

# 目 录

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 修订说明.....                            | 1  |
| 序 .....                              | 4  |
| 引言 .....                             | 7  |
| 1 制革行业节水减排现状.....                    | 8  |
| 1.1 制革行业节水减排发展状况.....                | 8  |
| 1.1.1 制革行业典型生产工艺.....                | 8  |
| 1.1.2 制革行业工艺技术现状.....                | 8  |
| 1.1.3 制革行业水资源利用现状.....               | 11 |
| 1.1.4 制革行业废水治理技术水平现状.....            | 14 |
| 1.2 制革行业节水减排技术发展中存在的问题.....          | 16 |
| 1.2.1 工艺技术和装备与日益严格的环保要求匹配不够.....     | 16 |
| 1.2.2 高端皮革化工材料与国际水平尚有差距.....         | 16 |
| 1.2.3 废水处理模式不够合理.....                | 17 |
| 1.2.4 固体废物处理不够规范.....                | 18 |
| 1.2.5 环境管理体系尚不健全.....                | 18 |
| 2 制革行业节水减排需求分析.....                  | 19 |
| 2.1 制革行业实施节水减排的必要性.....              | 19 |
| 2.1.1 国家和产业政策的需求.....                | 19 |
| 2.1.2 生态环境的需求.....                   | 20 |
| 2.1.3 人民消费的需求.....                   | 20 |
| 2.1.4 提升国际市场竞争力的需求.....              | 21 |
| 2.2 我国制革行业节水减排技术与世界先进水平的比较.....      | 22 |
| 2.2.1 废水排放标准的比较.....                 | 22 |
| 2.2.2 源头污染控制技术比较.....                | 24 |
| 2.2.3 用水情况比较.....                    | 27 |
| 2.2.4 废水处理比较.....                    | 27 |
| 2.2.5 固体废弃物处理比较.....                 | 28 |
| 3 制革行业节水减排目标分析.....                  | 29 |
| 3.1 制革行业 2020 年节水减排目标.....           | 29 |
| 3.2 制革行业 2025 年节水减排目标.....           | 30 |
| 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> 和污泥减排技术..... | 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.....                     | 439 |
| 4.1.7 VOC <sub>s</sub> 减排技术.....      | 439 |
| 4.2 节水技术.....                         | 44  |
| 4.2.1 制革工艺过程节水技术.....                 | 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.....                     | 51  |
| 4.3.3 固体废弃物资源化利用技术.....               | 53  |
| 5 制革行业节水减排关键技术研发及重点发展方向.....          | 59  |
| 6 制革行业节水减排技术路线图.....                  | 65  |
| 附表 1: 优先控制化学品名录 (第一批) .....           | 68  |
| 附表 2: “缔约品牌” 2015 年发布的皮革加工限用化料清单..... | 70  |

## 修订说明

《制革行业节水减排技术路线图》于 2015 年 8 月正式发布，对我国制革行业技术进步、规范发展提供了科学指导，对促进制革行业绿色发展具有重要意义。

进入“十三五”以来，国家越来越重视绿色发展。党的十九大报告指出，“中国特色社会主义进入新时代，我国社会主要矛盾已经转化为人民日益增长的美好生活需要和不平衡不充分的发展之间的矛盾”。经济发展与生态环境保护的矛盾位列其中。国家层面已将建设生态文明作为中华民族永续发展的千年大计，要求必须树立和践行绿水青山就是金山银山的理念，将节约资源和保护环境作为基本国策。为此，政府陆续发布了《“十三五”生态环境保护规划》、《中华人民共和国节约能源法》、《中华人民共和国环境保护税法》、《中华人民共和国水污染防治法》（2017 修订版）、《国家危险废物名录》（2016 修订版）等法律法规。力求通过实行严格的生态环境保护制度，引导并形成绿色发展方式，坚定走生产发展、生态良好的文明发展道路。

在新时代加快绿色生产的法律制度和政策导向下，制革行业承压前行，深入推进产业转型升级，积极加快节水减排技术创新，大力提升环境管理与运行水平，并取得显著成效。据统计，2017 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 13674 亿元，出口额 787 亿美元。其中，规模以上制革企业 632 家，销售收入 1591 亿元，轻革产量为 6.3 亿平方米。根据 2017 我国年进口原料皮和我国自产原料皮数量计算，我国全部皮革产量约为 7.5 亿平方米，与 2014 年相比略有下降。2017 年我国制革行业废水产生量为 1.31 亿吨，经治理后排放量为 1.01 亿吨，比 2014 年分别降低 7.8% 和 12.4%；COD<sub>Cr</sub> 产排量分别为 39.38 万吨和 9966 吨，分别降低 7.8% 和 33.3%；氨氮产排量分别为 2.63 万吨和 2114 吨，分别减少 7.8% 和 38.7%；总铬排放量为 34.8 吨，比 2014 年下降 18.3%。其中，COD<sub>Cr</sub> 年排放量提前完成 2020 年减排目标，氨氮年排放量已经接近 2020 年减排目标。

在加快生态文明体制改革的进程中，生态环境保护政策不断深化，以排污许可制度作为固定污染源环境管理工作的核心制度已逐步建立。2017 年 9 月 30 日，《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》正式发布，要求 2017

年包含鞣制加工工序的所有制革企业完成排污许可证的申领工作并按证排污，对企业实行生产全过程及污染物全指标的控制与管理。2018年《中华人民共和国固体废物污染环境防治法（修订草案）（征求意见稿）》第三十七条提出“国家实行工业固体废物排污许可制度”。在此背景下，我国制革行业除COD<sub>Cr</sub>、氨氮和总铬等指标外，其他指标如总氮、氯离子、固体废物、VOC等污染物的治理面临全面提升压力。行业对相关减排技术的需求显著提高。

为此，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2018年初启动《制革行业节水减排技术路线图》的修订工作，并组成以石碧院士为组长的修订专家组。在行业调研的基础上，完成此次修订。现将相关修订内容说明如下：

- 1、将引言中2014年的产排污数据更新为2017年的数据。
- 2、根据行业发展状况对“1 制革行业节水减排现状”的部分内容进行了修改完善。
- 3、根据国家环保政策的变化对“2 制革行业节水减排需求分析”的相关内容进行了补充完善。
- 4、近年来，国家环保政策除了对水的要求越来越严格外，也越来越重视对固体废物和大气的要求，因此制革行业从源头减少污泥和大气污染物的技术日趋重要，故在“4.1 源头控制技术”中增加了“4.1.6 污泥减排技术”和“4.1.7 VOCs 减排技术”。
- 5、针对国内外对皮革及其制品中有害化学物质的限量要求越来越严格的现实，在“4.1.1 有害化学品替代技术”部分，增加了国家环境保护部等部委发布的《优先控制化学品名录（第一批）》的介绍，以及对国际“缔约品牌”发布的皮革制品限用物质清单的介绍，并以附表的形式列出了《优先控制化学品名录（第一批）》、“缔约品牌”2015年发布的皮革加工限用化料清单。
- 6、考虑到原“4.2.2.4 过程废液近无限循环利用技术”中的内容与“4.2 节水技术”中的多处内容重复，故将该部分删除，但将其实质内容与“4.2.2.2 浸灰废液循环利用技术”、“4.2.2.3 铬鞣废液循环利用技术”中的内容合并。
- 7、由于中水回用技术是废水深度处理技术后的结果，现将“4.2 节水技术”中的“4.2.4 中水回用技术”调整至“4.3 末端治理技术”中，形成“4.3.1.7 中水回用技术”。

8、国家及地方对氯离子排放限值要求越来越严格，而目前制革行业针对氯离子的末端处理技术已进入瓶颈期。鉴于此，新增“4.3.1.8 废水脱盐技术”，将目前其他行业已应用的技术列入路线图，供制革行业借鉴参考。同时，以“节盐工艺”为代表的清洁生产技术的重要性与发展需求都显著加强，故提升了该技术在表 10、表 11 中排序位置。

9、利用无铬皮革固废生产有机肥的技术已经得到很好的产业化，技术成熟，产品附加值高，因此在“4.3.3.1 无铬皮革固废的资源化利用技术”中增加了“（2）利用无铬皮革固废生产有机肥的技术”。

10、随着保毛脱毛工艺的推广，产生大量废毛。伴随研究的深入，除了利用废牛毛生产蛋白填料技术外，将废毛经过处理用于合成革填料的技术也已经成熟，并且具有很好的市场应用前景，故在“4.3.3.1 无铬皮革固废的资源化利用技术”中补充了“（5）利用废毛生产合成革填料技术”。

11、鉴于制革综合污泥产生量大、资源利用率低，近年来行业在污泥处理与资源化利用方面做了大量研究，并取得了较好的应用成果，故新增“4.3.3.3 制革综合污泥处理与资源化利用技术”。

此外，编制组还对 2015 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《制革行业节水减排技术路线图》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，最终形成行业与自然和谐发展的新格局，助力建设美丽中国。

参与此次修订的主要人员有石碧、马宏瑞、李彦春、丁志文、吕斌、刘向国、陈占光、张正洁、赵立国、周诚等。

在此，中国皮革协会对参与修订编写的人员表示衷心的感谢！

中国皮革协会

2018 年 8 月

## 序

皮革行业是我国轻工支柱产业之一，也是与三农关联度高、富民就业的民生产业，在扩大内需、吸纳就业、促进城镇化发展等方面发挥了重要作用，为我国轻工业和国民经济发展做出了重要贡献。在改革开放近 40 年的发展进程中，我国皮革和皮革制品加工技术水平不断进步，产品质量大幅提升，获得了国际市场的广泛认可，中国已成为世界公认的皮革制造大国。据统计，2014 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 12706 亿元，出口额 889 亿美元，分别居轻工行业的第 7 位和第 1 位。其中规模以上制革企业 644 家，销售收入 1675 亿元，轻革产量为 5.9 亿平方米。根据 2014 我国年进口原料皮和我国自产原料皮数量计算，我国全部皮革产量约为 8 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。这个过程也是经济发展与资源环境的博弈过程。改革开放至上世纪 90 年代初，同其他行业一样，制革行业对经济发展的重视程度超过环境保护，给局部地区环境带来较大的污染；自上世纪 90 年代初开始，我国进入经济发展和环境保护并重的时代，国家环境管理力度不断加大，行业环保意识逐步增强，绝大多数制革企业逐渐建设了较完善的污水处理系统，制革污水治理成效显著提高。跨入新世纪，环境保护随之进入一个全新的高度，只有优先做好环境保护，才有可能发展经济。

随着国家对节能减排、污染防治等环保要求的不断提升，环保法律法规政策越来越完善。从法律层面，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》等；从标准政策层面，有关部门陆续出台了《制革行业结构调整指导意见》、《制革行业规范条件》，以及《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》和相关清洁生产标准。然而，在制革行业实际操作层面，尚缺乏行业整体系统的引导文件。

进入 2015 年，新修订的《环境保护法》正式实施，为环境保护提供了严格的法律保障。随后，国务院发布《水污染防治行动计划》，对环境保护做了严格的规定要

求。这意味着环境保护工作真正进入了国家政治经济社会生活的主干线，也真正成为了企业生存发展的生命线。因此，制革行业迫切需要制定一个可前瞻性引导行业节水减排的系统文件。

在此背景下，中国皮革协会组织技术专业委员会、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，首次编制《制革行业节水减排技术路线图》（以下简称“路线图”）。“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，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。

根据工作安排，中国皮革协会于 2014 年 7 月 23 日召开《制革行业节水减排技术路线图》编制启动会暨第一次编制会议，会议充分肯定了“路线图”的重要性；正式成立“路线图”编制工作组，并确定中国工程院院士、四川大学石碧教授为编制组组长，中国皮革协会技术专业委员会主任、陕西科技大学副校长马建中教授为副组长；并就“路线图”内容架构进行了讨论。2014 年 12 月 22 日，编制组召开第二次编制会议，就减排目标、技术瓶颈、研发路径及发展方向等内容进行了深入讨论，确定了“路线图”编制框架和内容。2015 年 4 月中旬初稿形成，5 月 15 日编制组召开第三次编制会议，就初稿内容进行了细致讨论；6 月底编制组完成二次修改稿；7 月形成征求意见稿，并征求行业意见。2015 年 8 月 12-13 日，编制组召开第四次编制会议暨终稿讨论会，随后根据讨论会意见，编制组于 8 月 20 日完成最终稿。

为保证“路线图”能及时反映不同时期制革行业科技发展水平与方向，原则上“路线图”每三年修订一次。

蓝图绘就，正当扬帆破浪；任重道远，更需策马扬鞭。中国皮革协会希望通过“路线图”的发布，推动制革行业走资源节约型、环境友好型的可持续发展之路，引导我国由“制革大国”早日迈向“制革强国”，为实现我国的“皮革强国”梦奠定坚实的基础！

本“路线图”由石碧院士任编制组组长，马建中教授任副组长，参加编写的人

员有石碧、马建中、王亚楠、马宏瑞、丁志文、花莉、庞晓燕、周建飞、高忠柏、罗清拔、张正洁、陈占光等。

同时，淄博大桓九宝恩皮革集团有限公司、兴业皮革科技有限公司、广州嘉盛皮革有限公司、河北东明皮革有限公司、海宁富升裘革有限公司、烟台制革有限责任公司、浙江通天星集团股份有限公司、徐州南海皮厂有限公司、乐山振静皮革制品有限公司、大陆台商制革企业联谊会、ECCO 皮革（厦门）有限公司、四川亭江新材料股份有限公司、四川德赛尔化工实业有限公司、四川达威科技股份有限公司、宝斯卡（商丘）化工有限公司、巴斯夫新材料有限公司、西迪士质量检测技术服务（上海）有限公司、中国皮革和制鞋工业研究院、四川大学、陕西科技大学、齐鲁工业大学、温州大学、烟台大学等对“路线图”的编制工作给予了大力支持。

在此，中国皮革协会对参与编写的人员和单位一并表示衷心的感谢。

中国皮革协会

2015年8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，不但增加了养殖业的收入，而且避免了因其腐烂变质而造成的环境污染。因此，制革行业是一个符合循环经济范畴的行业。

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，2017年我国制革行业废水产生量约为1.31亿吨， $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 产生量约为39.38万吨，氨氮产生量约为2.63万吨；经过治理，废水排放量约为1.01亿吨，约占全国工业废水排放总量的0.5%， $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 排放量约9966吨，氨氮排放量约2114吨。

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，2017年我国制革行业含铬废水单独处理后，排放的总铬约为34.8吨。

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的最小产生和排放，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个化学、生化和机械处理工序组成。制革工艺依据皮的种类、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（又分为湿整饰和干整饰），每个工段包含多个工序，其典型生产工艺如图 1 所示。

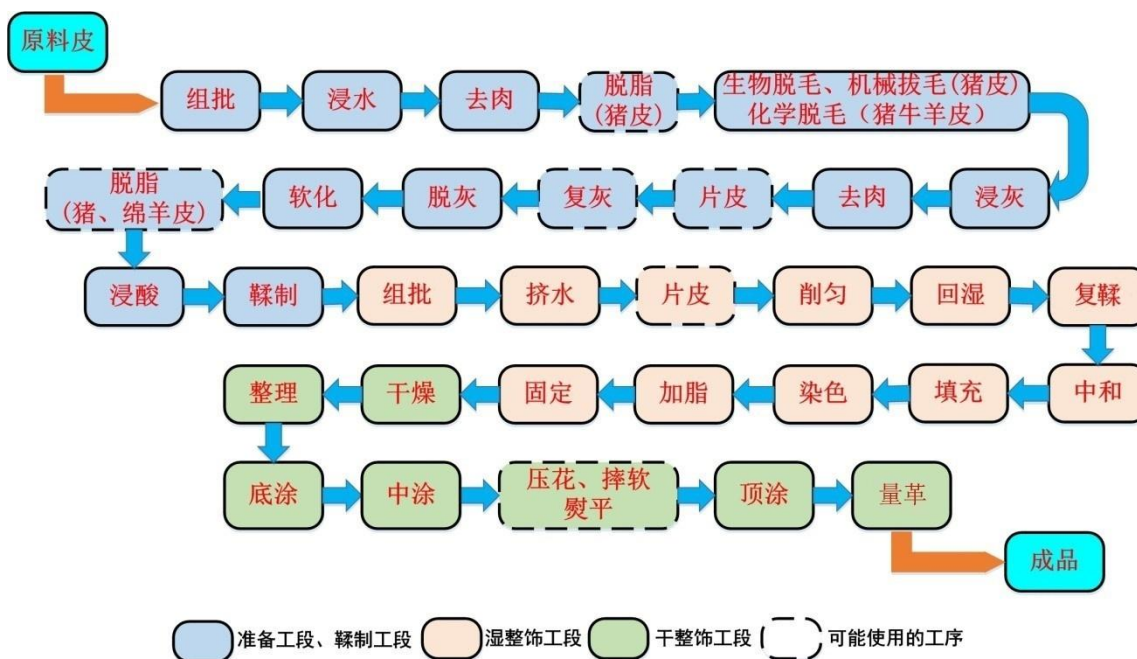


图 1 制革生产工艺全流程图

### 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，其中 95% 以上采用撒盐法腌制。盐用量一般为皮重 20%，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，部分降低了氯离子污染。

目前在原皮保藏环节存在的问题包括：1) 原皮保藏由屠宰加工或原料皮贸易单位完成，制革行业无法控制盐的使用情况；2) 现有少盐/无盐原皮保藏技术或保藏期短，或成本高，尚无法大规模应用；3) 制革企业对氯离子污染指标关注度不高，多数企业未采用相应的盐减排技术。

#### 1.1.2.2 脱毛

传统的脱毛工艺为硫化物毁毛法，硫化物用量为皮重的 2%-3.5%，原料皮的表皮、毛发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，但它是废水悬浮物、COD<sub>Cr</sub>、总氮的最主要来源，也是臭气的主要来源。

通过近 10 余年的研究开发，较为清洁的保毛脱毛工艺已十分成熟，并已在部分企业产业化。目前，40%左右牛皮加工企业采用了低硫保毛脱毛技术或酶辅保毛脱毛技术。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硫化物保毛脱毛技术，即将硫化物直接涂抹于皮张肉面，然后采用人工推毛回收羊毛。由于回收的羊毛价值高，该法早已在羊皮脱毛中普及。一部分猪皮服装革加工企业采用生物酶制剂保毛脱毛技术。由于动物毛发未溶解前进行了回收，所以其废水中悬浮物、COD<sub>Cr</sub>、总氮可以降低 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指标稳定性控制难度较大。

#### 1.1.2.3 浸灰

传统浸灰工艺为石灰浸灰法，石灰用量一般为皮重的 3%-5%，目前 60% 以上企业仍采用该技术，这是造成制革污泥排放量大的主要原因。

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逊于传统石灰浸灰法。

#### 1.1.2.4 脱灰软化

铵盐脱灰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。其用量一般为皮重的 2%-4%，是污水中氨氮的最主要来源。为了降低氨氮的污染，30%左右的企业开始使用少氨或无氨脱灰剂。少氨脱灰剂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，目前采用的企业较少，部分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脱脂，它是废水中动植物油的最主要来源。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，部分企业开始尝试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，因较高的收缩温度和良好的综合性能被 90%以上的企业使用，其食盐用量一般为 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/少铬结合鞣法可以提高铬鞣剂的利用率至 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，该类技术正被一部分企业采纳。值得注意的是，铬鞣法（包括常规浸酸铬鞣法、高吸收铬鞣法和少铬结合鞣法等）目前面临的主要难点是鞣后

染整各工序中释放的 Cr(III)的处理问题。

无铬鞣法可以彻底解决 Cr(III)的污染问题，但其推广受皮革性能以及成本问题所限，目前只有少数企业少量产品在使用。继续开发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。

#### 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，对其加工过程绿色化、皮革的环境友好性以及这些材料自身的可降解性等考虑不够。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，但因产品可选择性、成本等问题，推广应用受到一定限制。

由于复鞣、染色、加脂工序是  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、色度的主要产生源，近年来，技术水平较高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、少换液的“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

溶剂涂饰与水性涂饰是常见的两种涂饰方法。溶剂涂饰其涂层具有良好的物理机械性能，一般用于中、顶层涂饰过程，是废气中 VOCs（挥发性有机物）的最主要来源。水性涂饰其涂层物理机械性能虽然可能会有所下降，但是操作简单、对环境友好而被绝大多数的制革企业所采用。为了进一步节约涂饰材料、减少涂饰材料的散失，一些制革企业正逐渐采用滚涂、负压涂饰等技术。

### 1.1.3 制革行业水资源利用现状

制革是一个水资源需求量较高的行业，其工业用水主要包括生产工艺用水、蒸汽供热耗水、清洗用水及生活办公用水等。由于皮革产品类型多、原料来源广泛，工业用水量随制革工艺和产品类型不同有较大变化。同时，不同类型的制革企业由

于加工工艺不同，所需要的水资源量也存在较大差别。以单位重量生皮用水量计，牛皮全程生产过程总用水量为（45~60）m<sup>3</sup>/t，从生皮加工到蓝湿革用水量为（30~40）m<sup>3</sup>/t；猪皮全程生产过程总用水量一般为（55~70）m<sup>3</sup>/t，从生皮加工至蓝湿革用水量为（35~50）m<sup>3</sup>/t；山羊皮全程生产过程总用水量为（45~60）m<sup>3</sup>/t，从生皮加工到蓝湿革用水量为（30~40）m<sup>3</sup>/t；绵羊皮全程生产过程总用水量为（50~65）m<sup>3</sup>/t，从生皮加工到蓝湿革用水量为（35~45）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加工用水量的 60%-70%，其排水量也相应发生变化（详见表 1）。

表 1 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    | 山羊皮   | 绵羊皮   |
| 用水量(m <sup>3</sup> /t 生皮)  | 45-60 | 55-70 | 45-60 | 50-65 |
| 排水量(m <sup>3</sup> /t 生皮)  | 40-55 | 50-65 | 40-55 | 45-60 |
| 生皮加工到蓝湿革                   |       |       |       |       |
| 用水量(m <sup>3</sup> /t 生皮)  | 30-40 | 35-50 | 30-40 | 35-45 |
| 排水量(m <sup>3</sup> /t 生皮)  | 27-36 | 32-45 | 27-36 | 32-40 |
| 蓝湿革加工到成品革                  |       |       |       |       |
| 用水量(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革) | 18-30 | 22-35 | 55-70 | 65-75 |
| 排水量(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革) | 16-28 | 20-32 | 50-65 | 60-70 |

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。猪皮一般用来加工服装革，一般每张猪皮可以片 3-4 层，甚至更多，二层得革率较高，用水量高。同样、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 吨生皮加工到成品光面革用水量为（55~65）m<sup>3</sup>/t，而加工反绒革和防水革因需要足够的水洗，需要的用水量会更大。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）对新建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》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为 55m<sup>3</sup>/t 蓝湿革。牛皮、猪皮制革加工企业要达到该基准排水量需优化用水措施，增加工艺水循环和中水回用量。

我国制革企业经过近 30 多年来的发展，在清洁生产、末端治理技术及水平上取得了显著的进步，通过节水工艺改进，配合工艺水循环和中水回用使制革加工用水量大幅度下降，部分先进的制革企业其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，由于制革加工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。目前制革工艺水循环和中水回用量比较好的企业在 10%-30% 之间，最多可达 40%。

目前制革企业分布在我国几乎所有的省份，其工业水来源广泛，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》中水重复利用率和水回用率的目标（见表 2），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（耗）水量的三级甚至二级标准要求。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，达到清洁生产更高的目标。

**表 2 当前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）

| 牛轻革                                     |        |        |        |
|---|--------|--------|--------|
|   | 一级标准   | 二级标准   | 三级标准   |
| 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   |
| 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   |
| 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   |

#### 1.1.4 制革行业废水治理技术水平现状

自“十二五”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的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) 以排水量和浓度双重核算的总量控制目标；2) 以氨氮去除为突破的含氮污染物控制目标；3) 以铬为主的重金属污染控制目标；4) 以氯离子为标志的含盐量控制目标；5) (危险性) 固体废弃物减量化目标；6) 企业处理成本核算目标。

为达到上述控制目标要求，制革企业不仅不能超标排放，还必须根据清洁生产审核的要求和区域发展要求实现逐年减排。这些目标要求水处理技术既要去除COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、氨氮和总氮等常规污染物，同时还须对硫化物、总铬、氯离子等行业特征污染物进行针对性处理，并最大程度地实现水的回用。2010年环保部制定的《制革废水处理技术规范》(HJ 2003-2010)中提出的“分质分流、单项处理与综合处理相结合”的皮革废水处理原则，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排放口直接达到总铬低于1.5 mg/L的标准。这些规定对企业水处理技术提出了更高的要求。

经过多年来企业的不断整治提升，以下技术规范在行业中得到了有效实施。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沉淀法可得到有效处理。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并可以回收蛋白质；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，脱硫率高；混凝沉淀法是目前企业采用的最普遍的方法，此方法无需进行含硫水的分流，操作简便，投资量小，设备简单，易实现工业化，对大中小型企业均适用，但最大的问题是产生的污泥量大。3) 在猪皮和羊皮制革加工过程中，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，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。



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，而敏感区域  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和总氮的高标准达标才是技术选择的重点。近年来，皮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。这些工艺在不同进水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、总氮和氨氮浓度下被不同企业灵活应用，均可以实现废水达标排放的目标。

在我国现行的制革工业废水排放标准中，包括间接排放和直接排放两类标准。对于执行间接排放标准的企业，现有的水处理技术均能满足标准要求，且运行成本适中。当制革企业单独存在，周边无市政管网进行二级处理时，需达到《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，同时某些敏感流域和区域还必须执行比制革行业标准更加严格的直接排放标准，在此情况下需对出水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  在 100 mg/L 左右的水进行深度处理才可能达标。目前在淮河流域等地已有部分企业执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）中一级 B 排放标准且运行基本稳定。同时，为实现中水回用，也需要对水进行深度处理。截止目前，在制革企业深度处理中常见的处理技术涉及臭氧氧化、芬顿氧化、膜处理等物理或化学方法，也有人工湿地、曝气生物滤池（BAF）等生化方法。

目前制革废水处理技术已经较成熟，但由于各企业水质水量差异显著，水处理工艺尚缺乏针对性，同时环保管理和现场检测分析也是目前制革企业面临的突出问题。由于技术管理的不完善，水处理的功效参差不齐，不良管理对系统的破坏和浪费严重，使达标率也有所降低。

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可达到 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一些新型的脱水设备逐渐引入到制革企业，使污泥含水率

达到 60%以下，为污泥减量化提供了一种新的选择，目前这一技术已在行业中得到不断推广。

## **1.2 制革行业节水减排技术发展中存在的问题**

### **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一些问题：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，已开发的单元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，需注意单元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，而仍然有很多制革企业对这方面认识不足；急需加强各项单元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技术。

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。这主要是因为：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问题。

### **1.2.2 高端皮革化工材料与国际水平尚有差距**

制革加工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，我国生产的皮革化学品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，同时也开发了大量节水减排的皮革化工材料，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化与环境友好相结合；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。

第二，我国皮化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；国内皮化企业数量众多，但多数企业技术研发投入不足，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 废水处理模式不够合理**

目前，我国制革行业的废水处理模式仍存在不够合理之处，主要表现为以下两个方面：

第一，多家工厂废水混合后治理。限于制革企业规模、经济效益、地方政策等原因，我国约 30%-40%的制革企业对废水采取自行处理达标后直接排放的方式，更多的企业采用将废水排入园区或市政污水管网的方式，其中一部分企业将废水直接或经简单物化处理后排放到园区或市政污水管网，这种方式明显不适应现代管理的要求。加工原料和产品风格的多样性，再加上制革废水成分的复杂性，使得多家企业废水混合后再治理的直接结果就是园区/城镇污水综合治理较难达标或运行成本过高。另外，制革企业不直接进行废水处理，会忽视废水处理的难度，降低废水分流、节水减排的主观能动性。

第二，多工序废水混合治理。现阶段，我国多数制革企业仍采取各工序废水混合后综合处理的方式。较为科学的处理方式是废水分流分质处理与综合处理相结合。这是因为制革过程各工序的废水差异明显，成分复杂，如果将产污量较突出的单工序废水单独处理，其废水处理设计具有针对性，降低处理难度的同时提高处理效果。经过处理的单工序废水可回用或与其它废水混合后进行综合处理，这样可以大幅度降低综合废水处理难度。目前大约 30%的制革企业采取了主要单工序废水分流处理

技术，主要包括脱毛浸灰废液、脱脂废液、铬鞣废液单独处理技术，单工序废水经处理后循环使用或再排入综合废水，在回收资源、较少排放的同时降低了综合废水处理难度。

#### **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、染色坯革固废和制革污泥。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，固体废物处理政策导向问题。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，我国现行的某些政策，过泛地划定危险固废范围，如将含铬皮革碎料列入《国家危险废物名录》，过度严格地审批危险固废处理资质，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。如制革污泥处理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，导致了可再生资源的浪费，增加了环境二次污染的风险等问题。

第三，固体废物处理过程经济效益问题。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再利用的主动性和长期性。

#### **1.2.5 环境管理体系尚不健全**

目前我国制革行业的环境管理体系尚不健全，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环境管理体系，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

受环境容量制约，我国经济社会发展面临的资源环境约束更加突出，节能减排形势日趋严峻，工作强度不断加大。《国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》将“资源节约环境保护成效显著”列为今后五年经济社会发展的主要目标之一。提出主要污染物化学需氧量、二氧化硫排放分别减少 8%，氨氮、氮氧化物排放分别减少 10%。

2013 年，为依法惩治环境污染犯罪，最高人民法院、最高人民检察院联合发布了《关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释》。对有关环境污染犯罪的定罪量刑标准作出了新的规定，进一步加大了打击力度。

2014 年，十二届全国人大常委会第八次会议通过了新修订的《环境保护法》，于 2015 年 1 月 1 日起正式实施。该法通过赋予环保部门直接查封、扣押排污设备的权力，提升环保执法效果，通过设定“按日计罚”机制，倒逼着违法企业及时停止污染，并且在赋予执法权力的同时建立了相应的责任追究机制。

2015 年，国务院发布《水污染防治行动计划》，从全面控制污染物排放、推动经济结构转型升级等十个方面开展防治行动。其中针对制革行业提出了专项治理方案及一系列清洁化改造要求。同时，工业和信息化部针对制革行业发布了《制革行业规范条件》，该规范从企业布局、企业生产规模、工艺技术与装备、环境保护、职业安全卫生和监督管理等方面，对制革行业提出了要求。该规范的发布对规范行业投资行为，避免低水平重复建设，促进产业合理布局，提高资源利用率，保护生态环境具有重要意义。

随后，国务院印发《中国制造 2025》，部署全面推进实施制造强国战略，明确“绿色制造”是未来中国制造重要目标之一，以此加快实现我国由资源消耗大、污染物

排放多的粗放制造向绿色制造的转变。

进入“十三五”以来，国家越来越重视绿色发展，陆续发布了《“十三五”生态环境保护规划》、《中华人民共和国节约能源法》、《中华人民共和国环境保护税法》、《国家危险废物名录》（2016 修订版）、《中华人民共和国水污染防治法》（2017 修订版）等法律法规。同时，以排污许可制度作为固定污染源环境管理工作的核心制度已逐步建立。2018 年《中华人民共和国固体废物污染环境防治法（修订草案）（征求意见稿）》第三十七条又提出“国家实行工业固体废物排污许可制度”。

不难看出，环保工作现已被提升到前所未有的高度，做好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。

### **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 人民消费的需求**

随着人们生活水平的不断提高和环保意识的增强，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，愿意选择未被污染或有助于公众健康的绿色产品，同时注重产品生产过程的环境友好性。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证，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，环境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在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

近年来，由于人们环保意识的逐渐增强，各国政府对制革废水排放也制定了愈来愈严格的标准。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）明确了制革及毛皮加工工业废水中的各项污染物限量指标，提高了针对性。《制革及毛皮加工工业污染物排放标准》（GB 30486-2013）与国外相关标准的比较情况见表 3。

从表 3 中可以看出，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。特别是对六价铬和总铬指标，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。另外，我国新标准中还对总磷排放指标给予了限制，目前其他国家标准中均未涉及。

值得注意的是，与制革发达国家意大利、日本、美国、德国相比，我国的排放标准要求相对严格。



表 3 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                 | 40   | 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                | 150  | 160/200 <sup>2)</sup> | 160     | 160                   | 250 <sup>6)</sup>  | /  | /       | 200-500 | /       |
| 悬浮物               | 50                 | 80   | 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  | /                     | 1.0     | /                     | 2.0 <sup>7)</sup>  | /  | 1.0     | 1.0     | 0-5.0   |
| 六价铬               | 0.1                | 0.2  | 0.5                   | 0.2     | 0.5                   | 0.05 <sup>7)</sup> | 0.1  | 0.1     | /       | 0.1-1.0 |
| 总铬                | 1.5                | 1.5  | 2.0                   | 2.0     | 2.0                   | 1.0 <sup>7)</sup>  | 1.0  | /       | < 0.3-1 | 2       |
| 氯离子               | 3000               | 3000 | /                     | 1200    | /                     | /                  | /  | /       | /       | 0-1000  |
| 氨氮                | 25                 | 35   | 10                    | 15      | 40                    | 10                 | /  | /       | < 10    | /       |
| 动植物油              | 10                 | 15   | 10                    | 20      | 30                    | /                  | 15   | 50      | /       | 10-20   |

注 1: 左列是新建制革企业的排放标准, 右列是已有制革企业的排放标准。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，提高了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。目前我国这类产品大部分依赖国外化工企业提供，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。

### 2.2.2.2 中性盐污染源控制头控制技术比较

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，可以回收 5% 左右的盐。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；无盐浸酸技术可降低 3%-6% 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% 的原皮重量，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，盐经处理后回收利用，回用率在 2% 左右，与国外存在一定差距。浸水工序采用酶助浸水技术，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。但是上述技术都存在成革丰满度差、紧实的缺点，只适用于部分成革的生产。

### 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  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  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  $\text{BOD}_5$  产生量 50% 以上， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  50% 以上，氨氮约 25%，硫化物 50%-60%；低硫浸灰系统可减少 40%-70% 的硫化物产生量；浸灰废液循环利用技术可减少硫化物产生量 50%-70%，减少用水量 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、酶制剂等来减小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，该技术可以在回收硫化钠的同时，对蛋白质也回收利用，同时去除大部分氨氮，清液回用于预浸水工序，该项技术可以降低悬浮物 50% 以上，硫化钠回收率达到 99% 以上， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  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%  $\text{BOD}_5$  产生量。该项技术在我国仅有个别企业大规模应用。使用有机酸脱灰也在很大程度上减少了氨氮的排放。

我国主要采用不含/少含氨氮的化工材进行相关工艺操作，如无氨/少氨脱灰和无氨/少氨软化工序，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 95%-99.9%铬沉淀。在德国和荷兰的制革企业，沉淀后清液的铬含量可以达到（1~2）mg/L。在瑞典，沉淀后清液的铬含量甚至可以低于 1 mg/L，再经废水处理后排放量达到 0.4 kg/t 原料皮。在英国的制革企业铬沉淀回收率可达到 99.9%，分离铬后清液的铬含量为（3~5）mg/L，废水处理小于 1 mg/L，回收的铬盐可以代替 35%的新鲜铬鞣剂；白湿革预鞣技术可以使后续铬鞣工序的铬用量从传统的 15 kgCr/t 原料皮降低到 6.5 kgCr/t 原料皮；无铬鞣技术主要使用有机物鞣制，可以做到无铬排放。

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低于 1.5 mg/L。采用铬鞣废液循环利用技术可回收铬盐 99.9%以上，铬鞣废液的循环利用率达到 97%以上，该项技术可降低铬鞣成本，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

涂饰工序国内外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，HVL（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

制革行业耗水较高，目前制革用水量约为 $(45\sim70)\text{ m}^3/\text{t}$ 原料皮，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。

目前国外在用水节水方面主要采用了过程废水回用、含硫废水和含铬废水处理回用、雨水与反渗透水再利用、蓝湿革回湿水循环利用、采用节水设备等技术。通过用水量严格计量，改流水洗为闷水洗，采用小液比，可将用水量由 $(40\sim50)\text{ m}^3/\text{t}$ 原料皮降至 $(12\sim30)\text{ m}^3/\text{t}$ 原料皮（牛皮）。在德国，采用上述技术后水用量为 $(15\sim20)\text{ m}^3/\text{t}$ 。荷兰为 $20\text{ m}^3/\text{t}$ 原料皮（2008年数据）。欧盟一些制革企业也采用了废水回用技术，主浸水废水和脱灰软化水洗废水均可以回用于浸水。部分二次浸灰水洗废水用于浸灰，浸灰水洗废水、浸酸鞣制循环水和一些水洗废水也可以回用于浸水。

在我国，主要使用以下5个方面的技术：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，可以使制革用水量降低30%以上。在对用水严格计量和车间用水的管理上，我国与国外仍有一定的差距。

### 2.2.4 废水处理比较

皮革加工因涉及原料皮及成品不同，其产生的废水有较大差异。为此，针对皮革加工废水处理应贯彻“分质分流、单项废水处理与综合废水处理相结合”的原则。

目前，在中国、印度等国家，含铬废水分流，集中回收处理是强制实施的。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。含硫废水采用酸化法、催化氧化和化学絮凝等工艺。对于含铬浓度高的铬鞣及铬复鞣废水，采用较多的是循环利用技术。对于含铬浓度较低的废水，包括铬鞣后各工序水洗废水、染色加脂废水，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。

制革综合废水经过机械处理、物化处理、生化处理及深度处理后，可以满足废水达标排放要求。企业根据不同的排放要求进行组合处理。其中，机械处理是使用机械格栅和旋转式筛网，筛滤去除大颗粒悬浮物。物化处理是采用预沉、曝气调节、混凝沉淀等方法，进行水量水质均衡和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  物化去除。生化处理技术包括好氧生物处理技术、厌氧-好氧生物组合处理技术等不同组合式的生物处理系统，可以保证  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{BOD}_5$ 、氨氮、总氮、硫化物及色度等各项指标达标。制革废水经过二级处理后很难达到直接排放标准的出水要求，需要进行深度处理。深度处理技术包括臭氧、Fenton 试剂催化氧化技术、曝气生物滤池技术、深层过滤处理技术等。

随着国家环保管理力度的加大以及制革加工技术的提高，制革废水“分类预处理，综合废水物化生化处理”的工艺路线已经得到共识，国内在废水治理工艺和治理效果上都获得显著提高，已经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，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  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、氨氮、含盐量的增加。当前还没有经济、高效的脱盐处理技术。我国现有废水治理技术对污染物的处理集中在  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、铬、悬浮物、硫化物和氨氮的去除上，对总氮的去除效果还不是很理想。在意大利等国家，废水处理避免使用化学法处理，完全采用生物氧化系统，停留时间为（4~6）天，该方法可以最大程度的降低污泥的产生量。

## 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 4。由表 4 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。

### 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、再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,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,我国政策要严格很多,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。

**表 4 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<br>生产宠物用胶, 生产胶原肠衣 | 生产动物饲料, 肠衣, 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<br>及修边下脚料 | 生产再生革, 水解蛋白<br>皮革工艺品        | 生产再生革, 水解蛋白<br>皮革工艺品, 填埋               |
| 废水过滤固废            | 填埋                          | 堆肥, 土木工程, 厌氧/好氧消化燃料, 垃圾填埋场的建筑材料        |
| 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                           |

### 3 制革行业节水减排目标分析

#### 3.1 制革行业 2020 年节水减排目标

“十三五”期间,通过全行业共同努力,以全流程制革加工(从生皮到成品革)作为核算基础,在 2014 年制革行业产排污量的基础上,实现以下节水减排目标:

- (1) 单位原料皮废水排放量由 (50~60) m<sup>3</sup>/t 原料皮降低到 (45~55) m<sup>3</sup>/t 原

料皮，削减率达到 9.7%；年废水排放量由 1.15 亿立方米降低到 1.04 亿立方米。

(2) 单位原料皮  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  排放量由 (6.5~7.8) kg/t 原料皮降低到 (4.5~5.5) kg/t 原料皮，削减率达到 30.5%；年  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  排放量由 1.49 万吨降低到 1.04 万吨。

(3) 单位原料皮氨氮排放量由 (1.5~1.8) kg/t 原料皮降低到 (0.9~1.1) kg/t 原料皮，削减率达到 39.8%；年氨氮排放量由 3450 吨下降到 2077 吨。

(4) 单位原料皮总氮排放量由 (3.5~4.2) kg/t 原料皮降低到 (2.2~2.8) kg/t 原料皮，削减率达到 35.5%；年总氮排放量由 8050 吨下降到 5192 吨。

(5) 单位原料皮总铬排放量由 (0.018~0.022) kg/t 原料皮降至 (0.014~0.017) kg/t 原料皮，削减率达到 27.7%；年总铬排放量由 43.1 吨下降到 31.2 吨。

(6) 单位原料皮含铬皮类固废产生量由 (80~125) kg/t 原料皮降至 (72~113) kg/t 原料皮，削减率达到 9.7%；年含铬皮类固废产生量由 39.6 万吨下降到 35.8 万吨。

### 3.2 制革行业 2025 年节水减排目标

2025 年，制革行业在“十三五”末（2020 年）的基础上，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)  $\text{m}^3/\text{t}$  原料皮，比 2014 年减少 19.3%；年废水排放量减少至 0.93 亿立方米。

(2) 单位原料皮  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  排放量降低到 (4.0~5.0) kg/t 原料皮，比 2014 年减少 37.9%；年  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  排放量减少至 0.93 万吨。

(3) 单位原料皮氨氮排放量降低到 (0.6~0.7) kg/t 原料皮，比 2014 年减少 59.6%；年氨氮排放量减少至 1394 吨。

(4) 单位原料皮总氮排放量降低到 (1.6~2.0) kg/t 原料皮，比 2014 年削减 53.9%；年总氮排放量减少至 3711 吨。

(5) 单位原料皮总铬排放量降至 (0.010~0.013) kg/t 原料皮，比 2014 年下降 48.3%；年总铬排放量下降到 22.3 吨。

(6) 单位原料皮含铬皮类固废产生量降至 (64~105) kg/t 原料皮，比 2014 年削减 16.5%；年含铬皮类固废产生量下降到 33.1 万吨。



### 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 5—表 7 所示。本目标依据《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》(GB 30486-2013) 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 2014 年数据为准。

(2) 2020 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《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》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  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、氨氮、总氮排放浓度分别为 100 mg/L、20 mg/L 和 50 mg/L 计算; 间接排放的排污系数以  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、氨氮、总氮排放浓度分别为 300 mg/L、70 mg/L 和 140 mg/L 计算。

(3) 2025 年目标是在 2015 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  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、氨氮、总氮排放浓度分别为 100 mg/L、15 mg/L 和 40 mg/L 计算; 间接排放的排污系数以  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、氨氮、总氮排放浓度分别为 300 mg/L、70 mg/L 和 140 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: 2014 年含铬废水量约占总废水量的 25%, 考虑到含铬废液回用以及无铬鞣制技术的推广, 2020 年、2025 年含铬废水水量按照分别占总废水排放量的 20%、16% 计算。

从生皮到蓝湿革的企业: 2014 年含铬废水量约占总废水量的 7%, 考虑到含铬废液回用以及无铬鞣制技术的推广, 2020 年、2025 年含铬废水水量按照分别占总废水排放量的 6%、5% 计算。

从蓝湿革到成品革的企业: 2014 年含铬废水量约占总废水量的 55%, 考虑到含铬废液回用以及无铬复鞣技术的推广, 2020 年、2025 年含铬废水水量按照分别占总废水排放量的 45%、35% 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 10%左右进行计算。计算单位蓝湿革产生的含铬皮类固废时，以蓝湿革挤水后重量计。

(6) 2020 年和 2025 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 2014 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 5 牛皮加工节水减排分期目标

| 加工类型                | 指标                                  |        | 2014 年 | 分期目标   |        |
|---------------------|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                     |                                     |        |        | 2020 年 | 2025 年 |
| 生皮到成品革              | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 生皮)         |        | 50.0   | 45.0   | 40.0   |
|                     | COD <sub>Cr</sub> 排放量<br>(kg/t 生皮)  | 直接     | 6.5    | 4.5    | 4.0    |
|                     |                                     | 间接     | 15.0   | 13.5   | 12.0   |
|                     | 氨氮排放量<br>(kg/t 生皮)                  | 直接     | 1.5    | 0.9    | 0.6    |
|                     |                                     | 间接     | 3.5    | 3.1    | 2.8    |
|                     | 总氮排放量<br>(kg/t 生皮)                  | 直接     | 3.5    | 2.2    | 1.6    |
|                     |                                     | 间接     | 7.0    | 6.3    | 5.6    |
| 总铬排放量(kg/t 生皮)      |                                     | 0.018  | 0.014  | 0.010  |        |
| 含铬皮类固废产生量(kg/t 生皮)  |                                     | 125.0  | 113.0  | 105.0  |        |
| 生皮到蓝湿革              | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 生皮)         |        | 32.0   | 28.0   | 26.0   |
|                     | COD <sub>Cr</sub> 排放量<br>(kg/t 生皮)  | 直接     | 4.2    | 2.8    | 2.6    |
|                     |                                     | 间接     | 9.6    | 8.4    | 7.8    |
|                     | 氨氮排放量<br>(kg/t 生皮)                  | 直接     | 1.0    | 0.6    | 0.4    |
|                     |                                     | 间接     | 2.2    | 2.0    | 1.8    |
|                     | 总氮排放量<br>(kg/t 生皮)                  | 直接     | 2.2    | 1.4    | 1.0    |
|                     |                                     | 间接     | 4.5    | 3.9    | 3.6    |
| 总铬排放量(kg/t 生皮)      |                                     | 0.0034 | 0.0025 | 0.0020 |        |
| 蓝湿革到成品革             | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革)        |        | 24.0   | 22.0   | 20.0   |
|                     | COD <sub>Cr</sub> 排放量<br>(kg/t 蓝湿革) | 直接     | 3.1    | 2.2    | 2.0    |
|                     |                                     | 间接     | 7.2    | 6.6    | 6.0    |
|                     | 氨氮排放量<br>(kg/t 蓝湿革)                 | 直接     | 0.7    | 0.4    | 0.3    |
|                     |                                     | 间接     | 1.7    | 1.5    | 1.4    |
|                     | 总氮排放量<br>(kg/t 蓝湿革)                 | 直接     | 1.7    | 1.1    | 0.8    |
|                     |                                     | 间接     | 3.4    | 3.1    | 2.8    |
| 总铬排放量(kg/t 蓝湿革)     |                                     | 0.020  | 0.015  | 0.011  |        |
| 含铬皮类固废产生量(kg/t 蓝湿革) |                                     | 165.0  | 150.0  | 135.0  |        |

注：从生皮到蓝湿革加工过程中不产生含铬皮类固废。

表 6 猪皮加工节水减排分期目标

| 加工类型                | 指标                              |        | 2014 年 | 分期目标   |        |
|---------------------|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                     |                                 |        |        | 2020 年 | 2025 年 |
| 生皮到成品革              | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 生皮)     |        | 60.0   | 55.0   | 50.0   |
|                     | COD <sub>Cr</sub> 排放量(kg/t 生皮)  | 直接     | 7.8    | 5.5    | 5.0    |
|                     |                                 | 间接     | 18.0   | 16.5   | 15.0   |
|                     | 氨氮排放量(kg/t 生皮)                  | 直接     | 1.8    | 1.1    | 0.7    |
|                     |                                 | 间接     | 4.2    | 3.9    | 3.5    |
|                     | 总氮排放量(kg/t 生皮)                  | 直接     | 4.2    | 2.8    | 2.0    |
|                     |                                 | 间接     | 8.4    | 7.7    | 7.0    |
| 总铬排放量(kg/t 生皮)      |                                 | 0.022  | 0.017  | 0.013  |        |
| 含铬皮类固废产生量(kg/t 生皮)  |                                 | 120.0  | 108.0  | 100.0  |        |
| 生皮到蓝湿革              | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 生皮)     |        | 39.0   | 35.0   | 32.0   |
|                     | COD <sub>Cr</sub> 排放量(kg/t 生皮)  | 直接     | 39.0   | 35.0   | 32.0   |
|                     |                                 | 间接     | 5.1    | 3.5    | 3.2    |
|                     | 氨氮排放量(kg/t 生皮)                  | 直接     | 11.7   | 10.5   | 9.6    |
|                     |                                 | 间接     | 1.2    | 0.7    | 0.5    |
|                     | 总氮排放量(kg/t 生皮)                  | 直接     | 2.7    | 2.5    | 2.2    |
| 间接                  |                                 | 2.7    | 1.8    | 1.3    |        |
| 总铬排放量(kg/t 生皮)      |                                 | 0.0041 | 0.0032 | 0.0024 |        |
| 蓝湿革到成品革             | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革)    |        | 28.0   | 26.0   | 24.0   |
|                     | COD <sub>Cr</sub> 排放量(kg/t 蓝湿革) | 直接     | 3.6    | 2.6    | 2.4    |
|                     |                                 | 间接     | 8.4    | 7.8    | 7.2    |
|                     | 氨氮排放量(kg/t 蓝湿革)                 | 直接     | 0.8    | 0.5    | 0.4    |
|                     |                                 | 间接     | 2.0    | 1.8    | 1.7    |
|                     | 总氮排放量(kg/t 蓝湿革)                 | 直接     | 2.0    | 1.3    | 1.0    |
|                     |                                 | 间接     | 3.9    | 3.6    | 3.4    |
| 总铬排放量(kg/t 蓝湿革)     |                                 | 0.023  | 0.018  | 0.013  |        |
| 含铬皮类固废产生量(kg/t 蓝湿革) |                                 | 170.0  | 155.0  | 140.0  |        |

注：从生皮到蓝湿革加工过程中不产生含铬皮类固废。

表 7 羊皮加工节水减排分期目标

| 加工类型                | 指标                              |        | 2014 年 | 分期目标   |        |
|---------------------|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                     |                                 |        |        | 2020 年 | 2025 年 |
| 生皮到成品革              | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 生皮)     |        | 55.0   | 50.0   | 45.0   |
|                     | COD <sub>Cr</sub> 排放量(kg/t 生皮)  | 直接     | 7.2    | 5.0    | 4.5    |
|                     |                                 | 间接     | 16.5   | 15.0   | 13.5   |
|                     | 氨氮排放量(kg/t 生皮)                  | 直接     | 1.6    | 1.0    | 0.7    |
|                     |                                 | 间接     | 3.8    | 3.5    | 3.1    |
|                     | 总氮排放量(kg/t 生皮)                  | 直接     | 3.8    | 2.5    | 1.8    |
|                     |                                 | 间接     | 7.7    | 7.0    | 6.3    |
| 总铬排放量(kg/t 生皮)      |                                 | 0.021  | 0.016  | 0.011  |        |
| 含铬皮类固废产生量(kg/t 生皮)  |                                 | 80.0   | 72.0   | 64.0   |        |
| 生皮到蓝湿革              | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 生皮)     |        | 36.0   | 33.0   | 30.0   |
|                     | COD <sub>Cr</sub> 排放量(kg/t 生皮)  | 直接     | 4.7    | 3.3    | 3.0    |
|                     |                                 | 间接     | 10.8   | 9.9    | 9.0    |
|                     | 氨氮排放量(kg/t 生皮)                  | 直接     | 1.1    | 0.7    | 0.5    |
|                     |                                 | 间接     | 2.5    | 2.3    | 2.1    |
|                     | 总氮排放量(kg/t 生皮)                  | 直接     | 2.5    | 1.7    | 1.2    |
|                     |                                 | 间接     | 5.0    | 4.6    | 4.2    |
| 总铬排放量(kg/t 生皮)      |                                 | 0.0038 | 0.0030 | 0.0023 |        |
| 蓝湿革到成品革             | 废水排放量(m <sup>3</sup> /t 蓝湿革)    |        | 65.0   | 60.0   | 56.0   |
|                     | COD <sub>Cr</sub> 排放量(kg/t 蓝湿革) | 直接     | 8.5    | 6.0    | 5.6    |
|                     |                                 | 间接     | 19.5   | 18.0   | 16.8   |
|                     | 氨氮排放量(kg/t 蓝湿革)                 | 直接     | 2.0    | 1.2    | 0.8    |
|                     |                                 | 间接     | 4.6    | 4.2    | 3.9    |
|                     | 总氮排放量(kg/t 蓝湿革)                 | 直接     | 4.6    | 3.0    | 2.2    |
|                     |                                 | 间接     | 9.1    | 8.4    | 7.8    |
| 总铬排放量(kg/t 蓝湿革)     |                                 | 0.054  | 0.041  | 0.029  |        |
| 含铬皮类固废产生量(kg/t 蓝湿革) |                                 | 275.0  | 245.0  | 225.0  |        |

注：从生皮到蓝湿革加工过程中不产生含铬皮类固废。

## 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（烷基酚聚氧乙烯醚、禁用偶氮染料等），或难以生物降解，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 8。

表 8 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 2018 年 6 月 27 日，清单已经增加至 191 项化学物质。国家环境保护部等部委 2018 年 1 月发布了《优先控制化学品名录（第一批）》，对列入第一批的 22 类化学品，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 1。国际“缔约品牌”于 2015 年制定了“有害化学物质零排放计划（ZDHC）”，该计划发布了生产限用物质清单（版本 1.1），详细内容参见附表 2。这些动向值得制革和皮革化工企业关注。

#### 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  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  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  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  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  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  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  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。

##### (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、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，但仍需注意皮革中的铬在鞣后染整阶段再次释放。

##### (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和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 白湿皮技术

##### (1) 发展现状及技术要求

白湿皮技术是用不含铬的鞣剂/化合物对裸皮进行预处理，使皮能承受片皮、削

匀等机械操作，片削后的白湿皮可根据不同的需要进行鞣制和鞣后染整加工。可采用的鞣剂/化合物包括铝盐、钛盐、醛类鞣剂、合成鞣剂、硅类化合物等。

#### (2) 减排效果

白湿皮加工过程的废水和片皮、削匀、修边等操作产生的固体废弃物均不含铬。若后续采用铬鞣，可减少 30%-50%的铬鞣剂用量，并降低废水铬含量，但铬鞣及鞣后染整废水仍需收集处理，以使废水中的铬达标排放。

#### (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，但后续的鞣制、染色、干燥、整饰等工艺必须做某些修改。该技术增加了额外的处理工序（预鞣），处理时间变长，且需要额外化学品的投入，从而导致生产成本增加，但同时也会降低废水和污泥的处理费用。

### 4.1.4.4 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。

### 4.1.4.5 无铬鞣技术

#### (1) 发展现状及技术要求

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。常用无铬鞣剂包括植物鞣剂、非铬金属鞣剂、醛鞣剂等。现有无铬鞣剂以改性戊二醛、噁唑烷、有机磷盐等鞣剂为主，但它们在应用中都存在两方面的问题。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；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。虽然近年开发的两性有机合成鞣剂可较好地解决上述问题，但坯革耐湿热稳定性低于铬鞣革。因此，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克的难题，也是皮革行业关键共性技术的重要发展方向。

#### (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°C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%（以皮重计）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%，同时减小酸的消耗。

#### 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  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。

##### (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，环保部门对制革企业 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

制革过程耗水较高，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，主要包括以下四个方面。

### 4.2.1 制革工艺过程节水技术

#### （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技术。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，可以节约大量用水；将部分工序合并，降低用水量。

#### （2）减排效果

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%；工序合并工艺可减少废液排出量 50% 左右。

#### （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，节约预浸水的新鲜水量。

#### (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。

### 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，又可以节约脱毛浸灰工序的化工材料。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消毒处理，并适当补加化工材料。

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， $COD_{Cr}$  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；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，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，又可以节约鞣制材料。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 95% 以上，铬鞣废液循环利用率为 97% 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。

#### 4.2.3 采用节水设备

##### (1) 发展现状及技术要求

采用新型节水设备达到节水的效果。如超载转鼓或 Y 型染色转鼓。

##### (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

目前我国 90%的制革厂都采用碱沉淀法回收铬。对于含铬浓度较低的废水，包括铬鞣后各工序水洗废水、染色加脂废水，部分企业进行了加碱沉淀配合絮凝沉淀的方法处理，但是进行回用的还很少。

可以直接回用的含铬废水主要指制革铬鞣后的残液，此残液经微滤和超滤处理，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，可以实现直接回用。目前应用较少的原因在于鞣液中组份与微滤/超滤膜的选用不精细，导致出水成份不稳定，影响蓝湿革质量。

##### (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

在现有加碱沉淀处理含铬废水的基础上，为进一步减少铬排放量，特别是为达到敏感地区铬排放限值，可供采用的技术有高效混凝技术、深层吸附技术。

##### (2) 减排效果

可以去除废液中 95% 以上的铬，并可对三价铬进行回收

##### (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，可以有效降低后续处理难度并实现铬回用，经济性较好。

#### 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  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  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  $\text{BOD}_5$  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。目前制革企业已广泛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；（2）生物净化技术：人工湿地、BAF 等；（3）物化技术：混凝沉淀和深层过滤等。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处理，可以达到最严格的排放要求。

#### （2）减排效果

生化出水经过深度处理达到直排的要求， $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、氨氮、总氮和总铬等各主要污染物排放的削减率均达到 50% 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

化工废水的深度处理技术较为成熟，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  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  一般都在 100 mg/L 以上，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  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  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

通过反渗透膜组处理可以回收 50% 以上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， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  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

对于执行严格排放限值的企业，其出水指标中对氯离子有严格限制时，需采用脱盐技术。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，但在制革企业还没有先例。

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。

##### (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问题。

#### 4.3.2 废气减排技术

制革企业废气包括原料皮贮存、水场车间、涂饰工段、污水处理场以及锅炉尾

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、涂饰工段的 VOCs、污水处理场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，可以有效扼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，可以有效降低车间气味。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进行处理，处理成本低，效果好，经济实用。

#### 4.3.2.2 涂饰工段 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 污水处理场恶臭治理技术

##### (1) 发展现状及技术要求

根据结合污水处理工艺，可对污水处理设施中易产生恶臭的部位包括调节池、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 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  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  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，或对硝皮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含铬皮革固废：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，综合利用难度相对较大；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性条件下水解，压滤后得到蛋白液，再经过中和、浓缩和喷雾干燥等工序，得到工业蛋白粉，可以用作皮革、造纸和生物发酵等行业的原料。

###### 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

适用于含铬皮革碎料的资源化利用。

##### (2) 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，再采用通用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。

##### (3) 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。

## (4) 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，充分利用了制革加工过程中产生的削匀革屑，防止革屑中的重金属对环境造成危害。

### 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。

## (5) 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皮革含铬废物提胶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符合二层革鞣制、铬复鞣等工序的要求，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。

#### (6) 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，编制组广泛征集核心专家和企业的意见，对发展需求要素进行调研，设计的调查问卷如表 9 所示。发展需求调查问卷共发出 100 份，回收 52 份有效问卷，调查问卷的回收比例为 52%。

对于回收问卷的调研对象构成统计结果见图 2。由图 2 可知，问卷对象来源包括政府机构、行业协会、高校、企业及其他机构，其中企业占比最高，达到一半以上（56%）。由图 3 可知，问卷对象涵盖制革加工、化工材料、环境保护等多个领域，其中从事制革加工的对象占比最高，达到一半以上（56%）。由图 4 可知，问卷对象从事的工作包括管理/设计、技术研发、生产加工及销售等。

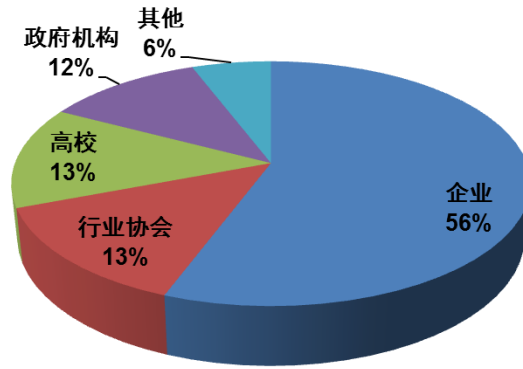


图2 问卷调研对象

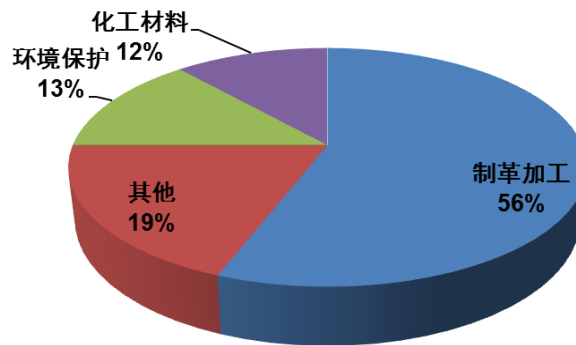


图3 问卷调研对象从事领域构成来源

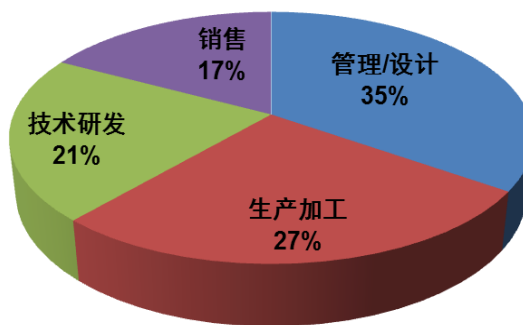


图4 问卷调研对象从事工作构成来源

表 9 制革行业节水减排技术路线图调查问卷

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

表 9 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 |
|      | 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 |
|      | 制革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，得出各个发展需求的技术重要性指数  $D_1$ ， $D_1$  计算公式如下：

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

其中专家对某一指标选择“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”9个，“高级发展需求”8个，“中级发展需求”5个，结果见表10。其中，节约水资源（包括节水工艺、节水装备、废液循环利用技术）、铬和氨氮污染的源头控制及末端治理（包括铬减排工艺、无铬鞣剂、无氨脱灰软化剂、废水生物处理技术）和固废处理及利用（包括皮革固废资源化利用技术、制革污泥处理技术）等技术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，得出各个发展需求的时间紧迫性指数  $D_2$ ， $D_2$  计算公式如下：



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

其中专家对某一指标选择“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  $N_{all}$ 。

表 10 发展需求技术重要性排序

| 边界范围 | 关键技术           | $D_1$ | 优先级别   |
|------|----------------|-------|--------|
| 工艺装备 | 节水工艺           | 96.15 | 顶级发展需求 |
| 工艺装备 | 铬减排工艺          | 94.71 | 顶级发展需求 |
| 化工材料 | 无铬鞣剂           | 92.79 | 顶级发展需求 |
| 资源环境 | 皮革固废资源化利用技术    | 92.79 | 顶级发展需求 |
| 资源环境 | 制革污泥处理与资源化利用技术 | 91.83 | 顶级发展需求 |
| 化工材料 | 无氨脱灰、软化剂       | 90.38 | 顶级发展需求 |
| 工艺装备 | 节水装备           | 90.38 | 顶级发展需求 |
| 资源环境 | 废液循环利用技术       | 90.38 | 顶级发展需求 |
| 资源环境 | 废水生物处理技术       | 90.38 | 顶级发展需求 |
| 工艺装备 | 节盐工艺           | --    | 顶级发展需求 |
| 资源环境 | 制革废水脱盐技术       | --    | 顶级发展需求 |
| 化工材料 | 环保型染料          | 88.94 | 高级发展需求 |
| 化工材料 | 环境友好表面活性剂      | 88.46 | 高级发展需求 |
| 化工材料 | 低/无甲醛鞣剂、复鞣剂    | 88.46 | 高级发展需求 |
| 工艺装备 | 保毛脱毛工艺         | 87.50 | 高级发展需求 |
| 化工材料 | 高吸收染整材料及助剂     | 86.06 | 高级发展需求 |
| 资源环境 | 废水分质预处理技术      | 86.06 | 高级发展需求 |
| 化工材料 | 水基涂饰剂          | 85.58 | 高级发展需求 |
| 工艺装备 | 无铬鞣制工艺         | 85.58 | 高级发展需求 |
| 资源环境 | 废水深度处理技术       | 85.10 | 中级发展需求 |
| 工艺装备 | 制革生物（酶）技术      | 84.62 | 中级发展需求 |
| 资源环境 | 制革废气减排技术       | 83.65 | 中级发展需求 |

注：由于国家及地方对氯离子排放限值提出越来越严格的要求，制革行业目前针对氯离子处理技术需求度显著提升，因此将“节盐工艺”和“制革废水脱盐技术”由 2015 版中的中级发展需求提升为顶级发展需求。

对各发展需求要素进行排序，划分出“近期发展需求”9个，“中期发展需求”7个，“远期发展需求”6个，结果见表11。与发展需求的技术重要性排序（表10）相似，节水、铬污染控制和固废处理等技术仍然是制革行业最紧迫的发展需求。

表 11 发展需求时间紧迫性排序

| 边界范围 | 关键技术           | D <sub>2</sub> | 优先级别   |
|------|----------------|----------------|--------|
| 资源环境 | 制革污泥处理与资源化利用技术 | 92.31          | 近期发展需求 |
| 工艺装备 | 节水工艺           | 88.94          | 近期发展需求 |
| 工艺装备 | 节水装备           | 88.94          | 近期发展需求 |
| 工艺装备 | 铬减排工艺          | 87.50          | 近期发展需求 |
| 资源环境 | 废液循环利用技术       | 87.02          | 近期发展需求 |
| 资源环境 | 皮革固废资源化利用技术    | 86.54          | 近期发展需求 |
| 化工材料 | 无铬鞣剂           | 86.06          | 近期发展需求 |
| 化工材料 | 无氨脱灰、软化剂       | 84.13          | 近期发展需求 |
| 资源环境 | 废水分质预处理技术      | 84.13          | 近期发展需求 |
| 工艺装备 | 节盐工艺           | --             | 近期发展需求 |
| 资源环境 | 制革废水脱盐技术       | --             | 近期发展需求 |
| 化工材料 | 低/无甲醛鞣剂、复鞣剂    | 83.17          | 中期发展需求 |
| 化工材料 | 环保型染料          | 83.17          | 中期发展需求 |
| 资源环境 | 废水生物处理技术       | 83.17          | 中期发展需求 |
| 化工材料 | 高吸收染整材料及助剂     | 82.69          | 中期发展需求 |
| 工艺装备 | 保毛脱毛工艺         | 82.69          | 中期发展需求 |
| 资源环境 | 废水深度处理技术       | 82.21          | 中期发展需求 |
| 工艺装备 | 无铬鞣制工艺         | 81.73          | 中期发展需求 |
| 化工材料 | 环境友好表面活性剂      | 80.77          | 远期发展需求 |
| 化工材料 | 水基涂饰剂          | 80.77          | 远期发展需求 |
| 资源环境 | 制革废气减排技术       | 78.37          | 远期发展需求 |
| 工艺装备 | 制革生物（酶）技术      | 76.92          | 远期发展需求 |

注：由于国家及地方对氯离子排放限值提出越来越严格的要求，制革行业目前针对氯离子处理技术的创新与应用的迫切程度显著提升，因此将“节盐工艺”和“制革废水脱盐技术”由2015版中的远期发展需求提升为近期发展需求。

## 6 制革行业节水减排技术路线图

根据表 10 所示的发展需求技术重要性指数  $D_1$ ，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。

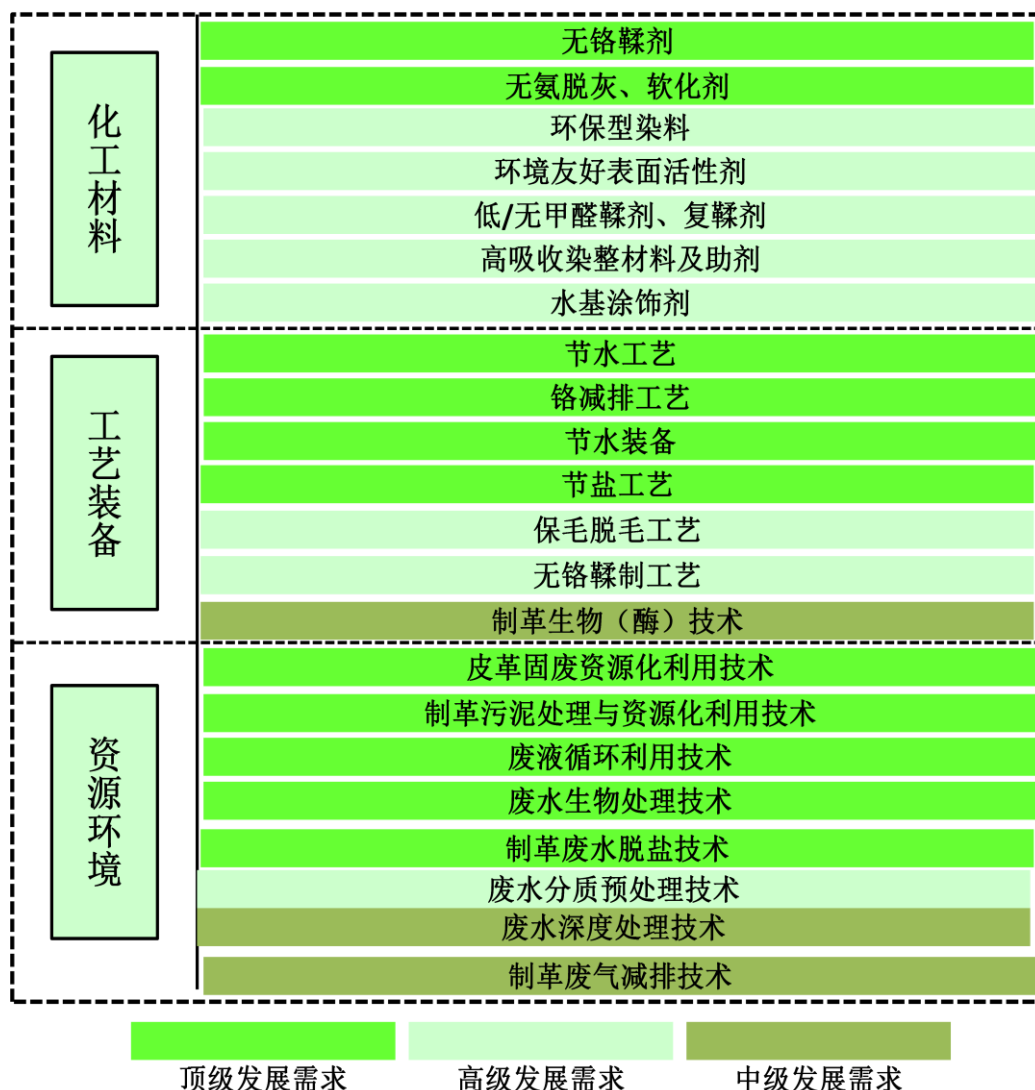


图 5 我国制革行业节水减排技术路线图（按技术重要性排序）

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。

另外，参考表 11 所示的发展需求时间紧迫性指数  $D_2$ ，在图 6 中对每项技术的发展历程进行了以下规划：

**近期发展需求：**说明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。

**中期发展需求：**说明对该类技术的需求较为紧迫。根据对调查问卷（表 9）的设计初衷和调研对象的反馈情况（表 10 和 11）分析，该类技术实际分为以下两种情况：一种是对该类技术（如低/无甲醛鞣剂、环保型染料）的需求不及“近期发展需求”那么紧迫，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（如废水生物处理技术、保毛脱毛工艺）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）。

**远期发展需求：**说明对该类技术的需求尚不紧迫。根据对调查问卷（表 9）的设计初衷和调研对象的反馈情况（表 10 和 11）分析，该类技术实际上也分为两种情况：一种是对该类技术（如制革生物技术、无盐/少盐原皮保藏技术）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（如水基涂饰剂、低/无甲醛鞣剂和复鞣剂、制革废气减排技术），因此在统计上未表现为近期或中期发展需求，但实际上某些环节还需要甚至急需进一步完善，例如急需通过相关皮革化工材料的国产化降低企业技术应用成本等，因此可根据该技术的应用情况适当规划其进一步发展历程。

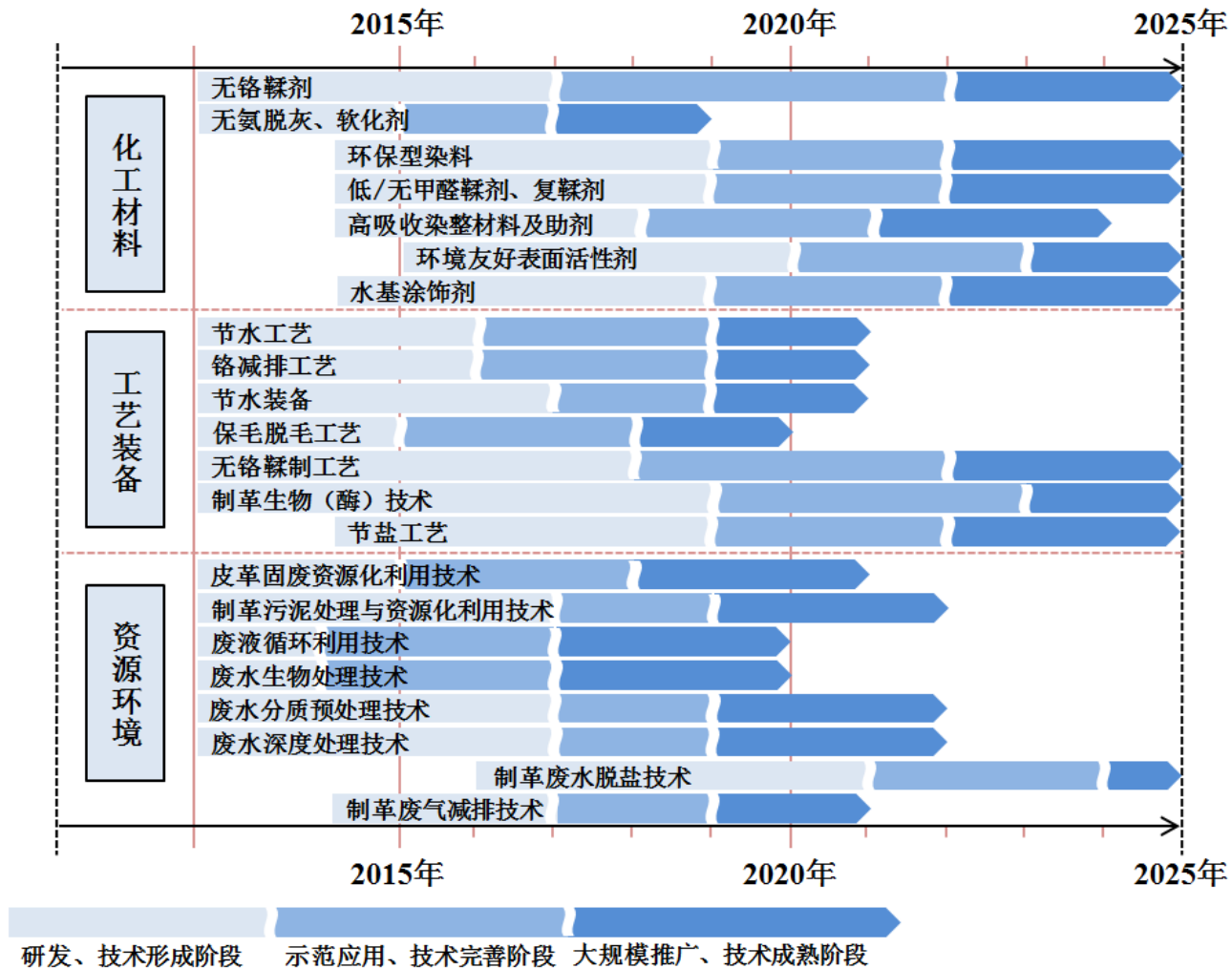


图 6 我国制革行业节水减排技术路线图（按发展历程排序）

## 附表 1:

附表 1 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              |

附表1 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   |

## 附表 2:

附表 2 “缔约品牌” 2015 年发布的皮革加工限用化料清单

| CAS 编号   | 物质                | A 组: 原材料和成品<br>供应商指南 | B 组: 化学品供应商<br>商业制剂限制 | 在服装和鞋类皮革加工中的<br>潜在应用   | 用于分析商业化学制剂的<br>一般技术  |
|--|-------------------|----------------------|-----------------------|--|--|
| 烷基酚(AP)和烷基酚聚氧乙烯醚(APEO):包括所有同分异构体                                   |                   |                      |                       |  |  |
| 104-40-5<br>11066-49-2<br>25154-52-3<br>84852-15-3                 | 壬基苯酚(NP), 混合同分异构体 | 不得有意使用               | 250 ppm               | 烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)可能用于皮革加工或存在于各种制剂中: 例如, 染料和印花的清洁剂、湿润剂、乳化剂 / 扩散剂 / 除尘剂, 染料和颜料制备、鞣革前准备中所用的去脂剂和毛皮洗涤剂、脂液和油脂、水性扩散剂和乳化剂, 以及整理剂。 | 液相色谱质谱联用法(LC-MS), 气相色谱质谱联用法(GC-MS)<br>EN ISO 18219-1<br>EN ISO 18219-2 |
| 140-66-9<br>1806-26-4<br>27193-28-8                                | 辛基苯酚(OP), 混合同分异构体 |                      | 250 ppm               |  |  |
| 9002-93-1<br>9036-19-5<br>68987-90-6                               | 辛基酚聚氧乙烯醚(OPEO)    |                      | 500 ppm               | NP 和 OP 不用于皮革行业, 但可能作为污染物存在。   |  |
| 9016-45-9<br>26027-38-3<br>37205-87-1<br>68412-54-4<br>127087-87-0 | 壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)    |                      | 500 ppm               |  |  |



附表2 “缔约品牌” 2015年发布的皮革加工限用化料清单(续表)

| CAS 编号  | 物质          | A 组: 原材料和成品<br>供应商指南 | B 组: 化学品供应商<br>商业制剂限制 | 在服装和鞋类皮革加工中的<br>潜在应用  | 用于分析商业化学制剂的<br>一般技术              |
|---|-------------|----------------------|-----------------------|---|----------------------------------|
| <b>氯苯和氯甲苯</b>   |             |                      |                       |   |                                  |
| 95-50-1   | 1,2-二氯苯     | 不得有意使用               | 1000 ppm              | 氯苯和氯甲苯可用于羊皮和猪皮的去脂。它们也可用作溶剂(例如, 化学合成)。   | 气相色谱质谱联用法(GC-MS)                 |
| 其他一氯苯、二氯苯、三氯苯、四氯苯、五氯苯和六氯苯同分异构体以及一氯甲苯、二氯甲苯、三氯甲苯、四氯甲苯和五氯甲苯同分异构体 |             |                      | 总计=200 ppm            |   |                                  |
| <b>氯酚</b>   |             |                      |                       |   |                                  |
| 25167-83-3  | 四氯苯酚(TeCP)  | 不得有意使用               | 总计= 20 ppm            | 氯代苯酚是用作防腐剂或者杀虫剂的多氯化合物<br>五氯苯酚(PCP)和四氯苯酚(TeCP)以往在原皮和皮革存储/运输中用于防霉。限制它们得到监控, 禁止使用。 | 气相色谱质谱联用法(GC-MS)<br>EN ISO 17070 |
| 87-86-5   | 五氯苯酚(PCP)   |                      |                       |   |                                  |
| 4901-51-3   | 2,3,4,5四氯苯酚 |                      |                       |   |                                  |
| 58-90-2   | 2,3,4,6四氯苯酚 |                      |                       |   |                                  |
| 935-95-5  | 2,3,5,6四氯苯酚 |                      |                       |   |                                  |
| 95-57-8   | 2氯苯酚        |                      |                       |   |                                  |
| 120-83-2  | 2,4二氯苯酚     |                      |                       |   |                                  |
| 583-78-8  | 2,5二氯苯酚     |                      |                       |   |                                  |
| 87-65-0   | 2,6二氯苯酚     |                      |                       |   |                                  |
| 95-95-4   | 2,4,5三氯苯酚   |                      |                       |   |                                  |
| 88-06-2   | 2,4,6三氯苯酚   |                      |                       |   |                                  |
| 591-35-5  | 3,5二氯苯酚     |                      |                       |   |                                  |
| 576-24-9  | 2,3二氯苯酚     |                      |                       |   |                                  |
| 95-77-2   | 3,4二氯苯酚     |                      | 总计=50 ppm             |   |                                  |

附表2 “缔约品牌” 2015年发布的皮革加工限用化料清单(续表)

| CAS 编号               | 物质                   | A 组: 原材料和成品<br>供应商指南 | B 组: 化学品供应商<br>商业制剂限制 | 在服装和鞋类皮革加工中的<br>潜在应用  | 用于分析商业化学制剂的<br>一般技术  |
|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---|--|
| 108-43-0             | 3氯酚                  |                      |                       |   |  |
| 106-48-9             | 4氯酚                  |                      |                       |   |  |
| 15950-66-0           | 2,3,4三氯苯酚            |                      |                       |   |  |
| 933-78-8             | 2,3,5三氯苯酚            |                      |                       |   |  |
| 609-19-8             | 3,4,5三氯苯酚            |                      |                       |   |  |
| <b>染料—偶氮(形成限用胺类)</b> |                      |                      |                       |   |  |
| 101-14-4             | 4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)   | 不得有意使用               | 150 ppm               | 偶氮染料和颜料是包含一种或几种芳香族化合物偶氮基(-N=N-)的染色剂。偶氮染料有几千种,但是只有会降解形成列出的可分解胺的偶氮染料受限。释放这些胺的偶氮染料受到监管,不得再用于皮革的染色。限用胺也可能用在染料生产所用原料中的意外杂质分裂期间存在或形成。 | 液相色谱质谱联用法(LC),<br>气相色谱质谱联用法<br>(GC-MS)<br>EN ISO 17234-1<br>EN ISO 17234-2 |
| 101-77-9             | 4,4'-二氨基二苯甲烷         |                      | 150 ppm               |   |  |
| 101-80-4             | 4,4'-二氨基二苯甲醚         |                      | 150 ppm               |   |  |
| 106-47-8             | -对氯苯胺                |                      | 150 ppm               |   |  |
| 119-90-4             | 3,3'-二甲氧基联苯胺         |                      | 150 ppm               |   |  |
| 119-93-7             | 3,3'-二甲基联苯胺          |                      | 150 ppm               |   |  |
| 120-71-8             | 2-甲氧基-5-甲基苯胺         |                      | 150 ppm               |   |  |
| 137-17-7             | 2,4,5-三甲基苯胺          |                      | 150 ppm               |   |  |
| 139-65-1             | 4,4'-二氨基二苯醚          |                      | 150 ppm               |   |  |
| 60-09-3              | 4-氨基偶氮苯              |                      | 150 ppm               |   |  |
| 615-05-4             | 4-甲氧基间苯二胺            |                      | 150 ppm               |   |  |
| 838-88-0             | 3,3'-二甲基4,4'-二氨基二苯甲烷 |                      | 150 ppm               |   |  |
| 87-62-7              | 2,6-二甲基苯胺            |                      | 150 ppm               |   |  |
| 90-04-0              | 邻甲氧基苯胺               | 150 ppm              |                       |   |  |

附表2 “缔约品牌” 2015年发布的皮革加工限用化料清单(续表)

| CAS 编号             | 物质   | A 组: 原材料和成品<br>供应商指南 | B 组: 化学品供应商<br>商业制剂限制 | 在服装和鞋类皮革加工中的<br>潜在应用                 | 用于分析商业化学制剂的<br>一般技术 |
|--------------------|--|----------------------|-----------------------|--------------------------------------|---------------------|
| 91-59-8            | 2-萘胺   |                      | 150 ppm               |                                      |                     |
| 91-94-1            | 3,3'-二氯联苯胺   |                      | 150 ppm               |                                      |                     |
| 92-67-1            | 4-氨基联苯   |                      | 150 ppm               |                                      |                     |
| 92-87-5            | 联苯胺  |                      | 150 ppm               |                                      |                     |
| 95-53-4            | 邻甲苯胺   |                      | 150 ppm               |                                      |                     |
| 95-68-1            | 2,4-二甲基苯胺  |                      | 150 ppm               |                                      |                     |
| 95-69-2            | 4-氯-邻甲苯胺   |                      | 150 ppm               |                                      |                     |
| 95-80-7            | 2,4-二氨基甲苯  |                      | 150 ppm               |                                      |                     |
| 97-56-3            | 邻氨基偶氮甲苯  |                      | 150 ppm               |                                      |                     |
| 99-55-8            | 5-硝基-邻甲苯胺  |                      | 150 ppm               |                                      |                     |
| <b>染料—海军蓝染色剂</b>   |  |                      |                       |                                      |                     |
| 118685-33-9        | 成份 1: C <sub>39</sub> H <sub>23</sub> ClCrN <sub>7</sub> O <sub>12</sub> S 2Na             | 不得有意使用               | 250 ppm               | 海军蓝染色剂受到监管, 不供商业出售, 不得用于皮革的染色。       | 液相色谱(LC) (无测试参考可用)  |
| 未分配                | 成份 2: C <sub>46</sub> H <sub>30</sub> CrN <sub>10</sub> O <sub>20</sub> S <sub>2</sub> 3Na |                      |                       |                                      |                     |
| <b>染料—致癌性或等效属性</b> |  |                      |                       |                                      |                     |
| 1937-37-7          | C.I.直接黑 38   | 不得有意使用               | 250 ppm               | 在许多行业中, 大多数这些物质受到监管。所有这些物质不得再用于皮革染色。 | 液相色谱(LC)            |
| 2602-46-2          | C.I.直接蓝 6  |                      | 250 ppm               |                                      |                     |
| 3761-53-3          | C.I.酸性红 26   |                      | 250 ppm               |                                      |                     |
| 569-61-9           | C.I.碱性红 9  |                      | 250 ppm               |                                      |                     |
| 573-58-0           | C.I.直接红 28   |                      | 250 ppm               |                                      |                     |
| 632-99-5           | C.I.碱性紫 14   |                      | 250 ppm               |                                      |                     |
| 2475-45-8          | C.I.分散蓝 1  |                      | 250 ppm               |                                      |                     |

附表2 “缔约品牌” 2015年发布的皮革加工限用化料清单(续表)

| CAS 编号            | 物质  | A 组: 原材料和成品<br>供应商指南 | B 组: 化学品供应商<br>商业制剂限制 | 在服装和鞋类皮革加工中的<br>潜在应用   | 用于分析商业化学制剂的<br>一般技术                        |
|-------------------|---|----------------------|-----------------------|--|--|
| 2475-46-9         | C.I.分散蓝 3                                 |                      | 250 ppm               |  |  |
| 2580-56-5         | C.I.碱性蓝 26(米氏酮>0.1%)                      |                      | 250 ppm               |  |  |
| 569-64-2          | C.I.碱性绿 4(孔雀石绿氯化物)                        |                      | 250 ppm               |  |  |
| 2437-29-8         | C.I.碱性绿 4(孔雀石绿草酸盐)                        |                      | 250 ppm               |  |  |
| 10309-95-2        | C.I.碱性绿 4(孔雀石绿)                           |                      | 250 ppm               |  |  |
| 82-28-0           | 分散橙 11                                    |                      | 250 ppm               |  |  |
| <b>染料—分散(致敏性)</b> |   |                      |                       |  |  |
| 分散染料不适用于皮革加工。     |   |                      |                       |  |  |
| <b>脂肪液化剂</b>      |   |                      |                       |  |  |
| 85535-84-8        | 短链氯化石蜡(C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> ) | 不得有意使用               | 250 ppm               | 短链氯化石蜡可能作为污染物存在于用作脂肪液化剂的长链氯化石蜡和磺基氯化石蜡中。  | 气相色谱/电子捕获负离子质谱(GC/ECNI-MS)<br>EN ISO 18219 |
| <b>阻燃剂</b>        |   |                      |                       |  |  |
| 115-96-8          | 三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)                         | 不得有意使用               | 250 ppm               | 阻燃剂化学品极少用于满足儿童服装和成人产品的可燃性要求,但它们可能用于加工技术/工业用途的皮革(例如,传动带)以及火车和飞机上的家具皮革。所提到的物质不得再用于服装和鞋类。 | 气相色谱质谱联用法(GC-MS)                           |
| 1163-19-5         | 十溴二苯醚 (DecaBDE)                           |                      | 250 ppm               |  |  |
| 126-72-7          | 三(2,3-二溴丙基)磷酸酯(TRIS)                      |                      | 250 ppm               |  |  |
| 32534-81-9        | 五溴二苯醚(PentaBDE)                           |                      | 250 ppm               |  |  |
| 32536-52-0        | 八溴二苯醚(OctaBDE)                            |                      | 250 ppm               |  |  |
| 5412-25-9         | 二-(2,3 二溴丙基)磷酸酯(BIS)                      |                      | 250 ppm               |  |  |
| 545-55-1          | 三-(1-吡丙啶基)氧化膦(TEPA)                       |                      | 250 ppm               |  |  |
| 59536-65-1        | 多溴联苯(PBB)                                 |                      | 250 ppm               |  |  |

附表2 “缔约品牌” 2015年发布的皮革加工限用化料清单(续表)

| CAS 编号        | 物质                           | A 组: 原材料和成品<br>供应商指南 | B 组: 化学品供应商<br>商业制剂限制 | 在服装和鞋类皮革加工中的<br>潜在应用   | 用于分析商业化学制剂的<br>一般技术                 |
|---------------|------------------------------|----------------------|-----------------------|--|-------------------------------------|
| 79-94-7       | 四溴双酚 A(TBBPA)                |                      | 250 ppm               |  |                                     |
| 3194-55-6     | 六溴环十二烷(HBCDD)                |                      | 250 ppm               |  |                                     |
| 3296-90-0     | 2,2-(二溴甲基)-1,3-丙二醇<br>(BBMP) |                      | 250 ppm               |  |                                     |
| 13674-87-8    | 三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯(TDCP)        |                      | 250 ppm               |  |                                     |
| <b>乙二醇醚</b>   |                              |                      |                       |  |                                     |
| 111-96-6      | 二甘醇二甲醚                       | 不得有意使用               | 50 ppm                | 乙二醇醚广泛用于服装和制鞋业中, 包括作为整理剂/清洗剂和印花剂溶剂, 溶解和稀释脂肪、油和黏合剂(如在除油或清洁操作中)。一些极性溶剂(乙二醇醚)需要用于水基皮革表面处理系统。所提到的乙二醇醚归类为致癌性、致突变性或生殖毒性物质, 不得用于加工皮革。 | 高性能液相色谱法(HPLC),<br>液相色谱质谱联用法(LC-MS) |
| 110-80-5      | 乙二醇单乙醚                       |                      | 50 ppm                |  |                                     |
| 111-15-9      | 乙二醇乙醚乙酸酯                     |                      | 50 ppm                |  |                                     |
| 110-71-4      | 乙二醇二甲醚                       |                      | 50 ppm                |  |                                     |
| 109-86-4      | 乙二醇甲醚                        |                      | 50 ppm                |  |                                     |
| 110-49-6      | 乙二醇甲醚乙酸酯                     |                      | 50 ppm                |  |                                     |
| 112-49-2      | 三甘醇二甲醚                       |                      | 50 ppm                |  |                                     |
| 70657-70-4    | 2-甲氧基-1-丙醇乙酸酯                |                      | 1000 ppm              |  |                                     |
| <b>卤化溶剂</b>   |                              |                      |                       |  |                                     |
| 107-06-2      | 1,2-二氯乙烷                     | 不得有意使用               | 5 ppm                 | 在服装和制鞋业中, 此类溶剂用作整理剂/清洗剂和印花剂, 溶解和稀释脂肪、油和黏合剂(如在除油或清洁操作中)。  | 气相色谱质谱联用法(GC-MS)                    |
| 75-09-2       | 二氯甲烷                         |                      | 5 ppm                 |  |                                     |
| 79-01-6       | 三氯乙烯                         |                      | 40 ppm                |  |                                     |
| 127-18-4      | 四氯乙烯                         |                      | 5 ppm                 |  |                                     |
| <b>有机锡化合物</b> |                              |                      |                       |  |                                     |

附表2 “缔约品牌” 2015年发布的皮革加工限用化料清单(续表)

| CAS 编号           | 物质            | A 组: 原材料和成品<br>供应商指南 | B 组: 化学品供应商<br>商业制剂限制                                     | 在服装和鞋类皮革加工中的<br>潜在应用   | 用于分析商业化学制剂的<br>一般技术                   |
|------------------|---------------|----------------------|---|--|---------------------------------------|
| 多                | 二丁基锡 (DBT)    | 不得有意使用               | 20 ppm<br>(*例外情况*对于<br><20%加载时所用的<br>聚酯增稠剂,则为 100<br>ppm) | 有机锡是锡与丁基和苯基等有机<br>物结合的一类化学品。环境中的有<br>机锡主要用作船用漆的防污剂,但<br>是也可用作杀菌剂(如抗菌剂)、塑<br>料和胶水生产中的催化剂和塑料/<br>橡胶中的热稳定剂。<br>聚酯增稠剂可能包含微量 DBT(二<br>苯并噻吩)通常用于皮革化学制剂<br>的粘性调整。 | 气相色谱质谱联用法<br>(GC-MS) 低分辨率质谱<br>(LRMS) |
| 多                | 单、双和三甲基锡衍生物   |                      | 5 ppm   |  |                                       |
| 多                | 单、双和三丁基锡衍生物   |                      | 5 ppm   |  |                                       |
| 多                | 单、双和三苯基锡衍生物   |                      | 5 ppm   |  |                                       |
| 多                | 单、双和三辛基锡衍生物   |                      | 5 ppm   |  |                                       |
| <b>多环芳烃(PAH)</b> |               |                      |   |  |                                       |
| 50-32-8          | 苯并(a)芘(BaP)   | 不得有意使用               | 20 ppm  | 多环芳烃(PAH) 是原油的天然成<br>分,是炼油的常见残余物。PAH 通<br>常作为污染物存在于皮革制剂中。  | 气相色谱质谱联用法 (GC-<br>MS)                 |
| 120-12-7         | 蒽             |                      | Sum = 200 ppm   |  |                                       |
| 129-00-0         | 芘             |                      |   |  |                                       |
| 191-24-2         | 苯并[g,h,i]芘    |                      |   |  |                                       |
| 192-97-2         | 苯并[e]芘        |                      |   |  |                                       |
| 193-39-5         | 茚并(1,2,3-cd)芘 |                      |   |  |                                       |
| 205-82-3         | 苯并[j]荧蒹       |                      |   |  |                                       |
| 205-99-2         | 苯并[b]荧蒹       |                      |   |  |                                       |
| 206-44-0         | 荧蒹            |                      |   |  |                                       |
| 207-08-9         | 苯并[k]荧蒹       |                      |   |  |                                       |
| 208-96-8         | 苊烯            |                      |   |  |                                       |

附表2 “缔约品牌” 2015年发布的皮革加工限用化料清单(续表)

| CAS 编号   | 物质                   | A 组: 原材料和成品<br>供应商指南 | B 组: 化学品供应商<br>商业制剂限制 | 在服装和鞋类皮革加工中的<br>潜在应用   | 用于分析商业化学制剂的<br>一般技术            |
|--|----------------------|----------------------|-----------------------|--|--------------------------------|
| 218-01-9   | 蒽                    |                      |                       |  |                                |
| 53-70-3  | 二苯并(a,h)蒽            |                      |                       |  |                                |
| 56-55-3  | 苯并[a]蒽               |                      |                       |  |                                |
| 83-32-9  | 茚                    |                      |                       |  |                                |
| 85-01-8  | 菲                    |                      |                       |  |                                |
| 86-73-7  | 芴                    |                      |                       |  |                                |
| 91-20-3  | 奈                    |                      | 300 ppm               | 在皮革化工行业中, 萘用作原材<br>料, 以生产合成鞣剂以及生产在皮<br>革加工期间所用的分散剂中的活<br>性物质。                  | 气相色谱质谱联用法<br>(GC-MS), 液相色谱(LC) |
| <b>全氟化和多氟化学品(PFC)</b>  |                      |                      |                       |  |                                |
| 禁止有意使用基于长链技术的持久防水、防油和防污的表面材料和去污表面材料(氟化高聚物)。经济合作与发展组织(OECD)定义( <a href="http://www.oecd.org/ehs/pfc/">http://www.oecd.org/ehs/pfc/</a> )长链化合物基于长链全氟羧酸(C8 及更高)和长链全氟磺酸盐(C6 及更高)。<br>该技术的主要污染物包括:<br>碳链长为 C6 及更高的全氟磺酸盐(PFSA)(如 PFOS, 全氟辛烷磺酸)<br>碳链长为 C8 及更高的全氟羧酸(如 PFOA, 全氟辛酸) |                      |                      |                       |  |                                |
| 多  | 全氟辛烷磺酸(PFOS)和相关物质    | 不得有意使用               | 总计= 2 ppm             | PFOA 和 PFOS 可能作为无意的副<br>产品存在于长链商业防水、防油和<br>防污剂中。PFOA 也可能用于聚四<br>氟乙烯(PTFE)等聚合物。 | 液相色谱质谱联用法(LC-<br>MS)           |
| 多  | 全氟辛酸(PFOA)和相关物质      |                      | 总计= 2 ppm             |  |                                |
| <b>邻苯二甲酸酯-包括邻苯二甲酸的其他酯类</b>   |                      |                      |                       |  |                                |
| 117-81-7   | 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP) | 不得有意使用               | 所有邻苯二甲酸酯总             | 邻苯二甲酸酯是一类有机化合物,  | 气相色谱质谱联用法(GC-                  |

附表2 “缔约品牌” 2015年发布的皮革加工限用化料清单(续表)

| CAS 编号  | 物质                                       | A 组: 原材料和成品<br>供应商指南 | B 组: 化学品供应商<br>商业制剂限制 | 在服装和鞋类皮革加工中的<br>潜在应用  | 用于分析商业化学制剂的<br>一般技术 |
|---|--|----------------------|-----------------------|---|---------------------|
| 117-82-8  | 邻苯二甲酸二(2-甲氧乙基)酯<br>(DMEP)                |                      | 计= 250 ppm            | 常常添加到塑料中增加弹性。它们有时用在塑料铸模中以降低塑料的溶解温度。<br><br>用于皮革表面处理的聚合物涂层、着色剂中的去尘剂、脂液和油脂均可能为皮革加工制剂中邻苯二甲酸盐的来源。 | MS)                 |
| 117-84-0  | 邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)                          |                      |                       |   |                     |
| 26761-40-0  | 邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)                          |                      |                       |   |                     |
| 28553-12-0  | 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)                          |                      |                       |   |                     |
| 84-75-3   | 邻苯二甲酸二己酯(DnHP)                           |                      |                       |   |                     |
| 84-74-2   | 邻苯二甲酸二正酯(DBP)                            |                      |                       |   |                     |
| 85-68-7   | 邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)                            |                      |                       |   |                     |
| 84-76-4   | 邻苯二甲酸二壬酯(DNP)                            |                      |                       |   |                     |
| 84-66-2   | 邻苯二甲酸二乙酯(DEP)                            |                      |                       |   |                     |
| 131-16-8  | 邻苯二甲酸二丙酯(DPRP)                           |                      |                       |   |                     |
| 84-69-5   | 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)                          |                      |                       |   |                     |
| 84-61-7   | 邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)                         |                      |                       |   |                     |
| 27554-26-3  | 邻苯二甲酸二异辛酯 (DIOP)                         |                      |                       |   |                     |
| 68515-42-4  | 1, 2-苯二酸-二(C7-11 支链与直链)<br>烷基(醇)酯(DHNUP) |                      |                       |   |                     |
| 71888-89-6  | 邻苯二甲酸二 C6-8 支链烷基酯<br>(富 C7) (DIHP)       |                      |                       |   |                     |
| <b>重金属总量</b>  |  |                      |                       |   |                     |
| 列出的重金属禁止在纺织品制造/整理加工中有意使用。另外,着色剂中锑、锌、铜、镍、锡、钡、钴、铁锰、硒和银的残留应符合染料与有机颜料制造商生态与毒理学协会(EDTA)的浓度限制要求( <a href="http://www.etad.com/">http://www.etad.com/</a> )。 |  |                      |                       |   |                     |



附表2 “缔约品牌” 2015年发布的皮革加工限用化料清单(续表)

| CAS 编号    | 物质     | A 组：原材料和成品<br>供应商指南 | B 组：化学品供应商<br>商业制剂限制     | 在服装和鞋类皮革加工中的<br>潜在应用  | 用于分析商业化学制剂的<br>一般技术                    |
|-----------|--------|---------------------|--------------------------|---|--|
| 7440-38-2 | 砷(As)  | 不得有意使用              | 50 ppm                   | 砷及其化合物可用在棉花的某些防腐剂、杀虫剂和脱叶剂中。也用于合成纤维、涂料、油墨、边饰和塑料中。<br><br>砷不是皮革化学品中的典型残余物 | 电感耦合等离子体-发射光谱法(ICP-OES)，原子吸收光谱测试法(AAS) |
| 7440-43-9 | 镉 (Cd) |                     | 20 ppm<br>(在颜料中为 50 ppm) | 镉化合物见于或用作：颜料(特别是红色、橙色、黄色和绿色)、PVC 塑料的稳定剂及在肥料、抗菌剂和涂料中(如拉链和纽扣的表面涂料)。       |  |
| 7439-97-6 | 汞(Hg)  |                     | 4 ppm<br>(在颜料中为 25 ppm)  | 汞化合物存在于杀虫剂和苛性钠(NaOH) 的污染物中。汞化合物可用在涂料中(如拉链和纽扣的涂料)。<br>汞不是皮革化学品中的典型残余物。   |  |
| 7439-92-1 | 铅(Pb)  |                     | 100 ppm                  | 在服装和制鞋业中，铅可用在塑料、涂料、油墨、颜料和表面涂层中。   |  |

附表2 “缔约品牌” 2015年发布的皮革加工限用化料清单(续表)

| CAS 编号              | 物质    | A 组: 原材料和成品<br>供应商指南 | B 组: 化学品供应商<br>商业制剂限制 | 在服装和鞋类皮革加工中的<br>潜在应用   | 用于分析商业化学制剂的<br>一般技术  |
|---------------------|-------|----------------------|-----------------------|--|--|
| 18540-29-9          | 铬(VI) |                      | 10 ppm                | 使用重铬酸钾(VI)进行鞣革的“二浴法”不再用于皮革产业<br>禁止使用重铬酸钾(VI)和其他铬(VI)化合物, 限制在铬(III)鞣革剂中使用铬(VI) 残余物。 | 可为 Cr(VI)对 Cr(III)鞣革剂进行监管<br>EN ISO 17075(当前使用)<br>ISO/DIS 19071(草案) |
| <b>挥发性有机物 (VOC)</b> |       |                      |                       |  |  |
| 71-43-2             | 苯     | 不得有意使用               | 50 ppm                | 这些挥发性有机化合物不得用于纺织品和皮革助剂的化学制备。它们与基于溶剂的工艺相关, 如溶剂型聚氨酯涂料和胶水/粘合剂。它们不得用于任何类型的清洁或污渍清洗设施。   | 气相色谱质谱联用法 (GC-MS)  |
| 95-48-7             | 邻甲苯酚  |                      | 500 ppm               |  |  |
| 106-44-5            | 对甲苯酚  |                      | 500 ppm               |  |  |
| 108-39-4            | 间甲苯酚  |                      | 500 ppm               |  |  |