



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103663765 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210314991. 1

C14C 3/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 08. 30

C02F 1/56 (2006. 01)

C02F 1/44 (2006. 01)

(71) 申请人 浙江中辉皮草有限公司

地址 314511 浙江省嘉兴市桐乡市崇福镇南
门

申请人 嘉兴学院

陕西科技大学

中国皮革和制鞋工业研究院

(72) 发明人 俞中坚 程凤侠 王学川 张晓镭

马建标 魏天全

(74) 专利代理机构 上海开祺知识产权代理有限公司 31114

代理人 费开逵

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

一种毛皮铬复鞣液多次循环使用的处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种毛皮铬复鞣液多次循环使用的处理方法,采用板框压滤机微滤和絮凝-微滤联合分阶段联合处理方式进行,具体工艺流程如下:微滤-循环使用5-10次→絮凝-微滤-循环使用1次→微滤-循环使用5-10次→絮凝-微滤-循环使用1次→微滤-循环使用5-10次→絮凝-微滤-循环使用1次→微滤-循环使用5-10次→……如此重复对铬复鞣废液循环使用。采用本发明方法能使毛皮铬复鞣液循环使用次数至少达到60次以上,复鞣液保持良好的鞣性,皮板不发粘,毛被不发绿、不发粘、松散灵活光亮自然,皮板收缩温度可以达到新液初次复鞣效果。具有处理成本低,产生的污泥量少、铬鞣剂损失少等特点。

1. 一种毛皮铬复鞣液多次循环使用的处理方法,其特征在于,采用板框压滤机微滤和絮凝-微滤联合分阶段联合处理方式进行,具体工艺流程如下:微滤-循环使用 5-10 次→絮凝-微滤-循环使用 1 次→微滤-循环使用 5-10 次→絮凝-微滤-循环使用 1 次→微滤-循环使用 5-10 次→絮凝-微滤-循环使用 1 次→微滤-循环使用 5-10 次→……如此重复对铬复鞣废液循环使用。

2. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于,所述的微滤-循环使用包括以下步骤:

- (1)铬复鞣
- (2)收集铬复鞣废液
- (3)微滤,板框压滤
- (4)分析上清液有效成分含量
- (5)上清液循环使用

按照上述(1)-(5)次序,如此进行微滤-循环 5-10 次,然后进行絮凝-微滤-循环 1 次。

3. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于,所述的絮凝-微滤-循环使用包括以下步骤:

- (1)铬复鞣
- (2)收集铬复鞣废液
- (3)絮凝
- (4)微滤,板框压滤
- (5)分析上清液有效成分含量
- (6)上清液循环使用

按照上述(1)-(6)次序,如此进行絮凝-微滤-循环使用 1 次,然后又进行微滤-循环使用 5-10 次。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的处理方法,其特征在于,所述的微滤,板框压滤步骤为:用无堵塞排污管道泵将铬复鞣废液泵入板框压滤机微滤,控制板框压滤机压力 18-25kg,滤布密度 15-25 微米,将滤出的污泥分离,收集上清液,即滤液。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的处理方法,其特征在于,所述的絮凝包括:将絮凝剂配置成浓度为 0.1wt% 的絮凝剂溶液,向收集好的铬复鞣废液中加入铬复鞣废液量 0.8%-1.5% (v/v) 的絮凝剂溶液,缓慢搅拌均匀,静置 1-2h。

6. 根据权利要求 2 或 3 所述的处理方法,其特征在于,所述的上清液循环使用步骤为:将上清液打入铬复鞣设备内,补水,补加铬鞣剂和工业盐,将铬鞣剂和工业盐浓度调节达到新液铬复鞣时的初始浓度要求,用甲酸将 pH 调整至新液铬复鞣时的初始 pH 要求,将待铬复鞣的皮投入,按照新液铬复鞣的工艺进行复鞣。

7. 根据权利要求 5 所述的处理方法,其特征在于,所述的絮凝剂为阳离子型和/或非离子型聚丙烯酰胺有机絮凝剂 PAM,离子度为 30%-40%,分子量为 900-1000 万。

一种毛皮铬复鞣液多次循环使用的处理方法

技术领域

[0001] 本申请涉及一种毛皮铬复鞣液多次循环使用的处理方法。

背景技术

[0002] 为了提高毛皮及其制品质量满足以下条件之一：(1)使毛皮皮板达到丰满、柔软、延伸性和物理机械性能良好的效果，(2)使毛皮满足后续加工工序如染色、加脂、拔色、高温熨烫等要求，(3)使毛皮及其制品耐热稳定性、耐储藏稳定性、耐水洗稳定性良好的效果，(4)使毛皮及其制品耐化学试剂、耐微生物作用、耐酶制剂作用良好的效果。毛皮加工过程对毛皮、皮坯或毛皮服装片材必须经过铬鞣剂鞣制或复鞣。

[0003] 铬鞣剂的主要成分是三价铬的碱式硫酸盐和硫酸钠盐，其中起鞣制和复鞣作用的主要是三价铬的碱式硫酸盐。毛皮铬鞣和铬复鞣中，为了防止掉毛和酸肿，还需要加入大量的工业盐或食盐（主要成分为氯化钠，约加入 40g/L）。经过大量的实验研究、测试表明，根据不同的铬鞣和铬复鞣工艺和使用的设备，在铬鞣和铬复鞣过程中，毛皮对三价铬的碱式硫酸盐吸收率仅在 25%-50% 之间，吸收率最低的甚至只有 20% 左右，毛皮对硫酸钠盐和工业盐的吸收率更低。因而在铬鞣和铬复鞣过程中，大量的铬鞣剂和硫酸钠、工业盐残留在铬鞣和铬复鞣废液中。另一方面，在铬鞣和铬复鞣过程中毛皮上大量的有机物进入废水，如毛纤维、蛋白质、油脂及其降解产物。

[0004] 由于毛皮有丰厚的毛被，为了防止加工过程中毛纤维缠结，因此铬鞣和铬复鞣过程用水量极大，一般是毛皮质量的 20 倍。

[0005] 综上分析，如果将毛皮铬鞣和铬复鞣液用过一次后就排放，既浪费铬鞣剂、工业盐等化工材料，又浪费水资源，同时会对环境造成较大的污染。所以将铬鞣和铬复鞣液循环使用对于节水降耗，减少铬和中性盐对环境污染具有十分重要的意义。许多毛皮厂都在研究试验将毛皮铬鞣和铬复鞣液循环使用，即在使用过一次后，补加铬鞣剂和工业盐后再用，习惯上将这种方法称之为直接循环法。然而在将铬鞣和铬复鞣液循环使用过程中发现，采用直接循环法，循环使用数次以后，即使鞣液中保持较高的铬鞣剂浓度，鞣制效果却不能保证，也就是说，循环数次以后，鞣制液中的铬鞣剂有相当一部分起不到鞣制作用。另一方面铬鞣液和复鞣液循环多次以后，鞣制和复鞣的毛皮毛被发绿、发粘、不够松散，影响最终产品质量。经过实验研究发现，产生上述现象的主要原因有：(1)随着循环使用次数增加，废液中有有机物质累积，如降解的皮蛋白质、水解的油脂等消耗铬盐，并附着在毛被上；(2)随着不断补加铬鞣剂和工业盐，鞣制液中性盐（包括铬鞣剂带入的硫酸钠和加入的工业盐）含量累积，使铬配合物组成发生变化，鞣性下降。也有研究用絮凝沉淀法，但是由于絮凝剂选择不当或絮凝条件控制不当，会导致循环使用过程中，因絮凝剂种类、使用量、使用条件不当引起毛皮皮板、毛被发粘，影响毛皮质量，或者因絮凝剂种类、使用量、使用条件不当，絮凝过程中对铬鞣剂的损失率极大，产生的污泥量极大。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种毛皮铬复鞣液多次循环使用的处理方法,采用微滤和絮凝-微滤系统分阶段联合处理,以除去铬复鞣液中的有机杂质,使铬复鞣液达到多次循环使用(至少60次以上),并且最大限度的减少对铬鞣剂的损失和减少处理产生的污泥量的目的;特别是采用阳离子和/或非离子型聚丙烯酰胺有机絮凝剂PAM絮凝和板框压滤机微滤联合分阶段处理方式,使铬复鞣液达到多次循环使用(至少60次以上)的目的。

[0007] 采用本发明方法处理毛皮铬复鞣液,能使毛皮铬复鞣液循环使用次数达到60次以上,复鞣液保持良好的鞣性,皮板不发粘,毛被不发绿、不发粘、松散灵活光亮自然,皮板收缩温度可以达到新液初次复鞣效果。具有处理成本低,产生的污泥量少、铬鞣剂损失少等特点。

[0008] 本发明所述的毛皮铬复鞣液多次循环使用的处理方法,采用板框压滤机微滤和絮凝-微滤联合分阶段联合处理方式,具体工艺流程如下:微滤-循环使用5-10次→絮凝-微滤-循环使用1次→微滤-循环使用5-10次→絮凝-微滤-循环使用1次→微滤-循环使用5-10次→絮凝-微滤-循环使用1次→微滤-循环使用5-10次→……如此重复对铬复鞣废液共循环使用至少60次以上。

[0009] 所述的微滤-循环使用包括以下步骤:

[0010] (1)铬复鞣

[0011] (2)收集铬复鞣废液

[0012] (3)微滤(板框压滤):用无堵塞排污管道泵将铬复鞣废液泵入板框压滤机微滤,控制板框压滤机压力18-25kg,滤布密度15-25微米,将滤出的污泥分离,收集上清液(即滤液)。

[0013] (4)分析上清液有效成分含量:用铬酸钠比色法测定上清液(即滤液)中铬鞣剂浓度,用银量法测定工业盐(主要成分氯化钠)浓度,用pH计测定pH值。

[0014] (5)上清液循环使用(铬复鞣):将上清液打入铬复鞣设备内,酌情补水,补加铬鞣剂(BASF公司的Chromitan B,或朗盛公司的Chromosal B,或兄弟科技股份有限公司的HLS-C,或其他市售铬鞣剂)和工业盐,将铬鞣剂和工业盐浓度调节达到新液铬复鞣时的初始浓度,用甲酸将pH调整到新液初次铬复鞣时的要求。将待铬复鞣的皮投入,按照新液铬复鞣的工艺进行复鞣。

[0015] 按照上述(1)-(5)次序,如此进行微滤-循环使用5-10次,然后进行絮凝-微滤-循环使用1次。

[0016] 所述的絮凝-微滤-循环使用包括以下步骤:

[0017] (1)铬复鞣

[0018] (2)收集铬复鞣废液

[0019] (3)絮凝:将絮凝剂配置成浓度为0.1wt%的絮凝剂溶液,向收集好的铬复鞣废液中加入铬复鞣废液量0.8%-1.5%(v/v)的絮凝剂溶液,缓慢搅拌均匀,静置1-2h。

[0020] 絮凝剂的选择:经过对数十种絮凝剂进行筛选,本发明选用的絮凝剂为阳离子型和/或非离子型聚丙烯酰胺有机絮凝剂PAM(山东省聊城市华丰化工科技有限公司生产的华丰阳离子型聚丙烯酰胺有机絮凝剂PAM,和/或上海沃杉化工有限公司生产的非离子型聚丙烯酰胺有机絮凝剂PAM)。所述絮凝剂的离子度为30%-40%左右,分子量为900-1000万。

本发明所选用的絮凝剂对废液中有机物等杂质絮凝沉淀效果好,对铬的损失率极低,低于5%,不影响复鞣,复鞣后毛皮不发粘。

[0021] (4)微滤(板框压滤):用无堵塞排污管道泵将铬复鞣废液泵入板框压滤机微滤,控制板框压滤机压力 18-25kg,滤布密度 15-25 微米,将滤出的污泥分离,收集上清液(即滤液)。

[0022] (5)分析上清液有效成分含量:用铬酸钠比色法测定上清液(即滤液)液中铬鞣剂浓度,用银量法测定工业盐(主要成分氯化钠)浓度,用 pH 计测定 pH 值。

[0023] (6)上清液循环使用(铬复鞣):将上清液打入铬复鞣设备内,酌情补水,补加铬鞣剂(BASF 公司的 Chromitan B,或朗盛公司的 Chromosal B,或兄弟科技股份有限公司的 HLS-C,或其他市售铬鞣剂)和工业盐,将铬鞣剂和工业盐浓度调节达到新液铬复鞣时的初始浓度,用甲酸将 pH 调整到新液铬复鞣时的要求。将待铬复鞣的皮投入,按照新液铬复鞣的工艺进行复鞣。

[0024] 按照上述(1)-(6)次序,如此进行絮凝-微滤-循环使用 1 次,然后又进行微滤-循环使用 5-10 次。

[0025] 即本发明首先按照图 1 所示对铬复鞣废液进行微滤-循环使用 5-10 次,再按照图 2 所示对铬复鞣废液进行絮凝-微滤-循环使用 1 次;又按照图 1 所示对铬复鞣废液进行微滤-循环使用 5-10 次,再按照图 2 所示方法对铬复鞣废液进行絮凝-微滤-循环使用 1 次;如此反复对铬复鞣废液进行板框压滤机微滤和絮凝-微滤联合分阶段处理,循环使用。对于较干净、油脂含量低的皮复鞣,絮凝次数要少,以节约处理成本,减少污泥量;相反,对于油脂含量高的皮,絮凝次数要多,以除去有机杂质。

[0026] 分析检测方法:

[0027] 1) pH 值测定:采用酸度计测定

[0028] 用 pH=4.00 的邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液和 pH=6.86 的磷酸二氢钾-邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液对酸度计进行定位校对后,把样液倒入烧杯,将饱和甘汞电极浸入被测溶液中,至 pH 值稳定时(1min 内 pH 值的变化不大于 0.01)读数。

[0029] 2) 工业盐氯化钠含量测定

[0030] 测定原理:采用银量法测定。在中性 Cl^- 溶液(即含氯化钠的中性溶液)中加入铬酸钾作指示剂,用硝酸银标准溶液滴定。滴定过程中,氯化银首先沉淀出来,待滴定到达终点附近,由于 Ag^+ 离子浓度迅速增加,达到了铬酸银的溶度积,此时立刻形成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀,指示出滴定的终点,从而计算氯化钠的含量。反应方程式如下:

[0031] $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$

[0032] 加铬酸钾为指示剂与过量硝酸银作用:

[0033] $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow + 2\text{KNO}_3$

[0034] 试剂和材料:0.1mol/L 的硝酸银标准溶液,1% 酚酞指示剂,5% 铬酸钾指示剂,0.1mol/L 的氢氧化钠溶液,0.05mol/L 的硫酸溶液。

[0035] 测定步骤:吸取 10mL 过滤后的试液,注入 100mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,从中吸取 10mL 于 250mL 锥形瓶中,加蒸馏水至 100mL,并加 3 滴 1% 酚酞指示剂,用 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液中和至红色,然后再用 0.05mol/L 的硫酸溶液回滴至无色。加 1mL 5% 铬酸钾指示剂,然后用 0.1mol/L 的硝酸银标准溶液滴定,终点应为橙红色。

[0036] 水样中工业盐含量(g/L)按下式计算：

[0037]

$$\text{氯化钠含量 (g/L)} = \frac{100 \times 58.45 \times cV}{10 \times 10}$$

[0038] 式中：c 为硝酸银标准溶液的浓度，mol/L；V 为硝酸银标准溶液的消耗体积，mL。

[0039] 3) 铬鞣剂浓度测定

[0040] 采用铬酸钠比色法测定。废铬液的 Cr^{3+} 在碱性条件下用过氧化钠氧化成 Cr^{6+} ，在碱性条件下呈纯黄色的 Na_2CrO_4 。随着量的增加而黄色加深，用直接比色法进行测定(波长 390nm)。

[0041] 试剂和材料：721 型分光光度计，固体过氧化钠(化学纯)，0.1mol/L 氢氧化钠溶液。

[0042] 铬标准溶液：称取已在 130℃烘箱中烘 2h 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准试剂 0.2827g 溶解，移入 100mL 容量瓶中，稀释至标线。此溶液中 Cr^{6+} 含量为 1mg/mL，将此溶液稀释 10 倍，则溶液中 Cr^{6+} 含量为 0.1mg/mL。

[0043] 测定步骤：

[0044] a. 制作标准曲线：于 7 个 50mL 的容量瓶中分别加入含 0.1mgCr/mL 的标准溶液为 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0mL，然后分别加入氢氧化钠溶液 1mL (使 pH ≈ 9)，稀释至标线，摇匀，在分光光度计上 390nm 处进行比色。以未加铬液的空白液作零点调节，以测得的吸光度为纵坐标和相应的铬量为横坐标作出标准曲线。

[0045] b. 样品的测定：吸取废铬液 1mL 于 100mL 锥形瓶中，加入过氧化钠约 0.8g，加入蒸馏水 20mL，然后在电炉上缓缓加热煮沸，使 Cr^{3+} 完全氧化成 Cr^{6+} (纯黄色)，冷却，将溶液移入 100mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，过滤。吸取滤液 10mL 稀释至 50mL (此时溶液的 pH ≈ 9)，在分光光度计上 390nm 处，以未加废液的空白试液作零点调节测定其吸光度。根据测得的吸光度从标准曲线上查出铬量，从而计算废铬液中 Cr_2O_3 量。

[0046] 鞣制液中铬含量(折合为 Cr_2O_3 计量)(g/L) 用下式计算：

[0047]

$$\text{三氧化二铬含量 (g/L)} = \frac{m \times 152 \times 100}{1 \times 10 \times 104}$$

[0048] 式中：m 为从标准曲线上查得的 Cr 量，mg；1 为吸取废液的体积，mL；100 为稀释液的体积，mL；10 为吸取分析液的体积，mL；152 为 Cr_2O_3 摩尔质量，g；104 为 1mol Cr_2O_3 中铬物质的量，g。

[0049] 粉状铬鞣剂浓度(g/l) = 三氧化二铬含量(g/L) × 4

[0050] 采用本发明的毛皮铬复鞣液多次循环使用的处理方法，循环使用可高达至少 60 次以上，经计算，每次补加铬鞣剂为新配液铬鞣剂的 20%–30%，补加的工业盐量为新配液的 15%–25%，补加水不超过 10%。即本发明方法在循环使用时可节约铬鞣剂 70%–75%，节约工业盐约 80%，节约水约 80%；且皮板收缩温度在 95℃以上，毛皮不发粘，符合产品要求。因此，本发明的毛皮铬复鞣液多次循环使用的处理方法大大增加了循环使用次数，使废液处理成本降低，产生的污泥量少，对铬的损失率低，能够保证毛皮鞣制和复鞣质量，节水、节约化工材料、减少污染效果显著。

附图说明

[0051] 图 1 为本发明的微滤 - 循环使用工艺路线。

[0052] 图 2 为本发明的絮凝 - 微滤 - 循环使用工艺路线。

具体实施方式

[0053] 以下结合具体实施例进一步详细描述本发明的技术方案,但所述实施例不限制本发明的保护范围。

[0054] 实施例 1 獭兔毯铬复鞣液循环使用

[0055] 1) 铬复鞣(第一次新液复鞣)

[0056] 设备:1000L 划槽

[0057] 投皮量:每划槽 40-50kg

[0058] 水与毛皮液比:20(质量比)

[0059] 温度:32-35℃

[0060] 工业盐(主要成分氯化钠):40g/L

[0061] 工业甲酸:0.4-0.5g/L

[0062] 粉状铬鞣剂(兄弟科技股份有限公司的 HLS-C):15g/L

[0063] 操作:调好水温和水量后,加入工业盐和甲酸,划匀,下皮,划动 30min, pH=3.3-3.5,加入粉状铬鞣剂,划动 60min。以后每小时划 5min,4 小时后,加入纯碱 3g/L(用纯碱量 10 倍的水将纯碱溶解,分三次加入,每隔 30min 加入一次),划 30min 后,测 pH=3.8-4.2, pH 达到要求后,划动 30min,静置 3 小时以上,升温至 38℃,划动 30min,静置过夜,次日早晨,划动 10min,捞皮,将皮上液控至划槽内。测定复鞣后皮板的收缩温度,要求达到 95℃以上。

[0064] 2) 微滤 - 循环使用

[0065] ①收集铬复鞣废液

[0066] ②微滤(板框压滤)

[0067] 用无堵塞排污管道泵将铬复鞣废液泵入板框压滤机,用密度 15 微米的滤布微滤,控制板框压滤机压力 20kg,压滤后将滤出的污泥分离,上清液收集。

[0068] ③分析上清液有效成分含量:用铬酸钠比色法测定滤液中铬鞣剂浓度,用 pH 计测定 pH 值。

[0069] ④上清液循环使用(复鞣):将上清液打入 1000 升划槽中,酌情补水,用甲酸将滤液 pH 调至 3.3-3.5,补加粉状铬鞣剂,使浓度分别达到初次配置新液要求的浓度,即粉状铬鞣剂约 15g/L,补加工业盐(氯化钠)约 5-10g/L。将待复鞣的皮坯投入划槽内,进行复鞣,复鞣操作方法与第一次新液复鞣相同。

[0070] 按照铬复鞣→收集铬复鞣废液→微滤(板框压滤)→分析上清液有效成分含量→上清液循环使用(复鞣)这样的顺序进行循环使用共 10 次。

[0071] 3) 第一次絮凝 - 微滤 - 循环使用

[0072] ①收集铬复鞣废液

[0073] ②絮凝:将阳离子型 PAM 絮凝剂(山东聊城市华丰化工科技有限公司),配置成浓度 0.1wt% 的絮凝剂溶液。向收集好的铬复鞣废液中加入复鞣废液量 1.0% (v/v)的絮凝剂

溶液,缓慢搅拌均匀,静置 1h。

[0074] ③微滤(板框压滤)

[0075] 用无堵塞排污管道泵将絮凝后的铬复鞣废液泵入板框压滤机微滤,用密度 15 微米的滤布微滤,控制板框压滤机压力 20kg,压滤后将滤出的污泥分离,将上清液收集。

[0076] ④分析上清液有效成分含量:用铬酸钠比色法测定滤液中铬鞣剂浓度,用 pH 计测定 pH 值。

[0077] ⑤上清液循环使用(复鞣):将上清液打入 1000 升划槽中,酌情补水,用甲酸将滤液 pH 调至 3.3-3.5,补加粉状铬鞣剂,使浓度达到初次配置新液要求的浓度,即粉状铬鞣剂约 15g/L,补加工业盐 10g/L。将待复鞣的皮坯投入划槽内,进行复鞣,复鞣操作方法与第一次新液复鞣相同。

[0078] 4) 微滤-循环使用

[0079] ①收集铬复鞣废液

[0080] ②微滤(板框压滤)

[0081] 用无堵塞排污管道泵将铬复鞣废液泵入对板框压滤机,用密度 15 微米的滤布微滤,控制板框压滤机压力 20kg,压滤后将滤出的污泥分离,将上清液收集。

[0082] ③分析上清液有效成分含量:用铬酸钠比色法测定滤液中铬鞣剂浓度,用 pH 计测定 pH 值。

[0083] ④上清液循环使用(复鞣):将上清液打入 1000 升划槽中,酌情补水,用甲酸将滤液 pH 调至 3.3-3.5,补加粉状铬鞣剂,使浓度达到初次配置新液要求的浓度,即粉状铬鞣剂约 15g/L,补加工业盐(氯化钠)约 5g/L。将待复鞣的皮坯投入划槽内,进行复鞣,操作方法与第一次新液复鞣相同。

[0084] 按照铬复鞣→收集铬复鞣废液→微滤(板框压滤)→分析上清液有效成分含量→上清液循环使用(复鞣)这样的顺序进行循环使用共 10 次。

[0085] 5) 第二次絮凝-微滤-循环使用

[0086] 方法同第一次絮凝-微滤、循环使用。

[0087] 6) 微滤-循环使用

[0088] 再按照铬复鞣→收集铬复鞣废液→微滤(板框压滤)→分析上清液铬鞣剂浓度→上清液循环使用(复鞣),这样的顺序,进行循环使用。共循环使用 10 次。

[0089] 7) 第三次絮凝-微滤-循环使用

[0090] 方法同第一次絮凝-微滤-循环使用。

[0091] 8) 微滤-循环使用

[0092] 再按照铬复鞣→收集铬复鞣废液→微滤(板框压滤)→分析上清液铬鞣剂浓度→上清液循环使用(复鞣)这样的顺序进行循环使用共 10 次。

[0093] 总计循环使用 60 次。

[0094] 表 1 新液及部分循环使用分析检测数据及补加化工材料量

[0095]

循环次数	废液 pH	废液粉状铬鞣剂浓度 g/L	循环使用时补加的粉状铬鞣剂量 g/L	补加工业盐量 g/L	补水量 L	皮板收缩温度℃
新液	3.3-3.5		15	40	1000	95
1	4.28	11.96	4.0	10	60	95
2	4.00	12.052	3.65	10	60	100
3	4.03	11.22	4.45	8	60	95
4	4.03	10.44	5.18	8	140	97
5	4.15	9.36	6.95	5	60	98
6	4.35	15.72	2.45	5	60	100
7	4.19	6.56	8.8	5	20	100
8	4.24	12.56	2.69	5	20	98
9	4.03	11.68	3.55	5	20	100
10	4.03	12.04	3.5	10	0	100
11	3.92	12.16	2.86	5	0	97
12	3.95	11.56	3.45	5	0	100
13	4.01	13.16	1.84	5	0	98
14	4.10	12.36	2.64	5	40	98
15	3.85	11.4	4.06	5	0	98
16	4.01	11.64	3.36	5	0	96
17	4.09	13.16	2.02	5	20	99
18	4.06	11.824	3.41	5	40	98
19	4.06	12.48	3.12	5	40	100
20	4.25	12.28	3.21	10	60	100

[0096] 从表 1 中可以看出：复鞣过程中铬鞣剂的吸收率极低，平均吸收率 21.5%，不超过 25%，循环使用时需要补加的铬鞣剂比例很小，约为新配液加入量的 25%-30%，每次可按新配液加入量的 25%-30% 补加；工业盐可按新配液加入量的 15%-25% 补加；且循环使用中需要补加的水量很少。

[0097] 实施例 2 貉子皮铬复鞣液循环使用

[0098] 1) 铬复鞣(第一次新液复鞣)

[0099] 设备：1000L 划槽

[0100] 投皮量：每划槽 40kg

[0101] 液比：25（水与毛皮质量比）

[0102] 温度：32-35℃

[0103] 工业盐：40g/L

[0104] 甲酸：0.4-0.5g/L

[0105] 粉状铬鞣剂(兄弟科技股份有限公司的 HLS-C, 盐基度 33%, 三氧化二铬含量 25%)：15g/L

[0106] 操作：调好水温 and 水量后，加入工业盐和甲酸，划匀，下皮，划动 30min，pH=3-3.5，加入粉状铬鞣剂，划动 60min。以后每小时划 5min，4 小时后，加入纯碱 3g/L(用纯碱量 10 倍

的水将纯碱溶解,分三次加入,每隔 30min 加入一次),划 30min 后,用 pH 计测 pH=3.8-4.0, pH 达到要求后,划动 30min,静置 3 小时以上,升温至 38℃,划动 30min,静置过夜,次日早晨,划动 10min,捞皮,将皮上液控至划槽内。测定复鞣后皮板的收缩温度,要求达到 95℃ 以上。

[0107] 2) 微滤 - 循环使用

[0108] ①收集铬复鞣废液

[0109] ②微滤(板框压滤)

[0110] 用无堵塞排污管道泵将铬复鞣废液泵入对板框压滤机,用密度 15 微米的滤布微滤,控制板框压滤机压力 20kg,压滤后将滤出的污泥分离,将上清液收集。

[0111] ③分析上清液有效成分含量:用铬酸钠比色法测定滤液中铬鞣剂浓度,用 pH 计测定 pH 值(结果见表 2)。

[0112] ④上清液循环使用(复鞣):将上清液打入 1000 升划槽中,酌情补水,用甲酸将滤液 pH 调至 3.3-3.5,补加铬鞣剂,使浓度达到初次配置新液要求的浓度,即粉状铬鞣剂 15g/L,补加工业盐 10g/L。将待复鞣的皮坯投入划槽内,进行复鞣,操作方法与第一次新液复鞣相同。

[0113] 按照铬复鞣→收集铬复鞣废液→微滤(板框压滤)→分析上清液有效成分含量→上清液循环使用(复鞣)这样的顺序使复鞣液进行循环使用 9 次。

[0114] 3) 第一次絮凝 - 微滤 - 循环使用

[0115] ①收集铬复鞣废液

[0116] ②絮凝:将非离子型 PAM 絮凝剂(上海沃衫化工有限公司),配置成浓度约 0.1% 的絮凝剂溶液。向收集好的铬复鞣废液中加入废液量 1.5% 的絮凝剂溶液,缓慢搅拌均匀;静置 1.5h。

[0117] ③微滤(板框压滤)

[0118] 用无堵塞排污管道泵将铬复鞣废液泵入对板框压滤机,用密度 15 微米的滤布微滤,控制板框压滤机压力 20kg,压滤后将滤出的污泥分离,将上清液收集。

[0119] ④分析上清液有效成分含量:用铬酸钠比色法测定滤液中铬鞣剂浓度,用 pH 计测定 pH 值(结果见表 2)。

[0120] ⑤上清液循环使用(复鞣):将上清液打入 1000 升划槽中,酌情补水,用甲酸将滤液 pH 调至 3.3-3.5,补加铬鞣剂,使浓度达到初次配置新液要求的浓度,即粉状铬鞣剂 15g/L,补加工业盐 5g/L。将待复鞣的皮坯投入划槽内,进行复鞣,操作方法与第一次新液复鞣相同。

[0121] 4) 微滤 - 循环使用

[0122] ①收集铬复鞣废液

[0123] ②微滤(板框压滤)

[0124] 用无堵塞排污管道泵将铬复鞣废液泵入对板框压滤机,用密度 15 微米的滤布微滤,控制板框压滤机压力 20kg,压滤后将滤出的污泥分离,将上清液收集。

[0125] ③分析上清液有效成分含量:用铬酸钠比色法测定滤液中铬鞣剂浓度,用 pH 计测定 pH 值。

[0126] ④上清液循环使用(复鞣):将上清液打入 1000 升划槽中,酌情补水,用甲酸将滤液

pH 调至 3.3-3.5, 补加铬鞣剂, 使浓度达到初次配置新液要求的浓度, 即粉状铬鞣剂 15g/L, 补加工业盐 5g/L。将待复鞣的皮坯投入划槽内, 进行复鞣, 操作方法与第一次新液复鞣相同。

[0127] 按照铬复鞣→收集铬复鞣废液→微滤(板框压滤)→分析上清液有效成分含量→上清液循环使用(复鞣)这样的顺序使复鞣液进行循环使用 9 次。

[0128] 5) 第二次絮凝-微滤-循环使用

[0129] 方法同第一次絮凝-微滤-循环使用。

[0130] 6) 微滤-循环使用

[0131] 再按照铬复鞣→收集铬复鞣废液→微滤(板框压滤)→分析上清液有效成分含量→上清液循环使用(复鞣)这样的顺序使复鞣液进行循环使用。

[0132] 总计循环使用 60 次。

[0133] 表 2 前 20 次循环使用分析检测结果及补加的化工材料、水量

[0134]

循环次数	废液 pH	废液粉状铬鞣剂浓度 g/L	循环使用时补加的粉状铬鞣剂量 g/L	补加工业盐量 g/L	补水量 L	皮板收缩温度℃
新液	3.0-3.5		15	40	1000	
1	4.15	11.976	4.0	10	30	95
2	4.15	11.892	3.65	10	60	95
3	3.95	11.36	4.45	10	60	94
4	3.99	13.468	5.18	10	100	97
5	4.10	10.84	6.95	10	50	96
6	4.27	-	2.45	10	0	100
7	4.21	-	8.8	10	0	96
8	4.37	12.76	2.69	5	0	98
9	4.12	11.28	3.55	5	0	98
10	4.04	11.36	3.5	5	0	100
11	3.9	11.52	2.86	5	0	98
12	3.92	12.48	3.45	5	0	98
13	4.02	12.32	1.84	5	0	100
14	4.18	12.0	2.64	5	0	100
15	3.79	10.8	4.06	5	0	95
16	3.88	11.64	3.36	5	20	99
17	4.06	13.16	2.02	5	0	98
18	4.01	11.82	3.41	5	0	100
19	4.04	11.54	3.12	5	40	100
20	4.26	12.28	3.21	5	0	98

[0135] 从表 2 中可以看出: 复鞣过程中铬鞣剂的吸收率极低, 平均吸收率为 20.56%, 不超过 25%, 循环使用时需要补加的铬鞣剂比例很小, 每次可按新配液加入量的 25%-30% 补加;

工业盐可按新配液加入量的 15%-25% 补加,且循环使用中需要补加的水量很少。

[0136] 实施例 3 小湖羊皮铬复鞣液循环使用

[0137] 1) 铬复鞣(第一次新液复鞣)

[0138] 设备:1000L 划槽

[0139] 投皮量:每划槽 40-50kg

[0140] 水与毛皮液比:20(质量比)

[0141] 温度:32-35℃

[0142] 工业盐:(主要成分氯化钠) 40g/L

[0143] 甲酸:0.4-0.5g/L

[0144] 粉状铬鞣剂(兄弟科技股份有限公司的 HLS-C,盐基度 33%,三氧化二铬含量 25%): 15g/L

[0145] 操作:调好水温 and 水量后,加入工业盐和甲酸,划匀,下皮,划动 30min,加入铬鞣剂,划动 60min。以后每小时划 5min,4 小时后,加入纯碱:3g/L(用纯碱量 10 倍的水将纯碱溶解,分三次加入,每隔 30min 加入一次),划 30min 后,用 pH 计测 pH=3.8-4.0, pH 达到要求后,划动 30min,静置 3 小时以上,升温至 38℃,划动 30min,静置过夜,次日早晨,划动 10min,捞皮,将皮上液控至划槽内。测定复鞣后皮板的收缩温度,要求达到 95℃以上。

[0146] 2) 微滤-循环使用

[0147] ①收集复鞣废液

[0148] ②微滤(板框压滤)

[0149] 用无堵塞排污管道泵将铬复鞣废液泵入对板框压滤机,用密度 15 微米的滤布微滤,控制板框压滤机压力 20kg,压滤后将滤出的污泥分离,将上清液收集。

[0150] ③分析上清液铬鞣剂浓度及 pH(结果见表 3)。

[0151] ④上清液循环使用(复鞣):将上清液打入划槽中,酌情补水,用甲酸将滤液 pH 调至 3.3-3.5,补加铬鞣剂,使浓度达到初次配置新液要求的浓度,即粉状铬鞣剂 15g/L,补加工工业盐 5-8g/L。将待复鞣的皮坯投入划槽内,进行复鞣,操作方法与第一次新液复鞣相同。

[0152] 按照铬复鞣→收集铬复鞣废液→微滤(板框压滤)→分析上清液铬鞣剂浓度→上清液循环使用(复鞣)这样的顺序使复鞣液进行循环使用共 20 次。

[0153] 3) 第一次絮凝-微滤-循环使用

[0154] ①收集复鞣废液

[0155] ②絮凝:将阳离子型 PAM 絮凝剂(山东聊城市华丰化工科技有限公司),配置成浓度约 0.1% 的絮凝剂溶液。向收集好的铬复鞣废液中加入废液量 1.0% 的阳离子型 PAM 絮凝剂溶液缓慢搅拌均匀,静置 1.5h,

[0156] ③微滤(板框压滤)

[0157] 用无堵塞排污管道泵将铬复鞣废液泵入对板框压滤机,用密度 15 微米的滤布微滤,控制板框压滤机压力 20kg,压滤后将滤出的污泥分离,将上清液收集。

[0158] ④分析上清液铬鞣剂浓度及 pH。

[0159] ⑤上清液循环使用(复鞣):将上清液打入划槽中,酌情补水,用甲酸将滤液 pH 调至 3.3-3.5,补加铬鞣剂,使浓度达到初次配置新液要求的浓度,即粉状铬鞣剂 15g/L,补加工工业盐 5-8g/L。将待复鞣的皮坯投入划槽内,进行复鞣,操作方法与第一次新液复鞣相同。

[0160] 4) 微滤 - 循环使用

[0161] ①收集复鞣废液

[0162] ②微滤(板框压滤)

[0163] 用无堵塞排污管道泵将铬复鞣废液泵入对板框压滤机,用密度 15 微米的滤布微滤,控制板框压滤机压力 20kg,压滤后将滤出的污泥分离,将上清液收集。

[0164] ③分析上清液铬鞣剂浓度及 pH。

[0165] ④上清液循环使用(复鞣):将上清液打入划槽中,酌情补水,用甲酸将滤液 pH 调至 3.3-3.5,补加铬鞣剂,使浓度达到初次配置新液要求的浓度,即粉状铬鞣剂 15g/L,补加工业盐 5-8g/L。将待复鞣的皮坯投入划槽内,进行复鞣,操作方法与第一次新液复鞣相同。

[0166] 按照铬复鞣→收集铬复鞣废液→微滤(板框压滤)→分析上清液铬鞣剂浓度→上清液循环使用(复鞣)这样的顺序使复鞣液进行循环使用共 15 次。

[0167] 5) 第二次絮凝 - 微滤

[0168] 方法同第一次絮凝 - 微滤 - 循环使用。

[0169] 6) 微滤 - 循环使用

[0170] 再按照铬复鞣→收集铬复鞣废液→微滤(板框压滤)→分析上清液铬鞣剂浓度→上清液循环使用(复鞣)这样的顺序使复鞣液进行循环使用,操作方法与第一次新液复鞣相同。

[0171] 总计循环使用 60 次。

[0172] 表 3 前 20 次循环使用分析检测结果及补加的化工材料、水量

[0173]

循环次数	废液 pH	废液粉状铬鞣剂浓度 g/L	循环使用时补加的粉状铬鞣剂量 g/L	补加工业盐量 g/L	补水量 L	皮板收缩温度℃
新液	3.3-3.5	15	--	40	1000	95
1	4.22	11.98	3.0	8	0	95
2	3.96	11.18	3.8	8	0	95
3	4.18	12.56	2.4	8	0	100
4	4.03	10.34	4.65	8	40	97
5	4.07	12.00	3.48	8	20	96
6	4.17	17.6	0	8	0	100
7	4.02	9.04	5.95	8	60	100
8	4.19	13.12	2.67	8	0	100
9	4.10	11.4	3.59	8	0	100
10	4.06	12.12	2.88	8	0	100
11	3.89	11.16	3.82	5	0	100
12	3.87	12.24	2.76	5	0	100
13	4.01	12.28	2.72	5	0	100
14	4.19	12.88	2.12	5	0	100
15	3.89	11.44	3.56	5	0	100
16	3.85	10.84	4.15	5	0	96
17	4.00	12.2	2.80	5	60	100
18	4.02	14.96	2.31	5	60	99
19	4.14	12.1	3.80	5	0	96
20	4.11	11.59	3.41	5	60	100

[0174] 从表 3 中可以看出：复鞣中铬鞣剂的吸收率极低，平均吸收率低于 25%，循环使用时需要补加的铬鞣剂比例很小，低于新配液加入量的 30%，每次可按新配液加入量的 25%-30% 补加；工业盐可按新配液加入量的 10%-25% 补加，且整个循环使用中需要补加的水量很少。

[0175] 表 4 补加工业盐量与复鞣废液中氯化钠浓度关系

[0176]

循环次数	补加工业盐量 g/L	测定氯化钠 浓度 g/L	循环次数	补加工业盐 量 g/L	测定氯化钠浓度 g/L
1 新液	50	58.24	10	10	
2	20	77.47	11	10	95.96
3	20	95.02	12	10	
4	20	102.01	13	10	92.19
5	20	111.25	14	10	90.23
6	10	112.03	15	10	能满足工艺要求， 皮不膨胀，不掉毛
7	10	114.96	16	10	能满足工艺要求， 皮不膨胀，不掉毛
8	10	-	17	10	能满足工艺要求
9	10	98.76	18	10	能满足工艺要求， 皮不膨胀，不掉毛

[0177] 从表 4 可以看出：在循环的前 5 次，每次补加 20g/L 工业盐，废液中氯化钠浓度随循环次数的增加不断增加，最大值达到 115g/L，之后每次补加 10g/L 食盐，废液中食盐含量基本趋于稳定在 90g/L 左右，能满足工艺要求，皮不膨胀，不掉毛。即使每次按照补加 10g/L 这样的补加量，氯化钠浓度仍可达到初次复鞣浓度的 1.5-2 倍，浓度偏高。以上 3 个实施例中，新液要求工业盐 40g/L，因此循环使用时，每次补加工业盐量控制在 5-10g/L 之间，复鞣效果良好。

[0178] 比较表 1、表 2、表 3 的数据可以看出：絮凝-微滤-循环使用与仅微滤-循环使用比较，废液中铬鞣剂浓度变化不大。但是絮凝-微滤-循环使用有助于进一步除去废液中的有机杂质。这说明用本发明选用的絮凝剂絮凝对铬鞣剂的损失率极低，平均不超过 5%。本申请所用阳离子絮凝剂对有机碳 NPOC 去除率为 21.7%，非离子絮凝剂对有机碳 NPOC 去除率为 20.7%。

[0179] 最后应当说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制，尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的精神和范围，其均应涵盖在本发明的权利要求范围中。

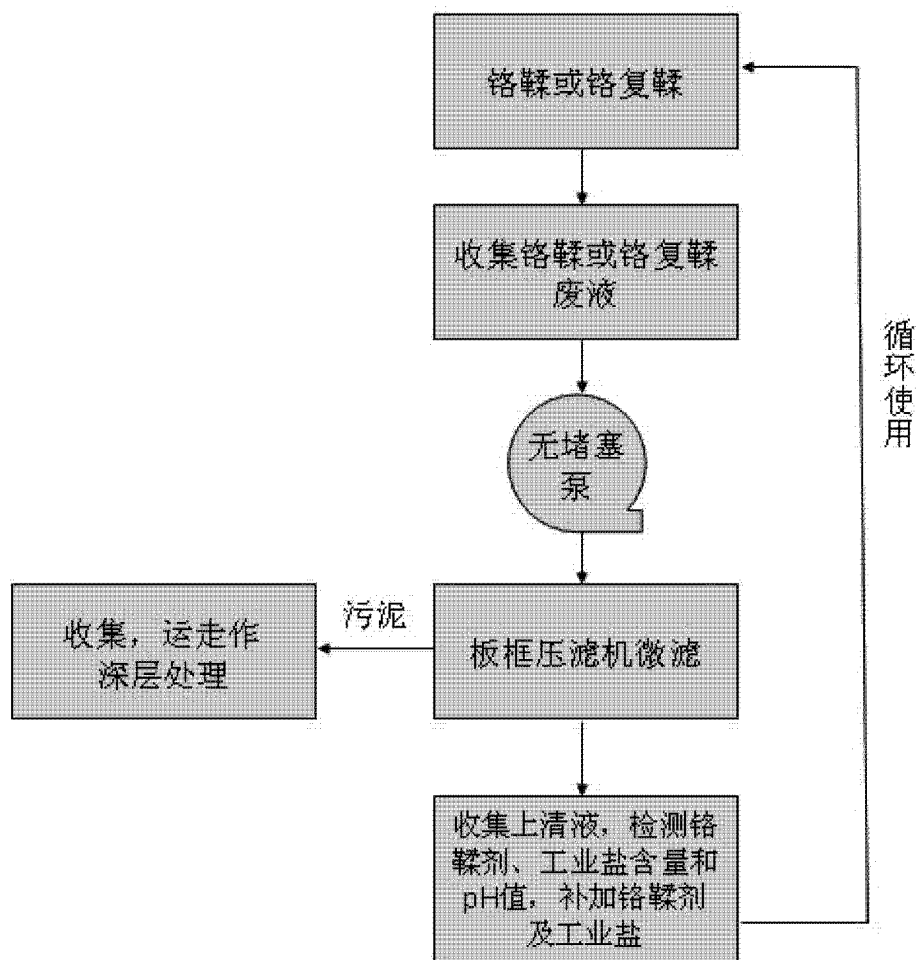


图 1

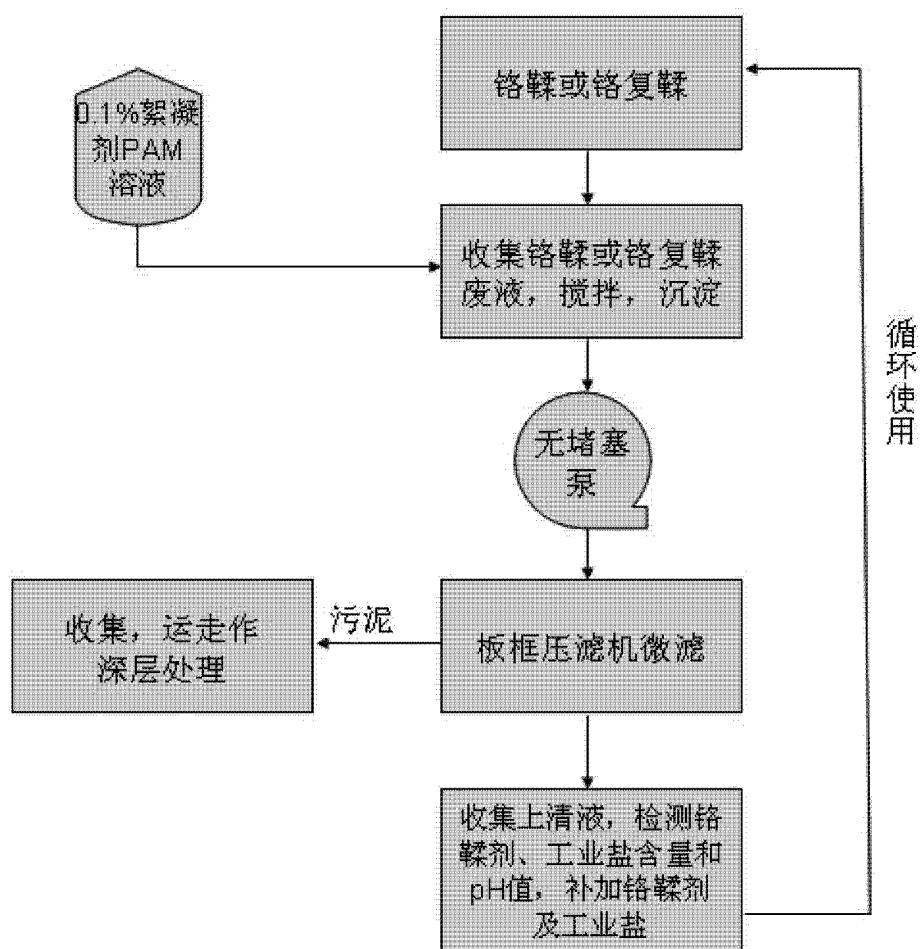


图 2