

附件 5

# 广东省人造石制造业挥发性有机物 综合整治技术指南

广东省生态环境厅

二〇二二年六月



# 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 行业生产与 VOCs 污染的产生 .....	2
5 污染预防技术 .....	4
6 过程控制技术 .....	4
7 末端治理 .....	5
8 环境管理 .....	6

# 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》、《广东省大气污染防治条例》等法律、法规，落实《国务院办公厅关于印发控制污染物排放许可制实施方案的通知》（国办发〔2016〕81号）要求，防治环境污染，改善环境质量，指导和规范挥发性有机物综合整治工作，制定本指南。

本指南规定了人造石制造业挥发性有机物综合整治技术指南。

请注意本指南的某些内容可能涉及专利。本指南的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本指南由广东省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位：广东环境保护工程职业学院。

本指南起草人：朱迪、周咪、庄延娟、刘玲英、罗超、余宇帆、张鑫、蔡慧华。

本指南由广东省生态环境厅解释。

## 1 范围

本指南规定了人造石制造业挥发性有机物综合整治技术指南。

本指南只适用于石英石、岗石制造挥发性有机物（VOCs）的排放控制相关技术要求。

## 2 规范性引用文件

本标准引用下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

DB 4427 大气污染物排放限值

GB 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准

GB 33372 胶粘剂挥发性有机化合物限量

GB 38508 清洗剂挥发性有机化合物含量限值

GB 38507 油墨中可挥发性有机化合物（VOCs）含量的限值

HJ 1093 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范

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

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/T 397 固定源废气监测技术规范

GB/T 38597 低挥发性有机化合物含量涂料产品技术要求

GB/T 4754 国民经济行业分类和代码

粤环〔2008〕42号 广东省污染源排污口规范化设置导则

粤环办函〔2020〕19号 广东省挥发性有机物重点管企业VOCs管控台账清单

粤环发〔2021〕4号 广东省生态环境厅关于实施厂区内挥发性有机物无组织排放监控要求的通告

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

### 3.1 人造石制造业

人造石指以高分子聚合物（不饱和树脂）或水泥或两者混合物为粘合材料，以天然石材碎（粉）料和/或天然石英石（砂粉）或氢氧化铝粉等为主要原材料，加入颜料及其他辅助剂，经搅拌混合、

凝结固化等工序复合而成的材料。

### 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 挥发性有机物控制技术

一定时期内在人造石生产污染防治过程中，采用挥发性有机物污染预防技术、污染治理技术及环境管理措施，使挥发性有机物污染物排放稳定达到或优于污染物排放标准，且具有一定规模应用的技术。

## 4 行业生产与VOCs污染的产生

人造石制造业根据原辅材料和工艺类型，可以分为岗石和石英石，人造岗石指以天然大理石碎料、石粉为主要原材料，也可添加马赛克、贝壳、玻璃等材料作为点缀，以有机树脂为胶结剂，经真空搅拌、高压震荡成型，再经过室温固化等工序而制成的合成石；人造石英则指由 90%以上的天然石英和 10%左右的色料、树脂和其它调节粘接剂、固化剂等添加剂组成，经过负压真空、高频振动成型，加温固化生产方法加工而成的板材。

人造岗石制造主要工艺如图 4-1 所示，包括投料、搅拌、倒模、固化、自然冷却、质检、成品等工序。主要使用的原辅料为碳酸钙粉、色粉、不饱和聚酯树脂以及固化剂。

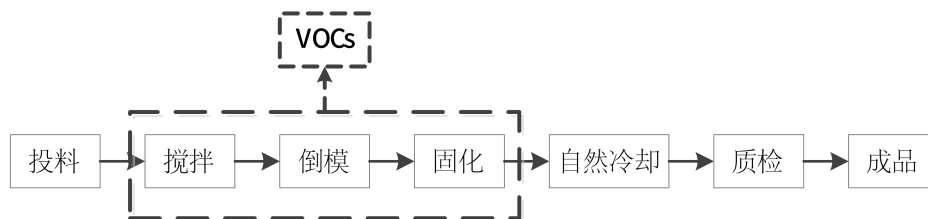


图 4-1 人造岗石生产工艺流程图

人造岗石产生 VOCs 的工序主要有：

(1) 搅拌。将不饱和树脂、石英粉、碳酸钙粉以及促进剂等投入制浆搅拌桶中，搅拌均匀后再投入固化剂进行搅拌，该工序中不饱和聚酯树脂、固化剂等搅拌作用下会产生苯乙烯、苯、二甲苯等多种有机废气。

(2) 布料。把搅拌好的浆料倒入准备好的托板上，事先在托板上涂抹脱模剂，随后进行加压，此阶段会产生苯乙烯、苯、二甲苯等多种有机废气。

(3) 固化。人造岗石固化主要为常温固化，产生极少量的 VOCs。

人造石英石制造工艺如图 4-2 所示，包括称料、投料、搅拌、布料、压制、固化（烘干）等工序，主要使用的原辅料为石英石（砂）粉、色粉、不饱和聚酯树脂以及固化剂等，通过固化炉加热到 60~80℃持续烘烤 40 分钟左右进行固化，在固化炉加热条件下会产生苯乙烯、苯、二甲苯等多种有机废气。



图 4-2 人造石英石生产工艺流程图

人造石行业使用的涉 VOCs 原辅材料主要包括胶粘剂、固化剂和助剂，具体原辅材料类别及成分如表 4-1 所示。胶粘剂的类型为不饱和聚酯树脂，由饱和二元酸、不饱和二元酸和二元醇缩聚而成，主要成分为不饱和共聚物和交联单体（主要为苯乙烯，通常质量含量约为 35%），其他交联单体还有甲基丙烯酸甲酯、邻苯二甲酸二丙烯酸酯、乙烯基甲苯等，但非常少见；一般用过氧化甲乙酮、过氧化环己酮、过氧化二苯甲酰等溶剂作为固化剂，光敏剂目前市面上使用较少；助剂一般分为促进剂和偶联剂，促进剂主要为有机盐，其作用是把固化剂的分解温度降到一定温度以下，目前人造石主要使用异氰酸钴作为促进剂；偶联剂主要用于改善不饱和树脂与无机填充剂界面性能的一种添加剂，常见的偶联剂类型为硅烷偶联剂（KH-570），其主要成分是γ-（甲基丙烯酰氧基）丙基三甲氧基硅烷。

表 4-1 人造石制造业常用涉 VOCs 原辅材料

原辅料类别	原辅料名称	主要成分
胶粘剂	不饱和聚酯树脂	由饱和二元酸、不饱和二元酸和二元醇缩聚而成，主要成分为不饱和共聚物和交联单体（主要为苯乙烯，通常质量含量约为 35%）
固化剂	过氧化甲乙酮/过氧化环己酮/过氧化二苯甲酰	在一定的温度下分解形成游离基，从而引发不饱和聚酯树脂的固化。目前绝大部分人造石采用过氧化甲乙酮作为固化剂。
	光敏剂	光固化，目前较少使用
助剂	促进剂	环戊酸钴、异氰酸钴、异辛酸钾、异辛酸钙、异辛酸铜等。
	偶联剂	硅烷偶联剂（KH-570）主要成分是 $\gamma$ -（甲基丙烯酰氧基）丙基三甲氧基硅烷

## 5 污染预防技术

（1）使用符合《胶粘剂挥发性有机化合物限量》（GB 33372-2020）、《清洗剂挥发性有机化合物含量限值》（GB 38508-2020）、《油墨中可挥发性有机化合物（VOCs）含量的限值》（GB 38507-2020）要求的胶粘剂、清洗剂、油墨等。

（2）降低不饱和聚酯树脂苯乙烯含量。

（3）采用水泥等不含 VOCs 的粘结剂。

（4）使用抑制苯乙烯挥发的助剂。

## 6 过程控制技术

（1）盛装 VOCs 物料的容器或包装袋存放于室内，或存放于设置有雨棚、遮阳和防渗设施的专用场地。

（2）盛装 VOCs 物料的容器或包装袋在非取用状态时加盖、封口，保持密闭。

（3）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，采用高级密封方式的浮项罐或采用固定顶罐密闭排气至 VOCs 治理设施，采用固定顶罐的，排放的废气收集处理后满足相应行业排放标准浓度限值（无行业排放标准的执行 DB4427-2001 第 II 时段限值），或处理效率不低于 80%。储存真实蒸气压 $\geq 2.8\text{kPa}$ ，但 $< 27.6\text{kPa}$ 以及容积小于 $< 75\text{m}^3$ 的挥发性有机液体储罐不做储存及废气收集与治理要求；

（4）挥发性有机液体应采用底部装载方式；若采用顶部浸没式装载，出料管口距离槽（罐）底部高度应小于 200mm。

（5）装载控制要求装载物料真实蒸气压 $\geq 27.6\text{kPa}$ 且单一装载设施的年装载量 $\geq 500\text{m}^3$ 的，



以及装载物料真实蒸气压 $\geq 5.2\text{kPa}$ 但 $< 27.6\text{kPa}$ 且单一装载设施的年装载量 $\geq 2500\text{m}^3$ 的装载过程应符合下列规定之一：a) 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 80%；b) 排放的废气连接至气相平衡系统。

(6) 液体 VOCs 物料应采用管道密闭输送。采用非管道输送方式转移液态 VOCs 物料时，应采用密闭容器或罐车。

(7) VOCs 物料转移和输送过程中不能出现“跑、冒、滴、漏”现象。

(8) 不饱和树脂搅拌混合后的砂/粉必须在密闭空间内进行转移和输送，并设废气收集设施，废气排至废气收集处理系统。

(9) VOCs 物料投加和卸放和 VOCs 产品包装及其他含 VOCs 产品的使用过程采用局部气体收集措施，废气排至废气收集处理系统，控制风速不低于  $0.3\text{m/s}$ 。

(10) 搅拌、布料、压模等工序需在密闭空间内进行，密闭间呈微负压状态，并设废气收集设施，废气排至废气收集处理系统。

(11) 因生产条件限制，搅拌、布料、压模等工序不能在密闭空间内进行的，车间内不能出现横风现象，并采用局部气体收集措施，废气排至废气收集处理系统，VOCs 产生工序断面控制风速不低于  $0.3\text{m/s}$ 。

## 7 末端治理

(1) 管道不能破损、设备连接处不能漏风，且进行有机废气除尘降温等预处理。

(2) 设置高效的粉尘去除系统，治理设施内无肉眼可见的粉尘。

(3) 搅拌、布料等工序废气宜采用热氧化技术。

(4) 若采用活性炭吸附技术，采用颗粒活性炭作为吸附剂时，其碘值不宜低于  $800\text{mg/g}$ ；采用蜂窝活性炭作为吸附剂时，其碘值不宜低于  $650\text{mg/g}$ ；采用活性炭纤维作为吸附剂时，其比表面积不低于  $1100\text{m}^2/\text{g}$  (BET 法)。其工作温度和湿度应符合：温度  $T < 40^\circ\text{C}$ 、湿度  $\text{RH} < 60\%$ ；活性炭表面不应有积尘和积水；活性炭吸附箱是否足额装填活性炭（1 吨活性炭通常只能吸附  $0.1\sim 0.2$  吨 VOCs，根据 VOCs 产生量推算需使用的活性炭，以活性炭购买记录（含发票、合同等）、危废合同、转移联单和危废间暂存量佐证其活性炭更换量）；箱体气流走向及碳床铺设应符合《吸附法工业有机废气治理工程技术规范》(HJ2026-2013)。在确保活性炭无积尘无潮湿的情况下，可采用 VOCs 速测仪测处理前后浓度的方法快速判断活性炭是否饱和（处理后浓度高于

处理前浓度，即活性炭已达到饱和状态)。

(5) 排放水平。

①车间或生产设施排气筒废气排放浓度不高于相应行业排放标准浓度限值(无行业排放标准的执行 DB4427-2001 第Ⅱ时段限值)，若环评审批或排污许可证都是核发的《大气污染物排放限值》(DB4427-2001) 第Ⅱ时段排放限值 100%，建议取两者中最严值执行；车间或生产设施排气中 NMHC 初始排放速率 $\geq 3\text{kg/h}$  时，建设 VOCs 处理设施且处理效率 $\geq 80\%$ ，采用的原辅材料符合国家有关低 VOCs 含量产品规定的除外。

②根据《广东省生态环境厅关于实施厂区内挥发性有机物无组织排放监控要求的通告》(粤环发〔2021〕4号)，企业厂区内无组织排放监控点浓度执行《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB37822-2019) 特别排放限值。

## 8 环境管理

### 8.1 台账管理

根据《广东省挥发性有机物重点监管企业 VOCs 管控台账清单》(粤环办函〔2020〕19号) 要求，建立 VOCs 原辅材料台账、VOCs 废气收集处理设施台账、危废台账等，台账保存期限不少于 3 年。

8.1.1 建立含 VOCs 原辅材料台账，记录含 VOCs 原辅材料的名称及其 VOCs 含量、采购量、使用量、库存量、含 VOCs 原辅材料回收方式及回收量等，整理归档 VOCs 物料检测报告或物质安全说明书 (MSDS)。

8.1.2 建立废气收集处理设施台账，整理归档 VOCs 有机废气治理设施设计方案、VOCs 有机废气治理工程项目合同、治理设施运维管理操作手册、治理设施日常监管台账记录、有机废气监测报告、废气处理设施相关耗材 (吸收剂、吸附剂、催化剂等) 购买和处理记录。其中，治理设施日常监管台账记录应包括各类吸附剂、吸收剂和催化剂的更换记录，热源、光源、等离子体源及其它辅助设备的维护维修记录等；有机废气监测报告应含有组织排放浓度、有组织排放速率、VOCs 废气治理效率、风量数据、厂区及厂界 VOCs 浓度、是否满足相关排放标准要求等。

8.1.3 建立危废台账，整理归档危废处置合同、转移联单及危废处理方资质佐证材料等。

### 8.2 自行监测

(1) 对于重点管理的主要排放口，至少每季度监测一次挥发性有机物，且包含特征污染物

苯乙烯；一般排放口则至少每半年监测一次挥发性有机物，且包含特征污染物苯乙烯；对于简化管理的主要排放口，至少每半年监测一次挥发性有机物，且包含特征污染物苯乙烯；一般排放口则至少每年监测一次挥发性有机物，且包含特征污染物苯乙烯。

(2) 对于厂界无组织排放废气，重点管理排污单位及简化管理排污单位至少每年监测一次非甲烷总烃和苯乙烯。

### 8.3 治理设施运维管理

**8.3.1 吸附床（含活性炭吸附法）：**a) 预处理设备应根据废气的成分、性质和影响吸附过程的物质性质及含量进行选择；b) 吸附床层的吸附剂用量应根据废气处理量、污染物浓度和吸附剂的动态吸附量确定；c) 吸附剂应及时更换或有效再生。

**8.3.2 催化氧化：**a) 应根据废气来源、组分、性质（温度、湿度、压力）、流量、爆炸极限等因素，综合分析后选择工艺流程；b) 预处理设备应根据废气的成分、性质和污染物的含量进行选择；c) 进入催化燃烧装置前废气中的颗粒物含量高于  $10\text{mg}/\text{m}^3$  时，应采用过滤等方式进行预处理；d) 过滤装置两端应装设压差计，当过滤器的阻力超过规定值时应及时清理或更换过滤材料；e) 当废气中有机物浓度较高时，应采用稀释等方式调节；f) 进入催化燃烧装置的废气中不得含有引起催化剂中毒的物质；g) 进入催化燃烧装置的废气温度宜低于  $400^\circ\text{C}$ ；h) 进入燃烧室的气体温度应达到气体组分在催化剂上的起燃温度，混合气体按照起燃温度最高的组分确定；i) 催化燃烧装置的设计空速宜大于  $10000\text{h}^{-1}$ ，但不应高于  $40000\text{h}^{-1}$ ；j) 催化燃烧装置的压力损失应低于  $2\text{kPa}$ ；k) 治理后产生的高温烟气宜进行热能回收；l) 当催化燃烧后产生二次污染物时应采取吸收等方法进行处理后达标排放。

**8.3.3 蓄热燃烧：**a) 易反应、易聚合和含卤素的废气的有机物不宜采用蓄热燃烧法处理；b) 应根据废气来源、组分、性质（温度、湿度、压力）、流量、爆炸极限等因素，综合分析后选择工艺流程；c) 预处理设备应根据废气的成分、性质和污染物的含量等因素进行选择；d) 当废气含有酸、碱类气体时，宜采用中和吸收等工艺进行去除；e) 当进入燃烧装置的废气中颗粒物含量大于  $5\text{mg}/\text{m}^3$ ，应采用过滤、洗涤、静电捕集等方式进行预处理；f) 过滤装置两端应装设压差计，当过滤器的阻力超过规定值时应及时清理或更换过滤材料；g) 燃烧室内衬耐火绝热材料应选用陶瓷纤维，内衬设计应符合  $\text{HG}/\text{T} 20642$  的相关规定；h) 废气在燃烧室的停留时间一般不宜低于  $0.75\text{s}$ ，燃烧室燃烧温度一般应高于  $760^\circ\text{C}$ ；i) 蓄热燃烧装置进出口气体温差不宜大于  $60^\circ\text{C}$ ；j) 蓄热室截面风速不宜大于  $2\text{m}/\text{s}$ ；k) 当处理含氮有机物造成烟气氮氧化物排放超标时，应进行

脱硝处理；l) 当处理含硫有机物产生二氧化硫时，应采用吸收等工艺进行后处理。

8.3.4 生物法：a) 根据废气中 VOCs 成分选择合适的生物菌种；b) 应对 VOCs 废气进行有效的除尘、降温、酸碱中和等预处理；c) VOCs 废气在生物处理箱/塔/滤床内的停留时间应不小于 25s；d) 生产不稳定或废气 VOCs 浓度不稳定时，应向生物处理箱/塔/滤床添加红糖、面粉等营养物质；e) 生物处理箱/塔/滤床内温度不得高于 40℃，不得低于 10℃，pH 值不得高于 8。

8.3.5 VOCs 治理设施应与生产工艺设备同步运行，VOCs 治理设施发生故障或检修时，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。

8.3.6 废气污染治理设施应依据国家和地方规范进行设计。

8.3.7 污染治理设施应在满足设计工况的条件下运行，并根据工艺要求，定期对设备、电气、自控仪表及构筑物进行检查维护，确保污染治理设施可靠运行。

8.3.8 污染治理设施编号可为人造石工业排污单位内部编号，若排污单位无内部编号，则根据《排污单位编码规则》(HJ608) 进行编号。有组织排放口编号应填写地方生态环境主管部门现有编号，若排污单位无现有编号，则由人造石工业排污单位根据《排污单位编码规则》(HJ608) 进行编号。

8.3.9 设置规范的处理前后采样位置，采样位置应避开对测试人员操作有危险的场所，优先选择在垂直管段，避开烟道弯头和断面急剧变化的部位，应设置在距弯头、阀门、变径管下游方向不小于 6 倍直径，和距上述部件上游方向不小于 3 倍直径处，采样断面的气流速度最好在 5m/s 以上。若测试现场空间位置有限，很难满足上述要求时，可选择比较适宜的管段采样，但采样断面与弯头等距离至少是烟道直径的 1.5 倍，并应适当增加测点的数量和采样频次。

8.3.10 废气排气筒应按照《广东省污染源排污口规范化设置导则》(粤环〔2008〕42 号) 相关规定，设置与排污口相应的环境保护图形标志牌。

## 8.4 危废管理

8.4.1 工艺过程产生的含 VOCs 废料(渣、液)应按照《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB37822-2019) 的要求进行储存、转移和输送。盛装过 VOCs 物料的废包装容器应加盖密闭。

8.4.2 涉 VOCs 危险废弃物包括废油墨、废油墨桶、废溶剂、沾染油墨/溶剂的物品等，根据《广东省固体废物污染环境防治条例》要求对危险废物进行管理、记录、贮存和处置。