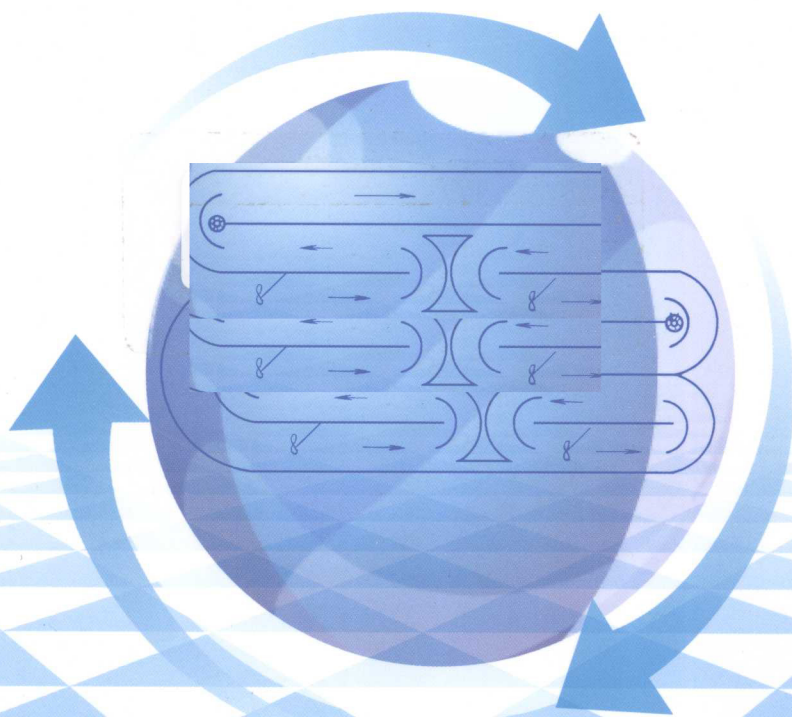


吴浩汀 编著

# 制革工业废水 处理技术及工程实例

第二版



化学工业出版社



本书结合作者多年来所从事的制革污染控制方面的研究和工程设计,介绍了制革废水处理的实用技术和工程设计实例以及国内外制革清洁工艺的研究成果。全书共分10章,主要包括制革生产工艺及污染、制革废水处理方法、氧化沟技术、制革废水脱氮技术、SBR工艺、制革污泥处理、制革废水处理技术发展趋势、制革废水处理运行管理、制革废水处理工程实例及其他行业废水处理工程的典型实例。

本书兼顾制革废水处理的理论研究、工程设计及典型工程实例,既有一定的理论技术深度,又具有广泛的实用价值及较强的可操作性,可供广大环保行业科研、设计、操作、管理人员和在校本科生、研究生参考。

#### 图书在版编目(CIP)数据

制革工业废水处理技术及工程实例/吴浩汀编著.

—2版. —北京:化学工业出版社,2010.

ISBN 978-7-122-08050-9

I. 制… II. 吴… III. 皮革工业-工业废水-废水处理 IV. X794.03

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第049545号

---

责任编辑:陈丽 邹宁

装帧设计:刘丽华

责任校对:陈静

---

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)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张14¼ 字数352千字 2010年5月北京第2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:49.00元

版权所有 违者必究

## 第二版前言

制革、毛皮加工工业是轻工业的主要污染行业之一，2005 年环保年鉴统计数据表明，全国工业废水和 COD 排放量约为 216.0 亿吨和 493.2 万吨，其中制革和毛皮加工行业废水和 COD 排放量约为 1.2 亿吨和 7.5 万吨。制革和毛皮加工工业废水成分复杂，含有石灰、染料、蛋白质、盐类、油脂、氨氮、硫化物、铬盐以及皮渣等对环境有害的物质。制革和毛皮加工的前工序基本都是在水中进行的，用水量大；原料皮的加工过程中，大量胶原和毛发被分解，以蛋白质的形式进入废水中，又投加了多种化工原料，原料皮不可能将化工原料完全吸收，因而大量化工厂原料进入废水；另外，制革及毛皮加工废水的排放还因为原料皮（牛皮、羊皮、猪皮、毛皮等）的不同，加工工艺不同，加工的成品皮革（鞋面革、服装革、沙发革等）不同，废水水质相差很大。这些都是制革行业废水比较难治理的原因。

我国在制革废水治理工艺上已取得许多成熟经验，目前制革废水处理遇到的比较突出的问题是废水的 COD 和氨氮浓度上升，增加了废水处理的难度。为此，我们编写了《制革工业废水处理技术及工程实例（第二版）》，旨在结合作者多年来从事制革污染控制方面的研究和工程设计实例，介绍制革废水处理的实用技术和工程设计实例，并简要介绍国内外制革清洁工艺的研究成果。鉴于制革污泥处理及处置技术难度大、问题突出，将越来越引起环保部门和企业的重视，在本书中专门列出一章来介绍污泥处理技术。

本书由吴浩汀总撰和定稿，周锋、朱建文、孔宇、吴波音、陈祥宏、陈鸣等同志参加了工程设计实例资料的整理、编写和绘图工作。参加修订版编写工作的还有阮晓卿、吴培培和周军等同志。感谢中国皮革协会制革工业委员会陈占光主任为本书提供了宝贵的技术资料。本书部分章节还参阅了《制革工业废水处理》（高忠柏、苏超英编著）和《水处理新技术及工程设计》（汪大翠、雷成乐编著），在此表示衷心的感谢。

本书如有不当之处，敬请读者指正。

吴浩汀

2010 年 4 月

## 第一版前言

制革工业已经成为中国的重要经济成分。进入 21 世纪,特别是我国加入 WTO,将给我国皮革加工业产品的出口带来较大机遇,会更加推动我国制革工业的发展。但是,由于制革工业生产中产生大量有害的废弃物,给环境带来直接的危害。制革工业在我国重点污染行业排名中列第 3 位,年排废水量达到  $1 \times 10^8 \text{t}$  左右,年排放  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  总量达到  $18 \times 10^4 \text{t}$ ,使行业发展和环境保护之间的矛盾日益突出。废水污染影响行业的可持续发展,如何把一个清洁、文明的制革工业带入 21 世纪,已成为制革工业面临的十分紧迫的课题。为此,我们编写了《制革工业废水处理技术及工程实例》一书,旨在结合作者多年来从事制革污染控制方面的研究和工程设计实例,介绍制革废水处理的实用技术和工程设计实例,并简要介绍了国内外制革清洁工艺的研究成果。鉴于制革污泥处理及处置技术难度大,问题突出,将越来越引起环保部门和企业的重视,在本书中专门列出 1 章来介绍污泥处理技术。本书还介绍了作者从事其他行业废水处理工程的典型实例。

本书由吴浩汀总撰和定稿,周锋、朱建文、孔宇、吴波音、陈祥宏、陈鸣等同志参加了工程设计实例资料的整理、编写和绘图工作。感谢高忠柏、陈学群、郑俊为本书提供了宝贵的技术资料和所给予的帮助。本书部分章节还参阅了《制革工业废水处理》(高忠柏、苏超英编著)和《水处理新技术及工程设计》(汪大翠、雷乐成编著),在此一并表示感谢。

编著者

2002.5

# 目 录

<b>1. 制革生产工艺及污染</b> .....	1	2.5.4 生物膜法主要工艺 .....	46
1.1 制革生产工艺及污染的产生 .....	1	<b>3. 氧化沟技术</b> .....	56
1.1.1 制革生产工艺 .....	1	3.1 氧化沟技术处理制革废水的适 用性 .....	56
1.1.2 制革生产过程中污染物排放 .....	2	3.2 氧化沟工艺 .....	57
1.1.3 制革工业废水来源 .....	4	3.2.1 氧化沟技术特征 .....	57
1.2 制革废水的特点及危害 .....	8	3.2.2 氧化沟的形式和构造 .....	59
1.2.1 制革废水的组成及特点 .....	8	3.3 氧化沟的组成 .....	64
1.2.2 制革废水的危害 .....	9	3.3.1 沟体 .....	64
1.3 我国制革工业污染控制政策 .....	10	3.3.2 曝气装置 .....	65
1.3.1 行业政策 .....	10	3.3.3 进水配水井、出水溢流堰 .....	70
1.3.2 技术政策 .....	11	3.3.4 导流装置 .....	71
1.3.3 污染防治对策 .....	11	3.4 氧化沟工艺设计计算 .....	72
<b>2. 制革废水处理方法</b> .....	13	3.4.1 一般规定 .....	72
2.1 铬鞣废液的处理 .....	13	3.4.2 氧化沟系统的工艺设计 .....	73
2.1.1 碱沉淀法 .....	13	3.5 氧化沟系统运行管理 .....	81
2.1.2 铬液直接循环法 .....	14	3.5.1 废水水量、水质监控 .....	81
2.1.3 铬鞣废水处理实例 .....	16	3.5.2 氧化沟活性污泥性能 .....	84
2.2 制革综合废水的预处理 .....	16	3.5.3 污泥培养 .....	86
2.2.1 筛滤 .....	17	3.5.4 运行管理 .....	87
2.2.2 水量水质均衡 .....	17	3.5.5 运行故障及排除 .....	90
2.2.3 硫化物去除 .....	18	3.6 氧化沟技术处理制革废水技术评价 .....	93
2.2.4 沉淀法 .....	20	<b>4. 制革废水脱氮技术</b> .....	94
2.2.5 浮上法 .....	23	4.1 制革废水中氮氮的来源 .....	94
2.2.6 酸洗废液在制革废水预处理中的 应用 .....	28	4.2 氨氮处理技术 .....	94
2.2.7 小结 .....	29	4.2.1 物化法 .....	94
2.3 制革废水的生物处理技术概述 .....	29	4.2.2 生物法 .....	97
2.3.1 制革废水可生化性分析 .....	29	4.3 A/O生物脱氮工艺 .....	97
2.3.2 影响有机污染物生物降解性的 因素 .....	31	4.3.1 生物脱氮的基本原理 .....	97
2.4 活性污泥法 .....	36	4.3.2 A/O生物脱氮工艺流程 .....	100
2.4.1 活性污泥法工艺 .....	36	4.3.3 A/O生物脱氮工艺设计 .....	101
2.4.2 活性污泥的性能指标 .....	37	4.4 曝气生物滤池脱氮工艺 .....	102
2.4.3 活性污泥系统的主要运行方式 .....	37	4.4.1 曝气生物滤池工艺基本原理 .....	102
2.5 生物膜法 .....	42	4.4.2 曝气生物滤池处理制革废水的适 用性 .....	106
2.5.1 生物膜 .....	42	4.4.3 曝气生物滤池设计技术规程 .....	107
2.5.2 生物膜净化机理 .....	44	4.4.4 曝气生物滤池设计实例 .....	110
2.5.3 生物膜法特征 .....	45	<b>5. SBR 工艺</b> .....	112

5.1 SBR 工艺原理及设备 .....	112	8. 制革废水处理运行管理 .....	143
5.1.1 SBR 法基本原理及运行操作 .....	112	8.1 概述 .....	143
5.1.2 SBR 工艺特点 .....	113	8.1.1 运行管理 .....	143
5.1.3 SBR 法处理制革废水的适 用性 .....	114	8.1.2 水质管理 .....	144
5.1.4 SBR 工艺的设备和装置 .....	114	8.2 氧化沟工艺制革废水处理厂运行 管理 .....	144
5.2 典型 SBR 工艺 .....	118	8.2.1 氧化沟工艺流程 .....	144
5.2.1 CASS (CAST, CASP) 工艺 .....	118	8.2.2 污水处理厂各处理单元的运行 管理 .....	145
5.2.2 UNITANK 工艺 .....	120	8.2.3 水质分析与管理 .....	149
5.3 SBR 工艺设计计算 .....	121	8.2.4 管道阀门的运营管理与维护 .....	151
5.3.1 污泥负荷法 .....	121	8.2.5 安全管理 .....	153
5.3.2 动力学方程计算法 .....	122	8.2.6 污水处理厂的技术经济指标 .....	154
5.4 SBR 工艺处理制革废水技术评价 .....	123	9. 制革废水处理工程设计实例 .....	155
<b>6. 制革污泥处理 .....</b>	<b>124</b>	9.1 罗村镇联合皮革厂污水处理及废水回 用工程 .....	155
6.1 制革污泥性质 .....	124	9.1.1 工程概况 .....	155
6.2 制革污泥处理 .....	125	9.1.2 水质、水量及处理要求 .....	155
6.2.1 污泥浓缩 .....	125	9.1.3 处理工艺 .....	155
6.2.2 污泥脱水 .....	125	9.1.4 工艺设计 .....	156
6.2.3 污泥脱水实例 (南京制 革厂) .....	126	9.1.5 主要设备 .....	159
6.3 制革污泥的处置 .....	126	9.1.6 主要技术经济分析 .....	160
6.3.1 填埋法 .....	126	9.1.7 回用水处理部分 .....	160
6.3.2 制砖法 .....	126	9.2 浙江通天星集团制革厂废水处理 工程 .....	161
6.3.3 制革污泥堆肥技术 .....	127	9.2.1 工程概况 .....	161
<b>7. 制革废水处理技术发展趋势 .....</b>	<b>131</b>	9.2.2 水量、水质及处理要求 .....	161
7.1 清洁生产 .....	131	9.2.3 处理工艺 .....	162
7.1.1 原皮保藏清洁工艺 .....	131	9.2.4 工艺设计 .....	163
7.1.2 浸灰脱毛清洁工艺 .....	132	9.2.5 主要设备 .....	165
7.1.3 二氧化碳脱灰 .....	133	9.2.6 运行效果 .....	165
7.1.4 铬鞣清洁工艺 .....	133	9.2.7 技术经济分析 .....	169
7.2 制革污染的集中治理 .....	133	9.2.8 存在问题及改进方案 .....	169
7.3 制革废水资源化技术 .....	134	9.3 河南项城国际皮革有限公司废水处理 工程 .....	170
7.3.1 处理工艺 .....	134	9.3.1 工程概述 .....	170
7.3.2 回用水制革生产试验 .....	135	9.3.2 水质、水量及处理要求 .....	170
7.4 制革废水回用的水质指标分析 .....	136	9.3.3 处理工艺 .....	170
7.4.1 细菌指标 .....	136	9.3.4 工艺设计 .....	171
7.4.2 中性盐 .....	136	9.3.5 主要设备 .....	174
7.5 制革废水处理达标排放技术探讨 .....	138	9.3.6 主要技术经济分析 .....	174
7.5.1 制革废水分隔治理技术 .....	138	9.3.7 存在问题及整改方案 .....	176
7.5.2 综合废水的预处理技术 .....	139	9.4 牧羊人皮革有限公司废水处理 工程 .....	177
7.5.3 生物处理技术 .....	139		
7.5.4 制革废水的再生回用分析 .....	142		
7.5.5 结语 .....	142		

9.4.1	工程概况	177	10.1.5	主要设备	201
9.4.2	设计水量、水质及处理要求	177	10.1.6	运行情况	202
9.4.3	处理工艺	177	10.1.7	主要经济技术指标	203
9.4.4	工艺设计	178	10.1.8	中萃公司本部原污水处理站 A-B 法处理饮料废水工艺简介	203
9.4.5	主要设备	181	10.2	合肥精细化工公司农药废水处理工 程实例	205
9.4.6	运行调试	181	10.2.1	工程概况	205
9.4.7	技术经济分析	183	10.2.2	处理工艺的确定	205
9.5	广东台山制革厂废水处理和回用 工程工艺设计	183	10.2.3	启动调试	208
9.5.1	工程概况	183	10.2.4	废水处理站土建、设备	209
9.5.2	水质、水量及处理要求	183	10.2.5	废水处理站技术经济指标	210
9.5.3	处理工艺	183	10.3	南京红宝利股份有限公司改扩 方案	211
9.5.4	工艺设计	184	10.3.1	工程概况	211
9.5.5	主要设备	188	10.3.2	废水水量、水质及其处理 要求	211
9.5.6	主要技术经济分析	189	10.3.3	处理工艺选择	211
9.6	浙江兄弟皮革有限公司废水处理 工程	191	10.3.4	工艺设计	213
9.6.1	工程概况	191	10.3.5	主要构筑物及其设计参数	214
9.6.2	设计规模及处理要求	191	10.3.6	主要设备	214
9.6.3	处理工艺	191	10.3.7	运行情况	214
9.6.4	工艺设计	191	10.3.8	主要技术经济分析	215
9.6.5	主要设备材料	193	10.4	淮阴电化厂综合污水处理改扩建 工程设计方案	216
9.6.6	运行结果	193	10.4.1	工程概况	216
9.6.7	综合废水处理改造工程	195	10.4.2	水质、水量及处理要求	216
<b>10. 其他行业废水处理工程典型 实例</b>		199	10.4.3	处理工艺	216
10.1	南京中萃食品有限公司浦口新厂 污水处理工程设计方案	199	10.4.4	工艺设计	217
10.1.1	工程概况	199	10.4.5	运行情况	218
10.1.2	水质、水量及处理要求	199	10.4.6	技术经济分析	219
10.1.3	处理工艺	199	<b>参考文献</b>		220
10.1.4	单元设计	200			



# 1. 制革生产工艺及污染

皮革是高档衣料及其他生活用品的材料。随着经济的发展和人民生活水平的提高，人们对皮革制品的需求量正在急剧上升；在国际市场上，皮革及皮革制品也成为最活跃的商品之一。但是，由于皮革工业是一个劳动密集型、污染严重的行业，欧美国家相对制定了苛刻的排放标准，加上劳动力缺乏，制革厂家、从业人数都在减少，相应增加了皮革及皮革制品的进口，这为中国的皮革工业发展提供了一个良好的市场环境。

近年来，随着我国改革开放步伐加快，制革工业新、扩、改建项目及合资企业日益增多，制革污水治理也变得日益尖锐和重要。

## 1.1 制革生产工艺及污染的产生

### 1.1.1 制革生产工艺

“制革”是把从动物体上剥下的皮制造成适合各种用途的皮革。制革生产一般分成准备、鞣制及整理 3 个工段，前 2 个工段又称为湿加工工段。准备工段是指把皮上的毛、所附污物及制革所不需要的那些皮组织去掉，使生皮达到适宜鞣制的要求；鞣制工段则是将浸酸分散开的纤维固定，使毛皮具有耐热、耐水、抗化学制剂和酶制剂的能力；整理工段是使皮革具有所需要的物理-机械性质和外观性质。

各类皮革加工工艺大致由浸水、去肉、浸灰脱毛、脱灰软化、浸酸鞣制、复鞣、中和染色、加脂等工序组成。图 1-1 为牛皮制革生产工艺，图 1-2 为猪皮制革生产工艺。原料和加工工艺均会对环境产生不同程度的污染。总体来看，制革工业的污染之一是来自于其加工过程中产生的废水。制革生产除要通过各种加工设备进行物理加工之外，还要投加大量化工原料进行化学处理。这些化工原料又分为各种助剂、鞣剂以及加脂剂、涂饰剂等，其中脱毛所用的硫化钠和硫化氢钠、鞣剂所用的铬盐等均属有毒有害物质，对环境污染较重。目前，制革企业每加工 1t 盐湿皮需耗用硫化物约 40kg，耗用铬盐约 50kg。上述化工原料无法被皮革全部吸收，因此，吸收率的高低就影响到它们对环境带来污染负荷的大小。据统计，我国制革行业每年排放废水约占全国工业废水总排放量的 0.3%。其特点是碱性大、色度高、耗氧量高、悬浮物多，并含有较多的硫化物和铬等有毒物质。在这些排放掉的废水中，铬离子约 3500t，悬浮物为 12 万吨，COD 约 18 万吨，BOD 为 7 万吨左右。

制革行业的另一类污染物来自固体废弃物，即原皮中的废毛、肉膜、碎皮、边角料和革屑等以及制革污泥和沉渣。据计算，每加工 1t 原料皮约产生肉渣 120kg、毛 5~7kg、剖层废料 133kg、削匀废屑 57kg、修边产生的下脚料 88kg 以及磨革粉尘 3kg。

从上述数据可以看出，皮革工业对环境带来的污染是严重的。目前，全国约有 200 多家制革企业采取了不同程度的污染治理措施，但仅占全国制革企业总数的 10%~15%。皮革行业污染治理任务十分艰巨。

#### (1) 准备工段

准备工段指原料皮从浸水到浸酸之前的操作。它的目的如下所述。

① 除去制革加工不需要的物质，如头、蹄、耳、尾等废物以及血污、泥沙、粪、防腐剂、杀虫剂等。

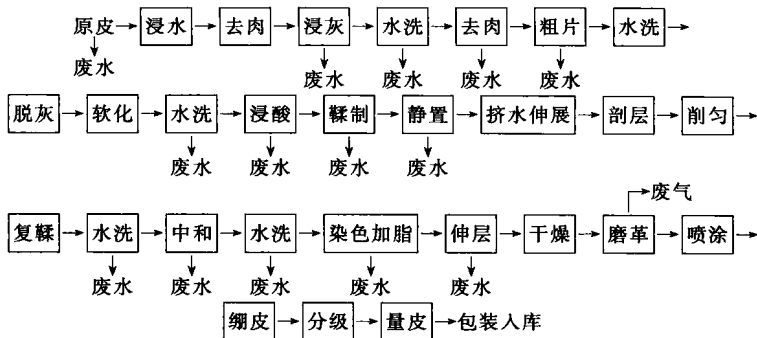


图 1-1 牛皮生产线生产工艺

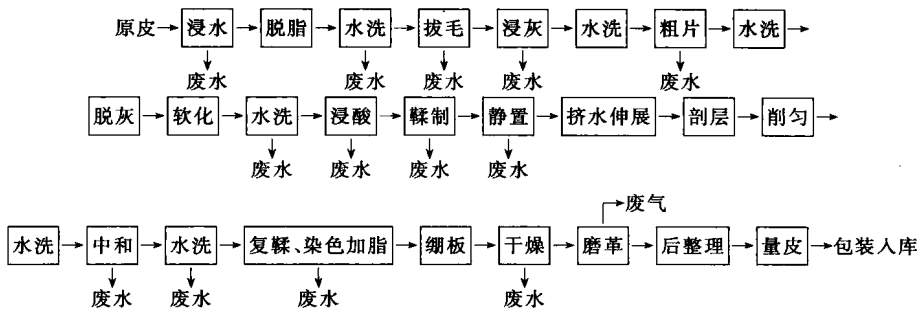


图 1-2 猪皮生产线生产工艺

② 使原料皮恢复到鲜皮状态，以使经过防腐保存而失去水分的原料皮便于制革加工，并有利于化工原料的渗透和结合。

③ 除去表皮层、皮下组织层、毛根鞘、纤维间质等物质，适度松散真皮层胶原纤维，为成革的柔软性和丰满性打下良好基础。

④ 使裸皮处于适合于鞣制状态，为鞣制工序顺利进行做准备。

### (2) 鞣制工段

鞣制工段包括鞣制和鞣后湿处理两部分。以铬鞣为例，一般指从鞣制到加油之前的操作，是将裸皮变成革的质变过程。鞣制后的革与原料皮有本质的不同，它在干燥后可以用机械方法使其柔软，具有较高的收缩温度，不易腐烂，耐化学药品作用，卫生性能好，耐曲折，手感好。

铬初鞣后的湿铬鞣革称为蓝湿革。为进一步改善蓝湿革的内在品质和外观，需要进行鞣后湿处理，以增强革的粒面紧实性，提高革的柔软性、丰满性和弹性，并可染成各种颜色，赋予革某些特殊性能，如耐洗、耐汗、防水等性能。

### (3) 整饰工段

整饰工段包括皮革的整理和涂饰操作，它属于皮革的干操作工段。其中整理多为机械操作，它可改善革的内在和外观质量，提高皮革的使用价值和利用率。皮革经过干燥、整理后大多数产品需要进行涂饰，才能成为成品革进行销售。涂饰是指在皮革表面施涂一层天然或合成的高分子薄膜的过程。皮革涂饰过程中，经常辅以磨、抛、压、摔等机械加工，以提高涂层乃至成革的质量。

经过上述 3 大工段处理后，皮革方可作为正式成品加工出售。

### 1.1.2 制革生产过程中污染物排放

以牛皮制革生产工艺为例，介绍皮加工过程中污染物的排放，见图 1-3。

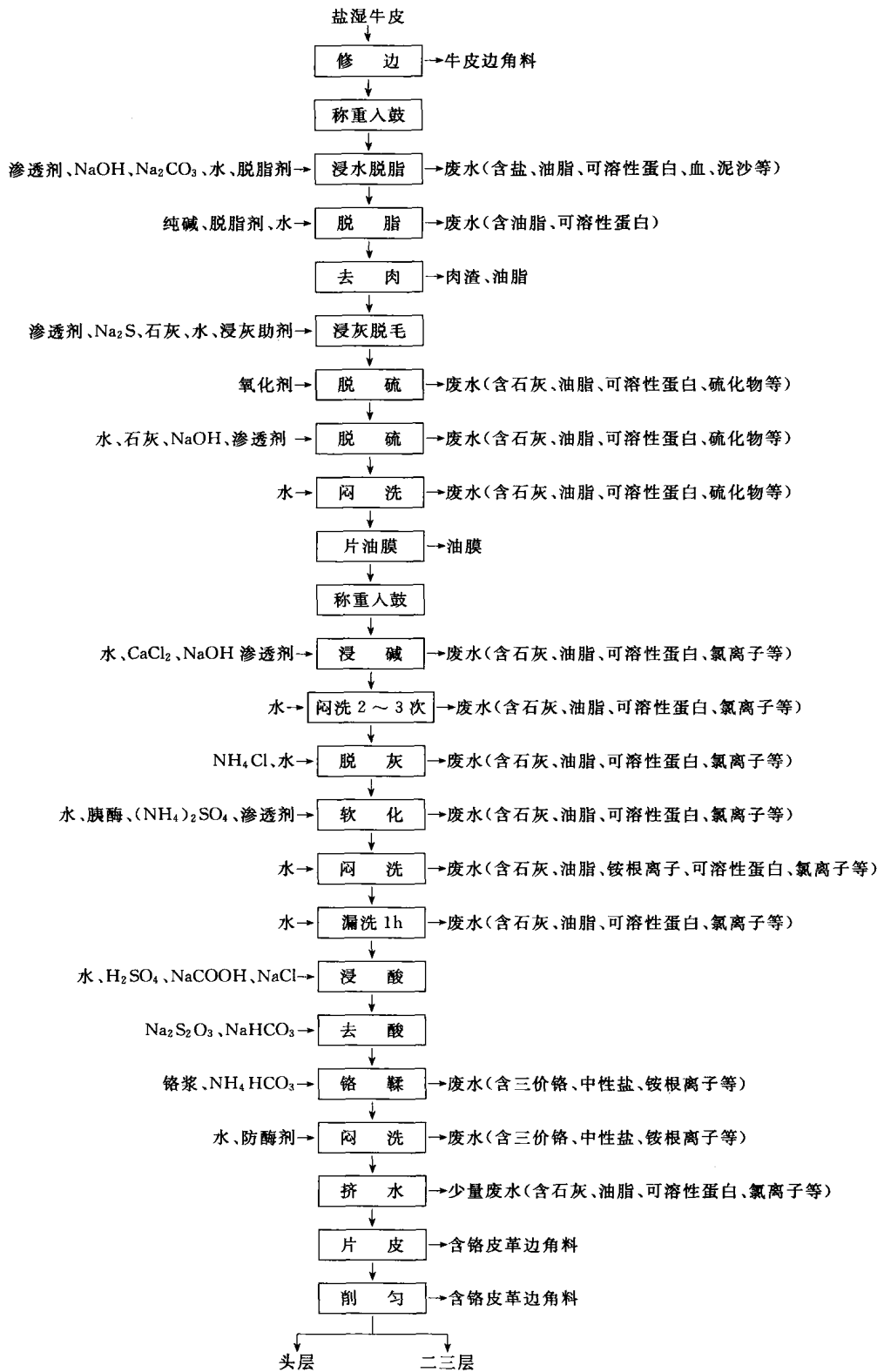


图 1-3

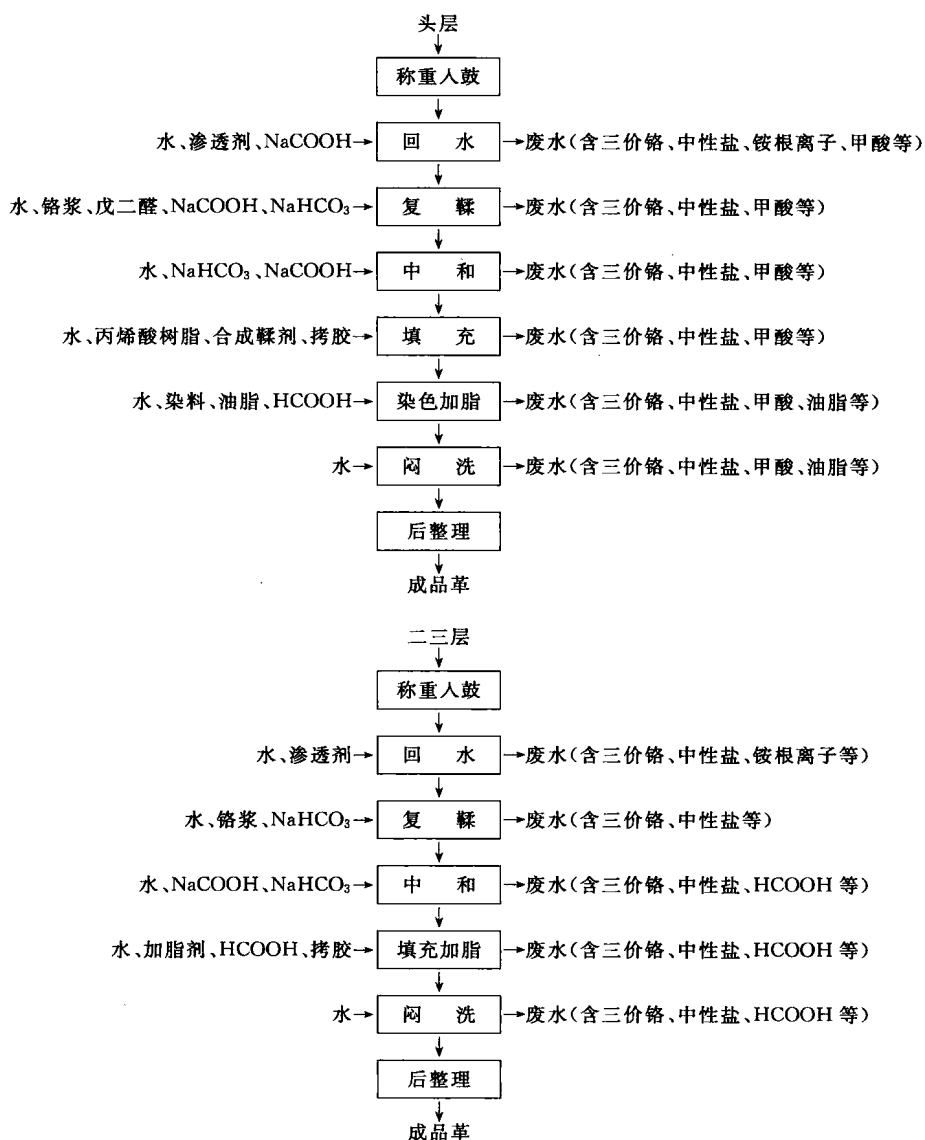


图 1-3 牛皮制革加工过程中污染物的排放

每道工序所用主要原辅料使用如表 1-1 所列。

制革生产工艺过程的水量平衡见图 1-4 和表 1-2。

### 1.1.3 制革工业废水来源

皮革加工是以动物皮为原料，经化学处理和机械加工而完成的。在这一过程中，大量的蛋白质、脂肪转移到废水、废渣中；在加工过程中采用的大量化工原料，如酸、碱、盐、硫化钠、石灰、铬鞣剂、加脂剂、染料等，其中有相当一部分进入废水之中。制革废水主要来自于鞣前准备、鞣制和其他湿加工工段。这些加工过程产生的废液多是间歇排出，其排出的废水是制革工业污染的最主要来源。

#### (1) 鞣前准备工段

在该工段中，污水主要来源于水洗、浸水、脱毛、浸灰、脱灰、软化、脱脂。主要污染物为：①有机废物，包括污血、泥浆、蛋白质、油脂等；②无机废物，包括盐、硫化物、石

灰、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NaOH}$  等；③有机化合物，包括表面活性剂、脱脂剂等。鞣前准备工段的污水排放量约占制革总水量的 70% 以上，污染负荷占总排放量的 70% 左右，是制革污水的最主要来源。

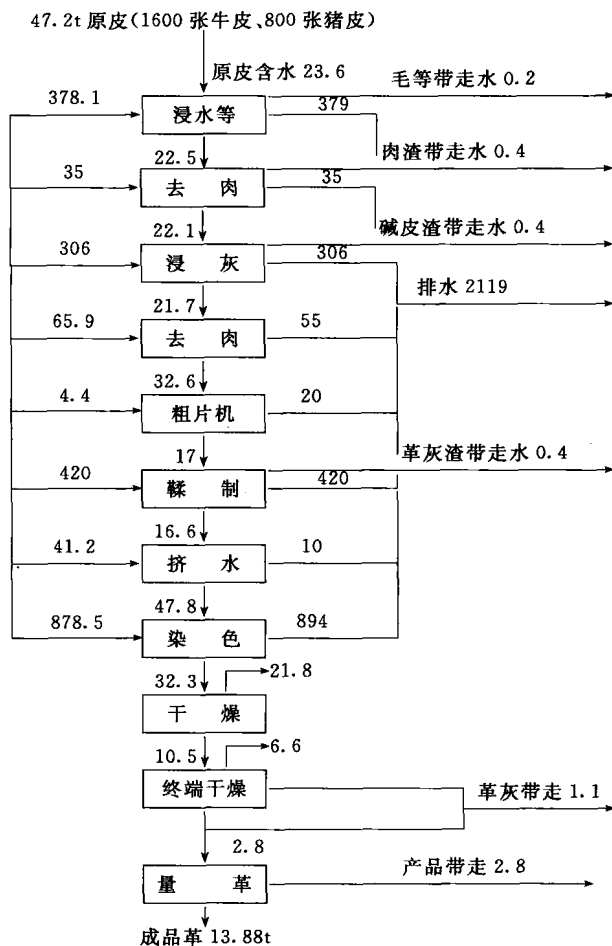


图 1-4 生产工艺过程水量平衡图 (单位:  $\text{m}^3/\text{d}$ )

表 1-1 各工序主要化工原料使用情况

工序	化料名称	备注	工序	化料名称	备注
浸水	脱脂剂	皮革专用脱脂剂、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 等	软化	酶制剂	各种专用酶制剂，主要去除皮中的弹性纤维
	浸水酶	专用于制革浸水工序的酶类激活剂		浸酸	硫酸
	杀菌剂	皮革专用杀菌防腐剂	甲酸		调节 pH 值
	浸水助剂	帮助水分进入皮内的各种亲水剂	盐酸	调节 pH 值	
脱毛	硫化物	$\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{NaHS}$	鞣制	铬鞣剂	能够对皮起到“缝合”作用的化学物质 $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$
	助剂	酶类激活剂或抑制剂		提碱剂	主要为 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$
浸灰	石灰	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		防腐剂	皮革专用防腐、防腐剂
脱灰	助剂	主要使用硫酸、非膨胀性酸或非膨胀性盐			

续表

工序	化料名称	备注	工序	化料名称	备注
复鞣	合成鞣剂	具有填充、鞣制作用的化学物质, 如一些高分子化合物	染色	染料	制革专用染料
	矿物鞣剂	Cr(OH)SO <sub>4</sub>		甲酸	调节 pH 值
	助剂	主要为表面活性剂		助剂	有助于渗透、匀染和各种表面活性剂
中和	甲酸钠	调节 pH 值	加脂	加脂剂	各种专用制革的动物油、植物油和合成油
	NaHCO <sub>3</sub>	调节 pH 值		树脂	聚氨酯、丙烯酸树脂等
	皮革专用中和剂	调节 pH 值	涂饰	着色剂	涂料、染料水等

表 1-2 生产废水源强

序号	产生废水种类	产生废水量/(m <sup>3</sup> /d)	主要污染物污染负荷/(kg/d)	主要污染物浓度/(mg/L)	序号	产生废水种类	产生废水量/(m <sup>3</sup> /d)	主要污染物污染负荷/(kg/d)	主要污染物浓度/(mg/L)
1	去肉含脂废水	90	COD <sub>Cr</sub> 135 油 45	COD <sub>Cr</sub> 15000 油 5000	4	染色废水	894	色度 1000 倍 COD <sub>Cr</sub> 736	色度 1000 倍 COD <sub>Cr</sub> 8000
2	脱毛含硫废水	306	S <sup>2-</sup> 918 COD <sub>Cr</sub> 3060 SS 612	S <sup>2-</sup> 3000 COD <sub>Cr</sub> 10000 SS 20000	5	其他废水	739		
3	鞣制含铬废水	90	总铬 270 Cr <sup>6+</sup> 0.14 COD <sub>Cr</sub> 720 S <sup>2-</sup> 36	总铬 3000 Cr <sup>6+</sup> 1.54 COD <sub>Cr</sub> 8000 S <sup>2-</sup> 400	总生产废水		2119 (44.9m <sup>3</sup> /t 原皮)	COD <sub>Cr</sub> 5086 BOD <sub>5</sub> 2967 SS 3284 总铬 424 Cr <sup>6+</sup> 0.008 S <sup>2-</sup> 530 Cl <sup>-</sup> 848	COD <sub>Cr</sub> 2400 BOD <sub>5</sub> 1400 SS 1550 总铬 200 Cr <sup>6+</sup> 0.004 S <sup>2-</sup> 250 Cl <sup>-</sup> 400

### (2) 鞣制工段

在该工段中, 污水主要来自水洗、浸酸、鞣制。主要污染物为无机盐、重金属铬等。其污水排放量占制革总水量的 8% 左右。

### (3) 鞣后湿整饰的工段

在该工段中, 污水主要来自水洗、挤水、染色、加脂、喷涂机的除尘污水等。主要污染物为染料、油脂、有机化合物(如表面活性剂、酚类化合物、有机溶剂)等。鞣后湿整饰工段的污水排放量占制革总水量的 20% 左右。

制革生产总耗水量, 一般地讲, 加工猪皮产生废水 0.3~0.5 吨/张、牛皮 0.8~1.0 吨/张、羊皮 0.1~0.3 吨/张。制革废水是一种有机物浓度高、悬浮物浓度高、色度高的废水, 此外制革废水中还含有大量难以被生物降解的物质, 如单宁、木质素以及有毒无机化合物如硫化物、总铬(六价和三价)及酸碱等。表 1-3 所列为猪皮制革废水水质的调查资料, 表 1-4 所列为浙江某革皮制革厂调查的废水资料, 表 1-5 所列为浙江农业大学对浙江卡森集团制革有限公司生产牛皮沙发革调查的资料。

表 1-3 猪皮制革废水排放及水质调查表 (1991 年 7 月)

工艺废水	废水量/(m <sup>3</sup> /d)	pH 值	COD <sub>Cr</sub> /(mg/L)	BOD <sub>5</sub> /(mg/L)	总 Cr/(mg/L)	SS/(mg/L)	S <sup>2-</sup> /(mg/L)
浸皮水	25	7	2530~5300	1417~2150		1950~8280	
脱脂废水	32	13	20000~35000			35000~44000	35~72
浸灰脱毛废水	30	14	2330~11300	1880~5920		3370~21870	115~884
铬鞣废水	22	4~8	800~8200		3300~4280	1093~2436	
混合废水	1250	10	2470	1100	23.4	3339	73.9

表 1-4 浙江某革皮制革厂废水水量及水质情况调查表<sup>①</sup> (1991 年)

工艺名称	项目	废水量 /(m <sup>3</sup> /d)	pH 值	COD <sub>Cr</sub> /(mg/L)	色度 /倍	SS /(mg/L)	S <sup>2-</sup> /(mg/L)	总铬 /(mg/L)	BOD /(mg/L)
准备 车间	浸水	20.5	6~8	2300~3400	128~512	1260~1700	14.8~ 50.7		
	软化水	27.0	6.5	2000~6400	515~8192	6000~6500	28~ 30.0		
	脱脂水	155	13	732~880	32768~ 1048576	4479~3585	3.5~ 7.2		
	浸灰水	9	12	15000~ 17660	2048~4098	11065~ 16824	850~ 1030		
	洗灰水	100	8~13	200~ 390	128~ 101372	58~ 1050			
	脱碱水	6.4	8	424~797	32	366~441			
	加盐水洗水	40	5~7	2237~5893	256~512	345~1935			
鞣 制 车 间	浸酸水	8.8	2~3	6133~9460	4~64	1099~1545			
	鞣制水	9.6	4~6	6000~6200	2048~4096	1093~2436		3300~ 4280	
	复鞣水	13	4~6	6200~7115	258~2048	2436~3949		144~903	
	复鞣水洗水	40	6~6.5	1484	64~128	371~404			
	中和水洗水	50.4	6~7	309~431	8~16	43~637			
	染色水	6.5	4~6	477~4859	128~1024	322~570			
	染色水洗水	40	6	132~1188	128~1024	322~421			
	回染-回软水	9	3~5.5	878~1185	512~1024	113~335			
回染水洗水	40	7	169~212	1024	24~114				
混合废水	600	10	2035	612	1462	40~100	20~50	816	

① 以生产“雪豹”名牌山羊服装著名的浙江某制革厂废水水质水量调查资料。

表 1-5 牛皮沙发革生产工艺污染源水质调查

工段名称	排水工序	日排水量 /t	污染物浓度 (除 pH 值外单位均为 g/L)					
			pH 值	COD <sub>Cr</sub>	BOD <sub>5</sub>	SS	总铬	S <sup>2-</sup>
准备 与 鞣 制	浸水回软	58.5	8.30	2.17	1.97	2.28	0	0
	刮油、脱脂	71.4	8.70	1.53	1.64	0.90	0	0
	浸灰烂毛	35	13.00	13.3	3.08	1.38	0	3.43
	复灰	42	12.67	13.4	2.92	6.00	0	1.14
	片皮水洗	90	8.80	2.21	1.58	4.23	0	0.41
	头层复灰	12	12.50	7.86	1.14	2.17	0	0.34
	头层复灰漏洗	30	12.40	2.37	1.71	1.39	0	0.060
	头层脱灰软化	13.3	7.86	5.02	4.26	2.02	0	0.53
	头层软化水洗	30	7.91	2.73	0.75	0.42	0	0.20

续表

工段名称	排水工序	日排水量 /t	污染物浓度 (除 pH 值外单位均为 g/L)					
			pH 值	COD <sub>Cr</sub>	BOD <sub>5</sub>	SS	总铬	S <sup>2-</sup>
准备与鞣制	头层铬鞣	12	3.82	3.67	0.50	0.45	1.86	0.15
	二层水洗	36	12.1	1.16	0.37	0.62	0	0.074
	二层脱灰	4	9.27	5.07	2.06	1.04	0	0.071
	二层脱灰水洗	36	9.24	1.48	1.06	0.50	0	0.029
	二层铬鞣	5	3.52	2.35	0.23	0.55	1.34	0.002
染色	脱脂	6	3.78	7.62	2.02	0.985	0.0885	0
	脱脂水洗	23.5	4.95	3.13	1.08	0.312	0.0432	0
	复鞣	6.2	3.92	2.84	0.942	0.406	0.556	0
	复鞣水洗	23.5	5.03	0.346	0.295	0.265	0.207	0
	填充中和	6.2	5.78	4.84	2.71	0.582	0.192	0
	中和水洗	70	5.99	0.578	0.312	0.271	0.0715	0
	染色、加脂、固色	6.8	3.82	6.47	6.38	0.312	0.0662	0
	固色水洗	23.5	4.16	2.53	1.01	0.187	0.0313	0
其他冲洗水	65	8.20	0.126	0.034	0.195	0.013	0.012	
加权平均			9.00	3.22	1.32	1.56	0.066	0.32
日排放总量	706.2			2276.36kg	934.35kg	1102.92kg	47.10kg	230.34kg
张牛皮排污系数	0.99			3.21kg	1.32kg	1.55kg	0.07kg	0.32kg
吨牛皮排污系数	50.55			162.95kg	66.88kg	78.95kg	3.37kg	16.49kg

## 1.2 制革废水的特点及危害

### 1.2.1 制革废水的组成及特点

皮革的生产要经过浸皮、浸灰脱毛、脱灰、浸酸、鞣制、中和、加脂、染色等多种复杂的物理、化学过程。为防腐败，新鲜的原皮都要用食盐裸存，在浸皮时食盐溶入废水中，流入土地引起土地盐化，流入地表水而影响区域水环境。对废水中盐分的处理，目前几乎是不现实的。在生皮的预处理中，生皮中蛋白质和油脂也成为污染物而进入废水。

为了使毛皮和生皮分离，浸灰脱毛大量使用了石灰和硫化钠，结果是使大量碱性化合物、硫化物、毛皮和蛋白质进入废水，产生的污染物以 COD 计占废水总负荷的 40%，硫化物占 90%，碱占 80%；脱灰使用弱酸盐，如氯化铵和硫酸铵来中和石灰，又使大量氨进入废水，造成了废水耗氧量的增加，同时氨氮进入水体后带来了水体的富营养化的问题。

浸酸和铬鞣对环境的直接危害是大量硫酸和 Cr<sup>3+</sup> 进入废水，皮革对铬化合物的吸收率为 60%~70%。Cr<sup>3+</sup> 是造成废水毒性的主要污染物，沉淀后进入污泥又造成污泥处置和资源化利用的困难。

此外，在加脂、染色等工艺又将有机溶剂、偶氮染料和金属铬合染料等合成有机物带入废水，这些难生物降解的有机物更增加了废水处理的难度。

制革工业废水水质情况见表 1-6。



表 1-6 制革工业废水水质情况

pH 值	色度/倍	COD <sub>Cr</sub> /(mg/L)	SS /(mg/L)	Cr <sup>3+</sup> /(mg/L)	S <sup>2-</sup> /(mg/L)	Cl <sup>-</sup> /(mg/L)	BOD <sub>5</sub> /(mg/L)
8~12	600~3500	3000~4000	2000~4000	60~100	50~100	2000~3000	1500~2000

制革废水的特性表现在以下几方面。

#### (1) 水量水质波动大

根据制革的原皮品种和工艺不同, 废水排放量和水质均不相同, 一般情况下, 每加工 1 张猪皮产生废水 0.3~0.5t, 加工 1 张牛盐湿皮为 0.8~1.0t, 加工 1 张羊皮为 0.1~0.3t。

制革生产工序大部分在转鼓内完成, 因此, 每一工序排水通常是间歇式排出, 而且排水时间通常集中在白天, 而不同工序排水的水质差异极大, 因而造成制革废水的最重要的特性: 水量水质波动大, 水量总变化系数达到 2 左右, 而水质的变化系数更大, 达到 10 左右 (见表 1-7)。

表 1-7 浙江某制革厂废水监测数据

单位: mg/L

时间	COD <sub>Cr</sub>	SS	pH 值	总铬	硫化物
8:00	9.66×10 <sup>3</sup>	5.9×10 <sup>3</sup>	7.07	6.38	3.11
10:00	3.43×10 <sup>3</sup>	6.58×10 <sup>2</sup>	7.68	2.18	2.47
12:00	8.88×10 <sup>3</sup>	8.39×10 <sup>2</sup>	8.60	0.81	1.67
14:00	3.28×10 <sup>3</sup>	5.2×10 <sup>3</sup>	12.32	1.46	451.3
16:00	1.29×10 <sup>3</sup>	2.37×10 <sup>3</sup>	7.68	2.40	14.81

#### (2) 可生化性较好

制革综合废水可生化性较好, 废水中含有大量原皮上可溶性蛋白、脂肪等有机物和甲酸等低分子添加有机物, BOD<sub>5</sub>/COD 比值通常在 0.40~0.45。但是, 由于含有较高浓度的 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 高盐度引起的渗透压增加了对微生物的抑制作用; 硫酸盐的存在, 在厌氧环境下易被还原成 S<sup>2-</sup> 而增加废水处理的难度。因此, 选择生物处理技术必须充分考虑高盐度和高硫酸盐对生化反应过程的影响。

#### (3) 悬浮物浓度高, 易腐败, 产生污泥量大

制革工业加工每吨原皮得到的成革约为 300kg, 其余原料中约有 200kg 以上成为皮边毛、蓝边皮和皮屑; 大量原皮上的去肉和渣进入废水, 废水中悬浮固体浓度高达数千毫克/升。高浓度的悬浮固体不但造成废水高浓度的有机物、增加了固液分离的难度, 而且产生大量的有机污泥, 污泥中还夹带有原皮上的泥砂、污血和生产过程中添加的石灰和盐类, 污泥体积占到废水量的 5% 以上。制革污泥的处理及处置是制革废水处理的难点之一。

#### (4) 废水含 S<sup>2-</sup> 和总铬等无机有毒化合物

S<sup>2-</sup> 和铬 (Cr<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup>) 均为毒性物质。根据资料, 废水中 Cr<sup>3+</sup> 含量达到 17mg/L 时, 即对微生物带来抑制作用; 进入生物处理 S<sup>2-</sup> 的最高允许浓度是 20mg/L (氧化沟工艺为 40~50mg/L)。硫化物进入生物处理还会影响活性污泥的沉降性能, 使固液分离效果下降, 从而影响出水水质。

### 1.2.2 制革废水的危害

由于制革废水中有机物含量及硫、铬含量高, 污泥量大, 废水的危害主要表现在以下几方面。