

扩大实验在直径 180 毫米高 1500 毫米的有机玻璃柱中进行。采用逆流交换,体外再生的主要特点是可以省去一套空气或水压装置。由于树脂层的移动得到克服,吸附饱和的树脂从底部能及时取出,进行再生。再生后的树脂是通过 U 型塑料管,用压缩空气连水带树脂一起送至交换柱的上部漏斗内,由漏斗进入柱内,作为干净树脂的补充,这样连续补充,循环再生,就可缩短树脂的氧化时间。

由于采用交换量大的多孔型树脂及体外再生,因此整个体积是缩小了,整套装置也就大大地简化。目前仅用二只 180×1500 毫米(直径 $\times$ 高)有机玻璃柱,一台泵,一只储水箱,三个操纵阀,三个止回阀,一只压力表,一只安全阀。管路及角铁架设备设在镀槽边,占地约 2 平方米。整套设备的投资大大减少。有机玻璃柱高 1500 毫米,内径 180 毫米,柱壁厚 10 毫米,每柱装树脂约 30 公斤,运转情况数据如下:

进入阳柱水压 1.5 公斤/平方厘米
 流速 28 米/小时
 流量 $0.7 \text{ 米}^3/\text{小时}$
 出水水质 $\text{pH} \sim 6.5$, 可作离子清洗水

从出水水质情况来看,流速及流量还可再提高一些。通过二年来的实际观察,进入阳柱的水压,取决于有机玻璃柱的强度。压力高,流量就大。柱的直径如改成较粗短,则水头压力损失就少得多。目前我厂的 1000 升镀铬槽,每班镀 1600 平方分米零件,处理水量是够用的。

(一) 树脂的选择

多孔型树脂比普通型树脂具有较大的交联网孔,其直径为普通型的 10—25 倍,因而可以吸附较大离子和有机物。由于其表面积大,因而提高交换能力和交换速度,并具有耐氧化性优,强度大等优点。

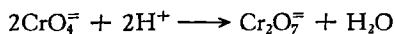
我们选择了杭州争光塑料厂 731# 多孔

型强碱性阴离子交换树脂,及 733#、735# 强酸性阳离子交换树脂进行对比,发现当阴离子交换树脂的氢氧根离子改为硫酸根离子,对含铬废水进行交换时,交换容量可提高一倍左右。因此我们在生产中选用了 735# 及 731# 树脂分别装填阳柱及阴柱。

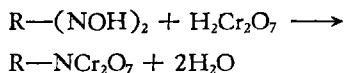
(二) 树脂的处理及再生

树脂在出厂时,由于储存和运输,将阳树脂转成 Na 型,阴树脂转成 Cl 型。在使用前必须要经过硫酸,氢氧化钠分别处理获得氢离子和氢氧根离子后才能进行交换。但在整个离子交换过程中影响交换效果的因素很多,如何提高树脂交换容量一直是我们试验过程中需要解决的问题。

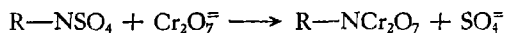
一般镀铬废水的 pH 值在 5 左右,废水中有一部分的铬酸根呈 HCrO_4^- 形式存在。废水通过阳柱后 pH 值为 2.3—4.5 左右。此时,六价铬呈重铬酸根离子形式存在。



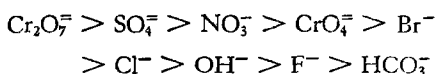
废水再通入阴柱,此时阴树脂与废水中六价铬的交换反应主要是阴树脂的活性离子氢氧根与重铬酸根之间的离子交换。



如果把阴树脂通过稀硫酸处理为硫酸型,则在此条件下,阴树脂与废水中六价铬离子的交换反应主要是树脂的活性离子硫酸根与重铬酸根之间的离子交换。



在稀溶液中,苯乙烯强碱季胺型阴离子交换树脂对阴离子的交换存在如下的选择次序:



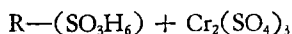
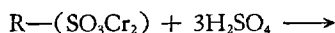
从上式交换次序中知道, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的交换能力高于 SO_4^{2-} 及其它阴离子,很易将 SO_4^{2-} 置换出来。由于一个当量的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 较一个当量的 CrO_4^{2-} 含六价铬量大一倍,使交换

容量提高,在小型试验及扩大试验中都得到证实.将阴树脂转为硫酸型后,工作交换容量可达每毫升树脂 60 毫克以上,处理后的水质仅含微量硫酸根,出水 pH 值在 6—6.8 之间.

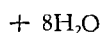
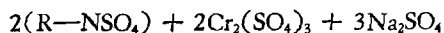
阴树脂交换六价铬后,需进行再生,根据阴树脂具有不交换三价铬的特性,可在树脂上使铬酸先还原成三价铬,然后再加入少量的硫酸作为洗脱液,再生溶液采用硫酸加亚硫酸氢钠混合液.树脂再生后,用水洗至近中性,无须再将树脂转为 SO_4^- 型,即可进行下一轮循环交换.测定交换容量仍在每毫升树脂 60 毫克以上.

1. 树脂的预处理:将阴、阳树脂分别盛在塑料容器里,用水洗二至三次后,分别浸泡在 4% 稀硫酸溶液中约 45 分钟,搅动几次,使树脂与溶液充分接触,除去溶解于酸的杂质.然后用水清洗至 pH5 左右,阳树脂即可备用.阴树脂再用 2% 氢氧化钠稀溶液浸渍一小时,用去离子水淋洗至中性,除去溶解于碱的杂质,然后再用 6% 稀硫酸溶液浸两小时,使转为硫酸型,用去离子水淋洗至中性备用.

2. 树脂再生:阳树脂经吸附饱和后,从阳柱下部放出,盛在塑料容器内,浸于二倍以上树脂体积的 4—8% 硫酸中,时间约 20 分钟,搅动 1—2 次,然后取出.再用 4—8% 硫酸浸一次,时间为 20—60 分钟,取出树脂,用水冲洗至 pH5—6 之间,即可用作下一轮循环交换.再生液可反复使用.其反应式为:



阴树脂再生方法与阳树脂相同,再生液是 4—8% 硫酸加 7.5% 亚硫酸氢钠混合液,在通风条件下进行.从第二次再生液中取出的阴树脂先用自来水冲洗至 pH3—4,然后用去离子水冲洗至 pH6—7 之间,即可用作下一轮循环交换.其反应式为:



从上式可见,交换饱和的树脂,经上述混合液还原,再生是同时进行的,而且树脂仍是硫酸型.再生液呈墨绿色,已经全部还原成三价铬离子.

(三) 增设二次回收槽降低废水浓度

铬酸具强氧化性,废水含铬酸浓度太高,也会加速树脂氧化.从试验中发现含六价铬超过 500—600 毫克/升时,极易产生泄漏现象,如果流速快则更甚.因此设置两只回收槽来降低清洗水的浓度.根据我厂情况,第一回收槽浓度在 10 克/升左右,第二回收槽浓度降至 1 克/升左右,回收槽液可作电镀槽的补充液.清洗水则可降至 80 毫克/升以下,此水通入交换柱进行交换.

二、阴树脂再生液回收

重铬酸钾及硫酸钠

阴树脂再生液与树脂上的六价铬作用后,全部铬还原成三价.三价铬溶液浓度稀,酸度高,如不处理,会造成二次污染.三价铬离子也应设法回用于电镀车间.通过“三结合”小组,终于摸索出用简单的化学方法从再生液中回收重铬酸钾、硫酸钠,回用于电镀车间,取得了成效,并投入生产,工艺流程如下(见图 2).

回收的重铬酸钾所配成的钝化液,其钝化膜、耐盐雾试验,表面光洁度,溶液稳定性

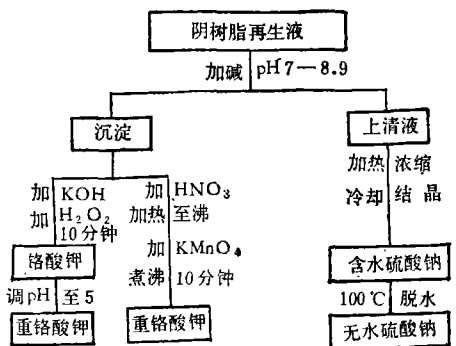


图 2 回收重铬酸钾和硫酸钠工艺流程

(下转第 25 页)

酸调节酸度为 1N, 加 2.0 毫升 0.1% 二苯偕肼溶液, 摇匀, 放置 5—10 分钟后, 视情况加入饱和或固体 NaCl, 使 NaCl 最后浓度为 2.5—3.0M 间(酸度仍为 1N)。准确加入 10.00 毫升异戊醇, 摇 1 分钟, 静置分层, 弃去水相, 有机相离心分离后(若小量悬浮物离心不能除去, 可用脱脂棉过滤, 但入比色槽之前开始的部分滤液可弃去), 于 1 厘米比色槽中, 在

表 8 皮革厂皮泡水、排放废水和电镀废水中 Cr(VI) 的测定结果

取样体积(毫升)	加入 Cr(VI) 量(微克)	测得量, 微克(三次均值)	回收量(微克)	回收率(%)
皮泡水, 5.00	0.0	4.9		
皮泡水, 10.00	0.0	9.8		
皮泡水, 5.00	1.0	5.8	0.9	90
皮泡水, 5.00	2.0	6.8	1.9	95
皮泡水, 5.00	5.0	9.7	4.8	96
皮泡水, 10.00	2.0	11.6	1.8	90
排放废水, 10.00	0.0	4.3		
排放废水, 20.00	0.0	8.7		
排放废水, 10.00	2.0	6.2	1.9	95
排放废水, 10.00	4.0	8.1	3.8	95
排放废水, 20.00	2.0	10.6	1.9	95
排放废水, 20.00	4.0	12.7	4.0	100
排放废水, 20.00	8.0	16.9	8.1	101
电镀废水, 50.00	0.0	3.8		
电镀废水, 50.00	5.0	9.0	5.2	104
电镀废水, 50.00	10.0	13.6	9.8	98
电镀废水, 50.00	15.0	18.4	14.6	97

550m μ 处, 以空白为参比测定其消光值, 于校正曲线上求出 Cr(VI) 量, 并用加入法验证结果, 其结果列于表 8。

电镀废液中 Cr(VI) 的测定。取电镀废液 1 升, 摇匀。准确取出 50.00 毫升于分液漏斗中, 但不稀释, 其余手续与皮革厂废水中 Cr(VI) 的测定相同, 结果亦列于表 8。

由表 8 可见, 本法不必采用消化的费时手续, 可直接调节酸度后, 在 NaCl 存在下, 以异戊醇萃取测定皮革厂中的皮泡水, 排放废水和电镀废水中的 Cr(VI), 可获较好结果。用加入法证明回收率均在 90% 以上。

参 考 资 料

- [1] Snell *Colorimetric Methods of Analysis*, Vol. II, 212—215 (1959).
- [2] 冶金工业部矿冶研究院编, 矿石及有色金属分析, 133(1973), 科学出版社。
- [3] 成文等编, 合金钢化学分析, 89—91(1973), 冶金工业出版社。
- [4] Дж. Моррисон, Экстракция в Аналитической Химии, 261—263 (1960).
- [5] C. K. Mann *Anal. Chem.*, **30**, 989 (1958).
- [6] P. D. Blundy, *Analyst*, **83**, 555 (1958); J. A. Dean and M. L. Beverly, *Anal. Chem.*, **30**, 977(1958).
- [7] Jirf ndam, Rudolf Pribil, *Talanta* **18** (1), 91 (1971).
- [8] G. B. Fasolo, R. Malvano, A. Massaglia, *Anal. Chim. Acta*, **29**, 5(1963).
- [9] А. К. Бабко, Т. Е. Гетьман, Зав. Лаб., **12**, 1429 (1959).

(上接第 21 页)

都与用铬酸配制的相同。

欲制成无水硫酸钠, 可在 100℃ 下干燥脱水成粉末硫酸钠, 其纯度可达 99% 左右, 可回用于镀铬, 同时也可用于镀锌低铬钝化出光液, 效果良好。

三、小 结

从我厂目前采用的逆流交换, 体外再生

工艺流程的运转情况来看, 工作交换量大, 出水水质可以满足回用, 无须控制水质终点, 操作简单, 投资少, 处理每吨水费估算仅一角八分(电费及药剂费)。目前存在的问题是处理的水质中还含有少量的硫酸根, 水质偏酸性, 处理水可用于镀铬。但亚硫酸氢钠加硫酸作再生液, 有强烈的刺激性气味, 必须在良好通风条件下才能进行。