

附件 7

《皮革制品和制鞋工业大气污染物排放标准
(征求意见稿)》编制说明

《皮革制品和制鞋工业大气污染物排放标准》编制组
二〇一八年一月

目 录

1	项目背景	149
1.1	任务来源	149
1.2	工作过程	149
2	行业概况	151
2.1	行业划分	151
2.2	皮革制品和制鞋行业概况	152
2.3	胶黏剂行业发展现状	153
3	标准制订的必要性分析	154
3.1	国家环保主管部门的相关要求	154
3.2	国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求	154
3.3	地方环保主管部门的相关要求	154
3.4	行业发展带来的主要环境问题	155
3.5	现行环保标准存在的主要问题	155
4	行业产排污情况及污染控制技术分析	156
4.1	生产工艺分析及产污分析	156
4.2	污染防治技术分析	159
5	主要大气污染物及其危害	162
5.1	胶黏剂有害化学物成分测定分析	162
5.2	大气污染物及其特征	163
6	标准主要技术内容	168
6.1	标准适用范围	168
6.2	标准结构框架	169
6.3	术语和定义	169
6.4	污染物项目的选择	169
7	大气污染物排放标准制订依据	171
7.1	大气污染物排放限值制定依据	171
7.2	大气污染物特别排放限值制定依据	173
7.3	单位产品基准排气量制定依据	174
7.4	无组织排放限值制订依据	175
8	主要国家、地区及国际组织相关标准研究	177
8.1	排放标准	177
8.2	其它环境标准	183
8.3	本标准与主要国家、地区及国际组织同类标准的对比	184
9	实施本标准的环境效益及可行性分析	185
9.1	实施本标准的环境（减排）效益	185
9.2	实施本标准的经济技术分析	185
9.3	标准实施的可操作性分析	186
10	典型废气治理工艺主要技术指标	186
10.1	催化燃烧装置主要技术指标	186
10.2	活性炭吸附装置主要技术指标	186
10.3	等离子体净化法主要技术指标	186
10.4	表面活性剂吸收法主要技术指标	187
10.5	组合式三苯废气治理工艺主要技术指标	187
11	标准征求意见及处理情况	188
12	技术审查及意见处理情况	188
13	部内二次征求意见情况	189

1 项目背景

1.1 任务来源

根据原国家环保总局调整污染物排放标准的工作思路,为更有效地控制工业污染物排放,决定增加制定行业性国家污染物排放标准,逐步缩小综合性国家排放标准的适用范围。制定《皮革制品工业大气污染物排放标准》就是排放标准战略调整的内容之一。

根据《关于下达2005年第二批国家环境标准制(修)订任务的通知》(国家环保总局办公厅环办函[2005]203号),制订《皮革制品工业污染物排放标准》,项目统一编号:274。

标准制订承担单位:中国轻工业清洁生产中心、东莞市环境保护监测站、环境保护部环境标准所。

1.2 工作过程

1.2.1 相关调研、研究工作

(1) 资料查阅

在标准制定过程中,主要查阅了以下资料:

- ① 我国皮革制品和制鞋工业基本情况:主要生产企业、生产规模、工艺路线、能源消耗、发展趋势等。
- ② 国内外皮革制品和制鞋工业污染物控制方法及相关污染物排放标准限值。
- ③ 国内外皮革制品和制鞋工业清洁生产工艺技术以及污染物相关处理技术。

(2) 企业调研

本标准采用到生产企业实地调研及函调相结合的方式,对广东、浙江、河北、福建等地大中型皮革制品和制鞋企业以及废气处理设施设计单位进行了调查,主要包括:

④ 生产工艺

皮革制品和制鞋企业生产所采用的工艺路线、生产规模以及原材料、能源消耗情况。

对所有重点调研企业的生产工艺流程进行现场了解,重点了解工艺布局、清洁生产等情况,对皮革制品和制鞋企业生产全过程的污染物的产生点、产生量及内含主要污染物、污染物排放去向等进行了重点调研。

⑤ 污染物处理现状

对调研企业现有污染物处理装置的处理工艺流程、原理、效果、主要设备及投资费用、处理费用、污染物排放去向进行了调查研究。

1.2.2 标准开题论证会情况

2006年6月23日,国家环境保护总局科技标准司在北京主持召开了《皮革制品工业污染物排放标准》(以下简称“《标准》”)开题论证会。参加会议的有国家环保总局污控司、环评司、环监局、中国环境科学研究院标准研究所、清华大学、中国皮革协会、全国皮革工业标准化技术委员会、中国皮革和制鞋工业研究院、北京佳彼诺鞋业有限责任公司、北京畿湖皮革制品有限公司、北京皮革工业学校以及中国轻工业清洁生产中心的代表,并组成了专家组。专家与代表听取了《标准》编制组对该标准开题报告的介绍,并进行了认真质询和讨论,一致认为,《标准》开题报告是通过调查研究、征求了皮革制品工业技术及环保专家的意见后编制而成的。《标准》开题报告的编制为今后《标准》的制定工作打下了良好的基础。

为提高《皮革制品工业污染物排放标准》制定的科学性、合理性和适用性,专家组提出了具

体意见和建议如下：

1、标准的制定要具有政策引导性，要与国际接轨，并符合我国国情。标准的制定应有利于污染物的控制，有利于皮革制品行业新技术、新工艺、环保型胶黏剂的应用，促进行业可持续发展。同时，标准的制定和实施要具有可操作性，并提出相关的技术政策要求。

2、标准的制定首先要分析现有大气、污水综合排放标准在皮革制品行业的实施情况，存在哪些问题。同时，应该进行深度调研，要调研企业采用了哪些污染治理工艺，目前存在的问题。按照企业不同的规模和分类，提出值得推广的污染治理技术。

3、标准的制定应该明确污染物的控制点、主要污染物控制因子，对污染控制技术进行评估，在此基础上提出污染因子的控制水平。

4、标准的制定应该对固体废弃物进行识别和分析，并执行相应的固废处理处置规定。

5、鉴于标准制定的工作量非常大，建议标准的编制时间适当延长。

1.2.3 完成征求意见稿及编制说明，公开征求意见

标准编制组考虑生产工艺及污染控制技术，参考国内外相关排放标准确定排放限值，于2010年12月完成了《皮革制品工业大气污染物排放标准》（征求意见稿）的编制工作。2011年2月1日，环境保护部发布办公厅函，通过网络和函件对《皮革制品工业大气污染物排放标准》（征求意见稿）及其编制说明进行广泛公开征求意见。

1.2.4 形成送审稿及其编制说明

2012年4月，标准编制组对反馈意见进行汇总处理。标准编制组根据各级环保及相关部门、企业对该稿提出的意见，对标准文本及编制说明进行了修改完善，形成送审稿。

1.2.5 形成报批稿及其编制说明

2012年11月22日，环境保护部科技标准司在北京主持召开了审议会。审议委员会听取了标准主编单位关于标准的主要技术内容、编制工作过程、征求意见及对征集意见的处理情况的汇报，经质询、讨论，形成审议意见。编制组按照审议会提出的要求，对标准文本及其编制说明作了修改，形成报批稿。

1.2.6 完成二次征求意见稿

根据《大气污染防治行动计划》（国发〔2013〕37号）、《重点行业挥发性有机物削减行动计划》（工信部联节〔2016〕217号）、《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）等规定，对标准文本及编制说明进行了修改完善，形成二次征求意见稿。

1.2.7 二次征求意见稿技术审查会

2017年11月28日，环境保护部大气环境管理司在北京主持召开了二次征求意见稿技术审查会。专家委员会听取了标准主编单位关于标准二次征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程的汇报，经质询、讨论，形成如下意见：

一、该标准对于控制皮革制品工业大气污染物的排放，促进皮革制品工业的技术进步及可持续发展具有重要意义。

二、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范。

专家委员会通过该标准的审查，同意二次征求意见，并提出以下修改意见和建议：

1、建议修改标准名称，修改为《皮革制品和制鞋工业大气污染物排放标准》，并且在标准适用范围进行明确界定；

- 2、对无组织排放管控措施的可行性进行进一步的调研；
- 3、进一步完善、凝练编制说明。

2 行业概况

2.1 行业划分

根据《国民经济行业分类》（GB/T 4754-2017）相关规定，本标准涉及的行业如下表所示。

表 2-1 行业划分¹

代码				类别名称	说明
门类	大类	中类	小类		
C				制造业	
	19			皮革、毛皮、羽毛及其制品和制鞋业	
		192		皮革制品制造	
			1921	皮革服装制造	指全部或大部分用皮革、人造革、合成革为面料，制造各式服装的活动
			1922	皮箱、包（袋）制造	指全部或大部分用皮革、人造革、合成革为材料，或者以塑料、纺织物为材料，制作各种用途的皮箱、皮包（袋），或其他材料的箱、包（袋）等的制作活动
			1923	皮手套及皮装饰制品制造	指全部或大部分用皮革、人造革、合成革为材料制成上述未列明的其他各种皮革制品的生产活动
			1929	其他皮革制品制造	指全部或大部分用皮革、人造革、合成革为材料制成的皮手套、皮带，以及皮领带等皮装饰制品的生产活动
		195		制鞋业	指纺织面料鞋、皮鞋、塑料鞋、橡胶鞋及其他各种鞋的生产活动
			1951	纺织面料鞋制造	指用各种纺织面料、木材、棕草等原料缝制、模压或编制各种鞋的生产活动
			1952	皮鞋制造	指全部或大部分用皮革、人造革、合成革为面料，以橡胶、塑料或合成材料等为外底，按缝绉、胶粘、模压、注塑等工艺方法制作各种皮鞋的生产活动
			1953	塑料鞋制造	指以聚氯乙烯、聚乙烯、聚氨酯和乙稀醋酸乙酯等树脂为原料生产发泡或不发泡的塑料鞋类制品的活动
			1954	橡胶鞋制造	指以橡胶作为鞋底、鞋帮的橡胶鞋及其橡胶鞋部件的生产活动
			1959	其他鞋制造	

¹ 来源于《国民经济行业分类》（GB/T 4754-2011）。

2.2 皮革制品和制鞋行业概况²

2.2.1 主要产品产销情况

2015年,全国销售收入2000万元以上皮革、毛皮及制品和制鞋企业数8114家,完成销售收入13617.6亿元,同比增长5.42%,增速回落3%,利润总额887.26亿元,同比增长5.42%。

2015年中国皮毛、毛皮制品和制鞋行业规模以上企业经营情况如下表所示。

表 2-2 2015 年中国皮毛、毛皮制品和制鞋行业规模以上企业经营情况

产品名称	单位	产量	同比增长 (%)	销售收入 (亿元)	同比增长 (%)	利润总额 (亿元)	同比增长 (%)	企业数 (家)
皮面皮鞋	亿双	45.58	1.15	4660.64	4.82	317.55	1.49	2624
皮革服装	万件	8025.75	-7.35	782.08	3.06	66.67	-2.79	318
毛皮服装	万件	519.3	-3.73	355.16	2.65	37.74	31.75	242
箱包	亿只	—	—	1622.07	8.45	75.29	4.08	1145

2015年,中国皮革、毛皮及制品和制鞋行业规模以上企业销售收入仍以制鞋、箱包为主,增速低于行业平均水平,其中制鞋行业占54.6%,同比增长6.97%,增速减少1.92%;箱包行业占11.9%,同比增长8.45%,增速减少0.5个百分点。

从企业规模上看,小型企业占份额最大,占38.02%;中型企业占36.19%,大型企业占25.78%。

2.2.2 产量及出口情况

2015年,中国皮革、毛皮制品和制鞋行业主要产品进出口情况如下表所示。

表 2-3 2015 年中国皮毛、毛皮制品和制鞋行业主要产品进出口量值表 (单位:亿美元)

产品名称	单位	出口		出口同比增长		进口		进口同比增长	
		数量	金额	数量	金额	数量	金额	数量	金额
皮面皮鞋	万双	83933	121.3	-13	-11.8	3883	14.5	23.1	6.4
皮革服装	万件	831	3.7	-15.4	-34.2	40	1.0	42.2	-12
毛皮服装	万件	343	21.9	-10.2	-21.4	3	0.3	0.1	-2.4
旅行用品及箱包	亿个	1057956	281.8	-3	3.9	7390	17.6	1.3	4.7

2.2.3 产业分布情况

从空间分布看,我国皮革及其制品行业东部地区为主要产区,产量占73.9%,其中,福建、广东、河北居全国前三位,产量占比为49.12%。2015年,中国皮革、毛皮制品和制鞋行业规模以上企业销售收入所占比重前十的地区为:福建占22.45%,广东占16.74%,河北占9.93%,河南占9.62%,浙江占9.36%,山东占8.07%,江苏占5.65%,江西占3.49%,湖南占3.01%,辽宁占1.7%,其它占9.98%。

我国制鞋厂主要集中在华东、中南、西南地区,基本形成了“三洲一都”(温州、广州、泉州与成都)的鞋业生产格局。仅福建泉州就拥有4000多家制鞋企业,是中国主要运动鞋的生产基地;浙江温州以男鞋皮鞋为主;上海是主要的休闲鞋生产基地;四川成都主要生产女鞋。我国制鞋企业空间分布如下图所示。

² 来源于《中国轻工业年鉴》(2011)。

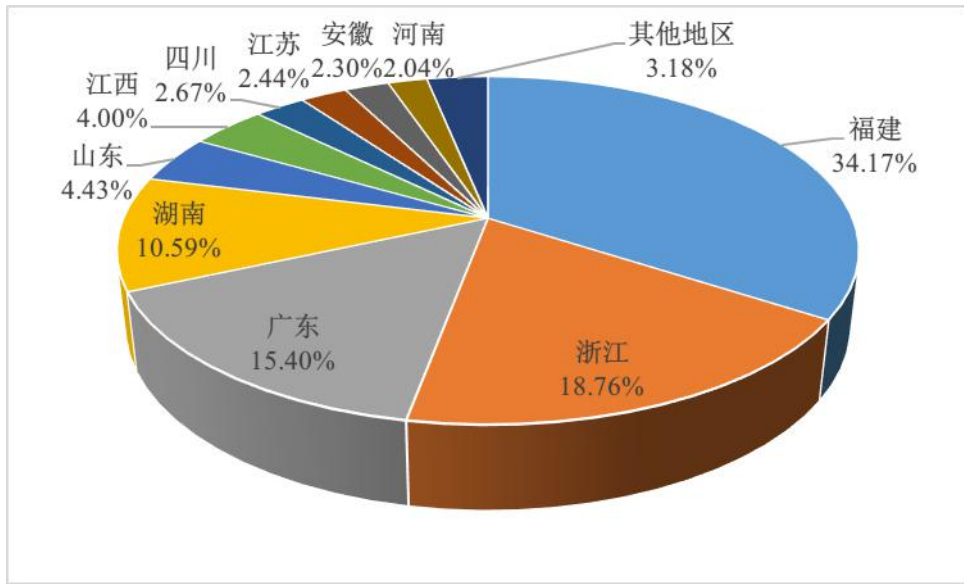


图 2-1 主要省市皮鞋产量分布图

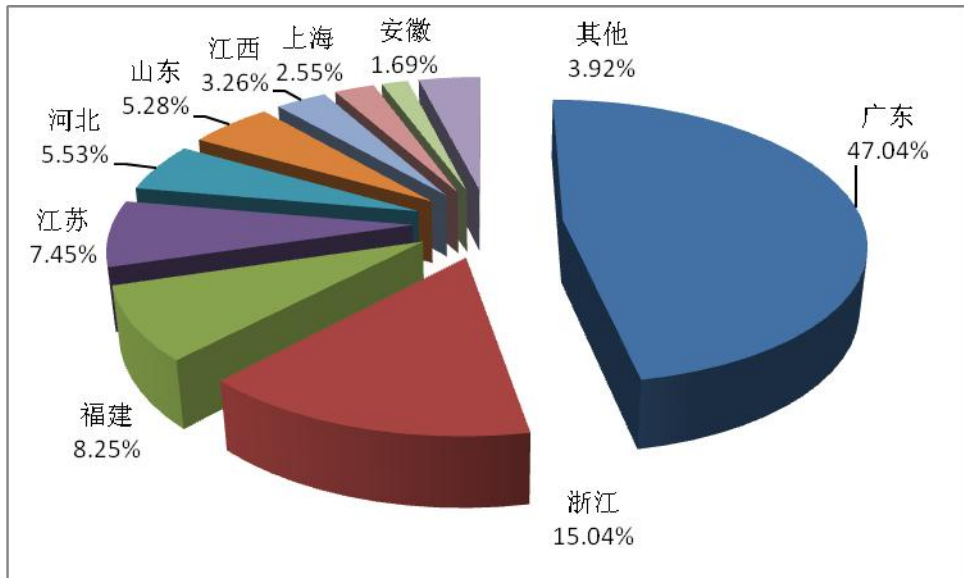


图 2-2 主要省市皮革服装产量分布图

2.3 胶黏剂行业发展现状

由于皮革制品和制鞋行业大气污染物排放主要源于原料胶黏剂的使用，因此有必要对胶黏剂行业进行系统的调查分析。

2011年至2014年，我国制鞋行业胶黏剂使用情况如下表所示。

表 2-4 胶黏剂使用情况

年份	制鞋及箱包用胶黏剂市场消费量（万吨）	同比增长（%）
2011	30.1	
2012	32.5	7.96
2013	35.3	8.49
2014	38.6	9.34
2015	40.2	4.15

广东省是我国最大的鞋类生产基地，鞋用胶黏剂厂也是全国最多的。截止2015年，广东省总计有70余家，规模以上水平的有30多家，大多数属三资企业，在这些胶黏剂厂当中有一半左

右生产外销产品（与外销鞋厂配套）。福建省、浙江省各有 40 家左右生产鞋用胶黏剂的企业。江苏省、山东省、天津市各有 10 余家企业生产鞋用胶黏剂。

目前，无论国内还是国外，粘外底的胶黏剂基本上是以溶剂型的聚氨酯、氯丁胶为主。

近年来，随着环保压力的加大，水性胶黏剂逐渐被人们所关注。水性聚氨酯胶黏剂是水性胶黏剂中的重要一类，以其优良的粘接性、突出的耐油、耐冲击、耐磨、耐低温等特性，近年来得到了迅速发展。胶黏剂的主要原料水性聚氨酯基本上为进口产品。

国内胶黏剂生产厂家比较有影响力的南光树脂、大东树脂、南宝树脂等，这些厂家目前主要生产溶剂型胶黏剂，尽管已经有了水性胶黏剂产品并已推向市场，但还没有大力推进其应用。

3 标准制订的必要性分析

3.1 国家环保主管部门的相关要求

《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量的指导意见》中强调，要加大重点污染物防治力度。明确指出要开展挥发性有机物污染防治。从事喷漆、化工、制鞋、印刷、电子、服装干洗等排放挥发性有机污染物的生产作业，应当按照有关技术规范进行污染治理。

3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

随着经济全球化和国际贸易投资自由化的迅速发展，国际贸易中绿色壁垒正不断强化。根据欧盟生态环法 2009/563/EC，鞋类制品的最后生产过程中 VOCs 的总用量平均不应该超过 20g/双。如果欧盟根据上述规定对我国制鞋行业展开贸易壁垒，必将对我国制鞋、乃至皮革制品和制鞋行业造成严重的打击。

《皮革行业清洁生产技术推广方案》（工信部）将“制鞋生产低挥发性有机化合物排放集成技术”列为推广技术。提出：采用水性胶黏剂、热熔胶黏剂替代有机溶剂胶黏剂，实现制鞋部件粘合挥发性有机化合物低排放。

《蓝天科技工程“十二五”专项规划》指出：研发石化、包装印刷、装备制造、制药等行业排放挥发性有机物（包括有机气溶胶）的高效过滤、分离、吸附、催化、燃烧、生物法等控制技术和集成设备。

《重点行业挥发性有机物削减行动计划》（工信部联节〔2016〕217号）提出：制鞋行业实施工艺技术改造工程。帮面加工推广采用热熔胶型主跟包头、定型布等材料；帮底粘合工序鼓励使用水性胶黏剂替代溶剂型胶黏剂；研发应用粉末胶黏剂；限制有害溶剂、助剂使用。

3.3 地方环保主管部门的相关要求

福建省在 1996 年颁布实施了《制鞋工业大气污染物排放标准》（DB35/156-1996）。治理“三苯”污染，一直是福建省委、省政府的重要议程。近年来，福建省还陆续出台了《福建省制鞋业使用无苯胶黏剂管理办法》等文件。相关环境法规标准的实施，促进了福建省制鞋行业技术进步和环境保护工作，有效降低了“三苯”等大气污染物的排放，改善了环境质量。

《广东省珠江三角洲大气污染防治办法》（广东省人民政府令第 134 号）指出：“制鞋等行业应按照有关技术规范治理无组织排放挥发性有机物。”随后，广东省颁布实施了《制鞋行业挥发性有机化合物排放标准》（DB44/817-2010），标准中苯、甲苯、二甲苯等各项指标均明显严于《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）。排放标准的颁布实施必将促进广东制鞋行业的环境保护管理。广东省于 2015 年 1 月 29 日颁布实施《广东省制鞋行业挥发性有机废气治理技术指南》

(粤环[2015]4号),从源头控制、生产过程控制、废气治理以及监管等方面提出要求。

3.4 行业发展带来的主要环境问题

在箱包等皮革制品和制鞋加工过程中,挥发性有机物(VOCs)通常由常用的有机溶剂组成。VOC是导致光化学氧化剂和悬浮颗粒物等二次污染物生成的主要物质。预计皮革制品和制鞋行业每年苯排放量0.18万吨;甲苯、二甲苯排放量5万吨。

此外,VOC对人体的呼吸系统、心血管系统及神经系统能产生较大的影响。其中某些化学品如苯、甲苯、三氯乙烯等已经被怀疑或确定为致癌物质。本世纪初,制鞋、箱包企业职业中毒事故频发,《关于对制鞋、箱包等行业违法使用苯及其化合物进行专项整治的紧急通知》(卫生部、中华全国总工会,2002年3月28日)指出要立即开展制鞋业、箱包业等职业中毒事故多发行业的整治工作。

随着环保要求日趋苛刻,越来越多的企业选择含苯系物低的胶黏剂。皮革制品和制鞋行业的三苯污染得到了一定程度的控制。虽然鞋和箱包用胶黏剂中苯系物呈明显下降趋势,但其溶剂中仍普遍使用乙酸乙酯、丁酮、环己烷、二氯甲烷、甲苯二异氰酸酯等VOC,若无序排放仍会对环境和人体健康造成影响。

含VOCs产品的使用和排放该环节的排放来源较为复杂,主要包括了18个行业。该环节在2009年的排放量约607万t。其中,制鞋行业VOCs排放量24.5万吨。如下图所示³。

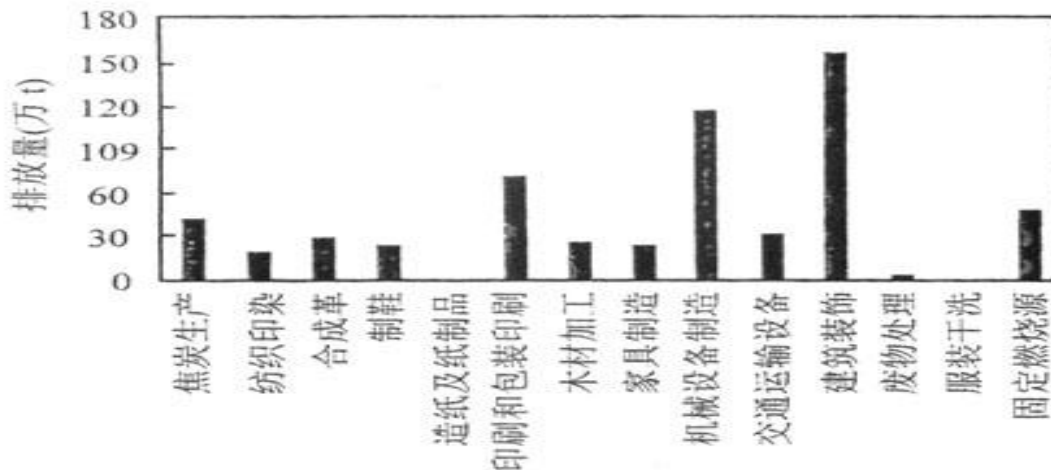


图 3-1 重点行业 VOCs 排放量

3.5 现行环保标准存在的主要问题

(1)除福建、广东等少数省份,绝大部分皮革制品和制鞋企业大气排放均应执行《大气污染物综合排放标准》。由于《标准》没有明确规定皮革制品和制鞋企业大气污染物排放要求,企业除进行监督性监测外,基本不进行委托性日常监测;而监督性监测则主要监测苯、甲苯和二甲苯,很少监测非甲烷总烃和各类污染物无组织排放浓度(皮革制品和制鞋行业无组织排放量大)。

(2)《标准》排放限值已经不能满足皮革制品和制鞋行业现状和技术发展趋势的要求。由于无/低苯胶黏剂的应用,“三苯”废气的产排污浓度已经明显降低。现行标准限值过于宽松,如苯的最高允许排放浓度为 $12\text{mg}/\text{m}^3$ 等,而北京、广东等地方标准要求苯的最高允许排放浓度为 $1\text{mg}/\text{m}^3$,浙江、广东、福建等地区皮革制品和制鞋企业的监测数据也表明苯的排放浓度明显低于 $12\text{mg}/\text{m}^3$,部分企业苯的排放浓度低于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。宽松的环境保护标准不利于促进企业通过技

³ 陈颖,叶代启,刘秀珍等.我国工业源VOCs排放的源头追踪和行业特征研究.中国环境科学,2012,1.

术进步和污染治理有效的削减污染物的产生和排放。

总之，《皮革制品和制鞋工业大气污染物排放标准》的制订，将在淘汰高污染及落后的生产工艺、促进采用无污染、低污染的原辅材料、生产工艺及促使企业采用先进的污染治理措施方面发挥重要作用，从而使我国皮革制品和制鞋工业走上高效、低污染的发展轨道，这对于保护生态环境、保障人民的身体健康都具有十分重要的意义。

4 行业产排污情况及污染控制技术分析

4.1 生产工艺分析及产污分析

4.1.1 制鞋生产工艺

按制鞋工艺，皮鞋可分为线缝鞋、胶粘鞋、模压鞋、硫化鞋和注压鞋五类，以胶粘鞋为例，生产工艺如下图所示。

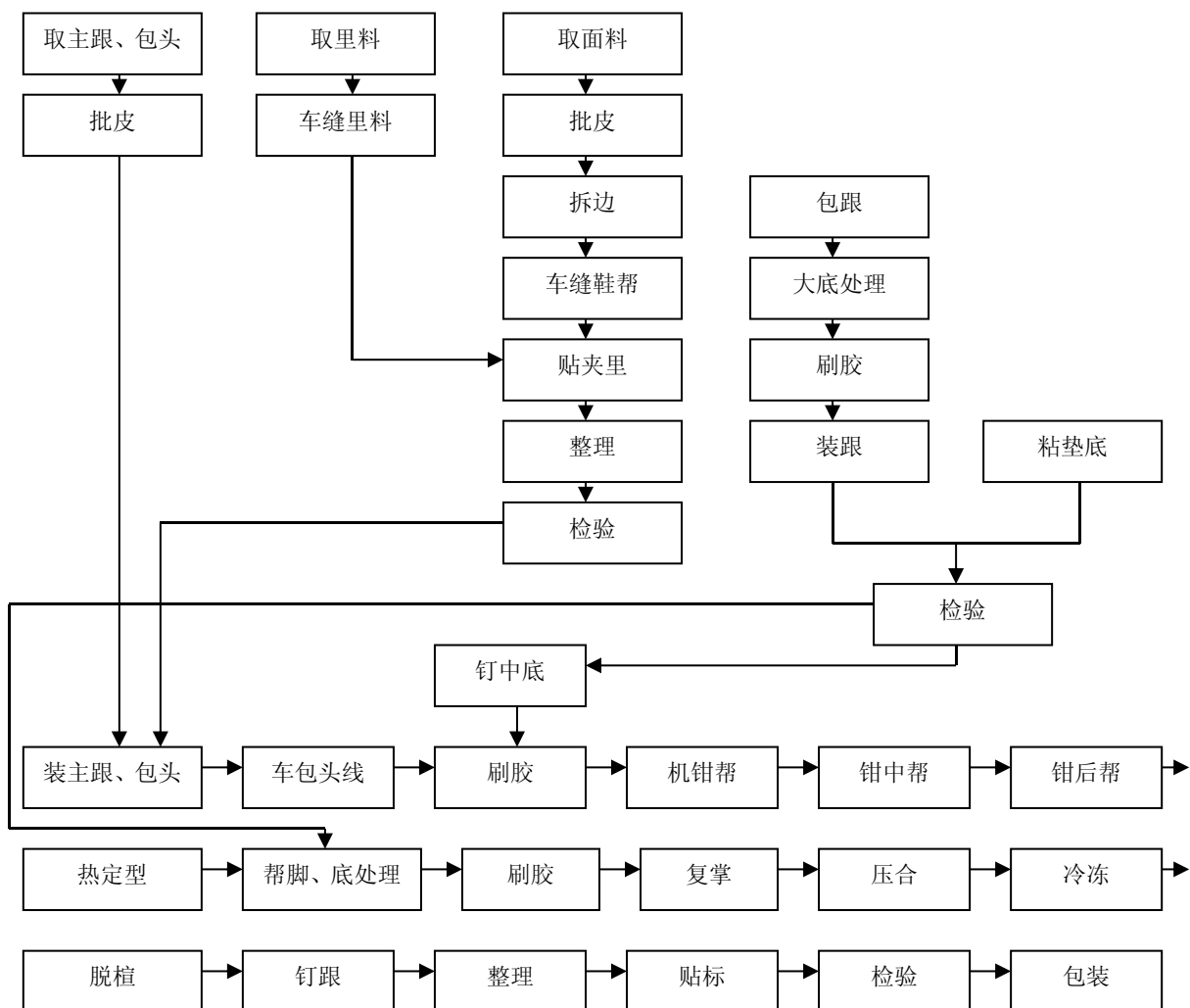


图 4-1 制鞋生产工艺流程图

制鞋生产过程主要包括鞋面的加工和鞋底加工，再经流水线成型组合。污染物主要是有机废气。

PU 鞋底生产工艺如下图所示。

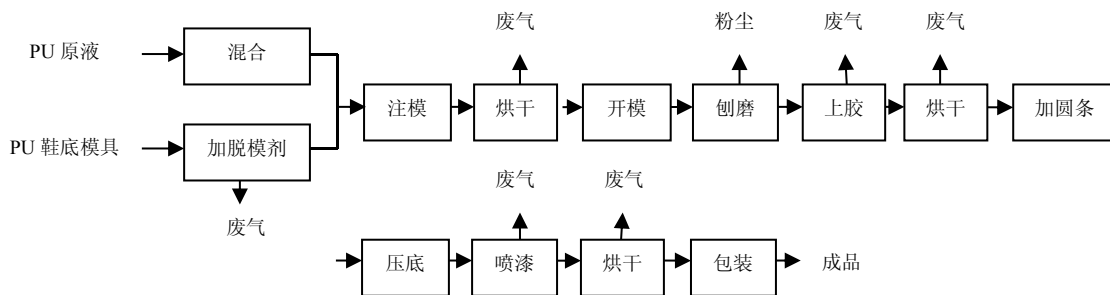


图 4-2 PU 鞋底生产工艺

TPR 鞋底生产工艺如下图所示。

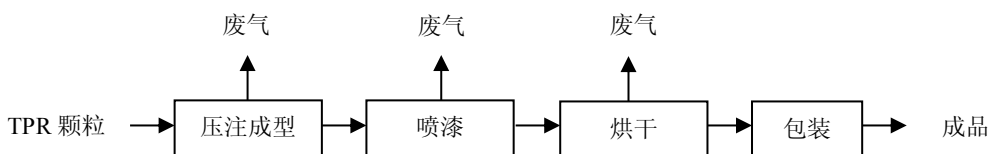


图 4-3 TPR 鞋底生产工艺

橡胶鞋底生产工艺如下图所示。

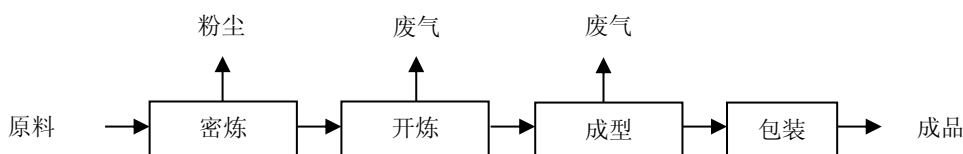


图 4-4 橡胶鞋底生产工艺

模具手板生产工艺如下图所示。

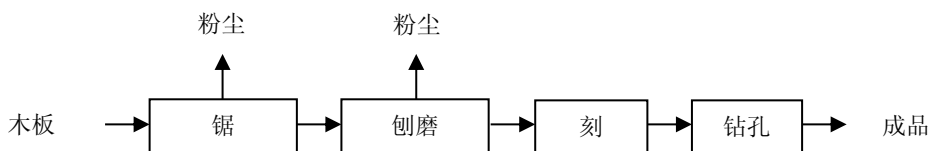


图 4-5 模具手板生产工艺

制鞋工序产生废气的工序主要有：

一是鞋面商标的印刷时，油墨挥发产生的有机废气，油墨主要成分是色料，包括颜料和染料，颜料分有机颜料和无机颜料，在油墨中应用较广，如偶氮系、酞青系有机颜料；钛白、镉红、铬绿、群青等无机颜料，其稀释剂一般为苯类、烷烃类和酮类，在油印干燥过程该有机溶剂成分挥发进入周围环境。

二是鞋面材料高频压型工序产生的废气，皮革高频产生的废气属恶臭气体范畴。

三是鞋底材料 EVA（聚乙—乙酸乙酯）、MDI（二苯基甲烷二异氰酸酯）发泡过程，TPR（热可塑性橡胶）、PVC（聚氯乙烯）注塑加热状况下产生的有机废气，该气体属高分子聚合物受热发生分子降解，释放出单体式低聚物，降解量与温度、加热时间相关，有机废气主要成分为单体式低聚物、烯烃等。

四是鞋底喷漆过程一般采用溶剂型油漆，该有机成分芳香族树脂与苯溶剂的混合物，主要用于 PVC、塑料、橡胶等材质的喷漆，在使用过程中苯溶剂全部挥发进入大气。

五是鞋底中底贴合、鞋面鞋底粘胶成型过程使用的粘胶剂，最初粘胶剂所使用的溶剂是苯，溶解性极佳，胶黏剂的性能也较容易控制，但是苯的毒性相当大，在多次出现操作使用者中毒死亡事故后改用甲苯作溶剂。甲苯的毒性虽比苯小，但如果措施不当仍可严重毒害操作者和污染环境。甲苯是工业生产中最常见的溶剂和原料，长期持续苯接触可造成神经系统和造血系统损害，对肺功能造成极大损伤。

六是粉尘排放：①鞋底刨磨工序产生的塑料粉尘；②模具手板刨磨及裁锯产生的木质粉尘；③橡胶鞋底原料在密炼工序产生的粉尘，其主要成分为轻钙和白炭灰。

4.1.2 箱包生产工艺

箱包生产的基础工艺如下图所示。

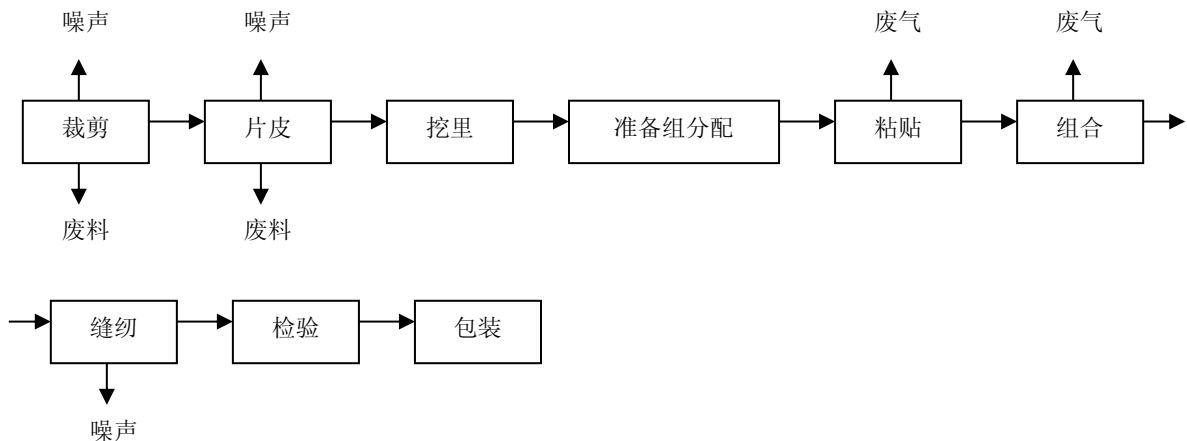


图 4-6 箱包生产工艺流程

不同类型箱包生产工艺略有差异，如下所示：

EVA 箱、拉杆包生产工艺流程：下料—压模—背包—网布—里布—纸板—剪布—打箱—套箱—包钢丝—弯塑料架—验箱—合包—包边—单拉链—双拉链—单加高一双加高一包装。

ABS 硬箱、PP 箱生产工艺流程：原料—干燥吸塑锯边—弯铁架敲扣贴带—车带子—订针—剪布—划皮—包角—上拉杆—装侧把—中钮—角子—敲箱中锁—贴布—粘带子—连锁手把—装钩—贴商标—检验—套箱—包装入库。

夹包、女士包生产工艺流程：下料—过胶水—贴面—过压—削片—刷胶—折边—上商标五金—里布、内袋—高车封口—柱车车底。

4.1.3 皮革服装生产工艺

皮革服装生产的基础工艺如下图所示。

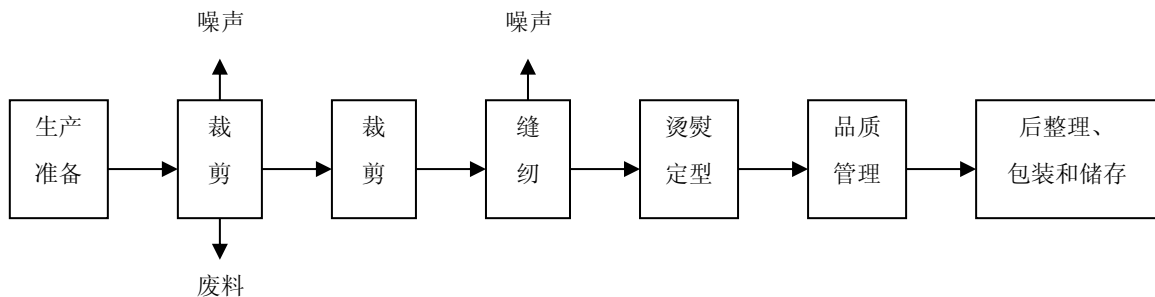


图 4-7 皮革服装生产工艺流程

4.2 污染防治技术分析

4.2.1 污染防治技术分类

苯、甲苯、二甲苯等有机废气污染物的控制可以从多种途径实现。一般可分为两大类：第一类，清洁生产，主要包括改进工艺，更换设备和防止泄露为主的预防性措施；第二类，以末端治理为主的控制措施。有机废气控制技术情况如下图所示。

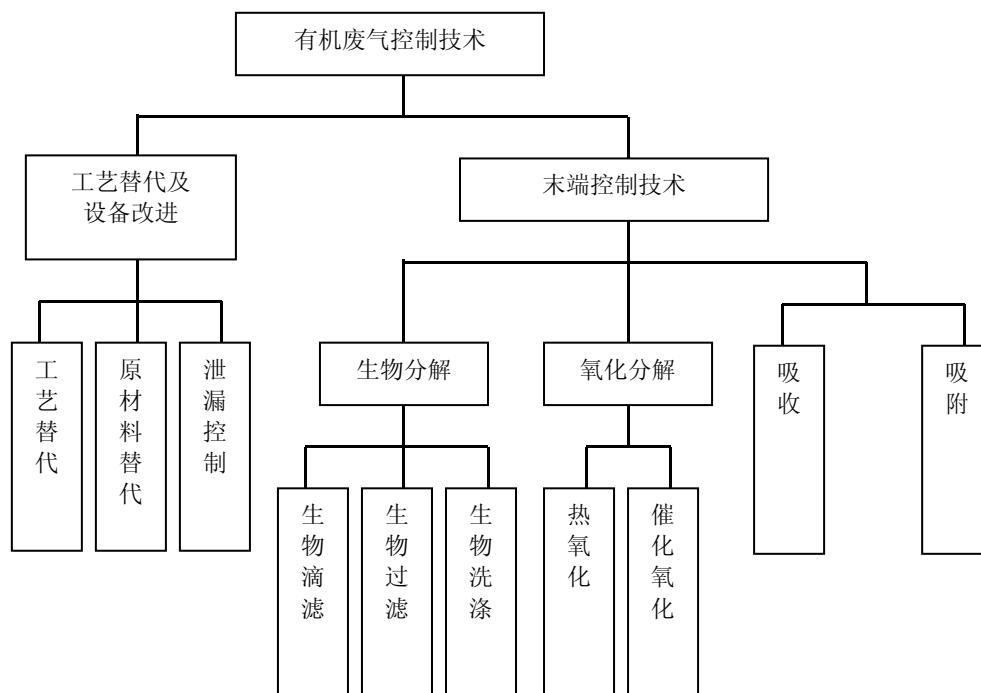


图 4-8 有机废气控制技术分类

4.2.2 清洁生产技术

大力提倡生产清洁工艺是控制和减少有机废气排放的有效措施。目前，主要方法为环保型胶黏剂的应用。

大部分鞋、箱包生产过程中均采用胶粘工序。以制鞋业为例，除了塑料鞋不用胶黏剂以外，其余各种皮鞋、旅游鞋、胶鞋和布鞋都与胶黏剂有着千丝万缕的联系。布鞋主要用淀粉或改性淀粉胶来复合帮面布，14 亿双布鞋单耗淀粉胶约 5~6 万 t。布面胶鞋帮面布的复合以往用汽油胶，现已改用天然乳胶，年用量 4 万多 t。皮鞋、旅游鞋是溶剂胶的最大用户，25 亿双这类鞋中 80% 采用胶粘工艺，年用量达 10 万 t。热熔胶主要用于皮鞋、旅游鞋的帮布成型及衬里等部件的粘合。

氯丁橡胶自二十世纪 30 年代由美国杜邦公司研制成功后，其用途之一即作为胶黏剂，在制鞋工业中得到广泛应用。伴随着制鞋工业的发展，PVC 人造革，PU 合成革得到大量使用，第一代普通氯丁胶黏剂已无法满足对这些“难粘”材料的粘接，随即出现了第二代经甲基丙烯酸甲酯（MMA）接枝的氯丁胶黏剂和聚氨酯胶黏剂（A-BOND）。随着环保意识的提高和制鞋业中“三苯”的严重污染和毒害问题的日趋严重，第三代不含“三苯”溶剂的接枝氯丁胶黏剂和聚氨酯胶黏剂应运而生。由于国家治理污染的力度的加强和可持续发展的战略的实施，第四代鞋用胶黏剂最终将走向彻底环保化的热熔型和水性胶黏剂。

从生态学角度考虑，无“三苯”鞋用胶黏剂虽然采用了低毒配方，大大降低了对人体和环境的危害，但其中大量的有机溶剂依然会对人体和生态环境造成危害。因此，人们研制开发了不含

有机溶剂，且可与溶剂型胶黏剂媲美的彻底环保型鞋用胶黏剂。热熔型胶黏剂和水基型胶黏剂正是其代表。由于氯丁橡胶胶黏剂对新型鞋用材料的粘接性能较差，难以适应制鞋工业发展的要求，聚氨酯胶黏剂则以其优良的性能被认为是我国最有发展潜力的胶种之一。在发达国家，鞋用胶黏剂已全部使用聚氨酯胶黏剂。目前，我国鞋用聚氨酯胶黏剂也已开始普遍使用，使用率已达 30% 以上。

目前，通过采用水性胶黏剂、热熔胶黏剂替代有机溶剂胶黏剂，可以实现制鞋部件粘合挥发性有机化合物低排放。目前，不足 1% 的制鞋企业在使用该技术，在皮鞋行业内的潜在普及率为 100%，若在行业内推广至 50%，每年可减少挥发性有机化合物排放量 2.5 万吨以上。⁴

4.2.3 末端治理工艺

目前，对易挥发有机污染物的治理技术，在商业上绩效好而技术上有可行的主要有燃烧法工艺（含直接燃烧、热力燃烧、蓄热床燃烧、吸附浓缩催化燃烧工艺等）；吸附浓缩冷凝回收工艺；洗涤吸收法；微生物处理工艺（含生物滤床和生物滴滤床等）等。皮革制品和制鞋行业“三苯”废气常用的治理工艺的具体情况如下。

（1）催化燃烧技术

催化燃烧法包括直接催化燃烧法和吸附浓缩催化燃烧工艺两种。它是在系统中使用合适的催化剂，使废气中污染物在 300~450℃ 下氧化分解。催化燃烧适合处理气量 2000~200000m³/h，污染物浓度在 100~200ppm，常用于气体流量与污染物浓度波动较大的场合，净化效率大于 90%。但对处理对象要求苛刻，要求污染物废气的温度高，污染物成分单一，且一次性投资大。在燃烧过程中，不完全燃烧是个难题。燃烧过程中形成的许多中间产物本身是有害的，如乙醛等。

（2）活性炭吸附技术

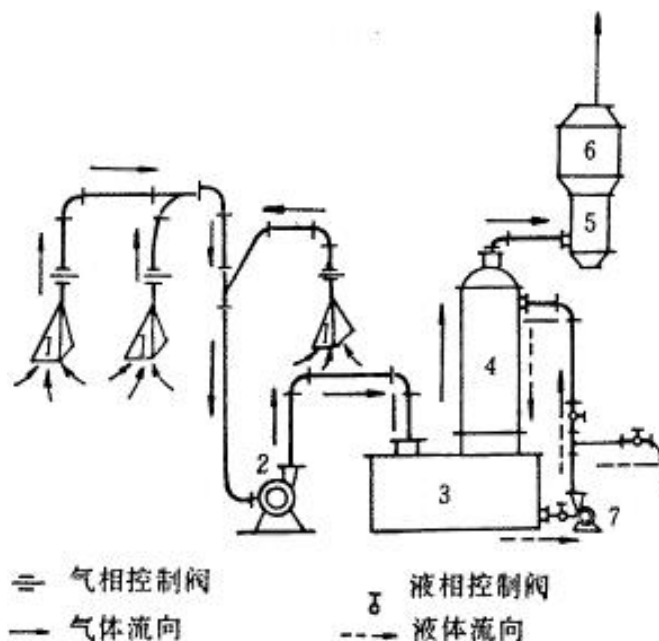
吸附是一种广泛使用的有机污染物排放控制手段。其主要是利用活性炭等吸附剂的表面物理吸附作用，将废气中污染物从气体中分离出来，气体流量和浓度的波动对吸附器的操作影响较小，并常用来处理气量 200~5000ppm 的废气，设备的尺寸取决于处理的气量和浓度。

因其系统投资费用中等，操作灵活，净化效率为 99.2~99.3%，对于处理大气量、低浓度的有机废气，国外一致认为该法是最为成熟和可靠的技术，但该工艺流程过长，操作费用较高，回收物通常为溶剂与水的混合物，产物重复使用性差，吸附剂使用寿命较短。目前，常采用各种新型吸附剂与吸附和再生解吸工艺复合，以减少设备投资和降低运行费用。

（3）柴油吸收技术

柴油吸收法“三苯”废气治理流程如下图所示。

⁴ 数据来源于《皮革行业清洁生产技术推广方案》（工信部）。



1.废气捕集罩；2.风机；3.循环槽；4.净化塔；5, 6.油气雾捕集器；7.循环泵。

图 4-9 “三苯”废气治理流程示意图

本工艺吸收剂选择 0#柴油。0#柴油容重小、粘度较低，当气液二相逆向湍动接触时，分散性好，价格又低，货源也广，沸点较高，吸收效率高，柴油经分馏再生后可返回使用。

福建部分制鞋企业采用柴油吸收法处理三苯废气，经监测“三苯”总净化率为 93.85%，其中，对二甲苯的净化率为 96.25%。

(4) 等离子体技术

通过电场产生高能电子，高能电子能量超过废气中的分子时，将分子分解转化，最终达到废气排放达标的效果。

(5) 光氧催化技术

通过高能 C 波段紫外线激光破坏、分解、催化氧化的作用，产生臭氧后通过臭氧中的氧分子产生活性氧，对有机废气有很好的清除效果。

4.2.4 皮革制品和制鞋行业污染治理现状

对箱包等皮革制品和制鞋企业的调查表明，采用环保型胶黏剂是大型企业普遍采取的方式。大多数大中型企业在刷胶工序设置集气罩，少数企业在调胶工序也设置了集气罩，将废气进行有组织排放，减少无组织排放量。而且为确保废气稳定达标排放，部分企业采用活性炭吸附的方式进行治理；部分企业采用布袋除尘器对打磨工序的粉尘进行处理（除尘效率 90%以上）。采取末端治理的企业主要集中于有地方污染物排放标准或环境监管比较严格的省市（如福建省、广东省等）；此外，出口型（欧盟等发达国家和地区）企业采用末端治理措施较为普遍。



刷胶工序集气



烘干工序集气



调胶工序集气



手袋刷胶工序集气



鞋底除尘设备



手袋除尘设备



活性炭吸附装置

5 主要大气污染物及其危害

皮革制品和制鞋工业大气污染物排放主要源于胶黏剂的使用，目前环保部门主要监测苯系物。而随着环保要求日益严格，胶黏剂的主要成分发生了较大的变化，要分析大气污染物，必须首先对胶黏剂中有害成分进行分析。

5.1 胶黏剂有害化学物成分测定分析

随机采自上海、辽宁等 11 省市使用或生产胶黏剂的制鞋和箱包企业现场，依据《鞋和箱包

用胶黏剂》(GBZ 19340-2003)关于鞋和箱包胶黏剂有害物质限量标准判定,对胶黏剂苯含量高于 5g/kg、甲苯+二甲苯高于 200g/kg、正己烷高于 150g/kg、卤代烃(二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯)高于 50g/kg 判定为有害化学物超标。

检测的基本情况如下:共检测胶黏剂 52 种,其中 41 种胶黏剂检测出含有各种有害化学物,占检测胶黏剂的 78%。其中,18 种胶黏剂含有苯,检出率为 34.62%,8 种超过国家限量标准,占 15.38%。27 种胶黏剂含有甲苯,检出率为 51.92%,16 种胶黏剂的甲苯含量超过国家限量标准,占 30.77%。6 种胶黏剂含有二甲苯,但其含量极低,只有 0.21~1.14g/kg。25 种胶黏剂含有正己烷,检出率为 48.08%,4 种胶黏剂正己烷含量超过国家限量标准,占 7.69%。4 种胶黏剂含有三氯乙烯,占 7.69%;3 种胶黏剂的三氯乙烯含量超过国家限量标准,占检测胶黏剂的 4%。各胶黏剂有害化学物的含量范围如下表所示。

表 5-1 胶黏剂有害化学物检测结果

化学物名称	胶黏剂品种数	检出率(%)	含量(g/kg)	平均含量(g/kg)
苯	18	34.62	0.04~865.16	175.46±287.35
甲苯	27	51.92	0.84~734.9	290.82±243.75
二甲苯	6	11.54	0.21~1.14	0.71±0.34
正己烷	25	48.08	0.89~338.95	58.83±85.97
三氯乙烯	4	7.69	2.19~52.05	36.91±38.17

某研究采用毛细管气相色谱法测定鞋用胶黏剂中苯、甲苯、二甲苯、1,2-二氯乙烷含量。⁵

表 5-2 胶黏剂有害化学物含量分析

序号	苯	甲苯	二甲苯	1,2-二氯乙烷
1	13.27	9.52	4.32	380
2	0.81	0.21	<0.10	70
3	0.09	0.24	<0.10	300
4	3.01	2.67	1.30	—
5	1.01	73.93	0.88	—
6	1.24	43.80	3.04	30

配制鞋用聚氨酯胶液用的混合溶剂组成(质量份数比)如下所示:

- ①甲苯:丁酮:丙酮:35:25:25;
- ②甲苯:丁酮:环己酮:35:30:15;
- ③甲苯:丁酮:醋酸乙酯:5:2:3;
- ④丁酮:丙酮:1:1;
- ⑤丁酮:丙酮:环己酮:50:33:2;
- ⑥丁酮:丙酮:醋酸乙酯:25:30:30;
- ⑦丙酮:醋酸乙酯:65:17。

5.2 大气污染物及其特征

长期以来,“三苯”一直是皮革制品和制鞋用胶黏剂体系的主溶剂。因劳动力价格因素,全球制鞋工业向第三世界国家转移和我国制鞋工业的迅速发展,胶黏剂的消耗量不断上升,现约为每年 23 万吨,其中 70%~80%的溶剂将挥发于环境中,造成了严重的环境污染和工人的中毒事故。

苯、甲苯和二甲苯(三苯废气)是典型 VOC 废气代表,通过呼吸道和皮肤可以进入人体,

⁵ 陈海红,陈金斌,王益萍等.毛细管气相色谱法测定鞋用胶黏剂中苯、甲苯、二甲苯、1,2-二氯乙烷.中国卫生检验杂志,2009,19(3):528-529.

可使人的呼吸、血液、肝脏等系统和器官造成暂时性和永久性病变。

溶剂型胶黏剂干燥速度快、耐水性好，虽污染和毒性较大，但目前尚不能完全被水基胶黏剂取代，可采用低毒或无毒溶剂，如环己烷、醋酸乙酯、丁酮、1, 1-二氯乙烷、碳酸二甲酯等，制成无毒或低毒的溶剂型胶黏剂，国内市场已出现了鞋用无“三苯”聚氨酯胶黏剂、鞋用无“三苯”接枝氯丁胶黏剂、无“三苯”SBS型特效万能胶。值得提及的碳酸二甲酯（DMC）是一种新兴优良的低毒性溶剂。日本已用 DMC 作为制备溶剂型胶黏剂的主要溶剂，目前国内已形成规模化生产。

与“三苯”相比，新型胶黏剂使用的溶剂毒性较小，但通过挥发，仍会产生一定的环境污染，胶黏剂中除“三苯”外，主要有机溶剂还包括：

- 正己烷；
- 二氯甲烷；
- 二氯乙烷；
- 三氯乙烷；
- 三氯乙烯；
- 甲苯二异氰酸酯；
- 丁酮；
- 丙酮。

其主要性质及危害如下表所示：

表 5-3 主要大气污染物特征

污染物	分子式	分子量	物化常数	毒性
苯	C ₆ H ₆	78.11	熔点 5.5℃，沸点 80.1℃，蒸气压 75mmHg/20℃，94.8mmHg/25℃，蒸气密度 2.8（空气=1），溶解度 0.180g/100ml/25℃，相对密度 0.8765/20℃，可溶于醇，氯仿，醚，二硫化碳，丙酮，油，四氯化碳及醋酸等	可以导致血液异常，具有致癌作用，IARC 将其致癌作用归类为 1。可以引起中枢神经系统伤害，症状为兴奋，继之为头痛，头昏，疲倦，恶心，步法蹒跚，进一步可发展成虚脱，失去知觉，昏迷，并有可能因呼吸衰竭而死亡。如食入也会导致类似呼吸系统的损害，可以通过皮肤吸收进入人体，对眼睛有刺激作用。慢性中毒开始病情不确定，较为模糊，进展缓慢，早期主要表现为头痛，头昏，恶心，胃纳差，体重减轻，后则苍白，鼻血，月经过多，紫癜等，并随个体情况不同而异。后期可导致血液异常，并引起白血病，血小板减少，再生障碍性贫血，骨髓瘤及免疫抑制等。LC50 小鼠吸入 9980ppm，大鼠 10000ppm/7hr，LD50 小鼠经口 4700mg/kg，大鼠 930mg/kg
甲苯	C ₇ H ₈	92.14	沸点 110.6℃，熔点-94.9℃，蒸气压 28.4 mmHg/25℃，相对密度 0.8636/20℃/4℃，辛醇/水分配系数 log Kow=2.73，与醇，氯仿，醚，丙酮，冰醋酸等有机溶剂互溶，水中溶解度 526 mg/L/25℃，蒸气密度 3.1，嗅阈值 2.14ppm	毒性小于苯，但刺激作用较强。接触甲苯会引起红血球计数减少，血红素，平均血球体积，平均血球血色素增高，还有报导可以引起白血球减少症，嗜中性白血球减少症，对皮肤具有脱脂作用，使皮肤干燥，皴裂及二次感染。高浓度的吸入可以导致心律不齐及心肌受损而导致突然死亡。长期吸入而引起脑中毒，对眼睛也有刺激。可以引起代谢性酸中毒。对肝，肾及神经系统均有影响。除高剂量吸入可以导致共济失调，意识不清及死亡外，低剂量吸入可以导致头昏，欣快，思维混乱等现象。LD50 大鼠经口 2600~7500 mg/kg，5000 mg/kg，腹腔注射（雌）1640mg/kg，1320mg/kg，静脉注射 1960 mg/kg，小鼠腹腔注射 1150mg/kg，59mg/kg，640mg/kg，皮下注射 2250mg/kg，LC50 小鼠吸入 400ppm/24hr，非人类致癌物质，IARC 将其归类为 3，美国 EPA 将其归类为 D，ACGIH 将其归类为 A4
二甲苯	C ₈ H ₁₀	106.16	沸点 144.4℃，熔点-25℃，蒸汽压 6.6mmHg/25℃，相对密度 0.8801/20℃/4℃，蒸汽相对密度 3.7，辛醇/水分配系数 log Kow=3.12，与乙醇，乙酸乙酯及丙酮互溶，水中溶解度 178mg/L/25℃，嗅阈值 0.05ppm，水中 1.8ppm	当邻二甲苯的浓度为 1000ppm 接触 1 小时后会产生严重的危害。当血液中的二甲苯的浓度达到 3~40ug/mL 时会导致死亡。可以引起头痛，消化不良，记忆混乱，睡眠障碍，在女性中尤为严重。蒸汽刺激眼睛，粘膜。可以通过皮肤吸收而进入人体。对肾脏及肝脏有损害。肺部充血或水肿，牙齿出血。对中枢神经有损害，可以造成麻醉，嗅觉改变，呼吸道刺激，LD50 大鼠经口 4300mg/kg，或 10mL/kg，小鼠经口 1590mg/kg，LC50 大鼠经口 29000mg/kg，或 6350ppm/4hr，小鼠 4600ppm/6hr，（6670ppm），对人类及实验动物的致癌作用均无充分的证据，IARC 将其归类为 3。EPA 将其归类 D。ACGIH 将其归类 A4
正己烷	C ₆ H ₁₄	86.17	蒸气压 153 mmHg/ 25℃，沸点 68.7℃，熔点 -94.3℃，比密度 0.6548 g/ml/25℃，挥发热 79.4 cal/g，辛醇/水分配系数 log Kow= 3.90，	小鼠毒性较戊烷大三倍，LD50 大鼠经口 28710 mg/kg 或 45 ml/kg。LC50 小鼠或大鼠吸入 48000 ppm/< 4 hr，正己烷经呼吸或皮肤吸收进入体内后，其代谢产物 2,5-己二酮具有周围神经毒性，表现为感觉异常，感觉迟钝，如发麻、刺痛等。患者四肢的触觉、痛觉、震动

污染物	分子式	分子量	物化常数	毒性
			水中溶解度 9.5~13 mg/L/20℃, 溶解于醇, 氯仿, 丙酮及乙醚, 折光率 1.375/20℃, 蒸气密度 2.97 (空气=1), 空气中饱和浓度 564 g/m ³ /20℃, 862 g/m ³ /30℃	觉和位置觉均减退, 并以远端为重。重者可出现垂腕和垂足、站立和行走困难及肌肉萎缩、手足皮肤温度降低, 跟腱反射消失, 脱离接触后 3 个月内病情仍可继续恶化, 一般病程为 6~30 个月。刺激皮肤及鼻子, 吸入 5000 ppm 10 分钟会引起眩晕, 2500-1000 ppm 12 小时引起嗜睡, 疲乏, 食欲减退, 末端感觉异常
二氯甲烷	CH ₂ Cl ₂	84.94	熔点-96.7℃, 沸点: 39.8℃, 蒸气压 435 mmHg/25℃, 相对密度 (水=1) 1.33, 蒸气相对密度 2.93, 可与醇, 醚, DMF 互溶, 溶于四氯化碳, 水中溶解度 13000 mg/L/25℃, 辛醇/水分配系数 log Kow= 1.25, 嗅阈值 205~307 ppm	二氯甲烷可以吸入并由肺气泡吸收而进入循环系统, 也可以通过食入或皮肤吸收而进入体内。进入体内的二氯甲烷可以通过呼气从肺部排出体外。急性中毒可见头痛, 眼花, 兴奋, 麻痹, 中枢神经抑制等, 其它症状还有疲惫, 虚弱, 神经衰弱, 抽搐, 肺水肿, 恶心, 呕吐, 贫血, 食入可引起出血, 对肝和肾也有伤害。对实验动物有充分的致癌证据, 但对人类的致癌作用不明确, IARC 将其归类为 2B, ACGIH 将其归类为 A3, LD50 大鼠经口 1600 mg/kg, 腹腔注射 916 mg/kg, 小鼠腹腔注射 437 mg/kg, 皮下注射 6460 mg/kg, LC50 大鼠吸入 52 gm/m ³ , 小鼠吸入 14400 ppm/7H
1,2-二氯乙烷	C ₂ H ₄ Cl ₂	98.96	熔点-35.4℃, 沸点 83.4℃, 相对密度 1.24 /20℃, 蒸气压 87 mmHg/25℃, 蒸气相对密度 3.42, 水中的溶解度 0.81g/100g/20℃, 易溶于氯仿, 醚, 丙酮等	ACGIH 不认为系致癌物质, 将其归类为 A4, NIOSH 认为可能是人类的致癌物质, IARC 将其归类为 2B。LC50 大鼠吸入 1000 ppm/7H, LD50 小鼠腹腔注射 470 mg/kg, 经口 413 mg/kg 或 870-950mg/kg, 大鼠 皮下注射 1000mg/kg, 腹腔注射 807mg/kg, 经口 670-890 mg/kg。可以抑制中枢神经系统, 导致头痛, 恶心, 呕吐, 头昏眼花, 昏迷, 尿少, 肝转氨酶上升, 胃出血, 严重时可损害肝, 肾, 肾上腺, 与皮肤接触可致脱脂, 干燥
1,1,2-三氯乙烷	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.40	沸点 110~115℃, 熔点-37℃, 蒸气压 17mmHg/20℃, 23 mmHg/25℃, 相对密度 1.4350, 蒸气相对密度 4.63, 水中溶解度 0.45%/20℃	可抑制中枢神经系统, 引起头痛, 头昏, 嗜睡, 失去知觉及昏迷。长期接触可引起慢性中毒, 如脂肪沉积在肾脏内, 肝部及肺部损害。对皮肤及眼睛有刺激作用。可以通过皮肤吸收, 吸入或食入而中毒, 对呼吸道有刺激作用。食入会引起恶心, 呕吐, 腹泻, IARC 认为其为非致癌物质, 未被列入致癌名单。ACGIH 归类为 A4。LD50 大鼠经口 100~200 mg/kg 或 835 mg/kg, 小鼠腹腔注射 378 或 491 mg/kg, LC50 大鼠吸入 2000 ppm/4hr
1,1,2-三氯乙烯	C ₂ HCl ₃	131.39	密度 1.4649。熔点-73℃。沸点 86.7℃。不溶于水, 溶于乙醇、乙醚等有机溶剂	有蓄积作用。对中枢神经系统有强烈抑制作用, 有后作用。对肝、肾和心脏等脏器有损害。对眼粘膜及皮肤有刺激作用。可经皮吸收
甲苯二异氰酸酯	CH ₃ C ₆ H ₃ (NCO) ₂	174.16	比重 1.21 (28℃)。沸点 250℃。蒸汽比重 6.0。蒸汽压 1mmHg (80℃)。不溶于水, 溶于丙酮、乙酸乙酯、甲苯等	属于低毒。对眼和呼吸道粘膜有明显刺激, 并可引起过敏性哮喘和过敏性皮炎。高浓度吸入, 有时可影响肝脏和神经系统
丙酮	C ₃ H ₆ O	58.08	熔点-94.6℃, 沸点: 56.5℃。蒸气压 53.32kPa/39.5℃, 闪点: -20℃。溶解度, 与	毒性: 属低毒类。急性毒性: LD505800mg/kg (大鼠经口); 20000mg/kg (兔经皮); 人吸入 12000ppm×4 小时, 最小中毒浓度。人经口 200ml, 昏迷, 12 小时恢复。刺激性: 家

污染物	分子式	分子量	物化常数	毒性
			水混溶，可混溶于乙醇、乙醚、氯仿、油类、烃类等多数有机溶剂。密度，相对密度（水=1）0.80；相对密度（空气=1）2.00	兔经眼：3950μg，重度刺激。家兔经皮开放性刺激试验：395mg，轻度刺激。致突变性：细胞遗传学分析：拷贝酒酵母菌 200mmol/管。对生物降解的影响：水中含量 4g/L 以上时污泥消化受到抑制。水中含量 840mg/L 时，活性污泥对氨氮的硝化作用降低 75%。危险特性：其蒸气与空气可形成爆炸性混合物。遇明火、高热极易燃烧爆炸。与氧化剂能发生强烈反应。其蒸气比空气重，能在较低处扩散到相当远的地方，遇明火会引着回燃。若遇高热，容器内压增大，有开裂和爆炸的危险。燃烧（分解）产物：一氧化碳、二氧化碳
丁酮	CH ₃ CH ₂ COCH ₃	72.11	熔点-85.9℃，沸点：79.6℃。蒸气压 9.49kPa/20℃，闪点：-9℃。溶解性：溶于水、乙醇、乙醚、可溶于油类。密度，相对密度（水=1）0.81；相对密度（空气=1）2.42	毒性：属低毒类。急性毒性：LD ₅₀ 3400mg/kg（大鼠经口）；6480mg/kg（兔经皮）；LC ₅₀ 23520mg/m ³ ，8小时（大鼠吸入）；人吸入 30g/m ³ ，感到强烈气味和刺激；人吸入 1g/m ³ ，略有刺激。刺激性：家兔经眼：80mg，引起刺激。家兔经皮开放性刺激试验：13780μg（24小时），轻度刺。致突变性：性染色体缺失和不分离：啤酒酵母菌 33800ppm。生殖毒性：大鼠吸入最低中毒浓度（TCL ₀ ）：3000ppm（7小时），（孕 6~15天），致颅面部（包括鼻、舌）发育异常，致泌尿生殖系统发育异常，致凝血异常。危险特性：易燃，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物。遇明火、高热或与氧化剂接触，有引起燃烧爆炸的危险
乙酸乙酯	CH ₃ COOC ₂ H ₅	88.11	熔点-83.6℃，沸点：77.06℃。蒸气压 13.33kPa/27℃，闪点：7.2℃。溶解性：微溶于水，溶于醇、酮、醚、氯仿等多数有机溶剂	毒性：属低毒类。急性毒性：LD ₅₀ 5620mg/kg（大鼠经口）；4940mg/kg（兔经口）；LC ₅₀ 5760mg/m ³ ，8小时（大鼠吸入）；人吸入 2000ppm×60分钟，严重毒性反应；人吸入 800ppm，有病症；人吸入 400ppm 短时间，眼、鼻、喉有刺激。亚急性和慢性毒性：豚鼠吸入 2000ppm，或 7.2g/m ³ ，兔吸入 16000mg/m ³ ×1小时/日×40日，贫血，白细胞增加，脏器水肿和脂肪变性

6 标准主要技术内容

6.1 标准适用范围

本标准制订的目的是要控制皮革制品和制鞋工业大气污染物（VOCs）的排放，因此应该重点关注皮革制品和制鞋工业中胶黏剂使用量大、VOCs 排放量大的行业。

皮革制品和制鞋工业包括制鞋业、皮箱及包（袋）制造业、皮革服装制造业、皮手套及皮装饰制品制造业和其他皮革制品制造业。从生产工艺来看，制鞋业、皮箱及包（袋）制造业大量使用胶黏剂，产生有机废气；其它行业 VOCs 不是其特征污染物，如涉及黏胶工序，可参照本标准执行。

因此，本标准适用于皮革制品和制鞋工业企业或生产设施的大气污染物排放管理，以及皮革制品和制鞋工业企业建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的大气污染物排放管理。

表 6-1 标准适用范围说明

代码		类别名称	标准名称	适用范围
中类	小类			
192		皮革制品制造		
	1921	皮革服装制造	皮革制品和制鞋工业大气污染物排放标准	
	1922	皮箱、包（袋）制造	皮革制品和制鞋工业大气污染物排放标准	
			《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）	适用于合成树脂生产和以合成树脂为原料，采用混合、共混、改性等工艺，通过挤出、注塑、压制、发泡等方法生产合成树脂制品的工业。
	1923	皮手套及皮装饰制品制造	皮革制品和制鞋工业大气污染物排放标准	
	1929	其他皮革制品制造		
195		制鞋业		
	1951	纺织面料鞋制造	皮革制品和制鞋工业大气污染物排放标准	
	1952	皮鞋制造		
	1953	塑料鞋制造		
	1959	其他鞋制造		
	1954	橡胶鞋制造	《橡胶制品工业污染物排放标准》（GB 27632-2011）	适用于橡胶制品工业企业或生产设施污染物排放管理。橡胶制品工业是以生胶（天然胶、合成胶、再生胶等）为主要原料、各种配合剂为辅料，经炼胶、压延、压出、成型、硫化等工序，制造各类产品的工业，主要包括轮胎、胶管、胶带、胶鞋等。

因此，以合成树脂为原料生产箱包的工业企业及其生产设施执行《合成树脂工业污染物排放标准》；橡胶鞋工业企业及其生产设施执行《橡胶制品工业污染物排放标准》。

6.2 标准结构框架

6.2.1 标准文本主要内容

本标准主要包括以下几个方面的内容：

- (1) 前言；
- (2) 适用范围；
- (3) 规范性引用文件；
- (4) 术语和定义；
- (5) 大气污染物排放控制要求；
- (6) 大气污染物监测要求；
- (7) 实施与监督。

6.2.2 标准执行时间段划分

现有企业 2018 年 6 月 30 日前仍执行现行标准，自 2018 年 7 月 1 日起执行表 1 规定的大气污染物排放限值。

自 2018 年 7 月 1 日起，新建企业执行表 1 规定的大气污染物排放限值。

6.3 术语和定义

本标准规定了皮革制品工业，制鞋业，现有企业，新建企业，标准状态，大气污染物排放浓度，无组织排放，无组织排放监控浓度限值，排气筒高度，企业边界等定义。

如皮革制品工业定义：以皮革、人造革、合成革等为材料，通过表面处理、裁剪、缝纫、粘合等方法制成相关产品的工业，包括皮箱及包（袋）制造业、皮革服装制造业、皮手套及皮装饰制品制造业和其他皮革制品制造业。

制鞋业定义：以皮革、人造革、合成革、树脂、纺织面料等为材料，生产皮鞋、塑料鞋、纺织面料鞋和其他鞋制品的工业。

6.4 污染物项目的选择

污染物项目的选择应遵循以下几个原则：1) 产生量（排放量）大；2) 毒性大；3) 光化学剪活性强；4) 便于监测等原则。

- (1) 产生量（或排放量）大。

皮革制品和制鞋行业产生的废气主要来自于胶黏剂使用、有机溶剂使用所造成的 VOCs 挥发。文献调研和企业现场调研结果显示，掌握皮革制品和制鞋行业主要使用的有机溶剂使用情况，其中，乙酸乙酯、丁酮、环己烷、二氯甲烷、苯系溶剂（甲苯、二甲苯）的使用所占有机溶剂使用的份额为 80%以上。

- (2) 毒性较大。

上述污染物的毒性如下表所示。

表 6-2 污染物毒性

序号	污染物	毒性
1	苯	可以导致血液异常，具有致癌作用，IARC 将其致癌作用归类为 1
2	甲苯	属于低毒类。具麻痹作用，对皮肤粘膜有较大刺激性，可经呼吸道及皮肤侵入机体
3	二甲苯	属于低毒类。毒性主要是对中枢神经和植物神经系统的麻痹和刺激作用

序号	污染物	毒性
4	正己烷	属于低毒类。毒作用主要是麻醉和皮肤粘膜刺激
5	二氯甲烷	属低毒类。有麻痹作用，在高浓度时对呼吸道有刺激，可引起肺水肿。对肝、肾都有轻微毒性
6	二氯乙烷	属高毒性。对眼及呼吸道有刺激作用，可引起肺水肿和肝、肾、肾上腺损害。皮肤接触后引起皮炎。对动物有明显致癌作用
7	三氯乙烷	属于低毒类。对中枢神经系统有抑制作用，高浓度时引起麻痹、遗忘症、痛觉和反射消失
8	三氯乙烯	有蓄积作用。对中枢神经系统有强烈抑制作用，有后作用。对肝、肾和心脏等脏器有损害。对眼粘膜及皮肤有刺激作用。可经皮吸收
9	甲苯二异氰酸酯	属于低毒。对眼和呼吸道粘膜有明显刺激，并可引起过敏性哮喘和过敏性皮炎。高浓度吸入，有时可影响肝脏和神经系统
10	丙酮	属低毒类。对眼有刺激。其蒸气与空气可形成爆炸性混合物。遇明火、高热极易燃烧爆炸
11	丁酮	属低毒类。侵入途径：吸入、食入、经皮吸收。健康危害：对眼、鼻、喉、粘膜有刺激性。长期接触可致皮炎

从毒性上看，皮革制品和制鞋企业排放常见污染物中苯、二氯乙烷的毒性最大，为致癌物质。

(3) 具有较高光化学反应活性。

美国加利福尼亚州空气资源管理委员会（CARB）研究了各种 VOCs 物种的最大反应增量（Maximum Incremental Reactivity, MIR），用于表达单位质量每种 VOCs 物种生成 O₃ 的潜力。MIR 值越大，表示单位质量的该 VOCs 物种产生的 O₃ 越多，即对光化学污染的贡献越大。从对光化学污染贡献上看，皮革制品和制鞋企业排放常见污染物中二甲苯和甲苯的贡献最大。

经综合分析，筛选 VOCs 物种的产生量（排放量大）、毒性较大、光化学最大反应增量较大的 VOCs 物种，并考虑标准选择的指标应便于现有监测条件下开展企业 VOCs 排放情况的监测，故选择苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烷为标准中特殊控制的 VOCs 物质。

此外，虽然本标准已经选择了需要特殊控制的 VOCs 物种，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。在标准制定过程中考虑要控制有毒有害空气污染物的排放，还要考虑挥发性有机物排放总量的控制。因此，设置挥发性有机物和非甲烷总烃作为控制指标。

挥发性有机物将采用两种控制方法，均应达到限值要求：1、对主要 VOCs 物种进行定量加和测量总有机化合物（以 TOC 表示，待国家监测方法标准发布后实施）；2、按基准物质标定，检测器对混合进样中 VOCs 综合响应测量非甲烷总烃（以 NMHC 表示，以碳计）。

从生产工艺产生的污染物角度考虑，在磨皮、抛光等皮革表面处理工艺还会产生颗粒物。

我国现行的《大气污染物综合排放标准》主要污染控制项目包括：苯、甲苯、二甲苯，并没有规定正己烷、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯、甲苯二异氰酸酯、丙酮、丁酮等污染物的排放限值，但制订了非甲烷总烃的排放限值。北京市地方标准规定了 1,2-二氯乙烷的排放限值。

美国等国家将正己烷、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯等归类为挥发性有机化合物或总烃制定相应的排放限值；德国对 1,2-二氯乙烷等有机污染物制定了分级标准及排放限值。

综上所述，本标准大气污染控制项目包括：颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烷、挥发性有机物和非甲烷总烃。同时，胶黏剂中以甲苯、二甲苯为主，这两类物质功能相同、毒性大致相同，可合并制定排放限值，即“甲苯与二甲苯合计”。

7 大气污染物排放标准制订依据

7.1 大气污染物排放限值制定依据

废气是皮革制品和制鞋行业产生的主要污染物，废气产生原因为胶黏剂的使用，其中，制鞋、箱包制造使用胶黏剂较多。废气主要产生于刷胶、喷漆工艺。污染来源于生产过程使用的胶水和漆。以制鞋为例，通过对典型企业的调查分析，得出冷粘工艺和注塑工艺主要物料消耗情况，如下表所示。

表 7-1 冷粘工艺的主要物料平衡表 (t/万双)

原料名称	用量	均值	污染物名称	排放量范围	均值
PU 胶水	0.23~0.65	0.44	废气	0.13~0.36	0.25
103 粉浆	0.16~0.24	0.20	废气	0.14~0.20	0.17
漆	0.025~0.035	0.030	废气	0.008~0.028	0.018

表 7-2 注塑工艺的主要物料平衡表 (t/万双)

原料名称	用量	均值	污染物名称	排放量范围	均值
103 粉浆	0.16~0.24	0.20	废气	0.14~0.20	0.17
漆	0.025~0.035	0.030	废气	0.008~0.028	0.018

上表中 PU 胶水含甲苯 16.2%；103 粉浆中含有有机溶剂 85%；漆中含甲苯溶剂 32%。PU 胶水中甲苯含量符合《鞋和箱包用胶黏剂》(GB 19340-2003)的要求(甲苯+二甲苯 \leq 200g/kg, 20%)；但与《环境标志产品技术要求 胶黏剂》(HJ/T 220-2005)的要求仍有很大的差距(甲苯+二甲苯 \leq 5g/kg, 0.5%)。大气污染物排放标准限值依据企业胶黏剂符合《鞋和箱包用胶黏剂》(GB 19340-2003)而制定。

根据国家的相关要求，禁止和限用苯等有害成分作为胶黏剂溶剂，鼓励生产和使用环保型胶黏剂。从企业使用的胶黏剂含量来看，苯含量已经很低。因此，本标准应该严格规定苯的排放限值。部分企业废气监测数据如表 7-3 所示。

表 7-3 典型制鞋企业大气污染物监测情况 (末端治理前)

企业编号	产量/万双	胶水用量/t	污染物指标	污染物浓度 (mg/m ³)
1#	1700	238.0	甲苯	126.0~185.0
			二甲苯	2.45~5.37
2#	1200	168.0	甲苯	126.0~155.0
			二甲苯	0.53~4.67
3#	509	62.0	甲苯	55.3~168.0
			二甲苯	0.08~4.00
4#	500	65.0	甲苯	80.2~174.1
			二甲苯	0.55~3.23
5#	330	46.0	甲苯	69.8~177.0
			二甲苯	4.01~5.19
6#	28	3.5	甲苯	64.9~192.0
			二甲苯	1.58~3.74
7#	15	1.6	甲苯	72.4~118.0
			二甲苯	0.07~0.13

由表 7-3 可知，二甲苯在未经末端治理的排放浓度远远低于《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)最高允许排放浓度 70mg/m³。从治理前废气排放浓度来看，胶黏剂中甲苯含量仍较

高，如不经治理直接排放，会对环境和人体健康造成一定影响。因此，皮革制品和制鞋企业必须安装废气末端治理设施，并确保稳定运行。而标准限值的制定应基于末端治理技术。

目前，在皮革制品和制鞋行业中，在环保高压态势下，多数制鞋企业已安装废气治理设施，一般采用活性炭吸附工艺（如固定床式吸附罐），有少数企业采用催化燃烧、柴油吸收、等离子体、光氧催化等技术。箱包制造企业较少采用废气治理设施，以无组织排放为主。对浙江、福建、广东等地制鞋企业进行调研，部分企业经末端治理后废气监测数据如下表所示。

表 7-4 大气污染物排放监测情况 (mg/m³)

企业编号	苯	甲苯	二甲苯	非甲烷总烃	颗粒物	废气处理技术
1#	1.3	44.2	1.1	—	—	无
2#	0.8	20.7	0.6	—	—	无
3#	2.8	1.9	未检出	—	—	无
4#	0.12	0.43	<0.01	—	—	活性炭吸附
5#	0.14	0.44	<0.01	—	—	活性炭吸附
6#	<0.01	0.06	<0.01	—	17.4	活性炭吸附/布袋除尘
7#	<0.01	0.21	0.08	—	16.3	活性炭吸附/布袋除尘
8#	0.30	6.70	5.12	—	15.3	活性炭吸附/布袋除尘
9#	1.44	3.21	2.21	—	35.7	无
10#	2.14	3.18	2.28	—	37.8	无
11#	2.15	3.14	2.08	—	37.9	无
12#	1.83	3.45	2.27	—	37.4	无
13#	2.19	3.44	2.46	—	34.7	无
14#	2.35	3.47	2.16	—	38.7	无
15#	2.17	3.55	2.24	—	34.9	无
16#	1.07	3.41	2.08	—	34.8	无
17#	2.14	3.55	1.97	—	37.4	无
18#	2.05	3.15	2.42	—	35.6	无
19#	2.41	3.24	1.97	—	37.8	无
20#	2.47	3.25	2.22	—	36.9	无
21#	2.12	3.55	2.07	—	38.7	无
22#	2.34	3.25	2.08	—	37.9	无
23#	2.15	3.16	2.22	—	38.4	无
24#	2.08	3.27	2.23	—	34.9	无
25#	2.13	2.56	2.04	—	32.4	无
26#	1.56	3.25	2.14	—	38.4	无
27#	0.59	7.51	—	9.66	—	活性炭吸附
28#	0.83	19.5	—	23.4	—	活性炭吸附
29#	1.78	16.7	—	37.6	—	无
30#	2.67	7.65	—	25.1	—	无
31#	1.24	6.5	—	24.5	—	无
32#	0.25	25	—	39.2	—	活性炭吸附
33#	0.62	12.7	—	19.2	—	活性炭吸附
34#	0.51	13.7	—	20.4	—	活性炭吸附
35#	0.28	13.1	—	14.3	—	活性炭吸附
36#	0.31	10.8	—	12.9	—	活性炭吸附
37#	ND	0.0361	0.0645	22.7	—	活性炭吸附

企业编号	苯	甲苯	二甲苯	非甲烷总烃	颗粒物	废气处理技术
38#	—	—	—	—	0.13	无
39#	—	22.0	19.2	—	—	无
40#	—	33.0	28.8	—	—	无

注：1#~36#为制鞋企业；37#~40#为箱包企业。

由表 7-4 可知，皮革制品和制鞋企业大气污染物排放浓度的高低关键源于胶黏剂中苯等有机污染物的含量，末端治理设施仅作为一种辅助措施，确保污染物排放量更低。

企业大气污染物排放限值的确定基于企业使用的胶黏剂符合《鞋和箱包用胶黏剂》（GB 19340-2003），并采用活性炭吸附或催化燃烧等末端治理设施。排放限值如下表所示。

表 7-5 大气污染物排放限值（mg/m³）

序号	污染物项目	生产工艺	排放限值	污染物排放监控位置
1	颗粒物	刨磨、磨皮、抛光等工序	30	车间或生产设施排气筒
2	苯	贴合、烘干、涂饰、调胶、注塑等工序	1	
3	甲苯与二甲苯合计		20	
4	1,2-二氯乙烷		2	
5	挥发性有机物		60	
6	NMHC		40	

7.2 大气污染物特别排放限值制定依据

大气污染物特别排放限值的确定考虑以下几方面因素。

（1）环保型胶黏剂

皮革制品和制鞋行业的污染根源在于胶黏剂的使用，因此必须从源头削减污染物的产生量。

从《鞋和箱包用胶黏剂》（GB 19340-2003）和《环境标志产品技术要求 胶黏剂》（HJ/T 220-2005）两个标准对比可以发现，苯、甲苯和二甲苯三种有害物质的限量越来越严格。因此，本标准在制定过程首先要考虑胶黏剂中有害物质削减的问题。

水性聚氨酯胶是发展趋势。水性聚氨酯胶不含 NCO 基团，而含有羧基、羟基等基团，在适宜条件下，例如在水性异氰酸酯存在时，可使胶黏剂的分子产生交联反应。大多数水性聚氨酯胶是靠分子内极性基团产生内聚力和粘附力进行固化。水性聚氨酯具有极性基团，如氨基键，脲键、离子键等，因此，对许多合成材料，尤其是极性材料、多孔性材料均具有良好的粘接性。

水性聚氨酯胶的研究始于 20 世纪 50 年代，真正受到人们所重视的是在 60~70 年代，但当时的水性聚氨酯胶黏剂粘合强度不高，多用于包装用胶及一些低粘合强度的场合。70 年代中期开始出现用于粘合鞋底的水性聚氨酯胶，因性能欠佳，加上环保法规不严格，到 80 年代末，基本上仍处于试验阶段。90 年代初，欧美各国环保法规日趋严厉，对鞋厂 VOC 量开始控制，水性聚氨酯分散体合成和应用工艺的研究力度得到了加强，水性聚氨酯胶黏剂的性能基本上可以满足制鞋的要求。

目前，浙江某企业已经开始使用水性聚氨酯胶。虽然水性胶的价格相比溶剂胶要高四五倍，但总体来看会为企业节省材料成本、能源成本、人力成本和污染物处理费用等，其主要源于以下三个方面：

①使用水性胶不必投入资金安装溶剂回收和危险防爆装置，可降低存贮和运输费用。水性胶不含或者少含 VOC（有机挥发物），对人体和生态环境危害小。并且不易燃易爆，储藏安全，无消防隐患。

②由于其高固含量及低粘稠度可实现一次涂刷，因而具有良好的可操作性和减少劳动成本，

还非常节约。水性胶高固含量，PU 胶树脂含量达到 50%，是传统油性胶水的 3~4 倍，因此可以达到高于油性产品的后期粘合作用；水性胶不易挥发，可以明显减少浪费，而且采用一次胶流程，比传统油性胶节省 3~4 倍的用量。

③使用水性胶不需要承担使用溶剂带来的火灾和健康危害等潜在风险成本。以前使用油性胶水，都要使用溶剂稀释，这些溶剂都是易燃易爆的化学品，常常成为威胁企业安全和员工健康的因子。

(2) 治理设施概况

目前，较为常用的苯系物有机废气治理方法有活性炭吸附、乳化柴油吸附、催化燃烧、活性炭吸附-催化燃烧、活性炭吸附-水蒸气脱附、等离子体、光氧催化等技术。在皮革制品和制鞋行业，活性炭吸附、等离子体、光氧催化等技术应用最为广泛。企业可采用一种或多种技术组合的方法实现达标排放。

(3) 排放限值的确定

依据上述对胶黏剂和污染治理设施的要求，新建企业从源头削减含苯胶的使用量，同时采用先进的治理技术，去除率达 90%以上。新建（改、扩建）企业大气污染物排放限值如下表所示。

表 7-6 大气污染物特别排放限值 (mg/m³)

序号	污染物项目	生产工艺	排放限值	污染物排放监控位置
1	颗粒物	刨磨、磨皮、抛光等工序	20	车间或生产设施排气筒
2	苯	贴合、烘干、涂饰、调胶、注塑等工序	1	
3	甲苯与二甲苯合计		15	
4	1,2-二氯乙烷		2	
5	挥发性有机物		40	
6	NMHC		30	

7.3 单位产品基准排气量制定依据

在皮革制品和制鞋行业中，制鞋废气排放相对集中（刷胶工作台），很多企业采用轴流风机将室内污染气体排到室外，属于无组织排放，环境影响较大。因此，针对制鞋企业必须进行废气集中排放。

一般情况下，考虑节能及降低噪声震动的强度，每三个刷胶工序设计 1 套独立排风系统。

根据制鞋刷胶工序特点，苯系物以轻微的速度放散到平静空气中，控制点气流控制速度一般为 0.25~0.5m/s，对于毒性高的气体应取上限 0.5m/s。⁶⁷⁸

1 个排风罩排风量设计公式如下：

$$Q = 0.75 / 2 \times (10x^2 + 2F) \times V_x$$

式中：Q—排风量，m³；x—控制点距吸风罩距离，m；F—吸风罩面积，m²；V_x—控制点处风速，m/s。

Q=2900 m³/h，1 套独立排风系统=3 个排风罩排风量 8910 m³/h，设计取值 9000 m³/h。配套 1 个废气处理设施（如固定床式吸附罐，处理风量一般为 10000 m³/h）。在实际运行中，制鞋企业废气排放口排气量一般为 8000~16000 m³/h。部分企业排气量如下表所示。

表 7-7 部分企业排气量统计表

序号	监测点位	排气筒高度	排气量(m ³ /h)
----	------	-------	------------------------

⁶ 孙一坚. 工业通风[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1994: 33-149.

⁷ 孙一坚. 简明通风设计手册[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1997: 123-253.

⁸ 苏汝维, 郭爱清, 郭建中等. 工业通风与防尘工程学[M]. 北京: 经济学院出版社, 1991: 52-58.

序号	监测点位	排气筒高度	排气量(m ³ /h)
1	粘胶、刷胶、烘烤废气排放口	18	8500
2	制鞋车间废气排放口	16	11000
3	成型与鞋面车间废气处理后排放口	15	8600
4	成型车间废气处理后排放口	15	8000
5	成型车间废气处理后排放口	15	8000
6	成型车间废气处理后排放口	15	11000
7	成型车间废气排放口	15	17000
8	贴合车间废气处理后排放口	15	14000
9	粘胶、刷胶、烘烤废气排放口	18	8500
10	制鞋车间废气排放口	15	18000
11	有机废气处理后	15	10000
12	制鞋车间废气排放口	19	12000
13	制鞋车间废气排放口	19	13000
14	喷漆车间废气处理后排放口	16	6000
15	喷漆车间废气处理后排放口	16	7500
16	喷漆车间废气处理后排放口	15	14000
17	有机废气排放口	15	16000
18	有机废气排放口	15	16000
19	喷涂车间有机废气排放口	15	7800

以刷胶线生产能力 200 双/h 计，基准排气量为 8000m³/百双鞋。

本标准规定：制鞋业单位产品基准排气量为 8000m³/百双鞋。

7.4 无组织排放限值制订依据

《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)和北京市等地方排放标准规定了大气污染物无组织排放限值。《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ2.1-2007)规定了工作场所有害因素的职业接触限值，其 TWA 值(时间加权平均容许浓度)或 MAC 值(最高容许浓度)的 1/50 可作为制定无组织排放限值的参考依据。《环境空气质量标准》也将作为制定无组织排放限值的重要参考依据。

表 7-8 无组织排放监控浓度限值 (mg/m³)

标准	大气综合, 新源	北京, II 时段	广东	福建, 一级	《工作场所有害因素职业接触限值》TWA 值	TWA/50	新《空气质量标准》
苯	0.40	0.1	0.1	0.4	6	0.12	—
甲苯	2.4	0.6	0.6	1.0	50	1.0	—
二甲苯	1.2	0.2	0.2	1.0	50	1.0	—
二氯乙烷	—	—	—	—	7	0.14	—
非甲烷总烃	4.0	2.0	2.0(总 VOCs)	—	—	—	—
颗粒物	1.0	1.0	—	—	—	—	0.3

根据皮革制品和制鞋行业的实际情况，大中型制鞋企业均已安装集气设施，部分企业采用活性炭吸附设施。而小型制鞋企业以及箱包制造企业则较少采用集气设施，废气排放主要为无组织排放。调研结果表明，很少有企业进行无组织排放的监测。通过对无组织排放的监控一方面要从健康风险角度考虑，另一方面也是控制其污染排放的重要手段。对部分制鞋及箱包企业(采用低苯环保胶)的无组织排放进行了监测。

部分企业无组织排放监测情况如下表所示。

表 7-9 部分企业无组织排放监测情况 (mg/m³)

企业编号	苯	甲苯	二甲苯	挥发性有机物 (以非甲烷总烃计)
1#	0.06	0.56	0.18	1.5
2#	0.05	0.5	0.13	1.01
3#	0.07	0.84	0.18	1.81
4#	0.02	0.57	0.16	1.64
5#	0.01	0.52	0.01	1.285
6#	0.07	1.03	0.21	1.8
7#	0.01	0.55	0.13	1.58
8#	—	—	—	3.31
9#	—	—	—	0.1663
10#	—	—	—	0.52

注：1#~7#为制鞋企业；8#~10#为箱包企业。

监测数据表明：

- 苯的无组织排放浓度范围：0.01~0.07mg/m³；
- 甲苯的无组织排放浓度范围：0.5~0.8mg/m³；
- 二甲苯的无组织排放浓度范围：0.01~0.2mg/m³；
- 二氯乙烷的无组织排放浓度范围：0.15~0.2mg/m³；
- 非甲烷总烃的无组织排放浓度范围：1.0~2.0mg/m³。

根据本标准的制定原则，无组织排放监控点应设于排放源下风向厂界外 10m 范围内的浓度最高点。其控制浓度标准值参照《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996) 执行。从改善空气质量角度考虑，参照《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 严格制定无组织排放限值。

表 7-10 无组织排放监控浓度限值 (mg/m³)

序号	污染物	无组织排放监控浓度限值 (mg/m ³)
1	苯	0.4
2	甲苯	2.4
3	二甲苯	1.2
4	挥发性有机物 (以非甲烷总烃计)	4.0

无组织排放管控措施如下所示：

(1) 皮革制品和制鞋企业胶黏剂、处理剂、清洗剂等含挥发性有机物 (VOCs) 的物料应储存于密闭容器中。废弃的胶黏剂桶或有机溶剂桶等在移交回收处理机构前，应密封储存。

(2) 贴合、烘干、调胶、涂饰、注塑等操作单元应采用围闭式集气系统或局部集气系统，将工艺过程产生的挥发性有机物 (VOCs) 经由密闭排气系统导入废气收集系统和 (或) 处理设施，其大气污染物排放应符合 4.1 条的规定。

(3) 生产工艺设备、废气收集系统以及处理设备应同步运行。废气收集系统或处理设备故障，应停止运转对应的生产工艺设备，待检修完毕后共同投入使用。

(4) 企业应记录使用的含挥发性有机物 (VOCs) 原料的名称、厂家、品牌、型号、VOCs 含量、购入量、使用量和库存量等信息。

(5) 其他无组织排放控制要求按《挥发性有机物无组织排放控制标准》执行。

8 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

8.1 排放标准

8.1.1 国外标准

(1) 欧盟 VOCs 排放标准

欧盟在《关于在特定活动和设施中使用有机溶剂的挥发性有机化合物的排放限值》(1999/13/EC) 规定了不同种类污染物的排放限值。其中要求排放浓度限值：

三致物质（包含的类别有：致癌、致突变、生殖毒性，以及可能致癌、可能导致遗传突变、可能吸入致癌、可能损害生育、可能危害胎儿）VOCs 如果排放速率大于等于 10g/h，则排放总浓度限值为 2mg/m³。含卤化物 VOCs 如果排放速率大于等于 100g/h，则排放总浓度限值为 20mg/m³。该指令涉及了使用有机溶剂的几乎所有领域，如印刷、汽车涂装、皮革涂料、鞋类生产等。其中，对皮革涂料、鞋类生产等工序中 VOCs 排放限值作了具体规定。除了对皮革涂料、鞋类生产过程中挥发性有机化合物排放的限值外，该法规还允许生产者制定符合生产实际情况的污染物排放削减方案。该法规同时要求各欧盟成员国履行与该法规的相关的义务，包括实施减少工业排放挥发性有机化合物的国家计划，在成员国之间交流有关工业污染控制的信息，监督生产者监测排放数据及每隔 3 年各国需提交法规执行情况报告等义务，相关标准内容如下表所示。

表 8-1 directive 1999 13 CE 关于制鞋行业 VOCs 排放限值与排放控制

活动	溶剂使用 极限 吨/年	废气中 VOCs 排放 限值 (mg/Nm ³)	无组织排放量 (溶剂使用量的 百分数)		总排放限值		备注
			新	现在	新	现在	
鞋类生产					25g/双		
胶黏剂涂料	5~15 >15	50 50 ⁽¹⁾	25 25				(1) 有溶剂回收条件下，限量可达到 150

(2) 美国 VOCs 排放标准

美国共对石油贮存容器、金属设备表面喷涂、汽车和轻型卡车表面喷涂、石墨制品工业、工业表面喷涂、饮料罐表面喷涂工业、橡胶轮胎制造工业、合成纤维生产厂、合成有机化学制造工业、聚合物底层支撑涂层等 20 个行业制定了 VOC 排放限值。其主要特点为：根据涂料等原料使用量制定 VOC 总量排放标准。

表 8-2 美国 VOC 排放标准

行业	VOC 排放限值
金属设备表面喷涂	≤0.90kgVOC/L 涂料
工业表面喷涂：大型器具	≤0.90kgVOC/L 涂料
汽车和轻型卡车表面喷涂	0.17 kgVOC/L 涂料 (EDP, R _T ≥0.16) 0.17×350 (0.160-RT) kgVOC/L 涂料 (0.040≤R _T <0.16) no emission limit (R _T <0.040) 0.17 kgVOC/L 涂料 (non-EDP)

(3) 日本相关标准

日本没有单独的皮革制品和制鞋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下表所示。

表 8-3 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 现源: 300-1500mg/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。

(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。虽然没有单独的皮革制品和制鞋行业污染物排放标准。但与其有关的具体的规定如下:

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。

8.1.2 中国标准

(1) 《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)

《大气污染物综合排放标准》对皮革制品和制鞋工业大气污染物排放规定如下:

表 8-4 大气污染物排放限值
(1997 年 1 月 1 日起设立 (包括新建、扩建、改建) 的污染源)

序号	污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	最高允许排放速率 (kg/h) (排气筒 15m, 二级标准)	折合为排气量 (m ³ /h)	无组织排放监控浓度限值 (mg/m ³) (监控点: 周界外浓度最高点)
1	苯	12	0.50	41667	0.40
2	甲苯	40	3.1	77500	2.4
3	二甲苯	70	1.0	14286	1.2
4	非甲烷总烃	120 (使用溶剂汽油或其他混合烃类物质)	10	83333	4.0

(2) 广东省《制鞋行业挥发性有机化合物排放标准》(DB44/817-2010)

该标准根据制鞋工艺及治理技术特点，规定了制鞋企业控制挥发性有机化合物排放要求。包括排放浓度限值、排放速率、无组织排放监控点浓度限值、监测要求，并提出了 VOCs 监测方法及制鞋行业控制 VOCs 排放的生产工艺和管理要求。

排放限值如下表所示。

表 8-5 排气筒 VOCs 排放限值

污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)		最高允许排放速率 (kg/h)		无组织排放监控点浓度限值 (mg/m ³)
	I 时段	II 时段	I 时段	II 时段	
苯	1	1	0.4	0.4	0.1
甲苯与二甲苯合计	30	15	1.9 ^a	1.5 ^a	0.6/0.2
总 VOCs	80	40	3.4	2.6	2.0

^a 二甲苯排放速率不得超过 1.0kg/h。

(3) 北京市《大气污染物综合排放标准》(DB11/501-2007)

北京市于 2007 年颁布了《大气污染物综合排放标准 (DB11/501-2007)》，于 2008 年 1 月实施。该标准规定了北京市固定污染源大气污染物排放控制要求。该标准适用于现有固定污染源的大气污染物排放控制，以及新、改、扩建项目的环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后的大气污染物排放控制。其中涉及了制鞋行业的 VOCs 排放控制。

该标准定义挥发性有机化合物为在 20℃ 条件下蒸气压大于或等于 0.01 kPa，或者特定适用条件下具有相应挥发性的全部有机化合物的统称。该标准规定了不同的 VOCs 控制指标：

a) 针对排气筒排放废气中的 VOCs 以及厂界环境空气中的 VOCs，以“非甲烷总烃”和几种特定的单项物质作为控制指标；

b) 针对包括逸散性排放在内的 VOCs 总量排放控制，以单位产品向环境中排放的有机溶剂质量作为控制指标。

该标准还规定了典型 VOCs 污染源的排放要求，如下表所示。

表 8-6 一般污染源大气污染物排放限值

序号	污染物项目	大气污染物最高允许排放浓度 (mg/m ³)		与排气筒高度对应的大气污染物最高允许排放速率 (kg/h)					无组织排放监控点浓度限值 (mg/m ³)
		I 时段	II 时段	15m	20m	30m	40m	50m	
1	1,2-二氯乙烷	—	5.0	0.51	0.86	2.9	5.0	7.6	0.14
2	氯乙烯	36	10	0.55	0.92	3.1	5.3	8.1	0.15
3	氯甲烷	—	20	4.4	7.3	25	43	65	1.2
4	其它 A 类物质 ^{*1}	—	20	—	—	—	—	—	X/50 ^{*3}
5	其它 B 类物质 ^{*2}	—	80	—	—	—	—	—	

^{*1} 其它 A 类物质是指根据 GBZ 2《工业场所有害因素职业接触限值》，工业场所空气中有毒物质容许浓度 TWA 值（8 小时时间加权平均容许浓度）或 MAC 值（最高容许浓度）小于 20 mg/m³ 的有机气态物质（表中已规定的污染物项目除外），涉及到本行业的污染物包括：二苯基甲烷二异氰酸酯。

^{*2} 其它 B 类物质是指根据 GBZ 2《工业场所有害因素职业接触限值》，工业场所空气中有毒物质容许浓度 TWA 值（8 小时时间加权平均容许浓度）或 MAC 值（最高容许浓度）大于等于 20 mg/m³ 的有机气态物质（表中已规定的污染物项目除外），涉及到本行业的污染物包括：二氯甲烷、三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、正己烷。

^{*3} X 代表 GBZ 2《工业场所有害因素职业接触限值》中规定的工业场所空气中有毒物质容许浓度 TWA 值或 MAC 值。

表 8-7 制鞋与皮革制品加工业 VOCs 排放限值

污染源	污染物项目	最高允许排放浓度 (mg/m ³)		无组织排放监控点浓度限值 (mg/m ³)
		I 时段	II 时段	
制鞋与皮革制品加工	苯	1	1	0.10
	甲苯与二甲苯合计	30	15	0.60/0.20
	非甲烷总烃	100	50	2.0

表 8-8 制鞋与皮革制品加工业 VOCs 受控设施与污染物项目

污染源	受控工艺设施	污染物项目
制鞋与皮革制品加工	贴合、烘干、涂饰工艺	苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
	磨皮、抛光等皮革表面处理工艺	颗粒物

(2) 福建省《制鞋工业大气污染物排放标准》(DB35/156-1996)

福建省针对制鞋工业的大气污染物排放制定了专门的地方标准,按企业建成年限和不同功能区分别规定了制鞋工业企业的苯、甲苯、二甲苯共三种污染物的排放口最高允许排放速率和排放浓度限值。

表 8-9 苯、甲苯、二甲苯排放限值

污染物名称	排气筒高度 (m)	排放速率 (kg/h)		排放浓度 (mg/Nm ³)		无组织排放监控点浓度限值 (mg/m ³)	
		一级	二级	一级	二级	一级	二级
苯	15	0.4	0.7	12	17	0.4	0.5
	20	0.8	1.4				
	30	1.8	3.6				
	40	3.3	6.7				
	50	5.1	10.3				
甲苯、二甲苯	15	0.5	0.9	40	60	1.0	1.3
	20	0.8	1.7				
	30	2.2	4.5				
	40	4.1	8.3				
	50	6.4	13.0				

(3) 《厦门市大气污染物排放控制标准》(DB 35/323-1999)

一切企事业(包括制鞋工业)排放苯、甲苯、二甲苯等污染物,其最高允许排放速率和浓度限值,应符合下表规定。

表 8-10 苯、甲苯、二甲苯排放限值

污染物名称	II 时段			
	排放浓度 (mg/Nm ³)	排放速率 (kg/h)		
		排气筒高度 (m)	一级	二、三级
苯	12	15	禁排	0.4
		20		0.8
		30		1.8
		40		3.3
		50		5.1
甲苯 二甲苯	40	15	禁排	0.5
		20		0.8
		30		2.2
		40		4.1
		50		6.4

污染物名称	II时段			
	排放浓度 (mg/Nm ³)	排放速率 (kg/h)		
		排气筒高度 (m)	一级	二、三级
注：2) II时段指 1995 年 1 月 1 日起立项及建成投产的企业。				

(4) 浙江省《制鞋工业大气污染物排放标准》(DB 33/2046-2017) 排放限值如下表所示。

表 8-11 大气污染物排放限值 (mg/m³)

序号	污染物项目	适用条件	排放限值	污染物排放监控位置
1	颗粒物	所有企业	30	车间或生产设施排气筒
2	苯		1.0	
3	苯系物		20	
4	臭气浓度		1000	
5	挥发性有机物		80	
6	氨	涉氨企业	20	

表 8-12 大气污染物特别排放限值 (mg/m³)

序号	污染物项目	适用条件	排放限值	污染物排放监控位置
1	颗粒物	所有企业	20	车间或生产设施排气筒
2	苯		1.0	
3	苯系物		15	
4	臭气浓度		800	
5	挥发性有机物		40	
6	氨	涉氨企业	10	

表 8-13 挥发性有机物最低处理效率要求

适用范围	最低处理效率
非环境友好原辅材料 ≥ 30t/a	≥ 75%

表 8-14 厂界大气污染物排放限值 (mg/m³)

序号	污染物项目	浓度限值
1	颗粒物	1.0
2	苯	0.1
3	苯系物	2.0
4	臭气浓度	20
5	挥发性有机物 (以非甲烷总烃计)	2.0
6	氨	1.0

(5) 《橡胶制品工业污染物排放标准》(GB 27632-2011)

表 8-15 VOCs 排放限值 (mg/m³)

序号	污染物项目	生产工艺或设施	现有企业	新建企业	污染物排放监控位置
1	甲苯与二甲苯合计	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	30	15	车间或生产设施排气筒
2	非甲烷总烃	轮胎企业及其他制品企业炼胶、硫化装置	20	10	
		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	120	100	

(6) 香港相关法规

2007年4月起生效的《空气污染管制(挥发性有机化合物)规例》，对受管制建筑漆料/涂料、印墨及六大类指定消费品(即空气清新剂、喷发胶、多用途润滑剂、地蜡清除剂、除虫剂和驱虫剂)的挥发性有机化合物含量实施最高限值，因为香港地区特点，没有对制鞋行业挥发性有机化合物的排放量作出规定。

(7) 台湾 VOCs 排放控制标准

台湾早在1973年就开始公告空气污染物排放标准，至2007年已经修订了8次。每次管控标准的修订均逐步加严，自20世纪90年代开始先后制定了《半导体制造业空气污染管制及排放标准》等多项空气污染物排放标准，其中大部分行业涉及VOCs排放，如下表所示。

表 8-16 部分行业 VOCs 排放标准

序号	行业划分	适用条件	排放标准		发布日期	备注
1	半导体制造业	挥发性有机物 $\geq 1700\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$	挥发性有机物	排放削减率应 $>90\%$ 或工厂总排放量应 $< 0.6\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ (以甲烷为计算基准)	2002年	1.污染防治设备的废气入口处或排放口应设置流量计 2.挥发性有机物年用量大于50t的工厂其VOCs防治设备的废气排放口应设置浓度监测器 3.挥发性有机物工厂总排放量大于等于 $0.6\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 者,其VOCs防治设备的废气入口及排放口应设置浓度监测器 4.流量计及浓度监测器每季监测率应 $>80\%$
		三氯乙烯 $\geq 60\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$	三氯乙烯	排放削减率应 $>90\%$ 或工厂总排放量应 $< 0.02\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$		
2	汽车制造业表面涂装作业	适用于汽车制造过程表面涂装相关作业,包括储运、混合、搅拌、清洗、涂装、干燥及其后处理单元	干燥室VOCs	总破坏去除效率 90% ; 排放管道排放标准未经含氧量校正 $60\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2005年	表面涂装相关作业VOCs以每月表面相关作业所排放之VOCs总量除以底涂总面积为基准(底涂面积指车体底涂的总面积)
			表面涂装VOCs	$110\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$		
3	聚氨酯甲酸酯合成皮革业	适用于聚氨酯甲酸酯合成皮革业中干式、湿式及印刷过程	二甲基甲酰胺	未连通至污染防治设备处理的排气中二甲基甲酰胺总含量不得超过连通至污染防治设备处理者的 20% 集气处理的二甲基甲酰胺回收率或去除效率 90% 以上或二甲基甲酰胺排放浓度 20×10^{-6} 体积分数以下	2003年	排放管道排气采取物料回收处理方式,其VOCs排放削减率达 85% 以上或以甲烷为计算基准排放浓度 300×10^{-6} 体积分数以下者,不在此限
			其他VOCs	全厂排放的VOCs排		

序号	行业划分	适用条件	排放标准		发布日期	备注
				放标准应符合 65g·m ²		
4	胶带制造业	适用于胶带制造业,且其含VOCs原(物)料年许可用量达50t以上者	胶带制造业中应设置VOCs污染防治设备,且其VOCs的处理效率应达90%以上才能排放		2008年	有下列情形者,除应符合前项规定外,其单一排放管道的VOCs排放量不得大于3.8kg·h ⁻¹ 。1.新建过程;2.全厂含VOCs原(物)料年许可用量达400t
5	光电材料及元件制造业	适用于光电业中烟道气	VOCs(新建过程)	处理效率应达85%或管道排放量0.4kg·h ⁻¹ 以下(以甲烷计)	2006年	光电业符合固定污染源设置与操作许可证管理办法第三条规定的变更条件者,其新增的污染防治设备应符合新建过程排放标准。但标准发布施行日前已建的污染防治设备仍适用现有过程的排放标准
			VOCs(现有过程)	处理效率应达75%或管道排放量0.4kg·h ⁻¹ 以下(以甲烷计)		

8.2 其它环境标准

8.2.1 工作场所有害因素职业接触限值(GBZ 2.1-2007)

表 8-17 工作场所空气中化学物质容许浓度(mg/m³)

序号	中文名	化学文摘号(CAS No.)	英文名	MAC	TWA	STEL
1	苯(皮)	71-43-2	Benzene(skin)	—	6	10
2	甲苯(皮)	108-88-3	Toluene(skin)	—	50	100
3	二甲苯(全部异构体)	1330-20-7; 95-47-6; 108-38-3	Xylene(all isomers)	—	50	100
4	二苯基甲烷二异氰酸酯	101-68-8	Diphenylmethane diisocyanate	—	0.05	0.1
5	二氯甲烷	75-09-2	Dichloromethane	—	200	300*
6	1,2-二氯乙烷	107-06-2	1,2-Dichloroethane	—	7	15
7	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	1,1,1-trichloroethane	—	900	1350*
8	三氯乙烯	79-01-6	Trichloroethylene	—	30	60*
9	正己烷(皮)	110-54-3	n-Hexane(skin)	—	100	180
10	丙酮	67-64-1	Acetone	—	300	450
11	丁酮	78-93-3	Methyl ethyl ketone	—	300	600

注: (1) PC-TWA 时间加权平均容许浓度(8小时)。
(2) PC-MAC 最高容许浓度,指在一个工作日内任何时间都不应超过的浓度。
(3) PC-STEL 短时间接触容许浓度(15分钟)

8.2.2 胶黏剂环境标准

(2)《鞋和箱包用胶黏剂》(GB 19340-2003)

鞋和箱包用胶黏剂中有害物质的限量应符合下表的规定。

表 8-18 鞋和箱包用胶黏剂中有害物质限量

项目		指标
苯	≤	5.0 g/kg
甲苯+二甲苯	≤	200 g/kg
游离甲苯二异氰酸酯（聚氨酯胶黏剂测试本项目）	≤	10.0 g/kg
正己烷	≤	150 g/kg
二氯甲烷	卤代烃 ≤	50.0 g/kg
1, 2-二氯乙烷		
1, 1, 2-三氯乙烷		
三氯乙烯		
总挥发性有机物	≤	750 g/L

(2)《环境标志产品技术要求 胶黏剂》(HJ/T 220-2005)

鞋和箱包胶黏剂和处理剂中有害物限量应符合下表的规定。

表 8-19 鞋和箱包用胶黏剂和处理剂中有害物质限量值

项目		指标
苯	≤	0.1 g/kg
甲苯+二甲苯	≤	5 g/kg
游离甲苯二异氰酸酯（聚氨酯胶黏剂测试本项目）	≤	5 g/kg
正己烷	≤	100 g/kg
卤代烃（以二氯乙烷计）	≤	2 g/kg
总挥发性有机物	≤	750 g/L

(3)《环境标志产品技术要求 鞋类》(HJ/T 305-2006)

具体要求如下所示：

- 鞋类生产企业污染物排放应符合国家或地方规定的污染物排放标准的要求；
- 鞋中禁止使用五氯苯酚（检出限值≤0.05 mg/kg）、可分解成致癌芳香胺的偶氮染料（检出限值≤20mg/kg）、氯代十烷、氯代十一烷、氯代十二烷、氯代十三烷；
- 鞋所用的橡胶制品不得含有亚硝酸类物质；
- 鞋中禁止使用聚氯乙烯材料（鞋外底中的再生聚氯乙烯除外）；
- 鞋用胶黏剂必须达到 HJ/T 220-2005 中对鞋胶的相关要求；
- 禁止在皮革类材料中使用蓝色素；
- 鞋中六价铬的含量应小于 10mg/kg；
- 鞋中不得人为添加砷、铅和镉等物质，可提取的这类物质的总含量应小于 10mg/kg；
- 产品使用的纺织品中可提取的甲醛含量应小于 75mg/kg；
- 鞋中可提取的甲醛含量应小于 150mg/kg。

8.3 本标准与主要国家、地区及国际组织同类标准的对比

本标准与国内相关现有污染物排放标准对比如下所示。可以看出本标准的污染控制因子更加全面，而排放限值也严于现有国家和地方排放标准。

表 8-20 标准对比情况

标准	苯	甲苯、二甲苯	二氯乙烷	挥发性有机物
排放限值	1	20	2	60
特别排放限值	1	15	2	40

标准	苯	甲苯、二甲苯	二氯乙烷	挥发性有机物
GB 16297-1996 新建企业	12	110	—	120 (非甲烷总烃)
DB 11/501-2007 II 时段	1	15	5	50
DB 35/156-1996 一级	12	40	—	—
DB 35/323-1999	12	40	—	—
DB 44/817-2010 II 时段	1	15	—	40 (总 VOCs)
DB 33/2046-2017	1	20 (苯系物)	—	80 (VOCs)
DB 33/2046-2017 特排	1	15	—	40 (VOCs)

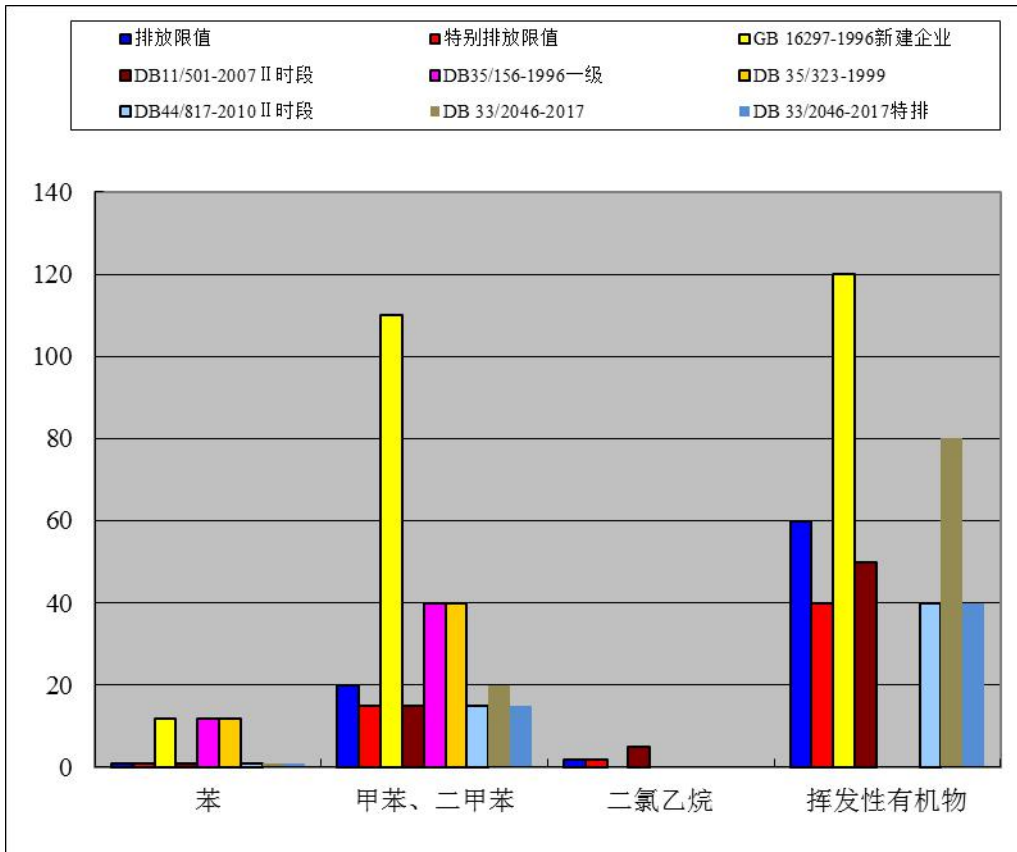


图 8-1 标准对比情况

9 实施本标准的环境效益及可行性分析

9.1 实施本标准的环境（减排）效益

按行业胶黏剂消耗量 29.5 万吨，行业污染治理设施运行现状计算，每年苯排放量 0.18 万吨；甲苯、二甲苯排放量 5 万吨。

当新标准实施后，每年苯排放量为 0.06 万吨，削减 0.12 吨；甲苯、二甲苯排放量 2.1 万吨，削减 2.9 万吨。

9.2 实施本标准的经济技术分析

达到本标准排放限值预计环保投资（末端治理+原料替代）13.19 亿元；年运行费用为 1.6 亿元。

9.3 标准实施的可操作性分析

为使本标准实施具有较强的操作性，既不让企业觉得高不可攀、望而生畏，又不让所有的企业轻松达标，同时也为了预测本标准的可操作性，选择了有一定代表性的 36 家皮革制品和制鞋企业，对主要指标进行了达标测试分析。达标率分析如下表所示。

表 9-1 标准指标达标测定

级别		达标排放	未达标排放
颗粒物 (21)	企业数	3	18
	%	14.3	85.7
苯 (36)	企业数	13	23
	%	36.1	63.9
甲苯与二甲苯合计 (26)	企业数	24	2
	%	92.2	7.8
挥发性有机物 (10)	企业数	10	0
	%	100	0

调研表明：颗粒物达标排放企业较少，如增加除尘设施可达标排放；苯达标排放企业较少，需进一步降低胶黏剂中苯含量，并增加和有效运行有机废气处理设施。

10 典型废气治理工艺主要技术指标

10.1 催化燃烧装置主要技术指标

典型规模：1200m³/h
净化效率：>97%
占地面积：15m²
耗电量：70000kW·h/a
催化剂使用寿命：3~4 年
总投资：35 万元
主要设备寿命：30 年左右

10.2 活性炭吸附装置主要技术指标

典型规模：4000m³/h
净化效率：>95%
占地面积：4.7m²
耗电量：37440kW·h/a
总投资：12.6 万元
主要设备寿命：20 年

10.3 等离子体净化法主要技术指标

典型规模：13000m³/h
总投资：7.2 万元
单位投资：5.5 元/(m³/h)
设备构成：等离子体净化装置、风机、工艺管道阀门、仪表控制系统、电气控制柜

10.4 表面活性剂吸收法主要技术指标

(1) 方案描述

空气经中压吹风机后分两路，一部分经转子流量计 A 至苯系物发生器，产生的含苯气体与另一部分经阀门调节的空气混合进入转子流量计 B，如此配制成的一定浓度的混合气体从填料塔下部进气，在塔顶用含有表面活性剂的液体喷淋，进行鼓泡吸收，净化后的气体可达到排放标准，进行排空。

本工艺包括填料吸收塔一座、风机一台、循环泵一台、玻璃转子流量计三个；好氧循环处理水槽一座，供氧气泵若干。

(2) 主要技术指标

典型规模：排气量 3000m³/h，浓度 300-600mg/m³

占地面积：10m²

总投资：6 万，其中：填料吸收塔，1 万；风机、水泵、循环槽各 1 万

主要设备寿命：15 年

运行费用：

表 10-1 表面活性剂吸收法运行费用

项目	单位时间用量	运行时间	年耗量	年均费用/万元
风机	0.8kw	每周 80 小时	3328kwh	1.00
水泵	0.2kw	每周 80 小时	832kwh	0.25
补水	0.5t/d	常年		0.02
药品		常年		1.00
总计				2.27

10.5 组合式三苯废气治理工艺主要技术指标

(1) 治理原理

利用酸性、碱性溶液介质中氧化性极强的氢氧自由基（OH）去氧化、溶解、吸附有机溶剂中的甲苯、二甲苯组分。在常温常压条件下，水分子间存在大量的氢键，具有较高的介电常数，溶液中的介电常数与极性有机溶剂相似，“三苯”有机废气可以选择混溶、洗脱和吸附，整个工艺流程由喷淋、洗脱和吸附与混溶的过程来完成，弥补高温氧化工艺的若干缺陷，不存在残液和尾气净化处理等二次污染问题。

(2) 方案描述

组合式三苯废气治理工艺为一套连续流动的反应、吸收、混溶净化装置。该装置是由 I 级酸性净化室；II 级碱性净化室和混溶闭路循环系统组成。I、II 级结构单元用一个小的压力泵将从净化室回收的溶液进行连续循环回用。

(3) 效益分析

对“三苯”废气的处理安全可靠，耐冲击力强，伴随废气进口“三苯”废气浓度的升高，“三苯”废气降解也增大，不影响处理效果，去除率保持在 45%~60%之间。但对大风量低浓度（50mg/m³）的废气处理必须作气体流量相应减少，才能应用。该设备总造价 3 万元，配制一次溶液可使用 2 个月，月运转费用 3000 元（电费 2500 元，药品费用 500 元）。某企业采用该技术，处理前甲苯浓度 123.8mg/m³，二甲苯浓度 3.5 mg/m³；出口排放浓度甲苯为 63.7mg/m³，二甲苯为 2.0mg/m³。

11 标准征求意见及处理情况

2010年11月18日,环境保护部向有关单位发出“关于征求国家环境保护标准《皮革制品工业大气污染物排放标准》(征求意见稿)意见的函”(环办函[2010]1245号),通过网络和函件对《标准》(二次征求意见稿)及其编制说明进行广泛公开征求意见。

征求意见单位87个,收到回函和书面意见的单位为14个,占征求意见单位总数的16%;回函未提出书面修改意见的单位23家,占征求意见单位总数的26%;征求意见期间未回函单位50家,占征求意见单位总数的58%。返回意见经归纳整理后共为35条,其中采纳意见23条,占所提意见总数的65.7%;未采纳意见有12条,占所提意见总数的34.3%。

该标准征求了国家发改委、工业和信息化部、商务部、国土资源部、住房城乡建设部、水利部办公厅、农业部办公厅、质检总局的意见。工业和信息化部回函提出修改意见,国家发改委、国土资源部回函但无意见。该标准同时征求了环监局、污控司、环评司、监测司和科技司内各处的意见。

监测司、环监局、科技司综合处、科技处、技术处以及环境健康处回函但无意见。

污控司提出:鉴于皮革制品工业排放废气是经过气体收集系统收集后,再经过集中净化处理装置脱除污染物,因此,气体收集系统的废气收集率是决定有多少污染物能够经集中净化处理装置进行处理的关键。建议本标准规定气体收集系统的废气收集率。处理意见:原则采纳。本标准规定了较为严格的无组织排放浓度限值,就是要求企业提高废气收集率,将无组织排放变为有组织排放。

污控司提出:由于没有类似锅炉排放标准中烟气空气过量系数的约束,废气在经过气体收集系统收集时,可通过加大风量对污染物进行稀释。建议本标准规定集中净化处理装置的净化效率。处理意见:原则采纳。制订基准排气量。

环评司提出:该标准是针对行业污染物的排放管理,不应对环境保护行政主管部门提出管理技术要求,建议删除“4.5在现有企业生产、建设……并采取保证空气中污染物浓度符合环境质量标准的要求。”处理意见:采纳。

环评司提出:按照《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)中“7.1排气筒高度应高出周围200m半径范围的建筑5m以上”,请核实。处理意见:未采纳,目前统一按3m要求。

意见汇总情况详见附件。

12 技术审查及意见处理情况

2012年11月22日环境保护部科技标准司在北京主持召开了审议会。由科研机构、行业协会、大专院校、管理部门(环境保护部环评司、污防司)代表组成的审议委员会听取了标准主编单位关于标准的主要技术内容、编制工作过程、征求意见及对征求意见的处理情况的汇报,审议委员会通过该标准审议,并提出具体修改意见和建议:

- 1、进一步明确标准的适用范围所涵盖的工业行业;
- 2、根据行业实际情况,进一步核实基准排气量;
- 3、建议取消资料性附录A。

编制组根据专家意见,进一步论证、调整了标准的适用范围,将原皮鞋制造业扩展为制鞋业,但不包括橡胶鞋生产(执行橡胶制品行业排放标准);对代表性企业的排气量进行了核实,将基准排气量调整到8000m³/百双鞋;取消了资料性附录A 污染控制的记录要求。

13 部内二次征求意见情况

2013年7月，科技标准司将标准报批稿及编制说明再次征求部内相关业务司意见。污防司、环评司提出意见。

一、污防司提出：皮革制品工业大气污染物排放是我国工业企业挥发性有机物排放的重要来源之一。鉴于当前大气污染防治形势，同时为利于下一步大气污染防治管理和促进皮革制品工业污染防治水平提升，建议标准中增设特别排放限值。

处理情况：采纳。增加表3大气污染物特别排放限值，进一步收严甲苯、二甲苯和非甲烷总烃排放限值。

二、环评司提出：建议“规范性引用文件”中引用文件不注明日期，其最新版本适用于本标准。

处理情况：采纳。

三、环评司提出：建议增加重点控制区特别排放限值。

处理情况：采纳。增加表3大气污染物特别排放限值，进一步收严甲苯、二甲苯和非甲烷总烃排放限值。

四、环评司提出：建议明确无组织排放限值为企业边界标准值。

处理情况：采纳。

五、环评司提出：建议适用范围中“本标准适用于皮革制品生产企业或生产设施的大气污染物排放管理，以及……”，修改为“本标准适用于现有皮革制品生产企业或生产设施的大气污染物排放管理，以及……”

处理情况：采纳。