

制革浸灰工艺操作液的循环利用 过程分析与评价

李闻欣¹, 陈晨¹, 强西怀^{1*}, 章川波¹, 张壮斗², 张凯²

(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)

摘 要:本研究针对河北黄骅德富皮革有限公司的 BIOSK 浸灰工艺循环体系进行操作液取样, 分析检测了循环工艺中操作液的 pH、总固体、悬浮物含量、石灰含量(以钙离子计)、硫元素含量、氨氮含量、COD 含量以及 TOC 含量。结果表明:浸灰工艺操作液在循环过程中各主要组分表征含量与指标均呈一定的规律性变化, 随着循环次数的不断增加, 循环过程中的变化初期呈累积增加趋势, 然后均在一定范围内趋于平衡稳定, 其变化规律揭示了 BIOSK 制革浸灰工艺操作液封闭循环体系工艺平衡的科学性。通过理论计算与评估显示:该工艺技术可明显减少水的用量, 降低化工材料的消耗, 经济与环境效益十分显著, 具有良好的实用性与推广应用前景。

关键词:制革; 浸灰; 浸灰浴液; 循环利用

中图分类号 TS 94 文献标识码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2021-009-030

Characteristics analysis and evaluation of the operation liquid in the closed recycling technology of liming process

LI Wenxin¹, CHEN Chen¹, QIANG Xihuai¹, ZHANG Chuanbo¹,
ZHANG Zhuangdou², ZHANG Kai²

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

Abstract: The operation liquid in liming process recycle system was sampled. And the pH, total solids, suspended solids content, lime content (calculated as calciumion), sulfur element content, ammonia nitrogen content, COD content and TOC content of the liming waste liquid were measured. The results show that during the liming cycle operation, the content and index of each component of its operation liquid have a certain regular change. With the increasing of cycling times, the change of the content and index of the components in the liming bath first accumulated and then stabilized within a certain range. This change reveals the scientific balance of the closed cycle process of the liming process. The theoretical calculation and evaluation suggest that the technology can significantly reduce the usage of water and the consumption of chemical materials. And the economic and environmental benefits are very significant. The technology has good practicability and application prospects for its economic and environmental benefits.

Key words: tanning; liming; operation liquid; recycling

收稿日期:2021-07-12; 修订日期:2021-08-02

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

浸灰操作是制革生产过程中关键的工序之一,现阶段灰碱工艺仍然是制革厂普遍采用的脱毛浸灰工序的操作方法,在浸灰工序中由于硫化物和石灰的使用以及毛和皮蛋白的胶溶作用,使该工序操作废液呈现悬浮物含量高、 S^{2-} 含量高以及高 COD 值等特征。在常规制革工艺过程中每 1 t 原料皮会产生 4.0~6.0 t 的浸灰工艺操作液,其工艺操作液污染负荷占鞣前加工总量的 60%~70%^[1-2],可以看出脱毛浸灰操作工序是制革过程中产生污染最严重的工序。对于浸灰工艺操作废液的处理方法主要以酸化吸收法、化学沉淀法、催化氧化法、气浮法、吸附法和超滤膜法为主^[3],这些方法各有特点,都存在一定的缺陷。目前综合应用效果比较好的应属宝斯卡(BIOSK)公司的全封闭浸灰循环工艺,其技术在河北黄骅德富皮革有限公司经过近 5 年的大生产应用,证实循环运行过程平稳,产品质量稳定。该技术思路是将脱毛浸灰的操作液封闭循环使用(循环流程如图 1 所示),通过几种关键性材料保证循环工艺的顺利实施,如浸灰助剂“得革宝”可以在浸灰过程中充分地去掉胶原纤维中的纤维间质和松散生皮内层的胶原纤维,最大限度地减少传统浸灰工艺中皮张在厚度及水平方向的部位差,克服皮坯“里生外熟”的弊端,大大提高了裸皮纤维的柔软度、丰满度和均匀性,并能显著改善松面现象,增加得革率;另一种浸灰处理剂 L,这是一种集降解、分散、降黏为一体的多功能助剂,它有利于浸灰材料的分散、扩散与渗透,在浸灰工艺的多次循环中可以显著降低浸灰工艺操作液的黏度增加趋势,保证其循环过程效果的稳定性^[4]。

艺操作水排放量大、污染负荷高的弊端,是实现清洁化制革生产的有效途径之一。为了揭示该技术的科学性和方法的规律性,特针对河北黄骅德富皮革有限公司的 BIOSK 浸灰工艺操作液循环体系进行跟踪观测,并对大生产循环的浸灰工艺操作液进行多次取样检测,分析该工艺操作液循环过程中的组分特性以及特征指标变化规律,通过理论计算基本材料消耗量和工艺操作液中主要污染物累计排放总量,间接评估其经济和环境效益,为该工艺操作液循环利用技术提供理论支撑。

1 试验部分

1.1 主要材料与仪器

乙二胺四乙酸二钠,天津市致远化学试剂有限公司;

钙-羧酸指示剂、氯化钾、硫酸亚铁、硫酸银、硫酸汞,天津市科密欧化学试剂有限公司;

重铬酸钾,汕头光华化学厂;

以上所用化学试剂均为分析纯。

黄骅德富皮革有限公司大生产中连续 30 次的浸灰工艺操作液按循环次数取样 10 次(密封低温保存);

Liqui TOC II 总有机碳分析仪,德国 Elementar 公司;

EDX-700 X 射线荧光光谱仪,北京京科瑞达科技有限公司;

FE-28 pH 计,梅特勒-托利多仪器上海有限公司。

1.2 浸灰循环工艺操作液 pH、总固体和悬浮物含量的测定

摇匀取样后,直接用 FE-28 梅特勒-托利多 pH 计测定工艺操作液 pH;并按照 GB/T 5750.4—2006《称量法》和 GB 11901—1989《水质悬浮物的测定 重量法》分别测定其总固体含量和悬浮物含量^[5-6]。

1.3 浸灰循环工艺操作液中硫元素和钙元素含量的测定

摇匀取样,放置 24 h 后取 10 μ L 上层清液滴在滤纸上,用红外线快速干燥箱快速烘干。将沾有样品的滤纸放在 EDX-700X 荧光光谱仪进行测试^[7]。

1.4 浸灰循环工艺操作液中石灰含量的测定

摇匀取样,吸取样液 20 mL,加入盐酸(与水体积

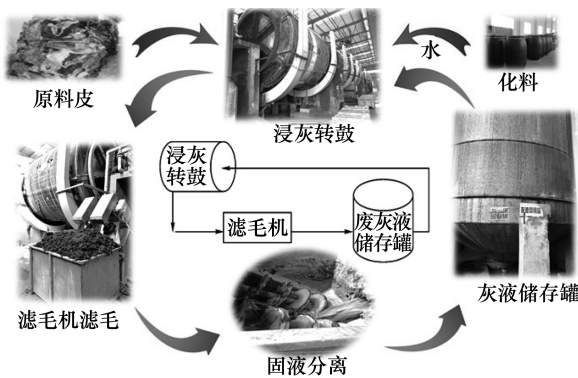


图 1 浸灰工艺操作液封闭循环流程

BIOSK 浸灰工艺操作液循环利用技术操作简单、成本低廉、易于控制,可以明显降低准备工段生产工

比1:1)调节体系pH为6~7,定容到100 mL容量瓶中,待其沉淀后吸取上层清液待测。采用GB/T 15452—2009《工业循环冷却水钙、镁离子的测定EDTA滴定法》对浸灰工艺操作液中钙离子的含量进行测定^[8]。钙离子含量按公式(1)计算,石灰含量按公式(2)计算。

$$M_{\text{钙离子}}(\text{mg/L}) = \frac{V_{\text{EDTA}} \times C_{\text{EDTA}} \times 40.08}{V} \times 1\,000 \quad (1)$$

式中: V_{EDTA} 为滴定时所消耗的EDTA的体积,mL; C_{EDTA} 为EDTA标准溶液的浓度,0.02 mol/L; V 为吸取水样的体积,mL。

$$M_{\text{Ca(OH)}_2}(\text{mg/L}) = M_{\text{钙离子}} \times 0.54 \quad (2)$$

1.5 浸灰循环工艺操作液中有机碳含量的测定

摇匀取样,稀释1 000倍后,用全玻璃微孔注射器将样液透过滤膜(孔径0.45 μm、直径45~60 mm)得到待测液,放入德国Elementar公司的Liqui TOC II总有机碳测定仪中进行测定^[9]。

1.6 浸灰工艺操作液中氨氮含量的测定

摇匀取样,稀释10倍后,采用国家环境保护标准HJ 537—2009《水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法》对浸灰工艺操作液中氨氮的含量进行测定^[10]。

1.7 浸灰循环工艺操作液中COD含量的测定

摇匀取样、过滤,采用重铬酸钾法对浸灰工艺操作液中COD的含量进行测定^[11]。

2 结果与讨论

2.1 浸灰循环工艺操作液的pH及总固体和悬浮物含量

工艺操作液的pH值在一定程度上反映了浸灰液的酸碱性强弱,即工艺操作液中可溶性碱性物质的含

量。总固体是指样品中溶解性固体和悬浮物的总称^[12],溶解性固体主要是可溶性的有机和无机物质含量,悬浮物是指样品经过0.45 μm滤膜,截留在滤膜上并于103~105℃烘干至恒重的固体物质^[13],是指悬浮在水中的固体物质,包括不溶于水中的无机物、有机物及泥沙、黏土、微生物等。对不同次数浸灰循环工艺操作液的pH、总固体和悬浮物含量分析结果见表1。

由表1可知循环的工艺操作液pH基本都在12.53~12.59的范围内波动,说明工艺操作液中可溶性碱性物质含量在一定范围基本达到平衡,这个pH范围正符合生皮浸灰膨胀时的碱性要求,能够满足使皮胶原纤维获得良好分散效果的条件。同时可知在制革浸灰循环工艺操作液中总固体与悬浮物的含量随着循环次数的增加在一个稳定范围内波动,基本没有显著的累积增加,这主要缘于在循环过程中微粒筛对工艺操作液的过滤作用,因此在工艺操作液循环使用的一定时间内,工艺操作液可以在循环管道中保持畅通流动,顺利实施循环利用。

2.2 浸灰循环工艺操作液中可溶性的硫离子含量和钙离子的含量变化

石灰与硫化钠或硫氢化钠是制革浸灰中必须添加的功能性材料,对生皮的脱毛与和皮板的膨胀能够起到关键性作用,但在浸灰工艺操作液中石灰以及硫化钠或硫氢化钠的残余含量的确定有助于工艺操作液循环利用工艺参数的确定。在强碱性条件下,通过测定上层清液中钙和硫2种元素含量可以间接衡量浸灰循环工艺操作液可溶性的石灰与硫化物的含量。

从循环工艺操作液中硫和钙元素含量测定结果(见图2)可以看出,第1次浸灰液中硫元素含量最低,从第2次开始到第30次硫元素的含量在1 200~1 700 mg/L之间。在浸灰循环工艺操作液的前3次的循环中,硫元素含量随着循环次数的增加而增加,

表1 循环浸灰工艺操作液的pH、总固体、悬浮物结果

循环次数/次	1	2	3	4	5	10	15	20	25	30
pH	12.53	12.54	12.56	12.55	12.53	12.54	12.56	12.59	12.54	12.54
总固体/(g·L ⁻¹)	54.40	64.05	58.45	61.60	61.38	66.10	54.45	54.38	60.15	44.48
悬浮物/(g·L ⁻¹)	33.90	54.00	49.00	52.70	43.20	51.00	32.4000	44.10	51.60	34.50

从第 4 次开始硫元素的含量开始上下波动,但从 30 次整体循环过程看硫元素含量基本上处于一个稳定的波动变化状态,因此在每次循环操作过程通过补充添加一定量的硫化碱,完全可以进行有效的浸灰工艺操作液循环。浸灰循环工艺操作液中可溶性的钙离子的含量随着循环次数的增加整体上也呈现平衡波动的变化趋势,这主要因为在浸灰过程中,石灰液一直处于过饱和状态,所以可溶性的石灰浓度基本处于一定平衡范围,因此在循环过程中每次采用补加适量石灰可以确保浸灰工艺条件参数与质量的稳定。

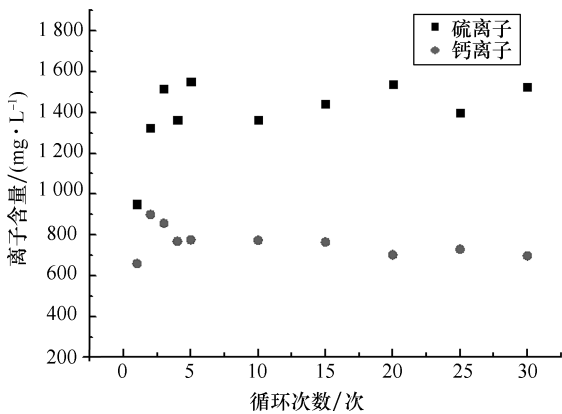


图 2 循环次数对浸灰循环工艺操作液中硫、钙离子含量的影响

2.3 浸灰循环工艺操作液中石灰含量的变化

石灰对生皮胶原纤维的均匀膨胀以及适度分散等功能作用是其他材料无法替代的,“好皮出在灰缸里”正是对石灰在制革浸灰工序重要性的传统表述,因此石灰是浸灰溶液中所必需的主要成分。石灰在浸灰溶液中几乎以溶解态和沉积态 2 种形式存在,因此以浸灰工艺操作液中的总钙含量可以间接表征相应石灰成分的含量,按照试验 1.4 所述方法测定浸灰循环工艺操作液中石灰的含量,结果见图 3。

由图 3 试验所得的结果可知,在制革浸灰工艺操作液循环过程中,循环工艺操作液中的石灰含量随着循环次数的增加整体上呈现下降平衡波动,在前 10 次循环过程中基本上趋于稳定,都在 2 400~2 900 mg/L 的范围内波动变化,从第 10 次开始石灰含量有逐步降低的变化趋势,这种变化主要是在浸灰过程中,随着循环次数不断增加,一方面浸灰工艺操作液中胶原水解产物——多肽含量不断累积,某些大分子多肽容易与石灰中的钙离子形成大分子络合物而析

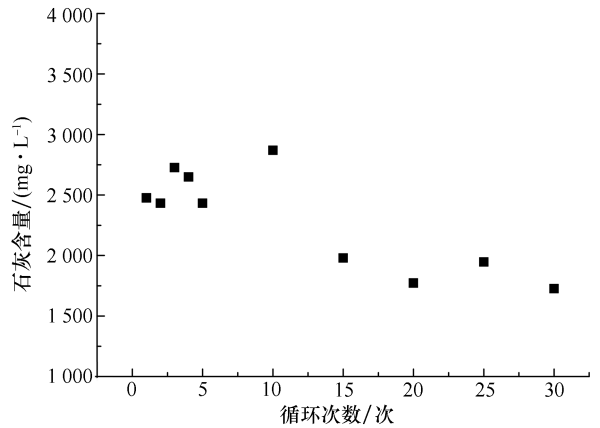


图 3 循环次数对浸灰工艺操作液中石灰含量的影响

出沉积,另一方面由于空气中二氧化碳与灰液的长时间化学作用,也会产生一定的碳酸钙沉淀,这两方面因素的沉积会大量吸附在毛或灰裸皮纤维表面,使灰液中石灰含量减少。因此在循环过程中每次采用补加适量石灰完全可以确保浸灰工艺条件参数与质量的稳定,特别是循环 10 多次后,对实施清淤后的灰液进行循环时,石灰要适量补加。

2.4 浸灰循环工艺操作液中各种形态碳含量的变化

浸灰工艺操作液中有机碳和无机碳含量的变化可以间接确定循环工艺操作液中有机物和无机碳酸盐类物质含量的波动变化情况,图 4 为浸灰工艺操作液中各种碳含量随循环次数的变化情况。随着循环次数的增加,循环浸灰液中的总有机碳、总无机碳、总碳含量均处于一定的范围内平衡波动变化,说明循环浸灰工艺操作液中的总有机物和各种碳酸盐类物质含量基本上是平衡稳定的,进而可以说明在浸灰工艺

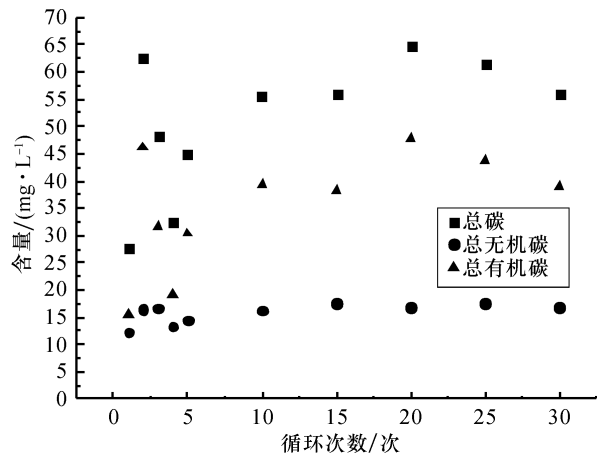


图 4 浸灰循环工艺操作液中各种碳含量的变化

操作液封闭循环过程中,工艺操作液中各种总有机物累积会达到平衡状态,浸灰工艺操作液的循环利用完全是可行的。

2.5 浸灰循环工艺操作液中氨氮含量的变化

从图5中数据结果可以看出,氨氮含量的整体变化趋势是随着循环次数的增加而增加,这说明在循环过程中氨氮含量一直在不断地积累。这主要是因为制革浸灰过程中的皮质和毛的降解分解而产生大量的可溶性蛋白质以及相应的多肽物质,在循环利用过程中这些含氮的有机物质一部分会在微生物的作用下转化为氨氮,而且这种转化程度随着循环次数增加而大大提高,因此氨氮的含量累积度会逐步上升,因此从工艺操作液氨氮污染程度角度出发,对于浸灰工艺操作液的循环次数应控制在一定范围内。

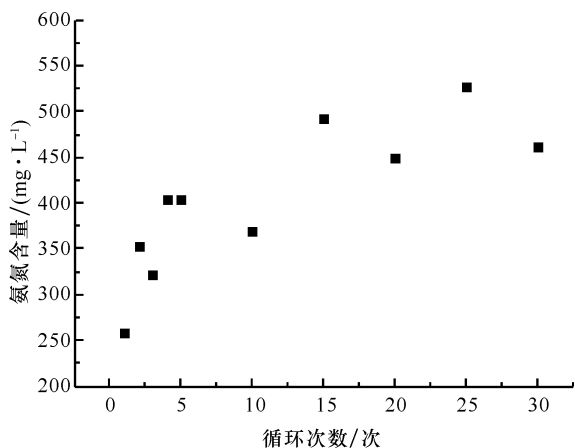


图5 循环次数对浸灰循环工艺操作液中氨氮含量的影响

2.6 循环次数对浸灰工艺操作液中COD含量的影响

从循环工艺操作液中COD含量数据(如图6所示)可以看出:随着循环次数的增加,COD含量在0~5次呈下降的趋势,说明循环开始初期由于浸灰工艺操作液组成变化不稳定,成分的累积滞留与流失不平衡,在一定成度上会造成工艺操作液中无机与有机物质含量有所降低,但从第5次以后循环工艺操作液中COD值基本保持平稳,这说明浸灰工艺操作液中有有机物累积滞留与流失达到平衡,这也从另一个角度说明图4中总有机碳含量的数据变化趋于平衡是合理的。因此从COD指标变化情况看,浸灰工艺操作液

的循环利用完全是可行的。

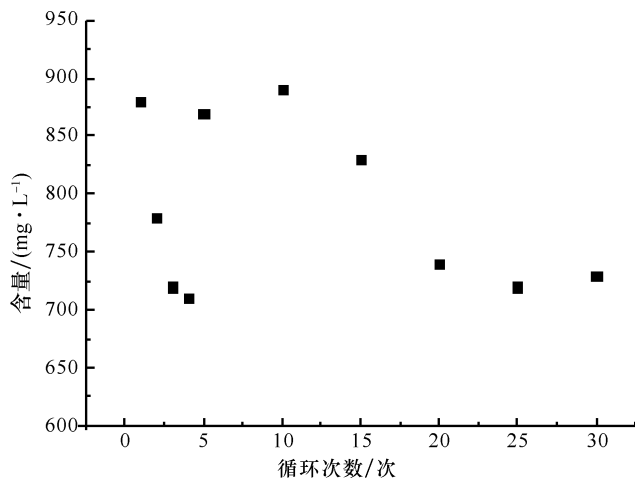


图6 浸灰循环工艺操作液中COD含量的变化

2.7 浸灰工艺操作液循环工艺的污染物理论累积量分析

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^[14]。为了评估宝斯卡制革浸灰工艺操作液循环工艺的环境效益,根据循环浸灰工艺操作液的特性指标分析数据,理论估算了该循环工艺与常规浸灰工艺中工艺操作液中主要污染物累计排放总量,对比分析了差异性(工艺操作液分析不计在循环工艺中采用过滤筛滤出的悬浮物等固体物质)。其结果见表2。

表2 浸灰工艺基本污染物理论累积量统计对比结果

检测指标	常规工艺		循环工艺		减排量/kg	减排率/%
	指标含量/(g·L ⁻¹)	累积量/kg	指标含量/(g·L ⁻¹)	累积量/kg		
悬浮物	33.9	2 034	51.6	103.2	1 930.8	94.93
S ²⁻	0.95	57	1.55	3.1	53.9	94.5
COD	13.01	780.6	20.2	40.4	740.2	94.82
TOC	12.31	738.6	17.6	35.2	703.4	95.23
氨氮	0.26	15.6	0.53	1.06	14.54	93.21

说明:①指标含量(除悬浮物外)基本都是取样工艺操作液,经过精细过滤后进行测试和分析,其数据比实际要略低一些,但变化规律与污染物减排率基本不变。

②常规浸灰工艺与循环浸灰工艺现在基本都是采用保毛脱毛工艺技术,二者工艺方法中操作液滤毛,以及明显可见的皮渣悬浮物等在滤毛机上均得到过滤,二者工艺每批次产生的毛及滤渣固废量基本持平一致。

从表 2 可以看出,实施制革浸灰工艺操作液循环工艺,操作液中的污染物排放积累量也明显减少,悬浮物减排率近为 95%,氨氮减排率为 93.21%,COD 和 TOC 减排率分别为 94.82%和 95.23%。因此,实施该浸灰操作液循环工艺,非常有助于降低废水治理的负荷(废水总量与污染物总量),具有可观的经济与环境效益。

3 结论

(1)对 BIOSK 浸灰工艺操作液循环体系进行跟踪观测后,30 次循环过程中浸灰操作液主要组分表征含量与指标均显示一定的规律性。浸灰循环工艺操作液 pH 在 12.53~12.59 的范围内;总固体含量在 54.00~66.10 g/L 的范围内;悬浮物含量在 32.40~54.00 g/L 的范围内;COD 含量在 710~890 g/L 的范围内,这 4 项组分均随循环次数的增加处于一个稳定的状态。工艺操作液中的硫离子、钙离子和石灰含量随循环次数的增加而保持稳定波动,略有所下降,因此在每次循环操作过程的工艺中适量补充一定量的硫化碱和石灰可以保持工艺的稳定。各种形态的碳含量随循环次数的增加呈现先增加后趋于稳定的状态。氨氮含量随循环次数的增加而增加。

(2)采用该循环工艺可以使工艺操作液中污染物排放积累量明显减少,其中悬浮物减排率约为 94.93%,氨氮减排率为 93.21%,COD 和 TOC 减排率分别为 94.82%和 95.23%,实施该浸灰操作液循环工艺,不仅有利于降低生产材料成本,而且有助于降低工艺操作废液治理的负荷,具有可观的经济与环境效益。

(3)通过对循环浸灰工艺操作液进行测定与分析,在可持续循环的合理范围内,循环过程中主要组

份变化呈现稳定的特征,制革浸灰工艺操作液封闭循环工艺不仅在理论上具有科学性,而且在方法上具有可行性,是具有极好的推广应用价值的清洁制革生产工艺。

参考文献

- [1] 张茜,滕博,陈武勇,等.循环浸灰工艺操作水处理方法[J].中国皮革,2016,45(8):1-5.
- [2] 张金伟,孔丽丽,马成义.牦牛皮脱毛浸灰工艺操作液循环利用实验[J].西部皮革,2015,34(14):15-19.
- [3] 傅学忠.含硫脱毛工艺操作水的危害及处置[J].皮革与化工,2012,29(2):27-30.
- [4] 张壮斗.(宝斯卡)制革工艺操作液循环过程几种关键材料的作用分析[J].中国皮革,2018,47(1):48-49.
- [5] 刘建坤,李全忠,郑荣华,等.水中溶解性总固体测定标准方法比较[J].中国卫生检验杂志,2010(1):214.
- [6] 王艳英,范秀清,李学勤.悬浮物测定方法的研究[J].市政技术,2012,30(1):117-120.
- [7] 胡波,武晓梅,余韬,等.X 射线荧光光谱仪的发展及应用[J].核电子学与探测技术,2015(7):695-702.
- [8] 殷华山.污水中钙离子含量测定方法的改进[J].石油化工应用,2004,23(1):20-22.
- [9] 周述琼,章骅,但德忠.水中总有机碳测定方法研究进展[J].四川环境,2006,25(2):111-115.
- [10] 王亚楠,廖学品,何强,等.蒸馏-滴定法和纳氏试剂比色法测定制革工艺操作水中氨氮的比较[J].中国皮革,2009,38(11):1-4.
- [11] 邸胜卫.重铬酸钾法测定工艺操作水中 COD 的方法[J].科技资讯,2017,15(6):113-114.
- [12] 江梅,范秀清.水中溶解性总固体测定方法探讨[J].市政技术,2012,30(1):121-123.
- [13] 顾涛,孟庆娟,齐兴涛.重量法测定水中悬浮物主要影响因素探讨[J].油气田环境保护,2017,27(1):47-50.
- [14] 李闻欣,刘晨茜,强西怀,等.铬鞣工艺操作液封闭循环工艺操作液特征分析及效益评估[J].中国皮革,2017,46(11):5-6.

《中国皮革》官方微信

《中国皮革》杂志社利用遍及全国及海外的信息网络,已经成为中国皮革和制鞋业界能为国内外皮革和制鞋工商企业在信息、咨询、广告、技术、人才、培训、购销等方面,提供全方位服务的信息机构。日前旗下推出的《中国皮革》官方微信平台为行业内人士提供行业资讯,数据分析,深度报道,打造您的每期行业必读。



扫一扫,即刻关注!