

碱性处理铬离子废水的铁屑内电解法的研究与应用

王良虎¹, 刘振广²

(1. 南京华飞彩色显示系统有限公司, 江苏南京210028;

2. 吉林燃料乙醇有限责任公司, 吉林吉林 132101)

摘要:采用电极电位理论描述了铁屑分别在酸性和碱性电解质溶液中形成原电池的原理, 指出了在碱性条件下, Fe^{2+} 和 Cr^{6+} 之间同样也可以发生氧化-还原反应。在铁屑内电解法处理碱性含铬废水时, 处理前后可以不加任何酸、碱药剂, 以彩色显像管厂含铬废水为例进行了试验, 取得了满意的结果。

关键词:铁屑; 电解法; 碱性; Cr^{6+}

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2011)05-0027-04

STUDY AND APPLICATION OF CR(VI)-CONTAINING WASTE WATER IN ALKALINE SOLUTION BY IRON CHIPS ELECTROLYSIS PROCESS

WANG Liang-hu¹, LIU Zhen-guang²

(1. *Huafei Color Display Systems Co. Ltd, Nanjing 210028, China;*

2. Jilin Fuel Alcohol Co. Ltd, Jilin 132101, China)

Abstract: The primary cell principles inter iron chips in acid and alkaline solution were fully described based on electrode potential theory, and the oxidation-reduction reaction also happened between Fe^{2+} and Cr^{6+} . In the process of alkaline solution condition, there is not any other acid or alkaline chemical material would be added into the waste water disposed by iron chips electrolysis process. It was applied and tested in a color display tube factory, the results were satisfied.

Keywords: iron chips electrolysis process alkaline Cr^{6+}

0 前言

随着我国经济的高速发展, 人民的生活水平有了很大的提高, 但随之而来的高环境污染又严重地影响了人民生活质量的进一步改善, 电镀、皮革、冶金、电子等行业大量含铬废水的产生就是较突出的环境问题之一。据资料^[1]介绍, 仅电镀行业

每年排放的含铬废水高达 40 亿 t, 且还在呈逐年增长的势头。众所周知, 重金属元素铬多以二价、三价、六价化合物的形式存在, 其中又以六价化合物的毒性最强, 三价次之。含铬化合物对人、畜全身的机体有致毒、刺激、累积、变态、致癌和致突等副作用^[2,3]。目前, 用于处理六价铬(Cr^{6+})离子废水的方法很多, 最常用的有化学还原法、离子交换法、铁屑内电解还原法等^[4]。根据实际需要, 对铁屑内电解法在碱性条件下处理铬离子废水的工作原理进行了研究, 对呈碱性的六价铬离子废水在不

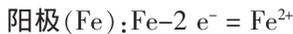
投加任何药剂的情况下进行了处理试验,取得了满意的结果,为今后更广泛的应用提供了有力的证据。

1 铁屑内电解法工作原理

1.1 原电池原理

铸铁是铁和碳的合金,当铸铁屑与电解质溶液接触时,电位高的碳作阴极,电位低的铁作阳极,它们之间形成无数的微电池。由于 Fe^{2+} 的不断产生,能有效地克服阳极的极化作用,从而促进铁的电化学腐蚀,使大量的 Fe^{2+} 进入溶液,具有较高的化学还原性。

在酸性电解质溶液中,原电池的反应如下:



电位: $E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0.44V$



电位: $E^0(H^+/H_2) = -0V$

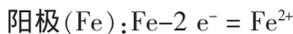


电位: $E^0(O_2/H_2O) = 1.23V$

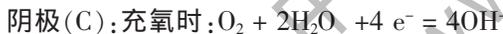
阴阳两极之间的电位差: $\varepsilon^0 = E^0(H^+/H_2) - E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0.44V$



在碱性电解质溶液中,原电池的反应如下:



电位: $E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0.44V$



电位: $E^0(O_2/H_2O) = 0.40V$

阴阳极之间的电位差为: $\varepsilon^0 = E^0(O_2/H_2O) - E^0(Fe^{2+}/Fe) = 0.84V$

由上述电极的电位差可知,Fe-C 之间形成的原电池可以进行工作,充氧时反应更迅速。

1.2 氧化-还原反应

电化学上判断氧化-还原反应能否自发地按指定方向进行的方法之一是电动势法。铁屑内电解法在处理六价铬化合物废水时,溶液中发生了

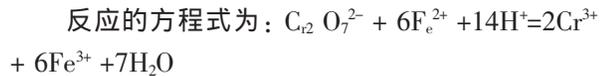
氧化-还原反应,具体如下:

(1) 在酸性溶液中

氧化剂 $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1.36V$

还原剂 $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77V$

电动势 $\varepsilon^0 = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.59V$

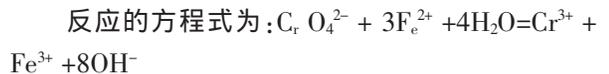


(2) 在碱性溶液中

氧化剂 $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr(OH)_3} = -0.13V$

还原剂 $E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = 0.77V$

电动势 $\varepsilon^0 = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr(OH)_3} - E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = 0.43V$



在六价铬和二价铁之间,六价铬是强氧化剂,二价铁是强还原剂,二者反应后分别生成弱还原剂和弱氧化剂,是一个不可逆反应。

根据电化学原理,当两电对电动势 $\varepsilon^0 > 0.2V$ 时即可自发地发生氧化-还原反应。上述在酸、碱性溶液中的两电对电动势值分别为 0.59 和 0.43V,远大于 0.2V,因此,在上述酸、碱性电解质溶液中, Fe^{2+} 和 Cr^{6+} 之间的氧化-还原反应都可以自发地进行。

1.3 酸性电解质时的工艺流程

与碱性条件下的氧化-还原反应相比,酸性条件下的氧化-还原反应更加快速有效,溶液内的 pH 值上升较慢,这就抑制了 $Fe(OH)_3$ 和 $Cr(OH)_3$ 的生成和沉淀,氧化-还原反应最佳的 pH 值在 3~4。因此,在采用铁屑内电解法处理六价铬离子废水时,通常先对溶液加酸进行 pH 调节,然后将溶液进入铁屑处理机处理实现六价铬价态的降低,经铁屑处理机处理后再进行加碱调节 pH 形成 $Cr(OH)_3$,此时的最佳 pH 值在 9~10。酸性条件下铁屑内电解法处理六价铬离子废水的工艺流程如图 1 所示。

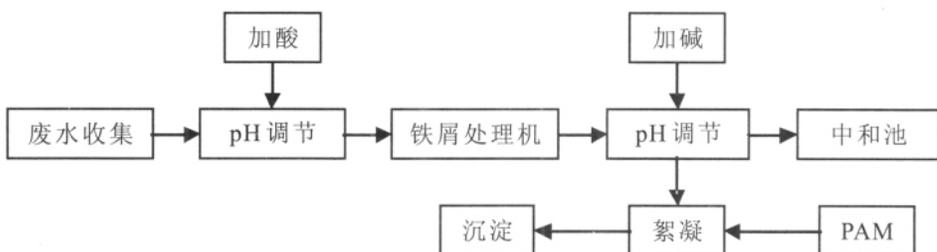


图 1 酸性条件下铁屑内电解法处理六价铬离子废水的工艺流程

1.4 酸性电解质时铁屑内电解法存在的问题

酸性条件下铁屑内电解法处理六价铬离子废水的机理与传统的化学还原法一致,易于被接受和掌握,但也限制了人们的进一步创新。在实际应用中,当用铁屑内电解法处理六价铬离子浓度不高、pH 值呈碱性的废水时,人们发现按照图 1 流程进行处理时,处理结果不会有问题,但明显存在一些弱点^[5-8],具体为:

(1)无论废水浓度和其 pH 值是多少,都要先调节 pH 值在 3~4 这一范围内,这就导致了酸的消耗,消耗了更多的铁屑;

(2)酸性环境下反应过程中铁屑粒径的快速减小,使得铁屑极易变成泥状,增大了废水溶液的流动阻力,铁屑的易结块使其寿命变得更短;

(3)反应前加酸,反应后必然要加碱,导致了成本的增加;

(4)酸、碱的轮流加入与中和过程,产生了大量的不必要的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 泥;

(5)酸和碱这些化学药剂的使用,使设备易于腐蚀,酸碱药剂滴漏的可能性增大,从而增加了维修成本,同时带来了二次污染。

2 碱性电解质时铁屑内电解法处理六价铬离子废水的工艺研究

2.1 工艺流程的提出

根据铁屑内电解法的工作原理,在碱性条件下,铁屑内的原电池仍可以形成,氧化-还原反应也能够进行。当流出处理机的溶液碱性增强时,生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的环境容易形成,此时不必对流出铁屑处理机的废水加碱来调节其 pH 值,通过控制进水流量和反应时间完全可以调节处理后水溶液的 pH 值,在直接加絮凝剂 PAM 后 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 絮凝沉淀,从而简化了废水处理的工艺流程,具体的流程如图 2 所示。

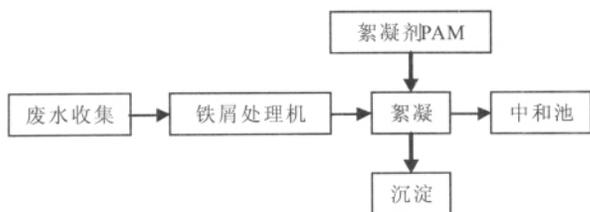


图 2 碱性条件下铁屑内电解法处理六价铬离子废水的工艺流程

与图 1 的酸性条件的处理工艺流程相比,图 2 的碱性条件的处理工艺流程中省去了反应前的加酸和反应后的加碱环节,使得铁屑内电解法处理六价铬离子废水的流程更简单,操作过程也更简便,化学药剂使用量减少,淤泥产生量降低,铁屑寿命延长,处理成本降低,污染减少,具有更广泛的推广意义。

2.2 工艺流程的应用试验

南京某显象管厂在荧光粉涂覆过程中使用了感光剂,产生的废水中含有六价铬离子,其正常浓度在 5ppm 左右,pH 值在 6~8。

(1) 酸性条件工艺流程的处理结果

原先选用图 1 所示的酸性条件铁屑内电解法的处理工艺流程,处理过程中控制废水的流量,反应时间设定为 15~20 min,采用二苯碳酰二肼分光光度法检测六价铬离子和直接吸入火焰原子吸收分光光度法测定总铬离子浓度^[9],部分测试结果如表 1 所示。

表 1 酸性工艺流程时的废水处理结果

指标	处理前	处理后	排放标准	去除率/%
pH	3~4	9~10	-	-
$\text{Cr}^{6+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.58~5.21	0.01~0.02	0.5	98.05~99.29
$\text{Cr}(\text{t})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.62~6.11	0.01~0.03	1.5	98.23~99.55

(2) 碱性条件工艺流程的处理结果

采用图 2 所示的碱性条件下的处理工艺流程,取消了废水进入铁屑处理机前的加酸和出机后的加碱工序,同样采用二苯碳酰二肼分光光度法检测六价铬离子和直接吸入火焰原子吸收分光光度法测定总铬离子浓度^[9],控制进水量,反应时间设定为 20~25 min,部分测试结果如表 2。

表 2 碱性工艺流程时的废水处理结果

指标	处理前	处理后	排放标准	去除率/%
pH	6~8	7~9	-	-
$\text{Cr}^{6+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.63~4.39	0.01~0.11	0.5	95.08~99.25
$\text{Cr}(\text{t})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.52~5.22	0.05~0.24	1.5	96.01~99.45

(3) 两种处理结果的分析 and 对比

通过表 1 的酸性流程处理结果与表 2 的碱性流程处理结果的对比可以得出碱性流程处理法有以下特点:

1) 在碱性条件下,Fe-C 原电池仍然能够形成, Cr^{6+} 与 Fe^{2+} 之间的氧化-还原反应也能够进行。

2) 碱性条件下的 Cr^{6+} 和总铬离子的去除率虽然比酸性的低,但处理结果也都完全能符合国家

GB8978-1996《污水综合排放标准》一级排放标准,处理成本相比于酸性条件却大大降低。

3)碱性条件下废水处理需要的反应时间比酸性时的长。

由此可见,本文提出的相对于酸性条件废水处理工艺流程简单得多的碱性条件下的废水处理工艺流程理论完全成立,该流程完全可行。

3 铁屑内电解法处理废水时的注意事项

无论是酸性条件还是碱性条件,使用铁屑内电解法处理废水时都存在铁屑容易结块、反洗时易“短路(洗不透)”和运行时铁屑表层易形成“沟流”等问题^[5-7],导致废水处理效率降低。而解决这些问题的方法可以有如下几种:

(1)在铁屑中添加如活性炭等不易被腐蚀和被氧化的颗粒,使填料颗粒形状得到改善,减小反洗时颗粒间的摩擦阻力。

(2)在处理机四周设置多个排放口,以方便铁屑填料成泥状后的更换;

(3)在处理机的填料层内多层、交错设置曝气管,增加反洗时的振动力量,使填料块容易碎化;

(4)处理过程中必须保证铁屑被完全浸没在溶液中,不得长时间暴露在空气中,避免因铁屑在空气中氧化而带来的结块;

(5)适时调整反洗间隔,铁屑一旦结块,应及时采用物理方法将其碎化或更换;

(6)填料量减少时须及时添加;

(7)停产时的反洗仍应定期进行,以免结块不利于恢复生产时的正常运行。

4 结论

综上所述,碱性条件下的铁屑电解法处理含

铬废水与酸性条件下的相比,除了继承了该方法原有的优点外,还具有如下更为明显的优越性:

(1)反应前后可无须调节溶液的 pH 值,因而适用范围更广;

(2)没有酸和碱的额外消耗,淤泥产生少;

(3)没有二次污染,维修少,处理设备的使用寿命长;

(4)铁屑的使用寿命更长,不容易被腐蚀、细粒化而成铁泥;

(5)反洗阻力小,容易洗透;

(6)工艺简便,操作简单,可容易实现无人化运行;

(7)操作简单,更适合欠发达地区和技术力量薄弱地区使用;

(8)投资更少,处理成本低廉。

参考文献

[1] 黄谓澄,袁华,袁诗璞.电镀三废处理[J].成都:四川科学技术出版社,1983.7~28.

[2] 梁奇峰.铬与人体健康[J].广东微量元素科学,2006,13(02):67~69.

[3] 杨冬梅.铬与人体健康[J].科技创新导报,2008,(30):179

[4] 刘存海,朱玉凤,张光华.含铬废水处理技术概况及发展[J].辽宁化工,2009,38(11):811~813.

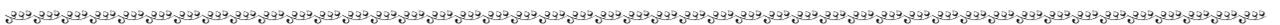
[5] 马丽霞,赵仁兴.铁屑内电解法在废水处理中的应用研究发展[J].河北工业科技,2003,20(1):50~53.

[6] 郭小华,葛红光,李江,李星彩,甄宝勤.铁屑内电解法处理含铬电镀废水研究[J].化学工程师,2006,124(1):39~40.

[7] 何明,梁振驹,李红进.铁屑内电解法处理 PCB 络合废水[J].水处理技术,2008,34(6):84~86.

[8] 兰紫荆,王中琪,邓莉娟.铁屑内电解法处理含油废水的研究[J].江苏环境科技,2007,20(1):29~30.

[9] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.346~349.



(上接第 26 页)

Hydrate Process for Recovery of CO₂ from Fuel Gas[J].

[11]Seong-Pil Kang, Ho-Jung Ryu, Yongwon Seo. Phase Behavior of CO₂ and CH₄ Hydrate in Porous Media [J]. World Academy of Science, Engineering and Technology, 2007, 33: 183~188.

[12]Y. Wang, Y. Zhou, C. Liu, L. Zhou. Comparative studies of CO₂ and CH₄ sorption on activated carbon in presence of water; Phys[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., 2008, 322: 14~18.

[13]Linga P, Kumar R, Englezos P, Capture of Carbon dioxide from

conventional power plants or from integrated gasification plants through gas hydrate formation/dissociation [J]. Journal of Energy & Climate Change, 2006, 1: 75~82.

[14]Spencer, Dwain F., Currier, Robert P.. Methods of selectively separating CO₂ from a multicomponent gaseous stream using CO₂ hydrate promoters[P]. US: 6352576, 03/05, 2002.

[15]许维秀,李其京,陈光进.水合物法分离炼厂气的技术进展[J].河南化工,2006,23:14~16.