

**《挥发性有机物排放标准 第5部分：
表面涂装行业》编制说明**

标准编制组

二〇一七年八月

项目名称：挥发性有机物排放标准 第5部分：表面涂装行业

本标准起草单位：山东省环境规划研究院、山东省环境监测中心站

主要起草人：

科技标准处项目管理员：

目录

1 任务来源与工作过程	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制定的必要性	2
2.1 控制污染改善环境的需要	2
2.2 表面涂装行业技术进步和污染治理水平提高的需要	3
2.3 进一步强化环境管理、完善标准体系的需要	4
3 山东省表面涂装行业概况	5
4 表面涂装行业 VOCs 产排污环节及污染控制技术分析	12
4.1 表面涂装行业 VOCs 产排污环节	12
4.1.1 加工纸制造	12
4.1.2 文教、工美、体育和娱乐用品制造	14
4.1.3 金属制品	16
4.1.4 通用设备及专用设备制造	18
4.1.5 汽车零部件及配件制造	19
4.1.6 交通运输设备制造	20
4.1.7 电气机械和器材制造	23
4.1.8 电子产品制造	25
4.1.9 仪器仪表制造业	28
4.1.10 金属制品、机械、设备、汽车修理	30
4.2 污染物处理技术分析	34

4.2.1	源头控制	34
4.2.2	末端治理	35
5	国内外相关标准研究	41
5.1	国外相关排放标准	41
5.1.1	美国	41
5.1.2	欧洲	45
5.1.3	日本	48
5.2	国内相关排放标准	50
5.2.1	国家标准	50
5.2.2	其他省市标准	50
6	标准主要技术内容	52
6.1	适用范围	52
6.2	术语及定义	52
6.3	实施时间	52
6.4	控制指标选取	53
6.4.1	有机污染物控制指标选取	53
6.4.2	其他挥发性有机物控制指标选取	56
6.4.3	标准框架的确定	57
6.5	污染物排放限值确定及制定依据	59
6.5.1	有组织排放浓度限值	59
6.5.2	有组织排放速率限值	69
6.5.3	无组织浓度限值	79

6.5.4 生产管理和工艺操作技术要求	79
7 技术经济可行性及环境效益分析.....	80
7.1 技术可行性分析	80
7.1.1 推进环保涂料使用	80
7.1.2 采用高效涂装工艺及设备	80
7.1.3 配套或者改进废气末端治理设施	81
7.2 经济可行性分析	82
7.3 环境效益分析	83

1 任务来源与工作过程

1.1 任务来源

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》等法律法规，落实《大气污染防治行动计划》及《山东省大气污染防治规划（2013-2020）》要求，促进我省表面涂装行业生产工艺和污染治理技术进步，防治挥发性有机物污染，改善山东省环境空气质量，保障人体健康，省环境保护厅提出编制《挥发性有机物排放标准第 5 部分：表面涂装行业》的计划，由山东省环境规划研究院和山东省环境监测中心站共同编写完成。

1.2 工作过程

（1）2017 年 3-4 月，成立标准编制组，开展文献资料调研，调研国内外相关标准制订情况、产业政策、技术政策等，编制开题报告。

（2）2017 年 5 月，召开标准开题论证会，根据专家意见进一步完善调研和监测方案。

（3）2017 年 6-7 月，赴山东北汽海华汽车部件股份有限公司、山东三金玻璃机械制造有限公司等 10 余家企业开展现场调研和监测。初步掌握我省表面涂装行业生产工艺、涂料种类与用量、VOCs 产生环节及其特点、VOCs 排放现状、废气治理工艺及设施运行情况等。

（4）2017 年 8 月，召开专家座谈会，根据专家意见修改完善，形成标准文本及编制说明征求意见稿。

2 标准制定的必要性

2.1 控制污染改善环境的需要

近年来，随着山东省城市化进程的逐步加快和产业结构的不断调整，我省大气污染源构成不断发生变化。由多种来源排放的多种污染物在一定的大气条件下发生多界面间的相互作用、彼此耦合构成了复杂的大气污染体系，其结果是大气氧化性逐渐增强，意味着形成光化学烟雾危险性增强，以臭氧和 $PM_{2.5}$ 污染为特征的复合型污染已成为目前我省大气环境的主要问题。

挥发性有机物 (VOCs) 是导致城市以臭氧和 $PM_{2.5}$ 污染为特征的复合型污染的重要前体物，其主要来源于石油化工、溶剂和涂料制造、溶剂和涂料使用 (表面涂装) 等过程，部分 VOCs 具有致癌、致突变、致畸作用，可直接对人体健康造成危害。根据北京、上海、济南等地区的大气 $PM_{2.5}$ 源解析结果显示， $PM_{2.5}$ 中的硫酸根、硝酸根和铵根离子主要是 SO_2 、 NO_x 、 NH_3 等一次污染物在 VOCs 参与下发生光化学反应形成。因此，要想解决山东省臭氧和细颗粒物污染问题，必须采取有效措施控制 VOCs 的排放。初步调查结果表明，在山东省工业 VOCs 污染排放源中，表面涂装企业造成的 VOCs 排放贡献率较高。

制造业是表面涂装行业重要组成部分。《山东省国民经济和社会发展规划第十三个五年规划纲要》提出“促进制造业提质增效，到 2020 年工业结构进一步优化，装备制造业营业收入占比达到 30% 以上。”

《〈中国制造 2025〉山东省行动纲要》提出“到 2025 年，全省制造业整体素质和综合水平大幅提升，发展壮大十大装备制造业”。由此可

可以看出，“十三五”期间，山东省将着力发展装备制造业，而装备制造业的多数企业生产过程中存在涂装工序，是环境空气中 VOCs 排放的重要来源，如不采取有效的措施加以控制，将会显著增加我省 VOCs 的排放量，进一步加大我省大气环境改善的压力。

鉴于此，《山东省大气污染防治规划》明确提出“加强积极推进汽车制造与维修、船舶制造、集装箱、电子产品、家用电器、装备制造等行业表面涂装工艺挥发性有机物排放控制，全面提高水性、高固份、粉末、紫外光固化涂料等低挥发性有机物含量涂料的使用比例，汽车制造企业达到 50%以上，家具制造企业达到 30%以上，电子产品、电器产品制造企业达到 50%以上”。因此，出台表面涂装行业挥发性有机物排放标准，有助于贯彻落实山东省大气污染防治要求，推动我省环境空气质量的持续改善。

2.2 表面涂装行业技术进步和污染治理水平提高的需要

目前，山东省存在涂装工序的企业所采用的涂料主要是溶剂型涂料，高固份涂料、水性涂料、粉末涂料等低 VOCs 含量涂料总体应用水平较低；涂装工艺以涂料使用效率低的空气喷涂、手工刷涂为主，而涂料使用效率较高的浸涂、淋涂、辊涂、静电喷涂技术所占的比例较小，因此在生产过程中不可避免的会产生大量的挥发性有机物；加上中小企业数量较多，环境保护意识尚有欠缺，生产车间封闭性差，部分企业未能安装有效的有机废气收集及治理设施，部分企业有机废气治理设施未能稳定运行，对挥发性有机物的治理效果不佳。

因此，制定表面涂装行业的挥发性有机物排放标准，可以有效引导企业采用更环保的低 VOCs 原料、更先进的涂装工艺、更高效的末端治理技术，为涂装行业的规范发展和绿色发展明确方向。

2.3 进一步强化环境管理、完善标准体系的需要

初步统计显示，山东省生产过程中存在涂装工序的企业数量和类型众多，既包括家具制造、钢结构生产、彩钢板制造、通用设备制造、专用设备制造、加工纸制造等传统制造业，也包括汽车制造、通讯设备制造、电子产品制造、汽车零部件生产等现代制造业，还包括金属制品、机械及汽车维修等行业。为了强化山东省工业污染源 VOCs 控制水平，我省相继发布实施了《挥发性有机物排放标准第 1 部分：汽车制造业》（DB37/2801.1-2016）和《挥发性有机物排放标准第 3 部分：家具制造业》（DB37/2801.3-2017），对我省汽车制造企业和家具制造企业提出具体的 VOCs 控制要求，但由于表面涂装行业涉及的企业种类繁多，仅靠这两项标准不能满足对整个表面涂装行业的 VOCs 排放控制。同时，随着山东省经济的平稳快速发展，产品结构逐渐多元化，需要进行表面涂装的材料种类及形态日益增多，涂装过程中所使用涂料的类型及工序也各异，迫切需要制定覆盖面更多、更有针对性的表面涂装行业挥发性有机物排放标准，进一步完善我省挥发性有机物排放标准体系，为政府提供环境管理和决策依据。

3 山东省表面涂装行业概况

根据省环保厅、省经信委等 5 部门联合印发的《山东省重点行业挥发性有机物专项治理方案》（鲁环发〔2016〕162 号）规定，《国民经济行业分类》（GB/T 4754-2011）中的 C21 家具制造业，C2223 加工纸制造，C24 文教、工美、体育和娱乐用品制造业，C33 金属制品业，C34 通用设备制造业，C35 专用设备制造业，C36 汽车制造业，C37 铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造业，C38 电气机械和器材制造业，C39 计算机、通信和其他电子设备制造业，C40 仪器仪表制造业，C43 金属制品、机械和设备修理业，08011 汽车修理与维护等属表面涂装行业。

鉴于我省已经发布或计划发布汽车制造业、家具制造业、铝型材工业等涉及涂装工序的行业挥发性有机物排放标准，本次拟制定的表面涂装行业挥发性有机物排放标准具体适用范围如表 3.1（参照《工业源挥发性有机物（VOC）排放特征与控制技术》）：

表 3.1 山东省表面涂装行业适用范围表

编号	代码	名称	介绍
1	C2223	加工纸制造业	加工纸制造过程中的涂布、烘干工序。
2	C24	文教、工美、体育和娱乐用品制造业	241 文教办公用品制造；242 乐器制造；243 工艺美术品制造；244 体育用品制造；245 玩具制造；246 游艺器材及娱乐用品制造。
3	C33	金属制品业（不含铝型材工业）	331 结构性金属制品制造；332 金属工具制造；333 集装箱及金属包装 334 金属钢丝绳及其制品制造；335 建筑、安全用金属制品制造；336 金属表面处理及热处理加工；337 搪瓷制品制造；338 金属制日用品制造；339 其他金属制品制造。
4	C34	通用设备制造业	341 锅炉及原动设备制造；342 金属加工机械制造；343 物料搬运设备制造；344 泵、阀门、压缩机及类似机械制造；345 轴承、齿轮和传动部件制造；346 烘炉、风机、衡器、包装等设备制造；347 文化、办公用机械制造；348 通用零部件制造；349 其他通用

			设备制造业。
5	C35	专用设备制造业	351 采矿、冶金、建筑专用设备制造；352 化工、木材、非金属加工专用设备制造；353 食品、饮料、烟草及饲料生产专用设备制造；354 印刷、制药、日化及日用品生产专用设备制造；355 纺织、服装和皮革加工专用设备制造；356 电子和电工机械专用设备制造；357 农、林、牧、渔专用机械制造；358 医疗仪器设备及器械制造；359 环保、社会公共服务及其他专用设备制造。
6	C3660	汽车零部件及配件制造业	汽车发动机配件、制动系配件、转向系配件、行走系配件、车身配件等汽车零部件及配件生产过程中的涂装、烘干工序。
7	C37	铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造业	371 铁路运输设备制造；372 城市轨道交通设备制造；373 船舶及相关装置制造；374 航空、航天器及设备制造；376 自行车制造；377 非公路休闲车及零配件制造；379 潜水救捞及其他未列明运输设备制。
8	C38	电气机械和器材制造业	381 电机制造；382 输配电及控制设备制造；383 电线、电缆、光缆及电工器材制造；384 电池制造；385 家用电力器具制造；386 非电力家用器具制造；387 照明器具制造；389 其他电气机械及器材制造。
9	C39	计算机、通信和其他电子设备制造业	391 计算机制造；392 通信设备制造；393 广播电视设备制造；394 雷达及配套设备制造；395 视听设备制造；396 电子器件制造；397 电子元件制造；399 其他电子设备制造。
10	C40	仪器仪表制造业	401 通用仪器仪表制造；402 专用仪器仪表制造；403 钟表与计时仪器制造；404 光学仪器及眼镜制造；409 其他仪器仪表制造业。
11	C43	金属制品、机械和设备修理业	431 金属制品修理；432 通用设备修理；433 专用设备修理；434 铁路、船舶、航空航天等运输设备修理；435 电气设备修理；436 仪器仪表修理；439 其他机械和设备修理业。
12	O8011	汽车修理与维护业	汽车修理与维护过程中的涂装、烘干工序。

上述 12 类行业在我省均有分布，其中装备产业（C34-C40）作为工业经济的核心，是一个地区综合实力、核心竞争力的集中体现，具有产业关联度大、技术含量高、产业升级带动性强的特点。“十一五”时期，山东省装备制造业通过培育和引进优势企业、实施重大项目建设，产业规模和投资迅速增长，2010 年，全省装备制造业规模以上工业增加值增长速度为 23.1%，主营业务收入 25506.1 亿元，利税

2522.5 亿元，利润 1693 亿元。“十二五”期间，山东省进一步将汽车制造、船舶与海洋工程装备、农业机械、电工电器、仪器仪表及物联网设备、通信设备、计算机及其它电子设备等作为重点发展产业，截至 2015 年，全省规模以上装备制造业实现增加值达到 1.38 万亿元，年均增长 16%，占全省规模以上工业的比重达到 35%；规模以上装备制造企业主营业务收入超过 5 万亿元，年均增长 15%。2016 年我省紧紧围绕《〈中国制造 2025〉山东省行动纲要》提出的把握世界前沿技术和产业发展方向，按照高端、高质、高效发展要求，加大对装备制造业的扶持力度，推动装备制造业的快速发展。2016 年，全省装备制造业增加值增长 7.6%，比全部规模以上工业高 0.8 个百分点，比 2015 年提高 0.5 个百分点，显示了强劲增长势头。分行业看，汽车、通用设备、专用设备等行业增加值分别增长 11.7%、8.2%、6.6%，依次比上年提高 5.0、4.4、0.6 个百分点。通信设备制造、计算机制造、电子及电工机械专用设备制造等高端装备制造业均实现 9%以上的增长速度。

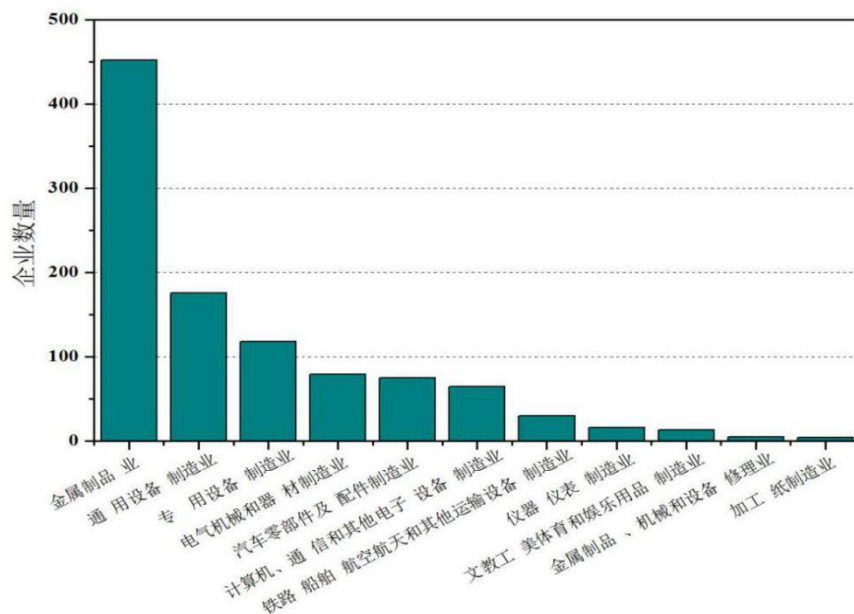


图 3.1 山东省表面涂装行业（除汽车整车制造业、家具制造业、铝型材工业和汽车修理与维护业）企业数量统计图

根据 2015 年环境统计数据显示，除汽车制造、家具制造、铝型材工业外，我省具有涂装工序并产生 VOCs 排放的规模以上工业涂装企业（不含汽车修理与维护）有 1032 家，其中金属制品业（C33）、通用设备制造业（C34）及专用设备制造业（C35）的企业数量列前三位，分别为 452 家、176 家和 118 家，占企业总数的 44%、17%和 11%（图 3.1）。

由于汽车修理与维护企业数量庞大，规模不一，暂未列入环境统计数据，根据《山东省汽车修理与维护企业公司目录 2016 版》，截止 2016 年，我省汽车修理与维护企业共 5042 家。

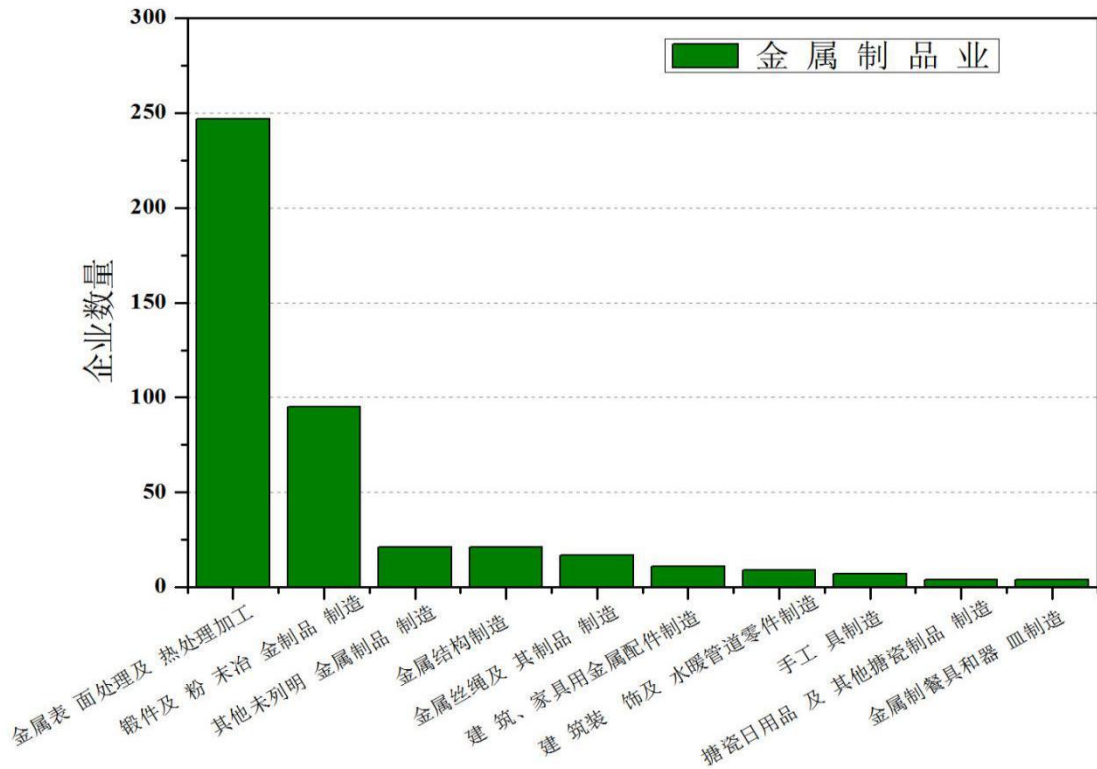


图 3.2 我省金属制品企业数量分布图

金属制品业主要包括结构性金属、金属工具、集装箱及金属包装、金属丝绳及其制品制造、建筑安全用金属制品制造、金属表面处理及热处理加工、搪瓷制品制造、金属制日用品制造及其他金属制品制造。其中规模以上金属表面处理及热处理加工和锻件及粉末冶金制品制造企业数量最多，分别为 247 家和 95 家（图 3.2），占我省金属制品企业总数的 54.6%和 21.0%。

通用设备制造业主要包括锅炉及原动设备制造、金属加工机械制造、物料搬运设备制造、泵阀门压缩机及类似机械制造、轴承齿轮和传动部件制造、烘炉风机衡器包装等设备制造、文化办公用机械制造、通用零部件制造及其他通用设备制造。其中其他通用设备制造和其他

通用零部件制造企业数量最多，分别为 30 家和 22 家，占我省通用设备制造企业总数的 17.0%和 12.5%（图 3.3）。

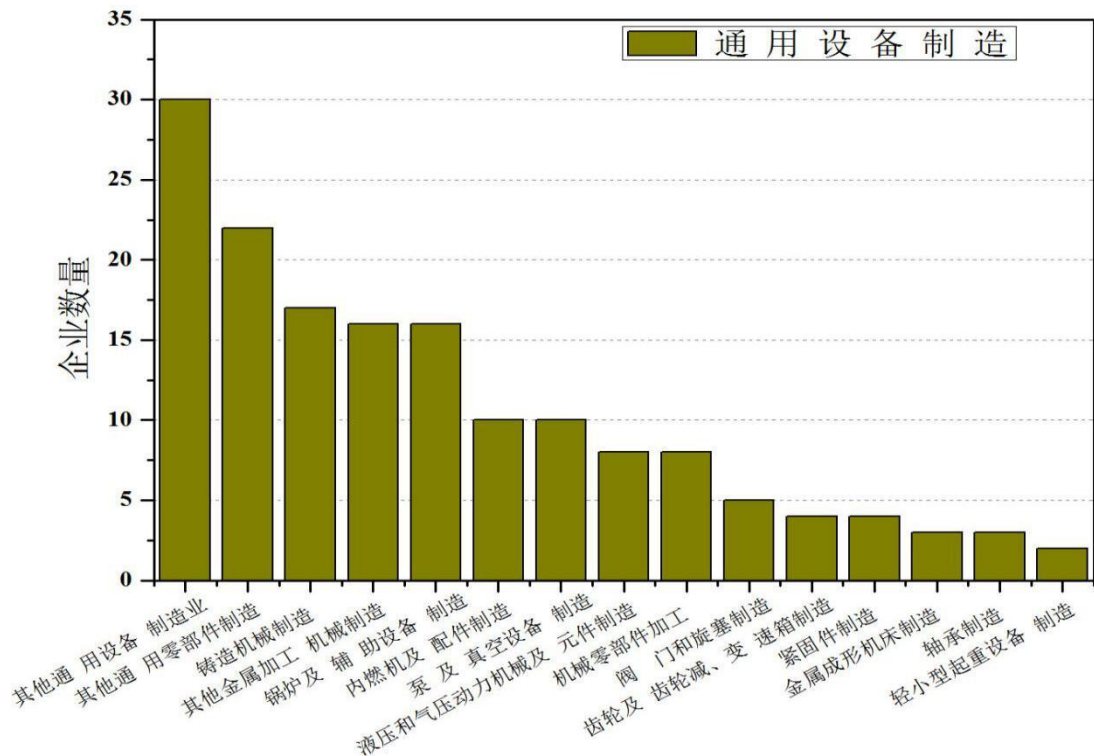


图 3.3 我省通用设备制造企业数量分布图

专用设备制造业主要包括采矿冶金建筑专用设备制造、化工木材非金属加工专用设备制造、食品饮料烟草及饲料生产专用设备制造、印刷制药日化及日用品生产专用设备制造、纺织服装和皮革加工专用设备制造、电子和电工机械专用设备制造、农林牧渔专用机械制造、医疗仪器设备及器械制造、环保社会公共服务及其他专用设备制造。其中环保专用设备制造和建筑工程用机械制造企业数量最多，分别为 29 家和 16 家(图 3.4)，占专用设备制造业企业总数的 24.6%和 13.6%。

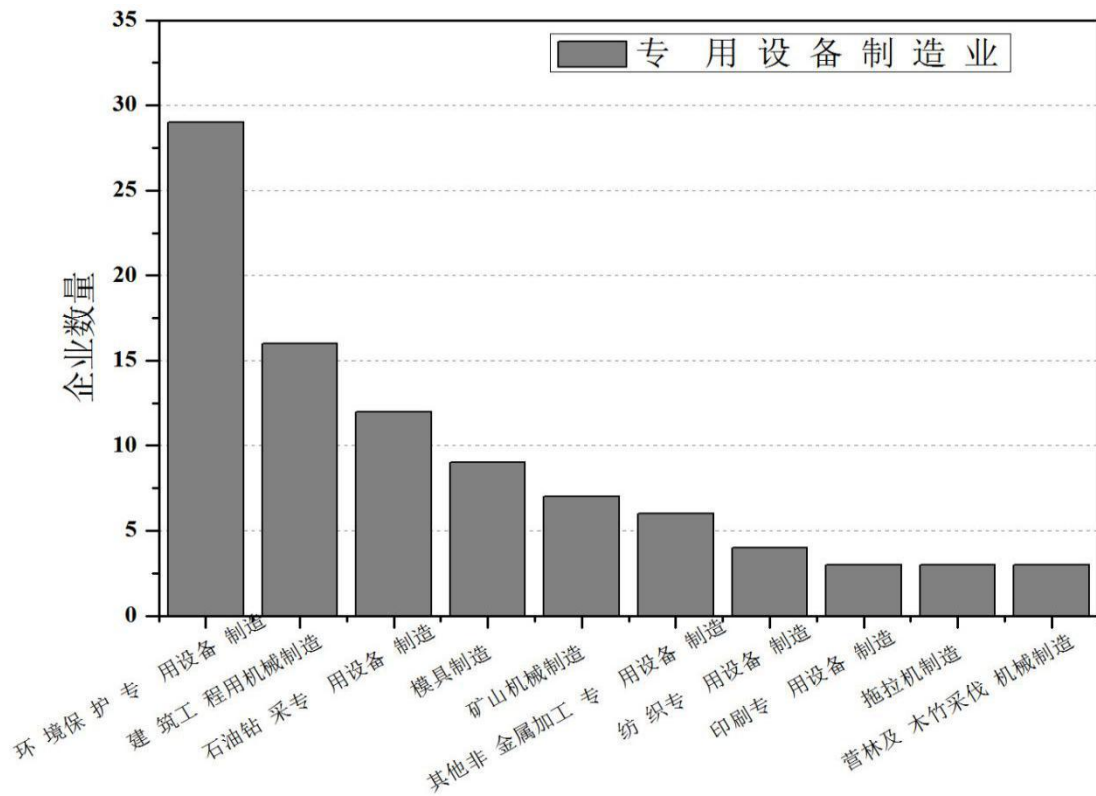


图 3.4 我省专用设备制造企业数量分布图

4 表面涂装行业 VOCs 产排污环节及污染控制技术分析

4.1 表面涂装行业 VOCs 产排污环节

表面涂装指为保护或装饰加工对象，在加工对象表面覆以涂料膜层的工业。表面涂装生产工序一般由涂料调配、表面前处理（脱脂、除旧漆等）、涂覆（含底漆、中涂、面漆、清漆）、流平、烘干等环节组成。涂装企业由于被涂装对象材料不同，其涂装工艺会存在一定的差别，但总体上涂装生产中有机废气污染物的产生量大、种类多、毒性大。

表面涂装企业所使用的涂料是由成膜物质（树脂或纤维素）、颜料、有机溶剂以及各类添加剂所组成，加上涂装前的清洗脱脂、稀释剂的调配、涂装后设备的清洗等步骤都需要使用有机溶剂。在涂装过程中上述环节都会存在有机溶剂挥发逸散，形成 VOCs 排放。常见的化学毒物主要有含苯、甲苯、二甲苯、丙酮、丙醇、丁醇、醋酸丁酯、醋酸乙酯等。不同小行业具体的 VOCs 产排污环节如下。

4.1.1 加工纸制造

加工纸是指通过改善纸的外观、改变和提高纸或类纸的物化性能以达到各种特殊使用要求的纸。根据其加工方法分为涂布加工纸、复合加工纸、变性加工纸、浸渍加工纸、机械加工纸，根据其用途分为涂料印刷纸类、记录纸和复写纸类、功能防护纸、建筑装饰用纸类、特种专用纸类、其他加工纸类。

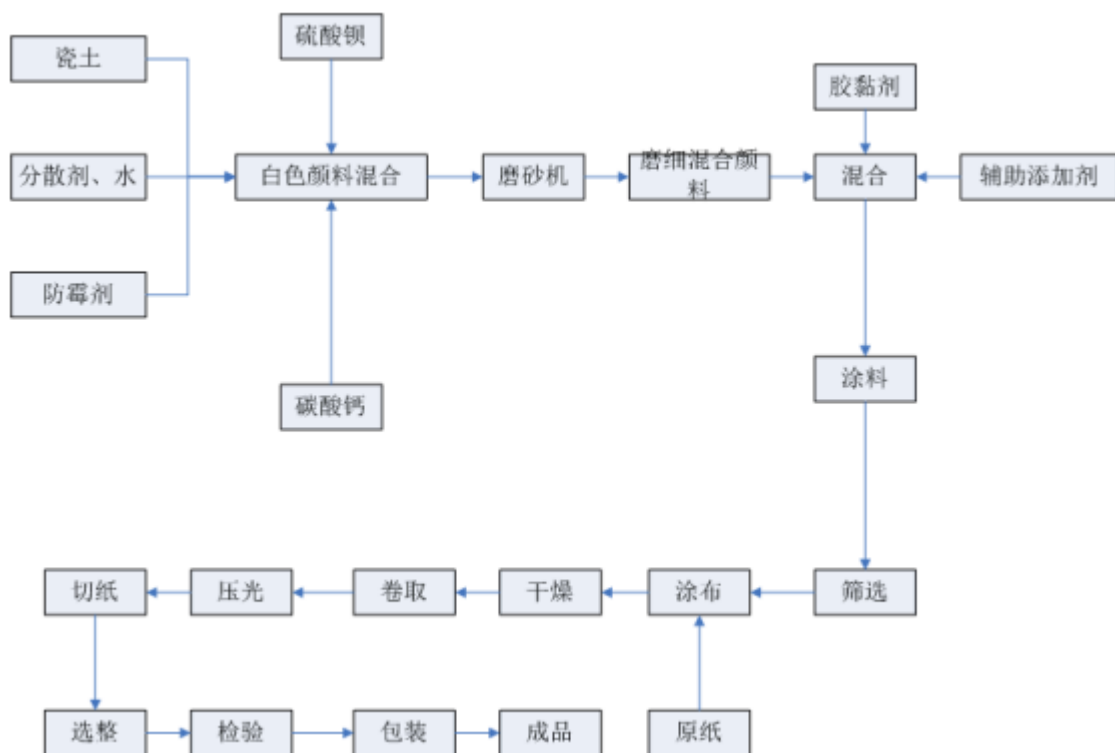


图 4.1 颜料涂布纸生产工艺流程图

(1) 颜料涂布纸

颜料涂布纸是将颜料、胶黏剂以及其他添加剂配合制成的涂料，通过涂布装置涂于原纸表面，经干燥、压光、整理制成。主要用作印刷纸及需要经过印刷加工的包装纸和装饰纸等，用于高档艺术、艺术品印刷、精印美术书刊、杂志正文页、彩色书页、上表和广告单印刷等。颜料涂布纸一般的生产过程为涂料液制备→涂布机涂料→干燥→压光→成品。生产工艺流程（见图 4.1）

(2) 特殊涂布加工纸

特殊涂布加工纸包括无碳复写纸、氧化锌静电复印纸等。其中，氧化锌静电复印纸是以氧化锌作为主要光敏材料，将其涂在原纸上，以静电照相原理复印的一种印刷纸。使用时，经过充电、曝光、显影、定影等过程而复制出图像。在定影后再经过亲水处理则这种复印纸也

可以用作胶印静电制版纸，制成版后直接在胶印机上进行印刷。生产工艺如图4.2。

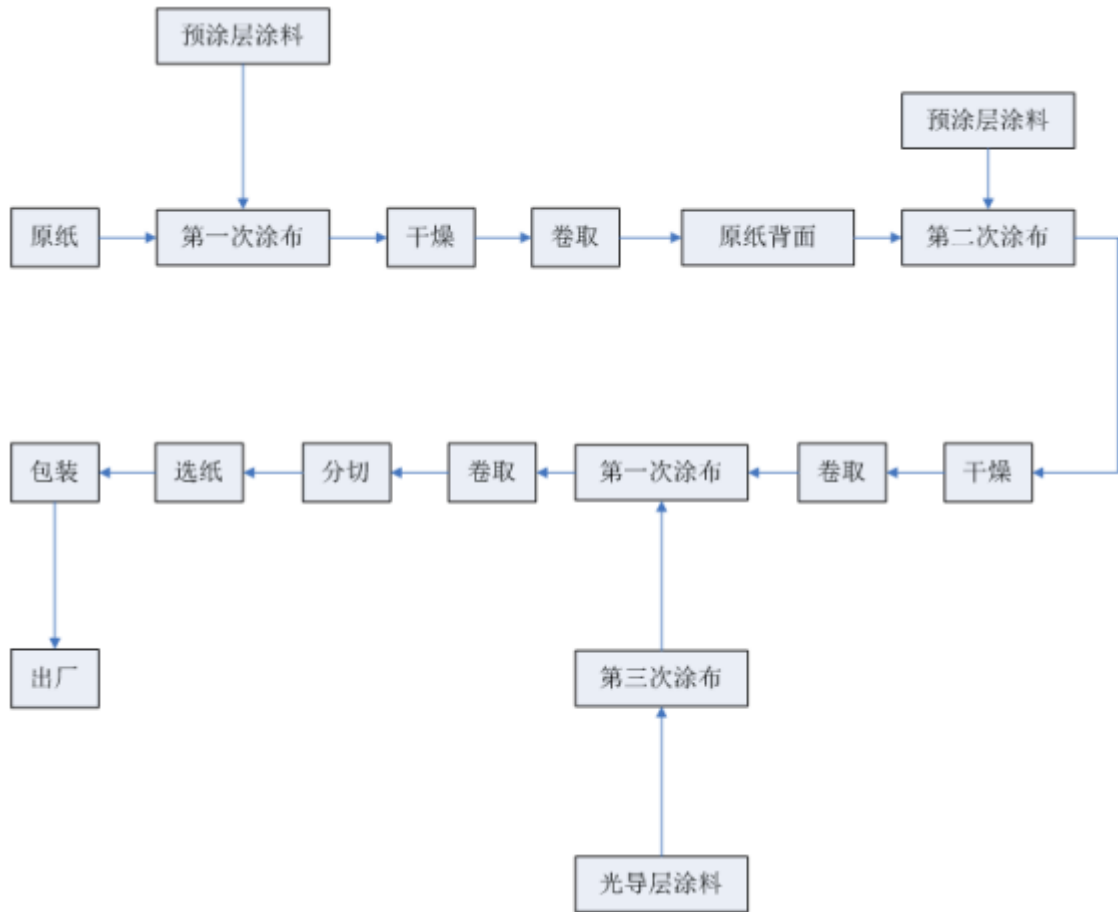


图 4.2 氧化锌静电复印纸生产工艺流程图

根据上述生产工艺分析，加工纸生产过程产污环节集中在涂料涂布及干燥过程，会产生一定量的有机废气。

4.1.2 文教、工美、体育和娱乐用品制造

文教、工美、体育和娱乐用品制造业主要包括文教办公用品、乐器、工艺美术品、体育用品、玩具、游艺器材及娱乐用品制造。

(1) 办公用品

以长尾夹为例，主要生产工艺如图4.3，包括带钢冲压成型、热处理、淬火、抛光、电泳加工、喷漆加工。有机废气主要产生于电泳槽的电泳漆挥发、喷漆过程中的涂料调配和烘干等。

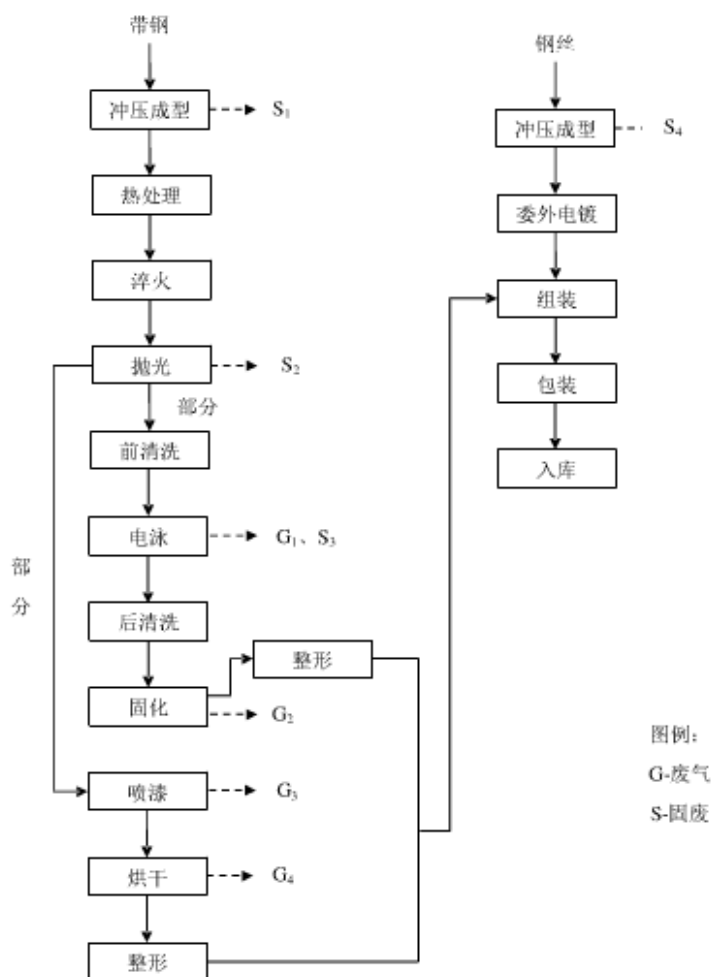


图4.3长尾夹生产工艺及产排污环节图

(2) 乐器

典型乐器表面涂装工艺流程如下：

干燥→除毛刺→除松脂→漂白脱色→着色填孔→底涂→打磨→中涂→打磨→面漆→抛光修饰→成品。挥发性有机物排放主要集中于底涂、中涂和面漆环节。

4.1.3 金属制品

金属制品制造包括结构性金属制品制造、金属工具制造、集装箱及金属包装制造、金属丝绳及其制品制造、建筑安全用金属制品制造、金属表面处理及热处理加工、搪瓷制品制造、金属制日用品制造及其他金属制品制造。典型金属制品表面涂装工艺流程及排污节点如图 4.4 所示。金属制品由于被涂物表面会产生氧化物，若未清除干净则在涂装时涂料只是堆积于表面，无法与被涂物紧密地结合，因此金属涂装时，预处理便显得格外重要。

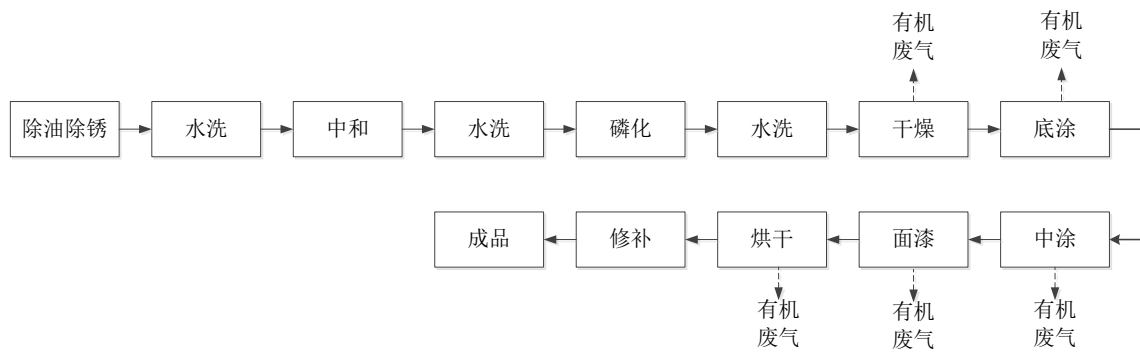


图 4.4 金属制品表面涂装工艺流程

以集装箱为例，集装箱制造是从钢板预处理开始，经过冷轧成型加工、焊接组装、整箱喷砂、喷漆及完工线装配等十几道工序，其中关键工艺为钢材预处理、冷加工成型、焊接组装及喷漆四个主要部分，如图 4.5 所示。集装箱制造的第一道工艺和最后一道工艺都是涂装，它不仅贯穿着集装箱制造的始终，而且集装箱涂装要与整个集装箱工艺相适应。

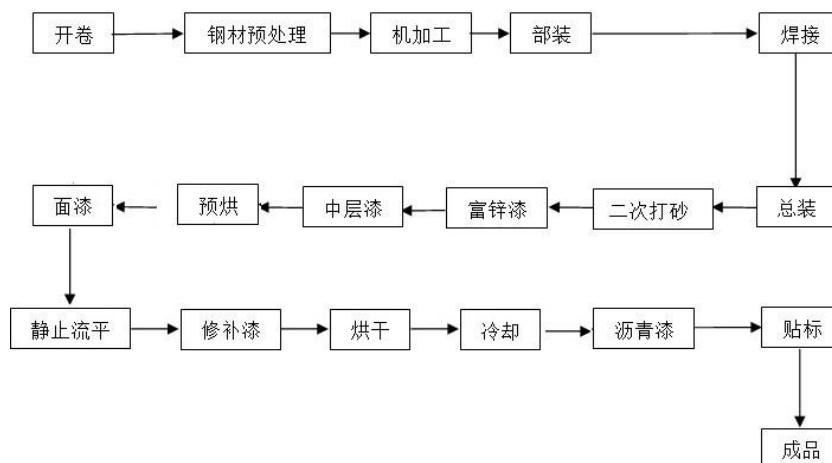


图4.5普通集装箱制造工艺流程图

目前，在集装箱行业中，将集装箱涂料的喷涂和喷涂前表面处理的整个工艺方法与过程，及与此相关的技术上、管理上的全部活动统称为集装箱涂装工艺。集装箱涂装工艺包括喷漆前钢材表面预处理（抛丸和焊缝喷砂）、预涂、喷漆、烘干等一系列过程，具体工艺流程为：整箱焊道喷砂处理→底漆预涂→底漆喷涂→底漆流平→中间漆和内面漆预涂→中间漆喷涂→内面漆喷涂→中间漆和内面漆流平→30-50℃烘干→面漆预涂→面漆喷涂→面漆流平→60-80℃烘干→底喷架漆→面完工检查。由于集装箱需要经得起环境的苛刻考验，而集装箱结构的腐蚀问题最为严重，因此涂装工艺在集装箱制造过程中至关重要，集装箱涂装对内/外侧涂漆、底漆等均有特殊要求。

集装箱制造业是典型的高消耗、高污染的产业，消耗大量的钢材、木材和油漆等，产生的污染主要有油漆有机废气、焊接烟尘、打砂粉尘、噪声和废水等。集装箱生产工艺过程中VOCs的排放主要来自于富锌漆、中层漆、沥青漆、面漆、修补漆等涂料的喷涂、烘干等过程，图4.6为普通（干货）集装箱生产工艺流程的大气污染物排放环节。

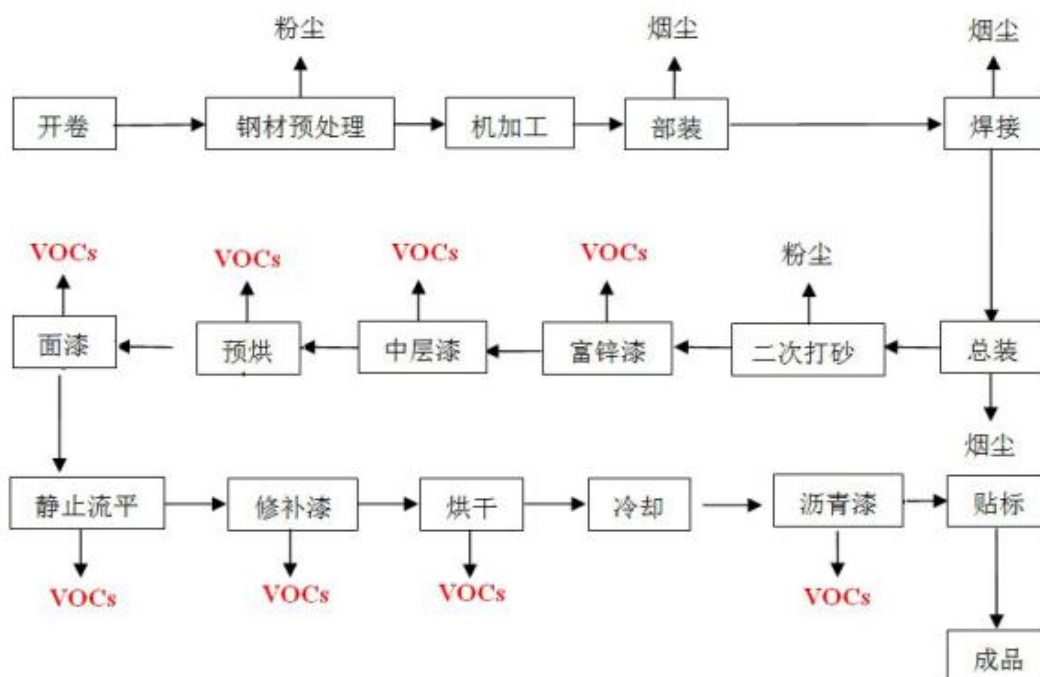


图4.6普通集装箱制造流程的产污环节

有研究称，集装箱涂装工艺过程产生的甲苯、二甲苯浓度在 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 左右，治理难度较大。以1条集装箱生产线为例计算，喷漆废气中的总VOCs 浓度波动范围为 $400\text{--}2000\text{mg}/\text{m}^3$ 。

4.1.4 通用设备及专用设备制造

通用设备制造包括锅炉及原动设备制造、金属加工机械制造、物料搬运设备制造、泵阀门压缩机及类似机械制造、轴承齿轮和传动部件制造、烘炉风机衡器包装等设备制造、文化办公用机械制造、通用零部件制造及其他通用设备制造业。

专用设备制造包括采矿冶金建筑专用设备制造、化工木材非金属加工专用设备制造、食品饮料烟草及饲料生产专用设备制造、印刷制药日化及日用品生产专用设备制造、纺织服装和皮革加工专用设备制

造、电子和电工机械专用设备制造、农林牧渔专用机械制造、医疗仪器设备及器械制造、环保社会公共服务及其他专用设备制造。

油漆喷涂是金属加工机械等设备制造行业应用最广泛的涂覆技术，传统的喷漆工艺，是利用压缩空气将油漆从对准待涂工件的喷枪吹出、雾化，使工件表面被油漆均匀涂覆。涂料由不挥发组分和挥发组分组成，不挥发组分包括成膜物质和辅助成膜物质，挥发组分指溶剂和稀释剂。喷漆废气中的有机气体来自溶剂和稀释剂的挥发。

4.1.5 汽车零部件及配件制造

汽车配件生产过程，由于配件类型的差异，不同配件采用的涂装工艺和涂层原料等都存在较大差异，但总体来讲，主要包含在金属表面的涂装和塑料表面涂装两类。

车架、车轮等零部件由于使用条件较为恶劣，要求使用高防腐性能的涂料，发动机盖板、刹车盘等零部件涂装仅使用普通防腐性能的涂料。汽车底盘件由于油封、橡胶件等不耐高温，一般选用快干型防腐涂料。典型汽车车身附件如保险杠等多数采用底漆、色漆和清漆两层涂装工艺。汽车零部件喷涂逐渐向车身喷涂发展，品牌汽车零部件合作生产企业基本采用阴极电泳进行底漆喷涂，利用自动机器人静电喷涂色漆、清漆（人工辅助修补），其具有环境污染小，漆膜致密，边缘覆盖率好等优点；但大部分小规模汽车零部件生产企业主要利用手工喷涂底漆、色漆和清漆，其环境污染高，膜厚或色差控制存在一定困难。

汽车配件生产主要使用的漆类包括：聚氨酯漆、环氧树脂漆和丙烯酸漆。从使用的涂装工艺而言，有仅进行底涂，也有底涂和面涂。底涂和面涂这类工艺中，有使用底面合一漆，也有使用色漆和罩光漆的工艺。其中，原料中VOCs用量最高的是生产保险杠的企业，但和汽车整车制造相比，还有一定差距。

汽车配件涂装过程VOCs主要由生产中使用的涂料、漆料、溶剂及清洗剂、固化剂等其他化工原料经过喷涂雾化、烘干气化、放置挥发等过程转化成气态形式产生，其产生的工序包括：调漆，底漆和面漆的喷涂、流平及烘干过程，涂胶工序，修补工序以及全流程的清洗过程等。VOCs的排放量主要取决于原料中VOC含量、原料的传输和使用效率以及VOC控制设备的存在和控制程度。废气成分按排放量大小依次为苯类、醇类、脂类和酮类。

4.1.6 交通运输设备制造

交通运输设备制造过程中最大的产VOCs环节是涂装工艺。底涂普遍采用阴极电泳涂装，中涂、面涂少数企业使用水性涂料涂装，多数为溶剂型涂料涂装（表4.1）。下面将分别介绍船舶、自行车等交通设备的制造工艺及产排污环节。

表 4.1 交通运输设备制造涂料及有机溶剂使用情况

涂料功能	主要使用种类	所使用的有机溶剂
底漆	环氧树脂漆	丙酮、丁酮、甲苯
中漆	丙烯酸漆和聚酯漆	二甲苯、丁醇、乙二醇、丙酮、丁酮、甲基异丁基酮
面漆	丙烯酸漆、聚酯漆、油脂漆	

修补漆	丙烯酸漆、聚酯漆、 油脂漆	
-----	------------------	--

4.1.6.1 船舶制造

现代船舶大多数为钢质焊接船，钢质船一般采用分段建造法建造。目前新型的造船厂与传统的造船厂不同，其基本按现代化造船模式设计生产，是通过社会专业化大协作而建成的一个现代化总装厂。工厂的机电设备等一般由社会协作完成，工厂主要承担船舶壳体制造（部分也外协）、涂装和机电设备的安装，依靠计算机程序进行设计、生产、管理。钢材、型钢等从材料码头进入材料堆场，经预处理工场处理后至钢料加工区（理料工场、切割工场、弯曲工场）进行切割、弯曲加工；随后根据需要进入部件工场、平面分段工场、曲面分段工场、立体分段工场、上层建筑工场进行部件和分段装焊和分段预舾装；制成后的分段进入涂装间进行分段涂装；大分段进入船坞进行合拢，并进行完工涂装；船体制造完成后出坞，在舾装码头上完成机电设备等最后舾装后，进行试车，试车成功后进行试航，试航合格的船只可交付客户。图4.7为现代船舶建造工艺流程图。

（1）钢材预处理：船舶制造过程中，一般设有钢材预处理流水线。钢板首先经过喷砂阶段，喷丸与钢材表面接触后产生金属氧化物粉尘；喷砂后的钢板进入流水线喷漆作业，将产生漆雾粉尘和有机废气。

（2）切割工艺：切割过程中产生切割金属氧化物粉尘。

(3) 装焊工艺：焊接过程中产生大量焊接烟尘，焊烟中含金属氧化物粉尘、CO、Mn、O₃等有害物质。

(4) 分段涂装工艺：分段制作后的部件首先经过喷砂处理，将产生金属氧化物粉尘排放；处理后的部件开始喷漆和固化，期间将产生漆雾和挥发性有机废气。

(5) 舾装工艺：分段涂装后的部件开始进入船坞进行舾装，期间将发生多次焊锡、涂装等过程，产生焊接烟尘、漆雾和挥发性有机物的排放。

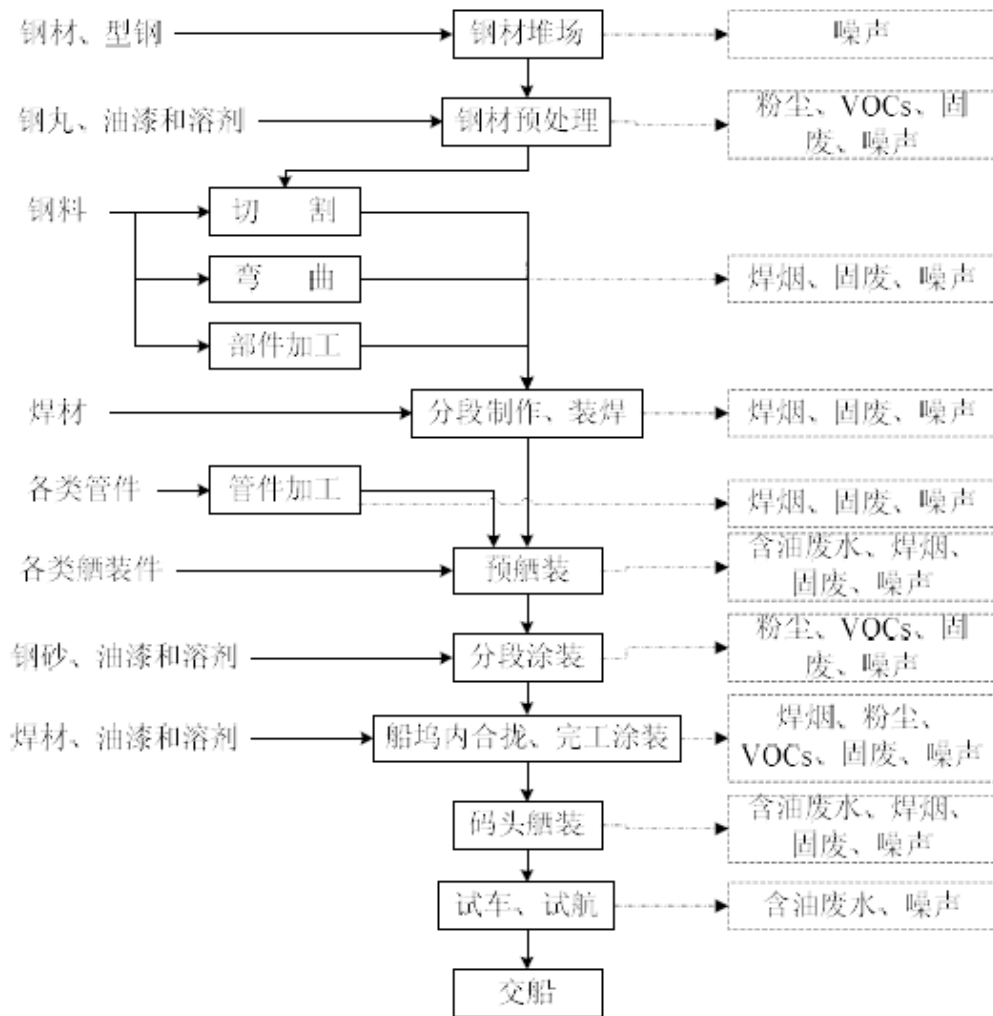


图4.7钢制船舶制造工艺及产排污环节图

以上船舶制造过程的各工艺废气排放中，钢板预处理、分段涂装工艺的废气排放可以做到有组织排放，而装焊工艺和舾装工艺的排放以无组织排放为主。其中，除锈工艺虽然在室内占比较大，但是仍有部分的分段除锈在室外进行，分段合拢后的除锈则全部在室外进行，室外打磨或喷砂除锈所产生的粉尘排放则难以控制。至于涂料的涂敷在室外施工的比例则更大。据调研，分段在室外喷涂施工约占30%；分段合拢后的喷涂施工则全部在室外进行，占全部涂料用量近50%。

因此，这些室外施工的涂料在涂层干燥、固化过程中释放的VOCs全部是无组织排放。修船工艺产生废气类型和造船过程相同，主要是打磨的粉尘颗粒物和涂装产生的挥发性有机化合物。

4.1.6.2 自行车制造

自行车涂装生产中喷底漆、面漆及干燥烘干过程均排放大气污染物。在喷涂烘干阶段作业过程中，约65-70%在喷漆工段排放，20-30%在烘干工段排放。

4.1.7 电气机械和器材制造

电气机械和器材制造包括电机制造、输配电及控制设备制造、电线电缆光缆及电工器材制造、电池制造、家用电力器具制造、非电力家用器具制造、照明器具制造、其他电气机械及器材制造。

(1) 电池制造

电池制造工艺流程（图4.8）包括来料检验、配料、涂布、制片、烘干、卷绕、入壳、滚槽、注液、分容、包装等工序。涂布工序指将制成的浆料均匀涂覆在金属箔表面，烘干，制成正负极极片。挥发性有机物主要产生于涂布和烘干工序。

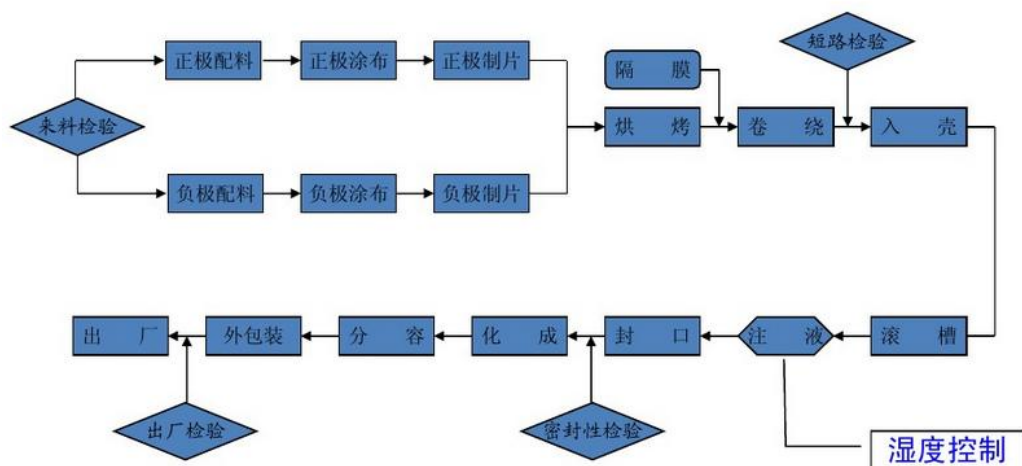


图4.8圆柱形锂电池生产工艺流程图

(2) 家用电器制造

以冰箱制造为例（图4.9），主要生产工艺流程包括零件加工、拼装、装配、性能测试、包装等。其中零件加工主要包括外协件制造、钣金件制造、真空成型件制造、喷漆件制造及其他零部件制造。挥发性有机物产生于喷漆件生产过程。

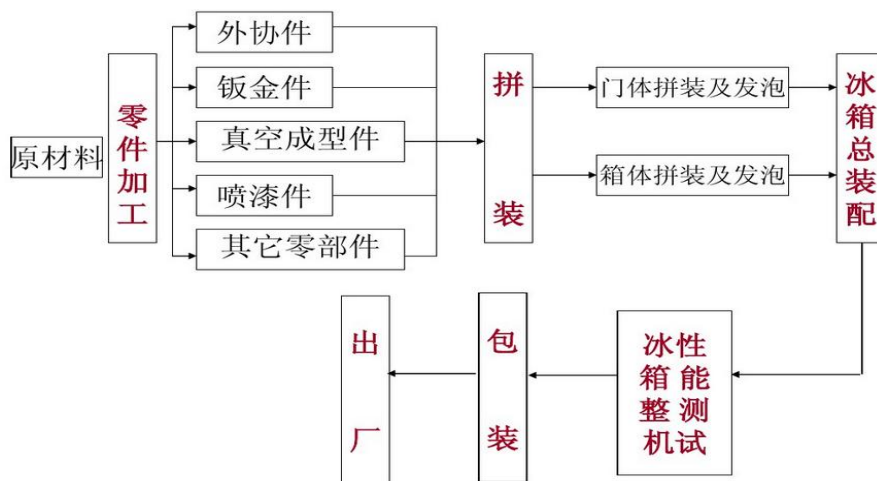


图 4.9 冰箱生产工艺流程图

4.1.8 电子产品制造

电子工业产品种类繁多，主要包括电子元件、印制电路板、半导体器件、显示器件及光电子器件、电子专用材料、电子终端产品等，下面简单分述其产品生产以及VOCs的产生环节。

电子元件一般包括：电容器、电阻器、电位器、电感器、电子变压器、混合集成电路、控制元件、敏感元件、传感器等。电子产品制造过程中VOCs的产排污环节主要为以下几个方面：

(1) 清洗

清洗硅片、芯片、基板、电路板、电路板组件、印刷网版等过程中使用有机溶剂产生的挥发。电子行业使用有机溶剂清洗相关原辅材料或产品是利用其挥发快、溶解能力强，对设备要求也简单。常见清洗剂成分有醇类、有机烃类二醇酯类、氯代烃、氟代烃类等。

(2) 有机涂覆/丝网印刷

在硅片上涂覆光刻胶、在基板上印刷各种浆料（包括导电浆料、电阻浆料、介质浆料等）和油墨（包括抗蚀油墨、抗电镀油墨、感光油墨、阻焊油墨、文字油墨等）、在电路板上涂覆助焊剂或防氧化剂、在需要稳固的元件或电路板组件上涂胶（包括封装胶、贴片胶等）、在电路板组件上涂覆三防漆、给电子终端产品外壳喷漆等过程中使用有机溶剂产生的挥发。有机废气常见的成分包括醋酸丁酯、乙醇、异丙醇、三苯、丙烷、丙酮、有机胺类、有机醚类、有机酮类、有机酯类等。

(3) 焊接

在使用回流焊、波峰焊、手浸锡炉、烙铁等焊接设备或工具进行焊接时助焊剂中有机溶剂的挥发。助焊剂常用有机溶剂为甲醇、乙醇、

丙醇、丁醇、异丙醇、丙酮、甲苯异丁基甲酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯等，有时会添加一些高沸点的有机溶剂，例如二乙二醇丁醚。有机溶剂的作用是溶解助焊剂中的固体成分，使之形成均匀的溶液，便于待焊元件均匀涂布适量的助焊剂成分，同时它还可以清洗轻的脏物和金属表面的油污。

（4）烘干/烧结/固化

清洗之后的干燥、各种涂层（包括浆料、油墨、胶、漆）的干燥或固化、塑封树脂的固化成型等过程中产生的有机废气。

（5）其他环节

有机溶剂、浆料、化学品等原材料的存放过程会释放出VOCs。废溶剂、含有机溶剂废水、弃置的容器的处置过程会挥发VOCs。清洗管道、设备过程使用有机清洗剂而产生的VOCs。

由于电子元件产品种类多、结构和生产工艺也会有所差异。铝电解电容生产工艺如图4.10。

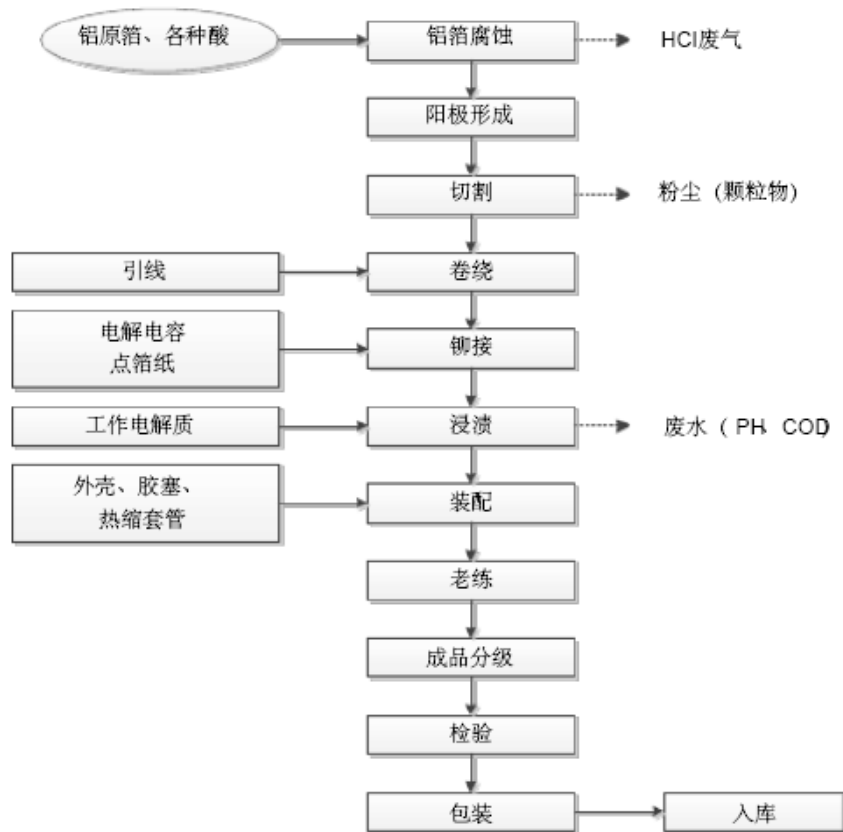


图4.10 铝电解电容典型生产工艺流程图

印制电路板（PCB）是电子设备中不可缺少的配件，它有许多种类规格，根据印制板中导线图形层数不同有单面（仅一层线路）、双面（有二层线路）和多层（有三层以上线路）之区分，刚性和挠性板都有不同层数。印制电路板典型生产工艺流程有单面、双面（图4.11）和多层印制电路板典型生产工艺。在单面、双面和多面印制电路板制作工艺中，产生的VOCs工艺环节相对较集中，主要来源于贴膜、烘干、沉铜、印刷等工序，VOCs排放种类主要有甲醛、醇类（乙醇、异丙醇、丁醇、丙醇）、酮类（丁酮）、酯类（乙酸乙酯、乙酸丁酯）、甲苯、二甲苯等。同时，在有机溶剂的贮存过程中也会有部分VOCs产生和排放。此外，在蚀刻工序中还会产生酸碱废气，在喷锡工序会产生松香

等喷锡废气，在开料、磨板、钻孔、产品成型等工序中还会有少量含铜粉尘及其它无机粉尘产生。



图4.11印制电路板（双面板）生产工艺流程图

4.1.9 仪器仪表制造业

仪器仪表制造业包括通用仪器仪表制造、专用仪器仪表制造、钟表与计时仪器制造、光学仪器及眼镜制造、其他仪器仪表制造业。

针对不同仪表板，涉及的工艺及流程略有差异，可粗略归纳为以下几种：

(1) 硬塑仪表板：注塑（仪表板本体等零件）→焊接（主要零件）→装配（相关零件）；

(2) 半硬泡仪表板：注塑/压制（仪表板骨架）→吸塑（表皮与骨架）→切割（孔及边）→装配（相关零件）；

(3) 半硬泡仪表板：注塑（仪表板骨架等零件）；

(4) 真空成形/搪塑（表皮）→发泡（泡沫层）→切割（边、孔等）→焊接（主要零件，如需要）→装配（相关零件）。

1、塑工艺

将干燥后塑料粒子在注塑机中通过螺杆剪切和料桶加热熔融後注入模具中冷却成形，是仪表板制造应用最广泛的加工工艺，用来制造硬塑仪表板本体、吸塑和软质仪表板的骨架及其它大部分相关零件。硬塑仪表板材料多使用PP，仪表板骨架的材料主要有PC/ABS、PP、SMA、PPO（PPE）等改型材料。其它零件则根据作用、结构和表观要求的不同另选择ABS、PVC、PC、PA等材料。

2、发泡工艺

将聚醚和异氰酸酯充分混合後注入模具的表皮与骨架中间、交联固化，在其间形成要求形状泡沫的加工工艺，泡沫连接了表皮与骨架，又改善零件的手感。该工艺是软质仪表板生产的必须工艺，分开模浇注和闭模浇注。

3、油漆工艺

油漆工艺是在零件表面喷涂油漆，使油漆在与基材反应的同时自身交联固化形成漆膜。油漆有单组份油漆和双组份油漆；基材有金属和塑料件之分，仪表板制造多指塑料件，塑料件又分极性和非极性材料。极性材料多可直接喷涂，如ABS、PVC/ABS等；非极性材料需预处理或喷底漆，火焰处理和等离子处理等预处理技术也日臻成熟。对仪表板零件进行油漆主要是改善外观，根据主要不同有装饰漆和软触漆之分。软触漆不仅改善外观，而且大大改善手感，成为近年中高档车追求的工艺。挥发性有机物产生环节集中于油漆工艺。

4、切割工艺

近年随着各种新工艺在切割中得到应用，切割工也向多元化发展，冷冲、热刀切割、冷刀切割、水切割、激光切割、铣切割在仪表板制造中发挥重要作用，并将很多设想成为可能。

5、焊接工艺

焊接工艺将两个相同或不同热塑性材料的零件，通过一定方式将其连接处熔融後重新交联形成一体的成形工艺。根据能量来源不同可分为超声波焊接、振动摩擦焊接、热风焊、热板焊等。

6、装配工艺

装配工艺是仪表板生产必不可少的工艺，通过卡角、螺丝、粘结、焊接等方法将各种零件组合在一起形成产品。根据装配方式不同，在生产管理上分为流水线装配和单工位装配。

4.1.10 金属制品、机械、设备、汽车修理

金属制品、机械和设备修理业包括金属制品修理、通用设备修理、专用设备修理、铁路船舶航空航天等运输设备修理、电气设备修理、仪器仪表修理、其他机械和设备修理业。

汽车维修行业生产工序主要包括修补部位表面处理，打腻子，喷底漆，喷面漆，喷罩光，上蜡打磨等步骤，具体流程见图4.12:

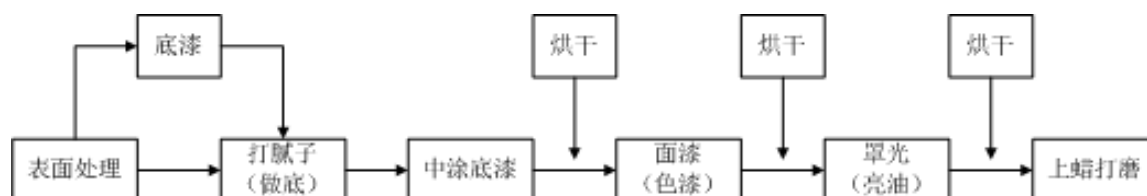


图 4.12 汽车修补生产工艺流程

(1) 表面处理

表面处理一般包括钣金、清洗、彻底清除已遭破坏的漆膜、打磨除锈以及最后清洗等工艺；受损较严重的车辆（如碰撞引起的表面凹陷）表面处理步骤：①通过钣金使车身进行修复，使车身恢复碰撞前的状态；②清洗受损表面，包括灰尘、油脂等附着物，去除油脂常用的有机溶剂是煤油、汽油、甲苯、二甲苯、三氯乙烯及四氯化碳等；③清洗后的车身要进行打磨，打磨的主要作用是除锈以及清除那些旧的、已经遭到破坏了的涂层以及砂薄其周围并未破损的涂层等。漆前表面处理，主要是清理补漆部位，基本上不产生 VOCs。

（2）底漆

底漆指直接涂装在经过表面处理的车身表面上的第一道涂料，是整个涂层的开始，其作用主要是防腐蚀和填平金属基材的细微缺陷以及锈斑等，要求底漆与基材有良好的附着力，并与上面的面漆具有良好的配套性。在使用前按照比例添加固化剂和稀释剂，于喷烤漆房内采用喷涂方式喷涂于待修补部位。常用种类为硝基纤维素底漆、环氧底漆、聚氨酯底漆、磷化底漆等。

（3）打腻子

表面处理后的待修补汽车进行打腻子，腻子又被细分为“填眼灰”、“原子灰”等，是为了填平由于各种原因造成的汽车待修补表面的机械凹陷，提高平整度而必不可少的一类辅料；腻子是一种粘稠物质，主要由体质颜料、固化剂（催干剂）、溶剂组成，在使用前按照比例将原子灰与固化剂（催干剂）调配至待用状态，并在规定时间内用完，

使用时将调配好的腻子均匀涂抹在待修补表面，用刮板抹平。待腻子晾干后，用打磨机将不平整的地方打磨平滑。

（4）中涂底漆（底中涂）

中涂底漆也称中间涂料或二道浆，通常用于底漆或腻子之上，面漆之下，主要起到增强涂层间的附着力，对底层提供封闭和填充细微痕迹的作用，因此中涂底漆要有一定的附着力、耐溶剂性及填充性，以保证为面漆提供一个完美的施工基础。底漆通常包括硝基纤维素类、环氧树脂类、醇酸树脂类和可调灰度底漆二道浆。

（5）面漆

面漆又包括本色漆、金属闪光漆等，用于表面颜色修补并起到遮盖作用，常用种类为热塑性丙烯酸树脂类涂料、聚酯-聚氨酯树脂涂料、丙烯酸-聚氨酯类涂料等，按照原厂车所采用的调色系统调配出合适的色母，并在使用前按照比例添加固化剂和稀释剂，用于修补遮盖。

整个汽车修补生产工序中主要排放的特征污染物为挥发性有机物，主要来自于以下几方面：

（1）腻子中溶剂挥发

腻子中含有以二甲苯为主的挥发性有机物，在使用过程中也会挥发到空气中。腻子调配时通过估算待修补部位用量，取用相应量的原子灰（以原子灰为例）与固化剂至调配板上，利用涂抹板将其混合均匀，成为待用修补腻子。修补时用涂抹版取适量腻子均匀涂抹在经过表面处理后的待修补位置，涂抹完成后晾干，采用打磨机或手工将不够平整的地方打磨平整。

汽车修理过程中打腻子是在车间中露天进行的，调配以及涂抹过程中腻子中的挥发性有机物会直接挥发到车间环境中，依照每辆车修补面积和腻子用量不同，挥发量有所不同。

（2）汽车漆溶剂挥发

汽车漆包括底漆、面漆、罩光清漆，按照修补工艺流程依次在喷烤漆房中施用于汽车待修补表面，在喷漆过程中部分原料漆以漆雾的形式飞散在喷烤漆房中，并随着喷烤漆房内气流向抽气方向移动，通过处理设备处理，排放至空气中。喷涂时所采用的喷枪转移效率越高，到达汽车表面的漆量越多，反之飞散到空气中的漆雾越多，产生的挥发性有机物也越多。喷到汽车表面的漆料中的挥发性有机物也会逐渐挥发至空气中，剩余的固体份形成漆膜，烘干工序可以加速漆膜形成过程中挥发性有机物的挥发转移，挥发至空气中的有机物也随着气流经过地棉过滤进入处理设备并排放至空气中。

通过采用高转移效率的喷枪、使用低挥发性有机物含量的涂料、采用高效处理设备可以减少喷烤漆房的 VOCs 排放量。

除了喷涂、烘干时会产生挥发性有机物以外，喷涂前的储存以及调配也会产生有机物挥发。储存过程中，一经开盖的涂料（含固化剂和稀释剂）其中挥发性有机物就会挥发至环境中，未盖盖和密封不严的涂料挥发量会增加；调配、取用过程中也会有 VOCs 挥发至空气中；操作过程中遗撒到桌面、地面的涂料 VOCs 也会完全挥发至空气中。

只有增强操作管理，减少遗撒、减少涂料暴露时间才可以降低储存及调配过程中 VOCs 的排放。

（3）清洗剂挥发

在完成任务量的喷涂作业以及需要更换颜色时，需要对喷枪进行清洗，防止残留涂料污染喷枪，清洗剂中含有大量挥发性有机物，在

清洗过程中挥发到空气中。大部分汽车维修企业喷枪清洗都是露天清洗，虽然对清洗用的清洗剂有回收，但是在清洗过程中清洗剂中溶剂大量挥发，并且直接进入环境空气中。

4.2 污染物处理技术分析

表面涂装工序排放的 VOCs 主要来源于溶剂的挥发，相应控制 VOCs 的方案有两类：一是实行清洁生产，从源头控制；二是对产生的 VOCs 进行有效的治理。

4.2.1 源头控制

对排放源进行管理是指提倡使用低 VOCs 含量的涂料与稀释剂，表面涂装企业应按照国家及我省环境管理要求对涂料、稀释剂和清洗剂的储存、运输、调配及使用过程进行管理。

表面涂装过程中的大量挥发性有机气体主要来源于涂料中溶剂和辅料中有机成分的挥发，因此对于涂装企业而言，最优先考虑的无疑是对源头进行控制，即对涂装工序的原材料进行控制，让企业选择符合国家标准的涂料和胶黏剂等，优先考虑改用环境友好型的水性漆或 UV 漆，进行涂装工艺的升级改造，从而减少 VOC 的大气排放。在前期调研中发现，除了涂装过程是 VOCs 产生的源头外，涂料及有机溶剂的贮存、运输、涂料的调配过程也会产生大量的 VOCs，这部分 VOCs 几乎全部为无组织排放，即使在安装了废气收集装置的企业也没有完全将该部分 VOCs 收集。

工人的涂装技术也关系到 VOCs 的排放。若工人按照涂料供应商提供的方法使用涂料，不仅能够达到好的涂装效果，而且能够避免涂

装过程出现的失误，从而减少 VOCs 的排放。同时，由于中小企业厂房密闭性较差，部分企业无废气收集装置或配套中央集尘系统，VOCs 无组织排放现象严重。

因此，为了有效的降低表面涂装企业 VOCs 的排放，必须制定合理的技术管理规定。

4.2.2 末端治理

VOCs 的末端治理技术可以分为两大类：即回收技术和销毁技术（图 4.13）。回收技术是通过物理的方法，改变温度、压力或采用选择性吸附剂和选择性渗透膜等方法来富集分离有机污染物的方法，主要包括吸附技术、吸收技术、冷凝（及蒸汽平衡）技术及膜分离技术等。回收的有机溶剂可以直接或经过简单纯化后返回工艺过程再利用，以减少原料的消耗，或者利用于有机溶剂质量要求较低的生产工艺，或者集中进行分离提纯。销毁技术是通过化学或生化反应，用热、光、催化剂或微生物等将有机化合物转变成为二氧化碳、水等无毒害无机小分子化合物或低毒性化合物的方法，主要包括高温焚烧、催化燃烧、生物氧化、低温等离子体破坏、光催化和光催化氧化技术等。

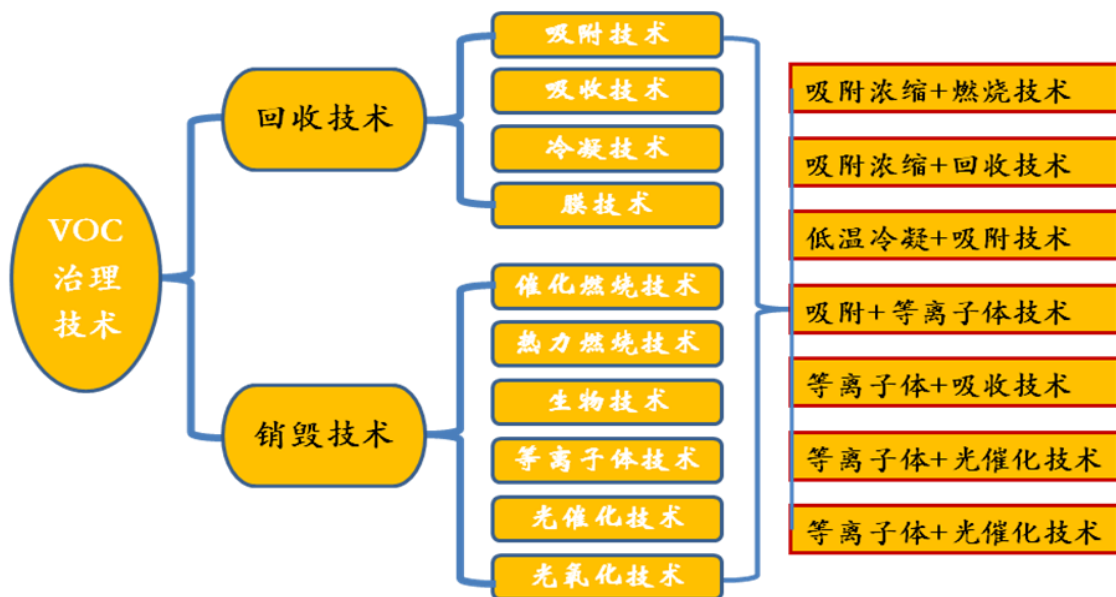


图 4.13 VOCs 净化技术图示

(1) 回收技术

①水吸收技术

水吸收技术采用的装置为水帘机，利用水来捕捉涂装过程中形成的油漆气溶胶（漆雾）。油漆车间的漆雾是表面涂装行业生产过程中 VOCs 排放的最重要的污染源。漆雾主要由颗粒污染物及挥发的有机废气为主要污染物，其中有机废气主要成份为苯类、酯类等。其工作原理为：在排风机引力的作用下，含有漆雾的空气向水帘机的内壁水帘板方向流动，一部分漆雾直接接触到水帘板上的水膜而被吸附，一部分漆雾在经过水帘板上淌下的水帘时被水帘冲刷掉，其余未被水膜和水帘捕捉到的残余漆雾在通过水洗区和清洗区时被清洗掉。应当指出的是目前水帘机中所设置的漆雾处理装置仅能处理漆雾中的树脂成分，对于蒸气状态的有机溶剂，由于其很难溶于水，不能得到有效处理，最终仍排入大气中造成空气污染，没能有效的净化空气。

②活性炭吸附技术

活性炭吸附法是利用捕风装置收集车间的污染空气，通过活性炭或吸附棉等吸附剂脱出空气中的污染物然后直接排放。此方法缺点如下：空气中的漆雾会堵塞吸附剂，造成阻力增加，尤其是采用喷涂技术时会形成大量的油漆气溶胶；吸附剂饱和后丧失脱除效果，需要更换，造成运行费用上升。

③水吸收+活性炭吸附结合

水吸收法与活性炭吸附法相结合是指在吸收法的后面加装一套吸附装置，这样既可以避免气溶胶堵塞吸附剂，又可以有效脱除蒸汽状态有机溶剂，如果活性炭更换及时，处理效率会达 80%左右。但通过水帘机后的污染空气含湿量较大，有时会导致吸附剂不能得到充分利用，需定期更换吸附剂。

④颗粒炭吸附+水蒸汽解吸+冷凝回收技术

有机废空气先后经过过滤器预处理，滤去废空气中粉尘及漆雾小液滴，经冷却器冷却到 40℃以下，再由高压离心风机抽送进入装有活性炭的吸附槽内。在通过活性炭层时，有机溶剂被活性炭吸附在孔隙中，空气则透过炭层。达到排放要求的尾气由吸附槽顶部排放口排至大气。吸附槽吸附一定时间，当吸附槽顶部即将穿透时，系统自动启动真空泵进行抽吸，同时通入低压蒸汽加热气提溶剂，使活性炭得到再生。从活性炭表面脱附下来的有机溶剂和水蒸汽进入冷凝器冷凝成液体后，混合液体进入比重分离槽自动分离，分离出来的溶剂液进入储槽，废水直接排到废水处理场。

(2) 销毁技术

①热力燃烧技术（如蓄热式 RTO 等）

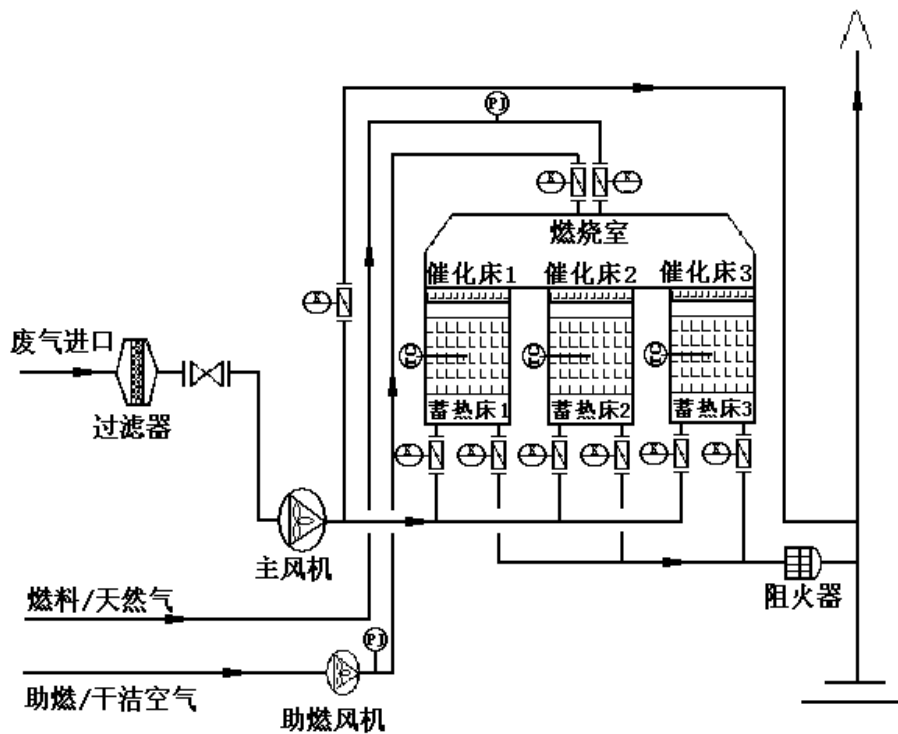


图 4.14 蓄热式催化燃烧系统流程图

利用燃气或燃油等辅助燃料燃烧放出的热量将混合气体加热到一定温度（700-800℃），驻留一定的时间，使可燃的有害气体燃烧。如蓄热式 RTO 法对燃烧后产生的热量进行回收，可以充分利用废气中有机物的热值，直接回用于烘房的加热，具有非常好的经济效益，而且净化效果良好，废气净化后可以达标排放。

②生物技术

生物净化实质上是一种氧化分解过程：附着在多孔、潮湿介质上的活性微生物以废气中有机组分作为其生命活动的能源或养分，转化为简单的无机物（CO₂、H₂O）或细胞组成物质。现阶段主要工艺包括生物过滤床、生物滴滤床和生物洗涤床。

③光催化氧化技术

所谓光催化反应，就是在光的作用下进行的化学反应。光化学反应需要分子吸收特定波长的电磁辐射，受激产生分子激发态，然后会发生化学反应生成新的物质，或者变成引发热反应的中间化学产物。利用光化学反应降解污染物的途径，包括无催化剂和有催化剂参与的光化学氧化过程。前者多采用氧和过氧化氢作为氧化剂，在紫外光的照射下使污染物氧化分解；后者又称光催化氧化，一般可分为均相和非均相催化两种类型。

④等离子体技术

低温等离子体净化技术是近年来发展起来的废气治理新技术。等离子体被称为物质的第4种形态，由电子、离子、自由基和中性粒子组成。低温等离子体有机气体净化就是利用介质放电所产生的等离子体以极快的速度反复轰击废气中的异味气体分子，去激活、电离、裂解废气中的各种成份，通过氧化等一系列复杂的化学反应，打开污染物分子内部的化学键，使复杂大分子污染物转变为一些小分子的安全物质（如二氧化碳和水），或使有毒有害物质转变为无毒无害或低毒低害物质。

（3）组合治理工艺

由于 VOCs 废气成分及性质的复杂性和单一治理技术的局限性，在很多情况下，采用单一技术往往难以达到治理要求，而且也是不经济的。利用不同治理技术的优势，采用组合治理工艺不仅可以满足排放要求，同时可以降低净化设备的运行费用。因此，近年来在有机废

气治理中采用两种或多种净化技术的组合工艺受到了极大的重视,并得到迅速发展。如高浓度有机废气治理,可以采用冷凝加吸附的组合工艺;低浓度有机废气可以采用吸附浓缩加冷凝回收或焚烧的组合工艺等。通常我们可以根据污染物的组成、污染物的性质和排放条件(风量、浓度、温度、颗粒物含量等)选择适宜的末端治理技术。

吸附浓缩-燃烧技术是将吸附技术和燃烧技术相结合的一种集成技术,将大风量、低浓度的有机废气经过吸附/脱附过程转换成小风量、高浓度的有机废气,然后经过燃烧净化,可以有效的利用有机物的燃烧热。该技术适宜处理中低浓度有机废气(一般 $< 2000 \text{ mg/m}^3$)的治理。

5 国内外相关标准研究

5.1 国外相关排放标准

5.1.1 美国

美国对涂装企业VOCs排放的管控起步较早，上世纪60年代就颁布了“标准-66”，要求涂装过程排放到大气中的VOCs应低于所使用溶剂总量的15%，上世纪八十年代又在颁布的Standards of Performance for New Stationary Sources（NSPS即新污染源排放标准）中对不同类型的涂装企业排放的VOCs提出了控制要求，进入90年代，美国在原有VOCs控制要求的基础上颁布了National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants（NESHAP即国家危险空气污染物排放标准），又对不同类型涂装企业排放的有害空气污染物（HAPs）提出了控制要求。美国这两项标准均采用工件表面沉积的单位固体份所对应的VOCs和HAPs排放量控制，是一种排放强度标准。但是，由于考核比较困难，很少有国家采用这种指标体系。典型涂装过程排放限值如表5.1。

表5.1 美国典型涂装过程VOCs排放限值

涂装对象		限值要求
大型设备表面涂装		0.90kg/L
金属家具表面涂装		0.90kg/L
商用机器塑料零件表面涂装	底涂/色漆	1.5 kg/L
	纹理/补漆	2.3 kg/L
金属线圈表面涂装		0.28 kg/L

美国EPA于2004年发布的《有害空气污染物国家排放标准：金属部件及产品的表面涂装》标准子类别中包含各类金属容器表面涂装。标准中规定HAP的主要来源指任何单个HAP排放量超过10吨/年或总HAP排放量超过25吨/年的排放源。标准包括5个类别：一般性涂装，高性能涂装，磁铁线涂装，橡胶-金属涂装及极端性能含氟聚合物涂装。其中，一般性涂装包括除其它4类以外的所有金属部件及产品的表面涂装操作，包括金属容器类，如船运集装箱等以及其它运输类设备及部件。金属表面涂装隶属于固定污染源，标准中要求以最佳可行性控制技术控制新源及现役源，标准中控制的污染物主要有甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、苯酚、甲酚酸、乙二醇酯、苯乙烯、甲基异丁基酮及乙基苯，这些化合物占HAP排放总量约90%。主要产生污染物的操作包括涂料的应用、干燥、固化及清洗操作。另外，涂料的混合、储存及废弃物的处理也会排放少量污染物。该标准以2004年1月2日为时段对金属部件及产品的表面涂料排放限值进行时段划分，其中规定既存污染源及新源排放限值如表5.2所示，各类污染源排放限值以单位固体涂料的体积中有机HAP年排放量表示。

表5.2 《有害空气污染物国家排放标准：金属部件及产品的表面涂装》
既存污染源及新源金属部件及产品的表面涂装排放限值

涂装类型	排放限值 (kg HAP/L 固体涂料)	
	既存源	新源
一般性涂装	0.31	0.23
高性能涂装	3.3	3.3
磁铁线涂装	0.12	0.050
橡胶-金属涂装	4.5	0.081
极端性能含氟聚合物涂装	1.5	1.5

除对金属产品表面涂装行业污染物的排放量进行排放限值外，标准中还规定了表面涂装行业采用不同大气污染控制技术所需达到的控制效率，即污染物排放的操作限值。为证明不同控制技术已经达到标准规定的操作限值要求，需根据各控制技术特点，测定相应参数，各参数确定方法在标准中已明确提出：若企业应用捕获系统及附加控制设备，可直接应用标准中规定的由系统的最初性能测试之后确定具体地点的参数限值的操作限值；若应用热氧化剂，需监测催化床前后的燃烧温度或具体地点的催化氧化剂检查及维护工具的燃烧温度参数，以确定其控制技术达到标准规定的操作限值要求；若应用活性炭吸附剂，需监测碳床的温度及蒸气量参数；若应用冷凝器，需监测冷凝器出口气体温度参数；若应用浓缩器，需监测去解吸气流流出的温度及压力参数。

2008年3月24日，美国 EPA 颁布了喷雾涂料 VOCs 国家排放标准的直接法规及相关提案，并于11月颁布修订后的直接最终标准，于2008年12月29日进一步修订。标准于2009年1月1日起开始执行，标准包括各种类别的涂料制造，包括环氧树脂涂料等。与《有害空气污染物国家排放标准：金属部件及产品的表面涂装》不同，该标准主要针对气溶胶喷涂涂料在喷涂过程中VOCs反应产生O₃的环境空气污染问题，规定了关于气雾喷涂种类（气溶胶喷涂涂料）基于反应性的国家排放标准。标准中明确规定了6种一般性涂料及30种专门涂料的反应性控制限值，具体表示为单位克数产品中可能反应生成O₃克数，每种

VOCs组分具体的反应性数据也在标准中给出，各类型涂料的反应性限值如表5.3所示。

表5.3 各类型涂料的反应性限值

涂装类型	反应性限值 (g O ₃ /g 产品)
清洁涂料	1.50
平光涂料	1.20
荧光涂料	1.75
金属涂料	1.90
非平光涂料	1.40
底漆	1.20
地面交通/标记	1.20
艺术类固定剂	1.80
汽车车身底漆	1.55
汽车缓冲器及维修产品	1.75
航空或海洋业底漆	2.00
航空螺旋浆涂料	2.50
抗腐蚀铜类涂料	1.80
准确匹配-引擎搪瓷	1.70
准确匹配-汽车	1.50
准确匹配-工业	2.05
植物喷雾剂	1.70
玻璃涂料	1.40
高温涂料	1.85
工艺涂料, 搪瓷	1.45
工艺涂料, 漆	2.70
工艺涂料, 清洁或金属	1.60
海洋圆材清漆	0.90
照片涂料	1.00
娱乐工艺底漆, 表面或内层漆	1.05
娱乐工艺表面涂料	0.60
聚烯烃粘附催化剂	2.50
虫漆密封材料, 清洁	1.00
虫漆密封材料, 着色	0.95
防滑涂料	2.45
喷洒/多色涂料	1.05
乙烯基/布/皮革/聚碳酸酯涂料	1.55
织物/布料涂料	0.85
焊接底漆	1.00
木质材料着色剂	1.40
木质材料修复涂料	1.50

5.1.2 欧洲

欧盟 1999 年颁布实施了指令 1999/13/EC，该指令适用于因使用有机溶剂导致挥发性有机物（VOCs）排放的生产活动和装置，当某涂装活动的溶剂消耗量大于指令规定的阈值时（见表 5.4），此涂装活动即属于指令的控制范围。

表 5.4 各类工业涂装活动溶剂消耗量阈值

序号	工业涂装活动	溶剂消耗量阈值（吨/年）
1	交通工具涂装和交通工具表面整修	>0.5
2	卷钢涂装	>25
3	其它涂装包括金属、塑料、纺织品、纤维织物、胶片和纸张	>5
4	绕组线涂装	>5
5	木制表面涂装	>15
6	皮革涂装	>10
7	胶带生产	>5

该指令对涂装工序有组织排放、无组织排放及总排放设定了排放限值。具体限值分别见表 5.5。

表 5.5 各类工业涂装活动 VOCs 排放限值（即 2008 年执行标准）

序号	活动水平（溶剂消耗）（吨/年）	阈值（溶剂消耗）（吨/年）	排放限值（mg/Nm ³ ）	无组织排放限值（溶剂用量百分比）		总排放限值	
				新源	现有源	新源	现有源
1	车辆涂装（<15）和车辆表面整修	>0.5	50	25			
2	卷钢涂装（>25）		50	5	10		
3	其它涂装包括金属、塑料、纺织品、纤维织物、胶片和纸张（>5）	5-15 >15	100 50/75	20 20			
4	绕组线涂装（>5）					10g/kg 5g/kg	
5	木制表面涂装	15-25	100	25			

序号	活动水平（溶剂消耗）（吨/年）	阈值（溶剂消耗）（吨/年）	排放限值（mg/Nm ³ ）	无组织排放限值（溶剂用量百分比）		总排放限值	
				新源	现有源	新源	现有源
	(>15)	>25	50/75	20			
6	皮革涂装 (>10)	10-25 >25 >10				85g/m ² 75g/m ² 150g/m ²	

该指令的执行时限如下：新建装置自 2001 年 4 月 1 日起开始执行指令限值，原有装置 2007 年 11 月 1 日开始执行指令限值。如受限对象能够提供证明在使用了最佳可利用技术的前提下，达到上述限值无论从经济或是技术上都不可行。可不执行上述限值，但要按照指令规定的排放削减计划进行 VOCs 排放量的控制。

2004 年颁布实施了指令 2004/42/CE，对涂料、清漆和车辆表面整修产品提出 VOCs 含量限值要求，适用对象包括涂料、清漆和车辆表面整修产品三类。具体限制范围见表 5.6。

表5.6 涂料、清漆和车辆表面整修产品限制范围

序号	种类	说明
涂料和清漆		
1	内墙和天花板用哑光涂料	光泽度<25@60° 的内墙和天花板涂料
2	内墙和天花板用亮光涂料	光泽度>25@60° 的内墙和天花板涂料
3	矿物外墙用涂料	石头、砖或灰泥为底层的室外墙壁涂料
4	木头、金属、塑料用内部/外部装饰涂层油漆	可以生成不透明薄膜的装饰涂层涂料
5	内部/外部装饰清漆和木材染色剂	可以生成透明或半透明薄膜的装饰涂料
6	薄膜型木材染色剂	成膜平均厚度低于 5μ m 的木材染色剂
7	底漆	用于木头、墙壁和天花板，有密封和/或堵塞功能的涂料

8	粘合底漆	用于固定基材，提高材料疏水性，防霉性能的涂料
9	单组份功能涂料	指以成膜材料为基础的功能涂料
10	双组份功能涂料	指以成膜材料为基础，使用前加入第二种组分（如叔胺）的涂料。
11	多色涂料	能够产生两种或多种颜色效果的涂料
12	装饰效果涂料	具有特殊美学效果的涂料
车辆表面整修产品		
13	预备和清洗产品	用来去除旧涂料和铁锈或为新涂料提供基底的产品。
14	汽车底胶/阻塞物	在涂腻子/填料前填充表面深度划痕的高粘度混合物
15	底漆	在使用头二道混合底漆前在裸露金属表面或抛光剂上使用的起防腐作用的涂料
16	面漆	包括提供颜色的基础面漆和提供耐久性和光泽度的清漆
17	特殊的单面漆	提供特殊性能的面漆涂料

对涂料、清漆和车辆修理产品分别给出最大 VOCs 含量限值。具体见表 5.7 和表 5.8。

执行时限分为三个阶段：2007.1.1 至 2009.12.31 为第一阶段，2010.1.1 开始为第二阶段。从指令颁布到 2007.1.1 为过渡阶段。

指令要求各成员国在 2005 年 10 月 30 日之前将指令转为强制法律、法规或管理规定。会员国应确保该其上市的本指令限定范围内产品挥发性有机化合物含量不超过指令规定的含量限值。2007 年 1 月 1 日前生产的指令限定范围内产品，如不满足第一阶段（2007 年 1 月 1 日起）的挥发性有机化合物含量限值，应在第一阶段开始后的 12 个月内被替代。

表5.7 涂料和清漆最大VOCs含量限值

序号	产品目录	类型	第一阶段 (g/L) (2007.1.1起)	第二阶段 (g/L) (2010.1.1起)
1	内墙和天花板用哑光涂料	水性	75	30
		溶剂型	400	30
2	内墙和天花板用亮光涂料	水性	150	100
		溶剂型	400	100
3	矿物外墙用涂料	水性	75	40
		溶剂型	450	430
4	木头、金属、塑料用内部/外部装饰涂层油漆	水性	150	130
		溶剂型	400	300
5	内部/外部装饰清漆和木材染色剂	水性	150	130
		溶剂型	500	400
6	薄膜型木材染色剂	水性	150	130
		溶剂型	700	700
7	底漆	水性	50	30
		溶剂型	450	350
8	粘合底漆	水性	50	30
		溶剂型	750	750
9	单组份功能涂料	水性	140	140
		溶剂型	600	500
10	双组份功能涂料	水性	140	140
		溶剂型	550	500
11	多色涂料	水性	150	100
		溶剂型	400	100
12	装饰效果涂料	水性	300	200
		溶剂型	500	200

表5.8 车辆修理产品最大VOCs含量限值

序号	产品目录	涂料	VOCs (g/L*) (2007.1.1) (即2008年执行限值)
1	预备和清洗产品	预备产品	850
		预清洗产品	200
2	汽车底胶/阻塞物	所有类型	250
3	底漆	腻子/填料和普通的金属底漆	540
		清洗底漆	780
4	面漆	所有类型	420
5	特殊的罩面漆	所有类型	840
(*) g/L 准备在产品上使用, 除了 a 类产品, 其他产品的水分含量应当扣除。			

5.1.3 日本

日本对涂装过程排放 VOCs 的控制起步较晚,2004 年 5 月 26 日,日本公布了修订版《大气污染防治法》,通过此次修订,将挥发性有

机物也列为规制对象。这是时隔 8 年首次追加规制对象物质。日本基本上采取的是欧盟的控制体系，根据喷涂室及烘干室送、抽风量的不同，分年限制定了汽车涂装及其它制品涂装的 VOCs 排放量限值要求。对喷漆室，送排风量超过 100000m³/h 时，汽车制造业已有设施排放小于 700ppmC，新建设施小于 400ppmC，其它制品涂装小于 700ppmC。对烘干室，送排风量超过 10000m³/h 时，木材、木制品（含家具等）的排放小于 1000ppmC，其它行业小于 600ppmC。

《挥发性有机物排放控制制度》于 2006 年 6 月开始实施。为共同推进实施 VOC 的排放规定和企业的自主处理能力，VOCs 排放规定中设定了不同排放设施各规模条件下的排放标准，如表 5.9 所示。

表 5.9 日本《挥发性有机物排放控制制度》挥发性有机物（VOCs）排出设施及排放标准表

挥发性有机物排出设施		规模条件	排放标准 (ppmC)
挥发性有机物溶剂化学产品制造干燥设施		风机送风能力 3,000 m ³ /h 以上	600
涂装设施 (喷涂)	汽车制造	风机排风能力 100,000 m ³ /h 以上	现有 700 新设 400
	其他		700
用于涂装的烘干设备 (除电镀涂层和喷涂)	木材及木制品(含家具)的制造	风机送风能力 10,000 m ³ /h 以上	1,000
	其他		600
印刷电路覆铜层压板、合成树脂层容器包装、粘合带及片材粘合剂的干燥设施		风机送风能力 5,000 m ³ /h 以上	1,400
粘合烘干设备(木材及木制品制造的烘干设施和下栏所述设施除外)		风机送风能力 15,000 m ³ /h 以上	1,400
工业产品清洗设施(清洁和干燥设施)		与空气接触面积 5 m ² 以上的清洗剂	400

5.2 国内相关排放标准

5.2.1 国家标准

目前国家未出台专门针对表面涂装行业的挥发性有机物排放标准，仅在《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）中对苯、甲苯、二甲苯等 14 种单项有机气态污染物和非甲烷总烃综合控制指标设置浓度限值。具体如表 5.10。

表 5.10 《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）

主要有机污染物指标浓度值（mg/m³）

	苯	甲苯	二甲苯	非甲烷总烃
有组织	12	40	70	120
无组织	0.4	2.4	1.2	4.0

5.2.2 其他省市标准

目前，已有北京、天津、河北、陕西、上海、重庆、四川、广东等省市发布涉及表面涂装行业的挥发性有机物排放标准，有组织及无组织排放限值详见 6.5 章节。

北京市于 2015 年 8 月发布《工业涂装工序大气污染物排放标准》（DB11/ 1226-2015），2015 年 9 月 1 日起实施，其中表面涂装行业未包括汽车维修业。2015 年 8 月发布《汽车维修业大气污染物排放标准》（DB11/ 1228-2015），2015 年 9 月 1 日起实施。2017 年 1 月发布《大气污染物综合排放标准》（DB11/ 501-2017）。

天津市于 2014 年 7 月发布《工业企业挥发性有机物排放控制标准》（DB12/524-2014），2014 年 8 月 1 日实施，其中表面涂装行业未包括计算机通信和其他电子设备制造业、汽车制造和维修。

河北省于 2016 年 2 月发布《工业企业挥发性有机物排放控制标准》（DB13/ 2322-2016），2016 年 2 月 24 日起实施，其中表面涂装行业未包括金属制品业（钢铁工业）和交通运输设备制造业。

陕西省于 2017 年 1 月发布《挥发性有机物排放控制标准》（DB 61/T 1061-2017），2017 年 2 月 10 日起实施，其中表面涂装行业未包括加工纸制造、文教工美体育和娱乐用品制造业、计算机通信和其他电子设备制造业、金属制品机械和设备修理业。

上海市于 2015 年发布《船舶工业大气污染物排放标准》（DB31/ 934-2015）和《大气污染物综合排放标准》（DB31/ 933-2015）。

重庆市于 2016 年相继发布《大气污染物综合排放标准》（DB50/ 418-2016）、《摩托车及汽车配件制造表面涂装大气污染物排放标准》（DB50/ 660-2016）、《汽车维修业大气污染物排放标准》（DB50/ 661-2016）。

四川省于 2017 年 7 月发布《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB51/ 2377-2017），其中表面涂装行业未包括电子产品制造业。

广东省于 2001 年 8 月发布《大气污染物排放限值》（DB44/27-2001）。2016 年 3 月发布《集装箱制造业挥发性有机物排放标准》（DB44/ 1837-2016），2016 年 7 月 1 日起实施，于 2016 年完成《电子设备制造业挥发性有机化合物排放标准(征求意见稿)》。

6 标准主要技术内容

6.1 适用范围

本标准规定了山东省表面涂装企业或生产设施涂装工序的挥发性有机物排放限值和监测要求，以及标准的实施与监督等有关要求。

本标准适用于现有的表面涂装企业或生产设施涂装工序挥发性有机物排放管理，以及新、改、扩建项目的环境影响评价、环境保护设施设计、环境保护设施验收、排污许可证核发及其投产后的挥发性有机物排放管理。汽车制造业、家具制造业和铝型材工业分别执行《挥发性有机物排放标准第 1 部分：汽车制造业》(DB37/ 2801.1—2016)、

《挥发性有机物排放标准第 3 部分：家具制造业》(DB37/ 2801.3—2017) 及《挥发性有机物排放标准第 2 部分：铝型材工业》(DB37/ 2801.2—201X)，不适用本标准。

6.2 术语及定义

本标准根据山东省表面涂装行业 VOCs 排放现状和标准内容的设置，定义了表面涂装行业、挥发性有机物、标准状态、厂界监控点浓度限值、现有企业、新建企业共 6 个术语。

6.3 实施时间

标准分两个时段分别执行限值。本标准第 I 时段为标准实施之日起至 2018 年 12 月 31 日，给现有企业预留近一年的时间进行涂装生产工艺和污染治理设施的升级改造。同时，根据《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》要求，山东省是全国 VOCs 污染防治的重点地区之一，到 2020 年重点地区工业涂装 VOCs 排放减少 30%以上。

因此，为实现国家 2020 年对我省表面涂装 VOCs 减排要求，将 2019 年 1 月 1 日起确定为第 II 时段。

6.4 控制指标选取

6.4.1 有机污染物控制指标选取

本标准以产生量（或排放量）大、毒性较大、光化学活性强、便于监测为原则，筛选了需要特别控制的挥发性有机物：苯、甲苯、二甲苯及 VOCs，具体如下。

6.4.1.1 检出频次多且排放浓度高

表面涂装企业 VOCs 的主要来源是涂料、稀释剂、固化剂和清洗溶剂等含 VOCs 原辅材料使用。通过文献调研，表面涂装企业排放的主要 VOCs 种类见表 6.1。

表 6.1 表面涂装企业排放的主要 VOCs 种类

VOCs 类型	涂料中 VOCs 主要组分
烃类	苯、甲苯、间，对-二甲苯、邻-二甲苯、1, 2, 4-三甲苯、1, 3, 5-三甲苯、乙苯、苯乙烯、正己烷
醇类	异丙醇、正丁醇
酯类	乙酸乙酯、乙酸乙烯酯和乙酸丁酯
酮类	丙酮、甲乙酮、4-甲基-2-戊酮
卤代烃	氯甲烷、二氯甲烷

6.4.1.2 毒性与健康危害大

有机污染物组分对人体健康影响分为三种：一是气味和感官，包括感官刺激，感觉干燥；二是粘膜刺激和其它系统毒性导致的病态，刺激眼粘膜、鼻粘膜、呼吸道和皮肤等，有机污染物组分很容易通过血液-大脑的障碍，从而导致中枢神经系统受到抑制，使人产生头痛、乏力、昏昏欲睡和不舒服的感觉；三是基因毒性和致癌性。因此有机污染物组分的毒性与健康危害也是单项控制指标选取的重要依据，通

过控制毒性较强，对人体健康影响较大的有机污染物组分，可以最大限度地体现标准的实用性。因此以上述筛选的表面涂装行业有机污染物特征污染因子为基础，分析其毒性与健康危害，见表 6.2。

表 6.2 有机污染物特征污染因子的毒性

VOCs 组分	毒性及危害
苯	中等毒性。LD ₅₀ : 3306mg/kg(大鼠经口); 48mg/kg(小鼠经皮) LC ₅₀ : 31900 mg/m ³ 。高浓度苯对中枢神经系统有麻醉作用，引起急性中毒；长期接触苯对造血系统有损害，引起慢性中毒。
甲苯	中等毒性。LD ₅₀ : 5000mg/kg(大鼠经口) 12124 mg/kg(兔经皮), LC ₅₀ : 20003 mg/m ³ 8 小时(小鼠吸入); 对皮肤、粘膜有刺激作用，对中枢神经系统有麻醉作用。
间, 对-二甲苯	中等毒性。LD ₅₀ : (大鼠经口)5000mg/Kg, LC ₅₀ : (大鼠吸入)19747mg/m ³ , 4 小时, 大鼠经口最低中毒剂量(TDL0): 19 mg/m ³ 。二甲苯对眼睛及上呼吸道有刺激作用，高浓度对中枢神经有麻醉作用，短时吸入较高浓度本品可出现眼及上呼吸道刺激等症状。
邻-二甲苯	
1, 3, 5-三甲苯	低毒。蒸气或雾对眼、粘膜和上呼吸道有刺激性。接触后可引起头痛、头晕、恶心、麻醉作用。可引起皮炎。1, 3, 5-三甲苯毒性强度与二甲苯相同。空气中最高容许浓度为 125mg/m ³ 。
1, 2, 4-三甲苯	
乙苯	中等毒性。本品对皮肤、粘膜有较强刺激性，高浓度有麻醉作用。LD ₅₀ : 3500 mg/kg(大鼠经口), 5g/kg(兔经皮)。
苯乙烯	低毒。LD ₅₀ : 5000mg/kg(大鼠经口); LC ₅₀ : 24000mg/m ³ , 4 小时(大鼠吸入); 人吸入 3500mg/m ³ × 4 小时, 明显刺激症状, 意识模糊、精神萎靡、共济失调、倦怠、乏力; 人吸入 920mg/m ³ × 20 分钟, 上呼吸道粘膜刺激。对眼和上呼吸道粘膜有刺激和麻醉作用。高浓度时, 立即引起眼及上呼吸道粘膜等的刺激反应。
异丙醇	低毒。LD ₅₀ : 5045 mg/kg(大鼠经口); 12800 mg/kg(兔经皮)。接触高浓度蒸气出现头痛、倦睡、共济失调以及眼、鼻、喉刺激症状。长期皮肤接触可致皮肤干燥、皲裂。
正丁醇	低毒。本品具有刺激和麻醉作用。主要症状为眼、鼻、喉部刺激，在角膜

	浅层形成半透明的空泡，头痛，头晕和嗜睡，手部可以生接触性皮炎。
异丁醇	微毒性。口服-大鼠 LD ₅₀ : 2460 mg/kg(大鼠经口); 4940mg/kg(兔经皮); 轻度刺激皮肤，强烈刺激眼睛、粘膜和呼吸道。接触高浓度的蒸气可引起暂时性麻醉。
丙酮	微毒性，对神经系统有麻醉作用，并对黏膜有刺激作用。
甲乙酮	低毒。LD ₅₀ : 3400mg/kg(大鼠经口), 6480mg/kg(兔经皮)。对眼鼻、喉、粘膜有刺激性。长期接触可致皮炎。
甲基异丁基酮	LD ₅₀ : 2080mg/kg(大鼠经口) LC ₅₀ : 8000ppm 4小时(大鼠吸入); 人吸入(4.1g/m ³)时引起中枢神经系统的抑制和麻醉。
乙酸乙酯	低毒。LD ₅₀ : 5620mg/kg(大鼠经口); 4940mg/kg(兔经口); LC ₅₀ 5760mg/m ³ , 8小时(大鼠吸入); 人吸入 2000ppm × 60分钟，严重毒性反应; 人吸入 800ppm，有病症。
乙酸乙烯酯	低毒。LD ₅₀ 2900mg/kg(大鼠经口); 2500mg/kg(兔经皮); LC ₅₀ 14080mg/m ³ , 4小时(大鼠吸入)。对眼睛、皮肤、粘膜和上呼吸道有刺激性，长时间接触有麻醉作用。
乙酸丁酯	低毒。LD ₅₀ 13100mg/kg(大鼠经口)。对眼及上呼吸道均有强烈的刺激作用，有麻醉作用。
氯甲烷	低毒。LD ₅₀ 125mg/kg/日(小鼠经口) × 14日肝肿大; 250mg/kg/日(小鼠经口) × 14日体重下降，肝脾肿大，肝、肾功能异常，免疫功能抑制。

由上表可见，苯、甲苯、二甲苯和乙苯等苯系物的毒性较强属于中毒性，其余有机污染物组分的毒性较低，属于低毒或微毒。

6.4.1.3 光化学反应活性强

排放至大气中的有机污染物组分与氮氧化物、一氧化碳等一次污染物在大气中经紫外线照射，发生光化学反应，形成最终产物为 O₃ 和 PM_{2.5}。随着 PM_{2.5} 成为环境保护工作的重点，作为光化学反应前体物的有机污染物组分排放控制也得到越来越多的重视。

美国加利福尼亚州空气资源管理委员会 (CARB) 采用最大增量反应活性系数 (Maximum Incremental Reactivity, MIR), 表示单位质量有机污染物组分生成 O_3 的潜势 (OFP), 以此评价其光化学反应活性大小。MIR 值越大, 表示单位质量的 VOCs 组分生成的 O_3 越多, 即对光化学污染的贡献越大。以上述筛选的表面涂装行业有机污染物特征污染因子为基础, 分析其 MIR 值, 见表 6.3 所示。

表 6.3 有机污染物组分光化学反应活性分析 (MIR (g_{O_3}/g_{VOCs}))

VOCs 组分	MIR 值 (g_{O_3}/g_{VOCs})
苯	0.72
甲苯	4.0
间-二甲苯	9.75
对-二甲苯	5.84
邻-二甲苯	7.64
1, 3, 5-三甲苯	11.76
1, 2, 4-三甲苯	8.87
乙苯	6.57
苯乙烯	1.73
异丙醇	0.61
正丁醇	2.88
异丁醇	2.51
丙酮	0.36
甲乙酮	1.48
甲基异丁基酮	3.88
乙酸乙酯	0.63
乙酸乙烯酯	3.20
乙酸丁酯	0.83

由上表分析可见, 甲苯、二甲苯、三甲苯和乙苯的 MIR 值较大, 其光化学反应活性较强。

6.4.2 其他挥发性有机物控制指标选取

以山东省和其他省份表面涂装行业生产现状和实际监测结果为基础, 依据检出频次多且排放浓度高、毒性与健康危害大以及光化学

反应活性强的原则，同时考虑到标准控制指标的监测与分析方法的可操作性，选取单项控制指标包括苯、甲苯和二甲苯(包括间，对-二甲苯和邻-二甲苯)。

表面涂装行业使用的涂料和有机溶剂等种类繁多，造成挥发性有机污染物组分复杂，在标准中对每种有机污染物单独设置排放限值的实用性和可操作性较差。此外，随着涂装技术的不断发展，表面涂装行业使用的涂料和有机溶剂等原料也不断升级更新，会造成特征污染因子不断变化，因此除了设置适当的单项控制指标，还需要设置综合性控制指标 VOCs 来全面控制有机污染物排放。

6.4.3 标准框架的确定

《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》要求“重点推进集装箱、汽车、家具、船舶、工程机械、钢结构、卷材等制造业工业涂装 VOCs 排放控制；除上述行业外，重点地区还应加强其他交通设备、电子、家用电器制造等其他行业表面涂装 VOCs 排放控制。”

《固定污染源排污许可分类管理名录(2017年版)》中将汽车制造、家具制造、金属制品、交通运输设备制造、电子设备制造、机动车维修等6个涉及涂装的行业单独提出排污许可证核发要求。统计显示，其他省市除制定表面涂装行业的 VOC 排放标准外，还单独针对电子设备制造、汽车维修、交通运输设备制造、集装箱制造等4个行业制定相关标准。

考虑到我省表面涂装行业生产工艺差别较大、规模不一，污染治理技术具有差异性，第 II 时段根据行业特点(表 6.4)设置不同的 VOCs

排放限值。其中，加工纸制造（C2223）、通用设备制造（C34）、电气机械和器材制造（C38）、计算机、通信和其他电子设备制造业（C39）、仪器仪表制造业（C40）等 8 个行业制定由于涉及涂装工序较为单一或企业整体规模偏小，污染治理难度较小，设置较为严格的排放限值，汽车零部件及配件制造（C3660）、金属制品、机械和设备修理（C43）、汽车修理与维护（08011）等 3 个行业工艺与汽车整车制造类似，参照汽车制造标准设置较为严格的排放限值。文教、工美、体育和娱乐用品制造（C24）、金属制品（C33）、专用设备制造（C35）、铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造（C37）等 4 个行业涉及涂装工序较复杂，整体规模较大，污染治理难度相对较高，设置相对宽松的 VOCs 排放限值。

表 6.4 山东省表面涂装行业 VOCs 排放限值确定依据

编号	代码	名称	企业数量	行业规模(万元)	涉及涂装工序	涂装技术	依据
1	C2223	加工纸制造	4	1480	涂布	辊涂	涉及涂装工序单一，部分涂装技术涂料利用率较高，污染控制难度相对较小。
2	C34	通用设备制造业	177	35689	单次喷漆	空气喷涂	
3	C38	电气机械和器材制造业	78	93462	单次喷漆	空气喷涂	
4	C39	计算机、通信和其他电子设备制造业	68	89797	涂布或贴膜	辊涂	
5	C40	仪器仪表制造业	16	93201	单次喷漆	空气喷涂	
6	C3660	汽车零部件及配件制造	78	96025	电泳、底涂、面漆、流平、涂胶	静电喷涂	生产工艺与汽车整车制造类似，参照汽车标准制定。
7	08011	汽车修理与维护	5042	<1000	底涂、中涂、面漆	空气喷涂、静电喷涂	
8	C43	金属制品、机械和设备修理业	5	50450	底涂、中涂、面漆	空气喷涂、静电喷涂	
9	C24	文教、工美、体育和娱乐用品制造业	13	9543	底涂、中涂、面漆	空气喷涂	规模相对较小，涉及涂装工序较多，污染物控制难

10	C33	金属制品业（不含铝型材工业）	437	26868	底涂、中涂、面漆	空气喷涂	度较高。
11	C35	专用设备制造业	119	108637	单次或多次喷漆	空气喷涂	规模较大，污染物排放量大；涉及涂装工序较多，污染物控制难度较高。
12	C37	铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造业	20	415038	电泳、底涂、中涂、面漆	空气喷涂、静电喷涂	

6.5 污染物排放限值确定及制定依据

6.5.1 有组织排放浓度限值

标准编制组选取了淄博、青岛、德州共十余家典型表面涂装企业进行现场监测，共布设 110 个采样点，采样位置包括车间排气筒、治理设施前后采样口、无组织排放监控点等位置，对于苯、甲苯、二甲苯的采样使用《固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法》（HJ 732-2014）中规定的聚氟乙烯气袋手工采样法，分析方法使用《固定污染源废气挥发性有机物的测定固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 734-2014）中规定的气相色谱-质谱法。目前国家没有综合排放指标 VOCs 的监测分析方法，表面涂装企业的 VOCs 暂参考《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定气相色谱法》（HJ/T 38）进行监测和统计。目前《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定气相色谱法》正在由中国环境监测总站进行修订，山东省环境监测中心站正在制定 VOCs 监测的标准方法，待国家或省发布相应的方法标准后，按相关标准执行。

依据山东省典型企业的监测结果（表 6.5），并参考其他省市表面涂装行业相关标准的排放限值（表 6.6），制定了山东省表面涂装行业的排放限值（表 6.7）。

表 6.5 山东省典型表面涂装企业 VOCs 废气有组织排放浓度

行业	企业	处理方式	监测点位	排放浓度 (mg/m ³)			
				苯	甲苯	二甲苯	VOCs
汽车零部件及配件制造	A 厂	水吸收+活性炭	烘干工艺排放口 1	0.05	0.22	18.9	24.6
			烘干工艺排放口 2	0.05	0.27	21.1	27.4
			喷涂工艺排放口 1	0.41	0.91	31.4	166
			喷涂工艺排放口 2	0.32	0.91	29.0	146
			淬火工艺排放口 1	0.25	0.52	7.20	182
			淬火工艺排放口 2	0.23	0.48	6.07	168
机械制造	B 厂	活性炭吸附+脱附+催化燃烧	排气筒 1	0.16	0.64	40.4	145
			排气筒 2	0.21	0.79	41.9	103
通用设备制造	C 厂	活性炭	排气筒 1	-	0.37	3.97	2.71
			排气筒 2	-	0.34	3.02	3.64
金属制品	D 厂	高温裂解焚烧	排气筒 1	0.08	0.09	6.03	11.7
			排气筒 2	0.07	0.07	2.16	12.5
船舶制造	E 厂	吸附+脱附+催化燃烧	有组织 1 (喷漆排口)	0.01	0.48	15.6	62.0
			有组织 2 (喷漆排口)	0.02	0.42	17.1	85.0
			有组织 3 (钢板预处理排口)	-	0.21	2.84	1000
			有组织 4 (钢板预处理排口)	0.02	0.15	1.16	1000
乐器制造	F 厂	水吸收+光解/臭氧氧化	有组织 1 (处理设施入口)	-	2.56	12.7	612
			有组织 2 (处理设施入口)	-	2.27	12.6	623

			有组织 3 (处理设施出口)	0.01	5.16	1.38	577
			有组织 4 (处理设施出口)	-	0.26	2.98	587
金属制品	G 厂	喷淋+活性炭吸附+催化燃烧	有组织 1	0.04	9.12	14.0	163
			有组织 2	0.01	8.89	8.98	106
			有组织 3	-	7.84	5.44	63.5
			有组织 4	-	7.53	4.00	50.3
文教制造业	H 厂	水吸收+UV 光解氧化	排气筒 1	0.15	5.34	15.4	540
			排气筒 2	0.13	5.15	14.8	719
			静电喷涂室	0.11	4.57	14.0	171
电气机械	I 厂	燃烧器燃烧	生产车间 1	0.17	0.37	0.02	1.70
			生产车间 2	0.16	0.38	0.02	1.62
			喷漆 1	-	0.02	0.03	2.26
			喷漆 2	0.01	0.06	0.01	2.09
电气机械	J 厂	RTO 焚烧	镀膜车间排气筒	-	0.01	0.01	3.09
			镀膜车间排气筒	-	0.01	0.01	3.94
自行车制造	K 厂	水吸收+活性炭	喷漆车间 1	-	0.06	0.44	46.0
			喷漆车间 2	-	0.05	0.38	28.0
			炼炉车间 1	0.01	0.24	0.12	19.3
			炼炉车间 2	0.01	0.02	0.12	21.3
			修补车间 1	-	0.16	0.37	11.0
			修补车间 2	-	0.04	0.23	11.8

家具制造	L 厂	无	车间总排放口	-	31.78	18.64	257.28
	M 厂	水吸收	底漆室排放口 1	-	24.73	31.98	233.89
			底漆室排放口 2	-	37.13	27.46	385.96
			面漆室排放口	-	66.01	40.32	836.22
			修色室排放口	-	57.93	35.37	416.22
	N 厂	水吸收	车间总排放口	-	21.71	15.36	646.74
	O 厂	水吸收+活性炭	底漆室排放口	0.8	1.98	8.71	84.78
		水吸收	面漆室排放口	-	11.33	17.55	97.13
	P 厂	无	底漆室排放口 1	-	20.47	19.92	186.89
			底漆室排放口 2	-	88.63	41.51	453.63
		水吸收	面漆室排放口	-	45.27	12.87	175.18
			修色室排放口	-	21.80	13.09	133.42
	Q 厂	水吸收	修色室排放口	-	12.14	11.84	593.39
			底漆室排放口 1	-	38.21	13.09	150.79
		无	底漆室排放口 2	-	34.28	11.48	137.67
			面漆室排放口 1	-	23.91	16.90	893.57
	R 厂	水吸收	面漆室排放口	-	19.68	10.24	235.56
			底漆室排放口 1	-	77.42	36.66	288.54
		无	底漆室排放口 2	-	63.35	38.66	218.64
			修色室排放口	-	10.52	8.74	177.63
S 厂	水吸收	底漆室排放口 1	-	9.439	18.45	128.88	
		底漆室排放口 2	-	18.297	26.425	138.08	

	T 厂	水吸收	面漆室排放口	-	15.087	20.952	128.27	
			底漆室排放口	-	6.322	17.741	119.26	
			面漆室排放口	-	14.683	26.407	222.24	
			修色室排放口	-	5.072	14.599	193.87	
	U 厂	水吸收	底漆室排放口	-	15.743	12.917	124.16	
			面漆室排放口	-	26.743	15.899	119.23	
			修色室排放口	-	6.726	10.326	44.75	
	汽车制造	V 厂	水旋喷淋	面漆喷涂废气 1	-	-	1.08	3.55
			无	面漆喷涂废气 2	-	-	1.58	5.36
蓄热式焚烧			烘干废气 (中涂)	-	-	-	22.28	
			烘干废气 (面漆)	0.78	-	-	9.96	
			烘干废气	-	-	2.52	8.63	
W 厂		水旋喷淋	面漆喷涂废气	-	-	9.10	12.26	
		蓄热式焚烧	烘干废气	-	-	1.55	31.03	
X 厂		水旋喷淋	面漆喷涂废气	-	-	1.36	3.13	
		无	电泳漆喷涂废气	-	0.9	13.19	38.16	
		蓄热式焚烧	烘干废气	-	-	1.68	23.84	
Y 厂		水旋喷淋	面漆喷涂废气	-	-	16.72	25.08	
		蓄热式焚烧	烘干废气	-	-	0.90	24.53	
Z 厂		催化燃烧	喷漆废气	-	0.60	13.86	28.88	
		催化燃烧	烘干废气	-	0.56	2.96	28.83	
AA 厂		活性炭	底漆废气	-	2.20	22.02	57.52	
		活性炭	面漆废气	-	1.44	11.75	53.52	
注: -为未检出, /为未检测								

表 6.6 其他省市挥发性有机物有组织排放浓度限值 (mg/m³)

地区	行业	标准发布时间	时段	苯	甲苯	二甲苯	甲苯二甲苯合计	苯系物	非甲烷总烃	VOCs
国家	大气综合排放标准 (二级)	1996		12	40	70			120	
天津	电子工业 (半导体)	2014	现有企业	1			30			80
	电子工业 (其他)		现有企业	1			40			80
	表面涂装 (调漆喷漆工艺)		现有企业	1			40			90
	表面涂装 (烘干工艺)		现有企业	1			40			80
	电子工业 (半导体)		新建企业	1			10			20
	电子工业 (其他)		新建企业	1			10			50
	表面涂装 (调漆喷漆工艺)		新建企业	1			20			60
	表面涂装 (烘干工艺)		新建企业	1			20			50
北京	表面涂装	2015	I	1				40	80	
			II	0.5				20	50	
	汽车维修	2015	I	1				20	30	
			II	0.5				10	20	
	大气污染物综合排放标准	2017	I	8.0	25	40				80
II			1.0	10	10				50 (20 ¹)	
河北	交通运输设备制造业 (不含汽车制造)	2016		1			30		70	
	表面涂装			1			20		60	
陕西	表面涂装	2017		1	5	15			50	
	电子产品制造			1	5	10			50	
广东	电子设备制造业 (征求意见稿)	2016	I	1	10	20		30		60
			II	1	5	10		15		40
	集装箱制造	2016	I	1			40			150
			II	1			20			90
	大气污染物排放限值	2001		12	40	70			120	

地区	行业	标准发布时间	时段	苯	甲苯	二甲苯	甲苯二甲苯合计	苯系物		非甲烷总烃		VOCs		
								苯系物	非甲烷总烃	非甲烷总烃	VOCs			
上海	船舶制造	2015		1	3	25		45	预处理	50				
	大气综合排放标准	2015		1	10	20		40	室内涂装	70				
重庆	摩托车及汽车配件制造	2016	主城区 I	1			40	烘干室	45	120	烘干室	60		
								其他	75		其他	150		
			主城区 II	1			21	26		50		60		
			其他区 I	1			45	烘干室	50	120	烘干室	80		
								其他	90		其他	150		
	其他区 II	1			25	30		60		70				
	汽车维修	2016	主城区 I	1				45		100				
			主城区 II	1				30		50				
			其他区 I	1				50		120				
			其他区 II	1				35		60				
大气综合排放标准	2016		6	40	70			120						
四川	表面涂装	2017	I	1	7	20					80			
			II	1	5	15					60			
	电子产品制造		I	1	3	12					80			
			II	1	3	12					60			

注 1: 半导体及电子产品制造、医药制造业（除化学品原料制造外）执行括号中限值。

表 6.7 山东省拟订的表面涂装行业 VOCs 排放浓度限值

行业	污染物项目	浓度限值 (mg/m ³)	
		I 时段	II 时段
加工纸制造 (C2223)、文教、工美、体育和娱乐用品制造(C24)、汽车修理与维护(08011)金属制品 (C33)、通用设备制造 (C34)、专用设备制造 (C35)、汽车零部件及配件制造 (C3660)、铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造 (C37)、电气机械和器材制造 (C38)、计算机、通信和其他电子设备制造业 (C39)、仪器仪表制造业 (C40)、金属制品、机械和设备修理 (C43)	苯	1	0.5
	甲苯	10	5
	二甲苯	30	15
加工纸制造 (C2223)、通用设备制造 (C34)、汽车零部件及配件制造 (C3660)、电气机械和器材制造 (C38)、计算机、通信和其他电子设备制造业(C39)、仪器仪表制造业(C40)、金属制品、机械和设备修理 (C43)、汽车修理与维护 (08011)	VOCs	120	50
文教、工美、体育和娱乐用品制造 (C24)、金属制品 (C33)、专用设备制造 (C35)、铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造(C37)			70

(1) 苯

考虑到苯的毒性较大，将该项污染物单独列出。实际监测的十余家企业中，所有企业排放废气中苯的浓度均在 0.5 mg/m³以下，部分企业未检出。因此，根据监测数据并参考其他各省情况，将苯第 I 时段的排放限值确定为 1mg/m³，第 II 时段排放浓度限值确定为 0.5 mg/m³。其中，第 II 时段限值严于天津、河北、陕西、广东和重庆等省市，与北京标准限值一致。

(2) 甲苯

考虑到甲苯的毒性较大,使用不同涂料导致实际监测中浓度变化较大,将该项污染物单独列出。监测结果表明,甲苯的监测浓度介于 $0.01\text{--}9.12\text{ mg/m}^3$,平均浓度为 1.72 mg/m^3 ,82%的监测数据低于 5 mg/m^3 。结合我省实际排放现状并参考其他省市标准,将甲苯第 I 时段的排放浓度限值确定为 10 mg/m^3 ,第 II 时段的排放限值加严至 5 mg/m^3 。其中,第 II 时段限值与陕西、广东、四川等省市的标准限值一致。

第 I 时段现有企业加强管理,确保配套有机废气处理设施并稳定运行可实现达标排放;第 II 时段企业可采用催化燃烧、焚烧等高效处理方式,实现达标排放。

(3) 二甲苯

考虑到甲苯的毒性较大,使用不同涂料导致实际监测中浓度变化较大,将该项污染物单独列出。监测结果表明,二甲苯的监测浓度介于 $0.01\text{--}41.9\text{ mg/m}^3$,平均浓度为 9.13 mg/m^3 ,92%的监测数据低于 30 mg/m^3 ,77%的监测数据低于 15 mg/m^3 。结合我省实际排放现状并参考其他省市标准,将二甲苯第 I 时段的排放浓度限值确定为 30 mg/m^3 ,第 II 时段的排放限值加严至 15 mg/m^3 。其中,第 II 时段限值严于上海,与四川、陕西一致。

第 I 时段现有企业加强管理,确保配套有机废气处理设施并稳定运行可实现达标排放;第 II 时段企业可采用焚烧处理方式,实现达标排放。

(4) VOCs

VOCs监测值介于1.62-1000 mg/m³之间，平均192 mg/m³，其中62%的监测数据低于120mg/m³。根据企业现场调研发现，目前我省部分表面涂装企业VOCs的末端处理施工工艺较为简单，仅采用水吸收或者活性炭吸收的单一处理工艺，采用活性炭吸附工艺的，未能定期更换活性炭，处理效果较差，VOCs的去除效率偏低，导致现状VOCs排放浓度较高。部分企业虽然采用了活性炭吸附+脱附+催化燃烧的处理工艺，排放浓度仍然处于较高水平，这可能是因为催化剂已经失活或设备没有正常运行导致。因此，参考《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)（非甲烷总烃120mg/m³），结合我省实际排放现状，将VOCs第I时段的排放浓度限值确定为120mg/m³。现有企业加强环境管理，配套稳定运行的污染治理设施即可实现达标排放。

第II时段根据行业特点，加工纸制造（C2223）、通用设备制造（C34）、汽车零部件及配件制造（C3660）、电气机械和器材制造（C38）、计算机、通信和其他电子设备制造业（C39）、仪器仪表制造业（C40）、金属制品、机械和设备修理（C43）、汽车修理与维护（O8011）等8个行业制定较为严格的VOCs排放限值（50 mg/m³），文教、工美、体育和娱乐用品制造（C24）、金属制品（C33）、专用设备制造（C35）、铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造（C37）等4个行业制定相对宽松的VOCs排放限值（70 mg/m³）。与其他省市标准对比，VOCs排放限值严于重庆、上海排放标准。第II时段建议企业配备处理效率较高的焚烧或催化燃烧装置，以实现达标排放。

6.5.2 有组织排放速率限值

苯、甲苯、二甲苯和 VOCs 的排放速率限值的确定首先按照《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》（GB3840-1991）中规定的方法进行计算。计算公式如下：

$$Q=C_M R K_C$$

其中：

Q—单一排气筒允许排放速率，kg/h；

C_M —标准浓度限值；

R—排放系数（二类区 15 m 取值为 6）；

K_C —地区性经济技术系数（0.5-1.5，本标准取 0.5）。

根据 GB3840-1991 规定，二甲苯的标准浓度限值根据 TJ 36 规定的居住区日平均容许浓度限值；苯、甲苯和 VOCs 的标准浓度限值则分别选取《室内空气质量标准》（GB/T 18883-2002）的小时浓度限值和 8 小时浓度限值。

按照以上方法计算苯、甲苯、二甲苯和 VOCs 排放速率限值。在计算结果的基础上，对比广东、江苏、天津、上海和重庆地方标准中对应 VOCs 的排放速率限值（表 6.8），参考山东省已发布的家具制造业 VOCs 的排放速率限值以及部分企业的排放速率监测结果（表 6.9），数据来源于企业提供的有机废气限期治理验收报告、环评报告、监测报告等），确定本标准 VOCs 的速率限值（表 6.10）。

（1）苯

苯属于毒性较大、光化学反应活性大、危害大的物质，因此本标准对苯的排放进行严格控制，参照其他省市标准限值并依据代表企业实际排放情况，我省苯的排放速率限值第一时段设置为 0.4 kg/h，第二时段设置为 0.2 kg/h，第二时段与天津一致，严于上海的船舶制造业、重庆摩托车和汽车配件制造业的排放速率限值。

(2) 甲苯

甲苯在企业使用的涂料中普遍存在，参照计算结果并依据代表企业实际排放情况，我省甲苯的排放速率限值第一时段设置为 0.3 kg/h，第二时段设置为 0.2 kg/h。

(3) 二甲苯

二甲苯也是表面涂装行业使用涂料中普遍存在的物质，参照计算结果并依据代表企业实际排放情况，我省二甲苯的排放速率限值第一时段设置为 1.0 kg/h，第二时段设置为 0.8 kg/h。

(4) VOCs

本标准参照其他省市标准限值及代表企业实际排放情况，确定我省 VOCs 排放速率限值第一时段设置为 3.6kg/h。第二时段将加工纸制造(C2223)、通用设备制造(C34)、汽车零部件及配件制造(C3660)、电气机械和器材制造(C38)、计算机、通信和其他电子设备制造业(C39)、仪器仪表制造业(C40)、金属制品、机械和设备修理(C43)、汽车修理与维护(08011)的排放速率限值设置为 2.0 kg/h；将文教、工美、体育和娱乐用品制造(C24)、金属制品(C33)、专用设备制

造（C35）、铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造（C37）的排放速率限值设置为 2.4kg/h。

表 6.10 山东省拟定的表面涂装行业挥发性有机物排放速率限值（kg/h）

污染物项目	第 I 时段	第 II 时段	
苯	0.4	0.2	
甲苯	0.3	0.2	
二甲苯	1.0	0.8	
VOCs	3.6	加工纸制造(C2223)、通用设备制造(C34)、汽车零部件及配件制造(C3660)、电气机械和器材制造(C38)、计算机、通信和其他电子设备制造(C39)、仪器仪表制造(C40)、金属制品、机械和设备修理(C43)、汽车修理与维护(08011)	2.0
		文教、工美、体育和娱乐用品制造(C24)、金属制品(C33)、专用设备制造(C35)、铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造(C37)	2.4
注：污染治理设施处理效率达到 90%及以上时，不执行排放速率限值要求。			

表 6.8 其他省市挥发性有机物排放速率限值 (kg/h)

	行业	排气筒高度	时段	苯	甲苯	二甲苯	甲苯二甲苯合计	苯系物	非甲烷总烃	VOCs
国家	大气综合排放标准 (二级)	15m		0.5	3.1	1.0			10	
北京	大气综合排放标准	15m		0.36	0.73	0.73			1.8	
天津	电子工业	15m	现有企业	0.2			1.0			2.0
	表面涂装	15m	现有企业	0.2			1.2			2.5
	电子工业 (半导体)	15m	新建企业	0.2			0.5			0.7
	电子工业 (其他)	15m	新建企业	0.2			0.5			1.5
	表面涂装	15m	新建企业	0.2			0.6			1.5
广东	电子设备制造业		I	0.15	0.3	0.8		1.0		2.0
			II	0.1	0.2	0.6		0.6		1.2
	大气污染物排放限值 (二级)	15m	I	0.5	3.1	1			10	
		15m	II	0.4	2.5	0.84			8.4	
上海	船舶制造			0.3	0.9	5.9		13	预处理 1.5 室内涂装 21	
	大气综合排放标准			0.1	0.2	0.8		1.6	3.0	
重庆	摩托车及汽车配件制造	15m	主城区 I	0.4			3.2	4.0	7.7	8.0
			主城区 II	0.2			1.7	2.0	3.1	4.2
		15m	其他区 I	0.4			3.5	4.4	8.5	8.8
			其他区 II	0.2			2.0	2.4	3.7	5.0
	大气综合排放标准	15m		0.5	3.1	1.0			10	
四川	表面涂装	15m	I	0.3	0.8	1.0				4.0
		15m	II	0.2	0.6	0.9				3.4
	电子产品制造	15m	I	0.3	0.5	0.7				4.0
		15m	II	0.2	0.4	0.6				3.4

表 6.9 山东省典型表面涂装企业的挥发性有机物排放速率 (kg/h)

行业	企业	处理方式	监测点位	排放速率 (kg/h)				
				苯	甲苯	二甲苯	NMHCs	VOCs
汽车零部件及配件制造	A 厂	水吸收+活性炭	排气筒				2.5	
							2.4	
							2.6	
通用设备制造业	C 厂	活性炭	排气筒	8.2×10^{-4}	0.0467	0.0144	0.106	
				8.6×10^{-4}	0.0471	0.0141	0.105	
				7.4×10^{-4}	0.0471	0.0140	0.099	
				8.4×10^{-4}	0.0457	0.0143	0.102	
				7.7×10^{-4}	0.0461	0.0144	0.104	
				8.9×10^{-4}	0.0468	0.0142	0.105	
船舶制造	E 厂	吸附+脱附+催化燃烧	涂装 1#排气筒	1.6×10^{-4}	1.8×10^{-3}	0.017	0.055	
			涂装 3#排气筒	3.4×10^{-4}	3.1×10^{-3}	0.035	0.41	
			涂装 5#排气筒	1.0×10^{-3}	2.2×10^{-3}	0.026	0.062	
			涂装 7#排气筒	1.7×10^{-3}	3.1×10^{-3}	0.028	0.038	
			涂装 9#排气筒	6.4×10^{-4}	1.8×10^{-3}	0.029	0.127	
			涂装 11#排气筒	2.8×10^{-4}	1.6×10^{-3}	0.048	0.067	
			预处理 1	3.4×10^{-4}	3.0×10^{-3}	2.4×10^{-3}	0.29	

			预处理 2	7.0×10^{-4}	1.5×10^{-3}	1.1×10^{-3}	0.051	
金属制 品业	G 厂	喷淋+活性炭吸附+催 化燃烧	预处理喷漆废 气			4.4×10^{-4}		8.3×10^{-3}
						2.4×10^{-4}		8.1×10^{-3}
						6.5×10^{-4}		8.6×10^{-3}
			箱体喷漆废气			6.6×10^{-3}		3.3×10^{-2}
						1.8×10^{-3}		2.8×10^{-2}
						5.5×10^{-3}		2.1×10^{-2}
文教制 造业	H 厂	水吸收+UV 光解 氧化	喷漆车间 排气筒	0.016	0.026	0.224		
电气机 械	I 厂	燃烧器燃烧	烘干固化					5.0×10^{-3}
								2.9×10^{-3}
自行车 制造	K 厂	水吸收+活性炭	喷涂	5.0×10^{-3}	5.6×10^{-3}	5.3×10^{-3}		
			烘干		1.2×10^{-3}	6.0×10^{-4}		

表 6.11 山东省典型表面涂装企业 VOCs 废气无组织浓度

行业分类	企业	处理方式	监测点位	排放浓度 (mg/m ³)			
				苯	甲苯	二甲苯	VOCs
汽车零部件及配件制造	A 厂	水吸收+活性炭	无组织 (上风向 1)	-	-	-	0.104
			无组织 (上风向 2)	-	-	-	0.083
			无组织 (下风向 1)	-	-	-	1.055
			无组织 (下风向 2)	-	-	-	-
			无组织 (下风向 3)	-	-	-	1.23
			无组织 (下风向 4)	-	-	-	-
机械制造	B 厂	活性炭吸附+脱附+催化燃烧	无组织 (上风向 1)	-	-	-	0.138
			无组织 (上风向 2)	-	-	-	0.144
			无组织 (下风向 1)	-	-	-	0.586
			无组织 (下风向 2)	-	-	-	0.336
通用设备制造	C 厂	活性炭	无组织 (上风向 1)	-	-	-	0.164
			无组织 (上风向 2)	-	-	-	0.04
			无组织 (下风向 1)	-	-	-	0.068
			无组织 (下风向 2)	-	-	-	0.065

金属制品	D 厂	高温裂解焚烧	无组织（上风向 1）	-	-	-	0.059
			无组织（上风向 2）	-	-	-	0.092
			无组织（下风向 1）	-	-	-	0.127
			无组织（下风向 2）	-	-	-	0.164
船舶制造	E 厂	吸附+脱附+催化燃烧	无组织（上风向）	0.006	0.007	0.013	1.12
			无组织（下风向 1）	0.005	0.009	0.018	2.77
			无组织（下风向 2）	0.312	0.395	0.313	2.18
			无组织（下风向 3）	0.017	0.033	0.392	1.42
			无组织（下风向 4）	0.297	0.594	0.554	1.54
乐器制造	F 厂	水吸收+光解/臭氧氧化	无组织（上风向 1）	0.004	0.147	0.023	0.52
			无组织（上风向 2）	0.004	0.102	0.02	/
			无组织（下风向 1）	0.002	0.016	0.023	0.66
			无组织（下风向 2）	0.004	0.014	0.021	/
金属制品	G 厂	喷淋+活性炭吸附+催化燃烧	无组织（上风向）	0.006	0.063	0.097	0.72
			无组织（下风向 1）	0.01	0.77	0.12	2.45
			无组织（下风向 2）	0.005	0.051	0.058	2.38

文教制造	H 厂	水吸收+UV 光解氧化	无组织（上风向 1）	0.065	0.038	0.078	0.72
			无组织（上风向 2）	0.011	0.025	0.026	/
			无组织（下风向 1）	0.008	0.036	0.260	0.93
			无组织（下风向 2）	0.011	0.024	0.254	/
电气机械	I 厂	燃烧器燃烧	无组织（上风向 1）	0.002	0.061	0.008	1.09
			无组织（上风向 2）	0.002	0.049	0.008	1.20
			无组织（下风向 1）	0.002	0.021	0.041	1.53
			无组织（下风向 2）	0.004	0.013	0.141	1.44
电器制造	J 厂	RTO 焚烧	无组织（上风向 1）	0.001	0.257	0.131	1.88
			无组织（上风向 2）	0.003	0.02	0.095	1.84
			无组织（下风向 1）	0.003	0.116	0.049	1.28
			无组织（下风向 2）	0.001	0.012	0.27	4.94
自行车制造	K 厂	水吸收+活性炭	无组织（上风向）	-	-	-	1.32
			无组织（下风向 1）	-	-	-	1.70
			无组织（下风向 2）	-	-	-	3.36
注：-为未检出，/为未检测							

表 6.12 其他省市挥发性有机物无组织浓度限值 (mg/m³)

行业	地区	监控位置	苯	甲苯	二甲苯	苯系物	非甲烷总烃	VOCs
综合标准二级	国家	无组织	0.4	2.4	1.2		4.0	
表面涂装	天津	厂界	0.1	0.6	0.2			2.0
	北京	涂装工作间或涂装工位旁	0.2			2.0	5.0	
		厂界	0.1	0.6	0.2		2.0	
	河北	生产车间或生产设备边界	0.4	1.0	1.2		4.0	
		厂区内					10.0	
	厂界	0.1	0.3	0.3		3.0		
大气综合排放标准	北京	厂界无组织	0.1	0.2	0.2		1.0	
汽车维修		厂房外或露天操作工位旁	0.1			1.0	2.0	
电子设备制造 (征求意见稿)	广东	厂界	0.1	1.0	0.5	1.5		2.0
		车间边界	0.4	2.4	1.2	3.0		4.0
集装箱制造	广东	无组织	0.1	1.8	1.0			3.0
大气污染物排放 限值		厂界无组织 I	0.5	3.0	1.5		5	
		厂界无组织 II	0.4	2.4	1.2		4	
船舶工业	上海	厂界	0.1	0.2	0.2		4.0	
大气综合排放 标准		厂区内					10.0	
		厂界	0.1	0.2	0.2	0.4	4.0	
摩托车及汽车配件 制造	重庆	厂界	0.1	0.6	0.2	1.0	2.0	
汽车维修		无组织排放点位	0.1			1.0	2.0	
大气综合排放标准		无组织排放点位	0.4	2.4	1.2		4.0	
固定污染源	四川	无组织排放	0.1	0.2	0.2			2.0

6.5.3 无组织浓度限值

目前国内外已有的标准 VOCs 厂界排放主要控制因子包括苯、甲苯、二甲苯和 VOCs。结合山东省典型表面涂装企业 VOCs 无组织排放的监测数据(表 6.11),并参考其他省市的无组织排放限制(表 6.12)确定山东省表面涂装行业 VOCs 无组织排放标准限值(表 6.13)。

目前,90%以上的企业可以实现无组织达标排放,未达标企业加强环境管理,采用低挥发性涂料可实现达标排放。

表 6.13 山东省拟订表面涂装行业无组织 VOCs 浓度限值

污染物项目	限值(mg/m ³)
苯	0.1
甲苯	0.2
二甲苯	0.2
VOCs	2.0

6.5.4 生产管理和工艺操作技术要求

通过对山东省表面涂装企业的实地调研发现,部分表面涂装企业的生产车间为半封闭形式,生产设备分布不集中,大部分有机废气仍旧以无组织的形式排放,因此本标准将加强技术与管理规定,规范操作,提高管理水平,以减少表面涂装生产过程中的无组织排放。

本标准借鉴了国内外相关标准及国家相关政策中对表面涂装企业挥发性有机物排放的控制措施与管理规定,结合山东省表面涂装企业的生产及管理现状,提出了切实可行的技术与管理规定。其中,关于有机废气收集率有关要求依据《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》确定。

7 技术经济可行性及环境效益分析

7.1 技术可行性分析

表面涂装行业 VOCs 废气治理可分为防、治两条途径。“防”主要是源头控制，即通过提高低有机溶剂含量的环保涂料使用比例，改进涂装工艺技术等方法，减少 VOCs 等有机废气的产生；“治”主要是对涂装生产工艺过程中不可避免的 VOCs 废气进行收集净化处理。

7.1.1 推进环保涂料使用

减少 VOCs 的排放首先要考虑源头控制。目前最主要的方式是采用粉末涂料、水性涂料和高固体成分涂料等低 VOCs 含量涂料。粉末涂料中不含 VOCs，涂装过程中除产生涂料粉尘外，基本不产生有机污染物。水性涂料和高固体成分涂料 VOCs 含量低，可有效减少涂装过程中的 VOCs 排放。因此，推进粉末涂料、水性涂料和无溶剂 UV 漆等环保涂料的使用是有效减少表面涂装行业 VOCs 污染排放的重要源头控制措施。

7.1.2 采用高效涂装工艺及设备

企业可通过进行涂装工艺及设备改进，实现 VOCs 涂装过程的 VOCs 减排，常用涂装工艺涂料传递效率见表 7.1。

表7.1 常用涂装工艺涂料传递效率

喷涂方式		较大平面	小平面	不规则表面
浸涂		85以上		
淋涂		85以上		
辊涂		90	90	/
电泳涂装		90-95以上		
喷涂	空气	传统空气喷枪		25-40

	喷涂	空气辅助喷涂	60-75		
		高流量低压喷枪 HVLP	60-80		
		低流量中压喷枪 LVMP	65-85		
		无气喷涂	75-80	10	10
		空气雾化静电	75	65	65
		无气高压雾化静电	80	70	70
		旋杯式雾化静电	95	0-95	90-95

7.1.3 配套或者改进废气末端治理设施

根据实地调研，目前我省部分表面涂装企业仅安装了水吸收或活性炭吸附等简易的 VOCs 治理设施。故本标准的实施可以促进企业加强对 VOCs 排放控制，采用先进的有机废气末端处理工艺(如表 7.2)，提高处理效率，降低 VOCs 的排放。

表 7.2 现阶段国家推荐的 VOCs 控制技术
(大气污染防治先进技术汇编，2014)

技术名称	技术原理	使用行业
挥发性有机气体 (VOCs) 循环脱附分流回收吸附净化技术	采用活性炭作为吸附剂，采用惰性气体循环加热脱附分流冷凝回收的工艺对有机气体进行净化和回收。回收液通过后续的精制工艺可实现有机物的循环利用。该技术对有机气体成分的净化回收效率一般大于 90%，也可达 95% 以上。单位投资大致为 9-24 万元/千 (m ³ h ⁻¹)，回收有机物的成本大致为 700-3000 元/吨	石油化工、表面涂装、制药、印刷等
高效吸附-脱附-(蓄热)催化燃烧 VOCs 治理技术	利用高吸附性能的活性炭纤维、颗粒炭、蜂窝炭和耐高温湿整体式分子筛等固体吸附材料对工业废气中的 VOCs 进行富集，对吸附饱和的材料进行强化吸附工艺处理，脱附出的 VOCs 进入高效催化材料床层进行催化燃烧或蓄热催化燃烧工艺处理，进而降解 VOCs。该技术的 VOCs 去除效率一般大于 95%，可达 98% 以上。	石油、化工、涂装、电子、机械等行业

<p>高效 VOCs 催化燃烧</p>	<p>含有 VOCs 的固定源废气，通过热交换器的换热和加热器的加热，使废气加热到催化剂的起燃温度（-250°C）后进入催化反应器，在催化剂的催化氧化作用下，VOCs 被氧化成 H_2O 和 CO_2，并释放出大量热量，催化氧化反应后的高温废气经过余热利用后通过烟囱排放。</p>	<p>含有 VOCs 的固定源废气</p>
<p>低浓度多组分工业废气生物净化技术</p>	<p>利用高效复合功能菌剂与扩培技术，强化废气生物净化的反应过程；针对不同类型废气应用新型的生物净化工艺（设备），强化废气生物净化的传质过程；装填具有高比表面积和生物固着力的生物填料，解决微生物附着难、系统运行不稳定的问题。该技术适用范围广，运行管理方便，二次污染少，VOCs 的去除率可达 80%-90%。</p>	<p>适用于低浓度多组分工业废气排放控制</p>
<p>转轮与蓄热式燃烧联用有机废气治理技术</p>	<p>采用高浓缩倍率沸石转轮浓缩设备将废气浓缩 10-15 倍，浓缩后的废气进入蓄热式燃烧炉进行燃烧处理，被彻底分解成 CO_2 和 H_2O，反应后的高温烟气进入特殊结构的陶瓷蓄热体，95%的废气热量被蓄热体吸收，温度降到接近进口温度。不同蓄热体通过切换阀或者旋转装置随时间进行转换，分别进行吸热和放热，对系统热量进行有效回收和利用，热回收效率可达 95%以上，处理效率可达 95%-99%，出口浓度优于国家相关标准。</p>	<p>有机化工、涂装、电子、印刷等行业</p>

7.2 经济可行性分析

根据调研，高温焚烧工艺对 VOCs 废气的处理效率可达 97%以上；环保部于 2013 年发布《催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范》（HJ 2027-2013），规定“催化燃烧装置的净化效率不得低于 97%”。因此，对于 VOCs 排放浓度较高的企业，若配套建设有效的 VOCs 高温焚烧或催化燃烧净化装置，并满足规定的净化效率，企业可实现第 II 时段达标排放。催化燃烧和高温焚烧工艺的设备投资成本约 250-700 万元。其中高温焚烧设备的运行费用主要是燃气的消耗，催化燃烧设备的运行费用主要在于催化剂和燃气消耗，据调研，单台焚烧或催化燃烧设备年运行费用约为 40-100 万元。我省规模以上表面涂装行业平均年工业产值约 73032 万/年，企业配备高温焚烧装置并稳定运行

的费用仅占平均年产值的 1%左右。因此，山东省表面涂装企业配套高效的 VOCs 废气处理设施经济上是可行的。

7.3 环境效益分析

本标准实施能有效推动企业逐渐淘汰高 VOCs 含量的溶剂型涂料的使用，提高表面涂装企业的环境管理水平。本标准第 II 时段 VOCs 控制指标大幅加严，各相关企业要达到标准排放限值，需在现有排放水平上大幅度降低 VOCs 排放浓度方可达标排放。

山东省现有表面涂装企业的 VOCs 排放平均浓度为 150 mg/m^3 ，若于 2019 年起开始实施第 II 时段的排放限值，企业 VOCs 实现达标排放，则山东省表面涂装行业的排放量于 2020 年可实现降低约 60%，达到《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》中全国重点地区工业涂装 VOCs 减少 30% 以上的要求。

此外，VOCs 的排放量降低，可大幅减少 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的光化学生成量，对促进空气质量改善将会有明显效果。