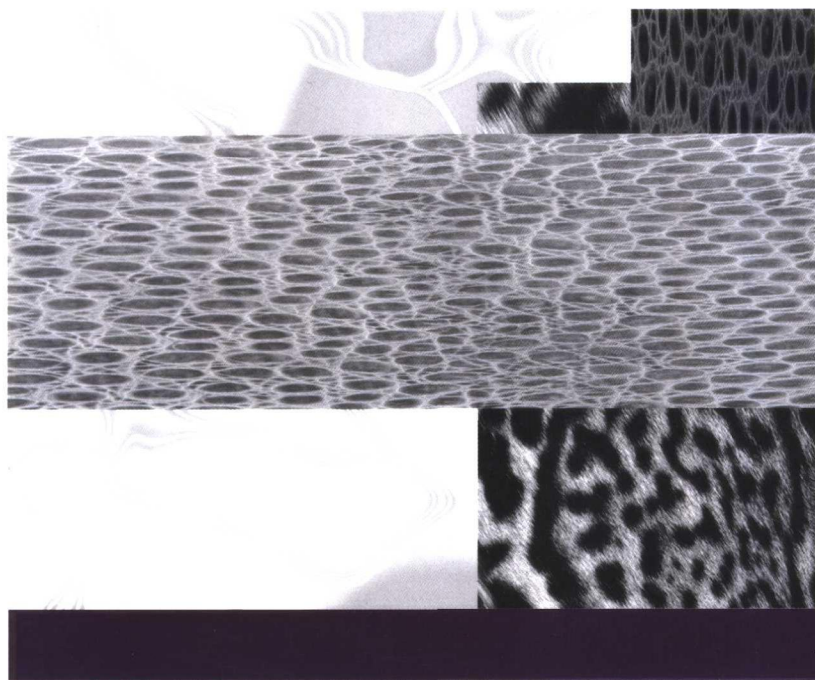


马宏瑞 编著

制革工业清洁生产 和 污染控制技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

制革工业清洁生产和污染控制技术

马宏瑞 编著



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

制革工业清洁生产和污染控制技术/马宏瑞编著.
北京:化学工业出版社,2004.5
ISBN 7-5025-5579-X

I. 制… II. 马… III. ①制革-无污染工艺②制
革-污染控制 IV. TS54

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 047021 号

制革工业清洁生产和污染控制技术

马宏瑞 编著

责任编辑:陈丽 徐娟

文字编辑:操保龙

责任校对:王素芹

封面设计:蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行

环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 21 字数 523 千字

2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5579-X/X·477

定 价:45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

我国制革工业在近十几年来取得了长足的发展,已经成为世界制革工业大国,但我国制革技术水平和企业生产规模距国外先进国家有较大差距,长期以来一直存在着原料利用率低、单位制革耗水量大等问题。随着制革企业和皮革产量的迅速增长,制革工业污染量不断增加,现有的废水和固体废弃物处理、处置技术已经远远不能满足制革工业发展的需求,制革工业面临的环境问题日益突出,采用先进、清洁的制革工艺和高效、资源化的废弃物处理技术已成为制革工业发展的当务之急。

20世纪90年代联合国环境规划署(UNEP)提出了清洁生产的概念,之后又相继提出了生态产业的产业发展方向。根据我国实际情况,要实现制革工业的生态化,未来的技术发展关键在于大幅度减少制革生产用水,减少排污量,加强水资源的合理利用,加强制革过程中化学品用量控制,选用低毒或无毒的化学材料,提高化学材料的利用率,注重动物蛋白资源的综合利用和高值转化等。

国内外科学工作者长期以来一直致力于制革工艺的改进和新型生产技术的研究与实践。截至目前,已经涌现出一大批可供生产应用的清洁生产工艺,同时,许多废水、固体废弃物的新型处理、处置技术也不断涌现,污染环境的修复技术的研究成果逐渐得到推广应用。但这些技术在制革工业中并没有得到有效的生产应用。本书对制革工业过程现有的清洁生产技术、废弃物处理和资源化利用技术进行了总结,并尽可能地将近年来相关领域的研究成果融入其中,力求贯彻“源头治理、全程控制、回收利用”的制革生产技术模式,同时,在废水和固体废弃物处理、处置技术方面致力于“减量、循环、资源化”的处理原则,从制革生产、废弃物处理、污染环境的生态修复等涉及制革工业全程控制的角度,对涉及制革工业的污染控制技术进行较全面的总结。主要包括:制革各工段的清洁生产技术,制革主要工段废水的单项处理和回用技术,制革综合废水的好氧、厌氧生物处理技术,制革固体废弃物的处置与资源化利用技术,制革产生铬污染的环境修复技术等。书中相关章节将本人近年来的一些研究成果和体会总结在其中,希望对制革行业的同仁和相关领域的科研工作者提供一些帮助。

本书第6章由黄宁选编写,其余各章由马宏瑞编写。另外,冯俊华为本书做了大量的文字整理工作。

在本书编写过程中得到了陕西科技大学皮革工程学院王学川教授、王洪儒教授、丁绍兰副教授和其他教师的大力协助,谨此表示衷心感谢。

由于本人精力和水平所限,书中难免存在不足之处,敬请广大读者批评指正。

马宏瑞

2004年4月

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了制革工业中清洁生产工艺和污染控制技术。主要包括鞣前、鞣制及鞣后清洁生产工艺和技术,制革工业废水单项处理技术,制革用表面活性剂及其生物降解性,制革废水好氧、厌氧生物处理技术,制革工业固体废弃物的处理技术,土壤中铬的化学行为与污染修复技术等。

该书内容全面,有针对性,尤其生物处理技术等为目前的前沿技术,具有较高参考研究价值。本书可作为各高等院校相关专业教材,也可供工厂工艺及技术指导人员或研究人员参考。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 我国制革工业发展状况	1
1.2 制革工业污染物来源及特点	3
1.3 我国制革工业废弃物处理技术现状	6
1.4 我国制革工业污染控制对策	8
1.5 制革工业清洁生产技术研究进展	9
1.6 制革工业固体废物无害化、资源化.....	13
1.7 铬污染环境修复技术进展.....	18
参考文献	20
第 2 章 鞣前清洁生产技术	21
2.1 制革清洁生产技术概论.....	21
2.2 原料皮的防腐保藏技术.....	23
2.3 保毛脱毛清洁工艺.....	26
2.4 无铵脱灰清洁生产技术.....	38
2.5 浸酸液的循环与无盐浸酸.....	41
2.6 少污染脱脂方法.....	43
2.7 酶制剂在其他准备工序中的应用.....	46
参考文献	50
第 3 章 鞣制清洁生产工艺	52
3.1 铬鞣工艺与鞣制化学过程.....	53
3.2 高吸收铬鞣法.....	58
3.3 助剂对铬吸收的促进作用.....	64
3.4 多金属结合鞣法.....	71
3.5 稀土在皮革鞣制中的应用.....	75
3.6 无机-植物鞣剂结合鞣法	80
3.7 废铬液直接循环法.....	83
3.8 白湿皮生产方法.....	91
参考文献	95
第 4 章 鞣后清洁生产技术	97
4.1 合成鞣剂复鞣法.....	97
4.2 树脂鞣剂鞣法	100
4.3 皮革用染料与染色方法的改进	107
4.4 稀土在皮革染色中的应用	112
4.5 涂饰工序的清洁生产方法	115
参考文献.....	122
第 5 章 制革工业废水单项处理技术	123
5.1 废水的物理、化学及生物处理法	123

5.2	脱脂废液的处理	126
5.3	灰碱脱毛废液的处理	134
5.4	废灰液的循环利用与蛋白质的回收	139
5.5	铬鞣废液的沉淀回收处理	141
5.6	膜技术在制革各工序废水处理中的应用	145
	参考文献	155
第6章	制革用表面活性剂及其生物降解性	156
6.1	表面活性剂概述	156
6.2	制革用表面活性剂	158
6.3	表面活性剂在制革工艺中的应用	160
6.4	表面活性剂的毒性	165
6.5	表面活性剂的可降解性	167
	参考文献	176
第7章	制革废水好氧生物处理技术	177
7.1	活性污泥法工艺的基本原理	177
7.2	活性污泥法工艺的运行方式	189
7.3	传统活性污泥法处理制革废水	198
7.4	氧化沟法处理制革工业废水	202
7.5	SBR法处理制革工业废水	211
7.6	AB法在制革废水处理中的可行性	228
	参考文献	238
第8章	制革废水厌氧生物处理技术	239
8.1	废水厌氧生物处理的基本原理	239
8.2	厌氧生物处理主要工艺	245
8.3	升流式厌氧污泥床反应器	251
8.4	UASB在制革废水处理中的应用	256
8.5	制革废水的生物脱硫技术	259
	参考文献	266
第9章	制革工业固体废弃物的处理技术	267
9.1	制革污泥的性质与处置现状	267
9.2	制革污泥厌氧消化稳定化技术	270
9.3	制革污泥中重金属的无害化处理技术	281
9.4	制革污泥的堆肥技术	288
9.5	制革污泥农业利用的可行性	296
9.6	皮屑和革渣的胶原蛋白提取技术	299
	参考文献	304
第10章	土壤中铬的化学行为与污染修复技术	305
10.1	铬的来源及其环境化学行为	305
10.2	铬对环境及土壤的污染	309
10.3	铬污染土壤和地下水的修复技术	315
	参考文献	326

第1章 绪 论

1.1 我国制革工业发展状况

皮革及皮革制品作为高档生活用品原料,在国际市场上成为最活跃的商品之一。我国皮革工业经过百年的发展,已经形成以制革、制鞋、皮件、毛皮四大行业为主体,与皮革化工、专用设备、五金配件和鞋用材料相配套的完整工业体系。

我国皮革工业采用现代制革技术和近代机器生产已经有百年的历史,最早建立的制革厂是1898年清朝商办的天津硝皮厂,以后相继在上海、南京、武汉、广州等地开设了制革厂,但发展极其缓慢,到解放前夕,全国有制革企业不足百家。新中国成立后,我国制革工业经历了基础建设和快速发展阶段。

1949年至1978年期间是我国皮革工业体系建立和完善时期,制革企业开始在全国各地,尤其是大、中城市兴起,在对手工作坊进行合并的基础上,经过技术改造,从国外引进了先进技术和设备,逐步建成了一些规模较大的工厂,以及相配套的皮革机械厂、皮革化工厂等。但由于这一时期消费水平普遍较低,皮革行业发展缓慢,皮革产量和质量处于一般水平,皮革制品供应紧张、出口数量少。1978年皮革产量为2659万标张,废水排放量为3000万吨,整个行业技术水平低,废弃物排放量少,环境自净能力较强,制革企业废水基本是直接排放。

1978年至1997年,我国皮革工业进入了快速增长期,这一阶段国家由计划经济向市场经济转化,整个国家工业经济发展迅速、国际贸易蓬勃发展。我国皮革工业进入了快速发展的时期。与此同时,由于产业和资源地域分布的不合理性、巨大的环保压力、高昂的劳务费用等的冲击,20世纪80年代以后,迫于制革行业污染严重,欧美国家相继制定了苛刻的排放标准,使制革企业环境成本迅速增长,加之制革行业劳动密集程度高、劳动力成本高,制革厂家、从业人员急剧减少,迫使这些国家进行产业调整和转移,世界皮革工业的重心已逐渐由欧美发达国家转移到东南亚地区。这种世界性的经济结构调整导致在国际上相应加大了皮革及皮制品的进口。世界制革业的变化趋势为我国皮革工业的发展提供了契机,特别是近10年,制革工业新、改、扩建项目及合资企业日益增多,我国皮革得到了飞跃发展。我国皮革工业目前已形成了门类齐全的研究开发、工业生产和教育的体系,包括制革、制鞋、皮件、毛皮四个主体行业和皮革化工、皮革机械、皮革五金及鞋用材料四个配套行业。根据1995年工业普查统计,全国皮革企业约1.6万个(不含年销售收入在100万元以下的企业),从业人员200多万人,其中,乡以上企业9500多个,占行业2/3,为行业的主体,年销售收入在100万元以上的小型企业近6000个,占全行业的1/3。在全行业中,有制革企业2300个,制鞋企业7200多个,皮衣企业1700多个,毛皮及制品企业1200多个,皮箱企业523个,皮包企业1501个。

进入1997年以来,我国皮革行业开始进入皮革工业的良性发展阶段。全国共有皮革企业2万余个,从业人员200多万人,皮革化学品、机械设备、原辅材料等基本上满足国内需求,和国外的差距正在逐渐缩小。不少企业积极与大专院校、科研院所联合建立技术研究开

发中心，走上了产-研一体化之路。

全球皮革年均总需求量约为 10 亿平方米，相当于 3 亿张牛皮（标准皮）的产量，以 2001 年资料为例，我国皮革产量折合标准皮近 7000 万张，约占全球皮革产量的 23.3%，皮革产量居世界第一位，牛皮、羊皮、猪皮年产量分别达到 2000，4000 和 8000 万张，分别占世界总产量的 50%，18%和 14%，皮鞋年产量已达 24 亿双左右，占世界皮鞋总量的 40%，居世界第一位；与此同时，皮革工业的出口创汇不断增加。海关总署统计资料表明，皮革工业出口创汇不断增长：1990 年 19 亿美元，1991 年 23.4 亿美元，1992 年 47 亿美元，1999 年 99.5 亿美元，2000 年 104 亿美元，2001 年达到了 130 亿美元左右，约占当年世界皮革贸易总额的 32%，创我国皮革出口创汇最高记录。皮革工业的出口创汇在轻工行业中居第一位，按单项产品计，皮革及制品的出口创汇居全国各行业的第 4 位。

尽管我国皮革工业已经得到了很大发展，但是，随着经济全球化进程的加快，使我国皮革工业面临严峻的挑战，虽然我国已经成为世界皮革大国，但还不是皮革强国，整个行业面还存在许多亟待解决的问题，这些问题主要表现在以下几个方面。

（1）结构性矛盾较为突出

制革工业结构性矛盾表现在区域结构、行业结构、企业结构、产品结构等方面的不合理。从区域结构来看，作为劳动密集型行业，皮革企业却主要分布于经济发达地区或者大中城市周边，如华东地区、广东沿海及成都市、长沙市等局部区域；从行业结构来看，行业内部的各配套行业间的比例失调，如制革厂与皮化厂的比例很不协调等；从企业结构来看，“大而全”、“小而全”形式的完整型企业多，协作型企业少。这种完整型企业，固定资产投资大，应变能力差，对企业整体素质要求很高。“协作型企业”是指那些可以相互协作的企业群体，这种企业的规模不大，但是其专业化程度高；从产品结构来看，制革、制鞋行业普遍存在低档产品生产能力过剩，高档产品生产能力不足的问题。多家企业产品品种雷同的现象较为突出，具有自己特色的厂家相对较少。

（2）原料利用率低

我国目前原料皮的利用率大约只有 35%左右。现行的先进工艺技术中，猪皮的利用率可达到 75%~85%，牛皮利用率为 70%~80%，绵羊皮、山羊皮利用率为 55%~65%。即使按照现行的先进工艺技术，也有大量的皮胶原没有得到充分利用而被浪费掉了。

（3）环境污染问题十分严峻

随着制革企业和皮革产量的迅速增长，制革工业污染量不断增加，制革企业面临问题也越来越严重。由于各种原因，采取厂内污染治理措施的制革企业仅占全国制革企业总数的 25%~30%，制革工业对环境带来的污染问题也日趋严重，整个行业面临着可持续发展的严重考验。制革工业能否实现可持续发展，关键在于清洁生产技术在企业中的推广程度和废弃物处理技术的完善水平。

（4）制革技术水平较低

国外先进制革工业国家，在工艺技术方面由于受到本国高水平科技发展的支持，在专用机器设备及其配套工艺的研制、生物酶开发利用、清洁化制革技术和皮胶原的充分有效的利用等方面取得了很多研究成果。而我国工业科技进步尚待进一步更新，科学技术对皮革工业经济增长的贡献率仅为 35%；企业的工艺技术水平与产品、产量发展的要求相去甚远；研究开发经费的投入一直很低，尤其忽视了基础研究的投入，使行业的科技进步缺乏后劲，更难以形成企业的核心竞争力；产品档次不高、整体产品质量水平较低以及市场仍然处于无序

竞争状态等。

(5) 低档次、低质量产品居多

当前, 国际市场上的皮革产品正向着更加高档化、艺术化和功能化的方向发展, 制革工业技术发达的国家, 现代皮革及其制品不仅保持了动物皮特有的优良性能, 而且在花色、品种、款式、轻、薄、软、滑爽性、丝绸感、色彩及其保持性、防水性、防油性、阻燃性、防污性、防雾性、可洗性等感观性能、物理机械性能及其他性能等方面都达到了相当高的水平, 始终引领着世界皮革及其制品的市场潮流。而我国皮革与皮革制品质量、式样、装饰、设计水平等方面比较落后, 多数产品缺乏国际市场竞争力, 无法体现其应有的附加值。企业缺乏强烈的品牌意识。不少企业只注重外观的效仿, 忽视了产品的内在质量的提高, 因而缺乏市场竞争力, 导致我国所出口的产品多为中低档产品, 皮鞋、皮衣的出口平均单价远远低于国外同类产品。

针对我国制革工业面临的问题, 在未来 20 年我国制革工业技术发展规划中强调通过以下几个途径来实现“二次创业”: ①依靠技术进步引进先进技术和装备, 加快企业技术改造, 逐步实现生产现代化; ②以制革为基础, 促进全国畜牧业、制革业联合发展; ③发展优质、低污染新型化工材料生产, 引进外资和先进技术, 加快企业技术改造; ④加快对环境无害的皮革化工材料的研制和应用步伐, 着力研究开发优质产品所需的皮化材料, 使皮化材料向低污染、多品种、系列化方向发展; ⑤逐步探索使制革湿加工与干操作两地分段生产的新模式, 加快清洁工艺技术的研究和开发力度, 以减少环境污染; ⑥大力发展制革环保型工艺, 加强对制革环保专用设备的研究开发力度。

现代科学技术的迅猛发展, 有力地推动着皮革工业的发展。与此同时, 也促进了世界性产业结构的调整。加入 WTO 后, 我国皮革工业将会迎来第二次快速、健康发展的机遇, 近年来, 我国制革工业实施了名牌战略措施, 并着手兴建、改建或组建一批起点高、技术设备新、管理先进的皮革企业, 参与国际市场竞争, 从而逐渐使皮革工业从数量主导型过渡到以品质、品种、出口、效益为主导的新阶段。

1.2 制革工业污染物来源及特点

1.2.1 制革工业废水中污染物来源

制革工业是轻工行业中仅次于造纸业的高耗水、重污染行业, 通常, 制革产生的总耗水量, 羊皮为 $0.1 \sim 0.3 \text{ t/张}$, 猪皮为 $0.3 \sim 0.5 \text{ t/张}$, 牛皮为 $0.8 \sim 1.0 \text{ t/张}$, 目前皮革行业每年向环境排放的废水量达 $8000 \sim 12000$ 万吨, 约占全国工业废水总排放量的 0.3% , 这些排放的废水中含 Cr 约 3500 t , 悬浮物 $1.2 \times 10^5 \text{ t}$, COD 为 $1.8 \times 10^5 \text{ t}$, BOD 为 $7 \times 10^4 \text{ t}$ 。污染物除废水外, 还有大量的固体废弃物, 通常, 1 t 牛皮大约产生 $30 \sim 50 \text{ m}^3$ 的废水、 150 kg 的污泥和约 400 kg 的肉渣、皮渣、皮屑等固体废弃物。总体来看, 制革工业的污染主要来自两个方面: 其一是加工过程中产生的废水, 其二是生产过程中使用的大量化工原料, 这些原料有各种助剂、鞣剂以及加脂剂、涂饰剂等, 上述化工原料吸收率的高低影响着它们对环境带来污染负荷的大小。

制革工业产品涉及皮革种类繁多, 根据使用鞣剂不同, 可将皮革分为轻革和重革两种。重革主要用来制作鞋底和部分工业用革。近年来, 由于原料皮短缺, 制鞋用底料已经出现了不少代用材料, 因此, 目前 85% 以上的皮革均加工成以铬盐为鞣剂的轻革, 如鞋面革、布袋革、服装革、沙发革等。依原料的不同, 又分为猪皮革、羊皮革、牛皮革等。不同制革过

程，其废水污染物有一定区别，国内制革厂综合废水水质基本情况见表 1-1。

表 1-1 国内制革厂综合废水水质基本情况

项 目	牛皮革	猪皮革	羊皮革	底革厂
BOD ₅ /(mg/L)	1370	2193	652	599
COD _{Cr} /(mg/L)	2160	2003	1365	2075
Cr ³⁺ /(mg/L)	10.7	20.2	46	—
S ²⁻ /(mg/L)	40.3	40.5	49.5	—
Cl ⁻ /(mg/L)	1150	2259	1034	823.5
单宁/(mg/L)	42	114.6	77.6	148.5
NH ₄ ⁺ /(mg/L)	31	92	39.6	—
SS/(mg/L)	2102	1331	1610	722
油脂/(mg/L)	176	241	53.5	330.5
酚/(mg/L)	1.50	3.50	0.44	0.625
pH 值	8.48	8.76	10.36	6.29

制革生产流程大致由浸水去肉、脱毛浸灰、脱灰软化（鞣前工段）、浸酸鞣制（鞣制工段）、复鞣、中和、染色、加脂（整饰工段）等工序组成。各主要生产工序加入辅料及废水主要污染特征见表 1-2。其中，鞣前工段是制革污水的主要来源，污水排放量约占制革总水量的 60% 以上，污染负荷占总排放量的 70% 左右；鞣制工段污水排放量占制革总水量的 5% 左右，整饰工段则占 30% 左右，其他 5%。

表 1-2 各主要生产工序加入辅料及废水主要污染特征

序 号	工 序	加入辅料	作 用	废 水 成 分
1	浸水	渗透剂、防腐剂	使皮恢复鲜皮状态	血、水溶性蛋白、盐、渗透剂
2	脱脂	脱脂剂、表面活性剂	去除皮表面及内部油脂	表面活性剂、蛋白质、盐
3	脱毛浸灰	石灰、硫化钠	去掉表皮及毛，并松散胶原纤维皮膨胀	硫化钠、石灰、硫氢化钠、蛋白质、毛、油脂
4	片皮	—	分层	皮块
5	灰皮洗水	—	洗掉表面灰	皮块
6	脱灰	铵盐、无机酸	脱去皮肉外部灰，中和裸皮	铵盐、钙盐、蛋白质
7	软化及洗水	酶及助剂	皮身软化，降低皮温	酶及蛋白质
8	浸酸	NaCl、无机酸、有机酸	对鞣皮酸化	酸、食盐
9	鞣制	铬粉及助剂、碳酸氢钠	使胶原稳定	铬盐、硫酸钠、碳酸钠
10	中和水洗	乙酸钠、碳酸氢钠	中和酸性皮	中性盐
11	染色加脂	染料、有机酸、加脂剂及助剂	上色，并使革柔软丰满	染料、油脂、有机酸及助剂

各工段废水主要成分和水量分配情况见表 1-3。

表 1-3 各工段废水主要成分和水量分配情况

参 数	浸 水	浸 灰	脱灰、软化	浸酸铬鞣	复鞣加脂、染色	其他排水
pH 值	6~10	12.5~13	6~11	4~3.2	4~10	—
温度/℃	10~30	10~25	20~35	—	20~60	—
沉淀物/(mg/L)	100~250	300~700	50~150	20~45	100~500	—
TSS/(mg/L)	2300~6700	6700~25000	2500~10000	380~1400	10000~20000	—
BOD ₅ /(mg/L)	2000~5000	5000~20000	1000~4000	100~250	6000~15000	—
COD/(mg/L)	5000~11800	20000~40000	2500~7000	800~400	15000~75000	—
Cr ³⁺ /(mg/L)	—	—	—	4100	0~3000	—
硫化物/(mg/L)	0~700	2000~3300	25~250	—	—	—

续表

参 数	浸 水	浸 灰	脱灰、软化	浸酸铬鞣	复鞣加脂、染色	其他排水
氯化物/(mg/L)	17000~50000	3300~25000	2500~15000	8950~2000	5000~10000	—
油脂/(mg/L)	1700~8400	1700~8300	0~5	—	20000~50000	—
含氯有机溶剂/(mg/L)	—	—	0~2500	—	500~2000	—
表面活性剂/(mg/L)	0~400	0~300	0~500	—	500~2000	—
水量分配/%	20	16	26	3~6	28	5

1.2.2 制革工业废水的主要特点

(1) 高浓度的硫和 Cr (Ⅲ)

硫全部来自脱毛浸灰, 加工 1t 盐湿牛皮需耗 40kg 硫化物, 排放 15~18kg 的 S^{2-} , 当 pH 值小于 7 时, 可全部转化为硫化氢, 厂内危害严重; Cr (Ⅲ) 有 70% 来自铬鞣, 26% 来自复鞣, 废水中 Cr (Ⅲ) 含量一般在 60~100mg/L 之间, 加工 1t 盐湿牛皮耗铬盐 50kg, 排放总铬 3~4kg;

(2) 高 pH 值和含盐量

废水 pH 值在 8~10 之间, 碱性主要来自脱毛膨胀用的石灰、烧碱和硫化物; 大量的氯化物、硫酸盐等中性盐主要来源于原皮保藏、脱灰、浸酸和鞣制工艺, 废水中含盐量可达 2000~3000mg/L。当饮用水中氯化物含量超过 500mg/L 时可明显尝出咸味, 如高达 4000mg/L 会对人体产生危害。而硫酸盐含量超过 100mg/L 时也会使水味变苦, 饮用后易产生腹泻, 制革工业中中性盐的污染是一个较难处理的问题。

(3) 高含量悬浮物和高色度

悬浮物主要有油脂、碎肉、皮渣、毛、血污等, 含量 2000~4000mg/L; 色度由植鞣、染色、铬鞣废水和灰碱液形成, 稀释倍数一般为 600~3600 倍之间; BOD_5/COD 比值在 0.40~0.50 之间, 可生化性好。

(4) 少量酚类污染

酚类主要来自于防腐剂, 部分来自于合成鞣剂。酚是一种有毒物质, 对人体及水生生物的危害非常严重, 国家规定允许排放的最高浓度是 0.5mg/L。

(5) 高耗水量、大水质波动

一般情况下, 每加工生产一张猪皮约耗水 0.3~0.5t, 生产加工一张盐湿牛皮耗水 1~1.5t, 生产加工一张羊皮约耗水 0.2~0.3t, 生产一张水牛皮耗水 1.5~2t。国家标准 (GB 8978—1996) 规定, 制革厂每吨原皮允许的最大排水量为盐湿猪皮 60t, 干牛皮 60t, 干羊皮 60t, 根据产品品种和生坯类别的不同, 每生产 1t 原料皮需用水 60~120t, 而国外生产 1t 原料皮用水量为 20~40 t, 与国外技术水平表现出大的差异。

同时, 由于制革加工中的废水通常是间歇式排出, 导致排放水的时流量和日流量有较大的波动变化。在每天的生产中可能会出现 5h 左右的高峰排水, 高峰排水量可能为日平均排水量的 2~4 倍。日常排水量中, 高峰期与低峰期排水量可相差 1/2~2/3。伴随着大的水量变化, 废水水质波动也很大, 如某猪皮制革厂, 综合废水平均 COD 值为 3000~4000mg/L, 综合废水 pH 值平均为 7~8, 由于工序安排和排放时间不同, 一天中 COD 值在 3000mg/L 以上的情况会出现 4~5 次, 而一天中 pH 值最高可达 11, 最低为 2 左右, 显示出污染物排放的无规律性。

1.3 我国制革工业废弃物处理技术现状

制革工业废弃物主要包括废水和固体废弃物。经过长期发展,目前我国制革工业在废水处理技术方面初步形成了较为完善的技术体系,但限于制革企业规模、经济效益等各方面情况,废弃物处理技术水平和推广范围还有一定局限性。目前主要应用的废水处理系统包括单项废水处理和综合废水处理两个部分。相比废水处理,我国制革工业固体废弃物的处理技术相对滞后。

1.3.1 制革废水单项处理技术

制革工业单项废水处理主要是处理鞣前工段中脱毛浸灰废液、脱脂废液、鞣制工段的铬鞣废液。目前主要应用技术涉及以下几个方面。

1.3.1.1 含硫脱毛浸灰废水的处理

浸灰工序中产生的废液含有大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、硫化物、蛋白质和油脂、毛发等,废水占总废水量的 10%~20% 左右,硫化物含量占制革废水硫化物总量的 90% 以上。目前常用的处理方法主要有下面几种。

(1) 铁盐沉降法

用铁盐 (FeSO_4 或 FeCl_3) 与 S^{2-} 形成 Fe_mS_n 沉淀,以去除 S^{2-} 。这种方法处理彻底,但生成的黑色污泥量大,处理困难,对于高浓度含硫废水,药剂耗量大,费用高。

(2) 化学混凝法

加入碱式 AlCl_3 等混凝剂,使废水中的悬浮物和胶体形成絮体,再用沉淀或气浮法分离。该法对悬浮物去除率达 60% 以上,对 COD 和硫化物的去除率可达 70% 以上,但出水硫化物通常不达标,需进一步处理。

(3) 催化氧化法

此法是成熟技术,以 MnSO_4 为催化剂,用空气进行氧化,达到无害化处理。 MnSO_4 用量为 50g/kg Na_2S ,需氧量为 2kg O_2 /kg Na_2S 。该法优点是投资费用低,操作安全,脱硫率高。为进一步提高脱硫率并回收利用废水中的蛋白质,可在 MnSO_4 催化氧化后,添加 FeSO_4 作辅助脱硫剂,并调节 pH=5.0 左右,析出的蛋白质可作为动物饲料。

由于脱毛废水在厂内污染大、数量多,将其单独处理很有必要,但目前大多数企业未能达到这一要求。

1.3.1.2 脱脂废水的处理

我国制革生产中猪皮革占 80% 以上,猪皮革生产脱脂工序排出的废水中油脂浓度高达 6000~14000mg/L,废水量占总废水量的 5%~8%。脱脂废液的处理通常采用热蒸汽提取法或酸提取法回收油脂或混合脂肪酸。目前几乎很少有企业将脱脂废水进行单独处理。

1.3.1.3 铬鞣废水的处理

废液中较高浓度的 Cr^{3+} 主要以 $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ (碱式硫酸铬) 形式存在, pH=4 左右,呈稳定的蓝紫色。铬鞣过程中铬盐的吸收率仅为 60%~70%,即有 30%~40% 的铬盐进入水中,这部分废水通常约占制铬废水总量的 3%,各制革厂处理这部分废水首先采用 Cr^{3+} 回收技术,回收技术主要包括以下几种。

(1) 碱沉淀法

目前我国不足 50% 的制革厂都采用碱沉淀法回收铬。此法工艺简单、技术成熟,适宜于大型制革厂。收集的废铬液可采用加 NaOH 或 MgO 调整 pH 值至 8~8.5 时,产生

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀去除, 随后, 形成的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀可通过加酸、加热、溶解、过滤后回用于铬鞣工艺中。我国多数企业均采用碱沉淀法除 Cr, 而沉淀回用的企业数量较少。其主要原因在于铬液沉淀、加酸再溶、配制铬鞣液时, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 容易发生老化产生水合氧化铬, 形成氧配聚后, 很难再逆向反应。氧配聚作用随着 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 存放时间的增加而增大, 处理难度会越来越大, 进而影响鞣革的质量。

(2) 直接循环利用

国外 60% 的制革厂将铬鞣废液经过滤和调整 pH 值后, 直接循环用于浸酸和铬鞣。该法设备简单, 投资少, 适用于中小型制革厂。目前国内只有极少数企业采用直接循环法对铬鞣废液进行再利用, 鞣革效果参差不齐, 工艺参数控制需要进一步规范化。

(3) 萃取法

采用特定的萃取剂, 将萃取体系的 pH 值控制在 4.0 左右, 萃取溶剂中的 H^+ 与废液中的铬离子在碱性条件下以一定比例进行交换。用这种方法回收的 Cr^{3+} 纯度高, 具有良好的应用前景。该技术国内尚未得到使用。

除以上方法外, 国外研究中曾采用过减压蒸馏法、反渗透法、离子交换法、液膜法来回收铬。由于碱沉淀法处理费用低、操作简单、通过压滤可实现浓缩和提纯, 因此成为多数制革企业优先选择的方法。而减压蒸馏法、反渗透法虽可浓缩铬液, 却无法将铬盐提纯, 萃取法、离子交换法和溶剂萃取法都因处理费用高而无法被工厂采纳。

从我国制革行业实际情况来看, 近 50% 的企业并没有对铬鞣废水进行单独处理, 而是将铬水排入综合废水中, 从而导致排放废水中铬严重超标, 或在制革污泥中铬大量沉积, 造成污泥含铬量高达 2~40g/kg 污泥。

1.3.2 制革综合废水的处理

目前对于国内外制革企业来说, 基本上都采用物理化学处理和生化处理相结合的工艺流程。

(1) 物理化学处理技术

最常用的是混凝沉淀法和混凝气浮法。制革废水中含有大量的有害成分, 如 S^{2-} 、 Cr^{3+} 等, 还含有大量的难降解有机物, 如表面活性剂、染料、单宁和大量的蛋白质等, 这些物质仅用单纯的生化处理不能有效去除, 化学沉淀法及气浮法能有效去除这些物质, 而且还可减轻生物处理的负荷。目前还有少数企业单纯利用物理化学法处理制革废水。

(2) 生化处理技术

制革废水 $\text{BOD}/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值约 0.35~0.40, 可生化性较好, 但制革废水的生化降解速率很慢, 约为生活污水的 1/3, 当生化处理时间超过 20h 后, 才可取得 75% 的 COD 去除率。制革企业中常用的生化处理方法有活性污泥法、生物接触氧化法、氧化沟法等, 近年来有少数企业采用序批式活性污泥法 (SBR 法) 处理, 收到了较好的效果。这几种好氧生化处理工艺各有优缺点, 运行的规模性参差不齐, 各地在使用时处理效果有较大差别。

对于厌氧生物处理技术在制革废水中的应用, 由于废水中硫化物及碳氮比的影响, 厌氧技术应用受到一定限制, 但由于厌氧生物法具有比好氧技术更多的优越性, 制革废水的厌氧处理机制成为人们关注的焦点。

由于制革厂的生产废水多为间歇排放, 而硫化物又易导致污泥膨胀, 因此, 对制革厂生化处理中, 要结合实际情况及排放要求选用合适的工艺。由于制革工业发展迅速, 目前对于制革工业的专项废水处理成套技术研究和开发方面存在明显不足。

1.3.3 制革污泥处理处置情况

制革污泥依其来源和主要成分可分为水洗污泥（成分主要以氯化物、硫化物、酚类为主）、脱毛浸灰污泥（成分以硫化物、毛浆、蛋白质、石灰等为主）、含铬污泥（铬鞣废液碱沉淀法回收的铬污泥）以及用物理化学和生化方法处理废水的剩余污泥。加工 1t 原料皮约产生肉渣 120kg、毛 5~7kg、剖层废料 133kg、削匀皮屑 57kg、修边产生的下脚料 88kg 以及磨革粉尘 3kg。

目前我国皮革行业每年产生 60~80 万吨的固体废弃物，废弃物中的胶原蛋白类、油脂混合物等有机污染物以及铬、钙、钠的氯化物、硫化物、硫酸盐和少量其他重金属盐在堆放过程中发生分解、迁移，产生渗析水分，并将其中的重金属（特别是铬）溶出，从而污染环境，只要有三价铬的存在，就有可能形成毒性较高的六价铬。污泥填埋后，如果防渗措施不当，最终将影响到地下水，对环境产生严重危害。另外，含硫化合物的污泥在堆放过程中会放出大量的毒性气体硫化氢，不仅造成环境污染，还有可能对人员造成毒害。因此，要彻底治理制革厂的污染，在重视废水处理的同时还应该加强污泥的处理，随着人们环保意识的不断强化，环保法规的不断严格和完善，污泥处理已成为制革企业乃至整个行业迫在眉睫的事情。

据调查，我国制革污泥处理目前主要采用填埋或自然堆放的方式，占调查企业数量的 86%，尚有 8% 企业通过简单堆制后作为肥料农用，另有不足 6% 的企业采用焚烧或制作建材等方式处置污泥。让人担心的是有部分企业将污泥和生活垃圾或工业垃圾一起堆放，然后由环卫车拉到城市垃圾厂集中处理。我国目前大部分污泥在填埋前，并没有进行无害化处理或在填埋处修建防渗漏保护层，因此容易形成二次污染。

由于大量的 Cr(III)、硫化物沉积于污泥中，使制革污泥成为危险性工业固体废弃物，同时，污泥中大量的有机氮在堆置、填埋过程中形成硝酸盐，有污染河流、湖泊、地下水等的可能性。目前大量污泥仍处于无秩序处置状况，已经成为当地严重的环境问题。

由于制革业在国际上地理分布的不均衡，制革污泥的处置报道主要来自于欠发达国家。意大利是世界上制革工业较发达国家，在污泥的填埋、焚化、建材及农用方面有大量的尝试，对制革污泥农用的环境污染问题也较为重视。意大利 Sacro Cuore 大学 Sandro Silva 教授对制革污泥在对玉米、小麦和水稻的生长试验研究发现，在保证土壤中铬含量达标的前提下，使用含铬污泥并没有导致铬在果实中的过量累积，相反却使小麦、玉米、稻米分别增产 12%、7.8%、18%。德国、瑞士、南斯拉夫、荷兰等一些欧洲国家，也有将制革污泥用于制砖、沥青、水泥等建材的少量实践，但是随着欧洲越来越苛刻的环境条例限制，目前世界各国在再利用制革污泥时较为慎重。

我国自 1992 年开始才对制革污泥资源化利用技术进行研究，在堆肥、焚烧、制砖等方面做了一些尝试，但这些技术有待进一步完善后加以推广。

1.4 我国制革工业污染控制对策

依目前我国制革工业预防污染的现实性来看，首先需要解决的是制革各道工序的节水工艺以及各工序废水清污分流，在降低总耗水的前提下，根据废水不同污染特征，采取分隔治理、循环利用的原则。为保证整个行业的可持续发展，有关部门制定出了完整的制革工业污染控制行业政策、技术政策和污染防治对策。

针对制革的特点，我国在行业今后发展中，对企业发展方向提出了具体要求。

- ① 逐步建立优质的原料皮生产基地。
- ② 将各地分散的制革企业相对集中分布，提高专业化技术水平。
- ③ 提倡两地分段进行制革干加工与湿加工。
- ④ 优先发展少污染、多功能性皮革的生产。
- ⑤ 优先发展皮革专用化工材料。
- ⑥ 限制新建低档修面革、劳保手套革生产的企业。

⑦ 新建企业年生产能力必须在 10 万张（折合牛皮）以上，严禁新建年生产能力低于 3 万张（折牛皮）的新企业。

⑧ 严禁在江河流域、旅游风景区、饮用水源地、经济渔业区、自然生态保护区等环境敏感地区新建、改建、扩建制革项目。

在技术发展领域提出以下要求。

① 重点发展技术含量高、附加值高、满足环保要求的产品，发展高效益、高质量、低消耗、低污染的生产技术。

② 提倡环保型皮化材料的应用，降低原材料和能源消耗；研究开发环保型脱毛助剂及化工材料，降低脱毛废液中硫化物污染；利用现代微生物技术，研究开发新型制革生产专用酶制剂；推广使用新型水溶型涂饰材料，减少皮革涂饰过程中的污染。

③ 普及和推广制革节水工程，降低耗水量，推广采用清洁生产工艺，包括鲜皮保藏技术、保毛脱毛技术、铬复鞣技术、含铬废液直接循环使用技术等。

④ 利用制革边角、革屑生产再生革，加强动物蛋白饲料的研制开发。

根据我国制革行业污染严重的实际情况，国家有关部门制定了一系列有效的污染防治对策，其中主要包括以下几点。

① 制定切实可行的污染管理办法和技术标准法规，严格执法，城乡企业统一标准，平等竞争，保证治理工作的开展。

② 鼓励制革企业开展能耗、物耗小，污染物产生量少的清洁工艺的研究和生产，鼓励企业采取措施降低吨皮耗水量，提倡制革废水循环使用。

③ 对于所有大中小型新建、扩建、改建和技术改造项目，必须执行环境影响评价制度，坚持环保设施与主体设施同时设计、同时施工、同时投产的“三同时制度”。

④ 新建制革厂要严格控制数量和年生产能力，在制定的便于治理的工业区建厂，进行集中治理，降低治理成本，减轻企业负担。对年生产能力在 10 万张（折合牛皮）以上的企业，可在厂内自建污水治理场，自行治理；对年生产能力在 10 万张（折合牛皮）以下、3 万张以上（含 3 万张）的企业，可相对集中，进行集中治理，无治理条件的应关闭；对年产 3 万张（折合牛皮）以下的制革厂，由县级以上人民政府责令其关闭或停产。

⑤ 在整个行业内建立和完善废水处理体系，大力推广较成熟的环保治理技术，其中，在制革行业中包括：采用饱和盐水转鼓腌皮法保藏原皮，减少硫化钠污染；含硫废水采用催化氧化法处理；铬鞣废液回收后循环使用；对制革综合废水，在加强预处理的前提下，推广制革废水生物化学处理技术，如氧化沟法和射流曝气法等，使排放的废水达到国家排放标准。

1.5 制革工业清洁生产技术研究进展

随着近年来全球经济、环境意识的一体化，环境战略已纳入了全球经济发展的轨道。进

入 WTO 后，外向型企业面临的国际贸易壁垒已由关税壁垒转向苛刻的技术标准和环境标准，国际贸易中出现的“绿色壁垒”影响着我国制革工业的进一步发展，因此，逐步实现皮革产品的绿色环保型制革工艺已势在必行。国家环保局明确将废物最少化思想引入到环境保护工作机制中，强调技术改造要采用废物最少化的新工艺、新设备。

制革工业废水因其污染严重，更应该贯彻清洁生产思想，如采用国际先进的小浴鞣制新工艺、采用小浴染和刷染，这样既可节省昂贵的染料，又可减少生产用水。近年来，我国在制革工业的清洁化生产技术和实施中已取得了大量的研究成果，已有许多经生产证明可行的清洁化生产技术，如铬吸净工艺，各种循环利用工艺，无硫（酶法、氧化法），少硫（保毛）脱毛工艺，无盐、少盐浸酸工艺，白湿皮剖层工艺，无氨氮脱灰（CO₂ 脱灰）工艺等，这些清洁生产技术的应用，使准备工段废水的排放量与浓度都大大降低。目前，所有这些清洁生产工艺还在进一步完善之中。

近期来中国皮革工业协会公布了真皮标志生态皮革产品规范，同时也公布了第一批进入生态皮革的企业，为制革工业发展进行了有益尝试。然而，制革工业作为传统生产工业，就目前我国发展水平而言，正处于技术更新、产品升级的二次创业阶段，制革行业目前尚处于“治理污染、达标排放、过重依靠末端治理的单向污染控制阶段，与实现制革工业清洁生产还有相当大的差距，要实现清洁化生产的改造任重道远。

制革工业废水含有大量的蛋白质、脂肪酸、单宁、皮屑等易降解有机质及 Cr（Ⅲ）、硫化物等有毒物质，以浸灰脱毛废水、铬鞣废液和脱脂废水的污染最为严重，因此，这三个工序的清洁生产技术对废水处理较为关键。目前可以直接应用于制革加工的清洁生产技术主要包括原料皮保藏清洁技术、脱毛浸灰清洁工艺、脱灰清洁工艺、鞣制清洁工艺、废铬液直接循环使用、脱脂废水回收、植鞣清洁工艺等几个方面。主要工序清洁生产技术与常规制革工艺的对比见表 1-4。

表 1-4 主要工序清洁生产技术与常规制革工艺的对比

工艺过程	常规工艺	主要污染物	清洁生产技术	污染物减少状况
原皮保藏	盐腌防腐	中性盐	原料皮保藏	使含盐量降到最低
脱毛	脱毛脱毛	高 COD、BOD、SS、石灰、硫化物	毛回收工艺	无硫排放
			少硫、无硫脱毛	硫用量减至最低
			无石灰脱灰	无石灰
脱灰	氨盐脱灰	废水、废气中氨	无氨脱灰	减少氨氮污染
脱脂	溶剂脱脂	有机溶剂	乳液脱脂	减少无机溶剂污染
鞣制	铬鞣	Cr（Ⅲ）、固体废弃物	高吸收铬鞣制	铬污染降至最低
			替代铬鞣技术	
			铬回收-循环方法	
			白湿皮生产技术	
涂饰	溶剂基顶涂	易挥发有机物	水基可无溶剂顶涂	将 VOC 降至最低

目前在铬鞣和脱毛工序已经有较成熟的清洁生产技术得以应用，以下就主要清洁生产方法研究进展做简要介绍。

1.5.1 原料皮保藏清洁技术

传统方法是采用（食）盐腌法保藏生皮，在原皮浸水和水洗过程中，盐进入废水中，影响废水的生物处理和利用，可采用的清洁工艺有鲜皮生产技术和鲜皮保藏法。在美国、新西兰、澳大利亚和德国等国家，鲜皮直接加工率已占 50% 以上，其中美国占 60% 左右。该方法最大的优点是不用洗盐和回软，与传统的盐腌法相比，可减少 75% 左右的氯化物污染。