

附件 3:

《油墨工业污染物排放标准》
编制说明
(征求意见稿)

《油墨工业污染物排放标准》编制组
2007 年 10 月

标准制定主管部门：

国家环境保护总局科技标准司

《油墨工业污染物排放标准》起草单位：

华东理工大学

主要起草人员：

修光利，张大年，詹天珍，黄雪娟，张萍，侯丽敏，徐捷，孙启悦，傅利英，祝融，于扬曜

《油墨工业污染物排放标准》参加起草单位：

国家环境保护总局环境标准研究所

1	制定本标准的必要性和工作过程	6
1.1	标准编制的背景	6
1.2	标准编制的工作过程	6
1.2.1	任务的来源	6
1.2.2	标准编制过程	7
1.3	制定本标准的原则	7
1.4	产业政策	8
1.4.1	产业结构调整指导目录(2005 年本)	8
1.5	标准制定所依据的法律、法规和政策	8
1.5.1	《中华人民共和国环境保护法》	8
1.5.2	《中华人民共和国大气污染防治法》	8
1.5.3	《中华人民共和国水污染防治法》	8
1.5.4	《国家环境保护标准制修订工作管理办法》	8
1.5.5	《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》	9
1.6	标准制定的总体思路	9
2	油墨工业的行业概况和发展趋势	9
2.1	油墨的定义和分类	9
2.2	油墨企业的产量和区域分布	11
2.3	油墨产量的种类分布	13
2.4	国际上的油墨企业	13
2.5	我国油墨企业的特点	14
2.6	油墨发展趋势	14
3	油墨工业的工艺与产物环节分析	15
3.1	典型生产工艺	15
3.2	油墨的产污环节	18
3.3	大气污染控制技术水平发展	19
3.3.1	废气来源	19
3.3.2	控制技术	22
3.4	水污染控制技术水平发展	22
3.4.1	废水来源	22
3.4.2	控制技术	22
4	国内外相关标准调研	23
4.1	国外水污染排放标准	23
4.1.1	德国油墨和清漆树脂生产废水排放标准	23
4.1.2	德国化工生产水污染物排放标准(2001 年9 月20 日)	24
4.1.3	美国关于树脂废水的控制标准	26
4.1.4	美国关于油性油墨的生产废水的控制要求 (40 FR 31727)	29
4.1.5	日本国家水排放标准	29
4.1.6	新加坡国家水排放标准	30
4.1.7	世界银行	31
4.2	大气污染排放标准	32
4.2.1	德国TA-Luft 标准	32

4.2.2	欧盟大气污染物排放标准.....	32
4.2.3	美国《混合涂料生产的有毒有害气体排放标准》.....	33
4.2.4	日本相关标准.....	35
4.2.5	世界银行废气控制标准.....	36
4.3	国内污水综合排放标准.....	37
4.3.1	国家污水综合排放标准.....	37
4.3.2	地方污水综合排放标准.....	37
4.4	国内大气污染物综合排放标准.....	39
5	标准适用范围和控制污染源.....	39
5.1	标准适用范围.....	39
5.2	控制污染源.....	39
5.3	控制污染物及标准形式.....	40
5.3.1	控制污染物筛选的原则.....	40
5.3.2	污水排放控制污染物.....	40
5.3.3	废气排放控制污染物.....	41
5.3.4	标准值形式.....	41
5.3.5	标准执行分段的规定.....	42
5.3.6	环境敏感地区和一般地区的划分.....	42
5.4	水污染物排放限值的确定.....	43
5.4.1	有毒污染物.....	43
5.4.2	常规污染物.....	45
5.4.3	特征污染物.....	49
5.4.4	单位产品基准排水量.....	50
5.4.5	环境敏感区的标准.....	50
5.5	大气污染物排放限值的确定.....	51
5.5.1	颗粒物.....	51
5.5.2	苯系物.....	52
5.5.3	VOCs 的控制.....	54
5.5.4	总量控制指标.....	56
5.6	技术管理规定的说明.....	56
5.7	总量控制方面的技术管理规定.....	57
5.8	污染物监测要求的说明.....	57
5.8.1	水污染物排放监测要求.....	57
5.8.2	大气污染物排放监测要求.....	58
5.9	标准实施与监督的说明.....	59
6	与国家有关法规和环保标准的关系.....	60
6.1	与国家有关法规的关系.....	60
6.1.1	与法律的关系.....	60
6.1.2	与行政法规的关系.....	60
6.1.3	与部门规章的关系.....	60
6.1.4	与国家环境保护政策的关系.....	60
6.2	与现行国家环境保护标准的关系.....	60
6.3	与现行污染物排放标准的对比.....	61

6.3.1	水污染物排放标准.....	61
6.3.2	大气污染物排放标准.....	65
6.4	与国外污染物排放标准比较	66
6.4.1	水污染物排放控制标准比较.....	66
6.4.2	大气污染物排放控制标准比较.....	67
7	污染排放标准的技术可行性分析.....	67
7.1	废水处理技术现状和技术可行性分析	67
7.1.1	废水处理技术现状.....	67
7.1.2	废水处理技术面临的问题.....	72
7.1.3	加严和新增加项目的技术可行性.....	72
7.2	废气处理技术现状和技术可行性分析	73
7.2.1	大气处理技术企业调研.....	73
7.2.2	大气处理技术可行性.....	73
7.2.3	典型案例分析.....	75
8	实施成本和效益分析	76
8.1	水污染物排放标准实施效益分析	76
8.2	大气污染物排放标准实施效益分析	76
8.3	对总量削减的贡献	77

1 制定本标准的必要性和工作过程

1.1 标准编制的背景

随着我国国民经济的持续稳定发展、印刷和包装业的长足进步，印刷和包装业的上游油墨工业发展很快。油墨工业产量不断增长，2000、2001 和 2002 年总生产量分别为近年来一直保持世界第四的位置，位居德国、日本和美国之后；产品品种不断增加，质量不断改善，档次不断提高，国产油墨的花色品种已有千余个；中、高档产品所占份额不断扩大，有些产品质量已接近或达到国外同类产品水平。油墨的综合生产能力一直维持在每年 22 万吨以上，油墨总产量占世界油墨的 5~10%，并每年以 10% 以上的速度递增。据中国石油和化学工业协会统计，2005 年我国油墨产量已达 30.23 万吨，同比增长 17.2%。与 1995 年的 10 万吨相比，可见，我国油墨工业发展是非常迅速的。

根据不完全调查，国内生产企业多达 300 家（实际上有 400 多家），其中有 30 多家具有相当规模和生产及研发能力，相当规模。我国的油墨专业生产企业遍及国内 20 多个省、市、自治区，在沿海一带如北京、天津、上海、浙江、江苏、广东、山东和河北等地集中了全国 70% 以上的企业。其中不乏像天津油墨股份、天津东洋油墨、杭州杭华油墨、上海牡丹油墨、上海 DIC 油墨、上海泗联油墨和深圳 EI 油墨等这些大型骨干企业。当前我国油墨工业的产业结构已经出现了国有企业、股份制、民营和合资等多种所有制经济共同发展的企业格局，然而合资企业已成为我国油墨工业的主力军。

油墨是目前国内外印刷工业最大的污染源，每年由油墨引起的全球有机挥发物(VOCs)污染排放量已达几十万吨。这些挥发性有机物 (VOCs)，不仅对温室效应、光化学烟雾、气溶胶具有重要贡献也是国内外关注的热点，也是影响城市居民身体健康的重要因素。同时由于油墨生产过程中需要使用种类繁多的有机溶剂，这些有机溶剂也在生产中散发到环境中，构成重要的 VOCs 工业来源。随着人们对 VOCs 人为源控制的认识，油墨工业 VOCs 排放的控制越来越引起重视。不仅如此，油墨工业中使用的有机颜料、染料、颜料等也使其废水水质复杂，色度、有机物、含盐量、表面活性剂等含量高，对水质处理提出了很高的要求。随著环境保护的呼声的日益高涨，作为绿色印刷的主要组成部分，对油墨及油墨生产的环保要求也日益增加。因此，为了适应环境管理的需要，目前我国的污染物排放标准体系正在由以综合性排放标准为主向以行业性排放标准为主转变。本标准主要目的是通过制定该行业的污染物排放标准，对油墨工业行业给予全过程地污染控制，预防其污染的发生，控制其污染的程度，为环境保护主管部门提供有力的管理手段，同时也为了提高油墨制造企业的环境管理水平，鼓励、引导企业提高清洁生产和污染控制技术，进一步改善环境质量和投资环境。

1.2 标准编制的工作过程

1.2.1 任务的来源

2003 年 9 月 30 日经过国家环境保护局办公厅发文《关于公布 2003 年度环境标准编制单位名单的通知》（环办函[2003]508 号），下达了《日用化工行业污染物排放标准及测量方法》的任务，由华东理

工大学、中国轻工业清洁生产中心等负责。

2004年中国轻工业清洁生产中心还牵头对日用化工的标准体系进行了研讨。由于日用化工行业产品众多，制定一个总的标准困难很大，2005年12月经过与国家环境保护总局科技标准司科技标准处沟通，确定本项目专门进行《油墨工业污染物排放标准制定》，由华东理工大学主持编写。

1.2.2 标准编制过程

2005年12月至2006年10月课题研究开题论证

制定排放标准的重点工作是污染源调查和分析，主要进行了以下工作：

——资料研究：尽可能收集了有关生油墨工业污染控制的学术文献，环评报告书，世界卫生组织、美国等组织和国家的相关标准和规范，以及国内外有关资料和数据。

——专家咨询：向油墨内与环业内环境工程领域的近十名专家和环境监测站、环境科学研究院等有关人士进行了咨询。

根据工艺调查、企业初步调查和专家咨询的结果完成了开题报告，并于2006年10月26日提交给国家环境保护总局组织专家进行的评审。

2006年11月至2007年5月课题研究

——现场调研：2006年11月至2007年2月，对重点企业的生产污染排放和治理情况进行考察，进一步掌握、验证当前的工艺及发展情况。

——标准编制：2007年2月至2007年5月，制定标准文本和编制说明的初稿。

2007年9月07-20日

国家环境保护总局科技标准司在北京举办了标准制修订工作会议，对标准的编制进行了新的布置。

在上述工作的基础上，标准编制组通过综合考虑生产工艺、污染预防、排放因子、处理技术、排放水平以及处理成本等方面的因素，并参考国外相关环境标准和企业意见，确定出标准排放限值，起草了《油墨工业污染物排放标准》和《油墨工业污染物排放标准编制说明（征求意见稿）》。

1.3 制定本标准的原则

本标准制定的主要原则是：

（1）以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为根据，通过制定和实施标准，促进环境效益、经济效益和社会效益的统一；

（2）有利于保护生活环境、生态环境和人体健康；

（3）有利于形成完整、协调的环境保护标准体系；

（4）有利于相关法律、法规和规范性文件的实施；

（5）与经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应，具有科学性和可实施性，促进环境质量改善；

（6）根据本国实际情况，可参照采用国外相关标准、技术法规；

- (7) 促进清洁生产，体现污染的过程控制；
- (8) 制定过程和技术内容公开、公平、公正。

1.4 产业政策

1.4.1 产业结构调整指导目录(2005 年本)

根据国家发展和改革委员会 2005 年公布的《产业结构调整指导目录（2005 年本）》对油墨类企业的产业政策如下：

淘汰：300 吨/年以下的油墨生产装置（利用高新技术、无污染的除外）

1.5 标准制定所依据的法律、法规和政策

1.5.1 《中华人民共和国环境保护法》

该法第十条规定：“国务院环境保护行政主管部门根据环境质量和国家经济、技术条件、制定国家污染物排放标准”。

1.5.2 《中华人民共和国大气污染防治法》

该法第三条规定：“国家采取措施，有计划地控制或者逐步削减各地方主要大气污染物的排放总量”；第七条规定：“国务院环境保护行政主管部门根据国家大气环境质量和国家经济、技术条件制定国家大气污染物排放标准”；第十三条规定：“向大气排放污染物的，其污染物排放浓度不得超过国家和地方规定的排放标准”；第十五条规定：“有大气污染物总量控制任务的企业事业单位，必需按照核定的主要大气污染物排放总量和许可证规定的排放条件排放污染物。”

1.5.3 《中华人民共和国水污染防治法》

该法第七条规定：“国务院环境保护部门根据国家水环境质量和国家经济、技术条件、制定国家污染物排放标准”；第八条规定：“国务院环境保护部门和省、自治区、直辖市人民政府，应当根据水污染防治的要求和国家经济、技术条件、适当修订环境质量和污染物排放标准”；第十六条规定：“省级以上人民政府对实现水污染物达标排放仍不能达到国家规定的水环境质量标准的水体，可以实施重点污染物排放的总量控制制度，并对有排污量削减任务的企业实施该重点污染物排放量的核定制度”；第二十条规定：“禁止向生活饮用水地表水源一级保护区内的水体排放污水”。

1.5.4 《国家环境保护标准制修订工作管理办法》

2006 年 8 月国家环境保护总局 41 号公告发布了《国家环境保护标准制修订工作管理办法》。该办法第四条规定“本办法规定了标准制修订工作的程序、内容、时限和其他要求。标准制修订工作应按本

办法的规定进行。”该办法第二章规定了“标准制修订工作的基本原则、程序和各方职责”；第二十七条规定了“在污染物排放（控制）标准制修订工作中，要按照以环境保护优化经济增长的要求，妥善处理经济发展与环境保护之间的关系。应对相关行业的情况进行调查和了解，掌握国家的环保和产业发展相关政策，确定标准的适用范围和控制项目，根据行业主要生产工艺、污染治理技术和排放污染物的特点，提出标准草案，并对标准中排放限值进行成本效益分析（包括实施排放限值对产品成本的影响等），预测行业的达标率。污染物排放（控制）标准中应规定采用的污染物监测方法。”该办法是标准编制过程的主要依据。

1.5.5 《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》

2007年3月1日国家环境保护总局以2007年17号公告发布了《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》。该指导意见三〔二〕指出“（二）排放标准只适用于法律允许的污染物排放行为，对法律禁止的排放行为，排放标准中不规定排放控制要求，并应明确表述新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国大气污染防治法》第十六条、《中华人民共和国水污染防治法》第二十条和第二十七条、《中华人民共和国海洋环境保护法》第三十条、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》第二十二条、《中华人民共和国放射性污染防治法》第四十二条和第四十三条和《饮用水水源保护区污染防治管理规定》等法律、法规、规章的相关规定执行。”二〔三〕中指出“（三）排放标准应对企事业单位等污染源执行排放控制要求作出明确规定，任何情况下污染物排放均应符合排放限值的要求，以保证其污染防治设施正常运行；排放标准对重点污染源（包括设施、装置等），应提出安装自动监控设备的要求。”

1.6 标准制定的总体思路

（1）明确“标准”的适用范围。

（2）按油墨工业企业的建立时间，分二个时段执行不同的标准，标准实施之日前设立的企业（现有企业）按现有污染源排放标准执行，但自×××年起执行新建污染源排放标准，即给予现有企业4年的过渡时间。自实施之日起建设的企业（新建设企业）则执行本标准的规定。

（3）标准制定不与功能区挂钩，环境空气1类区禁止排放，而其余功能区执行统一的排放标准；

（4）污水排放设立排放标准，特殊保护水域以及取水口区域不得设立新排污口。按照环境敏感点和非敏感点分别制定不同的排放标准。

2 油墨工业的行业概况和发展趋势

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，如按干燥方式分、按承印材料分、按产品特性分等，这里介绍目前比较常用的一种分类方法:按产品特性分类。按不同分类方法的分类情况如表2.1所示。

表2.1 油墨分类方法

分类依据	序号	类别	特征
干燥方式	1	渗透干燥型油墨	比较多的矿物油，油墨的一部分连接料渗入纸张内部，另一部分连接料则同颜料一起固着在纸张表面。
	2	挥发干燥型	含有大量的挥发性溶剂，油墨干燥依靠自身的挥发能力挥发后，使颜料和树脂基料固着在印刷物上。连接料由树脂和有机溶剂组成。主要应用于照相凹版、柔性凸版和网印油墨。
	3	氧化结膜干燥型油墨	以干性油为连接料。
	4	辐射干燥型油墨	靠射线的能量使连接料的分子发生聚合而从液体变为固体的干燥方式。
	5	其他干燥型油墨	包括湿凝干燥型油墨、冷凝型干燥型油墨、沉淀干燥型油墨等。
按印刷版式分	1	平版印刷油墨	也称胶印油墨，是一种有黏性的油墨
	2	凸版印刷油墨	是一种典型的渗透干燥型油墨。如凸轮转印油墨
	3	凹版印刷油墨	包括雕刻凹版油墨和照相凹版油墨
	4	柔性版印刷油墨	典型的溶剂挥发性型油墨。
	5	孔版型印刷油墨	主要是丝网印刷油墨
按承印材料分类	1	纸张印刷油墨	
	2	中级、高级纸用油墨	
	3	纸板用油墨	
	4	织物印花油墨	
	5	塑料印刷油墨	
	6	金属、玻璃、陶瓷、搪瓷印刷油墨	
按油墨的自身特性分类	1	荧光油墨	
	2	亮光油墨	
	3	快固着油墨	
	4	磁性油墨	
	5	导电油墨	
	6	香味油墨	
	7	紫外线干燥油墨	
	8	升华油墨	
	9	转印油墨	
按溶剂类型分	1	溶剂型油墨	使用有机溶剂作连接料
	2	水性油墨	使用水作为连接料

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。此处主要介绍一下水性油墨与溶剂性油墨的不同：

水性油墨简称为水墨，由水溶性树脂、有机颜料、表面活性剂及相关添加剂经复合研磨加工而成。水性油墨与溶剂型油墨的最大区别就在于水性油墨中使用的溶剂是水而不是有机溶剂，以水作为稀释剂和清洗剂，可见其价格便宜，来源广泛，对环境 and 人身体都无害，是一种良好的“绿色”溶剂。在美国，符合VOC规定的水性油墨要达到以下标准：

- (1) 使用状态的油墨组成中，挥发成分比例为25%，水分在25%以上；
- (2) 水分少的油墨在使用状态下，不挥发成分在60%以上。

事实已经证明水性油墨较溶剂型油墨有其一些独特的优点，除其显著的环保特征外，还具有它独特的性能：

- (1) 水性墨蒸发量小，粘度较稳定，在印刷过程中印刷品稳定性能较佳，所需费用少；
- (2) 水性油墨可以用水以任意比例稀释，印刷干燥后为水不溶性印膜；
- (3) 由于聚合物固体份较高，水性油墨可以网点印刷，图案形成优美的立体效果，可以提供较佳的遮盖力或着色强度。

2.2 油墨企业的产量和区域分布

据统计，我国现有油墨生产企业300多家(实际超过400家)。据国家统计局统计，2003年的产量在5000吨以上的生产企业有11家，超过1万吨的有3家；天津东洋油墨有限公司产量为1.66万吨，占全国总产量的8.16%；杭华油墨化学有限公司产量为1.43万吨，占7.04%；太原高氏劳瑞油墨化学有限公司为1.39万吨，占6.81%。2001-2005年国内油墨产量变化如表2.2所示。

表 2.2 2001-2005 年国内油墨产量统计

年份	2001	2002	2003	2004	2005
油墨产量(万吨/年)	13.83	17.10	20.40	23.80	30.23
年增长率(%)	2.06	9.10	19.30	16.67	27.02

表2.3 我国油墨产量的区域分布情况

地区	2005年产量(万吨)	比2004年增长率(%)
全国	30.23	17.2
广东	9.82	17.6
天津	4.99	16.6
上海	4.80	10.9
浙江	4.45	13.5
山西	2.41	13.1
江苏	0.98	18.1
北京	0.64	166.7
安徽	0.53	8.2
河南	0.37	37.0
云南	0.34	0.0

2005年国内现有31省市中，黑龙江省、吉林省、内蒙古、广西省、甘肃省、青海省、宁夏、新疆、海南省、贵州省、西藏10省区暂无油墨生产。从3大区划分来看，油墨产能主要集中在中南、华北、华东3大区，华东7省市占全国总产能达37.10%以上，其次中南地区占32.80%左右；华北地区占28.41%左右。三大区占全国总产能98%左右，也就是说全国九成以上的油墨产能集中在东部沿海地区。2005年和2004年各地区油墨产量分布如表2.3所示。

2005年油墨五大生产厂的产量统计如表2.4，2006年1-6月全国油墨生产产量前30名的如表2.5。

表2.4 2005年油墨五大生产厂产量统计

生产厂家	产量(万吨)	比2004年增长率(%)
天津东洋油墨有限公司	24.506	22.52
杭华油墨化学有限公司	18.164	11.97
太原高氏老瑞油墨化学有限公司	14.506	7.02
浙江永在化工有限公司	12.018	20.93
上海牡丹油墨有限公司	10.645	3.52

表2.5 2006年1-6月油墨产量前30名的企业

排序	企业名称	累计产量(吨)	同比增长(%)	排序	企业名称	累计产量(吨)	同比增长(%)
1	天津东洋油墨有限公司	10914	4.7	16	中山DIC色料有限公司	1899	19.7%
2	杭华油墨化学有限公司	7925	9	17	山西精华科工贸有限公司	1777	29
3	太原高氏劳瑞油墨化学有限公司	5305	-1.6	18	天津天女化工集团股份有限公司	1661	9.4
4	深圳深日油墨有限公司	5119	2.3	19	肇庆市帝龙油墨有限公司	1613	66.8
5	浙江永在化工有限公司	4595	27.9	20	浙江新东方油墨集团有限公司	1531	36.7
6	叶氏油墨(中山)有限公司	4157	0.9	21	太阳油墨(苏州)有限公司	1457	65.4
7	上海DIC油墨有限公司	3953	-1.2	22	锡克拜(上海)油墨有限公司	1443	25.8
8	上海牡丹油墨有限公司	3868	-5.3	23	昆山万通油墨有限公司	1428	29.6
9	叶氏油墨(上海)有限公司	3620	73.2	24	天津市天宇树脂有限公司	1428	29.6
10	上海泗联实业有限公司	3210	9.1	25	深圳万景印刷科技有限公司	1351	16.2
11	深圳高氏劳瑞油墨化学有限公司	3029	20.2	26	佛山容桂德美油墨化工有限公司	1273	-2.3
12	珠海市乐通化工制造有限公司	2412	15.5	27	佛山乐从镇盛昌油墨公司	1259	47.3
13	肇庆天龙油墨化工有限公司	2214	27.8	28	天津市永明油脂制造厂	1200	-73.3
14	江门东洋油墨有限公司	2200	12.2	29	山西雄鹰油墨实业有限公司	1168	-15.2
15	高氏(广州)油墨有限公司	2103	-3.3	30	博罗石湾新欣和油墨油墨有限公司	1168	82.8

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、SakataInx、DIC、富林特油墨、东华油墨等,都在中国进行重大投资。世界印刷包装业巨头——日本东洋油墨集团在上海松江工业区兴建了大型工厂上海东洋油墨制造有限公司。该厂占地10万平方米,总投资额达2 980万美元(约合人民币2.4亿元),它将成为东洋油墨集团在华生产油墨等系列产品的母体工厂。东洋油墨集团是世界前三大油墨集团之一,在世界16国设有约40家公司展开印刷油墨和色材关联事业,其年销售额达20亿美元。迄今为止,东洋油墨已在中国设立13个独资或合资公司和3个代表处,2005年5月,获得上海市人民政府批准,正式在沪成立东洋油墨中国地区总部。目前东洋集团在中国总销售额约11亿元人民币,今后3年内有可能达到20亿元人民币。

韩国东洋油墨在济南新设立一家独资油墨生产企业，公司定名为济南皇冠油墨有限公司。该公司第一阶段将投入200万美元，2005年产销油墨1500吨，实现销售收入3500万元；第二阶段将使生产规模达到1万吨，实现销售收入2.5亿元，成为东洋公司产品出口基地。新公司在2005年已正式开业。

苏州大东洋油墨有限公司2005年正式投产，该公司位于风景如画的苏州潘阳工业园区，是目前国内规模最大的民营油墨生产企业之一。该公司的主要产品有：快固亮光胶版油墨、树脂胶版油墨、快干印铁油墨、塑料薄膜油墨、胶印金银墨、玻璃油墨、各种网印油墨、高浓度胶印水基墨、uV油墨、印花油墨，以及各类包装印刷辅助剂。年生产能力达2万吨，产品除在国内销售外，还销往欧美、日本及东南亚国家和地区。

2.3 油墨产量的种类分布

2003年我国各类油墨生产量的所占比例如表2.6所示。

表2.6 2003年各类油墨生产量所占比例

类型	产量占总产量的比例 (%)
胶印油墨	62.1
凸印油墨	1.5
凹印油墨	20.0
丝网印刷油墨	6.3
UV印刷油墨	2.7
柔性版印刷油墨	6.9
其他（以特种油墨为主）	1.4

从表2.6可见，我国胶印油墨用量在各种印刷油墨使用量最大，而且这一比例在今后相当长一段时间内不会有太大变化。根据资料，塑料包装印刷用的油墨，以氯化聚丙烯型和聚酰胺型为主。据有关行业组织调查，每年我国所需塑料包装油墨4万~4.5万吨，其中氯化聚丙烯型约占50%~55%，聚酰胺型约占40%~45%，其他类型仅为5%。

2.4 国际上的油墨企业

位居世界前列的油墨制造商----日本DIC油墨化学株式会社，曾世界排名第一。不仅兼并了美国太阳化学(SUN chemical),而且又于1999年6月与高氏·劳瑞(COATES LORILLEUX)公司签署了收购意向书。当时的COATES第三，销售额达8.9亿美元；合并COATES公司后又加上SUN CHEMICAL公司的25亿美元，共计销售额47.9亿美元。日本油墨化学株式会社(DIC)是世界最大的油墨制造商。该公司已在中国江苏省南通经济技术开发区投资有机颜料和印刷油墨生产一期工程。投资额为3000万美元，预计最后投资额将达到7000万美元。

美国Flint(富林特)油墨公司曾经世界排名第二。在1999年就已实现了对世界上两大油墨公司的兼并。即SACRAMENTO油墨公司和NKCOMPANY公司，使FLINT公司的企业规模位于世界第二。该公司在北京兴建了年产能力为1万吨的卷筒胶印油墨制造厂。

日本东洋油墨(Toyo Ink)株式会社于1999年与日本阪田油墨签订战略联盟，成为世界又一大油墨制造商，曾世界排名第三。

2.5 我国油墨企业的特点

根据以上调研，我国油墨企业的主要特点是：

(1) 油墨企业以小规模企业为主。2003年的产量在5000吨以上的生产企业有11家，超过1万吨的有3家；天津东洋油墨有限公司产量为1.66万吨，占全国总产量的8.16%；杭华油墨化学有限公司产量为1.43万吨，占7.04%；太原高氏劳瑞油墨化学有限公司为1.39万吨，占6.81%。2006年预计产量超过5000吨的也仍然11家。

(2) 油墨企业主要分布在东部沿海地区，以合资企业为主。

(3) 油墨企业多为混合型企业。所谓混合型，油墨企业与油墨、染料、颜料等生产企业的工艺类似，原辅材料相似，因此常常混合生产。

2.6 油墨发展趋势

国际上油墨发展的主要趋势是“绿色环保油墨”。产品的绿色化主要体现在两方面：一是无机颜料逐渐被有机颜料所代替，这样避免了重金属等累积型有毒物质对人体健康的影响；颜料和其他原料中的铅、铬、镉等重金属含量已经受严格限制。

二是水性油墨和UV油墨逐步得到推广。水性油墨的一般标准是VOCs含量低于5%，在水性油墨推广的过程中，有毒溶剂的逐步替代是势在必行，如含苯的凹印油墨已经逐渐转向无苯型凹印油墨；胶印油墨用矿物油的芳香烃含量也将会受到限制；用植物油(如大豆油)提其酯类部分取代矿物油的油墨也已经有了一定的生产规模。尽管如此，溶剂型的油墨仍然占据着主要市场，在一定时间内无法被代替。

随着印刷工业的发展，以及环保法规的不断完善，都会对油墨工业的发展带来巨大的挑战和机遇。包括研制各种新型的油墨配方；对原有的油墨生产技术进行改进，又分为原料的改进和干燥方式的改进等。

我国的油墨工业通过引进和消化国外先进技术，生产和装备水平有了显著的提高。但大部分企业规模小，产品重复，低档产品能力过剩，高档产品和技术复杂的专用产品生产能力不足。另外，油墨生产用的主要原料（如颜料、树脂、溶剂等）在品种质量和数量上也不能与油墨同步发展。

在生产设备方面，国外已经普遍采用自动调节斜列式轧墨机，其轴筒材质好，变性小，不仅可保证油墨细腻、均匀、色彩鲜艳，而且生产效率高，每台机器的产量相当于国产机器的四倍左右。发达国家在油墨制造过程中，普遍采用计算机存储、更新及分析各种类型油墨的配方。我国虽然已经引进并启用了国外的油墨生产设备，但还应该加强技术工艺的管理，加强对现有设备的维修与保护，加强对油墨工业科技人才的培养。

在油墨生产的工艺工程中，应该有效的控制有害气体的排放、有害液体和固体的使用及其废弃物的排放，均构成对环境的严重威胁。环境问题不仅涉及到人类文明的前途，也涉及到企业的生存与发展。我们在制定印刷工业发展规划时，必须要考虑到环境保护这一问题，拟定切实可行的有利措施。

利用先进的科技，更新研制出少污染，或无污染的油墨，使其适应环保要求，主要应该改变油墨的组成，即要采用环保型材料来配制新型的油墨。科研人员也主要着力于开发研制这些材料，目前，符合环保的油墨主要有水性油墨、UV油墨、水性UV油墨和一些醇溶性油墨，我国应加大人力物力致

力于环保型油墨的开发和使用。

3 油墨工业的工艺与产物环节分析

3.1 典型生产工艺

油墨生产的基本目的是使颜料颗粒均匀分散到连接料中。不论什么形式的油墨，其生产可大致分为准备、配料、搅拌、轧研、检验及包装等工序。浆状和液状油墨的生产工艺如图3.1和图3.2。

(1) 浆状和液状油墨生产工艺

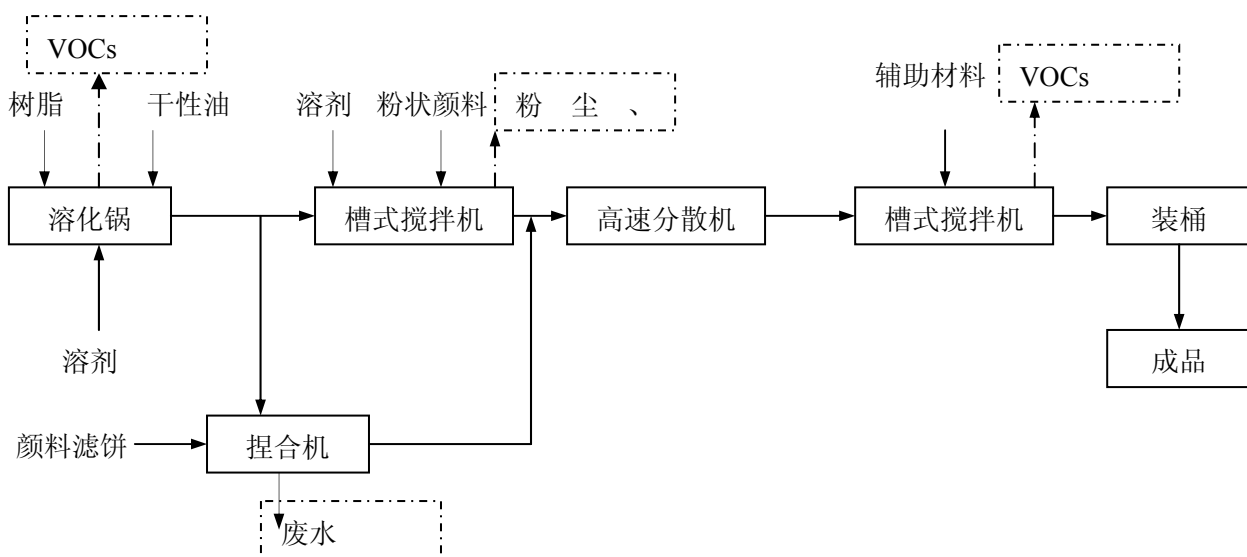


图 3.1 浆状油墨生产工艺流程

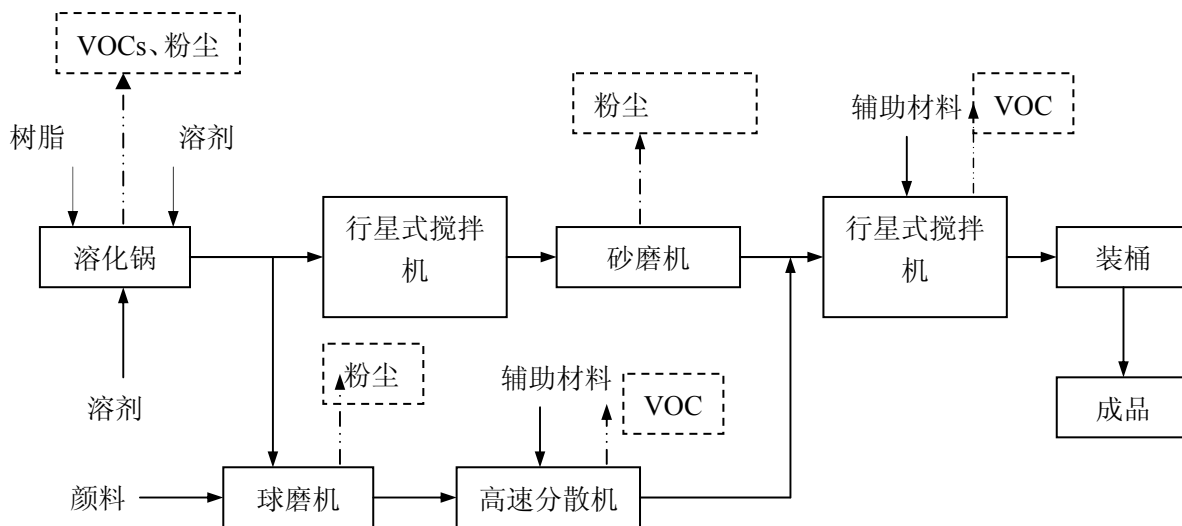


图 3.2 液状油墨生产工艺流程

(2) 水性油墨生产

典型的水性油墨生产工艺流程如图 3.3 到图 3.6。

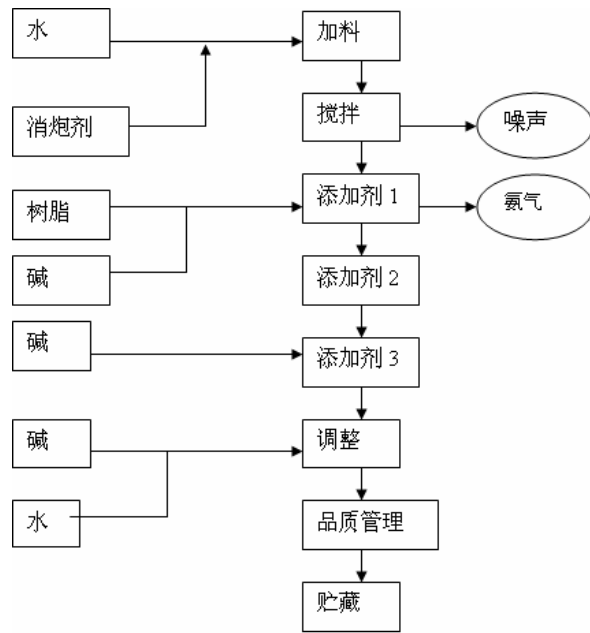


表 3.3 水性油墨生产工艺之一 —— 清漆（凡立水）制造工艺水性油墨

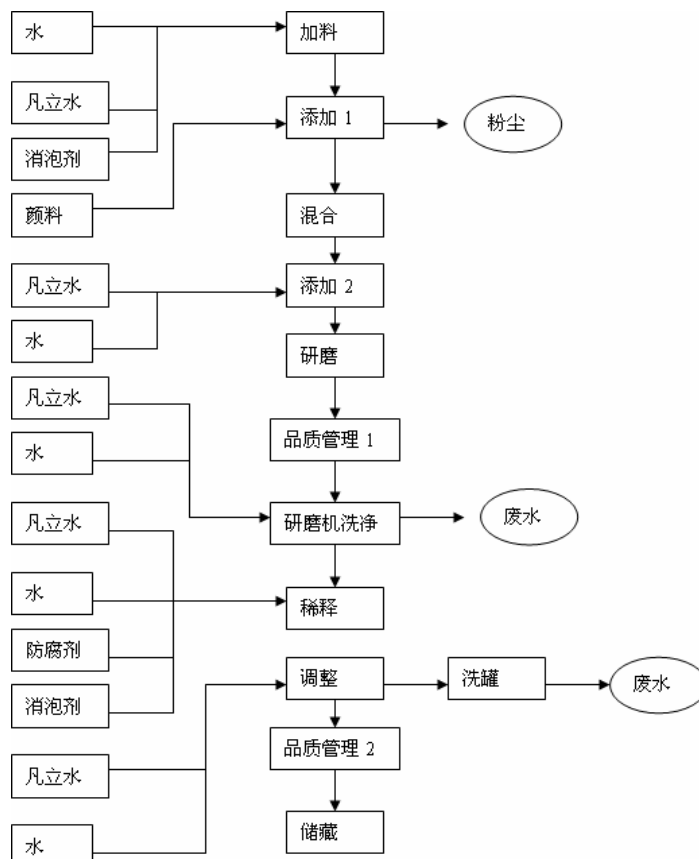


表 3.4 水性油墨生产工艺之二 —— 半成品油墨生产工艺

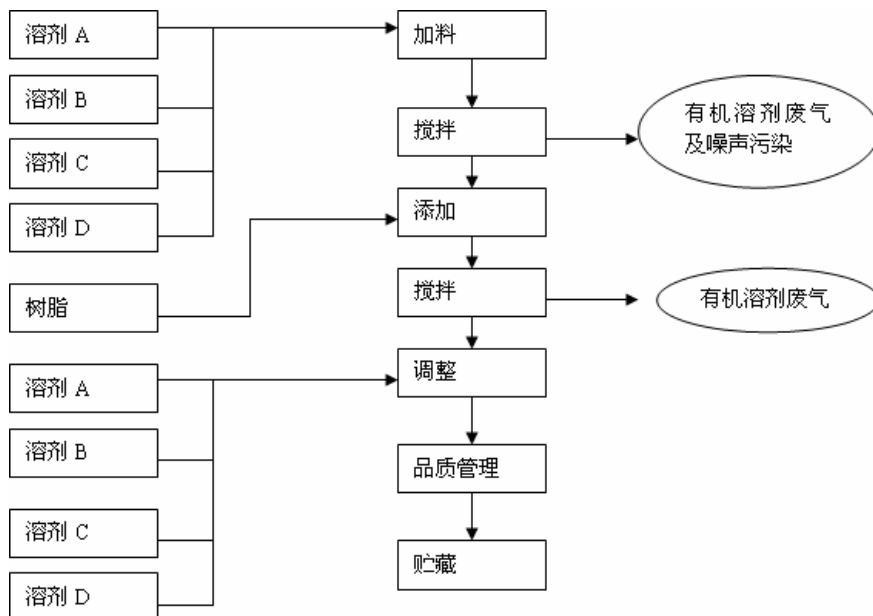


表 3.5 水性油墨生产工艺之三——成品油墨生产

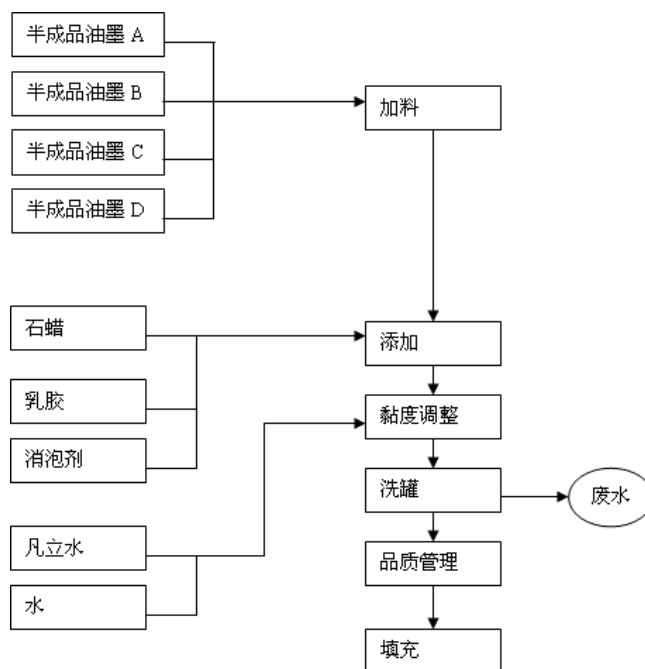
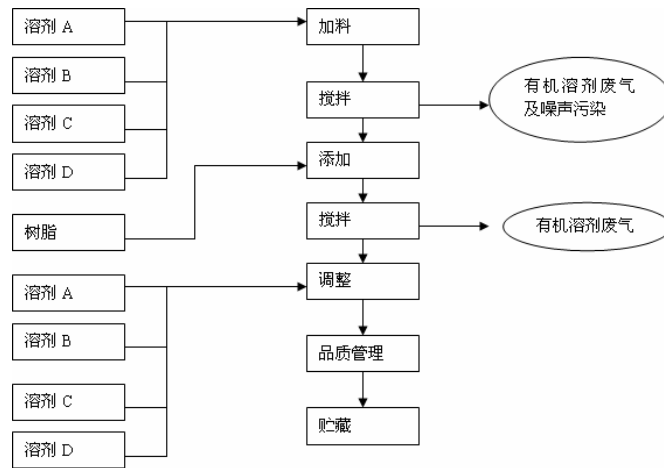


图 3.6 典型企业的水性油墨的生产工艺流程

(3) 溶剂型油墨生产工艺

典型企业的溶剂性油墨生产工艺如图 3.7 和图 3.8。



3.7 溶剂性油墨生产工艺之一 ——凡立水制造工艺

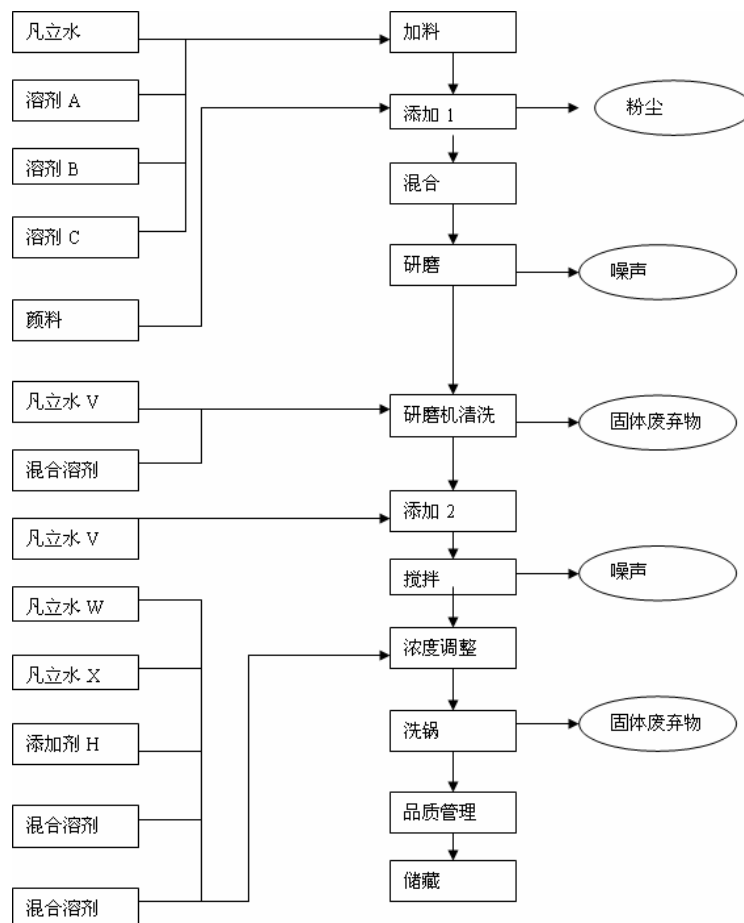


图 3.8 溶剂性油墨生产工艺之二——半产品油墨制造工艺

3.2 油墨的产污环节

从图 3.1 和图 3.2 可见，油墨生产过程比较简单，废气的主要成分是 VOCs 和粉尘。主要的产污环节如表 3.1。

表 3.1 油墨生产工艺的产污环节

污染物类别	污染源	污染因子
废气	水性油墨的树脂添加	氨气
	颜料添加、筒板、研磨	粉尘
	溶剂性油墨生产有机溶剂挥发	甲苯等 VOCs
	无组织排放废气	氨气、粉尘、VOCs
废水	水性油墨生产中机器、地面的清洗	色度、SS、CODr 等
	生活污水	CODr、BOD ₅ 、NH ₃ -N 等

3.3 大气污染控制技术水平发展

3.3.1 废气来源

VOCs 的主要来自于连接料中的溶剂和助剂中的稀释剂中所含的挥发性有机化合物，包括芳香烃类、醇类、酮类和酯类化合物。而粉尘则主要是色料粉尘和一般无机粉尘。色料粉尘中最为重要的是碳黑尘和含重金属的尘。

VOC 是挥发性有机化合物(volatile organic compounds)的英文缩写。其定义有好几种，例如，美国 ASTM D3960-98 标准将 VOC 定义为任何能参加大气光化学反应的有机化合物。美国联邦环保署(EPA)的定义：挥发性有机化合物是除 CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外，任何参加大气光化学反应的碳化合物。世界卫生组织(WHO,1989)对总挥发性有机化合物(TVOCs)的定义为，熔点低于室温而沸点在 50~260℃之间的挥发性有机化合物的总称。有关色漆和清漆通用术语的国际标 ISO4618/1 -1998 和德国 DIN 55649-2000 标准对 VOC 的定义是：原则上，在常温常压下，任何能自发挥发的有机液体和/或固体。同时，德国 DIN 55649-2000 标准在测定 VOC 含量时，又做了一个限定，即在通常压力条件下，沸点或初馏点低于或等于 250℃的任何有机化合物。巴斯夫公司则认为，最方便和最常见的方法是根据沸点来界定哪些物质属于 VOC，而最普遍的共识认为 VOC 是指那些沸点等于或低于 250℃的化学物质。所以沸点超过 250℃的那些物质不归入 VOC 的范畴，往往被称为增塑剂。

TVOCs 的定义有很多，一般指沸点为 50~260℃的有机物，而 GB/T18883-2002 中规定的 TVOCs 为利用 Tenax GC 或 Tenax TA 采样，非极性色谱柱（极性指数小于 10）进行分析，保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机物。具体可以包括：烃类、卤代烃、氧烃和氮烃，它包括：苯系物、有机氯化物、氟里昂系列、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸和石油烃化合物等。

澳大利亚和美国对油墨生产的颗粒物和 VOCs 的排放情况如表 3.2 所示。

表 3.2 澳大利亚、美国油墨工业污染物排放因子

产品类型	VOCs(kg/t 产品)	PM/PM ₁₀ (kg/t 颜料)
普通类	60	NA
油类	20	NA
人造油类	75	NA
醇酸树脂类	80	NA
颜料混合类	NA	1

油墨工业中主要的溶剂的理化性质如表 3.3 所示。从表 3.3 中可见，我国目前大气污染物排放标准

中的只规定了三项有机污染物，其余 10 多项污染物均不在目前控制标准之内。正因为如此，目前企业的日常监测、地方环境监测部门的竣工验收监测都不进行 VOCs 的监测，给标准制定带来了很大的困难。

表 3.3 油墨工业中的主要溶剂的理化性质和毒理学性质

编号	名称	沸点	蒸气压 (20℃) kPa	溶解度	BOD/CO D	毒性	LD50(mg /Kg)	是否 致癌 物	危险等级	是否 VOC	是 否 HAP	是否大气 优先控制	我国 现 行水标 准有否	我国 现 行大气 标准有 否	日本 优 先控制 及指定 污染物
1	甲苯	110.6	2.9	18.2	0.588	低毒	1000		3.2 中闪 点液体	◇	◆	★	※	☆	
2	苯	79.8-80.8	10.1	18.4		中等		▲		◇	◆	★	※	☆	◎
3	混合二 甲苯	138--140	0.9	18.2	0.309	低毒	2000-430 0		3.3 高闪 点液体	◇	◆	★	※	☆	
4	松油	192-225				毒性比松节 油大									
5	乙醇	78.3	5.9	26.1	0.875	微毒	13700		3.2 中闪 点液体	◇					
6	异丙醇	82.3	4.2	23.4	0.662	微毒	5840		3.2 高闪 点液体	◇					
7	正丁醇	117.5	0.67	23.7	0.55	低毒	4360		3.2 高闪 点液体	◇					
8	丙酮	56.2	24.1	19.7	0.774	低毒			3.1 低闪 点液体	◇					
9	丁酮	79.6	0.1		0.697	有麻醉性	3980		3.2 中闪 点液体	◇	◆				
10	环己酮	155.7	0.35	21.3		低毒类	3460		3.3 高闪 点液体	◇					
11	乙酸乙 酯	77.1	10.3	18.2	0.80	低毒类	5620		3.2 中闪 点液体	◇					
12	乙酸正 丙酯	101.6				微毒				◇					
13	乙酸异 丙酯	88.8			0.129	浓蒸气有 刺激作用				◇					
14	乙酸丁 酯	126.5	1.11	17.8	0.236	对中枢神 经有刺激	13100		3.2 中闪 点液体	◇					
15	乙酸戊 酯	142	0.6	17.1	0.132	有刺激作 用	6860		3.2 中闪 点液体	◇					
16	正庚烷	94-99	8.5							◇		★			
17	石脑油	118-139													

3.3.2 控制技术

目前油墨厂的废气处理工艺都为活性炭吸附和袋式除尘器。这是油墨工业最常用的技术。

3.4 水污染控制技术水平发展

3.4.1 废水来源

对于油墨企业的废水来源,由于有些油墨企业与颜料生产混合使用,所以油墨企业的生产废水包含了颜料生产和连接料生产的废水,则废水主要来源于颜料车间、连接料车间生产废水和轧墨车间生产废水。油墨本身的废水主要是水性油墨生产会有一些废水产生,该废水因为油墨品种繁多,不同种类的油墨其颜料和连结料也不同,因而产生废水的主要污染物及其浓度也不同。油墨废水水质复杂,具有以下特征:

(1) 有机物含量高 对于油墨生产的废水,其中的有机物主要包括乙酸,二甲苯,亚胺类,乙醇以及一些有机酸和某些可溶性颜料。大部分 COD 来自颜料,连结料,颜料生产母液废水 COD 浓度在 1000~5000 mg/L,高者可达 30000mg/L 以上。

(2) 生物降解性差 其 BOD5/COD 一般在 0.4 左右,甚至更低且一部分品种生产废水中有大量抑制生物反应的物质(如酚,醛,油等)和重金属离子,生物降解性较差。

(3) 酸,碱度高 除个别颜料品种为中性或碱性外,大部分颜料废水都为酸性,pH 在 1~3 之间。

(4) 金属离子 废水中所含金属离子和重金属离子主要有 Al^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 等。

(5) 高色度 色度主要来自颜料,颜色各异,一般色度范围为 500~3000 倍。

(6) 水质水量波动大 生产的产品种类不同,产生的产品种类不同,产生的废水的水质也不同。生产的产品不同,产生的废水的水量就会有波动。若厂家调整产品的种类或产品的生产量,则所产生的废水水质水量就有较大的波动,对于油墨生产厂家,在实际的生产过程中,经常会有这种情况发生。

3.4.2 控制技术

根据调研,从总体上看,水性油墨废水的主要处理方法有化学混凝工艺、铁屑电解法、混凝气浮-生物接触氧化、膜分离、生物氧化等。张涛等采用化学混凝工艺对西安的一家水性油墨生产企业的水性油墨废水作了试验研究,采用常用絮凝剂 $FeSO_4$ 、PAC、PFC、PAFC 及助凝剂阳离子聚丙烯酰胺、聚丙烯酰胺、壳聚糖、聚双氰胺等,处理后 COD 从 5638.2 mg / L 降为 634.5 mg/L,去除率达 87%;色度从 240 倍降为 10 倍以下,去除率达 99%,得到了较好的试验效果。张涛等还采用铁屑微电解工艺对同一家水性油墨生产企业的水性油墨废水作了试验研究,沉降预处理后 COD 从 6000—8000 mg / L 降到 800-1000 mg / L,色度从不透光降到 160 倍。出水再经微电解和石灰乳中和沉淀后,废水的 COD 再次去除 50%,色度去除 90%。原水经沉降预处理和铁屑微电解两段处理,COD 去除率达 85%,色度的去除率达 95%,具有较好的效果。

但总体上看，单纯的生物处理工艺不能满足水性油墨废水处理的要求，必须使用物理、化学和生物综合处理工艺。混凝工艺作为水性油墨废水预处理的主要手段对去除COD和色度比较高效而且可靠。为提高废水可生化性，微电解、化学氧化和厌氧生物处理等方法都被采用，此后再进行好氧生物处理，效果更佳。

4 国内外相关标准调研

4.1 国外水污染排放标准

4.1.1 德国油墨和清漆树脂生产废水排放标准

德国有专门的《油墨和清漆树脂生产废水排放标准》(2001年9月20日)。该标准中规定了生产水合分散染料、合成树脂粘合膏、水稀释油墨、清漆树脂、溶剂型油墨以及辅助材料的生产废水。提出了控制废水的技术要求，比如要求通过对溶剂回收，蒸馏残渣骤冷工艺生产的溶剂型油墨，其生产废水不得排放等。控制的污水项目有COD、BOD₅、鱼类毒性，在混入综合废水前，控制了铅、钡、镉、总铬、钴、铜、镍、锌、锡、AOX、VHHC等。具体规定如下：

(1) 适用范围

①适用于生产水合分散染料、合成树脂粘合膏、水稀释油墨、清漆树脂、溶剂型油墨以及辅助材料的生产废水。

②本标准不适用于：有机颜料和无机颜料的生产废水、间接冷却系统出水以及艺用水处理设施出水。

(2) 常规要求

通过对各污染源具体情况的考察，在以下措施容许的条件下，应尽量降低污染物的负荷：

①如果在生产流程中需要制造真空，通过使用采用无废水技术制造真空以减少废水的产生量。

②废水中不得含有汞化合物和含锡有机化合物(源于防腐剂和杀菌剂的使用)，为确认废水中不含有以上污染物，生产商应具有有关证明，证实防腐剂和杀菌剂的原料和辅料中不含有这些物质。

③通过对溶剂回收，蒸馏残渣骤冷工艺生产的溶剂型油墨，其生产废水不得排放。

(3) 对排污点的废水水质要求

①以下标准适用于排入水体处的废水水质：

表 4.1 排入水体的废水水质限值

污染物	合格随机样本或两小时混合样本
COD(mg/L)	120
BOD ₅ (mg/L)	20
鱼类毒性(TF)	2

②如果废水发生地的废水COD浓度大于50g/l,必须削减到500mg/l以下。

(4) 废水混合前要求

①与其他废水混合前要求

表 4.2 与其它废水混合前要求

污染物	水合分散染料、合成树脂粘合膏、可溶性油墨	有溶剂油墨生产的加碱的容器清洗剂
	合格随机样本或两小时混合样本(mg/L)	
钡	2	2
铅	0.5	0.5
镉	0.1	0.1
总铬	0.5	0.5
钴	1	1
铜	0.5	0.5
镍	0.5	0.5
锌	2	2
锡	—	1
可吸附有机卤素(AOX)	1	1
挥发性卤代烃(VHHC)	0.1	—

对于 AOX 和 VHHC(以氯计的三氯乙烯、全氯乙烯、1,1,1-三氯乙烯、二氯甲烷总和),指随机样本。如果在生产和清洗过程中没有使用挥发性卤代烃已达到标准要求。

4.1.2 德国化工生产水污染物排放标准(2001 年 9 月 20 日)

A 适用范围

①适用于通过化学、生化和物理方法进行产品生产的废水排放,以及相应的预处理、中间处理和后期处理产生的废水。

②用于废水排放小于 10m^3 / 天的情况

③对于制剂加工(例如通过混合、溶解和灌注制造进行产品和制剂的生产)产生的废水,在排放之前未和其它废水混合,不适用于本标准,原始废水发生点只需遵从本标准 B(常规要求)的规定。

B 常规要求

通过各污染源具体情况的考察,在以下措施容许的条件下,应尽量降低污染物的负荷:

- ① 采用省水技术,例如逆流洗涤工艺。
- ② 水的重复使用和再循环,例如采用水洗涤和净化流程。
- ③ 间接冷却,例如进行气相冷却来替代喷射冷凝器或喷射冷却器。
- ④ 采用无水技术制造真空和净化废气。
- ⑤ 采用最优化技术通过母液制剂来保存和分离物质。
- ⑥ 使用低污染的原料和辅料。
- ⑦ 证明污染源已达到常规要求的文件,应以废水登记的形式提供给有关部门。

C 对排污点的废水水质要求

(1) 以下标准适用于排入水体处的废水水质:

①COD

对于某一废水,如果其合格随机样本(qualified random sample)或两小时混合样本(hour composite

sample)的 COD 浓度为 75mg/L, 可以认为已经达到以上要求, 并符合本标准 B(常规要求)的规定。

②总氮(氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的总和)

对于合格随机样本或两小时混合样本, 标准限值为 50 mg/L。

如果氮负荷的削减率为 75%, 其允许排放限值可提高到 75mg/L。在附加说明中, 如果限值水平定义为“总固定氮”, 可默认为排放已达到上述给定值的要求。

③总磷

对于合格随机样本或两小时混合样本, 标准限值为 2mg/L。

在附加说明中, 如果限值水平定义为“总磷”, 可默认为排放已达到上述标准要求。

④毒性

鱼类毒性 TF=2

浮游动物毒性 TD=8

藻类毒性 TA=16

发光菌测试 TL=32

遗传毒性(umu 测试) TM=1.5

以上要求针对合格随机样本或两小时混合样本。

(2) 如果在水管理部门的安排下, 使用了集成工艺措施以削减 COD 负荷, 则应将采取措施之前的负荷作为基线。

(3) 对于 COD, 排污许可证中应限制其 0.5 或 2 小时的总负荷。总负荷指各废水流出负荷的总和。总负荷是指合格随机样本或 2 小时混合样本的浓度, 以及在采样期间, 废水在 0.5—2 小时内的体积浓度。总负荷限值不得超越。

D 废水混合前要求

(1) 与其他废水混合前:

①可吸附有机卤素(AOX)

表 4.3 可吸附有机卤素的排放限值

废水类型	浓度限值
氯醇、环氧丙烷、环氧丁烷生产废水	3mg/L
两步法生产乙醛废水	80g/t
一步法生产乙醛废水	30g/t
AOX 相关有机着色剂和芳香族中间产品(主要用于有机着色剂生产)的生产废水	8mg/L
AOX 相关活性制药配料生产废水	8mg/L
氯代烃类生产废水 采用氯化甲烷和酯化甲醇法的生产废水, 和采用全氯化方法生产四氯化碳和六氯乙烷的生产废水。	10g/t
1,2-二氯乙烷(EDC), 包括深加工成氯乙烯(VC)的生产废水 负荷水平系指纯 EDC 的生产能力, 在充分考虑到 EDC 部分(在 VC 单元与 EDC 生产单元的联系环节中, 该部分没有发生裂解, 且在 EDC 纯化过程中, 返回到生产周期)的基础上, 应当对生产能力加以详细的说明。	2g/t
聚氯乙烯(PVC)生产废水	5g/t
在无特定措施条件下, 废水中 AOX 浓度大于 0.1mg/L, 但小于 1mg/L。	0.3mg/L

在其它情况下不单独控制的物质，其生产深加工和使用产生的废水，浓度大于 1mg/L 或通过特定措施使得浓度小于 1mg/L 的废水。	1mg/L 或 20g/t
---	---------------

*: 负荷水平指有机目标产品的生产能力，并不指这些物质的使用。

②其它物质

表 4.4 其他有毒污染物的排放限值

污染物	合格随机样本或两小时混合样本(mg/L)
	II
汞	0.001
镉	0.005
铜	0.1
镍	0.05
铅	0.05
总铬	0.05
锌	0.2
锡	0.2

*: II 类标准适用于不是来自于生产、深加工和使用这些物质所产生的废水，但水又含有这些物质，且浓度比 I 类标准要低。

E 废水产生点要求

- (1) 六价铬：随机样本浓度小于 0.1mg/L。
- (2) 挥发性有机卤素：随机样本浓度小于 10mg/L。在废水排入下水道系统之前，如果废水未发生泄漏和稀释，即认为已经达到该标准要求。

F 对现源的要求

(1) 对于 1999 年 1 月 1 日前合法运行的或在此之间合法开工建设的现源，只有在第 2 到 5 条中没有提出不同规定的前提下，才执行本标准 A、B、C、D 的条款要求。

(2) 但针对 B 部分，在排污许可证中，为了证实已达到常规要求的规定，对于每种情况，必须提供 90% 的参数相关总负荷。对于采用无水技术制造真空和净化废气的情况，必须监测 D 和 E 部分所指定的参数。其它参数勿需测定。

(3) C 部分针对 COD 的规定不适用于聚丙烯腈的生产废水。

(4) 但对于 D 部分，在废水与其它废水混合之前，废水应达到以下的 AOX 规定：

- ① EDC 生产废水以及生产 VC 的深加丁(纯 EDC 的生产能力)： 5g/t
- ② PVC 生产废水： 1mg/L 或 20g/t

(5) 对于致突变性，C 部分第 1 条和 D 部分第 5 条有关 TOC 的规定不适用。

4.1.3 美国关于树脂废水的控制标准

美国没有单独的仅仅适用于油墨行业的污染物排放标准，但在以上涉及到油墨有关行业的污染物排放标准。有机化工行业水污染排放标准中的 D 类规定了热塑性树脂类的生产企业的废水排放，E 类规定了热固性树脂类的生产废水排放标准。热塑性树脂包括了丙烯酸树脂、聚碳酸酯、聚乙烯树脂

(LPDE)等，规定的项目有 BOD、TSS、pH 三个指标；热固性树脂类包括了醇酸树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、尿素甲醛树脂等，同样也规定了 BOD、TSS、pH 三个指标，BOD 和 TSS 的指标比热塑性塑料要求略低一些。

(1) 热塑性树脂类

标准按照不同的控制技术规定了不同的标准。

§ 414.41 采用 BPT 控制技术的排放标准

除了 40 CFR 125.30 到 125.32 以及 40CFR 414.11 (i) 所规定的属于两个及两个以上子类的生产商，其他所有属于本子类的现源必须达到以下排放标准，工艺废水流量与下表中污染物浓度的乘积不得超过总量限值。

表 4.5 D 子类—热塑性树脂子类

污染物	BPT 排放标准	
	日最大值	平均每月最高值
BOD ₅ (mg/L)	64	24
TSS(mg/L)	130	40
pH	6-9	6-9

§ 414.42 采用 BCT 控制技术的排放标准(保留)

§ 414.43 采用 BAT 控制技术的排放标准

(a) 环保局规定，按照 § 414.11 的方法计算的产量，现源的 OCPSF 产量少于或等于 5 百万，采用 BPT 控制在经济上最佳的，因此，对于此类点源，环保局不再制定更严格的限制标准。

(b) 除了本子类中(a)及 40CFR 125.30 到 125.32 所指出的，所有使用末端生化处理的本子类现源，其污染物的排放必须依照 414.91 的规定。

(c) 除了本子类中(a)及 40CFR 125.30 到 125.32 所指出的，所有未使用末端生化处理的本子类现源，其污染物的排放必须依照 § 414.101 的规定。

§ 414. 44 新源执行标准(NSPS)

(a) 所有使用末端生化处理的本子类新源，必须符合本标准 § 414.91 条的规定限值，且污染物总量(由废水流量和下表中污染物浓度的乘积确定)不得超过允许负荷。

(b) 所有未使用末端生化处理的本子类新源，必须符合本标准 § 414.101 条的规定限值，且污染物总量(由废水流量和下表中污染物浓度的乘积确定)不得超过允许负荷。

表 4.6 D 子类—热塑性树脂子类

污染物	新源执行标准(NSPS)	
	日最大值	平均每月最高值
BOD ₅ (mg/L)	64	24
TSS(mg/L)	130	40

pH	6-9	6-9
----	-----	-----

§ 414.45 现源预处理标准(PSES)

除了 40CFR 403.7 和 403.13 中所规定的，本子类中所有排放到公共处理设施的现源必须符合 40CFRpart403 的要求，达到现源预处理标准(PSNS)，标准同 § 414.111。

§ 414.46 新源预处理标准(PSNS)

除了 40CFR 403.7 和 403.13 中所规定的，本子类中所有排放到公共处理设施的新源必须符合 40CFRpan403 的要求，达到新源预处理标准(PSNS)，标准同 § 414.111。

(2) 热固性树脂类

§ 414.50 适用范围：

本子类适用于 SIC28214 分类中的热固性树脂生产的废水排放，热固性树脂种类如下所示：*醇酸树脂、*脲基甲酰胺树脂、*环氧树脂、*延胡索酸聚合物、*呋喃树脂、*酮一甲醛树脂、*三聚氰胺树脂、*酚醛树脂、*聚醛树脂、聚丙烯酰胺、*聚亚氨酯预聚物、

*聚亚氨酯树脂、*尿素甲醛树脂、*尿素树脂。

§ 414.51 采用 BPT 控制技术的排放标准

除了 40CFR125.32 以及 CFR414.11(i)中所规定的属于两个及两个以上子类的生产商，其它所有属于本子类的现源必须达到以下排放标准，工艺废水流量与下表中污染物浓度的乘积不得超过总量限值。

表 4.7 D 子类—热固性树脂子类

污染物	BPT 排放标准	
	日最大值	平均每月最高值
BOD ₅ (mg/L)	163	61
TSS(mg/L)	214	67
pH	6-9	6-9

§ 414.52 采用 BCT 控制技术的排放标准(保留)

§ 414.53 采用 BAT 控制技术的排放标准

(a) 环保局规定，按照 § 414.11 的方法计算的产量，现源的 OCPSF 产量少于或等于 5 百万，采用 BPT 制技术在经济上最佳的，因此，对于此类点源，环保局不再制定更严格的限制标准。

(b) 除了本子类中(a)及 40CFR 125.30 到 125.32 所指出的，所有使用末端生化处理的本子类现源，其污染物的排放必须依照 414.91 的规定。

(c) 除了本子类中(a)及 40CFR 125.30 到 125.32 所指出的，所有未使用末端生化处理的本子类现源，其污染物的排放必须依照 § 414.101 的规定。

§ 414.54 新源执行标准(NSPS)

(a) 所有使用末端生化处理的本子类新源，必须符合本标准 § 414.91 条的规定限值，且污染物总量(由废水流量和下表中污染物浓度的乘积确定)不得超过允许负荷。

(b) 所有未使用末端生化处理的本子类新源，必须符合本标准 § 414.101 条的规定限值，且污染物

总量(由废水流量和下表污染物浓度的乘积确定)不得超过允许负荷。

表 4.8 D 子类—热固性树脂子类

污染物	新源执行标准(NSPS)	
	日最大值	平均每月最高值
BOD ₅ (mg/L)	163	61
TSS(mg/L)	214	67
pH	6-9	6-9

§ 414.55 现源(PSES)预处理标准

除了 40CFR403.7 和 403.13 中所规定的, 本子类中所有排放到公共处理设施的现源必须符合 40CFRpart403 的要求, 达到现源欲处理标准(PSNS),标准同 § 414.11。

4.1.4 美国关于油性油墨的生产废水的控制要求 (40 FR 31727)

1975 年起, 美国就以 40 FR 31727 的文件对油性墨水废水排放作了规定, 即油性墨水制备过程中不允许有废水直接排放入环境。1995 年对标准还进行了修订, 再次强调了预处理标准, 该预处理标准中仍不得有工艺废水排放。

4.1.5 日本国家水排放标准

日本没有单独的油漆油墨行业污染物排放标准, 其排放标准由两部分组成, 即保护人体健康项目(27 项, 包括镉和氰化物)和保护生活环境项目(15 项)。

表 4.9 保护人体健康项目(27 项)

有毒物	排放允许限值(mg/L)
镉及其化合物	0.1
氰化合物	1
有机磷化合物 (仅指对硫磷, 甲基对硫磷, 甲基内吸磷合 EPN)	1
铅及其化合物	0.1
六价铬化合物	0.5
砷及其化合物	0.1
总汞	0.005
烷基汞化合物	不得检出
PCB	0.003
三氯乙烯	0.3
四氯乙烯	0.1
二氯乙胺	0.2
四氯化碳	0.02
1,2-二氯乙烷	0.04
1,1-二氯乙烯	0.2
cis-1,2-二氯乙烯	0.2
1,1,1-三氯乙烷	3
1,1,2-三氯乙烷	0.06

1,3-二氯丙烯	0.02
二硫四甲秋兰姆(thiram)	0.06
西玛三嗪(simazine)	0.03
Thiobencarb	0.2
苯	0.1
硒及其化合物	0.1
硼及其化合物	10(海域为 230)
氟及其化合物	8(海域为 15)
氨, 铵化合物, 硝酸盐和亚硝酸盐	100

注：“不得检出”系指采用环境厅规定的方法进行测定，污染物的浓度水平在可检出精度水平之下。

表 4.10 保护生活环境项目(15 项)

生活环境项目	排放限值
氢离子浓度(pH)	5.8-8.60(海域为 5.0-9.0)
生化需氧量(BOD)	160mg/L(日平均为 120mg/L)
化学需氧量(COD)	160mg/L(日平均为 120mg/L)
悬浮物(SS)	200mg/L(日平均为 150mg/L)
己烷提取物(石油)	5 mg/L
己烷提取物(动植物油脂)	30 mg/L
苯酚	5 mg/L
铜	3 mg/L
锌	5 mg/L
溶解性铁	10 mg/L
溶解性锰	10 mg/L
铬	2 mg/L
大肠菌群数	日平均 3000/cm ³
氮	120mg/L(日平均为 60mg/L)
磷	16 mg/L(日平均为 8mg/L)

注:

- #1. 本标准适用于平均日废水排放量大于 50m³/d 的工厂企业。
- #2. 生化需氧量仅用于排放到湖泊和海洋以外公共水域的废水，化学需氧量仅用于排放到湖泊和海洋的废水。
- #3. 含氮物质的排放标准适用于环境厅指定的湖泊和水库，一旦水体内氮含量过多，导致水体内有关藻类过量繁殖，使得这些水域发生富营养化。
- #4. 磷的排放标准适用于环境厅指定的湖泊和水库，一旦水体内磷含量过多，导致水体内有关藻类过量繁殖，使得这些水域发生富营养化。

4.1.6 新加坡国家水排放标准

新加坡水污染物排放标准如表 4.11:

表 4.11 新加坡水污染物排放标准表:

控制项目	排入下水道	排入水体	排入控制水体
除标注外，单位均为 mg/L			
1 温度	45℃	45℃	45℃
2 色度	-	7 Lovibond unit	7 Lovibond unit
3 pH 值	6-9	6-9	6-9
4 BOD ₅	400	50	20
5 COD	600	100	60

6 悬浮物	400	50	30
7 总溶解性固体	3000	2000	1000
8 氯化物 (以氯计)	1000	600	400
9 硫酸盐 (以 SO ₄ 计)	1000	500	200
10 硫化物 (以 S 计)	1	0.2	0.2
11 氰化物 (以 CN 计)	2	0.1	0.1
12 合成洗涤剂 (LAS)	30	15	5
13 动植物油	60(HC) 100 (脂肪酸甘油酯)	10	5
14 砷	5	1	0.05
15 钡	10	5	5
16 锡	10	10	5
17 铁	50	20	1
18 铍	5	0.5	0.5
19 硼	5	5	0.5
20 锰	10	5	0.5
21 酚类 (以苯酚计)	0.5	0.2	Nil
22 *镉	1	0.1	0.01
23 *铬 (三价铬和六价铬)	5	1	0.05
24 *铜	5	0.1	0.1
25 *铅	5	0.1	0.1
26 *汞	0.5	0.05	0.001
27 *镍 I	10	1	0.1
28 *硒	10	0.5	0.01
29 *银	5	0.1	0.1
30 *锌	10	1	0.5
31 *总金属	10	1	0.5
32 游离氯	-	1	1
33 磷酸盐 (以 PO ₄ 计)	-	5	2
34 钙 (以 Ca 计)	-	200	150
35 镁 (以 Mg 计)	-	200	150
36 硝酸盐 (以 NO ₃ 计)	-	-	20

NOTE:

1. 有毒金属不能超过总量和单个的指标。2. 控制水体指由 PUB 在公共设施法案中规定的饮用水供水取水口, 但不包括直接泵入 PUB 干管的水体。3. 可以交易的出水不包括以下种类: - (1) 碳化钙 (电石) (2) 石油溶剂油或其他不可燃溶剂 (3) 容易引起或增加火灾爆炸危险的材料。 (4) 可能对人的生活带来危害、引起公害、对健康等的材料。 (5) 废弃物、垃圾、锯末、木材或其他固体物质。 (6) 农药、杀菌剂、杀虫剂、除草剂、杀鼠剂或熏蒸剂。 (7) 放射性物质。

4.1.7 世界银行

世界银行 1998 年 7 月生效的《污染预防与消除手册》中规定了很多行业的废气、废水的排放指南。指南中的规定不具有强制性, 但具有一定的指导意义。虽然没有单独的油墨行业污染物排放标准。但

有关于印刷行业废水排放有具体的规定，具体如表 4.12 所示。

表 4.12 印刷行业水污染物控制标准 mg/L

指标	pH	BOD	COD	SS	动植物油	总金属
控制值	6.5-10	30	150	50	10	2
指标	Ag	Cd	Cr ⁶⁺	Cr	Cu	Fe
控制值	0.5	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5

其他行业还规定了 AOX、酚、砷、镉、铬、汞、活性组分等因子。

4.2 大气污染排放标准

人们对油墨行业的大气污染物排放的关注程度要远远大于水污染排放标准。但主要在于油墨使用过程中溶剂的挥发造成的对人体的威胁，国外（主要是美国、欧盟）很多标准主要针对涂装过程中的有机物的控制。然而溶剂的使用也正是油墨工业企业生产过程中大气污染物排放的主要原因。下面将国外油墨生产有关的排放标准总结如下：

4.2.1 德国 TA-Luft 标准

德国的 TA-Luft 是比较完备的空气污染物控制体系，将空气有机污染物根据致癌性、恶臭、毒性高低分为三个级别，还规定了无机颗粒物、气态无机物、致癌污染物的排放标准。

级别 1: $>0.1\text{kg/h}; <20\text{mg/m}^3$;

级别 2: $>2\text{kg/h}; <100\text{mg/m}^3$;

级别 3: $>3\text{kg/h}; <150\text{mg/m}^3$;

致癌污染物分三类，

I 类 $<0.1\text{mg/m}^3 (\geq 0.5\text{g/h})$

II 类 $<1\text{mg/m}^3 (\geq 5\text{g/h})$

III 类 $<5\text{mg/m}^3 (\geq 25\text{g/h})$

I 类+ II 类 $<1\text{mg/m}^3$

I 类+ III 类或 II 类+ III 类, $<5\text{mg/m}^3$

其中油墨工业涉及的溶剂主要属于第 II、III 类。

4.2.2 欧盟大气污染物排放标准

欧盟的许多环境标准都是以条例或指令的形式颁布的，也就是说以环境法规的形式颁布的。1999/13/EC 也称为 VOC 溶剂指令，该指令制定了排放限值（废气中溶剂的最大浓度）和无组织排放限值（以溶剂使用的百分比表示），具体规定如表 4.13 所示。尽管 2004 年针对涂料、油墨生产专门颁布了规定，但对生产过程的 VOCs 释放未加以改变。

表 4.13 VOCs 排放限值和排放控制(1999/13/EC)

类型 (溶剂消耗限值 t/a)	溶剂消耗量(t)	废气中排放限值 (mg/m ³)	无组织排放限值 (占溶剂使用量的百分比)		总排放限值	
			新源	现源	新源	现源
汽车涂料 (<15 和汽车表面整修)	0.5	50	25	25	—	—
卷材涂料 (>25)	>25	50	5	10	—	—
其它包括金属、塑料、纺织品织物、胶卷和纸涂料	5-15 >15	100 50/75	25 20	25 20	—	—
电线涂料 (>5)	<5 >5	—	—	—	10g/kg 5g/kg	—
木制品表面涂料 (>15)	15-25 >25	100 50/75	25 20	25 20	—	—
皮革涂料 (>10)	10-25 >25 <10	—	—	—	85g/m ² 75g/m ² 150g/m ²	—
油墨、清漆、墨水等生产 (>100)	100-1000 >1000	150 150	5 3	5 3	5% 3%	5% 3%

4.2.3 美国《混合涂料生产的有毒有害气体排放标准》

美国大气污染物排放标准目前主要遵循 MACT 的原则。美国环境保护署于 2005 年 12 月颁布最新版的《混合涂料生产的有毒有害气体排放标准》(40 CFR Part 63 National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Miscellaneous Coating Manufacturing; Final Rule)。美国大气污染物排放标准的体系中包括了对储罐、工艺设备、废水收集和输送系统、输送系统及辅助设备排放的 HAPs 的限值。主要的 HAPs 为甲苯、甲醇、二甲苯、氯化氢、二氯甲烷等。美国的标准分工艺设备、储存罐、废水系统、输送环节、泄漏等几个过程对 VOCs 的控制效率、控制技术规定等作了详细的规定。

(1) 适用范围

美国环境保护局专门制订了《混合涂料生产过程中有毒有害气体排放标准》(40 CFR Part 63, 最终稿, 2003 年 11 月, 2004 年、2005 年、2006 连续加以修订), 标准中规定了适用于生产特种有机化合物、油漆、涂料、粘合剂、油墨、炸药、聚合体和树脂、以及杀虫剂中间体等的有害大气污染物排放标准。现摘录生产方面的有关规定。

在标准中规定了储罐、工艺设备、废水收集和输送系统、输送系统及辅助设备排放的 HAPs 的限值。

主要的 HAPs 为甲苯、甲醇、二甲苯、氯化氢、二氯甲烷等。

(2) 排放限值、操作限值及其他标准

· 油墨行业:

A. 工艺设备:

表 4.14 工艺排气的控制要求

项目		要求	要求
现有污染源	便携式容器	含 HAP 容器要加盖, 并确保当含有 HAP 时一直盖住。	——
	固定式容器	A 含 HAP 容器要求加盖, 并确保当含有 HAP 时一直密闭。 或者 B 配备一紧密固定的通风盖或通风孔, 并确保含 HAP 时, 气孔盖保持密闭	1. 通过气体捕集和任何燃烧控制系统来削减 HAP75% 以上 (蒸汽压 $\geq 0.6\text{kPa}$) 或 60%以上 (HAP 蒸汽压 $< 0.6\text{kPa}$) 1. 通过密闭通风系统将 HAP 气体导入到任何燃烧控制系统 (火炬除外), 以保证 HAP 削减率 75%以上 (如蒸汽压 $\geq 0.6\text{kPa}$) 和 60%以上 (如蒸汽压 $< 0.6\text{kPa}$) 或 2. 将非卤代化合物的所有有机 HAP 通风密闭系统引到火炬削减排放, 或者 3. 通过经过冷凝器降低出口气体的温度到如下温度而减少有机 HAP 排放 $< 10^{\circ}\text{C}$ 当所含 HAP 分压 $< 0.6\text{kPa}$ 时 $< 2^{\circ}\text{C}$ 当 $0.6\text{kPa} \leq P_{\text{HAP}} < 17.2\text{KPa}$ 时 $< 5^{\circ}\text{C}$ 当 $P_{\text{HAP}} \geq 17.2\text{KPa}$ 时
新源	移动式、固定式容器	安装紧密通风盖并确保容器含 HAP 时, 气孔盖必须闭合	1. 通过密闭通风系统到燃烧控制装置 (火炬除外) 削减 HAP 95%及以上, 或者 2. 通过一条不含卤化物的通风密闭系统引入火炬削减总有机 HAP, 或者 3. 通过经过冷凝器降低出口气体的温度到如下温度而减少有机 HAP 排放 $< -4^{\circ}\text{C}$ 当 $P_{\text{HAP}} < 0.7\text{kPa}$ 时 $< 20^{\circ}\text{C}$ 当 $0.6\text{kPa} \leq P_{\text{HAP}} < 17.2\text{KPa}$ 时 $< -30^{\circ}\text{C}$ 当 $P_{\text{HAP}} \geq 17.2\text{KPa}$ 时
本表格 2, 3 项中使用燃烧控制装置需要控制 HAP 所产生含卤代物气体		A 在燃烧控制装置后增加卤素消减装置 B 在燃烧控制装置前增加卤素消减装置	1. 卤化氢和卤化 HAP 总体削减率在 95%及以上, 或者 2. 卤化氢和卤化 HAP 的综合排放速率削减到 0.45kg/h 及以下 将卤素原子的质量排放速率减低至 0.45kg/h 及以下

B. 储存罐:

1) 标准涉及的储存罐:

Group1a: 现源: 储存罐容积大于或等于 75m^3 (20000 加仑), 储存物的蒸汽压大于或等于 13.1KPa (1.9 磅平方吋); 新源: 储存罐容积大于或等于 75m^3 (20000 加仑) 但小于 94m^3 (25000 加仑), 储存物的蒸汽压大于或等于 10.3KPa , 或储存罐容积大于 94m^3 (25000 加仑), 储存物的蒸汽压不小于 0.7KPa 。

Group1b:新源：储罐体积大于 27.5 m³(10000 加仑)，且储料的真实压力不小于 0.02psi，且不属于 Group1a 的罐。

2)具体要求：

Group1a: 将有机 HAP 通过一个密闭通风系统引入燃烧控制装置（火炬除外）以降低 HAP90%及以上。或者：将有机 HAP 通过密闭通风系统（不含卤化物）引入到火炬系统。

Group 1b: 将有机 HAP 通过一个密闭通风系统引入燃烧控制装置（火炬除外）以降低 HAP80%及以上。或者：将有机 HAP 通过密闭通风系统（不含卤化物）引入到火炬系统。

C. 废水系统：

1) 对现源，若特定 HAP 的浓度大于等于 4000ppmW，则要求将废水引入有所控制的水管，以削减有机 HAP。

2) 对新源，若特定 HAP 的浓度大于等于 2000 ppmW，则要求将废水引入有所控制的水管，以削减有机 HAP。

D. 输送操作

若输送的物质中含有至少 1140 万升 / 年(300 万加仑 / 年)，且 HAP 分压大于等于 10.3kPa)，则要求控制 75%HAP 的排放。可采用的措施包括将水汽回送至工艺中，或在特定温度限制下使用冷凝器。

E. 设备泄漏：

启动泄漏检查和修理计划(LDAR)。

F. 对热交换系统等，建议起草减少排放和月泄漏检查计划。

G. 清洗同样被认为是工艺用水，因此同其他工艺用水一样，遵守在通风孔、储存罐、设备泄漏及废水系统中的标准。

4.2.4 日本相关标准

日本没有单独的油墨工业大气污染物排放标准。但在《日本工厂和企事业单位大气污染物排放控制措施和控制大纲》(最后修订日期：1998 年 4 月 10 日)中对大气污染物分种类规定了排放控制措施（1998 年）。主要分为烟尘、指定优先控制污染物、有害大气污染物进行控制。其中有害大气污染物的控制标准如 4.15 所示。22 种优先控制污染物、28 种指定污染物分别如表 4.16 和表 4.17。

表 4.15 有害大气污染物(Harmful air pollutants)

污染物名称	主要产生形式	标准概要及形式
有害大气污染物(即使在低浓度水平下，长期吸入，也会对健康产生危害地物质)	234 种物质，其中 22 种是优先污染物	事发现场控制细则 应主动采取措施减少污染物扩散， 地方政府应控制污染趋势
指定污染物：苯	苯干燥设备	各设备/级别的控制标准： 新源：50-600mg/Nm ³ 现源：100-1500mg/Nm ³
指定污染物：三氯乙烯	使用三氯乙烯地清洗设备	各设备/级别的控制标准： 新源：150-300mg/Nm ³ 现源：300-1500mg/Nm ³
指定污染物：四氯乙烯	使用四氯乙烯地清洗设备	各设备/级别的控制标准： 新源：150-300mg/Nm ³

指定污染物：二恶英	钢精炼电炉和城市垃圾焚烧炉	现源：300-1500mg/Nm ³ 各设备/级别的控制标准： 新源：0.1-5ng-TEQ/Nm ³ 现源：1.0-10ng-TEQ/Nm ³
-----------	---------------	--

注：*对于煤烟、成分和有害污染物，地方可以制定严于国家的排放标准。

*随着污染物的时间变化、控制技术的发展、工业结构的改变，以上标准应当不断进行修订和改进。

*ppm=10⁻⁶, ng=10⁻⁹

表 4.16 22 种优先污染物

编号	污染物名称	编号	污染物名称
1	丙烯腈	12	四氯乙烯
2	乙醛	13	三氯乙烯
3	氯乙烯单体	14	镍化合物
4	氯仿	15	砷及其化合物
5	氯甲醚	16	1,3-丁二烯
6	乙撑氧	17	铍及其化合物
7	1,2-二氯乙烷	18	苯
8	二氯甲烷	19	苯并 a 芘
9	汞及其化合物	20	甲醛
10	滑石(石棉纤维)	21	锰及其化合物
11	二恶英(多氯联苯)	22	六价铬及其化合物

表 4.17 28 种指定污染物

编号	污染物名称	编号	污染物名称
1	氨	15	苯
2	氟化氢	16	吡啶
3	氰化氢	17	苯酚
4	一氧化碳	18	硫磺酸(包括三氧化硫)
5	甲醛	19	氟化硅
6	甲醇	20	碳酰氯
7	硫化氢	21	二氧化硒
8	磷化氢	22	氯磺酸
9	氯化氢	23	白磷, 黄磷
10	二氧化氮	24	三氯化磷
11	丙烯醛	25	溴
12	二氧化硫	26	羰基镍
13	氯	27	五氯化磷
14	二硫化碳	28	硫磷

4.2.5 世界银行废气控制标准

世界银行 1998 年 7 月生效的《污染预防与消除手册》中规定了很多行业的废气、废水的排放指南。指南中的规定不具有强制性，但具有一定的指导意义。虽然没有单独的油墨行业污染物排放标准。但有关于与印刷行业有具体的规定，具体如下：

VOCs 不大于20mg/m³, 卤素不大于10mg/m³. 除此之外，还对其他行业进行了规定，例如制药行业：

PM、活性成分每种<0.15mg/m³、 classA 污染物总量 <20mg/m³, ClassB污染物总量<80mg/m³, 苯、氯乙烯、二氯乙烷等每种污染物<5mg/m³.

Class A 是能对人体健康和环境产生重大影响的污染物，包括蒙特利尔协议物质和 (the limitation of organic solvents from certain processes and industrial installation) 中B组

的化合物。如包括乙醛、丙烯酸、氯甲苯、四氯化碳、丙烯酸乙酯、哈龙、马来酐、三氯乙烯、三氯甲苯等；

Class B 是对 人体健康和环境影响比较小的化合物。如包括甲苯、丙酮、丙烯等。

4.3 国内污水综合排放标准

4.3.1 国家污水综合排放标准

目前国家除了一些地方标准外，大部分地区执行《污水综合排放标准》(GB8978—96)。国家颁布的《污水综合排放标准》(GB8978—1996)，中按照国家综合排放标准与国家行业排放标准不交叉执行的原则，除了目前有行业排放标准的工业执行各自的排放标准外（这 12 个生产行业不包括油墨行业），其他水污染物排放均执行这个标准。

《污水综合排放标准》(GB8978—1996)对常见污染物因子的综合标准，除了浓度控制外，还做出了针对不同水质区域适用的（分一、二、三类水域）最高允许排放浓度的限制，其中《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中没有对油墨行业作特殊规定。

目前我国油墨行业执行的标准如表 4.18 所示。在国家污水综合排放标准中还规定了部分行业最高允许排水量，但主要针对 1997 年 12 月 31 日后建设的单位。，而且没有对油墨行业的规定。

表 4.18 国家污水综合排放标准中油墨行业的污水执行标准

类 别	COD	BOD ₅	SS	氨氮	磷酸盐	色度	pH
97 年 12 月 31 日后建成的单位							
一级标准	100	20	70	15	0.5	50	6~9
二级标准	150	100	150	25	1.0	80	
三级标准	1000	600	400	—	—	—	
97 年 12 月 31 日前建成的单位							
类 别	COD	BOD ₅	SS	氨氮	磷酸盐	色度	pH
一级标准	100	30	70	15	0.5	50	6~9
二级标准	300	150	200	25	1.0	80	
三级标准	1000	600	400	—	—	—	

4.3.2 地方污水综合排放标准

上海、广东、北京有自己的地方污水综合排放标准，《上海市污水综合排放标准 (DB31/199-1997)》DB31/199-1997 按污染物的危害性分为一类污染物 17 项（总汞、总镉、总铬、六价铬等），二类污染物 63 项（pH、悬浮物、色度、BOD₅、COD_{Cr}、氨氮等），并对黄浦江上游水源保护区和准水源保护区的排放标准进行了专门规定。但未对油墨行业提出专门的规定。《广东省地方标准水污染物排放限值》(DB44/26-2001)基本保留了国家污水综合排放标准的行业分类，只某些地方做了略微的调整，如 NH₃-N

的指标中将合成氨单独做了规定,增加了大肠杆菌、二氧化氯(仅仅对纺织染整行业)两项指标;《北京水污染物排放标准》(DB11/307-2005)则规定了75种污染物排放限值,其中一类污染物13项、二类污染物62项,比GB8978-1996《污水综合排放标准》多设立了8项,北京地方污水综合排放标准总体上偏严格。具体如表4.19所示。

表 4.19 上海、广东、北京对油墨行业污水排放标准的规定

类别	COD	BOD ₅	SS	氨氮	磷酸盐	色度	pH
上海市	97年12月31日前建成的单位						
	一级标准	100	25	70	15	0.5	50
	二级标准	100	30	200	15	1.0	50
	三级标准	300	150	400	25	—	—
广东省	2002年1月1日以后						
	一级标准	100	20	60	15	0.5	40
	二级标准	110	30	100	50	1.0	60
	三级标准	1000	300	400	—	—	—
北京市	一级标准	15(A) 50(B)	5.0(A) 15(B)	10(A) 30(B)	2.0(A) 5.0(B)	0.1(A) 0.5(B)	10(A) 30(B)
	二级标准	60	20	50	10	0.5	50
	三级标准	100	30	80	15	1.0	80
	预处理标准	500	300	400	—	—	—

6~9

4.4 国内大气污染物综合排放标准

目前国内企业均执行GB16297-1996中的标准，该标准规定了33种大气污染物的排放标准。此外，广东省有专门的大气污染物综合排放标准，规定了固定污染源的37种大气污染物排放限值同时规定执行标准中的各种要求。标准适用于广东省境内除恶臭物质，汽车摩托车，工业炉窑，炼焦炉，危险废物焚烧，生活垃圾焚烧，饮食业等行业现有污染源大气污染物的排放管理建设项目环境影响评价建设项目环境保护设计设计竣工验收及其投产后的排放管理。该标准基本上维持了与GB16297-1996中的标准。

5 标准适用范围和控制污染源

5.1 标准适用范围

本标准适用于油墨生产企业的水污染物排放管理、大气污染物排放管理，油墨生产企业建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工验收及其投产后的污染控制和管理。颜料行业不执行本标准。

本标准只适用于法律允许的污染物排放行为，对法律禁止的排放行为，排放标准中不规定排放控制要求，新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国大气污染防治法》第十六条、《中华人民共和国水污染防治法》第二十条和第二十七条、《中华人民共和国海洋环境保护法》第三十条、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》第二十二条、《中华人民共和国放射性污染防治法》第四十二条和第四十三条和《饮用水水源保护区污染防治管理规定》等法律、法规、规章的相关规定执行。

5.2 控制污染源

油墨工业企业的噪声没有特殊性，虽然危险废物可能是生物安全性的来源，但我国已经有了固体

废物防治方面的规定，而且国家已制订和将修订完善相关的标准和规范。因此本标准只控制水污染源和大气污染源。

5.3 控制污染物及标准形式

5.3.1 控制污染物筛选的原则

- (1) 具有较大的生产量(或排放量),并较为广泛地存在于环境中的物质。
- (2) 急性或慢性毒性效应大的化学物质。国际上公认的致癌物质和国家优先控制名单上的物质。
- (3) 在环境中难于降解、在生物体中有积累性的污染物。
- (4) 国内外相关标准中列为控制因子的污染物。
- (5) 已经具有一定基础条件，且可以监测、控制的污染物。
- (6) 国际关注的，国内经过一定努力可以控制的污染物。

5.3.2 污水排放控制污染物

根据污染物的来源与危害性，将水污染物分为两类，第一类污染物是有毒污染物，根据国家环境保护总局 2007 年第 17 号公告，该类物质是指直接或间接为生物摄入体内后，导致该生物或者其后代发病，行为反常、遗传变异、生理机能失常、机体变形或者死亡的污染物，包括《污水综合排放标准》中的一类污染物和 POPs。第二类污染物包括常规污染物和行业特征污染物。常规污染物主要是指影响水环境和城镇污水处理厂一般处理可以去除的污染物。而行业特征污染物主要是油墨行业的特征性污染物，主要是有机污染物。

根据工艺调研和企业调研，确定了如下水污染控制污染物：

(1) 有毒污染物：

重金属主要来自于色料、防霉剂、防腐剂等助剂的使用。根据国家最新的《环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油》、《环境标志产品技术要求 胶印油墨》等环境标志产品技术要求，禁止使用铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、硒(Se)、砷(As)、锑(Sb)、铬(VI)(Cr⁶⁺)等重金属物质，所以大部分重金属来自其它原料的带入，但同时环境标志产品技术要求中规定了铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)的限值，因此以上四项考虑列入。最终确定了六价铬、总铬、总汞、烷基汞、总铅、总镉等6项指标。

(2) 常规污染物

pH、色度、悬浮物(SS)、生化需氧量(BOD₅)、化学需氧量(COD_{Cr})、氨氮和总有机碳(TOC)等 7 项常规污染物是企业常规检测最多的指标，根据调研油墨生产中使用的溶剂多为容易生物降解的有机污染物，如甲醇、乙醇、丙酮、丁酮、乙酸乙酯等溶剂，可以归于 TOC、COD 控制，使用矿物油、植物油是油墨的一个特征性的物质之一，所以将石油类和动植物油也列入控制因子，最终控制项目选

择为 pH、色度、悬浮物 (SS)、生化需氧量 (BOD₅)、化学需氧量 (COD_{Cr})、氨氮 (NH₃-N)、总有机碳(TOC)、石油类、矿物油等 9 项指标。

(3) 特征污染物

如工艺的调研, 溶剂油墨废水主要来自于色浆、颜料等的生产废水排放, 对于油墨的混合配制则主要来自于水性油墨的生产, 其废水中的特征因子是溶剂使用带来的有机污染物。根据配方调研, 水性油墨中可能的有机物主要来自于其他助剂等带来, 这些物质通常包括乙醇、乙酸正丙酯、异丙醇、甘醇等, 均属于易生化的物质, 经过生化处理后, 基本上可以被降解, 所以归于 COD 可以一并控制。

根据油墨生产过程中溶剂的使用情况, 选择毒性比较大的污染物单独控制, 其他容易生化降解的污染物归于 COD、TOC 控制。由于二甲苯等苯系物检出率高, 同时毒性也较强, 所以废水中单独列出加以控制。众多资料表明: 苯、甲苯、二甲苯具有麻醉和刺激作用, 而且苯能在人体的神经系统和骨髓内蓄积, 使神经系统和造血组织受到损害, 引起恶性贫血、白血球及血小板减少等病变, 对人体有强烈的毒性, 因此被国际癌症研究中心确认为高度致癌物质; 甲苯及二甲苯虽然不像苯那样对造血系统发生毒害, 但它刺激作用强, 具有麻醉作用, 对心脏、肾脏等均有损害, 所以对人体仍具有较大毒性。长期接触这些物质, 无疑会危害人体的身心健康。根据后续在现场检测, 乙苯也是可以检出的污染物, 在有的配方中, 还可能比较高, 所以苯系物中包括了苯、甲苯、二甲苯、乙苯。虽然在目前的产品标准中已经规定不得人为加入苯, 但实际检测中还是可以检测出来的, 因此需要加严控制挥发性酚、甲苯、苯、二甲苯等 4 项行业特征污染物。鉴于环境敏感区的特殊性, 在环境敏感区增加了总磷、总氮的指标, 以加强对封闭水体、半封闭水体或重点流域加以控制。

5.3.3 废气排放控制污染物

根据调研, 油墨生产企业的废气主要来自颗粒物和有机溶剂挥发的有机废气, 因此控制指标选择为车间颗粒物 (主要控制粉尘)、挥发性有机物 (VOCs), 在使用的 VOCs 中苯、甲苯、二甲苯又是使用比较普遍, 同时毒性比较大的化合物, 因此单独控制。

5.3.4 标准值形式

本标准中涉及的标准值形式主要有浓度、排放速率、单位产品基准排水量、单位产品废气污染物最高允许排放负荷四种以及相关的技术规定, 这四种标准值形式特点如下:

(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。

(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高于 15 米。

（3）单位产品基准排水量

指用于核定水污染物排放浓度而规定的生产单位产品的废水排放量上限值。根据现行污水综合排放标准中对于废水采用单位产品最高允许用水量，但实际监控力度并不大，因此标准规定单位产品基准排水量，根据基准排水量核算污染物排放标准，以加强对稀释排放的控制。

$$\text{基准水量排放浓度} = \frac{\text{单位产品实际排水量}}{\text{单位产品基准排水量}} \times \text{实测水污染物浓度}$$

（4）单位产品废气污染物最高允许排放负荷

对废气采用单位产品最高允许排放负荷。主要规定单位产品颗粒物和单位产品 VOCs 的最高允许排放负荷。

（5）技术规定

根据调研，油墨生产过程中，VOCs 的排放最主要原因是无组织排放严重，因此控制油墨生产过程中 VOCs 的排放需要重视技术方面的保证措施。本标准对密闭操作方式、无组织抑制或收集方式等进行了规定。对于现有企业则给予一定的过渡期，在过渡期内，企业无组织排放按照 GB16297 中的无组织排放监控浓度执行。

5.3.5 标准执行分段的规定

按油墨工业企业的建立时间，分两个时段执行不同的标准，标准实施之日前设立的企业（现有企业）按现有企业排放标准执行，但自××××年起执行新建企业排放标准，即给予现有企业 3 年的过渡时间。自实施之日起建设的企业（新建企业）则执行本标准的规定。

5.3.6 环境敏感地区和一般地区的划分

随着松花江事故、太湖蓝藻事件、巢湖富营养化等环境污染事件的发生，重点流域和湖泊等封闭、半封闭水域的环境污染防治越来越受到政府和公众的重视。为适应特定区域污染防治工作的需要，本标准对环境敏感地区的污染物排放限值作出了特别规定。环境敏感地区指国土开发密度已经较高、环境

承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，其余地区划分为一般地区。对现有和新建企业执行环境敏感地区污染物排放浓度限值的区域范围、时间，由省级人民政府规定。

5.4 水污染物排放限值的确定

主要采用了以下方法确定浓度限值：（1）调查现有企业排放浓度和污染控制水平，计算常规污染物排放标准；（2）参考国外标准对比分析；（3）根据多介质环境目标值 AMEGWH 计算；（4）根据毒理学比较。

5.4.1 有毒污染物

（1）危害

有机汞化合物是汞化合物中毒性中最高的一类。其中甲基汞属于高毒类，能引起急性、亚急性中毒的剂量，对于成人是 20mg/Kg，对于胎儿为 5mg/Kg。甲基汞、乙基汞与脑细胞中的脂类物质亲和力很强，甲基汞可以原形蓄积在大脑中，尤其在大脑后叶蓄积量最高，致使患者听觉、视觉障碍。烷基汞主要侵犯人体的中枢神经系统。

镉是骨痛病的主要原因，曾引起公害，镉能抑制多种氨基酸脱羧酶、组氨酸酶、过氧化酶、过氧化酶等的活性。镉主要损害肾小管而干扰肾脏对蛋白质的排出和再吸收作用，并可影响近端肾小管的功能。此外镉还可以引起贫血、干扰蛋白质合成等。

金属铬和二价铬的毒性比较小，三价铬较难吸收，毒性也不大，六价铬的毒性最强，是三价铬的 100 倍。可以引起呕吐、腹泻、呼吸和心跳加快、胃黏膜发炎、破损、出血等，还可以引起鼻炎、咽炎、支气管炎等慢性疾病，还可以引起皮肤变态反应的湿疹或皮炎。此外三价铬和六价铬是世界公认的致癌物，可诱发细胞染色体畸变。

铅是对人体危害极大的一种重金属，它对神经系统、骨骼造血机能、消化系统、男性生殖系统等均有危害。特别是大脑处于神经系统发育敏感期的儿童，对铅有特殊的敏感性，研究表明儿童的智力低下发病率随铅污染程度的加大而升高，儿童体内血铅每上升 10 微克/100 毫升，儿童智力则下降 6-8 分。为此，美国把普遍认为对儿童产生中毒的血铅含量下限由 0.25 微克/毫升下降到 0.1 微克/毫升 WHO 对水中铅的控制线已降到 0.01 微克/毫升。

（2）现行标准比较

关于有毒污染物的标准比较如表 5-1。

表5-1 有毒污染物标准比较

序号	污染物	本标准(一般地区)	国家污水综合排放标准(1996)	广东地方标准2001	北京地方标准2002	上海地方标准(1997)黄浦江A/B/标准	污水排入下水道(1999)	城市污水处理厂标准(2002)	德国关于涂料树脂控制标准	水生基准µg/L	世界卫生组织基准mg/L	饮用水卫生标准(美国)mg/L	饮用水卫生标准(我国)mg/L	按卫生基准值计算排放限值mg/L
1	六价铬(按Cr ⁶⁺ 计)	0.2	0.5	0.5	0.05/0.2/ 0.2/0.2	0.05/0.05/ 0.5	0.5	0.05						
2	总铬(按Cr计)	0.5	1.5	1.5	0.1/0.5/1.0 /1.5	0.15/0.15/ 1.5	1.5	0.1	0.5	0.022	0.05	0.1	0.05	0.25
3	总铅(按Pb计)	0.1	1.0	1.0	0.1/0.1/0.1 /0.1	0.1/0.1/1.0		0.1	0.5		0.05	0.05	0.05	0.25
4	总镉(按Cd计)	0.1	0.1	0.1	0.01/0.02/0 .02/0.02	0.01/0.01/ 0.1	0.1	0.01	0.1		0.005	0.005	0.01	0.025
5	总锡(按Sn计)	1.0							1.0					
6	总汞(按Hg计)	0.002	0.05	0.05	0.001/0.00 2/0.002/0.0 02	0.005/0.00 5/0.02	0.05	0.001	不得检出	0.144	0.001	0.002	0.001	0.005
7	烷基汞(按Hg计)	不得检出	不得检出	不得检出	不得检出	不得检出	不得检出	不得检出						

很少有企业检测一类污染物，而且根据《环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油》、《环境标志产品技术要求 胶印油墨》等环境标志产品技术要求，不允许人为加入重金属，但根据有限企业的测试，颜料、固化剂、防霉剂等都有可能带入一些重金属，根据有限企业的测试，颜料、固化剂、防霉剂等都有可能带入一些重金属，所以需要对该类型的污染物进行控制。国家综合排放标准的要求比较低，都远远超过了卫生基准值，而且从有限企业实测数据看，企业控制水平参差不齐，大部分企业都能达到标准的要求，所以六价铬、总铬、总铅、总汞按照目前最严格的北京地方污水排放标准的0.2mg/L、1.0mg/L、0.1mg/L、0.002mg/L控制。总镉与原国家综合排放标准保持一致。

5.4.2 常规污染物

(1) COD 和 BOD

① 涵义

BOD₂ 表示五日生化需氧量。是指水样在微生物的作用下，在 20℃、培养五天的条件下所消耗的溶解氧量。

COD_{Cr} 表示的是化学需氧量。是指在规定的条件下，经重铬酸钾氧化处理时水样中的溶解性物质和悬浮物质所消耗的重铬酸钾盐相对应的氧的量。COD 也是目前我国总量控制的首要指标之一。

② 危害

COD_{Cr} 和 BOD₅ 是综合指标，当指标较高时，会将水体中的溶解氧耗尽。这时，水体不能确保得到自净，有机物转入厌氧发酵，并释放出臭气和有害气体，导致水体中的鱼虾等水生生物由于缺氧、无氧而窒息死亡。

③ 标准制定依据

国内外标准如表 5.3。

表 5.3 国内外相关标准中 COD_{Cr} 和 BOD₅ 排放限值 (mg/L)

标准	COD _{Cr}		BOD ₅		备注
	一次值	日均值	一次值	日均值	
日本标准	160*	120*	160	120	1991 年总理政府令 29 号
新加坡标准	100		50		排入水体
	60		20		排入控制水体
	600		400		排入下水道
英国标准			20		工业废水
德国化工行业标准	75		25~30		
德国涂料树脂标准	120		20		
世界银行	150		30		印刷行业
国家污水综合排放标准	100/150/500		20/30/300		GB8978-1996 (其他排污单位)
上海污水综合排放标准	100/100/300		25/30/150		DB31/199-1997
广东污水综合排放标准	100/200/1000		20/30/300		DB4426-2001
北京地方水污染物排放标准	50/60/100/500		15/20/30/300		DB11/307-2005

油墨工业的污水处理工艺通常是絮凝反应---生化---沉淀处置，根据部分企业调研(如表 5.4)，油墨废水的 COD 通常在 4000~20000mg/L 左右，pH 值偏碱性。大型企业采取的多为生化处理方法，比如气浮---UASB---厌氧---二次沉淀方法，根据调研，一般生化法的处理的处理效果也较高，COD、BOD、SS、石油类、氨氮的处理效率分别可以达到 98%-99%、98%-99%、76%-99%、95%-97%、99%；所以 COD、BOD 有条件达到本标准中新建设企业的控制标准。

表 5.4 油墨废水处理技术调研

序号	企业名称	废水性质	水量(t/d)	处理方法	进水水质(mg/L)	出水水质
1	某纸板箱厂	水性油墨废水	20	气浮-斜管沉淀—厌氧—好氧—滤池	COD: 1380-18200 BOD:544-7600 油类: 110-167 色度(稀释倍数): 1000-4000 SS: 132-5088	COD: 15.5-67.0 BOD:6.67-27.1 油类: <5.0 色度(稀释倍数): 10 SS: 32-34
2	某包装印刷废水	油墨废水和浆胶废水	60 40	反应—厌氧---好氧	COD: 1500-2000 BOD:500-700 硫化物: 10 色度(稀释倍数): 100~300 SS: 132-5088 NH ₃ -N:	
3	广州某包装系统产品有限公司	油墨废水		混合沉降—UASB—MBR	COD: 2000-20000 BOD:900-2000 SS: 200-500 石油类: 100-1808 NH ₃ -N: 20-40	COD: 73 BOD:15 SS: 1.5 石油类:24 NH ₃ -N: 20-40
4	瓦楞纸板生产废水	含油墨。		混凝沉淀—接触氧化		
5	上海某纸板厂	含水性油墨废水		二级生化处理	COD 1000-2000 BOD 400-600 SS”400 色度: 200	COD: <100 BOD: <30 SS: <150 色度: <50
6	天津东洋油墨		28	气浮—USABR--厌氧—好氧		国家污水综合排放标准二级标准
7	上海某油墨厂	高性能油墨		生化处理	COD 4765 BOD 1057 石油类 0.1 动植物油 1.7 悬浮物 54 氨氮 3.22 苯: <0.003 甲苯: <0.003 色度: 80	COD 263 BOD 156 石油类 0.1 动植物油 1.7 悬浮物 42 氨氮 1.13 苯: 0.004 甲苯: <0.003 色度: 40

(2) SS

① 涵义

用 0.45 μm 滤膜过滤水样，经 103-105° C 烘干后的不可滤残渣含量。

② 危害

地表水的悬浮物主要来自水土流失及接纳污水的悬浮物。大量悬浮物能使水体浑浊，透明度降低，影响水生生物的呼吸和代谢，甚至造成鱼类窒息死亡。悬浮物多时还可能造成河道（或航道）阻塞。如果悬浮物中含有大量有机物时，固态有机物水解后形成的溶解性有机物对水体亦可造成危害。

③ 标准制定依据

根据企业调研结果（表 5.5），大部分企业的 SS 可以控制在 50~100mg/L 以下，因此对新建企业的标准定为 50mg/L 是可行的。对现有企业则定为 100mg/L。根据目前的技术调研，采用生化技术对于 SS 的去除是比较有效的，一些典型的生物处理技术的处理效果如表 5.5 所示。大部分出水中 SS 浓度在 100m/L 以下，85%以上的出水在 50mg/L 以下。

表 5.5 部分生物处理技术的 SS 的出水情况

企业名称	工艺	出水浓度(mg/L)	企业名称	工艺	出水浓度(mg/L)
1	厌氧-好氧	23	8	厌氧-好氧	62
2	厌氧-好氧	44	9	厌氧-好氧	42
3	厌氧-好氧	100	10	厌氧-好氧	100
4	厌氧-SBR	62	11	深井曝气	40
5	厌氧-好氧	27	12	厌氧-好氧	28.3
6	普通活性污泥	22	13	水解—好氧	35
7	消毒--活性污泥 —生物接触氧化	25.5	14	二级生化	7-39

国内外相关标准见表 5.6。本标准与世界银行、北京地方标准都基本上是一致的。

表 5.6 国内外 SS 的排放标准

标准	日最高	月平均	一级	二级	三级
日本标准	200 (日均值 120mg/L)				
新加坡标准	400 (排入下水道)、50 (排入水体)、30 (排入控制水体)				
国家污水综合排放标准			70	150	400
上海污水综合排放标准			70	150	350
广东污水排放标准			60	100	400
北京地方标准			50	50	80/400
世界银行 (印刷行业)			50		
城镇污水处理厂污染物排放标准			10 (20)	30	50

(3) pH 值

根据常规的生物生命活动的要求，本标准订为 6~9，与 GB8978 一致。

(4) 色度

色度也是油墨企业应该予以关注的污染物，由于色料在产品配方中占有的比例很少，所以通常色度的指标不会很高，但由于有机颜料的逐步推行，色度有可能成为一个重要的污染因子，所以对该标准加以规定，色度选择参照 GB8978 中二级标准 80 作为现有企业标准，GB8978 的一级标准 50 作为新建企业的标准。

(4) NH₃-N

(5) ① 涵义

氨氮是指 NH₃ 和 NH₄⁺ 的总和；总氮是指总的有机氮与无机氮。

② 危害

氨氮是造成湖泊、海洋水体富营养化的主要污染物之一。在好氧条件下，水体的氨氮可在硝化菌的作用下转变为硝酸态氮；在无氧环境中，水中存在的硝酸盐亦可在微生物作用下还原为亚硝酸盐，乃至氮。水体中氨氮的硝化会消耗一定量溶解氧（1mg/L 的氨氮被硝化需消耗 4.57mg/L 溶解氧），因此氨氮含量高时会可能造成水体缺氧（硝化性缺氧）。鱼类对水中氨氮比较敏感，当氨氮含量高时会导致鱼类死亡。此外，水源水体的氨氮含量高时，将导致自来水管网的加氯量提高（折点加氯），同时形成的过量氯胺可能对人体健康有影响。

NH₃-N 的国内外标准如表 5.7 所示。虽然没有墨水的单独标准，但墨水生产过程中的确使用含 N 化合物，比如在水性油墨生产中，需要加入氢氧化铵、胺类化合物等作为添加剂，此外氨氮是一类重

要的水体富营养化物质，所以必须从严控制，因此现有企业的排放标准延续 GB8978 标准，新建企业则执行 GB8978 中一级标准。

表 5.7 国内外相关标准中氨氮的排放限值

标准			一级	二级	三级
德国油墨、清漆墨水排放标准	NH ₃ -N.				
国家污水综合排放标准	NH ₃ -N		15	50	--
城镇污水处理厂污染物排放标准	NH ₃ -N		5(8)/8(15)	25(30)	--
城镇污水处理厂污染物排放标准			15(20)	--	--
广东污水排放标准			10	40	--
上海污水综合排放标准			15	15	25
北京地方标准			5.0	10	15/--
日本（保护人体健康）标准	氨，铵化物、硝酸盐、亚硝酸盐	100			
日本（保护生活环境项目）标准	氮	120（最大），60（日均）			

(6) TOC

① 涵义

总有机碳是以有机物中碳的含量作为表征水体中有机物总量的综合性指标。

② 危害

总有机碳的来源、性质及危害基本同 CODCr。

③ 制定依据

对于一种稳定排放的废水来说，其 TOC 浓度与 CODCr 值存在一个良好的相关关系。从国内各城市 TOC 在线监测数据与 CODCr 比对结果分析，TOC/CODCr 比值约在 0.3 左右。因此，本标准中现有企业与 GB8978 中二级标准保持一致，即 30mg/L;新建企业则提高到 20mg/L,即与 GB8978 中一级标准一致。现有企业标准与北京、上海、广东地方标准二级标准分别为 20/30mg/L、30mg/L、30mg/L 基本是一致的。

(7) 石油类

石油类的污染在油墨生产企业中是比较普遍的，从配方上看，植物油和矿物油是油墨的重要连接料，常用的有桐油、亚麻油、蓖麻油、豆油等植物油和汽油、高沸点煤油、润滑油等矿物油，因此需要控制石油类。对现有企业仍沿用 GB8978 的 10mg/L,但对新建企业提高到 8mg/L。

(8) 动植物油

如前所述，植物油是油墨的重要连接料，需要控制该项目，这类指标与其它行业的动植物油没有区别，大部分企业也不检测，所以现有企业沿用目前 GB8978 中二级标准 15mg/L,而新建企业则按照目前的一级标准控制，即为 10mg/L，同时新建企业的控制标准与世界银行的控制标准也是一致的。

5.4.3 特征污染物

根据筛选，特征污染物有五项：苯、二甲苯、甲苯、乙苯、挥发酚，都是各方面监控比较成功的，因此现有源采用 GB8978 中二级标准，但新源执行一级标准。

(1) 苯系物

本标准中的苯系物包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯。此类污染物的毒性较大，经过驯化后可以生物降解，不属于难降解的物质。苯被 WHO 认为是致癌物，其他几种化合物在不同程度上都有三致作用，必须予以控制。有关毒性数据见表 5.8。

表 5.8 苯系物的毒理学性质

污染物	LD ₅₀ (mg/Kg)	水生基准 (μ g/L)	溶解度 (g/L)	COD(g/g)	BOD(g/g)	B/C	毒性
苯	3800	40	1.78	2.15~3.07	0.5	±	通过呼吸道和皮肤吸收中毒。致癌。
甲苯	2400/500	100	0.57	1.7~1.88	0~1.23	±	低毒
二甲苯	4300	100	0.13	3.17	0.98	0.309	低毒
乙苯	3500	435	0.14		1.73	+	低毒

② 制订依据

国内外相关排放标准如表 5.9 所示。

表 5.9 国内外相关标准中的苯系物限值 (mg/L)

标准		苯	甲苯	二甲苯	乙苯
我国污水综合排放标准	GB8978-1996	0.1/0.2/0.5	0.1/0.2/0.5	0.4/0.6/1.0	0.4/0.6/1.0
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB18918-2002	0.1	0.1	0.4	0.4
上海污水综合排放标准	DB31/199-1997	0.1/0.2/0.5	0.1/0.2/0.5	0.4/0.6/1.0	0.4/0.6/1.0
广东污水污染排放限值	DB44/26-2001	0.1/0.2/0.5	0.1/0.2/0.5	0.1/0.2/0.5	0.4/0.6/1.0
北京地方污水综合排放标准	DB11/307-2005	0.05/0.1/0.1/0.2	0.1/0.1/0.1/0.2	0.1/0.2/0.4/0.6	0.1/0.2/0.4/0.6
日本(保护人体健康)		0.1			
美国 2002 年饮用水标准	EPA-822-R-02-012	0.005	1	10	
我国饮用水标准	GB5749-85				
AMEG _{III}		1.52	0.96	1.72	
计算值(根据基准值的 2 倍)		0.08	0.2	0.2	0.87

根据表 5.9 可见，虽然苯已经被禁止人为加入，但还是在某些企业中可以测出，所以需要对本制定更为严格的标准，现有企业仍执行 GB8978 中二级标准要求 0.2mg/L，但新建企业则执行目前的一级标准，即 0.1mg/L。

甲苯的排放则良莠不齐，最低的为 0.010mg/L，最高的为 2.88mg/L，但多数能达到现行的 0.2mg/L 的标准。对新建企业仍维持在 0.2mg/L。

二甲苯和乙苯的现有企业排放标准按现行的 0.6mg/L 控制，对于新建企业则提高到按照一级标准控制，即 0.4mg/L。

(2) 挥发酚

挥发酚是指在酸性条件下，随水蒸气挥发的酚类化合物、包括苯酚、苯二酚、苯甲酚等酚类化合物，其含量以苯酚计。

目前国家综合污水排放标准对挥发酚类来说都是可以达到的，所以仍与目前国家综合排放标准一致。

5.4.4 单位产品基准排水量

制定单位产品基准排水量有利于总量控制，也可避免企业稀释排放。但根据调研，实际上油墨工业的工艺废水的产生量总体上是比较小的。目前在这方面的资料尚很少，由于油墨与涂料生产工艺基本上非常类似，所以参照涂料企业的数据试行。即溶剂性油墨执行 0.15t/t 产品、水性油墨执行 0.60 t/t 产品的标准。但该废水量不包括颜料生产的废水量，颜料等其他助剂的生产废水控制按照国家其他相关标准控制。

5.4.5 环境敏感区的标准

针对三河、三湖等地发生的水体富营养化事件，标准增加了环境敏感区的标准，环境敏感区内的现有企业和新建企业执行统一的控制标准。

对于环境敏感地区内的工业企业的排水按照从严控制的原则确定。从环境敏感地区的定义，来看，环境敏感区主要包括重点流域和湖泊、水库等封闭、半封闭水域等水容量比较差的地区。根据《关于发布《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）修改单的公告》（国家环境保护总局公告 2006 年 第 21 号）“城镇污水处理厂出水排入国家和省确定的重点流域及湖泊、水库等封闭、半封闭水域时，执行一级标准的 A 标准，排入 GB3838 地表水 III 类功能水域（划定的饮用水源保护区和游泳区除外）、GB3097 海水二类功能水域时，执行一级标准的 B 标准”。本着从严的原则，本标准规定的适用于环境敏感区的污水排放标准主要参照《城镇污水处理厂污染物排放标准》中一级 A 标准制定，即 pH 值、色度、悬浮物、生化需氧量、化学需氧量、氨氮、总磷、总氮、石油类、动植物油等选用一级 A 标准，总有机碳根据 COD 推算得到 15mg/L，挥发酚参照《上海市污水综合排放标准》中黄浦江上游水源保护地标准，其余均参照《城镇污水处理厂污染物排放标准》中相应标准确定。具体如表 5.10。

表 5.10 环境敏感地区现有和新建企业水污染物排放限值

序号	污染物	单位	排放限值	污染物排放监控位置
1	六价铬 (按 Cr ⁶⁺ 计)	mg/L	0.05	车间或生产装置排放口
2	总铬 (按 Cr 计)	mg/L	0.1	车间或生产装置排放口
3	总汞 (按 Hg 计)	mg/L	0.001	车间或生产装置排放口
4	烷基汞 (按 Hg 计)	mg/L	不得检出	车间或生产装置排放口
5	总铅 (按 Pb 计)	mg/L	0.1	车间或生产装置排放口
6	总镉 (按 Cd 计)	mg/L	0.01	车间或生产装置排放口
7	pH	无量纲	6~9	常规污水处理设施排放口
8	色度	稀释倍数	30	常规污水处理设施排放口
9	悬浮物 (SS)	mg/L	20	常规污水处理设施排放口
10	生化需氧量 (BOD ₅)	mg/L	10	常规污水处理设施排放口
11	化学需氧量 (COD _{Cr})	mg/L	50	常规污水处理设施排放口
12	氨氮 (以N计)	mg/L	5	常规污水处理设施排放口
13	总氮 (以N计)	mg/L	15	常规污水处理设施排放口
14	总磷 (以 P计)	mg/L	0.5	常规污水处理设施排放口
15	总有机碳 (TOC)	mg/L	15	常规污水处理设施排放口
16	石油类	mg/L	1.0	常规污水处理设施排放口
17	动植物油	mg/L	1.0	常规污水处理设施排放口
18	挥发性酚	mg/L	0.2	常规污水处理设施排放口
19	甲苯	mg/L	0.1	常规污水处理设施排放口
20	苯	mg/L	0.1	常规污水处理设施排放口
21	二甲苯	mg/L	0.4	常规污水处理设施排放口
22	乙苯	mg/L	0.4	常规污水处理设施排放口

5.5 大气污染物排放限值的确定

对 GB16297-1996 已规定的项目, 现有污染源在本标准实施后 3 年内仍执行与 GB16297-1996 中表 2 的规定一致的限值, 过渡期后实施较严格的新污染源排放标准; 对新污染源实施较严格的新污染源排放标准, 对颗粒物、苯、甲苯、二甲苯等污染物排放限值予以加严。

本标准新增了乙苯、VOCs 等 2 项污染物的有组织排放浓度限值、排放速率限值。

由于大气污染物排放浓度的实测数据较缺乏, 因此主要通过国内外相关标准的比较分析, 以及废气处理技术调研等方法来确定标准值。

5.5.1 颗粒物

① 性质与危害

颗粒物是目前我国最主要的大气污染物之一。颗粒物可对环境和人体健康造成广泛的危害, 它可

以使能见度下降,通常大于 $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,能见度开始下降; $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,阳光中的紫外线将减少 7.5%。颗粒物能通过固有的腐蚀性,或吸附在其表面的腐蚀性化学物质的作用,产生直接的化学破坏;它还可以对人体产生直接的刺激作用或间接的刺激、三致作用;此外,作为大气光化学污染的一个重要媒介,它还能够影响酸雨、大气光化学烟雾、酸沉降、气溶胶污染等大气污染的形成。国外已经从规定 TSP 到 PM10 到 PM2.5,规定的颗粒物的粒径越来越小。

② 排放浓度限值制定依据

国内外的相关标准如表 5.11 所示。

表 5.11 国内外相关标准的颗粒物排放浓度(mg/Nm^3)

国家	颗粒物排放浓度	备注
韩国	300	TSP, 所有工业
马来西亚	400	TSP 所有工业
澳大利亚	250	TSP, 所有工业
法国	350~500	TSP 所有工业
新加坡	100	一切贸易、生产、加工过程
德国 (1972, 2002)	150 (<0.5Kg/h) 50(>0.5Kg/h)	TA-Luft
我国	120	TSP, 除了碳黑尘、染料尘、玻璃棉尘、石英粉尘、矿渣棉尘外

油墨应用的黑色颜料几乎全部是炭黑,所以油墨生产工艺中有可能有由炭黑尘排出,所以对该类尘进行严格控制,而对普通尘则现有企业执行 $120\text{mg}/\text{m}^3$.新建污染源适当加严。

我国自 1992 年起就以最佳实用技术的形式推荐了除尘装置,最近的有 MW 脉动微震袋式除尘技术 (99-B-008, 海宁洁华集团有限公司) 等。据调研,脉冲式袋式除尘器的除尘效率一般大于 99.5%,可以满足达标的要求。

③ 排放速率限值制定依据

根据计算,本标准规定排放速率限值见表 5.12。

表 5.12 颗粒物的控制标准

序号	污染物	适用工艺	最高允许排放浓度 (mg/Nm^3)	最高允许排放速率	
				烟囱高度(m)	标准值 (kg/h)
1	颗粒物	含有碳黑尘	18	≥ 15	0.51
		普通无机尘	100	≥ 15	3.0

5.5.2 苯系物

① 性质与毒性

苯为无色透明液体,有强烈芳香味;不溶于水,溶于醇、醚、丙酮等大多数有机溶剂;属中等毒类, LD_{50} : 3306mg/kg (大鼠经口), LC_{50} : 10000ppm 7 小时 (大鼠吸入);高浓度苯对中枢神经系统有麻醉作用,引起急性中毒,还对造血系统会造成损害,引起慢性中毒;国际癌症研究中心 (IARC) 已确认为致癌物。

甲苯为无色透明液体，有类似苯的芳香气味；不溶于水，可混溶于苯、醇、醚等多种有机溶剂；属低等毒类，LD₅₀: 1000mg/kg（大鼠经口）12124 mg/kg（兔经皮），LC₅₀: 5320ppm 8 小时（小鼠吸入）；对皮肤、粘膜有刺激作用，对中枢神经系统有麻醉作用。

乙苯为无色气体，有芳香气味。不溶于水，可混溶于醇、醚等多数有机溶剂。属低毒类 LD₅₀: 3500mg/kg（大鼠经口），LC₅₀: 17800 mg/kg（兔经皮）。健康危害：其蒸汽和烟雾对眼睛、粘膜、呼吸道和皮肤有刺激作用。

对、间、邻位二甲苯性质相似，混合二甲苯为无色透明的液体，有类似甲苯的气味；通过吸入、食入、经皮吸收产生影响，二甲苯对眼睛及上呼吸道有刺激作用，高浓度对中枢神经有麻醉作用，短时吸入较高浓度本品可出现眼及上呼吸道刺激症状，眼结膜及咽部充血、头晕、头痛、恶心、胸闷、四肢无力，重者可有躁动、抽搐或昏迷，有的有癔病样发作，长期接触有神经衰弱综合症，女工有月经异常，工人常发生皮肤干燥、皮炎，LD₅₀（大鼠经口）5000mg/Kg，LC₅₀（大鼠吸入）19747mg/m³，4 小时，大鼠经口最低中毒剂量（TDL₀）：19 mg/m³。

②排放浓度限值的制订依据

苯类化合物中苯的车间卫生标准最严格，而甲苯、二甲苯基本相当。我国规定了苯、二甲苯的居住区卫生标准，分别为 2.4 mg/m³、0.3 mg/m³；因为苯列为致癌物质，所以德国的标准为 5mg/m³，日本为 50~100 mg/m³，韩国对苯系物的总量控制为 200ppm，世界银行对苯为 5mg/m³，而对其他物质为 80 mg/m³，广东的总量控制为 150 mg/m³。GB16297 中表 2 规定苯、甲苯、二甲苯的二级排放限值分别为 12 mg/m³、40 mg/m³、70 mg/m³。

苯系物有机废气治理技术，主要有活性炭吸附法、催化燃烧法、液体吸收法。一般活性炭吸附效率通常可达 90%以上。催化燃烧法是我国 80 年代开发的净化有机废气的新技术，净化效率大于 90%，适用于处理高温（100℃以上）高浓度（1000mg/m³以上）有机废气。活性炭纤维吸附法是我国 90 年代开发的净化装置，用活性炭纤维作吸附介质，采用电脑进行自动控制，该装置的净化效率可达 95%以上，国家推荐的最佳实用技术有：①高邮环保设备厂生产的催化燃烧装置，净化效率为 97%以上。②宜兴南方环保设备厂生产的 HX-2Z 型活性炭纤维吸附装置，净化效率为 95%以上。新建企业应该采用这些推荐技术，以减少污染物的排放。所以总体上讲，含苯化合物的处理工艺还是比较成熟稳定的。对于油墨工业企业，苯是不允许认为加入的，所以新建企业按照德国 TA-Luft 中规定的致癌物质来控制，排放速率也按照该规范中的 0.025Kg/h 控制。综合比较，甲苯排放浓度订为 30 mg/m³，二甲苯排放浓度为 40 mg/m³，略有提高。乙苯的监测比较少，但其毒性与二甲苯基本相当，所以与二甲苯保持一致。对于现有企业则与目前 GB16297 中的规定保持一致。新建企业的排放速率也适当调整。如表 5.13 所示。

表 5.13 新建企业的大气污染物排放限值

序号	污染物	适用范围	最高允许排放浓度 (mg/Nm ³)	最高允许排放速率	
				烟囱高度(m)	标准值 (kg/h)
1	苯	所有企业	5	≥15	0.025
2	甲苯	所有企业	30	≥15	1.0
3	二甲苯	所有企业	40	≥15	1.0

4	乙苯	所有企业	40	≥15	1.0
---	----	------	----	-----	-----

5.5.3 VOCs 的控制

① VOCs的涵义

美国和欧盟对 VOCs 的定义是不同的。美国环保局（EPA）对挥发性有机物（VOCs）的定义主要从对臭氧有贡献的角度划分。欧盟对 VOCs 的定义是指 20℃下蒸汽压超过 10KPa 的有机化合物。但单纯从蒸汽压定义上看属于欧盟中规定的 VOCs，不一定属于美国规定的定义的 VOCs，因此本标准中规定，凡是 25℃时饱和蒸汽压在 0.1mmHg 以上的有机污染物，均属于 VOCs，即乙醇和丙酮也包括在内。

② 性质与危害

VOCs 的毒性是由所包含的单体污染物的毒性决定的。一般可引起中枢神经的麻醉作用，对皮肤黏膜也具有一定刺激作用，严重的可引起湿疹。VOCs 的危害还在于它们是大气光化学烟雾、大气气溶胶（能见度）等大气污染现象的前体污染物，是影响城市大气环境质量的重要污染物。

③ 标准制定依据

由于油墨工业企业采用的溶剂种类很多，虽然本标准已对主要有毒有害或敏感的污染物作具体规定，但仍难以将各种有毒有害的有机污染物都通过单独设定限值来控制，为控制有毒有害空气污染物的排放，需要设置综合性指标 VOCs 来控制。

欧盟则在《在某些工业活动中使用溶剂排放的 VOCs 的限值指令》（Council Directive On the limitation of emission of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations 1999/13/EC）中对油墨及其他涂料相关生产过程中的排放限值如表 5.14。

表 5.14 国外对涂料、油墨生产过程中 VOCs 的排放限值

类别	类型	溶剂消耗量(t)	废气中排放限值 (mg/m ³)	无组织排放限值 (占溶剂使用量的百分比)		总排放限值	
				新源	现源	新源	现源
欧盟	涂料、清漆、墨水等生产	100-1000	150	5	5	5%	5%
		>1000	150	3	3	3%	3%
	卤代 VOCs(在 R40 的毒性范围内)		20				
德国 TA-Luft			100				
世界银行	印刷		20				
我国 GB16297			120(NMHC)				

从表 5.14 中可见，VOCs 的排放限值变化比较大。而且与溶剂使用量有关。由表 5.14 中可见，欧盟中对墨水的 VOC 排放一般控制在 150mg/m³。根据对油墨行业不同类型油墨生产企业的调查，选择了 3 家具有行业代表性的典型企业进行监测，监测对象的特征如表 5.15。监测结果如表 5.16 和表 5.17、图 5-1。从表 5.16、表 5.17 和图 5-1 可见，苯系物、乙酸乙酯、异丙醇等是排放比较大的有机物。A 企业的厂界外最大的 VOCs 浓度是 1.1mg/m³；高性能油墨排放的 VOCs 约为 10mg/m³。可见油墨工业 VOCs

排放并不是很大，因此现有企业选择 GB16297 二级标准一致，新建企业按照削减 20% 计算。但对水性油墨提高要求。

表 5.15 监测对象

企业编号	产品	生产规模
A 企业（胶印油墨生产）	快干单张胶印油墨、高速热固轮转胶印油墨	年产 1000 吨
B 企业（高机能性油墨生产）	高机能性油墨	年产 6000 吨
C 企业（色墨生产）	色墨	年产 2000 吨

表 5.16 油墨生产检出的 VOCs

序号	检出项目	行业检出类别			序号	检出项目	行业检出类别		
1	丙酮	△			7	甲苯	△	○	□
2	丙烯	△			8	乙苯	△		
3	异丙醇	△			9	二甲苯	△		□
4	甲基乙基酮	△	○		10	庚烷	△		
5	乙酸乙酯	△	○	□	11	4-乙基甲苯	△		
6	苯	△		□	12	1,2,4-三甲苯	△		

注：△：胶印油墨；○：高机能性油墨；□：色墨

表 5.17 厂界下风主要 VOCs 浓度

	监测点位置	监测项目	监测值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
胶印油墨生产企业	厂界下风向 3 个测点	苯	9.8~13.9
		甲苯	33.5~44.6
		二甲苯	13.1~47.4
		丙烯	1.4~4.5
		丙酮	9.5~331.6
		异丙醇	107.6~589.7
		甲基乙基酮	5.5~10.9
		乙酸乙酯	2.4~14.0
		庚烷	6.0
		乙苯	7.8~27.0
		4-乙基甲苯	2.1
		1,2,4-三甲苯	5.4
色墨生产企业	下风向边界上 1	乙酸乙酯	16.0
		苯	4.5
		甲苯	8.4
		二甲苯	2.5
	下风向边界上 2	乙酸乙酯	7.6
	苯	3.6	

		甲苯	6.9
		二甲苯	2.8
	下风向边界上 3	乙酸乙酯	10.0
		苯	3.5
		甲苯	5.9
		二甲苯	0.8

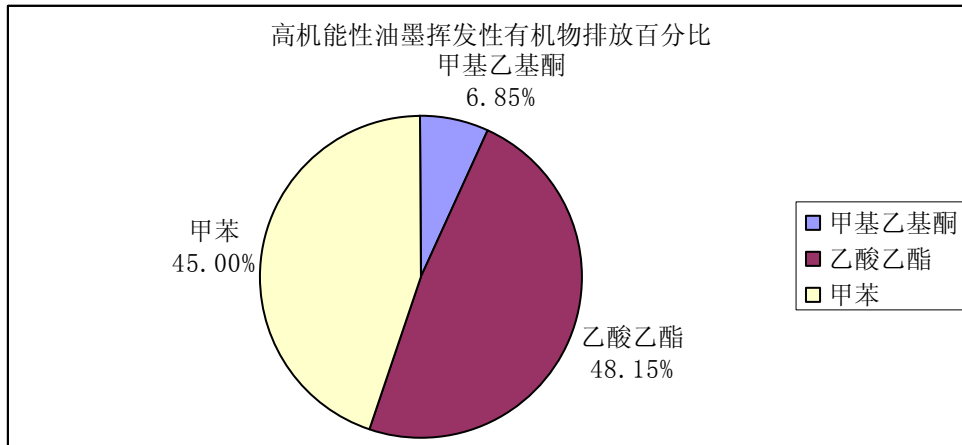


图 5-1 高机能性油墨挥发性有机物排放百分比

5.5.4 总量控制指标

标准规定了单位产品最高允许排放 VOCs、颗粒物的负荷。由于废气方面几乎没有检测，尤其是 VOCs。美国估算的油墨工业排放污染物普通油墨类为 60Kg/t 产品，油类油墨为 20 Kg/t 产品，人造油类为 75Kg/t 产品，醇酸树脂类 80Kg/t 产品，与欧盟的规定 3%、5%相比，美国的比较宽松，因此本着循序渐进的原则，暂时将单位产品 VOC 排放量定为 50Kg/t 产品。

5.6 技术管理规定的说明

根据实际调研，油墨生产企业废气污染的最大来源在于无组织排放。根据现场观察、调研，无组织排放最大的是调配过程、投料过程中敞口所致；而且储罐呼吸气排放也是涂料工业中一个重要的但被忽视的污染源。不过由于油墨企业使用大量溶剂所致，实施全车间封闭操作是不符合安全管理规定的。因此标准提出了一些技术规定，尽量减少涂料工业的无组织排放。

技术规定主要根据现场观察，借鉴美国涂料企业相关排放标准制定。具体如表 5.18A 所示。技术规定仅对新建企业做出了规定，现有企业 3 年后执行。在过渡期内，现有企业的无组织排放仍沿用 GB16297 中的无组织排放监控限值的规定，其中 VOCs 与 NMHC 在实际控制内容上虽然存在差异，但基本相当，所以标准暂参照 NMHC 标准，具体如表 5.18B 所示。

表 5.18A 关于油墨工业废气排放的技术规定(新建企业)

新建企业	工艺过程	工艺中所有 VOCs 易散发的设备、容器等须加盖，并保证容器含有 VOCs 时候应维持密闭（加料、检测除外），或设置移动式吸风抽风收集系统或其他等效装置，保证大气污染物应由密闭排气（通风）系统导入污染控制设备，净化处理至符合排放限值后排放。
	储运环节	有机溶剂宜储存在密封容器中。在转移有机溶剂及清洗设备过程中，应尽可能减少 VOCs 排放。
		颗粒料、粉料的加工（如破碎、混合等）、输送、装卸、储存过程应当密闭或采取其它等效措施。
		对于储罐体积大于 27.5m ³ 的储存物料的有机液体储罐，应符合以下规定之一：①采用高效密封方式的浮顶罐；②采用固定顶罐，应安装收集排气系统，排气至污染控制设备，净化后 VOCs 排放浓度小于 100mg / m ³ 或净化效率达 90% 以上；③其它等效措施（如合理设计的蒸汽平衡系统）。
	对于有机溶剂输送时，应该设置合理的蒸汽平衡系统，避免无组织散发。	
试验室废气	应该设置收集排气系统，进入废气处理系统，达到标准限值后再排放。	
泄漏检查制度	对于溶剂使用工序中易泄漏的阀门、法兰等设施应建立定期检查制度，并记录存档。	

表 5.18B 关于油墨工业废气排放的技术规定（现有企业过渡期内）

序号	污染物	无组织排放限值*3
1	颗粒物（碳黑尘）	肉眼不可见
2	颗粒物（不含碳黑尘）	1.0
3	苯	0.4
4	甲苯	2.4
5	二甲苯	1.2
7	乙苯	2.0
8	挥发性有机物（VOCs，不含卤素）	4.0
9	挥发性有机物（VOCs，含卤素）	
污染物排放监控位置	*1：监控位置设置在污染物净化设施排放口 *2：监控位置设置在污染物净化设施排放口 *3：监控位置设置在厂界	

5.7 总量控制方面的技术管理规定

（1）为了推动和贯彻总量控制，新建企业应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，并与监控中心联网。各地现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求由省级环境保护行政主管部门规定。

（2）关于企业的基准排水量中企业产品产量的核定，以法定报表为依据。

（3）关于排水量，则指在生产过程中直接用于工艺生产的水的排放量，不包括间接冷却水、厂区锅炉、电站排水。

5.8 污染物监测要求的说明

5.8.1 水污染物排放监测要求

因为国家对排污口的设置、样品采集、样品采集频次、保存和管理都有专门的规定，所以在标准中仅仅强调了需要参照 GB 12998、HJ/T 91、GB 12999 中的要求。

根据《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》，为了促进排放总量的削减，特别强调了以下的要求：

(1) 总排口应设置污水水量计量装置，并宜设污水比例采样器和 pH 值、TOC（或 COD_{cr}）在线监测设备，监测数据应即时输送给当地环境保护部门。

(2) 排污单位如有污水处理设施并能正常运转使污水能稳定排放，则污染物排放曲线比较平稳，监督监测可以采瞬时样；对于排放曲线有明显变化的不稳定排放污水，要根据曲线情况分时间单元采样，再组成混合样品。正常情况下，混合样品的单元采样不得少于两次。如排放污水的流量、浓度甚至组分都有明显变化，则在各单元采样时的采样量应与当时的污水流量成比例，以使混合样品更有代表性。

(3) 对企业污染物排放情况进行监督性监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

(4) 混合废水排放标准的确定。由于本标准规定的油墨废水排放限于溶剂型油墨和水性油墨的生产废水排放，不包括其它树脂等生产废水的排放，因此各种类油墨废水排放性质基本一致，所以混合废水采用统一的标准，不再另行计算确定。

(5) 分析方法

本标准所列大部分控制污染物的分析方法，国家及行业均已颁布相应的标准，详见表 5.19。

表 5.19 水污染排放控制项目的分析方法

序号	污染物	分析方法	方法来源
1	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB7466
2	总铬	高锰酸钾氧化—二苯碳酰二肼分光光度法	GB11894
3	总铅	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	GB7485
4	总汞	冷原子吸收分光光度法	GB7468
5	烷基汞	气相色谱法	GB/T 14204
6	总镉	ICP-MS 原子吸收分光光度法	HJ/T 64.1~64.2 GB7475
7	pH	玻璃电极法	GB6920
8	色度	稀释倍数法	GB11903
9	悬浮物	重量法	GB11901
10	BOD ₅	稀释与接种法	GB7488
11	COD _{cr}	重铬酸钾法	GB11914
12	石油类	红外光度法	GB/T 16488
13	动植物油	红外光度法	GB/T 16488
14	氨氮(NH ₃ -N)	蒸馏和滴定法	GB7487
15	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB11893
16	总氮	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解分光光度法	GB11894
		水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T199
17	甲苯	气相色谱法	GB 11890
18	苯	气相色谱法	GB 11890
19	二甲苯	气相色谱法	GB 11890
20	乙苯	气相色谱法	GB 11890
21	挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	GB7490
22	总有机碳(TOC)	非色散红外线吸收法 燃烧氧化—非分散性红外吸收法	GB 13193 HJ/T 71

5.8.2 大气污染物排放监测要求

- (1) 采样点的设置与采样方法按 GB/T16157 执行。
- (2) 采样时间和频次、排气量的测定、监测工况要求，按GB16297中规定执行。
- (3) 本标准采用的分析方法按表 5.20 中分析方法执行。

表 5.20 大气污染物排放项目分析方法

序号	污染物	分析方法	方法来源
1	苯	活性炭吸附二硫化碳解吸气相色谱法	附录 A
2	甲苯	活性炭吸附二硫化碳解吸气相色谱法	GB/T 14677-1993
3	二甲苯	活性炭吸附二硫化碳解吸气相色谱法	GB/T 14677-1993
4	乙苯	活性炭吸附二硫化碳解吸气相色谱法	附录 A
5	颗粒物	重量法	GB/T 16157
6	挥发性有机物 (VOCs)	固体吸附-热脱附气相色谱-质谱法	见附录 B

其中附录 A 方法来自《空气和废气监测分析方法（第四版）》（中国环境科学出版社，2003 年）中标准。

5.9 标准实施与监督的说明

- (1) 由于我国县以下人民政府尚未设置环境保护行政主管部门。因而，本标准6.1条规定本标准由县级及其以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。
- (2) 根据我国的环境标准体系，省、自治区和直辖市人民政府有权采纳和实施严于国家标准的地方标准，并优先于国家标准的执行。为此，本标准规定省、自治区、直辖市可采纳和实施严于本标准的地方标准。
- (3) 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。各级环保部门在对企业进行监督性检查时，可以现场即时采样或监测的结果，作为判定排污行为是否符合排放标准以及实施相关环境保护管理措施的依据。
- (4) 对现有和新建企业执行环境敏感地区污染物排放浓度限值的地域范围、时间，由省级人民政府规定。

6 与国家有关法规和环保标准的关系

6.1 与国家有关法规的关系

6.1.1 与法律的关系

本标准是依据《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国水污染防治法》等环境保护法律相关条款的规定(详见本编制说明的1.5节)制定的。本标准还是由国家环保总局组织制订、审批、发布的强制性国家标准。因而,本标准既是上述环境保护法律的组成部分,又是环境执法必不可少的依据。

6.1.2 与行政法规的关系

环境保护行政法规通常是指国务院以国务院令发布的有关环境保护的管理条例、实施细则等。例如:国务院2000年284号令颁布的《中华人民共和国水污染防治法实施细则》等,对油墨工业企业进行监管时,鉴别其废气和污水的污染物排放,是否符合环境保护行政法规要求的依据。

6.1.3 与部门规章的关系

环境保护部门规章是指国家环保总局以国家环保总局令或文件颁布的规定、管理办法等。例如:1987年颁布的《建设项目环境保护设计规定》、2003年颁布的《排污费征收管理办法》、2006年颁布的《国家环境保护局国家环境标准制(修)订管理办法》等。可见,本标准是环境保护行政主管部门对油墨工业企业执行环境保护部门规章的重要依据。

6.1.4 与国家环境保护政策的关系

国家环境保护政策是国家为实现一定历史时期环境保护的路线和任务所规定的行为准则。通常出现在国家的规则(计划)和国务院发布的文件之中。例如,2006年3月发布的《国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》、2006年12月国务院下发的《关于落实科学发展观加强环境保护的决定》等。本标准的编制,必须全面贯彻国家环境保护政策提出的与油墨工业企业相关的各项规定和要求。

6.2 与现行国家环境保护标准的关系

现行国家环境保护标准可分为环境质量标准、污染物排放标准、环境监测方法标准、环境标准样品标准和环境基础标准。本标准属污染物排放标准,它是根据环境质量标准,以及适用的污染控制技术并考虑经济承受能力,对油墨工业企业污染源进行控制的标准。而环境监测方法标准、环境标准样品标准和环境基础标准中有关标准的有关条款已被本标准引用并成为本标准的条款。

6.3 与现行污染物排放标准的对比

6.3.1 水污染物排放标准

本标准中新建污染源的排放标准与国家污水综合排放标准、主要地方污染物排放标准的宽严进行了比较。

(1) 有毒污染物

与现行标准相比（如图 6-1、表 5-1 所示），有毒污染物所控制的 4 项指标（六价铬、总铬、总铅、总汞）严于目前现行国家综合排放标准，2 项与目前标准保持一致（总镉、烷基汞）。

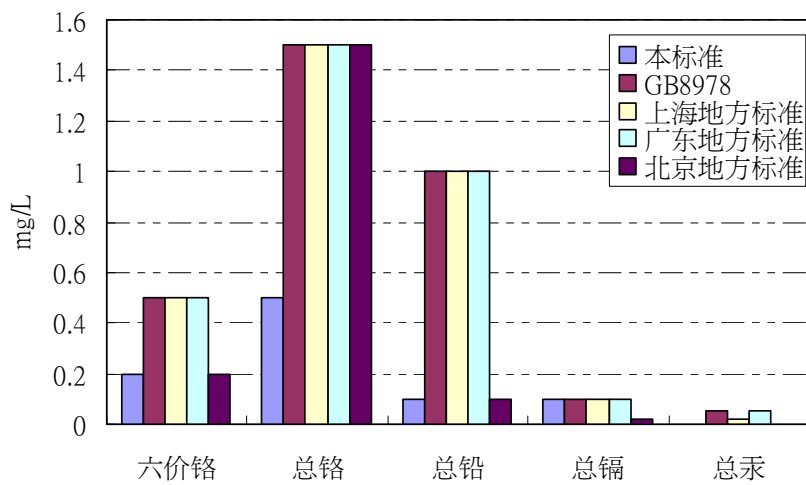


图 6-1 一般地区有毒污染物控制标准与现行国家、地方综合标准的比较

从图 6-1 可见，本标准除了在总镉的指标要求宽松于北京地方标准外，其余均严于或与地方标准相当。

(2) 常规污染物

新建企业常规污染物排放标准与现行标准的比较如图 6-2 所示。

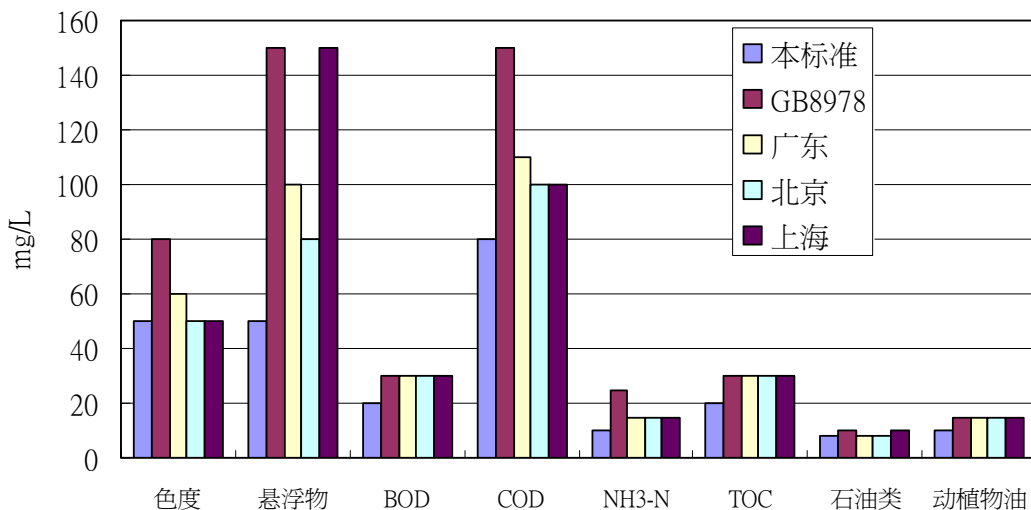


图 6-2 一般地区新建企业常规污染物排放标准与现行综合排放标准的比较

从图 6-2 可见，本标准规定的标准值均严格于目前国家污水综合排放标准，均不宽松于地方污水综合排放标准，因此项目总体上偏严格的。

加严项目 8 项：COD、BOD、SS、NH₃-N、石油类、动植物油、色度、TOC

保持一致 1 项：pH

(3) 行业特征污染物

行业特征污染物与现行标准的宽严比较如图 6-3 和表 6-1 所示。

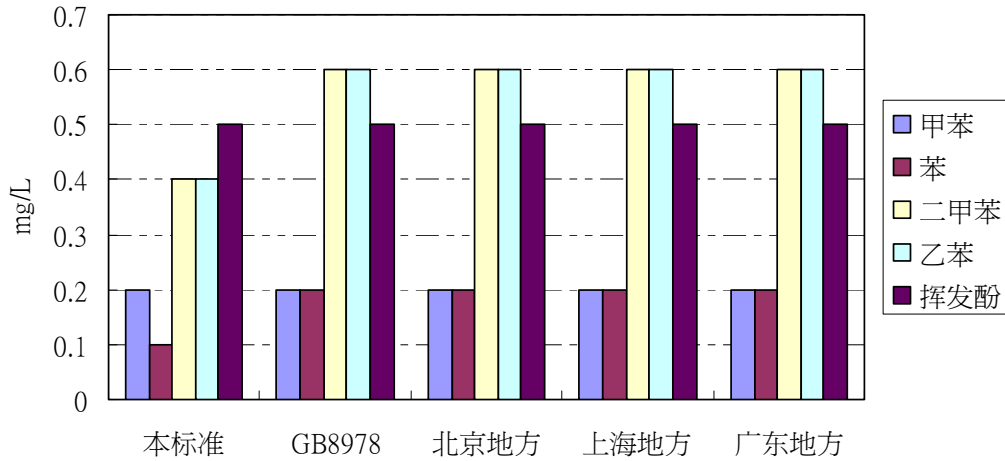


图 6-3 行业特征污染物与现行综合标准的比较

表 6-1 一般地区行业特征污染物与现行标准的比较 (mg/L)

	本标准	GB8978	北京地方	上海地方	广东地方
甲苯	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
苯	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
二甲苯	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6
乙苯	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6
挥发酚	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

从表 6-1 和图 6-3 可见，与国家污水综合排放标准、地方标准相比，苯、二甲苯、乙苯都予以了加严。甲苯、挥发酚保持一致。

(4) 环境敏感区标准宽严比较

有毒污染物的比较见图 6-4，常规污染物的比较见图 6-5，行业特征污染物的比较见图 6-6。

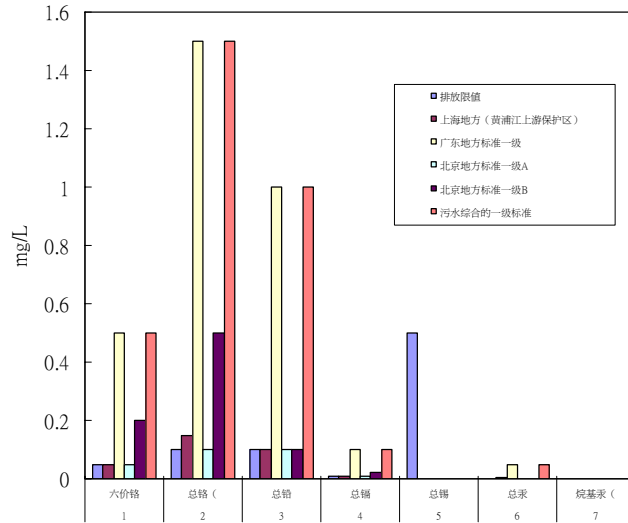


图 6-4 环境敏感区有毒污染物的宽严比较

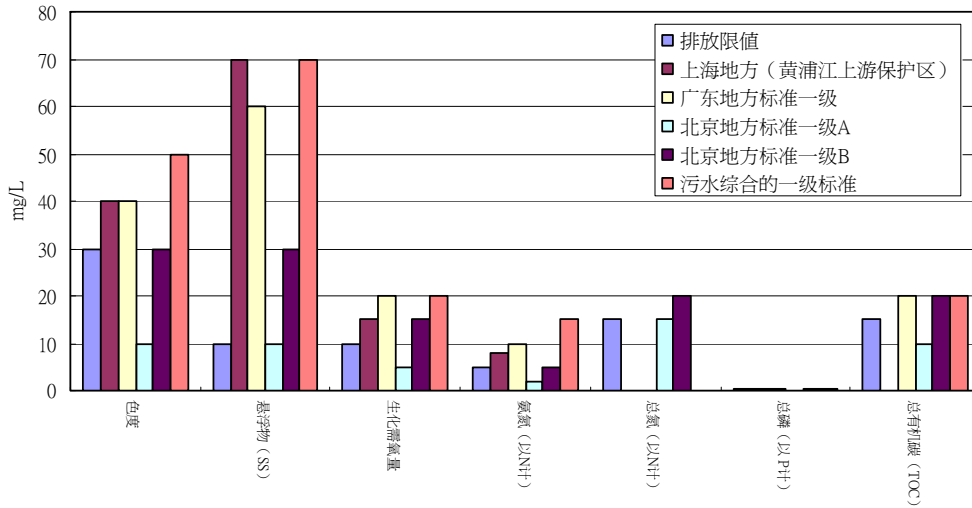


图 6-5 环境敏感区常规污染物的宽严比较

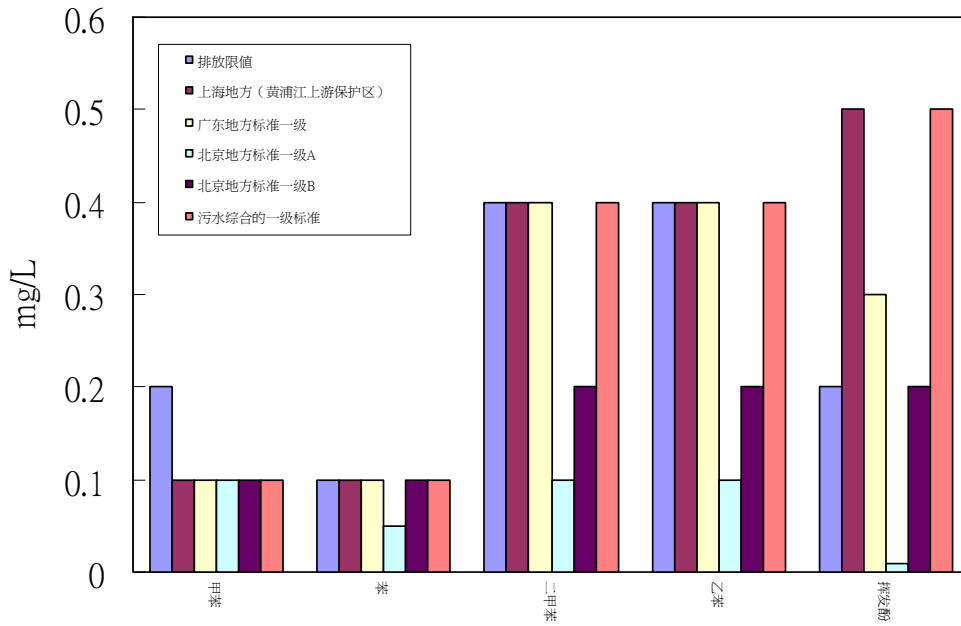


图 6-6 环境敏感区行业特征污染物的宽严比较

表 6-2 环境敏感区水污染物排放标准宽严比较

序号	污染物	排放限值	上海地方(黄浦江上游保护区)	广东地方标准一级	北京地方标准一级 A	北京地方标准一级 B	污水综合的一级标准
1	六价铬	0.05	0.05	0.5	0.05	0.2	0.5
2	总铬 (0.1	0.15	1.5	0.1	0.5	1.5
3	总铅	0.1	0.1	1	0.1	0.1	1
4	总镉	0.01	0.01	0.1	0.01	0.02	0.1
5	总汞	0.001	0.005	0.05	0.001	0.002	0.05
6	烷基汞 (0	0	0	0	0	0
7	色度	30	40	40	10	30	50
8	悬浮物 (SS)	10	70	60	10	30	70
9	生化需氧量 (BOD ₅)	10	15	20	5	15	20
10	化学需氧量 (COD _{Cr})	50	60	40	15	50	60
11	氨氮 (以 N 计)	5	8	10	2	5	15
12	总氮 (以 N 计)	15			15	20	
13	总磷 (以 P 计)	0.5	0.2	0.5	0.1	0.5	0.5
14	总有机碳 (TOC)	15		20	10	20	20
15	石油类	1	3	5	0.3	2	5
16	动植物油	1	5	10	1	5	10
17	甲苯	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
18	苯	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1
20	二甲苯	0.4	0.4	0.4	0.1	0.2	0.4

21	乙苯	0.4	0.4	0.4	0.1	0.2	0.4
22	挥发酚	0.2	0.5	0.3	0.01	0.2	0.5

从图 6-4、图 6-5、图 6-6 中可见，环境敏感区的各项指标均高于污水综合排放标准的一级标准。与上海、广东、北京等地方标准的最严格的标准对比，大部分与各地方最严格的标准基本保持一致，除了几个指标之外。

6.3.2 大气污染物排放标准

大气污染物与现行标准的对比如表 6.3、表 6.4 所示。

表 6.3 大气污染物排放浓度与国内现行标准的比较

	污染物	适用范围	本标准	GB16297
1	苯	一切企业	5	12
2	甲苯	一切企业	40	40
3	二甲苯	一切企业	40	70
4	乙苯	一切企业	40	
5	颗粒物	炭黑尘	18	18
		普通无机尘	100	120
6	VOCs(不含卤化物)	溶剂性油墨	100	120 (NMHC)
		水性油墨	80	
7	VOCs(含卤化物)	一切企业	20	

表 6.4 大气污染物排放速率与国内现行标准的比较

序号	污染物	适用工艺	本标准		GB16297 (H=15)
			烟囱高度(m)	标准值(kg/h)	标准值(kg/h)
1	苯	一切企业	≥15	0.2	0.50
2	甲苯	一切企业	≥15	0.5	3.1
3	二甲苯	一切企业	≥15	1.0	1.0
4	乙苯	一切企业	≥15	1.0	
5	颗粒物	炭黑尘	≥15	0.51	0.51
		普通无机尘	≥15	3.0	3.5
6	挥发性有机物 (VOCs)(不含卤化物)	溶剂性油墨	≥15	1.0	10(NMHC)
		水性油墨	≥15	1.0	
7	挥发性有机物 (VOCs)(含卤化物)	一切企业	≥15	0.4	

*: 恶臭污染物排放标准

从表 6.3 和表 6.4 可见，本标准规定的排放浓度和排放速率不宽松于目前的标准。

6.4 与国外污染物排放标准比较

6.4.1 水污染物排放控制标准比较

(1) 有毒污染物

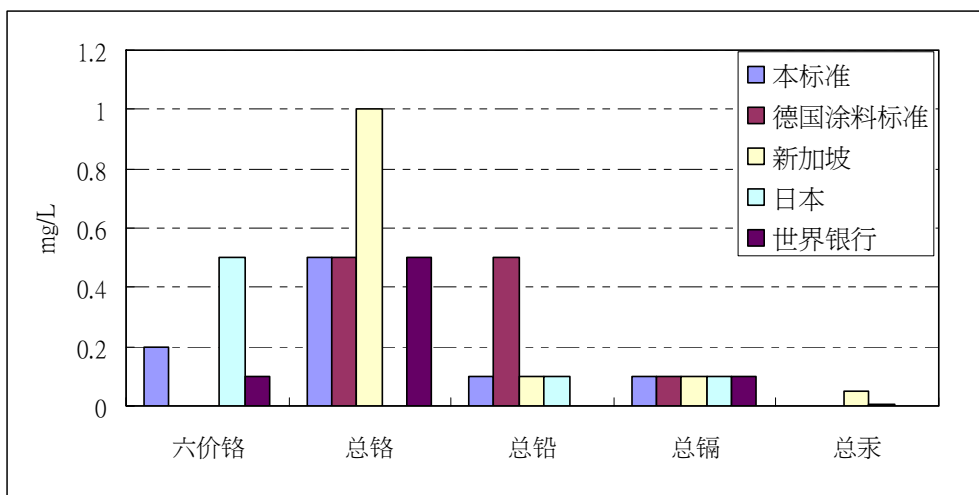


图 6-7 有毒污染物与国外标准的比较

从图 6-7 中可见，本标准规定的有毒污染物标准值总体上与国际上先进的控制水平相当，除了六价铬外，其余指标都比国外标准略严一些。

(2) 常规污染物

常规污染物的控制标准与国外相关标准的比较如表 6.5 所示。

表 6.5 常规污染物的控制标准与国外相关标准的比较

序号	污染物	适用范围	单位	排放限值	德国涂料	日本	新加坡	世界银行
1	pH	一切企业	无量纲	6~9			6-9	6.5-10
2	色度	一切企业	稀释倍数	50				
3	悬浮物 (SS)	一切企业	mg/L	50		150	50	50
4	生化需氧量 (BOD ₅)	一切企业	mg/L	20	20	120	50	30
5	化学需氧量 (COD _{cr})	一切企业	mg/L	100	120	120	100	150
6	氨氮 (以N) 计	一切企业	mg/L	10				
7	总有机碳 (TOC)	一切企业	mg/L	20				
8	石油类	一切企业	mg/L	8				
9	动植物油	一切企业	mg/L	10			10	10
10	甲苯	一切企业	mg/L	0.1				
11	苯	一切企业	mg/L	0.1		0.1		
12	二甲苯	一切企业	mg/L	0.4				
13	乙苯	一切企业	mg/L	0.4				
14	挥发酚	一切企业	mg/L	0.5			0.2	

		一切企业						
--	--	------	--	--	--	--	--	--

从表 6.5 中可见，本标准的控制项目总体上不宽松于国外标准，BOD、COD、SS 严格于国外标准。

6.4.2 大气污染物排放控制标准比较

各项大气污染物排放控制标准与欧盟、德国的比较如表 6.6 所示。

表 6.6 大气污染物排放控制标准与国外标准的比较（新建企业）

序号	污染物	适用工艺	最高允许排放浓度 (mg/Nm ³)	最高允许排放速率		德国 TA-Luft mg/m ³ (Kg/h)	世界银行	欧盟
				烟囱高度 (m)	标准值 (kg/h)			
1	苯		5	≥15	0.025	5(0.025)		
2	甲苯		30	≥15	0.5	100(2.0)		
3	二甲苯		40	≥15	1.0	100(2.0)		
4	乙苯		40	≥15	1.0	100(2.0)		
5	颗粒物	炭黑尘	18	≥15	0.51			
		普通无机尘	100	≥15	3.0			
6	挥发性有机物 (VOCs) (不含有卤素化合物)	溶剂性油墨	100	≥15	1.0		20	150
		水性油墨	80	≥15	1.0			
7	挥发性有机物 (VOCs) (含有卤素化合物)		20	≥15	0.4		10	20

从表 6.6 可见，总体上本标准在浓度控制上严格于欧盟和德国 TA-Luft 标准中的规定。虽然排放速率上要比德国的数据高，但德国规定的是执行排放浓度的最低排放速率的基准值。关于 VOCs 标准，则宽松于世界银行的标准。根据企业工艺分析和目前相关行业的调研，达到 20mg/m³ 是比较困难的。所以本着对油墨企业首先从几乎不控制到有所控制，再逐渐达到国际先进水平的原则，暂时制定了本标准规定的 100mg/m³（溶剂性油墨）、80 mg/m³（水性油墨）的标准。

7 污染排放标准的技术可行性分析

7.1 废水处理技术现状和技术可行性分析

7.1.1 废水处理技术现状

目前油墨类企业废水处理常用:物化法、生物法、物化法—生物法联用等工艺，一些企业的废水处理技术如表 7.1 所示。

表 7.1 典型企业的废水处理技术现状

序	企业名	主要产品	废水	处理工艺	处理后
---	-----	------	----	------	-----

号	称				
1	A	胶印轮转油墨, 溶剂油墨, 胶印单张纸油墨, 特种油墨	有机负荷: 大约每天排出 COD3560kg。COD 的主要成分包括: 醋酸、二甲苯、亚胺类、乙醇、CLT 酸、2, 3 酸、4B 酸和某些可溶性颜料。其中约有 20%~30%左右的 COD 在氧化条件下难以生物降解。 酸度: 所有污水中的无机和有机酸总量大约为 3400kg/d, 大部分污水的 pH 为 1~3。 铜: 每天有 31~33 kgCu ⁺⁺ 钡: 每天有约 227 kgBaCl ₂ 钙: 每天约有 5211 kgCaCl ₂ 含盐量: 每天约有 10t 无机盐排放, 大多数盐来自母液, 其平均浓度范围为 18000~35000mg/L。	预处理-厌氧 UASB-厌氧填料床-好氧-沉淀-出水	COD<148 mg/L pH8~9 色度倍 64 SS<200 mg/L Na ⁺ 886 mg/L Ca ²⁺ 140 mg/L Cu ²⁺ 0.37 mg/L Ba ²⁺ 0.04 mg/L
2	B	水性油墨	pH 值 7.5~8.0 COD 值 5638.2mg/L 色度 240 SS15~50mg/L	化学混凝处理	COD 634.5 mg/L, 去除率达87%; 色度10倍 以下, 去除率达 99%,
				沉降预处理-铁屑微电解-石灰乳中和沉淀-出水	COD 800—1000 mg 色度去除 90%
3	C	印刷油墨	油墨废水: PH 6.78-6.86 SS 132—5088 mg/L COD 1380—18200 mg/L BOD: 544—7600 mg/L 油类110—167 mg/L NH ₃ —N 48.1—1057 mg/L 色度1000—4000倍 生活废水: pH 7.07—7.94 SS 31-386 mg/L COD 82—366 mg/L BOD 31.1—175 mg/L 油类 57.8—62.4 mg/L NH ₃ —N 7.34—7.62 mg/L	隔栅-调节-气浮-沉淀-厌氧-曝气-沉淀-过滤-出水	Ph 7.52~7.56 SS 32~34 mg/L COD, 15.5~67.0mg/L B0 6.67~27.1mg/L 油类 <5.0 mg/L NH ₃ —N 0.1~0.2 色度 10 倍
4	D	喷墨打印机墨盒	COD 2278.87 mg/L	调节-酸化水解-生物接触氧化-沉淀-出水	COD 109.43 mg/L
5	E	印刷油墨及油墨原料合成树脂	COD18000 mg/L 甲醛 650mg/L 动植物油 216 mg/L	隔油-气浮-缩聚-SBR	COD132 mg/L 甲醛 0.29 mg/L 动植物油 11 mg/L
6	F	水性油墨废水	COD: 1380-18200 BOD:544-7600 油类: 110-167 色度(稀释倍数): 1000-4000 SS: 132-5088	气浮-斜管沉淀—厌氧—好氧—滤池	COD: 15.5-67.0 BOD:6.67-27.1 油类: <5.0 色度(稀释倍数): 10 SS: 32-34
7	G	油墨废水和浆胶废水	COD: 1500-2000 BOD:500-700 硫化物: 10 色度(稀释倍数): 100~300 SS: 132-5088 NH ₃ -N:	反应—厌氧---好氧	
8	H	油墨废水	COD: 2000-20000 BOD:900-2000 SS: 200-500 石油类: 100-1808 NH ₃ -N: 20-40	混合沉降—UASB—MBR	COD: 73 BOD:15 SS: 1.5 石油类:24 NH ₃ -N: 20-40

9	J	油墨废水		混凝沉淀—接触氧化	
10	K	含水性油墨废水	COD 1000-2000 BOD 400-600 SS”400 色度: 200	二级生化处理	COD: <100 BOD: <30 SS: <150 色度: <50
11	L			气浮—USABR--厌氧—好氧	国家污水综合排放标准 二级标准

据前面的企业调研分析，项目的废水处理的核⼼技术是厌氧处理，使生物难降解的物质得到分解转化。如表 27 可见，油墨类企业排水所采用的处理技术的常规污染物的出水大部分可以满足 COD<150mg/L 的要求，部分达到 COD<100mg/L 的要求。根据对几家有代表性企业的处理技术进行分析。

(1) 某油墨有限公司

某油墨有限公司产品品种繁多，同时其产品的制造属于化工生产过程，反应复杂，伴有大量副反应，其产生的废水具有高有机物含量、高色度、难生物降解、高悬浮物，个别品种生产废水含有大量抑制生物反应的有毒有害物质和重金属离子。因此首先采用高浓度生产母液废水与冲洗水分流处理，并通过排水管网设计实现。这样不但废水处理效率高、且总投资费用较低，可把一些有毒、有害污染物质的处理量控制在较小的范围内。其次对高浓度的生产母液废水根据其水质特点，分别进行脱钡，除铜、铁、钙，氧化脱色，中和，加药絮凝，高效气浮等物化工艺处理，以消除或减缓对后续生化处理的毒害和冲击影响。再次核⼼处理单元——厌氧 UASB 与厌氧填料床的配合使用，有效去除了污水中的有机物，提高污水的可生化性，对系统的稳定运转提供了保证。最后通过好氧处理，使污水最终达到排放标准。废水处理主要工艺流程见图 7-1。

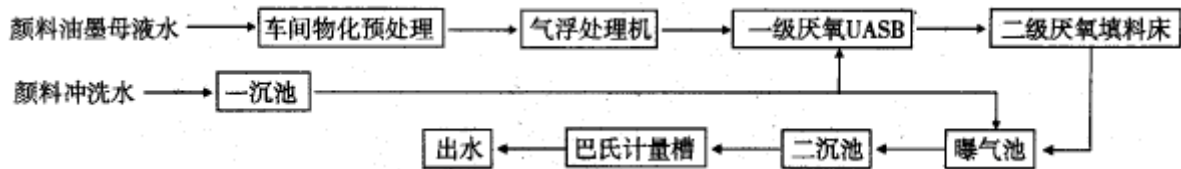


图 7-1 某油墨有限公司的污水处理工艺流程

从处理效果看，该公司的废水排放 COD_{Cr} 可以达到 150mg/L 以下。对于现有企业的标准是可以达到的，但需要对处理进行进一步的强化，以保证 100mg/L 的达标。

(2) 某高档食品包装用印刷油墨污水处理

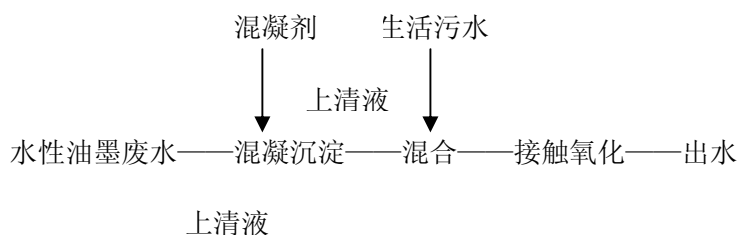
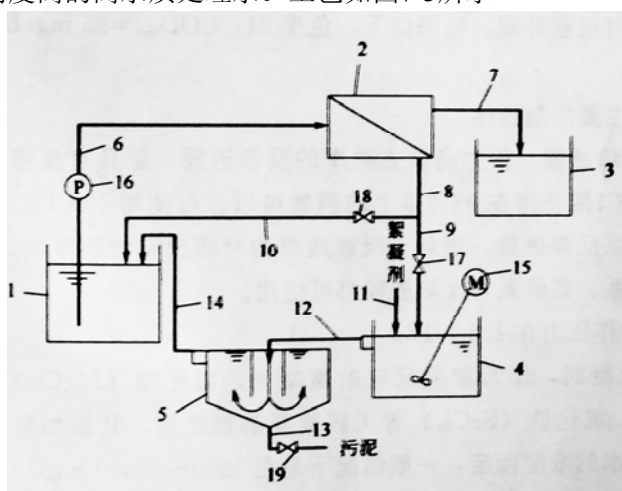


图 7-2 某高档包装用印刷油墨污水处理流程

经过连续运行，出水COD维持在100 mg/L以下。绝大部分色度被去除，色度去除率达到98%。

(3) 某企业油墨废水处理

本方案采用油墨废液与高盐去除率的反渗透膜接触，使透过液与浓缩液分开，在该浓缩液中添加絮凝剂，使沉淀物和上澄清液分离为特征的油墨废水处理方法。浓油墨废水不经稀释，可供直接脱色处理，可有效地得到透明度高的高水质处理水。工艺如图7-3所示



1-原液（油墨废水）槽；2-反渗透膜分离装置（装有高盐去除率反渗透膜）；3-处理水（透过液）槽；4-絮凝反应槽；5-沉淀槽；6~14-管路；15-搅拌；16-循环泵；17~19-阀

图 7-3 某企业的废水处理工艺

通过高盐去除率的反渗透膜，油墨废液中的着色成分被阻止了，得到高水质的透过液。另外，浓缩液经过絮凝沉淀处理，用反渗透膜浓缩的着色成分，作为污泥可被有效地分离出去。

测定得到的处理水（透过液）的色度（波长450nm的吸光度）和COD，同时观察外观，结果如下：色度24， $COD_{Mn}=95\text{mg/L}$ ，外观为无色透明。

(4) 天津东洋油墨有限公司污水处理工程

天津东洋油墨有限公司是国内规模最大的油墨和颜料生产专业性综合企业，所生产的油墨盒颜料品种多达 356 种，这就导致了该公司的污水具有复杂性及较高的处理难度；同时在国内外的同类行业污水处理也具有一定的代表性。该工艺采用物化与生化结合、好氧与厌氧结合的工艺路线，综合国际上先进的上流式厌氧污泥床技术及采用该院专利产品——高效厌氧生物填料的厌氧污泥床，高效的去除了水中的有机物、色度、悬浮物、重金属离子及有毒有害物质。

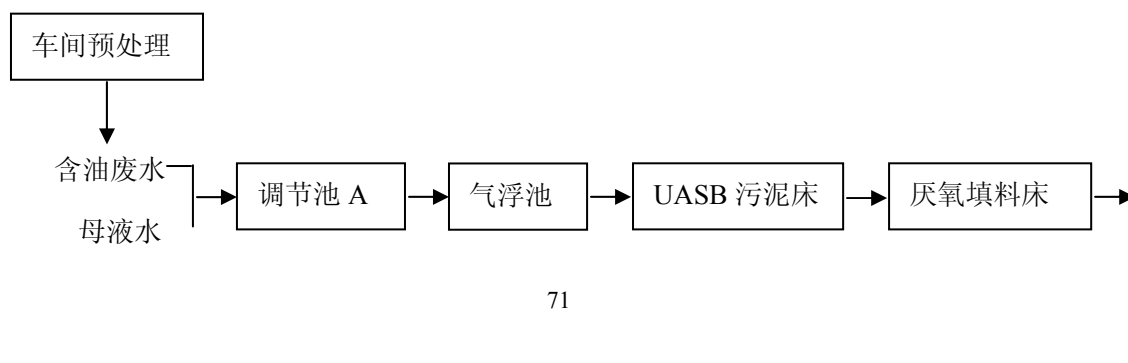
天津东洋油墨有限公司的污水有生活污水、油墨污水和颜料污水 3 种。其中，由于该公司生产的颜料品种多，使颜料污水具有复杂性、多变性的特点，为了了解污水特性，我们从大量具有代表性的

污水中筛选出 5 种典型的颜料污水，分别为蓝 443、黄 178、红 225、红 224、红 91，将对上述污水的采样监测获得的水质资料分析结果列于表 7-2。

表 7-2 天津东洋油墨有限公司污水分析结果

	污水类别	水量/ (m ³ /d)	COD/ (mg/L)	色度/倍	pH 值	Ca/(mg/L)	Ba/(mg/L)	Cu/(mg/L)
颜 料 污 水	蓝 433 含 钙母液	30	3000					
	蓝 433 酸 煮母液	42	1747	-	0.5	-	-	262
	蓝 433 酸 冲母液	354	-	250	0.5~6.1	345	-	-
	蓝 433 碱 煮母液	42	426	-	13.8	-	-	-
	蓝 433 碱 冲母液	1068	-	-	8.9~13.8	-	-	-
	黄 178 母 液	75	26170	1200	3	-	-	-
	黄 178 冲 洗水	251	-	5000	3~7	-	-	-
	红 244 (225) [291]母液	118(50)[184]	4500(-)[1 569]	2000(-)[1 000]	8	-	(4000)	
	红 244 (225) [291]冲洗 水	566(110)[200]	-	-	7~8	-	-	-
	油墨污水	28	4135	-	14	-	-	-
生活污水	689	500	-	7~8	-	-	-	
	总计	3443 (2919) [3143]						

天津东洋油墨有限公司污水具有混合物多，高含盐量、难降解的基本特征，靠常规的污水处理工艺很难使综合污水经处理后达到排放要求，天津环境保护科学研究院通过对处理工艺流程筛选及试验研究工作，采用生化处理和物化处理相结合的治理路线，制定了切实可行的治理工艺。污水处理工艺流程如图 7-3 所示。



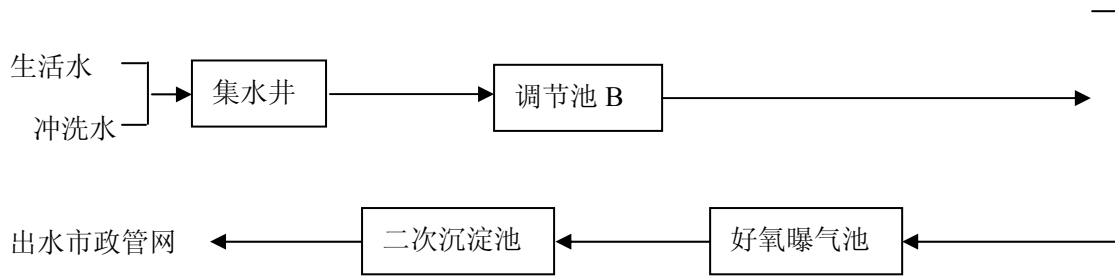


图7-4 天津东洋油墨有限公司

该污水处理工程处理能力为 $3600\text{m}^3/\text{d}$ ，总投资 950 万元，每吨水投资 2600 元/ m^3 ，总占地面积 3800m^2 ，每吨水处理成本 1.10 元。

该工程自1997年投产运行以来，一直运转正常，处理后的各项污染指标经天津市环境监测中心监测，均达到国家污水综合排放标准GB8978—1996中的二级排放标准，并于1998年6月9日正式通过了市科委、市环保局组织的专家验收，成为国内首例成功运转达标的颜料、油墨废水处理工程。

7.1.2 废水处理技术面临的问题

目前企业在废水处理方面处理不达标的主要问题：

(1) 投资强度不够。环保资金的投入主要用于现有企业的污染治理，包括治理设施的改造和新增治理设施。目前有些企业环保意识落后，环保资金的来源不畅，使一些先进的治理技术得不到推广应用，效率低下的治理设施的不到及时改造。

(2) 生产工艺落后，企业规模偏小。油墨企业规模参差不齐，存在很多中小企业。企业规模越大，生产的自动化程度越高，能源和资源的利用率也就越大，相应的单位污染物排放量越少。企业规模越小，生产工艺比较落后，能耗、物耗普遍偏高，造成排污量增大。

7.1.3 加严和新增加项目的技术可行性

本标准与国家污水综合排放标准比较，加严的色度、 COD_{cr} 、 BOD_5 、SS、氨氮都是常规污染物，采用二级生化的技术是完全可以达到要求的。关键是对于高浓度的生产废水的处置，由于其色度高，难降解。因此对油墨类企业废水最好的方法是高浓度废水与冲洗水、生活污水分质、分流处理，使有毒有害的污染物控制在较小的范围内，而且节省总投资，废水处理效率高。从北京、上海等地方污水综合排放标准加严来看，目前的污水控制技术是完全可行的。

7.2 废气处理技术现状和技术可行性分析

7.2.1 大气处理技术企业调研

(1) 颗粒物的去除技术

目前油墨类企业的颗粒物控制方式都是采用袋式除尘器来控制的。该技术可以有效去除粒径为颗粒物，去除效率基本上在 99%以上。经过调研，与油墨废气排放相类似的涂料企业的袋式除尘器处理后的颗粒物的排放浓度基本上都在 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 以下，因此达到本标准的要求在技术上是可行的。

(2) 有机废气的净化技术

根据企业调研，很少数的油墨类企业对废气进行净化，一般都是通风排放。采用强制通风的情况下，使排放浓度达标，未采取其他措施。根据目前企业所使用的设备类型分析，目前国内很多企业还采用三辊机进行研磨，三辊机的封闭性比较差，是造成 VOCs 无组织释放的重要污染源。因此抽风后集中处理是当前必须落实的规定。

活性炭吸附技术是目前处理有机废气的另一常用技术，在吸附的初期，废气净化效率比较高，但在后期，如果不及时更换吸附剂，则吸附效果将下降，所以该技术对废气是一种常用技术，但需要注意更换周期的保证。

7.2.2 大气处理技术可行性

除了颗粒物外，废气的主要因子是有机污染物，所以废气的处理技术主要有：活性炭吸附法、吸收法、催化燃烧法、吸附—解吸—催化燃烧法、生物过滤器法、冷凝法、脉冲电晕法、膜分离法。各种废气净化技术的比较如表 7-3。

表 7-3 各种废气处理措施的比较

方法	原理与特征	优点	缺点	备注
热力焚烧法	加入辅助燃料使 VOCs 转化成 CO_2 、 H_2O 燃烧温度：650-870℃ 停留时间：0.5-1.0s VOCs 去除率：>95%	(1) 去除效率高 (2) 一次投资低，按 $570\text{m}^3/\text{min}$ 规模投资 38-48 万美元（其中设备费 20-25 万） (3) 操作简便，不产生废液和固废，维修少。	(1) 辅助燃料费用高，按左面规模，辅助燃料费为 2.5-22.5 万美元/年；每年运转费用 43 万美元。	系统热回收是设计重点
催化燃烧	使用催化剂，使温度降低到 315℃ 左右。	(1) 去除效率高； (2) 不产生废液和固体废物； (3) 辅助燃料费用低，包括催化剂更换年费用为 1.5 万美元	(1) 一次性投资高，比同规模的热力焚烧法高 40%。	
活性炭吸附法		(1) 去除率高，VOCs 1000ppm 以上时，被吸附的 VOC >95%。辅助燃料用量少，规模为 $280\text{m}^3/\text{min}$ 时，年耗燃料 1-2 万美元。	(1) 产生废液，且废液的处理费用高，按上述规模，若不处理废液，运行费用 5-7 万美元，若处理废液，则高达 50 万美元	
吸附——焚烧联合法	处理低浓度（100ppm）的大气量（ $570\text{m}^3/\text{min}$ 以上时）先吸附，再脱附，最后焚烧	(1) 脱附后的气量仅为原来的 1/15，可大大缩小焚烧炉规模，减少辅助燃料用量，使 VOC 得到最大限度的利用，也不产生废液，减少处理废液的费用。		
冷凝法	降低饱和 VOCs 的温度，使其冷凝。一般是恒定压	(1) 可回收产品，不增加液体和固废的排放量	应用面窄，只适用于高浓度 VOCs，若回收产品无价值，则还	

	力降低温度		需要将其处理到无害程度，增加了处理费用	
吸收法	采用低挥发或不挥发性溶剂对 VOCs 进行洗涤吸收。	操作温度、液气接触面积、气液比等需要综合考虑，液气接触面积增大会增大阻力	洗涤吸收剂决定了运行费用的高低。	常用填料洗涤吸收塔
吸附——催化氧化法	先吸附，再脱附，进入催化氧化装置。一般在 300℃左右。	去除率可达到 96%。目前美国催化剂公司正在建设规模 283m ³ /min，VOCs 2500ppm，VOCs 去除率 99% 的示范装置。		
生物法	利用生物氧化技术处理	VOCs 去除率一般为 80-99%，能耗低、操作方便	(1) 反应器占地面积大； (2) 适用范围相对较小一点，如对 NO _x 、Sox 的去除效果不明显	
电化学氧化技术	英国原子能管理局开发，专利膜和 AgNO ₃ -HNO ₃ 溶液的化学电池，温度为 500-100℃，阳极生成 CO ₂ 和水，阴极生成亚硝酸。	去除率高，可达 99% 以上。	运转费用高，为焚烧法的 2-3 倍。	
电子加热技术	含 VOCs 物流进入用电子加热的固定床，升温至 1300℃，使其氧化为 CO ₂ 和水。	处理高浓度 VOCs 去除率可达到 99% 以上。		
光催化技术		对几乎各种 VOCs 可以去除，去除效率高，最终均产物矿化	处理负荷尚不大，在研究中。	

主要几种废气的处理技术有：

(1) 含烃及其衍生物废气

含烃及其衍生物废气可通过催化燃烧与吸收、吸附处理，催化燃烧与直接燃烧相比，优点是催化燃烧的适宜温度较直接燃烧法低，一般控制预热温度在 250℃~300℃之间，借助于热交换器回收热量。不同有机废气采取催化燃烧的去效率见表 7-4。吸收、吸附法也是烃类废气处理的一条有效途径之一。例如，北京工业大学研制的稀土催化剂，对丙烯、乙腈、吡啶、苯、乙醇、丁醇、乙酸乙酯、甲醛等浓度为 0.5% 的净化获得了成功，转化率均在 90% 以上。

表 7-4 不同有机废气的去除率

反应物	浓度 (g/m ³)	温度	转化率 (%)
二甲苯	4~7	200	> 99
乙酸乙酯	8~10	200	> 99
丙酮	20~26	85~260	> 99
环己烷	8~10	230	> 99

(2) 含卤代烃废气

含卤代烃废气若采用燃烧法处理，会产生相应的氢卤酸（有时还有相应的卤素），需用吸收法进一步除去氢卤酸，否则会造成二次污染。因此这类废气多采用溶剂吸收或者吸附法处理，有时也采用冷凝法处理。冷凝法是回收有价值的有机污染物的较好方法，但是要获得高的回收率，往往需要较低的温度或较高的压力，故冷凝与压缩常常结合使用。另外冷凝法还常与吸附、吸收手段联合应用，以吸收或吸附手段浓缩污染物，以冷凝法回收该有机物，达到既经济，回收率又比较高的目的。

(3) 含醛类废气的净化

目前对含醛类废气的处理一般长期用吸收净化或焚烧处理。

(4) 含酚废气的净化

大气中含酚废气的净化一般有吸附法和吸收法，吸附法脱除酚的缺点是：由于被吸附物质树脂化致使吸附容量降低，解吸困难，因而设备结果庞大，且吸附剂再生的动力消耗高，故较少采用。吸收法由于动力消耗少，吸收剂易得、设备简单、成本低、效率高而得到广泛的应用。工业水用于脱除废气中酚的吸收剂主要有水和碱溶液。废气水脱除酚的明显缺点是不可能使废气得到深度净化，而因而得到酚的浓溶液。在低温时，酚在水中的极限浓度较低，这种酚的低浓度水溶液的利用极为困难。因此水洗脱酚耗水量大，除酚的效率不高，苯酚不能回取，洗水排放造成水域污染。

(5) VOC 处理技术

油墨及相关的印刷废气的处理措施如表 7-5 所示。

表 7-5 油墨及相关的印刷废气的处理措施

印刷方式	油墨种类	污染物	处理措施
胶印	轮转胶印油墨	大量高沸点有机溶剂	印刷机添加燃烧装置 铂金为催化剂
	平张纸胶印油墨		
凹印	出版凹印油墨	是甲苯、醋酸乙酯、 丁酮(MEK)、异丙醇 (IPA)等	溶剂回收设备，循环利用甲苯
	特殊凹印油墨		
柔印	水性柔印油墨		
	溶剂性柔印油墨	印刷聚乙烯材料的柔印 油墨，人都含有醋酸 乙酯和 基醇等有机 溶剂	
丝网印刷	溶剂丝网印刷油墨	有机溶剂型油墨占 50 %—60%，一般 在印刷时向油墨中添 加 10%~30%的有机 溶剂	添加燃烧装置或回收装置
	RC 丝网印刷油墨	VOC 排放少	

7.2.3 典型案例分析

调研了一些典型企业的废气处理方案。原有废气排放方案中，有机废气排气筒高度为 6.5m，风量为 314m³/min，粉尘废气排气筒高度为 12 米，风量为 314m³/min。

(1) 溶剂性油墨生产中挥发的有机溶剂，主要成分为甲苯，排放速率为 0.90945Kg/h，排气筒高度为 6.5 米，采用活性炭吸附后排放，达到 6.5 米高的排气筒最高允许排放速率为 0.29Kg/h，最高允许排放浓度为 39.9mg/m³。

(2) 是水性油墨生产中产生的氨气，排放浓度为 1.25mg/m³，排放速率为 0.0047Kg/h，排气筒高度 6.5 米，活性炭吸附后高空排放浓度 0.25 mg/m³

(3) 是颜料粉尘。经布袋除尘器除尘后排放，溶剂性油墨生产粉尘排放浓度为 11.7 mg/m³
综合以上分析，从单一化合物的排放来看，达到排放标准是可行的，重点在于 VOCs 以及相关技术规定的落实，需要通过试行一段时间后看效果再加以调整。

8 实施成本和效益分析

8.1 水污染物排放标准实施效益分析

评价水污染物项目增加和控制标准加严对环境的改善是客观的，所以根据排污收费间接估算标准加严所带来的环境效益。根据《排污征收标准及计算方法》中规定，对污水的排污收费的污染物种类最多不超过3项目，但出于考虑间接表征标准加严后的环境效益，对每个因子进行了核算。根据调研企业目前的排水量，基本上在1万m³/a~几十万m³/a，变化比较大，主要受到了颜料废水的影响。本标准不包括颜料废水在内，所以计算每m³废水产生的环境效益0.3元/m³废水。

根据2005年全国油墨产量30.23万吨，绝大部分为溶剂型油墨。根据天津东洋油墨的现状排水为0.7 t/t左右，则每年排放废水21.16万吨，则水环境标准执行后的整个行业的总体环境经济效益约为6.35万元。实际由于油墨废水减量化后，对整个环境效益的改善是长远的。

8.2 大气污染物排放标准实施效益分析

本标准对于油墨行业明确污染控制的特征因子，加严了部分污染物的控制要求，补充了部分污染物控制项目（主要是有机因子），有利于油墨企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。控制油墨中VOC含量的原因在于，当VOC挥发进入大气对流层后，在紫外光作用下，将会与NO_x反应形成臭氧。而地面大气环境中的臭氧浓度过高会对人体健康产生危害。有资料报道，当地面大气环境中的臭氧浓度超过0.1ppm时，就会产生负面影响，人们长期暴露在臭氧浓度≥1.0ppm的大气环境中，将会出现头痛、喉咙干燥、全身无力等症状。

芳香烃是 VOCs 中光化学反应活性最强的化合物之一，是造成臭氧和气溶胶粒子形成的重要前体污染物。苯系物是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。有研究表明，芳香烃化合物在大气中主要是通过羟基自由基反应而消失的，二甲苯（包括对，间二甲苯）在大气中的消失速度要远比乙苯的消失速度快，所以二甲苯/乙苯的比值也被用作判断光化学反应的活性，进而估计碳氢化合物在大气中的寿命。

2005年油墨产量为30.23万吨。根据欧盟的排放量限值50Kg/t来计算，则VOCs在生产过程中排放量为1.512万吨。

根据美国EPA一些机构的研究学者对有机物的光化学反应研究，不同的化合物有着不同的增量反应（IR）。以gO₃/gVOC(克臭氧/克有机化合物)表示每单位数量有机化合物所产生的臭氧的数量，与油墨相关的一些有机溶剂IR值见表8.1：

表 8.1 有机溶剂对臭氧的贡献

有机化合物名称	IR 值
混合二甲苯	7.37
甲苯	3.97
甲基戊基酮	2.80

醋酸丁酯	0.89
醇酯	0.89
异丙酯	0.71
丙酮	0.43
醋酸甲酯	0.07

选取 IR 较大值二甲苯计算则 2005 年油墨生产释放 VOC 所产生的 O₃ 为 11.14 万吨，按醋酸甲酯计算则产生 O₃ 0.10 万吨。通过标准控制 VOC 的消减率大约为 95%，则可减少 0.095-10.58 万吨/年。所以通过制定标准控制 VOC 的排放可以大大的降低局部地区的 O₃ 产生，对环境和人体健康起到重要的保护作用。

同时，本标准的实施可以促进企业采用先进的生产工艺，加强溶剂回收，提高技术水平，研制出的环保油墨，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。

8.3 对总量削减的贡献

本标准的实施对油墨工业企业污染物排放总量削减具有积极的意义。由于油墨工业企业一般不使用大型锅炉，所以本标准实施主要对于国家总量控制污染物 COD 和行业特征污染物——挥发性有机物（VOCs）具有积极的贡献。

（1）对 COD 总量削减的贡献

《中华人民共和国国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》提出：“到 2010 年，COD 的排放量要在 2005 年的基础上减少 10%。”因此 COD 总量控制任务艰巨。由于本标准实施前，油墨工业企业 COD 排放控制标准为 150mg/L 来控制，本标准实施后，大部分企业执行 100mg/L。因为三年后，现有污染源需执行本标准中的新建企业排放标准，所以按照全部企业原废水排放标准 COD≤150mg/L，直接排入水体，本标准实施后，COD_{cr} 排放执行≤100mg/L；则标准加严后，COD 总量削减 10.58 吨/年，按照 2005 年全国 COD 排放总量为 1413 万吨，则油墨工业企业可能年排放量为 31.74 吨，所占比重很小。本标准实施后对 COD 总量削减具有积极的作用，其削减率可达到 33%以上，远远超过 10%的削减要求。不过需要注意的是，本次估算不包括颜料废水的排放，如果加上颜料废水的排放，油墨行业的废水排放是比较大的，粗略估计在 2531 吨/年左右，大约占全国废水排放量的 0.018%。

（2）对挥发性有机物总量削减的贡献

根据调研，目前除了一些大型的油墨工业企业外，中小型企业对挥发性有机物多数不设处理装置，或者处理装置很不完善，所以通过本标准的实施，可以促进企业增加挥发性有机物的控制设施，加强对挥发性有机物的控制。因此本标准实施对于挥发性有机物的削减是具有积极贡献的。不过由于目前

企业很少对 VOCs 进行监测，因此无法准确计算其削减量。按照溶剂性油墨占 100% 计算，单位溶剂性油墨排放 VOCs 按 50Kg/t 核算，2005 年 VOCs 排放 VOCs 1.512 万吨，目前的标准估算，从 $120\text{mg}/\text{m}^3$ 降低到 $100\text{mg}/\text{m}^3$ ，则每年至少减少了 20%，即 0.30 万吨。实际上考虑到很多企业不加处理，所以其削减量是非常可观的。