

制革废水处理及其循环利用

雷万学

(河南省教育学院, 河南 郑州 450003)

摘要:介绍了制革废水处理技术,对废水依不同制革工序分流排放、分段治理、循环再利用。实践证明,该废水处理系统一次性投资少,处理效果好,废物得到综合利用,实现了制革污水处理中的环境效益、社会效益、经济效益的三统一。

关键词:制革废水处理;循环利用;清洁生产

中图分类号:X794

文献标识码:B

文章编号:1003-3467(2002)06-0040-02

制革废水主要来源于生产过程的准备和鞣制工段,其特点是色度深、臭气重、悬浮物多、pH 值高、有机物含量高、成分复杂;其主要有害物质铬、硫,是难处理且危害极大的工业废水之一。

几年来,我们在沁阳中原制革厂进行治污实践中,逐步探索出了一套适合中小企业的治理方法,对废水采用物化、生化相结合的处理方法^[1],废水依不同的工序分流排放,分段治理,循环再利用,末端废水集中处理,循环利用。实验一年来,各工序的用水量减少,废液回用率达 90%,既节约了化工材料,又根治了废水的污染,经检测,处理后的废水符合国家排放标准。

1 废水处理主体工艺

工艺流程见图 1。

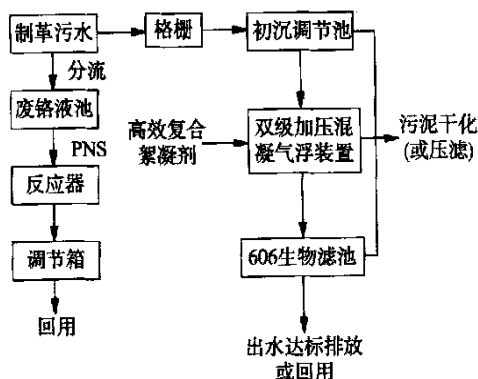


图 1 废水处理主体工艺流程图

该工艺采用物化、生化相结合的二级处理方式。各处理单元优化组合配套,工艺流程一级处理阶段以物化处理为主,污染负荷大幅度降低后转入二级生化处理阶段,整个处理工艺集加药絮凝沉淀、加压

溶气气浮、氧化还原和生物降解为一体,实现高效净化废水的目的。治污过程主要由三部分组成:

第一部分浸灰液循环再利用^[2]。将脱毛浸灰液集入贮液池内,沉淀过滤除去皮毛渣、石灰泥等杂物,直接循环再用于浸灰脱毛工序。

第二部分废铬液回用技术^[3]。这是一种全新的回收铬的技术,其工艺原理是:废铬液经 80 目筛网过滤后收入贮液池,加热的同时加入 15g/t(废水)高分子聚脂剂 PNS,破坏废铬液中可溶性油脂、蛋白质等胶团,聚脂剂 PNS 内聚环打开,引发相邻胶团聚合,絮凝颗粒不断增大,发生沉淀,静置 20~30min 后,过滤除去沉淀杂物,分析滤液中的含铬量、含盐量、pH 值,按制革工艺要求补充食盐、硫酸若干,直接用于浸酸工段,浸酸以后补充新铬液,调整配方,加入蒙圈剂、助鞣剂,进行鞣革,废铬液的回用量达 90% 以上,成品革符合质量标准。

第三部分为混合废水处理技术。混合废水经格栅网粗滤后进行初步沉淀,然后进入生物滤池进行生物消解,出水达标后回用或排放。污泥脱水干化后,掺入煤中烧锅炉用。

2 工艺流程中的特色技术

2.1 高效压力溶气气浮装置

该装置利用临界扩散原理制成,水回流量少,溶气量大,特别是安装有性能独特的微泡发生器,构造特殊,属专利产品,释放的气泡细小、均匀、呈雾状,吸附上浮,净化能力强,对废水中不宜沉降或上浮的细小悬浮物(如乳化油粒等)去除效果显著。

2.2 生物膜滤池^[4]

收稿日期:2002-03-21

作者简介:雷万学(1965-),男,高级工程师,从事化学工艺研究与新技术开发,电话:(0371)5682670。

该装置为整个制革废水处理工艺中的关键技术,采用有机载体生物膜技术。采用特殊的有机固形物作载体,将在特定条件下选育、驯化、培养的微生物菌群固着在有机载体上形成附着生物膜,它不仅具有相当大的表面积,能够大量吸附废水中的有机物,而且具有很强的氧化降解能力。

该生物膜滤池能去除 90 % 左右的可被生物分解的有机物,去除 90 % ~ 95 % 的固体悬浮物,同时具有良好的脱色效果。生物膜滤池除有机载体生物膜外还装有复合填料,一方面填料成分可使 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ; 另一方面填料之间发生微电解反应的生成物与硫结合生成难溶沉淀物,使该装置具有特别好的除铬、除硫效果。同时微电解作用产生的微电场又给微生物创造了一个适宜生长繁殖的良好生存环境。

由于生物膜固着在有机载体上,当停产或其它原因致使废水处理中断时,有机载体能维持微生物菌群存活长达数年之久。当装置重新运行时,生物膜活性立即恢复,不需要像活性污泥法或一般生物膜法重新接种进行生物膜培养。

2.3 浸灰液循环再利用

浸灰液单独排放,经沉淀过滤除去脱落的毛、松散纤维、蛋白质等悬浮物,直接循环再利用,回用率 80 % ~ 90 %,从而可节约 40 % 以上的硫化钠和 50 % 以上的石灰,并能减少总污水中的 30 % ~ 40 % COD 及 35 % 的氮。脱毛浸灰废液的直接循环使用,与先污染后治理的方法相比,是一种治本治源的好办法,并且不影响皮子的脱毛质量。

2.4 废铬液的循环利用

常规的制革废水处理方法中,处理后的铬并没有消失,而是大部分进入水处理后的污泥中,我国对污泥的处理目前大多采用低洼处填埋(焚烧处理设备昂贵,费用太高,中小型厂根本没能力采用),含铬污泥填埋后势必造成二次污染问题。国外制革行业以清洁生产为目的,为减少铬污染,出现替代铬鞣法、高吸收率铬粉鞣剂及废铬液循环利用等技术。

我们在总结国内外技术的基础上开发研制出废铬液沉淀过滤后循环再利用技术,采用这种方法可以得到含铬量低于 10 mg/L 的清洁废水,这种废水可用来配制下批皮的浸酸液或鞣液,也可用于第一次浸水。由于废铬液循环再利用的收益显著,与我们的制革废水处理技术相配套,可完全抵消废水处理的运行费用。

3 处理效果

该系统具有效果好、投资省、占地少、运行费用低、操作方便等特点, COD_{Cr} 去除率可达 90 % ~ 95 %, BOD_5 去除率可达 92 % ~ 97 %, 硫化物去除率可达 90 % ~ 98 %, 色度去除率可达 60 % ~ 90 %, 总铬去除率可达 96 % ~ 98 %。经处理后的废水各项指标均达到国家规定的排放标准^[5-6]。

4 效益分析

4.1 从原料皮加工为成品革, 1t 皮耗水量为 100 ~ 200 m³。处理后的废水闭路循环再利用, 一水多用, 节约了水资源, 提高了水的利用率, 可减少水耗量 30 % ~ 60 %。

4.2 变末端治理为分段治理, 浸灰、铬鞣废液循环再利用, 节省了主要化工原料。例如废铬液处理后回用可节约红矾 35 % 左右、硫酸 25 %、食盐 50 %。废皮、蛋白质回收做饲料, 废铬泥送化工厂制备化工原料。本废水处理系统化害为利, 变废为宝, 获取了可观的经济效益和可喜的社会效益, 同时也降低了废水排放量和废水处理运行费用。

4.3 污水处理前, 每年废水的排放量为 15 万 t, 污水处理工程投入运行后, 由于废水治理达标, 每年可免缴排污费 14.5 万元。回用水管道接通后, 每年少用水 6.5 万 t, 节省水资源费 0.52 万元, 上述三项共计 17.32 万元。污水达标排放, 不仅避免了水环境的污染, 还减少了因废水污染河流引起群众的不满, 具有较好的经济效益和社会效益。

几年来, 我们在对制革废水处理技术的探索实践中, 吸取传统的物化、生化二级处理方法的优点, 采用生物膜新技术, 引进国内先进的铬液回用技术, 开发出一条高效处理制革废水的新工艺, 实现了制革污水处理的环境效益、社会效益和经济效益三统一。

参考文献:

- [1] 中国环境科学学会. 环境保护概论[M]. 北京: 科学出版社出版, 1996. 139.
- [2] 李毓智. 治理浸灰脱毛工序污染的技术综述[J]. 中国皮革, 1996, (9): 21.
- [3] 孙铁珩译. 日本国的皮革清洁工艺和污水治理及综合利用[J]. 中国皮革, 1996, (10): 37.
- [4] 余必敏. 工业废水处理与利用[M]. 北京: 科学出版社, 1979. 15.
- [5] 环境监测分析法[S], GB8978 - 1996.
- [6] 西北轻工业学院. 皮革分析检验[M]. 北京: 轻工业出版社, 1979. 459.