

技术与方法

沉淀-转化法综合治理含铬废水的研究

黄琼玉 傅贤书

(西安冶金建筑学院、环境工程化学研究室, 西安)

A STUDY ON THE COMPREHENSIVE TREATMENT OF CHROMIUM WASTEWATER BY THE PRECIPITATION-CONVERSION METHOD

Huang Qiongyu

Fu Xianshu

(Xian Institute of Metallurgy and Construction Engineering, Research Division of Environmental Engineering Chemistry, Xian)

Abstract

This paper describes a new way of treatment of chromium wastewater. This process consists of two-stages. In the first stage, a great quantity of hexavalent chromium was recovered from wastewater by precipitation as lead chromate (pigment, chrome yellow), with limited quantity of a soluble lead salt. This was followed by a second stage for removing the residual chromium and lead, as well as other of heavy metal ions, such as Cu^{2+} , Cd^{2+} , $\text{As}(\text{III})$ and $\text{As}(\text{V})$ etc., by a conversion agent, ferrous sulphide.

The results of the experiments show that this method has definite advantages over the current treatment methods.

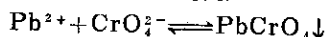
在铬盐生产及其应用过程中常产生大量含铬(VI)废水。铬的化合物是有毒的。铬(VI)的化合物进入人体后,不仅会导致某些疾病,并对人体有致癌作用^[1]

对含铬(VI)废水的治理已提出了许多方法,其中常用的有离子交换法、铁氧体法、还原法、还原-中和法、钡盐沉淀法……等^[2-5]。这些方法虽然都有各自的优点,但在生产中应用时却又存在某些问题。我们分析了现行各种方法的优点和存在的问题,在吸收这些方法的优点基础上提出用沉淀-转化法来综合治理含铬废水。

一、沉淀-转化原理

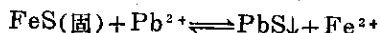
当向含铬(VI)废水中加入可溶性铅盐,若水中 $[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] > K_{\text{sp}} \cdot \text{PbCrO}_4$,根据溶度积规

则即可生成难溶的铬酸铅沉淀,



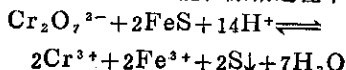
滤出铬酸铅沉淀可用作“铬黄”。

在难溶的铬酸盐中铬酸铅的溶解度较小,选用铅盐沉淀法除铬(VI)效果应当较好。其次,铅盐沉淀法除铬后水中残留的铅可用硫化铁或其代用品作转化剂,根据难溶沉淀的转化反应把 Pb^{2+} 转化成更难溶的硫化铅沉淀而被除去,



如果废水中还含有其它重金属离子如, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^{+} ……等,在除铅过程中也可同时被转化除去^[6,7]。

此外,在酸性介质中铬(VI)化合物具有较强的氧化性,作为转化剂的硫化铁或其代用品又具有较强的还原性,因此废水中未被铅盐沉淀法除尽的少量残留铬(VI),也可能在除铅过程中被还原,



当废水pH值升高时, Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 将形成氢氧化物沉淀而被除去。

二、实验方法

沉淀—转化法治理含铬(VI)废水的实验分两步进行。先用铅盐沉淀法从废水中除去铬(VI),再从分离出铬酸铅沉淀后的水中用转化法除铅。水样用工业原料铬酐或重铬酸钾配制, pH值用硫酸或氢氧化钠稀溶液调节。铅盐沉淀法除铬的实验在烧杯中进行, 转化法除铅的实验在三角瓶中使用振荡或康氏振荡器振荡。pH值用上海甘泉五金厂的25型酸度计测定。铬(VI)用二苯碳酰二肼分光光度法测定, 分光光度计为上海分析仪器三厂的721型。铅的测定用络合滴定法、双硫脲分光光度法或限量分析法。

三、实验结果与讨论

(一) 铅盐沉淀法除铬(VI)

每次实验用不同含铬(VI)量的水样100ml, 调整pH值, 加入5% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液至适当过量, 再静置、澄清, 滤出铬酸铅沉淀, 取样进行分析, 结果如表1所示。

铅盐沉淀法除铬的实验结果 表 1

原 水 样				沉 淀 后 水	
编号	含铬(VI) (mg/l)	pH	加入铅盐过量 (%)	pH	含铬(VI) (mg/l)
1	105.3	6.4	18.7	3.0	0.058
2	211.8	6.5	18	4.5	0.021
3	130.7	6.4	7.7	4.0	0.069
4	25.46	6.4	23.7	4.5	0.015
5	14.16	6.4	38	~5	0.005

表1的数据表明, 废水铬(VI)含量在很大的范围内变动时, 铅盐沉淀法除铬(VI)的效果均较好。在适量范围内, 沉淀剂的加入量过量越多, 沉淀越完全, 除铬效果越好。同时还可看出, 用硝酸铅作沉淀剂沉淀除铬(VI)后, 废水的pH值有明显降低。

(二) pH值对铅盐沉淀法除铬的影响

实验用水样含铬(VI)105.3mg/l, 每次实验取水样100ml, 调整pH值, 加入同量的硝酸铅溶液

使铬酸铅沉淀完全。然后静置、澄清、滤出铬酸铅沉淀, 再取样进行测定, 实验结果如表2所示。

表2的数据说明, 在铬酸铅沉淀过程中pH值显著降低, 原水样pH值越高, 下降程度越大。当原水样 $\text{pH} < 3.0$ 时, 下降程度甚小, 如图1曲线所示。

表2的数据还说明, 废水pH值对沉淀除铬有明显影响。pH值越高, 除铬效果越好。废水pH值与铬(VI)残留量几乎呈直线关系, 如图2所示。

pH值对铅盐沉淀法除铬的影响 表 2

原 水 样			处 理 后 水		ΔpH
编号	含铬(VI) (mg/l)	pH	pH	含铬(VI) (mg/l)	
1	105.3	1.60	1.56	0.56	-0.04
2	105.3	3.00	2.45	0.36	-0.55
3	105.3	6.40	2.90	0.23	-3.50
4	105.3	9.54	5.20	~3	-4.34
5	105.3	11.06	5.92	~3	-5.14

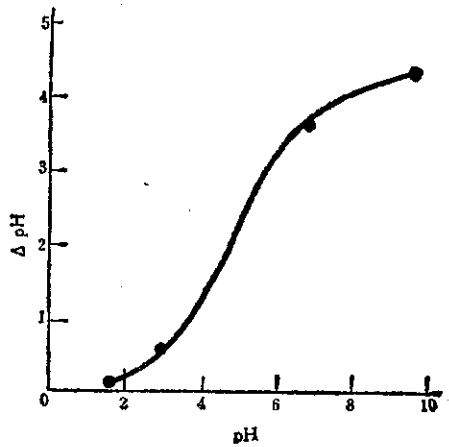
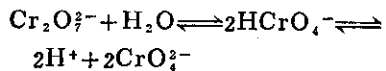


图 1 铬酸铅沉淀过程中pH值的变化

废水pH值对铅盐沉淀法除铬的影响可以从下列平衡关系来说明,



随着铬酸铅沉淀的生成, 上列平衡将向右移动, 废水中 $[\text{H}^+]$ 增大, pH值降低。但是, $[\text{H}^+]$ 增大又会阻止平衡继续向右移动, 结果会使铬酸铅的沉淀反应难于进行完全, 水中含铬(VI)量增大。实验表明, 当废水铬(VI)含量大于100mg/l, 而 $\text{pH} < 2$ 时, 铅盐沉淀法除铬(VI)将达不到排放标准。

(三) Cl^- 和 SO_4^{2-} 对铅盐沉淀法除铬的影响

为探明废水中其它阴离子对铅盐沉淀法除铬

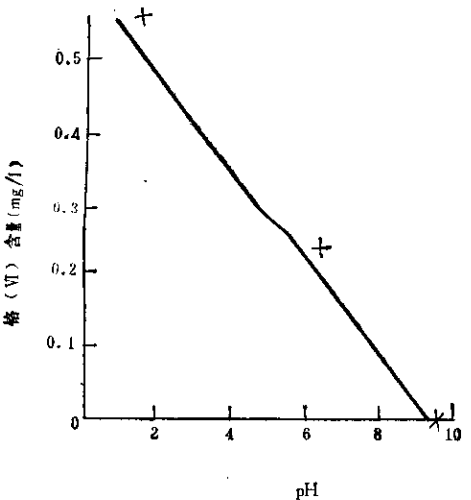


图 2 废水 pH 值对铬酸铅沉淀的影响

(VI) 的影响, 我们选用含铬废水中通常可能存在的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 进行了实验。 Cl^- 对铅盐沉淀法除铬(VI)的实验, 用含铬(VI) 150.3mg/l 的水样 150 ml, 加入不同量的氯化钠, 调整 pH 值, 再加入相同数量的沉淀剂使铬酸铅沉淀完全。然后静置, 澄清, 滤出沉淀, 用滤液进行测定, 结果如表 3 所示。

Cl^- 对铅盐沉淀法除铬(VI)的影响 表 3

原 水 样				处 理 后 水	
编号	含铬(VI) (mg/l)	含 Cl^- (mg/l)	pH	pH	含 铬(VI) (mg/l)
1	105.3	447	6.00	3.00	0.30
2	105.3	1117	6.00	3.00	0.26
3	105.3	1789	6.00	3.00	0.29
4	105.3	2219	6.00	2.97	0.28
5	105.3	4468	6.00	3.00	0.27

实验结果表明, 废水中的 Cl^- 对铅盐沉淀法除铬(VI)几乎无影响。这可能是氯化铅在水中具有较大的溶解度, 难于形成氯化铅沉淀而影响铅盐沉淀法的除铬(VI)效果。

SO_4^{2-} 对铅盐沉淀法除铬(VI)的影响实验分两组对比进行。一组实验取 pH 值不同、含铬(VI) 150.3mg/l 的水样 150ml, 并加入一定量的硫酸钠, 再与另一组不加硫酸钠的水样进行对比实验, 结果如表 4 所示。

实验结果表明, 废水中的 SO_4^{2-} 对铅盐沉淀法除铬有一定影响。特别是在废水 pH 值较低时, SO_4^{2-} 的存在将使除铬效果明显下降。但是, 实验

SO_4^{2-} 对铅盐沉淀法除铬(VI)的影响 表 4

编 号	不含 SO_4^{2-} 水样				含 SO_4^{2-} (1920mg/l) 水样			
	处 理 前		处 理 后		处 理 前		处 理 后	
	pH	含铬 (mg/l)	pH	含铬 (mg/l)	pH	含铬 (mg/l)	pH	含铬 (mg/l)
1	1.60	105.3	1.56	0.56	1.60	105.3	1.56	很高
2	3.00	105.3	2.45	0.36	3.00	105.3	2.45	高
3	6.40	105.3	2.90	0.23	6.40	105.3	2.90	0.46
4	9.54	105.3	5.20	~0	9.54	105.3	5.20	~0

中还发现, 当废水中没有 SO_4^{2-} 存在时, 生成的铬酸铅沉淀很细, 难于澄清和过滤, 当有一定量 SO_4^{2-} 存在时, 生成的铬酸铅沉淀颜色变深(由浅黄变为橙黄), 沉淀较粗, 容易澄清和过滤, 这可能是硫酸铅与铬酸铅形成了共晶体的缘故。

(四) 两种除铅方法的比较

在铅盐沉淀法除铬(VI)后水中常含有一定的铅, 为消除铅的二次污染, 作者采用了两种方法进行除铅实验。

1. 硫酸盐沉淀法除铅

在铬黄生产中常用硫酸盐沉淀来消除铅的污染, 回收的硫酸铅可用以制备铬黄。实验结果如表 5 所示。

实验结果表明, 虽然加入的硫酸钠已可完全沉淀废水中过量加入的全部铅, 但铅的去除率仍然只有 60~80%。为此, 我们在减少硝酸铅用量、增加硫酸钠用量的情况下进行了二次除铅的实验, 结果如表 6 所示。

实验结果表明, 减少可溶性铅盐用量, 增加硫酸盐用量, 反而引起治理后水中铬(VI)含量的增加, 使铅盐沉淀法除铬(VI)的效果降低。由此可以看出, 铅盐沉淀法除铬后水中残留的铅不能用硫酸盐沉淀法来解决。这是因为硫酸铅在水中具有较大的溶解度, 难于使水中残留的铅完全沉淀。

2. 转化法除铅

用硫化铁和它的代用品作转化剂, 进行了大量的转化法除铅的实验。实验结果如表 7 所示。

与硫酸盐沉淀法除铅的实验结果相比较, 用硫化铁的代用品作转化剂, 转化除铅的效果是相当好的。表 7 的数据说明, 当水样含铅量和 pH 值在较大范围内变化时, 经转化法处理后出水中铅含量均低于国家规定的排放标准。特别是在水样的 pH 值

硫酸盐沉淀除铅的实验结果

表 5

编号	硝酸铅沉淀除铬(VI)		硫酸钠沉淀除铅			
	硝酸铅(ml)	除铬(VI)后 pH	硫酸钠(ml)	除铅后 pH	含铬(VI) (mg/l)	含铅(mg/l)
1	2.6	2.94	0.8	2.94	0.22	46.87
2	2.9	2.94	0.8	2.94	0.21	41.01
3	3.2	2.92	0.8	2.92	0.19	31.25
4	3.5	2.92	0.8	2.92	0.19	35.15
5	3.8	2.92	0.8	2.92	0.14	42.97

硫酸盐沉淀除铅的实验结果

表 6

编号	硝酸铅沉淀除铬(VI)		硫酸钠沉淀除铅			
	硝酸铅(ml)	除铬(VI)后 pH	硫酸钠(ml)	除铅后 pH	含铬(VI) (mg/l)	含铅(mg/l)
1	2.4	2.96	1.4	2.96	1.42	21.48
2	2.4	2.96	1.8	2.96	1.53	23.68
3	2.4	2.96	2.2	2.96	2.75	23.19
4	2.4	2.96	2.6	2.96	2.53	22.46
5	2.4	2.96	3.0	2.96	2.20	19.53

转化法除铅的实验结果

表 7

编 号	原 水 样		处 理 后 水	
	pH	含铅(mg/l)	pH	含铅(mg/l)
1	5.10	100	6.40	<1
2	5.10	50	6.26	<1
3	2.51	50	5.44	<<1
4	5.20	25	6.32	<1
5	2.52	25	5.36	<<1
6	4.40	10	6.50	<1
7	2.48	10	5.10	<<1

较低时,转化法除铅的效果更好。同时经转化法除铅后,出水的pH值均有明显升高, 几乎近于中性, 这表明经转化法除铅处理后的出水可以不经中和即能排放。由此可以得出结论, 在含铬(VI)废水综合治理中, 先用铅盐沉淀法除铬(VI), 再用转化法除铅是可能的。

(五) 硫化铁还原除铬(VI)

在铅盐沉淀法除铬(VI)时, 为使废水中的铬(VI)尽量转变成铬酸铅沉淀, 按溶度积规则, 必须加入适当过量的沉淀剂(可溶性铅盐)。过量加入的铅盐虽然可用转化法除去。但是可溶性铅盐不仅价格高, 而且有毒。因此, 必须尽量减少可溶性铅盐的用量。这样有可能引起铬酸铅的沉淀不完全, 使处理后水中的铬(VI)含量超标。铅盐沉淀除铬后水中残留的少量铬(VI)能否在转化法除铅过程

中, 被硫化铁或其代用品还原除去? 为此, 我们进行了硫化铁还原除铬(VI)的实验。实验条件和转化法除铅的实验条件相同, 实验结果如表8所示。

硫化铁还原除铬(VI)的实验结果 表 8

编号	原 水 样		转 化 后 水		
	pH	含铬(VI) (mg/l)	pH	含铬(VI) (mg/l)	除去率(%)
1	3.50	5	6.05	0.016	99.68
2	5.07	5	6.00	~0	~100
3	6.35	5	7.20	0.08	98.38
4	3.38	10	5.60	0.002	99.98
5	5.42	10	7.20	0.024	99.76
6	3.24	15	6.45	0.25	98.40
7	4.75	20	6.30	0.097	99.52
8	3.33	25	6.68	0.049	99.80

表8的数据表明, 用硫化铁的代用品作还原剂, 还原除铬(VI)的效果是相当好的。甚至在废水的pH值较高(例如近于中性)时, 还原除铬(VI)的效果也相当好。这与一般的还原剂(例如, 亚硫酸盐、亚铁盐等)需要在强酸性介质中才能使铬(VI)还原相比, 无疑是具有更多优点的。

(六) 转化法除铅、铬

为证实上述结论的可靠性, 我们又进行了大量的转化法除铅、铬(VI)的实验。

实验结果表明, 用铅盐沉淀法除铬(VI)后水中残留的少量铅和铬(VI), 可在转化处理中同时

被除去。如果适当选择沉淀铬酸铅的 pH 值, 并控制可溶性铅盐的加入量(例如, 根据废水中铬(VI)含量不同, 可控制在 $\pm 3\%$ 范围内), 则用硫化铁的代用品作转化剂, 转化除铅、铬(VI)的效果均甚理想。

为使沉淀-转化法综合治理含铬废水的实验研究结果能推广到生产上去应用, 又进行了扩大实验, 也得到较好的效果。但当废水中铅、铬(VI)含量较高时、转化处理后出水因含有较多的铁, 使水的颜色变黄, 需要放置澄清后才能排放。

四、结 论

1. 沉淀-转化法综合治理含铬(VI)废水的方法简单、操作简便, 处理效果较好, 既能回收和利用废水中的铬(VI), 又不易产生二次污染, 是综合治理含铬废水的一种较好的方法。

2. 在含铬废水的综合治理中, 为使环境效益、经济效益和社会效益能尽量达到统一, 在沉淀过程中沉淀剂(可溶性铅盐)的加入量应适当控制, 根据废水铬(VI)含量不同, 可控制在 $\pm 3\%$ 范围内。

3. 在转化处理过程中不仅可以除去水中残留的铅、铬(VI), 也可以同时除去废水中所含的其它重金属离子如, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^{+} ……等。经转化处理后废水 pH 值有显著升高, 几乎近中性, 一般可不经中和处理就能排放。

4. 当废水中的铬(VI)含量很低不值得回收时, 可直接用硫化铁或其代用品作还原剂, 进行还原法除铬(VI), 效果也很好。

5. 转化剂(硫化铁)来源广、价格低, 可以用硫铁矿石为原料来制备, 也可选用它的代用品, 经使用后其中的硫仍可以回收利用。

主要参考文献

- [1] 申葆诚, 化学物的致癌危险性 上册, 30~39, 科学出版社, 北京, 1984。
- [2] 北京木材厂等, 环境保护, (2), 11~13 (1976)。
- [3] 蔡启华等, 环境科学, (1), 39~43(1979)。
- [4] Patterson, J.W., Wastewater Treatment Technology, 43~58, Ann Arbor, 1975。
- [5] 钱军等, 环境科学, 1(2), 16~20 (1981)。
- [6] 黄琼玉等, 环境工程, (2), 4~7 (1983)。
- [7] 傅贤书等, 环境化学, 3(6), 11~16 (1984)。