



皮毛染色废液重复使用 与治理的研究

中国科学院环境化学研究所
北京市皮毛厂

摘 要

本文通过各种试验方法进行了皮毛染色废液的治理研究,选择了废液重复使用及中和沉淀法的治理途径,选择了重复使用的最佳配方。废液可重复使用六次,染出的皮毛合乎质量要求;对重复使用后的废旧液用中和沉淀法处理,设备简单,投资少,效果好,达到了综合利用化害为利的目的。此法对于中小型皮毛染色车间比较适用。

皮毛染色产生的废液,组分复杂,含铬量高,色度深。以兔皮染驼色的废液为例,含铬200—250毫克/升、铜100毫克/升、各种染料1—2克/升,以及食盐、甲酸、醋酸、渗透剂、匀染剂等十多种物质组成。色度在2000—4000倍以上。目前,国内皮毛染色废液大部分未经处理而排放,严重污染水源,影响人民的健康。我们最初用吸附树脂和煤粉吸附进行了实验研究,效果不甚理想。但在吸附树脂处理染色废液的过程中,发现从树脂上回收的染料,仍有染色效果,于是开展了染色废液重复使用的研究。

一、染色废液的重复使用

染色废液重复使用的主要条件是将废液补充染料和副料,使其恢复到接近工艺配方的组成。由于染色液组分复杂,要完全满足这一条件是非常困难的,而其中的关键是要弄清废液中各组分的残留量,并提出相应的补加配方,进行染皮试验。对染色废液,除了分析其中的铬、铜、食盐的含量外,还用高分子葡聚糖进行层析,将废液中的混合染料在

层析柱上分离开,然后分别进行比色测定。以兔皮染驼色的废液为例,根据分析结果,发现其中含铬、铜为工艺配方的2/3,葱醌蓝,酸性黑 ATT 的含量很少。以分析数据作参考,设计了补加染料和副料的各种配方,进行染色效果试验。根据染色效果,不断地改变配方,经过多次反复试验,发现铬和铜的补加量是影响皮毛上色效果的主要因素,而各种染料的补加量则影响皮毛的色头。当按照完全相同的工艺配方把染料和副料加到染色废液中,染色效果不好,吃色不足,有花针。当铬、铜的补加量是工艺配方的1/3时,则吃色足,上色效果好。在五种染料的补加配比方面,当减少葱醌蓝和酸性黑 ATT 的补加量时,则染出的皮毛有花针,当媒介棕 RH、橙 G、橙 II 的补加量减少过多时,则皮毛的头色不正。下面举出几种配方的染色效果,见表1。

从近百种试验配方中,选出第10号配方,进行废液重复染皮试验。在20升容积的小缸中,放入8.5升废液,灰色兔皮1市斤(干皮重),各种组分加入量,按车间工艺配方为

表 1 几种配方的染色效果

试验编号	酸性黑 ATT	媒介棕 RH	橙 G	橙 II	红 矾	硫酸铜	染 色 效 果
1	100%	80%	100%	100%	100%	100%	吃色不足,有花针
2	100%	66%	66%	66%	100%	100%	吃色不足,有花针
3	100%	100%	100%	50%	100%	100%	有 花 针
4	100%	100%	100%	100%	50%	100%	吃色足,色头发黑
5	100%	100%	100%	100%	100%	50%	均匀不花,板色黑
6	75%	75%	100%	100%	33%	33%	色头变浅,有花针
7	75%	75%	100%	100%	66%	66%	色头显红色,有花针
8	75%	75%	100%	100%	66%	33%	有 花 针
9	80%	80%	100%	100%	33%	33%	吃色足,色头灰红
10	100%	87.5%	87.5%	87.5%	33%	33%	吃色足,均匀不花,深驼色

100%计算,具体加入量的百分比为:酸性黑 ATT100%,蒽醌蓝100%,媒介棕 RH87.5%,橙 G87.5%,橙 II87.5%,匀染剂 OP100%,渗透剂 JFC100%,醋酸 90%,甲酸 90%,红矾 33%,硫酸铜 33%,食盐 75%。

操作条件与车间相同,用蒸汽加热,染缸内温度控制在 80—88℃ 之间。

从第四次废液开始,用第10号配方,进行了六次废液重复使用染皮试验,结果见表2。

表 2 废液重复使用试验及染皮效果

试验次数	废液使用次数	废液中含铬量(毫克/升)	废液中含铜量(毫克/升)	染皮效果
1	第四次废液	210	56	吃色足,均匀不花
2	第五次废液	223	45	吃色足,均匀不花
3	第六次废液	260	50	吃色足,均匀不花
4	第七次废液	222.5	45	吃色足,均匀不花
5	第八次废液	290	42.5	吃色足,均匀不花
6	第九次废液	320	65	吃色足,均匀不花

用四次到九次的废液,重复使用六次,染出的皮毛,吃色足,无花针,经检验基本达到产品质量要求。我们又在 0.5 吨染槽中进行了扩大试验,验证结果与小试验相似。如果实现废液重复使用 5—10 次,则废液相应地减少 80% 到 90%,同时可节省一定量的染料和副料。根据选定的配方,每槽染液 1.3 吨驼色染液,每天染 5 槽计算,每年可节省各种原料如下:媒介棕 RH600 公斤,媒介橙 G150 公斤,橙 II100 公斤,食盐 4850 公斤,冰醋酸

390 公斤,甲酸 145 公斤,红矾 1290 公斤。

对车间染黑色兔皮产生的废液,同样进行了成分分析,以分析数据作参考,提出各种补加染料和副料的配方,根据染皮效果,选定了一种最佳配方,进行废液的重复使用试验,结果见表 3。

表 3 最佳配方重复使用试验及效果

试验次数	废液使用次数	废液色度	废液 pH	废液含氯化钠(克/升)	染色效果
1	二次	1000	3	20.6	吃色足,无花针,与车间产品相同
2	三次	—	2.5	20.7	同 上
3	四次	—	2.8	21.0	同 上
4	五次	—	2.9	21.7	同 上
5	六次	900	2.9	19.1	同 上
6	七次	1300	2.9	20.4	同 上

试验结果表明,用黑色废液按照本试验选定的配方,补加染料和副料后,重复使用染出的黑色兔皮,合乎质量要求,可以重复使用。用 0.5 吨染槽进行了扩大试验,验证结果与小试验相同。

二、中和沉淀法处理染色废液

废旧染液一般是不能永久使用的,将废染液直接排放,又达不到排放标准。我们将废旧染液用氢氧化钠或石灰粉作中和剂,进行中和沉淀。

1. 中和试验情况及效果

在 100 毫升废液中,加入 25% 氢氧化钠溶液,调节 pH 值,分析上清液中铬含量及色度,结果见表 4. 处理前废液含铬 260 毫克/升,色度为 5000 倍,从去除铬和色度的效果表明,pH10 时效果最好.

表 4 中和试验处理废旧染液效果

试验次数	加入 25% 氢氧化钠 (毫升)	调 pH 值	经沉淀静置后上清液组成			
			含铬量 (毫克/升)	铬去除率 (%)	色度	色度去除率 (%)
1	0.60	6	185	29	2000	60
2	0.66	7	170	34.6	1800	64
3	0.80	8.2	145	44	1800	64
4	0.95	9.0	45	82.6	1500	70
5	1.1	10.2	4.5	98.5	1000	80
6	1.2	11	7.2	97.3	1000	80

2. 静置不同时间上清液中含铬量的变化

取废旧液 500 毫升,用 25% 氢氧化钠溶液调 pH 为 9.2. 静置不同时间,取上清液分析,结果见表 5. 从表 5 中可看出,延长静置时间,上清液中含铬量减少,铬的去除率提高.

表 5 静置时间与铬的去除效果

试验次数	静置时间 (小时)	上清液含铬量 (毫克/升)	铬的去除率 (%)
1	1.5	22.2	91.4
2	3	19	93
3	19	12	95.5
4	22	7	97.5

3. 沉淀物的烧结和溶解

用 25% 氢氧化钠溶液将 1000 毫升废液 pH 调至 10.7, 经过滤后,湿沉渣放入烘箱 (115℃) 烘 5 小时,沉渣净重 2.5 克,占被处理废液重量的 0.25%; 沉渣放入马福炉内灼烧(温度 780℃, 烧 5 小时),固体残渣净重 2.1 克; 将残渣放入 4N 硫酸中,仅有部分溶解.

经过滤后的沉渣,不经马福炉灼烧,直接用 4N 硫酸,可以将其全部溶解. 分析溶解液中的铬、铜含量,计算铬、铜的回收率,结果见表 6.

表 6 溶解液含铬、铜量及回收率

试验编号	灼烧温度 (℃)	溶解液含铬量 (毫克)	铬回收率 (%)	溶解液含铜量 (毫克)	铜回收率 (%)
1	常温	18.2/0.1升	75.5	4.1/0.1升	75
2	400—500	12.1/0.1升	50	3.45/0.1升	62.8
3	780	6/0.1升	23	3/0.1升	34
4	980—1000	4.2/0.1升	17.4	1.35/0.1升	24.5

用氢氧化钠溶液沉淀下来的固体,不经灼烧,经稀硫酸溶解后,配成复鞣液使用. 这方面的工作还没有进行,有待进一步试验.

4. 用石灰粉代替氢氧化钠溶液作中和剂

取 5000 毫升的废液两份,分别加入石灰粉和氢氧化钠溶液,搅拌混合后,静置沉降 19 小时,取上清液分析,见表 7.

表 7 两种中和剂的比较

试验编号	中和剂	pH 值	上清液组成			去除率 %		
			铬 (毫克/升)	铜 (毫克/升)	色度	铬	铜	色度
1	25% 氢氧化钠	10.3	2.7	4	350	98.7	95.2	65
2	石灰粉	10	2.7	3.5	300	98.7	95.7	70

用氢氧化钠和石灰粉作中和剂,处理染色废液,对于去除铬、铜和色度的效果基本相同. 当考虑对沉淀中的铬、铜回收使用时,则用氢氧化钠作中和剂. 当不考虑铬、铜的回收使用时,则用石灰粉作中和剂.

用氢氧化钠作中和剂,处理 1 吨染色废液,需氢氧化钠 1.5 公斤,合 0.60 元(未考虑回收铬、铜的价值). 用石灰粉作中和剂,处理 1 吨染色废液,需石灰粉 2.8 公斤,合 0.06 元.

(下转第 43 页)

可达到 99.7%,性能优于冲击式采样器。但阻力较大,在1升/分流量时,两个吸收瓶串连使用时的阻力约 60 毫米汞柱。

2. 抽气动力。测试仪采用小型薄膜泵,体积小,结构简单,便于维护,但抽气量和压力比较低。图 10 是泵的抽气性能,从图中可看到阻力在 80 毫米汞柱时,抽气量可保持在 1 升/分的水平。在现场测定中,采气量一般用 0.5—1 升/分,在 2 个吸收瓶串连使用情况下,能满足使用上的要求。

三、使用方法

对气体或蒸汽采样,不要求等速采样,可不分圆环而在烟道中心部位定点采样,采样时将各个仪器按图 11 所示系统连接。将采样管加热到烟气温度后即可进行采样。采样时要保持流量稳定不变,并记下采样流量、温度和压力。

标准状态下干空气的采样体积按下式计算:

$$V_{nd} = 0.577 \sqrt{\frac{B_a + P_r}{T_r}} \cdot Q_r \cdot n$$

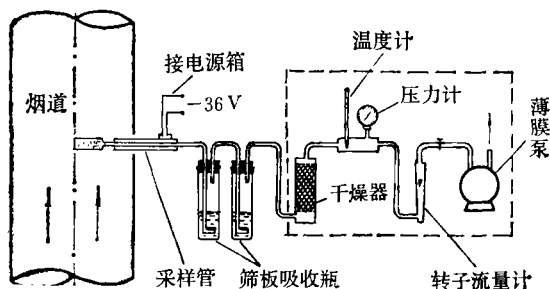


图 11 烟气测试仪测量系统示意图

参 考 资 料

- [1] Environmental Science Services Division: Source Testing for Air Pollution Control. 1971.
- [2] 日本工业规格 Jisz 8808: 烟道排ガス中のばしじん量の測定方法, 1970.
- [3] JISK 0103 Method of Determination of Total Sulfur Oxides and Sulfur Dioxide in Fuel Gas. (日本工业标准) 1971.

注: 1. 玻璃纤维滤筒和刚玉滤筒是分别同北京造纸研究所和山东张店工业陶瓷研究所协作试制。
2. 烟尘和烟气测试仪已由武汉分析仪器厂生产。

★

★

(上接第 12 页)

三、小 结

根据试验结果并结合北京市皮毛厂具体情况,对皮毛染色废液的治理,初步确定采用如下方案。

1. 复鞣液循环使用,皮毛染色前,先在复鞣槽内进行处理,复鞣后的皮张夹带大量含铬复鞣液,流入地沟造成污染。现采用离心机甩水,分离出来的铬液集中在储液池内,然后用泵打回复鞣槽中重复使用。

2. 染皮后的染色废液,按照选定的配方,补加染料和副料,使其重复使用。对黑色兔皮和驼色兔皮废液分别连续重复使用 6—9 次,染出的皮毛吃色足,无花针,经检验成品,

基本上达到或接近产品质量要求。

3. 连续重复使用数次后的废液,采用氢氧化钠或石灰粉作中和剂,进行中和沉淀。将 pH 调到 10 左右,经过 20 小时的静置沉降,上清液中的铬、铜含量降为 2—5 毫克/升,对铬、铜的去除率为 95—98% 以上,对色度去除率达 70%。将沉淀后的上清液用车间洗皮水混合排放,铬、铜含量将大大低于排放标准。

皮毛染色废液的重复使用及中和法治理废旧液的方法,设备简单,投资少,去除效果好。达到了化害为利、综合利用之目的。每年可节省各种染料和副料折合人民币近万元。此法对于中小型皮毛染色车间较为适用,可结合具体情况,通过试验加以采用。