

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
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。

4.2 VOCs 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 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ，温度宜低于 40°C ，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 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ，温度宜低于 40°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 $3.5\text{m}/\text{s}$ ，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 $\geq 76.6\text{kPa}$ 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 $\geq 27.6\text{kPa}$ 但 $< 76.6\text{kPa}$ 且储罐容积 $\geq 75\text{m}^3$ 的挥发性有机液体储罐，以及真实蒸气压 $\geq 5.2\text{kPa}$ 但 $< 27.6\text{kPa}$ 且储罐容积 $\geq 150\text{m}^3$ 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

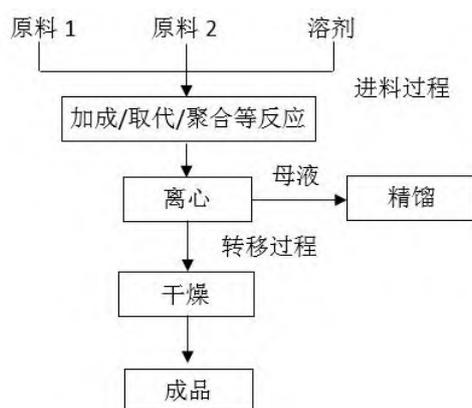


图 A.1 有化学反应类精细化工工艺流程

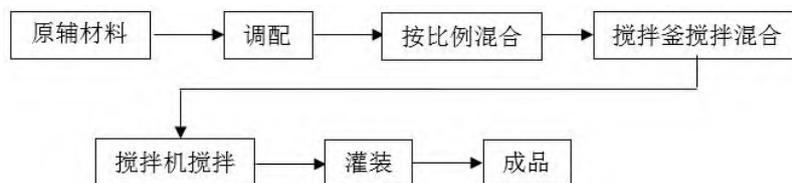


图 A.2 复配类精细化工工艺流程

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 $500\mu\text{mol/mol}$ ，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，其他不进入操作的单元换气次数不小于 3 次/h，需进入操作的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。