

Shuichuli

制革工业废水处理

高忠柏 苏超英 编著

实用水处理技术丛书

SHIYONG SHUICHULI JISHU CONGSHU



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心



实用水处理技术丛书

制革工业废水处理

高忠柏 苏超英 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/高忠柏, 苏超英编著. —北京:
化学工业出版社, 2001.1
(实用水处理技术丛书)
ISBN 7-5025-2823-7

I. 制… II. ①高… ②苏… III. 制革-工业废
水-废水处理 IV. X794.03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 75196 号

实用水处理技术丛书

制革工业废水处理

高忠柏 苏超英 编著

责任编辑: 孟 嘉 郎红旗

责任校对: 李 丽 郑 捷

封面设计: 于 兵

*

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) 64982511

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 7 $\frac{3}{4}$ 字数 208 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2823-7/X · 42

定 价: 18.00 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

进入 20 世纪 90 年代，我国皮革工业迅猛发展，已成为轻工业的支柱行业。目前，全国拥有皮革生产企业 2300 多家，年产皮革 1 亿多张（折合牛皮）、皮鞋 24 亿多双、皮革服装近 8000 万件。年出口创汇额近 100 亿美元，居轻工行业出口创汇首位。制革行业的发展为市场带来了繁荣，为国家创造了财富；但同时也产生了严重的环境污染，发展与环境保护之间的矛盾日益突出。目前，皮革行业每年排放废水达 1 亿吨以上，对人类健康和整个社会的可持续发展造成了威胁。如何把一个清洁、文明的制革工业带入 21 世纪，已成为全行业面临的严峻课题。世纪之交的中国皮革业必须寻求一条经济发展与环境资源相互协调的可持续发展之路。为此，我们编写了《制革工业废水处理》一书，旨在比较系统、简洁地介绍国内外现行的制革废水处理实用技术和方法。本书以实例为主，强调实用性和可操作性。鉴于目前国内外对制革清洁工艺技术和污泥处理技术愈加重视，除了着重介绍制革污水处理技术之外，还用部分篇幅对较为实用或已取得初步成果的清洁工艺及污泥处理技术加以介绍，力图使本书内容尽可能全面、实用。

参加本书撰写工作或提供技术资料的有苏晓春、李建华、章川波、俞从正、丁绍兰、高孝忠、杨建军、温祖谋、吴浩汀、张杰等同志。全书由高忠柏、苏超英总撰和定稿。本书部分章节还参阅了《制革工业与污染》（储家瑞、卢盛翱、车书江译）和《皮革工业手册·制革分册》（白坚主编），在此一并表示感谢。

高忠柏 苏超英

2000 年 9 月

内 容 提 要

本书为《实用水处理技术丛书》之一。系统介绍了我国制革工业环境概况、污染防治对策、废水水质特征、废水单项处理技术、废水综合处理技术等内容。根据制革工业生产和污染排放的特点,介绍了脱脂废液、灰碱脱毛废液、铬鞣废液等单项处理技术和实例;并从一级处理和二级处理的角度介绍了经单项处理后综合废水的处理工艺和大中型污水厂实例。本书用较大篇幅阐述了制革工业的清洁生产工艺,提供了减少污染物排放、提高原材料利用率的实用技术。并且介绍了制革污泥的处理和处置办法。

本书理论与实际操作结合,国内与国外技术并举;既反映先进技术的发展趋势,又突出我国自己技术的实用性;并且列举了大量的生产实例,内容丰富,实用性强。可供制革工业从事水污染治理的技术管理人员,从事环境保护、水处理工程的其他人员,以及大专院校师生参考使用。

目 录

第一章 我国制革工业概况及污染防治对策	1
第一节 我国制革工业基本情况	1
一、行业概况	1
二、行业特点	1
三、制革工业与环境的关系	2
第二节 “九五”和 2010 年皮革行业发展和污染防治规划	3
第三节 我国制革工业污染控制对策	4
一、行业政策	4
(一) 鼓励发展	5
(二) 限制发展	5
(三) 禁止发展	5
二、技术政策	5
三、污染防治对策	6
第二章 制革废水水质特征	7
第一节 制革工业污染源的产生及水质特征	7
一、制革工业生产基本工艺流程	7
二、制革工业废水来源及特征	8
(一) 废水来源	8
(二) 废水特征	9
第二节 制革废水的危害	11
第三节 制革生产工艺对环境及人体的危害	13
第三章 制革废水单项处理技术	15
第一节 脱脂废液的处理	15
一、水量和水质	15
二、油脂回收方法	15
(一) 酸提取法	16
(二) 溶剂萃取法	19

第二节	灰碱脱毛废液的处理	20
一、	水量和水质	20
二、	处理方法	21
(一)	化学沉淀法	21
(二)	酸化吸收法	22
(三)	催化氧化法	24
三、	废灰液中蛋白质的回收	27
(一)	直接沉淀法	27
(二)	超滤法	29
第三节	铬鞣废液的处理	32
一、	水量和水质	32
二、	碱沉淀法	33
(一)	碱沉淀法原理	33
(二)	工艺流程及操作	33
(三)	反应中控制因素及处理效果	34
三、	废铬液直接循环法	35
(一)	工艺技术要点	36
(二)	项目投资	37
(三)	效益	37
第四节	国外铬回用系统介绍	39
一、	工艺说明	39
二、	机械设备	43
(一)	设备说明及规格	43
(二)	设备供应来源	47
三、	系统应用注意事项	48
四、	系统应用实例	49
(一)	安放该工艺设备的布局	49
(二)	有关的土建工程	50
(三)	电气装置	50
(四)	实际操作	50
(五)	费用效益对比分析	52
(六)	系统的几点说明	53
第四章	制革废水综合处理技术	57

第一节 制革废水一级处理	57
一、水质和水量的调节	57
二、筛滤	58
三、重力分离法	60
(一) 重力分离法概述	60
(二) 沉淀分离的基本类型	60
(三) 沉降速度	61
(四) 沉淀池	62
四、浮上法	68
(一) 气浮原理	69
(二) 典型气浮工艺流程	71
(三) 工程应用中的说明	74
五、化学处理法	74
(一) 化学中和法	74
(二) 化学氧化还原法	80
(三) 化学沉淀法	83
第二节 制革废水二级处理	87
一、生化处理技术概述	87
(一) 微生物的新陈代谢作用	87
(二) 微生物生长所需营养源与影响因素	88
(三) 制革废水可生化性分析	90
二、活性污泥处理法	91
(一) 活性污泥法基本原理	91
(二) 活性污泥法基本流程	92
(三) 活性污泥性能指标	92
(四) 曝气方法与设备	95
(五) 曝气池的设计与运行方式	101
(六) 制革废水常用活性污泥处理方法	107
(七) 活性污泥法的运行和管理	118
三、生物膜法	122
(一) 基本原理	122
(二) 生物膜的形成及特点	122
(三) 生物转盘	124

(四) 生物滤池	127
(五) 生物接触氧化法	130
第三节 制革污水处理技术实例	132
一、大型制革厂废水生化曝气处理技术实例	132
(一) 污水处理工艺	132
(二) 主要单元处理技术	133
(三) 污水处理运行与效果	136
(四) 主要设备	136
二、大型制革厂废水氧化沟处理技术实例	137
(一) 污水处理工艺	137
(二) 污水处理效果	141
三、中型制革厂废水氧化沟处理技术实例	142
(一) 污水处理工艺	142
(二) 污水处理效果	145
四、中型制革厂废水射流曝气处理技术实例	146
(一) 污水处理工艺和设备	146
(二) 污水处理效果	148
第五章 制革污泥的处置	149
一、废水特征	149
二、污泥特征	150
三、污泥的处理	151
(一) 污泥调质	151
(二) 污泥浓缩	152
四、污泥的处置	153
(一) 制革污泥填埋技术	153
(二) 制革污泥焚烧干燥处理技术	153
(三) 制革污泥制砖技术	156
(四) 制革污泥堆肥技术	158
第六章 清洁工艺技术	162
第一节 清洁工艺技术概况	162
一、概况	162
二、国外清洁工艺发展趋势	162
三、我国的清洁工艺技术	165

(一) 与国外的差距	165
(二) 我国实施清洁工艺技术的重点	166
第二节 原料皮的防腐和保藏清洁工艺	167
一、盐腌防腐	167
二、短期保藏	169
三、杀菌剂防腐	170
四、低盐保藏	170
第三节 脱毛工序清洁工艺	171
一、包灰脱毛	172
二、低硫脱毛	172
(一) 小液比工艺	172
(二) 代替硫化钠工艺	173
三、保毛脱毛	174
(一) 保毛脱毛工艺	175
(二) 工艺实例	179
四、酶法脱毛	181
(一) 基本原理	181
(二) 影响因素	182
(三) 酶法脱毛的局限性	182
(四) 工艺实例	183
五、常规灰碱法脱毛浸灰液循环使用	185
(一) 概述	185
(二) 应注意的几个问题	185
(三) 工艺实例	185
第四节 脱灰工序清洁工艺	189
一、工艺简介	189
(一) 浸灰皮的状态	189
(二) 脱灰工艺	189
二、对环境和人体健康的影响	192
(一) 水质和水量	192
(二) 氨氮的环境效应	192
(三) 健康和劳动保护效应	193
三、减少脱灰工艺环境污染的方法	194

(一) 代替性脱灰材料	194
(二) 新型替代技术	197
(三) 常规脱灰技术、替代脱灰技术和 CO ₂ 脱灰技术的比较	200
第五节 浸酸和鞣制工序清洁工艺	201
一、浸酸	201
二、鞣制	203
(一) 常规铬盐鞣制技术	203
(二) 鞣制的清洁工艺	205
第六节 节水工艺	216
一、采用小液比	216
二、改流水洗为闷水洗	216
三、工序合并	217
四、节水实例	217
(一) 采取节水措施前的耗水情况	217
(二) 改进措施	218
(三) 节水工艺的实施	219
(四) 节水工程的投资与效益	220
附录一 中华人民共和国水污染防治法实施细则	222
附录二 废水处理技术中常见英文缩略语	231

第一章 我国制革工业概况及污染防治对策

第一节 我国制革工业基本情况

一、行业概况

我国制革工业主要由制革、制鞋、皮件、毛皮 4 个主体行业和与之配套的皮革机械、皮革化工、鞋用材料等行业组成。我国制革企业多为中小型规模，分布在全国各地。目前，全国皮革企业和生产单位约 1.6 万个（不含年销售收入在 100 万元以下的村办、合作经营、个体等企业），从业人员 200 多万人，其中，乡及乡以上企业 9500 多个，占全行业 $\frac{2}{3}$ ，为行业的主体。年销售收入在 100 万元以上村办、合作经营、个体企业（简称村办企业）近 6000 个，占全行业的 $\frac{1}{3}$ ，是行业有潜力的新生力量。

在全行业中，制革企业约 2300 家，制鞋企业 7200 多家，其余为其他皮革制品企业。目前，全行业总产值约 1300 多亿元，年销售收入总额 1200 多亿元，全行业年实交税金 30 多亿元，年实现利润 25 亿多元。

近几年，全国制革行业年产量约 9800 万张（折牛皮标准张），其中牛皮革 3700 多万张，羊皮革 5400 多万张，猪皮革 9700 多万张，年出口创汇近 100 亿美元，是我国重要的出口创汇型行业。

二、行业特点

我国皮革工业在其发展过程中呈现出几个基本特点。第一，从大区分布上看，70%的企业集中在华东和中南经济繁荣地区；企业的经济类型以公有制为主体，而“三资”企业、民营企业已成为不可忽视的新生力量，在乡及乡以上企业中，集体企业占 62%， “三资”企业占 24%，国有企业占 7%，其他所有制企业占 7%。第二，从规模上看，上规模企业较少，企业规模以小型为主。小型企业约占全行业企业总

数的 97% 以上，企业分布虽遍布全国各地，但逐步从大中城市向小城市和乡镇转移，其中以乡镇最为兴旺；生产集中度比较低，生产分散，管理粗放，技术落后。第三，从资源上看，我国拥有丰富的原料皮资源。目前，我国猪存栏 4.6 亿头，羊存栏 2.9 亿头，牛存栏 1.3 亿多头，每年分别提供猪皮 8000 万张、羊皮 4000 多万张、牛皮 2000 多万张；我国猪皮占原料皮资源的 50% 以上，猪皮革产量居世界首位。随着我国农牧业商品化、专业化、现代化程度的提高，将为皮革工业提供更多、更好的原料皮资源。

三、制革工业与环境的关系

制革工业的大宗原料是猪皮、牛皮和羊皮。以折合牛皮计算，猪皮制革约占整个制革加工的 58%，牛皮占 23%，羊皮占 14%，其他杂皮占 5%。

制革工业产品为各类皮革。由于所用鞣剂不同，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。轻革品种较多，其生产流程大致由浸水去肉、脱毛浸灰、脱灰软化、浸酸鞣制、复鞣、中和、染色、加脂等工序组成。从上述制革工业的基本加工情况可以看出，制革工业的原材料和加工工艺均会对环境造成不同程度的污染。此外，我国皮革工业的快速发展，特别是乡镇企业的异军突起，一方面繁荣了城乡经济，解决了大批就业问题，另一方面，由于工艺技术的落后，则加重了环境污染负荷。

总体来看，制革工业的污染之一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，还要应用大量化工原料进行化学处理。这些材料又分为各种助剂、鞣剂以及加脂剂、涂饰剂等，其中脱毛所用硫化钠和硫化钠，鞣剂所用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,制革行业每年排放废水 7000 多万吨,约占全国工业废水总排放量的 0.3%,其特点是碱性大、色度浓、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 t, COD 约 15 万 t, BOD 为 7 万 t 左右。

制革行业的另一类污染来自固体废弃物,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,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。

第二节 “九五”和 2010 年皮革行业发展和污染防治规划

针对我国制革行业对环境的污染较为严重的事实,结合整个行业在我国国民经济中所处的位置和特点,我国有关部门制定了“九五”和 2010 年皮革行业发展和污染防治规划。根据这一规划,“九五”期间和 2010 年,我国皮革工业将以优化结构为主,使整个工业从数量主导型过渡到以质量、品种、出口、效益型为主导的方向上来。其总体发展规划包括以下内容:

① 全行业保持适度发展速度,调整产品结构,提高产品质量和档次,开发新产品,满足国内不同层次的消费需求和扩大出口;

② 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;

③ 以市场为导向,推动全国畜牧、皮革行业联合发展,建立优质原料皮基地;

④ 发展皮革化工材料和新型配套材料生产;

⑤ 以制革为基础,皮革及制品为龙头,不断提高产品整体质量水平。

具体做法包括以下内容：

① 以制革为基础，促进全国畜牧业、制革业联合发展；

② 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；

③ 加快清洁工艺技术的研究和开发力度，探索出一条适合中国国情的制革清洁工艺技术发展之路；

④ 逐步探索使制革湿加工与干操作两地分段生产的新模式，以减少环境污染；

⑤ 大力发展制革环保型工艺，在实践基础上，优选出若干个工艺实用、成本低廉、效果显著的环保示范项目；

⑥ 着力研究开发优质产品所需的皮化材料，皮化材料向低污染、多品种、系列化方向发展，加快对环境友好的皮革化工材料的研制和应用步伐；

⑦ 加强对皮革机械设备，特别是制革环保专用设备的研究开发力度，其中包括各种优质泵、格栅、节水设备的研制和生产；

⑧ 加强对皮革环保治理科技资金的投入，对用于环保治理的资金应保证优先使用，确保环保工作的顺利开展；

⑨ 积极争取国际合作项目，利用国际组织贷款等多种渠道和方式，引进国外智力资源和环保技术软硬件，缩短我国制革环保技术与国际水平的差距。

根据上述规划，至2010年，全国制革行业水污染物排放将达到国家或地方标准，使制革行业水污染基本得到控制。

第三节 我国制革工业污染控制对策

我国制革行业作为污染严重的工业门类之一，在其发展过程中，必须制定出一整套行之有效的政策措施，以保证整个行业的可持续发展。为此，在充分酝酿和讨论的基础上，我国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。

一、行业政策

行业政策分为鼓励发展、限制发展和禁止发展三部分。

（一）鼓励发展

- ① 制革干加工与湿加工两地分段进行。
- ② 各地制革企业分布要相对集中，进行专业化、规模化生产。
- ③ 少污染、多功能性皮革专用化工材料。
- ④ 优质原料皮生产基地。

（二）限制发展

- ① 低档修面革，劳保手套革。
- ② 年生产能力 10 万张（折牛皮）以下新建、改扩建项目。

（三）禁止发展

严禁年生产能力 3 万张（折牛皮）以下新建、改扩建项目和在淮河流域、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小型制革项目。

二、技术政策

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。提倡环保型皮化材料的应用（包括各种助剂、脱毛剂、脱灰化料、鞣制化料、新型复鞣材料、涂饰材料等）。在提高产品质量和得革率的同时，降低原材料和能源消耗，减少环境污染。

② 推广节水工程，降低耗水量。

③ 广泛推广清洁生产工艺，包括鲜皮保藏技术、保毛脱毛技术、无铬复鞣技术等。

④ 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。

⑤ 利用现代微生物技术，研究开发新型制革生产专用酶制剂。

⑥ 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。

⑦ 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。

⑧ 推广使用含铬废液直接循环使用技术。

⑨ 推广生物化学法等使用的综合制革废水处理技术，通过一级、二级处理，使排放的废水达到国家排放标准。

三、污染防治对策

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。

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。

⑤ 新建制革厂年生产能力不得低于 10 万张（折合牛皮）。

⑥ 加大对现有制革厂的污染治理力度：

a. 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；

b. 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；

c. 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。

⑦ 在制革行业中大力推广较成熟的环保治理技术，其中包括：

a. 采用饱和和盐水转鼓腌皮法保藏原皮，减少硫化钠污染；

b. 含硫废水采用催化氧化法处理；

c. 含铬废液回收后循环使用；

d. 对制革综合废水，在加强预处理的前提下，采用生化法进行处理，如氧化沟法和射流曝气法等。

通过以上各项措施的实施，我国制革工业将以一个清洁、文明的形象进入新世纪。