

福建省生态环境厅文件

闽环保固体〔2020〕14号

福建省生态环境厅关于印发《福建省皮革行业污染防治工作指南（试行）》的通知

各设区市生态环境局，平潭综合实验区自然资源与生态环境局：

为进一步贯彻落实《土壤污染防治行动计划》（国发〔2016〕31号）和《关于加强涉重金属行业污染防控的意见》（环土壤〔2018〕22号），提升我省皮革行业污染防治水平，减少重金属污染物排放，我厅制定了《福建省皮革行业污染防治工作指南

(试行)》，现印发给你们，请结合实际认真贯彻落实。

福建省生态环境厅

2020年5月18日

(此件主动公开)

福建省皮革行业污染防治工作指南

(试行)

福建省生态环境厅

2020年5月

目 录

前 言.....	- 1 -
1 总则.....	- 2 -
1.1 适用范围.....	- 2 -
1.2 术语和定义.....	- 2 -
1.2.1 生皮.....	- 2 -
1.2.2 成品革.....	- 2 -
1.2.3 蓝湿革.....	- 2 -
1.2.4 原料皮.....	- 3 -
1.2.5 皮革.....	- 3 -
1.2.6 制革.....	- 3 -
1.2.7 皮革加工工业园区.....	- 3 -
1.2.8 盐湿皮.....	- 3 -
1.2.9 鞣制.....	- 3 -
1.2.10 鞣剂.....	- 3 -
1.3 行业相关政策.....	- 3 -
1.3.1 相关规范、文件、政策.....	- 3 -
1.3.2 产业布局.....	- 4 -
1.3.3 产业政策.....	- 5 -
1.3.4 清洁生产政策.....	- 7 -
1.4 行业相关标准.....	- 7 -
1.4.1 清洁生产标准.....	- 7 -
1.4.2 污染物排放标准.....	- 8 -
2 生产工艺及污染物排放.....	- 8 -
2.1 生产工艺及产污环节.....	- 8 -
2.1.1 预处理工序及产污分析.....	- 8 -

2.1.2 鞣制工序及产污分析.....	- 9 -
2.1.3 复鞣工序及产污分析.....	- 10 -
2.1.4 整饰工序及产污分析.....	- 10 -
2.2 污染物排放.....	- 11 -
2.2.1 水污染物.....	- 11 -
2.2.2 大气污染物.....	- 12 -
2.2.3 固体废物.....	- 13 -
2.2.4 噪声.....	- 15 -
3 清洁生产技术.....	- 15 -
3.1 清洁原辅材料.....	- 15 -
3.2 清洁生产工艺.....	- 16 -
3.2.1 原皮保藏和清洁工艺.....	- 17 -
3.2.2 脱毛浸灰工序清洁技术.....	- 19 -
3.2.3 无/低氨脱灰技术.....	- 21 -
3.2.4 浸酸工序清洁技术.....	- 21 -
3.2.5 鞣制工艺.....	- 22 -
3.2.6 涂饰工艺.....	- 26 -
3.2.7 节水工艺技术.....	- 27 -
3.3 先进装备及系统.....	- 28 -
3.3.1 机械自动喷淋包灰浆和推毛.....	- 28 -
3.3.2 新型转鼓.....	- 28 -
3.3.3 自动调温供水系统.....	- 29 -
3.3.4 电脑程控自动配料系统.....	- 29 -
4 污染防治技术.....	- 29 -
4.1 水污染防治技术.....	- 29 -
4.1.1 废水的收集与分质分流分治.....	- 30 -
4.1.2 废水循环利用.....	- 31 -
4.1.3 预处理技术.....	- 31 -

4.1.4 生化处理技术.....	33
4.1.5 深度处理技术.....	37
4.1.6 膜处理技术.....	39
4.2 大气污染防治技术.....	39
4.2.1 除臭.....	40
4.2.2 除尘技术.....	41
4.2.3 VOCs 治理技术.....	41
4.3 固废管理及污染防治技术.....	44
4.3.1 毛及皮革废料综合利用技术.....	45
4.3.2 含铬污泥处置技术.....	47
4.3.3 皮革综合污泥处置技术.....	49
4.4 噪声污染防治技术.....	50
4.5 全过程最佳可行技术组合方案.....	50
5 内部环境管理.....	52
5.1 环保组织体系.....	52
5.2 生产现场管理.....	52
5.3 企业自行监测.....	53
5.4 环保台账.....	53
5.5 环境应急管理.....	53
5.6 信息化建设.....	54
6 环境监管.....	55
7 指南应用中的注意事项.....	55
附录 1.....	58
附录 2.....	61
附录 3.....	73

前 言

2010年7月，福建省人民政府办公厅印发了《关于加强皮革行业污染防治工作的通知》（闽政办〔2010〕194号）；同年9月，福建省人民政府对皮革企业集中区域下发了《关于下达皮革行业污染整治工作责任书的通知》（闽政文〔2010〕373号），对我省皮革行业开展集中整治工作，并取得了阶段性的成果。

党的十八大以来，国家及我省对皮革行业污染防治工作要求不断提高，重金属减排和危险废物管控压力日益增大，为贯彻落实《土壤污染防治行动计划》（国发〔2016〕31号）、《关于加强涉重金属行业污染防控的意见》（环土壤〔2018〕22号）、《福建省人民政府关于进一步加强危险废物污染防治工作的意见》（闽政〔2015〕50号）等文件要求，不断完善皮革行业污染防治技术工作体系，提升我省皮革行业污染防治水平，减少重金属污染物排放，特制定本指南。

本指南起草单位：福建师范大学环境科学与工程学院、福建省环境保护设计院有限公司、福建省环境科学研究院。

本指南由福建省生态环境厅解释。

1 总则

为进一步加强皮革行业污染防治工作，按照“整治提升一批、搬迁入园一批、关停淘汰一批”的总体思路，优化产业结构和区域布局，提升污染防治、工艺装备和清洁生产水平，减少重金属污染物排放，特制定本技术指南。

本指南为技术指导性文件，可为皮革行业产业政策和污染防治规划制定、排污许可制度贯彻实施、污染防治技术路线选择等环境管理及企业污染防治工作提供技术支持。

1.1 适用范围

本指南适用于福建省内以原皮（牛皮、羊皮、猪皮等）为原料，采用铬鞣剂鞣制工艺的皮革加工企业和集中加工区（园区）。采用其他动物皮为原料或使用其他鞣剂和鞣制工艺的皮革加工企业和集中加工区的污染防治可参照使用。

1.2 术语和定义

1.2.1 生皮

指源自于猪、牛、羊等动物且未经或经过防腐处理的皮，是皮革工业的基本原料。

1.2.2 成品革

指加工完成的皮革，可以作为成品出售。

1.2.3 蓝湿革

指裸皮经过铬鞣剂鞣制后外观呈湖蓝色或蓝色的湿革。

1.2.4 原料皮

指皮革加工排污单位加工皮革所用的最初状态的皮料，包括成品革之前的所有阶段的产品，如生皮、蓝湿皮、坯革等。

1.2.5 皮革

指经脱毛和鞣制等物理、化学加工所得到的已经变性不易腐烂的动物皮。

1.2.6 制革

从猪、牛、羊等动物体上剥下来的皮（即生皮），进行系统的化学和物理处理，制作成适合各种用途的半成品革或成品革的过程。从半成品革经过整饰加工成成品革也属于制革的范畴。

1.2.7 皮革加工工业园区

指容纳皮革加工单位进行生产活动的、具有一定范围的工业园区、开发区、工业聚集地等。

1.2.8 盐湿皮

用大量盐腌透的湿皮，保存期较长。

1.2.9 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。

1.2.10 鞣剂

能与生皮蛋白质（胶原）结合，并使其转变为革的物质。

1.3 行业相关政策

1.3.1 相关规范、文件、政策

(1) 《制革、毛皮工业污染防治技术政策》（环发〔2006〕38号）

- (2)《关于制革行业结构调整的指导意见》(工信部消费〔2009〕605号)
- (3)《制革及毛皮加工废水治理工程技术规范》(HJ 2003-2010)
- (4)《制革职业安全卫生规程》(AQ 4215-2011)
- (5)《关于加强涉重金属行业污染防控的意见》(环土壤〔2018〕22号)
- (6)《重点区域大气污染防治“十二五”规划》(环发〔2012〕130号)
- (7)《制革行业规范条件》(工信部消费〔2014〕第31号公告)
- (8)《福建省人民政府办公厅关于加强皮革行业污染防治工作的通知》(闽政办〔2010〕194号)
- (9)《关于促进工业创新转型、稳定增长十条措施的通知》(闽政〔2015〕1号)
- (10)《福建省人民政府关于进一步加强危险废物污染防治工作的意见》(闽政〔2015〕50号)
- (11)《关于认定公布全省皮革企业产能的通知》(闽经贸消费〔2011〕231号)
- (12)《福建省涉重金属行业污染防控工作方案》(闽环保土〔2018〕18号)
- (13)《福建省省级审批建设项目重金属污染物排放总量控制与指标调剂工作的意见(试行)》(闽环保固体〔2020〕7号)

1.3.2 产业布局

(1) 新改扩建皮革项目应符合国家法律法规、产业政策和行业发展规划,符合土地利用总体规划、土地供应政策和土地使用标准,严格执行环境影响评价制度。

(2) 自然保护区、风景名胜区、饮用水水源保护区、文化保护地等

环境敏感区内，以及土地利用总体规划确定的耕地和基本农田保护范围内，禁止新改扩建皮革项目。

(3) 鼓励皮革企业集中生产和集中治污。提升现有皮革园区水平；新改扩建皮革企业应进入依法设立的皮革园区或工业园区，鼓励园区外的企业迁入园区；皮革园区或工业园区，应建设污水集中处理设施，对园区内企业污水统一收集、集中处理，稳定达标排放；在皮革园区建立集中供热系统，逐步淘汰分散燃煤锅炉。

(4) 新建皮革园区，应符合本区域产业布局及相关规划，具备园区规划、建设标准、入园条件、园区管理、污染防治、配套服务等功能，依法开展园区的规划环境影响评价工作；实施 5 年以上的皮革园区规划，规划编制部门应组织开展环境影响的跟踪评价。新改扩建项目应取得主要污染物排放总量指标，依法通过建设项目环境影响评价，建设项目环境影响评价文件未经审批不得开工建设。环境保护设施应当与主体工程同时设计、同时施工、同时投产使用，经竣工环保验收合格后方可正式投入生产使用。新、扩、改、迁项目，在遵循重点重金属污染物排放“减量置换”或“等量替换”原则的前提下，其选址、规模、工艺、装备、资源利用、污染防治等各项内容可参照本指南的要求。

1.3.3 产业政策

(1) 企业生产规模：

①新改扩建皮革企业，生产成品皮革的，年加工能力不低于 30 万标准张牛皮（折算方法见表 1.3-1）。

表 1.3-1 标准牛皮张数折算方法

类别	折算方法	备注
轻革	$P=A/4$ 式中：P—折算的标准牛皮张数，（张）； A—皮革总产量（包括头层和二层），（ m^2 ）； 4—标准牛皮面积， $4m^2/张$	轻革指用无机鞣剂或合成鞣剂或者结合几种鞣剂鞣制而成的皮革，主要是铬鞣革，按面积（如 m^2 或 ft^2 ）出售。 品种包括鞋面革、服装革、手套革、布袋革、家具革、汽车革、球革等
重革	1 牛皮标张折合 4 张猪皮、5 张绵羊皮或 7 张山羊皮	重革是相对于轻革而言，质地厚重坚实，多为植物鞣剂鞣制而成的皮革，商业上按重量出售（如 t，kg）。 品种包括鞋底革、内底革、轮带革、装具革、垫圈革等

②现有企业生产规模应符合有关产业政策要求。鼓励对规模较小的企业按照国家有关法律法规进行兼并重组，兼并重组后企业生产规模应符合指南中新改扩建皮革企业的要求。

（2）工艺技术与装备

①企业使用固体盐对原料皮进行防腐处理的，原料皮浸水前需进行转笼抖盐，并对废盐回收利用或者单独规范处理，减少食盐进入废水。

②新改扩建皮革企业应采取节水工艺，减少用水量和排水量。实施以快速浸水为核心的浸水工艺；在湿加工工段各工序中采用小液比工艺，水洗采用闷水洗和流水洗相结合，以闷水洗为主的方法；在保证加工需要的前提下合并相关工序的用水操作；在浸灰、鞣制等工序采用废液循环使用技术。

③新改扩建皮革企业应采取各种清洁生产技术，减少 COD、氨氮、挥发性有机物、氯离子和三价铬的产生量。应采用低硫或无硫保毛脱毛工艺，低灰浸灰工艺，少氨或无氨脱灰工艺，低盐或无盐浸酸或浸酸废液循环工艺，铬循环利用或高吸收铬鞣、低铬、无铬鞣制工艺等清洁生产技术。

④现有企业应进行节水和清洁生产技术改造。积极采用节水工艺，采用低硫或无硫保毛脱毛，少氨或无氨脱灰，低盐或无盐浸酸，高吸收

铬鞣或低铬鞣制工艺；在条件允许的情况下，采用浸灰废液或铬鞣废液的循环使用技术，减少废水及污染物的产生量。

⑤新改扩建皮革企业应采用超载转鼓、Y型转鼓等能实现节能减排的水场加工设备，精密型片皮机、削匀机及磨革机等促进节能减排降耗的机械设备；现有企业在技术改造过程中应积极采用以上节能减排降耗机械设备。鼓励企业采用自动化装备，提升皮革行业自动化水平。

⑥企业在生产过程中应采用低毒、易降解的环境友好型皮革化学品，鼓励采用水性涂饰材料，如采用有机溶剂型涂饰材料时，应安装 VOCs 收集处理装置，不得采用游离甲醛、禁用偶氮染料等有毒有害化学物质。

⑦鼓励企业采用富铬污泥和含铬皮革碎料资源化利用技术。

1.3.4 清洁生产政策

(1) 所有皮革企业应采用国家推荐的清洁化生产技术。

(2) 所有皮革企业应因地制宜、因厂制宜实施水回用措施，增大水重复利用率。

(3) 鼓励先进示范性企业研发、应用新技术。如积极研发无铬、无甲醛复鞣剂；研发环保型非铬鞣工艺等。

(4) 实施强制清洁生产审核。①现有皮革企业应在下一轮的清洁生产审核达到Ⅱ级清洁生产水平，即国内清洁生产先进水平。②新改扩建皮革企业必须达到Ⅱ级清洁生产水平。③建立全行业清洁生产持续推进机制，鼓励企业主动实现Ⅰ级清洁生产水平，即国际清洁生产领先水平。

1.4 行业相关标准

1.4.1 清洁生产标准

《制革行业清洁生产评价指标体系》(国家发展和改革委员会环境保

护部工业和信息化部公告〔2017〕第7号)。

1.4.2 污染物排放标准

- (1) 《制革及毛皮加工工业污染物排放标准》(GB 30486-2013);
- (2) 《工业企业挥发性有机物排放标准》(DB35/1782-2018);
- (3) 《工业涂装工序挥发性有机物排放标准》(DB35/1783-2018);
- (4) 《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB 37822-2019)。

2 生产工艺及污染物排放

2.1 生产工艺及产污环节

皮革的生产工艺过程主要分为四个阶段：预处理工序→鞣制工序→复鞣工序→整饰工序。生产过程中，水洗、浸酸鞣制和挤水伸展等工序会产生含铬废水；滚光、抛光、削匀修边等工序会产生皮屑和碎皮(危废)；修边过程会产生边角料；生产过程中转鼓鞣机、挤水伸展机、削匀机等设备运行时会产生噪声；磨革工序会产生粉尘、使用水性涂料喷浆和喷中层、顶层工序时会产生有机废气。

2.1.1 预处理工序及产污分析

预处理工序除去生皮中的皮革无用物(如毛、表皮、脂肪、纤维间质、皮下组织等)及松散胶原纤维，为鞣制作准备。一般情况下，生皮先采用药剂浸灰，后去除生皮上残余的肉、脂并脱毛，再根据需求将生皮剖分到要求的厚度。

预处理工序产污图如下：

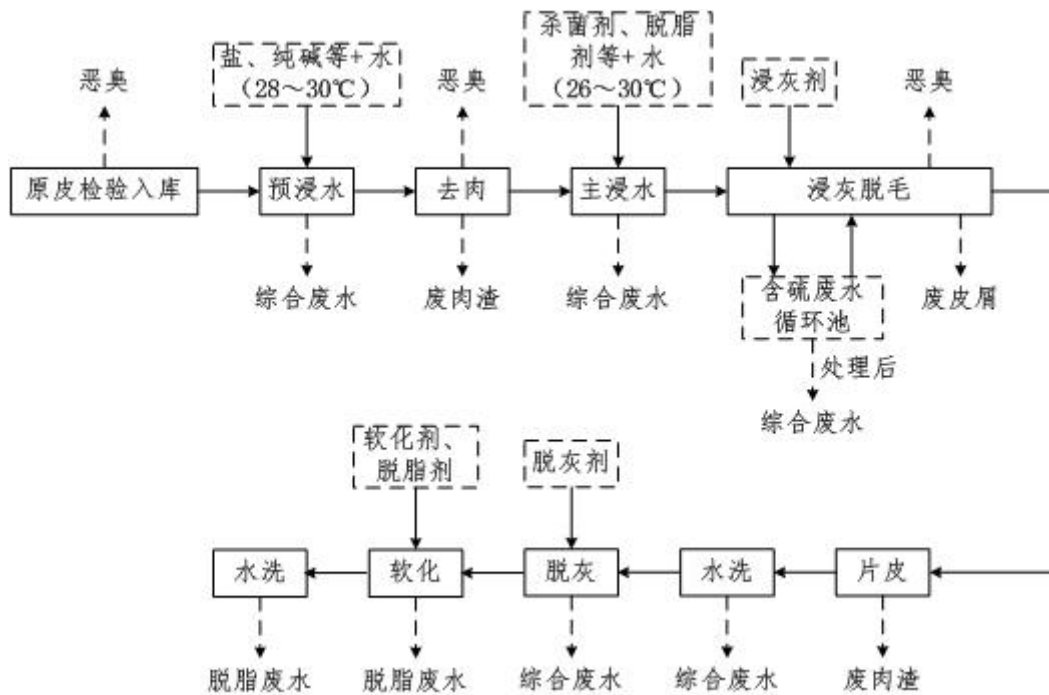


图 2.1-1 预处理工序工艺流程及产污环节示意图

2.1.2 鞣制工序及产污分析

鞣制是鞣剂分子向皮内渗透并与生皮胶原分子活性基团结合而发生性质改变的过程。鞣制使皮胶原多肽链之间生成交联键，增加了胶原结构的稳定性，提高了收缩温度及耐湿热稳定性，改善了抗酸、碱、酶等化学品的能力。鞣制一般在转鼓内进行，鞣法依所使用鞣剂和成革品种不同而异。主要有铬鞣法和植物鞣法，其他还有醛鞣、油鞣、铝鞣、锆鞣、结合鞣、明矾鞣、甲醛鞣等。

鞣制工序产污图如下：

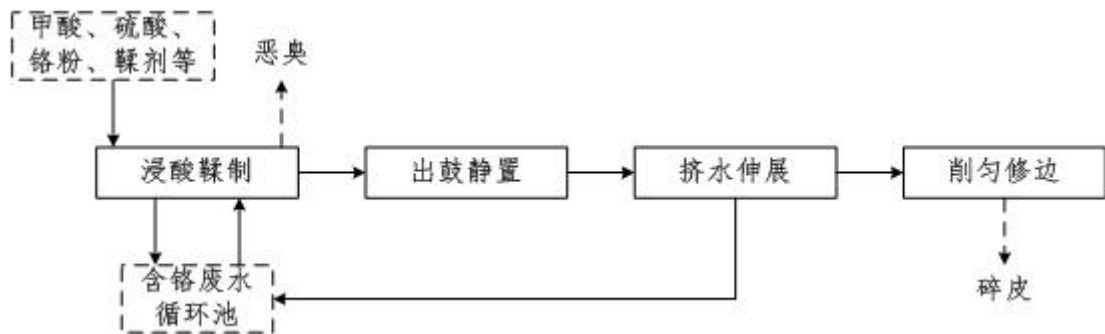


图 2.1-2 鞣制工序工艺流程及产污环节示意图

2.1.3 复鞣工序及产污分析

复鞣是制作轻革的一个重要工序，是在主鞣之后，对革进行的补充鞣制，目的是改善革的性能或便利下一步加工；复鞣能赋予革良好的性能，如改善柔软性，提高丰满度，缩小部位差，改变革的表面电荷，促进染色均匀等。复鞣使用的鞣剂视革的性能要求而定，可以同主鞣剂，也可用其他鞣剂。

复鞣工序产污图如下：

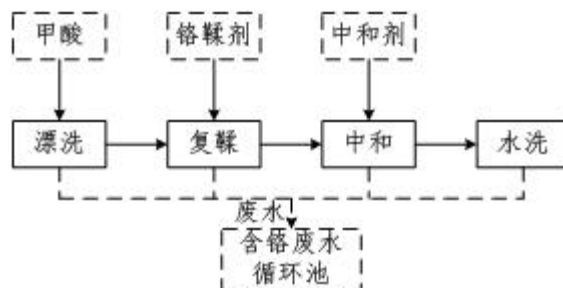


图 2.1-3 复鞣工序工艺流程及产污环节示意图

2.1.4 整饰工序及产污分析

整饰是使成革在外观和使用性能上能达到用户要求的生产过程。轻革的整饰包括革的整理和涂饰；重革的整饰主要包括平展、干燥和辊压。常见的整饰工艺包括拉软、干燥、辊涂、喷涂（喷浆）、压花、熨皮等。

常见整饰工序产污情况见下图：

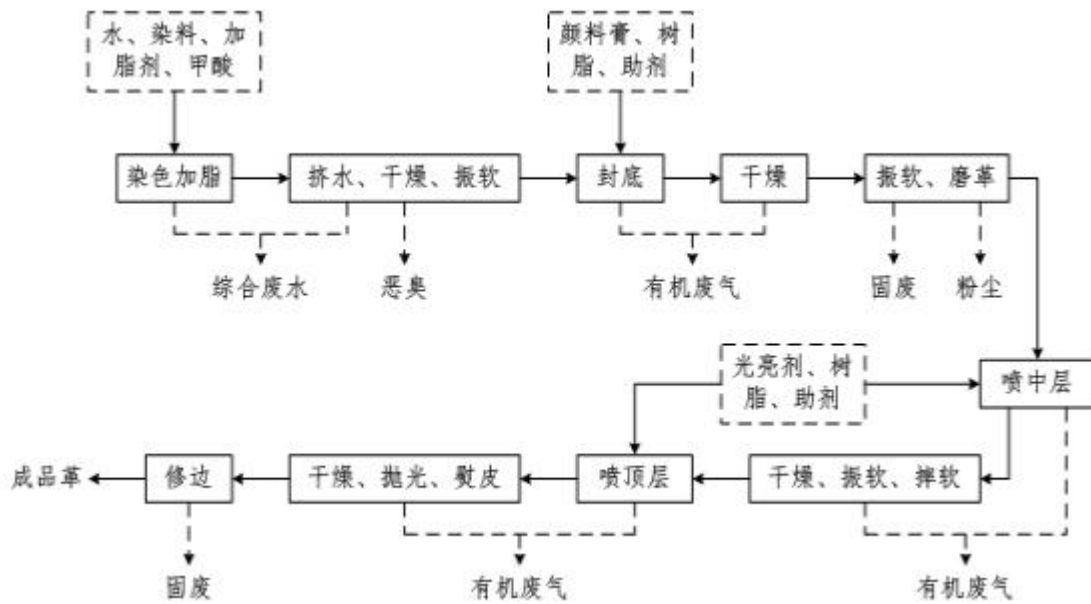


图 2.1-4 整饰工序工艺流程及产污环节示意图

2.2 污染物排放

2.2.1 水污染物

皮革生产要经过浸水、浸灰脱毛、脱灰、浸酸、鞣制、复鞣、中和、加脂、染色等多种复杂的物理化学过程。皮革加工废水组分复杂，浓度高，色度大，有一定的毒性，污染较严重且较难处理。废水中主要污染源见表 2.2-1。

表 2.2-1 皮革加工各工序的废水来源和污染物特性

工段	内容	
预处理工序	污水来源	水洗、浸水、脱脂、脱毛浸灰、脱灰、软化等工序
	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	污水排放量约占皮革加工总水量的 60%~70% 污染负荷约占总排放量的 70%，是皮革加工污水的主要来源

工段	内容	
鞣制 工序	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	污水排放量约占皮革加工总水量的 8%
复鞣、 整饰 工序	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	污水排放量约占皮革加工总水量的 20%~30%

典型皮革加工废水水质见表2.2-2。

表 2.2-2 典型皮革加工废水水质范围

废水 种类	pH	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	SS (mg/L)	S ²⁻ (mg/L)	总铬 (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总氮 (mg/L)	动植物油 (mg/L)
含硫 废水	12~ 14	5000~ 40000	2500~ 10000	3000~ 20000	800~ 5000	/	1000~ 15000	1500~ 20000	150~800
脱脂 废水	11~ 13	10000 ~ 30000	3000~ 8000	3000~ 5000	/	/	/	/	4000~ 10000
含铬 废水	3.5~ 5	3000~ 6500	600~ 1200	600~ 2000	/	600~ 2500	150~400	200~500	400~800
综合 废水	8~10	3000~ 4000	1200~ 1800	2000~ 4000	40~100	30~80 ⁽²⁾	200~600	250~800	250~ 2000

注：(1) 表中综合废水水质为未进行预处理的水质。
(2) 含铬废水经预处理后，综合废水总铬质量浓度≤1.5 mg/L。

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。皮革行业的大气污染物主要可以分为涂饰有机废气（VOCs）、磨革粉尘、总颗粒物、恶臭废气（氨气、H₂S 等）等。

涂饰有机废气：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吡啶，脱氨放出氨气，水解生成硫醇，散发出臭味。另外，皮革加工过程中产生的脱毛废水硫化物含量较高，当 pH 低于 9.0 时，硫化物以 H₂S 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，高浓度时会导致人畜死亡，H₂S 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

皮革加工固体废物约占原皮质量的 65%，主要是剖、削、修边等切割或撕扯下来的边角料，包括废毛、无铬皮固废、含铬皮固废，这些固体废物主要成分是蛋白质。此外还有涂饰过程产生的含染料、涂料的废物，含铬废水处理过程中铬沉淀产生的含铬污泥，综合废水处理产生的皮革加工综合污泥、使用硫化钠浸灰产生的废碱等。涂饰过程中含染料、涂料的废物，含铬污泥及含铬皮革废碎料及硫化钠浸灰废碱为危险废物，但含铬皮革废碎料用于生产皮件、再生革或静电植绒时，利用环节可豁免管理。

表 2.2-3 皮革加工一般工业固废产生情况表

序号	固体废物
1	废毛
2	肉渣
3	无铬皮屑
4	无铬皮革废碎料
5	综合废水处理污泥

表 2.2-4 皮革加工危险废物产生情况表

序号	危险废物名称	危险废物类别		危险废物代码
1	涂饰工艺产生的废物	HW12 染料、涂料废物	使用涂料、染料的涂饰工艺产生的废物	900-250-12 900-255-12
2			使用酸、碱或有机溶剂清洗容器设备过程中剥离下的废油漆、染料、涂料	900-256-12
3			使用过程中产生的失效、变质、不合格、淘汰、伪劣的油墨、染料、颜料、油漆	900-299-12
4	含铬污泥	HW21 含铬废物	使用铬鞣剂进行铬鞣、复鞣工艺产生的废水处理污泥	193-001-21
5	含铬皮革废碎料	HW21 含铬废物	皮革切削工艺产生的含铬皮革废碎料	193-002-21
6	浸灰废碱	HW35 废碱	使用氢氧化钙、硫化钠进行浸灰产生的废碱液	193-003-35
7	涂料、染料及硫化钠等危险化学品包装物	HW49 其他废物	含有或沾染毒性、感染性危险废物的废弃包装物、容器	900-041-49

表 2.2-5 豁免管理的危险废物

危险废物	废物类别/代码	豁免环节	豁免条件	豁免内容
含铬皮革废碎料	HW21 含铬废物 /193-002-21	利用	用于生产皮件、再生革或静电植绒	利用过程不按危险废物管理

表 2.2-6 不同皮革加工生产工序的污泥产生量

过程	原污泥量（原水中的固体量）		总污泥量（含污水处理产生污泥）	
	生产每吨蓝湿革产生的干燥污泥/kg	每吨皮产生的含水污泥量（4%固体）/kg	生产每吨蓝湿革产生的干燥污泥/kg	每吨皮产生的含水污泥量（4%固体）/kg
脱毛及鞣制	80~120	2000~3000	100~150	2500~3800
植鞣脱毛	80~150	2000~4000	120~150	3000~4500
鞣后湿加工	30~40	800~1000	40~50	1000~1300

2.2.4 噪声

主要为机械撞击、摩擦、转动等运动引起的机械噪声以及气流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，以及污水处理系统中的鼓风机、挤水机、剖层机、削均机、真空干燥机、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 80 dB (A)。

3 清洁生产技术

3.1 清洁原辅材料

皮革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 3.1-1。

表 3.1-1 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，但废液中 COD 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、禁用染料以及未吸收的油脂、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	使用清洁的涂饰材料，如高吸收染色材料和固色材料、水

	料	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 清洁生产工艺

清洁生产的可行技术见表 3.2-1。

表 3.2-1 清洁生产可行技术

工序	可行技术	主要技术指标	技术适用性
原皮保藏	少盐原皮保藏技术	以杀菌剂粉末涂在皮革肉面后折叠堆置，可有效降低食盐的使用量，适用于短期保存	新建及已有企业
	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	
	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%	
	辐射法	利用离子发生器、紫外线或其它电子射线照射生皮使皮内酶失活并杀死细菌的方法代替盐的使用。设备投资较大，还需要灭菌包装或冷藏库	
浸水	毛皮浸水废液回用技术	毛皮生产浸水废液回用于浸酸，主浸水废水回用于预浸水工序，可减少食盐的用量	
去肉	浸灰前去肉	原皮经充分清洗、浸水后，进行机械去肉处理，节省浸灰时的用水和化学品消耗	
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	
	低硫脱毛技术	使用有机硫制剂、酶制剂等减小硫化物用量	
	脱毛浸灰液直接循环利用技术	脱毛浸灰液沉淀过滤后直接循环利用，可减少 50%~70% 硫化物污染，废水中的 BOD ₅ 、COD _{Cr} 也大大降低，浸灰废液回收率 50%~70%	
	浸灰废液全循环利用技术	悬浮物含量降低 51.2%，硫化钠回收率达到 99% 以上，COD _{Cr} 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	
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	
		采用循环闭合工艺，减少有机溶剂排放	
脱灰浸酸	无铵/低铵盐脱灰技术 浸酸废液循环利用	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	
		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	循环利用浸酸液以减少盐的污染及水的排放量，和铬鞣废	

工序	可行技术	主要技术指标	技术适用性
鞣制	回用	液全循环利用技术一起实现	
	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	
	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	
复鞣、加脂、染色	铬鞣废液直接循环利用技术	废铬液单独全部收集，滤去肉渣等粗大的固体后回用于浸酸工序，或回用于鞣制工序，渐少废铬液产生量	
	铬沉淀回收技术（铬鞣废液间接循环法）	铬吸收率从 70% 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	
	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%	
	白湿皮技术	铬粉用量可从灰皮重的 8% 降至 5%，但产品的市场需求少	
	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，可消除铬污染，但产品的市场需求少	
	金属无铬鞣制技术	使用铝、锆、钛等矿物鞣剂代替铬鞣，可完全消除铬污染，但产品的市场需求少	
	有机无铬鞣制技术	采用有机鞣剂进行鞣制，可完全消除铬污染，但产品的市场需求少	
	逆转鞣革技术	铬只存在于末端铬鞣废水中，从而大幅削减含铬废水的水量和铬浓度，降低处理难度和成本，但产品的市场需求较小	
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		
涂饰	有害化学原料替代技术及清洁工艺替代技术	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	
		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）	
湿操作工序	节水工艺技术	以闷水洗代替流水洗	
原皮保藏	少盐原皮保藏技术	改进设备，采用小液比工艺	
		工序合并工艺	
		工序切换过程的中水洗管工艺	
		过程废水回用技术	
		以杀菌剂粉末涂在皮革肉面后折叠堆置，可有效降低食盐的使用量，适用于短期保存	

3.2.1 原皮保藏和清洁工艺

(1) 少盐原皮保藏技术

少盐原皮保藏技术以杀菌剂粉末涂在皮革肉面后折叠堆置，杀菌剂由 25%EDTA 钠盐、40%NaCl、35%中粗锯木屑组成，皮张重量轻，易于码垛运输，室温下保存期约为 1~2.5 周。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。

(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) 低温处理技术

低温处理技术是常用冷藏法，保藏温度为 2℃~5℃，可以使原皮保存 5 天~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。

干冰法也是一种低温处理技术，与普通冰相比，保藏温度为-35℃，能迅速冷却整张皮，无回湿和普通冰融化流水的问题，且冷却均匀，至少可保存 48 h。每公斤皮约需 60 g 干冰处理，成本不高，皮革重量不增加，易于搬运；但该方法应注意避免 CO₂ 引起的窒息，同时也要考虑制冷条件和贮存时 CO₂ 高压的处理。

上述两类技术适用于屠宰场与皮革厂距离较近、原皮购销渠道固定、原皮能在短期内投入生产的生产企业。

(4) 转笼除盐技术

转笼除盐技术是盐腌皮浸水前在转笼（不锈钢转鼓）中转动，使皮张附着的工业盐脱落，回收的工业盐可以重新使用。该技术可以去除和回收盐腌皮上多余工业盐，节约盐的使用量，减少废水中盐的排放量。回收盐再利用前需进行处理，且原皮的品质可能会受影响。该技术适合以腌制方法保存的皮革。

（5）辐射法

辐射法是利用离子发生器、紫外线或其它电子射线照射生皮使皮内酶失活并杀死细菌的方法。经处理后的皮张在密封情况下，约可保存6个月。用该法处理保存的皮较之鲜皮在成革外观、抗张强度等无明显区别，且面积约比盐腌皮大3%。辐射法可避免盐的使用，整个处理过程在几小时内完成，缩短了处理时间，并能达到长期保存的目的。但是由于设备的特殊性，投资较大，同时还需要灭菌包装或冷藏库，故只适于规模较大的工厂使用。

3.2.2 脱毛浸灰工序清洁技术

（1）保毛脱毛技术

保毛脱毛技术，包括化学保毛脱毛、酶脱毛技术。

化学保毛脱毛是通过控制护毛剂和还原剂对毛的反应条件，用护毛剂（以石灰为主）保持毛干基本完整，而使还原剂（以硫化物为主）只破坏毛根的脱毛技术。该技术能有效减少废水中COD、BOD₅、悬浮物等的排放，降低后期污水处理成本，废毛可加工成蛋白填充剂回用。该技术适用于安装有循环过滤设备的企业。该方法硫化物用量少，但易护毛过度，造成脱毛不尽，难以除尽生皮上的表皮和色素。

酶脱毛是利用蛋白酶的催化水解作用破坏毛根与毛囊之间的连接，

使毛能在机械作用下从生皮上脱落的技术。该技术能得到形状完整、便于回收利用的毛，并且酶制剂本身无毒无害且可降解，但该脱毛方法仍然存在粒面损伤或成革松面的风险，不能确保成革质量安全。

（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）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，经沉淀、过滤，并调节浴液化学成分后，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，过程控制要求较严格。该技术适用于处理皮革生产中以硫化物为脱毛剂的脱毛浸灰废水。

（4）浸灰废液全循环利用技术

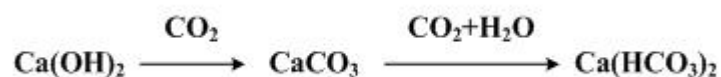
在密闭容器中，加入酸性材料使硫化物转化为硫化氢气体逸出，并用碱性材料吸收，重新用于保毛脱毛的浸灰阶段，同时回收废液中的蛋白质。将废液经沉淀、过滤，回用于预浸水工序，将回收的硫化钠回用于脱毛工序，回收的蛋白质制备成蛋白填料后回用于复鞣工序，使浸灰废液完全得到回收利用。该技术省去了反应釜中的搅拌装置，提高了硫化氢气体的回收率及容器的密封性能。硫化物回收利用率达到 99%以上，节水 30%以上。该技术适用于处理皮革生产中以硫化物为脱毛剂的脱毛浸灰废水。

3.2.3 无/低氨脱灰技术

脱灰是皮革生产过程中随浸灰工序之后进行的一个重要工序，其主要目的是除去动物皮中的灰分、调节浴液和裸皮的 pH 至中性、消除裸皮的肿胀状态及促进鞣剂的渗透和结合。

(1) CO₂ 脱灰技术

CO₂ 脱灰的基本反应原理如下式所示：



当溶液中的 pH 为 8.3 时，反应生成 CaCO₃，但继续通入 CO₂，水中 pH 低于 8.3（4.4~8.3）时，生成 Ca(HCO₃)₂，从而实现脱灰目的。该技术废液含氮量大幅降低，可使皮革加工废水中有机氮排放减少 20~30%、BOD₅ 降低 30~50%。该技术适用于新建及已有皮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 CO₂ 加压储罐，并对运行系统定期检查。运行成本与处理时间及 CO₂ 价格有关，可能会略高于传统铵盐脱灰。但皮革加工废水中氨氮和 COD_{Cr} 显著降低，减少废水治理费用。

(2) 使用有机酯/有机酸脱灰技术

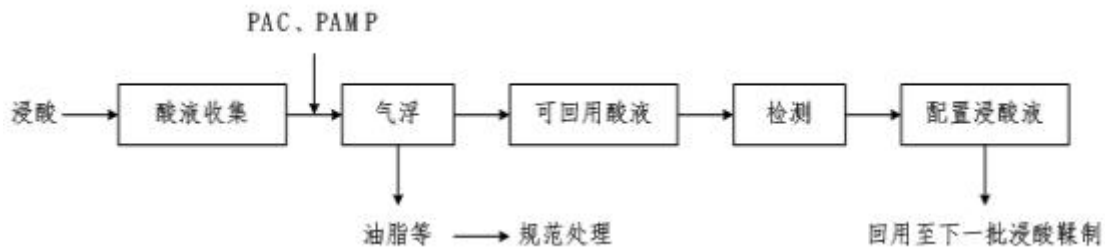
使用硼酸、乳酸镁、有机酯，以及有机酸如乳酸、甲酸、醋酸等，代替或代替部分铵盐用于脱灰工序。该技术能降低废水中铵盐的污染，但废液中 COD_{Cr} 和 BOD₅ 会增加。适用于新建及已有皮革企业裸皮的脱灰处理。

3.2.4 浸酸工序清洁技术

(1) 浸酸废液循环利用工艺

浸酸废液经收集、气浮、过滤处理，并经检测后适当调整，回用于下次浸酸过程。处理工艺流程见图 3.3-1。

该技术可大大节省盐的用量，同时减小酸的消耗。



图

3.2-1 浸酸废液循环利用工艺

(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“3.2.5 鞣制工艺”的“(2) 铬鞣废液直接循环利用技术”。

(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。

3.2.5 鞣制工艺

(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。采用高吸收铬鞣技术降低了铬粉用量至 3%，可节约 50% 的铬粉用量。该技术无需引入新的工艺及设备，

可将铬吸收率提高至 90%。结合助鞣剂，铬吸收率可达到 95%以上，降低了皮革中铬的洗脱率，从而大幅度降低了铬鞣废液中的含铬量，减少了废水中的铬排放。采用该工艺可降低铬粉用量，减少含铬废水和污泥产生。

(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。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，提高鞣液的蒙围功能等。鞣制液循环一段后，为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。

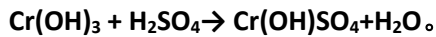
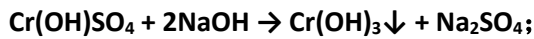
(3) 铬鞣废液间接循环法

常用有碱沉淀法、氧化法、离子交换法、膜渗透法等。

其中碱沉淀法应用最为广泛。碱沉淀法是加碱将铬鞣废液的 pH 调节至 8~9、形成氢氧化铬沉淀，回收后再溶于硫酸，即可得到碱式硫酸

铬，可重新用于铬鞣。

主要化学反应如下：



沉淀效果受 pH、温度、陈化时间等影响较大。一般而言，温度和 pH 升高对氢氧化铬的沉淀有利，但 pH 太高，氢氧化铬沉淀会形成可溶性铬酸盐，影响回收效果。

实际操作一般控制温度为 50~60℃，pH 为 8~9。该法可使铬的去除率达 99%以上，铬回收率在 95%以上。

(4) 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。工艺路线见图 3.2-2。

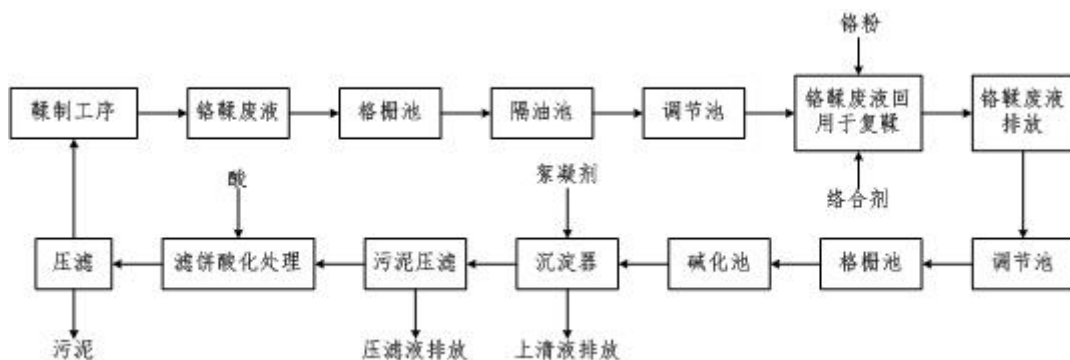


图 3.2-2 铬鞣废液全循环利用技术路线

铬鞣废液收集后，过滤除去 95%以上的固形物杂质；将废液加热到至少 30℃，并加入碱并调整 pH 为 8.0~9.5，并充分搅拌 30min；添加絮凝剂并混匀，静置二十分钟，使氢氧化铬沉降，且沉淀体积小于固液混合物总体积的 15%；得到固液混合物的上层 60%以上的清液，将剩余清

液和沉淀絮状物通过板框压滤机压干。滤饼(铬泥饼) 移入酸化池，加入硫酸溶液混合搅拌，再压入第二压滤机，滤液流入铬液池，根据皮革加工工艺的要求，调整铬液的性质后回用于鞣制工段。

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，基本可以解决铬盐污染问题。

(5) 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。

(6) 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。

(7) 金属无铬鞣制技术

该技术使用铝、锆、钛等矿物鞣剂代替铬鞣。该技术可完全消除铬污染，但单独使用金属无铬鞣制技术无法获得铬鞣革的品质，或多或少具有一些缺陷，如耐湿热稳定性差、耐水洗性差、不耐暴晒、易退鞣等。采用金属无铬鞣剂与有机物配合鞣制的皮革增厚明显，革身柔软、丰满、有发泡感，染色性能增强，而且耐水洗能力、耐热能力也明显增强。

(8) 有机无铬鞣制技术

有机无铬鞣制技术采用有机鞣剂进行鞣制，有机鞣剂指的是用有机合成的方法所制得的鞣剂，包括芳香族合成鞣剂、树脂鞣剂、醛鞣剂、油鞣剂等。有机鞣剂单独用于皮革主鞣时收缩温度不高、强度不够，无

法满足皮革加工要求，因此有机鞣剂多用于皮革复鞣，以提高成革手感。

(9) 逆转鞣革技术

逆转鞣革技术是以皮革加工过程的重组和耦合优化为核心，对以铬鞣为核心的一整套工艺技术进行调整。现代皮革工业严格按照“准备工序(去除非胶原成分)-铬鞣工序-染整工序”的工艺顺序，逆转鞣革技术构建了由“准备工序-无铬预鞣工序-染整工序-末端铬鞣工序”工艺顺序。其与传统铬鞣工艺的区别在于，无铬预鞣的实施能够彻底避免含铬鞣制废水和含铬削匀废革屑的产生(无铬预鞣革可以满足削匀操作要求，从而使废革屑不含铬)；末端铬鞣的实施可使成品革保持铬鞣革的优良综合性能，同时使得整个染整工序过程的废水完全不含铬，铬只存在于末端铬鞣废水中，从而大幅削减含铬废水的水量和铬浓度，使其处理难度和成本显著降低。传统铬鞣工艺与逆转铬鞣工艺的技术路线比较见图 3.2-3。

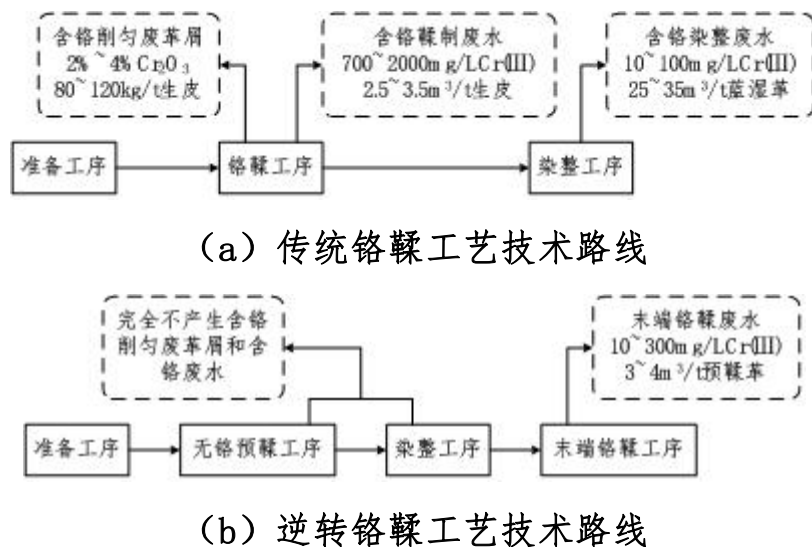


图 3.2-3 传统铬鞣工艺与逆转铬鞣工艺的技术路线

3.2.6 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。

3.2.7 节水工艺技术

(1) 闷水洗工艺

该技术将皮革加工工序中流水洗改为闷水洗或闷水、流水交替进行。该技术适用于新建及已有皮革加工企业。可节水约 25%~30%，而且对产品质量有益而无害。

(2) 采用新型设备节水

该技术通过对现有转鼓进行淘汰更新，采用新型节水设备，如超载转鼓、倾斜转鼓或星形分隔转鼓等。该技术可有效降低液比，节水可达 30%~50%；结合闷水洗，可节水 70%以上。

(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，此工序约可减少废液排出量 50%。

(4) 工序切换过程的中水洗管工艺

该技术利用废水深度处理后达到中水水质的尾水，对同浴中的鞣制工序切换到软化工序、复鞣工序切换到中和工序时共有的废水排放管道进行冲洗，洗除管道中残留的含铬废水，并将冲洗废水纳入含铬废水管理。该技术可进一步减少进入综合废水的铬量，提高水的循环利用率。

(5) 过程废水回用技术

该技术将皮革加工过程中湿操作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皮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。

3.3 先进装备及系统

3.3.1 机械自动喷淋包灰浆和推毛

传统羊皮生产工艺采用手工包灰和手工推毛，包灰浆难以回收，手工推毛不易推净，残留的羊毛加大了后续废水处理负担；采用机器自动喷淋包灰浆和机器推毛，对包灰浆全部回收利用，可降低硫化物和石灰投加量，降低工人劳动强度、改善工人作业环境，同时提高了自动化管理水平。

3.3.2 新型转鼓

转鼓是指离心机、气体流量计、造粒机、磨面机等设备中的转动部件，又称滚桶。皮革加工过程中对生皮进行翻转（如洗皮、浸酸、鞣制、染色）的回转圆筒。由齿轮带动转动时，鼓内的皮张受到不断的弯曲、伸展、摔捣、搅拌等机械作用，加快化学反应过程及改变革的物理性能。转鼓应用于大部分皮革加工过程中的湿加工工序及干态摔软、起绒等。在传统木质转鼓的基础上，采用不锈钢超载转鼓、Y型转鼓、星形转鼓等先进设备替代原有的普通木质转鼓，可以实现减少污染物排放、节约

用水、延长使用寿命等优点。新型超载转鼓主要工艺性能参数见表 3.3-1。

表 3.3-1 新型超载转鼓主要工艺性能参数

序号	规格 (mm)	装皮量 (t)	工作转速 (r/min)	温控范围 (°C)	电机功率 (kW)	总重量 (t)
1	Φ2500×2500	1.5	0~10	室温~70℃	15	4.5
2	Φ3000×3000	2.0	0~10	室温~70℃	22	5.5
3	Φ3500×3000	2.5	0~10	室温~70℃	22	7.0

3.3.3 自动调温供水系统

自动调温供水系统采用精确计量用水，杜绝了粗放式用水行为，减少了单位产品的用水量，可进一步节约生产用水。

3.3.4 电脑程控自动配料系统

智能超载转鼓装载量大，排水彻底，进一步减少复鞣、染色工序废水的产生，并提高产品质量及改善工人作业环境，降低了工人劳动强度，同时通过智能转鼓浴液循环可实现化料均匀吸收，确保了产品质量稳定，也提高了企业自动化管理水平。

4 污染防治技术

4.1 水污染防治技术

皮革加工工业可行的主要水污染防治技术见表 4.1-1。

表 4.1-1 可行的主要水污染防治技术

可行技术		主要技术指标	技术适用性
废水循环利用技术		各类废水处理后可循环利用，可节约用水 30%	各类废水
预处理技	含硫废水预处理技术	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	含硫废水预处理

可行技术		主要技术指标	技术适用性
术	脱脂废液预处理技术	一般进水油的质量浓度为 8~10 g/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; 回收后的油脂经深度加工转化为混合脂肪酸可用于制皂; 处理后废水应合并入综合废水进行后续处理	脱脂废液预处理
	含铬废水预处理技术	参见表 3.2-1 的“铬沉淀回收技术(铬鞣废液间接循环法)”	
生化处理	氧化沟工艺	COD 去除率大于 90%, BOD ₅ 去除率大于 95%, SS 去除率大于 95%, S ²⁻ 去除率大于 99%, 氨氮去除率大于 60%。出水应进行脱氮深度处理	新建皮革加工企业综合废水一般生化处理
	SBR 工艺	COD 去除率大于 95%, BOD ₅ 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	新建皮革加工企业综合废水处理
	A ² /O 及 A/O 活性污泥工艺	COD 去除率大于 95%, BOD ₅ 去除率大于 96%, SS 去除率大于 94%, 氨氮和总氮去除率大于 90%	新建皮革加工企业综合废水处理
	MBR 工艺	COD 去除率大于 90%, BOD ₅ 去除率大于 95%, SS 去除率大于 98%, 氨氮去除率大于 90%, 总氮去除率大于 80%	新建及已有皮革加工企业综合废水二级生化处理
深度处理技术	曝气生物滤池	COD 去除率大于 30%, BOD ₅ 去除率大于 20%, 氨氮去除率大于 90%	新建皮革加工企业废水深度脱氮处理
	生物强化脱氮滤池		
	膜处理技术	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	新建及已有皮革加工企业综合废水生化处理后的脱盐深度处理, 处理后膜滤过液可达到中水回用水质要求

4.1.1 废水的收集与分质分流分治

(1) 废水的收集

车间内应严格落实防腐、防渗、防混措施, 实施干湿区分离, 地面设置有效的坡度和废水收集渠收集废水, 鼓励采用不锈钢废水收集渠。

浸酸废液、浸灰废液应采取明管、明管套明沟收集, 并各自设置单独的废水收集池。废水收集管道应布设整齐, 并满足防腐、防渗漏、防堵塞的要求。

铬鞣、复鞣等工段产生的含铬废水须由专用含铬废水收集管道单独

收集，且转鼓与铬水专用管道应直接连接，转鼓四周应采取防止铬水混入其它废水沟槽的措施，严防混入综合废水。含铬废水的收集宜采用自动控制系统进行切换，避免出现人工操作失误。

(2) 废水分质分流分治

应根据生产工艺对皮革加工废水进行分质分流，皮革加工废水可分为铬鞣废水、浸酸废液、浸灰废液、染色废水、综合废水等。

初鞣、复鞣产生的含铬废水必须单独收集处理后，再与其他废水一并进行后续生化处理。

含硫废水、染色废水宜单独收集，采用物化或生化预处理后再进入综合调节池。

浸酸废液、脱灰废液宜单独收集，经处理后进行回用。

综合废水处理站应设置综合调节池，调节池有效停留时间不宜小于 12 h，并配备搅拌系统均化水质水量。

4.1.2 废水循环利用

鼓励实施工艺节水，鼓励盐腌皮的废水回用于浸酸，皮革生产中保毛脱毛浸灰废液回用；软化、浸酸废液工序内部循环使用；铬鞣、复鞣废液处理后工序内部循环使用或回用于浸酸；复鞣染色前脱脂工序的废水用于浸水和地面清洁；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；对多组分加脂废液工序内部循环使用。可节约用水约 30%。

4.1.3 预处理技术

(1) 含硫废水预处理技术

含硫废水预处理包括空气氧化法、催化氧化、化学法和酸化法等工

艺。目前，应用较广的含硫废水处理工艺为空气氧化法+化学沉淀法。

在皮革厂污水处理厂含硫废水调节池内铺设穿孔曝气管，通过鼓风机曝气，将废水中的硫部分氧化成二氧化硫或三氧化硫。再通过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 S^{2-} 起化学反应，并形成难溶解的沉淀物，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。

①工艺参数

将脱毛废液先用硫酸调节 pH 为 8.0~9.0，曝气反应，加入铁盐（硫酸铁或氯化铁），在 pH 大于 7.0 时，与 S^{2-} 起反应形成难溶解的固体硫化铁。沉淀后，上层清液进入污水处理系统，污泥则进入污泥浓缩干化系统。

②处理效率

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技术特点

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。适用于皮革企业灰碱脱毛废液预处理。

（2）脱脂废液预处理技术

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。

①工艺参数

加硫酸调 pH 至 3~4 进行破乳，通入蒸汽加盐搅拌，并在 40~60℃，静置 2~3 h，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 1~2.5 t。

②处理效率

一般进水油的质量浓度为 8~10 g/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

回收后的油脂经深度加工转化为混合脂肪酸可用于制皂；处理后废水应合并入综合废水进行后续处理。

④技术特点

该技术操作简单，处理效果较好。适用于皮革企业脱脂废液预处理及油脂回收。

(3) 含铬废水预处理技术

参见“3.2.5 鞣制工艺”中的“(3) 铬鞣废液间接循环法”。

4.1.4 生化处理技术

(1) 氧化沟工艺

氧化沟工艺是皮革加工废水处理的主要工艺之一，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，通过对沟内进行分区，可以实现缺氧/好氧状态，达到去除有机物和脱氮的目的。

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。

①工艺参数

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 2 mg/L, 缺氧段≤0.5 mg/L, 厌氧段≤0.2 mg/L。

②处理效率

COD 去除率大于 90%, 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%。出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收集后规范化处理。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技术特点

适用于新建皮革加工企业综合废水一般生化处理。

(2) 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, 其投资成本会相应的增加。

①工艺参数

BOD₅污泥负荷为 0.02~0.10 kg/(kg·d) (BOD₅/MLSS)，TN 负荷小于 0.05 kg/(kg·d) (TN/MLSS)，平均污泥浓度为 2000~5000 mg/L，需氧量为 1.5~2.5 kg/kg(O₂/BOD₅)，污泥产量为 0.50~0.75 kg/kg(MLSS/SS)。

②处理效率

COD 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收集后规范化处理。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技术特点

适用于新建皮革加工企业综合废水处理。

(3) A²/O 及 A/O 活性污泥工艺

A/O 工艺法称为缺氧-好氧生物法，A 段为缺氧段，O 段为好氧段。

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。

①工艺参数

i) A²/O 工艺（厌氧/缺氧/好氧工艺）

厌氧段：水力停留时间 12~24 h。缺氧/好氧工艺：水力停留时间 48~108 h，有机负荷≤0.08 kg/(kg·d) (BOD₅/MLSS)，TN 负荷小于 0.05

kg/(kg·d) (TN/MLSS)，内循环比 200%~500%，污泥回流比 50~100%。
污泥浓度 3500~5000 mg/L，污泥龄 ≥ 25 d。

ii) 两级 A/O 工艺

两级 A/O 工艺串联使用，即“第一级缺氧 (A₁池) / 第一级好氧 (O₁池) + 第二级缺氧 (A₂池) / 第二级好氧 (O₂池) / 第二级好氧 (DO 值: A₁池 0.3~0.5 mg/L, O₁池 2.0~3.0 mg/L, A₂池约 0.5 mg/L, O₂池 3.0~4.0 mg/L。第一、二级硝化液回流比: 200~250%。pH: 好氧池 6.5~8.5, 厌氧池 7.5~8.5。第一、二级污泥回流比 85%和 15%。

②处理效率

COD 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收集后规范化处理。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水处理产

适用于新建皮革加工企业综合废水生化处理。

(4) MBR 工艺

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。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。

①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 50 mg/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 <0.05 MPa。运行温度：15~35℃。MLSS：浸没式 MBR 好氧区（池）控制在 5000~20000 mg/L。反应池进水 pH：6~9，化学清洗频率：1~3 月/次。

②处理效率

COD 去除率大于 90%，BOD₅ 去除率大于 95%，SS 去除率大于 98%，氨氮去除率大于 90%，总氮去除率大于 80%。

③二次污染及防治

废水处理产生污泥需收集后规范化处理。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技术特点

适用于皮革加工企业综合废水二级生化处理。由于皮革加工过程中废水中含有大量的钙离子，对膜系统冲击较大，也制约了该工艺的大面积推广，在实际工程中尚需进行应用研究。

4.1.5 深度处理技术

（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。

①工艺参数

滤池表面水力负荷（滤速）： $3\sim 5\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ，氨氮负荷 $0.3\sim 0.6\text{ kgNH}_3\text{-N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ，反冲洗周期 $24\sim 48\text{ h}$ 。

②处理效率

COD 去除率大于 30%， BOD_5 去除率大于 20%，SS 去除率大于 80%，氨氮去除率大于 90%。

③技术特点

适用于新建皮革加工企业废水深度脱氮处理。

（2）生物强化脱氮滤池

生物流化床是一种生物滤池工艺，采用质轻、多孔的高分子材料作为载体，微生物可固定在载体上。该载体比表面积大，对微生物的吸附、截留能力强，持水后载体密度在 $0.9\sim 1.0\text{ g/cm}^3$ ，故在曝气池中呈悬浮态，在空气作用，呈流化态。生物流化床不需要布水系统和填料支撑层，不会堵塞，不需要反冲洗。

①工艺参数

池体高度为 $5\sim 6\text{ m}$ ，填料层高度 $2\sim 4\text{ m}$ ，氨氮负荷 $\leq 0.3\text{ kgNH}_3\text{-N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ，填料填充率 30%~60%。

②处理效率

COD 去除率大于 30%， BOD_5 去除率大于 20%，氨氮去除率大于 90%。

③技术特点

适用于新建皮革加工企业废水深度脱氮处理。

4.1.6 膜处理技术

膜处理技术是指在分子水平上，以压力差为动力使不同粒径分子的混合物通过半透膜从而实现选择性分离的一种用于处理或回收利用工业废水的方法。半透膜又称分离膜或滤膜，膜壁布满小孔，膜处理技术可根据半透膜的孔径大小分为：微滤（MF）、超滤（UF）、纳滤（NF）、反渗透（RO）等。过滤+超滤+反渗透技术适用于皮革加工企业处理后废水排放或回用前的除盐处理。

（1）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%、pH6~9、悬浮物≈0。

（2）技术特点

适用于皮革加工企业二级生化处理后综合废水的脱盐深度处理，处理后膜滤过液可达到中水回用水质要求。

皮革加工废水中的钙离子，对膜系统冲击较大，影响膜的使用寿命。

4.2 大气污染防治技术

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技术总结于表 4.2-1 中。

表 4.2-1 大气污染物尾端治理技术

可行技术	主要技术指标	技术适用性
低温等离子除臭技术	进气湿度小于 85%，温度小于 65℃，放电电压小于 3 kV，臭气停留时间 1.0~2.0 s，末端配置过量臭氧消除装置	恶臭气体（氨气、硫化氢等）处理
生物滤池除臭技术	反应温度 15~35℃，湿度 50%~65%，液体投配率 0.7~1.4 m ³ /(m ³ ·d)，臭气停留时间 30~90 s	
化学法除臭技术	填料高度 1.8~3.0 m，液气比 1.5~2.5，臭气停留时间 1.5~3 s	
除尘技术	见表 4.2-2。回收粉尘作为固废综合利用	有机粉尘处理
吸附技术	净化率 95%以上	气量大，浓度低的 VOCs 处理，需结合燃烧法、冷凝法等末端治理技术使用
燃烧治理技术	净化率 95%以上	气量大，浓度低，成分复杂的 VOCs 处理
冷凝治理技术	净化率 90%以上	气量大，浓度低，有回收价值的 VOCs 处理
生物技术	投资和运行费用较低，二次污染少	浓度低，气量大，成分复杂的 VOCs 处理，操作技术难度较大

4.2.1 除臭

(1) 低温等离子处理技术

采用离子除臭工艺前应对臭气进行过滤净化，宜控制进气湿度小于 85%，温度小于 65℃，放电电压小于 3 kV，离子产生量大于 1.0×10^6 个/cm³，臭氧质量浓度小于 0.2 mg/m³，臭气停留时间 1.0~2.0 s，末端配置过量臭氧消除装置。

(2) 生物滤池处理技术

采用生物滤池工艺时，填料孔隙率 40%~80%，填料有机质含量 25%~55%，填料厚度 1.0~1.5 m，反应温度 15~35℃，湿度 50%~65%，液体投配率 0.7~1.4 m³/(m³·d)，臭气停留时间 30~90 s。

(3) 化学法处理技术

采用化学洗涤工艺时，填料高度 1.8~3.0 m，液气比 1.5~2.5，臭气停留时间 1.5~3 s，宜采用次氯酸钠、高锰酸钾、双氧水、氢氧化钠等药

剂。化学吸收系统宜考虑 pH 的自控，尽可能做到吸收条件稳定，并确保系统的联锁控制；废气吸收废水严格按照分类收集，纳入污水站集中分类处理。

4.2.2 除尘技术

皮革加工企业常采用的除尘设备主要有机械式除尘器、湿式洗涤器和过滤式除尘器。常见除尘器的技术参数见表 4.2-2 所示。

表 4.2-2 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	布袋除尘器	< 5	90% ~ 99.9%	少

4.2.3 VOCs 治理技术

(1) 吸附技术

VOCs 治理技术该技术利用吸附剂（活性炭、活性碳纤维、分子筛等）吸附废气中的 VOCs 污染物，使之与废气分离，简称吸附技术，主要包括固定床吸附技术、移动床吸附技术、流化床吸附技术、旋转式吸附技术。吸附技术对流量高、挥发性有机物浓度低的废气的治理效果较好，具有高去除率、低能耗、低物耗的优点。

常用的吸附技术为固定床吸附技术和旋转式吸附技术。

① 固定床吸附技术

吸附过程中吸附剂床层处于静止状态，对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离，一般使用活性炭作为吸附剂。应根据污染物处理量、处理要求等定时再生或更换吸附剂以保证治理设施的去除效率。入口废气颗粒物浓度宜低于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ，温度宜低于 40°C ，相对湿度 (RH) 宜低于 80%。

该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。活性炭吸附材料通过解吸而循环利用,脱附的 VOCs 可通过冷凝技术进行回收或通过燃烧技术进行销毁。该技术适用于涂饰工艺有机废气的治理。

②旋转式吸附技术

吸附过程中废气与吸附剂床层呈相对旋转运动状态,对废气中的 VOCs 污染物进行吸附分离,一般包括转轮式、转筒(塔)式,常使用分子筛作为吸附剂,用于低浓度 VOCs 废气的预浓缩,脱附废气一般采用催化燃烧或蓄热燃烧技术进行治理。入口废气颗粒物浓度宜低于 $1\text{mg}/\text{m}^3$,温度宜低于 40°C ,相对湿度(RH)宜低于 80%。该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。该技术适用于工况相对连续稳定的涂饰工艺产生的无组织废气或混合废气收集后的预浓缩。

(2) 燃烧法 VOCs 治理技术

通过热力燃烧或催化燃烧的方式,使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,简称燃烧技术,主要包括蓄热燃烧技术(RTO)、催化燃烧技术(CO)、蓄热催化燃烧技术(RCO)。

①蓄热燃烧技术

该技术采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质,并利用蓄热体对燃烧产生的热量蓄积、利用。典型治理技术路线为“旋转式分子筛吸附浓缩+RTO”和“减风增浓+RTO”。印刷或涂布工艺产生的无组织废气收集后,宜采用吸附技术进行预浓缩,再经 RTO 治理。两室 RTO 的 VOCs 去除效率通常可达 90%以上,多室床式或旋转式 RTO 的 VOCs 去除效率通常可达 95%以上。非连续生产工况下或入口废气浓度水平波动较大时,采用该技术治理废气的能耗会增加。该技术

适用于涂饰工艺烘干废气的治理。中大型企业较适合采用该技术，通过余热回用可减少运行费用。

② 催化燃烧技术

在催化剂作用下，废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。典型治理技术路线为“活性炭吸附/旋转式分子筛吸附浓缩+CO”和“减风增浓+CO”。CO 的 VOCs 去除效率通常可达 95%以上。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 的相关要求。该技术适用于涂饰工艺废气的治理。

③ 蓄热催化燃烧技术

该技术是在催化剂作用下，废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质，并利用蓄热体对反应产生的热量蓄积、利用。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。RCO 的 VOCs 去除效率通常可达 95%以上。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 相关要求。与 CO 相比，RCO 的运行费用较低。该技术适用于涂饰工艺废气的治理。

(3) 冷凝法 VOCs 治理技术

该技术是将废气降温至 VOCs 露点以下，使 VOCs 凝结为液态，并与废气分离，简称冷凝技术。典型治理技术路线为“活性炭吸附+热氮气再生+冷凝回收”。该技术的 VOCs 去除效率通常可达 90%以上。采用该技术能够产生经济效益，溶剂使用量越大，经济效益越明显。该技术适用于涂饰工艺废气的治理。

(4) VOCs 生物治理技术

该技术是利用微生物的消化代谢，将 VOCs 转化为水、二氧化碳及无机盐等无害物质的治理技术。生物处理法适用于挥发性有机物浓度低的

废气的处理。该技术工艺设备结构相对简单，其投资费用一般比其他方法便宜 1/3 至 1/2、运行费用也相对低廉，可以有效减少二次污染产生量；但该技术对温度、湿度等反应条件要求较高，反应时间较长，处理效果稳定性受操作水平影响较大。该技术适用于涂饰及其烘干工艺废气的治理。

4.3 固废管理及污染防治技术

皮革加工可行工业固废防治技术总结于表 4.3-1 中。

表 4.3-1 皮革加工可行工业固废管理及污染防治技术

固体废物类别		污染防治可行技术		主要技术指标
一般工业废物	废毛、皮渣等固体废物的资源化利用	毛及皮革加工废料综合利用技术	蛋白填料制备技术	可减小铬污染，降废毛、皮渣等固体废物的资源化利用低废液中 COD _{Cr} 、氨氮的排放
	牛皮、猪皮、羊皮等带毛动物皮废料		无铬皮革固废生产再生胶原皮技术	无铬皮固废、染色后坏革的修皮废物、皮革制品裁剪余料及废旧皮革体废物的利用率为 95%
	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		皮革综合污泥皮革废物制备超微皮粉技术	带色皮革固废的利用率为 99%
	皮革综合污泥	皮革综合污泥处置技术	干化与焚烧	彻底消除其中的有机物和有害病原体，实现污泥 90% 以上的减量化
			水泥炉窑协同处置	将皮革污泥作为水泥原料
危险废物	含铬皮革废碎料（废物代码：193-002-21）	皮革加工废料综合利用技术	削匀革屑生产再生真皮纤维革技术	含铬皮固废的利用率为 99%，防止革屑中的重金属对环境造成危害
	含铬污泥（废物代码：193-001-21）	含铬污泥处置技术	铬回收技术	铬粉回收，滤液回用，滤渣应在属性鉴别后，按鉴别结果管理
			建材利用	掺烧制成彩色玻璃、墙砖、地砖、路基等
	浸灰废碱（废物代码：193-003-35）	脱毛浸灰液循环利用清洁生产技术	脱毛浸灰液直接循环利用技术	可减少 50%~70% 硫化物污染，浸灰废液回收率 50%~70%
浸灰废液全循环利用技术			悬浮物含量降低 51.2%，硫化钠回收率达到 99% 以上	

注：涂饰工艺产生的废物（废物代码：900-250-12、900-256-12、900-299-12）及涂料、染料及硫化钠等危险化学品包装物（废物代码：900-041-49）、含铬污泥（废物代码：193-001-21）、未豁免的含铬皮革废碎料（废物代码：193-002-21）和未完全循环利用的浸灰废碱（废物代码：193-003-35）应及时运至规范设置的危险废物贮存场所存放，严格按照 GB18597 等危险废物规范进行管理，并委托有资质单位进行处理处置。

4.3.1 毛及皮革废料综合利用技术

（1）蛋白填料制备技术

水解温度为 80℃，过氧化氢用量为牛毛质量的 50%，NaOH 用量为牛毛质量的 25%，时间 3h，该条件下，碱氧化法水解废牛毛的水解率最高，达到 99.88%，提取的角蛋白颜色较浅；丙烯酸改性角蛋白，改性温度为 80℃，蛋白与丙烯酸的质量比为 6:1，反应时间为 3h。

该技术可减小铬污染，降低废液中 COD_{Cr}、氨氮的排放。适用于废毛、皮渣等固体废物的资源化利用。

（2）利用无铬皮革固废生产再生胶原皮技术

取动物皮或其修边废物，经浸水和脱脂→脱毛浸灰→洗涤→脱灰软化→洗涤，切成小于 3×3cm 的碎块、再使用绞肉机绞碎。使用：水 300%、甲酸 2~4%，将 pH 调整为小于 3，进行酸膨胀，作用 0.5~2 h；在双辊开炼机上将皮压碎，再在打浆机中加入 5 倍水，在 1000 rpm 以上的转速下打浆 1~3min，解纤打浆得到皮纤维浆料；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；使用硫酸钠和氢氧化钠使滤液中的盐浓度达到 5%以上，pH 6.2~6.4，消除胶原纤维的膨胀状态并使纤维脱水，作用 30 min 以上；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；将成型的

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

使用该技术，无铬皮固体废物的利用率可达 95%，可有效对皮革不含铬固体废物进行资源化利用。该技术适用于牛皮、猪皮、羊皮等带毛动物皮废料的资源化利用，其中，动物皮可为全皮、头层皮、二层皮、三层皮。

(3) 利用削匀革屑生产再生真皮纤维革技术

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；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；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；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；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；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。

使用该技术，含铬皮固废的利用率可达 99%，充分利用了皮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。该技术适用于牛皮、猪皮、羊皮生产皮革过程中产生的所有含铬固体废物。

(4) 利用皮革废物制备超微皮粉技术

将废革屑切割成 10mm×10mm 以下的碎片，后以质量比 1: 1 放入

浸泡液浸泡并间歇搅拌 24h[浸泡液为乙醇（95%）：皮革脱脂剂：去离子水（v：v：v）=1：1：1 配制而成的混合溶液]，取出革屑放入 300℃ 烘箱干燥，按质量比 1：1 加入 w(分散剂)=1%的固化剂，搅拌 12h，干燥后进行强磁处理去铁，对处理后革屑进行粗粉碎，300 目筛网过筛，再将筛出粗皮粉进行精细粉碎，用 600 目筛网过筛得超细皮粉。

使用该技术，带色皮革固废的利用率可达 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。该技术适用于牛皮、猪皮、羊皮染色后坯革的修皮废物、皮革制品裁剪余料及废旧皮革。

4.3.2 含铬污泥处置技术

（1）含铬污泥的暂存要求

①根据“减量化、资源化、无害化”的原则，对固废进行分类收集、规范处置。含铬污泥应按照危险废物进行管理。

②危险废物贮存场所应遵循《危险废物贮存污染控制标准》的要求，须设雨棚、围墙或围堰，地面须作硬化防渗处理，设置能够将废水、废液纳入污水处理设施的废水导排管道或渠道。贮存场所外要设置危险废物警示标志，危险废物容器和包装物上要设置危险废物标签。

③含铬废水处理污泥经污泥浓缩池浓缩后，采用板框压滤机脱水，脱水后的污泥含水率不得高于 80%。建议采用高压隔膜压滤机脱水将污泥含水率降低至 60%以下，实现污泥减量。浓缩池上清液和压滤液要返回含铬污水处理系统重新处理。

（2）委托处置

含铬废水单独处理产生的铬泥、无法回收利用的切削产生的含铬皮革碎料，以及含溶剂的除油废物等，应严格执行危险废物相关管理制度。除含铬皮革碎料用于生产皮件、再生革或静电植绒的利用过程不按危险废物管理外，其余危险废物应当委托具有相应危险废物经营资质的单位处置，严格执行危险废物管理计划电子备案、跨省转移计划审批和转移电子联单制度。经鉴别不属于危险废物的含铬一般固体废物，也应建立台账，并将处置方式报当地生态环境部门备案。

(3) 铬回收技术

铬泥经计量后投入到蒸球内，加螯合剂、加水（或回用水）、搅拌、开蒸汽，待铬泥混合完全后泵入离心机分离。离心液主要是蛋白液，自流入地槽，加液碱调节 pH，经 PP 槽暂存后干燥，生成副产品蛋白填料，供皮革厂使用。离心渣主要为含铬渣，取出投入转鼓内，先加水（可用后道压滤机回用酸水）然后开动转鼓，再慢慢加入硫酸，控制好加入量，转动 30 分钟后，使铬渣完全溶解得到铬浆。停止转鼓，将转鼓内铬浆泵入 PP 槽中静置。静置后 PP 槽中铬浆先自流后加压到压滤机中，压滤机滤液（含铬液）用泵打入反应釜中，反应釜通过夹套加温到 95℃ 以上保持 2 小时。如铬液中蛋白含量较高，铬含量较低，可加入少量重铬酸钠对铬含量进行调节。再加入葡萄糖溶液还原过量的 Cr(VI)，用碱液调 pH 到合适值同时将铬液中的硫酸铬转化成碱式硫酸铬，经冷却后，泵入压滤机中，压滤机滤液进铬液成品槽中，待一定量后去喷雾干燥，干燥后即成品铬粉。

压滤机的滤渣投入反应釜中，加水（可用压滤机回用酸水）、搅拌，

缓慢加入硫酸，加温到约 95℃，保持 1 小时，然后冷却到约 45℃，泵入压滤机过滤。滤液含极少铬，可泵入转鼓中再生循环回用，滤渣应开展属性鉴别，并严格按照鉴别结论进行管理；若未开展鉴别，则按照危险废物进行管理。

4.3.3 皮革综合污泥处置技术

(1) 建材利用

将含铬污泥与硅、锌、镁等化合物混合，在一定的高温条件下一起焙烧，可制成彩色玻璃、墙砖、地砖、路基等，既可以除去有机物，又可以固定有害金属离子。但是其掺入量有限，一般污泥（干基）不能超过 10%，否则强度无法达到建筑要求。

皮革污泥建材利用将是短期内比较可行的途径。但也存在一些问题：①皮革污泥掺入量少，皮革污泥建材利用过程中，皮革污泥堆放产生的污染问题较严重；②利用工艺不成熟；③皮革污泥建材利用途径较少，建材产品单一。④当建材到了其使用年限时，低毒三价铬容易转化为高毒六价铬，造成二次污染。

(2) 干化与焚烧

皮革污泥焚烧干燥时常用的最终处置方法，可彻底消除其中大量有害的有机物和病原体（如细菌、病毒、寄生虫卵），实现污泥 90%以上的减量化。但该技术建设投资、运行成本高，每吨污泥的焚烧费用约 150 元。同时皮革污泥中成分复杂，对设备要求较高，在使用过程中设备腐蚀较严重。

(3) 水泥炉窑协同处置

皮革污泥含有大量的有机物，具有较高的热值，经检测不含有铬的皮革污泥可采用水泥炉窑协同处置，将皮革污泥作为水泥原料，可在一定程度上解决皮革污泥的处置问题。但在污泥处置过程中臭气处理仍需高度重视，否则容易造成空气污染。

4.4 噪声污染防治技术

皮革加工业噪声排放按《工业企业厂界环境噪声排放标准》（GB 12348-2008）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 4.4-1。

表 4.4-1 高噪声设备治理的处理技术

处理技术	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	15 dB(A)以上
消声	空压机	20 dB (A)以上
消声、减振	鼓风机	20 dB (A)以上

4.5 全过程最佳可行技术组合方案

全过程最佳可行技术组合方案见图 4.5-1。

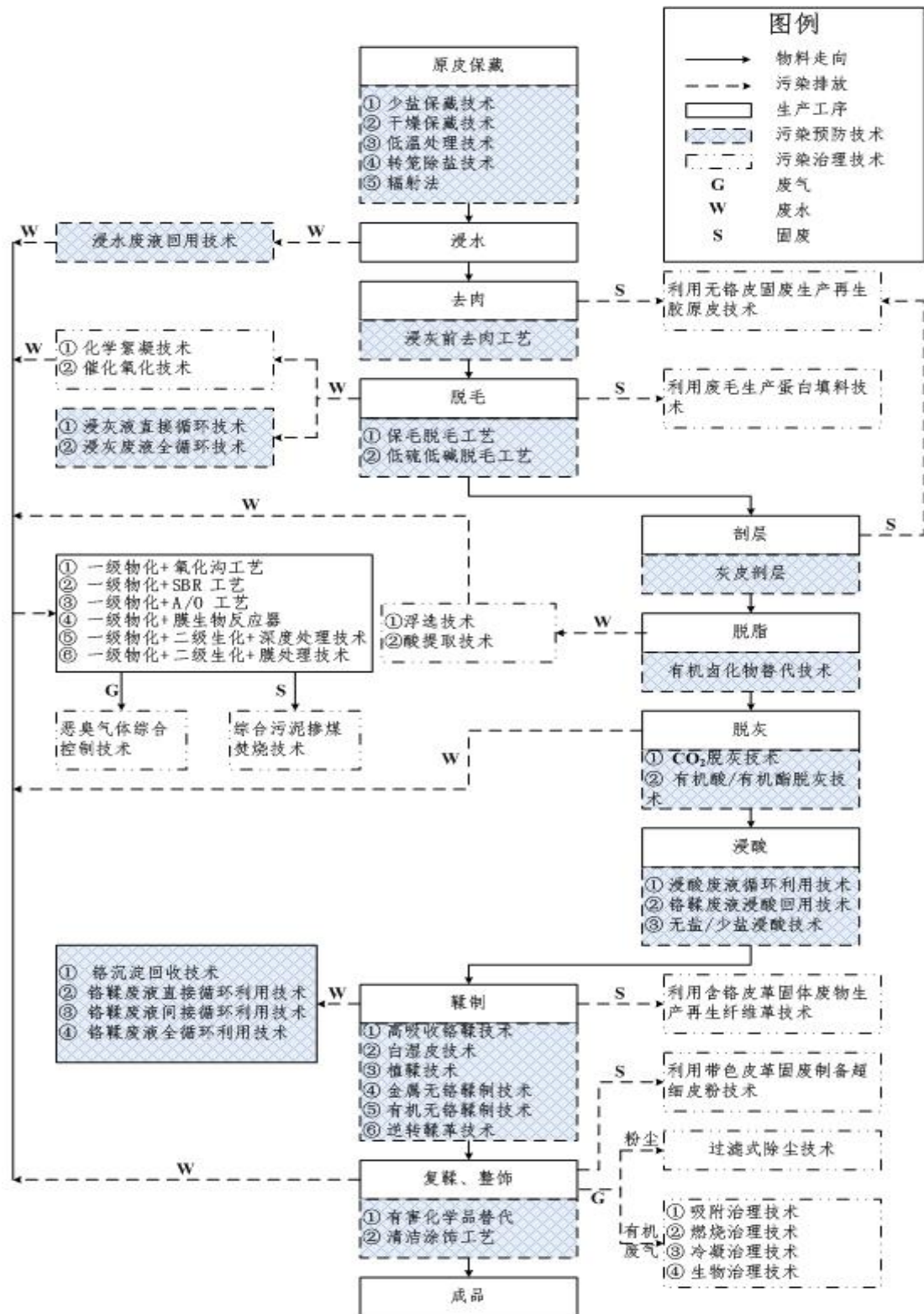


图 4.5-1 全过程最佳可行技术组合方案

5 内部环境管理

5.1 环保组织体系

(1) 皮革企业（园区）应按照要求建立健全环保管理组织体系、规章制度和台账系统（包括废水、废气、固废污染治理设施运行和管理台账）。

(2) 皮革企业（园区）设置专门的内部环保管理机构，应配备专职、专业人员负责日常环保管理，建立企业领导、环境管理部门、车间负责人和专职环保员组成的企业环境管理责任和日常运行体系。

(3) 企业环保人员应具备相应专业技能，积极参加生态环境部门组织的业务培训。

5.2 生产现场管理

(1) 应配备专职、专业人员负责日常三级用能、用水计量和环保管理。生产线或车间安装用水、电、蒸汽等计量装置。

(2) 生产现场环境清洁、整洁、管理有序，危险品有明显标识，生产过程中无跑冒漏现象。

(3) 车间内实施干湿区分离，湿区废水单独收集。

(4) 生产车间地面采取防渗、防漏和防腐措施，厂区道路经过硬化处理。

(5) 厂区实行雨污分流，有雨水管网及污水管网图纸，并报环保部门备案，设置初期雨水收集池，有效容积应为 15~30 min 初期雨量的容积。

(6) 车间及厂区污水收集和排放系统等各类污水管线设置清晰，按照不同种类废水涂色及标识。

5.3 企业自行监测

企业应按《国家重点监控企业自行监测及信息公开办法（试行）》（环发〔2013〕81号）、《企业事业单位环境信息公开办法》（环境保护部令第31号）、《排污许可管理办法（试行）》（环境保护部令第48号）、《排污许可证申请与核发技术规范制革及毛皮加工工业—制革工业》（HJ 859.1-2017）、《排污单位自行监测技术指南总则》（HJ 819-2017）、《排污单位自行监测技术指南制革及毛皮加工工业》（HJ 946-2018）以及生态环境部门的要求制定企业自行监测方案，按要求定期开展污染物监测，并向社会公开监测结果。

5.4 环保台账

（1）相关档案齐全，每日的废水、废气处理设施运行、加药、电耗及维修记录、污染物监测台账规范完备。

（2）建立工业危险废物管理台账，如实记录危险废物贮存、利用处置相关情况；制定危险废物管理计划并报县级以上环保部门备案；进行危险废物申报登记，如实申报危险废物种类、产生量、流向、贮存、处置等有关资料。

（3）危险废物应当委托具有相应危险废物经营资质的单位利用处置，严格执行危险废物转移计划审批和转移电子联单制度。

5.5 环境应急管理

（1）皮革企业（园区）应按要求编制环境风险应急预案并进行备案，预案具备可操作性，并按要求及时更新完善，建立应急组织体系，按照预案要求配备相应的应急物资与设备，每半年进行1次环境事故应急演练。

(2) 皮革企业（园区）应设置应急事故水池，并按含铬和非含铬事故废水分隔收集，其容积应能容纳最大废水产生量时 2 h 以上的废水量，并做好防渗漏处理，确保环境安全。

(3) 危险化学品使用、贮存等，应符合《化学危险物品安全管理条例》等安全生产法律法规和标准要求，危险化学品应实行专库储存，库房、生产作业场所必须符合安全生产条件，并具有防台风、洪水、火灾等自然灾害功能。

(4) 危险化学品贮罐周围建有围堰，围堰高度满足应急要求。

(5) 加强生产车间与污水处理站管理部门之间的沟通，建立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。

(6) 对进出废水系统的 COD、总铬、六价铬、氨氮、总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。对进入生化系统的皮革加工废水中硫化物、硫酸盐、铬、中性盐等水质指标进行监测，降低其对生化系统的抑制作用。

5.6 信息化建设

(1) 完善软硬件设施。鼓励企业在重点产废、贮存环节、污染源总排口等关键部位安装污染源在线监测、视频监控等设备，实时采集产污、治污及排污环节数据，并与省生态云固体废物环境监管平台互联互通，及时处理预警信息。

(2) 应用省生态云固体废物环境监管平台，按要求开展危险废物台账申报、管理计划申报、备案、转移电子联单、在线监测数据上传等工

作。

6 环境监管

(1) 皮革园区应设立专门的环保管理机构，统一负责园区环保日常监管。

(2) 皮革企业（园区）的污水排放口、雨水排放口均应纳入常规监测范围。

(3) 皮革企业（园区）应建设标准化、规范化排污口，安装废水在线监测设备，并与环保部门联网。有条件的皮革园区、企业应安装铬污染物在线监测设备。

(4) 皮革企业（园区）应制定场地土壤与地下水监测方案，定期开展土壤与地下水环境质量监测，并向社会公开监测结果。

(5) 生态环境部门要加强企业环保信息管理，建立完善的企业项目审批、环保设施建设、竣工验收、日常检查、监测结果等档案系统。定期开展皮革企业及园区环境监测、现场执法，坚决查处环境违法行为。

(6) 加快推进重点皮革企业、园区的监管平台建设，实现企业在线监测、生产能耗、污染治理设施、运行工况等数据实时传输，加强集成数据应用和分析，完善企业电子档案，提升信息化管理水平。

(7) 皮革企业搬迁后原厂区应开展场地风险评估，存在风险的应依据风险程度和土地用途进行土壤修复，并落实修复责任主体和资金。

7 指南应用中的注意事项

(1) 加强重要操作参数管理，制定操作规程，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) 废水管线和处理设施应进行防渗处理，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应进行收集并治理。

(9) 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。

(10) 实现清污分流、雨污分流、分质分流、分流分治，以节省污水治理费用。

(11) 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；在原料库安装废气收集系统，集中收集室内排放的废气，处理达标后排放。

(12) 建立封闭式牛皮边角贮存仓库，及时清运车间的边角料，在皮革加工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。

(13) 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。

(14) 各类固体废物应及时运至规范设置的临时堆场存放，危险废物应严格按照 GB18597 等危险废物规范进行管理。

(15) 建议对综合废水污泥进行属性鉴别，根据鉴别出的属性分别按危废或一般工业固废规范管理，但在未鉴别前建议按危废进行管理。

(16) 涉及有毒有害物质的生产区、原材料及固体废物的堆存区、储放区和转运区等，应设置围堰，地面防渗处理。

(17) 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。

(18) 属于一般工业固体废物的废弃包装物和生活垃圾分类收集后可交由环卫部门负责处理。

(19) 固体废物不得露天堆放，各类皮革污泥、皮革屑、废毛、肉渣和废油的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。

(20) 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。

(21) 企业及园区应按照要求两年一次开展清洁生产审核。

附录 1

峰安皮业股份有限公司清洁生产 技术典型案例

皮革生产的水污染物成分复杂、环境危害大，清洁生产技术是解决皮革及毛皮加工业污染，提高得革率，推进皮革行业可持续健康发展的重要途径。峰安皮业股份有限公司在这方面采取了一系列措施，取得了一定成效，如采用冷冻保藏牛原皮、低硫脱毛保毛、无/低胺盐脱灰、低盐浸酸、无铬小液比高吸收铬鞣制、无铬/少铬复鞣，水溶性涂饰材料应用，脱灰废水、含铬废水、综合废水循环回用、含铬含硫废水分流分治等。

(1) 冷冻保藏工艺。目前常用的保藏方法是盐腌法，会产生大量的中性盐及 Cl^- 污染，综合废水难以生化处理。冷冻保藏法可消除盐污染，同时可提高得革率 1%~5%。该企业已建设冷藏库，配备了离子发生器、紫外线，用于保藏原皮和蓝皮，同时减少恶臭气体的产生量。

(2) 低硫脱毛保毛工艺。传统的灰碱脱毛工艺是在转鼓中投加硫化钠、硫化氢钠等，具有原材料成本低、操作简便、质量稳定、使用范围广等优点，但硫化物污染负荷高，且采用的是毁毛、烂毛方式，因此废液中的 COD 高达几万至十几万毫克每升，占皮革加工污水 COD 的 50% 以上。保毛脱毛技术是近年皮革清洁生产研究和推广的重点技术。企业采用保毛脱毛技术，生产 1 吨皮可节省硫化钠 40%、石灰 50%，降低 COD 70%、 BOD_5 70%、悬浮物和总固体 70%、总氮 90% 以上，回收的毛还可

作为肥料或饲料等开发利用。

(3) 环保水浴脱毛方法。运用该方法的过程中需添加组合物，组合物包括皮坯、脱脂剂、保毛助剂、石灰、硫化钠、硫氢化钠和水。在脱毛前加入保毛助剂，脱毛时，毛不会溶解，以固体形态从根部断裂脱离，皮坯易清洗，可节省清洗时间，节约大量的水、电，且打捞出来的毛还可用作燃料或其他用途。该脱毛工艺较传统毁毛脱毛工艺，硫化物和石灰用量较少，所排的废水污染物 COD、硫化物大幅减少，降低了污水处理的难度和成本。且安装了含硫废水的处理和回收设备，回用水率稳定在 50%以上。

(4) 浸灰废液循环利用技术。将每次回收的废液过滤，从废液中分离出较大的固体物后，测定废液中组分的含量，在补加相关组分后用于下一批的脱毛。企业浸灰废液处理能力 250m³/d，循环利用率达到 50%，采用该技术可解节约硫化物 40%、石灰 50%、水 50%，降低 COD 40%，BOD₅ 50%、悬浮物 45%、毒性 70%。

(5) 无/低铵盐脱灰技术。铵盐具有中和反应温和、操作安全、使用方便、成本低廉等优点，被广泛使用于脱灰过程。但铵盐在脱灰时会产生大量氨气，危害环境安全，且大幅提高废水化学耗氧量和氨氮含量，污染大气和水体，同时污水处理厂难以处理铵盐。企业选用无铵盐脱灰液剂和软化酶，效果与铵盐脱灰基本相同，还能大幅减少工艺废水化学耗氧量和氨氮含量。

(6) 低盐浸酸技术。为了抑制浸酸及铬鞣过程中可能引起的膨胀，常规浸酸工艺通常加入约 10%的食盐，但易造成裸皮脱水，且造成大量的中性盐污染。为此，企业采用食盐加入量在 3%~5%的较成熟的少盐浸

酸清洁生产工艺。

(7) 无铬或小液比高吸收铬鞣制技术。目前，主流鞣制工艺是采用碱式硫酸铬鞣制，常规碱式铬鞣法铬的利用率约 70%，30%的三价铬随铬鞣废液排放，造成较大的环境污染，鞣制的铬污染通常约占铬污染总量 75%。目前企业部分产品采用无铬鞣制，部分产品采用小液比高吸收铬鞣制，铬的利用率提高到 90%以上，减少了铬对环境的污染。

(8) 废铬液循环利用。企业将铬液收集、沉淀、过滤后，回用于铬鞣。企业废铬液处理能力 $300\text{m}^3/\text{d}$ ，循环利用率达到 50%，减少了铬污染，节约了铬鞣剂。

(9) 无铬/少铬复鞣。在常规铬鞣法中，为了达到收缩温度和保障成革物理机械性能，通常使用过量的铬，会造成铬污染和资源浪费。企业部分产品采用无铬鞣剂进行无铬复鞣，部分产品采用单宁-铬结合鞣法，减少了铬污染，节约了铬鞣剂。

(10) 应用水溶性涂饰材料。企业广泛使用水基涂饰原料及无甲醛涂饰技术，禁止使用国际组织已颁布禁用的 20 种致癌芳香胺，在行业内作出一定的表率作用。

兴业皮革科技股份有限公司污染防治 技术典型案例

一、兴业皮革科技股份有限公司废水、废气污染防控技术

兴业皮革科技股份有限公司严格执行“五水分流，分流分治”的原则，对含铬废液和含硫废水分别由单独的设施单独处理进行回用；以传统“A/O 工艺注入高效微生物”去除氨氮，全面实现达标排放；采用膜处理技术进行废水深度处理，大幅度提高中水回用率。全面推进实行清洁生产技术，采用先进设备，采用环保性化工材料，从源头上降低污染物的产生量和排放量。公司已开展了三轮清洁生产审核工作，清洁生产水平不断提升，达到《制革行业清洁生产评价指标体系》的国内先进水平（II 级）。

（一）废水污染防控技术

1. 收集体系的“五水分流”

全厂区实行“五水分流”（含硫废水、含铬废水、综合废水、生活污水和雨水），“五水分流”的管网系统如图 1-1。

（1）含铬废水处理系统：原皮初鞣工序产生的含铬废水有初鞣废液、初鞣转鼓洗鼓废水，其中初鞣废液收集至高浓度含铬废液池中，初鞣转鼓洗鼓废水排入低浓度含铬废水池中。企业在厂区建设一套初鞣铬鞣废液循环利用设施，将初鞣工序产生的含铬废液和废水进行循环利用，回

收铬液中的铬鞣剂，上清液回用至浸酸工序。因此原皮初鞣工序产生的含铬废水全部循环使用，不外排。蓝湿皮加工车间从蓝湿皮回湿软化工序至复鞣后水洗工序产生的含铬废水，经含铬废水管道，最终纳入含铬废水调节池。

(2) 含硫废水处理系统：将浸灰转鼓产生的含硫废水收集至含硫废水循环收集池，循环使用，最终不可循环的含硫废水经过单独处理后纳入综合废水收集池。

(3) 综合废水处理系统：预处理工序、染色工序、整饰工序、车间的地面清洗产生废水，以及处理后的含铬废水、处理后的含硫废水统一纳入综合废水收集管网，汇至综合废水调节池。

(4) 生活污水系统：生活污水主要为生活、办公污水和食堂污水，食堂污水经过隔油池隔油沉渣初级处理后，由生活污水管网收集，经三级化粪池预处理后，排入市政污水管网，最终纳入污水处理厂。

(5) 雨水系统：雨水通过厂区的雨水管网收集直接排入市政雨水管网。

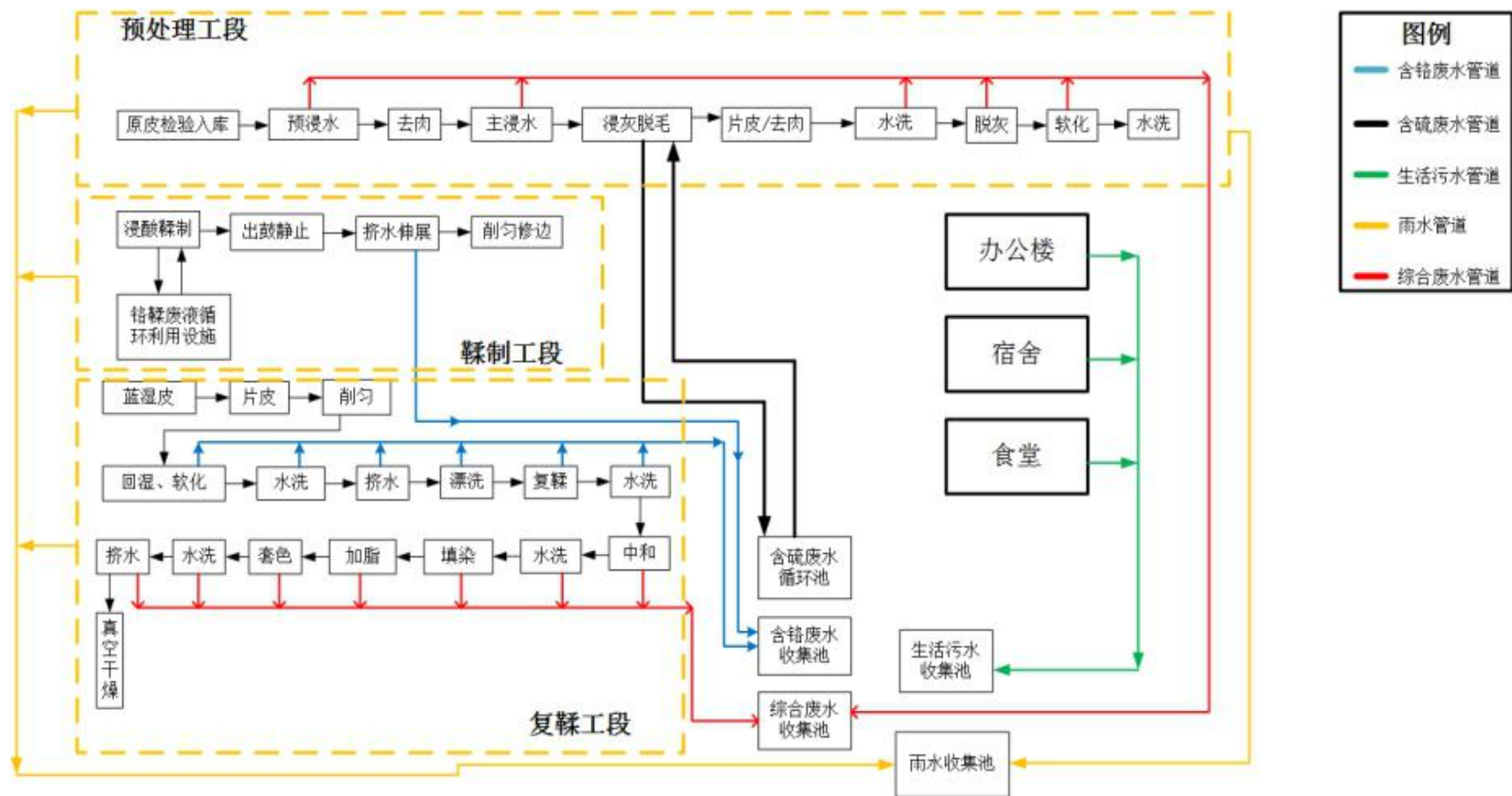


图 1-1 企业五水分流系统图

2. 废水处理的“分流分治”

企业“五水分流”后，其中含硫废水、含铬废水和综合废水在厂区内处理。根据废水特性，含硫废水、含铬废水均自行单独预处理后方并入综合废水做统一处理。

(1) 含硫废水预处理

生产中采用了浸灰废液循环利用技术，大幅减少含硫废水产生量。定期排出不可循环利用的含硫废水，由专用管道收集到含硫废水调节池，经含硫废水处理设施预处理后再排入综合污水处理站进一步处理。含硫废水处理工艺见图 1-2。

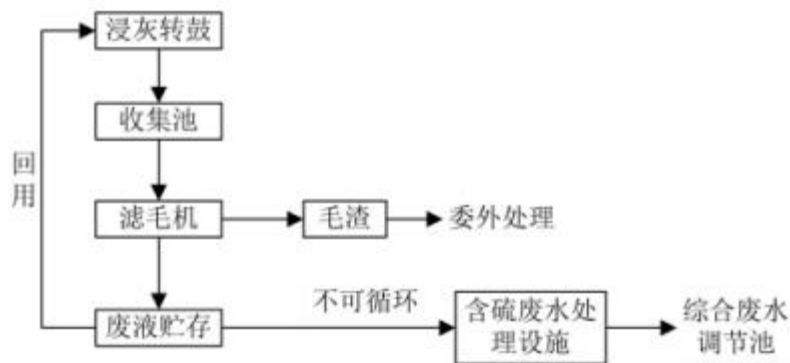


图 1-2 含硫废水处理工艺图

(2) 含铬废水预处理

生产过程排放的含铬废水，通过加石灰及硫酸亚铁沉淀除铬。沉淀后，在含铬废水预处理设施出水口的铬污染物达到《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》（GB30486-2013）中一类污染物排放标准限值，方可排入综合污水处理设施进一步处理。含铬废水处理工艺见图 1-3。

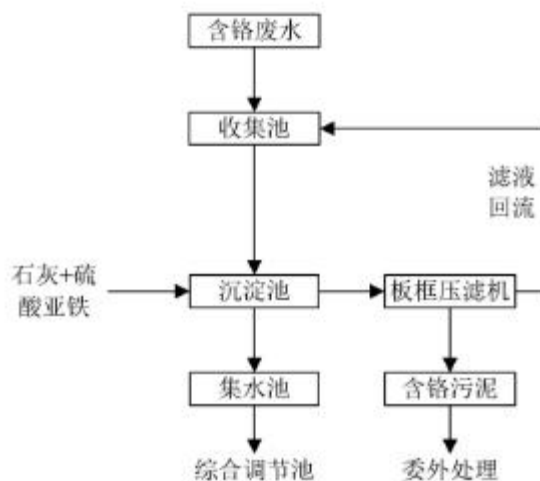


图 1-3 含铬废水处理工艺图

(3) “一级物化+二级生化+膜处理技术”的综合废水处理

A. “物化+A/O”处理技术

预处理后的含硫废水和含铬废水、以及综合废水统一汇入综合废水处理站。综合废水在处理站首道工序是格栅沉砂池，沉砂池将大部分固体颗粒去除后流入调节预曝池，加入 FeSO_4 、碱后由空气搅拌，进行充分调质、调量后由泵提升至混凝反应初沉池，混凝剂与助凝剂分别为石灰、PAM，经混凝、反应、沉淀，沉淀分离的上清液进入气浮池，气浮时加入 PAC、PAM，气浮出水通过集水井过度进入 A/O 生化系统进行厌（缺）氧/好氧处理，去除废水的 COD、氨氮及硫化物，经过 A/O 生化处理达标后的废水一部分通过后续膜处理技术的中水回用系统处理后回用于生产，其余的通过市政管网汇入污水处理厂。综合废水“物化+A/O”处理工艺见图 1-4。

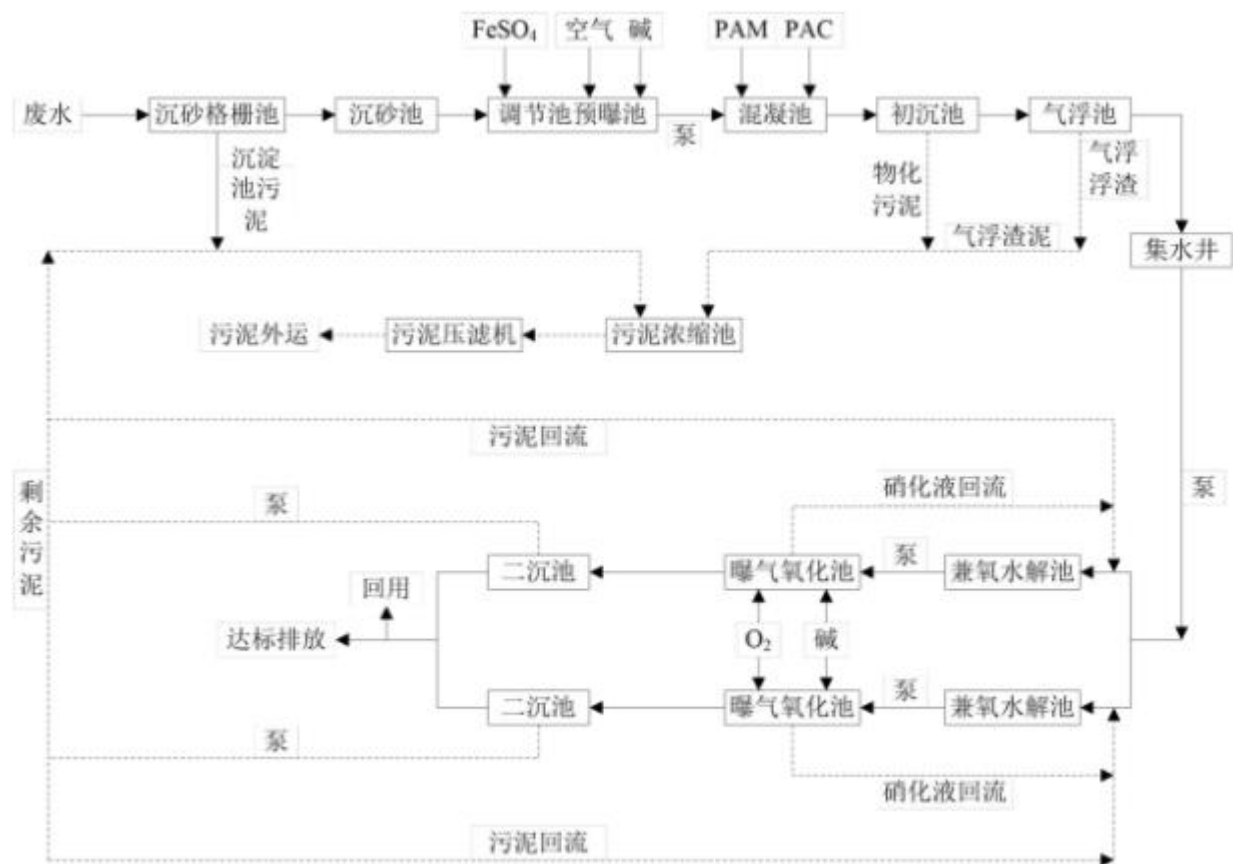


图 1-4 综合废水“物化+A/O”处理工艺

B.膜处理技术

生活处理后的综合废水，部分经膜处理技术再深度处理后，可实现中水回用。膜处理车间由砂滤、超滤、反渗透三个系统组成。

砂滤系统：A/O 处理后出水排至集水池，经砂滤处理后清水进入砂滤产水罐。砂滤器过滤组件采用不同粒径的鹅卵石、石英砂、无烟煤组合填料而成。

超滤系统：砂滤器产水通过离心泵加压（小于 3bar）作为超滤膜分离的驱动力，采用中间进水两端透析产水的方式，产水排至超滤产水池。超滤每半小时自动进行反洗和分散洗（投加次氯酸钠），反洗废水排至反洗废水池并流回 A/O 工艺再处理。

反渗透系统，简称 RO：超滤出水由高压泵打入 RO 系统，反渗透的清水排至中水回用水池，抽回车间生产使用，浓缩液流入反洗废水池排入 A/O 工艺再处理。RO 系统由 14 支玻璃钢支架组成，每支包含 6 组反渗透膜组件，反渗透的过滤精度为离子级。膜处理工艺流程见图 1-5。

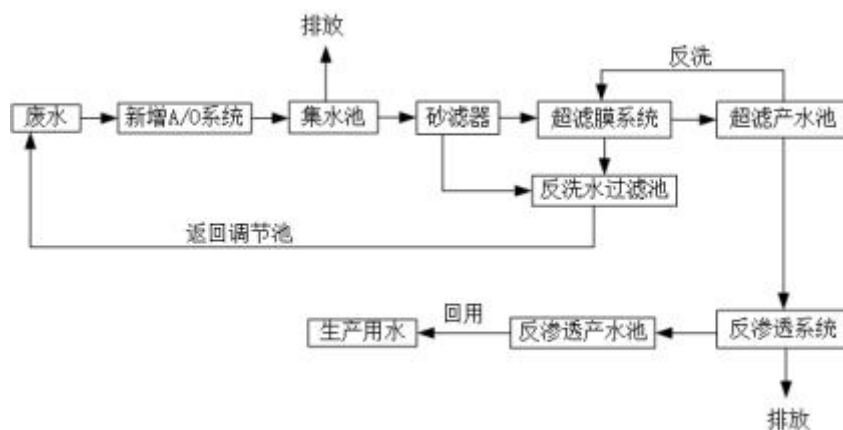


图 1-5 综合废水“物化+A/O”后膜处理工艺图

(4) 废水处理技术成效

企业各类废水处理设施废水处理量和出水效果分别如下：

含硫废水：约 $7 \times 10^4 \text{m}^3/\text{a}$ ，出水硫化物 0.770mg/L 。

含铬废水：约 $15 \times 10^4 \text{m}^3/\text{a}$ ，出水总铬 0.225mg/L 。

综合废水：约 $100 \times 10^4 \text{m}^3/\text{a}$ ，出水约 $64 \times 10^4 \text{m}^3/\text{a}$ ，总铬 0.129mg/L 。

膜技术：约 $66 \times 10^4 \text{m}^3/\text{a}$ ，产水约 $40 \times 10^4 \text{m}^3/\text{a}$ ，回收率 60%。

(二) 废气污染防治技术

臭气和涂饰 VOC 废气是皮革行业大气重点污染物。臭气主要源自污水处理站和原皮库，主要污染物有 NH_3 、 H_2S 、臭气等；VOC 废气主要源自皮涂饰过程，主要为苯、甲苯、二甲苯及非甲烷总烃等。

1. 恶臭气体污染防治

(1) 污水处理站的臭气防治

企业污水处理站产生臭气主要源自格栅井、调节池、污泥脱水间、初沉池、沉淀池、反应池等，采用“密封+引排”措施收集臭气，并输送至废气净化塔，经净化塔处理后通过 25 米高烟囱高空排放。污水处理站产生的臭气处理工艺流程见图 1-6。

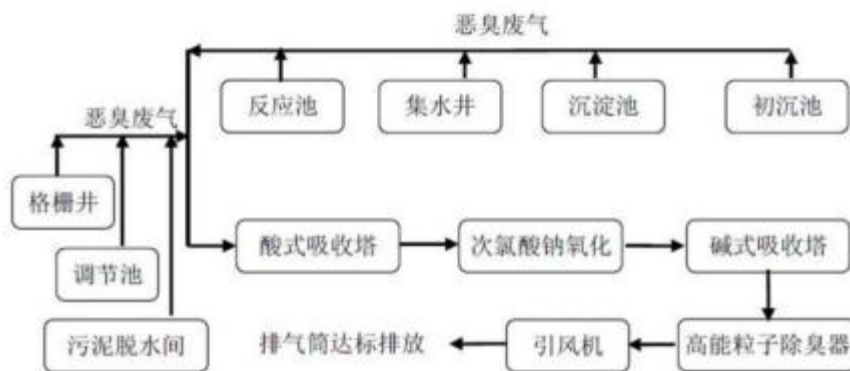


图 1-6 污水处理站臭气处理工艺流程图

经“酸式吸收+次氯酸钠氧化+碱式吸收”组合净化装置处理后， NH_3 的浓度为 0.33mg/m^3 ， H_2S 的浓度为 0.71mg/m^3 ，达到《恶臭污染物排放

标准》(GB14553-93)表2标准要求。

(2) 毛皮库的恶臭气体防治

毛皮库采用低温冷藏方式，库内空调系统可维持库内温度，且有助于减少产生的恶臭。在毛皮库房内装设臭氧发生器、紫外灯，利用臭氧的强氧化性和紫外线的催化加强作用，将恶臭气体氧化成无味气体；同时将毛皮库废气集中引进高效废气喷淋净化塔，经净化塔净化处理达标后，通过25米排气筒高空排放。毛皮库的恶臭气体处理工艺流程见图1-7。



图1-7 毛皮库的恶臭气体处理工艺流程

毛皮库臭气净化后， NH_3 浓度为 $0.32\text{mg}/\text{m}^3$ ， H_2S 浓度为 $0.90\text{mg}/\text{m}^3$ ，达到《恶臭污染物排放标准》(GB14553-93)表2标准要求。

2. 涂饰VOC废气污染防治

涂饰VOC废气主要是皮革后整理的涂饰（喷色、喷光）、烘干过程挥发产生的有机废气。首先在皮革整饰丙烯酸共聚体的工序中，采用水溶性喷涂材料，源头减少有机废气量；同时在封闭的喷涂操作台开展喷涂作业，产生的废气经集气罩负压收集引进喷淋柜喷淋处理，再通过20米的排气筒高空排放。

涂饰废气净化后，出口非甲烷总烃浓度为 $9.07\text{mg}/\text{m}^3$ ，满足《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)中表2标准限值要求。

二、漳州微水环保科技有限公司固体废物污染防控技术

福建微水环保科技有限公司漳浦固体废物处置中心，主要处置皮革园区产生的固体废物（包括含铬污泥、废皮屑和废油脂）。企业拥有两套含铬固废处置及资源化利用系统，处置能力为 100t/d（分别为 30t/d 和 70t/d），无害化建筑陶粒生产能力 221t/d；拥有废油脂处置及资源化利用车间 2 座，处理能力共 35t/d，成品动物油脂生产能力 14t/d。

（一）含铬固废处置及资源化利用

含铬固废主要有含铬污泥（HW21 含铬废物，193-001-21）、含铬皮革废碎料（HW21 含铬废物，193-002-21），企业将含铬污泥与含铬废皮屑混合后一起处理。

工艺流程分为原料预处理、陈化、造粒、烧制、筛分包装 5 个阶段，工艺流程见图 2-1。

（1）从外厂送过来的危险废物分类存放于危废仓库区。危废仓库区包涵铬泥类物料、飞灰粉末类物料，打散后的铬泥类物料和飞灰各自计量，加入危废搅拌机混合，再通过皮带送入搅拌机，同粘土、煤粉和辅料混合，混匀后送入陈化区陈化。

（2）仓库里的飞灰经吊机挂载，底部吨袋人工开口，将飞灰卸进飞灰仓。

（3）煤粉，粘土粉、其他辅料经过提升机送入各自的辅料仓，经过计量，再与混合好的危废进入搅拌机进行混合，混匀后，皮带输送至陈化库陈化。

（4）陈化库选用半桥式陈化库(陈化 5 天)，陈化布料在陈化区一侧上方，采用皮带机定点布料方式，出料机在另一侧，采用多斗取料机。

取出来的物料经地面上的皮带送入搅拌机加水搅拌，搅拌完后，送入造粒机造粒。

(5) 造粒机选用对辊造粒，造粒完进入溜筛筛分，不合格的返回双轴搅拌机混合，在重新造粒。合格的进入回转窑烘干和煅烧。

(6) 回转窑选用尾部扩大端的插节回转窑，尾部扩大，降低气体流速，增加物料停留时间，使烘干效果更好，烘干掉 10 个以上水分后进入大窑。

(7) 因场地限制，无法选用立式冷却塔，而选用卧式单筒冷却机，将 800 度以上的陶粒冷却至 100 度以下。

(8) 冷却完的陶粒经皮带廊道送至西边的厂区进行筛分包装。

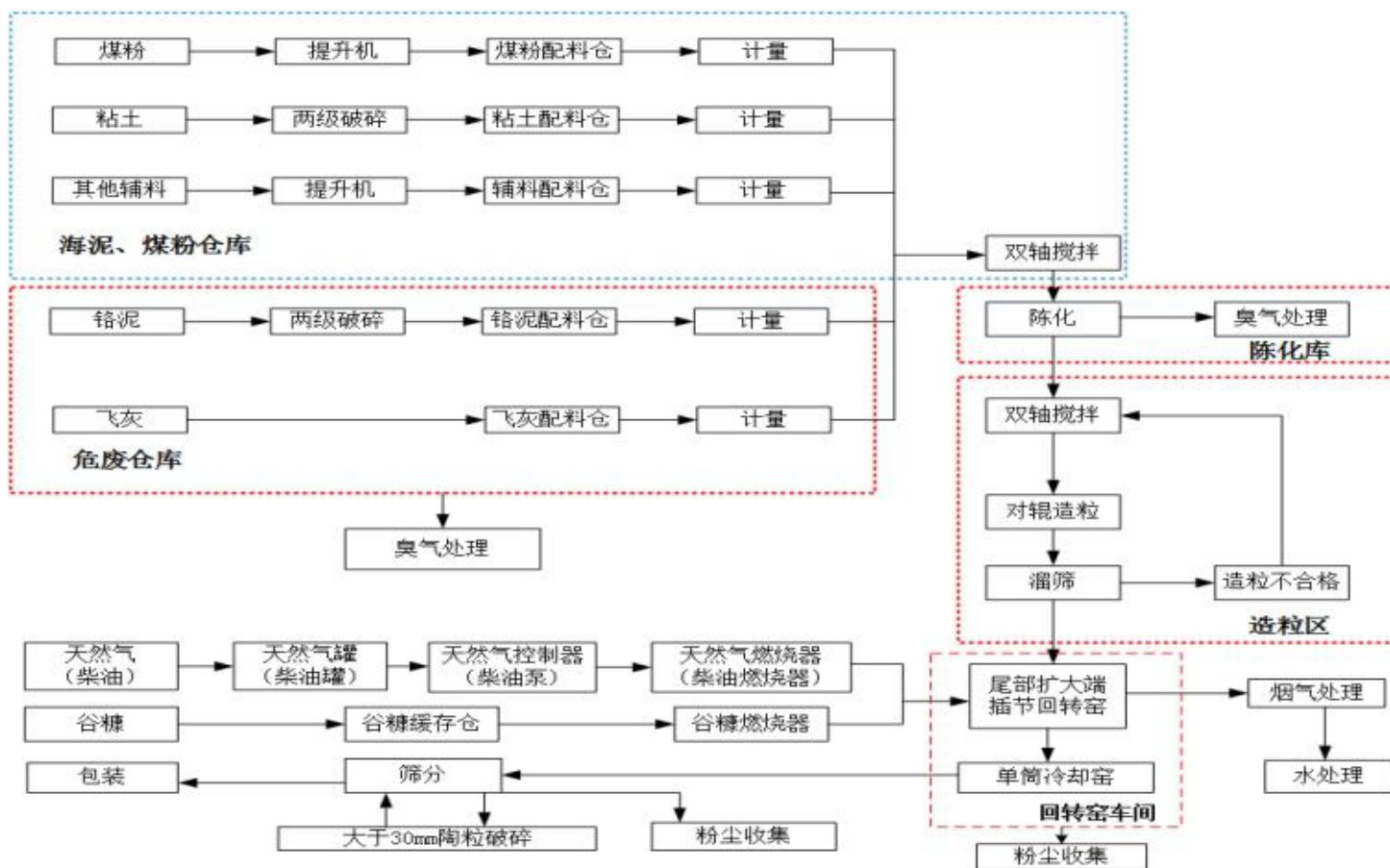


图 2-1 含铬污泥生产建筑陶粒工艺流程图

赤湖工业园区环保监控平台信息化 监管典型案例

漳浦赤湖工业园区位于漳浦县赤湖镇，包括皮革园和五金园。皮革园规划面积 2.41 km²，现状使用面积 1.4 km²，现有注册企业 64 家；五金园规划面积 1.11 km²，现有注册企业 30 家。工业园区内有污水处理厂、供热站、危险废物处置中心等环保配套设施。

工业园区通过建设数字化环境监测监控系统与视频监控系统，在全园区范围内建立一套稳定、可靠、扩展性好的环境保护数据传输网络，在监控中心建立一个中心管理系统，实现与各个监测子站的数据传输。使企业污染源监管由被动管理型向主动服务型转变，由粗放定性型向集约定量型转变，由单一封闭管理向多元开发管理转变，为管理者提供环境数字化管理平台。

一、实时监控园区各污染源。对园区内所有污染源数据进行采集，并实时归集传输到平台。在平台上，可对企业排污口情况进行查询，预览各企业排污监测数据，对在线监测的异常数据，可派发工单至企业负责人，对超标数据，以短信及微信方式推送企业负责人，确保异常现象能够快速反应、及时处理。

二、实现 24 小时视频实时监控。园区内各污染源企业在总排口，分排口及危废仓库等关键节点安装高清视频监控，实现现场情况远程调度，

查询各个企业排水情况及危废存储情况，及时掌握企业污染防治工作情况。

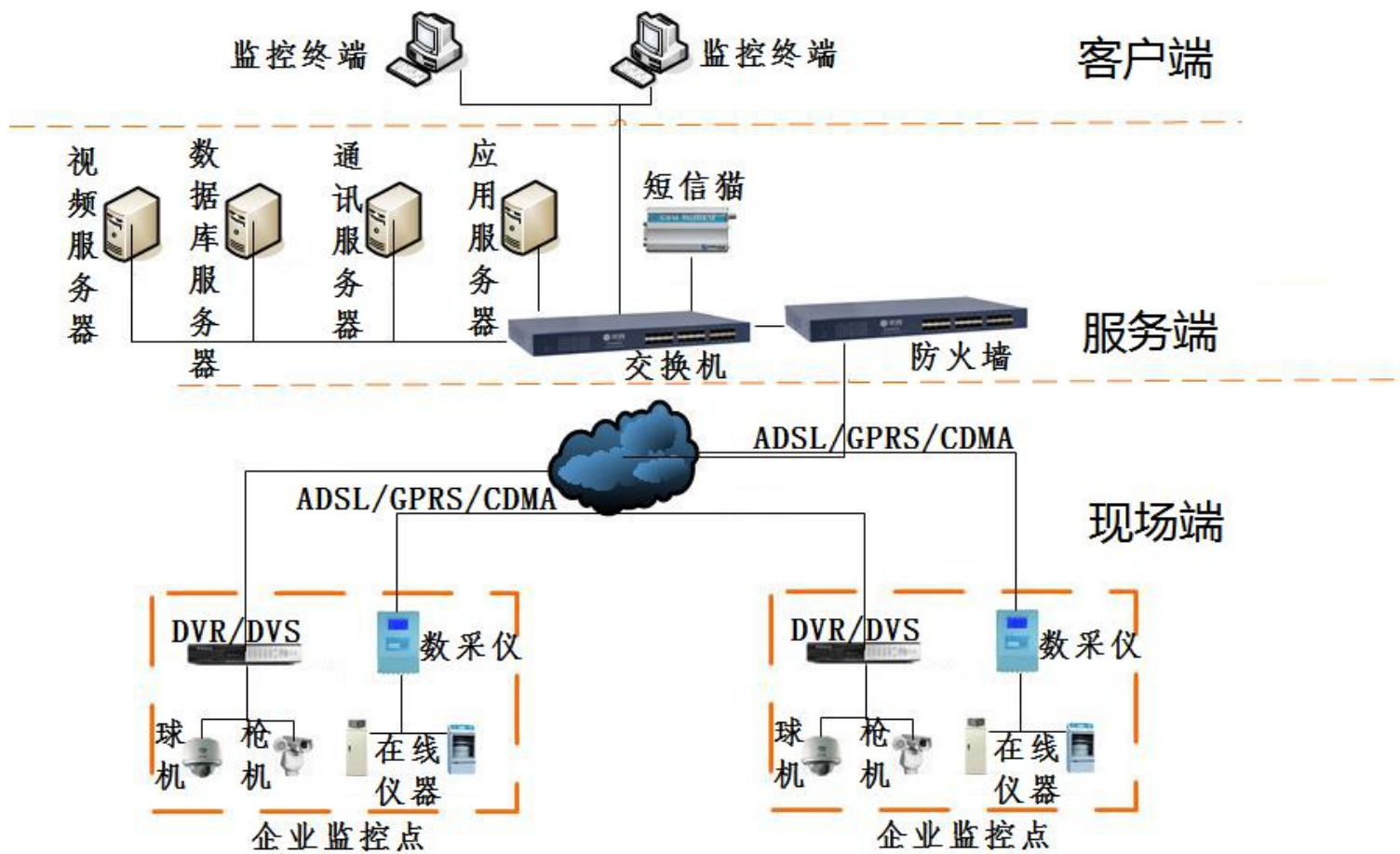


图 1 监控平台系统架构图



图 2 现场数据采集仪

