

附件

环 境 保 护 技 术 文 件

广东省印刷行业挥发性有机化合物 废气治理技术指南

2013-11-12 发布

2013-11-15 实施

广东省环境保护厅

发布

目次

前 言.....	I
1 总则.....	1
1.1 适用范围.....	1
1.2 编制依据.....	1
1.3 术语和定义.....	1
2 生产工艺及 VOCs 排放.....	2
2.1 平版印刷工艺及 VOCs 排放.....	3
2.2 凸版印刷工艺及 VOCs 排放.....	3
2.3 凹版印刷工艺及 VOCs 排放.....	3
2.4 孔版印刷工艺及 VOCs 排放.....	3
2.5 复合工艺及 VOCs 排放.....	4
3 印刷行业 VOCs 防治技术.....	4
3.1 工艺过程 VOCs 防治技术.....	4
3.2 VOCs 废气治理技术概述.....	5
3.3 印刷行业 VOCs 治理技术推荐.....	8
4 治理设施建设与监管要求.....	10
4.1 总体要求.....	10
4.2 废气收集设施建设要求.....	11
4.3 废气采样口建设要求.....	11
4.4 废气治理设施建设要求.....	11
4.5 管理要求.....	13

前 言

为贯彻执行《中华人民共和国环境保护法》，加快建设环境技术管理体系，确保环境管理目标的技术可达性，增强环境管理决策的科学性，提供环境管理政策制定和实施的技术依据，引导污染防治技术进步和环保产业发展，广东省环境保护厅组织制定污染防治治理指南等技术指导文件。

本指南可作为印刷行业建设项目环境影响评价、工程设计、竣工验收及运营管理等环节的技术依据，是提供各地市环保部门、治理企业以及印刷企业使用的指导性技术文件。

本指南为首次发布，将根据环境管理要求及技术发展情况适时修订。

本指南起草单位：广东环境保护工程职业学院。

本指南由广东省环境保护厅解释。

1 总则

1.1 适用范围

本指南适用于使用热固型油墨的平版印刷企业、使用醇溶性油墨的柔版印刷企业、凹版印刷企业及使用溶剂型油墨的孔版印刷企业，其他印刷企业可参照本指南开展挥发性有机化合物（VOCs）治理。

1.2 编制依据

本指南以印刷行业 VOCs 排放特征为基础，充分考虑现有治理技术的发展水平、适用范围和实际应用情况，结合我国现有 VOCs 污染防治技术政策、广东省印刷行业挥发性有机化合物排放标准和地方相关政策，严格按照指导文件编制。

本指南编制过程中，参考了如下法律、法规、相关政策、标准等文件，具体包括：

- [1] 《中华人民共和国环境保护法》
- [2] 《中华人民共和国大气污染防治法》
- [3] 《重点区域大气污染防治“十二五”规划》
- [4] 《挥发性有机物（VOCs）污染防治技术政策》
- [5] 《建设项目环境保护设计规定》
- [6] 《建设项目环境保护管理条例》
- [7] 《广东省大气污染防治行动方案》
- [8] 《广东省珠江三角洲大气污染防治办法》
- [9] 《广东省珠江三角洲清洁空气行动计划》
- [10] 《关于珠江三角洲地区严格控制工业企业挥发性有机物（VOCs）排放的意见》
- [11] 《广东省珠江三角洲地区大气污染防治“十二五”规划 2013 年度实施方案》
- [12] 《广东省建设项目环境保护管理条例》
- [13] 《广东省建设项目环境保护管理规范（试行）》
- [14] 《吸附法工业有机废气治理工程标准规范》（HJ 2026-2013）
- [15] 《催化燃烧法工业有机废气治理工程标准规范》（HJ 2027-2013）
- [16] 《环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置》（HJ/T 386-2007）
- [17] 《环境保护产品技术要求 工业废气吸收净化装置》（HJ/T 387-2007）
- [18] 《环境保护产品技术要求 湿法漆雾过滤净化装置》（HJ/T 388-2007）
- [19] 《环境保护产品技术要求 工业有机废气催化净化装置》（HJ/T 389-2007）
- [20] 《印刷行业挥发性有机化合物排放标准》（DB44/815-2010）
- [21] 《气体参数测量和采样的固定位装置》（HJ/T 1-92）
- [22] 《工业企业厂界环境噪声排放标准》（GB12348-2008）
- [23] 《工业企业噪声控制设计规范》（GBJ87-85）
- [24] 《环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油墨》（HJ/T371-2007）
- [25] 《环境标志产品技术要求 胶印油墨》（HJ/T370-2007）

1.3 术语和定义

1.3.1 挥发性有机化合物

在 101325Pa 标准大气压下，任何沸点低于或等于 250℃ 的有机化合物，简称 VOCs。

1.3.2 油墨

由作为分散相的色料和作为连续相的连结料组成的一种稳定的粗分散体系,在印刷过程中被转移到承印物上着色的物质。

1.3.3 热固型油墨

指符合以下条件的印刷油墨:

- (1) 用于配有烘干箱或者烤箱的连续式卷筒轮转印刷机;
- (2) 其油份受热挥发后变干或定形,再以冷凝卷筒使油墨凝结。

1.3.4 醇溶性油墨

以醇溶性合成树脂、溶剂及颜料组成的油墨。

1.3.5 溶剂型油墨

以有机溶剂作为主要溶剂的油墨。

1.3.6 UV 固化油墨

紫外光固化油墨,能在紫外线照射作用下瞬间固化的油墨。

1.3.7 EB 固化油墨

电子束固化油墨,能在电子束照射作用下瞬间固化的油墨。

1.3.8 复合

指使用胶粘剂,将不同的基材通过压贴粘合形成二种或多种材料的组合的一种印后加工方式。

1.3.9 治理效率

指治理设施捕获污染物的量与处理前污染物的量之比,以百分数表示。计算公式如下:

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

式中:

η ——治理设施的治理效率, %;

C_1 、 C_2 ——治理设施进口、出口污染物的浓度, mg/m^3 ;

Q_{sn1} 、 Q_{sn2} ——治理设施进口、出口标准状态下干气体流量, m^3/h 。

2 生产工艺及 VOCs 排放

印刷是使用印版或其他方式将原稿上的图文信息转移到承印物上的工艺技术,按分类主要包括出版物印刷、包装物印刷和其他印刷品印刷,按承载物分为纸及纸板印刷、金属印刷、塑料印刷等。

印刷工艺主要有平版印刷、凸版印刷(如柔版印刷)、凹版印刷和孔版印刷。不同印刷工艺的 VOCs 来源和排放方式基本相同: VOCs 来源于所使用的油墨及稀释剂(印刷不透气承印物需添加稀释剂,如金属印刷、塑料印刷)、复合用胶粘剂(仅限于部分存在复合工艺的印刷企业)及设备清洗剂,可能的排放途径有:油墨调配过程溶剂挥发、印刷过程油墨溶剂挥发、烘干阶段、复合过程及设备清洗过程等。

印刷生产工艺流程及主要 VOCs 产生环节如图 1 所示:

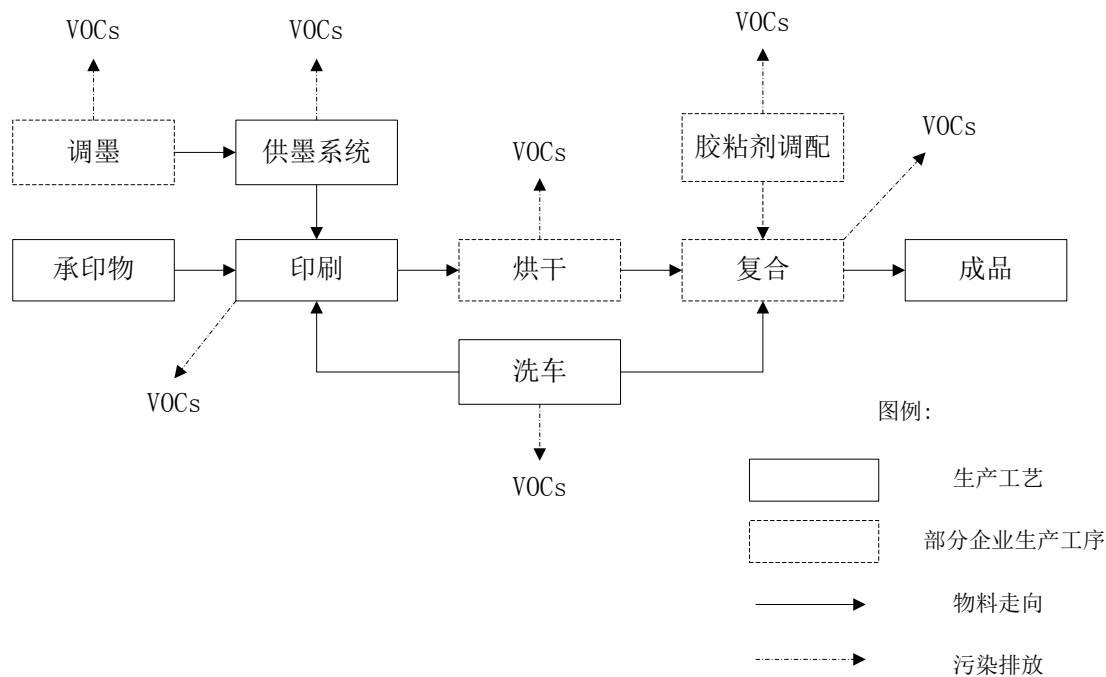


图 1 印刷生产工艺流程及主要 VOCs 产生环节

2.1 平版印刷工艺及 VOCs 排放

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

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

2.2 凸版印刷工艺及 VOCs 排放

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

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

2.3 凹版印刷工艺及 VOCs 排放

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

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

2.4 孔版印刷工艺及 VOCs 排放

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

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

2.5 复合工艺及 VOCs 排放

复合工艺是指使用胶粘剂将不同的基材通过压贴粘合形成二种或多种材料的组合的一种印后加工方式。包含干式复合、湿式复合、挤出复合、热熔复合等工艺，其中干式复合工艺需要使用大量的胶粘剂和稀释剂，VOCs 排放量较大，且成分单一。

印刷工艺与含 VOCs 原辅材料及 VOCs 排放特征见表 1。

表 1 印刷工艺与 VOCs 排放特征

工艺类型	主要含 VOCs 原辅材料	VOCs 排放特征	VOCs 特征污染物
平版印刷	溶剂型油墨、植物大豆油墨，UV 固化油墨和水性油墨	印刷与干燥过程排放，使用溶剂型油墨，VOCs 排放浓度较高，其他类型油墨，VOCs 排放浓度较低	异丙醇、乙醇、丁醇、丁酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲苯等
凸版印刷	醇溶性油墨、水性油墨、UV 固化油墨	印刷过程排放，使用水性油墨，VOCs 排放浓度较低；使用醇溶性油墨，VOCs 排放浓度高	醇类
凹版印刷	溶剂型油墨、水性油墨	印刷与干燥过程排放 VOCs，使用溶剂型油墨，VOCs 排放浓度较高；使用水性油墨，VOCs 排放浓度较低	酮、醇、醚、酯和芳烃类
孔版印刷	溶剂型油墨、水性油墨、UV 油墨	印刷与洗版过程排放 VOCs，使用溶剂型油墨，VOCs 排放浓度较高；使用水性油墨，VOCs 排放浓度较低	酮、醇、醚、酯和芳烃类
复合	胶粘剂、水性胶粘剂	复合过程排放 VOCs，使用溶剂型胶粘剂 VOCs，排放浓度高；使用水性胶粘剂，VOCs 排放浓度较低	乙醇、乙酸乙酯

3 印刷行业 VOCs 防治技术

3.1 工艺过程 VOCs 防治技术

工艺过程 VOCs 防治技术指采用无 VOCs 或低 VOCs 的原辅材料、先进的生产工艺，或者完善的废气收集及治理系统等方法在生产过程中减少 VOCs 污染。

3.1.1 控制原辅材料 VOCs 含量

控制原辅材料 VOCs 含量旨在推行使用低 VOCs 或无 VOCs 的环保油墨、胶粘剂以及清洗剂等原辅材料使用，从工艺的开端减少原辅材料的 VOCs 含量，达到 VOCs 减排目的。目前环保型原辅材料主要有以下几种：

①辐射固化油墨，如 UV 固化油墨和 EB 油墨。此类油墨有机溶剂含量极低，使用过程几乎不排放 VOCs。UV 固化油墨可用于平版印刷、凸版印刷、凹版印刷、孔版印刷以及喷墨印刷的各个领域，适用的承印物有纸张、塑胶、电路板、铝箔等。

②水性油墨：指以水为主要溶剂的油墨，主要应用于柔版印刷与凹版印刷。目前我国出版领域凹版印刷基本采用水性油墨，但软包装领域仍然大量使用溶剂型油墨。

③植物基油墨：以植物油代替石油系溶剂型油墨中的矿物油，目前使用最多的是大豆油墨，广泛用于平版印刷。

④水性胶粘剂：以水为主要溶剂的胶粘剂，可用于除蒸煮袋之外的食品、烟、酒及药品包装的复合工艺，目前已在国内少数企业得到应用。

此外，采用适用于高速轮转平版印刷机的无醇或低醇润版液、专用油墨清洗剂（W/O 乳液型）也

可降低印刷行业 VOCs 排放量。

根据以上各类原辅材料的应用特点，我省印刷企业可结合自身生产工况，按照表 2 列出的措施，从生产过程控制 VOCs 排放。

表 2 广东省印刷行业 VOCs 废气源头控制措施

生产工艺	含 VOCs 原辅材料		承印物	可替代原辅材料		预期减排效果
	类型	VOCs 含量		类型	VOCs 含量	
平版印刷	热固型油墨	25~35%	纸张、塑胶、电路板、铝箔等	UV 固化油墨	10~15%	10~60%
			烟、酒、食品、药品包装盒等	EB 固化油墨 (或低 VOCs 含量油墨)	0~2%	23~70%
			纸张	大豆油墨	0~20%	7~100%
	润版液	12~20%		低(无)酒精润版液	0~5%	75~100%
柔版印刷	醇溶性油墨	约 50%	瓦楞纸箱，烟、酒、食品、药品包装盒等	水性油墨	约 5%	约 90%
			烟、酒、食品、药品包装盒等	EB 固化油墨	0~2%	96~100%
凹版印刷	溶剂型油墨	约 70%	瓦楞纸箱，烟、酒、食品、药品包装盒等	水性油墨	约 5%	约 93%
			烟、酒、食品、药品包装盒等	EB 固化油墨	0~2%	97~100%
孔版印刷	溶剂型油墨	25~35%		UV 固化油墨	10~15%	30~75%
				水性油墨	约 5%	60~90%
复合	溶剂型胶粘剂	约 80%	纸品与 BOPP 等	水性胶粘剂	约 10%	87.5%

3.1.2 密封原料供应系统

采用密闭容器和管道调配、输送原料，减少原料贮存、配制及供应过程 VOCs 逸散。

3.1.3 建立 VOCs 废气收集系统

建立印刷、烘干和复合工序废气收集系统，增加 VOCs 废气的捕集率，减少无组织排放。

单张印刷企业应将车间密封，轮转印刷企业、金属印刷企业和凹印印刷企业应在所有 VOCs 排放点设立废气收集装置，保证 VOCs 废气捕集率不低于 95%。

3.2 VOCs 废气治理技术概述

工业固定污染源 VOCs 废气治理技术可分为回收和销毁两种方式。

回收是通过物理的方法，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气相污染物，主要有吸附、吸收、冷凝及膜分离法。回收的挥发性有机物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。

销毁主要是通过化学或生化反应，用热、光、催化剂和微生物等将有机化合物转变成为二氧化碳和水等无毒害或低毒害的无机小分子化合物，主要治理技术有直接焚烧、蓄热式直接焚烧、催化燃烧、蓄热式催化燃烧、生物法、光催化氧化、等离子体破坏等。

3.2.1 吸附法

吸附法是利用吸附剂（如活性炭、活性炭纤维、分子筛等）对废气中各组分选择性吸附的特点，将气态污染物富集到吸附剂上后再进行后续处理的方法，适用于低浓度有机废气的净化。典型工艺流程如图 2 所示。



图 2 吸附法处理 VOCs 废气工艺流程图

吸附法适用于处理各类印刷工艺的 VOCs 废气，但需要及时更换吸附剂，以保证治理设施的治理效率。设备初次投入成本较低，但运行费用较高，且产生危险固废。

吸附法通过原位再生手段，可与其他技术联用，如吸附-冷凝回收法，吸附-催化燃烧法等，提高治理效率，大大减少耗材成本和危险固废产生量。

3.2.2 吸附-冷凝回收法

吸附-冷凝回收法是利用吸附剂将废气中的有机物富集，饱和后用高温氮气、水蒸气、电加热等方法对吸附剂进行脱附再生，吸附剂再生后可循环利用，脱附出的有机物通过冷凝、油水分离等工艺分离回收，可实现资源的二次利用。

吸附-冷凝回收法具有治理效率高、吸附剂可循环利用、具有一定的经济效益以及适用面广等特点。其缺点是处理设备庞大，需要较高的设备投入，当处理体系中含有烟、粉尘、油等物质时，废气必须经过预处理；污染物种类复杂时，回收后的溶剂需要进一步处理才能使用。适用于 VOCs 废气组分单一，有回收价值的工艺废气。

目前常用的吸附剂再生技术有水蒸气再生、热气流（空气或惰性气体）再生及加热-降压再生。典型的水蒸气脱附再生-冷凝回收法工艺流程如图 3 所示。

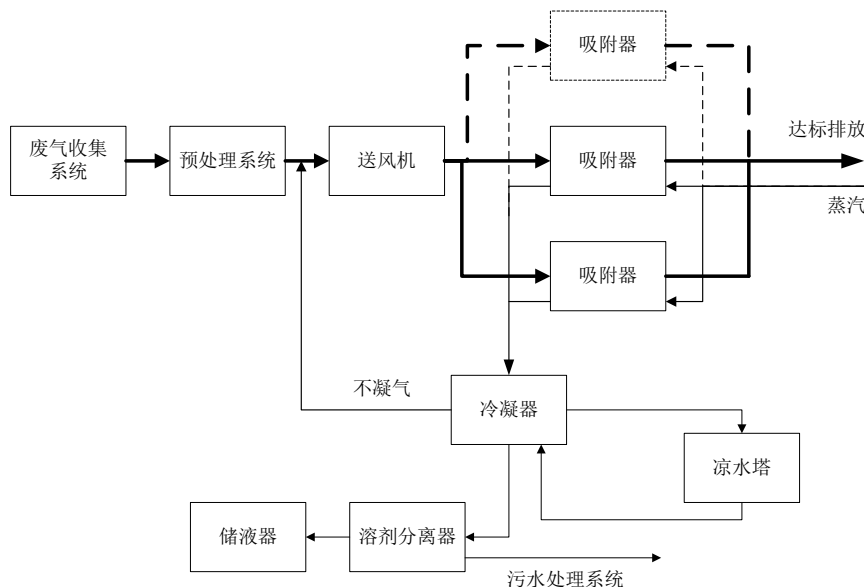


图 3 水蒸气再生-冷凝回收法处理 VOCs 废气工艺流程图

高温水蒸气直接与活性炭接触并加热炭层，吸附的 VOCs 在高温下被脱附随水蒸气一同排出，脱附后的气体经冷凝、油水分离等过程回收有机溶剂。此工艺的缺点是产生含有有机物的废水，需进一步处理达标后排放。

若采用热气流为脱附介质可避免产生含有有机物废水，但在高温条件下，炭层与富集后的脱附气存在引燃风险。

加热-降压再生法一般使用水蒸气间接加热炭层，避免炭层温度过高，可有效降低炭层引燃风险，并通过降压手段提高脱附效果，但设备初次投入成本较大。

吸附-冷凝回收法适用于 VOCs 浓度 $\geq 1000\text{mg/m}^3$ 的有机废气，适宜温度为 $0\sim 45^\circ\text{C}$ ，单套装置适用气体流量范围为 $10000\sim 150000\text{m}^3/\text{h}$ ，可用于处理使用溶剂型胶粘剂的复合车间产生的 VOCs 废气。吸附-冷凝回收设施的安裝与运行需满足《吸附法工业有机废气治理工程技术规范》（HJ 2026-2013）。

3.2.3 热力氧化法

热力氧化法包括直接焚烧、蓄热式直接焚烧、催化燃烧和蓄热式催化燃烧。直接焚烧法燃烧时温度约为 700°C ，持续处理需要废气中 VOCs 浓度较高，印刷工艺一般难以满足该条件；蓄热式直接焚烧法是采用直接换热的方法将燃烧尾气中的热量蓄积在蓄热体中，高温蓄热体直接加热待处理废气，具有良好的节能效果；催化燃烧法是将废气通过催化剂床层，在催化剂作用下使有机废气燃烧达到去除废气中有害物质的方法，由于催化剂的存在，催化燃烧的起燃温度约为 $250\sim 300^\circ\text{C}$ ，能耗远比直接焚烧法低，也较易实现；蓄热式催化燃烧法通常利用蜂窝状的陶瓷体作为蓄热体，将催化反应过程所产生的热能通过蓄热体储存并用以加热待处理废气，充分利用有机物燃烧所产生的热能。与常规催化燃烧法相比，蓄热式催化燃烧法可以大大降低设备能耗，主要应用于处理较低浓度（一般在 $500\sim 3000\text{mg/m}^3$ 之间）的有机废气。

热力氧化法与吸附法结合，可用于处理大风量、低浓度的 VOCs 废气，典型的吸附-催化燃烧法工艺流程如图 4 所示。低浓度 VOCs 废气经吸附器吸附-脱附后变为高浓度 VOCs 废气，再经催化燃烧装置处理后达标排放，产生的热能可回收利用。

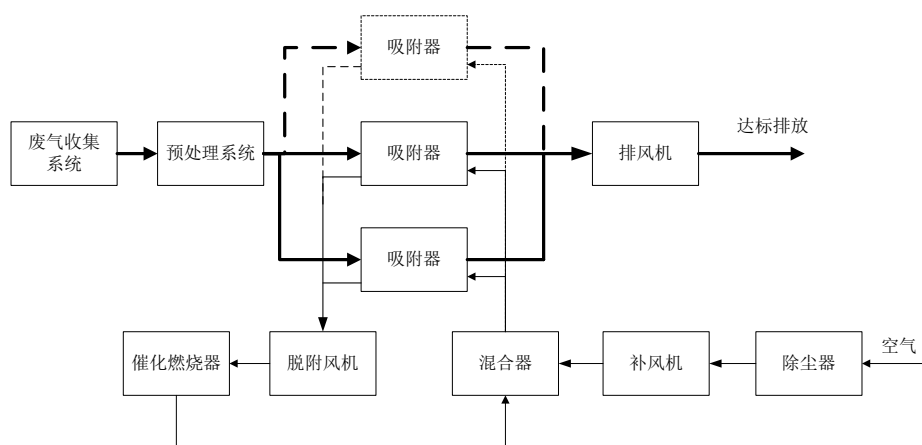


图 4 吸附-催化燃烧法处理 VOCs 废气工艺流程图

平版印刷、凸版印刷、凹版印刷、孔版印刷企业的印刷工艺段均可使用吸附-催化燃烧法，适宜处理温度为 $0\sim 45^\circ\text{C}$ ，VOCs 浓度范围为 $100\sim 2000\text{mg/m}^3$ 的有机废气，单套装置适用气体流量范围为 $10000\sim 180000\text{m}^3/\text{h}$ 。该治理技术的安裝与运行需满足《吸附法工业有机废气治理工程技术规范》（HJ 2026-2013）和《催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范》（HJ 2027-2013）。

3.2.4 低温等离子体法

低温等离子体法是通过高压放电，获得低温等离子体，即产生大量高能电子、离子和自由基等活性粒子可与各种污染物如 CO 、 HC 、 NO_x 、 SO_x 、 H_2S 、 RSH 等发生作用，转化为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 、 S 、 SO_2 等无害或低害物质，从而使废气得到净化。

等离子体反应器几乎没有阻力，系统的动力消耗非常低；装置简单，反应器为模块式结构，易于搬迁和安裝；不需要预热时间，可以即时开启与关闭；所占空间较小；抗颗粒物干扰能力强，对于油烟、油雾等无需进行过滤预处理。但要將不同的化学键打开，需要的能量不同，特别是对于混合气体的净化，有些分子容易被破坏并被彻底氧化，而有些分子则不易被破坏或者只是降解而未被彻底氧化，可能产生二次污染。

低温等离子体工艺流程如图 5 所示。

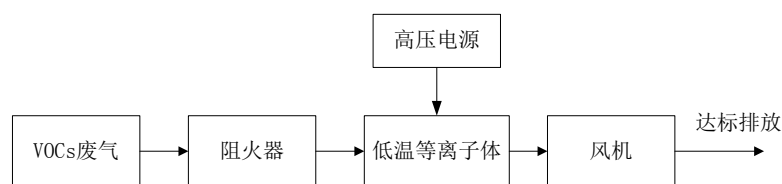


图 5 低温等离子体法处理 VOCs 废气工艺流程

低温等离子体法适用于排放低浓度 VOCs ($<500\text{mg}/\text{m}^3$) 的印刷企业，主要用于平版印刷、凸版印刷、凹版印刷、孔版印刷企业印刷工序有机废气的处理，要求废气排放温度 $<80^\circ\text{C}$ ，单套装置适宜气体流量范围为 $1000\text{-}60000\text{m}^3/\text{h}$ 。企业可根据实际排风量和污染物浓度选择低温等离子体治理设备。一般情况下，根据 VOCs 浓度不同，每 $10000\text{m}^3/\text{h}$ 风量的废气，等离子体治理设施的功率为 $20\sim 50\text{KW}$ 。当废气 VOCs 或流量较大时，可通过多套设备串联（并联）处理，必要时可在低温等离子体设施前安装水喷淋等废气预处理设施。

3.2.5 冷凝法

冷凝法是利用物质在不同温度下具有不同饱和蒸汽压的性质，降低系统温度或提高系统压力，使处于蒸汽状态的污染物从废气中冷凝分离出来的方法。冷凝法适用于高浓度有机废气的净化，经过冷凝后尾气仍然含有一定浓度的有机物，需进行二次低浓度尾气治理。

3.2.6 吸收法

吸收法是利用相似相溶原理，采用低挥发或不挥发液体为吸收剂，使废气中的有害组分被吸收剂吸收，使 VOCs 从气相转移到液相中，从而达到净化废气的目的。

吸收法适用于处理高压、低温、高浓度的 VOCs 废气，设施运行费用低，但吸收剂需定期更换，产生的废水需处理达标后排放或作为危险废物处理。

3.2.7 膜分离法

膜分离法是利用天然或人工合成的膜材料分离污染物的过程。该法是一种新型的高效分离方法，适合处理高浓度的有机废气。其基本的工艺过程为：有机废气首先进入压缩机压缩后冷凝，回收冷凝的有机物。不凝气进入膜分离单元分离为两股气体，低浓度气体直接排放，高浓度气体返回压缩机重新进行处理。

3.2.8 生物法

生物法指利用附着在反应器内填料上的微生物将废气中的污染物转化为简单的无机物（ CO_2 、 H_2O 和 SO_4^{2-} 等）和微生物细胞质的方法。该方法具有处理成本低、无二次污染的特点，在国内外得到了迅速发展，尤其适合于低浓度、大气量且宜生物降解的气体。

3.2.9 光催化氧化法

光催化氧化法主要是利用人工紫外线灯管产生的真空紫外光来活化光催化材料，氧化吸附在催化剂表面的 VOCs。真空紫外光（波长 $<200\text{nm}$ ，VUV）光子能量高，光催化材料在紫外光的照射下产生电子和空穴，激发出“电子-空穴”（一种高能粒子）对，进而生成极强氧化能力的羟基自由基（ $\bullet\text{OH}$ ）活性物质，羟基自由基（ $\bullet\text{OH}$ ）是光催化反应的主要活性物质之一，羟基自由基的反应能高于有机物中的各类化学键能，如：C-C、C-H、C-N、C-O、H-O、N-H 等，因而能迅速有效地分解挥发性有机物，再加上其它活性氧物质（ $\bullet\text{O}$ ， H_2O_2 ）的协同作用，其净化恶臭气体的效果更为迅速。光催化氧化与电化学、 O_3 、超声和微波等技术耦合可以显著提高对有机物的净化能力。目前光催化氧化法存在反应速率慢、光子效率低、催化剂失活和难以固定等缺点，在工业 VOCs 的净化中还未大规模应用。

3.3 印刷行业 VOCs 治理技术推荐

综合分析各项技术的优缺点和使用范围，结合广东省印刷行业 VOCs 排放特征，企业可采取的 VOCs 治理技术如表 3 所示。

表 3 印刷行业 VOCs 治理技术推荐

治理技术	单套装置适用气体流量范围 (m ³ /h)	适用 VOCs 浓度范围 (mg/m ³)	适宜废气温度范围 (°C)	适用生产工艺
吸附法	1000-60000	<200	0-45	各类印刷工艺
蓄热式直接焚烧法	<40000	1000~1/4LEL	<700	各类印刷工艺和使用溶剂型胶粘剂的复合工艺
吸附-冷凝回收法	10000-150000	1000-66250	0-45	使用溶剂型胶粘剂的复合工艺
吸附-催化燃烧法	10000-180000	100-2000	0-45	各类印刷工艺和使用溶剂型胶粘剂的复合工艺
低温等离子体法	1000-60000	<500	<80	各类印刷工艺
光催化氧化法	1000-80000	<1000	<90	各类印刷工艺
备注: LEL——VOCs 组分的爆炸极限下限				

根据印刷行业工艺特点及 VOCs 排放特征不同设定了六种典型工况, 如表 4 所示, 在此条件下对上述治理技术进行环境效益和经济成本分析。

表 4 评价工况设定

工艺类型	使用热固型油墨的平板印刷	使用醇溶性油墨的柔版印刷	凹版印刷		丝网印刷	覆膜
			水基油墨	溶剂型油墨		
废气风量 (m ³ /h)	10000	10000	10000	10000	10000	40000
废气中 VOCs 浓度 (mg/m ³)	100	100	100	100	100	2000
VOCs 成分分析	异丙醇含量接近 60%, 其余主要成分为醇、烷烃类	乙醇、异丙醇等	成分复杂, 包括丁酮、甲基异丁基酮、甲苯、异丙醇、乙醇、丙醇、乙酸乙酯	乙醇、乙酸乙酯	芳烃、异佛尔酮、醚类	主要为乙酸乙酯
年运行时间 (h)	5000	5000	5000	5000	5000	5000

印刷工艺和复合工艺由于产生的废气量、废气浓度和组成差别较大, 对治理技术的要求不同, 因此将按不同工艺对治理技术的环境效益和经济成本分开评价。

印刷工艺采用的吸附法以颗粒活性炭作为吸附剂为例, 低温等离子体法以电晕放电技术为例, 结果如表 5 所示。

表 5 印刷工艺废气典型 VOCs 治理技术的环境效益和成本分析

治理技术	吸附法	低温等离子体法	吸附—催化燃烧法	光催化氧化法
初次投入成本 (万元)	15	20	50	15
年运行费用(万 元)	30-50	10	10	7
年经济效益(万 元)	—	—	—	—
可达治理效率 (%)	50-80%	50-90%	≥95%	50-95%
存在问题	1、 活性炭需要及时更换, 否则治理效率大大降低 2、 监管存在较大问题 3、 活性炭质量影响治理效率 4、 吸附后产生危险固废 5、 对酮类物质去除效果差	1、 治理效率波动范围较大。 2、 可能存在二次 VOCs 污染。	1、 适用于 VOCs 浓度较大的工况。 2、 存在一定安全隐患。	1、 受污染物成分影响, 治理效率波动范围较大。 2、 催化剂易失活

适合复合工艺的吸附-冷凝回收法和吸附-催化燃烧法以活性炭纤维吸附剂为例, 对其环境效益和成本分析的结果如表 6 所示:

表 6 复合工艺废气典型 VOCs 治理技术的环境效益和成本分析

治理技术	活性炭纤维吸附-冷凝回收	活性炭纤维吸附—催化燃烧
初次投入成本 (万元)	280	70
年运行费用 (万元)	82	16
年经济效益 (万元)	120	—
三年总投入 (万元)	128	134
可达治理效率 (%)	90%	90%
存在问题	(1) 初次投入成本和运行费用较高 (2) 回收溶剂回用率有待提高 (3) 对覆膜二段、三段废气无明显经济效益	(1) 无经济效益 (2) 催化氧化技术不够成熟 (3) 存在二次污染 (4) 存在安全隐患
说明	ACF 装填量为 600kg, 两年更换一次	ACF 装填量为 1000kg, 三年更换一次

说明: 以上成本分析仅作为参考, 不同治理技术因设计不同成本将有一定的差异。

4 治理设施建设与监管要求

4.1 总体要求

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

生产企业应把治理设施作为生产系统的一部分进行管理, 治理设施应先于产生废气的生产工艺设备开启、后于生产工艺设备停机, 并实现联动控制。经过治理后的废气排放应符合广东省《印刷行业挥发性有机化合物排放标准》(DB44/815-2010) 的规定, 治理过程避免产生二次污染。治理设施噪声控制应

符合《工业企业噪声控制设计规范》(GBJ 87-85)和《工业企业厂界环境噪声排放标准》(GB 12348-2008)的规定。

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

4.2 废气收集设施建设要求

轮转印刷企业必须在印刷点位安装集气罩,集气罩口应处于微负压状态,气体流速不低于 0.5m/s,保证涂墨及干燥过程产生的 VOCs 能被有效捕集;

使用溶剂型油墨的单张印刷企业应密封印刷车间。换气风量根据车间大小确定,要求废气捕集率不低于 95%;;

无集中供墨系统的企业,应规范油墨、稀释剂、润版液、清洗剂等含 VOCs 原辅材料的使用,限定区域存放,生产过程及生产间歇均应保持密封。

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

废气收集系统应保证与生产同时正常运行;

废气收集系统材质应防腐防锈,定期维护,存在泄露时需及时修复。

4.3 废气采样口建设要求

治理设施应在废气处理前后设置永久性采样口,采样口的设置应符合《气体参数测量和采样的固定位装置》(HJ/T 1-92)要求。

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

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

4.4 废气治理设施建设要求

4.4.1 吸附法设施建设要求

吸附法可用于各类印刷工艺有机废气治理。废气中 VOCs 浓度不宜高于 200mg/m³。

吸附设施的风量按照最大废气排放量的 120% 进行设计,有机废气处理效率需达到 90% 以上,排气筒的设计应满足 GB 50051-2013 的规定。

吸附剂可选择颗粒活性炭、蜂窝活性炭、活性炭纤维和分子筛等。

蜂窝活性炭和蜂窝分子筛的横向强度应不低于 0.3MPa,纵向强度应不低于 0.8MPa,蜂窝活性炭的 BET 比表面积应不低于 750m²/g,蜂窝分子筛的 BET 比表面积应不低于 350m²/g。

活性炭纤维毡的断裂强度应不小于 5N(测试方法按照 GB/T 3923.1-1997 进行),BET 比表面积应不低于 1100m²/g。

选定吸附剂后,吸附床层的有效工作时间与吸附剂用量,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。

采用纤维状吸附剂时,吸附单元的压力损失宜低于 4kPa;采用其他形状吸附剂时,吸附单元的压力损失宜低于 2.5kPa。

固定床吸附装置吸附层的气体流速应根据吸附剂的形态确定。采用颗粒状吸附剂时,气体流速宜低于 0.60m/s;采用纤维状吸附剂(活性炭纤维)时,气体流速宜低于 0.15m/s;采用蜂窝状吸附剂时,气体流速宜低于 1.20m/s。

对于采用蜂窝状吸附剂的移动式吸附装置,气体流速宜低于 1.20m/s;对于采用颗粒状吸附剂的移动床和流化床吸附装置,吸附层的气体流速应根据吸附剂的用量、粒度和体密度等确定。

吸附设施的前后开设永久采样口，对设施实际处理效果进行监控。

明确吸附剂更换周期，更换后的吸附剂应交由有资质的公司处理。

4.4.2 吸附-冷凝回收法设施建设要求

吸附-冷凝回收法适用于使用溶剂型胶粘剂复合工艺的有机废气治理。治理设施的风量按照最大废气排放量的 120% 进行设计，废气治理效率达到 90% 以上，溶剂回收率达到 80% 以上。排气筒的设计应满足 GB 50051-2013 的规定。

吸附剂可选择颗粒活性炭、蜂窝活性炭、活性炭纤维和分子筛等，吸附剂的选择参见 4.3.1 中相关要求。

吸附剂再生可选择水蒸气脱附再生、热气流（空气或惰性气体）脱附再生及加热-降压脱附再生。使用水蒸气脱附再生时，水蒸气的温度宜低于 140℃。当使用热气流脱附再生时，对于活性炭和活性炭纤维吸附剂，热气流温度应低于 120℃；对于分子筛吸附剂，热气流温度宜低于 200℃。含有酮类等易燃气体时，不得采用热空气脱附再生。当使用加热-降压脱附再生时，应使用热空气或热蒸汽为热源。高温再生后的吸附剂应降温后使用。

当采用水蒸气脱附再生时，煤质颗粒活性炭的性能应满足 GB/T 7701.2-2008 的要求，且丁烷工作容量（测试方法参见 GB/T 20449-2006）应不小于 8.5g/dl，BET 比表面积应不小于 1200m²/g。采用非煤质颗粒活性炭作吸附剂时可参照执行。

当采用热空气脱附再生时，煤质颗粒活性炭的性能应满足 GB/T 7701.5-1997 的要求，采用非煤质活性炭作吸附剂时可参照执行。颗粒分子筛的 BET 比表面积应不低于 350m²/g。

当采用加热-降压脱附再生时，煤质颗粒活性炭的性能应满足 GB/T 7701.2-2008 的要求，且丁烷工作容量（测试方法参见 GB/T 20449-2006）应不小于 12.5g/dl，BET 比表面积应不小于 1400m²/g。采用非煤质颗粒活性炭作吸附剂时可参照执行。

脱附后气流中有机物的浓度应严格控制在其爆炸极限下限的 25% 以下。气体通过冷凝处理，回收有机溶剂，不凝气应引入吸附装置进行再次吸附处理。

水蒸气脱附工艺解吸气体经冷凝回收有机溶剂后，产生的废水需处理达标后方可排放。

治理设施安全措施应符合《吸附法工业有机废气治理工程技术规范》（HJ 2026-2013）中关于安全措施的规定。

4.4.3 吸附—催化燃烧法设施建设要求

吸附-催化燃烧法适用于各类印刷工艺和复合工艺的有机废气治理。治理设施的风量按照最大废气排放量的 120% 进行设计，治理效率达到 90% 以上，排气筒的设计应满足 GB 50051-2013 的规定。

废气吸附阶段可选用各种类型活性炭或其它吸附材料作为吸附剂，浓缩后废气的混合爆炸极限应低于废气中最易爆组分爆炸极限下限的 25%。

进入催化燃烧装置前废气中的颗粒物含量高于 10mg/m³ 时，应采用过滤等方式进行预处理。

催化剂的工作温度应低于 700℃，并能承受 900℃ 短时间高温冲击。设计工况下催化剂使用寿命应大于 8500h，蓄热式催化燃烧装置中蓄热体的使用寿命应大于 24000h。

催化燃烧装置的设计空速宜大于 10000h⁻¹，但不应高于 40000h⁻¹。催化燃烧装置的压力损失应低于 2kPa。

燃烧过程产生的热量应进行回收，热能回收效率不得低于 35%。

治理设施安全措施应符合《吸附法工业有机废气治理工程技术规范》（HJ 2027-2013）中关于安全措施的规定。

4.4.4 低温等离子体法设施建设要求

低温等离子体法可用于各类印刷工艺的有机废气治理，废气中 VOCs 浓度不宜高于 500mg/m³。

对于高浓度或大风量的废气排放口，需要采取多级处理的方式，保证足够的停留时间。

治理设施的风量按照最大废气排放量的 120% 进行设计，治理效率达到 90% 以上，排气筒的设计应满足 GB 50051-2013 的规定。

治理设施应根据实际生产状况，按治理设施设计要求定期维护。

4.4.5 蓄热式直接焚烧法设施建设要求

蓄热式直接焚烧法适用于各类印刷工艺和复合工艺的有机废气治理。治理设施的风量按照最大废气排放量的 120% 进行设计，治理效率达到 97% 以上，排气筒的设计应满足 GB 50051-2013 的规定。

进入催化燃烧装置的废气中有机物的浓度应低于其爆炸极限下限的 25%，废气浓度、流量和温度应稳定，不宜出现较大波动。

蓄热体的使用寿命应大于 24000h。

蓄热式直接焚烧装置换向阀的泄漏率应低于 0.2%。

4.5 管理要求

4.5.1 企业管理要求

治理设施的管理应纳入生产管理中，配备专业管理人员和技术人员，并对其进行培训，使管理和运行人员掌握治理设备及其它附属设施的具体操作和应急情况下的处理措施。

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

企业应建立治理工程运行状况、设施维护等的记录制度，主要维护记录内容包括：

- (1) 治理装置的启动、停止时间；
- (2) 吸附剂、吸收剂、过滤材料、催化剂等的质量分析数据、采购量、使用量及更换时间；
- (3) 治理装置运行工艺控制参数，至少包括治理设备进、出口浓度和吸附装置内温度；
- (4) 主要设备维修情况；
- (5) 运行事故及维修情况；
- (6) 定期检验、评价及评估情况；
- (7) 吸附回收工艺中的危险废物、污水及副产物处置情况。
- (8) 由于紧急事故或设备维修等原因造成治理设备停止运行时，应立即报告当地环境保护行政主管部门。

4.5.2 环保部门监管要求

检查企业与治理设备相关的各项规章制度，以及运行、维护和操作规程，核查治理设施运行过程的维护记录和台账。

应核查治理设施耗材（吸附剂、吸收剂、过滤材料、催化剂等）的流转记录。包括采购记录（含采购时间、采购量及质量分析数据）、更换时间与更换量的维护记录。

按照治理设施使用要求和操作规程，依据国家及地方相关标准，对治理设施进行定期监测，评估其治理效率。

核查治理过程产生的危险废物与二次污染物是否得到有效处置。