

附件二：

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-200□

清洁生产标准 制革工业（羊革）

Cleaner production standard Tanning industry(Sheep and goat leather)

（征求意见稿）

200□-□□ - □□发布

200□-□□ - □□ 实施

环 境 保 护 部 发 布

# 目 次

前 言 .....	iv
1 适用范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 规范性技术要求 .....	2
5 数据采集和计算方法 .....	5
6 标准的实施 .....	7
附录 A (规范性附录) 22 种致癌性芳香胺类化合物 .....	8

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国清洁生产促进法》，保护环境，为制革工业（羊革）生产企业开展清洁生产提供技术支持和导向，制定本标准。

本标准规定了在达到国家和地方污染物排放标准的基础上，根据当前的行业技术、装备水平和管理水平，制革工业（羊革）生产企业清洁生产的一般要求。本标准分三级，一级代表国际清洁生产先进水平，二级代表国内清洁生产先进水平，三级代表国内清洁生产基本水平。随着技术的不断进步和发展，本标准将适时修订。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：中国皮革和制鞋工业研究院、中国环境科学研究院、河北辛集东明实业集团有限公司、浙江海宁上元皮革有限责任公司。

本标准环境保护部 200□年□□月□□日批准。

本标准自 200□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 清洁生产标准 制革工业（羊革）

## 1 适用范围

本标准适用于制革工业（羊革）生产企业清洁生产的一般要求。本标准将清洁生产指标分为六类，即生产工艺与装备要求、资源能源利用指标、产品指标、污染物产生指标（末端处理前）、废物回收利用指标和环境管理要求。

本标准适用于制革工业（羊革）生产企业的清洁生产审核、清洁生产潜力与机会的判断，以及清洁生产绩效评定和清洁生产绩效公告制度，也适用于环境影响评价和排污许可证等环境管理制度。

## 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 7466—87 水质 总铬的测定

GB 7478—87 水质 铵的测定 蒸馏和滴定法

GB 7479—87 水质 铵的测定 纳氏试剂比色法

GB 11914—89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

HJ/T 70—2001 高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法

HJ/T 91—2002 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 132—2003 高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法

HJ/T 195—2005 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

GB/T 2589 综合能耗计算通则

GB/T 24001 环境管理体系 要求及使用指南

## 3 术语和定义

### 3.1 无铬皮废物

制革生产过程中产生的各种无铬的皮类固体废物，如原皮废料、去肉肉渣、毛、裸皮废料等。

### 3.2 含铬皮废物

制革生产过程中产生的各种含铬的皮类固体废物，如铬鞣后的削匀皮屑、修边的边角余料、磨革粉尘等。

### 3.3 污染物产生指标（末端处理前）

即产污系数，指单位产品生产(或加工)过程中，产生污染物的量(末端处理前)。本标准主

要是水污染物产生指标和皮类固体废物产生指标。水污染物产生指标包括污水处理装置入口的污水量和污染物种类、单排量或浓度。皮类固体废物产生指标是指制革加工全过程产生的皮类固体废物的总和，主要包括含铬皮废物、无铬皮废物，不含污水处理产生的污泥。

### 3.4 原料皮

用于制革工业加工的动物皮，也称为生皮。

### 3.7 鞣制

是将裸皮变成革的质变过程。

### 3.8 涂饰

在干燥和整理后的皮革表面施涂一层有色的或无色的天然或合成的高分子薄膜的操作过程。

### 3.9 鞣剂

能进到生皮组织中去，而且能改变皮的性质，使皮变成具有柔软性、弹性、强度好、耐水、耐热、耐腐蚀、有化学稳定性的革的化学试剂。

### 3.10 蓝湿革

铬初鞣后的湿铬鞣革。

## 4 规范性技术要求

### 4.1 指标分级

本标准给出制革工业（羊革）生产过程清洁生产水平的三级技术指标：

一级：国际清洁生产先进水平；

二级：国内清洁生产先进水平；

三级：国内清洁生产基本水平。

### 4.2 指标要求

制革工业（羊革）清洁生产指标要求见表1。

表1 制革工业（羊革）清洁生产指标要求

清洁生产指标等级	一级	二级	三级
<b>一、生产工艺与装备要求</b>			
1.原料皮保藏	50%的量采用鲜皮加工(冷冻保存)+50%低盐无毒添加剂保藏、转笼除盐、循环使用盐。	低盐无毒添加剂保藏、转笼除盐、循环使用盐。	低盐无毒添加剂保藏。
2.脱毛、浸灰	保毛脱毛、无硫化碱浸灰、废液循环利用。	保毛脱毛、少硫化碱浸灰、废液循环利用。	保毛脱毛、少硫化碱浸灰。
3.脱灰、软化	无铵盐法	无铵盐法	少铵盐法
4.浸酸、鞣制	无盐浸酸、免浸酸、铬鞣废液浸酸、高吸收高结合铬鞣、无铬	低盐浸酸、免浸酸、铬鞣废液浸酸、高吸收高结合铬鞣、无铬或少铬	低盐浸酸、高吸收高结合铬鞣、无铬或少铬鞣、鞣制废液中铬含量低于

清洁生产指标等级	一级	二级	三级	
	或少铬鞣、循环利用浸酸鞣制废液、鞣制废液中铬含量低于0.5g/L。	鞣、循环利用浸酸鞣制废液、鞣制废液中铬含量低于0.5g/L。	0.5g/L。	
5.复鞣	100%采用高吸收、无毒复鞣剂。	90%以上采用高吸收、无毒复鞣剂。	80%以上采用高吸收、无毒复鞣剂。	
6.染色	100%采用高吸收染料、	配方低盐无氨水、不使用国际上禁用的偶氮染料 <sup>a</sup> 及铬媒染料等有毒染料，	不含有全氟辛烷磺酸盐(PFOS)。	
7.加脂	100%采用高物性高吸收高结合可降解加脂剂，不含有有机卤素化合物，不含有全氟辛烷磺酸盐(PFOS)。	90%采用高物性高吸收高结合可降解加脂剂，不含有有机卤素化合物，不含有全氟辛烷磺酸盐(PFOS)。	80%采用高物性高吸收高结合可降解加脂剂，不含有有机卤素化合物，不含有全氟辛烷磺酸盐(PFOS)。	
8.涂饰	100%采用水基涂饰材料，不含有全氟辛烷磺酸盐(PFOS)，不使用甲醛、不使用有害重金属颜料膏。	90%采用水基涂饰材料，不含有全氟辛烷磺酸盐(PFOS)，不使用甲醛，不使用有害重金属颜料膏。	80%采用水基涂饰材料，不含有全氟辛烷磺酸盐(PFOS)，不使用甲醛，不使用有害重金属颜料膏。	
<b>二、资源能源利用指标</b>				
1.企业规模	年加工羊皮100万张以上（含）			
2.得革率/(m <sup>2</sup> <sub>成品革</sub> /m <sup>2</sup> <sub>原料皮</sub> )	≥0.99	≥0.97	≥0.95	
3.取水量/(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )	≤0.15	≤0.27	≤0.3	
4.综合能耗（折标煤）/(kg/m <sup>2</sup> )	≤1.8	≤2.4	≤3.0	
<b>三、产品指标</b>				
1.包装	可降解或可回收物质			
2.产品合格率/%	≥99	≥99	≥98	
<b>四、污染物产生指标（末端处理前）</b>				
1.废水	废水产生量/(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )	≤0.12	≤0.20	≤0.27
	化学需氧量（COD）产生量/(g/m <sup>2</sup> )	≤150	≤300	≤400
	氨氮产生量/(g/m <sup>2</sup> )	≤30	≤50	≤60
	总铬产生量/(g/m <sup>2</sup> )	≤0.3	≤0.5	≤0.6
2.固体废物	皮类固体废物产生量/(kg/m <sup>2</sup> )	≤0.4	≤0.6	≤0.8
<b>五、废物回收利用指标</b>				
1.废水重复利用率/%	≥80	≥50	≥30	
2.无铬皮废物回收利用率/%	≥99	≥99	≥98	
3.含铬皮废物回收利用率/%	≥85	≥80	≥70	
<b>六、环境管理要求</b>				
1.环境法律法规标准	符合国家和地方有关环境法律、法规、总量控制和排污许可证管理要求；污染物排放达到国家、地方、行业排放标准。			
2.环境审核	按照GB/T24001《环境	环境管理制度健全，原	环境管理制度、原始记录	

清洁生产指标等级		一级	二级	三级
		管理体系 规范及使用指南》建立并运行环境管理体系,环境管理手册、程序文件及作业文件 齐 备 , 通 过 ISO14001 认证。	始记录及统计数据齐全有效。有严格的操作规程,对生产过程中的环境因素进行控制,建立相关方管理程序、清洁生产审核制度和各种环境管理制度,对固体废物(特别是危险废物)有严格的处理制度。	及统计数据基本齐全,对危险废物能够妥善处理。对生产过程中的环境因素进行控制,建立相关方管理程序、清洁生产审核制度和必要的环境管理制度。
3.组织机构	环境管理机构	设专门环境管理机构和专职管理人员。		
	环境管理制度	环境管理制度健全、完善并纳入日常管理。		建立较完善的环境管理制度。
4.生产过程环境管理	原料用量及质量	规定严格的检验、计量控制措施,有原材料质检制度和原材料消耗定额管理制度,对产品合格率有考核。		
	生产设备的使用、维护、检修管理制度	有完善的管理制度,并严格执行。	对主要设备有具体的管理制度,并严格执行。	
	生产工艺用水、电、气管理	所有环节安装计量仪表进行计量,并制定严格定量考核制度。	对主要环节安装计量仪表进行计量,并制定定量考核制度。	
	环保设施管理	记录运行数据并建立环保档案。		
	污染源监测系统	按照《污染源自动监控管理办法》的规定,安装污染物排放自动监控设备		
	厂区综合环境	管道、设备无跑冒滴漏,有可靠的防范措施;各种人流、物流包括人的活动区域、物品堆存区域、危险品等有明显标识;厂区给排水实行清污分流,雨污分流;对于鞣制废液等难以处理的废水能够实现单独收集和处理,对于生产过程中可能产生污染物排放或不利于工人身体健康的工序环节有妥善的环境保护措施,对于恶臭、噪声等要设置能够有效将之控制的设施;厂区内道路经硬化处理;厂区内设置垃圾箱,做到日产日清。		
5. 固体废物处理处置		对一般废物进行妥善处理,对危险废物按照有关要求进行了无害化处置。应制定并向所在地县级以上地方人民政府环境行政主管部门备案危险废物管理计划(包括减少危险废物产生量和危害性的措施以及危险废物贮存、利用、处置措施),向所在地县级以上地方人民政府环境保护行政主管部门申报危险废物的产生种类、产生量、流向、贮存、处置等有关资料。应针对危险废物的产生、收集、贮存、运输、利用、处置,制定意外事故防范措施和应急预案,并向所在地县级以上地方人民政府环境保护行政主管部门备案。		
6.相关方环境管理		对原材料供应方、生产协作方、相关服务方提出环境管理要求。		
注:a 禁用的偶氮染料是指国际上禁用的含有或可产生22种致癌性芳香胺类化合物(见附录A)的染料。				

## 5 数据采集和计算方法

### 5.1 采样和监测

本标准的各项指标的采样和监测按照国家标准监测方法执行。

羊革制革加工废水中多为常规污染物，监督性监测按照HJ/T 91的规定执行，其中监督监测浓度值按时间单元采样，再组成混合样品监测。由于制革生产周期一般为一周以上，因此生产周期内每间隔4小时采一次样，每日采样次数不少于3次。

**表 2 废水污染物各项指标采样及分析方法**

污染源类型	项目	测点位置	方法名称及标准编号	采样频次
水污染源	化学需氧量 (COD)	转鼓	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法 (GB 11914—89)	生产周期内每间隔 4 小时采一次样,每 日采样次数不少于 3 次,每次监测采样 按照 HJ/T91-2002 执行。
			高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法 (HJ/T 70—2001)	
			高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法 (HJ/T 132—2003)	
			水质 铵的测定 蒸馏和滴定法 (GB 7478—87)	
	氨氮 (NH <sub>3</sub> -N)		水质 铵的测定 纳氏试剂比色法 (GB 7479—87)	
			水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法 (HJ/T 195—2005)	
	总铬		水质 总铬的测定 (GB 7466—87)	

注 1: 采用计算的污染物平均浓度应为每次实测浓度的废水流量的加权平均值。  
注 2: GB 11914—89适用于的含COD值大于30mg/L的水样, 对未经稀释的水样的测定上限为700mg/L, 不适用于含氯化物浓度大于1000mg/L(稀释后)的含盐水; HJ/T 70—2001用于氯离子含量小于20000mg/L的高氯废水中化学需氧量(COD)的测定, 方法检出限为30mg/L; HJ/T 132—2003用于氯离子含量高达几万至几十万毫克每升高氯废水化学需氧量(COD)的测定, 主要用于浸水废水等高氯废水的化学需氧量的测定(当氯离子含量大于20000mg/L时), 方法的最低检出限0.20mg/L, 测定上限为62.5mg/L。

GB 7466—87 水质 总铬的测定

### 5.2 相关指标的计算方法

#### 5.2.1 得革率

单位面积的原料皮经过制革加工过程得到的成品革的面积, 按公式(1)计算:

$$r = \frac{M_C}{M_Y} \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $r$ ——得革率,  $\text{m}^2_{\text{成品革}}/\text{m}^2_{\text{原料皮}}$ ;

$M_C$ ——成品革的面积,  $\text{m}^2$ ;

$M_Y$ ——原料皮的面积,  $\text{m}^2$ 。

#### 5.2.2 综合能耗

制革生产过程中消耗的各种能源转换为标准煤之和与成品革产量之比, 按公式(2)计算:

$$E_{Di} = \frac{E_i}{Q} \dots\dots\dots (2)$$

式中： $E_{Di}$ ——生产单位产品（羊革成品革）所需的综合能耗（折标煤计算）， $\text{kg}/\text{m}^2$ ；

$E_i$ ——一定计量时间内，生产过程消耗的综合能耗的总和（折标煤计算）， $\text{kg}$ ；

$Q$ ——在一定计量时间内，产品（羊革成品革）的产量， $\text{m}^2$ 。

注：一定的计量时间一般按照一个生产年度计算，下同；综合能耗具体计算原则及方法参见GB/T 2589 综合能耗计算通则。

### 5.2.3 取水量

生产每平方米成品革的取水量，单位产品取水量，按公式（3）计算：

$$V_{Di} = \frac{V_i}{Q} \dots\dots\dots (3)$$

式中： $V_{Di}$ ——生产单位产品（羊革成品革）的取水量， $\text{m}^3/\text{m}^2$ ；

$V_i$ ——一定计量时间内，生产过程取水量的总和， $\text{m}^3$ ；

$Q$ ——在一定计量时间内，产品（羊革成品革）的产量， $\text{m}^2$ 。

### 5.2.4 COD产生量

生产每平方米成品革产生的化学需氧量的量，按公式（4）计算：

$$COD_{Di} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i \times V_i)}{Q} \dots\dots\dots (4)$$

式中： $COD_{Di}$ ——生产单位产品（羊革成品革）的COD产生量， $\text{g}/\text{m}^2$ ；

$C_i$ ——在一定计量时间内，羊革生产过程第*i*个工序产生的COD(转鼓内)的测量均值， $\text{mg}/\text{L}$ ；

$V_i$ ——在同一计量时间内，羊革生产过程第*i*个工序产生的废水量的平均值， $\text{m}^3$ ；

$Q$ ——在同一计量时间内，企业产品（羊革成品革）的产量， $\text{m}^2$ ；

$n$ ——羊革的生产工序数，个。

### 5.2.5 氨氮产生量

生产每平方米成品革产生的氨氮的量，按公式（5）计算：

$$N_{Di} = \frac{\sum_{i=1}^n (N_i \times V_i)}{Q} \dots\dots\dots (5)$$

式中： $N_{Di}$ ——生产单位产品（羊革成品革）的氨氮产生量， $\text{g}/\text{m}^2$ ；

$N_i$ ——在一定计量时间内，羊革生产过程第*i*个工序产生的氨氮（转鼓内）的测量均值， $\text{mg}/\text{L}$ ；

$V_i$ ——在同一计量时间内，羊革生产过程第*i*个工序产生的废水量的平均值， $m^3$ ；

$Q$ ——在同一计量时间内，企业产品（羊革成品革）的产量， $m^2$ ；

$n$ ——羊革的生产工序数，个。

#### 5.2.6 总铬产生量

生产每平方米成品革产生的总铬的量，按公式（6）计算：

$$Cr_{Di} = \frac{\sum_{i=1}^n (Cr_i \times V_i)}{Q} \dots\dots\dots (6)$$

式中： $Cr_{Di}$ ——生产单位产品（羊革成品革）的总铬产生量， $g/m^2$ ；

$Cr_i$ ——在一定计量时间内，羊革生产过程第*i*个工序产生的总铬（转鼓内）的测量均值， $mg/L$ ；

$V_i$ ——在同一计量时间内，羊革生产过程第*i*个工序产生的废水量的平均值， $m^3$ ；

$Q$ ——在同一计量时间内，企业产品（羊革成品革）的产量， $m^2$ ；

$n$ ——羊革的生产工序数，个。

#### 5.2.7 皮类固体废物产生量

生产每平方米成品革产生的皮类固体废物的量，按公式（7）计算：

$$P_{Di} = \frac{P_i}{Q} \dots\dots\dots (7)$$

式中： $P_{Di}$ ——生产单位产品（羊革成品革）的皮类固体废物的产生量， $kg/m^2$ ；

$P_i$ ——一定计量时间内，生产过程中皮类固体废物的产生量的总和， $kg$ ；

$Q$ ——在一定计量时间内，产品（羊革成品革）的产量， $m^2$ 。

#### 5.2.8 废水重复利用率

在一定的计量时间（年）内，生产过程中使用的重复利用水量与总用水量之比，按公式（8）计算：

$$R = \frac{V_t - V_i}{V_t} \dots\dots\dots (8)$$

式中： $R$ ——废水重复利用率，%；

$V_i$ ——一定计量时间内，生产过程取水量的总和， $m^3$ ；

$V_t$ ——在一定计量时间内，生产过程用水量的总和， $m^3$ 。

## 6 标准的实施

本标准由各级人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

## 附录 A

## (规范性附录)

## 22 种致癌性芳香胺类化合物

序号	名称	毒性类别 (MAK分类法)	CA索引号
1	4-氨基联苯 (4-Aminodiphenyl)	ⅢA1	96-67-1
2	联苯胺 (Benzidine)	ⅢA1	92-87-5
3	4-氯邻甲苯胺 (4-Chloro- <i>o</i> -Toluidine)	ⅢA1	95-69-2
4	2-萘胺 (2-Naphthylamine)	ⅢA1	91-59-8
5	邻氨基偶氮甲苯 ( <i>o</i> -Aminoazatoluene)	ⅢA2	97-56-3
6	2-氨基-4-硝基甲苯 (2-Amino-4-Nitrotoluene)	ⅢA2	99-55-3
7	2,4-二氨基苯甲醚 (2,4-Diaminoanisole)	ⅢA2	615-05-4
8	4,4'-二苯氨基甲烷 (4,4'-Diaminodiphenyl Methane)	ⅢA2	101-77-9
9	3,3'-二氯联苯胺 (3,3'-Dichlorobenzidine)	ⅢA2	91-94-1
10	3,3'-二甲基联苯胺 (3,3'-Dimethylbenzidine)	ⅢA2	119-93-7
11	3,3'-二甲氧基联苯胺 (3,3'-Dimethoxybenzidine)	ⅢA2	119-93-4
12	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 (3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminodiphenylmethane)	ⅢA2	838-88-0
13	2-甲氧基-5-甲基苯胺 ( <i>p</i> -Cresidine)	ⅢA2	120-71-8
14	4,4'-亚甲基双 (2-氯苯胺) 4,4'-Methylene-bis(2-Chloroaniline)	ⅢA2	101-14-4
15	邻甲苯胺 ( <i>o</i> -Toluidine)	ⅢA2	95-53-4
16	2,4-二氨基甲苯 (2,4-Diaminotoluene)	ⅢA2	95-80-5
17	4-氯苯胺 (4-Chloroaniline)	ⅢA2	106-47-8
18	4, 4'-二氨基联苯醚 (4, 4'-Oxydianiline)	ⅢA2	101-80-4
19	4, 4'-硫苯胺 (4, 4'-Thiodianiline)	ⅢA2	139-65-1
20	2,4,5-三甲基苯胺 (2,4,5-Trimethylaniline)	ⅢA2	137-17-7
21	对氨基偶氮苯 ( <i>p</i> -Phenylaoanline)	-	60-9-3
22	邻氨基苯甲醚 ( <i>o</i> -Anisidine)	-	90-04-0