此考虑涂料树脂不执行本标准，由于合成树脂标准中未明确规定聚合物的要求，因此乳液制造暂时参照本标准执行。

油墨企业常常有有机颜料的制备工序，但有机颜料通常归于染料，而染料正在制定单独的标准，因此本标准不考虑有机颜料的制备。

表 6.1 相关子行业的产排污特点比较

| 代码    | 类别名称        | 说明/定义   | 生产工艺特点  | 产排污特征   | 特征污染物                    |
|-------|-------------|---|---|---|--------------------------|
| C2641 | 涂料制造        | 指在天然树脂或合成树脂中加入颜料、溶剂和辅助材料，经加工后制成的覆盖材料的生产活动                                 | ①批式生产，产品品种规格繁多，工艺以物理混合为核心<br>②部分企业有树脂、固化剂等生产单元                  | 以溶剂和颗粒物为主，无组织排放比较严重                                       | 苯系物、其他 VOCs、颗粒物          |
| C2642 | 油墨及类似产品制造   | 指由颜料、联接料（植物油、矿物油、树脂、溶剂）和填充料经过混合、研磨调制而成，用于印刷的有色胶浆状物质，以及用于计算机打印、复印机用墨等的生产活动 | ①批式生产，产品品种规格繁多，工艺以物理混合为核心<br>②部分企业有颜料、稀释剂（凡立水）等生产单元             | 以溶剂和颗粒物为主，无组织排放比较严重                                       | 苯系物、其他 VOCs、颗粒物          |
| C2643 | 颜料制造        | 指用于陶瓷、搪瓷、玻璃等工业的无机颜料及类似材料的生产活动，以及油画、水粉画、广告等艺术用颜料的制造                        | 有机颜料是以颜料红、颜料黄、颜料蓝等为主，反应以化学合成为主；无机颜料以氧化铁、铬黄、钛白粉、立德粉等为主，部分以化学合成为主 | ①以化学合成为主的企业因为有中间产物产生，会产生较多的大气污染物<br>②部分混合类企业则类同于涂料、油墨制造环节 | 除了苯系物外，还有硝基苯、二氧化硫、苯胺类等物质 |
| C2644 | 染料制造        | 指有机合成、植物性或动物性色料，以及有机颜料的的生产活动  | 与颜料制造类似，其中上海的染料企业大部分是以液体染料简单混合为主，类同于涂料、油墨制造                     |   | 除了苯系物外，还有硝基苯、二氧化硫、苯胺类等物质 |
| C2645 | 密封用填料及类似品制造 | 指用于建筑涂料、密封和漆工用的填充料，以及其他类似化学材料的制造  | 与颜料制造类似，可能涉及到一些树脂生产、腻子混合、颜料或固体混合的工艺；与涂料、油墨的生产类似；若是粘合剂，则略微复杂     | ①以溶剂和颗粒物为主，无组织排放比较严重<br>②粘合剂有反应的存在                        | 以有机溶剂和颗粒物为主              |

因此确定的标准适用范围为：

本标准规定了涂料、油墨和胶黏剂工业企业或生产设施大气污染物排放限值、监测和监督管理要求。为加强重点区域的大气污染控制，本标准对重点区域规定了大气污染物特别排放限值。

涂料、油墨及胶黏剂工业企业中涂料树脂（涉及到单体合成或改性等）生产装置执行《合成树脂工业污染物排放标准》（GB31572）等相应的国家或地方大气污染物排放标准。乳液制造参照本标准执行。

配套的锅炉和导热油炉执行国家或地方锅炉大气污染物排放标准。

### 6.3 控制项目的选择

#### 6.3.1 溶剂使用的污染物项目分析

由产排污分析，该类企业的主要大气污染物来源于原辅材料，颗粒物主要来自于固体原辅材料，特别是需要人工投加的原料。有机污染物则主要来自于溶剂的挥发。目前用于涂料、油墨的溶剂的主要类型有脂肪烃类、芳香烃类、萜烯类、醇类、酮类、酯类、乙二醇系列、丙二醇系列、卤代烃（主要是氯代烃）。

#### 6.3.2 控制项目筛选与确定

（1）基于光化学反应活性对 PM<sub>2.5</sub> 和臭氧贡献的筛选

判断有机物对臭氧贡献有多种方法，最为常见的两种方法是等丙烯浓度（POCP）和 MIR 值。根据欧盟《大宗有机化工最佳实用技术》中关于 VOCs 的分类，一共有表 6.2 和表 6.3 中所示的本行业相关的特征污染物。从表 6.2 和表 6.3 中可见，甲苯、二甲苯、二甲苯、甲醛等是当然的控制因子。MIR 值的方法也比较常见，所涉及物质具有动力学层面的判断依据。

表 6.2 基于 POCP 的判断结果

| VOCs | 等丙烯浓度（POCP） | 使用普遍程度         |
|------|-------------|----------------|
| 苯    | 是(32)       | 普遍（杂质）         |
| 甲苯   | 是（77）       | 普遍             |
| 对二甲苯 | 是（109）      | 普遍             |
| 间二甲苯 | 是（109）      | 普遍             |
| 邻二甲苯 | 是（109）      | 普遍             |
| 三甲苯  | 是（130）      | 普遍，归于 VOCs 控制。 |
| 乙苯   | 否           | 普遍，归于 VOCs 控制。 |
| 甲醛   | 是，55        | 普遍             |
| 甲醇   | 21          | 不普遍            |

表 6.3 基于 MIR 值的排序

| VOCs      | MIR 值      | 排放量大小 | VOCs 名称          | MIR 值  | 排放量大小 |
|-----------|------------|-------|------------------|--------|-------|
| 苯         | 0.69       | 较小    | 甲苯二异氰酸酯 (TDI)    | -0.072 | 小     |
| 甲苯        | 3.88       | 大     | 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) | 0.87   | 小     |
| 对二甲苯      | 5.69       | 大     | 异佛尔酮二异氰酸酯        | --     | 小     |
| 间二甲苯      | 7.44       | 大     | 乙酸乙酯             | 0.59   | 大     |
| 邻二甲苯      | 9.52       | 大     | 乙酸乙烯酯            | 3.11   | 小     |
| 三甲苯       | 8.64~11.66 | 较大    | 二氯甲烷             | 0.039  | 小     |
| 乙苯        | 2.93       | 较大    | 三氯甲烷             | 0.020  | 小     |
| 甲醛        | 8.96       | 较小    | 四氯化碳             | 0      | 小     |
| 1, 2-二氯乙烷 | 0.21       | 较小    | 1, 1-二氯乙烷        | 0.065  | 小     |
| 酚类        | 2.69       | 小     | 丙烯酸甲酯            | 11.21  | 较小    |
| 氯甲烷       | 0.036      | 小     | 丙烯酸乙酯            | 7.55   | 较小    |
| 甲醇        | 0.65       | 小     | 丙烯酸丁酯            | 4.87   | 较小    |
| 环己酮       | 1.26       | 小     | 甲基丙烯酸甲酯          | 15.22  | 较小    |

从表 6.2 和表 6.3 中可见，甲苯、二甲苯、三甲苯、甲醛属于排放量比较大，同时 MIR 和 POCP 比较大的物质，即对 PM<sub>2.5</sub> 和臭氧贡献比较大，因此列为控制项目。另外，考虑三甲苯虽然贡献大，但目前实际的检出浓度尚不高，可以暂时归于 VOCs 综合指标进行控制。

(2) 基于 PBT 的筛选

基于 PBT 的筛选结果如表 6.4 所示。

表 6.4 基于 PBT 的筛选结果

| VOCs 名称 | PBT 结果     | VOCs 名称   | PBT 结果     |
|---------|------------|-----------|------------|
| 苯       | <b>PBT</b> | 乙酸乙烯酯     | <b>PBT</b> |
| 甲苯      | <b>PBT</b> | 丙烯酸       | <b>PBT</b> |
| 对二甲苯    | <b>PBT</b> | 二氯甲烷      | <b>PBT</b> |
| 间二甲苯    | <b>PBT</b> | 三氯甲烷      | <b>PBT</b> |
| 邻二甲苯    | <b>PBT</b> | 四氯化碳      | —          |
| 三甲苯     | <b>PBT</b> | 1, 1-二氯乙烷 | <b>PBT</b> |
| 乙苯      | <b>PBT</b> | 丙烯酸甲酯     | <b>PBT</b> |
| 甲醛      | <b>PBT</b> | 丙烯酸乙酯     | <b>PBT</b> |

|           |     |                  |     |
|-----------|-----|------------------|-----|
| 1, 2-二氯乙烷 | PBT | 丙烯酸丁酯            | PBT |
| 酚类        | PBT | 甲基丙烯酸甲酯          | PBT |
| 氯甲烷       | PBT | 甲苯二异氰酸酯 (TDI)    | PBT |
| 甲醇        | PBT | 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) | PBT |
| 乙酸乙酯      | PBT | 异佛尔酮二异氰酸酯        | PBT |

根据表 6.4 可见，环境风险值得关注的物质是异氰酸酯类，其次是乙酸乙烯酯、丙烯酸酯类化合物、三甲苯。但由于乙酸乙烯酯、异氰酸酯类化合物排放主要来自于单体合成，量比较少，因此暂时不确定控制项目。虽然三甲苯也具有两个中等程度的危害，但实际的检出浓度尚不高，可以暂时归于 VOCs 综合指标进行控制。

### (3) 基于有毒有害物质和欧盟毒害分级的筛选

根据美国有毒有害空气污染物名录 (HAPs) 和我国第一批拟定的 HAPs 名录，对可能排放的污染物进行了筛选。具体如表 6.5 所示。

表 6.5 基于 HAPs 进行的筛选

| VOCs 名称                         | 是否美国 HAP | 欧盟分类等级 | 检出率高低 | VOCs 名称          | 是否美国 HAP | 欧盟分类等级 | 检出率高低 |
|---------------------------------|----------|--------|-------|------------------|----------|--------|-------|
| 苯                               | 是        | 高毒害    | 较高    | 甲醇               | 是        | 低毒害    | 较低    |
| 甲苯                              | 是        | 高毒害    | 高     | 甲苯二异氰酸酯 (TDI)    | 是        | 高毒害    | 很低    |
| 对二甲苯                            | 是        | 中等     | 高     | 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) | 是        | 高毒害    | 很低    |
| 间二甲苯                            | 是        | 中等     | 高     | 异佛尔酮二异氰酸酯        | —        | 高毒害    | 很低    |
| 邻二甲苯                            | 是        | 低毒害    | 高     | 乙酸乙酯             | 是        | 低毒害    | 较高    |
| 三甲苯                             | 是        | 中等     | 较高    | 乙酸乙烯酯            | 是        | —      | 较低    |
| 乙苯                              | 是        | 低毒害    | 较高    | 丙烯酸              | 是        | 低毒害    | 较低    |
| 二噁英和呋喃 (ng-TEQ/m <sup>3</sup> ) | 是        | 高毒害    | 很低    | 二氯甲烷             | 是        | 中等     | 很低    |
| 甲醛                              | 是        | 中等     | 较高    | 三氯甲烷             | 是        | 中等     | 很低    |
| 1, 3-丁二烯 <sup>2)</sup>          | 是        | 高毒害    | 很低    | 四氯化碳             | 是        | 中等     | 很低    |
| 1, 2-二氯乙烷                       | 是        | 高毒害    | 较高    | 1, 1-二氯乙烷        | 是        | 低毒害    | 很低    |
| 三氯乙烯 <sup>2)</sup>              | 是        | 中等     | 很低    | 丙烯酸甲酯            | —        | 低毒害    | 较低    |

|                   |   |     |    |         |   |     |    |
|-------------------|---|-----|----|---------|---|-----|----|
| 乙醛                | — | 中等  | 很低 | 丙烯酸乙酯   | 是 | 中等  | 较低 |
| 酚类                | 是 | 高毒害 | 很低 | 丙烯酸丁酯   | — | 低毒害 | 较低 |
| 氯甲烷 <sup>2)</sup> | 是 | 中等  | 很低 | 甲基丙烯酸甲酯 | 是 | 低毒害 | 较低 |

根据表 6.5 中可见，苯、甲苯、二甲苯、甲醛、1, 2-二氯乙烷作为需要重点控制的项目。

#### (4) 控制项目确定

根据以上的筛选，确定了如下的控制项目，选择依据如表 6.6 所示。除了特征污染物的控制项目外，其余的有机物暂时以挥发性有机物综合性指标控制。

表 6.6 控制项目选择及依据说明

| 序号 | 污染物          | 来源                | 确定依据                                  | 国内外有无标准             | 有无分析方法                  |
|----|--------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| 1  | 苯            | 苯系溶剂带入            | 致癌物、且具有一定的检出率                         | 德国、中国（包括中国台湾地区）     | 有                       |
| 2  | 甲苯/二甲苯       | 来自溶剂使用            | 有一定毒性；使用量大；对 PM <sub>2.5</sub> 和臭氧有贡献 | 德国、中国（天津、广东、中国台湾地区） | 有                       |
| 3  | 苯乙烯          | 来自溶剂使用            | 恶臭污染物，现有恶臭标准控制比较松                     | 上海行业标准              | 有                       |
| 4  | 挥发性有机物（VOCs） | 控制脂肪烃类溶剂和萜烯类溶剂的使用 | 方法成熟，容易操作；PM <sub>2.5</sub> 和臭氧控制所需   | 中国综排、地方标准           | NMOC 可以暂时采用 NMHC 方法进行测定 |
| 5  | 颗粒物          | 固体粉料投料            | 一次 PM <sub>2.5</sub> 控制               | 德国、中国（包括中国台湾地区）     | 有                       |
| 6  | 甲醛           | 来自溶剂和助剂的使用        | 毒性强，可疑致癌物质                            | 德国、中国、中国台湾          | 有                       |
| 7  | 1, 2-二氯乙烷    | 来自胶黏剂的制造          | 毒性强，可疑致癌物质                            | 德国                  | 没有                      |

### 6.3.3 部分术语的确定

#### (1) 涂料、油墨及胶黏剂工业 paint, ink and adhesive industry

根据适用范围确定为：涂料制造、油墨及类似产品制造、密封用填料及类似品制造、乳液制造以及胶黏剂制造工业。

#### (2) 涂料制造 paint manufacture

根据业内参考资料和国民经济分类目录确定定义为：在天然树脂或合成树

脂中加入颜料、溶剂和辅助材料，经过加工后制成覆盖材料的生产活动，包括涂料及其稀释剂、脱漆剂等辅助材料的制备环节。

(3) 油墨及其类似产品制造 **manufacture of ink and allied products**

根据业内参考资料和国民经济分类目录定义为：由颜料、连接料（树脂、溶剂等辅助材料）和填充料经过混合、研磨调制而制备用于印刷的有色胶浆状物质或液体，以及用于计算机打印、复印机用墨等的生产活动。

(4) 胶黏剂 **Adhesive**

根据业内参考资料确定为：通过界面的黏附和内聚等作用，能使两种或两种以上的制件或材料连接在一起的天然的或合成的、有机的或无机的一类物质，统称为胶黏剂，又叫黏合剂，习惯上简称为胶。

(5) 胶黏剂制造 **Manufacture of adhesive**

根据业内参考资料确定为：以黏料为主剂，配合各种固化剂、增塑剂、填料、溶剂、防腐剂、稳定剂和偶联剂等助剂制备胶黏剂（也称胶粘剂或黏合剂）的生产活动。

(6) 密封用填料及类似品制造 **manufacture of filling and similar products for sealing**

根据参考资料和国民经济分类目录定义确定为：用于建筑涂料、密封和漆工用的填充料，以及其他类似化学材料的制造。

### 6.3.4 执行时段的划分

(1) 现有企业 **existing facility**

本标准实施之日前已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的涂料、油墨及胶黏剂制造工业企业或生产设施。

在 2019 年 1 月 1 日做为执行时段的分界线，在 2019 年 1 月 1 日前执行现有的综合排放标准或者地方排放标准，但 2019 年 1 月 1 日后，执行本标准。

(2) 新建企业 **new facility**

自本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批的新建、改建和扩建涂料、油墨及胶黏剂制造工业建设项目。

新建企业自本标准实施之日起执行。拟定为 2017 年 7 月 1 日。

## 6.4 标准限值的确定

### 6.4.1 颗粒物

(1) 颗粒物的危害

涂料、油墨及其类似产品的制造过程中，颗粒物主要来自于固体粉料的投料，由于这类颗粒物本身属于化学物质（比如树脂尘），不是单纯的矿物质尘土，因此颗粒物的排放需要区别对待，不能等同于 GB16297-1996 中定义的矿物尘。

(2) 标准限值确定

涂料、油墨、胶黏剂行业中存在两大类粉尘，一是类似矿物尘或者机械尘，为惰性成分；另一种是染料尘、颜料尘以及炭黑等。

根据调研和实测的数据，同时兼顾相关的行业的样本数，考虑监督监测数据、自行例行监测数据以及竣工验收数据，综合起来，不同标准限值区间的分

布情况如图 6.1 和表 6.7 所示。

表 6.7 调研企业的浓度分布区间

| 浓度区间<br>( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) | <10 | <15  | <20  | <30  | <50  | <100 |
|------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| 比例 (%)                             | 78  | 92.6 | 93.2 | 94.3 | 94.4 | 97   |

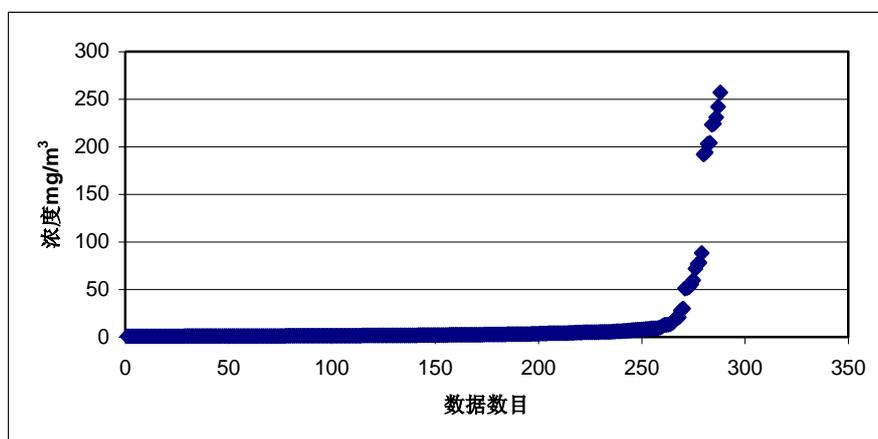


图 6.1 颗粒物排放浓度分布图

#### ①排放浓度

从表 6.7 和图 6.1 中可以看出，调研数据表明，颗粒物的净化效果分布比较集中，93%的企业排放都集中在  $20\text{m}/\text{m}^3$  以下，实际调研和企业座谈会中，绝大多数企业都表示，经过努力，颗粒物达到  $20\text{mg}/\text{m}^3$  在技术上是没有任何问题的。

因此颗粒物的排放浓度限值新建企业标准与合成树脂工业排放标准一致，设定为  $30\text{mg}/\text{m}^3$ ，特别排放限值制定为  $20\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### ②厂界大气污染物监控点浓度限值

厂界大气污染物监控点浓度限值执行国家空气质量标准，此处不再规定。

### 6.4.2 苯系物

#### (1) 苯系物及健康危害

经过以上的筛选，苯系物的控制项目为苯、甲苯、二甲苯和苯乙烯，其余归于 VOCs 综合指标控制。

苯为无色透明液体，有强烈芳香味；不溶于水，溶于醇、醚、丙酮等大多数有机溶剂；属中等毒类， $\text{LD}_{50}$ :  $3306\text{mg}/\text{kg}$ （大鼠经口）， $\text{LC}_{50}$ :  $10000\text{ppm}$  7 小时（大鼠吸入）；高浓度苯对中枢神经系统有麻醉作用，引起急性中毒，还对造血系统会造成损害，引起慢性中毒；国际癌症研究中心（IARC）已确认为致癌物。

甲苯为无色透明液体，有类似苯的芳香气味；不溶于水，可混溶于苯、醇、醚等多种有机溶剂；属低等毒类， $\text{LD}_{50}$ :  $1000\text{mg}/\text{kg}$ （大鼠经口） $12124\text{mg}/\text{kg}$ （兔经皮）， $\text{LC}_{50}$ :  $5320\text{ppm}$  8 小时（小鼠吸入）；对皮肤、粘膜有刺激作用，对中枢神经系统有麻醉作用。

对、间、邻位二甲苯性质相似，混合二甲苯为无色透明的液体，有类似甲苯的气味；通过吸入、食入、经皮吸收产生影响，二甲苯对眼睛及上呼吸道有刺

激作用，高浓度对中枢神经有麻醉作用，短时吸入较高浓度本品可出现眼及上呼吸道刺激症状，眼结膜及咽部充血、头晕、头痛、恶心、胸闷、四肢无力，重者可有躁动、抽搐或昏迷，有的有癔病样发作，长期接触有神经衰弱综合症，女工有月经异常，工人常发生皮肤干燥、皮炎，LD<sub>50</sub> (大鼠经口) 5000mg/Kg，LC<sub>50</sub> (大鼠吸入) 19747mg/m<sup>3</sup>，4 小时，大鼠经口最低中毒剂量 (TDL<sub>0</sub>)：19 mg/m<sup>3</sup>。

苯乙烯对眼和上呼吸道粘膜有刺激和麻醉作用。急性中毒：高浓度时，立即引起眼及上呼吸道粘膜的刺激，出现眼痛、流泪、流涕、喷嚏、咽痛、咳嗽等，继之头痛、头晕、恶心、呕吐、全身乏力等；严重者可有眩晕、步态蹒跚。眼部受苯乙烯液体污染时，可致灼伤。慢性影响：常见神经衰弱综合征，有头痛、乏力、恶心、食欲减退、腹胀、忧郁、健忘、指颤等。对呼吸道有刺激作用，长期接触有时引起阻塞性肺部病变。皮肤粗糙、皲裂和增厚。环境危害：对环境有严重危害，对水体、土壤和大气可造成污染。燃爆危险：本品易燃，为可疑致癌物，具刺激性，是国家恶臭污染物排放标准中控制的恶臭类污染物之一。

## (2) 企业调研的情况

企业调研结果表明，苯的检出率很低，因此国际上已经禁止在涂料、油墨生产中以苯为原料。但实际企业监测数据中，仍有几家企业检出，最高的浓度为3.26mg/m<sup>3</sup>；虽然能达到GB16297-1996中的要求，但按照国际标准的1mg/m<sup>3</sup>来看，尚不能达标。

二甲苯、甲苯的检测数据比较多，监测结果的浓度分布图如图6.2所示。苯乙烯、乙苯和三甲苯的数据就很少了，VOCs监测结果的多数小于检测限，不可用。

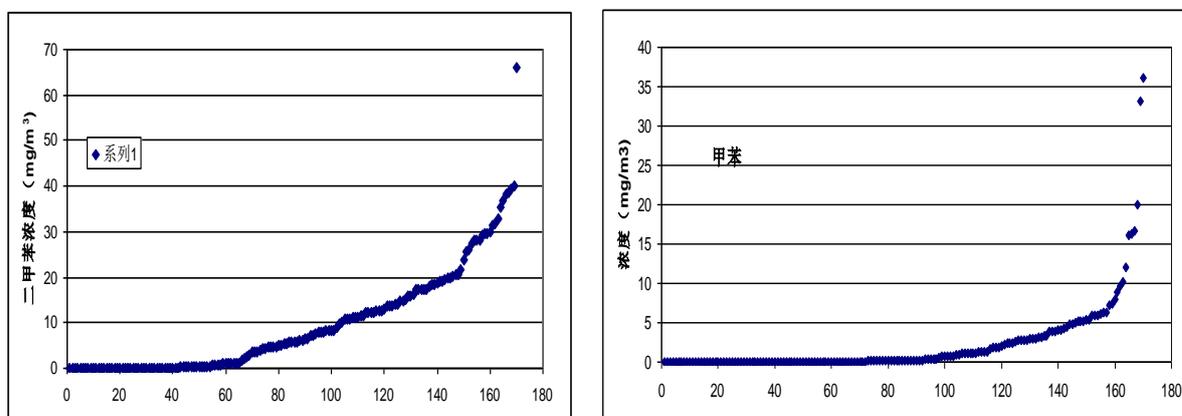


图6.2 甲苯和二甲苯的浓度分布图

甲苯：97% < 20mg/m<sup>3</sup>，95% < 10mg/m<sup>3</sup>；二甲苯：60% < 10mg/m<sup>3</sup>，84% < 20mg/m<sup>3</sup>，94% < 30mg/m<sup>3</sup>。根据调研表中部分典型的涂料和油墨企业的情况看，90%的甲苯排放浓度是可以做到小于20mg/m<sup>3</sup>；二甲苯：84% < 30 mg/m<sup>3</sup>，76% < 20mg/m<sup>3</sup>，65% < 10mg/m<sup>3</sup>；78%的 < 25 mg/m<sup>3</sup>。

其实在实际测试中，甲苯和二甲苯的排放远远没有这么乐观，某胶黏剂企业的活性炭吸附装置的甲苯在几个mg/m<sup>3</sup>到上百mg/m<sup>3</sup>之间波动；某涂料厂甚至可能测得超过500mg/m<sup>3</sup>的情况。

### (3) 排放限值确定

#### ① 排放浓度

苯的排放浓度参照德国提出的 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ，为国际上最为严格的标准。由于苯具有致癌性，且已经列为禁止人为加入的原料，需要从严控制。广东省的制鞋、家具制造、印刷业、表面涂装（汽车制造）都规定为 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ；上海市的地方排放标准汽车制造（表面涂装）、印刷行业、涂料油墨及类似产品、综合排放标准中，也规定为 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ，因此确定排放浓度限值为 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

由于二甲苯和甲苯为互相替代的作用，通常不同时作为原料，但由于两者又互为杂质。本标准考虑甲苯目前是严格控制使用，逐步替代。因此甲苯、二甲苯分开设置排放标准。

根据企业调研数据，甲苯：基于健康计算的DMEG为 $10\text{mg}/\text{m}^3$ ，因此考虑设定新建企业甲苯的浓度限值为 $15\text{mg}/\text{m}^3$ ，特别排放限值按照 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 控制。

二甲苯： $84\% < 30\text{mg}/\text{m}^3$ ， $76\% < 20\text{mg}/\text{m}^3$ ， $65\% < 10\text{mg}/\text{m}^3$ ； $78\%$ 的 $< 25\text{mg}/\text{m}^3$ 。因此结合调查数据，确定新建企业的标准限值为 $30\text{mg}/\text{m}^3$ 。特别排放限值确定为 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 。

苯乙烯在德国TA-Luft规定中列为有机物I级，浓度控制为 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 。我国目前的《恶臭大气污染物排放标准》中未规定排放浓度。基于DMEG计算，则苯乙烯为 $50\text{mg}/\text{m}^3$ ，因此按照德国的TA-Luft确定排放限值和特别排放限值均制定为 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### ② 厂界监控点浓度限值

由于苯是致癌物，苯的AMEG为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，《广东省表面涂装（汽车制造业）挥发性有机物排放标准》设定的苯的厂界控制限值 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ ，则本着从严的角度，确定为 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

二甲苯的AMEG为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ ；如果参照TJ36-79中居住区最高允许浓度控制，则为 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ ；虽然上海市汽车制造、印刷行业、上海市涂料油墨行业标准的厂界监控浓度限值均设定为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，但本标准考虑按照居住区最高允许排放浓度设定二甲苯的厂界监控浓度限值为 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。

甲苯的AMEG为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，甲苯的TJ36-79中居住区最高允许浓度为 $0.6\text{mg}/\text{m}^3$ ，上海市汽车制造、印刷行业的厂界监控浓度限值均设定为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，因此本标准与二甲苯一样，设定厂界监控点浓度限值为 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。

苯乙烯属于恶臭类物质，其嗅阈值为 $0.42\text{mg}/\text{m}^3$ ，因此设定厂界监控浓度限值设定为 $0.42\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 6.4.3 VOCs

#### (1) 环境危害

美国和欧盟对VOCs的定义是不同的。美国环保局（EPA）对挥发性有机物（VOCs）的定义主要从对臭氧有贡献的角度划分。欧盟对VOCs的定义是指 $20^\circ\text{C}$ 下蒸汽压超过 $10\text{KPa}$ 的有机化合物。但单纯从蒸汽压定义上看属于欧盟中规定的VOCs，不一定属于美国所定义的VOCs，因此本标准中规定，凡是 $20^\circ\text{C}$ 时饱和蒸汽压不低于 $0.01\text{KPa}$ 的有机污染物，均属于VOCs，因此乙醇和丙酮也理论上包括在内。VOCs的毒性是由所包含的单体污染物的毒性决定的。一般

可引起中枢神经的麻醉作用，对皮肤黏膜也具有一定刺激作用，严重的可引起湿疹。VOCs 的危害还在于它们是大气的化学烟雾、大气气溶胶（能见度）等大气污染现象的前体污染物，是影响城市大气环境质量的重要污染物。

但目前关于固定源的 VOCs 的测定方法尚未确立，VOCs 测定的方法不同，获得的物种组成也不同。目前部分城市有零星的对工业污染源的 VOCs 采用 GC-MS 方法测定，定量的物种比较多（最多的可能达到 102 种），比较全面，但测定需要的仪器昂贵。

在 VOCs 尚未公布分析方法前，可以暂时以 NMHC 的指标作为表征。NMHC 是一类物质，是个综合指标，原本的定义是为了控制臭氧的生成，因此定义为除了甲烷的烃类物质。目前根据 2003 年的分析测试标准，指采用 HJ/T38 规定的监测方法，检测器有明显响应的除甲烷外的碳氢化合物的总称（以碳计）。根据该方法的测定要求，色谱柱是空柱，FID 的灵敏度也决定了检出浓度，因此容易响应的污染物是可以作为 NMHC 表征的。根据实际的涂料油墨及相关企业的测定，NMHC 浓度比较低，但实际使用的溶剂油、矿物油以及美国测定检出的多种烷烃都可以通过 NMHC 表征出来。

根据当前的分析方法，NMHC 已经不再局限于碳氢化合物，因此为了避免从文字上产生误解，将 NMHC 调整为 NMOC(除了甲烷外的有机化合物的总称)，分析方法暂时仍以 NMHC 的分析方法，为了便于与现在的监测数据统一，因此在以下的比较中，仍以 NMHC 表示。

## （2）企业的调研情况

根据涂料、油墨、胶黏剂的企业调研，竣工验收的浓度都比较低，但实测时，发现浓度都比较高。根据实测数据发现，非甲烷总烃能稳定达到  $100\text{mg}/\text{m}^3$  以下已经属于比较好的企业了。即使采用比较先进的 RTO 处理设施，有时候还可能出现超标现象。

NMOC(NMHC)的波动很大，一方面与捕集率有关，另一方面与处理装置活性炭的更换周期有关。同时对部分涂料和油墨企业的 VOCs 和 THC 的排放进行了监测，VOCs 的排放浓度范围为  $3.60\sim 305\text{mg}/\text{m}^3$ 。这个与所收集的废气种类有关，也与场所有关，平均值为  $64\text{mg}/\text{m}^3$ 。

根据实测值进行统计，涂料行业、油墨行业和胶黏剂制造的排放结果分别如图 6.3、图 6.4 和图 6.5 所示。

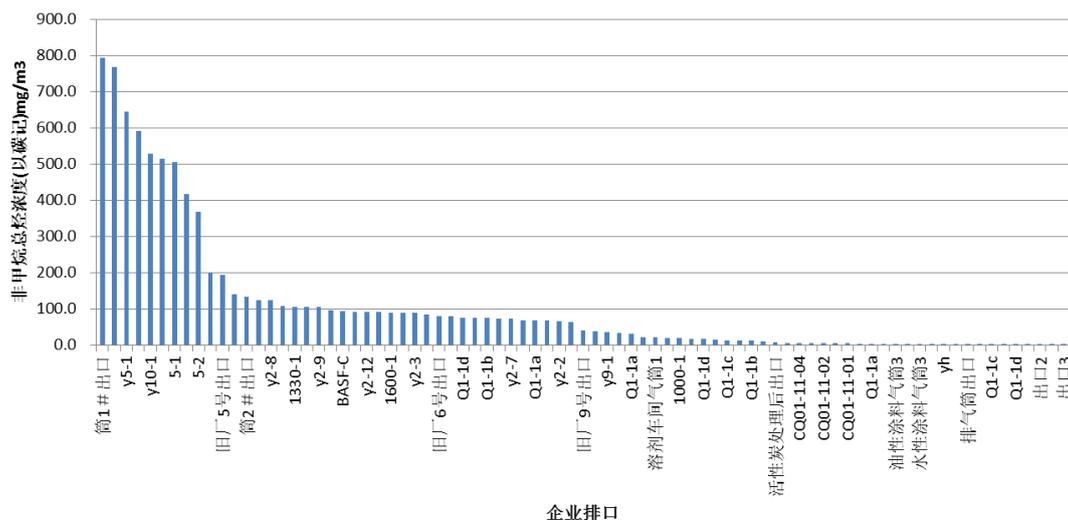


图 6.3 涂料生产企业排气筒排放 NMOC 实测结果

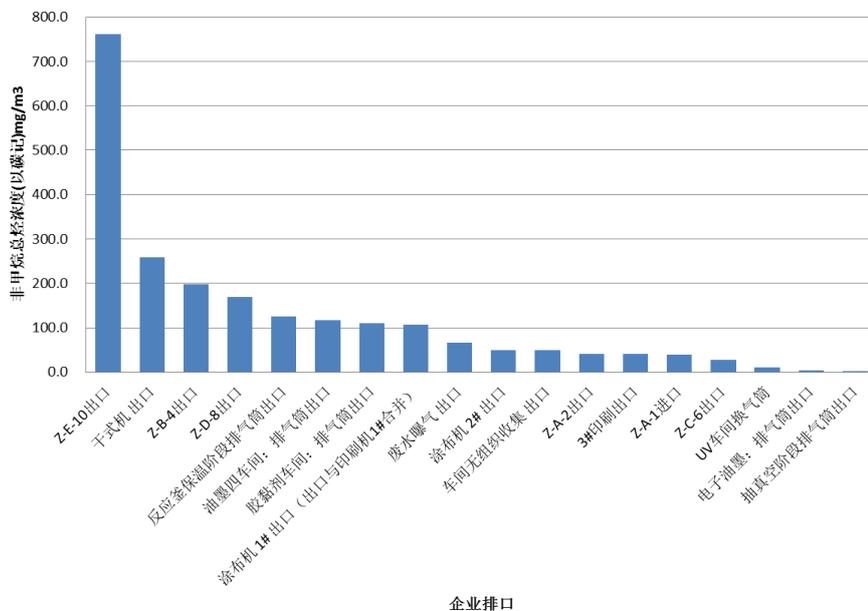


图 6.4 油墨生产企业排气筒排放 NMOC 的实测结果

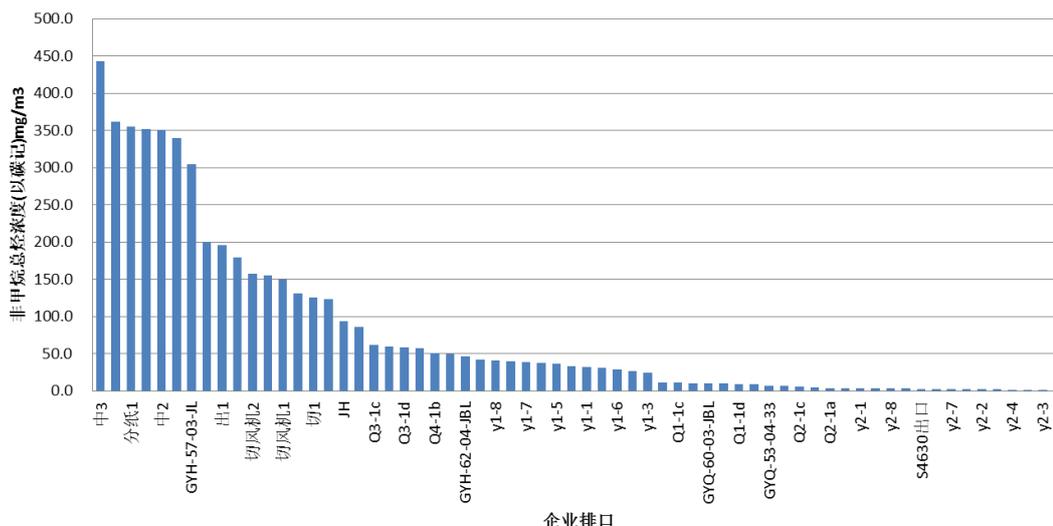


图 6.5 胶黏剂生成企业排气筒排放 NMOC 的实测结果

根据与以上的实测结果可以看出，NMOC 的表征来看，涂料企业 65% NMOC ≤ 80mg/m<sup>3</sup>; 50% NMOC ≤ 50mg/m<sup>3</sup>; 油墨企业 65% NMOC ≤ 80mg/m<sup>3</sup>; 40% NMOC ≤ 50mg/m<sup>3</sup>; 胶黏剂生产企业 72% NMOC ≤ 80mg/m<sup>3</sup>; 60% NMOC ≤ 50mg/m<sup>3</sup>。

### (3) 排放标准限值

#### ① 排放浓度的限值

北京市规定的涂料、油墨制造企业的 NMHC 排放浓度是 20mg/m<sup>3</sup>（以碳计）。美国规定的 TOC（以碳计）也是 20mg/m<sup>3</sup>。从调研的 NMHC 来看，90% 是在竣工验收时达到 50mg/m<sup>3</sup>，但实际达标率并没有这么高。正如典型企业的 NMHC 的监测数据所示，企业要达到 20mg/m<sup>3</sup> 是非常困难的。天津市规定的 VOCs 的排放标准是 80mg/m<sup>3</sup>；欧盟规定是 150mgC/m<sup>3</sup>，广东省关于涂装行业的排放限第一阶段为 150mg/m<sup>3</sup>，第二阶段为 90mg/m<sup>3</sup>。上海市规定的是 50mg/m<sup>3</sup>。如前对部分涂料和油墨企业的 VOCs 排放进行了监测，VOCs 的排放浓度范围为 3.60~305mg/m<sup>3</sup>。这个与所收集的废气种类有关，也与场所有关，平均值为 64mg/m<sup>3</sup>。同时考虑到 NMHC 是以 C 计，则与 TVOC 来说，需要进行转化，平均转化系数为 1.4~2.1（根据大气颗粒物中碳与有机物的转换系数），如果按照 1.4 系数折算，则天津市、广东省的 VOCs 标准折算为 NMHC 则约为（40~60）mg/m<sup>3</sup>。综合考虑到循序渐进的原则，确定 VOCs 的新建企业排放标准为 80 mg/m<sup>3</sup>，特别排放限值制定为 50mg/m<sup>3</sup>。

#### ② 厂界监控点浓度限值

由于 NMHC 受到很多源的影响，比如绿化、机动车等，对典型的涂料、油墨企业的厂界的零星 NMHC 或 VOC 的监测数据表明，NMHC 总体上达到 4.0mg/m<sup>3</sup> 是可行的。因此 NMOC 的厂界监控点浓度限值延续 GB16297-1996 中的 4.0 mg/m<sup>3</sup>。

## 6.4.4 甲醛

### (1) 环境及健康危害

甲醛的主要危害表现为对皮肤粘膜的刺激作用。甲醛在室内达到一定浓度时，人就有不适感，大于 $0.08\text{mg/m}^3$ 的甲醛浓度可引起眼红、眼痒、咽喉不适或疼痛、声音嘶哑、喷嚏、胸闷、气喘、皮炎等。LD<sub>50</sub>:  $800\text{mg/kg}$ (大鼠经口);  $2700\text{mg/kg}$ (兔经皮)。LC<sub>50</sub>:  $590\text{mg/m}^3$ (大鼠吸入)。甲醛有刺激性气味，低浓度即可嗅到，人对甲醛的嗅觉阈通常是 $0.06\sim 0.07\text{mg/m}^3$ 。但有较大的个体差异性，有人可达 $2.66\text{mg/m}^3$ 。长期、低浓度接触甲醛会引起头痛、头晕、乏力、感觉障碍、免疫力降低，并可出现瞌睡、记忆力减退或神经衰弱、精神抑郁；慢性中毒对呼吸系统的危害也是巨大的，长期接触甲醛可引发呼吸功能障碍和肝中毒性病变，表现为肝细胞损伤、肝辐射能异常等。

## (2) 排放限值的确定

### ① 排放浓度

根据美国多介质环境目标值，甲醛的 DMEG 计算值为  $8\text{mg/m}^3$ ，根据德国 TA-Luft，甲醛归于致癌物质，应该执行  $5\text{mg/m}^3$  的要求。根据当前的零星企业监测，排放浓度已经很低，这与当前甲醛使用得到限制有关。此外，甲醛的致癌性一直得到关注，因此从严制定，确定为  $5\text{mg/m}^3$ 。

### ② 厂界监控浓度限值

甲醛的居住区最高允许浓度为  $0.05\text{mg/m}^3$ ，中国台湾新设立的标准为  $0.27\text{mg/m}^3$  ( $0.2\text{ppm}$ )，北京设定为  $0.05\text{mg/m}^3$ ，因此本标准设定为  $0.05\text{mg/m}^3$ 。

## 6.4.5.1, 2-二氯乙烷

### (1) 健康危害

卤代烃的最大环境危害在于在环境中稳定，容易扩散比较远，且对平流层臭氧等造成影响。其处理过程不当也容易引起二噁英的二次污染。因此需要高度重视。

1,2-二氯乙烷是一种工业上广泛使用的有机溶剂，主要用于黏合剂、溶剂和氯代烃的生产，也用作谷物和粮仓的熏蒸剂。1,2-二氯乙烷的国内外排放限值比较发现，德国的浓度为  $1.0\text{mg/m}^3$ ，其他为  $5\text{mg/m}^3$ 。上海市在综合排放标准编制中发现 1,2-二氯乙烷的实测数据为 280 个，检出率是 48%，最高浓度可以达到  $11.0\text{mg/m}^3$ ，超标率为 2%。但只要是聚合物加工企业排放，因此本次针对胶黏剂制造适用。

### (2) 排放限值确定

#### ① 排放浓度的限值

1,2-二氯乙烷参照德国的排放限值，确定为  $5\text{mg/m}^3$ ，特别排放限值按照  $1\text{mg/m}^3$  控制。

#### ② 厂界监控点浓度限值

根据调研，目前的使用量已经逐步减少，几家监测数据表明，有检出，但浓度都比较低，因此不再设定为厂界监控浓度限值。

## 6.4.6 厂区和厂界监控点浓度限值

### (1) 厂区内大气污染物监控点浓度限值

为了推动企业加强车间无组织排放的收集处理，因此设置厂区内大气污染物监控点浓度限值。对两家涂料厂和一家油墨厂在车间外 1 米~2 米左右进行 NMHC 实测，两个涂料厂监测结果：1.02~1.73mg/m<sup>3</sup>和 1.89~3.59mg/m<sup>3</sup>；油墨厂监测结果：4.20~102mg/m<sup>3</sup>。采用 PID 进行监测，两个涂料厂监测结果：1.6~10mg/m<sup>3</sup>和 8~32mg/m<sup>3</sup>；油墨厂监测结果：24~64mg/m<sup>3</sup>。虽然分析方法不同，但基本上可以看出，无组织排放控制效果好的企业总体上可以达到 10mg/m<sup>3</sup> 以下，但一旦无组织排放没有得到有效控制，则可能达到 100mg/m<sup>3</sup> 以上。采用 PID 方法，对涂料和油墨企业车间内浓度进行监测，结果表明车间内环境浓度可达到 45ppm~650ppm，折合 NMHC 约为 25~350mg/m<sup>3</sup>，其中发现水性涂料的车间浓度约为 25ppm。同时某涂料厂（收集不太良好的企业）内测定某些车间下风向的车间外的浓度为 20ppmC，折合 NMHC 约为 10mg/m<sup>3</sup>。根据《危险化学品从业单位安全标准化检查表》（关于油漆、涂料生产）中引用 AQ5204-2008 中规定的涂料生产过程和设备应该结合工艺采用通风措施，反应釜投料口应该设置引风系统，使得空气中物料允许浓度不可超过如下值：苯酐最高允许浓度 1mg/m<sup>3</sup>，尿素的平均允许浓度为 5mg/m<sup>3</sup>，苯或丙烯酸的平均允许浓度为 6mg/m<sup>3</sup>，二甲苯的平均允许浓度为 50mg/m<sup>3</sup>，200#溶剂汽油的容许浓度为 300mg/m<sup>3</sup>，甲醛的平均浓度为 3mg/m<sup>3</sup>，酚的平均浓度为 5mg/m<sup>3</sup>，苯乙烯为 40mg/m<sup>3</sup>。考虑到车间的 NMHC 散发出车间后，考虑到一定的稀释倍数（10 左右），则 NMHC 可能达到 2.5~35mg/m<sup>3</sup>，平均值约为 18mg/m<sup>3</sup>。考虑本项指标为新增的指标，本着循序渐进的思路，选择 10mg/m<sup>3</sup> 作为浓度限值。

(2) 企业边界大气污染物监控点浓度限值

企业界监控点浓度限值汇总如表 6.8 所示。

表 6.8 厂界大气污染物监控点浓度限值

| 序号 | 污染物         | 浓度限值 |
|----|-------------|------|
| 1  | 颗粒物         | 0.50 |
| 2  | 苯           | 0.1  |
| 3  | 甲苯          | 0.3  |
| 4  | 二甲苯         | 0.3  |
| 5  | 非甲烷总烃(NMHC) | 4    |
| 6  | 苯乙烯         | 0.42 |
| 7  | 甲醛          | 0.05 |

6.4.7 排放绩效限值的确定

(1) 涂料制造企业

选择美国 AP-42 给出的排放系数和针对典型企业进行的调研工作如表 6.9 所示。

表 6.9 涂料制造的排放绩效限值确定

| 项目                         | 调研结果<br>(国内)      | 来源                         |
|----------------------------|-------------------|----------------------------|
| 涂料产品定额<br>(Kg 原辅材料/t 产品)   | 1050~1100         | 《涂料》手册                     |
|                            | 约 1015            | 《涂料》手册提供的国外的平均水平           |
| 涂料工业溶剂消耗<br>(Kg 溶剂/t 产品)   | 300~500           | 《涂料》手册                     |
| VOC 排放<br>(Kg-VOC/t 产品)    | 4.5~7.5 (损耗 1.5%) | 企业调研咨询                     |
|                            | (0.5%~1%)         | 国外企业的咨询                    |
| 美国 AP-42                   | 15                | 美国 AP-42 (不考虑处理)           |
| 排放因子                       | 15 Kg-VOC/t 产品)   | 中国大气污染物排放清单编制指南<br>(不考虑处理) |
| 某一般企业                      | 8.1Kg-VOC/t 产品)   | 一般企业实际测算 (工业涂料, 吸收装置后)     |
| 某汽车涂料企业<br>(先进企业,<br>RTO)  | 7.8Kg-VOC/t 产品)   | 实际测算 (汽车涂料) (RTO 前)        |
|                            | 0.5               | 实际测算 (汽车涂料) (RTO 后)        |
| 某汽车涂料企业<br>(先进企业, 吸附<br>法) | 3.2               | 实际测算 (活性炭吸附后)              |
| 某船舶涂料企业                    | 4.9               | 企业实际测算 (船舶涂料)              |
| 某工业涂料企业                    | 3.2               | 企业实际测算 (工业涂料)              |

同时根据当前 5 万 t/a 产量的企业企业平均排气量为 10 万  $\text{m}^3/\text{h}$ , 则按照达到  $50\text{mg}/\text{m}^3$  计算, 则有组织排放量  $0.6\text{ kg}/\text{t}$  产品, 按照达到欧盟的要求, 无组织排放控制为溶剂使用量的 3%, 按照平均溶剂含量占 40% 计算, 则产生量为  $12\text{kg}/\text{t}$  产品, 按照去除效率为 90% 计算, 则排放量应为  $1.2\text{kg}/\text{t}$ 。

综合以上分析, 溶剂型涂料制造企业的确定排放绩效限值制定为  $2.0\text{ kg}/\text{t}$  产品, 特别排放限值为  $1.0\text{kg}/\text{t}$  产品; 针对其他涂料, 由于其使用溶剂比较低, 选择  $0.6\text{kg}/\text{t}$  作为排放绩效限值, 特别排放限值为  $0.3\text{kg}/\text{t}$  产品。

## (2) 油墨及其类产品制造

油墨及其类似产品制造的排放系数如表 6.10 所示。

表 6.10 油墨及其类似产品制造的排放系数

| 项目     | 调研结果    | 来源                     |
|--------|---------|------------------------|
| 美国排放因子 | 60      | 美国 AP-42（不考虑处理）        |
| 中国排放因子 | 50      | 中国大气污染物排放清单编制指南（不考虑处理） |
| 某企业    | ~1.0    | 实际测算（胶印油墨）             |
| 某企业    | 4.8~15  | 实际测算（凹版油墨）             |
| 某企业    | 0.4~0.8 | 实际测算（胶印油墨）             |

如表 6.10 所示，针对典型企业进行的测算，胶印油墨的 VOC 排放量比较低，因此控制为 1kg/t 产品，而凹版油墨的溶剂使用量比较大，因此其排放比较高，考虑去除效率 90% 计算，凹版油墨的排放绩效限值确定为 2.5 kg/t 产品，而胶印油墨等其他油墨的代表确定为 1 kg/t 产品。特别排放限值分别定为 1.2 kg/t 产品和 0.5 kg/t 产品。

### （3）胶黏剂制造工业

胶黏剂制造工业的排放系数参照涂料制造工业的系数确定。

### （4）密封用填料及类似品制造

参照胶印油墨的排放绩效确定，即为 1kg/t（一般地区）、0.5kg/t（重点区域）。

### （5）乳液制造

乳液制造则参照《合成树脂工业污染物排放标准》，确定为 0.5kg/t（一般地区）、0.3kg/t（重点区域）。

## 6.5 技术规定

### 6.5.1 企业的操作现状调研

#### （1）无组织排放控制

涂料、油墨及其类似产品生产企业的一种重要的操作方式是拉缸式操作，因此无组织排放极为严重。即使是非拉缸式操作，由于涂料和油墨生产企业都是间歇式操作为主，反应器、容器等需要敞口操作的场所是最大的无组织散发源。根据现场调研，企业的无组织排放控制措施极其缺乏，如不加盖或者覆盖物；即使是有盖子，密封不好，散发性严重；加料口吸风效果不好，导致无法有效收集等。

部分企业的储罐设置了呼吸气体收集处置装置，部分企业在槽罐输送环节引入了平衡管系统。但大部分企业并未落实，导致无组织排放严重。

#### （2）处理技术

如前面所述，调研中大部分采用活性炭吸附装置，但却缺少尾气排放监控装置，如果不能及时更换活性炭，就会出现超标现象。

## 6.5.2 技术规定

### 6.5.2.1 污染控制要求

(1) 在生产各个环节都应该严格控制挥发性有机物的无组织排放，VOCs 易散发设备或容器须加盖子或其他覆盖物（加料、检测除外），企业应收集无组织排放废气至密闭排气系统，其大气污染物排放控制按标准文本中 4.1 条执行。

这里的涵义是，排放的浓度限值不能执行《挥发性有机物无组织排放控制标准》中规定的 $120\text{mg}/\text{m}^3$ 的要求，而是执行本标准中的要求标准限值。

(2) 在生产各个环节都应该严格控制挥发性有机物的无组织排放，VOCs 易散发设备或容器须加盖子或其他覆盖物。除了加料、检测除外，覆盖率应 $\geq 90\%$ ，覆盖率按照式（3）进行计算。

$$\text{覆盖率} = \left(1 - \frac{\text{有可见非密封段的周长}}{\text{盖子的周长}}\right) \times 100\% \quad \text{式（3）}$$

(3) 其他规定则执行《挥发性有机物无组织排放控制标准》的要求，其中关于本行业，尤其值得注意的是以下控制要求：

--VOCs 易散发设备或容器的存储应该设置遮阳挡雨等设施。

--槽车和储罐之间溶剂转移过程中应该设置气相平衡系统或者废气收集处理等其他等效措施。

--根据储罐的容积大小和储存溶剂的挥发性，应该优先选择内浮顶罐，或者固定顶罐应设置呼吸阀、呼吸气收集处理装置或者其他等效措施。

--储罐存储的原辅物料必须密闭管道输送至生产装置。

### 6.5.2.2 其他控制要求

(1) 排气筒高度不应低于 15m，其具体高度以及与周围建筑物的距离应根据环境影响评价文件确定。

(2) 当适用不同大气污染物排放标准的污染物合并排气筒排放时，应执行排放标准中规定的最严格限值。

### 6.5.2.3 管理要求

(1) 企业应建立 VOCs 产生、控制和排放台帐，并保存相关记录。

(2) 废气治理设施应该设置运行或排放监控措施。

### 6.5.2.4 监测要求

#### 6.5.2.4.1 一般要求

(1) 企业应按照有关法律和《环境监测管理办法》等规定，建立企业监测制度，制定监测方案，对污染物排放状况及其对周边环境质量的影响开展自行监测，保存原始监测记录，并公布监测结果。

涵义：企业要有自己的监测计划，此处的污染物除了包括标准中规定的项目外，还包括附录 A 中的特征性污染物。

(2) 新建企业和现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求，按有关法律和《污染源自动监控管理办法》要求执行。

涵义：此处未规定具体的自动监测要求，这可以由地方政府根据需求决定。

(3) 企业应按照环境监测管理规定和技术规范的要求，设计、建设、维护

永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。采样孔及采样平台的建设应满足采样的技术要求。

涵义：新建项目应在污染物处理设施的进、出口均设置采样孔和采样平台；改（扩）建项目如污染物处理设施进口能够满足相关工艺及生产安全要求，则应在进口处设置采样孔。若排气筒采用多筒集合式排放，应在合并排气筒前的各分管上设置采样孔。

（4）排气筒中大气污染物的监测采样按 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ 732、HJ/T 373 或 HJ/T 75、HJ/T 76 的规定执行。排气筒中大气污染物浓度限值指任何 1 小时浓度平均值不能超过的值，可以任何连续 1 小时采样获得平均值；或者在任何 1 小时内以等时间间隔采样 3 个以上样品，计算平均值；对于间歇式排放且排放时间小于 1 小时，则应在排放阶段实现连续监测，或者以等时间间隔采集 3 个以上样品并计算平均值。

（5）厂区和厂界监控点监测

厂界大气污染物监控点监测按 HJ/T 55、HJ/T194 的规定执行的规定执行。根据污染物的排放、扩散规律，当受条件限制，无法按上述要求布设监测采样点时，也可将监测采样点设于工厂厂界内侧靠近厂界的位置。

厂区内大气污染物监控点设置在车间门窗、装置区、储罐区下风向 1 米，高度不低于 1.5 米处，监控点的数量不少于 3 个，并选取浓度最大值。

厂区内和厂界监控点和污染物浓度的监测，一般采用连续 1 小时采样计平均值；若浓度偏低，可适当延长采样时间；若分析方法灵敏度高，仅需用短时间采集样品时，应在 1 小时内以等时间间隔采集 4 个样品，计平均值。

6.5.2.4.2 分析方法

对企业排放大气污染物浓度的测定采用表 6.11 所列的方法标准。

表 6.11 分析方法

| 序号 | 污染物项目        | 标准名称                              | 标准编号       |
|----|--------------|-----------------------------------|------------|
| 1  | 颗粒物          | 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 |
|    |              | 环境空气总悬浮颗粒物的测定重量法                  | GB/T 15432 |
| 2  | 苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯 | 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     |
|    |              | 环境空气苯系物的测定固体吸附/热脱附-气相色谱法          | HJ 583     |
|    |              | 环境空气苯系物的测定活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法      | HJ 584     |
|    |              | 环境空气挥发性有机物的测定吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法   | HJ 644     |
|    |              | 环境空气挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法         | HJ 759     |
| 3  | 非甲烷总烃        | 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定气相色谱法             | HJ/T 38    |
| 4  | 甲醛           | 空气质量甲醛的测定乙酰丙酮分光光度法                | GB/T 15516 |
|    |              | 空气醛、酮类化合物的测定高效液相色谱法               | HJ 683     |

## 7 与国内外相关标准的对比和分析

### 7.1 标准制定所依据的国家法律法规

#### 7.1.1 《中华人民共和国环境保护法》(2014)

该法第十条规定：“国务院环境保护行政主管部门根据环境质量标准和国民经济、技术条件、制定国家污染物排放标准”。

#### 7.1.2 《中华人民共和国大气污染防治法》(2016年修订)

该法第二条规定：“防治大气污染，应当以改善大气环境质量为目标，坚持源头治理，规划先行，转变经济发展方式，优化产业结构和布局，调整能源结构。防治大气污染，应当加强对燃煤、工业、机动车船、扬尘、农业等大气污染的综合防治，推行区域大气污染联合防治，对颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、挥发性有机物、氨等大气污染物和温室气体实施协同控制。”。

第九条规定：“国务院环境保护主管部门或者省、自治区、直辖市人民政府制定大气污染物排放标准，应当以大气环境质量标准和国民经济、技术条件为依据”；第十八条规定：“第十八条 企业事业单位和其他生产经营者建设对大气环境有影响的项目，应当依法进行环境影响评价、公开环境影响评价文件；向大气排放污染物的，应当符合大气污染物排放标准，遵守重点大气污染物排放总量控制要求。”；第十九条规定：“排放工业废气或者本法第七十八条规定名录中所列有毒有害大气污染物的企业事业单位、集中供热设施的燃煤热源生产运营单位以及其他依法实行排污许可管理的单位，应当取得排污许可证。”。

#### 7.1.3 《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技[2017]1号文)

2006年8月，国家环境保护总局41号公告发布了《国家环境保护标准制修订工作管理办法》。2017年2月22日又进行了修订，环保部以国环规科技[2017]1号文形式，发布了最新的《国家环境保护标准制修订工作管理办法》。

该办法第三条规定“本办法规定了国家环境保护标准（以下简称标准）制修订工作的程序、内容、时限和其他要求，适用于标准制修订工作全过程的管理”。该办法第二章规定了“标准制修订工作程序和各方职责”；第三十条规定了“在污染物排放（控制）标准制修订工作中，应对相关行业的情况进行调查和了解，掌握国家的环保和产业发展相关政策，确定标准的适用范围和控制项目，根据行业主要生产工艺、污染治理技术和排放污染物的特点，提出标准草案，并对标准实施进行成本效益分析，预测行业的达标率。”

#### 7.1.4 《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》

2007年3月1日国家环境保护总局以2007年17号公告发布了《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》。该指导意见三[(二)]指出“(二)排放标准只适用于法律允许的污染物排放行为，对法律禁止的排放行为，排放标准中不规定排放控制要求，并应明确表述新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国大气污染防治法》第十六条、《中华人民共和国水污染防治法》第二十条和第二十七条、《中华人民共和国

海洋环境保护法》第三十条、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》第二十二条、《中华人民共和国放射性污染防治法》第四十二条和第四十三条和《饮用水水源保护区污染防治管理规定》等法律、法规、规章的相关规定执行”。二[(三)]中指出“(三)排放标准应对企事业单位等污染源执行排放控制要求作出明确规定,任何情况下污染物排放均应符合排放限值的要求,以保证其污染防治设施正常运行;排放标准对重点污染源(包括设施、装置等),应提出安装自动监控设备的要求”。

## 7.2 与国家法律法规和环保标准的关系

### (1) 与法律的关系

本标准是依据《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》等环境保护法律相关条款的规定制定的。本标准还是由国家环保总局组织制订、审批、发布的强制性国家标准。因而,本标准既是上述环境保护法律的组成部分,又是环境执法必不可少的依据。

### (2) 与行政法规的关系

环境保护行政法规通常是指国务院以国务院令发布的有关环境保护的管理条例、实施细则等。对油墨、涂料及胶黏剂制造业进行监管时,监控其废气的污染物排放,是否符合环境保护行政法规要求的依据。

### (3) 与部门规章的关系

环境保护部门规章是指环保部以国家环保总局令或文件颁布的规定、管理办法等为依据。例如:1987年颁布的《建设项目环境保护设计规定》、2003年颁布的《排污费征收管理办法》、2006年颁布的《国家环境保护局国家环境标准制(修)订管理办法》等。可见,本标准是环境保护行政主管部门对涂料、油墨及胶黏剂工业企业执行环境保护部门规章的重要依据。

### (4) 与国家环境保护政策的关系

国家环境保护政策是国家为实现一定历史时期环境保护的路线和任务所规定的行为准则。通常出现在国家的规则(计划)和国务院发布的文件之中。例如,2013年的《大气污染防治行动计划》、2016年发布的《“十三五”生态环境保护规划》等都强调了标准制定工作,因此本标准的编制,必须全面贯彻国家环境保护政策提出的与涂料、油墨和胶黏剂工业企业相关的各项规定和要求。

## 7.3 与现行国家标准的关系

现行国家环境保护标准可分为环境质量标准、污染物排放标准、环境监测方法标准、环境标准样品标准和环境基础标准。本标准属污染物排放标准,它是根据环境质量标准,以及适用的污染控制技术并考虑经济承受能力,对油墨、涂料及胶黏剂工业企业污染源进行控制的标准。本标准颁布后,涂料油墨及胶黏剂工业大气污染物排放不再执行GB16297-1996。

环境监测方法标准、环境标准样品标准和环境基础标准中有关标准的有关条款已被本标准引用并成为本标准的条款。

## 7.4 与国内外标准宽严比较

### 7.4.1 与现行大气污染物综合排放标准的比较

与 GB16297-1996 相比,本标准增加了苯乙烯、1,2-二氯乙烷、VOCs 等 3

项指标。

细化了颗粒物的分类；加严了苯、甲苯、二甲苯、甲醛、颗粒物、VOCs等6项指标的排放浓度和排放速率。

表 7.1 与 GB16297-1996 比较

| 序号 | 污染物  | 适用工艺 | 本标准                            |                              | GB16297-1996                   |                  |
|----|------|------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------|
|    |      |      | 最高允许排放浓度<br>mg/Nm <sup>3</sup> | 特别排放限值<br>mg/Nm <sup>3</sup> | 最高允许排放浓度<br>mg/Nm <sup>3</sup> | 最高允许排放速率<br>kg/h |
| 1  | 颗粒物  | 所有企业 | 30                             | 20                           | 120                            | 3.5              |
| 3  | 苯    | 所有企业 | 1                              | 1                            | 12                             | 0.50             |
| 4  | 甲苯   | 所有企业 | 15                             | 10                           | 40                             | 3.1              |
| 5  | 二甲苯  | 所有企业 | 30                             | 20                           | 70                             | 1.0              |
| 6  | 苯乙烯  | 所有企业 | 20                             | 20                           | —                              | 6.5（恶臭污染物排放标准）   |
| 7  | 甲醛   | 所有企业 | 5                              | 5                            | 25                             | 0.26             |
| 8  | VOCs | 所有企业 | 80                             | 50                           | 120                            | 10               |

所有的指标均比 GB16297 严格，针对现有企业和新建企业的排放限值，排放浓度加严幅度 17%~92%；针对特别排放限值，则加严了 44%~92%。从 VOCs 与非甲烷总烃来说，加严了 60%。

#### 7.4.2 与国内外相关标准的宽严比较

##### (1) 颗粒物

颗粒物排放浓度的宽严比较如图 7.1 所示。本标准规定的颗粒物不再区分炭黑尘与一般颗粒物。与普通颗粒物控制限值相比，本标准的一般区域执行的限值比 GB16297 要严格 75%，比北京市最新的有机化学品制造业 DB11/1385-2016 中的第一阶段（10mg/m<sup>3</sup>）和第二阶段（5 mg/m<sup>3</sup>）都要宽松；比德国略宽松，但比厦门等要严格。

本标准的特别限值都是目前国内外最严格的标准，比世界银行印刷行业严格，与德国的排放标准一致，比北京市综合排放标准严格，与上海市涂料油墨行业地标一致，但比 DB11/1385-2016 要宽松。

总体上看，该标准是一个适中的标准。

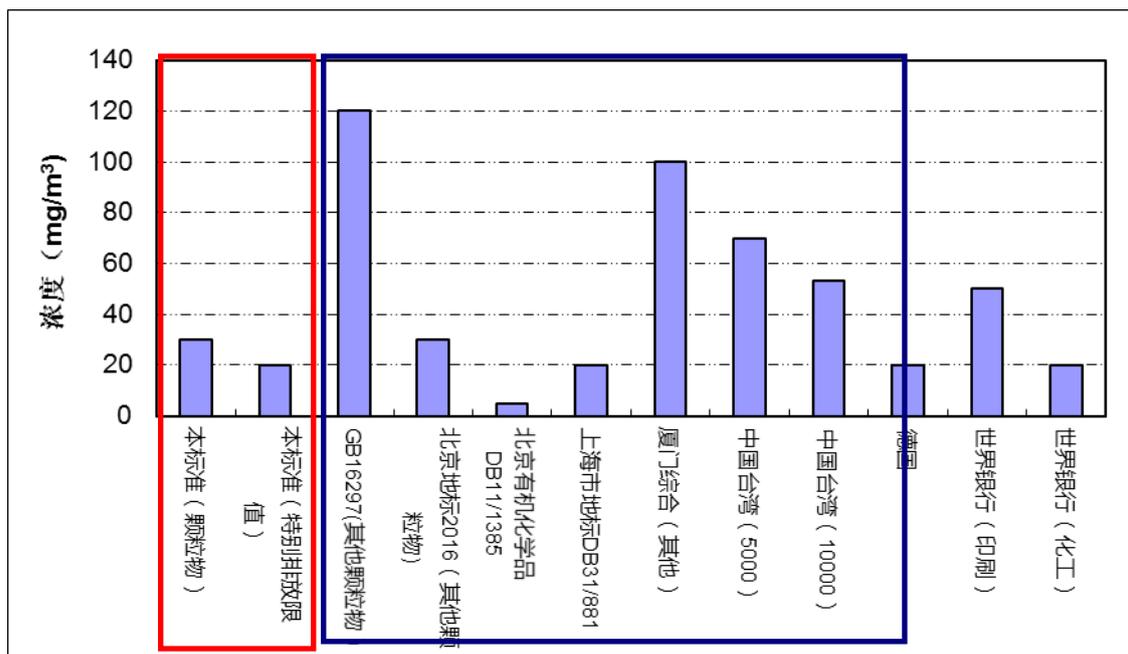


图 7.1 颗粒物浓度限值的宽严比较

## (2) 苯系物

苯、甲苯、二甲苯的国内外标准浓度限值的对比分别如图 7.2、图 7.3、图 7.4 所示。

苯：从图 7.2 可见，毫无疑问，苯的一般排放限值和特别排放限值都是国内外最为严格的标准之一，除了最近北京市发布的有机化学品制造工业的排放标准（第二阶段）限值。与德国的一致。

甲苯：从图 7.3 中可见，甲苯的一般排放限值比北京、上海的地标要宽松一些，但与天津、广东的标准基本保持相近水平，比上海市汽车制造、印刷都一些涂装和印刷行业要宽松一些。与 GB 16297、厦门地方综合、北京地方综合、天津地方标准比较，本标准的排放浓度都比较严格。甲苯的特别排放限值，除了比北京地方标准略宽松外，与上海市的地标一致，比其他的省市要严格。与德国的基本相当。

二甲苯：从图 7.4 中可见，二甲苯的一般排放限值与天津和河北一致，比北京市和上海市的地标要宽松，比江苏省要严格。特别排放限值与上海市地标一致，比天津、河北、厦门等严格，但比北京宽松。与德国的基本相当，特别排放限值则可能略严格于德国的排放限值。

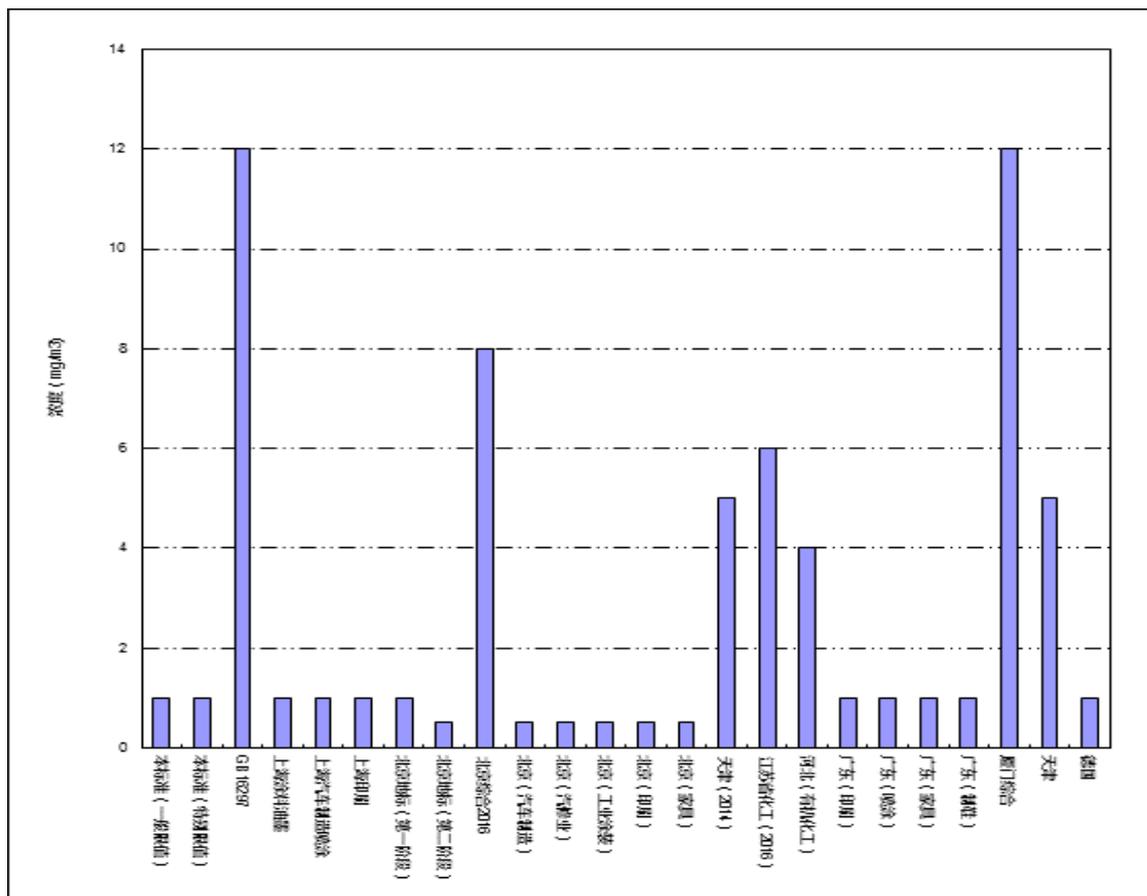


图 7.2 苯的排放浓度国内外标准比较

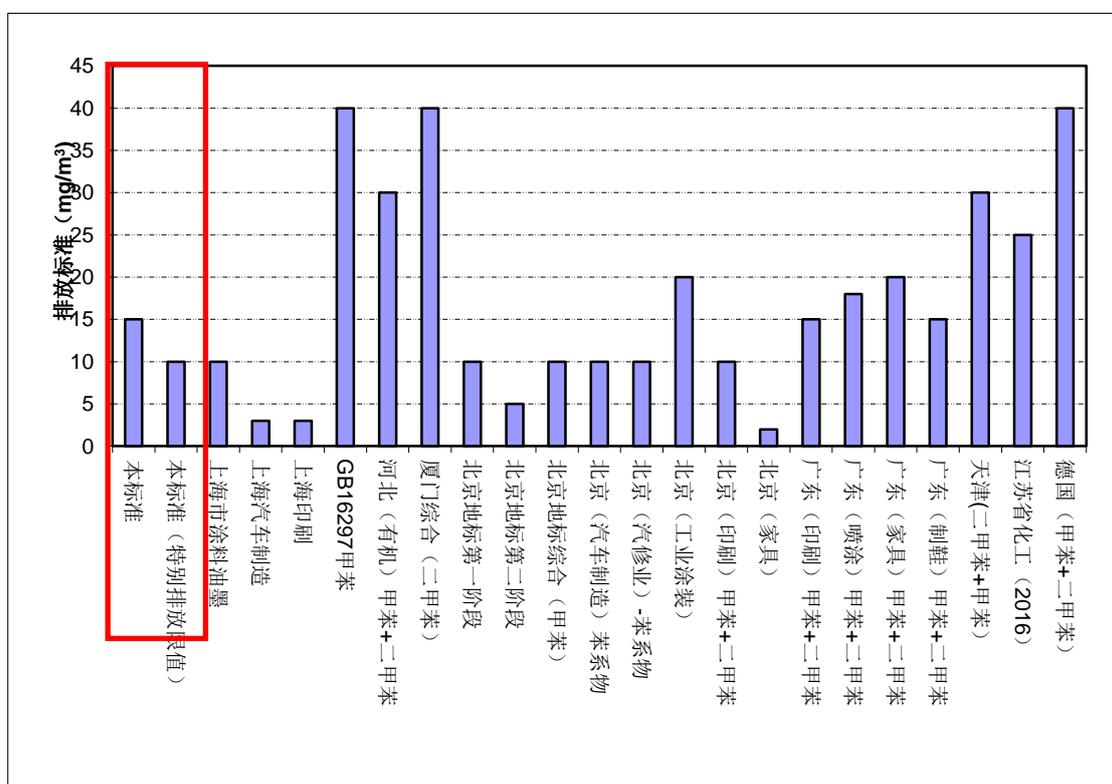


图 7.3 甲苯的排放浓度限值的国内外标准对比

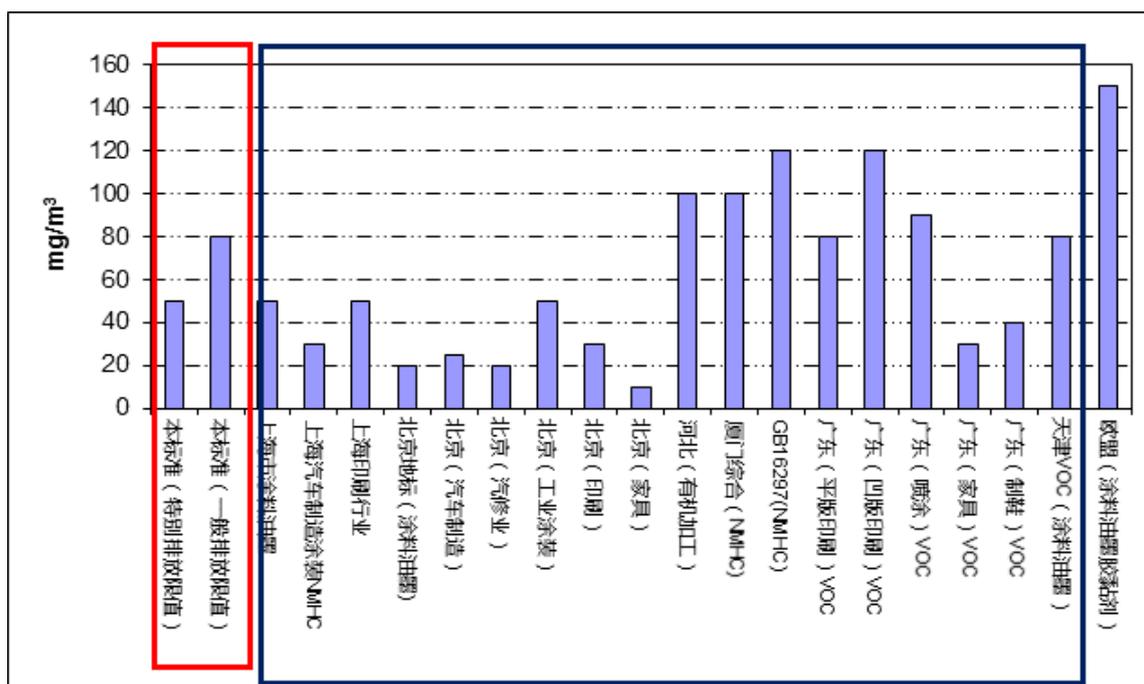


图 7.4 二甲苯的排放浓度限值的国内外标准对比

### (3) VOCs

美国工业大气污染物排放标准中针对的是 HAP 的控制，而针对 VOCs 的控制是从过程控制、溶剂替代入手。我国目前针对有机物控制存在 NMHC、VOCs 等指标。国内外相关标准的比较如图 7.5 所示。

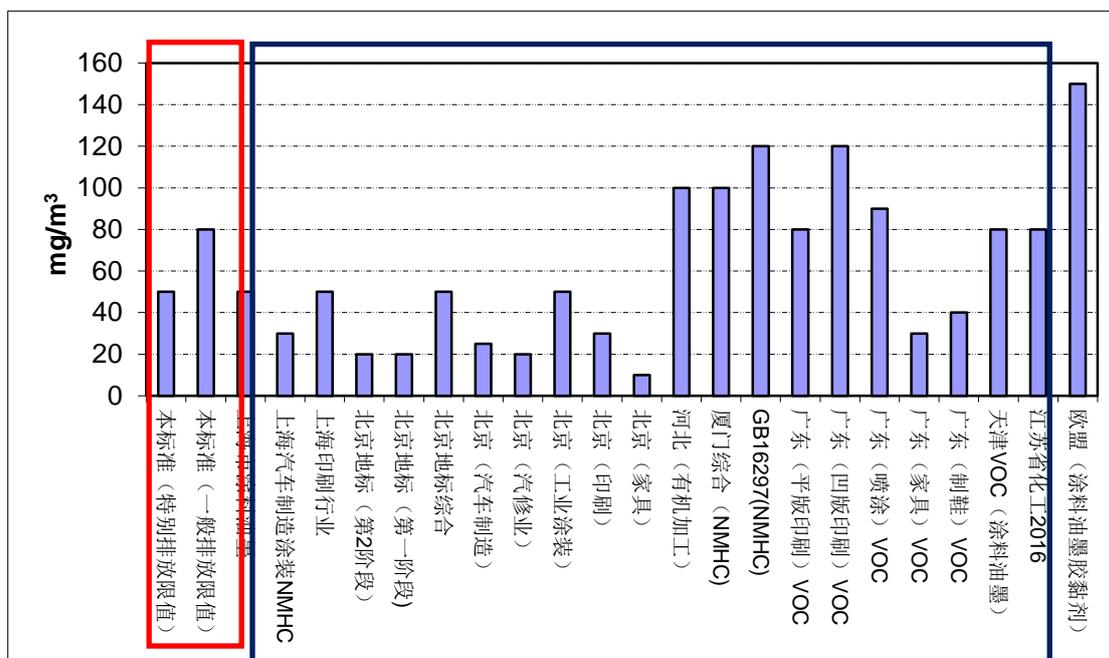


图 7.5 VOCs 的排放标准限值的比较

由图 7.5 可见，本标准提出的 VOCs 的一般排放浓度限值比北京地方标准、

上海市地方汽车制造行业的标准宽松，但比 GB16297 严格很多，比厦门、天津、河北、江苏等地方综合排放标准也严格了 20%。根据企业调研数据，企业稳定达到 10-20mg/m<sup>3</sup>是非常困难的。此外，本标准中针对 VOCs 选择较为适中的标准对于循序渐进、推进 VOCs 减排是比较切实可行的。

本标准的特别排放限值则是国际最为严格的标准之一。除了比北京地标比较宽松外，与上海市相当，总体上看，本标准规定的 VOCs 特别排放限值是一个偏严格的标准。

#### (4) 苯乙烯

国内外苯乙烯的标准比较如图 7.6 所示。

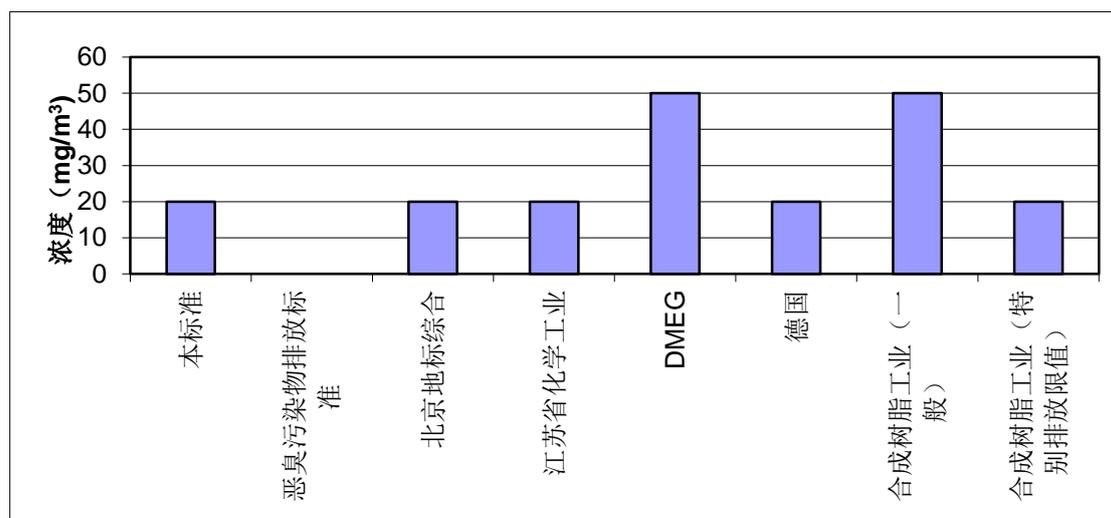


图 7.6 苯乙烯的排放浓度限值比较

从图 7.6 中可见，本标准的苯乙烯浓度与合成树脂工业排放标准中的特别排放限值一致，与德国的排放标准一致。属于比较严格的排放标准。

#### (5) 甲醛

甲醛的国内外标准的比较如图 7.7 所示。

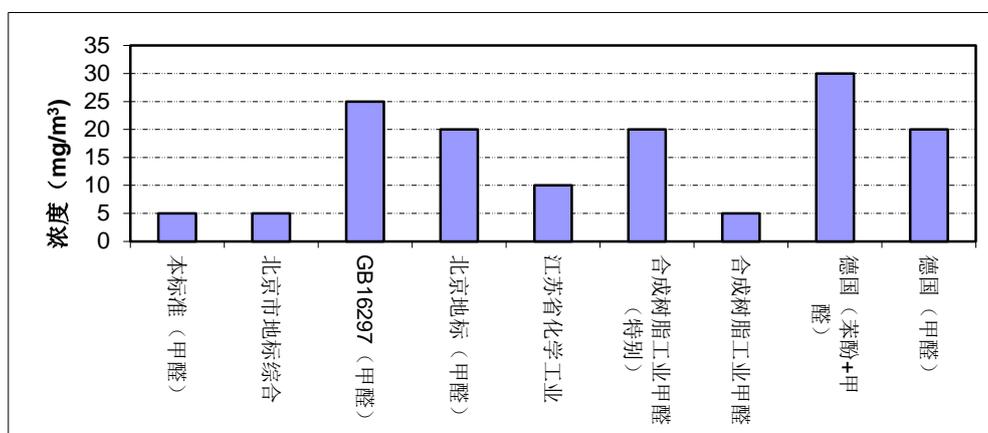


图 7.7 甲醛污染物排放标准的比较

由图 7.7 厂区可见，甲醛比 GB16297 的标准严格，甲醛比北京地标严格，

是当前最为严格的标准。

#### (6) 厂区和厂界监控点浓度限值

国内设置厂区标准的主要来自上海和北京的一些涂装工艺，本标准与上海地标一致。

厂界监控点浓度限值的比较如表 7.2 所示。从表 7.2 中可见，厂界监控点浓度限值总体上均不宽松于国家或地方综合排放标准，与中国台湾地区的标准相比，本次标准中除了铬及其化合物外，其余指标均严格。

表 7.2 无组织排放监控限值的比较 (mg/Nm<sup>3</sup>)

| 序号 | 污染物   | 本标准  | GB16297-1996<br>(含恶臭) | 北京地方<br>综合 | 厦门地方<br>综合 | 中国<br>台湾 |
|----|-------|------|-----------------------|------------|------------|----------|
| 1  | 苯     | 0.1  | 0.40                  | 0.10       | 0.3        | 1.7      |
| 2  | 甲苯    | 0.3  | 2.4                   | 0.60       | 0.6        | 8.2      |
| 3  | 二甲苯   | 0.3  | 1.2                   | 0.20       | 0.8        | 9.5      |
| 4  | 苯乙烯   | 0.42 | 5.0                   | —          | —          | 4.26     |
| 5  | 甲醛    | 0.05 | 0.20                  | 0.050      |            | 0.25     |
| 6  | 非甲烷总烃 | 4.0  | 4.0                   | 2.0        | 3.2        | —        |

## 8. 实施本标准的环境效益及经济技术分析

### 8.1 技术可行性分析

#### 8.1.1 过程控制技术

目前的技术均有成功实施的案例，因此具有技术可行性。

##### (1) 管道输送

根据调研，大部分的企业已经开始针对使用量比较大的液体原料（包括树脂、溶剂）等均采用管道输送。管道输送技术上不存在难度。比如某国际知名涂料公司处理对主要原料通过计量泵管道输送至分散釜外，还针对小批量的拉缸作业实施了管道输送至计量环节，实施自动计量配料，拉缸实施全封闭。

##### (2) 桶泵或者其他等效技术

桶泵技术在国外得到了较为广泛的推广，中国台湾、德国等地区都有成熟的成品。上海某涂料厂为国营老企业，目前针对投料系统进行了因地制宜地改造，也较好地实现了投料的密闭性。针对桶装液体或者拉缸之间的物料输送，则其在生产单元之间的转移应该采取泵入或其他等效的方式。

##### (3) 密封、加盖技术

反应器的密闭技术已经毋庸置疑，对于比较新的企业来说，大部分都使用密闭性比较好的反应器，但针对预混合器、搅拌、分散、中间槽等容器的密闭系统则看似简单，做到 100% 密闭性却有很大的难度。加盖技术并不难，但需要根据企业的实际使用容器特点进行设计和加工。

##### (4) 投料、包装以及采样过程的吸风装置

投料、包装以及采样等各个环节都需要设置吸风罩，在研磨机（二辊机、三辊机等）设备上方也设置吸风罩，还包括侧向的吸风罩。吸风罩的效果决定了 VOCs 的控制水平，也决定了无组织排放的强度。为了确保捕集效果，因此本标准要求确保捕集效果。同时企业可以通过自动化包装机可以有效地降低 VOCs 的散发。

某涂料企业实施自动化包装机，在包装机上按照抽风处理装置，有效地降低了 VOCs 的无组织排放。

根据美国环保署上世纪 90 年代设置的《control of VOC emissions from ink and paint manufacturing processes》，提出了全密闭系统，并定义为围绕排放源设置封闭系统然后经过收集后通过一个排气筒或者通道进入控制装置的系统。因此本标准也做了相应的收集和处理要求。

##### (5) 清洁环节

移动缸（拉缸）的清洗应该设置密闭洗涤系统，可采用图 8.1 所示的洗涤系统或其他等效措施。针对拉缸搅拌轴、桶泵等其他部件的溶剂清洗过程，应该在专门清洗空间进行，清洗空间应该设置抽风系统，收集后导入到收集或处理系统。主体设备的在线清洗过程需要启动抽风系统，收集后进入处理系统；收集效率需要达到

95%以上；反应器内挥发性有机物浓度低于爆炸下限 50%。收集后的气体应该经过有效处理后可以达到相应排放标准。

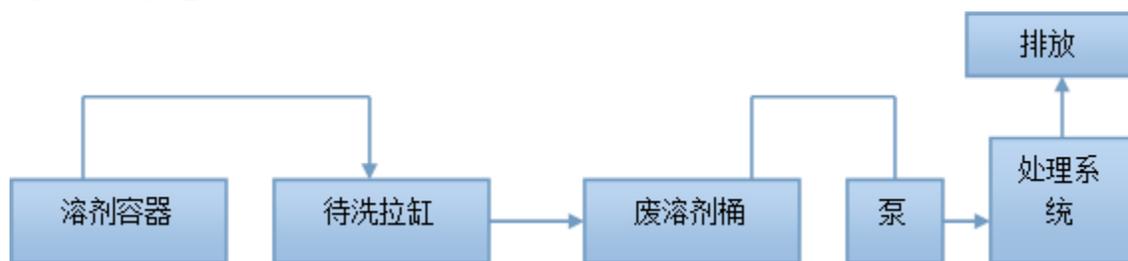


图 8.1 拉缸等部件密闭清洗系统图

### 8.1.2 末端 VOCs 控制技术政策

#### (1) 美国

基于主要的 VOCs 的控制技术原理和适用性，涂料油墨行业的污染物控制技术除了过程控制外，推荐技术如表 8.1 所示。

根据美国环保署上世纪 90 年代设置的《control of VOC emissions from ink and paint manufacturing processes》，涂料和油墨生产行业的主要末端控制技术碳吸附（固定床吸附、流动床吸附）、液体吸收、冷凝、燃烧（热力燃烧、催化燃烧）等。

表 8.1 涂料油墨行业推荐的 VOCs 控制技术

| 行业      | 排放源     | 控制技术  |                  |
|---------|---------|---|------------------|
| 涂料、油墨生产 | 搅拌、稀释作业 | 源头控制：鼓励扩大低溶剂含量、低毒、低挥发性涂料的生产规模；鼓励采用密闭一体化生产技术 | 末端治理：燃烧、冷凝和吸收、吸附 |
|         | 调合、稀释作业 |   |                  |
|         | 调和      |   |                  |

#### (2) 中国挥发性有机物污染防治技术政策

2013 年 5 月 24 日，环境保护部发布了《挥发性有机物（VOCs）污染防治技术政策》指导性文件，提出了生产 VOCs 物料和含 VOCs 产品的生产、储存运输销售、使用、消费各环节的污染防治策略和方法。

VOCs 的末端控制技术可以分为两大类：即回收技术和销毁技术（图 4-2）。回收技术是通过物理的方法，改变温度、压力或采用选择性吸附剂和选择性渗透膜等方法来富集分离有机污染物的方法，主要包括吸附技术、吸收技术、冷凝技术及膜分离技术等。回收的挥发性有机物可以直接或经过简单纯化后返回工艺过程再利用，以减少原料的消耗，或者用于有机溶剂质量要求较低的生产工艺。销毁技术是通过化学或生化反应，用热、光、催化剂或微生物等将有机化合物转变成为二氧化碳和水等无毒害无机小分子化合物的方法，主要包括高温焚烧、催化燃烧、生物氧化、低温等离子体破坏和光催化氧化技术等。

2014年3月，环境保护部发布了《大气污染防治先进技术汇编》，汇集了89项大气污染防治关键技术及130余项相应案例成果，其中典型有毒有害工业有机废气净

化关键技术如表8.2所示。由于VOCs的种类繁多，性质各异，排放条件多样，目前在不同的行业、不同的工艺条件下可以采用不同的VOCs废气实用治理技术。包括了吸附脱附技术、活性炭回收技术、高效吸附-脱附-（蓄热）-催化燃烧VOCs治理技术、高效VOCs催化燃烧技术、中高浓度VOCs蓄热-催化燃烧（RCO）燃烧技术、RTO及余热利用技术、低浓度多组分工业废气生物净化技术、变温吸附有机废气治理及溶剂回收技术、冷凝-变压吸附联用有机废气治理技术、转轮与蓄热式燃烧联用有机废气治理技术等。

(3) 通常技术选择的原则

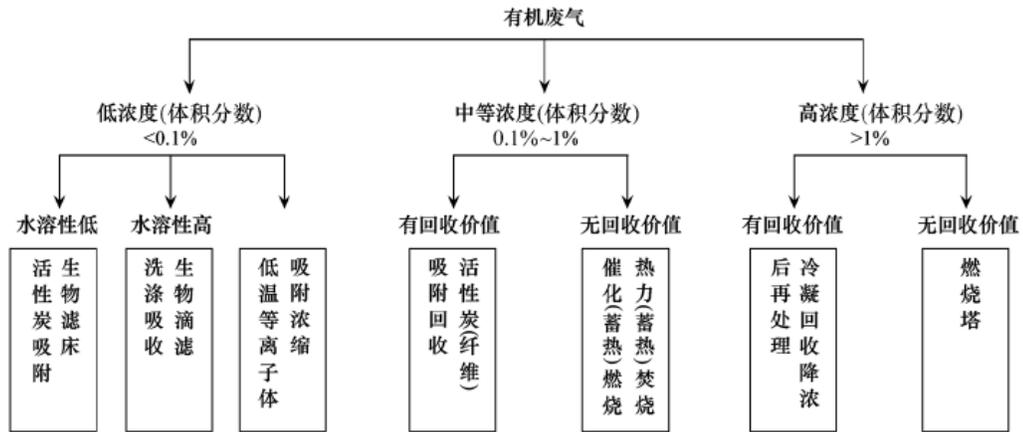


图8.2通常有机废气技术选择的原则

8.1.3 末端 VOCs 控制技术分析

根据调研，涂料、油墨及其类似产品生产企业的有机废气处理技术主要是吸附、吸收和催化氧化，其中主要是活性炭吸附法，但由于带来很大的危险废物处置问题，因此实际效果很不理想。目前比较流行和成功的技术有吸附-脱附-回收（催化、RTO）技术、浓缩-RTO 技术、直接 RTO 技术、直接催化氧化技术、喷淋洗涤-光催化技术、深度冷凝技术等。下面分别介绍。

(1) 蓄热式热氧化技术

①基本原理

燃烧法是利用 VOC 易燃烧性质进行处理的一种方法。通常采用的燃烧炉有五种形式，分别为直接焚烧炉、对流换热式焚烧炉、催化燃烧焚烧炉、蓄热式焚烧炉以及蓄热式催化燃烧焚烧炉。直接燃烧法和对流式换热焚烧炉不适用于涂料、油墨生产企业，一般情况下不予以采用。蓄热式热氧化炉（Regenerative thermal oxidizers, RTO）特点是换热器采用陶瓷蓄热床，氧化分解后气体将自身携带的大量热量传递并储蓄在蓄热床中，然后让进入氧化器的气体从蓄热床中获取热量。ROT 的热回收率可高达 95%。

② RTO 的基本流程

RTO 至少应该有 3 个蓄热床，其中一个用于预热进气，另一个用于蓄热降温排气，还有一个用于吹扫循环，吹扫循环可避免蓄热床换向时候可能产生的冲击排放。蓄热式热氧化炉操作温度一般 760~820℃（最高操作温度 1100℃）左右。

③适用范围和效果

适用于治理浓度小于10g/Nm<sup>3</sup>的场合，处理风量范围在2.4~240m<sup>3</sup>/s之间。当浓度达到约1.5g/Nm<sup>3</sup>时，RTO可以做到不需要补充燃料。为了避免颗粒物对蓄热床的堵塞，废气进入反应器前需要预先去除颗粒物；为了防止中毒，废气中应该避免存在硅、磷、砷等其他重金属物质。工作燃料可以使用天然气或者轻柴油，原则上，不建议采用电加热。设备投资约300~500万元（以10000m<sup>3</sup>/h计），运行费用约为50~80万元/年左右。

④应用案例

某涂料有限公司对企业的高浓度VOCs产生的废气收集后直接进入RTO处置，风量为8000m<sup>3</sup>/h，投资约600~700万人民币，运行费用约为50~100万元，使用天然气作为燃料，消耗量约为10m<sup>3</sup>/h。

某涂料有限公司则对企业的所有废气收集后经过除尘器后，进入直接RTO装置，风量约为13000m<sup>3</sup>/h，投资约1500万（含有管道费用等），使用轻柴油作为燃料，每年的消耗量约10t。

某油墨企业对企业的所有废气收集后经过除尘器后，进入直接RTO装置，风量约为30000m<sup>3</sup>/h，投资约500万左右，使用天然气作为燃料。

某胶黏剂企业对企业的主要废气收集后，经过除尘器后，进入直接RTO装置，风量约40000m<sup>3</sup>/h，投资约500万左右，使用轻柴油作为燃料。

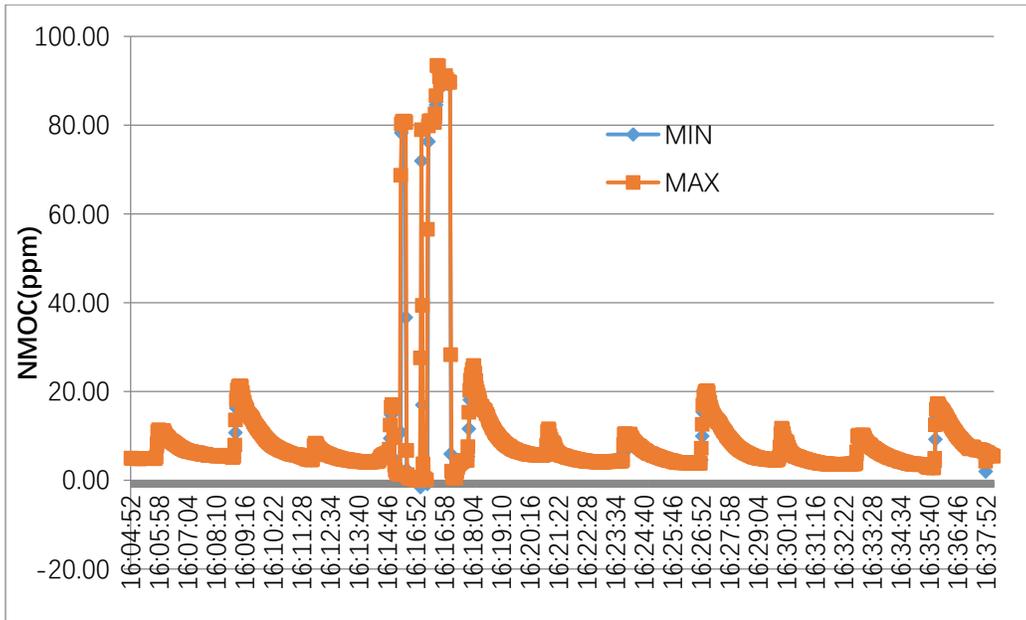


图8. 3某企业直接RTO的排放结果

(2) 催化氧化炉

### ①基本原理

催化氧化炉（catalytic oxidizer, CO）中，VOCs流经催化床，由于使用了催化剂，其反应温度比热力燃烧的温度低，废气进入催化剂床层前采用辅助加热器加热至320~430℃，催化剂最高设计工作温度可达540~675℃。催化剂在320~430℃下触发氧化分解反应，而催化剂本身并不参加反应。

### ②优缺点

催化氧化法适宜处理浓度范围在1000mg/m<sup>3</sup>以上，在可燃气体爆炸下限的25%以下。催化氧化器不能用于固体或液体颗粒物的浓度较高的场合，这些颗粒物会使催化剂受到污染形成堵塞，如果颗粒物含有汞、硫和卤素化合物，将可能使得催化剂中毒。一般情况下，催化剂需要1-3年更换一次。使用过程中，还需要注意如果目标污染物存在容易聚合的物质，则应该慎重选用。设备投资约300~500万元（以10000m<sup>3</sup>/h计），运行费用约为50万元/年左右。

### ③应用案例

某涂料制造企业采用直接催化氧化的方式进行，风量约40000m<sup>3</sup>/h，投资约500万左右，出口浓度在20mg/m<sup>3</sup>~50mg/m<sup>3</sup>左右。

## （3）高效吸附-强化脱附回收 VOCs 技术

### ①基本原理

吸附法是处理低浓度 VOCs 的有效方法之一，它是通过吸附剂对 VOCs 进行吸附净化，将净化后的气体排入大气。因此去除率的高低与吸附效果有关，而吸附效果主要取决于吸附剂的性质、VOCs 的种类、浓度和吸附系统的操作温度、湿度、压力等因素。目前，常用的吸附剂有颗粒活性炭、活性炭纤维、沸石、分子筛、多孔粘土矿石、氧化铝、硅胶和高聚物吸附树脂等。由于活性炭的价格低廉，吸附效果好，因此它是常用的吸附剂。但吸附法存在吸附剂再生、运行费用高及产生二次污染的问题，从而限制吸附法的应用。

### ②效果和优缺点分析

吸附技术可将 VOC 浓度从 (400~2000) ×10<sup>-6</sup> 降低至 50×10<sup>-6</sup>，处理废气的浓度范围在 20×10<sup>-6</sup> 到 1/4 爆炸浓度极限之间，风量大于 2.4m<sup>3</sup>/s。常用的吸附剂有活性炭、有机聚合物、沸石等。活性炭的再生温度是 218~318℃。再生后的吸附容量约为初始吸附容量的 50%。通常活性炭吸附装置后还可以连接燃烧/催化燃烧反应器或者冷凝器进一步降解或回收 VOCs。

活性炭吸附-脱附回收关键技术包括（1）高吸附性能的活性炭纤维、颗粒物活性炭、蜂窝炭和耐高湿整体分子筛 VOCs 吸附材料；（2）高效安全吸附技术（高性能吸附材料、安全气氛吸附）（3）强化脱附技术（惰性气体脱附、电焦耳脱附等）。该项技术需要增加预处理技术，去除废气中的粉尘。吸附阶段通常有两个吸附罐，一个处于吸附状态，另一个处于脱附再生。脱附再生可以根据需要 6 小时/12 小时轮流吸附脱附。技术应用可以适用于 800~100000m<sup>3</sup>/h；尾气浓度 200~150000mg/m<sup>3</sup>。

设备投资约为 100-150 万（以处理风量为 10000m<sup>3</sup>/h 计算），运行费用 40-150

万元。回收溶剂如果可以回用利用，则回收溶剂价值有可能与运行费用持平。主体设备为 10-15 年。

### ③应用案例

2014年环保部发布了《大气污染防治先进技术汇编》，其中将活性炭吸附回收 VOCs 技术列入了推荐技术。该技术的基本原理是利用吸附、解析性能优异的活性炭（颗粒炭、活性炭纤维和蜂窝状活性炭）作为吸附剂，吸附企业生产过程中产生的有机废气，并将有机溶剂回收再利用，实现了清洁生产和有机废气的资源化回收利用。废气风量：800~40000m<sup>3</sup>/h，废气浓度 3~150g/m<sup>3</sup>。该技术的设备投资约 100~150元/(m<sup>3</sup>/h)，运行费用为 4~8元/年（10000m<sup>3</sup>/h 的规模），在甲苯、丁酮、DMF、二甲苯、乙酸乙酯的废气，基本上效率在 90%~95% 以上，进口浓度为 1000~1500mg/m<sup>3</sup> 的情况下，出口浓度在 50~150mg/m<sup>3</sup> 之间。

要实现达标到本标准规定的 50mg/m<sup>3</sup>，必须选择优质的活性炭，同时确保足够的停留时间和及时的活性炭更换，达标在技术上应该是可行的。

#### （4）高效-吸附脱附-蓄热（催化）燃烧技术

针对高风量低浓度废气，目前普遍采用的是高效吸附-脱附-蓄热（催化）燃烧技术。一般情况下处理风量规模为 20000~500000m<sup>3</sup>/h。主要原理是将来自不同排放源的气体收集后，首先经过预处理，去掉粉尘，然后使用活性炭或者沸石吸附，吸附饱和后的活性炭或者沸石则采用循环热风脱附，脱附后的高浓度有机废气进入蓄热式燃烧炉或者蓄热式催化氧化炉。

设备投资基本上是 500~1000 万元（以处理风量为 50000m<sup>3</sup>/h 计算），运行费用为 30~100 万元/年左右。主体设备使用寿命为 10~15 年。

某涂料有限公司生产防污溶剂型涂料，采用对生产中的所有工艺废气收集后进入活性炭吸附，然后脱附后进入催化氧化反应器，经过处理后排放。风量大约为 3~4 万 m<sup>3</sup>/h（设计能力 10 万 m<sup>3</sup>/h），投资约 450 万，运行费用约 50~100 万。该成本包括了在线 PID 监测系统，PID 监测系统显示，NMHC 排放浓度约 31.25mgC/m<sup>3</sup>。

#### （5）吸收-光解技术案例分析

光氧化技术是通过紫外光照射产生的羟基自由基的氧化作用或者紫外光解照射下的直接光解作用降解和去除 VOCs 的方法。

光催化技术则是利用紫外光照射催化剂表面产生羟基自由基氧化物去除 VOCs 的方法。常温下，波长小于 253.7nm 的紫外光照射到二氧化钛表面，处于禁带的电子受到能量的激发，形成自由电子跃迁到导带，在禁带就产生空穴，这样形成电子-空穴对。利用空穴的氧化能力和自由电子的降解能力，与二氧化钛表面的水分子和二氧化碳分子发生化学反应，形成氧化能力极强的氢氧自由基，它可以氧化几乎所有的有机分子，有机物中所含有的 H 和 C 元素被氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

目前的流行技术是采用 anjule 高级多重催化净化技术，通过一定波长的紫外灯对光催化材料二氧化钛的照射，产生光催化反应，产生出大量强氧化性自由基。

典型的喷淋吸收-光催化技术如图 8.4 所示。

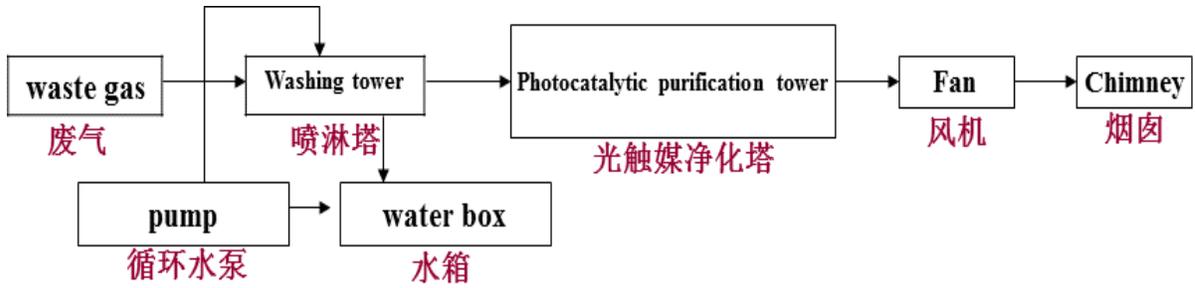


图 8.4 典型的喷淋吸收—光催化技术

某企业采用该技术处理有机废气，风量为 4~8 万 m<sup>3</sup>/h，处理效果在紫外灯管初期阶段可以达到 90% 以上。

#### 8.1.4. 末端 VOCs 控制技术调研总结

主要技术排放 VOCs 的浓度调研结果如图 8.5 所示。

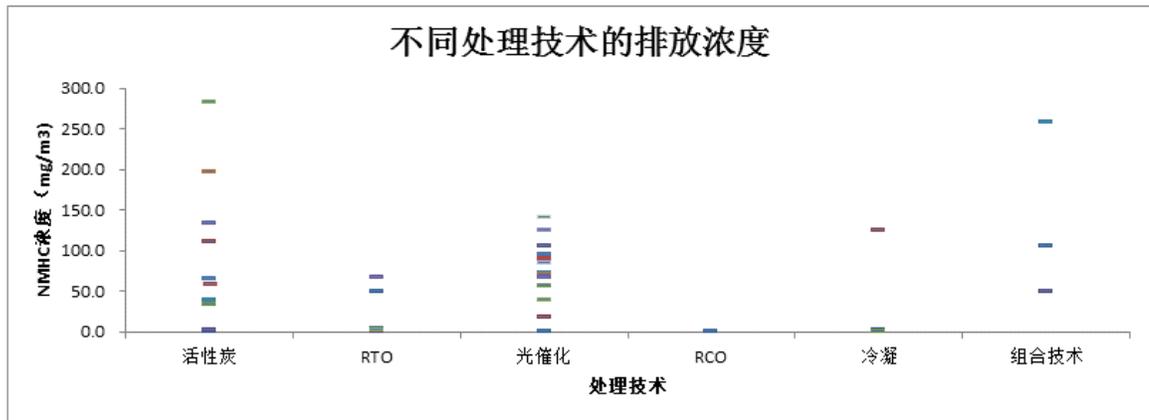


图 8.5 涂料油墨胶黏剂制造企业 VOC 控制技术的效果调研

由图 8.5 可见，不同的技术都有自己的适用范围，因此排放浓度均有高低变化，因此通常需要采用组合式技术。

## 8.2 经济可行性分析

### 8.2.1 费用-效益分析

经济可行性分析的本质是费用—效益分析。对于污染物排放标准中主要注重的在技术层面上考虑经济上的平衡。

#### (1) 总费用

造成污染总费用由损失费用和控制费用两部分组成。

①损失费用给造成污染区域内的财物、公众和环境带来的损失，包括设备、构筑物的损失费，农作物减产的赔偿费，以及无形的人体健康伤害费等，目前我国可以用来衡量的有排污费和罚款。

②控制费用包括治理设备的投资，运行费用，维修费用，管理费用等。

分析方法和数学模型为： $H=Y+Z$

式中： $H$ 为总费用，(万元/a)；

$Y$ 为损失费用总和(万元/a)；

$Z$ 为治理装置的总投资费用；设备的年折旧费；运行管理维修费；治理装置回收产品或副产品收益或节能收益(此值为负值)(万元/a)；

### (2) 综合效益

从环境、技术、经济三个方面综合地看待不同的治理装置所达到的综合效益的大小，并以此优化选型，以确定达到排放标准的技术方案和设备装置，以综合效益指数的大小来确定。环境效益考虑治理前后减排效果、设备运行节省的排污费、副产品的回收费用以及社会效益。

## 8.2.2 本标准实施后的成本效益分析

污染控制措施包括两部分：过程控制技术和末端控制技术。

### 8.2.2.1 成本分析

根据国内外的涂料、油墨生产以及涂装作业的 VOCs 处理技术的总结，国际上平均的成本效益如表 8.2 所示。

表 8.2 主要的 VOCs 处理技术的成本效益表

| 技术名称  | 废气处理效率% | 建设费用/万美元 | 运行维护费用/万美元 | 每年固定费用/万美元 | 成本-效益/美元/tVOC |
|-------|---------|----------|------------|------------|---------------|
| 热力燃烧  | 98~99.9 | 5.3~19.0 | 1.1~16     | 1.7~20.8   | 440~3600      |
| 换热燃烧  | 98~99.9 | 4.7~19.1 | 0.85~5.3   | 1.7~9.5    | 105~5500      |
| 蓄热燃烧  | 95~99   | 8.5~32.0 | 0.85~2.1   | 1.7~7.0    | 115~21000     |
| 蓄热催化  | 90~99   | 7.4~29.7 | 1.3~4.2    | 2.0~8.9    | 137~23000     |
| 催化燃烧  | 90~99   | 4.7~19.1 | 0.85~5.3   | 1.7~10.6   | 105~5500      |
| 活性炭吸附 | 95~98   | 4.7~18.4 | —          | 0.22~0.85  | 92~4800       |

#### (1) 过程控制技术的成本

前者的控制技术包括加盖/覆盖物、捕集管道系统、桶泵等灌装方式、自动包装机、储罐改造费用等。

加盖或者导电膜的费用取决于容器的多少，一般约 2 万/操作环节，按照研磨、分散、混合和储存四个环节计算，费用一般为 8~10 万左右。

加料方式改进：桶泵或者隔膜泵改造，简单的桶泵改造成本约 1~5 万，如果考虑隔膜泵+流量计+过滤器等则需要 20 万元左右。

吸风罩改进方式：调整密封性，大约需要改造 5~10 万/釜体（包括自动式抽风系统改造），动力臂改造，约 1 万/套。

蒸汽平衡卸料方式改造约 5~15 万元；缓冲罐与拉缸之间的管道化密闭输送管

道约 2 万元/个。

溶剂清洗改造：主要在于专用场所，同时增加自动化控制设施，约需要 10~20 万左右。

过程控制技术改造的费用大约为 100 万元~300 万元左右。以某年产 7000 吨溶剂型涂料企业的过程改造费用为 80 万元，而年产溶剂型涂料近 5 万吨的，过程技术改造费用估计为 200~250 万元。约 50~100 万元/万吨产量。

### （2）末端控制技术的成本

对于大型涂料、油墨企业的废气处理技术有两种类型：一是分批分质处理，二是集中后浓缩处理。

分批分质处理的企业重点在于对高浓度有机废气捕集后 RTO 或者催化氧化，然后针对其他浓度低的废气则采用吸附浓缩回用或者其他等效措施。RTO 的投资费用约 500 万元；浓缩-催化氧化装置约 300~500 万元，活性炭改造为吸附冷凝回收装置需要投资 150 万元左右。装置冷凝回收约需要 100 万元；单纯的更换式活性炭吸附装置一般 30~60 万左右。

如果集中式采用浓缩脱附 RTO 或者催化氧化技术，则一般情况下 500 万~1500 万（看产量）。根据某涂料公司的费用，约 50~200 万元/万吨产量。

### （3）其他费用

本标准实施后，企业在设备监控、环境监测、台帐建设等方面需要投入，整体上，投入的监测费用将增加到每年 1~3 万/排气筒。台帐费用和设备监控为一次性投入。

### （4）综合费用分析

根据以上分析，本标准实施后，企业的改造费用大约为 100~300 万/万吨涂料。运行费用大约为 50~100 万/年。

## 8.2.2.2 经济成本核算

以上海为例，根据中国涂料工业协会统计，2013 年上海涂料行业实现了净利润 26 亿元，生产了约 150 万吨涂料，平均利润率约 1600 万/万吨产品。

因此从平均水平上看，企业的投入占一年利润的 1/3~1/2 左右，运行费用则只占利润的 1/10 左右。因此企业应该是可以承受的。

当然，国有企业和国际著名企业的差距是有的，企业规模大小也有差异，可能导致成本核算的结果有偏差。针对规模比较小的企业压力是比较大的。但中小规模的企业重在过程控制，规模小导致过程控制的投入也将减少，因此标准对大部分企业来说是可以承受的。

## 8.2.2.3 预期效益分析

可以从以下几方面来分析本标准实施后的环境效益和社会效益。

### （1）标准严格程度

从标准值来看，本标准实施后，苯严格了 90% 以上，二甲苯+甲苯严格了 70%

以上，NMHC 严格了近 60%。因此从这一点上看，VOCs 减排效果将非常明显。

### （2）无组织排放的削减

本项目对无组织排放提出了严格的控制要求，从当前的过程控制来看，排气筒的检测浓度极低，说明无组织严重，捕集效率不高。根据实际观测，无组织排放约可以占 50% 以上，有的企业甚至是近 100%（小企业）。因此从本标准提出的无组织排放控制方案实施后，至少可以降低 VOCs 排放 40%~50%。

### （3）总的减排效益

结合本次调研，涂料产量中仍有相当一部分是溶剂型；油墨产量中的凹版油墨也有相当比例是溶剂型油墨，按照以上的分析，因此本标准实施后，有助于涂料、油墨和胶黏剂生产企业 VOCs 减排，减排率预计达到 40% 以上。

## 9. 标准实施建议

### 9.1 实施方式

本标准由县级以上人民政府环境保护主管部门负责监督实施。在任何情况下，企业均应该遵守本标准规定的大气污染物排放控制要求，采取必要的措施保证污染防治设施正常运行。各级环保部门在对企业进行监督性检查时，可以现场即时采样或监测的结果，作为判定排污行为是否符合排放标准以及实施相关环境保护管理措施的依据。

### 9.2 配套实施技术规范和实施案例库

针对涂料、油墨和胶黏剂工业排放 VOCs 的特点，今后应该制定技术规范，特别是针对过程控制方式和末端治理技术制定技术指南或规范，并将其纳入到设计规范中，推动企业技术进步，指导企业达标。

### 9.3 扶持治理技术企业

由于涂料、油墨和胶黏剂工业对安全要求很高，因此其治理技术的拥有企业比较少，需要高度关注安全保障措施，因此建议实施技术联盟的方式，发挥行业协会作用，扶持具有治理技术的企业队伍。

### 9.4 强化企业的责任意识

本标准规定了比较严格的标准，特别是针对涂料、油墨和胶黏剂工业操作比较粗放的现状，提出了很详细的过程控制措施，因此必须强化企业的责任意识，加强日常的生产管理，提高企业的日常责任意识和管理水平，降低 VOCs 的无组织排放。

### 9.5 强化第三方环境服务机构的作用

响应当前国家的总体趋势，应充分发挥第三方环境服务机构的作用，提高监督检查的覆盖面，辅以环保部门抽查，同时加强对服务机构的培训和监督管理，提高执法效果。