

# 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化氢、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。

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。

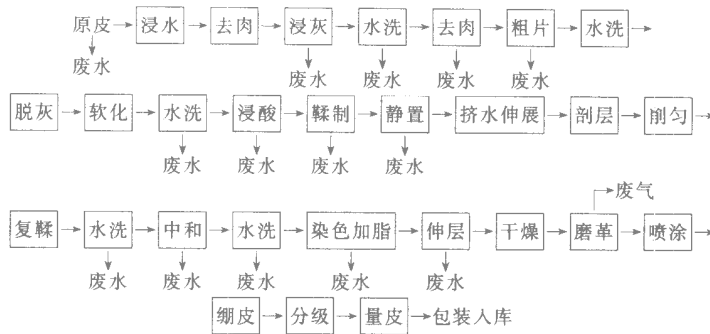


图 1-1 牛皮生产线生产工艺

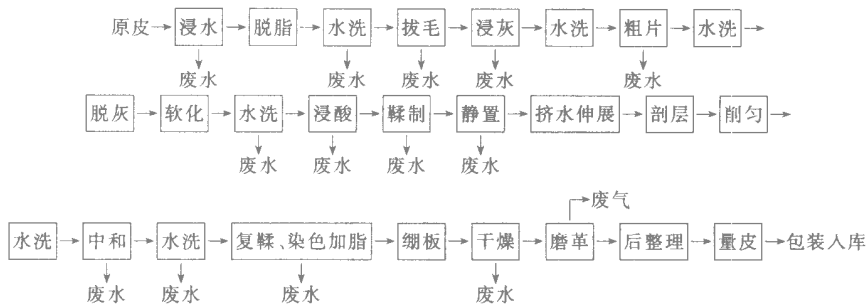


图 1-2 猪皮生产线生产工艺

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。

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。

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。

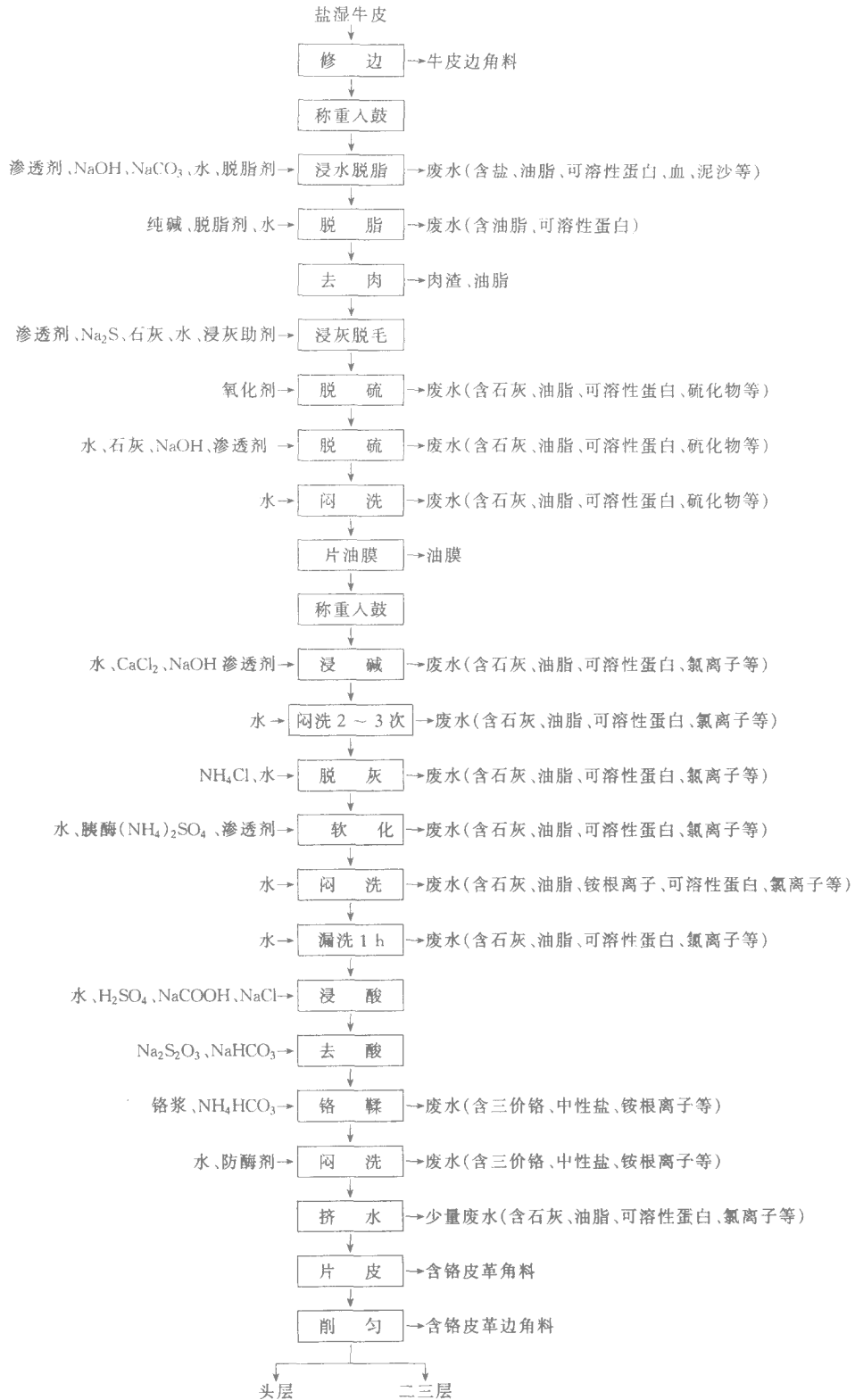


图 1-3

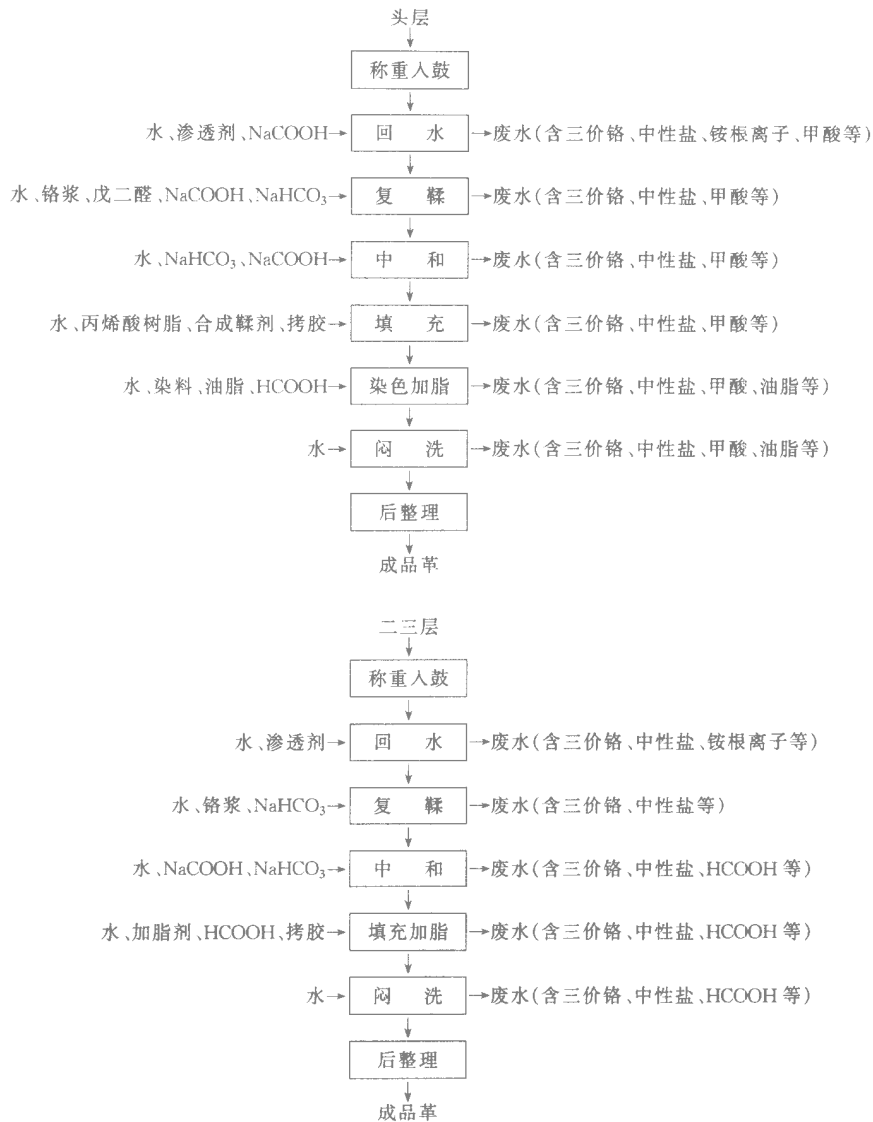


图 1-3 牛皮制革生产及排污工艺流程

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：有机废物，包括污血、泥浆、蛋白质、油脂等；无机废物，包括盐、硫化物、石

灰、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NaOH}$  等； 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。

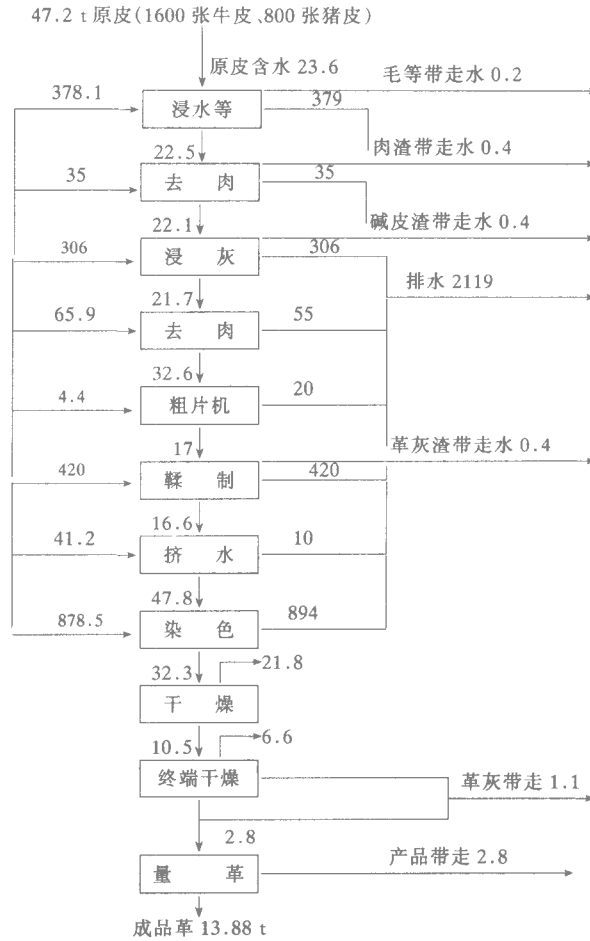


图 1-4 生产工艺过程水量平衡图 (单位  $\text{m}^3/\text{d}$ )

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		浸酸	硫酸	调节 pH 值
	杀菌剂	皮革专用杀菌防腐剂			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	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		鞣制	防霉剂	皮革专用防霉、防腐剂
	助剂	帮助石灰渗透或抑制石灰渗透的化学物质				
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	$\text{Cr}(\text{OH})\text{NSO}_4, \text{Zr}(\text{OH})\text{NSO}_4$		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
	$\text{NaHCO}_3$	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 /( $\text{m}^3/\text{d}$ )	主要污染物污染 负荷/( $\text{kg}/\text{d}$ )	主要污染物 浓度/( $\text{mg}/\text{L}$ )	序号	产生废水种类	产生废水量 /( $\text{m}^3/\text{d}$ )	主要污染物污染 负荷/( $\text{kg}/\text{d}$ )	主要污染物 浓度/( $\text{mg}/\text{L}$ )
1	去肉含 脂废水	90	$\text{COD}_{\text{Cr}}135$ 油 45	$\text{COD}_{\text{Cr}}15000$ 油 5000	4	染色废水	894	色度 1000 倍 $\text{COD}_{\text{Cr}}736$	色度 1000 倍 $\text{COD}_{\text{Cr}}8000$
2	脱毛含 硫废水	306	$\text{S}^{2-}918$ $\text{COD}_{\text{Cr}}3060$ SS612	$\text{S}^{2-}3000$ $\text{COD}_{\text{Cr}}10000$ SS20000	5	其他废水	739		
3	鞣制含 铬废水	90	总铬 270 $\text{Cr}^{6+}0.14$ $\text{DOD}_{\text{Cr}}720$ $\text{S}^{2-}36$	总铬 3000 $\text{Cr}^{6+}1.54$ $\text{DOD}_{\text{Cr}}8000$ $\text{S}^{2-}400$		总生产的 废水	2119 (44.9 $\text{m}^3/\text{t}$ 原皮)	$\text{COD}_{\text{Cr}}5086$ $\text{BOD}_52967$ SS3284 总铬 424 $\text{Cr}^{6+}0.008$ $\text{S}^{2-}530$ $\text{Cl}^-848$	$\text{COD}_{\text{Cr}}2400$ $\text{BOD}_51400$ SS1550 总铬 200 $\text{Cr}^{6+}0.004$ $\text{S}^{2-}250$ $\text{Cl}^-400$

## (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 /( $\text{m}^3/\text{d}$ )	pH 值	$\text{COD}_{\text{Cr}}$ /( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\text{BOD}_5$ /( $\text{mg}/\text{L}$ )	总 Cr /( $\text{mg}/\text{L}$ )	SS /( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\text{S}^{2-}$ /( $\text{mg}/\text{L}$ )
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	

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。

### (1) 色度

皮革废水色度较大，采用稀释法测定其稀释倍数，一般在 600~3500 倍之间。主要由植鞣、染色、铬鞣和灰碱废液造成，如皮革废水不经处理而直接排放，将给地面水带上不正常颜色，影响水质。

### (2) 碱性

皮革废水总体上呈偏碱性，综合废水 pH 值在 8~10 之间。其碱性主要来自于脱毛等工序用的石灰、烧碱和  $\text{Na}_2\text{S}$ 。碱性高而不加处理会影响地面水 pH 值和农作物生长。

### (3) 悬浮物

皮革废水中的  $\rho$  (SS) 高达 2000~4000 mg/L，主要是油脂、碎肉、皮渣、石灰、毛、泥砂、血污，以及一些不同工段的污水混合时产生的蛋白絮、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  等絮状物。如不加处理而直接排放，这些固体悬浮物可能会堵塞机泵、排水管道及排水沟。此外，大量的有机物及油脂也会使地面水耗氧量增高，造成水体污染，危及水生生物的生存。

### (4) 硫化物

硫化物主要来自于灰碱法脱毛废液，少部分来自于采用硫化物助软的浸水废液及蛋白质的分解产物。含硫废液在遇到酸时易产生  $\text{H}_2\text{S}$  气体，含硫污泥在厌氧情况下也会释放出  $\text{H}_2\text{S}$  气体，对水体和人的危害性极大。

### (5) 氯化物及硫酸盐

氯化物及硫酸盐主要来自于原皮保藏、浸酸和鞣制工序，其含量在 2000~3000 mg/L 之间。当饮用水中氯化物含量超过 500 mg/L 时可明显尝出咸味，如高达 4000 mg/L 时会对人体产生危害。而硫酸盐含量超过 100 mg/L 时也会使水味变苦，饮用后易产生腹泻。

### (6) 铬离子

皮革废水中的铬离子主要以  $\text{Cr}^{3+}$  形态存在，含量一般在 60~100 mg/L 之间。 $\text{Cr}^{3+}$  虽然比  $\text{Cr}^{6+}$  对人体的直接危害小，但它能在环境或动、植物体内产生积蓄，而对人体健康产生长远影响。

### (7) 化学需氧量 (COD) 和生物需氧量 (BOD)

由于皮革废水中蛋白质等有机物含量较高且含有一定量的还原性物质，所以 COD 和 BOD 都很高，若不经处理直接排放会引起水源污染，促进细菌繁殖；同时，污水排入水体后要消耗水体中的溶解氧，而当水中的溶解氧低于 4 mg/L 时，鱼类等水生生物的呼吸将会变得困难甚至死亡。

## 1.3 我国制革工业污染控制政策

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行业政策、技术政策和污染防治对策。

### 1.3.1 行业政策

行业政策分为鼓励发展、限制发展和禁止发展 3 部分。

#### (1) 鼓励发展

制革干加工与湿加工两地分段进行。

各地制革企业分布要相对集中，进行专业化、规模化生产。

少污染、多功能性皮革专用化工材料。

优质原料皮生产基地。

## (2) 限制发展

低档修面革，劳保手套革。

年生产能力 10 万张（折牛皮）以下新建、改、扩建项目。

## (3) 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。

### 1.3.2 技术政策

重点发明技术含量高、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。

推广节水工程，降低耗水量。

广泛推广清洁生产工艺，包括鲜皮保藏技术、保毛脱毛技术、清洁脱灰技术、高铬吸收技术、无铬复鞣技术等。

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。

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。

### 1.3.3 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。

制定切实可行的污染管理办法及技术标准法规，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。

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。

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。

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。

新建制革厂年生产能力不得低于 10 万张（折牛皮）。

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，其包括：

a. 采用饱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、文明的形象展现于世。

## 2. 制革废水处理方法

由于裸皮经铬鞣后，成品革柔软，较丰满，粒面细致，弹性好，湿热稳定性好，所以被广泛用于皮带鞣制工序。

### 2.1 铬鞣废液的处理

含铬废液主要来自铬鞣工序的废液和采用铬复鞣操作的废液。铬鞣操作工序中，通常  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  用量为 4%，液比 2~2.5，废液含铬量为 3~4 g/L，废水量占总水量的 2.5%~3.5%；复鞣操作工序中， $\text{Cr}_2\text{O}_3$  用量为 1%~2%，液比为 2.5~3.0，废液含铬量在 1.5g/L 左右，废水量占总水量的 3.5%~4.0%。铬鞣工序产生的铬污染约占总铬污染的 70%，复鞣工序铬污染约占 25%，另外还有 5% 左右的铬在水洗、搭马和挤水操作中流失。铬鞣工序中铬的吸收率一般不到 70%，因此铬的回收利用非常必要，特别是新建项目，必须在管道上实现铬液的分流收集和建设回收利用设施。

废铬液回收和利用的方法很多，其中包括减压蒸馏法、反渗透法、离子交换法、溶液萃取法、碱沉淀法以及直接循环利用等方法。本节主要介绍碱沉淀法的工艺、设备及主要参数。

#### 2.1.1 碱沉淀法

废铬液中铬的主要存在形式是碱式硫酸铬  $[\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4]$ ，pH 值在 4 左右，呈稳定的蓝绿色。当加入碱  $\text{CaO}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{MgO}$  等) 后，调整 pH 值为 8~8.5 时，即产生  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀。将沉淀分离出来的铬泥加硫酸酸化，重新变成碱式硫酸铬，有鞣性，因此可重复使用。回收的铬液或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量可达 50~100 g/L，符合鞣革的要求。

碱沉淀法工艺流程见图 2-1。

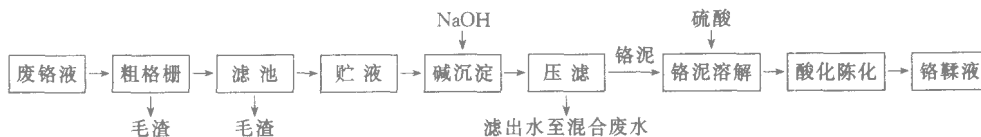


图 2-1 碱沉淀法工艺流程图

#### (1) 筛过滤

过滤的目的是除去废铬液中的毛渣、皮屑、蛋白质等有机杂质，提高回收铬液的纯度。

通常的做法是在废铬液用明沟内设置 2 道目数不同的不锈钢筛网；也可以在进入贮液池前采用格栅过滤，由贮液池用泵打入沉淀池前，通过密闭式过滤器完成过滤。

#### (2) 加碱沉淀

沉淀剂的选择。沉淀剂的选择应以沉淀后沉淀物体积小和经济、价廉为原则。目前多用  $\text{NaOH}$  作为沉淀剂，但因  $\text{NaOH}$  碱性太强，中和过程容易使局部废液超过最佳 pH 值的控制范围，因而在国外，有不少制革厂选用  $\text{MgO}$  作为沉淀剂。 $\text{MgO}$  的优点是沉淀致密、沉降快、泥量体积小、容易压滤，但是，由于  $\text{MgO}$  价格高，因此改良的办法是适量投加  $\text{MgO}$

后加 NaOH 调整 pH 值到要求，药剂费可节省 50% 左右。

沉淀条件。pH 值控制在 8.5 左右；反应时间 1 h，沉淀时间 3 h；反应采用机械搅拌或空气搅拌，如果在加热条件下反应（40℃ 左右），其沉淀物为絮状，沉降效果好，速度快。废液中  $\text{Cr}^{3+}$  的去除率达 99% 以上，出水含铬量在 1~2 mg/L 之间。

### (3) 压滤

沉淀分离出的铬泥一般用板框压滤机压滤。压滤周期 4~6 h，铬泥饼含水率 70% 左右，工作能力为 1.5 kg 泥饼/m<sup>2</sup>，沉淀池上清液和滤液与其他废水集中处理。

### (4) 酸化配制铬鞣液回用

将压滤后的铬泥（以红矾计，含量可达 25%）放入反应锅中，直接加入浓硫酸，再加热（不可直接用蒸汽冲），充分搅拌。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  的加入量应根据铬泥中铬的含量和所需要配制的碱度进行估计。

酸化处理时最适加酸量的推算 一般酸化时应控制 pH 值在 2 左右，但操作时很难掌握，加酸易过量。如果加酸量控制得当，可以一次调整碱度至 40% 左右，以满足鞣铬的要求。

要使  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  完全转化成为  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ，酸化时所需的硫酸量可按下式推算：

$$\text{硫酸用量 (L)} = (A \times V / B \times C) \times 1.17$$

式中 A——废铬液中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量，g/L；

V——废铬液量，L；

B——工业硫酸的浓度，%；

C——工业硫酸的密度，g/ml。

如果工业硫酸浓度为 92%，相对密度为 1.83，则不同浓度的废铬液经碱沉淀后所得铬泥，酸化时的最适用酸量可由表 2-1 查出。

表 2-1 酸化时最适用酸量

废铬液中 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量/(g/L)	折算成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 含量/(g/L)	酸化时所需工业硫酸量/L
1.9	1.355	0.70
2.0	2.71	1.40
3.0	4.07	2.10
4.0	5.42	2.30
5.0	6.73	3.50
6.0	8.13	4.20
7.0	9.49	4.90
8.0	10.81	5.60
9.0	12.20	6.50
10.0	13.55	7.00

在实验室条件下，选用浸酸裸皮，按照大生产的工艺，在常温下进行鞣制，并与新化铬鞣液进行对比试验。回收的铬鞣液其鞣性良好，与新化铬鞣液比较，效果基本一致，因此，回收的铬鞣液具有再利用价值。但要做到这一点，在收集废铬液时，毛渣杂物要尽可能去掉，而且决不能让其他废水混入，否则回收的铬鞣液不纯，会影响铬鞣的质量。

## 2.1.2 铬液直接循环法

### 2.1.2.1 工艺技术要点

铬鞣工序废铬液直接循环使用的基本方法是：生皮经过浸水、浸灰、脱灰、软化、浸酸后，移入专门的铬鞣区进行铬鞣；铬鞣完成后，含的  $\text{Cr}^{3+}$  废铬液经过专门的排液过滤系

统流入贮液池，当下一批待鞣制的裸皮进入铬鞣区后，将贮液池中的废铬鞣液做适当调整后抽入铬鞣转鼓，并补加一定量的新铬液，即可进行下一轮的铬鞣；如此周而复始的循环使用，可基本实现初铬鞣工序铬废液的“零”排放。废铬鞣液循环使用的流程见图 2-2。

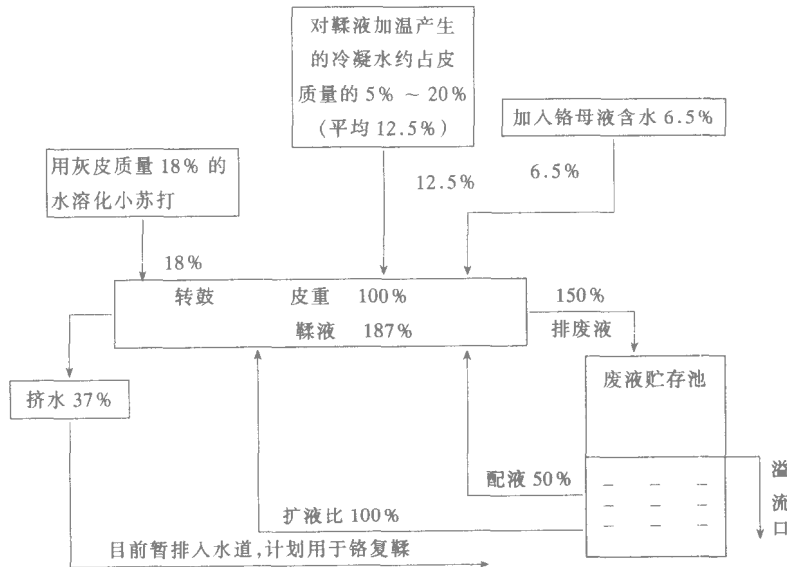


图 2-2 废铬鞣液循环使用流程

注：1. 转鼓中的鞣液 187%来源于配液（废铬液）50%，扩液比（废铬液）100%，加温生产冷凝水 12.5%，溶化小苏打的水 18%，加入铬母液含水 6.5%；

2. 转鼓中的 187%鞣液的去向为排入废液贮存池 150%，蓝湿皮挤水、挤出废液排入下水道 37%；

3. 排入贮存池的废液 150%，为配液 50% + 扩液比 100%。

该系统的技术关键有以下几个方面。

建立封闭式的铬液循环体系。将铬鞣设置在专门的区域当中，铬鞣废液和其他废液（如浸灰废液、脱灰软化废液）绝对隔离，而且还要防止清洁水进入铬鞣区，以免造成输入液多于输出液，使循环失去平衡。

要有完善的过滤体系。

严格控制工艺条件。因为废铬液鞣皮体系与新铬液鞣皮体系有很大区别，因此对鞣制工艺条件必须做相应调整并严格控制。

控制中性盐的含量。中性盐含量适当增加，其中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCOO}^-$  可提高鞣液的蒙围功能，这样可以不用再往鞣制系统中加蒙围剂，从而省下一笔费用。但是，如果中性盐含量太高，就会带来一些害处：（a）影响铬络合物与胶原纤维结合；（b）使碱化变得很困难；（c）容易造成革裂面。因此，控制中性盐的含量是一项很关键的技术。

#### 2.1.2.2 存在问题

复鞣产生的废铬液，含  $\text{Cr}^{3+}$  量低，不能直接循环回用；还有一些工序如搭马、挤水操作排出的废水也会含有  $\text{Cr}^{3+}$ ，均需要单独处理，以防将  $\text{Cr}^{3+}$  带入其他废水和污泥中。

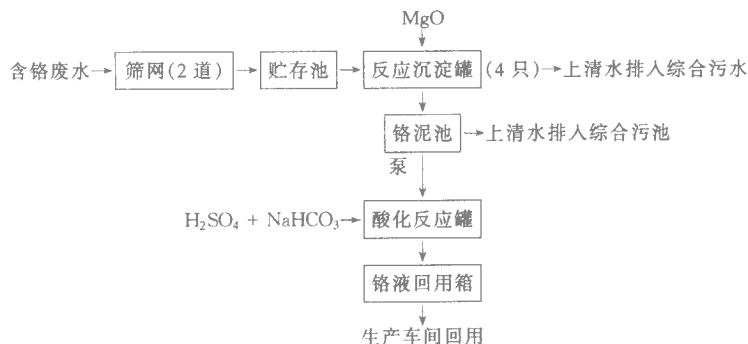
国内制革生产中采用的液比高，铬鞣废水量大于循环回用量，部分废铬鞣液仍需要排放处理。

回收铬鞣液应分析含铬量、含盐量、pH 值，并按浸酸或铬鞣工艺要求调整 pH 值后方可直接用于浸酸或初鞣。特别要强调格栅过滤或采取溢流方式，应尽量减少蛋白质沉淀物

进入生产工序中影响产品的质量。猪皮制革鞣铬废液含油脂高，直接循环利用对皮革质量有影响，应十分慎重。

### 2.1.3 铬鞣废水处理实例

铬回收系统的污水来自鞣制和复鞣工序，废水含铬量为  $2.5\sim 3\text{ g/L}$ ，pH 值  $3\sim 4$ ，设计处理量为  $15\text{ m}^3/\text{d}$ ，其工艺流程如下。



工艺参数：反应罐常温，pH 值控制终点为 8.1，

反应  $1\sim 2\text{ h}$ ，沉淀  $5\sim 6\text{ h}$ ；

酸化罐每日 400 L 铬泥，

加工业硫酸（93%）34 kg，

少量添加小苏打，控制 pH 值在  $3.3\sim 3.6$  之间。

该工艺非常简单实用，工艺条件控制十分严格，每批回收铬液由化验室分析合格后才回用。

效果及回用情况如下。

铬回收率达到 99.9%。回收铬液每天 1 次，属于间歇回用，铬液回收基本正常，能坚持回用，有利于综合废水处理和降低生产成本（厂方介绍回收铬可降低生产成本 10%~15%）但铬液回收利用仍存在问题，其中比较突出的问题是回收铬液性质不稳定，回用使生产浅色皮产生颜色发暗现象。根据分析，原因有以下几种可能。

在铬回收工艺中加碱、加酸过程中铬化合物和蛋白质的结构产生变化，影响回收铬液和皮革的结合发生变化。

在铬回收工艺中加  $\text{MgO}$  后混入回收铬液中而影响皮革的色度（色感）。

这个问题在欧洲皮革企业中也都存在。因此建议在铬回收中用碱代替  $\text{MgO}$  作为沉淀剂，并在酸化罐中应严格控制回收铬液的碱度。

## 2.2 制革综合废水的预处理

制革废水中污染物的组成复杂，特别是有机物浓度和悬浮固体浓度高，必须经过妥善的预处理后才能进行生物处理，因而，预处理技术是涉及到制革废水处理工程投资及运行费用高低的敏感而又核心的问题之一；预处理效果的好坏也是影响生物处理效果和最终能够达标排放的关键问题之一。因此，应该十分重视制革废水的预处理技术。

制革废水预处理的目的是除去废水中的有害物质  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ ，并尽可能除去废水中的 SS 和有机物，降低进入生物处理的有机负荷，并为进入生物处理的废水调整好水质，如 pH 值和有机物浓度等。具体来讲，pH 值应调整到  $6\sim 9$ ， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度应降到  $1000\text{ mg/L}$ ，这意

味着预处理应使 COD 去除率达到 70% 左右,  $S^{2-}$  降低到 20~40 mg/L 以下。

制革废水的预处理技术有以去除皮屑、毛发等粗大物质为主的筛滤、水量水质调节, 以及以去除悬浮物、部分有机物、铬化物等为主的脱硫、沉淀和气浮等, 下面分别进行介绍。

### 2.2.1 筛滤

筛滤是预处理中广泛使用的方法。目的是去除较大颗粒的悬浮固体, 如毛、肉渣、革屑等。常用的设备有格栅和筛网, 可自行加工, 但需要经常清理才能发挥作用; 格栅条间宽度 1 cm, 筛网的孔径 10~40 目。机械回转格栅是新开发的一种可以连续自动清除杂物的装置, 能从废水中分离出 30%~40% 的悬浮固体 (见图 2-3)。

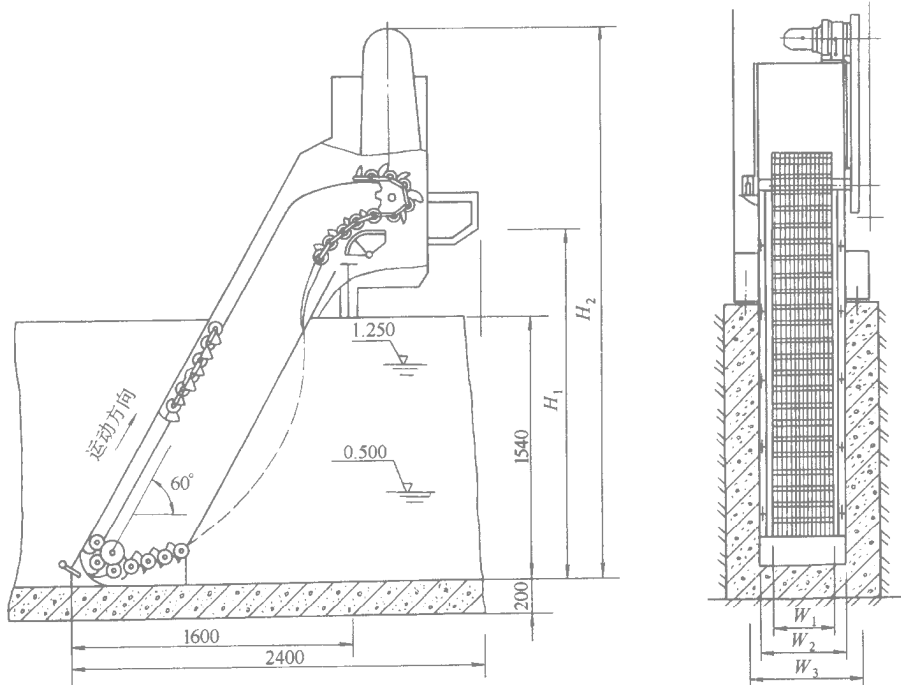


图 2-3 机械回转格栅 (自动清理)

产品有宽度 500 mm、800 mm 等规格, 主要设备参数如下 (以 XG-500 型为例):

- a. 安装角度  $60^\circ$ ;
- b. 耙齿栅隙 /mm 1、3、5、10
- c. 功率 /kW 0.75 ;
- d. 废料清除率 / (t/m) 0.5~1.2;
- e. 过水流量 / (t/d) 900~8000。

### 2.2.2 水量水质均衡

制革生产中大部分生产废水来自不同工序的转鼓, 废水排放是间歇和不稳定的。因此, 废水水质、水量随生产过程的变化非常大, 高峰排水量是平均排水量的 3~5 倍, 高负荷废水排放是平均负荷的 20~30 倍。为了保证制革废水处理系统运转处于最佳工艺条件下, 需要对制革废水进行水质和水量的调节。

调节制革废水水质、水量的目的是对来自不同时间或不同生产工段的 (污) 废水进行充分地混合, 使流出的水质比较均匀, 水量稳定, 以保证制革废水处理工序水质、水量均衡