治理技术与综合利用

电解-铁氧体法治理含铬电镀废水新技术

徐殿樑　钱维光　刘若萍　顾名洽
（上海交通大学应用化学系）

电解法治理含铬电镀废水具有一定特色，但是它产生大量具二次污染的污泥，造成方法本身的严重缺欠．1972年日本提出化学铁氧体法治理污水[1]．此法原理是形成复合铁氧体，废水中各种重金属离子均以化学组份进入铁氧体晶格，不易形成二次污染．另外，铁氧体具有的磁性为固液分离和综合利用创造了条件．但是此法的缺点是操作比较麻烦，处理大水量时成本高，难以推广到大规模废水处理中．几年后有人[2,3]提出对电解法污泥进行氧化处理，得到无二次污染的铁氧体，但是此工艺需投加高分子凝聚剂，工序仍较麻烦．

在以上方法的基础上，我们提出了真正的“电解-铁氧体法”治理含铬电镀废水的新技术．它综合了电解法、化学铁氧体法的优点，克服了它们的弊端，整个工艺流程中除电解时加入少量食盐以节省电耗和减少电极钝化外，不需要添加任何化学药品，排放水可达到国家排放标准，解决了污泥的二次污染，能应用于各种工业规模含铬及其它重金属混合废水的治理．

一、原　理

本技术应用电解、共沉淀和铁氧体法三方面的原理，简介如下：

1.电解　其原理与通常电解法处理含铬电镀废水基本相同，用铁极作牺牲阳极，将六价铬还原成三价铬，并以氢氧化物污泥形式析出．反应式为：

$$6Fe + Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ + 17H_2O \longrightarrow 6Fe(OH)_3\downarrow + 2Cr(OH)_3\downarrow + 6H_2\uparrow$$

$$3Fe + HCrO_4^- + H^+ + 8H_2O \longrightarrow 3Fe(OH)_3\downarrow + Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$$

但本技术适当改变了电解条件，使电解产生适度过量的Fe^{2+}离子，它也以氢氧化物形式析出：

$$Fe + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$$

这样的混合物为氧化工序作好了物料准备．

2.共沉淀　在$Fe(OH)_3$、$Fe(OH)_2$和$Cr(OH)_3$沉淀过程中，可使混合在含铬废水中的其它重金属离子一起沉淀析出，从而净化了污水．共沉淀现象可以有如下机理[4]：

（1）固溶体的形成．Fe^{3+}在沉淀时会产生$Fe(OH)_3$、FeOOH和Fe_2O_3三种形式，其中FeOOH的化学性不稳定，10%—40%的FeOOH具有固溶置换各种金属离子的性质．例如，Cr^{3+}的置换反应：

$$\alpha\text{-}FeOOH + xCr^{3+} \longrightarrow Cr_xFe_{1-x}OOH + xFe^{3+}\ (x = 0.1—0.4)$$

（2）吸着吸附作用．Fe^{3+}在沉淀时形成六个O^{2-}、OH^-、H_2O配位的八面体，通过八面体顶点聚合成海绵状的聚合物，聚合物中存在着各种大小的空间，可吸入不同M^{n+}而形成物性稳定的物质．

（3）共沉生成物的形成．

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$$
$$M^{n+} + nOH^- \longrightarrow M(OH)_n$$
$$M^{n+} + nFe^{2+} \longrightarrow M + nFe^{3+}$$
$$\xrightarrow{Fe^{2+}\longrightarrow Fe^{3+}} M \cdot M(OH)_n \cdot Fe(OH)_3$$

共沉生成物

$$\xrightarrow[\text{调 pH(9—10)}]{\text{加 NaOH}} \xrightarrow{\text{搅拌}} \text{铁氧体}$$

在共沉淀过程中，一些金属离子的沉淀性能会得到改善. 如 Cd^{2+}(1mg/l) 在 pH > 11 时也不沉淀，但它与含 10mg/l 以上的 Fe^{3+} 共存时，在 pH7—8 时即可共沉淀，去除率接近 100%[5].

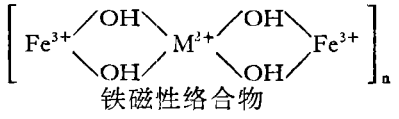
3. 铁氧体的生成　铁氧体的制备方法(湿法)有三种[4]:

(1) 氧化法

$$\text{废水} \xrightarrow[\text{调节 pH(9—10)}]{\text{加 } Fe^{2+}\text{ 盐，加 NaOH}} \xrightarrow{\text{通空气氧化}} \text{铁氧体}$$

反应: $xM^{2+} + (3-x)Fe^{2+} + 6OH^- \longrightarrow M_xFe_{3-x}(OH)_6$

$$M_xFe_{3-x}(OH)_6 \xrightarrow{O_2}$$



铁磁性络合物

$$\xrightarrow{\text{脱水}} M_xFe^{II}_{1-x}Fe^{III}_2O_4$$

(2) 中和法

$$\text{废水} \xrightarrow[(Fe^{2+}:Fe^{3+}=1:2)]{\text{加 } Fe^{2+}\text{ 盐、}Fe^{3+}\text{ 盐}} \xrightarrow[\text{调 pH(9—10)}]{\text{加 NaOH}} \xrightarrow{\text{搅拌}} \text{铁氧体}$$

反应: $Fe(OH)_2 + 2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$

在黑色 Fe_3O_4 形成过程中，吸收其它金属离子，形成复合铁氧体.

(3) 复合法

$$\text{废水} \xrightarrow[\text{调 pH(6—7)}]{\text{加 } Fe^{2+}\text{ 盐(重量W)，加 NaOH}}$$

$$Fe(OH)_2\downarrow \text{ 绿色沉淀} \xrightarrow{\text{通空气氧化}} Fe(OH)_3 \text{ 暗棕色溶液}$$

$$\xrightarrow{\text{再加 } Fe^{2+}\text{ 盐(1/2W量)}}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$$
$$M^{n+} + nOH^- \longrightarrow M(OH)_n$$
$$M^{n+} + nFe^{2+} \longrightarrow M + nFe^{3+}$$
$$\xrightarrow{Fe^{2+}\longrightarrow Fe^{3+}} \xrightarrow{\text{空气氧化}} M \cdot M(OH)_n \cdot Fe(OH)_3$$

共沉生成物

$$M \cdot M(OH)_n \cdot Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 \xrightarrow{\text{脱水}} \text{复合铁氧体}$$

本技术中铁氧体生成的机制包括了以上三种类型的生成方式.

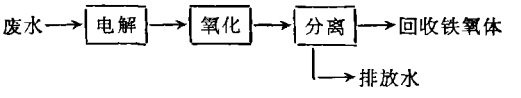
铁氧体有多种晶体结构，最常见的磁铁矿 $Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}O_4]$ 是反尖晶石型的面心立方结构. 其中 Fe^{2+} 占据八面体位置，一半 Fe^{3+} 占据四面体位置，另一半 Fe^{3+} 占据八面体位置，具有铁磁性. 本技术中形成的铁氧体是以磁铁矿晶格为主体的复合铁氧体，在铁氧体形成过程中，其它金属离子会取代 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}，进入八面体位或四面体位，构成晶格的组成部分，不易复溶出来.

二、实 验 部 分

(一) 实验室小试

1. 静止法

工艺流程如下:



分别用 400ml 烧杯、1l 圆柱形塑料筒和 5l 长方形塑料箱 (220×110×270) 作电解池，铁片为电极. 电解 10—15 分钟后产生红棕色和墨绿色等几种颜色混合的悬浮物. 将此电解液连同悬浮物一起转移到三颈瓶中，置于水浴恒温槽中加热至 50℃ 左右，并通空气氧化，即生成黑色铁氧体，用倾泌法或电磁分

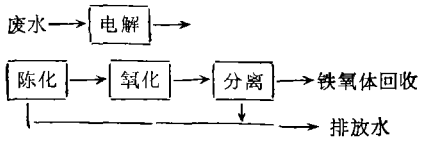
表 1　静止法小试结果

实验对象	处理前			处理后			备注
	Cr^{+6} (mg/l)	Zn^{2+} (mg/l)	pH	Cr^{+6} (mg/l)	Zn^{2+} (mg/l)	pH	
自配 CrO_3 液	50	0	3—4	检不出	—	6	加入少量食盐
上海中国唱片厂废水	15	2.1	3—4	检不出	检不出	6—7	用 HCl 调节 pH 值
	15	2.1	5—6	检不出	检不出	6—7	不调 pH 值
闵行上海电机厂废水	40	7.2	6	检不出	检不出	7—8	不调 pH 值

离法分离，排放水为无色澄清液．整个过程仅需45分钟到1小时．实验结果列于表1．

2. 流动法

工艺流程如下：



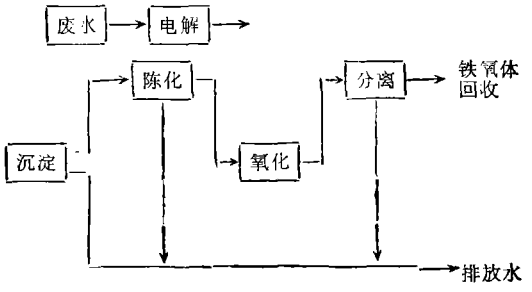
用 1l 圆柱形塑料筒和 5l 长方形塑料箱为电解槽，流量分别为 5l/h 和 25l/h，一次试验废水量分别为 5l、20l 和 50l．氧化反应器分别用 1000ml 三颈瓶和 5l 自制氧化槽；加热方式为水浴恒温槽和电热管；处理对象分别为单一含铬废水和含锌、镍、铜的混合废水．电解、氧化条件与静止法大致相同．陈化时间为几小时至1天．得到黑色铁氧体，具有强磁性．

表 2 为 1l 容积量、流量为 5 升/小时的某次实验数据．

（二）中试及生产性试验

根据上述技术我们设计了一台 SJU-1 型废水处理装置，处理量为 2t/h，在上海中国唱片厂进行中试和生产性试验．该装置由电解槽、沉淀槽、氧化槽三部份组成，氧化槽直径 800mm，高 1500mm，容量 0.4 吨．电解、沉淀为连续操作，氧化为间隙操作，但三者很好匹配，使废水的宏观处理为连续进行．

工艺流程如下：



试验对象分别为单一含铬电镀废水和含锌、镍、铜的混合电镀废水．自 1984 年 3 月至 7 月处理废水近 500t，运转正常，水质稳定，完全符合排放标准．分析数据见表 3 和表 4．

（三）铁氧体性质及应用试验

1. 溶出试验

（1）不同 pH 水溶液中的溶出试验．把

表 2　流动法小试结果（单位：mg/l）

试验对象	处理前					处理后					备注
	Cr^{+6}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	pH	Cr^{+6}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	pH	
自配 CrO_3 液	40.7	—	—	—	5—6	检不出	—	—	—	8—9	加入 1‰ 体积的饱和食盐溶液
中国唱片厂废水	24	2.1	—	—	同上	检不出	0	—	—	8	同上
同上	24	25	—	—	同上	检不出	0	—	—	7	同上
同上	24	2.1	21	—	同上	0.025	0	0.25	—	6	同上
同上	24	2.1	—	25.6	4—5	0.06	0	—	0.5	7	同上

废水处理后生成的铁氧体渣磨细，网筛成100目粉末，取1.0克置于100ml不同pH的水溶液中做溶出试验．其中 pH＜7的水溶液用 HCl 配制，pH＞8的水溶液用NaOH配制．试验结果，铁氧体渣在 pH 3—10 水溶液中浸泡18天后仍未检出铬．

(2) 在煮沸条件下中性水溶液中的溶出试验．取1.0克100目铁氧体粉末置于100ml中性水中，加热到100℃并煮沸1小时．分析结果，水溶液中未检出铬．

上述二项试验证明 Cr^{+6} 还原成 Cr^{3+} 后进入铁氧体的晶格内，化学性能稳定，不易复溶出来，从而消除了二次污染．

2.晶体结构分析

(1) 用日本理学 D-9C 型X射线衍射仪测得小试、中试所得的沉渣均为铁氧体——Fe_3O_4 结构．同时我们用唱片厂电解法产生的污泥作对照，它完全没有衍射峰．说明电解污泥是非晶形物质，与铁氧体沉渣有本质差别．

(2) 由本校理化测试中心用 NP-1 型X射线光电子能谱仪测得本法磁性物质在710.1eV和711.1eV有二个吸收峰，分别为二价铁(FeO)和三价铁(Fe_2O_3)，证明表面结构为 Fe_3O_4 铁氧体．而对唱片厂电解法污泥测定，发现只有711.1eV一个吸收峰，说明表面只有三价铁 (Fe_2O_3)．证明了铁氧体沉渣与电解法污泥在表面结构上也不相同．

3.灼烧失重试验

将110℃烘干后的黑色铁氧体磨成100目粉末，置于煤气灯下灼烧（约800℃—1100℃)，铁氧体由黑色变为棕色，磁性不变，重量减轻8%．其原因可能有二方面：

(1) 黑色铁氧体可能仍含有少量 H_2O 或 OH^- 基，灼烧中会进一步脱水．

(2) 电解污泥在沉降过程中以及铁氧体在形成过程中吸附了水中的有机杂质，在高温下烧失．这也是铁氧体净化水质的方式之一．

4.应用试验

上海磁性材料厂使用本法得到的铁氧体渣做了对 R_{1K} 电视机偏转磁芯材料的代换试验．

结果表明，铁氧体渣代换10%以下的铁红，产品实际电感为0.3—0.4MH，远超过了标准电感0.2MH，是很好的代用原料．考虑到铁红价格约900元/吨，故其经济效益比较显著．

(四) 分析方法

1. Cr^{+6} 二苯碳酰二肼比色法．仪器：72型分光光度计．

2.总铬(或 Cr^{3+}) 用 $KMnO_4$ 氧化后，二苯碳酰二肼比色法，仪器同上．

3. Ni^{2+} 丁二肟比色法，仪器同上．

4. Zn^{2+}、Cu^{2+} 原子吸收分光光度法．仪器：日本日立公司180—80原子吸收分光光度计．

三、结果及讨论

1.本技术与电解法同样具有流程简单、操作方便的优点，同时又解决了电解法污泥的二次污染问题．上海中国唱片厂处理含铬及混合重金属电镀废水，运转正常，水质稳定．经环保监测站多次抽样测试，排放水色度、浊度、pH值、各种重金属离子浓度均达到或远低于国家排放标准．且达到上海市排放标准．全面超过了电解法处理的效果．

本技术可看成是由电解法发展而来的，我国目前用电解法处理电镀废水的工厂只要在技术设备上作些改动就可应用此技术．

2.本技术除了在电解时加入少量食盐防止阳极钝化、降低电耗外，不需添加任何化学药品，也不需调节pH值便可直接从电解污泥生成铁氧体，避免了化学铁氧体法投加硫酸亚铁，再加氢氧化钠调节pH值等步骤．与文献2、3提出的铁氧体生成法相比也省去了投加高分子凝聚剂等工序，从而简化了工艺流

表 3 流动法中试及生产性试验抽样分析结果

日期	直流电耗(度/吨)	流量(吨/小时)	废水				电解后上清液				氧化后上清液				铁氧体		
			Cr^{6+} (mg/l)	Zn^{2+} (mg/l)	pH	电导率 ($\mu\sigma$/cm)	Cr^{6+} (mg/l)	Zn^{2+} (mg/l)	pH	电导率 ($\mu\sigma$/cm)	Cr^{6+} (mg/l)	Zn^{2+} (mg/l)	pH	电导率 ($\mu\sigma$/cm)	磁性	颜色	重量 (kg/t)
5.16	0.52	1.8	9.8	16.8	6.8	2.0×10^3	检不出	检不出	8.3	2.2×10^3	检不出	检不出	7.5	2.4×10^3	强	黑	0.32
5.23	0.78	1.8	12.7	5.3	7.1	3.4×10^3	检不出	检不出	8.3	3.6×10^3	检不出	检不出	8.1	3.9×10^3	有	黑	0.46
5.23	1.31	1.8	35.0	4.9	6.8	2.6×10^3	检不出	检不出	9.4	2.7×10^3	检不出	检不出	8.3	2.4×10^3	有	黑	0.61
6.2	1.70	1.8	45.8	—	4.3	1.7×10^3	检不出	检不出	7.4	2.6×10^3	检不出	检不出	6.5	2.6×10^3	强	黑	0.77
6.12	1.16	1.8	45.5	10.6	6.5	2.9×10^3	检不出	0.014	7.9	4.1×10^3	检不出	0.038	7.7	4.9×10^3	强	黑	0.66

表 4 混合电镀废水处理抽样分析结果**

日期	直流电耗	流量	废水							电解后上清液						
			Cr^{6+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	pH	电导率	Cr^{6+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	pH	电导率
6.18	1.10	1.8	19.0	0.94	3.3	0.02	—	6.9	3.0×10^3	检不出	0.056	检不出	检不出	—	8.4	2.7×10^3
6.20	0.83	1.8	17.3	3.0	2.7	0.05	—	6.7	3.2×10^3	检不出	检不出	0.16	检不出	0.013	8.4	3.2×10^3
6.27	0.98	1.8	17.5	2.9	2.7	0.13	—	7.4	3.1×10^3	0.01	0.02	检不出	检不出	0.38	8.4	3.0×10^3
7.4*	1.04	1.8	10.0	13.6	4.1	2.1	10.8	3.7	2.6×10^3	检不出	3.5	1.4	0.08	0.05	5.2	2.3×10^3

* 该次废水中倒入大量电镀缸脚水，内含较浓的络合剂、表面活性剂等有机物质，电解法对该类废水不能处理。

** 相应各栏数据单位与表 3 相同。

程.

同时,由于不需加碱调节 pH 值,避免了排放水和烘干的铁氧体中大量盐份 (主要是硫酸钠)的存在,为排放水的循环使用创造了条件.

使用化学铁氧体法处理混合重金属废水的工厂只要在技术和设备上作些改动即可应用此技术.

3. 本技术中电解产生的绿色污泥沉降速度快, 易于固液分离. 利用此特点, 废水经 SJU-1 型装置电解处理后即可在沉淀槽内固液分离,约占体积 40% 的上层水液只需经一层薄细尼龙布过滤后变得澄清透明, 可当即排放. 周期只需 45min 到 1h. 约 60% 的污泥及水液进入陈化池进一步沉降脱水, 经 2 小时左右悬浮在水体中残余的绿色污泥完全沉降,出水澄清透明,不需沙滤池或其它过滤手段即可排放. 上述二部分排放水占废水体积的 90% 以上,全周期仅需 3h 左右.

这样, 本技术氧化工序中抽入氧化槽加热氧化的污泥体积仅占废水体积的 5%—10%, 大大节省了能耗, 成本降低,易于在工业部门推广.

4. 氧化工序中对污泥加热所需的温度低,仅 50℃ 左右即可. 而一般化学铁氧体法需 60℃—80℃, 故而又进一步降低了能耗和成本.

5. 本技术适用于含铬以及同时含锌、铜、镍等重金属混合电镀废水的治理, 得到的渣是含多种金属离子的复合铁氧体. 多种金属离子进入铁氧体晶格不仅不会削弱它的磁性,相反,由于晶格的取代作用反而会使铁氧体的磁性得以增强.

本技术治理电镀废水时, 废水中最好不含或少含强络合剂及表面活性剂, 否则会影响治理效果. 在此种情况下可预处理后再应用本技术治理.

参 考 文 献

[1] 过俊郎,**电子材料**, 9, (1973).
[2] 渡边芳久, 公开特许公报, 51-49553; US4014766.
[3] Nojiri N. et. al., *Journal WPCF*, **52** (7), 1898 (1980).
[4] 化学工学の進步 10, «環境プロセス工学», 化学工学協会编, 128, 1976.
[5] 上田荣造, PPM, **6**(1), 49(1975).

从污泥中分离回收镉与镍的研究

汤惠民　　杨志信

(同　济　大　学)

如何从废水处理以后的污泥中回收金属, 过去的报道不多. 我们采用湿法冶金中的浸取法分离回收镍-镉电池厂废水处理后污泥中的镉与镍. 镉的回收率在 90% 以上, 镍在 95% 左右,取得了较好的效果.

一、污泥的来源与组成

污泥来自镍-镉电池厂生产过程中产生的废水经碱金属氢氧化物处理后所形成的沉淀物. 其中既有以垃圾形式随水冲入沉淀池

表 1　污泥中镉与镍等的含量*

成份	镉	镍	钾	钠	铁	镁	二氧化硅
含量%	17.3	7.15	6.25	2.16	3.31	微量	5.88

* 以固体含量计算