

# 兔皮鞣制废液处理及循环利用

王颖萱<sup>1,2</sup>, 毛博<sup>1,2</sup>, 余珊珊<sup>1,2</sup>, 张宗才<sup>1,2\*</sup>

(1. 制革清洁技术国家工程实验室(四川大学), 四川 成都 610065;

2. 四川大学轻工科学与工程学院, 四川 成都 610065)

**摘 要:** 以兔皮鞣制废液为研究对象, 探索了破乳絮凝剂 QZ-A01 在各工序中的优选使用条件, 并对各工序循环废液进行了破乳絮处理, 试验结果表明采用破乳絮凝剂 QZ-A01 分别对各工序废液进行处理, 可除去废液中部分可溶性油脂以及部分蛋白质和小分子多肽等物质后再回用于下一批循环, 整体循环废液水质各项指标去除率为: COD 31.4%, BOD<sub>5</sub> 30.2%, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 20.0%, 色度 26.9%, 浊度 23.3%, 可生化性较高约 0.62。

**关键词:** 兔皮; 破乳絮处理; 废液; 循环利用; 清洁生产

中图分类号 TS 59 文献标识码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2021-005-014

## Study on treatment and recycling of rabbit skin tanning process waste liquid

WANG Yingxuan<sup>1,2</sup>, MAO Bo<sup>1,2</sup>, YU Shanshan<sup>1,2</sup>, ZHANG Zongcai<sup>1,2</sup>

(1. National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Waste liquid for rabbit skin tanning was used to explore the optimal conditions for the use of the demulsifying flocculant QZ-A01 in each process and demulsifying flocculation treatment was carried out under the optimal conditions. The results show that the demulsifying flocculant QZ-A01 can remove some soluble oil, some proteins and small molecular polypeptides from the waste liquid. The overall removal rate of waste liquid quality is 31.4% for COD, 30.2% for BOD<sub>5</sub>, 20.0% for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, 26.9% for chromaticity, 23.3% for turbidity, and about 0.62 for biodegradability.

**Key words:** rabbit skin ; demulsifying flocculation treatment; waste liquid; recycling; cleaner production

### 前 言

家兔作为一种草食动物, 具有与民不争粮的饲养特征, 且肉质鲜美、营养价值极高, 近年来我国养兔业得到快速发展, 2020 年预测出栏家兔达到 3.711 8 亿只<sup>[1]</sup>。兔皮作为毛皮原料皮也同样深受大众所喜爱,

特别是獭兔毛皮因其被毛具有“细、密、平、齐、短”的特征, 可与貂绒相比美<sup>[2]</sup>。但兔皮加工工艺仍多采用甲醛-铝结合鞣, 加工过程存在耗水量大, 且因添加多种化学助剂以及从皮板中溶出的蛋白质、油脂等导致废液中有有机物超标<sup>[3]</sup>。随着国家对环境控制和治理的重视以及排放标准的严格, 毛皮加工过程所带来的

收稿日期: 2021-03-01; 修订日期: 2021-04-16

第一作者简介: 王颖萱(1998—), 女, 在读硕士研究生, 757450620@qq.com, 从事制革清洁技术研究

\* 通讯联系人: 张宗才(1962—), 男, 博士, 教授, 1557624572@qq.com, 从事制革毛皮清洁生产技术及精细功能材料研究

环境污染问题已经成为了该行业发展的瓶颈。行业的可持续发展必需立足于加工过程中减少废水以及固体废弃物的排放,实现绿色环保和清洁化生产<sup>[4]</sup>。

本研究以醛铝鞣制兔皮的循环废液为研究对象,探索了破乳絮凝剂在各工序中使用的优选条件,通过测定每次出皮时加工液水质的污染程度,并适时辅以絮凝处理、微孔扩散板气浮去除沉淀污粒,从而降低废液中的有机物及可溶性和不溶性悬浮物含量,将此加工液用于下一批次生产,实现循环利用。这有助于提高废液循环使用次数和循环使用质量,提高兔皮加工废液的回用率且降低生产成本及污水处理成本,实现兔皮加工产业的可持续发展。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料和仪器设备

盐腌獭兔皮,四川德华皮革制造有限公司提供;

破乳絮凝剂 QZ-A01,唐山清正环保科技有限公司提供;

其他化料为工业品。

GSD 热泵循环不锈钢控温划槽,无锡新达轻工机械有限公司;

5B-3B 型(V8)多参数水质分析仪,兰州连华科技股份有限公司;

紫外紫外可见分光光度计(UV1900),上海菁华科技仪器有限公司;

JH-850 型 BOD 测定仪、JH-100A 型生化培养箱,青岛景弘环保科技有限公司;

WZS-200 散射光浊度计、SD-9011 色度仪、智慧 AZ 8403 型溶氧仪进行测定、8306 型电导率、盐度测量仪表。

### 1.2 兔皮水场醛铝鞣制工艺

本试验采用 20 L 划槽配合工厂醛铝鞣制工艺对獭兔盐湿皮进行试验。按照传统醛铝鞣制工艺<sup>[5]</sup>。取同一批次皮张厚薄程度相近的獭兔盐湿皮 110 张,分成 11 组,每组 10 张,第 0 次为常规工艺,之后 10 组为循环工艺操作。

### 1.3 循环废液水质特征分析

水质特征指标:废液中 COD 含量、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、BOD、浊度、色度、电导率、可生化性。

分析方法:COD 含量、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  分析采用联华科技水质分析仪进行测定<sup>[6]</sup>;BOD 参考 JH-850 型 BOD 测定仪和 JH-100A 型生化培养箱说明书进行操作;浊度用 WZS-200 散射光浊度计测定<sup>[7]</sup>;色度用 SD-9011 色度仪进行测定<sup>[7]</sup>;溶解氧采用智慧 AZ 8403 型溶氧仪进行测定;电导率采用手持电导率测量仪表(8306)测定,温度选择在(25.0±0.2)℃,对每个工序的废液水样的电导率进行 5 次平行测定取平均值;可生化性普遍采用 BOD/COD 指标来衡量。

### 1.4 加工废液的絮凝处理

试验选用唐山清正环保科技有限公司的破乳絮凝剂 QZ-A01,它是一种分子主链上带有大量的正电荷基团的复合型水处理药剂,具有超强的破乳和絮凝能力,能有效改善油包水(W/O)或水包油(O/W)乳液的界面张力,使废液中的油、蛋白质以及胶体颗粒失去稳定的排斥力和吸引力,最后失去稳定性形成絮体,更进一步通过化学桥联,完成对废液中油水以及相关杂质的分离。

由于各工序废液成分、水质污染程度以及酸碱度不同,因此在加入破乳絮凝剂时最佳使用条件可能会有所差别。在本试验分别就絮凝剂用量、絮凝处理温度和时间进行了单因素试验。

①取样:分别取各工序循环两次后的复浸液、软化-浸酸液、醛鞣液、铝鞣液 100 mL,过滤去除杂质及浮毛后于 100 mL 具塞量筒中。

②分别就用量(温度 35℃,絮凝时间 120 min 时)、絮凝温度(用量 X、时间 120 min)和时间(用量 X、温度 Y)进行单因素试验。

③以上清液的 COD 和破乳絮凝后的沉淀污粒高度为评价指标。

### 1.5 对各工序循环液进行破乳絮凝处理

随着循环次数的增加,水质会越来越差,废液中 COD、 $\text{BOD}_5$ 、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、色度、浊度值逐渐增加,可生化性稍有下降,但变化不大,溶氧百分比逐渐降低。因为随着循环次数的增加,皮张溶解在溶液中的有机物(油脂、蛋白多肽等)含量会增加,此时更容易引起微生物的生长和繁殖,水中溶解氧降低,废液中电解质含量增加,水质电导率有上升的趋势,会对成皮的性能造成一定的影响,根据制革废液循环使用的经验,

其水中 COD 一般为 3 000 mg/L 左右<sup>[8]</sup>,因此,在循环浴液 COD 达到 3 000 mg/L 以上时,对浴液进行破乳絮凝处理,降低各工序浴液的指标含量。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 循环液破乳絮凝处理试验结果

#### 2.1.1 复浸废液

在温度和破乳反应时间一定的情况下,废液 COD 随着破乳絮凝剂用量的增加而降低,但是用量过大 COD 反而会有小幅上升,如图 1 所示,因为破乳絮凝剂本身就是有机物,过多的量也会造成浴液 COD 的增加,因此并不是用量越多越好,而且用量越大,产生沉淀污粒越多,也有部分破乳絮凝剂自身絮凝沉淀,造成污泥量增加,还增加后期沉淀污泥处理成本,所以综合选择用量为 1.5 g/L。

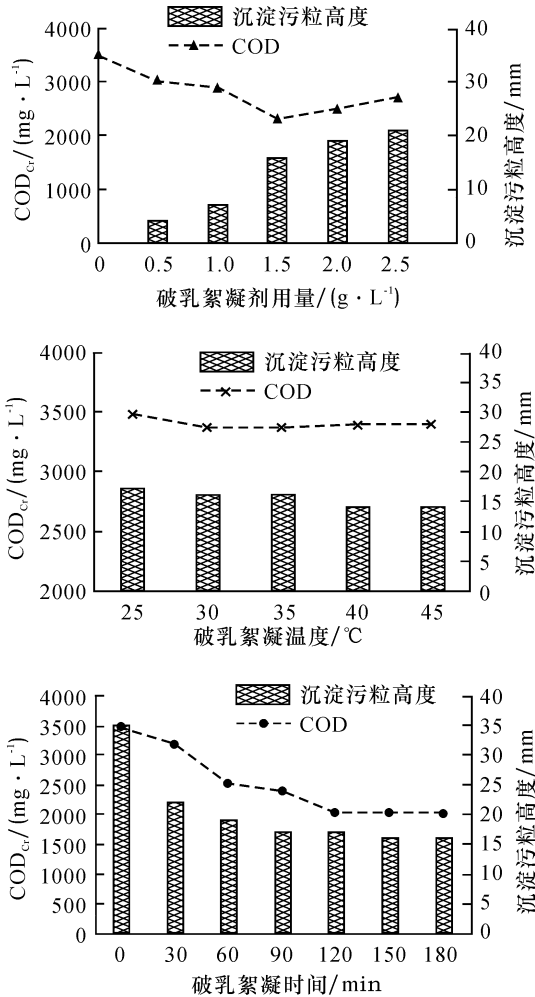


图1 破乳絮凝剂对复浸废液处理效果的影响

在用量和反应时间一定的情况下,通过水浴加热,随着处理温度的增加,废液中 COD 减少量较小,

去除率也较低。沉淀高度可能是由于温度的原因使得污泥颗粒间的间隙更小,导致高度稍有降低。由图 1 可以看出,温度对其影响较小,为了减少处理废液过程中的额外能耗,所以选择常温下进行处理。

在用量和处理反应温度一定的情况下,由图 1 可知,随着处理时间的增加,废液中上清液的 COD 越来越小,在 120 min 以后会变得相对稳定。同样沉淀高度随时间也会降低,最终稳定不变,因此选择絮凝时间为 120 min。

#### 2.1.2 软化浸酸废液

由复浸废液破乳絮凝处理情况得出,温度对其影响较小,为了避免在处理各工序废液时额外增加其他能耗,所有工序废液在处理时都在室温下进行操作。

在处理温度和沉淀时间一定的情况下,随着 QZ-A01 破乳絮凝剂用量增加,脱脂软化浸酸废液中 COD 逐渐降低,具体见图 2。当破乳絮凝剂用量在 1.5 g/L 以上时,废水 COD、色度和浊度去除率随用量的变化不大,并且随着破乳絮凝剂用量增大,沉淀污粒高度增高,处理费用随之增大,综合考虑选取用量为 1.5 g/L。

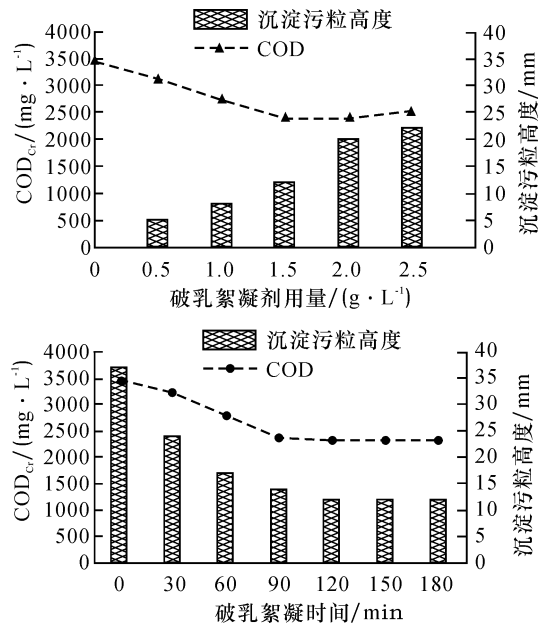


图2 破乳絮凝剂对软化浸酸废液处理效果的影响

由图 2 可知,在试验中破乳絮凝剂用量和反应温度一定的情况下,随着反应时间增加,废液中上清液的 COD 先减小后期基本保持不变,在 120 min 以后沉淀污粒和上清液 COD 都稳定到一定数值,因此选择破乳絮凝时间为 120 min。

依据破乳剂絮凝有机物原理可知:有机物与破乳

絮凝剂 QZ-A01 中的铝铁等形成不溶于水的螯合物,在酸性条件下,水中有有机物离解不完全,且  $H^+$  与金属铝铁离子存在竞争关系<sup>[9]</sup>,导致去除率降低。

### 2.1.3 醛鞣废液

在处理温度和处理时间一定的情况下,醛鞣废液 COD 随着 QZ-A01 的增加呈减少的趋势,但由于本身具有 COD,用量偏大同样会对废液有一定的影响。可以看出废液 COD 在破乳絮凝剂低用量下去除率稍理想一点,破乳絮凝效果较佳,且本身颜色较浅对废液色度影响也较低,综合选择用量为 1.0 g/L。

由图 3 可知,在用量和处理温度一定的情况下,随着处理时间的增加,废液中上清液的 COD 有下降趋势先减小后稳定,去除率也逐渐降低,醛鞣废液偏碱性,而在碱性条件下,水中的  $OH^-$  与有机物相互竞争,导致去除率下降<sup>[9]</sup>。在 120 min 时基本达到最小值,因此选择破乳絮凝时间为 120 min。

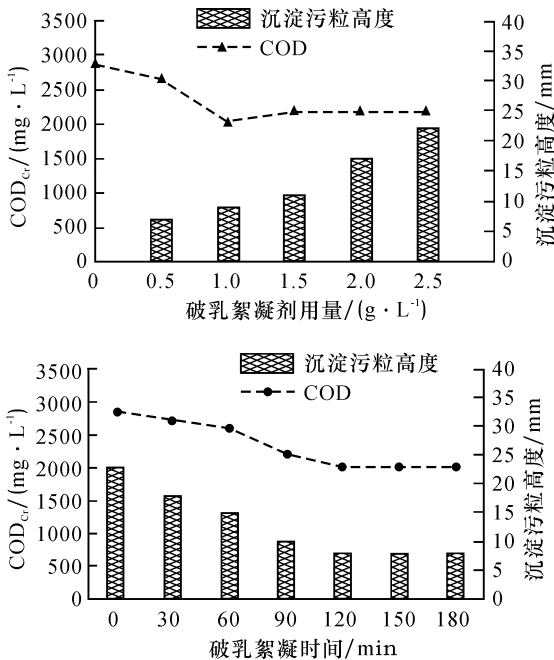


图 3 破乳絮凝剂对醛鞣废液处理效果的影响

### 2.1.4 铝鞣废液

铝鞣废液由于铝离子的存在,会形成胶体,胶体表面积大可以吸附部分杂质,自身就是一种净水剂,所以相对其他废液 COD 含量较低,但是胶体会使溶液浊度增加。由图 4 所示,在其他条件一定的情况下,随着破乳絮凝剂用量的增加,COD 去除率变化较小,同样用量过高沉淀污粒较多,增加成本,最佳用量选择 0.5 g/L,处理时间在 90 min 以后达到稳定状态。

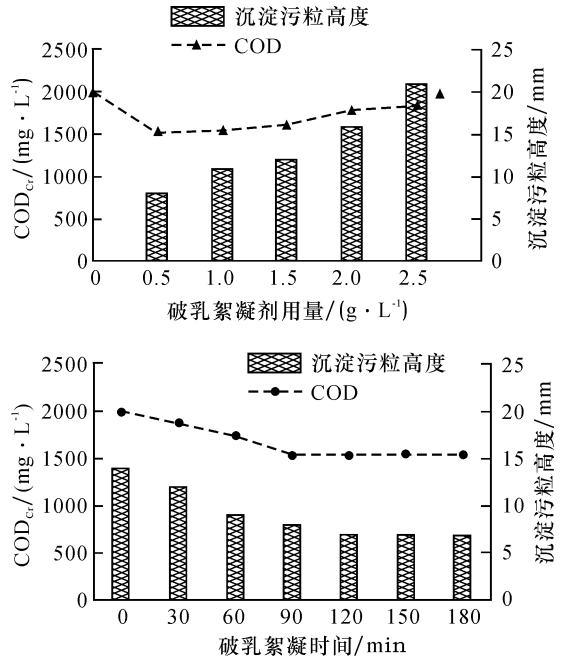


图 4 破乳絮凝剂对铝鞣废液处理效果的影响

## 2.2 兔皮各工序循环浴液水质特征

兔皮各工序循环浴液若不进行处理,一方面有机物含量增加,另一方面溶液的溶解能力有限,随着循环次数增加,溶解能力下降,皮板溶解下来的蛋白质和脂肪等有机物会逐渐降低,留存在皮板中的越来越多,这会对成皮的物理机械性能及手感等造成一定的影响。因此当各工序循环浴液 COD 达到 3 000 mg/L 以上时,对浴液进行破乳絮凝处理。

由表 1 可以看出,在复浸废液中,可生化性和氨氮变化不太明显,可生化性平均在 0.65 左右,可生物降解性表现良好,DO 降低较为严重,循环第 10 次与刚开始相比降低了 58%,最大原因可能是第一次脱脂后,溶出的油脂较多,在溶液表面形成油膜,使溶液内部相对密封,导致溶解氧降低。其中处理过程中 COD 去除率为 31.0%~40.5%,BOD<sub>5</sub> 去除率为 26.2%~34.1%,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率为 17.4%~22.0%,色度去除率为 14.3%~41.3%,浊度去除率为 18.1%~31.5%,电导率变化范围在 2.0%~4.2%。

软化浸酸废液一样,处理过程中 COD 去除率为 25.0%~33.4%,BOD<sub>5</sub> 去除率为 23.4%~30.8%,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率为 16.5%~27.5%,色度去除率为 20.8%~40.0%,浊度去除率为 15.7%~29.9%,电导率变化范围在 1.1%~2.9%,可生化性平均在 0.66 左右,后期

采用好氧生物处理所达到的效果较好。溶解氧与刚开始相比降低了 23% 左右,具体见表 2。

醛鞣废液随循环次数增加,分别对第 3 次、第 6 次、第 9 次循环浴液进行了破乳絮凝处理,处理过程中 COD 去除率为 30.6%~38.7%,BOD<sub>5</sub> 去除率为 25.2%~35.6%,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率为 15.5%~19.4%,色度去除率为 9.0%~46.0%,浊度去除率为 10.4%~22.4%,电导率变化范围在 2.1%~3.5%。循环 10 次后溶解氧与刚开始相比降低了 15% 左右,可生化性平均在 0.58 左右,在可生物降解范围之内。

铝鞣废液随循环次数增加,各指标都较为稳定,仅有第 7 次循环浴液的 COD 达到了 3 044 mg/L,经

对其进行了破乳絮凝处理后,COD 去除率约 34.7%,BOD<sub>5</sub> 去除率约 29.2%,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率约 40.4%,色度去除率约 11.1%,浊度去除率约为 33.8%,电导率变化约 1.9% 左右,可生化性平均在 0.59 左右,可生化性良好,溶解氧与刚开始相比降低了 11% 左右。

### 3 结论

本文以兔皮醛铝加工废液为研究对象,采用“测定—处理”的工艺对兔皮醛铝加工过程中的各工序废液进行了循环回用试验,探索了破乳絮凝剂处理各工序废液的优选条件,并对循环液进行破乳絮凝处理,为进一步开展工业性试验提供一些参考数据。

表 1 复浸废液的水质分析

循环次数	COD/ (mg · L <sup>-1</sup> )	BOD/ (mg · L <sup>-1</sup> )	可生化性	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/ (mg · L <sup>-1</sup> )	色度	浊度 NUT	电导率 ms/cm	DO/ %
2	3 477	2 434	0.70	12.741	184	267	40.9	42.6
处理后	2 155	1 509	0.70	10.868	108	183	39.8	44.9
4	3 279	2 099	0.64	13.747	208	238	45.1	35.2
处理后	2 085	1 334	0.64	11.026	160	171	43.8	37.4
7	3 352	2 145	0.64	14.866	176	276	56.1	20.1
处理后	2 313	1 480	0.64	11.602	112	199	55	25.7
9	4 223	2 076	0.49	14.907	112	221	59.8	18.4
处理后	2 511	1 532	0.61	12.113	96	181	57.3	23.1
10	4 031	2 741	0.68	14.707	99	248	57.6	22.5
处理后	3 321	2 026	0.61	14.015	104	194	55.1	24.0

表 2 脱脂软化浸酸废液的水质分析

循环次数	COD/ (mg · L <sup>-1</sup> )	BOD/ (mg · L <sup>-1</sup> )	可生化性	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/ (mg · L <sup>-1</sup> )	色度	浊度 NUT	电导率/ ms	DO/ %
2	3 446	2 565	0.74	12.231	208	249	84.7	60.6
处理后	2 477	1 881	0.79	9.431	148	206	83.8	62.4
4	3 372	2 192	0.65	14.033	240	243	88.2	54.1
处理后	2 511	1 632	0.65	11.711	144	181	86.4	52.4
6	4 096	2 523	0.62	15.831	240	231	88.7	55.3
处理后	2 728	1 746	0.64	12.048	134	162	87.6	57.4
8	3 372	2 091	0.62	11.458	240	217	92.4	48.9
处理后	2 511	1 557	0.62	8.309	144	183	89.7	52.3
10	3 709	2 374	0.64	14.033	245	225	91.8	47.2
处理后	2 782	1 709	0.61	11.647	194	171	90.4	48.9

