

# 铬鞣废水处理现状综述

霍小平,刘存海

(教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室,陕西科技大学,陕西 西安 710021)

**摘要:**铬鞣废水是制革废水的主要组成部分,其中含有大量  $\text{Cr}^{3+}$ (40%),如果不经处理就直接排放,将对环境造成重大污染。本文在查阅大量资料的基础上,对国内外目前常采用的铬鞣废水治理方法进行综合评述。

**关键词:**铬鞣废水;处理;铬回收

中图分类号:X 794

文献标识码:A

文章编号:1671-1602(2009)23-0037-06

## Review of Present Situation of Chrome Tanning Wastewater Treatment

HUO Xiao-ping, LIU Cun-hai

(Key laboratory of Auxiliary Chemistry & technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Chrome tanning wastewater is the most important component of the tannery wastewater. About 40% of the chromium amount remains in the wastewater. The wastewater without pretreated will cause serious environment pollution. The usual treatment methods for chrome tanning wastewater were summarized in this study.

**Key words:** chrome tanning wastewater; treatment; chrome recovery

### 1 前言

制革工业在给社会带来经济效益、满足人们需求的同时也给环境带来了严重的污染,特别是对水资源的污染尤甚。铬鞣法是重要的皮革鞣制方法之一。由于铬鞣能赋予皮革优良的性能,所以绝大部分皮革都采用铬鞣。但在传

统鞣制过程中,铬的有效利用率比较低,一般只有 60%~70%,其余 30%~40%的铬残留在废水中,若以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  计,废水中的铬含量高达 2000~5000 mg/L。铬鞣废水的排放不仅造成资源的极大浪费,还对生态环境造成严重的污染<sup>[1]</sup>。因此对铬鞣废水的治理一直是制革业必须解决的问题。本文综述了目前国内外对铬鞣废水处理的几种常用方法。

### 2 铬鞣废水水质特点

铬鞣废水主要污染物是重金属  $\text{Cr}^{3+}$ ,质量浓度约为 3000~

4000 mg/L,废水中含有多种无机离子,如  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等,以及甲酸、乙酸等有机酸,还有从原皮中分解出来的蛋白质、胶原蛋白、动物油脂、助鞣油脂等。废水呈酸性,pH 约为 3.8。

### 3 铬鞣废水传统处理方法

#### 3.1 加碱沉淀法

加碱沉淀法是铬鞣废液最常用的处理方法之一。废液中的铬在酸性条件下以碱式硫酸铬  $[\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4]$  的形式存在,能溶于水。加碱使 pH 达 8.0~8.5,废液中的铬逐渐以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  形式沉淀下

收稿日期:2009-06-22

第一作者简介:霍小平(1979-),男,在读硕士,主要研究方向:环境化学及水处理。E-mail:huoxiping@163.com.

表 1 不同碱剂的优缺点

碱剂	优点	缺点
NaOH	沉淀效率高, 纯度高	价格较 Ca(OH) <sub>2</sub> 高, 沉淀团小
Ca(OH) <sub>2</sub>	净化效果好, 来源广, 价廉	沉淀为混合物, 难以分离纯化
MgO	沉淀快又致密, 容易压滤等	价格比 NaOH 更高

来, 成为糊状铬泥。分离沉淀, 再加硫酸, 可调整成符合鞣革要求的碱式硫酸盐。

目前, 常用的碱剂主要有 NaOH<sup>[2]</sup>、Ca(OH)<sub>2</sub> 和 MgO<sup>[3]</sup> 三种。三种碱剂的沉淀特性比较如表 1 所示。

加碱沉淀方法工艺简单, 技术成熟, 我国多数企业采用此法。但它易出现沉淀不彻底, 分离不彻底, 酸化不均匀的问题。回收的铬泥纯度不高。经过强酸、强碱的反复作用, 会导致铬络合物发生变化, 鞣性变差。

### 3.2 循环使用法

#### 3.2.1 直接循环利用法

直接循环法最早由澳大利亚的 M.H.Davis 和 J.G.Scroggie 提出, 其办法是废铬鞣液收集后, 经过滤、测试、材料补充, 直接用于浸酸和铬鞣。浸酸液使用一定次数后排掉, 铬鞣液可长期使用, 每次要冷却、沉淀、加酸、蒙面剂、盐等。加盐是为调节离子强度, 废铬液的离子强度对皮革质量影响很大。Boast, D.A.Manzo 的研究表明, 经过适当的酸化处理, 废液中的铬鞣剂完全可以很容易地渗透到皮内, 皮张粒面清晰, 身骨紧实<sup>[4]</sup>。

此方法操作简单, 可减少铬的排放, 节约成本。为治理 Cr<sup>3+</sup> 污染, 化解环保与资金、技术间的矛盾开辟了一条投资少、工艺简单

的路子, 对整个行业尤其是经济欠发达地区有积极作用。但由于水中含有未去除的油质、蛋白质, 随着废铬液的循环使用, 其浓度会越来越高, 影响铬鞣的质量, 因此短时间使用可以达到一定效果, 但长时间使用会给皮革质量带来负面影响<sup>[5]</sup>。

#### 3.2.2 间接循环回用法

铬鞣废液除了直接循环利用之外, 还可以采取将铬鞣废液用于浸酸、主鞣后期提温以及复鞣等工序。

①用于浸酸。经过滤的铬鞣废液进入储存池, 加酸调节 pH 值至工艺需要范围, 然后泵入浸酸转鼓中用于浸酸, 浸酸后废液直接排放。

②用于主鞣后期提温。将储存池中的铬鞣废液加热到 65 ~ 70 °C (具体根据工艺要求确定), 然后泵入铬鞣转鼓中, 铬鞣结束后排放, 经过滤进入储存池, 如此循环下去。

③用于复鞣。经过滤的铬鞣废液进入储存池, 加酸调节 pH 值至工艺需要范围, 然后泵入复鞣转鼓中用于铬复鞣, 然后再进行后续操作<sup>[6]</sup>。

### 3.3 高分子聚酯药剂法

由于铬鞣废液回收利用的关键问题, 在于废液中可溶性油脂、蛋白质和其它杂质难以被分离,

故可采用将废铬鞣液加热, 同时加入高分子聚酯药剂, 除去铬鞣废液中的可溶性油脂、蛋白质和其它杂质。处理后的铬鞣废液经重新调整后, 回用于鞣制工段。将铬鞣废液经格栅筛网过滤后, 收集于贮液池, 加热, 同时每吨废铬液中加入 15 g 高分子聚酯 PS<sup>[7]</sup>、PNS<sup>[8]</sup> 药剂, 静置 20 ~ 30 min, 过滤除去油脂、蛋白质等杂质, 然后分析滤液中 Cr<sup>3+</sup> 含量、盐含量、pH 值, 再按照制革工艺的要求补充食盐、硫酸, 直接用于浸酸。浸酸完成后, 补充新铬液、助鞣剂后, 直接用于鞣制工段。采用此法, 油脂的去除率为 94%, 蛋白质的去除率为 88%, 铬回用率 99%, 有利于后期污水的综合处理。此法药剂用量小, 效果好, 对铬鞣工艺无任何副作用, 易于推广。

### 3.4 萃取回收法

铬鞣废液经格栅、筛网过滤后, 收集于贮液池中, 由贮液池泵入萃取罐中与萃取剂进行逆流多级反应。萃取管内设有搅拌器来增加两相接触面积和传质系数, 使水中的铬离子转移至萃取液中, 再进行静置分离。如此萃取几段后, Cr<sup>3+</sup> 在水相中和在萃取剂中浓度达到动态平衡时, 萃取剂将无法再萃取水相中 Cr<sup>3+</sup>, 这时需要选取合适反萃液将萃取剂再生。将其重新调整后回用于鞣制工段, 萃取剂可再生循环使用。卫亚非等<sup>[9]</sup>曾对萃取法回收铬用于制革生产的一些问题作过研究。该法是将铬鞣废液泵入萃取设备中, 与萃取剂逆流多级反应, 使水中铬离子进入萃取设备中进行反

萃取,反萃液为硫酸铬,萃取剂用 NaOH 再生。这种方法对萃取剂的选择要求比较高,既要有良好的选择性又要易于回收和再生,同时要求热稳定性能要好,毒性和黏度要小,还要有一定的化学稳定性。所以此种方法目前采用的很少。

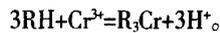
### 3.5 络合萃取技术

萃取分离可以分为物理萃取和化学萃取两大类。许多液-液萃取体系,特别是许多金属的萃取过程,多伴随有化学反应,成为化学萃取。在化学萃取方面取得的巨大成功,使人们的兴趣转向络合萃取技术提取金属及无机盐。可逆络合反应萃取分离的工艺过程是:溶液中的待分离物质与含有络合剂的萃取溶质相接触,络合剂与待分离的溶质形成络合物,使其转移到萃取相中达到分离的目的。然后则是进行逆向反应使萃取溶剂再生以循环使用,而溶质得以回收。殷钟意等<sup>[10]</sup>采用络合萃取法处理工业含铬废水,在不同 pH、流速和接触时间等条件下,对含铬废水进行处理。结果表明,在废水起始 pH 为 1.0~2.0 时,络合萃取法能方便、快速、有效地去除废水中的六价铬。实验表明,络合萃取碱沉淀法适用于六价铬含量远大于三价铬含量的电镀废水的处理,氧化络合萃取法可用于三价铬含量较高的电镀废水的处理。采用两级处理能使含高浓度铬盐废水的出水达到国家排放标准。

### 3.6 离子交换法

离子交换法采用树脂与废铬

液反应,树脂上的正价离子(如钠离子或氢离子)与铬离子交换,使废液中的铬离子交换于树脂中,以硫酸铬为再生液使树脂再生,返回鞣制工段。铬鞣废水经格栅、筛网过滤后,收集于贮液池,然后计量泵入阳离子交换柱(采用强酸 H<sup>+</sup> 树脂)去除水中的三价铬,出水呈酸性。反应如下:



当树脂层中的阳离子达到饱和时(即出水 Cr<sup>3+</sup> 含量逐渐增加为 2~10 mg/L 时),采用高浓度的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 再生,得到含 Cr<sup>3+</sup> 较高的 Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 再生洗脱液,再按照制革工艺要求重新调整以后,回用于鞣制工段。采用此种处理方法 Cr<sup>3+</sup> 去除率达 99%。

Sevgi Kocaoba<sup>[11]</sup>使用离子交换树脂技术回收铬,找到了最优条件:铬离子的质量浓度为 10 mg/L, pH 值为 5, 搅拌时间 20 min, 树脂数量 250 mg, 铬回收率在 99% 以上。

与传统方法相比,本法具有操作简单、去除铬的效率高等优点,但用离子交换法回收化工原料并使水循环利用,需要严格的管理和细致的操作,投资较大、设备复杂,操作技术强,乡镇企业甚至是大城市处理厂均难以达到要求。而且在离子交换中,高价金属离子易为树脂所吸附,再生时难于洗脱下来,从而降低树脂交换能力。所以目前工业上采用此法的较少<sup>[12]</sup>。

## 4 铬鞣废水的新型处理方法

### 4.1 电解法

电解法处理污水应用广泛,有其他工艺所不能比拟的特点,具有能量消耗低、对各种污水处理适应性强、高效、无二次污染的优点,因此,电解法水处理技术被称为“环境友好”技术。国外有人采用电解法回收铬鞣废液中的铬<sup>[13,14]</sup>。实验采用 Pb 作为阳极, Cu 作为阴极, 1% HNO<sub>3</sub> 和 1% NaHCO<sub>3</sub> 作为电解液,并调 pH 值为 5, 在 1 伏电压下电解 2 h。阳极发生氧化反应,得 Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; 阴极发生还原反应,得到 Cr(OH)<sub>3</sub>, 电解过程对 Cr<sup>3+</sup> 回收率达到 99%。

电解法处理回收铬鞣废水中 Cr<sup>3+</sup> 的应用在国内较为少见,仅停留在实验阶段。赵丽等<sup>[15]</sup>采用铁作为阳极,在直流电作用下,铁阳极不断溶解产生 Fe<sup>2+</sup>,氢离子在阳极放电,使废水中 pH 值逐渐提高,形成 Cr(OH)<sub>3</sub> 和 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀。实验表明在平均电流密度为 0.085 A/cm<sup>2</sup>、常温条件下,电解还原方法处理工业含铬废水初始浓度不大于 600 mg/L 时,废液 pH=3,反应时间确定为 40 min,换极周期为 10 min,并且根据前期正交试验确定加入的 FeSO<sub>4</sub> 比例为 1:1 时的反应条件下,可达到去除率在 94% 以上,出水浓度达到国家排放标准。电解过程的电压、pH、搅拌速率等参数均决定了电解质量的好坏。电解法回收的 Cr<sup>3+</sup> 方法较为简单,回收铬盐质量较好,可直接或间接运用于鞣制过程,也可运用于其他相关的工业项目中。电解法回收治理铬鞣废水中 Cr<sup>3+</sup> 可有效减少环境污染,节约成本,是一种较新颖的高

效处理方法。

#### 4.2 超滤-循环工艺

由于传统加碱回收工艺中在铬加酸回用时不能完全去除油脂等物质,所以国外已率先采用了超滤(Ultrafiltration,UF)和微孔过滤(Nanofiltration,NF)处理工艺,不仅可以使有机物得到较彻底的清除,而且经处理后的废液可经调整后直接循环,比传统回收法更为简便。该工艺具体操作过程分为两段

##### 4.2.1 超滤(UF)处理

$\text{Cr}^{3+}$  初始浓度为 4343 mg/L 的铬鞣废液,首先经过螺旋式膜组件 [Osmonics 411TA,PVDF, NMWCO15 ~ 25 kDa, 膜面积 3  $\text{m}^2$ , pH=2 ~ 11, 最高温度低于 45  $^{\circ}\text{C}$ , 最大压力 0.38 MPa, 水通透性 60  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ ] 的 UF 装置,对铬鞣废液中悬浮物和脂肪类物质的去除率可达到 84% ~ 95%, 同时还有 40% 的有机氮被去除。与此同时,由于悬浮物和脂肪类物质中含有铬,也使截留物中有 28% 的铬被截留。

##### 4.2.2 微孔过滤(NF)处理

将 UF 系统所得的滤液经过 NF 处理,将氯化物与硫酸盐分离开来,所获得的氯化物可用于浸酸工艺,而铬溶液经过调整后得到循环利用。

NF 工艺采用螺旋式膜组件 [Separem MOCD 4040N50, 聚酰胺, NMWCO150 kDa 5.5  $\text{m}^2$ , 最大压力 2.8 MPa, 轴向流速 1.2 ~ 4.5  $\text{m}^3/\text{h}$ , 水流速 47.27  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , pH=2 ~ 11, 最高温度低于 45  $^{\circ}\text{C}$ ]。其运行方式为:温度 25  $^{\circ}\text{C}$ , 输入

压力 1.4 MPa, 轴向铬液流速 2200 L/h, 连续循环至残留液体体积达到原废液体积的 1/3。

经采样分析处理结果显示,处理后渗滤液中铬浓度显著降低,膜截流了 99% 的量,利用该回收系统可以使铬液浓度达到 1.35% ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )。同时在滤液中 COD 有一定程度降低,从而使 NF 截留相中, COD/Gr 大幅度增加。将回收铬液浓缩后用于鞣制,测定结果与常规无差别<sup>[9]</sup>。

##### 4.3 生物积累

R Aravindhan 等<sup>[17]</sup>采用生物积累方法(棕色马尾藻类海草)去除制革废水中的铬。在试验过程中通过处理模拟铬鞣废水使试验装置标准化。在实验过程中会有多种因素影响该藻类对铬的摄取,例如:海藻的数量、铬的浓度、铬鞣废水的 pH 值、处理时间等。采用硫酸、氯化镁、氯化钙对海藻进行预处理,显示经过这些物质的化学修饰可提高对铬的吸收。大量海藻对铬的吸收符合 Langmuir 和 Freundlich 等温线。质子化的海藻处理 pH 为 3.5 ~ 3.8 的模拟铬鞣废水,在 6 h 后对铬的吸收量可获得最大吸收量约为 83%。采用上述吸收体系来处理工业上的铬鞣废水工艺也已制定。每克马尾藻类海草对铬的最大吸收量为 35 mg。同时采用傅里叶变换红外光谱学、能量色散 x 射线分析法、火焰光度法研究了铬去除的途径。此外,对含铬海草回用制备碱性硫酸铬(铬鞣剂)也进行了研究。

##### 4.4 吸附法

该法是近几年发展起来的一种方法,它是将废铬液用适当吸附剂吸附,然后脱附出铬回用的方法。林波等<sup>[18]</sup>将铬鞣废液经初滤除去机械杂质后,用恒温泵泵入装有吸附剂 R 的吸附柱,控制适当流速,废水流入吸附层,铬被吸附在吸附剂 R 上,流出液为无色透明的澄清液,经测定  $\text{Cr}^{3+}$  含量达标后,排入综合废水中。吸附达饱和时,加入 1% ~ 20% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液即可将铬脱出,脱附液经调整碱度和铬量后,可重新回用于鞣革;脱附剂可用碱液再生。试验表明:上述方法处理含铬废水,铬去除率达 99.99%, 铬回收完全,处理后废水含铬量小于国家一级排放标准(0.5 mg/L)。吸附剂 R 对铬的吸附量大,适宜 pH 范围宽,易于再生。

最近刘明华等<sup>[19]</sup>利用谷壳、玉米淀粉和棉花为原料,经过一系列的物理化学改性,研制了 3 种新型吸附剂:PAC、SA、SCA-1。先用静态法研究了这 3 种吸附剂对硫化物和  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附效果,以及各种因素(如 pH、吸附时间和吸附剂 R)对吸附效果的影响,并进行了解吸再生试验,然后采用模拟固定床处理制革工业废水。结果表明:这 3 种吸附剂的静态等温吸附符合 Freundlich 吸附等温式。吸附效果好,吸附范围宽,而且不受 NaCl 和  $\text{CaCl}_2$  等无机盐的影响。在解吸再生试验中,湿式氧化再生 PAC 时,其吸附性能的恢复率可达 98%;用酸法解吸 SA 和 SCA-1,  $\text{Cr}^{3+}$  的回收率分别可达 98.3% 和 92.8%。采用柱操作法处

理制革工业废水,硫和铬的去除率几乎可达 100%。

#### 4.5 膜分离技术

膜分离技术是对物质进行分离的技术总称,主要包括电渗析、反渗透、液膜法。使用该法,可使废铬液中的铬化合物与其他盐类分开,从而回收铬。日本有电镀厂利用电渗析法和反渗透法组合形成闭路循环的处理法,处理含铬等重金属的电镀废水。利用膜法进行分离的反渗透和电渗析等技术,除去废水中铬的研究仍在继续中<sup>[20]</sup>。A.I.Hafez 等<sup>[21]</sup>研究表明,反渗透膜可以有效地从铬鞣废水中分离出  $\text{Cr}^{3+}$ , 研究同时发现,废水中盐的含量过高将影响  $\text{Cr}^{3+}$  的去除率,当盐浓度低于 5000 mg/L 时,反渗透膜法可经济有效地从废铬液中分离回收  $\text{Cr}^{3+}$ 。

膜分离技术具有分离效率高、节能、设备简单、操作方便等优点,在废水处理领域有很大的发展潜力。用膜技术处理制革废水,不仅可以达到排放标准,而且可以回收部分原材料、提高水的利用率和能量利用率,具有广阔的应用前景。然而,膜分离技术在处理制革废水的应用方面还存在着一些需要解决的问题,如膜污染,膜材料价格偏高以及使用寿命相对较短等。这在一定程度上限制了该技术的大规模应用<sup>[22]</sup>。

#### 4.6 复合絮凝

刘存海<sup>[23]</sup>采用多聚磷酸钠为主絮凝剂,分析铬鞣废水中的主要杂质为角蛋白、纤维素、多肽类及氨基酸等,它们吸附水中的  $\text{Cr}^{3+}$  从而表面带正电荷。多聚磷酸钠

在 pH=5.0 的条件下离解为多聚磷酸根负离子,可选择性地吸附这些杂质,而成为絮状物或胶粒。采用非离子型聚丙烯酰胺(PAM)作为辅助絮凝剂,是对多聚磷酸钠的补充和改善。非离子型 PAM 通过其大分子的桥联和卷扫作用,使吸附杂质后的多聚磷酸根成为更大的絮团而沉降,从而除去废水中的有机杂质。铬鞣废水经复合絮凝剂处理后,复配并应用于铬鞣,所鞣制的猪蓝湿革的各项指标为:水分及其它挥发物为 21.28%; $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为 5.51%;pH 值为 3.0;收缩温度 95℃以上;颜色均一,性能可达到标准铬粉鞣制的同等水平,因此,铬鞣废水完全可以循环利用。

## 5 结论

铬鞣废水作为制革废水中毒性最大的一种,日益受到人们的关注。目前我国常用的铬鞣废水治理方法是加减沉淀法、循环法及高分子聚酯药剂法等,这几种方法处理高浓度废水效果较为显著。但经它们处理后的废水中,铬含量仍在 5~100 mg/L,这样的废水经过生化处理得到的活性污泥中,铬含量就会严重超标,从而影响污泥的资源化,甚至造成更大的污染。而新型处理工艺尽管效果明显,但也存在投资过大、设备复杂、操作要求严格等问题,所以大多数只处于试验阶段,还没有达到工业化推广水平。

随着处理工艺的进步,无论从经济还是环保的角度来看,循环和资源化利用都将成为铬鞣废

水治理未来发展的主要方向。制革废水处理必须推行生产全过程控制,推广应用清洁工艺,将污染物削减在生产过程中,废弃物资源化,废铬液集中回收,因地制宜推广国家重点实用技术,厂内处理和集中处理结合,提高运行管理水平,制革工业一定能走上持续发展之路。

#### 参考文献:

- [1]徐冷,张睿,王军,等.制革厂采用铬鞣废液直接循环利用技术[J].环境工程,1999,17(4):33-34.
- [2]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,(4):13-16.
- [3]Thongchai Panswad,Orathai Chavalparit,Yaowanud Sucharittam,et al.A bench-scale study on chromium recovery from tanning wastewater [J].Water Science and Technology.1995,31(9):73-81.
- [4]钟雅洁,王斌,李恩斯,等.制革业铬鞣废水的治理研究[J].环境科学与工程,2007,32(10):100-104.
- [5]马宏瑞.制革工业清洁生产和污染控制技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [6]但卫华.轻化工清洁生产[M].北京:中国纺织出版社,2008.
- [7]王军,钟崇林,王清海,等.制革厂铬鞣废液直接循环利用及生产实用技术研究[J].中国皮革,1997,26(4):20-21.
- [8]徐冷.制革铬鞣废液直接循环利用[J].污染饭防治技术,1999,12(2):123-124.
- [9]卫亚菲.制铬工业污水综合治理和资源化利用[J].中国皮革,1997,26(12):25-27.
- [10]殷钟意,向夕品,郑旭煦,等.工业含铬废水的络合萃取处理工艺研究[J].

- 化学研究与应用,2004,16(4):479-481.
- [11]Sevgi Kocaoba,Goksel Akcin.Re-moval and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2 [J].Talanta,2002,57(1):23-30.
- [12]陈正健.制革铬鞣废液循环利用实用技术研究[J].科技情报开发与经济,1999,(1):58-59.
- [13]Sirajuddin,Electrolytic recovery of chromium salts from tannery wastewater [J].Journal of Hazardous Materials,2007,148(3):560-565.
- [14]Z Song,C J Williams,R G J Edyvean.Sedimentation of tannery wastewater [J].Water Research,2000,34(7):2171-2176.
- [15]赵丽,王成靖.电解还原法处理含铬废水[J].科技导报,2006,24(11):58-60.
- [16]马宏瑞,制革工业清洁生产和污染控制技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [17]Aravindhana R,Madhan B,Raghavarao J,et al.Bioaccumulation of Chromium from tannery wastewater.An approach for chrome recovery and reuse [J].Environmental Science and Technology,2004,38(1):300-306.
- [18]林波,游海,朱乐辉,等.制革含铬废水的吸附处理 [J].环境与开发,1994,9(2):254-257.
- [19]刘明华,张新申,蒋小萍.吸附法处理制革工业中含硫、含铬废水的研究 [J].中国皮革,2000,29(11):9-12.
- [20]邵刚.膜法水处理技术[M].北京:冶金工业出版社,1992.
- [21]A I Hafez,M S El-Manharawy,M A Khedr.RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent.A pilot-scale study, Part 2 [J].Desalination,2002 (144):237-242.
- [22]牛涛涛,汪建根,李振玉,等.膜技术在制革废水处理中的研究进展[J].西部皮革,2008,30(2):27-30.
- [23]刘存海.铬鞣废水中铬的回收及其循环利用的研究[J].中国皮革,2004,33(19):3-5.

## 征 稿 启 事

《西部皮革》双月出版技术刊重点关注皮革化工及上游产业。设置的栏目有:材料·应用、生态·环保、行业论坛、企业园地、焦点·观察、译文、行业新闻等。

为了突出重点报道内容,加强栏目建设,现征集稿件:凡涉及皮化原材料、皮化产品的研发、技术进展、应用技术、市场现状及趋势分析均在征集之列。欢迎致力于为皮革化工提供服务、从事皮革化工产品研发、营销的广大人士为本刊赐稿。

来稿请将第一作者简介(姓名、出生年、性别、民族、籍贯、职称、学位)、详细通讯地址、联系电话、E-mail 附于关键词后。如论文系各类基

金资助请一并注明。

本刊特别征集“企业园地”栏目新闻线索、稿件,“焦点·观察”栏目稿件。

来稿文责自负,请勿一稿多投。每篇来稿编辑都将亲自回复。稿件一经录用,即付稿酬。为了便于稿件分类和及时处理,请按以下方式联系。

### 《西部皮革》编辑部

	咨询、投稿电话 028-86787311
	联系人罗永城(13683410635)
	在线投稿 QQ 896541055
	E-mail westleather@126.com
	loomel@163.com

## 铬鞣废水处理现状综述

作者: [霍小平](#), [刘存海](#), [HUO Xiao-ping](#), [LIU Cun-hai](#)  
 作者单位: [教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西科技大学, 陕西, 西安, 710021](#)  
 刊名: [西部皮革](#)  
 英文刊名: [WEST LEATHER](#)  
 年, 卷(期): 2009, 31(23)  
 被引用次数: 0次

### 参考文献(23条)

- 徐玲, 张睿, 王军. 制革厂采用铬鞣废液直接循环利用技术[期刊论文]-[环境工程](#) 1999(4)
- 耿士锁, 袁嗣兵. 制革业铬回收及废水再用的试验研究[期刊论文]-[环境科学与技术](#) 1994(4)
- Thongchai Panswad, Orathai Chaval-parit, Yaowanud Sucharittham. [A bench-scale study on chromium recovery from tanning wastewater](#) 1995(9)
- 钟雅洁, 王斌, 李恩斯. 制革业铬鞣废水的治理研究 2007(10)
- 马宏瑞. [制革工业清洁生产和污染控制技术](#) 2004
- 但卫华. [轻工清洁生产技术](#) 2008
- 王军, 钟崇林, 王清海. 制革厂铬鞣废液直接循环利用及生产实用技术研究 1997(4)
- 徐玲. [制革铬鞣废液直接循环利用](#) 1999(2)
- 卫亚菲. [制铬工业污水综合治理和资源化利用](#) 1997(12)
- 殷钟意, 向夕品, 郑旭煦, 常青, 冯军. [工业含铬废水的络合萃取处理工艺研究](#)[期刊论文]-[化学研究与应用](#) 2004(4)
- Sevgi Kocaoba, Goksel Akcin. [Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2](#) 2002(1)
- 陈正健. 制革铬鞣废液循环利用实用技术研究[期刊论文]-[科技情报开发与经济](#) 1999(1)
- Sirajuddin. [Electrolytic recovery of chromium salts from tannery wastewater](#) 2007(3)
- Z Song, C J Williams, R G J Edyvean. [Sedimentation of tannery wastewater](#) 2000(7)
- 赵丽, 王成端, 赵诚, 杨晶. [电解还原法处理含铬废水](#)[期刊论文]-[科技导报](#) 2006(11)
- 马宏瑞. [制革工业清洁生产和污染控制技术](#) 2004
- Aravindhan R, Madhan B, Raghavarao J. [Bioaccumulation of Chromium from tannery wastewater: An approach for chrome recovery and reuse](#) 2004(1)
- 林波, 游海, 朱乐辉. [制革含铬废水的吸附处理](#) 1994(2)
- 刘明华, 张新申, 蒋小萍. [吸附法处理制革工业中含硫、含铬废水的研究](#)[期刊论文]-[中国皮革](#) 2000(11)
- 邵刚. [膜法水处理技术](#) 1992
- A I Hafez, M S El-Manharawy, M A Khedr. [RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study, Part 2](#) 2002(144)
- 牛涛涛, 汪建根, 李振玉, 闫晓. [膜技术在制革废水处理中的研究进展](#)[期刊论文]-[西部皮革](#) 2008(2)
- 刘存海. [铬鞣废水中铬的回收及其循环利用的研究](#)[期刊论文]-[中国皮革](#) 2004(19)

### 相似文献(10条)

- 期刊论文 杨志水, 谢芳. 制革铬鞣废水处理技术研究 -[中国高新技术企业](#)2009, ""(17)  
 制革污水严重的污染周边人民的生活环境, 特别是其中的铬离子, 由于微生物对铬无分解能力, 生化处理不能去除铬的污染, 且铬离子进水生化系统容易引起细菌的铬中毒. 针对铬鞣废液的特点, 采用循环利用的处理工艺, 用氢氧化物和聚丙烯酰胺为沉淀剂处理含铬废水, 去除废水中的总铬, 实现铬污染物

达标排放,同时对产生的铬泥进行回收利用,实现废弃物的资源化,防止二次污染。

## 2. 学位论文 [田应芳](#) [皮革铬鞣废水回收利用与处理研究](#) 1996

## 3. 会议论文 [程宝箴](#), [张建东](#) [铬离子捕集剂的制备原理](#) 2007

本文根据铬鞣废水的特征及处理要求,提出了一种铬鞣废水的处理与循环利用新方法。该方法中所提取的大分子铬和处理后的废水都可重新利用。根据这一思路,本文描述了该方法中所采用的铬离子捕集剂的结构特征以及原料选择的基本原理。

## 4. 期刊论文 [方建德](#), [窦秀冬](#), [郭振仁](#), [张光明](#), [张锡辉](#) [超声波强化制革铬鞣废水处理](#) -[中国皮革](#)2003, 32(15)

利用超声波强化铬鞣废水的化学沉淀处理,考察了超声波作用时间、强度、施加方式对废水中有机物、铬、SS的去除以及铬泥沉降性能的影响。采用以CaO为主的混合药剂对铬鞣废水进行处理,Cr去除率达到99%以上,SS和COD的去除率分别为84%和48%。在加入碱剂后施加2min、0.12W/cm<sup>3</sup>的超声波处理,可以将铬泥沉降时间从3h缩短到1h,所得铬泥的体积也有所下降,其他性质基本不变。而不适当的超声处理却会恶化处理效果。加药时配合超声波对出水水质影响不大。

## 5. 学位论文 [黄新文](#) [制革废水治理方法的研究](#) 1997

该文对制革废水进行了实验研究,综合国内外对制革废水治理的工艺和原理,研究出一种经济实用的处理方法。研究结果表明,铬鞣废水中的铬回收再利用是一种可取的方法,不但得到了经济效益,而且得到了环境效益。在综合废水中投加聚合硅酸系絮凝剂和聚丙烯酰胺(PAM)是一种有效的方法,不仅有较好的处理效果,而且工艺简单,费用低廉。因此,具有推广价值。

## 6. 期刊论文 [李闻欣](#), [陈宗良](#), [卢荣](#), [余凤珍](#), [LI Wen-xin](#), [CHEN Zong-liang](#), [LU Rong](#), [YU Feng-zhen](#) [改性羽毛处理铬鞣废水中Cr\(III\)的研究](#) -[环境科学与技术](#)2009, 32(5)

以甲基丙烯酸甲酯对羽毛进行接枝改性,以改性羽毛角蛋白处理铬鞣废水,探讨了铬鞣废水的处理量、铬鞣废水pH值、吸附时间等对铬离子吸附的影响,确定了最佳吸附条件:1.5g改性羽毛处理22mL铬鞣废水,铬鞣废水pH为4.5,静态吸附20h。

## 7. 期刊论文 [钟雅洁](#), [王斌](#), [李恩斯](#), [朱玲](#), [Zhong Yajie](#), [Wang Bin](#), [Li Eensi](#), [Zhu Ling](#) [制革业铬鞣废水的治理研究](#) -[环境科学与管理](#)2007, 32(10)

皮革加工是以动物皮为原料,经化学处理和机械加工而完成的。皮革加工过程中产生废水分为鞣前废水、鞣制废水、鞣后废水三部分。由于裸皮经铬鞣制后,皮革革身柔软丰满、细致、湿热稳定性好,因此铬盐作为鞣制剂被广泛运用于皮革生产中,研究表明皮革结合铬约占使用量77%,过多的铬则留在废液中被排放。铬鞣废液是制革废水的重要组成部分,其中含有大量Cr<sup>3+</sup>(40%),过多的铬如果不经处理就直接随废水排放,将对环境造成重大影响。本文通过查阅大量资料,对国内外目前常采用铬鞣废水治理方法进行综合叙述。

## 8. 期刊论文 [王俊耀](#), [苏海佳](#), [谭天伟](#), [Wang Junyao](#), [Su Haijia](#), [Tan Tianwei](#) [制革厂铬鞣废水中铬的回收处理研究](#) -[环境工程学报](#)2007, 1(1)

针对制革厂铬鞣废水含铬(Cr<sup>3+</sup>)量高、成分复杂、沉淀后铬泥纯度低的问题,本实验采用优化后的直接加碱沉淀法、絮凝后再加碱沉淀法和新型的铁电极法来回收铬鞣废水中的铬。3种方法所得铬泥的纯度分别在36%、65%和80%以上,比原铬泥纯度(27.7%)最多提高了近2倍。

## 9. 学位论文 [王军秀](#) [复合菌群产微生物絮凝剂在处理制革废水中的应用](#) 2009

传统的絮凝剂具有价格低,絮凝效果好等优点,但也存在一些不足,如铝化合物絮凝剂的使用,引起饮用水中残留铝,从而导致老年痴呆症;聚丙烯酰胺类单体对人体有毒害作用,易引发癌症。所以,开发安全无毒、高效絮凝、无二次污染的新型环保絮凝剂,对人类健康和环境保护都有很重要的现实意义。20世纪80年代后期,随着生物技术的发展,一种新型的水处理药剂——微生物絮凝剂应运而生,对它的研究也越来越受到研究者的关注。

本文介绍了水处理用絮凝剂的种类和近年来各种絮凝剂的发展及应用情况,并在此基础上,从以下几方面对生物絮凝剂进行了研究:

利用处理制革废水的活性污泥作为菌源,在肉汤蛋白胨培养基、查氏培养基、高氏培养基和土豆培养基中培养,以发酵液离心上清液对高岭土悬液絮凝的结果作为判定絮凝率高低的标准,分离、筛选出四种絮凝性较高的菌,絮凝率分别为70.64%、70.24%、78.81%和71.36%。在显微镜下观察这些菌,并初步分析判定分别属于白曲霉菌、拟青霉菌、黑曲霉菌和黄曲霉菌。

依据EM技术原理,将筛选到的四种菌分别两两组合、三三组合做复合实验,测定其发酵液离心上清液的絮凝率。经多次复合实验后,得知菌群I和菌群3复合、菌群2和菌群4复合后,菌群的絮凝活性更高些,分别命名为MBF I和MBF II,其絮凝率分别为84.4%和86.9%。然后通过改变培养基成分和培养条件等,做正交实验得出絮凝效果最佳的培养组合。得到复合菌群I的最佳组合为:时间24小时,pH=8,蔗糖,NaNO<sub>3</sub>。复合菌群II的最佳组合为:时间24小时,pH=8,葡萄糖,尿素。

用有机溶剂提取法对微生物絮凝剂进行提取,得到粗制品。再通过一系列的生化法测定其成份。结果表明絮凝剂含有多糖、蛋白质等大分子物质。

用制得的絮凝剂处理制革废水,其色度、浊度、COD都有明显的降低。用MBF I和MBF II处理染色废水和铬鞣废水后,其色度、浊度去除率都在70%以上,处理综合废水后,其COD的去除率均大于90%,处理效果显著。

## 10. 期刊论文 [刘存海](#), [王廷平](#), [LIU Cun-hai](#), [WANG Ting-ping](#) [从铬鞣废水中回收硫酸铬技术的研究](#) -[中国皮革](#)2007, 36(1)

以铬鞣废水为研究对象,通过沉淀、絮凝、纯化等处理方法,将铬鞣废水中高含量的铬回收为硫酸铬,使铬鞣废水达标排放。回收的硫酸铬纯度高,可作为铬鞣的化工原料,这是沉淀铬鞣废水行之有效的途径。

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_xbpg200923013.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_xbpg200923013.aspx)

授权使用: 风元杰(wfjxyx), 授权号: b4cald5d-95f4-4591-baf8-9e4e00935db6

下载时间: 2010年12月16日