

基于保毛脱毛法的浸灰废液 全封闭循环技术的研究

靳丽强¹, 刘洁¹, 张斐斐¹, 张壮斗², 章川波³

(1. 齐鲁工业大学皮革化学与工程学院, 山东 济南 250353; 2. 宝斯卡化工有限公司, 河南 商丘 476000; 3. 陕西科技大学轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 以美国阉公牛皮为原料, 采取大生产规模系统地研究了宝斯卡化工有限公司发明的浸灰废液全封闭循环技术, 以期对该工艺的实施效果进行评价。通过化学分析法测定了循环过程中浸灰废液的钙离子、 Na_2S 及总有机碳含量的变化, 利用电位滴定法研究了浸灰废液的缓冲能力, 通过超景深显微镜、扫描电子显微镜/X 射线能谱仪测定了灰碱皮中胶原纤维的分散情况以及钙离子的分布, 采用电子拉力机测试了成革的物理机械性能指标。结果表明: 在浸灰工段采用该废液全封闭循环技术, 灰碱皮胶原纤维分散均匀、膨胀效果好、脱毛彻底。与常规脱毛工艺相比, 可以节水 80% 以上, 节省约 32.2% 的硫化物及约 21.7% 的石灰, 实现了浸灰废液的零排放。成品革的物理机械性能与常规工艺制得成品革的性能相当, 得革率更高。

关 键 词: 浸灰废液; 保毛脱毛; 全封闭循环技术; 硫化物; 石灰

中图分类号 TS 59 文献标识码 A DOI: 10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2018-005-007

A close recycling technique of liming wastewater based on hair-saving unhairing process

JIN Liqiang¹, LIU Jie¹, ZHANG Feifei¹, ZHANG Zhuangdou², ZHANG Chuanbo³

(1. School of Leather Chemistry and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China; 2. BIOSK Chemicals Co. Ltd., Shangqiu 476000, China; 3. College of Bioresources Chemicals and Materials Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The close recycling technology of liming wastewater by hair-saving unhairing method of BIOSK was investigated in mass production scale using US bulls as the raw material. The contents of calcium ion, Na_2S , total organic carbon (TOC) of the liming wastewater were analyzed. The buffering properties of the recycling wastewater were determined by the potentiometric titration. The morphology of collagen fibers and the distribution of calcium were characterized by super depth field microscope and SEM-EDX. The mechanical properties of crust leather were tested by electronic tensile machine. The experimental results indicate that the liming pelts obtained by the close wastewater recycling technology show better swelling effect. The collagen fibers in pelts are well split. Compared with common unhairing technology, 80% water, 32.2% sulfide and 21.7% lime in liming process are saved through the cleaner production technology. The zero emission of wastewater is realized. The mechanical properties of crust leather

收稿日期: 2017-08-27; 修订日期: 2018-04-17

第一作者简介: 靳丽强(1971-), 男, 博士, 教授, jliq@qlu.edu.cn, 主要从事制革清洁生产技术及皮革化工材料研究

obtained by the recycling technology are similar with that of the common process and more area yield is obtained.

Key words: liming wastewater; hair-saving unhairing method; close recycling technology; sulphide; lime

前 言

脱毛浸灰是制革湿加工过程中极为重要的生产工序之一。通过脱毛浸灰工序,一方面可以除去生皮中与制革无关的化学物质,如毛、纤维间质、脂肪等;另外,也可以松散胶原纤维,使胶原纤维侧链上的活性基团暴露,为后续的铬鞣工序做准备。浸灰过程的好坏将直接影响后续工序的进行以及成革的质量与性能。传统的灰碱法脱毛浸灰工艺已经非常成熟,目前已被制革企业广泛采用,但脱毛浸灰废液中含有大量的硫化物、石灰、蛋白质及其降解产物,其污染负荷占鞣前加工总量的 60%~70%,废液直接处理难度极大,已成为亟待解决的技术难题。

浸灰废液的循环使用是实现浸灰清洁化生产的有效途径之一^[1-2],一直受到国内外制革研究人员的广泛重视。如屈惠东^[3]采用毁毛脱毛工艺对制革浸灰废液的循环使用工艺进行了研究。结果表明:灰液循环使用减轻了浸灰废水的污染,并且使用灰液可以减轻皮革的松面现象,有助于提高皮革的物理强度。张金伟等^[4]研究了牦牛皮包灰脱毛-脱毛浸灰废液循环利用的方法。试验结果表明:在整个循环过程中可以节约硫化钠 62.80%、石灰 84.80%、水 64.90%。脱毛浸灰废液循环使用 10 次以内不会对牦牛皮膨胀造成负面影响,可以明显减少污染物排放。

丁绍兰等^[5]分别采用毁毛法、碱免疫护毛法、小液比保毛法研究了黄牛皮脱毛浸灰废液循环技术。研究表明:浸灰废液脱毛效果良好,使用安全,通过废液的循环使用可以提高化工原料的利用率,大幅度降低废水中的 COD。但其研究仅为实验室规模。

近年来河南宝斯卡化工有限公司申请了基于保毛脱毛的废灰液封闭循环专利技术,并已经实现产业化,在国内外引起了较大反响^[6-7]。本研究基于其公布的技术原理,采用大生产的规模,研究了牛鞋面革生产过程中浸灰废液的全封闭循环技术,旨在探索该浸灰废液循环工艺的技术要点,并对该工艺的实施效果以及产品质量进行评价。

1 试验部分

1.1 主要原材料

原料皮为美国阉公牛皮;

脱脂剂 AN-C,朗盛公司;

得革宝(DO-pro),废液处理剂,宝斯卡化工有限公司;

石灰分散助剂 CR-2,美国 KB 公司;

Na₂S、NaHS(质量分数为 70%)、石灰,均为工业品,山东兴豪皮业有限公司提供。

1.2 试验工艺及方法

1.2.1 脱毛浸灰循环工艺

脱毛浸灰循环工艺示意图如图 1 所示。在试验过程中,每次投皮量均在 10t 左右。在第 1 次试验过程中,全部使用清水(新鲜水)。浸灰结束后收集浸灰工序所产生的废液,测定其中硫化物、钙离子等化学物质的含量,然后加入废液处理剂,用于下批次生皮的脱毛浸灰操作。由于生皮在膨胀过程中带走了一部分水,实际生产中每次只有大约 80%的废灰液被收集。在每次循环过程中,10%的废灰液被用于毛免疫工序,30%的被用于脱毛工序,40%的被用于浸灰工序,适当补充清水及化工材料。脱毛浸灰循环工艺参数如表 1 所示。

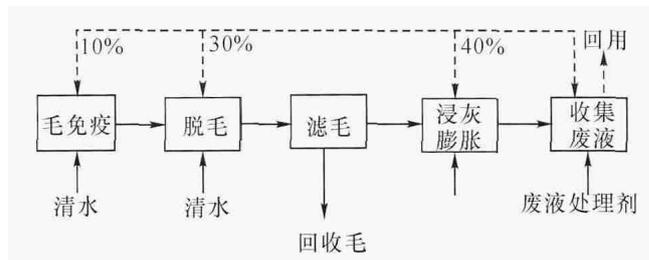


图 1 脱毛浸灰循环工艺示意图

Fig. 1 The recycling method of unhairing-liming process

1.2.2 浸灰废液化学分析^[8]

取 500mL 浸灰废液自然沉降 1d,用双层纱布过滤 2 次后对其进行分析。采用高铁氰化钾法测定废水中 Na₂S 含量,EDTA 法测定废水中钙离子的含量,采用日本岛津 TOC-L CPH CN20 测定总有机碳含量。利用雷磁 ZDJ-4A 型自动电位测定仪测试浸灰废液的缓冲能力。

表1 脱毛浸灰循环工艺参数

Table 1 The technical parameters of unhairing-liming recycling process

工序	材料	用量/%	温度/℃	时间/min
	清水及废液	80	常温	
毛免疫	AN-C	0.1		
	DO-pro	0.8		
	NaHS	0.2		30
脱毛	石灰	1.2		20
	NaHS	0.8		
	Na ₂ S	0.2		
	清水及废液	20	常温	30
滤毛				30
浸灰	DO-pro	0.4		
	石灰	1		
	Na ₂ S	1		30
				每隔 10min 转动 1 次,共 4 次
	石灰	0.5		
	清水及废液	50	常温	
	CR-2	0.2		
	石灰	0.8		转动 30min 过夜

1.2.3 灰裸皮块的形貌观察及能谱测试

采用超景深显微镜(ZEISS Smart zoom 5,德国)及环境扫描电子显微镜(Quanta 200,荷兰)分别对灰裸皮的粒面及断面进行分析。

表2 脱毛浸灰工艺中原料皮、化工材料及水用量表

Table 2 The dosages of hides, chemicals and water in unhairing-liming process

编号	原皮张数/张	质量/kg	水/t	灰液用量/t	硫化物/kg	石灰/kg
0	300	11 126	15	0	245.8	389.4
1	243	9 458	4	7.5	160.6	283.5
2	324	9 370	1	11	149.8	280.7
3	317	11 080	2	10	177.0	331.8
4	311	10 586	2.5	12	168.5	307.8

注:0号为常规脱毛浸灰工艺,其余为废液循环工艺。

Note: The number of 0 is the common unhairing-liming process, others are the recycling process of wastewater.

1.2.4 成革的物理机械性能测试

根据QB/T 2710-2005、QB/T 2712-2005、QB/T 2711-2005分别测定成革的抗张强度、崩破强度、撕裂强度、革中Cr₂O₃含量等性能指标。

2 结果与讨论

2.1 循环试验工艺分析

整体试验工艺采用的是Sirolime的改进方法,即快速保毛脱毛工艺。该工艺的实施过程分为4个阶段,分别为毛的免疫、脱毛、滤毛以及浸灰。在毛的免疫阶段,先用少量的还原剂和助剂转动30min,然后加入石灰转动20min。加入少量的还原剂时控制溶液的pH值为9~10,其目的在于削弱毛与真皮的联系,降低毛根以及表皮的免疫程度。石灰主要对毛干起到免疫作用。在浸灰阶段,采取石灰分次加入的工艺。如果石灰一次性加入,皮内外形成的渗透压大,皮表面膨胀作用强,不利于化工材料向皮内渗透,容易导致皮膨胀不均匀;而分次加入石灰,在皮内外形成的渗透压小,作用缓和而均匀。

在本次试验过程中,每次投皮量均在10t左右。表2列举了5次脱毛浸灰试验过程中所使用的原料皮、硫化物、石灰以及用水的质量。其中编号为0的试验为常规保毛脱毛工艺,即清水工艺,其余均为使用废灰液的循环工艺。表3总结了每次循环试验过程中硫化物、石灰以及水的节约量。结果表明:和常规工艺相比,通过循环工艺得到的灰裸皮具有脱毛膨胀均匀、增重明显、脱毛干净等特征。废灰液没有出现黏度明显增加、变臭等现象。由表3可以看出:采用废灰液循环工艺技术后,平均节水达到80%以上,

节约硫化物 32.2% ,节省石灰约 21.7%。整个试验过程中没有废灰液的排放。

表 3 浸灰废液循环过程中化工材料及水的节约量

Table 3 The materials saving amounts in recycling process of liming liquid

编号	节水率/%	硫化物节约量/%	石灰节约量/%
1	65.2	19.2	10.1
2	91.7	43.6	33.3
3	83.3	31.9	19.4
4	82.8	33.9	23.8
平均	80.8	32.2	21.7

2.2 循环过程中浸灰废液的理化分析

浸灰循环废液中硫化钠含量的变化见图 2。由图 2 可知:浸灰废液中硫化钠含量较高,但各次循环废液中的硫化钠含量变化规律不够明显,均在 4~6g/L。图 3 为浸灰废液中 TOC 的含量变化。TOC 可以用来表征浸灰废液中有机物的含量。从图 3 可以看出:常规的保毛脱毛工艺得到的废液的 TOC 含量高达 14 750mg/L,这是由于在浸灰过程中生皮中大量的纤维间质会溶于浸灰液中,同时胶原纤维也会部分降解,导致废水中有机物含量的增加。随着循环的进行,废液的 TOC 含量逐渐增加,说明不断有有机物溶入浸灰液中,这也从一个侧面证实浸灰废液具有分散胶原纤维的能力。在试验中也发现:经过 4 次循环以后,废液的 TOC 含量涨幅逐渐趋于平稳,并没有出现有机物含量剧增的现象,废液也没有发生明显地增

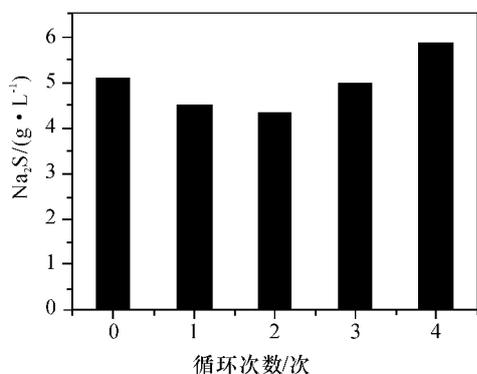


图 2 不同循环次数的浸灰废液中 Na₂S 含量

Fig. 2 The content of Na₂S in liming liquor at different recycling times

稠。其原因可能在于以下 3 点:(1)本循环工艺是建立在保毛脱毛工艺的基础上,脱毛过程中毛干被完整地去除,大大地减轻了浸灰液中的有机物含量。(2)在使用定制的滤毛机进行滤毛的过程中,脱落的毛干实质上形成了一层致密的滤网,过滤掉了废液中的一部分有机物,使之被带出了循环体系,从而保证循环可以顺利地进行下去。(3)浸灰废液处理剂等化工材料可以帮助浸灰废液中有有机物的降解,抑制细菌的生长。

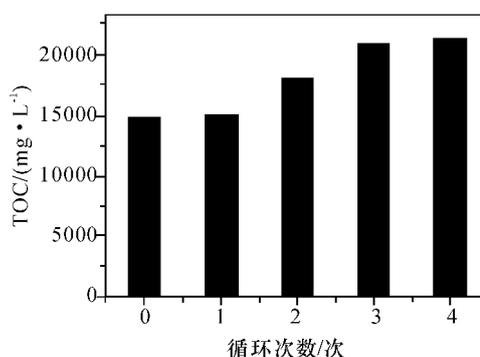


图 3 不同循环次数的浸灰废液中 TOC 含量

Fig. 3 The content of TOC in liming liquor at different recycling times

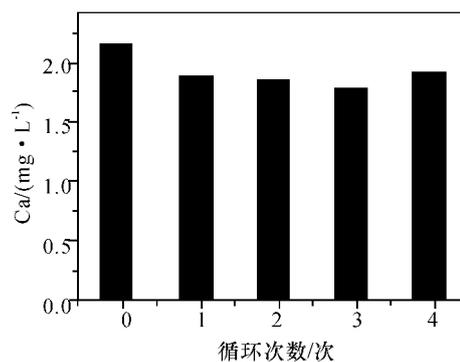


图 4 不同循环次数的浸灰废液中钙含量

Fig. 4 The content of Ca in liming liquor at different recycling times

浸灰废液中钙含量及灰皮中钙含量的变化情况见图 4 和图 5。由图 4 可知:常规浸灰工艺中废液里的含钙量最高,达到 2.25g/L,而在后 4 次循环灰液中,钙含量在 1.87~2.03g/L 浮动,变化幅度小。灰液中钙含量的变化规律表明:使用循环工艺时,随着石灰的用量减少,也相应降低了废水中石灰的含量。由图 5 可知:随着循环的进行,裸皮中的钙含量略有增加,但基本与常

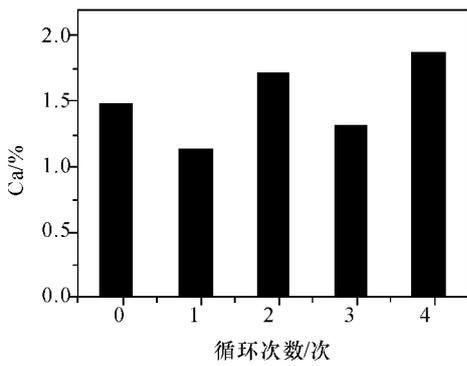


图 5 不同循环次数的灰皮中的钙含量

Fig. 5 The content of Ca in limed pelt at different recycling times

规循环工艺得到的裸皮中的钙含量相当。

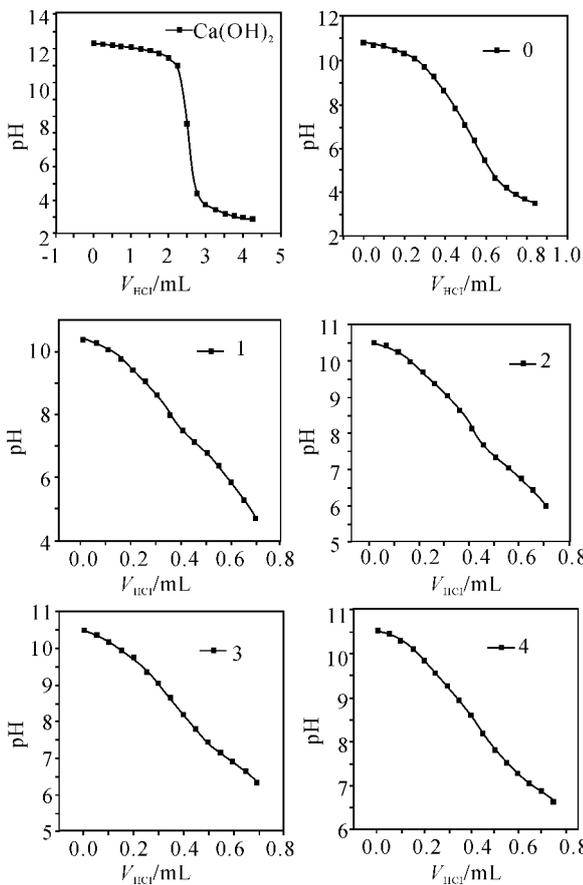


图 6 不同循环次数的浸灰废液的电位滴定图

Fig. 6 The potentiometric titration curves of liming liquor at different recycling times

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液和废灰液的滴定曲线见图 6。由图 6 可知: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的滴定曲线具有明显的 pH 突跃点, 而浸灰废液的滴定曲线均没有明显的突跃

点, 说明浸灰废液具有优异的缓冲能力。这是由于浸灰废液中含有一些纤维间质、多糖类物质以及蛋白质的降解产物, 如胶原纤维侧链上的酰胺在碱性条件下水解可以产生氨, 肽键断裂产生有机胺、小分子的多肽等。这些物质客观上起到了浸灰助剂的作用, 一方面可以与钙离子络合, 提高钙离子在水中的溶解度, 另外也可以减缓生皮的膨胀速度, 防止膨胀过度, 有利于减少灰皱, 增加革面的平整和面积得率。这也是“旧灰液”使用效果优于“新灰液”的根本原因。

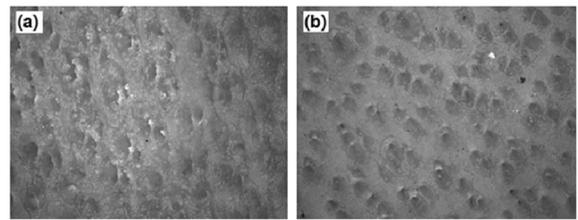


图 7 常规工艺得到坯革的粒面图 (a) 和循环工艺得到坯革的粒面图 (b)

Fig. 7 The grain images of crust leather obtained from conventional process (a) and recycling process (b)

2.3 灰裸皮形态观察及能谱分析

图 7 是通过超景深显微镜观察到的裸皮碱膨胀后的粒面形貌图。其中 (a) 为常规保毛脱毛浸灰工艺制得的裸皮, (b) 为通过灰液循环工艺制得的裸皮。由图 7 可知: 2 种工艺制备的裸皮均脱毛彻底, 粒面的毛孔清晰可见。图 8 为常规保毛脱毛浸灰工艺和灰液循环工艺制得皮块的扫描电镜图片, 由图 8 可知: 通过 2 种工艺制备的裸皮的胶原纤维分散比较接近。

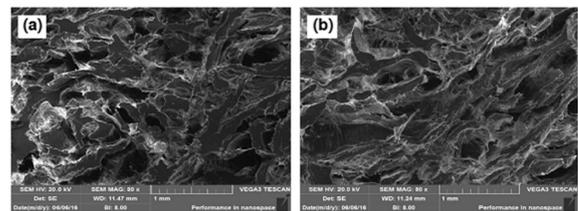


图 8 常规工艺得到坯革断面扫描电镜图片 (a) 和循环工艺得到坯革的断面扫描电镜图片 (b)

Fig. 8 The SEM images of cross section of crust leather obtained from conventional process (a) and recycling process (b)

图 9 是常规工艺及灰液循环工艺得到的裸皮断

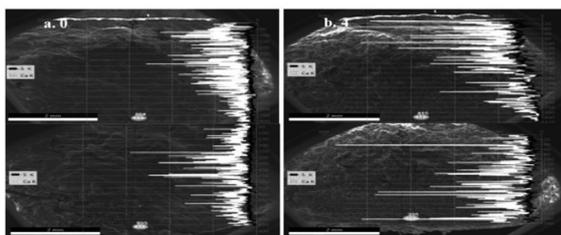


图 9 常规工艺得到坯革断面元素分布情况 (a) 和循环工艺得到坯革断面的元素分布情况 (b)

Fig. 9 The EDX images of cross section of crust leather obtained from conventional process (a) and recycling process (b)

面的 EDS 能谱分析图。其中 Ca 元素为白色。从图 9 中可以看出: 常规工艺制备的灰裸皮的粒面及肉面的含钙量高, 而中间部位的含钙量低。相比较而言, 由循环工艺制备的灰裸皮, 钙含量在整个皮层中的分布比较均匀。这可能是由于循环灰液中含有大量的有机物, 导致其作用缓和、浸灰均匀、膨胀缓慢、更易深层渗透。

2.4 成革的物理机械性能

为了进一步评估循环工艺的实施效果, 试验中测定了循环工艺与常规工艺制得成革的物理机械性能, 结果见表 4。由表 4 可知: 经循环工艺得到的坯革的抗张强度、撕裂强度均好于常规工艺得到的坯革, 而崩破强度略有降低。另外, 经循环工艺得到的坯革的得革率约为 95%, 而常规工艺的得革率为 93%, 这可能是由于循环工艺中胶原纤维膨胀较为均匀, 皮质损失较少所致。

3 结论

(1) 通过与常规工艺对比, 证实使用宝斯卡化工

有限公司发明的浸灰废液全封闭循环技术, 工艺运行良好, 在脱毛浸灰过程中可节约 80% 以上的用水量, 节约 32.2% 的硫化物及 21.7% 的石灰。

(2) 灰液循环工艺虽然减少了石灰及硫化物的使用量, 但不影响毛的去除; 使用灰液循环工艺可以减缓生皮的膨胀速度、减少灰皱、增加革面的平整度。经循环工艺处理的碱皮, 石灰在皮块中的分布更均匀。

(3) 使用循环工艺制得的坯革的物理机械性能与常规工艺的理化性能相近, 成革中铬含量及面积得率有所增加。

(4) 该浸灰废液全封闭循环技术通过浸灰工艺、助剂以及机械设备的协同作用, 实现了浸灰废液的回用和零排放, 经济与环境效益显著, 具有极高的推广价值。

参考文献

- [1] 强涛涛, 张晓峰, 王学川. 制革废液循环利用技术的研究进展[J]. 大连工业大学学报, 2009, 29(6): 441-444.
- [2] MOHAMMED K E A, Gasmelseed G A. Recycling of unhairing lime liquors[J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2003, 87(3): 116-118.
- [3] 屈惠东. 制革浸灰废液循环使用的工艺研究[J]. 中国皮革, 1994, 23(11): 40-44.
- [4] 张金伟, 孔丽丽, 马成义, 等. 牦牛皮脱毛浸灰废液循环利用实验[J]. 西部皮革, 2015, 34(17): 15-19.
- [5] 丁绍兰, 章川波, 高孝忠, 等. 常规脱毛法浸灰脱毛废液循环使用的研究[J]. 中国皮革, 1997, 26(4): 14-19.
- [6] 张壮斗. 一种实现制革废水接近零排放的循环工程[P]: CN, 104843807. 2014-02-15.
- [7] 张壮斗. 一种从浸水到染色反复循环使用废水的制革生产工艺[P]: CN, 10253405. 2011-01-05.
- [8] 罗晓明, 丁绍兰, 周庆芳. 皮革理化分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013.

表 4 不同工艺得到的坯革的理化性能

Table 4 The physical and mechanical properties of the gained crust leather from different processes

试样	抗张强度/(N·mm ⁻²)	撕裂强度/(N·mm ⁻¹)	崩破强度/(N·mm ⁻¹)	软度/mm	Cr ₂ O ₃ /%	得革率/%
常规	10.58	54.35	22.38	4.388	4.82	93
循环	10.86	59.90	21.83	4.061	4.98	95

注: 得革率是指由蓝湿革到成品革的面积变化率。

Note: The change rate of leather area from wet blue to finished leather is leather yield.