

制革工业译文选

(一)

—制革污染控制及废弃物利用

• 轻 工 业 出 版 社 •

制革工业译文选

——制革污染控制及废弃物利用

(一)

朱鸿年 金宗党 译
李炳章 程金荣

轻工业出版社

内 容 简 介

本书选译了最近三年(1977~1979)国外发表的有关制革污染控制和废弃物回收利用的论文共二十余篇,介绍这方面的最新实际经验和研究成果,内容丰富,文字通俗,可供制革工厂污水处理工作人员、工程技术人员、环境保护研究人员以及院校皮革专业师生参考。

制革工业译文选 ——制革污染控制及废弃物利用 (--)

朱鸿年 金宗党 译
李炳章 程金荣

•
轻工业出版社出版
(北京阜成路3号)
轻工出版社印刷厂印刷
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: 7²⁸/₃₂ 字数: 173千字

1983年4月 第一版第一次印刷

印数: 1—2,000 定价: 0.71元

统一书号: 15042·1752

译者的话

70年代以来,世界各国都在加紧环境管理工作,对制革厂的污染控制,尤其重视。在许多工业发达国家里,污水处理几乎已成为制革工业能否存在的关键问题。近年来发表了大量的研究论文,在实际应用上也取得了不少成就。为了加速我国制革工业现代化的速度,吸取国外先进经验,取长补短,推陈出新是非常必要的。为此,我们选译了最近三年来(1977~1979)发表的关于制革污染控制与废弃物回收利用的论文共二十余篇,内容分总论,处理方法,工艺改革和回收利用等四个方面。

在总论部分,主要介绍关于制革厂污水处理的过去,现在和将来,帮助读者取得全面的了解。

在处理方法部分,介绍了几种最新的处理方法,如查倍尔法、电浮法、氧化沟法,以及行之有效的絮凝处理、锰盐催化氧化等。

在工艺改革部分,介绍了通过工艺合理化,达到消灭污染于生产过程中的目的,包括减少生产用水和降低污染程度两方面,特别介绍了两篇无盐保藏生皮的研究报告,为解决污水中含盐量高的问题提供了方向。

在回收利用部分,着重讨论了铬的循环利用和提高铬的结合率,以及废灰液的循环使用问题。后者对使用灰碱脱毛工艺的制革厂,仍不失为减少污染、节约成本的有效措施。另外,对于固体废物的利用,也提供了一些途径。

在编译过程中得到上海市皮革工业研究所的指导和
支持，成稿后钱家骧工程师又帮助进行了一次整理，附此一
并表示感谢。

由于译者水平有限，差错在所难免，希望读者给予指
正。

译 者

1981年5月

目 录

总 论

制革污水处理的演变——进一步研究的

方向·····	(1)
当前制革厂的污染问题·····	(24)
制革污水处理的现状·····	(28)
一个最少污染的制革厂·····	(35)
制革污水控制的一个成就·····	(40)

处 理 方 法

制革工业污水的分流化学处理 (专利

方法) ·····	(42)
电浮法净化制革污水·····	(48)
一种制革厂污水处理系统·····	(60)
氯化沟处理制革污水·····	(69)
絮凝剂应用的理论与实践·····	(78)
应用絮凝剂处理制革污水·····	(84)
锰盐催化消除硫化物·····	(91)
采用过氧化氢控制制革污水中的硫化物·····	(95)
清除污泥的两个新方法·····	(99)

工 艺 改 革

准备作业的合理化与环境问题·····	(103)
--------------------	---------

用亚硫酸钠和醋酸保藏牛皮·····	(120)
甲醛保藏生皮·····	(125)

回 收 利 用

制革厂铬回收的原理和方法·····	(133)
铬循环使用的几个实际问题·····	(142)
浸酸-铬鞣循环利用废铬液的实例·····	(147)
铬鞣液循环使用中伴随的性状变化的基础 研究·····	(158)
废铬液中含铬量的实际降低·····	(188)
制革废液的循环使用·····	(191)
节省制革用水及污水的再利用·····	(201)
从浸灰废液中回收蛋白质·····	(218)
增加制革废料利用的可能性·····	(234)
利用制革废弃物发电取光·····	(237)
铬鞣废液的循环利用实例(小牛皮的 制造)·····	(241)

总 论

制革污水处理的演变——进一步研究的方向

[美] S.G.Shuttleworth

引 言

由于制革厂在制造过程中需要大量优质水源，总是把厂址设在沿河地点上，而把污水排入河中。随着都市的发展，河水的利用也增加，而清水与污水则集合在一起。为此，地方当局建立了处理厂，将污水处理到要求的标准再予排放。另一方面，许多设在农村的制革厂，可将污水短期存放在池塘或用于灌溉，以避免下游河水用户的指责。设在港湾附近或海滨地区的制革厂要求没有污水问题。

据阿洛埃 (Aloy) 等^[1]记载，美国在1865年有制革厂7,500家，到1975年只剩200家。这种合并成大企业的形式，各国都有，苏联也在建造每天生产5,000张牛皮的工厂。这样，使大量的污水排入少数的河流中而加重了污染问题。

近年来，清洁河流的压力和用水需要量的增长使制革厂要求当局订出更多的正确标准，并对污水处理系统经常进行监督和指导。可是制革厂又必需靠竞争以求生存，在经营上不愿增加非生产开支，这种开支是处在另一种地位的厂所不

需要的，因而当前的情况是，一些制革厂需要有现代化的处理厂而另一些厂则有一些简单设备就够了。

池塘和灌溉系统

池塘有多种作用。柯林斯(Collins)^[2]提起的某制革厂的情况是：为了适应每天75万加仑($\frac{3}{4}$ m.g./d)的污水流量。应用两个深18英寸的池子，每星期轮换一次。表面积为1万平方英尺，保留时间为4小时。每天加铁絮凝剂一千磅以控制气味。池子里污水的BOD为200ppm。这种池塘主要是一种沉淀系统。用两个是为了有机会进行清理，在两次清理之间，污泥得到部分消解。

利用池塘处理污泥由来已久^[3]，直到现在还在应用^[4]。但是，池子的清理和污泥的处置是个问题，这里不雅观和产生的气味将使人们产生怨言，厌氧分解更使气味加重。

中等大小的池塘可作暂时贮存处来保护低水位时的河流。到洪水季节，污水的排放应根据下游的分析调整其稀释系数，可以使下游的所有要求得到满足。

最后，为了给附近河流以完全的保障，池塘可按净蒸发数据设计。在南非，习惯用成套的池塘，有两处还因成套池子的自净化良好而实现了循环使用和回收利用。循环的水流完全适合准备车间的用途。这些池塘存在的问题是在阴天和某种风向时，附近的居民发出对气味的怨言。

近年来对利用池塘作为延长曝气系统有所提倡^{[4]-[7]}，这将在下面生物净化一节中谈到。

另一种代替池塘的办法是梅里(Maire)和森德格林(Sundgren)^[8]推荐的。由制革厂控制，对农田进行沟道

或喷射灌溉。这种系统也曾分别由艾克 (Eick)^[9]和格赖芬德 (Greifeneder)^[10]介绍过。在南非,曾经成功地应用了60多年,没有给某些草类带来损害或降低它对牛群的放牧价值。在洪水季节,土壤得到了更生,否则会使盐的积累过量。

收进城市处理厂

1953年索思盖特 (Southgate)^[11]讨论了接受制革污水进入城市处理厂所需要的初步处理。包括将所有污水混合,应用铁盐和铝盐来消除硫化物和促进沉淀,还提到生物处理的可能。

市政和地方当局对于生活污水和工业污水在排入河流前的处理不得不加以重视。因此,对工业污水发布了标准,目的在于保护自己的污水工厂免受毒害并达到最后的排放要求。类似的标准也应用于制革污水排放到河流、港湾和海内。这些要求下面将要提到。

调节pH值

早在1951年,坎普 (Camp)^[8]就建议用烟道气来酸化准备车间污水。在1953年朔耳茨 (Scholfz)^[12]主张强碱性的废灰液必需用烟道气来中和,并和其他有害废液混合使之沉淀再排放。他们一再提倡使用烟道气^{[13]-[15]}。

同样姜斯凯 (Jansky)^[16]在东欧等国家,西蒙悉尼 (Simoncini) 等在意大利^[17]罗森塔耳 (Rosenthal) 等,在英国^[18]也主张应用。德格曼 (Degermann)^[19]和劳伦斯 (Lawrence)^[20]还介绍了烟道气在大型制革厂里的应用。

在南非的大型操作中^[21],如果使用的是低灰脱毛系统,准备工段污水的pH值调节,可在硫化物曝气时由表面曝气来完成,不用烟道气或酸,就可以达到pH值8.0左右。如果需要进一步降低,就需要加酸,一部分可利用鞣制废液。

清除硫化物

在1950年福斯特(Foster)^[22]就提出分开处理硫化物废液。主张加铁盐(绿矾)进行沉淀 $8\frac{1}{2}$ 小时后再并入总污水中去。这样BOD可从800ppm降到200ppm。

在贝利(Bailey)和汉弗莱斯(Humphreys)^[23]发明锰催化曝气法以前,铁盐应用很普遍。既用于控制硫化物的气味,也用于净化。莫克耳(Morkel)^[24]、法伊克兹(Feikes)与罗思(Roth)^[25]、沃尔夫(Wolff)^[26]、丰田春和(Toyoda)^[27]、德耳珀佐(Del Pezzo)^[28]和博诺莫(Bonomo)^[29]等都推荐过。铁盐与植物鞣质及酚类合成鞣质化合产生黑色污水是一个问题。(沃尔夫)^[26]主张在沉淀后再将污水曝气以降低色泽。

现在普遍而大规模地采用有锰盐参与的催化氧化硫化物^[23]。这个方法用在划槽或转鼓浸灰完毕后^[30],继续划动或转动2小时以上。南非的大规模试验表明^[31],需用剧烈的作用来防止锰盐被细毛和泥浆带出去,因为在灰液的高pH值条件下,锰是以氢氧化物的形态存在的。伊尔(Eye)与克莱门特(Clement)^[32]指出高锰酸钾比锰盐效果更好。催化剂要以溶液状态加入。

锰催化的曝气作用使硫化物变成硫代硫酸盐,但在厌氧的生化条件下,它又回复到硫化物。罗林斯(Rawlings)等^[33]

的研究表明, 锰催化曝气后, 大部分的硫化物氧化到还有一些需氧的状态, 在厌氧条件下能回复到硫化物。无锰曝气使大量硫化物从污水中消失, 可能由于 pH 值降低而放出硫化氢之故。中和以后曝气可清除大部分硫化物。

锰催化曝气法现在普遍应用于许多国家^{[35][36]}。格罗斯琼 (Grosjean)^[37]发现在大规模应用中曝气时间需要 4~6 小时。

锰催化剂对于达到硫化物的排放标准最有用, 因为需要的时间比单独曝气少得多。

但是罗林斯等^[33]表明采用活性污泥法可以氧化硫化物而无需催化剂。在几个国家, 包括南非在内^[33]的大规模实践证明, 在应用延长曝气或活性污泥以前, 平衡槽中不用催化剂而用表面曝气装置就可以很容易使硫化物和 pH 值降低。

硫化物内加酸释出硫化氢, 再用碱回收的方法已在法国制革厂内应用^[37]塞耶斯 (Sayers)^[38]曾成功地进行中规模试验, 美国现也大规模应用^[37]。

在脱毛系统中消除或减少硫化物的方法已做过大量的工作。费里默林 (Van Vlimmeren)^[40]对各种浸灰方法列出了以每公斤需氧的毫克数表示的 COD 或 BOD 数值如表 1。

表 1

	毁毛灰液	保毛灰液	酶脱毛法
COD	170,000	85,000	63,000
BOD	60,000	36,000	17,000

但是，他指出传统的高硫化物法比低硫化物法或酶法对皮革质量有明显的优点。

萨默维尔 (Somerville)^[41]以二甲胺和烧碱为基础，发展了一种无硫化物浸灰法。罗森布施 (Rosenbusch) 与克莱格耳 (Kleigl)^[42]介绍了一种氧化脱毛法，利布曼 (Liebmann)等^[43]认为它可以降低污泥的BOD48~60%。但是弗伦德罗普 (Frendrup)与拉森 (Larssen)^[44]估计二氧化氯脱毛法的降低为35%而二甲胺法的降低为45%。现在除酶法用于绵羊皮的脱毛外，没有一种无硫化物脱毛法得到有效的大规模应用。

近来强调准备废液的循环使用和回收利用^{[1][45][46]}，这样既节约石灰也节约硫化物。现在制革厂都靠用或不用锰催化剂的曝气法消除硫化物。

表 2 从污水中清除硫化物 (毁毛灰液=0)

方 法	硫 化 物 清 除	BOD 降 低
保毛灰液	60%	40%
酶 法	100%	70%
二甲胺	100%	45%
二氧化氯	100%	35%
循环使用 [•]	50%	30%
铁 盐 ^{••}	100%	70%
锰曝气，5小时	100%	30%
表面曝气，12小时	100%	40%

注，• 循环使用时，筛出的污泥含有硫化物。

•• 铁盐使硫化物变为固体废物。

消 除 石 灰

石灰虽然没有毒，但占沉淀污泥中的大部分，还有缓冲作用，增加调节pH值时的用酸量。

石灰用量高是过去的老传统，由于石灰的溶解度低，价格便宜，造成在槽或池浸灰中的使用过量。使用划槽，转鼓或倾斜转鼓后，用量大大减少。中型试验和大规模应用都证明^[45]：石灰用量可以减少到几乎没有浪费，特别是实行了准备工段废液的循环使用。

费里默林^[40]认为质量优良的革必需含有一些钙离子。他的研究小组^[47]发展了一种脱毛方法，用盐皮重1%氯化钙和0.4%氧化镁浸水，再用1.8%硫化钠和0.8%氢氧化钠脱毛。

在主要的污水处理系统前，也有人用一个石灰沉淀池来节省中和用酸^{[48][49]}。

降 低 含 铬 量

污水和固体废物中含铬量的最低标准是根据六价铬的毒性确定的。这引起了制革化学家的争论。贝利等^[50]和康尼格弗德 (Konigfeld)^[51]曾指出生物过滤器和活性污泥中的生物能够容忍高含量的三价铬。而高格霍夫 (Goughlhofer)^[52]则指出来自污水处理的污泥中如含有铬，就禁止用作动物饲料和肥料，即使当局规定的标准是不必要的高。

准备污水分别处理可使这些污泥中不含铬。另一方面，采用铬的循环使用系统^[45]，也可以降低含铬量达到这些标准。

物理-化学净化方法

从准备污水和鞣制污水相混可发生沉淀的情况观察，产生了把各种污水混合使之沉淀的普遍的习惯。可是，沉淀的污泥含水分95~98%，很难脱水，尤其是植物鞣革厂。

铁盐的流行，部分由于沉淀硫化物的需要，部分由于提高污泥沉淀的总效率。朔耳茨^[48]主张先将石灰沉淀，再与其他废液混合。伊尔和格雷夫 (Graef)^[53]也主张先用铁盐加聚合电解质进行絮凝。杨 (Young)^[54]和雷德利希 (Redlich)^[55]也叙述过这种方法。塔克赛 (Tarcsey)^[56]主张应用铁盐，并将沉淀的污泥用干燥床，真空过滤或离心机脱水。这是西德实行多年的方法^[57]。法伊克兹和罗思^[25]发现用 FeSO_4 与 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 的混合物结果最好。德耳、珀佐和鲁索 (Russo)^[28]则认为絮凝的最适pH值为6.0，铁盐具有最大的絮凝能力。

应用铁盐有一些缺点。阿洛埃等^[1]指出如制革厂使用植物鞣质和酚类合成鞣质，铁盐会产生黑色污泥。污泥内含有全部硫化物，在变成碳酸盐时会慢慢放出。其次，污泥不能作为肥料或动物饲料出售。

有植物鞣质存在时，莫克耳^[24]主张用铝盐。朔尔茨和阿曾塞克 (Arzenek)^[58]曾发现有机凝结剂如甲基丙烯酸酯或藻阮酸酯可用于降低污泥含水量。柯伯 (Cooper) 等^[38]曾对此进行过研究，发现最好的方法是用3毫克/升阴离子型聚合电解质加20毫克/升六偏磷酸钠，可使94%的悬浮物沉淀。

费里默林^[40]曾指出制革厂的污染负荷88%存在于准备污水中，其余12%可用循环使用或小浴量的工艺来加以降低，

都可不含蛋白质。方法是將准备废液的pH值调整到4.0,使蛋白质沉淀并回收,作为动物饲料或肥料出售。美国曾大规模的试行过^[69]。

总之,沉淀法虽然化工材料费用大,但有占地少的优点。净化程度虽不能和生物处理相比,应用则要看地方当局是否接受其净化的程度。其次,污泥处置是个问题,如含有金属盐就更麻烦。

生 物 净 化

施利希廷 (Schlichting)^[60] 研究制革污水的自净化,发现与河水相混,流速为1公里/小时,经过14天,水就可以养鱼。路德维克(Ludvick)和姜斯凯^[61]也强调制革污水在河水中自净化的事实。

早在1955年蔡斯(Chase)和坎(Kahn)^[62]就进行过细流过滤和活性污泥的中型试验,发现细流过滤对制革污水有气味问题。罗森塔耳^[18]在1957年提到将制革污水与城市污水混合,用细流过滤处理,可净化88~89%。

埃格因克(Eggink)和卡盖(Kagei)^[63]研究应用氧化沟系统于制革污水处理已有多数。铬革厂的污水经过初步沉淀后,再经氧化沟2~3天停留时间的净化,其BOD值可从1,010ppm降低到15ppm。费里默林^[64]认为氧化沟系统比活性污泥系统好,因为二次污泥的数量减少。在荷兰的气候条件下,污泥在干燥床上大约7天就可以干燥。BOD负荷为22.2克/米³/小时。

当氧容量为32.5克/米³/小时,污水的BOD可从1,000ppm降低到20ppm。

贝利等^[65]试用含塑料介质的高效生物过滤器于羊皮脱

毛厂，在BOD负荷为每天6.9磅/立方码时，可降低BOD 65%。阿洛埃等^[11]也在制革厂污水中证实其效果。

姜斯凯^[16]认为活性污泥法更好，对于要求高标准的制革厂，采用这个方法的日益增加。盖雷 (Guerre)^[66]认为要使生物降解达到最好的结果，事先必需降低pH值和硫化物。豊田春和等^[67]采用下列步骤使植物鞣质污水达到99~99.5%的净化。先用灰氧消解（达到70%）接着用活性污泥，再用三氯化铁和石灰进行沉淀（达到94~98%），最后用活性炭（处理达到99~99.6%）。

金曼 (Kinman)^[4]介绍新波那阿仑 (Bona Allen) 厂采取初步沉淀，细流过滤，二次净化和池塘曝气使应用南非Liritan少污水工艺的植鞣制革厂污水得到80~90%的净化。

伯格 (Berg)^[68]叙述的柯尔德伟尔 (Caldwell) 皮带公司的处理系统包括一个灰水贮槽，一个停留30小时的平衡槽，一个停留2小时的初步沉淀槽（沉淀物移到稠化器，液体进池塘）和一个停留24小时的曝气池。这样可以清除93%的BOD和88%的COD。

赫弗德 (Herfeld)^[69]强调处理前适当平衡的重要性。厄普德格雷夫 (Updegraff) 等^[70]认为污水处理必需有一个混合污水的贮槽，接着进行延长的曝气处理或比较陈旧的活性污泥处理。为了细菌繁殖顺利必需控制pH值。

弗伦德罗普^[71]叙述应用活性污泥厂来处理一个制革厂，一个屠宰场和七千居民的混合污水，BOD降低到5~25 ppm的经过。污水先经过一个砂箱除去毛和油脂，再经过一个预净化器，再到一个10小时停留期的压缩空气活性污泥处理池，采用喷水和油来减少泡沫。弗伦德罗普和朔耳茨^[72]