# 浙江省重点行业挥发性有机物污染 防治可行技术指南汇编(一)

## 目 录

浙江省工业涂装工序挥发性有机物污染防治可行技术指南 浙江省印刷行业挥发性有机物污染防治可行技术指南 浙江省和药行业挥发性有机物污染防治可行技术指南 浙江省制药行业挥发性有机物污染防治可行技术指南 浙江省精细化工行业挥发性有机物污染防治可行技术指南 浙江省合成革行业挥发性有机物污染防治可行技术指南 浙江省制鞋行业挥发性有机物污染防治可行技术指南 浙江省化纤行业挥发性有机物污染防治可行技术指南 浙江省橡胶制品业挥发性有机物污染防治可行技术指南 浙江省橡胶制品业挥发性有机物污染防治可行技术指南 浙江省橡胶制品业挥发性有机物污染防治可行技术指南 浙江省橡胶制品业挥发性有机物污染防治可行技术指南 浙江省橡胶制品业挥发性有机物污染防治可行技术指南

## 前言

根据《浙江省打赢蓝天保卫战三年行动计划》和《浙江省挥发性有机物深化治理与减排工作方案(2017—2020年)》规定,我省"化工、工业涂装、包装印刷、合成革、制鞋、化纤、纺织印染、橡塑制品等重点行业应建立完善污染防治可行技术指南体系"。我厅组织省环境科学学会牵头,省生态环境科学设计研究院技术总负责,公开征集一批技术单位,共同编制了第一批11份重点行业挥发性有机物污染防治可行技术指南,供全省各地从事挥发性有机物污染防治工作的行政机关、企(事)业单位、科研院所相关人员参考。

浙江省生态环境厅 2020年9月25日

# 浙江省工业涂装工序挥发性有机物污染防治可行技术指南

浙江省生态环境厅 2020 年 9 月

# 目 次

前言	1
1 适用范围	2
2 规范性引用文件	2
3 术语和定义	2
4 生产工艺与 VOCs 产排情况	4
5 污染预防技术	5
6 污染治理技术	6
7 环境管理措施	8
8 VOCs 污染防治可行技术	10
附录 A	11
附录 B	13

## 前言

为贯彻《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》《浙江省大气污染防治条例》,防治挥发性有机物(VOCs)污染,推动工业涂装工序污染防治技术进步,制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据,可作为浙江省工业涂装工序污染防治工作的参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位: 浙江省生态环境科学设计研究院、浙江大学。

#### 1 适用范围

本指南适用于工业涂装工序生产过程中产生的挥发性有机物污染控制。

#### 2 规范性引用文件

本指南引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用 于本指南。凡是未注明日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本指南。

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 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准

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

HJ 944 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范总则(试行)

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 1093 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

DB 33/2146 工业涂装工序大气污染物排放标准

#### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

#### 3.1 工业涂装工序

工业生产中涂料调配、表面预处理(脱脂、除旧漆、打磨等)、涂覆(含底涂、中涂、面涂、罩光等)、流平、干燥/固化等环节的生产工序。

#### 3.2 涂装

将涂料涂覆于基底表面形成具有防护、装饰或特定功能的涂层过程,又叫涂料施工。

#### 3.3 固化

由于热作用、化学作用或光作用产生从涂料形成所要求性能的连续涂层的缩合、聚合或自氧化过程。

#### 3.4 刷涂

利用漆刷蘸涂料进行涂装的方法。

#### 3.5 喷涂

将涂料雾化并射向工件表面进行涂装的方法。

#### 3.6 浸涂

将工件浸没于涂料中,取出,除去过量涂料的涂装方法。

#### 3.7 淋涂

将涂料喷淋或流淌过工件表面的涂装方法。

#### 3.8 辊涂

利用蘸涂料的辊子在工件表面上辊动的涂装方法。

#### 3.9 电泳涂装

利用外加电场使悬浮于电泳液中颜料和树脂等微粒定向迁移并沉积于电极之一的基底表面的涂装方法。

#### 3.10 干燥

涂层从液态向固态变化的过程。

#### 3.11 溶剂型涂料

以有机溶剂为介质的涂料(或用有机物作为溶剂的涂料)。

#### 3.12 水性涂料

完全或主要以水为介质的涂料。

#### 3.13 粉末涂料

不含溶剂的粉末状涂料。

#### 3.14 即用状态

原料调配好后,即可用于涂装作业的状态。

#### 3.15 挥发性有机物(VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征 VOCs 总体排放情况时,根据行业特征和环境管理要求,可采用总挥发性有机物(以 TVOC表示)、非甲烷总烃(以 NMHC表示)作为污染物控制项目。

#### 3.16 密闭

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

#### 3.17 密闭空间

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭 式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时,以及依法设立的 排气筒、通风口外,门窗及其他开口(孔)部位应随时保持关闭状态。

#### 3.18 污染预防技术

为减少污染物排放,在生产过程中采用避免或减少污染物产生的技术。

#### 3.19 污染治理技术

在污染物产生后,为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

#### 3.20 环境管理措施

企事业单位内,为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

#### 3.21 污染防治可行技术

根据一定时期内环境需求和经济水平,在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术、环境管理措施,使污染物排放稳定达到污染物排放标准、规模应用的技术。

#### 4 生产工艺与 VOCs 产排情况

#### 4.1 生产工艺

工业涂装工序一般由涂料调配、表面预处理(脱脂、除旧漆、打磨等)、涂覆(含底涂、中涂、面涂、罩光等)、流平、干燥/固化等环节组成。其中常见的表面预处理工序包括表面除锈、喷砂、脱脂、水洗、酸化、磷化等;常见的涂覆作业方式包括刷涂、喷涂、浸涂、淋涂、辊涂、电泳涂装、粉末涂装等类别,其中液体涂料一般反复涂装 2-3 次,分为底漆涂装、中涂漆涂装、面漆涂装等;常见的干燥/固化方式包括自然晾干、烘干、紫外光(UV)固化、热聚合固化等。

浙江省涂装工序涉及行业众多,包括家具制造、汽车制造、船舶修造、金属制品制造、 电线电缆制造、彩钢制造、汽摩配产品制造等,各行业工艺流程详见附录 A。

#### 4.2VOCs 产排特征

工业涂装过程 VOCs 主要来源于涂料、稀释剂、固化剂、清洗剂等原辅材料中的有机溶剂组分挥发,主要排放环节包括:

#### (1)涂料调配

涂料和稀释剂在送至生产线前,需要根据产品需要进行调配,调配一般在密闭间内进行,使用搅拌机进行混合,期间会散发 VOCs 废气。

#### (2)涂覆

将调配好的涂料在涂装室涂覆在基材表面的过程产生 VOCs, VOCs 产排特征与涂覆方式紧密相关。以典型的空气喷涂法为例,在此过程中涂料从喷嘴喷出,形成漆雾,飞落至基材表面,由于喷涂法的涂料利用率较低,大量固体成膜物质与溶剂未附着于基材,形成 VOCs 与固体颗粒物混合的废气。辊涂、浸涂、淋涂等涂覆方式一般在密闭空间进行,涂料利用率较高,产生颗粒物较少,废气风量较小。

#### (3)干燥

表面均匀涂覆了涂料涂层的基材在干燥过程中,基材表面的剩余溶剂全部挥发,形成 VOCs 废气。VOCs 产生量一般大于涂料调配、涂装工序的产生量。干燥工序产生的 VOCs 废气风量稳定、VOCs 浓度高。

#### 5 污染预防技术

#### 5.1 原辅料替代技术

#### 5.1.1 水性涂料替代技术

适用于金属制品、木制品、塑料制品等基材涂料的替代,常见的水性涂料包括水性环氧漆、水性丙烯酸漆、水性聚氨酯漆等。采用水性涂料替代溶剂型涂料,VOCs产生量一般可减少80%以上。

#### 5.1.2UV 固化涂料替代技术

适用于较为规则的木制板材表面涂料替代,例如木地板和板式家具。UV 固化涂料中的有机组分(如丙烯酸)在紫外光照射下聚合反应为固体组分,减少了 VOCs 产生。

#### 5.1.3 粉末喷涂替代技术

粉末涂料适用于机械设备、钢结构、彩钢、金属容器、金属家具等领域涂料替代。使用 高压静电把粉末涂料沉积附着到基板上涂装,粉末涂料的喷涂过程 VOCs 产生量很少。

#### 5.1.4 高固体分涂料替代技术

适用于汽车制造等领域的涂料替代,例如作为轿车面漆和中涂漆的替代使用。高固体分涂料的固体组分含量高,溶剂组分含量低,一般 VOCs 含量≤300g/L,目前高固体分涂料的主要品种包括氨基丙烯酸、氨基聚酯及自干型醇酸漆等。

#### 5.2 设备或工艺革新技术

#### 5.2.1 高压无气喷涂技术

高压无气喷涂技术适用于传统空气喷涂的替代。使用高压柱塞泵,直接将油漆加压,形成高压力的油漆,喷出枪口形成雾化气流作用于基材。与传统的空气喷涂相比,高压无气喷涂提高了涂料利用率,可降低涂料使用量,从源头减少 VOCs 排放。

#### 5.2.2 静电喷涂技术

静电喷涂技术适用于金属制品表面的涂装,且要求涂料电阻率较低。静电喷涂是指利用电晕放电原理使雾化涂料在高压直流电场作用下荷负电,并吸附于荷正电基底表面放电的涂装方法。静电喷涂设备由喷枪、喷杯以及静电喷涂高压电源等组成。静电喷涂的涂料利用率可达到80%以上,涂料使用量显著减少。

#### 5.2.3 流水线自动涂装技术

适用于形状较为规则的基材表面涂覆,涂装方式可采用喷涂、辊涂、淋涂。自动化涂装 线的涂料利用率高,且有利于 VOCs 收集治理,无组织排放较少。涂装过程自动化后可实现 部分废气内循环,达到"减风增浓"的效果。

#### 6 污染治理技术

#### 6.1 一般原则

应加强对涂装生产工序废气的收集,减少 VOCs 无组织排放。VOCs 无组织废气的收集和控制应符合 GB 37822 的要求,废气收集技术可参考附录 B。

高浓度 VOCs 废气,优先采用冷凝、吸附回收等技术对废气中的 VOCs 回收利用,并辅 以催化燃烧、热力燃烧等治理技术实现达标排放及 VOCs 减排。采用燃烧法 VOCs 治理技术 产生的高温废气宜进行热能回收。

中、低浓度 VOCs 废气,有回收价值时宜采用吸附技术回收处理,无回收价值时优先采用吸附浓缩-燃烧技术处理。

含非水溶性组分的废气不得仅采用水或水溶液洗涤吸收方式处理,原则上禁止将高浓度 废气直接与大风量、低浓度废气混合处理。

#### 6.2 吸附法

该技术利用吸附剂(活性炭、活性炭纤维、分子筛等)吸附废气中的 VOCs 污染物,使之与废气分离,简称吸附技术,主要包括固定床吸附技术、移动床吸附技术、流化床吸附技术、旋转式吸附技术。工业涂装工序常用的吸附技术为固定床吸附技术和旋转式吸附技术。采用吸附处理技术的含尘、含气溶胶、高湿、高温废气,应事先采用高效除尘装置、除雾装置、冷却装置等进行预处理。

#### 6.2.1 固定床吸附技术

该技术适用于调漆、喷漆、流平、晾干工艺废气的治理。吸附过程中吸附剂床层处于静止状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离。工业涂装工序一般使用活性炭作为吸附剂。应根据污染物处理量、处理要求等定时再生或更换吸附剂以保证治理设施的去除效率。入口废气颗粒物浓度宜低于 1 mg/m³,温度宜低于 40 ℃,相对湿度(RH)宜低于 80%。若废气中的污染物易在活性炭存在时发生聚合、交联、氧化等反应,不宜采用活性炭吸附技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。活性炭吸附材料通过解吸而循环利用,脱附的VOCs 可通过冷凝技术进行回收或通过燃烧技术进行销毁。

#### 6.2.2 旋转式吸附技术

该技术适用于工况相对连续稳定的工艺产生的中低浓度涂装废气处理。吸附过程中废气与吸附剂床层呈相对旋转运动状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离,一般包括转轮式、转筒(塔)式。工业涂装工序一般使用分子筛作为吸附剂,用于低浓度 VOCs 废气的预

浓缩,脱附废气一般采用催化燃烧或蓄热燃烧技术进行治理。入口废气颗粒物浓度宜低于  $1 \text{ mg/m}^3$ ,温度宜低于  $40 \text{ }^{\circ}$ 个,相对湿度(1 RH)宜低于 1 80 。该技术的技术参数应满足 1 HJ 1 2026 的相关要求。转轮中沸石分子筛含量不宜低于 1 50 1 80

#### 6.3 燃烧法

通过热力燃烧或催化燃烧的方式,使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,简称燃烧技术,工业涂装工序常用的燃烧技术包括热力燃烧技术(TO)、蓄热燃烧技术(RTO)、催化燃烧技术(CO)、蓄热催化燃烧技术(RCO)。处理含腐蚀性废气,应采用高效水喷淋装置、化学喷淋吸收装置等进行预处理。应控制进入燃烧系统的废气中卤化物的含量,可采用大孔树脂吸附等工艺进行预处理。

#### 6.3.1 热力燃烧技术(TO)

该技术适用于烘干工艺废气的治理。该技术采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术产生的高温废气宜进行热能回收,并用于烘干工序。

#### 6.3.2 蓄热燃烧技术(RTO)

该技术适用流水线自动涂装+减风增浓后的工艺废气的治理。采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对燃烧产生的热量蓄积、利用。工业涂装工序采用的典型治理技术路线为"旋转式分子筛吸附浓缩+RTO"。无组织废气收集后,宜采用吸附技术进行预浓缩,再经 RTO 治理。采用固定换热床的 RTO 装置宜设计不少于三室,技术参数应满足 HJ 1093 的相关要求。

#### 6.3.3 催化燃烧技术(CO)

该技术适用于烘干工序废气的治理。在催化剂作用下,废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。工业涂装工序采用的典型治理技术路线为"活性炭吸附/旋转式分子筛吸附浓缩+CO"。当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等可能致催化剂中毒物质时,不宜采用此技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 的相关要求。

#### 6.3.4 锅炉/工艺炉热力燃烧技术

该技术适用汽车涂装、彩钢等涂装烘干工序等工艺废气的治理。将产生的 VOCs 直接引入到现有锅炉/工艺加热炉,采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。锅炉/工艺炉热力燃烧技术应充分考虑生产工艺需求、运行周期及安全性。

#### 6.4 喷淋吸收法

该技术适用于喷漆工艺废气的治理。使废气中的污染物与吸收剂充分接触,从而达到污染物去除的目的,根据吸收原理的不同,喷淋吸收法可分为物理吸收和化学吸收。工业涂装工序常采用的喷淋吸收技术为水喷淋吸收。

水喷淋吸收技术适用于水性涂料工艺废气的治理。利用醇类、醚类等组分易溶解于水的特点,在废气通过水喷淋塔时,易溶解组分被喷淋液吸收,达到净化目的。也可作为除漆雾 预处理的手段之一。

#### 7 环境管理措施

#### 7.1 一般原则

企业应根据实际情况优先采用污染预防技术,若仍无法稳定达标排放,应采用适合的末端治理技术。

新建、改建、扩建项目应优先使用水性涂料、UV涂料、粉末涂料等污染物产生水平较低的涂料。

规范涂料、稀释剂、固化剂、清洗剂等含 VOCs 化学品的储存。对所有有机溶剂和含有有机溶剂的原辅料采取密封储存,属于危化品的管理应符合危化品储存相关规定。

#### 7.2 环境管理制度

企业应按照 HJ 944 的要求建立台账,记录含 VOCs 原辅材料的名称、采购量、使用量、 回收量、废弃量、去向、VOCs 含量,污染治理设施的工艺流程、设计参数、投运时间、启 停时间、温度、风量,过滤材料更换时间和更换量,吸附剂脱附周期、更换时间和更换量, 催化剂更换时间和更换量等信息。台账保存期限不少于三年。

#### 7.3 无组织排放控制措施

涂料、稀释剂、固化剂、清洗剂等 VOCs 物料密闭储存。盛装 VOCs 物料的容器或包装 袋应密闭储存于室内,或存放于设置有雨棚、遮阳和防渗设施的专用场地。盛装 VOCs 物料的容器或包装袋在非取用状态时应加盖、封口,保持封闭。

废涂料、废稀释剂、废清洗剂、废漆渣、废活性炭等含 VOCs 废料(渣、液)以及 VOCs 物料废包装物等危险废物密封储存于危废储存间。

涂料、稀释剂、固化剂等 VOCs 物料的调配过程应采用密闭设备或在密闭空间内操作,并设置专门的密闭调配间,调配废气应排至 VOCs 废气收集处理系统;无法密闭的,应采取局部气体收集措施,废气应排至 VOCs 废气收集处理系统。

含 VOCs 物料转运和输送应采用密闭管道或密闭容器等,涂料使用量大的企业宜采用集

中供料系统,其他企业涂装作业后应将剩余的涂料等原辅材料送回调漆室或储存间。

除船舶整体涂装等个别工序外,其他所有涂装作业应在设置 VOCs 收集系统的密闭空间内进行。

#### 7.4 污染治理设施的运行维护

企业应按照相关法律法规、标准和技术规范等要求运行污染治理设施,并定期进行维护和管理,保证治理设施正常运行,污染物排放应符合 DB 33/2146、GB 16297、GB 37822、GB 14554 等的要求。

企业应按照 GB/T 16157 技术规范的要求,设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

## 8 VOCs 污染防治可行技术

VOCs 污染防治可行技术见表 8.1。

表 8.1 VOCs 污染防治可行技术

类型	可行技术	技术适用范围
	粉末涂料替代技术	适用于机械设备、钢结构、彩钢、金属容器、金属家具等涂装过程涂料替代
	水性涂料替代技术	适用于金属防腐基材底漆涂料替代和电机 线圈浸漆涂料替代,适用于木质防腐基材 底漆、色漆涂料替代
	UV涂料替代技术	适用于木地板辊涂等涂料替代
预防 技术	高固体分涂料替代技术	适用于汽车制造等领域,例如作为轿车面 漆和中涂漆的替代使用
	高压无气喷涂技术	适用于传统空气喷涂的替代
	静电喷涂工艺技术	适用于具有良好导电性的工件喷涂,适用 于汽车中涂、面涂、修色过程喷涂
	流水线自动涂装技术+减风增浓	适用于形状较为规则的基材表面涂覆,部 分废气内循环,削减风量,提高排放废气 浓度
	工艺炉焚烧/工艺炉催化燃烧技术	适用于汽车涂装、彩钢、漆包线等涂装烘 干工序VOCs污染治理
	RTO技术	适用于流水线自动涂装+减风增浓后的 VOCs污染治理
	催化燃烧技术	适用于涂装烘干工序VOCs污染治理
治理	水帘/水旋/喷淋除雾(仅针对喷涂废气)+多级过滤+沸石	适用于涂覆(指喷涂、辊涂、浸涂及晾干
技术	转轮吸附浓缩+RTO技术	等非烘干工序)过程VOCs污染治理
	水帘/水旋/喷淋除雾(仅针对喷涂废气)+多级过滤+活性	适用于涂覆(指喷涂、辊涂、浸涂及晾干
	发吸附浓缩+催化燃烧技术 晦淋吸收块+	等非烘干工序)过程VOCs污染治理 适用于水性涂料的VOCs治理
	喷淋吸收技术	
	分散吸附-集中脱附技术	适用于小微企业集中的园区、小微园、集 聚区等,设置集中式活性炭脱附再生装置

#### 附录 A

#### (资料型附录)

#### 典型工业涂装工序工艺流程

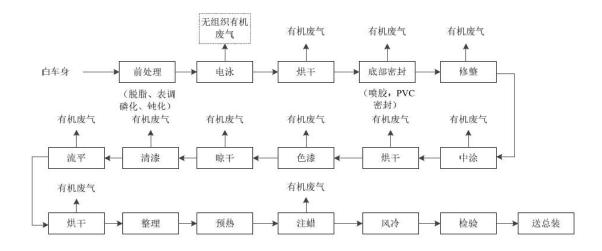


图 A.1 汽车涂装工艺流程

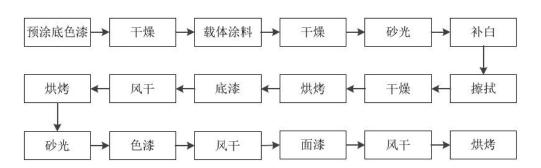


图 A.2 家具涂装工艺流程

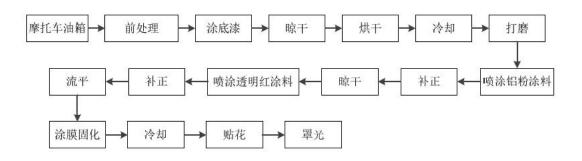


图 A.3 摩托车配件涂装工艺流程

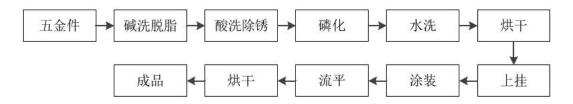


图 A.4 五金件涂装工艺流程

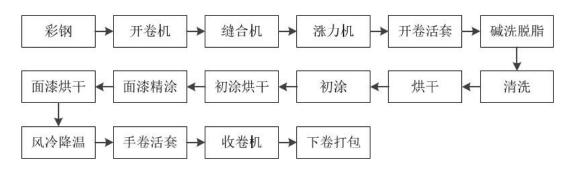


图 A.5 彩钢涂装工艺流程

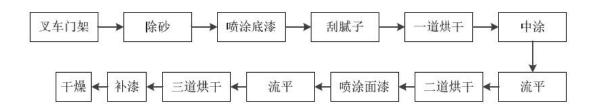


图 A.6 装备制造领域涂装工艺流程

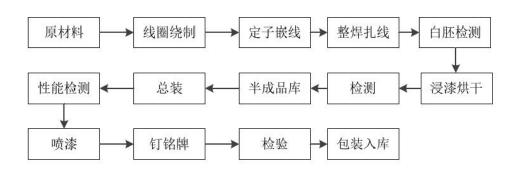


图 A.7 电气元器件(漆包线)涂装工艺流程

#### 附录 B

#### (资料型附录)

#### 涂装生产废气收集技术

#### B.1 废气收集的一般规定

应根据废气性质、排放方式及污染物种类、浓度等,分类收集工业涂装工序产生的废气。 废气收集可采用密闭罩(如局部密闭罩、整体密闭罩、大容积密闭罩)、外部罩(如上 吸罩、下吸罩、侧吸罩等)等方式收集,应符合《排风罩的分类及技术条件》(GB/T 16758) 要求,要遵循形式适宜、位置正确、风量适中、强度足够、检修方便等设计原则,罩口风速 或控制点风速足以将发生源产生废气吸入罩内,确保达到最大限度收集废气。废气收集系统 宜避免横向气流干扰。

采用外部罩收集时,应该根据不同的工艺操作要求和技术经济条件选择适宜的外部罩。设置有采暖设备或空调的车间,废气宜优先采用局部收集措施。采用外部排风罩的,应按GB/T 16758、AQ/T 4274 规定的方法测量控制风速,测量点应选取在距排风罩开口面最远处的 VOCs 无组织排放位置,控制风速不应低于 0.3 m/s(行业相关规范有具体规定的,按相关规定执行)。

采用密闭罩收集时,可根据实际需求采用生产线整体密闭或车间整体密闭的形式(如涂装车间、烘干车间、流平晾干车间等),换风次数应满足设计要求。密闭区域内换风次数原则上不少于 20 次/h,采用车间整体密闭换风,车间换风次数原则上不少于 8 次/h。

采用整体收集并且有人员在密闭空间中作业时,废气收集系统风量应同时考虑控制风速 和有害物质的接触限值;气流组织宜确保送风或补风先经过人员呼吸带,并保证空间内无废 气滞留死角。

纯颗粒物的收集系统应独立于 VOCs 收集系统,收集处理应符合相关规范要求。VOCs 废气中的漆雾及颗粒物进入收集系统前应先进行除尘预处理。水帘柜(或水幕)需定期换水时,应做好换水台帐记录(包括换水水量、时间等),并确保换水废水达标排放。

VOCs 污染气体的收集和输送应满足《大气污染治理工程技术导则》(HJ 2000)要求,管路应有明显的区分及走向标示。所有产生 VOCs 的密闭、半密闭空间原则上应保持微负压,并设置负压标识。

废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行,若处于正压状态,应对输送管道组件的密封点进行泄漏检测,泄漏检测值不应超过 500 μmol/mol,亦不应有感官可察觉泄漏。废气收集的管路系统官设置用于调节风量平衡的调节阀门。

废气收集系统应与生产设备同步运行, VOCs 废气收集处理系统发生故障或检修时, 对应的生产工艺设备应停止运行, 待检修完毕后同步投入使用; 生产工艺设备不能停止运行或

不能及时停止运行的,应设置废气应急处理设施或采取其他替代措施。

废气排风量应纳入车间的风量平衡计算;对于有洁净度和压差要求的车间,压差控制应考虑排风量的影响。

#### B.2 工艺过程废气收集

涂装、流平、干燥等产生 VOCs 的过程应采用密闭设备或在密闭空间内操作,废气收集至 VOCs 处理系统;无法密闭的,应采取局部气体收集措施,废气收集至 VOCs 处理系统。

调漆间宜设置局部排风或整体排风系统。

温度较高的烘干废气不宜与喷涂、流平废气混合收集处理。

涂装、流平、干燥等车间应根据相应的技术规范和工艺要求设计合理的通风量,不可通过加大送排风量或其他通风措施稀释排放。

采用低挥发性涂料的工段, 宜与溶剂型涂料喷漆废气分开收集处理。

采用烘箱进行序批式烘干的工序,需通过密闭区域换风方式或在开口处顶部设置吸风罩,将废气排至 VOCs 废气收集处理系统。

其他无组织废气收集宜优先采用整体收集的形式;在不具备整体收集条件的情况下,宜 采用外部罩进行收集。

# 浙江省印刷行业挥发性有机物污染防治可行技术指南

浙江省生态环境厅 2020年9月

# 目 次

前	[言	1
1	适用范围	2
2	规范性引用文件	2
3	术语和定义	2
4	生产工艺与 VOCs 产排情况	4
5	污染预防技术	4
6	污染治理技术	6
7	环境管理措施	9
8	VOCs 污染防治可行技术	11
陈	†录 A	. 13
脈	†录 B	. 14

## 前言

为贯彻《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》《浙江省大气污染防治条例》,防治挥发性有机物(VOCs)污染,推动印刷行业污染防治技术进步,制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据,可作为浙江省印刷行业污染防治工作的参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位: 浙江省生态环境科学设计研究院、浙江中蓝环境科技有限公司。

#### 1 适用范围

本指南适用于印刷行业生产过程中产生的挥发性有机物污染控制。

#### 2 规范性引用文件

本指南引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用 于本指南。凡是未注明日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本指南。

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 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准

GB/T 4754-2017 国民经济行业分类

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

GB/T 16758 排风罩的分类及技术条件

HJ 944 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范总则(试行)

HJ 2000 大气污染治理工程技术导则

HJ 2027 催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

HJ 1093 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

AO/T 4274 局部排风设施控制风速检测与评估技术规范

#### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

#### 3.1 印刷行业

GB/T 4754—2017 中规定的书、报刊印刷(C2311)、本册印制(C2312)、包装装潢及其他印刷(C2319),以及从事印刷复制及印前处理、制版,印后加工的装订、表面整饰及包装成型等生产活动的工业。

#### 3.2 印刷

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。

#### 3.3 润版

为了保持印版非图文区域的疏墨性,用润湿液将印版表面润湿。

#### 3.4 复合

将两层或两层以上的薄膜层合到一起的工艺,常用于软包装印刷的印后加工。

#### 3.5 覆膜

将涂有胶粘剂的塑料薄膜覆合到印品表面或里面的工艺,常用于平版印刷后的纸张表面

整饰,属于复合的一种形式。

#### 3.6 涂布

将糊状聚合物、熔融态聚合物或聚合物熔液涂布于纸、布、塑料薄膜上制得覆膜材料(膜)的方法。

#### 3.7 上光

指在印品表面涂布透明光亮材料的工艺。

#### 3.8 印刷油墨

由着色剂、连结料、辅助剂等成分组成的分散体系,在印刷过程中被转移到承印物上着色的物质。

#### 3.9 润湿液

在印刷过程中使印版非图文部分保持疏墨性水溶液。

#### 3.10 光油

涂布(或印刷)在印刷品表面,起保护及装饰作用的液体物质。

#### 3.11 清洗剂

利用化学溶解、络合、乳化、润湿、渗透、分散、增溶、剥离等原理,去除油墨、涂料而使用的液体化学品或制剂。

#### 3.12 挥发性有机物(VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征 VOCs 总体排放情况时,根据行业特征和环境管理要求,可采用总挥发性有机物(以 TVOC表示)、非甲烷总烃(以 NMHC表示)作为污染物控制项目。

#### 3.13 密闭

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

#### 3.14 密闭空间

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时,以及依法设立的排气筒、通风口外,门窗及其他开口(孔)部位应随时保持关闭状态。

#### 3.15 污染预防技术

为减少污染物排放,在生产过程中采用避免或减少污染物产生的技术。

#### 3.16 污染治理技术

在污染物产生后,为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

#### 3.17 环境管理措施

企事业单位内,为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

#### 3.18 污染防治可行技术

根据一定时期内环境需求和经济水平,在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术、环境管理措施,使污染物排放稳定达到污染物排放标准、规模应用的技术。

#### 4 生产工艺与 VOCs 产排情况

#### 4.1 生产工艺

典型的印刷行业生产工序包括:

- (1) 印前环节: 主要包括制版、洗罐、涂布等工序。
- (2)印刷环节:油墨调配和输送、印刷、上光、烘干等工序,以及橡皮布清洗和墨路清洗等配套工序。
- (3) 印后加工环节:装订、表面整饰(覆膜、上光等)和包装成型工序(复合、烘干、 糊盒、制袋等)。

印刷工艺流程见附录 A-图 A.1。

#### 4.2 原辅材料

印刷企业使用的主要原辅材料包括:

- (1)纸张、纸板、塑料薄膜、铝箔、纺织物、金属板材、各类容器等承印物
- (2)油墨、胶粘剂、稀释剂、清洗剂、润湿液、光油、涂料、显影液、定影液等含 VOCs 的物料。

#### 4.2VOCs 产排特征

印刷企业主要涉及的 VOCs 产排环节包括:

- (1) VOCs 原辅材料贮存、调配和输送;
- (2) 印前处理的涂布和烘干等工序;
- (3) 印刷过程的印刷、烘干、润版、清洗、上光等工序;
- (4) 印后处理的覆膜、上光、复合、烘干等工序;
- (5) 含 VOCs 物料的危险废物贮存。

#### 5 污染预防技术

#### 5.1 原辅料替代技术

#### 5.1.1 植物油基胶印油墨替代

该技术适用于所有可吸收性材料的平版印刷工艺,替代矿物油基胶印油墨。植物油基胶印油墨以植物油脂作为连结料,加以颜料、水、助剂等原料配制而成。连结料以大豆油为主。植物油基胶印油墨分为热固轮转、单张纸和冷固轮转三种,热固轮转植物油基胶印油墨

VOCs 质量占比应小于等于 5%, 单张纸或冷固轮转植物油基胶印油墨 VOCs 质量占比应小于等于 2%。采用植物油基胶印油墨替代矿物油基胶印油墨, 可减少油墨 VOCs 产生量。

#### 5.1.2 无/低醇润湿液替代技术

该技术适用于平版印刷工艺。采用无/低醇润湿液替代传统润湿液(乙醇或异丙醇为主),一般可减少润版工序 VOCs 产生量 50%~90%。无/低醇润湿液原液 VOCs 质量占比应小于等于 10%。

#### 5.1.3 辐射固化油墨替代技术

该技术适用于平版、凸版及网版印刷工艺对标签、票证、纸包装、金属罐等的印刷,不适用于对直接接触食品的产品的印刷。辐射固化油墨借助于紫外光(UV)和电子束等辐射照射,使油墨内的连结料发生交联反应,从而由液态转变为固态。采用辐射固化油墨替代溶剂型油墨,VOCs产生量一般可减少80%以上。应用较普遍的为UV固化油墨,其VOCs质量占比应小于等于2%。

#### 5.1.4 水性凹印油墨替代技术

该技术适用于塑料表印、塑料轻包装及纸张凹版印刷工艺,替代溶剂型凹版油墨。水性凹印油墨由水溶性连结料、颜料、水、辅助有机溶剂以及助剂等组成,辅助有机溶剂一般为醇类和醚类。水性凹印油墨 VOCs 质量占比应小于等于 30%。采用水性凹印油墨替代溶剂型凹印油墨,VOCs 产生量一般可减少 30%~80%。水性油墨的印刷性能、附着性能、应用于薄膜基材的印刷品质目前仍低于溶剂型油墨。

#### 5.1.5 水性凸印油墨替代技术

该技术适用于纸包装、标签、票证、塑料包装、铝罐等的凸版印刷工艺,替代溶剂型凸版油墨。水性凸印油墨由连结料、颜料、水以及助剂等组成。水性凸印油墨 VOCs 质量占比应小于等于 10%,采用水性凸印油墨替代溶剂型凸印油墨,VOCs 产生量一般可减少 80%以上。

#### 5.1.6 水性胶粘剂替代技术

该技术适用于方便面包装袋、膨化食品包装袋等轻包装制品的覆膜工序,以及纸包装的复合工序,替代溶剂型胶粘剂。水性胶粘剂以水作为分散介质,由基料、固化剂、促进剂、交联剂、填料以及助剂等组成,基料类型主要包括水性聚醋酸乙烯酯、水性丙烯酸酯、水性聚氨酯等。水性胶粘剂 VOCs 质量占比应小于等于 5%。采用水性胶粘剂替代溶剂型胶粘剂,VOCs 产生量一般可减少 90%以上。

#### 5.1.7 水性光油替代技术

该技术适用于书刊、画册、食品包装、药品包装等纸张印刷的上光工艺,替代溶剂型光油。水性光油由丙烯酸树脂乳液、水、助剂以及微粒石蜡等组成。水性光油 VOCs 质量占比

应小于等于3%。采用水性光油替代溶剂型光油, VOCs 产生量一般可减少90%以上。

#### 5.1.8UV 光油替代技术

该技术适用于纸张及金属的上光工艺,不适用于直接接触食品的产品的上光。UV 光油借助于紫外光照射,使光油内的连结料发生交联反应,从而由液态转变为固态。UV 光油 VOCs 质量占比应小于等于 3%,采用 UV 光油替代溶剂型光油,VOCs 产生量一般可减少90%以上。

#### 5.2 设备或工艺革新技术

#### 5.2.1 自动橡皮布清洗技术

该技术适用于平版印刷橡皮布的清洗工序。在印刷机上安装自动橡皮布清洗装置,使装置中的无纺布或毛刷辊与橡皮滚筒表面的橡皮布接触并高速摩擦,达到清洗橡皮布的目的。与人工清洗相比,该技术清洗剂使用量一般可减少30%以上,同时可减少废清洗剂及废擦机布等危险废物的产生,缩短清洗时间,提高生产效率。

#### 5.2.2 无水胶印技术

该技术适用于书刊、标签等的平版印刷工艺。采用表面为不亲墨硅橡胶的印版、专用油墨和控温系统来实现印刷。该技术无需润版,避免润版工序 VOCs 及润版废水的产生。该技术对环境温度要求较高,油墨传输过程需要冷却处理。采用该技术需使用专用的冲版机、版材及油墨,成本与有水印刷相比有所升高。

#### 5.2.3 无溶剂复合技术

该技术适用于印刷工业的复合工序。该技术使用无溶剂聚氨酯胶粘剂,通过反应固化将不同基材粘结在一起,获得新的功能性材料。无溶剂聚氨酯胶粘剂通常分为单组分和双组分两类。纸塑复合工序常采用单组分胶粘剂,软包装复合工序常采用双组分胶粘剂。该技术仅在清洗胶辊、混胶部件时使用少量含 VOCs 原辅材料(通常为乙酸乙酯)。与干式复合技术相比,该技术 VOCs 产生量一般可减少 99%以上。该技术在水煮和高温蒸煮类软包装产品中的应用不成熟。

#### 5.2.4 共挤出复合技术

该技术适用于印刷工业的复合膜生产工序。该技术采用两台或两台以上挤出机,将不同品种的树脂从一个模头中一次挤出成膜,在工艺过程中不使用胶粘剂等含 VOCs 原辅材料,可减少 VOCs 的产生量。该技术只能用于热熔塑料与塑料的复合,其产品的原材料组合形式相对较少,适用范围较小。

#### 6 污染治理技术

#### 6.1 一般原则

应加强对印刷生产工艺过程废气的收集,减少 VOCs 无组织排放。VOCs 无组织废气的

收集和控制应符合 GB 37822 的要求, 废气收集技术可参考附录 B。

溶剂型凹版印刷、溶剂型凸版印刷、干式复合及涂布的烘干工序产生的有组织废气,宜采用减风增浓技术,以减小废气排风量、提高废气污染物浓度、降低末端治理设施的投资和运行成本。

高浓度 VOCs 废气,优先采用冷凝、吸附回收等技术对废气中的 VOCs 回收利用,并辅以催化燃烧、热力燃烧等治理技术实现达标排放及 VOCs 减排。采用燃烧法 VOCs 治理技术产生的高温废气宜进行热能回收。

中、低浓度 VOCs 废气,有回收价值时宜采用吸附技术回收处理,无回收价值时优先采用吸附浓缩-燃烧技术处理。

含非水溶性组分的废气不得仅采用水或水溶液洗涤吸收方式处理,原则上禁止将高浓度 废气直接与大风量、低浓度废气混合处理。

#### 6.2 吸附法

该技术利用吸附剂(活性炭、活性炭纤维、分子筛等)吸附废气中的 VOCs 污染物,使 之与废气分离,简称吸附技术,主要包括固定床吸附技术、移动床吸附技术、流化床吸附技术、旋转式吸附技术。印刷行业常用的吸附技术为固定床吸附技术和旋转式吸附技术。配套 吸附处理单元的含尘、含气溶胶、高湿废气、高温废气,应事先采用高效除尘、除雾装置、 冷却装置等进行预处理。

#### 6.2.1 固定床吸附技术

该技术适用于凹版印刷、凸版印刷及干式复合工艺废气的治理。吸附过程中吸附剂床层处于静止状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离。印刷行业一般使用活性炭作为吸附剂。应根据污染物处理量、处理要求等定时再生或更换吸附剂以保证治理设施的去除效率。入口废气颗粒物浓度宜低于 1 mg/m³,温度宜低于 40 ℃,相对湿度(RH)宜低于 80%。若废气中的污染物易在活性炭存在时发生聚合、交联、氧化等反应,不宜采用活性炭吸附技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。活性炭吸附材料通过解吸而循环利用,脱附的 VOCs 可通过冷凝技术进行回收或通过燃烧技术进行销毁。

#### 6.2.2 旋转式吸附技术

该技术适用于工况相对连续稳定的凹版印刷、溶剂型凸版印刷及涂布工艺产生的无组织废气或混合废气收集后的预浓缩。吸附过程中废气与吸附剂床层呈相对旋转运动状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离,一般包括转轮式、转筒(塔)式。印刷行业一般使用分子筛作为吸附剂,用于低浓度 VOCs 废气的预浓缩,脱附废气一般采用催化燃烧或蓄热燃烧技术进行治理。入口废气颗粒物浓度宜低于  $1 \text{ mg/m}^3$ ,温度宜低于  $40 \text{ }^{\circ}$ 0,相对湿度(RH)宜低于 80%。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。转轮中沸石分子筛含量不宜低于 50%(wt%),设计风速不宜高于 3.5m/s,转轮厚度不宜低于 400mm。

#### 6.3 燃烧法

通过热力燃烧或催化燃烧的方式,使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,简称燃烧技术,印刷行业常用的燃烧技术包括热力燃烧技术(TO)、蓄热燃烧技术(RTO)、催化燃烧技术(CO)、蓄热催化燃烧技术(RCO)。处理含腐蚀性废气,应采用高效水喷淋装置、酸/碱喷淋吸收装置等进行预处理。当 VOCs 浓度高且波动较大时,应对废气中 VOCs 浓度进行实时监测,确保进入燃烧装置的 VOCs 浓度低于爆炸下限的 25%;不宜采用直接排空的应急措施。

#### 6.3.1 热力燃烧技术(TO)

该技术适用于印铁制罐的涂布烘干工序废气的治理。该技术采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术产生的高温废气宜进行热能回收,并 用于烘干工序。

#### 6.3.2 蓄热燃烧技术 (RTO)

该技术适用溶剂型凹版印刷、干式复合及涂布工艺烘干废气的治理。采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对燃烧产生的热量蓄积、利用。印刷行业采用的典型治理技术路线为"旋转式分子筛吸附浓缩+RTO"。无组织废气收集后,宜采用吸附技术进行预浓缩,再经 RTO 治理。采用固定换热床的 RTO 装置宜设计不少于三室,技术参数应满足 HJ 1093 的相关要求。

#### 6.3.3 催化燃烧技术(CO)

该技术适用于凹版印刷及溶剂型凸版印刷工艺废气的治理。在催化剂作用下,废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。印刷行业采用的典型治理技术路线为"活性炭吸附/旋转式分子筛吸附浓缩+CO"。当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等可能致催化剂中毒物质时,不宜采用此技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 的相关要求。

#### 6.3.4 蓄热催化燃烧技术(RCO)

该技术适用于凹版印刷及凸版印刷工艺废气的治理。在催化剂作用下,废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对反应产生的热量蓄积、利用。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等可能致催化剂中毒物质时,不宜采用此技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 相关要求。

#### 6.4 冷凝法

该技术适用于凹版印刷及干式复合工艺废气的治理,特别是单一组分的 VOCs 治理。将废气降温至 VOCs 露点以下,使 VOCs 凝结为液态,并与废气分离,简称冷凝技术。印刷行业采用的典型治理技术路线为"活性炭吸附+热氮气再生+冷凝回收"。单一组分的 VOCs 冷凝

后可直接回收利用,产生较好的经济效益;多组分的 VOCs 冷凝后一般需经分离工序后回收利用。

#### 7环境管理措施

#### 7.1 一般原则

包装印刷产品应优化设计,在满足产品功能的前提下尽量减少图文部分覆盖比例、印刷 色数、墨层厚度及复合层数。

新建、改建、扩建项目应优先选用平版印刷、水性凸版印刷等污染物产生水平较低的制造工艺。

#### 7.2 环境管理制度

企业应按照 HJ 944 的要求建立台账,记录含 VOCs 原辅材料的名称、采购量、使用量、 回收量、废弃量、去向、VOCs 含量,污染治理设施的工艺流程、设计参数、投运时间、启 停时间、温度、风量,过滤材料更换时间和更换量,吸附剂脱附周期、更换时间和更换量, 催化剂更换时间和更换量等信息。台账保存期限不少于三年。

#### 7.3 无组织排放控制措施

#### 7.3.1 储存和贮存过程

含 VOCs 原辅材料应储存于密闭的容器、包装袋或储罐中,非取用状态时应存放于安全、 合规场所。

废油墨、废清洗剂、废活性炭、废擦机布等含 VOCs 的危险废物,应分类放置于贴有标识的容器或包装袋内,加盖、封口,保持密闭,并及时转运、处置,减少在车间或危废库中的存放时间。危险废物贮存应满足 GB 18597 的相关要求。

盛装含 VOCs 原辅材料的容器或包装袋在取用状态时应尽可能减少敞开面积,并存放于密闭空间,产生的废气应收集处理。

印刷、涂布、覆膜、复合、上光等作业结束后,应将剩余的油墨、涂料、胶粘剂、上光油等含 VOCs 原辅材料进行密闭存放,无法密闭的应送回调配间,避免 VOCs 无组织排放。

#### 7.3.2 调配和转运过程

宜直接使用已调配好的油墨、涂料、胶粘剂等含 VOCs 原辅材料,减少调配工作量和 VOCs 产生量。

液态含 VOCs 原辅材料应密闭管道输送,宜采用集中供料系统。采用非管道输送方式转移液态含 VOCs 原辅材料时,应采用密闭容器。

凹版印刷生产过程中,宜采用黏度自动控制仪控制稀释剂的添加量。向墨槽中添加油墨或稀释剂时宜采用漏斗或软管等接驳工具,减少供墨过程中 VOCs 的逸散。

#### 7.3.4 印刷及印后生产过程

使用 VOCs 物料的涂布、印刷、烘干、覆膜、复合、上光、清洗等过程,应采用密闭设备或在密闭空间内操作,产生的废气应收集处理;无法密闭的,应采取局部气体收集措施,产生的废气应收集处理。

宜优化控制涂布、印刷、覆膜、复合、上光等单元的环境温度,合理控制送排风方向,减少溶剂挥发。

优化印刷机清洗方式,墨槽、印版、墨桶等清洗应在密闭装置或密闭空间内进行,产生的废气应收集处理。

优化生产任务安排,减少停机、频繁换试印、清洗次数;并合理控制油墨清洗剂的使用量。

载有 VOCs 物料的设备及其管道在检维修、非正常生产时,应将残存物料退净,并用密闭容器盛装,退料过程产生的废气应收集处理。

#### 7.4 污染治理设施的运行维护

建立 VOCs 废气收集处理管理制度,制定运行、维护和操作规程,安排专人负责运行维护;维护保养宜纳入全厂的维护保养计划中,并储备足够的备品备件。

定期检查 VOCs 废气是否均按规范要求收集处理,控制风速是否满足规范要求,废气收集处理系统是否正常运行、无破损。

按照 HJ 944 要求建立 VOCs 废气收集处理环境管理台账,台账保存期限不少于三年。台帐内容包括:

- (1)含 VOCs 原辅材料的名称、采购量、使用量、回收量、废弃量、去向、VOCs 含量;
- (2)污染治理设施的工艺流程、设计参数、投运时间、启停时间、温度、风量、维护保养工作;
  - (3) 吸附剂类型、参数、脱附周期、更换时间和更换量;
  - (4) 过滤材料、催化剂、蓄热体、吸收液的更换时间和更换量;
  - (5) 助燃能源类型和消耗量;
  - (6) 溶剂回收量;
  - (7) 其他关键耗材类型、更换时间和更换量。

企业出现项目停产、废气收集处理设施停运、突发环境应急事件等情况时,应及时向当地生态环境主管部门报告并备案。

### 8 VOCs 污染防治可行技术

VOCs 污染防治可行技术见表 8.1。

## 表 8.1 VOCs 污染防治可行技术

工艺类型	预防技术	治理技术	技术适用条件
平版印刷	植物油基胶印油墨替代技术+无/低醇润湿液替代技术+自动橡皮布清洗技术	/	适用于平版印刷工艺,其中无醇润湿液替代技术适用于书刊、报纸及本册等的平版印刷工艺
	植物油基胶印油墨替代技术+无水胶印技术+自 动橡皮布清洗技术	/	适用于书刊、标签等的平版印刷工艺。该技术对环境温度要求较高,油墨传输过程需要冷却处理。采用该技术需使用专用的冲版机、版材及油墨,成本与有水印刷相比有所升高
	辐射固化油墨替代技术+无/低醇润湿液替代技术 +自动橡皮布清洗技术	/	适用于纸包装、标签、票证的平版印刷工艺,不适用于直接接触食品的产品的印刷
	植物油基胶印油墨替代技术+无/低醇润湿液替代技术+自动橡皮布清洗技术	燃烧技术	适用于书刊、本册等的热固轮转胶印工艺,可采用无醇润湿液替代技术。烘箱一般自带二次燃烧装置
凹版印刷	水性凹印油墨替代技术		适用于塑料表印、塑料轻包装及纸张凹版印刷工艺。
	/	吸附技术+冷凝技术	适用于凹版印刷工艺。典型治理技术路线为"活性炭吸附+热氮气再生+冷凝回收"。单一组分的 VOCs冷凝后可直接回收利用,产生较好的经济效益;多组分的VOCs冷凝后一般需经分离工序 后回收利用。
	/	燃烧技术	适用于溶剂型凹版印刷工艺的烘箱有组织废气处理。典型治理技术路线为"减风增浓+RTO/CO"。中大型企业较适合采用该技术,通过余热回用可减少运行费用
	/	吸附技术+燃烧 技术	适用于溶剂型凹版印刷工艺的中低浓度印刷废气处理。典型治理技术路线为"旋转式分子筛吸 附浓缩+RTO"和"活性炭吸附/旋转式分子筛吸附浓缩+CO"
凸版印刷	/	吸附技术+燃烧 技术	适用于溶剂型凸版印刷工艺。典型治理技术路线为"旋转式分子筛吸附浓缩+RTO"和"活性炭吸附/旋转式分子筛吸附浓缩+CO"
	水性凸印油墨替代技术	/	适用于纸包装、标签、票证、塑料包装、铝罐等的凸版印刷工艺

工艺类型	预防技术	治理技术	技术适用条件
	辐射固化油墨替代技术	/	适用于凸版印刷工艺。适用于标签、票证、纸包装、金属罐等的印刷,不适用于直接接触食品
			的产品的印刷
网版印刷	辐射固化油墨替代技术	/	适用于网版印刷工艺。适用于标签、票证、纸包装等的印刷,不适用于直接接触食品的产品的
网放印刷			印刷
复合/涂布	无溶剂复合技术	/	适用于印刷工业的复合工序。软包装复合工序常采用双组分胶粘剂,纸塑复合工序常采用单组
			分胶粘剂
	共挤出复合技术	/	适用于印刷工业的复合膜生产工序。只能用于热熔塑料与塑料的复合,其产品的原材料组合形
			式相对较少,适用范围较小
	水性胶粘剂替代技术	/	适用于方便面包装袋、膨化食品包装袋等轻包装制品的覆膜工序,以及纸包装的复合工序
	/	吸附技术+冷凝	适用于干式复合工艺。典型治理技术路线为"活性炭吸附+热氮气再生+冷凝回收"。该技术能够
		技术	产生经济效益,溶剂使用量越大,经济效益越明显
	/	燃烧技术	适用于干式复合及涂布工艺。典型治理技术路线为"减风增浓+RTO/TO"。涂布工艺产生的无组
			织废气收集后,宜采用吸附技术进行预浓缩,再经RTO治理
上光	水性光油替代技术	/	适用于书刊、画册、食品包装、药品包装等纸张印刷的上光工艺
	UV光油替代技术	/	适用于纸张及金属的上光工艺,不适用于直接接触食品的产品的上光工艺

#### 附录 A

#### (资料型附录)

#### 印刷工艺流程及废气产排环节

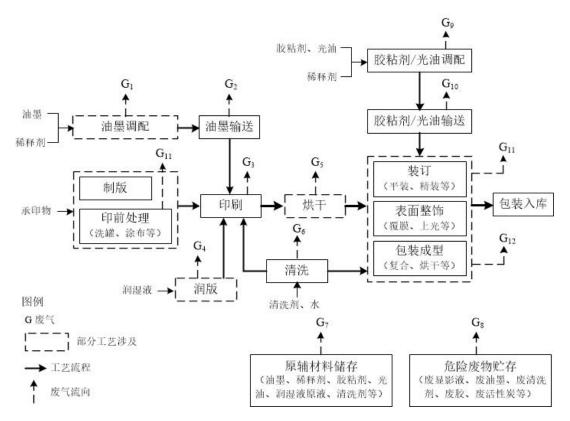


图 A.1 印刷工艺流程及废气产排环节

#### 附录 B

#### (资料型附录)

#### 印刷生产废气收集技术

#### B.1 废气收集的一般规定

应根据废气性质、排放方式及污染物种类、浓度等,分类收集印刷生产过程产生的废气。 废气收集可采用密闭罩(如局部密闭罩、整体密闭罩、大容积密闭罩)、外部罩(如上 吸罩、下吸罩、侧吸罩等)等方式收集,应符合《排风罩的分类及技术条件》(GB/T 16758) 要求,要遵循形式适宜、位置正确、风量适中、强度足够、检修方便等设计原则,罩口风速 或控制点风速足以将发生源产生废气吸入罩内,确保达到最大限度收集废气。废气收集系统 宜避免横向气流干扰。

采用外部罩收集时,应该根据不同的工艺操作要求和技术经济条件选择适宜的外部罩。设置有采暖设备或空调的车间,废气宜优先采用局部收集措施。采用外部排风罩的,应按GB/T 16758、AQ/T 4274 规定的方法测量控制风速,测量点应选取在距排风罩开口面最远处的 VOCs 无组织排放位置,控制风速不应低于 0.3 m/s(行业相关规范有具体规定的,按相关规定执行)。

采用密闭罩收集时,可根据实际需求采用生产线整体密闭或车间整体密闭的形式,换风次数应满足设计要求。密闭区域内换风次数原则上不少于 20 次/h,采用车间整体密闭换风,车间换风次数原则上不少于 8 次/h。

采用整体收集并且有人员在密闭空间中作业时,废气收集系统风量应同时考虑控制风速和有害物质的接触限值;气流组织宜确保送风或补风先经过人员呼吸带,并保证空间内无废气滞留死角。

VOCs 污染气体的收集和输送应满足《大气污染治理工程技术导则》(HJ 2000)要求,管路应有明显的区分及走向标示。所有产生 VOCs 的密闭、半密闭空间原则上应保持微负压,并设置负压标识。

废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行,若处于正压状态,应对输送管道组件的密封点进行泄漏检测,泄漏检测值不应超过 500 μmol/mol,亦不应有感官可察觉泄漏。废气收集的管路系统宜设置用于调节风量平衡的调节阀门。

废气收集系统应与生产设备同步运行, VOCs 废气收集处理系统发生故障或检修时,对应的生产工艺设备应停止运行,待检修完毕后同步投入使用;生产工艺设备不能停止运行或不能及时停止运行的,应设置废气应急处理设施或采取其他替代措施。

废气排风量应纳入车间的风量平衡计算;对于有洁净度和压差要求的车间,压差控制应考虑排风量的影响。

### B.2 工艺过程废气收集

涂布、印刷、烘干、覆膜、复合、上光、清洗等产生 VOCs 的过程应采用密闭设备或在密闭空间内操作,废气收集至 VOCs 处理系统;无法密闭的,应采取局部气体收集措施,废气收集至 VOCs 处理系统。

调墨间宜设置局部排风或整体排风系统。

涂布、印刷、覆膜、复合、上光、清洗等车间应根据相应的技术规范和工艺要求设计合 理的通风量,不可通过加大送排风量或其他通风措施稀释排放。

采用低挥发性原辅材料的工段废气,宜与使用溶剂型原辅材料的废气分开收集处理。

其他无组织废气收集宜优先采用整体收集的形式;在不具备整体收集条件的情况下,宜采用外部罩进行收集。

# 浙江省石化行业挥发性有机物污染防治可行技术指南

浙江省生态环境厅 2020年9月

# 目 次

前	言	1
1	适用范围	2
2	规范性引用文件	2
3	术语和定义	3
4	生产工艺与 VOCs 产排情况	4
5	污染预防技术	5
6	污染治理技术	8
7	环境管理措施	. 13
8	VOCs 污染防治可行技术	. 16
附	<sup>-</sup> 录 A	19
附	·录 B	.21

# 前言

为贯彻《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》《浙江省大气污染防治条例》,防治挥发性有机物(VOCs)污染,推动石化行业污染防治技术进步,制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据,可作为浙江省石化行业污染防治工作的参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位:宁波市生态环境科学研究院、浙江省生态环境科学设计研究院、浙江省环境科技有限公司。

### 1 适用范围

本指南适用于石油炼制和石油化学工业企业生产过程中产生的挥发性有机物污染控制。

### 2 规范性引用文件

本指南引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用 于本指南。凡是未注明日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本指南。

- 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 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 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 13347 石油气体管道阻火器
- HJ 853 排污许可申请与核发技术规范石化工业
- HJ 880 排污单位自行监测技术指南石油炼制工业
- HJ 947 排污单位自行监测技术指南石油化学工业
- HJ 1093 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范
- 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废气治理工程技术规范
- 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
- 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

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

QSH 0546 石化装置挥发性有机化合物泄漏检测规范

浙江省工业企业挥发性有机物泄漏检测与修复(LDAR)技术要求

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南

### 3.1 石油炼制工业

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、石油蜡、石油沥青和石油化工原料等的工业。

### 3.2 石油化学工业

以石油馏分、天然气等为原料,生产有机化学品(参照GB 31571附录A)、合成树脂(参照GB 31572附录A,包括聚氯乙烯树脂)、合成纤维、合成橡胶等的工业。

### 3.3 挥发性有机物(VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征VOCs总体排放情况时,根据行业特征和环境管理要求,可采用总挥发性有机物 (以TVOC表示)、非甲烷总烃(以NMHC表示)作为污染物控制项目。

### 3.4 泄漏检测与修复(LDAR)

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。

### 3.5 挥发性有机液体

任何能向大气释放挥发性有机物的符合以下任一条件的有机液体: (1) 20℃时,挥发性有机液体的真实蒸气压大于0.3kPa; (2) 20℃时,混合物中,真实蒸气压大于0.3kpa的纯有机化合物的总浓度等于或者高于20%(重量比)。

### 3.6 真实蒸气压

有机液体气化率为零时的蒸气压,又称泡点蒸气压,根据GB/T 8017测定的雷德蒸气压 换算得到。

### 3.7 泄漏检测值

采用规定的监测方法,检测仪器探测到的设备(泵、压缩机等)或管线组件(阀门、法

兰等)泄漏点的挥发性有机物浓度扣除环境本底值后的净值(以碳计)。

### 3.8 非正常工况

生产设施生产工艺参数不是有计划地超过装置设计弹性变化的工况。

### 3.9 排气筒高度

自排气筒(或其主体建筑构造)所在的地平面至排气筒出口计的高度。

### 3.10 密闭

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

### 3.11 密闭空间

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时,以及依法设立的排气筒、通风口外,门窗及其他开口(孔)部位应随时保持关闭状态。

### 3.12 污染预防技术

为减少污染物排放,在生产过程中采用避免或减少污染物产生的技术。

### 3.13 污染治理技术

在污染物产生后,为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

### 3.14 环境管理措施

企事业单位内,为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

### 3.15 污染防治可行技术

根据一定时期内环境需求和经济水平,在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术、环境管理措施,使污染物排放稳定达到污染物排放标准、规模应用的技术。

### 4 生产工艺与 VOCs 产排情况

### 4.1 石油炼制

石油炼制行业的主要原料为原油、重油等;主要能源包括重油、液化石油气、燃料气等; 主要产品包括汽油馏分、柴油馏分、燃料油、润滑油、石油蜡、石油沥青和石油化工原料。 生产工艺主要包括分离工艺、石油转化工艺、石油精制工艺等,具体见附录A-图A.1。

### 4.2 石油化学

指以石油馏分、天然气等为原料,生产有机化学品、合成树脂、合成橡胶等的工业企业。 有机化学品主要为烯烃(乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯)、芳烃(苯、甲苯、二甲苯)、 乙二醇、苯酚、丙酮等;合成树脂主要为聚乙烯、聚丙烯等;合成橡胶主要为顺丁橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶等。具体产品参照GB 31571和GB 31572中的附录A,不同产品的生产工艺差异较大。

### 4.3VOC 产排特征

石化行业主要的VOC产排环节及特征见表4.1。

表 4.1 石化行业主要 VOCs 产排环节

序号	排放源项	主要产排环节	排放形式
		催化裂化催化剂再生烟气	
	工艺有组织排放	酸性气回收	有组织
1	(石油炼制)	烷基化催化剂再生烟气	
1		催化裂化汽油吸附脱硫再生烟气	
	工艺有组织排放	各生产装置工艺过程产生的工艺有机废气	有组织
	(石油化工)	谷生) 农业工公总性) 生的工公有机成 (	
2	火炬排放	火炬气	有组织
3	燃烧烟气排放	工艺加热炉	有组织
3	/ / / / / / / / / / / / / / / / / / /	锅炉	有组外
4	废水收集及处理过程	废水处理有机废气	有组织
4		废水收集逸散废气	无组织
5	工艺无组织排放	延迟焦化装置切焦过程	无组织
		安全阀、调压阀的临时放空等工艺无组织废气	无组织
6	冷却塔、循环冷却水系统	冷却塔、循环冷却水系统无组织逸散废气	无组织
7	设备动静密封点泄漏	有机液体介质的机泵、阀门、法兰等动、静密封泄漏排 放	无组织
8	事故排放	生产事故排放	有组织
9	有机液体存储与调和挥发	挥发性有机液体储罐(固定顶罐、浮顶罐(内浮顶罐、外浮顶罐)、可变空间储罐(气柜)、压力储罐泄漏	无组织
10	有机液体装载挥发	液体有机原料及产品装车/船、灌装(小包装)环节产生的排放	无组织
11	采样过程	采样管线内物料置换和置换出物料的收集储存过程	无组织
12	非正常工况 排放	开停工及维修气体放空造成的排放	有组织
13	其他	物料储存、检修涂装、危废暂存等	无组织

### 5 污染预防技术

### 5.1 装置及密封点

- (1)推进使用先进生产工艺。通过采用全密闭、连续化、自动化等生产技术,以及高效工艺与设备等,减少工艺过程无组织排放。
  - (2) 采样口应采用密闭采样或等效设施。

- (3) 企业内污染严重、服役时间长的生产装置和管道系统实施升级改造。
- (4)含溶解性油气物料(例如酸性水、粗汽油、粗柴油等),在长距离、高压输送进入常压罐前,宜经过脱气罐回收释放气,避免闪蒸损失。
- (5) 石化重点推进使用低(无)泄漏的泵、管阀件、压缩机、过滤机、离心机、干燥设备等,推广采用油品在线调和技术、密闭式循环水冷却系统等。
- (6) 石油炼制工业酸性气回收装置的加工能力应保证在加工最大硫含量原油及加工装置最大负荷情况下,能完全处理产生的酸性气。脱硫溶剂再生系统、酸性水处理系统和硫磺回收装置的能力配置应保证在一套硫磺回收装置出现故障时不向酸性气火炬排放酸性气。
- (7)延迟焦化宜采用冷焦水密闭循环、焦炭塔吹扫气密闭回收等技术;宜采用密闭除焦技术改造。
- (8) 合成树脂企业推广使用密闭脱水、脱气、掺混等工艺和设备,配套建设高效治污设施。物料投加、分离、抽真空与干燥过程须采取控制措施:
- ①采用无泄漏泵或高位槽投加液体物料;采用管道自动计量并投加粉体物料,或者采用 投料器密闭投加粉体物料;
- ②采用全自动密闭式(氮气或空气密封)的压滤机;采用全自动密闭或半密闭式的离心机;
- ③优先采用无油往复式真空泵、罗茨真空泵、液环泵,泵前与泵后均需设置气体冷却冷 凝装置;
  - ④采用密闭式的干燥设备。

### 5.2 储罐选型设计

- (1)储存真实蒸气压≥76.6kPa的挥发性有机液体应采用压力储罐;
- (2)储存真实蒸气压≥5.2kPa但 < 27.6kPa的设计容量≥150m³的挥发性有机液体储罐,以及储存真实蒸气压≥27.6kPa但 < 76.5kPa的设计容量≥75m³的挥发性有机液体储罐,应符合以下规定之一:
- ①采用內浮顶罐:內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;
- ②采用外浮顶罐:外浮顶罐的浮盘与罐壁之间用采用双封式密封,且初级密封采用液体 镶嵌式、机械式鞋形等高效密封方式;
  - ③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。

### 5.3 运输装载

- (1) 优先选择管道输送,减少罐车和油船装卸作业及中间罐区。
- (2) 相近储罐之间输送挥发性有机液体,可采用气相平衡技术。
- (3)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200mm。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。
- (4)含VOCs物料应储存于密闭容器、包装袋,高效密封储罐,封闭式储库、料仓等。含VOCs物料转移和输送,应采用密闭管道或密闭容器、罐车等。
- (5)挥发性有机物输送采用无泄漏泵;挥发性物料装卸宜配置气相平衡管,卸料应配置装卸器,装运挥发性有机物的容器须加盖。

### 5.4 公用工程设计

- (1) 防腐防水防锈涂装: 采用低VOCs含量涂料替代溶剂型涂料。
- (2)废水收集及处理:含油污水应密闭输送,安装水封等控制措施。尽可能减少集水井、隔油池数量,将污水沟渠管道化。集水井或无移动部件隔油池可安装浮动盖板(浮盘)。 优化气浮池运行,严格控制气浮池出水中的浮油含量。
  - (3)循环水冷却塔: 官采用密闭式循环水冷却系统。
  - (4)含VOCs废液废渣应密闭储存。
- (5) 非正常工况排放的VOCs,应密闭收集,优先进行回收,不宜回收的吹扫至火炬系统或采用其他有效的处理方式;装置检维修过程宜采用数字化管理,控制计量吹扫气量、温度、压力等参数;宜通过辅助管道和设备等建立蒸罐、清洗、吹扫产物密闭排放管网。选用适宜的清洗和吹扫介质。

### 6 污染治理技术

### 6.1 总体要求

### 6.1.1 一般原则

石化行业工艺复杂,产品和生产工序多样,在实际生产过程中,各个工序VOCs废气风量、浓度和组分存在较大差异。因此VOCs治理技术的选择须结合废气的规模、污染物种类和浓度、企业经济状况等实际情况,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,分类收集处理,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(需符合固废相关法规要求),降低治理成本。

治理达标: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GB 31570、GB 31571、GB 31572中的相关规定。治理过程严格控制二次污染。

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。应考虑废气处理装置异常和事故时的VOCs排放控制和废气处理,可通过建立备用废气处理装置等措施对排放废气应急处理。

安全可靠:关注安全要求,应选用安全风险可控技术;尤其关注采用密闭空间收集、燃烧法治理等的收集治理方式,收集治理设施应符合行业各类安全设计规范,确保运行过程安全可靠。

### 6.1.2 工艺尾气收集

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。提升有组织工艺废气治理水平,工艺废气、酸性水罐工艺尾气、氧化尾气、重整催化剂再生尾气等工艺废气优先回收利用,难以利用的应采用催化燃烧、热力燃烧或送火炬系统焚烧等销毁措施。

### (1) 石油炼制企业

下列有机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GB 31570表4的规定:

① 空气氧化反应器产生的含挥发性有机物尾气;

- ② 有机固体物料气体输送废气;
- ③ 用于含挥发性有机物容器真空保持的真空泵排气;
- (4) 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;
- ⑤ 生产装置、设备开停工过程废气。
- (2) 石油化工企业

下列有机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GB 31571表5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排放标准要求的废气。
  - (3) 合成树脂企业
- 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。根据生产工艺、操作方式以及废气性质、处理和处置方式,设置不同的废气收集系统,尽可能对废气进行收集,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。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。
- ②挥发性物料抽真空如采用水喷射泵和水环泵,须配置循环冷却设备(盘管冷却或深冷 换热)和水循环槽(罐),对挥发性废气进行收集、处理,并执行GB 31572表5规定。
  - ③挥发性物料干燥过程中挥发的有机废气须收集、处理,并执行GB 31572表5规定。

### 6.1.3 装置与密封点

- (1)挥发性有机物流经以下设备与管线组件时,应进行泄漏检测与控制:泵、压缩机、阀门、开口阀或开口管线、法兰及其他连接件、泄压设备、取样连接系统、其他密封设备。
  - (2) 泄漏检测周期
- ①泵、压缩机、阀门、开口阀或开口管线、气体/蒸汽泄压设备、取样连接系统每3个月 检测一次;
  - ②法兰及其他连接件、其他密封设备每6月检测一次;
  - ③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。

④挥发性有机液体流经的设备和管线组件每周应进行目视观察,检查其密封处是否出现滴液迹象。

### (3) 泄漏的认定

泄漏的认定出现以下情况,则认定发生了泄漏:挥发性有机物流经的设备与管线组件, 采用氢火焰离子化检测仪(以甲烷或丙烷为校正气体),泄漏检测值大于等于500 μmol/mol。

### (4) 泄漏修复

- ①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。
- ②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。
- ③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。

### 6.1.4 储罐与装载

- (1) 石油炼制企业:油品装卸栈桥对铁路罐车进行装油,发油台对汽车罐车进行装油,油品装卸码头对油船(驳)进行装油的原油及成品油(汽油、煤油、喷气燃料、化工轻油、有机化学品)设施,应密闭装油并设置油气回收或处理装置,其大气污染物排放应符合GB31570表4的规定。
- (2) 石油化工企业:挥发性有机液体装卸栈桥对铁路罐车、汽车罐车进行装载,挥发性有机液体装卸码头对船(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GB31571表5的规定。
  - (3) 鼓励重点区域对真实蒸气压大于等于2.8kPa的有机液体采取控制措施。
  - (4) 推进船舶装卸采用油气回收系统,试点开展火车运输底部装载工作。
  - (5) 储罐和有机液体装卸采取末端治理措施的,要确保稳定运行。

### 6.1.5 公用工程

- (1)全面加强废水系统高浓度VOCs废气收集与治理,集水井(池)、调节池、隔油池、气浮池、曝气池、浓缩池等应采用密闭化工艺或密闭收集措施,密闭材料应具有防腐性能,密闭盖板应接近液面,负压收集,回收或处理。生化池、曝气池等低浓度VOCs废气应密闭收集,实施脱臭等处理,确保达标排放。
  - (2) 石化企业每六个月至少开展一次循环水塔和含VOCs物料换热设备进出口总有机碳

- (TOC)或可吹扫有机碳(POC)监测工作,出口浓度大于进口浓度10%的,要溯源泄漏点并及时修复。
- (3) 采取措施回收排入火炬系统的气体和液体。在任何时候,挥发性有机物和恶臭物 质进入火炬都应能点燃并充分燃烧。
- (4)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。
- (5)在确保安全前提下,非正常工况排放的有机废气严禁直接排放,宜优先考虑回收利用;不能利用的应送火炬系统或其他焚烧系统处理,禁止熄灭火炬长明灯;无火炬或其他焚烧系统的,应采用冷凝、吸收、吸附等处理措施,降低排放。
- (6) 检修过程产生的物料分类进入瓦斯管网和火炬系统,以及带有废气处理装置的污油罐、酸性水罐和污水处理场。
  - (7) 推进船舶装卸采用油气回收系统、火车运输底部装载等工作。

### 6.2 吸附法

VOCs 气体吸附剂包括活性炭、硅胶、分子筛等;设备有固定床、移动床(含转轮)等,饱和吸附剂再生方式包括惰性气热再生(如水蒸漆再生、热空气再生、热氮气再生等)和抽真空再生等。吸附法对于浓度和气量变化适应性强,在 VOCs 处理上应用广泛。技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。

存在的缺点是无再生系统时吸附剂更换频繁;沸点较高的 VOCs 需要热再生,热再生费用较高;部分情况下活性炭吸附有自燃风险。

不宜将吸附法用于高沸点有机物(如重油、沥青烟、辛醇等)废气、易聚合有机物(如 苯乙烯等)、复杂组分(如含硫化氢、氨、有机硫化物、油气)的废气处理。

### 6.3 吸收法

VOCs气体吸收剂可根据具体组分选用水基吸收剂、油基吸收剂、碱液等;一般醛、醇类可溶组分可用水吸收,汽油油气、炼油厂含硫油气等可用低温柴油吸收,有机酸气体可用碱液吸收。吸收设备有填料塔、板式塔、喷淋塔、文丘里洗涤器等。

吸收液处理方法包括:作为废水、废液处理,通过汽提、精馏回收有机物,或作为气体 生产工艺的原料等。

吸收法在高浓度有机气体回收、水溶性VOCs气体处理和含硫化物油气回收上有广泛应用。油基吸收剂吸收过程受汽液相平衡限制,难以达到较高的VOCs去除率,且需要考虑吸收液的合理经济处置; 吸收法较少用于治理工艺的末端处置。

### 6.4 冷凝法

冷凝法是利用物质在不同温度下具有不同的饱和蒸气压的性质使混合气体得以分离的方法。冷却剂包括水、低温盐水、空气、液氮、液氨、制冷剂等,冷凝器形式可分为直接接触式冷凝器和表面换热式冷凝器。多用于高浓度或高沸点VOCs气体回收,例如炼厂瓦斯气液化回收、聚丙烯和聚乙烯尾气VOCs回收、汽油油气回收等。

存在的缺点是受汽液相平衡限制,难以达到较高的VOCs去除率;需要定期停车进行除霜作业或设置在线融霜;制冷压缩机作为动设备故障率较高。吸收法较少用于治理工艺的末端处置。

### 6.5 膜分离法

膜分离技术是利用膜表面超薄功能层材质,在膜两侧压力差、浓度差的驱动下,利用不同气体分子透过膜的速度差异,实现VOCs在膜透过侧的富集,并实现气相主体的净化。

膜分离技术具有过程连续、无放热安全性好、不产生二次污染,适用性广,可高效回收有价值产物等优点。膜组件的填充密度大,单位体积处理能力强,适用于高浓度油气回收与复杂VOCs处理。尤其适用于对安全性要求较高的炼化企业VOCs回收处理项目的应用。用于低浓度废气的深度处理时较为不经济。

### 6.6 燃烧法

通过热力燃烧或催化燃烧的方式,使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,简称燃烧技术,石化行业常用的燃烧技术包括热力燃烧技术(TO)、蓄热燃烧技术(RTO)、催化燃烧技术(CO)、蓄热催化燃烧技术(RCO)、锅炉/工艺炉热力燃烧技术等。处理含腐蚀性废气,应采用高效水喷淋装置、酸/碱喷淋吸收装置等进行预处理。应控制进入燃烧系统的废气中卤化物的含量,可采用大孔树脂吸附等工艺进行预处理。

### 6.6.1 热力燃烧技术(TO)

常见的热力燃烧设备是焚烧炉,结构简单、投资小,气体净化效率高;缺点是操作温度高,处理低浓度废气时运行成本高、能耗高,可产生二次污染物 NO<sub>x</sub>;不适合含硫、卤化物等化合物的治理等。

### 6.6.2 蓄热燃烧技术(RTO)

蓄热燃烧技术是采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对燃烧产生的热量蓄积、利用。正常工作时,废气不断变换通过蓄热室的流向,实现废气被蓄热体加热升温和将燃烧热传导给蓄热体。

RTO 可处理各类有机废气,处理气量大,使用浓度低。存在的缺点是常压操作、占地面积大;陶瓷蓄热体床层压损大且易阻塞;在处理易自聚化合物(苯乙烯等)时,会发生自

聚现象,产生高沸点交联物质,造成蓄热体堵塞;不适合处理硅烷类物质,燃烧生成固体尘灰会堵塞蓄热陶瓷或切换阀密封面。技术参数应满足 HJ 1093 要求。

### 6.6.3 催化燃烧技术(CO)

催化燃烧是在催化剂作用下,废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。 该技术反应温度低、能耗低、不产生热力型氮氧化物。

当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等可能致催化剂中毒物质时,不宜采用 此技术。技术参数应满足 HJ 2027 要求。

### 6.6.4 蓄热催化燃烧技术(RCO)

蓄热催化燃烧技术是在催化剂作用下,废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对反应产生的热量蓄积、利用。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。

当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等可能致催化剂中毒物质时,不宜采用 此技术;此技术也不适合处理易自聚、宜反应等物质(苯乙烯),其会发生自聚现象,产生 高沸点交联物质,造成蓄热体堵塞;不适合处理硅烷类物质,燃烧生成固体尘灰会堵塞蓄热 陶瓷或切换阀密封面。技术参数应满足 HJ 2027 要求。

### 6.6.5 锅炉/工艺炉热力燃烧技术

该技术是将产生的 VOCs 直接引入到现有供电锅炉、供热锅炉、工艺加热炉或其它非废气处理专用的焚烧炉,采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。

锅炉/工艺炉热力燃烧技术应充分考虑生产工艺需求及安全性。需要通过预处理稳定 VOCs 废气流量和浓度,采取周密的安全控制措施应对 VOCs 废气或加热炉可能出现的异常 工况,还应考虑停炉时废气的去向。

### 7 环境管理措施

### 7.1 储罐装载

- (1) 罐体应保持完好,不应有漏洞、缝隙或破损。
- (2)固定顶罐附件开口(孔)除采样、计量、例行检查、维护和其他正常活动外,应 密闭;应定期检查呼吸阀的定压是否符合设定要求。
- (3) 浮顶罐浮顶边缘密封不应有破损,支柱、导向装置等附件穿过浮盘时,应采取密封措施。应定期检查边缘呼吸阀定压是否符合设定要求。
- (4) 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下应保持密闭。若检测到密闭设施不能密闭,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,则可延迟维修,但不应晚于最近一个停工期。

- (5) 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,记录应保存1年以上。
- (6) 加强人孔、清扫孔、量油孔、浮盘支腿、边缘密封、泡沫发生器等部件密封性管理。
  - (7) 宜采取平衡控制进出罐流量、减少罐内气相空间等措施。
  - (8)储罐和有机液体装卸采取末端治理措施的,要确保稳定运行。

### 7.2 泄漏检测管理

- (1) 应严格按照6.1.3节中规定的泄漏检测周期开展检测工作。
- (2) 记录要求

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,记录应保存3年以上。

- (3) 重点加强搅拌器、泵、压缩机等动密封点,及低点导淋、取样口、高点放空、液位计、仪表连接件、泄压装置、储罐呼吸口、检修口密封处等静密封点的泄漏管理。
- (4) 鼓励对泄漏量大的密封点实施包袋法检测,对不可达密封点采用红外法检测;鼓励建立企业密封点LDAR信息平台,全面分析泄漏点信息,对易泄漏环节制定针对性改进措施。

### 7.3 非正常工况控制

- (1)企业应制定开停车、检维修、生产异常等非正常工况的操作规程和污染控制措施。 加强操作管理,减少非计划停车及事故工况发生频次。
- (2) 对事故工况,企业应开展事后评估,及时向当地环境保护主管部门报告。企业应做好检维修记录,及时向社会公开非正常工况相关环境信息,接受社会监督。
  - (3) 禁止熄灭火炬系统长明灯,设置视频监控装置。
- (4) 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),并保存记录1年以上。
- (5) 合理安排停检修计划,在确保安全的前提下,尽可能不在7-9月期间安排全厂开停车、装置整体停工检修和储罐清洗作业等,减少非正常工况VOCs排放;确实不能调整的,要加强启停机期间以及清洗、退料、吹扫、放空、晾干等环节VOCs排放管控,确保满足标准要求。

### 7.4 装置及其他

- (1) 催化重整应优化调整催化剂再生温度、供风量等。
- (2)采用全密闭集气罩或密闭空间的,除行业有特殊要求外,应保持微负压状态,并 根据相关规范合理设置通风量。
- (3)采用局部集气罩的,距集气罩开口面最远处的VOCs无组织排放位置,控制风速应不低于0.3米/秒,有行业要求的按相关规定执行。
- (4) 严格执行《排污许可证申请与核发技术规范石化工业》(HJ 853)、《排污单位自行监测技术指南石油炼制工业》(HJ 880)和《排污单位自行监测技术指南石油化学工业》(HJ 947) 规定的自行监测管理要求。
- (5) 鼓励重点区域对无组织排放突出的企业,在主要排放工序安装视频监控设施。自 动监控等数据至少要保存一年,视频监控数据至少保存三个月。
- (6) 鼓励企业配备便携式VOCs检测仪和红外气体成像仪(OGI),及时了解掌握排污状况。
- (7) 具备条件的企业,通过分布式控制系统(DCS)等,自动连续记录环保设施运行及相关生产过程主要参数。DCS监控等数据至少要保存一年。

### 8 VOCs 污染防治可行技术

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 13 个主要产污源项,考虑其在总排放中的占比,提升排放控制效率的空间等因素,重点对其中 8 个源项分别介绍 VOCs 污染防治可行技术; 末端治理技术的选择,应根据 VOCs 成分、浓度、性质,企业可依托的条件,安全要求等,进行最优化的选择。VOCs 污染防治可行技术见表 8.1。

表 8.1 VOCs 污染防治可行技术

排放源项	预防技术	治理技术	
Nr. 40 -1 +40 -20	减少或优化设备密封点		
设备动静密 封点泄漏	在工艺和安全符合要求的前提下,对开口管线或开口阀门加装丝堵或盲板	密封点泄漏与检测(LDAR)	
24 VW 4 F 4 M	饱和蒸气压高的物料采用无动密封的屏蔽泵		
	依据储存物料的真实蒸气压选择适宜的储罐罐型。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)		
	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,		
有机液体储 存与调和挥	浮盘的密封性较好	可采用吸收、吸附、冷凝、膜分离等A类回收组合技术以及与蓄热式燃烧、蓄热	
	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	式催化燃烧、催化燃烧等B类破坏技术的组合技术,有条件的企业建议采用A+B,	
发损失	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	A+A+B等组合技术	
	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		
	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。		
	宜采用油品在线调和技术		
	宜采取平衡控制进出罐流量、减少罐内气相空间等措施		

排放源项	预防技术	治理技术
有机液体装 卸挥发	优先采用管道输送	可采用吸收、吸附、冷凝、膜分离等A类回收组合技术以及与蓄热式燃烧、蓄热式催化燃烧、催化燃烧等B类破坏技术的组合技术,有条件的企业建议采用A+B, A+A+B等组合技术
<b></b>	宜采用快速干式接头; 根据物料特征,选择适宜合规的装载方式;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	甲醇、乙醇、环氧丙烷等易溶于水的化学品装载作业排气,宜采用水吸收或 吸收+催化燃烧处理
废水集输、储	输送、储存、处理含 VOCs、恶臭污染物的废水设施应密闭	隔油池、气浮池等高浓度废气宜采用催化燃烧、燃烧法等处理技术
存、处理处置	尽可能减少集水井、隔油池数量,将污水沟渠管道化;集水井或无移动部件隔 油池可安装浮动盖板(浮盘)	曝气池等低浓度废气宜采用生物法、燃烧法等
存、处理处置 过程散逸	优化气浮池运行,严格控制气浮池出水中的浮油含量。	
	通过采用全密闭、连续化、自动化等生产技术,以及高效工艺与设备等,减少 工艺过程无组织排放	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
	含溶解性油气物料(例如酸性水、粗汽油、粗柴油等),在长距离、高压输送进入常压罐前,宜经过脱气罐回收释放气,避免闪蒸损失;	不能回收利用的有机废气宜根据废气的浓度、性质、风量等特征,选取吸附、 吸收、燃烧等合适的技术
工艺有组织 排放	提高单体的聚合率,降低聚合反应成品中的单体残留量	重整催化剂再生烟气、离子液法烷基化装置催化剂再生烟气脱氯后可采用燃烧、 催化燃烧等处理技术
	尽量使用挥发性低的溶剂、催化剂、发泡剂	氧化脱硫醇尾气可进克劳斯尾气燃烧炉处理,或采用低温柴油吸收等处理技术;
	合成树脂企业推广使用密闭脱水、脱气、掺混等工艺和设备	氧化沥青尾气宜采用燃烧等处理技术
	提高原料投入、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	
	制定开停车、检维修、生产异常等非正常工况的操作规程和污染控制措施。加强操作管理,减少非计划停车及事故工况发生频次	装置停工退料、吹扫时产生的可燃、有毒气体,包括安全阀排出的含挥发性有机物废气,应采取排至低压瓦斯系统等方式进行回收,不宜回收的至火炬等焚烧处理装置焚烧
非正常工况排放	装置检维修过程管理宜数字化,计量吹扫气量、温度、压力等参数;宜通过辅助管道和设备等建立蒸罐、清洗、吹扫产物密闭排放管网	检修产生的液体物料应进入带有废气处理装置的污油罐、酸性水罐和污水处理 场
	选用适宜的清洗和吹扫介质	在难以建立密闭蒸罐、清洗、吹扫产物密闭排放管网的情况下,采用移动式设 备处理检修过程排放废气

排放源项	预防技术	治理技术
冷却塔、循环水冷却系统	宜采用密闭式循环水冷却系统 为避免影响循环水质,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	石化企业每六个月至少开展一次循环水塔和含VOCs物料换热设备进出口总有机碳(TOC)或可吹扫有机碳(POC)监测工作,出口浓度大于进口浓度10%的,要溯源泄漏点并及时修复
采样过程排 放	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

### 附录 A

# (资料型附录)

# 石油炼制工艺流程及主要产污环节

# 表 A.1 石油炼制行业主要生产工艺

序号	级别	工艺	子工艺
			常压蒸馏
1		分离工艺	减压蒸馏
		分离工艺         常压 整	轻烃回收
			热裂化和催化裂化
			重整
2		石油转化工艺	聚合
	石油炼制工业		
3		石油精制工艺	
4	公用单元	原料和产品储运 —	
-			
5	公用单元	辅助设施	
			火炬

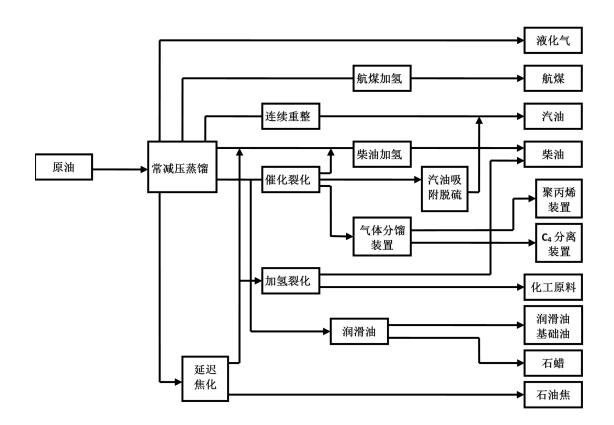


图 A.1 石油炼制系统工艺流程图

### 附录 B

# (资料型附录)

# 非正常工况及异常情况记录要求

# 表 B.1 非正常工况及异常情况记录信息

序号	主要内容	具体指标
1	设备异常起止时间	异常开始时刻
2	以	异常停止时刻
3		污染物名称
4	污染物排放情况	排放浓度
5		排放量
6	事件原因	/
7	是否向当地生态环境主管部门报告	/
8	处理、维修、整改情况	/

# 浙江省制药行业挥发性有机物污染防治可行技术指南

浙江省生态环境厅 2020年9月

# 目 次

前	言	1
1	适用范围	2
2	规范性引用文件	2
	术语和定义	
4	生产工艺与 VOCs 产排情况	4
5	污染预防技术	4
6	污染治理技术	6
7	环境管理措施	9
8 V	VOCs 污染防治可行技术	.11
附	录 A	. 13
附	录 B	. 14

# 前言

为贯彻《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》《浙江省大气污染防治条例》,防治挥发性有机物(VOCs)污染,推动制药行业污染防治技术进步,制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据,可作为浙江省制药行业污染防治工作的参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位: 台州市环境科学设计研究院有限公司、浙江工业大学、浙江恒诺环保 科技有限公司。

### 1 适用范围

本指南适用于制药行业生产过程中产生的挥发性有机物污染控制。

### 2 规范性引用文件

本指南引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用 于本指南。凡是未注明日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本指南。

GB14554 恶臭污染物排放标准

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准

GB 37823 制药工业大气污染物排放标准

GB/T 4754-2017 国民经济行业分类

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

HJ 944 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范总则(试行)

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 1093 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

AQ/T 4274 局部排风设施控制风速检测与评估技术规范

DB 33/2015 化学合成类制药工业大气污染物排放标准

DB 33/923 生物制药工业污染物排放标准

《浙江省化学原料药产业环境准入指导意见》

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

### 3.1 制药行业

GB/T 4754—2017 中规定的化学药品原料药制造(C271)、化学药品制剂制造(C272)、中药饮片加工(C273)、中成药生产(C274)、兽用药品制造(C275)。

### 3.2 工艺废气

制药行业生产工艺过程中排放的废气,包括配制、合成、提取、结晶、离心、过滤、干燥、精制、包装、溶剂回收等工艺排气,以及真空泵等辅助设备排气等。

### 3.3 发酵废气

发酵类化学原料药(医药中间体)生产过程中,从微生物发酵罐排出的含生物代谢物质的废气,也包括发酵罐清洗、消毒过程中向外排放的含污染物的蒸汽。

### 3.4 挥发性有机物(VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征 VOCs 总体排放情况时,根据行业特征和环境管理要求,可采用总挥发性有机物(以 TVOC表示)、非甲烷总烃(以 NMHC表示)作为污染物控制项目。

### 3.5 密闭

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

### 3.6 密闭空间

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭 式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时,以及依法设立的排气筒、通风口外,门窗及其他开口(孔)部位应随时保持关闭状态。

### 3.7 污染预防技术

为减少污染物排放,在生产过程中采用避免或减少污染物产生的技术。

### 3.8 污染治理技术

在污染物产生后,为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

### 3.9 环境管理措施

企事业单位内,为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

### 3.10 污染防治可行技术

根据一定时期内环境需求和经济水平,在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术、环境管理措施,使污染物排放稳定达到污染物排放标准、规模应用的技术。

### 4 生产工艺与 VOCs 产排情况

### 4.1 生产工艺

### 4.1.1 化学合成制药

化学合成制药生产过程主要以化学原料为起始反应物,以化学反应及萃取、浓缩、精制、固液分离、干燥等后处理为主。其中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,精制过程包括溶解、脱色过滤、结晶、离心等过程。工艺流程见附录 A-图 A.1。

### 4.1.2 生物发酵制药

生物发酵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。提取包括从滤液中提取和

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。工艺流程见附录 A-图 A.2。

### 4.2VOCs 产排特征

### 4.2.1 化学合成制药

化学合成制药产生的废气种类主要包括有机废气、无机废气、恶臭和粉尘。其中有机废气主要来自蒸馏、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,根据企业使用产生的挥发性有机物质不同,排放的大气污染物主要包括酯类、醇类、酮类、醚类、卤化烃、烷烃类、烯烃类等溶剂废气;无机废气主要来自使用酸、碱调节 pH 值时产生的酸性或碱性废气,排放的大气污染物主要包括氯化氢、硫酸烟雾、氨气等;恶臭主要来自于污水站、固废堆场等,粉尘主要来自于粉碎、干燥等工序。废气产排特征见附录 A—表 A.1。

### 4.2.2 生物发酵制药

发酵类药物生产过程产生的废气主要包括发酵尾气(工艺恶臭)、有机废气、含尘废气、无机废气及废水处理装置产生的恶臭气体。发酵尾气气量大,主要成分为空气和二氧化碳,同时含有少量培养基物质以及发酵后期细菌产生抗生素时的菌丝气味,直接排放对厂区周边大气环境质量影响较大。有机废气主要产生于分离提取等生产工序。废气产排特征见附录A—表 A.2。

### 5 污染预防技术

### 5.1 原辅料替代技术

#### 5.1.1 无毒无害原料替代技术

采用无毒、无害或低毒、低害的原料替代高毒和难以去除高毒的原料,减少 VOCs 的产生量和降低 VOCs 特征组分的毒性。

在化学合成中,采用水性洗涤液取代其他溶剂、溶液;选择毒性低的或活性保持时间长的、不易流失的催化剂等;使用未经暴露(氧化、蒸发)和无杂质与未受到污染的原料;设备清洗时选用不腐蚀设备且本身易被清除的清洁剂等。

### 5.1.2 酶促、无溶剂技术

适用于抗生素类等药物的生产,使用生物酶作为催化剂制药,减少原辅材料种类,提高原辅材料利用效率,减少有机化学品在运输、贮藏和使用过程中的 VOCs 产排。

### 5.2 物料储存过程

### 5.2.1 储罐气相平衡管技术

在储罐和槽车之间设置气相平衡管,采用气相平衡原理使呼吸尾气形成闭路循环,消除

因压力变化产生的呼吸气, 避免废气外排。

### 5.2.2 储罐氮封技术

氮封系统结合呼吸阀,自动调节罐内压力的变化,根据设置的压力自动补充氮气和排出 废气,确保系统内压力平衡,减少直接外排。

### 5.3 物料分离过程

### 5.3.1 液膜分离技术

利用混合物各种成分渗透性能的差异来实现分离、浓缩或是提纯。在液膜法中提取和解 吸同时完成,提高分离效率,降低有机原辅料消耗量。

### 5.3.2 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,减少有机溶剂使用量。

### 5.3.3 无机陶瓷组合膜分离技术

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,可代替板框过滤等传统工艺设备,提高设备密闭性,减少有机原辅料挥发。适用于各类制药行业生产过程的分离、精制与浓缩,尤其是发酵类制药。

### 5.3.4 纳滤分离浓缩技术

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。

### 5.3.5 移动式连续离子交换技术

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,减少树脂和洗涤水用量,洗脱剂消耗相应减少,产品总收率有所提高,单位产品原料消耗减少。适用于制药过程分离及精制工艺。

### 5.3.6 高效动态轴向压缩工业色谱技术

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。

### 6 污染治理技术

### 6.1 一般原则

应加强对制药行业生产工艺过程废气的收集,减少 VOCs 无组织排放。VOCs 无组织废气的收集和控制应符合 GB 37822 的要求,废气收集技术可参考附录 B。

高浓度 VOCs 废气,优先采用冷凝、吸附回收等技术对废气中的 VOCs 回收利用,并辅以催化燃烧、热力燃烧等治理技术实现达标排放及 VOCs 减排。采用燃烧法 VOCs 治理技术产生的高温废气宜进行热能回收。

中、低浓度 VOCs 废气,有回收价值时宜采用吸附技术回收处理,无回收价值时优先采用吸附浓缩-燃烧技术处理。

含非水溶性组分的废气不得仅采用水或水溶液洗涤吸收方式处理,原则上禁止将高浓度 废气直接与大风量、低浓度废气混合后处理。

### 6.2 吸附法

该技术利用吸附剂(活性炭、活性炭纤维、分子筛等)吸附废气中的 VOCs 污染物,使 之与废气分离,简称吸附技术,主要包括固定床吸附技术、移动床吸附技术、流化床吸附技术、旋转式吸附技术。制药行业常用的吸附技术为固定床吸附技术和旋转式吸附技术。配套 吸附处理单元的含尘、含气溶胶、高湿废气、高温废气,应事先采用高效除尘、除雾装置、 冷却装置等进行预处理。

### 6.2.1 固定床吸附技术

该技术适用于低浓度、无回收价值工艺废气的治理。吸附过程中吸附剂床层处于静止状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离。制药行业一般使用活性炭颗粒、活性炭纤维作为吸附剂。应根据污染物处理量、处理要求等定时再生或更换吸附剂以保证治理设施的去除效率。入口废气 VOCs 浓度宜低于 8000mg/m³, 颗粒物浓度宜低于 1mg/m³, 温度宜低于 40℃,相对湿度(RH)宜低于 80%。若废气中的污染物易在活性炭存在时发生聚合、交联、氧化等反应,不宜采用活性炭吸附技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。活性炭吸附材料通过解吸而循环利用,脱附的 VOCs 可通过冷凝技术进行回收或通过燃烧技术进行销毁。

### 6.2.2 旋转式吸附技术

该技术适用于工况相对连续稳定的工艺产生的无组织废气或混合废气收集后的预浓缩。 吸附过程中废气与吸附剂床层呈相对旋转运动状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离,一般包括转轮式、转筒(塔)式。制药行业一般使用分子筛作为吸附剂,用于低浓度 VOCs 废气的预浓缩,脱附废气一般采用催化燃烧或蓄热燃烧技术进行治理。入口废气颗粒物浓度 宜低于 1mg/m³,温度宜低于 40℃,相对湿度 (RH)宜低于 80%。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。转轮中沸石分子筛含量不宜低于 50% (wt%),设计风速不宜高于 3.5m/s,转轮厚度不宜低于 400mm。

### 6.3 燃烧法

通过热力燃烧或催化燃烧的方式,使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,简称燃烧技术,制药行业常用的燃烧技术包括热力燃烧技术(TO)、蓄热燃烧技术(RTO)、催化燃烧技术(CO)。处理含腐蚀性废气,应采用高效水喷淋装置、酸/碱喷淋吸收装置等进行预处理。应控制进入燃烧系统的废气中卤化物的含量,可采用大孔树脂吸附等工艺进行预处理。

### 6.3.1 热力燃烧技术(TO)

该技术适用于中、高浓度且无回收价值的工艺废气治理。该技术采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术产生的高温废气宜进行热能回收,并用于烘干工序。

### 6.3.2 蓄热燃烧技术(RTO)

该技术适用于废气成分变化较大的中、高浓度工艺废气治理。采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对燃烧产生的热量蓄积、利用。低浓度的无组织废气收集后,宜采用吸附技术进行预浓缩,再经 RTO 治理。采用固定换热床的 RTO 装置宜设计不少于三室,技术参数应满足 HJ 1093 的相关要求。

### 6.3.3 催化燃烧技术 (CO)

该技术适用于中、高浓度常规工艺废气的治理。在催化剂作用下,废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。制药行业采用的典型治理技术路线为"活性炭吸附/旋转式分子筛吸附浓缩+CO"。当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等可能致催化剂中毒物质时,不宜采用此技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 的相关要求。

### 6.4 冷凝法

该技术适用于高浓度废气或具备回收价值的工艺废气治理。利用物质在不同温度下的饱和蒸汽压不同,通过降低温度或提高压力,使废气中的挥发性有机成份冷凝分离。在处理高浓度有机废气时可直接采用冷凝工艺,在处理中、低浓度具备回收价值的废气时采用的典型治理技术路线为"活性炭吸附+氮气再生+冷凝回收"。采用该技术能够产生经济效益,回收溶剂使量越大,经济效益越明显。

### 6.5 喷淋吸收法

该技术适用于水溶性或酸碱废气的治理。使废气中的污染物与吸收剂充分接触,从而达到污染物去除的目的,根据吸收原理的不同,喷淋吸收法可分为物理吸收和化学吸收。制药行业常采用的喷淋吸收技术包括水喷淋吸收与化学喷淋吸收。

### 6.5.1 水喷淋吸收法

该技术适用于水溶性工艺废气的治理。利用有机醇、有机酸等组分易溶解于水的特点,

在废气通过水喷淋塔时,易溶解组分被喷淋液吸收,达到净化目的。

### 6.5.2 化学喷淋吸收法

该技术适用于酸性、碱性工艺废气的治理。利用有机酸、有机胺等组分易与吸收剂发生 化学反应的特点,在废气通过化学喷淋塔时,VOCs组分与吸收剂反应,达到净化目的。

### 6.6 生物法

该技术适用于污水站废气的治理。利用污水站废气中的 VOCs 及恶臭组分易生物降解的特点,在废气通过负载微生物的装置时,利用微生物降解废气中的 VOCs 及恶臭组分。制药行业采用的典型治理技术路线包括生物滤池、生物滴滤、生物洗涤等。生物法能耗低、运行费用少,其局限性在于污染物在传质和降解过程中需要有足够的停留时间,增加了设备的占地面积和投资成本。

### 7环境管理措施

### 7.1 一般原则

企业应根据实际情况优先采用污染预防技术,若仍无法稳定达标排放,应采用适合的末端治理技术。

加强生产设备的使用、维护和维修管理、保证设备正常运行。

持续开展清洁生产,建立健康安全环境管理体系。

### 7.2 环境管理制度

企业应按照 HJ 944 的要求建立台账,记录含 VOCs 原辅材料的名称、采购量、使用量、 回收量、废弃量、去向、VOCs 含量,污染治理设施的工艺流程、设计参数、投运时间、启 停时间、温度、风量,过滤材料更换时间和更换量,吸附剂脱附周期、更换时间和更换量, 催化剂更换时间和更换量等信息。台账保存期限不少于三年。

制定开停车、检维修、生产异常等非正常工况的操作规程和污染控制措施。加强操作管理,减少非计划停车及事故工况发生频次。

建立健全各项环境保护管理制度,包括环保设施运行管理制度、废气处理设施定期保养制度、废气监测制度、危废处理处置制度。

加强操作运行管理,建立并执行岗位操作规程,制定应急预案,定期对员工进行技术培训和应急演练。

#### 7.3 无组织排放控制措施

### 7.3.1 储存和贮存过程控制措施

储存真实蒸气压≥76.6kPa 的挥发性有机液体储罐,应采用低压罐、压力罐或其他等效措施。

储存真实蒸气压>10.3kPa 但<76.6kPa 且储罐容积>30m3 的挥发性有机液体储罐,应符合

### 下列规定之一:

- a)采用浮顶罐。对于内浮顶罐,浮顶与罐壁之间应采用浸液式密封、机械式鞋形密封等高效密封方式;对于外浮顶罐,浮顶与罐壁之间应采用双重密封,且一次密封应采用浸液式密封、机械式鞋形密封等高效密封方式。
  - b)采用固定顶罐,排放的废气应收集处理并满足 GB 37823 的标准。
  - c) 采用气相平衡系统。
  - d) 采取其他等效措施。

车辆中转、装卸过程应设置密闭充装设施,充装设施应设有快速鹤管接头或平衡管等方式。

鼓励采用先进的装卸系统,油罐车可配备相应的油气回收系统,油气回收系统可采用深冷、吸附-回收、膜分离等技术或组合技术。

推行 LDAR 技术,对全厂挥发性有机物料的储罐及配套的管线、阀门、法兰、泵、密封件、机泵、压缩机等易发生泄漏的点位,开展定期检测并及时修复。

加强新型密封材料的引进和使用,并加强密封管理。

### 7.3.3 物料输送过程控制措施

液体物料采用管道输送与投料,在储罐和反应釜之间实现管道化送料,并设流量计量装置,物料计量后输送至反应釜。易燃、易爆、易挥发的物料,除工艺要求外,不宜采用高位槽计量,宜采用定量输送方式。对于工艺要求必须使用高位槽计量的,易燃、易爆、易挥发物料的高位槽宜设置氮封设施,高位槽与中间槽、罐区储罐应设置气相平衡管,高位槽与料桶间宜设置气相平衡管,尾气应接入废气处理系统。

淘汰水冲泵,优先使用液环泵、无油立式机械真空泵等密闭性较好的真空设备,安装缓冲罐并设置两级冷凝装置。输送易燃及有毒、有害液体化工物料,采用屏蔽泵、隔膜泵、磁力泵等无泄漏的泵或管道输送液体物料。间歇生产单元应采用全过程氮气保护自动控制系统,单元系统内的设备之间输送介质宜在避免交叉污染的情况下采用气相平衡管技术。

固体物料采用密闭式重力输送与投料,在直接投料的基础上增加设备,并进行密闭化改进,加料时打开反应系统连接废气收集系统的阀门,使物料在重力作用下自动加入至反应系统。

### 7.3.4 离心分离过程控制措施

淘汰敞口压滤机、板框式的明流压滤机,选用密闭式、自动化程度较高的压滤机。可根据物料的特性选用如"过滤-洗涤"二合一机、"过滤-洗涤-干燥"三合一机、立式全自动压滤机等。

淘汰敞开式、人工卸料离心机,采用密闭式、自动化程度较高的离心机。涉及到易燃、易爆、有毒、有腐蚀物料的离心机,选用密闭式自动卸料离心机;不能选用自动卸料离心机

的,应设置独立离心区域,并设局部强制通风设施,排风应经收集处理后再排放。

采用隔膜式压滤机、全密闭压滤罐、"三合一"、自动下出料离心机等封闭性好的固液分离设备。

液液分离设备,采用连续密闭分离装置,优先采用萃取离心机、连续萃取塔等。淘汰采 用普通釜式分离的设备。

### 7.3.5 干燥过程控制措施

物料干燥应在密闭设备中进行,工艺条件和厂房设施允许的情况下,宜优先选用过滤洗涤干燥三合一机,以减少物料的转移,降低有害物质泄漏和有机溶剂挥发。工艺条件或者厂房层高等客观原因不适合选用过滤干燥一体机的,宜优先选用干燥效率高的双锥真空干燥机,单锥螺旋干燥机、闪蒸干燥机等。

干燥设备的进料和出料应采取相对密闭的措施,进出料区域应设置强制通风设施,排风 经除尘器除尘后再排放。含有机溶剂的物料避免使用热风循环烘箱。

### 7.3.6 开停工(车)过程控制措施

载有 VOCs 物料的设备及管道在开停工(车)、检维修和清洗时,应在退料阶段将残存物料退净,并用密闭容器盛装,退料过程废气应排至 VOCs 废气处理系统;清洗及吹扫过程排气应排至 VOCs 废气收集处理系统。

### 7.4 污染治理设施的运行维护

企业应按照相关法律法规、标准和技术规范等要求运行污染治理设施,并定期进行维护和管理,保证治理设施正常运行,污染物排放应符合 GB 16297、GB 37823、GB 14554 等的要求。

企业应按照 GB/T 16157 技术规范的要求,设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

### 8 VOCs 污染防治可行技术

### 8.1 污染预防可行技术

VOCs 污染预防可行技术见表 8.1。

### 表 8.1 VOCs 污染预防可行技术

类别	预防技术	技术适用条件
原辅料替代	无毒无害原料替代	适用于化学合成制药、生物发酵制药过程
<b>原拥杆省</b> 代	酶促、无溶剂技术	适用于抗生素类药品制造
14-101 04-	储罐气相平衡管技术	适用于储存易挥发有机原料的固定顶储罐
物料储存	储罐氮封技术	适用于储存易燃易爆物料的固定顶储罐
	液膜分离技术	
	双水相萃取技术	
物料分离	无机陶瓷组合膜分离技术	] 适用于化学合成制药、生物发酵制药物料分离过
初行为两	纳滤分离浓缩技术	程
	移动式连续离子交换技术	
	高效动态轴向压缩工业色谱技术	

# 8.2 污染治理可行技术

VOCs 污染治理可行技术见表 8.2。

### 表 8.2 VOCs 污染治理可行技术

类别	治理技术	技术适用条件
	固定床吸附技术	适用于低浓度、无回收价值工艺废气的治理
吸附法	<b>站柱于昭阳廿</b> 末	适用于工况相对连续稳定的工艺产生的无组织废气或混合废气收集后的
	旋转式吸附技术 	预浓缩
	热力燃烧技术	适用于中、高浓度且无回收价值的工艺废气治理
燃烧法	蓄热式燃烧技术	适用于成分变化较大的中、高浓度工艺废气治理
	催化燃烧技术	适用于中、高浓度常规工艺废气的治理,或是吸附浓缩后的脱附废气处理
冷凝法	冷凝技术	适用于高浓度废气或具备回收价值的工艺废气治理
t. 11 at 11.	水喷淋吸收技术	适用于水溶性工艺废气的治理
喷淋吸收   法	化学喷淋吸收技	适用于酸性、碱性工艺废气的治理
	术	也用   敗性、 物性上 ( ) 似 ( ) 阳 性
生物法	生物处理技术	适用于易生物分解的废气治理, 例如污水站废气的治理

### 附录 A

### (资料型附录)

### 制药工艺流程及主要产物环节

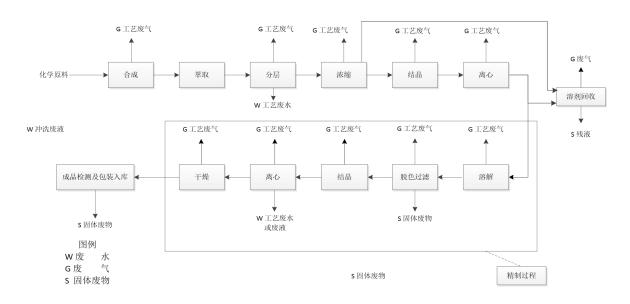


图 A.1 化学合成类生产工艺及排污环节

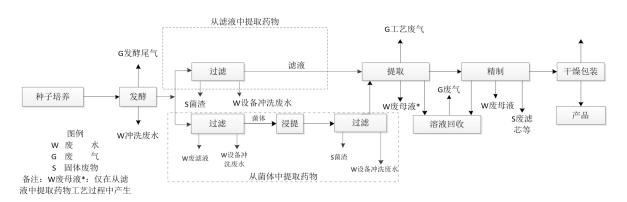


图 A.2 发酵类生产工艺及排污环节

# 表 A.1 化学合成类主要废气来源及特征

废气来源	产污环节	污染物类型
反应过程	投料卸料	粉尘、有机废气、无机废气
<u> </u>	合成	有机废气、无机废气
	溶剂回收	有机废气
   后处理过程	固液分离	有机废气、无机废气、恶臭
// // // // // // // // // // // // //	干燥	有机废气、无机废气
	出料	粉尘、有机废气、无机废气
物料输送	输送泵	   有机废气、无机废气
10/17/11/20	真空泵	有机级 (、 ) 心机级 (
雄明沿旅	污水处理站	恶臭气体、无机废气、沼气
辅助设施	危险固废堆场	恶臭气体
物料储存	密闭储罐呼吸口	有机废气、无机废气
物料循符	非密闭储槽	有机废气、无机废气

# 表 A.2 发酵类药物生产主要废气来源及特征

废气来源	产污环节	污染物类型
	发酵	发酵尾气 (工艺恶臭)
   反应过程	提取	有机废气、无机废气
X M 过住	溶剂回收	有机废气
	干燥	含尘废气
物料输送	输送泵	有机废气、无机废气
10/1十十 区	真空泵	有机 <b>放</b> (、 <i>心</i> 机放 (
样出办故	污水处理站	恶臭气体、无机废气、沼气
辅助设施	危险固废堆场	恶臭气体
物料储存	密闭储罐呼吸口	有机废气、无机废气
初杆陌行	非密闭储槽	有机废气、无机废气

### 附录 B

### (资料型附录)

### 制药生产废气收集技术

### B.1 废气收集的一般规定

应根据废气性质、排放方式及污染物种类、浓度等,分类收集制药生产过程产生的废气。 废气收集系统应与生产设备同步运行,当发生故障维修时,应同步停止生产设备的运行。

废气收集系统应采用技术经济合理的密闭方式,在负压下运行,具有耐腐、气密性好的特性,同时考虑具备阻燃和抗静电等性能,并结合其他专业设备的运行、维护需要,设置观察口、呼吸阀等设施。

采用整体收集并且有人员在密闭空间中作业时,废气收集系统风量应同时考虑控制风速和有害物质的接触限值;气流组织宜确保送风或补风先经过人员呼吸带,并保证空间内无废气滞留死角。

设置有采暖设备或空调的车间,废气宜优先采用局部收集措施。

废气排风量应纳入车间的风量平衡计算;对于有洁净度和压差要求的车间,压差控制应考虑排风量的影响。

废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行,若处于正压状态,应对输送管道组件的密封点进行泄漏检测,泄漏检测值不应超过 500μmol/mol,亦不应有感官可察觉泄漏。废气收集的管路系统宜设置用于调节风量平衡的调节阀门。

废气收集系统宜避免横向气流干扰。

### B.2 工艺过程废气收集

以"分质分类、资源回收"为原则,首先应根据有机、无机废气的类别进行区分,废气混合后能够进行二次化学反应或者爆炸的废气须单独收集,其次对于有机废气含卤化物和不含卤化物有机废气进行分类收集、分类处置。

对于产生逸散有机废气的设备,宜采取密闭、隔离和负压操作措施,在确定密闭罩吸风口位置、结构和风速时,应使罩口呈微负压状态,罩内负压均匀,防止有害气体外逸,并避免物料被抽走。

制药行业工艺废气 VOCs 收集方式参考表 B.1。

# 表 B.1 制药行业工艺废气收集方式

工艺过程	产生位置	污染物排放方式	<b></b>
	密闭贮罐受液时	间歇	溶剂储罐设置氮封、大呼吸采用平衡管
物料贮存	非密闭贮槽、贮 罐	连续	设置氮封、呼吸阀+冷凝装置
	泵输送	贮槽处间歇排放	设呼吸阀
物料输送	真空抽料	间歇	水环泵设置冷却装置,排气口接入废气管道、呼吸口 接入废气管路
1/L 4/J	高位槽投料	反应釜中物料连续	通过废气管路排放
投料	泵投料	排放	通过废气管路排放
反应过程	常压反应	间歇	两级梯度冷凝后、接入废气管路
反应后放空	常压反应	间歇	设呼吸阀门、接入废气管路
減压回收	水环泵抽气	连续	水环泵排气口接入废气管道、呼吸口接入废气管路
减压回收	呼吸口, 放空罐	连续	两级梯度冷凝后、接入废气管路
过滤、离心后卸料	挥发	间歇	吸风罩接废气管路
车间	无组织散放	强力引风、引风负 压	引风至总废气处理系统
污水站	无组织散放	连续	引风至总废气处理系统
危废转运	无组织散放	间隙	闭密容器,及时转运至固定场所
固废堆放	无组织散放	连续	闭密容器、固定场所

# 浙江省精细化工行业挥发性有机物污染防治可行技术指南

浙江省生态环境厅 2020年9月

# 目 次

前	言	1
	适用范围	
2	规范性引用文件	2
3	术语和定义	2
	生产工艺与 VOCs 产排情况	
5	污染预防技术	4
6	污染治理技术	6
7	环境管理措施	9
8	VOCs 污染防治可行技术	.11
附	·录 A	. 13
附	·录 B	. 14

# 前言

为贯彻《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》《浙江省大气污染防治条例》,防治挥发性有机物(VOCs)污染,推动精细化工行业污染防治技术进步,制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据,可作为浙江省精细化工行业污染防治工作的 参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位:浙江省生态环境科学设计研究院、浙江工业大学、浙江省环境科技有限公司。

### 1 适用范围

本指南适用于精细化工行业生产过程中产生的挥发性有机物污染控制。

### 2 规范性引用文件

本指南引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用 于本指南。凡是未注明日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本指南。

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 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准

GB 37824 涂料、油墨及胶粘剂工业污染物排放标准

GB/T 4754-2017 国民经济行业分类

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

HJ 944 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范总则(试行)

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 1093 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

### 3.1 精细化工行业

GB/T 4754—2017 中规定的涂料、油墨、颜料及类似产品制造(C264)、化学试剂和助剂制造(C2661)、专项化学用品制造(C2662)、文化用信息化学品制造(C2664)、医学生产用信息化学品制造(C2665)、环境污染处理专用药剂材料制造(C2666)、其他专用化学产品制造(C2669)、日用化学产品制造(C268)。

### 3.2 挥发性有机物

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征 VOCs 总体排放情况时,根据行业特征和环境管理要求,可采用总挥发性有机物(以 TVOC表示)、非甲烷总烃(以 NMHC表示)作为污染物控制项目。

#### 3.3 密闭

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

### 3.4 密闭空间

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭

式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时,以及依法设立的排气筒、通风口外,门窗及其他开口(孔)部位应随时保持关闭状态。

### 3.5 污染预防技术

为减少污染物排放,在生产过程中采用避免或减少污染物产生的技术。

### 3.6 污染治理技术

在污染物产生后,为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

### 3.7 环境管理措施

企事业单位内,为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

### 3.8 污染防治可行技术

根据一定时期内环境需求和经济水平,在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术、环境管理措施,使污染物排放稳定达到污染物排放标准、规模应用的技术。

### 4 生产工艺与 VOCs 产排情况

### 4.1 生产工艺

精细化工生产工艺根据可分为有化学反应类和复配类。有化学反应类工艺主要包括进料、反应、分离等环节,复配类工艺主要包括进料、混合、罐装等环节。工艺流程见附录 A-图 A.1 和图 A.2。

### 4.2VOCs 产排特征

精细化工生产过程中,在物料储存和装卸、反应或混合过程、物料转移分离干燥、开停工(车)、检维修、废水收集处理、危废暂存及设备的密封点都有可能产生 VOCs 废气。

常见废气源包括储罐呼吸废气、物料装卸排气、反应或混合废气、真空泵尾气、离心废气、干燥或烘干废气等。

### 5 污染预防技术

### 5.1 泄漏检测与修复(LDAR)

精细化工企业中载有气态 VOCs 物料、液态 VOCs 物料的设备与管线组件的密封点≥2000 个,应开展泄漏检测与修复工作。通过对装置潜在泄漏点进行检测,及时发现存在泄漏现象 的组件,并进行修复或替换,进而实现降低泄漏排放。

### 5.2 设备或工艺革新技术

精细化工企业应优先采用全密闭、连续化、自动化等生产技术。

### 6 污染治理技术

### 6.1 一般原则

应加强对精细化工生产工艺过程废气的收集,减少 VOCs 无组织排放。VOCs 无组织废气的收集和控制应符合 GB 37822 的要求,废气收集技术可参考附录 B。

高浓度 VOCs 废气,优先采用冷凝、吸附回收等技术对废气中的 VOCs 回收利用,并辅以催化燃烧、热力燃烧等治理技术实现达标排放及 VOCs 减排。采用燃烧法 VOCs 治理技术产生的高温废气宜进行热能回收。

中、低浓度 VOCs 废气,有回收价值时宜采用吸附技术回收处理,无回收价值时优先采用吸附浓缩-燃烧技术处理。

含非水溶性组分的废气不得仅采用水或水溶液洗涤吸收方式处理,原则上禁止将高浓度 废气直接与大风量、低浓度废气混合。

### 6.2 吸附法

该技术利用吸附剂(活性炭、活性炭纤维、分子筛等)吸附废气中的 VOCs 污染物,使之与废气分离,简称吸附技术,主要包括固定床吸附技术、移动床吸附技术、流化床吸附技术、旋转式吸附技术。精细化工行业常用的吸附技术为固定床吸附技术和旋转式吸附技术。配套吸附处理单元的含尘、含气溶胶、高湿废气、高温废气,应事先采用高效除尘、除雾装置、冷却装置等进行预处理。

### 6.2.1 固定床吸附技术

该技术适用于精细化工行业含卤代烃或或其他低浓度 VOCs 废气的治理。吸附过程中吸附剂床层处于静止状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离。含卤代烃废气一般使用大孔树脂作为吸附剂,其他低浓度废气一般使用活性炭作为吸附剂。应根据污染物处理量、处理要求等定时再生或更换吸附剂以保证治理设施的去除效率。入口废气颗粒物浓度宜低于1mg/m³,温度宜低于 40℃,相对湿度(RH)宜低于 80%。若废气中的污染物易在活性炭存在时发生聚合、交联、氧化等反应,不宜采用活性炭吸附技术。该技术的技术参数应满足HJ 2026 的相关要求。吸附材料通过解吸而循环利用,脱附的 VOCs 可通过冷凝技术进行回收或通过燃烧技术进行销毁。

### 6.2.2 旋转式吸附技术

该技术适用于精细化工行业工况相对连续稳定的低浓度废气收集后的预浓缩。吸附过程中废气与吸附剂床层呈相对旋转运动状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离,一般包括转轮式、转筒(塔)式。精细化工行业一般使用分子筛作为吸附剂,用于低浓度 VOCs 废气的预浓缩,脱附废气一般采用催化燃烧或蓄热燃烧技术进行治理。入口废气颗粒物浓度宜低于 1mg/m³,温度宜低于 40℃,相对湿度(RH)宜低于 80%。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。转轮中沸石分子筛含量不宜低于 50%(wt%),设计风速不宜高于3.5m/s,转轮厚度不宜低于 400mm。

### 6.3 燃烧法

通过热力燃烧或催化燃烧的方式,使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,简称燃烧技术,精细化工行业常用的燃烧技术包括热力燃烧技术(TO)、蓄热燃烧技术(RTO)、催化燃烧技术(CO)、蓄热催化燃烧技术(RCO)。处理含腐蚀性废气,应采用高效水喷淋装置、酸/碱喷淋吸收装置等进行预处理。应控制进入燃烧系统的废气中卤化物的含量,可采用大孔树脂吸附等工艺进行预处理。

### 6.3.1 热力燃烧技术(TO)

该技术适用于精细化工行业高浓度 VOCs 废气的治理。该技术采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术产生的高温废气宜进行热能回收,并用于烘干工序。

### 6.3.2 蓄热燃烧技术 (RTO)

该技术适用精细化工行业中、高浓度 VOCs 废气的治理。采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对燃烧产生的热量蓄积、利用。 无组织废气收集后,宜采用吸附技术进行预浓缩,再经 RTO 治理。采用固定换热床的 RTO 装置宜设计不少于三室,技术参数应满足 HJ 1093 的相关要求。

### 6.3.3 催化燃烧技术 (CO)

该技术适用于精细化工行业中、高浓度 VOCs 废气的治理。在催化剂作用下,废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。 当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等可能致催化剂中毒物质时,不宜采用此技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 的相关要求。

### 6.3.4 蓄热催化燃烧技术(RCO)

该技术适用于精细化工行业中、高浓度 VOCs 废气的治理。在催化剂作用下,废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对反应产生的热量蓄积、利用。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等可能致催化剂中毒物质时,不宜采用此技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 相关要求。

### 6.3.5 锅炉/工艺炉热力燃烧技术

该技术适用精细化工行业低浓度 VOCs 废气的治理。将产生的 VOCs 直接引入到现有供电锅炉、供热锅炉、工艺加热炉或其它非废气处理专用的焚烧炉,采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。锅炉/工艺炉热力燃烧技术应充分考虑生产工艺需求及安全性。

### 6.4 冷凝法

该技术适用于精细化工行业含卤代烃或其他高浓度、高纯度 VOCs 废气的治理。将废气

降温至 VOCs 露点以下,使 VOCs 凝结为液态,并与废气分离,简称冷凝技术。精细化工行业含卤代烃废气采用的典型治理技术路线为"大孔树脂吸附-脱附+冷凝回收"。采用该技术能够产生经济效益,卤代烃或其他 VOCs 回收量越大,经济效益越明显。

### 6.5 喷淋吸收法

该技术适用于精细化工行业水溶性、酸碱性废气或污水站废气的治理。使废气中的污染物与吸收剂充分接触,从而达到污染物去除的目的,根据吸收原理的不同,喷淋吸收法可分为物理吸收和化学吸收。精细化工行业常采用的喷淋吸收技术包括水喷淋吸收与化学喷淋吸收。

### 6.5.1 水喷淋吸收法

该技术适用于精细化工行业水溶性废气的治理。利用醇、醚、醛类等组分易溶解于水的特点,在废气通过水喷淋塔时,易溶解组分被喷淋液吸收,达到净化目的。

### 6.5.2 化学喷淋吸收法

该技术适用于精细化工行业污水站或酸碱废气的治理。利用恶臭组分或酸、碱组分易与 吸收剂发生化学反应的特点,在废气通过化学喷淋塔时,恶臭组分或酸、碱组分与吸收剂反应,达到净化目的。

### 6.6 生物法

该技术适用于精细化工行业污水站废气的治理。利用恶臭组分易生物降解的特点,在废气通过负载微生物的装置时,利用微生物降解废气中的恶臭组分。生物法能耗低、运行费用少,其局限性在于污染物在传质和降解过程中需要有足够的停留时间,增加了设备的占地面积和投资成本。

### 7环境管理措施

### 7.1 一般原则

对于新建项目,应优先选取清洁生产水平高、工艺成熟、污染排放小、风险等级和能耗低的工艺,生产工艺应处于国际先进或国内先进水平,包括项目设计、生产工艺、装备水平、管理制度等方面均应位于先进水平。

禁止引进、使用和生产国家明令禁止的化学品,优先使用和生产环境友好型的化学品。 积极引导企业开展清洁生产审核,通过采用新技术、新工艺、新设备降低生产中的物耗、 能耗,最大限度地对资源进行回收利用,以减少 VOCs 废气的排放。

所有有机类原辅材料应采取密封存储和密闭存放,以减少 VOCs 无组织排放。

### 7.2 环境管理制度

企业应按照 HJ 944 的要求建立台账,记录含 VOCs 原辅材料的名称、采购量、使用量、 回收量、废弃量、去向、VOCs 含量,污染治理设施的工艺流程、设计参数、投运时间、启 停时间、温度、风量,过滤材料更换时间和更换量,吸附剂脱附周期、更换时间和更换量, 催化剂更换时间和更换量等信息。台账保存期限不少于三年。

制定开停车、检维修、生产异常等非正常工况的操作规程和污染控制措施。加强操作管理,减少非计划停车及事故工况发生频次。

### 7.3 无组织排放控制措施

### 7.3.1 储存和贮存过程控制措施

储存真实蒸气压≥76.6kPa 且储罐容积的挥发性有机液体储罐,应采用低压罐、压力罐或 其他等效措施。

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

- a)采用浮顶罐。对于内浮顶罐,浮顶与罐壁之间应采用浸液式密封、机械式鞋形密封等高效密封方式;对于外浮顶罐,浮顶与罐壁之间应采用双重密封,且一次密封应采用浸液式密封、机械式鞋形密封等高效密封方式。
- b)采用固定顶罐,排放的废气应收集处理并满足相关行业排放标准的要求(无行业排放标准的应满足 GB 16297 的要求),或者处理效率不低于 90%。
  - c) 采用气相平衡系统。
  - d) 采取其他等效措施。

车辆中转、装卸过程应设置密闭充装设施,充装设施应设有快速鹤管接头或平衡管等方式。

鼓励采用先进的装卸系统,油罐车可配备相应的油气回收系统,油气回收系统可采用深冷、吸附-回收、膜分离等技术或组合技术。

推行 LDAR 技术,对全厂挥发性有机物料的储罐及配套的管线、阀门、法兰、泵、密封件、机泵、压缩机等易发生泄漏的点位,开展定期检测并及时修复。

加强新型密封材料的引进和使用, 并加强密封管理。

#### 7.3.2 物料输送过程控制措施

主要物料输送宜采用磁力泵或屏蔽泵,减少相应的无组织废气排放。

原料桶与设备之间的物料转移,应优先选用隔膜泵,特殊情况可采用设有冷却装置的水环泵、液环泵或无油立式机械真空泵等密闭性较好的真空设备。

设备与设备之间的物料转移,应优先在设计环节使设备形成高差,使物料直接通过管道以重力流方式进行转移,特殊情况可采用设有冷却装置的水环泵、液环泵、无油立式机械真空泵或其他先进且密闭性较好的真空设备。

液体投料应采用底部给料或使用浸入管给料方式,投料和出料均应设密封装置或密闭区

域,不能实现密闭的应采用负压排气并收集至废气处理系统处理。

固体投料应安装固体投料器,特殊情况应设密封装置或密闭区域后,负压排气并收集至 废气处理系统处理。

输送泵、管线、阀门、法兰、连接头或导淋等易泄漏点,应制定 LDAR 计划,开展定期检测并及时修复,防止或减少跑、冒、滴、漏现象。

### 7.3.3 反应和混合过程控制措施

采用先进的生产工艺和装备,反应和混合过程均应采用密闭体系。

设置密闭取样分析系统,减少取样过程的无组织排放。

对于动密封,尤其是轴密封这类易重复泄漏的部件,加强日常保养,并制定 LDAR 计划,开展定期检测并及时更换维修。

### 7.3.4 物料分离与干燥过程控制措施

涉及易挥发有机溶剂的固液分离不得采用敞口设备,优先采用垂直布置流程,选用"离心/压滤-洗涤"二合一或"离心/压滤-洗涤-干燥"三合一的设备,通过合理布置实现全封闭生产。现有企业也可采用全自动隔膜式压滤机、全密闭压滤罐或下出料离心机等封闭性好的固液分离设备。

采用密闭式上出料离心机时,如物料散发无组织废气。则应设置独立的密闭间,并收集 废气后接入废气处理系统处理

压滤和离心产生的母液须密闭收集,母液槽的呼吸排气应设置平衡管或密闭收集后接入 废气处理系统处理。

宜使用"三合一"干燥设备、双(单)锥真空干燥机、闪蒸干燥机或喷雾干燥机等先进干燥设备。

活性、酸性、阳离子染料和增白剂等水溶性染料的制备,应原浆直接干燥,或通过膜过滤提高染料纯度及固含量后直接干燥。

对于恶臭类物料,应冷却至室温后再包装,防止物料热出料过程挥发产生大量废气;出料应采用全密闭包装系统,无法满足的企业须在包装点设置集气罩或将包装区隔离换风,收集后送废气处理系统处理。

干燥过程中产生的 VOCs 废气须冷凝回收有效成份后接入废气处理系统处理,鼓励干燥 尾气冷却除湿后循环回用,以进一步回收热值并减少排放。

### 7.3.5 废水收集和处理系统控制措施

车间中转池、污水站调节池、物化处理池、厌(缺)氧处理池、好氧处理池前段和污泥 浓缩池等易产生恶臭气体的单元须加盖密闭,恶臭废气收集处理。

湿污泥鼓励采用高压全自动隔膜压滤机压滤,宜采用内衬塑料薄膜袋的编织袋密闭包装,污泥干燥尾气应充分冷凝并密闭收集,污泥压滤、干燥和暂存间宜密闭收集处理。

### 7.3.6 危废储存间控制措施

厂内的暂存危废应参照危险化学品进行良好包装。其中液态危废采用储罐、防渗的密闭 地槽或外观整洁良好的密闭包装桶等,固态危废应采用内衬塑料薄膜袋的编织袋密闭包装, 半固态危废综合考虑其性状进行合理包装。

由于不良包装导致危废储存间产生严重异味,或超过厂区 VOCs 控制要求的,应对危废储存间进行密闭收集处理。

### 7.3.7 开停工(车)过程控制措施

载有 VOCs 物料的设备及管道在开停工(车)、检维修和清洗时,应在退料阶段将残存物料退净,并用密闭容器盛装,退料过程废气应排至 VOCs 废气处理系统;清洗及吹扫过程排气应排至 VOCs 废气收集处理系统。

### 7.4 污染治理设施的运行维护

企业应按照相关法律法规、标准和技术规范等要求运行污染治理设施,并定期进行维护和管理,保证治理设施正常运行,污染物排放应符合 GB 14554、GB 16297、GB 37822、GB 37824 等的要求。

企业应按照 GB/T 16157 技术规范的要求,设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

# 8 VOCs 污染防治可行技术

VOCs 污染防治可行技术见表 8.1。

表 8.1 VOCs 污染防治可行技术

治理技术	适用工况	备注
吸附-脱附+冷 凝回收	含卤代烃或其他低浓度 VOCs 废气	适宜废气温度<40℃,不含或少含酸性废气,不含高沸点或易聚合 VOCs 成分,定期进行废气监测
深度冷凝回收	高浓度 VOCs 废气	适用于含低沸点 VOCs、湿度较低、成分较简单的废气
直接燃烧法	高浓度 VOCs 废气	新建焚烧炉, 焚烧温度不低于 820℃, 不含或少含卤化物 VOCs
锅炉热力燃烧	低浓度 VOCs 废气	企业自备/公用锅炉或工艺焚烧炉,掺烧风量符合安全要求,并设有锅炉停炉检修、应急灯情况下的备用废气处理系统,不含或少含卤化物 VOCs
蓄热式燃烧法	中、高浓度 VOCs 废气	燃烧温度不低于 820℃,保留全年温度数据备查,不含或少含卤化 物 VOCs
催化燃烧法	中、高浓度 VOCs 废气	焚烧温度不低于 300℃,保留全年温度数据备查,定期更换催化剂,不含卤化物 VOCs
吸附-脱附+催 化燃烧法	中、低浓度 VOCs 废气	适宜废气温度<40℃,催化燃烧温度不低于300℃,定期进行废气 监测,定期更换吸附剂和催化剂
一次性吸附法	低浓度、小风量 VOCs 废气	根据 15%的吸附容量核算吸附剂更换量,根据 VOCs 产生量和净 化效率定期更换吸附剂,吸附饱和后的废吸附剂属危险废物
吸收法	水溶性 VOCs 废气	空塔气速、循环液液气比符合相关的规范要求,循环液更换频次根据亨利系数或化学反应进行校核

### 附录 A

### (资料型附录)

# 精细化工工艺流程

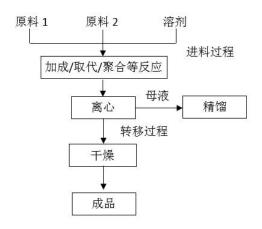


图 A.1 有化学反应类精细化工工艺流程

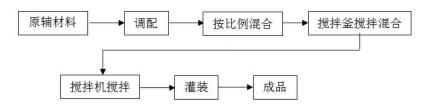


图 A.2 复配类精细化工工艺流程

### 附录 B

### (资料型附录)

### 精细化工生产废气收集技术

### B.1 废气收集的一般规定

结合末端治理技术,精细化工废气应按酸性废气、水溶性 VOCs 废气、含卤代烃废气、 高(低)沸点、高(低)浓度废气等进行分类收集。

纯颗粒物的收集系统应独立于 VOCs 收集系统,收集处理应符合相关规范要求。

废气收集系统应与生产设备同步运行,当发生故障维修时,应同步停止生产设备的运行。 宜优先采用密闭设备并通过管道收集。

采用整体收集并且有人员在密闭空间中作业时,废气收集系统风量应同时考虑控制风速和有害物质的接触限值;气流组织宜确保送风或补风先经过人员呼吸带,并保证空间内无废气滞留死角。

设置有采暖设备或空调的车间,废气宜优先采用局部收集措施。

废气排风量应纳入车间的风量平衡计算;对于有洁净度和压差要求的车间,压差控制应 考虑排风量的影响。

废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行,若处于正压状态,应对输送管道组件的密封点进行泄漏检测,泄漏检测值不应超过 500μmol/mol,亦不应有感官可察觉泄漏。废气收集的管路系统宜设置用于调节风量平衡的调节阀门。

废气收集系统宜避免横向气流干扰。

### B.2 工艺过程废气收集

精细化工行业产生的废气主要来自于储罐、反应釜、离心机(房)、压滤机(房)、干燥机、取样点、真空泵、母液槽、废水处理单元、危废储存间等。

储罐大、小呼吸废气直接与废气管路连接。

反应釜废气一般分为小呼吸、进料大呼吸和固体投料口废气三类,呼吸废气直接与废气 管路连接,未安装固体投料器的投料口需在上方设半密闭吸风罩收集废气。

离心机废气按不同类型采用不同的废气收集方式,上开盖密闭离心机需设置单独的全密闭间,下出料离心机需在出料区域设置单独的密闭间,并密闭母液槽后收集母液槽废气。

压滤机如散发无组织废气,需对其进行整体密闭,并换风后收集废气。

取样点应设置小型单独密闭箱,换风后接废气收集系统。

真空泵前后宜设冷凝装置,并与废气管路直接连接,设计风量时应考虑最不利情况下的需求。

废水处理单元的调节池、物化预处理、厌氧池、兼氧池、好氧池前段、污泥浓缩、压滤和污泥储存等单元应加盖或密闭收集废气。生化处理单元换气次数不小于 6 次/h,其他不进人操作的处理单元换气次数不小于 3 次/h,需进人操作的处理单元换气次数不小于 20 次/h。在高温气象条件下,生化处理单元还应采取降温措施确保密闭空间内的温度不影响生化处理效果。

危废储存间如有 VOCs 或恶臭类废气产生,应对其进行密闭后,换风收集废气进行处理。

# 浙江省合成革行业挥发性有机物 污染防治可行技术指南

浙江省生态环境厅 2020年9月

# 目 次

前	「言	1
1	适用范围	2
2	规范性引用文件	2
3	术语和定义	2
4	生产工艺与 VOCs 产排情况	4
5	污染预防技术	6
6	污染治理技术	7
7	环境管理措施	10
8	VOCs 污染防治可行技术	12
陈	†录 A	14
所	†录 B	16

# 前言

为贯彻《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》《浙江省大气污染防治条例》,防治挥发性有机物(VOCs)污染,推动合成革行业污染防治技术进步,制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据,可作为浙江省合成革行业污染防治工作的参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位:浙江省环境科技有限公司、浙江省生态环境科学设计研究院、温州市 生态环境科学研究院、浙江中蓝环境科技有限公司。

### 1 适用范围

本指南适用于塑料人造革、合成革行业生产过程中产生的挥发性有机物污染控制。

### 2 规范性引用文件

本指南引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本指南。凡是未注明日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本指南。

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 21902 合成革与人造革工业污染物排放标准

GB 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准

GB 50019 采暖通风与空气调节设计规范

GB/T 4754-2017 国民经济行业分类

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 16157 排风罩的分类及技术条件

HJ 942 排污许可证申请与核发技术规范总则

HJ 944 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范总则(试行)

HJ 1093 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

HJ 2000 大气污染治理工程技术导则

HJ 2027 催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

AQ/T 4274 局部排风设施控制风速检测与评估控制规范

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

### 3.1 合成革行业

GB/T 4754-2017 中规定的塑料人造革、合成革制造行业(C2925)。指以人工合成方式在以织布、无纺布(不织布)等材料的基布(也包括没有基布)上形成树脂的膜层或类似皮革的生产活动。

### 3.2 合成革

以湿法工艺在机织布、针织布或非织造布等材料上形成聚氨酯树脂微孔层,再经干法工艺或后处理工艺制得的复合材料。

### 3.3 人造革

以压延、流延、涂覆、干法工艺在机织布、针织布或非织造布等材料上形成聚氯乙烯、 聚氨酯等合成树脂膜层而制得的复合材料。

### 3.4 超细纤维合成革

以超细纤维基布制成的合成革。

### 3.5 聚氨酯 (PU)

聚氨酯,全名为聚氨基甲酸酯,英文简称PU,一种高分子化合物。

### 3.6 聚氯乙烯 (PVC)

聚氯乙烯,英文简称 PVC,是氯乙烯单体在过氧化物、偶氮化合物作用下或在光、热作用下按自由基聚合反应机理聚合而成的聚合物。

### 3.7 邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)

邻苯二甲酸二辛酯,英文简称 DOP,是一种有机酯类化合物,主要作为增塑剂使用。

### 3.8 湿法

利用水溶液凝聚、水洗等使附着于基布上的树脂凝结固化的生产工艺。

### 3.9 干法

利用加热使载体上的树脂固化的生产工艺。

### 3.10 后处理

整饰人造革或合成革表面,以改进、提高花纹等效果的相关工艺的统称,如喷涂、辊涂、压花、印刷等。

### 3.11 挥发性有机物(VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征 VOCs 总体排放情况时,根据行业特征和环境管理要求,可采用总挥发性有机物(以 TVOC表示)、非甲烷总烃(以 NMHC表示)作为污染物控制项目。

### 3.12 有组织排放

大气污染物经过排气筒或烟囱的排放。

### 3.13 无组织排放

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

### 3.14 密闭

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

### 3.15 密闭空间

利用宗整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭

式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时,以及依法设立的排气筒、通风口外,门窗及其他开口(孔)部位应随时保持关闭状态。

### 3.16 污染治理技术

在污染物产生后,为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

### 3.17 环境管理措施

企事业单位内,为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

### 3.18 污染防治可行技术

根据一定时期内环境需求和经济水平,在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术、环境管理措施,使污染物排放稳定达到污染物排放标准、规模应用的技术。

### 4 生产工艺与 VOCs 产排情况

### 4.1 生产工艺

合成革制造企业涉及 VOCs 排放的生产工序主要包括湿法生产、干法生产、后处理以及精馏回收等。

### 4.1.1 湿法生产

聚氨酯 (PU) 合成革湿法生产是将配好的工作浆料涂布在革基布上,然后经过凝固、水洗、烘干等过程,制成半成品革(贝斯),部分再通过印刷、磨皮制成成品革,生产工艺流程图见附录 A-图 A.1。

湿法生产的原辅材料有革基布、聚氨酯树脂、色浆、木质粉、轻钙、助剂、DMF等。

### 4.1.2 干法生产

聚氨酯 (PU) 合成革干法生产是将涂层物质覆在离型纸上,然后进行烘干处理,通过加热在离型纸表面形成 PU 树脂皮膜,之后将湿法线生产的贝斯和皮膜贴合,离型纸则需经过剥离,最终制成合成革产品,生产工艺见附录 A-图 A.2。PU 干法生产的原辅材料有半成品革、干法聚氨酯树脂、离型纸、色粉、DMF、丁酮、丙酮、助剂等。

聚氯乙烯 (PVC)人造革生产与聚氨酯 (PU)合成革干法生产工艺类似,以离型纸为载体,将已配置好的 PVC 树脂均匀涂刮在离型纸上 (一般涂刮两次),继而进入烘箱,经发泡、蒸发、塑化得到 PVC 皮膜,然后将与已通过预处理的基布进行复合,再通过烘箱进一步塑化,将离型纸与革分离,制成人造革制品。PVC 干法生产的原辅材料有聚氯乙烯树脂、色粉、DOP、助剂、DMF等。

半 PU、直涂等工艺与聚氨酯 (PU) 合成革干法生产工艺类似,区别在于半 PU 生产过程中无需贝斯,使用发泡技术,直涂生产只进行一次涂布和烘干。

### 4.1.3 后处理工艺

后处理工艺包括三版印刷、喷涂、辊涂、压花、磨毛、揉纹等。三版印刷是后处理的主要工序,指在单色的图层膜套印其他色泽花纹,压花是将革料赋予成革不同的花纹。三版印刷生产工艺见附录 A-图 A.3。

后处理的原辅材料主要包括成品革或半成品革、聚氨酯树脂、色浆、助剂(酮类、酯类等)、DMF等。

### 4.1.4 超细纤维合成革生产工艺

超细纤维合成革生产一般包括超细纤维无纺布的生产、PU 湿法工艺、两种组分的分离。 目前的两种组分材料的分离方法,有甲苯抽出法和碱减量法两种。目前我国超纤合成革生产 企业数量较少,大部分采用甲苯抽出法,甲苯抽出法的工艺流程见附录 A-图 A.4。

超细纤维合成革贝斯生产的原辅材料主要包括超纤无纺布、聚氨酯树脂、色浆、助剂、 DMF 等。

### 4.1.5 精馏回收工艺

精馏回收工艺通过精馏塔分离废气吸收废水中的二甲基甲酰胺(DMF),实现溶剂回用,精馏过程中部分DMF分解为二甲胺和甲酸。精馏回收工艺的流程见附录 A-图 A.5。

### 4.2VOCs 产排特征

### 4.2.1VOCs 产排环节

合成革行业生产过程中,原辅材料中所含的挥发性有机物除部分残留在产品中外,其余以废气、废水、固体废物形式排放。VOCs产排环节包括:

- (1) 树脂、溶剂及其它挥发性有机物在储存、配料、转移时,有机溶剂组分挥发;
- (2) 树脂浆料的涂覆、浸渍等过程中,浆料中的有机溶剂组分挥发;
- (3) 烘干过程中, 浆料、助剂中的有机溶剂组分挥发;
- (4) 后处理过程中,油墨、涂料、染料等原辅料中的有机组分挥发;
- (5) 超纤工艺中甲苯在抽取以及回收处理时, 部分甲苯挥发;
- (6) 清洗过程中清洗剂所含的有机物组分挥发;
- (7) 废水收集处理及固体废物贮存、处理时产生的异味废气。

### 4.2.2VOCs 特征污染物

各生产工序产生的含 VOCs 废气的特征污染物主要包括:

- (1) 干法工艺: DMF、丁酮、丙酮等;
- (2) 湿法工艺: DMF;
- (3)聚氯乙烯相关工艺:增塑剂油雾(邻苯二甲酸二辛酯等)、氯乙烯、有机溶剂;
- (4)后处理工艺: DMF、甲苯、二甲苯、丁酮、乙酸丁酯;
- (5) 超细纤维合成革生产工艺: DMF、甲苯、二甲苯、异丙醇等。

### 5 污染预防技术

### 5.1 原辅料替代技术

### 5.1.1 水性聚氨酯树脂替代技术

适用于湿法、干法生产线,使用水性聚氨酯树脂替代溶剂型聚氨酯树脂,通过用水替代成品树脂中的 DMF、丁酮等溶剂或稀释剂实现 VOCs 削减。溶剂型聚氨酯树脂中有机溶剂含量约为 60%~70%; 水性聚氨酯树脂中以水为溶剂,基本避免 VOCs 产生。

### 5.1.2 无溶剂聚氨酯树脂替代技术

适用于湿法、干法生产线,使用无溶剂聚氨酯树脂替代溶剂型聚氨酯树脂,无溶剂合成革生产线替代溶剂型合成革生产线,主要工艺包括浇注型聚氨酯、双组份聚氨酯等。无溶剂合成革生产技术基本避免有机溶剂使用,大幅减少 VOCs 排放。

### 5.1.3 热塑性弹性体树脂替代技术

适用于湿法、干法生产线,使用热塑性弹性体树脂替代传统的聚氨酯树脂,可借用 PVC 人造革的压延工艺进行生产,不使用有机溶剂,大幅减少 VOCs 排放,常见材料有热塑性聚氨酯弹性体(TPU)、热塑性聚烯烃弹性体(TPO)等。

### 5.1.4 单一溶剂型树脂替代技术

适用于湿法、干法生产线,控制成品树脂中仅含有 DMF 溶剂,无其他挥发性有机物。与传统多溶剂相比,可以使用更有针对性的处理技术,降低废气处理难度,提高废气处理效率。

### 5.1.5 环境友好型助剂替代技术

适用于干法生产线以及三版印刷等后处理工序,使用环境友好型助剂(例如高沸点溶剂助剂)替代现有的溶剂型助剂,从源头减少 VOCs 产生。

### 5.1.6 水性油墨替代技术

适用于三版印刷工序,使用水性油墨替代溶剂型油墨。水性油墨由水溶性连结料、颜料、水、辅助有机溶剂以及助剂等组成,辅助有机溶剂一般为醇类和醚类。水性油墨 VOCs 质量占比应小于等于 30%。采用水性墨替代溶剂型油墨, VOCs 产生量一般可减少 30%~80%。

### 5.2 设备或工艺革新技术

### 5.2.1 自动配料、上料技术

适用于合成革生产的液体物料配料、上料工序。通过管道输送、计量以及密闭配料,减少人工配料、运输和上料过程中 VOCs 的产生。

### 5.2.2 减风增浓技术

适用于各类生产线烘干工序,通过对烘箱的热风进行循环利用,减少废气排放量,提高

废气浓度,以利于后续 VOCs 治理。

### 5.2.3 低温精馏技术

适用于 DMF 废水精馏回收过程,通过降低 DMF 废水精馏的温度,减少 DMF 分解,从源头减少二甲胺和甲酸的产生。

### 5.2.4 减压蒸馏技术

适用于采用甲苯抽出法的超细纤维合成革企业,采用减压蒸馏技术回收甲苯,增加甲苯回用效率,减少生产过程中甲苯挥发。

### 6 污染治理技术

### 6.1 一般原则

应加强对合成革生产工艺过程废气的收集,减少 VOCs 无组织排放。VOCs 无组织废气的收集和控制应符合 GB 37822 的要求。

高浓度 VOCs 废气,优先采用冷凝、吸附回收等技术对废气中的 VOCs 回收利用,并辅以催化燃烧、热力燃烧等治理技术实现达标排放及 VOCs 减排。采用燃烧法 VOCs 治理技术产生的高温废气宜进行热能回收。

中、低浓度 VOCs 废气,有回收价值时宜采用吸附技术回收处理,无回收价值时优先采用吸附浓缩-燃烧技术处理。

含非水溶性组分的废气不得仅采用水或水溶液洗涤吸收方式处理,原则上禁止将高浓度 废气直接与大风量、低浓度废气混合后处理。

### 6.2 喷淋吸收法

吸收法的原理是使废气中的污染物与吸收剂充分接触,从而达到污染物去除的目的。根据吸收原理的不同,吸收法可以分为物理吸收法和化学吸收法两种。

物理吸收法是根据物质相似相容原理,把与吸收剂成分相似的有害气体溶解于吸收剂, 达到净化的目的。化学吸收法是通过吸收剂与废气中污染物进行化学反应,达到净化的目的。

吸收法流程简单、占地面积小、投资及运行费用较低,可针对性的选择化学吸收或物理 吸收方法,但对于非水溶性或者水溶性较差的污染物处理效率较低。

### 6.2.1 水喷淋吸收法

该技术适用于湿法废气、干法废气以及三版印刷废气的处理或预处理。利用 DMF 等组分易溶解于水的特点,在废气通过水喷淋塔时,易溶解组分被喷淋液吸收,达到净化目的。 合成革行业采用的典型治理技术路线为"三级及以上喷淋吸收"。废气进入处理装置前需进行降温,达到常温后进行多级水喷淋吸收处理。

湿法废气、干法废气、三版印刷废气经多级吸收后,应再通过其他工艺处理难溶于水的有机物组分。

### 6.2.2 化学喷淋吸收法

该技术适用于精馏回收产生二甲胺废气的处理。利用二甲胺等组分易与吸收剂发生化学 反应的特点,在废气通过化学喷淋塔时,二甲胺组分与吸收剂反应,达到净化目的。合成革 行业采用的典型治理技术路线为"多级化学喷淋吸收",吸收液通常为稀硫酸。

废气进入处理装置前需进行降温,达到常温后进行多级吸收处理,一般要求吸收过程不少于三级,其中至少两级为硫酸溶液吸收。

### 6.3 吸附法

吸附法通过吸附剂(活性炭、活性炭纤维、分子筛等)吸附废气中的有机物,从而达到污染物去除的目的,主要包括固定床吸附技术、移动床吸附技术、流化床吸附技术和旋转床吸附技术。合成革行业常用的吸附技术为固定床吸附技术和旋转床吸附技术。配套吸附处理单元的含尘、含气溶胶、高湿废气、高温废气,应事先采用高效除尘、除雾装置、冷却装置等进行预处理。

### 6.3.1 固定床吸附技术

该技术适用于三版印刷等后处理工序的废气处理。应用于合成革行业的固定床吸附技术一般使用活性炭作为吸附剂,吸附过程中吸附剂床层处于静止状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离。应根据污染物处理量、处理要求等定时再生或更换吸附剂以保证治理设施的去除效率。入口废气颗粒物浓度宜低于  $1 \text{ mg/m}^3$ ,温度宜低于  $40 \text{ }^{\circ}$  、相对湿度 (RH) 宜低于 80%。若废气中的污染物易在活性炭存在时发生聚合、交联、氧化等反应,不宜采用活性炭吸附技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。活性炭吸附材料通过解吸而循环利用,脱附的 VOCs 可通过冷凝技术进行回收或通过燃烧技术进行销毁。

### 6.3.2 旋转式吸附技术

该技术适用于经过水喷淋吸收后的三版印刷等后处理工序废气的预浓缩处理。吸附过程中废气与吸附剂床层呈相对旋转运动状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离,一般包括转轮式、转筒(塔)式,合成革行业一般使用分子筛作为吸附剂,用于低浓度 VOCs 废气的预浓缩,脱附废气一般采用催化燃烧或蓄热燃烧技术进行治理。入口废气颗粒物浓度宜低于  $1 \text{ mg/m}^3$ ,温度宜低于  $40 \text{ }^{\circ}$ C,相对湿度(RH)宜低于 80%。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。转轮中沸石分子筛含量不宜低于 50%(wt%),设计风速不宜高于 3.5m/s,转轮厚度不宜低于 400mm。

### 6.4 燃烧法

燃烧法通过热力燃烧或催化燃烧的方式,使废气中的有机物反应转化为二氧化碳、水等物质。主要包括热力燃烧技术(TO)、蓄热燃烧技术(RTO)、催化燃烧技术(CO)。

### 6.4.1 热力燃烧技术(TO)

该技术适用于湿法废气、干法废气以及三版印刷废气的处理,特别是难溶于水的有机物组分处理,燃烧产生的高温余热可进行热能回收,用于烘干工序。

### 6.4.2 蓄热燃烧技术 (RTO)

该技术适用于湿法废气、干法废气以及三版印刷废气的处理,特别是难溶于水的有机物组分处理。与热力燃烧技术相比,蓄热燃烧技术的能耗较低,可减少运行费用。相关技术参数应满足 HJ 1093 要求。

### 6.4.3 催化燃烧技术(CO)

该技术适用于湿法废气、干法废气以及三版印刷废气的处理,特别是难溶于水的有机物组分处理。当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等易导致催化剂中毒物质时,不宜采用此技术。相关技术参数应满足 HJ 2027 要求。

### 6.5 冷凝法

该技术适用于单一溶剂使用量较大的三版印刷工序。将废气降温至 VOCs 露点以下,使 VOCs 凝结为液态,并与废气分离,简称冷凝技术。典型治理技术路线为"活性炭吸附+氮气再生+冷凝回收"。采用该技术能够产生经济效益, VOCs 回收量越大,经济效益越明显。

### 6.6 高压静电法

该技术适用于 PVC 合成革生产线 DOP 废气的处理。电场在外加高压的作用下,负极的金属丝表面或附近放出电子迅速向正极运动,与气体分子碰撞并离子化。油烟颗粒通过这个高压电场时,油烟在极短的时间内因碰撞俘获气体离子而导致荷电,受电场力作用向正极集尘板运动,从而达到分离效果。合成革行业采用的典型治理技术路线为"水喷淋+高压静电"。配套静电除油处理单元的高湿废气、高温废气,应事先采用高效除雾装置、冷却装置等进行预处理。

### 7环境管理措施

### 7.1 一般原则

企业应根据实际情况优先采用污染预防技术,若仍无法稳定达标排放,应采用适合的末端治理技术。

新建、改建、扩建项目应优先选用水性树脂合成革等污染物产生水平较低的制造工艺。 规范原料、有机化学品储存。桶装物料需设置专门的堆放间进行储存,使用量较大的液 体物料应采用储罐集中存放,并采用管道输送。

### 7.2 环境管理制度

企业应按照 HJ 944 的要求建立台账,记录含 VOCs 原辅材料的名称、采购量、使用量、 回收量、废弃量、去向、VOCs 含量,污染治理设施的工艺流程、设计参数、投运时间、启 停时间、温度、风量,过滤材料更换时间和更换量,吸附剂脱附周期、更换时间和更换量, 催化剂更换时间和更换量等信息。台账保存期限不少于三年。

### 7.3 无组织排放控制措施

### 7.3.1 储存和贮存过程控制措施

应建设专门的物料堆放间,可在配料间内单独划出独立区域用于余料桶、空桶堆放,设置密闭隔间;或使用独立堆放区,放置区设置防泄漏措施。放置在这些区域的余料桶、空桶密闭,检查外表无溶剂残留。

减少桶装物料使用,因产品工艺限制必须使用的少量桶装物料,以及有毒、腐蚀、易燃、易爆、易挥发的桶装物料,采用密闭式抽桶器加惰性气体保护等减少桶内物料长期泄漏于外界环境的技术设施。

密闭间的窗户保持常闭,进出设置可实现自动关门的防火门,企业安环人员或相关负责 人需定期巡检,记录未关窗或自动门损坏情况。

密闭间内设置废气收集系统, 使密闭间整体保持微负压状态。

#### 7.3.2 原料调配过程控制措施

配料作业在密闭间内操作,密闭间可独立建造或在原有生产车间内设置隔间;不同工序的配料一般要求分别设置独立的密闭间,若受场地限制,可以设置在一个密闭间内,密闭间内根据工序的不同设置物理隔断,形成相对独立的使用区域。

密闭间的窗户要求保持常闭,进出设置可实现自动关门的防火门,企业安环人员或相关 负责人需定期巡检,记录未关窗或自动门损坏情况。

配料间等密闭间的窗户要求保持常闭,要求有完善的废气换风系统,若操作环境较差的,要求设新风送风系统,换风量参照 GB 50019 要求,且大于送风量,使密闭间整体呈微负压状态,换风口和送风口可采用百叶式或其他同类形式,并设置调节阀,通过调节风向和风量

保证集气效果。

#### 7.3.3 物料输送过程控制措施

企业宜开展浆料管道化输送改造,替代小桶转料方式。仍采用小桶转料的方式进行上料的工序,根据生产计划,提取计划所需的浆料种类和数量,单日使用后,浆料小桶及时放回至配料间或余料间内,不在车间或生产线长期堆放;转运到生产线的浆料桶,放置在浆料槽操作区密闭空间内开盖使用。

#### 7.3.4 生产过程控制措施

除进料口和产品成卷工序外,其余生产线须密闭。

涂台分为浆料槽和人员操作两个区域,浆料槽整体密闭,留必要的人工操作口,操作口根据实际使用需求最小化开设,操作口上设空气幕或其他能保证操作口自动关闭的封闭方式,确保浆料槽区域的整体密闭性;人员操作区在浆料槽密闭间外重新做二次密闭,规范操作人员进出,在二次密闭间进出口设置可自动关闭的移门、卷帘门或带闭门器的开合门。

保持烘箱本体的密闭性,定期检查内部保温层和检修门的使用情况,确保烘箱正常运行, 企业根据实际排风情况对烘箱排风进行整改,推荐使用热风循环实现减风增浓,减少烘干废 气气量,增加烘干废气排放浓度。

#### 7.4 污染治理设施的运行维护

企业应按照相关法律法规、标准和技术规范等要求运行污染治理设施,并定期进行维护和管理,保证治理设施正常运行,污染物排放应符合 GB 21902、GB 16297、GB 37822、GB 14554 等的要求。

企业应按照 GB/T 16157 技术规范的要求,设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

## 8 VOCs 污染防治可行技术

## 8.1VOCs 污染预防可行技术

VOCs 污染预防可行技术见表 8.1。

# 表 8.1 VOCs 污染预防可行技术

类别	预防技术	技术适用条件		
	水性聚氨酯替代技术	适用于湿法、干法生产线,使用水性聚氨酯树脂替代溶剂型聚氨酯树脂		
	无溶剂聚氨酯替代技术	适用于湿法、干法生产线,使用无溶剂聚氨酯树脂替代溶剂型聚氨酯树脂		
源头替代	热塑性弹性体树脂替代技术	适用于湿法、干法生产线,使用热塑性弹性体树脂替代传统的聚氨酯树脂,可借用PVC人造革的压延工艺进行生产		
<b>你大省</b> 代	单一溶剂型树脂替代技术	适用于湿法、干法生产线,控制成品树脂中仅含有DMF溶剂,无其他挥发性有机物		
	环境友好型助剂替代技术	适用于干法生产线以及三版印刷等后处理工序,使用环境友好型助剂替代现有溶剂型助剂		
	水性油墨替代技术	适用于三版印刷工序, 使用水性油墨替代溶剂型油墨		
	自动配料、上料技术	适用于合成革生产的液体物料配料、上料工序		
	减风增浓技术	适用于各类生产线烘干工序		
干法生产	低温精馏技术	适用于DMF废水精馏回收过程,通过降低DMF废水精馏的温度,减少DMF分解,从源头减少二甲胺和甲酸的产生		
	减压蒸馏技术	适用于采用甲苯抽出法的超细纤维合成革企业,采用减压蒸馏技术回收甲苯,增加甲苯回用效率,减少生产过程中甲		
		苯挥发		

#### 8.2VOCs 污染治理可行技术

VOCs 污染治理可行技术见表 8.2。

# 表 8.2 VOCs 污染治理可行技术

工艺类型	治理技术	技术适用条件	
湿法生产	喷淋吸收技术	适用于湿法生产工艺废气中DMF等易溶于水的VOCs治理。典型治理技术路线为至少两线一塔的"三级及以上水喷淋"	
业(五生)	燃烧法/吸附+燃烧技术	适用于难溶于水的甲苯等VOCs治理	
干法生产	喷淋吸收技术	适用于干法生产工艺DMF等可溶性VOCs的治理。典型治理技术路线为一线一塔的"三级及以上水喷淋"	
(太生)	燃烧法/吸附+燃烧技术	适用于难溶于水的甲苯等VOCs的治理	
	吸附+燃烧技术	适用于三版印刷等后处理工序。典型治理技术路线为"活性炭吸附浓缩+催化燃烧"	
三版印刷	吸附+冷凝技术	适用于单一溶剂使用量较大的三版印刷工序。典型治理技术路线为"活性炭吸附+氮气再生+冷凝回收"	
PVC 革生产	高压静电技术	适用于PVC人造革生产工艺。典型治理技术路线为"水喷淋+高压静电"	

#### 附录 A

#### (资料性附录)

#### 合成革生产工艺流程

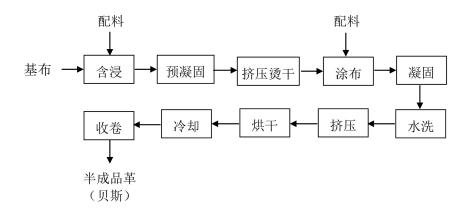


图 A.1 湿法生产工艺流程

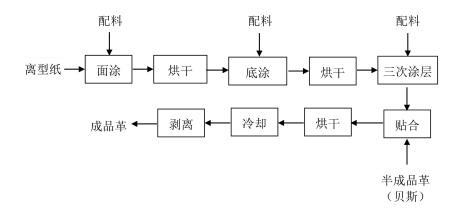


图 A.2 干法生产工艺流程

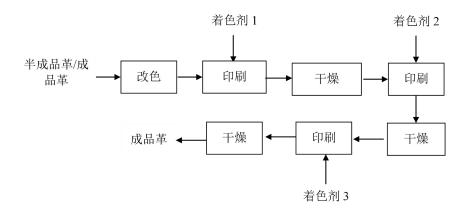


图 A.3 三版印刷工艺流程

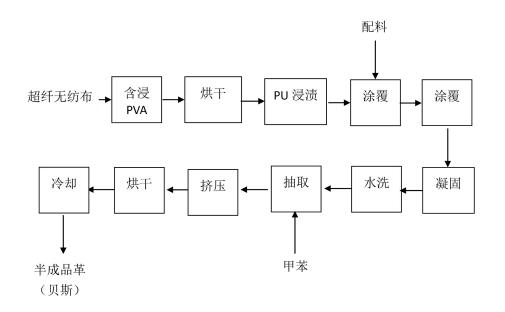


图 A.4 超细纤维合成革贝斯甲苯抽出法工艺流程

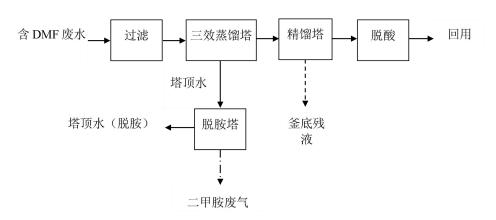


图 A.5 DMF 废水精馏回收工艺流程

#### 附录 B

#### (资料型附录)

#### 合成革生产废气收集技术

#### B.1 废气收集的一般规定

应根据废气性质、排放方式及污染物种类、浓度等,分类收集合成革生产过程产生的废气。

废气收集系统应与生产设备同步运行,当发生故障维修时,应同步停止生产设备的运行。 废气收集系统宜优先采用密闭罩或通风柜的形式;无法采用密闭罩和通风柜时,宜采用 外部罩或整体收集的形式。

采用整体收集并且有人员在密闭空间中作业时,废气收集系统风量应同时考虑控制风速和有害物质的接触限值;气流组织宜确保送风或补风先经过人员呼吸带,并保证空间内无废气滞留死角。

设置有采暖设备或空调的车间,废气宜优先采用局部收集措施。

废气排风量应纳入车间的风量平衡计算;对于有洁净度和压差要求的车间,压差控制应考虑排风量的影响。

废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行,若处于正压状态,应对输送管道组件的密封点进行泄漏检测,泄漏检测值不应超过 500 μmol/mol,亦不应有感官可察觉泄漏。废气收集的管路系统宜设置用于调节风量平衡的调节阀门。

#### B.2 工艺过程废气收集

配料间、余料间、空桶周转间和打样室宜设置局部排风或整体排风系统。局部排风宜采用密闭罩或通风柜。

合成革生产工序无组织废气收集宜优先采用整体收集的形式;在不具备整体收集条件的情况下,宜采用外部罩进行收集。

物料储存、调配、输送等工序宜设置密闭间或设置密闭隔断区域,所有密闭区域需进行 换风处理,人员操作区还需要做好送风工作,换风量符合 GB 50019 要求,且大于送风量, 使密闭间整体为负压状态,换风口和送风口可采用百叶式或其他同类形式,并设置调节阀, 通过调节风向和风量保证集气效果。

不同浓度废气分类收集处理。高浓度废气主要来自干法生产,湿法线中涂布、含浸、凝固环节,三版印刷和烘干环节,釜体/储罐/储槽呼吸以及真空泵放空等。低浓度废气主要来自车间整体换风以及湿法线中水洗、烘干环节。

# 浙江省制鞋行业挥发性有机物污染防治可行技术指南

浙江省生态环境厅 2020年9月

# 目 次

前	· <del></del>	1
1	适用范围	2
2	规范性引用文件	2
3	术语和定义	2
4	生产工艺与 VOCs 产排情况	4
5	VOCs 污染防治可行技术	5
6	污染治理技术	6
7	环境管理措施	8
8	VOCs 污染防治可行技术	.10
附	录 A	. 11
附	录 B	. 14

# 前言

为贯彻《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》《浙江省大气污染防治条例》,防治挥发性有机物(VOCs)污染,推动制鞋行业污染防治技术进步,制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据,可作为浙江省制鞋行业污染防治工作的参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位: 浙江中蓝环境科技有限公司、台州市环境科学设计研究院有限公司。

#### 1 适用范围

本指南适用于制鞋行业生产过程中产生的挥发性有机物污染控制。

#### 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注明日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。

恶臭污染物排放标准 GB 14554 危险废物贮存污染控制标准 GB 18597 GB 19340 鞋和箱包用胶粘剂 工业防护涂料中有害物质限量 GB 30981 胶粘剂挥发性有机化合物限量 GB 33372 GB 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准 GB 38508 清洗剂挥发性有机化合物含量限值 GB/T 4754-2017 国民经济行业分类 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 排风罩的分类及技术条件 GB/T 16758 GB/T 30779 鞋用水性聚氨酯胶粘剂 GB/T 38597 低挥发性有机化合物含量涂料产品技术要求 HJ 944 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范总则(试行) 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范 HJ 1093 HJ 2000 大气污染治理工程技术导则 HJ 2025 危险废物收集贮存运输技术规范 吸附法工业有机废气治理工程技术规范 HJ 2026 催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范 HJ 2027 环境标志产品技术要求胶粘剂 HJ 2541

#### 3 术语和定义

HJ 2537

DB 33/2046

下列术语和定义适用于本指南。

#### 3.1 制鞋行业

按照 GB/T 4754-2017, 制鞋行业包括纺织面料鞋制造(C1951)、皮鞋制造(C1952)、

环境标志产品技术要求水性涂料

制鞋工业大气污染物排放标准

塑料鞋制造(C1953)、橡胶鞋制造(C1954)和其他制鞋业(C1959)。本规范规定的制鞋行业为成品鞋制造业,主要为胶粘鞋和注塑鞋,暂不包括单纯生产鞋皮、鞋料、鞋衬里、鞋底等鞋用配套产品的行业。

#### 3.2 制鞋

经过鞋型开发、鞋面加工、鞋底生产、面底结合、清洗等多道工序生产各类、各种材质的鞋产品的过程。

#### 3.3 胶粘鞋

胶粘鞋是指采用胶粘工艺生产的成品鞋。胶粘工艺也称冷粘工艺,是利用粘合剂将鞋帮、 内底、外底连接在一起的工艺方法。

#### 3.4 注塑鞋

注塑鞋是指采用注塑工艺生产的成品鞋。注塑工艺也称连帮注塑成型工艺,是将熔融的塑料注射入外模具并与鞋帮粘合为一体的工艺方法。

#### 3.5 溶剂型胶粘剂

以挥发性有机溶剂为主体分散介质的胶粘剂。

#### 3.6 水基型胶粘剂

以水为溶剂或分散介质的胶粘剂。

#### 3.7 热熔胶粘剂

在熔融状态下进行涂布,冷却成固态就完成胶接的一种胶粘剂。以热塑性树脂为主体,常温下为固体,不含有机溶剂。

#### 3.8 挥发性有机物(VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征 VOCs 总体排放情况时,根据行业特征和环境管理要求,可采用总挥发性有机物 (以 TVOC 表示)、非甲烷总烃(以 NMHC 表示)作为污染物控制项目。

#### 3.9 密闭

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

#### 3.10 密闭空间

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时,以及依法设立的排气筒、通风口外,门窗及其他开口(孔)部位应随时保持关闭状态。

#### 3.11 污染预防技术

为减少污染物排放,在生产过程中采用避免或减少污染物产生的技术。

#### 3.12 污染治理技术

在污染物产生后,为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

#### 3.13 环境管理措施

企事业单位内,为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

#### 3.14 污染防治可行技术

根据一定时期内环境需求和经济水平,在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术、环境管理措施,使污染物排放稳定达到污染物排放标准、规模应用的技术。

#### 4 生产工艺与 VOCs 产排情况

#### 4.1 主要生产工艺

根据生产流程,制鞋工艺大致可分为备料、制帮和成型三个工段。根据制造工艺,浙江省成品鞋制造主要为胶粘工艺和注塑工艺两大类。

工艺流程及主要产污环节见附录 A。

#### 4.1.1 胶粘工艺

胶粘工艺过程中有机废气主要产生于调胶、刷处理剂、刷胶、喷光、烘干、清洗等工序。 胶粘工艺使用的含 VOCs 的原辅料主要有包头水、各类胶水、清洗剂、清洁剂、处理剂、油 墨、油漆(喷光漆)等。

胶粘工艺流程如下:

备料: 备料是将制作鞋靴帮面材料的皮革按鞋帮设计形状进行划料, 然后根据划出的形状做截断和劈皮, 经过裁断、劈皮得到帮面部件再经过车包工序进行组合, 称为做包。

制帮:得到鞋面形状后开始夹包。先将热熔胶烤软(温度 80℃左右)将其装入鞋面内(或直接用包头水,包头水是一种液体胶水,包头水正逐渐被热熔胶代替),主要是用于前跟和后跟,热熔胶装好后定型机加温定型。中底与楦打钉固定,刷胶于中底。鞋面定型后,帮脚位刷水性胶。刷胶后进行前后定型,再用拉帮机拉中帮,使鞋整体定型。拉帮捶好鞋的头型后用清洗剂清洗鞋面多余胶水,再烘干热定型,热定型过程温度控制在 60-80℃,最后拨钉验收。

成型:对完成制帮的鞋面用清洁剂进行表面处理、烘干,然后根据鞋面颜色采用不同的喷光剂喷光,喷光后进行打蜡,再处理鞋帮底面,然后刷胶粘鞋底,进行覆底工序,再通过冷定型、压机压合、擦除多余胶水等工序,完成胶粘工艺。最后验收整理入库。

#### 4.1.2 注塑工艺

注塑工艺的备料和制帮同胶粘鞋工艺基本一致。

成型:将制帮完成后的鞋帮脱楦,然后套上铝楦,对鞋底进行拉毛,其作用是增强鞋底与注塑料之间的附着力,有利于鞋底牢固。拉毛工序产生的粉尘对空气环境有影响,需要采取措施进行净化(拉毛粉尘一般由设备自带除尘器除尘)。将拉毛完毕后的帮面用处理剂处理鞋帮底面,连同铝楦安置在注塑机上进行注塑,定型后的鞋底脱模过程中需要喷入一定量脱模剂,开模后经修边、整理、冷冻后验收,整理入库。

#### 4.2VOCs 产排特征

制鞋过程中 VOCs 产排特征见附录 A—表 A.1。

#### 5VOCs 污染防治可行技术

#### 5.1 源头控制措施

推广使用无溶剂聚氨酯热熔胶、水性聚氨酯胶等低(无)VOCs含量的原辅材料,推进使用无"三苯"、低毒、低挥发性溶剂,使用的胶粘剂应符合国家强制性标准《鞋和箱包用胶粘剂》(GB 19340)、《胶粘剂挥发性有机化合物限量》(GB 33372)、《鞋用水性聚氨酯胶粘剂》(GB/T 30779)和《环境标志产品技术要求胶粘剂》(HJ 2541)相关标准中胶粘剂有害物质限值的要求。鞋用清洗剂应符合《清洗剂挥发性有机化合物含量限值》(GB 38508)相关要求。

#### 5.1.1 无溶剂聚氨酯热熔胶替代技术

有机溶剂对橡胶、塑料材质有着十分良好的渗透力,但有毒性、易燃,排放到空气中污染环境。反应型热熔胶借助水份或热作用下交联,最后达到较好的粘合强度,不需要有机溶剂稀释,是环保型原料。使用无溶剂反应型聚氨酯热熔胶需要配套专门涂胶设备,操作工艺条件较严格,具有一定使用门槛。

#### 5.1.2 水性聚氨酯胶替代技术

水性聚氨酯胶不含 NCO 基团,而含有羧基、羟基等基团,在适宜条件下,可使胶粘剂的分子产生交联反应。水性聚氨酯胶与溶剂聚氨酯胶比较,水性聚氨酯胶有机溶剂挥发少,操作方便,残胶易清理,贮运安全方便。但水性胶需较长的干燥时间和较高的干燥温度,干燥工艺条件要求严格。

#### 5.2 设备或工艺革新技术

积极推进制鞋自动化技术运用,鼓励采用热熔胶机、自动上胶机等生产设备,自动调节出胶,智能控制出胶厚薄、涂胶位置,减少人工操作,削减胶水材料使用。

#### 6 污染治理技术

#### 6.1 一般原则

应加强对制鞋行业生产工艺过程废气的收集,减少 VOCs 无组织排放。VOCs 无组织废气的收集和控制应符合 GB 37822 的要求,废气收集技术可参考附录 B。

高浓度 VOCs 废气,优先采用冷凝、吸附回收等技术对废气中的 VOCs 回收利用,并辅以催化燃烧、热力燃烧等治理技术实现达标排放及 VOCs 减排。采用燃烧法 VOCs 治理技术产生的高温废气宜进行热能回收。

中、低浓度 VOCs 废气,有回收价值时宜采用吸附技术回收处理,无回收价值时优先采用吸附浓缩-燃烧技术处理。

含非水溶性组分的废气不得仅采用水或水溶液洗涤吸收方式处理,原则上禁止将高浓度 废气直接与大风量、低浓度废气混合处理。

#### 6.2 吸附法

该技术利用吸附剂(活性炭、活性炭纤维、分子筛等)吸附废气中的 VOCs 污染物,使之与废气分离,简称吸附技术,主要包括固定床吸附技术、移动床吸附技术、流化床吸附技术、旋转式吸附技术。制鞋行业常用的吸附技术为固定床吸附技术和旋转式吸附技术。配套吸附处理单元的含尘、含气溶胶、高湿废气、高温废气,应事先采用高效除尘、除雾装置、冷却装置等进行预处理。

#### 6.2.1 固定床吸附技术

该技术适用于调胶、涂胶、涂处理剂、喷光、清洗等工艺废气的治理。吸附过程中吸附剂床层处于静止状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离。制鞋行业一般使用活性炭作为吸附剂。应根据污染物处理量、处理要求等定时再生或更换吸附剂以保证治理设施的去除效率。入口废气颗粒物浓度宜低于 1 mg/m³,温度宜低于 40 ℃,相对湿度(RH)宜低于 80%。若废气中的污染物易在活性炭存在时发生聚合、交联、氧化等反应,不宜采用活性炭吸附技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。活性炭吸附材料通过解吸而循环利用,脱附的 VOCs 可通过冷凝技术进行回收或通过燃烧技术进行销毁。

#### 6.2.2 旋转式吸附技术

该技术适用于工况相对连续稳定的定型烘干工艺产生的无组织废气或混合废气收集后的预浓缩。吸附过程中废气与吸附剂床层呈相对旋转运动状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离,一般包括转轮式、转筒(塔)式。制鞋行业一般使用分子筛作为吸附剂,用于低浓度 VOCs 废气的预浓缩,脱附废气一般采用催化燃烧或蓄热燃烧技术进行处理。入口废

气颗粒物浓度宜低于 1 mg/m³,温度宜低于 40 ℃,相对湿度 (RH)宜低于 80%。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。转轮中沸石分子筛含量不宜低于 50% (wt%),设计风速不宜高于 3.5m/s,转轮厚度不宜小于 400mm。

#### 6.3 燃烧法

通过热力燃烧或催化燃烧的方式,使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,简称燃烧技术,制鞋行业常用的燃烧技术包括热力燃烧技术(TO)、蓄热燃烧技术(RTO)、催化燃烧技术(CO)、蓄热催化燃烧技术(RCO)。处理含腐蚀性废气,应采用高效水喷淋装置、酸/碱喷淋吸收装置等进行预处理。应控制进入燃烧系统的废气中卤化物的含量,可采用大孔树脂吸附等工艺进行预处理。

#### 6.3.1 热力燃烧技术(TO)

该技术适用于定型烘干工艺废气的治理。该技术采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术产生的高温废气宜进行热能回收,并用于烘干工序。

#### 6.3.2 蓄热燃烧技术 (RTO)

该技术适用定型烘干工艺废气的治理。采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对燃烧产生的热量蓄积、利用。制鞋行业采用的典型治理技术路线为"旋转式分子筛吸附浓缩+RTO"。无组织废气收集后,宜采用吸附技术进行预浓缩,再经 RTO 处理。采用固定换热床的 RTO 装置宜设计不少于三室,技术参数应满足 HJ 1093 的相关要求。

#### 6.3.3 催化燃烧技术(CO)

该技术适用于调胶、涂胶、涂处理剂、喷光、烘干、涂清洗剂工艺废气的治理。在催化剂作用下,废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。制鞋行业采用的典型治理技术路线为"活性炭吸附/旋转式分子筛吸附浓缩+CO"。当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等可能致催化剂中毒物质时,不宜采用此技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 的相关要求。

#### 6.3.4 蓄热催化燃烧技术(RCO)

该技术适用于调胶、涂胶、涂处理剂、喷光、烘干、涂清洗剂工艺废气的治理。在催化剂作用下,废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对反应产生的热量蓄积、利用。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等可能致催化剂中毒物质时,不宜采用此技术。该技术的技术参数

应满足 HJ 2027 相关要求。

#### 6.4 喷淋吸收法

该技术适用于喷光工艺废气的治理。使废气中的污染物与吸收剂充分接触,从而达到污染物去除的目的,根据吸收原理的不同,喷淋吸收法可分为物理吸收和化学吸收。制鞋行业常采用的喷淋吸收技术包括水喷淋吸收与化学喷淋吸收。

#### 6.4.1 水喷淋吸收法

该技术适用于水性喷涂油漆工艺废气的治理。利用酮类、醇类等组分易溶解于水的特点,在废气通过水喷淋塔时,易溶解组分被喷淋液吸收,达到净化目的。制鞋行业采用的典型治理技术路线为"多级水喷淋吸收"。

#### 6.4.2 化学喷淋吸收法

该技术适用于喷光、喷漆工艺废气的前处理。利用酯类等组分易与吸收剂发生化学反应的特点,在废气通过化学喷淋塔时,VOCs组分与吸收剂反应,达到净化目的。制鞋行业采用的典型治理技术路线为"多级化学喷淋吸收",吸收液通常为氢氧化钠。

#### 7环境管理措施

#### 7.1 一般原则

企业应根据实际情况优先采用污染预防技术,若仍无法稳定达标排放,应采用适合的末端治理技术。

新建、改建、扩建项目应优先选用热熔胶机、自动上胶机等污染物产生水平较低的制造工艺。

制定环境保护管理制度,包括环保设施运行管理制度、废气处理设施定期保养制度、废气监测制度。

制订环保报告程序,包括出现项目停产、废气处理设施停运、检修等情况时企业及时告知当地生态环境主管部门的报告制度。

加强操作运行管理,建立并执行岗位操作规程,制定应急预案,定期对员工进行技术培训和应急演练。

加强生产设备的使用、维护和维修管理、保证设备正常运行。

持续开展清洁生产,建立健康安全环境管理体系。

#### 7.2 环境管理制度

企业应按照 HJ 944 的要求建立台账,记录含 VOCs 原辅材料的名称、采购量、使用量、回收量、废弃量、去向、VOCs 含量,污染治理设施的工艺流程、设计参数、投运时间、启

停时间、温度、风量,过滤材料更换时间和更换量,吸附剂脱附周期、更换时间和更换量,催化剂更换时间和更换量等信息。台账保存期限不少于三年。

#### 7.3 无组织排放控制措施

#### 7.3.1 储存和贮存过程控制措施

企业应减少使用小型桶装胶黏剂和溶剂,增加大桶装物料使用。单班同一种溶剂型原辅材料使用量大于630L,宜采用储罐集中存放;储罐应配备呼吸阀、防雷、防静电和降温设施,尾气应收集处理,并按相关规范落实防火间距。盛装 VOCs 物料的容器或包装袋应密闭储存于室内,在非取用状态时应加盖、封口,保持封闭。

废胶粘剂、废清洗剂、废处理剂、废漆渣、废活性炭等含 VOCs 废料(渣、液)以及 VOCs 物料废包装物等危险废物密封储存于危废储存间。

#### 7.3.2 原料调配过程控制措施

产生挥发性有机气体的胶粘剂、溶剂、油漆等物料的调配,应在密闭设备或密闭空间内操作;无法密闭的,采取局部气体收集措施。使用后的物料桶应加盖密闭,生产工位上盛放含挥发性有机物(胶黏剂、处理剂、清洗剂等)的容器要加盖密闭,不能密闭的应确保废气有效收集,产生的废气均经收集后进入 VOCs 废气处理系统。

#### 7.3.3 物料输送过程控制措施

大宗即用状态的溶剂鼓励采用压力泵、管道输送。所有盛装溶剂型胶水的容器在转运过程中应保持密闭,推广安装集中供料系统,采用管道式输送挤出刷胶机替代传统胶刷。

#### 7.3.4 生产过程控制措施

胶粘剂、溶剂、油漆、清洗剂、处理剂等含挥发性有机物的原辅材料在使用过程中随取 随开,用后应及时密闭,以减少挥发。

集气系统和挥发性有机物处理设施应与生产活动及工艺设施同步运行。

#### 7.4 污染治理设施的运行维护

企业应按照相关法律法规、标准和技术规范等要求运行污染治理设施,并定期进行维护和管理,保证治理设施正常运行,污染物排放应符合 DB 33/2046、GB 16297、GB 37822、GB 14554 等的要求。

企业应按照 GB/T 16157 技术规范的要求,设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

## 8 VOCs 污染防治可行技术

VOCs 污染防治可行技术见表 8.1。

# 表 8.1 VOCs 污染防治可行技术

污染防治技术		技术适用条件
	无溶剂聚氨酯热熔胶替代技术+热熔胶设备替代技术	适用于鞋面粘胶工艺
	水性聚氨酯胶替代技术+自动上胶机替代技术	适用于底粘胶工艺
预防技术	水性脱模剂替代技术	适用于鞋底注塑工艺
	水性油墨替代技术	适用于鞋面印刷工艺
	水性喷光剂替代技术+鞋油替代技术	适用于鞋面喷光处理工艺
	吸附+燃烧技术	典型治理技术路线为"活性炭吸附+CO",喷光废气在吸附前,需先对漆雾进行预处理
治理技术	分散吸附-集中脱附技术	适用于小微制鞋企业集中生产的园区、小微园、集聚区等,设置集中式活性炭脱附再生装置
	喷淋吸收技术	适用于使用水性喷光剂或喷光剂组分可溶于水的喷光废气治理,典型工艺为水喷淋吸收

#### 附录 A

#### (资料型附录)

#### 制鞋行业工艺流程及主要产污环节

#### A.1 制鞋粘胶工艺

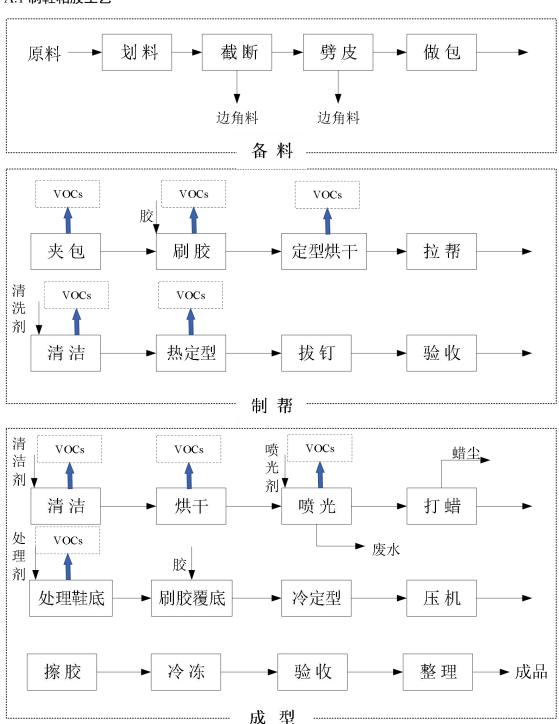


图 A.1 制鞋粘胶工艺流程图

#### A.2 制鞋注塑工艺

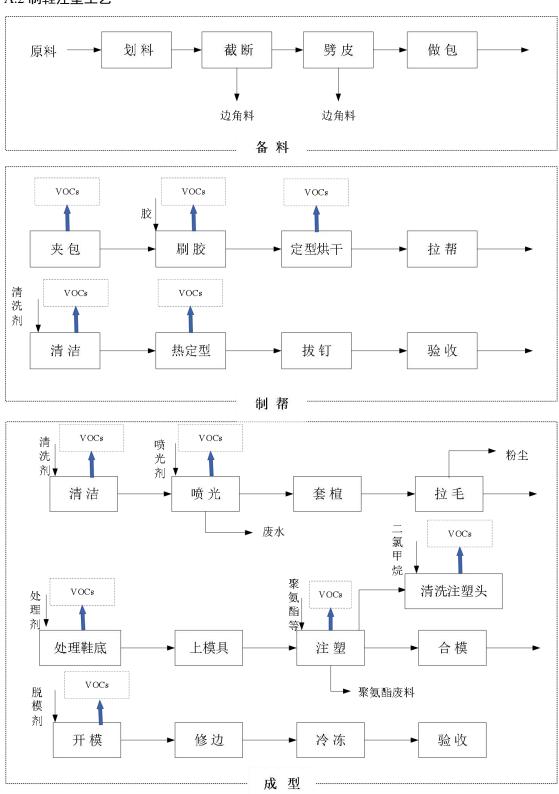


图 A.2 制鞋注塑工艺流程图

表 A.1 制鞋过程 VOCs 产生特点

工艺	工艺过程	主要含VOCs原 辅材料	VOCs排放特征	VOCs特征污染物
	夹包	包头水或热熔胶	定型过程产生VOCs,使用包头水VOCs 排放浓度较高;使用热熔胶VOCs排放少	甲苯、乙烯、醋酸乙烯
	刷胶	PU胶、粉胶、黄 胶等	刷胶使用油性胶水VOCs排放浓度高;使 用水性胶水VOCs排放浓度较低	甲苯、丙酮、丁酮、环己 烷、正庚烷
	定型		与刷胶废气基本一致,较刷胶过程VOCs	甲苯、丙酮、丁酮、环己
胶粘	烘干		排放较高	烷、正庚烷
工艺	清洁	水性清洁剂、油 性清洁剂	鞋面清洗处理及热定型烘干的过程清洁 剂挥发产生VOCs,采用水性清洁剂VOCs 排放浓度低,采用油性清洁剂VOCs排放 浓度较高	甲苯、丙酮、乙醇、丁酮、 环己酮、甲基环己烷等
	鞋底 处理	水性处理剂、聚 氨酯处理剂等油 性处理剂	处理剂挥发产生一定量的有机废气,采用 水性处理剂VOCs排放浓度低,采用油性 处理剂VOCs排放浓度较高	丙酮、乙酸乙酯、丁酮、 甲苯、乙酸甲酯、乙醇等
注塑工艺	注塑	聚氯乙烯、聚氨 酯等	塑料受热固态大分子裂解为气态小分子, VOCs排放浓度低	单体式低聚物、烯烃等
	脱模	水性脱模剂、油 性脱模剂	脱模剂挥发产生VOCs,排放浓度低	烃类
	印刷	油墨	油墨挥发产生VOCs,使用油性油墨排放 浓度较高	苯类、烷烃类和酮类
其他	喷光	喷光漆	喷光漆挥发产生VOCs,排放浓度较高	甲苯、酯类
	喷漆	溶剂型油漆	溶剂型油漆挥发,VOCs排放浓度较高	苯类、酯类

#### 附录 B

#### (资料型附录)

#### 生产废气收集技术

#### B.1 废气收集的一般规定

应根据废气性质、排放方式及污染物种类、浓度等,分类收集制鞋生产过程产生的废气。 废气收集可采用密闭罩(如局部密闭罩、整体密闭罩、大容积密闭罩)、外部罩(如上 吸罩、下吸罩、侧吸罩等)等方式收集,应符合《排风罩的分类及技术条件》(GB/T 16758) 要求,要遵循形式适宜,位置正确、风量适中、强度足够、检修方便的设计原则,罩口风速 或控制点风速足以将发生源产生废气吸入罩内,确保达到最大限度收集废气。

采用外部罩收集时,应该根据不同的工艺操作要求和技术经济条件选择适宜的外部罩。设置有采暖设备或空调的车间,废气宜优先采用局部收集措施。采用外部排风罩的,应按GB/T 16758、AQ/T 4274 规定的方法测量控制风速,测量点应选取在距排风罩开口面最远处的 VOCs 无组织排放位置,控制风速不应低于 0.3 m/s(行业相关规范有具体规定的,按相关规定执行)。

采用密闭罩收集时,可根据实际需求采用生产线整体密闭或车间整体密闭的形式(如涂装车间、烘干车间、流平车间等),换风次数应满足设计要求。密闭区域内换风次数原则上不少于20次/h,采用车间整体密闭换风,车间换风次数原则上不少于8次/h。

采用整体收集并且有人员在密闭空间中作业时,废气收集系统风量应同时考虑控制风速和有害物质的接触限值;气流组织宜确保送风或补风先经过人员呼吸带,并保证空间内无废气滞留死角。

纯颗粒物的收集系统应独立于 VOCs 收集系统,收集处理应符合相关规范要求。 VOCs 废气中的漆雾及颗粒物进入收集系统前应先进行除尘预处理。水帘柜(或水幕)需定期换水时,应做好换水台帐记录(包括换水水量、时间等),并确保换水废水达标排放。

VOCs 污染气体的收集和输送应满足《大气污染治理工程技术导则》(HJ 2000)要求,管路应有明显的区分及走向标示。所有产生 VOCs 的密闭、半密闭空间原则上应保持微负压,并设置负压标识。

废气收集系统应与生产设备同步运行, VOCs 废气收集处理系统发生故障或检修时,对应的生产工艺设备应停止运行,待检修完毕后同步投入使用;生产工艺设备不能停止运行或不能及时停止运行的,应设置废气应急处理设施或采取其他替代措施。

废气排风量应纳入车间的风量平衡计算;对于有洁净度和压差要求的车间,压差控制应考虑排风量的影响。

废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行,若处于正压状态,应

对输送管道组件的密封点进行泄漏检测,泄漏检测值不应超过 500 μmol/mol,亦不应有感官可察觉泄漏。废气收集的管路系统宜设置用于调节风量平衡的调节阀门。

废气收集系统宜避免横向气流干扰。

#### B.2 工艺过程废气收集

调胶、涂胶、涂处理剂、喷光、烘干、清洗等产生 VOCs 的过程应采用密闭设备或在密闭空间内操作,废气应排至 VOCs 废气收集处理系统;无法密闭的,应采取局部气体收集措施,废气应排至 VOCs 废气收集处理系统。

刷胶工序的废气宜采用下吸罩或侧吸罩收集,如采用上吸罩时,吸风罩口的高度应低于劳动者操作时的呼吸带。烘干废气应单独收集。废气中漆雾及颗粒物进入收集系统前应先进行除尘处理。

喷光(漆)台应配有半包围式的吸风罩,并配套喷淋塔除和除雾器装置去除漆雾。水帘柜(或水幕)需定期换水时,应做好换水台帐记录(包括换水水量、时间等),并确保换水废水达标排放。

调(胶)漆间宜设置局部排风或整体排风系统,局部排风宜采用密闭罩或通风柜。

无组织废气收集宜优先采用整体收集的形式;在不具备整体收集条件的情况下,宜采用外部罩进行收集。

# 浙江省化纤行业挥发性有机物污染防治可行技术指南

浙江省生态环境厅 2020年9月

# 目 次

前	言	1
	适用范围	
	规范性引用文件	
3	术语和定义	2
4	生产工艺与 VOCs 产排情况	4
5	污染预防技术	4
6	污染治理技术	6
7	环境管理措施	9
8	VOCs 污染防治可行技术	.11
附	<sup>†</sup> 录 A	. 13
附	<sup>†</sup> 录 B	. 14

# 前言

为贯彻《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》《浙江省大气污染防治条例》,防治挥发性有机物(VOCs)污染,推动化纤行业污染防治技术进步,制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据,可作为浙江省化纤行业污染防治工作的参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位: 浙江省生态环境科学设计研究院、杭州市生态环境科学研究院。

#### 1 适用范围

本指南适用于化纤行业生产过程中产生的挥发性有机物污染控制。

#### 2 规范性引用文件

本指南引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用 于本指南。凡是未注明日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本指南。

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 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准

GB/T 4754-2017 国民经济行业分类

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

HJ 944 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范总则(试行)

HJ 2000 大气污染治理工程技术导则

HJ 2027 催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

HJ 1093 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

#### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

#### 3.1 化纤行业

GB/T 4754—2017 中规定的化学纤维制造业(C28), 其中化学纤维制造业中涉及挥发性有机物排放的主要为合成纤维制造(C282)。

#### 3.2 化学纤维

除天然纤维以外的,由人工制造的纤维。可分为再生纤维、合成纤维和无机纤维。

#### 3.3 合成纤维

以有机单体等化学原料合成的聚合物制成的化学纤维。

#### 3.4 涤纶

即聚酯纤维,以聚对苯二甲酸乙二醇酯为原料生产的合成纤维。

#### 3.5 氨纶

即聚氨基甲酸酯(简称聚氨酯)纤维,与其他高聚物嵌段共聚时至少含有 85%的氨基 甲酸酯的链节单元组成的线型大分子所构成的弹性纤维。

#### 3.6 锦纶

即聚酰胺纤维,由酰胺键与脂族基或脂环基连接的线型大分子构成的合成纤维。

#### 3.7 聚酯 (PET)

聚对苯二甲酸乙二醇酯的简称,英语缩写为 PET。

#### 3.8 二甲基甲酰胺(DMF)

全称为"N,N-二甲基甲酰胺", CAS 号为 68-12-2, 工业上广泛作为有机溶剂使用。可作为聚氨酯材料的溶剂, 在氨纶生产过程中使用。

#### 3.9 二甲基乙酰胺(DMAC)

全称为"N,N-二甲基乙酰胺", CAS 号为 127-19-5。可作为聚氨酯材料的溶剂, 在氨纶生产过程中使用。

#### 3.10 挥发性有机物(VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征 VOCs 总体排放情况时,根据行业特征和环境管理要求,可采用总挥发性有机物(以 TVOC表示)、非甲烷总烃(以 NMHC表示)作为污染物控制项目。

#### 3.11 密闭

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

#### 3.12 密闭空间

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭 式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时,以及依法设立的 排气筒、通风口外,门窗及其他开口(孔)部位应随时保持关闭状态。

#### 3.13 污染预防技术

为减少污染物排放,在生产过程中采用避免或减少污染物产生的技术。

#### 3.14 污染治理技术

在污染物产生后,为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

#### 3.15 环境管理措施

企事业单位内,为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

#### 3.16 污染防治可行技术

根据一定时期内环境需求和经济水平,在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术、环境管理措施,使污染物排放稳定达到污染物排放标准、规模应用的技术。

#### 4 生产工艺与 VOCs 产排情况

#### 4.1 生产工艺

浙江省主要涉及的合成纤维生产类别包括涤纶、氨纶、锦纶、再生涤纶等。

#### 4.1.1 涤纶

涤纶即聚酯纤维(PET),生产工艺路线有直接酯化法(PTA 法)、酯交换法(DMT 法)和环氧乙烷直接加成法(EO)法。在工业生产中主要以对苯二甲酸双羟乙二酯(BHET)为原料,经缩聚反应脱出乙二醇(EG)来实现。工艺流程见附录 A-图 A.1。涤纶生产过程中涉及到的含 VOCs 原辅料主要包括乙二醇、甲醇、环氧乙烷等。

#### 4.1.2 氨纶

氨纶即聚氨酯纤维(PU),聚氨酯的合成分两步进行,首先是脂肪族聚醚或脂肪族聚酯与二异氰酸酯加成生产预聚体,再加入扩链剂进行反应,生成相对分子量为 20000~50000 的嵌段共聚物。涉及的原料包括二异氰酸酯、二羟基化合物、扩链剂、添加剂。聚氨酯纤维可以用干纺、湿纺、反应法纺丝和熔纺而成形。主要涉及到的含 VOCs 原辅料为 DMAC 溶剂或 DMF 溶剂。工艺流程见附录 A-图 A.2。

#### 4.1.3 锦纶

锦纶即聚酰胺纤维(PA),目前工业上聚酰胺纤维以 PA66 和 PA6 为主,两者产量约占聚酰胺纤维的 98%。在工业上生产 PA66,先使用己二酸和己二胺生产 PA66 盐,然后用这种盐作为中间体进行缩聚制取 PA66。己内酰胺开环聚合制备 PA6 的生产工艺包括水解聚合、阴离子聚合(碱聚合)和固相聚合三种不同的聚合方法,目前主要采用水解聚合的方法。PA 的熔体纺丝可分为两类,即直接纺丝和间接纺丝(切片纺丝),这两种纺丝生产工艺过程相同,但间接纺丝还需先制备熔体。对于 PA66 多采用直接纺丝法,而对于 PA6,由于聚合体内含有 10%左右的单体和低聚物,直接纺丝法大多限于生产短纤,生产长丝则多采用切片纺丝法。

#### 4.1.4 再生涤纶

再生涤纶指采用废旧纺织品、废丝、PET 瓶片、PET 粒子等作为原料,生产短纤、长纤等产品。工艺流程见附录 A-图 A.3。

#### 4.2VOCs 产排特征

#### 4.2.1 涤纶

涤纶生产 VOCs 污染来源主要包括: 聚酯合成过程的汽提废气、真空系统尾气, 纺丝过程的纺丝油剂, 组件清洗过程产生的废气。

- (1) 汽提废气:聚酯合成装置产生的生产废水(酯化废水和缩聚反应尾气洗涤废水) 采用蒸汽汽提的方法处理,废水从汽提塔塔顶向下喷淋,引入低压蒸汽,废水和蒸汽充分接触,废水中低沸点主要有机物乙醛、二恶烷等杂质从废水中脱除并进入气相,产生 VOCs排放。
  - (2) 真空系统尾气:聚酯装置密闭、连续操作运行,预缩聚和终缩聚反应器共用的乙

二醇蒸汽喷射泵、乙二醇蒸发器等真空系统通过乙二醇液封槽排放口排放。缩聚过程中, 酯 化单体不断缩聚反应并不断脱出乙二醇(EG), 伴随有乙二醇脱水生成乙醛等副反应, 预缩聚 和终缩聚反应器产生尾气, 废气主要成分为乙醛、乙二醇。

- (3) 纺丝油剂废气:涤纶丝在上油、拉伸、卷绕和加弹过程中使用纺丝油剂,在纺丝中起润滑和消除静电等作用。纺丝油剂是多种物质的混合物,主要由抗静电剂、平滑剂、集束剂、柔软剂、乳化剂、消泡剂、防腐剂等构成,生产过程中 VOCs 污染物主要表现为油烟颗粒和烃类物质等的混合物。
- (4)清洗废气: 当采用盐浴炉、硫化床炉、真空清洗炉清洗组件时,附着在组件上的聚合物因高温形成裂解物,以油烟的形式排到空气中。采用三甘醇(TEG)清洗时,TEG的沸点为287℃,清洗温度在260~265℃进行,TEG一定程度挥发。

#### 4.2.2 氨纶

氨纶干法生产 VOCs 污染主要包括 DMAC (DMF) 废气和纺丝油剂废气。具体产排环节包括:

- (1)聚氨酯合成过程中聚合、混合、过滤、脱泡等工序废气和纺丝过程的纺丝甬道废气经水吸收后和滤芯、组件清洗废水混合后一起进入 DMAC(DMF)精制系统,不凝气排放,水吸收过程 DMAC 分解成二甲胺和乙酸。该废气主要污染物是 DMAC (DMF)、二甲胺、少量乙酸和 MDI。
- (2)滤芯、组件清洗过程中一般首先加入 DMAC(DMF)清洗,清洗过程 DMAC(DMF) 挥发。
- (3) 纺丝油剂废气,氨纶丝在纺丝过程中加入纺丝油剂,部分油剂在纺丝过程中挥发, 生产过程中 VOCs 污染物主要表现为油烟颗粒和烃类物质等的混合物。

#### 4.2.3 锦纶

聚酰胺 66 生产 VOCs 污染来源主要包括: 聚己二酰己二胺合成过程的聚酰胺 66 盐蒸发浓缩废气、缩聚釜真空尾气;切片或直纺过程熔体分解废气;纺丝过程的纺丝油剂废气;组件清洗过程产生的废气。

- (1)聚酰胺 66 盐制备后,精制浓缩过程会产生废气,主要污染物为已二酸和已二胺; 后缩聚反应釜在 270~275℃下进行熔融缩聚,缩聚反应时的真空排水等过程排放废气,主 要污染物为环戊酮等。
- (2)出料送往铸带切片过程或直接纺丝过程中,聚己二酰己二胺在高温时分解产生环戊酮排放。
  - (3) 纺丝油剂废气: 同 4.2.1 涤纶生产的纺丝油剂废气 VOCs 污染排放特征。
  - (4)组件清洗废气:同4.2.1涤纶生产的组件清洗废气 VOCs 污染排放特征。

#### 4.2.4 再生涤纶

再生涤纶短纤生产 VOCs 污染来源主要包括: PET 瓶片等原材料熔融过程废气, 纺丝过程的纺丝油剂废气, 组件清洗过程产生的废气。

- (1)熔融过程废气: PET 瓶片等原材料进入螺杆机,在外加热及旋转前移过程中,经温度、压力、粘度等变化形成高压熔体状的浆液压入过滤器进行粗过滤,去除部分固体杂质,粗过滤器约 1-2 小时清理 1 次,清理过程中产生 VOCs 排放。此外,粗过滤器密封性不可靠产生 VOCs 泄漏,主要组分为 PET 树脂裂解物以及掺杂的废旧树脂裂解物,成分复杂。
- (2) 纺丝油剂废气:卷绕过程需使用纺丝油剂,再生涤纶短纤生产一般在常温进行,油剂挥发量较小,污染物主要表现为油烟颗粒和烃类物质等的混合物。
- (3)清洗废气: 当采用盐浴炉、硫化床炉、真空清洗炉等清洗组件时,附着在组件上的聚合物因高温形成裂解物,以烟的形式排到空气中。采用三甘醇(TEG)清洗时,TEG的沸点为287℃,清洗温度在260~265℃进行,TEG一定程度挥发。

#### 5 污染预防技术

#### 5.1 熔体直纺技术

适用于涤纶聚酯合成工序,采用熔体直接纺丝技术替代现有的切片纺丝工艺,提高粘胶的过滤性能,延长喷丝头和过滤器的清洗更换周期。

#### 5.2 低温短流程聚酯合成技术

适用于涤纶聚酯合成工序,采用低温短流程聚酯合成工艺替代现有传统工艺,减少物料消耗,减少高温下的含 VOCs 原辅材料挥发。

#### 5.3 聚酯废水乙醛回收与利用技术

适用于涤纶聚酯合成的废水处置,采用汽提+精馏等工艺,回收废水中的乙醛、乙二醇,减少后续废水处理中的 VOCs 无组织排放。

#### 5.4DMAC 替代技术

适用于氨纶生产工序,在氨纶生产中使用 DMAC 全面替代 DMF 溶剂,提高溶剂沸点,减少挥发,降低毒性。

#### 5.5 泄漏检测与修复技术(LDAR)

适用于聚酯合成、聚酰胺合成等工序,通过对装置潜在泄漏点进行检测,及时发现存在泄漏现象的组件,并进行修复或替换,进而降低 VOCs 泄漏排放。

#### 6 污染治理技术

#### 6.1 一般原则

应加强对各类化纤生产工艺过程废气的收集,减少 VOCs 无组织排放。VOCs 无组织废气的收集和控制应符合 GB 37822 的要求,废气收集技术可参考附录 B。

高浓度 VOCs 废气,优先采用冷凝、吸附回收等技术对废气中的 VOCs 回收利用,并辅

以催化燃烧、热力燃烧等治理技术实现达标排放及 VOCs 减排。采用燃烧法 VOCs 治理技术产生的高温废气宜进行热能回收。

中、低浓度 VOCs 废气,有回收价值时宜采用吸附技术回收处理,无回收价值时优先采用吸附浓缩-燃烧技术处理。

含非水溶性组分的废气不得仅采用水或水溶液洗涤吸收方式处理,原则上禁止将高浓度 废气直接与大风量、低浓度废气混合后处理。

#### 6.2 燃烧法

通过热力燃烧或催化燃烧的方式,使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,简称燃烧技术,化纤行业常用的燃烧技术为锅炉/工艺炉燃烧技术。该技术适用涤纶聚酯合成废气与再生涤纶熔融废气的治理。将产生的 VOCs 直接引入到现有供电锅炉、供热锅炉、工艺加热炉或其它非废气处理专用的焚烧炉,采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。聚酯合成企业可采用自备供热锅炉,再生涤纶企业可采用自备的电热工艺炉。锅炉/工艺炉热力燃烧技术需充分考虑生产工艺需求及安全性。

#### 6.3 喷淋吸收法

该技术适用于氨纶、锦纶生产过程废气的治理。使废气中的污染物与吸收剂充分接触,从而达到污染物去除的目的。由于氨纶生产过程的 DMAC 溶剂与锦纶生产过程的已内酰胺原料易溶于水,因此化纤行业常采用水喷淋吸收技术,通常后续采用精馏塔回收水中的有机原料,并投入再利用。

#### 6.4 高压静电法

该技术适用于化纤行业纺丝工艺废气的治理。电场在外加高压的作用下,负极的金属丝表面或附近放出电子迅速向正极运动,与气体分子碰撞并离子化。纺丝油烟颗粒通过这个高压电场时,油烟在极短的时间内因碰撞俘获气体离子而导致荷电,受电场力作用向正极集尘板运动,从而达到分离效果。再生涤纶纤维的纺丝油烟废气颗粒物成分复杂,在高压静电前端配套需采用水喷淋装置等进行预处理。

#### 7环境管理措施

#### 7.1 环境管理制度

企业应按照 HJ 944 的要求建立台账,记录含 VOCs 原辅材料的名称、采购量、使用量、 回收量、废弃量、去向、VOCs 含量,污染治理设施的工艺流程、设计参数、投运时间、启 停时间、温度、风量,过滤材料更换时间和更换量,吸附剂脱附周期、更换时间和更换量, 催化剂更换时间和更换量等信息。台账保存期限不少于三年。

#### 7.2 无组织排放控制措施

#### 7.2.1 储存和贮存过程控制措施

单班同一种溶剂型原辅材料使用量大于 630L 的,宜采用储罐集中存放,并采用管道输送。沸点低于 45℃的甲类液体应采用压力储罐储存,并按相关规范落实防火间距;沸点高于 45℃的易挥发介质如选用固定顶储罐储存时,须设置储罐控温和罐顶废气回收或预处理设施,储罐的气相空间应设置氮气保护系统,储罐排放的废气须收集、处理后达标排放,装卸应采用装有平衡管的封闭装卸系统。

#### 7.2.2 物料输送过程控制措施

化纤有机单体生产、树脂聚合等工艺单元的有机液体物料应采用密闭管道直接泵送至生产系统; PTA 等粉状原料输送采用密闭的机械链式装置或气力输送装置; 原料熔融、配置、反应等过程应密闭化,常压装置呼吸口应设置冷凝回收装置。纺丝油剂应单独设置调配车间,配制及储存应采用密闭装置。

#### 7.3 污染治理设施的运行维护

企业应按照相关法律法规、标准和技术规范等要求运行污染治理设施,并定期进行维护和管理,保证治理设施正常运行,污染物排放应符合 GB 31572、GB 31571、GB 16297、GB 37822、GB 14554等的要求。

企业应按照 GB/T 16157 技术规范的要求,设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

## 8 VOCs 污染防治可行技术

VOCs 污染防治可行技术见表 8.1。

# 表 8.1 VOCs 污染防治可行技术

工艺类型	预防技术	治理技术	技术适用条件	
	熔体直纺技术、低温短流程聚酯合成技术、聚酯	燃烧法	适用于聚酯合成工段,燃烧技术典型工艺为锅炉热力燃烧;如企业无自备锅炉,需新增焚烧炉	
涤纶	废水乙醛回收与利用技术	/流/元 /厶	世内 1 永阳口风上权,然况权小兴生上 4 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	
	/	高压静电法	适用于纺丝工段废气	
氨纶	DMAC替代技术	喷淋吸收法	适用于DMAC尾气治理,典型治理技术路线为"多级水喷淋吸收+精馏回收"	
锦纶	/	喷淋吸收法	适用于己内酰胺尾气治理,典型治理技术路线为"多级水喷淋吸收+精馏回收"	
神经	/	高压静电法	适用于纺丝工段废气	
再生涤纶	/	燃烧法	适用于熔融工段高浓度废气、清洗废气,燃烧技术典型工艺为工艺炉热力燃烧	
一	/	高压静电法	适用于纺丝工段废气,典型治理技术路线为"水喷淋+高压静电"	

#### 附录 A

#### (资料型附录)

#### 典型化纤生产工艺流程

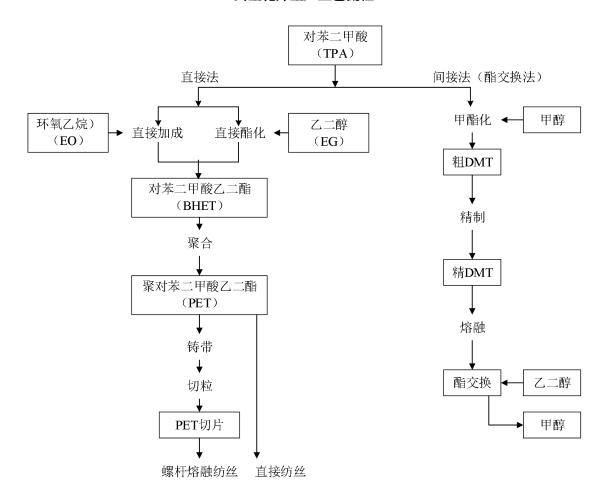


图 A.1 涤纶工艺流程

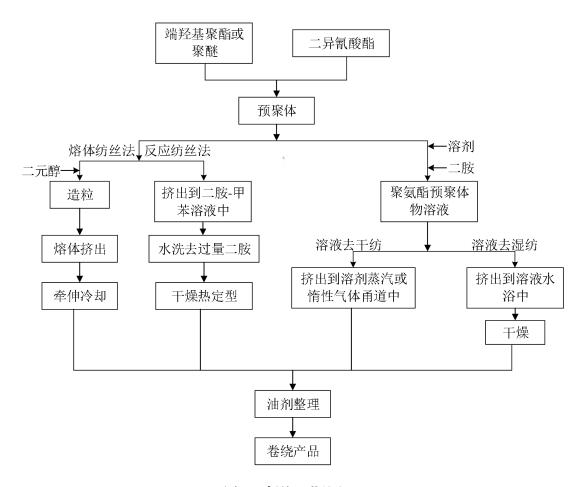


图 A.2 氨纶工艺流程

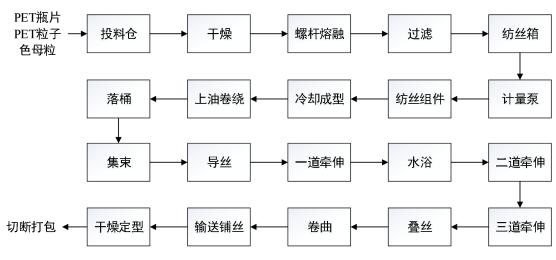


图 A.3 再生涤纶工艺流程

#### 附录 B

#### (资料型附录)

#### 合成纤维生产废气收集技术

#### B.1 废气收集的一般规定

应根据废气性质、排放方式及污染物种类、浓度等,分类收集化纤生产过程产生的废气。 纺丝油烟等颗粒物收集系统应独立于 VOCs 收集系统,收集处理应符合相关规范要求。 废气收集系统应与生产设备同步运行,当发生故障维修时,应同步停止生产设备的运行。

废气收集系统宜优先采用密闭罩或通风柜的形式;无法采用密闭罩和通风柜时,宜采用 外部罩或整体收集的形式。

采用整体收集并且有人员在密闭空间中作业时,废气收集系统风量应同时考虑控制风速和有害物质的接触限值;气流组织宜确保送风或补风先经过人员呼吸带,并保证空间内无废气滞留死角。

设置有采暖设备或空调的车间,废气宜优先采用局部收集措施。

废气排风量应纳入车间的风量平衡计算;对于有洁净度和压差要求的车间,压差控制应 考虑排风量的影响。

废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行,若处于正压状态,应对输送管道组件的密封点进行泄漏检测,泄漏检测值不应超过 500 μmol/mol,亦不应有感官可察觉泄漏。废气收集的管路系统宜设置用于调节风量平衡的调节阀门。

废气收集系统宜避免横向气流干扰。

#### B.2 工艺过程废气收集

化纤产生 VOCs 污染物的生产工艺装置或区域须进行废气收集处理。

化纤合成单元废气(含滤芯、组件清洗废气)、熔体纺丝单元废气、溶液纺丝单元废气 应分类收集分类处理。

各类工艺废气收集工段如下:

#### (1) 合成单元废气收集

涤纶:液体有机化学品储存呼吸废气、浆料配制废气、物料输送真空尾气、酯化反应废 水汽提尾气、滤芯及组件清洗废气收集处理;

氨纶:液体有机化学品储存呼吸废气、聚合、混合、过滤、脱泡等工序废气、纺丝甬道 废气、滤芯及组件清洗废气收集处理;

锦纶:液体有机化学品储存呼吸废气,聚己内酰胺合成过程的熔融、聚合、切片、萃取、干燥废气,已内酰胺回收系统排气,聚己二酰己二胺合成过程的盐蒸发浓缩、缩聚釜真空尾气,切片或直纺过程熔体分解废气,滤芯及组件清洗废气收集处理;

(2) 熔体纺丝单元废气收集

按纺丝油温度采取差别化收集处理方式。

纺丝油温≤60℃, 无需进行废气收集;

纺丝油温>60℃且≤150℃,热辊机位置设置集气罩,收集油烟废气;

纺丝油温>150℃, 热辊机位置设置集气罩, 收集油烟废气, 并在车间或生产线设置区域性排风收集系统;

- (3) 溶液纺丝单元的干法纺丝甬道废气、溶剂回收与精制废气等收集处理;
- (4) 再生涤纶化纤生产过程瓶片熔融单元的螺杆挤出机、初过滤装置、清理滤芯浆料及喷丝板的煅烧设备密闭化,螺杆挤出机与初过滤装置上方设置排风罩收集泄漏废气;煅烧过程可采用真空泵。
  - (5) 各母液罐、池及污水处理站等恶臭产生装置加盖收集处理废气。

# 浙江省纺织染整行业挥发性有机物污染防治可行技术指南

浙江省生态环境厅 2020年9月

## 目 次

前	늘	1
	适用范围	
	规范性引用文件	
	术语和定义	
	# 1	
	五) エ	
	万染治理技术	
	环境管理措施	
	VOCs 污染防治可行技术	
	录 A	
	录 B	
1,11	<b>₹ D</b>	. 14

## 前言

为贯彻《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》《浙江省大气污染防治条例》,防治挥发性有机物(VOCs)污染,推动纺织染整行业污染防治技术进步,制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据,可作为浙江省纺织染整行业污染防治工作的 参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位: 浙江省生态环境科学设计研究院、宁波市生态环境科学研究院。

#### 1 适用范围

本指南适用于纺织染整行业生产过程中产生的挥发性有机物污染控制。

#### 2 规范性引用文件

本指南引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用 于本指南。凡是未注明日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本指南。

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 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准

GB/T 4754-2017 国民经济行业分类

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

HJ 861 排污许可证申请与核发技术规范 纺织印染工业

HJ 944 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范总则(试行)

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 1093 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

AQ/T 4274 局部排风设施控制风速检测与评估控制规范

DB 33/962 纺织染整工业大气污染物排放标准

#### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

#### 3.1 纺织染整行业

GB/T 4754—2017 中规定的棉印染精加工(C1713)、毛染整精加工(C1723)、麻染整精加工(C1733)、丝印染精加工(C1743)、化纤织物染整精加工(C1752)、针织或钩针编织物印染精加工(C1762)以及其他产业用的纺织布类的生产制造、加工等行业。

#### 3.2 染料

能使纺织布获得鲜明而牢固色泽的一类有机化合物。按染料性质及应用方法分直接染料、偶氮染料、活性染料、还原染料、硫化染料、酞菁染料、氧化染料、缩聚染料、分散染料、酸性染料、碱性及阳离子染料等。

#### 3.3 染整助剂

纺织材料预处理、染色、印花、后整理的过程中所使用的助剂,主要包括印花助剂、染 色助剂、预处理助剂、后整理助剂。

#### 3.4 纺织染整

对纺织材料进行以染色、印花、整理为主的处理工艺过程,包括预处理(不含洗毛、麻脱胶、煮茧和化纤等纺织用原料的生产工艺)、染色、印花和后整理。纺织染整俗称印染。

#### 3.5 印花

指将染料或涂料制成色浆施敷于纺织品上,或将短纤维栽植于纺织品上,印制成有花纹图案的加工过程。

#### 3.6 后整理

指纺织材料经漂、染、印加工后,为改善和提高织物品质、赋予纺织品特殊功能的加工 整理,主要包括定型、复合、涂层、拉毛、烫金、植绒等工艺。

#### 3.7 挥发性有机物(VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征 VOCs 总体排放情况时,根据行业特征和环境管理要求,可采用总挥发性有机物(以 TVOC表示)、非甲烷总烃(以 NMHC表示)作为污染物控制项目。

#### 3.8 密闭

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

#### 3.9 密闭空间

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时,以及依法设立的排气筒、通风口外,门窗及其他开口(孔)部位应随时保持关闭状态。

#### 3.10 污染预防技术

为减少污染物排放,在生产过程中采用避免或减少污染物产生的技术。

#### 3.11 污染治理技术

在污染物产生后,为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

#### 3.12 环境管理措施

企事业单位内,为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

#### 3.13 污染防治可行技术

根据一定时期内环境需求和经济水平,在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术、环境管理措施,使污染物排放稳定达到污染物排放标准、规模应用的技术。

#### 4 生产工艺与 VOCs 产排情况

#### 4.1 生产工艺

印染生产可分为前处理、染色/印花、后整理。其中,前处理主要包括坯布准备、烧毛、碱减量、精炼、漂白、丝光等过程;染色主要分溢流染色、气液染色、气流染色、卷染染色、经轴染色等,印花主要分圆网印花、平网印花、数码印花、转移印花;后整理指纺织材料经漂、染、印加工后,为改善和提高织物品质、赋予纺织品特殊功能的加工整理,主要包括定型、复合、涂层、拉毛、烫金、植绒等工艺。工艺流程图见附录 A。

#### 4.2VOCs 产排特征

前处理烧毛过程因纤维燃烧产生一定的颗粒物。

染色过程中使用冰醋酸产生少量乙酸无组织废气排放。

印花及烘干过程因印花色浆的使用排放 VOCs,其中转印印花的排放量相对较大。移印印花多采用醇溶性油墨,主要排放醇类有机废气。圆网印花网版清洗过程中使用溶剂型清洗剂,主要排放丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯等有机废气。其他印花烘干过程排放少量有机废气。

后整理定型中定型机的温度较高(180~210°C),部分定型温度甚至高达 280°C,吸附在织物表面的污染物受热大量挥发,产生 VOCs、颗粒物(油烟和气溶胶)等,其中化纤布残留的油剂在高温作用下挥发,油烟排放情况尤为突出。

涂层织物生产过程主要使用涂层剂(涂层整理剂或涂层胶)及其相关助剂和溶剂,其挥发性有机物主要来自涂层剂的溶剂挥发,溶剂型涂层主要产生以甲苯、DMF、丁酮等有机废气,排放量大,浓度高。水性涂层多采用聚丙烯酸酯类胶黏剂,主要产生丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等少量 VOCs,排放浓度相对较低。此外还有 PVC 类、有机硅类及合成橡胶类涂层,主要产生颗粒物(油烟和气溶胶)废气。

复合过程中主要产生醇类、酯类、酮类有机废气。

溶剂型烫金过程中主要产生甲苯、乙醇、乙酸乙酯等有机废气。

植绒过程中使用聚丙烯酸酯类胶黏剂或 PVC 类植绒胶,主要产生丙烯酸、丙烯酸甲酯、 丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、DOP 等有机废气。

染色企业多涉及废水排放,该类废水 COD 浓度较高,一般自建污水处理站。污水站废气组分复杂,主要以硫化氢、氨类臭气为主,还包括产品清洗及工艺废气喷淋处理后废循环液携带的丙烯酸、丙烯酸酯类及 DMF 等有机废气,具体取决于生产工艺。

#### 5 污染预防技术

#### 5.1 原辅料替代技术

在染色过程中推广使用固色率高、色牢度好、可满足应用性能的环保型染料,使用无醛品种固色剂、环保型柔软剂等助剂。

在涂层整理中,推广使用水性涂层浆;在纯棉织物的防皱整理中应用低甲醛类的整理助剂。无法实现环境友好型原辅料替代的,优先使用单一组分溶剂的涂层浆。

#### 5.2 设备或工艺革新技术

#### 5.2.1 自动称量、化料技术

通过全闭环控制系统及传感器技术,在染料、助剂、设备、配方等实现信息化管理的基础上,实现自动配料、称料、化料、管道化自动输送,实现前处理加工工序生产过程中加料的自动控制,精确计量染整生产过程中染化料及用水量。可用于染色染料配置、印花色浆调配等过程。

#### 5.2.2 集中供料技术

即用状态下溶剂型涂层浆日用量大于 630L 的企业宜采用集中供料系统。在信息化管理的基础上,采用集中供浆料,管道化自动输送,减少物料转移过程的无组织废气排放,提高生产效率、降低能耗。可用于染料浆料、印花色浆、涂层胶、复合胶等输送过程。

#### 6 污染治理技术

#### 6.1 一般原则

应加强对印花、定型、涂层、复合、植绒、烫金等生产工艺过程废气的收集,减少 VOCs 无组织排放。 VOCs 无组织废气的收集和控制应符合 GB 37822 的要求,废气收集技术可参考附录 B。

油烟废气采用湿式高压静电处理技术。

高浓度 VOCs 废气,优先采用冷凝、吸附回收等技术对废气中的 VOCs 回收利用,并辅以催化燃烧、热力燃烧等治理技术实现达标排放及 VOCs 减排。采用燃烧法 VOCs 治理技术产生的高温废气宜进行热能回收。

中、低浓度 VOCs 废气,有回收价值时宜采用吸附技术回收处理,无回收价值时优先采用吸附浓缩-燃烧技术处理。

含非水溶性组分的废气不得仅采用水或水溶液洗涤吸收方式处理,原则上禁止将高浓度 废气直接与大风量、低浓度废气混合后处理。

#### 6.2 吸附法

该技术利用吸附剂(活性炭、活性炭纤维、分子筛等)吸附废气中的 VOCs 污染物,使 之与废气分离,简称吸附技术,主要包括固定床吸附技术、移动床吸附技术、流化床吸附技术、旋转式吸附技术。纺织染整行业常用的吸附技术主要为固定床吸附技术和旋转式吸附技术。配套吸附处理单元的含尘、含气溶胶、高湿废气、高温废气,应事先采用高效除尘、除雾装置、冷却装置等进行预处理。

#### 6.2.1 固定床吸附技术

该技术适用于涂层、复合、烫金等工艺废气的治理。吸附过程中吸附剂床层处于静止状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离,一般使用活性炭作为吸附剂。应根据污染物处

理量、处理要求等定时再生或更换吸附剂以保证治理设施的去除效率。入口废气颗粒物浓度宜低于 1 mg/m³,温度宜低于 40 ℃,相对湿度(RH)宜低于 80%。若废气中的污染物易在活性炭存在时发生聚合、交联、氧化等反应,不宜采用活性炭吸附技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。活性炭吸附材料通过解吸而循环利用,脱附的 VOCs 可通过冷凝技术进行回收或通过燃烧技术进行销毁。

#### 6.2.2 旋转式吸附技术

该技术适用于工况相对连续稳定的溶剂型涂层工艺产生的无组织废气或混合废气收集后的预浓缩。吸附过程中废气与吸附剂床层呈相对旋转运动状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离,一般包括转轮式、转筒(塔)式,多采用使用分子筛作为吸附剂,用于低浓度 VOCs 废气的预浓缩,脱附废气一般采用催化燃烧或蓄热燃烧技术进行处理。入口废气颗粒物浓度宜低于  $1 \, \text{mg/m}^3$ ,温度宜低于  $40 \, ^{\circ}$ C,相对湿度(RH)宜低于 80%。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。转轮中沸石分子筛含量不宜低于 50%(wt%),设计风速不宜高于 3.5m/s,转轮厚度不宜小于 400mm。

#### 6.3 燃烧法

通过热力燃烧或催化燃烧的方式,使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,简称燃烧技术,常用的燃烧技术包括热力燃烧技术(TO)、蓄热燃烧技术(RTO)、催化燃烧技术(CO)、蓄热催化燃烧技术(RCO)。处理含腐蚀性废气,应采用高效水喷淋装置、酸/碱喷淋吸收装置等进行预处理。应控制进入燃烧系统的废气中卤化物的含量,可采用大孔树脂吸附等工艺进行预处理。

#### 6.3.1 热力燃烧技术(TO)

该技术适用于溶剂型涂层工艺废气的治理。该技术采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术产生的高温废气宜进行热能回收,并用于烘干工序。

#### 6.3.2 蓄热燃烧技术 (RTO)

该技术适用溶剂型涂层工艺废气的治理。采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对燃烧产生的热量蓄积、利用。溶剂型涂层采用的典型治理技术路线为"旋转式分子筛吸附浓缩+RTO"。无组织废气收集后,宜采用吸附技术进行预浓缩,再经 RTO 处理。采用固定换热床的 RTO 装置宜设计不少于三室,技术参数应满足 HJ 1093 的相关要求。

#### 6.3.3 催化燃烧技术(CO)

该技术适用于溶剂型涂层、复合、烫金、转移印花工艺废气的治理。在催化剂作用下, 废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术反应温度低、不产生热力型 氮氧化物。溶剂型涂层、复合、烫金、转移印花工艺废气采用的典型治理技术路线为"活性 炭吸附/旋转式分子筛吸附浓缩+CO"。当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等可能致催化剂中毒物质时,不宜采用此技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 的相关要求。

#### 6.3.4 蓄热催化燃烧技术(RCO)

该技术适用于溶剂型涂层、复合、烫金、转移印花工艺废气的治理。在催化剂作用下,废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对反应产生的热量蓄积、利用。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等可能致催化剂中毒物质时,不宜采用此技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 相关要求。

#### 6.3.5 锅炉/工艺炉热力燃烧技术

该技术适用溶剂型涂层、复合、烫金、转移印花工艺废气的治理。将产生的 VOCs 直接引入到现有供热锅炉或其它非废气处理专用的焚烧炉,采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。锅炉/工艺炉热力燃烧技术应充分考虑生产工艺需求及安全性。

#### 6.4 冷凝法

该技术适用于溶剂型涂层工艺废气的治理。将废气降温至 VOCs 露点以下,使 VOCs 凝结为液态,并与废气分离,简称冷凝技术。溶剂型涂层采用的典型治理技术路线为"活性 炭吸附+热氮气再生+冷凝回收",可用于回收涂层浆料中的甲苯溶剂。采用该技术能够产生 经济效益,溶剂使用量越大,经济效益越明显。

#### 6.5 喷淋吸收法

该技术适用于水溶性涂层、复合、植绒、烫金废气的治理。使废气中的污染物与吸收剂 充分接触,从而达到污染物去除的目的,根据吸收原理的不同,喷淋吸收法可分为物理吸收 和化学吸收。纺织染整行业常采用的喷淋吸收技术包括水喷淋吸收与化学喷淋吸收。

#### 6.5.1 水喷淋吸收法

该技术适用于水溶性涂层、复合、植绒、烫金废气工艺废气的治理。利用 DMF、甲醇、乙醇、异丙醇、丙烯酸等组分易溶解于水的特点,在废气通过水喷淋塔时,易溶解组分被喷淋液吸收,达到净化目的。溶剂型涂层中的 DMF 废气采用的典型治理技术路线为"四级水喷淋吸收+精馏回收",第一级的高浓度吸收液经精馏处理后可回收 DMF 溶剂。水性涂层、复合、植绒、烫金废气通常常用一到两级的水喷淋进行预处理或处理。

#### 6.5.2 化学喷淋吸收法

该技术适用于涂层、复合、植绒、烫金、印花中产生的酸类、酯类或其他水溶性废气剂 污水处理站臭气的治理。利用乙酸乙酯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯及 硫化氢等组分易与碱性吸收剂发生中和化学反应的特点,在废气通过化学喷淋塔时,VOCs 组分及硫化氢与吸收剂反应,达到净化目的。此外,利用氧化剂的氧化效果,也可使废气中的部分有机物被氧化而转化为水溶性的酸,纺织染整行业采用的典型治理技术路线为"多级化学喷淋吸收",吸收液通常为氢氧化钠、次氯化钠。

#### 6.6 高压静电法

该技术适用于高温定型工艺废气及其他后整理烘干中产生的油烟废气的治理,如 PVC 浆料涂层、植绒工艺废气的治理。电场在外加高压的作用下,负极的金属丝表面或附近放出电子迅速向正极运动,与气体分子碰撞并离子化。油烟颗粒通过这个高压电场时,油烟在极短的时间内因碰撞俘获气体离子而导致荷电,受电场力作用向正极集尘板运动,从而达到分离效果。配套静电除油处理单元的高湿废气、高温废气,应事先采用高效除雾装置、冷却装置等进行预处理。该工艺多与喷淋工艺联合使用,高温定型废气采用的典型治理技术路线为"水喷淋吸收+高压静电",植绒废气采用的典型治理技术路线为"水喷淋+次氯化钠氧化吸收+碱吸收+高压静电"。

#### 6.7 生物法

该技术适用于废水站工艺废气的治理。利用废水站挥发的 VOCs 组分易生物降解的特点,在废气通过负载微生物的装置时,利用微生物降解废气中的 VOCs 组分。印染行业采用的典型治理技术路线包括生物滤池、生物滴滤、生物洗涤等。生物法能耗低、运行费用少,其局限性在于污染物在传质和降解过程中需要有足够的停留时间,增加了设备的占地面积和投资成本。

#### 7 环境管理措施

#### 7.1 一般原则

企业应根据实际情况优先采用污染预防技术、并采用适合的末端治理技术。

新建、改建、扩建的非定型后整理类项目应优先选用非溶剂型、污染物产生水平较低的制造工艺。

规范醋酸、甲苯、DMF有机化学品及涂层、复合、烫金等浆料的储存。

#### 7.2 环境管理制度

企业应按照 HJ 944、HJ 861 的要求建立台账,记录含 VOCs 原辅材料的名称、采购量、使用量、回收量、废弃量、去向、VOCs 含量,污染治理设施的工艺流程、设计参数、投运时间、启停时间、温度、风量,过滤材料更换时间和更换量,吸附剂脱附周期、更换时间和更换量,催化剂更换时间和更换量等信息。台账保存期限不少于三年。

#### 7.3 无组织排放控制措施

#### 7.3.1 储存和贮存过程控制措施

醋酸、二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯等大宗有机液态有机物应采用储罐储存,宜设置

氮封系统, 物料装卸应采用安装平衡管的密闭装卸系统。

#### 7.3.2 原料调配过程控制措施

浆料或涂层浆调配应在密闭的调浆间中进行,禁止敞开式、半敞开式调配。

#### 7.3.3 物料输送过程控制措施

即用状态下溶剂型涂层浆日用量大于 630L 的企业宜采用集中供料系统; 无集中供料系统时, 原辅料转运应采用密闭容器封存, 缩短转运路径。

#### 7.3.4 定型、涂层、复合、烫金、植绒、印花生产过程控制措施

定型生产过程中, 热定型机烘箱应全封闭, 仅预留产品进、出口通道, 收集烘干段所有 风机排风或管道排风。定型烘箱进出口无明显烟气外逸, 否则需提高定型烘箱前后端排气量 或在进出口增设吸风罩收集逸出废气。

涂层、复合、烫金、植绒、印花等即用浆料桶应采取密闭化措施,减少敞开面积。

涂层、复合、烫金、植绒上浆过程中应采用泵送系统,减少人工投加作业。

含挥发性有机物浆料使用过程中应避免滴漏,涂层、复合等作业结束后将剩余的所有涂层胶及含 VOCs 的辅料送回调配间或储存间,已经用完的空桶也应及时密闭并存放至危废间。

#### 7.4 污染治理设施的运行维护

企业应按照相关法律法规、标准和技术规范等要求运行污染治理设施,并定期进行维护和管理,保证治理设施正常运行,污染物排放应符合 DB 33/962、GB 16297、GB 37822、GB 14554 等的要求。

企业应按照 GB/T 16157 技术规范的要求,设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

#### 8 VOCs 污染防治可行技术

VOCs 污染防治可行技术见表 8.1。

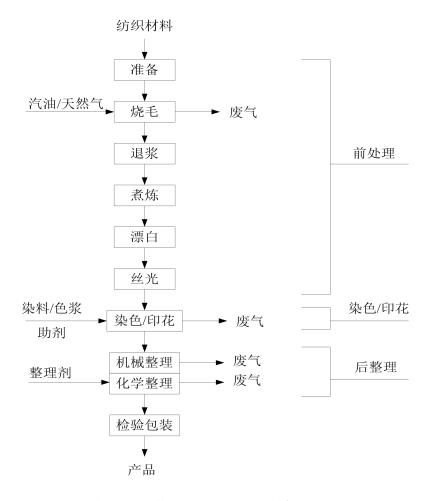
### 表 8.1 VOCs 污染防治可行技术

工艺类型	可行技术		可行技术	
臣州田町	77 H2 12 12	自动称量技术	适用于染色浆料及印花浆料调配环节	
原料调配	预防技术	集中供料技术	中供料技术  适用于染料浆料、印花色浆、涂层胶、复合胶等输送过程	
定型	治理技术	湿式高压静电	适用于染整定型工艺,典型治理技术路线为"水喷淋+冷却+高压静电"三级治理技术,敏感区域可采用"热交换+水喷淋+高压静电+除臭+脱白"五级治理技术	
烘干	治理技术	湿式高压静电	适用于非定型类烘干废气的处理,定型后再水洗后烘干的废气,在确保颗粒物达标的前提下,也可仅采用喷淋工艺。	
17 1 11 11 11 11		燃烧技术	适用于转移印花工艺,典型治理技术路线为"活性炭吸附浓缩+CO"	
		吸收技术+吸附技术	适用于非溶剂型印花以及年油墨用量(含稀释剂)不高于3吨的转移印花工艺,典型治理技术路线为"碱喷淋/氧化吸收+活性炭吸附",当企业无废水排放指标时也可仅采用一次性活性炭吸附处理	
印花	治理技术	吸附+燃烧技术	适用于溶剂型印花工艺	
		喷淋技术	适用于非溶剂型平网印花、数码印花等工艺,典型治理技术路线为"水喷淋"、"两级水喷淋"	
		喷淋技术+吸附技术	适用于 VOCs 排放量较小的平网印花、圆网印花、数码印花等工艺,处理效率较单一水喷淋有所提高,典型治理技术路 线为"水喷淋+活性炭吸附","多级水喷淋+活性炭吸附"	
	预防技术	推广使用水性涂层技 术	适用于溶剂型涂层工艺产品质感需求可通过水性替代实现的	
	治理技术	燃烧技术	适用于溶剂型涂层工艺,典型治理技术路线为"活性炭吸附/旋转式分子筛吸附浓缩+RTO/CO"	
涂层		吸附技术+冷凝技术	适用于溶剂型涂层工艺,典型治理技术路线为"活性炭吸附+热氮气再生+冷凝回收"。采用该技术能够产生经济效益,溶剂使用量越大,经济效益越明显	
冻层		喷淋回收技术	适用于溶剂型涂层工艺中 DMF 废气的处理,典型治理技术路线为"四级喷淋+精馏回收"	
		湿式高压静电	适用于 PVC 涂层工艺中含油烟废气的处理,典型治理技术路线为"碱喷淋+高压静电"	
		喷淋/吸收技术+活性	适用于非溶剂型涂层以及年溶剂型涂层胶用量(含稀释剂)不高于3吨的溶剂型涂层工艺,典型治理技术路线为"水喷淋	
		炭吸附	/碱喷淋+活性炭吸附",当企业无废水排放指标时也可仅采用一次性活性炭吸附处理	
		多级喷淋/吸收技术	适用于非溶剂型涂层工艺,典型治理技术路线为"多级水喷淋""次氯化钠喷淋+碱喷淋"	
植绒	治理技术	湿式高压静电	适用于植绒工艺,典型治理技术路线为"水喷淋+次氯化钠吸收+碱喷淋+高压静电"	
烫金/复合	治理技术	燃烧技术	适用于溶剂型烫金/复合工艺,典型治理技术路线为"活性炭吸附/旋转式分子筛吸附浓缩+CO"	
		喷淋/吸收技术+活性	适用于非溶剂型烫金/复合以及年溶剂型烫金/复合浆料用量(含稀释剂)不高于3吨的溶剂型烫金/复合工艺,典型治理技	
人业/久日		炭吸附	术路线为"水喷淋/碱喷淋+活性炭吸附",当企业无废水排放指标时也可仅采用一次性活性炭吸附处理	
		多级喷淋/吸收技术	适用于非溶剂型烫金/复合工艺,典型治理技术路线为"多级水喷淋""次氯化钠喷淋+碱喷淋"	
污水站	治理技术	多级吸收技术	适用于易化学吸收的废气的处理,典型治理技术路线为"次氯化钠喷淋+碱喷淋"	
1 1 / 1 / 2	山生以小	生物法	适用于易生物分解的废气的处理,典型治理技术为生物滴滤法	

#### 附录 A

#### (资料型附录)

#### 纺织染整工艺流程及主要产物环节



#### 图 A.1 纺织染整工艺流程及主要产污环节

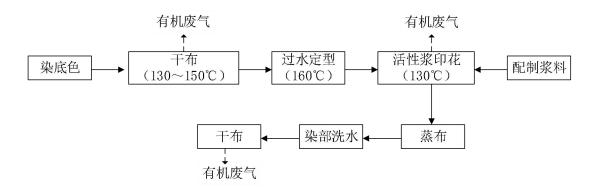


图 A.2 印花工艺流程及主要产污环节

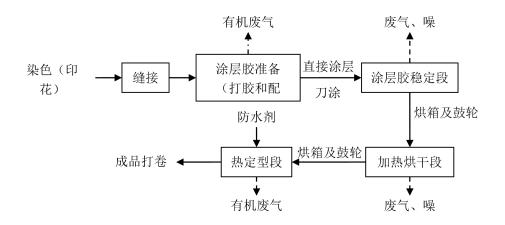


图 A.3 涂层工艺流程及主要产污环节

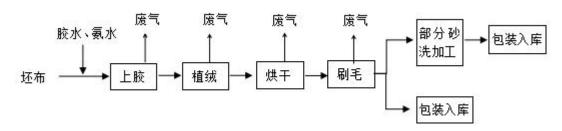


图 A.4 植绒工艺流程及主要产污环节

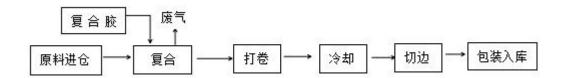


图 A.5 复合工艺流程及主要产污环节

#### 附录 B

#### (资料型附录)

#### 染整生产废气收集技术

#### B.1 废气收集的一般规定

应根据废气性质、排放方式及污染物种类、浓度等,分类收集纺织染整生产过程产生的废气。

烧毛、后整理刷毛等颗粒物收集系统应独立于 VOCs 收集系统,收集处理应符合相关规范要求。

废气收集系统应与生产设备同步运行,当发生故障维修时,应同步停止生产设备的运行。 废气收集系统宜优先采用密闭罩或通风柜的形式;无法采用密闭罩和通风柜时,宜采用 外部罩或整体收集的形式。

采用整体收集并且有人员在密闭空间中作业时,废气收集系统风量应同时考虑控制风速 和有害物质的接触限值;气流组织宜确保送风或补风先经过人员呼吸带,并保证空间内无废 气滞留死角。

设置有采暖设备或空调的车间,废气宜优先采用局部收集措施。

废气排风量应纳入车间的风量平衡计算;对于有洁净度和压差要求的车间,压差控制应考虑排风量的影响。

废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行,若处于正压状态,应对输送管道组件的密封点进行泄漏检测,泄漏检测值不应超过 500 μmol/mol,亦不应有感官可察觉泄漏。废气收集的管路系统宜设置用于调节风量平衡的调节阀门。

废气收集系统宜避免横向气流干扰。

#### B.2 工艺过程废气收集

所有产生的废气实现"应收尽收",并必须配备有效的废气收集系统,减少 VOCs 排放。主要包括液体有机化学品储存呼吸废气、印花烘干(含蒸化、数码印花、转移印花)废气、烫金废气、复合废气、静电植绒废气、涂层及烘干废气、定型机废气、调浆废气、制网间废气等。

转移印花及印花纸印刷、手工台板印花间等应实施车间密闭,其他印花机印花上浆过程 涉及有机废气排放的应建设局部密闭装置且与烘箱进口密闭衔接;烘箱应全封闭,仅预留产 品进、出口通道,并尽量压缩进、出口通道尺寸,收集烘干段所有风机排风或管道排风;烘 箱的出口上方应设置吸风罩。

烫金、复合等生产过程产生的废气,应采用生产线整体密闭的方式进行收集,并对密闭间内的废气产生点设置局部集气罩,优先收集产生点排放的废气。

静电植绒的上浆、植绒、烘干等区域应分别进行隔断,建立密闭工位间,并与产品进出口密闭衔接,确保上浆废气、植绒绒毛废气、烘箱进出口废气均有效收集。

涂层机上浆区域应建设局部密闭装置且与烘箱进口密闭衔接;烘箱应全封闭,仅预留产品进、出口通道,并尽量压缩进、出口通道尺寸,收集烘干段所有风机排风或管道排风;烘箱的出口上方应设置吸风罩。

热定型机烘箱应全封闭,仅预留产品进、出口通道,并尽量压缩进、出口通道尺寸,收集烘干段所有风机排风或管道排风。定型烘箱进出口无明显烟气外逸,否则需提高定型烘箱前后端排气量或在进出口增设吸风罩收集逸出废气。有条件的企业,鼓励对定型机、印花机生产线采取局部或全部封闭,废气收集处理。

调浆间、制网间等应实施车间密闭,其他存在 VOCs 排放的车间,生产线确实不具备密闭条件的,也应实施生产车间密闭;生产车间除人员和物流通道以外,对车间其余门、窗实施物理隔断封闭(关闭);对人员和物流通道安装红外线、地磁等感应式自动门。

污水处理站收集池、格栅井、调节池、初沉池、水解酸化池、厌氧/兼氧池、污泥浓缩池等臭气产生主要环节应实施加盖密闭,污泥压滤间、临时堆放区、污泥仓库等环节应实施密闭,废气进行收集处理。其他如存在挥发性有机物排放的原辅料仓库、危废仓库等设施,废气也应收集处理。

密闭生产线/车间应同步建设换风系统、危险气体自动报警仪等设备和装置,保证安全 生产和职业卫生要求。

工位或生产线密闭时,密闭间换气次数建议不小于 20 次/h;车间密闭时,密闭间换气次数建议不小于 8 次/h; 所有密闭间最大开口处的截面控制风速不小于 0.5m/s。

设置上吸式集气罩收集逸散废气时,排风罩设计应符合《排风罩的分类和技术条件》 (GB/T 16758)要求,宜采用可上下升降的集气罩,尽量降低集气罩高度,污染源产生点(非罩口)的控制风速不低于 0.3m/s。

废气收集和输送应满足《大气污染治理工程技术导则》(HJ 2000)及相关规范的要求, 管路应有明显的区分及走向标识。

# 浙江省橡胶制品业挥发性有机物污染防治可行技术指南

浙江省生态环境厅 2020年9月

# 目 次

前	言	1
1	适用范围	2
2	规范性引用文件	2
3	术语和定义	2
4	生产工艺与 VOCs 产排情况	4
5	污染预防技术	4
6	污染治理技术	6
7	环境管理措施	9
8	VOCs 污染防治可行技术	11
附	录 A	13
附	录 B	. 14

## 前言

为贯彻《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》《浙江省大气污染防治条例》,防治挥发性有机物(VOCs)污染,推动橡胶制品业污染防治技术进步,制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据,可作为浙江省橡胶制品业污染防治工作的 参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位:浙江省生态环境科学设计研究院、台州市环境科学设计研究院有限 公司、浙江大学。

#### 1 适用范围

本指南适用于橡胶制品业生产过程中产生的挥发性有机物污染控制。

#### 2 规范性引用文件

本指南引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本指南。凡是未注明日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本指南。

GB 14554 恶臭污染物排放标准 大气污染物综合排放标准 GB 16297 GB 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准 GB 50469 橡胶工厂环境保护设计规范 GB 27632 橡胶制品工业污染物排放标准 GB/T 4754-2017 国民经济行业分类 排风罩的分类及技术条件 GB/T 16758 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 HJ 819 排污单位自行监测技术指南总则 HJ 944 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范总则(试行) 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 催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范 HJ 2027 HJ 1093 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

排污许可证申请与核发技术规范橡胶和塑料制品工业

局部排风设施控制风速检测与评估技术规范

#### 3 术语和定义

HJ 1122

AO/T 4274

下列术语和定义适用于本指南。

#### 3.1 橡胶制品业

GB/T 4754—2017 中规定的橡胶制品业(C291),是指以天然及合成橡胶为原料生产各种橡胶制品的活动,以及废橡胶再生产橡胶制品的活动。主要包括:轮胎制造(C2911),橡胶板、管、带制造(C2912),橡胶零件制造(C2913),再生橡胶制造(C2914),日用及医用橡胶制品制造(C2915),运动场地用塑胶制造(C2916),其他橡胶制品制造(C2919)。

#### 3.2 轮胎制品企业

以生橡胶(天然胶、合成胶、再生胶等)为主要原料、各种配合剂为辅料,经炼胶、 压延、压出、成型、硫化等工序,制造各类产品的工业,主要包括汽车轮胎、农业轮胎、 工程机械轮胎、航空轮胎、摩托车轮胎和特种轮胎及实心轮胎等生产的企业或生产设施。

#### 3.3 再生胶制品企业

以各种废旧橡胶为主要原料生产可用橡胶的企业。

#### 3.4 乳胶制品企业

以天然乳胶或合成乳胶(液态胶)为主要原料生产乳胶制品的企业。

#### 3.5 塑炼

俗称轧炼,指采用机械或化学的方法,降低生胶分子量和粘度以提高其可塑性,并获得适当的流动性,从而满足混炼和成型等进一步加工需要的过程。

#### 3.6 混炼

将塑炼后的生胶与配合剂混合,放在炼胶机中通过机械拌合作用,使配合剂完全、均匀地分散在生胶中的一种过程。混炼后得到的胶料被称为混炼胶,俗称胶料。

#### 3.7 炼胶

塑炼与混炼的统称。

#### 3.8 打浆

用溶剂将混炼胶溶解成流体状物的一个过程,所得产品俗称胶浆。

#### 3.9 浸胶 (涂胶)

浸胶是将织物或线绳浸入胶浆中,使织物或线绳附上胶膜的过程。浸胶可提高织物、 线绳与橡胶的粘着力,增加制品的耐剥离及多次压缩变形性能。

涂胶是将胶浆涂复于织物表面以获得一定厚度胶层的工艺过程。它可以作为压延前的底涂加工,也可作为胶布的加工。

#### 3.10 压延

即利用压延机或压出机将橡胶预先制成形状各种各样、尺寸各不相同的过程。

#### 3.11 硫化

把塑性橡胶转化为弹性橡胶的过程。它是将一定量的硫化剂加入到由生胶制成的半成品中,在规定的温度下加热、保温,使生胶的线性分子间通过生成"硫桥"而相互交联成立体的网状结构,从而使塑性的胶料变成具有高弹性硫化胶的过程。

#### 3.12 脱硫

脱硫主要使用在再生胶生产工艺中。即用不同加热方式或其它传能及其相应设备,使胶粉在再生剂/软化剂参与下,获得具备有类似生胶性能的化学物理降解过程。

#### 3.13 捏炼

对脱硫后的胶料进行捏炼, 增强橡胶塑性的过程。

#### 3.14 精炼

对捏炼后的胶料进行再加工,除去塑化后胶粉中的颗粒,使胶料进一步增塑并改善再生胶加工性能的过程。

#### 3.15 挥发性有机物(VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征 VOCs 总体排放情况时,根据行业特征和环境管理要求,可采用总挥发性有机物(以 TVOC表示)、非甲烷总烃(以 NMHC表示)作为污染物控制项目。

#### 3.16 密闭

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

#### 3.17 密闭空间

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时,以及依法设立的排气筒、通风口外,门窗及其他开口(孔)部位应随时保持关闭状态。

#### 3.18 污染预防技术

为减少污染物排放,在生产过程中采用避免或减少污染物产生的技术。

#### 3.19 污染治理技术

在污染物产生后,为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

#### 3.20 环境管理措施

企事业单位内,为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

#### 3.21 污染防治可行技术

根据一定时期内环境需求和经济水平,在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术、环境管理措施,使污染物排放稳定达到污染物排放标准、规模应用的技术。

#### 4 生产工艺与 VOCs 产排情况

#### 4.1 生产工艺

#### 4.1.1 轮胎制品业

典型轮胎制造工艺包括炼胶、半成品制造、成型、硫化等工序,工艺流程图见附录 A-图 A.1 与图 A.2。

工序一: 炼胶

轮胎炼胶工序主要在密炼机中进行加工,轮胎中每一种胶部件所使用的胶料具备特定性能,胶料的成分取决于轮胎使用性能要求。主要设备包括开炼机、密炼机、辊筒挤出机、下片机、凉片机、自动称量及自动供料系统等。

工序二: 半成品制造

包括半成品挤出、钢丝压延、纤维帘布压延、内衬层(薄胶片)生产、胎圈成型、三角胶敷贴、钢丝帘布裁断等多个半成品制造工序。主要设备包括挤出机、压延机、薄胶片生产线、三角胶敷贴机、钢丝帘布裁断机等。

工序三: 成型

在轮胎成型机中将胎面、内衬层、帘布、钢圈等半成品贴合形成胎坯,轮胎制造中常用三鼓成型机,制造的轮胎动平衡性和均匀性好,已取代两鼓成型机得到广泛使用。

工序四: 硫化

将胎坯装入模具,依据标准在一定的温度、压力、时间下将橡胶分子由链状的线型结构变为立体的网状结构的过程。主要设备包括四柱硫化机、天平式硫化机、硫化罐、个体硫化机等。

#### 4.1.2 再生胶制品业

废橡胶(硫化橡胶)经破碎处理后,经筛分得到符合要求的胶粉。将胶粉和再生助剂加入密闭搅拌机中混合均匀后送入脱硫机,脱硫工段破坏硫化橡胶的立体网状结构,使其具有可塑性和粘性,可再硫化。脱硫工段后胶粉经过炼胶、切片后被炼制成成品再生橡胶。脱硫工段采用的技术主要有动态脱硫和常压连续脱硫两种。再生胶制品业生产工艺流程见附录 A-图 A.3。

再生胶制品生产企业使用的主要原辅材料包括:废橡胶(或外购胶粉)、再生助剂(软化剂、活化剂、增粘剂和抗氧剂等),典型的再生助剂如石油沥青、松焦油、芳烃油等含VOCs的材料。主要产品为初级形状的再生橡胶,经后续成型硫化工段后可得到各种再生胶制品成品。

#### 4.1.3 乳胶制品业

各种配合剂加入胶乳进行打浆,即为乳胶溶剂的制备和混合。胶浆通过模具浸渍或压

出成型,成型后从模具上脱下切边得到成品。乳胶制品业产品不同,对应的生产工艺存在差异,主要有配合混合、预硫化、预处理、浸渍、硫化等生产工序,天然乳胶对预硫化、预处理要求较高。乳胶制品业生产工艺流程见附录 A-图 A.4。

乳胶制品业所使用的原辅料与其它橡胶制品业类似,除天然胶乳、合成胶乳,也使用防老剂、分散剂、活性剂、增稠剂、硫化剂等配合剂,具体见 4.1.4。存在的差异为,乳胶制品业需要溶剂将各种原辅料溶解并制成胶状,打浆常用的有汽油等溶剂油,最常用的是120号溶剂油,其沸点为 80-120℃。一般情况下油性胶乳生产过程的含 VOCs 助剂使用量大于水性胶乳,硅橡胶制品较多的使用无机配合剂,较少使用挥发性有机助剂。主要产品包括乳胶手套、乳胶密封圈、乳胶管、乳胶枕等。

#### 4.1.4 其它橡胶制品业

天然橡胶切胶后进行塑炼以降低生胶分子量和粘度以提高其可塑性,并获得适当的流动性。将生胶(包括天然胶、合成胶和再生胶)与各种助剂按一定比例配置加入炼胶机中进行混炼。混炼后进入压延工段,通过压延制成具有一定断面形状的胶片或实现在织物上覆盖胶层。部分产品涉及打浆浸胶工艺,混炼后的成品胶和助剂在打浆机里搅拌均匀,浆液用于浸布(绳、线)或涂胶。剪裁成型后进入硫化工段,硫化后进行切割打磨等后处理工序,得到产品成品。其它橡胶制品业生产工艺流程见附录 A-图 A.5。

其它橡胶制品生产企业使用的主要原辅材料包括:固态生胶(包括天然胶、合成胶和再生胶)为主要原料、各种配合剂(促进剂、软化剂、防老剂、硫化剂、填充剂、补强剂等)为辅料,典型的辅料如三线油、大豆油、松焦油增塑剂等含 VOCs 的材料。主要产品为运输带、传送带、三角带、胶管、汽车橡胶密封条配件、橡胶减震垫等各类橡胶制品。

#### 4.2VOCs 产排特征

#### 4.1.1 轮胎制造业

#### (1) 炼胶工序

炼胶过程按工艺流程和污染物浓度,可分为密炼机胶料进出口废气、下片机至凉片机 延迟冷却废气和风冷废气三类。

密炼机进出口废气成分除了烟尘和水蒸气外,含有油类混合物,废气粉尘量大,恶臭 污染物浓度高。

下片机至凉片机传输段胶片温度较高,油剂挥发物及恶臭气体排放,随着胶片温度下降,排放浓度较密炼机废气低,含少量粉尘。

胶片进入凉片机进行冷却,排风扇空冷降温过程排放大风量、低浓度的恶臭废气。 炼胶工序废气的主要污染物包括粉尘、二硫化碳、氧硫化碳、丁酮、丙烯晴、四氯化碳、对苯二酚、二氯甲烷、甲苯、二甲苯及其他烃类等。

#### (2) 压延工序

压延工序的开炼、热炼过程产生少量废气。浸胶过程使用的胶浆由胶和汽油混合而成,产生的废气以 VOCs 为主,包括石油烃类、甲苯、醋酸乙酯等。压延机内温度控制在 90-100℃,胶料释放少量合成橡胶单体和分解物。

#### (3) 成型工序

成型工序生产中主要涉及 120 号溶剂油的使用与挥发,主要特征污染物包括正庚烷、 异庚烷、环庚烷等。

#### (4) 硫化工序

硫化过程中使用的硫化剂是废气排放主要来源。其中无机硫化机包括硫磺、一氯化硫、硒、碲等。有机硫化机包括含硫的促进剂(如促进剂 TMTD)、有机过氧化物(如过氧化苯甲酰)、醌肟化合物、多硫聚合物、氨基甲酸乙酯、马来酰亚胺衍生物等。硫化过程中产生的废气主要成分为含硫化合物、含氧有机物、苯系物、烃类等。

#### 4.1.2 再生胶制品业

再生胶制品业生产过程 VOCs 主要产生于混料搅拌、脱硫和炼胶等工序。

- (1)混料搅拌:在再生胶生产过程中为使胶粉与各种助剂充分混合,在搅拌工序往往需要进行加热。加热过程,由于温度升高,胶料及助剂中的轻组分就会加速挥发产生恶臭气体。
- (2) 脱硫:在再生胶生产过程中,脱硫一般在高温下进行,在该条件下再生剂及助剂部分分解并在脱硫结束后以气态形式释放。废橡胶种类、使用的助剂不同,脱硫过程产生的废气组分也不尽相同,脱硫过程废气中主要含有大量水蒸气、少量胶粉颗粒以及硫化氢、苯、甲苯、二甲苯、石油类物质和非甲烷总烃等物质,废气间歇排放,温度高,浓度高。
- (3) 炼胶: 在炼胶工序,由于速度梯度作用,使胶料在65℃下继续产生剪切摩擦热使胶料温度达到85℃~95℃,在此条件下胶料中的轻组分会因温度升高而挥发,并以无组织形式排放。此过程产生的废气组分同样受废橡胶和助剂的种类影响,但主要含链烷烃、环烷烃和单环芳烃混合物(甲苯、二甲苯)等VOCs。

表 4.1 再生胶制造业 VOCs 产排特点

工序 名称	操作条件	VOCs排放特征	VOCs特征污染物
搅拌	温度80-100℃,常压	连续排放,废气排放量大,温度高,浓 度相对较低	苯、甲苯、二甲苯、石油类物质等
脱硫	温度150℃-200℃,压力	传统动态脱硫为间接排放,温度高,废	苯、甲苯、二甲苯、石油类物质和非甲
工序	0.5-0.7MPa	气量大,废气浓度高	烷总烃等
炼胶	温度85℃~95℃	连续排放,废气排放量大,浓度相对 较高	甲苯、乙苯、二甲苯、正己烷、对苯 二酚、石油类物质等

#### 4.1.3 乳胶制品业

乳胶制品业生产过程的溶剂制备、混合、预硫化、浸渍或压出、硫化等工序都将产生 VOCs(水性胶乳和硅橡胶等较少使用含VOCs溶剂,此处主要指油性胶乳),具体生产特点 见表4.2。

表 4.2 乳胶制品业 VOCs 产排特点

工序名称	VOCs排放特征	VOCs特征污染物
打浆	各种溶剂挥发形成、浓度高、连 续排放	汽油等溶剂
预硫 化、硫 化	间歇排放,废气排放量大,操作 温度高,废气浓度相对高。	苯、二甲苯、乙苯、二氯甲烷、正己烷、苯乙烯、丁酮、二氯 乙烯、4-甲基-2-戊酮、羟基硫化物等,以及汽油等溶剂
浸渍或 压出	汽油挥发形成,浓度高,间歇排 放。	汽油等溶剂

#### 4.1.4 其它橡胶制品业

除再生胶制造业和乳胶制造业外的其它橡胶制品业生产过程 VOCs 主要来自三个工序:

- (1) 热胶废气:橡胶制品生产过程中,在机械剪切和加工温度作用下,橡胶和各种配合剂中低沸点物质和水分以混合气的形式从胶料中逸出而形成的热烟气。
- (2)硫化废气。残留的橡胶单体以及化学助剂在高温下的分解产物,在硫化设备开模过程中集中散发的热烟气。
- (3)有机溶剂挥发废气。在胶浆制备和刷浆过程中使用的胶浆或有机溶剂,在生产过程中产生的 VOCs。

按生产工序分,其它橡胶制品业 VOCs 主要产生于炼胶、压延、定型、硫化和打浆浸胶等工序,其中产生量最大的是炼胶和硫化工序。

不同橡胶制品业生产所使用的生胶种类和配合剂种类不同,导致其生产过程产生的 VOCs 有所不同,具体见表 4.3。

表 4.3 其它橡胶制品业 VOCs 产排特点

工序名称	操作条件	VOCs排放特征	VOCs特征污染物
炼胶(塑 炼、混炼)	温度70-170℃,常 压	连续排放,废气排放量 大,温度高,但浓度低	甲苯、乙苯、二甲苯、正己烷、对苯二酚、丁酮、四氯乙烯、4-甲基-2-戊酮、二氯甲烷、羟基硫化物等
压延	温度60-80℃,常压	连续排放,浓度低。	甲苯、邻二甲苯、乙苯、对二甲苯、对苯二酚、 二硫化碳、苯乙烯、苯乙酮、苯胺、正己烷、 丁酮等
硫化	温度150℃~ 200℃,常压1.3~ 9.5Mpa	间歇排放,废气排放量 大,操作温度高,废气 浓度相对高。	苯、二甲苯、乙苯、二氯甲烷、正己烷、苯乙烯、丁酮、二氯乙烯、苯胺、4-甲基-2-戊酮、 羟基硫化物等
打浆、浸	常温、常压	汽油挥发形成,浓度高,	汽油或甲苯

#### 5 污染预防技术

#### 5.1 固体小料自动称量技术

该技术适用于固体小料称量和进料过程。

炼胶生产使用的配料有促进剂、防老剂、硫化剂等多种固体小料,这些小料均为粉状, 传统人工称量效率低、精度差、粉尘排放多。采用自动配料计量系统,可根据炼胶工艺配 方预先设定好小料称量,实现自动称量、收集、校核等功能,提高精度的同时减少了废气 排放量。

#### 5.2 液体小料自动计量技术

该技术适用于液体小料称量和进料过程。

炼胶生产使用的软化剂等液体小料含有脂肪烃油、环烷油、芳香烃油、机油等易挥发性组分,传统人工称量精度差,称量过程易产生 VOCs 排放。采用液体自动计量系统,设置计量泵实现自动称重、自动投料,提高精度的同时减少 VOCs 排放。

#### 5.3 胶片水冷技术

该技术适用于轮胎制造胶片冷却过程。

胶片冷却装置是将混炼胶经压片机压出的胶片进行冷却的装置。主要工艺过程设备由涂隔离剂装置、提升运输带、冷却输送装置、切刀叠片装置、传动装置以及控制系统等组成。轮胎行业主流采用风冷形式,开炼胶片在下片机开片后由传送带送至冷却室吹风冷却,强制鼓风,该过程产生的大量的冷却废气,冷却废气中存在低浓度恶臭污染物。采用水冷技术,开炼胶片在下片机开片后由传送带送至冷却室直接与水接触冷却,胶片送至水冷机底部后,在水冷机内延传送带来回往复前进,最终从冷却室另一端上口出片,完成整个冷却过程。使用水冷可避免废气产生,但会产生一定量的废水。

#### 5.4 低温一次炼胶法

该技术适用于炼胶工艺。传统炼胶工艺为二段、三段法炼胶,低温一次法炼胶工艺采用密炼机进行一段混炼,然后在开炼机上加硫化体系,这种混炼方法加强了对胶料的机械剪切,同时弱化了高温氧化裂解的作用。低温一次法炼胶结合自动化辅助系统实现配料、投料、混炼、排胶等生产过程的自动连续完成,可提高生产效率,降低单位产品能耗及各类污染物排放量。

#### 5.5 再生胶企业精捏炼变频联动调节工艺

该技术适用于再生胶生产企业炼胶工艺。生胶生产企业捏精炼时采用"三机一线"、 "四机一线"或"九机一线"等高速比捏炼机、精炼机组成的精捏炼变频联动调节工艺, 淘汰常规开放式炼胶机进行炼胶作业。可有效提升生产的自动化和连续性,有利于废气的 收集。

#### 5.6 再生胶企业常压连续脱硫工艺

该技术适用于再生胶生产企业脱硫工艺。常压连续脱硫采用管道化连续生产方式,物料连续进入脱硫机管路中,充分利用螺旋机的输送、搅拌和挤压等作用,将物料混合均匀并向前推送。与传统的动态脱硫相比较,常压连续脱硫采用管道式密闭连续生产,废气产生量少,且仅在末端出口处有少量恶臭气体排放,易于收集处理。

#### 6 污染治理技术

#### 6.1 一般原则

应加强对橡胶制造生产工艺过程废气的收集,减少 VOCs 和恶臭气体无组织排放。 VOCs 无组织废气的收集和控制应符合 GB 37822 的要求,废气收集技术可参考附录 B。

橡胶制造废气治理技术选择优先考虑除臭功能,在除臭的基础上可同步实施 VOCs 的治理。该类废气具有中、低浓度 VOCs 并伴随大量恶臭污染物的特征,且废气回收价值低,在有效预处理的基础上,宜优先采用吸附浓缩-燃烧技术处理。

#### 6.2 吸附法

该技术利用吸附剂(活性炭、活性炭纤维、分子筛等)吸附废气中的 VOCs 污染物,使之与废气分离,简称吸附技术,主要包括固定床吸附技术、移动床吸附技术、流化床吸附技术、旋转式吸附技术。橡胶制造行业常用的吸附技术为固定床吸附技术和旋转式吸附技术。配套吸附处理单元的含尘、含气溶胶、高湿废气、高温废气、应事先采用高效除尘、除雾装置、冷却装置等进行预处理。

#### 6.2.1 固定床吸附技术

该技术适用于炼胶、压延、硫化废气 VOCs 治理和除臭。吸附过程中吸附剂床层处于静止状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离。橡胶制造行业一般使用活性炭作为吸

附剂。应根据污染物处理量、处理要求等定时再生或更换吸附剂以保证治理设施的去除效率。入口废气颗粒物浓度宜低于 1 mg/m³,温度宜低于 40 ℃,相对湿度(RH)宜低于 80%。若废气中的污染物易在活性炭存在时发生聚合、交联、氧化等反应,不宜采用活性炭吸附技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。活性炭吸附材料通过解吸而循环利用,脱附的 VOCs 可通过冷凝技术进行回收或通过燃烧技术进行销毁。

#### 6.2.2 旋转式吸附技术

该技术适用于工况相对连续稳定的炼胶工艺产生的废气预浓缩。吸附过程中废气与吸附剂床层呈相对旋转运动状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离,一般包括转轮式、转筒(塔)式。橡胶制造行业一般使用分子筛作为吸附剂,用于低浓度 VOCs 废气的预浓缩,脱附废气一般采用催化燃烧或蓄热燃烧技术进行治理。入口废气颗粒物浓度宜低于  $1 \, \text{mg/m}^3$ ,温度宜低于  $40 \, \text{C}$ ,相对湿度 (RH) 宜低于 80%。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。转轮中沸石分子筛含量不宜低于 50% (wt%) ,设计风速不宜高于  $3.5 \, \text{m/s}$ ,转轮厚度不宜低于  $400 \, \text{mm}$ 。

#### 6.3 燃烧法

通过热力燃烧或催化燃烧的方式,使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,简称燃烧技术,橡胶制造行业常用的燃烧技术包括蓄热燃烧技术(RTO)、催化燃烧技术(CO)、锅炉/工艺炉热力焚烧技术。处理含腐蚀性废气,应采用高效水喷淋装置、酸/碱喷淋吸收装置等进行预处理。应控制进入燃烧系统的废气中卤化物的含量,可采用大孔树脂吸附等工艺进行预处理。

#### 6.3.1 蓄热燃烧技术(RTO)

该技术适用于炼胶、压延、硫化等工艺废气浓缩后的治理和除臭,以及溶剂型浸胶工艺废气的处理。采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对燃烧产生的热量蓄积、利用。橡胶制造行业采用的典型治理技术路线为"旋转式分子筛吸附浓缩+RTO"。废气收集后,宜采用吸附技术进行预浓缩,再经 RTO 治理。采用固定换热床的 RTO 装置宜设计不少于三室,技术参数应满足 HJ 1093 的相关要求。

#### 6.3.2 催化燃烧技术 (CO)

该技术适用于炼胶、压延、硫化等工艺废气浓缩后的治理和除臭。在催化剂作用下,废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。橡胶制造行业采用的典型治理技术路线为"活性炭吸附/旋转式分子筛吸附浓缩+CO"。橡胶制造废气中含有硫化物、卤化物,应采用特殊的催化剂,避免催化剂中毒。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 的相关要求。

#### 6.3.3 锅炉/工艺炉热力燃烧技术

该技术适用炼胶、压延等工艺废气的治理和除臭。将产生的 VOCs 直接引入到现有供电锅炉、供热锅炉、工艺加热炉或其它非废气处理专用的焚烧炉,采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。锅炉/工艺炉热力燃烧技术应充分考虑生产工艺需求及安全性。

#### 6.4 喷淋吸收法

该技术适用于炼胶、压延、硫化等工艺废气预处理。使废气中的污染物与吸收剂充分接触,从而达到恶臭污染物去除的目的,根据吸收原理的不同,喷淋吸收法可分为物理吸收和化学吸收。橡胶制造行业常采用的喷淋吸收技术包括水喷淋吸收与碱水喷淋吸收。

#### 6.4.1 水喷淋吸收法

该技术适用于炼胶、压延、硫化等工艺废气预处理。主要对废气进行除尘、除油等预 处理,并利用氨、小分子醇等组分易溶解于水的特点,在废气通过水喷淋塔时,易溶解组 分被喷淋液吸收,达到净化目的。

#### 6.4.2 化学喷淋吸收法

该技术适用于炼胶、压延、硫化等工艺废气预处理。利用硫化氢、有机酸等组分易与 吸收剂发生化学反应的特点,在废气通过化学喷淋塔时,VOCs组分与吸收剂反应,达到 净化目的。橡胶制造行业采用的典型治理技术路线为碱喷淋吸收。

#### 6.5 生物法

该技术适用于炼胶、压延、硫化等工艺废气除臭。利用小分子醇等组分易生物降解的特点,在废气通过负载微生物的装置时,利用微生物降解废气中的 VOCs 组分。生物法能耗低、运行费用少,其局限性在于污染物在传质和降解过程中需要有足够的停留时间,增加了设备的占地面积和投资成本。

#### 6.6 臭氧氧化技术

该技术适用于炼胶、压延、硫化废气除臭。臭氧氧化技术是采用臭氧作为氧化剂,氧化恶臭污染物的一种除臭技术。臭氧具有强氧化性(E0=+2.07 伏),其氧化还原电位仅次于氟,对有机物有强烈的氧化降解作用,反应条件温和,来源较为简便。臭氧虽能氧化多数有机物,但是单一的臭氧氧化需要较高的臭氧浓度,破坏 1mol 的恶臭污染物一般需要消耗 1-3mol 臭氧。对于部分有机物,该处理技术无法完全分解,往往与水吸收法联用。臭氧法在恶臭污染物处理领域应用较为广泛,臭氧氧化技术处理效率受污染物种类和浓度比关系影响较大。

#### 6.7 光氧化技术

该技术适用于炼胶、压延、硫化废气除臭,且仅可作为除臭组合单元之一。光氧化技术可以实现在常温常压下氧化 VOCs。在紫外光照射条件下,氧气和水等物质发生反应产

生自由基,这些自由基可以进一步和污染物发生反应,将污染物降解。该技术用于低浓度气体除臭,处理能耗低,但处理效率一般,副产物较多,往往与水吸收法联用。

#### 7环境管理措施

#### 7.1 一般原则

企业应根据实际情况优先采用污染预防技术,若仍无法稳定达标排放,应采用适合的 末端治理技术。

新建、改建、扩建项目应优先选用自动称量、自动化密闭炼胶、一段法炼胶、胶片水 冷、精捏炼变频联动调节、常压连续脱硫等污染物产生水平较低的制造工艺。

规范原料、有机化学品储存。所有胶料堆放应单独设置密闭空间避光存储,减少挥发份释放;对所有有机溶剂及低沸点物料采取密闭式存储,以减少无组织排放。再生胶应设置密闭空间堆放,密闭区废气收集处理。

#### 7.2 环境管理制度

企业应按照 HJ 944 的要求建立台账,记录含 VOCs 原辅材料的名称、采购量、使用量、 回收量、废弃量、去向、VOCs 含量,污染治理设施的工艺流程、设计参数、投运时间、 启停时间、温度、风量,过滤材料更换时间和更换量,吸附剂脱附周期、更换时间和更换量,催化剂更换时间和更换量等信息。台账保存期限不少于三年。

#### 7.3 无组织排放控制措施

#### 7.3.1 储存和贮存过程控制措施

具有挥发的原辅料应密闭贮存,配套相应废气收集装置并接入废气末端处理设施。涉及大宗物料的应密闭贮存,并进行管道输送。减少小型桶装物料使用。

#### 7.3.2 原料调配、物料输送过程控制措施

优先采用自动化密闭化计量、配料、输送、投料辅机系统,液态含 VOCs 原辅材料优先采用密闭管道输送。对未实现自动化的企业,减少配合剂等含 VOCs 原辅材料的手工调配量,缩短现场调配和待用时间。

打浆配料(VOCs 液料)过程应采用密闭设备或在密闭空间内操作。可使用全密闭自动打浆装置进行计量、搅拌、调配;或设置专门的打浆配料间,打浆配料废气应通过排气柜或集气罩收集。

#### 7.3.3 生产过程控制措施

开炼、压延、平板硫化等相关工序产生的 VOCs 无组织废气,宜采取整体或局部气体收集措施。

提高设备的密闭性,考虑到橡胶行业基准排气量的控制要求,尽可能采用"减风增浓、 密闭操作"。 废气收集处理设施应经科学设计、论证后进行实施。

当采用车间整体密闭换风时,车间换风次数原则上不少于8次/h。当采用上吸罩收集废气时,排风罩设计必须满足《排风罩的分类及技术条件》要求,尽量靠近污染物排放点。采用外部排风罩的,应按GB/T16758、AQ/T4274规定的方法测量控制风速。

#### 7.4 污染治理设施的运行维护

企业应按照相关法律法规、标准和技术规范等要求运行污染治理设施,并定期进行维护和管理,保证治理设施正常运行,污染物排放应符合 GB 27632、GB 16297、GB 37822、GB 14554 等的要求。

企业应按照 GB/T 16157 技术规范的要求,设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

#### 8 VOCs 污染防治可行技术

VOCs 染防治可行技术见表 8.1。橡胶制品业排放的 VOCs 成分复杂,利用单一治理技术处理时在净化率、安全性及经济性等方面具有一定的局限性,难以达到预期治理效果,多种技术组合应用可以充分发挥单一治理技术的优势,进行互补协同作用,突破现有局限性,在满足达标排放的同时降低成本。

表 8.1 橡胶制品业 VOCs 污染治理可行技术组合表

工艺类型	可行技术		技术适用范围
	预防 技术	固体小料自动称量技术	适用于交联剂等固体小料称量和进料 过程
		液体小料自动称量技术	适用于软化增塑剂等液体小料称量和 进料过程
		胶片水冷技术	适用于胶片冷却过程
炼胶	治理技术	预处理+吸附浓缩+燃烧技术	适用于密炼及后续压片工艺过程 VOCs及恶臭污染治理; 轮胎制造行业 可采用"除尘+沸石转轮吸附浓缩+燃烧"工艺; 其他橡胶制品行业(轮胎 制造除外)可采用"除尘+活性炭吸附 浓缩+燃烧"工艺
		过滤+臭氧/光氧化+喷淋吸收	适用于风冷过程恶臭污染治理
压延	治理技术	喷淋吸收/过滤+臭氧/光氧化+喷淋吸收技术	适用于热炼、压延工艺过程恶臭污染 治理
		锅炉/工艺炉/RTO热力燃烧技术	适用于浸胶工艺废气VOCs治理
	治理技术	喷淋吸收/过滤+臭氧/光氧化+喷淋吸收技术	适用于硫化工艺过程恶臭污染治理
硫化		预处理+吸附浓缩+燃烧技术	适用于硫化工艺过程VOCs及恶臭污 染治理
打浆、浸胶	治理 技术	预处理+吸附浓缩+燃烧技术	适用于乳胶制品行业液态胶打浆、浸 胶等工序

#### 附录 A

# (资料型附录)

# 典型橡胶制品业工艺过程及 VOCs 产生节点

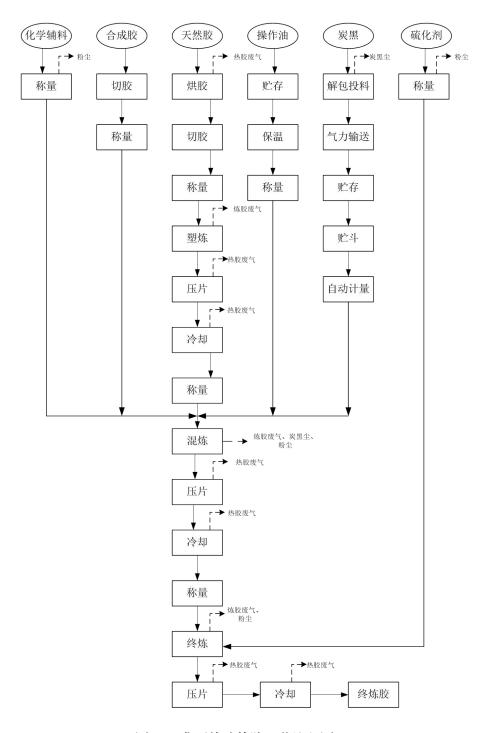


图 A.1 典型轮胎炼胶工艺流程图

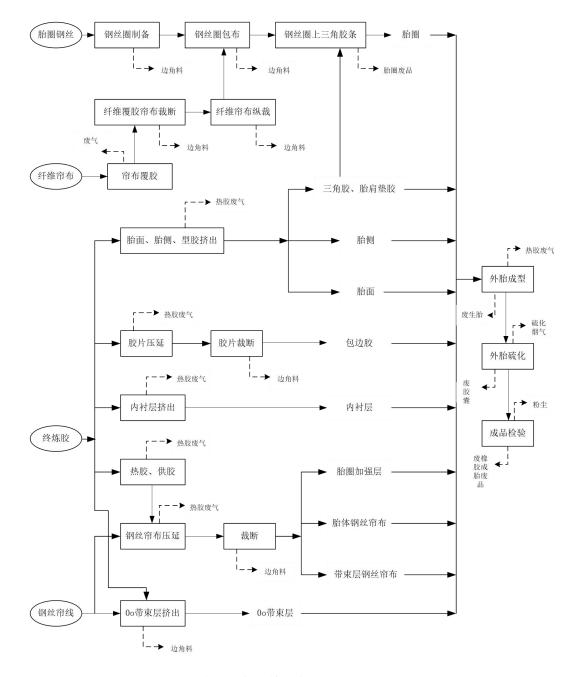


图 A.2 典型轮胎制造工艺流程图

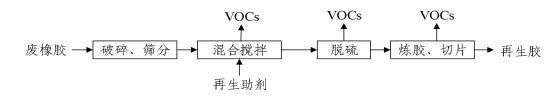


图 A.3 典型再生胶制品业工艺过程及 VOCs 产生节点

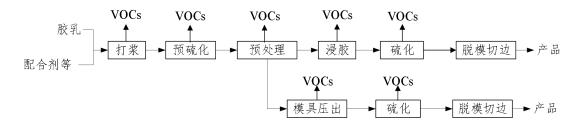
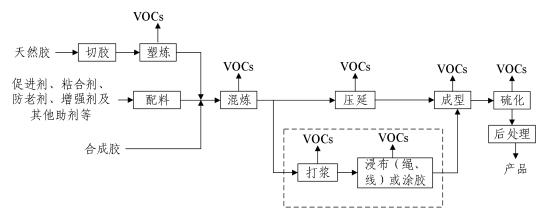


图 A.4 典型乳胶制品业工艺过程及 VOCs 产生节点



注:图中打浆、浸布或涂胶工序的虚线方框代表可选工序。

图 A.5 典型其他橡胶制品业工艺过程及 VOCs 产生节点

#### 附录 B

#### (资料型附录)

#### 橡胶制品生产废气收集技术

#### B.1 废气收集的一般规定

应根据废气性质、排放方式及污染物种类、浓度等,分类收集橡胶制品生产过程产生的废气。

纯颗粒物的收集系统应独立于 VOCs 收集系统,收集处理应符合相关规范要求。 VOCs 废气中的漆雾及颗粒物进入收集系统前应先进行除尘预处理。水帘柜(或水幕)需定期换水时,应做好换水台帐记录(包括换水水量、时间等),并确保换水废水达标排放。

废气收集系统应与生产设备同步运行,当发生故障维修时,应同步停止生产设备的运行。

废气收集系统宜优先采用密闭罩或通风柜的形式; 无法采用密闭罩和通风柜时, 宜采用外部罩或整体收集的形式。

采用整体收集并且有人员在密闭空间中作业时,废气收集系统风量应同时考虑控制风速和有害物质的接触限值;气流组织宜确保送风或补风先经过人员呼吸带,并保证空间内无废气滞留死角。

设置有采暖设备或空调的车间,废气宜优先采用局部收集措施。

废气排风量应纳入车间的风量平衡计算;对于有洁净度和压差要求的车间,压差控制应考虑排风量的影响。

废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行,若处于正压状态,应对输送 管道组件的密封点进行泄漏检测,泄漏检测值不应超过 500 μmol/mol,亦不应有感官可察觉泄漏。 废气收集的管路系统宜设置用于调节风量平衡的调节阀门。

废气收集系统宜避免横向气流干扰。

#### B.2 工艺过程废气收集

密闭生产设备的废气收集,如密炼机、硫化罐、密闭脱硫设备、连续硫化生产线、密闭式搅拌器等宜采用密闭罩或通风柜。

敞开式生产且无法进行密闭处理的生产设备,如开炼机、平板硫化机、定型机、压延机等,宜 采用外部罩进行收集。

敞开式生产且无法进行密闭处理的生产设备,且生产设备所在空间较少,如浸胶、涂布等工序。

宜优先采用整体收集的形式。

密闭罩或排风柜的设计参考 GB/T 16758。

# 浙江省塑料制品业挥发性有机物污染防治可行技术指南

浙江省生态环境厅 2020年9月

# 目 次

前	÷	1
	适用范围	
	规范性引用文件	
	术语和定义	
	生产工艺与 VOCs 产排情况	
	污染预防技术	
	污染治理技术	
	环境管理措施	
	VOCs 污染防治可行技术	
	录 A	
	录 B	

# 前言

为贯彻《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》《浙江省大气污染防治条例》,防治挥发性有机物(VOCs)污染,推动塑料制品业污染防治技术进步,制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据,可作为浙江省塑料制品业污染防治工作的参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位: 台州市环境科学设计研究院有限公司、浙江省生态环境科学设计研究院。

#### 1 适用范围

本指南适用于浙江省范围内塑料制品行业生产过程中产生的挥发性有机物污染控制,不包括塑料人造革、合成革制造行业以及塑料鞋行业。利用废旧塑料加工再生产塑料粒子的活动可参照本指南。

#### 2 规范性引用文件

本指南引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本指南。凡是未注明日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本指南。

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 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB 31572 合成树脂工业污染物排放标准

GB 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准

GB/T 4754-2017 国民经济行业分类

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

GB/T 16758 排风罩的分类及技术条件

HJ 819 排污单位自行监测技术指南总则

HJ 905 恶臭污染环境监测技术规范

HJ 944 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范总则

HJ 1122 排污许可证申请与核发技术规范橡胶和塑料制品工业

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

AQ/T 4274 局部排风设施控制风速检测与评估技术规范

《危险废物转移联单管理办法》(国家环境保护总局令第5号)

#### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

#### 3.1 塑料制品业

GB/T 4754—2017 中规定的塑料制品业(C292)是指以合成树脂(高分子化合物)为主要原

料,经采用挤塑、注塑、吹塑等工艺加工成型的各种制品的生产,以及利用回收的废旧塑料加工再生产塑料制品的活动。

#### 3.2 合成树脂

人工合成的一类高分子聚合物,依据其受热后的行为分为热塑性和热固性两大类合成树脂。 热塑性合成树脂为粘稠液体或加热可软化的固体,受热时熔融或软化,在外力作用下呈塑性流动 状态;热固性合成树脂为加热、加压下或者在固化剂、紫外光作用下发生化学反应,最终交联固 化为不溶、不熔的合成树脂,受热时不熔融或软化。

#### 3.3 塑化

指塑料在料筒内经加热达到流动状态并具有良好的可塑性的全过程。

#### 3.4 改性

在通用塑料和工程塑料的基础上,经过填充、共混、增强等方法加工改性,提高塑料制品阻燃性、强度、抗冲击性、韧性等方面的性能。

#### 3.5 吸塑

一种塑料加工工艺,主要原理是将平展的塑料硬片材加热变软后,采用真空吸附于模具表面, 冷却后成型,广泛用于塑料包装、灯饰、广告、装饰等行业。

#### 3.6 注塑

一种塑料加工工艺,将塑料材料熔融,然后将其注入模腔,冷却后成型。

#### 3.7 滚塑

一种塑料加工工艺,将塑料原料加入模具中,模具沿两垂直轴不断旋转并使之加热,塑料原料在重力和热能的作用下,逐渐均匀地涂布、熔融粘附于模腔的整个表面上,成型为所需要的形状,再经冷却定型而成制品。

#### 3.8 吹塑

一种塑料加工工艺,热塑性树脂经挤出或注射成型得到的管状塑料型坯,趁热(或加热到软化状态)置于对开模中,闭模后立即在型坯内通入压缩空气,使塑料型坯吹胀而紧贴在模具内壁上,经冷却脱模,即得到各种中空制品。

#### 3.9 挤塑

一种塑料加工工艺,是指物料通过挤出机料筒和螺杆间的作用,边受热塑化,边被螺杆向前

推送,连续通过机头而制成各种截面制品或半制品的一种加工方法。

#### 3.10 塑料造粒

塑料加工的一种工艺,指塑料颗粒的制造过程,一般较多使用塑料回料进行造粒。

#### 3.11 发泡

使塑料发泡成型, 内部产生微孔结构的过程。

#### 3.12 挥发性有机物(VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。在表征 VOCs 总体排放情况时,根据行业特征和环境管理要求,可采用总挥发性有机物(以 TVOC 表示)、非甲烷总烃(以 NMHC 表示)作为污染物控制项目。

#### 3.13 密闭

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

#### 3.14 密闭空间

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时,以及依法设立的排气筒、通风口外,门窗及其他开口(孔)部位应随时保持关闭状态。

#### 3.15 污染预防技术

通过生产工艺革新或原辅料替代,具有明显削减污染物产生的技术。

#### 3.16 污染治理技术

污染物产生后为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

#### 3.17 环境管理措施

为实现污染物有效预防和控制而采取的内部管理方法和措施。

#### 3.18 污染防治可行技术

根据一定时期内环境需求和经济水平,在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术、环境管理措施,使污染物排放稳定达到污染物排放标准、规模应用的技术。

#### 4 生产工艺与 VOCs 产排情况

#### 4.1 生产工艺

塑料制品业生产工艺主要分为造粒工艺和成型工艺。造粒工艺主要包括配料、塑化、挤出、

冷却、切粒;使用回料造粒则在配料前一般先经过分拣、破碎、清洗、晾干;成型工艺包括挤出、 注塑、吹塑、压延、层压、发泡等工艺(工艺流程图见附录 A)。

塑料制品业含 VOCs 的原料为合成树脂,如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合物(ABS)、聚氨酯(PU)、聚甲醛(POM)、乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)等。常见含 VOCs 辅料(助剂)有增塑剂(如邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)、环氧大豆油等)、润滑剂(如白油等)、发泡剂(如二氯乙烷等)。4.2VOCs 产排特征

塑料制品业 VOCs 废气的产生与其使用的原辅料种类紧密相关。涉及 VOCs 排放的原辅物料及成分主要包括:

塑料原料单体通过加热聚合形成高分子化合物,加热时单体物质、低聚物、轻质烃等有机物挥发,产生的 VOCs 物质浓度低。其中 PVC 原料分解同时产生 HCl 气体等刺激性气味,ABS、POM、EVA 等类型塑料原料在加热时产生明显刺激性气味。

塑料辅料中易挥发或者半挥发助剂(如邻苯二甲酸酯类、环氧大豆油、白油、低沸点的烷烃等)在高温下挥发产生 VOCs,包含芳香族化合物、醛、酮等,此类 VOCs 一般具明显的刺激性气味。

废塑料含有有机杂质、油污等,回料生产时此类杂质高温下挥发释放 VOCs,并伴随黑烟、恶臭等,成分复杂,包括甲苯、乙苯、苯乙烯、丙烯腈、非甲烷总烃等。

塑料加工利用中重点关注废塑料造粒工艺以及使用大量含挥发性物质加工工艺的 VOCs 排放。

#### 5 污染预防技术

#### 5.1 自动化管道化密闭技术

可用于塑料制品拆料、配料和投料过程。企业建立密闭拆料间,由机械手进行自动化拆料,通过机器精准称量密闭配比,再由管道输送投料。

#### 5.2 水冷替代技术

适用于废塑料造粒产品冷却工艺。挤出后产品采用水冷快速冷却,减少使用或完全替代风冷设备。

#### 6 污染治理技术

#### 6.1 一般原则

应加强对塑料生产工艺过程废气的收集,减少 VOCs 无组织排放。VOCs 无组织废气的收集和控制应符合 GB 37822 的要求,废气收集技术可参考附录 B。

#### 6.2 吸附处理技术

该技术指利用吸附剂(活性炭、活性炭纤维、分子筛等)吸附废气中的 VOCs 污染物,使之与废气分离,简称吸附技术,主要包括固定床吸附技术、移动床吸附技术、流化床吸附技术、旋转式吸附技术。塑料制品业常用的吸附技术为固定床吸附技术。需配套吸附处理单元的含尘、高湿废气、高温废气,应事先采用高效除尘、除雾装置、冷却装置等进行预处理。该技术在塑料制品业广泛使用,但废吸附剂一般需作为危废处置,如果处理不当会造成二次污染。

#### 6.3 高压静电技术

该技术适用于增塑剂及其他助剂产生的高沸点油烟废气处理。电场在外加高压的作用下,负极的金属丝表面或附近放出电子迅速向正极运动,与气体分子碰撞并离子化。油烟颗粒通过这个高压电场时,油烟在极短的时间内因碰撞俘获气体离子而导致荷电,受电场力作用向正极集尘板运动,从而达到分离效果。塑料制品业采用的典型治理技术路线为"水喷淋+高压静电"。配套静电除油处理单元的高湿废气、高温废气,应事先采用高效除雾装置、冷却装置等进行预处理。

#### 6.4 臭氧氧化技术

该技术适用 ABS、POM、EVA 等塑料制造废气除臭。臭氧氧化技术是采用臭氧作为氧化剂,氧化恶臭污染物的一种除臭技术。臭氧具有强氧化性(E0=+2.07 伏),其氧化还原电位仅次于氟,对有机物有强烈的氧化降解作用,反应条件温和,来源较为简便。臭氧虽能氧化多数有机物,但是单一的臭氧氧化需要较高的臭氧浓度,破坏 1mol 的恶臭污染物一般需要消耗 1-3mol 臭氧。对于部分有机物,该处理技术无法完全分解,往往与水吸收法联用。臭氧法在恶臭污染物处理领域应用较为广泛,臭氧氧化技术处理效率受污染物种类和浓度比关系影响较大。

#### 6.5 光氧化技术

该技术适用 ABS、POM、EVA 等塑料制造废气除臭,可作为除臭组合单元之一。光氧化技术可以实现在常温常压下氧化 VOCs。在紫外光照射条件下,氧气和水等物质发生反应产生自由基,这些自由基可以进一步和污染物发生反应,将污染物降解。该技术用于低浓度气体除臭,处理能耗低,但处理效率一般,副产物较多,往往与水吸收法联用。

#### 7环境管理措施

#### 7.1 一般原则

企业应根据实际情况优先采用污染预防技术,若仍无法稳定达标排放,应采用适合的末端治理技术。

优先使用合成树脂新料生产塑料制品,不使用有毒有害废塑料作为原料。

挥发及半挥发性助剂应按照化工行业储存标准密闭储存,涉及大宗有机物料使用的应采用储罐存储,并优先考虑管道输送。建立健全含 VOCs 原辅料使用的各项数据记录和生产管理制度。

#### 7.2 环境管理制度

企业应按照 HJ 944 的要求建立台账,记录含 VOCs 原辅材料的名称、采购量、使用量、回收量、废弃量、去向、VOCs 含量,污染治理设施的工艺流程、设计参数、投运时间、启停时间、温度、风量,过滤材料更换时间和更换量,吸附剂脱附周期、更换时间和更换量,催化剂更换时间和更换量等信息。台账保存期限不少于三年。

#### 7.3 污染治理设施的运行维护

企业应按照相关法律法规、标准和技术规范等要求运行污染治理设施,并定期进行维护和管理,保证治理设施正常运行,污染物排放应符合 GB 16297、GB 14554、GB 37822 等要求。

企业应按照 GB/T 16157 技术规范的要求,设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

# 8 VOCs 污染防治可行技术

VOCs 污染防治可行技术见表 8.1。

表 8.1 VOCs 污染防治可行技术

污染防治技术	技术名称	技术适用条件
<b>延於</b> 社 4	自动化管道化密闭技术	可用于塑料制品拆料、配料和投料过程
预防技术	水冷替代技术	适用于废塑料造粒产品冷却工艺
	除尘+吸附处理技术	适用于使用PVC等塑料(新料)的生产过程废气
治理技术	除尘+除臭+吸附处理技术	适用于使用 ABS、POM、EVA 等塑料(新料)的生产过程 废气
	高压静电除油+除尘+除臭+吸附 处理技术	适用于使用塑料回料为原料的生产过程废气

#### 附录 A

#### (资料型附录)

#### 塑料制品业典型工艺流程及主要产物环节

新料造粒工艺是指将原料与助剂(包括增塑剂、稳定剂、润滑剂、着色剂、填充剂等其他改性剂等)按照一定的比例配比,混合均匀后注入机器进行加热—熔融—挤出,经冷却(一般为水冷)后成型,最后进行切粒,得到原料颗粒。VOCs 废气主要产生于混合、挤出、冷却等过程。

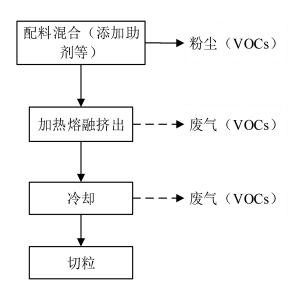


图 A.1 新料造粒工艺流程及产排污节点

回料造粒工艺是指将废塑料(包括收购的废塑料瓶、固废拆解下来的废塑料壳等)进行分拣,破碎得到较小的塑料碎片,进行清洗晾干,然后与助剂进行配比,混合均匀后投入机器进行加热,熔融后挤出,经冷却(风冷或者水冷)后成型,最后进行切粒,得到原料颗粒。VOCs废气主要产生于破碎、晾干、混合、挤出等工序。目前一般回料造粒企业通过购买已经破碎清洗后的废塑料进行再生造粒,生产工艺同新料造粒工艺。

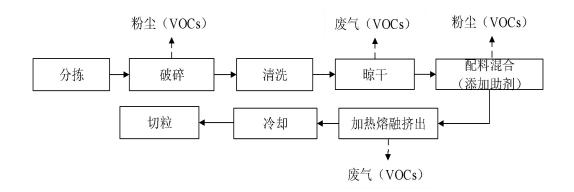


图 A.2 回料造粒工艺流程及产排污节点

常见成型工艺流程(如挤塑、注塑、吹塑、压延等)指将原料(回料)颗粒烘干,与助剂按一定比例配好,经投料机投入成型设备(以注塑机为例),加热熔融塑化后注射入闭合好的模腔内,经固化定型后开启模具可得到坯件。按照成型原理的不同设备可分为注塑机、挤塑机、吸塑机、吹塑机、滚塑机等,工艺过程均相似。

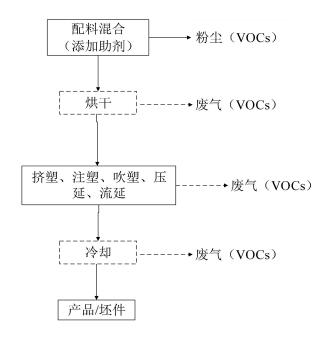


图 A.3 常见成型工艺流程及产排污节点

特殊成型工艺(发泡等)工艺流程指在液态或熔态塑料中引入气体,产生微孔,使微孔增长到一定体积,然后通过物理或化学方法固定微孔结构,经脱模修边即可得到成品。气体可在不同的工序时期引入,VOCs废气主要产生于发泡以及固化成型阶段。

泡沫塑料生产过程的发泡剂一般可分为物理发泡剂和化学发泡剂两大类。化学发泡剂一般为偶氮二甲酰胺、偶氮异丁腈和无机盐类,VOCs 主要来源于化学发泡剂。

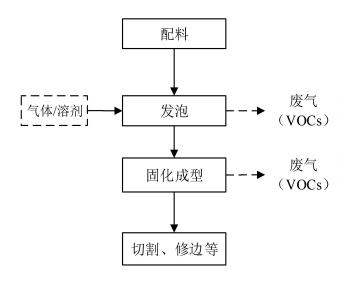


图 A.4 发泡工艺流程及产排污节点

#### 附录 B

#### (资料型附录)

# 塑料制品业生产废气收集技术

废气收集系统应与生产设备同步运行,当发生故障维修时,应同步停止生产设备的运行。 集气方向应与废气流动方向一致。当采用外部排风罩收集废气时,排风罩设计应符合 GB/T 16758 要求,尽量靠近污染物排放点,除满足安全生产和职业卫生要求外,控制集气 罩口断面平均风速不低于 0.6m/s (按 GB/T 16758、AQ/T 4274 规定的方法测量控制风速)。

废气收集和输送应满足 HJ 2000 要求,管路应有明显的区分及走向标识。

废气收集系统应采用技术经济合理的密闭方式,在负压下运行,具有耐腐、气密性好的特性,同时考虑具备阻燃和抗静电等性能,并结合其他专业设备的运行、维护需要,设置观察口、呼吸阀等设施。

废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行,若处于正压状态,应对输送管道组件的密封点进行泄漏检测,泄漏检测值不应超过 500 μmol/mol,亦不应有感官可察觉泄漏。废气收集的管路系统宜设置用于调节风量平衡的调节阀门。