

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB 37/ 2801.6—2018

挥发性有机物排放标准 第 6 部分：有机化工行业

Emission standard of volatile organic compounds Part 6: Organic chemical industry

2018 - 04 - 23 发布

2018 - 10 - 23 实施

山 东 省 环 境 保 护 厅 发 布
山 东 省 质 量 技 术 监 督 局

前 言

DB37/ 2801《挥发性有机物排放标准》已经或计划发布以下部分：

- 第1部分：汽车制造业；
- 第2部分：铝型材工业；
- 第3部分：家具制造业；
- 第4部分：印刷业；
- 第5部分：表面涂装行业；
- 第6部分：有机化工行业；
- 第7部分：其他行业。

本部分为DB37/ 2801的第6部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分由山东省环境保护厅提出。

本部分由山东省环保标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：山东省环境监测中心站、山东省环境规划研究院。

主要起草人：潘光、周成、李恒庆、史会剑、谷树茂、张存良、李红莉、潘齐、王宝琳。

引 言

山东省有机化工企业或生产设施排放水污染物、除挥发性有机物外的其他大气污染物、恶臭污染物、环境噪声适用相应的国家和地方标准，产生固体废物的鉴别、处理和处置适用相应的国家固体废物污染控制标准。

挥发性有机物排放标准 第6部分 有机化工行业

1 范围

本标准规定了山东省有机化工企业或生产设施挥发性有机物排放限值和监测要求,以及标准的实施与监督等有关要求。

本标准适用于现有有机化工企业或生产设施挥发性有机物排放管理,以及新、改、扩建项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、排污许可证核发及其投产后的挥发性有机物排放管理。

有机化工企业污水处理厂(站)挥发性有机物排放管理不适用本标准。采用自备锅炉处理有机废气的企业,其挥发性有机物的排放控制不适用本标准。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 4754—2017 国民经济行业分类

GB/T 15439 环境空气 苯并(a)芘的测定 高效液相色谱法

GB/T 15501 空气质量 硝基苯类(一硝基和二硝基化合物)的测定 锌还原—盐酸萘乙二胺分光光度法

GB/T 15502 空气质量 苯胺类的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法

GB/T 15516 空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法

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

GB/T 16758 排风罩的分类及技术条件

HJ/T 28 固定污染源排气中氰化氢的测定 异烟酸—吡啶啉酮分光光度法

HJ/T 31 固定污染源排气中光气的测定 苯胺紫外分光光度法

HJ/T 32 固定污染源排气中酚类化合物的测定 4-氨基安替比林分光光度法

HJ/T 33 固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法

HJ/T 34 固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法

HJ/T 35 固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法

HJ/T 36 固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法

HJ/T 37 固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法

HJ 38 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/T 39 固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法

HJ/T 40 固定污染源排气中苯并(a)芘的测定 高效液相色谱法

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 66 大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法

HJ/T 68 大气固定污染源 苯胺类的测定 气相色谱法

HJ 75 固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测技术规范

HJ 76 固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测系统技术要求及检测方法
HJ 77.2 环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法
HJ/T 397 固定源废气监测技术规范
HJ 583 环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法
HJ 584 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 604 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 644 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 646 环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法
HJ 647 环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法
HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法
HJ 734 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 759 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法
HJ 819 排污单位自行监测技术指南 总则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

有机化工行业 organic chemical industry

以石油、天然气、煤等为基础原料,生产各种有机原料及产品的工业。适用于本标准的有机化工行业具体范围见附录 A。

3.2

挥发性有机物 volatile organic compounds (VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据规定的方法测量或核算确定的有机化合物,简称 VOCs。

3.3

标准状态 standard condition

温度为 273.15 K, 压力为 101.325 kPa 时的气体状态,简称“标态”。本标准规定的 VOCs 排放浓度限值均以标准状态下的干气体为基准。

3.4

厂界监控点浓度限值 concentration limit at boundary reference point

标准状态下厂界 VOCs 监控点的污染物浓度在任何一小时的平均值不得超过的值,单位为毫克/立方米(mg/m³)。

3.5

现有企业 existing facility

本标准实施之日前,已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的有机化工企业或生产设施。

3.6

新建企业 new facility

自本标准实施之日起，环境影响评价文件通过审批的新、改、扩建的有机化工企业或生产设施。

3.7

处理效率 treatment efficiency

污染物治理设施去除污染物的量与处理前污染物的量之比。

4 污染物排放控制要求

4.1 污染物有组织排放控制要求

4.1.1 自标准实施之日起至 2019 年 12 月 31 日止，现有企业执行表 1 中 I 时段的排放限值。

4.1.2 自标准实施之日起，新建企业执行表 1 中 II 时段的排放限值。

4.1.3 自 2020 年 1 月 1 日起，现有企业执行表 1 中 II 时段的排放限值。

表1 有机化工企业或生产设施 VOCs 排放限值

行业名称	生产工艺或设施	污染物项目	浓度限值		速率限值 ^[1]	
			单位为毫克/立方米（mg/m ³ ）		单位为千克/小时（kg/h）	
			I 时段	II 时段	I 时段	II 时段
医药制造 （C27）	化学反应、生物发酵、分离精制、溶剂回收、制剂加工等使用和产生VOCs 的工艺	苯	4	2	0.3	0.15
		甲苯	25	15	0.6	0.3
		二甲苯	40	20	0.6	0.3
		VOCs	120	60	6.0	3.0
橡胶制品制造（C291）	轮胎企业及其他制品企业炼胶、硫化装置	VOCs	10 ^[2]	10 ^[2]	6.0	3.0
	轮胎企业及其他制品企业胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂和涂胶装置	苯	4	2	0.3	0.15
		甲苯	10	5	0.6	0.3
		二甲苯	15	8	0.6	0.3
		VOCs	120	60	6.0	3.0
涂料、油墨、颜料及类似产品制造（C264）	树脂/乳液生产、原料混配、分散研磨等工艺	苯	1	1	0.3	0.15
		甲苯	15	10	0.6	0.3
		二甲苯	30	20	0.6	0.3
		VOCs	120	50	6.0	3.0
其他行业（除上述行业外的有机化工行业）	有机废气排放口	苯	4	2	0.3	0.15
		甲苯	10	5	0.6	0.3
		二甲苯	15	8	0.6	0.3
		VOCs	120	60	6.0	3.0
所有行业	有机废气排放口	废气中有机特征污染物	表2所列有机特征污染物及排放浓度限值		—	—

注^[1]：污染治理设施处理效率达到 90%及以上时，不执行排放速率限值要求。

注^[2]：浓度限值为基准气量排放浓度，基准排气量：2000m³/t 胶。

4.1.4 橡胶工业炼胶、硫化装置大气污染物排放浓度限值适用于单位胶料实际排气量不高于单位胶料基准排气量的情况。若单位胶料实际排气量超过单位胶料基准排气量，须将实测大气污染物浓度按公式（1）换算为大气污染物基准气量排放浓度，并以大气污染物基准气量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。胶料消耗量和排气量统计周期为一个工作日。

$$\rho_{\text{基}} = \frac{Q_{\text{总}}}{\sum Y_i \cdot Q_{i\text{基}}} \times \rho_{\text{实}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $\rho_{\text{基}}$ ——大气污染物基准气量排放浓度，mg/m³；
- $Q_{\text{总}}$ ——实际排气量，m³；
- Y_i ——第i种产品胶料消耗量，t；
- $Q_{i\text{基}}$ ——第i种产品的单位胶料基准排气量，取值为2000 m³/t胶；
- $\rho_{\text{实}}$ ——实测大气污染物排放浓度，mg/m³。

4.1.5 企业应根据使用的原料，生产工艺过程，生产的产品、副产品，从表2中筛选并上报需要控制的废气中有机特征污染物的种类及排放浓度限值，经环境保护主管部门确认执行。

表2 废气中有机特征污染物及排放限值

单位为 毫克/立方米（mg/m³）

序号	污染物项目	排放限值	序号	污染物项目	排放限值
1	正己烷	50	34	酚类	15
2	环己烷 ^[1]	50	35	氯甲基甲醚 ^[1]	0.05
3	氯甲烷 ^[1]	20	36	二氯甲基醚 ^[1]	0.05
4	二氯甲烷 ^[1]	50	37	氯乙酸 ^[1]	20
5	三氯甲烷 ^[1]	50	38	丙烯酸 ^[1]	10
6	四氯化碳 ^[1]	20	39	邻苯二甲酸酐 ^[1]	5
7	1，2-二氯乙烷 ^[1]	1	40	马来酸酐 ^[1]	10
8	1，2-二氯丙烷 ^[1]	50	41	乙酸乙烯酯 ^[1]	20
9	溴甲烷 ^[1]	20	42	丙烯酸甲酯 ^[1]	20
10	溴乙烷 ^[1]	1	43	丙烯酸丁酯 ^[1]	20
11	1，3-丁二烯 ^[1]	1	44	甲基丙烯酸甲酯 ^[1]	50
12	氯乙烯	1	45	异氰酸甲酯 ^[1]	0.5
13	三氯乙烯 ^[1]	1	46	甲苯二异氰酸酯 ^[1]	1
14	四氯乙烯 ^[1]	50	47	硫酸二甲酯 ^[1]	5
15	氯丙烯 ^[1]	20	48	二苯基甲烷二异氰酸酯 ^[1]	1

表 2 废气中有机特征污染物及排放限值 （续）

序号	污染物项目	排放限值	序号	污染物项目	排放限值
16	氯丁二烯 ^[1]	20	49	异佛尔酮二异氰酸酯 ^[1]	1
17	二氯乙炔 ^[1]	4	50	多亚甲基多苯基异氰酸酯 ^[1]	1
18	环氧乙烷 ^[1]	0.5	51	乙腈 ^[1]	50
19	环氧丙烷 ^[1]	1	52	丙烯腈	0.5
20	环氧氯丙烷 ^[1]	10	53	苯胺类	20
21	乙苯	50	54	二甲基甲酰胺 ^[1]	50
22	苯乙烯	20	55	丙烯酰胺 ^[1]	0.5
23	氯苯类	20	56	肼（联氨） ^[1]	0.6
24	氯萘 ^[1]	5	57	甲肼 ^[1]	0.8
25	硝基苯类	16	58	偏二甲肼 ^[1]	5
26	甲醇	50	59	吡啶 ^[1]	20
27	乙二醇 ^[1]	50	60	四氢呋喃 ^[1]	50
28	甲醛	5	61	光气	0.5
29	乙醛	20	62	氰化氢	1.9
30	丙烯醛	3	63	二硫化碳 ^[1]	20
31	丙酮	50	64	苯并(a)芘	0.3μg/m ³
32	丁酮 ^[1]	50	65	多氯联苯 ^[1]	0.1 ng-TEQ /m ³
33	异佛尔酮 ^[1]	50	66	二噁英类	0.1 ng-TEQ /m ³
注 ^[1] ：待国家或省污染物监测方法标准发布后实施。					

4.2 污染物无组织排放控制要求

自标准实施之日起，现有企业及新建企业执行表3中的浓度限值。

表3 厂界监控点浓度限值

单位为 毫克/立方米（mg/m³）

污染物项目	浓度限值
苯	0.1
甲苯	0.2
二甲苯	0.2
VOCs	2.0

4.3 生产管理和工艺操作技术要求

4.3.1 废气收集及处理

4.3.1.1 产生 VOCs 的生产活动，应当在密闭空间或设备中进行，废气经收集系统和（或）处理设施后达标排放。如不能密闭，则应采用局部气体收集处理设施或采取其他有效污染控制措施。

4.3.1.2 企业应根据生产工艺、操作方式以及废气性质、处理和处置方法，尽可能对废气进行分质收集、分类处理。

4.3.1.3 废气收集系统宜保持负压，排风罩的设置应符合 GB/T 16758 的规定。

4.3.1.4 VOCs 应优先进行回收利用，不宜回收时，应进行净化处理。

4.3.1.5 生产工艺设备、废气收集系统及 VOCs 处理设施应同步运行。

4.3.1.6 有机废气收集效率按照国家相关规定执行。

4.3.1.7 应严格控制 VOCs 处理过程产生的二次污染。催化燃烧和热力焚烧过程产生的废气，吸收、吸附、冷凝、生物处理过程产生的废水、固体废物等应收集处理后回收利用或达标排放。

4.3.2 管理要求

4.3.2.1 企业应记录含 VOCs 产品的名称、使用量、回收量、废弃量、排放去向以及 VOCs 含量，记录保存期限不得少于三年。

4.3.2.2 企业应记录废气收集系统及处理设施的保养维护事项与主要操作参数，记录保存期限不得少于三年。

4.3.3 挥发性有机液体储罐污染控制要求

4.3.3.1 储存真实蒸气压 ≥ 76.6 kPa 的挥发性有机液体应采用压力储罐。

4.3.3.2 储存真实蒸气压 ≥ 5.2 kPa，但 < 27.6 kPa 的设计容积 ≥ 150 m³的挥发性有机液体储罐，以及储存真实蒸气压 ≥ 27.6 kPa，但 < 76.6 kPa 的设计容积 ≥ 75 m³挥发性有机液体储罐，应符合下列规定之一：

- a) 采用内浮顶罐，内浮顶罐的浮盘与罐壁之间应采用液体镶嵌式、机械式鞋形、双封式等高效密封方式；
- b) 采用外浮顶罐，外浮顶罐的浮盘与罐壁之间应采用双封式密封，且初级密封采用液体镶嵌式、机械式鞋形等高效密封方式；
- c) 采用固定顶罐，应设置呼吸阀，安装密闭集气系统，有机废气收集处理后达标排放。

4.3.4 泄漏与修复

对挥发性有机物流经的设备或管线组件，如反应釜、储罐、阀门、法兰、泵、压缩机、取样连接系统和其他缝隙结合处等，应按照国家及省相关要求加强泄漏检测，及时修复泄漏点，减少废气无组织排放。

4.4 排气筒高度要求

4.4.1 排气筒的高度应不低于 15 m，具体高度按环境影响评价要求确定。

4.4.2 两个排放相同污染物的排气筒，若其距离小于其几何高度之和，应合并视为一根等效排气筒。有三根以上的近距离排气筒，且排放同一种污染物，应以前两根的等效排气筒，依次与第三、第四根排气筒取等效值。等效排气筒有关参数的计算公式参见附录 B。

5 污染物监测要求

5.1 一般要求

5.1.1 排气筒应设置采样孔和永久监测平台，监测平台面积应不小于 1.5 m^2 ，并设有 1.1 m 高的护栏，采样孔距平台面约 $1.2\text{ m}\sim 1.3\text{ m}$ ，监测平台高度距地面大于 5 m 时需安装旋梯、“Z”字梯或升降电梯。同时设置规范的永久性排污口标志。

5.1.2 厂界监控点数量和位置的设置，应符合 HJ/T 55 的要求。

5.1.3 实施监督性监测期间的采样频次应符合 GB/T 16157、HJ/T 397 和 HJ/T 55 的要求。

5.1.4 污染源采样方法应符合 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ 732 和相关分析方法标准的要求；厂界监控点采样方法应符合 HJ/T 55 和相关分析方法标准的要求。

5.1.5 污染源污染物排放连续监测系统的安装及运行维护，按污染源自动监控管理办法、HJ 75、HJ 76 等相关要求及相关法律和规定执行。

5.1.6 企业应按照有关法律和环境监测管理办法等规定，建立企业监测制度，制定监测方案，对污染物排放状况及其对周边环境质量的影响开展自行监测，保存原始监测记录，并公布监测结果。企业自行监测方案制定、监测质量保证和质量控制等应符合 HJ 819 和相关行业排污单位自行监测技术指南的要求。

5.2 监测分析方法

污染物监测分析方法按照表 4 执行。

表4 VOCs 监测分析方法

序号	污染物	方法标准名称	标准号
1	苯、甲苯、二甲苯	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
2	氯乙烯	固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法	HJ/T 34
3	正己烷 乙苯 苯乙烯 丙酮	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
4	氯苯类	固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法	HJ/T 39
		大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法	HJ/T 66
5	硝基苯类	空气质量 硝基苯类（一硝基和二硝基化合物）的测定 锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法	GB/T 15501
6	甲醇	固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法	HJ/T 33
7	甲醛	空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	GB/T 15516
8	乙醛	固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法	HJ/T 35
9	丙烯醛	固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法	HJ/T 36
10	酚类	固定污染源排气中酚类化合物的测定 4-氨基安替比林分光光度法	HJ/T 32
11	丙烯腈	固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法	HJ/T 37
12	苯胺类	大气固定污染源苯胺类的测定 气相色谱法	HJ/T 68
		空气质量 苯胺类的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法	GB/T 15502

表4 VOCs监测分析方法 （续）

序号	污染物	方法标准名称	标准号
13	光气	固定污染源排气中光气的测定 苯胺紫外分光光度法	HJ/T 31
14	氰化氢	固定污染源排气中氰化氢的测定 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	HJ/T 28
15	苯并(a)芘	环境空气 苯并(a)芘的测定 高效液相色谱法	GB/T 15439
		固定污染源排气中苯并(a)芘的测定 高效液相色谱法	HJ/T 40
		环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法	HJ 646
		环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法	HJ 647
16	二噁英类	环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法	HJ 77.2
17	VOCs ^[1]	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
		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
注 ^[1] ：VOCs 暂参考 HJ 38 和 HJ 604 方法进行监测和统计，待国家或省发布相应的方法标准后，按相关标准执行。			

6 实施与监督

- 6.1 在任何情况下，企业均应遵守本标准的污染物排放控制要求，采取必要措施保证污染防治设施正常运行。
- 6.2 本标准实施后，新制（修）订的国家或地方排放标准中挥发性有机物的排放限值、批复的环境影响评价文件或排污许可证中对挥发性有机物的排放要求严于本标准的，按相应的排放标准限值或要求执行。

附 录 A
(资料性附录)
有机化工行业范围

国民经济行业代码			行业名称	备注
大类	中类	小类		
C25	C251		石油、煤炭及其他燃料加工业	不含 C253、C254
			精炼石油产品制造	
		C2511	原油加工及石油制品制造	
	C252	C2519	其他原油制造	不含 C2524、C2529
		C2521	炼焦	
		C2522	煤制合成气生产	
		C2523	煤制液体燃料生产	
C26	C261		化学原料与化学制品制造业	不含 C262、C267 不含 C2611、C2612、C2613
			基础化学原料制造	
		C2614	有机化学原料制造	
		C2619	其他基础化学原料制造	
	C263		农药制造	C2619 不含无机化学类原料制造 C266 不含无机化学品制造
	C264		涂料、油墨、颜料及类似产品制造	
	C265		合成材料制造	
	C266		专用化学品制造	
	C268		日用化学产品制造	
C27			医药制造业	
C28			化学纤维制造业	
C29			橡胶和塑料制品业	

附 录 B
(资料性附录)
等效排气筒有关参数计算方法

B.1 等效排气筒排放速率

当排气筒1和排气筒2排放同一种污染物，其距离小于该两个排气筒的高度之和时，应以一个等效排气筒代表该两个排气筒，等效排气筒排放速率按式(B.1)进行计算：

$$Q = Q_1 + Q_2 \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：
Q —等效排气筒污染物排放速率，单位为千克/小时（kg/h）；
Q₁ —排气筒1污染物排放速率，单位为千克/小时（kg/h）；
Q₂ —排气筒2污染物排放速率，单位为千克/小时（kg/h）。

B.2 等效排气筒高度

等效排气筒高度按式(B.2)计算：

$$h = \sqrt{\frac{1}{2}(h_1^2 + h_2^2)} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：
h —等效排气筒高度，单位为米（m）；
h₁—排气筒1的高度，单位为米（m）；
h₂—排气筒2的高度，单位为米（m）。

B.3 等效排气筒距原点的距离

等效排气筒的位置，应位于排气筒1和排气筒2的连线上，若以排气筒1为原点，则等效排气筒距原点的距离按式(B.3)计算：

$$X = a \times (Q - Q_1) / Q = a \times Q_2 / Q \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：
X—等效排气筒距排气筒1的距离，单位为米（m）；
a—排气筒1至排气筒2的距离，单位为米（m）；
Q—等效排气筒污染物排放速率，单位为千克/小时（kg/h）；
Q₁—排气筒1污染物排放速率，单位为千克/小时（kg/h）；
Q₂—排气筒2污染物排放速率，单位为千克/小时（kg/h）。