

附件 3:

制革及毛皮加工工业水污染物排放标准

编制说明

(征求意见稿)

中国皮革协会
中国轻工业清洁生产中心

二〇〇七年十二月

目 录

1 标准的编制工作过程	1
1.1 任务来源	1
1.2 法律和政策依据	1
1.3 标准制订的必要性	1
1.4 编制原则	5
2 标准制订的方法和技术路线	5
2.1 方法	5
2.2 技术路线	6
3 制革和毛皮加工工业产污分析及污染控制技术评析	6
3.1 我国制革、毛皮工业的发展现状	6
3.2 制革、毛皮生产工艺	12
3.3 制革及毛皮加工产污分析	13
3.4 制革和毛皮加工工业废水处理技术评析	17
4 标准的框架与标准值的确定	21
4.1 标准的框架结构	21
4.2 标准的适用范围	22
4.3 标准的内容	22
4.4 标准值的确定	25
5 国外制革和污染治理情况	31
5.1 国外制革状况	31
5.2 国际制革业的相关环保问题	32
5.3 国外制革污染物处理	33
5.4 国外制革污水排放标准	34
5.5 本标准限值与相关标准的比较	35
6 标准实施的技术措施	38
6.1 清洁生产措施	38
6.2 污染治理措施	40
7 实施标准的达标状况分析	42
8 环境经济效益分析	42
8.1 环境效益分析	42
8.2 经济损益分析	43

1 标准的编制工作过程

1.1 任务来源

2005年4月6日，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《皮革及毛皮加工工业污染物排放标准》和《皮革及毛皮加工工业污染物排放标准编制说明》（以下简称《编制说明》）。

1.2 法律和政策依据

- (1) 《中华人民共和国环境保护法》
- (2) 《中华人民共和国水污染防治法》
- (3) 《中华人民共和国清洁生产促进法》
- (4) 《“十一五”国家环境保护标准规划》，国家环境保护总局文件环发〔2006〕20号
- (5) 《国家环境保护标准制修订工作管理办法》，国家环境保护总局公告2006年第41号
- (6) 《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》，国家环境保护总局公告2007年第17号
- (7) 《关于加强国家环境保护标准技术管理工作的通知》，环科函〔2007〕31号
- (8) 《制革及毛皮加工工业污染防治技术政策》

1.3 标准制订的必要性

制革、毛皮加工工业是轻工行业继造纸和酿造工业之后的第三大污染工业，制革废水的污染是制革、毛皮工业主要污染源之一。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，致使环境遭到了严重污染，我国一些制革集中地区，如河南、河北、浙江等省的一些地区的地下水已遭受严重污染。所以，能否有效地解决制革、毛皮工业的污染问题，已成为关系到我国制革、毛皮工业能否继续生存、健康稳定发展的瓶颈，也直接关系到我国皮革行业能否健康可持续发展。

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，与此同时给中国带来的环境问题也是不容忽视的，在人民对生活水平和生活环境的要求日益提高的今天，我们必须从全国范围加大对制革和毛皮加工工业环境污染的防治力度，使制革、毛皮加工工业在持续发展的同时，环境不再受到污染。而污染排放标准是污染治

理的标杆和尺度，在污染治理的过程中将发挥非常重要的作用。

1.3.1 行业污染物产生情况

(1) 我国皮革及毛皮加工工业污染物具有自身行业特点，排污量较大，如果不治理，污染将很严重

2005 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 16480 万吨，占工业废水排放量的 0.8%；COD 排放 68591.7，占工业废水 COD 排放量的 1%；氨氮排放 6319.6 吨，占工业废水氨氮排放量的 0.4%。而据估算，制革和毛皮工业废水排放量约为 1.2 亿吨，占工业废水排放量的 0.58%。

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，但每个工段有包括很多工序，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、BOD、硫化物、氨氮、三价铬等。

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。化工原料加到浴液中，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 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水中，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，但回收铬用到制革过程中影响成品革的质量，利用率较低。

这些污染物如果不治理，会对环境造成严重污染。

另外制革废水的排放，还因为原料皮（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），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。

(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发组织的资助下，争取到 400 多万美元的援助款，用于制革环保项目（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。通过这几年的工作，制革污水治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，在制革和毛皮加工企业集中的地区，比如辛集、海宁、桑坡、肃宁等地，建有统一污水处理厂，处理效果保持较好。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，以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。

1.3.2 污水综合排放标准不能满足制革及毛皮加工工业环境管理的需要

目前对制革、毛皮工业环境管理主要依据是 GB8978-1996《污水综合排放标准》。制革毛皮加工行业污染以污水为主，污染物有 COD、BOD、氨氮、铬、硫化物、悬浮物、色度等，具有很强的行业特殊性，但 GB8978-96 是综合排放标准，对行业特点考虑不尽全面，不利于行业的污染控制管理，主要表现在：

(1) 在 COD、BOD₅、最高允许废水排放量等指标上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，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，三级标准则对氨氮指标没有加以控制。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，三级标准却为 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) 标准没有从工业、行业的特点出发，一级排放标准 COD 和氨氮两项指标过严，企业从成本上无法承受，使标准失去实际意义。GB8978-1996 中 COD 一级排放标准为 100mg/l，根据目前的污水治理技术，企业要使 COD 达到 100mg/L，污水处理工程投资费用，特别是日常管理费用很高（即便投资很高，还往往达不到一级标准要求）；对于氨氮也存在同样问题，GB8978-1996 中氨氮要求为 15mg/L，制革再脱灰、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进入水中。这样制革废水中的有机氨氮和无机氨氮含量很高，在实际治理过程中，氨氮达到 15mg/L 成本无法承受。在这样情况下，企业往往宁愿罚款不愿治理，甚至存在偷排漏排的现象。因此，过

于严格的排放标准不但企业很难达到，反而使污水排放标准失去了实际意义；

(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。

另外，随着制革业的发展，制革企业的生产出现分工。制革过程由准备、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。如果继续按原来 GB8978-1996 种只按猪、牛、羊进行简单分类，也无法满足目前耗水量的管理，更无法体现目前大力提倡的节水要求。

1.3.3 实现环保目标和皮革行业规划的要求

(1) 中国国民经济和社会发展第十一个五年规划和国家环保“十一五”规划

国家环保“十一五”规划中提出：加大水污染防治力度，在企业全面稳定达标的基础上，污染物排放总量要比 2005 年削减 10%。

(2) 我国皮革行业“十一五”规划

中国皮革行业“十一五”规划中，倡导发展绿色皮革行业，要求全行业加大清洁化制革的研发和推广力度，全面提高制革和毛皮加工行业整体水平，更加有效控制环境污染，实现增产不增污；大力推进节能降耗，提高资源利用率，节约水资源。

(3) 我国皮革行业“二次创业”发展战略（1998-2010）

中国皮革协会提出了中国皮革工业二次创业，将中国皮革工业在已经做大的基础上进一步做强的发展目标，治理制革、毛皮工业的污染是二次创业的主要内容之一，是中国皮革工业进一步做强的必由之路。

1.3.4 清洁生产及产业结构调整的要求

清洁化生产是解决我国皮革及毛皮加工最有效的方法之一。清洁化制革、毛皮加工是通过皮革毛皮加工工艺的改造，对生产过程中污染物产生以及污水量进行全过程控制，通过源头削减废物和污水量，减少或消除污染物排放，减少了污

染物末端治理设施的投资及运转费用,消除或降低了产品因环境问题而退出市场带来的风险。其意义也早已经为国内外皮革行业所认同,近年来,我国也加强了皮革清洁化生产的研究,也已经有一些比较成熟的研究成果。例如清洁化脱毛浸灰技术、废铬液的循环利用、不浸酸高吸收铬鞣技术、保毛脱毛技术、皮革边角料的综合利用等技术已经逐渐成熟,并被越来越多的制革企业所采用。通过皮革及毛皮加工工业污染物排放标准的制定,对制革及毛皮加工工业污染物排放进行科学合理的规定,同时对不同种类和工段的皮革生产企业的污水排放量做了具体规定,可以进一步提高皮革行业清洁化生产的意识,不断促进皮革行业清洁化生产的开展。

制革和毛皮加工工业是传统的加工业,以中小企业为主,在缺乏有效统一的监督机制的情况下,产品低水平重复严重,价格竞争激烈,不利于我国有皮革大国向强国转变,因此,产业结构调整是整个皮革行业亟需解决的问题。对于制革和毛皮加工工业,鼓励有条件的地区从自身实际出发,通过污染治理的控制,关闭没有污染治理能力的企业,促进企业集群发展,发挥产业的集聚效应,形成专门的皮革产业区域。对污染物进行整体有效治理,同时可以规范市场。

1.4 编制原则

- (1) 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,通过制定和实施标准,促进皮革行业环境效益、经济效益和社会效益的统一;
- (2) 有利于保护生活环境、生态环境和人体健康;
- (3) 有利于与其它相关标准形成完整、协调的环境保护标准体系;
- (4) 有利于相关法律、法规和规范性文件的实施;
- (5) 与经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应,具有科学性和可实施性,促进环境质量改善;
- (6) 以科学研究成果和实践经验为依据,内容科学、合理、可行;
- (7) 结合本国实际情况,参照采用国外相关标准、技术法规;
- (8) 制定过程和技术内容公开、公平、公正。

2 标准制订的方法和技术路线

2.1 方法

本标准修订主要是通过实地调研、国内外资料和文献查阅,根据我国制革和毛皮加工工业生产技术和污染治理现状、行业发展需要和环境保护的要求等确定标准的技术内容和标准值。

2.2 技术路线

技术路线示意图见图 1。

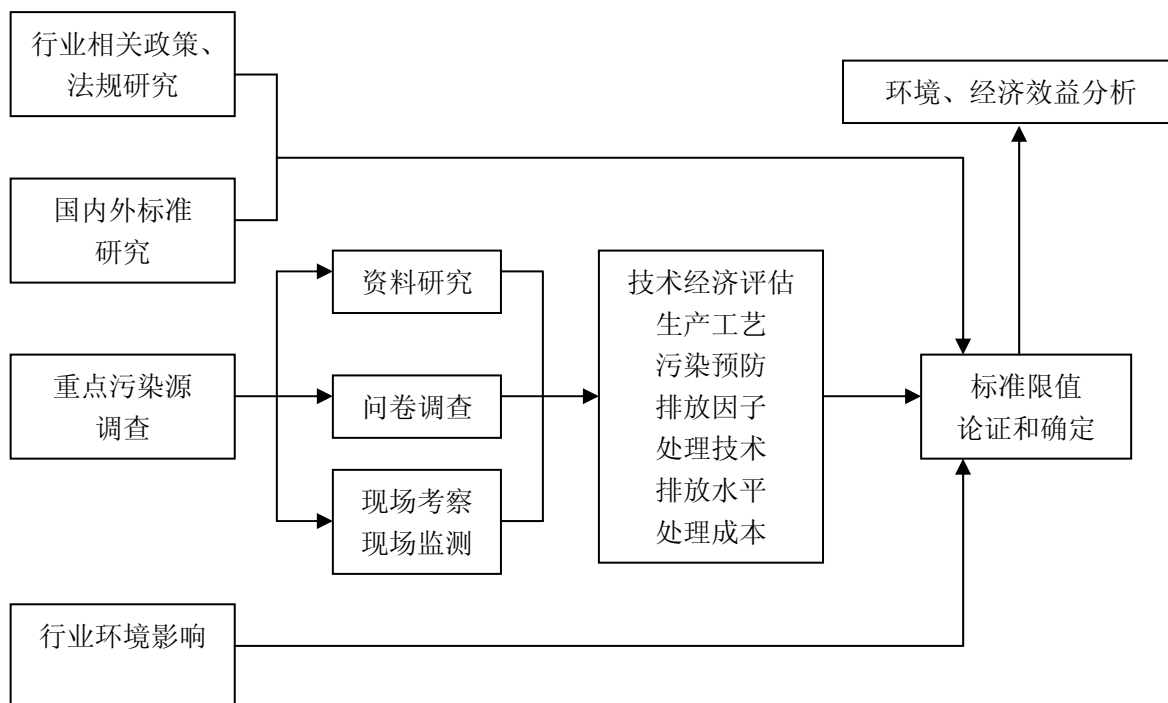


图 1 皮革及毛皮加工工业污染物控制标准制订的技术路线

主要包括：

- (1) 标准的编制采取收集情报资料和监测调查相结合，以收集情报资料为主，监测调查为辅并进行综合分析的技术路线。
- (2) 国外制革、毛皮工业资料调研。
- (3) 国内现有有关制革、毛皮工业的法律法规。
- (4) 调查国内的行业情况。
- (5) 分析污染排放的环节。
- (6) 分析污染控制的措施和达到的效果，提出控制和排放要求。
- (7) 环境、经济效益分析。

3 制革和毛皮加工工业产污分析及污染控制技术评析

3.1 我国制革、毛皮工业的发展现状

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。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，2005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、毛皮及制品企业（以下称为皮革、毛皮及制品企业）有5876家，从业人员近500万人。企业工业总产值3185亿元，产品销售收入3014亿元，利税总额126亿元，均有较大幅度的增长。进出口总值368.6亿美元，其中出口金额327.1亿美元，进口金额41.5亿美元，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。其中，制革和毛皮加工工业是皮革行业的基础，对皮革行业的整体发展起着举足轻重的作用。

3.1.1 制革行业

(1) 概况

2005年制革企业总数2900多家，规模（年销售收入500万元）以上企业712家，规模以上企业从业人数50万人左右，产品销售收入589亿元，产销售率为97%；轻革产量为5.45亿平方米，同比增长19%。企业的经济类型，其他企业数量（民营、股份制等）占52%，三资企业数量占规模以上制革企业总数量的30%，集体企业数量占14%，国有企业数量仅占4%。

近20年来制革产品产量快速发展，1952年我国皮革业年生产量仅有330万张，而1978年跃为年产量2659万张，十年之后的1988年产量又翻了一番，高达5203万张，又过十年1998年，产量再次翻了一番，达到1.13亿张，2001年皮革产量继续增长，约达1.62亿张，2005年约为5.45亿平方米。中国已成为世界公认的皮革生产大国。中国制革行业以生产轻革为主，约占全国鞣制皮革总产的80%以上。

表1 1978-2005年鞣制皮革产量（亿张）

时间	1978	1988	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
标准张/亿张	0.3	0.5	1.1	1.3	1.43	1.62				
轻革面积/亿 m ²							4.5	4.8	5.1	5.45

表 2 2005 年十大轻革产区情况（规模以上企业产量）

序号	地区	平方米	占%
1	浙江	192017035	35.21
2	河北	99782083	18.30
3	山东	48208828	8.84
4	广东	46623205	8.55
5	福建	33335818	6.11
6	湖南	26947046	4.94
7	河南	23488550	4.31
8	广西	22509430	4.13
9	四川	16710122	3.06
10	江苏	14752253	2.71
	前十名合计	524374370	96.17
	规模以上企业总产量	545285198	100.0

中国皮革产区集中，以浙江为主。据 2005 年统计，浙江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 35.21%，河北省占 18.30%，山东省占 8.84%，广东省占 8.55%，福建省占 6.11%，湖南占 4.94%，河南 4.31%，广西 4.13%，四川 3.06%，江苏 2.71%，以上十个产区规模以上企业轻革产量占规模以上企业总产量的 96.17%。

（2）我国制革和毛皮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，世界皮革鞋业中心在意大利，70 年代转移到日本和韩国，80 年代转移到中国台湾地区，90 年代转移到亚洲使中国成为世界关注的皮革加工及销售主要地区。

据 2005 联合国粮农组织统计纲要（FAO）显示，2003 年牛羊轻革全球总产量 17 亿平方米，其中发达国家占 35.4%，发展中国家占 64.6%。1990-2003 年牛羊轻革全球产量年均增长 2.1%，发达国家年均下降 1.3%，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%。

据 2005 联合国粮农组织统计纲要（FAO）显示，2003 年我国牛羊轻革产量 3.2 亿平方米，占世界总产量的 19%，居世界第一位。猪轻革产量占世界总产量的 90%左右。

国际制革协会(ITC)2006 年资料（图 1、显示，中国目前无论在牛饲养量，还是饲养技术等方面还与美国、巴西等国家有较大差距。但我国的重革、轻革的

产量均居世界第一位。

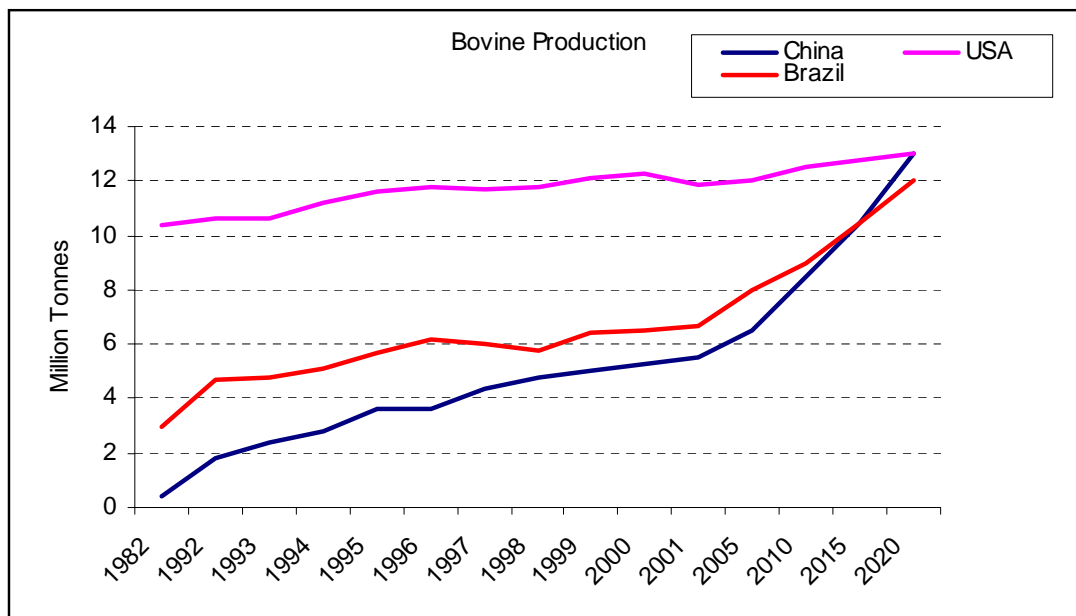


图 2 主要国家牛皮产量趋势

表 3 全球牛重革产量（2004 年，百万张）

总产量	555.4	100%
中国	189.0	34%
俄罗斯	75.0	13.5%
印度	53.0	9.5%
意大利	52.5	9.5%
美国	31.5	5.7%

表 4 全球牛轻革产量（2004 年，百万平方英尺）

总产量	12962.1	100%
中国	2259.0	17.4%
意大利	1500.0	11.6%
韩国	1315.0	10.1%
巴西	750.0	5.8%
印度	620.0	4.8%

表 5 全球羊轻革产量（2004 年, 百万平方英尺）

总产量	4757.7	100%
中国	1330.9	28%
印度	711.3	14.9%
土耳其	480.0	10.1%
意大利	310.0	6.5%
西班牙	189.9	4.0%

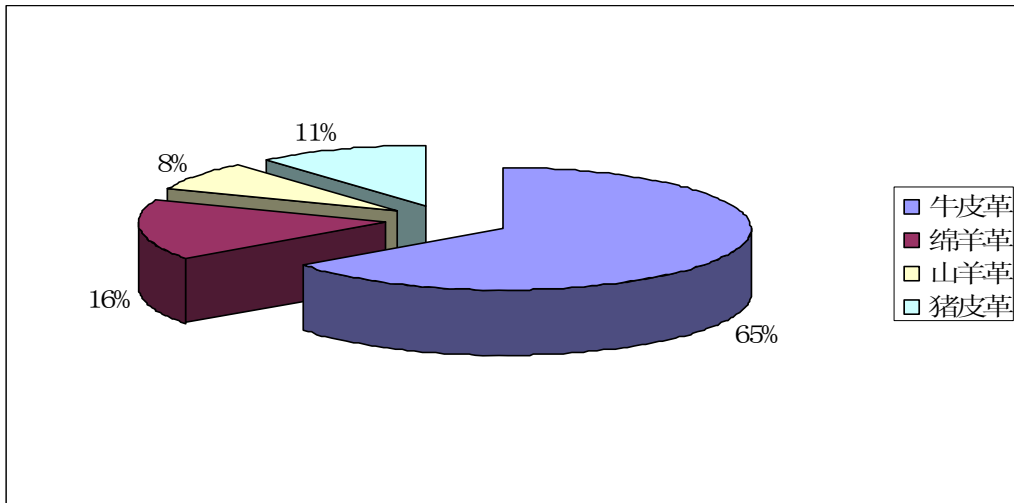


图 3 全球猪牛羊革所占份额

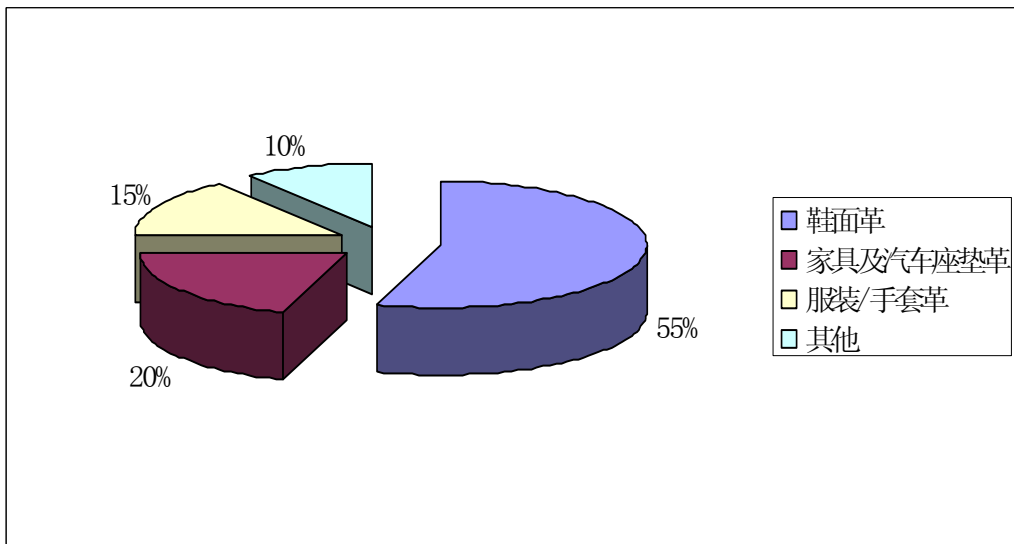


图 4 全球各类皮革所占份额

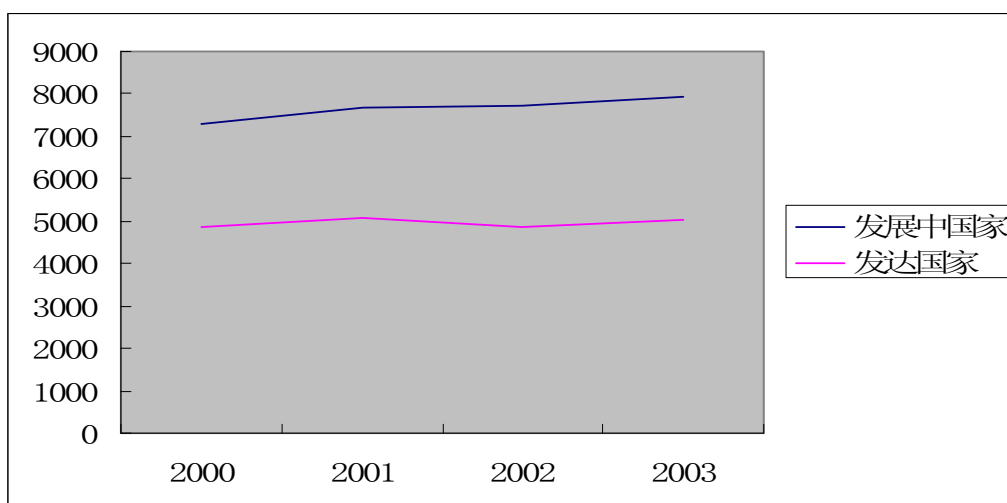


图 5 全球轻革产量变化情况

3.1.2 毛皮行业

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

据 2005 年统计，全国有毛皮及制品企业 1200 多家，其中规模以上企业（全部国有及年销售收入 500 万元以上非国有企业）344 家，从业人员 5.6 万多人，产品销售收入 151.4 亿元，同比增长 36%；利税总额 15 元，同比增长 51%。毛皮及制品行业以民营企业、小型企业为主，在规模以上毛皮及制品企业中，小型企业占 97%，大中型企业仅占 3%；民营企业数量占规模以上毛皮及制品企业总数的 42%，三资企业数量占 35%，集体企业数量占 16%，国有企业数量占 7%。

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。2004 年全国规模以上毛皮服装产量为 538 万件，同比增长 18%。

表 6 2000-2003 年规模以上企业毛皮及毛皮服装产量

		2000	2001	2002	2003	2004
毛皮（折羊毛皮）	万张	147	163	401	968	
毛皮服装	万件	50	74	93	454	538

3.2 制革、毛皮生产工艺

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。

3.2.1 制革生产工艺

典型工艺分析：

(1) 牛皮轻革的生产工艺基本工序

组批—称重—预浸水—主浸水—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) 猪皮轻革的生产工艺基本工序

组批—称重—预浸水—主浸水—碱脱毛或酶脱毛、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) 羊皮轻革的生产工艺基本工序

组批—称重—预浸水—主浸水—涂灰脱毛—浸灰碱—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

3.2.2 毛皮生产工艺

毛皮典型工艺分析：

(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) 水貂毛皮工艺流程

分路—浸水—离心甩水—转笼—翻板朝外—检验伸展—踢皮—复浸—离心甩水—转锯末—挑前腿—伸宽—检验—削匀—脱脂—离心甩水—浸酸—鞣制—离心甩水—转锯末—除锯末—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

3.3 制革及毛皮加工产污分析

3.3.1 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。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		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	有机废物：污血、蛋白质、油脂等； 无机废物：盐、硫化物、石灰、Na ₂ CO ₃ 、NH ₄ 等； 有机化合物：表面活性剂、脱脂剂、浸水浸灰助剂等； 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、BOD、SS、S ²⁻ 、pH、油脂、氨氮
	污水和污染负荷比例	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、BOD、SS、Cr、pH、油脂、氨氮
	污水和污染负荷比例	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、BOD、SS、Cr、pH、油脂、氨氮
	污水和污染负荷比例	污水排放量约占制革总水量的 20-30%左右

制革废水的特点组要有：

(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，因此制革废水是一种有机物浓度高、悬浮物浓度高、色度高的废水，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，产生的污染物以 COD 计浓度很高。浸灰废液中 COD 达 10000mg/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 3000-7000mg/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，2000-3000mg/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成为污染物进入水中，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

工序指标	pH	COD	BOD	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		800-3000
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			10-60
综合废水	8-10	3000-4000	1500-2000	2000-4000	600-4000	250-2000	300-600	40-100	

(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分有很大差别。比如，一张重 5 公斤的盐湿猪皮如果加工光面革，可以消耗约 350 公斤水，而加工猪反绒革，因为水洗要求很严格，约需要 520 公斤水；一张重约 25 公斤的盐湿牛皮，如果加工普通的鞋面革，需要约 1000 公斤水，而如果加工性能要求更加严格的防水革，则需要 1500-2000 公斤水。如果折算成吨原皮耗水量，差别是很大的。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。

表 9-表 11 中为不同种类批革加工的吨原皮耗水量和排水量调研平均数值。

表 9 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

表 10 不同种类皮革加工的吨原皮（从生皮到蓝湿革）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	40-50	40-65	32-48	32-45
排水量, m ³ /t 生皮	36-45	36-60	29-45	29-40

表 11 不同种类皮革加工的吨原皮（从蓝湿革到成品革）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 蓝湿革	20-40	35-55	32-40	30-40
排水量, m ³ /t 蓝湿革	17-35	32-50	29-36	27-36

（3）水量和水质波动大

由于每个制革厂的工艺比较固定，各工序的时间相对固定，因此制革加工的废水通常是间歇式派出，且水质变化也很大。

流量变化：由于皮革生产工序的不同，在每天的生产中都回出现排水高峰，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变化情况。

表 12 某制革厂 24 小时废水排放量情况

时间	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
流量 m/h	53	42	30	40	42	51	82	48	60	47	52	50

水质变化：制革废水水质变化更大，比如制革综合废水 COD 平均值为 3000-4000 mg/L，BOD 平均值为 1500-2000mg/L，从上面我们可以看到，在制革的浸灰脱毛工序中 COD 和 BOD 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。

3.3.2 毛皮加工产污分析

毛皮加工的污染物和污染物的浓度与制革污水类似，但是毛皮加工过程没有脱毛工序，因此不用硫化碱，同时减少了很大一部分 COD、悬浮物，水的用量也相对减少。表 13 是毛皮加工各工段的污水来源和污染物等有关情况

毛皮加工虽然没有脱毛工序，可以减少脱毛是产生大量的 COD，但由于加工工艺更加繁琐，所使用的化工材料也很多，同时由于用水量也比制革少，因此最终综合污水的污染物的浓度并不低，跟制革污水相差无几。表 14 中是毛皮加工综合污水各类污染物的浓度情况。

表 13 各工段的污水来源和污染物等有关情况

工段	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	有机废物：污血、蛋白质、油脂等； 无机废物：盐等； 有机化合物：表面活性剂、脱脂剂、助剂等； 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、BOD、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、BOD、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、BOD、SS、Cr、pH、油脂、氨氮

表 14 毛皮加工废水水质调查表

指标	pH	COD	BOD	SS	色度	油脂	氨氮	铬
综合废水	8-10	2000- 3500	1200- 2000	1000- 2500	600- 4000	300- 1500	60-120	10-20

由于加工工艺特点，毛皮加工用水量普遍少于制革用水量。不同种类毛皮加工的吨原皮耗水量和排水量调研值见表 15。

表 15 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 (盐湿皮)	水貂 (干板)	狐狸 (干板)	獭子 (盐湿皮)	兔皮 (盐湿皮)
耗水量, m ³ /t 生毛皮	68-120	60-80	50-70	40-50	40-50
排水量, m ³ /t 生毛皮	60-100	50-70	45-360	35-45	35-45

3.4 制革和毛皮加工工业废水处理技术评析

制革、毛皮工业产生的污水属高浓度有机废水，另外还有其特征污染物，即

含铬、硫化物、氨氮等废水。

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对有害或可回收有用物质的污水先分隔单独处理，然后再进行综合污水处理的方法。

3.4.1 含铬废水处理

加碱沉淀，经压滤成铬饼，循环利用或单独存放。控制终点 pH 值为 8.0-8.5，将铬污泥压滤，单独处理。铬回收率达 99% 以上，上清液中的总铬含量小于 1mg/L。

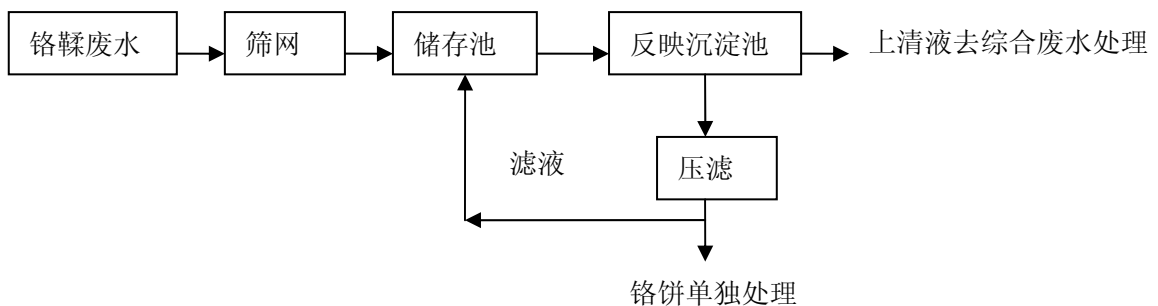


图 6 铬鞣废水处理简图

3.4.2 含硫污水处理

含硫污水处理方法一般有化学沉淀、酸吸收或催化氧化。

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。

3.4.3 综合污水处理

污水处理中采用的方法一般可分为物理(机械)法、化学法和生化法三大类。

物理处理：筛滤截留、重力分离、离心分离

化学处理：化学混凝、中和

生化处理：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）

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

氧化沟技术在调研制革企业总用的最多技术，其工艺流程简图见图 7。

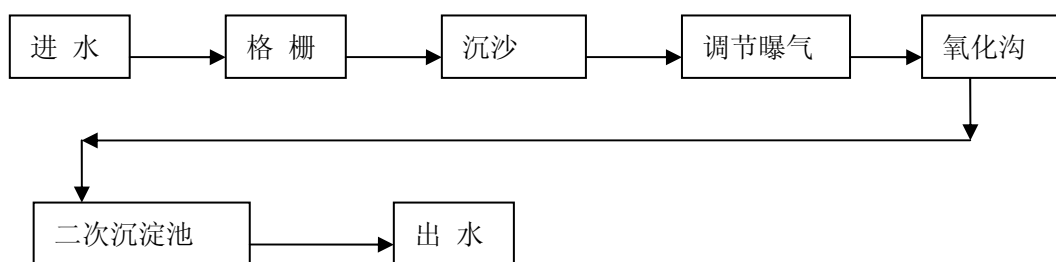


图7 氧化沟技术工艺流程简图

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;
- 能承受水量水质冲击负荷。

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 16 所示。

表 16 某牛皮企业氧化沟工艺处理废水水质调查表

指标	pH	COD	BOD	SS	色度	油脂	氨氮	S ²⁻	铬
处理前浓度, mg/L	9	3700	1400	1800	100	205	330	12.5	3.5
处理后浓度, mg/L	7.5	190	63	30	50	1.6	91	0.15	0.1

氧化沟工艺 COD 去除率可达 90%以上、硫化物去除率达 95%以上、动植物油去除率达 99%、色度去除率 85%。

(2) 生物膜法

生物膜法是另一种行之有效的制革废水处理方法。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, 并让它与废水接触, 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, 将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 是混凝沉淀+接触氧化法工艺流程简图:

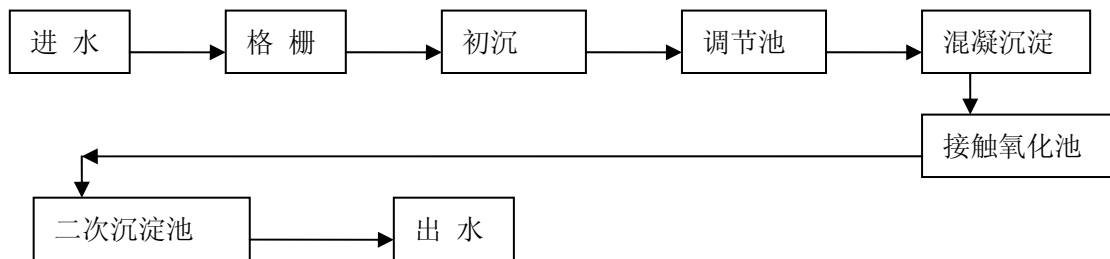


图8 混凝沉淀+接触氧化法工艺流程简图

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；

—由于采用人工曝气，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。

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，可能局部部位出现死角。

该工艺对制革综合污水处理效果见表 17 所示。

表 17 某制革企业氧化沟工艺处理废水水质调查表

指标	pH	COD	BOD	SS	色度	油脂	氨氮	S ²⁻	铬
处理前浓度, mg/L	10	2500	1600	500	450	—	280	30	10
处理后浓度, mg/L	7.5	246	72	110	76	—	80	0.8	0.7

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

(3) SBR 法

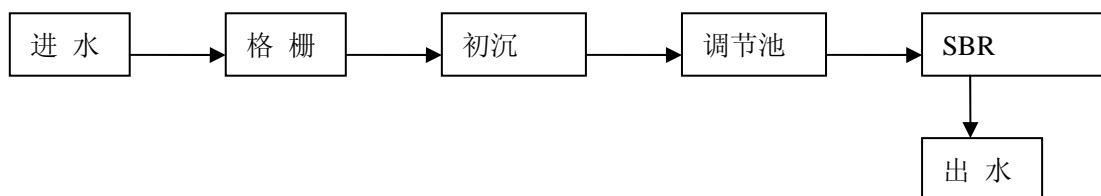


图9 SBR工艺流程简图

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。

该工艺对制革综合污水处理效果见表 18 所示。

表 18 某制革企业 SBR 工艺处理废水水质调查表

指标	pH	COD	BOD	SS	色度	油脂	氨氮	S ²⁻	铬
处理前浓度, mg/L	9.5	5800	1800	2400	380	190	340	12.5	9.8
处理后浓度, mg/L	7.6	230	110	80	38	3.6	72	0.35	0.12

SBR工艺对COD去除率可达90%以上，SS的去除率95%，氨氮的去除率80%。SBR工艺对中、小型制革企业的废水处理十分适用。

4 标准的框架与标准值的确定

4.1 标准的框架结构

根据国家环保总局和国家质量监督检验检疫局对标准制定的要求，标准的主要内容包括前言、范围、规范性引用文件、术语和定义、技术内容、取样与监测、标准的实施与监督等七个部分，其中技术内容是标准的主体部分。

本标准对新（改、扩）建企业和已建成企业分别单独建表。

制革和毛皮加工工艺相对稳定成熟，也有相对成熟的污染物治理（主要是废水）技术，原来技术对污染物的处理集中在 COD_{Cr}、Cr、SS 和硫化物的去除上，只是近两年随着国家对氨氮等指标要求的日益严格，企业开始重视氨氮的去除，但由于已有的污水处理技术和制革业的特殊性，除氮效果不是太理想。在所有调查的企业中，除执行三级废水排放标准（对氨氮未设限值）的企业能达标外，执行一、二级废水排放标准的企业氨氮均不达标。原来一级排放标准中的 COD 为

100mg/L 太严，二级标准 300mg/L 又相对较松，在所调研的企业中，几乎没有一个企业的 COD 能达到 100mg/L。这两项指标在原来国家污染执法力度较低的时候，问题显现不出来，随着国家执法力度的加大，则两项指标的问题非常突出。

鉴于此，标准中对新（改、扩）建企业和已建成企业分别建表。对于新（改、扩）建企业，制定较严格的标准，要求新企业立即执行该标准；对于老企业，根据现在 COD 和氨氮处理水平，设立一个相对合理的标准，同时给与老企业一定时间的改造期限，到 2010 年 1 月 1 日，所有企业都要执行新（改、扩）建企业的标准要求。

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，引导工业生产工艺和污染治理技术的发展方向，本标准规定了污染排放先进控制技术限值。

4.2 标准的适用范围

本标准适用的产品包括：以猪皮、牛皮、羊皮、水貂皮、狐狸皮、貉子皮、兔皮等动物皮加工而成的皮革、毛革两用皮或毛皮等产品。

4.3 标准的内容

4.3.1 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，可以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、S²⁻、六价铬、总铬、动物油脂十类指标。这些参数适用于不同种类的皮革和毛皮的生产。

（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。

浓度、单位原料皮污染物排放量和单位原料皮排水量三者之间存在换算关系，标准只需要规定最高允许排水量或者单位原皮水污染物最高允许排放量，没有必要都规定；单位原料皮污染物排放量指标是通过污染物浓度和单位原皮排水量乘积得来，但由于制革和毛皮加工原料皮种类和加工工艺繁多，而每种原料皮的加工的耗水量和排水量不同，吨原皮污染物排放量指标不容易确定，不便于管理；而对于排水量，由于企业需要在排水口安装流量计，因此单位原料皮排水量比较容易获得。因此，标准中规定了污染物排放浓度和单位原皮基准排水量。

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

而规定的单位原料皮废水排放量上限值。

考虑到某些企业的排水量可能会超过该基准限制，标准中还在这方面进行了补充规定：若单位原料皮实际排水量超过单位原料皮基准排水量，须按污染物单位原料皮基准排水量将实测水污染物浓度换算为水污染物基准水量排放浓度，并以水污染物基准水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。原料皮加工量和排水量统计周期为一个工作日。换算公式如下：

$$\text{水污染物基准水量排放浓度} = \frac{\text{单位原料皮实际排水量}}{\text{单位原料皮基准排水量}} \times \text{实测水污染物浓度}$$

(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，引导工业生产工艺和污染治理技术的发展方向，本标准规定了污染排放先进控制技术限值。

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，应严格控制企业的污染物排放行为，在上述地区的企业需执行标准中特别规定的水污染物排放先进控制技术限值。

(4) 铬主鞣废液单独处理

由于三价铬为重金属，同时污泥的处理可能会产生较大的冲击，因此在标准中明确规定，对铬主鞣废液必须单独治理，该阶段产生的铬污泥压滤成铬饼，不能回收利用的部分按 GB 18597 规定的方法处理。

制革和毛皮加工企业的噪声排放和大气污染物排放均没有太大的特殊性，噪声排放按 GB12348-90《工业企业厂界噪声标准》中的规定执行，大气污染物排放标准值参照了 GB16297-1996《大气污染物综合排放标准》中的规定，污水处理厂臭味标准值参照了 GB14554-93《恶臭污染物排放标准》中的规定。综合污泥按 GB 18599《一般工业固体废物处理标准》进行处置。

(5) 对氯离子的规定

制革所用原料生皮是从农民或者屠宰场得到，必须经过食盐防腐，因此在制革废水中含有氯离子。但目前，对制革和毛皮加工企业来说，没有有效可行的处理氯离子的方法。因此，在标准中没有对氯离子的具体指标规定，但规定氯离子需要满足当地环境容量

(6) 清洁化生产和废水回用

清洁化生产和废水回用虽然不是标准必须规定的要求，但这两项内容是保证企业达标排放的重要手段，因此标准中也鼓励制革及毛皮加工企业按照《制革、毛皮工业污染防治技术政策》的要求积极采用清洁化制革及毛皮加工生产工艺，

提倡制革及毛皮加工企业应积极采用节水工艺，处理后的废水应优先回用于冲洗或生产。

4.3.2 时间分段

考虑到现有企业的污水处理设施和处理技术的改造需要一个过程，因此标准中对现有企业和新建企业有一个时间段的划分。

新（改、扩）建制革及毛皮加工企业，自标准颁布之日起水污染物的排放执行排放标准和单位原料皮基准排水量的限定要执行一个更加严格的规定。现有制革及毛皮加工企业 2010 年 1 月 1 日之前水污染物排放执行排放标准和单位原料皮基准排水量执行一个相对较宽松一点的标准规定，但在这个期限内，必须对已有的污水处理设施和处理技术进行改造和升级，自 2010 年 1 月 1 日起，其水污染物的排放按标准和基准排水量也必须达到更加严格的规定。

但对于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，规定在这些地区的现有和新建制革及毛皮加工企业，从标准执行之日起必须执行标准中的先进控制技术限值。

4.3.3 采样

制革和毛皮加工工业废水中多为常规污染物，监督性监测按国家环保总局颁布的 HJ/T91 的规定执行，其中监督监测浓度值按时间单元采样，再组成混合样品监测。由于制革生产周期较长，一般为一周以上，有的甚至半月以上，因此在生产周期内每间隔 4 小时采一次样，每日采样次数不少于 3 次。

废水采样点，总铬和六价铬设在主鞣废铬液单独处理车间排放口，其他污染物设在企业废水处理车间总排放口。

4.3.4 监测

废水治理过程中检测非常重要，企业必须在排放口设置永久性排污口标志。新建制革及毛皮加工企业应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，并与监控中心联网。各地现有制革及毛皮加工企业安装污染物排放自动监控设备的要求由省级环境保护行政主管部门规定。

监测分析方法按表 19 执行。

表19 水污染物监测分析方法

序号	监测项目	测定方法	方法来源
1	pH 值	玻璃电极法	GB/T6920-86
2	化学需氧量 (COD _{Cr})	重铬酸盐法	GB/T11914-89
3	五日生化需氧量 (BOD ₅)	稀释与接种法	GB/T7488-87
4	悬浮物 (SS)	重量法	GB/T11901-87
5	氨氮	蒸馏和滴定法	GB/T7478-87
		纳氏试剂比色法	GB/T7479-87
		气相分子吸收光谱法	HJ/T195-2005
6	动植物油	红外光度法	GB/T16488-1996
7	硫化物	亚甲基蓝分光光度法	GB/T16489
8	色度	稀释倍数法	GB/T11903-89
9	总铬	分光光度法	GB/T7466-87
10	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T7467-87

4.4 标准值的确定

(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，pH 值会达到 13 以上，而浸酸鞣制是酸性环境，pH 值可以达到 3 以下，在制革污水治理时，要对其进行调整到一定范围，在混合时可以起到中和的作用，综合废水排放限值取值 pH 值为 6-9。虽然城市污水厂的处理水量较大，对水质的调节能力也较强，但为避免大量工业污水引起城市污水处理厂的水质波动，因此预处理标准中对 pH 的控制限值仍为 6-9。

(2) 化学需氧量 (COD_{Cr})

二十多年来，皮革行业获得快速发展，制革毛皮加工技术不断提高，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发组织的资助下，争取到 400 多万美元的援助款，用于制革环保项目（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。目前，国内骨干制革企业均建有完善的污水治理系统。通过这几年的工作，制革毛皮污水治理工艺和治理效果取得显著提高。经过实践，活性污泥法（氧化沟、SBR、曝气）和生物膜法（生物滤池、生物转盘、接触氧化、硫化床）对制革和毛皮加工污水游较好的处理效果。根据调研，大部分执行二级排放标准的企业都能够达标排放，但执行一级排放标准的企业 COD 基本无法承受达到 100mg/L 标准要求的费用，只能宁愿罚款而超标排放。

制革毛皮废水中的 COD 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，直接说明该废水中不可生物降解的有机物的数量。而制

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} ，必须辅以采用其他的化学方法，但是通过化学方法除去 COD_{NB} 很却往往带来新的污染，如美国过去开发氯化去除 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 的浓度，效果不错，但技术要求和成本很高，目前仅处于小规模试验阶段，离规模化应用还很远。

同时，在废水中 Cl^- 含量较高，而用重铬酸盐法检测 COD 时， Cl^- 被氧化，表现为好氧量，使 COD 检测值偏高 50mg/L 以上。

制革废水中 COD 浓度一般为 3000-10000mg/L，采用现行的活性污泥法或生物膜法二级生化处理技术处理，COD 达到 100mg/L，污水处理工程投资费用特别是日常管理费用很高（即便投资很高，还往往达不到一级标准要求），企业根本没法承受。

在调研中发现，有 80% 左右的企业污水处理 COD 浓度达到 300 mg/L，20% 左右的制革毛皮企业可以达到 200mg/L，仅仅 10% 的企业达到 160 mg/L。因此在标准中，对于已建企业，COD 标准值确定为 200mg/L；对于新（改、扩）建制革及毛皮加工企业的排放标准，COD 标准值确定为 160mg/L，对于已建企业，经过规定时间以后，COD 也要达到 160mg/L。

COD160mg/L 的规定比意大利（160mg/L）相同，但比德国（250mg/L）、印度（250mg/L）、土耳其（200mg/L）等国家要严格，从节水的角度来看，制革废水最终 COD 达到 160mg/L 是很难的。我国是缺水国家，特别是在北方水资源更加紧缺，工业节水是我国十一五规划的重点，也是制革行业发展的方向。是由于制革废水中的 COD_{NB} 较高，COD 处理难度较大，如果采用节水或者水回用工艺，则废水中的 COD 浓度降随之增加。如果一味的限制浓度，则企业为了达到浓度限制指标，将无法采用节水工艺，这与我国目前提倡的节水是相矛盾的。基于此，建议在本标准的制定过程中，考虑到 COD 的独特性，将 COD 的治理和节水技术进行了综合考虑。为了鼓励更加节水的工艺，建议标准 II 中 COD_{Cr} 可以按照吨原皮排放量限制，最高限值为： $C \times W \times 10^{-3}$ 千克 COD_{Cr} /吨原料皮或生毛皮，其中 C 为排放标准中的 COD_{Cr} 浓度限值，W 为排放标准中的各类皮革或毛皮加工单位原料皮基准排水量。对于制革企业来说，可以选择达到浓度和排水量的规定，也可以选择达到吨生皮或蓝湿革排放 COD 重量的限制指标，这样可以鼓励制革企业积极采用节水工艺。

（3）生化需氧量（ BOD_5 ）

采用现有生化处理技术可以有效处理制革和毛皮废水这样可生化性较好的废水，对 BOD_5 的去除率可超过 90%。在我们调查的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法或生物膜法技术，由于废水的初始 BOD_5 浓度高，大多企业只可将废水处理到 BOD_5 100mg/L 的水平。所以本标准中，对于已建企业 BOD_5 标准值确定为 70mg/L，对于新（改、扩）建制革及毛皮加工企业的排放标准中， BOD 标准值确定为 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 1500-4000mg/L。在我们调查的所有企业中，采用现有的污水处理工艺，治理后出水 SS 的含量均可达到 80-150mg/L，所以本标准中，对于已建企业，SS 标准值确定为 80mg/L，对于新（改、扩）建制革及毛皮加工企业的排放标准中，SS 标准值确定为 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，有的达到 500mg/L 以上。在调查的企业中，没有一家加工生皮的制革企业的氨氮指标达到《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；再一方面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，达到 300-600mg/L，有时候甚至出现废水越处理氨氮浓度越高的现象；三是目前污水处理工艺有效去除氨氮办法不多。

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 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 60-120mg/L 之间，大部分企业处理后的氨氮超过 100mg/L。

有效去除废水中的氨氮不但成本很高，单从技术角度也是一个很大的难题。目前来开，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，这对很多本已拥挤的企业来说，面临很大的难题。

因此本标准中，对于已建制革企业氨氮标准值按照目前处理效果好的企业确定为 65mg/L，然后给已建企业一定的时间进行技术改造。对于新（改、扩）建制革企业，要求他们在设计污水处理系统时必须要考虑氨氮的去除，综合考虑实际治理技术的氨氮去除效果以及企业的成本承受能力，经过专家论证，新（改、

扩) 建制革企业的氨氮标准值确定为 35mg/L 比较合理。

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 80-120mg/L, 通过治理氨氮一般达到可以达到 40mg/L, 因此, 本标准中, 对已建毛皮企业氨氮标准值确定为 35mg/L, 对于新(改、扩)建制革及毛皮加工企业的排放标准中, 氨氮标准值确定为 25mg/L。

值得注意的是, 目前是通过生物技术处理脱氮, 但生物技术脱氮所依赖的生物细菌对温度的依赖程度很强, 试验表明, 当生物反应池温度在 15℃以下是, 氨氮处理效果明显下降, 当温度低于 12℃时, 氨氮处理效果已经很弱, 处理时间需要延长到 7 天以上, 甚至更长, 这对于实际情况是不现实的。

因此在标准的制定中, 建议借鉴德国等欧洲国家的污水标准, 对氨氮指标作特别注释: 限制要求在污水温度为 12℃以上、生物反应池温度 15℃以上时生效。提倡企业安装温度检测仪器, 记录污水的温度, 当在寒冷的地方或季节, 污水处理温度低于 15℃时, 氨氮指标偶尔超过标准值时是可以理解的。根据调研情况看, 在制革企业正常生产时, 由于车间废水本身带有一定的温度, 因此我国大部分地区的制革企业只要污水处理车间正常运行, 温度不会成太大问题。同时, 特别值得重视的是, 制革企业必须保持全天候的污水处理, 不管温度高低, 即便低于 12℃, 处理技术脱氮效果基本没有, 也不能停掉污水处理。

(6) 色度

皮革废水色度较大, 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, 对于已建毛皮企业的色度标准值确定为 60, 对于新(改、扩)建制革及毛皮加工企业的排放标准 II 中, 色度标准值确定为 30。

(7) 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在 2000-5000mg/L, 经过预处理, 进入综合污水中, 经过二级生化处理后, 硫化物的含量可以达到 0.8-2.0 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。

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 S^{2-} 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。

(8) 总铬和六价铬

制革和毛皮加工都会用到三价铬鞣剂。三价铬本身对人体无害, 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，因此按需要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，本标准要求现有制革及毛皮加工企业的两种价态铬的浓度分别达 2mg/L 和 0.2mg/L，对于新建企业两种价态的铬的浓度要分别达到 1.5mg/L 和 0.1mg/L。

(9) 油脂

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，很多为吸收的加脂剂也进入水体，一般废水中油脂含量为 250-2000mg/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 10-20 mg/L，所以本标准中，对于已建企业提出 15mg/L 的标准，新（改、扩）建制革及毛皮加工企业的油脂标准值确定为 10mg/L，而对于应该执行先进控制技术的企业必须达到 2 mg/L 的标准。

(10) 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 制革过程由准备、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，从生皮到蓝湿革的耗水量占从生皮到成品革总耗水量的 60-70%，比如牛皮从生皮到成品革的总耗水量一般为 70-90m³/t 生皮，从生皮到蓝湿革耗水量一般为 40-60m³/t 生皮；猪皮从生皮到成品革的总耗水量一般为 70-120m³/t 生皮，从生皮到蓝湿革耗水量一般为 40-65m³/t 生皮；羊皮从生皮到成品革的总耗水量一般为 50-70m³/t 生皮，从生皮到蓝湿革耗水量一般为 30-45m³/t 生皮。

B 皮革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，因此所消耗的水量高，牛皮次之，羊皮最少。对于毛皮加工，由于其加工特点，无浸灰脱毛，整个过程所消耗的水量比制革少的多。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 68-120 m³/t 生毛皮，水貂（干板）

35-45 m³/t 生毛皮，狐狸（干板）30-40 m³/t 生毛皮，兔皮 40-50 m³/t 生毛皮。

C 成品皮革品种不一样，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，加工每吨羊剪绒毛皮用水量为 68-120 m³。

为了更好的控制水量和污染物的排放，在本标准中对工段不同的制革企业的单位原料皮基准排水量进行了的规定。由于制革过程耗水量差别较大，因此在确定各类皮革加工的排水量既要考虑制革实际情况，又要兼顾促进企业节约水资源的意识，达到少用少排的目的。

因为制革及毛皮加工消耗的水量在加工过程以及污水处理过程要消耗 10-15% 左右，因此标准中的单位原料皮基准排水量是按耗水量的 85-90% 计算得来的。

鉴于以上所述，制革原料皮种类多，有猪、牛、羊等；毛皮原料更加繁杂，包括绵羊、滩羊、狐狸、水貂、貉子、兔皮等等。同时，工艺也很多，企业加工工段分工业越来越细。因此，在标准中对工段不同的制革和毛皮企业的单位基准排水量分别作了规定，以便于通过标准进行检测，进而控制制革和毛皮企业的用水量。

标准对现有企业、新建企业和先进控制技术的用水量分别作了规定，要求制革企业不断的减少用水量。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结束目的最有效的方法，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好的约为 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，而对于新建企业的基准排水量规定是按现有企业水平提高 15% 达到的水平，先进控制技术是按现有企业水平提高 30% 达到的水平。

调研中发现，现在我国水资源不足，国家对节水要求更高，制革和毛皮加工企业的节水意识比以前也有了很大的提高，但有一个问题也随之而来，就是节水与污染物浓度的矛盾，如果用水越少，或者水回用越多，污染物浓度越高，而污水处理技术对污染物的处理能力基本确定，因此最终处理水中的污染物浓度比节水前高，如果要达到同样的要求，处理费用无疑将增加。因此建议某些指标可以按污染物排放总量要求，见 1.7.4 (2)。

(12) 污染排放先进控制技术限值

由于制革污水处理相对比较成熟稳定，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，污染物先进控制技术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的管理的前提下，并且在不计治理成本的条件下制定，按照限值规定，制革和毛皮加工企业基本无法生存。

（13）其他

传统铬鞣方法铬鞣废水中含铬量为 2.0-2.5g/L，但随着铬鞣技术和铬鞣剂的进展，目前铬鞣废水铬含量有了很大程度的下降，有的达到 1g/L 以下。由于三价铬对生化处理的活性污泥或生物膜有毒性，同时如果不预处理，将会使综合污泥中的铬含量过高，影响污泥的利用和处理。因此，本标准规定了铬鞣废液应预先单独处理。

制革所用原料生皮必须经过食盐防腐，因此在制革废水中含有氯离子。但目前，对制革和毛皮加工企业来说，没有有效可行的处理氯离子的方法。因此，在标准中没有对氯离子的具体指标规定，但规定氯离子需要满足当地环境容量。

制革和毛皮加工废水是缺磷废水，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，因此在本标准中没有规定磷的指标。

清洁化生产和废水回用虽然不是标准必须规定的要求，但这两项内容是保证企业达标排放的重要手段，因此标准中也鼓励制革及毛皮加工企业按照《制革、毛皮工业污染防治技术政策》的要求积极采用清洁化制革及毛皮加工生产工艺，提倡制革及毛皮加工企业应积极采用节水工艺，处理后的废水应优先回用于冲洗或生产。

同是，我国很多地区特别是北方水资源紧缺，而制革和毛皮加工工业耗水量较高，因此本标准鼓励企业采用节水工艺，鼓励处理后的废水优先回用于冲洗或合适的工序。

5 国外制革和污染治理情况

5.1 国外制革状况

在世界范围内，黄牛的饲养主要集中在美国、阿根廷、俄罗斯、欧盟。绵羊和山羊的饲养主要集中在新西兰、澳大利亚、欧盟、近东和非洲，发展中国家牛的饲养量约占世界总量的 75%，牛皮产值约占世界总量的 56%，如以重量计，则占 43%，而绵羊皮的产量占 59%。原料皮总量的 39%进入国际原皮贸易市场，在牛皮的出口交易中，拉丁美洲、非洲呈下降趋势，远东呈上升趋势，大洋洲仍然是绵羊皮的主要出口国。原料皮的产地与皮革的产地并不重合。

在欧盟中，意大利的制革、毛皮工业无论在生产规模、雇员的人数、营业额上都是最重要的国家，按重要程度排序，其余国家依次是：西班牙、法国、德国、英国等。在欧洲国家中，制革厂都是中、小型的，大部分制革厂的雇员人数不足 100 人。近几年，欧盟制革企业总体呈下降趋势。

某些欧盟成员国中社会经济生活严重依赖制革业的地区和自治市呈现出制革业高度集中的特点。这一现象常出现在欧洲南部，特别是在欧洲制革业工作者集中的意大利托斯卡纳区（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）。圣克诺斯（Santa Croce）和阿兹纳诺（Azignano）是意大利牛皮制革业的核心地区。圣克诺斯（Santa Croce）制革业的主要组成部分是鞋面革，阿兹纳诺（Azignano）则集中生产室内装潢革、服装皮革及鞋面革，大量传统优质的皮革在这里以比圣克诺斯（Santa Croce）更大规模，更加产业化的方式进行生产和加工。西班牙 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。在葡萄牙约 85 家企业集中在里斯本和塔霍河谷地区，北部地区约有 15 家企业。在希腊的雅典和法国的比利牛斯山中部，还有一些小型的制革区。

美国是牛养殖大国，也是牛皮重要产区，美国除了每年出口大量的生牛皮外，还有较大一部分牛皮在本国加工蓝湿革出口。

南美的巴西、阿根廷，亚洲的印度、巴基斯坦及东南亚国家，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。

5.2 国际制革业的相关环保问题

据欧洲制革业的调查资料，在加工过程中，生盐牛皮 20%-25% 的重量转变成皮革，生盐绵羊皮和山羊皮 12%-15% 的重量转变成皮革，而底革则是 65%。约 15% 的有机物以固体或分散的形式在污水中被释放出来。在常规的生产过程中，重量大多流失在各类废料中，其构成基本是 1 吨原料皮产生约 600 千克固体废料，15-50 立方米排水包含约 250 千克 COD 和 100 千克 BOD。在生产过程中，约 500 千克各类化学材料被加入。释放物及废料的数量及质量主要依赖于被加工皮革的种类，生皮的来源及所应用的加工技术。

在世界制革业中，约有 80%-95% 的企业在制革过程中使用三价铬盐。由于对制革应用的三价铬盐的危害性认识不同，有些人认为，三价铬盐是无毒的，可以与食用盐相比较，而另外一些人则认为三价铬盐是有毒的，特别是在日常用水中。自然状态的三价铬毒性非常小，因为其迁移性差，而六价铬毒性非常高，因为其具有强氧化性，也容易迁移。”

制革业在铬鞣加工问题上的一个压力，主要是由于三价铬和六价铬毒性问题

的困惑。六价铬具有毒性，可损害皮肤及致癌，而资料显示三价铬的毒性是 3530 毫克/每千克，并且是人体必须的微量元素，比如糖尿病与三价铬的缺乏有密切的关系。另一方面，流行病学研究表明，和普通人相比，并未发现制革工人癌症和任何过敏性疾病发病率提高的迹象。最近，一项关于用含铬废水灌溉水产养殖池塘影响的研究表明，铬的总浓度在 0.025-1.70mg/L 时，未发现对鱼类和植物的生长产生不良影响。

在欧洲，大多进入制革鞣沸水单独处理，经过碱化沉淀形成氢氧化铬，作为污水废料残渣掩埋掉，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沥出。污水废料中的可溶性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。对制革业含铬废料处理及掩埋的现行资料检测表明，在此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。

铬元素只能以三价形态存在于环境中，六价铬遇到有机物质迅速变为三价铬。在农场土地中发现六价铬的机率极低充分证明了这一点。对这一结果的解释是六价铬变为三价铬后，很快在土壤中沉淀或固定 (Donmez,1989,tan/tm/58/BLC)。

1976 年 5 月 4 日欧洲委员会出台了 76/464/ECC 文件，主要是关于特定危险物质释放进入水环境的问题，其中提及了铬的问题。因为制革业含铬废料不具备危害性废料分级的必须特征，所以含铬废料未被欧洲列入危险废物名单。

在另一方面，替代铬鞣剂的化学材料也很有限。主要原因是因为铬是最有效、通用的鞣剂，并且价格相对较低。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。因此，无铬鞣方法总体而言并不一定是先进的 (tan/tm/77/Reich)。

5.3 国外制革污染物处理

5.3.1 废水处理

欧洲国家的制革厂通常将污水排至大的污水处理厂，这些污水处理厂由市政部门经营或者由几家制革厂联合经营，很少有制革厂将生产污水直接排放至地表水的水系中，大多数制革厂先将生产污水进行预处理和生化处理后再排入下水道中。欧洲生产牛皮的制革厂每年产生约 40 万 t 污泥和几乎与污泥同量的其含水量为 40-80% 的其他固体废弃物。

大多数在工厂使用的三价铬被循环利用。进入污水排放系统的三价铬，以沉

淀的形式被回收, 经过处理后被填埋, 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。对填埋处的监测表明, 没有铬的迁移和污染。

5.3.2 污泥处理

一般来讲制革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物。沉降污泥以大量含水的形态存在, 其中的固体干物质约为 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%。皮革厂在处理污泥前, 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%。

欧州制革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州制革厂污泥产量的一少部分, 因为很多欧州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。而这方面, 意大利是一个例外, 在意大利皮革厂的污水进入综合制革污水处理厂处理后排入地表水。

5.4 国外制革污水排放标准

经过调查, 很多国家有制革及毛皮加工工业污水排放标准。在皮革行业, 欧盟于 1998 年建立最佳可行技术 (BAT), 但没有出台统一的工业污水排放标准。各国的有关标准见表 20 和表 21。

表 20 世界各个国家工业污水排放标准

单位 (mg/L)	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	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
氨氮	15		10			
油脂	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 21 世界各个国家的皮革工业污水排放标准（续）

单位 (mg/L)	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	5.5-9.0
温度℃	30	40		30		30
BOD ₅	25	60	20	40-200		30
COD	200				50-150	250
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	
总铬	1.0				2.0-5.0	
氨氮				15-80	2.0-3.0	
油脂		20	20		8-50	

5.5 本标准限值与相关标准的比较

5.5.1 本标准与《污水综合排放标准》的比较

本标准与《污水综合排放标准》的比较结果如表 22-23 所示。

表 22 本标准（现有企业）与 GB8978-1996《污水综合排放标准》的比较（污染物浓度）

污染物项目	GB8978-1996		本排放标（现有企业）	
	浓度, mg/L		浓度, mg/L	
	一级	二级	制革企业	毛皮加工企业
pH	6-9	6-9	6-9	6-9
色度	50	80	60	60
化学需氧量 (COD _{cr})	100	300	200	200
生化需氧量 (BOD ₅)	30	150	70	70
悬浮物 (SS)	70	200	80	80
氨氮	15	25	65	35
动植物油	20	20	20	20
硫化物	1	1	1	0.5
总铬	1.5	1.5	2	2
六价铬	0.5	0.5	0.2	0.2

表 23 本标准（新建企业）与 GB8978-1996《污水综合排放标准》的比较（污染物浓度）

污染物 项目	GB8978-1996		本排放标（现有企业）	
	浓度, mg/L		浓度, mg/L	
	一级	二级	制革企业	毛皮
pH	6-9	6-9	6-9	6-9
色度	50	80	30	30
化学需氧量 (COD _{cr})	100	300	160	160
生化需氧量 (BOD ₅)	30	150	30	30
悬浮物 (SS)	70	200	50	50
氨氮	15	25	35	25
动植物油	20	20	15	15
硫化物	1	1	1	0.5
总铬	1.5	1.5	1.5	1.5
六价铬	0.5	0.5	0.1	0.1

GB8978-1996 对制革和毛皮加工企业的要求分级要求，目前企业一般按一级或二级标准要求进行处理污水，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。新标准中对已建企业和新（改、扩）建企业按时间段分别要求，已建企业 2010 年 1 月 1 日一律按新建企业排放标准执行。从表 22 和表 23 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 标准的一级和二级之间，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 处于原一级和二级之间且偏向一级，制革企业的氨氮指标限制值接近原二级标准，毛皮加工企业的氨氮指标限制值跟原二级相同。对于氨氮，由于制革的行业特点以及污水处理技术对氨氮的处理能力，经过论证标准中对氨氮指标限值作了合理的变化，对现有制革企业要求为 60mg/L，但限其在有限期限内进行资金投入和技术整改，两年后达到 35mg/L，已经接近原二级标准限制，毛皮加工企业的氨氮跟 GB8978-1996 基本相同。现有企业标准中总铬为 2mg/L，六价铬为 0.2mg/L，GB8978-1996 两者分别为 1.5mg/L 和 0.5mg/L，由于三价铬本身在自然界中很稳定，没有毒性，六价铬对人体又很大的毒害作用，而三价铬在正常的环境条件下非常稳定，不会变成六价铬，必须在强氧化性的条件下才能变成六价铬，因此，本标准根据制革和毛皮加工行业的特点，对六价铬

作了更加严格的规定，同国际接轨，也使标准更加科学合理。

新标准不分级，只给与已建企业一定时间按现有标准的规定执行，然后对这些企业限期整改，到 2010 年 1 月 1 日后全部按新建企业标准执行。所有的企业将处于同一起跑线上进行竞争，不但使制革或毛皮加工企业竞争更加公平，而且还更加有效的控制了污染物的排放。

对需要采取特别保护措施的地区，制定了更加严格的标准。

5.5.2 本标准与国外制革及毛皮加工工业标准的比较

本标准与国外制革及毛皮加工工业标准的比较结果如表 24-25 所示。

表 24 本标准（现有企业）与国外制革及毛皮加工工业标准的比较

污染物 项目	本标准（现有企业）		意大利	德国	美国	土耳其	印度
	浓度，mg/L		浓度，mg/L				
	制革企业	毛皮加工企业					
pH	6-9	6-9	5.5-9.5	6.5-8.5	6-9	6-9	5.5-9
色度	60	60	---	---	---	---	---
COD _{cr}	200	200	160	250	---	200	250
BOD ₅	70	70	40	25	40	100	30
悬浮物(SS)	80	80	80	---	60	150	100
氨氮	65	35	15	10	---	---	---
动植物油	20	20	20	---	---	20	---
硫化物	1	0.5	1	2.0	1	1	2
总铬	2	2	2	1.0	---	2	2
六价铬	0.2	0.2	0.2	0.5	---	---	---

表 25 本标准（新建企业）与国外制革及毛皮加工工业标准的比较

污染物 项目	本标准（新建企业）		意大利	德国	美国	土耳其	印度
	浓度，mg/L		浓度，mg/L				
	制革企业	毛皮加工企业					
pH	6-9	6-9	5.5-9.5	6.5-8.5	6-9	6-9	5.5-9
色度	30	30	---	---	---	---	---
化学需氧量 (COD _{cr})	160	160	160	250	---	200	250
生化需氧量 (BOD ₅)	30	30	40	25	40	100	30
悬浮物(SS)	50	50	80	---	60	150	100

氨氮	35	25	15	10	---	---	---
动植物油	15	15	20		---	20	---
硫化物	1	0.5	1	2.0	1	1	2
总铬	1.5	1.5	2	1.0	---	2	2
六价铬	0.1	0.1	0.2	0.5	---	---	---

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 24 和表 25 中的对比数据可以看出，国外一般没有色度指标的要求。在现有企业排放标准中，COD 指标仅比意大利指标稍松，同土耳其一样，但比德国和印度要严格；氨氮指标，美国、土耳其和印度没有要求，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；BOD、悬浮物、动植物油和硫化物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 指标同意大利指标一样，但比德国、土耳其和印度要严格；氨氮指标比意大利和德国稍松；BOD、悬浮物、动植物油、硫化物和总铬均等同于或严于其他国家的标准要求。

国外标准基本都没有单位原料皮基准排水量的限制。

6 标准实施的技术措施

6.1 清洁生产措施

清洁生产技术是解决我国制革及毛皮加工企业污染、提高产品收率，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

2005 年底, 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、BOD 的排放量和废水处理的难度。

(10) 提倡节水和循环用水

至 2010 年底, 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。水循环使用率: 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, 但很多并没有在实际生产中得到推广使用, 主要问题是很多技术尚未系统化, 有些还需要进一步的完善, 同时采用清洁生产方法需要投入相当的资本, 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阻力。清洁工艺的全面采用还需要一个积极推进的过程。

6.2 污染治理措施

6.2.1 废水分类处理

制革过程产生的特征污染物 Cr 和 S²⁻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，板框压滤分离回收，或其他含铬废水预处理工艺，避免铬进入综合废水的污泥中。

6.2.2 加强综合污水处理

制革和毛皮加工废水的 COD_{Cr}、BOD₅、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。

下面推荐介绍几种带有脱氮功能的污水处理工艺，在这几个工艺中可通过增加水处理工序来获得更好的出水水质。

(1) 推荐处理工艺一：氧化沟+曝气生物滤池

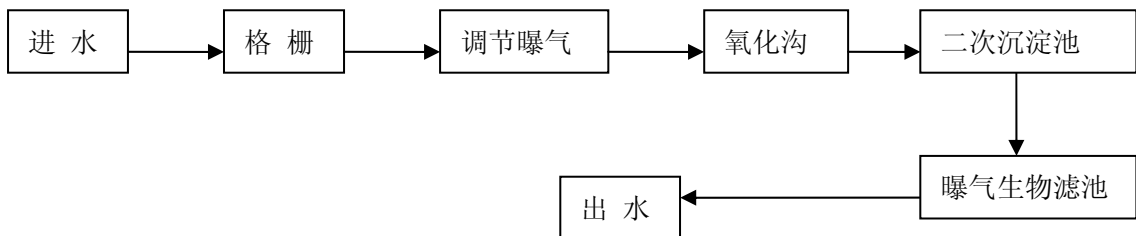


图 10 氧化沟+曝气生物滤池处理技术简图

利用该工艺处理 1000 吨制革和毛皮加工废水，总投资约 200 万元，其中设备投资 100 万元。废水处理成本约 2.0 元/m³ 废水。

该工艺对制革和毛皮加工废水处理效果见表 21。

表 21 氧化沟+曝气生物滤池技术处理污水效果表

分析项目	COD	BOD ₅	S ²⁻	SS	油脂	氨氮	色度/倍
总去除率%	>96	>98	>99	>95	>98	>85	>95

(2) 推荐处理工艺二：厌氧-SBR 处理技术
其工艺流程见图 11：

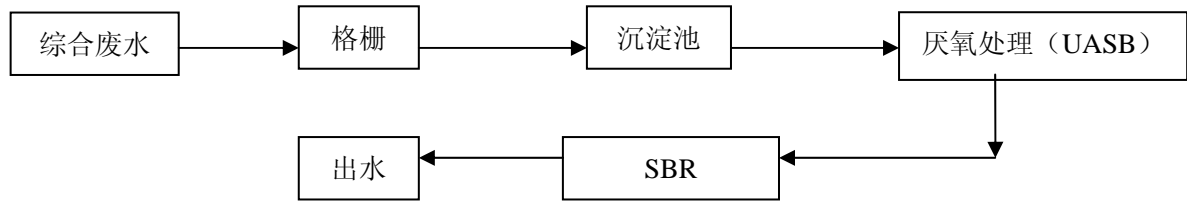


图 11 制革废水厌氧+好氧处理工艺流程

厌氧生物处理技术是对高浓度有机工业废水及废水中的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 22。

表 22 厌氧-SBR 技术处理污水效果表

分析项目	COD	BOD ₅	S ²⁻	SS	油脂	氨氮	色度/倍
总去除率%	>95	>97.5	>99	>90	>99	>80	>95

采用厌氧-SBR法处理制革废水有如下优点：

- (1) 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 指标，废水再经过好氧生化处理，可以使制革废水得到有效处理；
- (2) 污泥发生量少，且污泥易处理，脱水性能好；
- (3) 可实现部分废物的资源化利用。

6.2.3 污水集中治理

制革、毛皮加工工业的污水治理投入高、运营成本高，据统计，日处理 3000t 以上废水的污水处理厂，投资额需 1000 元/t 水以上，运营费用在 2-2.5 元/t 水，这还不包括铬的沉淀回收及污泥的处理费用。而制革和毛皮加工以中小企业为主，污水处理设施和日常运营成本对企业压力很大，对规模小的企业更是如此。因此，污水综合治理是解决制革和毛皮加工工业对环境污染的一个有效方法。在新出台的《制革和毛皮加工工业污染控制技术政策》中强调了污水综合治理这种污水治理方法。我国一些地区的制革和毛皮加工工业相对集中，比如河北辛集、肃宁、河北桑坡、浙江海宁等地区，已经建立综合污水治理系统，事实证明，这种方法不但可以降低污水治理成本，而且还可以提高污水处理效果。

7 实施标准的达标状况分析

目前从调研情况看，制革和毛皮加工污水处理难度最大的是 COD 和氨氮两项指标，其原因在前面已经描述。

从调研的 86 家制革企业中，COD 低于 200mg/L 的企业仅有 27 家，占 31%；低于 160mg/L 的企业有 18 家，占 20%。在调研的 43 家毛皮企业情况看，COD 低于 200 的有 8 家，占 18.6%，低于 160 的有 4 家，占 9.3%。

由于以前氨氮指标不是制革和毛皮加工企业污水处理的必检指标，因此大多数制革企业在开始建立污水处理设施的时候对氨氮的脱除考虑的不是太多，最近几年，随着国家对氨氮指标日益严格，企业开始注重氨氮指标的处理，很多企业采取了补救措施，但由于目前污水处理技术的脱氮效果并不理想。在调研的 86 家制革企业中，32 家没有检测过氨氮（包括自检和环保局抽检），在检测过氨氮的 54 家企业中，其中生皮制革企业有 31 家，氨氮排放达到 65mg/L 的企业有 6 家，占 19%，而达到 35mg/L 的企业只有 2 家，占 6%。

对于毛皮企业，由于没有脱灰工序，不用无机铵盐，因此进水的氨氮含量较低，在 43 家调研的毛皮加工企业中，有氨氮检测结果的企业为 22 家，其中达到 30mg/L 的企业有 14 家，占 64%，达到 20mg/L 的企业有 7 家，占 43.7%。

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。

8 环境经济效益分析

8.1 环境效益分析

环保标准是企业污染治理的目标，也是环保部门污染管理的依据，对于 GB8978-1996，目前随着国际环保管理力度的加大，生皮制革企业按照一级排放标准要求进行污染排放的企业越来越多，但企业即便进行了大量的投入，也无法达到 COD100mg/L 和氨氮（一级 15mg/L 和 25mg/L）的要求，失去污染治理的积极性，宁愿超标排放，同时也有一些企业存在偷排漏排现象，标准失去了实际意义。

对于本标准，在制定过程中，尽量尊重行业生产的特征，以及生产和污水处理技术的实际情况，力求科学、合理和可操作。尽管目前有很多制革、毛皮企业尚无法达到标准要求，但通过资金投入和技术改进，再加上管理的加强，大多数规模企业是可以达到。真正使标起到引导行业污染治理技术改进、促进行业污染管理、减少行业污染排放的目的。

单从数据并不能完全反映污染排放的实际情况，过去制革行业执行综合污水排放标准 GB8978-1996，部分企业执行一级排放标准，部分执行二级排放标准，

上面已经提到一级排放标准的 COD100mg/L 企业很难达到；一级和二级的氨氮规定为 15mg/L 和 25mg/L，因为原来氨氮不是必检指标，所以企业并不关心氨氮的规定，但随着国家污染控制力度的加大，对氨氮的监管逐渐加强，生皮制革企业才发现经过治理达不到标准的要求。在这种情况下，企业只能缴纳罚款，也促使一部分企业偷排漏排，是整个行业的污水监管建立在一个不合理的标准之上，起不到真正控制污染的目的。

本标准最重要的环境社会效益就在于此，通过建立一个合理的标准，企业通过努力能够达到，从而使整个行业的污染治理、污染控制和监管进入良性的轨道。使行业的污染得到真正的控制。

下面对制革机毛皮加工工业主要污染因子 COD 和氨氮进行简要量化分析：

COD，拟订标准为 200-150mg/L。现执行有 100\300\1000 mg/L 三种，大部分企业按照二级标准执行。即使有部分地区按 100mg/L 的要求执行，但企业无法达到要求，宁愿罚款超标排放。暂且不考虑偷排漏排的 COD，按二级标准 300mg/L 计算，制革和毛皮加工年排水量按 2005 年预测量 1.2 亿吨计算，每年可减少 COD 排放量 1-1.5 万吨。按照标准中规定的新建企业标准 COD160mg/L 算，2011 年 COD 排放量比 2005 年可以减少 1.6-1.8 万吨，比 2005 年减少 45%。

氨氮，氨氮主要产生在制革工业从生皮到成品革的生产过程，浓度高达 300mg/L 以上，但是处理氨氮难度很高，再加上以前氨氮并不是制革和毛皮加工工业污水处理检测的必检指标，因此制革和毛皮加工企业的污水治理的氨氮较高，调研中发现，从毛皮到成品革加工的制革企业的氨氮排放量一般为 100-150 之间，按平均 120mg/L 计算，现在标准为 65-35mg/L。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。因此实行新的标准，氨氮每年至少可以减少排放 4400-6800 吨。2011 年氨氮排放量比 2005 年可以减少 30% 以上。

8.2 经济损益分析

下面以具体实例进行经济损益分析。

浙江某牛皮制革企业，年牛皮加工能力为 50 万张，设计规模为 4000t/d。进水水质为 COD4000mg/L，BOD2000mg/L，SS 2000mg/L，氨氮，pH8-10。采用氧化沟技术，最后出水情况：COD160mg/L，BOD30mg/L，SS60mg/L，氨氮 60mg/L。

总投资：450 万元，包括设备投资和土建投资。

运行费用：3.5 元/吨废水，包括电、药品、人工，不包括维护和折旧。运行费用每年至少为 260 万元。

在调研过程中发现，很多制革企业的运行费用远远超过 3.5 元/吨废水，甚至

超过 10 元/吨。

综合效益分析：废水处理工程的建设是环境保护的重要内容，其效益更更多地体现在社会效益和环境效益上。废水治理厂建成后，将有效消减污染物向水体的排放量，显著改善排放水体的水质和企业的环境，提高企业的形象，它对整个皮革行业的可持续发展具有重要作用。随着企业节水意识的增强，将会有一部分处理后的水用于冲洗地面或者部分工艺，这样可以减少部分费用。