

利用腐植酸类物质处理含铬(Cr^{6+}) 废水的初步研究

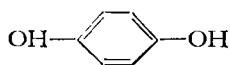
尹玉英 杨肇明 李淑贞

(内蒙古工学院化工系)

利用天然碱作提取剂(天然碱中含有 Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl), 提取纯腐植酸的过程中, 发现草炭可将硫酸根中的 S^{6+} 还原为 S^{2-} , 由此想到能否利用腐植酸类物质作为还原剂来处理六价铬废水废渣。

从腐植酸类物质的分子结构来看, 作为还原剂是可以的。因腐植酸分子中有许多还原性官能团, 如:

$-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、



等^[1]; 还含有一些糖残体、纤维素残体、蛋白质残体, 这些残体也具有还原性^[2]; 此外, 在反应过程中还能产生草酸、甲酸等还原性很强的物质^[3]。由于以上这些还原性官能团和还原性物质的存在, 因此从理论上讲 Cr^{6+} 是可能被还原成 Cr^{3+} 的。有人认为: Cr^{3+} 的毒性和一般重金属离子相差不多, 而 Cr^{6+} 的毒性就大得多, 约为 Cr^{3+} 的一百倍。还原成的 Cr^{3+} 离子又与腐植酸中的羧基结合成铬腐植酸, 铬腐植酸是一个难溶性络合物, 故 Cr^{3+} 可除去^[4]。

我们采用三种典型原料(草炭、风化褐煤、风化烟煤)和两种纯腐植酸(风化褐煤腐植酸、风化烟煤腐植酸)进行了实验, 其结果发现不论原料或是纯腐植酸, 对 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 都有净化作用。

为了定量的研究其净化效果, 我们首先用重铬酸钾配制液进行实验, 以排除工业废

水中其它干扰物质, 然后对红矾渣浸取液进行了处理。配制液中所含 Cr^{6+} 为 102.5 毫克/升, 浸取液中 Cr^{6+} 含量为 105.5 毫克/升(溶液为碱性)。吸取 20 毫升配制液分别置于 100 毫升的锥形瓶中, 将溶液 pH 值调到 1, 加入不同用量的腐植酸类物质(粒度 150 目以上), 在常温下 (16°C) 间歇震荡, 到达一定时间之后, 将混合物过滤, 吸取一定滤液, 采用二苯碳酰二肼(即二苯胺基脒)比色法, 确定滤液中 Cr^{6+} 的含量, 并计算出净化率。其净化效果以草炭为最好, 在两种纯腐植酸中风化褐煤腐植酸较好, 草炭甚至比纯腐植酸还要好, 它的用量少而净化率高。

1. 不同用量对净化率的影响

由图 1、2、3 可见, 用量大, 则净化率高。

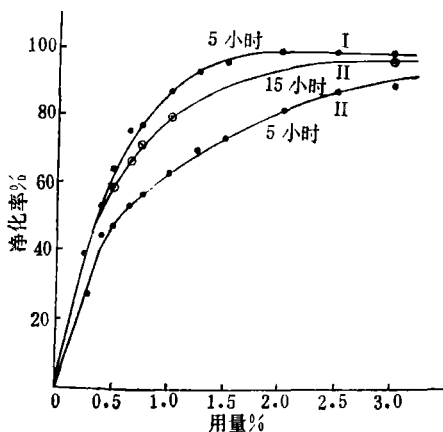


图 1 室温(16°C)下纯腐植酸不同用量
对 Cr^{6+} (20 毫升)净化率的影响

I: 武川风化褐煤纯腐植酸
II: 石拐风化烟煤纯腐植酸

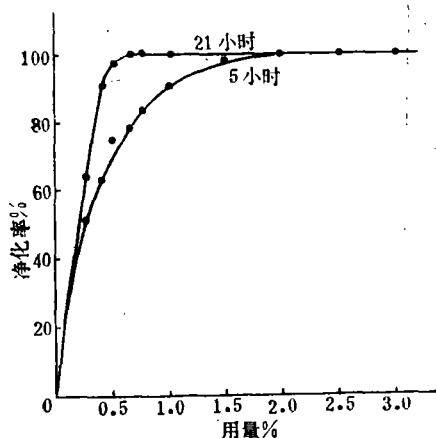


图2 室温(16°C)下合格牧草炭不同用量时对 Cr^{6+} (20 毫升) 净化的影响

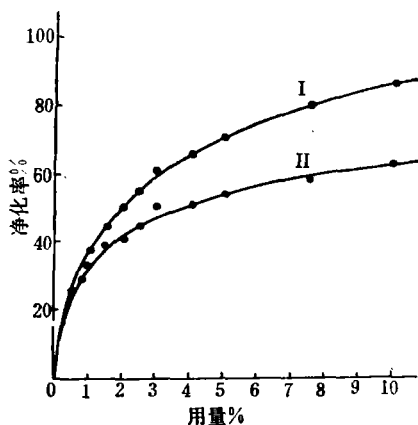


图3 室温(16°C)下石拐和武川风化煤不同用量对 Cr^{6+} (20 毫升) 净化率的影响(反应时间: 5 小时)

I: 石拐风化烟煤
II: 武川风化褐煤

而同样用量则不同类型的腐植酸类物质净化率相差很大。其中草炭和风化褐煤纯腐植酸的净化效果是相当好的, 用量为溶液重量的 1% 时, 其净化率达 90%, 若时间长可达 100%。

2. 不同时间对净化率的影响

由图 1,2 以及图 4,5 中可见, 在同样用量的情况下, 时间对净化率有很大影响, 时间越长净化率越高。同样的净化率, 时间越长则使用量越少。

3. 温度对净化率的影响

由图 6、7、8、9、10 中可见, 在相同用量

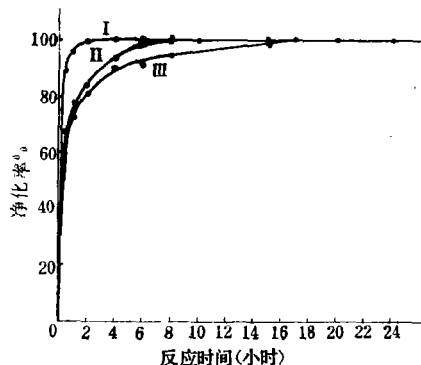


图4 室温(16°C)下纯腐植酸不同反应时间对 Cr^{6+} (20 毫升) 净化率的影响

I: 武川风化褐煤纯腐植酸 (0.6 克)
II: 武川风化褐煤纯腐植酸 (0.3 克)
III: 石拐风化烟煤纯腐植酸 (0.6 克)

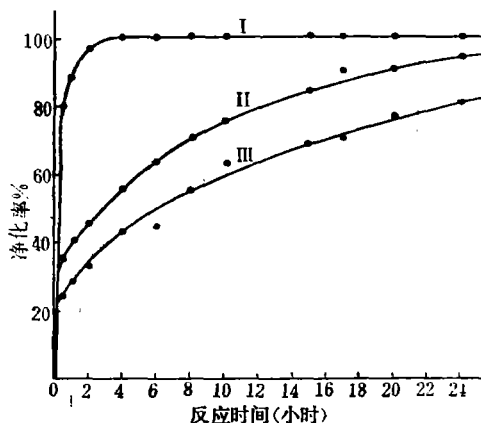


图5 室温(16°C)下腐植酸原料不同反应时间对 Cr^{6+} (20 毫升) 净化率的影响

I: 合格牧草炭 (0.6 克)
II: 石拐风化烟煤 (0.6 克)
III: 武川风化褐煤 (0.6 克)

的条件下, 温度越高净化率越高。我们作了常温 16°C 及 40°C、60°C、80°C 四种温度。显然温度高时, 净化率还能提高。因此, 在有条件的地方应利用工厂废热, 以提高净化效率, 减少原料的使用量。

4. pH 值对净化效果的影响

pH 值对净化效果有很大影响, 因 Cr^{6+} 在酸性溶液中氧化能力强, 而在中性溶液中则差。因此在酸性溶液中净化效果好, 相反 pH 值越大净化效果越差。但是酸度太大时

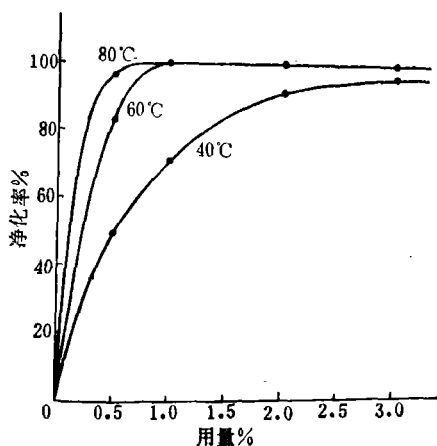


图6 武川风化褐煤纯腐植酸在不同温度下对 Cr^{6+} (20 毫升) 的净化率(反应时间: 0.5 小时)

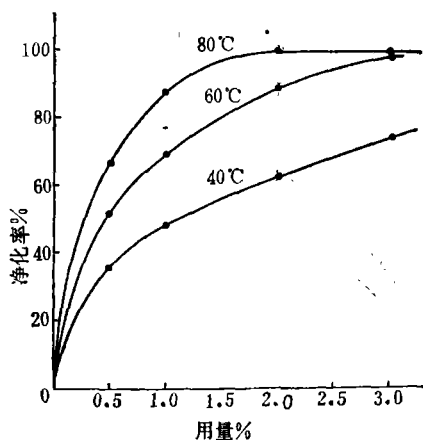


图7 石拐风化烟煤腐植酸在不同温度下对 Cr^{6+} (20 毫升) 的净化率(反应时间: 0.5 小时)

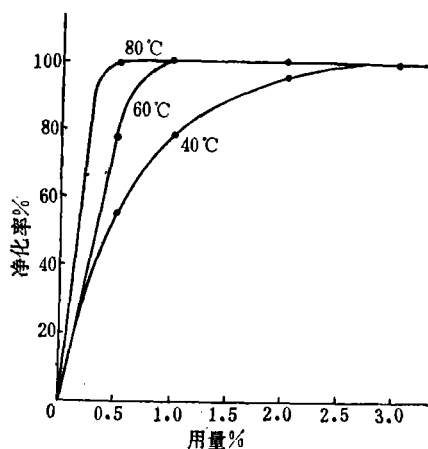


图8 台格牧草炭在不同温度下对 Cr^{6+} (20 毫升) 的净化率(反应时间: 0.5 小时)

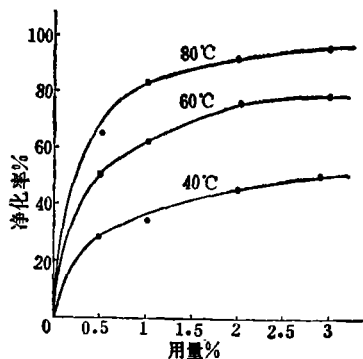


图9 武川风化褐煤在不同温度下对 Cr^{6+} (20 毫升) 的净化率(反应时间: 1 小时)

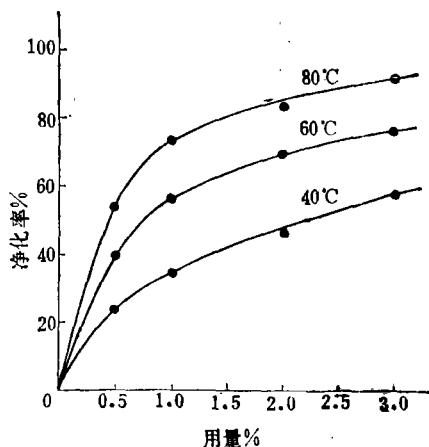


图10 不同温度下石拐风化烟煤对 Cr^{6+} (20 毫升) 的净化率(反应时间: 1 小时)

Cr^{3+} 就难以与腐植酸形成沉淀, 故对 Cr^{3+} 的净化效率下降, 甚至无净化效果。因此适当调节溶液的 pH 值是十分重要的。我们在 $\text{pH} = 1$ 的条件下进行处理, 对 Cr^{6+} 有较好的净化效果。在 Cr^{6+} 净化率达 100% 的溶液中未查出 Cr^{3+} 的存在 (但对 Cr^{3+} 净化率, 未作定量研究), 所以我们认为 pH 值为 1 的条件是较为适宜的。酸化时最好使用工业付产盐酸或工业废硫酸, 这样成本较低。

5. 腐植酸类物质的粒度对净化率的影响

腐植酸类物质的粒度对净化效果有很大影响, 尤其是纯腐植酸和风化煤在干燥后, 硬度较大而又致密。溶液很难侵入到小颗粒的内部, 因此粒度越大净化效果越差。在实际应用中至少要粉碎到 150 目以上。对草炭来

讲则粒度对净化率影响不大,因草炭本身质地松散,含有大量明显的已部分腐化的植物根、茎、叶。溶液很容易浸入其内部,因此只要稍加粉碎即可使用,这是用草炭净化 Cr^{6+} 的另一个优点。

6. 搅拌对净化率的影响

搅拌对净化效果亦有较大影响。我们是采用间歇震荡的方法,同样用量和时间,若震荡次数增多,则净化效果高。

结 束 语

根据以上条件和实验结果,我们选取了较为合理的用量,反应时间以及其它条件,对红矾生产中的废渣浸取液(含 Cr^{6+} 为 105.5 毫克/升)进行处理,结果比纯重铬酸钾配制液的净化率稍低一些,这可能是其中的一些无机离子与腐植酸发生作用的结果(见图 11 和表 1),但总的看来结果还是相当好的。

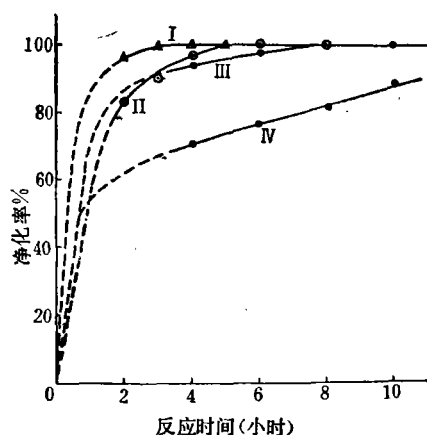


图 11 纯腐植酸和腐植酸原料对红矾渣浸取液(20 毫升)的净化效率(反应温度: 60°C)

- I. 台格牧草炭(0.6 克)
- II. 武川风化褐煤纯腐植酸(0.6 克)
- III. 石拐风化烟煤纯腐植酸(1.0 克)
- IV. 石拐风化烟煤(1.0 克)

表 1 在 60°C 时不同腐植酸类物质对红矾渣浸取液的净化结果

原 料	用 量* (克)	时 间 (小时)	净化率 (%)
石拐风化烟煤 腐植酸	0.4	0.5	76.1
	0.6	0.5	95.7
武川年轻风化 褐煤腐植酸	0.1	0.5	72.2
	0.2	0.5	97.0
台格木草炭	0.1	0.5	76.0
	0.2	0.5	99.6
武川年轻 风化褐煤	0.4	1	31.3
	0.6	1	43.8
	0.4	2	81.5
	0.6	2	89.9
	1.0	1	90.3
	1.5	1	91.8
石拐风化 长 焰 煤	0.4	1	55.0
	0.6	1	77.8
	1.0	1	89.5
	1.5	1	100

* 浸取液用量为 20 毫升

综上所述,选用草炭作为还原剂是合理的,其净化率高,原料便宜,来源丰富,又不需要粉碎太细。虽然风化褐煤的纯腐植酸净化率也很好,但成本高,在有风化煤的地方,采用风化煤作原料也是可行的。

利用草炭、风化煤等处理工业废水废渣中的 Cr^{6+} 是可行的,但在工业上应用及具体流程,还需在此基础上做进一步的研究。

参 考 资 料

- [1] 日本《公开特许公报》 昭 52—33892.
- [2] 邢其毅编,有机化学,273—340 人民教育出版社,1962 年.
- [3] 日本《特许公报》 70—20526.
- [4] CA, 81, 16515C.