

四川省环境保护厅 公告

2018 年 第 5 号

关于发布《家具制造行业挥发性有机物控制技术指南》等 5 项技术指南的公告

为贯彻执行《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》，加快推进挥发性有机物（VOCs）污染治理，改善环境空气质量，环境保护厅组织制定了四川省家具制造等 5 个重点行业挥发性有机物控制技术指南，经第 13 次厅务会议审议通过，现予以发布。

- 附件：1. 四川省家具制造行业挥发性有机物控制技术指南
2. 四川省汽车涂装行业挥发性有机物控制技术指南

3. 四川省石化行业挥发性有机物控制技术指南
4. 四川省印刷行业挥发性有机物控制技术指南
5. 四川省制药工业挥发性有机物控制技术指南



附件 1

四川省家具制造行业挥发性有机物 控制技术指南

目 录

1. 适用范围	6
2. 规范性引用文件	6
3. 术语和定义	7
4. 家具制造行业生产工艺及 VOC _s 排放	8
4.1. 木质家具生产工艺及 VOC _s 排放	8
4.2. 软体家具生产工艺及 VOC _s 排污	11
4.3. 金属家具生产工艺及 VOC _s 排污	11
4.4. 其他家具生产工艺及 VOC _s 排污	12
4.5. 家具制造行业 VOC _s 污染物排放	13
5. 家具制造行业 VOC _s 污染防治技术	14
5.1. 家具制造行业有机废气处理技术选择原则	14
5.2. 家具制造行业有机废气处理技术选择基本方法	15
5.3. 家具制造行业 VOC _s 污染防治技术	15
6. 最佳可行技术	22
6.1. 清洁生产工艺最佳可行技术	22
6.2. VOC _s 污染治理技术最佳可行技术	25
6.3. 环境管理	29

前 言

为贯彻执行《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》等法律法规，完善家具制造行业挥发性有机物控制技术支撑体系，指导和规范家具制造行业排污单位挥发性有机物控制，制定本指南。可作为四川省家具制造行业挥发性有机物治理工作的参考技术资料。

本指南起草单位：四川省环境保护科学研究院。

本指南主要起草人：叶 宏、钱 骏、陈军辉、姜 涛、
孙 蜀、杨怡阁

四川省家具制造行业挥发性 有机物控制技术指南

1. 适用范围

本指南适用于四川省使用或部分使用溶剂型涂料、溶剂型胶粘剂及有机溶剂的各类家具制造企业。

2. 规范性引用文件

GB 3836.4 爆炸性环境 第4部分：由本质安全型“i”保护的
的设备

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB/T 13347 石油气体管道阻火器

GB 50016 建筑设计防火规范

GB 50019 工业建筑供暖通风与空气调节设计规范

GB 50051 烟囱设计规范

GB 50057 建筑物防雷设计规范

GB 50058 爆炸危险环境电力装置设计规范

GB 50187 工业企业总平面设计规范

GB/T 50087 工业企业噪声控制设计规范

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物
采样方法

HGJ 229 工业设备、管道防腐蚀工程施工及验收规范

HJ 459 环境标志产品技术要求 木质门和钢质门

HJ 571 环境标志产品技术要求 人造板及其制品

HJ 2537 环境标志产品技术要求 水性涂料

HJ 2541 环境标志产品技术要求 胶粘剂

HJ 2547 环境标志产品技术要求 家具

HJ/T 414 环境标志产品技术要求 室内装饰装修用溶剂型木器涂料

HJ/T 1 气体参数测量和采样的固定位装置

HJ/T 386 工业废气吸附净化装置

HJ/T 389 工业有机废气催化净化装置

HJ 2000 大气污染治理工程技术导则

HJ 2026 吸附法工业有机废气治理工程技术规范

HJ 2027 催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

JJF 1049 温度传感器动态响应校准

DB51/2377 四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准
污染源自动监控管理办法

3. 术语和定义

挥发性有机化合物 Volatile Organic Compounds (VOCs)

在 293.15K 条件下蒸气压大于或等于 10Pa，或者特定适用条件下具有相应挥发性的除 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2CO_3 、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外，任何参加大气光化学反应的碳化合物。主要包括具有挥发性的非甲烷烃类（烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃）、含氧有机化合物（醛、酮、醇、醚等）、卤代烃、

含氮有机化合物、含硫有机化合物等。

溶剂型涂料 Solvent based coatings

以有机溶剂作为溶剂的涂料。

水性涂料 Water-based coatings

以水为溶剂或以水为分散介质的涂料。

UV 涂料 UV coatings

紫外光固化涂料，能在紫外线照射作用下瞬间固化的涂料。

粉末涂料 Powder coatings

100%固体的涂料，通常使用静电喷涂工艺，把微细、干燥的粉末涂装到表面上，然后加热融化，使颗粒流动融合或者形成固化。

4. 家具制造行业生产工艺及 VOCs 排放

家具按照使用的主要材料可分为木质家具、软体家具、金属家具、塑料家具、玻璃家具和竹藤家具。

4.1. 木质家具生产工艺及 VOCs 排放

4.1.1. 木质家具生产工艺及 VOCs 排污节点

木质家具生产是选取一种或几种木质材料为基料，按照设计要求进行加工、组装，然后在基料表面涂装一层或几层涂料，形成产品；也可以是加工后，先对各个组件进行涂装，然后组装成产品。典型生产工艺如图 4-1 所示。根据材质及最后成品质量要求，底漆、面漆一般涂饰 1~2 遍。

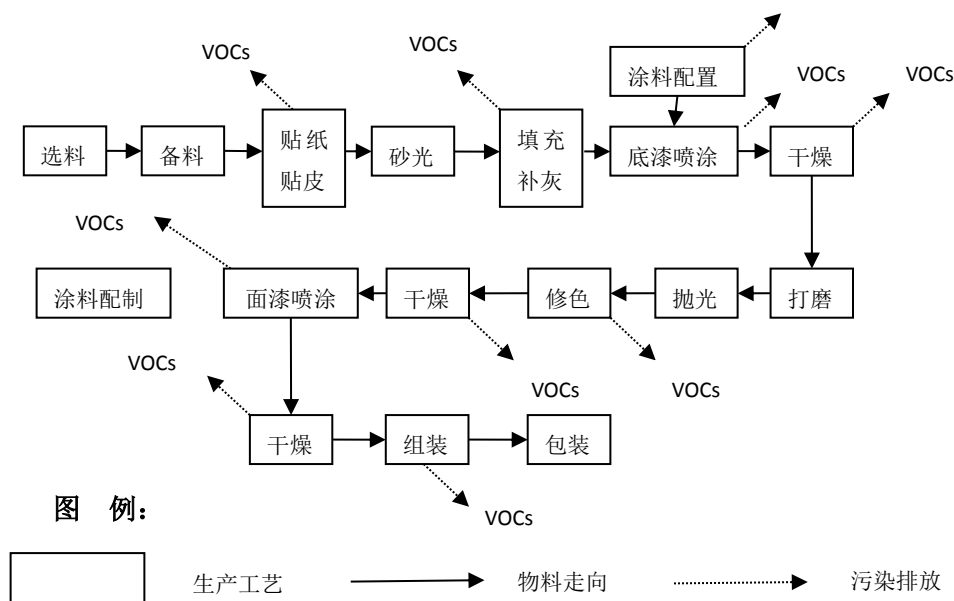


图 4-1 典型木质家具生产工艺流程

4.1.2. 各生产工序的 VOCs 排放特点

木质家具制造企业 VOCs 主要来源于涂装工序的涂料、稀释剂、固化剂等含 VOCs 原辅材料的使用。涂料类型包括不饱和聚酯涂料（PE 漆）、聚氨酯涂料（PU 漆）、硝基涂料（NC 漆）、水性涂料、紫外光固化涂料（UV 漆）等。涂料在使用过程中需按比例与固化剂和稀释剂进行调配。为保证良好的涂装效果，一般会先涂底漆、修色、再涂面漆，每次涂漆需干燥后进入下一环节。因此，按工艺及功能将车间分为调漆房、底漆房、面漆房、干燥室。

调漆房用于油漆的调配，大多靠自然通风，存在 VOCs 无组织排放。

底漆是涂料系统的第一层漆，作用是增加上层涂料的附着力和面漆的装饰性，涂装过程产生大量含气溶胶（漆雾）的有机废气。底漆涂装对漆房环境要求不高，一般采用敞开式漆房，

废气为无组织排放，且携带漆雾和家具打磨后的粉尘，颗粒物浓度高。

面漆是涂料系统的最外层漆，起装饰和保护作用，涂装过程产生大量含气溶胶（漆雾）的有机废气。面漆涂装对漆房环境要求较高，要求无尘且通风良好，一般采用封闭式漆房，空气经送风系统除尘后进入面漆房，含气溶胶（漆雾）的有机废气经水帘柜等除漆雾装置后排放，废气收集率高，VOCs 无组织排放少。

涂料干燥大部分都采用自然风干，有与喷涂车间相连，同在一个密封空间内，也有独立敞开的车间。若是独立敞开车间，涂料干燥过程中产生的 VOCs 将以无组织形式排放。

部分涉及贴纸、贴皮、基材填充、补灰和组合等工艺过程也会使用相关胶合剂，产生 VOCs 废气排放。

4.1.3. 不同涂装工艺 VOCs 排放特点

涂装工艺包括喷涂、刷涂、辊涂、淋涂及浸涂等。

喷涂特别是空气喷涂以工艺简单、设备费用低、工作效率高、适应性强等特点在木质家具制造行业广泛使用。空气喷涂以溶剂型涂料为主，如聚氨酯涂料、硝基涂料、醇酸涂料、聚酯涂料等，使用时按比例与固化剂和稀释剂进行调配，即用状态下 VOCs 含量约 60%左右。涂料利用率较低，大约在 30% ~ 50%，尤其是喷涂框架结构家具时，涂料利用率仅为 25% ~ 35%，产生的挥发性有机废气量较大。

刷涂是人工以刷子涂漆，涂料利用率高，但工作效率低，常用于修补漆工艺。

辊涂自动化程度高，涂装速度快，生产效率高，不产生漆雾，涂着效率接近 100%，适用于平面状的被涂物。辊涂工艺主要采用 UV 涂料，VOCs 含量低，污染小。

淋涂和浸涂在家具行业应用较少。

4.2. 软体家具生产工艺及 VOCs 排放

软体家具一般是指由弹性材料和软质材料制成，富有一定弹性的坐卧家具的总称，如沙发、床垫和其它软质坐卧具等。软体家具制造的主工序包括钉内架、粘海绵、面料缝接和扞皮等工序，具体工艺流程如图 4-2 所示。软体家具的弯边、扶手、脚架仍以木质材料为主，在制作过程中也需涂装底漆、面漆等，涂装工艺及涂料类型与木质家具相同。软体家具制造企业 VOCs 主要来源于胶粘剂、涂料、稀释剂、固化剂等含 VOCs 原辅材料的使用。

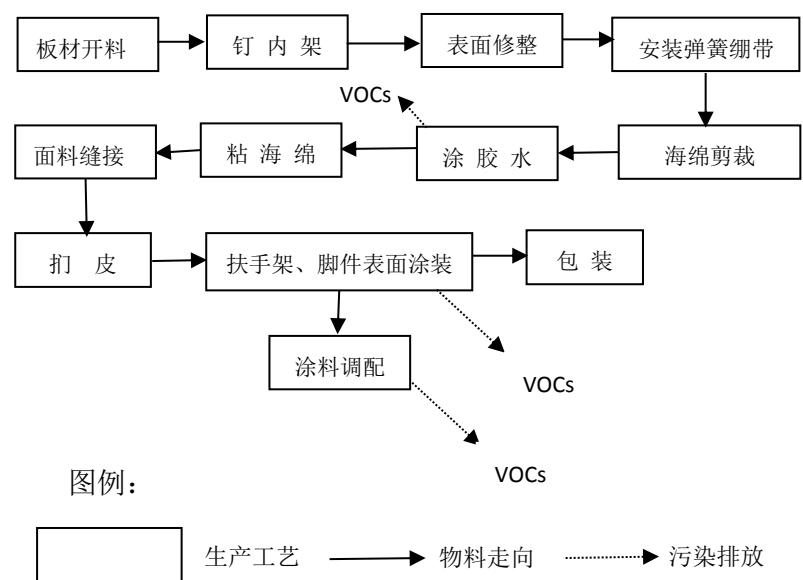


图 4-2 软体家具生产工艺流程

4.3. 金属家具生产工艺及 VOCs 排放

金属家具指支（框）架及主要部件以铸铁、钢材、钢板、钢管、合金等金属为主要材料，结合使用木、竹、塑料等材料，配以人造革、尼龙布、泡沫塑料等其他辅料制作的家具。生产工艺流程见图 4-3。表面处理采用电镀或涂装的方式将涂料涂覆在金属表面，涂料包括液体涂料和粉末涂料，其中粉末涂料具有不含溶剂、无 VOCs 污染、节能和涂膜机械强度高特点；液体涂料主要为金属涂料、电泳涂料等，是金属家具制造企业 VOCs 的主要来源。涂装方式包括空气喷涂、静电喷涂、浸涂。

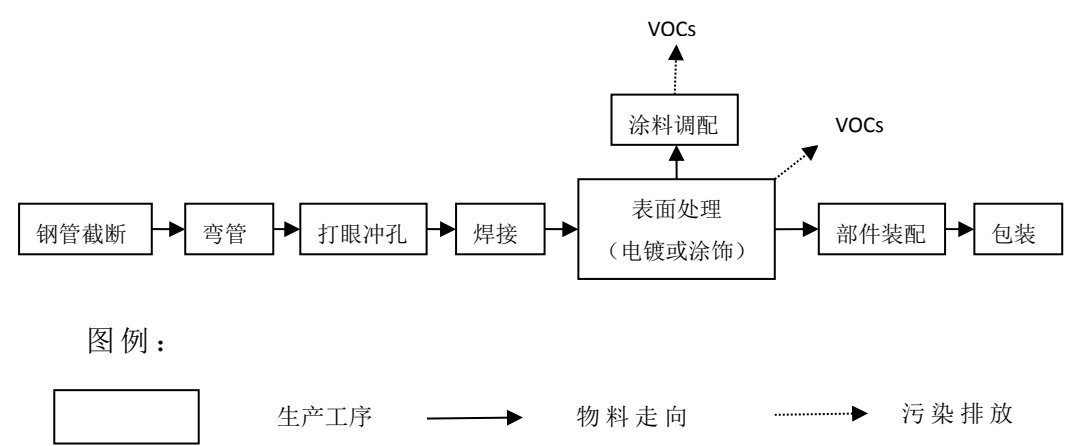


图 4-3 金属家具生产工艺流程

4.4. 其他家具生产工艺及 VOCs 排放

塑料家具大致可分为热固性塑料家具和热塑性塑料家具，通过注塑或模压、挤压等方法一次成型。

玻璃家具的主要材料是高硬度的强化玻璃和金属框架，金属框架根据需要进行截断、弯管、喷漆等操作，玻璃表面清理干净后，根据需要进行喷漆操作。

竹藤家具是利用竹材和藤材及其他辅料制作而成，必要时需经过打光、上光油涂抹。

4.5. 家具制造行业 VOCs 污染物排放

对各类家具生产工艺及 VOCs 排放源的分析可知，家具制造行业 VOCs 排放主要来自于调漆、涂装、喷胶及干燥等生产过程中所使用的溶剂型涂料、溶剂型胶粘剂、稀释剂、固化剂。不同类型的家具生产企业所使用的涂料类型和涂装工艺不同，其 VOCs 主要来源及排放特征见表 4-1。

表 4-1 各类家具制造企业 VOCs 排放特征

家具类型	主要含 VOCs 原辅材料	VOCs 排放特征	VOCs 特征污染物
木质家具	溶剂型涂料、水性涂料、UV 涂料、粉末涂料、稀释剂、固化剂、胶合剂	调漆、涂装及干燥过程存在排放，使用溶剂型涂料 VOCs 排放浓度较高，使用水性涂料、UV 涂料、粉末涂料等 VOCs 排放浓度较低。 喷漆工艺产生废气含气溶胶。 贴纸、贴皮、基材填充、补灰和组合等工艺过程胶合剂，产生 VOCs	甲苯、二甲苯、乙苯、乙酸仲丁酯、乙酸乙酯、环己酮、乙酸正丁酯、甲基环己烷等
软体家具	胶粘剂、溶剂型涂料、水性涂料、UV 涂料、稀释剂、固化剂	喷胶、调漆、涂装及干燥过程存在排放，使用溶剂型涂料和胶粘剂 VOCs 排放浓度较高，使用水性涂料和胶粘剂、UV 涂料等 VOCs 排放浓度较低。 喷漆工艺产生废气含气溶胶。	甲苯、二甲苯、乙苯、乙酸仲丁酯、乙酸乙酯、环己酮、乙酸正丁酯、甲基环己烷等
金属家具	金属涂料、电泳涂料、粉末涂料	调漆、涂装及干燥过程存在排放，使用金属涂料 VOCs 排放浓度高，使用粉末涂料 VOCs 排放浓度较低，使用电泳涂料存在废水处理。 喷漆工艺产生废气含气溶胶。	甲苯、二甲苯、三甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二氯乙烷、环己烷、甲基戊烷、丁酮、甲基异丁基甲酮、丙酮等

5. 家具制造行业 VOCs 污染防治技术

5.1. 家具制造行业有机废气处理技术选择原则

家具制造行业有机废气处理工艺的选择必须结合废气的规模、污染物种类和浓度、企业经济状况等实际情况选择适合的处理工艺，总体应该遵循以下四个原则。

资源回收利用：结合有机废气的浓度和实际成分，尽量提高废气收集率，优先选择能够对废气中有机物质进行回收利用的技术方案。回收下来的有机物可以用于生产或出售，降低治理成本。

处理达标：项目建设应按国家相关的基本建设程序或技术改造审批程序进行，总体设计应满足《建设项目环境保护设计规定》和《建设项目环境保护管理条例》的规定。经过治理后的废气排放应符合《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB51/2377）中的相关规定。治理过程避免产生二次污染。治理设施噪声控制应符合《工业企业噪声控制设计规范》（GB/T 50087）和《工业企业厂界环境噪声排放标准》（GB 12348）的规定。

效率稳定：生产企业应把治理设施作为生产系统的一部分进行管理，应根据待处理废气的参数和要求，选用适合企业实际、处理效率稳定的废气处理技术。尽量选择运行、操作、维护及管理简便易行，自动化程度高的技术方案，减少人为操作导致处理效果不稳定的可能性。

经济实用：在保证稳定达到排放要求的基础上，选择与企

业经济承受能力相适应，建设成本和运行成本较低，经济实用的技术工艺；建设中充分利用地形和可用场地面积，缩短废气管网长度，降低废气处理能耗，节约成本。尽量采用经济节能型工艺设备，减少处理设施的数量。

5.2. 家具制造行业有机废气处理技术选择基本方法

首先对企业产生的有机废气的工段进行分析，并对产生气量和浓度进行测量，作为处理工艺选择的基础资料。

由《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》(DB51/2377)，确定经过处理后有机废气的排放浓度，再根据测量的浓度，计算有机废气处理工艺需要达到的处理效率，将可达到该处理效率的处理工艺作为备选。其次，以适宜温度范围作为条件，筛选已得到的有机废气处理工艺。再根据企业的经济状况，筛选建设成本和运行成本、自动化程度都适宜的有机废气处理工艺。

5.3. 家具制造行业 VOCs 污染防治技术

5.3.1. 吸附法

吸附浓缩技术是利用各种固体吸附剂（如活性炭（包括活性炭纤维）、分子筛、活性氧化铝和硅胶等）对排放废气中的VOCs进行吸附浓缩，同时达到净化废气的目的。吸附工艺主要分为吸附段和脱附段。

（1）吸附段需要注意的事项

1) 采用活性炭吸附工艺，进入吸附系统的废气温度应控制在40℃以内，废气中颗粒物浓度低于1mg/m³。同时，进入吸附

系统的易燃、易爆有机废气浓度应控制在其爆炸极限下限的25%以下。对于含有混合有机化合物的废气，其控制浓度P应低于最易爆炸组分或混合气体爆炸极限下限值的25%，即 $P < \min(P_e, P_m) \times 25\%$ ， P_e 为最易爆炸组分极限下限值（%）， P_m 为混合气体爆炸极限下限值（%）， P_m 按照下式进行计算：

$$P_m = (P_1 + P_2 + \dots + P_n) / (V_1/P_1 + V_2/P_2 + \dots + V_n/P_n)$$

式中：

P_m ——混合气体爆炸极限下限值，%；

$P_1, P_2, \dots, P_n$ ——混合气体中各组分的爆炸极限下限值，%；

$V_1, V_2, \dots, V_n$ ——混合气体中各组分所占的体积百分数，%；

n ——混合有机废气中所含有机化合物的种类数量。

2) 在理想状态下，中低浓度VOCs（一般在 $<1000\text{mg/m}^3$ ）净化效率能达到90%以上，但吸附材料吸附能力接近饱和时，吸附效率显著降低，无法保证处理后废气稳定达标排放，同时，目前没有成熟可靠、经济实用的技术对吸附材料的吸附能力变化情况进行实时监测分析，因此吸附工艺一般与其他处理工艺组合使用。

3) 在不施用深冷、高压的手段下，可以有效回收有价值的有机物组分。

4) 吸附剂应选择具有大比表面和孔隙率的；具有良好选择性的；吸附能力强，吸附容量大的；易于再生；机械强度、化学稳定性、热稳定性好；使用寿命长的。

5) 更换填料或是运行维护过程中产生的固废及危险废物按照国家固体废物污染环境防治法有关要求进行管理、处置。

6) 固定床吸附器应符合《环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置》(HJ/T 386)的规定。吸附层的风速应根据吸附剂的材质、结构和性能共同确定。

7) 常用的吸附剂有两类，分别为活性炭吸附剂和沸石分子筛吸附剂。

①活性炭吸附剂特点：操作简单，吸附能力强，吸附效果好，可以对活性炭进行再生，重新使用。

②沸石分子筛吸附剂特点：作为离子型吸附剂，吸附选择性强，吸附能力强，是不燃材料，因此在较高的温度下，吸附效率仍然比较高，同时，脱附温度也相应较高。

③固定床吸附器应符合《环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置》(HJ/T 386)的规定。吸附层的风速应根据吸附剂的材质、结构和性能共同确定；采用颗粒状活性炭时，宜取0.20-0.60m/s，采用蜂窝状活性炭时，宜取0.70-1.20m/s。对于废气浓度特别低或有特殊要求的场合，风速可适当增加。

表 5-1 活性炭物性参数

性质	单位	颗粒活性炭	粉状活性炭	活性炭纤维
真密度	g/cm ³	2.0-2.2	1.9-2.2	0.2-0.8
粒密度	g/cm ³	0.6-1.0	/	/
堆积密度	g/cm ³	0.35-0.6	0.15-0.6	0.03-0.05
孔隙率	%	33-45	45-75	50-80
细孔容积	cm ³ /g	0.5-1.1	0.5-1.4	0.6-1.1
平均孔径	Å	1.2-4.0	1.5-4.0	5.0-14.0
比表面	m ² /g	700-1500	700-1600	800-2000

8) 吸附装置用于处理易燃、易爆气体时,应符合安全生产及事故防范的相关要求。除控制处理气体的浓度外,在管道系统的适当位置,应安装符合《石油气体管道阻火器》(GB/T 13347)规定的阻火装置。接地电阻应小于 2Ω 。

(2) 脱附段需要注意的事项主要有:

1) 脱附操作可采用升温、降压、置换、吹扫和化学转化等脱附方式或几种方式的组合。

2) 脱附气源可采用热空气、热烟气和低压水蒸气。

3) 当回收脱附产物时,应保证脱附后气体达到设计要求的冷却水平。

4) 有机溶剂的脱附宜选用水蒸气和热空气,当回收的有机溶剂沸点较低时,冷凝水宜使用低温水;对不溶于水的有机溶剂冷凝后直接回收,对溶于水的有机溶剂应进一步分离回收。

5) 采用活性炭作为吸附剂时,脱附气体的温度宜控制在 120°C 以下;采用沸石分子筛作为吸附材料时,脱附气体的温度宜控制在 220°C 以下。

5.3.2. 生物净化

通过附着在反应器内填料上的微生物的新陈代谢作用将有机废气中的污染物转化为简单的无机物(CO_2 、 H_2O 和 SO_4^{2-} 等)和微生物。

使用生物净化时,应注意:

(1) 生物法适合处理“高水溶性+易生物降解”的VOCs,去除效率能达到70%-90%,对其余类型的VOCs处理效果较差,

生物法处理效果从大到小依次为醇类、酯类、苯系物>醛、酮、卤代烃>小分子烯烃、烷烃。

(2) 主要应用于中低浓度(一般在 $<1000\text{mg}/\text{m}^3$)有机废气的处理;风量较大的情况下,其处理的浓度更低(一般在 $<200\text{mg}/\text{m}^3$)。

(3) 微生物的筛选和挂膜的时间较长。

(4) 要通过有效预处理和合理管理,尽量降低填料堵塞带来的影响。

(5) 更换填料或是运行维护过程中产生的固废以及危险废物按照国家固体废物污染环境防治法有关要求进行管理、处置。

5.3.3. 直接燃烧法

直接燃烧法分为常规直接燃烧(TO)和蓄热式燃烧(RTO)。是利用辅助燃料燃烧所发生热量,把可燃的有害气体的温度提高到 $700-900^{\circ}\text{C}$ 的反应温度,从而发生氧化分解。由于燃烧炉可于较短时间内进入工作状态,非常适合用于高浓度废气及间歇性排放工艺。蓄热式燃烧(RTO)处理系统中加温和氧化分解产生的热能利用具有高热容量的陶瓷蓄热体作为蓄热系统,实现换热效率达到90%以上的节能效果。

使用燃烧时,应注意:

(1) 处理净化效率高,能达到95%以上,连续运行稳定,技术成熟且安全可靠、操作维护简单,使用寿命长。

(2) 一次性投资成本高,运行成本较高;

(3) 严格控制进口有机物的浓度,使其入口浓度必须远低

于爆炸下限，控制在一个安全的水平。

(4) 不适宜处理小于 $8000\text{m}^3/\text{h}$ 以下风量的废气，对含有机硅成分较多的废气容易造成蓄热体堵塞，更换蓄热材料费用较高。

5.3.4. 催化燃烧法

催化燃烧分为常规催化燃烧(CO)和蓄热式催化燃烧(RCO)。利用结合在高热容量陶瓷蓄热体上的催化剂，使有机气体在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 的较低温度下，氧化为水和二氧化碳。蓄热式催化燃烧(RCO)的处理系统加热和氧化产生的热量被蓄热体储存并用以加热待处理废气，以提高换热效率。

催化燃烧法的关键因素是催化剂的选择。已有多种可供选择的催化剂：按其活性分，有钯、铂、稀土和过渡金属氧化物催化剂；按其形状分，有无定形颗粒状、球形颗粒状、整体蜂窝状、网状、丝蓬状和透气板状等催化剂。催化剂的载体一般以氧化铝和陶瓷为主，此外还有天然沸石、镍铬丝和不锈钢丝等。

(1) 催化燃烧工艺具有如下特点：

1) 处理净化效率较高，能达到95%以上，燃烧温度较低，较少产生 NO_x 和 SO_x 。

2) 催化剂的选择需要与处理对象相吻合，严格避免催化剂的中毒。在汞、铅、锡、锌等金属蒸气和磷、磷化物、砷等存在时，随使用时间的延长，这些物质覆盖在催化剂表面，催化剂将失去活性。卤素和大量的水蒸气存在时，催化剂活性暂时

衰退；当这些物质不存在时，其活性在短期内即可恢复。尘埃、金属锈、煤灰、硅和有机金属化合物等覆盖在催化剂表面上，将影响废气中可燃成分与催化剂表面接触，从而使催化剂活性降低。

3) 催化剂的工作温度应低于 700°C ，并能够承受 900°C 短时间的高温冲击，设计工况下催化剂使用寿命应大于 8500h 。

4) 催化燃烧装置预热室的预热温度宜控制在 $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$ ，不宜超过 400°C 。

5) 催化剂床层的设计空速应考虑催化剂的种类、载体的型式、废气的组分等因素，宜大于 10000h^{-1} ，但不宜大于 40000h^{-1} 。

(2) 使用蓄热催化燃烧时，应注意：

1) 处理净化效率较高，能达到95%以上，比蓄热式燃烧节约25% ~ 40% 运行费用，其热回收效率可达90%以上；很少产生 NO_x 和 SO_x ，不受水气含量影响。

2) 废气的成分复杂，起始燃烧温度随废气成分不同而有所差异。预热温度过低，不能进行催化燃烧；预热温度过高，浪费能源。催化燃烧法最大的缺点是必须注意催化剂的中毒。在汞、铅、锡、锌等的金属蒸气和磷、磷化物、砷等存在时，随使用时间的延长，这些物质覆盖在催化剂表面，催化剂将失去活性。卤素和大量的水蒸气存在时，催化剂活性暂时衰退；当这些物质不存在时，其活性在短期内即可恢复。尘埃、金属锈、煤灰、硅和有机金属化合物等覆盖在催化剂表面上，影响废气中的可燃成分与催化剂表面接触，从而使活性降低；

3) 废气浓度过高时会导致催化剂超温;

4) 不能处理温度高于 450℃ 的废气。

6. 最佳可行技术

6.1. 清洁生产技术

6.1.1. 源头控制

VOCs 的源头控制措施是指推广低 VOCs 含量、低反应活性的溶剂, 以减少苯、甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺等溶剂和助剂的使用为重点, 实施原料替代。目前环保型原辅材料主要有以下几种:

(1) 水性涂料: 产品需符合《环境标志产品技术要求 水性涂料》(HJ 2537) 的规定, 清漆中 VOCs 含量 $\leq 80\text{g/L}$, 色漆中 VOCs 含量 $\leq 80\text{g/L}$, 腻子中 VOCs 含量小于 10g/kg 。

(2) UV 涂料: 将涂料通过机器设备自动辊涂、淋涂到家具板面上, 在紫外光的照射下促使引发剂分解, 产生自由基, 引发反应, 瞬间固化成膜。主要用于规则平整的木质家具, 如木门、木地板等。

(3) 粉末涂料: 粉末涂料是一种新型的不含溶剂 100% 固体粉末状涂料。具有不用溶剂、无污染、节省能源和资源、减轻劳动强度和涂膜机械强度高等特点。它有三大类: 热塑性粉末涂料 (PE)、热固性粉末涂料、建筑粉末涂料。涂料由特制树脂、颜填料、固化剂及其它助剂, 以一定的比例混合, 再通过热挤塑和粉碎过筛等工艺制备而成。它们在常温下, 贮存稳定, 经静电喷涂、摩擦喷涂 (热固方法) 或流化床浸涂 (热塑方法),

再加热烘烤熔融固化，使形成平整光亮的永久性涂膜，达到装饰和防腐蚀的目的。目前大规模用于木质家具和金属家具制造。

其特性有：

①该产品不含毒性，不含溶剂和不含挥发性有毒物质，故无中毒、无火灾、无“三废”排放等公害问题，符合国家环保要求。

②原材料利用率高，一些知名品牌的粉末供应商生产的粉末，其过喷的粉末可回收利用，最高的利用率甚至能达 99% 以上。

③被涂物前处理后，一次性施工，无需底涂，即可得到足够厚度的涂膜，易实现自动化操作，生产效率高，可降低成本。

④涂层致密、附着力、抗冲击强度和韧性均好，边角覆盖率高，具有优良的耐化学药品腐蚀性能和电气绝缘性能。

⑤粉末涂料存贮、运输安全和方便。

(4) 水性胶粘剂或无溶剂胶粘剂：以水为溶剂或不含溶剂的胶粘剂，在各类家具制造企业均可应用。

对于家具生产企业而言，可依据其自身生产特点，参考表 6-1 选择合适的原辅材料。

6.1.2. 生产过程控制

生产过程的控制包含三个方面，其一是企业应加强对涂装过程的管理，避免造成原辅材料不必要的损失，产生过多的有机废气；其二是使用先进的生产工艺，在保证产品质量的前提下，积极改造涂装工艺和生产线，使用与低 VOCs 含量原辅材

料相配套的生产工艺；其三是集中收集废气，提高有机废气的捕集率。

（1）加强对涂装过程的管理

对于所有的家具制造企业而言，都有必要加强企业生产管理。根据我省家具企业在生产过程中存在的主要问题，企业可从以下几个方面进一步加强涂装过程的管理，以降低 VOCs 排放量：

①原辅材料集中存放并设置专职管理人员，根据日生产量配发涂料用量并做好记录，便于日后优化用量；

②生产过程中使用密闭容器存放涂料，在涂料和有机溶剂的调配、转运、临时储存过程避免溶剂泄漏或挥发，一旦发现泄漏点要尽快恢复，形成完善的管理机制；

③规范涂装操作条件（如喷涂时空气流量、压力，涂装时间等），加强对生产工人的技能培训，尽可能提高涂料的利用率；

④计算并记录修色、清洗设备用有机溶剂的用量，建立监督管理机制；

⑤使用密闭、有限流阀且开口较小的容器储存清洗用的有机溶剂，尽可能避免有机溶剂与空气的接触。

（2）使用先进的生产工艺

生产工艺的改进往往与原辅材料的替换同时进行，但必须以能满足企业的实际生产状况为前提。家具制造企业可根据产品类型和需求，选择合适的低 VOCs 原辅材料和生产工艺。

表 6-1 家具制造企业原辅材料和生产工艺可选改进措施

家具企业产品特征	可选低 VOCs 涂料	可选涂装工艺	备注
形状规则平整的木质家具，如地板、门、板式家具等	UV 涂料	辊涂	废气收集、除尘后可直接排放。
	水性涂料	喷涂	
形状不规则的木质家具，如餐椅、沙发等	底漆使用水性涂料；面漆使用油性涂料	空气喷涂	底漆涂装需要改装水性喷涂设备，改变干燥环境，废气收集后可直接排放；面漆涂装无需改装工艺，但废气需经收集、处理达标后排放。
	水性涂料	空气喷涂	废气收集、除尘后可直接排放。
	粉末涂料	粉末喷涂	
软体家具	水性胶粘剂	刷涂	废气收集后可直接排放
金属家具	电泳涂料	浸涂	废气收集、除尘后可直接排放
	水性涂料	静电喷涂	
	粉末涂料	静电喷涂	

6.2. VOCs 污染治理技术最佳可行技术

6.2.1. 废气收集

家具制造行业 VOCs 排放主要在调漆、涂装、喷胶和干燥等工段，从车间功能来看，集中在喷漆房（包括底漆、面漆、清漆）、调漆房、干燥房、喷胶房（主要针对软体家具）。为减少无组织排放，最大限度的控制 VOCs 排放量，需做好有机废气收集工作。

（1）应规范涂料、稀释剂、固化剂、胶粘剂等含 VOCs 原辅材料的使用，限定区域存放。选用密封式调漆罐调漆，通过压力泵、管道输送油漆到喷漆位，否则在调漆点安装废气收集系统。生产过程及生产间歇均应保持盛放含 VOCs 原辅材料的罐密封；

(2) 使用溶剂型涂料、溶剂型胶粘剂的喷漆房和喷胶车间应密封，换气风量根据车间大小确定，保证 VOCs 废气捕集率不低于 95%，底漆、面漆房等喷漆房密闭要求一致；

(3) 干燥车间应密封，换气风量根据车间大小确定，保证 VOCs 废气捕集率不低于 90%；

(4) 废气收集后需进入治理设施，可分车间单独处理，也可多车间废气集中到同一治理设施处理；

(5) 废气收集系统应保证与生产同时正常运行；

(6) 废气收集系统材质应防腐防锈，定期维护，存在泄漏时需及时修复；

(7) 废气捕集率评价方法：按照车间空间体积和 60 次/小时换气次数计算新风量，以有组织排放的实际风量与车间所需新风量的比值作为废气捕集率。

$$\text{车间所需新风量} = 60 \times \text{车间面积} \times \text{车间高度}$$

$$\text{废气捕集率} = \frac{\text{车间实际有组织排放量}}{\text{车间所需新风量}}$$

当车间实际有组织排气量大于车间所需新风量时，废气捕集率以 100% 计。

6.2.2. 家具制造行业废气预处理技术

四川省家具制造企业大部分都采用喷涂工艺，喷涂过程产生含气溶胶（漆雾）的有机废气，废气在进入治理设施前若不经预处理，所含树脂将固化形成固体颗粒物，影响治理设施的寿命及治理效率，需配套有效的预处理设施去除漆雾。

喷漆室的除漆雾效果应达到：

①去效率：95%以上；

②颗粒物排出量： $<1\text{mg}/\text{m}^3$ ，若后处理设施有相关标准要求，按标准要求；

③目测见不到排风管的排气色（即排风管出口风帽不被所喷涂料着色）；

废气预处理设施包括干式和湿式漆雾捕集装置。

干式漆雾捕集装置一般由挡漆折流板和几层过滤层如金属过滤网、滤布、过滤棉、无纺布等组成，其结构简单，适用于涂料用量少的小批量生产的涂装线。后期维护需根据涂装量和过滤器前后压差经常清理和更换过滤材料，约每周更换 1 次。因不使用水，无废水产生。但具有一定的火灾风险。

湿式漆雾捕集装置借助于循环水系统清洗喷漆室的排气，捕集漆雾，循环水中添加有涂料凝聚剂，使漆雾失去黏性，在循环水槽中漂浮或沉淀形成漆渣，一定时间后将漆渣捞起。该套设备需包含漆雾水洗装置、喷漆室循环水处理装置和漆渣处理系统，有废水和漆渣产生，后期运营中风管易被水侵蚀和被漆雾污染。根据水洗涤方式可分为喷淋式、漩涡式等，目前常采用的有水帘柜、喷淋塔、填料塔、板式塔等。

四川省家具生产企业大多安装了水帘柜除漆雾装置，但不能满足后续废气处理装置对颗粒物浓度限制的要求，可将多种预处理设施串联使用，如水帘柜后采用喷淋塔、填料塔、板式塔等进一步处理，或再结合干式漆雾捕集装置处理。

废气预处理过程中产生的废水需处理后达标排放，漆渣需统一收集后交由有资质的危废处理公司处理。

6.2.3. 家具制造行业有机废气治理最佳可行技术

(1) 有机废气治理最佳可行技术简介

通过对废气的成分进行分析，家具制造行业有机废气中 VOCs 废气通常为中低浓度 ($<1000\text{mg}/\text{m}^3$)，因此，根据废气特性和现有相关企业调研结果，采用组合工艺处理家具制造行业有机废气更为适宜。

表 6-2 家具制造行业 VOCs 治理技术推荐表

企业规模	组合单元处理工艺一	组合单元处理工艺二
小型企业	吸附浓缩	催化燃烧 (CO) 蓄热催化燃烧 (RCO)
大中型企业	吸附浓缩 沸石转轮	蓄热式燃烧 (RTO) 蓄热催化燃烧 (RCO) 催化燃烧 (CO)

家具制造行业多为小型企业，应尽量集中设置在相关园区，园区内采用生产功能集成、环保资源共享等方式可有效节约投资和运行成本，以推动企业节能减排。

(2) 最佳可行技术的优缺点分析

表 6-3 组合工艺特点比较

典型组合工艺	优点	缺点
吸附浓缩+催化燃烧	适合于处理大风量、低浓度或浓度不稳定的有机废气，工艺成熟稳定，可靠性好； 净化效率高，运行费用低； 处理系统为低温无火焰，安全性好。	不适用处理含有高沸点溶剂的有机废气； 设备建设成本较高； 催化燃烧器的装机容量较大； 如采用活性炭吸附浓缩，只能低温脱附，后期必须定期更换，为二次危废； 催化剂成本高，其存在中毒和寿命问题。
吸附浓缩+蓄热催化燃烧	适用范围较广，可用于 VOCs 浓度范围为 $500\sim3000\text{mg}/\text{m}^3$ 的有机废气处理； 比直接燃烧法节约 25% ~ 40% 运行费	一次性投资成本高，运行成本较高； 对含有机硅成分较多的废气容易造成蓄热体堵塞，更换蓄热材料费用较高；

典型组合工艺	优点	缺点
	用，其热回收效率可达 90%以上；较少产生 NO _x 和 SO _x 。	催化剂成本高，其存在中毒和寿命问题。
沸石转轮吸附+蓄热催化燃烧	沸石不具备可燃性，不会引发溶剂反应 吸收 VOCs 产生的压降低，电耗少 起燃温度低，节约能源，处理效率高，无二次污染	造价高，维护成本高 容易发生高沸点 VOCs 残留，必须进行预处理 脱附温度较高，脱附出的 VOCs 容易与氧气反应
沸石转轮吸附+蓄热式燃烧	处理净化效率高，连续运行稳定，技术成熟且安全可靠、操作维护简单，使用寿命长，对大风量、低浓度的有机废气处理经济性高，可适用于多种类的有机废气处理，适用范围广。 沸石不具备可燃性，不会引发溶剂反应	一次性投资成本高，运行成本较高； 不适宜处理小于 8000m ³ /h 以下风量的废气，对含有机硅成分较多的废气容易造成蓄热体堵塞，更换蓄热材料费用较高； 容易发生高沸点 VOCs 残留，必须进行预处理 脱附温度较高，脱附出的 VOCs 容易与氧气反应
吸附浓缩+蓄热式燃烧	造价相对较低，前期投入较少 蓄热式燃烧有一定的自我调节能力，抗干扰能力强，热回收效率 90%以上	脱附时有燃烧危险，风险相对较高，燃烧温度高，产生 NO _x ，吸附后的活性炭属于危险废物。

(3) 各种工艺的指标分析

几种组合治理技术的各项经济和技术指标列表于下，供企业选取时参考之用。

类型	治理技术	去除效率	建设成本	运行成本	安全系数	自动化程度	监控难度	占地面积
组合工艺	吸附浓缩+催化燃烧	> 90%	***	****	****	****	*	***
	吸附浓缩+蓄热式催化燃烧	> 90%	****	***	****	****	*	***
	沸石转轮吸附浓缩+蓄热式催化燃烧	> 90%	*****	***	****	*****	*	***
	吸附浓缩+直接燃烧	> 90%	***	*****	***	****	*	***
	沸石转轮吸附浓缩+蓄热式燃烧	> 90%	*****	***	****	*****	*	****
	吸附浓缩+蓄热式燃烧	> 90%	****	***	***	****	*	*****

说明：“*”越多，代表建设成本越高，运行成本越高，安全系数越高，自动化程度越高，监控难度越高，占地面积越大。

6.3. 环境管理

6.3.1. 总体要求

治理设施应遵循综合治理、循环利用、达标排放、总量控制的原则。工艺设计应本着成熟可靠、技术先进、经济适用的原则，并考虑节能、安全和操作简便。建设应按国家相关的基本建设程序或技术改造审批程序进行，总体设计应满足《建设项目环境保护设计规定》和《建设项目环境保护管理条例》的规定。

生产企业应把治理设施作为生产系统的一部分进行管理，治理设施应先于产生废气的生产工艺设备开启、后于生产工艺设备停机，并实现联动控制。经过治理后的废气排放应符合《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB51/2377）的规定，治理过程避免产生二次污染。治理设施噪声控制应符合《工业企业噪声控制设计规范》（GB/T 50087）和《工业企业厂界环境噪声排放标准》（GB 12348）的规定。

治理设施建设方应提供治理设施的使用要求和操作规程，明确吸附剂、吸收剂等耗材的更换周期。

6.3.2. 废气收集设施建设要求

使用溶剂型涂料、溶剂型胶粘剂的涂装、干燥及喷胶车间应密封，换气风量根据车间大小确定，保证 VOCs 废气捕集率不低于 95%。

调漆时应密闭调漆罐，否则在调漆点安装废气收集系统。

应规范涂料、稀释剂、固化剂、胶粘剂等含 VOCs 原辅材料的使用，限定区域存放，生产过程及生产间歇均应保持密封。

废气收集后需进入治理设施，可分车间单独处理，也可多车间废气集中到同一治理设施处理；

废气收集系统应保证与生产同时正常运行；

废气收集系统材质应防腐防锈，定期维护，存在泄漏时需及时修复。

6.3.3. 废气采样口建设要求

治理设施应在废气处理前后设置永久性采样口，采样口的设置应符合《气体参数测量和采样的固定位装置》（HJ/T 1）要求。

采样口应优先设置在垂直管道，避开烟道弯头和断面急剧变化的部位，距弯头、阀门、变径管下游方向不小于 6 倍直径，和距上述部件上游方向不小于 3 倍直径处。对矩形烟道，其当量直径 $D=2AB/(A+B)$ ，式中 A、B 为边长。采样口所在断面的气流速度最好在 5m/s 以上。若现场条件有限很难满足上述要求时，采样口所在断面与弯头等距离至少是烟道直径的 1.5 倍。

采样平台应有足够的工作面积使工作人员安全、方便的操作。平台面积应不小于 1.5m²，并设有 1.1m 高的护栏和不低于 10cm 的脚部挡板，采样平台的承重应不少于 200kg/m²，采样孔距平台面约为 1.2m~1.3m。

6.3.4. 企业管理要求

治理设备正常运行时废气排放应符合《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB 51/2377）的规定，且治理

设施不得超负荷运行。

治理工程应先于产生废气的生产工艺设备开启、后于生产工艺设备停机，并实现连锁控制。

现场应设置就地控制柜实现就地控制。就地控制柜应有集中控制端口，具备与集中控制室的连接功能，在控制柜显示设备的运行状态。

污染治理设施应和正常的生产设施一并管理，并配备专业管理人员和技术人员，治理设施启动前，应对人员进行培训，同时在系统运行后也要开展定期培训，使管理人员和技术人员掌握治理设备及其它附属设施的具体操作。培训内容主要为：

- （1）基本原理和工艺流程；
- （2）启动前的检查和启动应该满足的条件；
- （3）正常运行情况下设备的控制、报警和指示系统的状态和检查，保持设备良好运行的条件，以及必要时的纠正操作；
- （4）设备运行故障的发现、检查和排除；
- （5）事故或紧急状态下人工操作和事故排除方法；
- （6）设备日常和定期维护；
- （7）设备运行和维护记录；
- （8）其他事件的记录和报告。

废气的采样方法应满足《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）的要求，采样频率和检测项目应根据工艺控制要求确定。

每月应记录VOCs排放量（废溶剂、废弃物、废水或其他方

式输出生产工艺的量)、污染控制设备处理效率、排放监测等数据。

采用蓄热燃烧装置处理挥发性有机物时,燃烧室温度应位于700-900℃,应记录并保留运行时间及燃烧室的在线温度数据备查。

采用蓄热催化燃烧或催化燃烧装置处理挥发性有机物时,燃烧室温度应控制在300-400℃,应记录并保留运行时间及燃烧室的在线温度数据备查。

采用催化燃烧装置的设备其运行记录中必须包括催化剂种类、净化效率和空速、催化剂的装填、更换时间和数量。每日记录催化剂床进出口温度、压降等参数。

吸附装置应记录吸附材料种类、更换/再生周期、更换量,并每日记录操作温度等参数,同时还应记录更换下来后的吸附材料的处置方式。

其他污染控制设备,应记录保养维护事项,并每日记录主要操作参数。

应根据实际生产工况和治理设施的设计标准,建立相关的各项规章制度以及运行、维护和操作规程,明确耗材的更换周期和设施的检查周期,建立主要设备运行状况的台账制度,保证设施正常运行。

按照国家和地方相关污染源监测要求,自行或委托三方监测单位对厂区有组织排放废气和无组织排放废气进行定期监测,并对治理设施的治理效率定期评估。

6.3.5. 企业安全要求

当废气含有腐蚀性介质，需要采用防腐蚀材质的设备、管路和管件等，施工和验收应符合《工业设备及管道防腐蚀工程施工规范》（GB 50726）以及《工业设备及管道防腐蚀工程施工质量验收规范》（GB 50727）的规定。

制定污染治理设施突发环境事件应急演练方案，熟悉紧急情况下的处理措施。由于紧急事故或设备维修等原因造成治理设备停止运行时，应立即报告当地环境保护行政主管部门。

治理措施应该设置事故自动报警装置，并符合安全、事故防范的相关规定。

电力系统设计应满足《爆炸危险环境电力装置设计规范》（GB 50058）的要求。

治理系统与主体生产装置之间、治理系统与收集系统之间应安装阻火器（防火阀），阻火器的性能应符合《石油气体管道阻火器》（GB/T 13347）和《环境保护产品技术要求 工业有机废气催化净化装置》（HJ/T 389）的规定。

燃烧装置、吸附装置等的电气仪表不低于现场防爆等级，宜选用符合《爆炸性环境 第4部分：由本质安全型“i”保护的 设备》（GB3836.4）要求的本安型防爆器件。

燃烧装置应该设置有机废气浓度检测和报警连锁装置，当气体浓度达到有机废气爆炸下限的25%时，立即发出报警信号，启动安全放散装置。应该具有过热保护功能。

催化装置应该设置事故应急排空管，排空装置与冲稀阀、

报警联动，用排空放散防止爆炸。

吸附装置应该设置吸附床层温度控制系统，具体要根据处理对象确定临界温度，一般应该低于40℃，当吸附装置超过临界温度时候，应能自动报警，并立即启动降温装置。

燃烧装置的温度传感器应按照《温度传感器动态响应校准》（JJF 1049）的要求进行标定后使用。

直接燃烧和催化燃烧装置应进行整体保温，外表面温度应低于60℃。

直接燃烧和催化燃烧系统的管路系统和燃烧装置的防爆泄压设计，消防通道、防火间距、安全疏散的设计和消防栓的布置应符合《建筑设计防火规范》（GB 50016）的要求。

治理工程应按照《建筑灭火器配置设计规范》（GB 50140）的规定配置移动式灭火器。

治理工程统应具有短路保护和接地保护功能，接地电阻小于2Ω。

治理工程应该安装符合《建筑物防雷设计规范》（GB 50057）规定的避雷装置。

6.3.6. 环保部门监管

各级环境保护部门依法依规对家具制造企业生产全过程的VOCs收集、治理及排放进行监督管理，督促企业达标排放。

附件 2

四川省汽车涂装行业挥发性有机物 控制技术指南

目 录

1. 适用范围	39
2. 规范性引用文件	39
3. 术语和定义	40
4. VOCs 的产生及排放	43
4.1 行业生产工艺及排污节点	43
4.2 污染物排放	43
5. 最佳可行技术	44
5.1 清洁生产工艺	45
5.2 污染治理技术	48
5.3 环境管理	62

前 言

为贯彻执行《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》等法律法规，完善汽车涂装行业挥发性有机物控制技术支撑体系，指导和规范汽车涂装行业排污单位挥发性有机物控制，制定本指南。可作为四川省汽车涂装行业挥发性有机物治理工作的参考技术资料。

本指南起草单位：四川省环境保护科学研究院。

本指南主要起草人：叶 宏、钱 骏、陈军辉、姜 涛、
孙 蜀、杨怡阁

四川省汽车涂装行业挥发性有机物控制技术指南

1. 适用范围

本指南适用于小汽车、客车、货车驾驶舱、厢式货车、货车的整车喷涂企业在涂装过程中挥发性有机物的控制，主要包括喷漆室有机废气、流平室有机废气和烘干废气。

2. 规范性引用文件

GB 3836.4 爆炸性环境 第4部分：由本质安全型“i”保护的
的设备

GB 6514 涂装作业安全规程 涂漆工艺安全及其通风净化

GB 7691 涂装作业安全规程 安全管理通则

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB 14443 涂装作业安全规程 涂层烘干室安全技术规定

GB 14444 涂装作业安全规程 喷漆室安全技术规定

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 20101 涂装作业安全规程 有机废气净化装置安全技术
规定

GB 24409 汽车涂料中有害物质限量

GB 50016 建筑设计防火规范

GB 50019 工业建筑供暖通风与空气调节设计规范

GB 50051 烟囱设计规范

GB 50057 建筑物防雷设计规范

GB 50058 爆炸危险环境电力装置设计规范

GB 50140 建筑灭火器配置设计规范

GB 50160 石油化工企业设计防火规范

GB 50187 工业企业总平面设计规范

GB 50726 工业设备及管道防腐蚀工程施工规范

GB 50727 工业设备及管道防腐蚀工程施工质量验收规范

GB/T 13347 石油气体管道阻火器

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物
采样方法

GB/T 50087 工业企业噪声控制设计规范

HJ 2000 大气污染治理工程技术导则

HJ 2026 吸附法工业有机废气治理工程技术规范

HJ 2027 催化燃烧法工业有机气体治理工程技术规范

HJ/T 1 气体参数测量和采样的固定位装置

HJ/T 386 环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置

HJ/T 387 环境保护产品技术要求 工业废气吸收净化装置

HJ/T 388 环境保护产品技术要求 湿法漆雾过滤净化装置

HJ/T 389 环境保护产品技术要求 工业有机废气催化净化
装置

JJF 1049 温度传感器动态响应校准

DB 51/2377 四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标
准

污染源自动监控管理办法

3. 术语和定义

挥发性有机化合物 Volatile Organic Compounds (VOCs)

在293.15K条件下蒸气压大于或等于10Pa, 或者特定适用条

件下具有相应挥发性的除 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2CO_3 、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外，任何参加大气光化学反应的碳化合物。主要包括具有挥发性的非甲烷烃类（烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃）、含氧有机化合物（醛、酮、醇、醚等）、卤代烃、含氮有机化合物、含硫有机化合物等。

涂装 Coating

将涂料涂覆于基底表面形成具有防护、装饰或特定功能涂层的过程。

底漆 First Coating

直接涂到物体表面作为面漆坚实基础的涂料。

底色漆 Base Coating

表面需要涂装罩光清漆的色漆。

罩光清漆 Overcoat Varnish

涂于面漆之上形成保护装饰涂层的清漆。

溶剂型涂料 Solvent Coating

溶剂型涂料是以有机溶剂为分散介质而得到的涂料。

水性涂料 Waterborne Coating

用水作溶剂或者作分散介质的涂料。

粉末涂料 Powder Coating

粉末涂料是与一般涂料完全不同的形态，它是以微细粉末的状态存在的。由于不使用溶剂，所以称为粉末涂料。

高固体分涂料 High Solid with Content Coating

溶剂含量比传统涂料低得多的溶剂型涂料。一般指固体组分质量百分含量为60%~80%的溶剂型涂料。

爆炸极限 Explosive Limit

可燃气体或蒸气与空气混合后能发生爆炸的浓度范围称为爆炸极限。

爆炸极限下限 Lower Explosive Limit

爆炸极限的最低浓度值。

催化剂中毒 Catalyst Poisoning

由于某些物质的作用使催化剂的催化活性衰退或丧失的现象。

空速 Space Velocity

单位时间内单位体积催化剂处理的废气体积流量，称为空间速度，简称空速。单位为 $\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ ，简写为 h^{-1} 。

FID监测设备 Flame Ionization Detector

火焰离子化检测仪，对低浓度气体和有机蒸气具有很好灵敏度的检测器，优化的配置可以测不同的气体和有机蒸气。

净化效率 Purification Efficiency

治理工程或净化设备捕获污染物的量与处理前污染物的量之比，以百分数表示。计算公式如下：

$$\eta = \frac{C_1 Q_{sn1} - C_2 Q_{sn2}}{C_1 Q_{sn1}} \times 100\%$$

式中：

η ——治理工程或净化设备的净化效率，%；

C_1 、 C_2 ——治理工程或净化设备进口、出口污染物浓度， mg/m^3 ；

Q_{sn1} 、 Q_{sn2} ——治理工程或净化设备进口、出口标准状态下

干气体流量，m³/h。

4. VOCs 的产生及排放

4.1 行业生产工艺及排污节点

汽车涂装生产流程中，VOCs的产生工段主要是喷涂工段、流平工段以及烘干工段，现以小汽车的涂装生产为例，简要说明传统的4C 3B涂装生产工艺流程图。客车、货车驾驶舱、厢式货车、货车的表面涂装工序与其基本保持一致。

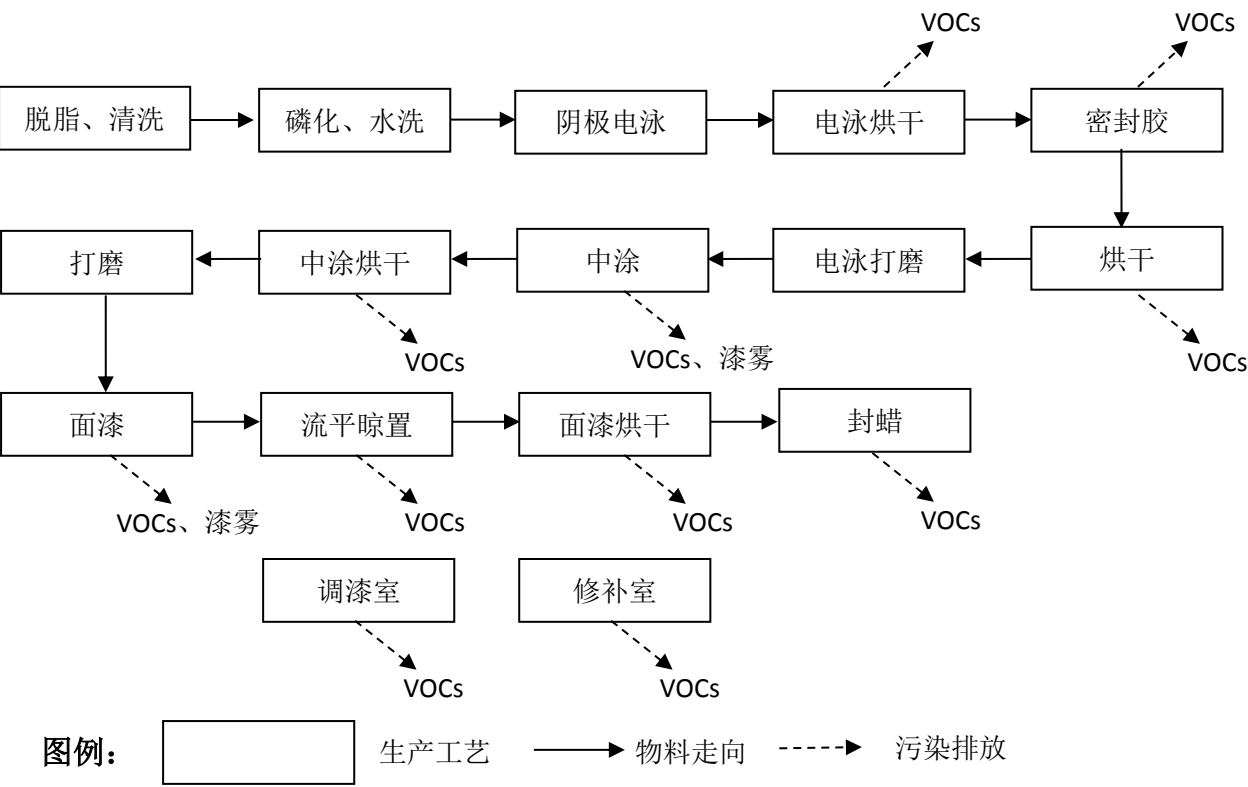


图4-1 传统4C 3B的小汽车涂装生产工艺

4.2 污染物排放

(1) 喷漆室废气

根据《涂装作业安全规程 喷漆室安全技术规定》(GB14444)规定，为维持喷涂的作业环境，喷漆室应在喷涂作业时连续换

风，换风速度应控制在 $0.25 \sim 1\text{m/s}$ 的范围内。喷漆室换风排气的废气主要组成成为喷漆挥发的有机溶剂，其主要成分为芳香烃、醇醚类、酯类有机溶剂，由于喷漆室的换气量大，所以排放的VOCs废气浓度较低，通常在 100mg/m^3 以下。另外，喷漆室的排气中经常还含有少量未处理完全的漆雾，特别是干式漆雾捕集喷漆室，排放废气中漆雾较多，可能对VOCs的处理产生不利影响，废气处理前必须预处理将其去除。

（2）流平室废气

面漆在喷涂之后烘干之前，要进行流平晾晒，将湿漆工件表面的溶剂型挥发气体在一定时间内挥发掉，以保证漆膜的平整度和光泽度，为防止流平室内有机溶剂聚集发生爆炸事故，流平室应连续换风，换风速度一般控制在 0.2m/s 左右，排风废气的成分与喷漆室排风废气的成分相近，但不含漆雾，有机废气的总浓度比喷漆室废气偏大，根据排风量大小不同，一般是喷漆室废气浓度的2倍左右，通常与喷漆室排风混合后集中处理。另外，调漆室、修补室和封蜡车间也会排放类似的有机废气。

（3）烘干废气

烘干废气的成分比较复杂，除包含有机溶剂、部分增塑剂或树脂单体等挥发成分，还包含热分解生成物、反应生成物。电泳底漆、密封胶、中涂与面漆烘干均有废气排出，烘干废气属于中、高浓度有机废气，由于工段不同，其成分、浓度与喷漆室废气、流平室废气差异较大。

5. 最佳可行技术

5.1 清洁生产技术

5.1.1 原料控制

采用环保型涂料可有效降低VOCs的排放总量。在汽车涂装中常见的低VOCs含量涂料有水性涂料、粉末涂料、高固体分涂料三种。

水性涂料：采用水性涂料替代有机溶剂型涂料是汽车涂装降低VOCs排放量的主要途径，也是降低汽车涂装火灾危险性主要措施之一。水性涂料包含浸用水性涂料、阳极电泳涂料、阴极电泳涂料、水性中涂、水性底色漆、水性防腐涂料、水性罩光涂料、自泳涂料、水性浆状粉末涂料等多种类型。在汽车涂装领域阴极电泳涂料的品种最多，用量最大。采用水性底色漆替代有机溶剂型底色漆，可削减车身涂装VOCs总排放量50%左右。

粉末涂料：粉末涂料理论上不含VOCs，但在烘干固化过程中可能散发出小分子的有机化合物。采用粉末和粉末浆涂料的成本仅为溶剂型涂料的15%~20%。当采用静电涂装法喷涂粉末涂料时，多余的喷涂粉末涂料可回收利用。在汽车金属零部件制造工业中已得到较多的应用。在汽车车身涂装领域，粉末涂料适用于中涂和罩光。粉末涂料的发展趋向是薄膜化（40 μm左右）和固化温度低温化（140℃以下），可达到节能目的。

高固体分涂料：由美国在20世纪80年代研究开发，在美国汽车工业使用较多，高固体分涂料采用低黏度的聚酯、丙烯酸树脂及高固体分氨基树脂制成，在汽车中涂、面涂和修补漆等

方面都得到了应用。通常溶剂型涂料的固体含量为30%~50%，而高固体分涂料的施工黏度固体含量在60%以上，达到65%~85%。由于它的施工性能及所需的施工条件与传统的溶剂型涂料相同，原有的涂装线不需改造就可采用。与水性涂料、粉末涂料相比，VOCs排放量的降幅虽然不够彻底，可在同样膜厚及施工条件下，随涂料的施工固体分提高，VOCs排放量的削减非常显著，如施工固体分提高10%，则VOCs削减可达20%~30%。

5.1.2 生产工艺改进

(1) 减少涂装和烘干工段

以最为传统的小汽车为例，其表面涂装工艺流程为4C 3B工艺，该工序属于最为基本的涂装烘干工序。

4C 3B工艺：底涂 → 底涂烘干 → 中涂 → 中涂烘干 → 色漆 → 清漆 → 面涂烘干

可以通过涂装工艺升级，将涂装和烘干工段减少，变为3C 2B工艺、3C 1B工艺（湿碰湿技术）甚至2C 1B工艺。

3C 2B工艺：中涂 → 中涂烘干 → 色漆 → 清漆 → 面涂烘干

3C 1B工艺：中涂 → 色漆 → 清漆 → 面涂烘干

2C 1B工艺：色漆（具有部分中涂功能或者要求电泳后很平整） → 清漆 → 面涂烘干

3C 1B工艺可比4C 3B工艺减少VOCs排放40%左右，降低能耗15%左右，减少CO₂排放4%左右，降低中涂消耗40%左右。

2C 1B工艺要比4C 3B工艺的成本降低50%左右，减少VOCs排放87%左右，减少CO₂排放52%左右，废弃物排放减少40%左

右。

（2）提高涂着效率。

提高涂着效率，不仅可以减少VOCs排放量，还能降低涂装成本。提高涂着效率的主要措施如下：

①改善和提高喷涂的一次合格率；

②提高喷涂操作人员的熟练程度和优化操作手法；

③减少换色产生的浪费（减少喷杯数，减少换色次数及容量）；

④采用静电喷涂设备（其中弹匣式供漆的静电涂装法，可大幅度地缩小换色容量，能减少换色时涂料和溶剂的损失，清洗溶剂可减少93%以上）；

⑤垂直对涂面进行喷涂（对工件倾斜 $10^{\circ} \sim 20^{\circ}$ ，则涂着效率变化10%~20%）。

（3）用机器人喷涂替代人工喷涂

当采用人工喷涂时，为了保障工人的职业健康，必须将喷涂房内的含VOCs气体在达到一定浓度之前排入VOCs处理系统进行处理。此时，进入VOCs处理系统的废气性质为大风量、低浓度废气。而采用机器人喷涂时，由于其工作效率不受气体中VOCs浓度的影响，仅需要补充一定量的新鲜空气，控制车间内的VOCs浓度不大于爆炸下限的25%即可。此时，排入VOCs处理系统的废气性质为中风量、中浓度废气。废气量的下降，可有效简化处理流程，降低系统造价，节省运行费用。

（4）其他措施

①使用涂料中的相关成分需要符合《汽车涂料中有害物质限量》（GB 24409）中的相关要求。

②加强涂料和溶剂的管理，溶剂和含溶剂物料容器间的转移宜通过管道输送或桶泵输送，除必要的操作时段外，其余时段含挥发性有机物的容器必须密封或加盖，减少有机溶剂的挥发，加强清洗溶剂的回收再利用。已开盖的或非密封的含挥发性有机物的物料须设置专门的收纳储存场所，并设有排气及净化系统。

③含挥发性有机物的清洁抹布等材料，使用后须收纳到密闭的容器中，清洗等过程产生的废溶剂和废料须及时密闭收存，按照国家固体废物污染环境防治法有关要求进行管理、处置。。

④专门设置指定的油漆间或密闭场所进行油漆的配置和调色，调漆间按负压设计要求设置排气净化系统。

⑤开发或引进移动式喷漆雾捕集装置，将涂装过程中产生的漆雾向周围空气的散发率控制在10%以下。

⑥对于客车、货车驾驶舱、厢式货车、货车的表面涂装，建议设置通风量与喷枪数量的联动系统，确保排风中有机废气浓度在一定可控范围内波动，保证后续处理装置的净化效率。

5.2 污染治理技术

5.2.1 企业排放量分析

按照企业的生产规模和VOCs排放量，将企业分为中型排污企业和大型排污企业。中型排污企业的两项条件均满足，则可认定为中型排污企业。符合表中大型排污企业的任意一项条件，

则直接认定为大型排污企业，见表5-1。

表5-1 企业排污规模分类

企业排污规模	企业年产值	VOCs 年排放量
	(万元/年)	(吨/年)
中型排污企业	< 5000	< 100
大型排污企业	≥ 5000	≥ 100

5.2.2 VOCs 废气的收集

汽车涂装行业的VOCs废气应建立喷漆室、流平室、烘干房、调漆室和修补室废气收集系统，废气的收集方式分为全面收集与局部收集等两种方式。

全面收集：是为了将车间内的所有生成的VOCs全数收集处理而进行的。按照气流方向，可分为上吸式和下吸式，上吸式系统简单，投资少，但是VOCs的运动途径经过人的呼吸区，会对职工身体造成一定的负面影响。下吸式可以更好的保护工人的身体健康，但是吸气系统设计复杂，投资高。

局部收集：是通过集气罩来实现的，通过VOCs污染物相对于空气的比重来确定集气罩的安装位置，可提高VOCs的收集比例，目前主要安装位置分别在污染源的上方、侧方或下方。集气罩按照捕集原理，可以分为密闭型、包围型、捕集型和诱导型等4类。

(1) 密闭型

集气罩完全密封，罩子把污染源局部或整体密闭起来，使污染物的扩散被限制在一个很小的密闭空间。同时，从罩子内排出一定量的空气，使罩内保持一定的负压，罩外空气经过罩

上的缝隙流入罩内，防止污染物外逸。

（2）包围型

集气罩属于半密闭型，不受周围气流影响，对人体健康有一定保护作用。把产生VOCs的操作工段放在罩内进行，人在罩外操作。吸风口位置有上吸式、下吸式和上下联合抽气式。

（3）捕集型

由于工艺条件限制，污染源设备较大，无法密闭时，只能在污染物附近设置捕集型集气罩，它是利用废气本身的运动方向（如热气上升等）在污染物移动方向等待并加以捕集。

（4）诱导型

这种集气罩对于气态污染物的捕捉方向与污染物本身运动方向不一致，例如对工业槽设置的槽边集气罩，废气由槽内向上运动，集气罩对污染物进行侧方诱导，让污染物从侧向排出。这样既不影响工艺操作，废气排出时又不经过人的呼吸区。

表5-2 不同废气收集方式比较

全面收集	设置区域	喷漆室、烘干房、调漆室、修补室、流平室
	气体收集效率	90%以上
	特征	室内污染源分布广、污染点多、污染面积大、污染物不易捕捉
局部收集	设置区域	固定喷涂点、调漆室、修补室
	气体收集效率	80-90%
	特征	固定污染源、污染源数量少

废气收集原则：

（1）废气收集应与生产工艺协调一致，宜不影响工艺操作。在保证收集能力的前提下，应力求结构简单，便于安装和维护

管理。

(2) 集气方向尽可能与污染气流运动方向一致，避免和减弱干扰气流和送风气流等对吸气气流的影响。

(3) 采用局部收集时使用集气罩，应保持罩口呈现微负压状态，且罩内负压均匀。

5.2.3 汽车涂装行业 VOCs 处理技术选择原则

由于不同汽车涂装企业所用涂料和产污工段均有不同，导致产生的有机废气在气量、浓度和组分上存在较大差异。因此 VOCs 处理工艺的选择必须结合废气的规模、污染物种类和浓度、企业经济状况等实际情况选择适合的处理工艺，总体应该遵循以下5个原则。

分类处理。由于汽车涂装生产流程中，喷漆室、调漆室、修补室、流平室等工段产生的废气属于大风量、低浓度的常温含VOCs废气。烘干房产生的废气为中、高浓度的高温含VOCs废气。废气浓度、温度等物理特性的差异，决定了如果将两类气体收集后合并处理，相较于分类单独处理会造成处理设施建设成本和运行成本大幅上升，不利于企业进行有效的成本控制。

资源回收利用。结合VOCs的浓度和实际成分，尽量提高废气收集率，优先选择能够对废气中VOCs进行回收利用的技术方案。回收下来的有机物可以用于生产或出售，降低治理成本。

处理达标。项目建设应按国家相关的基本建设程序或技术改造审批程序进行，总体设计应满足《建设项目环境保护设计规定》和《建设项目环境保护管理条例》的规定。经过治理后

的废气排放应符合《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB 51/2377）中的相关规定。治理过程避免产生二次污染。治理设施噪声控制应符合《工业企业噪声控制设计规范》（GB/T 50087）和《工业企业厂界环境噪声排放标准》（GB 12348）的规定。

效率稳定。生产企业应把治理设施作为生产系统的一部分进行管理，应根据待处理废气的参数和要求，选用适合企业实际、处理效率稳定的废气处理技术。尽量选择运行、操作、维护及管理简便易行，自动化程度高的技术方案，减少人为操作导致处理效果不稳定的可能性。

经济实用。在保证稳定达到排放要求的基础上，选择与企业经济承受能力相适应，建设成本和运行成本较低，经济实用的技术工艺；建设中充分利用地形和可用场地面积，缩短废气管网长度，降低废气处理能耗，节约成本。尽量采用经济节能型工艺设备，减少处理设施的数量。

5.2.4 汽车涂装行业 VOCs 处理技术选择基本方法

首先对企业产生VOCs的工段进行分析，并对产生气量和浓度、温度、湿度等参数进行测量，作为处理工艺选择的基础资料。根据《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB51/2377），确定经过处理后VOCs的排放浓度，结合测量得到的原始废气浓度，计算VOCs处理工艺需要达到的处理效率，将可达到该处理效率的处理工艺作为备选。其次，以适宜温度范围、预处理复杂程度作为条件，筛选备选的VOCs处理工艺。

再通过企业的经济状况，筛选建设成本和运行成本、自动化程度都适宜的VOCs处理工艺。

5.2.5 汽车涂装行业 VOCs 预处理技术

在大多数情况下，VOCs在处理之前要进行一定的预处理，颗粒物、油雾、催化剂毒物及难脱附的气态污染物和气体湿度过大均会导致堵塞吸附材料微孔，降低吸附容量，因此在进入吸附床层之前应尽可能的除去。预处理一般包括：除去颗粒物、油雾、催化剂毒物及难脱附的气态污染物等，并调节气体温度、湿度、浓度和压力等以满足后续处理工艺要求。进入吸附系统的废气温度一般应低于40℃。颗粒物的去除宜采用过滤及洗涤等方法，保证进入后续处理装置的废气中颗粒物浓度低于1mg/m³。同时，进入吸附系统的含易燃、易爆VOCs废气浓度应控制在其爆炸极限下限的25%以下。对于含有混合VOCs的废气，其控制浓度P应低于最易爆炸组分或混合气体爆炸极限下限值的25%，即 $P < \min(P_e, P_m) \times 25\%$ ， P_e 为最易爆炸组分爆炸极限下限值（%）， P_m 为混合气体爆炸极限下限值（%）， P_m 按下式进行计算：

$$P_m = (P_1 + P_2 + \dots + P_n) / (V_1/P_1 + V_2/P_2 + \dots + V_n/P_n)$$

式中：

P_m ——混合气体爆炸极限下限值，%；

$P_1, P_2, \dots, P_n$ ——混合气体中各组分的爆炸极限下限值，%；

$V_1, V_2, \dots, V_n$ ——混合气体中各组分所占的体积百分数，%；

n——混合含VOCs废气中所含有机化合物的种类数量。

表5-3列出了部分适用于汽车涂装企业开展VOCs治理的预处理技术，企业可根据废气的性质选择一种或多种预处理工艺串联使用。

表5-3 预处理工艺简介

预处理工艺	目的及作用
冷却	降温
过滤	去除油雾（漆雾）及水分
洗涤	去除油雾（漆雾）及颗粒物
喷淋	去除颗粒物及催化剂毒物
吸收	去除催化剂毒物

5.2.6 汽车涂装行业有机废气处理技术

（1）吸附

吸附浓缩技术是利用各种固体吸附材料（如活性炭（包括活性炭纤维）、分子筛、活性氧化铝和硅胶等）对排放废气中的VOCs进行吸附浓缩，同时达到净化废气的目的。吸附工艺主要分为吸附段和脱附段。

吸附段需要注意的事项主要有：

①在理想状态下，中低浓度 VOCs（一般在 $<1000\text{mg}/\text{m}^3$ ）净化效率能达到 90%以上，但吸附材料吸附能力接近饱和时，吸附效率显著降低，无法保证处理后废气稳定达标排放，同时，目前没有成熟可靠、经济实用的技术对吸附材料的吸附能力变化情况进行实时监测分析，因此吸附工艺一般与其他处理工艺组合使用。

②在不使用深冷、高压的条件下，可有效回收有价值的有

机物组分。

③吸附剂应选择具有大比表面和孔隙率的；具有良好选择性的；吸附能力强，吸附容量大的；易于再生；机械强度、化学稳定性、热稳定性好；使用寿命长的。

④更换填料或是运行维护过程中产生的固废以及危险废物按照国家固体废物污染环境防治法有关要求进行管理、处置。

⑤固定床吸附器应符合《环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置》（HJ/T 386）的规定。吸附层的风速应根据吸附剂的材质、结构和性能共同确定。

⑥常用的吸附剂有两类，分别为活性炭吸附剂和沸石分子筛吸附剂。

（a）活性炭吸附剂特点：操作简单，吸附能力强，吸附效果好，可以对活性炭进行再生，重新使用。

（b）沸石分子筛吸附剂特点：作为离子型吸附剂，吸附选择性强，吸附能力强，材料不燃烧，因此在较高的温度下，吸附效率仍然比较高，同时，脱附温度也相应较高。

表5-4 部分活性炭物性参数

性质	单位	粒状活性炭	粉状活性炭	活性炭纤维
真密度	g/cm ³	2.0-2.2	1.9-2.2	0.2-0.8
粒密度	g/cm ³	0.6-1.0	-	-
堆积密度	g/cm ³	0.35-0.6	0.15-0.6	0.03-0.05
孔隙率	%	33-45	45-75	50-80
细孔容积	cm ³ /g	0.5-1.1	0.5-1.4	0.6-1.1
平均孔径	Å	1.2-4.0	1.5-4.0	5.0-14.0
比表面	m ² /g	700-1500	700-1600	800-2000

⑦吸附装置用于处理易燃、易爆气体时，应符合安全生产及事故防范的相关要求。除控制处理气体的浓度外，在管道系统的适当位置，应安装符合《石油气体管道阻火器》（GB/T 13347）规定的阻火装置。接地电阻应小于 2Ω 。

脱附段需要注意的事项主要有：

①脱附操作可采用升温、降压、置换、吹扫和化学转化等脱附方式或几种方式的组合。

③脱附气源可采用热空气、热烟气和低压水蒸气。

③当回收脱附产物时，应保证脱附后气体达到设计要求的冷却水平。

④有机溶剂的脱附宜选用水蒸气和热空气，当回收的有机溶剂沸点较低时，冷凝水宜使用低温水；对不溶于水的有机溶剂冷凝后直接回收，对溶于水的有机溶剂应进一步分离回收。

⑤采用活性炭作为吸附材料时，脱附气体的温度宜控制在 120°C 以下；采用沸石分子筛作为吸附材料时，脱附气体的温度宜控制在 220°C 以下。

（2）直接燃烧

直接燃烧分为常规直接燃烧（TO）和蓄热式燃烧（RTO）。它利用辅助燃料燃烧所发生热量，把可燃的含VOCs气体温度提高到 $700-900^{\circ}\text{C}$ 的区间，从而发生氧化分解。由于燃烧设备可于较短时间内进入工作状态，非常适合用于高浓度废气及间歇性排放工艺。蓄热式燃烧（RTO）处理系统中加温和氧化分解产生的热能利用具有高热容量的陶瓷蓄热体作为蓄热系统，实现

换热效率达到90%以上的节能效果。

使用直接燃烧时，应注意：

①净化效率高，能达到95%以上，连续运行稳定，技术成熟且安全可靠、操作维护简单，使用寿命长。

②一次性投资成本高，运行成本较高。

③严格控制进口VOCs的浓度，使其入口浓度必须远低于爆炸下限，控制在一个安全的水平。

④不适宜处理小于8000m³/h以下风量的废气，对含有机硅成分较多的废气容易造成蓄热体堵塞，更换蓄热材料费用较高。

（3）催化燃烧

催化燃烧分为常规催化燃烧（CO）和蓄热式催化燃烧（RCO）。利用结合在高热容量陶瓷蓄热体上的催化剂，使VOCs在300~400℃的较低温度下，氧化为H₂O和CO₂。蓄热式催化燃烧（RCO）的处理系统加热和氧化产生的热量被蓄热体储存并用以加热待处理废气，以提高换热效率。

使用蓄热催化燃烧时，应注意：

①净化效率较高，能达到95%以上，比蓄热式燃烧节约25%~40%运行费用，其热回收效率可达90%以上；较少产生NO_x和SO_x，不受水气含量影响。

②催化剂的选择需要与处理对象相吻合，严格避免催化剂的中毒。在汞、铅、锡、锌等金属蒸气和磷、磷化物、砷等存在时，随使用时间的延长，这些物质覆盖在催化剂表面，催化剂将失去活性。卤素和大量的水蒸气存在时，催化剂活性暂时

衰退；当这些物质不存在时，其活性在短期内即可恢复。尘埃、金属锈、煤灰、硅和有机金属化合物等覆盖在催化剂表面上，将影响废气中可燃成分与催化剂表面接触，从而使催化剂活性降低。

③催化剂的工作温度应低于 700°C ，并能够承受 900°C 短时间的高温冲击，设计工况下催化剂使用寿命应大于8500h。

④设计工况下蓄热式催化燃烧装置中蓄热体的使用寿命应大于24000h。

⑤催化燃烧装置预热室的预热温度宜控制在 $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$ ，不宜超过 400°C 。

⑥催化剂床层的设计空速应考虑催化剂的种类、载体的型式、废气的组分等因素，宜大于 10000h^{-1} ，但不宜大于 40000h^{-1} 。

（4）冷凝

废气中的VOCs在冷凝器中冷凝，通过降低气体温度使VOCs达到过饱和后从气体中液化出来而得到净化，冷凝下来的有机物可以回收利用。

使用冷凝法时，应注意：

①主要用于处理高浓度废气，特别是组分比较单纯的、有一定回收经济价值的废气，净化效率为50%-80%。

②冷凝法吸收效率波动幅度大，可作为燃烧或吸附处理的预理工段，特别是VOCs含量较高时，可通过冷凝回收降低后续净化装置的操作负担。

④可处理含有大量水蒸气的高温蒸汽。

④冷凝法对废气的处理程度受到冷凝温度限制，要处理效率高或处理低浓度废气时，需要将废气冷却到非常低的温度，经济上不合算。

5.2.7 汽车涂装行业有机废气治理组合技术

通过对废气的成分进行分析，汽车涂装行业废气中VOCs废气通常分为两类：一类为常温的中低浓度（ $<1000\text{mg}/\text{m}^3$ ）废气，根据该废气特性，通常采用物理吸附-（回收）-销毁的处置方法。一类为高温（ 100°C - 200°C ）的中高浓度（ 2000 - $8000\text{mg}/\text{m}^3$ ）废气，根据该废气特性，通常采用销毁的处置方法。

常温的中低浓度（ $<1000\text{mg}/\text{m}^3$ ）废气处理采用物理吸附-（回收）-销毁法，具体分为三个步骤，其一为使用介质对产生的原始常温、大风量、低浓度VOCs进行吸收，并将其中的污染物转移到介质上；其二为通过特定条件，将介质吸收的有机污染物释放出来，成为小风量、高浓度的含VOCs废气；并采用物理冷凝法，将VOCs转换为液态回收利用。其三为将通过回收后（可省略）的VOCs通过燃烧，转换为无机物，以达到对小风量、高浓度有机废气进行销毁的目的。其中，步骤一及步骤三为治理VOCs的必要步骤，企业可根据废气是否具备回收价值选择实施或省略步骤二中的回收工段。

中高温（ 100°C - 200°C ）的中高浓度（ 2000 - $8000\text{mg}/\text{m}^3$ ）废气采用销毁法，使VOCs加热后通过燃烧，转换为无机物，以达到对中高浓度VOCs进行销毁的目的。

表 5-5 汽车涂装行业 VOCs 治理技术推荐

废气性质	企业规模	步骤一适用的处理工艺	步骤二适用的处理工艺	步骤三适用的处理工艺
常温中低浓度	中型排污企业	活性炭吸附（浓缩）	冷凝	直接燃烧、催化燃烧
	大型排污企业	活性炭吸附（浓缩） 沸石分子筛吸附（浓缩）	冷凝	直接燃烧、催化燃烧
高温中高浓度	中型及大型排污企业	-	-	直接燃烧

（1）典型组合处理技术介绍

活性炭吸附浓缩（沸石分子筛吸附浓缩）+蓄热催化燃烧（蓄热式燃烧）

首先采用活性炭（沸石分子筛）对废气中的VOCs进行吸附浓缩，通过升温脱附，将大风量、低浓度的含VOCs废气转变为小风量、高浓度的含VOCs废气，再通过蓄热催化燃烧（蓄热式燃烧）对其进行销毁处理。

（2）典型组合处理技术的优缺点分析

表5-6 组合技术特点比较

典型组合技术	优点	缺点
活性炭吸附浓缩+蓄热式燃烧	造价相对较低，前期投入较少 蓄热式燃烧有一定的自我调节能力，抗干扰能力强，热回收效率90%以上	脱附时有燃烧危险，风险相对较高 燃烧温度高，产生 NO _x
活性炭吸附浓缩+蓄热催化燃烧	造价相对较低，前期投入较少 起燃温度低，节约能源，处理效率高，无二次污染	催化剂成本高，存在中毒和寿命问题 脱附时有燃烧危险，风险相对较高
沸石分子筛吸附浓缩+蓄热式燃烧	沸石不具备可燃性，不会引发溶剂反应 吸收 VOCs 产生的压降低，电耗少	造价高，维护成本高 容易发生高沸点 VOCs 残留，必须进行预处理，脱附温度较高，脱附出的 VOCs 容易与氧气反应
沸石分子筛吸附浓缩+蓄热催化燃烧	沸石不具备可燃性，不会引发溶剂反应 吸收 VOCs 产生的压降低，电耗少 起燃温度低，节约能源，处理效率高，无二次污染	造价高，维护成本高 容易发生高沸点 VOCs 残留，必须进行预处理，脱附温度较高，脱附出的 VOCs 容易与氧气反应

5.2.8 各种处理技术的指标分析

几种治理技术的各项经济和技术指标列于表5-7，供企业技术选择时参考之用。

表 5-7 治理技术的经济、技术参数简表

类型	治理技术	净化效率	建设成本	运行成本	安全系数	自动化程度	监控难度	占地面积
单一技术	蓄热式燃烧	> 95% (仅限高浓度)	***	***	****	*****	*	***
组合技术	活性炭吸附浓缩+蓄热式燃烧	> 90%	****	***	***	*****	*	*****
	活性炭吸附浓缩+蓄热催化燃烧	> 90%	****	***	****	*****	*	***
	活性炭吸附浓缩+直接燃烧	> 90%	***	*****	***	*****	*	***
	活性炭吸附浓缩+催化燃烧	> 90%	***	*****	****	*****	*	***
	沸石分子筛吸附浓缩+蓄热催化燃烧	> 90%	*****	***	****	*****	*	***
	沸石分子筛吸附浓缩+蓄热式燃烧	> 90%	*****	***	****	*****	*	****

说明：“*”越多，代表建设成本越高，运行成本越高，安全系数越高，自动化程度越高，监控难度越高，占地面积越大。

5.2.9 二次污染控制

废气预处理过程中产生的废水应进行集中收集，并通过处理达到相应标准后排放。

废气预处理过程中产生的颗粒物、废渣及更换后的过滤材料、催化剂，应按照国家固体废物污染环境防治法有关要求进行管理、处置。

燃烧后产生的二次污染物应采用吸收等方法进行处理后达标排放。

噪声的控制应满足《工业企业噪声控制设计规范》（GB/T 50087）和《工业企业厂界环境噪声排放标准》（GB 12348）的

相关规定。

5.3 环境管理

5.3.1 汽车涂装行业 VOCs 排放设施

企业的车间或生产设施排气筒应在规定的监控位置设置采样口和永久监测平台，采样口的设置应符合《气体参数测量和采样的固定位装置》（HJ/T 1）要求，同时设置规范的永久性排污口标志。还应在处理设施进、出口处设置采样孔，并满足相关的采样设置条件。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。监测平台面积应不小于4m²，并设有1.1m高的护栏和不低于10cm的脚部挡板，监测平台的承重应不少于200kg/m²，采样口距平台面约为1.2m~1.3m高度，监测平台距地面大于5m时需安装旋梯、“Z”字梯或升降电梯。

企业应将挥发性有机废气终端治理设备信息接入中控系统；大型排污企业应对挥发性有机废气末端处理装置安装在线监测系统，鼓励中型排污企业对挥发性有机废气末端处理装置安装在线监测系统。污染源排放在线监测系统的安装及运行维护，按照有关法律、《污染源自动监控管理办法》中相关要求及国家和四川省的相关法律和规定执行。使用的FID监测设备必须为本质安全型设备或按相应防爆等级的安装要求进行安装。

5.3.2 企业管理要求

保证涂装生产过程中单位涂装面积的VOCs排放总量满足《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB51/2377）中相关规定。治理设备正常运行中废气排放应符合《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB51/2377）中相关规

定，且治理设施不得超负荷运行。

治理工程应先于产生废气的生产工艺设备开启、后于生产工艺设备停机，并实现连锁控制。

现场应设置就地控制柜实现就地控制。就地控制柜应有集中控制端口，具备与集中控制室的连接功能，在控制柜显示设备的运行状态。

污染治理设施应和正常的生产设施一并管理，并配备专业管理人员和技术人员，治理设施启动前，应对人员进行培训，同时在系统运行后也要开展定期培训，使管理人员和技术人员掌握治理设备及其它附属设施的具体操作。培训内容主要为：

- （1）基本原理和工艺流程；
- （2）启动前的检查和启动应该满足的条件；
- （3）正常运行情况下设备的控制、报警和指示系统的状态和检查，保持设备良好运行的条件，以及必要时的纠正操作；
- （4）设备运行故障的发现、检查和排除；
- （5）事故或紧急状态下人工操作和事故排除方法；
- （6）设备日常和定期维护；
- （7）设备运行和维护记录；
- （8）其他事件的记录和报告。

废气的采样方法应满足《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）的要求，采样频率和检测项目应根据工艺控制要求确定。

每月应记录VOCs排放量（废溶剂、废弃物、废水或其他方式输出生产工艺的量）、污染控制设备处理效率、排放监测等

数据。

采用蓄热燃烧装置处理 VOCs 时，燃烧室温度应保持在 700-900℃ 之间，应记录并保留运行时间及燃烧室的在线温度数据备查。

采用蓄热催化燃烧或催化燃烧装置处理挥发性有机物时，燃烧室温度应保持在 300-400℃ 之间，应记录并保留运行时间及燃烧室的在线温度数据备查。

采用催化燃烧装置的设备，其运行记录中必须包括催化剂种类、净化效率和空速、催化剂的装填、更换时间和数量。每日记录催化剂床进出口温度、压降等参数。

吸附装置应记录吸附材料种类、更换/再生周期、更换量，并每日记录操作温度等参数，同时还应记录更换下来后的吸附材料的处置方式。

其他污染控制设备，应记录保养维护事项，并每日记录主要操作参数。

应根据实际生产工况和治理设施的设计标准，建立相关的各项规章制度以及运行、维护和操作规程，明确耗材的更换周期和设施的检查周期，建立主要设备运行状况的台账制度，保证设施正常运行。

按照国家和地方相关污染源监测要求，自行或委托三方监测单位对厂区有组织排放废气和无组织排放废气进行定期监测，并对治理设施的治理效率定期评估。

5.3.3 企业安全要求

当废气含有腐蚀性介质，需要采用防腐蚀材质的设备、管

路和管件等，施工和验收应符合《工业设备及管道防腐蚀工程施工规范》（GB 50726）以及《工业设备及管道防腐蚀工程施工质量验收规范》（GB 50727）的规定。

制定污染治理设施突发环境事件应急演练方案，熟悉紧急情况下的处理措施。由于紧急事故或设备维修等原因造成治理设备停止运行时，应立即报告当地环境保护行政主管部门。

治理措施应该设置事故自动报警装置，并符合安全、事故防范的相关规定。

电力系统设计应满足《爆炸危险环境电力装置设计规范》（GB 50058）的要求。

治理系统与主体生产装置之间、治理系统与收集系统之间应安装阻火器（防火阀），阻火器的性能应符合《石油气体管道阻火器》（GB/T 13347）和《环境保护产品技术要求 工业有机废气催化净化装置》（HJ/T 389）的规定。

燃烧装置、吸附装置等的电气仪表不低于现场防爆等级，宜选用符合《爆炸性环境 第4部分：由本质安全型“i”保护的 设备》（GB3836.4）要求的本安型防爆器件。

燃烧装置应该设置VOCs浓度检测和报警连锁装置，当气体浓度达到VOCs爆炸下限的25%时，立即发出报警信号，启动安全放散装置。应该具有过热保护功能。

催化装置应该设置事故应急排空管，排空装置与冲稀阀、报警联动，用排空放散防止爆炸。

吸附装置应该设置吸附床层温度控制系统，具体要根据处理对象确定临界温度，一般应该低于40℃，当吸附装置超过临

界温度时候，应能自动报警，并立即启动降温装置。

燃烧装置的温度传感器应按照《温度传感器动态响应校准》（JJF 1049）的要求进行标定后使用。

直接燃烧和催化燃烧装置应进行整体保温，外表面温度应低于60℃。

直接燃烧和催化燃烧系统的管路系统和燃烧装置的防爆泄压设计、消防通道、防火间距、安全疏散的设计和消防栓的布置应符合《石油化工企业设计防火规范》（GB 50160）的要求。

治理工程应按照《建筑灭火器配置设计规范》（GB 50140）的规定配置移动式灭火器。

治理工程应具有短路保护和接地保护功能，接地电阻小于2Ω。

治理工程应该安装符合《建筑物防雷设计规范》（GB 50057）规定的避雷装置。

5.3.4 环保部门监管

各级环境保护部门依法依规对家具制造企业生产全过程的VOCs收集、治理及排放进行监督管理，督促企业达标排放。

附件3

四川省石化行业挥发性有机物 控制技术指南

目 录

1. 适用范围	70
2. 规范性引用文件	70
3. 术语和定义	72
4. 石化行业生产工艺及挥发性有机污染物排放	75
4.1 石化行业生产工艺及排污节点	75
4.2 挥发性有机污染物排放	76
5. 石化行业挥发性有机污染物控制技术	81
5.1 吸附法	81
5.2 吸收法	84
5.3 冷凝回收法	85
5.4 膜分离油气回收法	85
5.5 直接焚烧法	86
5.6 催化燃烧法	87
5.7 泄漏检测与修复技术	88
5.8 典型组合处理技术	89
5.9 各种处理技术的指标分析	90
6. 石化行业挥发性有机污染物最佳控制可行技术	90
6.1 最佳控制技术选择原则和方法	90
6.2 最佳可行控制技术选择	92
7. 控制技术监管要求	99
7.1 企业监管要求	99
7.2 环保部门监管要求	106

前 言

为贯彻执行《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》等法律法规，完善石化行业挥发性有机物控制技术支撑体系，指导和规范石化行业排污单位挥发性有机物控制，制定本指南。可作为四川省石化行业挥发性有机物治理工作的参考技术资料。

本指南起草单位：四川省环境保护科学研究院。

本指南主要起草人：叶 宏、钱 骏、陈军辉、姜 涛、
孙 蜀、杨怡阁

四川省石化行业挥发性有机物控制技术指南

1. 适用范围

本指南适用于四川省石化行业企业生产全过程的挥发性有机物排放管理，主要包含石油炼制、石油化学工业企业。

2. 规范性引用文件

本指南引用下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本（包括所有的修改单）适用于本指南。

GB 8978 污水综合排放标准

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB 14554 恶臭污染物排放标准

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 20950 储油库大气污染物排放标准

GB 20951 汽油运输大气污染物排放标准

GB 31570 石油炼制工业污染物排放标准

GB 31571 石油化学工业污染物排放标准

GB 31572 合成树脂工业污染物排放标准

GB 38364 爆炸性环境 第4部分：由本质安全型“i”保护的
的设备

GB 50016 建筑设计防火规范

GB 50019 工业建筑供暖通风与空气调节设计规范

GB 50051 烟囱设计规范

GB 50057 建筑物防雷设计规范

GB 50058 爆炸危险环境电力装置设计规范

GB 50187 工业企业总平面设计规范

GB 50726 工业设备及管道防腐蚀工程施工规范

GB 50727 工业设备及管道防腐蚀工程施工质量验收规范

GB/T 8017 石油产品蒸气压测定法（雷德法）

GB/T 13347 石油气体管道阻火器

GB/T 50087 工业企业噪声控制设计规范

HJ 38 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定
气相色谱法

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

HJ 733 泄漏和敞开液面排放的挥发性有机物检测技术导
则

HJ 734 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 2000 大气污染治理工程技术导则

HJ 2026 吸附法工业有机废气治理工程技术规范

HJ 2027 催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

HJ/T 1 气体参数测量和采样的固定位装置

HJ/T 386 环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置

HJ/T 389 环境保护产品技术要求 工业有机废气催化净化
装置

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

SH/T 3002 石油库节能设计导则

SH/T 3007 石油化工储运系统罐区设计规范

QSH 0546 石化装置挥发性有机化合物泄漏检测规范

DB 12/524 工业企业挥发性有机物排放控制标准

DB 13/2322 工业企业挥发性有机物排放控制标准

DB51/2377 四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准
污染源自动监控管理办法

3. 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

挥发性有机化合物 Volatile Organic Compounds (VOCs)

在293.15K条件下蒸气压大于或等于10Pa，或者特定适用条件下具有相应挥发性的除CH₄、CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外，任何参加大气光化学反应的碳化合物。主要包括具有挥发性的非甲烷烃类（烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃）、含氧有机化合物（醛、酮、醇、醚等）、卤代烃、含氮有机化合物、含硫有机化合物等。

石油炼制工业 Petroleum Refinery Industry

以原油、重油等为原料，生产汽油馏分、柴油馏分、燃料油、润滑油、石蜡油、石油沥青和石油化工原料等的工业。

石油化学工业 Petroleum Chemistry Industry

以石油馏分、天然气为原料，生产有机化学品、合成树脂、合成纤维、合成橡胶等的工业。

无组织排放 Fugitive Emission

指大气污染物不经过排气筒的无规则排放。低矮排气筒（高

度低于15m的排气筒)的排放属有组织排放但在一定条件下也可造成与无组织排放相同的效果。

有机废气控制措施 Control System for Organic Waste Gas

任何有机废气的处理设备和回收设备，包括吸收器、活性炭吸附器、冷凝器、焚化炉、火炬、锅炉、工艺加热炉、膜分离等。

收集效率 Collection Efficiency

进入有机气体控制措施的VOCs量占理论挥发排放量的比例，等于二者的比值。

投用率 Use Efficiency

有机气体控制设施实际年投用时间占伴随油气装载过程理论运行时间的比例。

净化效率 Purification Efficiency

治理工程或净化设备捕获污染物的量与处理前污染物的量之比，以百分数表示。计算公式如下：

$$\eta = \frac{C_1 Q_{sn1} - C_2 Q_{sn2}}{C_1 Q_{sn1}} \times 100\%$$

式中：

η ——治理工程或净化设备的净化效率，%。

C_1 、 C_2 ——治理工程或净化设备进口、出口污染物浓度， mg/m^3 。

Q_{sn1} 、 Q_{sn2} ——治理工程或净化设备进口、出口标准状态下干气体流量， m^3/h 。

石油炼制工业废水 Petroleum Refining Industry Wastewater

石油炼制工业生产过程中产生的废水，包括工艺废水、污染雨水（与工艺废水混合处理）、生活污水、循环冷却水排污水、化学水制水排污水、蒸汽发生器排污水、余热锅炉排污水等。

石油化学工业废水 Petroleum Chemistry Industry Wastewater

石油化学工业生产过程中产生的废水，包括工艺废水、污染雨水（与工艺废水混合处理）、生活污水、循环冷却水排污水、化学水制水排污水、蒸汽发生器排污水、余热锅炉排污水等。

废水集输系统 Wastewater Collection and Transportation System

用于废水收集、储存、输送等设施的总和，包括管道、沟渠、连接井、集水池、废水储罐等。

逸散性挥发性有机物 Emissive Volatile Organic Compounds

室温下，水样中用气流（空气或氮气）吹扫可进入大气环境的VOCs，简称EVOCs。

泄漏检测与修复 Leak Detection and Repair

泄漏检测与修复是指对工业生产全过程物料泄漏进行控制的系统工程。通过固定或移动式检测仪器，定量检测或检查生

产装置中阀门等易产生VOCs泄漏的密封点，并在一定期限内采取有效措施修复泄漏点，从而控制物料泄漏损失，减少对环境造成的污染，简称LDAR。

爆炸极限 Explosive Limit

可燃气体或蒸气与空气混合后能发生爆炸的浓度范围称为爆炸极限。

爆炸极限下限 Lower Explosive Limit

爆炸极限的最低浓度值。

催化剂中毒 Catalyst Poisoning

由于某些物质的作用使催化剂的催化活性衰退或丧失的现象。

空速 Space Velocity

单位时间内单位体积催化剂处理的废气体积流量，称为空间速度，简称空速。单位为 $\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ ，简写为 h^{-1} 。

FID监测设备 Flame Ionization Detector

火焰离子化检测仪，对低浓度气体和有机蒸气具有很好灵敏度的检测器，优化的配置可以测不同的气体和有机蒸气。

4. 石化行业挥发性有机污染物排放

4.1 石化行业排污节点

根据石油炼制工业和石油化学工业工艺环节污染源归类解析的理论基础，同时参考《石化行业VOCs污染源排查工作指南》的分类方法，本指南将VOCs产生源项分为设备动静密封点泄漏污染源，挥发性有机液体储存挥发污染源、调和污染源，挥发

性有机液体装卸挥发污染源，废水集输、储存、处理过程污染源，其他源项五大部分，各部分按照工艺特点，又细分为12个子源项，其每个源项描述如下：

表4-1 石化行业VOCs产生源项表

序号	源项	描述
1	设备动静密封点泄漏	石化装置或设施的动、静密封点排放的 VOCs
2	有机液体储存与调和挥发损失	VOCs 排放来自于挥发性有机液体固定顶罐（立式和卧式）、浮顶罐（内浮顶罐和外浮顶罐）的静止呼吸损耗和工作损耗
3	有机液体装卸挥发损失	挥发性有机液体在装卸、分装过程中散逸进入大气的 VOCs
4	废水集输、储存、处理处置过程逸散	废水在收集、储存及处理过程中从废水中挥发的 VOCs
5	工艺有组织排放	主要指生产过程中装置有组织排放的工艺废气，其 VOCs 的排放受生产工艺过程的操作形式（间歇、连续）、工艺条件、物料性质限制
6	冷却塔、循环水冷却系统释放	由于设备泄漏，导致有机物料和冷却水直接接触，冷却水将物料带出，冷却过程由于凉水塔的汽提作用和风吹散逸，从冷却水中进入大气的 VOCs。
7	非正常工况（含开停工及维修）排放	开停工及检维修过程中由于泄压和吹扫等工序而排放的 VOCs
8	工艺无组织排放	指非密闭式工艺过程中的无组织、间歇式的排放，在生产材料准备、工艺反应、产品精馏、萃取、结晶、干燥、卸料等工艺过程中，污染物通过生产加注、反应、分离、净化等单元操作过程，通过蒸发、闪蒸、吹扫、置换、喷溅、涂布等方式散到大气中，属于正常工况下的无组织排放。
9	火炬排放	用于热氧化处理、处置区域内生产设备所排放的各类具有一定热值气体的焚烧净化装置，火炬气通过焚烧可去除大部分的烃类，但其排放废气中仍包括未燃烧的 VOCs
10	燃烧烟气排放	主要是指锅炉、加热炉、内燃机和燃气轮机等设施燃烧燃料过程排放的烟气
11	采样过程排放	采样管线内物料置换和置换出物料的收集储存过程中，散逸的部分 VOCs
12	事故排放	由于泄漏、火灾、爆炸等事故情况导致的 VOCs 污染事故

4.2 挥发性有机污染物排放

根据石化企业挥发性有机污染物产生源项分析，其主要挥发性有机污染物排放来自于12个子源项的有组织排放和无组织排放。

（1）设备动静密封点泄漏

设备内的物料可通过设备动静密封点泄漏到环境中，这是石化行业普遍存在的小型无组织排放源，属于正常工况下的无组织或有组织排放，以无组织排放为主，个别设备密封点可将废气收集将其转为有组织排放。其排放的挥发性有机污染物种类根据企业使用物料有关系。目前设备动静密封点泄漏源项是石化企业挥发性有机污染物排放的四个主要源项之一。

（2）有机液体储存与调和挥发损失

在储存与调和过程中，随着物料的进出，大小呼吸会产生大量的物料损失，排放大量的挥发性有机污染物，属于正常工况下的排放，通常为间歇性排放，在静置过程中，罐体和浮盘之间等处也存在物料的挥发损失。有机液体储存与调和挥发损失是石化企业挥发性有机污染物排放的四个主要源项之一。

（3）有机液体装卸挥发损失

汽油、柴油、石脑油、苯等有机液体在车、船装卸作业过程中，由于置换了车厢或船舱中的物料蒸气以及物料本身的挥发，从而产生挥发性有机物的排放，属于正常工况下的排放，通常为间歇性排放，属于石化企业挥发性有机污染物排放的四个主要源项之一。

（4）废水集输、储存、处理处置过程逸散

石化企业正常生产过程中产生的废水、废液中含有的有机成分随着温度变化，可能释放到大气中，不同类型的废水在收集系统中发生化学反应可能释放出新的污染物进入大气，这属于正常工况下的无组织排放，当采取废气收集处理措施后，可

将其转化为有组织排放。该源项是石化企业挥发性有机污染物排放的四个主要源项之一。

(5) 工艺有组织排放

有组织工艺废气是指除热源供给设施燃烧烟气和火炬外，所有15m以上排气筒的排放，包括工艺装置排气筒，如催化裂化尾气、连续重整尾气、硫磺回收尾气等，也包括面源经收集后的集中排放，可能是连续性的，也可能是间歇性的。其排放的污染物主要是挥发性有机污染物、烟粉尘、二氧化硫、氮氧化物等。

(6) 循环冷却水系统释放

由于回用水处理不彻底，添加水质稳定剂或工艺物料泄漏将污染物带入循环冷却水中，污染物通过循环冷却水塔的闪蒸、汽提和风吹等作用释放到大气中，该源项通过15m高以上的冷却塔顶排放视为有组织排放源，其余方式逸散的视为无组织排放源，这是一种正常工况下连续不稳定的排放。其排放的大气污染物主要是挥发性有机污染物。

(7) 非正常工况排放

石化企业装置或设施处在开工、停工、抢修、小修、大检修及工艺参数超出设计阈值和工艺、设备等运行不稳定的生产状态时，物料泄放、喷溅和设备吹扫、清洗过程产生和排放的污染物，以及三废处理设施运转不正常时排放的污染物，有无组织排放也有有组织排放，是一种无规律排放源。该工况排放的挥发性有机污染物控制，暂不纳入本指南。

(8) 火炬排放

火炬是通过燃烧方式处理排放无法回收和再加工的可燃有毒气体及蒸气的特殊燃烧设施，气体主要来自石化企业正常生产以及非正常生产过程中工艺装置无法回收的工艺可燃气、过量燃料气以及吹扫废气中的可燃有毒气体及蒸气等，属于有组织排放。火炬排放的污染物主要受火炬系统处理能力、异常工况类型与延续的时长、物料性质等因素影响。

(9) 燃烧烟气排放

燃烧烟气是石化企业为了给物料直接或间接提供热源，燃烧燃料造成的排放，属于正常工况下的有组织排放。其排放的污染物主要有烟粉尘、二氧化硫、氮氧化物、挥发性有机污染物等。由于该源项排放主要污染物为烟粉尘、二氧化硫和氮氧化物等常规污染物，仅少量为挥发性有机污染物，故该源项暂不纳入本指南。

(10) 工艺无组织排放

指非密闭式工艺过程中的无组织、间歇式的排放，在生产材料准备、工艺反应、产品精馏、萃取、结晶、卸料等工艺过程中，污染物通过生产加注、反应、分离、净化等单元操作过程，通过蒸发、闪蒸、吹扫、置换、喷溅、涂布等方式逸散到大气中，属于正常工况下的无组织排放。其排放的挥发性有机污染物主要受物料性质、生产工艺、末端处理技术等因素影响。

(11) 采样过程排放

石化企业生产过程中为保证生产出合格产品，需要对各工

艺阶段的物料、中间品以及成品进行取样分析，样品通过一个采样管线/井上的阀门开启并收集一定体积的液体或气体，将样品采入特定的取样容器中，这一过程也会排放挥发性有机污染物，属于正常工况下的无组织排放。其排放的污染物与采样物料性质及采样方式，持续时间等有关。

（12）事故排放

生产装置一旦发生泄漏、火灾、爆炸等事故，企业的首要任务是应急与撤离人员，各种物料均可能直接排空，造成污染是无法避免的，同时泄漏的物料可能发生化学反应，形成次生污染，这是属于事故工况下的排放，不纳入本指南范畴。

其各个源项污染物排放形式见表4-2。

表4-2 石化企业废气污染源排放形式

序号	源项	排放形式	排放工况
1	设备动静密封点泄漏	无（有）组织	正常
2	有机液体储存与调和挥发损失	无（有）组织	正常
3	有机液体装卸挥发损失	无（有）组织	正常
4	废水集输、储存、处理处置过程逸散	无（有）组织	正常
5	工艺有组织排放	有组织	正常
6	冷却塔、循环水冷却系统释放	无（有）组织	正常
7	非正常工况（含开停工及维修）排放	无（有）组织	非正常
8	工艺无组织排放	无组织	非正常、正常
9	火炬排放	有组织	正常
10	燃烧烟气排放	有组织	正常
11	采样过程排放	无组织	正常
12	事故排放	无组织	事故

各个源项按照工艺流程划分，其废气主要排污节点见图4-1所示。

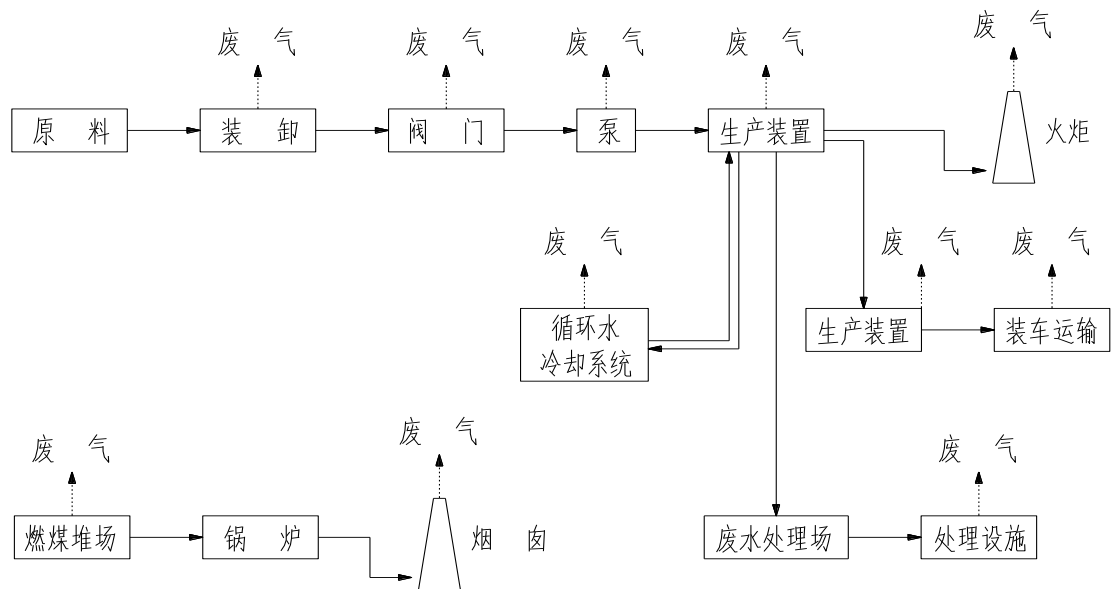


图4-1 典型石化企业废气污染物产污节点图

5. 石化行业挥发性有机污染物控制技术

目前我国针对石化行业生产的实际情况以及挥发性有机污染物污染源排放特点，主要采用吸附、吸收、冷凝、膜分离油气回收、催化燃烧、热力焚烧、泄漏检测与修复等技术对VOCs开展治理，现分别对目前各种常用的处理技术进行介绍。

5.1 吸附法

吸附浓缩技术是利用各种固体吸附剂（如活性炭（包括活性炭纤维）、分子筛、活性氧化铝和硅胶等）对排放废气中的VOCs进行吸附浓缩，同时达到净化废气的目的。吸附工艺主要分为吸附段和脱附段。

（1）吸附段需要注意的事项

1) 采用活性炭吸附工艺，进入吸附系统的废气温度应控制

在40℃以内，废气中颗粒物浓度低于1mg/m³。同时，进入吸附系统的易燃、易爆有机废气浓度应控制在其爆炸极限下限的25%以下。对于含有混合有机化合物的废气，其控制浓度P应低于最易爆炸组分或混合气体爆炸极限下限值的25%，即 $P < \min(P_e, P_m) \times 25\%$ ， P_e 为最易爆炸组分极限下限值（%）， P_m 为混合气体爆炸极限下限值（%）， P_m 按照下式进行计算：

$$P_m = (P_1 + P_2 + \dots + P_n) / (V_1/P_1 + V_2/P_2 + \dots + V_n/P_n)$$

式中：

P_m ——混合气体爆炸极限下限值，%；

$P_1, P_2, \dots, P_n$ ——混合气体中各组分的爆炸极限下限值，%；

$V_1, V_2, \dots, V_n$ ——混合气体中各组分所占的体积百分数，%；

n ——混合有机废气中所含有机化合物的种类数量。

2) 在理想状态下，中低浓度VOCs（一般在<1000mg/m³）净化效率能达到90%以上，但吸附材料吸附能力接近饱和时，吸附效率显著降低，无法保证处理后废气稳定达标排放，同时，目前没有成熟可靠、经济实用的技术对吸附材料的吸附能力变化情况进行实时监测分析，因此吸附工艺一般与其他处理工艺组合使用。

3) 在不施用深冷、高压的手段下，可以有效回收有价值的有机物组分。

4) 吸附剂应选择具有大比表面和孔隙率的；具有良好选择性的；吸附能力强，吸附容量大的；易于再生；机械强度、化学稳定性、热稳定性好；使用寿命长的。

5) 更换填料或是运行维护过程中产生的固废以及危险废物按照国家固体废物污染环境防治法有关要求进行管理、处置。

6) 固定床吸附器应符合《环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置》(HJ/T 386)的规定。吸附层的风速应根据吸附剂的材质、结构和性能共同确定。

7) 常用的吸附剂有两类，分别为活性炭吸附剂和沸石分子筛吸附剂。

①活性炭吸附剂特点：操作简单，吸附能力强，吸附效果好，可以对活性炭进行再生，重新使用。

②沸石分子筛吸附剂特点：作为离子型吸附剂，吸附选择性强，吸附能力强，是不燃材料，因此在较高的温度下，吸附效率仍然比较高，同时，脱附温度也相应较高。

③固定床吸附器应符合《环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置》(HJ/T 386)的规定。吸附层的风速应根据吸附剂的材质、结构和性能共同确定；采用颗粒状活性炭时，宜取0.20-0.60m/s，采用蜂窝状活性炭时，宜取0.70-1.20m/s。对于废气浓度特别低或有特殊要求的场合，风速可适当增加。

表 5-1 活性炭物性参数

性质	单位	颗粒活性炭	粉状活性炭	活性炭纤维
真密度	g/cm ³	2.0-2.2	1.9-2.2	0.2-0.8
粒密度	g/cm ³	0.6-1.0	/	/
堆积密度	g/cm ³	0.35-0.6	0.15-0.6	0.03-0.05
孔隙率	%	33-45	45-75	50-80
细孔容积	cm ³ /g	0.5-1.1	0.5-1.4	0.6-1.1
平均孔径	Å	1.2-4.0	1.5-4.0	5.0-14.0
比表面	m ² /g	700-1500	700-1600	800-2000

9) 吸附装置用于处理易燃、易爆气体时,应符合安全生产及事故防范的相关要求。除控制处理气体的浓度外,在管道系统的适当位置,应安装符合《石油气体管道阻火器》(GB/T 13347)规定的阻火装置。接地电阻应小于 2Ω 。

(2) 脱附段需要注意的事项主要有:

1) 脱附操作可采用升温、降压、置换、吹扫和化学转化等脱附方式或几种方式的组合。

2) 脱附气源可采用热空气、热烟气和低压水蒸气。

3) 当回收脱附产物时,应保证脱附后气体达到设计要求的冷却水平。

4) 有机溶剂的脱附宜选用水蒸气和热空气,当回收的有机溶剂沸点较低时,冷凝水宜使用低温水;对不溶于水的有机溶剂冷凝后直接回收,对溶于水的有机溶剂应进一步分离回收。

5) 采用活性炭作为吸附剂时,脱附气体的温度宜控制在 120°C 以下;采用沸石分子筛作为吸附材料时,脱附气体的温度宜控制在 220°C 以下。

5.2 吸收法

吸收法是利用相似相溶原理,常采用沸点较高、蒸气压较低的低挥发或不挥发液体(如柴油、煤油等)为吸收剂,吸收废气中的VOCs组分,VOCs从气相转移到液相中,从而达到净化废气的目的。在石化企业VOCs废气处理中,吸收法适用于炼油行业高压、低温、高浓度的VOCs废气处理,设施运行费用低。可用于原油、半成品、成品油储罐呼吸气、以及常减压装置初、常顶废气处理。储罐灌顶呼吸气可采用低温柴油吸收,

减少废气排放；常减压装置不凝气可采用轻烃回收装置进行处理。轻烃回收装置主要包括瓦斯气升压系统、汽油吸收系统、柴油回收系统、脱吸系统、稳定系统、脱硫系统六大系统组成。常减压装置瓦斯气经压缩、冷凝、吸收、脱吸、分馏等过程，得到液化石油气产品，可显著降低VOCs 排放。

5.3 冷凝回收法

废气中的VOCs在冷凝器中冷凝，通过降低气体温度使VOCs达到过饱和后从气体中液化出来而得到净化，冷凝下来的有机物可以回收利用。

使用冷凝法时，应注意：

（1）主要用于处理高浓度废气，特别是组分比较单纯的、有一定回收经济价值的废气，净化效率为50%-80%；

（2）冷凝法吸收效率波动幅度大，可作为燃烧或吸附处理的预理工段，特别是VOCs含量较高时，可通过冷凝回收降低后续净化装置的操作负担；

（3）可处理含有大量水蒸气的高温蒸汽。

（4）冷凝法对废气的处理程度受到冷凝温度限制，要处理效率高或处理低浓度废气时，需要将废气冷却到非常低的温度，经济上不合算。

5.4 膜分离油气回收法

膜分离油气回收法是采用一系列并联安装于管道上的膜组件构成的膜分离器，将油蒸气/空气混合物在膜的渗透侧的真空作用下分成含有少量烃类的截留物流和富集烃类的渗透流。截留物流再经吸附剂吸附净化后，VOCs 浓度低于排放标准可以

直接排入大气，而渗透流循环至膜法油气回收装置的压缩机口，与收集的排放油气相混合，混合气体经过喷淋塔，通过蒸气带压，使得富集物流在喷淋塔中分成烃蒸气和液态烃两相流，经喷淋吸收塔后液态烃以液体的形式返回罐区，实现油气回收。而烃蒸气则进入膜分离器，再次进行上述循环。膜分离油气回收法可用于轻质油品、苯类、混芳类装车过程以及乙烯粗裂解产品汽油储罐释放的挥发油气处理。

5.5 直接燃烧法

直接燃烧法分为常规直接燃烧(TO)和蓄热式燃烧(RTO)。是利用辅助燃料燃烧所发生热量，把可燃的有害气体的温度提高到700-900℃的反应温度，从而发生氧化分解。由于燃烧炉可于较短时间内进入工作状态，非常适合用于高浓度废气及间歇性排放工艺。蓄热式燃烧(RTO)处理系统中加温和氧化分解产生的热能利用具有高热容量的陶瓷蓄热体作为蓄热系统，实现换热效率达到90%以上的节能效果。

使用燃烧时，应注意：

(1) 处理净化效率高，能达到95%以上，连续运行稳定，技术成熟且安全可靠、操作维护简单，使用寿命长。

(2) 一次性投资成本高，运行成本较高；

(3) 严格控制进口有机物的浓度，使其入口浓度必须远低于爆炸下限，控制在一个安全的水平。

(4) 不适宜处理小于8000m³/h以下风量的废气，对含有机硅成分较多的废气容易造成蓄热体堵塞，更换蓄热材料费用较高。

5.6 催化燃烧法

催化燃烧分为常规催化燃烧（CO）和蓄热式催化燃烧（RCO）。利用结合在高热容量陶瓷蓄热体上的催化剂，使有机气体在300~400℃的较低温度下，氧化为水和二氧化碳。蓄热式催化燃烧（RCO）的处理系统加热和氧化产生的热量被蓄热体储存并用以加热待处理废气，以提高换热效率。

催化燃烧法的关键因素是催化剂的选择。已有多种可供选择的催化剂：按其活性分，有钯、铂、稀土和过渡金属氧化物催化剂；按其形状分，有无定形颗粒状、球形颗粒状、整体蜂窝状、网状、丝蓬状和透气板状等催化剂。催化剂的载体一般以氧化铝和陶瓷为主，此外还有天然沸石、镍铬丝和不锈钢丝等。

（1）催化燃烧工艺具有如下特点：

1）处理净化效率较高，能达到95%以上，燃烧温度较低，较少产生NO_x和SO_x。

2）催化剂的选择需要与处理对象相吻合，严格避免催化剂的中毒。在汞、铅、锡、锌等金属蒸气和磷、磷化物、砷等存在时，随使用时间的延长，这些物质覆盖在催化剂表面，催化剂将失去活性。卤素和大量的水蒸气存在时，催化剂活性暂时衰退；当这些物质不存在时，其活性在短期内即可恢复。尘埃、金属锈、煤灰、硅和有机金属化合物等覆盖在催化剂表面上，将影响废气中可燃成分与催化剂表面接触，从而使催化剂活性降低。

3）催化剂的工作温度应低于700℃，并能够承受900℃短

时间的高温冲击，设计工况下催化剂使用寿命应大于 8500h。

4) 催化燃烧装置预热室的预热温度宜控制在 250-350℃，不宜超过 400℃。

5) 催化剂床层的设计空速应考虑催化剂的种类、载体的型式、废气的组分等因素，宜大于 10000h⁻¹，但不宜大于 40000h⁻¹。

(2) 使用蓄热催化燃烧时，应注意：

1) 处理净化效率较高，能达到95%以上，比蓄热式燃烧节约25% ~ 40% 运行费用，其热回收效率可达90%以上；很少产生NO_x和SO_x，不受水气含量影响。

2) 废气的成分复杂，起始燃烧温度随废气成分不同而有所差异。预热温度过低，不能进行催化燃烧；预热温度过高，浪费能源。催化燃烧法最大的缺点是必须注意催化剂的中毒。在汞、铅、锡、锌等的金属蒸气和磷、磷化物、砷等存在时，随使用时间的延长，这些物质覆盖在催化剂表面，催化剂将失去活性。卤素和大量的水蒸气存在时，催化剂活性暂时衰退；当这些物质不存在时，其活性在短期内即可恢复。尘埃、金属锈、煤灰、硅和有机金属化合物等覆盖在催化剂表面上，影响废气中的可燃成分与催化剂表面接触，从而使活性降低；

3) 废气浓度过高时会导致催化剂超温；

4) 不能处理温度高于 450℃的废气。

5.7 泄漏检测与修复技术（LADR）

泄漏检测与修复技术通常采用固定或移动检测设备（如火焰离子化、光离子化、非分散红外等）对石化企业易产生VOCs泄漏源进行定期监测，以确认发生泄漏的设备并进行修复，从

而达到控制原料泄漏对环境造成的污染。其典型步骤包括：确定程序、组件检测、修复泄漏、报告闭环等环节。LDAR技术是目前国际上较先进的石油化工废气检测技术，不仅能降低企业物料损失，有效减少因泄漏造成的VOCs排放，还可以提高工艺安全性和可靠性，可用于石化生产装置和储存罐区装置、管道、阀门、法兰等位置泄漏废气的有效跟踪和处理。

5.8 典型组合处理技术

1) 典型组合处理技术介绍

根据石化行业VOCs排放特点，针对具有较高回用价值的有机废气，建议优先采取回收组合工艺对有机物最大限度回收。对没有回收价值的有机废气，建议优先采取具有销毁工艺的组

合处理技术进行处置，保证有机废气稳定达标排放。

2) 典型组合处理技术的优缺点分析

表5-2 典型组合工艺特点比较

典型组合工艺	优点	缺点
冷凝回收+膜分离+水吸收+活性炭吸附	能对有机物最大限度回收,具有较高的经济效益	投入较大,管理要求较高,吸附后的活性炭属于危险废物。
活性炭吸附浓缩+蓄热式燃烧	造价相对较低,前期投入较少 蓄热式燃烧有一定的自我调节能力,抗干扰能力强,热回收效率90%以上	脱附时有燃烧危险,风险相对较高,燃烧温度高,产生 NO _x ,吸附后的活性炭属于危险废物。
活性炭吸附浓缩+蓄热催化燃烧	造价相对较低,前期投入较少 起燃温度低,节约能源,处理效率高,无二次污染	催化剂成本高,其存在中毒和寿命问题,脱附时有燃烧危险,风险相对较高,吸附后的活性炭属于危险废物。
沸石转轮吸附+蓄热式燃烧	沸石不具备可燃性,不会引发溶剂反应 吸收 VOCs 产生的压降低,电耗少	造价高,维护成本高 容易发生高沸点 VOCs 残留,必须进行预处理 脱附温度较高,脱附出的 VOCs 容易与氧气反应
沸石转轮吸附+蓄热催化燃烧	沸石不具备可燃性,不会引发溶剂反应 吸收 VOCs 产生的压降低,电耗少 起燃温度低,节约能源,处理效率高,无二次污染	造价高,维护成本高 容易发生高沸点 VOCs 残留,必须进行预处理 脱附温度较高,脱附出的 VOCs 容易与氧气反应

5.9 各种处理技术的指标分析

几种治理技术的各项经济和技术指标列表于下，供企业选取时参考之用。

表5-3 治理技术经济、技术参数简表

类型	治理技术	净化效率	建设成本	运行成本	安全系数	自动化程度	监控难度	占地面积
单一技术	直接燃烧	> 95% (仅限高浓度)	**	****	****	*****	*	**
	催化燃烧	> 95% (仅限高浓度)	**	***	****	*****	*	**
	LDAR	—	**	****	****	*	****	*
组合技术	冷凝回收+膜分离+水吸收+活性炭吸附	> 90% (仅限高浓度)	*****	****	****	***	***	*****
	活性炭吸附+蓄热式燃烧	> 90%	****	***	***	****	*	*****
	活性炭吸附+蓄热催化燃烧	> 90%	****	***	****	****	*	***
	活性炭吸附+直接燃烧	> 90%	***	*****	***	****	*	***
	活性炭吸附+催化燃烧	> 90%	***	****	****	****	*	***
	沸石转轮吸附+蓄热催化燃烧	> 90%	*****	***	****	*****	*	***
	沸石转轮吸附+蓄热式燃烧	> 90%	*****	***	****	*****	*	****

说明：“*”越多，代表建设成本越高，运行成本越高，安全系数越高，自动化程度越高，监控难度越高，占地面积越大。

6. 石化行业挥发性有机污染物最佳控制可行技术

6.1 最佳控制技术选择原则和方法

6.1.1 最佳控制技术选择原则

由于石化行业具有工艺复杂，生产工序多样的特点，其排放的挥发性有机污染物涉及的物质种类、排放环节众多，以无组织排放为主等特点，导致在实际生产过程中，各个工序有机废气产生的风量、浓度和所含有机物种类存在较大差异。因此

有机废气处理工艺的选择必须结合废气的规模、污染物种类和浓度、企业经济状况等实际情况选择适合的处理工艺，总体应该遵循以下四个原则。

资源回收利用。结合有机废气的浓度和实际成分，尽量提高废气收集率，优先选择能够对废气中有机物质进行回收利用的技术方案。回收的有机物可以用于生产或出售，降低治理成本。

处理达标。项目建设应按国家相关的基本建设程序或技术改造审批程序进行，总体设计应满足《建设项目环境保护设计规定》和《建设项目环境保护管理条例》的规定。经过治理后的废气排放应符合《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570）、《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571）、《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB51/2377）中的相关规定。治理过程避免产生二次污染。治理设施噪声控制应符合《工业企业噪声控制设计规范》（GB50087）和《工业企业厂界环境噪声排放标准》（GB 12348）的规定。

效率稳定。生产企业应把治理设施作为生产系统的一部分进行管理，应根据待处理废气的参数和要求，选用适合企业实际、处理效率稳定的废气处理技术。尽量选择运行、操作、维护及管理简便易行，自动化程度高的技术方案，减少人为操作导致处理效果不稳定的可能性。

经济实用。在保证稳定达到排放要求的基础上，选择与企业经济承受能力相适应，建设成本和运行成本较低，经济实用的技术工艺；建设中充分利用地形和可用场地面积，缩短废气

管网长度，降低废气处理能耗，节约成本。尽量采用经济节能型工艺设备，减少处理设施的数量。

6.1.2最佳可行控制技术选择基本方法

首先对石化企业产生的有机废气来源进行分析，按照本指南确定的12个污染源项，对各源项产生气量、浓度及主要污染物成分进行分析，作为处理工艺选择的基础资料。

其次，根据《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570）、《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571）、《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB 51/2377）等石化行业污染物国家排放标准和地方排放标准要求，确定经过处理后有机废气的排放浓度，再根据测量的浓度，计算有机废气处理工艺需要达到的处理效率，将可达到该处理效率的处理工艺作为备选。

最后，以适宜温度范围作为条件，再根据企业的实际情况，从备选方案中筛选建设成本、运行成本、自动化程度以及占地等各方面都适宜的有机废气处理工艺。

6.2 最佳可行控制技术选择

根据石化企业的具体特点，依照石化行业VOCs处理技术选择原则和方法，按照12个主要产污源项，重点对其中9个源项分别介绍最佳可行控制技术。

6.2.1 设备动静密封点泄漏 VOCs 最佳可行控制技术

针对石化企业设备动静密封点泄漏VOCs，目前应用最广泛的控制技术为泄漏检测与修复技术（LDAR）。对尚未开展LDAR工作的企业，尽快开展LDAR工作。对于已开展LDAR工作的企

业，可根据企业生产情况，采用减少或改变设备密封点的方法来控制VOCs的无组织排放，比如对管线尽量采用焊接方法，减少法兰连接，并采用高等级密封点；对饱和蒸气压高的物料采用无动密封的屏蔽泵；只要工艺符合要求，在确保安全的前提下，对所有开口管线或开口阀门加装丝堵或盲板等措施。

6.2.2 有机液体储存与调和挥发损失 VOCs 最佳可行控制技术

目前石化企业的储罐主要有固定顶罐、浮顶罐（内浮顶罐、外浮顶罐）、压力储罐等类型。有机液体储存与调和挥发损失的VOCs排放主要受物料理化性质、储罐类型、附件选型、物料周转量、物料温度、环境条件、表面涂层等因素影响。针对其排放特点，可通过优化罐型、优化罐体设计等源头控制措施和末端收集回收或处置措施等手段共同控制VOCs的排放。

（1）源头控制措施

1）合理选择罐型

对于一些特殊有机液体的罐型选择应根据储存物料的特性，采用浮顶储罐储存。比如含硫含氨污水、冷焦水和加热油品（如蜡油和渣油）。

2）选择高品质配件

选择焊接型浮盘和双层板全接液式浮盘等先进结构的浮盘。焊接型浮盘不存在缝隙损耗，全接液式浮盘的构造形式可直接与有机液体表面接触，无挥发空间，浮盘的密封性较好，可有效减少VOCs的产生。

对目前内浮顶储罐的边缘密封进行升级改造，改单级密封

为多级密封，同时对罐体结构合理安装边缘密封，消除边缘密封和液面气相空间，减少损耗。

3) 合理使用涂漆

储罐涂漆对于VOCs损耗的影响主要是基于涂料的颜色对太阳热能辐射接收的程度。颜色越深，反射热效应性能越差，其接收太阳能热量的能力越强，罐内温度就越容易升高，导致蒸发损耗加大。因此在选择罐型涂料颜色时，应尽可能在满足相关规范要求的前提下，选择白色罐壁涂料，同时选用不易由于化学变化而降低其反射太阳辐射性能的涂料。另外，储罐涂层应定期重刷，以保护罐体不被腐蚀，并保持良好的反射阳光的性能。

(2) 末端控制

末端控制是指在储罐区增设VOCs回收处理设施，并对控制效率和尾气中VOCs排放浓度提出限值要求。在《石油炼制工业污染物排放标准》中规定罐区末端回收设施的非甲烷总烃的控制效率需大于95%。

针对石化行业的特点，为保证液体储罐区废气处理后达标排放，根据企业实际情况，优先选择冷凝回收法+膜分离技术+水吸收法+吸附法的组合工艺对有机物尽可能回收，降低挥发性有机污染物的排放。

6.2.3 有机液体装卸挥发 VOCs 最佳可行控制技术

输送系统、放空系统的动静密封点损失纳入动静密封点污染源泄漏VOCs治理技术；装卸系统内所有储罐VOCs损失纳入有机液体储存与调和挥发损失VOCs治理技术；罐车清洗过程排

放中随清洗废水排入的VOCs纳入废水集输、储存、处理处置过程散逸VOCs治理技术；物料装卸过程所置换出的VOCs、油气回收系统排放的VOCs为有机液体装卸挥发的主要VOCs排放源。

有机液体装卸挥发损失的VOCs，可通过优化装载方式、提高装载系统密闭性以及采取末端收集回收或者处理措施等手段进行有效控制。

（1）操作方式

挥发性有机液体装卸优先推荐采取全密闭装卸方式，严禁喷溅式装卸，优先采用底部装卸或液下装卸的方式。

（2）收集、处理措施

整个装卸过程中应密闭装油并设置油气收集、回收或处置装置，油气回收设施宜优先采用冷凝法、吸附法、膜分离法、吸收法等至少两种以上工艺形成组合工艺，对装卸过程中产生的挥发性有机污染物进行控制。

6.2.4 废水集输、储存、处理处置过程散逸 VOCs 最佳可行控制技术

废水集输、储存、处理处置过程散逸VOCs处理技术主要从全过程密闭运输和末端处置相结合考虑。用于输送、储存、处理含VOCs、恶臭污染物的废水设施应密闭，产生的废水应接至废水回收或处理装置集中处置。根据废气的产生量、污染物的组分和性质、温度、压力等因素，优先选择活性炭吸附+脱附+燃烧法组合工艺对收集的有机废气进行处置，以保证废气的稳定达标排放。

6.2.5 工艺有组织排放 VOCs 最佳可行控制技术

石油炼制装置工艺有组织排放的VOCs中大部分为烷烃、烯烃和芳烃，是烃类有机混合物，其治理工艺主要从清洁生产和末端治理两个方面对其排放的VOCs进行控制。

（1）清洁生产工艺

采用清洁的生产工艺，减少工艺过程VOCs的排放，比如提高单体的聚合率，降低聚合反应成品中的单体残留量；尽量使用挥发性低的溶剂、催化剂、发泡剂等，弃用破坏大气臭氧层的物质作为发泡剂；生产过程特别是原料投入、产品卸出以及废气收集和冷却冷凝等环节提高密闭性、自动化、连续化水平等清洁生产措施。

（2）污染治理措施

1) 下列工艺废气应采取措施加以控制，避免直接进入大气

①空气氧化反应器产生的含挥发性有机物尾气；

②序批式反应器原料装填过程、气相空间保护气置换过程、反应器升温过程和反应器清洗过程排出的废气；

③有机固体物料气体输送废气；

④含挥发性有机物容器保持真空的真空泵排气；

⑤非生产工况下设备通过安全阀排出的含挥发性有机物的废气。

2) 污染物处理措施

在选择工艺有机废气处理措施时，优先选择在装置内回收利用，或设置冷凝、吸收、吸附设施对未反应单体和溶剂进行回收并循环使用，不能回收利用的有机废气采用焚烧方法削减VOCs排放。

6.2.6 冷却塔、循环水冷却系统释放 VOCs 最佳可行控制技术

对于该类污染源，优先推荐从管理措施控制其VOCs 的排放。如加强泄漏检查，在最短时间内发现漏点，避免影响循环水质，查找出的泄漏设备应立即从系统中切出，如确实无法切出的，应让循环回水排入废水处理系统，对废水进行处理达标后排放，避免影响其它换热设备和整个循环水系统；对于由于泄漏后水质恶化严重的，为了尽量降低微生物黏泥在循环水中的浓度，减轻水质恶化对水冷器的危害，同时应增大排污水量和新水补充量。

6.2.7 火炬排放 VOCs 最佳可行控制技术

火炬排放的污染物主要受火炬系统处理能力、异常工况类型与延续时长、物料性质等因素影响，可以采用装置排放控制、设置可燃气回收设施、加强消烟设施、提高火炬无烟处理等手段有效控制。针对火炬排放VOCs，优先推荐设置火炬墙技术，采用多个火炬串联工作，根据实际工况，合理选择火炬的开启和关闭，以保证VOCs的达标排放。

6.2.8 工艺无组织排放 VOCs 最佳可行控制技术

工艺无组织污染源指石油化工企业的工艺生产装置在运行和操作过程中产生的污染物（VOCs）不通过工艺排放口或排放口高度低于15m的工艺过程和设备，属于面源的一种。石油化工生产装置的工艺过程大部分为密闭的生产工艺，但在延迟焦化装置的切焦过程，聚酯、橡胶装置的产品后处理过程、自动化生产水平不高的操作过程以及设备清洗过程等存在间歇式生

产、人工加料、敞开式操作的方式，其污染特征是挥发性有机物在生产过程中的散逸。企业的实验化验区在分析化验过程中，也会有样品、反应废气等散逸，也可纳入工艺无组织排放。

工艺无组织排放VOCs治理技术优先选择管理措施控制，如优先选择密闭的生产工艺，减少生产过程中VOCs的无组织排放；含挥发性有机物的物料，其采样口选用密闭采样器；对于目前工艺技术无法达到密闭生产工艺的，对存在VOCs散逸的环节，设置局部或整体的气体收集系统和净化处理设施，变无组织排放为有组织排放，尽可能高的收集效率和处理效率；对无组织排放变有组织排放的尾气，应对废气的处理进行综合分析，优先选择回收利用，不能回收利用时，再采取焚烧等处理措施。其处理工艺优先选择冷凝回收法、吸附法、吸收法等处理工艺与焚烧法组成组合工艺。

6.2.9 采样过程排放 VOCs 最佳可行控制技术

在石化生产过程中，需要对各工艺阶段的物料、中间产品以及成品进行取样分析。由于采样阀门使用频繁，石化企业生产装置的采样口一般都会设置在接近地面高度的位置以方便采样人员操作，因此，经常需要使用很长的采样管线。按照采样的方式可将采样过程分为开放式采样和密闭式采样。常压取样口采样主要的污染源是打开取样口封盖导致的VOCs挥发，采样过程中的排放量与采样时间长短有关；密闭采样过程基本无介质泄漏和向大气环境中排放VOCs的问题，只在采取采样容器时产生少量VOCs逸散。

采样过程排放VOCs控制技术推荐采用密闭式采样。根据实

际情况对开口管线采样系统进行改造，加装或更换为闭式冲洗、闭式循环、闭式排气、在采样系统或无须置换残留液的密闭式采样系统。开口管线采样系统不能采用密闭式采样方式改造时，可采用以下做法减少VOCs的排放。

（1）收集并及时、有效处理冲洗管线的有机液体或气体；

（2）附近有火炬管线时，可考虑连接辅助冲洗管线进入火炬管线，一并处置；

（3）将开放式或密闭式采样点纳入**LDAR**的管控范围内，按照**LDAR**管控要求进行管理。

7. 控制技术监管要求

7.1 企业监管要求

7.1.1 企业管理要求

污染治理设施应和正常的生产设施一并管理，并配备专业管理人员和技术人员，定期进行培训，使管理人员和技术人员掌握治理设备及其它附属设施的具体操作。

每月应记录VOCs 排放量（废溶剂、废弃物、废水或其他方式输出生产工艺的量）、污染控制设备处理效率、排放监测等数据。

采用蓄热燃烧装置处理排气时，燃烧室温度应控制在700-900℃范围，应记录并保留运行时间及燃烧室的在线温度数据备查。

采用蓄热催化燃烧或催化燃烧装置处理排气时，燃烧室温度应控制在300-400℃范围，应记录并保留运行时间及燃烧室的在线温度数据备查。

采用催化燃烧装置的设备其运行记录中必须包括催化剂种类、去除效率和空速、催化剂的装填、更换时间和数量。每日记录催化剂床进出口温度、压降等参数。

吸附装置应记录吸附剂种类、更换/再生周期、更换量，并每日记录操作温度等参数，同时还应记录更换下来后的吸附材料的处置方式。

其他污染控制设备，应记录保养维护事项，并每日记录主要操作参数。

应根据实际生产工况和治理设施的设计标准，建立相关的各项规章制度以及运行、维护和操作规程，明确耗材的更换周期和设施的检查周期，建立主要设备运行状况的台账制度，保证设施正常运行。

7.1.2 企业废气排放控制要求

(1) 一般要求

1) 治理设施应先于产生废气的生产工艺设施开启、后于生产工艺设施停机，并实现连锁控制。

废气收集系统或污染治理设施发生故障或检修时，应停止运转对应的生产工艺设备，待检修完毕后共同投入使用。

2) 加强挥发性有机污染物处理设施的巡检，消除设备隐患，保证正常运行。采用有活性炭吸附工艺的，应定期更换活性炭，保证活性炭有充足的吸附能力。

3) 对于特殊时段，石化行业排污单位应满足《重污染天气应急预案》以及各地市州人民政府制定的冬防措施等文件规定的污染防治要求。

4) 按照国家和地方相关污染源监测要求，企业定期自行或委托第三方监测机构，对厂区有组织排放废气和无组织排放废气开展监测，并对治理设施的治理效率定期进行评估，同时要满足监测频次的相关要求。

5) 按照国家相关要求，石化行业企业需定期开展全厂泄漏检测修复工作。

(2) 有组织排放控制要求

1) 石化行业排污单位有机废气排放口按照 GB31570、GB31571、DB51/2377、HJ853 等国家或地方新标准执行。

2) 产生大气污染物的生产工艺和装置需设立局部或整体气体收集系统和净化处理装置，达标排放。排气筒高度应按环境影响评价要求确定，且至少不低于 15 m。

3) 废气收集系统需满足以下要求：

① 生产设施应采用密闭式，并具有与废气收集系统有效连接的部件或装置；

② 根据生产工艺、操作方式以及废气性质、处理和处置方法，设置不同的废气收集系统，尽可能对废气进行分质收集，各个废气收集系统均应实现压力损失平衡以及较高的收集效率；

③ 废气收集系统应综合考虑防火、防爆、防腐蚀、耐高温、防结露、防堵塞等问题。

4) 焚烧设施运行过程中要保证系统处于负压状态，避免 VOCs 逸出。焚烧设施的焚烧效率应大于 95%。

5) 采取措施回收排入火炬系统的气体和液体，在任何时候，

挥发性有机物进入火炬都应能点燃并充分燃烧。应连续监测、记录引燃设施和火炬的工作状态（火炬气流量、火炬头温度、火种气流量、火种温度等）。

（3）无组织排放

无组织排放的控制管理按照 GB31570、GB31571、DB51/2377以及HJ853中的要求执行。

1）挥发性有机液体储罐应符合下列要求：

①储存真实蒸气压 ≥ 76.6 kPa 的挥发性有机液体应采用压力储罐。

②储存真实蒸气压 ≥ 5.2 kPa 但 < 27.6 kPa 的设计容积 ≥ 150 m³的挥发性有机液体储罐，以及储存真实蒸气压 ≥ 27.6 kPa 但 < 76.6 kPa的设计容积 ≥ 75 m³的挥发性有机液体储罐应符合下列规定之一：

a）内浮顶罐

内浮顶罐的浮盘与罐壁之间应采用液体镶嵌式、机械式鞋形、双封式等高效密封方式。

b）外浮顶罐

外浮顶罐的浮盘与罐壁之间应采用双封式密封，且初级密封采用液体镶嵌式、机械式鞋形等高效密封方式。

c）采用固定顶罐，应安装密闭排气系统至有机废气回收或处理装置。

③浮顶罐浮盘上的开口、缝隙密封设施，以及浮盘与罐壁之间的密封设施在工作状态应密闭。

若检测到密封设施不能密闭，在不关闭工艺单元的条件下，

在15日内进行维修技术上不可行，则可以延迟维修，但不应晚于最近一个停工期。

④对浮盘的检查至少每6个月进行一次，每次检查应记录浮盘密封设施的状态。

2) 设备与管线组件泄漏污染控制应符合以下要求：

①对于挥发性有机物流经的初次开工开始运转的设备和管线组件，应在开工后 30 日内对其进行第一次检测。

②挥发性有机液体流经的设备和管线组件每周应进行观察，检查其密封处是否出现滴液现象。

③根据 GB 31570、GB 31571认定是否泄漏。

④当检测到泄漏时，在可行条件下应尽快维修，一般不晚于发现泄漏后 15 日。若检测到泄漏后，在不关闭工艺单元的条件下，在15日内进行维修技术上不可行，则可以延迟维修，但不应晚于最近一个停工期。首次（尝试）维修不应晚于检测到泄漏后5日。首次尝试维修应当包括（但不限于）以下描述的相关措施：拧紧密封螺母或压盖、在设计压力及温度下密封冲洗。

⑤泄漏检测应记录检测时间、检测仪器读数；修复时应记录修复时间和确认已完成修复的时间，记录修复后检测仪器读数。

⑥用于集输、储存和处理含挥发性有机物、恶臭物质的废水设施应密闭，产生的废气应接入有机废气回收或处理装置，其大气污染物排放应符合相应排放标准的规定。密闭设施上的开口应设置封盖，封盖与密闭体应设密封垫，开口在不使用时

应密封。

4) 挥发性有机液体装载栈桥对铁路罐车、汽车罐车进行装载，挥发性有机液体装载码头对船（驳）进行装载的设施，以及把挥发性有机液体分装到较小容器的分装设施，应密闭并设置有机废气收集、回收或处理装置，其大气污染物排放应符合 GB 31570 或 GB 31571 中相应标准限值的规定。装车、船应采用顶部浸没式或底部装载方式，顶部浸没式装载出油口距离罐底高度应小于200 mm。底部装油结束并断开快接头时，油品滴洒量不应超过10mL，滴洒量取连续 3 次断开操作的平均值。

5) 对于含挥发性有机物、恶臭物质的物料，其采样方式应采用密闭采样或等效采样。

6) 石油炼制工业、石油化工工业排污单位的下列有机废气应接入有机废气回收或处理装置，有机废气收集、传输设施的设置和操作条件应保证被收集的有机气体不通过收集、传输设施的开口向大气泄漏，其大气污染物排放应符合 GB 31570、GB 31571和DB51/2377 中标准限值的规定：

①空气氧化反应器产生的含挥发性有机物尾气；

②序批式反应器原料装填过程、气相空间保护气置换过程、反应器升温过程和反应器清洗过程排出的废气；

③有机固体物料气体输送废气；

④用于含挥发性有机物容器真空保持的真空泵排气；

⑤非正常工况下，生产设备通过安全阀排出的含挥发性有机物的废气；

⑥生产装置、设备开停工过程不满足 GB 31570 或 GB

31571 要求的废气；

⑦用于输送、储存、处理含挥发性有机物、恶臭物质的生产设施，以及水、大气、固体废物污染控制设施在检维修时清扫气；

⑧做好开（停）工及检（维）修期间的环境因素识别和环境影响评估，合理安排各装置的开停工及检维修的时间和次序，优化停工退料工序，合理使用各类资源、能源，生产装置吹扫过程应优先采用密闭吹扫工艺，最大程度回收物料，减少排放。

7.1.3 企业安全要求

制定污染治理设施突发环境事件应急演练方案，熟悉紧急情况下的处理措施。由于紧急事故或设备维修等原因造成治理设备停止运行时，应立即报告当地环境保护行政主管部门。

治理措施应该设置事故自动报警装置，并符合安全、事故防范的相关规定。

电力系统设计应满足《爆炸危险环境电力装置设计规范》（GB 50058）的要求。

治理系统与主体生产装置之间、治理系统与收集系统之间应安装阻火器（防火阀），阻火器的性能应符合《石油气体管道阻火器》（GB/T 13347）和《环境保护产品技术要求 工业有机废气催化净化装置》（HJ/T 389）的规定。

燃烧装置、吸附装置等的电气仪表不低于现场防爆等级，宜选用符合《爆炸性环境 第4部分：由本质安全型“i”保护的设 备》（GB3836.4）要求的本安型防爆器件。

燃烧装置应该设置有机废气浓度检测和报警连锁装置，当

气体浓度达到有机废气爆炸下限的25%时，立即发出报警信号，启动安全放散装置，应该具有过热保护功能。

催化装置应该设置事故应急排空管，排空装置与冲稀阀、报警联动，用排空放散防止爆炸。

吸附装置应该设置吸附床层温度控制系统，具体要根据处理对象确定临界温度，一般应该低于40℃，当吸附装置超过临界温度时候，应能自动报警，并立即启动降温装置。

燃烧装置的温度传感器应按照《温度传感器动态响应校准》（JJF 1049）的要求进行标定后使用。

直接燃烧和催化燃烧装置应进行整体保温，外表面温度应低于60℃。

直接燃烧和催化燃烧系统的管路系统和燃烧装置的防爆泄压设计以及消防通道、防火间距、安全疏散的设计和消防栓的布置应符合《石油化工企业设计防火规范》（GB 50160）的要求。

治理工程应按照《建筑灭火器配置设计规范》（GB 50140）的规定配置移动式灭火器。

治理工程统应具有短路保护和接地保护功能，接地电阻小于2Ω。

治理工程应该安装符合《建筑物防雷设计规范》（GB50057）规定的避雷装置。

7.2 环保部门监管要求

各级环境保护部门依法依规对石化企业生产全过程的VOCs收集、治理及排放进行监督管理，督促企业达标排放。

附件 4

四川省印刷行业挥发性有机物 控制技术指南

目 录

1. 适用范围.....	110
2. 规范性引用文件	110
3. 术语和定义.....	112
4. 行业生产工艺及污染物排放	115
4.1 行业生产工艺及排污节点.....	115
4.2 污染物排放.....	115
5. 最佳可行技术	117
5.1 清洁生产工艺.....	117
5.2 污染治理技术.....	120
5.3 环境管理.....	132

前 言

为贯彻执行《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》等法律法规，完善印刷行业挥发性有机物控制技术支撑体系，指导和规范印刷行业排污单位挥发性有机物控制，制定本指南。可作为四川省印刷行业挥发性有机物治理工作的参考技术资料。

本指南起草单位：四川省环境保护科学研究院。

本指南主要起草人：叶 宏、钱 骏、陈军辉、姜 涛、孙 蜀、杨怡阁

四川省印刷行业挥发性有机物控制技术指南

1. 适用范围

本指南适用于四川省印刷企业印刷生产全过程的挥发性有机物排放管理，主要包含凹版印刷、平板印刷、凸版印刷、孔板印刷及复合工艺。

2. 规范性引用文件

AQ 4225 印刷企业防尘防毒技术规范

CY/T 87 印刷加工用水基胶粘剂有害物质限量

GB 3836.4 爆炸性环境 第4部分：由本质安全型“i”保护的
的设备

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB 50016 建筑设计防火规范

GB 50019 工业建筑供暖通风与空气调节设计规范

GB 50051 烟囱设计规范

GB 50057 建筑物防雷设计规范

GB 50058 爆炸危险环境电力装置设计规范

GB 50140 建筑灭火器配置设计规范

GB 50160 石油化工企业设计防火规范

GB 50187 工业企业总平面设计规范

GB 50726 工业设备及管道防腐蚀工程施工规范

GB 50727 工业设备及管道防腐蚀工程施工质量验收规范

GB/T 13347 石油气体管道阻火器

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物
采样方法

GB/T 50087 工业企业噪声控制设计规范

HJ 2503 环境标志产品技术要求 印刷 第一部分： 平版
印刷

HJ 2530 环境标志产品技术要求 印刷 第二部分： 商业
票据印刷

HJ 2539 环境标志产品技术要求 印刷 第三部分： 凹版
印刷

HJ 2541 环境标志产品技术要求 胶粘剂

HJ 2542 环境标志产品技术要求 胶印油墨

HJ/T 1 气体参数测量和采样的固定位装置

HJ/T 371 环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油墨

HJ/T 386 环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置

HJ/T 387 环境保护产品技术要求 工业废气吸收净化装置

HJ/T 389 环境保护产品技术要求 工业有机废气催化净化
装置

HJ 2000 大气污染治理工程技术导则

HJ 2026 吸附法工业有机废气治理工程技术规范

HJ 2027 催化燃烧法工业有机气体治理工程技术规范

JJF 1049 温度传感器动态响应校准

SN/T 3006 包装材料用油墨中有机挥发物的测定 气相色
谱法

DB 51/2377 四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准

污染源自动监控管理办法

3. 术语和定义

挥发性有机化合物 Volatile Organic Compounds (VOCs)

在293.15K条件下蒸气压大于或等于10Pa，或者特定适用条件下具有相应挥发性的除CH₄、CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外，任何参加大气光化学反应的碳化合物。主要包括具有挥发性的非甲烷烃类（烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃）、含氧有机化合物（醛、酮、醇、醚等）、卤代烃、含氮有机化合物、含硫有机化合物等。

印刷 Printing

使用模拟或数字的图像载体将呈色剂/色料（如油墨）转移到承印物上的复制过程。

印刷生产 Printing Production

指从事印刷以及印前的排版、制版、涂布，印后的上光、覆膜、烫箔等的生产活动。

印刷油墨 Printing Ink

指用于印刷过程中在承印物上呈色的物质。

承印物 Substrate

指能接受呈色剂/色料（如油墨）影像的最终载体。

凸版印刷 Relief Printing

指用图文部分高于非图文部分的印版进行印刷的方式。凸

版油墨是指用于凸版印刷的油墨

平版印刷 Lithographic Printing

指印版的图文部分和非图文部分几乎处于同一平面的印刷方式。平版油墨是指用于平版印刷的用墨。

凹版印刷 Gravure Printing

指印版的图文部分低于非图文部分的印刷方式。凹版油墨是指用于凹版印刷的油墨。

孔版印刷 Porous Printing

指印版在图文区域漏墨而在非图文区域不漏墨的印刷方式。孔版油墨是指用于孔版印刷的油墨。

溶剂型油墨 Solvent-based Ink

由溶剂基连接料组成的油墨。

水性油墨 Water-based-ink

由水基连接料组成的油墨。

植物油油墨 Vegetable Oil-based Ink

用植物油作为连接料的油墨。常指为大豆油油墨。

紫外光固化油墨 UV Curing Ink

紫外光固化（UV）油墨是指在紫外线照射下，利用不同波长和能量的紫外光使油墨连接料中的单体聚合成聚合物，使油墨成膜和干燥的油墨。

爆炸极限 Explosive Limit

可燃气体或蒸气与空气混合后能发生爆炸的浓度范围称为爆炸极限。

爆炸极限下限 Lower Explosive Limit

爆炸极限的最低浓度值。

催化剂中毒 Catalyst Poisoning

由于某些物质的作用使催化剂的催化活性衰退或丧失的现象。

空速 Space Velocity

单位时间内单位体积催化剂处理的废气体积流量，称为空间速度，简称空速。单位为 $\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ ，简写为 h^{-1} 。

FID监测设备 Flame Ionization Detector

火焰离子化检测仪，对低浓度气体和有机蒸气具有很好灵敏度的检测器，优化的配置可以检测不同的气体和有机蒸气。

净化效率 Purification Efficiency

治理工程或净化设备捕获污染物的量与处理前污染物的量之比，以百分数表示。计算公式如下：

$$\eta = \frac{C_1 Q_{sn1} - C_2 Q_{sn2}}{C_1 Q_{sn1}} \times 100\%$$

式中：

η ——治理工程或净化设备的净化效率，%；

C_1 、 C_2 ——治理工程或净化设备进口、出口污染物浓度， mg/m^3 ；

Q_{sn1} 、 Q_{sn2} ——治理工程或净化设备进口、出口标准状态下干气体流量， m^3/h 。

4. 行业生产工艺及污染物排放

4.1 行业生产工艺及排污节点

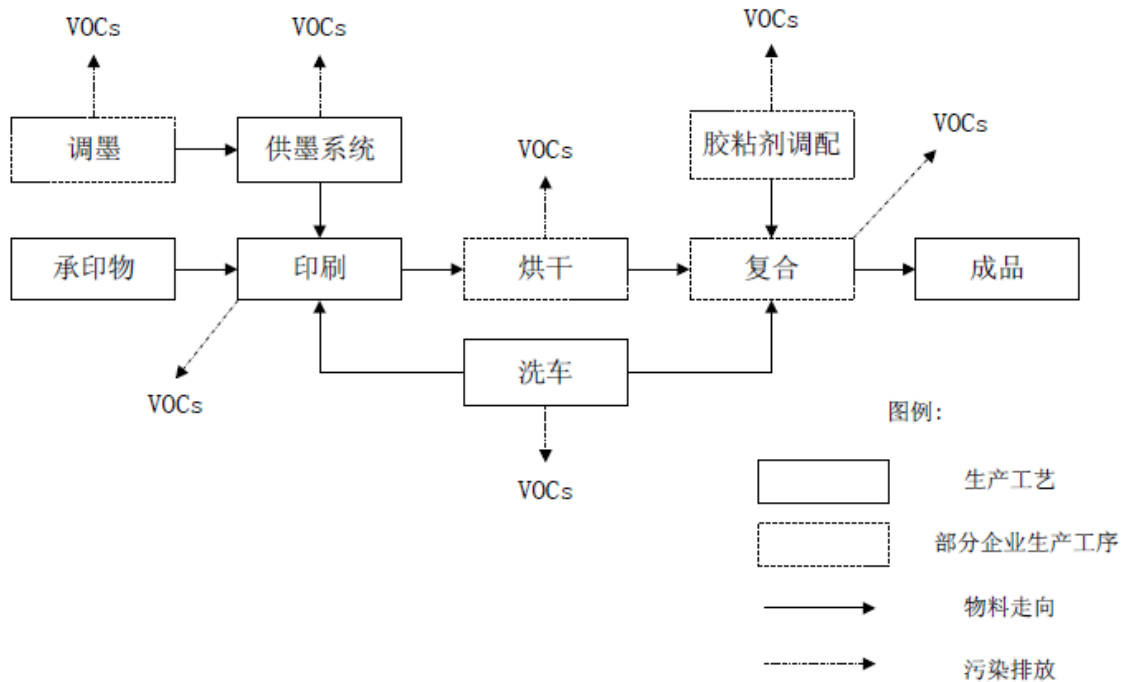


图4-1 印刷生产工艺流程

4.2 污染物排放

（1）平版印刷工艺及VOCs排放

平版印刷（平印）又称为胶版印刷（胶印），其特征是印版的图文着墨部分和空白部分几乎在同一平面上。

平版印刷企业所使用的油墨包括溶剂型油墨、植物大豆油墨、UV固化油墨和水性油墨，其中溶剂型油墨挥发性有机物含量较高，是平版印刷企业主要的VOCs排放源。此外，平版印刷在生产过程中所使用的有机溶剂型洗车水及润版液也是VOCs排放源之一。

（2）凸版印刷工艺及VOCs排放

凸版印刷（凸印）的图文部分处于一个平面，明显高于空白部分，印版着墨时，油墨附着在印版的凸起部分，并在压力作用下转移到承印物上。传统的凸版印刷采用铜锌版，目前逐渐被柔版印刷（柔印）代替，采用软质的树脂印版。

柔版印刷通常用于产品印刷，对于色彩要求不高的瓦楞纸包装箱产品一般使用水性油墨，几乎不存在VOCs排放；而对于色彩鲜艳的薄膜制品则一般使用溶剂型油墨，印刷过程产生VOCs污染。

（3）凹版印刷工艺及VOCs排放

凹版印刷（凹印）的印版滚筒上空白部分高于印刷图文部分，并且高低悬殊，空白部分处于同一平面或同一曲面上。印版上凹陷的图文部分形成网穴容纳油墨，通过滚筒压印，使印版滚筒上的图文印迹转移到承印物表面。

凹版印刷广泛应用于包装和特殊产品印刷领域，适用于薄膜、复合材料及纸张等介质，通常使用低黏度，高VOCs含量的油墨，印制过程产生大量的VOCs，且成分复杂。

（4）孔版印刷工艺及VOCs排放

孔版印刷（也称丝网印刷、丝印）是将真丝、尼龙或金属丝编织成网，将其紧绷于网框上，采用手工刻膜或光化学制版的方法制成网版，网版上非图文部分被涂布的感光涂层封住，只留下图文部分的网孔可以透过油墨。印刷时，先在网版上涂墨，再用橡皮刮板在网版上轻刮，油墨透过网版，转移到放置在网版下的承印材料上。

孔版印刷VOCs主要来源于油墨及清洗剂，使用溶剂型油墨时VOCs排放浓度相对较高。

（5）复合工艺及VOCs排放

复合工艺是指使用胶粘剂将不同的基材通过压贴粘合形成两种或多种材料的组合的一种印后加工方式。包含干式复合、湿式复合、挤出复合、热熔复合等工艺，其中干式复合工艺需要使用大量的胶粘剂和稀释剂，VOCs排放量较大，成分单一。

5. 最佳可行技术

5.1 清洁生产技术

5.1.1 原料控制

（1）使用环保油墨

紫外固化油墨（简称UV油墨）是在一定波长的紫外光照射下，从液态变成固态的、无溶剂排放的光固化型油墨。具有固化速度快、绿色环保、印刷质量好等特点。

水性油墨主要由水溶性树脂、有机颜料、溶剂及相关助剂经复合研磨加工而成。水性油墨用水作溶解载体，无论是在生产过程中还是被用于印刷时，很少向大气排放挥发性有机气体。

水性UV油墨兼有水性油墨和UV油墨的优点，较普通UV油墨更具有无刺激、无污染，安全等特点，被认为是污染物排放非常低的环保产品，有节能、环保型“绿色”产品的美誉。

植物基油墨是以植物油代替石油系溶剂型油墨中的矿物油，目前使用最多的是大豆油墨，大豆油墨不含VOCs挥发性物质，广泛用于平版印刷。

（2）无溶剂复合技术。

使用聚氨酯胶粘剂通过反应固化实现不同基材的粘结。全部工艺在低温或常温（35 ~ 45℃）状态下完成；使用多辊涂布，胶层薄，涂胶量只有溶剂型干式复合的1/3 ~ 1/2。

相比溶剂型干式复合工艺，VOCs减排率可达80%以上。采用无溶剂胶粘剂代替溶剂型胶粘剂，从源头上避免了VOCs的使用与排放。

5.1.2 生产工艺改进

（1）水性上光技术。

印刷上光目前在印刷中随着连线上光的发展变得十分普遍，它解决了覆膜纸基不便回收造成环境污染的难题。目前，特别是水性上光和UV上光工艺由于使用环保的新型水性上光油和UV上光油，在保护环境和人类健康方面具有优势。水性上光工艺采用红外线干燥设备，避免了UV上光必须采用一定波长的紫外线干燥而产生臭氧（O₃）和溶剂型上光油中含有大量有害物质挥发或残留在印刷品上对环境和人体造成危害的弊端。水性上光设备可直接用清水清洗，所产生的废料和使用后的产品均可生物降解和再生回收。水性上光工艺可以与胶印、柔印和凹印等联机操作，生产效益高。

（2）氮气保护全UV干燥技术。

凹印工艺中使用UV油墨的承印材料在进入干燥区前，先采用不含氧的气体对承印材料表面进行吹扫处理，使其在充有保护气体N₂的紫外线干燥箱中进行干燥，防止干燥过程中油墨与

空气接触反应，避免添加抗氧剂，从源头减少VOCs的使用与排放。

氮气保护全UV九色凹印机工作过程中，在不抽风情况下，车间内VOCs浓度最高为0.15mg/m³。采用紫外干燥技术解决了UV油墨在凹印机上无法完全干燥的难题：不仅可以减少VOCs排放，还可以降低干燥过程的能耗。

(3) 无水胶印技术

异丙醇（IPA）作为胶印普遍采用的酒精润版液的一种添加剂，是印刷车间VOCs排放的因素之一。无水胶印取消了醇类物质润版液，使用斥墨的硅橡胶层作为印版的空白部分，同时一般使用大豆油油墨和不含芳烃的特殊油墨来完成印刷。因此，无水胶印印刷过程中基本没有VOCs产生。

(4) 其他措施

表5-1 其他清洁生产技术

序号	平版印刷	孔版印刷	凸版印刷	凹版印刷	复合工艺
1	油墨（胶粘剂）调配应在专用的调配间内进行，调墨作业不得敞开在车间内进行				
2	油墨供给宜选用中央集中供墨系统	油墨（胶粘剂）调配宜选用自动油墨调配设备			
3	油墨（胶粘剂）调配后在运输、转移过程中应密闭管道输送或加盖密闭，容器的盖子或覆盖物应该具有防爆、防静电性能				
4			烘干收集宜采用迭代套用，控制 VOCs 收集浓度不大于溶剂爆炸下限的 25%		
5	印刷生产过程中应优化工序安排，减少停机和频繁换印、试印				
6	印刷机清洗时应采用自动清洗、高压水洗或二级清洗等方式，清洗后废液不得造成二次污染	墨槽、印版、墨桶、上胶头、胶桶等清洗作业在专用清洗间进行，不得敞开在车间内进行			
7	印刷生产过程应采用水斗液循环膜过滤技术。废水斗液加热蒸馏方法回收溶剂		采用卫星式柔印机在印刷过程中应将印刷部分密闭	上机印刷过程中油墨桶、油墨槽应加盖	

5.2 污染治理技术

5.2.1 企业类型

按照企业的VOCs排放量，将印刷企业分为小型排污企业、中型排污企业和大型排污企业。挥发性有机物的年排放量小于等于1吨，可认定为小型排污企业，挥发性有机物的年排放量在1吨到10吨之间，可认定为中型排污企业，年排放量大于10吨挥发性有机物的企业则认定为大型排污企业，如图5-2所示。

表5-2 企业排污规模分类

企业排污规模	VOCs 年排放量
	(吨/年)
小型排污企业	≤ 1
中型排污企业	$1 < \text{年排放量} \leq 10$
大型排污企业	> 10

5.2.2 VOCs 废气的收集

印刷行业的VOCs废气应建立印刷、烘干和复合工段废气收集系统，废气的收集方式分为全面收集与局部收集等两种方式。

全面收集：是为了将车间内的所有生成的VOCs全数收集处理而进行的。按照气流方向，可分为上吸式和下吸式，上吸式系统简单，投资少，但是VOCs的运动途径经过人的呼吸区，会对职工身体造成一定的负面影响。下吸式可以更好的保护工人的身体健康，但是吸气系统设计复杂，投资高。

局部收集：是通过集气罩来实现的，通过VOCs污染物相对于空气的比重来确定集气罩的安装位置，可提高VOCs的收集比

例，目前主要安装位置分别在污染源的上方、侧方或下方。集气罩按照捕集原理，可以分为密闭型、包围型、捕集型和诱导型等4类。

（1）密闭型

集气罩完全密封，罩子把污染源局部或整体密闭起来，使污染物的扩散被限制在一个很小的密闭空间。同时，从罩子内排出一定量的空气，使罩内保持一定的负压，罩外空气经过罩上的缝隙流入罩内，防止污染物外逸。

（2）包围型

集气罩属于半密闭型，不受周围气流影响，对人体健康有一定保护作用。把产生VOCs的操作工段放在罩内进行，人在罩外操作。吸风口位置有上吸式、下吸式和上下联合抽气式。

（3）捕集型

由于工艺条件限制，污染源设备较大，无法密闭时，只能在污染物附近设置捕集型集气罩，它是利用废气本身的运动方向（如热气上升等）在污染物移动方向等待并加以捕集。

（4）诱导型

这种集气罩对于气态污染物的捕捉方向与污染物本身运动方向不一致，例如对工业槽设置的槽边集气罩，废气由槽内向上运动，集气罩对污染物进行侧方诱导，让污染物从侧向排出。这样既不影响工艺操作，废气排出时又不经过人的呼吸区。

表5-3 废气不同收集方式比较

全面收集	设置区域	印刷工段、烘干工段
	气体收集效率	90%以上
	特征	室内污染源分布广、污染点多、污染面积大、污染物不易捕捉
局部收集	设置区域	印刷工段、洗车工段、调墨工段、复合工段
	气体收集效率	80-90%
	特征	固定污染源、污染源数量少

废气的收集原则：

（1）废气应与生产工艺协调一致，不影响工艺操作。在保证收集能力的前提下，应力求结构简单，便于安装和维护管理。

（2）集气方向尽可能与污染气流运动方向一致，避免和减弱干扰气流和送风气流等对吸气气流的影响。

（3）采用局部收集时使用集气罩，应保持罩口呈现微负压状态，且罩内负压均匀。

5.2.3 印刷行业有机废气处理技术选择原则

由于印刷企业所用油墨种类的不同，导致产生的有机废气在气量、浓度和组分上存在较大差异。因此有机废气处理工艺的选择必须结合废气的规模、污染物种类和浓度、企业经济状况等实际情况选择适合的处理工艺，总体应该遵循以下4个原则。

资源回收利用。结合有机废气的浓度和实际成分，尽量提高废气收集率，优先选择能够对废气中有机物质进行回收利用的技术方案。回收下来的有机物可以用于生产或出售，降低治理成本。

处理达标。项目建设应按国家相关的基本建设程序或技术改造审批程序进行，总体设计应满足《建设项目环境保护设计规定》和《建设项目环境保护管理条例》的规定。经过治理后的废气排放应符合《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB 51/2377）中的相关规定。治理过程避免产生二次污染。治理设施噪声控制应符合《工业企业噪声控制设计规范》（GB/T 50087）和《工业企业厂界环境噪声排放标准》（GB 12348）的规定。

效率稳定。生产企业应把治理设施作为生产系统的一部分进行管理，应根据待处理废气的参数和要求，选用适合企业实际、处理效率稳定的废气处理技术。尽量选择运行、操作、维护及管理简便易行，自动化程度高的技术方案，减少人为操作导致处理效果不稳定的可能性。

经济实用。在保证稳定达到排放要求的基础上，选择与企业经济承受能力相适应，建设成本和运行成本较低，经济实用的技术工艺；建设中充分利用地形和可用场地面积，缩短废气管网长度，降低废气处理能耗，节约成本。尽量采用经济节能型工艺设备，减少处理设施的数量。

5.2.4 印刷行业有机废气处理技术选择基本方法

首先对企业产生有机废气的工段进行分析，并对产生气量和浓度、温度、湿度等参数进行测量，作为处理工艺选择的基础资料。根据《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB 51/2377），确定经过处理后VOCs的排放浓度，结合测量

得到的原始废气浓度，计算VOCs处理工艺需要达到的处理效率，将可达到该处理效率的处理工艺作为备选。其次，以适宜温度范围、预处理复杂程度作为条件，筛选备选的VOCs处理工艺。再通过企业的经济状况，筛选建设成本和运行成本、自动化程度都适宜的VOCs处理工艺。

5.2.5 印刷行业有机废气预处理技术

在大多数情况下，VOCs在处理之前要进行一定的预处理，颗粒物、油雾、催化剂毒物及难脱附的气态污染物和气体湿度过大均会导致堵塞吸附材料微孔，降低吸附容量，因此在进入吸附床层之前应尽可能的除去。预处理一般包括：除去颗粒物、油雾、催化剂毒物及难脱附的气态污染物等，并调节气体温度、湿度、浓度和压力等以满足后续处理工艺要求。进入吸附系统的废气温度一般应低于40℃。颗粒物的去除宜采用过滤及洗涤等方法，保证进入后续处理装置的废气中颗粒物浓度低于1mg/m³。同时，进入吸附系统的含易燃、易爆VOCs废气浓度应控制在其爆炸极限下限的25%以下。对于含有混合VOCs的废气，其控制浓度P应低于最易爆炸组分或混合气体爆炸极限下限值的25%，即 $P < \min(P_e, P_m) \times 25\%$ ， P_e 为最易爆炸组分爆炸极限下限值（%）， P_m 为混合气体爆炸极限下限值（%）， P_m 按照下式进行计算：

$$P_m = (P_1 + P_2 + \dots + P_n) / (V_1/P_1 + V_2/P_2 + \dots + V_n/P_n)$$

式中：

P_m ——混合气体爆炸极限下限值，%；

$P_1, P_2, \dots, P_n$ ——混合气体中各组分的爆炸极限下限值, %;
 $V_1, V_2, \dots, V_n$ ——混合气体中各组分所占的体积百分数, %;
 n ——混合有机废气中所含有机化合物的种类数量。

表5-4列出了部分适用于汽车涂装企业开展VOCs治理的预处理技术，企业可根据废气的性质选择一种或多种预处理工艺串联使用。

表5-4 预处理工艺简介

预处理工艺	目的及作用
冷却	降温
过滤	去除油雾及水分
洗涤	去除油雾及颗粒物
喷淋	去除颗粒物及催化剂毒物
吸收	去除催化剂毒物

5.2.6 印刷行业有机废气治理技术

(1) 吸附

吸附浓缩技术是利用各种固体吸附材料（如活性炭、分子筛、活性氧化铝和硅胶等）对排放废气中的VOCs进行吸附浓缩，同时达到净化废气的目的。吸附工艺主要分为吸附段和脱附段。

吸附段需要注意的事项主要有：

①在理想状态下，中低浓度 VOCs（一般在<1000mg/m³）净化效率能达到 90%以上，但吸附材料吸附能力接近饱和时，吸附效率显著降低，无法保证处理后废气稳定达标排放，同时，

目前没有成熟可靠、经济实用的技术对吸附材料的吸附能力变化情况进行实时监测分析，因此吸附工艺一般与其他处理工艺组合使用。

②在不使用深冷、高压的条件下，可有效回收有价值的有机物组分。

③吸附剂应选择具有大比表面和孔隙率的；具有良好选择性的；吸附能力强，吸附容量大的；易于再生；机械强度、化学稳定性、热稳定性好；使用寿命长的。

④更换填料或是运行维护过程中产生的固废以及危险废物按照国家固体废物污染环境防治法有关要求进行管理、处置。

⑤固定床吸附器应符合《环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置》（HJ/T 386）的规定。吸附层的风速应根据吸附剂的材质、结构和性能共同确定。

⑥常用的吸附剂有两类，分别为活性炭吸附剂和沸石分子筛吸附剂。

（a）活性炭吸附剂特点：操作简单，吸附能力强，吸附效果好，可以对活性炭进行再生，重新使用。

（b）沸石分子筛吸附剂特点：作为离子型吸附剂，吸附选择性强，吸附能力强，材料不燃烧，因此在较高的温度下，吸附效率仍然比较高，同时，脱附温度也相应较高。

表5-5 部分活性炭物性参数

性质	单位	粒状活性炭	粉状活性炭	活性炭纤维
真密度	g/cm ³	2.0-2.2	1.9-2.2	0.2-0.8
粒密度	g/cm ³	0.6-1.0	-	-
堆积密度	g/cm ³	0.35-0.6	0.15-0.6	0.03-0.05
孔隙率	%	33-45	45-75	50-80
细孔容积	cm ³ /g	0.5-1.1	0.5-1.4	0.6-1.1
平均孔径	Å	1.2-4.0	1.5-4.0	5.0-14.0
比表面	m ² /g	700-1500	700-1600	800-2000

⑦吸附装置用于处理易燃、易爆气体时，应符合安全生产及事故防范的相关要求。除控制处理气体的浓度外，在管道系统的适当位置，应安装符合《石油气体管道阻火器》（GB/T 13347）规定的阻火装置。接地电阻应小于 2Ω 。

脱附段需要注意的事项主要有：

①脱附操作可采用升温、降压、置换、吹扫和化学转化等脱附方式或几种方式的组合。

②脱附气源可采用热空气、热烟气和低压水蒸气。

③当回收脱附产物时，应保证脱附后气体达到设计要求的冷却水平。

④有机溶剂的脱附宜选用水蒸气和热空气，当回收的有机溶剂沸点较低时，冷凝水宜使用低温水；对不溶于水的有机溶剂冷凝后直接回收，对溶于水的有机溶剂应进一步分离回收。

⑤采用活性炭作为吸附材料时，脱附气体的温度宜控制在 120°C 以下；采用沸石分子筛作为吸附材料时，脱附气体的温度宜控制在 220°C 以下。

（2）直接燃烧

直接燃烧分为常规直接燃烧（TO）和蓄热式燃烧（RTO）。它利用辅助燃料燃烧所发生热量，把可燃的含VOCs气体温度提高到700-900℃的区间，从而发生氧化分解，非常适合用于高浓度废气及间歇性排放工艺。蓄热式燃烧（RTO）处理系统中加温和氧化分解产生的热能采用具有高热容量的陶瓷蓄热体作为蓄热系统，实现换热效率达到90%以上的节能效果。

使用直接燃烧时，应注意：

①净化效率高，能达到95%以上，连续运行稳定，技术成熟且安全可靠、操作维护简单，使用寿命长。

②一次性投资成本高，运行成本较高。

③严格控制进口VOCs的浓度，使其入口浓度必须远低于爆炸下限，控制在一个安全的水平。

④不适宜处理小于8000m³/h以下风量的废气，对含有机硅成分较多的废气容易造成蓄热体堵塞，更换蓄热材料费用较高。

（3）催化燃烧

催化燃烧分为常规催化燃烧（CO）和蓄热式催化燃烧（RCO）。利用结合在高热容量陶瓷蓄热体上的催化剂，使VOCs在300~400℃的较低温度下，氧化为H₂O和CO₂。蓄热式催化燃烧（RCO）的处理系统加热和氧化产生的热量被蓄热体储存并用以加热待处理废气，以提高换热效率。

使用蓄热催化燃烧时，应注意：

①净化效率较高，能达到95%以上，比蓄热式燃烧节约25%~40%运行费用，其热回收效率可达90%以上；较少产生

NO_x 和 SO_x ，不受水气含量影响。

②催化剂的选择需要与处理对象相吻合，严格避免催化剂的中毒。在汞、铅、锡、锌等金属蒸气和磷、磷化物、砷等存在时，随使用时间的延长，这些物质覆盖在催化剂表面，催化剂将失去活性。卤素和大量的水蒸气存在时，催化剂活性暂时衰退；当这些物质不存在时，其活性在短期内即可恢复。尘埃、金属锈、煤灰、硅和有机金属化合物等覆盖在催化剂表面上，将影响废气中可燃成分与催化剂表面接触，从而使催化剂活性降低。

③催化剂的工作温度应低于 700°C ，并能够承受 900°C 短时间的高温冲击，设计工况下催化剂使用寿命应大于8500h。

④设计工况下蓄热式催化燃烧装置中蓄热体的使用寿命应大于24000h。

⑤催化燃烧装置预热室的预热温度宜控制在 $250\text{--}350^\circ\text{C}$ ，不宜超过 400°C 。

⑥催化剂床层的设计空速应考虑催化剂的种类、载体的型式、废气的组分等因素，宜大于 10000h^{-1} ，但不宜大于 40000h^{-1} 。

(4) 冷凝

废气中的VOCs在冷凝器中冷凝，通过降低气体温度使VOCs达到过饱和后从气体中液化出来而得到净化，冷凝下来的有机物可以回收利用。

使用冷凝法时，应注意：

①主要用于处理高浓度废气，特别是组分比较单纯的、有一定回收经济价值的废气，净化效率为50%-80%。

②冷凝法吸收效率波动幅度大，可作为燃烧或吸附处理的预理工段，特别是VOCs含量较高时，可通过冷凝回收降低后续净化装置的操作负担；

③可处理含有大量水蒸气的高温蒸汽。

④冷凝法对废气的处理程度受到冷凝温度限制，要处理效率高或处理低浓度废气时，需要将废气冷却到非常低的温度，经济上不合算。

5.2.7 印刷行业有机废气治理组合技术

通过对废气的成分进行分析，印刷行业废气中VOCs废气通常为中低浓度（ $<1000\text{mg}/\text{m}^3$ ）废气，因此，根据该废气特性，通常采用物理吸附-（回收）-销毁的处置方法。

其中物理吸附-（回收）-销毁分为三个步骤，第一步为使用介质对产生的原始大风量、低浓度有机废气进行吸收，并将有机废气中的污染物转移到介质上；其二为通过特定条件，将介质吸收的有机污染物释放出来，成为小风量、高浓度的含VOCs废气；并采用物理冷凝法，将VOCs转换为液态回收利用。第三步为对回收后剩余的有机废气采用化学方法，将其转换为无机物，以达到对小风量、高浓度有机废气进行销毁的目的。其中，步骤一及步骤三为治理VOCs的必要步骤，企业可根据废气是否具备回收价值选择实施或省略步骤二中的回收工段。

表5-6 印刷行业VOCs治理技术推荐

企业规模	步骤一适用的处理工艺	步骤二适用的处理工艺	步骤三适用的处理工艺
小型排污企业	活性炭吸附浓缩	-	催化燃烧
中型排污企业	活性炭吸附浓缩	冷凝	直接燃烧、催化燃烧
大型排污企业	活性炭吸附浓缩 沸石分子筛吸附浓缩	冷凝	直接燃烧、催化燃烧

(1) 典型组合技术介绍

活性炭吸附浓缩(沸石分子筛吸附浓缩)+蓄热催化燃烧(蓄热式燃烧)

首先采用活性炭(沸石分子筛)对废气中的VOCs进行吸附浓缩,再通过升温脱附,将大风量、低浓度的含VOCs废气转变为小风量、高浓度的含VOCs废气,再通过蓄热催化燃烧(蓄热式燃烧)对其进行销毁。

(2) 典型组合技术的优缺点分析

表5-7 组合技术特点比较

典型组合技术	优点	缺点
活性炭吸附浓缩+冷凝+蓄热式燃烧	回收有用的有机溶剂 造价相对较低,前期投入较少 蓄热式燃烧有一定的自我调节能力,抗干扰能力强,热回收效率 90%以上	设备庞大 适合有机溶剂单一的企业 脱附时有燃烧危险,风险相对较高 燃烧温度高,产生 NO _x
活性炭吸附浓缩+蓄热催化燃烧	造价相对较低,前期投入较少 起燃温度低,节约能源,处理效率高,无二次污染	催化剂成本高,其存在中毒和寿命风险 脱附时有燃烧危险,风险相对较高
沸石分子筛吸附浓缩+蓄热催化燃烧	沸石不具备可燃性,不会引发溶剂反应 吸收 VOCs 产生的压降低,电耗少 起燃温度低,节约能源,处理效率高,无二次污染	造价高,维护成本高。 容易发生高沸点 VOCs 残留,必须进行预处理 脱附温度较高,脱附出的 VOCs 容易与氧气反应

5.2.8 各种工艺的指标分析

几种治理技术的各项经济和技术指标列于表5-8，供企业选取时参考使用。

表5-8 治理技术的经济、技术参数简表

类型	治理技术	去除效率	建设成本	运行成本	安全系数	自动化程度	监控难度	占地面积
组合工艺	活性炭吸附+蓄热式燃烧	> 90%	****	***	***	*****	*	*****
	活性炭吸附+蓄热催化燃烧	> 90%	****	***	*****	*****	*	***
	活性炭吸附+直接燃烧	> 90%	***	*****	***	*****	*	***
	活性炭吸附+催化燃烧	> 90%	***	*****	*****	*****	*	***
	沸石转轮吸附+蓄热催化燃烧	> 90%	*****	***	*****	*****	*	***
	沸石转轮吸附+蓄热式燃烧	> 90%	*****	***	*****	*****	*	*****

说明：“*”越多，代表建设成本越高，运行成本越高，安全系数越高，自动化程度越高，监控难度越高，占地面积越大。

5.2.9 二次污染控制

废气预处理过程中产生的废水应进行集中收集，并通过处理达到相应标准后排放。

废气预处理过程中产生的颗粒物、废渣及更换后的过滤材料、催化剂，应按照国家固体废物污染环境防治法有关要求进行管理、处置。

燃烧后产生的二次污染物应采用吸收等方法进行处理后达标排放。

噪声的控制应满足《工业企业噪声控制设计规范》（GB/T 50087）和《工业企业厂界环境噪声排放标准》（GB 12348）的相关规定。

5.3 环境管理

5.3.1 印刷行业 VOCs 排放设施

企业的车间或生产设施排气筒应在规定的监控位置设置采样口和永久监测平台，采样口的设置应符合《气体参数测量和采样的固定位装置》（HJ/T 1）要求，同时设置规范的永久性排污口标志。有排放处理设施的还应在处理设施进、出口处设置采样孔，并满足相关的采样设置条件。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。监测平台面积应不小于4m²，并设有1.1m高的护栏和不低于10cm的脚部挡板，监测平台的承重应不少于200kg/m²，采样口距平台面约为1.2m~1.3m高度，监测平台距地面大于5m时需安装旋梯、“Z”字梯或升降电梯。

企业应将挥发性有机废气终端治理设备信息接入中控系统；大型企业应对挥发性有机废气末端处理装置安装在线监测系统，鼓励中型企业对挥发性有机废气末端处理装置安装在线监测系统。使用的FID监测设备必须为本质安全型设备或按相应防爆等级的安装要求安装。

5.3.2 企业管理要求

治理设备正常运行时废气排放应符合《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB 51/2377）的规定，且治理设施不得超负荷运行。

治理工程应先于产生废气的生产工艺设备开启、后于生产工艺设备停机，并实现连锁控制。

现场应设置就地控制柜，就地控制柜应有集中控制端口，具备与集中控制室的连接功能，在控制柜显示设备的运行状态。

污染治理设施应和正常的生产设施一并管理，并配备专业管理人员和技术人员，治理设施启动前，应对人员进行培训，同时在系统运行后也要开展定期培训，使管理人员和技术人员掌握治理设备及其它附属设施的具体操作。培训内容主要为：

- （1）基本原理和工艺流程；
- （2）启动前的检查和启动应该满足的条件；
- （3）正常运行情况下设备的控制、报警和指示系统的状态和检查，保持设备良好运行的条件，以及必要时的纠正操作；
- （4）设备运行故障的发现、检查和排除；
- （5）事故或紧急状态下人工操作和事故排除方法；
- （6）设备日常和定期维护；
- （7）设备运行和维护记录；
- （8）其他事件的记录和报告。

废气的采样方法应满足《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）的要求，采样频率和检测项目应根据工艺控制要求确定。

每月应记录VOCs排放量（废溶剂、废弃物、废水或其他方式输出生产工艺的量）、污染控制设备处理效率、排放监测等数据。

采用蓄热燃烧装置处理挥发性有机物时，燃烧室温度应位

于700-900℃，应记录并保留运行时间及燃烧室的在线温度数据备查。

采用蓄热催化燃烧或催化燃烧装置处理挥发性有机物时，燃烧室温度应控制在300-400℃，应记录并保留运行时间及燃烧室的在线温度数据备查。

采用催化燃烧装置的设备其运行记录中必须包括催化剂种类、净化效率和空速、催化剂的装填、更换时间和数量。每日记录催化剂床进出口温度、压降等参数。

吸附装置应记录吸附材料种类、更换/再生周期、更换量，并每日记录操作温度等参数，同时还应记录更换下来后的吸附材料的处置方式。

其他污染控制设备，应记录保养维护事项，并每日记录主要操作参数。

应根据实际生产工况和治理设施的设计标准，建立相关的各项规章制度以及运行、维护和操作规程，明确耗材的更换周期和设施的检查周期，建立主要设备运行状况的台账制度，保证设施正常运行。

按照国家和地方相关污染源监测要求，自行或委托三方监测单位对厂区有组织排放废气和无组织排放废气进行定期监测，并对治理设施的治理效率定期评估。

5.3.3 企业安全要求

当废气含有腐蚀性介质，需要采用防腐蚀材质的设备、管

路和管件等，施工和验收应符合《工业设备及管道防腐蚀工程施工规范》（GB 50726）以及《工业设备及管道防腐蚀工程施工质量验收规范》（GB 50727）的规定。

制定污染治理设施突发环境事件应急演练方案，熟悉紧急情况下的处理措施。由于紧急事故或设备维修等原因造成治理设备停止运行时，应立即报告当地环境保护行政主管部门。

治理措施应该设置事故自动报警装置，并符合安全、事故防范的相关规定。

电力系统设计应满足《爆炸危险环境电力装置设计规范》（GB 50058）的要求。

治理系统与主体生产装置之间、治理系统与收集系统之间应安装阻火器（防火阀），阻火器的性能应符合《石油气体管道阻火器》（GB/T 13347）和《环境保护产品技术要求 工业有机废气催化净化装置》（HJ/T 389）的规定。

燃烧装置、吸附装置等的电气仪表不低于现场防爆等级，宜选用符合《爆炸性环境 第4部分：由本质安全型“i”保护的 设备》（GB3836.4）要求的本安型防爆器件。

燃烧装置应该设置有机废气浓度检测和报警连锁装置，当气体浓度达到有机废气爆炸下限的25%时，立即发出报警信号，启动安全放散装置。应该具有过热保护功能。

催化装置应该设置事故应急排空管，排空装置与冲稀阀、报警联动，用排空放散防止爆炸。

吸附装置应该设置吸附床层温度控制系统，具体要根据处理对象确定临界温度，一般应该低于40℃，当吸附装置超过临界温度时候，应能自动报警，并立即启动降温装置。

燃烧装置的温度传感器应按照《温度传感器动态响应校准》（JJF 1049）的要求进行标定后使用。

直接燃烧和催化燃烧装置应进行整体保温，外表面温度应低于60℃。

直接燃烧和催化燃烧系统的管路系统和燃烧装置的防爆泄压设计，消防通道、防火间距、安全疏散的设计和消防栓的布置应符合《石油化工企业设计防火规范》（GB 50160）的要求。

治理工程应按照《建筑灭火器配置设计规范》（GB 50140）的规定配置移动式灭火器。

治理工程统应具有短路保护和接地保护功能，接地电阻小于2Ω。

治理工程应该安装符合《建筑物防雷设计规范》（GB 50057）规定的避雷装置。

5.3.4 环保部门监管要求

各级环境保护部门依法依规对家具制造企业生产全过程的VOCs收集、治理及排放进行监督管理，督促企业达标排放。

附件 5

四川省制药工业挥发性有机物 控制技术指南

目 录

1. 适用范围	142
2. 规范性引用文件	142
3. 术语和定义	143
4. 制药工业生产工艺及主要 VOC _s 排放特征分析	144
4.1 发酵类生产工艺及主要 VOC _s 排放特征	145
4.2 化学合成类生产工艺及主要 VOC _s 排放特征	146
4.3 混装制剂类生产工艺及主要 VOC _s 排放特征	148
4.4 生物工程类生产工艺及主要 VOC _s 排放特征	149
4.5 中药类生产工艺及主要 VOC _s 排放特征	150
4.6 提取类生产工艺及主要 VOC _s 排放特征	151
5. 制药工业 VOC _s 产生源项及排污节点	152
5.1 设备动静密封点泄漏	153
5.2 有机液体储存和调和挥发损失	153
5.3 有机液体装卸挥发损失	153
5.4 废水集输、储存、处理处置过程逸散	153
5.5 工艺有组织排放	154
5.6 循环冷却水系统释放	154
5.7 工艺无组织排放	154
5.8 采样过程排放	155

6. 制药工业 VOC _s 污染防治技术	155
6.1 VOC _s 污染防治技术.....	155
6.2 VOC _s 组合污染防治技术	163
7. 最佳可行技术	165
7.1 制药工业 VOC _s 处理技术选择原则	165
7.2 最佳可行控制技术选择基本方法	166
7.3 VOC _s 污染治理技术最佳可行技术选择	167
8. 环境管理	177
8.1 总体要求	177
8.2 废气采样口建设要求	178
8.3 企业管理要求	178
8.4 企业安全要求	180
8.5 环保部门监管要求	182

前 言

为贯彻执行《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》等法律法规，完善制药工业挥发性有机物控制技术支撑体系，指导和规范制药工业排污单位挥发性有机物控制，制定本指南。可作为四川省制药工业挥发性有机物治理工作的参考技术资料。

本指南起草单位：四川省环境保护科学研究院。

本指南主要起草人：叶 宏、钱 骏、陈军辉、姜 涛、孙 蜀、杨怡阁

四川省制药工业挥发性有机物控制技术指南

1. 适用范围

本指南适用于四川省制药工业企业生产全过程的挥发性有机物（VOCs）排放管理，主要包含化学合成类、发酵类、提取类、生物工程类、中药类、混装制剂类六大类生产企业和与六大类生产工艺相似的兽药生产企业的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的挥发性有机物排放管理。

2. 规范性引用文件

GB 3836.4 爆炸性环境 第4部分：由本质安全型“i”保护的
的设备

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB/T 13347 石油气体管道阻火器

GB 50016 建筑设计防火规范

GB 50019 工业建筑供暖通风与空气调节设计规范

GB 50051 烟囱设计规范

GB 50057 建筑物防雷设计规范

GB 50058 爆炸危险环境电力装置设计规范

GB 50187 工业企业总平面设计规范

GB 21904 化学合成类制药工业水污染物排放标准

GB 21908 混装制剂类制药工业水污染物排放标准

GB 21907 生物工程类制药工业水污染物排放标准
GB 21905 提取类制药工业水污染物排放标准
GB 21906 中药类制药工业水污染物排放标准
GB 21903 发酵类制药工业水污染物排放标准
GB/T 50087 工业企业噪声控制设计规范
HGB 229 工业设备、管道防腐蚀工程施工及验收规范
HJ/T 1 气体参数测量和采样的固定位装置
HJ/T 386 工业废气吸附净化装置
HJ/T 389 工业有机废气催化净化装置
HJ 2000 大气污染治理工程技术导则
HJ 2026 吸附法工业有机废气治理工程技术规范
HJ 2027 催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范
DB51/2377 四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准

3. 术语和定义

挥发性有机化合物 Volatile Organic Compounds (VOCs)

在 293.15K 条件下蒸气压大于或等于 10Pa，或者特定适用条件下具有相应挥发性的除 CH₄、CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外，任何参加大气光化学反应的碳化合物。主要包括具有挥发性的非甲烷烃类（烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃）、含氧有机化合物（醛、酮、醇、醚等）、卤代烃、含氮有机化合物、含硫有机化合物等。

发酵类 Fermentation products category

指通过微生物发酵的方法产生抗生素或其他活性成分，然后经过分离、纯化、精制等工序生产出药物的过程。

化学合成类 Chemical synthesis products category

化学合成类制药指采用一个化学反应或者一系列化学反应生产药物活性成分的过程。

混装制剂类 Mixing/Compounding and formulation category

是指用药物活性成分和辅料通过混合、加工和配制，制成各种剂型药物的过程。

中药类 Chinese traditional medicine category

以药用植物和药用动物为主要原料，按照国家药典，生产中药饮片和中成药各种剂型产品的过程。

提取类 Extraction products category

运用物理的、化学的、生物化学的方法，将生物体中起重要作用的各种基本物质经过提取、分离、纯化等手段制造药物的过程。

生物工程类 Bio-pharmaceutical category

利用微生物、寄生虫、动物毒素、生物组织等，采用现代生物技术方法（主要是基因工程技术）进行生产，作为治疗、诊断等用途的多肽和蛋白质类药物、疫苗等药品的过程。（不包括利用传统微生物发酵技术制备抗生素、维生素等药物的过程）

4. 制药工业生产工艺及主要 VOCs 排放特征分析

制药工业主要分为化学合成类、发酵类、提取类、生物工程类、中药类、混装制剂类六大类。

4.1. 发酵类生产工艺及主要 VOCs 排放特征

4.1.1. 发酵类典型生产工艺

发酵类制药生产工艺流程一般为：种子培养、微生物发酵、发酵液预处理和固液分离、提炼纯化、精制、干燥、包装等步骤。种子培养阶段通过摇瓶种子培养、种子罐培养及发酵罐培养连续的扩增培养，获得足够量健壮均一的种子投入发酵生产。发酵液预处理的主要目的是将菌体与滤液分离开，便于后续处理，通常采用过滤法处理。从滤液中提取和菌体中提取两种不同工艺过程，产物提取的方法主要有萃取、沉淀、盐析等。产品精制纯化主要有结晶、喷雾干燥、冷冻干燥等几种方式。

典型的发酵类制药生产工艺流程如图 4-1 所示。

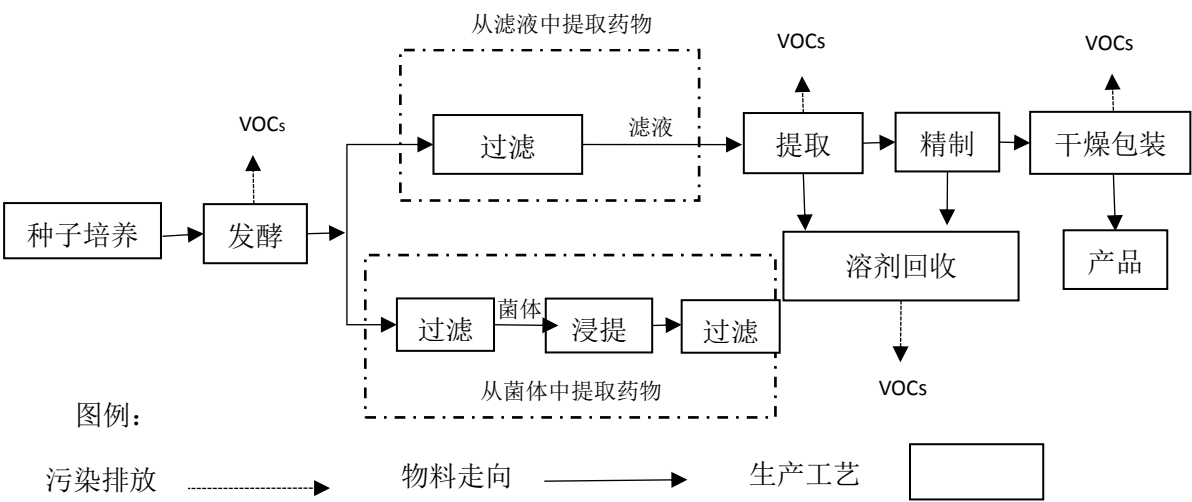


图 4-1 发酵类制药生产工艺图

4.1.2. 主要 VOCs 污染物排放特征分析

发酵类药物生产过程产生的废气主要包括发酵尾气、含溶剂废气、含尘废气、酸碱废气及废水处理装置产生的恶臭气体。发酵尾气气量大，主要成分为空气和 CO_2 ，同时含有少量培养基物质以及发酵后期细菌开始产生抗生素时菌丝的气味，如直接排放，对厂区周边大气环境质量影响较大。有机溶剂废气主要产生于分离提取等生产工序，主要 VOCs 有甲醇、乙醇、丁醇、戊醇、乙酸乙酯、醋酸丁酯、氯仿、氯苯、二乙胺、三乙胺、正己烷和正庚烷等。

4.2. 化学合成类生产工艺及主要 VOCs 排放特征

4.2.1. 典型生产工艺

化学合成类制药生产过程主要以化学原料为起始反应物，化学合成类制药的生产工艺主要包括反应和药品纯化两个阶段。反应阶段包括合成、药物结构改造、脱保护基等过程。具体的化学反应类型包括酰化反应、裂解反应、硝基化反应、缩合反应和取代反应等。化学合成类制药的纯化过程包括分离、提取、精制和成型等。分离主要包括沉降、离心、过滤和膜分离技术；提取主要包括沉淀、吸附、萃取、超滤技术；精制包括离子交换、结晶、色谱分离和膜分离等技术；产品定型步骤主要包括浓缩、干燥、无菌过滤和成型等技术。

化学合成类制药生产工艺流程见图 4-2。

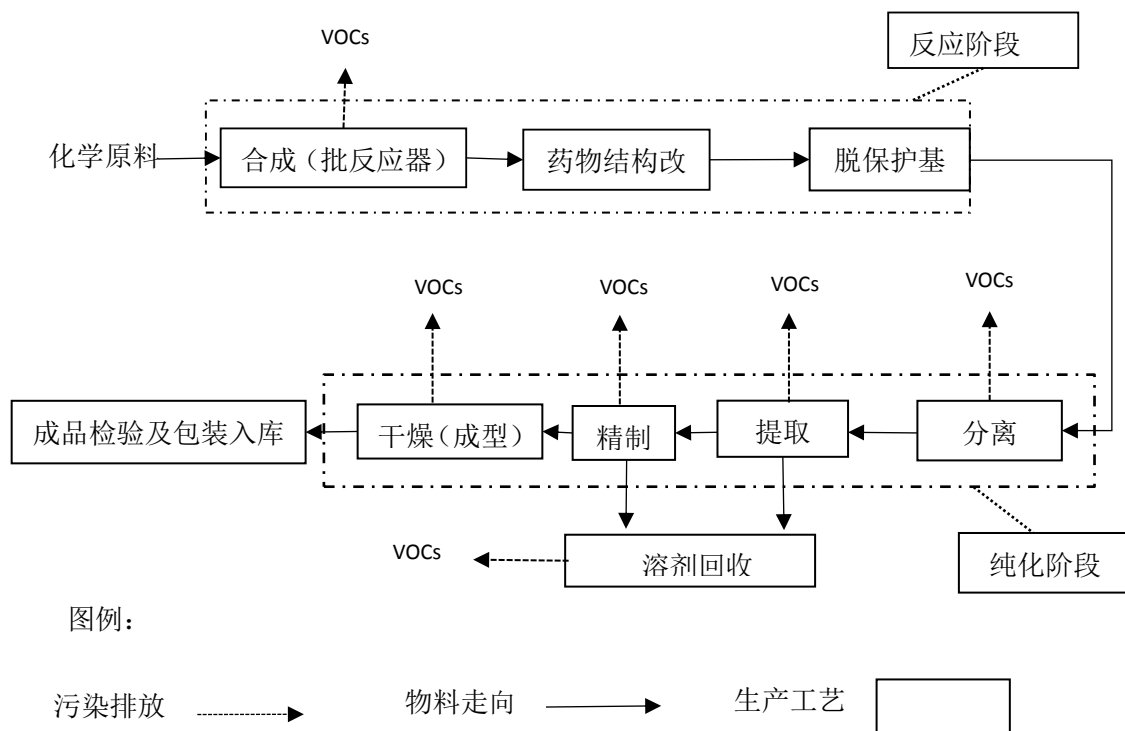


图 4-2 化学合成类制药生产工艺图

4.2.2. 污染物排放特征分析

化学合成类制药企业主要废气污染源包括四部分：蒸馏、蒸发浓缩工段产生的有机不凝气，合成反应、分离提取过程产生的有机溶剂废气；使用盐酸、氨水调节 pH 值产生的酸碱废气；粉碎、干燥排放的粉尘；污水处理厂产生的恶臭气体。VOCs 的产生除了提取过程使用的溶剂外，主要还来自于一些化学原料和化学反应的药物中间体，化学类制药行业产生的 VOCs 成分更加复杂，是治理和控制的难点。主要 VOCs 有二乙醚、二乙胺、苯酚、石油脑、甲醇、乙醇、甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯、二乙胺、丙酮、异丙醇、二氯乙烷和氯仿等。

4.3. 混装制剂类生产工艺及主要 VOCs 排放特征

4.3.1. 典型生产工艺

混装制剂类药物生产工艺过程是通过混合、加工和配制，将具有生物活性的药品制备成成品。根据制剂的形态可分为固体制剂类、注射剂类及其他制剂类等三大类型。制剂类制药生产工艺流程图 4-3 所示。

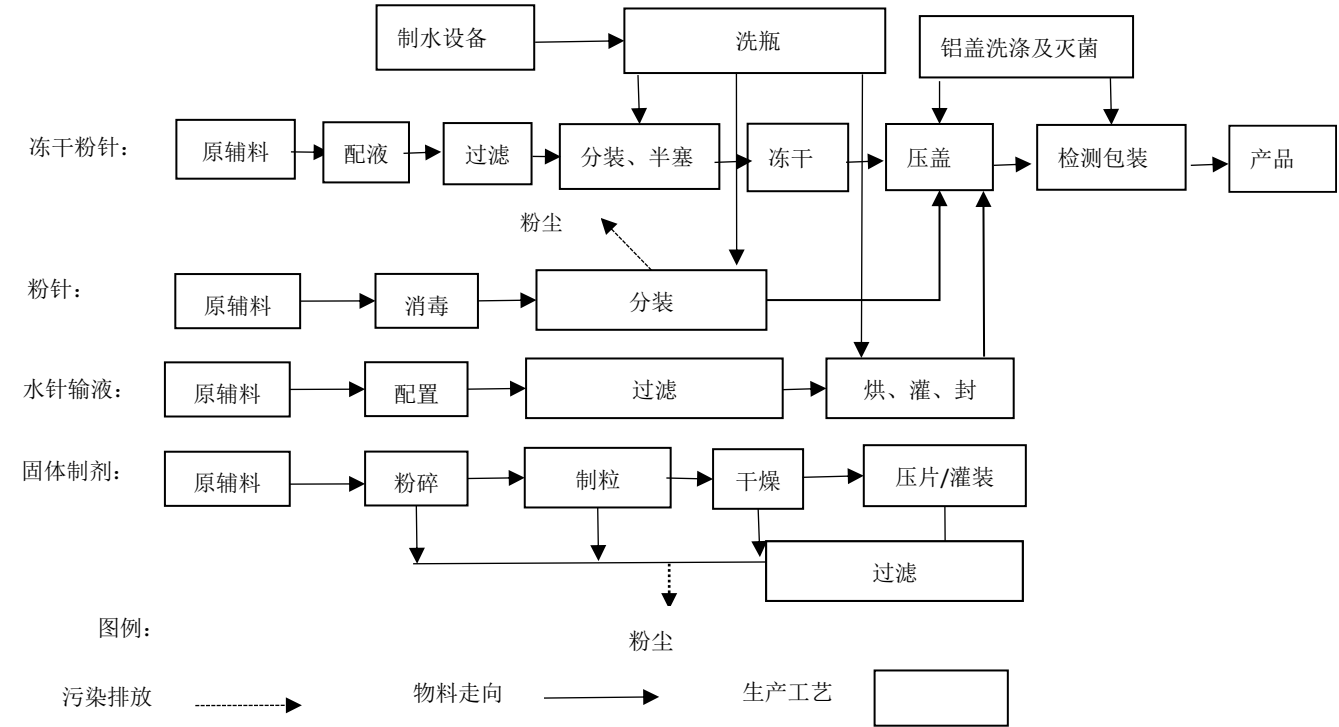


图 4-3 混装制剂类制药生产工艺图

4.3.2. 污染物排放特征分析

混装制剂类药物生产过程产生的废气主要为粉碎、过筛、制粒、干燥、总混、分装、填充等加工工序过程中产生的粉尘，基本无 VOCs 产生。

4.4. 生物工程类生产工艺及主要 VOCs 排放特征

4.4.1. 典型生产工艺

生物技术制药工艺以生物体和生物反应过程为基础，依赖于生物机体或细胞的生长繁殖及其代谢过程，利用工程学原理和方法对实验室所取得的药物研究成果进行开发放大，在反应器内进行生物反应合成，进而生产制造出商品化药物。

生物技术制药工艺分为上下游过程。上游过程是以生物材料为核心，目的在于获得药物，包括药物研发、细胞培养工艺、放大及大规模细胞培养研究等。属于生物加工过程，如酶工程、基因工程技术、细胞培养工程、发酵工程等。下游过程是以目标药物后处理为核心，属于生物分离过程，包括药物的提取、分离、精制工艺，药物产品的检测及质量保证等。VOCs 排污主要来自于下游过程，其工艺过程和排污节点与化学合成类制药纯化过程、发酵类制药固液分离、提炼纯化等过程相似。

4.4.2. 污染物排放特征分析

生物制药产生的废气主要来自溶剂的使用，主要产生点在于洗涤、溶剂提取、多肽合成等的排风以及实验的排气、制剂过程中的药尘等。在表 4-1 中列出了生物工程类制药使用的有机溶剂。

表 4-1 生物工程类制药主要有机溶剂

名称	生产工艺	主要有机溶剂
组织纤溶酶原激活剂	基因培养	乙醇胺
疫苗	基因培养	甲酸、甲醛
抗 HBsAg	克隆	丙酮、乙醇胺
重组人尿激酶原	基因培养	乙醇
细胞苗、鸡胚苗	基因培养	甲醛、丙二醇
抗毒素	基因培养	甲醛
细菌疫苗	基因培养	乙醇、丙酮
乙肝疫苗	基因培养	甲醛
人血蛋白制剂	生化提取、培养	乙醇
白细胞介素	基因培养	乙腈、乙酸

4.5. 中药类生产工艺及主要 VOCs 排放特征

4.5.1. 典型生产工艺

中药类制药主要分中药饮片和中成药各种剂型两大类。

(1) 中药饮片

植物类药材在中药中占有很大的比例，并且绝大多数植物类药材需经过加工切制成为饮片方能用于临床。以下是较为普遍的生产工艺。中药饮片生产工艺流程图 4-4 所示。

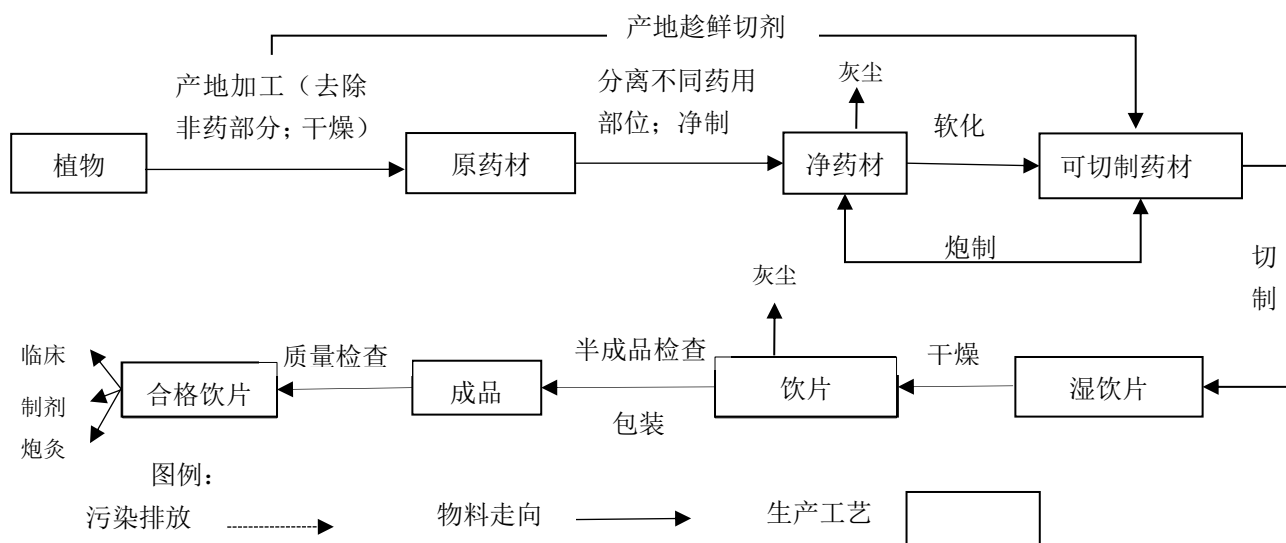


图 4-4 中药饮片生产工艺图

将净选后的药材经软化处理，用一定刀具切制成片、丝、段、块等形状的炮制工艺称为饮片切制。中药饮片切制工艺即将植物类中药按照一定原则和方法切制成饮片的工序和技术要求。通常可包括制、软化、切制、干燥、包装、质检等。

（2）中成药各种剂型

对中成药进行净制、软化、切制等前处理工艺后，再制成各种剂型，该工艺路线可参考制剂类药物生产工艺。

4.5.2. 污染物排放特征分析

中药饮片产生的废气主要是切制、干燥等工序产生的药物粉尘，基本无 VOCs 排放。中成药各种剂型 VOCs 主要来自提取阶段使用的有机溶剂（主要是乙醇），污染不大。

4.6. 提取类生产工艺及主要 VOCs 排放特征

4.6.1. 典型生产工艺

提取类制药是指运用物理的、化学的、生物化学的方法，

将生物体中起重要生理作用的各种基本物质经过提取、分离、纯化等手段制造药物的过程。提取类制药不同的产品、原材料，其工艺流程是不一样的，以下列出较为普遍的提取工艺路线。提取类生产工艺流程图 4-5 所示。

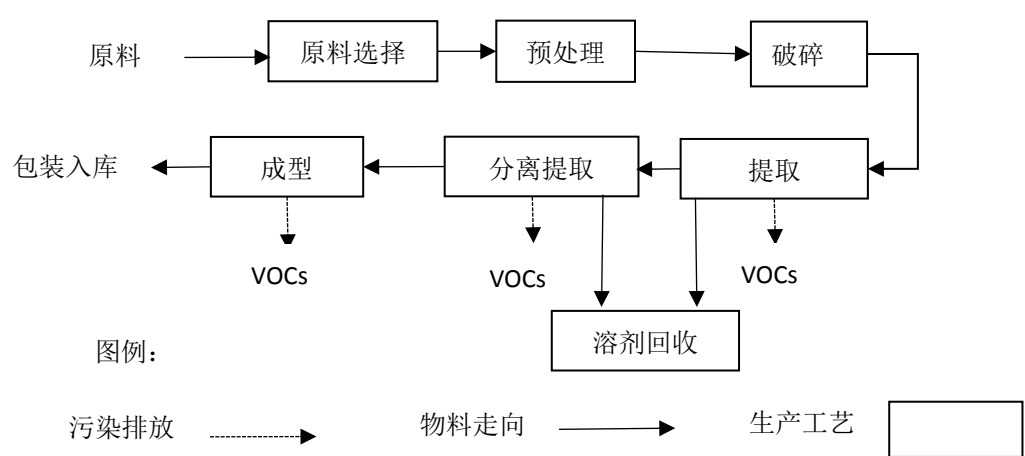


图 4-5 提取类制药生产工艺图

4.6.2. 污染物排放特征分析

提取类制药企业废气中的 VOCs 主要来源于生产工艺中使用的有机溶剂，常用的有机溶剂为乙醇、丙酮。提取类制药工艺使用及产生的主要 VOCs 有二乙醚、苯酚、石油脑、甲醇、乙醇、甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯、二乙胺、丙酮、异丙醇、二氯乙烷和氯仿。

5. 制药工业 VOCs 产生源项及排污节点

制药工业存在生产过程的间歇性，产品种类的多样性和工艺的多样性等特点，造成 VOCs 排放复杂多变，尤其以化学合成类制药企业最为明显。同时制药工业 VOCs 排放不仅存在于工艺生产过程中，也大量产生于挥发性有机液体储存、调和，挥发性

有机液体装卸，废水集输、储存、处理和采样等。因此不能单纯从工艺上考虑 VOCs 控制和治理。从全局来看，制药工业 VOCs 的产生可归结为设备动静密封点泄漏污染源，挥发性有机液体储存、调和污染源，挥发性有机液体装卸挥发污染源，废水集输、储存、处理过程污染源，工艺有组织排放，工艺无组织排放，冷却塔、循环水冷却系统释放和采样过程排放 8 个源项。

5.1. 设备动静密封点泄漏

设备内的物料可通过设备动静密封点泄漏到环境中，以无组织排放为主。个别设备密封点将废气收集并转化为有组织排放，如安全阀、压缩机。设备动静密封点类型主要包括泵、压缩机、搅拌器、阀门、泄压设备、取样连接系统、开口管线、法兰、连接件等9大类，既存在于生产装置中，也存在于储存、装卸、供热供冷等公辅设施中。

5.2. 有机液体储存和调和挥发损失

在调和与储存过程中，随着物料的进出，大小呼吸会产生大量的物料损失，排放大量的挥发性有机污染物，通常为间歇性排放。

5.3. 有机液体装卸挥发损失

制药工业装卸系统主要包括汽车装卸系统、桶装作业系统。有机挥发性原辅材料等有机液体在运输装卸作业过程中，产生挥发性有机物的排放，通常为间歇性排放。

5.4. 废水集输、储存、处理处置过程逸散

制药企业产生的废水大都含有各种物料，包含原料、产品、

副产物、有机溶剂等，废水中各种污染物随着温度变化均可能释放到大气中，且不同类型的废水在收集系统会发生化学反应，并释放出新污染物进入大气。整个废水处理系统中VOCs排放主要受废水性质、废水温度、气候条件、废水处理方式等因素影响。当采取废气收集处理措施后，可将其转化为有组织排放。

5.5. 工艺有组织排放

工艺有组织排放主要指生产过程中装置有组织排放的工艺废气，也包括面源经收集后的集中排放，可能是连续性的，也可能是间歇性的。其排放的污染物主要是挥发性有机污染物、烟粉尘、二氧化硫、氮氧化物等。

5.6. 循环冷却水系统释放

循环冷却水系统释放的VOCs主要来源于回用水处理不彻底、添加水质稳定剂和工艺物料泄漏将污染物带入循环冷却水中，污染物通过循环水冷却塔的闪蒸、汽提和风吹等作用释放到大气中。VOCs排放量主要受循环冷却水中（泄漏的）物料量、水质稳定剂的挥发性、回用水质、环境温度、循环水量等因素影响。

5.7. 工艺无组织排放

指非密闭式工艺过程中的无组织、间歇式的排放，在生产材料准备、工艺反应、产品精馏、萃取、结晶、卸料等工艺过程中，污染物通过生产加注、反应、分离、净化等单元操作过程，通过蒸发、闪蒸、吹扫、置换、喷溅等方式逸散到大气中，其排放的挥发性有机污染物主要受物料性质、生产工艺、末端

处理技术等因素影响。

5.8. 采样过程排放

在制药生产过程中，需要对各工艺阶段的物料、中间产品以及成品进行取样分析。样品通过一个采样管线/井上的阀门开启并收集一定体积的液体或气体，将样品采入特定的取样容器中，这一过程也会排放挥发性有机污染物。按照采样的方式可将采样过程分为开放式采样和密闭式采样。常压取样口采样主要的污染源是打开取样口封盖导致的VOCs挥发，采样过程中的排放量与采样时间长短有关；密闭采样过程基本无介质泄漏和向大气环境中排放VOCs的问题，只在采取采样容器时产生少量VOCs逸散。

其各个源项污染物排放形式见表4-2。

表 4-2 制药企业废气污染源排放形式

序号	源项	排放形式	排放工况
1	设备动静密封点泄漏	无（有）组织	正常
2	有机液体储存与调和挥发损失	无（有）组织	正常
3	有机液体装卸挥发损失	无（有）组织	正常
4	废水集输、储存、处理处置过程逸散	无（有）组织	正常
5	工艺有组织排放	有组织	正常
6	冷却塔、循环水冷却系统释放	无（有）组织	正常
7	工艺无组织排放	无组织	非正常、正常
8	采样过程排放	无组织	正常

6. 制药工业 VOCs 污染防治技术

6.1. VOCs 污染防治技术

6.1.1. 吸附法

吸附浓缩技术是利用各种固体吸附剂（如活性炭、分子筛、

活性氧化铝和硅胶等)对排放废气中的VOCs进行吸附浓缩,同时达到净化废气的目的。吸附工艺主要分为吸附段和脱附段。

(1) 吸附段需要注意的事项

1) 采用活性炭吸附工艺,进入吸附系统的废气温度应控制在40℃以内,废气中颗粒物浓度低于1mg/m³。同时,进入吸附系统的易燃、易爆有机废气浓度应控制在其爆炸极限下限的25%以下。对于含有混合有机化合物的废气,其控制浓度P应低于最易爆炸组分或混合气体爆炸极限下限值的25%,即 $P < \min(P_e, P_m) \times 25\%$, P_e 为最易爆炸组分爆炸极限下限值(%), P_m 为混合气体爆炸极限下限值(%), P_m 按照下式进行计算:

$$P_m = (P_1 + P_2 + \dots + P_n) / (V_1/P_1 + V_2/P_2 + \dots + V_n/P_n)$$

式中:

P_m ——混合气体爆炸极限下限值, %;

$P_1, P_2, \dots, P_n$ ——混合气体中各组分的爆炸极限下限值, %;

$V_1, V_2, \dots, V_n$ ——混合气体中各组分所占的体积百分数, %;

n ——混合有机废气中所含有机化合物的种类数量。

2) 在理想状态下,中低浓度VOCs(一般在<1000mg/m³)净化效率能达到90%以上,但吸附材料吸附能力接近饱和时,吸附效率显著降低,无法保证处理后废气稳定达标排放,同时,目前没有成熟可靠、经济实用的技术对吸附材料的吸附能力变化情况进行实时监测分析,因此吸附工艺一般与其他处理工艺组合使用。

3) 在不施用深冷、高压的手段下，可以有效回收有价值的有机物组分。

4) 吸附剂应选择具有大比表面和孔隙率的；具有良好选择性的；吸附能力强，吸附容量大的；易于再生；机械强度、化学稳定性、热稳定性好；使用寿命长的。

5) 更换填料或是运行维护过程中产生的固废以及危险废物按照国家固体废物污染环境防治法有关要求进行管理、处置。

6) 固定床吸附器应符合《环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置》（HJ/T 386）的规定。吸附层的风速应根据吸附剂的材质、结构和性能共同确定。

7) 常用的吸附剂有两类，分别为活性炭吸附剂和沸石分子筛吸附剂。

①活性炭吸附剂特点：操作简单，吸附能力强，吸附效果好，可以对活性炭进行再生，重新使用。

②沸石分子筛吸附剂特点：作为离子型吸附剂，吸附选择性强，吸附能力强，是不燃材料，因此在较高的温度下，吸附效率仍然比较高，同时，脱附温度也相应较高。

③固定床吸附器应符合《环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置》（HJ/T 386）的规定。吸附层的风速应根据吸附剂的材质、结构和性能共同确定；采用颗粒状活性炭时，宜取0.20-0.60m/s，采用蜂窝状活性炭时，宜取0.70-1.20m/s。对于废气浓度特别低或有特殊要求的场合，风速可适当增加。

表 6-1 活性炭物性参数

性质	单位	颗粒活性炭	粉状活性炭	活性炭纤维
真密度	g/cm ³	2.0-2.2	1.9-2.2	0.2-0.8
粒密度	g/cm ³	0.6-1.0	/	/
堆积密度	g/cm ³	0.35-0.6	0.15-0.6	0.03-0.05
孔隙率	%	33-45	45-75	50-80
细孔容积	cm ³ /g	0.5-1.1	0.5-1.4	0.6-1.1
平均孔径	Å	1.2-4.0	1.5-4.0	5.0-14.0
比表面	m ² /g	700-1500	700-1600	800-2000

9) 吸附装置用于处理易燃、易爆气体时，应符合安全生产及事故防范的相关要求。除控制处理气体的浓度外，在管道系统的适当位置，应安装符合《石油气体管道阻火器》（GB/T 13347）规定的阻火装置。接地电阻应小于 2Ω 。

(2) 脱附段需要注意的事项主要有：

1) 脱附操作可采用升温、降压、置换、吹扫和化学转化等脱附方式或几种方式的组合。

2) 脱附气源可采用热空气、热烟气和低压水蒸气。

3) 当回收脱附产物时，应保证脱附后气体达到设计要求的冷却水平。

4) 有机溶剂的脱附宜选用水蒸气和热空气，当回收的有机溶剂沸点较低时，冷凝水宜使用低温水；对不溶于水的有机溶剂冷凝后直接回收，对溶于水的有机溶剂应进一步分离回收。

5) 采用活性炭作为吸附剂时，脱附气体的温度宜控制在 120°C 以下；采用沸石分子筛作为吸附材料时，脱附气体的温度宜控制在 220°C 以下。

6.1.2. 生物净化

通过附着在反应器内填料上的微生物的新陈代谢作用将有机废气中的污染物转化为简单的无机物(CO_2 、 H_2O 和 SO_4^{2-} 等)和微生物。

使用生物净化时, 应注意:

(1) 生物法适合处理“高水溶性+易生物降解”的 VOCs, 去除效率能达到 70%-90%, 对其余类型的 VOCs 处理效果较差, 生物法处理效果从大到小依次为醇类、酯类、苯系物>醛、酮、卤代烃>小分子烯烃、烷烃。

(2) 主要应用于中低浓度(一般在 $<1000\text{mg}/\text{m}^3$)有机废气的处理; 风量较大的情况下, 其处理的浓度更低(一般在 $<200\text{mg}/\text{m}^3$)。

(3) 微生物的筛选和挂膜的时间较长。

(4) 要通过有效预处理和合理管理, 尽量降低填料堵塞带来的影响。

(5) 更换填料或是运行维护过程中产生的固废以及危险废物按照国家固体废物污染环境防治法有关要求进行管理、处置。

6.1.3. 直接燃烧法

直接燃烧法分为常规直接燃烧(TO)和蓄热式燃烧(RTO)。是利用辅助燃料燃烧所发生热量, 把可燃的有害气体的温度提高到 $700-900^\circ\text{C}$ 的反应温度, 从而发生氧化分解, 非常适合用于高浓度废气及间歇性排放工艺。蓄热式燃烧(RTO)处理系统中加温和氧化分解产生的热能利用具有高热容量的陶瓷蓄热体

作为蓄热系统，实现换热效率达到90%以上的节能效果。

使用燃烧时，应注意：

（1）处理净化效率高，能达到95%以上，连续运行稳定，技术成熟且安全可靠、操作维护简单，使用寿命长。

（2）一次性投资成本高，运行成本较高；

（3）严格控制进口有机物的浓度，使其入口浓度必须远低于爆炸下限，控制在一个安全的水平。

（4）不适宜处理小于8000m³/h以下风量的废气，对含有机硅成分较多的废气容易造成蓄热体堵塞，更换蓄热材料费用较高。

6.1.4. 催化燃烧法

催化燃烧分为常规催化燃烧（CO）和蓄热式催化燃烧（RCO）。利用结合在高热容量陶瓷蓄热体上的催化剂，使有机气体在300~400℃的较低温度下，氧化为水和二氧化碳。蓄热式催化燃烧（RCO）的处理系统加热和氧化产生的热量被蓄热体储存并用以加热待处理废气，以提高换热效率。

催化燃烧法的关键因素是催化剂的选择。已有多种可供选择的催化剂：按其活性分，有钯、铂、稀土和过渡金属氧化物催化剂；按其形状分，有无定形颗粒状、球形颗粒状、整体蜂窝状、网状、丝蓬状和透气板状等催化剂。催化剂的载体一般以氧化铝和陶瓷为主，此外还有天然沸石、镍铬丝和不锈钢丝等。

（1）催化燃烧工艺具有如下特点：

1) 处理净化效率较高, 能达到 95%以上, 燃烧温度较低, 较少产生 NO_x 和 SO_x 。

2) 催化剂的选择需要与处理对象相吻合, 严格避免催化剂的中毒。在汞、铅、锡、锌等金属蒸气和磷、磷化物、砷等存在时, 随使用时间的延长, 这些物质覆盖在催化剂表面, 催化剂将失去活性。卤素和大量的水蒸气存在时, 催化剂活性暂时衰退; 当这些物质不存在时, 其活性在短期内即可恢复。尘埃、金属锈、煤灰、硅和有机金属化合物等覆盖在催化剂表面上, 将影响废气中可燃成分与催化剂表面接触, 从而使催化剂活性降低。

3) 催化剂的工作温度应低于 700°C , 并能够承受 900°C 短时间的高温冲击, 设计工况下催化剂使用寿命应大于 8500h。

4) 催化燃烧装置预热室的预热温度宜控制在 $250\text{--}350^\circ\text{C}$, 不宜超过 400°C 。

5) 催化剂床层的设计空速应考虑催化剂的种类、载体的型式、废气的组分等因素, 宜大于 10000h^{-1} , 但不宜大于 40000h^{-1} 。

(2) 使用蓄热催化燃烧时, 应注意:

1) 处理净化效率较高, 能达到95%以上, 比蓄热式燃烧节约25% ~ 40% 运行费用, 其热回收效率可达90%以上; 很少产生 NO_x 和 SO_x , 不受水气含量影响。

2) 废气的成分复杂, 起始燃烧温度随废气成分不同而有所差异。预热温度过低, 不能进行催化燃烧; 预热温度过高, 浪费能源。催化燃烧法最大的缺点是必须注意催化剂的中毒。在

汞、铅、锡、锌等的金属蒸气和磷、磷化物、砷等存在时，随使用时间的延长，这些物质覆盖在催化剂表面，催化剂将失去活性。卤素和大量的水蒸气存在时，催化剂活性暂时衰退；当这些物质不存在时，其活性在短期内即可恢复。尘埃、金属锈、煤灰、硅和有机金属化合物等覆盖在催化剂表面上，影响废气中的可燃成分与催化剂表面接触，从而使活性降低；

3) 废气浓度过高时会导致催化剂超温；

4) 不能处理温度高于 450℃ 的废气。

6.1.5. 冷凝

废气中的 VOCs 在冷凝器中冷凝，通过降低气体温度使 VOCs 达到过饱和后从气体中液化出来而得到净化，冷凝下来的有机物可以回收利用。

使用冷凝法时，应注意：

(1) 主要用于处理高浓度废气，特别是组分比较单纯的、有一定回收经济价值的废气，净化效率为 50%-80%；

(2) 冷凝法吸收效率波动幅度大，可作为燃烧或吸附处理的预理工段，特别是 VOCs 含量较高时，可通过冷凝回收降低后续净化装置的操作负担；

(3) 可处理含有大量水蒸气的高温蒸汽。

(4) 冷凝法对废气的处理程度受到冷凝温度限制，要处理效率高或处理低浓度废气时，需要将废气冷却到非常低的温度，经济上不合算。

6.1.6. 泄漏检测与修复技术（LADR）

泄漏检测与修复技术通常采用固定或移动检测设备（如火焰离子化、光离子化、非分散红外等）对制药企业易产生VOCs泄漏源进行定期监测，以确认发生泄漏的设备并进行修复，从而达到控制原料泄漏对环境造成的污染。其典型步骤包括：确定程序、组件检测、修复泄漏、报告闭环等环节。LDAR技术是目前国际上较先进的制药工业废气检测技术，不仅能降低企业物料损失，有效减少因泄漏造成的VOCs排放，还可以提高工艺安全性和可靠性，可用于制药生产装置和储存罐区装置、管道、阀门、法兰等位置泄漏废气的有效跟踪和处理。

6.2. VOCs 组合污染防治技术

6.2.1. VOCs 治理组合可行技术的选择

通过对废气的成分进行分析，制药工业有机废气中 VOCs 不同工段废气浓度变化很大，如反应釜真空泵的排气、各种有机物料储存罐工艺过程中的排气，VOCs 浓度在 600~10000mg/m³，各投料口排气和车间内换风系统排气等，VOCs 浓度在 150~500mg /m³。因此，根据该废气特性和现有相关企业调研结果，对不同浓度、不同风量的制药工业有机废气采用以下工艺更为适宜。

表 5-2 制药工业 VOCs 末端组合治理技术

废气性质	企业规模	组合单元处理工艺一	组合单元处理工艺二
0 ~ 1000mg/m ³	小型企业	吸附浓缩	催化燃烧 (CO) 蓄热催化燃烧 (RCO)
	大中型企业	吸附浓缩 沸石转轮	蓄热式燃烧 (RTO) 蓄热催化燃烧 (RCO) 催化燃烧 (CO)
300 ~ 3000mg/m ³	小型企业	/	催化燃烧 (CO) 蓄热催化燃烧 (RCO)
	大中型企业	/	催化燃烧 (CO) 蓄热催化燃烧 (RCO) 蓄热式燃烧 (RTO)
3000mg/m ³ 以上	小型企业	冷凝 /	蓄热式燃烧 (RTO) 直接燃烧 (TO)
	大中型企业	冷凝 /	蓄热式燃烧 (RTO) 直接燃烧 (TO)

注：“/”是指无选用工艺

6.2.2. 典型组合处理技术的优缺点分析

表 5-3 组合工艺特点比较

典型组合工艺	优点	缺点
吸附浓缩+催化燃烧	适合于处理大风量、低浓度或浓度不稳定的有机废气，工艺成熟稳定，可靠性好； 净化效率高，运行费用低； 处理系统为低温无火焰，安全性好。	不适用处理含有高沸点溶剂的有机废气； 设备建设成本较高； 催化燃烧器的装机容量较大； 如采用活性炭吸附浓缩，只能低温脱附，后期必须定期更换，为二次危废； 催化剂成本高，其存在中毒和寿命问题。
吸附浓缩+蓄热催化燃烧	适用范围较广，可用于 VOCs 浓度范围为 500~3000mg/m ³ 的有机废气处理； 比直接燃烧法节约 25% ~ 40% 运行费用，其热回收效率可达 90% 以上； 较少产生 NO _x 和 SO _x 。	一次性投资成本高，运行成本较高； 对含有机硅成分较多的废气容易造成蓄热体堵塞，更换蓄热材料费用较高； 催化剂成本高，其存在中毒和寿命问题。
沸石转轮吸附+蓄热催化燃烧	沸石不具备可燃性，不会引发溶剂反应 吸收 VOCs 产生的压降低，电耗少 起燃温度低，节约能源，处理效率高，无二次污染	造价高，维护成本高 容易发生高沸点 VOCs 残留，必须进行预处理 脱附温度较高，脱附出的 VOCs 容易与氧气反应
沸石转轮吸附+蓄热式燃烧	处理净化效率高，连续运行稳定，技术成熟且安全可靠、操作维护简单，使用寿命长，对大风量、低浓度的有机废气处理经济性高，可适用于多种类的有机废气处理，适用范围广。 沸石不具备可燃性，不会引发溶剂反应	一次性投资成本高，运行成本较高； 不适宜处理小于 8000m ³ /h 以下风量的废气，对含有机硅成分较多的废气容易造成蓄热体堵塞，更换蓄热材料费用较高； 容易发生高沸点 VOCs 残留，必须进行预处理 脱附温度较高，脱附出的 VOCs 容易与氧气反应
吸附浓缩+蓄热式燃烧	造价相对较低，前期投入较少 蓄热式燃烧有一定的自我调节能力，抗干扰能力强，热回收效率 90% 以上	脱附时有燃烧危险，风险相对较高，燃烧温度高，产生 NO _x 。吸附后的活性炭属于危险废物。

6.2.3. 各种工艺的指标分析

几种组合治理技术的各项经济和技术指标列表于下，供企业选取时参考之用。

类型	治理技术	去除效率	建设成本	运行成本	安全系数	自动化程度	监控难度	占地面积
单一技术	催化燃烧	>95% (仅限高浓度)	**	***	*****	*****	*	**
	蓄热式燃烧	>95% (仅限高浓度)	***	***	*****	*****	*	***
	LDAR	—	**	***	*****	*	*	*
组合技术	吸附浓缩+蓄热式燃烧	>90%	*****	***	***	*****	*	*****
	吸附浓缩+蓄热催化燃烧	>90%	*****	***	*****	*****	*	***
	吸附浓缩+直接燃烧	>90%	***	*****	***	*****	*	***
	吸附浓缩+催化燃烧	>90%	***	*****	*****	*****	*	***
	沸石转轮吸附+蓄热催化燃烧	>90%	*****	***	*****	*****	*	***
	沸石转轮吸附+蓄热式燃烧	>90%	*****	***	*****	*****	*	*****

说明：“*”越多，代表建设成本越高，运行成本越高，安全系数越高，自动化程度越高，监控难度越高，占地面积越大。

7. 最佳可行技术

7.1. 制药工业 VOCs 处理技术选择原则

制药工业有机废气处理工艺的选择必须结合废气的规模、污染物种类和浓度、企业经济状况等实际情况选择适合的处理工艺，总体应该遵循以下四个原则。

资源回收利用。结合有机废气的浓度和实际成分，尽量提高废气收集率，优先选择能够对废气中有机物质进行回收利用的技术方案。回收的有机物可以用于生产或出售，降低治理成

本。

处理达标。项目建设应按国家相关的基本建设程序或技术改造审批程序进行，总体设计应满足《建设项目环境保护设计规定》和《建设项目环境保护管理条例》的规定。经过治理后的废气排放应符合《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB51/2377）中的相关规定。治理过程避免产生二次污染。治理设施噪声控制应符合《工业企业噪声控制设计规范》（GB50087）和《工业企业厂界环境噪声排放标准》（GB 12348）的规定。

效率稳定。生产企业应把治理设施作为生产系统的一部分进行管理，应根据待处理废气的参数和要求，选用适合企业实际、处理效率稳定的废气处理技术。尽量选择运行、操作、维护及管理简便易行，自动化程度高的技术方案，减少人为操作导致处理效果不稳定的可能性。

经济实用。在保证稳定达到排放要求的基础上，选择与企业经济承受能力相适应，建设成本和运行成本较低，经济实用的技术工艺；建设中充分利用地形和可用场地面积，缩短废气管网长度，降低废气处理能耗，节约成本。尽量采用经济节能型工艺设备，减少处理设施的数量。

7.2. 最佳可行控制技术选择基本方法

首先对制药工业企业产生的有机废气的来源进行分析，按照本指南确定的 8 个污染源项，对各源项产生气量、浓度及主要污染物成份进行分析，作为处理工艺选择的基础资料。

其次，根据《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准（DB51/2377）》等排放标准要求，确定经过处理后有机废气的排放浓度，再根据测量的浓度，计算有机废气处理工艺需要达到的处理效率，将可达到该处理效率的处理工艺作为备选。

最后，以适宜温度范围作为条件，再根据企业的实际情况，从备选方案中筛选建设成本、运行成本、自动化程度以及占地等各方面都适宜的有机废气工艺。

7.3. VOCs 污染治理技术最佳可行技术选择

根据我省制药工业生产企业的具体特点，依照制药工业 VOCs 处理技术选择原则和方法，按照制药工业清洁生产和 8 个主要产污源项，分别介绍实用的 VOCs 处理技术。

7.3.1. 清洁生产技术

（1）源头控制

VOCs 的源头控制措施是指鼓励企业使用低 VOCs 含量或低反应活性的溶剂、溶媒，大力发展清洁、高效的绿色环保产品。

（2）生产过程控制

生产过程的控制包含两个方面，其一是企业应加强对制药过程的管理，避免造成原辅材料不必要的损失，产生过多的有机废气；其二是使用先进的生产工艺，在保证产品质量的前提下，积极改造制药工艺和生产线，使用高效的，或者无毒或低毒溶剂原辅材料相配套的生产工艺。

1) 加强对制药过程的管理

根据我省制药企业在生产过程中存在的主要问题，企业可从以下几个方面进一步加强制药过程的管理，以降低 VOCs 排放量：

①原辅材料集中存放并设置专职管理人员，根据日生产量配发有机溶剂用量并做好记录，便于日后优化用量；

②生产过程中使用密闭容器存放有机溶剂，在有机溶剂的调配、转运、临时储存过程避免溶剂泄漏或挥发，一旦发现泄漏点要尽快恢复，形成完善的管理机制；

③计算并记录修色、清洗设备用有机溶剂的用量，建立监督管理机制；

④使用密闭、有限流阀且开口较小的容器储存清洗用的有机溶剂，尽可能避免有机溶剂与空气的接触。

2、使用先进的生产工艺

制药过程中常采用的药物分离提取技术有溶剂萃取法、直接沉淀法和离子交换吸附法。为减少污染物排放、提高产品收率、降低生产成本，近年来开发了一些新的产品回收工艺，例如液膜法、双水相萃取法等药物提取分离技术。

① 液膜法技术

膜分离技术是指在分子水平上不同粒径分子的混合物在通过半透膜时，实现选择性分离的技术。膜分离是一种选择性高、操作简单和能耗低的分离方法，在分离过程中不需要加入化学试剂，无新的污染源。

② 双水相萃取技术

双水相萃取技术依据物质在两相间的选择性分配，从发酵液中直接提取药物，工艺简单，收率高，避免了发酵液的过滤预处理和酸化操作；不会引起药物活性的降低；所需的有机溶剂剂量大幅减少，同时降低了废液和废渣的排放量。

③ 酶促、无溶剂技术

酶促、无溶剂技术使得生产抗生素类等药品的原辅材料种类和数量均发生了变化，主要表现在：使原辅材料种类大幅减少，并提高了原辅材料的利用效率；不再使用有毒有害、易燃、易爆化学危险品，从而消除了这些化学品在运输、贮藏和使用过程中可能对环境造成的危害，从源头有效地控制了污染物的产生。

④ 无机陶瓷组合膜分离技术

无机陶瓷膜是以氧化铝、氧化钛、氧化锆等材料经特殊工艺制备而成的多孔非对称膜，其过滤精度涵盖微滤和超滤，可根据物料的黏度、悬浮物含量选择不同孔径的膜，以达到澄清分离的目的。利用超滤、纳滤等无机陶瓷组合膜的选择性分离实现料液不同组分的分离、精制与浓缩，具有耐酸、耐碱、耐有机溶剂、耐高温高压、再生能力强、分离效率高等特点，可代替板框过滤等传统工艺设备。适用于各类制药工业生产过程的分离、精制与浓缩，尤其是发酵类制药。

⑤ 纳滤分离浓缩技术

纳滤是介于超滤与反渗透之间的一种膜分离技术，可对小分子有机物与水、无机盐等进行分离，使脱盐和浓缩过程同时

进行。具有常温无破坏、低成本、收率高等特点。适用于各种制药生产中的分离、精制与浓缩。

⑥ 移动式连续离子交换分离技术

移动式连续离子交换系统是由一个带有多个树脂柱的圆盘和一个多孔分配阀组成，通过圆盘的转动和阀口的转换，使分离柱在一个工艺循环中完成吸附、水洗、解吸、再生的全部工艺过程。与传统固定床式离子交换柱法相比，可节约树脂和洗涤水用量，洗脱剂消耗相应减少，产品收率有所提高，单位产品原料消耗减少。适用于制药过程分离及精制工艺。

⑦ 高效动态轴向压缩工业色谱技术

动态轴向压缩色谱采用活塞装柱，并在操作过程中保持柱床压缩状态，所填装的色谱柱柱床均匀、性能稳定、密度高、柱效高、柱性能的再现性好。与传统多次结晶工艺相比，单位产品溶剂消耗减少，产品质量提高，单位产品运行成本下降。适用于理化性质相近的天然产物和生物大分子产品的分离制备。

7.3.2. 设备动静密封点泄漏 VOCs 最佳可行技术

针对制药工业企业设备动静密封点泄漏VOCs，目前应用最广泛的控制技术为泄漏检测与修复技术（LDAR）。对尚未开展LDAR项目的企业，尽快开展相关LDAR工作。对于已开展LDAR项目的企业，可根据企业生产情况，采用减少或改变设备密封点的方法来控制VOCs的无组织排放，比如对管线尽量采用焊接方法，减少法兰连接，并采用高等级密封点；对饱和蒸气压高

的物料采用无动密封的屏蔽泵；只要工艺符合要求，在确保安全的前提下，对所有开口管线或开口阀门加装丝堵或盲板等。

7.3.3. 有机液体储存与调和挥发损失 VOCs 最佳可行技术

目前制药企业的储罐主要有固定顶罐、压力储罐等类型。有机液体储存与调和挥发损失的VOCs排放主要受物料理化性质、储罐类型、附件选型、物料周转量、物料温度、环境条件、表面涂层等因素影响。针对其排放特点，可通过优化罐型、优化罐体设计等源头控制措施和末端收集回收或者处置措施等手段共同控制VOCs的排放和治理。

（1）源头控制措施

①合理选择罐型

对于一些特殊有机液体的罐型选择应根据储存物料的特性，对符合浮顶储罐选择条件的，应采用浮顶储罐储存。

②合理使用涂漆

储罐涂漆对于VOCs损耗的影响主要是基于涂料的颜色对太阳热能辐射接收的程度。颜色越深，反射热效应性能越差，其接收太阳能热量的能力越强，罐内温度就越容易升高，导致蒸发损耗加大。因此在选择罐型涂料颜色时，应尽可能在满足相关规范要求的前提下，选择白色罐壁涂料，同时选用不易由于化学变化而降低其反射太阳辐射性能的涂料。另外，储罐涂层应定期重刷，以保护罐体不被腐蚀，并保持良好的反射阳光的性能。

（2）末端控制

末端控制是指在储罐区增设VOCs回收处理设施，并对控制效率和尾气中VOCs浓度提出限值要求。目前制药工业无相关标准，可参考《石油炼制工业污染物排放标准》中规定末端回收设施的非甲烷总烃的控制效率需大于95%。

针对我省制药工业的特点，为保证液体储罐区废气处理后达标排放，根据企业实际情况，在具备回收条件的企业应优先选择冷凝法、吸附法、膜分离法、吸收法等至少两种以上工艺形成组合工艺，降低挥发性有机污染物的排放，不能回收利用的有机废气采用焚烧方法削减VOCs排放。

7.3.4. 有机液体装卸挥发 VOCs 最佳可行技术

输送系统、放空系统的动静密封点损失纳入动静密封点污染源泄漏VOCs治理技术；装卸系统内所有储罐VOCs损失纳入有机液体储存与调和挥发损失VOCs治理技术；罐车清洗过程排放中随清洗废水排入的VOCs纳入废水集输、储存、处理处置过程散逸VOCs治理技术；物料装卸过程所置换出的VOCs为有机液体装卸挥发的主要VOCs排放源。

有机液体装卸挥发损失的VOCs，可通过优化装载方式、提高装载系统密闭性以及采取末端收集回收或者处理措施等手段进行有效控制。

（1）操作方式

挥发性有机液体装卸优先推荐采取全密闭装卸方式，严禁喷溅式装卸，优先采用底部装卸或液下装卸的方式。

（2）收集、处理措施

整个装卸过程中应密闭装卸并设置有机废气收集、回收或处置装置，在具备回收条件的企业应优先选择冷凝法、吸附法、膜分离法、吸收法等至少两种以上工艺形成组合工艺，降低挥发性有机污染物的排放，不能回收利用的有机废气采用焚烧方法削减VOCs排放。

7.3.5. 废水集输、储存、处理处置过程散逸 VOCs 最佳可行技术

废水集输、储存、处理处置过程散逸VOCs处理技术主要从全过程密闭运输和末端处置相结合考虑。用于输送、储存、处理含VOCs、恶臭污染物的废水设施应密闭，产生的废水应接至废水回收或处理装置集中处置。根据废气的产生量、污染物的组分和性质、温度、压力等因素，优先选择**吸附浓缩+脱附+燃烧法组合工艺**对收集的有机废气进行处置，以保证废气的稳定达标排放。

7.3.6. 工艺有组织排放 VOCs 最佳可行技术

工艺有组织污染源是指制药企业的工艺装置在生产过程中排放VOCs的工艺过程或设备。

(1) VOCs废气的收集

制药工业的VOCs废气应建立废气收集系统，废气的收集主要分为全面收集与局部收集。

全面收集：是为了将车间内的所有生成的VOCs全数收集处理而进行的。按照气流方向，可分为上吸式和下吸式，上吸式系统简单，投资少，但是VOCs的运动途径经过人的呼吸区，会

对职工身体造成一定的负面影响。下吸式可以更好的保护工人的身体健康，但是吸气系统设计复杂，投资高。

局部收集：是通过集气罩来实现的，通过VOCs污染物相对于空气的比重来确定集气罩的安装位置，可提高VOCs的收集比例，目前主要安装位置分别在污染源的上方、侧方或下方。集气罩按照捕集原理，可以分为密闭型、包围型、捕集型和诱导型等4类。

① 密闭型

集气罩完全密封，罩子把污染源局部或整体密闭起来，使污染物的扩散被限制在一个很小的密闭空间。同时，从罩子内排出一定量的空气，使罩内保持一定的负压，罩外空气经过罩上的缝隙流入罩内，防止污染物外逸。

② 包围型

集气罩属于半密闭型，不受周围气流影响，对人体健康有一定保护作用。把产生VOCs的操作工段放在罩内进行，人在罩外操作。吸风口位置有上吸式、下吸式和上下联合抽气式。

③ 捕集型

由于工艺条件限制，污染源设备较大，无法密闭时，只能在污染物附近设置捕集型集气罩，它是利用废气本身的运动方向（如热气上升等）在污染物移动方向等待并加以捕集。

④ 诱导型

这种集气罩对于气态污染物的捕捉方向与污染物本身运动方向不一致，例如对工业槽设置的槽边集气罩，废气由槽内向

上运动，集气罩对污染物进行侧方诱导，让污染物从侧向排出。这样既不影响工艺操作，废气排出时又不经过人的呼吸区。

表7-1 废气不同收集方式比较

全面收集	设置区域	印刷工段、烘干工段
	气体收集效率	90%以上
	特征	室内污染源分布广、污染点多、污染面积大、污染物不易捕捉
局部收集	设置区域	印刷工段、洗车工段、调墨工段、复合工段
	气体收集效率	80-90%
	特征	固定污染源、污染源数量少

废气的收集原则：

①废气应与生产工艺协调一致，宜不影响工艺操作。在保证收集能力的前提下，应力求结构简单，便于安装和维护管理。

②集气方向尽可能与污染气流运动方向一致，避免和减弱干扰气流和送风气流等对吸气气流的影响。

③采用局部收集时使用集气罩，应保持罩口呈现微负压状态，且罩内负压均匀。

(2) 预处理技术

制药工业VOCs治理，需要根据污染物的性质和排放特点，选择不同的净化技术。不同行业、同一行业中的不同工序所排放的有机气体，有很大的差异。在大多数情况下，要进行一定的预处理，对于含尘废气，常见的治理方法有干法、湿法、过滤和静电4类，采用的装置包括旋风除尘器（干法）、袋式除尘器（过滤）、水膜除尘器（湿法）、水喷淋除尘（湿法）和静电除尘器（静电）等；对于含有酸、碱性废气，预处理大多采用喷淋法。

废气预处理过程中产生的废水需处理后达标排放，废渣如属于危废的，需统一收集后交由有资质的危废处理公司处理。

(3) 末端治理技术

在选择工艺有机废气处理措施时，优先选择在装置内回收利用，或设置冷凝、吸收、吸附设施对未反应单体和溶剂进行回收并循环使用，不能回收利用的有机废气采用焚烧方法削减VOCs排放。

7.3.7. 冷却塔、循环水冷却系统释放 VOCs 最佳可行技术

对于该类污染源，优先推荐从管理措施控制其VOCs的排放。如加强泄漏检查，在最短时间内发现漏点，避免影响循环水质，查找出的泄漏设备应立即从系统中切出，如确实无法切出的，应让循环回水排入废水处理系统，对废水进行处理达标后排放，避免影响其他换热设备和整个循环水系统；对于由于泄漏后水质恶化严重的，为了尽量降低微生物黏泥在循环水中的浓度，减轻水质恶化对水冷器的危害，同时应增大排污水量和新水补充量。

7.3.8. 工艺无组织排放 VOCs 最佳可行技术

工艺无组织排放VOCs治理技术优先选择管理措施控制，如优先选择密闭的生产工艺，减少生产过程中VOCs的无组织排放；含挥发性有机物的物料，其采样口选用密闭采样器；对于目前工艺技术无法达到密闭生产工艺的，对存在VOCs散逸的环节，建议设置局部或整体的气体收集系统和净化处理设施，变无组织排放为有组织排放，并保证尽可能高的收集效率和处理效率；对无组织排放变有组织排放的尾气，应对废气的处理进

行综合分析，优先选择回收利用，不能回收利用时，再采取焚烧等处理措施。其处理工艺优先选择冷凝回收法、吸附法、吸收法等处理工艺与焚烧法组成组合工艺。

7.3.9. 采样过程排放 VOCs 最佳可行控制技术

采样过程排放VOCs控制技术推荐根据实际情况对开口管线采样系统进行改造，加装或更换为闭式冲洗、闭式循环、闭式排气、在采样系统或无须置换残留液的密闭式采样系统。密闭式采样是目前制药企业最佳的采样方式。当口管线采样系统不能采用密闭式采样方式改造时，可采用以下做法减少VOCs的排放。

- 1) 收集并及时、有效处理冲洗管线的有机液体或气体；
- 2) 将开放式或密闭式采样点纳入**LDAR**的管控范围内，按照**LDAR**管控要求进行管理。

8. 环境管理

8.1. 总体要求

治理设施应遵循综合治理、循环利用、达标排放、总量控制的原则。工艺设计应本着成熟可靠、技术先进、经济适用的原则，并考虑节能、安全和操作简便。建设应按国家相关的基本建设程序或技术改造审批程序进行，总体设计应满足《建设项目环境保护设计规定》和《建设项目环境保护管理条例》的规定。

生产企业应把治理设施作为生产系统的一部分进行管理，治理设施应先于产生废气的生产工艺设备开启、后于生产工艺设备停机，并实现联动控制。经过治理后的废气排放应符合《四

四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》(DB51/2377)的规定,治理过程避免产生二次污染。治理设施噪声控制应符合《工业企业噪声控制设计规范》(GB/T 50087)和《工业企业厂界环境噪声排放标准》(GB 12348)的规定。

治理设施建设方应提供治理设施的使用要求和操作规程,明确吸附剂、吸收剂等耗材的更换周期。

8.2. 废气采样口建设要求

治理设施应在废气处理前后设置永久性采样口,采样口的设置应符合《气体参数测量和采样的固定位装置》(HJ/T 1)要求。

采样口应优先设置在垂直管道,避开烟道弯头和断面急剧变化的部位,距弯头、阀门、变径管下游方向不小于6倍直径,和距上述部件上游方向不小于3倍直径处。对矩形烟道,其当量直径 $D=2AB/(A+B)$,式中A、B为边长。采样口所在断面的气流速度最好在5m/s以上。若现场条件有限很难满足上述要求时,采样口所在断面与弯头等距离至少是烟道直径的1.5倍。

采样平台应有足够的工作面积使工作人员安全、方便的操作。平台面积应不小于1.5m²,并设有1.1m高的护栏和不低于10cm的脚部挡板,采样平台的承重应不少于200kg/m²,采样孔距平台面约为1.2m~1.3m。

8.3. 企业管理要求

治理设备正常运行时废气排放应符合《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》(DB 51/2377)的规定,且治理

设施不得超负荷运行。

治理工程应先于产生废气的生产工艺设备开启、后于生产工艺设备停机，并实现连锁控制。

现场应设置就地控制柜实现就地控制。就地控制柜应有集中控制端口，具备与集中控制室的连接功能，在控制柜显示设备的运行状态。

污染治理设施应和正常的生产设施一并管理，并配备专业管理人员和技术人员，治理设施启动前，应对人员进行培训，同时在系统运行后也要开展定期培训，使管理人员和技术人员掌握治理设备及其它附属设施的具体操作。培训内容主要为：

- （1）基本原理和工艺流程；
- （2）启动前的检查和启动应该满足的条件；
- （3）正常运行情况下设备的控制、报警和指示系统的状态和检查，保持设备良好运行的条件，以及必要时的纠正操作；
- （4）设备运行故障的发现、检查和排除；
- （5）事故或紧急状态下人工操作和事故排除方法；
- （6）设备日常和定期维护；
- （7）设备运行和维护记录；
- （8）其他事件的记录和报告。

废气的采样方法应满足《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）的要求，采样频率和检测项目应根据工艺控制要求确定。

每月应记录VOCs排放量（废溶剂、废弃物、废水或其他方式输出生产工艺的量）、污染控制设备处理效率、排放监测等

数据。

采用蓄热燃烧装置处理挥发性有机物时，燃烧室温度应位于700-900℃，应记录并保留运行时间及燃烧室的在线温度数据备查。

采用蓄热催化燃烧或催化燃烧装置处理挥发性有机物时，燃烧室温度应控制在300-400℃，应记录并保留运行时间及燃烧室的在线温度数据备查。

采用催化燃烧装置的设备其运行记录中必须包括催化剂种类、净化效率和空速、催化剂的装填、更换时间和数量。每日记录催化剂床进出口温度、压降等参数。

吸附装置应记录吸附材料种类、更换/再生周期、更换量，并每日记录操作温度等参数，同时还应记录更换下来后的吸附材料的处置方式。

其他污染控制设备，应记录保养维护事项，并每日记录主要操作参数。

应根据实际生产工况和治理设施的设计标准，建立相关的各项规章制度以及运行、维护和操作规程，明确耗材的更换周期和设施的检查周期，建立主要设备运行状况的台账制度，保证设施正常运行。

按照国家和地方相关污染源监测要求，自行或委托三方监测单位对厂区有组织排放废气和无组织排放废气进行定期监测，并对治理设施的治理效率定期评估。

8.4. 企业安全要求

当废气含有腐蚀性介质，需要采用防腐蚀材质的设备、管

路和管件等，施工和验收应符合《工业设备及管道防腐蚀工程施工规范》（GB 50726）以及《工业设备及管道防腐蚀工程施工质量验收规范》（GB 50727）的规定。

制定污染治理设施突发环境事件应急演练方案，熟悉紧急情况下的处理措施。由于紧急事故或设备维修等原因造成治理设备停止运行时，应立即报告当地环境保护行政主管部门。

治理措施应该设置事故自动报警装置，并符合安全、事故防范的相关规定。

电力系统设计应满足《爆炸危险环境电力装置设计规范》（GB 50058）的要求。

治理系统与主体生产装置之间、治理系统与收集系统之间应安装阻火器（防火阀），阻火器的性能应符合《石油气体管道阻火器》（GB/T 13347）和《环境保护产品技术要求 工业有机废气催化净化装置》（HJ/T 389）的规定。

燃烧装置、吸附装置等的电气仪表不低于现场防爆等级，宜选用符合《爆炸性环境 第4部分：由本质安全型“i”保护的 设备》（GB3836.4）要求的本安型防爆器件。

燃烧装置应该设置有机废气浓度检测和报警连锁装置，当气体浓度达到有机废气爆炸下限的25%时，立即发出报警信号，启动安全放散装置。应该具有过热保护功能。

催化装置应该设置事故应急排空管，排空装置与冲稀阀、报警联动，用排空放散防止爆炸。

吸附装置应该设置吸附床层温度控制系统，具体要根据处理对象确定临界温度，一般应该低于40℃，当吸附装置超过临

界温度时候，应能自动报警，并立即启动降温装置。

燃烧装置的温度传感器应按照《温度传感器动态响应校准》（JJF 1049）的要求进行标定后使用。

直接燃烧和催化燃烧装置应进行整体保温，外表面温度应低于60℃。

直接燃烧和催化燃烧系统的管路系统和燃烧装置的防爆泄压设计，消防通道、防火间距、安全疏散的设计和消防栓的布置应符合《建筑设计防火规范》（GB 50016）的要求。

治理工程应按照《建筑灭火器配置设计规范》（GB 50140）的规定配置移动式灭火器。

治理工程统应具有短路保护和接地保护功能，接地电阻小于2Ω。

治理工程应该安装符合《建筑物防雷设计规范》（GB 50057）规定的避雷装置。

8.5. 环保部门监管要求

各级环境保护部门依法依规对制药企业生产全过程的VOCs收集、治理及排放进行监督管理，督促企业达标排放。

信息公开选项：主动公开