

制革污水的处理与利用

轻工业出版社

制革污水的处理与利用

王树声 编

轻工业出版社

内 容 介 绍

制革污水处理和综合利用，是轻工业环境保护工作的重点之一，也是制革企业当前和今后的一项重要工作。它关系到保护人民健康、巩固工农联盟和加强无产阶级专政，切实做好这项工作，具有很大的政治和经济意义。

本书内容共分七章。根据我国制革工业的特点，并结合近年来各地制革企业的实践，重点介绍了制革污水中 useful 物质的利用，制革污水的处理方法，减少制革污水产生的途径以及制革污水的分析方法等。书中还简要介绍了国外制革污水处理的概况。本书可供制革厂及有关部门的工人、干部和技术人员参考。

制革污水的处理与利用

王树声 编

★

轻工业出版社出版

（北京阜成路白堆子75号）

河北省张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

★

787×1092毫米 1/32 印张：3 $\frac{14}{32}$ 字数71千字

1976年3月 第一版第一次印刷

印数：1—7,300 定价：0.39元

统一书号：15042·1384

毛主席语录

我们的责任，是向人民负责。

备战、备荒、为人民。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

目 录

第一章 概论	(1)
第二章 制革污水的产生及其性质	(6)
一、制革污水的产生	(6)
二、制革污水的性质	(7)
三、制革污水的危害	(8)
(一) 色度	(8)
(二) pH值	(8)
(三) 悬浮物	(9)
(四) 铬离子	(9)
(五) 氯化物及硫酸盐	(10)
(六) 硫化物	(10)
(七) 酚类物质	(10)
(八) 化学耗氧量 (COD) 和生化需氧量 (BOD)	(11)
四、清浊分流, 分别处理	(11)
第三章 制革污水中 useful 物质的利用	(13)
一、脱脂废液中回收油脂	(14)
二、酶脱毛废水的利用	(15)
(一) 利用制革废水支农作肥料, 或灌溉农田,	

应持积极慎重的态度·····	(15)
(二) 几种支农肥料的制作与成分·····	(16)
(三) 农田使用效果·····	(17)
三、废铬液中铬的回收利用·····	(18)
(一) 废铬液处理方法的选择·····	(18)
(二) 碱沉淀法的原理·····	(19)
(三) 分离氢氧化铬方法的选择·····	(19)
(四) 碱沉淀板框压滤处理废铬液工艺流程·····	(20)
(五) 回收铬鞣液制革·····	(22)
(六) 废铬液回收利用的经济效果·····	(23)
第四章 制革污水的处理·····	(25)
一、概述·····	(25)
(一) 三价铬的处理·····	(25)
(二) 硫化物的处理·····	(25)
(三) 色度的处理·····	(25)
(四) 有机物的处理·····	(26)
(五) 氯化物的处理·····	(26)
二、制革污水处理的主要方法·····	(26)
(一) 物理(机械) 处理法·····	(26)
(二) 化学处理法·····	(30)
(三) 生化处理法·····	(32)
三、制革污水生化处理实例·····	(48)
(一) 活性污泥法·····	(48)

(二) 生物转盘与塔式生物滤池	(50)
第五章 减少制革污水产生的途径	(55)
一、减少浸水工序用水量	(55)
二、减少脱毛工序用水量	(56)
(一) 无碱堆置酶脱毛	(57)
(二) 常温无浴酶脱毛	(57)
三、减少鞣制工序用水量	(58)
(一) 轻革无浴 (或少浴) 鞣	(58)
(二) 重革干速鞣	(58)
四、减少染色工序用水量	(59)
五、倾斜转鼓 (皮革加工器) 的应用	(60)
第六章 制革污水的分析	(62)
一、污水分析的目的	(62)
二、水样的采集	(62)
(一) 样瓶	(62)
(二) 采样前的准备	(63)
(三) 水样量	(63)
(四) 采集的方法	(63)
三、制革污水的测定方法	(63)
(一) 色度	(63)
(二) pH值	(64)

(三) 悬浮物·····	(65)
(四) 铬(二苯胺基脲比色法)·····	(66)
(五) 硫化物(醋酸镉容量法)·····	(69)
(六) 酚类(溴化容量法)·····	(70)
(七) 化学耗氧量·····	(73)
(八) 溶解氧(高锰酸钾碘量法)·····	(77)
(九) 生化需氧量·····	(81)

第七章 国外制革污水处理概况····· (85)

一、概述····· (85)

二、国外制革污水处理实例····· (88)

(一) 捷克奥特洛科维策制革污水试验 净化厂····· (88)

(二) 瑞典恩格尔木城生化处理站····· (88)

(三) 日本“宝”皮革株式会社生化处理装置····· (88)

三、国外制革污水排放标准····· (89)

(一) 澳大利亚····· (89)

(二) 比利时····· (90)

(三) 瑞士····· (90)

(四) 捷克····· (91)

(五) 英国····· (91)

(六) 印度····· (91)

(七) 波兰····· (92)

(八) 日本····· (93)

(九) 阿根廷····· (93)

四、国外制革污水检测方法简介 (94)

(一) 丹麦和其它斯堪的纳维亚国家 (94)

(二) 意大利 (95)

(三) 波兰 (96)

(四) 阿根廷皮革研究所 (96)

(五) 美国 (97)

附录： I . 生活饮用水水质标准 (98)

II . 工业污水排放试行标准 (99)

第一章 概 论

加强环境保护，消除工业“三废”污染危害，是党和国家的一项重要政策，是贯彻落实毛主席“备战、备荒、为人民”的战略方针的重大措施。

在资本主义国家里，由于生产无计划，城市畸形发展，资产阶级唯利是图，任意排放有害物质，使自然环境遭到严重破坏，“三废”问题愈来愈突出，已成为当前一个无法克服的社会“公害”。这是由其社会制度所决定的。

我国是一个伟大的社会主义国家，发展生产的目的，是从人民的根本利益出发的。建国以来，在毛主席和党中央的领导下，我国人民在大力发展工农业生产的同时，积极改造自然，保护和改善环境，取得了很大成绩。随着社会主义工业的飞跃发展，党和政府对环境保护工作给予高度重视，不仅制定了“全面规划，合理布局，综合利用，化害为利，依靠群众，大家动手，保护环境，造福人民”的环境保护方针，而且还采取了一系列重要措施。国家规定，所有企业都要积极开展综合利用，改革工艺，消除污染危害，使有害物质的排放，符合工业“三废”排放标准，成为不危害职工健康，不污染周围环境的清洁工厂。并规定一切新建、改建、扩建的工业、交通、科研等项目，应认真执行“三废”治理设施与主体工程同时设计、同时施工、同时投产的规定。在监测方法、测试仪器以及环境科学的基础理论等方面，也要

努力赶超世界先进水平。毛主席教导我们：“我们的责任，是向人民负责。”搞好工业“三废”的处理和综合利用，决不是单纯的技术问题，业务问题，而是关系到人民身体健康、巩固工农联盟和加强无产阶级专政的一个重要问题。所有企业的广大职工，都要提高对保护和改善环境的重大意义的认识，提高执行毛主席革命路线的自觉性，为子孙后代着想，切实搞好“三废”治理和综合利用工作，在积极发展生产的同时，为保护良好的环境，造福人民而努力奋斗。

皮革生产的工艺过程复杂，用水量大，使用的化工材料多，污水中含有大量硫化物、铬、酚等有害物质及各种有机物。它的特点是碱性大，色度浓，耗氧量高，悬浮物多；并随生产方法和品种的不同，混合污水中一般含铬盐15~40毫克/升，硫化物100~500毫克/升，氯化物1,400~2,500毫克/升左右。通常每生产一张猪皮要用0.3~0.5吨水，生产一张牛皮要用1吨左右水。据初步估计，全国大小制革厂每年排出的制革污水约在2,000万吨以上。这么多的制革污水如果不加处理，任其排放，则会污染江河，危害农业和水产资源，影响人民健康。同时，制革污水中还含有不少油脂、氮、磷等有用物质，如果把他们充分利用起来，可以化害为利，变废为宝，是一笔很大的财富。制革污水的处理和综合利用，是轻工业环境保护工作的重点之一，也是制革企业当前和今后的一项重要工作。

国外对制革污水一般采取混合处理。这种处理办法的负荷量大，处理工程设施占地多，投资大，效果差。其根本缺陷是从消极处理出发，不能正确对待废与不废的辩证关系，把有用物质与有害物质统统混在一起，这样处理起来就难免

是事倍功半，而且往往还不能彻底解决问题。如日本捷状株式会社，每天排放制革混合污水 1,000 吨左右，采用一套荷兰生化处理设备，占地约 100 亩，据称处理效果并不很理想。

无产阶级文化大革命以来，我国制革工业广大工人和技术人员，遵照毛主席“独立自主、自力更生”的教导，走自己工业发展道路，在制革污水处理和综合利用方面做了大量工作，作出了显著成绩。按照党的环境保护方针，各地制革企业把污水处理的重点放在化害为利和综合利用上，贯彻预防为主，防治结合。他们从工艺改革和设备革新入手，尽量减少皮革生产的用水量，大力研究和推广无污染工艺，做到防患于未然。对于必须排放或目前一时还不能利用的制革污水，使其“清浊分流，分别处理”，将有用部分综合利用，对有害污水进行各种净化处理，达到国家规定的排放标准后才能排放。从群众的实践中总结出来的这一套处理制革污水的经验，具有我国自己的特点。

制革的污水处理是一项综合性的工作。如前所述，从工艺改革和设备革新入手，可以尽量使污水的危害减少或防止在产生以前，收到较为显著的效果。众所周知，近年来在制革企业大力推广的酶脱毛新工艺，是制革工业一项重大的工艺改革。它从根本上解决了过去灰碱法脱毛老工艺的硫化物污染问题，其脱毛废水还是一种很好的有机肥料，可以支援农业，多打粮食，巩固工农联盟。从这个意义上说，推广酶脱毛新工艺对解决硫化物危害的效果，比单纯进行制革污水处理要经济、有效和彻底得多。此外，在群众性技术革新的基础上，各地正在推广应用的牛羊皮快速浸水、轻革无浴（或少浴）鞣制工艺、重革干速鞣、常温少浴液染色以及倾

斜转鼓（即皮革加工器）等，在不同程度上都可以减少制革的用水量，减少污水的排放及危害。这些群众性的防治制革污水的宝贵经验，为我们找到了一条如何减少制革污水，多快好省地进行污水处理及综合利用的有效途径。

当然，我们重视工艺改革和设备革新，重视制革污水的兴利除害、综合利用，并不是说，处理工作本身就不重要了。污水的处理在整个环境保护工作中，仍然是一个不可缺少的重要环节。这是因为，皮革生产的不少工序，对原料皮进行物理的、化学的、机械的和生化的处理，或多或少都是在水的参与下进行的。如果没有水的存在，有些反应过程就无法进行。例如在绝干状态下，蛋白酶和脂肪酶就很难向皮内渗透，达到脱毛、脱脂和软化的目的；铬鞣剂和植鞣剂的鞣制作用也难于完成。我们通常所说的干脱毛、干鞣制、干染色等等，仅仅都是理解为相对地干一些，操作过程的液比小一些，在高浓度的状态下进行反应，而不是绝对的干态反应。由此可见，在制革过程中，总是还有一定量的污水要排放出来。对于这些所产生的制革污水，给予种种恰当的处理，使之达到国家规定的排放标准，则是完全必要的。

综上所述，我们在进行制革污水的处理和综合利用时，必须遵照党的环境保护方针，吸取群众性防治制革污水的经验，参考和借鉴国外的经验，加强党的领导，放手发动群众，制订出切实可行的规划和措施，打一场制革污水处理和综合利用的人民战争，这样就一定能把这项工作做好。根据各地几年来的实践，以下经验已证明是可取的：

1. 制革污水处理首先应从工艺改革和设备革新入手，把工作做在污水产生之前，尽量减少污水的排放。

2. 实行“清浊分流，分别处理”。对污水中的有用物质进行综合利用，对有害污水进行恰当处理，做到化害为利，造福人民。

3. 废铬液采取单独排放，回收还原再用于生产，既可以节约重要化工原料——红矾，又可以基本上消除铬的污染。

4. 通过工艺改革、设备革新和综合利用后，虽能解决大部分有害物质和减少污水量，但约有60~70%的各种废水还需排放，水质一般仍超过国家排放标准的规定，为此还必需进行物理、化学或生物化学的净化处理。

制革污水处理对大多数企业来说，是一件新的工作，有待于今后不断实践，不断总结经验。在科学研究方面，也有大量工作要做。目前，我们在这方面的经验还不是很多。在当前国内外大好形势下，把我们中国的事情办好，十分重要。我们相信，在党的一元化领导下，在广大制革工人和技术人员的共同努力下，我们在制革污水的处理和综合利用上一定会取得更大的成绩。

本书仅对制革污水的处理和利用概况作一扼要介绍，以供有关单位和制革企业从事这项工作的同志参考。

第二章 制革污水的产生及其性质

一、制革污水的产生

经过工业生产过程利用后所排放的水，叫做工业污水；人们日常生活利用后排放的水，称为生活污水。这些不同类型的污水中，都含有一些不同的杂质，他们的物理和化学性质也随杂质的影响而起各种变化。

制革厂是用水量比较大的企业。通常每生产一张猪皮要用 0.3~0.5 吨水，生产一张牛皮要用 1 吨左右水。据不完全统计，全国制革企业的污水年排放量估计在 2,000 万吨以上。如某制革厂日投猪皮 1,400 张，牛皮 170 张，每天排放的污水约为 800 吨左右。

应该指出，根据原料皮情况，所采用的工艺方法以及生产品种的不同，制革污水的数量和性质也各有不同。干板皮的用水量显然要比盐湿皮大。工艺方法不同，制革污水的数量及水质情况有很大差异，如某厂每天生产牛皮重革 200 张，过去采用灰碱法老工艺脱毛，每天排放含硫化钠、石灰的脱毛污水 12 吨；改用酶脱毛后，每天排放 8 吨含氮酶脱毛废水，可以支农作肥料。

制革的污水，主要在准备和鞣制工段，即湿操作过程中所产生。准备工段产生污水的工序有浸水、去肉、摔软、脱毛、剖层、水洗等，污水量约占全厂污水总量的 65% 左右。

鞣制工段产生污水的工序有脱灰、软化、浸酸、铬鞣、预鞣、中和、漂洗和染色等，污水量约占全厂总污水量的35%左右。

二、制革污水的性质

制革污水排放量大，成分复杂，总的特点是：碱性大，色度浓，耗氧量高，悬浮物多。见表1。

表1 制革厂混合污水的水质情况

pH值	色 度	化学耗氧量 (COD)	悬 浮 物	三 价 铬	硫化物	氯化物
9~12	稀释倍数 600~3500	3000 毫克/升	3000~10000 毫克/升	15~40 毫克/升	100~1000 毫克/升	1400~2500 毫克/升

制革污水按其性质来分，可以分为以下四类：

1. 有害污水：约占总污水量的15~20%左右，其中主要是鞣制含铬污水和脱毛含硫化钠污水。如废铬液中含铬约4克/升左右，灰碱法脱毛污水中硫化物含量高达800~2,500毫克/升。这部分污水的污染情况较为严重，危害性较大，是重点进行处理的对象。

2. 含有用物质的污水：主要是酶脱毛水，约占总污水量的10~15%，其pH值约为6.5~7，成分中含氮0.2~0.4%，磷0.01~0.03%，是一种很好的有机肥料，可以用来支援农业，巩固工农联盟。

3. 洗涤水：各工序大量的洗皮水，约占总污水量的55~60%，其成分中含有少量油脂、皮渣等有机物质及盐类，悬浮物约为20~3,000毫克/升，氯化物400~800毫克/升，化学耗氧量80~600毫克/升。一般来说，这部分污水无危害性

或危害性较小。

4. 带色污水：这部分污水约占总污水量的10%左右，主要为植鞣废液和染色废水等。植鞣废液约3~4%，色度为3,000~5,000倍，化学耗氧量高达8,000~10,000毫克/升，总固体20,000~35,000毫克/升。每1立方米植鞣废液可污染128立方米的清水。染色废液约占5~6%，其色度为1,000~3,000倍左右。

若干工序的污水水质情况见表2。

表2 若干工序的污水水质情况

污水名称	pH值	悬浮物 (毫克/升)	氯化物 (毫克/升)	硫化物 (毫克/升)	铬 (毫克/升)	化学耗氧 量 COD (毫克/升)	色度 (稀释 倍数)
硫化钠脱毛液	13	20,700	1,700	2,400	—	5,940	800
浸灰废液	13	80	390	800	—	3,000	200
废铬液	3.5	900	21,500	16	4,000	1,300	200
植鞣废液	4	182	290	440	—	8,000	3,200
酶脱毛废液	6~7	168	—	—	—	650	100~400

由表2可以看出，不同工序之间，以及同一工序采用不同的工艺方法，污水的水质情况是各不相同的。

三、制革污水的危害

(一) 色度

制革污水的色度较大，稀释倍数一般为600~3,500左右，主要是由植鞣废液、染色废液、鞣制废液、灰碱废液等所致。如不处理而直接排放，会使地面水带上不正常的颜色，影响水质。

(二) pH值

制革污水的pH值，随各厂所采用的工艺不同而有所差