

# 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1304—2023

# 制革工业污染防治可行技术指南

Guideline on available techniques of pollution prevention and control for leather making industry

本电子版为正式标准文本,由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2023-08-25 发布

2023-11-01 实施

生 态 环 境 部 发布

# 目 次

前	音	ii
1	适用范围	1
2	规范性引用文件	1
3	术语和定义	2
4	行业生产与污染物的产生	2
5	污染预防技术	3
6	污染治理技术	5
7	环境管理措施	9
8	污染防治可行技术	10
附表	录 A(资料性附录) 典型制革生产工艺过程及污染物产生节点	18
附表	录 B(资料性附录) 制革生产工艺各工段废水来源和污染物产生特征	19

# 前 言

为贯彻《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》《中华人民共和国海洋环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》《中华人民共和国噪声污染防治法》《中华人民共和国土壤污染防治法》等法律,防治环境污染,改善生态环境质量,推动制革工业污染防治技术进步,制定本标准。

本标准提出了制革工业的废水、废气、固体废物和噪声污染防治可行技术。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部科技与财务司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位:中国皮革制鞋研究院有限公司、中国环境科学研究院、华南理工大学。

本标准生态环境部 2023 年 8 月 25 日批准。

本标准自 2023 年 11 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 制革工业污染防治可行技术指南

# 1 适用范围

本标准提出了制革工业的废水、废气、固体废物和噪声污染防治可行技术。

本标准可作为制革工业企业或生产设施建设项目及制革工业污水集中处理设施的环境影响评价、国家污染物排放标准制修订、排污许可管理和污染防治技术选择的参考。

# 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。

GB 12348	工业企业厂界环境噪声排放标准
GB 14554	恶臭污染物排放标准
GB 16297	大气污染物综合排放标准
GB 18484	危险废物焚烧污染控制标准
GB 18597	危险废物贮存污染控制标准
GB 18598	危险废物填埋污染控制标准
GB 18599	一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
GB 30486	制革及毛皮加工工业水污染物排放标准
GB 37822	挥发性有机物无组织排放控制标准
GB 39800.1	个体防护装备配备规范 第1部分:总则
НЈ 577	序批式活性污泥法污水处理工程技术规范
НЈ 578	氧化沟活性污泥法污水处理工程技术规范
НЈ 1095	芬顿氧化法废水工业处理工程技术规范
НЈ 1209	工业企业土壤和地下水自行监测技术指南(试行)
HJ 1274	含铬皮革废料污染控制技术规范
HJ 2003	制革及毛皮加工废水治理工程技术规范
HJ 2006	污水混凝与絮凝处理工程技术规范
HJ 2007	污水气浮处理工程技术规范
НЈ 2009	生物接触氧化法污水处理工程技术规范
HJ 2014	生物滤池法污水处理工程技术规范
HJ 2020	袋式除尘工程通用技术规范
HJ 2025	危险废物收集、贮存、运输技术规范
HJ 2026	吸附法工业有机废气治理工程技术规范
НЈ 2034	环境噪声与振动控制工程技术导则
НЈ 2047	水解酸化反应器污水处理工程技术规范
/ 国家各阶座物夕	쿣∥

《国家危险废物名录》

《危险废物转移管理办法》(生态环境部、公安部、交通运输部令 第23号)

《重点监管单位土壤污染隐患排查指南(试行)》(生态环境部公告 2021年 第1号)

《企业环境信息依法披露管理办法》(生态环境部令 第24号)

《企业环境信息依法披露格式准则》(环办综合〔2021〕32号)

#### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3. 1

生皮 raw hide/skin

源自猪、牛、羊等动物且未经或经过防腐处理的皮,是制革工业的基本原料。

3. 2

蓝湿革 wet blue

裸皮经过铬鞣剂鞣制后外观呈湖蓝色至蓝色的湿革。

3. 3

# 制革工业 leather making industry

将从猪、牛、羊等动物体上剥下来的皮(即生皮),进行系统的化学和物理处理,制作成适合各种 用途的半成品革或成品革的工业生产过程。从半成品革经过加工成为成品革也属于制革工业的范畴。

3.4

含铬废水 chromium-containing wastewater

在铬鞣和铬复鞣及其相应水洗工序产生的废水。

3.5

制革工业污水集中处理设施 concentrated wastewater treatment facilities for leather making industry

专门为两家及两家以上制革工业排污单位提供污水处理服务的污水集中处理设施。

3.6

污染防治可行技术 available techniques of pollution prevention and control

根据我国一定时期内环境需求和经济水平,在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术和环境管理措施,使污染物排放稳定达到国家污染物排放标准、规模应用的技术。

# 4 行业生产与污染物的产生

# 4.1 生产工艺

- 4.1.1 制革生产工艺可分为准备工段、鞣制工段和整饰工段。准备工段包括:组批、浸水、去肉、脱脂(猪皮/绵羊皮)、浸灰、脱毛、片皮、脱灰、软化等工序和相应的水洗工序;鞣制工段包括:浸酸、鞣制和相应的水洗工序;整饰工段包括:组批、片皮、削匀、复鞣、中和、填充、染色、加脂工序和相应的水洗工艺以及干燥、摔软、磨革、修边、涂饰等工序。典型制革生产工艺过程及污染物产生节点见附录 A。
- **4.1.2** 制革生产工艺使用的化工材料包括:用于准备工段的化工材料(防腐剂、浸水助剂、脱脂剂、硫化碱、石灰、脱灰剂和软化酶制剂等);用于鞣制工段的化工材料(氯化钠、甲酸、硫酸、碳酸氢钠和鞣剂等);用于整饰工段的化工材料(中和剂、复鞣剂、填充剂、加脂剂、染料、成膜剂、交联剂、着色剂和光亮剂等)。

## 4.2 水污染物

- 4.2.1 制革工业废水主要分为含铬废水和综合废水。
- 4.2.2 含铬废水包括铬鞣、铬复鞣及其相应水洗工序产生的废水,主要污染物为总铬和六价铬。含铬废水应单独收集进行脱铬处理,达到排放标准要求后汇入综合废水。
- 4.2.3 综合废水包括除含铬废水外的所有生产废水、经单独收集脱铬处理达标后的上清液、地面与设备清洗水及废气治理产生的废水等,主要污染物为悬浮物、 $COD_{Cr}$ 、 $BOD_5$ 、硫化物、动植物油、氨氮、总氮、总磷和氯离子等。未纳入城镇集中污水处理设施的厂区生活污水应并入综合废水处理。
- 4.2.4 制革生产工艺各工段废水来源和污染物产生特征见附录 B。

# 4.3 大气污染物

- 4.3.1 制革工业废气主要产生于硫化物脱毛、磨革、摔软、干削匀、涂饰等工序及生皮库和污水处理设施。
- 4.3.2 有组织排放废气主要来自污水处理设施和喷涂设施。污水处理设施产生废气的主要污染物种类为恶臭污染物,其中,臭气浓度(无量纲)产生值一般为 20000~500000,氨和硫化氢的产生浓度一般为 10 mg/m³~100 mg/m³;喷涂设施产生废气的污染物种类为苯、甲苯、二甲苯和非甲烷总烃,产生浓度一般为 30 mg/m³~150 mg/m³。
- 4.3.3 无组织排放废气主要来自生皮库、使用硫化物的脱毛车间和磨革、摔软、干削匀工序。生皮库和硫化物脱毛车间产生废气的污染物种类为恶臭污染物,其中臭气浓度(无量纲)产生值一般为 20000~500000,氨的产生浓度一般为 10 mg/m³~100 mg/m³;磨革、摔软、干削匀工序产生废气的污染物种类为颗粒物,产生浓度一般为 500 mg/m³~2000 mg/m³。若建有废气收集处理系统,污染物经排气筒排放时纳入有组织排放管理。

#### 4.4 固体废物

制革工业产生的固体废物主要包括准备工段产生的废毛、肉渣、片皮及修边边角料,鞣制和整饰工段产生的削匀革屑、片皮及修边边角料、磨革粉等以及含铬废水、综合废水处理产生的含铬污泥和一般污泥等。

# 4.5 噪声

制革工业的噪声主要产生于生产设备(如转鼓、磨革机、振软机、片皮机、削匀机)和辅助生产设备(如风机、空气压缩机、水泵、气泵等)的运行。一般情况下,各主要噪声源声级水平均大于80dB(A)。

# 5 污染预防技术

# 5.1 环境友好型化学品替代

制革生产工艺应使用环境友好型化学品替代有害化学品,从源头减轻制革加工对人类健康和环境的不利影响。环境友好型化学品替代见表 1。

工序	有害化学品	环境友好型化学品
浸水、脱脂	烷基酚聚氧乙烯醚	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	环境友好型加脂剂

溶剂型涂饰材料

水性涂饰材料

表 1 环境友好型化学品替代

# 5.2 设备或工艺革新技术

# 5.2.1 转笼除盐

涂饰

该技术适用于对常规撒盐腌制的生皮进行除盐。利用转笼的机械转动作用使盐脱落, 脱落的盐收集 处理后可再利用。该技术可降低废水中氯离子浓度。

# 5.2.2 低硫低灰脱毛

该技术适用于保毛脱毛工序。使用有机含硫脱毛剂或酶制剂完全或部分替代无机硫化物,同时使用非石灰碱性材料替代石灰。为了保证脱毛效果,在使用有机含硫脱毛剂时建议分次加入。该技术可减少硫化物用量和污泥产生量,降低脱毛浸灰废液中硫化物和氨氮产生量 40%以上、COD<sub>Cr</sub>产生量 30%以上。

# 5.2.3 脱毛浸灰废液循环利用

该技术分为脱毛浸灰废液直接循环和间接循环,适用于以硫化物为脱毛剂的脱毛浸灰工序。其中:直接循环是将含硫化物的脱毛浸灰废液单独收集、过滤并调节浴液化学成分后,在脱毛浸灰工序循环使用。脱毛浸灰废液直接循环一定次数后可以结合间接循环使用;间接循环是将直接循环一定次数的废液,输送至配有风机曝气搅拌的密闭装置中,加入酸使硫化物逸出并使用碱吸收重新制备成为硫化钠,回用于脱毛浸灰工序,同时可回收废液中的蛋白质,回用上清液。该技术可回收硫化钠 90%以上。

# 5.2.4 少氨或无氨脱灰

该技术适用于脱灰工序。完全或部分使用无氨脱灰剂替代铵盐进行脱灰。无氨脱灰剂的使用量为灰皮重量的  $1\%\sim2\%$ ,在 30  $\mathbb{C}\sim35$   $\mathbb{C}$ 下脱灰 45  $\min\sim60$   $\min$ 。该技术可使脱灰工序废水中的氨氮含量降低  $50\%\sim90\%$ 。

# 5.2.5 高吸收铬鞣

该技术适用于以铬盐为主鞣剂的工艺。通过添加高吸收助鞣剂或改变工艺条件以提高铬盐吸收率。 该技术可将铬吸收率提升至 90%以上,铬粉用量减少 20%以上,铬鞣废液中的总铬含量减少 60%以上。

# 5.2.6 铬鞣废液循环利用

该技术分为铬鞣废液直接循环和间接循环,适用于铬鞣工序含铬废液的循环利用。其中:直接循环 是将单独收集的铬鞣废液直接回用于鞣制或复鞣工序。铬鞣废液直接循环一定次数后可以结合间接循环 使用;间接循环是将铬鞣废液经过滤、碱沉淀后形成的含铬污泥,经酸溶解、氧化和还原等处理后得到 再生铬鞣剂并回用于鞣制或复鞣工序,处理后的上清液可回用于浸水工序。碱沉淀时 pH 值控制在 8.5 左右,溶解时加酸保持 pH 值 2.0~2.5,经氧化还原制备的铬液检测合格后,需陈化 48 h 以上。该技术可使铬鞣废水中铬回用率达到 95%以上。

# 5.2.7 无铬鞣制

该技术适用于生产无铬的皮革产品。使用无铬鞣剂(如环保型植物鞣剂、非铬金属鞣剂、醛类鞣剂、 有机鞣剂等)进行鞣制,可从源头消除铬污染。该技术无含铬废水和含铬固体废物产生。

# 5.2.8 高流量、低气压(HVLP)喷涂

该技术为挥发性有机物污染预防技术,适用于涂饰工序。HVLP 喷涂技术可节约涂饰材料用量 30% 以上,减排挥发性有机物 30%以上。

# 5.2.9 辊涂

该技术为挥发性有机物污染预防技术,适用于涂饰工序。辊涂技术以转辊为载体,使涂饰材料在转辊表面形成一定厚度的湿膜,借助转辊的转动将涂饰材料均匀地涂敷在皮革表面。与常规喷涂工艺相比,该技术可节约涂饰材料用量 30%~50%,减排挥发性有机物 30%以上。

# 6 污染治理技术

# 6.1 废水污染治理技术

# 6.1.1 含铬废水碱沉淀处理

该技术适用于含铬废水的脱铬处理。含铬废水经格栅、储液池、加碱沉淀、压滤脱水等工序进行处理。沉淀剂一般选用氢氧化钙或氢氧化钠等,根据实际情况可以使用助凝剂、絮凝剂,铬液 pH 值控制在  $8.5\sim10.0$ ,反应时间为  $1~h\sim2~h$ ,沉降时间大于 3~h。含铬废水碱沉淀处理技术的设计与管理要求应符合 HJ 2003 要求。该技术可使车间排放口含铬废水总铬浓度达标排放。

## 6.1.2 综合废水物化处理

# 6.1.2.1 预沉/混凝沉淀

该技术适用于对综合废水预处理。综合废水经调节池后采用预沉/混凝沉淀技术处理。混凝沉淀工艺中,通过添加铝盐、铁盐等混凝剂和聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚合氯化铝铁、聚丙烯酰胺等絮凝剂形成沉淀,沉淀时间  $2~h\sim3~h$ ,表面负荷  $0.6~m^3/~(m^2~\cdot h)\sim1.0~m^3/~(m^2~\cdot h)$ ,污泥含水率  $97\%\sim99\%$ ;混凝工艺设计与管理应符合 HJ 2003、HJ 2006 要求。该技术的悬浮物、COD $_{Cr}$ 和 BOD $_5$  去除率分别为  $60\%\sim90\%$ 、 $30\%\sim60\%$ 和  $30\%\sim45\%$ 。

# 6.1.2.2 混凝气浮

该技术适用于对综合废水物化处理,对于含动植物油脂较高的脱脂废水可采用该技术进行预处理,也可用于混凝沉淀后对悬浮物做进一步去除。混凝气浮法分为加药反应和气浮两个部分,通过添加铝盐、铁盐等混凝剂和聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚合氯化铝铁、聚丙烯酰胺等絮凝剂形成较大的絮凝体,再通入气浮分离设备完成固液分离。混凝气浮工艺的设计与管理应符合 HJ 2003、HJ 2006、HJ 2007 要求。该技术的悬浮物、COD<sub>Cr</sub>和 BOD₅去除率分别为 80%~90%、40%~50%和 35%~45%。

# 6.1.3 综合废水生化处理

# 6.1.3.1 水解酸化

该技术适用于蓝湿革至成品革生产企业产生废水的生化处理。水解酸化段水力停留时间(HRT)宜选取 6 h~18 h,pH 值应控制在 7.0~7.5。水解酸化工艺的设计与管理应符合 HJ 2003、HJ 2047 要求。该技术对复鞣和染色工序废水的生化调节作用显著,一般与好氧处理技术组合使用。单独使用时, $COD_{Cr}$ 和  $BOD_5$  去除率分别为 10%~30%和 10%~20%。与厌氧/好氧(A/O)工艺或序批式活性污泥(SBR)技术结合使用, $COD_{Cr}$ 去除率可达 90%以上,总氮去除率可达 90%以上。

# 6.1.3.2 序批式活性污泥(SBR)

该技术适用于综合废水的生化处理,耐负荷冲击性好,兼具良好脱氮效果,工艺灵活性较高。污泥浓度一般为 3 g/L~8 g/L,污泥负荷为 0.16 kg  $COD_{Cr}/(kg$  MLSS•d)~0.32 kg  $COD_{Cr}/(kg$  MLSS•d),HRT 为 30 h~60 h。SBR 工艺的设计与运行管理应符合 HJ 577、HJ 2003 要求。该技术的悬浮物、 $COD_{Cr}$ 、BOD<sub>5</sub>、氨氮、总氮去除率分别为 75%~90%、80%~90%、50%~95%、85%~95%和 55%~85%。

# 6.1.3.3 厌氧/好氧(A/0)

该技术适用于综合废水的生化处理。只采用一级 A/O 工艺时,进水 CODcr 不宜超过 2000 mg/L,污泥浓度为 4000 mg/L~5000 mg/L,HRT 不低于 48 h,内回流比 200%以上,污泥回流比为 70%~90%,A 池和 O 池溶解氧含量(DO 值)分别控制在 0.1 mg/L~0.5 mg/L 和 2 mg/L~3 mg/L。一级 A/O 工艺 CODcr、BODs、氨氮和总氮去除率可分别达到 90%、95%、96%和 80%;如两级 A/O 工艺串联使用时,A1 池主要用于水解酸化,O1 池主要降解有机物,HRT 不低于 72 h。A1 和 O1 池溶解氧含量(DO 值)分别为 0.1 mg/L~0.3 mg/L 和 1 mg/L~3 mg/L。A2 和 O2 池主要用于脱氮和进一步降解有机物。A2 和 O2 池 DO 值分别为 0.3 mg/L~0.5 mg/L 和 3 mg/L~4 mg/L。第一、二级污泥回流比分别为 70%~ 80%和 80%~100%。A/O 工艺的设计与运行管理应符合 HJ 2003 要求。采用两级 A/O 工艺,CODcr、氨氮去除率均可提升至 98%以上,总氮的去除率可提升至 90%以上。

# 6.1.3.4 生物接触氧化

该技术适用于综合废水的好氧处理,对生化段污泥沉淀池要求低。 $COD_{Cr}$  容积负荷一般为 0.8 kg/  $(\text{m}^3 \cdot \text{d}) \sim 1.8 \text{ kg/}$   $(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  ,HRT 为  $16 \text{ h} \sim 36 \text{ h}$  ,pH 值控制在  $7 \sim 8$  。生物接触氧化工艺的设计与运行管理应符合 HJ 2003、HJ 2009 的要求。该技术的悬浮物、 $COD_{Cr}$ 、 $BOD_5$ 、氨氮、总氮去除率分别为  $70\% \sim 90\%$ 、 $80\% \sim 90\%$ 、 $90\% \sim 98\%$ 、 $65\% \sim 95\%$ 和  $40\% \sim 80\%$ 。

# 6.1.3.5 氧化沟

该技术适用于综合废水的好氧处理。其主体设备容积大,污泥容纳量较大,抗冲击负荷高,具有处 理 效 果 稳 定 的 优 点 。 污 泥 浓 度 一 般 为 3000 mg/L ~ 5000 mg/L , 污 泥 负 荷 为  $0.12 \, \text{kg COD}_{\text{Cr/}} \, (\text{kg MLSS•d}) \sim 0.20 \, \text{kg COD}_{\text{Cr/}} \, (\text{kg MLSS•d})$  , 水力停留时间为  $30 \, \text{h} \sim 55 \, \text{h}$  。氧化沟工艺的设计与运行管理应符合 HJ 578、HJ 2003 要求。该技术的悬浮物、COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、氨氮、总氮 去除率分别为  $70\%\sim90\%$ 、 $70\%\sim90\%$ 、 $70\%\sim90\%$ 、 $70\%\sim90\%$ 、 $70\%\sim95\%$ 和  $45\%\sim85\%$ 。

# 6.1.4 综合废水深度处理

# 6.1.4.1 芬顿氧化

该技术适用于生化处理后综合废水的深度处理。氧化反应 pH 值为  $3\sim5$ ,时间为 30 min $\sim60$  min,氧化后废水应加碱中和 10 min 以上。芬顿工艺的设计与运行管理应符合 HJ 1095、HJ 2003 要求。该技术的悬浮物去除率为  $50\%\sim70\%$ , $COD_{Cr}$ 和  $BOD_5$  去除率分别大于 50%和 60%,但处理后出水有一定色度,不宜直接回用。

# 6.1.4.2 曝气生物滤池

该技术适用于生化处理后综合废水的深度处理。运行时进水悬浮物浓度不宜大于 60 mg/L,污泥浓度为 3500 mg/L~4000 mg/L,污泥负荷一般小于 0.08 kg BODs/(kg MLSS •d),污泥回流比为 50%~ 100%。曝气生物滤池宜采用气、水联合反冲洗,反冲洗空气强度宜为 12 L/( $\mathbf{m}^2$  • s)~16 L/( $\mathbf{m}^2$  • s),反冲洗水强度 4 L/( $\mathbf{m}^2$  • s)~6 L/( $\mathbf{m}^2$  • s)。生物滤池的设计与运行管理应符合 HJ 2003、HJ 2014 要求。该技术的悬浮物和 CODcr 的去除率分别为 75%~98%和 70%~85%。对于生化性良好的废水,处理后 CODcr 和氨氮的排放浓度可分别达到 60 mg/L 和 10 mg/L 以下。

# 6.1.4.3 臭氧氧化

该技术适用于制革废水的脱色和杀菌消毒。运行时 pH 值为  $8\sim9$ ,反应时间一般为  $0.5~h\sim2.0~h$ ,色度去除率可达  $30\%\sim80\%$ 。

# 6.1.4.4 膜过滤+蒸发结晶

该技术适用于执行特别排放限值的制革企业对生化或深度处理后的废水进行脱盐处理。首先利用深度处理/预处理系统降低废水总硬度,进一步降低废水的 COD<sub>Cr</sub>和悬浮物含量,再经膜过滤浓缩系统(根据需要选择超滤膜、纳滤膜或反渗透膜中的一种或其组合)处理,处理后淡水回用于生产工序。膜处理后的浓水进行蒸发结晶,结晶盐经鉴别毒性后按照要求委托处理。

## 6.2 废气污染治理技术

# 6.2.1 喷淋吸收

该技术适用于处理硫化物脱毛车间、污水处理设施和生皮库负压收集的恶臭污染物。主要设备包括板式洗涤塔和填充洗涤塔。酸喷淋一般使用稀硫酸溶液来吸收氨和其他恶臭污染物,pH值保持在5以下;碱喷淋一般采用氢氧化钠或碳酸钠溶液来吸收硫化氢和其他恶臭污染物,pH值保持在9以上。一般根据处理废气种类进行酸-碱组合喷淋吸收。该技术对硫化氢、氨处理效率可达95%以上,臭气浓度(无量纲)处理效率通常可达90%以上。

# 6.2.2 生物滤塔

该技术适用于处理污水处理设施和生皮库集中收集的恶臭气体。主要设备包括生物滤塔、生物洗涤塔和生物滴滤塔等。除臭罐空池停留时间为 1 min~3 min(可视臭气浓度变化),进气流速为 2 m/s~3 m/s。该技术工艺设备简单、操作方便,处理效率可达 95%以上。

# 6.2.3 袋式除尘

该技术适用于处理磨革、摔软和干削匀工序废气中的颗粒物。主要靠布袋外表面形成的颗粒物层维持除尘效率,应定期清理或更换滤袋。袋式除尘工艺的设计与运行管理应符合 HJ 2020 要求。该技术的颗粒物捕集粒径小于 5 μm,除尘效率可达 99%以上。

# 6.2.4 干式过滤

该技术适用于经喷淋吸收处理后废气的除湿。过滤材料一般为过滤棉,采用多级组合过滤,处理效率通常可达 85%以上。

# 6.2.5 活性炭吸附

该技术适用于处理涂饰工序废气中的挥发性有机物。活性炭吸附装置的设计与管理应符合HJ 2026 要求,根据活性炭吸附能力,其净化效率在 50%~90%。

# 6.3 固体废物综合利用及处理与处置技术

# 6.3.1 固体废物综合利用

# 6.3.1.1 再生铬鞣剂制备

该技术适用于对较高浓度含铬废水(一般为铬鞣废液)处理产生的含铬污泥进行再生处理。采用浓硫酸对铬泥进行溶解,保持 pH 值  $2.0\sim2.5$  并加热  $2\,h$  以上,再经氧化和还原处理,陈化后得到再生铬鞣剂。

# 6.3.1.2 工业蛋白及蛋白填料制备

该技术适用于对废毛、灰皮边角料及含铬皮革废碎料进行综合利用。上述固废经预处理、水解、浓缩干燥后得到工业蛋白,经进一步化学改性后制备的蛋白填料可回用于复鞣填充工序。

# 6.3.1.3 工业明胶制备

该技术适用于对生皮、灰皮边角料及含铬皮革废碎料等进行综合利用。将生皮边角料进行脱毛处理,或将灰皮边角料及含铬皮革废碎料进行预处理后,采用碱法或酸法制备工业明胶。

#### 6.3.1.4 再生革制备

该技术适用于对含铬皮革废碎料进行综合利用。含铬皮革废碎料经粉碎开纤、染色、填充、胶粘、脱水干燥、熨平后得到再生革,用于皮带或箱包夹心。二层牛皮蓝湿革修边下角料可通过开松和梳绒得到胶原纤维,再经过水刺无纺工艺加工,得到不含胶粘剂的再生纤维革。

# 6.3.1.5 静电植绒材料制备

该技术适用于对鞣制后革屑或坯革边角料等进行综合利用。将鞣制后革屑或坯革边角料进行粉碎、 筛选、染色等处理得到植绒粉,植绒粉采用静电植绒的方式附着到合成革上,可增强合成革的真皮感 及实用性,提高合成革产品附加值。

## 6.3.2 固废处理与处置

# 6.3.2.1 污泥干化

该技术适用于对综合废水处理产生一般污泥的预处理。污泥干化技术包括浓缩、(带式、压滤、离心)脱水、干化等工艺。采用浓缩+常压压滤脱水工艺可将污泥含水率降至 70%~80%,采用浓缩+高压压滤脱水工艺可将污泥含水率降至 50%~60%;采用自然风干或热干化技术,干化后污泥含水率最低可降至 20%~40%。污泥浓缩、脱水、干化产生的恶臭气体应收集,经处理后达标排放。

# 6.3.2.2 危险废物处置措施

根据《国家危险废物名录》或者危险废物鉴别标准和技术规范鉴别属于危险废物的,应严格按照危险废物管理,其贮存和利用处置应符合 GB 18484、GB 18597、GB 18598、HJ 2025 和《危险废物转移管理办法》等文件的要求,处置措施包括焚烧、填埋等。

# 6.4 噪声污染治理技术

由生产设备和辅助设备的振动、摩擦和撞击等引起的机械噪声,宜采取吸声、减振、隔声措施,如对设备加装吸声材料、减振、隔声罩等;车间内宜采取吸声和隔声等降噪措施;对于空气动力性噪声,如风机、空气压缩机、泵类等设备,宜采取减振、安装消声器等措施。噪声与振动污染治理措施的设计、施工、验收和运行维护应符合 HJ 2034 要求。

# 7 环境管理措施

# 7.1 环境管理制度

- 7.1.1 属于土壤污染重点监管单位的,应依据相关法律法规和标准的要求,按年度向生态环境主管部门报告有毒有害物质排放情况,建立土壤污染隐患排查制度,按照 HJ 1209 的要求开展自行监测。
- 7.1.2 应建立完善的应急预案制度,健全化学品管理制度。
- 7.1.3 应按照《企业环境信息依法披露管理办法》《企业环境信息依法披露格式准则》的相关规定,编制发布企业环境信息依法披露年度报告和临时报告。

# 7.2 废水环境管理措施

- 7.2.1 应重视生产节水管理,根据水质要求加强各类废水的处理与回用,减少污水排放量。
- 7.2.2 应进行雨污分流。有条件企业宜建设雨水收集设施。厂区内废水管线和处理设施做好防渗,防止有毒有害污染物渗入地下水体。
- 7.2.3 应加强实施污染预防技术,以减少污染物产生量,控制进水污染物浓度。

# 7.3 废气环境管理措施

## 7.3.1 有组织排放

- 7.3.1.1 对所有治理设施应制定相应操作规程,明确各项运行参数,实际运行参数应与操作规程一致。
- 7.3.1.2 对所有治理设施的计量装置,如 pH 值计、流量计、液位计等要定期校验和比对。

# 7.3.2 无组织排放

- 7.3.2.1 对无组织废气控制与管理应符合 GB 37822 相关要求。应综合采用源头预防、过程控制和末端收集处理等措施。
- 7.3.2.2 对于废气无组织排放环节,应配备废气捕集装置(如局部密闭收集、局部排气罩收集或车间 全密闭收集),并根据车间大小和管道布局,合理确定引风量及频次,并配备相应废气处理设施。

# 7.4 固废环境管理措施

- 7.4.1 应合理选择和利用原材料和其他资源,采用先进的生产工艺和设备或采取固体废物资源化利用技术,减少工业固体废物的产生量,降低工业固体废物的危害性。含铬皮革废碎料进行资源化利用时应满足 HJ 1274 相关要求。
- 7.4.2 应建立健全工业固废产生、收集、贮存、运输、利用、处置全过程的环境污染防治责任制度,

建立工业固体废物管理台账,如实记录产生工业固体废物的种类、数量、流向、贮存、利用、处置等信息,实现工业固废可追溯、可查询,并采取防治工业固体废物污染环境的措施。

- 7.4.3 应按照国家有关规定制定危险废物管理计划,建立危险废物管理台账,如实记录有关信息,并通过国家危险废物信息管理系统向所在地生态环境主管部门申报危险废物的种类、产生量、流向、贮存、处置等有关资料。
- 7.4.4 一般工业固体废物的贮存和处置应满足 GB 18599 相关要求。

# 7.5 噪声环境管理措施

- 7.5.1 规划布局应使主要噪声源远离厂界和噪声敏感点,并采取有效措施,防止、减轻噪声污染。
- 7.5.2 应建立噪声污染防治责任制度,明确各相关人员责任。

# 7.6 土壤和地下水环境管理措施

- 7.6.1 企业应采取防渗漏等措施,存放涉及有毒有害物质的原辅材料、产品及废渣的场所,应采取防水、防渗漏、防流失的措施。
- 7.6.2 土壤污染重点监管单位应当参照《重点监管单位土壤污染隐患排查指南(试行)》建立土壤污染隐患排查制度,保证持续有效防止有毒有害物质渗漏、流失、扬散,发现污染隐患的,应制定整改方案,及时采取技术、管理措施消除隐患。
- 7.6.3 属于地下水重点排污单位的企业,应依法安装水污染物排放自动监测设备,与生态环境主管部门的监控设备联网,并保证监测设备正常运行。
- 7.6.4 土壤污染重点监管单位在隐患排查、监测等活动中发现工矿用地土壤和地下水存在污染迹象的,应当排查污染源,查明污染原因,采取措施防止新增污染,并及时开展土壤和地下水环境调查。

# 7.7 污染治理设施运行维护

- 7.7.1 应按照相关法律、法规和技术规范等要求运行污染防治设施并进行维护管理,保证设施正常运行。
- 7.7.2 应按照环境监测管理规定和技术规范的要求,设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

## 7.8 安全生产管理措施

- 7.8.1 对环保处理设施的运行,应制定安全操作规程,定期开展人员培训。
- 7.8.2 在硫化物脱毛车间、废水处理设施宜安装硫化氢自动报警装置。
- 7.8.3 在废水处理设施处应设置防护栏,配备救生圈、救生衣。
- 7.8.4 涉及接触高温、密闭空间、有毒有害物质、粉尘等物质、工艺或场所应制定安全操作规程,相关工作人员应按照 GB 39800.1 相关要求配备个体防护装备。

# 8 污染防治可行技术

# 8.1 废水污染防治可行技术

- 8.1.1 应根据废水水质特点选择相应处理技术,处理后水质应满足国家污染物排放标准。在经济技术可行前提下,企业应最大限度提高废水重复利用率和回用率。
- 8.1.2 对含铬废水应单独收集处理或回用,处理达标后排入综合废水处理设施。制革工业含铬废水污染防治可行技术见表 2,可达到 GB 30486 要求。

8.1.3 综合废水应依次经过物化处理、生化处理后达标排放,是否进行深度处理可根据排放或回用要求进行选择。制革工业综合废水污染防治可行技术见表 3,可达到 GB 30486 要求。

# 表 2 制革工业含铬废水污染防治可行技术

可行技术	<b>运</b> 选额院社士	污染治理技术	污染物排放浓度水	平 (单位: mg/L)	适用条件					
刊刊技术	污染预防技术	75 架石 生 仅 个	总铬a	六价铬 <sup>a</sup>	道用余件 					
可行技术1	/	含铬废水碱沉淀处理	≤1.5	≤0.1	适用于常规铬鞣工艺产生含铬废水的脱铬处理。					
可行技术 2	高吸收铬鞣	含铬废水碱沉淀处理	≤1.5	≤0.1	适用于高吸收铬鞣工艺产生含铬废水的脱铬处理。					
可行技术 3	铬鞣废液循环利用	含铬废水碱沉淀处理	≤1.5	≤0.1	适用于常规铬鞣工艺产生含铬废水的循环利用及脱铬处理。					
可行技术 4	技术 4 无铬鞣制		≤0.5	≤0.05	适用于生产无铬的皮革产品,可达到废水特别排放限值中总铬、六价铬指标要求。					
a 总铬、7	a 总铬、六价铬为车间或生产设施废水排放口浓度。									

# 表 3 制革工业综合废水污染防治可行技术

可行技术	污染	污染				污染物排放	次浓度水平(	单位: mg/L	,pH值、包	色度除外)				适用条件
刊刊汉水	预防技术	治理技术	pH值	色度	悬浮物	BOD <sub>5</sub>	$\mathrm{COD}_{\mathrm{Cr}}$	动植物油	硫化物	氨氮	总氮	总磷	氯离子	2000年1
可行技术 1	①好品②盐硫毛灰环④无环型替转4低脱废利少氮环型替转4低脱废利少氮	子子 子子 子子 子子 子子 子子 一学 十 一学 一学 一学 一学 一学 一学 一学 一年 一年 一年 一年 一年 一年 一年 一年 一年 一年	6~0	20~30	30~50	20~30	50~100	8∼10	0.2~0.5	5~25	15~50	0.5~1	≤3000	适用于执 行直接排 放限值的 生皮到成
可行技术 2			元/混凝沉 凝气浮+ 比沟+③芬 比/曝气生	20 - 30			30 -100	8 - 10	0.27 - 0.3					品革、生 皮到蓝湿 革加工企 业。
可行技术 3	环境友好 型化学品 替代	①预沉/混凝沉 淀/混凝气浮+ ②水解酸化+③ 生物接触氧化+ ④芬顿氧化/曝 气生物滤池/臭 氧氧化	6~9	20~30	30~50	20~30	50~100	8~10	0.2~0.5	5~25	15~50	0.5~1	≤3000	适用于执 行直接值 放湿革车加 成品本业。

续表

	污染	污染			γī		浓度水平(阜	单位: mg/L,	pH值、色	度除外)				3A
可行技术	预防技术	治理技术	pH值	色度	悬浮物	BOD <sub>5</sub>	$\mathrm{COD}_{\mathrm{Cr}}$	动植物油	硫化物	氨氮	总氮	总磷	氯离子	适用条件
可行技术 4	①环境友 好型化学 品替代+ ②转笼除	①预沉/混凝 沉淀/混凝气 浮+②厌氧/ 好氧(A/O)												适用于执 行间接排
可行技术 5	盐 a + ③ 低硫低灰 脱毛/脱 毛浸灰废	①预沉/混凝 沉淀/混凝气 浮+②生物 接触氧化	6~9	80~100	100~120	50~80	0~80 200~300	300 20~30	0.5~1.0	40~70	100~140	3~4	≤4000	放限值的 生皮到 成 上 上 工 工 工 型 工 型 型 型 型 型 型 型 型 型 型 型 型 型
可行技术 6	液循环利 用+④少 氨或无氨 脱灰	①预沉/混凝 沉淀/混凝气 浮+②氧化 沟	·气 化											革加工企业。
可行技术 7		①预沉/混凝 沉淀/混凝气 浮+②水解 酸化+③厌 氧 / 好 氧(A/O)												
可行技术 8	环境友好	①预沉/混凝 沉淀/混凝气 浮+②厌氧/ 好氧(A/O)												适用于执 行间接排
可行技术 9	环境友好 型化学品 替代	①预沉/混凝 沉淀/混凝气 浮+②水解 酸化+③序 批式活性污 泥(SBR)	6~9	80~100	100~120	50~80	200~300	20~30	0.5~1.0	40~70	100~140	3~4	≪4000	放限值的 蓝湿革至 成品革加 工企业。
可行技术10		①预沉/混凝沉淀/混凝气浮+②水解酸化+③生物接触氧化												

续表

可存せ去	污染	污染			Ş	污染物排放	女浓度水平	(单位: mg/I	_,pH值、f	色度除外	)			<b>手田夕</b>
可行技术	预防技术	治理技术	pH值	色度	悬浮物	BOD <sub>5</sub>	$\mathrm{COD}_{\mathrm{Cr}}$	动植物油	硫化物	氨氮	总氮	总磷	氯离子	适用条件
可行技术 11	①好品②盐硫毛灰环④无环型替转4低脱浸循+氮规度化代笼③灰毛液用氨脱发等,除低脱浸循+或灰	①预/混凝气 沉淀/混凝气 浮+②厌氧/好 氧(A/O)+ ③芬生物化/ 曝气 里氧/ 基地/ 基地/ 集过滤+ 数 发结晶	6~9	15~20	8~10	15~20	50~60	3~5	0.1~0.2	5~15	15~20	0.2~0.5	≤1000	适行放放生品皮革业用直特限皮革到加。于接别值到、蓝工大键别值到、蓝工
可行技术 12	①好品②盐硫毛灰环④无环型替转+低脱浸循+或规度化代笼③灰毛液用氨脱发等。	①预沉/混凝气沉淀/混凝气浮+②厌氧/好氧(A/O)+ ③芬顿氧化/ 曝气生物滤池/臭氧氧性+ ④膜过滤+蒸 发结晶	6~9	15~30	30~50	20~30	50~100	5~10	0.2~0.5	5~25	20~40	0.5~1.0	≤1000	适行放放生品皮革业于接别值到、蓝工于接别值到、蓝工。
可行技术 13	环境友好 型化学品 替代	①预沉/混凝 沉淀/混凝气 彩+②水氧/好 氧(A/O)+ ④芬生氧化/ 曝气臭氧地/ 慢过滤+蒸 发结晶	6~9	15~20	8~10	15~20	50~60	3~5	0.1~0.2	5~15	15~20	0.2~0.5	≤1000	适行放放蓝成工 用直特限湿品企业。 如果我们的一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个

HJ 1304—2023

续表

		ı												
可行技术	污染	污染				污染物排	放浓度水平	(単位: mg	/L, pH值、	色度除外	)			适用条件
刊1112个	预防技术	治理技术	pH值	色度	悬浮物	BOD <sub>5</sub>	$COD_{Cr}$	动植物油	硫化物	氨氮	总氮	总磷	氯离子	担用家件
可行技术 14	环境友好 型化学品 替代	①沉污 河流/混凝水 河流/混凝水 (A/O) + (4) +	6~9	15~30	30~50	20~30	50~100	5~10	0.2~0.5	5~25	20~40	0.5~1.0	≤1000	适用间特限 放 蓝 成 成
a 转笼除盐	a 转笼除盐适用于撒盐腌制的生皮。													

# 8.2 废气污染防治可行技术

- 8.2.1 制革企业根据废气特点选择相应的处理技术,处理后废气应满足国家污染物排放标准。
- 8.2.2 制革工业废气污染防治可行技术见表 4, 可达到 GB 14554、GB 16297 要求。

表 4 制革工业废气污染防治可行技术

		>= >+ >/> == ++				污染物排	放浓度水平				适用条件
可行技术	污染预防技术	污染治理技 术	非甲烷总烃ª	苯a	甲苯a	二甲苯a	颗粒物ª	臭气浓度b	氨b	硫化氢 <sup>b</sup>	<b>担用</b> 条件
				È	单位: mg/m³			无量纲	单位:		
可行技术 1	环境友好型化 学品替代+高 流量、低气压 (HVLP)喷涂 /辊涂	喷淋吸收+干 式过滤+活性 炭吸附	12~60	0.01~5	0.05~10	0.05~20	/	/	/	/	适用于制革企业 涂饰工序废气的 处理。
可行技术 2	/	袋式除尘	/	/	/	/	10~20	/	/	/	适用于处理磨革、 摔软、干削匀工序 废气中的颗粒物 处理。
可行技术 3	/	生物滤塔	/	/	/	/	/	≤2000	/	/	适用于处理污水
可行技术 4	/	喷淋吸收	/	/	/	/	/	≤2000	0.005~2	0.005~0.1	是 是 是 是 是 是 是 是 是 是 是 是 是 是

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> 根据 GB 16297 中规定的相关方法检测。

b根据 GB 14554 中规定的相关方法检测,排气筒高度 15 m时对应本表中数值。如排气筒高度高于 15 m,可参照 GB 14554 中相关指标要求。

# 8.3 固体废物综合利用及处理与处置可行技术

制革工业固体废物综合利用及处理与处置可行技术见表 5。

表 5 制革工业固体废物综合利用及处理与处置可行技术

序号	可行技术	适用条件
1	再生铬鞣剂制备	适用于对较高浓度含铬废水(一般为铬鞣废液)处理产生的含铬污泥进行再生 处理。
2	工业蛋白及蛋白填料制备	适用于对废毛、灰皮边角料及含铬皮革废碎料等固废进行资源化利用。
3	工业明胶制备	适用于对生皮修边废弃物、灰皮边角料及含铬皮革废碎料等固废进行资源化利用。
4	再生革制备	适用于对含铬皮革废碎料进行资源化利用。
5	静电植绒材料制备	适用于对鞣制后革屑和坯革边角料等进行资源化利用。
6	污泥干化	适用于对综合废水处理产生的一般污泥进行处理处置。
7	焚烧	适用于具有相应资质的制革企业或交由具有相应资质的单位处理。
8	填埋	适用于具有相应资质的制革企业或交由具有相应资质的单位处理。

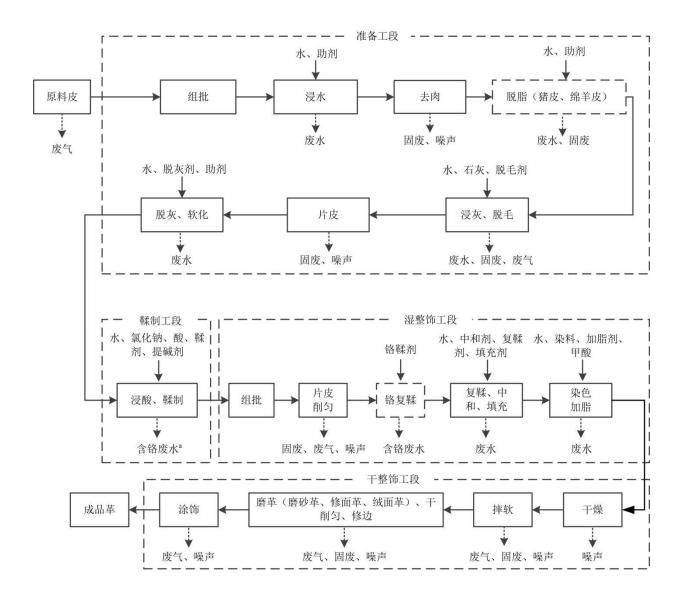
# 8.4 噪声污染防治可行技术

制革工业噪声污染防治可行技术见表 6,处理后可达到 GB 12348 要求。

表 6 制革工业噪声污染防治可行技术

序号	噪声源	可行技术	降噪水平
1	生产设备	吸声、隔声罩、减振、隔振、厂房隔声	降噪量 15 dB (A) 左右
2	泵类	减振、隔声罩、消声器	降噪量 15 dB (A) 左右
3	空气压缩机	减振、消声器、机房隔声	降噪量 20 dB (A) 左右
4	风机	消声器、机房隔声	降噪量 20 dB (A) 左右

附 录 A (资料性附录) 典型制革生产工艺过程及污染物产生节点



- **注 1**: 制革生产工艺中水洗工序较多,全部依附于前一工序,与前一工序在同一生产设备中完成,水质也与前一工序的水质类似,故本图中不再单独列出水洗工序。
- 注 2: 转鼓转动会产生噪声,在准备工段、鞣制工段和湿整饰工段均涉及,未在图中标注。
- <sup>a</sup> 采用无铬鞣剂鞣制时不产生含铬废水。

图 A. 1 典型制革生产工艺过程及污染物产生节点

# 附 录 B (资料性附录)制革生产工艺各工段废水来源和污染物产生特征

表 B. 1 制革生产工艺各工段废水来源和污染物产生特征

工段	工序			主要污	<b>染</b> 物指标及产生浓	连度(单位: mg/L	,pH 值、色度	除外)			污染负荷
上权		pH 值	$COD_{Cr}$	BOD <sub>5</sub>	悬浮物	硫化物	总铬	氨氮	油脂	色度	比例
	浸水	7~8	2500~5500	1100~2500	2000~5000	_	_	100~200	1000~5000	150~500	
	脱脂	11~13	3000~20000	400~700	3000~5000	_	_	_	1000~8000	3000~7000	
准备 工段	脱毛、 浸灰	13~14	15000~40000	5000~10000	6000~20000	2000~5000		50~100	300~800	2000~4000	60%~70%
	脱灰	7~9	2500~7000	2000~5000	1500~3000	300~600	_	3000~7000	_	50~200	
	软化	7~8	2500~7000	2000~5000	300~700	100~200	_	1000~3000	_	1000~2000	
鞣制	浸酸	2~3	3000~5000	500~1000	1000~2000		_	200~500	_	60~160	60/~.00/
工段	鞣制	3~4.5	3000~7000	300~800	1000~2500	<del></del>	500~2500	100~200	500~1000	1000~3000	6%~8%
染整	复鞣、 中和	5~7	3000~7000	1000~2000	300~500	_	40~200	200~400		500~2000	5%~10%
工段	染色、 加脂	4~6	2500~7000	1500~3000	300~600	_		_	400~800	500~ 100000	10%~20%
综合	彦水	8~10	3000~5000	1500~2000	2000~4000	40~100	_	300~600	250~2000	600~4000	_

注 1: 表中数据均为采用传统制革技术所产生废水中的污染物产生浓度。

注 2: 表中综合废水相关数据是指含铬废水单独收集并进行预处理达到相应排放标准要求后汇入综合废水,综合废水的主要污染物指标及产生浓度。