

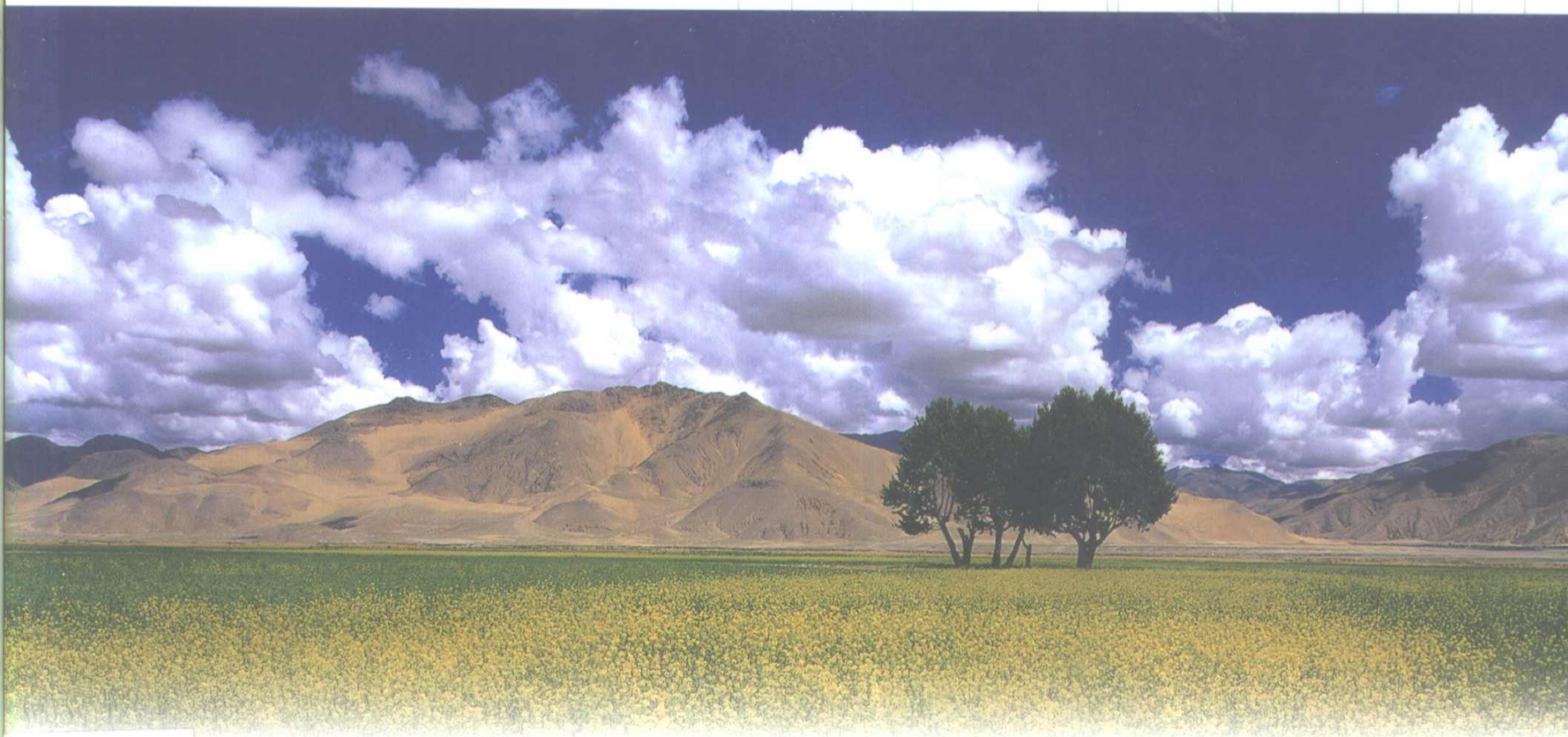


环境工程实例丛书

HUANJIANG GONGCHENG SHILI CONGSHU

# 制革工业废水处理技术 及工程实例

吴浩汀 编著



03



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心



Y174.03

w82

环境工程实例丛书

# 制革工业废水处理技术及工程实例

吴浩汀 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**

制革工业废水处理技术及工程实例/吴浩汀编著.  
北京: 化学工业出版社, 2002.7  
(环境工程实例丛书)  
ISBN 7-5025-3988-3

I. 制… II. 吴… III. 制革-皮革工业-工业废  
水-废水处理 IV. X794.031

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 051891 号

---

环境工程实例丛书

**制革工业废水处理技术及工程实例**

吴浩汀 编著

责任编辑: 陈 丽 刘兴春

责任校对: 陈 静

封面设计: 郑小红

\*

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

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 13½ 字数 328 千字

2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3988-3/X·218

定 价: 30.00 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

## 出版者的话

环境保护是我国的基本国策之一，近年来呈蓬勃发展之势。尤其水污染控制工程、大气污染控制工程、固体废物处理处置工程、生态保护工程更是我国环保工作的重点。政府部门、科研院所及环境工程企业单位均投入了大量人力、物力从事这方面的研究与开发工作。对于环境工程设计人员、技术人员及大专院校学生来说，如何将环境工程专业技术理论合理地运用到具体的工程实践中去，是一个既现实又迫切的问题。为此，化学工业出版社环境科学与工程出版中心组织国内一批有丰富实践经验的专家、学者和工程技术人员精心编写了这套“环境工程实例”丛书，共计14册。

本套丛书具有以下特点。

(1) 系统性 本丛书既有《城市污水处理技术及工程实例》、《燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例》、《垃圾处理处置技术及工程实例》等按专业划分的分册，又有《膜法水处理技术及工程实例》、《间歇式活性污泥法污水处理技术及工程实例》、《曝气生物滤池污水处理新技术及工程实例》等按方法划分的分册。全面性、系统性强，读者可按需选择。

(2) 实用性 本丛书是国内第一套将环境工程技术理论与具体的工程实例结合在一起的图书。理论部分系统、全面、先进、精炼；实例部分典型、实用、可操作性强，读者在阅读时可将理论部分与实例部分互相验证。

(3) 权威性 本丛书作者大多为本专业内的一线专家、学者和工程技术人员，很多实例均是作者亲自主持或参与设计的，从而使丛书具有较强的先进性与权威性。

多年来，化学工业出版社一直把环保图书作为主要出书方向之一。2000年6月、2001年6月我社成功地在全国各大、中城市举办了二届化工版环保图书展，2002年6月我社将在全国各大、中城市新华书店举办为期一个月的第三届化工版环保图书展。本套丛书在众多专家、学者的支持下将如期出版参展，希望能得到广大读者的认可，也希望广大读者对我社环保图书出版多提宝贵建议与意见。

化学工业出版社  
环境科学与工程出版中心  
2002. 3

## 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  $1 \times 10^8$  t 左右，年排放  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  总量达到  $18 \times 10^4$  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设计资料的整理、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

1. 制革生产工艺及污染	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	3. 氧化沟技术	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 氧化沟的型式和构造	58
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	64
1.3.1 行业政策	10	3.3.3 进水配水井、出水溢流堰	69
1.3.2 技术政策	11	3.3.4 导流装置	70
1.3.3 污染防治对策	11	3.4 氧化沟工艺设计计算	71
2. 制革废水处理方法	13	3.4.1 一般规定	71
2.1 铬鞣废液的处理	13	3.4.2 氧化沟系统的工艺设计	72
2.1.1 碱沉淀法	13	3.5 氧化沟系统运行管理	80
2.1.2 铬液直接循环法	14	3.5.1 废水水量、水质监控	80
2.1.3 铬鞣废水处理实例	16	3.5.2 氧化沟活性污泥性能	83
2.2 制革综合废水的预处理	16	3.5.3 污泥培养	85
2.2.1 筛滤	17	3.5.4 运行管理	86
2.2.2 水量水质均衡	17	3.5.5 运行故障及排除	89
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	92
2.2.4 沉淀法	20	4. SBR 工艺	93
2.2.5 浮上法	23	4.1 SBR 工艺原理及设备	93
2.2.6 酸洗废液在制革废水预处理中的应用	28	4.1.1 SBR 法基本原理及运行操作	93
2.2.7 小结	29	4.1.2 SBR 工艺特点	94
2.3 制革废水的生物处理技术概述	29	4.1.3 SBR 法处理制革废水的适用性	95
2.3.1 制革废水可生化性分析	29	4.1.4 SBR 工艺的设备 and 装置	95
2.3.2 影响有机污染物生物降解性的因素	31	4.2 典型 SBR 工艺	99
2.4 活性污泥法	36	4.2.1 CASS 工艺	99
2.4.1 活性污泥法工艺	36	4.2.2 UNITANK 工艺	101
2.4.2 活性污泥的性能指标	37	4.3 SBR 工艺设计计算	102
2.4.3 活性污泥系统的主要运行方式	37	4.3.1 污泥负荷法	102
2.5 生物膜法	42	4.3.2 动力学方程计算法	103
2.5.1 生物膜	42	4.4 SBR 工艺处理制革废水技术评价	104
2.5.2 生物膜净化机理	44	5. 制革污泥处理	105
2.5.3 生物膜法特征	45	5.1 制革污泥性质	105
		5.2 制革污泥处理	106

5.2.1	污泥浓缩	106	8.1.9	废水处理管道布置	138
5.2.2	污泥脱水	106	8.2	浙江通天星集团制革厂废水处理工程	
5.2.3	污泥脱水实例	107		工艺设计	140
5.3	制革污泥的处置	107	8.2.1	工程概况	140
5.3.1	填埋法	107	8.2.2	水量、水质及处理要求	140
5.3.2	制砖法	107	8.2.3	处理工艺	140
5.3.3	制革污泥堆肥技术	108	8.2.4	工艺设计	141
<b>6.</b>	<b>制革废水处理技术发展趋势</b>	<b>112</b>	8.2.5	主要设备	142
6.1	清洁生产	112	8.2.6	运行效果	144
6.1.1	原皮保藏清洁工艺	112	8.2.7	技术经济分析	145
6.1.2	浸灰脱毛清洁工艺	113	8.2.8	存在问题及改进方案	148
6.1.3	二氧化碳脱灰	114	8.2.9	废水处理流程及平面布置	148
6.1.4	铬鞣清洁工艺	114	8.3	四川乐山振静皮革有限公司废水处理	
6.2	制革污染的集中治理	114		工程工艺设计	148
6.3	制革废水资源化技术	115	8.3.1	工程概况	148
6.3.1	处理工艺	115	8.3.2	水质、水量及处理要求	148
6.3.2	回用水制革生产试验	116	8.3.3	处理工艺	149
6.4	制革废水回用的水质指标分析	117	8.3.4	工艺设计	149
6.4.1	细菌指标	117	8.3.5	主要设备	151
6.4.2	中性盐	117	8.3.6	运行情况	152
<b>7.</b>	<b>制革废水处理运行管理</b>	<b>120</b>	8.3.7	技术经济分析	156
7.1	概述	120	8.3.8	废水处理流程及平面布置	156
7.1.1	运行管理	120	8.4	吴江市桃源制革厂废水处理工程	156
7.1.2	水质管理	121	8.4.1	工程概况	156
7.2	氧化沟工艺制革废水处理厂运行		8.4.2	水量、水质及处理要求	156
	管理	121	8.4.3	技术依据	156
7.2.1	氧化沟工艺流程	121	8.4.4	工艺流程	157
7.2.2	污水处理厂各处理单元的运行		8.4.5	新增设施设计	157
	管理	122	8.4.6	设备材料表	158
7.2.3	水质分析与管理	126	8.4.7	运行调试	158
7.2.4	管道阀门的运营管理与维护	128	8.4.8	主要技术经济分析	158
7.2.5	安全管理	130	8.4.9	废水处理工程平面布置	159
7.2.6	污水处理厂的技术经济指标	131	8.5	浙江富邦集团有限公司废水处理工程	
<b>8.</b>	<b>制革废水处理工程设计实例</b>	<b>132</b>		工艺设计	159
8.1	瑞安市金牛制革有限公司废水处理工		8.5.1	工程概况	159
	程工艺设计	132	8.5.2	废水处理设施及工艺流程	160
8.1.1	工程概况	132	8.5.3	主要设备与构筑物参数	162
8.1.2	水质、水量及处理要求	132	8.5.4	运行参数与监测结果	162
8.1.3	处理工艺	132	8.5.5	经济分析	163
8.1.4	工艺设计	133	8.5.6	存在问题及改进方案	164
8.1.5	主要构筑物及其设计参数	135	8.6	海宁市红明制革厂废水处理改建	
8.1.6	主要设备	135		工程	164
8.1.7	运行情况	135	8.6.1	工程概况	164
8.1.8	主要技术经济分析	138	8.6.2	设计水量、水质及处理要求	164

8.6.3	设计工艺	164	处理工程设计方案	183
8.6.4	工艺设计	165	9.1.1 工程概况	183
8.6.5	主要设备	166	9.1.2 水质、水量及处理要求	183
8.6.6	运行调试	166	9.1.3 处理工艺	183
8.6.7	技术经济分析	167	9.1.4 单元设计	184
8.7	浙江兄弟皮革有限公司废水处理工程	167	9.1.5 主要设备	185
8.7.1	工程概况	167	9.1.6 运行情况	186
8.7.2	设计规模及处理要求	167	9.1.7 主要经济技术指标	187
8.7.3	处理工艺	167	9.1.8 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	187
8.7.4	工艺设计	167	9.2 合肥精细化工公司农药废水处理工程实例	189
8.7.5	主要设备材料	169	9.2.1 工程概况	189
8.7.6	运行结果	170	9.2.2 处理工艺的确定	189
8.8	中泰制革厂废水处理工程设计	172	9.2.3 启动调试	192
8.8.1	工程概况	172	9.2.4 废水处理站土建、设备	193
8.8.2	水量、水质及处理要求	172	9.2.5 废水处理站技术经济指标	194
8.8.3	处理工艺	172	9.3 南京红宝利股份有限公司改扩方案	195
8.8.4	工艺设计	173	9.3.1 工程概况	195
8.8.5	主要设备	175	9.3.2 废水水量、水质及其处理要求	195
8.8.6	运行调试	175	9.3.3 处理工艺选择	195
8.8.7	主要技术经济分析	176	9.3.4 工艺设计	197
8.8.8	存在问题	176	9.3.5 主要构筑物及其设计参数	198
8.9	海宁上元皮革有限公司污水处理工程	177	9.3.6 主要设备	198
8.9.1	工程概况	177	9.3.7 运行情况	198
8.9.2	污水处理工程设计规模、水质及处理要求	177	9.3.8 主要技术经济分析	199
8.9.3	处理工艺流程	177	9.4 淮阴电化厂综合污水处理改扩建工程设计方案	200
8.9.4	主要构筑物设计参数	178	9.4.1 工程概况	200
8.9.5	运行效果	178	9.4.2 水质、水量及处理要求	200
8.10	南京制革厂铬回收项目工程	179	9.4.3 处理工艺	200
8.10.1	概述	179	9.4.4 工艺设计	201
8.10.2	工艺特点	181	9.4.5 运行情况	202
8.10.3	效益分析	181	9.4.6 技术经济分析	203
9	其他行业废水处理工程典型实例	183	参考文献	204
9.1	南京中萃食品有限公司浦口新厂污水			



# 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。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氢化钠、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 1 t 盐湿皮需耗用硫化物约 40 kg，耗用铬盐约 50 kg。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 3500 t，悬浮物为  $12 \times 10^4$  t，COD 约  $18 \times 10^4$  t，BOD 为  $7 \times 10^4$  t 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 1 t 原料皮约产生肉渣 120 kg、毛 5~7 kg、剖层废料 133 kg、削匀废屑 57 kg、修边产生的下脚料 88 kg 以及磨革粉尘 3 kg。

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。

图 1-1 为牛皮制革生产工艺，图 1-2 为猪皮制革生产工艺。

#### (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。

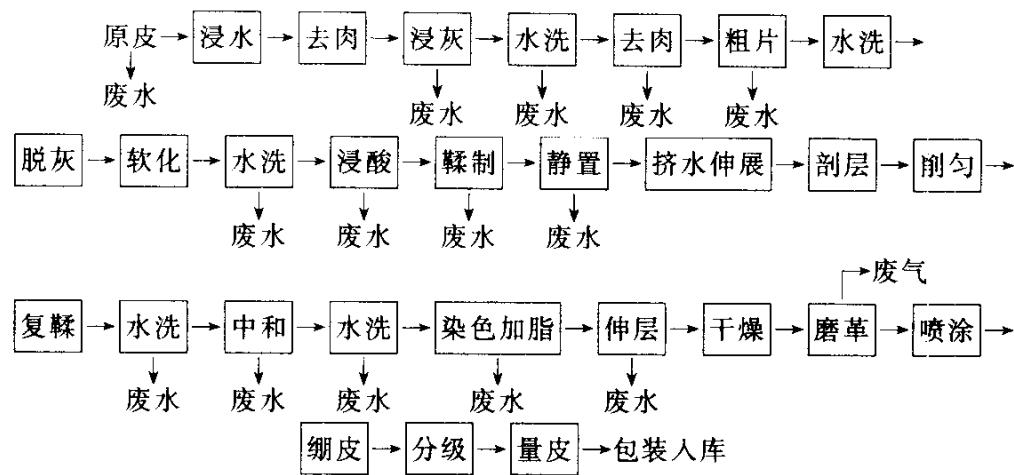


图 1-1 牛皮生产线生产工艺

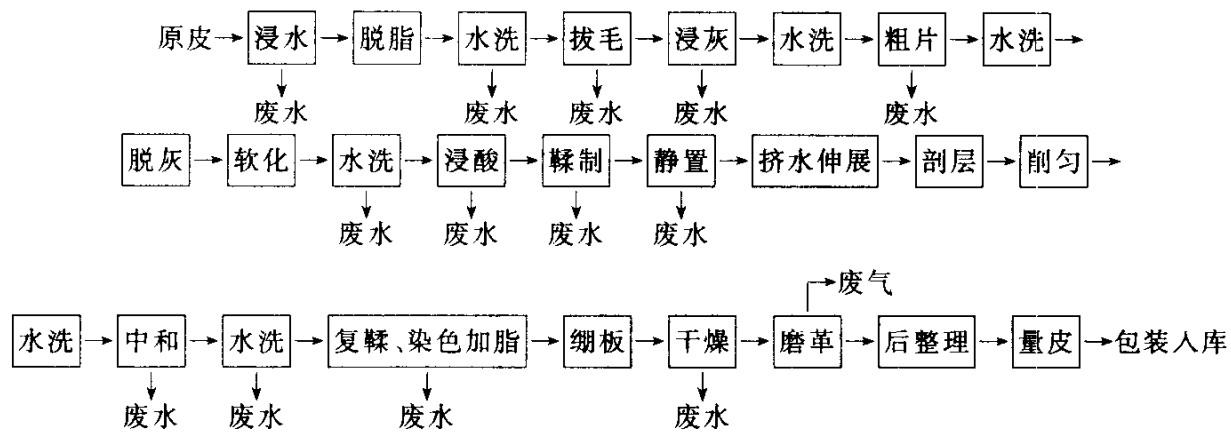


图 1-2 猪皮生产线生产工艺

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。

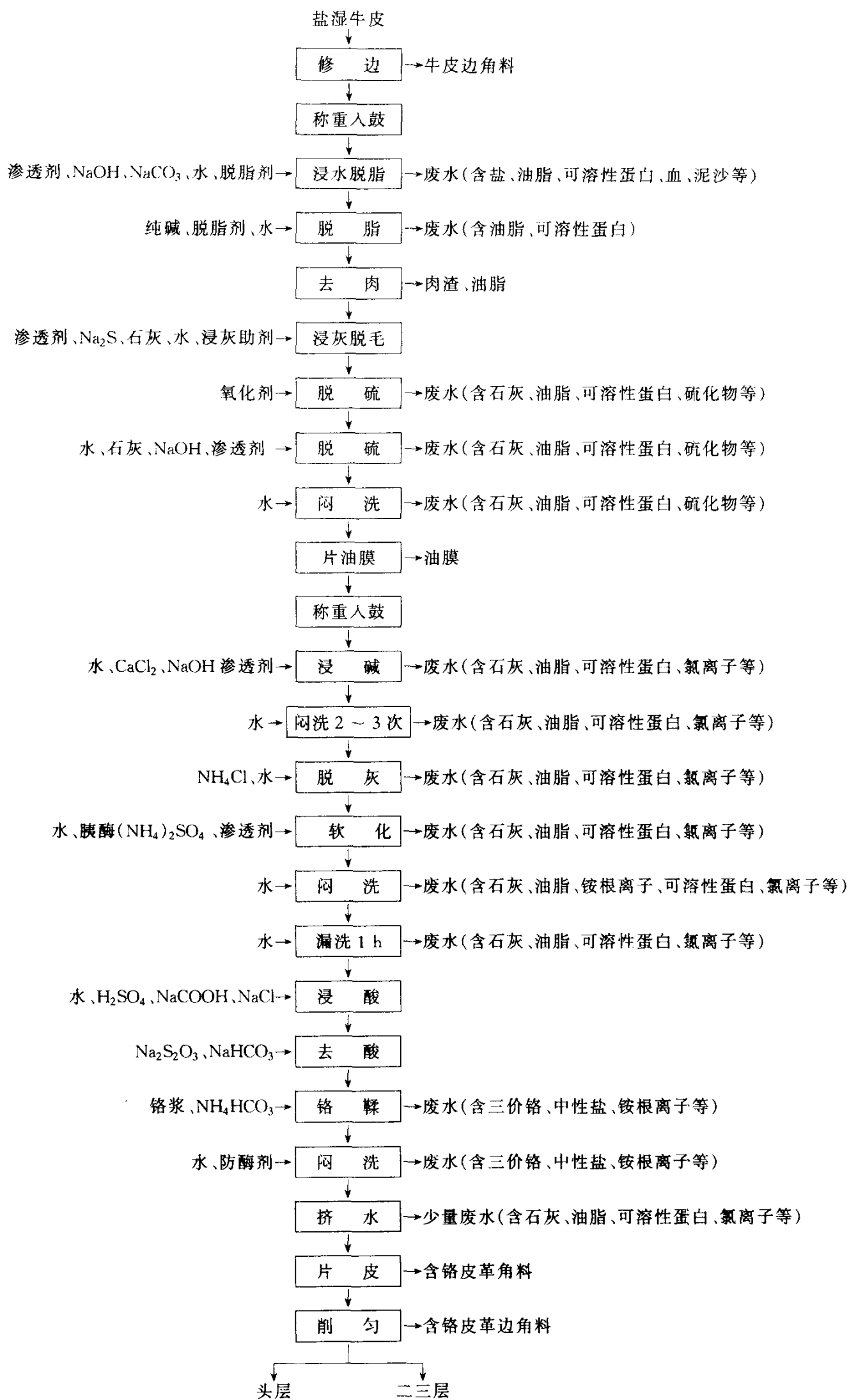


图 1-3

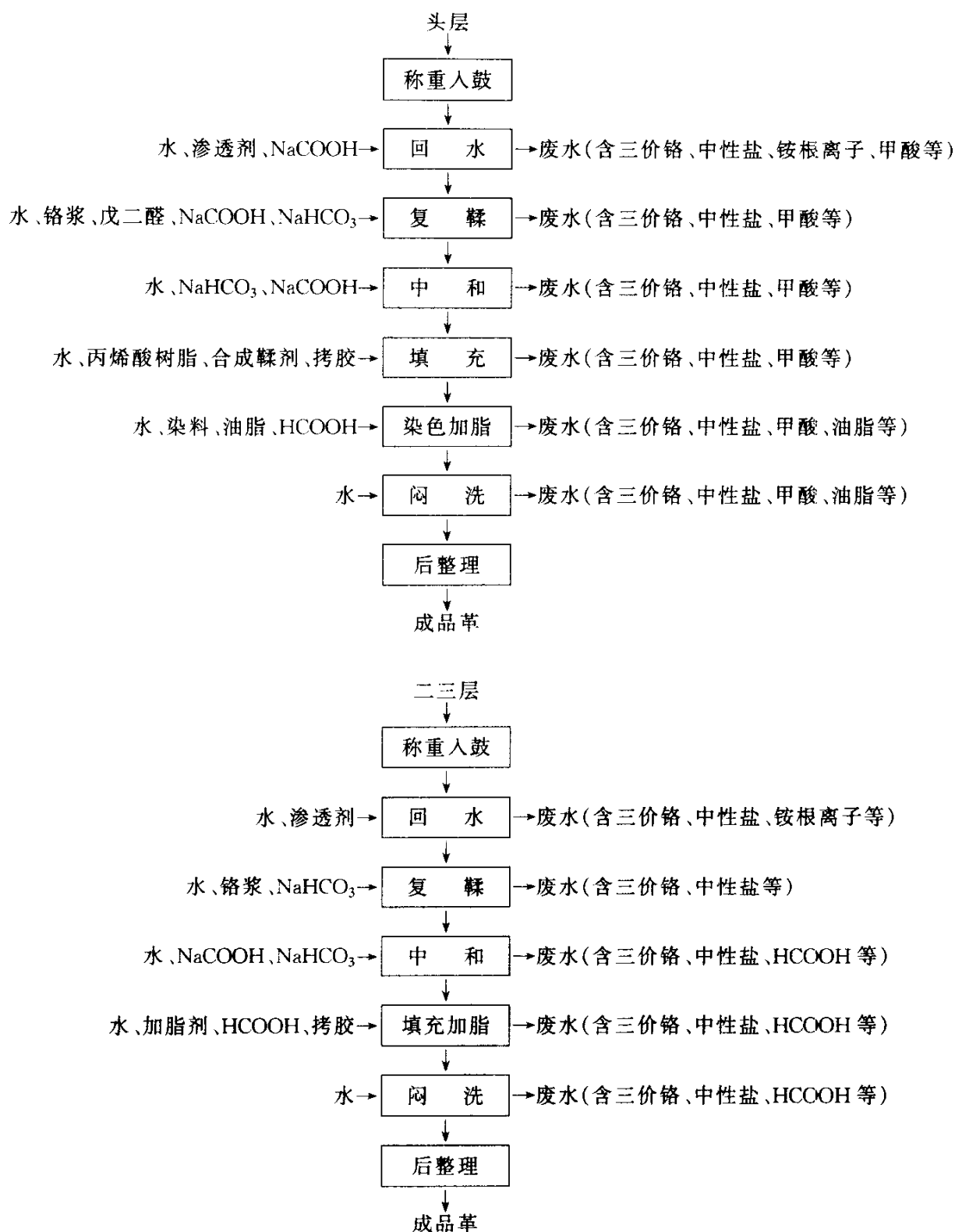


图 1-3 牛皮制革生产及排污工艺流程

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。

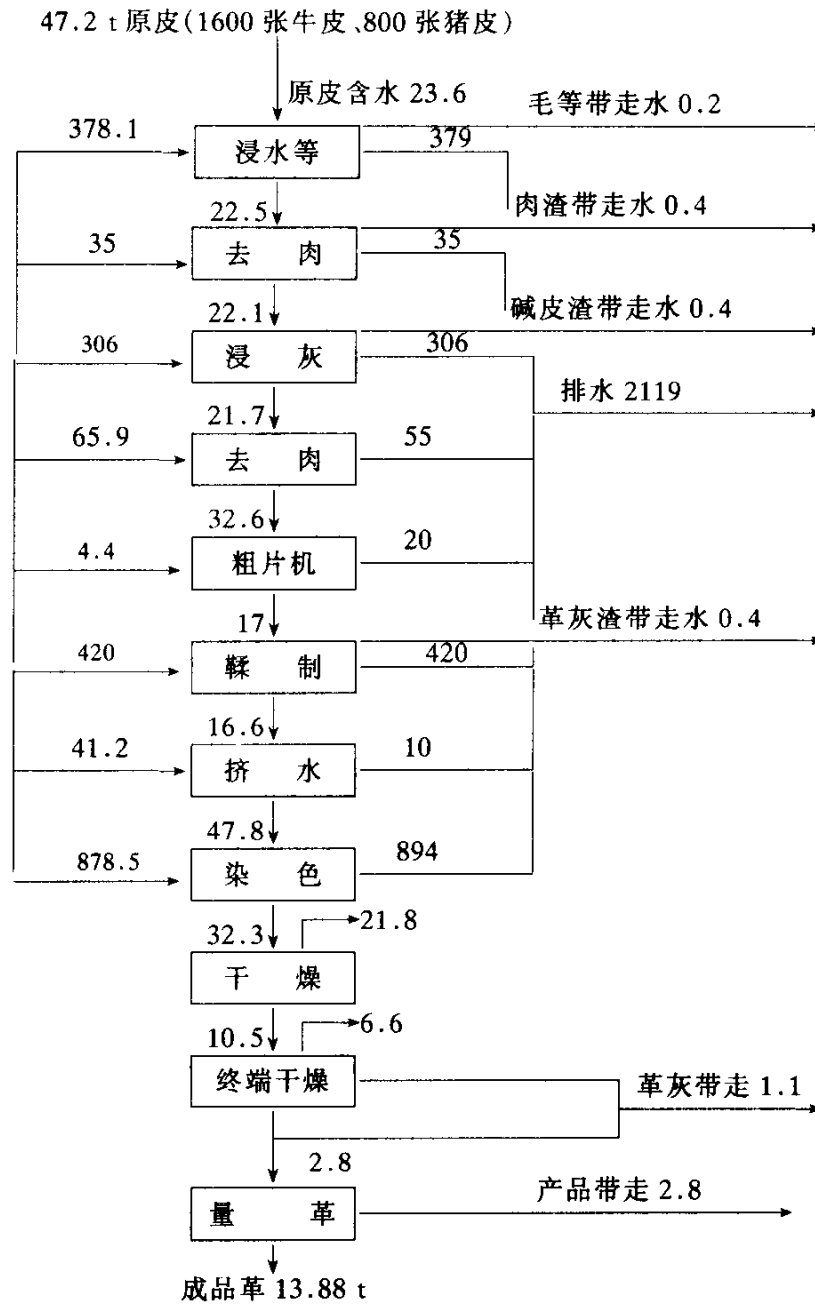


图 1-4 生产工艺过程水量平衡图 (单位  $\text{m}^3/\text{d}$ )

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		硫酸	调节 pH 值
	杀菌剂	皮革专用杀菌防腐剂	浸酸	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 $\text{Cr}(\text{OH})\text{NSO}_4$
	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	皮革专用防霉、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)NSO <sub>4</sub> 、Zr(OH)NSO <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 SS612	S <sup>2-</sup> 3000 COD <sub>Cr</sub> 10000 SS20000	5	其他废水	739		
3	鞣制含铬废水	90	总铬 270 Cr <sup>6+</sup> 0.14 DOD <sub>Cr</sub> 720 S <sup>2-</sup> 36	总铬 3000 Cr <sup>6+</sup> 1.54 DOD <sub>Cr</sub> 8000 S <sup>2-</sup> 400		总生产的废水	2119 (44.9 m <sup>3</sup> /t 原皮)	COD <sub>Cr</sub> 5086 BOD <sub>5</sub> 2967 SS3284 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 SS1550 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 值外均为 10 <sup>3</sup> mg/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 值外均为 $10^3$ mg/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		2276.36 kg	934.35 kg	1102.92 kg	47.10 kg	230.34 kg	
张牛皮排污系数	0.99		3.21 kg	1.32 kg	1.55 kg	0.07 kg	0.32 kg	
吨牛皮排污系数	50.55		162.95 kg	66.88 kg	78.95 kg	3.37 kg	16.49 kg	

## 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  $\text{Cr}^{3+}$  进入废水，皮革对铬化合物的吸收率为 60%~70%。 $\text{Cr}^{3+}$  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。

#### 1.2.1.1 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 0.3~0.5 t，加工 1 张牛盐湿皮为 0.8~1.0 t，加工 1 张羊皮为 0.1~0.3 t。

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	$9.66 \times 10^3$	$5.9 \times 10^3$	7.07	6.38	3.11
10:00	$3.43 \times 10^3$	$6.58 \times 10^2$	7.68	2.18	2.47
12:00	$8.88 \times 10^3$	$8.39 \times 10^2$	8.60	0.81	1.67
14:00	$3.28 \times 10^3$	$5.2 \times 10^3$	12.32	1.46	451.3
16:00	$1.29 \times 10^3$	$2.37 \times 10^3$	7.68	2.40	14.81

#### 1.2.1.2 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 之间。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。

#### 1.2.1.3 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 300 kg，其余原料中约有 200 kg 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。

#### 1.2.1.4 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 17 mg/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 20 mg/L（氧化沟工艺为 40~50 mg/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。