

铁氧体法处理含铬、锌、镍、钴、铜废水

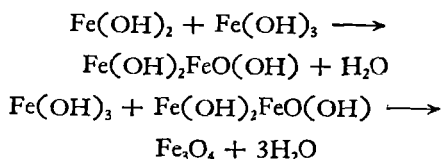
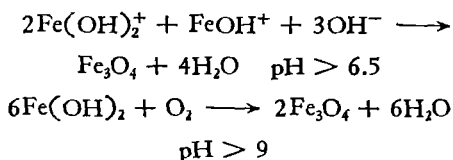
蔡起华 汪秀玲 王化南 孙连云

(辽宁师范学院化学系)

重金属的污染与一般有机物污染不同,不易分解和自然净化,因此必须进行处理。我们采用了铁氧体法处理多种重金属的混合废水。

铁氧体^[1]是指具有铁离子、氧离子及其它金属离子所组成的氧化物。它是一种陶瓷性质的半导体,它的结晶结构可具不同形式。尖晶石铁氧体的结晶结构是属于立方形的。其分子式为 AB_2O_4 , 其中 A、B 分别表示金属离子。 Fe_3O_4 是人类最早接触到的铁氧体,经过几十年的不断发展,铁氧体已发展为铁和其它一种或多种金属元素的复合氧化物,一般以 $MeFe_2O_4$ 表示。其中 Me 代表离子半径约为 $0.6-1 \text{ \AA}$ 的二价金属离子,如锰、铁、钴、铜、锌、镁和镉的二价离子,它们可以一种金属离子或二种以上金属离子组合在一起,其中三价铁离子可以部分地或全部地被另一种三价离子如 Cr^{3+} 或 Al^{3+} 所代替。

形成四氧化三铁反应原理是三价金属离子的羟基络合物与二价金属离子的羟基络合物,在溶液中反应形成了铁氧体 Fe_3O_4 沉淀;在 $pH > 9$ 溶液中,适量的氧化 $Fe(OH)_2$ 能生成 Fe_3O_4 ;在室温, $pH 7-9$ 的溶液中 $Fe(OH)_2$ 沉淀与绿色的 $FeO(OH)Fe(OH)_2$ 沉淀接触也生成 Fe_3O_4 沉淀。其反应如下:



所以形成铁氧体的方法^[2]有:

1. 中和法: 在三价铁与二价的金属离子的溶液中加入碱生成铁氧体。



式中 Me^{+2} 代表二价金属离子如 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等。

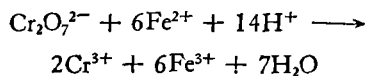
2. 氧化法: 在碱性介质中,氧化含有二价铁离子的混合溶液,形成铁氧体。



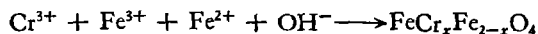
可以利用通气的方法将二价铁离子氧化为三价铁离子,也可利用加入氧化剂的方法将二价铁离子氧化为三价铁离子。电镀废水中的铬主要是六价铬、是强氧化剂。

一、铁氧体法处理含重金属废水

铁氧体法处理含铬废水是将一定量的硫酸亚铁加入含铬废水中,使废水中六价铬还原为三价铬,其反应式:



于是溶液里含有三价铬离子,三价铁离子及剩余的二价铁离子,然后迅速加入氢氧化钠溶液中和,溶液经放置即形成具有磁性的黑褐色或黑色沉淀物。



如果在含铬废水中，同时含有其它重金属离子，也可采用上述方法形成具有磁性的沉淀物，其具体步骤如下：

- 1. 分析废水中铬及其它金属离子的浓度。
 - 2. 根据废水体积及浓度投加一定量的硫酸亚铁。
 - 3. 迅速加碱，调 pH 至 8—9。
 - 4. 沉淀经放置后，将其与上清液分离，洗硫酸根、干燥、包装、清水排放。
- 见工艺流程示意图（图 1）。

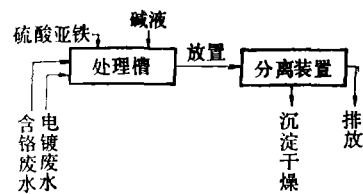


图 1 工艺流程示意图

二、实验结果

（一）硫酸亚铁投料比的实验
硫酸亚铁投加量的一部分是用来还原六

表 1 硫酸亚铁投料比实验

CrO ₃ (ppm)	FeSO ₄ ·7H ₂ O:CrO ₃	温 度 (°C)	pH	上清液 Cr ⁶⁺ (ppm)	沉 渣
230	14:1	60	8	0	棕色、无磁性
230	16:1	60	8	0	褐色、有磁性
230	18:1	60	8	0	黑褐色、磁性强
230	14:1	20	8	0	棕色略绿、无磁性
230	16:1	20	8	0	褐绿色、放置有磁性
230	18:1	20	8	0	黑绿色、有磁性

表 2 不同浓度不同配料比实验

序 号	铬的浓度 (克/升)	配料比(克离子)		投料比(重量比) CrO ₃ :FeSO ₄ ·7H ₂ O*	上清液(毫克/升)		湿 渣	
		Cr ⁶⁺	Zn ²⁺		Cr ⁶⁺	Zn ²⁺	颜 色	磁性**
1	0.16	0.5	0.1	1:16	<0.1	<0.5	黑褐	强
	0.8				<0.1	<0.5	黑褐	强
	1.6				<0.1	<0.5	黑褐	强
2	0.16	0.5	0.2	1:15.3	<0.1	<0.5	黑褐	强
	0.8				<0.1	<0.5	黑褐	强
	1.6				<0.1	<0.5	黑褐	强
3	0.16	0.5	0.3	1:14.6	<0.1	<0.5	褐黑	强
	0.80				<0.1	<0.5	黑褐	强
	1.6				<0.1	<0.5	黑褐	强
4	0.16	0.5	0.4	1:13.9	<0.1	<0.5	黑绿	弱
	0.8				<0.1	<0.5	褐黑	弱
	1.6				<0.1	<0.5	褐黑	弱
5	0.16	0.5	0.5	1:13.3	<0.1	<0.5	棕绿	无
	0.8				<0.1	<0.5	褐绿	弱
	1.6				<0.1	<0.5	褐绿	弱

* 此值比计算值增加 21%。
** 以磁铁吸引沉渣，观察其磁性强弱。

价格,另一部分是提供形成铁氧体所需要的二价铁离子。根据实验结果我们认为选硫酸亚铁为铬酐的16倍(重量比)即可。实验结果见表1。

(二) 铬、锌废水的实验

在大连无线电三厂,我们作了这样的实验,以0.5克离子铬代替 MeFe_2O_4 式中部分三价铁离子,以 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 的不同克离子比代替Me,在不同浓度的废水溶液中实验结果见表2。

1. 不同浓度不同配料比实验

实验结果说明在含铬废水中, Zn^{2+} 量小于0.3克离子,易形成具有磁性的铁氧体沉淀。在室温不通空气的条件下处理含铬的废水,铬浓度大的废水易形成铁氧体沉淀。

2. 沉渣的实验

(1) 沉渣的结构: 经沈阳金属研究所X光衍射测定,按配料比 Zn^{2+} 为0.2克离子的沉渣,其主体是尖晶石结构的四氧化三铁。

(2) 沉渣溶解实验: 沉渣在不同pH的溶液中浸泡,渣量(毫克): 溶剂体积(毫升)=1:7。浸出液用72型分光光度计测定。锌、铬都符合国家排放标准。说明沉渣是稳定的。

(3) 沉渣应用试验: 1975年在大连无

线电三厂和锦州高频瓷件厂,对铬锌铁氧体沉渣进行了两次试验。

第一次: 按 M_xO —200料的配方和工艺,以2%的沉渣代替 Fe_2O_3 ,压成样品,经北京798厂测试,其主要指标均达到要求。

导磁率	μ_e	1600—1650
比损耗因素	Q	101—108
温度系数	TK_μ	2300—2700
最高工作温度	TO	155℃

第二次: 按锦州高频瓷件厂生产磁性天线棒(M_xO —400)料的工艺方法,以2%的沉渣代替配方中 Fe_2O_3 ,压成“Π”型导磁体,用于高频表面淬火。

此料导磁率380—430高/奥(测试磁环)。

压成的“Π”型导磁体,在大连机床厂进行了试验。试验零件45号钢,长导板表面淬火,在电热规范相同,移动速度相同,感应器与工作间之距离也相同的条件下,进行淬火试验。经测试结果,此种导磁体,硬化层为1.8—2毫米;北京的导磁体其硬化层为3—3.5毫米;一般硬化层 ≥ 1.2 毫米就是合格产品。

3. 辽河化肥厂触媒生产排放的废水处理试验

辽河化肥厂触媒生产排放的废水中含有铬(VI)、铬(III)、锌、镍、钴、铜等多种重金属离子,这些离子都混合到一个排放口排出,我们作了多种重金属离子混合废水处理试验,

表3 机械搅拌处理各种金属离子试验结果

投料比 $\text{CrO}_3:\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		1:10	1:12	1:16	1:20	1:25	1:30
上清液色		稍黄	无	无	无	无	无
沉渣色		黄	黄绿	绿	墨绿	墨	墨
放置48小时磁性		无	无	无	有	有	有
上清液中 各种金属 离子含量 (毫克/升)	Cr^{6+}	>0.5	0	0	0	0	0
	Ni^{2+}	0.01	0.02	0.03/0.03*	0.04	—	0.04
	Zn^{2+}	0	0	0/0.02*	0	0	0
	Co^{2+}	0.06	0.02	0.01/0.03*	0.02	0.01	—
	Cu^{2+}	0.08	0.08	0.08/0.04*	0.06	0.06	0.05

* 中国科学院大连化学物理研究所用原子吸收法测得的数据。

表 4 通气搅拌处理各种金属离子试验结果

投 料 比 $\text{CrO}_3:\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		1:12	1:16	1:20	1:25	1:30
上清液颜色		略黄	无	无	无	无
上清液中 各种金属 离子含量 (毫克/升)	Cr^{6+}	0.29	0.03	0.03	—	—
	Ni^{2+}	0.31	0.28/0.04*	0.24	0.24	0.28
	Zn^{2+}	0.19	0/0.07*	0	0	0
	Co^{2+}	0.06	0.17/0.04*	0.17	0.11	0.11
	Cu^{2+}	0.2	0.06/0.03*	0.06	0.06	0.2

* 同表 3。

表 5 沉渣溶解后测得的结果

离子浓度 (毫克/升) \ 投料比		1:10	1:12	1:16 Δ	1:20	1:25
总铬		0.41	0.16	0.17/0.29*	0.06	0.05
Cr^{6+}		0.2	0.15	0.11	0.02	0.01
Ni^{2+}		0.17	0	0/0.10*	0	0
Co^{2+}		0.29	0	0/0.34*	0	0
Cu^{2+}		0.17	0	0/0.04*	0	0.05
Zn^{2+}		0	0	0/0.14*	0	0

* 浸泡 42 天后,同表 3。△沉渣铬含量为 8—10%。

表 6 投料比 1:12 的沉渣浸泡试验

Cr^{6+} 浓度 (毫克/升) \ 天 数		5	8	12	18
pH					
10		0.5	0.5	0.7	—
7		0.1	0.16	0.2	0.3
4		<0.1	—	0.2	0.3

处理后的废水,各种金属离子含量符合国家排放标准,沉渣的稳定性较好。

(1) 机械搅拌 10 分钟处理各种金属离子为 100 毫克/升,废水为 20 升,见表 3。

(2) 通气搅拌 3 分钟处理各种金属离子为 100 毫克/升,废水为 20 升,见表 4。

(3) 沉渣经沈阳金属研究所 X 光衍射测定,投料比为 1:16 以上的沉淀均具有尖晶石结构。

(4) 沉渣的溶解试验,将不同投料比所得之沉渣在 pH7 的水中浸泡 15 天后,浸液以 72 型分光光度计测得结果见表 5。

(5) 不同投料比沉渣溶解试验 (见表 6)

表 7 投料比 1:16 的湿渣浸泡试验

离子浓度 (毫克/升) \ pH		10	7	4
天 数				
Cr^{6+}	5	0.16	0.05	0
	8	—	—	0
	12	0.05	0.05	0
	18	—	0.05	0.02
Ni^{2+}	5	0	0	0
Zn^{2+}	5	>1	0	0
Co^{2+}	5	0	0	0
Cu^{2+}	5	0	0	0

和表 7), 试验结果 1:16 的沉渣比 1:12 的沉渣稳定。

三、讨 论

1. 以六价铬为氧化剂, 用铁氧体法处理含多种重金属的废水, 处理后的水质均低于国家工业“三废排放暂行标准”所规定的指标。生成的沉渣经 X 光衍射测定, 属于尖晶石结构, 此结构的化学性质较稳定, 已用沉渣作过磁性材料的应用试验。

2. 中和时 pH 值的确定: 几种金属离子废水排放标准相对应的 pH 见表 8。

表 8 几种金属离子废水排放标准相对应的 pH

金属离子	排放标准 (毫克/升)	pH
*Cu ²⁺	1	7
Zn ²⁺	5	7.89
*Fe ²⁺	5	8.65
Co ²⁺	5	7.16
*Ni ²⁺	1	7.3
*Fe ³⁺	5	2.94
Cr ³⁺	0.5	5.40

* 按地面水中有害物质最高容许浓度增大 10 倍。我们实验采用 pH8—9。

3. 温度条件^[1, 2]; 根据试验温度在 60—70℃ 时, 为形成铁氧体的最佳条件, 形成铁氧体速度快, 磁性强。但是在室温下生成的沉渣, 经放置、干化后也逐步形成具有尖晶石结构的铁氧体。如在大连仪表厂室温处理半吨含铬酐 500 毫克/升的废水, 沉渣经中国科学院大连化学物理研究所 X 光衍射测定, 其主相为四氧化三铁尖晶石结构。结构分析条件: 靶辐射 CuK_α; 滤波器 Ni; X 线管电压为 30 千瓦; 电流 30 毫安; 探测器 S. C; 高压 850 伏; 光学系统 DS SS(2°) RS(0.30)。

4. 含铬废水的浓度: 在室温下沉淀, 铬酐浓度大于 500 毫克/升, 有利于形成铁氧体, 若铬酐浓度低于 100 毫克/升, 则投加硫酸亚铁量应大于 16 倍。

5. 搅拌方式: 有机械搅拌和通气搅拌。通空气既起搅拌作用又起氧化作用。我们进行了各种浓度废水通气量的实验, 见表 9。实验时空气流速为 0.6 升/秒, 压缩空气由直径 1 厘米的玻璃管导入废水中, 时间自加完硫酸亚铁溶液开始计算。要求清液无 Cr⁶⁺ 离子, 沉淀具有磁性。

表 9 各种浓度废水通气量实验

废水浓度 (ppm)	30 升废水所需气量 (升)	每升废水所需气量 (升空气/每升废水)
10	18—72	0.6—2.4
50	30—144	1.0—4.8
100	36—180	1.2—6.0
500	72—378	2.4—12.8

根据实验结果, 不同浓度要求不同的通气量。气量在上述范围内, 合乎要求。气量过大, 沉淀由于氧化变成红色絮状沉淀, 清液发黄, 达不到处理的要求。通气搅拌氧化作用促使铁氧体生成, 但是不通气进行机械搅拌, 在室温下也能缓慢形成铁氧体。

6. 由于在废水中投加了大量硫酸亚铁, 处理后的水中含有硫酸钠, 如何回收利用, 需要进一步研究。铁氧体, 特别是多种金属离子的铁氧体作为磁性材料还有待进一步探索。

参 考 资 料

- [1] Teshio Tokada, Mascokiyama, *Ferrites Proceedings*, July 1970.
- [2] Masao Kiyama, *Bulletin of Institute for Chemical Research*, Kyoto University, 41, 6 (1969).