

《制革废水治理工程技术规范》

（征求意见稿）

编制说明

《制革废水治理工程技术规范》编制组

二〇〇九年十二月

目 次

1 任务来源.....	1
2 标准制订必要性、法律依据与技术依据、编制原则	1
3 主要工作过程和技术路线.....	3
4 国内外相关环境工程技术标准（规范）概况及发展趋势	4
5 调研情况.....	5
6 主要技术内容及说明.....	9
7 标准实施的环境效益与经济技术分析	33
8 标准实施建议.....	37

1 任务来源

根据《“十一五”国家环保标准规划》，国家环境保护总局于 2006 年 2 月 6 日发布了《“十一五”期间需要制修订的国家环境保护标准名录》（环发〔2006〕20 号），又于 2006 年 6 月 26 日下达了《关于下达 2006 年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函〔2006〕371 号）。山东省环境保护科学研究设计院接受了国家环保总局的工程技术规范——《制革废水治理工程技术规范》（项目统一编号 104）的项目委托，该标准属于行业污染物治理工程技术规范系列标准中的一部分，项目的起止时间为 2006 年 8 月—2008 年 8 月。

2 标准制订必要性、法律依据与技术依据、编制原则

2.1 必要性

皮革工业是目前国内外民众所关心的问题之一，而作为皮革行业基础的制革和毛皮加工工业是我国较大的工业污染源之一，据调查 2005 年，该行业废水和 COD 排放量占全国废水和 COD 排放量的 0.8% 和 1.5%。

制革及毛皮加工业生产排放废水的主要特点是耗水量较大、废水污染物浓度高、杂质多、并含有有毒有害的化学物质，该行业产生的废水不但会污染环境，还会严重影响人类健康和周围环境卫生。依照相关规定，目前国内许多制革及毛皮加工企业均建成了废水处理设施，但由于设计、工艺、运行及管理等方面均存在着一定的问题，导致许多废水治理工程的处理和净化效果并不理想，一些治理工程甚至无法进行正常稳定运转、达标排放。某些废水治理工艺运行效果虽然比较好，但存在着工程建设投资大、运转费用高等问题，在一定程度上限制了处理技术的推广和运用。其主要原因是该行业废水工程治理方面标准和技术规范等方面的缺失或不完整，废水治理工程的设计、建设运行没有完善的规范、标准及一个相对统一质量控制准则，情况亟待改善。

另外，为进一步限制制革及毛皮加工业企业对水环境的污染，《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》（征求意见稿）明确了标准的适用范围，加严了废水（特别是氨氮和 COD_{Cr} 指标）排放限值，加强了监测并规定了污染物的分析方法，把制革工业环保工程管理要求列入标准。要贯彻《污水综合排放标准》（GB8978-1996）和《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》（征求意见稿），保证制革及毛皮加工废水治理工程发挥应有的作用，必须制订相应的《制革及毛皮加工废水治理工程技术规范》，对我国制革及毛皮加工废水处理技术进行归纳统一，规范治理工程的建设和运行。

鉴于以上诸多原因，将各种实用、低成本及处理效果良好的制革及毛皮加工废水治理技术总结分析，形成该行业的国家技术规范体系，对废水治理工程的建设进行全过程管理是非常必要的。

本标准的制定符合新的环境标准体系要求，有利于促进行业发展，规范行业水污染防治工作，有效控制制革及毛皮加工工业水污染物的排放，保证《中华人民共和国环境保护法》、《中

华人民共和国水污染防治法》和《污水综合排放标准》(GB8978-1996)的落实,为《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》的颁布和实施奠定技术基础。

2.2 编制依据

本标准编制的技术依据为:

(1) 国家对工程建设环境保护的有关法律、法规,如《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国清洁生产促进法》等;

(2) 国家环保总局关于标准制修订工作的相关规定,如:《“十一五”国家环境保护标准规划》(国家环境保护总局文件环发〔2006〕20号)、《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国家环境保护总局公告2006年第41号)、《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》(国家环境保护总局公告2007年第17号)和《关于加强国家环境保护标准技术管理工作的通知》(环科函〔2007〕31号)等;

(3) 国家有关制革及毛皮加工行业的产业政策和相关规划,如《中国皮革工业“二次创业”发展战略(1998-2010)》、《中国皮革行业“十一五”发展规划》和《制革、毛皮工业污染防治技术政策》(国家环境保护总局文件环发〔2006〕38号);

(4) 相关标准、规范和管理办法,如《污水综合排放标准》(GB8978-1996)、《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》(征求意见稿)、《建设项目(工程)竣工验收办法》(计建设[1990]1215号)、《建设项目竣工环境保护验收管理办法》(2002年国家环境保护总局)、《室外排水设计规范》(GB50014)和《给水排水管道工程施工及验收规范》(GB50268)等;

(5) 现行制革及毛皮加工行业生产技术和装备的情况及发展趋势,不同生产原料、产品和工艺水平企业的废水排放源强及排污特点;

(6) 现行制革废及毛皮加工废水治理技术水平和发展趋势,治理设施和装备调查材料等;

(7) 制革及毛皮加工行业废水治理工程治污效果、企业经济承载能力调查资料等。

2.3 编制原则

(1) 科学性、成熟性和实用性:从皮革行业全局利益出发,以当前行业污染现状、科技发展水平和经济发展状况为基础,符合国家产业政策和行业污染防治技术政策,处理工艺要为国内外公认的主流和应用面较广的技术,并且在国内已有成功的工程应用实例。

(2) 完整性原则:体现污染控制全过程管理,在内容的安排上,涵盖工艺设计、工程建设、劳动安全、运行管理和工程验收等各个环节,尽可能全面考虑该行业废水治理所涉及的各种技术要求和环境管理要求。

(3) 技术经济合理性原则:标准数值建立在有效达标率、环境可接受性、技术可行性和相关方的经济承受能力等共同支持的基础上,力求科学、合理、先进、全面,并与国家相关规章、标准相协调、尽可能向国际同类标准靠拢。

(4) 系统性、兼容性原则：由于制革与毛皮加工废水治理工程涉及环保、轻工、化工等相关部门，具有跨行业、跨部门的特点，因此，在标准的制定过程中尽量与其它相关行业标准和规范相协调，与目前正在编制的皮革行业相关环境法规相衔接。

3 主要工作过程和技术路线

3.1 工作过程

根据国家环境保护总局 2006 年颁布的《国家环境保护标准制修订工作管理办法》，山东省环科院于接到任务后，于 2006 年 8 月牵头成立了由山东省环科院、山东省皮革研究所和山东省皮革工业协会组成的编制组，填报了计划任务书和经费申请表。

经过对行业生产及污染防治的相关法律、法规及现行技术的文献调研，于 2007 年 5 月编制完成了《制革废水治理工程技术规范开题报告》，并通过会议审查。

2007 年 8 月 16 日，国家环保总局科技标准司在山东省济南市主持召开了《制革废水治理工程技术规范开题报告》（以下简称《报告》）论证会。根据专家审查意见，为配合《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》（征求意见稿）的有效实施，保持与《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》（征求意见稿）涉及范围的一致性，本标准编制范围增加毛皮加工废水内容，但考虑与标准下达计划名称的一致性，仍采用原有标准名称。

会后，编制组成员根据开题论证会精神，经过多家现场调研和实验，于 2008 年 12 月完成了《制革及毛皮加工废水治理工程技术规范（初稿）》和《制革及毛皮加工废水治理工程技术规范（编制说明）》；并征求了多家具有制革及毛皮加工生产和废水治理工程经验的科研院所、学校和工程公司的意见，经过意见反馈和修改形成现在的征求意见稿和编制说明。

3.2 标准制定的技术路线

结合本标准主要内容的具体设置情况，在制订工作中，编制人员利用各自的工作条件、工作经历、外界客户、知识积累，开展相关的调查、研究、咨询、论证、试验、测试等工作。并通过对资料的分析研究和讨论，在充分掌握与标准有关的基本情况，形成征求意见稿，主要准备工作内容包括：

- (1) 调研国内外制革及毛皮加工行业资料；
- (2) 调研国内现有制革及毛皮加工相关法律法规和技术标准；
- (3) 调查国内的行业生产及污染物产生、治理和排放情况；
- (4) 分析污染控制的措施和达到的效果；
- (6) 分析废水治理工程各处理单元的技术控制指标；
- (7) 必要的试验、测试验证；
- (8) 环境、经济效益分析。

技术路线示意图见图 1。

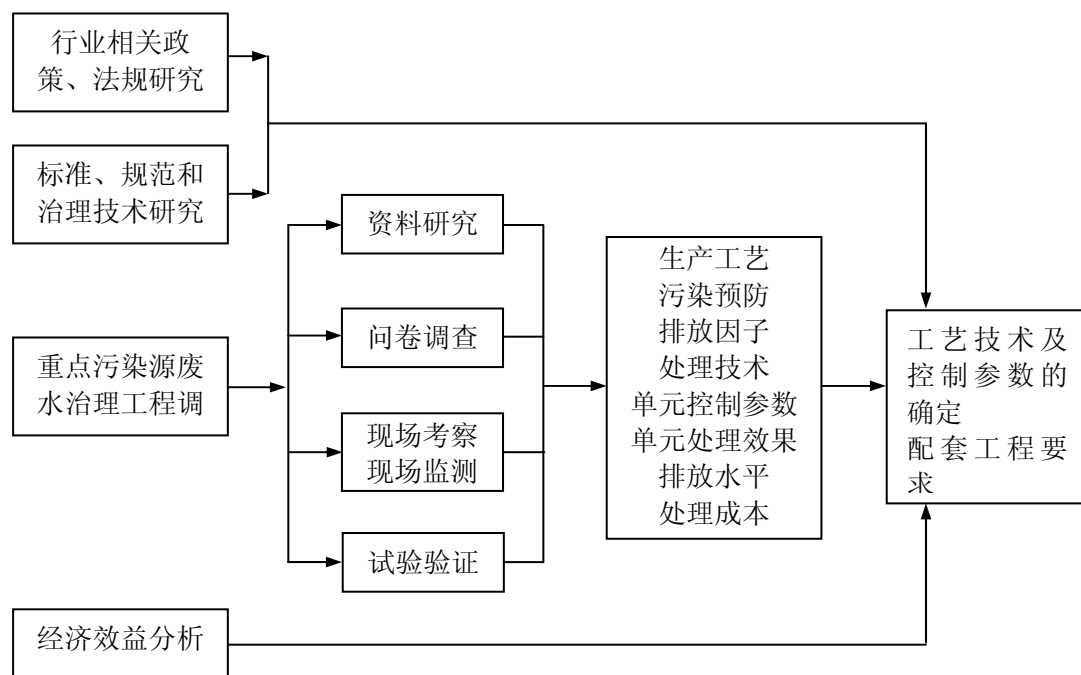


图 1 皮革及毛皮加工废水治理工程技术规范制订的技术路线

4 国内外相关环境工程技术标准（规范）概况及发展趋势

环境工程技术规范制定工作在国外已经开展了多年，国际标准化组织和美国、法国、德国、日本等发达国家已经发布了数百项环境工程技术规范，各国与环境工程服务相关的技术标准是面向产品或服务的自愿性标准，其技术标准类型主要包括：基础标准、环境质量和污染物监测分析方法标准、产品与设施性能分析测试标准、环境工程服务技术标准以及环保产品标准等方面。国际标准化组织（ISO）与环境工程服务相关的标准很少，几乎无工程建设和管理类标准。美国国家标准（ANSI）中的工程建设和运行管理标准约占环境工程服务技术标准的 22%，如《城市地下排水系统设计准则 ANSI/ASCE 12-92》，《超声波水处理系统 ANSI/NSF 55-2002》。德国国家工业标准（DIN）的系统性较强，以污水处理厂为例，分别建立了工程设计和配套设备两个系列标准，共计 20 多项，包括了污水预处理到污泥处置全过程的主要单元工艺和设备、材料的要求。其中的设备标准主要为设计结构原理和与其它通用设备不同的特殊结构要求。如《污水处理厂. 第 1 部分:总的施工原则 DIN EN12255-1-2002》、《污水处理厂. 第 3 部分:预处理(包括技术勘误 AC-2000) DIN EN12255-3-2001》。此外，日本工业标准（JIS）、法国国家标准（NF）、英国国家标准（BS）等发达国家标准体系中也都有涉及工程建设和管理类标准和规范。

从目前掌握的资料来看，国外有关环境工程的技术标准具有几个特点。首先，与环境工程服务相关的标准在 ISO 和各发达国家标准体系中所占比例较小，总的数量不大。国外的环境工程服务类标准也还处于发展过程中。其次，国外环境工程服务类标准中环境监测分析方法标准和产品标准较多，而特定的工程建设和运行管理标准较少，涉及电镀行业污染治理工程的标准更是没有。

在我国，原来的建设部、化工部、机械部等多个部委都在各自的行业内制定并发布了一些与环境工程相关的技术规范，包括国家标准和部颁行业标准，但这些标准数量并不多。从上世纪 90 年代末期至今，建设部在环保标准方面做出大量的工作，但主要是在污水、垃圾处理等领域发布了较多的工程设计标准和验收规范。目前，环境保护部已颁布环境保护标准 1129 项，其中与环境工程相关的技术规范仅有 7 项，远远不能满足环境工程服务业发展和环境管理的要求。近年来，我国环境工程服务业发展迅猛，但目前已发布的与环境工程相关的技术规范数量少，不能满足我国环境工程建设与管理。

环境工程技术规范在我国发展处于起步阶段，导致我国环保工程连续稳定达标运行率低，工程建设质量差，技术性能不可靠，造成市场秩序混乱。严谨、完善的环境工程技术规范体系是促进环境工程行业健康发展的必要基础。我国环境工程技术规范体系现在还很不完善，目前尚有大量环境工程技术还没有标准可以依据，一些应该废止的、旧的工程技术规范存在着技术分类不科学、涉及范围窄、技术落后等问题，迫切需要对这些标准进行规范订和重新编制，而另外还有大量环境工程技术需要通过制定标准来统一技术要求。因此，从行业发展角度看，我国的环境保护工程技术规范还有待大力发展。

5 调研情况

5.1 行业背景

5.1.1 行业发展概况

中国皮革行业是由制革、制鞋、皮具、皮革服装、毛皮及制品五个主体行业及皮革科技、皮革化工、皮革机械、皮革五金、鞋用材料等配套行业组成。经过 20 多年的快速发展，我国皮革行业已形成从生产、经营、科研，到人才培养的完整体系，中国已成为世界主要皮革、毛皮及其制品生产地区之一。据统计，2006 年全部国有企业及年销售收入 500 万元以上的非国有的制革、皮鞋、皮革服装、皮箱、皮包、毛皮及其他制品企业有 6227 家，从业人员近 500 万人。企业工业总产值 3852 亿元，产品销售收入 3762 亿元，利税总额 159 亿元。2007 年进出口总值 440 亿美元，其中出口金额 385 亿美元，进口金额 55 亿美元，在国际市场中举足轻重。同时皮革行业又是与“三农”关联度高、吸纳劳动就业的富民优势行业，全行业连同配套行业就业人员达 1100 万人，为促进我国城乡就业，构建和谐社会做出了很大的贡献。其中，制革和毛皮加工工业是皮革行业的基础，对皮革行业的整体发展起着举足轻重的作用。

5.1.2 我国制革和毛皮工业在世界同行业的位置

皮革、毛皮及制品行业是一个劳动密集型的行业，生产和贸易格局始终遵循着从劳动力成本高的地区向成本低的地区转移的规律。二十世纪 60 年代，世界皮革鞋业中心在意大利，70 年代转移到日本和韩国，80 年代转移到中国台湾地区，到了 90 年代后，中国成为世界关注的皮革加工及销售主要地区。

据 2005 联合国粮农组织统计纲要（FAO）显示，2003 年牛羊轻革全球总产量 17 亿平方米，其中发达国家占 35.4%，发展中国家占 64.6%。2003 年我国牛羊轻革产量 3.2 亿平方米，占世

界总产量的 19%，居世界第一位，猪轻革产量占世界总产量的 90%左右。

5.2 行业水污染情况

由于作为皮革行业基础的制革和毛皮加工工业在生产过程中使用了大量的化学助剂、颜料等化学物质，可以通过水、气、固体废物等方式排放到环境中，对人体健康和环境造成即时的或潜在累积性的影响，尤其是废水的污染是制革及毛皮加工业主要的污染源，也是较难处理的工业废水之一。

5.2.1 行业水污染物产生情况

2005 年环保年鉴统计数据表明，全国工业废水和 COD 排放量约 216.0 亿吨和 493.2 万吨，其中皮革毛皮羽毛及其制品业废水和 COD 排放量约为 1.8 亿吨和 7.5 万吨，占全国废水和 COD 排放量的 0.8%和 1.5%，当年万元产值 COD 排放量为 8.27kg，在各行业中排名第 10；万元产值氨氮排放量为 0.9kg，在各行业中排名第 8，万元产值总铬排放量为 2.4g，在各行业中排名第 1。

5.2.2 行业水污染物的排放特点

皮革和毛皮种类繁多，根据其原料、产品品种不同加工工艺也有很大差别。皮革加工大致分准备、鞣制和整饰三个工段，但每个工段又包括很多工序，一般的皮革和毛皮加工有数十道甚至上百道工序。

制革及毛皮加工工业废水成分复杂，污染物浓度高，含有石灰、染料、蛋白质、盐类、油脂、氨氮、硫化物、铬盐以及毛、皮渣、泥砂等对环境有害的物质。污染物主要有：COD、BOD、硫化物、氨氮、三价铬和中性盐等。

制革和毛皮加工的前工序基本都是在水中进行的，因此用水和废水排放量较高。成品皮革和毛皮是由原料皮加工而来，原料皮的加工过程就是加工胶原蛋白和角蛋白的过程，加工过程中大量胶原和毛发被分解，以蛋白质的形式进入废液中，增加了废水中的污染负荷，特别是凯式氮浓度很高。化工原料加入后，原料皮不可能将化工原料吸收完全，而且有的化工原料吸收率很低，如制革生产中的浸灰脱毛工序，所使用的石灰、硫化钠和硫氢化钠的吸收率较低，从转鼓中排出时硫化物浓度高达 5000mg/l，COD 达数万毫克每升；又如铬鞣和复鞣工序中使用三价金属铬作为鞣剂，虽然可以回收，但回收铬用到制革过程中易影响成品革的质量，利用率较低，排出的含铬废水三价铬浓度高达 2500mg/l。另外，制革及毛皮加工废水的排放还因为原料皮（牛皮、羊皮、猪皮等）的不同，加工工艺的不同，成品皮革的不同（鞋面革、服装革、沙发革、箱包革等），废水水质相差特别大，这些都是制革及毛皮加工废水比较难治理的原因。

5.2.3 行业废水治理情况

我国制革及毛皮加工废水治理起步较晚，80 年代中期才取得较大进展，随着国家环保管理力度的加大以及制革及毛皮加工技术的提高，研发出多种成熟的制革及毛皮加工废水处理技术。制革及毛皮加工废水“分类预处理，综合废水物化+生化处理”的工艺路线已经得到共识，国内废水治理工艺和治理效果取得显著提高，与国外的差距缩小，有的方面还处于领先水平。从调研情况看，国内骨干制革及毛皮加工企业环保意识较强，都建有较完善的废水治理系统，在制

革和毛皮加工企业集中的地区，比如辛集、海宁、桑坡、肃宁、沾化等地建有统一的皮革加工园区综合废水处理站，处理效果较好。

随着我国制革及毛皮加工业多年来结构性重组和清洁生产的推广，新工艺、新材料和新设备的不断开发和投入，使制革及毛皮加工工艺的用水量明显下降，随之而来的是废水中各类污染物质的浓度大幅度增加，最突出的问题是废水的 COD、NH₃-N 浓度的上升，废水中总含盐量的增加值亦很大，这些都大大增加了废水处理的难度和资金的投入。而目前国内现有废水治理技术对污染物的处理集中在 COD_{Cr}、Cr、SS 和硫化物的去除上，除氮效果不是太理想。在所有调查的企业中，除执行《污水综合排放标准》GB8978-1996 三级废水排放标准（对氨氮未设限值）的企业能达标外，执行一、二级废水排放标准的企业氨氮达标率较低，许多企业正在实施废水治理升级改造工程。另外，一些分散的小型制革和毛皮加工企业由于技术经济、管理水平和地区差异，缺乏完善的污染治理措施或者污染治理能力不足，已建设施处理效果参差不齐，设施处理出水不能稳定达标。

5.3 同类工程现状调研

本《规范》的内容涉及到行业废水的产污、处理工艺、处理效果等多方面的情况。我国幅员辽阔，南北地区的地形、气候等因素差异较大，社会经济发展不一，因此不能按单一某个地区或某个工艺的情况进行编制，因此，在本规范编制工作中，编制组收集查阅了大量资料，对国内外的法律、法规、标准和相关工艺技术进行了研究，同时深入山东、河南、河北、浙江等地的工程实例进行调研，与多家单位进行了广泛而深入的技术讨论和交流，较全面地掌握了制革及毛皮加工废水治理工程的关键环节与关键点。

调研结果表明，目前制革及毛皮加工废水治理技术已比较成熟，基本工艺流程是分类处理与集中处理相结合（即对各工序产生的含较高浓度有害成份的废水先进行预处理，然后混合排入综合废水处理站进行物化与好氧生化处理相结合的工艺路线），调研企业中管理好的企业大都采用含铬废水分类处理，综合废水采用物化+好氧生化处理的工艺路线，物化处理基本采用预沉（沉砂）+絮凝沉淀或气浮的工艺。好氧生化处理过去接触氧化采用较多，目前大都被氧化沟和 SBR 反应池代替，废水深度处理采用的不多，调研企业中有部分采用絮凝沉淀（气浮）和曝气生物滤池等工艺。

调研中也有部分企业对含硫废水和脱脂废水进行预处理，还有部分企业在综合废水处理站内采用厌氧预处理的方式。以上工艺均具有技术成熟、运行稳定的优势，已被业内企业广泛采用。表 1 为部分调研企业的综合废水处理工艺。

值得注意的是表中部分企业采用 2 级生化处理，其原因是由于起初的生化停留时间过短，为提高废水处理能力和污染物去除效果，后期强化了生化措施，增设了一级生化处理单元，工程实施过程中，通过合理设计工艺参数，采用 1 级生化能够满足 2 级生化的处理要求。

表 1 部分调研企业综合废水治理工艺

序号	企业性质	主 要 工 艺
1	制革企业	格栅→预沉→调节→混凝沉淀→接触氧化→二沉→SBR反应池

2	制革企业	格栅→沉砂→调节→沉淀→曝气池→二沉→曝气生物滤池
3	制革企业	格栅→预沉→调节→水解→氧化沟→二沉
4	皮革工业园	格栅→预沉→调节→水解→氧化沟→二沉
5	制革企业	格栅→预沉→调节→混凝沉淀→氧化沟→二沉
6	制革企业	格栅→预沉→调节→混凝沉淀→气浮→A/O→二沉
7	毛皮加工园	格栅→预沉→调节→混凝沉淀→一级曝气→二沉→二级曝气→二沉
8	毛皮加工园	格栅→预沉→调节→UASB→中沉→曝气池→沉淀→氧化沟→沉淀
9	制革企业	格栅→预沉→调节→混凝沉淀→曝气池→二沉
10	制革企业	格栅→预沉→调节→絮凝沉淀→气浮→氧化沟→沉淀→气浮
11	毛皮加工企业	格栅→沉砂→调节→混凝沉淀→市政排水管网

通过调研和分析总结可以看出，制革及毛皮加工废水主要工艺流程包括预处理和综合废水集中处理两部分，其中的综合废水处理包括一级、二级和三级处理，各级处理工艺的选择应根据实际水质情况和处理要求，经分析论证后具体确定，典型制革废水工艺流程见图 2，毛皮加工废水治理工艺不含硫废水预处理，其余同制革废水处理工艺。

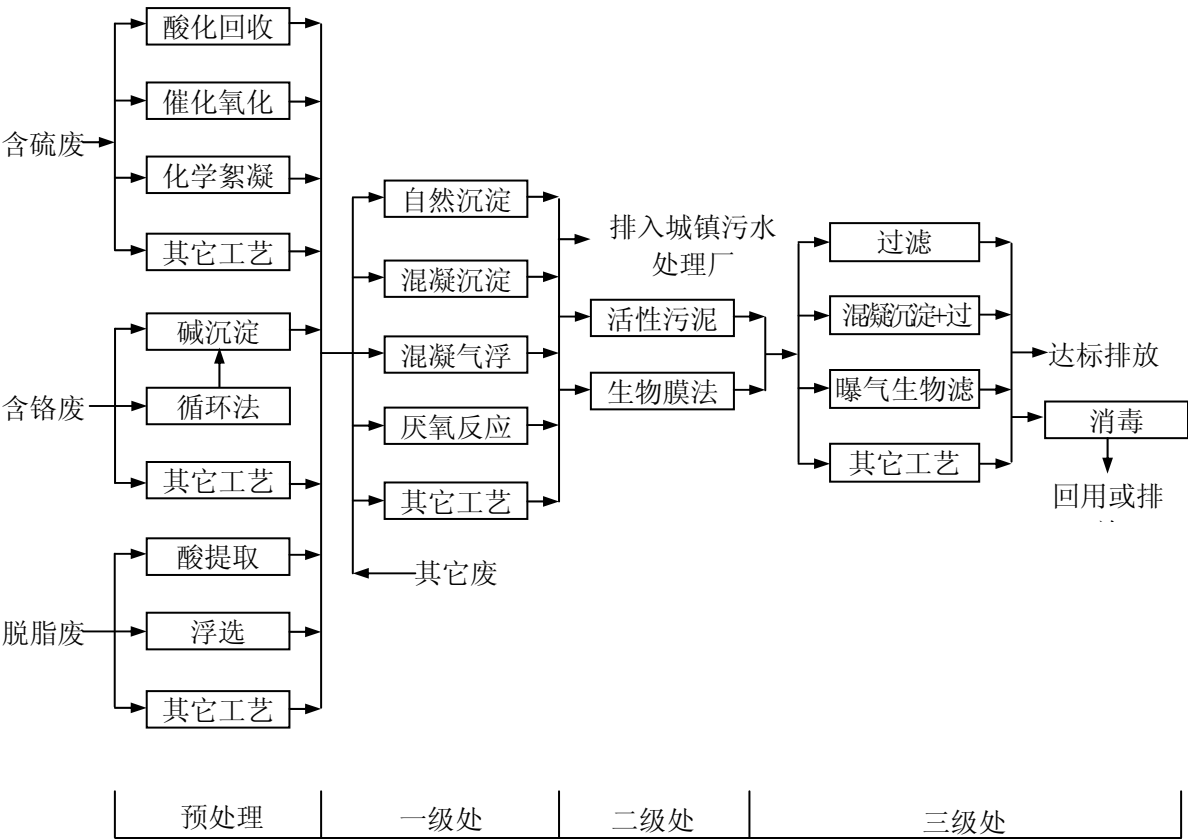


图 2 制革废水治理工程工艺流程

6 主要技术内容及说明

6.1 适用范围

规定了本标准的主要内容、适用范围，明确了标准对制革及毛皮加工废水治理工程全过程的技术指导作用。

6.2 规范性引用文件

引用了与本标准密切相关的法规、规范、标准。现行的废水治理及工业企业环保类标准，是制定本标准的法律依据，其中有关条文是本标准的技术基础，引用此类文件，使标准具有合法性和权威性。

制革及毛皮加工综合废水处理站主体工艺与现有城镇污水和工业废水处理有许多共同点，工程中关于工艺、设备、管配件等方面的规定引用了现行的国家及部级标准和技术规范。同时，有关建设工程涉及配套专业和工程施工、安装、调试、验收规范均成为本标准的引用文件。

考虑到《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》尚未正式发布，目前行业废水排放延用了《污水综合排放标准》(GB8978)，因此，本标准中的技术内容充分考虑了《污水综合排放标准》(GB8978)和《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》(征求意见稿)的要求，为制革及毛皮加工企业废水治理工程现阶段的应用和《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》下一步的颁布提供技术支撑。

6.3 术语和定义

标准在直接引用《皮革工业术语》QB/T 2262、《给水排水设计基本术语标准》GBJ 125-89中相关术语的基础上，补充了与本标准相关的定义，便于标准条文的理解。

6.4 废水水量和水质

为提供一种能够与实际生产相关联的废水治理工程设计规模确定方法，标准在规定单位原皮用水量和废水水质范围的同时，也结合企业的清洁生产工艺情况，规定了单位原皮的工序产污率和排水量的计算方法和取值范围，为分类处理提供设计依据。

制革及毛皮加工生产过程中产污环节较多，各环节废水产生量及废水浓度差别较大，为了合理确定废水的设计水量和设计水质，必须清楚生产过程废水污染物的产污环节及其污染特点。

制革过程各工段的污染物来源等有关情况见表 2，毛皮加工过程各工段的污染物来源等有关情况见表 3。

表 2 制革各工段的废水来源和污染物等有关情况

工段	项目	内容
准备工段	废水来源	水洗、浸水、脱脂、脱毛、浸灰、脱灰、软化等工序
	主要污染物	有机废物：污血、蛋白质、油脂等； 无机废物：盐、硫化物、石灰、Na ₂ CO ₃ 、NH ₄ 等； 有机化合物：表面活性剂、脱脂剂、浸水浸灰助剂等； 此外还含有大量的毛发、泥沙等固体悬浮物

鞣制工段	污染物指标	COD、BOD、SS、S ²⁻ 、pH、油脂、氨氮、总氮
	废水和污染负荷比例	废水排放量约占制革总水量的 55-70% 污染负荷占总排放量的 70%左右，是制革废水的主要来源
	废水来源	浸酸和鞣制
	主要污染物	无机盐、三价铬、有机物、悬浮物等
整饰工段	污染物指标	COD、BOD、SS、Cr、pH、油脂、氨氮
	废水和污染负荷比例	废水排放量约占制革总水量的 5-10%左右
	废水来源	中和、复鞣、染色、加脂、喷涂、除尘等工序
	主要污染物	色度、有机化合物（如表面活性剂、染料、各类复鞣剂、树脂）、悬浮物
	污染物特征指标	COD、BOD、SS、Cr、pH、油脂、氨氮
	废水和污染负荷比例	废水排放量约占制革总水量的 20-35%左右

表 3 毛皮加工各工段的废水来源和污染物等有关情况

工段	项目	内容
准备工段	废水来源	水洗、浸水、脱脂、软化等工序
	主要污染物	有机废物：污血、蛋白质、油脂等； 无机废物：盐等； 有机化合物：表面活性剂、脱脂剂、助剂等； 此外还含有大量的毛发、泥沙等固体悬浮物
	污染物特征指标	COD、BOD、SS、pH、油脂、氨氮
鞣制工段	废水来源	浸酸和鞣制
	主要污染物	无机盐、三价铬、合成鞣剂、悬浮物等
	污染物特征指标	COD、BOD、SS、Cr、pH、油脂、氨氮
整饰工段	废水来源	脱脂、中和、复鞣、染色、加脂等工序
	主要污染物	色度、有机化合物（如表面活性剂、染料、各类复鞣剂）、悬浮物
	污染物特征指标	COD、BOD、SS、Cr、pH、油脂、氨氮

6.4.1 废水水量

(1) 生产废水量

为方便使用者，本标准规定了生产废水水量、变化系数的计算方法和基本参数的取值范围，提供了典型制革及毛皮加工废水的排水定额，这些参数的取值参照调研结果确定。

(2) 生产废水量变化系数

由于每个制革及毛皮加工企业的工艺比较固定，各工序的时间相对固定，且制革及毛皮加工废水通常是间歇式排出，水量变化很大。在每天的生产中都会出现排水高峰。以浙江衢州制革厂(猪皮服装革)为例，废水通常一天里会出现 5 小时左右的高峰排水，高峰排水量可能是日平均排水量的 2-4 倍。另外，根据产品订单的不同和操作工序时间的安排，废水的日变化情况也很大。如产品订单高时，生产负荷提高，废水排放量增大；又如一些制革及毛皮加工企业往往在每周末准备工段剖皮以前的各工序均停止生产，因此每周末的排水量为日常排放量的 60%左右，星期天的排放量约为 40%，造成每星期的一个排放低谷。

因此，为了反应制革及毛皮加工废水的排放特点，合理确定废水治理工程各工艺环节的设计规模，本标准依据制革及毛皮加工生产的排水特点规定了总变化系数值。总变化系数等于时变化系数和日变化系数的乘积。其中的日变化值主要受产品订单的影响，时变化值与生产计划和生产周期有关。

6.4.2 废水水质

皮革加工是以动物皮为原料，经化学处理和物理处理而完成。在生产过程中，释放物的数量及质量主要依赖于被加工皮革的种类、生皮的来源、化学品投加的种类和数量及所应用的加工技术。所以不同的制革及毛皮加工生产，污染物排放量有较大的变化，标准在规定了典型企业水质范围的基础上，也规定了水质计算的方法，提供了制革及毛皮加工企业单位原皮产污量的范围和各生产单元的产污率。

产污量的确定主要依据相关文献统计和化工原料投加范围计算确定，具体分析如下：在传统制革生产过程中，生盐牛皮 20%-25% 的重量转变成皮革，生盐绵羊皮和山羊皮 12%-15% 的重量转变成皮革，而底革则是 65%。在常规的生产过程中，重量大多流失在各类废料中，其构成基本是 1 吨原料皮产生约 600 千克固体废料，排水中包含约 250 千克 COD_{Cr} 和 100 千克 BOD_5 。另外，约 500 千克各类化学材料被加入，采用的化工原料主要包括：酸、碱、盐、硫化物、石灰、铬鞣剂、加脂剂、复鞣剂、染料等，其中相当一部分进入水中。据统计，其中的硫全部来自脱毛浸灰，加工 1t 盐湿牛皮需耗 40kg 硫化物，排放 3-10kg，废水中硫化物含量一般在 40-100mg/L 之间。加工 1t 盐湿牛皮耗铬盐 50kg，排放总铬 2-5kg，废水中 Cr(III) 含量一般在 30-80mg/L 之间；氨氮一方面来自制革脱灰和软化过程添加的无机铵盐（据调研统计，加工 1t 盐湿牛皮耗氨盐 50kg，排放氨氮 9-18kg），另一方面，皮革加工过程中水解到废水中的大量的皮蛋白随着废水中蛋白质的氨化，废水氨氮浓度迅速升高，据统计这部分氨氮贡献量为 6-12kg/原皮，这使得废水中氨氮浓度很高，达到 200-600mg/L。硫酸盐主要来自脱灰软化和浸酸鞣制工序，加工 1t 盐湿牛皮耗硫酸或硫酸盐 50-110kg，排放硫酸盐 30-70kg，废水中硫酸盐浓度一般在 600-1600mg/L 之间。另外废水中还含有中性盐和其它化学物质。

毛皮加工过程大体与制革加工过程相似，但由于毛皮加工无浸灰脱毛和脱灰软化工序，单位原皮排水量和污染物发生量均有所降低，并且外排污染物中不考虑特征污染物中的硫化物。常规污染物主要集中在浸水、脱脂和浸酸鞣铬等工序中。

标准附录中给出的污染物产生数据主要依据相关文献统计和化工原料投加范围计算确定，现场调查中不同企业各特征污染物指标差距较大，标准中规定的取值范围为调研中相对集中的数据。

6.5 总体要求

6.5.1 一般规定

对于制革及毛皮加工废水治理，通过清洁生产措施能够有效节约原料消耗量、降低废水排放量和污染负荷；企业或工业园区采用分流制排水体制，有利于废水的分类处理，提高环境

和经济效益；分类处理有利于原料回收、降低废水处理难度，有利于废水处理污泥的最终处置和综合利用。因此，本标准从清洁生产要求、废水收集、废水处理程度、工艺方案确定、废水规范化排放等方面，结合相关法律、法规和技术政策，规定了制革及毛皮加工废水污染控制的原则性要求。

制革及毛皮加工废水具有水质水量波动大、含盐量高、可生化性强的特点，废水经预处理进入园区废水处理站或城市污水处理厂后，通过与其它废水的调节和稀释作用，中性盐浓度有所降低，冲击负荷得到缓解，降低了制革及毛皮加工废水的处理难度，一般情况下，不会对园区废水处理站或城镇污水处理厂治理设施产生不良影响。但由于制革及毛皮加工废水中悬浮物含量高，会影响排水系统的过水能力，废水中的总铬、硫化物等对生物降解有抑制作用（据《制革污染治理及废弃物资源化利用》化学工业出版社：总铬、硫化物对好氧生化反应的抑制浓度分别为 20mg/l 和 40mg/l），总铬还会通过生物反应富集到污水处理厂的剩余污泥中，不利于污泥的处置，因此，废水进入区域下水道前必须进行严格的预处理。

欧州国家的制革厂通常将废水排至大的污水处理厂，这些污水处理厂由市政部门经营或者由几家制革厂联合经营，很少有制革厂将生产废水直接排放至地表水系中，大多数制革厂先将生产废水进行预处理和生化处理后再排入下水道中。国内许多制革及毛皮加工企业采用废水经预处理后集中排入工业园区废水处理站，或经初步处理后城镇污水处理厂处理的方式，取得了良好的效果。因此，本标准规定“宜将废水处理后排入工业园区废水处理站或城镇污水处理厂集中进行处理，企业废水处理程度应满足当地环境保护部门和处理厂（站）接管要求，并在排入处理厂（站）前设置监测设施”。

由于制革及毛皮加工废水各生产环节废水产生量和水质情况差别大，部分工段中的废水含有可回收的化工原料等物质，特别是制革过程产生的特征污染物 Cr 和 S^{2-} 对活性污泥有毒性作用，会影响后续综合废水处理效果，增加处理难度。为此，在欧洲，大多数制革及毛皮加工厂使用的三价铬被循环利用，剩余部分进入革鞣废水单独处理，经过碱化沉淀形成氢氧化铬，作为废水废料残渣掩埋掉。欧盟最佳可行技术指南中也提出宜采用分类处理的要求，即将含硫化物和含铬废水单独预处理后，再与其它废水混合后集中处理。

在国内，《制革、毛皮工业污染防治技术政策》中明确规定“提倡制革废水分类处理。对各工序产生的含较高浓度有害成份的废水可先进行预处理；可进行预处理的废水包括含硫化物的废水、脱脂废水和含铬废水，其中含铬废水必须进行预处理。”分类处理有利于原料回收、降低废水处理难度，有利于废水处理污泥的最终处置和综合利用。但目前，国内实施分类处理的制革及毛皮加工企业不多，部分企业即使建设了预处理设施，也往往不能正常运行，对于含硫废水和脱脂废水的预处理目前国内尚有不同观点。

6.5.2 建设规模

工程建设规模包括设计水量和设计水质两部分内容，规模的确定是影响工程投资的主要方面，是关系工程投资效益能否顺利实现，提高经济效益的基础。规模大于实际需求，而短期内又无法达到建设规模的，即造成工程投资的浪费和一定的经济损失，又给运行管理工作增加了许多麻烦。规模小于实际需要，则不能达到建设的目的，尤其是对废水处理工程出水水质的达

标排放和管理增加了困难。因此，确定符合实际又适应发展需要的建设规模是非常重要的。

本标准强调工程规模应从实际出发，通过分析现有或同类工程废水排放情况，并结合企业清洁生产水平、生产计划和排水体制等因素，通过物料平衡计算后确定。

考虑到制革及毛皮加工废水治理工程建设规模应于生产建设规模相匹配，且生产周期内水量、水质的变化情况，本标准结合调研结果和理论分析分别针对废水收集系统、预处理设施和综合废水处理站等各处理环节，按照最大日最大时、最大日、平均日分别规定了废水治理工程各系统的建设规模确定要点。

(1) 排水管渠一般使用年限较长，改建困难，其断面尺寸应按照规划的最大日最大时流量确定，规划目标应与企业生产规划相一致。

(2) 由于制革及毛皮加工废水排放的不均匀特性，综合废水处理站调节池前的处理设施，其设计流量按分期建设的各期最高日最高时设计流量计算。当废水为提升进入时，还需按每期工作水泵的最大组合流量校核管渠输水能力。

(3) 由于调节池具有较强的水量和水质调节作用，根据国内设计经验，调节池及其后的废水处理设施如完全按最高日最高时设计流量计算，不尽合理，可按照最大日流量计算。

(4) 生化反应池污泥龄长，污泥产生量相对稳定，对来水冲击负荷具有较大的缓冲作用；而初沉污泥和化学污泥虽然受进水负荷的影响较大，但污泥系统处理周期较长，调节能力较强。根据同类废水处理经验，污泥处理系统按平均日流量计算比较合理。

(5) 为确保回用合理可行，回用水设计规模必须根据回用水水源的水质、水量、回用环节和回用方式，通过水量平衡计算和技术经济分析合理确定。水量平衡是将制革及毛皮加工企业或园区给水量、废水排水量、贮存调节量、处理量、处理设备用水量、回用水量、新鲜水补给量等进行计算和协调，使其达到平衡。

水量平衡计算是回用水规模确定的重要步骤，必须对各种水量进行计算和调整，使集水、处理、供水集于一体的回用水系统协调地运行，使各种水量间保持合理的关系。通过水量平衡能明显看出设计范围内各种水量的来龙去脉，水量多少及其相互关系，水的合理分配及综合利用情况，是系统工程设计及量化管理所必须做的工作和必备的资料。

为了保证回用水处理设备安全稳定运转，并考虑处理过程中的自耗水因素，设计回用水规模应考虑回用水量 10%~15% 的安全系数。

6.5.3 项目构成

制革及毛皮加工废水治理工程是相对独立和完整的系统，项目构成除主体工程外，还应包括保证主体工程正常运行的配套工程、生产管理和生活服务设施。

从工艺组成方面，项目组成包括预处理系统和综合废水处理站，其中的预处理系统单独作为一个组成部分，综合废水处理站参照《城市污水处理工程项目建设标准》中污水厂主体工程的建设内容分类方法，分为综合废水处理站废水处理系统和污泥处理与处置系统（预处理产生

的污泥也纳入该系统), 废水处理工程根据处理程度的不同分为一级处理、二级处理和三级处理系统。另外, 考虑到工业节水和回用的要求, 回用系统纳入废水治理工程的项目组成中。

6.5.4 处理工艺

本标准根据查阅的文献及调研结果归纳了制革及毛皮加工废水治理工程处理工艺流程、处理级别划分、各级别的处理效率和处理程度的判定方法。

完整的制革及毛皮加工废水治理工程处理流程简图见图 2, 具体流程应根据实际情况, 参照本标准文本中表 6 和表 7 中的主要工艺环节, 经技术经济比较后确定、细化。

为指导废水治理工程处理程度及工艺流程的确定, 标准组调研统计了企业废水单元处理效果, 详见表 4。

表 4 综合废水处理站单元处理效率

处理程度	处理方法	主 要 工 艺	处理效率 (%)				
			SS	COD	BOD	NH ₃ -N	总铬
含铬废水预处理	碱沉淀	格栅、碱沉淀、压滤、水洗、陈化	70-90	60-80	55-70		>99
一级	自然沉淀	格栅、沉砂、调节、沉淀	50-65	40-55	35-50		-
	混凝沉淀	格栅、预沉、调节、混凝沉淀	60-85	50-80	45-70		-
	混凝气浮	格栅、预沉、调节、混凝气浮	60-85	50-80	45-70		-
二级	活性污泥	活性污泥生物反应池、二次沉淀池	70-90	70-90	85-95	50-95	
	生物膜	生物膜反应池、二次沉淀池	70-80	70-85	85-90	50-90	
	厌氧好氧	水解 (厌氧)、好氧	85-90	80-92	90-95	70-95	

现场调研中, 有部分企业对含铬废水进行了预处理, 含硫废水和脱脂废水大多未进行预处理, 多数企业也没进行废水三级 (深度) 处理, 统计指标不尽全面。为确保指标的合理性和完整性, 在对调研结果统计分析的基础上, 根据部分实验验证结果, 结合理论和类比分析, 对指标进行了补充、筛选和修正。

实际工程中, 单元处理效率应根据废水实际情况合理选取相关数据, 若制革企业废水已经预处理, 综合废水处理站一级处理单元的去除率应取低值, 否则宜取高值。相对制革废水, 由于毛皮加工废水治理中化料添加量较低, 废水可降解性较好, 废水单元处理效率, 特别是沉淀和厌氧单元的处理效率可取高值。

一般情况下, 废水经预处理后, 企业中高浓度废水的污染负荷降低, 有害物质的含量得到有效去除, 可减轻对排水系统堵塞和腐蚀的影响, 降低生化处理设施的冲击负荷, 这是制革及毛皮加工企业废水排入工业园区废水处理站的基本要求。目前, 排入制革及毛皮加工园区综合废水处理站的企业一般要求铬鞣废水进行预处理, 同时, 为防止排水系统淤积, 对 SS 也有一定的要求, 而对 COD 等指标的要求相对较宽, 如沾化皮革工业园企业废水接管要求为 COD_{Cr}、SS、总铬。一般情况下, 园区内的制革及毛皮企业采用单元预处理或一级处理能够满足园区综合废水处理站的接管要求。

排入城镇污水厂的企业一般执行《污水排入城市下水道水质标准》、《污水综合排放标准》

(GB8978-1996)中的三级标准,或根据当地污水处理厂接管要求确定排水水质,这些标准对常规污染项目的进水指标要求不高,主要是防止废水中SS堵塞市政管网系统或废水中有害物质及有机污染物冲击负荷对城镇污水处理厂生化系统的影响。制革及毛皮加工企业经二级处理均能达到上述要求,而当城市污水厂进水要求不高,或企业排水浓度低、一级处理程度高的企业也能达到城市污水厂的接管要求。但一些入网要求较高的污水厂,要求水质达到《污水综合排放标准》GB8978-1996 二级标准,这种情况下,处理程度要求较高。

根据调查统计结果,现有运行的制革企业中,有30%左右的企业废水处理COD浓度达到300mg/L,50%左右的制革毛皮企业可以达到200mg/L,仅仅20%的企业达到160mg/L。其中,管理良好的大中型制革及毛皮加工企业,废水经二级处理后外排废水COD_{Cr}的指标大都可以达到200mg/L以下,氨氮65以下,满足《污水综合排放标准》(GB8978)二级标准的要求;毛皮加工企业由于废水中有毒物质含量相对低,处理效果较好。

执行《污水综合排放标准》(GB8978)一级标准和废水回用的企业对废水中污染物的指标要求严格,特别是COD指标,二级处理达标困难,且回用水对SS和色度要求较高,一般情况下应进行废水深度处理。

以往由于氨氮指标在废水处理中没有引起重视,在废水处理设计中往往被忽视,已建废水治理系统中基本上只考虑了COD的去除,对氨氮的硝化和反硝化考虑不足。根据同类工程实践和理论分析可知,只要加强生化处理系统的硝化措施,一般能够达到《污水综合排放标准》(GB8978)中一级标准的要求,如调查企业中的淄博大桓九宝恩皮革集团有限公司通过技术改造,在现有生化处理系统后,增设一套SBR处理设施,强化了生化效果,在进水氨氮200mg/L的情况下,可确保外排废水达到10mg/L。

考虑到目前《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》正处在征求意见阶段,该标准发布后,行业内将替代现有《污水综合排放标准》(GB8978),因此本标准不根据具体的排放标准情况作处理级别的规定。

6.5.5 厂址选择和总体布置

本标准规定了总体布置应符合的相关标准和规范,《工业企业总平面设计规范》GB50187是关于工业企业总平面布置的指导性标准,标准从厂址选择、总体规划、总平面布置、运输路线及码头布置、竖向设计、管线综合布置、绿化布置、主要技术经济指标等方面作了系统的规定,可作为制革及毛皮加工废水治理工程厂址选择和总体布置的依据。同时,由于综合废水处理站在处理工艺、生产管理等方面与城镇污水处理厂有相似之处,其厂址选择、平面和竖向设计、总图运输、管线综合及绿化布置等方面也可参照《室外排水设计规范》(GB50014)中的相关规定。

根据处理工艺、处理级别、污泥处理流程(浓缩、消化、干化、焚烧以及污泥气利用等)、各种构筑物的形状大小及其组合,结合厂址地形、气候和地质条件等,可有各种总体布置形式,必须综合确定。

由于企业废水治理工程由于用地限制等原因,一般情况下,其用地指标较城镇污水处理厂

紧张，各构筑物间的间距较小，同时，为节约土地和工程投资，可共用相邻生产系统的公辅设施。

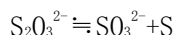
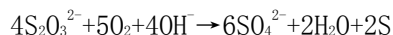
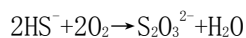
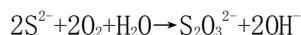
6.6 废水处理工艺系统

6.6.1 含硫废水预处理

本标准提出的催化氧化、化学絮凝和酸化法回收硫化氢预处理工艺是目前比较成熟、技术经济指标比较合理的工艺，其它一些技术由于现阶段工艺应用具有一定的局限性，未纳入本标准中。

(1) 催化氧化法

氧化法去除硫化物方法的报道较多，包括曝气氧化、催化氧化、投加氧化剂、光敏氧化和烟道气氧化等工艺，其中的催化氧化具有氧化效果好、运行成本低、技术成熟、有较多的工程实例的优点。催化氧化按照下列化学反应方程式进行：



根据反应方程式，理论上氧化 1kg 硫化物生成硫代硫酸盐需氧 1kg，但由于少部分的硫代硫酸盐会进一步氧化为硫酸盐，需通入过量的空气。

在脱毛废水除硫操作中，常用的催化剂有硫酸锰、氯化锰和高锰酸钾等，其中以硫酸锰最为常用，据调研，硫酸锰的用量为硫化物量的 5% 时技术经济指标较好。另据试验验证，硫化物去除率随曝气时间的增加而明显增大，实际应用中，曝气时间一般为 3.5—8 小时，具体根据原水中硫化物的含量选取。常采用鼓风曝气和机械曝气的充氧方式。常用的流程是分别在曝气 30min 前后分 2 次加入，再经 4—5 小时的曝气后，排入（也可经沉淀后排入）废水综合处理站，具体流程可根据实际情况进行调整。

由于当 PH 值为 6.0 以下时，氧化反应可逆向进行，因此应控制废液的 PH 值在碱性范围内，根据调查表明，目前运行的企业，PH 值大多大于 7。

(2) 化学絮凝法

化学絮凝法是含硫废水常用的一种处理工艺，特别是当含硫废水与其它废水混合处理时应较多。对于制革及毛皮加工企业的含硫废水，絮凝在有效脱除硫化物（去除率大于 95%）的同时，还能脱除 80% 的悬浮物质和胶体物质，从而降低废水中的有机污染负荷。

投加硫酸亚铁絮凝是广泛应用的一种化学絮凝法，根据化学反应方程式，当采用硫酸亚铁去除硫化物时，其理论投加量应根据硫化物的含量按下式确定：

$$W = \frac{CDM}{1000} \quad (1)$$

式中 W——FeSO₄·7H₂O 投加量, kg;

C——废水中硫化物含量, mg/l;

D——FeSO₄·7H₂O 与硫化物的摩尔质量比;

M——含硫化物的废水处理量, m³。

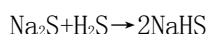
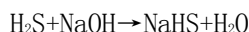
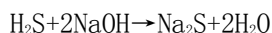
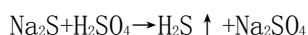
实际应用中, 由于硫酸亚铁在与硫化物发生化学反应的同时也与其它污染物发生絮凝反应, 因此, 实际投加量较理论多, 具体应通过现场试验确定。标准中规定的其他工艺参数根据文献统计和理论分确定。

由于含硫废水 PH 值较高 (12—14 之间), 而硫酸亚铁等絮凝剂最佳适用范围一般在中性附近, 为降低絮凝剂的消耗量, 絮凝反应前宜将含硫废水 PH 值调整在 8-9 的范围内, 投加絮凝剂反应沉淀后, 上清液 PH 值可达 7 左右。

(3) 酸化法

酸化法回收硫化氢的工艺的原理是含硫废水中的硫化物在酸性条件下产生极易挥发的 H₂S 气体, 再用碱液进行吸收, 生成硫化碱回用。这种方法国外应用较多, 目前我国也有制革厂采用这种方法, 其优点是可回收利用硫化钠。

酸化法的反应方程式如下:



试验和理论分析表明, 当含硫废水 PH 值调整至 4-4.5 的范围时, 只要反应时间足够长, 废水中硫化物可降至很低, 废水中硫化物的去除率大于 90%。工程实施中, 为了尽可能分离出含硫废水中的 H₂S, 整个酸化反应时间应大于 6 小时。

废水处理过程中, 为了防止 H₂S 气体的外漏, 改善操作环境, 减轻二次污染, 应使吸收系统保持在负压状态, 宜采用真空泵连续抽出 H₂S 至吸收塔的方式。

由于含硫废水中富含蛋白质, 应通过固液分离方式将这些蛋白质回收, 可直接将反应后的残渣泵入板框压滤机进行压滤脱水。据统计, 通过该工艺, 每生产 1 吨盐湿皮的脱毛废液, 可回收 30-40kg 干蛋白质。分离后的含硫废水加碱 (CaO) 再生后循环利用, 或排入综合废水处理站进一步处理。

6.6.2 脱脂废水预处理

猪皮和绵羊皮等多脂原料皮中，含有大量的脂肪和类脂物质，这些油脂在皮革加工过程中大部分转移到废水中，并主要集中在脱脂废液中，为提高经济和环境效益，可通过预处理措施回收其中的脂肪。脱脂废水可采用离心分离、溶剂萃取、隔油、浮选法和酸提取等工艺，根据技术经济指标和工业应用情况，结合调研资料，本条规定了脱脂废水酸提取和浮选法工艺的技术要求。

酸提取是一种较易为制革和毛皮加工厂广泛接受的方法。含油脂乳液在酸性条件下破乳，使油水分离，将分离后的油脂层回收，经加碱皂化后再经酸化水洗，最后回收得到混合脂肪酸。该工艺属于化学反应过程，主要的控制参数包括 PH 值、废水温度和反应时间。如破乳过程中，酸化 PH 值控制在 4 时，脱脂乳液破乳、油水分离和分层效果最好，过高，未达到蛋白质沉淀等电点，蛋白质不宜与油脂分离，油水分离效果差，过低，由于酸碱反应剧烈而产生大量二氧化碳气泡粘在油脂上，也会对分离效果产生不良影响。升高温度，可以降低乳化剂的吸附性，容易破乳，因此在脱脂废液加酸破乳的同时，提高温度可以使反应更彻底，当温度达到 60℃时，脱脂废液的 COD_{Cr} 和油脂均能取得较高的去除率（分别大于 94%和大于 96%）。

浮选法处理油脂废水的原理与含硫废水絮凝气浮的原理一致，相关参数主要通过试验或类比同类工程确定。

6.6.3 含铬废水预处理

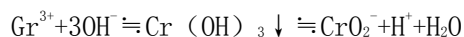
由于总铬和六价铬均属于第一类污染物，含铬废水预处理应立足于资源的重复利用，且废水中的铬含量必须在鞣制车间或车间处理设施排放口前达标。

含铬废液的处理工艺研究包括循环法、碱沉淀、萃取法、吸附法、液膜法等，但比较成熟且应用较多的工艺主要是循环法和碱沉淀。

（1）碱沉淀

碱沉淀工艺处理含铬废液是目前技术成熟、使用普遍的处理工艺，其工艺过程是含铬废液通过加碱沉淀，经压滤成铬饼，单独存放、处置或经酸化后循环利用。该工艺铬回收率达 99%以上，上清液中的总铬含量小于 1mg/L。

典型的碱沉淀回收工艺主要包括格栅、贮存、反应、压滤、水洗、酸化和陈化等工艺环节。废铬液的加碱沉淀按照下列化学反应方程式进行：



根据 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 溶解度与 PH 值的关系曲线可知， $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 形成稳定沉淀对应的 PH 范围为 8.5—10.0，其溶度积常数 $K_{sp} = 8.4 \times 10^{-4}$ ，调整合适的 PH 值是保证废液中铬浓度的关键指标。实际操作中，加碱沉淀反应的控制终点 pH 值多在 8.5—9.0（青岛永昌因特皮革有限公司 9.5—10.5）的范围内。

鞣制废水采用格栅过滤，然后进入贮液池，贮液池同时也收集来自复鞣工段的废铬液，考虑的生产周期及铬液排放特点，贮液池容积一般按照不小于 2d 考虑。一般情况下，反应沉淀时间越长，效果越好，根据调查，反应时间取 1hr，沉淀 3hr 时效果较好，反应可采用空气或机

械搅拌。

沉淀分离出的铬泥一般采用板框压滤机压滤，据调查，压滤周期为 4—6hr，泥饼含水率低于 70%，工作能力大于 $1.5\text{kg}/\text{m}^2$ 。

为提高回收铬的品质，经压滤后的铬泥饼经水洗去除沉淀过程中混入的其它杂质后，投入酸化池，加入硫酸使其溶解与酸化。酸化反应时，先启动酸化反应池中搅拌器搅拌 1hr，定期检查 PH 及碱度是否达到所要求。完成反应后，停止搅拌，使酸化铬液在 3—4hr 内冷却，然后送入铬液贮存槽，经 5d—7d 的陈化后回用于生产。

（2）循环法

废铬液的循环利用是将铬鞣废液收集、检测和调整，用于下批皮的鞣制或浸酸鞣制，如此循环可减少外排量及铬鞣剂的投加量（据报道，循环法可节约 30%以上的铬鞣剂）。循环法包括直接循环利用法和浸酸/鞣制循环利用法，该方法在国内外不同的制革及毛皮加工企业得到一定程度的应用，采用这种方法，不仅能够充分利用铬鞣废液中的有用成份，节约化工原料，而且达到治理环境污染的目的。该技术与生产工艺联系密切，受原料、生产装备和产品等因素影响较大。

循环法处理后的剩余废水如需外排，也应进行碱沉淀处理后作到车间或车间处理设施排放口前达标。

6.6.4 废水综合处理

废水综合处理是指将企业或园区内的综合废水在废水处理站内进行处理。按照工艺流程包括一级、二级和三级处理部分，由于三级深度处理属于深度处理范畴，多数皮革企业根据原水水质和处理程度要求可省略该处理单元。

（1）一级处理

一级处理单元主要包括格栅、调节、沉淀、厌氧等环节。标准中的工艺条款主要是参照国家相关废水处理技术规范，并结合皮革废水水质特点，在调研的基础上分析确定的。

a) 格栅

制革及毛皮加工废水中混有皮屑、碎肉等大小不同的杂物，为了防止水泵及处理构筑物的机械设备和管道被磨损或堵塞，使后续处理流程能顺利进行，制革及毛皮加工废水必须设置格栅。由于预处理过程中已将废水中的大颗粒杂物去除，因此，如采用封闭的废水收集系统，经预处理后的废水可不经粗格栅直接排入调节池。

GB50014 分别规定污水处理系统前的粗格栅栅条间隙宽度：机械清除时为 16~100mm，人工清除时为 25~100mm。制革及毛皮加工废水具有水量相对小、废水中杂物较多的特点。另据实地考察，制革及毛皮加工企业综合废水处理站粗格栅多采用 10~25mm，并在处理构筑物前设置空隙宽度较小的细格栅，以保证后续工序的顺利进行。因此，本标准规定“采用机械清除时为 10~20mm，采用人工清除时为 15~25mm，设置在水泵前应满足水泵要求”。

根据 GB50014 中的相关资料，城市污水处理厂细格栅栅条间隙宽度为 1.5~10mm，超细格栅栅条间隙宽度为 0.2~1.5mm。由于皮革废水钙离子、动植物油含量较高、栅条间易结垢、堵塞，因此格栅间隙很少低于 2mm，而栅距过粗会加大后续处理设施的处理负担，因此本条结合现场调研情况，规定细格栅间隙宽度为 2~6mm。

过栅流速是格栅设计的主要工艺参数，流速过高，容易造成栅条间隙的堵塞，过栅损失增大，过低，则会引起栅前渠道的淤积，减少有效过水面积。前苏联城市排水规范为 0.8~1.0m/s，日本指针为 0.45m/s，美国污水厂手册为 0.6~1.2m/s，法国手册为 0.6~1.0m/s，GB50014 为 0.6~1.0m/s。由于制革及毛皮加工废水水量较小，按照上述数据计算，当处理规模小时，过栅断面面积太小，不利于设备的安装运行和日常维护，因此本标准不作硬性规定。关于处理站格栅的过栅水头损失、格栅倾角等其它设计参数可根据具体情况并参照 GB50014 执行。

现场调查中发现，大多制革和毛皮加工废水处理站，特别是中小型处理站，栅渣直接落在操作平台或其上的栅渣车内，严重影响了工作环境。考虑到废水的特点，本标准提倡通过机械输送、压榨脱水外运的方式。

b) 沉砂（预沉）池

由于原皮中夹带的泥沙及浸灰脱毛工序中投加的未溶解的石灰和杂质会在生产加工过程中进入废水，另外，在制革及毛皮加工废水收集系统中有些渠道盖板密封不严，或有些支管连接不合理导致部分雨水进入废水收集系统，在废水中会含有相当数量的砂粒等杂质。沉砂池一般按去除相对密度 2.65、粒径 0.2mm 以上的砂粒，预沉池主要去除较易沉降的 SS 和砂粒，因此，设置沉砂池或预沉池可以避免后续处理构筑物 and 机械设备的磨损，缓解管渠和处理构筑物产生沉积，避免重力排泥困难，减少化学药剂的投加量，防止对生物处理系统和污泥处理系统运行的干扰。

根据制革及毛皮加工废水水量、水质特点，结合调研结果，沉砂池宜采用平流沉砂池或曝气沉砂池，这两种沉砂池具有截留无机颗粒效果好、工作稳定、构造简单、泥砂排除方便的优势，曝气沉砂池尚有泥砂清洗作用。

实际工程中，很多制革及毛皮加工企业采用预沉池替代沉砂池，取得较好的效果。根据相关文献资料，预沉池停留时间 40~100min，有效水深 2.0~3.0m，即可取得较好的处理效果。调查企业中，大部分预沉池停留时间过长，虽然沉淀效率提高，但造成了泥砂混合现象，影响了污泥脱水的正常运行，这部分污泥往往通过干化池单独干化、造成干化池占地面积大，干化效果因季节变化不稳定，因此，本标准在调研结果的基础上，结合调研企业运行中出现的问题，依据理论分析，适当降低了预沉池的停留时间，主要去除废水中较大颗粒的悬浮物，降低泥渣脱水的难度。

由于废水中油脂含量较高，预沉池应有浮渣或油脂刮除设施，当脱脂废水未经分类处理，综合废水中油脂含量高时，可在池面设置油脂回收系统。

c) 调节池

制革及毛皮加工废水排放量和排放水质随着生产批次、生产周期的变化而改变，每天每小

时的排水很不均匀。而处理设备需要在均匀水量和水质的负荷下运行，才能保障其处理效果和经济效果，这就需要在处理设施前设置调节池。

调节池容积应按废水量逐时变化曲线及处理量逐时变化曲线所围面积之最大部分算出来，同时还要考虑均匀水质的时间。当缺乏相关资料难以计算时，亦可按最大日流量的调节时间计算。

欧盟最佳可行技术指南中提出：制革废水排放一天中不同的时刻变化大，为了调节废水的变化负荷，调节池应该能够至少盛得下一天排放的废水。从国内制革及毛皮加工企业废水处理设施的调研结果看，大多数制革厂调节池的调节时间在 16—30hr 的范围内，从运行效果看，当调节池调节时间达到 24hr 时即能取得良好的效果，调节时间过短，易影响后续设施的稳定运行，过长（大于 30hr），由于投资和占地成本的提高使得经济指标不合理。另外，工业园区由于制革及毛皮加工企业数量多，各企业生产时间的差异能够适当降低排水冲击负荷，可根据具体情况适当降低调节池的调节时间。因此课题组认为：单独制革企业选用 20—30hr 的调节时间，制革园区选用 16hr 以上的调节时间是合理、安全的，设计中不应片面地追求调节池容积的加大，而应从合理调整来水量和处理量之间关系的角度考虑，工程实施时，可根据具体工程规模确定。

由于制革及毛皮加工企业间歇操作，特殊情况下，可根据运行情况选择排水时间，因此不必专设事故排放池。考虑到调节池常位于皮革及毛皮加工厂的最下游，可用来接纳事故排放的废水，根据制革厂的生产特点，当调节池兼作事故排放池时，其容积计算可按照 2h 的废水排放量确定。

当初期雨水需要处理时，调节池应考虑初期雨水的储存容量，GB50014 中对雨水量的确定已有较为详尽的规定，本规范可直接引用。根据初期雨水的污染特点，初期雨水的时间应根据雨水收集系统的设置状况、路面材料、污染物性质和降雨等情况确定，当缺乏相关依据时，根据同类工程经验，采用 10~15min 能够取得较好的污染控制效果。

调节池内应设置预曝气或机械搅拌设施，这样不仅可以防止废水在储存时腐化发臭，减少池内沉淀物，同时曝气过程中也会产生一定程度的絮凝作用，对后面的处理有利。为充分利用调节池的容积，可根据废水处理工艺情况选择兼起预生化或催化氧化等功能，此时曝气量还应满足工艺需氧量的要求。

d) 沉淀池

沉淀池是废水治理工程的主要工艺环节，结合制革及毛皮加工综合废水处理站的工艺流程，沉淀池可分为初次沉淀池、絮凝沉淀池和二次沉淀池，其中的絮凝沉淀池可根据进水水质和处理要求设置在生化处理系统的前后。沉淀池可采用目前使用的各种沉淀池池型，但池型选择池应根据处理规模、工艺特点和地质条件等因素综合确定。

考虑到使用方便和易于比较，根据目前国内的实践经验，并参照国外的相关资料，沉淀池的设计统一以表面水力负荷为主要设计参数，同时应校核固体负荷、沉淀时间、有效水深等指标，使之相互协调。

国内部分制革及毛皮加工企业沉淀池主要设计参数见下表 5，部分标准规定的沉淀池设计

参数见表 6:

表 5 沉淀池主要设计参数

沉淀池类型		沉淀时间 h	表面负荷 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$	污泥含水率%	固体负荷 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$
初沉池		1.5—3.0	1.0—2.0	95—97	—
絮凝沉淀池	二沉池前	2.5—4.0	0.8—1.2	95—98	
	二沉池后	3.0—5.0	0.6—1.0	98—99	
二次沉淀池	生物膜后	2.5—4.0	0.8—1.5	96—98	≤ 150
	活性污法后	3.0—5.5	0.5—1.0	99.2—99.6	≤ 150

表 6 部分标准中沉淀池主要设计参数

标准名称	沉淀池类型		沉淀时间 h	表面负荷 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$	污泥含固率 %	固体负荷 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$
GB50014	初沉池		0.5—2.0	1.5—4.5	95—97	—
	二沉池	生物膜法后	1.5—4.0	1.0—2.0	96—98	≤ 150
		活性污泥法后	1.5—4.0	0.6—1.5	99.2—99.6	≤ 150
GB50336	二沉池			0.8—1.2		
GB50335	絮凝沉淀池		2.0—4.0			
GB50013	平流沉淀池		1.5—3.0			

对比上表可以看出,由于制革废水具有悬浮物含量高、加药后絮凝体质轻、污泥含水率高的特点,为确保废水的泥水分离效果,沉淀池的停留时间较城市污水长,表面负荷低。根据函调返回资料统计分析结果,本标准对设计参数进行了适当的修正,确定相关参数的取值范围,具体指标如下:

表 7 沉淀池主要设计参数

沉淀池类型		沉淀时间 h	表面负荷 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$	污泥含水率%	固体负荷 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$
自然沉淀池		1.5—3.0	1.0—2.0	97—98.5	—
絮凝沉淀池	二沉池前	2.0—3.0	1.0—1.6	96—98	—
	二沉池后	2.5—4.5	0.8—1.2	99—99.5	—
二次沉淀池	生物膜后	2.0—4.5	0.8—1.5	96—98	≤ 150
	活性污法后	3.0—5.0	0.5—1.0	99.0—99.4	≤ 150

(2) 二级处理

二级处理是以生化为主体的处理工艺,包括厌氧和好氧生物处理两部分,目前制革及毛皮加工废水直接采用好氧生化的二级处理工艺较多,近年来,对于经一级处理后废水中污染物浓度较高的废水,采用厌氧好氧生化处理取得了较好的应用效果。

a) 厌氧

厌氧处理技术是指是在无氧条件下,利用厌氧微生物的生命活动,将各种有机物或无机物加以转化的过程。近几十年来,随着全球性能源问题的日益突出,人们对厌氧技术产生了新的认识和估价,厌氧技术的理论和实践都有了很大的进步。厌氧处理技术可以去除废水中大部分的COD,特别是对高浓度有机工业废水具有较好的处理效果,可以降低后续好氧处理过程的污染负荷和运行成本。但是厌氧处理后的污水很难达到国家规定的排放标准,因此,从水处理角度,还是一个预处理过程,处理后的废水需经过进一步好氧生物处理。

由于制革及毛皮加工废水(尤其是制革废水)中有毒物质含量高,对厌氧微生物的代谢影响大,为确保厌氧设施的运行效果必须加强清洁生产,采取必要的预处理措施,降低废水中这些污染因子的浓度,合理选用厌氧处理技术,同时,在工艺流程设计和参数选取中充分考虑硫化物、硫酸盐、铬、中性盐、低碳氮比(COD/TN)等对厌氧菌的抑制作用。

目前,一些制革及毛皮加工企业采用水解酸化工艺作为好氧前的预处理,一定程度降低了污泥产量,提高了废水的去除率。根据调研资料及运行效果分析水解酸化时间宜选取6-12hr。

到目前为止厌氧技术处理制革废水的工作主要集中在试验阶段,工程应用尚不普遍,有代表性的是印度北部坎普尔(Kanpur)制革工业区180家制革厂建设的UASB厌氧生物处理系统和中国皮革和制鞋工业研究院(CLFI)与荷兰皇家应用科学研究院(TNO-MEP)在中国河南鞋城皮革集团合作开发、建设的制革废水厌氧处理系统和硫回收系统(UASB/SR)。本标准规定可在技术经济论证的基础上,采用厌氧处理工艺对综合废水进行预处理,并且结合这两个制革废水处理工程及一个毛皮加工废水治理工程实例(河南桑坡毛皮加工废水治理工程)的运行情况和工艺参数,通过理论分析,规定了利用厌氧处理工艺处理制革及毛皮加工废水的技术要点。

由于制革废水硫离子和硫酸根离子浓度较高,对甲烷菌的抑制作用较大,标准规定厌氧工艺宜采用二步厌氧或与其它废水混合处理,而毛皮加工过程中无浸灰脱毛等工序,废水中硫离子含量低,对厌氧微生物毒性相对较小,标准规定可采用一步厌氧工艺。

根据河南鞋城皮革集团厌氧处理系统的运行资料,废水设计处理量为 $240\text{m}^3/\text{d}$,实际进水 $210\text{m}^3/\text{d}$,废水中各种污染物的平均浓度为:总COD(20%可溶的、80%不可溶的): $7.8\text{kg}/\text{m}^3$,硫酸盐 $1.2\text{kg}/\text{m}^3$,硫化物 $0.45\text{kgS}/\text{m}^3$ 和总无机固体物 $9\text{kg}/\text{m}^3$,其中氯化物为 $4\text{kg}/\text{m}^3$ 。混合废水的pH值为10左右,最低温度(冬季)为 23°C 。

该工程酸化段采用厌氧接触反应器,反应器有效容积 42m^3 ,总容积 45m^3 ,经计算,水力停留时间约为4.5hr,硫化物容积负荷为 $2.4\text{kg 硫化物}/\text{m}^3\cdot\text{d}$,COD容积负荷 $41.5\text{kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{d}$,工程中反应器中污泥浓度为 $2.5\text{--}3.5\text{kgSS}/\text{m}^3$,污泥负荷约为 $11\text{--}16\text{gCOD}/\text{kgSS}\cdot\text{d}$ 。

运行过程中系统污泥龄为3d,剩余污泥排放量为 $7.2\text{m}^3/\text{d}$,折合 $72\text{kgDS}/\text{d}$,污泥产率(按照沉淀池排出的剩余污泥体积计算)为2.5—3.5%。根据其它行业厌氧处理工程的运行经验,厌氧填充床容积负荷与厌氧接触反应器污泥负荷相近。

河南鞋城皮革集团厌氧处理工程UASB反应池有效水深6m,总容积 120m^3 ,直径5m,水力停留时间(HRT)12h,经折算反应器容积负荷约为 $10\text{kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 。另据印度北部坎普尔(Kanpur)

制革工业区 180 家制革常建设的 UASB 厌氧生物处理制革废水系统的调研资料，UASB 系统的容积负荷也很高，达到了 $10\text{--}15\text{kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 。河南桑坡毛皮加工废水治理工程（处理规模 $3\text{万 m}^3/\text{d}$ ）由于废水中无硫离子干扰，其综合废水采用一步厌氧工艺，具体工艺为厌氧+好氧（整个水处理系统不添加化学药剂），该工程取得了较好的效果，UASB 反应池停留时间为 10hr，污泥负荷为 $7\text{--}8\text{kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 。

考虑到目前厌氧技术在制革企业应用尚不普遍，为了确保系统处理效果，本标准参照其它行业厌氧反应器的设计参数，对系统容积负荷和停留时间等参数进行了调整。

由于沼气产率与废水水质关系密切，在达到预计厌氧效果的情况下，该参数相对稳定，本标准直接采用调研统计值，具体数据见文本条款。

b) 好氧

欧盟最佳可行技术指南中提出：氧化沟和改进的延时曝气法对皮革厂的流出物特别适合，长时间的停留和低有机污染物负荷具有更好的抗冲击负荷能力，同时能够减少剩余污泥量的产生。传统的高效活性污泥处理方法也是一个选择。硝化和反硝化工艺能够有效去除废水中的总氮含量，但系统在反硝化过程中会产生硫化氢引发的臭气问题，同时，当处理不好时宜破坏反硝化系统的代谢功能。

根据对制革及毛皮加工企业的调查，由于皮革废水的特点（污染物种类复杂、冲击负荷大、中性盐含量高），目前应用效果好、工艺成熟的好氧处理工艺主要包括氧化沟、SBR 和接触氧化。另外，由于《污水综合排放标准》（GB8978）一级标准和《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》（征求意见稿）均对氨氮提出了较高的处理要求，本标准规定在好氧生物工艺选择上宜优先选用具有抗冲击负荷能力较强且具有脱氮功能的氧化沟、SBR 和接触氧化等工艺。生物脱氮由硝化和反硝化两个生物化学过程组成。氨氮在好氧池中通过硝化菌作用被氧化成硝态氮，硝态氮在缺氧池中通过反硝化菌作用被还原成氮气逸出。硝化菌是化能自养菌，需在好氧环境中氧化氨氮获得生长所需能量；反硝化菌是兼性异养菌，它们利用有机物作为电子供体，硝态氮作为电子最终受体，将硝态氮还原成气态氮。由此可见，为了发生反硝化作用，必须具备下列条件：①有硝态氮（为了有硝态氮，处理系统应采用较长泥龄和较低负荷）；②有有机碳源；③基本无溶解氧（溶解氧会消耗有机物）。缺氧/好氧法可满足上述要求，且能有效利用碳源，适于脱氮，因此，为降低投碱量，降低运行成本和总氮排放量，有条件的企业宜在反应池内设置缺氧区进行生物脱氮，并适当增大反应时间。

反硝化菌和硝化菌生长的最佳 pH 在中性或弱碱性，当环境 pH 偏离最佳值时，反应速度逐渐下降，碱度起着缓冲作用。废水处理生产实践表明，为使好氧池的 pH 维持在中性附近，池中剩余碱度宜大于 $70\text{mg}/\text{L}$ 。

根据硝化反硝化方程式，硝化时，将每 g 氨氮氧化成硝态氮需消耗 7.14g 碱度，反硝化时，每还原 1g 硝态氮成氮气，理论上可回收 3.57g 碱度，此外，每去除 1克 CODcr 可以产生 $0.1\text{--}0.2\text{g}$ 碱度。出水剩余碱度可按下式计算：剩余碱度=进水碱度+ $0.15\times$ 化学需氧量（ CODcr ）去除量+ $3\times$ 反硝化脱氮量- $7.14\times$ 硝化氮量，式中 7.14 为硝化每 g 氨氮氧化成硝态氮需消耗的碱度， 3

为美国 EPA 推荐的每还原 1g 硝态氮可回收 3g 碱度，0.15 为每去除 1gCODcr 可以产生的碱度，因此可通过加强反硝化程度或外加碱的方式提高混合液碱度。另外在要求硝化的氨氮量较多时，布置成多段缺氧/好氧形式（或适当缩短 SBR 反应池的充水比）特别有利，在该形式下，第一个好氧池仅氧化部分氨氮，消耗部分碱度，经第二个缺氧池回收碱度后再进入第二个好氧池消耗部分碱度，这样可减少了对进水碱度的需要量。当 C/N 比过小，反硝化不能达到混合液中的碱度要求时，需要外加碱提高碱度，以维持系统的生态平衡。文本中 6.4.7 条式（4）规定了外加碱量的计算方法。

硝化反应受水温影响大，因此，在寒冷地区，应核算废水处理过程中低气温对废水温度的影响。当废水温度低于 10℃时，应按《寒冷地区污水活性污泥法处理设计规程》（CECS111：2000）有关规定修正设计数据，必要时可采用保温和增温措施，确保反应池混合液温度，其他冬季较冷的地区也应根据具体情况进行适当的保温和增温。据调研，为保证冬季水温，提高氨氮的去除率，北方地区的部分企业（如青岛永昌因特皮革有限公司）采用不同的材料将室外的曝气池遮蔽，与外界环境隔离，取得了较好的保温效果。

采用活性污泥工艺时，好氧生物反应池容积负荷 U_v 是控制参数，它与污泥负荷 U_s 和污泥浓度 X_a 相关，其中的 X_a 与二沉池设计参数、活性污泥沉降性能密切相关，应根据生物反应池实际运行规律来确定数据，不可无依据地将本规范规定的 U_s 和 X_a 取端值相乘以确定最大的容积负荷 U_v 。制革及毛皮加工废水生化处理系统污泥负荷 U_s 一般为 0.12-0.32kgCODcr/m³.d，回流污泥浓度一般为 6-12g/l，在回流比 60-100%的情况下，曝气池混合液污泥浓度可达 2.5-6g/l，本标准取 3.0-4.5g/l。如回流污泥浓度不在上述范围时，可适当修正容积负荷 U_v 。

活性污泥系统处理皮革废水大多采用延时曝气的完全混合型生物处理工艺。当采用 SBR 处理工艺时，也有采用较高负荷的废水处理工艺，但由于负荷过高不利于系统硝化反应的进行，本标准不提倡采用，表 8 是部分调研企业活性污泥反应池主要设计参数的统计结果。

表 8 部分制革企业活性污泥处理工艺主要设计参数调研统计结果

项目	单位	参数值
污泥浓度	g/l	3.0-7.0
COD污泥负荷	kgCODcr/ kgML SS · d	0.12-0.45
污泥龄	d	10-25
污泥产率	kgMLVSS/kgCODcr	0.10-0.30
水力停留时间	hr	14-45
污泥回流比	%	60-100

工程实施中，当去除率可以降低时、负荷可适当增大；当进水废水中中性盐、有毒有害物质含量高、生化性较差、污染负荷变化大时，负荷尚应适当减小；对于制革废水污泥负荷宜取低值，毛皮加工废水污泥负荷宜取高值。

SBR 工艺是按周期运行的，传统 SBR 每个周期包括进水、反应（厌氧、缺氧、好氧）、沉淀、排水和闲置五个工序，前四个工序是必须工序。

充水比的含义是每个周期进水容积与反应池容积之比。充水比的倒数减 1，可理解为回流

比；充水比小，相当于回流比大。要取得好的脱氮效果，充水比要小；但充水比过小，反而不利。《室外排水设计规范》GB50014 中规定“高负荷运行宜为 0.25-0.5，低负荷运行宜为 0.15-0.3”，《序批式活性污泥法污水处理工程技术规范》（征求意见稿）中规定“除碳源污染物时，反应池充水比宜取 0.25-0.5，生物脱氮时，反应池充水比宜取 0.15-0.3”。

考虑到综合废水排放特点及运行管理的方便，其运行周期一般为8-12hr。

国内部分皮革及毛皮加工企业（尤其是 2000 年前建设的综合废水处理站）好氧生化系统采用接触氧化工艺，接触氧化工艺属于生物膜法工艺范畴，常用于中小规模的废水生物处理，具有抗冲击负荷、易管理、处理效果稳定等特点。综合废水进入生物膜处理构筑物前，应加强预处理，进水的悬浮物质应尽量少，有利于防止填料堵塞，保证处理构筑物的正常运行。根据综合废水水质特点和出水要求，可采用一级接触氧化，也可采用两级或两级以上串联的接触氧化工艺，以达到较高质量的处理水水质。调研发现，当接触氧化池水力停留时间较短、污泥负荷较大时，系统抗冲击能力不足，且实际出水氨氮去除效果较差，本标准设计参数取值考虑了好氧生化处理的消化能力，对调研统计参数进行了适当调整（水力停留时间选取了调研结果中的较高值，而污泥负荷和容积负荷取值较低），详见表 9。

表 9 好氧生化处理单元主要设计参数

好氧单元类型	污泥浓度 g/l	污泥负荷 kgCODcr/kgMLSS	容积负荷 kgCODcr/m ³ ·d	水力停留 时间h	污泥回流 比%	运行周期 h	充水比%
氧化沟	3.0-5.0	0.12-0.20	0.4-1.0	30-48	60-100	—	—
SBR	3.0-5.0	0.16-0.32	0.5-1.6	30-60	—	8-12	15-30
接触氧化	—	—	0.8-1.8	15-30	—	—	—

为方便计算，本标准规定了综合废水好氧生化需氧量的估算公式，可作为可行性研究阶段废水处理方案设计的依据。

由于制革及毛皮加工废水总氮含量较高，且好氧生物系统宜选用有机负荷低、抗冲击负荷能力强、具有脱氮功能的延时曝气工艺，本标准需氧量估算值取 0.7-1.4kgO₂/kgCODcr，该值较城市污水好氧生物系统单位 COD 需氧量略高。表 10 为城市污水不同好氧生物系统的需氧量参考值。

表 10 不同好氧生物系统的需氧量

工艺类别	单位	参数值	折KgO ₂ /kgCOD
生物脱氮、除磷	KgO ₂ /kgBOD ₅	1.1-1.8	0.5-0.9
厌氧 / 好氧法（A ₂ /法）生物除磷	KgO ₂ /kgBOD ₅	0.7-1.1	0.3-0.6
厌氧/缺氧/好氧法（A ₁ /A ₂ /O法）生物脱氮除磷	KgO ₂ /kgBOD ₅	1.1-1.6	0.5-0.8
好氧污泥稳定（好氧延时曝气）氧化沟	KgO ₂ /kgBOD ₅	1.6-2.5	0.7-1.2

值得注意的是，《室外排水设计规范》(GB50014)中含碳物质的控制参数采用 BOD₅ 指标，考虑到 BOD₅ 监测较复杂，目前大多数企业均采用 COD 指标进行控制，且皮革综合废水 B/C 相对固定，为了方便应用，本标准中的含碳物质均以 CODcr 指标进行核算。

由于制革及毛皮加工废水中有机物及中性盐含量较高，PH 变化大，曝气设施易产生腐蚀和

结垢现象，选择曝气设施时应充分考虑这方面的不利影响，宜采用维修方便、更换简单的设计方案。

另外，制革及毛皮加工废水好氧生化反应过程中会产生大量的泡沫，特别是低温条件下，产生的泡沫更多，据调研，目前常用的消除泡沫措施有水喷淋和投加消泡剂等方法，通过适当提高好氧生化反应池的超高也能一定程度控制泡沫外溢。

（3）三级处理

由于不同的有机物染废水经生化处理后水质成份有许多相似之处，本标准结合制革及毛皮加工废水的水质特点，参照 GB/T 50335 和 GB50014 等标准规定了深度处理的主要技术要求，工程中应结合实际情况通过试验优化设计参数。

a) 混凝、沉淀（或澄清、气浮）工艺

二级处理出水后，再经混凝、沉淀、过滤、消毒工艺是废水深度处理的基本工艺，也是国内外许多工程常用工艺。

《室外排水设计规范》GB50014、《污水再生利用工程设计规范》GB/T50335 和《室外给水设计规范》GB50013 均对混凝、沉淀（气浮）工艺作了较为详尽的规定，设计取值范围见表 11。

表 11 混凝、澄清单元在国内各规范中取值范围

标准名称		GB50014	GB/T50335	GB50013	本标准
混合段G值		300S-	-	-	300S-
混合时间		30-120S	-	-	30-120S
絮凝段G值		-	-	-	30-60S-
絮凝时间	隔板絮凝	5-20min	10-15min	20-30min	5-20min
	机械絮凝			15-20min	
	折板絮凝			12-20min	
	网格絮凝			12-20min	
澄清水力负荷	机械搅拌	0.4-0.6mm/s	0.4-0.6mm/s	$2.9-3.6\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$	0.4-0.6mm/s
	水力循环			$2.5-3.2\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$	
澄清池停留时间		-	-	1.2-1.5h	1.0-1.5h

废水经生化处理后，其水质特点与给水处理的原水水质有较大的差异，因此实际的设计参数不完全一致。由于制革及毛皮加工废水的絮凝时间较天然水絮凝时间短，形成的絮体较轻，不易沉淀，所以本标准中的相关设计参数依据制革及毛皮加工废水深度处理工程实际运行数据略有调整。

利用气浮池代替沉淀池，在工业废水的深度处理中应用较多，标准中数据参考同类工程分析确定。

b) 过滤工艺

滤池是废水水质把关的构筑物，其设计要注意稳妥，留有应变余地，为减少反洗频率，充分发挥滤池效果，进水中 SS 的浓度不宜过高，《室外排水设计规范》（GB50014）规定进入过

滤系统的污水的浊度宜小于 10NTU,《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》(征求意见稿)规定 SS 分别小于 80mg/l(表 1)和 50mg/l(表 2),考虑到制革及毛皮加工废水经二级处理后的出水水质,经技术比较分析确定过滤进水 SS 宜小于 50mg/L。

《室外给水设计规范》(GB50013)推荐了多种型式的过滤池,如普通快滤池、V 型滤池、虹吸滤池和重力式无阀滤池。另外,国内外目前应用的机械过滤池种类繁多,如各种快速机械过滤器、盘式(或网式)全自动过滤器和滤布过滤器等,这些过滤器均可用于制革及毛皮加工废水深度处理的过滤单元中。

由于经二级生化处理后的制革及毛皮加工废水水质与《污水再生利用工程设计规范》GB/T 50335 水源水质的主要指标有相近之处,其滤池的池形和技术要求与《污水再生利用工程设计规范》GB/T 50335 中的要求差异不大,可以参照该规范的滤池设计参数进行选用。但考虑到制革及毛皮加工废水中性盐、总氮、过滤进水 SS 等指标含量较高,实际工程中部分设计参数还要通过试验或类比同类工程选取。

c) 曝气生物滤池

曝气生物滤池属于生物膜法处理工艺,主要用于氨氮的消化和反硝化,与接触氧化池相比,曝气生物滤池具有滤料生物富集量大、容积负荷高、产泥量低的优点,该工艺适用于进水污染物(特别是 SS)含量较低、出水(特别是对脱氮)要求较高的工程中。但由于该工艺存在出水 SS 不稳定,SS 去除率低于过滤等局限性,且目前在制革及毛皮加工废水治理工程中应用不多,相关工艺参数尚需在今后的工程实践中进一步总结。

d) 微孔过滤

微孔过滤是一种较常规过滤更有效的过滤技术。微滤膜具有比较整齐、均匀的多孔结构。微滤的基本原理属于筛网状过滤,在静压差作用下,小于微滤膜孔径的物质通过微滤膜,而大于微滤膜孔径的物质则被截留到微滤膜上,使大小不同的组分得以分离。微孔过滤工艺近年来在国内外许多废水再生利用工程中得到了实际应用,其出水效果比砂滤更好。由于微滤技术属于集成技术,因此,宜采用经过验证的微滤系统,设备生产商需有不少于 3 年的制作及系统运行经验。

微滤系统对进水中的悬浊物质虽有较好的适应性,但为了保证微滤系统更加高效运行,延长微滤膜的使用寿命,要求系统进水为二级处理出水,且宜满足《污水综合排放标准》(GB8978)二级标准的要求。由于微生物中一些细菌的大小只有 $0.5\mu\text{m}$,故为了防止细菌穿透微滤膜,应选择孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 或 $0.2\mu\text{m}$ 以下的微滤膜。根据设备要求,应向二级出水中投加少量抑菌剂,抑制管路及膜组件内微生物的过分生长。宜配套设置微滤系统的膜完整性自动测试装置,以预知故障的发生,及时准确监测运行结果,从而能够保证处理出水的水质。实际中可以通过设定的过膜压力来启动反冲系统,当过膜压力升高到一定程度时,需要对微滤膜进行化学清洗。

e) 其他三级处理工艺

随着废水排放标准的提高和废水再生利用程度的扩大,深度处理技术,特别是膜技术的迅速发展展示了废水再生利用的广阔前景,可通过其它单元处理技术(如活性炭、膜技术和高级

氧化技术等) 进一步提高废水的处理效率, 处理后的废水作为补给水源也将会变为现实, 废水深度处理的基本工艺也会随着改变。

f) 消毒

根据国家相关规定, 为保证公共卫生安全, 防止传染性疾病传播, 当有回用要求时, 深度处理系统须设置消毒设施。为避免或尽量减少消毒时产生的二次污染物, 消毒宜采用紫外线法和二氧化氯法。

6.6.5 废水回用

废水回用是个系统工程, 它将排水和给水联系起来, 实现水资源的良性循环, 有利于促进制革及毛皮加工企业的可持续发展。

标准规定废水回用应以本厂回用为主、厂外回用为辅, 其理由是: 有利于水量平衡; 再生水用户容易接受; 管理方便, 出现问题, 信息反馈和调整迅速; 特征污染物影响较小, 供水水质容易满足; 输送管道工程量少, 降低供水成本。

废水循环利用是指各工序排放废水经预处理后直接回用于本工序或与本工序生产相关的工序中的回用方式, 常采用的方法包括: 采用逆流浸水的方式将后段浸水废水回用于前段浸水; 脱毛浸灰废水经澄清或酸化吸收后适当进行循环利用; 含铬废水经澄清和兑加酸和浓铬液调节铬含量和碱度后回用于鞣制, 也可经调整后回用于浸酸等。

位于水资源紧缺地区的制革及毛皮加工企业和工业园区, 在确保水质安全可靠的前提下, 可将综合废水处理站处理后的废水回用于生产。

值得注意的是, 当处理后的废水回用于生产时, 废水污染物浓度应考虑回用水中污染物的累积效应, 累积浓度可按下式计算:

$$C = C_0 \frac{1}{1 - \alpha} (1 - \eta) \quad (2)$$

式中: C ——废水回用后制浆造纸废水的污染物排放浓度 (mg/l);

C_0 ——废水回用前制浆造纸废水的污染物浓度 (mg/l);

α ——废水回用率, 即回用废水量与处理废水总量的比值;

η ——废水经处理后污染物的去除率。

因此, 废水的循环利用不能无限制的进行, 如浸水废水的循环利用会导致污染物的富集, 易受微生物污染, 因此循环利用次数不应过高, 再利用前还应进行消毒; 采用直接沉降后补加 Na_2S 和石灰液循环利用工艺时, 使用时间一般不超过 1 个月, 夏季不超过 2 星期; 含铬废水循环利用无法解决中性盐的污染积累问题, 因此应根据生产及产品特点妥善解决好物料平衡和废铬液循环利用对产品质量的影响问题, 合理确定循环利用工艺和循环利用率。

6.6.6 污泥处理与处置

(1) 污泥量的确定

制革及毛皮加工废水处理污泥主要包括预处理污泥和综合废水处理站污泥两部分，从皮革加工企业产物环节分析，预处理污泥主要成份是皮革及毛皮加工生产过程中的皮屑和化学反应产生的污物，综合废水物化污泥主要是水中的 SS 与絮凝药剂反应生成的絮体，因此这些污泥可通过物料和化学反应平衡量计算确定，GB50014 详尽规定了剩余污泥量的确定原则和计算方法，由于生物反应机理相同，具体设计可直接引用其计算公式（见下式 3），但设计参数应参考同类工程确定。

$$\Delta X = \frac{V \cdot X_a}{\theta_c} \quad (3)$$

式中：V——生物反应池的容积（m³）；

X_a——生物反应池内混合液悬浮固体平均浓度（gMLSS/L）；

θ_c——设计污泥泥龄（d）；

ΔX——剩余污泥量（kgSS/d）。

根据调研和监测结果，制革废水治理工程污泥产生量及含水率见表 12。

表 12 部分制革企业污泥产生量及含水率调研统计结果

污泥种类	污泥来源	产生量 kg/t原皮	含水率 %	备注
含铬污泥	含铬废水	20—30		碱沉淀工艺
废水处理站物化污泥	废水处理站物化处理	115—245	95—98.5	含硫废水未经预处理
剩余污泥	综合废水生化处理	20—40	98.5—99.5	好氧生化处理污泥
废水处理站综合污泥	废水处理站	155—315	98—99	
浓缩后污泥	浓缩池	150—290	96—98	

(2) 含铬污泥的处理与处置

由于含铬废水铬含量高，本标准规定含铬废水处理产生的氢氧化铬渣（铬泥），应根据皮革生产需求，制成铬鞣剂，回用于鞣制过程，不能利用的按危险废物处置。

调研中发现，自制铬鞣剂回用于生产的企业不多，主要原因是生产不宜控制，管理复杂。现有制革及毛皮加工企业含铬废水比较可行的技术路线是含铬废水单独处理，经处理后产生的铬饼按照危险废物相关管理办法经干化后运送到铬粉生产厂家或危废处置中心回收铬。如部分制革企业将鞣制含铬废水从生产车间单独收集、单独处理，含铬废水在车间排污口达标排放后排到综合废水中。处理中产生含铬污泥含铬量大，委托具有资质的外单位进行综合利用，提炼三氧化二铬，既节省处置成本，创造效益，也有效降低了二次污染。这种处置方法的关键问题是污泥中铬含量要高，以提高铬泥的利用价值，否则不易利用，作为危险废物处置成本很高。因此，在日常运行管理中宜杜绝其他废水混入含铬废水中。

(3) 综合废水处理站污泥

a) 污泥鉴别

废铬液单独处理后，仍有少量的铬混入综合废水中，当废铬液未单独处理或单独处理不彻底时，综合废水中的含铬量会更高。废水中的铬在处理过程中会富集到污泥中，因此，综合废水处理过程中产生的污泥必须按照《危险废物鉴别标准》(GB5085)和《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T298)等相关标准的要求，对照《国家危险废物名录》进行危废鉴别，经鉴别为危险废物的按危险废物处置，经鉴别为一般固体废物的按一般固体废物处置。

b) 污泥处理

制革及毛皮加工废水治理工程污泥产生环节多，污泥性质有较大差异，为方便污泥的调制和脱水管理，减少药剂投加量，应将各股污泥进行均质调节，均质时间可采用 10-16h。

目前污泥消化在制革及毛皮加工行业废水处理中应用很少（调研中没有采用污泥消化处理工艺的企业），主要是由于污泥的性质增大了污泥消化的难度。另外，由于好氧生化往往采用延时曝气工艺，产生的剩余污泥稳定，污泥消化减容效果不大。因此本标准对污泥消化作具体要求。

据调研，以往的制革及毛皮加工企业多采用厢式、板框压滤机，由于这种脱水方式工作不连续、操作劳动量大、工作环境差，近年来一些大规模的制革及毛皮加工废水治理工程多采用离心脱水方式，也有采用带式压滤机的企业，均取得了较好的效果。考虑到制革及毛皮加工废水治理工程中污泥的泥砂含量不宜控制，易损坏带式脱水机的滤布，同时，考虑到污泥中油脂和絮凝剂含量较高，不利于带式脱水机产率，增大了滤布冲洗水的消耗量，本标准对带式脱水机的选用不做具体规定。

由于制革及毛皮加工废水治理过程中产生的污泥脱水性能较差，为确保脱水过程的稳定运行，应加药调理。无机凝聚剂不宜单独用于脱水机脱水前的污泥调理，原因是形成的絮体细小，重力脱水难于形成泥饼，压榨脱水时污泥颗粒漏网严重，固体回收率很低。有机高分子絮凝剂（如阳离子聚丙烯酰胺）形成的絮体粗大，适用于污泥机械脱水。阳离子型聚丙烯酰胺适用于带负电荷、胶体粒径小于 0.1μ 的废水处理污泥。其絮凝原理一般认为是电荷中和与吸附架桥双重作用的结果。阳离子型聚丙烯酰胺还能与带负电的溶解物进行反应，生成不溶性盐，因此它还有除浊脱色作用。经它调理后的污泥滤液均为无色透明，泥水分离效果良好。聚丙烯酰胺与铝盐、铁盐联合使用，可以减少其用于中和电荷的量，从而降低药剂费用。但联合使用却增加了管道、泵、阀门、储药罐等设备，使一次性投资增加并使管理复杂化。

若污泥脱水性差，还可投加其它调理剂，如石灰等。污泥加药以后，应立即混合反应，并进入脱水机，这不仅有利于污泥的凝聚，而且会减小构筑物的容积。

其他污泥处理环节的处理原理与城市污水处理污泥相同，因此，本标准规定污泥处理工艺应参照 GB50014 中的相关要求，并根据制革及毛皮加工废水污泥特性对污泥处理的相关工艺参数进行适当的调整。

c) 污泥处置

我国幅员辽阔，地区经济条件、环境条件差异很大，因此采用的污泥处理与处置技术也存在很大的差异，目前，制革及毛皮加工废水处理污泥的最终处置主要包括综合利用、焚烧和填埋等途径，污泥处置应该首先考虑污泥的资源化利用，变废为宝（例如用作肥料、建材和燃料等），做到废水处理与污泥处置的可持续发展。

污泥填埋是目前污泥处置最普遍的方式，企业应严格执行的相关贮存和填埋标准。由于制革及毛皮加工污泥中含有重金属、致病菌、寄生虫卵等有害物质，为保证污泥用作农田肥料的质量，确保改良土壤过程中的安全，应按照国家现行的标准严格限制进入综合废水处理站废水中重金属等有害物质含量，同时还应按照国家现行的标准加强对污泥中有害物质的检测和管理。污泥焚烧是最有效的污泥处置方案，但由于工程投资和运行成本高，该技术在我国的应用收到了一定的制约，目前皮革加工企业应用的较少，宜结合污泥综合利用的思路，积极开展污泥焚烧的处置工作。如浙江卡森实业有限公司将预沉池、调节池、沉淀池、气浮池和氧化沟的污泥混合，按体积投 0.5% 的石灰液，经板框压滤机压干，然后对滤饼进行破碎，掺加锯末后制成条形燃料，最后运往电厂掺煤焚烧，取得了较好的效果。这是目前公司通过试验后认为较好的污泥处置方法，但该技术的缺点是处理成本比较高，处理成本近 100 元/吨，另外对电厂的焚烧有一定的影响，该项工作尚须进一步的研究和实践。

6.6.7 设备选型与防腐

制革及毛皮加工废水中性盐含量高、酸碱变化大，废水腐蚀性较强。据现场调研，大多企业废水处理设施操作环境较差，设备存在不同程度的腐蚀情况。因此，工程设计和日常运行管理中，应加强防腐措施。如水泵与管配件的防腐蚀，宜采用耐腐蚀水泵和耐腐蚀管配件，或在管配件内、外涂防腐蚀材料。

应具体分析腐蚀的性质，采取相应的防腐蚀措施。防腐蚀技术应符合国家现行标准的规定。

6.7 配套设施

工程配套设施是制革及毛皮加工废水治理工程的重要组成部分，是实现工艺目标的辅助手段。根据工艺要求，标准规定了配套的电气自动化控制系统、供排水和消防系统、采暖通风与空调、建筑结构和监测等方面的技术要求，规定了应该符合的相关标准和规范。

6.8 劳动安全与职业卫生

制革及毛皮加工废水治理工程本身即是环保行为，但在实施过程中会产生各种二次污染及安全隐患，标准要求严格贯彻执行国家现行环境保护、劳动安全、职业卫生等方面相关标准。

6.9 工程施工及验收

工程施工及验收是废水治理工程建设的重要环节。本章规定了设计、施工单位的资质条件，施工的工作程序和管理，建筑、安装工程应遵守的施工技术文件，使用设备、材料、器件与国家相关标准和产品质量验证文件等的符合性要求。

标准强调与生产工程同步建设的废水治理设施应与生产工程同时验收，现有废水治理设施升级改造应单独进行验收。要求工程验收按竣工验收和环境保护验收分阶段进行。

6.10 运行维护和管理

运行达标是治理工程的目的，维护是保证系统长期正常运转的关键。

标准在工程运营单位的资质、技术力量配置、上岗人员的技能培训、营运及关停的报批、运行目标、运行维护应达到的技术管理指标等方面进行了明确的规定。要求运行部门或单位应制定一系列操作规程和巡检制度，建立系统运行记录制度，明确应记录的主要内容，规定了记录格式、填写和管理要求。运行人员应按照制度履行好自己的职责，确保系统经济稳定运行。

标准同时规定了建立突发性事故应急预案和突发事件的解决和上报要求。

为确保系统稳定可靠地运行，要求必须加强工程的管理和维护，标准规定废水治理工程的维护保养应与全厂的维护保养计划统筹安排。

7 标准实施的环境效益与经济技术分析

7.1 社会和环境效益分析

皮革工业分类较复杂，不同品种的单位产品排水量及单位产品污染负荷有很大区别，治理难度和运行稳定性均有较大的难度，本标准的发布能够指导行业的水污染控制，有利于保证企业外排废水达到相关标准的要求，有利于改善环境效益，保持社会和谐发展。

7.2 工程投资分析

7.2.1 预处理工程投资分析

制革及毛皮加工废水预处理主要包括含硫废水、含铬废水和脱脂废水预处理，根据工程设计计算，并参考部分调研结果，得出了废水预处理的工程投资指标，详见表 13。

表 13 制革及毛皮加工废水预处理系统投资估算指标

废水种类	处理工艺	投资估算指标（元/t/d）	备注
含硫废水	催化氧化	1500-3300	
	化学絮凝	2500-6600	
含铬废水	碱沉淀	4500-15000	
	循环法	2300-4800	
脱脂废水	酸化法	—	宜纳入生产系统
	浮选法	4300-7700	

7.2.2 综合废水处理站投资分析

由于制革及毛皮加工废水综合废水处理站的主体工艺与城市污水处理厂处理工艺基有许多相似之处，其工程投资可按照《城市污水处理工程项目建设标准》（2001）中的指标进行类比分析，分析过程中主要考虑了一下因素。

（1）与城市污水相比，制革及毛皮加工废水的水量较小，而水质浓度极高，因此，在采用同等工艺流程和工艺参数的情况下，其工程单位投资额度应比城市污水的投资指标高。

(2) 制革及毛皮加工废水一级处理较城市污水处理复杂，除城市污水中经常使用的格栅、沉砂池和初沉池外，还需增设调节池，根据进水水质和处理程度的不同，尚需增加水解酸化或厌氧单元，或在初沉池前增设混凝设施，因此，较城市污水处理厂的一级处理，制革及毛皮加工废水治理工程一级处理投资指标有较大的提高，具体增加幅度应根据增设的处理设施确定。

(3) 制革及毛皮加工废水进水水质指标较城市污水高，进入二级生化系统的 BOD_5 在 400-900mg/l，约是城市污水的 3-5，同时由于废水中氨氮和有毒物质含量高，系统需要较长的污泥龄，剩余污泥趋于稳定，因此，制革及毛皮加工废水治理工程二级生化系统投资指标也较城市污水大得多，可在城市污水含污泥消化投资指标的基础上根据进水水质类比计算确定。

(4) 由于制革及毛皮加工废水达标难度较城市污水大，深度处理程度较高，须处理掉的污染物量大，因此，其投资指标应在城市污水深度处理的基础上适当增加，具体增加幅度应根据深度处理的具体工艺设施确定。

(5) 制革及毛皮加工废水治理工程属于企业或园区内的废水治理项目，配套工程可充分利用生产系统的公用设施，因此配套工程较城市污水处理厂少，该部分工程投资所占的比例相对较低。

经类比分析，制革及毛皮加工综合废水（除含铬废水外，其他废水未经预处理）治理工程投资指标见表 14。

表 14 制革及毛皮加工废水治理工程项目投资估算指标

处理级别	投资指标（元/t/d）	单位工程投资比例（%）	备注
一级污水厂	500-1000	17-40	当含有厌氧单元时取高值
二级污水厂	1050-2188	40-60	考虑脱氮时取高值
三级污水厂	563-1000	20-35	深度处理程度高时取高值
合计	2113-4188	100	投资指标包括污泥处理

由上表可以看出，在综合废水处理站的投资构成中，二级处理系统所占比例最大，一级处理和三级处理投资比例相近。

为确保投资指标的合理性，统计分析了调研中部分企业的工程投资情况，详见表 15。

表 15 制革及毛皮加工废水治理工程投资估算指标调研统计表

企业名称	处理工艺	处理规模	工程投资	投资指标
桓台大桓九宝恩皮革厂	絮凝沉淀、接触氧化、CASS	5000	1400	2800
沂源制革总厂	沉淀、	6000	1800	3000
烟台制革有限公司	预沉、水解、气浮、氧化沟、曝气生物滤池	2500	1000	4000
沾化皮业城污水处理厂	絮凝沉淀、水解、氧化沟	18000	3300	1833
淄博德元制革	絮凝沉淀、氧化沟	6000		0
青岛永昌因特皮革	混凝沉淀、气浮、A/O生化	3300	820	2485
河北辛集制革区污水厂	絮凝沉淀、两级生化	34000	5500	1618

威海市山海皮业	混凝气浮、氧化沟	3000	900	3000
河南桑坡毛皮工业园	预沉、UASB、奥贝尔氧化沟	30000	9000	3000
浙江卡森实业有限公司	絮凝沉淀、气浮、生物选择、氧化沟	5700	1000	1754
浙江中辉皮草有限公司	絮凝沉淀	1500	80	533
范围				533-4000

比较上述 2 表可以看出，类比分析的结果比统计结果相近，分析结果能够反应工程实际情况。

综上所述，完整的制革及毛皮加工废水治理工程包括预处理和综合废水处理站两部分，其中的预处理部分由于处理水量小，其工程投资所占比例较小，另外经预处理后，可有效降低综合废水处理站的投资费用，对整个工程的投资影响不大。因此，按照综合废水指标核算，制革及毛皮加工废水治理工程吨废水的投资成本可控制在 2113—4188 元/m³之间，当系统进水水质较低或要求出水指标不高，处理站可以不设置三级处理单元时，工程投资可控制在 1550—3188 元/m³之间，总体来说，废水处理投资在企业的可承担范围之内。

7.3 运行成本分析

7.3.1 预处理工程运行成本分析

制革及毛皮加工废水预处理单元运行成本较高，但由于处理中的副产品具有一定的经济效益，并且废水经预处理后，综合废水污染物浓度降低，治理难度和成本均有所下降。与废水混合处理相比，总体上能够降低整个废水治理工程的运行成本。因此，作为制革及毛皮加工废水治理工程的一个组成部分，该费用企业可以承受。

本节就目前常用的碱沉淀法处理含铬废水及催化氧化法处理含硫废水的运行成本进行分析，具体指标见表 16。

表 16 部分废水预处理系统运行成本估算指标

废水种类	处理工艺	动力原材料消耗（元/t）		处理成本（元/t）	备注
		电耗（kwh/m ³ ）	药剂（mg/l）		
含铬废水	碱沉淀工艺	1.5—2.8	2000-4000	4.5-10.2	碱
			700-3000		酸
	循环法	0.3-0.7	800-1500	0.8-1.7	酸
含硫废水	催化氧化	0.4—1.5	50-150	0.5-1.7	硫酸锰
	化学絮凝	0.2-0.4	1500-4000	1.3-3.5	铁盐

7.3.2 综合废水处理站运行成本分析

根据《城市污水处理工程项目建设标准》（2001），污水厂电耗指标是一级污水厂处理每立方米污水 0.04-0.08kW·h；二级污水厂每立方米污水 0.15-0.28kW·h，处理每千克 5d 生化需氧量 1.5-2.2kW·h。

制革及毛皮加工废水综合废水处理站的运行成本可根据具体工艺流程，按照各单元的污染物去除总量，对照城市污水处理厂的相关指标，采用类比分析法计算综合废水处理站的运行成本（除含铬废水外，其他废水未经预处理），具体指标详见表 17。

表 17 制革及毛皮加工综合废水处理站项目投资估算指标

项目	消耗指标	单价	费用 (元/m ³)	运行费 用比 (%)	备注
电耗	1.3—3.0 kwh/m ³	0.65元/kwh	0.85-1.95	35-65	当采用絮凝沉淀或厌氧工艺，可降低电耗
药剂 消耗	絮凝剂	0-1500mg/l	450-1700元/t	20-50	可采用铁盐或铝盐
	助凝剂	10-50mg/l	25000元/t		按阳离子酰氨计
	碱	0-800	1700-2300元/t		可用Na ₂ CO ₃ 或NaOH
	营养盐	0-15mg/l	6000元/t		含磷营养盐
	消泡剂	0-20mg/l	6900元/t		也可采用水力消泡等
其他	—	—	0.31-0.87	15-20	包括人工、维修等
合计			1.86-6.30		不含污泥处置费

上表表明，制革及毛皮加工企业综合废水处理站工程直接运行费用在 1.86-6.3 元/m³ 的范围内，其中主要费用是药剂消耗和电耗，分别占到了总费用的 50%和 35%，另外，在运行成本构成中，污水处理和污泥处理费用所占比例约为 70%和 30%。

为确保运行成本指标的合理性，对部分综合废水处理站运行成本进行了统计分析，分析结果详见表 18。

表 18 制革及毛皮加工综合废水治处理站处理成本指标

企业名称	动力、原材料消耗				合计 (元/m³)
	电耗 (kwh/m³)	单位处理药耗(mg/l)			
		聚铝	酰胺	硫酸亚铁	
桓台大桓九宝恩皮革	1.2	400	24	1000	3.73
沂源制革总厂	3.3	88.9	30	333.4	4.56
淄博德元制革	1.2	200	3.57	1500	1.89
青岛永昌因特皮革	2.9	392	36	362	3.80
河北辛集制革区污水厂	—	—	—	—	4.0
威海市山海皮业	1.2	580	123		4.82
浙江卡森实业有限公司	1.24	720	12	267	1.95
浙江中辉皮草有限公司	2	—	—	—	5.0

注：①电价：0.65 元/kwh。

②药品价格：聚铝 1700 元/吨；酰胺 25000 元/吨；硫酸亚铁 450 元/吨；碱（Na₂CO₃）1700 元/吨、NaOH2300 元/吨；磷酸（液体）6000 元/吨；消泡剂 6900 元/吨。

调研发现，大部分制革及毛皮加工废水采用物化+好氧生化处理技术。处理吨废水的运行费一般在 4 元左右，最低达到 1.89 元/吨。上表中运行费在 4 元以下的有 4 家，占 50%，3-4 元的有 2 家，占 25%，小于 2 元的有 2 家，占 25%。与类比分析结果相比，调研企业的运行成本较

偏低，一方面是由于这些企业大多未上深度处理设施，另一方面污泥脱水与处置率不高也是造成成本较低的一个重要原因。

随着标准的加严和单位原料皮水耗的降低，处理程度的要求将进一步提高，运行成本也会相应增加。由此可见，综合废水处理站运行费用较高，特别是当处理要求较高时，企业在环境污染治理方面将有较大的投入，但该费用在企业的可承担范围之内。

8 标准实施建议

8.1 与现行法律法规及其它相关标准的关系

本技术规范属于环境污染治理工程技术规范中的行业通用实用技术规范，是国家环境标准体系之环境工程技术规范的一个组成部分，应与《环境污染治理方法类工程技术规范》配套使用，将为皮革行业环境保护设施的建设、运行以及监督管理提供技术依据。

8.2 实施本标准的管理措施及建议

建议各级环境保护部门及相关监督管理部门在环境影响评价、建设项目环境保护管理、排污许可证管理和日常环境监督管理等各项工作中积极采用本技术规范，以加强对环境保护设施的监管。

鉴于本标准为首次制定，且《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》尚未正式发布，因此，在实施过程中可采用先试行一段时间，根据反馈的问题和技术进步情况，进行进一步的修订完善，力争最终形成适用的、先进的行业污染治理的规范性技术管理文件，更好的满足我国环境保护管理的需要。此外，随着经济的发展和技术的进步，以及对环保技术研究的不断深入及实践经验的积累，根据环境管理的实际需要，标准的内容应不断得到完善、拓展、深入和更新，以适应环境标准制修订工作的要求。