

## 铬鞣废水的处理及资源化利用

程宝箴, 邹丹慧

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 研究 3 种重金属离子处理剂对铬鞣废水的处理, 确定每种处理剂的最佳应用 pH 和最佳投加量, 以及 3 种处理剂的最佳复合配比. 结果表明: 这 3 种处理剂处理铬鞣废水的最佳 pH 均为 8.5 左右; 捕集剂、沉淀剂、去除剂的最佳投加量分别为 7.0、8.0、9.0 mL/L, 铬去除率均可达到 97% 以上; 而由 3 种处理剂以适当比例复配的絮凝剂, 铬的去除率可达 99% 以上, 处理后的上清液和回收的铬都可以再用于皮革生产.

**关键词:** 重金属离子, 废水处理, 絮凝沉淀

中图分类号: TS514

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2011)03-0036-03

## Treatment and Resource Utilization of the Chrome Tanning Wastewater

CHENG Bao-zhen, ZOU Dan-hui

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,  
Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Three kinds of flocculants for the treatment of industrial wastewater containing chromium were studied. The pH and the agents dosage can be determined in an appropriate range for applications, at the same time the radio of the compound for the 3 kinds of treatment agents can also be found out. The experimental results show that the appropriate pH are all at 8.5. The removal of the chrome in the tanning wastewater can be up to 97% while the optimum dosage of trapping agent, precipitating agent and remover are 7.0 mL/L, 8 mL/L and 9 mL/L, respectively. Moreover, the flocculant compounded by the 3 kinds of treatments can make the removal of the chrome be up to 99%. The supernatant after treatment and the recovery chromium could be reused in the process of leather production.

**Keywords:** heavy metal ion; wastewater treatment; flocculation precipitation

铬污染主要来源于电镀、冶金、化工、制革制药等行业. 工业废水中以  $\text{Cr}^{3+}$  为主, 其中制革业的铬主要以碱式硫酸铬 ( $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ) 的形式存在. 含铬工业废水对土壤、水资源和人体都有很大的危害,  $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  都是毒性较大的致畸、致突变剂, 必须处理达标后才能排放. 我国已经明确指出并特别强调了对重金属铬的治理为 21 世纪初我国重金属污染物治理的重中之重. 目前, 常用的处理方法主要有: 化学沉淀法<sup>[1]</sup>、离子交换法<sup>[2]</sup>、膜渗透法<sup>[3-4]</sup>、活性炭吸附法和共沉淀法<sup>[5]</sup>等, 经济有效的含铬工业废水处理方法和技术仍值得进一步研究. 本研究采用絮凝沉淀法处理铬鞣废水, 找到一种去除效率高, 设备简单, 操作方便的方法. 通过实验, 确定了 3 种絮凝剂的最佳絮

凝 pH 和最佳投加量以及 3 种絮凝剂的最佳复合配比, 且处理后的上清液和回收的铬可再用于皮革生产.

### 1 实验

#### 1.1 实验用水

实验用水取自某制革厂铬鞣车间排放的废水, 废水颜色呈灰绿色, 含有少量油脂等悬浮物, pH = 3.80, 其他水质情况见表 1.

表 1 铬鞣废水水质

Tab.1 Water quality of tannary wastewater g/L

COD <sub>Cr</sub>	总铬含量	总盐分	SS
3.79	1.12	36.1	2.19

## 1.2 主要试剂

捕集剂, 工业纯, 实验室自制; 沉淀剂、去除剂, 工业纯, 北京硕泰汇丰科技有限公司; 氢氧化钠, 分析纯, 天津市红岩化学试剂厂。

## 1.3 总铬含量的分析方法

处理后的废水中总铬含量采用铬酸钠比色法<sup>[6]</sup>进行测定。

## 1.4 3种絮凝剂处理铬鞣废水最佳 pH 的选择

取 6 个 2 000 mL 的洁净烧杯, 各加入 1 000 mL 铬鞣废水, 用氢氧化钠分别调节 pH 为 7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0; 加入 5 mL 的体积分数为 10% 的捕集剂溶液 (絮凝剂均配制成体积分数为 10% 的溶液), 搅拌均匀, 静置 8 h 后过滤, 使用分光光度计测定滤液的吸光度, 计算出总铬去除率。确定捕集剂絮凝时最佳 pH<sup>[7-8]</sup>。用同样方法分别确定沉淀剂和去除剂的最佳 pH。

## 1.5 3种絮凝剂处理铬鞣废水的最佳投加量

取 8 个 2 000 mL 的洁净烧杯, 各加入 1 000 mL 铬鞣废水, 用氢氧化钠调节 pH 至 1.4 中确定的最佳值, 分别加入 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 mL 体积分数为 10% 的捕集剂溶液, 搅拌均匀, 静置 8 h 后过滤, 测定滤液的吸光度, 计算出总铬去除率, 确定捕集剂处理铬鞣废水的最佳投加量。用同样方法测定沉淀剂和去除剂处理含铬鞣废水的最佳投加量。

## 1.6 复合絮凝剂处理铬鞣废水的最佳配比

鉴于在铬鞣废液中三价铬离子存在的形态并不完全相同, 分别有单核、二核以及多核的配合物, 还表现出不同的电荷性质, 即有阳铬配合物、中性铬配合物以及阴铬配合物。而捕集剂、沉淀剂和去除剂与铬离子的配位能力有所不同, 因此将它们以适当的配比复合在一起, 可对不同形态的铬产生更加牢固的配位作用, 这将有助于提高铬离子的去除率。3 种絮凝剂的复配比例设定见表 2。

表 2 复合絮凝剂的配制  
Tab.2 Preparation of composite flocculants

编号	投加量/mL		
	捕集剂	沉淀剂	去除剂
1	4	0.3	2.7
2	4	0.6	2.4
3	4	0.9	2.1
4	4	1.2	1.8
5	4	1.5	1.5
6	4	1.8	1.2
7	4	2.1	0.9
8	4	2.4	0.6
9	4	2.7	0.3

取 9 个 2 000 mL 的洁净烧杯, 各加入 1 000 mL 铬鞣废水, 用氢氧化钠调节 pH 至 1.4 中确定的最佳值, 按表 1 加入 3 种絮凝剂, 搅拌均匀, 静置 8 h 后过滤, 测定滤液的吸光度, 计算出总铬去除率。确定 3 种絮凝剂的最佳复合配比。

## 1.7 铬与废水的循环利用

按照常规的铬鞣法, 取处理后的上清液用于铬鞣前的浸酸工序, 补充中性盐到 1 mol/L 以上, 以达到控制裸皮酸肿的目的, 用回收的铬进行鞣制, 与常规铬鞣工艺进行比较, 测定兰湿革的收缩温度 ( $T_s$ )。浸酸、铬鞣工艺条件为 (各种物料均以裸皮质量为计算依据): 浸酸水量 80%, 食盐 6%, 铬鞣剂 (以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  计) 1.5%, 铬鞣后期补一倍的清水。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳 pH 的选择

图 1 为不同 pH 下捕集剂、沉淀剂和去除剂处理铬鞣废水的总铬去除率。从图 1 可以看出, 随着 pH 的增加, 3 种絮凝剂对工业废水的总铬去除率也随之增加。因为 pH 增加提供了更多的  $\text{OH}^-$  与絮凝剂形成螯合沉淀物, 总铬去除率也随之增加。当 pH 大于 8.5 时, 过多的  $\text{OH}^-$  同絮凝剂争夺与  $\text{Cr}^{3+}$  离子配位生成可溶性  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子。捕集剂与铬离子形成的配位键不强, 部分螯合沉淀物与过多的  $\text{OH}^-$  离子生成可溶性  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子返回至溶液中, 导致总铬去除率随着 pH 的再增加而下降; 沉淀剂和去除剂与铬离子形成的配位键较强, 有过多的  $\text{OH}^-$  离子存在的条件下, 依然以螯合沉淀物的形式存在, 总铬去除率随着 pH 的增加而略有上升。从经济运行上考虑, 选择 8.5 作为 3 种絮凝剂最佳絮凝 pH, 且此条件下处理的废水基本呈中性, 有利于循环利用或直接排放。

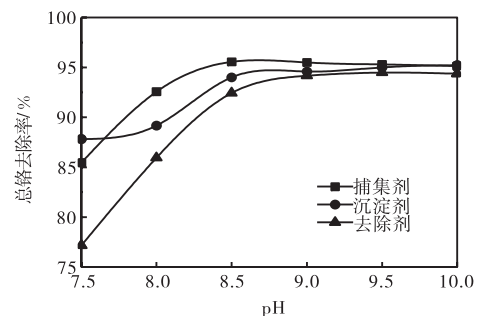


图 1 总铬去除率与 3 种絮凝剂絮凝时 pH 的关系  
Fig.1 Relation between removal of total chromium with three flocculants and pH value

### 2.2 最佳投加量的选择

图 2 为捕集剂、沉淀剂、去除剂等铬离子絮凝剂对铬鞣废水的总铬去除率同其投加量的关系图。由图 2 可知:随着絮凝剂投加量的增加,溶液中有更多的捕集剂分子与铬离子结合生成螯合沉淀物,铬的去除率和沉淀质量也随之增加。但当絮凝剂的投加量达到一定值后,这种增加的趋势逐渐变缓,且不同的絮凝剂,出现这种趋势时的药剂投加量也不尽相同。从经济运行的角度考虑,可分别选择 7.0 mL、8.0 mL、9.0 mL 为捕集剂、沉淀剂和去除剂处理铬鞣废水的最佳投加量<sup>[9-10]</sup>。

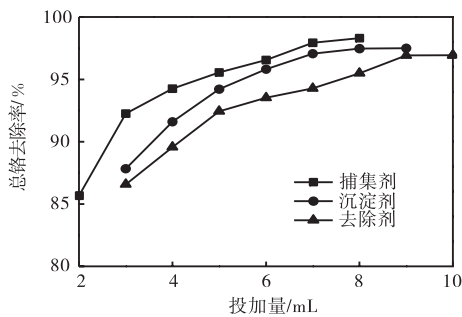


图 2 总铬去除率与 3 种絮凝剂投加量的关系

Fig.2 Relation between removal of total chromium and dosage of three flocculants

### 2.3 复合絮凝剂最佳配比

表 3 为 3 种絮凝剂不同配比下对铬鞣废水的处理效果。

表 3 3 种絮凝剂复合处理铬鞣废水的效果

Tab.3 Effect of treating chrome tannery wastewater with composite flocculants of the 3 flocculants

编号	总铬去除率/%	编号	总铬去除率/%
1	99.25	6	99.66
2	99.51	7	99.77
3	99.66	8	99.70
4	99.89	9	99.55
5	99.64		

由表 3 和图 2 比较可以看出:除了 1 号和 2 号组外,其他几组 3 种絮凝剂复合处理铬鞣废水的效果明显优于单独使用 3 种絮凝剂。其中,4 号组合的絮凝效果最好,总铬去除率为 99.89%,处理后上清液的总铬含量为 1.27 mg/L,低于国家排放标准 1.5 mg/L。故,捕集剂、沉淀剂和去除剂的投加量分别为 4 mL、1.2 mL 和 1.8 mL。

### 2.4 铬与废水的鞣革效果

处理后的上清液与回收的铬再进行铬鞣的实验结果见表 4。从鞣铬效果来看,利用废水和回收的铬盐

进行鞣制,可以达到正常铬鞣的收缩温度,只是色泽方面稍有差别,但这并不影响皮革的后续加工,只需在染色配方中稍做调整即可。鉴于以上结果,本研究提出的铬鞣废水资源化利用的技术路线如图 3 所示。

表 4 铬鞣的实验结果与比较

Tab.4 Experiment result and comparison of chrome tanning

铬鞣方法	T/°C	兰湿革色泽
正常铬鞣	>95	湖蓝色
循环利用	>95	略有差别

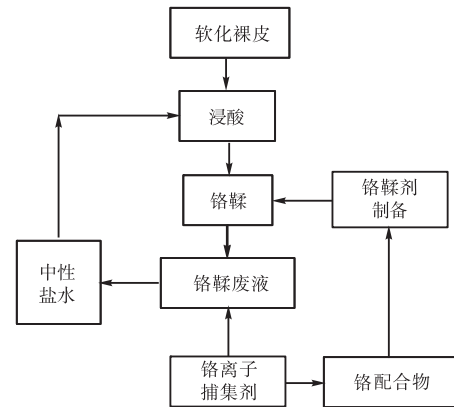


图 3 铬鞣废水循环利用示意图

Fig.3 Recycling utilization of chrome tanning wastewater

## 3 结 语

在适当 pH 条件下,用适量的捕集剂、沉淀剂和去除剂都能有效地处理铬鞣废水;而将 3 种处理剂复配的复合絮凝剂处理铬鞣废水,其效果则更好,处理后上清液的总铬含量低于国家排放标准。

用此方法处理铬鞣废液,可保证在整个处理过程中铬离子的配合物结构形态不变,回收的铬经简单加工后可用于初鞣和复鞣,可实现铬资源的循环利用。这种处理过程不需要过度升高 pH,处理后的上清液可直接回用于浸酸,具有显著的环境效应。

### 参考文献:

[1] Panswad T, Chavalparit O, Sucharittham Y, et al. A bench-scale study on chromium recovery from tanning wastewater [J]. Water Science and Technology, 1995, 31(9): 73-81.

[2] Kocaoba S, Akcin G. Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2 [J]. Talanta, 2002, 57(1): 23-30.

(下转第 73 页)