

广东省人造石制造行业挥发性有机物排  
放标准  
编制说明

（征求意见稿）

《人造石制造行业挥发性有机物排放标准》编制组

二〇二三年九月

# 目 录

项目背景.....	1
1.标准制定的必要性和工作过程.....	2
1.1 标准制定的必要性.....	2
1.2 标准制定的工作过程.....	3
1.3 标准制定原则.....	5
1.4 标准制定的政策依据.....	6
1.5 标准制定的总体思路及技术路线.....	6
1.5.1 标准制定的总体思路 .....	6
1.5.2 标准制定的技术路线 .....	8
2. 人造石行业概况.....	9
2.1 人造石行业的分类.....	9
2.1.1 人造石按生产种类分类 .....	9
2.1.2 人造石按生产工艺分类 .....	10
2.2 人造石生产工艺 VOCs 排放特点分析.....	11
2.3 人造石生产过程使用的有机原辅料.....	12
2.4 有机废气收集效率.....	13
2.5 常见工业 VOCs 治理技术.....	15
2.5.1 吸附技术 .....	16
2.5.2 吸收技术 .....	17
2.5.3 吸附回收技术 .....	18
2.5.4 冷凝回收技术 .....	18
2.5.5 膜分离技术 .....	18
2.5.6 热力氧化技术 .....	19
2.5.7 生物技术 .....	20
2.5.8 光催化氧化技术 .....	20
2.5.9 等离子体破坏技术 .....	21
2.6 人造石行业常见 VOCs 治理技术关键参数.....	22
2.6.1 吸附技术 .....	22
2.6.2 光催化技术 .....	24
2.6.3 吸收技术 .....	25
2.7 人造石制造行业成分谱 .....	26
3. 国内外相关标准情况.....	26
3.1 国内相关标准情况.....	27
3.1.1 人造石行业相关标准概况 .....	27
3.1.2 恶臭污染物排放标准 .....	28

3.1.3 其他行业 VOCs 相关标准概况 .....	28
3.2 国外相关标准情况.....	29
4. 标准控制内容及形式.....	30
4.1 标准适用范围 .....	30
4.2 污染源界定与时段划分 .....	30
4.3 确定排放控制的 VOCs 种类 .....	31
4.4 控制排放的形式 .....	31
4.5 标准限值的确定 .....	32
4.6 监测方法说明 .....	55
5. 实施效益分析.....	56
5.1 标准实施环境效益分析.....	56
5.1.1 源头控制方面 .....	56
5.1.2 过程控制方面 .....	57
5.2 对总量削减的贡献.....	58
5.3 实施本标准的环境效益和经济技术分析.....	58
5.3.1 稳定达标需要的总投资、年运行费用 .....	58
5.3.2 标准实施后企业产品增加的成本 .....	59
6. 采用国际标准和国外先进标准的程度.....	59
7. 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系.....	60

## 项目背景

挥发性有机化合物（Volatile Organic Compounds，简称 VOCs）是指在常温下饱和蒸气压大于 70Pa、常压下沸点在 50~260℃以内的有机化合物，包括了饱和烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、醇类、醛酮类等物质。大部分 VOCs 均有毒性，长期接触会对人体造成严重影响，甚至具有“致畸、致变和致癌”作用。大多数 VOCs 具有较强大气化学反应活性，排放到大气对流层和平流层中会与其他污染物发生大气化学反应，生成二次气溶胶、臭氧等二次污染物，形成光化学烟雾。值得关注的是，VOCs 是我国大气关键污染物 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 的重要前体物，控制 VOCs 的排放将有利于控制 O<sub>3</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 浓度，减少大气复合型污染。大气中 VOCs 污染的主要人为来源包括交通、工业生产、工业燃烧、生物质燃烧等，有关研究表明，未来我国工业污染源的 VOCs 排放总量将呈现大幅度增长的趋势，成为排放贡献最大人为源之一。目前，关于工业生产工艺 VOCs 排放特征的相关研究有很多，大量研究者建立了不同行业 VOCs 工业源成分谱，研究了不同工业行业的 VOCs 排放特征，测量了石化行业、表面涂装行业、印刷电路板企业、电子产品加工制造业、印刷业、粘胶纤维制造业和表面涂装行业的 VOCs 组分。

人造石行业是广东省的特色行业，据不完全统计，人造石企业中 80% 的企业为岗石生产企业，主要集中在福建的南安和广东的佛山、肇庆、云浮等地；20% 的石英石生产企业主要集中在广东省。我国人造石年生产能力约为 12 亿平方米，广东省仅云浮市人造石产业生产能力就占比约 11%，云浮市是中国三大石材基地之一。根据海关资料显示，美国是中国人造石的最大出口市场，其中，广东占据了 70% 以上的人造石出口份额。人造石生产过程中会产生大量的 VOCs，以云浮市为例，人造石行业占该市工业源 VOCs 排放量的 70% 以上。

人造石，是以高分子聚合物，或水泥，或两者混合物为粘合材料，以天然石材碎（粉）料，或天然石英石（砂粉）等为主要原材料，加入胶黏剂、固化剂、助剂、颜料等，经搅拌混合、凝结固化等工序复合而成的材料，主要包括人造石英石、人造岗石和人造石实体面材等产品。人造石在投料、搅拌、倒模和固化等工序过程中因为使用大量不饱和聚酯树脂、有机助剂等会产生含苯乙烯的 VOCs 等污染物，直接影响厂区、周边环境的空气质量及人群的健康。其中，人造石行

业排放的苯乙烯是典型的恶臭物质，臭气扰民问题严重。但是对于人造石制造行业的 VOCs 污染排放研究尚不足，国家与我省均缺失该行业 VOCs 排放标准。

## 1.标准制定的必要性和工作过程

### 1.1 标准制定的必要性

挥发性有机物（Volatile organic compounds，简称 VOCs）是城市大气中细颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）和臭氧（O<sub>3</sub>）形成的关键前体物，对大气环境和人体健康造成一定的潜在危害。从 2015—2019 年的空气质量统计数据看，广东省以臭氧为首要污染物的天数超过了细颗粒物，成为影响广东省空气质量的主要问题，而挥发性有机物则是生成臭氧的主要前体物，是目前广东省大气污染防治的重点。

目前，广东省针对行业 VOCs 排放管理的相关标准有家具制造业（DB44/814-2010）、制鞋业（DB44/817-2010）、集装箱制造（DB44/1837-2016）、包装印刷业（DB44/815-2010）、表面涂装（汽车制造业）（DB44/816-2010）以及正在进行制定中的《电子设备制造业挥发性有机化合物排放标准》和《电子工业挥发性有机物排放标准》等，然而作为具有广东明显特色的行业——人造石制造业目前却没有任何相关的 VOCs 排放管理标准。不同行业 VOCs 排放特征（如排放浓度、物质光化学活性等）具有显著差异，其排放控制要求在不同行业应有所区别，因此必须根据行业排放特征制订相应的排放控制标准。分析问题及原因，主要可概括为以下三点：

#### （1）是应对空气质量改善，促进工业源 VOCs 减排的重要途径

现有的广东省地方标准《大气污染物排放限值》（DB44/27-2001）发布时间较早，原限值要求相对目前空气环境质量来说严重偏低，未能有效满足广东省目前有关人造石制造业 VOCs 排放管理及日益严格的空气质量管理要求，亟须进行人造石制造业挥发性有机物综合排放标准的制定。该标准的制定能有效地减少广东省内人造石行业 VOCs 无序、粗放式的排放现象，尤其是有效削减人造石制造业 VOCs 排放量，符合《“十三五”节能减排综合工作方案》（国发〔2016〕74 号）下达的 VOCs 减排工作任务要求。

#### （2）是完善 VOCs 标准体系，提升环境管理水平的重要手段

由于人造石行业有机废气排放标准的缺失，行业内生产企业缺少专业的排放

控制依据,生产过程管理和末端治理技术选择随意性较大,治理技术适用性较低,容易造成治理工程难以实现长期稳定达标运行。根据标准编制组前期研究显示,广东省内人造石企业生产过程 VOCs 排放及末端治理情况不容乐观,绝大部分人造石企业树脂添加、搅拌及布料方式较为粗放,无密闭与废气收集措施,无组织散逸较为严重,产生的大量 VOCs 未经治理直接排放到大气环境中,尤其是人造石行业较为集中的云浮市、肇庆市和佛山市。因此,为完善我省行业环境标准体系建设,提升人造石行业 VOCs 污染控制管理能力,制定专门针对人造石行业的 VOCs 排放控制标准是十分有必要的。

### **(3) 推动行业技术革新,促进行业可持续发展的重要举措**

目前,广东省人造石行业以中小企业居多,规模小,技术水平参差不齐,环境保护和污染治理的能力与投入有限。加之目前国家和广东省的大气污染物综合排放标准对该行业 VOCs 控制力度不够,不能有效促进人造石行业企业提升环保技术和治理水平。因此,通过制定专门的人造石行业的 VOCs 排放标准,既可以自动淘汰部分规模小、污染严重、技术水平低下的人造石行业中小企业,又有利于推动整个行业的技术集成、升级和进步,促进行业持续健康发展。

## **1.2 标准制定的工作过程**

标准编制组自 2017 年以来一直从事人造石行业 VOCs 排放综合整治,包括源清单的建立、排放成分谱的分析、VOCs 的排放水平、污染物控制技术水平及生产过程中环保管理的方式、方法等,对人造石行业生产工艺过程、VOCs 排放特征等较为熟悉。2018—2019 年,标准编制组对当前广东省落实《广东省打好污染防治攻坚战三年行动计划(2018—2020 年)》(粤办发〔2018〕29 号)和《广东省挥发性有机物(VOCs)整治与减排工作方案(2018—2020 年)》(粤环发〔2018〕6 号),严格实施工业源 VOCs 排放监管,持续保证综合整治与减排效果等工作中存在的技术难点和管控要求进行了调研,针对广东省典型城市人造石行业的 VOCs 排放现状、控制水平、组分特征、监管形式等进行了现场调查和现场监测。其中 2017 年 9-10 月持续对云浮市典型人造石企业进行了现场调研以及选取部分企业进行监测,采用 SUMMA 采样,GC-MS 分析方法建立人造石行业 VOCs 排放成分谱及 VOCs 排放清单。

2020年2月，广东省生态环境厅下达了制定《广东省人造石制造行业挥发性有机物排放标准》的编制任务。2020年3月-6月，广东环境保护工程职业学院受广东省生态环境厅委托，承担《广东省人造石制造行业挥发性有机物排放标准》的编制任务。标准编制组基于前期已有研究，根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定，检索、查询和收集了中国学术期刊网络出版总库、国家标准、外省地方标准及有关行业挥发性有机物排放标准等；检索了国际标准化组织、美国、欧盟等国外相关标准，了解目前人造石制造业挥发性有机物排放控制标准情况，结合拟定的制定思路，编写广东省人造石制造行业挥发性有机物排放标准开题报告。

2020年7-8月开展省内13家典型人造石企业VOCs排放现状、控制水平和组分特征工作；2020年12月开展云浮辖区6家典型人造石企业VOCs排放现状、控制水平和组分特征工作；2021年9-11月开展云浮辖区22家典型人造石企业VOCs“一企一策”整治核实评估、VOCs产排量核算和现场快速测定工作；2022年12月开展云浮辖区10家典型人造石企业VOCs绩效分级、深度治理手册编制和现场快速测定工作。

2023年3-9月开展典型人造石企业NMHC有组织排放监测。同时结合广东省内外人造石行业协会研讨交流，基于现场调研情况以及监测结果，确定标准限值，并编写标准技术文本（草案）和广东省人造石制造行业挥发性有机物排放标准编制说明，具体企业现场调研及监测工作过程见表1.2-1，涉及现场调研的企业总数为86家次。

表 1.2-1 标准制定过程企业现场调研及监测工作时间轴

时间轴	企业简称		工作内容	监测与否
2017.9-10	企业 1#	企业 13#	VOCs 排放现状、控制水平、组分特征	部分企业进行监测
	企业 2#	企业 14#		
	企业 3#	企业 15#		
	企业 4#	企业 16#		
	企业 5#	企业 17#		
	企业 6#	企业 18#		
	企业 7#	企业 19#		
	企业 8#	企业 20#		
	企业 9#	企业 21#		
	企业 10#	企业 22#		
	企业 11#	企业 23#		
	企业 12#	企业 24#		

时间轴	企业简称		工作内容	监测与否
2020.7-8	企业 1#	企业 7#	VOCs 排放现状、 控制水平、组分 特征	部分企业进行 监测
	企业 2#	企业 8#		
	企业 3#	企业 9#		
	企业 4#	企业 10#		
	企业 5#	企业 11#		
	企业 6#	企业 12#		
	企业 13#			
2020.12	企业 1#	企业 4#	同上	全部企业进行 监测
	企业 2#	企业 5#		
	企业 3#	企业 6#		
2021.9-11	企业 1#	企业 12#	VOCs“一企一策” 整治核实评估、 VOCs 产排量核 算、现场快速测 定	部分企业进行 监测
	企业 2#	企业 13#		
	企业 3#	企业 14#		
	企业 4#	企业 15#		
	企业 5#	企业 16#		
	企业 6#	企业 17#		
	企业 7#	企业 18#		
	企业 8#	企业 19#		
	企业 9#	企业 20#		
	企业 10#	企业 21#		
	企业 11#	企业 22#		
2022.12	企业 1#	企业 6#	VOCs 绩效分级、 深度治理手册编 制、现场快速测 定	部分企业进行 监测
	企业 2#	企业 7#		
	企业 3#	企业 8#		
	企业 4#	企业 9#		
	企业 5#	企业 10#		
2023.3-4	企业 1#	企业 7#	GC-FID 和催化氧 化-FID 两种方法 进行 NMHC 监测	全部企业进行 监测
	企业 2#	企业 8#		
	企业 3#	企业 9#		
	企业 4#	企业 10#		
	企业 5#	企业 11#		
	企业 6#			

### 1.3 标准制定原则

(1) 技术经济可行性原则。以人造石行业现有成熟的、经济合理的污染治理措施和技术为依托，确定标准值及有关技术要求。

(2) 时段分类原则。标准区别对待新源与现有源，现有源的标准宽于新源，但经过若干年的技术革新与改造，应在要求年限达到新源的排放标准。



(3) **总量控制原则**。浓度控制和总量控制相结合、全过程控制，以负荷控制为主，设置相应的浓度指标值。

(4) **可操作性原则**。提出的监测方法在实际应用中应具有可操作性，满足各项方法特性指标的要求，使标准的监测方法和评价方法配套。

(5) **特殊性原则**。标准在制定过程中，是通过了解广东省人造石制造业的发展趋势和环保现状，有选择性地吸收国外、其他相关地方标准中先进的部分。紧密结合我省的实际情况、环境特征、经济技术条件来制定广东省的地方标准。

(6) **科学性原则**。标准的制定要反映生产实践和科研成果的统一，在进行广泛的调研和科学验证的基础上，以充分的监测数据为依据来制定，真正为实现人造石制造业挥发性有机废气污染控制服务。

## 1.4 标准制定的政策依据

2016 年 9 月，广东省环境保护厅印发实施的《广东省环境保护“十三五”规划》要求稳步推进重点行业、重点污染物、重点区域流域污染排放标准的制订、修订，不断完善地方标准体系，加强环境标准实施评估。

2018 年 4 月，广东省环境保护厅等 5 家单位联合印发实施的《广东省挥发性有机物（VOCs）整治与减排工作方案（2018—2020 年）》（粤环发〔2018〕6 号）提出完善 VOCs 法规及标准体系的要求，明确了制定并出台 VOCs 综合整治法规，细化各领域 VOCs 管理要求。

2018 年 12 月 29 日，广东省人民政府印发了《广东省打赢蓝天保卫战实施方案（2018—2020 年）》（粤府〔2018〕128 号），下达了“完善 VOCs 防治政策标准”“研究制定重点工业行业 VOCs 排放标准”的要求。

2019 年 6 月，生态环境部印发《重点行业挥发性有机物综合治理方案》（环大气〔2019〕53 号）提出应完善标准体系，鼓励地方制定更加严格的地方排放标准。并明确提出对于苯乙烯等臭氧前体物已被纳入“重点控制的 VOCs 物质”名录，应深入实施精细化管控，而人造石行业 VOCs 排放则以苯乙烯组分为主。

## 1.5 标准制定的总体思路及技术路线

### 1.5.1 标准制定的总体思路

(1) 明确本标准的适用范围。

(2) 划分现有源和新源，均自标准实施之日执行污染源排放标准。

(3) 规定了人造石制造企业原辅材料的储存和使用、主要 VOCs 排放工艺环节要遵守的技术要求和环境管理要求。

(4) 本标准提出了统一的 VOCs (NMHC) 标准监测方法。

1.5.2 标准制定的技术路线

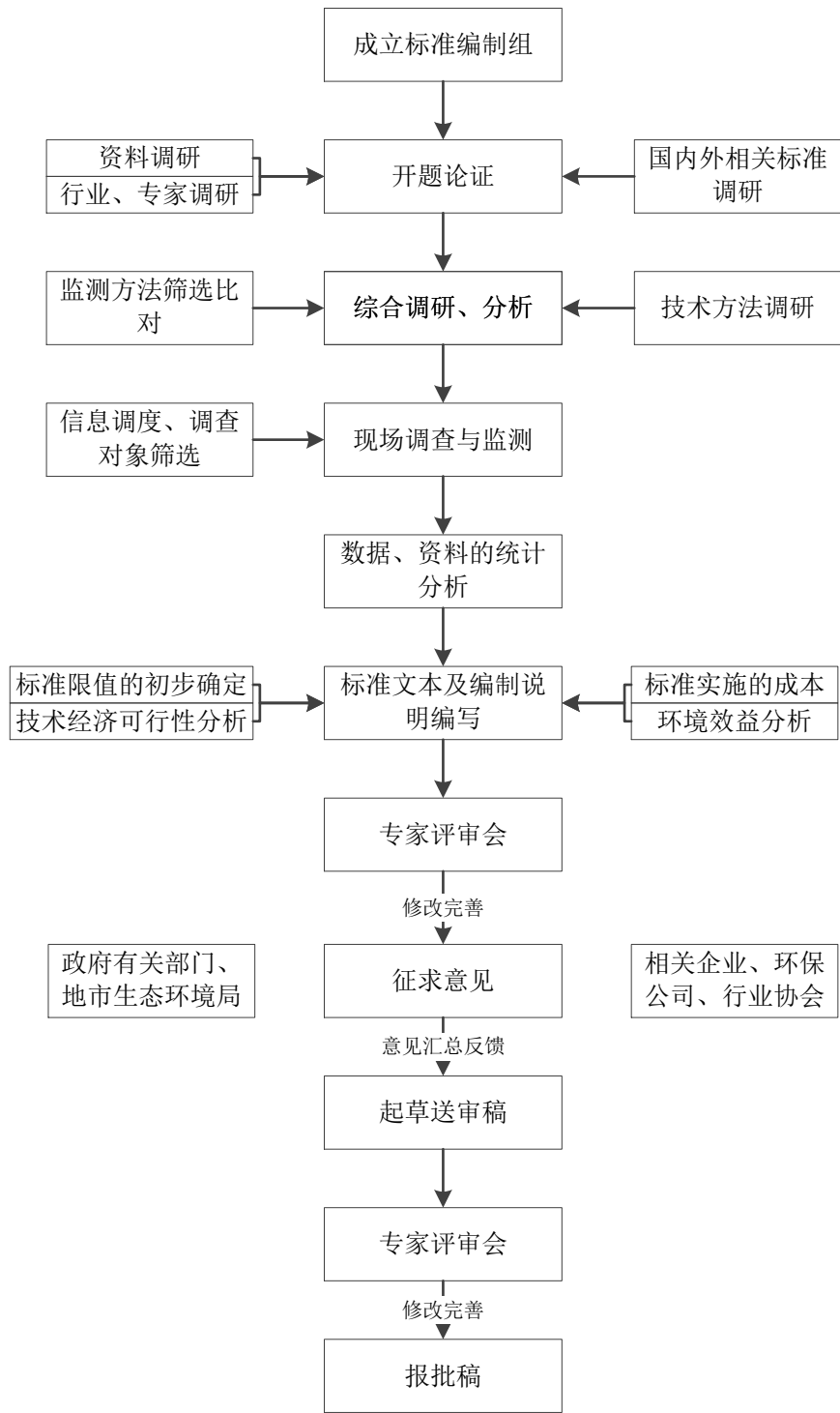


图 1-1 技术路线流程图示意图

本标准的编制采取收集情报资料和现场调查与监测相结合的方法，从广东省人造石制造行业的实际情况着手，在综合分析环境管理部门的政策法规、管理目

标和现场监测数据的基础上确定标准限值，首先，分析国家和广东省有关人造石工业或部门环境管理的政策法规、管理目标、产业政策、技术政策、发展规划与预测。

然后，通过对人造石行业基本状况和重点污染源排放及其控制技术和水平的调研，分析研究受控工艺或设施，识别污染因子、评估控制技术；分析排放限值依据和技术经济可行性；研究提出实施本标准的有关技术、管理规定、实施条件、配套保障等措施；分析预测本标准实施后的成本—环境效益。在此基础上，编制《广东省人造石制造行业挥发性有机化合物排放标准（标准草案）》《广东省人造石制造行业挥发性有机化合物排放标准编制说明（初稿）》。

最后，将各单位对“征求意见稿”的意见汇总、整理，并提出处理意见；对于重大问题和分歧较大的问题，召开会议听取意见，进行沟通讨论。在征求意见稿的基础上，编制《广东省人造石行业挥发性有机化合物排放标准送审稿》《广东省人造石行业挥发性有机化合物排放标准编制说明》，技术路线如图 1-1 所示。

## 2. 人造石行业概况

### 2.1 人造石行业的分类

人造石的种类繁多，根据我国目前人造石市场的情况，结合人造石制造行业的特点，参照相关标准，对人造石按照生产种类和生产工艺等两个方面进行如下分类。

#### 2.1.1 人造石按生产种类分类

2013 年 9 月 1 日实施的建筑行业标准《人造石》（JC/T 908-2013）中，将人造石定义为：以高分子聚合物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，主要包括人造石实体面材、人造石英石和人造岗石等产品，人造石按生产种类可以划分为以下四种类型。

##### （1）树脂型人造石材

树脂型人造石材是以不饱和聚酯树脂为胶结剂，与天然大理石碎石、石英砂、

方解石、石粉或其他无机填料按一定的比例配合，再加入催化剂、固化剂、颜料等外加剂，经混合搅拌、固化成型、脱模烘干、表面抛光等工序加工而成。使用不饱和聚酯的产品光泽好、颜色鲜艳丰富、可加工性强、装饰效果好;这种树脂粘度低，易于成型，常温下可固化。成型方法有振动成型、压缩成型和挤压成型。室内装饰工程中采用的人造石材主要是树脂型的。

### (2) 复合型人造石材

复合型人造石材采用的粘结剂中，既有无机材料，又包括有机高分子材料。其制作工艺是：先用水泥、石粉等制成水泥砂浆的坯体，再将坯体浸于有机单体中，使其在一定条件下聚合而成。对板材而言，底层用性能稳定而价廉的无机材料，面层用聚酯和大理石粉制作。无机胶结材料可用快硬水泥、普通硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、粉煤灰水泥、矿渣水泥以及熟石膏等。有机单体可用苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯、丙烯腈、丁二烯等，这些单体可单独使用，也可组合使用。复合型人造石材制品的造价较低，但它受温差影响后聚酯面易产生剥落或开裂。

### (3) 水泥型人造石材

水泥型人造石材是以各种水泥为胶结材料，砂、天然碎石粒为粗细骨料，经配制、搅拌、加压蒸养、磨光和抛光后制成的人造石材。配制过程中，混入色料，可制成彩色水泥石。水泥型石材的生产取材方便，价格低廉，但其装饰性较差。水磨石和各类花阶砖即属此类。

### (4) 烧结型人造石材

烧结型人造石材的生产方法与陶瓷工艺相似，是将长石、石英、辉绿石、方解石等粉料和赤铁矿粉，以及一定量的高岭土共同混合，一般配比为石粉 60%，粘土 40%，采用混浆法制备坯料，用半干压法成型，再在窑炉中以 1000℃左右的高温焙烧而成。烧结型人造石材的装饰性好，性能稳定，但需经高温焙烧，因而能耗大，造价高。

## 2.1.2 人造石按生产工艺分类

人造石行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；人造石英石则指由 90% 以上的天然石英和 10% 左右的色料、树脂和其它调节粘接、固化等的添加剂组成，经过负压真空、高频振动成型，加热固化（温度高低是根据固化剂的种类而定的生产方法加工而成的板材，产品见图 2.1.2-1。本研究结合现场调研实际情况将人造石行业按照上述分类，即分为人造岗石和人造石英石。



图 2.1.2-1 人造岗石（a）和人造石英石（b）产品

## 2.2 人造石生产工艺 VOCs 排放特点分析

人造岗石制造主要工艺如图 2.2-1 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。绝大多数人造岗石企业的产品规格为  $2.7\text{m} \times 1.8\text{m} \times 0.9\text{m}$ ，每块约重十吨。投料及搅拌工序易产生粉尘，车间粉尘弥漫，绝大多数企业树脂添加、搅拌方式粗放，无任何密闭与废气收集，车间弥漫着浓烈的苯乙烯气味。

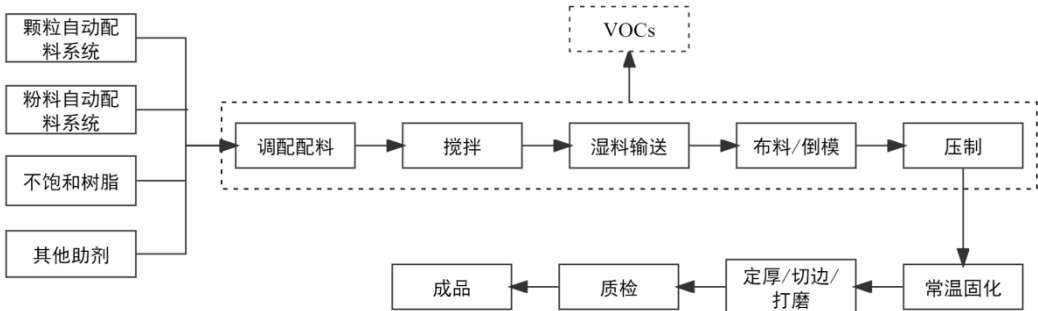


图 2.2-1 人造岗石生产工艺流程图

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 2.2-2 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。

一般情况下，石英石生产现场环境比岗石生产现场相对较好，但同样环境问题较为严重，如废气管道无明显标识、生产车间粉尘飞扬、搅拌和布料无密闭，有机废气收集效率低，无组织排放现象严重，车间苯乙烯味道强烈。其 VOCs 产生工序与人造岗石类似，不同之处在于搅拌和固化过程，人造英石由于以压板的形式生产，因而其单次搅拌的辅料量较少，搅拌时间较短，不饱和树脂固化所需的时间较短，VOCs 挥发相对较少；而人造岗石以荒料的形式生产（规格：2.7m×1.8m×0.9m），单块约重 10 吨，单次搅拌的辅料量较大，单次搅拌时间较长，约需 40min 左右，VOCs 挥发相对较为严重。

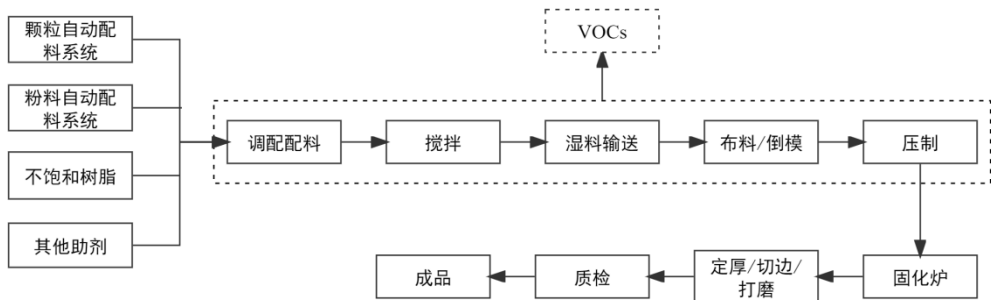


图 2.2-2 人造石英石生产工艺流程图

### 2.3 人造石生产过程使用的有机原辅料

项目编制组对人造石制造行业进行了较为广泛的调研，根据现场调查结果，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 2-1 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  $\gamma$ -（甲基丙烯酰氧基）丙基三甲氧基硅烷。

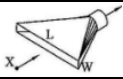

表 2.3-1 人造石行业常用涉 VOCs 原辅材料

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

## 2.4 有机废气收集效率

有机废气收集效率是影响后续有机废气处理效果的重要因素之一，废气收集效率越高，实测核算得出的VOCs排放因子越接近实际情况，而集气罩是有机废气收集系统中最重要的一环，其大小的设计、安装位置的选定直接影响生产工艺有机废气收集系统的收集效率。集气罩风量的测算方式有两种，一种是经验法，根据许多实际经验累积所制定的适合于各种不同工作场合；第二种是公式法，根据如表2.4-1所示各型集气罩的抽气量，其中V为捕集速度，其定义为气罩前缘气体所须具备的最小速度，以克服相反的气流，使污染的空气能流入集气罩内，捕集速度V的选定如表2.4-2所示。

表 2.4-1 集气罩种类、特性及其集气量计算方法

集气罩类型	名称	长宽比	抽风量计算办法
	狭缝型	$\leq 0.2$	$Q=3.7LVX$
	法兰狭缝型	$\leq 0.2$	$Q=2.6LVX$





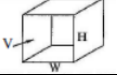

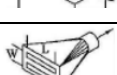
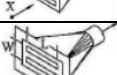
集气罩类型	名称	长宽比	抽风量计算办法
	简单开口型	≥0.2 及圆弧形	$Q=V(10X^2+A)$
	法兰开口型	≥0.2 及圆弧形	$Q=0.75V(10X^2+A)$
	亭型	视工作台而定	$Q=VA=VWH$
	伞顶型	视工作台而定	$Q=1.4PDV$ P=工作台的周长 D=距离视工作台而定
	简单狭缝型（2个以上孔洞）	>0.2	$Q=V(10X^2+A)$
	法兰狭缝型（2个以上孔洞）	>0.2	$Q=0.75V(10X^2+A)$

表 2.4-2 外部集气罩污染源控制捕集速度

污染物产生条件	实例	捕集速度参考(m/s)
污染物以几近于无速度的状态排放至静止的空气中	由液面蒸发产生的有机废气、晾干、烘干	0.25~0.5*
污染物以低速排放至中等静止的空气中	喷漆、间断性操作的容器、低速传输带、灌装、焊接等	0.5~1.0
污染物产生较快，且排放到快速运动的空气中	较浅的喷漆棚、卸料口、输送带投料工序、搅拌、分散	1.0~2.5
污染物以高速排放至快速运动的空气中	搅拌、分散	2.5~10

注：\*表中速度范围的选择原则如下：

适用低速范围的情况：1、室内速度低；有利于有机废气捕集；2、污染物的毒性浓度较低时；3、生产量低，且属于间歇性生产；4、集气罩大，有大量空气流动中。

适用高速范围的情况：1、室内空气受干扰；2、污染物毒性高；3、生产量高，适用频率大；4、只有小集气罩局部排气。

广东省生态环境厅于2021年12月发布的《广东省工业源挥发性有机物减排量核算方法（试行）》（粤环办〔2021〕92号），也明确规定了不同情况下污染治理设施的捕集效率，具体见表2.4-3。为使制定的标准限值更好地反映广东省实际情况，本研究调研及监测企业集气效率赋值参考该规定执行。

表 2.4-3 不同情况下污染治理设施的捕集效率

废气收集类型	废气收集方式	情况说明	集气效率(%)
全密封设备/空间	单层密闭负压	VOCs 产生源设置在密闭车间、密闭设备（含反应釜）、密闭管道内，所有开口处，包括人员或物料进出口处呈负压	95
	单层密闭正压	VOCs 产生源设置在密闭车间内，所有开口处，包括人员或物料进出口处呈正压，且无明显泄	85

		漏点	
	双层密闭空间	内层空间密闭正压，外层空间密闭负压	99
	设备废气排口直连	设备有固定排放管(或口)直接与风管连接，设备整体密闭只留产品进出口，且进出口处有废气收集措施，收集系统运行时周边基本无VOCs 散发。	95
包围型集气设备	污染物产生点(或生产设施)四周及上下有围挡设施，符合以下两种情况：1、仅保留1个操作工位面；2、仅保留物料进出通道，通道敞开面小于1个操作工位面。	敞开面控制风速不小于 0.5m/s；	80
		敞开面控制风速在 0.3~0.5m/s 之间；	60
		敞开面控制风速小于 0.3m/s	0
	通过软质垂帘四周围挡（偶有部分敞开）	敞开面控制风速不小于 0.5m/s；	60
		敞开面控制风速在 0.3~0.5m/s 之间；	40
		敞开面控制风速小于 0.3m/s	0
	外部型集气设备	顶式集气罩、槽边抽风、侧式集气罩等	相应工位所有 VOCs 逸散点控制风速不小于 0.5m/s
相应工位所有 VOCs 逸散点控制风速在 0.3~0.5m/s 之间			20~40
相应工位所有 VOCs 逸散点控制风速小于 0.3m/s，或存在强对流干扰			0
无集气设施		1、无集气设施；2、集气设施运行不正常	0
备注：1、如果采用多种方式对同一工艺实施废气收集，则取值按最好的集气方式； 2、企业在确保安全生产的情况下，选择规范、适用的废气收集和治理措施。			

## 2.5 常见工业 VOCs 治理技术

工业源VOCs有机废气的治理技术可分为吸附（吸收）、回收和销毁三种方式，各种方法包含的治理技术如图2.5-1所示。

吸附（吸收）方法指的是利用吸附剂（如活性炭、分子筛等）或各种吸收液（如水、煤油、药液等）将VOCs从废气中分离，富集到吸附剂（或吸收剂）中，实现废气净化的目的。主要的治理技术类别有活性炭吸附、分子筛吸附、水喷淋和药液喷淋等。

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，主要有吸附脱附、冷凝回收及膜分离回收等方法。回收的VOCs可以直接或经过简单提纯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燃烧、蓄热式直接燃烧（也称蓄热式燃烧）、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。

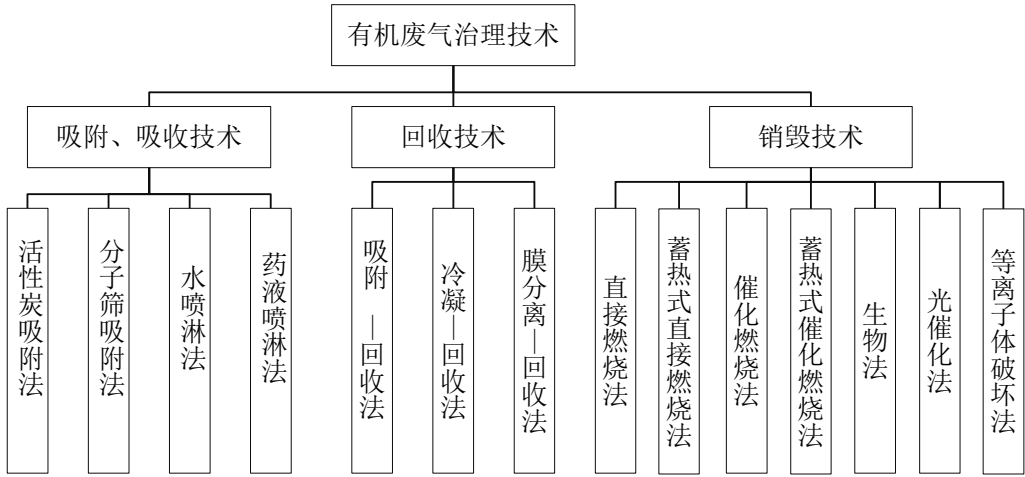


图 2.5-1 常见工业源 VOCs 有机废气的治理技术分类

2.5.1 吸附技术

吸附技术是利用各种固体吸附剂（如活性炭、分子筛等）对排放废气中的污染物进行吸附净化的方法。吸附法设备简单、适用范围广、净化效率高，是一种传统的废气治理技术，也是目前应用最广的治理技术。主要包括固定床吸附技术、移动床（含转轮）吸附技术、流化床吸附技术和变压吸附技术等。国内目前主要是采用固定床吸附技术，吸附剂通常为颗粒活性炭和蜂窝炭，活性炭纤维使用较少。近年来，国外和我国台湾地区较多地采用了移动床（分子筛转轮吸附缩）技术。

吸附法适用于处理低浓度有机废气，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。由于吸附剂往往具有高的吸附选择性，因而分离效果较好，能脱除痕量物质，但吸附容量一般不高。吸附法可通过原位再生手段，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的产生量。

吸附的机制一般根据键结合作用方式可分为物理吸附及化学吸附两种。物理

吸附主要作用为范德华力（**van der Waals force**），其为分子与吸附剂表面形成一微弱的吸引力，包括了伦敦扩散力与静电吸引力两种。物理性吸附的特征主要包括：低吸附热（通常其吸附热小于2至3倍的蒸发潜热）及快速而可逆的吸附平衡。化学性吸附亦称活性吸附，其吸附质与吸附剂之间产生了化学键结作用，当形成共价键时，称为弱化学吸附；形成离子键，称为强化学吸附。若形成强化学吸附时，将使脱附变得不可行。一般在常温操作时的吸附多属物理性吸附，而在高温时（大于200℃）的吸附，其活化能即足以破坏化学键，形成化学性吸附。大部分气态污染物的控制多为物理吸附现象，故可藉由脱附操作达到再生利用吸附剂的目的。物理吸附和化学吸附机制说明如表2.4.1-1所示。

表2.5.1-1 物理吸附和化学吸附机制说明

物理吸附	化学吸附
范德华力（2~20KJ/g·mole）； 放热反应非选择性单层多层吸附在较低温度吸附； 自发反应，快速可逆反应可脱附再生固气界面无电子转移吸附量通常与表面积成正比。	化学键结力（50~400KJ/g·mole）； 放热反应高选择性单层吸附； 有时需在较高温度下吸附可能需提供能量，缓慢不可逆反应吸附力强，不易脱附再生固气界面有电子转移吸附量与反应性有关。

2.5.2 吸收技术

吸收技术是采用低挥发或不挥发液体为吸收剂，通过吸收装置利用废气中各种组分在吸收剂中的溶解度或化学反应特性的差异，使废气中的有害组分被吸收剂吸收，从而达到净化废气的目的，属于湿法工艺 VOCs 处理工艺。在 VOCs 的处理中，利用废气中的有机化合物能与大部分油类物质互溶的特点，常用高沸点、低蒸汽压的油类等有机溶剂作为吸收剂。常见的吸收法有水喷淋法、药液吸收法等。药液吸收法常采用柴油、煤油或其它特殊药剂作为溶剂。吸收剂性能的优劣，是决定吸收操作效果好坏的关键因素之一。

吸收过程按其机理可分为物理吸收和化学吸收。VOCs 的吸收通常为物理吸收，根据有机物相似相溶原理，常采用沸点较高、蒸汽压较低的柴油、煤油作为溶剂，使 VOCs 从气相转移到液相中，然后对吸收液进行解吸处理，回收其中的有机化合物，同时使溶剂得以再生。对一些水溶性较高的化合物，如乙醇、丙酮、DMF 等，也可以使用水作为吸收剂，吸收液进行精馏以回收有机溶剂。

### 2.5.3 吸附回收技术

吸附-回收法是指首先利用吸附剂将废气中的 VOCs 转移到吸附剂中，然后解吸，实现 VOCs 富集，然后通过冷凝、膜分离等分离技术纯化有机溶剂，实现有机溶剂回收的一种方法。该方法适用于有机物成分比较简单的有机废气，如包装印刷行业的覆膜工艺废气、合成革行业有机废气等。

### 2.5.4 冷凝回收技术

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溶剂蒸汽的净化，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。在有机废气治理中，通常采用常温水或低温水对高浓度的废气首先进行冷凝回收，冷凝后的尾气再进行吸附或催化燃烧处理。

冷凝法具有治理效率高、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。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 $10000\sim 150000\text{m}^3/\text{h}$ 。吸附-冷凝回收设施的安装与运行需满足《吸附法工业有机废气治理工程技术规范》（HJ 2026-2013）。

### 2.5.5 膜分离技术

膜分离是利用天然或人工合成的半透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。根据滤膜孔径大小可以分为：微滤膜（MF）、超滤膜（UF）、纳滤膜（NF）以及反渗透膜（RO）等。

#### 2.5.6 热力氧化技术

本研究将几种典型的燃烧法统一归类命名为热力氧化法，它们包括直接燃烧法、蓄热式直接燃烧法、催化燃烧法和蓄热式催化燃烧法。

直接燃烧法（Thermal Oxidizer，简称TO）是将废气中可燃的有害组分当做燃料燃烧，因此该法只适用于处理高浓度的有机气体或热值较高的有机气体，一般燃烧时温度为700℃以上。

蓄热式直接燃烧法（Regenerative Thermal Oxidizer，简称RTO）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，适用于可燃有机物质含量较低废气的净化处理。

催化燃烧法（Catalytic Thermal Oxidize，简称CO）的工艺原理是废气经管道由风机送入热交换器，废气加热到催化燃烧所需要的起燃温度，通过催化剂床层，在催化剂作用下使有机废气发生无焰燃烧，从而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250~300℃，能耗远比直接燃烧法低，也较易实现。

蓄热式催化燃烧法（Regenerative Catalytic Oxidation，简称RCO）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。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。如吸附-催化燃烧法，适宜处理温度为0~45℃，浓度范围为100—2000mg/m<sup>3</sup>的有机废气，单套装置适用气体流量范围为10000-180000m<sup>3</sup>/h。该治理技术的安装与运行需满足《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）。

### 2.5.7 生物技术

生物技术（生物滴滤、生物过滤和生物洗涤）是指将异养型微生物固定附着在多孔性介质填料表面，在湿润的环境下，使被污染的空气首先与水接触，有机污染物在浓度差的作用下由气膜扩散到生物膜而被微生物所吸收。通过微生物对多种有机物和某些无机物的不断代谢而最终被降解成无害的化合物如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和中性盐，其去除过程可分三个阶段。

①气液扩散阶段：恶臭物质被除有机废气填料（附着有微生物膜）吸附—臭气中的化学物质，通过填料气/液界面由气相转移到液相；

②液固扩散阶段：恶臭物质向微生物膜表面扩散—废气中的异味分子由液相扩散到生物填料的生物膜（固相）；

③生物氧化阶段：微生物将恶臭物质氧化分解—生物填料表面形成的生物膜中的微生物把异味气体分子氧化，同时生物膜会引起氮或磷等营养物质及氧气的扩散和吸收。生物法主要用于低浓度含 VOCs 异味的治理，生态环境部日前发布的《重点行业挥发性有机物综合治理方案》（环大气〔2019〕53 号）亦建议对低浓度含 VOCs 异味的 VOCs 废气采用生物法治理。对于水溶性高的有机物采用生物滴滤技术处理，对于水溶性低的有机物采用生物过滤和生物洗涤技术处理。

### 2.5.8 光催化氧化技术

光催化氧化法（简称 UV 光解技术）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，利用光催化材料的光催化性，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，激发出“电子-空穴”（一种高能粒子）对，进而产生具有极强氧化能力的羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ）活性物质，羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ）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： $\text{C-C}$ 、 $\text{C-H}$ 、 $\text{C-N}$ 、 $\text{C-O}$ 、 $\text{H-O}$ 、 $\text{N-H}$  等，因而能迅速有效地将吸附在催化剂表面上的有机物氧化为二氧化碳和水等无毒无害物质，再加上其它活性氧物质（ $\cdot\text{O}$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$ ）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、 $\text{O}_3$ 、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。

此外，近年来光催化氧化法还衍生出了“光催化高效氧化法”，系指利用高能UV 紫外线破坏有机废气分子的化学键，使之裂解形成游离状态的原子或基团，同时通过裂解混合空气中的氧气，使之形成游离的氧原子并结合生成臭氧。具有强氧化性的臭氧（O<sub>3</sub>）与有机废气分子被裂解生成的原子发生氧化反应，使恶臭气体物质降解转化成低分子化合物、水和二氧化碳。净化效果与废气分子的键能、废气浓度以及含氧量有关，能有效地去除氨、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚等恶臭物质。但是，目前市面上大量的光催化氧化应用工程皆存在反应速率慢、废气停留时间短、光子效率低、催化剂失活等缺点。

2.5.9 等离子体破坏技术

等离子体破坏法是通过高压放电，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<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>S、RSH等发生作用，转化为CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、S、SO<sub>2</sub>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，易于搬迁和安装；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。但要将不同的化学键打开，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成其他更小的分子而未被彻底氧化，可能产生二次污染。

等离子体破坏法适用于排放低浓度VOCs（<500mg/m<sup>3</sup>）的企业，要求废气排放温度<80℃，单套装置适宜气体流量范围为1000-60000m<sup>3</sup>/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10000m<sup>3</sup>/h风量的废气，等离子体治理设施的功率为20~50kW。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。常见VOCs治理技术适用污染治理总结见表2.5.9-1。

表2.5.9-1 常见工业VOCs治理技术污染物适用总结

技术	VOCs成分	缺点
----	--------	----



名称	烃类	氯代	醛酮类	酯类	醚醇	醇类	单聚体	硫胺类	氰类	
吸附法	合适	合适	不合适	合适	合适	合适	合适	不合适	合适	吸附升温, 存在安全隐患
吸收法	合适	合适	合适	合适	合适	合适	合适	合适	合适	产生废水/液
冷凝法	合适	合适	合适	合适	合适	合适	合适	合适	合适	低于1000 ppm不适合
燃烧法	合适	待定	合适	合适	合适	合适	合适	不合适	合适	二次废气和腐蚀等问题
生物法	合适	不合适	合适	合适	合适	合适	合适	不合适	合适	硫/胺类对生物有抑制
等离子/光解	合适	待定	合适	合适	合适	合适	合适	合适	合适	需考虑二次 VOCs
催化燃烧	合适	待定	合适	合适	合适	合适	合适	不合适	合适	须除去高沸点物质

## 2.6 人造石行业常见 VOCs 治理技术关键参数

不同治理技术其治理效果影响不一样,较高的处理效率对减小实测法核算的 VOCs 排放因子误差具有积极的意义。本研究基于前期调研的广东省重点行业 VOCs 治理现状,总结了部分常见治理技术关键影响参数,用于现场监测时初步评判治理设施治理效果。

### 2.6.1 吸附技术

生态环境部于 2013 年 3 月 29 日发布的《吸附法工业有机废气治理工程技术规范》(HJ2026-2013),从工程设计、施工、验收和运行技术等方面作出了一系列的规范要求,如根据不同的脱附再生方式(降压解吸再生、水蒸气再生、热气流吹扫方式再生)选用不同的吸附剂,并根据不同的吸附剂形态确定吸附层的气体流速(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(活性炭纤维毡)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)。

目前工业上 VOCs 吸附技术使用的吸附剂种类很多,常用的有硅胶、活性氧化铝、活性白土、活性炭、大孔性吸附树脂、人工合成沸石及炭分子筛等。本研究以活性炭为例介绍吸附技术关键参数。对于已知的废气流量,活性炭吸附塔的性能受到若干因素的影响,其中包括活性炭的 VOCs 的吸附能力、操作温度、吸

附和再生周期、吸附剂的类型和用量、污染物浓度等；而活性炭主要物理性能指标有：形状、外观、比表面积、孔容积、比重、目数、粒度、耐磨强度以及漂浮率等。

#### 2.6.1.1 饱和吸附量/工作容量

单位重量的活性炭可吸附的最大挥发有机物量/活性炭经脱附后，活性炭可吸的挥发性有机物量。

#### 2.6.1.2 活性炭更换频率

在一定去除效率下，活性炭更换频率为：活性炭单次填充量/吸附单位时间污染物所需活性炭量。

#### 2.6.1.3 活性炭比表面积

单位质量活性炭具有的表面积，通常称为比表面积。活性炭的比表面积一般高达 700~1600m<sup>2</sup>/g。由于这样大的表面积使活性炭具有较强的吸附能力。但是表面积相同的活性炭，吸附量不一定相同，这是因为细孔构造和细孔分布不同所致。

#### 2.5.1.4 活性炭容积

活性炭的细孔有效半径一般为 1-10000nm，小孔半径在 2nm 以下，过渡孔半径一般为 2-100nm，大孔半径为 100-10000nm。一般活性炭小孔容积约为 0.15~0.90mL/g，表面积占单位重量吸附剂总面积的 95%以上，因此活性炭与其他吸附剂相比，具有小孔特别发达的特征。小孔对气相吸附起决定性的作用，吸附量的大小在相当程度上决定于小孔的多少。

#### 2.6.1.5 活性炭种类及特性

不同的材质活性炭其吸附效果亦不一样，通常情况下活性炭吸附效果高低顺序为：合成材料活性炭>木质活性炭>煤质活性炭。目前我省应用较为广泛的活性炭为煤质活性炭、果壳活性炭和木质活性炭。煤质活性炭机械强度高、孔隙发达、比表面积较大，尤其微孔容积大而独具优点；果壳活性炭一般选用优质椰子壳为原料，外观为不定型破碎炭、无毒无味，比表面积大、机械强度高、粒度均匀稳定、杂质含量低，是目前生产的活性炭中性能较好的，但由于原料难得，成本较高；木质活性炭的中孔结构和比表面积更发达，使其吸附容量大，过滤速度快。高强度低灰分，孔径分布合理，着火点高。

吸附是一个放热过程，当 VOCs 废气温度大于 40℃时，活性炭吸附效果可忽略。高浓度废气或某些废气成分如酮类化合物（丁酮、环己酮、戊酮）以及苯乙烯等易与活性炭发生放热反应，对吸附效果造成影响。若 VOCs 废气中存在上述组分或 VOCs 废气浓度 $>200\text{mg}/\text{m}^3$ 时，则应慎用活性炭吸附处理技术。

## 2.6.2 光催化技术

对于已知的废气流量，光催化（UV）技术主要影响因素包括VOCs浓度、废气性质、废气湿度、废气温度、停留时间以及灯管表面清洁程度等。

### 2.6.2.1 VOCs 浓度

目前光催化（UV）技术广泛采用185和254nm两个波段的真空紫外灯，这两个波段真空紫外灯发射的能量强度有限，单位时间内光解能量不足，若VOCs浓度过高，极易造成处理效率下降。相关研究显示，当VOCs浓度小于 $200\text{mg}/\text{m}^3$ 时，光催化（UV）技术具有一定的处理效率，当VOCs浓度大于 $200\text{mg}/\text{m}^3$ 时，光催化（UV）技术处理效率下降较为明显。一般情况下，光催化（UV）技术适用于浓度不高于 $200\text{mg}/\text{m}^3$ 的VOCs项目治理。

### 2.6.2.2 废气性质

某些具有自聚性质的废气组分，如苯乙烯、UV漆、焦油、油烟等易在灯管表面聚集，影响灯管波长的散射，影响处理效率。故含有上述物质的VOCs废气不适用于光催化（UV）技术处理，尤其是使用UV漆的家具或UV油墨的印刷业。

### 2.6.2.3 废气湿度

在一定的湿度条件下，氧气吸收部分的185nm波长紫外光，随着湿度的增加，部分水蒸气与氧气竞争吸收紫外光，同时产生更多的羟基自由基，提高光解速度，促进单位时间内废气去除率的增加。相关研究表明，相对湿度在30%—65%范围内，光解效率上升，当相对湿度超过70%时，光解效率逐渐降低。此外，过高的相对湿度容易使运行发热的紫外灯管破裂，大大降低灯管的使用寿命。

### 2.6.2.4 废气温度

废气温度与紫外灯的发光效率有直接影响，废气温度高于某一数值时会直接影响其发光效率。当温度大于60℃时，紫外灯发光效率明显降低。实际应用中废气温度应小于60℃。

### 2.6.2.5 废气停留时间

废气停留时间是衡量VOCs是否被有效氧化的重要参数，在一定范围内，停留时间增加，紫外光和有机物碰撞次数增加，则VOCs的氧化效率越高。但不能无限增加，尤其是在低浓度下，延长停留时间并不能有效增加VOCs的去除效率。根据实验室研究，当VOCs废气的停留时间约为8s时，具有较理想的处理效率。

#### 2.6.2.6 灯管表面清洁程度

由于紫外灯产生的高能能量需通过灯管表面散发出来，若紫外灯管表面被粉尘、油烟等覆盖，则严重影响能量的穿透，降低光解速率。在实际应用中必须确保灯管表面的干净清洁。

### 2.6.3 吸收技术

吸收法对有机废气的处理主要通过吸收剂与有机废气直接接触，将有机废气转移到吸收液中，再利用吸收剂与有机废气物理性差异进行分离的一种VOCs控制技术。对于已知的VOCs废气流量，吸收技术主要影响因素包括VOCs浓度、吸收剂性质、废气停留时间以及气液有效接触面积等。

#### 2.6.3.1 VOCs 浓度

吸收法主要适用于处理较大风量（3000~150000m<sup>3</sup>/h）以及中等浓度（500~5000mg/m<sup>3</sup>）的有机废气。风量过大或浓度过大所需吸收设备投资及吸收剂更换量较大，投资及运维成本大。

#### 2.6.3.2 吸收剂性质

吸收法的关键是吸收剂的选择，吸收剂必须具有沸点高、蒸汽压低、选择性强、无毒、化学稳定性好等特点，能够与VOCs相溶，即满足“相似相溶”原理。

#### 2.6.3.3 废气停留时间

废气停留时间即吸收剂与有机废气的接触时间，废气停留时间越长，有机废气被吸收的越彻底，即废气处理效率越高。必须根据废气性质、吸收剂性质及风量等确定废气停留时间。

#### 2.6.3.4 气液有效接触面积

气液有效接触面积即有机废气与吸收剂的有效接触面积。由于吸收过程多数为气液相反应过程，气液有效接触面积越大，吸收效果越好。一般要求气液有效接触面积大，气液湍流程度高，设备的压力损失小，易于操作和维修。需选用气

相为连续相、湍流程度较高、相界面大的吸收设备，如填料塔、湍球塔形等。

## 2.7 人造石制造行业成分谱

本研究前期参照美国环保署（USEPA）推荐的 TO-14a、TO-15 方法，现场监测了多家典型人造石行业企业（包括岗石和石英石）VOCs 废气样品，采样的工位包括搅拌工位、密闭压模工位、倒模工位、下胶工位、布料工位、混料工位、聚合工位、平铺工位等，由于这些企业各生产工序基本均设置在一个整体生产车间中，因此，无法区分生产工序进行采样。样品中可检出包括芳香烃、含氧有机物、卤代烃、烷烃、烯烃和其他有机物在内的 58 种 VOCs 物种。

这些人造石制造企业排放的 VOCs 浓度在  $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ （聚合工位）~ $133.93\text{mg}/\text{m}^3$ （混料工位）之间，图 2.7-1 显示了本研究基于监测的人造石制造业 VOCs 分组成分谱。从各组分贡献来看，芳香烃是人造石制造企业最主要的排放物质，占比为 78.90%，其中排放贡献较高的芳香烃物种是苯乙烯、苯基-1-丙烯和邻二甲苯，分别占比 73.63%、3.10%和 0.37%；除芳香烃外，含氧有机物（OVOCs）排放比重占 13.39%，主要组分包括二甲氧基甲烷、丙酮和 2-丁酮。此外，卤代烃、烷烃、烯烃和其他 VOCs 占比较小，分别为 5.37%、1.51%、0.67%和 0.15%。这与人造石制造业大量使用含苯乙烯的不饱和聚酯树脂有关，在搅拌、平铺、布料等工序环节均能检测到大量含苯乙烯的有机废气。

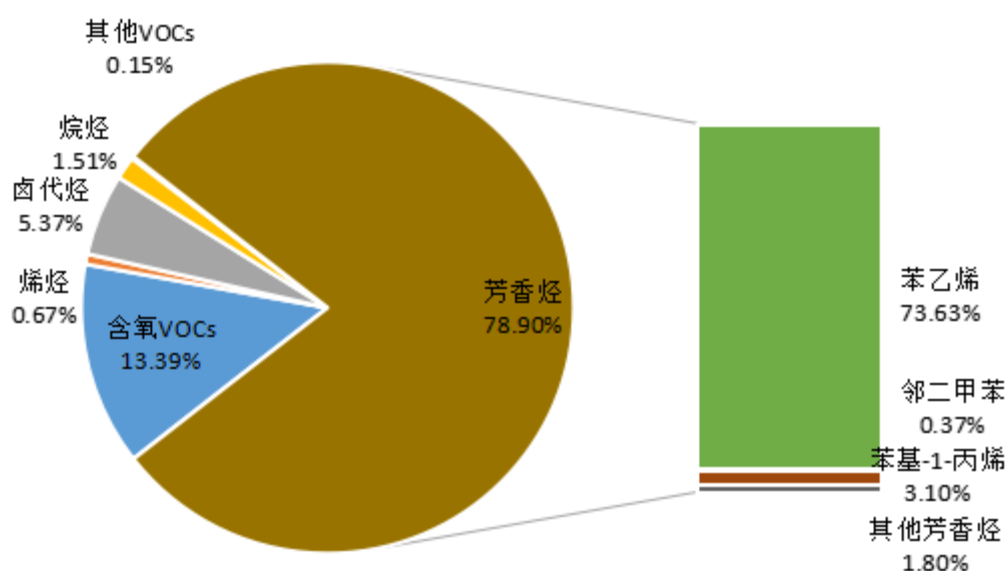


图 2-7-1 人造石制造业 VOCs 分组成分谱

## 3. 国内外相关标准情况

### 3.1 国内相关标准情况

#### 3.1.1 人造石行业相关标准概况

2013 年 9 月 1 日实施的建筑行业标准-《人造石》（JC/T 908-2013）将人造石定义为：以高分子聚合物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，主要包括人造石实体面材、人造石英石和人造岗石等产品。人造石制造按产品类别可分为树脂型人造石材、复合型人造石材、水泥型人造石材以及烧结型人造石材。涉 VOCs 排放主要为树脂型人造石和复合型人造石，除了较为常见的人造石/石板外，部分模型工艺品亦属人造石范畴。根据《国民经济行业分类与代码》（GB/T 4754-2017），人造石行业划为“非金属矿物制造业”中“砖瓦、石材等建筑材料制造”，行业代码为 C303。

目前国家、地方以及行业等主要针对人造石性能测试和生产过程规范出台了一系列的推荐标准与方法，如《天然花岗石建筑板材》（GB/T 18601-2009）、《人造石》（JC/T 908-2013）、《无机型人造石(方料法)工艺技术规范》（T/CSBZ 010-2019）、《树脂型人造石材生产工艺技术规范》（T/CSBZ 005-2017）、《人造石（岗石）企业安全生产标准化基本规范》（DB45/T 1263-2015）、《树脂型人造石材应用技术规程》（T/CSBZ 006-2017）以及《人造石材用不饱和聚酯树脂通用技术条件》（DB35/T1826-2019）等，但均无针对人造石制造业出台专门的挥发性有机物排放控制标准，尤其是人造石生产过程 VOCs 排放控制和末端控制等，个别省份把人造石制造业 VOCs 排放作为地方综合排放标准中的一部分，如山东省《挥发性有机物排放标准》（DB37/2801.7-2019）对非金属矿物制造业排放口 VOCs 最高允许排放浓度作出了限值要求（20mg/m<sup>3</sup>），如表 3.1-1 所示。由于人造石制造业 VOCs 以苯乙烯为特征污染物且苯乙烯臭阈值较低，易引起感官不适，该标准亦对厂界苯乙烯无组织允许排放浓度做出了限值要求（1mg/m<sup>3</sup>）。

表 3.1-1 山东省 DB37/2801.7-2019 部分限值要求：（mg/m<sup>3</sup>）

行业名称	污染物项目	最高允许排放浓度		与排气筒高度对应的 最高允许排放速率（kg/h）							
		I时段	II时段	I时段				II时段			
				15m	20m	30m	40m	15m	20m	30m	40m
非金属矿物业、黑色金	VOCs	40	20	6	12	32	58	3	6	16	29

行业名称	污染物项目	最高允许排放浓度		与排气筒高度对应的 最高允许排放速率 (kg/h)							
		I时段	II时段	I时段				II时段			
				15m	20m	30m	40m	15m	20m	30m	40m
属冶炼和压延加工业											

### 3.1.2 恶臭污染物排放标准

恶臭污染物排放标准（GB14554-93）规定了包括苯乙烯在内的 8 种恶臭污染物的有组织排放限值及无组织排放源厂界浓度限值。对于有组织废气中的苯乙烯和臭气浓度，该标准规定的是排放量（kg/h）限值指标，如表 3.1-2 所示；如表 3.1-3 所示，对于无组织废气，苯乙烯和臭气浓度厂界浓度标准限值，这为本标准的制订提供了很好的参考和借鉴。

表 3.1-2 苯乙烯和臭气浓度排放标准限值

序号	控制项目	排气筒高度, m	排放量, kg/h
1	苯乙烯	15	6.5
		20	12
		25	18
		30	26
		35	35
		40	45
		60	104
序号	控制项目	排气筒高度, m	标准限值（无量纲）
2	臭气浓度	15	2 000
		25	6 000
		35	15 000
		40	20 000
		50	40 000
		≥60	60 000

表 3.1-3 苯乙烯和臭气浓度厂界标准值

序号	控制项目	单位	一级	二级	
				新改扩建	现有
1	苯乙烯	mg/m <sup>3</sup>	3.0	5.0	7.0
2	臭气浓度	无量纲	10	20	30

### 3.1.3 其他行业 VOCs 相关标准概况

目前包括国家标准在内，北京市、上海市、天津市、重庆市、广东省、浙江省、江苏省、山东省、湖南省、河北省、四川省、陕西省、福建省等 13 个省市出台了重点行业 VOCs 排放标准，包括家具制造、包装印刷、汽车制造业以及制鞋行业等。这些省市 VOCs 排放标准中污染物指标多以非甲烷总烃、TVOC、苯

系物和其他特征污染物等为主，并相应提出了排放浓度、排放速率等限值要求。其中，国家标准《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572 -2015）除“非甲烷总烃”外，还对“苯乙烯”作出了限值规定（表 3.1-2）。此外，北京市、上海市、浙江省和江苏省也提出了对“苯乙烯”的限制性要求，我省的大气综合排放标准（DB 44/27-2001）和重点行业地方排放标准目前对“苯乙烯”还未做出明确的约束。

表 3.1-2 合成树脂工业污染物排放标准 GB 31572-2015 部分排放限值要求

序号	污染物项目	最高允许排放浓度（mg/m <sup>3</sup> ）	污染物排放监控位置
1	非甲烷总烃	100	车间或生产设施排气筒
2	苯乙烯	50	
特别排放限值			
1	非甲烷总烃	60	车间或生产设施排气筒
2	苯乙烯	20	

值得一提的是，部分省市把人造石行业归为其他行业并对排放口中非甲烷总烃或苯、甲苯和二甲苯等最高允许排放浓度作出限值要求，如河北省《工业企业挥发性有机物排放标准》（DB13/2322-2016）、福建省《工业大气挥发性有机物综合排放标准》（DB35/1782-2018）、天津市《工业企业挥发性有机物排放控制标准》（DB12524-2014）以及浙江省《重点工业企业挥发性有机物排放标准》（DB3301/T 0277-2018）等。

表 3.1-3 部分省市工业污染物排放标准挥发性有机物排放限值

省市	标准编号	行业类别	工艺设施	污染物项目	最高允许排放浓度（mg/m <sup>3</sup> ）	污染物排放监控位置
河北省	DB13/2322-2016	其他行业	—	非甲烷总烃	80	生产设施排气筒
福建省	DB35/1782-2018	其他行业	—	非甲烷总烃	100	生产设施排气筒
天津市	DB12524-2014	其他行业	现有	VOCs	100	生产设施排气筒
			新建	VOCs	80	
浙江省	DB3301/T 0277-2018	其他行业	—	总烃	-	生产设施排气筒

## 3.2 国外相关标准情况

经查阅近年相关标准文献，包括欧洲标准、美国 EPA/GS 标准、ISO 标准、JIS 日本工业标准以及法国标准化协会等现行的国际标准，没有获得更多可参考



的资料，主要为人造石产品的性能测试标准及方法。欧盟标准法规以指令的形式发布，旨在减少工艺生产使用过程中的 VOCs 排放，改善区域大气环境质量，其近年来针对不同的生产生活类产品发布了一系列不同的 VOCs 限量值指令：有机溶剂使用指令（1999/13/EC）、涂料指令（2004/42/EC）、玩具及儿童产品中的塑胶材料指令（2005/84/EC）、鞋类生态设计标签（2009/563/EC）、表面涂装涂料指令（2010/75/EU）以及电子产品指令（ECMA-328 VOC）等，但极少涉及人造石行业，仅有的标准也主要针对人造石产品的性能测试，如英国 BS6853 测试、德国 DIN5510-2 测试、法国 NFF16-101 测试、欧盟 EN45545 以及 EN14617 系列测试。

美国地方州府、环保总署（EPA）以及绿色徽章组织（Green Seal）协会组织等制定了一系列挥发性有机化合物排放标准，如 40 CFR 63 法规、加州 CARB 法规、特拉华州、罗德岛州以及 GS 系列等，涉及的产品或行业包括石油化工、建筑涂料、消费品和生产产品、气溶胶喷涂及木质家具与设备等，但无人造石行业，仅有的现行标准也主要针对人造石产品的性能测试，如 ASTM 系列测试、ANSI 系列测试以及 NFPA130 测试等。

## 4. 标准控制内容及形式

### 4.1 标准适用范围

本标准适用于广东省境内人造石制造过程挥发性有机物的排放管理，以及人造石制造企业建设项目的环境影响评价、设计、竣工验收和建成后的排污管理。

### 4.2 污染源界定与时段划分

将人造石制造企业分为现有企业和新建企业。现有企业是指本文件实施之日前已建成投产或者环境影响评价文件已通过审批或者备案的工业企业或者生产设施；本文件实施之日起环境影响评价文件通过审批或者备案的，以及已建成投产的新建、改建和扩建的工业建设项目。

按照新建企业和现有企业的划分，分两个时段执行不同的排放标准。新建企业自标准实施之日起，执行标准中有关规定要求；现有企业自 20□□年□□月□□

日起执行标准有关规定要求。排放限值、技术与管理规定未划分时段的，则自本标准实施之日起执行。

#### 4.3 确定排放控制的 VOCs 种类

结合人造石生产过程使用的原辅料性质，即使用的不饱和树脂主要以苯乙烯作为溶剂载体，基于编制组前期研究成果，人造石行业 VOC 废气中苯乙烯组分浓度占总浓度比高达 80% 以上。本标准以特征污染物、便于监测为原则，筛选了除**总挥发性有机物（TVOC）**外，需要特别控制的 VOCs 物种，即**苯乙烯和苯系物**。此外，考虑对接国家、我省《固定污染源挥发性有机物综合排放标准》（DB44/ 2367—2022），增加**非甲烷总烃指标**。

#### 4.4 控制排放的形式

##### （1）浓度

在我国已颁布和将颁布的污染物排放标准中，无一例外地均将污染物的浓度作为标准值的形式。这种形式由于具有数据获得容易，并能直接用于控制和管理，因而已被我国广大的环保工作者和管理者所接受并应用。本标准分别规定了排气筒（有组织排放）苯乙烯、苯系物、TVOC 和 NMHC 的最高允许排放浓度，以及无组织排放监控点的 NMHC 和苯乙烯的最高允许排放浓度。

##### （2）排放速率

我国污染物排放速率标准值主要是对废气通过排气筒排放规定了不同高度排气筒的排放速率标准值，目前被许多与大气污染物排放有关的污染物排放标准所沿用。目前对排放速率标准值的规定主要存在如下问题：一是会与浓度标准值产生矛盾，致使有些污染物排放标准中不得不增加“两项指标，超过其中任何一项均为超标排放”之类的条款。二是会与排污单位所在地的污染物总量控制规定产生矛盾，因为其可以通过增加高度排放更多的污染物。为了克服以上问题，本标准规定了统一的排放速率，不再随高度变化而变化，同时规定排气筒高度应该不小于 15 米。

##### （3）排气筒（有组织）排放源与无组织排放源

排气筒（有组织）排放是指，对生产工艺过程中产生的含 VOCs 废气进行统一收集，并通过不小于 15m 的排气筒排放废气。无组织排放源是指，通过排气

扇、鼓风机、车间风机强排、自然通风方式等方式进行含 VOCs 废气排放的污染源。

4.5 标准限值的确定

4.5.1 监测结果分析

4.5.1.1 VOCs 指标

① 采样和分析过程

根据《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》（HJ 734-2014），采用组合 3 的吸附管（内装 Carbopack C、Carbopack B、Carboxen 1000，长度分别为 13、25 和 13mm），采样流量为 50ml/min，采样时间 10min，采样体积约为 500ml，采样前后吸附管均 4℃避光保存。采样点位包括有组织 and 无组织监测（无组织包括车间外和生产工序旁），采样方式为 1 小时内以等时间间隔采集 3 个以上样品，即采样时间 10min，间隔 10min 采用一次，采样期间的工况与日常实际运行工况相同。在吸附管前设置一段填充无水碳酸钠（两端使用硅烷化处理的玻璃棉填充）的玻璃过滤管，玻璃管填充前已经过马弗炉高温烘烤，长约 20cm，外径约 1/4 英寸，以过滤源排放气体中存在的颗粒物及水汽。

采用 MARKES 解吸仪，色谱柱以 1.2ml/min 的恒定流速，柱箱初设温度约为 30℃，升温速率为 5℃，目标温度 230℃，停留时间为 2min。标准曲线建立则是配制好液标，通过打标器将标液注射到空白吸附管中，以 50ml/min 流速氮气吹扫 1min，然后分析吸附管。标准使用液体积分别为 25、50、100、200、300、500、600、750 和 1000μl，对应的浓度则为 5、10、20、40、60、100、120、150 和 200mg/L。

② 样品分布

标准编制组根据人造岗石和英石生产工艺特点，选取了全省具有代表性的人造石企业进行现场调研和监测，具体调研及监测企业名录见 1.2-1，采样点位包括车间/厂界无组织、治理设施处理前后，采样时同时保留现场空白，4℃避阴保存，并在 7 日内分析完成，共采集样品 100 个，其中人造岗石企业 43 个，人造英石企业 57 个，样品采集信息见表 4.5.1-1。

表 4.5.1-1 VOCs 源样品采样分布情况

企业简称	采样位置	样品编号	生产类型
------	------	------	------

		一次	二次	三次	
企业 1#	处理前	690250	690397	690304	人造英石
	处理后	690310	690371	690362	
	厂界无组织	690423	690305	690206	
	生产车间内	690462	690301	690223	
企业 2#	处理前 1#	690398	690201	690204	
	处理前 2#	690175	690458	690233	
	处理后	690350	690420	690309	
企业 3#	处理前	690218	690346	690287	
	处理后	690206	690362	690398	
	厂界无组织	690260	690310	690407	
	生产车间内	690423	690462	690201	
企业 4#	处理前	690338	690406	690374	
	处理后	690315	690393	690356	
	厂界无组织	690439	690408	690287	
	生产车间内	690407	690193	690306	
企业 5#	处理前	690209	690446	690384	
	处理后	690401	690302	690260	
	厂界无组织	690224	690262	690218	
	生产车间内	690375	690290	690184	
企业 6#	处理后	690408	690209	690201	人造岗石
	厂界无组织	690423	690290	690462	
企业 7#	处理前	690315	690338	690193	
	处理后	690184	690401	690198	
	厂界无组织	690233	690252	690223	
企业 8#	处理前	690206	690381	690372	
	处理后	690287	690204	690336	
	厂界无组织	690362	690238	690395	
企业 9#	处理前	690407	690393	690398	
	处理后	690375	690306	690302	
	厂界无组织	690346	690310	690260	
企业 10#	处理前	690175	690435		
	处理后	690371	690350		
	厂界无组织	690458	690399		
企业 11#	处理后	690224	690305		
	厂界无组织	690397	690356		

### ③ 结果分析

从监测结果来看（表 4.5.1-2），人造石英石有组织处理前 VOCs 浓度介于 7.495~76.704mg/m<sup>3</sup>，处理后浓度介于 7.539~74.063mg/m<sup>3</sup>，厂界无组织浓度介于 0.124~9.181mg/m<sup>3</sup>，平均浓度约为 31.258、25.186 和 3.948mg/m<sup>3</sup>，人造岗石有组

织处理前后、厂界无组织 VOCs 平均浓度则约为 7.714、8.116 和 3.454mg/m<sup>3</sup>，排放浓度较高的企业基本均是治理设施运行管理水平较差的人造石制造企业。

从成分占比来看，所有企业均以苯乙烯组分为主，人造石英石有组织处理前后和厂界无组织苯乙烯平均浓度占总平均浓度比约为 93.7%、93.6% 和 92.2%；人造岗石有组织处理前后和厂界无组织苯乙烯平均浓度占总平均浓度比约为 79.2%、77.2% 和 91.6%。各采样点各次苯乙烯平均浓度占总平均浓度比约为 86.9%，占比达五分之四强，也就是说人造石行业有机废气以苯乙烯组分为主要特征污染物，若把苯乙烯组分有效去除，则很大程度解决人造石行业 VOCs 污染问题。

从废气收集效率和处理效率来看，基于调研企业废气收集治理设施及现场实测，参考《广东省生态环境厅关重点行业挥发性有机物排放量计算方法》（粤环函〔2019〕243 号），中不同情况下污染治理设施的捕集效率，则各监测企业的 VOCs 废气收集效率并不高，平均废气收集效率约为 72%。**本研究废气处理效率则基于实测结果进行估算**，有组织 VOCs 废气处理效率则分化较为严重，且普遍处理效率不高，甚至个别出现“倒挂现象”，最高仅为 35.7%，最低则为“-26.2%”，主要原因是大多数企业采用治理效率较为低下的光催化、低温等离子、一次性活性炭吸附等工艺，且采用的 UV 光解设备灯管数量过少，低温等离子体放电功率过低，废气停留时间过短，VOCs 没得到有效处理便散逸到环境空气中。治理设施运维管理也不到位，吸附剂吸附箱和废气收集管道破损、漏风严重；吸附箱连接处锈蚀或密封焊死，无法进行吸附剂的更换，未及时足额进行吸附剂或吸收剂的更换，活性炭使用量严重不足。

此外，部分企业未对高湿、高温、高颗粒物废气进行除尘、除湿及降温等预处理，尤其是人造石生产现场这种高颗粒物浓度的行业，废气温度、湿度以及颗粒物含量过高，吸附剂、UV 灯管、等离子体等表面积尘严重，部分企业 UV 灯箱和活性炭吸附箱内部积水亦较为严重，参考“2.6 章节-VOCs 治理技术关键参数”，即治理设施已基本失效，部分积聚在活性炭或灯管表面的 VOCs（主要是苯乙烯）在气流的作用下被排出，导致普遍治理效率不高，甚至出现“倒挂现象”。

表 4.5.1-2 人造石行业 VOCs 监测结果

企业简称	采样位置	总 VOCs 浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				苯乙烯浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				苯乙烯占总浓度比: %				治理设施类型	废气收集效率	处理效率
		一次	二次	三次	均值	一次	二次	三次	均值	一次	二次	三次	均值			
企业 1#	处理前	24.391	24.638	26.248	25.099	22.281	23.125	24.143	23.183	91.3%	93.9%	91.9%	92.4%	水喷淋+UV+等离子	75%	30.5%
	处理后	15.225	17.359	19.730	17.438	14.128	16.470	18.225	16.274	92.8%	94.9%	92.4%	93.3%			
	厂界无组织	13.161	8.901	5.481	9.181	13.032	8.652	5.428	9.037	99.0%	97.2%	99.0%	98.4%			
	车间内	15.923	18.806	19.140	17.956	15.288	18.187	18.358	17.278	96.0%	96.7%	95.9%	96.2%			
企业 2#	处理前 1#	17.862	18.655	15.303	17.273	16.457	17.270	14.079	15.935	92.1%	92.6%	92.0%	92.3%	水喷淋+UV 光解	75%	35.7%
	处理前 2#	6.975	7.926	7.584	7.495	6.294	6.835	6.631	6.587	90.2%	86.2%	87.4%	87.9%			
	处理后	11.448	20.528	15.830	15.935	10.227	17.400	14.584	14.070	89.3%	84.8%	92.1%	88.3%			
企业 3#	处理前	64.754	78.228	87.130	76.704	63.865	77.236	85.638	75.580	98.6%	98.7%	98.3%	98.5%	水喷淋+碱液+UV 光解	75%	3.4%
	处理后	59.906	73.070	89.212	74.063	53.564	72.031	86.518	70.704	89.4%	98.6%	97.0%	95.5%			
	厂界无组织	4.744	4.615	1.826	3.728	4.727	4.449	1.812	3.663	99.6%	96.4%	99.2%	98.2%			
	生产车间内	18.907	19.126	19.279	19.104	18.446	18.964	19.104	18.838	97.6%	99.2%	99.1%	98.6%			
企业 4#	处理前	9.195	9.191	8.929	9.105	8.883	9.010	8.710	8.868	96.6%	98.0%	97.5%	97.4%	水喷淋+UV 光解+活性炭吸附	75%	17.2%
	处理后	5.443	7.303	9.870	7.539	5.177	7.132	9.690	7.333	95.1%	97.7%	98.2%	97.3%			
	厂界无组织	0.084	0.213	0.076	0.124	0.034	0.027	0.010	0.024	40.5%	12.7%	13.2%	19.0%			
	生产车间内	3.713	5.974	7.865	5.851	3.555	5.876	7.805	5.745	95.7%	98.4%	99.2%	98.2%			
企业 5#	处理前	9.570	9.600	8.035	9.068	4.364	3.556	2.388	3.436	45.6%	37.0%	29.7%	37.9%	水喷淋+UV 光解+活性炭吸附	75%	-20.8%
	处理后	13.200	11.500	8.166	10.955	8.606	6.912	4.211	6.576	65.2%	60.1%	51.6%	60.0%			
	厂界无组织	5.670	1.691	0.918	2.760	4.125	1.639	0.854	2.206	72.8%	96.9%	93.0%	79.9%			
	生产车间内	21.900	18.300	15.100	18.433	13.814	10.935	9.546	11.432	63.1%	59.8%	63.2%	62.0%			
企业 6#	处理后	2.864	2.213	2.189	2.422	1.990	1.497	1.736	1.741	69.5%	67.6%	79.3%	71.9%	UV+活性炭吸附	75%	-
	厂界无组织	1.965	1.545	1.460	1.657	1.687	1.378	1.275	1.447	85.9%	89.2%	87.3%	87.3%			
企业 7#	处理前	3.441	2.452	2.146	2.680	2.503	1.963	1.395	1.954	72.7%	80.1%	65.0%	72.9%	UV+活性	45%	-26.2%

	处理后	2.872	2.934	4.342	3.383	1.051	1.077	1.814	1.314	36.6%	36.7%	41.8%	38.8%	炭吸附		
	厂界无组织	3.210	2.619	2.733	2.854	3.088	2.532	2.633	2.751	96.2%	96.7%	96.3%	96.4%			
企业 8#	处理前	5.556	6.148	6.476	6.060	5.130	4.708	4.603	4.814	92.3%	76.6%	71.1%	79.4%	UV 光解	75%	15.9%
	处理后	4.498	4.845	5.945	5.096	4.151	4.183	4.365	4.233	92.3%	86.3%	73.4%	83.1%			
	厂界无组织	3.127	4.358	4.590	4.025	2.922	3.335	3.489	3.249	93.4%	76.5%	76.0%	80.7%			
企业 9#	处理前	30.220	15.581	12.134	19.312	21.506	13.768	11.238	15.504	71.2%	88.4%	92.6%	80.3%	UV 光解	75%	-21.3%
	处理后	34.722	20.196	15.377	23.432	22.816	16.769	13.836	17.807	65.7%	83.0%	90.0%	76.0%			
	厂界无组织	4.45	3.643	3.848	3.980	4.346	3.532	3.692	3.857	97.7%	97.0%	95.9%	96.9%			
企业 10#	处理前	2.305	3.307		2.806	1.771	2.956		2.364	76.8%	89.4%		84.2%	水喷淋+ 等离子	75%	-26.0%
	处理后	4.038	3.031		3.535	3.576	1.938		2.757	88.6%	63.9%		78.0%			
	厂界无组织	1.229	1.075		1.152	1.104	1.026		1.065	89.8%	95.4%		92.4%			
企业 11#	处理后	10.880	10.782		10.831	8.073	8.574		8.324	74.2%	79.5%		76.8%	UV+活性 炭吸附	75%	-
	厂界无组织	7.097	7.016		7.057	6.524	6.384		6.454	91.9%	91.0%		91.5%			

注：1、一个小时内等间隔采集三个样品，每个采样时间 10min，间隔 10min，各次采样的时间同时开始、同时结束；

2、企业 10#和企业 11#采样时刚好遇上企业下班，故只采集两个样品。

#### 4.5.1.2 NMHC 指标

NMHC 是一个综合表征碳氢化合物的指标，传统的定义是为 C2-C8 中的烃类物质。目前根据 2003 年的分析测试标准，指采用 HJ/T38 规定的监测方法，检测器有明显响应的除甲烷外的碳氢化合物的总称（以碳计），以 NMHC 表征排气筒排放 VOC 具有一定的实际意义，因此以 NMHC 表征 VOCs 排放的综合指标，用以控制有机污染物的总量。本标准制定采用现场快速测定和气袋-氢火焰离子法两种方法对人造石企业排放的 NMHC 进行评价。

##### ① 采样和分析过程

现场快速测定使用 PID 和 PID 双通道的快速测定仪，测定指标因子为总烃和 VOCs。气袋-氢火焰离子法根据《固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法》（HJ 732-2014），采用真空箱气袋法，采集人造石企业 NMHC 有组织处理前后废气。采样方式为 1 小时内以等时间间隔采集 3 个以上样品，采样期间的工况与日常实际运行工况相同。在吸附管前设置一段填充无水碳酸钠（两端使用硅烷化处理的玻璃棉填充）的玻璃过滤管，玻璃管填充前已经过马弗炉高温烘烤，长约 20cm，外径约 1/4 英寸，以过滤源排放气体中存在的颗粒物及水汽。使用符合 HJ1012—2018 要求的 GC-FID 和催化氧化-FID 两种方法进行监测，测定指标因子为总烃、甲烷和非甲烷总烃。

##### ② 样品分布

标准编制组根据人造岗石和英石生产工艺特点，选取了全省具有代表性的人造石企业进行现场调研和监测，具体调研及监测企业简称见 4.5.1-3，采样点位包括治理设施处理前后，采样时同时保留现场空白，并在 1 日内分析完成，共采集样品 63 个，其中人造岗石企业 27 个，人造英石企业 36 个，样品采集信息见表 4.5.1-2。

表 4.5.1-3 NMHC 气袋法源样品采样分布情况

序号	企业简称	采样点位	样品个数	企业类型
1	企业 1#	治理前、后	6	石英石
2	企业 2#	治理前、后	6	石英石
3	企业 3#	治理前、后	6	石英石
4	企业 4#	治理后	6	石英石
5	企业 5#	治理前、后	6	石英石
6	企业 6#	治理前、后	6	石英石
7	企业 7#	治理前、后	6	岗石



8	企业 8#	治理前、后	6	岗石
9	企业 9#	治理前	3	岗石
10	企业 10#	治理前、后	6	岗石
11	企业 11#	治理前、后	6	岗石

### ③ 结果分析

#### (1) 现场快速测定

根据表 4.5.1-4 监测结果，采用便携式 VOCs 速测仪（PID）和便携式氢火焰离子化检测器（FID）分别获得 VOCs 和总烃的监测结果，两类数据之间呈现的倍数差异在 0.6~5.1 之间，均值为 2.6 倍。企业排气筒有组织排放治理后总烃监测结果浓度范围在 4.5~186.7mg/m<sup>3</sup> 之间，NMHC 监测结果为 15.10mg/m<sup>3</sup>。

表 4.5.1-4 便携式 VOCs 速测仪 THC 现场快速测定浓度

序号	企业简称	监测点位	监测结果 mg/m <sup>3</sup>		监测方法	监测指标
			最大值	任意一次值		
1	企业 1#	处理前	88.28	73.48	FID	总烃
			292.62	245.53	PID	VOCs
		待用树脂桶敞开液面上方 100mm（不密闭空间）	50.23	46.86	FID	总烃
			126.56	106.87	PID	VOCs
2	企业 2#	干涸的树脂桶敞开液面上方 100mm（不密闭空间）	12.45	3.07	FID	总烃
			18.44	9.17	PID	VOCs
3	企业 3#	干涸的树脂桶敞开液面上方 100mm（不密闭空间）	17.15	12.72	FID	总烃
			31.06	24.33	PID	VOCs
		待用促进剂敞开液面上方 100mm（不密闭空间）	1452.64	670.50	FID	总烃
			854.45	584.03	PID	VOCs
		处理后	4.79	4.51	FID	总烃
			10.95	10.95	PID	总烃
4	企业 4#	干涸的树脂桶敞开液面上方 100mm（不密闭空间）	6.09	4.14	FID	总烃
			13.12	13.12	PID	VOCs
		待用树脂桶敞开液面上方 100mm（不密闭空间）	162.24	100.87	FID	总烃
			382.31	232.26	PID	总烃
		管道输送跑冒滴漏液面上方 100mm（不密闭空间）	6.32	1.86	FID	总烃
			10.55	7.37	PID	VOCs
		1#处理后	113.51	102.07	FID	总烃
			267.78	267.78	PID	VOCs
		2#处理后	186.73	186.73	FID	总烃
			499.34	499.34	PID	VOCs
		待用促进剂敞开液面上方 100mm（不密闭空间）	214.90	17.55	FID	总烃
			454.50	90.30	PID	总烃
		布料输送间无组织	137.31	18.20	FID	总烃
			382.31	86.61	PID	VOCs

序号	企业简称	监测点位	监测结果 mg/m <sup>3</sup>		监测方	监测指
		搅拌间无组织	190.63	171.82	FID	总烃
			496.04	496.04	PID	VOCs
5	企业 5#	云石胶敞开液面上方 100mm (不密闭空间)	8.47	0	FID	总烃
			6.04	0	PID	总烃
6	企业 6#	待用树脂桶敞开液面上方 100mm (不密闭空间)	961	933	FID	总烃
			4198	2257	PID	VOCs
7	企业 7#	布料间无组织 (敞开式)	83.91	52.60	FID	总烃
			192.15	143.87	PID	VOCs
		搅拌树脂桶敞开液面上方 100mm (不密闭空间)	2655.10	1958.88	FID	总烃
			4144.72	3601.75	PID	VOCs
		待用促进剂敞开液面上方 100mm (不密闭空间)	178.14	134.55	FID	总烃
			833.59	482.90	PID	VOCs
		树脂存放间门口 (不密闭无 收集)	354.80	106.88	FID	总烃
			819.19	388.34	PID	VOCs
8	企业 8#	干涸的树脂桶敞开液面上方 100mm (不密闭空间)	23.58	9.56	FID	总烃
			57.91	26.69	PID	VOCs
		搅拌间无组织	30.19	26.86	FID	总烃
			95.39	88.35	PID	VOCs
9	企业 9#	处理前	370	368	GC-FID	NMHC
		处理后	15.20	15.10	GC-FID	NMHC

## (2) 气袋-氢火焰离子法

### ① GC-FID

使用 GC-FID 方法对 11 家人造石企业进行, 结果见表 4.5.1-5, 其有组织排放治理前后 NMHC 监测浓度范围分别为 3.86mg/m<sup>3</sup>~1153.65mg/m<sup>3</sup> 和 1.69mg/m<sup>3</sup>~1153.65mg/m<sup>3</sup> 之间, 平均值分别为 451.93 和 198.09mg/m<sup>3</sup>, 最大排放速率约为 14.349kg/h 和 10.01kg/h, 平均排放速率约为 4.36kg/h 和 2.74kg/h。NMHC 处理后实测浓度的第 50 百分位数为 43.82mg/m<sup>3</sup>, 第 60 百分位数为 53.86 mg/m<sup>3</sup>, 第 90 百分位数为 892.97mg/m<sup>3</sup>。累计 78.6% 的企业 NMHC 排放浓度小于 60.0mg/m<sup>3</sup>, 累计 21.4% 的企业 NMHC 实测排放浓度超过 60mg/m<sup>3</sup>。从治理技术和效率来看, 大多企业使用治理效率不稳定的 UV+活性炭吸附联用技术, 部分企业使用燃烧法, 最高治理效率约为 56.23%, 最低治理效率仅约为-1.97%。从企业生产类型来看, 岗石生产企业 NMHC 排放浓度高于英石生产企业。

表 4.5.1-5 NMHC 的气袋法 GC-FID 测定结果

序号	企业简称	产品类型	VOCs 主要来源工序	集气罩类型	集气效率:%	治理技术类型	监测点位	结果（保留两位小数）：mgC/m <sup>3</sup>		
								总烃	甲烷	非甲烷总烃
1	企业 1#	石英石	调配、搅拌、布料、真空压制、烘烤固化	整体空间密闭	95%	活性炭吸附脱附+催化燃烧	处理前	5.00	1.13	3.86
							处理后	2.83	1.14	1.69
2	企业 2#	石英石	调配、搅拌、布料、真空压制、烘烤固化	整体空间密闭，无微负压	80%	二级水喷淋+UV	处理前	75.68	1.95	73.73
							处理后	52.77	1.88	50.88
3	企业 3#	石英石	调配、搅拌、布料、真空压制、烘烤固化	整体空间密闭，微负压	90%	沸石转轮+RCO	处理前	40.32	1.94	38.37
							处理后	29.64	2.74	26.90
4	企业 4#	石英石	布料	整体空间，不密闭，门窗敞开	60%	水喷淋+活性炭吸附	1#处理后	61.62	1.80	59.83
							2#处理后	42.93	1.78	41.15
5	企业 5#	石英石	布料	整体空间密闭，微负压	90%	UV+活性炭吸附	1#处理后	26.19	1.70	24.49
			搅拌				2#处理后	25.40	1.73	23.67
6	企业 6#	石英石	调配、搅拌、布料	不密闭、上吸式集气罩	30%	UV+活性炭吸附	1#处理后	39.88	1.84	38.04
							2#处理后	45.58	1.76	43.82
7	企业 7#	岗石	搅拌	搅拌在密闭加盖设备内进行，无负压	80%	UV+活性炭吸附	处理前	3.94	1.74	2.20
							处理后	4.08	1.84	2.24
8	企业 8#	岗石	搅拌	搅拌缸未加盖密闭，上方设有铁皮空间，门窗敞开	60%	UV+活性炭吸附	处理前	1050.50	1.92	1048.57
							处理后	856.02	1.95	854.07
9	企业 9#	岗石	搅拌	搅拌缸未加盖密闭，上方设有铁皮空间，门窗敞开	60%	水喷淋+UV+活性炭吸附	处理前/后	1155.52	1.87	1153.65
10	企业 10#	岗石	搅拌	搅拌在密闭加盖设备内进行，无负压	80%	UV+活性炭吸附	处理后	56.47	1.86	54.61

序号	企业简称	产品类型	VOCs 主要来源工序	集气罩类型	集气效率:%	治理技术类型	监测点位	结果（保留两位小数）：mgC/m <sup>3</sup>		
								总烃	甲烷	非甲烷总烃
11	企业 11#	岗石	搅拌	搅拌缸未加盖密闭， 上方设有铁皮空间， 门窗敞开	60%	水喷淋+活性 炭吸附	处理前	396.88	1.78	395.10
							处理后	400.07	1.79	398.27

## ② 催化氧化-FID

使用催化氧化-FID 方法对 11 家人造石企业进行，结果见表 4.5.1-6，其有组织排放治理前后 NMHC 监测浓度范围分别为  $5.030\text{mg}/\text{m}^3\sim 2895.417\text{mg}/\text{m}^3$  和  $0.624\text{mg}/\text{m}^3\sim 2895.417\text{mg}/\text{m}^3$  之间，平均值分别为 739.208 和  $359.01\text{mg}/\text{m}^3$ ，最大排放速率约为  $20.779\text{kg}/\text{h}$  和  $19.100\text{kg}/\text{h}$ ，平均排放速率约为  $9.735\text{kg}/\text{h}$  和  $4.347\text{kg}/\text{h}$ 。NMHC 处理后实测浓度的第 50 百分位数为  $71.45\text{mg}/\text{m}^3$ ，第 60 百分位数为  $83.890\text{mg}/\text{m}^3$ ，第 80 百分位数为  $588.150\text{mg}/\text{m}^3$ ，第 90 百分位数为  $1030.740\text{mg}/\text{m}^3$ 。累计 53.8% 的企业 NMHC 排放浓度小于  $70.0\text{mg}/\text{m}^3$ ，累计 76.9% 的企业 NMHC 排放浓度小于  $90.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。

从治理技术和效率来看，大多企业使用治理效率不稳定的 UV+活性炭吸附联用技术，部分企业使用燃烧法，最高治理效率约为 87.5%，为使用活性炭吸附脱附+催化燃烧治理技术企业，其次为 81.55%，为沸石转轮+RCO 治理技术企业，最低治理效率仅约为-14.97%，为使用 UV+活性吸附企业，排放浓度较高的企业基本均是治理设施运行管理水平较差的人造石制造企业。从企业生产类型来看，催化氧化-FID 测定的岗石生产企业 NMHC 浓度排放浓度高于英石生产企业。

表 4.5.1-6 NMHC 的催化氧化-FID 测定结果

序号	企业简称	产品类型	VOCs 主要来源工序	集气罩类型	集气效率:%	治理技术类型	监测点位	结果（保留两位小数）：mgC/m <sup>3</sup>		
								总烃	甲烷	非甲烷总烃
1	企业 1#	石英石	调配、搅拌、布料、真空压制、烘烤固化	整体空间密闭	95%	活性炭吸附脱附+催化燃烧	处理前	7.961	2.938	5.023
							处理后	3.856	3.232	0.624
2	企业 2#	石英石	调配、搅拌、布料、真空压制、烘烤固化	整体空间密闭，无微负压	80%	二级水喷淋+UV	处理前	72.427	2.091	70.336
							处理后	52.313	2.272	50.041
3	企业 3#	石英石	调配、搅拌、布料、真空压制、烘烤固化	整体空间密闭，微负压	90%	沸石转轮+RCO	处理前	92.603	2.493	90.110
							处理后	19.037	2.407	16.630
4	企业 4#	石英石	布料	整体空间，不密闭，门窗敞开	60%	水喷淋+活性炭吸附	1#处理后	70.380	2.301	68.079
							2#处理后	66.587	2.517	64.069
5	企业 5#	石英石	布料	整体空间密闭，微负压	90%	UV+活性炭吸附	1#处理后	75.062	2.489	72.573
			搅拌				2#处理后	39.925	1.821	38.104
6	企业 6#	石英石	调配、搅拌、布料	不密闭、上吸式集气罩	30%	UV+活性炭吸附	1#处理后	85.198	3.171	82.028
							2#处理后	90.035	3.199	86.836
7	企业 7#	岗石	搅拌	搅拌在密闭加盖设备内进行，无负压	80%	UV+活性炭吸附	处理前	4.802	2.937	1.866
							处理后	5.219	3.074	2.145
8	企业 8#	岗石	搅拌	搅拌杠未加盖密闭，上方设有铁皮空间，门窗敞开	60%	UV+活性炭吸附	处理前	1289.250	-2.251	1291.501
							处理后	1002.283	0.517	1001.767
9	企业 9#	岗石	搅拌	搅拌杠未加盖密闭，上方设有铁皮空间，门窗敞开	60%	水喷淋+UV+活性炭吸附	处理前/后	2908.167	12.750	2895.417
10	企业 10#	岗石	搅拌	搅拌在密闭加盖设备内进行，无负压	80%	UV+活性炭吸附	处理后	117.133	-0.600	117.734

序号	企业简称	产品类型	VOCs 主要来源工序	集气罩类型	集气效率:%	治理技术类型	监测点位	结果（保留两位小数）：mgC/m <sup>3</sup>		
								总烃	甲烷	非甲烷总烃
11	企业 11#	岗石	搅拌	搅拌杠未加盖密闭，上方设有铁皮空间，门窗敞开	60%	水喷淋+活性炭吸附	处理前	817.733	-2.473	820.206
							处理后	527.100	-3.037	530.136

4.5.2 各指标排放浓度限值的确定

4.5.2.1 苯乙烯

苯乙烯是一种有机化合物，化学式为  $C_8H_8$ ，乙烯基的电子与苯环共轭，无色透明油状液体，不溶于水，溶于乙醇、乙醚等多数有机溶剂，暴露于空气中逐渐发生聚合及氧化。在大气中易被光解，也可被生物降解和化学降解，即能被特异的菌种所破坏，亦能被空气中的氧所氧化成苯甲醚、甲醛及少量苯乙醇，其理化性质见表 4.5.2-2。苯乙烯是一种合成树脂、离子交换树脂及合成橡胶等的重要单体。苯乙烯被世界卫生组织国际癌症研究机构认定为 2B 类致癌物（可疑致癌物），具有刺激性，对眼和上呼吸道黏膜有刺激和麻醉作用，长期暴露在这种环境中可以引起神经衰弱症、阻塞性肺病等。

表 4.5.2-2 苯乙烯部分理化性质

CAS 号	分子式	分子量	燃烧热 kJ/mol	闪点 °C	熔点 °C	沸点 °C	水溶性 (25°C)	密度 g/cm <sup>3</sup>
100-42-5	$C_8H_8$	104	4376.9	31	-30.6	146	0.031%	0.909

(1) 调研结果

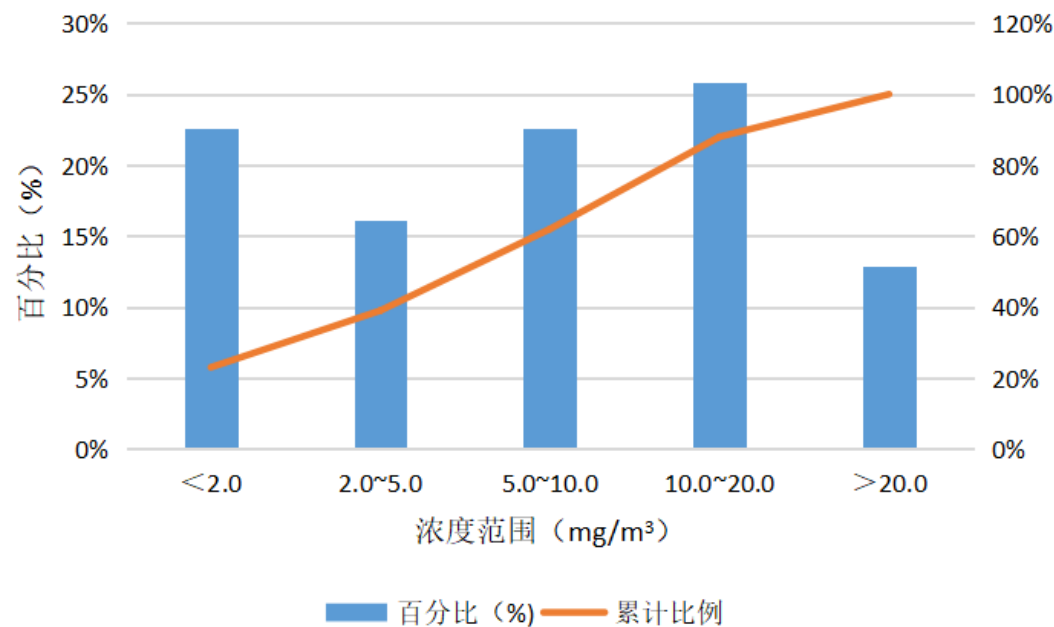


图 4.5.2-2 苯乙烯有组织实测排放浓度分布

根据表 4.5.2-2 监测结果可知，苯乙烯有组织浓度水平在整体 VOCs 排放占比范围在 37.9%~98.5%之间，平均浓度占总平均浓度比约为 86.9%，也就是说人造石行业有机废气以苯乙烯组分为主要特征污染物，若把苯乙烯组分有效去除，



则很大程度解决人造石行业 VOCs 污染问题，故标准编制组以人造石行业特征污染物—苯乙烯作为研究对象进行标准限值的确定。

苯乙烯作为不饱和聚酯树脂的主要组分，在监测企业中无一例外的全部有检出，有组织排放治理后苯乙烯实测浓度分布如图 4.5.1-2 所示。最高实测浓度为 1.1mg/m<sup>3</sup>，最高实测浓度为 86.5mg/m<sup>3</sup>。实测企业苯乙烯浓度的第 60 百分位数为 9.7mg/m<sup>3</sup>，第 80 百分位数为 16.8 mg/m<sup>3</sup>，第 90 百分位数为 22.8 mg/m<sup>3</sup>。累计 39% 的企业苯乙烯排放浓度小于 5.0mg/m<sup>3</sup>，累计 61% 的企业苯乙烯排放浓度小于 10.0mg/m<sup>3</sup>，实测浓度超过 10.0mg/m<sup>3</sup> 的企业累计占实测企业总数的 39%，由于前期缺乏行业针对性控制标准，故总体上企业苯乙烯仍存在一定提升整治空间。

(2) 排放限值的确定

由于国家及其他省市，以及国外地区目前暂无颁布实施人造石行业大气污染相关标准，故仅能参考我国和其他地区针对苯乙烯的有关行业标准，罗列比对如表 4.5.2-3 所示。目前，国家和其他省市有苯乙烯排放限值的行业有合成树脂工业，恶臭污染物，有机化学品制造，涂料、油墨及其类似产品制造工业，工业涂装，化学工业等。其中，国家合成树脂工业污染物排放标准规定，针对生产聚苯乙烯树脂、ABS 树脂和不饱和聚酯树脂排放的苯乙烯的浓度限值为 50mg/m<sup>3</sup>，但同时提出了特别排放限值 20mg/m<sup>3</sup>；上海市针对涂料、油墨及其类似产品制造工业，江苏省针对化学工业均提出苯乙烯排放限值为 20mg/m<sup>3</sup>；上海市恶臭（异味）污染物排放标准、浙江省工业涂装工序排放标准，均提出苯乙烯排放限值为 15mg/m<sup>3</sup>，浙江省同时提出了特别排放限值 10mg/m<sup>3</sup>；北京市有机化学品制造业提出苯乙烯排放限值为 5mg/m<sup>3</sup>。综合考虑企业实测数据统计与国内外相关标准，人造石企业污染控制现状，本标准适当加严苯乙烯的排放浓度限值，确定本标准人造石企业苯乙烯有组织排放限值为 10 mg/m<sup>3</sup>。

表 4.5.2-3 国内外相关标准 TVOC 的有组织排放限值

国家/省/市	标准类型	标准名称	标准编号	控制位置	最高允许排放浓度 (mg/m <sup>3</sup> )
国家	行业标准	合成树脂工业污染物排放标准	GB 31572-2015	车间或生产设施排气筒	50
				车间或生产设施排气筒（特别排放限值）	20

国家/省/市	标准类型	标准名称	标准编号	控制位置	最高允许排放浓度 (mg/m <sup>3</sup> )
国家	行业标准	恶臭污染物排放标准	GB 14554-93	排气筒	6.5~104kg/h
北京市	行业标准	有机化学品制造业大气污染物排放标准	DB 11/1385-2017	排气筒I时段	10
				排气筒II时段	5
上海市	行业标准	涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准	DB 31/881-2015	排气筒	20
	行业标准	恶臭（异味）污染物排放标准	DB 31/1025-2016	有组织排放	15
浙江省	行业标准	工业涂装工序大气污染物排放标准	DB 33/2146-2018	车间或生产设施排气筒	15
				车间或生产设施排气筒(特别排放限值)	10
江苏省	行业标准	化学工业挥发性有机物排放标准	DB32/3151—2016	有组织排放	20

#### 4.5.2.2 苯系物

对于苯系物指标，目前暂无行业标准可参考。本标准结合监测结果，对照苯乙烯的限值，参考《印刷工业大气污染物排放标准》（GB 41616），苯系物指标限值定为 15mg/m<sup>3</sup>，该限值低于我省《固定污染源挥发性有机物综合排放标准》（DB44/2367）限值（40mg/m<sup>3</sup>）。

#### 4.5.2.3 TVOC

TVOC 为采用规定的监测方法，对空气或废气中的单项 VOCs 物质进行定量，加和得到 VOCs 物质的总量（以单项 VOCs 物质的质量浓度之和计）。实际工作中，应按预期分析结果，对占总量 90% 以上的单项 VOCs 物质进行测量，加和得出。

##### （1）调研结果

根据表 4.5.2-1 监测结果，本研究有组织排放治理后 TVOC 监测浓度范围为 2.1mg/m<sup>3</sup>~89.2mg/m<sup>3</sup> 之间，均值浓度为 16.4mg/m<sup>3</sup>，实测浓度分布如图 4.5.2-3 示。TVOC 实测浓度的第 60 百分位数为 11.5mg/m<sup>3</sup>，第 80 百分位数为 15.4 mg/m<sup>3</sup>，第 90 百分位数为 34.7mg/m<sup>3</sup>。累计 48% 的企业 TVOC 排放浓度小于 10.0mg/m<sup>3</sup>，

累计 51%的企业 TVOC 实测浓度超过 10.0mg/m<sup>3</sup>, 35%的企业 TVOC 实测浓度超过 15.0mg/m<sup>3</sup>, 19%的企业 TVOC 实测浓度超过 20.0mg/m<sup>3</sup>, 13%的企业 TVOC 实测浓度超过 30.0mg/m<sup>3</sup>, 排放浓度较高的企业基本均是治理设施运行管理水平较差的人造石制造企业。

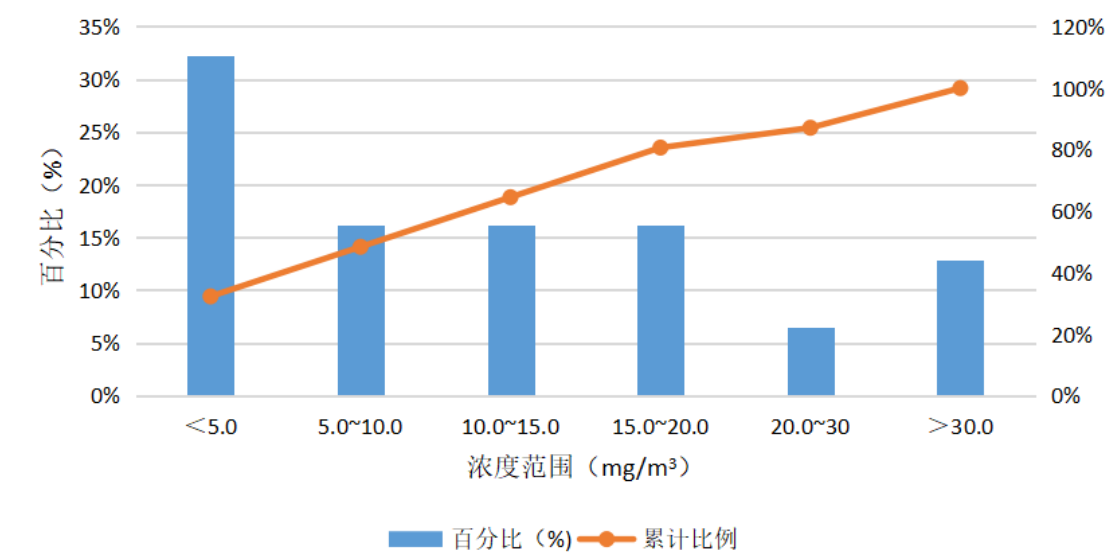


图 4.5.2-3 总 VOCs 有组织实测排放浓度分布

### (3) 排放限值的确定

国家和广东省大气综标中未对 TVOC 排放限值进行要求，由于国家及其他省市亦暂未颁布实施人造石行业大气污染相关标准，故参考我国和其他地区针对 TVOC 的有关行业标准，罗列比对如表 4.5.2-4 所示。国家针对纺织印染行业、电子工业，浙江省、山东省针对涂装行业，天津市针对工业企业第 I 时段，提出 TVOC 排放限值超过 100mg/m<sup>3</sup>；天津市工业企业挥发性有机物排放控制标准针对第 II 时段提出 TVOC 排放限值为 20mg/m<sup>3</sup>；除此之外，其他国家标准及省市标准针对 TVOC 的标准限值均大于 20mg/m<sup>3</sup>。综合考虑企业实测数据统计与国内外相关标准，人造石企业污染控制现状，本标准相对加严 TVOC 的排放浓度限值，确定本标准人造石企业 TVOC 有组织排放限值为 22mg/m<sup>3</sup>。

表 4.5.2-4 国内外相关标准 TVOC 的有组织排放限值

国家/省市	行业类别	标准名称	标准编号	分类	有组织排放限值 (mg/m³)
天津	工业涂装工序	工业企业挥发性有机物排放控制标准	DB12/ 524—2014	第 I 时段	90、80
				第 II 时段	60、50
四川		四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准	DB51/ 2377—2017	第 I 时段	80
				第 II 时段	60

国家/省市	行业类别	标准名称	标准编号	分类	有组织排放限值 (mg/m <sup>3</sup> )
山东		挥发性有机物排放标准 第 5 部分：表面涂装行业	DB37/ 2801.5—2018	第 I 时段	120
				第 II 时段	50、70
浙江		工业涂装工序大气污染物 排放标准	DB33 2146-2018	排放限值	120、150
				特别排放限值	100、120
国家	电子工业	电子工业污染物排放标准	(二次征求意见稿)	排放限值	150
				特别排放限值	100
广东		电子工业挥发性有机物排 放标准	征求意见稿	第 I 时段	60
				第 II 时段	30
天津		工业企业挥发性有机物排 放控制标准	DB12/ 524—2014	第 I 时段	80
				第 II 时段	20、50
四川		四川省固定污染源大气挥 发性有机物排放标准	DB51/ 2377—2017	第 I 时段	80
				第 II 时段	60
国家	纺织印 染	纺织印染工业大气污染物 排放标准	征求意见稿	排放限值	60、120
				特别排放限值	40、80
浙江		纺织染整工业大气污染物 排放标准	DB33962-2015	现有企业	60、120
				新建企业	40、80
				特别排放限值	30、60
山东		挥发性有机物排放标准 第 7 部分：其他行业	二次征求意见稿	第 I 时段	80
				第 II 时段	40
四川	农药工 业	四川省固定污染源大气挥 发性有机物排放标准	DB51/ 2377—2017	第 I 时段	80
				第 II 时段	60
山东		挥发性有机物排放标准 第 7 部分：其他行业	二次征求意见稿	第 I 时段	80
				第 II 时段	40
山东	铝型材 行业	挥发性有机物排放标准 第 2 部分：铝型材工业	征求意见	第 I 时段	60
				第 II 时段	40
山东	木材加 工业	挥发性有机物排放标准 第 7 部分：其他行业	二次征求意见稿	第 I 时段	80
				第 II 时段	40
天津	其它	工业企业挥发性有机物排 放控制标准	DB12/ 524—2014	第 I 时段	100
				第 II 时段	80
四川		四川省固定污染源大气挥 发性有机物排放标准	DB51/ 2377—2017	第 I 时段	80
				第 II 时段	60
山东		挥发性有机物排放标准 第 7 部分：其他行业	二次征求意见稿	第 I 时段	120

#### 4.5.2.4 非甲烷总烃 (NMHC)

国家大气污染物综合排放标准规定现有企业和新建企业 NMHC 的排放限值分别为 150mg/m<sup>3</sup> 和 120mg/m<sup>3</sup> (表 4.5.2-5)，广东省大气污染物排放限值规定为 120mg/m<sup>3</sup>。此外，广东省《固定污染源挥发性有机物综合排放标准》(DB44/2367—2022) 对 NMHC 排放限值做出了规定，限值为 80mg/m<sup>3</sup>。在行业层面，陆续出台的工业涂装、电子工业、纺织印染、汽车维修、船舶工业、合成树脂、人造板工业和木材加工等国家或各省行业标准均对 NMHC 进行要求。其中，重庆市城市建成区外汽车维修业 NMHC 排放限值为 120mg/m<sup>3</sup>，国家合成树脂

NMHC 排放限值为  $100\text{mg/m}^3$ ，其余相关行业标准中 NMHC 的排放限值均在  $20\sim 100\text{mg/m}^3$  之间。北京市针对汽修行业提出较低的 NMHC 的排放限值控制要求（ $20\text{mg/m}^3$ ），美国 HAPs 标准亦提出  $20\text{mg/m}^3$  的控制指标。综合考虑典型企业 GC-FID 和催化氧化-FID 实测情况、DB44/2367—2022 和国内其他省市相关排放标准，确定本标准 NMHC 有组织的排放限值为  $50\text{mg/m}^3$ 。需要指出的是目前大部分人造石企业采用比较低效的治理技术，且运维管理不完善，大多治理设施处于摆设状态，企业选用较为高效的治理技术，且加强治理设施运维管理，可以达到 NMHC 有组织的排放限值  $50\text{mg/m}^3$  的要求。

表 4.5.2-5 国内外相关标准非甲烷总烃的有组织排放限值

国家/省市	标准类别	标准名称	标准号	分类	有组织排放限值（mg/m³）
国家	大气综合标准	大气污染物综合排放标准	GB16297-1996	现有	150
				新建	120
广东		大气污染物排放限值	DB44/ 27—2001	第Ⅰ时段	120
				第Ⅱ时段	120
广东	VOCs 综合标准	固定污染源挥发性有机物综合排放标准	DB44/ 2367—2022	/	80
北京	工业涂装工序	工业涂装工序挥发性有机物排放标准	DB11/ 1226-2015	/	80
河北		工业企业挥发性有机物排放控制标准	DB 13/ 2322—2016	/	60
陕西		陕西省挥发性有机物排放控制标准	DB61/T 1061-2017	/	50
浙江		工业涂装工序大气污染物排放标准	DB 33 2146-2018	排放限值	60/80
				特别排放限值	50/60
福建		工业涂装工序挥发性有机物排放标准	报批稿	/	60
国家	电子工业	电子工业污染物排放标准	（二次征求意见稿）	排放限值	100
				特别排放限值	50
陕西		陕西省挥发性有机物排放控制标准	DB61/T 1061-2017	/	50
福建		工业企业挥发性有机物排放标准	DB35/1782—2018	/	80
国家	纺织印染	纺织印染工业大气污染物排放标准	征求意见稿	排放限值	40、80
				特别排放限值	30、60
北京	汽车维修业	汽车维修业大气污染物排放标准	DB11/1228-2015	Ⅰ时段	30
				Ⅱ时段	20
重庆		汽车维修业大气污染物排放标准	DB 50 661-2016	Ⅰ时段	100、120
				Ⅱ时段	50、60
				推荐限值	20
上海	船舶工业	船舶工业大气污染物排放标准	DB31/934—2015	/	50、70
福建	工业涂装工序	工业涂装工序挥发性有机物排放标准	报批稿	/	70

国家	合成树脂	合成树脂工业污染物排放标准	GB 31572-2015	排放限值	100
				特别排放限值	60
国家	人造板工业	人造板工业污染物排放标准	(征求意见稿)	排放限值	60/70
				特别排放限值	50/60
河北	木材加工业	工业企业挥发性有机物排放控制标准	DB 13/2322—2016	/	60
福建		工业企业挥发性有机物排放标准	DB35/1782—2018	/	60
德国	国外	/	TA-Luft	/	50
欧盟		/	VOC 指令	/	20~150
美国		/	HAPs 标准	/	20 或去除效率 98%

#### 4.5.3 VOCs 最高允许排放速率的确定

《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》(GB3840-1991)中规定了大气污染物最高允许排放浓度的确定方法, 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<sub>M</sub>: 标准浓度限值, mg/m<sup>3</sup>;

R: 排放系数;

K<sub>C</sub>: 地区性经济技术系数, 地区经济系数一般介于 0.5-1.5 之间, 根据经济发展程度确定, 经济较好的地方取值较高。

根据 GB3840-1991 的规定, 苯乙烯标准浓度限值根据 TJ 36 规定的居住区日平均容许浓度限值, 总 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 8 小时浓度限值。根据监测数据显示可知, 废气处理前后苯乙烯、TVOC 均能满足标准限值, NMHC 指标存在超标风险, 但需要指出的是目前大部分人造石企业采用比较低效的治理技术, 且运维管理不完善, 大多治理设施处于摆设状态, 企业选用较为高效的治理技术, 且加强治理设施运维管理, 是可以达到该限值要求。同时为契合广东省高质量发展目标, 结合人造石行业 VOCs 排放特征, 提升广东省环境空气质量, 适当收严 NMHC 最高允许排放速率, 由此确定本标准 TVOC、苯乙烯、苯系物和非甲烷总烃排放限值和速率限值, 如表 4.5.3-1。

表 4.5.3-1 企业排气筒 VOCs 排放限值

序号	污染物项目	最高允许排放浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	最高允许排放速率 (kg/h)
1	苯乙烯	10	0.5
2	苯系物	15	0.8
3	TVOC	22	1.0
4	非甲烷总烃	50	1.5

根据现场调查的结果，现有污染源排气筒高度小于 15 米的居多，为促进现有企业加强污染治理的力度，削减 VOCs 排放量，标准中规定排气筒高度不应低于 15 m，排气筒高度必须低于 15 m 时，VOCs 最高允许排放浓度和最高允许排放速率应按标准中所列排放限值的 50% 执行。

#### 4.5.4 厂区内无组织排放监控点 VOCs 排放限值

##### (1) 调研结果

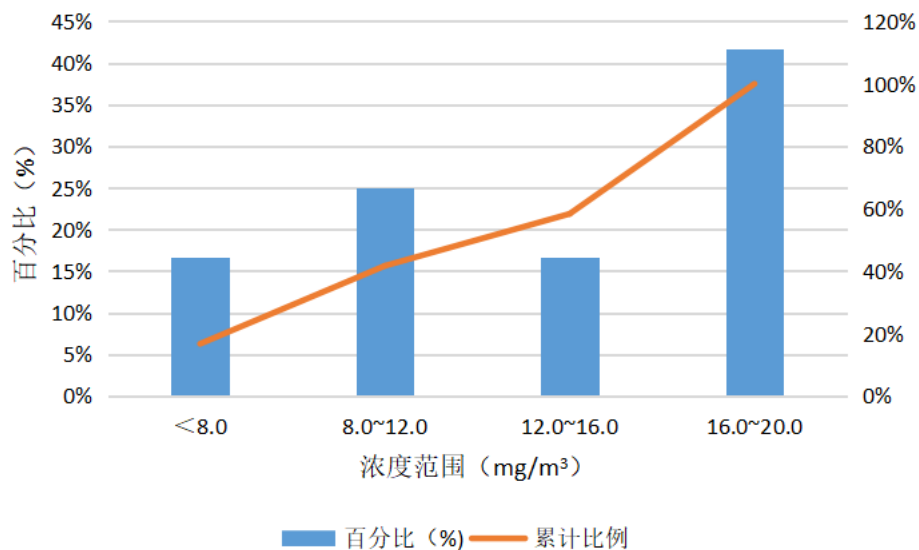


图 4.5.4-1 苯乙烯厂区内无组织实测排放浓度分布

根据图 4.5.4-1 苯乙烯厂区内无组织监测结果，本研究苯乙烯监测浓度范围为 3.6mg/m<sup>3</sup>~19.1mg/m<sup>3</sup> 之间，均值浓度为 13.3mg/m<sup>3</sup>。苯乙烯厂区内无组织实测浓度的第 60 百分位数为 17.0mg/m<sup>3</sup>，第 80 百分位数为 18.4 mg/m<sup>3</sup>，第 90 百分位数为 18.9mg/m<sup>3</sup>。累计 17% 的企业苯乙烯排放浓度小于 8.0mg/m<sup>3</sup>，累计 83% 的企业苯乙烯实测浓度超过 8.0mg/m<sup>3</sup>，58% 的企业 TVOC 实测浓度超过 12.0mg/m<sup>3</sup>，42% 的企业 TVOC 实测浓度超过 16.0mg/m<sup>3</sup>。

## (2) 排放限值的确定

由于国家及其他省市,以及国外地区目前暂无可供参考的相关行业厂区内无组织苯乙烯标准限值,故统计到部分行业针对厂区内车间外的非甲烷总烃指标提出排放限值,罗列比对如表 4.5.4-1 所示。对于综合排放标准,国家和广东省、浙江省都提出了非甲烷总烃的监控点 1 小时平均浓度值和任意一次浓度限值,其中浙江省提出的标准限值相对较高。北京市针对有机化学品制造业,以及上海市针对涂料、油墨及其类似产品制造工业,提出的非甲烷总烃厂区内无组织排放限值相对较低,作为类似行业,标准限值具有一定参考价值。故确定本标准**非甲烷总烃厂区内无组织排放限值: 监控点处 1 小时平均浓度限值为  $6\text{mg}/\text{m}^3$ , 监控点任意一次浓度值为  $20\text{mg}/\text{m}^3$** 。此外,综合考虑企业实测数据统计,以及人造石企业污染控制现状和有机废气收集效果相对较差,具有较大提升空间,苯乙烯作为恶臭和有毒有害物质,故确定本标准**苯乙烯厂区内无组织排放限值为  $4\text{mg}/\text{m}^3$** 。

表 4.5.4-1 国内外相关标准的厂区内无组织排放限值

国家/省/市	标准类型	标准名称	标准编号	控制指标	控制位置	最高允许排放浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )
国家	大气综合标准	挥发性有机物无组织排放标准	GB 37822-2019	非甲烷总烃	—	10/30
					特别排放限值	6/20
广东	VOCs 综合标准	固定污染源挥发性有机物综合排放标准	DB44/2367-2022	非甲烷总烃	—	6/20
国家	行业标准	合成树脂工业污染物排放标准	GB 31572-2015	—	—	—
国家	行业标准	恶臭污染物排放标准	GB 14554-93	—	—	—
北京市	行业标准	有机化学品制造业大气污染物排放标准	DB 11/1385-2017	非甲烷总烃	I时段	5
					II时段	2
	行业标准	印刷工业大气污染物排放标准	DB11 1201-2023	非甲烷总烃	I时段	50
					II时段	30
上海市	行业标准	涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准	DB 31/881-2015	非甲烷总烃	—	10
	行业标准	恶臭（异味）污染物	DB 31/1025-2016	—	—	—



	准	排放标准				
浙江省	行业标准	工业涂装工序大气污染物排放标准	DB 33/2146-2018	非甲烷总烃	—	10/50

#### 4.5.5 厂界无组织排放监控点 VOCs 排放限值

##### (1) 调研结果

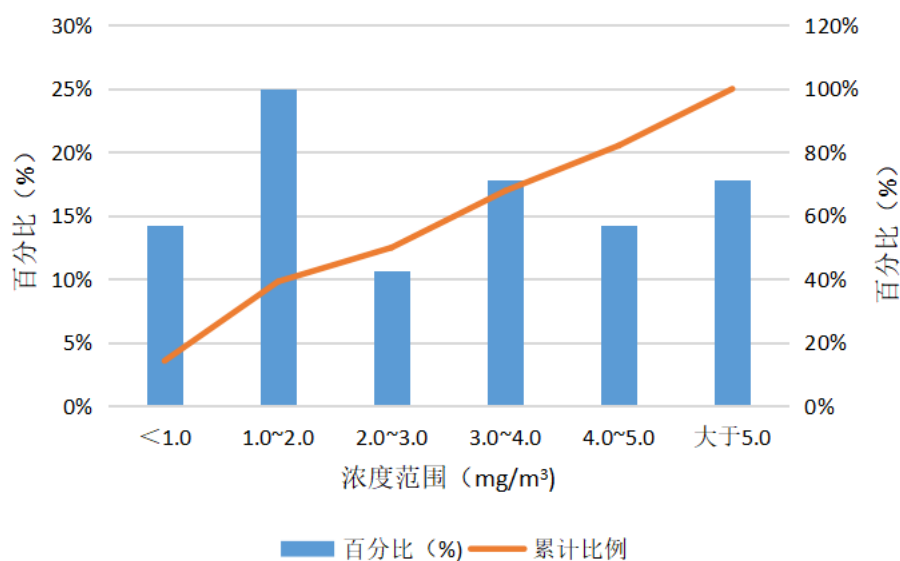


图 4.5.5-1 苯乙烯厂界无组织实测排放浓度分布

作为人造石制造业的特征排放污染物，企业边界重点关注苯乙烯物种。根据图 4.5.5-1 苯乙烯厂界无组织监测结果，本研究苯乙烯监测浓度范围为  $0.0\text{mg/m}^3 \sim 13.0\text{mg/m}^3$  之间，均值浓度为  $3.3\text{mg/m}^3$ 。苯乙烯厂区内无组织实测浓度的第 60 百分位数为  $3.5\text{mg/m}^3$ ，第 80 百分位数为  $4.6\text{mg/m}^3$ ，第 90 百分位数为  $6.4\text{mg/m}^3$ 。累计 14% 的企业苯乙烯排放浓度小于  $1.0\text{mg/m}^3$ ，累计 86% 的企业苯乙烯实测浓度超过  $1.0\text{mg/m}^3$ 。

##### (2) 排放限值的确定

本研究统计了国家及其他省市部分行业针对厂界苯乙烯指标提出的排放限值，罗列比对如表 4.5.5-1 所示。国家恶臭污染物排放标准规定的苯乙烯厂界标准限值在  $3.0\text{mg/m}^3$  以上，该标准于 1993 年版本，距今久远，指标过于宽松，不适应当前企业的管理要求。上海市、浙江省、江苏省针对在涂料、油墨及其类似产品制造工业，化学工业，工业涂装行业，以及恶臭污染物排放方面，规定的苯乙烯厂界限值均低于  $1.0\text{mg/m}^3$ 。综合考虑企业实测数据统计与国内外相关标准，

人造石企业污染控制现状,确定本标准人造石企业苯乙烯厂界无组织排放限值分别为  $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

表 4.5.5-1 国内外相关标准苯乙烯厂界无组织排放限值

国家/省/市	标准类型	标准名称	标准编号	控制位置	最高允许排放浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )
国家	行业标准	恶臭污染物排放标准	GB 14554-93	一级	3.0
				二级新扩改建	5.0
				二级现有	7.0
上海市	行业标准	涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准	DB 31/881-2015	—	0.42
	行业标准	恶臭(异味)污染物排放标准	DB 31/1025-2016	工业区	0.7
				非工业区	1.0
浙江省	行业标准	工业涂装工序大气污染物排放标准	DB 33/2146-2018	—	0.4
江苏省	行业标准	化学工业挥发性有机物排放标准	DB32/3151—2016	—	0.5

#### 4.6 监测方法说明

生产排气筒应设置永久采样口,安装符合 HJ/T 1 要求的气体参数测量和采样的固定位装置,并满足 GB/T 16157 规定的采样条件。排气筒中挥发性有机物的监测采样应按照表 4.6-1 的规定执行。采样期间的工况应与日常实际运行工况相同。

表 4.6.-1 大气污染物监测分析方法

序号	污染物项目	标准名称	标准编号
1	苯乙烯、苯系物	环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法	HJ 583
		环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	HJ 584
		环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 644
		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
		环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759
		固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样直接进样-气相色谱法	HJ 1261
2	非甲烷总烃	固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法	HJ 38

序号	污染物项目	标准名称	标准编号
		谱法	
		环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 直接进样-气相色谱法	HJ 604

## 5. 实施效益分析

### 5.1 标准实施环境效益分析

本标准明确了人造石制造行业污染控制的特征因子，提出了挥发性有机物的控制要求，有利于人造石制造行业推行清洁生产工艺，加强污染控制，保护环境，保护人体健康。控制人造石生产过程 VOCs 排放浓度的原因在于，当 VOCs 进入大气对流层后，在紫外光作用下，将形成臭氧。近地层臭氧浓度过高会对人体健康产生危害，当空气中臭氧浓度在 0.012ppm 水平时，能导致人皮肤刺痒，眼睛、鼻咽、呼吸道受刺激，肺功能受影响，引起咳嗽、气短和胸痛等症状。

芳香烃是 VOCs 中光化学反应活性较强的化合物之一，是造成臭氧和气溶胶粒子形成的重要前体污染物。苯乙烯作为人造石行业特征污染物，芳香烃的重要组成部分，除了对臭氧的贡献外，其毒性也更令人关注，其对眼和上呼吸道黏膜有刺激和麻醉作用。急性中毒：高浓度时，立即引起眼及上呼吸道黏膜的刺激，出现眼痛、流泪、流涕、喷嚏、咽痛、咳嗽等，继之头痛、头晕、恶心、呕吐、全身乏力等；严重者可有眩晕、步态蹒跚。眼部受苯乙烯液体污染时，可致灼伤。

#### 5.1.1 源头控制方面

目前在源头控制方面，已有企业率先示范了一些成功案例。例如企业可以通过使用水泥等不含 VOCs 的粘结剂来代替传统的不饱和聚酯树脂，无机水泥的市场占有率越来越，同时，使用特定的水泥用复合改性剂制作人造装饰石板不需分主体部和表面层部，可整体成形，提高水泥硬化体强度，而且提高制作效率。此外，板体表面部位耐水、耐热、耐化学侵蚀、耐泛白、抗冻融等性能得以明显改善，研磨后其表面外观宛如天然石，极大解决了无机人造石美观程度不佳的问题。

同时，广东省生态环境厅于 2022 年 6 月印发实施了《广东省人造石制造业挥发性有机物综合整治技术指南（粤环函〔2022〕330 号）》（下简称“人造石 VOCs 技术指南”），通过推荐使用符合《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》（GB38507-2020）要求的胶粘剂、清洗剂；以及降低不饱和聚酯树脂苯乙烯含量，鼓励采用水泥等不含 VOCs 的粘结剂和抑制苯乙烯挥发的助剂等一系列政策，来鼓励有效的源头替代。

### 5.1.2 过程控制方面

目前生产过程密闭化管理方面也有成功实施的案例，因此具有技术可行性。目前省内已有部分企业采用密闭一体化生产设备，如图 5.1.2-1 所示，其胶粘剂通过全密闭管道输送，搅拌过程在全密反应釜进行，平铺和压制过程也在密闭空间中完成，完全符合《挥发性有机物无组织排放控制标准》（GB 37822-2019）要求。在此条件下，苯乙烯等恶臭气体被限值排放，废气能够被高效地收集，且减少了收集风量，降低了废气收集和处理成本。在企业生产车间外围，未闻到显著的苯乙烯气味，说明企业很好地控制了恶臭气体排放。



图 5.1.2-1 某企业生产车间

此外，经过调研显示，我省佛山市还有专门的人造石一体化设备生产厂商，除了一体化生产线（如图 5.1.2-2），还有相对投入成本较低的密闭式搅拌缸、抛光机可供中小企业选择。



图 5.1.2-2 某人造石一体化设备制造企业

## 5.2 对总量削减的贡献

人造石行业作为广东省较为特色的行业之一，目前国内约有 40% 左右的人造石产量位于广东省，分布较广泛，珠三角、粤东西北均有分布，根据实地调研，目前省内只有少数人造石制造企业安装了较为高效的治理技术，大多数企业采用治理效率不稳定的光氧化、活性炭吸附技术，治理设施运维管理不到位，基本处于失效状态，甚至有些企业没有采取任何治理措施。此外，绝大部分人造石企业树脂添加、搅拌及布料方式较为粗放，无密闭与废气收集措施，无组织散逸较为严重，产生的大量 VOCs 未经治理直接排放到大气环境中，必须要确保所采用的治理设施高效运转，能够符合本标准排放限值，可有效地减少 VOCs 排放，尤其是人造石行业较为集中的云浮市、肇庆市、清远市和佛山市等。

综上所述，本标准的实施可以促进企业加强对 VOCs 排放控制，采用先进的生产工艺，提高技术水平，增加企业产品的“绿色”性，提高企业产品在市场中的竞争能力，必将提高其经济效益。同时使广东省人造石行业企业的生态环境管理由盲目向规范化转变，生态环境管理部门可以根据人造石企业的排污特点有针对性地进行管理，有法可依，实现我省生态环境管理的统一和完整，推动整个行业的技术集成、升级和进步，促进行业持续健康发展。

## 5.3 实施本标准的环境效益和经济技术分析

### 5.3.1 稳定达标需要的总投资、年运行费用

根据调研，目前针对人造石制造企业，主流的有机废气处理技术包括吸附（固定床吸附、流动床吸附）、吸收、燃烧（热力燃烧、催化燃烧）等。根据实际监测情况，治理设施运维管理不完善的企业，治理效率较为低下，其 VOCs 和 NMHC 浓度较高，在做好治理设施运维的情况下，可以有效提高治理效率，能达到设定的 VOCs 和 NMHC 限值要求。根据广东省环境统计数据，广东 2022 年工业废气排放量约为 85000 亿立方米，人造石行业废气排放量约占总工业废气排放量的 1%，本标准修订实施后预计约有 30% 的人造石企业需要对现有的治理设施进行升级改造以满足达标排放，涉及工业废气排放量约 255 亿立方米。VOCs 污染治理设施依据不同的控制技术、处理对象和处理风量，投资和运行费用差异较大，以投资费用平均 40 万元/（万  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ）计算，需要增加投资约 1.41 亿元，以年运

行费用平均 15 万元/（万  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ）计算，年运行费用需要增加 0.53 亿元。2021 年广东省工业污染治理完成投资总额为 38.06 亿元，VOCs 治理设施增加投资占比约为 3.7%，年运行费用增加投资占比约为 1.4%。由于人造石行业 VOCs 主要组分为苯乙烯，臭阈值比较低，是人造石行业恶臭的主要成分，因此在治理 VOCs 的同时对于降低恶臭的排放也将有明显的效果，可不用重复投资建设。

此外，编制组给出了可实现稳定达标排放的典型废气治理技术应用案例的投资成本，企业需结合自身实际，选取经济、实用的处理技术。

#### （1）催化氧化技术

某人造石企业，采用“催化氧化”技术对两套生产设施进行废气治理。建设投资总投入成本 250 万元。废气入口 VOCs 浓度  $500\sim 4000\text{mg}/\text{m}^3$ ，催化氧化净化效率可达 99% 以上，废气排放或者 VOCs 浓度  $0\sim 20\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### （2）沸石+蓄热式燃烧技术

某人造石制造企业，采用 1 套“沸石+蓄热式燃烧技术”对 3 套生产设施进行有机废气进行治理。设计风量均为  $90000\text{m}^3/\text{h}$ 。系统出口 VOCs 浓度可满足排放标准要求，VOCs 净化效率达到 90% 以上，稳定达标所需的设备总投资费用约 330 万元，年运行成本约为 30 万元。

### 5.3.2 标准实施后企业产品增加的成本

根据上述污染源监测分析，本标准修订实施后预计约有 30% 的人造石企业需要对现有的治理设施进行升级改造以满足达标排放，需要增加的设备投资和运维费用约为 1.94 亿元，广东省 2022 年人造石产量约为 25000 万平方米，即每平方米成本增加 2.60 元，普通人造石价格约为 100 元左右每平方米，中档价位约为 300 元左右每平方米，高档价格则约为 500 元左右每平方米，即预计低中高各档次人造石成本增加幅度约为 2.6%、0.80% 和 0.52%，平均增幅约为 1.48%，低于 2022 年广东居民人均工资性收入涨幅（4.6%）和广东工业生产者出厂价格指数（PPI）涨幅（3.0%），即对现有的治理设施进行升级改造增加的费用对企业产品增加的成本影响非常小。

## 6. 采用国际标准和国外先进标准的程度

本标准的主要技术内容参考了国际与国内各有关标准,但没有对标准进行直接采用。

## 7. 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准符合现行法律、法规和规章的要求,与其他相关强制性标准之间不存在矛盾之处。苯乙烯、苯系物、TVOC、NMHC 等污染指标的排放限值和排放速率及厂内、厂界无组织排放浓度最低要求与 DB44/2367-2022 要求持平,部分指标严于 DB44/2367-2022 要求,符合行业标准制定原则要求。本次标准的制定会进一步推动人造石行业的技术进步和引导人造石行业健康发展。