

铬鞣废液封闭循环工艺操作液 特征分析及效益评估

李闻欣¹, 刘晨茜¹, 强西怀^{1*}, 章川波¹, 张壮斗², 王义国³

(1. 陕西科技大学轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 宝斯卡化工有限公司, 河南 商丘 476000; 3. 德富皮革制品有限公司, 河北 黄骅 061100)

摘要: 对宝斯卡铬鞣废液封闭循环工艺技术的操作液进行了特征分析检测, 并与常规铬鞣废液进行对比。分析结果表明: 铬鞣废液封闭循环过程中的操作液中的六价铬被完全抑制, 废液中 Cr_2O_3 、总有机碳、 COD_{Cr} 和氨氮等含量指标随循环次数的增加趋于累积平衡。研究结果揭示了铬鞣废液封闭循环工艺操作液的变化特征及技术的可行性与安全性, 效益评估计算显示该工艺技术可明显节约水资源, 减少中性盐和铬鞣剂的用量, 经济与环境效益显著, 具有良好的推广应用前景。

关键词: 铬鞣废液; 循环利用; 操作液特征; 总铬含量; 六价铬; 总有机碳

中图分类号 TS 59 文献标识码 A DOI: 10. 13536/j. cnki. issn1001-6813. 2017-011-001

Characteristics analysis and benefit evaluation of chrome tanning waste liquid in closed recycling technology

LI Wenxin¹, LIU Chenxi¹, QIANG Xihuai¹, ZHANG Chuanbo¹,
ZHANG Zhuangdou², WANG Yiguo³

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. BIOSK Chemicals Co., Ltd., Shangqiu 476000, China; 3. Defu Leather Ware Co., Ltd., Huanghua 061100, China)

Abstract: The characteristics of the chrome tanning waste liquid obtained by using the BIOSK reuse operation technology were detected, analyzed and compared with conventional chrome tanning waste liquid. The results show that hexavalent chromium of the operation liquid in the reuse process is completely suppressed and the contents of Cr_2O_3 , total organic carbon, COD_{Cr} , ammonia nitrogen and other indexes in the waste liquid tend to become cumulative balance with the increase of recycling times. The study reveals the variation characteristics of the operation liquid in the closed recycling process of chrome tanning waste liquid and proves the feasibility and safety of the technology. The benefit evaluation suggests this technology can significantly save water, reduce the dosage of neutral salt and chrome tanning agent. It has good application prospect for its economic and environmental benefits.

Key words: chrome tanning waste liquid; recycling; operation liquid characteristics; total chromium content; hexavalent chromium; total organic carbon

收稿日期: 2017-08-11; 修订日期: 2017-10-12

第一作者简介: 李闻欣 (1968-) 女, 博士, 副教授, liwx@sust.edu.cn, 主要从事制革清洁生产与环保技术研究

* 通讯联系人: 强西怀 (1963-) 男, 教授, qiangxihuai@163.com, 主要从事皮革绿色化学品及制革清洁生产技术研究

引言

制革鞣制过程旨在将生皮变成物化性能稳定和利用价值高的皮革,是制革加工过程中的关键工序,目前铬鞣仍然是制革加工中的主流鞣制方法。传统铬鞣工艺中铬鞣剂的有效利用率只有60%~80%,其余的20%~40%仍残留在废水中^[1]。近年来环保法规愈加严格,标准要求也不断提高,制革企业面对环保压力举步维艰,其中制革铬鞣废液被列为重点监控对象,废水中铬污染及其处理已经成为不可忽视的问题。针对铬鞣废液以及含铬废水的治理主要以化学沉淀、离子交换、结合萃取、电解、吸附和膜分离等物理和化学方法^[2],这些方法依生产企业的水质和浓度差异各有不同应用。目前,企业在生产中几乎都对铬鞣和复鞣废液进行单独分流后,用碱法沉淀—铬泥酸解处理的技术思路,将其进行回用^[3]。但回收再生的铬鞣液由于其组成与铬粉鞣剂差异较大,鞣制过程的渗透、结合以及蓝湿革品质与色泽等方面存在显著区别^[4],因此在鞣制过程中只能利用少量此铬鞣液搭配铬粉进行使用,而且用水量与废液量基本没有减少,同时铬鞣废液回收过程有设备、材料以及人力等成本的投入。基于制革过程废液循环利用的节能减排理念,铬鞣废液循环再利用将会成为制革企业减少废水中铬污染的最佳途径。

河南商丘宝斯卡化工有限公司近几年一直致力于铬液废液封闭循环利用技术(见图1)的推广。该技术思路是在铬鞣结束后将废铬液经过简单过滤、收集,经调温后加入少量专用处理助剂,分别用于铬鞣前期的浸酸和后期扩液提温。该工艺方法不改变传统铬鞣过程、操作简便,经多次封闭循环利用后,不仅能充分利用铬鞣废液中的有效成分(铬鞣剂和盐

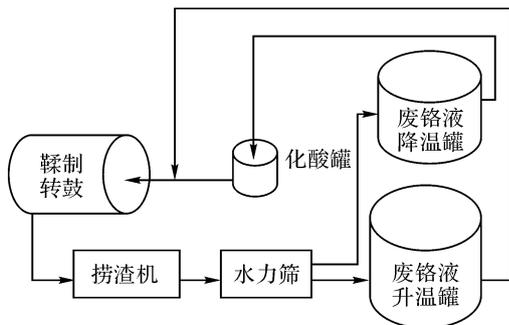


图1 铬鞣废液循环工艺示意图

Fig. 1 The recycling technology of chrome tanning waste liquid

分),节约硫酸、氯化钠等化工原料,而且在节约用水的基础上,大大减少了铬鞣过程的污染总量,最终减少了终端综合污水的处理负荷。该铬鞣废液循环利用技术已在业内引起广泛而浓厚的兴趣及特别关注,一些制革企业也相继采用了该工艺方法,效果十分显著^[5]。

为进一步对该封闭循环利用技术的可行性和经济性进行评估,本研究在技术示范企业进行了铬鞣废液取样,对循环工艺操作液中的悬浮物(SS)、Cr₂O₃、阴性及阳性铬配合物、Cr(VI)、Cl⁻、SO₄²⁻、HCOO⁻、COD_{Cr}、TOC、NH₄⁺-N等参数进行了系统检测,进而分析了铬鞣废液循环利用工艺操作液的变化特征及其与循环次数的相关性,在此基础上对铬鞣循环工艺整体过程中体系的材料减量以及环境效益进行了核算。

1 材料与方法

1.1 主要材料及仪器

六水合硫酸铬,广东光华科技股份有限公司;

无水碳酸钠、乙二胺四乙酸(EDTA),天津市致远化学试剂有限公司;

结晶乙酸钠、硫酸亚铁铵、硼酸、硫酸、盐酸,天津市天力化学试剂有限公司;

冰乙酸,天津市富宇精细化工有限公司;

硫酸锌、硫酸汞、硫酸银、重铬酸钾、硫酸镉,天津市科密欧化学试剂有限公司;

氢氧化钠,天津市化学试剂三厂;

以上所用化学试剂均为分析纯。

0017 阳离子交换树脂、D301 阴离子交换树脂,山东优索化工科技有限公司;

72、75 系列分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司;

万通 940 离子色谱仪,瑞士万通仪器有限公司;

Liqui TOC II 总有机碳分析仪,德国 Elementar 公司。

1.2 铬鞣废液取样方法

常规铬鞣废液(即循环第0次)、铬鞣废液循环鞣制操作废液(循环第1次、第2次、第3次、第4次、第5次、第10次、第15次、第20次、第30次)均由河北黄骅德富皮革制品有限公司大生产提供。

1.3 检测方法

1.3.1 铬鞣废液中悬浮物测定

废液中悬浮物的质量浓度按 GB/T 11901-1989《水质 悬浮物的测定 重量法》进行测定。

1.3.2 铬鞣废液 Cr_2O_3 含量的测定

采用乙二胺四乙酸 (EDTA) 配合比色法测定^[6]。

1.3.3 铬鞣废液中阴、阳铬配合物含量的测定

采用离子交换树脂分离铬鞣液中的阳性、阴性铬配合物离子。选用强酸性阳离子交换树脂 0017 和弱碱性阴离子交换树脂 D301 分别测定废液中阳、阴性铬配合物组成比例的变化。测定方法参考文献 [6]。

1.3.4 铬鞣废液中 Cr(VI) 的测定

采用 GB/T 7467-1987《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》测定铬鞣废液中 Cr(VI) 的含量。

1.3.5 铬鞣废液中 HCOO^- 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量的测定

采用瑞士万通 940 离子色谱仪对废液中 HCOO^- 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 的含量进行测定^[7]。

1.3.6 铬鞣废液总有机碳含量的测定

利用德国 Elementar 公司的 Liqui TOC II 对铬鞣废液进行总有机碳含量的测定^[8]。

1.3.7 铬鞣废液氨氮含量的测定

采用蒸馏-滴定法测定铬鞣废液中的氨氮含量^[9]。

1.3.8 铬鞣废液化学需氧量 (COD) 的测定

采用 GB 11914-89《化学需氧量的测定》方法对铬鞣废液进行 COD 测定。

2 结果与讨论

2.1 铬鞣废液中悬浮物含量

表 1 铬鞣废液循环鞣制操作液悬浮物的含量

Table 1 Suspended solids contents in chrome tanning waste liquid recycling operation

循环次数/次	0	1	2	3	4	5	10	15	20	30
SS/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	26.2	25.7	26.5	30.8	37.3	46.8	80.1	79.7	82.2	79.9

废液中存在的固体悬浮物组成主要取决于生产工艺及裸皮的性质与质量,悬浮物类杂质会导致废液形成一定的浊度。由表 1 可知:常规铬鞣废液中悬浮物含量在较低范围,但铬鞣废液在循环使用过程中,悬浮物质量浓度随循环利用次数的增加而逐步积累缓慢提高。由于在铬鞣废液循环利用生产过程中,每次都会通过水力筛得到初步过滤,经过 10 次循环利用后,铬鞣废液悬浮物含量基本稳定在一定范围,所以在 10~30 次内的循环中悬浮物累积量是可控的,不会对铬鞣实际操作工艺产生影响,也不增加制革终端废水处理产生的污泥量。

2.2 废铬鞣液中 Cr_2O_3 及其阳、阴铬配合物的含量变化

研究铬鞣废液中铬含量变化及对阳、阴性铬配合物含量的测定,有利于判定铬鞣废液循环利用中铬鞣剂的实际利用程度。在铬鞣液中阳性铬配合物与胶原蛋白纤维结合能力强,对蓝湿革的铬结合量、收缩温度 (T_s) 及强度等贡献较大,但由于阴性铬配合物与胶原蛋白纤维结合能力较弱,则对蓝湿革的铬结合量、 T_s 以及强度等贡献不明显。采用 EDTA 配合比色法测定 Cr_2O_3 含量,并通过离子交换树脂分离循环铬鞣废液,测阳、阴铬配合物的含量,结果见图 2。

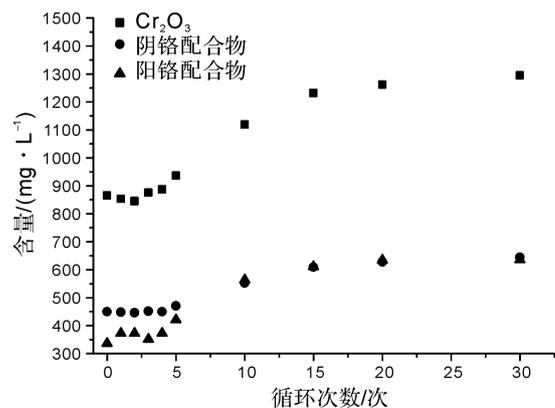


图 2 铬鞣废液中 Cr_2O_3 和阳铬、阴铬配合物含量

Fig. 2 The contents of Cr_2O_3 chromium and the positive and negative chromium complex in chrome tanning waste liquid

图 2 表明常规铬鞣废液 Cr_2O_3 的含量为 864.8mg/L,从第 1 次循环到 20 次循环,铬鞣废液中 Cr_2O_3 的含量从 853.2mg/L 逐渐递增至 1 225.2mg/L,当继续循环至 30 次时,铬鞣废液中 Cr_2O_3 的含量仅增加到 1 290.4mg/L,并趋于平衡。说明循环废液中 Cr_2O_3 的含量与常规铬鞣废液的含量相比有递增趋势,但随循环次数的增加,递增趋势变缓,最后趋于一定的平衡值。图 2 也显示了铬鞣废液中阳、阴铬配合物组成变化情况与循环次数的相关性,在常规铬鞣废液(第 0 次)和循环 5 次以内(第 1 到 5 次)的废铬液中,阴性铬配合物含量高于阳性铬配合物含量;在 10~30 次循环之间,阳、阴铬配合物含量逐渐增加并趋于一致,说明经过多次循环后,由于铬鞣废液中 Cr_2O_3 含量也逐渐累积增加,其中阳、阴铬配合物含量也逐渐累积,含量趋于一致,循环废液中残余铬配合物的鞣性几乎没有明显变化,说明宝斯卡推荐的铬鞣废液循环利用工艺在实施过程中,每次循环铬鞣过程的铬鞣剂渗透、结合以及铬配合物水解配聚等程度接近,循环次数不影响铬鞣废液残余铬配合物的鞣性。

2.3 铬鞣废液中产生 Cr(VI) 的风险

铬鞣采用碱式三价铬盐进行鞣制,废液中残余的是三价铬盐,但三价铬在特殊条件下有转化成毒性大的六价铬的风险,因此对循环铬鞣废液中六价铬的含量进行检测分析,可以评估铬鞣废液循环利用技术存在的风险。从表 2 的铬鞣循环废液 Cr(VI) 检测结果可以看出:常规铬鞣以及循环鞣制初期的废液中有微量的六价铬存在,主要源于铬鞣剂中存在的微量 Cr(VI) 转移以及铬鞣废液接触空气等因素而产生,但在循环 5 次之后,铬鞣废液均未检测出六价铬。六价铬类物质具有较强的氧化性,在自然环境中较易被有机化合物还原为三价铬^[10],表明在循环过程中,随循环次数的增加,废液中有机物逐渐累积,其还原性对六价铬的产生有明显的抑制作用。因此,该铬鞣废液循环利用工艺方法不存在产生 Cr(VI) 的风险,其工艺技术是安全的。

表 2 铬鞣废液六价铬含量

Table 2 Chromium(VI) contents in chrome tanning waste liquid

循环次数/次	0	1	2	3	4	5	10	15	20	30
Cr(VI)/(mg·L ⁻¹)	0.110	0.069	0.041	0.055	0.110					未检出

2.4 铬鞣废液中 HCOO^- 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 的含量

铬鞣废液中的 HCOO^- 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 主要是在浸酸过程(硫酸、甲酸与食盐)和铬鞣过程(铬粉以及甲酸钠)引入,这 3 种离子含量在一定程度上间接代表了甲酸钠、氯化钠及硫酸钠的具体含量。从图 3 检测结果可以看出:硫酸根含量变化不大,可以说明硫酸根的引入和吸收基本处于平衡状态;基于对铬配合物的蒙圈作用,甲酸根含量也随铬鞣废液残余铬含量的增多,而缓慢升高并趋于平衡;氯离子的含量在循环初期逐渐减少,但经 10 多次循环后,其在铬鞣废液中的含量趋于平衡。因此在循环操作的浸酸过程中,只要补加适量氯化钠完全可以确保浸酸铬鞣循环工艺操作的正常进行。

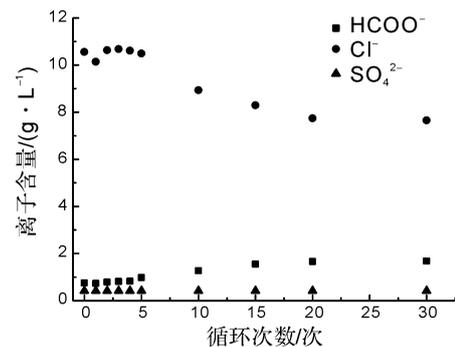


图 3 铬鞣废液中 HCOO^- 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量

Fig. 3 HCOO^- , Cl^- and SO_4^{2-} contents in chrome tanning waste liquid

2.5 废铬鞣液中不同形态碳含量变化

铬鞣废液总有机碳量可以间接衡量其中各种有机物总量,而总无机碳量也可以表现其中碳酸盐以及溶解态的二氧化碳等含量。由图 4 可以看出:常规铬鞣废液与循环废铬液中的总有机碳、总无机碳、总碳含量均在一定范围内波动,随铬鞣废液循环次数的增加,铬鞣废液在循环过程中各种形态的碳含量基本保持稳定,即有机物和碳酸盐总量趋于平衡。说明该铬鞣废液整体循环系统基本上对外不累积产生该类污染物,这种封闭循环利用技术完全可行。

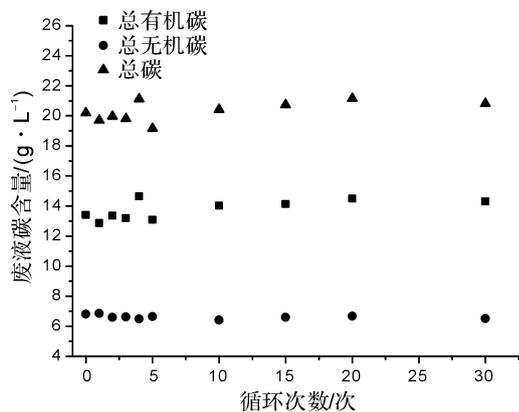


图 4 铬鞣废液总有机碳、总无机碳及总碳含量

Fig. 4 Total organic carbon, total inorganic carbon and total carbon contents in chrome tanning waste liquid

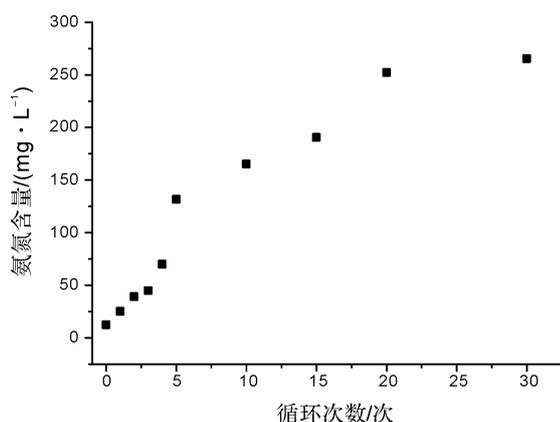


图 5 铬鞣废液的氨氮含量

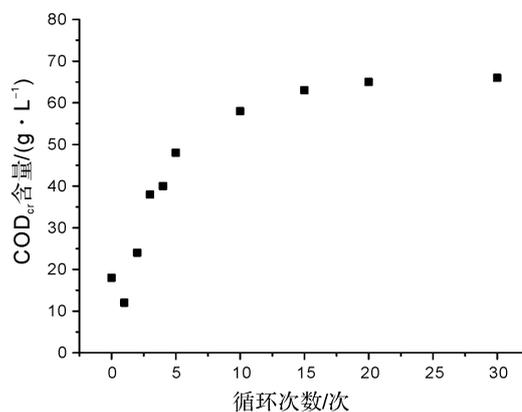
Fig. 5 Ammonia nitrogen contents in chrome tanning waste liquid

2.6 铬鞣废液循环利用中氨氮含量的变化

氨氮(NH_4^+-N)是指水中以游离氨(NH_3)和铵盐(NH_4^+)形式存在的氮。在软化裸皮浸酸工艺中存在分散与降解蛋白纤维的过程,导致浸酸铬鞣废液产生一定量的多肽及其氨基酸成分累积,在微生物等条件下这些蛋白降解成分会逐渐转化为氨氮,使铬鞣废液含有一定量的氨氮。由图 5 可以看出:铬鞣废液氨氮的含量随循环次数的增加而提高,在循环 1~15 次过程中氨氮含量一直处于增加趋势,但循环 15 次之后,氨氮含量增加变缓,并趋于平衡,这说明铬鞣废液循环多次以后,由于蛋白降解产物累积达到一定平衡,最终氨氮含量累积平衡并在一定范围内波动。

2.7 铬鞣废液中 COD_{Cr} 含量变化

COD_{Cr} 可间接表征水体中有机物和还原性无机物的总量,对铬鞣废液来说, COD_{Cr} 主要来源于残余的可溶性有机物和未结合的三价铬盐。由图 6 可以看出:常规铬鞣废液的 COD_{Cr} 含量最低为 12.6 g/L,随着循环次数的增加,基于铬鞣操作液中各种有机物以及未结合三价铬盐含量的不断累积, COD_{Cr} 含量在 1~15 次一直递增,循环 15 次后由于铬液中的上述 2 类物质逐渐达到累积平衡,故 COD_{Cr} 含量也趋于平衡,基本保持在 66 g/L 左右,这种变化对铬液循环利用基本不会产生影

图 6 铬鞣废液的 COD_{Cr} 含量Fig. 6 COD_{Cr} contents in chrome tanning waste liquid

2.8 铬鞣废液循环工艺的经济与环境效益理论评估

材料消耗成本和环境污染物减排量是评价清洁化工工艺过程可行性的核心指标,为了评估宝斯卡的铬鞣废液循环工艺的经济与环境效益,以每天加工 1t 牛皮皮为分析基准,在不考虑循环过程中水以及各种材料损耗情况下,根据循环铬鞣工艺操作液的特性指标分析数据,理论估算了基本材料消耗量和废液中主要污染物累积排放总量,对比分析了该循环工艺与常规浸酸铬鞣工艺的差异性,其结果见表 3 与表 4。

从表 3 和表 4 结果可以看出:用水量大幅度减少,理论计算食盐节约 66.7%,硫酸减少 27.8%,铬粉降低 15.4%。废液中污染物排放累积量也明显减少,实施该铬鞣废液循环工艺,不仅有利于降低生产材料成本,而且有助于降低废水治理的负荷,具有可观的经济与环境效益。

表 3 主要应用材料理论消耗分析

Table 3 The theoretical consumption analysis of main application materials

工艺方法	水/t	NaCl/kg	H ₂ SO ₄ /kg	铬粉/kg
常规铬鞣(30d)	60	180	540	1 950
废液循环铬鞣(30次)	2	60	390	1 650
节约量	58	120	150	300
节约率/%	96.7	66.7	27.8	15.4

表 4 操作液中污染物理论累积量分析

Table 4 The analysis of pollutants theoretical accumulation in waste liquid

工艺方法	悬浮物/g	Cr(VI)/g	Cr ₂ O ₃ /kg	NH ₄ ⁺ -N/g	COD _{Cr} /kg	Cl ⁻ /kg	TOC/kg
常规铬鞣(30d)	1 560	6	52	750	1 080	630	780
废液循环铬鞣(30次)	160	0	3	530	132	160	28
减排量	1 400	6	49	220	948	470	752
减排率/%	89.7	100	94.2	29.3	87.8	74.6	96.4

3 结论

(1) 在铬鞣废液循环工艺操作液中主要化学成分以及污染物特性指标分析显示具有一定的规律性, 循环多次后循环操作液组分基本稳定, 不影响循环工艺的実施。

(2) 在铬鞣废液循环工艺操作液中 Cr₂O₃ 含量及其阳铬含量和阴铬含量在循环 10~15 次后累积含量指标都趋于平衡; 六价铬含量在循环 5 次后未检出。说明循环多次后铬鞣废液的鞣性基本保持稳定, 没有产生六价铬的风险。

(3) 铬鞣废液循环 30 次可以使浸酸铬鞣工序节约用水 90% 以上, 食盐节约 66.7%, 硫酸减少 27.8%, 铬粉降低 15.4%, 废液中污染物排放累积量也明显下降。实施宝斯卡铬鞣废液循环工艺, 不仅有利于降低生产成本, 而且有助于降低废水治理的负荷, 经济与环境效益显著, 有极高的推广应用价值。

参考文献

[1] Islam B I, Musa A E, Ibrahim E H, et al. Evaluation and

characterization of tannery waster [J]. Forest Prest & Industries, 2014, 3(3): 141-150.

[2] 万柳, 童士堂. 中孔活性炭对水溶液中 Cr³⁺ 的吸附[J]. 化工环保, 2012, 329(1): 75-80.

[3] 王亚楠, 石碧. 制革工业关键清洁技术的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1 865-1 874

[4] 隋艳明, 吴德意, 魏棣, 等. 粉煤灰合成沸石用于含 Cr(Ⅲ) 废水处理的应用研究[J]. 净水技术, 2009(3): 48-51.

[5] 温祖谋. 宝斯卡张壮斗和“制革废水循环利用工程”[J]. 皮革与化工, 2015, 32(6): 36-39.

[6] 罗晓民, 丁绍兰, 周庆芳. 皮革理化分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013.

[7] 黄海兰, 王鑫, 法芸, 等. 离子色谱法测定蓝藻培养液中有機酸和无机阴离子[J]. 分析科学学报. 2017, 33(1): 32-36.

[8] 孙东卫, 于春夏, 刘亦峰. 高温燃烧氧化法测定水中总有机碳[J]. 现代科学仪器, 2010(4): 117-118.

[9] 王文萍, 郭周芳, 尚伟伟, 等. 水中氨氮的测定方法[J]. 水科学与工程技术, 2012(3): 26-28.

[10] 陈志蓉, 张庆生. 六价铬的危害性评价及其检测回顾[J]. 中国药事, 2012, 26(7): 683-687.