附件 3

国家环境保护标准制修订项目 项目统一编号: 2018-24

排污许可证申请与核发技术规范 制鞋工业(征求意见稿) 编制说明

《排污许可证申请与核发技术规范 制鞋工业》编制组 二〇一九年八月

目 次

1	项	這目背景	1
1.	. 1	任务来源	1
1.	. 2	工作过程	1
2	制	J鞋工业概况	 2
2.	. 1	行业概况	2
2.	. 2	排污单位区域分布情况	3
2.	. 3	制鞋工业典型产品及生产工艺	3
2.	. 4	制鞋工业污染控制现状	7
3	技	t术规范制定的必要性分析	.13
3.	. 1	国家环境管理需要	13
3.	. 2	行业发展需要	14
4	玉	l 内外相关标准情况	.14
4.	. 1	国外标准情况	14
4.	. 2	国内标准情况	15
5	标	·准制定的基本原则和技术路线	.20
5.	. 1	标准制定的基本原则	20
5.	. 2	标准制定的技术路线	20
5.	. 3	组织形式	21
6	标	· 准主要技术内容	.22
6	. 1	标准框架	.22
6	. 2	适用范围	.22
6	. 3	规范性引用文件	.23
6	. 4	术语和定义	.23
6	. 5	排污单位基本情况填报要求	23
6.	. 6	产排污环节对应排放口及许可排放限值确定方法	24
6.	. 7	污染治理可行技术要求	26
6.	. 8	自行监测管理要求	27
		环境管理台账与排污许可证执行报告编制要求	
6	. 10)实际排放量核算方法	29
6	. 11	1 合规判定方法	.29
7	可	「行性及效益分析	.29
7.	. 1	技术可行性分析	.29
7.	. 2	经济可行性分析	.29
7	3	社会和环境效益	29

1 项目背景

1.1 任务来源

为贯彻落实《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国大气污染治理法》等法律法规,根据《国务院办公厅关于印发控制污染物排放许可制实施方案的通知》(国办发〔2016〕81 号〕统一部署和环境保护部计划安排,环境保护部科技标准司于 2017 年 5 月发布了《关于征集 2018 年度国家环境保护标准计划项目承担单位的通知》(环办科技函〔2017〕824 号),将《制鞋行业排污许可证申请与核发技术规范》列入《2018 年度国家环境保护标准计划项目指南》。经公开征集、答辩、遴选,最终确定由中国皮革协会承担该项标准编制工作。2018 年环境保护部将项目名称确定为《排污许可证申请与核发技术规范》制鞋工业》(项目统一编号 2018-24,以下简称《技术规范》)。

中国皮革协会作为标准项目承担单位,中国轻工业清洁生产中心、福建省金皇环保科技有限公司作为标准项目协作单位,共同组成标准编制组。

1.2 工作过程

承担单位接到《技术规范》任务后,组建以中国皮革协会为基础,课题协作单位、及相 关咨询单位等共同参与的技术工作组。目前已开展的主要工作如下:

- (1) 查阅国内外排污许可证制度相关资料,为《技术规范》的制定提供坚实的基础。
- (2) 2017年11月30日,组织召开《技术规范》项目启动会,明确课题重点任务、难点及下一步实施计划。
- (3) 2017年11月下旬至12月上旬,在行业内开展书面调研,同时赴浙江温州、山东 沂南、广东鹤山、福建泉州、河南偃师、广东惠东、浙江温岭等地开展了实地调研工作。
- (4) 2017年12月21日,向环保部排污许可办进行项目汇报,明确技术路线,基本框架与重点内容,对下一步工作重点进行完善。
 - (5) 2017年12月下旬,初步形成《技术规范》开题报告。
 - (6) 2018年1月2日,编制组与协作单位共同就重点和难点问题进行内部研讨。
 - (7) 2018年1月5日,举行了项目开题论证会。
 - (8) 2018年1月21日至22日,赴福建泉州进行实地补充调研。
- (9) 2018 年 2 月 2 日,编制组、协作单位、行业专家共同就《技术规范》(征求意见稿)进行内部研讨。
 - (10) 2018年2月6日,完成《技术规范》(征求意见稿)。
- (11) 2018 年 3 月 20 日,生态环境部排污许可办与编制组、协作单位共同就标准文本进行梳理,就关键问题进一步明确。
- (12) 2018 年 4 月至 5 月,编制组持续在浙江、福建、四川、山东、江苏等地调研, 并在广东省 3 家企业进行废气实地取样,委托检测机构进行检测。
- (13) 2018 年 6 月 13 至 15 日,编制组与生态环境部排污许可办、生态环境部环境工程评估中心共同赴温州、泉州进行调研。

- (14) 2018年7月上旬,排污许可办就制鞋项目单独以签报形式申请延期,后获准。
- (15) 2018 年 8-12 月, 持续进行行业调研, 确定 5 家监测机构, 筛选广东、福建、浙江、山东、河南企业进行实地检测。
 - (16) 2019年1月7日,向生态环境部环境影响评价与排放管理司汇报项目进展。
- (17) 2019 年 4 月 4 日,参加生态环境部环境影响评价与排放管理司组织的挥发性有机物重点行业排污许可管理研讨会。
- (18) 2019年4月23日,参加生态环境部环境工程评估中心召集的许可证申请与核发项目调度会。
- (19) 2019 年 5 月 24 日,参加生态环境部环境影响评价与排放管理司召集的许可技术规范项目调度会。
- (20) 2019年7月3日,参加生态环境部环境影响评价与排放管理司召集的许可技术 规范项目调度会。
 - (21) 2019年7月3日,通过征求意见稿技术审查会。
 - (22) 2019年7月29日,通过司长专题会。

2 制鞋工业概况

2.1 行业概况

经过 30 年的快速发展,我国已成为世界公认的鞋业生产大国、贸易大国、消费大国。作为劳动密集型产业,制鞋工业成为与"三农"关联度高、吸纳劳动就业多的富民优势行业,一个熟练的制鞋工人能够稳定一个三口之家,400 万左右的就业就为 400 万个家庭提供了经济保障。2018 年国内制鞋工业生产企业 5 万家以上,鞋类产量约为 135 亿双,占全球产量近 60%;出口 95.3 亿双(金额 444.6 亿美元),占全球出口量近 70%;进口约 1.7 亿双(41.1 亿美元),内销市场消费量约 41 亿双(消费总额约 4700 亿元),占全球消费量近 20%。

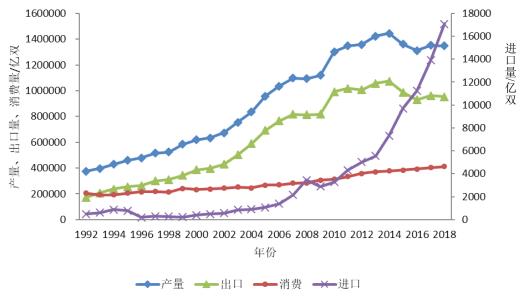


图 1 我国制鞋工业概况

2.2 排污单位区域分布情况

我国制鞋工业主要集中在东南沿海,以广东、福建、浙江三省为主。以2015年为例, 该三省制鞋工业规模以上企业销售收入占全国制鞋工业规模以上企业销售收入的 65%。制 鞋大省还包括江苏、河南、山东、四川等省份。近年来,国内鞋业产业转移基本呈现东鞋西 移、南鞋北上的梯度转移态势,安徽宿州、河南睢县、河南上蔡等地逐渐承接产业转移,成 为鞋业向中西部地区产业转移的典型代表。

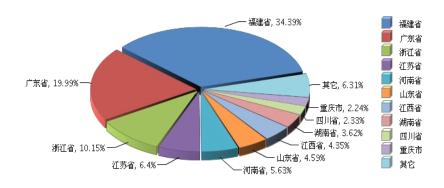


图 2 2015 年全国规模以上制鞋业行业销售收入地区占比情况

2.3 制鞋工业典型产品及生产工艺

2.3.1 典型产品

根据《国民经济行业分类》(GB/T 4754-2017)相关规定,制鞋工业主要产品类型分为 皮鞋、纺织面料鞋、橡胶鞋、塑料鞋及其他鞋。

表 1 制鞋工业产品类别

化和

	代码			米則夕級	说明					
门类	7类 大类 中类 小类		类别名称	大利石柳						
С				制造业						
	19			皮革、毛皮、羽毛						
	19			及其制品和制鞋业						
		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					
			1051	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					
			1931		的生产活动					
					指全部或大部分用皮革、人造革、合成革为面料,以橡胶、塑料					
			1952	皮鞋制造	或合成材料等为外底,按线缝、冷粘、模压、注塑等工艺方法制					
					作各种皮鞋的生产活动					
			1053	塑料鞋制造	指以聚氯乙烯、聚乙烯、聚氨酯和乙烯-醋酸乙烯共聚物等为原料					
			1933		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						

2.3.2 典型工艺

主要工艺分为冷粘工艺、硫化工艺、注塑工艺、模压工艺、线缝工艺,涉及的主要生产单元包括鞋料划裁、帮底制作、帮底装配、成鞋整饰及包装等。通常一种类别的鞋,可以通过多种工艺进行生产,见表 2。

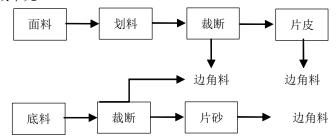
生产工艺	皮鞋	纺织面料鞋	橡胶鞋	塑料鞋
冷粘工艺	适用	适用	/	适用
硫化工艺	适用	/	适用	/
注塑工艺	适用	适用	/	适用
模压工艺	适用	适用	/	/
线缝工艺	适用	适用	/	/

表 2 不同产品类别与生产工艺

2.3.2.1 冷粘工艺

以皮面皮鞋为例,基本流程图及产污环节如下:

a) 鞋料划裁单元

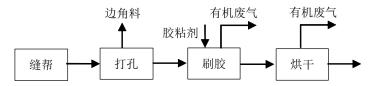


注: 部分纺织面料鞋使用的面料, 在划裁前需使用胶粘剂进行合布操作, 产生有机废气。

图 3 冷粘工艺鞋料划裁单元基本流程图

b) 帮底制作单元

采用冷粘工艺的制鞋生产企业,鞋底通常外部采购,且鞋底生产在国民经济行业分类中属于"橡胶和塑料制品业",此处只列出帮面制作环节。



注: 部分运动鞋帮面使用油墨等进行丝网印刷,产生有机废气。

图 4 冷粘工艺帮底制作单元基本流程图

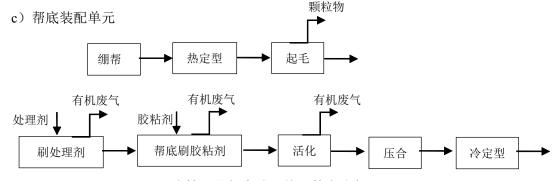
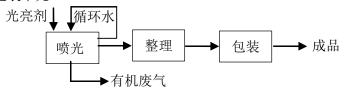


图 5 冷粘工艺帮底装配单元基本流程图

d) 成鞋整饰及包装单元



注: 部分运动鞋等产品在整理环节需要使用清洁剂,产生挥发性有机物。

图 6 冷粘工艺成鞋整饰及包装单元基本流程图

2.3.2.2 硫化工艺

基本流程图及产污环节如下:

a) 鞋料划裁单元

与冷粘工艺类似。

b) 帮底制作单元

其中帮面制作同冷粘工艺,鞋底制作环节流程如下:

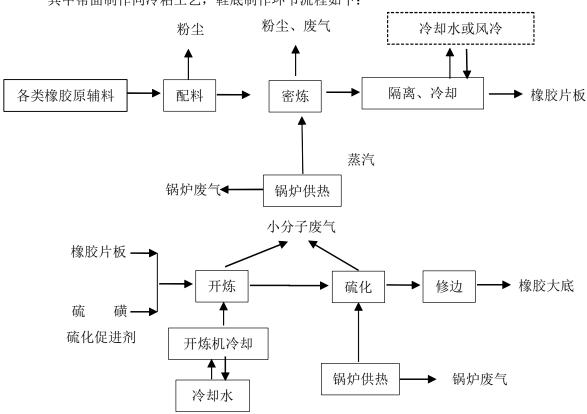


图 7 硫化工艺帮底制作单元基本流程图

c) 帮底装配单元

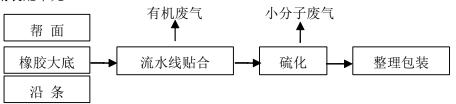


图 8 硫化工艺帮底装配单元基本流程图

d) 成鞋整饰及包装单元 与冷粘工艺类似。

2.3.2.3 注塑工艺

注塑工艺基本流程图及产污环节如下:

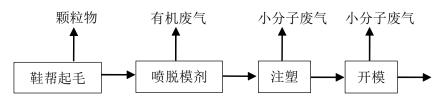
a) 鞋料划裁单元

与冷粘工艺类似。

b) 帮底制作单元

与冷粘工艺类似。

c) 帮底装配单元



注: 使用橡胶原料的注塑工艺,可能需要使用胶粘剂,产生有机废气。

图 9 注塑工艺帮底装配单元基本流程图及产污环节

d) 成鞋整饰及包装单元 与冷粘工艺类似。

2.3.2.4 模压工艺

模压工艺(帮底粘合单元)基本流程图及产污环节如下:

a) 鞋料划裁单元

与冷粘工艺类似。

b) 帮底制作单元

与冷粘工艺类似。

c) 帮底装配单元

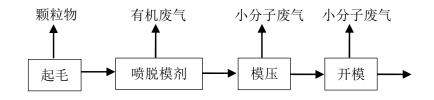


图 10 模压工艺帮底装配单元基本流程图

d) 成鞋整饰及包装单元 与冷粘工艺类似。

2.3.2.5 线缝工艺

除帮底装配单元为手工缝制外,其他操作与冷粘工艺类似。

2.4 制鞋工业污染控制现状

2.4.1 行业产排污现状

2.4.1.1 废气

a) 不同单元废气来源

制鞋工业的大气污染物主要来源于锅炉,制鞋生产过程以及污水处理设施。

制鞋工业使用的能源以电力为主,部分企业尤其是采用硫化工艺的企业,仍然使用锅炉,产生二氧化硫、氮氧化物和颗粒物。

制鞋生产过程产生有机废气,主要来源于鞋料划裁单元合布环节,帮底制作单元的刷胶 粘剂、丝网印刷环节和个别建有鞋底生产车间的鞋底生产,帮底装配单元的刷处理剂刷胶粘 剂环节;帮底装配单元的注塑环节(仅适用于注塑工艺喷脱模剂环节)、硫化环节(仅适用 于硫化工艺硫化环节)、模压环节(仅适用于模压工艺喷脱模剂环节),部分企业部分产品 成鞋整饰及包装单元的喷光、帮面清洁环节。

鞋料划裁单元的废气来自于合布环节,使用的胶粘剂以水基型胶粘剂为主,挥发性有机物产生量较少。

帮底制作单元的废气来自于胶粘剂。制帮环节方面,早期需要将主跟、包头放入包头水浸泡变软后,粘贴在鞋帮的前面和后跟(里料和面料之间)。由于包头水为三苯类溶剂,产生大量挥发性有机物。目前,包头水和化学片已经基本被热熔类主跟包头替代,基本不产生挥发性有机物。制帮环节(包括各类贴合)需要使用各类胶粘剂,近年来制帮环李胶粘剂以水基型胶粘剂为主,产生的挥发性有机物总量逐渐减少。随着工艺进步,热熔胶、热熔胶膜等不产生挥发性有机物的产品使用占比越来越大,在制帮环节逐渐取代液体胶粘剂,挥发性有机物产生量进一步减少。少量帮面在制作完成后,需要使用清洁剂进行表面清洁,产生少量挥发性有机物。部分运动鞋制帮过程中丝网印刷工序,由于使用油墨,会产生挥发性有机物。制底环节方面,通常制鞋生产使用的鞋底为外部采购,个别自建鞋底生产车间产生颗粒物和小分子气体,硫化工艺使用的鞋底通常为工厂内自己生产,在鞋底制作高温加热过程中,会有颗粒物和小分子气体产生。此外,内底刷胶粘剂组合半托底、鞋垫粘合等环节也会因胶粘剂的使用产生一定量的挥发性有机物。

帮底装配单元的有机废气主要来自于刷处理剂刷胶粘剂环节,这是制鞋工业最主要的有机废气来源。目前,该生产单元使用的胶粘剂仍以溶剂型胶粘为主。制鞋生产最初使用的胶粘剂用苯作溶剂,后来改用甲苯和二甲苯等,当前广泛使用的溶剂型聚氨酯胶粘剂主要使用酮类、酯类做溶剂,仍含有一定量的苯系化合物。近年来逐渐开始大量使用的水基型胶粘剂

使用水作为分散介质,挥发性有机物的含量大幅降低。处理剂目前仍然以溶剂型为主,少量企业逐渐开始使用水基型处理剂。制鞋工业帮底装配单元目前基本实现有机废气的集中收集和有组织排放,个别企业因帮底装配流水线上在刷胶粘剂和处理剂工位上有多处集气和处理装置,废气经处理后直接排入车间。此外,注塑工艺需要使用有机溶剂清洗注塑喷头,产生有机废气,废弃溶剂与清洗废料一并放置于密闭容器中保存并妥善处理。调胶环节在单独的调胶房密闭空间内进行并配有通风设施。

硫化工艺在完成硫化环节打开硫化罐后,会有少量小分子气体产生。目前行业基本在硫化罐上方设置集气罩进行废气收集,实现有组织排放。注塑工艺在注塑环节前需要喷脱模剂,脱模剂分为水基型和溶剂型,会产生一定挥发性有机物;在注塑环节完成后打开模具时,会排放少量的小分子废气。注塑工艺喷脱模剂和开模环节在相邻工位,一般在环节台上方设置有集气罩,废气实现有组织排放。模压工艺由于使用脱模剂,会产生一定的挥发性有机物,开模时有少量的小分子废气产生。

成鞋整饰及包装单元的有机废气来自于光亮剂、清洁剂的使用。该生产单元涉及的喷光、帮面清洁等操作只有部分产品需要,通常只有对帮面或鞋底颜色一致性要求较高,对帮面光亮度等性能要求较高时才进行喷光操作;白色或浅色帮面沾染污渍才需要进行帮面清洁操作。当前光亮剂基本为水基型材料,喷光环节采用集气罩收集或水幕加集气罩收集废气;清洁剂基本为溶剂型,用量较少。

制鞋工业中的颗粒物,主要来自于部分产品帮脚起毛和鞋底起毛,注塑工艺、硫化工艺、模压工艺各类化工原材料的粉碎搅拌或混炼以及鞋底产生。产生的颗粒物主要通过采用布袋除尘、工业吸尘器、集尘塔等设备装置进行回收。

恶臭气体来自于个别企业的污水处理设施。目前,制鞋工业产生的废水主要为生活废水, 少量企业有少量生产废水,直接进入城镇污水管网,部分企业自建有污水处理设施。

b) 产生挥发性有机物的各类胶粘剂、处理剂等化工材料

制鞋工业的挥发性有机物主要来自于胶粘剂、处理剂等材料。编制组调研了当前行业中普遍使用的各类胶粘剂、处理剂等产品,其主要成分组成及含量调研数据见表 3。

典型产品	主要成分及含量	厂家
水基型胶粘剂 (喷胶)	水 25%、氯丁橡胶 70%、其他 5%	统一
水基型胶粘剂(PU 胶)	聚氨酯树脂 48-52%、水 48-52%、其他小于 1%	华宝
水基型胶粘剂(PU 胶)	聚氨酯树脂 49-51%、水 46-48%、丙酮<3%	美邦
水基型胶粘剂(白乳胶)	醋酸乙烯酯 45%、聚乙烯醇 5%、邻苯二甲酸二丁酯 4%。	Tavorn
	辛醇 1%、过硫酸铵 0.1%、水 44.9%	
硬化剂	聚异氰酸酯 22-25%、乙酸乙酯 75-78%	统一
溶剂型胶粘剂 (汽油胶)	汽油 90%、天然胶 10%	星海
溶剂型胶粘剂 (PU 胶)	聚氨酯树脂 11-15%、甲苯 15-18%、丙酮 20-30%、碳酸	霸力

表 3 制鞋工业使用的胶粘剂、处理剂成分组成及含量调研数据

典型产品	主要成分及含量	厂家
	二甲酯 30-40%、丁酮 10-20%	
溶剂型胶粘剂 (PU 胶)	聚氨酯树脂 10-15%、甲苯 15-20%、丁酮 25-30%、碳酸	隆邦
	二甲酯 20-25%、丙酮 15-20%	
溶剂型胶粘剂 (氯丁胶)	氯丁橡胶 20-25%、溶剂油 20-30%、碳酸二甲酯 30-40%、	霸力
	甲苯 18-20%	
溶剂型胶粘剂 (氯丁酚醛胶粘剂)	树脂 38-44%、丁酮 5-24%、甲基环己烷 10-30%、乙酸	南宝
	丁酯 5-15%、乙酸乙酯 5-24%	
溶剂型胶粘剂 (生胶糊)	树脂 11-13%、甲基环己烷 87-89%	华宝
溶剂型胶粘剂 (冷冻胶)	聚氨酯树脂 15-20%、甲苯 5-10%、丁酮 30-35%、碳酸	隆邦
	二甲酯 20-25%、丙酮 10-15%	
帮面清洁剂	甲苯 95~100%、溶剂油 0~5%	霸力
帮面清洁剂	丁酮 25-35%、乙酸乙酯 45-55%、醋酸甲酯 15-25%	南宝
帮面清洁剂	甲苯 20-30%、醋酸乙酯 10-20%、丁酮 20-30%、丙酮	凯奇
	10-20%	
水基型处理剂 (真皮处理剂)	水 54-64%、聚氨酯树脂 36-46%	合力
水基型处理剂 (橡胶处理剂)	丙酮、10-30%、丁酮 0-5%、水 65-85%	合力
水基型处理剂(UV 照射处理剂)	改性丙烯酸树脂 4-10%、甲基环己烷 15-24%、丁酮	合力
	1-4%、乙酸丁酯 4-8%、水 60-70%	
溶剂型处理剂(橡胶处理剂)	丁酮 99-100%	霸力
溶剂型处理剂(EVA、TPR 处理剂)	EVA 树脂 10-15%、甲苯 60-80%、乙酸乙酯 20-30%、	霸力
	丁酮 10-20%	
溶剂型处理剂(EVA、TPR 处理剂)	树脂 2-4%、甲苯 96-98%	大东
溶剂型处理剂(PU、PVC 处理剂)	聚氨酯树脂 3-5%、丁酮 30-40%、丙酮 10-20%、二甲基	霸力
	甲酰胺 20-30%、环己烷 10-20%	
溶剂型处理剂(UV 照射处理剂)	EVA 树脂 2-5%、醋酸正丁酯 35-40%、环己烷 10-15%	统一
	白电油 30-35%、四氢呋喃 5-10%	
水基型脱模剂	硅氧烷 56%、水 44%	蓝星
溶剂型脱模剂	烷烃溶剂>90%、高分子聚合物<10%、添加剂<1%	Mold Free
印刷油墨	聚氨酯树脂 65±5%、颜料 5±1%、有机溶剂混合液(甲	大世界
	基环己酮、环己烷)20±3%、添加助剂 10±2%	
印刷油墨	树脂 80-90%、环己酮 5-8%、色粉 15-20%、其它 1-3%	亚德
水基型光亮剂	水、聚氨酯树脂、润湿剂等共计 94%、染料 6%	科盛
水基型光亮剂	丙烯酸乳液 45-48%、蜡乳液 15-18%、氨水<1%、水	可林
	29-35%、表面活性剂<4%	
溶剂型光亮剂	聚氨酯光油 19%、甲苯 80%、改性甲基硅油 1%	芬尼斯

通过对行业 40 家各类制鞋生产企业进行调研,其胶粘剂及处理剂使用量区间见表 4。调研发现,由于鞋类产品生产工艺、各类原辅料材质、产品款式、质量要求、企业管理水平等有一定差别,胶粘剂和处理剂用量差别较大,水基型胶粘剂使用量在企业全年胶粘剂使用量中的比例差别也较大。

表 4 制鞋企业胶粘剂和处理剂使用量调研数据

	溶剂型胶粘剂用 量 g/双	水基型胶粘剂用 量 g/双	处理剂用量 g/双	水基型胶粘剂比例/%
调研区间	8-95	5.7-90	3-50	0-90
帮底装配单元典型数据	25-30	/	10-15	/

2.4.1.2 废水

制鞋工业中可能涉及到水的环节包括:设备循环冷却水,不外排;喷光环节操作台内循环水,排放量少,通常只有部分企业生产深色皮鞋需要,使用的喷光材料基本为水性材料,一条生产线一年产生废水 1.2 吨(按 1 个月 200kg, 1 年 6 个月估算),定期更换后外排;其余为生活废水,大多直接进入城市管网,个别制鞋企业自建污水处理设施。

2.4.4.3 固体废物

固体废物主要来自于各类帮面材料、衬里、海绵、主跟包头、中底板等材料裁断产生的 边角料,注塑工艺产生的注塑废料,刷胶粘剂和处理剂环节产生的胶桶,绷楦操作产生的废 弃铁钉,各类包装产生的废弃包装物,机器保养维修产生的机油沾染物等固体废物。

2.4.2 治理现状

生产废水由于循环使用,定期更换,产生量少,一般直接排入城市管网;生活污水直接进入城市管网进行处理或通过自建污水处理设施处理。固体废物部分通过回收利用,部分委托第三方进行处理。废气治理相关内容如下。

2.4.2.1 源头控制方面

源头控制指使用低挥发性有机物含量的原辅材料,主要是对现阶段使用的溶剂型胶粘剂逐步用水基型胶粘剂替代。胶粘剂需符合《鞋和箱包用胶粘剂》(GB 19340-2014)要求。 鞋用水基型胶粘剂在制鞋行业有一定应用,但目前尚不能完全取代溶剂型胶粘剂,尤其是在帮底装配单元,主要原因如下:

水基型胶粘剂在部分材料及操作中应用受限。水性胶对真皮、橡胶、EVA、PVC等大多数鞋材具有良好的粘合作用,但对于镜面革、PP/PE类材料、金属和一些油脂含量大的皮料等,水性PU胶由于不含有机溶剂,在基材上无法充分润湿铺展渗透,初粘力及粘合强度往往难以满足工艺要求;在高沿条粘合以及女鞋内绱垫粘合等方面,粘和效果同样难以满足工艺要求,会导致剥离强度不达标,而造成损失。一些企业在全面使用水基型胶粘剂后,产品出现批量性退货,损失较大,导致重新选择溶剂型胶粘剂,以确保产品质量达标。

特殊用途鞋类产品目前还不能完全使用水基型胶粘剂。例如在军队鞋靴采购中,储备产品都要求在6年以上,而通常水基型胶粘剂抗老化时间只有2-3年,无法满足战略储备要求,因此目前军用鞋靴生产过程还需要使用溶剂型胶粘剂。

溶剂型胶粘剂自身环保性能大幅提升。溶剂型胶粘剂粘合力强,烘干速度快,耐水解性、耐老化等性能好,随着技术进步,逐渐采用环己烷、醋酸乙酯、丙酮、丁酮、1,1-二氯乙烷、碳酸二甲酯等作为溶剂,无三苯的溶剂型胶粘剂市场占比逐渐提高,溶剂型胶粘剂对环

境影响大幅降低。目前制鞋企业主要使用不含三苯的聚氨酯溶剂型胶粘剂。

2.4.2.2 过程控制方面

生产过程控制主要包括两方面:一方面是指改进生产工艺,另一方面是指提高废气收集率,减少废气的无组织排放。

a) 改进生产工艺方面

在改进生产工艺方面,主要包括鼓励使用先进设备和技术,积极推进制鞋自动化技术运用,例如使用热熔胶、水基型喷胶替代溶剂型胶粘剂,引进自动上胶机,具有自动上胶功能的前帮机、中后帮机等先进生产设备,减少粘胶剂等使用量及产生量。

b) 提高废气收集方面

在提高废气收集方面主要包括:

- 1)调胶工序采用密封式调胶罐,若人工调胶须安装废气收集系统。非调胶时段,应保持盛放 VOCs 原辅材料的罐密封状态。
- 2) 刷胶粘剂、处理剂和烘干工序时,需在制鞋流水线或操作台上方,设置集气罩,将 挥发性有机物有组织收集。
 - 3) 喷光工序, 在专用喷光台进行操作, 使用水幕技术, 废气有组织收集。
 - 4) 其他工序,如帮底制作,清洁、印刷、注塑、硫化等废气应尽可能收集处理。
 - 5) 高、低浓度有机废气应尽可能分类处理,以减少稀释排放。

相关的具体要求,可参考表5中所列的废气收集可行技术。

表 5 制鞋行业废气收集可行技术

操作	技术名称	技术要求	适用范围
		密封式调胶装置调胶, 生产间歇	
调胶	密封式调胶装置	均应保持盛放含 VOCs 原辅材料	适用于调胶操作。
		的装置密封。	
刷胶粘		在操作台、操作设备上方, 加装	
剂、处理	集气罩	集气罩。使用自动上胶机等先机	鞋帮刷胶、鞋底制作、帮底装配刷
剂	未 (早 	设备,减少刷胶等操作过程中的	胶、刷处理剂,帮面清洁等操作
נול		挥发性有机物产生。	
喷光	水帘柜、密闭技术	喷漆房密闭, 喷漆工位安装水帘	适用于喷光操作。
"贝儿	小巾柜、雷内汉小	柜,去除漆雾,提高废气收集率。	但用 1 製儿採作。
丝网印刷	密闭技术	印刷点位采用集气罩或印刷车间	适用于溶剂型油墨的使用工位。
스스 [기 때]	面 例 1又 小	密闭,提高废气收集率。	四用 1 併刑至価室的使用工位。

c) 相关规范要求方面

在废气收集方面,排放罩应该符合《排放罩的分类与技术条件》(GB/T 16758),收集和输送应满足《大气污染治理工程技术导则》(HJ 2000)中相关的规定。

2.4.2.3 末端治理技术方面

VOCs 治理技术种类较多,包括吸附法、低温等离子法、光催化氧化等。制鞋行业排放的有机废气属于大风量低浓度废气,废气成分复杂,回收价值低,所排有机物大多数为中低沸点有机物,废气中颗粒物浓度一般较低。

吸附法治理技术应满足《吸附法工业有机废气治理工程技术规范》(HJ 2026)。同时,要注意吸附剂饱和后需及时更换吸附剂,以保证治理设施的治理效率。该项处理技术初次设备投入成本较低,但运行费用较高,且吸附饱和后被更换的吸附剂由于含有机物而归为危险废物(HW12、HW49)需妥善处理。

低温等离子体处理技术要明确其组分最大可能化学键能,给出设计的稳定电离能大小,确保其功率适用于所针对的污染排放源。若达不到净化效率要求,需与其他治理技术联合使用。同时低温等离子体在氧化性不足时,其可能会产生更多的 VOCs,因此在计算净化效率时,不应以单一物质浓度计算其去除效率,要充分考虑其可能产生的二次污染。

光催化氧化处理技术要明确废气的停留时间、灯管使用寿命、更换周期等,同时要考虑到副产物 O₃ 对环境空气质量的影响。在净化效率达不到相关要求时,需与其他治理技术联合使用。

参照北京市《挥发性有机物排污费征收细则》和《浙江省制鞋工业大气污染物排放标准编制说明》,各类废气处理技术处理效率见表 6。由于低温等离子体、光催化氧化法主要用于恶臭异味等治理,为了达到更好的处理效果,可以两种或多种技术同时使用。

治理技术	VOCs 去除效率(%)
低温等离子体	30-50
光催化氧化法	80-95
吸附法	30-90

表 6 VOCs 治理设施正常运行状况的去除效率

制鞋工业废气有组织收集主要通过集气罩,集气效率参照北京市《挥发性有机物排污费征收细则》,VOCs在非密闭空间区域内无组织排放但通过抽风设施排入处理设施,且采用外部吸(集、排)气罩作为废气收集系统,其收集效率为60%。具体见表7。

表 7 不同情况下的集气效率

N6 F2 I	控制效率				
类别	条件	集气效率(%)			
外部吸(集、排)气罩	VOCs 在非密闭空间区域内无组织排放但通过抽风设施排入	60			
外前吸(朱、排)「草 	处理设施,且采用外部吸(集、排)气罩作为废气收集系统	60			
无集气设施	无废气收集系统或抽风设备不运行的	0			

3 技术规范制定的必要性分析

3.1 国家环境管理需要

(1) 《环境保护法》

2014年4月,十二届全国人大常委第八次会议表决通过《环保法修订草案》,新法于2015年1月1日正式实施。第四十五条规定:"国家依照法律规定实行排污许可管理制度。试行排污许可管理的企事业单位和其他生产经营者应当按照排污许可的要求排放污染物;未取得排污许可证的,不得排放污染物。"

(2)《关于加快推进生态文明建设的意见》

2015年5月,中共中央、国务院正式发布《关于加快推进生态文明建设的意见》明确要求"完善污染物排放许可证制度,禁止无证排污和超标准、超总量排污"。

(3) 《生态文明体制改革总体方案》

2015年9月,中共中央、国务院印发《生态文明体制改革总体方案》,第三十五条提出"完善污染物排放许可制",要求"尽快在全国范围建立统一公平、覆盖所有固定污染源的企业排放许可制,依法核发排污许可证,排污者必须持证排污,禁止无证排污或不按许可证规定排污",确立了排污许可证作为重点环境管理制度的地位。

(4) 《控制污染物排放许可制实施方案》

2016年11月,国务院印发《控制污染物排放许可制实施方案》,明确控制污染物排放许可制是依法规范企事业单位排污行为的基础性环境管理制度,环境保护部门通过对企事业单位发放排污许可证并依证监管实施排污许可制。到2020年,完成覆盖所有固定污染源的排污许可证核发工作。

(5) 《排污许可证管理办法(试行)》

2016年12月,环保部印发《排污许可证管理暂行规定》,用于规范排污许可证申请、 审核、发放、管理等程序。

(6)《建设项目环境影响评价分类管理名录》

2017年6月,环保部印发《建设项目环境影响评价分类管理名录》,指出使用有机溶剂的制鞋业,建设单位应编制环评报告表,其他制鞋业应填报环境影响登记表。

(7)《固定污染源排污许可分类管理名录(2017年版)》

2017年7月,环保部印发《固定污染源排污许可分类管理名录(2017年版)》,其中规定,使用溶剂型胶粘剂和溶剂型处理剂的制鞋业,在2019年实现排污许可证管理。

(8) 《"十三五"挥发性有机物污染治理工作方案》

2017年9月,环保部等六部委发布《"十三五"挥发性有机物污染治理工作方案》,指 出因地制宜推进制鞋行业 VOCs 综合治理。

(9) 《排污许可证管理办法(试行)》

2018年,环保部印发《排污许可证管理办法(试行)》,(环境保护部令第48号),用于规范排污许可证的申请、核发、执行以及与排污许可相关的监管和处罚等行为。

3.2 行业发展需要

当前行业环保基础差。制鞋行业没有国家有关部门发布的准入条件;没有国家发布的清洁生产评价体系;没有国家层面制鞋行业大气排放标准;行业多数企业尤其是中小企业没有履行环评手续;企业缺乏环保专业人员,工作多为一般行政人员兼顾,对环保有关工作被动应付为主;小微企业环保治理成本负担较重;各地制鞋环保标准不一,区域差别较大,众多省份企业未安装末端治污设施;制鞋行业没有开展过污染普查,产排污总量没有统计数据。

行业环保推进受到一定因素制约。制鞋企业数量多,发展水平差距较大,不同地区环保水平差距大;制鞋行业皮鞋、纺织面料鞋、橡胶鞋、塑料鞋等种类众多,企业同时生产多种产品,各类产品产排污差别大;原辅料差异大,对应生产工艺多,同一企业多种工艺交叉;胶粘剂企业数量多水平差距大,产品成分及含量差别大;大企业帮底装配流水线操作,废气以有组织排放为主,个别地区工艺习惯没有流水线,废气以无组织排放为主;因外销客户指定及满足特定产品要求,企业实际生产中水基型、溶剂型的胶粘剂、处理剂混用,各自占比变动大;手工制鞋占有一定比例且占比开始增大,部分高端定制为手工作坊,环保投入少;水基型胶粘剂和水基型处理剂占比快速提升,但即便领先企业,因个别工艺或特殊产品需要,依然涉及到少量溶剂型胶粘剂和处理剂;军品目前仍大量使用溶剂型胶粘剂和处理剂。

通过制定《排污许可证申请与核发技术规范制鞋工业》,健全以排污许可证为核心的固定污染源环境管理制度,对促进制鞋行业全面达标排放,形成制度管理、企业投入、技术提升、淘汰落后为一体的综合良性发展体系,树立企业规范、技术先进、绿色清洁的制鞋行业形象具有积极的推动作用。

4 国内外相关标准情况

4.1 国外标准情况

目前,国外相关标准主要包括美国、德国、欧盟、日本、世界银行等颁布的相关大气污染物排放标准。其中德国、日本为综合型排放标准,美国、欧盟、世界银行按行业类型分类。

欧盟《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)规定了制鞋 VOCs 排放情况,见表 8。另外,对于各行业中较为共同的三致物质、含卤化物 VOCs 作出一致的规定: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。2004 年,该指令进行了修订(Directive 2004/42/CE),但没有涉及制鞋行业。

表 8 Directive 1999/13/EC	关于制鞋行业 VOCs 排放限值与排放控制

活动(年溶剂	用阈值	废气中 VOCs 排放限值 (mgC/Nm³)	无组织排放量 (溶剂使用量的百分数)			总排放限值		备注
消耗量/ 吨)			新	现在		新	现在	用杠
制鞋						25~/\	77	总排放限值为每双
(>5)			-	-	25g/双		X	鞋溶剂的排放量

生态标签,又称欧洲之花、花朵标志,自 1992 年启动以来,执行自愿性使用制度,类似于中国的"真皮标志"。欧盟建立生态标签体系的初衷是希望把各类产品中在生态保护领域的佼佼者选出,予以肯定和鼓励,从而逐渐推动欧盟各类消费品的生产厂家进一步提高生态保护意识,使产品从设计、生产、销售到使用,直至最后处理的整个生命周期内都不会对生态环境带来危害。生态标签同时提示消费者,该产品符合欧盟规定的环保标准,是欧盟认可的并鼓励消费者购买的"绿色产品"。该标签出台后多次进行修订,2016 年最新修订的欧盟鞋类生态标签(2016/1349),对鞋类制品帮底装配及后整理单元产生的 VOCs 进行了规定,见表 9。

表 9 欧盟鞋类生态标签(2016/1349)鞋类产品 VOCs 使用量限值

鞋种类	限值
鞋	18g/双
防护鞋	20 g/双

从废气治理可行性技术角度看,主要通过源头替代,采用水基型胶粘剂,加强无组织废 气的收集排放等形式实现。

4.2 国内标准情况

目前,我国国家层面没有制鞋行业大气污染物排放标准。福建、广东、浙江三省相继发布了制鞋行业大气污染物地方标准,对各地制鞋行业污染物的种类、浓度等进行了规定。

4.2.1 福建省地方标准

福建省是最早制定制鞋工业大气污染物排放标准的省份,按企业建成年份和不同功能区规定了制鞋企业的苯、甲苯、二甲苯三种污染物的排放口最高允许排放浓度和排放速率限值,详见表 10。

表 10 福建省制鞋工业大气污染物排放标准(DB 35/156-1996)

>= >tr. 84m +755	有组织排放					无组织厂界	
污染物项	排气筒高	排放浓度(mg/Nm³)		排放速率(kg/h)		浓度限值(mg/Nm³)	
目	度 (m)	一级	二级	一级	二级	一级	二级
	15			0.4	0.7		
	20			0.8	1.4		
苯	30	12	17	1.8	3.6	0.4	0.5
	40			3.3	6.7		
	50			5.1	10.3		

甲苯、二甲苯	15			0.5	0.9		
	20		60	0.8	1.7	1.0	1.3
	30	40		2.2	4.5		
	40			4.1	8.3		
	50			6.4	13.0		

4.2.2 广东省地方标准

广东省地方标准是针对制鞋行业 VOCs 的排放标准,不仅给出了苯、甲苯与二甲苯、总 VOCs 排放限值,而且给出了制鞋行业控制 VOCs 排放的生产工艺和管理要求。其相关的指标项目限值见表 11。

表 11 广东省制鞋行业挥发性有机化合物排放标准(DB 44/817-2010)

	有	无组织厂界			
排放浓度(mg/Nm³)		排放速率(kg/h)		No property of the American	
I 时段	II时段	I 时段	Ⅱ时段	7	mg/Nm²)
1	1	0.4	0.4	0.1	
20	15	1 02	1.52	甲苯	0.6
30	15	1.9"	1.5ª	二甲苯	0.2
80	40	3.4	2.6	2.0	
	I 时段 1 30	排放浓度 (mg/Nm³) I 时段 II 时段 1 1 30 15	I时段 II时段 I 时段 1 1 0.4 30 15 1.9a	排放浓度 (mg/Nm³) 排放速率 (kg/h) I 时段 II 时段 II 时段 I 1 0.4 0.4 30 15 1.9a 1.5a	排放浓度 (mg/Nm³) 排放速率 (kg/h) I 时段 II 时段 II 时段 1 1 0.4 0.4 30 15 1.9a 1.5a = 甲苯 二甲苯

另外,广东地方标准关于控制 VOCs 排放的生产工艺和管理要求如下:

- a) 胶粘剂、有机溶剂等原辅材料宜储存在密封容器中。在转移胶粘剂、有机溶剂及清洗设备过程中,应尽可能减少 VOCs 排放。废弃的胶粘剂桶或有机溶剂桶在移交回收处理机构前,应密封存储。
- b)企业在粘合、清洁、烘干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 VOCs 经由密闭排气系统导入污染控制设备或排放管道,净化处理至符合排放限值后排放。采用局部集气系统的工艺单元,应依据烟流判定作业确认有效集气。
- c) 粘合、清洁、烘干等工艺单元排放的有机废气,应尽量回收利用;不能(或不能完全)回收利用的,应采用吸收、吸附、冷凝或焚烧等方式予以治理,治理设施应达到设计处理效率。
- d)密闭排气系统、污染控制设备应与工艺设施同步运转。废气收集装置和治理装置必须按照规范参数条件运行。
 - e) 企业经营者应每月记录企业使用的含 VOCs 原料的名称、厂家、品牌、型号、VOCs

含量、购入量、使用量和库存量等资料。

f)建议企业使用符合《环境标志产品技术要求胶粘剂(HJ/T 220)》要求的胶粘剂。

4.2.3 浙江省地方标准

浙江省制鞋工业大气污染物排放标准于 2017 年 8 月发布,新建企业 2017 年 11 月 15 日开始实施,现有企业 2019 年 11 月 15 日开始实施,污染物项目及浓度限值见表 12。

表 12 浙江省制鞋工业大气污染物排放限值(DB 33/2046-2017)

序号	污染物项目	排放限适用条件		排放限值		污染物排放
12.2	17来初项日	但用来什	现有企业	新建企业	特别排放	监控位置
1	颗粒物		30 (12) d	20 (10) d	10	
2	氨		30	20	10	
3	苯	所有企业	1.0	1.0	1.0	车间或生产
4	苯系物ª		30	20	10	设施排气筒
5	VOCsb		60 (20) e	40 (20) e	30 (20) e	
6	臭气浓度°		500	300	300	

注: *指除苯以外的其他单环芳烃中的甲苯、二甲苯等合计,若企业涉及其他苯系物原辅料应进行监测并计算在内。

^bVOCs为所有VOC的浓度算术之和。可采用一种监测方法测定所有预期的有机物,或采用多种特定监测方法分别测定所有预期的有机物。所预期的VOCs应占所有VOCs总量的90%以上。

°臭气浓度单位为无量纲。

d括号内限值为炼胶装置颗粒物排放限值。

°括号内限值为炼胶、硫化装置VOCs排放限值。

4.2.4 橡胶制品工业污染物排放标准

该标准规定了橡胶制品工业企业或生产设施水污染物和大气污染物的排放限值、监测和监控要求,以及标准实施与监督等相关规定,适用于现有橡胶制品生产企业或生产设施的水污染物和大气污染物排放管理,以及橡胶制品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水污染物和大气污染物排放管理,橡胶制品工业企业排放恶臭污染物、环境噪声适用相应的国家污染物排放标准,产生固体废物的鉴别、处理和处置适用国家固体废物污染控制标准。

该标准对橡胶制品工业的定义如下: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、摩托车胎、自行车胎、胶管、胶带、橡胶鞋、乳胶制品以及其他橡胶制品的生产企业,但不包含轮胎翻新机再生胶生产企业。该定义明确了橡胶鞋要执行该项标准。

另外,该项标准对其他制品企业的定义如下:生产除轮胎及乳胶制品外的其他橡胶制品企业。因此,橡胶鞋在该项标准中执行"其他制品企业"相关限值,相关的大气污染物项目和限值见表 13。

表 13 橡胶制品工业污染物排放标准(GB 27632-2011)

		现有企业		新建企业		厂界无组织	只
污染物项 目	生产工艺或设施	排放限值 (mg/m³)	基准排气 量 (m³/t 胶)	排放限值 (mg/m³)	基准排气 量 (m³/t 胶)	排 放 队 (mg/m³)	艮值
颗粒物	其他制品企业炼胶装置	18	2600	12	2000	1.0	
氨	/	/	/	/	/	/	
甲苯及二甲苯合计	其他制品企业胶浆制 备、浸浆、胶浆喷涂和 涂胶装置	30	_	15	_	甲苯二甲苯	2.4
-1- III III III III	其他制品企业炼胶、硫 化装置	20	2600	10	2000		
非甲烷总	其他制品企业胶浆制 备、浸浆、胶浆喷涂和 涂胶装置	120	_	100	_	4.0	

此外,该项标准并未给出橡胶鞋的具体定义。参考《国民经济行业分类标准》(GB/T4754-2011)中的橡胶鞋制造,是指以橡胶作为鞋底、鞋帮的橡胶鞋及其橡胶鞋部件的生产活动。而《鞋类术语》(GB/T 2703-2008)橡胶鞋的定义为:商业贸易上常见鞋的分类(同非橡胶鞋区分开)通常包括防护性橡胶鞋和橡胶底硫化到帮面的鞋。与此同时,硫化鞋的定义中也包括了橡胶鞋底,定义为用橡胶鞋底材料加硫和鞋面衔接而制成的鞋。

4.2.5 国家标准(二次征求意见稿)

《皮革制品和制鞋工业大气污染物排放标准》(二次征求意见稿)对制鞋工业废气排放有关要求见表 14。

表 14 大气污染物排放限值

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	
2	苯		1	
3	甲苯与二甲苯合计	11·人 卅丁 沙 <u>佐</u> 油胶 冷湖	20	左向武 <u>化</u> 玄 <u>仍</u> 按排 <i>层</i> 答
4	1,2-二氯乙烷 a	贴合、烘干、涂饰、调胶、注塑	2	车间或生产设施排气筒
5	TVOCb	等工 //	60 (80)	
5	NMHC		40 (60)	
	制鞋业单位产品基准排气量(m³/百双鞋)			贴合、烘干工序排气筒

注: "待国家污染物监测方法标准发布后实施。

b企业根据使用的原料、生产工艺过程、生产的产品、副产品,结合环境影响评价文件和附录 A,筛选确定 VOCs 物质进行定量加和,得到 TVOC。在后续修改中,TVOC 和 NMHC 分别调整为 80、60。

4.2.6 胶粘剂相关标准

胶粘剂是制鞋工业挥发性有机物的主要来源,近年来,水基型胶粘剂市场占有率越来越大,由于使用胶粘剂产生的废气情况有一定改变。目前国内关于鞋用胶粘剂有数项相关标准,包括《鞋和箱包用胶粘剂标准》(GB 19340-2014)、《环境标志产品技术要求胶粘剂》(HJ/T 220-2016)、《鞋用水性聚氨酯胶粘剂》(GB/T 30779-2014)等。

最新发布的《环境标志产品技术要求 胶粘剂》相关的物质限量值详见表 15。

表 15 《环境标志产品技术要求 胶粘剂》对鞋和箱包用胶粘剂要求(HJ/T 220-2016)

项目	指标		
	溶剂型	水基型	
苯/ (g/kg)	≤	0.1	_
甲苯+二甲苯/(g/kg)	≤	5.0	_
游离甲苯二异氰酸酯(聚氨酯鞋用胶粘剂测		5.0	
试) / (g/kg)	≤	5.0	_
卤代烃(以二氯乙烷计)	<u>≤</u>	2.0	_
正己烷/ (g/kg)	<u> </u>	100	_
总挥发性有机物/(g/L)	<u>≤</u>	400	100
烷基酚聚氧乙烯醚(APEO),mg/kg	<u>≤</u>	1000	1000

《鞋和箱包用胶粘剂》相关指标项目见表 16。相比于 2003 年发布的版本,该标准增加了水基型胶粘剂的相关要求。

表 16 鞋和箱包用胶粘剂 (GB 19340-2014)

16E D	指标		
· 项目 	溶剂型	水基型	
苯/ (g/kg)	≤	5.0	_
甲苯+二甲苯/(g/kg)	<u> </u>	200.0	_
游离甲苯二异氰酸酯 ª/ (g/kg)	<u>≤</u>	10.0	_
正己烷/ (g/kg)	≤	150.0	_
1,2-二氯乙烷/ (g/kg)	<u> </u>	5.0	_
总卤代烃(含1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、1,1,1-	<	50.0	
三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷)		30.0	_
总挥发性有机物/(g/L)	<u>≤</u>	750	100
注: a:聚氨酯胶粘剂需测试本项目。			

此外,国家也针对聚氨酯胶粘剂于 2014 年出台了相关国家标准《鞋用水性聚氨酯胶粘剂》(GB/T 30779-2014)。标准中也明确规定了水性聚氨酯胶粘剂中有害物质的限值,如表 17 所示,其中对挥发性有机物的限值高于上述两项标准。

表 17 鞋用水性聚氨酯胶粘剂 (GB/T 30779-2014)

项目		指标
苯/ (g/kg)	<u> </u>	0.1
甲苯+二甲苯/(g/kg)	<u>≤</u>	0.5
正己烷/ (g/kg)	<u> </u>	0.5
总卤代烃(含1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、1,1,1-	<	0.5
三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷)		0.3
总挥发性有机物/(g/L)	<u>≤</u>	50

5 标准制定的基本原则和技术路线

5.1 标准制定的基本原则

按照我国现行环境法律法规、标准协调配套,与环境保护的方针政策相一致原则。以《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染治理法》《中华人民共和国水污染治理法》《中华人民共和国土壤污染治理法》《国务院办公厅关于印发控制污染物排放许可制实施方案的通知》及《排污许可证申请与核发技术规范总则》等相关的法律法规、方针政策、标准规范为依据制订本标准。

适用范围和工作原则满足相关环保标准和环保工作要求的原则。本标准适用于指导制鞋工业排污单位填报《排污许可证申请表》及网上填报相关申请信息,同时适用于指导核发机关审核确定制鞋工业排污单位排污许可证许可要求。

普遍适用性和实际可操作性原则。根据制鞋工业排污单位实际情况,结合各污染源、污染因子的特点,提出本标准的技术要点,以保证最大限度地与制鞋工业排污单位的实际情况相吻合,使本标准具有行业针对性和代表性。本标准适用于所有制鞋工业排污单位排放的大气污染物、水污染物的排污许可管理,本标准未做出规定的参照《排污许可证申请与核发技术规范 总则》执行。

5.2 标准制定的技术路线

本研究的技术路线图如下:

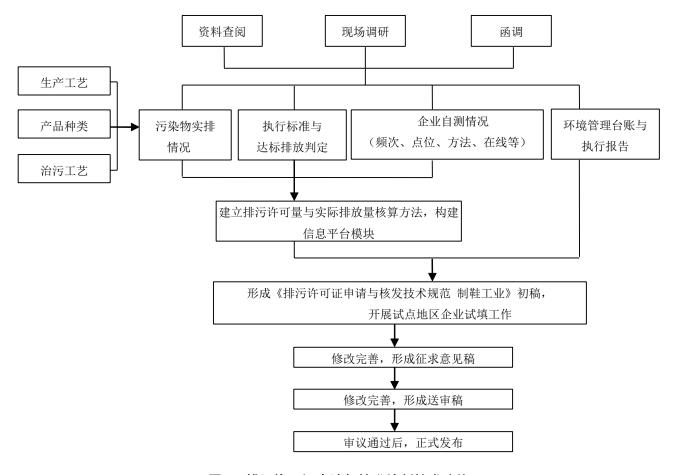


图 11 排污许可证申请与核发编制技术路线

5.3 组织形式

按专业分工设置进行管理。充分发挥所有参与人员的专长,进行有效地组织安排。

(1) 建立项目负责制

项目的组织实施由组长牵头负责,第一承担单位的项目负责人作为组长,定期举行工作会议,加强技术交流,实现项目成果的集成,保证该项目的顺利实施与保质保量完成。

分类	单位	分工
		项目牵头
		负责项目整体实施,包括制定工作方案、确定工作范围、明
		确工作内容、控制工作进度等
申报单位	中国皮革协会	制鞋行业许可排放限值确定、排放量核算、达标可行技术、
		监测管理等研究
		协助开展全国重点区域行业企业调研及数据分析,编制项目
		 报告,组织召开行业、技术研讨会等

表 18 技术工作组构成与分工

分类	单位	分工
协作单位	中国轻工业清洁生产中心	开展达标判定方法、达标可行技术研究与监测管理要求等 开展行业排放限值确定、无组织排放管理研究,国内外标准 研究
协作单位	福建省金皇环保科技有限公司	开展环境管理台账记录与执行报告编制规范 协助开展福建相关企业调研、信息平台设置对接
专家团队	科研院所 企业代表	专题咨询

(2) 构建技术组

成立以中国皮革协会为基础,课题协作单位及相关咨询单位等共同参与的技术工作组,根据项目研究任务的需要进行合理分工。

(3) 建立项目管理工作制度

严格按照项目实施方案中的进度要求完成各项任务,定期组织技术组成员进行沟通交流。同时,聘请相关领域专家定期或不定期召开项目讨论会议,随时决策和解决项目实施过程中遇到的重大技术难题,保证项目的顺利实施。

(4) 严格财务管理制度

加强项目经费管理,严格执行预算管理制度、经费审查审计制度,定期进行核查,推进项目经费执行,确保专款专用。

6 标准主要技术内容

6.1 标准框架

本标准内容包括:适用范围、规范性引用文件、术语和定义、排污单位基本情况填报要求、产排污节点对应排放口及许可排放限值确定方法、污染治理可行技术要求、自行监测管理要求、环境管理台账与排污许可证执行报告编制要求、实际排放量核算方法、合规判定方法共 10 章。

6.2 适用范围

全国各类制鞋企业总量约5万家。根据《固定污染源排污许可分类管理名录(2017年版)》要求,对"使用溶剂型胶粘剂和溶剂型处理剂的"制鞋业实施重点管理,估算纳入重点管理范围的企业数量为4.5万家。

按照《固定污染源排污许可分类管理名录(2019年版)》(待发布)要求,对"纳入重点排污单位名录的"进行重点管理,对"除重点管理以外的年使用10吨以上溶剂型胶粘剂或3吨以上溶剂型处理剂的"进行简化管理,对"其他"进行登记管理。按此要求,纳入重点管理的全国估算约为几十家,纳入简化管理的约为7000家。2017和2019版管理要求对比见表19。

表 19 固定污染源排污许可分类管理名录对比

版本	行业类别	实施重点管理的行业	实施简化管理的行 业	实施登记管理 的行业	实施时限
2017 年版	制鞋业 195	使用溶剂型胶黏剂或者 溶剂型处理剂的	/	/	2019年
2019 年版	制鞋业 195	纳入重点排污单位名录 的	除重点管理以外的年 使用 10 吨以上溶剂 型胶粘剂或 3 吨以上 溶剂型处理剂的	其他	2020年

6.3 规范性引用文件

团体标准不作为本标准规范性引用文件。

6.4 术语和定义

本标准按照制鞋工业的特点,对制鞋工业排污单位、挥发性有机物、非甲烷总烃、无组织排放、许可排放限值以及特殊时段等6个术语进行了定义。

6.5 排污单位基本情况填报要求

6.5.1 基本原则

制鞋工业排污单位应按照实际情况进行填报,对提交申请材料的真实性、合法性和完整性负法律责任。

6.5.2 排污单位基本信息

根虽然制鞋工业排污许可管理不对污染物总量进行要求,但鉴于排污许可管理平台模块可能保留,此处仍保留主要污染物总量分配计划文件文号、颗粒物总量指标(t/a)、二氧化硫总量指标(t/a)、挥发性有机物总量指标(t/a)、涉及的其他污染物总量指标等。

6.5.3 主要产品及产能

由于制鞋企业通常只使用一种生产工艺进行生产,为方便不同类型企业填报,本标准按照生产工艺对制鞋企业进行分类,每一类生产工艺对应相同的生产单元。例如,采用冷粘工艺的制鞋排污单位,只需对照各表格中"冷粘工艺"相关内容,其他工艺的不涉及,简单明了,便于企业操作。

本标准主要生产设施以涉及挥发性有机物、废水产生的设备为主,涉及固体废物产生及 不产生废气、废水的设备未列出。

6.5.4 主要原辅材料

主要原辅材料,尤其是胶粘剂、处理剂等主要原辅材料中挥发性有机物含量,可参照检测报告填报。按照 GB 19340 要求,溶剂型胶粘剂中总挥发性有机物≤750g/L。

6.5.5 产排污节点、污染物

6.5.5.1 废气

主要污染物项目依据 GB 14554、GB 16297 确定,使用非甲烷总烃作为废气排放口挥发

性有机物排放的综合控制指标, 待皮革制品和制鞋工业大气污染物排放标准发布后从其规 定。地方有更严格排放标准的,按照地方排放标准从严确定。

以冷粘工艺为例, 从颗粒物产生角度看, 可能产生单元包括:

- a) 帮底制作单元。个别制鞋排污单位由于自建有鞋底生产车间,以各类橡胶、合成树脂(高分子化合物)为主要原料,在生产加工过程中会产生颗粒物。这部分颗粒物部分企业建有集气罩等集气设施,但大部分企业可能还没有实现有组织排放,因此排放形式存在有组织和无组织两种形式。
- b)帮底装配单元。帮底起毛环节废气由于使用砂轮机,会产生颗粒物。目前冷粘工艺起毛操作的颗粒物基本通过袋式除尘等方式进行收集,个别企业可能通过其他方式实现收集,排放形式存在有组织和无组织两种形式。

从苯、甲苯、二甲苯、挥发性有机物产生角度看,主要是由于胶粘剂的使用,或胶粘剂和处理剂同时使用,可能产生单元包括:

- a) 鞋料划裁单元。部分纺织面料鞋生产企业需要在划裁之前进行合布操作,由于使用 胶粘剂,会涉及苯、甲苯、二甲苯、挥发性有机物产生。目前,企业合布基本使用水基型胶 粘剂。
- b) 帮底制作单元。帮面制作需要使用胶粘剂进行粘合,部分运动鞋鞋面需要丝网印刷使用油墨,因此产生苯、甲苯、二甲苯、挥发性有机物。
- c) 帮底装配单元。冷粘工艺帮底装配单元通常需要同时使用胶粘剂和处理剂,而且用量较大。根据调研,溶剂型胶粘剂每双鞋需要使用 25-30 克,处理剂 10-15 克,其中处理剂用量占到全部制鞋生产过程的 100%,在当前其他生产单元逐渐使用水基型胶粘剂的背景下,该生产单元溶剂型胶粘剂使用量占全部制鞋生产过程的 80~100%。目前,帮底装配单元的挥发性有机物基本实现有组织排放。
- d) 成鞋整饰及包装单元。目前有小部分企业的部分产品有喷光操作,使用的喷光剂以 水基型材料为主,会产生挥发性有机物。

从臭气浓度产生角度看,来自于污水处理设施产生的臭气浓度。

6.5.5.2 废水

废水类别为生活污水、少量生产废水。生产废水主要为部分工厂成鞋整饰及包装单元喷 光环节废气治理(水幕喷淋)废水的排放,锅炉废水等。

制鞋工业排污单位水主要污染物项目依据 GB 8978 确定。地方有更严格排放标准要求的,按照地方排放标准从严确定。

6.6 产排污环节对应排放口及许可排放限值确定方法

6.6.1 污染物排放

6.6.1.1 废气排放口

按照 2019 年 4 月 4 日生态环境部环评司组织的挥发性有机物重点行业排污许可管理研讨会要求,重点和简化管理的区别主要在污染物监测频次、许可登记事项、执行报告内容等方面予以体现。因此,本标准排放口将重点管理排污单位的主要废气排放口,即帮底装配单元对应的排放口设为主要排放口,其他排放口均为一般排放口。

6.1.1.2 废水排放口

废水排放口均为一般排放口。

6.6.2 许可排放限值

6.6.2.1 一般原则

对于大气污染物,以排放口为单位确定许可排放浓度,以厂界和厂区内监测点为单位确定无组织许可排放浓度。

对于水污染物,以排放口为单位确定许可排放浓度。单独排入城镇集中污水处理设施的 生活污水仅说明排放去向。

6.6.2.2 许可排放浓度

a) 废气

依据 GB 14554、GB 16297、GB 37822 等污染物排放标准确定制鞋工业排污单位许可排放浓度限值。地方有更严格排放标准要求的,按照地方排放标准从严确定。

b)废水

依据 GB8978 确定制鞋工业排污单位许可排放浓度限值。地方有更严格排放标准要求的,按照地方排放标准从严确定。

6.6.3 许可排放量

本标准对许可排放量给出推荐性计算方法,在标准正文中以附录形式出现。 有组织排放主要排放口挥发性有机物年许可排放量计算公式如下:

$$D = W \times a$$
 (3)

式中: D—挥发性有机物年许可排放量, t/a:

₩—设计年产能, 双/a;

a—单位产品污染物排放量, 6.2×10^{-6} t/双

采用两种方法对 a 进行取值,对比如下。

取值 1:

根据企业实际排放量,有组织排放主要排放口挥发性有机物排放绩效计算过程:

a=(溶剂型胶粘剂使用量×挥发性有机物含量×有组织收集效率+溶剂型处理剂使用量×挥发性有机物含量×有组织收集效率)×(1-末端去除率)

其中,按照每双鞋帮底装配单元溶剂型胶粘剂用量取典型企业平均值 27.5g,挥发性有机物含量 80%,集气罩有组织收集效率 60%,处理剂使用量取典型企业平均值 12.5g,挥发性有机物含量 98%,集气罩有组织收集效率 60%,末端废气处理效率按 70%计,以此计算:

a= (27.5g×80%×60%+12.5g×98%×60%) × (1-70%) ×10⁻²=6.2g/双,即 6.2×10⁻⁶t/双。 取值 2:

根据《皮革制品和制鞋工业大气污染物排放标准》(二次征求意见稿)规定的相关数值 计算有组织排放主要排放口挥发性有机物单位产品污染物排放量: a=基准排气量×挥发性有机物排放限值,即 $8000 \text{m}^3/$ 百双× $80 \text{mg/m}^3\times 10^{-2}$ = 6.4×10^{-6} t/双本技术规范充分考虑到行业的实际情况,计算挥发性有机物许可排放量的排放绩效取 6.2×10^{-6} t/双。

6.7 污染治理可行技术要求

6.7.1 废气

6.7.1.1 污染治理可行技术

参照低温等离子体法、光催化氧化法主要适用于恶臭异味等治理,制鞋排污单位废气治理时需要吸附法或吸附法、低温等离子法、光催化氧化法等技术中的两种以上联合使用,或使用其他技术。

6.7.1.2 废气运行管理要求

有组织排放管理要求的确立依据:

- a)《固定污染源排污许可分类管理名录》对管理类别的划分,重点关注溶剂型胶粘剂和溶剂型处理剂的使用。
- b)制鞋行业挥发性有机物主要来自溶剂型胶粘剂及溶剂型处理剂的使用,主要来自帮底装配单元。根据调研,冷粘工艺溶剂型胶粘剂每双鞋需要使用 25-30 克,处理剂 10-15 克。其中,在当前其他生产单元逐渐使用水基型胶粘剂的背景下,帮底装配单元溶剂型胶粘剂使用量占全部制鞋生产过程的 80~100%;同时由于只有帮底装配单元可能使用处理剂,因此处理剂用量占到全部制鞋生产过程的 100%。因此将使用胶粘剂及处理剂的帮底装配单元的排放口作为有组织排放口。
- c) 采用硫化工艺的制鞋生产,帮底装配单元硫化环节在密闭硫化设备内进行,在硫化完成打开硫化设备后,产生的小分子废气通过硫化设备上方的集气罩进行收集,实现有组织排放。采用注塑和模压工艺的制鞋生产,帮底装配单元注塑和模压环节在密闭模具内进行,在注塑操作前,涉及喷脱模剂操作,注塑完成打开模具后,产生的小分子废气连同喷脱模剂废气,通过工位上方的集气罩进行收集,实现有组织排放,过程中可能使用胶粘剂和处理剂。因此,一并作为有组织排放管理的排放口。

其他生产单元的废气排放,鼓励企业进行有组织收集,提高废气收集比例,但不做强制要求。无组织排放应尽量做到有组织收集排放。

6.7.2 废水

6.7.2.1 污染治理可行技术

经一级处理(过滤、沉淀、气浮、其他),二级处理(A/O、SBR、氧化沟、生物转盘、 生物接触氧化、流化床、其他)后达标排放。

废水污染治理可行技术放入附录中。

6.7.2.2 运行管理要求

制鞋工业排污单位应按照相关法律法规、标准和技术规范等要求运行水污染治理设施, 并进行维护和管理,保证设施运行正常,处理、排放水污染物符合相关国家或地方污染物排 放标准的规定。

6.7.3 工业固体废物

- a)一般工业固体废物和危险废物在专门区域分隔存放,减少固体废物的转移次数,防止 发生撒落和混入的情况;
- b) 一般工业固体废物暂存间应设置防渗措施、防风、防晒、防雨措施、环境保护图像标志。
- c) 危险废物暂存间应按照 GB 18597 相关要求进行防渗、防漏、防淋、防风、防火等措施,有效防止临时存放过程中二次污染。

6.8 自行监测管理要求

6.8.1 一般原则

制鞋工业排污单位在申请排污许可证时,应按照本标准确定的产排污节点环节、排放口、污染物项目及许可排放限值等要求,制定自行监测方案,并在全国排污许可证管理平台中明确。制鞋工业排污单位中的锅炉自行监测方案按照 HJ 820 制定。有核发权的地方生态环境主管部门可根据环境质量改善需求,增加制鞋工业排污单位自行监测管理要求。

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

6.8.2 自行监测方案

自行监测方案中应明确制鞋工业排污单位的基本情况、监测点位及示意图、监测项目、执行排放标准及其限值、监测频次、采样和样品保存方法、监测分析方法和仪器、质量保证与质量控制、自行监测信息公开方式等。对于采用自动监测的制鞋工业排污单位应如实填报采用自动监测的污染物指标、自动监测系统联网情况、自动监测系统的运行维护情况等;对于未采用自动监测的污染物指标,制鞋工业排污单位应填报开展手工监测的污染物排放口和监测点位、监测方法、监测频次等。

6.8.3 自行监测要求

制鞋工业排污单位可自行或委托第三方监测机构开展监测工作,并安排专人专职对监测 数据进行记录、整理、统计和分析,对监测结果的真实性、准确性、完整性负责。手工监测 时的生产负荷原则上不低于本次监测与上一次监测期间内的平均生产负荷。

6.8.3.1 监测内容

自行监测应包括排放标准中涉及的各项废气污染源和污染物项目。制鞋工业排污单位自 行监测应包括生活污水、有组织排放废气、无组织排放废气的全部污染源,单独排入城镇集 中污水处理设施的生活污水可不开展自行监测;自行监测污染物项目包括颗粒物、二氧化硫、 氮氧化物、颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、挥发性有机物等废气污染物,雨水仅对化学需氧量 开展自行监测。

6.8.3.2 监测点位

a) 废气排放口

各类废气污染源通过烟囱或排气筒等方式排放至外环境的废气,应在烟囱或排气筒上设置排放口监测点位。点位设置应符合 GB/T 16157、HJ 75、HJ/T 397 等要求。废气检测平台、检测断面和监测孔的设置应满足 HJ75、HJ/T 397 等要求。

b) 废水排放口

按照排放标准规定的监控位置设置废水监测点位。废水排放口应符合《排污口规范化整治技术要求(试行)》和 HJ/T91 等的要求。

排放标准规定的监控位置为废水总排放口,在相应的废水排放口采样。废水直接排放的,在制鞋工业排污单位的排污口采样;废水间接排放的,在制鞋工业排污单位的污水处理设施排放口后、进入公共污水处理系统前的用地红线边界位置采样。没有生产废水且生活污水进入城市管网的,仅说明去向。

选取全厂雨水排放口开展监测。对于有多个雨水排放口的单位,对全部排放口开展监测。 雨水监测点位设在厂内雨水排放口后、排污单位用地红线边界位置。在确保雨水排放口有流量的前提下进行采样。

c) 无组织排放

实行重点管理的制鞋工业排污单位应设置废气无组织排放监测点位,无组织排放监控位置为厂界和厂区内监测点。

6.8.4 监测技术手段

自行监测的技术手段包括手工监测、自动监测两种类型。

根据《关于加强京津冀高架源污染物自动监控有关问题的通知》中的相关内容,京津冀地区及传输通道城市制鞋工业排污单位排放烟囱超过 45 米的各高架源应安装污染源自动监控设备。鼓励其他排放口及污染物采用自动监测设备监测,对于未要求采用自动监测的排放口或污染物,应采用手工监测。

6.8.5 监测频次

依据《排污单位自行监测技术指南 总则》规定,非主要排放口重点排污单位监测频次为半年—年,非重点排污单位监测频次为年。据此,同时体现重点管理与简化管理的差别性,设定了排放口的监测频次。

按照其中"钢铁、水泥、焦化、石油加工、有色金属冶炼、采矿业等无组织废气排放较重的污染源,无组织废气每季度至少开展一次监测;其他涉无组织废气排放的污染源每年至少开展一次监测"要求,设定无组织排放监测频次。

按照其中对废水监测频次的要求,重点排污单位其他监测指标监测频次季度~半年,非重点排污单位其他监测指标监测频次为年,设定本标准废水监测频次。

6.9 环境管理台账与排污许可证执行报告编制要求

环境管理台账记录要求、排污许可证执行报告编制要求等进行了规定。

6.10 实际排放量核算方法

根据要求,放入附录中。

6.11 合规判定方法

包括废气、废水的浓度合规判定和环境管理要求合规判定。

7 可行性及效益分析

7.1 技术可行性分析

本标准主要污染物项目及限值的确定均依据现有标准,但对管理提出了更高的要求,尤 其是帮底装配单元产生的废气要进行有组织排放,在全国排污许可管理信息平台进行填报 等。由于帮底装配单元生产单元的废气是制鞋排污单位的主要废气来源,有必要进行管控, 而且目前绝大部分企业已经实现了有组织收集,实施难度不大。其他生产单元对应的废气鼓 励进行有组织排放。废水以生活废水为主,极少量工业废水进入生活污水;固废只对运行管 理提出具体要求。

随着行业水基型胶粘剂使用比重不断增大,源头替代工作不断推进,末端废气治理技术不断优化,除帮底装配环节外的废气有组织排放也逐渐受到重视。整体看,本标准技术可行。

7.2 经济可行性分析

本标准涉及的经济投入主要包括检测费用和废气处理装置投入及运行费用。由于制鞋企业原本每年需要对废气和废水每年检测 1-2 次,与本标准监测频次相差不大,检测费用变化不大。

废气处理投入费用。以活性炭吸附与 UV 光催化氧化技术联用为例,风量为 2 万 m³/h 的处理设备投入在 10 万元左右,年运行费用在 3-4 万元左右。根据本标准编制过程中的调研,目前多数企业排放口废气中 NMHC 初始排放速率小于 3kg/h,无需配置 VOCs 处理设施,考虑到不同地区要求不同,以及帮底装配单元废气收集规范性提高等因素,即便配置 VOCs 处理设施,对于规模以上企业这一门槛左右的企业(基本涵盖简化管理以上企业)基本可以接受。绝大多数规模以下企业因为纳入登记管理,不涉及配置 VOCs 处理设施而带来费用增加情况。

整体看,本标准经济可行。

7.3 社会和环境效益

通过本标准的实施,将使纳入重点管理和简化管理的约7000家企业(约涵盖80%产量)关键的废气产生环节废气实现有组织排放,同时进一步规范废气、废水和固废的管理。通过排污许可相关工作,强化排污许可执法监管,确保排污单位落实持证排污、按证排污的环境管理主体责任,实现行业的污染减排。