

附件 2

环 境 保 护 技 术 文 件

皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术 指南

**Guideline on Available Technologies for Pollution
Prevention and Control for Tanning of Hides and Fur
Industry**

（征求意见稿）

环 境 保 护 部

前言

为贯彻执行《中华人民共和国环境保护法》，防治环境污染，完善环保技术工作体系，制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据，可作为皮革及毛皮加工工业染防治工作的参考技术资料。

本指南由环境保护部科技标准司组织制订。

本指南起草单位：中国皮革和制鞋工业研究院、华南理工大学。

本指南由环境保护部解释。

1 总则

1.1 适用范围

本指南适用于以原皮（牛皮、羊皮、猪皮、水貂等）为原料，采用铬鞣剂鞣制工艺的制革、毛皮加工企业和集中加工区，采用其他鞣剂和鞣制工艺的制革及毛皮加工企业和集中加工区的污染防治技术可参照采用。

1.2 术语和定义

1.2.1 原皮

制革的基本原料取自各种动物（主要是家畜）的皮，包括制革加工前未经或已经防腐处理的皮。

1.2.2 盐湿皮

用大量盐腌透的湿皮，保存期较长。

1.2.3 鞣制

胶原蛋白与鞣质相结合，性质发生根本改变的过程，即由皮变成革。

1.2.4 鞣剂

能进到皮组织中去，而且能改变皮的性质，使皮变成具有柔软性、弹性、强度好、耐水、耐热、耐腐蚀、有化学稳定性的革的物质。

2 生产工艺和污染物排放

2.1 生产工艺简介

2.1.1 皮革加工工艺

牛皮、猪皮、羊皮革（以铬盐为鞣剂）加工生产工艺及产污节点见图1。

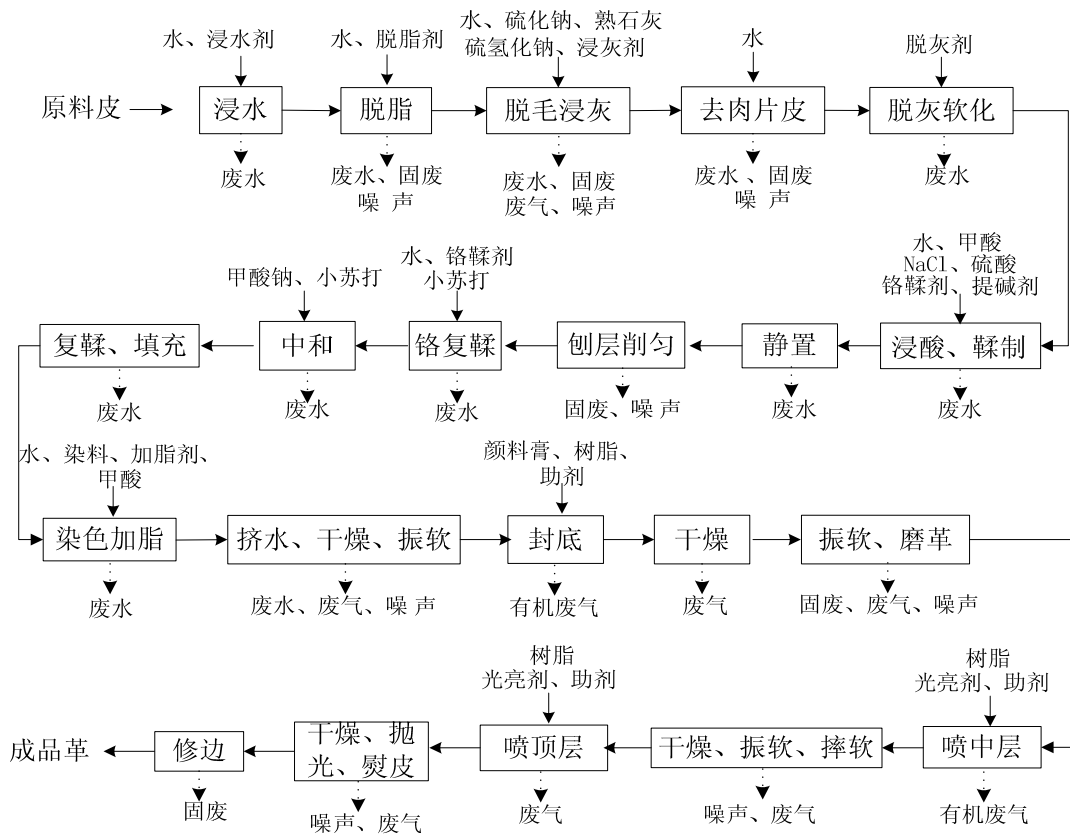


图1 轻革加工工艺流程及主要产污节点图

2.1.2 毛皮加工工艺

毛皮生产工艺及产污节点见图2。

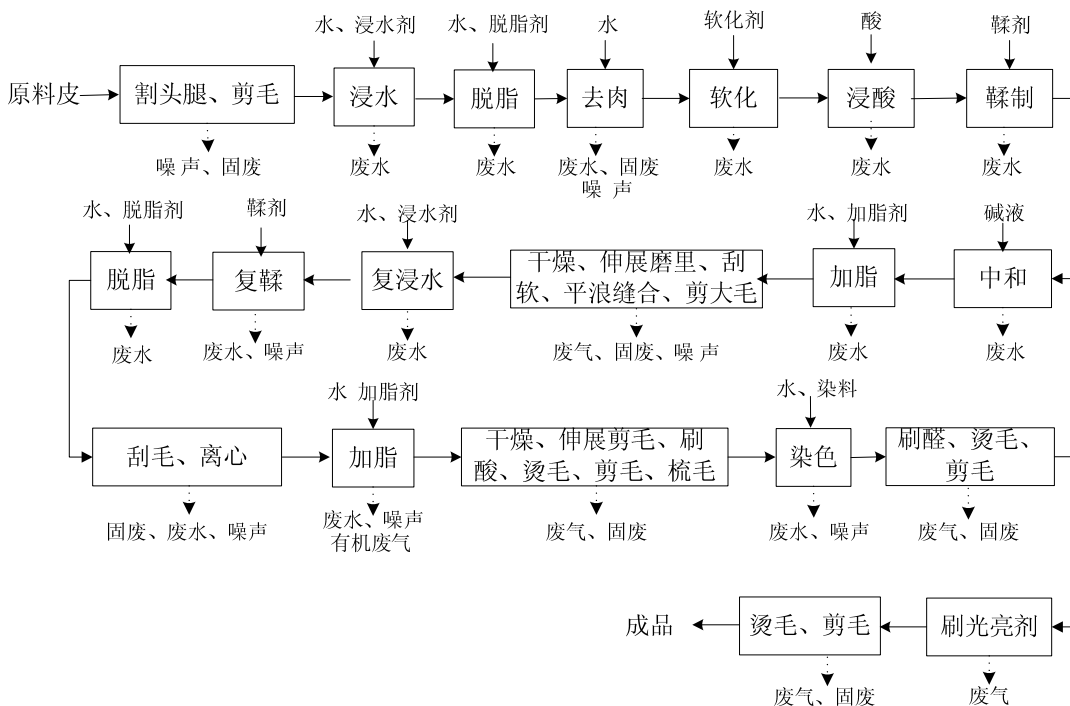


图2毛皮加工工艺流程及主要产污节点图

2.2 主要污染物的产生与排放

2.2.1 水污染物

皮革的生产要经过浸水、浸灰脱毛、脱灰、浸酸、鞣制、中和、加脂、染色等多种复杂的物理化学过程，制革废水组分复杂，浓度高，色度大，有一定的毒性，属于污染较严重且较难处理的工业废水。毛皮加工过程大体与制革相似，毛皮加工不涉及浸灰、脱毛、脱灰等工序。毛皮各工序废水中主要污染源和制革废水相似。废水中主要污染源见表 1。

表 1 制革各工序的污水来源和污染物特性

工段		内 容
准 备 工 段	污水来源	水洗、浸水、脱脂、脱毛浸灰、脱灰、软化等工序（毛皮加工不涉及脱毛浸灰、脱灰）
	主要污染物	废水：包含污血、蛋白质、油脂、脱脂剂、助剂等有机物和盐、硫化物、石灰、 Na_2CO_3 、硝酸盐等无机物； 固废：大量的毛发、泥沙等固体悬浮物
	污染物特征指标	COD_{Cr} 、 BOD_5 、SS、 S^{2-} 、pH、油脂、总氮、氨氮
	污染负荷比例	污水排放量约占制革总水量的 60%~70% 污染负荷占总排放量的 70%左右，是制革污水的主要来源
鞣 制 工 段	污水来源	浸酸和鞣制工序
	主要污染物	废水：包含无机盐、三价铬、悬浮物等 固废：包含含铬污泥
	污染物特征指标	COD_{Cr} 、 BOD_5 、SS、Cr、pH、油脂、总氮、氨氮
	污染负荷比例	污水排放量约占制革总水量的 8%左右
复 鞣、 染 色、 加 脂 工 段	污水来源	中和、复鞣、染色、加脂、喷涂、除尘等工序
	主要污染物	废水：包含色度、有机化合物（如表面活性剂、染料、各类复鞣剂、树脂）、悬浮物
	污染物特征指标	COD_{Cr} 、 BOD_5 、SS、Cr、pH、油脂、氨氮
	污染负荷比例	污水排放量约占制革总水量的 20%~30%左右

2.2.2 大气污染物

大气污染物主要产生于磨革、涂饰、干燥和脱毛工序。制革行业的大气污染物主要可以分为涂饰有机废气（VOC）、磨革粉尘、总颗粒物、恶臭废气（ H_2S ）等。

涂饰有机废气：制革生产过程中在后整饰阶段产生的有机废气，主要是各类涂饰剂树脂内所含的挥发性有机物、有机稀释剂、有机清洗剂等。

磨革粉尘：在皮革生产的打软、磨皮、摔软等工序产生粉尘等。

恶臭：原皮在存放过程中，由于细菌的存在，造成蛋白质腐败，其中氨基酸被氧化成甲基吲哚，脱氨放出氨气，水解生成硫醇，散发出臭味。另外，制革脱毛废水中硫化物含量较高，当pH值低于9.0时，硫化物以 H_2S 气体形式散发在空气中，是强烈的神经性毒物，少量时刺激呼吸系统的粘膜，高浓度时会致人畜死亡， H_2S 气体与空气混合还会产生爆炸。

其他一些恶臭废气主要来自皮革加工过程和污水处理设施运行过程产生的异味和恶臭。

2.2.3 固体废物

固体废物主要产生于刮肉、片皮和削匀、铬沉淀及废水处理等过程。制革、毛皮加工过程中产生的固体废物包括废毛、无铬皮固废、含铬皮固废、含铬污泥及综合污泥。

2.2.4 噪声

制革、毛皮加工过程产生的噪声为机械的撞击、摩擦、转动等运动引起的机械噪声以及气流的起伏运动或气动力引起的空气动力性噪声，主要噪声源有：转鼓、去肉机、磨革机、抛光机、污水系统中鼓风机、喷浆机、挤水机、剖层机、削均机、真空干燥机、挂晾干燥机、滚涂机、压花机、循环过滤器等。一般情况下，在采取噪声控制措施前，各主要噪声源源强均大于 80dB(A)。

3 生产过程污染预防技术

3.1 有害化学原料替代技术

皮革、毛皮加工过程中用到多种化学材料，使用更为清洁的化学原料替代有害原料，可减轻皮革、毛皮加工工业对人类健康和环境的不利影响。有害化学原料替代技术见表2。

表2 清洁化学原料替代技术

工序	有害化学原料	清洁技术
浸水、浸灰、脱脂、染色等	烷基酚聚氧乙烯醚 (APEO)	以脂肪醇聚氧乙烯醚或支链脂肪醇聚氧乙烯醚替代APEO
脱脂	有机卤化物	使用非卤化溶剂，如线性烷基聚乙二醇醚、羧酸、烷基醚硫酸、烷基硫酸盐，采用水相脱脂系统；对卤化溶剂采用封闭系统，溶剂回用，减排技术和土壤保护等措施
脱灰	铵盐	使用硼酸，乳酸镁，和有机酸如乳酸、甲酸、醋酸等，以及有机酯降低废水中铵盐的污染，但废水中COD _{Cr} 和BOD ₅ 会增加
鞣制、铬复鞣	铬鞣剂	使用钛盐（仅用于预鞣以及复鞣）、铝盐、锆盐等非铬金属鞣剂替代或部分替代铬鞣剂；植物单宁与非铬金属鞣剂/醛类化合物结合替代或部分替代铬鞣剂
鞣后各工序	有机卤化物 禁用染料 未吸收的油脂、染料	使用不含有有机卤化物的加脂剂、染料、防水剂、阻燃剂等； 使用与铬具有高亲和及高吸收的复鞣剂以减少向污水的排放量； 使用氮含量及盐含量低的复鞣剂； 使用高吸收加脂材料（如乳液加脂剂）； 采用低盐配方、易吸收、液态的染料，停止使用含致癌芳香胺基团的染料
涂饰	溶剂型涂饰材料	使用清洁的涂饰材料，如，高吸收染色材料和固色材料、水基涂饰材料、涂饰层高效交联材料、环保型胶黏剂和整饰剂等
各工序	杀菌剂、杀虫剂等	使用环境友好杀菌剂、杀虫剂代替
湿整饰工序	络合剂，如乙二胺四乙酸 (EDTA) 和次氨基三乙酸 (NTA)	使用生物降解性好的络合剂

3.2 原皮保藏和浸水清洁工艺

3.2.1 少盐原皮保藏技术

少盐原皮保藏技术是采用食盐和脱水剂结合使用或采用食盐和杀菌剂、抑菌剂结合使用的保藏方法，达到中短期保藏的目的。

该技术可有效降低原皮保藏中食盐的使用量，适用于短期保存原料皮。

3.2.2 干燥处理技术

干燥处理技术即直接晾晒原皮，或使用干燥器及其他机械方式。此过程可以配合使用环境友好的杀菌剂。

该技术处理过程中不使用盐和其他化学品，无环境污染，成本较低。但受气候条件限制，仅适于湿度较低而气候温暖地区的企业采用。

3.2.3 低温处理技术

低温处理技术是使用低温冷藏，保藏温度为2℃左右，可以使原皮保存3周以上，也可以配合使用杀菌剂，并与常规盐腌工艺结合使用。

该技术可以基本消除浸水废液中盐的排放，但需设置冷藏库，能耗较大，且运输成本增大。该技术适用于屠宰场与制革厂距离较近、原皮购销渠道固定、原皮能在短期内投入生产的生产企业。

3.2.4 转笼除盐技术

转笼除盐技术是盐腌皮浸水前在转笼（用纱网做的转鼓）中转动，使皮张外的食盐脱落，回收的食盐可以重新使用。

该技术可以去除和回收盐腌皮上多余食盐，可节约盐的使用量，减少污水中盐的排放量。回收盐再利用前需进行处理，且原皮的品质可能会受影响。适合以腌制方法保存的皮革、毛皮。

3.3 脱毛浸灰工序清洁技术

3.3.1 保毛脱毛技术

保毛脱毛技术，也称“免疫”法脱毛技术，即首先对毛干进行护毛（也称“免疫”）处理，再通过控制碱和还原剂对毛的作用条件，使脱毛作用主要发生在毛根，毛较完整地从小囊中脱离，再使用循环过滤系统将毛回收利用。

该技术能有效减少废水中COD_{Cr}、BOD₅、悬浮物、有机物等的排放，降低后期污水处理成本，废毛可被加工为蛋白填充剂回用于制革。该技术适用于安装有循环过滤设备的企业。

3.3.2 低硫脱毛技术

低硫脱毛技术是指用含硫有机物，代替或部分替代无机硫化物进行脱毛。

该技术可减少硫化物用量及废水中污染物的排放量，适用于保毛脱毛工艺或毁毛脱毛工艺。

3.3.3 脱毛浸灰液直接循环利用技术

脱毛浸灰液直接循环利用技术是收集含硫化物的保毛脱毛浸灰废液，过滤并调节溶液化学成分后，重新用于另一次脱毛浸灰作业。

该技术可减少50%~70%硫化物污染，废水中的BOD₅、COD_{Cr}也大大降低，浸灰废液回收率50%~70%。蛋白质、中性盐等会在循环液中累积，要求严格的过程控制。

该技术适用于处理制革生产中以硫化物为脱毛剂的脱毛浸灰废水。

3.3.4 浸灰废液全循环利用技术

在密闭容器中，加入酸性材料使硫化物转化为硫化氢气体逸出，并用碱性材料吸收，重新用于保毛脱毛的浸灰阶段，同时回收废液中的蛋白质，将废液回用于预浸水工序，将回收的硫化钠回用于脱毛工序，回收的蛋白质制备成蛋白填料后回用于复鞣工序，使浸灰废液完全得到回收利用。

该技术省去了反应釜中的搅拌装置，提高了硫化氢气体的回收率及容器的密封性能。硫化物回收利用率达到 99%以上，节水 30%以上。

该技术适用于处理制革生产中以硫化物为脱毛剂的脱毛浸灰废水。

3.4 浸酸工艺

3.4.1 浸酸废液循环利用

浸酸废液收集、过滤，并适当调整后，回用于下次浸酸过程。

该技术可大大节省食盐的用量，同时减小酸的消耗。

3.4.2 无盐/少盐浸酸技术

采用非膨胀酸或酸性辅助性合成鞣剂替代或部分替代浸酸，不会引起裸皮的膨胀，不需加入食盐。

该技术可使浸酸后裸皮粒面平滑细致，有利于对酸皮进行削匀和剖层，铬鞣时有利于铬的渗透和吸收，有效减小盐对环境的影响。

3.5 鞣制工艺

3.5.1 高吸收铬鞣技术

通过优化工艺参数，采用小液比工艺，延长处理时间，添加助鞣剂等方法提高传统铬鞣工艺中铬的吸收率。

该技术不需引入新的工艺及设备，可将铬吸收率提高至90%左右。结合助鞣剂，铬吸收率可达到95%以上。采用该工艺可降低铬粉用量，减少含铬废水和污泥产生。

3.5.2 铬鞣废液直接循环利用技术

鞣制、复鞣工序在鞣制结束后，将废铬液单独全部收集，过滤并调节组成后回用于浸酸工序或鞣制工序。

该技术可使杂质（蛋白、油脂）和化学品会在循环中累积，因此回用次数有限。该工艺不能解决鞣制后清洗废水中铬的问题。

3.5.3 铬鞣废液全循环利用技术

通过过滤、沉淀、水解、氧化和还原等技术措施，去除废液中的固形物杂质、水溶性杂质、以及与铬盐结合的杂质，重新恢复铬盐的鞣性。

该技术与未经再生处理直接回用铬鞣剂相比，鞣后皮革具有收缩温度高、蓝湿革外观浅淡等优点。该技术铬的回用率达到99%以上，可以完全解决铬盐污染的问题。

3.5.4 白湿皮技术

在铬鞣前先用铝、钛、硅、醛等非铬鞣剂进行预鞣，然后剖层削匀后再进行铬鞣，或者完全用非铬鞣剂代替铬鞣。

该技术可消除铬污染，剖层削匀精度较高，产生固体废物中不含铬。白湿皮预鞣还可以提高后续铬鞣工序中铬的吸收率。

3.5.5 植鞣技术

完全用植物鞣剂（栲胶）或与少量其他鞣剂结合鞣制。

该技术可消除铬污染，但完全的植鞣工艺在产品性能方面很难达到铬鞣皮革的品质。

3.5.6 无铬鞣技术

该技术使用铝、锆、钛等矿物鞣剂或其他有机无铬鞣剂代替铬鞣。

该技术可完全消除铬污染。目前用单独使用非铬矿物鞣剂无法获得铬鞣革的品质，需要配套助剂的开发及平衡鞣制前后工艺。

3.6 涂饰工艺

该技术除了使用清洁的涂饰材料外，还可以采用高体积低压（HVLP）系统、泡沫喷涂系统、辊涂等清洁的涂饰方法。

3.7 节水工艺技术

3.7.1 闷水洗工艺

该技术将制革工序中流水洗改为闷水洗或闷水、流水交替进行。

该技术用水量可以减少 25%~30%，而且对产品质量有益而无害。

该技术适用于新建及已有制革、毛皮加工企业。

3.7.2 采用小液比工艺

该技术采用新型节水设备，如倾斜转鼓或星形分隔转鼓等。

该技术可有效降低液比，节水分别可达 30%~40%以及 40%~50%。结合闷水洗，可节水 70%以上。

3.7.3 工序合并工艺

该技术将复鞣、中和、染色、加脂在同浴中一次完成。

该技术与传统工艺相比，此工序可减少废液排出量 50%左右。

3.7.4 过程废水回用技术

该技术将制革加工过程中湿整饰工序的废水过滤收集处理后回用到指定工序。各工序产生的废水分开收集并分别处理。包括：（1）盐腌皮的浸水废水回用于浸酸；（2）制革生产中保毛脱毛浸灰废液回用；（3）软化、浸酸废液工序内部循环使用；（4）铬鞣、复鞣废液处理后工序内部循环使用或回用于浸酸；（5）复鞣染色前脱脂工序的废水用于浸水和地面清洁；（6）浅色的染色废水循环用于深色染色；深色废水进行脱色后用于染色或铬复鞣；（7）对多组分加脂废液工序内部循环使用。

该技术可节水 30%以上，循环使用的最后废水进行终水处理。各工序可因需要废水收集、处理和调控设备，使用时需考虑额外的投资及运行费用。

3.8 工艺过程污染预防新技术

3.8.1 热处理盐回收技术

该技术将盐腌皮上的盐抖落下来，再次使用。热处理法能有效杀灭回收盐中的细菌并分解有机污染物，从原皮上回收的盐经热处理杀菌及干燥后还能用于冬天路面防滑，减少精盐的使用量。在不改变传统原料皮保藏方法的基础上，对盐进行再利用，可以大大减少废水中盐的排放量。但同时也会增加能源消耗，且需要配备相关的操作设备，如储水池，给料箱、热处理系统（温度 110℃到 140℃）及干燥设备，而且将盐抖落的过程中可能引起皮的擦伤。

3.8.2 超临界液体脱脂

当气体被压缩到具有液体密度的超临界状态时，开始表现出显著的萃取性，该类物质成为超临界液体。初步研究表明：脂肪和油脂可采用超临界液体从毛皮中提取出来，为皮革生产提供清洁高效的脱脂效果。在 CO₂ 在超临界条件（31.1℃，73.8bar）下可以允许在皮革未被鞣制的状态下将油脂从中萃取出来，从而大大减少了有机溶剂和清洗剂的使用。另外这个过程没有废水产生，并可在干净及不改变油脂化学性质的状态下，将其回收利用。

该技术所采用的超临界 CO₂ 液体既不产生废水、有毒废物又不会产生挥发性气体，被认为是具有前途的环境友好型技术。此外，超临界液体也可以用于皮革染色，并具有较好的染色效果，降低制革染色废水的排放量。

3.8.3 非铬鞣制技术

3.8.3.1 铁鞣

该技术使用混合二价铁络合物作为鞣剂，将铁及其络合物鞣剂鞣制，再与铝鞣剂和植物鞣剂结合，所处理的皮革的收缩温度可达到 89℃以上。同时还有研究采用铁与其他金属（如铬、锌、铝）的多金属络合鞣剂混合后用于皮革鞣制工序，可大大提高铬吸收率，减少六价铬的排放。

3.8.3.2 有机物鞣制

有机鞣剂中有机物易被分解及去除，其中新型两性有机复合物无铬鞣剂，可在鞣制过程中，既和胶原的氨基结合，也与羧基结合，释放出氢离子，而使溶液的 pH 值自动降低，简化了制革的生产工序：裸皮软化后直接鞣制、前期不浸酸、后期不提碱，并在鞣制过程中不使用铬鞣剂，避免了浸酸、提碱过程中盐及铬鞣过程中铬的污染。

3.8.4 连续复鞣及染色

在半连续式装置中实现复鞣、染色、填充等工序的连续运行，具有铬鞣效果好、耗水量低、排污量少的优点。连续复鞣及染色装置由三个不同构件组成：（1）用于复鞣/填充的滚筒机。由于其独特设计，该设备有助于化学物质渗透进入皮革，还能将过量的化学物质挤压出来用于后续的复鞣。另外由于存在两个浸渍水槽，皮革能在设备两边同时加工，提高了鞣制及染色效率；（2）用于控制压力、湿度和温度的稳定室。稳定室可调节控制最佳状态，有助于化学物质的分散；（3）能使皮革在短时间内（数秒）完成染色的浸染系统。

该技术的滚轧机和浸染系统均以短时间水洗模式运作，耗水量少，废水排放量低，而且挤出来的多余化学品可以循环利用，但废水中化学物质浓度较高。此外，还需配备传感器用于监测主要运行参数（温度，pH 值和电导率）以维持设备运行稳定。

3.8.5 整饰

3.8.5.1 粉末涂饰

粉末涂料是一种细粉状的固体，主要成分有树脂、粘结剂、色素、助流剂和其他添加剂。粉末涂饰工艺是先将粉末涂料涂于皮革或镀膜皮革上，再进行烘烤，直到溶解并形成光滑的薄膜。粉末涂料的主要应用技术包括静电喷涂、流化床预热沉积以及静电流化床沉积。

由于皮革不耐高温，导电导热性能均不好，粉末涂料暂不适用于皮革。

3.8.5.2 非有机溶剂涂饰

4 末端污染治理技术

4.1 水污染治理技术

4.1.1 废水分质预处理技术

4.1.1.1 脱脂废水预处理技术

脱脂废水预处理包括酸提取和浮选法等工艺。

酸提取处理脱脂废水包括破乳、皂化、酸化和水洗工序，在酸性条件下破乳，使油水分离、分层，将分离后的油脂层回收，经加碱皂化后再经酸化水洗，最后回收得到混合脂肪酸。

浮选法是投加化学药剂将废水中部分乳化油破乳，通过微小气泡携油上浮出，并在水体表面形成含油泡沫层，然后通过撇油器将油去除。

4.1.1.2 含硫废水预处理技术

含硫废水预处理包括催化氧化、化学絮凝和酸化法等工艺。

锰盐催化氧化法是通过空气中的氧，锰盐作为催化剂，在碱性条件下将 S^{2-} 氧化成无毒的存在方式：硫酸根、硫代硫酸根或单质硫。常用催化剂有硫酸锰、氯化锰和高锰酸钾等。

化学絮凝法是向脱毛液中加入可溶性化学药剂，使其与废水中的 S^{2-} 起化学反应，并形成难溶解的固体生成物，进行固液分离而除去废水中的 S^{2-} 。常用的沉淀剂有亚铁盐、铁盐等。

酸化吸收法是在酸性条件下产生极易挥发的 H_2S 气体，再用碱液吸收硫化氢气体，生成硫化碱回用。参见3.3.4。

4.1.1.3 脱灰软化废液预处理技术

脱灰软化废液调节pH值10.0~11.0，采用空气吹脱法处理，氨氮去除率70%~80%。

采用上述预处理技术，可减轻后续生化处理的难度和负荷，处理后废水一般合并入综合废水进行后续处理。

4.1.1.4 含铬废水预处理技术

参见 3.5.2 和 3.5.3

4.1.2 生化处理技术

4.1.2.1 好氧生物处理技术

(1) 氧化沟工艺

氧化沟工艺是活性污泥法的一种改型，其曝气池呈封闭的沟渠型，污水和活性污泥的混合液在其中进行不断的循环流动。

该技术构筑物简单，运行管理方便，处理效果稳定，出水水质好，并可实现脱氮。

(2) 序批式活性污泥法（SBR 工艺）

SBR法是序批式活性污泥法，属好氧活性污泥处理工艺。废水分批进入池中，在活性污泥的作用下得到降解净化。沉降后，净化水排出池外。整个运行过程可分为进水期、反应期、沉降期、排水期和闲置期。

该工艺技术可有效降解有机物，具有良好的脱氮功能。该技术适用于皮革及毛皮加工企业综合废水处理。但处理周期较长，且在进水流量较大时，其投资会相应的增加。

(3) 生物接触氧化

该技术利用池内好氧型的微生物，以污染物作为营养物质，在新陈代谢过程中，将污染物分解消化，使污水得到净化。

该技术占地面积小，不需要设污泥回流系统，但总体去除效果不理想，且耗电量较大，目前小水量制革废水的处理中应用较多。

4.1.2.2 厌氧—好氧生物组合处理技术

“上流式厌氧污泥床（UASB）+好氧”处理工艺

UASB是上流式厌氧污泥床，属厌氧活性污泥处理工艺。厌氧处理后的废水进入曝气池，将残余的还原性有机物生物氧化。

该技术可使用95%以上的硫化物得到回收，同时， COD_{Cr} 去除率达到98%以上，采用UASB可以降低后续处理过程的污染负荷，减少运行成本和减少污泥的产生量。由于废水中大量硫化物存在，设备投资成本较高。

4.1.2.3 厌氧—好氧生物脱氮系统（A/O 工艺）

(1) A/O工艺

A/O工艺法称为缺氧-好氧生物法，A段为厌氧/兼氧行处理，O段则相当于传统活性污泥法。

该工艺流程简单，装置少，建设费用低。除了可去除废水中的有机污染物外，还可同时去除氨、氮和磷。但缺氧池抗冲击负荷能力差，出水COD浓度偏高。

(2) 二级 A/O 工艺

第一级的功能以去除有机物为主要功能，第二级采用生物膜法以去除氨氮为主要功能。

该技术针对氨氮浓度高的制革废水，处理效果稳定，氮去除效率高，能承受水量水质冲击负荷，可操作性强。

(3) A²/O 工艺

在 A/O 工艺中缺氧池前增加一个厌氧池，利用厌氧微生物先将复杂的复杂有机物降解为小分子，使废水的可生化性显著提高，从而大幅度降低进入后续 A/O 系统的有机物浓度，第二段 A²/O 采用活性污泥工艺。

该工艺可同时实现有机物降解和氨氮硝化反硝化过程；但占地面积大，工艺流程长，运行费用较高。

(4) A/O² (厌氧/好氧-好氧) 工艺

A/O² 又称为短流程硝化-反硝化工艺，其中 A 段为缺氧反硝化段，第一个 O 段为亚硝化段，第二个 O 段为硝化段。

该工艺能有效去除酚、氰及有机污染物，但占地面积大，工艺流程长，运行费用较高。

(5) O-A/O (初曝-厌氧/好氧)

由两个独立的生化处理系统组成，第一个生化系统由初曝池 (O) + 初沉池构成，第二个生化系统由缺氧池 (A) + 好氧池 (O) + 二沉池构成。

该工艺降解有机污染物能力强，抗毒害物质和系统抗冲击负荷能力强，产泥量少。

4.1.3 深度处理技术

4.1.3.1 膜处理技术

(1) 膜生物反应器 (MBR) 强化废水生化处理技术

MBR 是高效膜分离技术与活性污泥法相结合的新型污水处理技术。内置中空纤维膜，利用固液分离原理，取代常规的沉淀，过滤技术，有效去除固体悬浮颗粒和有机颗粒以及难降解物质。

该技术用于皮革及毛皮加工企业综合废水处理，进水使用范围大，产泥量小，有机物及氨氮去除率高，成本相对较低。

(2) 膜处理技术

① 微滤技术

该技术是在静压差作用下，小于微滤膜孔径的物质通过微滤膜，而大于微滤膜孔径的物质则被截留到微滤膜上，使大小不同的组分得以分离。微滤膜孔径为 0.2 μm 或 0.2 μm 以下。

该技术能耗低、效率高、工艺简单、操作方便、投资小。

该技术适用于皮革及毛皮加工企业二级处理后废水的深度处理。

② 超滤技术

该技术以超滤膜为过滤介质，只允许水、无机盐及小分子物质透过膜，而阻止水中的悬浮物、胶体、蛋白质和微生物等大分子物质通过。截流相对分子质量 500~500,000 左右，相应孔径大小的近似值约为 0.002~0.1 μm 。

该技术设备体积小，结构简单，易于操作管理，投资费用低。适用于皮革及毛皮加工企业各工序废水以及综合废水回用或排放前的深度处理。

③ 反渗透技术

该技术是在高压下，借助反渗透膜的选择截留作用来除去水中的无机离子，由于反渗透，只允许水分子通过，而不允许钾、钠、钙、锌、病毒、细菌通过。

该技术能耗少，设备紧凑，占地少，操作简单，适用性强，易于实现自动化，除盐率可达98%以上。

该技术适用于皮革及毛皮加工企业处理后废水排放或回用前的除盐处理。

4.1.3.2 深度脱氮技术

(1) 曝气生物滤池

该技术是生物反应器内装填高比表面积的颗粒填料，提供微生物膜生长的载体，废水由下向上或由上向下流过滤层，滤池下设鼓风机曝气系统，使空气与废水同向或逆向接触，通过生物膜的生物氧化降解、生物絮凝、物理过滤和生物膜与滤料的物理吸附作用，以及反应器内食物链的分级捕食作用，使污染物得以去除。对污水中的有机物、氨氮和 SS 等均有很好的去除效果。

该技术工艺简单、占地面积小，基建费用低。

该技术适用于制革废水深度脱氮处理。

(2) 人工湿地—生态植物塘

该技术是利用基质—微生物—植物—动物这个复合生态系统的物理、化学和生物的三重协调作用，通过过滤、吸附、共沉、离子交换、植物吸附和微生物分解等多种功能，实现对废水的高效净化。对总氮的去除率可达到 60%以上，BOD₅ 的去除率在 85% 以上，COD_{Cr} 去除率可达到 80% 以上。

该技术主要适用于生物处理效果好，出水氨氮在每升几十毫克左右的企业，进一步去除氨氮和 COD_{Cr}。

该技术占地面积大，系统运行受气候影响较大，仅适合在南方地区应用。

4.1.3.3 深度物化处理技术

(1) 臭氧氧化技术

催化氧化技术，主要包括碱催化氧化、光催化氧化和多相催化氧化。

该技术毒性低，无污泥产生，处理时间短，所需空间小，操作简单，用于废水预氧化可提高后续处理（特别是好氧生物处理）的能力，还可有效降低废水色度。

该技术适用于皮革及毛皮加工企业排放废水生物处理前的预处理，以及二级处理后的深度处理。

(2) 芬顿氧化技术

亚铁离子作为与过氧化氢链式反应，催化产生具有极强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)，进攻有机物分子，加快有机物和还原性物质的氧化和分解。氧化作用完成后调节pH呈中性或微碱性，铁离子形成铁盐絮状沉淀，可将溶液中剩余有机物和重金属吸附沉淀下来。

该技术操作过程简单，投资及运行成本较低，COD_{Cr}去除率60%~90%，

该技术适用于皮革及毛皮加工企业排放中段废水的预处理，以及二级处理后的深度处理。

4.2 固废治理及资源化技术

4.2.1 污泥治理与资源化利用技术

4.2.1.1 含铬污泥处理技术

(1) 生物淋滤

通过嗜酸性硫杆菌为主体的复合菌群的生物氧化作用。使污泥中还原性硫(包括单质硫,硫化物或硫代硫酸盐等)被氧化而导致污泥酸化,污泥中难溶性的重金属主要是铬在酸性条件下被溶出进入液相,再通过固液分离脱除固相中铬,而液相中的铬可回收利用。

经除铬后的污泥臭气显著减少。污泥中铬去除率可达90%以上,除去铬后的污泥可做堆肥等资源化利用,铬资源也得到了综合利用。

该技术适用于适于大型制革企业或相关专业污水处理厂含铬污泥处置及利用前的脱铬处理。

(2) 利用铬泥制备再生铬鞣剂技术

以碱沉淀法处理铬鞣废水得到的铬泥和皮革含铬废物提胶残渣作为原料,用双氧水在碱性条件下将铬泥中的三价铬氧化成六价铬,然后用硫酸调节 pH,去除铬络合结构中存在的有机酸和蛋白多肽等杂质,使回收的铬盐重新获得良好的鞣性,达到铬鞣剂的再生与应用。

该技术对铬泥的利用率为30%,充分利用了制革生产过程中产生的含铬废物,再回收过程中实现“零排放”,防止铬金属对环境造成危害。本技术生产的再生铬鞣剂符合生产应用的要求。

该技术适合于以碱沉淀法处理铬鞣废水得到的铬泥和皮革含铬废物提胶后的残渣。

4.2.1.2 综合污泥治理技术

综合污泥是废水经处理后产生的包括原始污泥,脱毛及酸化去除硫化物得到的污泥及经生化处理后得到的污泥。

(1) 污泥卫生填埋

填埋是目前废物处置最普遍的方式,废渣经脱水、灭菌处理后,直接运送至垃圾填埋场进行与生活垃圾一起填埋或单独填埋。

(2) 污泥干化焚烧技术

污泥的比重大,含水率大,多采用多层式焚化炉、旋窑式焚化炉及流动床式焚化炉。而废皮屑之比重小,含水率低,采用固定床式或机械炉床式焚化炉即可。

该技术通过燃烧可回收能量用于供热或发电,并破坏污泥及废渣中所带病原体并完全氧化有毒有机物。但成本较高,会造成空气污染。且废渣中的Cr(错误!未找到引用源。)会转变成Cr(错误!未找到引用源。),造成二次污染。

该技术适于大型皮革及毛皮加工企业及相关污水处理厂脱水污泥及废渣的最终处理。

4.2.2 固体废物的资源化利用技术

4.2.2.1 蛋白填料制备技术

该技术将保毛脱毛法回收的废牛毛、废灰碱皮渣、废铬渣经过一系列预处理、水解、改性处理后再经浓缩干燥即得制革用蛋白填料。将制备蛋白填料用于制革的复鞣填充。

该技术适用于皮革及毛皮加工企业废毛、皮渣、废铬渣等固体废物的资源化利用。

4.2.2.2 利用无铬皮革固体废物生产再生胶原皮技术

该技术将不含铬皮革废物经过预处理、酸膨胀、解纤打浆、过滤、胶原纤维脱水、铺网滤水、干燥交联等步骤后得到再生胶原皮。

该技术对无铬皮固体废物的利用率为 95%，可以有效的将皮革不含铬固体废物资源化利用。该技术适合牛皮、猪皮、羊皮、马皮等带毛动物皮、脱毛灰皮或宠物胶裁截废料。动物皮可以为全皮、头层皮、二层皮、三层皮。

4.2.2.3 利用含铬皮革固体废物生产再生真皮纤维革技术

该技术将削匀废革屑开纤和解纤后得到皮革纤维，再在真皮纤维的水分散液中加入加脂剂和染料，然后加入胶粘剂和絮凝剂，持续得到真皮纤维浆料并使用连续生产线进行持续铺网，经过滤水、真空脱水、挤水、微波干燥、烘干后得到再生真皮纤维革坯，革坯再经过熨压、磨革、移膜和压花后得到再生真皮纤维革产品。

该技术对含铬皮固废的利用率为 99%，充分利用了制革加工过程中产生的削匀革屑，防止革屑中的重金属对环境造成危害。本技术生产的再生真皮纤维革可以在某些领域代替二层皮革。

该技术适合牛皮、猪皮、羊皮生产皮革过程中产生的所有含铬固体废物。

4.2.2.4 利用带色皮革废物制备超微皮粉及其应用技术

皮革废物经过切粒处理、纤维松散、水分调节、超微粉碎和表面改性后得到超微皮粉产品。制备的超微皮粉可以应用于合成革的湿法移膜层，将天然皮革的成分引入到合成革中，提高合成革的吸湿透湿性能；也可应用于皮革的涂饰工序，提高皮革涂层的透湿性能和手感。

该技术具有不会产生二次污染、皮革废物的应用范围广等优点，使用该技术对带色皮革固废的利用率为 99%，染色后坯革的修边废物、皮革制品裁剪余料和旧皮革可有效得到资源化利用。

该技术适合牛皮、猪皮、羊皮染色后坯革的修皮废物以及皮革制品裁剪余料及废旧皮革。

4.2.2.5 利用皮革废物生产胶原蛋白复合纤维技术

该技术提取皮革废物中的胶原蛋白，经过纯化改性后，与聚乙烯醇共混制备纺丝液，再经纺丝和后处理生产聚乙烯醇-胶原蛋白复合纤维；提取皮革废物中的胶原蛋白，经过纯化改性后与聚丙烯腈共混制备纺丝液，再经纺丝和后处理生产聚丙烯腈-胶原蛋白复合纤维。

该技术制备的胶原蛋白复合纤维具有吸湿保湿性能好、舒适性好和染色性能好等优点。使用该技术对带色皮革固废的利用率为 30%，对皮革固体废物进行了有效的资源化利用。

该技术适合牛皮、猪皮、羊皮生产皮革过程中产生的所有含铬、不含铬及带色固体废物的再利用。

4.3 大气污染物净化技术

4.3.1 有害气体净化技术

4.3.1.1 VOCs 治理技术

(1) 溶剂吸收技术

该技术以液体溶剂作为吸收剂，吸收废气中的有害成分，主要针对皮革生产中产生的水溶性有机溶物，如硫化氢、氨气、甲醛等。大部分粉尘、气溶胶等也同时被过滤除去。常用装置包括文氏洗涤塔、板式洗涤塔和填充洗涤塔等。

该技术适于皮革及毛皮加工企业排放废气中氨气、硫化氢、二氧化硫等有害气体及甲醛等水溶性有机溶剂的治理，吸收效率60%~96%。

(2) 活性炭吸附-催化燃烧技术

该技术主要采用活性炭吸附浓缩技术，首先将有机物吸附在吸附剂上，然后使用热空气流对吸附剂进行脱附再生，脱附后的有机成分被浓缩，然后用催化剂将有机废气在较低的温度（250~400℃）下分解转化成无害物质。

该技术适用于处理皮革及毛皮加工企业排放的低浓度VOCs，净化率在95%以上。

(3) 生物膜技术

该技术主要是利用微生物的新陈代谢作用，对多种有机物和某些无机物进行生物降解，将其转化为CO₂、H₂O等无机物。主要处理工艺包括：生物滤塔、生物洗涤塔和生物滴滤塔。

该技术工艺设备简单、操作方便，适用于皮革及毛皮加工企业排放低浓度废气的处理。

4.3.1.2 高级氧化技术

目前主要用于皮革污水处理厂恶臭气体的治理，但应用并不广泛。

(1) 低温等离子体技术

该技术当外加电压达到气体的放电电压时，产生包括电子、各种离子、原子和自由基在内的混合物，它们和废气中的污染物作用，使之分解，达到降解污染物的目的。目前在皮革厂污水处理场多采用双介质阻挡放电装置。

该技术安全可靠、操作简单、运行费用低、治理效率高、技术先进。

该技术适用于皮革污水处理厂恶臭气体的治理。

(2) 光量子除臭技术

光量子除臭技术即特种光量子恶臭气体处理技术。该技术通过激发光源产生不同能量的光量子，在大量携能光量子的轰击下使恶臭物质分子解离和激发，同时氧气和水分及外加的臭氧在光量子的作用下产生大量的新生态氢、活性氧和羟基氧等活性基团，一部分恶臭物质也能与活性基团反应，最终转化为CO₂和H₂O等无害物质，从而达到去除恶臭气体的目的。

该技术设备体积小、占地面积少、能耗低、自控便捷，具有较大的潜力。

该技术适用于皮革污水处理厂恶臭气体的治理。

(3) 三相多介质催化氧化废气处理技术

该技术是将吸收氧化液（以水为主，混配有氧化剂）呈发散雾化状喷入催化填料床，在填料床液体、气体、固体三相充分接触，并通过液体吸收和催化氧化作用将气体中异味物质吸收或氧化。

该技术效率高、易操控，适用于皮革污水处理厂恶臭气体治理。

4.3.2 除尘技术

皮革及毛皮加工企业常采用的除尘设备主要包括：机械式除尘器、湿式洗涤器和过滤式除尘器。常见除尘器的技术参数总结于下表3。

表3 常见类型除尘器技术参数

类别	除尘设备	捕集粒径 (μm)	除尘效率 (%)	运行费用
机械式除尘器	旋风除尘器	> 5	70% ~ 92%	中
	多管除尘器	> 5	90% ~ 97%	中
湿式除尘器	文丘里洗涤器	> 5	90% ~ 99.8%	高
	水膜除尘器	< 5	85% ~ 99%	中
过滤式除尘器	袋式除尘器	< 5	90% ~ 99.9%	少

4.4 末端治理污染防治新兴技术

4.4.1 膜分离在制革生产中的应用

膜分离技术可分离废水中的污染物和水，因此可回收利用脱脂工序产生的油脂和水，浸水和浸灰工序的水以及并绵羊毛皮鞣制废液中的铬等。利用膜技术回用生产过程中的废物，可以减少约 80%的化学物质消耗、净水消耗及废水产生量。

该仍未完全成熟，膜污染、膜材损耗、高能耗及运行成本限制了其进一步的发展及实际应用。为解决此问题，应有效而低成本地在进入膜分离处理单元前降低废水中污染物浓度，并开发低能耗的低压膜分离技术以减低运行成本。

4.4.2 干法去除制革业挥发性有机化合物

该技术包含以下几步：① 收集需处理的含挥发性有机化合物的气体流。② 在收集的装置中引进具有吸收能力的固体，使其悬浮在流体中。③ 用离心分离器处理混合物，分离清洁空气。④ 加热使吸附材料再生。⑤ 回收的吸附材料重复用于上述步骤。挥发物的干消除技术具有广泛的适应性，通过使用具有不同性质的固体吸附材料，可用于不同成分的流体处理。

该技术可有效去除皮革整理工序中排放的挥发性有机化合物并通过改变固体吸附剂的性能来处理各种成分不同的废气，在处理大多数挥发性化合物时，处理效率达 85%，应用范围广。但会产生一定量的二次污染，包括无法再生的固体吸附剂和脱附的挥发性有机化合物。

4.4.3 制革废物气化

该技术是将含有有机成分的物质转换成可燃气体，其基本原理是通过加热和部分燃烧将物质的能量从固体或液体能转换成气体能。制革产生的可气化的废物有：污水处理厂的污泥，去肉、削匀、修边产生的废料，货板、塑料容器等。

该技术将原料被加工成干燥的块状物后输入气化器，在高温减压及缺氧的条件下反应，产生的可燃气体主要由一氧化碳，氢气，甲烷（体积 30% 以上）和一定量二氧化碳，氮气，大分子碳氢化合物组成。再通过废气处理设施提炼可燃气体，从中除去的微量元素或其他杂质也能够循环使用或回收。获得的可燃气体能够用于高效燃气轮机及内燃机发电，作为原材料加工出氢气或合成气体用于石油化工工业，生活及生产燃料。

该技术适用于所有类型皮革厂产生的各种废料，能高效解决废物问题，在热处理过程中会产生少量固体废物，但是投资成本高，仍需进一步提高才能推广。

4.4.4 从废弃动物脂肪中提取生物柴油

生物柴油是从可再生生物资源例如植物和动物油脂中获得的一种替代燃料。生物柴油可以通过各种化学途径从植物油，动物脂肪，用过的食用油中获得。制革业存在大量废弃的动物脂肪，从中提炼生物柴油，能够取代一部分石油柴油。

该技术已在中试试验中，主要实施技术的障碍是从肉屑中分离脂肪时会生成蛋白质，这些蛋白质的利用或者废弃将是一个难题。

5 皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术

按整体性原则，从设计时段的源头污染预防到生产时段的污染防治，依据生产工序的产污环节和技术经济适宜性，确定可行技术组合。

皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术组合见图 3。

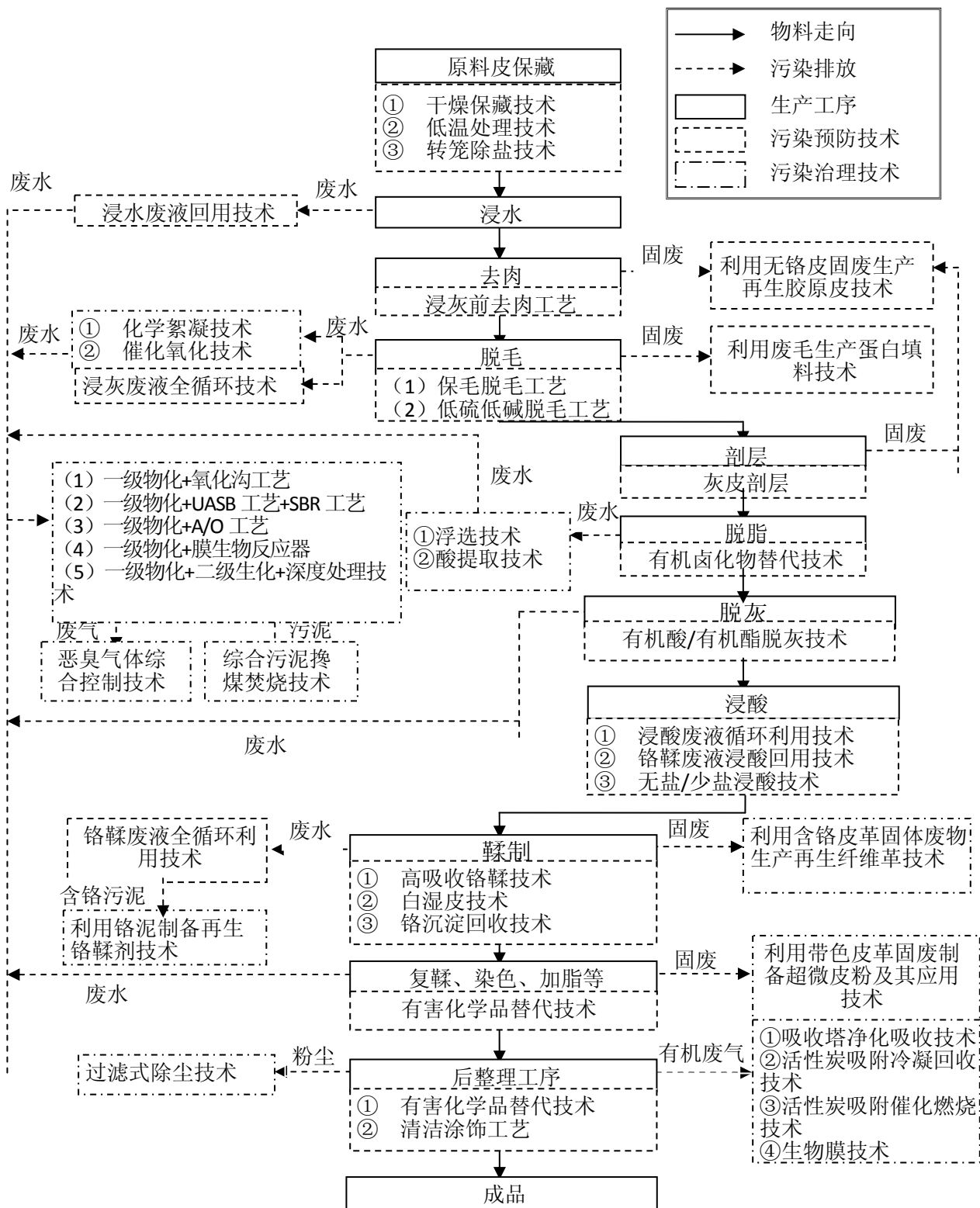


图3 皮革及毛皮加工业污染防治可行性技术组合

5.1 工艺过程污染预防可行性技术

皮革及毛皮加工行业中工艺过程清洁生产可行性技术总结于表 4。

表4 工艺过程污染防治可行性技术

工序	BAT 技术	主要技术指标	技术适用性
原皮保藏	干燥保藏技术	使用低毒性、对环境影响小的杀虫剂和抑菌剂	新建及已有企业
	低温处理技术	鲜皮低温冷藏保存，适用于短期保存	
	转笼除盐技术	盐腌皮在多孔倾斜转鼓（如用纱网做的转鼓）转动，直至两次称重相差不超过 1%	
浸水	毛皮生产浸水废液回用于浸酸	可减少食盐的用量	新建及已有企业
去肉	浸灰前去肉，节省浸灰时的用水和化学品消耗	原皮经充分清洗、浸水后，进行机械去肉处理	新建及已有企业
脱毛	保毛脱毛技术，	降低工序废水中 COD _{Cr} 、BOD ₅ 、SS、总氮、硫化物的排放	新建及已有企业
	低硫脱毛技术，	使用有机硫制剂、酶制剂等减小硫化物用量	
	浸灰废液全循环利用技术	悬浮物含量降低了 51.2%，硫化钠回收率达到 99%以上，COD _{Cr} 的去除率达到 90.4%，氨氮的脱除率达到 80.5%。将去除硫化钠、蛋白质和氨氮后的清液回用于预浸水工序，实现了浸灰废液的全循环	
剖层	灰皮剖层技术	降低后续工序化学品用量及含铬固废产出量	新建及已有企业
脱脂	有害化学原料替代技术	用羟乙基乙醇酯代替壬基酚酯作为表面活性剂，以减少可吸收性有机卤化物的排放量	新建及已有企业
		采用循环闭合工艺，减少有机溶剂排放	
脱灰	无铵盐脱灰技术	包括（1）CO ₂ 脱灰；（2）用硼酸、乳酸镁、乳酸、甲酸、醋酸或者有机酸代替铵盐脱灰	新建及已有企业
浸酸	无盐/少盐浸酸技术	用小液比浸酸法以减少水和盐的用量；用不膨胀的磺酸聚合物进行浸酸；用芳香族磺酸替代部分盐	新建及已有企业
	浸酸废液循环利用	循环利用浸酸液以减少盐的污染及水的排放量	
	铬鞣废液浸酸回用	循环利用浸酸液以减少盐的污染及水的排放量，和铬鞣废液全循环利用技术一起实现	
鞣制	高吸收铬鞣技术	优化工艺参数，结合铬鞣助剂，以及铬鞣液循环技术，提高铬鞣工序中铬的利用率	新建及已有企业
	铬鞣废液全循环利用技术	减排总铬 99.9%，减排含铬污泥 100%，铬鞣废液循环利用率为 97%	
	铬沉淀回收技术	铬吸收率从 70%提高至 85%，碱沉淀法的铬回收率达到 99.7%，铬粉用量从 50kg/t 原皮降至 29.55kg/t 原皮，总铬排放量从 0.82kg/万张降至 0.432kg/万张	
	白湿皮技术	可将铬粉用量从灰皮重的 8%降至 5%	
复鞣、	有害化学原料替	使用含少量自由酚基及自由甲醛的合成鞣剂，减	新建及已

加脂、染色	代技术	少单体含量	有企业
		使用与革具高亲合及高吸收的复鞣剂,减少污水中的排放量	
		应用氮含量和盐含量低的复鞣剂	
		使用高吸收加脂材料(如乳液加脂剂)	
		采用低盐含量的配方、易吸收、液态的染料,禁用含致癌芳香胺基团的染料	
涂饰	有害化学原料替代技术及清洁工艺替代技术	使用清洁涂饰材料(高吸收染色材料和固色材料、水基涂饰材料、涂饰层高效交联材料、环保型胶粘剂和整饰剂等)和清洁涂饰工艺(高体积低压(HVLP)系统、泡沫喷涂系统、辊涂等)	新建及已有企业
湿操作工序	节水工艺技术	以闷水洗代替流水洗	新建及已有企业
		改进设备,采用小液比工艺	
		过程废水回用技术	

5.1.1 有害化学原料替代技术

参见 3.1

5.1.2 原皮保藏和浸水清洁工艺

5.1.2.1 干燥保藏技术

(1) 可行工艺参数

原皮可通过以下四种方式干燥:①地面干燥;②日晒干燥;③撑平干燥;④阴干。可配合喷洒杀虫剂。

(2) 污染物消减与排放

不使用盐,浸水废液中无盐的排放。

(3) 技术适用性及经济性

适宜气候条件下成本很低。适于湿度较低和气候温暖地区。

5.1.2.2 低温处理技术

(1) 可行工艺参数

可采用制冷盘、冰块、干冰及冷藏库等措施降温,保藏温度取决于所需的保存期限。保藏期限:3~21天。

(2) 污染物消减与排放

几乎可以完全消除浸水废液中盐的排放。

(3) 技术适用性及经济性

当屠宰场与企业距离较近,原皮购销渠道固定,原皮能在短期内投入生产时,可采用此短期保藏技术。经济成本与采用的制冷工艺有关。采用该工艺,也会增大运输成本。

5.1.2.3 转笼除盐技术

(1) 可行工艺参数

盐腌皮在多孔倾斜转鼓(如用纱网做的转鼓)转动,直至两次称重相差不超过1%。

(2) 污染物消减与排放

可回收约2%的食盐,减少废水中盐的排放。

(3) 技术适用性及经济性

减少食盐用量 30%，降低后期中性盐处理难度和成本。回收盐使用前需进行处理。

5.1.3 去肉工序清洁工艺

5.1.3.1 浸灰前去肉技术

(1) 可行工艺参数

原皮经充分清洗、浸水后，进行机械去肉处理，机械操作过程与浸灰后去肉相同。

(2) 污染物消减与排放

产生废渣不含任何化学品，工序排放废水中油脂更易于去除。能减少 10~20%的准备工段化学品消耗，节水 10~20%，而且后续脱毛浸灰工序的废水排放也会减少。

(3) 技术适用性及经济性

设备投资和运行成本与浸灰后去肉相当。

5.1.4 脱毛浸灰工序清洁工艺

5.1.4.1 保毛脱毛工艺

(1) 可行工艺参数

①加入石灰（或NaOH）1.0~1.5%以及各种助剂（皮重的1.0~1.5%），浴液用量为皮重的70~100%，免疫时间45~90min；

② 加入NaHS/Na₂S脱毛，废毛过滤回收；

③ 补充石灰浸灰，水洗。

(2) 污染物消减与排放

总固体量降低30%，SS降低70%，BOD₅、COD_{Cr}以及有机氮降低50%以上，氨氮降低25%，硫化物减小50~60%。毛回收量：30~50kg/吨原牛皮，>100kg/吨羊皮。

(3) 技术适用性及经济性

转鼓应配备循环过滤装置。但后期污水处理成本降低，废毛可进一步回收利用。

5.1.4.2 低硫低碱脱毛工艺

(1) 可行工艺参数

①水，100%；脱脂剂0.4%；硫氢化钠1%，转动10min；

②加入氢氧化钠，0.7%；转动120min；

③加入石灰，1.5%；15%水稀释，转动60min，停30min；

④加入75% 水，转动30min，过夜；

(2) 污染物消减与排放

比传统技术减少了 60%的硫化物的排放，减少了 60%的碱度的排放,减少了 27%的 COD 的排放。

(3) 技术经济适用性

低硫低碱脱毛工艺适用于牛皮毁毛脱毛工艺。同传统的技术相比，低硫低碱脱毛浸灰技术可以节约 9.8%的化料费用。

5.1.4.3 浸灰液全循环利用技术

(1) 可行工艺参数

在浸灰废液 1~5 次循环后通过处理回收废液中的硫化钠和蛋白质后，再将废液回用于制革的预浸水工序，将回收的硫化钠回用于脱毛工序，并将回收的蛋白质制备成为蛋白填料后回用于制革的复鞣工序，从而使浸灰废液完全得到回收利用。

(2) 污染物消减与排放

浸灰废液中悬浮物含量降低了51.2%，硫化钠回收率达到99%以上，COD_{Cr}的去除率达到90.4%，氨氮的脱除率达到80.5%。此外，将去除硫化钠、蛋白质和氨氮后的清液回用于预浸水工序。

(3) 技术经济适用性

通过本技术回收的蛋白质经过纯化和改性后可以回用于制革生产的复鞣填充工序，也可以作为肥料原料；回收的硫化钠可以直接回用于制革的脱毛工序。将处理后的浸灰废液上清液回用于浸水工序，实现浸灰废液全循环。

5.1.5 灰皮剖层工艺

(1) 工艺参数

以浸灰后剖层处理替代铬鞣后剖层。

(2) 污染物消减与排放

产生废料不含铬，易于回收利用。

(3) 技术经济适用性

可减少后续工序中水和化学品的消耗，节约成本。固废不含铬，处理费用更低。适用于新建和已有皮革及毛皮加工企业。

5.1.6 清洁脱灰工艺

5.1.6.1 有机酸/有机酯脱灰技术

(1) 可行工艺参数

有机酸/有机酯脱灰技术，具体工艺条件取决于使用的无氨脱灰助剂（无机酸、有机酸、碳酸酯、非膨胀酸等）。

(2) 污染物消减与排放

消除废水中铵盐的污染，但会使废液COD_{Cr}和BOD₅值增加。

(3) 技术经济适用性

适用于裸皮的脱灰处理。无氨脱灰剂的价格较高，但废液中氨氮含量大大降低，减少了制革废水氨氮中的治理费用。

5.1.7 清洁浸酸工艺

5.1.7.1 浸酸废液循环利用

(1) 可行工艺参数

将全部浸酸废液从鼓内排出并收集，过滤并调整组成后，用于下批皮料的浸酸。

(2) 污染物消减与排放

盐用量最高可节省80%，酸的消耗量减少10%~25%，节省甲酸比硫酸多。

(3) 技术经济适用性

适用于已有和新建皮革及毛皮加工企业，尤其适宜采用浸酸/鞣制分浴处理系统的企业。

5.1.7.2 铬鞣废液浸酸回用

如果实施铬管理系统，在浸酸工序中也可回用铬鞣废液，会降低盐的用量及排放，具体内容参见5.1.8.2。

5.1.7.3 无盐/少盐浸酸技术

(1) 工艺参数

常用的非膨胀性酸有砷酸聚合物、茶磺酸、磺基苯二甲酸、羟基芳香酸等。

少盐浸酸：用非膨胀酸代替部分无机酸，食盐用量为裸皮重的3%~5%。

无盐浸酸：砷酸聚合物直接浸酸，也可先用中性砷浸透裸皮后，再加酸酸化。

(2) 污染物消减与排放

食盐用量从6%~8%降至0~5%，但芳香磺酸可能会导致废酸液中COD_{Cr}增加。

(3) 技术经济适用性

成本略高于常规浸酸工艺。

5.1.8 清洁鞣制工艺

5.1.8.1 高吸收铬鞣技术

(1) 可行工艺参数

铬鞣前充分浸灰，并进行灰皮剖层；采用小液比浸酸、铬鞣；添加助鞣剂。

(2) 污染物消减与排放

铬吸收率80%~98%，可减少铬粉用量30%~50%，废水及污泥中铬排放降低。

(3) 技术经济适用性

需安装（自动）调控设备控制pH、温度等；复鞣的效率较低，铬吸收率60%~70%；节约的铬粉成本可抵消较高的运行费用。

5.1.8.2 铬鞣废液全循环利用技术

(1) 可行工艺参数

①再生铬鞣剂的制备

铬泥的氧化：在温度为60℃条件下，加入以铬泥重量计10%的氢氧化钠，边搅拌边滴加60%的双氧水，反应时间为1h，约70%的三价铬被氧化为六价铬，最后加入18%硫酸；

铬泥的还原：另取3倍的铬泥，在微沸的条件下，逐渐加入到被氧化的铬泥中，反应时间为2h，检测没有六价铬时，过滤。

②铬鞣剂的回用

将制备的铬鞣剂回用于制革鞣制或复鞣工序。

③上清液的回用

将处理后的上清液回用于浸酸工序。

(2) 污染物消减与排放

减排总铬99.9%，减排含铬污泥100%，铬鞣废液循环利用率为97%。

(3) 技术经济适用性

经过该技术再生处理后得到的铬鞣剂与未经再生处理直接回用铬鞣剂相比，具有收缩温度高（即鞣性强）、蓝湿革外观浅淡等优点。

5.1.8.3 铬沉淀回收技术

(1) 可行工艺参数

① 除固形物杂质：铬鞣废液收集后，先进入格栅池以除去固形物杂质，要求粗滤网网眼为 1cm，细滤网网眼为 1mm；

② 碱化处理：将废铬液进入碱化装置，采用蒸汽加热废液至 30℃，每立方米废液加入氧化镁等碱性物质 2.0kg 充分搅拌碱化 120 分钟；

③ 快速沉淀：废铬液通过管道混合器与少量聚丙烯酰胺等絮凝剂混匀，进入沉淀池，沉淀在二十分钟内快速沉降，沉淀体积小于总体积 15%；

④ 回收：除去沉淀池上层 60%清液，将剩余清液和沉淀絮状物注入离心机回收氢氧化铬沉淀。

(2) 污染物消减与排放

铬回收彻底，废液中 Cr^{3+} 去除率 95%以上。

(3) 技术适用性及经济性

该技术成熟，操作简便，但设备投资较高，沉淀周期长，加碱和加酸易造成二次污染。适用于皮革及毛皮加工企业铬鞣和含铬复鞣废液预处理。

5.1.8.4 白湿皮技术

(1) 可行工艺参数

① 白湿皮预鞣可采用铝盐预鞣，或铝盐与聚丙烯酸酯、戊二醛衍生物、钛盐、硅类化合物的结合预鞣。部分预鞣剂最低用量为：三氧化二铝 1.25%，戊二醛 1.0~1.5%，二氧化钛 0.75%。其他工序操作和要求与常规方法相同，鞣制工序也可采用植鞣等其他鞣制工艺。

② 白湿皮主鞣工艺取决于成革的需求品种。可以采用合成鞣剂、植物丹宁鞣剂和聚合物鞣剂。推荐采用戊二醛进行鞣制。

(2) 污染物消减与排放

消除铬污染。若采用白湿皮预鞣，可将铬粉用量从灰皮重的 8%降至 5%。剖层、削匀、修边等操作产生的固体废物不含铬，易于回收利用。

(3) 技术经济适用性

该技术增加了额外的处理工序，处理时间较长，且需要额外化学品的投入，从而导致生产成本增加。但同时也会降低废水和污泥的处理费用。技术适用于新建和已有皮革及毛皮加工企业，但后续的鞣制、染色、干燥、剖层等工艺必须做某些修改。

5.1.11 节水工艺

5.1.11.1 过程废水回用技术

(1) 可行工艺参数

① 废液收集并清除固形物杂质：将湿整饰阶段中非铬复鞣、中和、染色、加脂、水洗工序的废水收集进混合池，并将收集的废水进入格栅池除去固形物杂质；

② 废水处理：将收集废水进行处理，使废水中 COD_{Cr} 小于 800 mg/L， BOD_5 小于 500 mg/L，色度小于 50 倍；

③ 温度调节：将处理后废水制冷到 20 ± 2 度；

④ 回用于准备工段：将经上述步骤处理后废液回用到准备工段，如水洗、浸水、脱毛浸灰等工序。

(2) 污染物消减与排放

每投产 1t 原料皮，可节约新鲜水量 30t，减排废水量 30t。

(3) 技术经济适用性

循环使用的最后废水进行终水处理。过程废水回用原则上适用于所有新建及已有制革企业，各工序可因需要废水收集、处理和调控设备，使用时需考虑额外的投资及运行费用。

5.2 废水分质预处理的可行性技术

制革工序中的脱脂废液、浸灰脱毛废液及铬鞣废液是污染物含量较高的废水，一般采用预处理后再排入综合废水。废水分质预处理的可行性技术总结于表 5 中。

表 5 废水分质预处理的可行性技术

BAT 技术		主要技术指标	技术适用性
脱脂废液处理可行性技术	浮选技术	油脂去除率和 COD _{Cr} 去除率在 85%左右，总氮去除率 15%以上	适用于皮革及毛皮加工企业脱脂废液的预处理
	酸提取法	出水油的质量浓度小于 0.1 g/L。回收油脂可达 95%，COD _{Cr} 去除率 90%以上	适用于含油脂废水的预处理
脱毛废液处理可行性技术	化学絮凝法	硫化物去除率在 95%以上，硫化物可达标排放	适用于制革企业灰碱脱毛废液预处理。
	催化氧化法	硫化物去除率在 80%以上	适用于制革企业灰碱脱毛废液预处理
	浸灰废液全循环利用技术	悬浮物含量降低了 51.2%，硫化钠回收率达到 99%以上，COD _{Cr} 的去除率达到 90.4%，氨氮的脱除率达到 80.5%。将去除硫化钠、蛋白质和氨氮后的清液回用于预浸水工序，实现了浸灰废液的全循环	适用于新建和已有皮革加工企业浸灰脱毛废液预处理
含铬废液处理可行性技术	含铬废液全循环利用技术	减排总铬 99.9%，减排含铬污泥 100%，铬鞣废液循环利用率为 97%	适用于新建和已有皮革加工企业铬鞣废液的预处理

5.2.1 脱脂废液处理可行性技术

5.2.1.1 浮选技术

(1) 可行工艺参数

最小液体表面负荷率为 10m³/(m²·h),流速控制在 0.002-0.01m/s，停留时间为 2-10min，去油周期一般为 2-5 天。

(2) 污染物消减与排放

去除脱脂废水中的脂肪、油脂和动物脂，油脂去除率和 COD_{Cr} 去除率在 85%左右，总氮去除率 15%以上。

(3) 二次污染及防治

处理后废水合并入综合废水进行后续处理。

(4) 技术适用性及经济性

适用于皮革及毛皮加工企业脱脂废液的预处理。

5.2.1.2 酸提取技术

(1) 可行工艺参数

脱脂废水出鼓后，由集液槽收集，经分隔沟排入集水池，在集水池入流出放置格栅或滤床，经过滤后的脱脂废液上层清液由机泵提升至后处理工序的酸化槽中进行破乳，酸化 pH 为 4.0，破乳温度为 60℃，后经过分离操作，将油脂分离开来。

(2) 污染物消减与排放

一般进水油的质量浓度为 8~10g/L，出水油的质量浓度小于 0.1 g/L。回收油脂可达 95%，COD_{Cr}去除率 90% 以上。

(3) 二次污染及防治

处理后废水合并入综合废水进行后续处理。

(4) 技术适用性及经济性

适用于含油脂废水的预处理，是目前皮革及毛皮加工企业最广泛接受的油脂回收方法。

5.2.2 脱毛废液处理可行性技术

5.2.2.1 化学絮凝法

(1) 可行工艺参数

将脱毛废液先用硫酸调节 pH 值为 8.0~9.0，加入铁盐（硫酸铁或氯化铁），在 pH 值大于 7.0 条件下，与 S²⁻起反应形成难溶解的固体硫化铁。静置澄清后，上层清液进入水处理系统，污泥则进入污泥浓缩干化系统。

(2) 污染物消减与排放

硫化物去除率在 95% 以上，硫化物可达标排放。

(3) 二次污染及防治

处理后废水合并入综合废水进行后续处理。

(4) 技术适用性及经济性

操作简单，处理彻底。但该方法会生产大量黑色污泥，易造成二次污染；对高浓度含硫废水，药剂消耗量大，处理费用较高。适用于制革企业灰碱脱毛废液预处理。

5.2.2.2 催化氧化法

(1) 可行工艺参数

当废液中硫化物浓度低于 1000mg/L 时，催化剂用量应控制在 30mg/L~100mg/L 之间。硫化物浓度较高时，催化剂用量一般在 300 mg/L~500 mg/L，催化剂以溶液状态加入，分别在曝气 15min 后分两次加入。采用鼓风曝气和机械曝气进行连续式或间歇式曝气。所需空气量由废水中 S²⁻浓度决定。曝气时间一般为 3.5~8h。

(2) 污染物消减与排放

硫化物去除率在 80% 以上。

(3) 二次污染及防治

该技术处理后废水合并入综合废水进行后续处理。

(4) 技术适用性及经济性

该技术投资费用低，处理后污泥量小。适用于制革企业灰碱脱毛废液预处理。

5.3 废水综合处理可行性技术

皮革及毛皮加工行业综合废水采用预处理 + 物化处理（一级）+ 生化处理（二级）+ 深度处理（三级）的组合处理工艺。

综合废水处理采用的可行性技术总结于表 6 中。

表 6 综合废水处理可行性技术

BAT 技术		主要技术指标	技术适用性	
(一级) 物化处理	气浮	SS 去除率 50%~60%，COD _{Cr} 去除率 15%~20%	新建及已有企业废水达标排放或回用	
	混凝沉淀	SS 去除率 45%~65%；COD _{Cr} 去除率 10%~20%；BOD ₅ 去除率 10%~15%	新建及已有企业废水达标排放或回用	
生化处理 (二级)	氧化沟	COD _{Cr} 去除率>87%，BOD ₅ 去除率>95%，SS 去除率>95%，氨氮去除率>60%，S ²⁻ 去除率>99%	新建企业综合废水生化处理，或已有企业氧化沟工艺改造	
	UASB+SBR	COD _{Cr} 去除率>95%，BOD ₅ 去除率>98%，SS 去除率>90%，氨氮和总氮去除率>80%	新建企业综合废水生化处理，或已有企业 SBR 工艺改造。	
	A/O 工艺	COD _{Cr} 去除率>95%，BOD ₅ 去除率>96%，SS 去除率>94%，氨氮和总氮去除率>90%	新建企业综合废水生化处理，或已有企业的 A/O 工艺改造	
	膜生物反应器	COD _{Cr} 去除率>95%，BOD ₅ 去除率>98%，SS 去除率>98%，氨氮去除率>98%，总氮去除率>85%	新建企业综合废水生化处理	
深度处理 (三级)	人工湿地	氨氮去除率>70%，COD _{Cr} 去除率>50%	新建及已有企业废水达标排放或回用	
	高级氧化	臭氧化	COD _{Cr} 去除率 60%~90%	新建及已有企业综合废水的预处理，以及达标排放或回用前的深度处理
	膜技术	微滤	与混凝沉淀工艺组合使用，SS 去除率>90%	新建及已有企业废水达标排放或回用
		超滤	SS 去除率>95%以上	新建及已有企业各工序废水以及综合废水回用或排放前的深度处理
		反渗透	除盐率可达 98%以上	新建及已有企业废水排放或回用前的除盐处理
消毒	宜采用紫外线法和氯化法	新建及已有企业废水达标排放或回用		

5.3.1 综合废水生化处理可行性技术

5.3.1.1 氧化沟工艺

(1) 可行工艺参数

氧化沟：BOD₅ 污泥负荷 0.15~ 0.2 kg/(kg·d) (BOD₅/MLSS)，TN 负荷一般小于 0.05 kg/(kg·d) (TN/MLSS)，TP 负荷一般为 0.003 ~ 0.006 kg/(kg·d) (TP/MLSS)之间，污泥浓度一般为 2000~4000 mg/L，水力停留时间为 6~8 h(其中厌氧:缺氧:好氧= 1:1:(3~4))，而污泥回流比

一般介于 25%~100%之间,污泥龄一般为 15~20 d。对于溶解氧浓度,好氧段为 2mg/L 左右,缺氧段一般<0.5 mg/L,厌氧段一般不超过 0.2 mg/L。

(2) 污染物消减与排放

COD_{Cr} 去除率大于 87%, BOD₅ 去除率大于 95%, SS 去除率大于 95%, S²⁻去除率大于 99%, 氨氮去除率大于 60%。产出废水应进行脱氮深度处理。

(3) 二次污染及防治

废水处理产生污泥需安危险废物集中处理。废水处理过程中会产生硫化氢、氨等恶臭气体,可通过加装密闭罩、设置安全距离等措施减少对人群的影响。

(4) 技术适用性及经济性

适用于新建皮革及毛皮加工企业综合废水一般生化处理,或已有企业氧化沟工艺改造。

5.3.1.2 UASB+SBR 工艺

(1) 可行工艺参数

UASB: 进水 COD_{Cr} 负荷一般为 6~15 kg/(m³·d), 当为颗粒污泥时, 允许上升流速为 0.25~0.30 m/h(日均流量), 当为絮状污泥时, 允许上升流速为 0.75~1.0 m/h(日均流量)。

SBR: 推荐采用 DAT-IAT 工艺, BOD₅ 污泥负荷为 0.02~0.10 kg/(kg·d) (BOD₅/MLSS), 平均污泥浓度为 2,000~5,000 mg/L, 需氧量为 1.5~2.5 kg/kg(O₂/ BOD₅), 污泥产量为 0.75 kg/kg(MLSS/SS)左右。IAT 池和 DAT 池回流活性污泥混合液最大回流比 200%。

(2) 污染物消减与排放

COD_{Cr} 去除率大于 95%, BOD₅ 去除率大于 98%, SS 去除率大于 90%, 氨氮和总氮去除率大于 80%。产出废水应进行脱氮深度处理。

(3) 二次污染及防治

废水处理产生污泥需安危险废物集中处理。废水处理过程中会产生硫化氢、氨等恶臭气体,可通过加装密闭罩、设置安全距离等措施减少对人群的影响。

(4) 技术适用性及经济性

适用于新建皮革及毛皮加工企业综合废水处理,或已有企业 SBR 工艺改造。

5.3.1.3 A/O 工艺

(1) 可行工艺参数

① A²/O 工艺(水解酸化+A/O 工艺)

水解酸化: 水力停留时间 10~12h。

A/O 工艺: 有机负荷≤0.08 kg/(kg·d) (BOD₅/MLSS), 内循环比 200%左右, 污泥回流比 50~100%。污泥浓度 3500~4000 mg/L, 污泥龄≥25d。

②二级 A/O 工艺:

两级 A/O 工艺串联使用, DO 值: A1 池 0.3~0.5mg/L, O2 池 2.0~3.0mg/L, A2 池 0.5mg/L 左右, O2 池 3.0~4.0 mg/L。第一、二级硝化液回流比: 200~250%。pH: O 池 6.5~8.5, A 池 7.5~8.5。第一、二级污泥回流比 85%和 15%左右。

(2) 污染物消减与排放

COD_{Cr} 去除率大于 95%, BOD₅ 去除率大于 96%, SS 去除率大于 94%, 氨氮和总氮去除率大于 90%。

(3) 二次污染及防治

废水处理产生污泥需安危险废物集中处理。废水处理过程中会产生硫化氢、氨等恶臭气体，可通过加装密闭罩、设置安全距离等措施减少对人群的影响。

(4) 技术适用性及经济性

适用于新建皮革及毛皮加工企业综合废水生化处理，或已有企业的 A/O 工艺改造。

5.3.1.4 膜生物反应器

(1) 可行工艺参数

预处理杂物及悬浮颗粒物，防止机械设备和管道或膜被磨损或污堵，油含量大于50mg/L时，应设置除油装置；宜进行好氧预处理（接触氧化）提高可生化性。

膜分离操作条件：运行压力：外置式0.5 MPa，浸没式<0.05MPa。运行温度：15~35℃。MLSS：浸没式MBR好氧区（池）控制在3000mg/L~20000mg/L。反应池进水pH值：6~9。化学清洗频率：1~3月/次。

(2) 污染物消减与排放

COD_{Cr} 去除率大于 95%，BOD₅ 去除率大于 98%，SS 去除率大于 98%，氨氮去除率大于 98%，总氮去除率大于 85%。

(3) 二次污染及防治

废水处理产生污泥需安危险废物集中处理。废水处理过程中会产生硫化氢、氨等恶臭气体，可通过加装密闭罩、设置安全距离等措施减少对人群的影响。膜清洗使用化学药品不当，可能会引起二次污染。

(4) 技术适用性及经济性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业综合废水二级生化处理。

5.3.2 综合废水深度处理可行性技术

5.3.2.1 人工湿地

(1) 可行工艺参数

潜流式人工湿地系统，潜流系统设计分成为平流或垂直流。垂直流分为上流式和下流式。在系统中，污水在湿地床的表面下流动，可以充分利用填料表面生长的生物膜、丰富的植物根系及表层土和填料截留等作用，提高处理效果和治理能力；保温性好，处理效果受气候影响较小，且卫生条件较好。

(2) 污染物消减与排放

总氮的去除率 60%以上，BOD₅ 去除率在 85% 以上，COD_{Cr} 去除率 80% 以上。

(3) 技术适用性及经济性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业二级生化处理后综合废水的 COD_{Cr} 和氨氮深度处理。

5.3.2.2 臭氧-曝气生物滤池

(1) 可行工艺参数

臭氧接触时间：10~30min，臭氧投放量：> 50mg/L

曝气生物滤池：有机负荷≤0.08 kg/(kg·d) (BOD₅/MLSS)，内循环比 200%左右，污泥回流比 50~100%。污泥浓度 3,500~4,000 mg/L，污泥龄≥25d。

(2) 污染物消减与排放

COD_{Cr} 去除率大于 60%，氨氮和总氮去除率大于 90%。

(3) 二次污染及防治

废水处理产生污泥需安危险废物集中处理。废水处理过程中会产生硫化氢、氨等恶臭气体，可通过加装密闭罩、设置安全距离等措施减少对人群的影响。

(4) 技术适用性及经济性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业二级生化处理后综合废水的 COD_{Cr} 和氨氮深度处理。

5.3.2.3 超滤+反渗透工艺

(1) 可行工艺参数

超滤产水指标：SDI<3、浊度<0.2NTU、胶体脱除率 99%、悬浮物脱除率 100%，有机物脱除率 30~70%、超滤水利用率>92%。

反渗透产水指标：脱盐率>97%、反渗透水利用率>75%、pH<6~9、悬浮物≈0

(2) 技术适用性及经济性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业二级生化处理后综合废水的脱盐深度处理。

5.4 固体废物利用与治理可行性技术

5.4.1 污泥处理可行性技术

皮革及毛皮加工工业污泥处理的可行性技术总结于表 7 中。

表 7 污泥处理可行性技术

可行性技术	主要技术指标	技术适用性
利用铬泥废物生产铬鞣剂技术	铬回收率达 99%以上	含铬污泥处理
焚烧技术	根据污泥性质，可选择多层式焚化炉、旋窑式焚化炉及流动床式固定床式或机械炉床式焚化炉即可	综合污泥及脱铬污泥处理

5.4.1.1 利用铬泥制备再生铬鞣剂技术

(1) 可行工艺参数

① 铬泥的氧化：在温度为 60℃条件下，加入以铬泥重量计 10%的氢氧化钠，边搅拌边滴加 60%的双氧水，反应时间为 1h，约 70%的三价铬被氧化为六价铬，最后加入 18%硫酸；

② 铬泥的还原：另取三倍的铬泥，在微沸的条件下，逐渐加入到被氧化的铬泥中，反应时间为 2h，检测没有六价铬时，过滤。

③ 铬液的干燥：将过滤的铬液在 90 度环境下保温 12h，然后过滤，喷雾干燥，得到再生铬鞣剂。

(2) 污染物消减与排放

该技术可使铬泥的利用率达到 30%，充分利用了制革生产过程中产生的含铬废物，再回收过程中实现“零排放”，防止铬金属对环境造成危害。

(3) 技术适用性及经济性

该技术生产的再生铬鞣剂符合生产应用的要求，适合于以碱沉淀法处理铬鞣废水得到的铬泥和皮革含铬废物提胶后的残渣。

5.4.1.2 综合污泥掺煤焚烧技术

(1) 可行工艺参数:

利用锅炉烟道尾气烘干污泥:将含水率80%左右的制革污泥,用输送带送至污泥暂存罐,然后将污泥用输送带送至污泥烘箱。污泥烘箱箱体为耐火砖砌成,内设多层链条履板,履板用铸铁板制成。在污泥送入的同时,20 t/h锅炉烟道尾气从烘箱底部送入。锅炉烟道尾气温度约300℃。污泥在烘箱内的停留时间为4 h。烘干后的污泥含水率约为60%。烘箱尾气用引风机引入花岗岩水膜除尘器经碱水喷淋脱硫和除尘。干污泥掺煤焚烧:将烘干后含水率约为60%的制革污泥和锅炉用烟煤,以1:4的比例掺和,送入燃煤锅炉焚烧。

(2) 污染物消减与排放

使用该技术对综合污泥的利用率为99%,利用燃煤锅炉的烟道尾气对制革污泥进行烘干,既是能源综合利用,又实现污泥减量化。

(3) 技术适用性及经济性

本技术适用于低铬或无铬综合污泥的再利用。

5.4.2 固体废物处理与利用可行性技术

表 8 固体废物处理与利用可行性技术

BAT 技术	主要技术指标	技术适用性
蛋白填料制备技术	根据所用废毛、废灰碱皮渣、制革废渣不同,采用不同处理方法,用活泼酯接枝改性,活泼酯用量为1%左右,金属离子用量0.4%左右	适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业废毛、皮渣、废铬渣等固体废物的资源化利用
利用无铬皮革固废生产再生胶原蛋白技术	通过洗涤、切碎、酸膨胀、解纤打浆、过滤、脱水、铺网滤水、干燥交联等工序生产,该技术对无铬皮固体废物的利用率为95%	适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业牛皮、猪皮、羊皮、马皮等带毛动物皮、脱毛灰皮或宠物胶裁截废料。动物皮可以为全皮、头层皮、二层皮、三层皮
利用削匀革屑生产再生真皮纤维革技术	通过开纤、解纤、染色加脂、混胶和铺网、干燥、后整理等工序生产,该技术对含铬皮固废的利用率为99%以上	适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业牛皮、猪皮、羊皮生产皮革过程中产生的所有含铬固体废物
利用皮革废物制备超微皮粉及其应用技术	通过切粒、纤维松散、水分调节、超微粉碎、表面改性、干燥等工序生产,技术对带色皮革固废的利用率为99%以上	适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业,牛皮、猪皮、羊皮染色后坏革的修皮废物以及皮革制品裁剪余料及废旧皮革

5.4.2.1 蛋白填料制备技术

(1) 可行工艺参数

① 以废毛为原料时,生产过程采用废毛回收工艺;废毛预处理过程,无机酸用量0.5%左右、还原剂用量0.4%左右;废毛水解工艺条件,水解时间12h,液比12、水解温度50℃、水解剂用量12%。

② 以废灰碱皮渣为原料时,使用螯合剂和无机酸两种脱钙剂预处理;水解工艺条件,水解时间6h、液比4、水解酶用量10%;

③ 以制革废渣为原料时，以尿素+碱 c 对胶原纤维进行分散和胶溶处理；水解工艺条件，水解时间 10h、液比 4、水解温度 90℃、水解剂用量 20%，

④ 活泼酯接枝改性，活泼酯用量 1%左右；金属离子改性，金属离子用量 0.4%左右。

(2) 污染物消减与排放

回收利用固体废物，减小铬污染，以及废液中 COD_{Cr}、氨氮的排放。

(3) 技术经济适用性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业废毛、皮渣、废铬渣等固体废物的资源化利用。

5.4.2.2 利用无铬皮革固废生产再生胶原皮技术

(1) 可行工艺参数

取带毛动物皮或其修边废物 100kg，并作为以下用料基础。

浸水和脱脂：水 300%，脱脂剂 1~3%，洗涤 10-24h，控干，去肉。

脱毛浸灰：水 100%，硫化钠 1~3%，作用 30min；加入石灰 2~5%，作用 1h；加入水 200%，作用 15~20h，控干，去肉。

洗涤：水 300%，洗涤 15min，控干。按同样方法再洗涤 2 遍，控干。

脱灰软化：水 100%，硫酸铵 2~3%，脱脂剂 1~3%，胰酶 0.1%~0.3%，作用 1~3h，控干。

洗涤：水 300%，洗涤 15min，控干。

切碎：将皮切成小于 3×3cm 的小块、再使用绞肉机绞碎。

酸膨胀：水 300%，甲酸 2~4%，将 pH 值调整为小于 3，作用 0.5~2h。

解纤打浆：在双辊开炼机上将皮压碎，再在打浆机中加入 5 倍的水，在 1000 转/分以上的转速下打浆 1~3min，得到皮纤维浆料。

过滤：使用真空抽滤的方法滤除颗粒直接在 1mm 以上的未解纤皮颗粒。

脱水：使用硫酸钠和氢氧化钠使滤液中的盐浓度达到 5%以上，pH 值 6.2~6.4，消除胶原纤维的膨胀状态并使纤维脱水，作用 30min 以上。

铺网滤水：将胶原纤维浆料在网上铺平滤水（通过控制单位面积上的铺浆量控制再生皮的厚度），真空抽滤，挤水成型。

干燥交联：将成型的胶原纤维干燥，并在浓度为 2%的甲醛溶液中浸泡 1h，再干燥，得到胶原纤维再生皮。

以灰皮废物为原料时可参考该工艺执行。

(2) 污染物消减与排放

使用该技术对无铬皮固体废物的利用率为 95%，可以有效的将皮革不含铬固体废物资源化利用。

(3) 技术经济适用性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业，牛皮、猪皮、羊皮、马皮等带毛动物皮、脱毛灰皮或宠物胶裁截废料。动物皮可以为全皮、头层皮、二层皮、三层皮

5.4.2.3 利用削匀革屑生产再生真皮纤维革技术

(1) 可行工艺参数

① 废革屑的开纤：使用 4 目的筛网对开纤得到的纤维绒进行分筛，未过筛的废革屑继续进行开纤。

② 真皮纤维绒的解纤：将开纤后得到的真皮纤维绒与水以干基重量计 1:50 混合打浆，得到真皮纤维水分散液。

③ 真皮纤维的染色加脂：在真皮纤维的水分散液中加入以纤维干基重量计 0.6wt% 的酸性染料和 12wt% 的合成加脂剂，并搅拌 25min，使真皮纤维均匀着色和加脂。

④ 通过式混胶和铺网：在搅拌容器中持续通入染色加脂后的真皮纤维分散液、胶乳 7wt% 和絮凝剂 0.05wt%，并持续流出真皮纤维浆料，浆料在搅拌容器中的停留时间为 5min。

⑤ 干燥：采用通过式微波加热干燥的方法除去纤维中的水分，然后通过烘道干燥，得到干燥后的再生真皮纤维革坯。

⑥ 后整理：将再生真皮纤维革坯在 100 个大气压的压力下熨平 10 分钟，再使用 100 号砂纸磨革，并采用湿法移膜方法在再生革表面覆盖一层聚氨酯膜、压花。

(2) 污染物消减与排放

使用该技术对含铬皮固废的利用率为 99%，充分利用了制革加工过程中产生的削匀革屑，防止革屑中的重金属对环境造成危害。

(3) 技术经济适用性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业，牛皮、猪皮、羊皮生产皮革过程中产生的所有含铬固体废物。

5.4.2.4 利用皮革废物制备超微皮粉及其应用技术

(1) 可行工艺参数

① 以猪皮鞋里革修边废物为原料，将其切割成为 10mm×10mm 以下的颗粒。

② 将颗粒浸泡于 8 倍的水中，加入硫酸：4%，40℃，18h，氢氧化钠中和到 pH 值为 6，控去水分。

③ 干燥，使水分含量 14% 左右。

④ 使用研磨式超微粉碎机对皮革原料进行粉碎，得到颗粒大小在 50 μm 以下的皮粉。

⑤ 将皮粉浸泡于 5 倍重量的二甲基甲酰胺中，加入马来酸酐：10%，60℃，2h，过滤除去溶剂。

⑥ 将改性后的皮粉干燥到水分含量 15% 以下，得到表面改性皮粉。

(2) 污染物消减与排放

使用该技术对带色皮革固废的利用率为 99%，染色后坯革的修边废物、皮革制品裁剪余料和旧皮革可有效得到资源化利用。

(3) 技术经济适用性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业，牛皮、猪皮、羊皮染色后坯革的修皮废物以及皮革制品裁剪余料及废旧皮革。

5.5 大气污染物治理可行性技术

大气污染物减排首先应从清洁生产入手，在皮革及毛皮的生产保藏过程中，以及固废和废水的处理中减少粉尘、VOCs 和恶臭气体的产生。对各工序及废水处理单元产生的废气，分类收集进行尾端处理。大气污染物尾端治理可行性技术总结于表 9 中。

表 9 大气污染物尾端治理可行性技术

可行性技术	主要技术指标	技术适用性
过滤式除尘技术	除尘效率 99.9%。回收粉尘作为固废综合利用。	有机粉尘处理
溶剂吸收塔	甲醛去除率 95%以上	水溶性 VOCs 处理
活性炭吸附-催化燃烧技术	净化率 95%以上	气量大，浓度低的 VOCs 处理
生物膜技术	投资和运行费用较低，无二次污染，净化率	浓度低，气量大，成分复杂的 VOCs 处理
恶臭气体综合控制技术	生产设备及废水处理各池体密封，并设置密封管道、风机，收集恶臭气体至二级吸收塔。1 号吸收塔中使用酸性氧化吸收液，中和处理氨气；2 号吸收塔中使用碱性氧化吸收液中和处理硫化氢气体。	恶臭气体（氨气、硫化氢等）处理

5.6 噪声治理可行性技术

皮革及毛皮加工业噪声排放按《GB 12348-2008 工业企业厂界环境噪声排放标准》的规定执行。厂区内加强绿化，生产中尽量采用低噪声设备。高噪声设备治理的可行技术见表 10。

表 10 高噪声设备治理的可行技术

可行技术	高噪声设备	预计降噪水平
电机隔声罩;减振;进风口处设消声器	泵类	15dB(A)以上
消声	空压机	20dB (A)以上
消声、减振	鼓风机	20dB (A)以上

5.7 技术应用中的注意事项

- (1) 对各重要操作参数进行严格管理，制定严格操作规程，进行岗位培训。
- (2) 加强车间现场环境管理，各种污染物应严格分离，严禁乱倒、乱排；
- (3) 加强企业员工的技能培训，使企业员工应做到三熟三能：熟悉设备、工艺和基本原理，熟悉操作和事故处理，熟悉本岗位的规程和制度；能准确地进行操作和分析状况，能及时发现和排除故障，能掌握一般的维修技能。
- (4) 加强原料皮的检验工作，杜绝不合格产品进厂，减少废物产生量；
- (5) 加强鞣制工序的管理，制定严格的操作规程，保证鞣制剂合理投放；
- (6) 增加检测计量自控仪器，加强计量管理；
- (7) 合理布置车间布局、节省管线、缩短工艺流程；
- (8) 对含铬废水、含硫废水和脱脂废水单独预处理，达标后再与其它废水混合处理。
- (9) 对进出废水系统的 COD_{Cr} 、重金属铬和氨氮等水质指标和水量进行监测，并对数据进行整理分析，建立技术档案，根据水质水量的变化及时调整运转工况。
- (10) 建立集中排水排污通报签字制度，以减少车间集中排水排污对废水处理的影响，提高废水处理的稳定性。
- (11) 对进入生化系统的制革废水中硫化物、硫酸盐、铬、中性盐、氨氮等水质指标进行监测，降低其对生化系统的抑制作用。
- (12) 废水管线和处理设施需进行防渗处理，防止有害污染物进入地下水；生产区和污

水治理区初期雨水进行收集并治理。

(13) 加强环保设施的运行管理，制定环境事故风险预案，严禁非正常排放。

(14) 实现污污分流、雨污分流，以节省污水处理费用；

(15) 加强原料皮仓库运行管理，缩短原料皮露天堆置时间，削减恶臭气体排放；对原料库安装通风换气系统，集中收集室内排放气经活性炭吸附处理后排放。

(16) 建立封闭式牛皮边角贮存仓库，及时清运车间的牛边角料，对制革车间及边角料仓库安装排风系统，排放废气经活性炭吸附处理后排放。

(17) 加强管理和监控，保证污水处理站正常运行，减少恶臭气体的产生量。

(18) 垃圾及污泥及时运至临时堆场堆存。

(19) 在临时堆场、原料皮仓库、晾晒场及厂界密植抗污能力强的树木，形成防护林带，以阻隔臭味向外扩散。

(20) 考察工厂位置，参照《制革厂卫生防护距离标准》(GB18082-2000)，设置合适卫生防护距离。

(21) 蓝湿皮削匀边角料、磨革革屑、修边下脚料等含铬革屑废物按危险废物管理，可将其作为再生革原料或提取胶原蛋白及降解产物，同时回收铬；

(22) 一般固体废物，包括生活垃圾、生产原料包装物，这部分固体废物由环卫部门负责处理；

(23) 喷涂废气吸收塔废液主要污染物为染料、油脂、有机化合物（如表面活性剂、酚类化合物、有机溶剂）等、喷涂涂料散落于喷枪柜内形成的废物，废水处理站的污泥和鞣含铬废水碱沉淀污泥，交由有资质的单位进行回收利用或处置处理，确保危险废物得到无害化处理，不会对环境产生二次污染及明显不利影响。

(24) 锅炉除尘器下灰及炉渣作为建筑材料由专门厂家回收；

(25) 污泥、废渣等不得露天堆放，存放场应进行防止水、油类等液体渗透处理，且周围应有对油类、液体的截流、收集设施。

(26) 根据相关政策、标准规定，明确园区与企业污染治理责任，保证污染物达标排放；

(27) 园区内企业持续开展清洁生产。