

废铬资源的循环利用

王爱军 戴建军

(盐城工学院教务处,盐城市环境科学研究所,盐城,224003)

摘要 介绍了镀铬废液、铬鞣废液回收制作铬鞣剂循环利用的最新技术、方法及其在工业方面应用现状,并提出了今后的研究和发展方向。

关键词 铬废液 鞣革剂 循环利用

分类号 X78

前言

铬在工业中的应用较为广泛。我国是一个铬资源短缺的国家,且多数企业技术装备落后,能源原材料消耗高、浪费大、利用率低。就皮革和电镀两个行业来看,铬的有效利用率仅为总量的1/3,还有2/3白白地流失,造成环境污染。因此综合利用资源,是化害为利、变废为宝、改善环境、实现跨世纪环保目标、促进经济持续发展的重要措施。本文着重介绍了国内中小型电镀厂和镀铬废液制革厂铬鞣废液回收循环利用的最新技术、方法及其在工业方面的应用现状。

1 废铬资源的循环利用

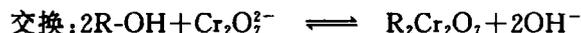
电镀行业和制革行业是废铬的主要生产者,目前电镀废水普遍采用离子交换法处理,由于树脂再生废液中杂质含量较高,不能返回镀槽重新利用。国外的技术路线是将其无害化后成为电镀污泥,这些再生废液(铬废液)恰恰是生产铬鞣剂的原料。另外,制革厂产生的含铬废液中含1%~3%的铬,可采用化工分离技术将铬提取,重新用于制作鞣革剂。将两者结合起来,实现电镀鞣革废物最小量化和资源化,其工艺流程如图1所示。

从流程图看出,电镀厂作为六价铬源头,经过提取还原,制成铬鞣剂,进入制革厂的以铬鞣剂为中心的三价铬循环利用系统中。

1.1 电镀厂含铬废水的回收

电镀含铬废水的治理是水污染控制领域中一个十分重要的内容,目前电镀铬废水处理普遍采用双阴全饱和流程和三阴柱串联低纯水循环流程离子交换法^[1~3]。

六价铬在废水中以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在,在树脂吸附过程中与其他金属离子分开在阴柱区与OH基团交换吸附。吸附饱和后,阴柱采用八五科研最新技术——再生还原一步法工艺再生,其交换、再生原理如下:



• 收稿日期:1996-10-25

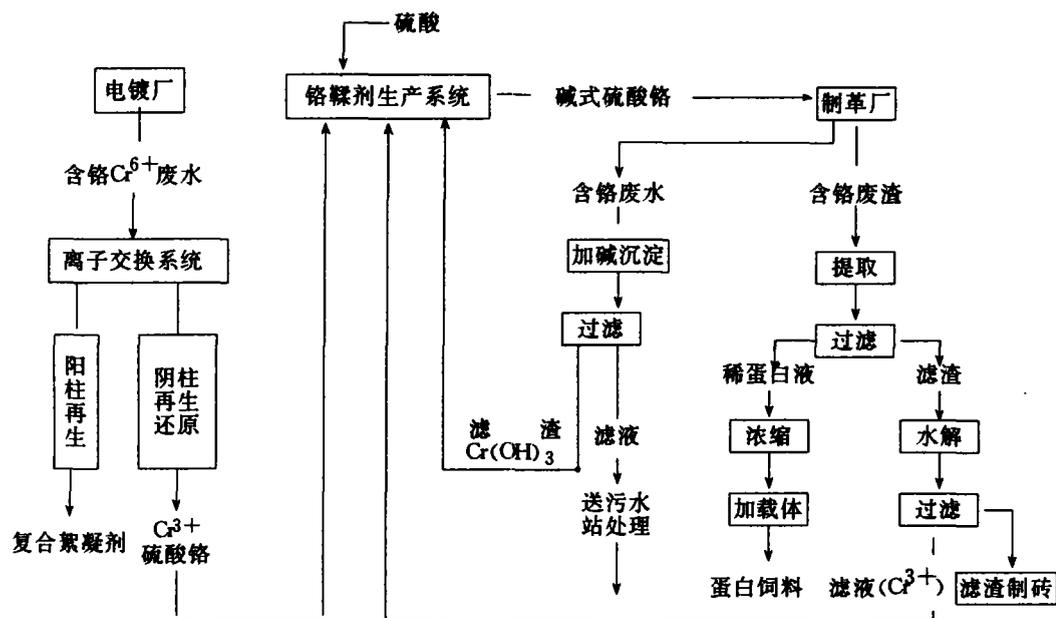


图1 废铬资源循环利用的工艺流程

通过R再生还原一步法处理饱和阴树脂后,不仅使树脂得到了再生,而且得到了 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 及 CrO_4^{2-} 并同时将其还原成 Cr^{3+} ,得到了生产铬鞣剂的原料,集中密封装运到铬鞣剂生产中心^[4]。

1.2 制革厂铬资源的回收

皮革行业目前也是我国铬污染大户,虽然采用了一些方法处理,但由于杂质含量高,很难在企业得到推广。其中铬污染主要在两个方面:一是在鞣革过程中广泛使用的红矾钠等铬鞣剂产生大量的废铬液。目前,针对其有机杂质含量高的特点,采用过滤分离等技术除去大部分有机杂质,然后用碱液中和,生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,经板框压滤机压滤后得到铬渣,集中送铬鞣剂生产中心。滤液送厂污水处理站与其余工段废水集中处理。铬的去除率可达到99.7%^[5];二是皮革加工过程中,匀削和剪裁产生的固体铬革渣废弃物。铬革渣含水约50%以上,蛋白质(主要是胶原蛋白,还有少量白蛋白和球蛋白)30%以上,三价铬1%以下,尚有其他有机物和无机物。在现有的铬革渣资源化处理技术基础上,采用氧化钙脱鞣,在 $\text{pH}>9$ 的介质中,蛋白质溶于碱性介质中。 Cr^{3+} 则以氢氧化物的形式沉淀析出,并与杂质相吸附,过滤分离,滤液经处理生产胶原蛋白饲料,滤渣用稀酸水洗,然后再沉淀三价铬,得到的铬渣送到铬鞣剂生产中心^[6]。

1.3 铬鞣剂(碱式硫酸铬)的生产

要实现铬资源在电镀和皮革行业中的循环利用,如何解决回收的铬资源的再利用是一个关键问题。铬鞣剂在皮革行业中广泛使用,八十年代初,盐城市郊区就出现了个体从事铬鞣剂生产的简易工厂,但由于技术含量低工艺落后,生产条件差等因素限制,生产出的产品存在铁质指标含量高等问题很难发展。目前,已解决了这些难题,其生产工艺如下^[7](参见图2)。

从制革行业回收的铬渣和一定量的铬液(电镀厂回收)混合后在反应釜中与硫酸和其余添加剂搅拌混合反应,冷却后经板框压滤机压滤,滤液调节处理烘干后得到成品,返回到制革行

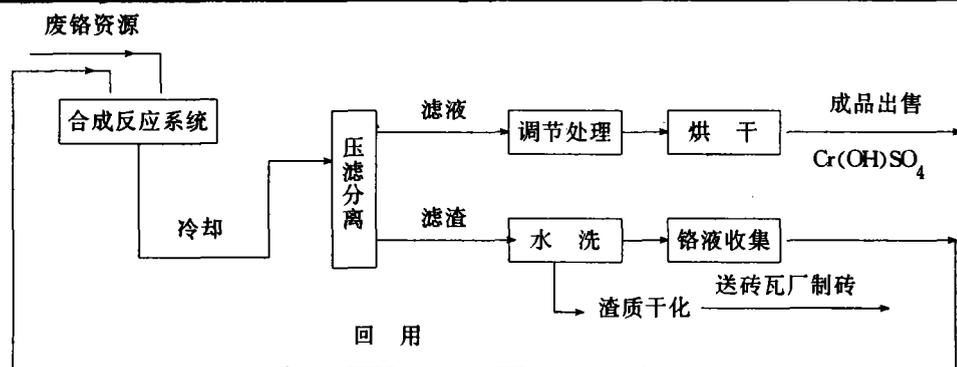


图2 铬鞣剂(碱式硫酸铬)的生产工艺

业鞣革用;滤渣经水洗后,上层铬液回用,滤渣经压滤干化后送到砖厂和泥土混合加工生产青砖(掺入量小于20%,不产生二次污染)^[7]。

整个生产工艺中的关键是铁质的含量控制和有机杂质的去除。

2 现状与发展

通过广大科研人员的努力,目前已基本上实现了制革行业废铬资源的循环利用,并将电镀回收的废铬液纳入此循环中,并在盐城地区建立了示范工程基地,已产生了一定的环境效益、社会效益和经济效益。在铬革渣回用方面特别是经水解提取蛋白之后的含铬废渣的铬提取工艺还有待于进一步研究,以便整个回收循环更合理更经济。在铬鞣剂生产工艺中,针对废铬资源来源广泛、变化大的特点,实现半自动化生产,也有待于进一步的研究。

参考文献

- 1 离子交换法处理电镀工业废水. 电镀与环保. 1982, 2. 23~26
- 2 杠富昌, 李中江. 电镀含铬废水治理工艺. 环境杂志. 1987, 7(2). 15~16
- 3 罗耀宗, 史龙豹. 改进离子交换法回收铬酸盐. 化学世界. 1987, 2. 76~78
- 4 再生还原一步法实验流程的建立. 电镀污泥制作铬鞣剂示范研究. 八五国家科技攻关专题成果之一. 85-909-02-03-01. 22~23
- 5 北京市环境保护科学研究所编. 制革废水防治技术. 水污染防治手册. 上海科学技术出版社. 1989. 949~958
- 6 蒋挺大. 化学法从制革废渣中提取铬及废渣应用工艺研究. 电镀污泥制作铬鞣剂示范研究. 八五国家科技攻关项目成果之四. 85-909-02-03-04.
- 7 回收铬制备铬鞣剂及应用工艺研究. 八五国家科技攻关项目成果. 85-909-02-03-03.
- 8 陈志义, 杨志华. 电镀污泥的利用与处理. 75-59-01-05. 水污染防治及城市污水治理化技术. 国家环保局编. 177~183