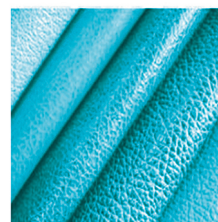


# 制革行业 节水减排技术路线图

(2022年版)



 中國皮革協會

2022年12月

# 目 录

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 序.....                            | 1  |
| 引言.....                           | 4  |
| 1 制革行业节水减排现状.....                 | 6  |
| 1.1 制革行业节水减排发展状况.....             | 6  |
| 1.1.1 制革行业典型生产工艺.....             | 6  |
| 1.1.2 制革行业工艺技术现状.....             | 6  |
| 1.1.3 制革行业水资源利用现状.....            | 9  |
| 1.1.4 制革行业废水治理技术水平现状.....         | 12 |
| 1.1.5 制革行业绿色制造水平.....             | 12 |
| 1.2 制革行业节水减排技术发展中存在的问题.....       | 15 |
| 1.2.1 工艺技术和装备与日益严格的环保要求匹配不够.....  | 15 |
| 1.2.2 高端皮革化工材料与国际水平尚有差距.....      | 15 |
| 1.2.3 废水处理模式尚需进一步完善.....          | 16 |
| 1.2.4 固体废物处理不够规范.....             | 17 |
| 1.2.5 绿色制造体系尚不健全.....             | 17 |
| 2 制革行业节水减排需求分析.....               | 18 |
| 2.1 制革行业实施节水减排的必要性.....           | 18 |
| 2.1.1 国家和产业政策的需求.....             | 18 |
| 2.1.2 生态环境的需求.....                | 19 |
| 2.1.3 人民对绿色消费的需求.....             | 20 |
| 2.1.4 提升国际市场竞争力的需求.....           | 20 |
| 2.2 我国制革行业节水减排技术与世界先进水平的比较.....   | 21 |
| 2.2.1 废水排放标准的比较.....              | 21 |
| 2.2.2 源头污染控制技术比较.....             | 25 |
| 2.2.3 用水情况比较.....                 | 28 |
| 2.2.4 废水处理技术比较.....               | 28 |
| 2.2.5 固体废弃物处理比较.....              | 29 |
| 3 制革行业节水减排目标分析.....               | 30 |
| 3.1 制革行业 2025 年节水减排目标.....        | 30 |
| 3.2 制革行业 2030 年节水减排目标.....        | 31 |
| 3.3 制革行业节水减排目标分析.....             | 31 |
| 4 制革行业实现节水减排目标的支撑技术.....          | 36 |
| 4.1 源头控制技术.....                   | 36 |
| 4.1.1 有害化学品替代技术.....              | 36 |
| 4.1.2 COD <sub>Cr</sub> 减排技术..... | 36 |
| 4.1.3 氨氮减排技术.....                 | 38 |
| 4.1.4 铬减排技术.....                  | 39 |
| 4.1.5 节盐技术.....                   | 41 |

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 4.1.6 污泥减排技术.....            | 42 |
| 4.1.7 VOCs 减排技术.....         | 43 |
| 4.2 节水技术.....                | 43 |
| 4.2.1 采用节水工艺.....            | 44 |
| 4.2.2 工艺过程废液循环利用技术.....      | 44 |
| 4.2.3 采用节水设备.....            | 46 |
| 4.3 末端治理技术.....              | 47 |
| 4.3.1 废水处理技术.....            | 47 |
| 4.3.2 废气减排技术.....            | 53 |
| 4.3.3 固体废弃物资源化利用技术.....      | 56 |
| 5 制革行业节水减排关键技术研发及重点发展方向..... | 62 |
| 6 制革行业节水减排技术路线图.....         | 68 |
| 附表：优先控制化学品名录.....            | 71 |

# 序

皮革行业是我国轻工支柱产业之一，也是与三农密切相关的重要民生产业，科技和时尚融合的循环经济产业，具有国际竞争优势的传统产业，在满足人民美好生活需要、建设生态文明、带动相关产业发展、拉动内需增长、促进社会和谐等方面发挥着重要作用。“十三五”（2016~2020年）时期，皮革行业坚持稳中求进工作总基调，在国家深化改革、扩大开放的背景下，有效应对国际国内各种风险挑战，行业规模效益平稳发展，产业结构不断优化，转型升级取得新成果，在全球皮革产业链中的地位进一步巩固。

据统计，2021年全国规模以上（销售收入2000万元以上）皮革、毛皮及制品和制鞋业企业销售收入1.04万亿元，出口额903亿美元。其中规模以上制革企业577家，销售收入1108亿元，轻革产量为5.97亿平方米。根据2021年进口原料皮和自产原料皮数量合计计算，我国全部皮革产量约为7.44亿平方米，其中牛皮占70%以上。

制革是皮革行业的基础，对皮革行业的高质量、健康发展起着重要的支撑作用。改革开放以来，我国制革行业发展迅速，一举成为世界制革大国。这个过程也是环境保护水平不断提升的过程。一方面行业企业的环保意识不断增强，环保投入不断加大；另一方面，国家对节能减排、污染防治等环保要求的不断升级，环保法律法规政策越来越完善，制革行业环保治理水平已经发生了根本性变化。

为前瞻性地引导制革行业技术革新与技术投资提供科学依据，同时为政府管理部门提供政策制定的决策依据，2015年，中国皮革协会组织科技委员会、制革专业委员会和皮革化工专业委员会的专家和优秀企业代表，集全行业之力，编制了《制革行业节水减排技术路线图》（以下简称“路线图”）。这是我国制革行业首个系统性的节水减排技术引导文件。“路线图”从推动我国由制革大国向制革强国迈进的战略高度，在广泛调研国内外制革行业技术发展状况的基础上，甄选符合行业实际需求、可操作性强的技术工艺；在科学分析的基础上，明确行业未来5~10年的节水减排目标，以及配套的技术路线图，并于2018年进行了首次修订。

当前，“路线图”首次编制时提出的第一阶段（即至2020年）已经结束。经过统计核算，2020年目标已基本实现。由此可见，“路线图”在推动行业节水减排、促

进制革行业环保水平全面提升等方面发挥了重要作用。

2020年节水减排实际情况与目标数据的对比情况如表1所示。

**表1 2020年节水减排实际情况与目标数据的对比**

| 项目                        | 2014年<br>实际排放量 | 2020年<br>目标排放量 | 2020年目标<br>减排率% | 2020年<br>实际排放量 | 2020年实际<br>减排率% |
|---------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 废水排放量 (亿 m <sup>3</sup> ) | 1.15           | 1.04           | 9.7             | 1.01           | 12.2            |
| COD <sub>Cr</sub> 排放量 (吨) | 14900          | 10400          | 30.5            | 6606.33        | 55.7            |
| 氨氮排放量 (吨)                 | 3450           | 2077           | 39.8            | 1331.35        | 61.4            |
| 总氮排放量 (吨)                 | 8050           | 5192           | 35.5            | 2662.4         | 66.9            |
| 总铬排放量 (吨)                 | 43.1           | 31.2           | 27.7            | 31.09          | 27.9            |
| 含铬皮革固体废物<br>(万吨)          | 39.6           | 35.8           | 9.7             | 30.5           | 22.98           |

根据我国制革行业发展变化以及新的发展需求,中国皮革协会于2022年启动“路线图”第二次修订工作。本次修订将以2020年制革行业产排污数据为基础,在科学分析的基础上,明确行业2025年、2030年的节水减排目标。

根据工作安排,中国皮革协会于2022年3月正式启动“路线图”修订工作,并成立修订工作组。工作组经过广泛的调研,召开多次讨论会,广泛征求行业意见,于7月上旬完成编制工作。2022年7月16日,修订工作组召开“路线图”修订稿审定会,随后根据讨论会意见,于8月20日完成最终稿。

本次修订,重点对以下内容进行了调整和补充。

1、在更新行业经济及环保数据的基础上,总结了2020年节水减排数据,并与路线图中目标数据进行了对比。

2、根据“碳达峰碳中和”战略目标的要求,明确节水减排工作对于制革行业贯彻落实“双碳”战略的重要意义。

3、更新了单位产品产排污系数,明确2025年和2030年节水减排目标。本次修订采用的单位产品产排污系数与之前版本相比更趋严格,减排目标也有相应的下调,进一步引导行业环保水平的提升。

4、更新制革行业节水减排关键技术研发及重点发展方向。工作组根据行业发展的需求的变化,经过深入调研,分别从技术重要性、时间紧迫性两个方面,给出了关

键技术排序表，并据此制定了 2025 年和 2030 年制革行业节水减排技术时间发展路线图。

5、依据行业技术发展变化，对部分节水减排技术进行了调整和补充。比如新增了“4.2.2.4 染整废液循环利用技术”“4.3.1.9 综合废水高效净化及资源循环利用技术”“4.3.2.4 生物滤池+光催化氧化联合恶臭治理技术”“4.3.2.5 过氧根离子（O<sub>2</sub><sup>2-</sup>）恶臭消解治理技术”“4.3.3.2 中的（2）利用含铬皮革碎料生产蛋白基功能材料”等。

此外，修订工作组还对 2018 年版本中部分文字表述不够准确、清晰的地方作了修改完善。

生态文明建设功在当代、利在千秋。中国皮革协会希望通过“路线图”的修订，强化制革行业废水、废气、固体废物减排成效，落实减排目标，持续推动制革行业走资源节约型、环境友好型的高质量可持续发展之路，引导我国由“制革大国”早日迈向“制革强国”，最终形成行业与自然和谐发展的新格局！

本次“路线图”修订工作由中国工程院院士、四川大学石碧教授为组长，中国皮革协会技术委员会名誉主任、陕西科技大学原校长马建中教授为副组长，参加修订的人员还有彭必雨、王亚楠、周建飞、马宏瑞、吕斌、丁志文、庞晓燕、李彦春、靳丽强、陈占光、黄彦杰、周诚等。

同时，兴业皮革科技股份有限公司、明新旭腾新材料有限公司、浙江通天星集团股份有限公司、淄博大桓九报恩皮革集团有限公司、山东德信皮业有限公司、徐州南海皮厂有限公司、河北省皮革产业技术创新战略联盟、大陆台商皮革厂联谊会、四川亭江新材料股份有限公司、四川达威科技股份有限公司、四川德赛尔新材料科技有限公司、山东黎宁科技新材料有限公司、浙江盛汇化工有限公司、湖南普泰尔环境有限公司等单位对“路线图”的修订提出了宝贵意见。

在此，中国皮革协会对参与修订编写的人员和单位表示衷心的感谢。

中国皮革协会

2022 年 12 月

## 引言

我国是畜牧养殖大国，猪、牛、羊存栏量均居世界前列，其副产品—生皮经过制革过程，使资源得到再利用，附加值大幅提升，不但增加了畜牧业的收入，而且避免了因其腐烂变质而造成的大量的环境污染和碳排放。根据国际制革委员会 (ICT) 数据显示，生皮填埋处理，每一吨生皮会产生 0.9 吨温室气体和大量恶臭。据测算，我国畜牧业每年产生的非食用动物皮，如果不加以利用，填埋处理会产生约 170 万吨温室气体。而制革是解决畜牧业副产品污染的最经济实用和最清洁的途径。因此，制革本身是一个畜牧业副产品再利用、延长价值链、化腐朽为神奇的过程，符合新时代循环经济和“双碳战略”的发展理念。同时，制革行业也是推进我国“一二三产业融合”的重要行业之一。

制革过程会产生污染，也是整个皮革产业链中污染的主要来源。在改革开放初期，由于产业环保意识不强，管理不严，生产水平较低，制革行业给局部地区环境造成了一定的污染。但随着行业经济的发展，国家环保管理力度不断加大，行业环保意识逐步增强，制革行业污染治理技术和清洁生产技术水平逐步提升，从而使制革行业污染得到有效治理。

据统计，2021 年我国制革行业废水产生量约 1.3 亿吨，COD<sub>Cr</sub> 产生量约 36.4 万吨，氨氮产生量为 2.5 万吨；经过治理，废水排放量约 9908 万吨，COD<sub>Cr</sub> 排放量约 6489.7 吨，氨氮排放量约 1307.9 吨。与 2014 年首次编制《制革行业节水减排技术路线图》的数据相比，废水产生量和排放量分别下降了约 11.3%和 13.8%，COD<sub>Cr</sub> 产生量和排放量分别下降了约 14.7%和 56.6%，氨氮产生量和排放量分别下降了约 12.5%和 62.1%。

制革过程一般需用铬盐作为鞣剂，但仅涉及三价铬，不涉及六价铬。大量研究已经证明三价铬无毒性，而且在自然条件下非常稳定，难以转化为六价铬。但是，目前国际通用的检测六价铬的标准方法为分光光度法，用该方法检测制革废水中是否含有六价铬时，因受到废水中的色度干扰可能会测出一定含量的六价铬。据推算，2021 年我国制革行业含铬废水单独处理后，排放的总铬为 30.9 吨，与 2014 年相比

下降了约 27.9% 。

制革行业的污染是完全可以治理的，但从国家总体环保要求看，制革行业除了末端污染治理，同时也要重视减少制革过程中废水和污染物的产生，从而达到制革废水和污染物总量产生和排放的最小化。这也是我国制革行业未来满足国家环保要求、实现绿色制造的必由之路。



# 1 制革行业节水减排现状

## 1.1 制革行业节水减排发展状况

### 1.1.1 制革行业典型生产工艺

制革的原材料主要是各种家畜动物皮，如牛皮、羊皮、猪皮等。将原料皮转变成皮革的制革工艺由数十道化学、生物和物理机械处理工序组成。制革工艺依据原料皮的种类、状态和产品要求等的不同而有所变化，但一般而言，制革工艺都可被划分为三大工段，即准备工段、鞣制工段和整饰工段（包括湿整饰和干整饰），每个工段包含多个工序，其典型生产工艺如图 1 所示。

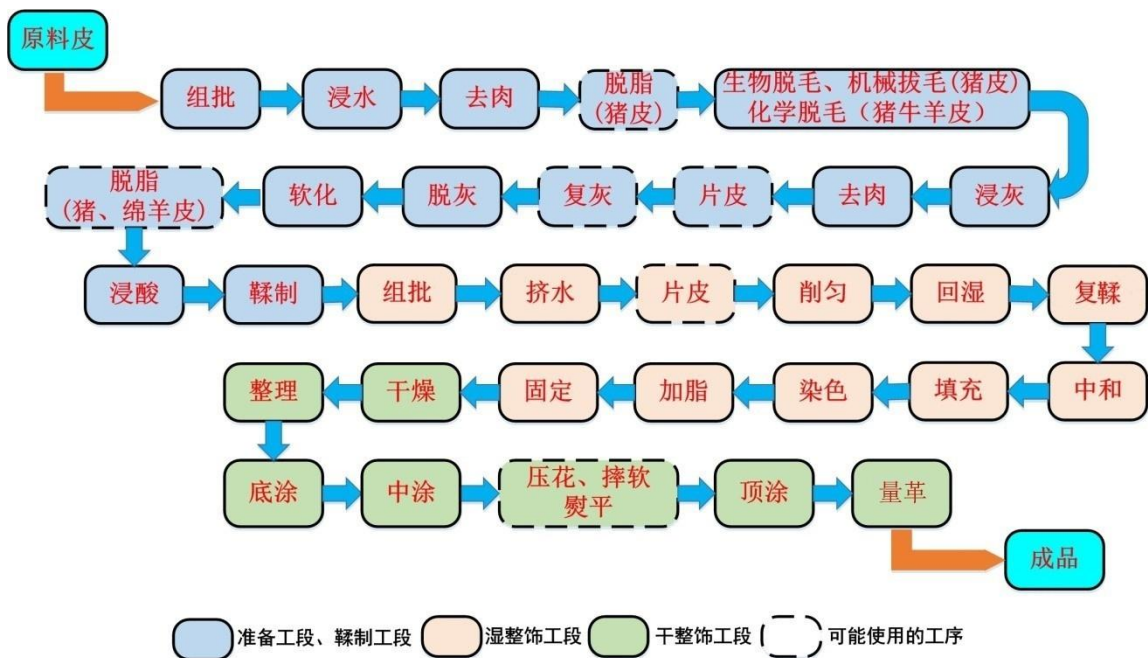


图 1 制革生产工艺全流程图

### 1.1.2 制革行业工艺技术现状

#### 1.1.2.1 原皮保藏

我国制革行业所用的原料皮约有 50%来自进口，它们多采用盐水或撒盐法腌制保藏。另外约 50%原料皮来自国内，其保藏处理通常由屠宰加工或原料皮贸易单位完成，多采用撒盐法腌制。盐用量一般为皮质量的 20%~30%，是制革行业氯离子污染的最主要来源。目前约有 15%的制革企业采用了转笼除盐-盐循环利用技术，或

含盐废水循环利用技术，部分程度上降低了氯离子污染。

目前在原皮保藏环节存在的主要问题包括：1) 盐水或撒盐保藏法是目前全球最有效可行的防腐技术，尚未有更好的可替代的防腐技术；2) 其他防腐剂带来的新的污染问题；3) 冷冻保藏防腐技术存在高耗能问题。

#### 1.1.2.2 脱毛

传统的脱毛工艺为硫化物毁毛法，硫化物用量为皮质量的 2%~3.5%，原料皮的表皮和毛经水解后溶于废水中。目前大多数牛皮加工企业采用该技术脱毛。硫化物毁毛法成本低，脱毛效果好，但会产生大量含硫化物的废水，其悬浮物、COD<sub>Cr</sub>和总氮负荷较高，也是恶臭的主要来源。通过十余年的研究开发，保毛脱毛工艺十分成熟，并已在企业中得到应用。目前，约 40%的牛皮加工企业采用了低硫保毛脱毛技术或酶促保毛脱毛技术。该技术推广应用面临的主要问题是：1) 技术人员需适应和掌握新技术的技术要点；2) 需增加滤毛设备投入。

另外，绝大多数绵羊皮和山羊皮加工企业采用涂灰碱保毛脱毛技术，即将含硫化物的脱毛剂直接涂抹于皮张肉面，静置后采用人工推毛，并回收羊毛。由于回收的羊毛价值高，该法在羊皮脱毛中普及应用。猪皮加工企业一般也采用酶辅助脱毛技术。保毛脱毛技术中，由于动物毛和表皮在未溶解前进行了回收，所以其废水中悬浮物、COD<sub>Cr</sub>和总氮指标可以降低 20%~50%。

此外，由于常规硫化物毁毛脱毛废液中有大量硫化物残留，部分制革企业将脱毛废液回收，经处理后回用于脱毛工序，可以降低废水中硫化物污染物的排放。该技术推广应用面临的主要问题是废液的主要成分及其浓度的稳定性控制难度较大。也有将脱毛废液单独收集后，采用酸-碱法回收其中的硫化物，再将其应用于脱毛，但需要增加设备投入，并存在操作风险。

#### 1.1.2.3 浸灰

传统浸灰工艺为石灰浸灰法，石灰用量一般为皮质量的 3%~5%。目前 60%以上企业仍采用该技术，这是造成制革污泥产生量大的主要原因。

为了降低污泥量，40%左右的企业采用少灰或无灰浸灰法，石灰用量为 0~3%，膨胀剂（主要成分为非石灰类碱性物质）用量为 0.5%~2.0%，污泥量可减少 10%~50%，其推广应用面临的主要问题是灰皮的膨胀和纤维分散效果略差于传统石灰浸灰法。

#### 1.1.2.4 脱灰软化

铵盐因其良好的缓冲性能、渗透性、易操作性和经济性，在制革脱灰工序中得以广泛使用，其用量一般为皮质量的 2%~4%，是污水中氨氮的最主要来源。为了降低氨氮的污染，80%左右的企业开始使用少氨或无氨脱灰技术。少氨脱灰可以将铵盐使用量控制在 1%以下，脱灰废液中氨氮含量可以降低 60%以上，这类技术的操作难易程度及脱灰效果与传统技术差别不大，易于被接受，但生产成本有所提高。无氨脱灰剂在缓冲性和渗透性方面还有待提高，同时成本远高于铵盐脱灰，目前仅被较少企业在氨氮排放量难以达标时采用。

#### 1.1.2.5 脱脂

常见的脱脂方法为表面活性剂乳化法脱脂，脱脂废液是废水中动物油的最主要来源之一。牛皮和山羊皮油脂含量较少，无需专门的脱脂工序，一般只在其他工序中添加适量表面活性剂采用乳化脱脂即可达到要求。而猪皮和绵羊皮油脂含量高，需要专门的脱脂工序，绝大部分企业采用表面活性剂乳化脱脂，部分企业采用脂肪酶与表面活性剂结合进行脱脂。

#### 1.1.2.6 浸酸鞣制

浸酸铬鞣法所加工的蓝湿革具有较高的收缩温度和良好的综合性能，目前 90%以上的企业采用该方法，食盐用量一般为 5%~8%，铬鞣剂用量为 4%~8%。常规铬鞣法铬鞣剂的利用率一般为 65%~75%，是废水中中性盐和 Cr(III)的最主要来源。

高吸收铬鞣法/少铬结合鞣法可以将铬鞣剂的利用率提高至 85%以上，或降低铬鞣剂的使用量至 4%以下，降低 Cr(III)排放 40%以上，而皮革性能与常规铬鞣革基本

一致，可达到市场的要求，该类技术已被一部分企业采纳。部分企业对废铬液及铬泥中的 Cr(III) 进行处理后循环利用，可较大程度削减 Cr(III) 的排放，但其对鞣制过程中添加的助剂要求严格，且回收的铬液稳定性有待提高，循环标准有待确立。

无铬鞣法可以彻底解决 Cr(III) 的污染问题，但其推广受皮革质量要求以及成本等问题所限。性能优良的无铬鞣剂和鞣法仍是制革行业今后若干年的研发重点。经国家支持和全行业努力，无铬鞣皮革关键材料及应用技术已获得较大突破，相关无铬鞣剂产品及应用技术已进入推广应用的关键阶段。此外，从长远发展来看，仍需关注无铬鞣剂可能引入的新污染问题。

#### 1.1.2.7 复鞣染色加脂

目前制革企业选用复鞣剂、染料、加脂剂时，主要注重的是产品本身的使用性能。越来越多的制革企业开始注意考虑使用环境友好的复鞣剂、染料和加脂剂，重视加工过程绿色化和皮革产品的环境友好性。

由于复鞣、染色、加脂工序是废水 COD<sub>Cr</sub>、色度的主要产生源，近年来，环保意识较强的制革企业十分注重选择使用吸收利用率高的染整材料，以及采用低液比、少换浴的“紧缩”工艺，以降低染整废液及污染物产生量。但部分制革企业在材料采购、工艺制定时，更加关注生产成本和操作简便性，造成湿整饰工段的高污染物排放，加大了末端污染治理的难度。

#### 1.1.2.8 涂饰

水性涂饰材料已非常成熟，已被绝大多数企业所采用。为了进一步节约涂饰材料、减少涂饰材料的损失，越来越多的制革企业开始逐渐采用辊涂、低压喷涂等技术。

### 1.1.3 制革行业水资源利用现状

制革过程是一个耗水的过程，用水主要包括生产工艺用水、清洗用水及生活办公用水等。由于皮革产品类型多、原料来源广，工艺用水量随原料皮种类、制革工

艺和产品类型的不同有较大变化。以单位质量生皮用水量计，牛皮全程生产总用水量为 45 ~ 59 m<sup>3</sup>/t，其中从生皮加工到蓝湿革用水量为 32 ~ 48 m<sup>3</sup>/t；猪皮全程生产总用水量一般为 57 ~ 68 m<sup>3</sup>/t，从生皮加工至蓝湿革用水量为 40 ~ 51 m<sup>3</sup>/t；羊皮全程生产总用水量为 49 ~ 66 m<sup>3</sup>/t，从生皮加工到蓝湿革用水量为 34 ~ 49 m<sup>3</sup>/t。一般情况下，从生皮加工至蓝湿革的用水量约占全程生产用水量的 60% ~ 70%。用水量不同，其排水量也相应发生变化。不同原料皮制革的用水量和排水量见表 2。

表 2 不同原料皮制革的用水量<sup>1</sup>和排水量

| 生皮加工到成品革                   |         |         |         |
|----------------------------|---------|---------|---------|
| 皮革种类                       | 牛皮      | 猪皮      | 羊皮      |
| 用水量(m <sup>3</sup> /t 生皮)  | 45 ~ 59 | 57 ~ 68 | 49 ~ 66 |
| 排水量(m <sup>3</sup> /t 生皮)  | 40 ~ 51 | 52 ~ 57 | 44 ~ 56 |
| 生皮加工到蓝湿革                   |         |         |         |
| 用水量(m <sup>3</sup> /t 生皮)  | 32 ~ 48 | 40 ~ 51 | 34 ~ 49 |
| 排水量(m <sup>3</sup> /t 生皮)  | 28 ~ 36 | 36 ~ 44 | 29 ~ 41 |
| 蓝湿革加工到成品革                  |         |         |         |
| 用水量(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革) | 27 ~ 38 | 34 ~ 47 | 53 ~ 67 |
| 排水量(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革) | 23 ~ 29 | 28 ~ 33 | 49 ~ 59 |

注 1: 用水量=新鲜取水量+水回用量

从目前情况来看，猪皮加工用水量最高，牛皮、羊皮次之。另外，同一原料加工为不同品种成品皮革用水量也有明显的差别，如 1 吨生猪皮加工到成品光面革用水量为 57 ~ 60m<sup>3</sup>/t，而加工反绒革和防水革因需要更多的水洗，用水量会更大。2014 年开始实施的《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》(GB 30486-2013) 对制革企业规定的基准排水量为 55 m<sup>3</sup>/t 原料皮。2017 年开始实施的《排污许可证申请与核发技术规范 制革及毛皮加工工业—制革工业》(HJ859.1—2017) 中，对生皮到成品革的制革企业规定的基准排水量为 55 m<sup>3</sup>/t 生皮，对生皮到蓝湿革的制革企业规定的基准排水量为 40m<sup>3</sup>/t 生皮，对蓝湿革到成品革的制革企业规定的基准排水量分别为 30m<sup>3</sup>/t 牛蓝湿革、30m<sup>3</sup>/t 猪蓝湿革和 55m<sup>3</sup>/t 羊蓝湿革。目前生态环境部正在编制的《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》(修改单)，对不同原料皮、不同加工工

艺的制革企业基准排水量又提出了更加严格的要求。制革企业要达到该基准排水量需进一步优化用水措施，实施过程废液循环利用，提高中水回用率。

我国制革企业经过四十多年来的发展，清洁生产和末端治理技术取得了显著的进步。例如通过节水工艺改进，配合工艺水循环和中水回用使制革用水量大幅度下降，部分先进的制革企业全程生产用水量比传统工艺用水量降低了 50%以上。但从行业整体情况来看，由于制革特别是染整工段对用水水质要求较严格，因此工艺水循环和中水回用更多用于准备工段的部分工序。目前企业中制革工艺水循环和中水回用率一般在 10%~30%之间，最高可达 45%。

目前制革企业分布在我国几乎所有的省份，其用水来源广泛，包括城市集中供水、地下水和河（湖）水。在水资源相对充裕的南方地区，多数企业通过引入河（湖）水进行净化处理后直接用于生产。目前条件下，国内制革企业难以达到当前《制革行业清洁生产评价指标体系》（中华人民共和国国家发展和改革委员会 环境保护部工业和信息化部公告 2017 年第 7 号）中水重复利用率和水回用率的目标（见表 3），但通过各种节水工艺，制革企业可以基本达到清洁生产标准中取水量的 III 级甚至 II 级标准要求。此外，为了进一步减少水资源消耗，更好的保护生态环境，核定企业年度用水指标，促进企业提升节水水平，全国节水标准化技术委员会组织编制了《取水定额 皮革》（GB/T 18916.55-2021），并于 2022 年 3 月 1 日正式实施，对现有企业和新建（改扩建）制革企业加工单位原料皮的取水量分别提出了限量要求（见表 4 和表 5）。因此，需要企业在现有基础上，进一步普及节水型工艺和设备，提高工艺水循环技术水平和中水回用技术水平，并在行业消化吸收和推广，以促使企业节水水平有较大提升，达到清洁生产和节水更高的指标要求。

**表 3 《清洁生产评价指标体系》中的节水要求**  
(以从生皮到成品革的制革企业为例)

| 牛革                                      |       |        |         |
|---|-------|--------|---------|
|   | I 级指标 | II 级指标 | III 级指标 |
| 取水量(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> 成品革) | ≤ 0.2 | ≤ 0.25 | ≤ 0.35  |
| 水重复利用率(%)                               | ≥ 60  | ≥ 55   | ≥ 45    |
| 综合能耗 (kgce m <sup>2</sup> 成品革)          | ≤ 1.8 | ≤ 2.0  | ≤ 2.4   |
| 猪革                                      |       |        |         |

|   |        |        |        |
|---|--------|--------|--------|
| 取水量(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> 成品革) | ≤ 0.15 | ≤ 0.2  | ≤ 0.3  |
| 水重复利用率(%)                               | ≥ 60   | ≥ 55   | ≥ 45   |
| 综合能耗 (kgce m <sup>2</sup> 成品革)          | ≤ 1    | ≤ 1.3  | ≤ 1.6  |
| 羊革                                      |        |        |        |
| 取水量(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> 成品革) | ≤ 0.12 | ≤ 0.17 | ≤ 0.27 |
| 水重复利用率(%)                               | ≥ 60   | ≥ 55   | ≥ 45   |
| 综合能耗 (kgce m <sup>2</sup> 成品革)          | ≤ 1.1  | ≤ 1.4  | ≤ 1.8  |

表 4 《取水定额 皮革》现有皮革制造企业取水定额指标

| 企业类型 | 生产类型                           | 吨原料皮取水量 |
|------|--------------------------------|---------|
| 牛皮革厂 | 生皮至成品革(m <sup>3</sup> /t 生皮)   | ≤60     |
|      | 生皮至蓝湿革(m <sup>3</sup> /t 生皮)   | ≤42     |
|      | 蓝湿革至成品革(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革) | ≤30     |
| 羊皮革厂 | 生皮至成品革(m <sup>3</sup> /t 生皮)   | ≤65     |
|      | 生皮至蓝湿革(m <sup>3</sup> /t 生皮)   | ≤47     |
|      | 蓝湿革至成品革(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革) | ≤65     |
| 猪皮革厂 | 生皮至成品革(m <sup>3</sup> /t 生皮)   | ≤65     |
|      | 生皮至蓝湿革(m <sup>3</sup> /t 生皮)   | ≤47     |
|      | 蓝湿革至成品革(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革) | ≤35     |

表 5 《取水定额 皮革》新建和改扩建皮革制造企业取水定额指标

| 企业类型 | 生产类型                           | 吨原料皮取水量 |
|------|--------------------------------|---------|
| 牛皮革厂 | 生皮至成品革(m <sup>3</sup> /t 生皮)   | ≤48     |
|      | 生皮至蓝湿革(m <sup>3</sup> /t 生皮)   | ≤32     |
|      | 蓝湿革至成品革(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革) | ≤27     |
| 羊皮革厂 | 生皮至成品革(m <sup>3</sup> /t 生皮)   | ≤52     |
|      | 生皮至蓝湿革(m <sup>3</sup> /t 生皮)   | ≤36     |
|      | 蓝湿革至成品革(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革) | ≤58     |
| 猪皮革厂 | 生皮至成品革(m <sup>3</sup> /t 生皮)   | ≤52     |
|      | 生皮至蓝湿革(m <sup>3</sup> /t 生皮)   | ≤36     |
|      | 蓝湿革至成品革(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革) | ≤32     |

#### 1.1.4 制革行业废水治理技术水平现状

自“十三五”以来，国家对制革工业污染治理提出了一系列新的目标，并围绕这些目标的实现出台了诸多行政法规和管理措施。在这种形势下，制革工业废水处理面临的主要控制目标涉及到以下几个方面：1) 以排水量和污染物排放浓度双重核算的总量控制目标；2) 以铬为主的重金属污染控制目标；3) 以氨氮去除为突破的含氮污染物控制目标；4) 以氯离子为指标的含盐量控制目标；5) 一般污泥及危险固体废弃物减量化、无害化、资源化目标；6) 水资源再生利用与处理成本综合效益目标。

为达到上述控制目标要求，制革企业在稳定达标排放的同时，还必须根据清洁生产审核的要求和区域环境生态发展要求实现逐年减排。这些目标要求水处理技术既要控制 COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、氨氮和总氮、色度等常规污染物指标，同时还须对硫化物、总铬、氯离子等污染物进行针对性处理，并最大程度地降低恶臭、减少污泥量 and 实现中水回用。2010年生态环境部制定的《制革及毛皮加工废水治理工程技术规范》

(HJ 2003-2010) 中提出的“分质分流、单项处理与综合处理相结合”的制革废水处理原则，即是要求将含铬废水、含硫废水进行单独分流预处理后再与其他工序废水一同进行后续处理。同时，根据《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》(GB 30486-2013) 要求，含铬废水必须在车间或处理设施排放口直接达到总铬低于 1.5 mg/L 的标准，综合废水最终排放口达到氯离子低于 3000mg/L (直接排放) 或 4000mg/L (间接排放) 的标准。这些规定对制革企业大幅度推广使用节水工艺后对末端水处理技术提出了更多的挑战。经过多年来企业的不断整治提升，以下水处理技术在行业中得到了不断改进和提升。

1) 含铬废水单独分流处理：制革主鞣和复鞣中产生的含铬废水一般通过加碱混凝沉淀法可得到有效处理，环境敏感区域对总铬满足 0.5mg/L 排放限值的含铬废水处理技术中，已应用加碱混凝沉淀法复合重金属捕集络合沉淀的两级脱铬技术。

2) 含硫废水的单独分流处理：目前行业采用的有硫化物回收法、催化氧化法和混凝沉淀法等技术，其产生的污泥量依次增加。其中硫化物回收法可在厂内有效实现硫的回用，但设备复杂，操作风险大，目前已逐步被含硫废水循环利用技术替代。



而硫酸锰催化氧化法可使废水中的硫转化为单质硫，该法优点是投资费用低，操作安全，脱硫效率高，但恶臭严重。混凝沉淀法是目前企业最常用的方法，此工艺简单、操作简便，对大中小型企业均适用，但产生的污泥量较大。

3) 含油废水分流单独处理：在猪皮和羊皮制革过程中，大量油脂会进入废水，这部分油脂可通过隔油、(加药)气浮法得到有效去除，根据 HJ 2003-2010，含油废水分流单独处理也属于推荐方案，不同企业是否单独处理一般视油脂含量和分散性差异而定。

4) 综合废水处理技术：综合废水一般采用“物化+生化”的处理工艺，生化系统是制革废水处理技术的核心，围绕不同的出水标准，可选择单独的好氧以及厌氧-好氧相结合的各类生物处理方法。随着制革废水生化技术不断发展，氨氮不再是治理的难点，COD<sub>Cr</sub>和总氮的达标和提标已成为技术选择的重点。近年来，制革行业进行了不懈的探索，已经形成了一系列较为成熟的生化处理体系。主要的生物处理工艺有以下几种类型：1) 二级 A/O 工艺；2) 水解酸化+氧化沟工艺；3) 厌氧+ A/O 工艺；4) 水解酸化+好氧生化+SBR 工艺；5) 多级生物强化的好氧生化工艺等。这些工艺对于执行间接排放标准的企业均能满足排放标准要求，且运行成本适中。

5) 废水深度处理与中水回用技术：制革企业执行《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》(GB 30486-2013) 中直接排放标准或更严格的地方排放标准时，需对生化出水进行深度处理。目前有部分园区根据流域要求执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 中一级 A、一级 B 甚至更严格的排放要求。同时，为实现中水回用，也需要对水进行深度处理。制革废水深度处理中常用芬顿氧化、臭氧氧化等技术，也有人工湿地、曝气生物滤池 (BAF) 等生化方法。

制革废水处理过程中伴生的污泥处理也是水处理技术中重要的部分，目前板框压滤机、带式脱水机、离心脱水机等的应用在行业中并存，其中板框压滤机比较适合制革污泥的脱水，比其他脱水方式更为常用，其脱水后污泥含水量在 70%左右，而其余两种技术脱水后污泥含水量在 80%左右。近年来，随着污泥处置费用的不断加大，以隔膜板框压滤为代表的脱水设备已经引入到制革企业，使污泥含水率达到了 60%左右，为污泥减量化提供了一种新的选择。

### **1.1.5 制革行业绿色制造水平**

随着我国绿色制造体系的建立，制革企业正在不断引入“生态设计”理念，在整个加工过程中从源头减少有毒、有害物质的使用，使用回收料、再生料，使用节水工艺、节能设备，采用余热回收，使用清洁可再生能源等工艺和措施，达到节能降耗和减少废水及污染物产生的目的，通过不断提升末端治理水平，实现制革污染物总量的最小排放。

## **1.2 制革行业节水减排技术发展中的问题**

### **1.2.1 工艺技术和装备与日益严格的环保要求匹配不够**

制革是一种传统工业，就目前我国发展水平而言，正处于技术更新、产品升级的阶段，正从只注重产品技术向产品技术与清洁生产技术并重的过程跃进。在这一发展过程仍存在问题：在清洁生产技术开发和应用方面，产学研的合作广泛性和深度不够，已开发的清洁生产技术的成熟性、经济性、适用性尚不理想；从制革整体污染物减排着眼，需注意清洁生产技术之间以及清洁生产技术与常规技术之间的工艺平衡，以保证皮革品质；急需加强各项清洁生产技术的集成链接验证、调试和完善，使清洁生产技术真正转化为有效益的产业化技术。

另一方面，制革专用机械设备和环保设备的开发和使用时落后于工艺技术的发展水平，直接制约了制革新技术的推广使用。主要原因在于：我国目前尚缺乏专业制革机械和环保设备的研发机构，研发力量薄弱，新设备的更新换代慢；缺乏成套、成型、标准化制革设备的研发、生产和使用机制，影响了新设备的推广；现行制革企业鉴于生产线已经规划建设完毕，而新设备的使用受场地、技术条件所限，无法安装或无法实现理想的效果；新设备的引入会带来投资的增加等。

### **1.2.2 高端皮革化工材料与国际水平尚有差距**

制革过程同时是皮革化工材料使用的过程。按照所使用的制革工段区分，可分为准备和鞣制工段皮革化工材料、湿整饰工段皮革化工材料和干整饰工段皮革化工材料。经过近三十多年的发展，我国生产的皮革化工材料已逐渐取得了市场主导地

位，高端产品与国外差距正在缩小，同时也开发了大量与节水减排技术配套的皮革化工材料，但与越来越紧迫的环保形势及越来越高的制革清洁生产要求相比仍有不小差距。总体来看，我国准备鞣制工段和湿整饰工段皮革化工材料与国外差距较小，但是干整饰工段，尤其是涂饰用皮革化工材料与国外尚有一定差距，主要由两方面原因造成：

第一，国外皮革化工企业研发设计产品之初就注重功能性与环境友好性相结合；从技术研发到产品应用全过程与制革企业紧密合作，产品技术与应用数据详实，可最大程度发挥材料的功能特性；产品种类齐全，覆盖制革生产的所有工序，特色产品性能突出，市场影响力大。近年来，我国科研工作者基于生物质材料开发了系列皮革化工材料，但还需进一步推动其工业化应用。

第二，我国皮革化工材料产品国家或行业标准较少、规范性较差，致使产品门类混杂、质量良莠不齐；国内皮革化工企业数量众多，但很多企业技术研发投入相对不足，注重“短、平、快”，缺乏长远规划；产品研发以模仿为主，注重产品功能，缺乏产品分子结构设计和环保意识；价格竞争和不正当竞争现象长期存在。

### **1.2.3 废水处理模式尚需进一步完善**

我国制革行业水处理技术和模式仍需进一步完善，主要有以下两个方面：

第一，厂内预处理与园区处理能力存在不协调的情况。近年来随着国家对地表水生态安全制度的不断完善，越来越多的企业采用间接排放模式，主要采取“厂内+园区”、“厂内+城镇”或“厂内+园区+城镇”的两级或多级废水处理模式，这类处理模式要求企业厂内处理后须达到《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》(GB 30486-2013) 中间接排放标准后再进入园区或市政管理集中处理。但部分地区由于受限于当地管网建设及周边环境条件等原因，存在厂内预处理后排放的废水与园区处理能力不匹配的情况，导致企业产能和废水排放量受到限制。

第二，分质分流模式与现在的污水处理技术需求和水平存在不协调的情况。“分质分流预处理”+“综合废水处理”相结合的厂内水处理模式是传统的制革废水处理模式。随着资源循环、出水提标和成本控制等方面要求的不断强化，含铬废水车间

内分质分流更多是要与废液循环技术相结合，由于铬鞣含铬废水中混入了铬复鞣废水及其水洗废水，一定程度上降低了铬鞣废水循环利用的可能性，进而车间分流循环利用与含铬废水第一排放口达标要求存在一定的矛盾。另外，随着废水生物处理技术的不断进步，含硫废水和含油脂废水直接进入综合废水进行生物协同处理的技术已完全可行，但这些技术还未能被行业普遍认可和采纳。多数企业仍然沿用原有技术，导致现有的废水处理单元多、流程长、污泥量大、恶臭严重。

#### 1.2.4 固体废物处理不够规范

制革行业固体废物包括无铬皮革固废、含铬皮革固废和制革污泥。目前制革行业固体废物处理主要存在以下三方面问题：

第一，固体废物处理政策限制了废物的资源化再利用。固体废物处理的一般原则是资源化、无害化、减量化。目前我国制革固废处理尚处于无害化和减量化的阶段，其资源化利用才刚刚受到关注。值得注意的是，含铬皮革碎料是很好的可再利用资源，且环境风险较低，由于被列入《国家危险废物名录》，在实际操作中阻断了含铬皮革碎料被合法合规资源化利用的有效途径，不利于制革固废资源化技术的发展和实际应用。

第二，固体废物处理过程规范化处理机制不够完善。如制革污泥存储和处置时存在直接堆放或简单填埋现象，固体废物分类不规范，贮存方式多样分散，导致了可再利用资源的浪费，增加了环境二次污染的风险等问题。同时，含铬皮革废碎料的资源化利用相关研究还需进一步加强。

第三，固体废物处理经济效益偏低。制革固废处理或资源再利用长期处于微利或负债经营状况，需要政府或企业长期政策倾斜和资金补助，降低了企业固废治理及资源化利用的主动性和持续性。

#### 1.2.5 绿色制造体系尚不健全

目前我国制革行业的绿色制造体系尚不健全，企业对环境行为的认知程度和实施能力有待提高，尚处于被动管理阶段，对污染物治理也主要采取末端治理。仍然

有很多企业只关注污水治理，缺乏对污染源头控制、固体废物减量化和无害化处理、废气污染治理等问题的重视。企业习惯于将生产加工与环境治理分开，这样容易造成污染治理成本高、效率低、事故多等问题。

建立和健全制革行业的绿色制造体系，需改变观念，对环境行为有一个科学的认识，制定源头控制、末端治理和生态生产的全过程结合管理方案，推行清洁生产，做到节能降耗，降低生产和环境成本，变被动为主动的环境管理，这样才可达到制革行业的绿色可持续发展。

## 2 制革行业节水减排需求分析

### 2.1 制革行业实施节水减排的必要性

#### 2.1.1 国家和产业政策的需求

国家相继颁布了《环境保护法》《水污染防治法》《清洁生产促进法》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》《水污染防治行动计划》等；从法规政策及标准层面，有关部门陆续出台了《产业结构调整指导目录》《制革行业结构调整指导意见》《制革行业规范条件》《绿色技术推广目录》，以及《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》《制革行业清洁生产评价指标体系》《排污许可证申请与核发技术规范 制革及毛皮加工行业—制革行业》《取水定额 皮革》等；“碳达峰碳中和”战略目标的提出，赋予了制革行业节水减排工作更重要的意义。

进入“十四五”时期，国家在“十四五”（2021~2025）规划中提到：生态文明建设实现新进步；单位国内生产总值能源消耗和二氧化碳排放分别降低13.5%、18%，主要污染物排放总量持续减少；深入实施智能制造和绿色制造工程，发展服务型制造新模式，推动制造业高端化智能化绿色化；改造提升传统产业，完善绿色制造体系。中共中央、国务院陆续发布《关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见》《“十四五”节能减排综合工作方案》，要求万元工业增加值用水量下降16%；到2025年，化学需氧量、氨氮排放总量比2020年下降8%；到2030年，经济社会发展全面绿色转型取得显著成效，重点耗能行业能源利用效率达到国际先进水平。

为深入打好污染防治攻坚战，进一步强化重金属污染物排放量控制，有效防控涉重金属环境风险，生态环境部制定《关于进一步加强重金属污染防治的意见》，要求到 2025 年，全国重点行业重点重金属污染物排放量比 2020 年下降 5%以上。此外，2021 年修订的《国家危险废物名录(2021 年版)》进一步明确了危险废物环境管理中包括的废弃危险化学品的范围和要求，其中制革行业所产生的含铬污泥和残渣、含铬废碎料以及浸灰产生的废碱液均在名录中。同时，含铬皮革废碎料（不包括鞣制工段修边、削匀过程产生的革屑和边角料）在特定条件下的运输和处置环节、含铬皮革废碎料生产皮件以及再生革和静电植绒等利用环节得到豁免。不难看出，绿色制造现已被提升到前所未有的高度，做好制革行业的节水减排工作是解决环境问题的根本途径，是减轻污染的治本之策，是实现经济又好又快发展的一项紧迫任务，更是科学发展、社会和谐的本质要求。

随着国家“双碳”战略的实施，国家对行业出台了一系列目标更高、措施更细致的政策，如 2022 年工信部等 5 部委联合发布的《关于推动轻工业高质量发展的指导意见》、生态环境部等 7 部委联合印发的《减污降碳协同增效实施方案》，工信部水利部颁布的《国家鼓励的工业节水工艺、技术和装备目录 2021) 》等文件，这些政策文件的时效性表明绿色低碳技术在轻工行业的实施已迫在眉睫，节水减排技术作为制革行业绿色低碳技术的重要组成部分，需要进一步深化内涵，精准施策。

### 2.1.2 生态环境的需求

生态环境为人类活动提供不可缺少的自然资源，是人类生存发展的基本条件。然而与发达国家的发展过程相似，我国也同样经历了以牺牲环境为代价换取经济与社会迅猛发展的阶段。期间，大气、水体、土壤、海洋、生态环境都遭到了不同程度的污染。随着国家和社会环保意识的提高，局部环境得到改善，但污染物的排放量仍然处在一个非常高的水平，总体环境继续恶化，生态赤字在逐渐扩大，人与自然、发展、环境的矛盾日趋尖锐。若不改变经济优先的发展模式，必将导致人与生态环境的关系遭到持续破坏，为生态环境带来长期性、积累性不良后果，最终威胁人类社会的生存。因此，改善生态环境质量，维护人民健康，是保证国民经济长期

稳定增长和实现可持续发展的前提，这是关系人民福祉，关乎子孙后代和民族未来的大事。在改善生态环境的过程中，制革行业需通过开展节水减排，降低环境污染负荷，保障可持续发展所必需的环境承载能力，维持经济发展和人居环境改善所必需的环境容量。通过实现生态平衡、协调经济与生态的关系，实现人与自然的和谐永续。

### **2.1.3 人民对绿色消费的需求**

随着人们生活水平的不断提高和环保意识的逐步增强，消费观念逐渐发生转变，由过去片面追求商品价格开始向绿色生态消费过渡。中国消费者协会的市场调查显示，绝大多数消费者在购买产品时会考虑环境因素，愿意选择未被污染、没有潜在污染或有助于公众健康的绿色产品，同时注重产品生产过程中的环境友好性。越来越多的人愿意通过主动购买绿色产品的方式，改善环境质量。放眼国际，更是有 80% 以上的欧美国家消费者，购物时将环境保护问题放在首位，并愿意为环境清洁支付较高的价格。显然，绿色消费模式改变了以往只关心个人消费，漠视社会生活环境利益的倾向。崇尚自然、追求健康，注重环保、节约资源的消费方式进入到更多人的生活，它已成为一种全新的消费理念，逐渐为公众所接受。

绿色消费既是一种行为选择，也是一种消费理念，更是未来的可持续发展方式和消费模式，国内外消费者对绿色环保产品的需求愈发强烈，制革行业只有顺应市场，积极推广生态皮革认定，使皮革产品满足消费者绿色消费需求，赢得市场的认可，才能在未来激烈的市场竞争中占有一席之地的时候，取得低碳环保和行业发展的双赢。

### **2.1.4 提升国际市场竞争力的需求**

基于对生态环境、人类健康以及各国相关产业的保护需要，世界各国通过制定严格的技术规范及相关法律，对国外产品进行准入限制，尤其是发达国家凭借技术优势，对环境保护和节约能源制定了一系列法规、技术标准，客观上形成了国际贸易中的“绿色壁垒”。过去我国在发展过程中忽视环境因素，导致环境质量和污染控制方面较发达国家水平低，造成我国企业在产品质量、污染治理方面同国外发达国

家和地区有差异，使我国出口产品在国际市场面临越来越多的绿色壁垒，影响了我国产品的国际竞争力。

目前，资源环境因素在国际贸易中的作用日益突显，环保要求不断抬高国际市场准入门槛。例如，欧盟委员会发布了 301/2014 号法规，对在欧盟生产或进口的可与皮肤直接接触的皮革类产品做出六价铬含量限制要求。规定自 2015 年 5 月 1 日开始，在欧盟市场投放的与皮肤接触的皮革物品及含皮革零件的物品，其六价铬浓度不能超过 3 mg/kg，同时将六价铬限制措施列入《化学品注册、评估、授权和限制法规》(REACH 法规) 附件 XVII 的被禁物质清单内。

显然，环境标准与法规已直接关系到我国制革企业国际贸易中的市场准入和出口产品的竞争力，面临更加激烈的国际市场竞争。节能减排、清洁生产已成为制革企业提升国际竞争力的现实需要，只有通过提高产品的生态标准，保证产品的生态环保特性，才能顺利取得进入国际市场的“绿色通行证”，从而提高产品的出口竞争力，可以说节能减排已成为我国制革企业提升国际竞争力的必由之路。

## 2.2 我国制革行业节水减排技术与世界先进水平的比较

我国制革行业对外开放较早，与先进国家之间的技术、设备和化工材料的交流也比较充分，再加上我国制革行业科研力量较强，因此在节水减排工艺技术的研究开发方面已经达到世界先进水平，减排效果也比较接近。近年来，随着我国环保力度越来越大，我国制革行业在节水减排方面取得长足进步。但是，在节水减排设备、环保型化工材料、固废的资源化利用技术研究开发方面还存在一定的差距。

与国际先进水平相比，我国制革行业在节水减排技术的实际应用普及方面尚有差距，例如：保毛脱毛、无氨脱灰、浸灰废液及铬鞣废液循环利用等清洁生产技术的应用率还有较大的提升空间。

### 2.2.1 废水排放标准的比较

我国 2014 年开始实施的《制革及毛皮加工工业污染物排放标准》(GB 30486-2013) 明确了制革行业废水中的各项污染物限量指标，提高了针对性。该标准与国外相关



标准的比较情况见表 6。与其他国家和地区相比，综合各项指标，我国制革行业废水排放标准比较严格。六价铬和总铬指标只有中国和德国要求在车间废水排放口进行限定，其它国家是在废水最终排放口进行限定；氯离子指标除中国、意大利和印度外，一般没有限定；中国还对总磷排放指标给予了限制。总之，随着我国生态文明建设要求的不断提升，排放标准将会越来越严格。

表 6 世界皮革主要生产国家和地区制革工业废水排放标准

单位: mg/L (pH 值和温度除外)

| 单位                | 中国大陆 <sup>1)</sup> | 中国台湾                  | 意大利     | 日本                    | 德国                 | 美国~伊利诺伊州   | 巴西      | 法国      | 印度      |
|-------------------|--------------------|-----------------------|---------|-----------------------|--------------------|--|---------|---------|---------|
| pH 值              | 6.0~9.0            | 6.0~9.0               | 5.5~9.5 | 5.8~8.6 <sup>3)</sup> | /                  | 6.0~9.0  | 5.0~9.0 | /       | 6.0~9.0 |
|                   |                    |                       |         | 5.0~9.0 <sup>4)</sup> |                    |  |         |         |         |
| 温度(°C)            | /                  | /                     | 30~35   | /                     | /                  | /  | 40      | /       | /       |
| BOD <sub>5</sub>  | 30                 | 30                    | 40      | 160                   | 25 <sup>5)</sup>   | 30 <sup>8)</sup> 20 <sup>9)</sup><br>10 <sup>10)</sup> 25 <sup>11)</sup> | /       | 15~25   | 30~350  |
| COD <sub>Cr</sub> | 100                | 160/200 <sup>2)</sup> | 160     | 160                   | 250 <sup>6)</sup>  | /  | /       | 200~500 | /       |
| 悬浮物               | 50                 | 30                    | 80      | 200                   | /                  | 30~37 <sup>8)</sup><br>25 <sup>9)</sup> 12 <sup>10)</sup>                | /       | <35     | 0~200   |
| 硫化物               | 0.5                | /                     | 1.0     | /                     | 2.0 <sup>7)</sup>  | /  | 1.0     | 1.0     | 0~5.0   |
| 六价铬               | 0.1                | 0.5                   | 0.2     | 0.5                   | 0.05 <sup>7)</sup> | 0.1  | 0.1     | /       | 0.1~1.0 |
| 总铬                | 1.5                | 2.0                   | 2.0     | 2.0                   | 1.0 <sup>7)</sup>  | 1.0  | /       | <0.3~1  | 2       |
| 氯离子               | 3000               | /                     | 1200    | /                     | /                  | /  | /       | /       | 0~1000  |
| 氨氮                | 25                 | 10                    | 15      | 40                    | 10                 | /  | /       | <10     | /       |
| 动植物油              | 10                 | 10                    | 20      | 30                    | /                  | 15   | 50      | /       | 10~20   |

注 1: 制革企业直接排放标准。其中六价铬和总铬为车间或生产设施废水排放口的出水标准。

注 2: 由生皮生产成品为 160 mg/L; 由蓝湿革生产成品为 200 mg/L。

注 3: 排放至地面水体。

注 4: 排放至海洋。

注 5: 25 或至少减少 97.5%。

注 6: 250 或至少减少 90%。

注 7: 在与其他制革废水混合前做单独处理的限量 (即车间排放口的出水标准)。如混合处理, 限量将根据混合比例降低。

注 8: 采用三级泄湖处理系统且其污水稀释比例不低于 5:1 者。

注 9: 人口不超过 10,000 人, 或排放到芝加哥河或卡柳梅特河者不得超过 BOD<sub>5</sub> 20 mg/L 或 25 mg/L 的悬浮固体。

注 10: 污水稀释比例低于 5:1, 不得超过 10 mg/ L 或 BOD<sub>5</sub> 悬浮固体的 12 mg/L。

注 11: 除非联邦法规对 BOD<sub>5</sub> 有更严格要求。污水处理工程不得超过 25 mg/ L。

“/” 代表该国家/地区对该类指标未做限定。

## 2.2.2 源头污染控制技术比较

在生产过程实施对环境友好的制革清洁生产技术，可以从源头明显降低主要污染物指标。源头污染控制技术可以使制革企业避免传统末端废水处理的高运行成本，而且可以产生额外的经济效益，提高企业治理污染的积极性。目前，源头污染控制技术以其投资少，易于操作控制等优势已被越来越多制革企业所接受。

### 2.2.2.1 有毒有害化工材料替代技术比较

欧盟 REACH 法规对欧洲制革企业及出口到欧盟市场上的皮革和皮革制品进行检测，含有受限或受禁物质的皮革或皮革制品不允许在欧盟市场销售。用环境友好型化工材料替代有毒有害化工材料是目前制革企业的发展趋势。例如，在欧盟国家制革企业中，已用直链脂肪醇聚氧乙烯醚代替烷基酚聚氧乙烯醚；用直链型烷基醇聚氧乙烯醚、羧酸盐、烷基醚磺酸盐、烷基硫酸盐、无有机卤素化物（AOX）加脂剂等代替浸水、脱脂、加脂、染整工序用的卤代有机化合物。目前在替代型化工材料的研发方面，我国与德国、意大利等发达国家相比还有一定差距。近年来，我国科研工作者基于生物质材料开发了系列皮革化工材料，但还需进一步推动其工业化应用。

### 2.2.2.2 中性盐污染源头控制技术比较

在欧盟最佳实用技术（BAT）文件中，推荐尽量使用鲜皮加工或从蓝湿革开始加工皮革；同时提出皮革浸水前使用机械方法除盐，或使用杀菌剂进行少盐原皮保藏。在浸酸工序采用浸酸液部分循环技术，对绵羊皮和牛皮采用小液比浸酸工艺。铬鞣废液浸酸回用技术可降低约 40% 的盐用量；少/无盐浸酸技术可降低 50%~100% 盐用量。在美国约 75% 以上的原皮在屠宰场进行水洗、修边、去肉、腌制等操作，这种方法可以减少 18%~24% 的原皮质量，降低约 12% 的盐使用量。在我国，已有部分企业采用转笼除盐技术，并对废盐单独收集处置；浸酸工序采用无盐/少盐浸酸技术或采用不浸酸铬鞣技术，可以减少废水中盐的含量，但是该技术都存在成革丰满度差等缺点，只适用于部分皮革的生产。

### 2.2.2.3 脱毛浸灰污染源头控制技术比较

常规灰碱法脱毛中由于毛的溶解和硫化物的残留，大大增加了后续废水处理时硫化物和 COD<sub>Cr</sub> 的处理成本。国外该工序采用的源头控制技术主要是保毛脱毛技术、低硫浸灰系统和浸灰废液循环利用技术等。与毁毛脱毛技术相比，保毛脱毛技术的浸灰废液可减少悬浮物产生量 70%以上，减少 BOD<sub>5</sub> 产生量 50%以上，COD<sub>Cr</sub> 产生量 50%以上，氨氮产生量约 25%，硫化物 50%~60%；低硫浸灰废液可减少 40%~70%的硫化物产生量；浸灰废液循环利用技术可减少浸灰废液硫化物产生量 50%~70%，减少用水量约 70%，减少硫化物的加入量 20%~50%，减少石灰的用量 40%~60%。

目前我国部分制革企业常用的源头控制技术包括保毛脱毛技术、低硫低灰脱毛技术，使用有机硫制剂、酶制剂等减少硫化物和石灰的用量，上述技术水平和国外先进技术相当。部分企业采用了浸灰废液间接循环利用技术，该项技术可以在回收硫化钠的同时，回收利用蛋白质，同时去除大部分氨氮，清液回用于预浸水工序，可以降低浸灰废液悬浮物 50%以上，硫化钠回收率达到 99%以上，COD<sub>Cr</sub> 去除率达到 90%以上，同时对氨氮的去除率也达到 80%以上，达到国际先进水平。

### 2.2.2.4 脱灰软化污染源头控制技术比较

氨氮污染主要来自脱灰软化工序。另外，随着废水处理过程中皮蛋白质的氨化，废水氨氮浓度会逐渐升高，甚至会出现废水中的氨氮浓度越处理越高的现象。国外有部分企业应用了二氧化碳脱灰技术，可减少 20%~30%的氨氮产生量，降低 30%~50% 的 BOD<sub>5</sub> 产生量。该项技术在我国仅有个别企业大规模应用。使用有机酸脱灰也可在很大程度上减少氨氮的排放。

我国主要采用不含/少含氨氮的化工材料进行相关工艺操作，如无氨/少氨脱灰和无氨/少氨软化工艺，能够从源头上控制氨氮的产生，这类技术在发达国家的使用已经比较普遍，但由于会影响产品风格，并一定程度增加生产成本，在我国企业的普及率约为 30%。

### 2.2.2.5 铬鞣污染源头控制技术比较

铬鞣及铬复鞣工序是铬排放的主要来源。国外一些制革企业主要采用高效铬鞣技术，通过调整物理参数，实现 70%~80%的铬利用率；通过同时调整物理和化学参数（使用铬吸收助剂），可以实现 90%的铬利用率；高吸收铬鞣技术可以使吸收率达到 80%~98%，降低废水中 50%~80%的铬浓度；废铬液在鞣制工序循环利用技术可以使铬在废液中的排放量降低 60%以上；沉淀法回收铬技术，可以使铬沉淀率达 99%以上。无铬鞣技术使用有机鞣剂或非铬金属鞣剂鞣制，可以做到无铬排放，目前我国无铬生态皮革关键材料及应用技术已获得较大突破，相关无铬鞣剂产品及应用技术已进入推广应用阶段，在国际竞争中占有一定优势。

我国要求对铬鞣废水单独收集处理，并对其排放量有严格要求，车间排放口的铬含量要求低于 1.5 mg/L。采用铬鞣废液循环利用技术可实现铬鞣废液及铬盐的循环利用率达 97%以上，该项技术达到了国际先进水平。另外，也有部分企业采用高吸收铬鞣及少铬鞣技术，但仍存在产生铬鞣废液的问题。

#### 2.2.2.6 染整污染源头控制技术比较

为了减少复鞣、染色和加脂工序的有机物及污染性化学品排放，发达国家对相关化学品的环境友好性、生物降解性及高吸收利用率进行了较好的控制。高吸收染色技术可以使废液中染料的浓度低于 10 mg/L（染料浓度 $\geq$ 10 mg/L 时肉眼可见）。高吸收复鞣技术采用低浓度或无游离苯酚/甲醛的合成鞣剂、与皮革有较强结合力的高吸收复鞣材料，及低无机盐含量的复鞣剂等；高吸收加脂剂的吸收率可达到 90%。

我国部分制革企业使用相关化学品时，更注重从降低成本角度考虑，化学品的品质差异很大，部分企业的复鞣、染色、加脂工序仍然属于有机物的主要排放源。

#### 2.2.2.7 涂饰污染源头控制技术比较

国内外涂饰工序均逐渐使用水性涂饰材料配合清洁涂饰工艺和设备来减少污染物排放。与目前常用的高压喷涂技术相比，HVLP（高容低压喷涂）技术可以节省约 30%的涂饰材料；辊涂技术可以节省约 50%的涂饰材料；水基涂饰替代技术可以使溶剂降低 92%以上。

涂饰的实施效果很大程度取决于水性涂饰材料的品质，这方面我国的技术水平

与发达国家相比尚有较大差距。

### 2.2.3 用水情况比较

制革过程是一个耗水的过程。目前我国制革行业用水量约为 45 ~ 68m<sup>3</sup>/t 生皮，为了提高水资源利用率，配合国家节能减排目标，实现资源最大化利用，采用节水技术非常必要。

我国主要使用以下 5 个方面的节水技术：1) 通过工艺参数的调整，降低用水量；2) 通过将部分工序合并，降低用水量；3) 通过废液循环降低用水量；4) 通过引进先进设备节约用水；5) 通过中水回用降低新鲜水的用量。通过合理控制工艺，可以降低制革取水量 30% 以上，接近国际先进水平。

### 2.2.4 废水处理技术比较

基于制革废水处理标准的差异，特别是基于区域水环境质量提升的要求，我国制革节水技术得到广泛应用，使废水浓度和指标发生了重大变化。与国外相比，我国无论是预处理技术还是综合废水处理技术体系的完善程度、水平，以及排放浓度标准均超过了大多数制革业发达的国家。

含铬废水主要包括铬鞣、铬复鞣及其水洗工序产生的废水，也有部分地区将染色废水视为含铬废水。各地已陆续提出要求按含铬废水进行加碱沉淀配合絮凝等方法脱铬后再进入综合废水。随着重金属排放限制要求的不断提升，越来越多的企业着手尝试不同的脱铬处理方法，以减少由此产生的含铬污泥量。对于含铬废水车间第一排放口的脱铬处理和达标排放，虽然各国均有不同程度的要求，但由于含铬废水水质的差异，在已有中和沉淀、混凝沉淀工艺的基础上，重金属捕集剂络合沉淀工艺也开始有了推广应用。我国对脱脂废水、含硫废水也建议分流后单独处理。脱脂废水预处理包括隔油和混凝气浮等工艺，含硫废水除个别企业仍采用硫酸锰催化氧化法外，绝大多数企业采用化学絮凝沉淀工艺进行处理，这与国外制革企业使用基本一致。

制革综合废水采用的“物化+生化”处理是国内外水处理技术的通用模式。物化段预沉、曝气调节、混凝沉淀组合也是较为通用的单元体系。调节池前在普遍采用

机械格栅的基础上，近年来开发了一系列的机械筛网等精细固液分离设备，极大地改善了预沉、调节、混凝沉淀的处理效果，与国外同类技术相比有了较大的进步。

生化处理技术包括各类厌氧-好氧生物组合工艺，以实现溶解性 COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、氨氮、总氮、硫化物及色度等各项污染物的高效去除。目前我国在制革废水生物强化脱氮、脱硫、脱碳技术、高效厌氧技术方面进行了大量的探索，引入了短流程生物强化技术，这一技术的引入不仅减少了废水处理单元，同时在碳、氮、硫、铬等多污染协同处理方面达到了较好的效果。制革废水经过二级处理后，进一步深度处理技术中涉及到的各类高级氧化技术目前已不同程度地得到应用和推广，这在国外制革废水治理技术中应用是相对较少的。

随着国家环保管理力度的加大以及制革技术的提高，制革废水“分类预处理+综合废水物化生化处理”的工艺路线有了新的理解和共识，国内在废水治理工艺和治理效果上都可达到发达国家同等水平。随着我国制革行业多年来的结构性重组和清洁生产的推广，以及新工艺、新材料和新设备的不断开发和投入，制革过程的用水量已明显下降，随之而来的是废水中各类污染物的浓度大幅度增加，最突出的是废水中 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、含盐量浓度的增加。当前，制革行业尚没有较为经济、高效的脱盐处理技术，同时对难降解 COD<sub>Cr</sub> 和总氮的去除效果还不很理想，还需求加大技术的引入、示范和推广。

## 2.2.5 固体废弃物处理比较

### 2.2.5.1 固体废弃物处理技术

目前国内外对制革固废的处理和资源化利用技术情况见表 7。由表 7 可以看出，目前我国在制革固废再利用方面的技术和国外差距较小，在含铬污泥处理技术方面还具有一定的先进性。但是，在燃料及再生革制备技术上与国外还有一定差距。

表 7 国内外制革固废再利用技术对比

| 固废 | 国内主要技术            | 国外主要技术                      |
|----|-------------------|-----------------------------|
| 废毛 | 填埋处理，焚烧<br>生产蛋白填料 | 提取毛蛋白，生产蛋白填料<br>厌氧消化制备沼气，堆肥 |
| 肉渣 | 生产油脂、饲料           | 提取油脂，生产燃料<br>厌氧消化制备沼气，堆肥    |



|               |                           |                                 |
|---------------|---------------------------|---------------------------------|
| 灰皮下脚料         | 生产明胶、水解蛋白、宠物用胶            | 生产动物饲料、水解蛋白<br>厌氧消化制备沼气，制备明胶，堆肥 |
| 鞣制后削匀革屑及修边下脚料 | 生产再生革、水解蛋白、改性蛋白复鞣剂、胶粘剂、皮件 | 生产再生革、水解蛋白、皮件，填埋                |
| 含铬污泥          | 填埋或再生铬鞣剂                  | 填埋                              |
| 综合污泥          | 焚烧、填埋或生产建筑材料              | 焚烧、填埋或进行综合利用                    |

### 2.2.5.2 处理含铬废弃物的法律法规

2008年，《国家危险废物名录》颁布实施，将“使用铬鞣剂进行铬鞣、铬复鞣工艺产生的废水处理污泥”和“皮革切削工艺产生的含铬皮革碎料”被纳入其中，而欧盟、美国、日本、中国台湾等国家和地区明确将含铬皮革碎料作为一般固废处理，更加鼓励对皮革加工固体废弃物的资源化再利用。2016年，《国家危险废物名录》修订版虽然增加了豁免内容，加工小皮件、再生革、静电植绒的含铬皮革碎料可以不按危险废物管理，但豁免范围太小。2021年，《国家危险废物名录》修订版只增加了含铬皮革废碎料（不包括鞣制工段修边、削匀过程产生的革屑和边角料）、含铬皮革废碎料在特定的运输、处置及利用条件等豁免内容。目前绝大部分含铬皮革碎料仍然因为加工企业不具备危险废物处置资质而无法得到资源再利用。由此可见，我国政策更加严格，极大限制了制革固废的资源化利用。同时，目前我国相关企业绝大多数都没有危废处置资质，造成制革企业皮革碎料积压，这种现状对相关资源再利用企业的规模化、专业化发展带来了负面影响。

## 3 制革行业节水减排目标分析

### 3.1 制革行业 2025 年节水减排目标

“十四五”期间，通过全行业共同努力，以全流程制革（从生皮到成品革）作为核算基础，在2020年制革行业产排污量的基础上，拟实现以下节水减排目标：

(1) 单位原料皮废水排放量由 45 ~ 55 m<sup>3</sup>/t 原料皮降低到 42 ~ 52 m<sup>3</sup>/t 原料皮；行业废水排放量由 1.01 亿立方米降低到 0.94 亿立方米，削减率达到 6.9%。

(2) 单位原料皮 COD<sub>Cr</sub> 排放量由 4.50 ~ 5.50 kg/t 原料皮降低到 3.99 ~ 4.94 kg/t 原料皮；行业 COD<sub>Cr</sub> 排放量由 6606 吨降低到 5884 吨，削减率达到 10.9%。

(3) 单位原料皮氨氮排放量由 0.80 ~ 1.00 kg/t 原料皮降低到 0.55 ~ 0.68 kg/t 原料皮；行业氨氮排放量由 1331 吨下降到 1118 吨，削减率达到 16.0%。

(4) 单位原料皮总氮排放量由 2.03 ~ 2.48 kg/t 原料皮降低到 1.34 ~ 1.67 kg/t 原料皮；行业总氮排放量由 2662 吨下降到 2237 吨，削减率达到 15.9%。

(5) 单位原料皮总铬排放量由 0.012 ~ 0.015 kg/t 原料皮降至 0.010 ~ 0.013 kg/t 原料皮；行业总铬排放量由 31.1 吨下降到 29.3 吨，削减率达到 5.8%。

(6) 行业含铬皮类固废产生量由 30.5 万吨下降到 29.5 万吨，削减率达到 3.3%。

### 3.2 制革行业 2030 年节水减排目标

2030 年，制革行业在“十四五”末（2025 年）的基础上，拟进一步实现以下节水减排目标：

(1) 单位原料皮废水排放量降低到 40 ~ 50 m<sup>3</sup>/t 原料皮；行业废水排放量减少至 0.90 亿立方米，比 2020 年减少 10.9%。

(2) 单位原料皮 COD<sub>Cr</sub> 排放量降低到 3.60 ~ 4.50 kg/t 原料皮；行业 COD<sub>Cr</sub> 排放量减少至 5290 吨，比 2020 年减少 19.9%。

(3) 单位原料皮氨氮排放量降低到 0.40 ~ 0.50 kg/t 原料皮；行业氨氮排放量减少至 950 吨，比 2020 年减少 28.6%。

(4) 单位原料皮总氮排放量降低到 1.00 ~ 1.25 kg/t 原料皮；行业总氮排放量减少至 1901 吨，比 2020 年削减 28.6%。

(5) 单位原料皮总铬排放量降至 0.008 ~ 0.011 kg/t 原料皮；行业总铬排放量下降到 27.3 吨，比 2020 年下降 12.2%。

(6) 行业含铬皮类固废产生量下降到 28 万吨，比 2020 年削减 8.2%。

### 3.3 制革行业节水减排目标分析

未来 5 到 10 年制革行业节水减排趋势分析如表 8 ~ 表 10 所示。本目标依据《排污许可证申请与核发技术规范 制革及毛皮加工工业—制革工业》(HJ 859.1-2017) 以及制革行业发展现状、未来技术发展预测而制定。制定原则如下：

(1) 所有数据分析基于未来皮革产量不变，以 2020 年数据为准。

(2) 2025 年目标主要依据目前行业技术现状以及未来 5 年制革企业可能对各种清洁技术和节水工艺的采用情况而确定。

单位产品用水量计算依据：在广泛调研的基础上，依据《排污许可证申请与核发技术规范 制革及毛皮加工工业—制革工业》(HJ 859.1-2017) 基准排水量，以适合牛皮、羊皮和猪皮制革的清洁生产和节水工艺进行推算而得。

单位产品排污系数计算依据：直接排放的排污系数以 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、总氮排放浓度分别为 95 mg/L、13 mg/L 和 32 mg/L 计算；间接排放的排污系数以 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、总氮排放浓度分别为 280 mg/L、60 mg/L 和 120 mg/L 计算。

(3) 2030 年目标是在 2020 年目标的基础上，通过全面采用清洁技术及节水工艺，进一步提高水资源重复利用率实现。直接排放的排污系数以 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、总氮排放浓度分别为 90 mg/L、10 mg/L 和 25 mg/L 计算；间接排放的排污系数以 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、总氮排放浓度分别为 250 mg/L、50 mg/L 和 100 mg/L 计算。

(4) 总铬排放量按含铬废水单独处理车间排放口的水量和浓度计算。其中，排放浓度以 1.5 mg/L 计，排放量计算方式如下：

从生皮到成品革的企业：2020 年含铬废水量约占总废水量的 18%，考虑到含铬废液回用以及无铬鞣制技术的推广，2025 年、2030 年含铬废水水量按照分别占总废水排放量的 16%、14% 计算。

从生皮到蓝湿革的企业：2020 年含铬废水量约占总废水量的 6%，考虑到含铬废液回用以及无铬鞣制技术的推广，2025 年、2030 年含铬废水水量按照分别占总废水排放量的 5%、4.5% 计算。

从蓝湿革到成品革的企业：2020 年含铬废水量约占总废水量的 50%，考虑到含铬废液回用以及无铬复鞣技术的推广，2025 年、2030 年含铬废水水量按照分别占总废水排放量的 35%、30% 计算。

(5) 含铬皮类固废产生量根据行业未来无铬鞣制技术的推广预期，按每五年减少 5% 左右进行计算。计算单位蓝湿革产生的含铬皮类固废时，以蓝湿革挤水后质量计。

(6) 2025 年和 2030 年的废水排放量、各类污染物排放量以及含铬皮类固废产生量比 2020 年的减少量按照牛皮、羊皮和猪皮三类产品所占比例进行加权平均所得。

表 8 牛皮加工节水减排分期目标

| 加工类型            | 指标                                  |        | 2020 年 | 分期目标   |        |
|-----------------|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                 |                                     |        |        | 2025 年 | 2030 年 |
| 生皮到成品革          | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 生皮)         |        | 45.00  | 42.00  | 40.00  |
|                 | COD <sub>Cr</sub> 排放量<br>(kg/t 生皮)  | 直接     | 4.50   | 3.99   | 3.60   |
|                 |                                     | 间接     | 13.05  | 11.76  | 10.00  |
|                 | 氨氮排放量<br>(kg/t 生皮)                  | 直接     | 0.81   | 0.55   | 0.40   |
|                 |                                     | 间接     | 2.93   | 2.52   | 2.00   |
|                 | 总氮排放量<br>(kg/t 生皮)                  | 直接     | 2.03   | 1.34   | 1.00   |
|                 |                                     | 间接     | 5.85   | 5.04   | 4.00   |
| 总铬排放量(kg/t 生皮)  |                                     | 0.0122 | 0.0101 | 0.0084 |        |
| 生皮到蓝湿革          | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 生皮)         |        | 32.00  | 30.00  | 28.50  |
|                 | COD <sub>Cr</sub> 排放量<br>(kg/t 生皮)  | 直接     | 3.2    | 2.85   | 2.57   |
|                 |                                     | 间接     | 9.28   | 8.40   | 7.13   |
|                 | 氨氮排放量<br>(kg/t 生皮)                  | 直接     | 0.58   | 0.39   | 0.29   |
|                 |                                     | 间接     | 2.08   | 1.80   | 1.43   |
|                 | 总氮排放量<br>(kg/t 生皮)                  | 直接     | 1.44   | 0.96   | 0.71   |
|                 |                                     | 间接     | 4.16   | 3.6    | 2.85   |
| 总铬排放量(kg/t 生皮)  |                                     | 0.0029 | 0.0023 | 0.0019 |        |
| 蓝湿革到成品革         | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革)        |        | 26.0   | 24.0   | 23.00  |
|                 | COD <sub>Cr</sub> 排放量<br>(kg/t 蓝湿革) | 直接     | 2.60   | 2.28   | 2.07   |
|                 |                                     | 间接     | 7.54   | 6.72   | 5.75   |
|                 | 氨氮排放量<br>(kg/t 蓝湿革)                 | 直接     | 0.47   | 0.31   | 0.23   |
|                 |                                     | 间接     | 1.69   | 1.44   | 1.15   |
|                 | 总氮排放量<br>(kg/t 蓝湿革)                 | 直接     | 1.17   | 0.77   | 0.58   |
|                 |                                     | 间接     | 3.38   | 2.88   | 2.30   |
| 总铬排放量(kg/t 蓝湿革) |                                     | 0.0195 | 0.0126 | 0.0104 |        |

表9 猪皮加工节水减排分期目标

| 加工类型            | 指标                              |      | 2020年  | 分期目标   |        |
|-----------------|---------------------------------|------|--------|--------|--------|
|                 |                                 |      |        | 2025年  | 2030年  |
| 生皮到成品革          | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 生皮)     |      | 55.00  | 52.00  | 50.0   |
|                 | COD <sub>Cr</sub> 排放量(kg/t 生皮)  | 直接   | 5.50   | 4.94   | 4.50   |
|                 |                                 | 间接   | 15.95  | 14.56  | 12.5   |
|                 | 氨氮排放量(kg/t 生皮)                  | 直接   | 0.99   | 0.68   | 0.50   |
|                 |                                 | 间接   | 3.58   | 3.12   | 2.50   |
|                 | 总氮排放量(kg/t 生皮)                  | 直接   | 2.48   | 1.66   | 1.25   |
| 间接              |                                 | 7.15 | 6.24   | 5.00   |        |
| 总铬排放量(kg/t 生皮)  |                                 |      | 0.0149 | 0.0125 | 0.0105 |
| 生皮到蓝湿革          | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 生皮)     |      | 40.00  | 38.00  | 36.50  |
|                 | COD <sub>Cr</sub> 排放量(kg/t 生皮)  | 直接   | 4.00   | 3.61   | 3.29   |
|                 |                                 | 间接   | 11.60  | 10.64  | 9.13   |
|                 | 氨氮排放量(kg/t 生皮)                  | 直接   | 0.72   | 0.49   | 0.37   |
|                 |                                 | 间接   | 2.60   | 2.28   | 1.83   |
|                 | 总氮排放量(kg/t 生皮)                  | 直接   | 1.80   | 1.22   | 0.91   |
| 间接              |                                 | 5.20 | 4.56   | 3.65   |        |
| 总铬排放量(kg/t 生皮)  |                                 |      | 0.0036 | 0.0029 | 0.0025 |
| 蓝湿革到成品革         | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革)    |      | 30.00  | 28.00  | 27.0   |
|                 | COD <sub>Cr</sub> 排放量(kg/t 蓝湿革) | 直接   | 3.00   | 2.66   | 2.43   |
|                 |                                 | 间接   | 8.70   | 7.84   | 6.75   |
|                 | 氨氮排放量(kg/t 蓝湿革)                 | 直接   | 0.54   | 0.36   | 0.27   |
|                 |                                 | 间接   | 1.95   | 1.68   | 1.35   |
|                 | 总氮排放量(kg/t 蓝湿革)                 | 直接   | 1.35   | 0.90   | 0.68   |
| 间接              |                                 | 3.90 | 3.36   | 2.70   |        |
| 总铬排放量(kg/t 蓝湿革) |                                 |      | 0.0225 | 0.0147 | 0.0122 |

表 10 羊皮加工节水减排分期目标

| 加工类型            | 指标                                  |        | 2020 年 | 分期目标   |        |
|-----------------|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                 |                                     |        |        | 2025 年 | 2030 年 |
| 生皮到成品革          | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 生皮)         |        | 50.00  | 46.00  | 44.00  |
|                 | COD <sub>Cr</sub> 排放量<br>(kg/t 生皮)  | 直接     | 5.00   | 4.37   | 3.96   |
|                 |                                     | 间接     | 14.5   | 12.88  | 11.00  |
|                 | 氨氮排放量<br>(kg/t 生皮)                  | 直接     | 0.90   | 0.60   | 0.44   |
|                 |                                     | 间接     | 3.25   | 2.76   | 2.20   |
|                 | 总氮排放量<br>(kg/t 生皮)                  | 直接     | 2.25   | 1.47   | 1.10   |
| 间接              |                                     | 6.50   | 5.52   | 4.40   |        |
| 总铬排放量(kg/t 生皮)  |                                     | 0.0135 | 0.0110 | 0.0092 |        |
| 生皮到蓝湿革          | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 生皮)         |        | 35.00  | 32.50  | 31.00  |
|                 | COD <sub>Cr</sub> 排放量<br>(kg/t 生皮)  | 直接     | 3.50   | 3.09   | 2.79   |
|                 |                                     | 间接     | 10.15  | 9.10   | 7.75   |
|                 | 氨氮排放量<br>(kg/t 生皮)                  | 直接     | 0.63   | 0.42   | 0.31   |
|                 |                                     | 间接     | 2.28   | 1.95   | 1.55   |
|                 | 总氮排放量<br>(kg/t 生皮)                  | 直接     | 1.58   | 1.04   | 0.78   |
| 间接              |                                     | 4.55   | 3.90   | 3.10   |        |
| 总铬排放量(kg/t 生皮)  |                                     | 0.0032 | 0.0024 | 0.0021 |        |
| 蓝湿革到成品革         | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革)        |        | 55.00  | 51.00  | 48.00  |
|                 | COD <sub>Cr</sub> 排放量<br>(kg/t 蓝湿革) | 直接     | 5.50   | 4.85   | 4.32   |
|                 |                                     | 间接     | 15.95  | 14.28  | 12.00  |
|                 | 氨氮排放量<br>(kg/t 蓝湿革)                 | 直接     | 0.99   | 0.66   | 0.48   |
|                 |                                     | 间接     | 3.58   | 3.06   | 2.40   |
|                 | 总氮排放量<br>(kg/t 蓝湿革)                 | 直接     | 2.48   | 1.63   | 1.20   |
| 间接              |                                     | 7.15   | 6.12   | 4.80   |        |
| 总铬排放量(kg/t 蓝湿革) |                                     | 0.0413 | 0.0268 | 0.0216 |        |

## 4 制革行业实现节水减排目标的支撑技术

### 4.1 源头控制技术

#### 4.1.1 有害化学品替代技术

传统皮革加工过程所用到的化学品中含有部分有害化学品，它们或会产生有毒气体（硫化物、铵盐等），或含有易挥发有害成分（甲醛、有机溶剂等），或分解产生有毒物质（禁用偶氮染料等），或难以生物降解（烷基酚聚氧乙烯醚），对人类健康和自然环境造成不利影响。因此，应大力开发无害、环保的化学品来替代这些有害化学品。典型的有害化学品替代品见表 11。

表 11 典型有害化学品替代品一览表

| 工序    | 有害化学品           | 代用化学品              |
|-------|-----------------|--------------------|
| 浸水、脱脂 | 烷基酚聚氧乙烯醚 (APEO) | 脂肪醇聚氧乙烯醚等环境友好表面活性剂 |
| 脱毛    | 硫化物             | 生物酶制剂              |
| 脱灰、软化 | 铵盐              | 无氨无硼脱灰剂、软化剂        |
| 鞣制、复鞣 | 含甲醛鞣剂、复鞣剂       | 低/无甲醛鞣剂、复鞣剂        |
| 染色    | 禁用偶氮染料          | 不含禁用成分的环保型染料       |
| 加脂    | 芳烃、短链氯代烷烃       | 环境友好加脂剂            |
| 涂饰    | 溶剂型涂饰剂          | 水基涂饰剂              |

另外值得注意的是，国内外无论从政府层面还是从品牌层面越来越重视对化学物质的限制。欧盟 REACH 法规自推出以来，不断更新高度关注物质 (SVHC) 清单，截止到 2022 年 6 月 10 日，清单已经增加至 224 项化学物质。生态环境部等部委发布了《优先控制化学品名录》，截止目前已发布了两批共 40 项化学品，对列入目录的化学品，采取风险管控措施，最大限度降低化学品的生产、使用对人类健康和环境的重大影响，化学品清单见附表。

#### 4.1.2 COD<sub>Cr</sub> 减排技术

##### 4.1.2.1 保毛脱毛技术

###### (1) 发展现状及技术要求

目前开发的技术主要有灰碱保毛脱毛法、酶辅低硫保毛脱毛法和酶脱毛法。灰

碱保毛脱毛法先用石灰 1%~1.5%护毛，再用硫化物 1%~2%脱毛，废毛过滤回收。酶辅低硫保毛脱毛法操作基本同上，区别在于护毛前先用蛋白酶松动表皮和毛根，可进一步降低硫化物用量至 0.6%~0.8%。酶脱毛法仅使用酶制剂，操作方式主要有转鼓有浴脱毛和堆置脱毛。

#### (2) 减排效果

根据工艺的不同，脱毛浸灰废液 COD<sub>Cr</sub>可降低 20%~50%，氨氮可降低 50%，污泥量可降低 30%左右。

#### (3) 技术适用性及经济性

灰碱和酶辅低硫保毛脱毛法技术成熟稳定，适用范围广。酶脱毛法易损伤皮，目前仍未大规模应用。保毛脱毛技术如配备转鼓循环滤毛装置则减排效果更佳，但需增加设备投入，废毛可回收利用。

### 4.1.2.2 浸灰废液循环利用技术

详见 4.2.2.2。

### 4.1.2.3 高吸收染整技术

#### (1) 发展现状及技术要求

高吸收染整技术主要基于电荷相互作用原理，应用阳离子型或两性染整化学品和助剂来实现。应用这些染整化学品和助剂时，需对皮革和化学品的等电点/带电状态进行设计和调节，达到化学品在皮革中渗透与结合的平衡，实现高吸收的染整效果。该技术目前在一部分企业得到应用，但其系统性有待提高。

#### (2) 减排效果

染整废液 COD<sub>Cr</sub>可降低 30%~50%，污泥量可降低 10%左右。

#### (3) 技术适用性及经济性

适用于各种皮革的染整加工，基本不改变原有工艺体系。高吸收染整化学品成本相对偏高，但可降低废水 COD<sub>Cr</sub>和污泥的治理费用。



### 4.1.3 氨氮减排技术

#### 4.1.3.1 少氨脱灰技术

##### (1) 发展现状及技术要求

少氨脱灰技术目前已十分成熟，按常规脱灰工艺条件，用少量铵盐（1%以下）与无氨脱灰剂共同进行脱灰。

##### (2) 减排效果

脱灰废液氨氮含量可降低 70%以上。

##### (3) 技术适用性及经济性

适用于各种类型皮革，脱透时间短，pH 缓冲性好。成本比铵盐脱灰高，比无氨脱灰低。

#### 4.1.3.2 无氨脱灰技术

##### (1) 发展现状及技术要求

目前已开发的无氨脱灰技术主要基于无氨脱灰剂的应用，按常规脱灰工艺条件进行，与脱脂剂配合使用效果更佳。无氨脱灰剂的成分一般包括弱酸、弱酸盐、酸式盐、有机酸酯等，目前研发重点在于提高其渗透能力及降低成本。

##### (2) 减排效果

可消除脱灰废液中的氨氮，但可能会增加脱灰废液 COD<sub>Cr</sub>。

##### (3) 技术适用性及经济性

对于厚皮脱灰渗透性较差，脱灰时间长。无氨脱灰剂成本较高，但可大幅降低废水氨氮的治理费用。

#### 4.1.3.3 无氨软化技术

##### (1) 发展现状及技术要求

无氨软化技术通过蛋白酶与不含铵盐的钙螯合剂和 pH 缓冲剂的联合使用，进一步脱除裸皮粒面残留的钙，促进蛋白酶的催化水解作用，提高非胶原蛋白质的去除率和胶原纤维的分散效果。目前该技术处于推广阶段。

##### (2) 减排效果

可消除软化废液中的氨氮，但可能会增加软化废液  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。

### (3) 技术适用性及经济性

适用于各种类型皮革软化。化料成本基本不变，且可降低废水氨氮治理费用。

#### 4.1.3.4 保毛脱毛技术

详见 4.1.2.1。由于毛的回收，可减少因蛋白质深度水解产生的氨氮。

### 4.1.4 铬减排技术

#### 4.1.4.1 高吸收铬鞣技术

##### (1) 发展现状及技术要求

目前开发的高吸收铬鞣技术主要分为应用高吸收铬鞣助剂和改变鞣制工艺两类。高吸收铬鞣助剂包括丙烯酸聚合物、醛类预鞣剂、有机/无机纳米复合材料等，其使用可增加铬鞣剂在皮中的结合量。改变鞣制工艺包括高 pH 铬鞣、少铬结合鞣等方式，目前该技术处于研发及试推广阶段。

##### (2) 减排效果

铬吸收率提高至 80%~98%，可减少铬粉用量 30%~60%，铬鞣废水及污泥中的铬含量大幅降低。

##### (3) 技术适用性及经济性

该技术适用范围广，对常规铬鞣皮革加工体系的改变不大，成革性能与常规铬鞣革可能存在某些差异。会增加化料（高吸收铬鞣助剂或其他鞣剂）成本，但可降低铬鞣剂使用成本、铬鞣废水及污泥处理费用。

#### 4.1.4.2 铬鞣废液循环利用技术

详见 4.2.2.3。

#### 4.1.4.3 逆转铬鞣技术

##### (1) 发展现状及技术要求

逆转铬鞣技术是通过制革单元过程的重组与耦合优化，建立以“准备单元—无

铬预鞣与电荷调控单元—染整单元—末端铬鞣单元”为主线的逆转铬鞣工艺技术。技术关键点包括：预鞣革达到一定热稳定性和机械性能；染整化学品及工艺与预鞣相匹配；末端铬鞣与前期过程的耦合优化。目前，该技术处于推广、改进阶段。

#### (2) 减排效果

铬只集中于末端铬鞣单元操作废水中，能够全部回收利用，车间排放口废水铬含量可低于 1.5 mg/L。另外，制革过程基本不产生含铬固废。

#### (3) 技术适用性及经济性

该技术适用于新建和已有制革企业，但整个工艺体系需要做出较大调整。该技术增加了额外的处理工序和额外化学品的投入，可能导致生产成本增加。但同时废水和污泥中铬的处理变得简单易行，相应处理费用也会降低。

### 4.1.4.4 无铬鞣技术

#### (1) 发展现状及技术要求

鞣制性能优良的环保型无铬鞣剂的开发已成为国内外研究者致力攻关的难题，也是皮革行业关键共性技术的重要发展方向。无铬鞣技术的关键是选择适当的无铬鞣剂进行鞣制，以满足后续操作和成革性能的要求。现有无铬鞣剂包括植物鞣剂、非铬金属鞣剂、醛类鞣剂（改性戊二醛、噁唑烷、有机磷盐、氧化多糖等）、水滑石纳米材料等。其中，醛类鞣剂有小规模的工业应用，但其存在两方面的问题。一是鞣后成革的游离甲醛含量可能超标，不符合我国及欧盟对于皮革中甲醛的限量要求，另外戊二醛已被列入欧盟 SVHC 清单；二是鞣制的坯革负电性强，对后续阴离子染整材料的吸收利用率低，且最终成革质量与铬鞣革有一定的差距。近年开发的两性有机鞣剂、非铬金属络合鞣剂等可较好地解决上述问题，但仍需以其为基础，构建完整的无铬皮革制造体系。在国家科技项目的持续支持下，无铬生态皮革关键材料及应用技术已获系统性突破，无铬鞣剂系列产品已经工业化，成为了目前无铬皮革制造的首选材料，后续仍需要加强推广应用，更好地契合国家战略需求，服务人民健康，助力行业的绿色高质量发展。

#### (2) 减排效果

可从源头消除铬的排放。

### (3) 技术适用性及经济性

现有无铬鞣技术可以满足部分皮革的生产要求，但未达到通用性、多样性的程度。未来无铬鞣技术的适用性及经济性仍取决于新研发的无铬鞣剂。无铬鞣技术的生产成本可能会高于铬鞣，但其能够彻底消除制革工业的铬排放问题，为制革企业面对环保压力和绿色贸易壁垒提供有效对策，是制革工业可持续发展的必由之路。

## 4.1.5 节盐技术

### 4.1.5.1 少盐/无盐原皮保藏技术

#### (1) 发展现状及技术要求

少盐原皮保藏技术采用食盐与其他脱水剂或杀菌剂结合使用，达到中短期保藏（1周至6个月）的目的。无盐原皮保藏技术主要包括低温冷藏和干燥保藏两种方式。低温冷藏温度为2℃左右，保藏期3周以内。干燥保藏通过直接晾晒或使用干燥装置处理原皮，保藏期长。

#### (2) 减排效果

少盐保藏技术可降低废水氯离子含量30%~80%，无盐保藏技术可消除废水氯离子排放。

#### (3) 技术适用性及经济性

少盐保藏技术适用于短期保藏原皮。低温保藏技术需设置冷藏库，能耗较大，且运输成本增高，适用于屠宰场与制革厂距离较近、原皮购销渠道固定、原皮能在短期内投入生产的加工企业。干燥保藏技术成本较低，但受气候条件限制，仅适于湿度较低而气候温暖地区的企业采用。

### 4.1.5.2 转笼除盐技术

#### (1) 发展现状及技术要求

盐腌皮在多孔倾斜转鼓（如用纱网做的转鼓）中转动，抖落皮上附着的食盐，直至两次称重相差不超过1%。

#### (2) 减排效果

可回收约1%~2%（以皮质量计）的食盐，降低废水氯离子含量。

### (3) 技术适用性及经济性

适用于常规撒盐腌制的盐腌皮，回收的盐在二次使用前需进行处理。可降低废水末端处理难度和成本。

#### 4.1.5.3 浸酸鞣制废液循环利用

浸酸废液收集、过滤，并适当调整后，回用于下次浸酸过程。或将浸酸铬鞣废液循环利用，详见 4.2.2.3。

该技术可节省制革过程食盐用量 50%~80%，同时减少酸的消耗。

#### 4.1.5.4 少盐/无盐浸酸技术

##### (1) 发展现状及技术要求

目前已开发的少盐/无盐浸酸技术主要是在少盐或无盐的条件下用芳香族磺酸类物质进行浸酸，不会引起裸皮酸肿。

##### (2) 减排效果

浸酸工序食盐用量从 6%~8%降至 0%~5%，可降低或消除废水氯离子排放，但可能会增加浸酸废液 COD<sub>Cr</sub>。

##### (3) 技术适用性及经济性

操作简单可行，但少盐/无盐浸酸后的皮革纤维分散程度稍差，从而会一定程度影响成革的综合性能，成本略高于常规浸酸工艺。

### 4.1.6 污泥减排技术

#### 4.1.6.1 保毛脱毛技术

详见 4.1.2.1。

#### 4.1.6.2 浸灰废液循环利用技术

详见 4.2.2.2。

#### 4.1.6.3 铬鞣废液循环利用技术

详见 4.2.2.3。

#### 4.1.6.4 综合废水高效生化复合技术

详见 4.3.1.5。

### 4.1.7 VOCs 减排技术

#### (1) 发展现状及技术要求

近年来，生态环境部门对制革企业 VOCs 排放问题的关注度越来越高，下游企业对皮革产品 VOCs 限量的要求也越来越严格。VOCs 源头减排的关键是皮革化工材料中易挥发成分的控制。加脂剂、聚合物复鞣剂、酚类合成鞣剂、涂饰剂、各类助剂中都可能残留挥发性有机物，其中部分材料中挥发性有机物含量很高（如溶剂型涂饰材料），这是导致皮革加工过程排放 VOCs 及皮革产品 VOCs 超标的主要原因。因此，生产和使用不含（或极低含量）挥发性有机物的皮革化工材料是技术发展趋势。这需要皮革化工和制革企业都对已有的技术进行系统的梳理和整改，包括：通过皮革化学品合成原料及合成技术的优化，尽量避免挥发性有机物的引入、产生和残留；在皮化产品生产过程中，增加后期脱除易挥发物工艺；制革企业建立皮革化学品 VOCs 检测制度和限量标准等。

#### (2) 减排效果

控制好皮革化工材料，可以实现源头减排 VOCs 80%以上。

#### (3) 技术适用性及经济性

主要涉及技术管理意识，管理复杂性会比原来稍有提高；皮化企业在产品和生产工艺优化方面会增加投入，可能导致某些优化后的皮革化工的生产成本提高 5%~10%。

## 4.2 节水技术

制革过程耗水量较大，为了提高水资源利用率，配合国家节能减排目标，实现制革行业的可持续健康发展，需要推广使用节水及废水回用技术，主要包括以下三个方面。

### 4.2.1 采用节水工艺

#### (1) 发展现状及技术要求

随着制革企业节水意识的提高，目前已经有部分制革企业采用节水工艺。包括：将制革工序中流水洗改为闷水洗或闷水洗/流水洗交替进行；将有液操作工序改为无液操作或者小液比工艺；将部分工序合并，减少用水量。

#### (2) 减排效果

单一工序内，采用闷水洗可以减少用水量 25%~30%，采用小液比工艺，可以减少用水量 30%~40%；工序合并工艺可进一步减少废液排出量。

#### (3) 技术适用性及经济性

制革企业的流水洗工序可以改为闷水洗或闷水洗~流水洗交替进行；脱灰工序可以将有液操作改为无液操作；复鞣工序可以实施小液比操作；浸水工序和脱毛工序可以合并，浸水结束后倒去部分水后直接进行脱毛浸灰操作；脱灰和软化工序合并；中和、复鞣填充工序合并；复鞣填充、加脂工序合并等。

### 4.2.2 工艺过程废液循环利用技术

#### 4.2.2.1 浸水废液循环利用技术

##### (1) 发展现状及技术要求

将主浸水的废液用于预浸水。因为主浸水废液中的杂质与预浸水类似，而且相比预浸水废液更干净，因此可以收集主浸水的废液，沉淀后直接用于预浸水，降低预浸水的新鲜水量。

##### (2) 减排效果

降低预浸水中新鲜水用量 50%以上。

##### (3) 技术适用性及经济性

需要单独收集主浸水废液，适用于所有制革预浸水工序。在夏季高温环境下，要对循环废液进行必要的杀菌处理，避免微生物对皮张造成损害。

#### 4.2.2.2 浸灰废液循环利用技术

### (1) 发展现状及技术要求

浸灰废液直接循环技术：收集浸灰废液，去除固体杂质后代替新鲜水回用于脱毛浸灰工序，既可以节约用水，又可减少脱毛浸灰工序的化工材料的使用和污染物排放。我国的一些皮革化工企业和制革企业密切合作，实现了浸灰废液的长期循环利用。这类技术的要点是，在循环一定次数后，分离除去沉淀/悬浮物，对每次循环废液进行必要的杀菌处理，并适当补加相应的化工材料。

浸灰废液间接循环技术：浸灰废液直接循环会使杂质不断累积，因此直接循环一定次数后可进行间接循环，或者不采用直接循环就进行间接循环。间接循环利用是将浸灰废液酸化后产生硫化氢气体，通过碱吸收法生成硫化钠，同时将浸灰废液中的蛋白质沉淀分离和回收，再将清液回用于制革的浸水或预浸水工序，将回收的硫化钠回用于脱毛工序，并将回收的蛋白质制备成蛋白填料后回用于制革的复鞣工序，从而使浸灰废液完全得到完全回收利用。

### (2) 减排效果

浸灰废液直接循环技术使该工序的用水量降低 90%以上，主要污染物排放减少 70%以上；浸灰废液间接循环技术可使浸灰废液中悬浮物含量降低 40%以上，硫化钠回收利用率达到 90%以上，COD<sub>Cr</sub> 的去除率达到 80%以上，氨氮的脱除率达到 80%以上。

### (3) 技术适用性及经济性

该技术适用于以硫化物为脱毛剂的浸灰脱毛废液的循环利用。直接循环技术的可靠性、实用性好，运行成本低，采用的企业较多，可以显著节省水和化料耗量；但需增加收集罐、抽水泵等设备；需对循环废液进行关键参数监测，以确定相关材料的补加规律。间接循环技术对材料的循环利用率高，但需使用专门的材料回收设备。

## 4.2.2.3 铬鞣废液循环利用技术

### (1) 发展现状及技术要求

铬鞣废液直接循环利用技术：收集铬鞣废液，去除固体杂质后回用于生产，既节约用水，又可以降低鞣制材料的使用量和排放。回用方法一是将铬鞣废液调整 pH



值后用于浸酸鞣制工序；回用方法二是将铬鞣废液加热后代替热水用于鞣制后期的提温。

铬鞣废液间接循环利用技术：铬鞣废液直接循环会使杂质不断累积，因此生产中直接循环一定次数后（或不经过直接循环）可进行间接循环。去除铬鞣废液中的固体杂质后，加碱沉淀，压滤得到铬泥，铬泥经过水解、氧化、还原和调配后，得到铬鞣剂，回用于铬鞣工序。沉淀后的上清液回用于浸水工序，节约用水。

#### (2) 减排效果

减排鞣制工段总铬排放 90%以上，铬鞣废液循环利用率为 90%以上。该循环技术可实现铬鞣废液的无限次循环。

#### (3) 技术适用性及经济性

该技术适用于以铬为鞣剂的废液回收循环利用，该技术与未经再生处理直接回用的铬液相比，具有收缩温度高（即鞣性强）、蓝湿革外观浅淡等优点。

### 4.2.2.4 染整废液循环利用技术

#### (1) 发展现状及技术要求

将染整工段各工序（不包含铬复鞣工序）的废水收集处理后，采用反应型试剂与染整工段使用有机物的亲水基团反应，以降低染整工段使用有机化学品的亲水性，再用固液分离装备进行固液分离，除去绝大部分污染物（尤其是  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和色度）后，直接回用于准备工段或染整工段的非染色工序。

#### (2) 减排效果

净化后的废水可回用于准备工段、染整工段的非染色工序，减少新鲜水用量。

#### (3) 技术适用性及经济性

该技术适用于染整工段（除了铬复鞣工序）的废液循环利用，处理后的回用水  $\text{Cr}$  含量可低于  $1.5\text{mg/L}$ ， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  低于  $200\text{mg/L}$ ，可直接循环利用。需要单独收集染整工段各工序（不包含铬复鞣工序）的废水，经特定的技术及装备处理后，适用于所有制革准备工段和染整工段中非染色工序。

### 4.2.3 采用节水设备

#### (1) 发展现状及技术要求

采用新型节水设备，如超载转鼓或 Y 型染色转鼓，达到节水、节能的效果。

## (2) 减排效果

传统转鼓的装载率低于 45%，为了保证皮张得到充分的搅拌，需要使用大量的水，而超载循环转鼓的装载率可以达到 70%以上，水的用量可降低 25%以上，而且可以提高生产效率，降低电能消耗 15%以上。采用 Y 型染色转鼓染色工序的用水量与传统方法相比可以降低 50%以上，而且染色工序的化工材料用量节约 15%以上。

## (3) 技术适用性及经济性

上述设备具有普适性，节水节能增效，利于环保，操作简单，安全可靠。

## 4.3 末端治理技术

### 4.3.1 废水处理技术

在废水处理技术“物化+生化+深度”三级处理系统中，随着行业治污能力的进步和新型环保技术的引入，结合技术可行性和经济可行性，以及国家在流域治理中的目标要求，分阶段可供引入的技术主要包括以下几个方面：

#### 4.3.1.1 含铬废水“深层过滤--直接回用”技术

##### (1) 发展现状及技术要求

传统意义上的含铬废水主要包括主鞣、复鞣产生的废水。近年来部分区域将铬鞣后各工序中总铬浓度超过 1.5mg/L 的废水也纳入含铬废水的管理范围，要求分流脱铬。铬主鞣及其水洗工序产生的废水在循环过程中通常采用微滤(孔径 0.5um-50um)和超滤(孔径 0.2um 以下)等精细过滤的方法，可以有效去除残液中细颗粒的悬浮物、溶解性有机物及部分与之结合的铬，实现直接回用。目前采用微滤法的企业较多，而应用超滤技术的较少，造成出水中有机物及铬的形态不稳定，影响蓝湿革质量，循环次数受到一定的限制。

##### (2) 减排效果

利用高吸收铬鞣技术可实现主鞣废水中出水铬浓度较常规铬鞣降低 50%以上，在此技术实施条件下通过“深层过滤--直接回用”技术，铬鞣后残余铬液回用次数可以由几次增加到十几次，铬鞣废水排污量可以降低 80%以上，铬回用率可以达到 90%以上，可实现铬的排污系数降低 60%以上。

### (3) 技术适用性及经济性

与高吸收铬鞣技术结合使用，在确保主鞣废液中铬浓度尽可能低的情况下，使用该技术可以最大限度地实现废铬液的直接回用，技术更为稳定。节水和减少铬泥量使经济效益尤为显著，可实现含铬废水回用 50%以上的目标。

#### 4.3.1.2 含铬废水高效脱铬技术

##### (1) 发展现状及技术要求

铬鞣废水经多次循环后采用中和沉淀、混凝沉淀工艺处理，出水总铬浓度可以达到 1.5mg/L 以下的标准要求。对于铬复鞣及鞣后各工序形成的含铬废水，由于有机物浓度高、铬含量低、成份复杂，若仅采用加碱絮凝沉淀处理，出水中总铬浓度不稳定，可在加碱絮凝沉淀处理的基础上，增加基于重金属捕集剂的络合沉淀二级处理工艺，以确保出水总铬稳定达标。

##### (2) 减排效果

相比于加碱混凝沉淀一级处理，“中和混凝+重金属捕集剂络合沉淀”二级处理可以使出水铬浓度降低 70%以上。对于执行铬特别排放限值的区域和企业，可确保出水总铬浓度达到 0.5mg/L 以下的排放限值。对于铬总量控制严格的企业，可实现总排放口总铬浓度达到 0.2mg/L 以下的控制要求。

##### (3) 技术适用性及经济性

该技术适合于不同浓度的含铬废水。相比加碱混凝沉淀，使用重金属捕集剂络合沉淀污泥量可减少 30%以上，一定程度上降低了危废处置成本。重金属捕集剂成本较高，两者相抵，仍有较好的经济性。

#### 4.3.1.3 含硫废水高效脱硫及资源化技术

##### (1) 发展现状及技术要求

在贯彻含硫废水车间分流的基础上，采用“酸化脱硫+碱回收”产生的硫化碱液可实现企业内的直接回用。

##### (2) 减排效果

硫化物回收利用率达到 90%以上，并减少 30%的污泥量；采用优化的“锰盐催

化氧化”技术可转化含硫废水中 70%的硫生成单质硫，其产品厂外资源化利用率高，同样可减少 30%的污泥量。

### (3) 技术适用性及经济性

适用于分质处理含硫废水，减少污泥产生量可以降低后续污泥处置费用。

#### 4.3.1.4 含硫废水生物转化技术

##### (1) 发展现状及技术要求

在含硫废水不分流的情况下，利用生物氧化技术，可以保证含硫废水进入综合废水后的生物直接氧化，硫化物在废水生物处理中直接转化为硫酸根离子，实现硫化物的达标排放；利用两相 UASB 技术，可以通过“厌氧酸化脱硫+碱回收”方法实现硫的厂内回用。

##### (2) 减排效果

此段可回收 40%以上的硫化物，其余的硫化物通过好氧生化转化为硫酸根离子，实现硫化物的达标排放。

##### (3) 技术适用性及经济性

该技术可以在含硫废水不分流情况下进行应用，适应性较强。

#### 4.3.1.5 综合废水高效生化复合技术

##### (1) 发展现状及技术要求

常规的制革废水处理模式均十分强调废水的预处理对生化处理的重要性，因此绝大多数企业的制革废水处理过程中通过加大混凝、气浮等物化处理来最大限度地减少废水中的悬浮物、硫化物等，由此导致在水处理过程中产生了大量的污泥。

现行的制革污水处理技术强调“污水处理与污泥减量化相统一、高效与低成本相统一”，通过物理沉降或机械筛分的方法替代混凝沉淀，可大量削减物理污泥的产生量，而未形成沉淀进入生化段的悬浮性 COD<sub>Cr</sub> 可导致生化负荷提高、难降解有机物比例增加。采用厌氧产沼气技术、兼氧/好氧菌生化强化技术、配合节能风机与高效供氧设备等技术，可以实现脱碳脱氮相统一的综合效应。目前这类技术在制革废水处理中得到越来越多的重视，技术也日趋成熟。

## (2) 减排效果

该技术在污泥减量化、氨氮和 BOD<sub>5</sub> 去除效率等方面具有明显优势，且可大幅度减少能耗。

## (3) 技术适用性及经济性

该技术具有较好的脱碳、脱氮效果，并能显著降低污泥产生量，通过对厌氧反应器运行技术的不断优化和脱氮生物菌剂的产品更新，这类技术将成为今后制革废水生化处理的主导工艺。

### 4.3.1.6 废水深度处理

#### (1) 发展现状及技术要求

为满足废水达到直接排放标准的要求，需对生化处理后出水再进行深度处理。目前制革企业已用于深度处理的技术有以下几种类型，(1) 催化氧化技术：如 Fenton 氧化、臭氧氧化、电催化；(2) 生物净化技术：人工湿地、BAF 等；(3) 物化技术：“深层过滤+吸附”和“微滤+纳滤+反渗透”技术等。通常将这些技术组合应用效率更高，其中，Fenton 氧化相比其他催化氧化技术实现直排更具有普适性，再经过人工湿地和深层过滤、膜处理或活性炭吸附等处理，可以达到更严格的排放标准和回用要求。

#### (2) 减排效果

生化出水经过深度处理达到直排的要求，COD<sub>Cr</sub>、氨氮、总氮和总铬等各主要污染物排放的削减率均达到 90% 以上，这些深度处理技术也是水资源重复利用的重要技术手段。

#### (3) 技术适用性及经济性

引入化工废水深度处理技术对制革废水深度处理的技术较为成熟，但在未来几年存在的运行成本问题仍然是工程实施的主要障碍。

### 4.3.1.7 中水回用技术

#### (1) 发展现状及技术要求

废水生化处理后产生的中水可以直接用于车间地面冲洗，降低新鲜水的用量。废水生化处理后的水 COD<sub>Cr</sub> 一般都在 100 mg/L 以上，并有一定的色度，无法直接回

用于制革生产的工艺用水，因此需要进行深度处理（参见 4.3.1.6），降低 COD<sub>Cr</sub> 和色度。达到直接排放的中水，在制革的浸水、浸灰工段可以全部和部分得到回用。用超滤（UF）和反渗透（RO）的膜技术处理后的出水可适应各工段的水质要求。目前这类技术在部分制革企业已得到应用。

#### (2) 减排效果

“深层过滤+吸附”和“微滤+纳滤+反渗透”技术处理可以回收接近 70%的中水回用于制革生产，大幅度降低了新鲜水的使用量。

#### (3) 技术适用性及经济性

UF/RO 膜处理技术适用于深度处理后的出水，COD<sub>Cr</sub> 和 TSS 浓度超过 100mg/L 的废水直接用膜处理会严重影响膜的使用寿命，进而导致运行成本过高。但综合考虑工业取水和排水的成本，中水回用技术的综合使用成本不会增加。

### 4.3.1.8 废水脱盐技术

#### (1) 发展现状及技术要求

废水脱盐目前主要包括盐浓缩和结晶两个方面。盐浓缩技术主要有膜法、电渗析及蒸发浓缩，再经过结晶单效或多效蒸发、蒸汽机械压缩蒸发（MVR），目前膜浓缩、多效蒸发技术在高盐废水中已得到广泛应用，近年来 MVR 技术由于其能耗低已经开始在工业废水中得到广泛推广和应用，国内已有部分制革企业应用试验。

实际应用时，需通过对原料进行组分检测及物性分析，进行蒸发实验和结晶实验，以考察物料在蒸发结晶过程中的性质变化，为工艺路线选择、防垢技术、系统配置、蒸发器和结晶器形式的确定提供依据。

目前，该技术由于成本高企，且脱出的杂盐处置和利用困难，在制革行业尚处于研究阶段，离实际应用还有一定距离。

#### (2) 减排效果

利用膜法、电渗析可以将含盐水转化为淡水，浓缩比约为 1:1~3:1，蒸发则可以浓缩到 5:1 以上，再经过 MVR 的结晶，使出水中氯离子浓度达到 500mg/L 以下，满足制革中水回用中对盐平衡的要求，而产生的淡水可以使中水回用率提高到 60%以上。

### (3) 技术适用性及经济性

深度处理后 UF/RO 法一方面可以使中水脱盐，同时盐水得以浓缩，其浓缩比一般在 3:1 左右，该技术在制革企业中已有应用。浓盐水的多（单）效蒸发及 MVR 等结晶技术在其他高盐工业废水处理中已有大量工程应用，而在制革行业还没有先例。

运用 UF/RO 处理后的出水可以满足制革各工段用水，可部分抵消 UF/RO 的处理费用。而 MVR 技术蒸发吨水费用一般在 30 元~60 元，比多效蒸发降低 50%~80% 的能耗。如果按制革污水 1000 吨原水计，经 UF/RO 浓缩和 MVR 结晶处理，每吨水的处理费用可增加 10 元~15 元。吨水的投资费用取决于浓盐水中的中性盐浓度，以 RO 处理后浓水计，吨水的 MVR 结晶的投资费用可达 2~4 万元。结晶后生成的杂盐处置也是一个重要难题，目前只能作为危险废物进行处置，成本较高。制革废水脱出的杂盐尚没有建立成熟的资源化利用体系，在对制革废水提出脱盐要求前，应对杂盐利用做充分研究。

#### 4.3.1.9 综合废水高效净化及资源循环利用技术

##### (1) 发展现状及技术要求

经生化处理后的制革综合废水在直接回用于制革生产前应进行深度处理。通过降低废水中可溶性有机物的亲水性，并用固液分离装备实现高效净化，大幅降低 COD<sub>Cr</sub>、SS、色度等主要污染物指标，达到循环利用水质要求，可资源化循环利用于制革的准备工段和染整工段。在关注废水排放指标的同时，更要加快建立满足制革工艺要求的循环水指标体系，从而推动废水循环利用水平的提升。

##### (2) 减排效果

通过高效净化处理后，可将 65% 以上综合废水回用于制革生产，大幅度降低新鲜水的使用量。

##### (3) 技术适用性及经济性

经高效净化处理后的综合废水，COD<sub>Cr</sub> 小于 50 mg/L，SS 小于 10 mg/L，色度小于 10，且不含传统高级氧化法处理综合废水可能含有影响皮革质量的物质，适用于所有制革全过程。

## 4.3.2 废气减排技术

制革企业废气包括原料皮仓库、水场车间、整饰车间、污水处理厂以及锅炉尾气等不同来源的废气，其废气组成可分为来源于原料皮和加工过程中含  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$  的废气、涂饰工序的 VOCs 和颗粒物、污水处理厂恶臭以及锅炉烟气等几种类型。针对不同类型气源需采用不同技术进行处理。

### 4.3.2.1 原皮贮存恶臭及车间废气控制技术

#### (1) 发展现状及技术要求

原皮库通过全封闭设计，可以有效遏制原皮存放产生的恶臭。可以在原皮库配备恶臭收集净化系统，根据需要定时对库内废气进行抽风换气，经废气喷淋净化装置处理后达标排放。

在未来生产设备选型上，可选用完全封闭和带废气收集装置的设备，最大限度地减少废气源，同时通过厂房隔离、换气、排气等配套措施的合理设计，有效降低车间气味。对于磨革作业产生的粉尘可通过自身配套真空吸尘器，经专用洗尘管道收集进入袋式除尘装置处理。

#### (2) 减排效果

处理后尾气达到《大气污染物综合排放标准》颗粒物排放限值二级标准及以上要求；消除制革企业的恶臭问题。

#### (3) 技术适用性及经济性

用这类技术针对原料贮存及加工过程产生的恶臭气体、颗粒物进行处理，处理成本低，效果好，经济实用。

### 4.3.2.2 涂饰工序 VOCs 控制技术

#### (1) 发展现状及技术要求

喷涂工序在封闭的喷涂操作台作业，产生的废气经集气罩负压收集后，经水幕喷淋过滤后由排气筒接至车间顶排放。在有条件的情况下，可于车间顶部排气筒后段连接吸附塔进一步削减残余 VOCs 浓度

#### (2) 减排效果



外排废气可达到《大气污染物综合排放标准》排放限值二级标准要求。

(3) 技术适用性及经济性

技术简单，易于操作，处理效果好，成本适中。

#### 4.3.2.3 高效恶臭净化治理技术

(1) 发展现状及技术要求

结合污水处理工艺，可对易产生恶臭的污水处理设施，包括调节池、格栅、预沉池、厌氧池、曝气氧化池、污泥浓缩池和污泥脱水间进行有效封闭，再通过安装强制通风系统将各工序的恶臭废气收集后通过高效净化装置处理。

(2) 减排效果

外排废气可达到《大气污染物综合排放标准》排放限值二级标准要求。

(3) 技术适用性及经济性

技术简单，易于操作，处理效果好，成本适中。

#### 4.3.2.4 生物滤池+光催化氧化联合恶臭治理技术

(1) 发展现状及技术要求

采用组合工艺对污水恶臭进行综合净化。生物滤池利用微生物细胞对恶臭物质的吸附、吸收和降解功能，以及微生物细胞个体小、表面积大、吸附性强、代谢类型多样的特点，在湿润、多孔和充满活性的微生物滤层将恶臭物质吸附后分解成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  等无机物；光催化氧化工艺利用光催化剂在特定波长紫外线的照射下，产生光电子 ( $e^-$ ) 和空穴 ( $\text{H}^+$ ) 与水、氧气等作用生成羟基自由基、活性氧等强氧化性基团，与恶臭物质发生氧化反应，降解转变为低分子化学物 (如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ )，进一步净化难溶或不溶于水的恶臭物质。该技术只消耗电能和水，无任何化学物质或药液的添加，并且不产生危险废物，可以在实现恶臭治理达标的同时，减少投资和运维成本。

(2) 减排效果

可根据用户要求达到的排放标准进行设计，可满足《GB 14554-1993 恶臭污染物排放标准》中表 1 新扩改建厂界二级排放限值要求以及表 2 15 米排气筒排放限值

要求。

(3) 技术适用性及经济性

设备操作简单，处理效率高，效果稳定，抗冲击荷载强，运行成本较低。

#### 4.3.2.5 过氧根离子 ( $O_2^{2-}$ ) 恶臭消解治理技术

(1) 发展现状及技术要求：

过氧根离子 ( $O_2^{2-}$ ) 恶臭消解治理技术利用设备所产生的超活性过氧根离子 ( $O_2^{2-}$ ) 的强氧化作用，对恶臭气体成分进行氧化分解，消除异味和污染成分，实现达标排放。首先在臭气产生源头通过过氧根离子 ( $O_2^{2-}$ ) 对臭气进行部分消解，然后通过强制排风集中后再次通过过氧根离子 ( $O_2^{2-}$ ) 进行净化。该技术只需电能消耗，无任何化学物质、水或药液的添加，并且不产生危险废物，可以在实现恶臭治理达标的同时，减少投资和运维成本。

(2) 减排效果：

可根据用户要求达到的排放标准进行设计，可以满足《GB16297-1996 大气污染物综合排放标准》排放标准一级限值要求。

(3) 技术适用性及经济性：

设备操作较简单，有效率高，效果稳定，成本适中。

#### 4.3.2.6 锅炉烟气控制方案

(1) 发展现状及技术要求

随着国家对大气污染治理的日益严格，单个企业的锅炉设置将逐渐为集中供热供汽所替代，烟气除尘和脱硫脱硝一体化技术将在烟气排放控制技术中得到贯彻实施。

(2) 减排效果

采用该技术可最大限度地实现  $SO_2$ 、 $NO_x$  和粉尘的控制目标。

(3) 技术适用性及经济性

在未来发展中，集中供热供汽可成为制革企业烟气控制的最主要方案。

### 4.3.3 固体废弃物资源化利用技术

皮革生产中产生的固体废弃物主要分为以下三类。(1) 无铬皮革固废：主要来自于对灰皮进行片皮和修边时所产生的废弃物，或对无铬鞣革进行片皮和削匀时所产生的废弃物，以及去肉废渣、保毛脱毛产生的废毛等；(2) 蓝湿革固废：主要来自于对蓝湿革进行片皮、削匀和修边操作时所产生的废弃物；(3) 染色皮革固废：主要来自于染色后对坯革进行修边、磨革或干削匀操作时所产生的废弃物，以及来自于制衣厂和制鞋厂的裁剪余料。另外，制革固废还包括废水处理产生的含铬污泥和综合污泥等。

第一类皮革固废由于成分相对简单，综合利用难度最小，可以用来生产工业明胶等产品，目前利用率比较高；第二类皮革固废由于含有铬，综合利用难度相对第一类较大，可用于生产工业明胶、工业蛋白、静电植绒、再生革等；第三类皮革固废由于同时含有铬、染料和加脂剂等化工材料，综合利用难度最大，目前基本上没有得到利用。

#### 4.3.3.1 无铬皮革固废的资源化利用技术

##### (1) 利用去肉废渣提取油脂技术

###### ① 发展现状及技术要求

该技术是将去肉废渣加水熬煮，利用分离技术将油水分离，得到的油脂经再处理后在肥皂工业上再利用，剩下的蛋白废渣可以用作蛋白饲料。

###### ② 减排效果

对去肉废渣的利用率为 90%左右。

###### ③ 技术适用性及经济性

适用于制革去肉工序产生的废渣。

##### (2) 利用无铬皮革固废生产有机肥的技术

###### ① 发展现状及技术要求

利用制革无铬固体废弃物采用定向酶解分子切割技术制备小分子胶原蛋白肽，加入载体经过螯合制备固体胶原蛋白肽有机肥（颗粒状、粉末状）和液体胶原蛋白

肽有机肥（水溶肥、叶面肥）。

② 减排效果

制革过程中产生的无铬皮边制备有机肥利用率达到 100%。

③ 技术适用性及经济性

适用于经济作物、果蔬茶使用。经有关农业研究单位试验对比，使用胶原蛋白肽有机肥比同类管理用肥的作物可溶性总糖提高 10%，蛋白质提高 9%，维生素 C 提高 15%。产量平均增长 8%左右。

(3) 利用灰皮固废生产工业明胶技术

① 发展现状及技术要求

对灰皮修边、片皮下脚料，进行复浸灰、洗涤、脱灰和洗涤后，上锅熬胶，胶液经过浓缩、造粒、干燥后得到明胶产品。

② 减排效果

对边角料的再利用率为 90%以上。

③ 技术适用性及经济性

适用于灰皮下脚料的资源化利用。

(4) 利用废牛毛生产蛋白填料技术

① 发展现状及技术要求

该技术将保毛脱毛法回收的废牛毛经过预处理、水解、改性后，再经浓缩干燥即得制革用蛋白填料。制备的蛋白填料用于制革复鞣填充工序。

② 减排效果

可将废毛进行资源化利用，减少废毛排放对环境的污染。

③ 技术适用性及经济性

适用于保毛脱毛后回收的废牛毛的资源化利用，提高了固体废弃物的附加值。

(5) 利用废毛生产合成革填料技术

① 发展现状及技术要求

该技术将保毛脱毛法回收的废牛毛经过分级、预处理、脱色、微细化处理、筛分等操作后，用于人造革、合成革生物物质填料。制备的蛋白填料细度适当，易分散，耐水优良，主要用于湿法含浸、干法成膜工艺。

#### ② 减排效果

废毛高值化再利用，可消除废毛对环境的污染，废毛的转化率高达 90%以上。

#### ③ 技术适用性及经济性

可明显提高人造革、合成革卫生性能，涂膜强度，增加产品附加值。适用于制革工业园区灰碱或酶辅低硫保毛脱毛法回收废牛毛的大规模处理。

### 4.3.3.2 含铬固废的资源化利用技术

#### (1) 利用含铬皮革碎料生产工业蛋白技术

##### ① 发展现状及技术要求

该技术将含铬皮革碎料在碱/酶作用下水解，压滤后得到蛋白液，再经过中和、浓缩和喷雾干燥等工序，制得工业蛋白粉。上述蛋白液/蛋白粉可在皮革、造纸和生物发酵等行业作为原料使用。此外，含铬皮革碎料提取蛋白后的残渣可经酸溶解、改性后制备含铬复鞣剂。

##### ② 减排效果

该技术对含铬皮革碎料的利用率为 60%以上。

##### ③ 技术适用性及经济性

适用制革企业自行对含铬皮革废碎料进行资源化利用或取得危废资质的企业经规模化收集后生产应用。

#### (2) 利用含铬皮革碎料生产蛋白基功能材料

##### ① 发展现状及技术要求

该技术将上述 4.3.3.2 第 (1) 部分的蛋白液/蛋白粉经化学改性，制得蛋白基功能材料，如皮革复鞣剂、板材胶黏剂、混凝土发泡剂及水凝胶保水剂等，扩展了解蛋白的工业用途及经济附加值。

##### ② 减排效果

该技术对含铬皮革碎料水解所得蛋白液/蛋白粉的再利用率为 95%以上。

③ 技术适用性及经济性

适用于含铬皮革碎料的资源化高值利用。

(3) 利用含铬皮革碎料制备工业明胶技术

① 发展现状及技术要求

对含铬未染色皮革下脚料，采用酸碱交替法脱铬，去除大部分结合的铬鞣剂，再采用常规的明胶生产方式生产工业明胶。

② 减排效果

对边角料的再利用率为 90%以上。

③ 技术适用性及经济性

适用于铬鞣后未染色皮革下脚料的资源化利用。

(4) 利用含铬皮革碎料静电植绒技术

① 发展现状及技术要求

该技术将含铬皮革碎料粉碎成所需粒径大小，经筛网筛选，粉体染色，用静电植绒的方法将粉体粘合到基布的表面，得到柔软、有真皮感的植绒合成革。

② 减排效果

该技术对含铬皮革碎料利用率在 95%以上。

③ 技术适用性及经济性

可以明显提高合成革真皮感，增加产品附加值。该技术需要投资专用静电植绒设备，适用于对含铬皮革碎料的资源化利用。

(5) 利用皮革固废生产再生纤维革技术

① 发展现状及技术要求

该技术将蓝湿革固废或染色坯革固废经过破碎和解纤后得到真皮纤维，再采用造纸的成型方法，得到再生纤维革。

② 减排效果

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

### ③ 技术适用性及经济性

生产的再生纤维革可以用作皮带夹心和箱包衬里等，经过后整饰可以部分代替真皮用作文具、家具的生产。

## (6) 利用含铬污泥制备再生铬鞣剂技术

### ① 发展现状及技术要求

碱沉淀法处理铬鞣废水得到的铬泥和含铬皮革碎料提取蛋白后的残渣都属铬含量较高的固废，该技术以铬泥和铬渣为原料，用酸、氧化剂对铬泥进行处理，同时去除了有机酸和蛋白多肽等杂质，再经还原，使回收的铬盐重新获得良好的鞣性，回用于制革生产中。

### ② 减排效果

该技术可使回收铬盐的利用率达到 99%以上，充分利用了制革生产过程中产生的含铬废物，使铬实现近零排放。

### ③ 技术适用性及经济性

该技术生产的再生铬鞣剂可代替部分铬鞣剂进行铬鞣或铬复鞣。适用于制革企业自行对铬泥进行资源化利用，或取得危废处理资质的企业经规模化收集后资源化利用。

## (7) 利用含铬污泥制备陶瓷色料技术

### ① 发展现状及技术要求

该技术以铬泥和铬渣为原料，经过高温煅烧和洗涤除去无机盐和有机物，再添加少量化工原料，经配料、球磨、洗涤、干燥、烧成等工艺制造价廉无钴黑色色料和微量钴掺杂绿色陶瓷色料，并将该合成色料应用于陶瓷坯体着色和釉面的装饰。

### ② 减排效果

该技术可使回收铬盐的利用率达到 99%以上，充分利用了制革生产过程中产生的含铬废物，使铬实现近零排放。

### ③ 技术适用性及经济性

该技术生产的色料可用于日用陶瓷和装饰陶瓷的着色，可降低成本。适合于以碱沉淀法处理铬鞣废水得到的铬泥和皮革含铬废物提胶后的残渣。

## 4.3.3.3 制革综合污泥处理与资源化利用技术

### (1) 制革综合污泥脱水和干化处理技术

#### ① 发展现状及技术要求

制革综合污泥在企业内的处理主要包括脱水、干化，在企业外的处置通常有填埋、焚烧和综合利用。目前只有极少数制革企业具备“脱水、干化、焚烧”的处置体系。常用的脱水技术有“污泥浓缩+调理+压滤”，技术成熟运行规范，为所有企业所采纳。为进一步实现污泥的减量化并提高热值，可采用热干化（热水、热蒸气、热空气或尾气）技术，这类技术在部分企业已有采用且运行稳定。在填埋逐渐被淘汰的当前形势下，焚烧、热解及各种资源化技术越来越被业界所重视。

#### ② 减排效果

“污泥浓缩+调理+压滤”处理可使污泥含水量由 97%降低到 70%以下，污泥体积降低 60%以上。再经过热干化，污泥含水量可降低 30%以下，污泥减量达 85%以上，效果十分显著。

#### ③ 技术适用性及经济性

污泥浓缩/调理和压滤脱水的处理技术可适用于制革废水处理过程中产生的各类物化和生化污泥，处理费用一般占到废水处理综合成本的 20%左右。污泥热干化和运行费用相对较高，但当污泥储运处置费用达到 300 元/吨以上时，污泥热干化减量在厂内实施是经济合理的。

### (2) 制革综合污泥制建筑用陶粒技术

#### ① 发展现状及技术要求

制革综合污泥不仅含铬且有机质丰富，该技术以制革厂终端污泥为主要原料，加以辅料、粘合剂，经过脱水、混合、均化、造粒、预热、高温焙烧等工艺制成具有一定强度、堆积密度的陶粒。



## ② 减排效果

该技术污泥添加量占陶粒原材料总量 30%以上，可大量消耗综合污泥，有效回用脱碳和焙烧过程中有机质所释放的热量，同时大量病原菌被高温杀死，且重金属铬固结在陶粒中。

## ③ 技术适用性及经济性

该技术适合于经过铬回收处理后的低铬高有机质综合污泥，制备的污泥陶粒广泛应用于工业与民用建筑的各种类型预构件和现浇混凝土工程中，还可应用于管道保温、炉体保温隔热、保冷隔热和隔音吸声等其他建筑材料；亦可用作园林中的无土基床材料。

## 5 制革行业节水减排关键技术研发及重点发展方向

针对制革行业节水减排关键技术研发及重点发展方向，编制组广泛征集皮革行业上下有核心专家和企业的意见，对发展需求要素进行调研，设计的制革行业节水减排技术发展需求调查问卷如表 12 所示。发展需求调查问卷共回收 86 份。

对于回收问卷的调研对象构成统计结果见图 2。问卷对象来源包括企业、高校、科研院所、行业协会等，其中企业占比最高，达到一半以上（54%）。由图 3 可知，问卷对象涵盖制革、化工材料、环境保护等多个领域，其中从事制革的对象占比最高，达到一半以上（52%）。由图 4 可知，问卷对象从事的工作包括技术研发（47%）、生产加工（28%）、管理/设计（19%）及销售（6%）等。

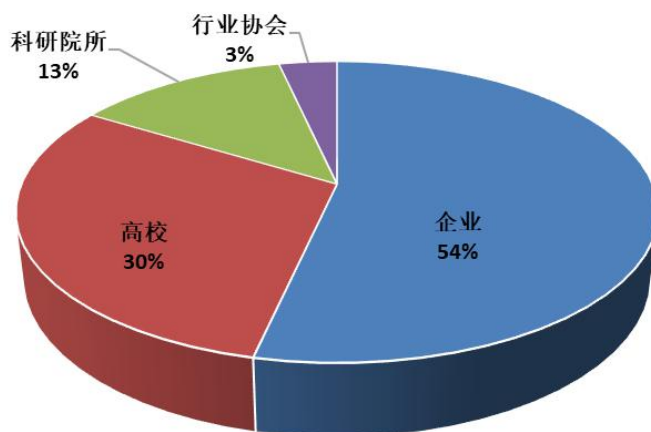


图 2 问卷调研对象

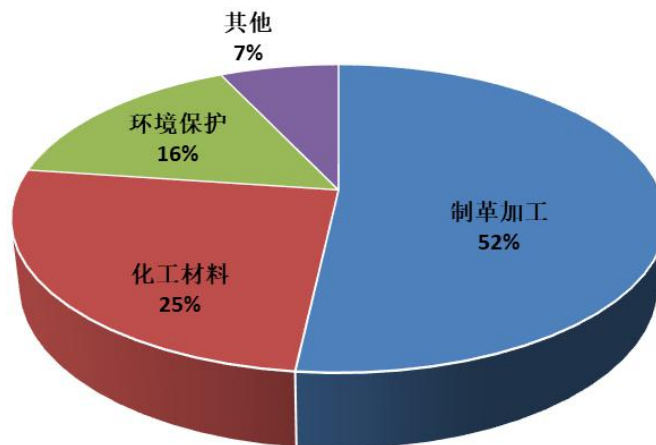


图3 问卷调查对象从事领域构成来源

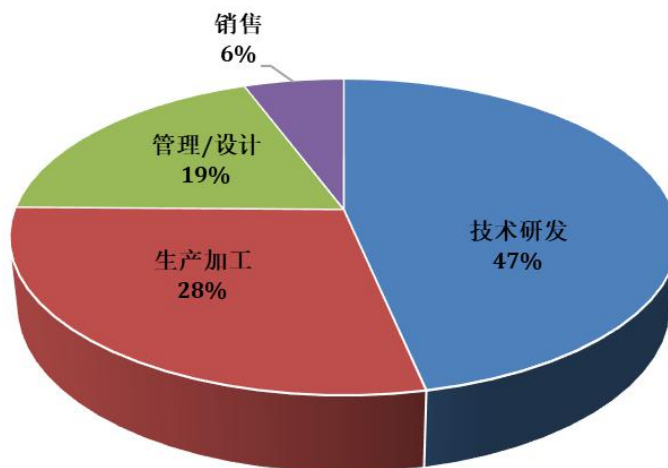


图4 问卷调查对象从事工作构成来源

表12 制革行业节水减排技术发展需求调查问卷

|           |           |  |                               |                             |                             |
|-----------|-----------|--|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 问卷对象来源:   |           | <input type="checkbox"/> 政府机构 <input type="checkbox"/> 行业协会 <input type="checkbox"/> 高校 <input type="checkbox"/> 科研院所 <input type="checkbox"/> 企业<br><input type="checkbox"/> 其他 |                               |                             |                             |
| 问卷对象从事领域: |           | <input type="checkbox"/> 制革 <input type="checkbox"/> 化工材料 <input type="checkbox"/> 皮革机械 <input type="checkbox"/> 环境保护 <input type="checkbox"/> 其它                                |                               |                             |                             |
| 问卷对象从事工作: |           | <input type="checkbox"/> 管理/设计 <input type="checkbox"/> 技术研发 <input type="checkbox"/> 生产加工 <input type="checkbox"/> 销售   |                               |                             |                             |
| 化工材料      | 环境友好表面活性剂 | 重要性  | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|           |           | 时间性  | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|           | 无氨脱灰、软化剂  | 重要性  | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|           |           | 时间性  | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|           | 无铬鞣剂      | 重要性  | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |

|           |             |                               |                               |                               |                             |                             |
|-----------|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|           | 低/无甲醛鞣剂、复鞣剂 | 时间性                           | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
|           |             | 重要性                           | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
|           | 环保型染料       | 时间性                           | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
|           |             | 重要性                           | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
|           | 高吸收染整材料及助剂  | 时间性                           | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
|           |             | 重要性                           | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
|           | 水基涂饰剂       | 时间性                           | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
|           |             | 重要性                           | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
|           | 工艺装备        | 节水工艺                          | 时间性                           | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|           |             |                               | 重要性                           | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|           |             | 节水装备                          | 时间性                           | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|           |             |                               | 重要性                           | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
| 制革生物（酶）技术 |             | 时间性                           | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
|           |             | 重要性                           | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
| 保毛脱毛工艺    |             | 时间性                           | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
|           |             | 重要性                           | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
| 铬减排工艺     |             | 时间性                           | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
|           |             | 重要性                           | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
| 无铬鞣制工艺    |             | 时间性                           | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
|           |             | 重要性                           | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要   | <input type="checkbox"/> 一般 |                             |
| 节盐工艺      | 时间性         | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫   | <input type="checkbox"/> 一般   |                             |                             |
|           | 重要性         | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要   | <input type="checkbox"/> 一般   |                             |                             |

表 12 制革行业节水减排技术路线图调查问卷 (续表)

|      |           |     |                               |                             |                             |
|------|-----------|-----|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 资源环境 | 制革废水脱盐技术  | 重要性 | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|      |           | 时间性 | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|      | 废液循环利用技术  | 重要性 | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|      |           | 时间性 | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|      | 废水分质预处理技术 | 重要性 | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|      |           | 时间性 | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|      | 废水生物处理技术  | 重要性 | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|      |           | 时间性 | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|      | 废水深度处理技术  | 重要性 | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |

|                |     |     |                               |                             |                             |
|----------------|-----|-----|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                |     | 时间性 | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
| 含铬皮革固废资源化利用技术  | 重要性 |     | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|                | 时间性 |     | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
| 其他皮革固废资源化利用技术  | 重要性 |     | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|                | 时间性 |     | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
| 含铬污泥处理与资源化利用技术 | 重要性 |     | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|                | 时间性 |     | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
| 一般污泥处理与资源化利用技术 | 重要性 |     | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|                | 时间性 |     | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
| 制革恶臭处理技术       | 重要性 |     | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|                | 时间性 |     | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |
| 制革废气减排技术       | 重要性 |     | <input type="checkbox"/> 非常重要 | <input type="checkbox"/> 重要 | <input type="checkbox"/> 一般 |
|                | 时间性 |     | <input type="checkbox"/> 非常紧迫 | <input type="checkbox"/> 紧迫 | <input type="checkbox"/> 一般 |

利用德尔菲法对调查问卷结果进行统计分析，得出各项发展需求的技术重要性指数  $D_1$ ， $D_1$  计算公式如下：

$$\text{技术重要性指数 } D_1 = (100 \times N_1 + 75 \times N_2 + 50 \times N_3) / N_{\text{all}}$$

其中专家对某一发展需求选择“非常重要”、“重要”和“一般”的人数分别为  $N_1$ 、 $N_2$  和  $N_3$ ，所有反馈意见的专家人数为  $N_{\text{all}}$ 。

对各发展需求要素进行排序，划分出“顶级发展需求”12个，“高级发展需求”8个，“中级发展需求”5个，结果见表13。其中，含铬固废资源化利用技术、铬减排工艺技术（含无铬鞣）、节水工艺和装备、制革恶臭处理技术等被普遍认为是制革行业最重要的发展需求。

利用德尔菲法对调查问卷结果进行统计分析，得出各项发展需求的时间紧迫性指数  $D_2$ ， $D_2$  计算公式如下：

$$\text{时间紧迫性指数 } D_2 = (100 \times N_1 + 75 \times N_2 + 50 \times N_3) / N_{\text{all}}$$

其中专家对某一发展需求选择“非常紧迫”、“紧迫”和“一般”的人数分别为  $N_1$ 、 $N_2$  和  $N_3$ ，所有反馈意见的专家人数为  $N_{\text{all}}$ 。

对制革行业节水减排技术时间紧迫性进行排序，划分出“非常紧迫需求”12个，“紧迫需求”8个，“一般需求”5个，结果见表14。与制革行业节水减排技术发展

需求重要性排序（表 13）相似，铬污染控制、节水和恶臭处理等技术仍然是制革行业最紧迫的发展需求。

表 13 制革行业节水减排技术发展需求重要性排序

| 边界范围 | 关键技术           | D1    | 优先级别   |
|------|----------------|-------|--------|
| 资源环境 | 含铬皮革固废资源化利用技术  | 91.47 | 顶级发展需求 |
| 工艺装备 | 铬减排工艺          | 91.27 | 顶级发展需求 |
| 资源环境 | 含铬污泥处理与资源化利用技术 | 90.96 | 顶级发展需求 |
| 工艺装备 | 节水工艺           | 88.39 | 顶级发展需求 |
| 工艺装备 | 无铬鞣制工艺         | 87.35 | 顶级发展需求 |
| 化工材料 | 无铬鞣剂           | 85.98 | 顶级发展需求 |
| 化工材料 | 环保型染料          | 84.04 | 顶级发展需求 |
| 化工材料 | 水基涂饰剂          | 83.73 | 顶级发展需求 |
| 工艺装备 | 节水装备           | 83.43 | 顶级发展需求 |
| 化工材料 | 低/无甲醛鞣剂、复鞣剂    | 83.33 | 顶级发展需求 |
| 资源环境 | 废液循环利用技术       | 82.83 | 顶级发展需求 |
| 资源环境 | 制革恶臭处理技术       | 82.62 | 顶级发展需求 |
| 化工材料 | 无氨脱灰、软化剂       | 80.31 | 高级发展需求 |
| 资源环境 | 其他皮革固废资源化利用技术  | 80.29 | 高级发展需求 |
| 资源环境 | 废水生物处理技术       | 80.12 | 高级发展需求 |
| 工艺装备 | 节盐工艺           | 79.94 | 高级发展需求 |
| 资源环境 | 废水分质预处理技术      | 79.32 | 高级发展需求 |
| 化工材料 | 高吸收染整材料及助剂     | 78.70 | 高级发展需求 |
| 资源环境 | 制革废气减排技术       | 78.53 | 高级发展需求 |
| 资源环境 | 制革废水脱盐技术       | 78.35 | 高级发展需求 |
| 化工材料 | 环境友好表面活性剂      | 77.71 | 中级发展需求 |
| 资源环境 | 废水深度处理技术       | 77.41 | 中级发展需求 |
| 工艺装备 | 制革生物（酶）技术      | 75.91 | 中级发展需求 |
| 工艺装备 | 保毛脱毛工艺         | 74.72 | 中级发展需求 |
| 资源环境 | 一般污泥处理与资源化利用技术 | 74.42 | 中级发展需求 |

表 14 制革行业节水减排技术发展需求时间紧迫性排序

| 边界范围 | 关键技术           | D2    | 发展需求紧迫性 |
|------|----------------|-------|---------|
| 资源环境 | 含铬皮革固废资源化利用技术  | 89.94 | 非常紧迫需求  |
| 资源环境 | 含铬污泥处理与资源化利用技术 | 88.27 | 非常紧迫需求  |
| 工艺装备 | 铬减排工艺          | 86.22 | 非常紧迫需求  |
| 工艺装备 | 节水工艺           | 83.23 | 非常紧迫需求  |
| 资源环境 | 制革恶臭处理技术       | 81.17 | 非常紧迫需求  |
| 化工材料 | 无铬鞣剂           | 79.81 | 非常紧迫需求  |
| 工艺装备 | 无铬鞣制工艺         | 79.81 | 非常紧迫需求  |
| 资源环境 | 废液循环利用技术       | 79.01 | 非常紧迫需求  |
| 化工材料 | 环保型染料          | 78.44 | 非常紧迫需求  |
| 工艺装备 | 节水装备           | 78.40 | 非常紧迫需求  |
| 化工材料 | 低/无甲醛鞣剂、复鞣剂    | 77.81 | 非常紧迫需求  |
| 资源环境 | 其他皮革固废资源化利用技术  | 76.81 | 非常紧迫需求  |
| 化工材料 | 无氨脱灰、软化剂       | 76.62 | 紧迫需求    |
| 化工材料 | 水基涂饰剂          | 76.60 | 紧迫需求    |
| 工艺装备 | 节盐工艺           | 75.00 | 紧迫需求    |
| 资源环境 | 制革废气减排技术       | 74.37 | 紧迫需求    |
| 资源环境 | 制革废水脱盐技术       | 74.36 | 紧迫需求    |
| 资源环境 | 废水分质预处理技术      | 74.35 | 紧迫需求    |
| 化工材料 | 环境友好表面活性剂      | 73.73 | 紧迫需求    |
| 化工材料 | 高吸收染整材料及助剂     | 73.15 | 紧迫需求    |
| 资源环境 | 废水生物处理技术       | 73.10 | 一般需求    |
| 资源环境 | 废水深度处理技术       | 72.15 | 一般需求    |
| 工艺装备 | 保毛脱毛工艺         | 71.75 | 一般需求    |
| 资源环境 | 一般污泥处理与资源化利用技术 | 71.25 | 一般需求    |
| 工艺装备 | 制革生物（酶）技术      | 70.51 | 一般需求    |

## 6 制革行业节水减排技术路线图

根据表 13 所示的发展需求技术重要性指数  $D_i$ , 对制革行业各项节水减排技术进行了分类排序, 结果见图 5。图中按照“化工材料”、“工艺装备”和“资源环境”三大边界范围进行分类, 并用三种不同的颜色区分“顶级发展需求”、“高级发展需求”和“中级发展需求”, 方便行业内各领域的研发、生产和管理人员参考。



图 5 我国制革行业节水减排技术路线图 (按技术重要性排序)

按照“化工材料”、“工艺装备”和“资源环境”三大边界范围, 对制革行业各项节水减排技术进行了分类, 并确定每项技术的发展历程, 结果如图 6 所示。

每项技术的发展历程都划分为以下三个阶段: 第一阶段是研发和技术形成的阶

段；第二阶段是有示范性应用且技术不断完善的阶段；第三阶段是大规模推广应用即技术成熟的阶段。

针对表 14 所示的发展需求时间紧迫性指数  $D_2$ ，和图 6 中的技术发展历程规划，说明如下：

**非常紧迫需求：**说明行业企业对该类技术的需求非常紧迫，需要尽快取得突破，并得到推广应用。其中一些技术我国已经进行了大量前期研究工作，需要尽快形成技术（第一阶段），并进行工程示范和大规模推广应用（第二、三阶段）。由于该类技术的难易程度、已有研发基础不同，对其发展历程的规划有所不同。

**紧迫需求：**说明对该类技术的需求较为紧迫。根据对调查问卷（表 12）的设计初衷和调研对象的反馈情况（表 13 和 14）分析，该类技术实际分为以下两种情况：一种是对该类技术（如制革废气减排技术、制革废水脱盐技术）的需求紧迫性不及“非常紧迫需求”，有较充裕的时间进行研发（第一阶段），并稳步推进工程示范和大规模推广应用（第二、三阶段）；另一种是该技术（如无氨脱灰/软化剂、水基涂饰剂）已经较为成熟，已在制革企业中有所应用，并能基本满足当前需求，但仍希望进一步对技术进行提升和完善（第二阶段），进而实现大规模推广应用（第三阶段）。

**一般需求：**说明对该类技术的需求尚不紧迫。根据对调查问卷（表 12）的设计初衷和调研对象的反馈情况（表 13 和 14）分析，该类技术实际上也分为两种情况：一种是对该类技术（如制革生物（酶）技术、废水深度处理技术）的需求当前并不紧迫，但其在未来制革行业中有良好的应用前景和意义，因此有较充裕的时间进行研发（第一阶段），并逐步进行工程示范和大规模推广（第二、三阶段）；另一种是该技术从制革企业（回收问卷量最大）的角度看，技术应用已经比较成熟（如废水生物处理技术、保毛脱毛技术），因此在统计上未表现为紧迫发展需求，但实际上仍可进一步进行技术提升和迭代，可根据该技术的应用情况适当规划其进一步发展历程。



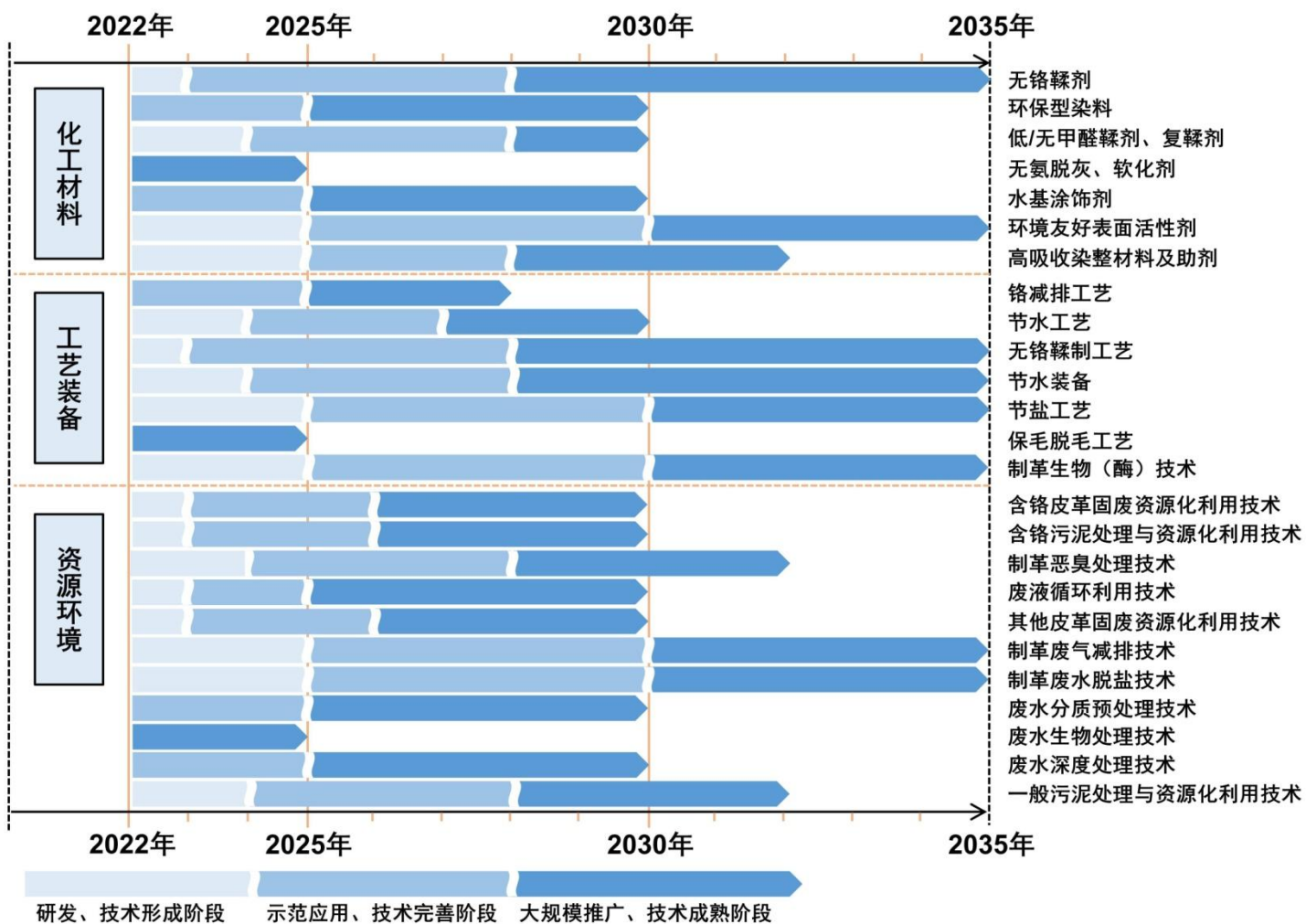


图 6 我国制革行业节水减排技术路线图 (按发展历程排序)

附表:

优先控制化学品名录 (第一批)

| 编号    | 化学品名称                       | CAS号  |
|-------|-----------------------------|---|
| PC001 | 1,2,4~三氯苯                   | 120~82~1  |
| PC002 | 1,3~丁二烯                     | 106~99~0  |
| PC003 | 5~叔丁基~2,4,6~三硝基间二甲苯 (二甲苯麝香) | 81~15~2   |
| PC004 | N,N'~二甲苯基~对苯二胺              | 27417~40~9  |
| PC005 | 短链氯化石蜡                      | 85535~84~8<br>68920~70~7<br>71011~12~6<br>85536~22~7<br>85681~73~8<br>108171~26~2 |
| PC006 | 二氯甲烷                        | 75~09~2   |
| PC007 | 镉及镉化合物                      | 7440~43~9(镉)  |
| PC008 | 汞及汞化合物                      | 7439~97~6(汞)  |
| PC009 | 甲醛                          | 50~00~0   |
| PC010 | 六价铬化合物                      |   |
| PC011 | 六氯代~1,3~环戊二烯                | 77~47~4   |
| PC012 | 六溴环十二烷                      | 25637~99~4<br>3194~55~6<br>134237~50~6<br>134237~51~7<br>134237~52~8              |

优先控制化学品名录（第一批）（续表）

|       |                    |   |
|-------|--------------------|---|
| PC013 | 萘                  | 91 ~ 20 ~ 3   |
| PC014 | 铅化合物               |   |
| PC015 | 全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟 | 1763 ~ 23 ~ 1<br>307 ~ 35 ~ 7<br>2795 ~ 39 ~ 3<br>29457 ~ 72 ~ 5<br>29081 ~ 56 ~ 9<br>70225 ~ 14 ~ 8<br>56773 ~ 42 ~ 3<br>251099 ~ 16 ~ 8 |
| PC016 | 壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚       | 25154 ~ 52 ~ 3<br>84852 ~ 15 ~ 3<br>9016 ~ 45 ~ 9   |
| PC017 | 三氯甲烷               | 67 ~ 66 ~ 3   |
| PC018 | 三氯乙烯               | 79 ~ 01 ~ 6   |
| PC019 | 砷及砷化合物             | 7440 ~ 38 ~ 2(砷)  |
| PC020 | 十溴二苯醚              | 1163 ~ 19 ~ 5   |
| PC021 | 四氯乙烯               | 127 ~ 18 ~ 4  |
| PC022 | 乙醛                 | 75 ~ 07 ~ 0   |

### 优先控制化学品名录 (第二批)

| 编 号   | 化 学 品 名 称         | CAS号     |
|-------|-------------------|----------|
| PC023 | 1,1~二氯乙烯          | 75~35~4  |
| PC024 | 1,2~二氯丙烷          | 78~87~5  |
| PC025 | 2,4~二硝基甲苯         | 121~14~2 |
| PC026 | 2,4,6~三叔丁基苯酚      | 732~26~3 |
| PC027 | 苯                 | 71~43~2  |
| PC028 | 多环芳烃类物质, 包括:      |          |
|       | 苯并[a]蒽            | 56~55~3  |
|       | 苯并[a]菲            | 218~01~9 |
|       | 苯并[a]芘            | 50~32~8  |
|       | 苯并[b]荧蒽           | 205~99~2 |
|       | 苯并[k]荧蒽           | 207~08~9 |
|       | 蒽                 | 120~12~7 |
|       | 二苯并[a,h]蒽         | 53~70~3  |
| PC029 | 多氯二苯并对二噁英和多氯二苯并呋喃 | ~        |
| PC030 | 甲苯                | 108~88~3 |
| PC031 | 邻甲苯胺              | 95~53~4  |
| PC032 | 磷酸三(2~氯乙基)酯       | 115~96~8 |
| PC033 | 六氯丁二烯             | 87~68~3  |
| PC034 | 氯苯类物质, 包括:        |          |
|       | 五氯苯               | 608~93~5 |
|       | 六氯苯               | 118~74~1 |

优先控制化学品名录（第二批）（续表）

|       |                      |   |
|-------|----------------------|---|
| PC035 | 全氟辛酸（PFOA）及其盐类和相关化合物 | 335 ~ 67 ~ 1<br>(全氟辛酸)  |
| PC036 | 氰化物*                 | ~   |
| PC037 | 铊及铊化合物               | 7440 ~ 28 ~ 0 (铊)   |
| PC038 | 五氯苯酚及其盐类和酯类          | 87 ~ 86 ~ 5<br>131 ~ 52 ~ 2<br>27735 ~ 64 ~ 4<br>3772 ~ 94 ~ 9<br>1825 ~ 21 ~ 4 |
| PC039 | 五氯苯硫酚                | 133 ~ 49 ~ 3  |
| PC040 | 异丙基苯酚磷酸酯             | 68937 ~ 41 ~ 7  |

\*注：指氢氰酸、全部简单氰化物（多为碱金属和碱土金属的氰化物）和锌氰络合物，不包括铁氰络合物、亚铁氰络合物、铜氰络合物、镍氰络合物、钴氰络合物



**制革行业**  
**节水减排技术路线图**  
(2022年版)