

附件 3

# 皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术 指南

## 编制说明

（征求意见稿）

环 境 保 护 部

项目名称：皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术指南

项目统一编号：11.3.1

编制单位及成员：

中国皮革和制鞋工业研究院 丁志文、庞晓燕、陈永芳、  
程正平、刘娜

华南理工大学 陈元彩、罗汉金、王立世

项目管理负责单位及负责人：中国环境科学研究院 何连生

技术处项目负责人：许丹宇

# 目 录

1 任务来源.....	4
2 制定的必要性.....	4
2.1 实现“节能减排”目标的技术保障.....	4
2.2 环境技术管理体系的重要组成部分.....	4
3 指南编制的原则、方法和技术依据.....	4
3.1 编制原则.....	4
3.2 编制方法.....	5
3.3 编制依据.....	5
3.4 指南的使用.....	6
3.4.1 法律定位.....	6
3.4.2 适用范围.....	6
4 主要编制工作过程.....	6
4.1 资料查阅和调研.....	6
4.2 指南初稿的完成.....	7
4.3 征求意见稿的完成.....	7
5 国内外相关环境技术管理体系研究概况.....	7
5.1 国外相关环境技术管理体系.....	7
5.2 国内相关环境技术管理体系.....	8
5.2.1 国家标准制修订情况.....	8
5.2.2 相关清洁生产标准.....	8
6 行业技术现状调研情况.....	9
6.1 皮革、毛皮行业概况.....	9
6.2 工艺技术水平.....	9
6.3 能源、资源和原料消耗水平.....	11
6.3.1 能源消耗.....	11
6.3.2 水资源利用率.....	12
6.3.3 原料皮资源利用率.....	12
7 可行技术的确定原则和评估、筛选方法.....	13
7.1 评估原则.....	13
7.2 评估指标体系建立.....	13
7.2.1 评估指标体系建立的方法.....	13
7.2.2 评估体系的构成.....	13
7.3 评估程序.....	14

7.3.1 技术初筛阶段.....	14
7.3.2 技术评估阶段.....	14
7.4 可行技术评估方法.....	15
8 主要技术内容及说明.....	18
8.1 生产过程污染预防技术.....	18
8.2 加工末端污染治理技术.....	23
8.2.1 水污染分质预处理技术.....	23
8.2.2 制革废水综合处理技术.....	25
8.2.3 固废治理及资源化技术.....	33
8.2.4 大气污染物净化技术.....	36
8.2.5 噪声治理技术.....	39
8.4 可行技术.....	40
8.4.1 皮革及毛皮加工过程污染预防技术.....	40
8.4.2 废水治理可行性技术.....	41
8.4.4 固体废物处理与利用可行性技术.....	43
8.4.5 大气污染物治理可行性技术.....	43
8.4.6 噪声治理可行性技术.....	44
9 可行技术指南实施的环境效益与经济技术分析.....	44
9.1 环境效益.....	44
9.2 技术经济分析.....	44
9.2.1 生产过程中污染防治可行技术经济分析.....	44
9.2.2 废水治理污染防治可行技术经济分析.....	44
9.2.3 固体废弃物利用与治理可行技术.....	44
10.实施建议.....	45

## 1 任务来源

为贯彻执行《中华人民共和国环境保护法》，引导污染防治技术发展，确保环境管理目标的技术可达性和增强环境管理决策的科学性，根据《国家环境技术管理体系建设规划》，环境保护部组织制定污染防治技术政策、污染防治最佳可行技术指南、环境工程技术规范等系列技术指导文件。

本指南是系列技术指导文件的一部分，由中华人民共和国环境保护部科技标准司 2007 年提出编制任务，主要编制单位包括：中国皮革和制鞋工业研究院、华南理工大学。

## 2 制定的必要性

### 2.1 实现“节能减排”目标的技术保障

2009 年 12 月 3 日，国家工业和信息化部发布《制革行业结构调整指导意见》，提出制革企业和接受制革废水的各类公共污水处理单位，实现污水达标排放，固体废物及危险废物基本实现安全处置。中国皮革行业“十二五”规划中，将“推进节能减排，建设低碳产业；走资源节约、环境友好的新型工业化道路，为我国由皮革大国跨入皮革强国行列夯实基础”作为重要指导思想。在行业目标中，明确提出：废水排放比“十一五”末期减少 10%，主要污染物 COD<sub>Cr</sub> 排放减少 10%，氨氮排放减少 20%，实现固废无害化处理。编制《皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术指南》，指导企业采用先进生产技术和工艺、推行清洁生产、发展循环经济，对于实现节能减排目标和优化产业结构具有重要的意义。

### 2.2 环境技术管理体系的重要组成部分

控制环境污染，实现环保目标，一是要保证污染治理的技术科学、先进、高效；二是要保证治理后的污染源长期、稳定、可靠达标排放。要实现这两个目的，必须切实解决目前无技术可用、有技术不用、技术含量不高、污染治理设施低水平重复建设、企业排污不能稳定达标等突出问题，其核心是要改变目前环境管理缺乏技术支撑的现状，建立符合我国当前和今后一定时期内的环境保护形势和环境管理各环节相配套的技术管理体系，使企业、环保部门能够方便、快捷地从公开渠道了解污染防治的技术状况、适用范围、效果、环境及经济效益等，正确选择、使用先进、高效的技术或装备。编制《皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术指南》，不但可以完善我国的环境技术管理体系，而且可以为环境管理、技术部门开展环境影响评价、项目可行性研究、环境监督执法、环境标准编制等工作提供技术依据。

总之，编制《皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术指南》，对于实现环境保护目标，完成“节能减排”任务，履行国际公约，完善环境管理技术体系，都有积极的意义；同时对于指导行业突破发展的环境技术瓶颈，促进行业整体又好又快发展也有重要意义。

## 3 指南编制的原则、方法和技术依据

### 3.1 编制原则

(1) 立足我国现状，与国际接轨。

充分借鉴发达国家（美国、欧盟）皮革及毛皮加工工业生产工艺污染防治管理体系的成功经验，并结合我国发展现状，编制适合我国国情的皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术指南。

## (2) 全过程管理及综合防治原则。

始终体现全过程控制和管理的原则，根据清洁生产和循环经济的理念，皮革及毛皮加工工业环境污染治理应尽量从源头控制，以防为主，防治结合的原则，实施全过程清洁生产，从源头上减少污染物的产生。

## (3) 因地制宜的原则。

应考虑区域特性、经济水平以及环境特征，综合考虑技术可行性、成本有效性、可接受的环境风险水平、可操作性、社会可接受性、可持续性、生态友好性等，确定切实可行的可行技术标准和选择依据。

## (4) 坚持技术筛选和技术应用相结合的原则。

通过多技术介绍、规范化评估和分类别筛选，为皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术的选择和应用提供标准和依据。针对特定技术的应用问题提出切实可行的应用保障措施。

### 3.2 编制方法

根据指南内容，编制工作计划及编制大纲，在国内外资料调研的基础上，完成典型皮革和毛皮加工厂污染防治技术现场考察和书面调研，依据皮革行业专家对调研情况的指导意见，进一步调研数据、收集资料、筛选和评估可行技术，进而编制指南初稿；根据专家意见和征求意见回馈内容进一步完善补充相关内容，编制指南征求意见稿和送审稿，最后形成报批稿。具体工作步骤为：

1) 国外相关研究成果和资料调研。编制组首先调研、分析了发达国家（欧盟、美国）标准体系及有关污染防治可行技术参考文件，系统学习了欧盟大型皮革和毛皮加工厂可行技术参考文件，了解了美国的相关法律规定和标准体系。

2) 典型单位书面调研。编制组组织开展国内皮革和毛皮加工厂的书面调研工作，书面调研内容包括向主要的皮革和毛皮加工厂发放多份调研表。

3) 项目承担单位组织有关专家开展座谈研讨；

4) 典型皮革和毛皮加工厂的现场调研。在综合考虑皮革、毛皮加工技术、地域差别、控制技术等因素的基础上，项目组选择了个皮革和毛皮加工厂进行了现场调研，调研内容包括皮革和毛皮制品加工工艺清洁生产水平（生产工艺与设备水平、资源能源利用水平、污染物产生指标、废物回收利用指标）、污染物末端治理技术现状（大气、污水、噪声、固废）及其投资和运行成本。

5) 对调研结果进行综合评价分析，依靠系统科学的分析方法筛选确定皮革和毛皮加工工厂污染防治可行技术，并提出了可行技术的适用对象、适用条件及其污染物排放水平。

6) 对指南初稿进行反复论证后提出最终研究报告并报批。

### 3.3 编制依据

对调研和实地调查情况进行了全面分析、整理，根据皮革、毛皮不同工序可能产生的污染物情况及其危害程度，考虑多数企业污染防治技术使用现状，在广泛参阅国内外现有政策、规范、标准和有关污染防治技术资料，对主要问题和疑难问题进行了反复的研讨和论证等综合因素的前提下，确定了皮革、毛皮工业污染防治备选技术。本指南是根据下列有关皮革及毛皮加工工业和环境保护的法律、法规、技术政策标准等制订的。

(1) 中华人民共和国环境保护法；

(2) 中华人民共和国环境影响评价法；

- (3) 中华人民共和国大气污染防治法；
- (4) 中华人民共和国水污染防治法；
- (5) 中华人民共和国固体废物污染环境防治法；
- (6) 中华人民共和国环境噪声污染防治法；
- (7) 中华人民共和国清洁生产促进法；
- (8) 中华人民共和国节约能源法；
- (9) 全国生态环境保护纲要；
- (10) GB8978 污水综合排放标准
- (11) GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准
- (12) GB 9078 工业窑炉大气污染物排放标准
- (13) GB 13271 锅炉大气污染物排放标准
- (14) GB14554 恶臭污染物排放标准
- (15) GB18597 危险废物贮存污染控制标准
- (16) GB 18599 《一般工业固体废物处理标准》
- (17) GB/T 2589 综合能耗计算通则
- (18) HJ/T 127 清洁生产标准 制革行业（猪轻革）
- (19) HJ 448 清洁生产标准 制革工业（牛轻革）
- (20) HJ 560 清洁生产标准 制革工业（羊革）
- (21) 《制革、毛皮工业污染防治技术政策》（环发[2006]第38号）
- (22) QB\_T\_2262 皮革工业术语

### 3.4 指南的使用

#### 3.4.1 法律定位

皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术指南是指导性文件，是皮革及毛皮加工工业污染物处置和管理达到国家政策要求和污染物排放标准后更高的环境管理要求。皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术指南具有明显的时限特征，随着社会的不断进步需要定期更新。

#### 3.4.2 适用范围

本指南适用于我国以原皮（牛皮、羊皮、猪皮、水貂）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执行。

## 4 主要编制工作过程

### 4.1 资料查阅和调研

(1) 收集国内外有关指南编制的资料；检索国内外最新发布的相关技术指南，对有关的内容进行翻译学习，消化吸收；对编制的指南及内容进行研究，确定指南编写大纲。

(2) 2011年5月至2012年9月，编制组开展国内皮革、毛皮加工企业的书面调研和现场调研工作。调研对象的选择是在综合原辅材料（猪皮革、羊皮革、牛皮革）、工艺过程（原皮保藏、脱毛、脱脂、鞣质等）、地域差别（南方、北方、沿海城市）、清洁生产技术（毛皮回收、少硫和无硫脱毛、无石灰脱灰等）、污染控制技术等因素的基础上确定的。

调研采取现场考察、座谈、发调查表相结合方式。调研内容包括皮革与毛皮加工工艺清

洁生产水平、污染物末端治理技术现状及其投资和运行成本等。

(3) 每次实地调研均由指南编制小组成员及1-2名行业专家参加,对调研的数据进行质疑、筛选和核定后,作为指南编制的依据。

#### 4.2 指南初稿的完成

(1) 在对调研资料、文献资料、相关法律法规、标准、政策和规范性文件深入分析的基础上,按照有关要求,于2012年7月编制完成了《皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术指南》(讨论稿)。

(2) 2012年7月-2013年4月,项目编制组通过咨询与讨论会、电话、邮件等咨询方式向环保部门、制革及毛皮加工企业、行业技术专家征询了意见,根据有关专家对《指南》讨论稿的意见,修改形成了《皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术指南》(初稿)。

#### 4.3 征求意见稿的完成

(1) 2013年5月-2013年9月,由北京环科院组织专家对《皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术指南》(初稿)进行了审查,专家对《指南》(初稿)的格式、技术内容、相关数据提出了具体的修改意见。

(2) 2013年10月,依据有关专家意见,进行重点案例调研,修改初稿,编制起草征求意见稿及编制说明,修改形成了《皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术指南》(征求意见稿)

### 5 国内外相关环境技术管理体系研究概况

#### 5.1 国外相关环境技术管理体系

最佳可行技术是发达国家核心环境管理制度的技术依据,是欧美等发达国家环境管理产生实质成效的技术保障。美国的环境管理体系由环境法规、技术政策及环境标准三个部分组成。

环境技术政策是美国环境技术的核心,对成熟的、经济可行的、经过示范验证的环境技术以环境技术政策的形式发布,指导污染治理企业的技术应用。至今已制定了121种法规,涉及水、气、渣、声、有毒物、自然保护等,形成了一个严格的全方位防污染法规。美国已制定56个行业(涵盖450个子行业)基于最佳可行技术的污染物排放指南。

欧盟BAT体系覆盖范围广,目前欧盟已制定30多个行业最佳可行技术参考文件,欧盟BAT参考文件包含能源、金属加工制造、矿石、化工、废物管理、纺织、造纸和食品工业等部门,其中包括皮革行业BAT参考文件。

欧盟分别在2003年和2009年发布了皮革行业的综合污染预防及控制(IPPC)文件,文件详细描述了各类工业生产的工艺,存在的环境问题,问题产生的环节,原因及控制措施,除一般的技术控制措施外,特别给出了在目前条件下不同工艺,不同控制技术下的最佳可行技术,并且给出通过应用这种技术可能达到的污染物排放量和资源消耗量水平。对比2003年前和2009年IPPC文件,产生1t原料皮所产生的污染物总量发现,COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、铬、氮和挥发性有机物(VOC)均有大幅度的下降。欧盟最佳可行技术指南中也提出宜采用分类处理的要求,即将含硫化物和含铬废水单独预处理后,再与其它废水混合后集中处理。在欧洲国家,制革厂通常将污水排至大的污水处理厂,这些污水处理厂由市政部门经营或者由几家制革厂联合经营,很少有制革厂将生产污水直接排放至地表水的水系中,大多数制革厂

先将生产污水进行预处理和生化处理后再排入下水道中。制革过程产生的特征污染物 Cr 和 S<sup>2-</sup>对活性污泥有毒性作用，会影响后续综合废水处理效果，增加处理难度。为此，在欧洲，大多数制革及毛皮加工厂使用的三价铬被循环利用，剩余部分进入铬鞣废水单独处理，经过碱化沉淀形成氢氧化铬，作为废水废料残渣掩埋掉。

对皮革等行业中有害物质的限用，欧盟也发布了一系列的法规，如 76/769/EEC 指令、RoHS 指令和 REACH 法规。76/769/EEC 指令是欧共体（欧盟前身）于 1976 年颁布的关于统一各成员国有关限制销售和使用禁止危险材料及制品的法律法规和管理条例的理事会指令，该指令是所涉范围最广的物质限用政策，每年都进行修订，同时衍生出许多修正案及其它限于特定工业或特定用途的物质限用指令。欧盟立法制定的《关于限制某些有害成分的指令》(RoHS, Restriction of Hazardous Substances)于 2006 年 7 月 1 日开始正式实施。REACH 法规是指研究化学物质及其安全使用的新共同体条例(EC 1907/2006)。它涉及化学物质的登记、评价、授权与限制等内容。该法律于 2007 年 6 月 1 日生效。它要求化学品制造商与进口商收集能达到安全使用目的的物质相关性质的资料，并在由赫尔辛基地区的欧洲化学品管理局（ECHA）管理的中央数据库中登记。2007 年起，REACH 条款将在 11 年内被逐步采用。2009 年 IPPC 文件新增《关于化学品注册、评估、许可和限制的法规》（REACH 法规）。该法规要求化学品制造商和出口商整合他们所持有化学物质的信息，并将这些关于化学品及其安全使用的信息提供给皮革业者。由于 REACH 法规对化学品不仅有应用性能方面的严格要求，也包含毒性、诱变、致癌、遗传、神经、过敏和免疫等方面的严格要求，这就要求制革化学品的生产经营者必须树立起绿色生产、绿色营销的思想，使制革化学品及其中间体的生产更精细化，生产的化学品更绿色化。REACH 法规的实施会促使制革企业进行技术改革和产业调整，从而加快清洁化制革的脚步。

## 5.2 国内相关环境技术管理体系

### 5.2.1 国家标准制修订情况

原国家环保总局曾在 1983 年和 1988 年先后颁布了《制革工业水污染排放标准》（GB3549-1983）和《污水综合排放标准（皮革工业）》（GB8978-1988）。这两个标准的污染物排放指标相对宽松。1996 年，由全国统一的《废水综合排放标准》（GB8978-1996）代替了 GB3549-1983 和 GB8978-1988。制革毛皮加工行业污染物有 COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、氨氮、铬、硫化物、悬浮物、色度等，具有较强的行业特殊性，但 GB8978-1996 是综合排放标准，对行业特点考虑不尽全面，不利于行业的污染控制管理。2005 年 4 月，由中国皮革协会牵头负责、中国轻工业清洁生产中心参与合作共同制订了《制革及毛皮加工工业污染物排放标准》，2011 年 4 月，《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》进行了二次征求意见，该标准预计在 2014 年开始实施。

### 5.2.2 相关清洁生产标准

从 2003 年开始，环境保护部相继颁布了 HJ/T127-2003《制革行业（猪轻革）清洁生产标准》、HJ448-2008《清洁生产标准 制革工业（牛轻革）》、HJ560-2010《清洁生产标准 制革工业（羊革）》标准，对皮革行业清洁生产推广起到了积极的作用。

## 6 行业技术现状调研情况

### 6.1 皮革、毛皮行业概况

据国家发展与改革委员会的统计，我国皮革产量一直处于快速增长，尤其是进入 2000 年以后，2001 年皮革产量 1.62 亿张，2010 年规模以上企业轻革(猪牛羊革)产量为 7.5 亿平方米(折合牛皮 2.2 亿标准张)，占世界总产量的 20%以上，居世界第一位。与我国制革行业相类似，我国已经成为世界毛皮加工交易中心之一，毛皮加工量逐年增加，特别是从 2001 年以后，增长迅速。2003 年皮革产量为 968 万张(折羊毛皮)，2009 年全国规模以上毛皮产量为 1994 万张，比 2003 年增加了 106%。

从企业规模上看，据国家统计局数据，目前皮革主体行业有 3 万家企业(其中制鞋 1.8 万家，制革 2900 家)，毛皮及制品企业 514 家。我国制革行业以生产轻革为主，约占全国鞣制皮革总产量的 90%以上。所生产的皮革 35%是用于制鞋的，20%是用于服装革，21%是用于汽车，9%是用于其它方面，重革占 34%。我们的牛、羊轻革占世界的 20%左右，猪轻革占了世界总产量的 90%。猪轻革产量和羊轻革产量居世界第一，牛轻革产量居世界第三。

当前制革行业年废水排放量约 1.2 亿吨，水重复利用率仅为 5%左右。皮革行业“十二五”规划中明确指出，到“十二五”末期，制革单位耗水量比目前降低 10%以上，水循环利用率提高 10%以上，主要污染物排放比“十一五”末期减少 10%，氨氮排放比“十一五”末期减少 20%，实现固废无害化处理。目前制革企业正积极从生产布局、规模工艺与设备、资源与能源消耗状况、环境保护等多方面进行改造，促使企业走集中制革、集中治理的模式，提升制革行业的产业结构，提高资源利用率，减少能源消耗，减少污染物的排放。

### 6.2 工艺技术水平

近年来，由于人们环保意识的逐渐增强，各国政府对污水排放也制定了愈来愈严格的标准。中性盐使土壤盐化、淡水严重咸化，尤其是水的电解质改变严重地影响环境中的动植物和微生物的正常代谢。但目前对制革和毛皮加工企业来说，没有有效可行的处理氯离子的方法。欧洲和东南亚一些国家已有控制废水中 Cl<sup>-</sup>的排放标准。制革企业对中性盐污染防治技术的需求日益迫切。

常规灰碱法脱毛中约有 40%的硫化物没有反应而随制革废水排放，在实际调查中发现，采用灰碱法脱毛工艺的制革厂的废水中，硫化物含量远远高于国家标准，通过末端治理的方法成本较高。目前在该工序大多使用废液循环利用技术，但由于直接循环会影响到产品质量，大部分企业采用末端污水治理技术。

铵态氮的污染主要是来自脱灰工序。另外，大量的皮蛋白将被水解到废水中，随着废水中蛋白质的氨化，废水氨氮浓度迅速升高，废水中氨氮浓度达到 300~600mg/L，有时候甚至出现废水越处理氨氮浓度越高的现象。污水处理厂要除去铵盐非常困难，费用也很高。大部分企业未对该污染源进行处理。

铬鞣是铬排放的主要来源，由于铬的吸收和固定率较低，排入废水中的铬较多，对环境造成了严重污染。因此按要求需要对铬主鞣废水进行单独处理，并对其排放量有严格要求。目前对铬液的处理，有一部分企业已经采用铬液循环利用；但大部分企业是将铬鞣废液经碱沉淀后得到铬泥，铬泥填埋处理。这造成了铬的潜在危害和铬资源的极大浪费。

皮革加工是以动物皮的高投入、低产出为特征的传统工业。我国是制革大国，据项目调研，1 吨盐湿皮在被生产出 250kg 左右的成品革的同时产生 600~800kg 左右的固体废弃物。

这些废弃物包括毛、肉渣、原料皮的边角料、灰皮片、削匀皮屑和蓝湿皮修边削匀产生的革屑。我国每年约产生 140 多万吨的皮革边角废弃物。这些废弃物的排放，将对环境造成严重污染；弃之不用，将是资源严重浪费。为了减少环境污染，对制革固体废弃物加以回收处理并资源化利用，不仅能显著减少制革工业对环境的污染，又能产生巨大的经济效益。

制革、毛皮加工行业为高耗水行业，目前制革用水量约为原料皮重的 50~100 倍，为了提高水资源利用率，配合国家节能减排目标，实现对资源的最大化合理利用，实现制革行业的可持续健康发展，采用制革、毛皮加工经处理的终端废水循环利用技术非常必要。

表1 水污染物排放国内平均水平

能源消耗指标	类型	单位	消耗水平
			国内平均水平
废水产生量指标	猪皮	t/t 盐湿皮	72
	牛皮	t/m <sup>2</sup> 成品革	≤0.43
	羊皮	t/m <sup>2</sup> 成品革	≤0.33
COD <sub>Cr</sub> 指标	猪皮	kg/t 盐湿皮	170
	牛皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤1020
	羊皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤480
氨氮指标	猪皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤84
	牛皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤87
	羊皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤72
总铬指标	猪皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤7.2
	牛皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤8.7
	羊皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤0.8

注：依据和数据来源：项目调研

表2 水污染物排放清洁生产水平

能源消耗指标	类型	单位	消耗水平		
			国内清洁生产一般水平	国内清洁生产先进水平	国际清洁生产先进水平
清洁生产标准 废水产生量指标	猪皮	t/t 盐湿皮	60	50	45
	牛皮	t/m <sup>2</sup> 成品革	≤0.36	≤0.32	≤0.28
	羊皮	t/m <sup>2</sup> 成品革	≤0.27	≤0.20	≤0.12
清洁生产标准 COD <sub>Cr</sub> 指标	猪皮	kg/t 盐湿皮	140	100	60
	牛皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤850	≤740	≤630
	羊皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤400	≤300	≤150
清洁生产标准 氨氮指标	猪皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤70	≤60	≤60
	牛皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤72	≤58	≤45
	羊皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤60	≤40	≤30
清洁生产标准 总铬指标	猪皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤6.0	≤5.3	≤5.3
	牛皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤7.2	≤4.8	≤3.5
	羊皮	g/m <sup>2</sup> 成品革	≤0.6	≤0.5	≤0.3

注：依据和数据来源：HJ/T 127 清洁生产标准 制革行业（猪轻革）、HJ 448 清洁生产标准 制革工业（牛轻革）、HJ 560 清洁生产标准 制革工业（羊革）、项目调研

皮类固体废物排放国内平均水平见表3，皮类固体废物排放清洁生产水平见表4。

表3 皮类固体废物排放国内平均水平

能源消耗指标	类型	单位	消耗水平
			国内平均水平
皮类固体废物产生量指标	猪皮	kg/m <sup>2</sup> 成品革	≤0.84
	牛皮	kg/m <sup>2</sup> 成品革	≤0.9
	羊皮	kg/m <sup>2</sup> 成品革	≤1.0
注：依据和数据来源：项目调研			

表4 皮类固体废物排放清洁生产水平

能源消耗指标	类型	单位	消耗水平		
			国内清洁生产一般水平	国内清洁生产先进水平	国际清洁生产先进水平
清洁生产标准皮类固体废物产生量指标	猪皮	kg/m <sup>2</sup> 成品革	≤0.7	≤0.58	≤0.58
	牛皮	kg/m <sup>2</sup> 成品革	≤0.7	≤0.6	≤0.5
	羊皮	kg/m <sup>2</sup> 成品革	≤0.8	≤0.6	≤0.4
注：依据和数据来源：HJ/T 127 清洁生产标准 制革行业（猪轻革）、HJ 448 清洁生产标准 制革工业（牛轻革）、HJ 560 清洁生产标准 制革工业（羊革）、项目调研					

### 6.3 能源、资源和原料消耗水平

#### 6.3.1 能源消耗

制革生产中用到的主要能源为电能，现阶段我国各类制革产品平方米产品能源消耗水平见表5。

因为猪、牛、羊皮革的性能、用途、厚度、得革率等不同，因此单位面积的成品革耗能有差别。生产相同面积的皮革，猪皮能耗相对最少。

由于皮革不属于高耗能行业，目前世界范围内采用的制革设备耗能相当，相同产品的工艺也基本没有差别，因此我国皮革行业耗能与其他国家相当。目前国外先进平均水平为13千瓦时/平方米成品革，我国平均水平为13--16千瓦时/平方米，两者相差不大。

表5 我国制革企业能耗表

原料	主要产品	能耗 (千克标准煤/平方米产品)
生皮	羊皮鞋面革	2.0-2.2
生皮	牛皮鞋面革	2.3-2.5
生皮	猪皮鞋里革	0.6
生皮	牛皮沙发	1.5
生皮	牛皮箱包革	2.3-2.5
生皮	牛皮沙发革	2.2-2.4
生皮	牛皮沙发革	1.2-1.5
绵羊皮	服装革	2.5-2.9
牛皮	沙发革	2.1
羊皮	服装革	2.1-2.2
猪皮	服装革	1.65-1.86

二层兰湿	鞋面革	1.89
牛皮	汽车坐垫	1
猪皮	鞋里革	1.2

### 6.3.2 水资源利用率

制革大多数工序是在有水的条件下进行的,新鲜水消耗量的多少可以在一定程度上衡量制革工艺的先进性,而且新鲜水消耗量越少,制革成本会有一定降低,环境成本也降低,其耗水量及排水量见表6。

表 6 不同种类皮革加工的吨原皮耗水量和排水量

单位: $\text{m}^3/\text{t}$  生皮

皮革种类	牛皮	猪皮	山羊	绵羊
从生皮到成品革				
耗水量	70~90	70~120	55~70	45~70
排水量	60~75	60~100	47~60	40~60
从生皮到蓝湿革				
耗水量	40~50	40~65	32~48	32~45
排水量	36~45	36~60	29~45	29~40
从蓝湿革到成品革				
耗水量	20~40	35~55	32~40	30~40
排水量	17~35	32~50	29~36	27~36

毛皮因带毛加工,为了防止毛打结,因此一般在划槽中加工,液比也比较大,因此毛皮加工用水量较大。不同种类毛皮加工的吨原皮耗水量和排水量调研值见表7。

表 7 不同种类毛皮加工的吨原皮耗水量和排水量

单位: $\text{m}^3/\text{t}$  生皮

毛皮种类	羊剪绒	水貂	狐狸、貉子	獾子	兔皮
耗水量, $\text{m}^3/\text{t}$ 生毛皮	80~160	70~100	140~180	90~110	90~120
排水量, $\text{m}^3/\text{t}$ 生毛皮	70~140	60~90	125~160	80~100	80~105

发达国家制革工业耗水量为(30~60)  $\text{m}^3/\text{吨盐湿皮}$ ,我国制革工业耗水量一般为(60~80)  $\text{m}^3/\text{吨盐湿皮}$ ,有的制革企业可达到(40~50)  $\text{m}^3/\text{吨盐湿皮}$ 。由于污水处理后的水中含有一定量的中性盐,会影响制革特别是鞣制、染色、甲酯等主要工序的效果,对皮革的质量会有一定的影响。因此,我国制革企业总的水循环利用率还普遍较低。

### 6.3.3 原料皮资源利用率

由于去肉、削匀、磨革等工序产生了大量的制革废弃物,为了最大化提高资源利用率,减少固体废弃物的产生量,减轻对环境的影响,需要对废弃物进行回收利用。铬鞣之前的废弃物不含铬,基本能够全部回收利用;铬鞣后的废弃物含有铬,回收利用相对有难度。不能回收利用的要分别按照工业固体废物管理办法、危险固体废物处理方法进行处理。

## 7 可行技术的确定原则和评估、筛选方法

### 7.1 评估原则

(1) 皮革、毛皮加工工业污染防治技术筛选方法及指标评价体系应贯彻污染综合防治的理念，坚持预防为主、防治结合的原则。

(2) 皮革、毛皮加工工业污染防治技术筛选方法及指标评价体系应当遵循客观、科学、公正、独立的原则，采取技术、经济和环境效益相结合，定性与定量相结合，评价人员与评价专家相结合，工艺技术人员与行业管理人员相结合的方式。

(3) 在技术筛选方法及指标体系的制定过程中应尽量避免受人为因素和主观因素的影响。

(4) 在技术筛选方法及指标体系工作启动之前，应制定明确的技术筛选方法及指标体系编制工作程序，并严格按照工作程序开展制定工作。

(5) 技术筛选方法及指标体系应体现技术的动态发展，随着污染防治技术的不断更新，纳入合理的筛选方法及评价指标，促进污染防治技术筛选的创新发展、持续改进与推广应用。

### 7.2 评估指标体系建立

#### 7.2.1 评估指标体系建立的方法

本评估指标体系综合采用调查研究及专家咨询法和目标分解法。

调查研究及专家咨询法是指通过调查研究，在广泛收集有关指标的基础上，利用比较归纳法进行归类，并根据评估目标设计出评估指标体系，再以问卷的形式把所设计的评估指标体系，寄给有关专家征求意见的方法。

目标分解法是通过研究主体的目标或任务具体分析来建构评估指标体系。对研究对象进行分解，一般是从总目标出发，按照研究内容的构成进行逐次分解，直到分解出来的指标达到可测的要求。

其中指标体系整体框架的搭建采用目标分解法，具体指标的选取综合采用目标分解法和专家咨询法。评估指标体系分三级指标，一级指标包括生产过程评价指标体系和末端治理评价指标体系，各指标下分若干二级指标，其中部分二级指标根据情况进一步细化为三级评估指标。

#### 7.2.2 评估体系的构成

在对皮革及毛皮加工工业生产现状调研分析的基础上，广泛搜集资料信息，包括生产规模、产量质量、工艺流程、技术装备、能耗物耗、产污排污、控制措施、运行管理等，通过对技术特点、经济效益、环境效果、资源综合利用能力等的全面分析和专家评价的基础上，形成皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术评估筛选体系。

制革行业可行技术评价指标体系分为生产工艺指标体系和末端处理指标体系。

其中生产工艺指标体系（含固体废弃物污染防治技术筛选指标体系）根据制革行业生产战略，要考虑产品的生命周期，同时还要体现污染预防思想。根据污染综合防治技术的原则要求和指标的可度量性，本指标评估体系分为定量评估和定性评估两大部分。定性评估指标主要通过专家打分，用于定性考核污染防治技术的先进性与否。定量评估指标选取了有代表性的、能反映“节能”、“降耗”、“减污”和“增效”等有关污染防治技术最终目标的指标建立评估体系模式。本指标体系分为一级评价指标和二级评价指标两个层次。一级评价指标是具有普

适性、概括性的指标，二级评价指标是一级评价指标之下，代表污染防治技术特点的、具体的、可操作的、可验证的若干指标。污染防治技术评价指标体系框架见图1。

末端处理指标体系包括五个二级指标，即：污染物控制指标、二次污染指标、运行指标、经济性能指标、运行操作性能指标，见图2。



图1 皮革、毛皮加工工业生产过程可行技术指标体系

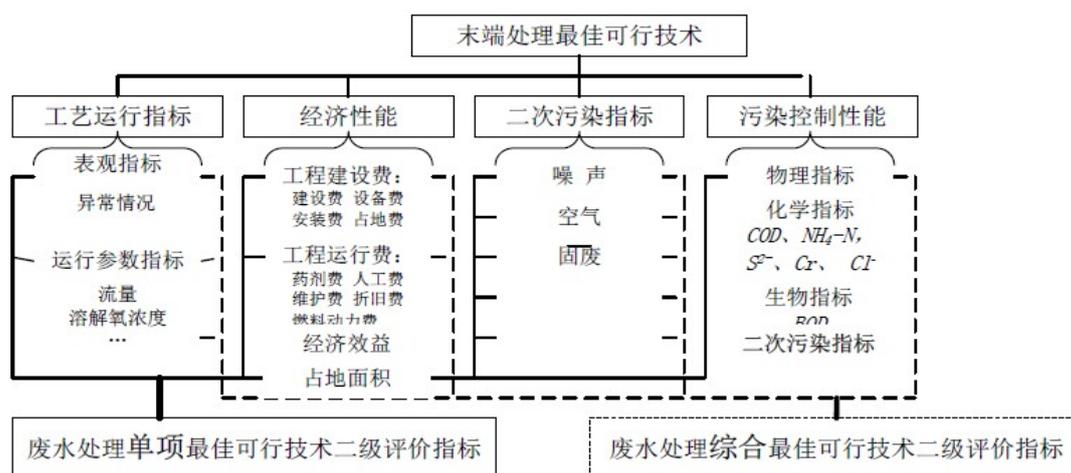


图2 皮革、毛皮加工工业末端处理可行技术

## 7.3 评估程序

### 7.3.1 技术初筛阶段

本阶段工作内容主要包括：列出所有技术、确定参选技术、成立评估专家组、确定可行技术等工作环节。评估机构在对被评估技术背景资料全面了解的基础上，列出该行业当前实际应用的所有技术，形成所有技术清单，并按照生产过程和末端治理技术进行分类，并对所有技术进行初步筛选，确定参选技术。从本行业中聘请十名或以上专家成立评估专家组，采用基于专家经验判断的定性评估方法，从参选技术中筛选出可行技术。

### 7.3.2 技术评估阶段

本阶段工作内容主要包括：确定评估指标、综合评估(权重分析和定性打分、定量)、确定可行技术等工作环节。根据专家组意见确定可行技术的评估指标，采用目标分解法对各指标分级，依据专家对各指标重要性的权重分析及污染防治技术的评估，对可行技术进行综合

评估，经过比较和筛选确定可行技术。

#### 7.4 可行技术评估方法

可行技术的提出，是通过研究国内外的法律、法规、标准和相关工艺技术，同时对全国多家制革企业进行调研，在全面掌握制革及毛皮加工行业污染防治技术的基础上，比较分析各种清洁生产工艺和末端污染治理技术及其经济、环境和社会效益并经行业专家讨论后初步筛选出满足条件的工艺。然后采用多指标的模糊综合评判法+层次分析法综合性评价法，综合考虑经济、社会、环境、性能等多方面的影响因素，用系统的、科学的、定量指标判断与综合定性分析相结合的方法，对特定对象所进行的系统分析，通过指标与对照值的量化比较，给出各项指标得分，最后综合计算各项指标得分，给出综合指数，根据指数大小评判该技术是否是可行技术。

采用层次分析模糊综合评判法综合性评价制革企业可行技术多目标筛选方法，其步骤包括：

(1) 通过专家及资料调研确定可行技术评价指标集和待评方案；

(2) 对评估项目的各项指标进行分析，定性与定量相结合，建立多因素、多层次综合排序的指标评价体系结构；将制革行业污染防治可行技术是生产全过程的控制，其中生产工艺评价指标总目标层 A 下设 5 个准则层 B 指标，包括生产技术特征指标、资源与能源消耗指标、资源综合利用指标、污染物产生指标、社会经济效益指标。准则层 B 指标包括 26 个因素层 C 指标。

末端处理技术评价指标总目标层 A 下设 3 个准则层 B，包括生产技术特征指标、污染物控制指标、社会经济效益指标。准则层 B 指标包括 26 个因素层 C 指标。形成目标层、准则层和因素层 3 层的层次结构。

(3) 采用专家咨询评价获得可行技术在各个指标下的定性评价结果，进行层次分析法确定各指标因素的权重；

在对制革行业实地调查的基础上，利用德尔菲法，根据研究专家的意见，得出制革行业可行技术评价指标体系 B 层因素和 C 层因素的同一层次之间，依照规定的标度量化后的两两判断矩阵进行标度评判，以 1-9 数字表示相对重要性。然后计算出各判断矩阵的最大特征根及特征向量，以确定各相邻两层之间的、体现各因素相对重要性的优先级权重，进行层次单排序、层次总排序，并进行判断矩阵一致性检验。

其计算步骤如下：

a. 专家组对各个因素的重要性按 1-9 比率标度表进行标度评判，通过专家咨询，分别考查 B 层因素和 C 层因素的相对重要性，得出 A-B、B-C 重要性判断矩阵。

$$B=(b_{ij})_{n \times n} (i, j=1, 2, \dots, n)$$

$b_{ij}$  表示因素 i 比因素 j 相对上一层次某属性相比较的重要性，n 为矩阵的阶数。

表 3 判断矩阵标度及其含义

标度	含义
1	表示因素 $b_i$ 与 $b_j$ 比较，具有同等重要性
3	表示因素 $b_i$ 与 $b_j$ 比较，具有稍微重要性
5	表示因素 $b_i$ 与 $b_j$ 比较，具有明显重要性
7	表示因素 $b_i$ 与 $b_j$ 比较，具有强烈重要性
9	表示因素 $b_i$ 与 $b_j$ 比较，具有极端重要性
2, 4, 6, 8	分别表示相邻判断 1, 3, 5, 7, 9 的中值

b. 计算判断矩阵每一行元素的乘积  $M_i$

$$M_i = \prod_{j=1}^n b_{ij}$$

c. 计算  $M_i$  的  $n$  次方根  $\bar{W}_i$

$$\bar{W}_i = \sqrt[n]{M_i}$$

d. 对向量  $W=[W_1, W_2, \dots, W_n]^T$  正规化, 即:

$$\bar{W}_i = \frac{\bar{W}_i}{\sum_{j=1}^n \bar{W}_j}$$

则  $W=[W_1, W_2, \dots, W_n]^T$ , 即为所求的特征向量, 也就是同层次相应因素对于上一层某因素相对重要性的排序权值。

e. 计算判断矩阵的最大特征根  $\lambda_{max}$

$$\lambda_{max} = \sum_{i=1}^n \frac{(BW)_i}{nW_i}$$

f. 计算判断矩阵一致性检验系数  $CI$

$$CI = \left( \frac{\lambda_{max} - n}{n - 1} \right)$$

g. 计算判断矩阵一致性检验系数  $CR$ , 判断其一致性

$$CR = \frac{CI}{RI}$$

其中  $RI$  为平均随机一致性指标, 当  $CR < 0.1$  时, 认为判断矩阵的一致性是可以接受的;  $CR > 0.1$  时, 认为判断矩阵不符合一致性要求, 需要对该判断矩阵进行重新修正。

h. 层次总排序

计算同一层次所有因素对于最高层(总目标)相对重要性的排序权值, 称为层次总排序。

i. 层次总排序的一致性检验

根据公式:

$$CR = \frac{\sum_{j=1}^m a_j CI_j}{\sum_{j=1}^m a_j RI_j}$$

类似地, 当  $CR < 0.10$  时, 认为层次总排序结果具有满意的一致性, 否则需要重新调整判断矩阵的元素取值。

(4) 采用隶属度函数建立规范化评价矩阵。从所有的制革行业可行技术中选取十种以上的废水处理技术, 制作包含处理技术和指标体系的评价表。

在因素论域  $U=(U_1, U_2, \dots, U_p)$  (即评价指标)基础上, 建立评语等级集  $V=(V_1, V_2, \dots, V_n)$ , 确定标准隶属度集  $J=(J_1, J_2, \dots, J_m)$ 。其中:  $V_j$  ( $j=1, 2, \dots, n$ )是评价等级标准,  $n$  为评语等级数。一般情况下, 评语等级数取  $[3, 7]$  中的整数, 如果取的过大, 那么语言难以描述且不易判断等级归属, 如果取的过小不符合模糊综合评判

的质量要求。

对于定性指标，聘请相关领域的专家就处理技术在某些方面的指标进行定性评价，最终获得制革行业可行技术在各个指标下的优先度以及在指标体系下总的优先度。建立评语集对各指标因素进行评判，优先度用 5 种尺度来衡量，分别为很好、好、中等、差、很差，用数字[1, 9] 中的整数，对 5 种尺度进行量化后，将量化结果作为得到评判矩阵。

对于定量指标，通过在对制革行业调查的基础上，给出待评方案中各指标的评价值，采用半阶梯分布函数作为它们的隶属度。

指标限值可采用如下两种方式：由专家组讨论后给出；参考技术库中数据、污染物排放标准等给出。由技术库中数据自动给出的方法如下：根据环境技术数据库中数据，查出该指标的最高值与最低值，在最高值与最低值之间通过均匀插值分为 5 档。

评价指标按属性通常分为效益型、成本型和固定型三类。效益型指标是指评价值越大越好的指标，成本型指标是指评价值越小越好的指标，固定型指标则是指评价值越接近某一固定值越好的指标。设  $O_1$ 、 $O_2$ 、 $O_3$  分别为成本型指标、效益型指标、固定型指标的

下标集，则  $O_1 \cup O_2 \cup O_3 = \{1, 2, \dots, m\}$ ，且  $O_s \cap O_t = \Phi$  ( $s \neq t, s, t = 1, 2, 3$ )。

待评方案的评价值必须满足：

成本型指标  $I_j$ ，有  $u_j \leq a_{ij}$ ；

效益型指标  $I_j$ ，有  $u_j \geq a_{ij}$ ；

固定型指标  $I_j$ ，有  $u_j = a_j$ ，其中  $a_j$  是固定型指标  $I_j$  的理想值。做如下的规范化工作：

$$r_{ij} = \frac{a_j^{\max} - a_{ij}}{a_j^{\max} - u_j}, \quad i=1,2,\dots,n+1; j \in O_1$$

$$r_{ij} = \frac{a_{ij} - a_j^{\min}}{u_j - a_j^{\min}}, \quad i=1,2,\dots,n+1; j \in O_2$$

$$r_{ij} = 1 - \frac{|a_{ij} - u_j|}{\max_k |a_{kj} - u_j|}, \quad i=1,2,\dots,n+1; j \in O_3$$

$a_j^{\min} = \min\{a_{1j}, a_{2j}, \dots, a_{nj}\}$ ,  $a_j^{\max} = \max\{a_{1j}, a_{2j}, \dots, a_{nj}\}$  分别表示评价指标  $I_j$  的最小

值和最大值。记评价矩阵  $A$  规范化后的矩阵为  $R = [r_{ij}]_{n \times m}$ 。

(5) 根据以上隶属函数进行计算评价因素  $i$  隶属于评价等级  $j$  的隶属度  $R_{ij}$ ，生成因素集与评语集之间的模糊关系矩阵  $R$ 。

(6) 系统的模糊综合评价模式为：

$$B_i = W_i \cdot R_i = (W_{i1}, W_{i2}, \dots, W_{iq}) \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \end{pmatrix} = (B_{i1}, B_{i2}, \dots, B_{in})$$

其中  $B_i$  为 B 层第 i 个指标所包含的各下级因素相对于它的综合模糊运算结果；其中  $B_{in}$  越大，则表示越接近所对应的评语。 $W_i$  为 B 层第 i 个指标下级各因素相对于它的权重； $R_i$  为模糊评价矩阵，表示 B 层第 i 个指标下级各因素相对于评语集的关系。

(7) 根据权重和模糊评判矩阵计算得到综合评价向量；根据隶属度最大原则进行模糊综合评价，得出结果。

模糊综合评价计算的确定方法如下：

利用  $B = A \circ R$  模型计算（A 为权重向量， $\circ$  为合成算子），对  $B = (b_1, b_2, \dots, b_m)$  向量进行加权平均得总评分。

其公式为

$$G = \frac{\sum_{j=1}^m b_j J_j}{\sum_{j=1}^m b_j}$$

式中 G 为最终指标得分，比较各种工艺的评价结果，通过专家系统进一步验证，选出可行技术。

## 8 主要技术内容及说明

### 8.1 生产过程中的污染防治技术

#### 8.1.1 有害化学原料替代技术

制革生产过程中用到多种化学材料，绝大多数化学品都具有不同程度的侵害性或毒性，使用中要有安全和劳动保护措施。使用更为清洁的化学原料替代有害原料，可减轻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8。

表8 清洁化学原料替代技术

工序	有害化学品	清洁技术
浸水、浸灰、脱脂、染色等	烷基酚聚氧乙烯醚（APEO），包括：壬基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚、十二烷基酚聚氧乙烯醚和壬基酚聚氧乙烯醚	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，替代卤化溶剂； 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。
鞣后各工序	有机卤化物	使用不含有有机卤化物的加脂剂、染料、防水剂、阻燃剂等
涂饰	溶剂涂饰材料	使用水基涂饰材料
各工序	杀菌剂、杀虫剂等	禁用危险杀菌剂、杀虫剂；

		加强进口原料皮检测。
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。

### 8.1.2 原皮保藏和浸水清洁工艺

#### （1）少盐原皮保藏技术

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。

将上述处理后保存 2 周的原料皮经浸水后成革的感观和物理性能与传统方法相当。适用于短期保存的原料皮。

#### （2）干燥处理技术

鲜皮通过自然干燥过程，水分被蒸发除去，使细菌的生长繁殖活动逐渐减弱直到停止，从而达到防腐的目的。可以将原皮直接晾晒，也可使用干燥器或其他机械方式，以得到更高质量的生皮。此过程中，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制革企业采用。

#### （3）低温处理技术

若保藏温度降至 2℃，可以使原皮保存 3 周以上。低温冷藏有时也会配合使用杀菌剂，并与常规盐腌工艺结合使用。

该技术几乎可以完全消除浸水废液中盐的排放，所得生皮质量较高；但需设置冷藏库，能耗较大，且运输成本增大。当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制革生产时，适于采用该方法。

#### （4）屠宰场防腐处理技术

在屠宰场进行洗涤、修剪、去肉、防腐等处理，降低总重，从而降低原皮盐腌保藏中盐的用量。

该技术仅适用于大型屠宰场，投资费用较高。

#### （5）转笼除盐技术

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。

该技术用于盐腌皮上多余食盐的去处和回收。方法简单易行，即节约盐的使用量，又减少了污水中盐的排放量。回收盐再利用前需进行处理。而且原皮的品质可能会受影响。

### 8.1.3 清洁去肉工艺

清洁生产推荐在浸灰工序前进行去肉处理。去肉前原皮必须充分清洗、浸水，去肉机械必须精准。

该技术灵活易行。由于原皮的不均匀性，此处理过程易造成原皮损伤。产生废渣不含任何化学品，而且有利于后续处理中化工材料的均匀、快速渗透。工序排放废水中油脂易于去除，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。此技术适用于新建和已有制革企业。

## 8.1.4 脱毛浸灰工序清洁工艺

### (1) 保毛脱毛工艺

首先对毛干进行“免疫”（也称护毛）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除，再使用循环过滤系统将毛回收利用。

该技术适用于不同类型皮革的脱毛处理。保毛脱毛技术能有效减少废水中各种污染物的排放，降低后期污水处理成本。但产出污泥量较大。使用该技术需安装循环过滤设备，适用于新建和已有制革企业脱毛处理。

### (2) 低硫脱毛

用含硫有机物，如硫乙醇酸盐，硫脲衍生物特别是巯基乙醇，代替或部分替代无机硫化物进行脱毛

低硫系统可用于保毛脱毛工艺，也可用于毁毛脱毛工艺，具体硫化物用量，与采用脱毛工艺有关。低硫系统可减少硫化物用量及废水中污染物的排放量。低硫脱毛系统可应用于新建或已有制革企业脱毛浸灰工序。

### (3) 脱毛浸灰液直接循环利用技术

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。

适用于制革企业脱毛工序浸灰废液的回收利用。采用该方法，可减少硫化物污染50~70%，制革废水中的BOD<sub>5</sub>、COD<sub>Cr</sub>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，因此，要求严格的过程控制，否则皮革品质会受不良影响。

### (4) 浸灰废液全循环利用技术

将浸灰废液置于密闭容器中，加入酸性材料使硫化物转化为硫化氢气体逸出，并用碱性材料吸收生成硫化物，重新用于保毛脱毛的浸灰阶段，同时使废液中的蛋白质达到等电点而沉淀出来，并进行回收，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。

该技术采用通入气体的方法，省去了反应釜中的搅拌装置，提高了硫化氢气体的回收率，提高了容器的密封性能。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。适用于所有新建和已有制革企业。

## 8.1.5 灰皮剖层工艺

利用机械操作将皮革的过厚部分片去，使厚度一致，满足成品革的要求。剖层可在浸灰后进行（灰皮剖层），也可在铬鞣后进行。清洁生产推荐采用灰皮剖层。

采用该工艺，可减少后续工序中水和化学品的消耗，降低成本。而且产生固废不含铬，很容易用来生产优质明胶。技术简单易行，适用于所有新建和已有工艺单元。

## 8.1.6 清洁脱灰技术

### (1) CO<sub>2</sub> 脱灰技术

使用硼酸，乳酸镁，和有机酸如乳酸、甲酸、醋酸等，以及有机酯，代替铵盐用于脱灰工序。

废液含氮量大幅降低，可使制革废水中有机氮排放减少20~30%，BOD<sub>5</sub>降低30~50%。

该技术适用于新建及已有制革企业裸皮的脱灰处理。主要用于牛皮和少量绵羊皮脱灰处理。该技术易于实现自动化控制，需要CO<sub>2</sub>加压储罐，并对运行系统定期检查。运行成本与处理时间及CO<sub>2</sub>价格有关，可能会略高于传统铵盐脱灰。但制革废水中氨氮和COD<sub>Cr</sub>显著降低，减少废水治理费用。据国外统计，若对每天加工25吨生皮的制革厂，需要投资约50000欧元，投资成本回收期1~2年。

#### (2) 使用有机酯/有机酸脱灰技术

使用硼酸，乳酸镁，和有机酸如乳酸、甲酸、醋酸等，以及有机酯，代替铵盐用于脱灰工序。

降低废水中铵盐的污染，但废液中COD<sub>Cr</sub>和BOD<sub>5</sub>会增加。适用于新建及已有制革企业裸皮的脱灰处理。

### 8.1.7 浸酸工艺

#### (1) 浸酸废液循环利用

浸酸废液收集后，加以过滤，检测废酸液中的一些关键指标（如盐和酸的浓度），并根据检测结果对酸液作出适当调整。然后在下次浸酸过程中再次使用。如果使用杀菌剂，在酸液中补加杀菌剂也是很有必要的。

该技术可大量节省食盐的用量，同时减小酸的消耗。适用于已有和新建制革企业浸酸废液的回收利用。

#### (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8.3.1.9。

#### (3) 无盐/少盐浸酸技术

无盐/少盐浸酸技术主要是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，在将裸皮pH降至铬鞣所需pH的同时，不会引起裸皮的膨胀，不需加入食盐。

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，适用于已有和新建浸酸工序。

### 8.1.8 清洁脱脂工艺

脱脂工序的清洁生产主要基于以下几方面考虑：

(1) 使用可降解表面活性剂（如脂肪醇聚氧乙烯醚等）代替烷基酚聚氧乙烯醚类表面活性剂；

(2) 使用非卤化溶剂，以减少AOX排放；

(3) 采用循环闭合工艺，减少有机溶剂排放。

### 8.1.9 鞣制工艺

#### (1) 高吸收铬鞣技术

采用下列方法可提高传统铬鞣工艺中铬的吸收率：

a) 优化并尽量减少铬的投入量；

b) 优化工艺参数，如pH、温度等；

c) 采用小液比工艺，可在保证铬浓度的同时，减少铬的投入量；

d) 延长处理时间以保证铬的充分渗透和反应。

此外,还可以添加助鞣剂,一方面可以改善铬配合物的性质,同时也可以改变胶原蛋白与金属离子的结合模式,进而起到铬吸收的作用。

该技术不需引入新的工艺及设备,只通过优化物理化学参数,就可将铬吸收率提高至90%左右。进一步结合助鞣剂,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。适用于新建及已有制革企业铬鞣工序。

#### (2) 铬鞣废液直接循环利用技术

鞣制、复鞣工段在鞣制结束后,将废铬液单独全部收集,滤去肉渣等粗大的固体,调节组成后循环利用。目前,高吸收铬鞣废液的循环途径主要有两种:

①铬鞣废液回用于浸酸工序

②铬鞣废液回用于鞣制工序

该工艺存在以下几个方面的技术关键:建立封闭式的铬液循环体系,其它废水不得混入;要有完善的过滤体系;严格控制工艺条件;控制中性盐的含量,提高鞣液的蒙固功能等。根据调查,鞣制液循环一段后为了保证皮毛鞣制质量必须排放,循环可达10次以上。

该技术适用于皮革及毛皮加工企业铬鞣废液循环回收利用。该技术简便、灵活,适用于各类皮革,但皮革品质可能会有所降低。如蓝皮的颜色可能会变深,影响后续的染色效果。此外,杂质(蛋白、油脂)、表面活性剂和其他化学品会在循环中累积,因此回用次数有限。而且该工艺不能解决鞣制后清洗废水中铬的问题。

#### (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。处理后上清液回用于浸酸工序。

采用该技术回用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。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。适用于皮革及毛皮加工企业铬鞣废液循环回收利用。

#### (4) 白湿皮技术

包括白湿皮预鞣,即在铬鞣前先用铝、钛、硅、醛等非铬鞣剂进行预鞣,使皮纤维初步定型并适当提高收缩温度,然后剖层削匀后再进行鞣制。或者完全用非铬鞣剂代替铬鞣。

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。适用于制革企业灰皮的无铬预鞣/鞣制。

#### (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,如植—无机鞣剂结合,植—有机溶剂结合,植物鞣剂复鞣填充等。

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,植物鞣可以在脱灰后直接进行,或浸酸、预鞣(通常使用替代的合成鞣剂或者多聚磷酸盐)后进行,但鞣制前皮的pH应调节到适宜值(4.5~5.5)。鞣制可在池中、转鼓,或者池和转鼓结合中进行。

#### (6) 非铬矿物鞣技术

使用铝、铅、钛等矿物鞣剂代替铬鞣。

目前用单独的非铬矿物鞣剂完全取代铬并且获得铬鞣革的品质是不可能的,特别是在革的湿热稳定性和手感方面。但通过改变工艺条件,一定程度上矿物鞣剂可以部分替代铬盐。

### 8.1.10 鞣后工序的清洁生产技术

主要是复鞣、加脂、染色过程中使用清洁的化学原料。

- a) 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；
- b) 使用氮含量及盐含量低的复鞣剂；
- c) 使用高吸收加脂材料（如乳液加脂剂）；
- d) 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。

### 8.1.11 涂饰工艺

主要包括：

- （1）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；
- （2）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。

### 8.1.12 节水工艺

#### （1）闷水洗

将流水洗改为闷水洗，不仅用水量可以减少 25%~30%，而且对产品质量有益而无害。目前，在工艺过程中提倡将浴液排放掉以后，改流水洗为闷水洗，或闷水、流水交替进行。

#### （2）采用小液比工艺

小液比工艺节水省时，化学品用量小。通过改装设备，采用小液比工艺，可将液比由 100%~250%降低至 40%~80%。采用新型节水设备，如倾斜转鼓或星形分隔转鼓等，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）工序合并

在传统工艺中复鞣、中和、染色、加脂都是单独进行，完成后要换浴水洗，排出大量的废水和清洗液，为了节约用水，可将上述工段一体化，即复鞣、中和、染色、加脂在同一浴中一次完成。统计表明，一体化工艺和传统工艺相比，此工段可减少废液排出量 50%左右。

#### （4）过程废水回用

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。在此基础上，对各工序废液循环进行系统集成，可大幅减少污水的产生与排放。包括：

- a) 盐腌皮的浸水废水，回用于浸酸；
- b) 制革生产中，保毛脱毛浸灰废液回用；
- c) 软化、浸酸废液，工序内部循环使用；
- d) 铬鞣、复鞣废液处理后，工序内部循环使用，或回用于浸酸；
- e) 复鞣染色前脱脂工序的废水用于浸水和地面清洁；
- f) 浅色的染色废水循环用于染深颜色；染深颜色的废水进行脱色后用于染色或铬复鞣；
- g) 对多组分加脂废液工序内部循环使用。

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。

## 8.2 加工末端污染治理技术

### 8.2.1 水污染分质预处理技术

### 8.2.1.1 脱脂废液的处理技术

#### a. 浮选法

油脂废水通过底部装有沉式堰与上部聚集漂浮的油脂相分离，如果油珠粒径过小，可辅以气浮法。压缩空气通入收集池底部，上浮气泡使油脂浮至表面，然后以人工或机械方法清除。对收集的脂肪和油脂聚集物，通过加入硫酸调节pH值，并结合蒸汽混凝，将收集到的油脂转换为粗脂肪。

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 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率在85%左右，总氮去除率15%以上。处理后废水合并入综合废水进行后续处理。该技术操作简单，处理效果较好。适用于制革企业脱脂废液预处理及油脂回收。

#### b. 酸提取法

含油脂的废水在酸性条件下破乳，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。加 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 调pH值至3~4进行破乳，通入蒸汽加盐搅拌，并在40~60℃，静置2~3h，油脂逐渐上浮形成油脂层。将油脂层移入高压釜中，在压力下加热使其变稀薄，经压滤机过滤后，送入第二高压釜中进行酸液精炼。每提取1t油脂，要用质量分数66%的硫酸1~2.5t。回收后的油脂经深度加工转化为混合脂肪酸可用于制皂。

一般进水油的质量浓度为8~10g/L，出水油的质量浓度小于0.1g/L。回收油脂可达95%， $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率90%以上，处理后废水合并入综合废水进行后续处理。酸提取法主要用于含油脂废水的预处理，是目前制革厂最广泛接受的油脂回收方法。处理后废水应合并入综合废水进行后续处理。

### 8.2.1.2 含硫废水的处理技术

#### a. 化学絮凝法

向脱毛液中加入可溶性化学药剂，使其与废水中的 $\text{S}^{2-}$ 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 $\text{S}^{2-}$ 。处理硫化物常用的沉淀剂有亚铁盐、铁盐等。脱毛废液经格栅过滤掉毛和灰渣后，调节pH为8~9，再加入沉淀剂，絮凝反应终点控制pH值在7左右。沉淀剂的投加量按废水中硫化物的量计算，一般为污水量的0.2%，可加入铝盐作为助凝剂。

硫化物去除率在95%以上，硫化物可达标排放。处理后废水合并入综合废水进行后续处理。该技术操作简单，处理彻底，但会生产大量黑色污泥，易造成二次污染。用于制革企业灰碱脱毛废液预处理，主要处理目标是硫化物。处理后废水合并入综合废水进行后续处理。

#### b. 催化氧化法

借助空气中的氧，在碱性条件下将 $\text{S}^{2-}$ 氧化成无毒的存在方式：硫酸根、硫代硫酸根或单质硫。为提高氧化效果，在实际操作中大多添加锰盐作为催化剂。

脱毛废液经格栅过滤掉毛和灰渣后，输入反应器，加入催化剂，开启循环水泵，通过曝气装置强制循环。催化剂用量根据废水中硫化物的含量而定，一般来说，硫酸锰用量为硫化物量的5%。可采用鼓风曝气或机械曝气，曝气时间3.5~8h。废液pH值应控制住碱性范围。

硫化物去除率在80%以上。处理后废水合并入综合废水进行后续处理。该技术成熟度高，投资费用低，处理后污泥量小。用于制革企业灰碱脱毛废液预处理，主要处理目标是硫化物。

处理后废水合并入综合废水进行后续处理。

#### c 脱毛浸灰液全循环利用技术

本技术在浸灰废液 1~5 次循环后,采用曝气法将酸带入反应体系中,将产生的硫化氢气体带出并吸收,提高硫化氢气体的回收率。同时,通入的气体还可以起到搅拌的作用,提高了容器的密封性能。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。在回收蛋白质之前在同一设备中对废水进行吹脱处理,可以有效脱除氨氮。

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<sub>Cr</sub>的去除率达到90.4%,氨氮的脱除率达到80.5%。该技术适用于所有制革企业。

### 8.2.1.3 铬鞣废液的处理技术

#### (1) 含铬废液的处理采用铬鞣废液全循环利用技术

本技术使用氧化方法除去与铬盐牢固结合的有机小分子,得到纯度比较高、并且具有良好鞣制性能的铬鞣剂。将回收的铬鞣剂回用于制革生产的鞣制工序中,既可以消除铬鞣废液对环境的污染,又可以变废为宝,增加企业的效益。

该技术可减排总铬 99.9%,减排含铬污泥 100%,铬鞣废液循环利用率为 97%。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。该技术适用于所有制革、毛皮加工企业。

#### (2) 铬沉淀回收技术

铬鞣废液单独收集,加碱沉淀,控制终点 pH 值为 8.0~8.5,将铬污泥压滤,单独处理经压滤成铬饼,循环利用或单独存放,铬回收率达 99%以上,上清液中的总铬含量小于 1mg/L。废铬液中铬的主要存在形式是碱式硫酸铬, pH 值为 4 左右。加入碱,产生 Cr(OH)<sub>3</sub>沉淀,将沉淀分离出来的铬泥加硫酸酸化,重新变成碱式硫酸铬,有鞣性,因此可重复使用。

铬回收彻底,废液中 Cr<sup>3+</sup>去除率 95%以上,处理后废水合并入综合废水进行后续处理。该技术成熟,操作简便,铬回收彻底,用于制革企业含铬废液预处理,处理后废水一般合并入综合废水进行后续处理。

### 8.2.2 制革废水综合处理技术

#### 8.2.2.1 机械(物理)处理

机械处理主要是通过筛滤去除大颗粒悬浮物,如皮屑、毛发、肉渣等,从而保证废水处理工序能够稳定、正常运转。设备包括格栅和筛网,可自行加工,但需要经常清理才能发挥作用,最好采用自动清理装置。机械处理还可能包括脂肪的撇除,以及油脂的重力沉降(沉淀)。

该技术是所有未处理制革废水的首步处理单元。总 SS 去除率 30~40%,分离出的固体需要进一步处理。COD<sub>Cr</sub>去除率 30%,从而节省后续处理中絮凝化学品的用量,降低污泥产生量。

#### 8.2.2.2 物化处理

物化处理包括脱脂废液油脂回收,脱毛浸灰废液的硫化物去除,含铬废水处理,以及水

量水质均衡和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  物化去除技术。

#### (1) 水量水质平衡

调节制革废水水质、水量的目的是对来自不同时间或不同生产工段的（污）废水进行充分地混合，使流出的水质比较均匀，水量稳定，以保证制革废水处理工序水质、水量均衡。平衡调节池应至少容纳至少一天产出的污水量。调节池必须安装机械搅拌或曝气装置。

#### (2) 混凝-气浮

制革废水调节 pH 后，加入如硫酸铝、硫酸亚铁、高分子絮凝剂等混凝剂，发生絮凝沉淀。如果含铬废水或含硫废水未经过前处理，也会在发生絮凝，然后用浮选法对废水进行净化，混凝剂剂量和条件需通过现场的优化实验确定。

目前压力溶气气浮法应用最广。先将空气加压使其溶于废水形成空气过饱和溶液，然后减至常压，释放出微小气泡，并将悬浮固体携带至表面，技术特点及适用性：设备简单、管理方便，适合间歇操作。用于制革企业排放废水的预处理，大大削减了  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{BOD}_5$ 、SS 等污染物，减轻了后续生化处理的负荷。

#### (3) 内电解法

内电解法又称微电解法，通常是以颗粒料炭、煤矿渣或其它导电惰性物质为阴极，铁屑为阳极，废水中导电电解质起导电作用构成原电池。在酸性条件下发生电化学反应产生的新生态[H]可使部分有机物断链，有机官能团发生变化。同时也产生的 $\text{Fe}^{2+}$ 又是很好的絮凝剂，通过微电解产生的不溶物被其吸附凝聚，从而达到去除污染物的目的。

该技术占地面积小，投资小，运行费用低，采用工业废铁屑，以废治废，不消耗能源。适合中小型制革厂废水预处理， $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{BOD}_5$ 、SS去除率70%以上，同时提高难降解物的可生化性，利于后续生化处理，但处理过程污泥产出量大。

### 8.2.2.3 生物处理

生物处理单元用于机械和物化处理之后，也可直接用于机械处理之后。

#### (1) 厌氧生物处理技术

##### ①水解酸化工艺

水解酸化是完全厌氧生物处理的一部分。水解酸化过程的结束点通常控制在厌氧过程第一阶段末或第二阶段的开始，因此水解酸化是一种不彻底的有机物厌氧转化过程，起作用在于使结构复杂的不溶性或溶解性的高分子有机物经过水解和产酸，转化为简单的低分子有机物。

水解酸化工艺的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率也较低(30~40%)，出水应该进入好氧段进行进一步处理。水解酸化工艺可大幅度地去除废水中悬浮物或有机物，其后续好氧处理工艺的污泥量可得到有效地减少；可对进水负荷的变化起缓冲作用，从而为后续好氧处理创造较为稳定的进水条件，同时提高废水的可生化性，进而提高好氧处理的能力。该工艺具有停留时间短，占地面积小，减小工程投资等特点，运行费用较低，且其对废水中有机物的去除亦可节省好氧段的需氧量，从而节省整体工艺的运行费用。

##### ②上流式厌氧污泥床（UASB）

UASB由污泥反应区、气液固三相分离器（包括沉淀区）和气室三部分组成。在底部反应区内存留的大量厌氧污泥，在下部形成污泥层，废水从厌氧污泥床底部流入，与污泥层中的污泥进行混合接触，污泥中的微生物分解污水中的有机物，把它转化为沼气，沼气以微小气泡形式不断逸出，微小气泡在上升过程中不断合并，逐渐形成较大的气泡，在污泥床上部

由于沼气的搅动，形成一个污泥浓度较稀薄的污泥和水一起上升，进入三相分离器，沼气碰到分离器下部的反射板时，折向反射板的四周，然后穿过水层进入气室，集中在气室的沼气用导管导出，固液混合液经过反射，进入三相分离器的沉淀区，污水中的污泥发生絮凝，并在重力作用下沉降。沉淀至斜壁上的污泥，由斜壁滑回厌氧反应区内，使反应区内积累大量的污泥，与污泥分离后的处理出水，从沉淀区溢流堰上部溢出，然后排出污泥床。

进水COD<sub>Cr</sub> 负荷一般为6~15 kg/(m<sup>3</sup>·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)。

用于制革企业废水处理，后续还需进行好氧处理。采用UASB可以降低后续处理过程的污染负荷，而且可以减少运行成本和减少污泥的产生量。此外，该技术可以作为一种资源化处理系统进行设计，并可回收废水中有用的资源，如沼气和各种化工原料，保持较低的运行成本。

## (2) 好氧生物处理技术

### ①SBR 工艺

SBR法是序批式活性污泥法的简称，又名间歇曝气，是一种间歇运行的废水处理工艺，并且拥有均化、初沉、生物降解、中沉等多种功能，无污泥回流系统。SBR运行时，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。根据SBR的运行功能，可把整个运行过程分为进水期、反应期、沉降期、排水期和闲置期，各个运行期在时间上是按序排列的，称为一个运行周期。SBR工艺集曝气反应和沉淀泥水分离于一体，在生物降解有机物机制方面，与普通活性污泥法一样；同时又具有自己独特的特点和优势。它在时间上属于推流式，流态上是完全混合式，因而汇集了推流和完全混合的优点，有机质降解较彻底，废水中COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>和硫化物的去除率都很高。

当SBR进行高负荷运行时，间歇进水，BOD<sub>5</sub>污泥负荷为0.1~0.4 kg/(kg·d) (BOD<sub>5</sub>/MLSS)，需氧量为0.5~1.5 kg/kg(O<sub>2</sub>/ BOD<sub>5</sub>)，污泥产量大概为1kg/kg (MLSS/SS)。而当其进行低负荷运行时，其间歇进水或者连续进水，BOD<sub>5</sub>污泥负荷为0.02~0.10 kg/(kg·d) (BOD<sub>5</sub>/MLSS)，污泥浓度为1500~5000 mg/L，需氧量为1.5~2.5 kg/kg(O<sub>2</sub>/ BOD<sub>5</sub>)，污泥产量为0.75 kg/kg(MLSS/SS)左右。

SBR 工艺具有较好的脱氮效果。

该工艺对制革综合污水处理效果见表 9 所示。

表 9 某制革企业 SBR 工艺处理废水水质调查表 (mg/L)

指标	pH	COD <sub>Cr</sub>	BOD <sub>5</sub>	SS	色度	油脂	氨氮	S <sup>2-</sup>	铬
处理前	9.5	5800	1800	2400	380	190	340	12.5	9.8
处理后	7.6	230	110	80	38	3.6	72	0.35	0.12

SBR工艺对COD<sub>Cr</sub>去除率可达90%以上，SS的去除率95%，氨氮的去除率80%。SBR 工艺对中、小型制革企业的废水处理十分适用，具有工艺简单、经济、去除有机物速率高、静止沉淀效率高、耐冲击负荷、占地少、运行方式灵活和不易发生污泥膨胀等特点，是处理中、小水量废水，特别是间歇排放废水的理想工艺。但是，它也存在着处理周期长的缺点，而且在进水流量较大时，其投资会相应的增加。

### ②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。

工艺流程简单,构筑物少,运行管理方便;可操作性强,维护管理高,设备可靠,维修工作量少;处理效果稳定、出水水质好,并可以实现一定程度的脱氮;基建投资省、运行费用低,能承受水量水质冲击负荷。

BOD<sub>5</sub>污泥负荷0.15~0.2 kg/(kg·d) (BOD<sub>5</sub>/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:好养= 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。

该工艺对制革综合污水处理效果见表 10 所示。

表 10 某牛皮企业氧化沟工艺处理废水水质调查表 (mg/L)

指标	pH	COD <sub>Cr</sub>	BOD <sub>5</sub>	SS	色度	油脂	氨氮	S <sup>2-</sup>	铬
处理前	9	3700	1400	1800	100	205	330	12.5	3.5
处理后	7.5	190	63	30	50	1.6	91	0.15	0.1

氧化沟工艺COD<sub>Cr</sub>去除率可达90%以上、硫化物去除率达95%以上、动植物油去除率达99%、色度去除率85%。整个工艺的构筑物简单,运行管理方便,且处理效果稳定,出水水质好,并可以实现脱氮。氧化沟工艺是制革企业目前最广泛采用的废水生物处理方法。

### ③生物膜法

#### 生物接触氧化

生物接触氧化法是生物膜法的一种。接触氧化池是生物膜法处理工段的核心部分,其主要功能是利用池内好氧型的微生物,使其快速吸附污水中的污染物,然后微生物利用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。

表11某制革企业生物膜法工艺处理废水水质调查表 (mg/L)

指标	pH	COD <sub>Cr</sub>	BOD <sub>5</sub>	SS	色度	油脂	氨氮	S <sup>2-</sup>	铬
处理前	10	2500	1600	500	450	—	280	30	10
处理后	7.5	246	72	110	76	—	80	0.8	0.7

应用混凝沉淀+接触氧化法后,COD<sub>Cr</sub>去除率达89%、硫化物去除率达98%以上。抗冲击负荷能力强、管理操作方便、占地面积小,不需要设污泥回流系统,也不存在污泥膨胀问题,但总体去除效果不太理想,而且耗电量较大,目前在小水量制革废水的处理中应用较多。

#### 膜生物反应器

膜生物反应器(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。MBR内置中空纤维膜,利用膜的固液分离原理,取代常规的沉淀,过滤技术,能有效的去除固体悬浮颗粒和有机颗粒,通过膜的截留使系统污泥浓度大大提高,从而加强了系统对难降解物质的去除效果。

经MBR处理后,制革废水中COD<sub>Cr</sub>去除率大于95%,BOD<sub>5</sub>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%,其出水可满足排放标准,同时还能去除一些其他物质,例如铬或残留杀菌剂。

MBR与传统污水处理工艺相比,对废水的选择性降低,但可以使活性污泥具有很高的MLSS值,延长其在反应器中的停留时间,提高氮的去除率和有机物的降解,同时减少了废水处理过程中的产泥量。该技术是一种成本相对较低的工艺,可用于皮革废水深度生物处理。

## 8.2.2.4 脱氮技术

### (1)物理法

脱灰软化废液进行单独处理，制革废水的 pH 偏碱性，可采用空气吹脱法。

脱灰软化废液 pH 值为 8~9, 氨氮浓度高达 2000~3000 mg/L, 通过调节 pH 值至 10 ~ 11, 采用空气吹脱, 氨氮去除率可达到 70~80%。

### (2)A/O 工艺

A/O工艺法称为缺氧-好氧生物法,是将厌氧过程与好氧过程结合起来的一种废水处理方 法。A段为厌氧/兼氧行处理, O段则相当于传统活性污泥法。硝化反应器内的已进行充分反 应的硝化液的一部分回流至反硝化反应器, 而反硝化反应器的脱氮菌以原污水中的有机物为 碳源, 以回流液硝酸盐中的氧为受电体, 将硝态氮还原为气态氮 (N<sub>2</sub>)。

有机负荷≤0.08 kg/(kg·d) (BOD<sub>5</sub>/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。

常用于处理后制革废水处理。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。

在制革废水处理中的A/O法的改进工艺有: 分段进水A/O接触氧化技术, 二级A/O法和 A<sub>2</sub>/O工艺等。

#### a) 分段进水 A/O 接触氧化技术

分段进水 A/O 接触氧化工艺流程图如图 3 所示。其基本原理是部分进水与回流污泥进 入第 1 段缺氧区, 而其余进水则分别进入各段缺氧区。这样就在反应器中形成一个浓度梯 度, 而且 MLSS 的质量浓度梯度的变化, 随污泥停留时间 SRT 的延长而增大。与传统的推 流式 A/O 生物脱氮工艺相比, 分段进水 A/O 工艺的 SRT 要长, 因此分段进水系统在不增加 反应池出流 MLSS 质量浓度的情况下, 反应器平均污泥浓度增加, 终沉池的水力负荷与固 体负荷没有变化。此外, 由于采用分段进水, 系统中每一段好氧区产生的硝化液直接进入下 一段的反硝化区进行反硝化, 这样就无需硝化液内回流设施, 且在反硝化区又可以利用废水 中的有机物作为碳源, 在不外加碳源的条件下, 达到较高的反硝化效率。

活性污泥法生物处理后的二沉池出水直接进入多段进水 A/O 接触氧化工艺, 经过处理 后的废水、有机物和氨氮都得到很好的去除, 出水经过混凝沉淀后排放。

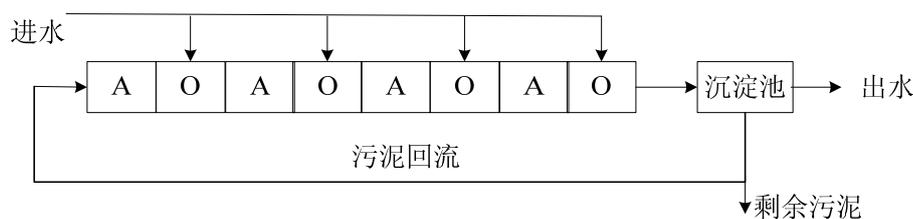


图 3 分段进水 A/O 接触氧化工艺

#### b) 二级 A/O 工艺

由于制革废水中同时含有高浓度的有机物和氨氮, 仅仅采用一级生物脱氮工艺是不可能 同时达到有机物降解和氨氮去除的目的。而必须采用二级生物脱氮工艺, 其中第一级的功能 以去除有机物为主要功能, 第二级以去除氨氮为主要功能。二级生物处理工艺中, 如果在第 一级中有机物去除程度高, 则进入第二级废水的 C/N 比值较低, 硝化菌在活性微生物中所 占比例也相对较高, 因此氨氮氧化速率也较高。但由于进入第二级的废水有机物浓度相对较 低, 异养菌数量相应减少, 会导致活性污泥絮凝性变差, 给固液分离带来困难, 因此第二级

生物处理宜采用生物膜法工艺。在膜法工艺中，由于削弱了异养菌对附着表面的竞争，从而有利于硝化菌的附着生长，从而提高氨氮的去除效果。二级生物脱氮工艺流程见图 4。

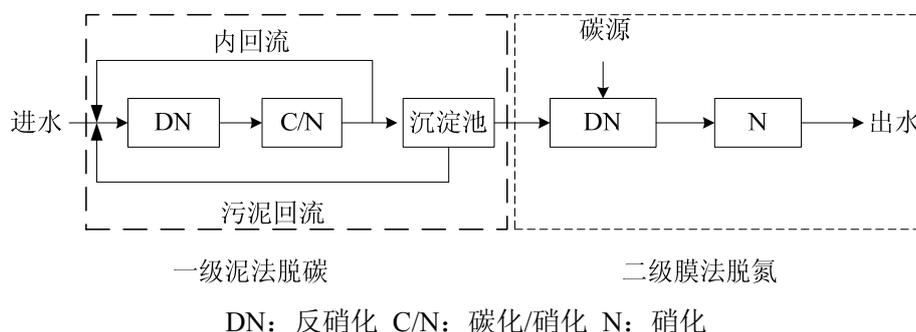


图 4 二级生物脱氮工艺

表 12 某制革企业二级 A/O 工艺处理废水水质调查表 (mg/L)

指标	pH	COD <sub>Cr</sub>	BOD <sub>5</sub>	SS	色度	油脂	氨氮	S <sup>2-</sup>	铬
处理前	9	4200	1400	2000	489	-	280	16	1.5
处理后	7	120	30	50	30	-	25	0.3	-

该技术主要针对氨氮浓度高的制革废水而设计的，该技术具有以下特点：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。

#### c) A<sub>2</sub>/O 工艺

该工艺的主要特点是：A1 段为完全厌氧或不完全厌氧（水解酸化），是一个相当多样化的兼性和专性厌氧菌组成的生物系统，可将复杂有机物转化为简单有机物和低分子有机酸，并最终转化为甲烷，使有机物浓度降低，A1 段的作用是使废水的可生化性显著提高，其 COD<sub>Cr</sub> 去除率随甲烷的产生量提高而提高，从而大幅度降低进入后续 A/O 系统的有机物浓度；第二段 A<sub>2</sub>/O 采用活性污泥工艺，由于进水可生化性得到提高，有机物浓度低，较容易同时实现有机物降解和氨氮硝化反硝化过程。

工程实例：江苏某皮革有限公司废水处理项目，设计处理规模为 5000m<sup>3</sup>/d，采用 4 段进水 A/O 接触氧化工艺，设计停留时间 24 小时，A/O 体积比为 1:3，硝化速率为 0.6kg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d。

#### (3) AB 工艺

AB 法即吸附-生物降解法，是在传统两段活性污泥法和高负荷活性污泥法基础上开发出来的一种新型污水处理工艺，属超高负荷活性污泥法。AB 法工艺流程分 A、B 两段处理系统。A 段由 A 段曝气池和中沉池构成，B 段由 B 段曝气池和终沉池构成。AB 段各自设置污泥回流系统。污水先进入满负荷的 A 段，然后再进入低负荷的 B 段，其中 A 段中去除大量有机污染物，起关键作用，B 段去除废水中低浓度污染物。

用于制革企业废水处理。A 段污泥负荷 2~6 kg/(kg·d) (BOD<sub>5</sub>/MLSS)，污泥龄 0.3~0.5 d，水力停留时间 30min，对有机物的去除率 50~70%。B 段污泥负荷 0.15~0.30 kg/(kg·d) (BOD<sub>5</sub>/MLSS)，停留时间 2~3h，污泥龄 15~20 d，对有机物的去除率 30~40%。

用于 A 段与 B 段采用不同的微生物群体，运行灵活。B 段可以采用不同的工艺组合，如 AB (BAF)、AB (A/O)、AB (A<sub>2</sub>/O)、AB (氧化沟)、AB (SBR) 等。同时具有一定的除磷脱氮功能，对磷氮去除率分别为 60~70%和 35~40%。

#### (4) 深度脱氮技术

对于已建生物处理工艺的制革废水，应增加第二级膜法生物脱氮系统，以第一级活性污泥法A/O 工艺去除 $COD_{Cr}$  为主要目的，同时部分去除氨氮，而以第二级膜法A/O工艺去除氨氮为主要目的。二级生物脱氮工艺主要有分段进水A/O 接触氧化技术、曝气生物滤池和人工湿地等技术。

适用于制革废水第一段生物处理如氧化沟或A/O生物脱氮工艺之后的第二段氨氮深度去除处理。

##### ① 曝气生物滤池

在生物反应器内装填高比表面积的颗粒填料，以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。废水流经曝气生物滤池时，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。通过生物膜中所发生的生物氧化和硝化作用，对污水中的有机物、氨氮和 SS 等均有很好的去除效果。

曝气生物滤池的过滤速度一般为 2~8 m/h(反硝化时> 10 m/h)，反冲洗空气速度 60~90 m/h。固体负荷能力 4~7 kg/d， $BOD_5$  有机负荷 2~6 kg/d。 $COD_{Cr}$  有机负荷 4~12 kg/d，系统氧效率 30%~35%，产泥量 0.6~0.7 kg/(kg·d)

工艺简单、占地面积小，基建费用低。

该工艺在制革废水深度处理中已开始应用，如河南某皮革城氧化沟工艺出水再经二级曝气生物滤池工艺处理，设计停留时间 4 小时，设计容积负荷为  $0.6\text{kg NH}_4^+-\text{N}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ ，出水  $COD_{Cr}$  和氨氮浓度基本达到了达标排放标准。如果需要实现生物脱氮，还需要在曝气生物滤池前增加缺氧段。

表 13 某制革企业氧化沟+曝气生物滤池工艺处理效果表 (%)

指标	$COD_{Cr}$	$BOD_5$	SS	色度	油脂	氨氮	$S^{2-}$
生物滤池	40					75	
总去除率	96	98	95	95	98	85	95

##### ②人工湿地—生态植物塘

人工湿地是利用基质—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，来实现对废水的高效净化，同时通过营养物质和水分的循环，促进绿色植物生长。人工湿地填料表面和植物根系，将由于大量微生物的生长而形成生物膜。废水流经湿地时，有的污染物被植物根系阻挡截留，有机污染物则通过生物膜的吸附、同化及异化作用而被去除。湿地系统中因植物根系对氧的传递释放，使其周围的环境中依次呈现出好氧、缺氧和厌氧的状态，保证了废水中的氨氮不仅能被植物和微生物作为营养成分而直接吸收，而且还可通过硝化、反硝化作用将其从废水中去除。人工湿地对总氮的去除率可达到 60% 以上， $BOD_5$  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，如浙江某制革厂氧化沟工艺出水再经人工湿地处理系统处理，可进一步去除氨氮和  $COD_{Cr}$ 。

利用人工湿地生态系统的协调作用，在氧化沟工艺的前提下，可以实现制革废水深度处理和水质稳定。但是，人工湿地技术的局限在于占地面积大，系统运行受气候影响较大，仅适合在南方地区应用，而且水生植物要注意选择能满足不同季节生长且耐盐的物种。

### (5) 其他生化辅助处理技术

固定化细胞技术：通过化学或物理手段，将筛选分离出的适宜于降解特定废水的高效菌种固定化，使其保持活性，以便反复利用。

高效脱氮菌种的生物强化技术：采用适合制革污水处理的脱氮功能微生物剂，在降解 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 后，增加一级脱氮工艺，用硝化菌和填料，停留时间7~8个小时，出水氨氮可达到35mg/L。

生物酶技术：在曝气池投加生物酶来提高活性污泥的活性和污泥浓度，从而提高现有装置的处理能力。

粉状活性炭技术：利用粉状活性炭的吸附作用固定高效菌，形成大的絮体，延长有机物在处理系统的停留时间，强化处理效果。

以上几种方法运行成本低，工艺简单，操作方便，可作为生化处理技术的辅助措施，多用于制革废水现有生化处理工艺的改进。

## 8.2.2.5 深度处理物化技术

### (1) 高级氧化技术

#### ① 臭氧氧化技术

臭氧处理单元为催化氧化法，包括碱催化氧化、光催化氧化和多相催化氧化。碱催化氧化是通过 $\text{OH}^-$ 催化，生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )，再氧化分解有机物。光催化氧化是以紫外线为能源，以臭氧为氧化剂，利用臭氧在紫外线照射下生成的活泼次生氧化剂来氧化有机物，一般认为臭氧光解先生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$ 在紫外线的照射下又生成 $\cdot\text{OH}$ 。多相催化利用金属催化剂促进 $\text{O}_3$ 的分解，以产生活泼的 $\cdot\text{OH}$ 自由基强化其氧化作用，常用的催化剂有 $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Mn}$ 等。

臭氧氧化毒性低，处理过程无污泥产生，处理时间较短，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，此外，臭氧氧化还可有效降低废水色度。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

利用亚铁离子作为过氧化氢分解的催化剂，反应过程中产生具有极强氧化能力的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )，它进攻有机质分子，从而破坏有机质分子并使其矿化直至转化为 $\text{CO}_2$ 等无机质。在酸性条件下，过氧化氢被二价铁离子催化分解从而产生反应活性很高的强氧化性物质—羟基自由基，引发和传播自由基链反应，强氧化性物质进攻有机物分子，加快有机物和还原性物质的氧化和分解。当氧化作用完成后调节pH，使整个溶液呈中性或微碱性，铁离子在中性或微碱性的溶液中形成铁盐絮状沉淀，可将溶液中剩余有机物和重金属吸附沉淀下来，因此，芬顿试剂实际是氧化和吸附混凝的共同作用。

该技术操作过程简单，仅需简单的药品添加及pH控制，药剂易得，价格便宜，无需复杂设备且对环境友好，投资及运行成本较低， $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率60~90%，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。

### (2) 膜处理技术

#### ① 微滤技术

微孔过滤是一种较常规过滤更有效的过滤技术。微滤膜具有比较整齐、均匀的多孔结构。微滤的基本原理属于筛网状过滤，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 $0.2\mu\text{m}$ 或 $0.2\mu\text{m}$ 以下。二级出水中应投加少量抑菌剂，同时配套设置微滤系统的膜完整性自动测试装置，保证处理出水的水质。当过膜压力升高到一定程度时，需要对微滤膜进行化学清洗。

能耗低、效率高、工艺简单、操作方便、投资小，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

以超滤膜为过滤介质。在一定的压力下，当水流过膜表面时，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。超滤介于微滤和纳滤之间，它的定义域为截流相对分子质量 $500\sim 500000$ 左右，相应孔径大小的近似值约为 $0.002\sim 0.1\mu\text{m}$ 。

设备体积小，结构简单，投资费用低；只是简单的加压运送流体，工艺流程简单，易于操作管理。适用于皮革及毛皮加工企业浸水、脱毛、脱灰、脱脂、鞣制、染色等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

在高压情况下，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。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。

### (3) 膜消毒回用技术

处理后制革废水回用前，需进行消毒，杀灭对人体有害的微生物和细菌。主要有化学消毒和物理消毒两大类方法。化学消毒法是通过向水中投加化学消毒剂来实现消毒的方法。其中氯化法设备简单，价格便宜，因而应用较多。物理消毒法是应用热、光波、电子流等来实现消毒作用的方法。但由于费用高、水质干扰因素多、技术不成熟等，应用不多，仅有紫外线消毒法在小水量处理厂的一些应用。

## 8.2.3 固废治理及资源化技术

### 8.2.3.1 污泥治理技术

#### (1) 含铬污泥处理技术：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。

工艺流程见图5：

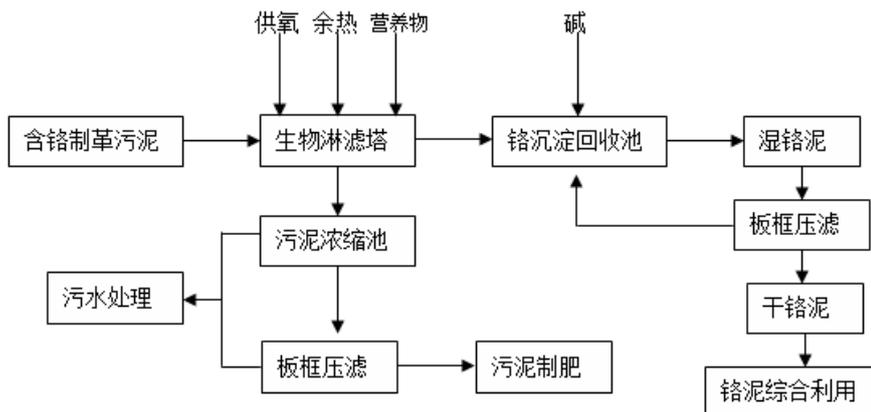


图5 含铬污泥的生物淋滤技术处理

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，去铬后的污泥可做堆肥等资源化利用，铬泥也可综合利用。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) 污泥的脱水技术

初沉污泥的固含量仅有 3~5%，需浓缩脱水后再做进一步处置或利用。污泥脱水的常规方法有干化场自然干燥、机械脱水。污泥在储存、浓缩脱水的过程中，应注意产生  $H_2S$  的危险。污泥的常规脱水技术总结于下表 14。

表 14 污泥的脱水技术

	脱水方法	优点	缺点	适用性
机械脱水	板框压滤机	结构简单，操作管理容易； 药品消耗成本低； 污泥含水率低	单机处理能力小； 设备损耗大，清洗较繁琐	适于铬水解处理生产污泥； 适于污泥产量小的企业
	带式压滤机	连续操作，脱水处理能力大	运行费用高； 滤带反冲洗水用量大； 工作环境较差， $H_2S$ 对设备腐蚀大	适于污泥产量大的企业
	卧螺离心机	占地小，设备紧凑； 工作环境较好，连续操作，脱水处理能力大；	设备昂贵，投资大； 药品成本高，能耗大，运行费用高；	适于污泥产量大的企业； 适于土地比较紧张的企业
自然干燥	污泥干化场	投资少，操作简便， 能耗低，运行费用低；	占地面积大，受气候条件影响， 环境卫生差	适于污泥产量小的企业； 适于土地不紧张的企业； 适于气候干燥地区；

### (3) 污泥卫生填埋

填埋是目前废弃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。由于制革及毛皮加工废弃物中含有重金属、致病菌、寄生虫卵等有害物质，企业应严格执行的相关贮存和填埋标准，按照国家现行的标准严格限制进入综合废水处理站废水中重金属等有害物质含量，同时还应按照国家现行的标准加强对有害物质的检测和管理。

### (4) 污泥干化焚烧技术

皮革及毛皮加工企业的固体废物主要是废水污泥、废皮屑与废油脂，焚烧是最有效的处置方案。废水污泥与废皮屑特性存在很大差异，因此焚烧工艺也有很大区别。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。焚烧时，常将制革污泥与石化工业污泥混合，以提高燃烧值，适宜混合质量比为制革污泥：石化污泥 = 1:1 ~ 1:5。而废皮屑之比重小，含水率低，并且皮屑与皮屑本身间之孔隙大且多，空气可自由流窜其间，故只要充份加温鼓风，即可完全燃烧，因此只要采用固定床式或机械炉床式焚化炉即可。

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，会产生二氧化硫、二噁英等气体造成空气污染，需进行二次处理。而且，制革废渣中的 $\text{Cr}^{3+}$ 会转化成毒性更大的 $\text{Cr}^{6+}$ ，焚烧废渣仍然难于处理，可能造成二次污染。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。

### 8.2.3.2 制革污泥的处置与资源利用

#### (1) 生物堆肥技术

在一定条件下，微生物使制革污泥中的可降解有机物发酵，转变为类似腐殖质土壤的物质，用于制造肥料。制革污泥宜采用利用好氧微生物的好氧堆肥技术。

堆肥场地根据每天污泥接纳量、堆肥时间以及堆垛的规格和数量来确定。堆肥配料可采用制革污泥、麦秸、稻草、菜叶等。堆料粒径 10~50 mm。堆垛内氧气质量分数 10~15%，主发酵期 15~20d。发酵过程采用强制通风设备（包括双向风机、通风管、温度控制器等），发酵温度 50~60℃，进风强度  $15\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{t})$ ，风机低于温控点时，人工通风频率平均为 10 min/h。后发酵时间 20d 左右。

该技术适于大型皮革及毛皮加工企业或相关专业污水处理厂脱铬后污泥的最终处置。

#### (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弃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，然后用定量的硫酸将溶液调至酸性，再逐渐加入一定比例的铬泥，在微沸的条件下进行反应，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。

使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弃物，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弃物提胶后的残渣。

### 8.2.3.3 固体废物的利用技术

#### (1) 蛋白填料制备技术

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。利用废渣含制备蛋白填料用于制革的复鞣填充。含铬废渣的铬也被用于鞣制工艺中的预鞣和鞣制二层革，对铬做循环的使用。

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。

#### (2) 利用无铬皮革固体废物生产再生胶原皮技术

将不含铬皮革废弃物经过预处理、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。

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。该技术适合牛皮、猪皮、羊皮、马皮等带毛动物皮、脱毛灰皮或宠物胶截废料。动物皮可以为全皮、头层皮、二层皮、三层皮。

### (3) 利用含铬皮革固体废物生产再生真皮纤维革技术

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。

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。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) 利用带色皮革废弃物制备超微皮粉及其应用技术

皮革废弃物经过切粒处理、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；也可以应用于皮革的涂饰工序，提高皮革涂层的透湿性能和手感。

本技术具有不会产生二次污染、皮革废弃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%，染色后坏革的修边废弃物、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、羊皮染色后坏革的修皮废弃物以及皮革制品裁剪余料及废旧皮革。

### (5) 利用皮革废弃物生产胶原蛋白复合纤维技术

提取皮革废弃物中的胶原蛋白，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；提取皮革废弃物中的胶原蛋白，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。

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。

## 8.2.4 大气污染物净化技术

### 8.2.4.1 有害气体净化技术

#### (1) VOCs 治理技术

##### ① 溶剂吸收法

以液体溶剂作为吸收剂，使废气中的有害成分被液体吸收，从而达到净化的目的，其吸收过程是气相和液相之间进行气体分子扩散或者是湍流扩散进行物质转移。用于VOCs治理主要针对水溶性有机溶剂，如甲醛等。通过吸收塔，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，选用吸收剂及液气比、温度等操作参数由有机废气的成分和浓度确定。

吸收法技术成熟，设计及操作经验丰富，对处理大风量、常温、低浓度有机废气比较有效且费用低，而且能将污染物转化为有用产品。不足在于吸收剂后处理投资大，对有机成分选择性大，易出现二次污染。溶剂吸收法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吸附法

吸附法是利用某些具有吸附能力的物质如活性炭、硅胶、沸石分子筛、活性氧化铝等吸附有害成分而达到消除有害污染的目的，目前应用最广的是活性炭吸附法。主要的治理设备包括固定床和移动床（含转轮）吸附器，吸附以后的吸附器利用水蒸汽或热空气进行再生。水蒸汽再生后的尾气进行冷凝回收溶剂；热空气再生后的高浓度尾气可以进行冷凝回收有机溶剂，也可以利用焚烧设备进行焚烧以回收热能。对于低浓度VOCs的治理，目前主要采用吸附浓缩技术，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，对于回收价值高的有机物采用冷凝回收；对于回收价值低的有机物则采用焚烧技术进行破坏。

活性炭吸附的净化率在95%以上，工艺成熟、能耗低、脱附后溶剂可回收。其主要缺点是设备庞大，流程复杂，投资后运行费用较高且有二次污染产生，当废气中有胶粒物质或其他杂质时，吸附剂易中毒。

## ③催化燃烧

燃烧法包括直接燃烧和催化燃烧。直接燃烧是使用燃烧器直接燃烧废气，燃烧温度约控制在 650~850℃。也可直接采用电热方式提高废气温度至 820~1000℃。催化燃烧是使用催化剂能将有机废气在较低的温度（250~400℃）下分解转化成无害物质。

较常用催化剂主要成份一般为 Pt、Pd、Mn、Fe、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 或其他合金之混合物。可依不同的废气成分、浓度及所需的破坏效率而选用不同的催化剂与操作温度，滞留时间 0.1~0.2s。在一般使用状况下，催化剂每 1~3 年须更换或再生，以维持其处理功能。

催化燃烧法净化率可达 95%，但适合于处理高浓度、小风量且废气温度较高的有机废气，为了提高废气温度，要消耗大量的能源。对皮革及毛皮加工企业排放的低浓度 VOCs，宜采用活性炭吸附~催化燃烧的复合处理方法。

## ④生物膜法

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 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等无机物。主要处理工艺包括：生物滤塔、生物滴滤塔和生物洗涤塔，工艺简图如图 6 所示。

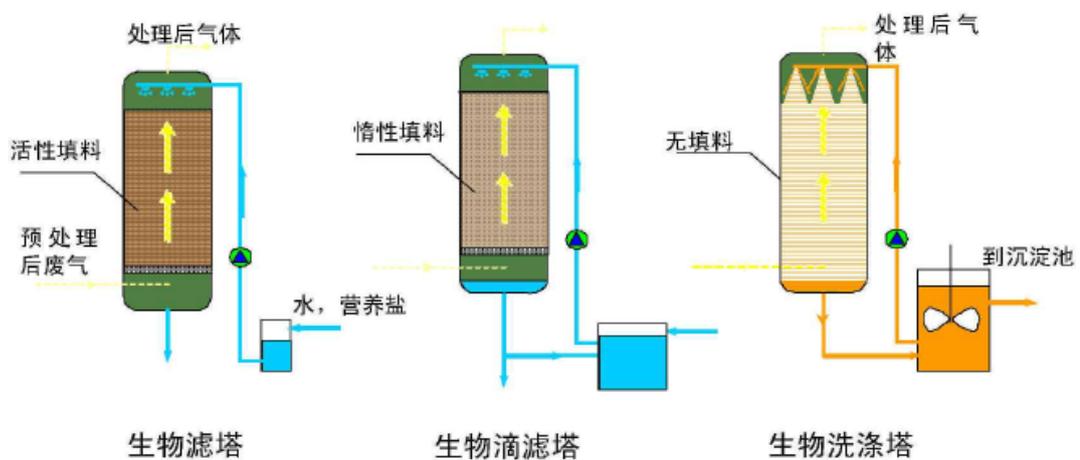


图 6 VOC 生物处理工艺简图

三种工艺的主要区别总结于下表。

表 15 VOCs 不同生物膜处理工艺的比较

工艺	流动相	填料	生物相
生物滤塔	气体	活性填料（含营养）	附着型
生物滴滤塔	气体和液体	惰性填料	附着型
生物洗涤塔	气体和液体	无	悬浮型

工艺设备简单、操作方便，投资少、运行费用低，无二次污染，可处理含不同性质组分的混合气体。但同时也存在着反应装置占地面积大、反应时间较长的缺点。而且，由于生物降解速率有限，承受负荷不能过高，对难以降解的VOCs，去除效果较差。生物膜处理技术适用于皮革及毛皮加工企业排放低浓度废气的处理。

### (2) 氨气、硫化氢、二氧化硫

保证良好通风或采用吸收法进行处理（具体参见 6.3.1.1（一）），氨气使用酸性溶液吸收，硫化氢使用碱性溶液吸收（如氢氧化钠溶液），二氧化硫可采用  $H_2O_2$  溶液或次氯酸钠溶液吸收。

### (3) 高级氧化技术

此类方法利用臭氧、光化学、光催化氧化、等离子等强氧化性以及光电化学新技术，发展前景广阔，目前已有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

低温等离子体技术是近年发展起来的废气处理新技术。其原理为：当外加电压达到气体的放电电压时，气体被击穿，产生包括电子、各种离子、原子和自由基在内的混合体。低温等离子体降解污染物是利用这些高能电子、自由基等活性粒子和废气中的污染物作用，使污染物分子在极短的时间内发生分解，以达到降解污染物的目的。低温等离子体的产生途径很多，目前在皮革厂污水处理场多采用双介质阻挡放电装置。此方法不需要任何吸附剂、催化剂及其他任何助燃燃料，只需采用交流电，经振荡升压装置获得高频脉冲电场，产生高能量电子，轰击分解废气中的恶臭、有毒的气体分子。具有安全可靠、操作简单、运行费用低、治理效率高、技术先进等特点。

#### ② 光量子恶臭气体处理技术

通过特制的激发光源产生不同能量的光量子，利用恶臭物质对该光量子的强烈吸收，在大量携能光量子的轰击下使恶臭物质分子解离和激发，同时空气中的氧气和水分及外加的臭氧在该光量子的作用下可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  $CO_2$  和  $H_2O$  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，安全、低廉，具有较大的潜力。

#### ③ 三相多介质催化氧化废气处理技术

在雾化吸收氧化废气处理技术基础上，解决了传统工艺中传质效率低、应对负荷变化能力差、反应速度慢等缺陷，是一种高效率、易操控的新型工艺。该技术通过特制的喷嘴，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。催化填料床填充有多种介质的固体催化剂，该催化剂能有效促进有机物的氧化和分解，加速反应过程。吸收了有机污染物后的氧化液则排至循环槽，在此经氧化剂进一步氧化后，转化为无害物质，吸收氧化液由循环泵抽送至液体吸收氧化塔循环使用。净化后的气体烟囱排放。

#### ④光触媒技术

光触媒（也称为光催化剂）的主要成分是纳米级锐钛型二氧化钛（TiO<sub>2</sub>），作为一种新的光催化半导体材料，日本已将其列为本世纪重点发展的新技术，被誉为当今世界上最先进的空气净化新技术，近年来在中国也有部分应用。在室温下，当波长在 380nm 以下的紫外光照射到纳米级二氧化钛颗粒上时，在价带的电子被紫外光所激发，跃迁到导带形成自由电子，而在价带形成一个带正电的空穴，这样就形成电子—空穴对。利用所产生的空穴的氧化及自由电子的还原能力，二氧化钛和表面接触的 H<sub>2</sub>O，O<sub>2</sub> 发生反应，产生氧化力极强的自由基，这些自由基可分解几乎所有有机物质，将其氧化、分解为无污染的水和二氧化碳等。

### 8.2.4.2 除尘技术

（1）机械式除尘器：它是在质量力(重力、惯性力、离心力)的作用下，使粉尘与气流分离沉降的装置，如重力沉降室、惯性分离器、旋风除尘器等。除尘效率不是很高，但结构简单、成本低廉、运行维修方便，可在多级除尘系统中作为前级预除尘。

（2）过滤式除尘器：它是利用含尘气流通过多孔滤料层或网眼物体进行分离的装置，包括颗粒层过滤器等、袋式过滤器。这类除尘器的除尘效率很高，如袋式除尘器的效率可高达 99.9% 以上，但流动阻力也很大，能耗高。

（3）湿式洗涤器：它是利用含尘气流与液滴或液膜接触，使粉尘与气流分离的装置，包括各种喷雾洗涤器、旋风水膜除尘器和文丘里洗涤器等。它既可用于除尘，也可用于气态污染物（如锅炉烟气中的 SO<sub>2</sub>）的吸收净化（参见 3.4.1.1（一））。其特点是除尘效率高，特别是对微细粉尘的捕集效果显著，但会产生污水形成二次污染，需要进行处理。

常见除尘器的技术参数总结于下表。

表 16 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

### 8.2.5 噪声治理技术

皮革厂的主要音源设施包括：（1）制造设备：削肉、磨皮及浸灰铬鞣转鼓的转动等；（2）污染治理设备：废水处理所用鼓风机、废水泵及废气收集系统（送风机）等。

①削肉、磨皮作业噪声较大，不易治理，生产上一般将此类型设施设置在独立作业区，使用砖墙或 RC 隔间，并设置吸音材料，如玻璃纤维棉、矿物纤维棉、吸音泡棉等。

②根据设备噪声的产生部位，在鼓风机进排气管上安装消声器；同时对机体与风管之间采用软连接，对设备基础安装减振垫。

③空压机在工作时产生的噪声主要来自进出风口产生的强烈噪声，包括柄连杆系统中的冲击声和活塞往复运动的摩擦振动的机械噪声，电机冷却风扇噪声及电机轴承运动时产生的机械噪声。各部分噪声中进出口噪声最高，对总的噪声起决定作用，整机噪声特性以低频为主，呈宽频带。因此对空压机进出风口采用阻抗复合消声器，机体与风管之间用软接头连接。

④泵类噪声主要来源于泵电机冷却风扇噪声、泵汲取物料而产生的空化和气蚀噪声，脉冲压力不稳定而产生的噪声及机械噪声。这些噪声以冷却风扇产生的空气动力性噪声为最

强。电机的噪声频带比较宽，以低中频为主。一般用内衬有吸声材料的电机隔声罩和泵基础减振垫，这样，泵的噪声可降低 15dB(A)。

## 8.4 可行技术

### 8.4.1 皮革及毛皮加工过程污染预防技术

皮革及毛皮加工行业中各工序清洁生产可行性技术总结于表 17。

表17 各工序清洁生产可行性技术

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 <sub>Cr</sub> 、BOD <sub>5</sub> 、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 <sub>Cr</sub> 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 <sub>2</sub> 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、加脂、染色	有害化学原料替代技术	使用含少量自由酚基及自由甲醛的合成鞣剂，减少单体含量	新建及已有企业
		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）	
涂饰	有害化学原料替代技术及清洁工艺替代技术	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	新建及已有企业
		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）和涂饰工艺（高体积低压（HVLP）系统、泡沫喷涂系统、辊涂等）	
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	

#### 8.4.2 废水治理的可行性技术

##### 8.4.2.1 废水分质处理可行性技术

表 18 废水分质处理可行技术

BAT 技术		主要技术指标	技术适用性
脱脂废水	浮选技术	去除脱脂废水中的脂肪、油脂和动物脂，油脂去除率和 COD <sub>Cr</sub> 去除率在 85%左右，总氮去除率 15%以上。处理后废水合并入综合废水进行后续处理。	适用于皮革及毛皮加工企业脱脂废液的预处理。
	酸提取法	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 <sub>Cr</sub> 去除率 90%以上，处理后废水合并入综合废水进行后续处理。	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。
脱毛废水	化学絮凝法	硫化物去除率在95%以上，硫化物可达标排放。处理后废水合并入综合废水进行后续处理。	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。
	催化氧化法	硫化物去除率在80%以上。处理后废水合并入综合废水进行后续处理。	技术成熟，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。
	酸化回收	硫化物去除率可达90%以上，	设备投资费用少，回收操作简便，

	法	COD <sub>Cr</sub> 与SS分别降低85%和95%。处理后废水一般合并入综合废水进行后续处理。	并可回收硫化钠和蛋白质。特别适用于中小型皮革及毛皮加工企业灰碱脱毛废液的预处理。
含铬废水	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%。	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。
	铬沉淀回收技术	铬回收彻底，废液中Cr <sup>3+</sup> 去除率95%以上，处理后废水合并入综合废水进行后续处理。	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。

### 8.4.2.2 综合废水治理可行性技术

综合废水处理采用的可行性技术总结于表 19 中。

表 19 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 <sub>Cr</sub> 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 <sub>Cr</sub> 去除率 10%~20%；BOD <sub>5</sub> 去除率 10%~15%	新建及已有企业废水达标排放或回用。		
(二级)	生化处理	氧化沟	COD <sub>Cr</sub> 去除率>87%，BOD <sub>5</sub> 去除率>95%，SS 去除率>95%，氨氮去除率>60%，S <sup>2-</sup> 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 <sub>Cr</sub> 去除率>95%，BOD <sub>5</sub> 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 <sub>Cr</sub> 去除率>95%，BOD <sub>5</sub> 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 <sub>Cr</sub> 去除率>95%，BOD <sub>5</sub> 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。	
(三级)	深度处理	人工湿地	氨氮去除率>70%，COD <sub>Cr</sub> 去除率>50%	新建及已有企业废水达标排放或回用。	
		高级氧化	臭氧氧化	COD <sub>Cr</sub> 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。	

			用。
--	--	--	----

#### 8.4.4 固体废物处理与利用可行性技术

皮革及毛皮加工工业污泥处理的可行性技术总结于表 20 中。

表 20 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
利用铬泥废弃物生产铬鞣剂技术	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

皮革及毛皮生产和加工过程中产生的固体废物处理的可行性技术见表 21。

表 21 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%±，金属离子用量 0.4%±。	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。
利用皮革废弃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弃物以及皮革制品裁剪余料及废旧皮革。

#### 8.4.5 大气污染物治理可行性技术

表 22 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，	浓度低，气量大，成分复杂的

	净化率	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

#### 8.4.6 噪声治理可行性技术

表 23 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

### 9 可行技术指南实施的环境效益与经济技术分析

#### 9.1 环境效益

采用低毒、低污染工艺技术是减少污染物产生的根本措施,采用本指南中污染防治技术—保毛脱毛和浸灰废液中蛋白质的回收技术、无氨脱灰技术和无氨软化技术、浸灰废液循环利用技术、含铬废液循环利用技术、节水工艺和节水设备、过程废水再生和回用技术;等可使制革生产中新鲜水的使用量可以降低 30%~40%以上;废水中的 COD<sub>Cr</sub> 含量可以降低 40%以上;从源头上防止高氨氮废液进入废水中,综合废水中的氨氮含量可以降低 90%以上;浸灰废液中的全部硫化物得到回收利用,废水中不再含有硫化物污染;全部含铬废液得到了循环利用,处理后的废液中铬含量低于 1mg/L,而且不会产生对环境有害的铬饼污染物。同时制革、毛皮加工行业中的大气、噪声污染得到了有效的控制。

#### 9.2 技术经济分析

##### 9.2.1 生产过程中污染防治可行技术经济分析

采用本指南中污染防治可行技术后,按某企业年生产 10000t 原料皮计算,每年的环境收益(可节约排污费用)为 700~1000 万元。平均年度经营成本为 100~150 万元。

##### 9.2.2 废水治理污染防治可行技术经济分析

采用本指南中废水治理污染防治可行技术中浸灰废水、铬鞣废水治理技术后,按某企业年生产 10000t 原料皮计算,每年的环境收益(可节约排污费用)为 200~300 万元。平均年度经营成本为 20~40 万元。

采用本技术指南推荐的综合废水处理可行技术,一般来说预处理 + 物化处理(一级) + 生化处理(二级)的处理成本约为 2.5~3.5 元/t 水,但采用该方法处理的废水还需排入城市污水处理厂作进一步处理。对废水排放量比较大的企业需要对废水进行深度处理(三级),这段处理成本相对较高,一般为 5.0~9.0 元/t 水,根据不同地域对污染物排放的要求不同,成本会有所区别。

##### 9.2.3 固体废物利用与治理可行技术

按某企业年投产 1500t 固体废物计算，使用本指南推荐的技术后，每年的收益为 1800~2500 万元，平均年度经营成本为 600~800 万元。

## 10. 实施建议

本指南围绕皮革及毛皮加工工业中污染防治的实施需要，在对各种皮革及毛皮加工过程中产生的污染物处理处置技术进行系统分析和评估的基础上，结合国际发展趋势和要求，提出了技术应用中的注意事项，对于已有和新建皮革及毛皮加工企业的技术选择、工程设计、工程施工、设施运营、监督管理等方面工作具有重要的指导意义。

皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术是随着社会的不断进步，污染物的管理和处置也将不断的取得进步和发展的必然选择。皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术应围绕如何更好的实现皮革及毛皮加工过程中污染物的控制和防治而展开。针对我国皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术实施提出如下建议：

(1) 对新污染源企业审批应严格按本指南的要求实施，必须着重审核把关；同时，应加强对企业的环境监管，加大对违法排污的处罚力度，引导企业增加污染治理设施投资，防止出现新的环境污染问题。

(2) 应充分结合可行污染防治技术的特性和企业自身的特点，围绕技术应用中的注意事项，选择切实可行的技术。

(3) 适时开展指南实施后的评估，确定评估方法并建立评估结果反馈机制，将评估结果作为相关指南制修订项目是否立项或下达指南修改单的重要依据。