



您现在的位置是: 首页 &gt;&gt; 技术专栏 &gt;&gt; 技术文章

## 皮革污水处理现状和对策

作者: 吕耀平 李晓玲

摘要: 通过对温州市平阳县水头镇皮革业污水污染现状调查及原因进行分析, 提出如何从宏观政策措施和微观治理技术两方面进行治理和改进。

关键词: 制革业; 水污染; 清洁生产; 污水处理

温州市平阳县水头镇(以下简称水头), 地处浙东南沿海, 是亚洲最大的猪皮革生产加工基地、全国最大的猪皮革集散地和贸易市场, 也是全国最大的成品皮出口供应基地。2001年1月1日被中国地区开发促进会命名为“中国皮都”。皮革业快速发展给当地带来巨大的经济效益, 也带来极严重的环境污染。在2003年8月13号公布的全国最新十大环境违法典型的“黑名单”中(1), 水头制革污染名列其中。曾经的天然公园, 如今污染不堪, 皮革业污染特别是皮革业污水已成水头人心中之痛。“经济发展, 环保欠债”成为水头可持续发展的鸿沟, 皮革业污水处理迫在眉睫。

1 水头皮革业污水处理现状据统计, 水头现有大大小小制革厂1240多家, 平均每天在这里加工的猪皮就有3万多张, 皮革业相关年产值高达30多亿, 占整个平阳县财政收入三分之一。转鼓是制革主要设备, 也是主要污染源。据报道一台转鼓一天排放污水20吨左右, 目前水头镇有3358台转鼓, 如果满负荷运转, 每天将排放污水近8万吨。在污水处理方面, 直到2000年10月, 由水头镇当地企业集资建立1号污水处理工程才投入运行。而在这以前, 每天数万吨污水直接排到鳌江里。1号工程设计日处理污水2.5万吨, 但实际运行效果并不理想, 实际日处理污水1.5万吨左右, 主要指标未能稳定达国家排放三级标准。2002年投建2号污水处理工程尚在试运行阶段, 管理运作未成熟。1000多家制革企业中, 仅有5家较大企业单独建设了污水处理设施。总而言之, 污水处理能力远远跟不上生产所排放的污水总量。同时由于制革基地园区不规范, 污水收集系统不完善, 大量污水不能及时集中至污水厂处理, 且污水处理效果不佳, 处理后污泥得不到妥善处置, 污染问题得不到解决(2)。目前只能严格执行轮产、限产制度, 一家企业每月只能开工15天。污染不仅限制经济发展, 而且严重影响当地人的生活与健康。当地河水乌黑腥臭, 门锁因腐蚀一年要更换三四次, 征兵时很多青年人体检不合格, 整个生存环境极差(3)。

2 皮革业污水污染主要原因分析在经济效益驱动下皮革业快速无序发展。水头几乎全部都投入到制革产业中, 年产值超过30亿。这1240多家企业大多规模小, 设备简陋, 生产工艺落后, 污染严重; 而且分布散, 园区发展缺乏规划, 污水收集管网不配套, 生活污水和制革污水混和排放, 增加了治污难度。而制革业本身属于粗加工, 污染严重, 产品利润低, 对于小企业来说治污成本远高于生产成本, 难以解决自身污染问题。治污措施没跟上, 资金和技术投入不到位, 使污染得不到有效控制。措施上虽然实行收取排污费制度, 但有些企业觉得自己缴了排污费, 排污名正言顺, 制度并没起到制止污染作用(1)。近几年水头制革每年利税都在1亿元左右, 但自1998年以来当地政府投入制革污染治理资金加起来不到1000万元, 已建成的1号污水处理工程, 部分设备已老化生锈, 水处理效果不佳, C O D常常超标(2)。20世纪80年代末, 平阳县引导小制革企业向水头镇聚集, 使水头制革业大量集中。政府部门本希望通过产业集聚实现集中发展集中治理, 但无序扩张加上治理措施滞后, 集中发展变成现在集中排污。

## 3 对策探讨

## 3.1 在宏观上, 政府部门要采用相应的政策和措施

a. 增强全员的环保意识。当地政府要把环保作为与经济并重的事来抓, 进行广泛的环保宣传, 加强舆论媒体的监督功能, 提高公众的参与意识, 从上到下真正认识到“皮”需先要治“皮”。b. 建立长效管理体制。贯彻环境影响评价法, 加强对新建项目和有关规划的环境影响评价, 从规划和项目建设的源头控制环境污染; 严格实行总量控制制度, 加快推行排污许可证, 做到依法持证排污; 建立完善的环境污染监测、处罚机制; 将环境绩效纳入干部政绩考核体系, 从机制上解决只顾经济不顾环保的问题。c. 统一布局, 改变企业小、散、乱现象, 实现规模化和有序化经营。把目前上千家企业通过合股等形式改造到150到200家上规模企业, 同时对制革园区统一规划, 完善配套设施和环境综合整治。d. 加大治污资金投入和技术投入, 提高污水处理能力和处理效果。污水处理是资金密集型行业, 现实的水处理中, 技术先进处理费用低的决策方案通常是预付资金较大的方案。如果投资量过小或工程不配套, 即使工程建成也无法产生效用, 从长远角度看只会造成浪费。污水处理资金的规模决定污水处理的效果, 污水处理资金的发展速度, 决定污水处理技术进步的速度。当地污水处理设施除了来自政府投资, 可以用特许经营的方式引入非国有的其他投资人投资, 也可采用污水处理合理收费, 实现污水处理资金补偿市场化(4)。加大政府资金投入, 再上一两个污水处理厂。当地政府可从今年起, 将连续3年每年安排1000万元财政资金用于水头治污。继续推行“谁污染谁治理”, 大企业有能力可自建排污设备, 小企业可在政府统一管理下走联合整治之道。最终实现污水处理能力达到10万吨。同时培养、引进环保人才, 加强与大专院校的技术合作, 提高处理技术和效果。

## 3.2 在微观上, 采用一定技术措施减少和治理水污染

3.2.1 清洁生产从生产工艺入手减少污染物排放量, 同时达到对资源最有效利用, 是最佳的实用技术。在制革过程中主要污水来源和污染物: (1) 为防腐败, 新鲜原皮都要用食盐裸存, 浸皮时食盐溶于废水中造成污染。该废水流入土地中会引起土地盐化。(2) 生皮膨胀脱毛时, 大量使用石灰和硫化钠, 产生大量含有碱性化合物、硫化物、毛皮和蛋白质的污水。(3) 脱灰时, 用弱酸盐如  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  中和石灰, 使大量氨氮进入废水, 会造成水体富营养化。(4) 用铬鞣液进行鞣化时, 大量的硫酸和  $\text{Cr}^{3+}$  进入废水。  $\text{Cr}^{3+}$  只要  $0.01\text{g}$  就可以致癌, 是造成废水毒性主要污染物。(5) 染色时, 有机溶剂和染料这些难生物降解有机物进入废水中。为减少上述污染物, 可采用下列相应的清洁工

艺: (1) 新鲜原皮保存可采用冷藏法, 无食盐污染, 但需冷藏库; 也可采用低盐保藏, 将传统撒盐法改为水池盐浸法, 可减少盐污染 (5)。 (2) 生皮膨胀脱毛时, 用酶代替硫化钠, 采用酶-灰碱法 (5), 可最大程度减轻 COD 和硫的环境污染。酶可降解基底层中的糖蛋白、蛋白多糖, 使毛与表皮松动, 在旋转转鼓的机械力作用下使毛脱落。由于双硫键未破坏, 角蛋白不受损, 毛可完整脱落, 是保毛脱毛。加入石灰可大大减少酶用量, 用少量的酶使皮纤维组织开松, 石灰使皮膨胀而脱毛。 (3) 脱灰时可用 CO<sub>2</sub> 代替 NH<sub>4</sub>Cl 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 避免生产车间氨气的产生, 减少废水中的氨氮含量, 易于控制, 可实现自动化, 不需改变上下工艺过程, 改善了粒面性能, 不会有灰斑现象产生。就是需一次性投入设备稍大 (6)。也可用有机酸和 NaHCO<sub>3</sub> 代替。 (4) 铬鞣化时采用高铬吸收技术, 通过加入长链二羧酸盐或催化剂使铬与皮纤维的结合点增加, 结合更牢固, 增加铬的吸收率, 可达 97%~98%, 降低进入废水中的铬 (7)。

3.2.2 对已产生的污水用物理、化学和生化的方法去除污染物皮革业污水的水质情况见表 1, 主要有以下特点: 有机物含量高, 且可生化性好; 悬浮物浓度高, 易腐败, 产生污泥量大; 含有 S<sub>2</sub>-和铬等无机有毒化合物。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, 采用生物处理技术效果较好。

表 1 皮革污水的水质情况

pH 值	色度/倍	COD <sub>Cr</sub> /(mg/L)	SS/(mg/L)
8~12	600~3500	3000~4000	2000~4000
Cr <sup>3+</sup> /(mg/L)	BOD <sub>5</sub> /(mg/L)	S <sup>2-</sup> /(mg/L)	CL <sup>-</sup> /(mg/L)
60~100	1500~2000	50~100	2000~3000

皮革业污水的治理一般用物理的拦截和沉淀去除悬浮物, 用生化法(主要是活性污泥法)降解有机物, 用化学法去除铬与硫。有一点要注意, 由于 Cr<sup>3+</sup>含量达到 17mg/L 时即对微生物带来抑制作用, 而进入生物处理的 S<sub>2</sub>-最高允许浓度是 20mg/L (氧化沟工艺为 40~50mg/L) (4), 所以在生化处理前必须对这两种物质进行处理。大型污水处理厂主要有以下几道处理工序: 进水管——粗格栅——细格栅——预沉池——预曝气调节池——初沉池——表面叶轮曝气氧化沟——二沉池——标准排放口。预沉池和初沉池沉淀污泥集中到污泥浓缩池, 浓缩的污泥再运至填埋场。二沉池污泥一部分回流到氧化沟, 剩余污泥回流至调节池。粗、细格栅, 预沉池和初沉池可去除大部分悬浮物。氧化沟内的活性污泥可吸收降解大部分有机物, 另外预曝气调节池内有部分活性污泥, 也可去除部分有机物。但其对废水中的铬和硫化物的处理未重视, 而这两种物质必须在生化系统前处理, 建议可采用以下方法: 铬可采用碱沉淀法。将废铬液中的 pH 值调整为 8~.5, 即产生氢氧化铬沉淀。沉淀剂目前多用 NaOH, 但 NaOH 碱性太强, 易使局部废液 pH 超过最佳值。国外不少制革厂选用 MgO, 效果好但是价格高。作者认为最好是适量投加 MgO 后加 NaOH 调整 pH 值到要求。沉淀的铬泥加硫酸酸化, 重新变成碱式硫酸铬, 有鞣性, 可重复使用 (4)。S<sub>2</sub>-采用化学沉淀法。加入 FeSO<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>-和 Fe<sup>2+</sup>在 pH 值大于 7 的条件下, 反应生成不溶于水的 FeS。常温下 FeS 的溶度积为 1.59×10<sup>-19</sup>, S<sub>2</sub>-去除效果好 (8)。且 FeSO<sub>4</sub> 也起到絮凝剂作用, 可使废水中胶体脱稳、凝聚而沉淀去除。中小型企业自建的污水设备规模小、投入资金少, 其生化处理部分可采用 SBR 工艺。它是现行活性污泥法的变型, 又称序批间歇式活性污泥法。SBR 的操作模式由进水、反应、沉淀、出水和待机构成一个周期 (9)。一个周期内, 一切过程都在一个设有曝气或搅拌装置(厌氧时搅拌好氧时曝气)的反应池内依次进行, 这种操作可周而复始反复进行, 以达到不断进行污水处理的目的。它集调节池、曝气池、沉淀池为一体, 不需设污泥回流系统。

它具有以下工艺特点: (1) 工艺简单, 基建费用低, 占地面积小, 运行费用低。SBR 系统不需二沉池和污泥回流系统, 多数情况下可不设初沉池, 减少占地, 造价低。不需回流污泥降低能耗, 同时氧利用率高, 曝气时间短, 降低曝气能耗 (10~11)。(2) 理想的静态沉淀, 泥水分离效果好 (6)。(3) 能抑制丝状菌的生长, 防止污泥膨胀, 污泥沉降性能好。(4) 耐冲击负荷, 适应水质、水量的变化。(5) 易于物化工艺结合。SBR 运行的阶段性易与混凝、投加吸附剂等提高处理效率的物化工艺相结合。SBR 中投加混凝剂或活性炭其代用品可提高污泥沉降性能或增加对难降解有机物的去除 (12~13)。(6) 有脱氮除磷功能。用限制性曝气和半限制性曝气的运行方式可在时间序列上实现缺氧好氧或厌氧缺氧好氧的组合并控制各段合适的时间比例, 取得较好脱氮或脱氮除磷效果。(7) 运行操作灵活, 效果稳定。可根据废水水质水量的变化, 出水水质的要求调整一个运行周期中各个工序的运行时间、反应器内混合液容积的变化和运行状态, 具有极强的灵活性 (14)。可通过调节曝气时间来满足出水要求, 因此运行可靠效果稳定。SBR 工艺特别适用于制革污水集中排放及水质多变的特点, 特别适用于中小型制革厂。SBR 工艺有各种改良形式适用于不同的要求。我们以河北中泰制革厂污水处理厂为例, 看看 SBR 对皮革污水的处理效果 (5)。该厂专门加工羊皮革, 生产规模为 120 个转鼓, 每日排放废水 2400 吨, 设计处理能力为 3000 吨/日, 出水要求达到二级标准。由于该项目为个体制革厂集资治污, 意味投入少, 工程投资必须低; 由于个体制革生产的无序性, 带来水量水质波动特别大; 处理要求高, 同时操作管理要求简单化。针对上述问题, 该厂生化处理采用了按 SBR 工艺运行的氧化沟, 结果比较理想。其进出水的水质及出水标准见表 2。

表 2 废水进出水水质及处理要求 (单位: mg/L)

水质指标	pH 值	COD <sub>Cr</sub>	SS	S <sup>2-</sup>	总铬	色度/倍
进水	9~13	3000	2000	80	10	500
出水	7.2	96.7	96	0.028	0.29	10
处理要求	6~9	150	100	1.0	1.5	80

当然, 在生化处理前采用了加碱沉淀处理工艺, 先去除铬。由结果知出水效果较好, 各项指标都完全达标。水头中小型皮革厂的污水治理情况与之类似, 采用 SBR 工艺也是切实可行的。

【关闭窗口】



Designed by 简双工作室 E-mail: fsp214@126.com

电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)



版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系

豫ICP备05007992号

郑州网警 郑州网警

