



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105347635 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201510724096. 0

G22B 34/32(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 10. 29

C02F 103/24(2006. 01)

C02F 101/22(2006. 01)

(71) 申请人 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.

G02F 11/00(2006. 01)

G02F 11/14(2006. 01)

G02F 11/12(2006. 01)

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。

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,该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。

3. 如权利要求 2 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。

4. 如权利要求 1 或 2 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。

5. 如权利要求 1 或 2 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桨,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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 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. H_2O_2 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、 Cr_2O_3 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%、 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;

[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桨, 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。