



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

皮革清洁生产 技术与原理

石 碧 王学川 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

皮革清洁生产技术与原理

石 碧 王学川 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是适用于轻化工程专业皮革方向的普通高等教育“十一五”国家级规划教材，着重介绍皮革清洁生产工艺，同时对制革废水及固体废弃物处理新技术也做了适当介绍。清洁技术包括两方面的内容：一是已经获得实际应用、有显著环境效益的清洁技术；二是虽然尚未广泛应用，但理论基础扎实、方案合理、具有重要应用前景的清洁技术。对于涉及的清洁技术，一般包括技术情况总体论述、科学原理、应用实例、发展趋势等方面的内容。

本书可作为高校轻化工程专业皮革方向的教材，也可以作为该方向大专生及相关专业学生的教学参考书，还可以给同行提供技术选择，因此又可以作为皮革领域科研及工程技术人员的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

皮革清洁生产技术与原理/石碧，王学川主编. —北京：
化学工业出版社，2010.1
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-122-06965-8

I. 皮… II. ①石…②王… III. 皮革工业-无污染工艺
IV. TS5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 195672 号

责任编辑：刘俊之	文字编辑：糜家铃
责任校对：郑捷	装帧设计：张辉

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 刷：北京市振南印刷有限责任公司
装 订：三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 19¼ 字数 528 千字 2010 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：48.00 元 版权所有 违者必究

前 言

皮革工业是我国具有综合优势的传统产业。随着世界产业结构的调整,近十几年来,我国皮革工业发展迅速,皮革产量已占世界总产量的25%~30%。制革工业在我国国民经济建设,特别是出口创汇方面发挥着重要的作用。但是,我国皮革工业的持续发展正面临着环境污染问题的严峻挑战。因此,在皮革领域研究和实施清洁生产技术具有重大的现实意义。

我国皮革生产企业的工程技术人员主要来自高校的轻化工程专业的毕业生,因此在高校轻化工程本科专业课中设置《皮革清洁生产技术与原理》课程,对我国未来皮革工业的持续健康发展具有重要意义。目前我国尚无该类教材,本教材正是根据这一急需而编写的。

实现皮革清洁生产的关键是立足于在生产过程中消除或削减污染。因此,本书着重介绍清洁生产工艺,同时对制革废水及固体废弃物处理新技术也做了适当介绍。考虑到轻化工程专业已经有系统的皮革化学及工艺学课程及相关教材,本教材只包括清洁技术方面的内容,不再详细叙述常规皮革生产的技术内容和原理(认为读者已经了解这些技术和原理)。根据本教材的特点,在撰写上没有严格按照皮革生产工艺流程的传统章节进行编写,而是更注重对清洁技术板块的系统总结。作为教材,对于涉及的清洁技术尽量包括技术情况总体论述、科学原理、应用实例、发展趋势等方面的内容。

本书涉及的技术内容约有1/3是作者近年的研究工作和应用实践的积累,其他内容则是在分析大量国内外研究成果的基础上筛选出的有价值的清洁技术。在内容的筛选上力求注重两点:(1)所论述的技术已经获得实际应用,有显著的环境效益;(2)所论述的技术虽然尚未广泛应用,但理论基础扎实、方案合理,代表着制革清洁生产技术的发展方向,具有重要的应用前景。

值得说明的是,多数清洁生产技术都是相对的,开发和实施制革清洁生产技术、不断满足社会对环境的要求是一项长期的任务。因此,本书介绍的清洁技术不可能是标准的、一劳永逸的技术。实际上,作者撰写该书的目的一方面是为了给大家今后的工作提供技术选择;另一方面则是希望对国内外已有的先进制革清洁生产技术进行系统的总结,使大家能够在此基础上创造新的技术,少走弯路。

本教材分为7章,其中第1~4章由四川大学制革清洁技术国家工程实验室石碧教授编写;第5章由四川大学生物质与皮革工程系张宗才教授编写;第6章由陕西科技大学资源与环境学院王学川教授编写;第7章7.1~7.4节由陕西科技大学资源与环境学院马宏瑞教授编写,7.5节由该学院的强涛涛、任龙芳博士编写。四川大学的博士研究生王亚楠、曾运航用了近半年时间完成资料的收集及整理、文字校对与规范化编排等工作,同时对部分清洁技术进行了实验验证,为本教材的完成做出了重要贡献。

在完成本书稿之时,作者十分感谢为本书的完成提供资料的同事们。同时,也十分感谢科技部的专家和领导,在他们的倡导下,国家863计划在“十五”期间设立了“制革工业清洁生产技术”研究课题(2001AA647020),在“十一五”期间设立了国家科技支撑计划课题“清洁制革过程与绿色产业链接集成技术及工程示范(2006BAC02A09)”,作者正是在执

行这些课题的过程中产生了撰写本教材的强烈愿望。

制革清洁生产技术涉及多学科知识，对其深刻的理解需要深厚的理论基础和丰富的实践经验。限于作者水平，本书可能存在疏漏和不妥之处，敬请读者指教。特别应说明的是，由于皮革的质量受整个工艺过程中多种因素的影响，本书所列出的技术实例仅供读者参考。

编者

2009 年 8 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 皮革工业在我国经济建设中的作用	1
1.2 我国皮革工业面临的污染防治问题	1
1.3 皮革生产排放的主要污染物	2
1.4 国家规定的污染排放标准及相关政策	3
1.5 目前我国皮革工业采用的污染治理技术 及水平	4
1.5.1 末端治理技术	5
1.5.2 在生产过程中削减污染的技术	5
1.5.3 污染治理情况及存在的问题	5
1.6 国外皮革工业污染防治状况	6
1.6.1 污染防治现状	6
1.6.2 污染防治技术水平	6
1.7 国外皮革工业环境污染防治的政策 法规	7
1.8 皮革工业环境污染防治的发展趋势	8
1.8.1 环境污染防治新技术	8
1.8.2 环境污染防治新技术的成本分析	9
1.9 我国皮革工业污染防治工作的关键 措施	10
1.9.1 严格环境执法, 抑制比拼成本 的竞争	10
1.9.2 在提升产品水平和价值上下工 夫, 降低污染防治费用在产值 中的比重	11
1.9.3 推行废水专业化集中处理模式	11
1.9.4 建立服务于全行业的清洁技术研 发平台	11
参考文献	11
第 2 章 原皮保藏清洁技术	12
2.1 少盐保藏法	12
2.2 硅酸盐保藏法	14
2.3 KCl 保藏法	15
2.4 冷冻法	16
2.5 辐照法	17
2.6 干燥法	17
2.7 鲜皮制革法	18
2.8 其他无盐保藏法	18
参考文献	19
第 3 章 制革准备工段清洁技术	21
3.1 降低浸水工序污染的技术	21
3.1.1 酶制剂在浸水中的应用	21
3.1.2 其他试剂在浸水中的应用	23
3.2 降低脱脂工序污染的技术	23
3.2.1 可降解的表面活性剂脱脂	23
3.2.2 酶法脱脂	24
3.2.3 其他清洁脱脂技术	25
3.3 低污染灰碱法脱毛技术	25
3.3.1 废碱液循环利用技术	26
3.3.2 变型少浴灰碱法脱毛	29
3.3.3 保毛脱毛法	30
3.4 酶脱毛	37
3.4.1 酶脱毛机理	38
3.4.2 酶制剂	39
3.4.3 酶脱毛实施方法	44
3.5 氧化脱毛	54
3.5.1 过氧化氢氧化脱毛技术	55
3.5.2 过氧化氢氧化脱毛与常规硫化物脱 毛的比较	61
3.5.3 过氧化氢氧化脱毛机理	66
3.5.4 其他氧化脱毛技术	70
3.6 其他脱毛方法	71
3.6.1 有机硫化物脱毛	71
3.6.2 有机胺脱毛	72
3.7 分散皮胶原纤维的清洁技术	73
3.7.1 浸灰工艺的改进	73
3.7.2 无灰分散胶原纤维	74
3.8 脱灰清洁技术	77
3.8.1 二氧化碳脱灰	77
3.8.2 镁盐脱灰	80

3.8.3 其他试剂脱灰	80	参考文献	82
第4章 制革鞣制工段清洁技术	87		
4.1 无盐浸酸和不浸酸铬鞣	87	4.5.1 植物单宁-铬结合鞣法	133
4.1.1 无盐浸酸	87	4.5.2 其他有机鞣剂-铬结合鞣法	137
4.1.2 不浸酸铬鞣	93	4.5.3 铬-非铬金属结合鞣法	139
4.2 常规铬鞣技术的优化	98	4.6 白湿皮技术	146
4.2.1 机械作用	98	4.6.1 铝盐预鞣白湿皮生产技术	147
4.2.2 液比	99	4.6.2 有机鞣剂预鞣白湿皮生产技术	149
4.2.3 铬用量	99	4.6.3 采用含硅化合物的白湿皮生产 技术	152
4.2.4 温度、pH 和作用时间	100	4.6.4 采用无水硫酸钠的白湿皮生产 技术	155
4.2.5 蒙圈	101	4.7 无铬鞣法	156
4.3 高吸收铬鞣技术	102	4.7.1 其他金属盐鞣法	156
4.3.1 高吸收铬鞣助剂的使用	102	4.7.2 植物单宁-金属结合鞣法	161
4.3.2 高 pH 铬鞣	111	4.7.3 植物单宁-有机交联剂结合 鞣法	166
4.3.3 其他高吸收铬鞣技术	115	4.7.4 其他无铬鞣法	175
4.4 铬的循环利用	121	参考文献	176
4.4.1 铬鞣废液直接循环利用	121		
4.4.2 铬回收利用技术	127		
4.5 少铬鞣法	133		
第5章 制革染整工段清洁技术	184		
5.1 高吸收染色技术	184	5.3.1 低游离甲醛复鞣剂	202
5.1.1 禁用染料	184	5.3.2 聚合物复鞣剂	202
5.1.2 高吸收染色技术	187	5.3.3 氨基树脂复鞣剂	203
5.1.3 固色技术	187	5.3.4 天然大分子填充材料	205
5.1.4 其他染色技术	191	5.3.5 蛋白填充材料	206
5.2 清洁加脂技术	195	5.4 清洁涂饰体系与涂饰技术	207
5.2.1 皮革加脂剂分子结构、乳液稳定 性对加脂性能的影响	195	5.4.1 水基涂饰体系与技术	208
5.2.2 可生物降解性皮革加脂剂	197	5.4.2 辊涂技术	209
5.2.3 实施清洁加脂的过程控制技术 (分步加脂)	198	5.4.3 微泡涂饰体系	211
5.2.4 其他加脂新技术	201	5.4.4 移膜涂饰体系与技术	212
5.3 复鞣与填充新技术	201	5.4.5 低毒高效交联剂及其作用	219
		5.4.6 转移印花技术	221
		参考文献	222
第6章 毛皮清洁生产技术	225		
6.1 传统毛皮生产中容易引起的生态和 污染问题	225	6.3.3 酶软化	233
6.1.1 原皮保存引起的环境问题	225	6.3.4 浸酸液、鞣制废液排放造成的 污染	234
6.1.2 用于毛皮原料皮处理的其他防 腐、消毒剂	227	6.3.5 毛皮染色中的环保问题	236
6.2 毛皮加工所产生污水的特点和危害	228	6.3.6 毛皮乳液加脂	240
6.2.1 毛皮加工污水的特点	228	6.3.7 毛皮特殊处理中的环保问题及其 解决途径	242
6.2.2 毛皮加工废水的危害性	228	6.3.8 毛皮加工中的其他清洁技术	244
6.3 毛皮加工中的清洁技术	229	6.4 毛皮操作液的循环使用	246
6.3.1 浸水	229	6.4.1 毛皮废水的产生	246
6.3.2 毛皮脱脂中的环保问题	230	6.4.2 国内外毛皮加工废液循环使用和	

处理现状	247	6.5.2 毛皮防腐剂和防霉剂的发展	249
6.5 毛皮产品的防霉	248	参考文献	252
6.5.1 毛皮用防霉剂的种类	249		
第7章 制革废水及固体废弃物处理技术	254		
7.1 有机工业废水处理技术原理	254	7.4.1 一级处理	264
7.1.1 常用术语	254	7.4.2 好氧生物处理技术	265
7.1.2 水处理主要技术原理	255	7.4.3 厌氧-好氧生物组合处理技术	270
7.2 制革废水特征和处理原则	258	7.4.4 制革废水深度处理与回用技术	274
7.2.1 制革过程污染物类型和来源	258	7.4.5 制革废水处理存在的问题与 对策	281
7.2.2 制革废水排放特征与处理原则	260	7.5 制革固体废弃物的处理技术	282
7.3 制革废水分质分流与单独处理技术	261	7.5.1 废毛的资源化利用技术	282
7.3.1 含硫废水预处理原理和技术	261	7.5.2 生皮边角料的利用技术	285
7.3.2 铬鞣废水	263	7.5.3 铬鞣革屑的资源化利用	297
7.3.3 脱脂废水	263	参考文献	303
7.4 制革综合废水处理技术	264		

第 1 章 绪 论

1.1 皮革工业在我国经济建设中的作用

皮革工业是既具有悠久历史也保持着很好发展势头的产业。一方面,皮革工业是对畜牧业和肉食品工业副产物的资源化利用,它已经成为农业-畜牧业-肉食品及皮革工业这一循环经济过程的重要环节;另一方面,皮革制品已经成为人类不可缺少的日用生活用品之一。

皮革工业包括制革、制裘、制鞋和皮件四大主体产业以及皮革化工、皮革机械、皮革五金等辅助产业。随着世界产业结构的调整,我国逐渐发展成为世界皮革生产、加工和贸易中心。2002~2006 年,我国皮革、毛皮及其制品工业的产值增长 141%,销售收入增长 159%,利税总额增长 99%,出口增长 160%,呈快速发展趋势。2006 年,我国皮革、毛皮及其制品行业规模以上企业(年产值 500 万元以上企业)生产各类皮革 7.2 亿平方米,约占世界总产量的 25%;生产皮鞋 30 亿双,占世界总产量的 53%;完成工业总产值 3852 亿元,销售收入 3632 亿元,利税总额 159 亿元;皮革及其制品出口金额 390 亿美元(进口金额 77 亿美元)^[1],出口额连续四年居轻工行业第一,占世界皮革贸易额的 1/4。因此,皮革工业是我国轻工行业的支柱产业之一,在我国国民经济建设和出口创汇中正发挥着越来越重要的作用。

我国的皮革工业也是“三农”关联度高、吸纳劳动力就业多的行业。2002~2006 年,我国皮革行业规模以上企业数量增长了 108%,现有规模以上企业 6227 家,从业人员 500 余万人^[2]。我国皮革工业已经形成了浙江温州/海宁/桐乡、河北辛集、福建晋江、广州花都、河北肃宁、河南桑坡、四川成都、重庆璧山、湖南湘乡、大庆等多个以皮革生产和皮革制品加工为主导的特色经济区域,对解决劳动力就业、发展区域经济和城乡一体化建设发挥了重要的作用。皮革工业的发展也带动了畜牧养殖业的发展。

1.2 我国皮革工业面临的污染防治问题

皮革工业在产生巨大经济、社会效益的同时,也对环境造成了一定的污染。皮革工业的污染主要产生于皮革生产过程。我国现有规模以上皮革生产企业 3000 余个,每年排放污水 1.2 亿~1.5 亿吨,其中含 COD 25 万吨,总铬 0.6t,硫化物 1 万吨,悬浮物 15 万吨^[3]。采用现行工艺技术,每加工 1t 原料皮,耗水 70~90m³、消耗各类化工材料 200~350kg,最终得到约 250kg 成品革,排放 70~90m³ 废水和 400~550kg 废皮屑、污泥等固体废弃物,如图 1-1 所示。因此,皮革工业不仅排污量较大,而且资源浪费较严重。

目前我国皮革加工企业主要采取末端治理的方式减少制革污染,要完全实现达标排放,成本较高,加之部分中小企业环保意识较淡薄,部分地方政府为追求经济效益,采取地方保护主义策略,环保法规未真正贯彻执行,使皮革生产污染问题长期以来未得到实质性解决。

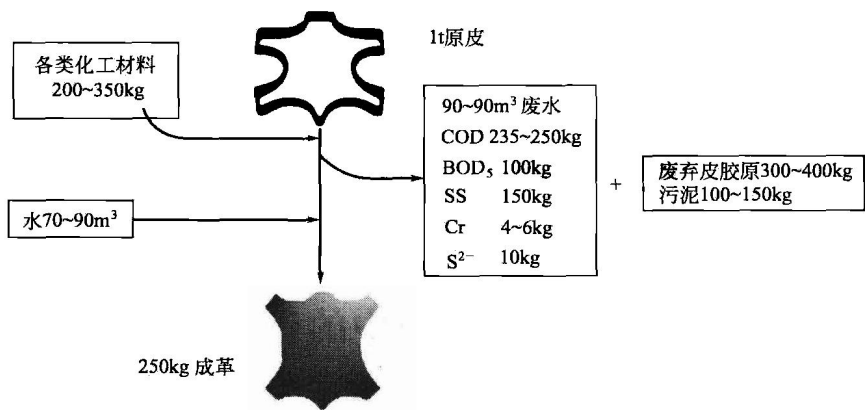


图 1-1 皮革生产主要物料输入、输出及污染物排放状况

皮革工业的持续发展对我国经济建设和社会稳定有重要意义，但我国皮革工业的持续发展正面临着环境污染问题的严峻挑战。在技术上加强清洁生产工艺的开发和推广应用，在宏观管理上形成有针对性的、切实可行的战略安排，是我国皮革工业持续发展迫切需要解决的问题。

1.3 皮革生产排放的主要污染物

制革污水不仅量大，而且浓度高、成分复杂，其中含有大量石灰、硫化物、铬盐、氨氮、染料、蛋白质、中性盐、油脂、毛及皮渣等物质，是一种较难治理的工业废水。表 1-1 是制革综合废水水质统计情况。

表 1-1 制革综合废水水质统计 单位：mg/L

加工品种	pH 值	COD _{Cr}	BOD ₅	总 Cr	SS	S ²⁻	氨氮
猪皮	10~11	2000~3800	1000~1800	40~60	3000~4500	60~90	150~250
羊皮	10	2000~3000	800~1500	20~50	1500~3500	40~100	150~250
牛皮	10~10.5	2500~4000	1000~2000	60~80	2000~4000	100~150	150~250

制革污水成分随原料皮种类、工艺流程和产品结构等发生较大变化，且成分与含量随时间有很大波动，这进一步增加了废水治理的难度。从技术角度讲，制革废水是可以治理的，但处理费用较高，会使生产成本明显提高。因此目前的实际情况是，除环保意识较强、经济效益好的大型企业外，有相当一部分企业只是将废水做一定程度的处理后即排放（未达到排放标准），也有少量企业存在未经处理即排放的情况。近年来，在一些皮革生产工业园区，基本实现了废水专业化统一治理，取得了较好的效果。

制革工业产生的主要污染物及其危害表现在以下方面^[4]。

(1) 铬污染 皮革鞣制主要采用的是三价铬（Cr³⁺），不仅铬鞣废液中会残留 Cr³⁺，而且复鞣和染色过程也会因为部分铬脱鞣而进入废液。这些铬以溶解状态排放出来，在环境中会以氢氧化铬的形式沉淀、积累。三价铬对鱼类有毒性，会影响鱼的食物链，也会阻碍植物的光合作用。在酸性环境或有氧化性物质存在时，三价铬有可能转变成六价铬（Cr⁶⁺）。这种转变在自然环境中甚至在皮革中都有可能发生。六价铬化合物是世界卫生组织首批确认的致癌物之一，具有致癌、致突变作用，对人体的肝、肾、呼吸系统和消化系统都有严重危害性。因此皮革废水及皮革产品中六价铬问题一直为行业所关注，并被作为评价生态皮革的

重要指标之一。

(2) 硫化物 (S^{2-}) 污染 制革废液中的 S^{2-} 产生于硫化钠脱毛过程中。在碱性条件下硫化物主要以溶解态存在, 但当 pH 低于 9.5 时, 会形成硫化氢气体, 其毒性与氰化氢相当, 对神经系统、眼角膜危害很大。低浓度时会使人头痛、恶心, 较高浓度时致人失去知觉、死亡。硫化氢气体易溶解形成弱酸溶液, 具有很强的腐蚀性。若排放到地表, 即使在很低的浓度下, 也会使淡水鱼无法存活, 导致农作物枯萎。

(3) 中性盐污染 皮革生产排放的中性盐主要有两类——氯化钠和硫酸盐。氯化钠主要产生于原料皮的保藏(原料皮含盐 20%~30%) 和制革浸酸工艺(使用皮中 8% 食盐)。硫酸盐主要来自于工艺过程中使用的硫酸, 以及大量含有硫酸盐的皮革化工材料。中性盐溶于水且稳定, 很难通过常规废水处理方法除去。大量的中性盐进入地表水, 会影响饮用水的水质, 对地表水中的植物、鱼类的生存产生较大危害。盐碱水长期灌溉农田, 会造成农田盐碱化, 使土质板结, 导致农业减产。废液中的硫酸盐还有可能被厌氧菌降解产生硫化氢。

(4) 有机物污染 皮革生产废水中的大量有机物产生于溶解的毛、蛋白质和油脂, 以及大量使用的有机复鞣剂、加脂剂、染料、助剂等, 形成高化学需氧量(COD) 和生化需氧量(BOD), 其中部分有机物如酚以及染料中的胺类化合物等对人畜健康构成危害。

(5) 氨氮污染 皮革生产废水中的氨氮含量较高, 可生化性差, 是制革废水处理的难点之一。在制革废液中有不同形式的含氮物质, 主要来源于制革脱灰、软化过程使用的无机铵盐和脱毛过程中毛等蛋白成分降解所产生的有机含氮化合物。废水中氨氮过高, 将导致水体富营养化。

(6) 挥发性有机化合物污染 制革整饰所用材料中通常含有一定量的挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOC), 长期吸入, 会对人体造成危害。皮革生产中产生的挥发性有机化合物以游离甲醛的危害最大。甲醛对人的中枢神经系统影响明显, 有刺激、致敏和致突变作用, 并能与空气中的离子反应生成致癌物——二氯甲基醚。欧盟规定生态皮革所用涂饰材料中的 VOC 低于 $130\text{g}/\text{m}^3$, 生态皮革中所含游离甲醛含量必须低于 $150\text{mg}/\text{kg}$ (许多商家要求更严格的限量), 我国许多皮革产品尚达不到这些要求。

(7) 固体废弃物及污泥 为了获得厚度、质地均匀的皮革产品, 生产过程中必须实施多次去肉、片皮、削匀、修边等操作。因此, 所加工的原料皮有 30%~40% 转变为废皮屑, 既是资源的巨大浪费, 也形成庞大的固体废弃物。特别是铬鞣以后产生的固体废弃物, 其生物降解较困难。

由于皮革生产废水中含大量悬浮物, 废水经物理、化学法处理后会大量产生污泥。每加工 1t 原料皮, 会产生 100~150kg 污泥, 其中含蛋白质及其降解物、石灰、硫化物、铬、无机盐等。目前主要采用填埋方式处理, 可能导致有害物质渗入地下水。

1.4 国家规定的污染排放标准及相关政策

原国家环保总局曾在 1983 年和 1988 年先后颁布了《制革工业水污染物排放标准》(GB 3549—1983) 和《污水综合排放标准(皮革工业)》(GB 8978—1988)。这两个标准的污染物排放指标相对宽松。1996 年, 由全国统一的《废水综合排放标准》(GB 8978—1996) 代替了 GB 3549—1983 和 GB 8978—1988, 即目前制革排放废水中的污染含量指标与其他工业废水相同。对于制革工业而言, 涉及的主要污染物及其指标如表 1-2 所示。

表 1-2 制革废水主要污染物排放指标 单位：mg/L

指 标	一级标准	二级标准	三级标准
总铬	1.5(车间出口取样)		
六价铬	0.5(车间出口取样)		
pH 值	6~9	6~9	6~9
色度(稀释倍数)	50	80	—
悬浮物(SS)	70	150	400
BOD ₅	20	30	300
COD	100	150	500
硫化物	1.0	1.0	1.0
氨氮	15	25	—
甲醛	1.0	2.0	5.0
动植物油	10	15	100
苯胺类	1.0	2.0	5.0
苯酚	0.3	0.4	1.0
五氯酚及五氯酚钠(以五氯酚计)	5.0	8.0	10
阴离子表面活性剂(LAS)	5.0	10	20
总有机碳(TOC)	20	30	—
最高允许排水量	盐湿猪皮:60m ³ /t 原皮;牛干皮:100m ³ /t 原皮;羊干皮:150m ³ /t 原皮		

同时,《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》、《中华人民共和国大气污染防治法》和《中华人民共和国清洁生产促进法》是皮革工业必须遵循的法律文件。

针对皮革工业的具体情况,2006 年 2 月原国家环境保护总局颁布了《制革、毛皮工业污染防治技术政策》(环发[2006] 38 号),该政策对于防治制革和毛皮工业污染,引导制革和毛皮工业污染防治技术的开发和应用,促进制革和毛皮工业规模化和可持续发展产生了积极作用。

为了促进皮革行业治理环境污染,国家发展和改革委员会 2007 年 7 月专门颁布了《制革行业清洁生产评价指标体系(试行)》(发改委[2007] 第 41 号公告)。该评价体系的实施,对制革企业强化环保意识,从源头减少污染、降耗减排、实施清洁生产技术具有重要意义。

值得说明的是,由于皮革工业的特殊性,全国统一执行的《废水综合排放标准》(GB 8978—1996)实际上尚不能完全、准确、有重点地引导我国皮革工业防治污染。例如,该标准中未涉及得革率指标(及原料利用率指标)、固体废弃物排放指标、污泥排放指标、中水回用率指标等;耗水量指标也较笼统,没有考虑是否进行二层革、三层革加工的问题,而个别指标(如氨氮排放指标)制革工业目前实际难以达到。

中国皮革协会也在皮革工业环境污染防治方面进行了大量政策导向工作。例如,制定和推广实施了《真皮生态皮革标志》,其基本内涵是,不仅要求皮革产品中特殊化学物质含量符合规定的要求,而且要求皮革生产过程及制革污染物处理符合国家有关环保法规要求,并积极采用清洁生产工艺。该项措施在国内外引起了较大反响。

1.5 目前我国皮革工业采用的污染治理技术及水平

目前我国皮革生产企业采用的污染治理技术包括末端治理技术和在生产过程中削减污染的技术,其中以末端治理为主。从技术水平角度看,我国所采用的污染治理技术与国外先进水平尚有差距;同时,我国的污染治理技术尚不够完善,对部分污染物(如氨氮、石灰、中

性盐)缺乏相应的治理技术。但与国外先进技术相比,我国采用的治理技术运行成本较低,比较符合我国国情。

1.5.1 末端治理技术

目前,我国制革行业主要采用末端处理的方法防治制革污染,即对综合废水进行物化-生物处理。生物处理包括曝气池、氧化沟处理。由于制革废水中中性盐含量较高,且含铬和 S^{2-} ,活性污泥的微生物活性会受到一定程度抑制,因此常采用二级生化处理。

应该说,在设计合理、管理正常的情况下,我国目前采用的综合废水处理技术可以使排放废水中主要污染物指标(如COD、BOD、SS等)达到国家排放标准。但个别指标(如氨氮)较难达到排放标准。另一个问题是,对制革废水进行处理后,会产生大量污泥。由于污泥中含铬、硫和大量中性盐,脱水后的处置比较困难。

1.5.2 在生产过程中削减污染的技术

(1) 废液体循环利用技术 针对制革过程污染最严重的脱毛、复灰和铬鞣工序废水,国内开发了废液分流、适当调节后循环利用的技术,循环使用次数可达10~20次^[5,6]。20世纪90年代,我国约有20%~30%制革企业采用过这类技术。工程应用实践表明,采用这些技术可以使硫化物、石灰和铬的排放量降低70%~80%,而且综合废水的处理更容易。但采用这些技术要求过程管理较严格,否则会对皮革产品的质量产生负面影响。目前我国完全或部分采用这类技术的制革企业不到10%。

(2) 酶脱毛及低硫化物脱毛技术 我国是最早在猪皮革生产中推广酶法脱毛技术的国家。酶脱毛技术的最大优点是可以消除硫化物污染,不足之处是对技术、管理和经验要求较高,否则可能出现质量事故,同时酶脱毛技术的成本比硫化钠脱毛高。20世纪70~90年代我国有50%以上猪皮制革企业不同程度应用了酶脱毛技术,但在牛皮革生产中,由于酶的渗透慢、小毛难脱除等问题,很少应用酶脱毛技术。为了降低成本、方便操纵、减少质量事故,目前我国更多的制革企业是采用酶助少硫脱毛技术,可以使硫化钠的用量减少30%~50%。

(3) 无盐浸酸技术 传统皮革生产过程的浸酸工艺需要采用8%左右氯化钠,是产生中性盐污染的主要原因之一。目前我国大约20%~30%的皮革生产企业采用了无盐浸酸技术,即用能够抑制裸皮膨胀的有机酸代替硫酸-氯化钠完成浸酸操作,从而减少中性盐污染。

(4) 降低铬排放的技术 除了铬鞣液循环利用技术以外,我国制革企业还采用高吸收技术来提高铬的利用率,从而减少废水中的铬含量。20世纪90年代我国即开发了PCPA等含多官能基的聚合物铬鞣助剂,在此基础上我国又开发了醛酸鞣剂等多种高吸收铬鞣助剂。采用这些助剂,可以使铬的利用率从传统工艺的65%~75%提高到90%以上,显著减少铬排放。

(5) 染整工序高吸收技术 近10年来,我国开发了多种能够提高染料、加脂剂、复鞣剂等皮革化工材料的吸收利用率的化学助剂,并得到广泛应用,使染整工序使用的有机材料的吸收利用率一般能达到90%左右,从而降低废水的色度、COD和BOD。

(6) 制革废弃皮胶原(固废)利用技术 我国在这方面开展了较系统的研究开发工作,形成了多项专利技术,利用制革边角余料制造明胶、胶原蛋白和多肽已经产业化。但由于原材料来源问题,相关产品的卫生性受到越来越多的质疑。

1.5.3 污染治理情况及存在的问题

近年来,随着企业环保意识的增强及各级政府环保执法力度的提高,我国多数制革企业

充分认识到实施污染防治战略是行业持续发展的前提。目前,我国 50% 以上大型制革企业基本能达到多数时间废水达标排放(含排入二级污水处理厂的废水)。一些制革企业高度重视开发和实施清洁生产技术,从源头削减污染。例如,浙江平湖制革厂、温州伟硕皮业有限公司、德清升达皮革有限公司等推广应用了无硫化物和石灰的脱毛浸碱技术,使制革废水中不含硫化物和石灰,氨氮含量从 200~300mg/L 降至 20~40mg/L,污泥量减少 80%~90%,水用量减少 30%;浙江明新皮业有限公司等采用了无铬鞣制技术,消除了制革过程的铬污染,并使产品档次提高。这些实例对我国皮革行业推广清洁技术、实施源头治理战略具有示范作用。

目前,虽然我国皮革行业在污染防治和减排方面已有长足进步,但尚存在以下问题。

① 尚有少部分皮革企业(主要是中小企业)不具备基本的污染治理条件和必要的治理设施。这部分企业的存在一方面是执法力度不够;另一方面是受地方保护主义的庇护;也有一些企业干脆采用不断迁移的方法来躲避环保问题。

② 由于我国皮革工业目前主要采用末端处理的方法治理污染,治理成本较高。因此,虽然目前我国多数制革企业建设了废水处理设施,但相当一部分企业并未保证废水排放长期达标,一部企业建立废水处理设施主要是为了对付检查,废水不达标排放甚至偷排现象时有发生。这与执法力度不够,守法成本高、违法成本低有关。

③ 虽然我国有废水综合排放标准,但与许多工业行业一样,多数地方环保部门在评价皮革行业排放的废水是否达标时,只采用了部分污染物指标,如 COD、BOD、氨氮等主要污染物指标,因而被认为达标的废水可能并未完全达到国家废水综合排放标准的指标。

④ 目前的排放标准中,对制革工业产生的固体废弃物、污泥等尚无指标,而这些污染物对环境的危害不可忽视。

1.6 国外皮革工业污染防治状况

1.6.1 污染防治现状

虽然以中国为代表的亚洲国家已成为世界皮革的主产区,但欧美发达国家的皮革产量仍占世界总产量的 37%~38%,亚洲国家中,日本和韩国等环保要求较高的国家仍有数十家规模较大的制革企业。欧美国家、日本和韩国的制革工业在污染防治方面普遍达到了相关国家的环保要求。这些国家采用过程控制和末端治理并重的方式治理污染。对废水的末端治理采用了三种模式:一是企业单独治理(一般是规模很大的企业);二是将制革企业集中在一个区域,由专业公司对废水进行集中处理(企业按放量及污染物负荷交费),如韩国制革业即采用这类方式;三是将制革厂建在化工园区内,由专业公司对废水进行集中处理。一些制革企业较少的国家(如捷克)即采用这类方式,后两种模式中国近年也逐渐采用。

1.6.2 污染防治技术水平

发达国家皮革行业的污染治理技术水平总体上高于我国,主要体现在以下方面:①注意源头控制和末端治理并重,治理较彻底,而我国仍然以末端治理为主;②在废水处理上采用了更多的高新技术,使处理效率更高;③我国目前主要保证 COD 和 BOD 达标,发达国家对污染成分的治理更系统和全面,如包括氨氮、甲醛、重金属、表面活性剂等;④有专业的污染治理队伍,技术管理严格,注重清洁生产审计等过程管理,而我国在这方面较薄弱。国外采用的主要技术包括以下几种。

(1) 末端治理技术 在传统物化-生物处理基础上,近年来发达国家还不同程度地采用了曝气生物滤池、膜技术、膜生物反应器、生物吸附等生物处理单元及其组合,同时不断开发和使用高效微生物菌剂,提高了污染物治理效率。还有一些国家采用吹脱、吸附等特殊技术来除去氨氮等难降解污染物。同时,发达国家一般都采用了对铬鞣工序废水实施分流和单独处理的技术路线,有利于进一步提高综合废水的处理效率。

但发达国家制革废水处理成本明显高于我国,如韩国、日本处理制革污水的固定资产投资需 1.5 万元/t, 日常运行费达 14~20 元/t, 我国的固定资产投资一般在 1 万元/t 以下, 日常运行费用为 5~8 元/t。

(2) 生产过程中削减污染的技术

① 保毛脱毛技术 即通过控制碱、石灰和硫化物的用量及使用顺序,在脱毛时避免毛干被溶解,从而可以大幅度降低制革生产的 COD 排放,也使废液中氨氮的含量降低。近年来,还广泛使用低硫-酶法保毛脱毛技术,在降低 COD 排放的同时,可以减少 50% 硫化碱用量。

② 控制铬污染技术 发达国家的绝大多数制革企业都对铬鞣废液实施了分流和单独处理。一部分企业对铬鞣废液适当调整后循环利用,由于国外的铬鞣废液循环利用设备已经产业化,使用较方便,采用的企业比例较高,如日本的制革企业多数采用这一技术来减少铬排放,也有一部分企业对废液中的铬采取沉淀回收利用的方法。

国外也采用高吸收技术减少铬排放。较常使用的方法是在铬鞣剂制备过程中加入多羧基类铬配合物,从而来提高铬的吸收利用率,减少废水中的铬含量,如德国拜耳公司的 Baychrom CH 铬鞣剂、巴斯夫公司的 Chromitan FMS 铬鞣剂等,其优点是操纵简便。

③ 减少氨氮排放技术 一是采用酶制剂或化学助剂与石灰协同完成浸灰过程,使石灰的用量从 8% 减少至 4%~5%,从而可以减少脱灰时铵盐的用量;二是采用非铵盐脱灰剂(无机酸与低分子量有机酸配合)进行脱灰。20 世纪 90 年代,一些欧洲国家的制革企业(如法国的 Pechdo 制革厂)开始使用 CO₂ 脱灰法,以避免使用铵盐,可减少 40% 的氨氮排放。目前一些制革企业在加工厚度较薄的原料皮时使用 CO₂ 脱灰技术。

④ 从化工材料的使用上控制污染排放 发达国家高度重视皮革生产过程所采用的皮革化工材料的环境友好性,并将其作为从源头控制污染物排放的重要技术手段。一是注重采用可生物降解的化工材料,避免使用难生物降解的化工材料(如烷基磺酰氯、氯化石蜡等类型的加脂剂),从而可以通过废水处理厂的生化处理高效率地降低综合废水的 COD 含量;二是避免使用含有环境危害较大的化学成分的皮革化工材料,如含甲醛、游离苯酚、五氯酚、壬基酚表面活性剂、致癌偶氮化合物的皮革化工材料。这类源头防治技术十分有效,我国这方面的工作尚较薄弱。

1.7 国外皮革工业环境污染防治的政策法规

发达国家没有为皮革行业专门制定废水污染物排放指标,即要求执行国家或地区统一的工业废水排放标准。

但发达国家近 10 余年来颁布了一系列涉及皮革产品污染物限量的标准,既可防止产品对人体的危害,也是皮革及其制品生产过程污染防治的重要措施。例如,欧盟公布的 2002/61/EC 和 2003/3/EC 指令中,要求生态革中甲醛的限量为 75mg/kg (直接与皮肤接触的产品)和 150mg/kg (一般产品),六价铬的限量为 5mg/kg,五氯苯酚(PCP)的限量为 5mg/kg,挥发性有机化合物(VOC)的限量为 130g/m³;德国 SG 标准规定皮革中禁用偶

氮染料含量需低于 30mg/kg。

近年来,我国皮革及制品因未达到这些污染物限量指标,出口欧美国家时发生了多起退货、索赔事件。浙江、四川多家猪皮服装革生产企业因产品中偶氮染料含量超标,退货索赔损失达 1 亿多元;深圳出入境检验检疫局的统计表明,欧盟执行这些限量标准后,2004 年 1~5 月广东对欧盟出口的皮革手套和皮革服装降幅分别高达 69.1%和 61.2%。

1.8 皮革工业环境污染防治的发展趋势

1.8.1 环境污染防治新技术

(1) 末端治理技术

① 厌氧处理技术 随着厌氧滤器 (anaerobic filter, AF)、上流式厌氧污泥床 (up flow anaerobic sludge bed, UASB) 等技术的发明,高速厌氧反应器得以发展。高速厌氧处理技术大大提高了反应器的负荷和处理效率,使废水在反应器内的停留时间缩短,反应器的容积大大缩小,从而很有利于厌氧技术在废水处理中的应用。目前,厌氧处理技术已经应用于食品、酿造、发酵行业。过去的 10 年中,在联合国工业发展组织的支持下,我国与荷兰合作开展了制革废水厌氧处理技术研究,已经开发了工业应用规模的制革废水厌氧处理系统和硫回收装置,反应器负荷达到 $8\sim 10\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,废水中主要污染物 (COD) 的去除率达到 70%以上。

② 厌氧-耗氧处理技术 将目前采用的耗氧处理技术与厌氧处理技术集成,并合理组合膜生物反应器 (MBR)、曝气生物滤池 (BAF) 等单元技术,形成厌氧-耗氧处理技术,无疑可以大大提高制革废水的处理效率,并为中水回用、废水再生利用创造条件。这类技术国内外正处于开发和工业试验过程中,预计 5~10 年内可望形成工业应用。

(2) 源头防治技术

① 减少盐污染的原料皮保藏技术 传统原料皮保藏方法需要使用皮重 25%~30% 的食盐,这些食盐在制革生产过程中进入废水,不仅是难治理的污染成分,也影响废水处理效率和中水回用。近年,采用硅酸盐作原料皮防腐剂正在欧洲国家推广应用。应用结果表明,这种防腐技术不会影响皮革产品的质量,其对环境污染程度很低^[7,8]。

采用鲜皮制革是另一种解决食盐污染问题的有效方法,其关键不是技术问题,而是产业链的协调、管理和法规问题,它要求将制革企业建在屠宰企业的附近,或在屠宰厂附近建立初加工厂,将原皮加工成酸皮或蓝皮后销售到制革厂,由制革厂根据市场需要进行后加工。这种模式实际上一直或多或少的存在 (包括酸皮和蓝皮的进出口),能否广泛推行的关键是有无政策法规上的要求。

② 无硫化物和石灰的脱毛浸碱技术 该技术已由我国科技人员开发成功,是目前比较好的能够较全面地减少制革准备工段污染的组合技术。该技术包括脱毛、碱膨胀等工序的变革,采用蛋白多糖酶、蛋白酶、硅酸盐、NaOH、脱毛助剂等构成的生物-化学复合脱毛系统,在转鼓中完成保毛脱毛,并完成裸皮的膨胀和分散纤维。

该技术的优点是源头消除了硫化物和石灰的污染,而且由于可以完全不使用石灰,省去了传统工艺中产生氨氮的脱灰工序,综合废水中氨氮含量大幅度降低,准备工段水用量也减少 30%左右,制革污泥减少 80%左右。目前,与该技术配套的所有化工和生化助剂已在我国实现工业生产,该技术已在我国几个大中型制革企业推广应用,并有多家企业正积极开展工业试验。

③ 无铬鞣制技术 无铬鞣制技术可以从根本上消除制革生产的铬污染,而且其产品也越来越受到国内外市场的青睐。发达国家近年开发的无铬皮革鞣制技术主要有两类:一是基于植物鞣剂与有机交联剂的结合鞣制技术($T_s=90\sim 100^{\circ}\text{C}$),主要用于生产高档汽车座套革;二是以多羟基磷盐为主要鞣剂的鞣制技术($T_s=85\sim 90^{\circ}\text{C}$),主要用于生产高档服装、手套革。同时也开发了与这些无铬鞣制技术配套的后整理化工材料。

近年,我国科技工作者也开发了一系列具有自主知识产权的无铬鞣制技术,其中最具有应用前景的技术有两类。

第一类,基于植物鞣剂与有机交联剂的结合鞣法^[9],同时开发了与该无铬鞣制技术配套的系列关键化工材料及应用技术(包括克服松面和调整色泽的复鞣技术,防止后整理过程脱鞣并赋予皮革防霉、阻燃性能的复鞣技术等)^[10],从而使这类无铬鞣制技术具有广泛适用性。目前我国已经有猪、牛、羊皮制革企业完成了这类技术的工业性试验,并实际应用。

第二类,非铬金属鞣制技术,是一种采用 Al、Zr、Ti 等多种金属离子的无机结合鞣制技术。与国内外已有同类鞣制技术不同的是,该技术开发了与非铬金属离子有适度配位能力的有机配体,使 Al、Zr 等金属离子的沉淀/结合点 $\geq \text{pH } 4.5$,从而使鞣制后的皮革在物性和表面细致度方面与铬鞣革很接近。该技术的突出优点是不必对鞣前处理和后整理技术做调整,因而企业容易接受。目前,中试已经证明该技术切实可行,配套鞣剂已经完成工业生产试验。

④ 废弃皮胶原转化利用技术 有两种新的制革废皮、革屑资源化利用技术值得关注和推广应用。

一是将废皮、革屑适当粉碎/水解后与聚氨酯、聚乙烯醇等聚合物复合(不仅仅是黏合),制备具有天然皮革属性的重组皮革产品。德国已经开发了这类技术并制造了配套设备(在 PU 革生产设备基础上改进),我国已有企业引进了这一技术。但目前的产品性能与天然皮革尚有明显差距,主要是柔软度和撕裂强度不如天然皮革。目前,我国已有研究机构与企业合作更深入系统地开展这方面的研究工作,可望在 3~5 年内开发出兼具天然皮革和合成革特点的重组皮革产品。

二是利用废皮屑生产吸附材料^[11,12],这是我国学者开发的具有自主知识产权的新技术。将皮屑适当调整 pH、干燥、粉碎后制得胶原纤维,将铁、铝、锆等固载在胶原纤维上即获得对水体中氟、磷、砷、染料、微生物有高吸附容量的固载金属离子吸附材料;通过胶原纤维-单宁-醛反应,将植物单宁固载在胶原纤维上即获得对水体中重金属离子铅、镉、汞、铬、钡、铀等有高吸附容量的固化单宁吸附材料。这两类材料可以用于含重金属、砷等废水的治理和药物中砷的脱除。通过进一步开发其应用领域(包括在制革废水处理中的应用),这类技术可以较大规模地转化和利用制革固体废弃物,实现以废治废。

1.8.2 环境污染防治新技术的成本分析

① 从末端治理角度看,要使传统制革过程产生的废水达标排放,其处理费用大约是产值的 2%。如果采用先进的厌氧-耗氧处理技术,处理成本会提高 50%,即处理费用会达到产值的 3%。因此,采用先进的处理技术时,应该利用其处理后的废水更清洁的特点,尽量实施中水回用方案,以降低综合费用。此外,如果采用废水集中治理的方式,处理成本会进一步降低。

② 对于无硫化物和石灰的脱毛浸碱技术,应用企业已经对成本做过评估。生产过程化工材料的费用提高 3% 左右,但工艺缩短、能耗降低、水用量减少、节约的费用与材料成本的提高刚好抵消。而采用这一技术后,废水中不含硫化物和石灰,氨氮含量显著降低,废水治理费用降低,污泥处理量减少,因此,该技术在降低污染的同时,也会降低综合成本。