



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105347635 B

(45)授权公告日 2018.03.06

(21)申请号 201510724096.0

C02F 11/12(2006.01)

(22)申请日 2015.10.29

C22B 34/32(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C02F 103/24(2006.01)

申请公布号 CN 105347635 A

C02F 101/22(2006.01)

(43)申请公布日 2016.02.24

(73)专利权人 嘉兴学院

地址 314001 浙江省嘉兴市南湖区越秀南路56号

(72)发明人 孙钰 罗建勋 马贺伟 丁晓良
易玉丹 田勇 陈佳艳

(74)专利代理机构 浙江翔隆专利事务所(普通合伙) 33206

代理人 张建青

(51)Int. Cl.

C02F 11/00(2006.01)

C02F 11/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 103555428 A, 2014.02.05, 全文.

CN 104558597 A, 2015.04.29, 全文.

WO 2012146324 A1, 2012.11.01, 全文.

EP 2870986 A1, 2015.05.13, 全文.

麻淑娟等.制革富铬泥中总铬及总灰分含量的测定.《中国皮革》.2014,第43卷(第13期),第31页前言中栏第1行-第32页左栏第5行,第32页1试验部分.

王俊耀等.制革厂铬鞣废水中铬的回收处理研究.《环境工程学报》.2007,第1卷(第1期),第24页2结果与讨论.

审查员 聂川

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种从皮革工业含铬污泥中提取铬及资源化利用方法

(57)摘要

本发明公开了一种从皮革工业含铬污泥中提取铬及资源化利用方法。在皮革行业中,铬鞣是重要的鞣制方法之一,基于裸皮及毛皮在铬鞣过程中铬鞣剂用量大、皮对铬鞣剂的吸收率低等原因,产生大量的含铬污泥。本发明首先测定含铬污泥中主要成分的含量,采用硫酸溶液酸解来提取铬,然后过滤并将滤液用氢氧化钠溶液调节至碱性,再用阴离子聚丙烯酰胺絮凝,接着压滤并酸化,随后用过硫酸铵和重铬酸钾组成的复合氧化剂消解,最后采用葡萄糖还原得到铬鞣剂。采用该铬鞣剂鞣制后的蓝湿革的质量、性能可与商品铬鞣剂的相媲美。本发明对铬污泥中铬的提取率可达90%以上,并将其制成铬鞣剂,变废为宝,减少了含铬污泥对环境的污染并节约了铬资源。

1. 一种从皮革工业含铬污泥中提取铬及资源化利用方法,其特征在于,首先测定含铬污泥中主要成分含量,并用29~31wt%的硫酸溶液酸解来提取铬,然后过滤并将滤液用氢氧化钠溶液调节至碱性,再用阴离子聚丙烯酰胺絮凝,接着压滤并酸化,随后用过硫酸铵和重铬酸钾组成的复合氧化剂消解,最后采用葡萄糖还原得到铬鞣剂;

所述的方法包括以下具体步骤:

1) 含铬污泥相关指标的测试

含铬污泥的相关指标为水分含量、 Cr_2O_3 含量和灰分含量,分别采用烘箱法、过氧化钠氧化及分光光度法和马弗炉灼烧法测试;

2) 酸解

将390~530重量份含铬污泥投入反应釜中,所述含铬污泥的水分含量为48~62%、 Cr_2O_3 含量为18~26%、灰分含量为40~50%,在搅拌的同时分两次加入460~490重量份29~31wt%的硫酸溶液,在35~45℃下搅拌70~80min,冷却至室温,过滤;

3) 絮凝

将500重量份步骤2)得到的滤液投入到反应釜中,加入200~240重量份29~31wt%的氢氧化钠溶液,在常温下搅拌70~80min,静置过夜,使pH值稳定在8~10;然后加入140~150重量份0.04~0.06wt%的阴离子聚丙烯酰胺,搅拌使其混合均匀,静置55~65min;

4) 压滤并酸化

将步骤3)得到的絮凝体在压滤机上压滤成铬饼,铬饼的水分含量控制在65~80%;取铬饼500重量份置入反应釜中,加入100~120重量份的硫酸溶液,硫酸溶液中硫酸与水的体积比为1:1,搅拌使铬饼溶解,使其pH为2~4;

5) 消解、还原

在盛有500份酸化后的铬液的反反应釜中加入80~120重量份过硫酸铵、8~10重量份重铬酸钾,在温度为95~105℃下消解40~60min;然后降温至90~95℃,在搅拌过程中加入20~30重量份葡萄糖,反应25~35min,冷却;再用8~10重量份纯碱调碱度,得到pH为2~4、 Cr_2O_3 为8~12%、碱度为33~35%的铬鞣液。

2. 如权利要求1所述的从皮革工业含铬污泥中提取铬及资源化利用方法,其特征在于,所述的过硫酸铵、重铬酸钾、葡萄糖和纯碱均为工业品。

3. 如权利要求1所述的从皮革工业含铬污泥中提取铬及资源化利用方法,其特征在于,阴离子聚丙烯酰胺的分子量为1800万。

4. 如权利要求1所述的从皮革工业含铬污泥中提取铬及资源化利用方法,其特征在于,所述的反应釜装有锚式或框式搅拌浆,搅拌转速控制在60~80rpm。

一种从皮革工业含铬污泥中提取铬及资源化利用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及皮革鞣剂领域,具体地说是一种从皮革工业含铬污泥中提取铬及资源化利用方法。

背景技术

[0002] 鞣制是皮革工业中的重要工序,是由皮转变为革的关键过程,鞣制方法及鞣制的程度直接影响着成品革的质量。而在各种鞣制方法中,铬鞣法由于其操作简便、鞣性优异及成革的综合性能优良等优点,故自其十九世纪中叶发明以来,一直在皮革工业中占据主导地位,成为应用最广泛的鞣制技术。但在铬鞣过程中,裸皮对铬的吸收率为60~70%,其余30%~40%的铬则残留于铬鞣废水中(霍小平,刘存海.铬鞣废水处理现状综述[J].西部皮革,2009,31(23):37-42.)。如果直接排放到环境中,则铬会在植物、污泥及水体生物中累积,具有一定的生态毒性(马宏瑞,黄宁选,张景飞等.泥炭对溶液中铬的吸附及其在制革废水处理中的应用[J].环境化学,2003,22(6):596-600.);同时铬是不可再生的资源,我国的铬矿资源尤其匮乏。因此铬鞣废水中铬的回收及有效利用,对于目前我国皮革工业的可持续的、健康的发展具有显著的现实意义。

[0003] 多年来,国内外研究工作者对铬鞣废水中铬的回收利用技术进行了持续研究,这些技术可主要分为碱沉淀回收、焚烧氧化及直接循环利用三种方法,其中碱沉淀回收法因操作简便、成本低、效果好而得到普遍应用。该方法的原理是基于调节铬鞣废液pH至8~9时,溶液中的三价铬转化为氢氧化铬沉淀,然后通过压滤将沉淀物制成含铬污泥(含铬滤饼),实现了铬与水的分离。该过程中铬的回收率在99%以上,处理后的水溶液中铬含量容易达到排放标准要求,但含铬污泥的有效利用则成为制革企业面临的现实问题(董贵平,兰云军,鲍利红.皮革的绿色化工艺之路——铬鞣废弃物的回收利用[J].西部皮革,2006,28(4):12-17.)。

[0004] 含铬污泥可通过再加工制备成铬鞣剂,用于制革生产过程,从而实现铬的循环利用,这也是目前含铬污泥的最佳利用途径(耿士锁,袁嗣兵.制革业铬回收及废水再用的试验研究[J].环境科学与技术,1994,67(4):8-10.王俊耀,苏海佳,谭天伟.制革厂铬鞣废水中铬的回收处理研究[J].环境工程学报,2007,1(1):23-26.)。但含铬污泥不同于常规铬鞣剂生产过程中所使用的纯度较高的红矾(重铬酸盐),因为含铬污泥成分因沉淀技术的不同而复杂多变。如沉淀用的碱可采用Ca(OH)₂、NaOH或MgO,而且为提高沉淀效果,需要同时加入铁盐、铝盐或有机高分子絮凝剂(刘存海.复合絮凝剂的选配及其在处理铬鞣废水中的应用[J].中国皮革,2003,32(5):28-30.程宝箴,邹丹慧.铬鞣废水的处理及资源化利用[J].天津科技大学学报,2011,26(3):36-38.);另外,富铬泥中还含有油脂、皮纤维及蛋白等有机类物质(Boast DA.Large scale chrome recovery from chrome wash liquors[J].Journal of the American Leather Chemists Association,1988,83(1):17-24.Maia RA.Clean technologies—targets already achieved and trends for the coming years[J].Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists,1998,82

(3):111-113.Kanagaraj J,Chandra Babu NK,Mandal AB.Recovery and reuse of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution [J].Journal of Cleaner Production,2008,16(16):1807-1813.)。因此,不同的碱沉淀技术产生的含铬污泥中无机及有机成分含量有较大差异,这将影响其资源化利用的效果。

[0005] 国内外在含铬污泥的处理方面均研究的较少。国外采用酶法水解含铬污泥中的胶原蛋白后,将剩余的铬用于颜料的生产。国内研究人员也对利用铬泥制备铬鞣剂进行了一定的研究与探索,先后采用不同的方法得到再生铬鞣剂(王坤余,潘志娟,周万键.铬泥配制含铬主鞣剂及其应用性能的探索[J].中国皮革,2002,31(19):13-15.刘娜,丁志文,刘诚,等.H₂O₂氧化铬泥制备铬鞣剂的研究[J].中国皮革,2012,41(1):16-20.程正平,丁志文,刘娜,等.利用铬污泥制备铬鞣剂的研究[J].皮革与化工,2012,29(1):11-14.)。由于技术不成熟及其它原因,故未得到工业化应用。

[0006] 因此,就目前含铬污泥的具体情况,需要对含铬泥的主要成分含量(总铬、总灰分)进行系统分析,建立统一成分含量指标,为其资源化利用奠定技术基础。同时研究可行的、循环利用的方法提取含铬污泥中的铬并资源化利用之。另外,也可对目前企业中的碱沉淀回收技术进行规范和统一,更好地促进区域皮革产业的持续与健康发展。

发明内容

[0007] 本发明针对上述问题,提供一种从皮革工业含铬污泥中提取铬及资源化利用方法,其通过对含铬污泥中相关指标的测定,分析含铬污泥的成分,实现铬的提取及资源化利用,变废为宝,减少铬对环境的污染。

[0008] 为此,本发明采用如下的技术方案:一种从皮革工业含铬污泥中提取铬及资源化利用方法,其特征在于,首先测定含铬污泥中主要成分含量,并用29~31wt%的硫酸溶液酸解来提取铬,然后过滤并将滤液用氢氧化钠溶液调节至碱性,再用阴离子聚丙烯酰胺絮凝(PAM),接着压滤并酸化,随后用过硫酸铵和重铬酸钾组成的复合氧化剂消解,最后采用葡萄糖还原得到铬鞣剂。

[0009] 上述方法包括以下具体步骤:

[0010] 1) 含铬污泥相关指标的测试

[0011] 含铬污泥的相关指标为水分含量、Cr₂O₃含量和灰分含量,分别采用烘箱法(国家标准法)、过氧化钠氧化及分光光度法和马弗炉灼烧法测试;

[0012] 2) 酸解

[0013] 将390~530重量份含铬污泥投入反应釜中,所述含铬污泥的水分含量为48~62%、Cr₂O₃含量为18~26%、灰分含量为40~50%,在搅拌的同时分两次加入460~490重量份29~31wt%的硫酸溶液,在35~45℃下搅拌70~80min,冷却至室温,过滤;

[0014] 3) 絮凝

[0015] 将500重量份步骤2)得到的滤液投入到反应釜中,加入200~240重量份29-31wt%的氢氧化钠溶液,在常温下搅拌70~80min,静置过夜,使pH值稳定在8~10;然后加入140~150重量份0.04-0.06wt%的阴离子聚丙烯酰胺,搅拌使其混合均匀,静置55~65min;

[0016] 4) 压滤并酸化

[0017] 将步骤3)得到的絮凝体在压滤机上压滤成铬饼,铬饼的水分含量控制在20~30%;取铬饼500重量份置入反应釜中,加入100~120重量份的硫酸溶液,硫酸溶液中硫酸与水的体积比为1:1,搅拌使铬饼溶解,使其pH为2~4;

[0018] 5)消解、还原

[0019] 在盛有500份酸化后的铬液的反反应釜中加入80~120重量份过硫酸铵、8~10重量份重铬酸钾,在温度为95~105℃下消解40~60min;然后降温至90~95℃,在搅拌过程中加入20~30重量份葡萄糖,反应25~35min,冷却;再用8~10重量份纯碱调碱度,得到pH为2~4、Cr₂O₃为8~12%、碱度为33~35%的铬鞣液。

[0020] 本发明提取到pH为2~4、Cr₂O₃为12%、碱度为33~35%的铬鞣液,其鞣制后的蓝湿革的收缩温度可达100℃以上,外观为浅灰蓝色且粒纹清晰、自然,可与商品铬鞣剂鞣革效果相比拟。所得成革的抗张强度、撕裂强度、断裂伸长率、柔软度均达到相应的铬鞣革的部颁标准,适用于对猪、牛、羊皮鞣制成各种轻革的鞣制和复鞣。

[0021] 进一步,所述的过硫酸铵、重铬酸钾、葡萄糖和纯碱均为工业品。

[0022] 进一步,阴离子聚丙烯酰胺的分子量优选为1800万。

[0023] 进一步,所述的反应釜装有锚式或框式搅拌浆,搅拌转速控制在60~80rpm。

[0024] 本发明与现有技术相比,具有如下有益效果:

[0025] 1. 适合于当前市场上需求的所有轻革铬鞣和铬复鞣的要求,成革的收缩温度、物理机械指标达到2005年执行的轻工部颁铬鞣革标准。

[0026] 2. 采用该提取法,铬的提取率可达85~95%。

[0027] 3. 采用阴离子聚丙烯酰胺(PAM)絮凝剂对铬液进行了有效地浓缩。

[0028] 4. 采用过硫酸铵、重铬酸钾复合氧化剂消解了铬液中的有机物,也起到补充铬的效果。

[0029] 5. 本发明鞣制后的蓝湿革的收缩温度为100℃以上,呈浅灰蓝色且粒面平细,其状态和成革性能可与商品铬鞣剂的鞣革效果相媲美。

具体实施方式

[0030] 下面通过实施例对本发明进行具体的描述。有必要在此指出的是以下实施例只是用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术熟练人员可以根据上述发明的内容对本发明作出一些非本质的改进和调整。

[0031] 实施例1

[0032] 1) 含铬污泥相关指标的测试

[0033] 含铬污泥的相关指标为水分含量、Cr₂O₃含量、灰分含量等,分别采用烘箱法(国家标准法)、过氧化钠氧化及分光光度法、马弗炉灼烧法测试。

[0034] 2) 酸解

[0035] 将390份含铬污泥(水分含量为48%、Cr₂O₃含量为18%、灰分含量为40%)投入反应釜中,在搅拌的同时分两次缓慢加入460份30wt%的硫酸溶液,在温度为40℃下搅拌60min,冷却至室温,过滤。

[0036] 3) 絮凝

[0037] 将500份滤液投入到反应釜中,缓慢加入200份30wt%的氢氧化钠溶液,在常温下

搅拌60min,静置过夜,使pH值稳定在8。然后加入140份0.05wt%的阴离子聚丙烯酰胺,搅拌使其混合均匀,静置60min。

[0038] 4) 压滤并酸化

[0039] 将絮凝体在压滤机上压滤成铬饼(铬饼的水分含量为65%)。取铬饼500份置入反应釜中,加入100份为1:1 ($V_{H_2SO_4}:V_{水}$) 的硫酸溶液,搅拌使其溶解,使其pH为2;

[0040] 5) 消解、还原

[0041] 在盛有500份酸化后的铬液的反应釜中加入80份过硫酸铵、8份重铬酸钾,在温度为100℃下消解40min;然后降温至90℃,在搅拌过程中加入20份葡萄糖,反应30min,冷却;再用8份纯碱调碱度,得到pH为2、 Cr_2O_3 为8%、碱度为33%的铬鞣液。

[0042] 实施例2

[0043] 1) 含铬污泥相关指标的测试

[0044] 含铬污泥的相关指标为水分含量、 Cr_2O_3 含量、灰分含量等,分别采用烘箱法(国家标准法)、过氧化钠氧化及分光光度法、马弗炉灼烧法测试。

[0045] 2) 酸解

[0046] 将530份含铬污泥(水分含量为62%、 Cr_2O_3 含量为26%、灰分含量为50%)投入反应釜中,在搅拌的同时分两次缓慢加入490份30wt%的硫酸溶液,在温度为40℃下搅拌60min,冷却至室温,过滤;

[0047] 3) 絮凝

[0048] 将500份滤液投入到反应釜中,缓慢加入240份30wt%的氢氧化钠溶液,在常温下搅拌60min,静置过夜,使pH值稳定在10。然后加入150份0.05wt%的阴离子聚丙烯酰胺,搅拌使其混合均匀,静置60min。

[0049] 4) 压滤并酸化

[0050] 将絮凝体在压滤机上压滤成铬饼(铬饼的水分含量为72.5%)。取铬饼500份置入反应釜中,加入120份为1:1 ($V_{H_2SO_4}:V_{水}$) 的硫酸溶液,搅拌使其溶解,使其pH为4。

[0051] 5) 消解、还原

[0052] 在盛有500份酸化后的铬液的反应釜中加入120份过硫酸铵、10份重铬酸钾,在温度为100℃下消解60min;然后降温至95℃,在搅拌过程中加入30份葡萄糖,反应30min,冷却;再用10份纯碱调碱度,得到pH为4、 Cr_2O_3 为12%、碱度为35%的铬鞣液。

[0053] 实施例3

[0054] 1) 含铬污泥相关指标的测试

[0055] 含铬污泥的相关指标为水分含量、 Cr_2O_3 含量、灰分含量等,分别采用烘箱法(国家标准法)、过氧化钠氧化及分光光度法、马弗炉灼烧法测试。

[0056] 2) 酸解

[0057] 将460份含铬污泥(水分含量为55%、 Cr_2O_3 含量为22%、灰分含量为45%)投入反应釜中,在搅拌的同时分两次缓慢加入475份30wt%的硫酸溶液,在温度为40℃下搅拌60min,冷却至室温,过滤。

[0058] 3) 絮凝

[0059] 将500份滤液投入到反应釜中,缓慢加入220份30wt%的氢氧化钠溶液,在常温下搅拌60min,静置过夜,使pH值稳定在9。然后加入145份0.05wt%的阴离子聚丙烯酰胺,搅拌

使其混合均匀,静置60min。

[0060] 4) 压滤并酸化

[0061] 将絮凝体在压滤机上压滤成铬饼(铬饼的水分含量为80%)。取铬饼500份置入反应釜中,加入110份为1:1 ($V_{H_2SO_4}:V_{水}$) 的硫酸溶液,搅拌使其溶解,使其pH为3。

[0062] 5) 消解、还原

[0063] 在盛有500份酸化后的铬液的反应釜中加入100份过硫酸铵、9份重铬酸钾,在温度为100℃下消解50min;然后降温至92.5℃,在搅拌过程中加入25份葡萄糖,反应30min,冷却;再用9份纯碱调碱度,得到pH为3、 Cr_2O_3 为12%、碱度为34%的铬鞣液。