

ICS 13 040 40
Z 60

DB44

广东省地方标准

DB44 /817-2010

制鞋行业挥发性有机化合物 排放标准

Emission standard of volatile organic compounds for shoe-making industry

(发布稿)

2010-10-22 发布

2010-11-01 实施

广东省环境保护厅
广东省质量技术监督局

发布

目 次

前言	II
引言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 技术内容	2
4.1 污染源界定与时段划分	2
4.2 排气筒VOCs排放限值	2
4.3 无组织排放监控点VOCs浓度限值	2
4.4 控制VOCs排放的生产管理和工艺操作技术要求	3
4.5 排气筒高度与排放速率要求	3
5 监测	3
5.1 布点	3
5.2 采样和分析	3
5.3 监测工况要求	3
6 标准实施	4
附录A (规范性附录) 控制VOCs排放的生产工艺和管理要求	5
附录B (资料性附录) 确定排气筒最高允许排放速率的外推法	6
附录C (资料性附录) 等效排气筒有关参数计算方法	7
附录D (规范性附录) VOCs监测方法	8
参考文献	12

前 言

本标准根据制鞋行业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 (Volatile Organic Compounds, 简称VOCs) 排放的生产过程VOCs排放浓度限值及排放速率、无组织排放监控点浓度限值、监测要求，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。

本标准依据GB/T1.1-2009规则起草。

自本标准各时段排放限值实施之日起，替代广东省地方标准《大气污染物排放限值》(DB44/27-2001) 中相应的内容。

本标准的全部技术内容为强制性。

本标准由广东省环境保护厅提出并归口。

本标准起草单位：东莞市环境保护监测站、广东省环境科学研究院。

本标准主要起草人：吴对林、谢宏琴、张永波、钟丽琼、李美敏、万开、江创基、黄伟峰、廖程浩、曾绍汉、莫仲荣。

本标准由广东省人民政府2010年10月22日批准。

本标准于2010年10月22日首次发布。

引 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》等法规，加强广东省 VOCs 污染排放控制，改善区域大气环境质量，促进制鞋行业工艺和污染治理技术的进步，制定本标准。

制鞋行业挥发性有机化合物排放标准

1 范围

本标准适用于广东省辖区内制鞋企业挥发性有机化合物(VOCs)排放控制。

本标准适用于现有制鞋企业 VOCs 排放控制, 以及新建、改建、扩建项目的环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后污染源的 VOCs 排放控制。

2 规范性引用文件

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

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 50325 民用建筑工程室内污染控制规范(2006年修订)的附录 E

HJ/T 1 气体参数测量和采样的固定装置

HJ/T 55 大气污染无组织排放监测技术导则

HJ/T 220 环境标志产品技术要求 胶粘剂

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

制鞋 shoe making

经过鞋型开发、鞋面加工、鞋底生产、面底结合、清洗等多道工序生产各类、各种材质的鞋产品的过程。

3.2

粘胶工艺 adhesion technics

也称冷粘工艺。是利用胶粘剂将鞋帮、内底、外底连接在一起的工艺方法。由于鞋帮和鞋底粘合面材料不同, 所使用胶粘剂的类型和性质也不同。

3.3

挥发性有机化合物 volatile organic compounds

在 101325 Pa 标准大气压下, 任何沸点低于或等于 250 °C 的有机化合物, 简称 VOCs。

3.4

标准状态 standard state

温度为 273.15 K, 压力为 101325 Pa 时的状态。本标准规定的各项标准值, 均以标准状态下的干空气为基准。

[GB 16297-1996, 定义 3.1]

3.5

最高允许排放浓度 maximum acceptable emission concentration

指处理设施后排气筒中污染物任何 1 h 浓度平均值不得超过的限值; 或指无处理设施排气筒中污染物任何 1 h 浓度平均值不得超过的限值。

[GB 16297-1996, 定义 3. 2]

3. 6

最高允许排放速率 maximum acceptable emission rate

一定高度的排气筒任何 1 h 排放污染物的质量不得超过的限值。

[GB 16297-1996, 定义 3. 3]

3. 7

无组织排放 fugitive emission

不经过排气筒的无规则排放视为无组织排放。

3. 8

无组织排放监控点浓度限值 concentration limit at fugitive emission reference point

标准状态下, 监控点 (根据 HJ/T 55 确定) 的大气污染物浓度在任何 1 h 的平均值不得超过的值。

3. 9

排气筒高度 emission pipe height

自排气筒 (或其主体建筑构造) 所在的地平面至排气筒出口计的高度。

[GB 16297-1996, 定义 3. 10]

4 技术内容

4. 1 污染源界定与时段划分

4. 1. 1 现有源是指本标准实施之日 (2010 年 11 月 1 日) 前已建成投产或环境影响评价文件已获批准的污染源; 新源是指自本标准实施之日 (2010 年 11 月 1 日) 起环境影响评价文件通过审批的新建、改建、扩建污染源。

4. 1. 2 现有源和新源分时段执行不同的排放限值: 现有源自本标准实施之日起至 2012 年 12 月 31 日止执行第 I 时段限值, 自 2013 年 1 月 1 日起执行第 II 时段限值; 新源自本标准实施之日起执行第 II 时段限值。

4. 1. 3 排放限值、技术与管理规定未划分时段的, 则自本标准实施之日起执行。

4. 2 排气筒 VOCs 排放限值

排气筒 VOCs 排放限值按表 1 执行。

表 1 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	
	I 时段	II 时段	I 时段	II 时段
苯	1	1	0. 4	0. 4
甲苯与二甲苯合计	30	15	1. 9 ^a	1. 5 ^a
总 VOCs	80	40	3. 4	2. 6

^a 二甲苯排放速率不得超过 1. 0kg/h。

4. 3 无组织排放监控点 VOCs 浓度限值

无组织排放监控点浓度限值按表 2 执行。

表 2 无组织排放监控点浓度限值 (单位: mg/m³)

污染物	浓度限值
苯	0.1
甲苯	0.6
二甲苯	0.2
总 VOCs	2.0

4.4 控制VOCs排放的生产管理和工艺操作技术要求

制鞋行业控制 VOCs 排放的生产工艺和管理要求参见附录 A。

4.5 排气筒高度与排放速率要求

4.5.1 排气筒高度一般不应低于 15 m，不能达到该要求的排气筒，其排放速率限值按表 1 所列对应排放速率限值的外推法计算结果的 50%执行。外推法计算公式参见附录 B。

4.5.2 排气筒高度除遵守 4.5.1 的规定外，应高出周围 200 m 半径范围内的最高建筑 5 m 以上，不能达到该项要求的排气筒，按表 1 所列排放速率限值的 50%执行。

4.5.3 企业内有多根排放含 VOCs 废气的排气筒的，两根排放相同污染物（不论其是否由同一生产工艺产生）的排气筒，若其距离小于其几何高度之和，应合并视为一根等效排气筒。若有三根以上的近距离排气筒，且排放同一种污染物时，应以前两根的等效排气筒，依次与第三、第四排气筒取等效值。等效排气筒的有关参数计算方法参见附录 C。

5 监测

5.1 布点

5.1.1 排气筒 VOCs 监测采样点位置的设置，按照 GB/T 16157 执行。

5.1.2 无组织排放监控点的数目及点位设置，按照 HJ/T 55 执行。

5.2 采样和分析

5.2.1 排气筒应设置永久性采样口，安装符合 HJ/T 1 要求的气体参数测量和采样的固定装置，并满足 GB/T 16157 规定的采样条件。

5.2.2 排气筒中 VOCs 浓度限值是指任何 1h 浓度平均值不得超过的值，可以任何连续 1 h 采样获得的浓度值；或在任何 1 h 内以等时间间隔采集 3 个以上样品，计算平均值。

5.2.3 无组织排放监控点和参照点的采样，一般采用连续 1 h 采样获得的浓度值。

5.2.4 对于间歇性排放且排放时间小于 1 h，则应在排放时段内实行连续监测，或以等时间间隔采集 3 个以上样品并计算平均值。

5.2.5 VOCs 的分析测定应按照表 3 规定执行。

表 3 VOCs 测定方法

序号	污染物项目	方法标准名称	方法来源
1	苯	气相色谱法	附录 D ^a
2	甲苯		
3	二甲苯		
4	总 VOCs		
a: 测定方法标准暂参考所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。			

5.3 监测工况要求

DB44 /817- 2010

5.3.1 采样期间的工况应与日常实际运行工况相同。

5.3.2 生产设施应采用合理的通风措施，不得故意稀释排放。在国家未规定单位产品基准排气量之前，暂以实测浓度作为判定是否达标的依据。

6 标准实施

本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

附录 A
(规范性附录)
控制 VOCs 排放的生产工艺和管理要求

A.1 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。

A.2 企业在粘合、清洗、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。

A.3 粘合、清洗、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。

A.4 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。

A.5 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。

A.6 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。

附录 B
(资料性附录)
确定排气筒最高允许排放速率的外推法

B.1 某排气筒高度低于 15 m，用外推法计算其最高允许排放速率，按下式计算：

$$Q = Q_c (h/15)^2$$

式中：

Q ——排气筒 VOCs 的最高允许排放速率，kg/h；

Q_c ——表 1 所列的某污染物的最高允许排放速率，kg/h；

h ——排气筒的高度，m。

附录 C
(资料性附录)
等效排气筒有关参数计算方法

C.1 当排气筒 1 和排气筒 2 排放同一种污染物，其距离小于该两根排气筒的高度之和时，应以一根等效排气筒代表该两根排气筒。

C.2 等效排气筒的有关参数计算方法如下。

C.2.1 等效排气筒 VOCs 排放速率，按式 (C1) 计算：

$$Q = Q_1 + Q_2 \dots\dots\dots (C1)$$

式中：Q——等效排气筒 VOCs 排放速率，kg/h；

Q_1, Q_2 ——排气筒 1 和排气筒 2 的 VOCs 排放速率，kg/h。

C.2.2 等效排气筒高度按式 (C2) 计算：

$$h = \sqrt{\frac{1}{2}(h_1^2 + h_2^2)} \dots\dots\dots (C2)$$

式中：h——等效排气筒高度，m；

h_1, h_2 ——排气筒 1 和排气筒 2 的高度，m。

C.2.3 等效排气筒的位置

等效排气筒的位置，应位于排气筒 1 和排气筒 2 的连线上，若以排气筒 1 为原点，则等效排气筒距原点的距离按式 (C3) 计算：

$$x = a(Q - Q_1) / Q = aQ_2 / Q \dots\dots\dots (C3)$$

式中：x——等效排气筒距排气筒 1 的距离，m；

a——排气筒 1 至排气筒 2 的距离，m；

Q、 Q_1 、 Q_2 ——同 C.2.1。

附录 D
(规范性附录)
VOCs 监测方法

注意：本方法并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全防护和措施，并保证符合国家有关法规要求。

D.1 适用范围

本附录规定了企业有组织排放废气中 VOCs 的监测方法。无组织监控点的 VOCs 监测也可参照本附录中的相关方法执行。

D.2 方法概述

D.2.1 相关的标准和依据

采样方法参考：

- 1) 美国 EPA Method TO-17。
- 2) GB/T 16157 固定源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法。

污染物测定分析方法参考：

- 3) GB 50325 民用建筑工程室内污染控制规范（2006年修订）的附录E：室内空气中总挥发性有机化合物(TVOC)的测定。

D.2.2 方法的选择

D.2.2.1 本标准的总VOCs浓度是指所有VOCs浓度的算术和。可以选择以下一种方式实施监测：

- 1) 采用一种监测方法测定所有预期的有机物；
- 2) 采用多种特定监测方法分别测定所有预期的有机物。

D.2.2.2 应选用表D.1所列的监测方法或其它经国家环保部批准适用于本标准的方法。

D.2.2.3 所有的方法均应符合本附录D.3的基本要求。

表D.1 VOCs的测定方法

序号	污染物项目	方法名称
1	苯	气相色谱法 ^a
2	甲苯	
3	(对、间、邻)二甲苯	
4	总 VOCs	

a: 测定方法标准暂参考所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。

D.2.3 预期有机物的调查

本行业有机废气的具体组成与原材料配方有关。监测时首先调查分析有机废气的组成类别、浓度范围、并列出的预期的有机物。预期的有机物应占所有VOCs总量的80%以上。

制鞋行业排放废气中的常见有机物参见表D.2。

本标准中测定方法适用于排气中的有机物成分已知的情况，如可能存在未知的有机物，应进行必要的预监测。

表D.2 制鞋工艺过程排放废气中常见VOCs物种

表D.2(续) 制鞋工艺过程排放废气中常见VOCs物种

工艺类别	常见有机污染物
粘合（溶剂型）	乙酸乙酯、丁酮、丙酮、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、环己酮、甲基异丁基酮等。
粘合（其他）	
清洗	
烘干	

D.3 基本要求

D.3.1 测定范围

方法的测定范围是由多方面决定的，如采样体积、吸附剂浓缩、样品稀释、检测器的灵敏度等。有组织排放监测每种有机物的方法检出限不宜高于 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。

D.3.2 采样

D.3.2.1 采样应符合GB/T 16157的规定，具体污染物的采样还应根据该污染物的监测方法执行。

D.3.2.2 监测采样时，收集废气至排气筒的所有生产线应处于正常稳定生产状态。

D.3.2.3 可以按分析方法的要求对不同的污染物分别采样。

D.3.2.4 如采用不同于方法规定的采样方式，如改变吸附剂，应做论证并符合质量控制/质量保证的要求。

D.3.2.5 注意事项

- 部分废气的温度较高，应考虑温度对采样及监测的影响。
- 部分废气的湿度较高，应考虑湿度对采样及监测的影响。
- 使用固体吸附采样方法，采样前应估计污染物的浓度和采样体积，不得超过吸附管的穿透量和穿透体积（样气的湿度超过2~3%，吸附管的吸附量将急剧下降）。

D.3.3 分析

采用色谱分析方法时，为得到更佳的结果，可以不限于某种方法的具体要求而选择下属的技术偏离，但所有偏离必须符合质量控制/质量保证的要求。

- 选择不同的溶剂或稀释比例；
- 选择不同的色谱柱；
- 选择不同的色谱分析条件。

D.3.4 质量保证和控制

D.3.4.1 应按方法规定的要求执行质量保证和质量控制措施。

D.3.4.2 实际操作偏离方法规定要求的，必须符合方法的基本原则要求。方法没有具体规定的，应参考GB/T 16157和本附录D.4.6的要求执行。

D.4 VOCs监测方法

D.4.1 原理

用吸附管采集气体样品，通过热脱附法将吸附的气体注入气相色谱仪进行定性、定量分析。

本方法不能检测高分子量的聚合物、在分析之前会聚合的物质以及在排气筒和仪器条件下蒸汽压过低的物质。可根据实际情况选用一种采样方法，用气相色谱分离定性，并用相应的检测器定量，如：FID、ECD或MSD等。

D. 4. 2 试剂和材料

D. 4. 2. 1 标准气体或液体有机化合物：作为标准的有机物纯物质，应为色谱纯，如果为分析纯，需经纯化处理，以保证色谱分析无杂峰。

D. 4. 2. 2 萃取溶剂：色谱纯。

D. 4. 2. 3 气体：载气、氢气和干燥无烃空气。

D. 4. 3 仪器

D. 4. 3. 1 热解吸装置：能对吸附管进行热解吸，解吸温度、载气流速可调。

D. 4. 3. 2 气相色谱仪。

D. 4. 3. 3 色谱柱：根据待分析物质选用合适色谱柱，建议可采用 HP-VOC 专用柱。

D. 4. 3. 4 气体采样器：流量 0~0.5 L/min。

D. 4. 3. 5 连接管：聚四氟乙烯材料胶管，用于采样气体管路的连接。

D. 4. 3. 6 吸附管：不锈钢管或玻璃管，内装填吸附剂。见 GB/T 16157 中 9.3.5。

D. 4. 3. 7 转子流量计：用于控制采样时通过气体采样器的气体流量。

D. 4. 3. 8 流量校正器：用于校准采样器和转子流量计的流量。

D. 4. 4 吸附管采样

D. 4. 4. 1 采样准备

D. 4. 4. 1. 1 采样前，用流量校正器校正气体采样器的流量，在采样期间，用转子流量计控制通过采样器的流速，使其保持恒定。

D. 4. 4. 1. 2 吸附管使用前应通氮气加热净化至无杂质峰。

D. 4. 4. 2 样品采集

无组织排放监控点的采样依照《空气和废气监测分析方法》（第四版），排气筒废气采样依照 GB/T 16157。

若现场大气中含有较多颗粒物，可在采样管前连接过滤头。

记录采样时间、采样流量、温度和大气压。

D. 4. 4. 3 现场空白样品的采集

将净化后的采样管运输到采样现场，取下聚四氟乙烯帽后立即重新密封，不参与样品采集，并同已采集样品的采样管一同存放。每次采集样品，都应采集至少一个现场空白样品。

D. 4. 5 吸附管样品的分析

D. 4. 5. 1 色谱柱的选择

根据预计排放的有机物（种类、浓度），选择一条能提供分离良好的出峰较快的色谱柱。

D. 4. 5. 2 色谱操作条件的建立

根据标准、试验确定分析的最优条件，即能使预计分析的物质有良好的分离效果且最短的分析时间。

D. 4. 5. 3 标准曲线的建立

使用与有机物相应的气体标准或液体标准，选择合适的浓度，每种有机物至少使用 5 个不同标准浓度点，并各标准样品配制好后注入吸附管，为标准系列。用热解吸气相色谱法分析吸附管标准系列，以各组分的含量（μg）为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

D. 4. 5. 4 测定

样品及现场空白，按标准系列相同的热解吸气相色谱分析方法进行分析，以保留时间定性、峰面积定量。

D. 4. 5. 5 计算

D. 4. 5. 5. 1 按式（D1）计算所采空气样品中某种挥发性有机物标准状态的浓度。

$$C_c = \frac{m_i - m_o}{V_{nd} R} \dots\dots\dots (D1)$$

式中：

C_c ——标准状态下干空气中某种挥发性有机物的浓度，mg/m³；

- m_t ——样品管中某种挥发性有机物的量, μg ;
 m_0 ——未采样管(空白管)中某种挥发性有机物的量, μg ;
 V_{nd} ——标准状态下干采气体积, L;
 R ——回收率, %。

D. 4. 5. 5. 3 应按式 (D2) 计算所采样品中总 VOCs 的浓度:

$$C_{\text{VOCs}} = \sum_{i=1}^{i=n} C_c \dots\dots\dots (D2)$$

式中: C_{VOCs} ——标准状态下所采样品的总 VOCs 浓度, mg/m^3 。

注: 1 对未识别峰, 可以甲苯计。

2 当与挥发性有机化合物有相同或几乎相同的保留时间的组分干扰测定时, 宜通过选择适当的气相色谱柱, 或通过更严格地选择吸收管和调节分析系统的条件, 将干扰减到最低。

D. 4. 6 质量控制和质量保证

D. 4. 6. 1 回收率实验

在预测和识别所有相关的污染物后, 应就相关的污染物对采样系统做适当回收率试验。按照吸附管采样法, 在采样现场进行回收研究。使用两套完全相同的采样装置, 一套加标, 另一套不加标。在烟道中或者无组织监控点并列两根采样管, 采样管应放在同一断面上, 相距 2.5 cm。采样前在加标装置的吸附管中加入所有预计的化合物(气态或液态)。加标量应是不加标装置收集量的 40%~60%左右。两套装置同时采集管道气体, 使用相同的仪器和方法分析两套装置采集的吸附管样品, 重复测试 3 次。按式

(D3) 计算每一加标物质的平均回收率 (\bar{R}):

$$\bar{R} = \frac{(t-u) \times V_s}{S} \times 100\% \dots\dots\dots (D3)$$

式中:

- \bar{R} ——平均回收率, %。
 t ——加标样品测定得浓度, mg/m^3 。
 u ——未加标样品测定的浓度, mg/m^3 。
 V_s ——加标样品的采样体积, L。
 S ——加标物质的质量, μg 。

平均回收率的可接受范围为 $60\% < R < 120\%$ 。如果 R 值达不到要求, 本采样技术不适用。

D.4.6.2 吸附管采样法的其它要求

D.4.6.2.1 (可选) 测试样品吸附效率。如果可能穿透, 应测试吸附效率。两根吸附管串联(其中一端与大气采样器连接的为前管), 后管的测定结果超过总量(两根吸附管之和)的 10%, 则认为已经穿透。

D.4.6.2.2 采样器或流量计应按规定校准。采样后流量变化大于 5%, 但不大于 10%, 应进行修正; 流量变化大于 10%, 应重新采样。

D. 4. 6. 3 方法的性能指标

本方法精密度: 平行样偏差不大于 10%。本方法准确度: 误差不大于 $\pm 10\%$ 。

D. 4. 6. 4 干扰和消除

D. 4. 6. 4. 1 定期分析无烃空气或氮气的空白实验以保证分析系统没有被污染。

D. 4. 6. 4. 2 高浓度和低浓度的样品或标准物质交替分析时可能出现交叉污染, 最好的解决办法是在分析不同类型样品时彻底地清洗 GC 进样器。

D. 4. 6. 4. 3 当样品中含有水蒸气时, 测定水蒸气含量并修正气态有机物的浓度。

D. 4. 6. 4. 4 每个样品的气相色谱分析时间必须足够长, 以保证所有峰都能洗脱。

参考文献

- [1] 《空气与废气监测分析方法》.[M]北京：中国环境科学出版社.2003.
 - [2] GB 50325 民用建筑工程室内污染控制规范
-