

含铬废液的处理

一、 学习要求

本实验要求在查阅资料的基础上,拟定实验方案,独立完成实验,最后用小论文的形式表达实验结果,初步练习用实验解决化学问题。

二、 内容提要

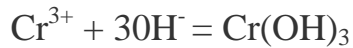
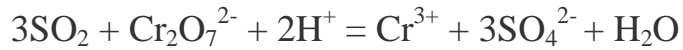
含铬污水处理常用方法

药剂还原沉淀法是目前应用较为广泛的含铬废水处理方法。基本原理是在酸性条件下向废水中加入还原剂,将 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ,然后再加入石灰或氢氧化钠,使其在碱性条件下生成氢氧化铬沉淀,从而去除铬离子。可作为还原剂的有: SO_2 、 FeSO_4 、 Na_2SO_3 、 NaHSO_3 、 Fe 等。还原沉淀法具有一次性投资小、运行费用低、处理效果好、操作管理简便的优点,因而得到广泛应用,但在采用此方法时,还原剂的选择是至关重要的一个问题。

1、 SO_2 还原法

二氧化硫还原法的原理

二氧化硫还原法设备简单、效果较好,处理后六价铬含量可达到 0.1 mg/L 。但二氧化硫是有害气体,对操作人员有影响,处理池需用通风设备,另外对设备腐蚀性较大,不能直接回收铬酸。烟道气中的二氧化硫处理含铬(VI)废水,充分利用资源,以废治废,节约了处理成本,但也同样存在以上的问题。其反应原理为:



二氧化硫法处理含铬废水的步骤

1) 将硫磺燃烧产生的二氧化硫通入废水中，与水作用生成亚硫酸,废水中六价铬被亚硫酸还原为三价铬，生成硫酸铬。

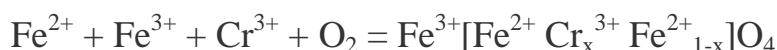
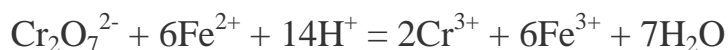
2)用碱中和废水，使其 pH 值为 8，使三价铬以氢氧化铬的形式沉淀下来;过量的亚硫酸被中和生成亚硫酸钠，并逐渐被氧化成硫酸钠。

3) 将废水送入平流式沉淀池中进行分离，上部澄清水排放，下部沉淀经干化场脱水，泥饼的主要成分为氢氧化铬，此外还含有少量其他金属氢氧化物。用二氧化硫作还原剂,处理含铬废水,除铬效果好，进水中六价铬含量为 81~430.08 mg/L 时，出水中六价铬含量均能达到排放标准。该工艺基本上实现了二氧化硫的闭路循环，排放尾气中二氧化硫的含量小于 15mg/L。该工艺设备简单、操作方便、性能稳定、一次投资省、占地面积小、容易上马，处理费用低、技术经济等条件约束小。所以一般小型的企业(如乡镇企业)可以采用二氧化硫法处理含铬废水。

2、铁氧体法

铁氧体法实际上是硫酸亚铁法的发展，向含铬废水中投加废铁粉或硫酸亚铁时， Cr^{6+} 可被还原成 Cr^{3+} 。再加热、加碱、通过空气搅拌，

便成为铁氧体的组成部分， Cr^{3+} 转化成类似尖晶石结构的铁氧体晶体而沉淀。铁氧体是指具有铁离子、氧离子及其他金属离子所组成的氧化物。其具体反应为：



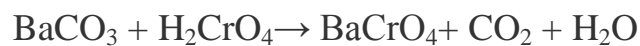
铁氧体法不仅具有还原法的一般优点，还有其特点，即铬污泥可制作磁体和半导体，这样不但使铬得以回收利用，又减少了二次污染的发生，出水水质好，能达到排放标准。但是，铁氧体法也有试剂投量大，能耗较高，处理成本较高的缺点。

3、铁屑铁粉处理法

铁屑铁粉由于原料易得，价格便宜，处理含铬(VI)等重金属废水效果较好，但该法要消耗较多的酸，同时污泥量较大，铁屑处理含铬废水有多种作用：(1)还原作用，由于铁屑中含有杂质，它们与铁的电位不同，铁作为阳极溶解，给出电子成为二价铁离子，电子转移到阴极被 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 H^+ 接受成为 Cr^{3+} 和 H_2 ，阴极生成的二价铁离子又将 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原；(2)置换作用，废水中电位比铁正的金属离子与金属铁屑粉末发生置换作用；(3)凝聚作用，反应生成的氢氧化铁本身就是一种凝聚剂，有利于最后氢氧化铬等的沉降；(4)中和作用，由于反应中要消耗大量的酸，随着反应进行 PH 值不断升高，使 Fe 呈氢氧化铁析出。

4、钡盐法

利用溶解积原理，向含铬废水中投加溶度积比铬酸钡大的钡盐或钡的易溶化合物，使铬酸根与钡离子形成溶度积很小的铬酸钡沉淀而将铬酸根除去。废水中残余 Ba^{2+} 再通过石膏过滤，形成硫酸钡沉淀，再利用微孔过滤器分离沉淀。反应式是：



钡盐法优点是工艺简单，效果好，处理后的水可用于电镀车间水洗工序，还可回收铬酸，复生 BaCO_3 。其缺点是过滤用的微孔塑料管加工比较复杂，容易阻塞，清洗不便，处理工艺流程较为复杂。

5、电解还原法

电解还原法是铁阳极在直流电作用下，不断溶解产生亚铁离子，在酸性条件下，将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 。

用电解法处理含铬废水，优点是效果稳定可靠，操作管理简单，设备占地面积小，废水中的重金属离子也能通过电解有所降低。缺点是耗电量较大，消耗钢板，运行费用较高，沉渣综合利用等问题有待进一步解决。

6、离子交换法

离子交换法是借助于离子交换剂上的离子和水中的离子进行交换反应除去水中有害离子。目前在水处理中广泛使用的是离子交换树脂。对含铬废水先调 pH 值，沉淀一部分 Cr^{3+} 后再行处理。将废水通过 H 型阳离子交换树脂层，使废水中的阳离子交换成 H^+ 而变成相应的酸，然后再通过 OH 型阴离子交换成 OH^- ，与留下的 H^+ 结合生成水。吸附饱和后的离子交换树脂，用 NaOH 进行再生。

离子交换法的优点是处理效果好，废水可回用，并可回收铬酸。尤其适用于处理污染物浓度低、水量小、出水要求高的废水。缺点是工艺较为复杂，且使用的树脂不同，工艺也不同；一次投资较大，占地面积大，运行费用高，材料成本高，因此对于水量很大的工业废水，该法在经济上不适用。

三、 铬含量的测定

配制 Cr(VI) 标准溶液，用吸量管准确量取不同体积的溶液，放入比色管中，稀释至刻度。

经处理过废水的滤液，在碱性条件下加 H_2O_2 ，使溶液中残留的 Cr(3+) 转变为 Cr(6+) ，然后除去过量的 H_2O_2 。取同样体积的上述处理的溶液加入比色管中，分别往上述溶液中加入 5d1: $1\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液，摇匀后分别加入 1.5ml 二苯碳酰二肼溶液，再摇匀，用分光光度计测光的吸收曲线以及在最大波长处溶液的吸光度。

查阅原料废水中六价铬含量的测定，扩展实验：三价铬含量的测定

四、 具体要求

以实验室含铬废水为处理对象, (失效的洗液或铜合金实验产生的含铬废液为原料进行处理), 查阅资料确定实验方案。提交实验方案包括试剂、装置、原理、步骤等。要对初始废液铬含量和处理后铬含量进行测定。

实验前 2 周提交给指导教师。

实验分两周完成, 如不能完成可申请开放实验继续进行。

实验结束后, 要整理实验结果, 并以小论文的形式完成提交。