

附件三：

《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》

（二次征求意见稿）

编制说明

《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》编制组

二〇一一年四月

项目名称：制革及毛皮加工工业水污染物排放标准

项目统一编号：271

承担单位：中国皮革协会、中国轻工业清洁生产中心

编制组主要成员：陈占光、张淑华、黄彦杰、苏超英、齐俊平、孙晓峰、余陆沐、谢胜虎、刘红星

标准所技术管理负责人：周羽化、原霞

标准处项目负责人：胡林林

目 录

| | | |
|----------|-------------------------------|-----------|
| 1 | 项目背景 | 2 |
| 1.1 | 任务来源 | 2 |
| 1.2 | 工作过程 | 2 |
| 2 | 行业概况 | 2 |
| 2.1 | 行业在我国的发展概况 | 2 |
| 2.2 | 行业在其他国家和地区的发展概况..... | 6 |
| 3 | 标准制（修）订的必要性分析 | 8 |
| 3.1 | 国家及环保主管部门的相关要求..... | 8 |
| 3.2 | 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求..... | 8 |
| 3.3 | 行业发展带来的主要环境问题..... | 9 |
| 3.4 | 现行环保标准存在的主要问题..... | 10 |
| 4 | 行业产排污情况及污染控制技术分析 | 11 |
| 4.1 | 制革、毛皮生产工艺 | 11 |
| 4.2 | 制革及毛皮加工产污分析..... | 12 |
| 4.3 | 污染防治技术分析 | 16 |
| 5 | 标准主要技术内容 | 19 |
| 5.1 | 适用范围 | 19 |
| 5.2 | 结构框架 | 19 |
| 5.3 | 法律和政策依据 | 20 |
| 5.4 | 技术路线 | 20 |
| 5.5 | 编制原则 | 20 |
| 5.6 | 标准内容 | 20 |
| 5.7 | 污染物排放限值的确定及制订依据..... | 21 |
| 6 | 国内外相关标准研究 | 26 |
| 6.1 | 国内外相关标准 | 26 |
| 6.2 | 本标准限值与相关标准的比较..... | 27 |
| 7 | 对实施本标准的建议 | 29 |
| 7.1 | 清洁生产措施 | 29 |
| 7.2 | 污染治理措施 | 30 |
| 8 | 实施标准达标状况分析 | 32 |
| 9 | 环境经济效益分析 | 39 |
| 9.1 | 环境效益分析 | 39 |
| 9.2 | 经济损失分析 | 33 |

《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2005年4月6日，原国家环境保护总局下达了“关于下达2005年第二批国家环境标准制（修）订任务的通知”及其项目计划表（环办[2005]203号），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《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》，项目统一编号为271。

1.2 工作过程

(1) 2005年5月，成立标准编制组；

(2) 2005年6月-2006年6月，资料收集、国内外行业考察、调研，制革及毛皮加工污染因子的检测，同时编写开题报告；

(3) 2006年7月4日，原国家环境保护总局科技标准司在北京主持召开开题论证会，会议建议将标准名称改为《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》。

(4) 2008年2月，原国家环境保护总局科技标准司发布标准征求意见通知，向社会广泛征求意见；2008年3-4月，编制单位根据各界的意见对标准和标准编制说明进行修改，4月完成标准送审稿。

(5) 在标准报批过程中，主管部门提出将氯离子纳入标准要求，编制单位又进行了调研和监测，并召开相关专家会议进行讨论，2008年6月底确定氯离子的标准限值，并上报环保部科技标准司。

(6) 2010年2月，标准增加间接排放标准限值。

2 行业概况

2.1 行业在我国的发展概况

中国皮革行业是由制革、制鞋、皮具、皮革服装、毛皮及制品五个主体行业，以及皮革科技、皮革化工、皮革机械、皮革五金、鞋用材料等配套行业组成的。经过20多年的快速发展，我国皮革行业已形成从生产、经营、科研，到人才培养的完整体系。中国已成为世界主要皮革、毛皮及其制品生产地区之一。据统计，2009年全部国有企业及年销售收入500万元以上的非国有的制革、皮鞋、革皮服装、皮箱、皮包、其他皮革制品和毛皮及制品加工企业（以下称为皮革、毛皮及制品加工企业）有8086家，其中制革和毛皮加工企业1333家，占16.5%。企业工业总产值6033亿元；进出口总值448亿美元，其中出口金额402.3亿美元，进口金额45.7亿美元，在国际市场中举足轻重。同时它又是与“三农”关联度高、吸纳劳动就业的富民优势行业，主体行业一定规模以上企业直接从业人员达500多万人，全行业连同配套行业就业人员达1100余万人，每年提供新的就业岗位达四、五十万个，为促进我国城乡就业，构建和谐社会做出了很大的贡献。

目前，皮革产业面临着诸多的困难和压力。但是，根据国内外资深专家的分析，今后相当长一段时间，仍是中国皮革产业发展的大好时机。中国发展皮革产业的诸多优势：丰富的原料皮资源，完善的产业链，巨大的加工能力，处于世界中档水平的加工技术及产品质量，拥有13亿人口的极具潜力的大市场，政治社会环境稳定，等等。这些都是周边或其他大洲

的国家很难在近二十年内达到的。因此，近年来，中国皮革行业正在努力克服各种困难，争取早日由皮革大国跨向皮革强国。

2.1.1 制革行业

据国家统计局数据，2009年我国规模以上（年销售收入500万元以上）制革企业819家，从业人数15.4万人左右，工业总产值1096亿元，占全国工业总产值的0.7%，同比增长13.5%，增速比上年同期增加0.7个百分点，产销售率为96.75%；轻革产量为6.9亿平方米，同比增长0.4%。在规模以上制革企业中，中小企业（国家大中型工业企业标准中规定，从业人员在2000人以上，销售额在30000万元以上，资产总额在40000万元以上的企业为大型企业；从业人员在300-2000人，销售额在3000-30000万元，资产总额在4000-40000万元的企业为中型企业；从业人员在300人以下、销售额在3000万元以下，资产总额在4000万元以下的企业为小型企业）占绝大多数，约占规模以上总企业数的99.6%，仅有约0.4%的企业为大型企业（从业人员在2000人以上，销售额在30000元以上，资产总额在40000元以上的企业为大型企业）。

改革开放以来，我国制革行业得到快速发展，1978年我国皮革产量为2659万张，2009年皮革产量为6.9亿平方米，约2亿张标准牛皮。1978至2009年各年鞣制皮革产量见表1。目前，中国已成为世界公认的皮革生产大国。

表1 1978~2009年鞣制皮革产量

| 时间 | 1978 | 1988 | 1998 | 2001 | 2002 | 2004 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 标准张/亿张 | 0.3 | 0.5 | 1.13 | 1.62 | | | | | | |
| 轻革面积/亿 m ² | | | | | 4.5 | 5.1 | 7.2 | 6.8 | 6.4 | 6.9 |

注：国家统计局 2001 年以前按标准张统计，从 2002 年开始按成品革面积（m²）来统计

皮革分轻革和重革，这两种皮革的不同之处主要是鞣制方法和用途，轻革一般指用铬鞣、铬植结合鞣或其他鞣制方法得到的鞋面、服装、包袋等质地较为柔软的皮革；重革一般指用植物鞣剂鞣制，质地较硬，用于制造鞋底、工业等特殊用途。我国以轻革为主，轻革产量约占皮革总产量的 90% 以上。

我国轻革产区日趋集中，以河北、浙江、广东、山东、福建等地为主。据 2009 年统计，河北省规模以上轻革企业产量占全国规模以上企业轻革总产量的 26.4%，浙江省占 22.2%，广东省占 13.9%，山东省占 8.1%，福建省占 6.7%，江苏省占 6.6%，以上六个地区的轻革产量占到全国轻革产量的 84% 左右。表 2 为 2009 年我国前 10 名地区的轻革产量情况。

表2 2009年十大轻革产区情况（规模以上企业产量）

| 序号 | 地区 | 产量/平方米 | 占总产量比例/% |
|----|----|----------|----------|
| 1 | 河北 | 18242.85 | 26.4 |
| 2 | 浙江 | 15331.17 | 22.2 |
| 3 | 广东 | 9625.10 | 13.9 |
| 4 | 山东 | 5582.24 | 8.1 |
| 5 | 福建 | 4650.37 | 6.7 |
| 6 | 江苏 | 4553.04 | 6.6 |
| 7 | 河南 | 3043.37 | 4.4 |
| 8 | 四川 | 2139.22 | 3.1 |
| 9 | 广西 | 1190.49 | 1.7 |

| | | | |
|-----------|----|----------|------|
| 10 | 湖南 | 1092.67 | 1.6 |
| 前十名合计 | | 65450.53 | 94.6 |
| 规模以上企业总产量 | | 69204.69 | |

2.1.2 毛皮加工行业

毛皮被人们誉为软黄金，毛皮业在我国历史悠久，经过数代人的共同努力，我国已经成为世界公认的毛皮生产大国。

据 2009 年统计，全国有规模以上（全部国有及年销售收入 500 万元以上非国有企业）毛皮及制品企业 514 家，从业人员 5.6 万多人，产品销售收入 378 亿元，同比增长 26.1%；毛皮及制品企业以民营、中小型企业为主，在规模以上毛皮及制品企业中，中小型企业（同上）占 99.4%，大型企业仅占 0.6%（同上）。

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。2009 年全国规模以上毛皮产量为 1994 万张（折羊毛皮），比 2003 年增加了 106%。2001~2009 年规模以上企业毛皮产量见表 3。

表 3 2001~2009 年我国规模以上企业毛皮产量

| 时间 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 毛皮（折羊毛皮）/万张 | 163 | 401 | 968 | -- | -- | -- | -- | -- | 1994 |

注：国家统计局 2004-2008 年在毛皮产量一项没有数据，从 2009 年开始重新统计毛皮产量

与我国制革行业相类似，我国毛皮行业也呈现集中生产的趋势，以河南、山东、河北、浙江、辽宁等地为主。据 2009 年统计数据，河南省规模以上毛皮鞣制及制品加工企业产值占全国规模以上毛皮企业总产值的 32.5%，山东省占 19.5%，河北省占 18.9%，浙江省占 9%，辽宁省占 5%，以上五个地区的轻革产量占到全国轻革产量的 85% 左右。

2.1.3 我国制革和毛皮加工工业在世界同行业的位置

皮革、毛皮及制品行业是一个劳动密集型的行业，生产和贸易格局始终遵循着从劳动力成本高的地区向成本低的地区转移的规律。二十世纪 60 年代，世界制革和制鞋中心在意大利，70 年代转移到日本和韩国，80 年代转移到中国台湾地区，90 年代转移到中国大陆，使中国成为备受世界关注的皮革加工及销售地区。

2008 联合国粮农组织 FAO 统计纲要显示，2006 年牛羊轻革全球总产量 21.09 亿平方米，发达国家占 26.51%，发展中国家占 73.49%。其中，我国牛羊轻革产量 3.44 亿平方米，占世界总产量的 20%，居世界第一位。猪轻革产量约 2 亿平方米，占世界猪皮总产量的 90% 左右。2006 年全球牛轻革、羊轻革产量分别如表 4、表 5 所示。1998 年~2006 年牛羊轻革全球产量年均增长 2.3%，发达国家年均下降 2.2%，其中欧盟年均下降 1.8%；发展中国家年均增长 5%，其中远东地区年均增长 7%，全球轻革产量变化情况见图 1。

从原料皮种类看，全球以牛皮为主，约占 55%，羊皮占 24%，猪皮占 11%；而我国有所不同，牛皮约占 50%，羊皮占 31%，猪皮占 18%。原料皮是畜牧养殖业的副产品，因此其数量受养殖业、肉产品和奶产品的影响很大，比如近年来我国猪皮由于猪的养殖量以及肉价的升高（皮随肉卖）等因素，已经由原来的 30% 多降为 20% 以下。从皮革功能来看，全球皮革以鞋面革为主，约占 53%，其次为家具革、服装革和汽车坐垫革；我国产品结构跟全球不一样，鞋面革的比重较低，为 35%，其次为服装革、家具革和手套革。全球和我国猪牛羊革所占份额及各类皮革所占份额见图 2-图 5。

2009 年我国成品革进口 18 万吨，21 亿美元；成品革出口 2.4 万吨，2.3 亿美元。据联合国统计网站发布的数据显示，2009 年中国成品革进出口总额为 23 亿美元，占世界成品革

总贸易额的 12%，居第 3 位。前两位分别是意大利和中国香港，进出口总额分别为 39 亿美元和 31 亿美元，分别占世界成品革总贸易额的 20%和 15%。

表 4 全球牛轻革产量（2006 年, 百万平方米）

| 国家 | 牛轻革产量 | 占全球总产量百分比 |
|-------|-------|-----------|
| 中国 | 210 | 16% |
| 意大利 | 163 | 13% |
| 巴西 | 149 | 11% |
| 韩国 | 100 | 8% |
| 印度 | 60 | 5% |
| 全球总产量 | 1304 | |

表 5 全球羊轻革产量（2006 年, 百万平方米）

| 国家 | 羊轻革产量 | 占全球总产量百分比 |
|-------|-------|-----------|
| 中国 | 134 | 31% |
| 印度 | 44 | 10% |
| 土耳其 | 42 | 10% |
| 意大利 | 27 | 6.0% |
| 西班牙 | 11 | 3.0% |
| 全球总产量 | 433 | |

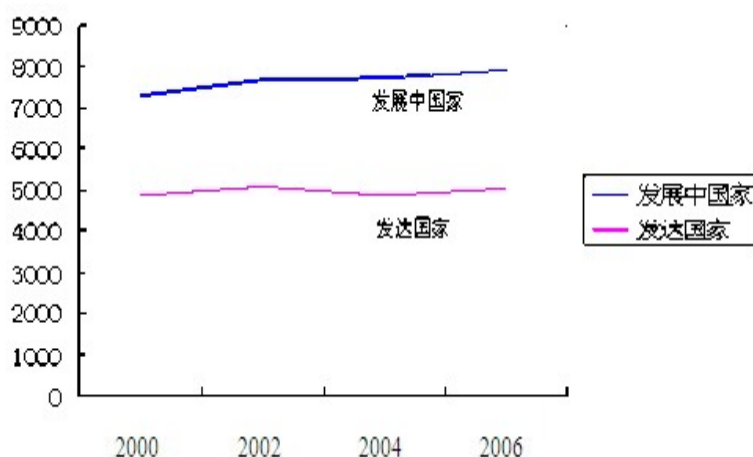


图 1 全球轻革产量变化情况

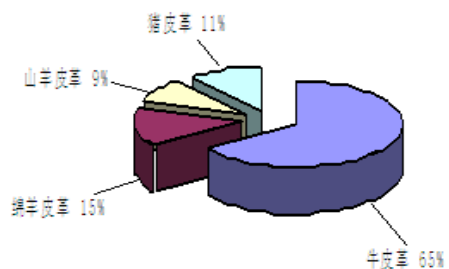


图 2 全球猪牛羊皮革比重图

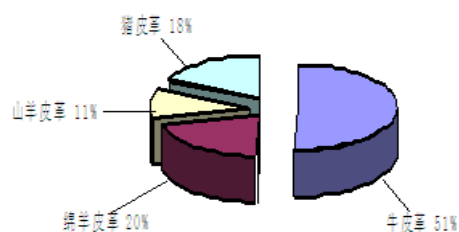


图 3 中国猪牛羊皮革比重图

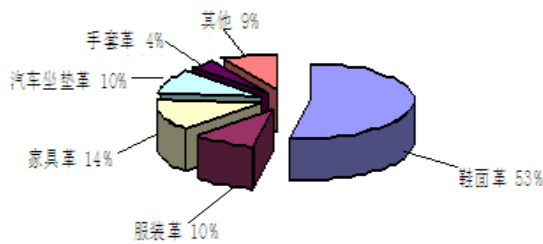


图 4 全球各类皮革比重图

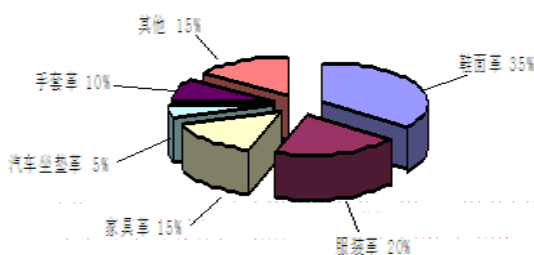


图 5 中国各类皮革比重图

2.2 行业在其他国家和地区的发展概况

2.2.1 国外制革及毛皮加工工业概况

上世纪八十年代以前，世界制革工业主要以欧洲为中心，随着劳动力等成本的增加，以及皮革市场的转移，制革业逐渐从欧盟向亚洲、南美洲乃至非洲转移，如中国、印度、巴基斯坦、东南亚、巴西、阿根廷等。但欧洲仍然是皮革重要产地，特别是意大利和西班牙等国家仍然是皮革强国。世界毛皮行业也几乎同时从欧洲向亚洲转移，目前，中国已经成为主要的毛皮生产基地。

欧洲地区皮革生产量占世界总生产量的 20%。在欧洲国家中，制革和毛皮加工厂多为中、小型，大部分企业的雇员人数不足 100 人。近年来，受劳动力成本和下游市场转移的影响，再加上金融危机的影响，欧洲制革及毛皮加工工业总体呈下降趋势。意大利都是欧洲制革、毛皮业的最重要的国家，其余依次有西班牙、法国、德国、英国等。意大利约有 1500 余家制革企业，制革集中生产的趋势明显，主要有托斯卡纳区（960 家企业），维琴察市（约 640 家企业），那不勒斯（350 家企业）及皮埃蒙特区（约 80 家企业）。西班牙有 250 余家制革厂，其中 60% 的制革厂位于加泰罗尼亚（邻近巴塞罗那），35% 分布在巴伦西亚、莫西亚和马德里。葡萄牙有 100 余家制革企业，约 85% 企业集中在里斯本和塔霍河谷地区，另外 15% 的企业在北部地区。在德国、希腊、法国和英国还有一定量的制革企业。

在亚洲，中国、越南、印度、巴基斯坦和泰国等重要皮革生产国有了更新、更大的发展。亚洲地区已经成为世界皮革制造中心，皮革生产量占世界总产量的 53%。

在南美洲，阿根廷、巴西和墨西哥为主要皮革生产国家，该地区原料皮资源较丰富，制革技术发展较快，已经与亚洲皮革生产国家形成竞争阵势。南美洲地区皮革生产量占世界总产量的 15%。

北美洲皮革行业主要集中在美国，美国是牛养殖大国，除了每年出口大量的生牛皮外，美国还有较大一部分牛皮在本国加工成蓝湿革出口。北美和中美地区的皮革生产量占世界总产量的 8%。

非洲地区拥有丰富的原材料资源，但皮革工业发展缓慢，是世界部分国家皮革业对外发展投资的最佳地域和必争之地。近年来，非洲的埃塞俄比亚、肯尼亚等的皮革工业正处于发展上升期，以后在国际皮革市场的比重将会逐渐增加。

2.2.2 国际制革和毛皮加工工业的相关环保问题

据欧洲皮革业的调查资料，在加工过程中，20%~25% 的生盐牛皮、12%~15% 的生盐绵羊皮和山羊皮转变成皮革；约 15% 的有机物在污水中被释放出来。在生产过程中，每吨原料皮约需加入 500kg 各类化学材料，产生约 600kg 固体废料，15~50m³ 废水，250kgCOD_{Cr} 和 100kgBOD₅。

制革和毛皮加工工业在铬鞣加工问题上的一个压力，主要源于三价铬和六价铬的毒性问题。在世界制革和毛皮加工工业中，约有 90% 以上的企业在制革和毛皮加工过程中使用三

价格盐。在欧洲，大多单独处理制革和毛皮加工铬鞣废液。铬鞣废液经过碱化沉淀形成氢氧化铬，作为污泥被埋掉，此时 99%的铬是不可溶的。这种相对不可溶解性能防止三价铬进入水流系统或在掩埋时渗出。铬污泥中少量可溶性三价铬在进入土壤后迅速溶解消失，转化成不可溶解的氢氧化物。对皮革业含铬废料处理及掩埋的现行资料检测表明，在填埋过程中没有三价铬转移或氧化的现象，也没有三价铬污染地下水的现象。

另一方面，替代铬鞣剂的化学材料也很有限，主要是因为三价铬的鞣性最好，鞣出的皮革和毛皮柔软、耐湿热性高，是一种最有效、最普遍使用的鞣剂，并且价格相对较低。同时三价铬容易处理，循环利用或沉淀技术成熟。其实在实际生产中，行业也非常注意对三价铬的单独处理。目前，一些皮革买家开始呼吁使用其他鞣剂，如戊二醛、铝和植物制革剂，但这些用剂的使用仍缺乏科学依据，同时也可能带来另外的污染。

2.2.3 国外制革和毛皮加工污染物处理

(1) 废水处理

在欧洲，大多数制革厂和毛皮加工厂先将生产污水进行预处理和生化处理后经水道排至大的污水处理厂进行综合处理，污水处理厂由市政部门经营或者由几家企业联合经营，欧洲的制革厂每年产生约 40 万吨污泥和几乎与污泥同量的含水量为 40%~80%的其他固体废弃物。

集中制革、统一治污的模式被越来越多的国家所接受，在印度、巴西等皮革发达国家也基本采用这种模式。

越来越多的工厂开始注重对生产过程中产生的三价铬进行循环利用。对不能利用的三价铬，以沉淀的形式进行回收。

从调研情况看，污水治理最好的地区是欧洲和美国，其次是巴西、中国以及东南亚国家，印度虽然集中治理但处理效果并不好，非洲国家由于经济欠发达，对污染治理的要求不高，很多制革企业对污水进行简单的处理后就直接排放。

对于污水治理排放要求，国外一般有间接排放（进入管网）要求和直接排放到自然水体的排放要求。大多数国家对 pH、硫化物、COD_{Cr}、BOD、总铬、油脂等指标有要求，部分国家对氨氮有要求。各国要求指标也不尽相同，比如间接排放标准中，各国对 COD 要求大都在 500-1000 mg/L，其中意大利、印度为 500mg/L，阿根廷为 700mg/L，土耳其为 800mg/L，西班牙为 1500-2500mg/L；直接排放标准中对 COD 的要求一般在 160-250 mg/L，如意大利为 160 mg/L，印度、德国、土耳其为 250mg/L。

(2) 污泥处理

一般来讲制革和毛皮加工厂在对污水进行预处理时，污泥含量约占污水的 5%~10%，而同时产生与污泥等量的其他固体废弃物。沉降污泥以大量含水的形态存在，其中的固体干物质含量约为 3%~5%。

以生化方法处理废水所产生的污泥比用物理方法处理废水所产生的污泥多 50%~100%。企业在处理污泥前，一般要对污泥进行脱水，脱水后的污泥其固体干物质的含量约为 20%~40%。

欧洲制革和毛皮加工厂的每年的污泥产量以干物质计约 30 万吨，相当于经过压滤机压滤的含水量为 75%的污泥 120 万吨，其中 80%以上均含有铬。以上污泥的统计量仅是欧洲制革厂污泥产量的一部分，因为很多欧洲的皮革厂将它们的水排入下水道，与城市综合污水一起处理。

欧洲国家对污泥的处理主要有焚烧和填埋两种方式。在欧洲，含铬污泥是允许被填埋的，由于氢氧化铬（Cr(OH)₃）的不溶性使它不会进入水系，也不会从填埋处渗透出来。在这方面 Rutland, F. H 等人做过很多实验，发表过一系列研究报道(JALCA, 1987, 82(8): 253~255; JALCA, 1989, 84 (9): 272~277; JALCA, 1991, 86 (10): 364~375)，实验结果表明含

三价铬的污泥在填埋后，没有铬的迁移和污染。

3 标准制（修）订的必要性分析

3.1 国家及环保主管部门的相关要求

《国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》中将资源节约环境保护成效显著列为今后五年经济社会发展的主要目标之一。具体要求有：单位国内生产总值能源消耗降低 16%，单位国内生产总值二氧化碳排放降低 17%。主要污染物排放总量显著减少，化学需氧量、二氧化硫排放分别减少 8%，氨氮、氮氧化物排放分别减少 10%。

3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

3.2.1 国家节能减排的要求

（1）《产业结构调整指导目录》

为了加快优化产业结构调整速度，促进产业升级，《产业结构调整指导目录（2007 年本）》中提出，限制年加工皮革 10 万张（折牛皮标张）以下的制革项目，淘汰年加工皮革 3 万张（折牛皮标张）以下的制革生产装置。其主要理由 3 万标张以下的制革企业不但不能保证企业污染的有效治理，而且还会造成原料皮资源浪费和市场价格混乱。制革企业污染治理的稳定运行与产量有关系，产量达到一定规模才能较好的保障污染治理的稳定运行。

《产业结构调整指导目录（2011 年本）》中规定，限制年加工生皮能力 20 万标张牛皮以下的生产线，以及年加工蓝湿皮能力 10 万标张牛皮以下的生产线。淘汰年加工生皮能力 5 万标张牛皮、年加工蓝湿皮能力 3 万标张牛皮以下的制革生产线。

（2）《制革、毛皮工业污染防治技术政策》

环保部于 2006 年 2 月发布《制革、毛皮工业污染防治技术政策》，对制革、毛皮企业生产全过程的污染防治、环境监督与管理等方面做了具体规定。鼓励采用清洁生产工艺，使用无污染、少污染原料，采用节水工艺，逐步淘汰严重污染环境的落后工艺；彻底取缔 3 万标张皮（折牛皮）以下的小型制革企业，推行集中制革、污染集中治理；建设和完善污水处理设施，引导开展固体废物的资源综合利用，力争使制革、毛皮工业环境污染问题得到较好解决。新（改、扩）建制革企业应采用二级生化法处理其工艺废水，采用成熟的清洁生产工艺进行制革生产；至 2010 年底之前，现有制革、毛皮废水应经过二级生化法处理，采用成熟的清洁生产技术和工艺；需制定发布更为严格的制革、毛皮工业污染物排放标准。至 2015 年底之前，力争在全行业中基本采用清洁生产技术和工艺，满足清洁生产的基本要求。

（3）《外商投资产业指导目录（2007 年修订）》

为适应国民经济发展和产业结构调整的需要，国家发展和改革委员会、商务部 2007 年 10 月发布《外商投资产业指导目录（2007 年修订）》，自 2007 年 12 月 1 日起施行。目录中明确提出对涉及皮革和毛皮清洁化技术加工、皮革后整饰新技术加工和高档皮革（沙发革、汽车坐垫革）的外商投资产业目录进行鼓励。

（4）《制革行业结构调整指导意见》

为全面贯彻落实《轻工业调整和振兴规划》，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》。指导意见提出，严格执行国家相关污染物排放标准，合理利用各类污水处理设施，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。到 2011 年，制革行业循环用水的企业数量达到 50%，与 2007 年相比，制革单位耗水量降低 10%，COD_{Cr} 排放降低 10%，水循环利用率提高 10%。

3.2.2 我国皮革行业“十二五”规划要求

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_{Cr} 排放减少 10%,氨氮排放减少 20%,实现固废无害化处理。

3.2.3 清洁生产及产业结构调整的要求

清洁化生产是解决我国制革及毛皮加工最有效的方法之一。国家也越来越重视清洁化工作,从 2003 年开始,先后出台了 HJ/T 127—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)》、HJ 560-2010《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。

3.3 行业发展带来的主要环境问题

制革、毛皮加工工业是轻工行业中污染比较大的工业。在我国经济发展初期,由于环境保护意识不足和经济等方面的原因,致使环境遭到了较严重的污染,我国一些制革集中地区,如河南、河北、浙江等省的某些制革集群生产地区曾因污染治理不规范而发生污染事故,是值得行业吸取的教训。所以,能否有效地解决制革及毛皮加工工业的污染问题,已成为关系到我国制革及毛皮加工工业能否继续生存、健康稳定发展的瓶颈。

中国制革和毛皮加工工业在经济上创造了历史上从未有过的辉煌,为中国的出口创汇、富民就业、构建和谐社会做出了巨大贡献,同时给中国带来的环境问题也是不容忽视的。我国制革及毛皮加工工业污染物具有自身行业特点,如果不治理,将会产生严重的污染后果。

(1) 排污量较大,污水成分复杂

皮革和毛皮种类繁多,根据其品种不同加工工艺也有很大差别。皮革加工大致分准备、鞣制和整饰三个工段,每个工段又包括很多工序,一般的皮革和毛皮加工有数十道甚至上百道工序。

制革和毛皮加工的前工序基本都是在水中进行的,因此耗水量较高。化工原料加到溶液中,原料皮不可能将化工原料吸收完全,而且有的化工原料吸收率很低,如制革生产中的浸灰脱毛工序,所使用的石灰、硫化钠和硫氢化钠的吸收率只有约 10%~30%,从转鼓中排出时硫化物浓度高达 5000mg/L, COD_{Cr} 达数万毫克每升。成品皮革和毛皮是由原料皮加工而来,原料皮的加工过程就是加工胶原蛋白和角蛋白的过程,加工过程中大量胶原和毛发被分解,以蛋白质的形式进入废液中,增加了废水中的污染负荷,特别是氨氮浓度很高。在制革过程中还使用了三价金属铬作为鞣剂,虽然可以回收,但如果回收技术不当会影响成品革的质量,因而利用率较低。

制革及毛皮加工工业污水成分复杂,污染物浓度高,含有石灰、染料、蛋白质、盐类、油脂、氨氮、硫化物、铬盐以及毛、皮渣、泥砂等对环境有害的物质。污染物主要有 COD_{Cr}、BOD₅、硫化物、氨氮、三价铬等。

此外,因为原料皮(牛皮、羊皮、猪皮)的不同,加工工艺的不同,成品皮革的不同(鞋面革、服装革、沙发革、箱包革等),也会造成废水水质相差特别大,这些都是制革废水比较难治理的原因。

2009 年环保年鉴统计数据表明,皮革、毛皮、羽毛(绒)及其制品业工业废水排放量 26112 万吨,占工业废水排放量的 1.2%; COD_{Cr} 排放 64265 吨,占工业废水 COD_{Cr} 排放量的 1.4%;氨氮排放 8297.4 吨,占工业废水氨氮排放量的 2.8%。经估算我国制革及毛皮加工行业产生废水 1.6 亿吨, COD_{Cr} 40.4 万吨,总铬 1280 吨,氨氮 1.6 万吨。经过治理后,排放废水约 1.38 亿吨, COD_{Cr} 约 3 万吨,氨氮 7500 吨。

2009 年制革和毛皮加工工业污染物排放情况见表 6。

表 6 2009 年制革及毛皮加工工业污染物排放情况

| 项目 | 本行业排 | 全国工业 | 皮革、毛皮、羽毛 | 本行业排 | 本行业排污比例(占) |
|----|------|------|----------|------|------------|
|----|------|------|----------|------|------------|

| | 污量（万吨） | 源排污总量（万吨） | （绒）及其制品业排污总量（万吨） | 污比例（占全国%） | 皮革、毛皮、羽毛（绒）及其制品业% |
|-------------------|--------|-----------|------------------|-----------|-------------------|
| 废水量 | 13800 | 2416511 | 26112 | 0.57 | 52.85 |
| COD _{cr} | 3.00 | 457.58 | 6.42 | 0.65 | 46.73 |
| 氨氮 | 0.75 | 29.69 | 0.83 | 2.53 | 90.36 |

（2）企业环保意识不一，企业污染治理情况参差不齐

我国制革、毛皮企业规模小，散布广。在制革行业发展初期，由于普遍环保意识不强，管理不严，生产水平较低，制革毛皮企业给环境带来很大的污染。

随着国家环保管理力度越来越大，以及制革毛皮加工技术不断的提高，行业环保意识逐步增强。1992年中国皮革工业协会在联合国工业发展组织的资助下，开展制革环保项目（1992~2000年），在国内制革厂研发了比较成熟的制革污水处理工艺，并在国内制革行业进行推广。通过这几年的发展，制革污水处理工艺和治理效果取得显著提高。

从调研情况看，国内骨干制革企业环保意识较强，都建有完善的污水治理系统，而分散的小制革企业和毛皮加工企业污染治理意识普遍差，由于成本问题，没有完善的污染治理措施或者污染治理能力不足。按照国家的有关规定，这些企业本来应该关闭，但由于地方出于发展经济的需要或监管不力，一些这样的企业还继续生产，不仅给环境造成了污染，而且还扰乱了我国皮革市场。

（3）行业清洁生产推广力度较低

清洁生产对末端污染治理有重要的促进作用。从目前实施清洁生产的实际情况看，尽管企业清洁生产意识普遍提高，也有一些企业在清洁生产技术应用方面做得很好，但由于受工艺技术改造投资、生产工艺稳定性和产品质量潜在影响等方面的原因，很多企业望而怯步。清洁生产的推广应用尽管在一些局部地区取得了一些成绩，但就整体情况看还远远不够，有的企业甚至在实施清洁化生产一段时间后放弃实施，恢复到了过去的管理和操作水平。

3.4 现行环保标准存在的难点

目前对制革、毛皮工业环境管理的主要依据是 GB8978-1996《污水综合排放标准》。制革毛皮加工行业污染物以废水为主，污染物有 COD_{Cr}、BOD₅、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，对行业特点考虑不全面，不利于行业的污染控制管理，主要表现在：

（1）控制指标不明确，不利于污染防治管理。对 COD_{Cr}、BOD₅、最高允许废水排放量等指标明确规定了皮革工业的适用控制值，但其他特征污染物参照“其他排污单位”或“一切排污单位”的标准值执行，因为不能明确制革或毛皮加工废水中是否含有这些污染物，因此在环境管理上很难操作。

（2）标准分级，造成企业不公平竞争。在 GB8978-1996 中，标准分为三级，如 1997 年 12 月 31 日之前建成的企业 SS 排放标准中的一级标准为 70mg/L，而二级标准却为 200mg/L，相差近 3 倍；1997 年 12 月 31 日之前建成的企业 COD_{Cr} 排放标准中的一级标准为 100mg/L，二级标准为 300mg/L，三级标准为 1000mg/L，相差 3~10 倍。上述标准分级，不仅造成企业的不公平竞争，也不利于区域污染的总量控制。

（3）标准中未体现总氮等容易引发水体富营养化的污染物

制革在脱灰、软化过程中要用到无机铵盐（目前还没有可以全部替代无机铵盐的脱灰剂），同时制革是以加工胶原纤维——蛋白质为主要原料的过程，大量的皮胶原蛋白将被水解成为有机氨氮、硝酸氮和亚硝酸氮等含氮化合物进入水中。对于含氮污染物，GB8978-1996 中只对氨氮做了限制。而实际在水体中，亚硝酸氮和硝酸氮等含氮化合物也是引起水体富营养化的物质。

(4) 标准中对最高允许排水量的规定不合理。我们国家上世纪六七十年代以前，牛、羊原料皮保存以干法保存为主，随着我们国家畜牧业的发展，物流水平和加工能力的提高，原料皮的保藏以湿法保藏为主，但是目前执行的标准中，牛、羊原料皮的最高允许排水量仍以干皮用水计，无法满足目前原皮吨耗水量的管理。

4 行业产排污情况及污染控制技术分析

4.1 制革及毛皮加工工艺

制革、毛皮产品众多，不同产品其生产工艺也不一样，下面就制革和毛皮加工工业中的一些典型工艺进行分析。

4.1.1 制革工艺

典型工艺：

(1) 牛皮轻革的加工工艺基本工序

组批—称重—浸水—碱脱毛、浸灰—去肉(或剖层)—脱灰—软化—浸酸—鞣制—静置—剖层—削匀—复鞣—水洗—中和—填充—染色加脂—挤水—干燥—振软—封底—干燥—振软—喷中层—干燥—振软—摔软—喷顶层—成品革。

(2) 猪皮轻革的加工工艺基本工序

组批—称重—浸水—脱毛、浸灰—去肉—脱灰—软化—浸酸—鞣制—静置—剖层—削匀—复鞣—水洗—中和—填充—染色加脂—挤水—干燥—振软—补伤—封底—干燥—振软—喷中层—真空干燥—振软—摔软—喷顶层—成品革

(3) 羊皮轻革的加工工艺基本工序

组批—称重—浸水—涂灰脱毛—浸灰—去肉—脱灰—软化—浸酸—鞣制—静置—削匀—复鞣—水洗—中和—填充—染色加脂—挤水—真空干燥—挂晾干燥—振软—封底—干燥—振软—喷中层—干燥—振软—摔软—喷顶层—成品革

(4) 重革加工工艺基本工序

组批—称重—浸水—去肉—脱毛浸灰—片皮—脱灰—软化—鞣制(植鞣)—漂洗—挤水—填充—加脂—挤水伸展—干燥—振软—压光—成品革

4.1.2 毛皮加工工艺

典型工艺：

(1) 鞣制工艺流程

(鞣前准备工段)分路—割头腿—回潮—抓毛—剪毛—浸水—脱脂—去肉—软化—浸酸—(鞣制工段)鞣制—中和—加脂—静置—(整理工段)干燥—回潮—铲软磨里—吹缝—干洗(起油)—漂洗—干燥—铲软—梳毛—剪毛—修整—量尺—分级入库

(2) 染色工艺流程

分路—复鞣—脱脂—预处理—染色—加脂—干燥—滚转—除尘—梳毛—上光—整理—入库

(3) 剪绒工艺流程

(准备工段)分路—割头腿—回潮—抓毛—剪毛—浸水—脱脂—去肉—软化—浸酸—检验—(鞣制工段)鞣制—中和—加脂—静置—(整理工段)干燥—回潮—堆置—伸展磨里—干燥—刮软—检验分选—(剪绒工段)平展—平浪缝合—剪大毛—复浸水—复鞣—脱脂—刮毛—离心甩水—加脂—干燥—伸展—剪毛—检验分选—(刷酸—烫毛—剪毛—梳毛—检查)反复 3~4 次—染色—(刷醛—烫毛—剪毛)反复 2~3 次—滚软—刷光亮剂—烫毛—剪毛—检验分级—量尺—入库

(4) 毛革两用毛皮加工工艺流程

分路—浸水—复浸水—刮毛—离心甩水—湿剪毛—去肉—脱脂—水洗—二次脱脂—水

洗—软化—浸酸—堆置—鞣制—水洗—静置—干燥—回潮—拉软—溶剂脱脂—回潮—拉软—梳毛—粗剪毛—烫毛—精剪毛—磨革起绒—分选—复鞣—染毛染板—搭马—甩水—干燥—回潮—拉软—梳毛—剪毛—磨革起绒—摔软—绷板—烫毛—精剪毛—修边—喷涂—轻摔—整理—量尺—分级入库

(5) 水貂毛皮加工工艺流程

分路—浸水—甩水—转笼—翻板—伸展—踢皮—复浸—甩水—转锯末—挑前腿—伸宽—检验—削匀—脱脂—浸酸—鞣制—甩水—转锯末—伸宽—削匀—复鞣—离心甩水—转笼—翻筒毛朝外—脱脂—静置—转笼—加色—离心甩水—加二次色—离心甩水—转锯末—除锯末—翻筒板朝外—漂皮—氧化—再漂白—离心甩水—复鞣(二)—转锯末—除锯末—干燥—伸宽、拉长—加油—静置—踢皮—静置—转锯末—除锯末—伸宽—检验—削匀—拉长—加油(二)—静置—踢皮—转锯末—除锯末—翻筒毛朝外—干洗—翻筒板朝外—伸宽、拉长—加白—踢皮—转笼—伸宽—检验—削匀—拉长—翻筒毛朝外—转锯末—除锯末—翻筒板朝外—磨里—踢白—转笼—拉长—翻筒毛朝外—转锯末—除锯末—翻筒板朝外—转笼—拉长—翻筒毛朝外—梳毛—吸尘—手工整形—检验入库

4.2 制革及毛皮加工产污情况与分析

4.2.1 制革产污情况

制革加工大多数工序是在有水的条件下进行的，用水量较大，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，水消耗量越少，制革成本也会有一定降低，同时减少污水的排放量，环境成本也降低。

通过调研对照，发达国家制革工业耗水量为(30-60) m³/吨盐湿皮，我国制革工业耗水量一般为(60-80) m³/吨盐湿皮，有的制革企业可达到(40-50) m³/吨盐湿皮，但我国制革企业总的水循环利用率还普遍较低。

4.2.2 制革产污分析

皮革加工是以动物皮为原料，经化学处理和物理处理而完成。在这一过程中采用了大量的化工原料，如酸、碱、盐、硫化物、石灰、铬鞣剂、加脂剂、复鞣剂、染料等，其中相当一部分进入水中。同时，在制革加工过程中，大量的蛋白质、脂肪转移到水中。制革过程分为三部分：准备工段、鞣制工段和整饰工段。

制革各工段的污水来源和污染物等有关情况见表7。

表7 制革各工段的污水来源和污染物等有关情况

| 工段 | 项目 | 内容 |
|------|---------|--|
| 准备工段 | 污水来源 | 水洗、浸水、脱脂、脱毛、浸灰、脱灰、软化等工序 |
| | 主要污染物 | 有机物：污血、蛋白质、油脂、脱脂剂、助剂等； 无机物：盐、硫化物、石灰、Na ₂ CO ₃ 、NH ₄ ⁺ 等； 此外还含有大量的毛发、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、氨氮 |
| | 污染负荷比例 | 污水排放量约占制革总水量的60~70% 污染负荷占总排放量的70%左右，是制革污水的主要来源 |
| 鞣制工段 | 污水来源 | 浸酸和鞣制 |
| | 主要污染物 | 无机盐、三价铬、悬浮物等 |
| | 污染物特征指标 | COD _{Cr} 、BOD ₅ 、SS、Cr、pH、油脂、氨氮 |
| | 污染负荷比例 | 污水排放量约占制革总水量的8%左右 |
| 整饰工段 | 污水来源 | 中和、复鞣、染色、加脂、喷涂、除尘等工序 |
| | 主要污染物 | 色度、有机化合物(如表面活性剂、染料、各类复鞣剂、树 |

| | |
|---------|---|
| | 脂)、悬浮物 |
| 污染物特征指标 | COD _{Cr} 、BOD ₅ 、SS、Cr、pH、油脂、氨氮 |
| 污染负荷比例 | 污水排放量约占制革总水量的 20~30%左右 |

制革废水的特点主要有：

(1) 制革废水污染物种类多、浓度高、色度高、处理难度较大

从上表可以看出，制革过程要经过浸水、脱脂、脱毛浸灰、脱灰、软化、浸酸、鞣制、中和、复鞣、染色加脂等。工序繁多，使用的化工材料也非常繁杂，因此制革废水有机物浓度高、悬浮物浓度高、色度高。此外，制革废水中还含有大量难以降解的物质，如丹宁、木质素，还含有特有的对污水处理不利的无机化合物，如硫化物、铬及酸碱等。

为了去掉动物原皮上的毛发，浸灰脱毛工序使用石灰和硫化钠或硫氢化钠，结果大量碱性化合物、硫化物、角蛋白及胶原蛋白进入水中，致使污染物中 COD_{Cr} 浓度很高。浸灰废液中 COD_{Cr} 达 15000mg/L 以上，占废水总负荷的 40%左右，硫化物浓度高达 3000mg/L 以上，占废水总硫化物的 90%以上。

脱灰需要使用氯化铵或硫酸铵，使大量的氨进入水中，在脱灰废液中氨氮的浓度高达 3000 mg/L~7000mg/L，同时在制革预处理过程中进入水中的部分蛋白质也会变为氨氮，进一步加大了制革污水氨氮处理的难度。

在传统铬鞣方法中，皮革对铬鞣剂的吸收率一般为 60~70%，铬鞣废液中的三价铬浓度较高，约为 2000 mg/L~3000mg/L；随着高吸收铬鞣剂的出现，目前皮革对铬鞣剂的吸收率大大提高，可以使铬鞣废液中的铬含量降低到 1000mg/L 以下。

此外，在脱脂、软化、复鞣、染色、加脂等工序又将加脂剂、复鞣剂、助剂、染料等合成有机物带入废水，同时生皮中蛋白质和油脂也作为污染物进入水中，这些难生物降解的有机物增加了废水处理的难度。制革废水水质情况见表 8。

表 8 制革废水水质调查表

(单位: mg/L, pH除外)

| 工序 | pH | COD _{Cr} | BOD ₅ | SS | 色度 | 油脂 | 氨氮 | S ²⁻ | 铬 |
|------|-------|-------------------|------------------|----------------|----------------|---------------|---------------|-----------------|-------------|
| 浸水 | 7~8 | 2500~ 5500 | 1100~ 2500 | 2000~ 5000 | 150~ 500 | 1000~ 5000 | 100~ 200 | | |
| 脱脂 | 11~13 | 3000~ 20000 | 400~ 700 | 3000~ 5000 | 3000~ 7000 | 1000~ 8000 | | | |
| 浸灰脱毛 | 13~14 | 15000~ 40000 | 5000~ 10000 | 6000~ 20000 | 2000~ 4000 | 300~ 800 | 50~ 100 | 2000~ 5000 | |
| 脱灰 | 7~9 | 2500~ 7000 | 2000~ 5000 | 1500~ 3000 | 50~ 200~ | | 3000~ 7000 | 300~ 600 | |
| 软化 | 7~8 | 2500~ 7000 | 2000~ 5000 | 300~ 700 | 1000~ 2000 | | 1000~ 3000 | 100~ 200 | |
| 浸酸 | 2~3 | 3000~ 5000 | 500~ 1000 | 1000~ 2000 | 60~ 160 | | 200~ 500 | | |
| 鞣制 | 3~4.5 | 3000~ 7000 | 300~ 800 | 1000~ 2500 | 1000~ 3000 | 500~ 1000 | 100~ 200 | | 500 2500 |
| 复鞣中和 | 5~7 | 3000~ 7000 | 1000~ 2000 | 300~ 500 | 500~ 2000 | | 200~400 | | 40~ 200 |
| 染色加脂 | 4~6 | 2500~ 7000 | 1500~ 3000 | 300~ 600 | 500~ 100000 | 400~ 800 | | | |
| 综合废水 | 8~10 | 3000~ | 1500~ | 2000~ | 600~ | 250~ | 300~600 | 40~ | |

| | | | | | | | | | |
|--|--|------|------|------|------|------|--|-----|--|
| | | 5000 | 2000 | 4000 | 4000 | 2000 | | 100 | |
|--|--|------|------|------|------|------|--|-----|--|

制革企业的产污情况与生产工艺以及生产的产品有很大关系，不同企业的产污情况见表9。

表9 制革企业主要污染物产生情况表

| 牛皮 | | | | |
|-------|---------|------------|-----------|-------------|
| 种类 | 工段 | COD (kg/t) | 氨氮 (kg/t) | 废水产生量 (t/t) |
| 鞋面革 | 生皮到成品革 | 90-180 | 10-18 | 50-80 |
| | 生皮到蓝湿革 | 60-100 | 8-14 | 30-50 |
| | 蓝湿革到成品革 | 40-80 | 1-4 | 20-40 |
| 箱包革 | 生皮到成品革 | 110-250 | 12-18 | 60-90 |
| 服装革 | 生皮到成品革 | 80-150 | 6-12 | 35-60 |
| 装潢革 | 生皮到成品革 | 200-280 | 15-20 | 70-100 |
| | 生皮到蓝湿革 | 80-150 | 4-8 | 30-50 |
| | 蓝湿革到成品革 | 40-60 | 1-4 | 25-45 |
| 羊皮 | | | | |
| 绵羊服装革 | 生皮到成品革 | 120-250 | 8-16 | 60-90 |
| | 生皮到蓝湿革 | 80-160 | 5-10 | 40-70 |
| | 蓝湿革到成品革 | 60-100 | 3-8 | 30-40 |
| 山羊鞋面革 | 生皮到成品革 | 100-180 | 8-14 | 70-100 |
| | 生皮到蓝湿革 | 60-100 | 5-10 | 50-70 |
| | 蓝湿革到成品革 | 50-80 | 3-5 | 30-40 |
| 山羊手套革 | 生皮到成品革 | 80-150 | 5-9 | 50-85 |
| 羊皮毛皮 | 短羊剪绒工艺 | 70-100 | 2-7 | 55-90 |
| | 长羊剪绒工艺 | 80-110 | 4-8 | 70-120 |
| | 其他 | 60-95 | 2-5 | 50-65 |
| 猪皮 | | | | |
| 光面服装革 | 生皮到成品革 | 80-180 | 6-15 | 55-80 |
| 绒面服装革 | 生皮到成品革 | 120-250 | 10-16 | 65-100 |
| 鞋里革 | 生皮到成品革 | 130-240 | 8-15 | 50-80 |

总的来说，企业的产物情况与企业的管理水平、设备水平以及清洁生产水平有密切的关系，但在相同原材料、相同产品、相同生产水平的情况下，企业的产污强度与生产规模还有一定关系，规模大的企业产污系数要比规模小的企业产污强度低。

(2) 水量较大

调查中发现，不同种类的皮革加工由于工艺不同所消耗的水量差别很大。比如，一张重5kg的盐湿猪皮如果加工光面革，耗水量约350kg，而加工猪反绒革，因为水洗要求很严格，耗水量约520kg；一张重约25kg的盐湿牛皮，如果加工普通的鞋面革，耗水量约1000kg，而如果加工成性能要求更加严格的防水革，耗水量则需要1500~2000kg。如果折算成吨原皮耗水量，差别更大。另一方面，即便是加工同样的皮革，由于操作不同或加工工艺不同，也会造成耗水量的巨大差别。

由于在制革以及污水治理过程中，要消耗一部分水分，因此制革污水排放量要小于耗水量，一般情况下，排放量是耗水量的90%左右。

根据近年来对我国制革厂的综合考核统计，典型制革各生产工序废水排放量如表 10。不同种类皮革加工的吨原皮耗水量和排水量调研平均数值见表 11。

表 10 典型制革各生产工序废水排放量

单位:m³/t 原皮

| 原皮种类 | 浸水 | 脱脂 | 浸灰/脱毛 | 脱灰/软化 | 浸酸鞣铬 | 复鞣加脂 | 整饰 | 其他 |
|------|------|-----|-------|-------|------|-------|-----|-----|
| 牛皮 | 8-14 | 0-4 | 6-11 | 9-13 | 3-6 | 14-19 | 4-6 | 1-2 |
| 猪皮 | 8-18 | 4-6 | 7-16 | 8-20 | 4-8 | 10-24 | 3-6 | 1-2 |
| 羊皮 | 7-10 | 2-4 | 6-9 | 9-12 | 3-4 | 10-15 | 2-4 | 1-2 |

注：其他废水包括车间冲洗、配套系统排水和生活污水等

表 11 不同种类皮革加工的吨原皮（从生皮到成品革）耗水量和排水量调研值

| 皮革种类 | 牛皮 | 猪皮 | 山羊 | 绵羊 |
|---------------------------|-------|--------|-------|-------|
| 耗水量, m ³ /t 生皮 | 70~90 | 70~120 | 55~70 | 45~70 |
| 排水量, m ³ /t 生皮 | 60~75 | 60~100 | 47~60 | 40~60 |

(3) 水量和水质波动大

由于每个制革厂的工艺较为固定，各工序的时间也相对固定，因此制革加工的废水通常是间歇式排出，且水质变化很大。

流量变化：由于皮革生产工序的不同，在每天的生产中都会出现排水高峰，通常一天里会出现 5 小时左右的高峰排水。高峰排水量可能是日平均排水量的 2~4 倍。表 12 是某牛皮制革企业的一天排水量（日排水量 1000 吨左右）变化情况。

表 12 某制革厂 24 小时废水排放量情况

| 时间/h | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 |
|----------------------|----|----|----|-----|-----|----|----|----|----|-----|----|----|
| 流量 m ³ /h | 30 | 35 | 35 | 150 | 200 | 50 | 70 | 50 | 60 | 240 | 50 | 40 |

水质变化：制革废水水质变化更大，比如制革综合废水 COD_{Cr} 一般为 3000~5000 mg/L，BOD₅ 平均值为 1500~2500mg/L，从上面我们可以看到，在制革的浸灰脱毛工序中 COD_{Cr} 和 BOD₅ 分别可以达到 30000mg/L 和 10000mg/L，是平均值的 10 倍左右；综合废水氨氮平均值为 300~400mg/L，而脱灰废液中要高达 5000mg/L，是平均值的十几倍；综合废水的 pH 值为 8 左右，而一天中 pH 值最高可达 12，最低可达 3 左右。

4.2.3 毛皮加工产污分析

毛皮加工产生的污染物类型和浓度与制革污水类似，但是毛皮加工过程没有脱毛工序，不用硫化碱，因此减少了很大一部分 COD_{Cr} 和悬浮物，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。

毛皮加工企业的产污情况与企业生产的产品有一定关系，不同企业的产污情况见表 13。

表 13 毛皮加工企业主要污染物产生情况表

| 种类 | 工段 | COD (kg/t) | 氨氮 (kg/t) | 废水产生量 (t/t) |
|---------|----------|------------|-----------|-------------|
| 羊剪绒 | 生皮到成品羊剪绒 | 70-110 | 2-7 | 80-160 |
| 水貂毛皮 | 生皮到成品毛皮 | 60-90 | 2-4 | 70-100 |
| 狐狸、貉子毛皮 | 生皮到成品毛皮 | 50-90 | 2-4 | 140-180 |
| 獾子毛皮 | 生皮到成品毛皮 | 70-100 | 2-7 | 90-110 |
| 兔皮毛皮 | 生皮到成品毛皮 | 60-100 | 2-5 | 90-120 |

表 14 是毛皮加工各工段的污水来源和主要污染物情况。

毛皮加工虽然没有脱毛工序，可以减少因毁毛而产生的大量 COD_{Cr} 和氨氮，但由于加工工艺更加繁琐，所使用的化工材料也很多，同时由于用水量也较少，因此最终综合污水的

污染物浓度并不低，跟制革污水相差无几。表 15 中是毛皮加工综合污水各类污染物的浓度情况。

表 14 各工段的污水来源和主要污染物

| 工段 | 项目 | 内容 |
|------|---------|---|
| 准备工段 | 污水来源 | 水洗、浸水、脱脂、软化等工序 |
| | 主要污染物 | 有机物：血污、蛋白质、油脂、脱脂剂、助剂等； 无机废物：盐等； 此外还含有大量的毛发、泥沙等固体悬浮物 |
| | 污染物特征指标 | COD _{Cr} 、BOD ₅ 、SS、pH、油脂、氨氮 |
| 鞣制工段 | 污水来源 | 浸酸和鞣制 |
| | 主要污染物 | 无机盐、三价铬、合成鞣剂、悬浮物等 |
| | 污染物特征指标 | COD _{Cr} 、BOD ₅ 、SS、Cr、pH、油脂、氨氮 |
| 整饰工段 | 污水来源 | 脱脂、中和、复鞣、染色、加脂等工序 |
| | 主要污染物 | 色度、有机化合物（如表面活性剂、染料、各类复鞣剂）、悬浮物 |
| | 污染物特征指标 | COD _{Cr} 、BOD ₅ 、SS、pH、油脂、氨氮 |

表 15 毛皮加工废水水质调查表

(单位: mg/L, pH、色度除外)

| 指标 | pH | COD _{Cr} | BOD ₅ | SS | 色度 | 油脂 | 氨氮 | 铬 |
|------|-----|-------------------|------------------|-----------|----------|----------|--------|------|
| 综合废水 | 4-6 | 2000-3500 | 800-1200 | 1000-2500 | 600-4000 | 300-1500 | 60-120 | 8-20 |

不同种类毛皮加工的吨原皮耗水量和排水量调研值见表 16。

表 16 不同种类毛皮加工的吨原皮耗水量和排水量调研值

| 毛皮种类 | 羊剪绒 | 水貂 | 狐狸、貉子 | 犴子 | 兔皮 |
|----------------------------|--------|--------|---------|--------|--------|
| 耗水量, m ³ /t 生毛皮 | 80~160 | 70~100 | 140~180 | 90~110 | 90~120 |
| 排水量, m ³ /t 生毛皮 | 70~140 | 60~90 | 125~160 | 80~100 | 80~105 |

4.3 污染防治技术分析

制革及毛皮加工工业污水属高浓度有机废水，为减轻综合污水处理负荷，并回收有用物质，目前制革污水处理多采用先分隔单独处理含有害或可回收有用物质的污水，然后再进行综合污水处理的方法。对制革和毛皮加工工业相对集中的地区，会采取集中生产，统一治污的方式来处理。

4.3.1 含铬废水处理

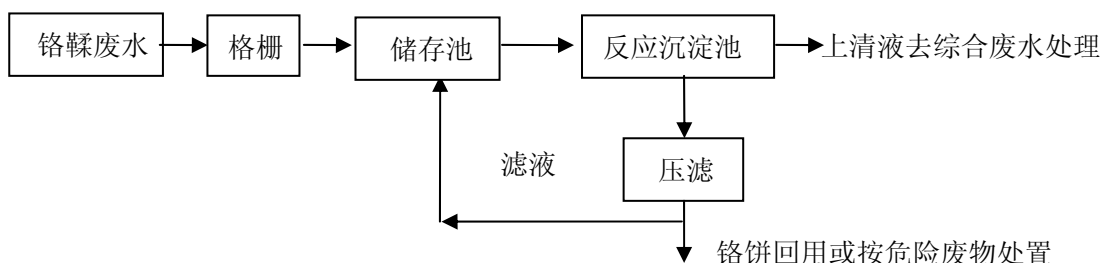


图 6 铬鞣废水处理简图

加碱沉淀，控制终点 pH 值为 8.0~8.5，将铬污泥压滤，形成铬饼，对铬饼进行循环利用或单独存放，铬污泥经压滤、单独处理后，铬回收率可达 99% 以上，上清液中的总铬含

量小于 1mg/L。

4.3.2 含硫污水处理

含硫污水处理方法一般有化学沉淀法、酸吸收法或催化氧化法。

经过单独处理，处理液去综合污水处理池处理， S^{2-} 的去除率可达 90% 以上。

4.3.3 综合污水处理

污水处理中采用的方法一般分为物理（机械）法、化学法和生化法三大类。其中物理处理包括筛滤截留、重力分离、离心分离等；化学处理包括化学混凝、中和等；生化处理包括活性污泥法（氧化沟、SBR）、生物膜法（生物滤池、生物转盘、接触氧化、硫化床）、厌氧/好氧等。

制革的污水处理通常是三类方法结合使用。典型的处理方法及处理效果如下：

(1) 氧化沟

氧化沟技术是在所调研制革企业中使用最多的技术，其工艺流程简图见图 7。

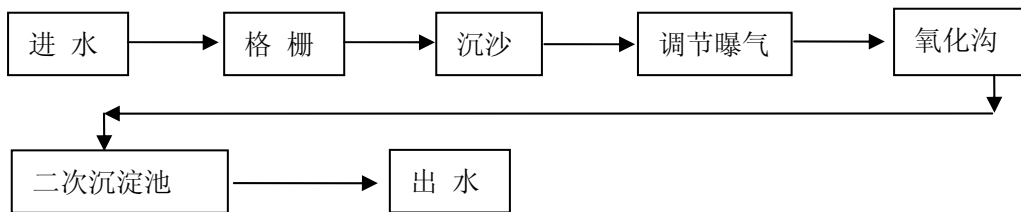


图7 氧化沟技术工艺流程简图

氧化沟污水处理技术具有如下特点：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；水量水质变化耐受力强。

由于其整个工艺的构筑物简单，运行管理方便且处理效果稳定，所以氧化沟工艺越来越为污水处理工程所采用，但氧化沟工艺占地面积较大。

该工艺对制革综合污水处理效果见表17所示。

表 17 某牛皮企业氧化沟工艺处理废水水质调查表

(单位：mg/L, pH除外)

| 指标 | pH | COD _{Cr} | BOD ₅ | SS | 色度 | 油脂 | 氨氮 | S ²⁻ | 铬 |
|-------|-----|-------------------|------------------|------|-----|-----|-----|-----------------|-----|
| 处理前浓度 | 9 | 3700 | 1400 | 1800 | 100 | 205 | 330 | 12.5 | 1.5 |
| 处理后浓度 | 7.5 | 190 | 63 | 30 | 50 | 1.6 | 91 | 0.15 | 0.1 |

氧化沟工艺 COD_{Cr} 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%、色度去除率达 85%。

(2) 生物膜法

生物膜法是另一种行之有效的制革污水处理方法。在生物反应器内，微生物群体附着在固体填料的表面，形成一层生物膜，并与废水接触，可使液相中溶解的有机物不断被吸附到生物膜上，利用微生物的新陈代谢分解有机物，从而达到净化废水的目的。根据废水与生物膜接触形式不同，生物膜反应器分为生物滤池、生物转盘、生物流化床和生物接触氧化等。用于制革废水的生物膜法多是采用生物接触氧化，并多与其他工艺结合起来。

图 8 为混凝沉淀+接触氧化法工艺流程简图：

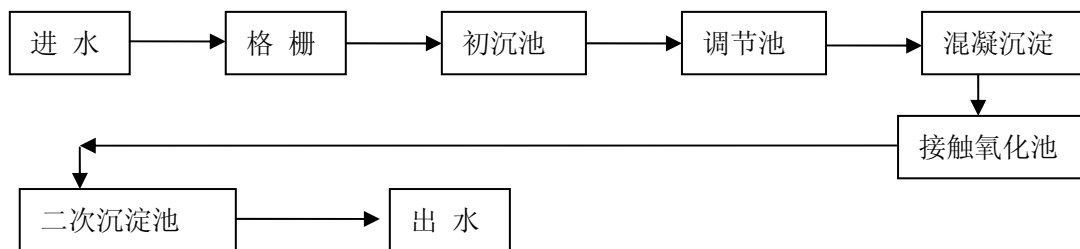


图8 混凝沉淀+接触氧化法工艺流程简图

生物接触氧化法处理制革废水具有如下特点：具有较强的耐冲击负荷能力，即使负荷有所增加，也不致对滤池的工作有太大影响；由于人工曝气，加速了生物膜的更新，使新生的生物膜具有更好的活性；没有活性污泥中常见的污泥膨胀问题；出水水质较好且稳定；运行管理较方便。

但是，该技术如果维护不好，膜表面容易结团而导致表面积减少，处理效果下降；生物填料需要定期更换，重新挂膜。此外，如果布水、曝气不均匀，某些部位可能出现死角。该工艺对制革综合污水处理效果见表 18。

表 18 某制革企业混凝沉淀+接触氧化法工艺处理废水水质调查表

(单位: mg/L, pH除外)

| 指标 | pH | COD _{Cr} | BOD ₅ | SS | 色度 | 油脂 | 氨氮 | S ²⁻ | 铬 |
|-------|-----|-------------------|------------------|-----|-----|----|-----|-----------------|------|
| 处理前浓度 | 10 | 2500 | 1600 | 500 | 450 | — | 280 | 30 | 1.0 |
| 处理后浓度 | 7.5 | 246 | 72 | 110 | 76 | — | 80 | 0.8 | 0.07 |

该企业应用混凝沉淀+接触氧化法，COD_{Cr}去除率达89%、硫化物去除率达98%以上。

(3) SBR 法

SBR污水处理技术路线见图9，该技术具有如下特点：不需二沉池和污泥回流设备，造价较低，占地较少；污泥易于沉淀，一般不产生污泥膨胀现象；操作管理比较简单；耐冲击负荷能力较强；出水水质较好；SBR 工艺具有较好的脱氮效果。

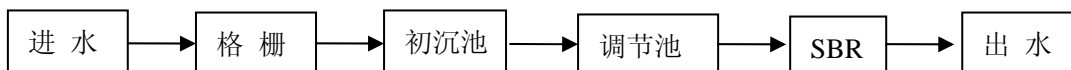


图9 SBR工艺流程简图

该工艺对制革综合污水处理效果见表 19 所示。

表 19 某制革企业 SBR 工艺处理废水水质调查表

(单位: mg/L, pH 除外)

| 指标 | pH | COD _{Cr} | BOD ₅ | SS | 色度 | 油脂 | 氨氮 | S ²⁻ | 铬 |
|-------|-----|-------------------|------------------|------|-----|-----|-----|-----------------|------|
| 处理前浓度 | 9.5 | 5800 | 1800 | 2400 | 380 | 190 | 340 | 12.5 | 1.5 |
| 处理后浓度 | 7.6 | 230 | 110 | 80 | 38 | 3.6 | 72 | 0.35 | 0.12 |

SBR工艺对COD_{Cr}去除率可达90%以上，SS的去除率为95%，氨氮的去除率为80%。SBR工艺对中、小型制革企业的废水处理比较适用。

(4) 厌氧-好氧法

废水厌氧-好氧生物处理技术主要是利用微生物的吸附、代谢、氧化作用。在厌氧环节甲烷反应过程是利用产甲烷细菌的分界作用，把废水中的有机物转化为甲烷气体，废水中有机物浓度降低。在好氧处理过程中，好氧微生物在有氧条件下，吸附氧化废水中的有机物，把有机物转化为CO₂和水，适应好氧微生物条件为：温度 25℃，pH 值 7.5，溶解氧 2mg/l，BOD₅/COD_{Cr}>0.3 等。

厌氧-好氧生物处理技术工艺路线如下：

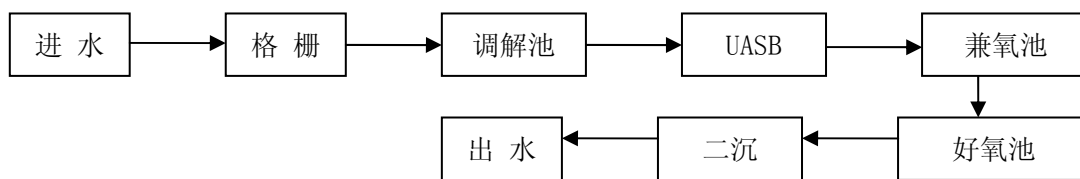


图 10 厌氧-好氧生物处理工艺流程

采用厌氧-好氧法处理制革废水有如下特点：厌氧处理技术可以有效地降低皮革废水中不可降解的部分 COD_{Cr} ，废水再经过好氧生化处理，可以使制革废水得到有效处理；污泥发生量少，且污泥易处理，脱水性能好；可实现部分废物的资源化利用。

该工艺对制革综合污水处理效果见表 20 所示。

表 20 某制革企业厌氧-好氧生物处理工艺处理废水水质调查表

(单位：mg/L, pH除外)

| 指标 | pH | COD_{Cr} | BOD_5 | SS | 色度 | 氨氮 | S^{2-} | 铬 |
|-------|-----|--------------------------|----------------|-----|-----|-----|-----------------|----|
| 处理前浓度 | 10 | 2800 | 1200 | 670 | 450 | 145 | 25 | <1 |
| 处理后浓度 | 7.5 | 150 | 30 | 70 | 70 | 35 | 0.1 | - |

4.3.4 集中治污

对于分布较为分散的制革和毛皮加工企业，一般会采取上述几种方法对污水进行单独治理，单独排放。对于制革企业和毛皮加工企业比较集中的区域，如河北辛集、浙江海宁，浙江温州、山东沾化、河南桑坡、黑龙江大庆肇源、福建漳浦等地都建有皮革园区，这些园区可分为两类，一类是园区内的企业全部为制革和毛皮加工企业，如河北辛集；另一类制革园区内不仅有制革和毛皮加工企业，还有印染等其他行业的企业，如海宁。

从目前情况看，企业以制革及毛皮加工为主的园区一般要求企业污水经过简单的预处理后，然后进入污水处理厂集中治理。废铬液有两种处理模式，一是各企业单独处理后，再排向公共污水厂，如某工业区除了制革企业和毛皮加工企业外，还有一部分其他行业的企业，园区建立统一污水处理厂，接纳区内企业排放的各类污废水，但对企业废水排放有具体的要求，比如 COD 要达到 500mg/L 以下，这就要求企业必须建有完善的污水处理系统，不但对含铬废水要单独处理，达标排放，而且还要对硫化物、 COD_{Cr} 、 BOD_5 ，甚至氨氮都要有较好的处理。第二种模式是经过专门途径进入污水处理厂的废铬液处理单元，由污水处理厂治理，比如，某制革毛皮加工园区的企业废水经过一级沉淀，含铬废水和其他废水分别进入管网，由区内综合污水处理厂处理，达到当地排放标准要求，然后排放。第二种模式使高浓度含重金属废水处于企业厂界外，环境监管主体不明确，存在比较大的环境风险。

5 标准主要技术内容

5.1 适用范围

本标准规定了制革及毛皮加工工业企业水污染物的排放限值。

本标准适用于现有制革及毛皮加工工业企业的水污染物排放管理。

本标准适用于对制革及毛皮加工工业企业建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的水污染物排放管理。

5.2 结构框架

本标准内容包括：前言、适用范围、规范性引用文件、术语和定义、污染物排放控制要求、污染物监测要求、实施与监督。

5.3 编制原则

- (1) 有利于保护生活环境、生态环境和人体健康；
- (2) 以科学发展观为指导，以实现皮革行业经济、社会的可持续发展为目标，以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为根据，结合本国实际情况，并参照国外相关标准、技术法规，通过制订和实施标准，促进皮革行业环境效益、经济效益和社会效益的统一；
- (3) 以科学研究成果和实践经验为依据，与经济、技术发展水平相适应，具有科学性和可实施性，促进环境质量改善。

5.4 标准内容

5.4.1 控制指标

(1) 水污染物浓度限定指标

根据对制革及毛皮加工企业的调查，用于表征制革及毛皮加工工业废水的参数如下：pH、色度、SS、COD_{Cr}、BOD₅、氨氮、总氮、硫化物、六价铬、总磷、总铬、动植物油、氯离子等十三项指标。

(2) 单位原料皮基准排水量

根据环境管理和节水减排的实际需求，水污染物排放标准不但要对水污染物浓度进行限量规定，而且还要控制单位原料皮污染物排放量和单位原料皮排水量。

单位原料皮基准排水量是用于核定制革及毛皮加工企业水污染物排放浓度而制定的单位原料皮废水排放量上限值。

(3) 为促进地区经济与环境协调发展，推动经济结构的调整和经济增长方式的转变，引导制革和毛皮加工行业生产工艺和污染治理技术的发展方向，本标准规定了水污染物特别排放限值。

根据环境保护工作的要求，在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，应严格控制该类地区内制革及毛皮加工企业的污染物排放行为，并要求其执行水污染物特别排放限值。

5.4.2 监测

本标准无特殊的监测项目，所有项目均采用国家标准监测方法进行分析，见表 21。

表 21 水污染物检测分析方法

| 序号 | 污染物项目 | 方法标准名称 | 方法标准编号 |
|----|-----------------------------|---|-----------------|
| 1 | pH 值 | 水质 pH值的测定 玻璃电极法 | GB/T 6920-1986 |
| 2 | 色度 | 水质 色度的测定 稀释倍数法 | GB/T 11903-1989 |
| 3 | 悬浮物 | 水质 悬浮物的测定 重量法 | GB/T 11901-1989 |
| 4 | 五日生化需氧量 (BOD ₅) | 水质 五日生化需氧量 (BOD ₅) 的测定 稀释与接种法 | HJ 505-2009 |
| 5 | 化学需氧量 (COD _{Cr}) | 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法 | GB/T 11914-1989 |
| | | 高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法 | HJ/T 132-2003 |
| 6 | 动植物油 | 水质 石油类和动植物的测定 红外光度法 | GB/T 16488-1996 |
| 7 | 硫化物 | 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法 | GB/T 16489-1996 |
| 8 | 氨氮 | 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法 | HJ/T 195-2005 |
| | | 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法 | HJ 535-2009 |

| | | | |
|----|-----|------------------------|-----------------|
| | | 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法 | HJ 536-2009 |
| | | 水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法 | HJ 537-2009 |
| 9 | 总氮 | 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解分光光度法 | GB/T 11894-1989 |
| | | 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 | HJ/T 199-2005 |
| 10 | 总磷 | 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法 | GB/T 11893-1989 |
| 11 | 氯离子 | 水质 无机阴离子的测定 离子色谱法 | HJ/T 84-2001 |
| 12 | 总铬 | 水质 总铬的测定 分光光度法 | GB/T 7466-1987 |
| 13 | 六价铬 | 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法 | GB/T 7467-1987 |

5.5 污染物排放限值的确定及制订依据

(1) pH 值

制革工艺比较繁杂，会用到强酸强碱，脱毛浸灰是碱性环境，灰碱溶液的 pH 值会达到 13 以上；而浸酸鞣制是酸性环境，浸酸溶液的 pH 值可以达到 3 以下。在制革污水治理时，酸性废水与碱性废水可以一定程度的中和，此外还要对 pH 值进行调整。综合废水 pH 值排放限值为 6~9。

(2) 化学需氧量 (COD_{Cr})

制革毛皮废水中的 COD_{Cr} 由可生物降解的 COD_B 和不能被生物降解的 COD_{NB} 组成，COD_{NB} 的大小，可直接说明该废水中不可生物降解的有机物的数量。制革废水中的 COD_{NB} 很高，可以达到 200mg/L，对于从蓝湿皮开始加工的企业更高，可以高达 300mg/L 左右。而制革污水一般是通过生物技术处理的，如果除去 COD_{NB}，必须辅以其他的化学方法，但是通过化学方法除去 COD_{NB} 却往往带来新的污染，如美国过去开发用氯去除 COD_{NB} 的技术比较成功，但却造成了有机氯化物等新的污染，因此在美国化学方法去除 COD_{NB} 的技术并没有坚持，这种化学方法去除 COD_{NB} 的技术在欧洲也是被禁止的。近年来，又有人研究将臭氧技术用于降低 COD_{Cr} 的浓度，效果不错，但技术要求和成本都很高，目前仅处于小规模试验阶段，离规模化应用还很远。

通过调研发现，COD_{Cr} 低于 200mg/L 的企业占 31%；低于 150mg/L 的企业占 16%。根据国家“十二五”环境管理及行业产业结构调整优化的要求，本标准规定，现有企业 COD_{Cr} 为 150mg/L；新建企业为 100mg/L。

(3) 生化需氧量 (BOD₅)

采用现有生化处理技术可以有效处理制革和毛皮废水等可生化性较好的废水，对 BOD₅ 的去除率可超过 90%。在调研时一些对污水进行治理的典型企业中，绝大部分企业采用的活性污泥或生物膜技术，由于废水的初始 BOD₅ 浓度高，大多数企业可将废水中的 BOD₅ 处理到 60-100mg/L 的水平，对于技术及管理水平较高的企业，出水中 BOD 可达到 30mg/L。本标准中，对于现有企业 BOD₅ 标准值确定为 60mg/L，对于新建企业定为 30mg/L。

(4) 悬浮物 (SS)

现有制革及毛皮加工企业生产废水中 SS 浓度一般为 1500 mg/L~4000mg/L。在调查的所有企业中，采用现有的污水处理工艺，治理后出水 SS 的含量均可达到 80 mg/L~150mg/L，所以本标准中，对于现有企业，SS 标准值确定为 80mg/L，新建企业定为 50mg/L。

(5) 氨氮

制革和毛皮加工企业废水中的氨氮含量较高，一般为 300mg/L 左右，有的可达到 500mg/L 以上。在调查的企业中，很少加工生皮的制革企业排放氨氮指标达到《污水综合排放标准》I、II 级排放标准。主要有三方面的原因：一是制革脱灰和软化过程中要用到无机铵盐，目前从成本和使用效果来看，还没有可以全部替代无机铵盐的脱灰剂；二是制革是以

加工胶原纤维——蛋白质为主要原料的过程，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，这使得废水中氨氮浓度很高，有时候甚至出现废水越处理氨氮浓度越高的现象；三是目前有效去除氨氮的成熟技术不多。

以前，氨氮指标在污水处理中没有引起重视，在污水处理技术设计中往往被忽视，在制革及毛皮加工企业已经建立的污水处理系统中基本上只考虑了 COD_{Cr} 的去除，没有考虑氨氮的去除。根据调研的情况，目前制革企业采用的污水处理系统，氨氮去除率普遍较低，最多可达 80% 左右，制革脱氮处理后废水中氨氮的浓度为 60 mg/L~120mg/L 之间，大部分从生皮开始加工的制革企业处理后的氨氮超过 100mg/L。

有效去除废水中的氨氮从技术角度是一个很大的难题。目前来看，厌氧处理是较为有效的方法，但需要较长的停留时间，这就需要对已有的污水处理系统的容量进行很大程度的扩大，要增加污水处理占地面积，这对很多占地本已拥挤的企业来说，是很大的难题。目前，最有效的二级 A/O 工艺可以使制革污水中的氨氮达到 40mg/L。

本标准中，对于现有制革企业氨氮标准值按照目前处理效果好的企业确定为 40mg/L，然后给现有企业留以一定的时间进行技术改造。对于新建制革企业，氨氮标准值确定为 25mg/L，

对于毛皮加工企业，由于毛皮加工没有碱膨胀过程，因此不用脱灰，就不会产生因铵盐脱灰而带来的氨氮，废水中的氨氮主要是由胶原蛋白水解而来。因此，毛皮加工废水中的氨氮含量相对制革要低一些，一般为 100mg/L~200mg/L，通过治理氨氮一般可以达到 30mg/L，因此，本标准中，对现有毛皮企业氨氮标准值确定为 30mg/L，新建企业定为 15mg/L。

(6) 总氮

制革废水中的总氮包括有机氮、氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮等几种形态。经过试验测算，制革废水中氨氮一般为总氮的50%左右，总氮一般为500-800mg/L。去除总氮一般通过生化法，先将氨氮经过硝化过程变为硝酸和亚硝酸氮，然后经过反硝化变成氮气。由于以前对总氮没有限制要求，因此大多数企业没有反硝化的设施，调研发现，目前常规生物脱氮工艺对总氮去除率理想的是80%左右，以此计算还有100-160 mg/L的总氮无法消除。因此，本标准中，对现有企业的总氮限制标准值定为80mg/L，新建企业定为50mg/L。

对于毛皮加工企业，由于不存在铵盐脱灰，因此废水中的浓度比制革低，一般为 200-300mg/L 左右，目前企业基本没有反硝化的措施，一般排放水中的总氮在 100mg/L 以上，按照现有的技术改造，总氮有可能达到 40-60mg/L，因此建议在标准中，对现有企业的总氮限制标准值定为 60mg/L，对新建企业定为 30mg/L。

(7) 总磷

制革和毛皮加工的原材料生皮和生毛皮中不含磷，但在加工过程中可能会用到含磷的化学物质，比如卵磷脂加脂剂，但用量不大，因而废水中总磷的含量很低。在污水处理过程中，有时候为了平衡废水中的氮磷关系，还需要加入适量磷，制革废水的总磷的治理基本没有问题，但鉴于总磷是极易引起水体富营养化的重要物质，标准中仍需对总磷进行严格的规定。对现有企业的总磷限制标准值定为 2mg/L，对新建企业定为 1mg/L。

(8) 色度

制革及毛皮加工废水色度较大，一般在 600~3500 倍之间。主要由染色、铬鞣、植鞣和灰碱废液造成。调研发现，经过二级生化处理，一般能达到 50~80，因此本标准中，对于现有毛皮企业的色度标准值确定为 50，对于新（改、扩）建的制革及毛皮加工企业，色度标准值确定为 30。

(9) 硫化物

硫化物主要来自于制革灰碱法脱毛废液，少部分来自采用硫化物助软的浸水废液及蛋白质的分解产物。脱毛废水中硫化物的含量一般在 2000 mg/L~5000mg/L 之间，经过预处理，

进入综合污水中,再经过二级生化处理后,硫化物的含量可以达到 0.8 mg/L~2.0 mg/L 之间,因此标准中对制革废水排放标准中的硫化物的浓度为 1mg/L;对于新建制革企业要达到 0.5mg/L。

由于毛皮加工无需脱毛,在生产过程中不使用硫化物,废液中只有少部分硫化物来自蛋白质的分解产物,因此,本标准中对毛皮硫化物的标准要求为 0.5mg/L。

(10) 总铬和六价铬

制革和毛皮加工都会用到三价铬鞣剂。适量的三价铬本身不但对人体无害,反而是人体不可缺少的元素之一,在自然界中非常稳定。尽管如此,由于其是重金属,可在动植物体内积累,在强氧化条件下可能会变成对人体有害的六价铬,因此按照规定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。在本标准中将总铬和六价铬列为污染因子,根据制革和毛皮加工污水治理的特点,以及三价铬和六价铬的特性,对六价铬提出更加严格的要求。结合制革及毛皮加工工业的实际情况,以及国际上发达皮革国家的排放标准,本标准要求现有和新建制革及毛皮加工企业总铬和六价铬的浓度分别达 1.5mg/L 和 0.2mg/L,六价铬的浓度限值明显严于 GB8978-1996。

(11) 动植物油

动物皮带有大量的皮下脂肪,在皮革加工过程中,大量的油脂进入废水中,同时在整理阶段加脂过程中,很多未吸收的加脂剂也进入水体,一般制革及毛皮加工废水中油脂含量为 250mg/L~2000mg/L。制革及毛皮加工企业的废水经过有效处理,油脂含量能够达到 15mg/L,所以本标准中,对于现有企业提出 15mg/L 的标准,新建企业定为 10mg/L。

(12) 氯离子

原料皮是制革和毛皮加工业的主要原料,原料皮也是动物屠宰业的工业废弃物。动物原料皮的防腐需要使用氯化钠;在动物皮的加工过程中,工业氯化铵作为脱灰剂和软化酶制剂的激活剂,氯化钠作为浸酸的膨胀抑制剂而被广泛使用;在加脂剂、复鞣剂和染料中也含有一定比例的氯化物。因此,制革和毛皮加工业废水中的氯离子含量是比较高的。经过实际检测,制革废水中的氯离子含量可以达到 3500~5000mg/L。毛皮加工过程中,因为防止掉毛,故在准备工段的各个工序中都要加氯化钠进行防腐,因此废水中氯离子含量比制革废水要高得多,在 6000mg/L 以上。随着目前行业对节水的需要,制革和毛皮加工过程对水的循环利用在增加,这些都会使废液中的氯离子浓度更高。

调研发现,对制革和毛皮加工企业来说,有效可行的处理氯离子的方法尚未成熟。减少氯离子排放的有效方法是对鲜皮进行直接加工,但是实际操作中海受到动物养殖、屠宰和运输等客观条件的限制。

对于制革污水氯离子的治理,普通的生化处理手段不能有效去除氯离子。近年来,膜技术得到快速发展,并在特殊领域内如海水淡化方面取得很大进步。但该技术受废水中组份物质的影响很大,而制革废水中含有的油脂、钙离子等对膜的危害是致命的。因此,膜技术在制革废水处理中的推广还有限制。

在制革和毛皮加工过程中可能降低废水中氯离子的方法主要有三种:第一种是在投皮前尽可能的减少生皮的含盐量,第二种是通过人工或机械方法抖掉皮上粘着的食盐;另一方面采用新技术,进行无盐少盐浸酸;第三种是对高氯废水如浸水废液、浸酸鞣制废液进行循环利用或单独处理。但以上方法又在实际应用过程中存在三方面困难:

第一方面,在进行毛皮加工时,通过机械转笼可以除掉一部分固体氯化钠,但由于大部分盐已经渗入到原皮内部,抖掉的是仅是粘着在皮上的固体氯化钠,渗入皮中的 NaCl 全部带进水中。

第二方面,无盐少盐浸酸一直是皮革科技工作者所研究的内容之一,但技术还不是很成熟,还无法满足制革大生产的需要,还需要加大研究力度和进度。也希望通过本标准对氯离

子指标的限值促进无盐少盐浸酸的研究。

第三方面，如果要对高氯废水单独处理，根据资料显示，对高氯废水进行蒸发需要很大的地方，同时需要加热和吹风促进蒸发。这种方法耗能大幅度提高，同时占地面积也大大增加，可操作性差。

综上所述，氯离子进入水中再进行处理非常难，因此必须通过投皮前处理去掉部分盐。同时加强对无盐保藏和无盐浸酸等清洁化的研究也是当务之急，但这还需要一定时间。因此对于氯离子的标准限值如下：

对于现有企业：根据企业运行的实际情况，将氯离子指标定为 3000mg/L，这比目前常规方法处理后废水中的氯离子的量减少 25%~35%。新建企业：建议对新建企业氯离子指标定为 3000mg/L，但要求基准排水量比现有企业减少 15%。经过过渡期后氯离子浓度维持 3000mg/L，但基准排水量减少 15%，客观上企业要减少 15%的氯离子的排放，相当于比现在氯离子的排放量减少了 50%左右。对于废水治理后排海的企业，由于制革废水中氯离子的浓度对海水不会产生任何影响，因此对该类制革和毛皮加工企业没有氯离子的限制，但对基准排水量的要求不变。

同时要求企业加大对制革和毛皮加工清洁化技术研发以及高盐含量废水处理技术的研究。随着技术进步修订氯离子的指标限值。

(13) 单位原料皮基准排水量

上面已经提到，制革和毛皮加工是一个耗水量较高的过程，但由于耗水量与皮革或毛皮种类以及加工工艺有密切关系不同种类的皮革或毛皮所消耗的水量是不一样的。决定制革和毛皮加工耗水量的因素主要有：

A 制革过程分为准备、鞣制和整饰三个工段，制革废水主要来源于准备和鞣制工段，以及整饰工段的部分工序（复鞣、染色、加脂等）。在实际生产过程中，有一些制革企业三个工段都有；有一些企业只有准备工段和鞣制工段，即加工到蓝湿革；还有一些企业只有整饰工段，即从蓝湿革加工到坯革或成品革。这样制革企业由于加工工段不一样，制革过程所消耗的水量是有很大差别的。通过对众多企业的调研发现，从生皮加工到蓝湿革的耗水量占从生皮加工到成品革总耗水量的 60%~70%，比如牛皮从生皮加工到成品革的总耗水量一般为 70m³/t~90m³/t 生皮，从生皮加工到蓝湿革耗水量一般为 40m³/t~60m³/t 生皮；猪皮从生皮加工到成品革的总耗水量一般为 70m³/t~120m³/t 生皮，从生皮加工到蓝湿革耗水量一般为 40m³/t~65m³/t 原料皮；羊皮从生皮加工到成品革的总耗水量一般为 50m³/t~70m³/t 原料皮，从生皮加工到蓝湿革耗水量一般为 30m³/t~45m³/t 原料皮。

B 皮革、毛皮种类不同所消耗的水量也不一样。通过实地调研发现，猪皮耗水量最高，因为猪皮一般用来加工服装革，一般每张猪皮可以片 3~4 层，二层得革率较高，所消耗的水量高；牛皮次之，羊皮最少。对于毛皮加工，由于其加工特点，带毛加工，为防止结毛，液比大，如狐狸液比一般要 20 倍，还要经过多次洗皮洗毛，整个过程所消耗的水量比制革多很多。毛皮种类不同所消耗的水量不一样，如羊剪绒加工耗水量一般为 80~160 m³/t 生毛皮，水貂皮 70~100m³/t 生毛皮，狐狸皮 140~180m³/t 生毛皮，兔皮 90~120 m³/t 生毛皮。

C 成品皮革或毛皮品种不一样，即便同一种类的生皮加工所消耗的水量也有明显的差别，比如，一吨生皮加工到成品光面革需要水量 60~90 m³/t 生皮，而如果加工到成品反绒革的耗水量则需要 90~130 m³/t 生皮，因为反绒革对色牢度等质量要求更加严格，需要足够的水洗，做防水皮革需要的水量也比一般皮革需要的水量大很多。对于羊剪绒毛皮也存在同样情况，长毛毛皮加工用水量一般是短毛毛皮用水量的 1.5~2 倍，因此加工每吨羊剪绒毛皮用水量的范围较大，一般为 80~160 m³/t 生皮。

按照行业平均水平，本标准只对制革和毛皮加工进行分类规定了基准排水量。对于制革企业，基准排水量限值定在牛皮和猪皮的排水量的下限，规定为 65m³/t 原料皮；对于毛皮

加工企业，规定为 80 m³/t 原料皮。牛皮、猪皮制革和毛皮加工企业要达到该基准排水量必须采取节约用水措施，增加废水循环利用和处理后的废水回用量。

由于制革和毛皮加工企业的工艺相对传统，在工艺中减少用水量不是很容易，减少幅度也不会太大，废水循环利用是达到节水目的最有效的方法，但因为制革和毛皮加工对用水的水质要求很严格，因此废水回用仅能用于准备工段的某些工序，如洗皮，而目前制革和毛皮行业废水回用量最高的约为 30% 左右。在本标准中对现有企业的基准排水量采用国内较先进的企业所能达到的水平，而对新建企业的基准排水量是按现有企业水平提高 15% 的水平确定的，特别排放限值是按现有企业水平提高 30% 的水平确定的。

(14) 特别排放限值

由于制革污水处理技术相对比较成熟稳定，国内外的处理技术差别不大，因此对于制革和毛皮加工废水的治理，清洁化生产和日常管理维护非常重要，特别排放限值是在同时拥有国际皮革行业先进加工工艺、成熟的污水治理技术以及有效管理的前提下制订的，环境效益高于经济效益。

(15) 间接排放限值

随着我国环保治理系统的逐步完善，间接排放也成为每个行业污染物治理后排放的主要方式，并且占的比重越来越大，因此在本标准中加入间接排放限值规定。

对于制革及毛皮加工企业，间接排放的方式有三种：第一种是纯粹的制革园区，比如河北辛集和山东沾化，其中的企业基本都是制革企业和毛皮加工企业，园区建立统一的污水处理厂，企业对污水进行简单的预处理后，通过园区管网进入污水处理厂；第二种是制革企业建在综合工业园区，园区内除了有制革或毛皮加工企业外，还有其他行业企业，园区同样建有综合污水处理厂，并设有园区纳管标准，园区企业要建立完善的污水处理系统并达到纳管标准要求，然后排到综合污水处理厂统一治理；第三种是分散的制革或毛皮加工企业污水经过治理达到要求后，排入本地城市污水处理厂进行治理。

调研发现，采用第一种治理方式的地区因为园区的企业单一，污水性质基本相同，因此园区建设初期统一规划，企业基本进行初沉后排到园区污水处理厂，一般只对含铬废水进行单独排放要求，对综合污水的污染物浓度没有特别要求。后两种治理方式的地区对污水预处理都有明确要求，但要求标准不一，有的甚至差别比较大。有的地区要求 GB8978-1996 三级标准，COD 执行 1000mg/L；有的地区执行本园区或本地要求的纳管标准，很多地区比如山东淄博、浙江海宁执行 COD500mg/L 的标准。

在调研行业污水处理情况以及各地区对纳管排放要求的基础上，本着防范风险的原则，本标准要求间接排放的企业须在企业内进行废水的预处理（尤其是含铬废水），达到本标准的要求后，再排向下游公共污水处理系统。对间接排放标准限值规定如下：

pH 的控制限值与直接排放标准要求一致，为 6-9。

化学需氧量（COD_{Cr}）为 300mg/L，目前各地区对排入管网的化学需氧量（COD_{Cr}）要求一般在 500mg/L 以上；生化需氧量（BOD₅）为 120mg/L。

硫化物为 1mg/L，总铬为 1.5mg/L，六价铬为 0.2mg/L，均与直接排放标准限值一样。

氨氮和总氮分别为 70 mg/L 和 140mg/L；总磷为 4mg/L；色度为 100；悬浮物为 120mg/L；动植物油为 30mg/L。

制革企业和毛皮加工企业的单位产品基准排水量的间接排放限值与各自的直接排放限值相同。

(16) 其他

传统铬鞣方法铬鞣废水中三价铬含量为 2.0 g/L~2.5g/L，但随着铬鞣技术的进步和铬鞣剂的不断创新，目前铬鞣废水中三价铬含量有了很大程度的下降，有的可以达到 1g/L 以下。鉴于（10）中描述的三价铬可能产生的问题，铬鞣废液应预先单独处理。

6 国内外相关标准研究

6.1 国内外相关标准

6.1.1 国内标准

(1) GB8978-1996《综合污水排放标准》

GB8978-1996《综合污水排放标准》对皮革要求部分见表 22。

表 22 GB8978-1996《综合污水排放标准》(对皮革要求部分)

(单位: mg/L, pH除外)

| 污染物名称 | 一级标准 | 二级标准 | 三级标准 |
|---------------|------|------|------|
| pH 值 | 6~9 | 6~9 | 6~9 |
| 色度 | 50 | 80 | -- |
| 悬浮物 (SS) | 70 | 200 | 400 |
| 五日生化需氧量 (BOD) | 30 | 150 | 600 |
| 化学需氧量 (COD) | 100 | 300 | 1000 |
| 动植物油 | 20 | 20 | 100 |
| 硫化物 | 1 | 1 | 2 |
| 氨氮 | 15 | 25 | -- |
| 六价铬 | 0.5 | | |
| 总铬 | 1.5 | | |

(2) 各地方执行标准

调研发现,我国没有地方就制革和毛皮加工行业专门制定排放标准。我国大部分制革和毛皮加工企业所在地区仍执行 GB8978-1996,部分省份执行该省综合性污水排放标准或流域标准,比如山东省内的皮革企业视所在地区分别执行淮河流域、海河流域、小清河流域标准,而广东省执行综合性排放标准。

除此之外,有些省份执行地方排放标准,比如广东省。广东省是我国主要皮革生产地区之一,其制革和毛皮加工企业执行广东省污水排放标准 DB44/26-2001。该标准也为综合排放标准,适合于各类排放企业,具体数据见表 23。

表 23 广东省污水排放标准 DB44/26-2001 的标准限值

(单位: mg/L, pH除外)

| 时段 | 污染物名称 | 一级标准 | 二级标准 | 三级标准 |
|------|-----------------------------|------|------|------|
| 第一时段 | pH 值 | 6~9 | 6~9 | 6~9 |
| | 色度 | 50 | 80 | -- |
| | 悬浮物 (SS) | 70 | 100 | 400 |
| | 五日生化需氧量 (BOD ₅) | 30 | 100 | 600 |
| | 化学需氧量 (COD _{Cr}) | 100 | 250 | 1000 |
| | 动植物油 | 10 | 15 | 100 |
| | 硫化物 | 0.5 | 1.0 | 2.0 |
| | 氨氮 | 10 | 20 | -- |
| | 六价铬 | 0.5 | | |
| 总铬 | 1.5 | | | |
| | pH 值 | 6~9 | 6~9 | 6~9 |
| | 色度 | 40 | 60 | -- |

| | | | | |
|------|-----------------------------|-----|-----|------|
| 第二时段 | 悬浮物 (SS) | 60 | 100 | 400 |
| | 五日生化需氧量 (BOD ₅) | 20 | 70 | 600 |
| | 化学需氧量 (COD _{Cr}) | 100 | 200 | 1000 |
| | 动植物油 | 10 | 15 | 100 |
| | 硫化物 | 0.5 | 1.0 | 1.0 |
| | 氨氮 | 10 | 15 | -- |
| | 六价铬 | 0.5 | | |
| | 总铬 | 1.5 | | |

6.1.2 国外标准

经过调研，各国的有关标准见表 24。

表 24 世界各个国家工业污水排放标准

(单位: mg/L, pH除外)

| 单位 | 意大利 | 日本 | 德国 | 荷兰 | 英国 | 美国 |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| pH 值 | 5.5~9.5 | 5.0~4.0 | 6.5~8.5 | 6.5~9 | 6.0~9.0 | 6.0~9.0 |
| 温度℃ | 25 | | <30 | 30 | | |
| BOD ₅ | 40 | 160 | 25** | 10 | 20~130 | 40 |
| COD _{Cr} | 160 | 160 | 250*** | | | |
| SS | 80 | 300 | | 10~30 | 30~50 | 60 |
| S ²⁻ | 1.0 | | 2.0* | | | |
| 六价铬 | 0.2 | | 0.5* | | 0.1 | |
| 总铬 | 2.0 | 2 | 1.0* | 2 | 2.0~5.0 | 1.0 |
| 氯化物 | 1200 | — | — | 200~400 | -- | 4000 |
| 氨氮 | 15 | | 10 | | | |
| 动植物油 | 20 | 50 | | | | |

* 在与其他制革废水混合前做单独处理的限量。如混合处理，限量将根据混合比例降低。
** 25 或减少 97.5%
*** 250 或至少减少 90%

表 24 世界各个国家工业污水排放标准 (续)

(单位: mg/L, pH除外)

| 单位 | 澳大利亚 | 巴西 | 瑞士 | 法国 | 匈牙利 | 印度 |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|----------|------|
| pH 值 | 6.5~8.5 | 5.0~9.0 | 6.5~8.5 | 5.5~8.5 | 5.0~10.0 | 6~9 |
| 温度℃ | 30 | 40 | | 30 | | |
| BOD ₅ | 25 | 60 | 20 | 40~200 | | 30 |
| COD _{Cr} | 200 | | | | 50~150 | |
| SS | | | 20 | 30~100 | | 100 |
| S ²⁻ | 0.1 | 1.0 | 0.1 | 2.0 | 0.01~5 | 2.0 |
| 六价铬 | 0.1 | | 0.1 | 0.1 | 0.5~1.0 | 0.1 |
| 总铬 | 1.0 | | | | 2.0~5.0 | 2 |
| 氯化物 | | — | — | — | — | 1000 |
| 氨氮 | | | | 15~80 | 2.0~3.0 | |
| 动植物油 | | 20 | 20 | | 8~50 | 10 |

6.2 本标准限值与相关标准的比较

6.2.1 本标准与 GB8978-1996《污水综合排放标准》的比较

本标准直接排放标准与《污水综合排放标准》直接排放标准的比较结果如表 25 所示。

表 25 本标准（现有企业）与 GB8978-1996《污水综合排放标准》的比较

（单位：mg/L，pH除外）

| 污染物项目 | GB8978-1996 | | 本标准直接排放限值 (现有企业) | | 本标准直接排放限值 (新建企业) | |
|-------------------------------|-------------|-----|---------------------|--------|---------------------|--------|
| | 一级 | 二级 | 制革企业 | 毛皮加工企业 | 制革企业 | 毛皮加工企业 |
| pH | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 |
| 色度 | 50 | 80 | 50 | 50 | 30 | 30 |
| 化学需氧量 (COD _{Cr}) | 100 | 300 | 150 | 150 | 100 | 100 |
| 生化需氧量 (BOD ₅) | 30 | 150 | 60 | 60 | 30 | 30 |
| 悬浮物 (SS) | 70 | 200 | 80 | 80 | 50 | 50 |
| 氨氮 | 15 | 25 | 40 | 30 | 25 | 15 |
| 总氮 | — | — | 80 | 60 | 50 | 30 |
| 总磷 | — | — | 2 | 2 | 1 | 1 |
| 氯化物 | — | — | 3000 | 3000 | 3000 | 3000 |
| 动植物油 | 20 | 20 | 15 | 15 | 10 | 10 |
| 硫化物 | 1 | 1 | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 总铬 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 六价铬 | 0.5 | 0.5 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

GB8978-1996 对制革和毛皮加工企业的污染物排放为分级要求，目前企业一般按一级或二级标准要求处理污水，但两级要求差别很大。新的标准根据制革和毛皮加工的各自特点，对其污染物浓度进行了分别规定，便于污染物控制和统一管理。新标准中对现有企业和新（改、扩）建企业按时间段分别要求，现有企业自标准实施两年后一律按新建企业排放标准执行。从表 25 中的数据可以看出，现有企业的排放标准中，除了制革企业的氨氮指标外，排放标准的要求处于 GB8978-1996 标准的一级与二级之间，且偏向一级要求，由于目前大部分企业目前按二级排放标准执行，因此从总体上看，本标准要比 GB8978-1996 严格。新建企业排放标准中，色度、悬浮物、动植物油、硫化物、六价铬等的规定比原一级标准还要严格，COD_{Cr} 与原一级标准限制相同，制革及毛皮加工企业的氨氮指标限制值与原二级标准相同。

6.2.2 本标准与国外制革及毛皮加工工业标准的比较

本标准直接排放部分与国外直接排放标准的比较结果如表 26 所示。

此处将本标准同意大利、德国、美国、印度、巴西制革污水排放标准进行对比。从表 30 中的对比数据可以看出，在现有企业排放标准中，COD_{Cr} 指标比意大利、土耳其、德国和印度都要严格；对于氨氮指标，美国、土耳其和印度没有要求，而意大利和德国较严格，主要因为意大利制革大都是从蓝湿皮及半成品革开始做起，并且制革污水集中治理，污水处理成本较低；BOD₅、悬浮物、动植物油和硫化物等指标均等同于或严于其他国家的标准要求。在新建企业排放标准中，COD_{Cr} 指标比所有国家都要严格；氨氮指标与意大利和德国接近；BOD₅、悬浮物、动植物油、硫化物和总铬等指标均等同于或严于其他国家的标准要求。此外，国外一般没有色度指标的要求。

表 26 本标准与国外制革及毛皮加工工业标准的比较

（单位：mg/L，pH除外）

| 污染物项目 | 本标准（现有企业） | | 本标准（新建企业） | | 意大利 | 德国 | 美国 | 土耳其 | 印度 |
|-------------------|-----------|--------|-----------|--------|---------|---------|------|-----|-------|
| | 制革企业 | 毛皮加工企业 | 制革企业 | 毛皮加工企业 | | | | | |
| pH | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 5.5~9.5 | 6.5~8.5 | 6~9 | 6~9 | 5.5~9 |
| 色度 | 60 | 60 | 30 | 30 | — | — | — | — | — |
| COD _{cr} | 150 | 150 | 100 | 100 | 160 | 250 | — | 200 | 250 |
| BOD ₅ | 60 | 60 | 30 | 30 | 40 | 25 | 40 | 100 | 30 |
| 悬浮物 | 80 | 80 | 50 | 50 | 80 | — | 60 | 150 | 100 |
| 氨氮 | 40 | 30 | 25 | 15 | 15 | 10 | — | — | — |
| 总氮 | 80 | 60 | 50 | 40 | | | | | |
| 氯化物 | 3000 | 3000 | 3000 | 3000 | 1200 | — | 4000 | — | — |
| 动植物油 | 20 | 20 | 10 | 10 | 20 | — | — | 20 | --- |
| 硫化物 | 1 | 0.5 | 1 | 0.5 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 |
| 总铬 | 2 | 2 | 1.5 | 1.5 | 2 | 1 | — | 2 | 2 |
| 六价铬 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | | | |
| 基准排水量 | 65 | 80 | 65 | 80 | — | — | — | — | — |

7 对实施本标准的建议

7.1 清洁生产技术措施

清洁生产技术是解决我国制革及毛皮加工企业污染，保证我国皮革行业可持续健康发展的一条重要途径。制革和毛皮加工企业采用清洁生产技术可较大程度地降低制革及毛皮加工企业的用水量，减少废水排放量，同时能降低废水中污染物的负荷，减少末端污水治理压力，提高污染治理效果。

清洁生产能大幅度降低制革、毛皮工业对环境造成的污染负荷。对于清洁化生产技术，《制革、毛皮工业污染控制技术政策》从原料皮到成品皮革和毛皮的整个过程进行了规定。主要内容如下：

（1）原皮冷冻保藏和鲜皮加工

提倡原皮冷冻保藏和直接加工鲜皮。

（2）低盐保藏

逐步淘汰撒盐保藏鲜皮的原皮保藏工艺，采用浸渍盐腌法，或其他无污染保藏方法。严格控制使用卤代有机化合物及其他对环境有害的防腐剂，推广使用可生物降解的防腐剂。

（3）保毛脱毛

根据不同的生产品种，逐步采用保毛脱毛法，如用酶代替硫化钠脱毛，提倡小液比脱毛和脱毛浸灰废液的循环使用，以减少硫化物的污染和脱毛过程中的有机物污染物。

（4）高效浸灰、低氨氮脱灰

利用化学及生物助剂，提高浸灰效果，循环利用浸灰液，直至取代石灰的加工工艺，以减少石灰带来的污染。

（5）无盐浸酸

降低鞣制过程中氯化钠的用量，逐步采用无盐浸酸（即非膨胀酸浸酸）法或高 pH 值或不浸酸铬鞣工艺和各种改进工艺。

(6) 高吸收铬鞣制和少铬鞣制

推广白湿皮工艺，采用无污染的化工材料预鞣、剖白湿皮；采用高吸收铬鞣和其他替代性鞣制材料进行鞣制，在复鞣过程中不用或少用含铬复鞣剂，取缔使用铬酸盐的二浴和变型二浴法鞣制工艺，大幅度减少铬的排放量。

(7) 严禁使用禁用的偶氮染料，进一步提高加脂剂的吸收率

严格禁止使用在国际上禁用的含 23 种致癌芳香胺基团的染料，使用新型复鞣、加脂材料，提高皮革对加脂剂的吸收，减少废弃加脂材料的排放；慎用能促进三价铬氧化的富含双键的加脂剂及其他化学品，避免在生产过程中能导致三价铬氧化为六价铬的因素产生。

(8) 推广使用环保型涂饰材料

减少甲醛及其他有害挥发物质的使用，严格执行产品标准。推广使用新型水溶型或水乳型涂饰材料，逐步替代溶剂型涂饰材料。

(9) 进一步减少助剂对环境的污染

用非卤化物表面活性剂代替卤化物表面活性剂，以减少可吸收性有机卤化物的排放量，用易生物降解的助剂代替不易降解的助剂，以减少废水中 COD_{Cr} 、 BOD_5 的排放量和废水处理的难度。

(10) 提倡节水和循环用水

在湿加工工段要求尽量采用小液比工艺，尽可能的改流水洗为批量封闭水洗，在保证加工需要的前提下删繁就简、合并相关工序的用水操作，降低每吨皮用水量，严格控制在国家规定的标准之内。加强浸灰、铬鞣工序的废液循环利用，尽量用经二级处理的水替代新鲜水，用于生产、厂区环境保洁及其他对用水水质要求不高的生产环节。水循环利用率：至 2015 年底，实行循环用水的企业应达到 60%。

目前我国在制革清洁化方面的研究很多，很多企业也不同程度的采用各类清洁生产技术，比如保毛脱毛、无氨少氨脱灰、废铬液循环利用等技术，但调研发现行业在推广清洁生产技术的过程中也遇到一些问题，比如一些技术尚未系统化，有些还需要进一步的完善，工艺的控制和平衡对技术要求较高，这使得清洁生产的推广遇到了一定阻力。不过很明确，制革和毛皮加工工业的可持续发展离不开清洁生产技术，在国家和行业企业的一致努力下，清洁生产技术将会被越来越广泛的采用，也将会发挥越来越大的作用。

7.2 污染治理措施

7.2.1 废水分类处理

制革过程产生的特征污染物三价铬和硫化物对活性污泥有毒性作用，会影响后续综合污水处理效果，因此需要对其进行分类处理。

对含硫化物的脱毛废液应先采取酸化法回收硫化氢或催化氧化法氧化硫化物，或采用其他先进、适宜的预处理工艺，实现脱毛废水无硫化物的目标。

对鞣制车间的含铬量高的废水应在高 pH 值条件下使铬产生氢氧化铬沉淀，然后经过板框压滤回收，或采用其它含铬废水预处理工艺，避免铬进入综合废水的污泥中。

7.2.2 加强综合污水处理

制革和毛皮加工废水的 COD_{Cr} 、 BOD_5 、SS、氨氮等各项污染物指标的含量均较大，特别是 COD_{Cr} 和氨氮的处理难度很大。因此，进行工艺设计时在考虑对有机污染物去除的同时，特别要考虑氨氮的去除。目前对污水中氨氮脱除的主要技术为生物脱氮。

下面推荐几种带有脱氮功能的污水处理工艺。

(1) 推荐处理工艺一：氧化沟+曝气生物滤池

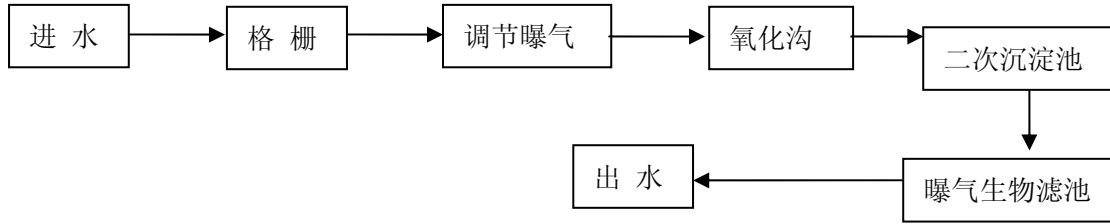


图 12 氧化沟+曝气生物滤池处理技术简图

利用该工艺处理 1000 吨制革和毛皮加工废水，总投资约 300 万元。废水处理成本约 5.5 元/m³ 废水。该工艺对制革和毛皮加工废水处理效果见表 27。

表 27 氧化沟+曝气生物滤池技术处理污水效果表

| 分析项目 | COD _{Cr} | BOD ₅ | S ²⁻ | SS | 动植物油 | 氨氮 | 色度 |
|--------|-------------------|------------------|-----------------|-----|------|-----|-----|
| 总去除率/% | >96 | >98 | >99 | >95 | >98 | >85 | >95 |

(2) 推荐处理工艺二：厌氧-SBR（好氧）处理技术

其工艺流程见图 13：

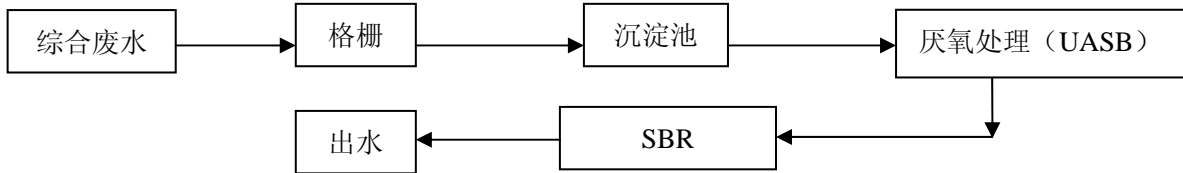


图 13 制革废水厌氧+好氧处理工艺流程

厌氧生物处理技术对高浓度有机工业废水及一般综合废水，尤其是对不可降解有机污染物具有较好的处理效果。由于单独采用厌氧技术废水很难达到排放标准要求，因此还需将处理后的废水再经过好氧生物处理。

该工艺对制革和毛皮加工废水处理效果见表 28。

表 28 厌氧-SBR（好氧）技术处理污水效果表

| 分析项目 | COD _{Cr} | BOD ₅ | S ²⁻ | SS | 动植物油 | 氨氮 | 色度 |
|--------|-------------------|------------------|-----------------|-----|------|-----|-----|
| 总去除率/% | >95 | >97.5 | >99 | >90 | >99 | >80 | >95 |

(3) 推荐处理工艺三：二级 A/O 工艺

其工艺流程见图 14。

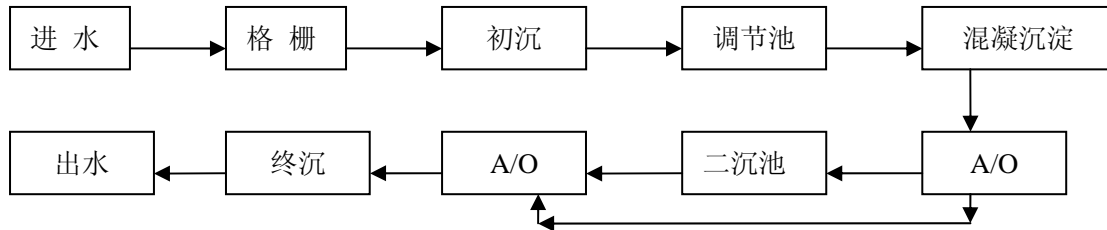


图 14 二级A/O工艺流程简图

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，出水水质好，可以较好的实现脱氮目的；能承受水量水质冲击负荷，可操作性强。

表 29 二级 A/O 工艺处理废水水质调查表

(单位：mg/L，pH、色度除外)

| 指标 | pH | COD _{Cr} | BOD ₅ | SS | 色度 | 油脂 | 氨氮 | S ²⁻ | 铬 |
|-------|----|-------------------|------------------|------|-----|----|-----|-----------------|-----|
| 处理前浓度 | 9 | 4200 | 1400 | 2000 | 489 | - | 280 | 16 | 1.5 |
| 处理后浓度 | 7 | 120 | 30 | 50 | 30 | - | 25 | 0.3 | - |

(4) 推荐处理工艺四：水解酸化（厌氧）-A/O 工艺
工艺流程见图 15：

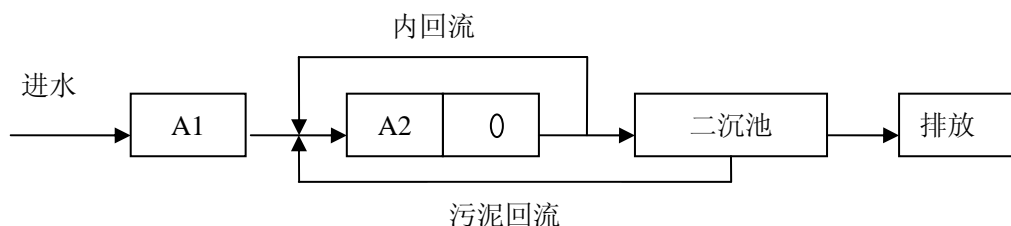


图15 厌氧-A/O工艺路线图

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_{Cr} 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 A²/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。

8 实施标准达标状况分析

从调研的情况看，制革和毛皮加工污水处理难度最大的是 COD_{Cr} 、氨氮和总氮等指标。

在标准制定过程中，调研了 86 家制革企业和 43 家毛皮加工企业。制革企业中，有 67 家企业从生皮开始加工，19 家制革企业从蓝皮开始加工，主要位于浙江、广东、福建、山东、河南、江苏等省份。毛皮企业主要是河北、浙江、河南等省份的企业。

在调研的 86 家制革企业中， COD_{Cr} 低于 200mg/L 的企业仅有 27 家，占 31%；低于 150mg/L 的企业有 14 家，占 16%。在调研的 43 家毛皮企业中， COD_{Cr} 低于 200mg/L 的有 8 家，占 18.6%，低于 150mg/L 的有 4 家，占 9.3%。

在调研的 86 家制革企业中，32 家没有监测过氨氮（包括自测和环保局抽测），在监测过氨氮的 54 家企业中，其中生皮制革企业有 31 家，氨氮排放达到 40mg/L 的企业有 4 家，占 13%，而达到 15mg/L 的企业只有 2 家，占 6%。对于毛皮企业，由于没有脱灰工序，不会用到无机铵盐，因此废水的氨氮含量较低，在 43 家调研的毛皮加工企业中，有氨氮监测结果的企业为 22 家，其中达到 30mg/L 的企业有 10 家，占 45%，达到 15mg/L 的企业有 6 家，占 27%。

由此可见，制革和毛皮加工企业如果想要达到本标准的要求，还要做很大的努力。

9 环境经济效益分析

9.1 环境效益分析

本标准制定的目的是引导行业污染治理技术改进、促进行业污染管理、减少行业污染排放。本标准制定在制定过程中力求科学、合理和可操作性强。从目前情况看，很多制革、毛皮企业必须通过加大资金投入和技术改进，同时要加强管理，否则将面临淘汰。

COD_{Cr} 和氨氮是制革和毛皮加工行业两项主要污染因子，也是国家“十二五”规划中提出的两项约束性控制指标。下面就标准的制定对这两种污染因子的变化影响进行简要量化分析：

我国的制革产量已经处于一个平衡期，产能不会有大的变动，产量将会根据市场需求有一些波动。对于总企业数量，随着国家政策的严格执行，不规范的小制革企业将得以关闭，但参与国家统计的规模以上企业数量将不会有大的变动。目前的国家政策环境也决定了不会有很多新建制革和毛皮加工企业产生。因此，对 COD_{Cr} 和氨氮这两种污染物排放量可以基于 2009 年的基础上进行分析。

经调研计算，2010年我国制革及毛皮加工行业年产生废水1.6亿吨，COD_{Cr}40.4万吨，氨氮1.6万吨。经过治理后，排放废水约1.38亿吨，COD_{Cr}约2.94万吨，氨氮7300吨。

对于COD_{Cr}，新标准实施前，废水处理直接排放的制革和毛皮加工企业执行GB8978-1996标准100\300 mg/L两种，从企业的实际排放情况看，大部分企业按100-300 mg/L排放。执行新的标准后，企业首先按照现有企业的标准150mg/L执行，新建企业标准（标准中表2数值）实施后，排水量比2010年预计减少10%。以此计算，排放废水约为1.24亿吨。以此计算，已建企业标准（标准中表1数值）实施后，则行业可减少COD_{Cr}排放量约0.24万吨左右；过渡期后企业执行新建企业标准（标准中表2数值）规定的COD_{Cr}100mg/L，则COD_{Cr}排放量比2010年可以减少约0.44万吨，比2010年减少约15%。

氨氮主要产生在从生皮到成品革的制革过程，且浓度较高，但是处理氨氮难度很高，由于氨氮处理在技术上要求较高，再加上以前企业对氨氮处理没有对COD_{Cr}重视，因此制革和毛皮加工企业的污水氨氮处理效果较差，调研中发现，很多从毛皮到成品革加工的制革企业的氨氮排放浓度超过100mg/L。拟订标准为现有企业40mg/L（制革企业）、30mg/L（毛皮加工企业），新建企业25mg/L（制革企业）、15mg/L（毛皮加工企业）。制革工业从毛皮加工到成品革的量约占整个皮革加工量的50%左右，但污水量约占总排水量的2/3，约为0.8亿吨。以此计算，执行新建企业标准（标准中表2数值）后，氨氮可以减少排放1970吨左右，则氨氮排放量比2009年可以减少27%。

表30 标准实施后各项指标减排量以及减排率

| 类型 | 项目 | 废水量 (万吨/年) | COD 排放量 (吨/年) | NH ₃ -N 排放量 (吨/年) |
|--------------------------------|---------------|---------------|------------------|---------------------------------|
| 现状 | 2010年排放量 | 1.38 | 29400 | 7300 |
| 现有企业 (第一阶段) (2012-2013年) | 执行本标准表1后的年排放量 | 1.38 | 27000 | 6150 |
| | 削减量 | 0 | 2400 | 1150 |
| | 削减率(%) | 0 | 8.2 | 15.8 |
| 现有企业 (第二阶段) (2014-2015年) | 执行本标准表2后的年排放量 | 1.24 | 25000 | 5330 |
| | 削减量 | 0.14 | 2000 | 820 |
| | 削减率(%) | 10 | 7.4 | 13.3 |
| 与2010年相比，2015年的削减情况 | 2010年排放量 | 1.38 | 29400 | 7300 |
| | 2015年排放量 | 1.24 | 25000 | 5330 |
| | 削减量 | 0.14 | 4400 | 1970 |
| | 削减率(%) | 10 | 15 | 27 |

9.2 经济损益分析

制革和毛皮加工工业的污水治理的具体资金投入可从预处理工程和综合废水处理工程建设两个方面作投资和运行成本可行性分析。

9.2.1 工程投资分析

(1) 预处理工程投资分析

制革及毛皮加工废水预处理主要是含三价铬废水预处理，三价铬废水预处理一般包括碱沉淀法和循环利用法，调研结果表明：碱沉淀工程投资一般为4500-15000元/t·d，循环

利用法一般为 2300-4800 元/ t · d。

(2) 综合废水处理工程投资分析

对于制革和毛皮加工企业，目前一般对含铬废水单独处理，其他废水综合后进行两级处理。一级处理包括沉淀、气浮、厌氧等反应，一级工程投资费用一般为 500-1000 元/t · d（当含有厌氧单元时费用较高，为上限）；二级处理包括活性污泥法和生物膜法等，二级工程投资费用一般为 1000-2500 元/t · d。因此，制革和毛皮综合废水处理工程投资费用一般为 1500-3500 元/ t · d，如果企业按执行新标准中规定的 COD_{Cr} 、氨氮和总氮的限值，投资费用应该在该范围的上限，甚至超过 3500 元/t · d。

(3) 行业总投资分析

以 2010 年总污水量 1.6 亿吨为准，其中含三价铬废水约占 5%，为 0.08 亿吨。平均按每年 300 天计算，则含铬废水日处理量约为 26700t/d。目前行业已经基本对这部分废水进行了单独处理。如果 40%的处理设施进行改造，按照上面的工程投资分析，则需总投资约为 0.49-1.63 亿元。

对于综合废水，平均按每年 300 天计算，则综合废水日处理量约为 53.3 万 t/d。如果 60%的处理设施进行改造，按照上面的工程投资分析，则需总投资约为 4.8-11.2 亿元。

9.2.2 运行资金投入分析

(1) 预处理工程运行成本分析

制革及毛皮加工三价铬废液预处理运行成本较高，碱沉淀工艺运行费用一般为 5-10 元/t。

由于三价铬是需要严格管理的重金属，因此尽管处理成本较高，但企业必须承担这部分费用。如果企业循环使用废铬液，则可以产生一部分经济效益，可以降低一部分运行成本。

(2) 综合废水处理运行成本分析

制革及毛皮加工综合废水处理的运行成本根据具体工艺流程有所不同，一般在 5 元/t 上下。

综上所述，该标准的实施，现有制革及毛皮加工企业将遇到很大的挑战。企业需在现有的基础上作较大的经济投入，对现有的污水处理设施进行改进，同时加大管理力度，以保证企业达到标准要求。

(3) 行业总运行成本分析

同上，废铬液每年约为 0.08 亿吨，按照上面的运行资金投入分析，则处理废铬液的总运行费用每年约为 0.4-0.8 亿元。

对于综合废水，每年约 1.6 亿吨，按照上面的运行资金投入分析，则处理综合废水的总运行费用每年约为 8 亿元，甚至更高。