



GAODENG XUEXIAO ZHUANYE JIAOCAI

• 高等学校专业教材 •

皮革环保 工程概论

ENVIRONMENTAL PROTECTION
ENGINEERING IN LEATHER
INDUSTRY

李闻欣 编著

高等学校专业教材

皮革环保工程概论

李闻欣 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

皮革环保工程概论/李闻欣编著. —北京: 中国
轻工业出版社, 2015. 8
高等学校专业教材
ISBN 978-7-5184-0370-7

I. ①皮… II. ①李… III. ①皮革工业 - 环境保护 -
高等学校 - 教材 IV. ①X794

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 090556 号

内 容 提 要

本书共分五部分, 概述了制革三废的种类、特点和危害, 论述了制革废水治理和制革污泥处理的基本原理及其方法, 又从可利用的价值、意义、方法等对制革生产过程中产生的固体废弃物资源化利用技术进行了详细介绍, 介绍了废毛、皮渣、边角废料、油脂、含铬革屑、含铬革边角废料及成品革边角废料、余料等的资源化利用的技术及其新成果, 还介绍了制革废气的处理和综合利用方法。本书可作为大专院校相关专业师生的教学参考书。同时也可供皮革、毛皮工厂技术人员和从事环境工作的人员参考。

责任编辑: 李建华	责任终审: 劳国强	封面设计: 锋尚设计
版式设计: 宋振全	责任校对: 燕 杰	责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市万龙印装有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2015 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 19.25

字 数: 444 千字

书 号: ISBN 978-7-5184-0370-7 定价: 55.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

140574J1X101ZBW

前 言

制革工业已经是我国轻工业的支柱产业和出口创汇型行业，出口创汇仅次于石油化工行业，每年出口创汇居轻工业首位。随着人民群众的生活水平在不断提高，环境意识和环境需求也在显著上升。我国为解决城镇化快速发展与环境质量改善的矛盾，在《国家新型城镇化规划（2014—2020年）》中要求提高城市可持续发展能力，改革完善城镇化发展体制机制，强化生态环境保护制度。环境保护是我国的一项基本国策，因此，在发展经济的同时环保问题将成为行业发展、产业升级转型的重要问题，做好环境保护也是制革工业可持续发展的生命线。

制革工业在为物质文明做出重要贡献的同时，也面临着环境的严峻挑战。皮革行业环保压力不断加大，《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》和《制革行业规范条件》开始正式实施。为促进行业环保工作的不断深入，我国有关科学研究单位、高等院校、设计单位以及工厂企业、地区的专业部门科技工作者和技术人员在制革工业污染源防治、污染物监测、环境工程技术等方面取得了许多科研成果，积累了不少经验。科学技术发展日新月异，近年来国内外在制革控制污染技术和环境保护科学的基础理论研究方面，也有了巨大的进展。目前，制革废水循环利用、制革污泥、固体废弃物的资源化利用技术逐步发展完善，制革工业的发展模式从非环境优化型发展模式正转变为环境优化型发展模式，制革污染治理技术日趋成熟，环境污染得到有效控制，现代制革企业的发展正向先进制造业迈进。制革污染治理科学技术涉及的范围很广，这些成果和经验亟须加以总结、提高和推广。

近些年编者 of 皮革工程专业本科学生开设了“制革污染治理技术”这门课程，持续收集了一些资料，在《制革污染治理及废弃物资源化利用》一书的基础上，参考了许多作者的著作和研究论文，在此向这些作者表示最真诚的谢意！本书的内容旨在比较系统、简洁地介绍国内外现行的制革污染治理的技术、研究成果和发展趋势，并着重于实用性，力求给制革工厂企业、制革和环保科技工作者、有关科研单位的研究人员以及大专院校有关专业的教师和学生提供借鉴和参考。在编写中得到了李果老师的大力支持和帮助，得到了皮革教研室多位老师的指导，在此表示衷心感谢！由于编者缺乏经验，水平有限，编写时间仓促，缺点和错误在所难免；加之涉及范围广，技术性强，也难免挂一漏万；虽然对内容的选取和阐述反复推敲，但仍然可能存在疏漏和不妥之处，热忱欢迎读者和专家批评、指正。

愿我们共同生活和工作环境里天更蓝，水更清，树更茂，草更绿，空气更清新！

编者

2014年9月

目 录

第 1 章 制革工业与环境	(1)
1.1 制革工业的特点与产业发展现状	(1)
1.2 制革工业重视环境保护的历史沿革	(4)
1.2.1 基本概念	(4)
1.2.2 黑名单与灰名单	(5)
1.2.3 相关环境法规	(7)
1.3 制革工业中的三废及其污染危害	(8)
1.3.1 制革工业中的三废	(8)
1.3.2 制革三废的污染危害	(9)
1.3.3 几类主要制革污染物产生的危害	(10)
1.4 我国制革工业可持续发展的污染控制对策	(13)
1.4.1 行业政策	(13)
1.4.2 技术政策	(13)
1.4.3 污染防治对策	(14)
1.4.4 促进我国制革行业可持续发展的措施和规范	(14)
第 2 章 制革废水治理及利用	(19)
2.1 污水的分类	(19)
2.1.1 生活污水	(19)
2.1.2 工业废水	(19)
2.1.3 降水	(20)
2.2 制革废水的来源特性和分类	(20)
2.2.1 废水的来源	(21)
2.2.2 废水的特性	(21)
2.2.3 制革废水的分类及废水的性质与主要水质指标	(24)
2.3 环境法规与行业标准	(29)
2.3.1 环境保护立法	(29)
2.3.2 制革行业水污染物排放标准及制革废水治理工程技术规范	(30)
2.4 制革废水治理的基本原理及方法	(33)
2.4.1 物理处理法	(34)
2.4.2 化学处理法	(41)
2.4.3 生物处理法	(51)
2.4.4 制革废水厌氧生物处理技术	(66)
2.4.5 生物脱氮除磷技术	(72)
2.5 制革废水处理方法的选用	(75)

2.6	制革废水中 useful 物质的利用	(79)
2.6.1	浸灰废水的利用	(79)
2.6.2	使用过的石灰液的再生	(80)
2.6.3	从脱脂废液中回收油脂	(80)
2.6.4	含油脂废水的处理方法	(81)
2.6.5	废盐、废盐水的利用	(82)
2.6.6	植物-合成鞣剂鞣制废水的利用	(83)
2.7	含铬废水的处理和利用	(83)
2.7.1	碱沉淀法	(84)
2.7.2	循环法	(85)
2.7.3	吸附法	(86)
2.7.4	离子交换法	(89)
2.7.5	萃取法	(89)
2.7.6	液膜法	(90)
2.8	含硫化物废水的处理和利用	(91)
2.8.1	回收循环利用法	(91)
2.8.2	酸化回收法	(91)
2.8.3	去除法	(92)
2.9	制革废水处理后的消毒与回用	(95)
2.9.1	废水的消毒	(96)
2.9.2	废水的回用	(98)
2.9.3	回用的条件	(99)
2.10	制革废水处理工程实例——氧化沟工艺处理制革废水实例	(101)
第3章	制革污泥的处理及利用	(106)
3.1	制革污泥的来源、分类与特性	(106)
3.1.1	制革污泥的来源	(106)
3.1.2	制革污泥的分类	(107)
3.1.3	制革污泥的性质指标	(107)
3.1.4	制革污泥的特性	(108)
3.2	污泥的处理	(109)
3.2.1	污泥的常规处理方法	(110)
3.2.2	污泥处理系统	(110)
3.2.3	调质	(110)
3.2.4	浓缩	(113)
3.2.5	稳定	(120)
3.2.6	消化	(121)
3.2.7	脱水与干化	(127)
3.2.8	减量	(135)
3.2.9	贮存与运输	(137)

3.3	污泥的倾倒、焚烧和填埋	(138)
3.3.1	向海洋倾倒	(138)
3.3.2	焚烧处置	(138)
3.3.3	填埋	(139)
3.4	制革污泥的农用	(141)
3.4.1	制革污泥堆肥	(141)
3.4.2	制作动物饲料	(147)
3.4.3	污泥基质化、肥料化利用	(147)
3.5	制革污泥能源化利用	(147)
3.5.1	厌氧消化制沼气	(148)
3.5.2	污泥做燃料利用	(150)
3.5.3	低温热解制燃料油	(151)
3.5.4	活性污泥做型煤黏结剂	(151)
3.6	制革污泥材料化的利用	(152)
3.6.1	制砖	(152)
3.6.2	制备轻质陶粒	(153)
3.6.3	制备熔融材料	(155)
3.6.4	制取水泥	(155)
3.6.5	合成可生物降解塑料	(156)
3.6.6	回收 Cr^{3+}	(156)
3.6.7	用作土壤改良剂	(158)
3.6.8	铺设路基	(158)
3.6.9	做吸附材料	(158)
3.7	制革富铬污泥的处理及利用	(159)
3.7.1	化学浸出法	(160)
3.7.2	生物浸出法	(161)
3.7.3	富铬污泥的利用	(161)
3.8	处理和利用制革污泥的现状 & 趋势	(163)
3.8.1	制革污泥处理处置现状	(163)
3.8.2	对制革污泥处理处置的建议	(164)
3.8.3	制革污泥资源化的发展方向	(165)
3.9	制革污泥处理工程实例	(166)
3.9.1	德国污泥处理的实例	(166)
3.9.2	制革污泥农用堆肥处置的实例	(167)
第4章	制革固体废弃物的治理 & 利用	(175)
4.1	制革工业固体废弃物的主要来源 & 危害	(176)
4.1.1	制革固体废弃物的主要来源	(176)
4.1.2	制革固体废弃物的主要危害	(177)
4.2	准备工段固体废弃物的处理和资源化利用	(177)

4.2.1	废毛的回收和资源化利用	(177)
4.2.2	皮下肉膜的资源化利用	(188)
4.2.3	小块皮、头皮、尾皮、肢皮的利用	(197)
4.2.4	小块裸皮和剖层皮的利用	(200)
4.2.5	采用水解法加工废皮	(203)
4.2.6	用生皮边角料及皮渣生产明胶	(204)
4.2.7	用明胶制取聚合氨基酸氨酯树脂	(209)
4.3	铬革边角料与铬革屑的处理及资源化利用	(209)
4.3.1	含铬固体废革屑的处理	(209)
4.3.2	铬革屑资源化利用	(212)
4.3.3	皮革固体废弃物的高值转化	(227)
4.4	干坯革、成革边角废料的处理与利用	(235)
4.4.1	利用革边角废料制作工艺品种	(235)
4.4.2	利用牛二层革边角料制造牛皮纤维合成革	(236)
4.4.3	废弃成革边角的处理处置	(237)
4.5	制革固体废弃物回收利用的总体途径	(237)
4.5.1	制革工业的废弃物及其一般处理	(238)
4.5.2	制革和皮革制品工业废弃物处理	(239)
4.5.3	废弃皮革制品的再利用和处理体系设想	(240)
第5章	制革废气的治理	(245)
5.1	空气污染	(246)
5.1.1	空气污染物的来源	(248)
5.1.2	空气污染物分类	(248)
5.1.3	空气污染的危害	(249)
5.2	制革废气的来源及危害	(250)
5.2.1	二氧化硫	(250)
5.2.2	硫化氢	(251)
5.2.3	氨	(251)
5.2.4	铬酸气(铬酸雾)	(251)
5.2.5	甲酸	(252)
5.2.6	有机粉尘	(252)
5.2.7	甲醛和有机溶剂	(252)
5.2.8	污水处理场的废气	(253)
5.2.9	动力锅炉的烟尘	(253)
5.2.10	恶臭气体	(254)
5.3	空气污染控制标准	(254)
5.3.1	标准的适用范围和主要技术术语	(255)
5.3.2	环境空气功能区分类和质量要求	(255)
5.4	有害气体净化的一般方法	(257)

5.4.1	吸收法	(257)
5.4.2	吸附法	(258)
5.4.3	催化转化法	(259)
5.4.4	燃烧法	(261)
5.4.5	冷凝法	(261)
5.4.6	生物法	(262)
5.5	制革废气的治理	(265)
5.5.1	除尘	(265)
5.5.2	几种制革有害气体的净化方法	(267)
5.5.3	恶臭气体的治理	(272)
5.6	废气净化系统的组成	(280)
5.7	废气净化系统的设计程序	(280)
5.7.1	基础调查	(281)
5.7.2	技术设计	(281)
5.7.3	设计成果	(282)
5.8	废气净化的预处理和后处理	(283)
5.8.1	预处理	(283)
5.8.2	后处理	(283)
附录	HJ 2003—2010 制革及毛皮加工废水治理工程技术规范(摘)	(286)

第 1 章 制革工业与环境

早在远古时代,人类的祖先就用兽皮蔽体御寒。无疑,兽皮是人类最早加工利用的天然高分子材料。相传黄帝在世的时候,其臣子于则“用革造屨,用皮造履”,说明我国皮革产品的起源应在黄帝时代之前。从北京周口店北京猿人文化遗址中挖出的旧石器,使我们知道,人类的祖先在距今天 50 万~60 万年前已经会使用刮削石器与尖状石器剥取兽皮;在周口店山顶洞人遗址中发现了一根刮削磨制而成的骨针,当时不会纺纱织布,只能用来缝制兽皮,足以说明山顶洞人在 5 万~10 万年前已经使用兽皮制品了。在我国出土的楼兰古墓中就发现有多种皮革制品,表明我国皮革的生产有着悠久的历史,其发展源远流长。

今天,从皮衣、沙发、汽车坐垫,到皮鞋、手套、钱包、装饰品等,皮革几乎渗透到人类生活的各个层面。近百年来,无论是橡胶、塑料,还是人造革、合成革、再生革,甚至是超纤革,都没能完全取代天然皮革(动物皮革)。目前制革行业的发展受到绿色技术性贸易壁垒、国际贸易摩擦和制革三废对环境产生污染的因素限制。制革工业必须从传统制造业向先进制造业升级改造,才能保证制革工业持续、健康地发展。现在,环境、资源问题已成为当今世界最为关切的重大问题。随着现代工业生产的迅速发展,对环境污染实施有效控制已变得越来越重要和紧迫。我们每一个人都应当行动起来,对海洋、大气和陆地的自然环境保护和污染治理尽到自己应有的责任和力量。

1.1 制革工业的特点与产业发展现状

我国有着 960 万平方千米的辽阔疆土,地形复杂,气候多样,动物资源极其丰富,盛产各种制革用原料皮(猪皮、牛皮、羊皮、马皮、驴皮)及各种珍贵的野生动物皮(鹿皮、麂皮和骆驼皮等)。半个世纪以来,特别是近 30 年来,不同经济类型的制革企业借助改革开放的东风,谱写了中国制革业的新篇章,创造了中国皮革业历史上最好水平。我国已成为世界制革工业的中心,形成了从生产、经营、科研、设计到人才培养的完整体系,形成了涵盖皮革行业上、中、下游企业,企业间的合作性大于竞争性,优势互补、良性发展、布局合理的行业结构。我国的皮革行业在世界上享有“三大”美誉:一是资源量大,我国的牛皮、猪皮、羊皮资源居世界第一;二是产量大,我国每年轻革产量近 5 亿 m^2 ,居世界第一,占世界总量的 20% 以上,鞋类产量 60 多亿双,居世界第一,占世界总量的 50% 以上,皮革服装产量 7000 多万件,居世界第一,皮具产量也居世界首位;三是进出口贸易量大,我国鞋类年出口 40 多亿双,居世界第一位。

皮革工业在我国轻工行业居于首位,已成为我国轻工业的支柱产业和出口创汇型行业,出口创汇仅次于石油化工行业。从我国整个产业经济来看,已形成了农牧业—制革业—革制品加工业这样一条良好的经济发展纽带,对促进我国农牧业发展,带动地方经济以及出口创汇等起到了相当重要的积极作用。纵观世界皮革工业的发展,从 20 世纪 70

年代后期开始,皮革工业的分布、产品结构和贸易状况都发生了变化,生产重心由欧美发达国家逐渐移向发展中国家和地区。我国已发展成为集制革、制鞋、毛皮、制衣(裘)、皮件、皮革化学品、皮革机械、皮革五金等较完整的皮革工业体系。业内人士都十分清楚,制革工业是整个皮革工业体系中的大行业、领头行业,制鞋、制衣(皮革服装)、皮件都要依托制革工业,都是以制革工业的产品为原料的加工业;皮革化学品、皮革机械是为制革工业配套服务的工业;皮革五金又是给制鞋、制衣、皮件配套服务的小工业。可以说,制革工业的兴衰关乎整个皮革工业的兴衰。

2014年度,随着环保标准以及行业规范的实施,制革行业开展了广泛深入的整顿提升工作,以市场为导向,加快创新驱动,围绕科技、品牌、人才做文章,化解行业发展中的突出矛盾和问题,其中包括原料、产能、环保、布局、渠道等系列问题,从而推进行业转型升级。部分区域结构调整基本完成,企业生产基本恢复。2014年规模以上轻革产量累计产量5.9亿平方米,同比微增0.6%。2015年,行业面临的国内外市场环境总体向好。事实证明,环保政策以及标准的实施,能够促进我国制革行业结构调整和产业提升,优化产业合理布局,从而实现可持续发展^①。

制革加工的过程是资源化利用畜牧业和食品工业的副产物(生皮),借助化学、机械、生物等手段,将原料皮中除胶原蛋白之外的其他成分如毛、表皮、油脂、纤维间质等逐步清除,并适度分散胶原纤维,再加入鞣剂交联,加脂剂润滑,着色剂染色,涂饰剂涂饰的过程。换言之,制革就是以化工手段为主对天然高分子材料加工处理的过程,是在保持胶原纤维基本结构的前提下进行的多相非均质的化学物理变化过程,使生皮变成可供人们使用的物质(皮革),所以说,制革工业是减轻环境负荷的制造业,也是减轻环境负荷的生态工业系统,符合循环经济特征。

当前,中国制革工业在发展中主要面临着六个方面的问题,包括:①产品成本不断提高;②技术性壁垒层出不穷;③国际贸易摩擦频发;④发展中国家同行的竞争;⑤国家宏观调控政策的影响;⑥更加严格的环保标准和执行力度。前四个方面是所有中国企业特别是出口型企业都面临的共性问题,后两个方面却主要是针对制革工业提出的具体政策及要求。

制革的加工对象是原料皮,其价值占成革的60%~70%。不可否认,制革加工过程会带来一定的污染和产生一定的废弃物,几十道工序加工,生产工艺特点决定制革过程中要消耗大量的水。据统计,一个日产1000张牛皮的制革厂每天排放各类污水共计1000~1500t;生产过程也产生大量的固体废弃物,统计资料表明,皮革生产只有原皮质量的20%~30%的物质转化为成革,其余的则成为固体废弃物和污染物;鞣制时只有60%~70%的铬真正起到鞣制作用。可见制革工业加工过程产生的废水和固体废弃物如果不加以治理会对环境造成多么大的污染。

目前,制革工业的发展重点趋向如下:

①向生态皮革方向发展。生态皮革的概念包含了以下四个方面:第一,生态皮革在生产制造过程中不给环境带来污染;第二,将其加工成革制品的过程中无害;第三,使用过程中对人体无害,对环境不产生污染;第四,可以被生物降解,且降解产物不会对环境

^① 数据来源:中国皮革协会七届八次常务理事会议暨2015全国皮革行业协会工作会议2015·西安

产生新的污染。

在生产过程中,应更加注重清洁化生产技术的应用,要开发绿色化学品和无污染工艺,并注重工艺内的再循环利用。

② 特殊效应革和特种皮革不断被开发应用。目前,市场上已有的特殊效应革主要品种有皱纹(龟裂)革、摔纹革、擦色效应革、消光革、珠光革、荧光效应革、珠光擦色效应革、仿旧效应革、水晶革(仿打光)、磨砂效应革、蜥蜴革、变色革、绒面革,等等。纺织工业及其他行业中的技术如抓花、扎花、蜡染、扎染、镂空、电子雕花等移植到皮革行业中生产特殊效应革也已成为一种趋势。当然特殊效应革不仅仅局限于外观的表面效应,更为重要的是开发生产功能性皮革,如防水革、防油革、防污革、阻燃革、水洗革、芳香性皮革等。

目前市场上主要的特种皮革主要有鱼皮革、蛇皮革和鸵鸟皮革等,这些需要顶尖和高档的原料。

③ 高新技术越来越多地应用到制革工业领域。高新技术运用到制革工艺中,纳米技术、超声波技术、电子技术、微波和高压技术都应用到了皮革领域,对皮革的设计和制造影响是很大的。例如超声波技术可以使皮革更加均匀一致,而且可以使酶具有可转移性,也可以使皮革的废物有所降低。超声波技术会更加容易地渗透到皮革中,四川大学在这方面也进行了研究,并且取得了初步的成功。纳米技术在皮革中的应用逐渐展开,这方面四川大学和陕西科技大学已经进行了探讨,并且取得了初步的成效,例如开发了纳米鞣剂,可以解决材料污染的问题。纳米涂饰剂具有可以抗菌防污染等特性。

④ 制革清洁技术和污染治理技术显著提升。制革清洁生产技术对整个行业或产业技术水平、产品质量和生产效率都会发挥迅速的带动作用,是具有巨大的经济和社会效益的一类技术。目前的进展有原料皮的生态防腐保存是使用清洁化的保藏防腐技术替代盐腌法,减少或消除盐污染;鞣前准备清洁技术是指从生皮浸水至鞣制前的整个工艺过程,主要包括组批、浸水、去肉、脱脂、脱毛、脱灰、软化和浸酸等工序,制革工作者经过几十年的不懈努力,开发出许多鞣前准备清洁技术,在一定程度上减少了制革污染;这些年来,许多科研工作者在清洁化鞣革技术方面做了大量卓有成效的工作,开发出了一系列清洁化鞣革技术,尽量减少铬鞣剂的用量,甚至不用铬鞣剂鞣革,改善工艺提高铬的吸收,同时大力研究开发非铬鞣剂以取代铬鞣的主导地位;生态染整技术是一类较新的先进生产技术,因其有助于减轻染整过程中的环境危害而受到科学工作者的关注,包括了超声波技术、纳米技术、微胶囊技术及超临界二氧化碳技术等;生态整饰技术从减少涂饰对环境及人体的危害考虑,低溶剂型涂饰或水基涂饰是生态涂饰技术的主要发展方向,现在较受关注的新的涂饰技术有辐射固化涂饰技术、粉末涂饰等。

制革污染治理技术国内外较为成熟的工艺方法均采用含硫、含铬废水分隔处理,去除废水中的铬化物和硫化物,处理后的废液再和其他制革废水混合,进行集中二级处理,综合废水因污染物含量降低经过物化和生化处理后,完全能够达到国家环保总局最新制定的制革工业水污染物国家排放标准。

为了防止制革生产对环境污染,各国都有严格的环境保护法,对污染物的排放都有严格的标准。由于国家执法严厉,迫使制革工业对污染治理探索出有效的措施和办法,制革

污染治理技术日趋成熟，环境污染得到有效控制，现代制革企业的发展正向先进制造业迈进。

⑤ 皮革化学品绿色化、生产装备自动化和智能化是向先进制造业发展的关键。高新技术在皮化生产领域的应用，新材料不断涌现，推动了制革生产的清洁化和皮革制品的高档化。现代科技对传统制造业的生产装备进行改进提升，采用机器替换人，如智能控制加料系统、送料装置、自动收皮验皮装置等的应用，从而改善了操作环境，降低了劳动强度。

⑥ 注重发展皮革循环经济。循环经济是运用生态学规律，以资源节约和反复利用为特征，力求有效地保护自然资源、维护生态平衡、减少环境污染的经济运行模式。制革工业倡导“资源综合利用论”，即废弃物的资源化综合利用，实现“低投入、高效率、低排放”的经济发展，在企业层面、产业结构层面、产业布局层面，从资源型经济转变为生态型经济模式。在资源投入、企业生产、产品消费与废弃的全过程中，不断提高资源利用率，把传统的、依赖资源净消耗线性增加的发展，转变为依靠生态型资源循环来发展的经济，从非生态效益型经济模式转变为生态效益型经济模式。目前，制革废水循环利用、制革污泥、固体废弃物的资源化利用技术逐步发展完善，制革工业的发展模式从非环境优化型发展模式正转变为环境优化型发展模式，正在实现真正意义上的皮革循环经济。

1.2 制革工业重视环境保护的历史沿革

1.2.1 基本概念

环境，就是整个大自然环境，是指人类和生物生存的空间。这个空间充满着许多种不同性质、结构和运动状态的物质。环境是作用于人这一客体的所有外界事物与力量的总和。在时间上随着人类社会的发展而发展，在空间上是随着人类活动的扩大而扩大。大多数生物集中生活在大气、水体和陆地及其相邻的区域中，人们把这种从深海到高空凡有生物生存的范围，称为生物圈。它由整个水圈、土壤圈和大气圈下层及岩石圈的上层所构成。环境保护法所称的环境指“大气、水、土地、矿藏、草原、森林、野生动植物、水生生物、名胜古迹、风景景观游览区、温泉疗养区、自然保护区、生活居住区等”。

原生环境（又称第一类环境）指没有人类活动影响的自然环境。次生环境（又称第二类环境）指人类的社会经济活动造成对自然环境的破坏，改变了原生环境的物理、化学或生物学的状态。人工环境（又称第三类环境）指人类社会环境本身。

生物群落与环境之间密切联系，相互作用，相互依存，相互制约，通过物质循环和能量流动共同构成的这种生物群落与环境的复合体，叫生态系统。农田、森林、草原、河流等都是性质不同的生态系统。每个生态系统都有它的地区性和特殊的结构以及物质循环和能量转化规律。

生态系统中的生物群落分为生产者、消费者和分解者三个部分：生产者主要是指能进行光合作用的绿色植物；消费者是指直接或间接以绿色植物为生的各种动物；分解者为微生物和一些微型动物，它们把动植物尸体和代谢物质转化为简单的无机化合物，重新返回环境，供植物作为营养用。生态系统中的生物群落主要是以食物链（图1-1、图1-2）的形式组

成的。多种食物链相互交联，还会形成更为复杂的食物网。物质循环在食物链中的一个突出特性是生物富集作用。任何一个生态系统中，在一定的期间内，生产、消费和分解之间总是保持相对平衡状态，能量流动和物质循环保持相对稳定，这就是生态平衡。这种平衡是动态的平衡，是暂时的、相对的，随着条件的改变就会发生相应的变化。生态系统之所以能保持动态平衡状态，是由于其内部具有一定的自动调节能力，即环境自净能力。但如果人类活动给环境带来的变化超出了生态系统本身的调节能力，就可能使生态系统失去平衡，使生态资源和生物资源遭到破坏。

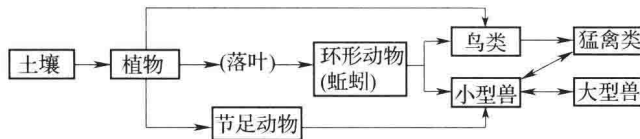


图 1-1 陆生动物食物链示意图

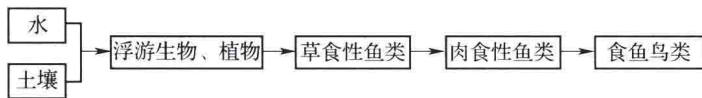


图 1-2 水生动物食物链示意图

污染是人类活动的结果，指直接或间接地把对人类健康或环境质量有害的物质、震动、热和噪声带到空气、水或土地中，导致物质性质的损坏、损害或影响了环境的舒适性和其他合理的使用。

污染物的作用对象是包括人类在内的所有生物。环境污染物是指由于人类的活动进入环境，使环境正常组成和性质发生改变，直接或者间接有害于生物和人类的物质。污染物可有多种分类方法，按污染物的来源可分为自然来源的污染物和人为来源的污染物，有些污染物（如二氧化硫）既有自然来源的又有人为来源的。按受污染物影响的环境要素可分为大气污染物、水体污染物、土壤污染物等。按污染物的形态可分为气体污染物、液体污染物和固体废物。按污染物的性质可分为化学污染物、物理污染物和生物污染物。化学污染物又可分为无机污染物和有机污染物；物理污染物又可分为噪声、微波辐射、放射性污染物等；生物污染物又可分为病原体、变应原污染物等。按污染物在环境中物理、化学性状的变化可分为一次污染物和二次污染物。此外，为了强调污染物对人体的某些有害作用，还可划分出致畸物、致突变物和致癌物、可吸入的颗粒物以及恶臭物质等。

1.2.2 黑名单与灰名单

历史上，不认为工业污染是个严重问题，但遍及发达国家的工业革命是一个对任何人开放的环境，众多的工业部门都排放废物，使环境逐渐恶化。当工业努力用其产品来改善人们的生活质量时，它也在逐渐地毁坏人们对最大益处的需求。

早期大部分皮革生产过程产生的废液化学耗氧量高，含有悬浮物、铬和硫化物，此外，有些制革厂的废液中含有微量污染物，如“六六六”等。其余的构成中还有固体废物。

直至1800年，巨大的泰晤士河承受住宅、马厩、牛舍和屠宰场、制革厂及各种使用

有机物质的加工场所产生动植物废物，河水起初能保持一定的纯度，然而，在英国女王维多利亚的早期，人类活动造成污染的钟声已敲响。河水的颜色在深绿和黑色之间变化。1855年7月7日，著名的科学家 Michael Faraday 乘船沿泰晤士河下行，被河里的污染物震惊。他撕了一些白卡片，润湿然后扔到河里。尽管当时阳光灿烂，但这些卡片沉入约 2.5cm 深以后，就难以分辨，他接下来给国王的信唤起了公众的关心，一个描绘这个事件的漫画在一大众杂志上出版。1858 年的干热夏天，被称为大恶臭的天气，国会大厦的窗帘不得不浸在石灰液中，以消除气味，政府开始意识到，必须采取行动。在 1876 年，政府提出了河水污染条例。

逐渐地，各国政府开始看到正在发生的损害，因为相似的污染事件增加频繁，相应地，在欧洲和南美逐渐制定法规试图控制工业污染的活动，但零碎的法规是一片混乱的。然而工业化作用的提高继续造成环境危害，这些法规是无效的。为了保持步调一致，法规必须修订，范围要加宽，1970 年全欧洲承认需要进行环境法规的革命。在欧洲范围内环境法规的新时代来临了，人们称之为框架命令，在全欧洲协调和更一致的基础上，它列出两列排到水中必须消除或严格控制的物质。污染物控制条例颁布两年后的 1976 年，通过颁布“危险物质指令”76/464/EEC，要控制的物质的整个名单很长，很多在专门的“子命令”中指出，这些子命令用来规定和强制性限制最危险的物质。

实际上，加工 1t 原皮需要 30~50t 水，排到环境中的废物中就包含指令控制的一些物质。这就大大干扰并限制了皮革的制造方式。

76/464/EEC 的目标是减少排到水中的有毒、持久和生物积聚的物质污染，并列出两列要控制的物质名单，名单 I（黑名单）中是必须消除的最有毒的污染物，欧共体委员会以指令的形式提出限制，然后必须合并到所有成员国的国家法规中。名单 I 的物质中包括六六六，它是以前在世界各地使用、非常有效的杀虫剂，可用来保护干原料皮。1984 年指令（84/49/EEC）严格限制了六六六排放到水中，非洲大陆生产的原皮一律用六六六处理，这就意味着进口这些原皮到欧洲的服装革制造商把它们排放到废水中，成了杀虫剂的被动使用者。

将剥下的绵羊皮放在消毒液中浸泡，得到保存好的绵羊皮用于制革，但用在绵羊皮消毒液配方中的有机磷酸盐也属于黑名单 I，所以小皮加工工业也成为“被动使用者”。饮用水指令限制有机磷酸盐在水中的量为 0.1mg/kg。

名单 II（灰名单）所列物质毒性明显小，按照国家制定并应用的限制，必须减少这些物质的污染。在皮革工业方面，名单 I 的作用是威胁甚至取消一些加工工序，而名单 II 则鼓励采用清洁工艺。准备工序的操作进一步受到名单 II 的影响，它包括了其他对氧平衡有反作用的物质，保毛脱毛有助于依从日益增加的对硫化物排放的严格限制。铵属于名单 II，促使制革厂停止使用铵盐脱灰，而改换成 CO_2 脱灰，虽然 CO_2 脱灰确实有些优点，但很多制革厂发现它很难控制，因为每个国家都制定了铵的排放限制，限制很严的国家被迫改成 CO_2 脱灰，而几乎没有限制的国家仍可排放。铬化合物，属名单 II，整个欧洲的制革厂都面临排放限制，被迫考虑清洁工艺。高吸收的产品、回收、循环利用、改变鞣制方法和改进管道末端（污水处理）等在全欧洲都要得到使用，制革工业面临着非生产性的费用增加的负担。

1.2.3 相关环境法规

一家英国制革厂，由于几年来常倾倒少量的脱脂溶剂到地面上，污染了地表水而受到起诉，制革厂胜诉，因为法庭同意这个损失是不可预见的。然而不久后制定的欧洲法规强迫污染者偿付所造成的所有损害，不考虑过失。

1989年，德国实施法规，限制皮革和纺织品中五氯苯酚（PCP）和它的盐含量不能超过5mg/kg。这对不能达到其限制要求的各制革厂造成了贸易障碍，全世界的皮革生产商都必须遵守此法规。这个国家法规可以认为是“全球的拟法规”。从那以后，德国进一步提出法规，禁止使用20种芳香胺合成染料，法国当局紧跟着也提出类似的法规，因此，根据承认的标准，每个制革厂从服从顾客的要求规范转移到服从德国实施的限制。

REACH是欧盟法规《化学品的注册、评估、授权和限制》（REGULATION concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals）的简称，是欧盟建立的，并于2007年6月1日起实施的化学品监管体系。这是一个涉及化学品生产、贸易、使用安全的法规提案，法规旨在保护人类健康和环境安全，保持和提高欧盟化学工业的竞争力，以及研发无毒无害化合物的创新能力，防止市场分裂，增加化学品使用透明度，促进非动物实验，追求社会可持续发展等。REACH指令要求凡进口和在欧洲境内生产的化学品必须通过注册、评估、授权和限制等一组综合程序，以更好、更简单地识别化学品的成分来达到确保环境和人体安全的目的。REACH法规的实施，对中国皮革化工、制革、皮革制品等行业造成较为深刻的影响。中国的皮革生产商在制革过程中会使用很多化学原料，皮革产品中会有化学品的残留物。而按照REACH法规的注册要求，在使用过程中会有“意外的化学品释放”的皮革及制品，即使没有化学品的测试要求程序，生产商和进口商还是必须测试评定各自产品中每一种可能释放的化学品；同时在评估要求中，“任何有理由怀疑对人体健康或环境可能有危害的化学物质”，都可被有关机构根据标准要求进行物质评估，皮革及制品在所难免。REACH实施后，中国皮革外贸企业为了获取认可，不仅要支付大量的检验、测试、评估、购买先进仪器设备等间接费用，而且还要支付不菲的认证申请费和标志的使用年费等直接费用，导致这些产品的成本大幅上升，进而丧失价格优势。而另一方面，如果产品检测不合格，则可能因为未能达到REACH法规而造成贸易失败。

欧盟于2012年6月27日颁布了新的生物杀灭剂法规——BPR法规（Biocidal Products Regulation）。该法规于2013年9月1日起正式实施，新BPR法规在旧的生物杀灭剂指令（BPD）体系上引入了许多新的内容，极大地加强了欧盟生物杀灭剂的市场监管。生物杀灭剂产品作为一类特殊的化学产品，主要包括消毒剂、防腐剂以及害虫防治剂。生物杀灭剂广泛地应用于日常生活及工业领域，如个人护理，公共场所消毒，饮用水及工业水处理，木材、乳液、油漆、涂料、皮革、纺织防腐，灭鼠，除藻，防污等。生物杀灭剂活性物质是作用于有害生物体或对抗其物质或微生物。据了解，生物杀灭剂的不合理使用，会引发人体发生过敏反应等健康危害，还会给环境带来极大影响，目前我国在纺织鞋服等工业产品中使用的防腐剂、抗菌剂，还没有建立统一的监管，经生物杀灭剂处理的产品出口将受到贸易壁垒的影响。

该法规波及行业众多，据了解，家具、涂料、塑木材料、纺织品、玩具、装饰材料、

电子电器、服装、包装材料会受到 BPR 法规的影响。经过一种或几种生物杀灭剂处理或人为加入了生物杀灭剂的产品，包括物质、配制品及物品就是生物杀灭剂的处理物品。此定义下的处理物品涵盖众多行业及其产品，如纺织品、皮革制品、橡胶塑料制品、涂料油漆类产品、各种乳液制品、家居家装产品等，但不包括经生物杀灭剂处理的食物、药品、化妆品。近日，BPR 法规又有更新，按新法规要求，欧盟将整合生物杀灭产品使用和投放市场的规则，重新构建欧盟生物杀灭产品的技术性贸易体系。从目前已发布的 BPR 法规和相关执行法案看，BPR 法规的严格力度不亚于 REACH 法规。

现代社会所期望的是一个清洁和安全的环境，因此，环境法规将继续向化学工业和整个皮革工业提出挑战。制革作为一种辅助工业，明显地减少了肉食工业的环境影响，不然将面临大量的废物处理问题。然而，只有原皮质量 1/5 多一点的皮转变成革，这样就有一些环境问题转移到皮革工业中，环境法规每天都在冲击着全世界皮革工业的活动。

为促进我国制革行业结构调整和产业升级，实现行业可持续健康发展，依据相关法律法规和《工业和信息化部关于制革行业结构调整指导意见》（工信部消费〔2009〕605 号）、《重金属污染综合防治“十二五”规划》（国函〔2011〕13 号）、《重点区域大气污染防治“十二五”规划》（环发〔2012〕130 号）等产业政策要求，由工信部制定了《制革行业规范条件》，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、监督管理六个方面来规范我国境内（台湾、香港、澳门地区除外）的所有新建或改扩建和现有的制革企业，但不包括毛皮加工企业。该规范条件从 2014 年 6 月 1 日起正式实施。该规范条件的发布，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。

1.3 制革工业中的三废及其污染危害

“三废”一般是指工业污染源产生的废水、废气和固体废弃物。我国已成为世界制革大国，废水、废渣和废气与日俱增。制革三废如果不加治理，就会危害动物、植物和人类的生命健康。特别是制革三废中的铬污染、硫污染、盐污染等是制革行业的致命污染源。尽管已经有了较好的治污系统，但是这些系统还存在一些问题，如治污不彻底、造成二次污染等。所以，必须引起高度重视，必须运用高科技手段，综合治理和回收利用三废，净化生存环境，保护生态平衡。

1.3.1 制革工业中的三废

动物皮是一种天然生物资源，皮革生产中要使用动物皮、大量的水和许多种化工材料。目前皮革制品的资源利用率仅为 20% ~ 30%，这些未被利用的皮革（包括制革下脚料）、皮毛渣、革边角废料以及制革废水中的污泥等就是固体废弃物。制革固体废料虽然已有一些技术含量较低的直接利用方法，如饲料、肥料、制胶、再生革、狗嚼骨（狗咬胶）以及回收油脂、毛等，但大部分作为垃圾处理。

废气的产生主要是制革过程中所用的硫化物的挥发、涂饰剂溶剂的挥发、其他化学物质的挥发和氨氮等气体以及磨革灰等。

最大的三废之一是制革废水。制革生产过程复杂，用水量大，使用了大量的水和化