

镀铬废水处理的研究与实施

陆 君 臣

(涪陵师范学院三峡生态环保研究所, 重庆 408000)

摘 要: 介绍了回收对人类及生态环境危害很大的 Cr^{6+} 、实施回收 Cr^{6+} 的方法——双阴柱串联全饱和流程、结果与结论。

关键词: 镀铬废水; 危害; 环境保护

中图分类号: X 703 文献标识码: A 文章编号: 1005-3409(2003)02-0155-03

Study and Application of Wastewater Treatment on Electro Chromium

LU Jun-chen

(Institute of the Three Gorges Ecology and Environmental Protection,
Fuling Teachers College ,Chongqing 408000, China)

Abstract: The danger of wastewater on electro chromium to ecology and environmental protection is presented, and the study and application of wastewater treatment on electro chromium are described.

Key words: wastewater on electro chrominu; danger; environment protection

金属铬及其化合物在工业生产中有着广泛的用途, 是冶金、机械、化学等工业必不可少的原料, 如镀铬行业的主要原料就是铬酐(三氧化铬 CrO_3)。铬在自然界中除有单质铬外, 主要以三价铬 Cr^{3+} 和六价铬 Cr^{6+} 的形态存在。由于镀铬层(单质铬)具有硬度高、耐热、耐磨、反光性好等独特优点, 因而广泛用于机器制造中; 然而镀铬过程所产生的废气、废渣、废水的主要成份 Cr^{6+} 对人类及生态环境的危害很大, 所以 GB8978- 1996 《污水综合排放标准》严格限制 Cr^{6+} 的最高允许排放浓度为 0.5 mg/L。因此, 对镀铬三废必须严格处理, 特别是对于地处 2003 年 6 月蓄水海拔 135 m 发电的三峡电站库区的涪陵来讲更是如此。

1 研究目的

1.1 铬在人体中的作用及危害

(1) Cr^{3+} 是人体营养中重要的微量元素。国内外研究资料表明 Cr^{3+} 是生物机体所必须的金属元素, 也是人体中的重要微量元素, 摄取微量 Cr^{3+} 不但对人体无害, 而且还是有益和必须的。人体若长期缺 Cr^{3+} , 则因糖耐受受损, 可导致高血糖症、糖尿病及动脉粥样硬化症等疾病的发生。因此, 人体需要维持一定微量的 Cr^{3+} 。目前, 美国人平均一日摄入 Cr^{3+} 量为 0.284 mg, 被认为是处于缺 Cr^{3+} 的边缘; 日本人为美国人的 2~3 倍; 据近年国外有关资料报道, 有一家庭饮水

含 Cr^{3+} 10~25 mg/L 达 8 年之久, 未发现中毒症状。

(2) Cr^{6+} 对人体的危害。需要特别指出的是以上数据均是指的 Cr^{3+} , 而 Cr^{6+} 对人体的危害很大, 约为 Cr^{3+} 的 100 倍; Cr^{6+} 对人体的皮肤、黏膜、上呼吸系统有很大的刺激性和腐蚀作用, 是一种较为常见的致敏物质, 如可引起接触性皮炎和湿疹, 可对鼻黏膜损害而形成萎缩性鼻炎、鼻黏膜充血、糜烂性溃疡甚至穿孔等; Cr^{6+} 被人体吸收到血液后, 夺取血液中部分氧气, 使血红蛋白变为高铁血红蛋白, 造成血细胞携氧机能发生障碍, 因血中氧含量减少而产生窒息, 甚至发生生命危险; Cr^{6+} 还有致癌作用, 容易引起肺癌和支气管癌。因此 GB5749- 1986 《生活饮用水水质标准》规定, 含 Cr^{6+} 的浓度必须小于 0.05 mg/L。

1.2 Cr^{6+} 对水体的污染及水生生物的危害

Cr^{6+} 是水体的主要污染物之一。水体被 Cr^{6+} 污染后可引起水生生态的变化, 严重时会造成水生生物死亡。据日本有关资料报道, 24 h 以内使鱼类致死的 Cr^{6+} 浓度为 150~177 mg/L; 轻度的污染也会影响水生生物的生长。因此, GB3838- 1988 《地面水环境质量标准》规定 Cr^{6+} 的最高允许浓度为 0.1 mg/L。

1.3 Cr^{6+} 对土壤及作物的危害

当土壤中 Cr^{6+} 含量在 440 mg/kg 时, 随着 pH 值的升高, 其危害性就越大; 如果土壤逐年施入这种污泥, 甜菜、芹

¹ 收稿日期: 2002-10-05
作者简介: 陆君臣 (1945-), 男, 重庆涪陵人, 涪陵师范学院高职院校高级讲师, 从事环境保护教学与研究。

菜等作物的生长就会受到影响。

1.4 镀铬三废的处理

1.4.1 废气的处理 对镀铬槽所排出的废气(铬酸雾) 可在其抽风管道中加一用 10 层左右厚 0.5 mm 带菱形网孔的硬聚氯乙烯塑料板网或普通塑料窗纱纵横交错平铺迭成的过滤器, 使其凝结成铬酸液而直接加入镀铬槽以补充电镀过程中所消耗的镀铬母液。

1.4.2 废渣的处理 镀铬母液经过长期使用后, 不可避免地会产生铁离子 Fe^{3+} 、铜离子 Cu^{2+} 、氯离子 Cl^- 、硝酸根离子 NO_3^- 等可溶性杂质和其它一些不含 Cr^{6+} 的不溶性杂质(废渣), 当其超过一定含量时, 将严重影响镀铬层质量, 除倒槽过滤去除不溶性杂质外, 剩下的母液应按下述废水处理。

1.4.3 废水的处理

(1) 镀铬废水的来源。镀件出槽时, 即使经过三级串联逆向纯水漂洗与喷淋相结合的流程后, 漂洗水除部分直接补充到镀铬槽而剩下部分按后文蒸发浓缩处理外, 但镀件上还残留有少许铬酐, 必须用自来水冲洗。这是镀铬废水的主要来源。另外, 在为减少前述过滤器的阻力而每隔 15 d 左右的清洗、倒槽过滤及冲刷地坪、冲洗极板等过程中, 都要产生一定的废水。这些废水量大, 还常常夹带泥沙等杂质, 虽其浓度远远低于镀铬母液浓度(CrO_3 为 50~400 g/L, $\text{CrO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ 约为 100, Cr^{3+} 为 3~8 g/L, 其余为有害杂质), 但还是往往超过排放标准的上百倍。

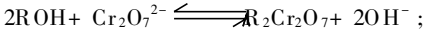
(2) 镀铬废水的处理。镀铬水处理的传统方法是电解法和化学法。前者周期长、耗电量大、费用高, 后者极易造成二次污染。近年国内外研究发现重铬酸根离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 对苯乙烯型阴树脂具有高强亲合特性, 因而据此采用以下方法处理含铬废水。

2 实施回收 Cr^{6+} 的方法——双阴柱串联全饱和流程处理镀铬废水

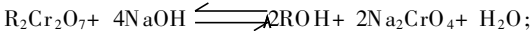
2.1 离子交换除铬原理

(1) 离子树脂的结构。所谓离子树脂就是由苯乙烯—二乙烯苯共聚体与其上导入的能离解的活性基团所组成, 实质上是一种带有活性基团并具有网状结构的不熔溶性高分子化合物, 按其在水溶液中所离解出的离子的带电性又分为阳离子交换树脂与阴离子交换树脂; 而离子交换过程, 实际上就是离子交换树脂上活性基团的游离子(又叫交换离子) 与溶液中同性离子之间的交换过程(以下把树脂中不参与交换的部分用 R 表示)。

(2) 离子树脂交换原理。工业含铬废水中的 Cr^{6+} 可用阴离子交换树脂交换去除:

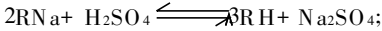


当阴离子树脂交换失效后, 可用工业碱再生, 恢复其交换能力:



因要回收利用 Cr^{6+} , 可将阴树脂交换液 Na_2CrO_4 再与 H^+ 型阳离子离子树脂交换: $4\text{RH} + 2\text{Na}_2\text{CrO}_7 \rightleftharpoons 4\text{RNa} + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O};$

当阳离子树脂交换失效后, 可用工业酸再生, 恢复其交换能力:



废水中 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cl^- 、 NO_4^- 等杂质也是用离子树脂交换法去除, 其原理相类似, 如:



再生也相类似, 只不过为避免产生 CaSO_4 沉淀, 一般用工业盐酸而不用硫酸。

2.2 双阴柱串联全饱和工艺流程

该工艺流程由以下五部分组成: (1) 废水预处理系统。用抗氧化性能好的氯纶纤维进行机械过滤, 以除去镀铬废水中的泥沙等不溶性杂质及悬浮物、油污等。

(2) 离子交换废水处理系统——双阴柱串联全饱和流程镀铬废水处理系统。该系统由四根离子交换柱串联而成, 其中: ①第一根交换柱为 H^+ 型阳离子交换柱, 该柱是为了去除废水中 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等阳离子, 并使废水的 pH 值由 5 以上降为 3 以下, 以便 Cr^{6+} 全部呈 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子形态存在; 阳树脂用上海 732[#]; 当 pH 上升为 4 时停止工作进行再生。④第二、三根交换柱为 OH^- 型阴离子交换柱, 该柱是为了去除废水中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 Cl^- 、 NO_4^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子。当前一阴离柱出水 Cr^{6+} 泄漏到 0.5 mg/L 时, 再串联后一阴柱继续工作, 利用 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 对阴树脂的高强亲合能力先将前述其它几种阴离子逐次排入后一阳柱, 直至前一阴柱的进出水中 Cr^{6+} 浓度相等, 即达到动态平衡时, 停止前一阴柱工作而进行再生; 此时后一阴柱单独串在前述第一根 H^+ 型阴柱后工作; 待后一阳柱出水的 Cr^{6+} 泄漏到 0.5 mg/L, 再反串已再生好的前一阴柱继续工作, 如此反复循环。树脂用上海 710B。(四) 第四根交换柱为 Na^+ 型阳离子交换柱 该柱是为回收 Cr^{6+} , 当每个周期上一级阴柱出水变酸性且 pH=3 时, 串联该柱去除 H^+ , 使出水 pH 值升高到 5 以上, 树脂仍用上海 732[#]。

(3) 树脂再生系统。710B 阴树脂用 4% 的 NaOH 约 5~6 倍树脂体积再生(前 2.5~3 倍回收, 后 2.5~3 倍复用), 732[#] 阳树脂用 3 倍树脂体积的 1 N 的酸再生(实际用量为前 1.5 倍, 后 1.5 倍复用)。

(4) Cr^{6+} 回收系统。即前述的第四根 Na^+ 型阳离子交换及其再生装置; 为保证回收铬酸的纯度, 应以 pH=2 为控制终点; 为防止 Cl^- 污染, 再生后应先用阴柱出水淋洗, 再用无 Cl^- 的纯水而不用有 Cl^- 的自来水淋洗。

(5) 铬酸的循环使用及蒸发浓缩系统。离子交换法回收的铬酸可直接补充到镀铬槽, 但当其铬酐浓度过低时还应采用常压蒸发或减压蒸发、薄膜蒸发等方法进行蒸发浓缩。

以上是铬酐浓度较低的镀铬废水处理工艺, 而对废镀铬母液的处理, 为减轻浓铬酸对树脂的氧化作用, 还需将母液用纯水稀释至 100~150 g/L, 再按上述工艺处理。

3 实施结果与分析

按以上方案设计并组建的某企业镀铬车间废水处理站运行一年来, 回收补充母液的铬酸纯度高, 产品质量稳定, 废水排放 Cr^{6+} 的浓度由原来平均 42 mg/L 降为现在的平均

0.38 mg/L; 其缺点是系统较复杂, 操作管理要求严格且需投入 8.5 万元, 增加产品成本约 3.2%, 当然, 这对于保护人类及生态环境来说是完全值得的。

4 结 语

综上所述, 把镀铬三废处理归结为对含铬人类及生态环境

参考文献:

[1] 李茵. 兼氧技术应用于有机污泥的处理[J]. 化工环保, 2002(2): 12.
[2] 唐光临, 等. 铁屑法预处理焦化废水[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2001(5): 93.
[3] 王淋, 等. 活性炭与超滤组合工艺深度处理饮用水[J]. 中国给水排水, 2002(2): 10.
[4] 苏德纯, 等. 油菜作为超面积植物修复铬污染土壤的潜力[J]. 中国环境科学, 2002(1): 48.
[5] 叶芬霞. 宁波地区海产品中铬污染现状研究[J]. 环境污染与防治, 2002(2): 106.

(上接第 125 页)

3.4 林地土壤保土能力评价

通过林地土壤物理性质的测定, 不同林分类型的林地土壤保土能力见图 1。

从图 1 中可以看出: ① CK (荒山), 侵蚀模数为 5 470 t/(km²·a), 保土能力为零(假设), 侵蚀程度属中度侵蚀; ④坡耕地, 侵蚀模数为 5 580 t/(km²·a), 保土能力为 -110 t/(km²·a), 属中度侵蚀; ④马尾松林分, 侵蚀模数为 1 090 t/(km²·a), 保土能力为 4 380 t/(km²·a), 属轻度侵蚀; ④封山育林(灌丛), 侵蚀模数为 979 t/(km²·a), 保土能力为 4 491 t/(km²·a), 属轻度侵蚀; ⑤油桐林分, 侵蚀模数为 1 241 t/(km²·a), 保土能力为 4 229 t/(km²·a), 属轻度侵蚀; ⑥润楠天然次生林, 侵蚀模数为 837 t/(km²·a), 保土能力为 4 633 t/(km²·a), 属轻度侵蚀; ⑧杜仲林, 侵蚀模数为 1 540 t/(km²·a), 保土能力为 3 930 t/(km²·a), 属轻度侵蚀。因此, 在除掉地形因素影响的前提下, 植树造林的保土作用是十分显著的。虽然本区的防护林还处在幼龄林阶段, 其林地土壤的保土能力还是比较强的, 5 种林地的侵蚀模数较 CK(荒山) 减少 3 930~4 633 t/(km²·a), 平均较坡耕地减少 4 442.6 t/(km²·a), 具有显著的保土能力, 对改变脆弱生态环境具有显著的作用。另外, 坡耕地是我省水土流失的另一个重要来源, 实施“退耕还林”是治理水土流失最有效的措施之一。

4 结 语

(1) 通过分析, 防护林的保土效果大于保水效果。CK 比润楠天然次生林地产流量大 21.09%, 而产沙量、输沙率为

境造成严重污染的 Cr⁶⁺ 的镀铬废水处理, 从而用双阴柱串联全饱和流程离子交换法处理镀铬废水, 实现了铬酸的直接回收利用, 解决了多年废水排放严重超标的问题。

553.52% 和 427.78%, 产流与产沙量相差 33.5 倍。

(2) 荒山的坡面年产流量比 5 种有林地的坡面年平均产流量要大 11.37%; 林分层次越多, 林分质量越好的林地坡面的年产流量比林分层次简单、林分质量较差的林地坡面年产流量要小, 如润楠天然次生林的坡面年产流量为杜仲林林分坡面年产流量的 83.19%。荒山(对比)的坡面年产沙量、输沙率比有林地坡面要大 238%~331%、335%~779%。林分层次越多、林分质量越好的林地坡面的年产沙量、输沙率比林分层次简单、林分质量较差的林地坡面要小, 如润楠天然次生林坡面年产沙量、输沙率为杜仲林的 54.35%、65.45%。

(3) 5 种林地可使土壤侵蚀模数下降 80.2%。杜仲、油桐下降较少, 土壤侵蚀模数比天然林大 84.7%。可能是因为追求幼林产量而每年垦复林地所致, 同时说明造林地的抚育对水土流失有一定的影响。

(4) 立地条件基本相同而林分类型不同其保持水土的效益相差较大。坡度较缓的马尾松林和杜仲林, 前者为封造结合的生态公益林, 后者为人工营造的经济林, 其径流量相差 10.2%、泥沙量相差 41.3%、输沙率相差 19.6%、侵蚀模数相差 41.3%; 坡度较大的润楠林和油桐林相比, 其径流量相差 11.4%、泥沙量相差 48.3%、输沙率相差 30.6%、侵蚀模数相差 48.3%。

(5) 坡耕地是我省水土流失的另一个重要来源, 坡耕地土壤侵蚀模数为 5 580 t/(km²·a), 比荒山的土壤侵蚀模数还要大 110 t/(km²·a)。所以, 实施“退耕还林”是一个治理水土流失, 改善生态环境的有效措施。

参考文献:

[1] 赵人俊. 流域水文模型—新安江模型与陕北模型[M]. 北京: 水利电力出版社, 1984. 32- 33.
[2] 马雪华. 森林水文学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1993.
[3] 田育新, 袁正科, 李锡泉, 等. 湘南丘陵区林下间种作物生产量与泥沙流失量的关系研究[J]. 湖南林业科技, 2000, 27(3): 72- 77.
[4] [苏] A X 瓦久尼娜, 等. 土壤及土质物理性质测定法[M]. 程云生等译. 北京: 科学出版社, 1965.