附件9

国家环境保护标准制修订项目

项目统一编号: 2019-33

《排污许可证申请与核发技术规范 涂料、油墨、颜料及类似产品制造业(征求意见稿)》 编制说明

《排污许可证申请与核发技术规范涂料、油墨、颜料及类似产品制造》 编制组

二〇一九年八月

目录

1	项目背景	1
	1.1 任务来源	1
	1.2 工作过程	1
2	涂料、油墨、颜料及类似产品制造行业概况	2
	2.1 行业基本概况	2
	2.1.1 涂料	2
	2.1.2 油墨	2
	2.1.3 工业颜料	3
	2.1.4 工艺美术颜料	6
	2.1.5 染料制造	
	2.1.6 密封及其类似品制造	
	2.2 行业主要生产工艺、产排污及治理现状	
	2.2.1 涂料、油墨制造	8
	2.2.2 工业颜料制造	10
	2.2.3 染料制造	15
	2.3 排污许可实施特点	17
3	标准制定的基本原则	18
4	标准主要内容说明	19
	4.1 适用范围	19
	4.2 规范性应引用文件	20
	4.3 术语和定义	21
	4.4 排污单位基本情况填报要求	
	4.5 产排污节点对应排放口及许可排放限值确定方法	27
	4.6 污染防治可行技术要求	30
	4.7 自行监测管理要求	
	4.8 环境管理台账记录及执行报告编制要求	
	4.9 实际排放量核算方法	
	4.10 合规判定	
5	标准实施的措施与建议	35

1 项目背景

1.1 任务来源

经过招投标,最终由生态环境部委托,华东理工大学负责牵头编制《排污许可证申请与核发技术规范 涂料油墨工业》,项目编号 2019-33。经过开题论证和征求意见稿技术审查会专家意见,将标准名字调整为《排污许可证申请与核发技术规范 涂料、油墨、颜料及类似产品制造业》。其他标准编制组成员单位为中国涂料工业协会、中国日用化工协会油墨分会、环保部环境工程评估中心、北京市环境保护科学研究院、上海市环境监测中心;支持单位为中国染料工业协会、中国涂料协会氧化铁分会以及相关企业单位。

1.2 工作过程

- (1) 2018 年 4 月-12 月,迅速成立编制组后,依托中国涂料工业协会、中国日用化工行业油墨协会等开展全国涂料和油墨生产企业的生产工艺、原辅材料使用情况、大气污染排放和废气末端治理情况进行了调查。通过查询、检索国内外相关标准和文献,以及与业内专业人士、专家交流,了解国内外相关制度、政策、标准及行业生产过程的主要工艺、原辅材料、产品、技术、设备设施、产排污等情况,并初步开展企业实地调研和采样检测;
- (2) 2018 年 7 月-2019 年 3 月:多次参加协会组织的会议,进行涂料油墨行业调研、资料调研以及控制技术调研;与协会开展交流;发放了调研问卷,开展行业基本数据的补充调研。同时召开项目工作会,确定工作思路与技术路线、研究内容与任务分工、时间进度安排等。
- (3) 2019 年 3 月-2019 年 6 月: 依托中国涂料工业协会、中国涂料工业协会钛白粉分会和氧化铁分会、上海市涂料染料行业协会、中国日用化工行业协会油墨分会等比较系统开展了涂料、油墨、颜料、染料等不同类型企业的实地调研。调阅了典型企业的环评报告、验收报告等资料。
- (4) 2019 年 7 月在广泛调查基础上,编制完成了排污许可技术规范文本(开题稿)和编制说明等材料,提交生态环境部环境影响评价司。
- (5) 2019年7月12日:环境影响评价与排放管理司在北京召开了开题论证会,通过开题论证,并提出以下建议:进一步明确适用范围,技术规范的名称与即将颁布《固定污染源排污许可分类管理名录》一致;结合行业特点突出重点管理和简化管理的思路,进一步明确核算方法及相关要求。
- (6) 2019年7月-8月:开展调研,形成征求意见稿。赴重庆、成都、山东、上海、河南、 江苏等地了解企业产排污和污染防治技术应用情况。与企业及行业专家进行多次讨论沟通,起 草形成征求意见稿初稿及编制说明。

- (7) 2019 年 8 月 27 日:环境影响评价与排放管理司在北京召开了征求意见稿专家技术审查会,通过技术审查,并提出以下建议:进一步厘清适用范围,明确与其他规范的关系;进一步核实主要排放口的设定,并在编制说明中完善设定依据;进一步完善许可排放量的核算方法,并在编制说明中完善方法依据;标准名称改为:《排污许可证申请与核发技术规范 涂料、油墨、颜料及类似产品制造业》。
- (8) 2019 年 8 月-9 月:根据征求意见稿专家技术审查意见,与协会、相关专家以及编制单位成员进一步协调讨论,对征求意见稿进行了修改,形成正式征求意见稿。

2 涂料、油墨、颜料及类似产品制造行业概况

2.1 行业基本概况

2.1.1 涂料

涂料是一种材料,这种材料可以用不同的施工工艺涂覆在物件表面,形成粘附牢固、具有一定强度、连续的固态薄膜。这样形成的膜通称涂膜,又称漆膜或涂层。按照现代通行的化工产品的分类,涂料属于精细化工产品。涂料制造主要原料:成膜物质(基料)、溶剂、颜料、助剂,几种原料混合而成。成膜物质主要包括 18 种底物,包括油脂、天然树脂、动植物蜡等,溶剂涉及到 90 多种以上,助剂涉及到流平剂、增塑剂、催干剂、固化剂、脱漆剂、防垢剂、阻燃剂、防霉剂、杀菌剂等;颜料主要涉及到无机颜料。白色(钛白、锌白等)、黑色(炭黑)、彩色(铬黄、铁黄、铁红、铬绿、镉红、群青)等。

2.1.1.1 涂料行业的规模

我国是涂料生产和消费的大国。自 2009 年起,我国超过美国成为全球涂料生产第一大国。 2018 年产量为 1759.8 万吨,增长幅度为 5.9%;目前产量约占世界总产量的 25%~30%。

涂料的产量主要集中在华东(41.5%)、华南(22%)和华中(15%)地区。其中长三角地区占29% 左右,珠三角(广东省)占18%左右,京津冀及周边2+26城市占16%左右。

根据中国涂料工业协会的不完全统计分类,粉末涂料占 10%左右; 水性涂料比例在 30%左右,主要为建筑内外墙涂料; 溶剂型涂料的产量约 60%,其中汽车涂料约 5%,船舶涂料约 3%,木器涂料约 6%。

涂料企业规模企业 2000 家左右,实际估计 3 万家以上,即使规模以上企业,大部分企业规模小。具体分布主要在珠三角(广东省)、长三角(上海、江苏、浙江)、山东、福建、湖南省、湖北省、安徽省、河南省、四川省、辽宁省等。

2.1.2 油墨

2.1.2.1 油墨的定义和分类

油墨是由作为分散相的色料和作为连续相的连接料组成的一种稳定的粗分散体系。其中色料赋予油墨颜色,连接料提供油墨必要的转移传递性能和干燥性能;此外油墨还需要助剂等各种添加剂,用以改善油墨的性能;所以油墨通常主要由色料(颜料和染料)、连接料和助剂组成。油墨分类方法有多种,一般情况下,按照印刷版式分为平版印刷、凸版印刷、凹版印刷、柔性版印刷、孔板印刷油墨。从环境保护的角度来看,无论是用于何种用途的油墨,水性油墨和溶剂性油墨是两种环境污染程度不同类型的油墨。

2.1.2.2 油墨行业的规模

我国油墨产量已经超过德国、日本,位居世界第二,约占全球产量的 14%~18%。长三角地区占 40%以上;京津冀及周边地区占总产量的 30%左右;珠三角占 15%以上。

油墨产量主要分布在发达地区,如长三角地区占40%以上;京津冀及周边地区占总产量的30%左右;珠三角占15%以上。

根据近年来的统计数据,全国油墨产量各品种的比例为平版油墨占 41%、凹版油墨占 40%、柔版油墨占 12%、UV 油墨占 3%,其他占 4%。凹版油墨溶剂使用比较多,而平版油墨则是矿物油占比大。

油墨企业规模都很小,全国仅仅有 69 家进入到规模以上企业。我国油墨企业的一大特点是合资企业为主,随着中国成为亚太地区增长最为迅速的经济体,世界油墨商纷纷投资中国。世界主要油墨制造商,如东洋油墨、DIC、富林特油墨、东华油墨等,都在中国进行重大投资。

2.1.3 工业颜料

2.1.3.1 工业颜料的定义和分类

工业颜料,这里指的是以天然矿物或无机化合物制成的颜料,所以通常也称为无机颜料。 无机颜料可分为白色遮盖型颜料、着色颜料、金属颜料、防锈颜料等,无机颜料广泛用于涂料、塑料、合成纤维、橡胶、建筑材料、文教用品、纸张、玻璃、搪瓷、陶瓷等工业领域,在国民经济中起着重要作用。本标准涵盖的无机颜料产品为: 钛白粉、氧化铁颜料、铅铬系颜料、镉系颜料、MMO 颜料、群青、珠光颜料、氧化锌产品、立德粉。目前我国无机颜料(本标准涵盖的产品)的产量约为 377 万吨,其中钛白粉产量最大,达到 213.7 万吨,其次是氧化铁颜料、氧化锌。

2.1.3.2 钛白粉

钛白粉的学名为二氧化钛(Titanium Dioxide),它有金红石型(Rutile,R型)和锐钛型(Anatase,A型)两种晶型。钛白粉被认为是目前世界上性能最好的一种白色颜料,主要用途包括:涂料/

油漆占 58%~60%、塑料占 21%~23%、造纸占 11%~12%,此外还用于化纤、化妆品、催化剂等行业,特别是金红石型钛白粉,大部分被涂料工业所消耗。

我国钛白粉的产能、产量迅猛增长,成为全球钛白粉产能和产量最大的国家。钛白粉产能占全球产能的比重约 38%。2018 年我国钛白粉综合产量为 295.43 万 t,同比增加 8.48 万 t,增幅为 2.95%。从产品品种看,金红石型产品是钛白粉生产和应用的主流和方向。目前全球金红石型产品与锐钛型产品的比例大约为(85%~90%)

钛白粉的生产工艺有硫酸法和氯化法 2 种,其中,硫酸法可生产锐钛型钛白粉以及金红石型钛白粉,而氯化法只能生产金红石型钛白粉。

2018年,我国钛白粉行业具备正常生产条件的全流程企业共有39家。产量较大的钛白粉企业主要分布在山东、河南、江苏、四川等地。

2.1.3.3 氧化铁

氧化铁颜料是一类量大面广的无机彩色颜料,它的应用较为广泛,大量使用于建材、涂料、油墨、橡胶、塑料、陶瓷、玻璃制品、五金玻璃抛光、戏剧油彩、绘画、化妆品、药用着色、纸材、复印材料、催化剂、电子工业及录音录像磁性记忆材料等方面,其中就世界范围而言,建筑业材料占据氧化铁消费总量的53%,涂料次之,占33%,塑料、橡塑占5%,其他总和占9%,可以说建筑业左右了世界氧化铁的消费水平。

世界氧化铁年产量约 90~100 万吨以上。在国外,氧化铁生产分为天然品与合成品两大类。 在世界范围内,天然氧化铁与合成氧化铁的产量大约为 1: 3。

中国是氧化铁颜料生产大国,也是世界氧化铁颜料的重要消费市场,其生产量占世界总量的 38%,消费量占世界总消费量的 30%,在国际市场上占有重要的地位。2018 年我国氧化铁产量如表 2-4 所示。2018 年产量为 61.8 万吨,比 2017 年下降了 3.4%。

我国氧化铁行业现有生产企业 110 多家,生产企业较为分散,从沿海、中南、中原三大区域都有氧化铁企业存在,东部沿海地区氧化铁的总产能占据全国氧化铁产能的 80%。

2.1.3.4 铅铬系颜料

铅铬系颜料是一类传统的无机彩色颜料,广泛应用于涂料、塑料、彩钢板、外墙建材等方面。铅铬系颜料包括铅铬黄、钼铬红、铅铬绿、氧化铬绿、锌铬黄、锶铬黄、钡铬黄、钙铬黄等。目前国际上比较知名的铅铬颜料生产商有:加拿大的DCC公司、日本的菊池公司、印度的VOXCO公司、法国的SNCZ(铬酸锶等防锈颜料专业生产商)。

中国是铅铬系颜料生产大国,目前产量约 5 万吨左右,也是铅铬系颜料的重要消费市场,在国际市场上占有重要的地位。

我国的铅铬系颜料生产企业较为分散,从沿海、中南、中原三大区域都有铅铬系颜料生产企业存在,且格局长期未变,东部沿海地带是国内铅铬系颜料生产制造业最为吸引目光的重心区域。现有铅铬系颜料生产会员企业 19 家,生产工艺基本相同。

2.1.3.5 立德粉

立德粉(锌钡白)是硫化锌和硫酸钡的共沉淀物经煅烧而成的白色颜料。立德粉具有一定的遮盖力,耐热性、耐碱性和流动性且无毒、防霉、杀藻,广泛用于涂料、塑料、油墨、等行业。从 2008 年以来,我国立德粉年产量呈逐年下降趋势,目前估计不超过 5 万吨。目前仍在维持生产的企业大约有 6~7 家。目前,除中国(印度及东欧零星生产)之外,其他国家基本不再生产。因此,中国立德粉的发展趋势基本反映了全球立德粉市场的变化。

2.1.3.6 氧化锌

氧化锌俗称锌白,为白色或浅黄色的晶体或粉末,广泛应用于橡胶工业、涂料工业、陶瓷工业及塑料、造纸、油墨、印染、医药、火柴、磁性材料、高能蓄电池、玻璃制品、天然气脱硫、饲料、焰火及烟雾弹等各种工业品的生产制造。由于氧化锌的适用面比较广泛,因此归在无机盐的制备行业,此处不再进行详细赘述。

2.1.3.7 镉系颜料

镉系颜料是一种以硫化镉为主要组分的特别稳定的无机颜料,其色谱很宽广,主要包括镉 黄、镉红、镉橙、镉紫红、桔红、柠檬黄、桔黄,年产量2.5万吨。镉系颜料属于非环保无机颜 料,欧盟和美国等发达国家已明确限制使用,但是由于其性能优异,尤其是耐热性,一些特别 的领域仍在使用。目前,国内有故城县金虹颜料销售有限公司、湖南巨发科技有限公司、湘潭 市岳塘区颜料化工厂等多家公司生产。

2.1.3.8 群青

群青颜料是最古老和最鲜艳的蓝色颜料,无毒害、环保,群青用于提白,可消除白色涂料或其它白色颜料中的黄色光,还可用于着色、绘画专用等方面,现在有 11 家企业,最大 1 万吨,最小 2000 吨,目前的年产量约 5 万吨。生产企业分布为: 山东共 5 家,广东共 3 家,湖南、江西、上海各 1 家。

2.1.3.9 MMO 颜料

MMO 颜料又称复合无机颜料、CICP等,学术上常称其为金属氧化物混相颜料。这种颜料有以下特点: 1.无毒,可替代铅镉颜料。2.具有卓越的耐候性和极好的耐热性、耐光性、耐酸碱性、耐化学品性,遮盖力强,易分散,在所有已知颜料中,MMO 颜料的耐性最高。3.生产工艺

低能耗、低污染、低排放。4.反射红外。

MMO 颜料是一个家族,包括多个品种,如钛镍黄、钛铬棕、钴蓝、钴绿、铜铬黑、铁铬黑、铁锌铬棕,钴蓝、钴铬蓝、锌铁黄、钴铬绿、铬铁绿、钴紫、钴绿、钛黑等,年产量 5 万吨。国内外钛镍黄的消耗量每年约为 30 万吨,主要用于涂料、塑料、油墨和陶瓷等制品中。其应用比例大致为:塑料 50%、涂料 40%、其它 10%。

2.1.3.10 珠光颜料

珠光颜料是在云母片表面包覆一层一定厚度的金属氧化物 TiO₂、Fe₂O₃等形成的颜料。我国从事珠光颜料研究生产的单位近百家,年产量为 6.5 万吨,已在世界上继美国、德国和日本之后的第四大珠光颜料生产国,成为继美国、日本外的第三大珠光颜料消费国。但综合来说我国的产品主要是中低端的市场,产量和质量还不及大型跨国企业。我国的珠光产珠光颜料生产企业分布业主要集中在沿海省份浙江温州等地区。

2.1.4 工艺美术颜料

工艺美术颜料实际上一种特殊的颜料,自 2017 年开始被国民经济行业分类目录中单独列为子类。工艺美术颜料的颜色包括浅蟹灰, 芽黄灰, 月灰, 豆沙红, 弥驼, 淡青灰, 绿豆灰, 蓝(兰) 莲等八种。

实际上包括有机颜料和无机颜料,有机颜料的主要原辅材料是使用包括乳化剂、防腐剂、填充剂、消泡剂、香精、丙烯酸乳胶、丙烯树脂等制备的用于油画、水粉画、广告等艺术用颜料;无机颜料的主要原辅材料是采用朱砂、红土、雄黄、孔雀绿、碳酸钙等制备而成的油画、水粉画、广告等艺术用颜料。

2018年1-8月全国工艺美术颜料制造业出口交货值178162万元,同比增长69.4%;8月全国工艺美术颜料制造业出口交货值31810万元,同比增长109.8%,整体呈上升趋势。

2.1.5 染料制造

染料和有机颜料具有相似性,但也具有不同的特点,根据国民经济分类,C2645 包括染料和有机颜料制造。染料溶于染色介质中的染色剂,而有机颜料几乎不溶解于应用介质的染色剂。

2.1.5.1 染料的定义和分类

染料是能够使一定颜色附着在纤维上的物质,且不易脱落、变色。根据《染料分类》(GB/T 6686-2006),染料分类为分散染料、冰染染料、阳离子染料、活性染料、直接染料、酸性染料、缩聚染料、还原染料等8类;染料生产技术中将染料分类为酸性染料、酸性媒介染料、直接染料、分散染料、阳离子染料/碱性染料、活性染料、还原染料等7大类。

染料合成涉及到种类繁多的染料中间体,据不完全统计,常用的染料中间体约有500余种,基本属于环构化合物,其中,芳环化合物占绝大多数,少部分是脂环和杂环化合物。主要中间体种类及品种共有7类,苯胺类:对位酯、还原物、DSD酸、2,4-二硝基-6-氯(溴)苯胺、DCB;苯酚类:水杨酸、对氨基苯酚、对硝基苯酚;硝基苯类:邻硝基氯苯、对硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯;萘类:2-萘酚、H酸、吐氏酸、J酸、2-羟基-3-萘酸;蒽醌类:1-氨基蒽醌、1,4-二氨基蒽醌、溴氨酸;杂环类:1-(4-磺酸苯基)-3-甲基吡唑-5-酮、三聚氯氰、苯并噻唑。其中对位酯为活性染料的重要中间体,还原物为分散染料的重要中间体,2,4-二硝基-6-氯(溴)苯胺为硫化染料的重要中间体,2-羟基-3-萘酸和DCB为有机颜料的重要中间体,H酸是酸性、直接和活性染料的重要中间体。对位酯、还原物、2,4-二硝基-6-氯(溴)苯胺、2-羟基-3-萘酸、DCB和H酸,在染料行业中用量大、范围广。但这些中间体都可以归在基本有机颜料制造中,因此中间体列为 C261 范围,针对可能存在的一些混合物,可以参照本标准执行。

2.1.5.2 有机颜料的定义和分类

以有色的有机化合物为原料制造的颜料称为有机颜料(organic pigment),指具有颜色和其他一系列颜料特性的、由有机化合物制成的一类颜料。

有机颜料以偶氮颜料和酞菁颜料为主,二者占有总有机颜料的 90%以上。按照结构分,偶氮颜料占 59%,酞菁类颜料占 24%,三芳甲烷颜料占 8%,特殊颜料占 6%,多环颜料占 3%。基本颜色是颜料红、颜料黄、颜料蓝。

2.1.5.3 染颜料行业的规模

根据中国染料工业协会统计数据显示,2018 年染颜料产量合计完成103.4 万吨,其中染料完成81.2 万吨,与去年同期下降17.6%,有机颜料完成22.2 万吨,较去年同期下降9.4%,染颜料中间体完成43.7 万吨,较去年同期增长20.4%。其中分散染料和活性染料的产量占比最大,行业集中度远高于其它类染料。在2018年,分散染料的产量38万吨,同比下降20.4%,活性染料的产量27万吨,同比下降12.5%。

根据中国染料工业协会统计,染料生产企业主要集中在浙江、江苏、山东、天津和上海等几个沿海省市,内地企业数量较少。很明显,江苏省、浙江、山东、天津和上海染料企业对行业的贡献较大。

2.1.6 密封及其类似品制造

指用于建筑涂料、密封和漆工用的填充料,以及其他类似化学材料的制造,包括对下列密封用填料及类似品的制造活动:建筑防水嵌缝密封材料:建筑嵌缝密封膏、建筑防水胶泥、建筑防水嵌缝密封条(带)、注浆材料、其他建筑防水嵌缝密封材料;漆工用的填充料;玻璃腻子、

接缝用油灰(腻子)、填缝胶、其他原浆涂料;内外墙、地板、天花板的不耐火表面整修制品;其他密封用填料类似制品。该类制造品一般是以物理混合、研磨、分散等为主要过程,主要的污染物是颗粒物以及少量的挥发性有机物。其生产过程与涂料、油墨混合生产的过程基本相似。

2.2 行业主要生产工艺、产排污及治理现状

2.2.1 涂料、油墨制造

2.2.1.1 工艺流程

涂料、油墨制造是一个混合过程,因此总体上具有很大的相似性。主流的工艺流程如图 2-1 所示。涂料的生产过程也分为两种,一是固定釜运行,通常指产量比较大,品种相对固定的企业;二是移动缸作业,通常指产品品种比较多,每一类产品的产量比较少。前者通常由 DCS 控制系统,后者通常自动化程度比较低,无组织排放很严重。

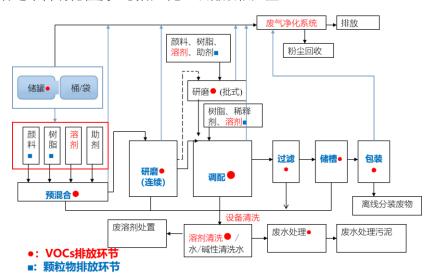


图 2-1 涂料、油墨的典型生产工艺流程与排污节点图

- (1) 溶剂涂料:生产的流程如 2-1 所示,企业大致上可分为两大类,一大类是所有树脂和固化剂等辅助材料均为外购,不在厂内生产树脂原料或辅助材料的;另一大类是厂内生产树脂或者固化剂作为涂料生产的原料。在涂料中使用的主要树脂为醇酸树脂、氨基树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂等,根据调研,约 20%以上的大中型企业为混合型企业。
- (2) 水性涂料:与传统溶剂涂料相比,水性涂料主要是用水代替了大量溶剂。由于用水代替了溶剂,因此洗涤过程通常使用水,则增加了水的回用过程和排放,但减少了溶剂使用。
- (3)粉末涂料:粉末涂料通常是由聚合物、颜料、助剂等混合粉碎加工而成,粉末涂料的制备方法为干混合法和熔融混合法。所谓熔融法使用较多的是薄膜蒸发器和行星螺杆挤出机。
 - (4) 胶印油墨: 平版油墨(Planographic ink 或者 Lithographic ink), 也叫胶印油墨,是一

种浆状油墨。浆状油墨生产工艺可以分为干法生产和湿法生产。干法生产油墨:传统的颜料生产工艺是合成好的颜料,经干燥、粉碎后再去生产油墨。即:颜料车间生产的有机颜料(以及外购的炭黑、钛白粉等粉状原料)与树脂车间生产的树脂油经调浆机搅拌成浆状,经三辊机轧制到一定细度,调整色相后,由三辊机直接装入金属包装桶或听子,再装入纸箱。湿法生产油墨:也叫挤水转相法,是当前胶印油墨使用最为普遍的形式。颜料车间生产的有机颜料与油墨连接料(树脂油)混合后,在捏合车间内经捏合机捏合脱水(物理加工方法)而成油墨基墨,油墨基墨经三辊机或珠磨机轧到一定细度后,加入预留的油墨油、干燥剂(按 0.2-0.3%的比例加入)搅浆为成品,调整色相、流动度及粘度后,直接装入包装桶。

- (5) 凹版油墨: 凹版油墨属于典型的液状油墨,柔版式和新闻油墨都属于液状油墨,粘度很小。通常不需要预先混合,而是直接砂磨或者球磨。根据溶剂使用特点,通常可以分为水基油墨和溶剂基油墨,以水或者醇类为主的溶剂,便形成了水基油墨。
- (6) UV 油墨: UV 油墨是一种不用溶剂,干燥速度快,光泽好,色彩鲜艳,耐水、耐溶剂、耐磨性好的油墨。UV 油墨主要成分是聚合性预聚物、感光性单体、光引发剂,辅助成分是着色颜料、填料、添加剂(流平剂、消泡剂、阻聚剂)等。UV 油墨生产工艺与浆状油墨类似。由于 UV 油墨生产需要避光,因此 UV 油墨生产通常保持车间密闭。

2.2.1.2 废气排放与治理

废气产生环节及其原因如表 2-1 所示。

序号 排放环节 排放原因 特点 工作损失(也称为大呼吸气):即由于从槽车灌 装到储罐环节将储罐的饱和蒸汽通过泄压阀置 与装载有关系:排放 换释放,工作损失还包括当液体使用过程中,液 量比较大 储罐与装载 面下降导致储罐内气体再次饱和而释放的部分 原料 VOCs 1 储存 呼吸损失(也称为小呼吸气): 是由于日常随温 随着温度周期性波 环节 度、压力发生变化导致的小呼吸气体 动 桶、袋 破损或者不密闭导致的逸散 无组织为主 各个环节由于设备敞口或者盖打开的时候, 投料环节、混 工艺 VOCs 和颗粒物会散发形成废气 无组织排放比较严 2 合/研磨/调配 过程 混合、研磨、分散中由于温度提升造成的挥发损 环节

表 2-1 涂料、油墨制造环节及其产生原因

	工艺过程	中间储罐	大呼吸、小呼吸的气体排放		
2		包装环节	不密闭的敞口包装导致的 VOCs 逸散		
		粉碎	粉碎导致的颗粒物散发		
3	溶剂再生系统		不凝气体排放		
4	清洗环节		清洗环节导致的溶剂逸散		
5	废水处理单元		恶臭物质及臭气浓度的影响		
6	危废暂存场所		危废暂存场所 废溶剂和废桶,由于存储容器敞口,VOCs 会散发出来,形成无组织排放		
7	设备连接件		设备连接件 泵密封件、阀门、压缩密封件、安全释放阀、法		
8	实验室排放		全室排放 汽车涂料、印刷油墨生产企业,需要喷涂或者印刷实验,检测质量时会导致废气的排放		

有机溶剂挥发主要来自于涂料、油墨生产车间,其排放量可能占总排放量 70~90%。涂料和油墨生产排污环节与涂料厂的规模、研磨和分散设备类型以及投料方式有关。对不同企业的工艺环节的污染物排放情况进行了总结,结果发现,无组织排放情况非常严重。总体上看,含量比较高的是苯系物(甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、间乙基甲苯)、酯类(乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯等)、酮类(甲基乙基酮、甲基异丁基甲酮、丙酮)、醇类(甲醇、异丙醇)以及烷烃类、氯代烃。从中还可见涂料油墨两个行业在废气 VOCs 物种上虽然有不同,但是基本都可能包括甲苯、乙苯、二甲苯等苯系物,这些苯系物是行业标准所规定的特征污染物。

根据目前的调研,重点地区涂料、油墨制造企业的末端治理技术众多,主要包括直接催化氧化、直接RTO技术、浓缩后催化、浓缩后RTO技术、吸收-组合式氧化技术、浓缩-冷凝回收技术等是具有较好治理效果的,但仍有相当部分企业使用更换式活性炭吸附装置。

2.2.1.4 废水排放与治理

涂料、油墨制造企业的废水主要来自于水性涂料、水性油墨;溶剂型的涂料和油墨工艺上不使用水,但可能有来自设备洗涤水和辅助车间(合成树脂或颜料)的水。生产车间处理设施包括水量调节、pH调节、混凝、沉淀、过滤等;预处理设施:除油、沉淀、过滤等;生化处理设施:好氧、水解酸化-好氧、厌氧-好氧、兼性-好氧等;深度处理设施:生物滤池、过滤、混凝沉淀(或澄清)等措施。

2.2.2 工业颜料制造

2.2.2.1 钛白粉

钛白粉的生产工艺主要有硫酸法和氯化法2种。

硫酸法是将钛铁粉与浓硫酸进行酸解反应生产硫酸氧钛,经水解生成偏钛酸,再经煅烧、粉碎即得到钛白粉产品。此法可生产锐钛型钛白粉和金红石型钛白粉。硫酸法的优点是能以价低易得的钛铁矿与硫酸为原料,技术较成熟,设备简单,防腐蚀材料易解决。硫酸法为间歇操作。主要的废水来自漂洗过程,废水排放的主要污染物 COD、NH₃-N 都比较低,虽然水量比较大,但污染物的贡献比较小。废气主要来自酸解过程的酸解废气,主要污染物是硫酸雾和二氧化硫;另一废气来源是回转窑的煅烧废气,主要污染物是二氧化硫、氮氧化物和颗粒物。

氯化法是用含钛的原料,如天然金红石、人造金红石或氯化高钛渣等与氯气反应生成四氯化钛, 经精馏提纯,然后再进行气相氧化, 在速冷后经过气固分离得到钛白粉, 主要包括氯化、氧化、后处理等工段。氯化法只能生产金红石型钛白粉,氯化法可连续自动化生产。硫酸法的废水也比较简单,废水排放的主要污染物 COD、NH₃-N 都比较低; 废气排放主要是氯化和氧化环节,除了二氧化硫、硫酸雾外,还有氯气和氯化氢等特征污染物。

2.2.2.2 氧化铁

氧化铁产业是一个对相关产业下游的副产品可进行综合利用的精细化工加工工业,可综合利用的产品很多,如钢材制品加工的废边丝料、钛白粉生产的副产品硫酸亚铁、钢厂的酸洗废酸液、有机中间体的废铁粉、热电厂的余热蒸汽等,所有这一切都是氧化铁行业综合利用、实现循环经济、持续发展的资源。产品包括铁红、铁黄、铁黑。

目前主要采用的工艺方法有两种: (1) 硫酸盐合成氧化法、(2) 硫酸-硝酸混合合成氧化法。这主要还是硫酸-硝酸混合合成氧化法。

第一:铁红制备

首先通过稀硝酸与铁皮反应,制备硝酸亚铁液,通过稀硫酸与铁皮反应生成硫酸亚铁溶液,然后使用淡硝酸与铁皮在 90~95℃下反应制备铁红晶种。然后硝酸亚铁液+铁红晶种+铁皮+鼓入空气氧化+加温反应,初液铁红+补加铁皮+硫酸亚铁+继续加温空气氧化(反应温度在 80~85℃),得到铁红料浆。然后通过 120 目圆筒筛过筛处理、水洗涤,通过板框压滤机、真空 吸滤机水洗获得铁红滤饼。最后,通厢式烘旁〔蒸汽〕干燥获得铁红干粉,通过气流干燥〔氧化铝惰性粒子、柴油加热〕,最终获得铁红干粉,直接包装。

第二:铁黄制备

铁黄的生产工艺流程比较类似,同样需要先使用淡硫酸和铁皮溶解制备硫酸亚铁液,然后通过硫酸亚铁与氢氧化钠一起在鼓入空气中氧化(反应温度低于 45℃)制备铁黄晶种。与铁红一样,通过二步氧化,首先铁黄晶种+硫酸亚铁液+铁皮+鼓入空气氧化+加温反应——)铁黄料浆(反应温度在 80~85℃)。然后进入后处理阶段,先是 120 目圆筒筛过筛处理,最后通

厢式烘旁〔蒸汽〕干燥获得铁黄干粉,通过气流干燥〔氧化铝惰性粒子、柴油加热〕,最终获得铁黄干粉,直接包装。

第三: 铁黑制备

首先制备硫酸亚铁液,用淡硫酸与铁皮溶解;利用铁红(或铁黄、或红黄混合料浆),进行加成反应,铁红回收料(或铁黄回收料、或红、黄混合料液)+硫酸亚铁+氢氧化钠+加温反应+鼓入空气氧化——→铁黑料浆(反应温度 95~98℃、pH7~8)。然后后续处理,120 目圆筒筛过筛处理,然后通过板框压滤水洗,制得铁黑滤饼。最后,铁黑干燥,通过厢式烘旁〔蒸汽〕干燥获得铁黑干粉,厢式烘旁干燥的铁黑干粉须经粉碎后才能包装。

铁红、铁黄料浆水洗工序是氧化铁生产的废水排放主要污染点。在气干干燥操作过程中, 有时遇有气干袋捕集器布袋瞬间磨损坏时,粉尘溢出造成环境有色污染。

2.2.2.3 铬黄系列

主要包括铬黄、钼铬红、锌铬黄。以铅铬黄为例说明生产工艺及产污情况。首先,制备硝酸铅溶液,通过铅十空气——→氧化铅,氧化铅+淡硝酸——→硝酸铅。此处铅在加温氧化过程中在生产区有铅尘、铅烟;在硝酸输送过程中生产区有氮氧化物气体溢出。然后制备各种溶液,重铬酸钠的加热溶解会在生产区域的空气中含有少量的铬化合物。然后进入铬黄化合过程,即:硝酸铅溶液+重铬酸钠溶液+纯碱(或液碱溶液)+硫酸钠溶液+硫酸铝溶液+(或氟化钠溶液)——→铬黄颜料浆液,该区域会产生少量铅铬化合物。铬黄颜料浆液进一步过滤、漂洗,通过板框压滤脱水,得到铬黄滤饼。铬黄颜料浆液过滤、漂洗过程的主要污染物:含有各种酸根离子的废水,水的酸碱度在 4~10 之间,废水的产生量:每吨铅铬黄 25~50m³。然后通过厢式烘旁、隧道烘房、带式烘干机(蒸汽)干燥,得到铬黄颜料干粉,通过铬黄颜料粉碎、混和、包装,会有少量铬黄颜料粉尘。

2.2.2.4 立德粉

工业上生产立德粉主要采用混合一沉淀一焙烧法。一般规格立德粉生产主要以硫酸锌和硫化钡的溶液共同沉淀而制得硫酸钡和硫化锌的混合物。反应方程式可用下式表示: ZnSO₄+BaS→BaSO₄+ZnS+100.4kJ。此反应生成的混合物中硫化锌的理论含量为 29.4%,其它更高硫化锌含量的立德粉可以采用在硫酸锌溶液添加所需的氯化锌或外加硫酸锌,通过硫化氢于过量的硫酸锌立德粉悬浮液中等方法制造。

生产立德粉可分为三个主要工艺过程:中间体原料-硫酸锌溶液的生产制造、中间体原料-硫化钡溶液的生产制造、以及立德粉合成沉淀、焙烧、后处理、成品干燥、粉碎包装。

硫酸锌由含锌原料和硫酸反应制备,也可用氯化焙烧法或加压酸(碱)溶直接浸取锌资源的

方法制备。硫化钡是以天然重晶石为原料,用碳或无烟煤作还原剂,在高温下焙烧,使重晶石中主要成分硫酸钡被还原为水溶性的硫化钡。重晶石和煤粉碎后按比例一起放进转炉焙烧,焙烧温度约 900~1200℃,生成硫化钡和烟道气。

把一定浓度的硫酸锌溶液和一定浓度的硫化钡溶液在工艺要求温度条件下以自流或自控方式流入装有搅拌器和 pH 计电极的合成反应桶内,以间歇或连续的形式合成浆液。将合成沉淀过滤后的物料通过回转窑、干燥炉进行干燥、焙烧。焙烧工艺的控制必须严格,以一定的焙烧温度,使物料受热均匀,焙烧完全。后处理通过对物料表面进行化学包膜、包核、微粉化等处理技术,降低成品中的可溶性盐、氧化锌以及碱性氧化物的含量,提高产品质量,扩大应用范围及适应性。

2.2.2.5 镉系颜料

湿法生产镉红的工艺如下:

(1)酸化:制备氯化镉溶液。盐酸和硝酸条件下,投入金属镉花,控制加料速率并保持反应温度在80~90℃左右,生成氯化镉溶液。(2)净化:调节氯化镉浓度为1.16g/cm³,用泵送至合成桶。(3)沉淀碳酸镉:将碳酸钠溶解于水,加水调浓度为1.12~1.13g/cm³与氯化镉反应生成白色碳酸镉沉淀。(4)漂洗:用水漂洗出可溶性盐 NaCl。(5)硒粉与硫化钠配制溶液。(6)合成:再与碳酸镉反应得到硫硒化镉共沉淀。(7)漂洗、过滤:再次用水漂洗、送入压滤机过滤,除去含 Na₂CO₃的废水。(8)烘干、煅烧:进入干燥箱烘干,然后送至高温转炉煅烧1小时左右,煅烧温度控制在550℃~600℃。(9)球磨:取样与标准色比较合格后,出料,急冷。然后将煅烧产物送至球磨机加水研磨。(10)漂洗、过滤:约6~10小时后,放出料浆,经清水漂洗、过滤,除去悬浮物和硫化物等可溶性盐类。(11)干燥、粉碎包装:过滤所得滤饼在电热式干燥箱内烘干后,经粉碎机粉碎,再进入旋风分离器,镉红产品从分离器下部进入包装桶,进行包装后即为成品。

2.2.2.6 群青

- (1)原料选择:用埃洛石粘土制备群青颜料,无需加 Al_2O_3 ,只需加适量的 SiO_2 及 Na_2O 、S即可,因此选用一定的原料(实验用石英砂、纯碱、硫磺)并按一定比例加入,便可制备群青蓝颜料。
- (2) 原料预处理:原料预处理包括原料研细和原料脱水两个过程。原料研细:使用圆盘粉碎机粉碎矿石,然后过200目筛。其他原料(硫磺、纯碱、松香)也是粉碎后过200目筛。原料脱水:加工过程中可将原料在110℃下干燥脱水24h,备用。埃洛石先用 SPJX-6-13 型电阻炉700℃下煅烧 3h 后再用,煅烧不但除去了埃洛石的层间水和结构水,同时还活化了埃洛石的结构,以利于后继工序的反应。

- (3) 原料配制与混合:根据硅铝比设计群青蓝颜料的配方。将按配方称量好的物料,置于研钵中充分搅拌、混合均匀。
- (4) 煅烧过程: 煅烧过程是制备群青蓝颜料最为关键的一个步骤, 硅铝比、煅烧气氛、升温速度及高温恒温时间等诸多因素均可影响群青蓝产品的质量。
- (5)颜料化处理:煅烧后的群青蓝粗品尚须进行颜料化处理。颜料化处理水洗除去水溶性盐,除去游离硫,粗品研磨保持颜料的透明度,二次水洗进一步除去可溶性盐,干燥粉碎,最后进行配色、混合及包装。

2.2.2.7MMO 颜料

固相反应法是将金属盐或金属氧化物按一定比例混合、研磨,研磨后的混合固体在高温下煅烧直接得到颜料粉体。以制备钴蓝颜料为例介绍如下:将钴的氧化物和铝的氧化物(或是两者氢氧化物及高温下能分解的盐类)用机械研磨分散为细小颗粒后高温下煅烧。在高温条件下,Co²⁺、Al³⁺、O²⁻离子进行离子扩散同时相互渗透,并发生一系列化学反应最终形成了铝酸钴固熔体。由于是固相法生产,加上原材料选择合理,所以钛镍黄颜料几乎没有废渣产生,生产废水循环使用,废气中只有高温煅烧造成的 NOx。

沉淀法是把沉淀剂加入金属盐溶液中,控制适当条件使金属离子与沉淀剂发生反应生成沉淀,沉淀经过分离、干燥和热分解后得到粉体。沉淀法具体又可分为共沉淀法和均匀沉淀法。该方法工艺简单,制备颗粒性能良好,但水洗去除杂质时部分沉淀物会发生水解,洗涤后的沉淀物中,有少量初始溶液中的阴离子和沉淀剂中的阳离子残留物,对粉体的烧结性能产生一定影响。洗涤过滤过程中产生的工业废水含 SS等,高温煅烧过程中产生 NOx 以及颗粒物。

氧化钴法: 2Co₃O₄+12Al(OH)₃→6CoO Al₂O₃+O2 ↑ +18H₂O ↑。将氢氧化铝[Al(OH)₃]和四氧化三钴(Co₃O₄)及少量氧化锌(ZnO)混合成炉料,然后在 1100~1200℃高温煅烧 2.5h,终点以颜料颜色来判断。煅烧完毕降温后,加水成浆,在磁球磨机中研磨至细度达到要求,再用真空吸滤、干燥、粉碎而得钴蓝成品。污染物: 废气 NOx、颗粒物; 工业废水: SS 等。

2.2.2.8 珠光颜料

我国制备的珠光颜料主要是云母材质的,而在云母薄片上包覆二氧化钛是一种主要形式。 其主要制造方法为液相沉积法和气相沉积法。每一类都有不同的工艺,如:液相沉积法采用的 原材料路线不同,分为四氧化钛和硫酸氧钛法;气相沉积法又分为四氯化钛气象氧化法、物理 气相沉积法、化学气相沉积法、激光诱导与化学气相沉积法等。

云母薄片的制备: 经破碎和分剥好的直径为 10~60mm 的云母原矿鳞片,先经洗涤槽清洗去除泥沙,进入高温煅烧炉。在 800~830℃下进行煅烧。经过研磨机的研磨分选,经压滤除去水分,得到 35%~45%的湿滤饼。经过分级的云母片转移至碱煮锅中,在 90℃下碱煮 1h。接着

转移至酸煮锅中,在90℃下酸煮1h。经碱煮和酸煮的云母在漂洗锅中,使用去离子水漂洗,过滤分离,即得到能用于水解沉积的合格的云母薄片。

反应与洗涤: 把经过计量的云母片湿滤饼折合成干基质量,投入到反应器中,与去离子水配制成悬浮液。加热反应物至反应温度,将反应物放入真菌抽滤槽中,以去离子水洗涤至 pH接进中性和滤饼中午 $C\Gamma$ 、 SO_4^2 为止。

干燥和煅烧:将经过过滤、洗涤后的湿滤饼转移至干燥设备中干燥,除去水分,送入到高温煅烧炉中,在720℃~930℃下进行煅烧。

混粉与过筛:将不同批次的颜料按照不同的比例在混粉机中均匀混合。经过振动筛筛分, 获得指标都符合要求的珠光颜料粉体。

表面的改性处理和二次干燥:将经过混粉和筛分的粉体重新移入表面处理反应罐中,对颜料粒子重新包装,对珠光颜料粒子表面进行改性处理。然后再进行二次干燥即可,产品合格后即可包装成成品。

2.2.3 染料制造

2.2.3.1 典型工艺流程

染料的典型生产工艺包括如下反应过程:

- (1) 重氮化过程: 芳香族伯胺和亚硝酸作用(在强酸介质下)生成重氮盐的反应标为重氮化(一般在低温下进行,伯胺和酸的 mol 比是 1: 2.5),芳伯胺常称重氮组分,亚硝酸为重氮化剂,因为亚硝酸不稳定,通常使用亚硝酸钠和盐酸或硫酸使反应时生成的亚硝酸立即与芳伯胺反应,避免亚硝酸的分解,重氮化反应后生成重氮盐。重氮化过程是染料生产中的重要环节,无论是酸性染料、直接染料、分散染料、活性染料等。
- (2) 偶合过程: 偶合反应中,包括两个反应组分,通常将芳伯胺的重氮盐称为重氮组分; 把与重氮盐偶合的酚或芳胺称为偶合组分。是放热反应,反应速率很快,重氮盐很活泼,为了 避免副反应,偶合要在 0~15℃下进行,并控制偶合组分微过量,使重氮组分完全反应。
- (3) 磺化反应: 向有机化合物分子中碳原子上引入 SO₃ 基团的反应。磺化反应可分为直接磺化和间接磺化两大类。直接磺化用硫酸进行磺化是可逆反应,在一定条件下生成的磺酸又会水解,常用来合成水溶性染料、食用染料; 间接磺化则是针对有机化合物分子中碳原子上的卤素或硝基比较活泼时,如果与亚硫酸钠作用可被磺基所置换时候采用的间接磺化。常用的磺化剂有硫酸、发烟硫酸、三氧化硫和氯磺酸。
- (4) 硝化反应: 是芳烃化合物通过硝化反应制取芳胺的过程。常用的硝化剂主要有稀硝酸、浓硝酸、混酸(硝酸、浓硫酸)。在硝化产物中生产吨位最大的是硝基苯。
 - (5) 亚硝化反应: 亚硝酸与活泼的芳香化合物(如酚类和芳香族胺类)发生的缩合和还原

反应。

- (6) 卤化反应:是指向有机化合物分子中引入卤原子的反应。染料工业中最常用的化学反应是氯化反应和溴化反应。此外,由于含氟中间体及含氟染料具有优异的性能,近年来人们也重视氟化物的合成。
- (7) 弗-克烷化与酰化反应: 弗-克烷化是指在催化剂的作用下,向芳环上引入烷基,得到侧链芳烃的化学反应。常用的烷化剂有烯烃、卤烷、醇、醛和酮等。弗-克酰化是指在催化剂的作用下,向芳环引入酰基的化学反应。弗-克酰化是制取芳酮的重要方法之一,常用的酰化剂有酸酐和酰氯等。
- (8)还原反应:许多染料的合成离不开芳胺化合物,通常是硝基还原获得芳胺。常用的方法有金属还原,硫化碱还原和催化加氢还原。
- (9) 碱熔反应: 芳磺酸盐与苛性碱在高温下反应,将磺酸基置换成羟基的反应。是制取酚 类的重要途径。
- (10) 卤原子转换反应: 当芳香卤化物的邻位和对位存在强吸电子取代基时,此卤原子十分活泼,容易被 HO-、CH₃O-、C₆H₅O-、RNH₂、RNHR^{*}等置换。
- (11) 羟基与氨基相互转换: 在亚硫酸盐的存在下芳环上羟基、氨基互相转换的反应,在 萘系中间体的合成中,此类反应有较多实际应用。
- (12) 羧化反应: 是指由于酚盐具有较高的反应活性,能与二氧化碳反应生成羟基羧酸的反应过程。
- (13)缩合、二聚与闭环反应:将两个或两上以上的芳香分子直接相连的反应。在染料合成中应用较多。

2.2.3.2 分散染料

分散染料是目前产量最大的染料品种,约占染料总产能的 50%,主要品种包括:分散蓝 2BLN、大红 S-R、红玉 S-2GFL、深蓝 HGL、黄棕 S-2RFL、C.I.分散橙 30 等。

工艺废气中主要污染物有氯气、氯化氢、氨、二氧化硫、氮氧化物、硫酸雾等无机气体及酸、胺和苯酚等挥发性有机气体;污水处理设施产生的废气主要是恶臭气体氨、硫化氢。

废水中主要污染物有醋酸、苯胺、硫酸、苯酚类、杂染料等。

2.2.3.3 活性染料

活性染料是第二大染料品种,应用广泛,主要产品有:活性艳橙 X-GN、艳红 X-3B、艳橙 K-GN、艳蓝 KN-R 等。

工艺废气中主要污染物有氯气、氯化氢、氨、二氧化硫、氮氧化物、硫酸雾等无机气体及酸、胺和苯酚等挥发性有机气体;污水处理设施产生的废气主要是恶臭气体氨、硫化氢。

废水中主要污染物有醋酸、苯胺、硫酸、苯酚类、杂染料等。

C.I.活性红 194 染料使用原浆干燥工艺,几乎没有工艺废水,废气中主要污染物为: NOx、三聚氯氰、盐酸、颗粒物。

2.2.3.4 硫化染料

硫化染料主要品种为硫化黑。下面分别以硫化黑为例,说明硫化染料的生产工艺流程及排 污点情况。

工艺废气中主要污染物有二氧化硫、氮氧化物、硫酸雾等无机气体及酸、胺和苯酚等挥发性有机气体;污水处理设施产生的废气主要是恶臭气体氨、硫化氢。废水中主要污染物有苯胺、挥发酚、硫酸、苯酚类、硫化物、杂染料等。

硫化黑废水中主要污染物为: 2,4-二硝基氯苯、硫化物、无机盐、硫酸、硫酸铵、硫代硫酸钠等; 废气中主要污染物为: 硫化物、氨气和颗粒物等。

2.2.3.5 有机颜料制造的产排污环节

有机颜料主要产品有: 颜料红170、颜料橙5、颜料黄83、铜酞菁、a型酞菁蓝等。

工艺废气中主要污染物有氯气、氯化氢、氨、二氧化硫、氮氧化物、硫酸雾等无机气体及酸、胺、苯系物和脂类等挥发性有机气体;污水处理设施产生的废气主要是恶臭气体氨、硫化氢。废水中主要污染物有苯胺、硫酸、苯酚类、色度、悬浮物、杂染料等。

2.3 排污许可实施特点

- (1) 行业范围工艺水平跨度大,本行业范围既包括了涂料制造 C2641、油墨及类似产品制造 C2642、密封用填料及类似品制造 C2646 三类以单纯混合为主要工艺特点的子行业,同时也包括了 C2643 工业颜料、C2644 工艺美术颜料制造、C2645 染料制造等以化学合成为特点的子行业。工业颜料以无机颜料为主,污染物以无机污染物为主;而染料和有机颜料制造则以有机合成为主,原料和产品多为毒性比较大、有毒有害污染突出的污染物,但反应活性比较弱,因此基于臭氧和 PM_{2.5} 的 VOCs 控制来说,重要性偏弱,但需要考虑恶臭污染物的影响。这种跨度大的行业来说,对本排污许可的制订带来了较大的难度。
- (2) 行业属于典型的精细化工行业,共同特点是原料种类多、产品分类细、生产工艺类型多、产品种类多;有的企业使用溶剂可能达到上百种,难以准确统计;染料行业的产品分类至少到几百种,而且种类之间的差异很大,分类的难度比较大。除了工业颜料外,行业规模以上企业数量少,但整体上企业数目是较大,但因为大部分企业规模小,所以分布在精细化工企业中,产品与污染物排放的统计比较困难。
- (3)涂料制造、油墨及其类似产品制造、密封用填料及类似品制造属于典型的物理混合企业,仍然是移动缸操作占据较大的比重,难以被固定釜代替;移动缸操作带来的最大问题是无

组织排放比较严重;部分企业被列为散乱污企业,在不断取缔关停中。因此此类行业,针对无组织排放的控制要求是重要的方面。涂料、油墨制造过程中,使用了大量的溶剂,因此 VOCs 的问题比较突出,而且治理过程中存在安全隐患和风险。

- (4) 无机颜料和染料制造等很多产品处于国家淘汰和限制生产的行业,很多企业处于萎缩状态。而且铅铬黄、镉系颜料等部分行业还涉及到重金属的使用,属于涉及重金属的行业,需要考虑严加控制。无机颜料和染料、有机颜料制造过程中废水的问题比较突出,耗水量比较大,能耗比较高。近年来,行业正在不断结构调整优化,部分产品濒临替代,比如立德粉已经基本上处于濒临停产的状态(针对涂料使用来说)。
- (5) 近十年来,随着以水性涂料、水性油墨、UV 涂料、能量固化油墨等的出现,溶剂型涂料油墨引起的 VOCs 污染不再是这些产品的重点,而水污染的需求比较迫切。近年来随着环保法规、政策的陆续出台,以及地方管控要求的不断加严,环保型涂料的产量会逐渐上升,因此水性涂料、水性油墨带来的水污染问题值得重视。
- (6) 无机颜料和染料制造(含有机颜料制造)的品种之间的差异性比较大,VOCs 种类比较多,废气中有机废气和无机废气共存,VOCs 成分比较复杂,含量差距也很大,因此为 VOCs 的收集处理奠定持续提高的基础。

因此,涂料、油墨、颜料及类似产品制造行业排污许可申请与核发技术规范的具有行业范围跨度大、产品种类繁多、产品技术落后、工艺水平参差不齐、管理水平相对较差、无机污染物与 VOCs 共存、存在恶臭污染物、涉及重金属、监测数据极其缺乏,关于废气中挥发性有机物排污许可量核算难等突出的特点。

3 标准制定的基本原则

(1) 与现有政策法律法规相一致

按照与我国现行有关的环境法律法规、标准协调相配套,与环境保护的方针政策相一致的原则,以《控制污染物排放许可制实施方案》(国办发〔2016〕81号)、《排污许可证管理办法(试行)》(环境保护部令第48号)等相关的法律法规、标准规范为依据制订本标准。

(2) 体现行业特色

针对涂料、油墨、颜料及其类似产品制造工业的生产和产排污特点开展研究,识别废气、废水类别和执行的污染物排放标准,区分主要和一般排放口,并给出许可排放浓度限值和排放量的确定方法,以及无组织排放控制要求,指导涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位填报申请排污许可证和核发机关审核确定排污许可证。

(3) 分类管理原则

根据 C264 制造行业污染物排放特点,针对涂料、油墨及类似产品、密封用填料及现阶段

管控的重点主要是针对 VOCs 的污染控制;针对工业颜料中很多企业存在重金属污染,需要在车间排放口许可废水排放浓度;针对染料和有机颜料制造,目前的恶臭污染物问题比较突出,有毒有害污染物比较多,许可排放量可能偏小。因此结合目前行业原辅材料使用情况,确定了重点管理和简化管理、主要排气口和一般排气口的分类原则;针对重点管理和简化管理提出不同的管理方式。

(4) 必要性和可行性相结合

一方面以落实污染物排放标准、排放控制要求为主要原则,一方面提出将地方改善环境质量规定的要求纳入排污许可,并且根据实际调研情况,给出切实可行的许可排放量核算方法,保证排污许可证的发放能够最大限度地与涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位的实际情况相吻合,既达到基本要求,又能进一步促进环境质量改善。

(5) 适用性和实际可操作性原则

适用范围和工作原则满足相关环保标准和环保工作要求的原则。根据涂料油墨工业制造企业的实际情况,结合各污染源、污染因子的特点,按照《排污许可证申请与核发技术规范总则》最终提出本标准的技术要点,以保证最大限度地与涂料油墨工业制造企业的实际情况相吻合,使本标准具有行业针对性和代表性。

4标准主要内容说明

4.1 适用范围

4.1.1 固定源分类中对涂料、油墨、颜料及类似产品制造业的规定

根据最新的《固定污染源排污许可分类管理名录》,涂料、油墨、颜料及类似产品制造工业的规定见表 4-1。

序号	行业类别	实施重点管理的行业	实施简化管理的行业	实施登记 管理的行 业	实施时限
30	涂料、油墨、颜料及类似产品制造 264	涂料制造 2641、油墨及类似产品制造 2642、工业颜料制造 2643、工艺美术颜料制造 2644、染料制造 2645,以上均不含单纯混合或分装	单纯混合或分装的涂料制造 2641、油墨及类似产品制造 2642、密封用填料及类似品制造 2646 (不含单纯混合或分装的)	其他	2020年

表 4-1 《固定污染源排污许可分类管理名录(2019年版)》

4.1.2 本标准适用范围

综上所述,本标准的适用范围确定为:

本标准规定了涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位排污许可证申请与核发的基本情况填报要求、许可排放限值确定、实际排放量核算、合规判定方法以及自行监测、环境管理台

账与排污许可证执行报告等环境管理要求,提出了涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位 污染防治可行技术要求。

本标准适用于指导涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位在全国排污许可证管理信息 平台填报相关申请信息,适用于指导核发机关审核确定排污单位排污许可证许可要求。

本标准适用于 C2641 涂料制造、C2642 油墨及类似产品制造、C2643 工业颜料制造、C2644 工艺美术颜料制造、C2645 染料制造、C2646 密封用填料及类似品制造排污单位排放大气污染物、水污染物、固体废物的排污许可管理。合成树脂制造排污单位不适用于本标准。涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位排污许可证发证范围以生态环境部发布的固定污染源排污许可分类管理名录等规定为准。

涂料、油墨、颜料及类似产品制造业排污单位中,执行《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223)的生产设施或排放口,适用《火电行业排污许可证申请与核发技术规范》;执行《锅炉大气污染物排放标准》(GB 13271)的生产设施或和排放口,适用于《排污许可证申请与核发技术规范 锅炉》(HJ 953);合成树脂生产适用于 C265 合成材料制造的排污许可证申请与核发技术规范;工业颜料中氧化锌和染料制造中染料中间体的生产适用于 C261 基础化学原料制造的排污许可证申请与核发技术规范;中未规定的染料中间体,执行本规范要求。

本标准未作规定但排放工业废水、废气或者国家规定的有毒有害污染物的涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位的其他产污设施和排放口,参照《排污许可证申请与核发技术规范总则》(HJ 942)执行。

4.2 规范性应引用文件

本标准给出了本标准引用的有关文件名称及文号,凡是不注日期的引用文件,其有效版本适用于本标准。引用文件主要包括相关污染物排放标准、环境监测规范、环境监测方法标准、排污许可管理相关文件或标准等。

标准中主要列出了四类标准或文件作为规范性引用文件,支撑实施本标准。

第一类是行业所涉及的污染物排放标准,主要包括: GB 8978《污水综合排放标准》、GB 16297《大气污染物综合排放标准》、GB 13271《锅炉大气污染物排放标准》、GB 3157《合成树脂工业污染物排放标准》、GB38822《挥发性有机物无组织排放控制标准》等。

第二类是与监测相关的技术规范或方法标准,主要包括: 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 55《大气污染物无组织排放监测技术导则》、HJ 75《固定污染源烟气 $(SO_2, NO_x, 颗粒物)$ 排放连续监测技术规范》、HJ 76《固定污染源烟气 $(SO_2, NO_x, 颗粒物)$ 排放连续监测系统技术要求及检测方法》、HJ/T 91《地表水和污水监测技术规范》、

HJ/T 373《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范(试行)》、HJ/T 397《固定源废气监测技术规范》、HJ 493《样品的保存和管理技术规定》、HJ 494《水质采样技术指导》、HJ 495《水质采样方案设计技术规定》、HJ 608 《排污单位编码规则》、HJ 819 《排污单位自行监测技术指南总则》等。

第三类是与排污许可制实施相关的管理规范类标准以及相关文件,主要包括: HJ855《排污许可申请与核发技术规范 电镀工业》、HJ942《排污许可证申请与核发技术规范总则》、HJ944《排污许可环境管理台账及执行报告技术规范(试行)》、《排污口规范化整治技术要求(试行)》(环监(1996)470号)、《污染源自动监控设施运行管理办法》(环发(2008)6号)、《排污许可管理办法(试行)》(环境保护部令第48号)等。

第四类是与确定排污许可相关要求有关的重要管理文件,主要包括:《关于执行大气污染物特别排放限值的公告》(环境保护部公告2013年第14号)、《关于执行大气污染物特别排放限值有关问题的复函》(环办大气函(2016)1087号)等。

4.3 术语和定义

本标准对涂料油墨制造排污单位、许可排放限值、特殊时段、挥发性有机物等 11 个术语进行了定义。

对于涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位的定义,主要采用了 GB/T 4754-2017 中的定义,包括了 GB/T 4754-2017 中规定的 C2641 涂料制造、C2642 油墨及类似产产品制造、C2643 工业颜料制造、C2644 工艺美术颜料制造、C2644 染料制造、C2645 密封用填料及类似品制造。具体在附录 A 中给出了主要包含产品。附录 A 中的关于产品的名词和术语的定义引自国民经济行业分类 GB/T 4754-2017。

挥发性有机物指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,可采用非甲烷总烃(以 NMHC 表示)作为污染物控制项目。

许可排放限值和特殊时段的定义与 HJ 942 以及其他行业排污许可技术规范中规定一致。

4.4 排污单位基本情况填报要求

结合涂料、油墨、颜料及其类似产品制造工业特点,本标准给出涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位基本信息的填报要求。主要包括一般原则、排污单位基本信息、主要产品及产能、主要原辅材料及燃料、产排污节点、污染物及污染防治设施以及图件和其他要求等。

4.4.1 主要产品及产能

涂料、油墨、颜料及其类似产品制造的产品包括各种规格的涂料、油墨、工业颜料(钛白粉、氧化铁、立德粉、铅铬黄等)、工艺美术颜料、染料(分散染料、活性染料等)、有机颜料制造(偶氮颜料、酞菁颜料等),均呈现为液体或者固体。由于产品种类很多,因此可以归类填

写。

生产能力为主要产品设计产能,不包括国家或地方政府予以淘汰或取缔的产能。没有设计产能数据时,以近三年实际产量均值计算。产能和产量计量单位为吨/年,设计产能为 m³/年的,需要根据实际情况折算成吨/年,并同时填报。

设计年生产时间为环境影响评价文件及审批意见、地方政府对违规项目的认定或备案文件确定的年生产时间。无审批意见、认定或备案文件的,按近三年实际年生产时间均值填报。

4.4.2 主要原辅料和燃料

(1)涂料:

按照成膜物质(基料)、溶剂、颜料、助剂等进行填写,应该填写具体物质名称。

成膜物质包括油脂(桐油、亚麻籽油、豆油等,以脂肪酸为主要组成)、天然树脂(松香及其衍生物、紫胶等)、动植物蜡(白蜡等)、丝胶粉、工业干酪素、酚醛树脂、醇酸树脂、氨基树脂、聚酯树脂、环氧树脂、多异氰酸酯(聚氨酯)树脂、丙烯酸树脂、氟树脂、橡胶、醛酮树脂、石油树脂、氧茚-茚树脂、萜烯树脂、有机硅树脂、氯乙烯共聚树脂、过氯乙烯树脂、氯化聚烯烃树脂、氯醚树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、乙酸乙烯系乳液、聚苯硫醚树脂、硝化棉、醋酸丁酸纤维素、乙基纤维素、其他。

溶剂的名称:包括苯系物、乙酸酯类、正丁醇、酮类、醛类、丙烯酸酯类等。

颜料包括无机颜料、有机颜料、金属颜料、珠光颜料、发光颜料等。

助剂包括流平剂、增稠剂、表面活性剂、增塑剂、催干剂、固化剂、防污剂、脱漆剂等。

(2) 油墨及其类似产品

原辅材料按照色料、连接料、溶剂、助剂等进行填写,应该填写具体物质名称。

色料:无机颜料、有机颜料、填充料、染料等;

连接料:包括动植物油、矿物油、树脂、其他。这里的合成树脂与上面(1)的一致。

溶剂:包括水、有机溶剂,其中有机溶剂的种类包括丁酮、乙酸乙酯、甲醇、乙醇等。

助剂:包括干燥剂、防干剂、减粘剂、稀释剂、增稠剂、增塑剂、冲淡剂、反胶化剂、防脏剂、表面活性剂、消泡剂、紫外线吸收剂、防针孔剂、防腐剂和香料、发泡剂

(3) 工业颜料、工艺美术颜料、染料(有机颜料)

主要包括反应物、助剂、pH 值调节剂、催化剂、吸附剂、稀释剂等。但原来辅助材料与工艺密切相关,比如硫酸法制备钛白粉的原辅材料包括:钛矿渣、硫酸、铁屑(铁粉)、水、盐处理剂;外购晶种;而氯化法制备钛白粉的原辅材料包括钛原料、石油焦、氯气、氧气、铝粉。

- (4) 燃料种类包括:燃料煤、天然气、生物质燃料、其他。
- (5) 有毒有害成分剂占比: 由于行业中工业颜料的部分产品涉及到重金属等一类污染物的

存在,因此需要填写一类污染物的占比;而行业中很多原材料存在有毒有害的物质,需要填写有毒有害物质的占比,比如卤代烃等。

4.4.3 主要工艺及生产设施名称

主要生产工艺按照不同产品的特点填写,比如根据涂料、油墨混合的特点,根据生产过程、辅助环节(清洗)、公用工程、环保工程等生产单元分别填写,分别给出生产工艺、生产设施、设施参数和单位等信息。

由于行业的产品品种太多,因此需要按照生产的产品类型进行划分,分别填写。由于根据 2019年最新的名录,涂料制造、油墨制造整体属于简化管理的范畴,而这种单纯混合型的生产 设施与工业颜料、有机颜料、染料明显不同;同时为体现重点管理和简化管理企业在信息填报 时的差别,标准中表 1 为重点管理企业填报的信息,标准中表 2 为简化管理企业填报的信息。

排污单位需要填报标准中表 1、表 2 以外的生产单元、生产工艺及生产设施,可在申报系统选择"其他"项进行填报。

排污单位填报内部生产设施编号,若排污单位无内部生产设施编号,则根据 HJ 608 进行编号并填报。

4.4.4 产污节点、污染物及污染治理设施

根据涂料和油墨制造、工业颜料和染料制造等不同的特点,根据工艺流程,以主要的生产设施为基础,可以梳理得到废水、废气产排污节点、污染物,并结合实际调研,给出相关的污染治理设施。

4.4.4.1 有组织废气

(1) 废气产排污环节名称

废气产排污环节与产品类型有关,行业比较复杂,以硫酸法制备钛白粉为例,产排污环节 主要包括:酸解过程中硫酸雾的产生和排放,喷雾干燥塔干燥过程中排放的颗粒物,煅烧过程 中排放的二氧化硫、氮氧化物、颗粒物;其他漂洗、硫酸浓缩等环节也有酸性气体排放;还有 原料粉碎过程排放的颗粒物。因此通常硫酸法制备钛白粉的废气有含尘废气、酸解废气、煅烧 废气、工艺废气(含酸雾废气等)。

(2) 废气产污环节、污染控制项目、排放形式、排污口类型及污染治理设施

标准中表 3 给出了重点管理排污单位工业废气产污环节、污染物种类、排放形式、污染治理设施名称及工艺、排污口类型等填报内容,明确了相关污染控制项目的许可排放限值,便于企业填报和实施。标准中表 4 给出了简化管理排污单位工业废气产污环节、污染物种类、排放形式、污染治理设施名称及工艺、排污口类型等填报内容,明确了相关污染控制项目的许可排放限值,便于企业填报和实施。

由于涂料、油墨制造已经有国家行业排放标准 GB37824,因此排污单位废气污染物种类依据 GB37824 确定。工业颜料、工艺美术颜料、染料制造、密封及其类似品制造尚无专门的行业排放标准,因此排污单位废气污染物种类依据 GB 16297、GB37822、GB14554 确定,涂料、油墨、密封及其类似品制造中如果涉及到合成树脂生产,则需要依据 GB31572 和 GB37822 确定。涂料、油墨制造执行 GB37824 规定,其他行业待适用行业大气污染物排放标准发布后,从其规定;综合类的企业若适用于不同行业的排放标准,则应满足全部的要求。地方污染物排放标准有更严格要求的,按照地方排放标准确定。

经过调研,目前企业采用的大气污染物治理设施主要包括:

- 1) 挥发性有机物:目前挥发性有机物的处理技术主要集中在直接催化氧化、直接蓄热式 热氧化炉、浓缩-催化氧化、浓缩-蓄热式热氧化炉、浓缩-冷凝回收、化学氧化吸收-组合氧化等, 还有相当一部分企业还存在着更换式活性炭吸附装置、吸收-吸附技术、简单的 UV 光催化、等 离子技术以及其他技术:
 - 2) 颗粒物: 袋式除尘、中央集尘、旋风除尘、滤芯/滤筒、负压仓、其他;
 - 3) 无机废气: 使用最为常见的是多级吸收(酸吸收、碱液吸收)+氧化技术;
 - 4) 煅烧废气:通常采用喷淋+脱硫+电除雾技术等:
- 5) 无组织排放控制措施:通过车间密闭、密闭过程、废气收集等方式将无组织废气转变为有组织废气;

(3) 污染治理设施、有组织排放口编号

污染治理设施编号可填写排污单位内部编号,若排污单位无内部编号,则根据 HJ 608 进行编号并填报。有组织排放口编号填写地方生态环境主管部门现有编号或由涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位根据 HJ 608 进行编号并填写。填报完成后,平台会针对排污单位填报编号自动生成统一规范的污染治理设施编号和排放口编号。

(4) 排放口类型

废气排放口分为主要排放口和一般排放口。

重点管理排污单位的主要排放口如表 4-1 所示。

表 4-1 重点管理排污单位的主要排放口

行业类型	产品类型	产污环节	主要排放口	许可污染物
工业颜料	钛白粉(硫酸法)	酸解锅	酸解废气	硫酸雾、二氧化硫
		回转窑	煅烧废气	颗粒物、硫酸雾、二氧化硫

	钛白粉 (氯化法)	闪蒸干燥	干燥废气	颗粒物
	氧化铁	晶种制备	NOx 废气	NOx
工业颜料	铅铬系颜料	化合过程	化合废气	铬及其化合物、铅及其化合物
	立德粉	回转窑	煅烧废气	颗粒物、二氧化硫、氮氧化物
	其他颜料	回转窑	煅烧废气	颗粒物、二氧化硫、氮氧化物
		工艺过程	无机废气	NOx
染料制造		工艺过程	无机+有机废气	NOx、NMHC
		喷雾干燥塔	喷塔废气	颗粒物

除了表 4-1 中排放口外,重点管理排污单位的其他废气排放口为一般排放口;简化管理排污单位的大气污染物排放口均为一般排放口。

4.4.4.2 废水

(1) 废水产排污环节及水质特点

涂料制造、油墨制造企业,如果是溶剂型的涂料、油墨制造,工艺中不排放废水,主要是必要的设备外表面的冲洗水、地面冲洗水以及生活污水,可以认为工艺废水接近零。但如果是水性涂料、水性油墨,则在工艺中洗涤缸体的水可以排入污水处理系统,这部分的水大部分可以循环使用,但最终排放的废水浓度可能比较高,因此需要关注该类废水的处理。

工业颜料、染料、有机颜料的废水可能来自于反应过程的母液废水、漂洗废水、压滤废水等,该类废水大部分是酸性废水,某些废水含有很高的氨氮,治理难度大。部分颜料废水不得不面临一类污染物的处理和排放监控。

综上所述,涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位废水主要包括:工艺反应水、漂洗 废水、压滤废水、设备冲洗废水、地面冲洗废水、生活污水、综合废水处理设施排水。

(2) 废水类别、污染控制项目及污染治理设施

标准中表 5 给出了废水类别、污染控制项目及污染治理设施信息,明确了相关污染控制项目,便于企业填报和实施。

涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位废水排放口分为废水总排放口(综合污水处理 站排放口)、生活污水单独排放口、车间或生产设施排放口。

涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位废水污染物种类依据 GB 8978 确定,水污染物包括 pH 值、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、悬浮物、磷酸盐(以磷计)、总镍。待行业污染物排放标准发布后,从其规定。

目前企业采用的污水治理设施主要包括:

- a)钛白粉生产设施废水: pH 调节、中和反应、生化处理、其他;
- b)氧化铁废水:中和沉淀-四级高效吹脱+高级氧化;
- c)铬黄废水: 预处理+生化+深度处理;
- d)综合废水预处理:除油、沉淀、过滤、其他;
- e)综合废水生化处理: 好氧、水解酸化-好氧、厌氧-好氧、兼性-好氧、其他;
- f)深度处理与回用: 生物滤池、过滤、混凝沉淀(或澄清)、其他。
- (3) 排放去向及排放规律

涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位应明确废水排放去向及排放规律。

废水排放去向分为:不外排;车间废水处理设施;厂内生活污水处理设施;厂内生产废水处理设施;厂内综合污水处理设施;进入工业废水集中处理设施;进入市政管网;直接进入地标水体(江、河、湖、库等水环境);其他。

当废水间接进入环境水体时填写排放规律,不外排时不用填写。

排放规律分为连续排放,流量稳定;连续排放,流量不稳定,但有周期性规律;连续排放,流量不稳定,但有规律,且不属于周期性规律;连续排放,流量不稳定,属于冲击型排放;连续排放,流量不稳定且无规律,但不属于冲击型排放;间断排放,排放期间流量稳定;间断排放,排放期间流量不稳定,但有周期性规律;间断排放,排放期间流量不稳定,但有规律,且不属于非周期性规律;间断排放,排放期间流量不稳定,属于冲击型排放;间断排放,排放期间流量不稳定且无规律,但不属于冲击型排放。

(4) 污染治理设施、排放口编号

污染治理设施编号可填写涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位内部编号,若涂料、油墨、颜料及类似产品制造排污单位大内部编号,则根据 HJ 608 进行编号并填报。

(5) 排放口设置是否符合要求

根据《排污口规范化整治技术要求(试行)》有关排放口规范化设置的规定,填报废水排放口设置是否符合排污口规范化要求。地方政府有排放口管理要求的,要符合地方要求。地方有更严格要求的,从其规定。排污单位在申报排污许可证时应提交排污口规范化的相关证明文件,自证符合要求。

(6) 排放口类型

排污单位的废水排放口分为主要排放口和一般排放口。

排污单位废水排放口分为废水总排放口(综合废水处理设施排放口)、生活污水单独排放口、 车间或生产设施(一类污染物)排放口。

重点管理排污单位的废水总排口为主要排放口,其他排放口为一般排放口; 简化管理排污

单位的废水排放口均为一般排放口。

4.5 产排污节点对应排放口及许可排放限值确定方法

4.5.1 产排污节点对应排放口

为指导企业填报排放口相关信息,本标准规定了废水、废气排放口及执行标准的填报要求。 涂料、油墨,密封及其类似品制造排污单位的废气、废水污染物应执行国家和地方的污染物排 放标准。

4.5.1.1 废水排放口及执行标准

废水直接排放口应填报排放口地理坐标、间歇排放时段、对应入河排污口名称及编码、受纳自然水体信息、汇入受纳自然水体处的地理坐标及执行的国家或地方污染物排放标准。

废水间接排放口应填报排放口地理坐标、间歇排放时段、受纳污水处理厂信息及执行的国 家或地方污染物排放标准,单独排入城镇集中污水处理设施的生活污水仅说明去向。废水间歇 式排放的,应当载明排放污染物的时段。

4.5.1.2 废气排放口及执行标准

废气排放口应填报排放口地理坐标、排气筒高度、排气筒出口内径、国家或地方污染物排 放标准、环境影响评价文件批复要求及承诺更加严格的排放限值。

4.5.2 许可排放限值

4.5.2.1 一般原则

本标准许可排放限值为污染物许可排放浓度和许可排放量,许可排放量包括年许可排放量和特殊时段许可排放量。年排放量是指允许排污单位连续 12 个月排放的污染物最大排放量。年许可排放量适用于考核自然年的实际排放量。有核发权的地方生态环境主管部门根据环境管理要求(如枯水期等),可将年许可排放量按季、月进行细化。

对于大气污染物,实行重点管理的排污单位废气规定主要排放口许可排放浓度和排放量,一般排放口仅仅规定许可排放浓度。实行简化管理的排污单位仅规定许可排放浓度。排污单位均以厂区和厂界监控点确定无组织许可排放浓度。废气主要排放口应许可排放量,各主要排放口许可排放量之和为排污单位的许可排放量。

对于水污染物,实行重点管理的排污单位废水主要排放口规定许可排放浓度和排放量,一般排放口仅规定许可排放浓度。实行简化管理的排污单位仅规定许可排放浓度。单独排入城镇集中污水处理设施的生活污水,不规定许可排放浓度和许可排放量,仅说明排放去向。

许可排放浓度根据国家或地方污染物排放标准按照从严原则确定。排污单位申请的许可排放限值严于本标准规定的,在排污许可证中规定。2015年1月1日(含)后取得环境影响评价

审批意见的排污单位,许可排放量还应满足环境影响评价文件和审批意见要求。

许可排放量依据本标准 5.2.3 规定的允许排放量核算方法和依法分解落实到排污单位的重 点污染物排放总量控制指标,从严确定排放许可排放量。

总量控制指标包括地方政府或生态环境主管部门发文确定的排污单位总量控制指标、环境影响评价审批意见中的总量控制指标、现有排污许可证中载明的总量控制指标、通过排污权有偿使用和交易确定的总量控制指标等地方政府或生态环境主管部门与排污许可证申领排污单位以一定形式确认的总量控制指标。

排污单位填报许可排放量时,应在《排污许可证申请表》中写明申请的许可排放量计算过程。排污单位申请的许可排放限值严于本标准规定的,在排污许可证中载明。

4.5.2.2 许可排放浓度

(1) 废气

以产排污节点对应的生产设施或排放口为单位,明确各排放口各污染物许可排放浓度。

涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位废气按照排放形式分为有组织排放、无组织排放。鉴于目前无组织排放量的计算存在基础数据不足,计算方法不统一等原因,本标准仅对厂界无组织排放限值进行要求。

涂料、油墨行业的有组织废气排放浓度许可原则如下: 依据 GB 16297、GB37824、GB37822、GB37824、GB 31572 确定排污单位废气许可排放浓度限值; 其他行业则需待颜料及其类似产品制造业大气污染物排放标准发布后, 从其规定。地方有更严格要求的, 按照地方要求确定。

若执行不同许可排放浓度的多台生产设施或排放口采用混合方式排放烟气,且选择的监控位置只能监测混合烟气中的大气污染物浓度,则应执行各许可排放限值中最严格的许可排放浓度。具体如下:

依据 GB 37824 和 GB37822 确定涂料制造、油墨及其类似品制造排污单位有组织排放废气和无组织排放废气许可排放浓度限值及无组织排放废气管控位置;若含有合成树脂制造的综合类企业,则需要考虑依据 GB31572 确定合成树脂制造环节的有组织排放废气和无组织排放废气 许可排放浓度限值及无组织排放废气管控位置。依据 GB 37822、GB9078、GB16297 确定无机颜料制造、工艺美术颜料制造、染料制造、密封及其类似品制造排污单位有组织排放废气和无组织排放废气许可排放浓度限值及无组织排放废气管控位置。

涂料制造、油墨及其类似品制造排污单位的有组织排放废气许可排放浓度污染物为苯、苯系物(苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯的总和)、非甲烷总烃(总挥发性有机物)、颗粒物、异氰酸酯类、臭气浓度;工业颜料制造排污单位的有组织排放废气许可排放浓度污染物为颗粒物(颜料尘)、二氧化硫、氮氧化物、非甲烷总烃、特征污染物(硫酸雾、氯气、氯化

氢、重金属类)、臭气浓度;染料制造和有机颜料制造排污单位的有组织排放废气许可排放浓度 污染物为颗粒物(染料尘、颜料尘)、二氧化硫、氮氧化物、非甲烷总烃、特征污染物(氯化氢、 硫酸雾、硫化氢、氨)、臭气浓度;密封及其类似品制造排污单位的有组织排放废气许可排放浓 度污染物为颗粒物、非甲烷总烃。

无组织排放废气许可排放浓度污染物为非甲烷总烃、特征污染物(国家有毒有害大气污染物名录)、臭气浓度。涂料制造、油墨及其类似品制造的无组织排放控制执行 GB37824 的规定;其他行业在国家行业排放标准发布前,执行 GB37822 和 GB16297 的规定。地方污染物排放标准有更严格要求的,按照地方排放标准确定。

大气污染防治重点控制区按照《关于执行大气污染物特别排放限值的公告》(环境保护部公告 2013 年第 14 号)、《关于执行大气污染物特别排放限值的公告》(环境保护部公告 2018 年第 9 号)、《关于执行大气污染物特别排放限值有关问题的复函》(环办大气函〔2016〕1087 号)的要求执行,其他执行大气污染物特别排放限值及其他污染控制要求的地域范围和时间由国务院生态环境主管部门或省级人民政府规定。

若执行不同排放控制要求的废气合并排气筒排放时,应在废气混合前分别对排放进行监测, 并执行相应的排放控制要求;若可选择的监控位置只能对混合后的废气进行监测,则应执行各 许可排放限值中最严格的许可排放浓度。

(2) 废水

排污单位水污染物许可排放浓度按照 GB 8978 确定,许可排放浓度为日均浓度(pH 值为任何一次监测值)。地方有更严格的排放标准要求的,按照地方排放标准确定。

涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位向设置园区污水处理厂或城镇污水处理厂的 排水系统排放废水时,其污染物的排放控制要求由排污单位与园区或城镇污水处理厂根据其污 水处理能力商定或执行相关标准。

排污单位在同一个废水排放口排放两种或两种以上工业废水,且每种废水同一种污染物执行的排放标准不同时,若有废水适用行业水污染物排放标准的,则执行相应水污染物排放标准中关于混合废水排放的规定;行业水污染物排放标准未作规定,或各股废水均适用 GB 8978 的,则按 GB 8978 附录 A 的规定确定许可排放浓度;若无法按 GB 8978 附录 A 规定执行的,则按从严原则确定许可排放浓度。

依据 GB 25463 确定油墨及类似产品制造许可排放浓度,依据 GB 8978 确定其他制造排污单位水污染物许可排放浓度,地方污染物排放标准有更严格要求的,按照地方排放标准确定。《关于太湖流域执行国家排放标准水污染物特别排放限值的公告》(环境保护部 2008 年第 28 号)和《关于太湖流域执行国家污染物排放标准水污染物排放限值行政区域范围的公告》(环境

保护部公告 2008 年第 30 号)中所涉及行政区域的水污染物特别排放限值按照其要求执行,其他依法执行特备排放限值的应从其规定。

许可排放浓度污染物包括如下污染物,特征污染物根据产品特征选择执行,一类污染物应 在车间或者生产设施排放口执行相应的许可浓度;排污单位向公共污水处理厂时候,应满足纳 管标准,或者由排污单位与公共污水处理厂根据其污水处理能力商定获知执行相应标准,报当 地环境保护主管部门备案。

一类污染物: 总铬、总汞、总镉、总铅、六价铬、总砷; 二类污染物: pH 值、化学需氧量、 五日生化需氧量、氨氮、悬浮物、总磷、总氮、色度、总有机碳、石油类、动植物油、特征污 染物(总锌、总铜、苯胺类、硝基苯类、氯苯类、苯系物、挥发酚、其他污染物); 许可排放浓 度为日均浓度(pH 值为任何一次监测值)。

地方污染物排放标准有更严格要求的,按照地方排放标准确定。

若排污单位的生产设施同时适用不同排放控制要求或者执行不同的污水处理排放标准,且 生产设施产生的废水混合处理排放的情况下,应执行排放标准中最严格的浓度限值。

4.6 污染防治可行技术要求

4.6.1 可行技术

目前,尚无涂料、油墨、颜料及其类似产品制造行业污染防治可行技术指南。编制组根据已发布的相关环保设计技术标准、窑炉尾气排放、挥发性有机物污染防治可行技术指南以及其他相关环保文件,同时通过涂料、油墨、颜料及其类似产品制造企业调研,明确除尘、挥发性有机物脱除等废气治理推荐可行技术和预处理技术、达标排放或回用处理技术等废水处理的推荐可行技术以及运行管理要求。废气治理可行技术见标准中表 9,废水治理可行技术见标准中表 10。

对于未采用本标准所列污染防治推荐可行技术的,涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排 污单位应当在申请时提供相关证明材料(如已有污染物排放监测数据;对于国内外首次采用的 污染治理技术,还应当提供中试数据等说明材料),证明可达到与污染防治可行技术相当的处理 能力。

对不属于污染防治可行技术的污染治理技术,涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位应当加强自行监测、台账记录,评估达标可行性。

待涂料、油墨、颜料及其类似产品制造工业污染防治可行技术指南发布后,从其规定。

4.6.2 运行管理要求

根据涂料、油墨、颜料及其类似产品制造工业废气、废水和固体废物产排放环节和特征,分别提出对应的污染治理设施运行管理要求。重点针对无组织废气提出详细的管控措施。涂料

油墨制造企业需要满足 GB37824 中的要求,其他行业则需要满足 GB37822-2019 中的要求。

4.6.2.1 废气有组织排放

- (1)企业应考虑生产工艺、操作方式、废气性质、处理方法等因素,对 VOCs 废气进行分类收集、分类处理或预处理,严禁经污染控制设施处理后的废气与锅炉烟气、焚烧炉烟气及其他未经处理的废气混合后直接排放,严禁经污染控制设施处理后的废气与空气混合后稀释排放。
- (2) 环保设施应先于其对应的生产设施运转,后于对应设施关闭,保证在生产设施运行波动情况下仍能正常运转,实现达标排放。产生大气污染物的生产工艺和装置需设立局部或整体气体收集系统和净化处理装置,集气方向应与污染气流运动方向一致。
- (3) 废气收集系统排风罩(集气罩)的设置应符合 GB/T 16758 的规定。采用外部排风罩的,应按 GB/T 16758、AQ/T 4274-2016 规定的方法测量控制风速,测量点应选取在距排风罩开口面最远处的 VOCs 无组织排放位置,控制风速不应低于 0.3 m/s (行业相关规范有具体规定的,按相关规定执行)。
- (4)废气收集处理系统应与生产工艺设备同步运行。废气收集处理系统发生故障或检修时,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。
- (5) 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 μmol/mol,亦不应有感官可察觉泄漏。泄漏检测频次、修复与记录的要求按照 GB37822 规定执行。
- (6) 所有治理设施应制定操作规程,明确各项运行参数,实际运行参数应与操作规程一致。使用吸附技术治理挥发性有机物时,应记录吸附剂的使用/更换量、更换/再生周期、操作温度应满足设计参数的要求,更换的吸附材料按危险废物处置;采用废气燃烧设施治理挥发性有机物时,应按设计温度运行,并安装燃烧温度连续监控系统;使用催化氧化设施治理挥发性有机物时,应记录催化氧化温度、催化剂用量、催化剂种类、更换周期。
 - (7)排污单位如果安装了自动监控设备,需要定期对在自动监控设备进行比对校核。

4.6.2.2 废气无组织排放废气

- (1) 无组织排放废气许可排放浓度污染物为非甲烷总烃、颗粒物、特征污染物(国家有毒有害大气污染物名录)。涂料制造、油墨及其类似品制造的无组织排放控制执行 GB37824 的规定;其他行业在国家行业排放标准发布前,执行 GB37822 的规定。地方污染物排放标准有更严格要求的,按照地方排放标准确定。
- (2) 大气污染防治重点控制区按照《关于执行大气污染物特别排放限值的公告》(环境保护部公告 2013 年第 14 号)、《关于执行大气污染物特别排放限值的公告》(环境保护部公告

2018年第9号)、《关于执行大气污染物特别排放限值有关问题的复函》(环办大气函〔2016〕 1087号)的要求执行,其他执行大气污染物特别排放限值及其他污染控制要求的地域范围和时间由国务院生态环境主管部门或省级人民政府规定。

(3)环境影响评价文件或地方相关规定中有针对原辅材料、生产过程等其他污染防治强制要求的,还应根据环境影响评价文件或地方相关规定,明确其他需要落实的污染防治要求。

本标准没有提到的无组织排放要求待挥发性有机物无组织排放标准发布后从其规定。

4.6.2.3 废水治理

涂料、油墨、颜料及其类似产品制造行业废水提出源头控制、污染治理设施监管、操作规程及运行维护要求。

a)源头控制

废水处理站应加强源头管理、加强对工艺废水来水的监测,并通过管理手段控制工艺废水 来水水质,满足废水处理站的进水要求。

b)治理设施监测管理

排污单位根据运行管理需要及规范管理要求开展污染治理设施运行效果的监测、分析。

c)操作规程

所有治理设施应制定操作规程, 明确各项运行参数。

d)治理设施的维护

对所有治理设施的计量装置,如 pH 计、液位计等要定期校验和比对。

(4) 固体废弃物

涂料、油墨、颜料及其类似产品制造行业固体废弃物应满足如下要求:

- a)生产车间产生的废矿石等边角料等应尽可能进行综合利用。
- b)属于 VOCs 物料的固体废物的储存满足 GB37822 的要求。
- c)生产车间产生的废溶剂、废原辅材料、吸附了挥发性有机物的废吸附材料、废桶以及其 他固体废物,应进行分类管理并及时处理处置,危险废物应委托有资质的相关单位进行处理。
 - d)污水处理产生的污泥应及时处理处置,并达到相应的污染物排放或控制标准要求。
- e)加强污泥处理处置各个环节(收集、储存、调节、脱水和外运等)的运行管理,污泥暂存场所地面应采取防渗漏措施。
 - f)应记录固体废物产生量和去向(处理、处置、综合利用或外运)及相应量。
 - g)危险废物应按规定严格执行危险废物转移联单制度

4.7 自行监测管理要求

根据《控制污染物排放许可制实施方案》和《排污许可管理办法(试行)》等要求,企业应

通过自行监测证明排污许可证许可的产排污节点、排放口、污染治理设施及许可限值落实情况。本标准根据《排污单位自行监测技术指南 总则》(HJ 819)以及相关废气、废水污染源监测技术规范和方法,结合涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位的污染源管控重点,按照重点管理排污单位监测频次高于简化管理排污单位,主要污染物监测频次高于一般污染物的总体原则,规定涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位自行监测要求。

主要规定了自行监测的一般原则、自行监测方案、自行监测要求、监测技术手段、监测频次、采样和测定方法、数据记录要求、监测质量保证与质量控制、自行监测信息公开等内容。

- 一是涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位在申请排污许可证时,应当按照本标准确定的产排污节点、排放口、污染物项目及许可限值等要求,制定自行监测方案,并在全国排污许可证管理平台中明确。待涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位自行监测技术指南发布后,从其规定。
- 二是有核发权的地方生态环境主管部门,可根据环境质量改善要求,增加涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位自行监测管理要求。
 - 三是关于监测污染物项目和监测频次。

目前,涂料、油墨、颜料及其类似产品制造工业的污染物自行监测技术指南尚未发布,根据行业特点在本规范中提出污染物监测项目和频次,待自行监测技术指南发布后,从其规定。

自行监测污染源和污染物应包括排放标准、环境影响评价文件及其审批意见和其他环境管理要求中涉及的各项废气、废水污染源和污染物。涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位应当开展自行监测的污染源包括产生有组织废气、无组织废气、生产废水、生活污水等的全部污染源;废气污染物包括颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、NMHC、颗粒物、苯、苯系物、特征污染物等。废水污染物包括 pH 值、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、总氮、悬浮物、总锌、苯胺类、硝基苯类等。同时对雨水中化学需氧量、悬浮物开展监测。

涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位的车间及生产设施对应排气筒的 NMHC、苯、苯系物、特征污染物、颗粒物开展自行监测,对回转窑的煅烧尾气进行颗粒物、二氧化硫、氮氧化物等进行检测。简化管理企业的排放口有机物和颗粒物,均按每年一次进行监测。

重点管理排污单位的无组织排放需要每半年监测一次,简化管理和登记管理排污单位应每年监测一次。

排污单位对废水的最低监测频次不区分重点管理和简化管理。,对一类污染物,按季度进行监测;对废水总排放口,直接排放和间接排放均按季度进行监测。直接排放的均为半年一次。对于单独排放的生活污水,仅对直接排放口按季度进行监测。

排污单位污染源的监测点位、指标、频次等按标准中表 8~表 10 具体要求执行。对于新增污染源,周边环境影响监测点位、指标参照排污单位环境影响评价文件的要求执行。地方根据

规定可相应加密监测频次。

四是关于自动监控设施。《国务院关于印发打赢蓝天保卫战三年行动计划的通知》(国发〔2018〕22 号〕规定,排气口高度超过 45 米的高架源,以及石化、化工、包装印刷、工业涂装等 VOCs 排放重点源,纳入重点排污单位名录,督促企业安装烟气排放自动监控设施,2019年底前,重点区域基本完成;2020年底前,全国基本完成。设区的市级以上地方生态环境主管部门纳入重点排污单位名录的涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位,应当按期落实国发〔2018〕22 号相关要求。

五是关于雨水监测。重点管理单位选取全厂雨水排放口开展监测。对于有多个雨水排放口的排污单位,对全部排放口开展监测。雨水监测点位设在厂内雨水排放口后、排污单位用地红线边界位置。有流动水排放时按日监测。如监测一年无异常情况,可适当放宽监测频次,每季度第一次有流动水排放开展按日监测。

六是关于监测成本。硫酸法制备钛白粉时候,主要检测的成本在于硫酸雾和二氧化硫、煅烧废气检测颗粒物、二氧化硫、氮氧化物。根据 6 根排气筒计算,则按照一根排气筒计算费用约 1 万元,则重点排污单位来说,一个季度一次,则成本约为 24 万。针对有机物来说,NMHC的成本低,非甲烷总烃、苯、甲苯、二甲苯的监测费用约 2500 元,如果按照半年检测一次,费用约为 2 万元。

目前一套非甲烷总烃的自动监测设施的初始安装费用约 30 万元,每套设备年运行费用约为 5-10 万元,则企业有 10 根排气筒需要安装 10 套在线监测设备,费用为 350-400 万元,100 根排气筒需要 3500-4000 万元,对企业而言自动监测设施的成本及运行费用还是比较昂贵的。

4.8 环境管理台账记录及执行报告编制要求

与《排污许可证申请与核发技术规范 总则》(HJ 942-2018)、《排污单位环境管理台账与排污许可证执行报告技术规范 总则(试行)》(HJ 944-2018)相衔接,明确台账记录内容与频次要求、记录保存要求、执行报告周期与报告内容、简化管理单位相关要求等内容。

重点管理排污单位的执行报告频次为每年和每季度提交,简化管理排污单位原则上为每年提交一次执行报告。重点管理排污单位的年度和季度报告以及简化管理的年度报告的内容见规范文本的相关要求。

4.9 实际排放量核算方法

涂料、油墨、颜料及其类似产品制造排污单位的废气、废水污染物如需核算实际排放量,可以参照规范文本附录 E,采用实测法、产排污系数法等方法核算废气中苯、甲苯、二甲苯、甲醛实际排放量和废水污染物实际排放量;采用物料衡算法核算排污单位挥发性有机物实际排放量。

4.10 合规判定

本部分给出了合规判定的一般原则、废气排放合规判定、废水排放合规判定、以及管理要求合规的具体判定方法。与其他行业排污许可技术规范相似,但没有关于非正常工况的废气排放浓度豁免时段的规定。

5. 标准实施的措施与建议

(1)《排污许可证申请与核发技术规范 涂料、油墨、颜料及其类似产品制造工业》对于指导涂料、油墨、颜料及其类似产品制造企业排污单位填报《排污许可证申请表》及网上填报相关申请信息,和指导核发机关审核确定排污许可证许可要求将发挥重要的作用。为进一步加强涂料、油墨、颜料及其类似产品制造工业的污染排放许可管理,需要相关的排污许可文件进行配套,包括《排污单位自行监测技术指南 橡胶制品工业》、《排污单位污染防治可行技术指南 橡胶制品工业》等。

(2) 尽快出台相关行业排放标准

当前处理涂料油墨制造企业执行新的标准,工业颜料、染料、有机颜料等没有国家行业排放标准,因此建议生态环境部尽快组织开展相关标准制定,实现排污许可技术规范与相关标准。

(3) 管理部门和技术咨询机构应注重对标准的应用及问题反馈

各级环境保护管理部门在本标准颁布实施后,应严格按照标准要求,对涂料、油墨、颜料 及其类似产品制排污单位排污可证核发进行把关,规范涂料、油墨、颜料及其类似产品制排污 许可工作。技术咨询机构在本标准颁布实施后,应严格按照技术规范要求,开展涂料、油墨、 颜料及其类似产品制业排污单位排污许可证申请与核发技术咨询工作。在本标准使用过程中, 发现问题应及时向生态环境部反馈,以利于本标准的修改完善。

(4) 加大对企业和环保部门的宣传培训力度

国家排污许可制度对各行业提出了精细化管理要求,本标准涉及的环境管理内容多,技术要求高,应加大对企业和环保部门的培训,帮助理解技术规范的要求,指导企业申请和环保部门核发。

(5) 开展标准实施评估

建议结合排污许可证申请与核发工作,适时开展本标准实施效果评估,必要时开展本标准的修订工作。

(6) 进一步强化在线监测对排污许可的有效支撑

建议生态环境主管部门加强在线监测的管理,提升在线监测的技术水平和法律地位,保证在线监测数据的完整性,为本标准的实施提供保障。

(7) 加快完善排污许可管理信息平台

建议按照本标准内容尽快完善排污许可管理信息平台乳制品制造工业申请与核发系统,便于企业和生态环境主管部门应用,促进本标准的落地。

(8) 加大对企业和生态环境主管部门的宣传培训力度

国家排污许可制度对各行业提出了精细化管理要求,应加大对企业和生态环境主管部门的 培训,帮助理解技术规范的要求,指导企业申请和生态环境主管部门核发。