

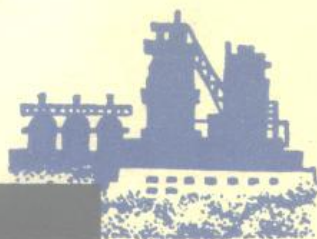
# 电镀含铬废水处理

(移动床离子交换法)

罗耀宗 编

991  
2  
上海科学技术出版社

环境保护丛书



91.1027  
952

《环境保护丛书》

# 电镀含铬废水处理

(移动床离子交换法)

罗耀宗 编

上海科学技术出版社

## 内 容 提 要

本书主要介绍了离子交换技术和移动床离子交换法处理电镀含铬废水的工作原理、工艺过程以及设备材料的选择。

本书供从事废水处理工作的技术人员和工人参考。

《环境保护丛书》

### 电 镀 含 铬 废 水 处 理

(移动床离子交换法)

罗 耀 宗 编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

发行所上海发行所发行 上海市城建局印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张3.125 字数68,000

1981年7月第1版 1981年7月第1次印刷

印数 1-6,000

统一书号: 15119·2132 定价: (科三) 0.28元

## 前 言

工业要发展,环境要保护。既要发展文明生产,又要保护赖以生产的环境。当前为实现四个现代化工业大发展的阶段,更要严格控制三废污染,保护我们的环境。

我们上海自动化仪表一厂是个专为石油化工、发电、纺织和冶金等行业所用仪表配套的工厂。在零件表面加工过程中,产生了大量含铬废水。为了消除废水污染,保护环境整洁,我厂于1977年5月设计试制成一套废水逆流交换移动床离子交换处理含铬废水装置,使用至今,效果良好。

目前该设备废水处理能量为1.2~1.5吨/时,处理前,废水中含六价铬约为15~30毫克/升,超过国家排放标准30~60倍。处理后,废水中六价铬含量低于0.1毫克/升,大大低于国家规定的排放标准。同时,可直接回收铬酸,处理后的去离子水又重新回电镀车间循环使用。该套设备与处理量相等的其它离子交换设备相比,具有投资少、结构简单、操作方便、效率高、动力省、树脂用量少等特点。几年来,已在全国逐步推广应用。

为了能及时交流推广,特编写了本书,以供有关单位参考。本书在编写过程中,曾得到秦宝兴、张绍恭、姚锡禄工程师、张炳乾老师、贾长兴、朱人龙、张存树等同志的帮助,还得到上海市环境保护局等单位的热情支持和指导,在此表示感谢。

由于本人水平有限,在编写过程中难免有错误和不妥之处,敬请读者批评指正。

# 目 录

## 前言

一、 概论 .....	1
二、 离子交换树脂的结构和工作原理 .....	5
三、 工艺流程与树脂的选择 .....	13
四、 移动床处理含铬废水的工艺流程 .....	22
五、 设备材料的选用及保养 .....	44
六、 废水分析与测定 .....	61
七、 废水处理效果及改进措施 .....	72
附表 .....	91

# 一、概 论

为了防止金属零件的腐蚀生锈，人们常在一些易腐蚀的零件上，镀上一层金属，以提高零件的防腐能力。由于镀铬层具有光灿夺目的外表和优越的防腐、抗暗、耐磨等性能，所以镀铬工艺广泛地应用于轻纺、仪表、机械制造以及国防等工业中。除了常用的装饰性镀铬外，还有镀硬铬、乳色铬、多孔性铬及黑铬等各种类型的镀铬工艺。但是，所有这些镀铬溶液均以铬酐( $\text{CrO}_3$ )为主要成分，其工艺含量一般在150~350克/升左右，镀铬后的清洗废水中六价铬含量也有10~200毫克/升。

## 1. 含铬废水的主要成分及对人体危害

在电镀铬的清洗废水中，除了原料 $\text{CrO}_4^{2-}$ 阴离子外，还有自来水中含有的 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等阴离子。废水中的阳离子除了少量的 $\text{Cr}^{3+}$ 外，主要是一些落入镀槽的钢铁或铜零件的腐蚀产物 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ，以及自来水中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 等金属阳离子。

从以上含铬废水的成分来看，其中六价铬含量多，毒性大，对人体健康有较大的危害。

关于铬的致癌作用，虽然尚无定论，但对六价铬能引起肺癌早已被国内外所公认。因为吸入肺内的六价铬与蛋白质结合后被还原成三价铬，不溶于水，累积于肺脏中，超过一定限度后，就具有致癌作用。随后还发现金属铬、铬矿石和氧化铬等均有一定的致癌作用。

六价铬的毒性比三价铬强一百倍。它阻碍土壤硝化作用的进行,从而破坏其正常机能,影响农作物产量。

实践证明,如果水中六价铬含量超过0.1毫克/升,就会对人体造成危害。国家规定饮食用水中 $\text{Cr}^{6+}$ 的含量不超过0.05毫克/升。地面水中不能超过0.1毫克/升,工业废水中不能超过0.5毫克/升。而镀铬清洗水中六价铬含量一般都超过国家规定的排放标准数十倍至数百倍。在镀铬过程中,约有三分之一至四分之一的铬酐随废水排放,资源浪费相当可观。所以含铬废水如不加以处理,放任自流,将严重污染江河水质,给人民健康和动植物的生长带来了极大的危害。

## 2. 含铬废水的主要处理方法

目前国内外含铬废水的处理方法有十余种。常用的有:

### (1) 试剂还原法

这种方法是利用硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4$ )、亚硫酸氢钠( $\text{NaHSO}_3$ )、二氧化硫( $\text{SO}_2$ )等,把六价铬还原成三价铬,然后加上石灰等碱性物质使三价铬形成氢氧化铬( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )沉淀,达到从废水中除去铬的目的。

硫酸亚铁还原法处理含铬废水,成本低、效果好。其缺点是在沉渣中还含有大量三价铬。

二氧化硫还原法设备简单、效果良好,处理后六价铬含量可达到0.1毫克/升。但二氧化硫是有害气体,处理池需用通风装置,另外对设备腐蚀性较大,不能直接回收铬酸。

亚硫酸氢钠还原法也有二氧化硫气体产生,对设备腐蚀性大,也不能直接回收铬酐。

### (2) 电解法

电解法是利用铁阳极在含铬废水溶液中所产生的亚铁离

子,在酸性条件下,将六价铬还原成三价铬。随着电解过程的进行,阴极消耗大量的 $H^+$ ,从而产生大量的 $OH^-$ 离子,使阴极区pH值上升,生成稳定的氢氧化铬和氢氧化铁沉淀。

电解法去除铬效果良好、操作简便,但耗电量大、成本高,且沉渣较难解决。

### (3) 钡盐沉淀法

利用碳酸钡等钡盐与废水中铬酸形成铬酸钡( $BaCrO_4$ )沉淀。此方法对沉淀物还没有很好的解决办法,再加上碳酸钡来源不足,因此推广较困难。

### (4) 离子交换法

离子交换树脂,一般是由许多低分子化合物头尾相结合,连成一大串而形成高分子化合物。由于它不溶于酸、碱及其它有机溶剂,而对某些离子性物质和有机化合物有选择性的交换或吸收,因此可将这些物质用其它试剂从树脂上洗涤下来,以达到除去或者分离回收这些物质的目的。

除以上几种常用的方法外,还有一些方法也已进入实用阶段,如硫化氢法、铁粉过滤法、钡盐沉淀法、电渗析法及反渗透法等等。

以上各种处理方法都各有优缺点,但大多数都不能直接回收铬酸。有些方法因存在技术问题,一时还很难推广应用。而用离子交换法处理含铬废水,却具有自动化程度高,出水质量好等优点。近几年已引起国内外很多人的重视。1974年欧洲和美国,已经有了不少工厂采用离子交换法处理电镀废水。主要应用于净化镀槽铬酸液,处理镀铬清洗废水和处理电镀混合废水三个方面。日本在1977年前多以化学法为主;在1977~1983年间,大力发展水回收循环利用系统,主要采用离子交换法;1983~1985年将发展成无排水系统,采用离

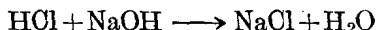


子交换法处理漂洗废水,使废水循环利用。由于离子交换法是一门新的技术,有些人对它还不太熟悉,为了使这门新技术能及时推广应用,下面简单的介绍一下,离子交换的原理和应用。

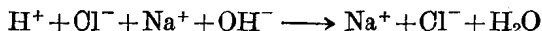
## 二、离子交换树脂的 结构和工作原理

### 1. 什么叫离子交换

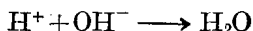
要了解离子交换树脂的工作原理，首先要了解什么是离子交换。大家知道，酸、碱、盐在水溶液中可以电离成离子。因此，酸、碱、盐在水溶液中的化学反应，就是离子间的互换反应。例如酸和碱的中和反应：



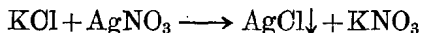
在混合前，由于 NaOH、HCl 都是强电解质，在溶液中就有  $\text{H}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{OH}^-$  四种离子，混合后除  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  外，还有难电离的水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ )，上述反应可以写成：



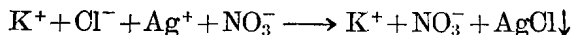
上式反应中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  离子在反应前后没有什么变化，也就是没有参加化学反应，所以酸和碱中和反应的实质是溶液中的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子作用生成水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 的反应：



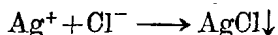
又如盐类的复分解反应：



在两种溶液混合前，溶液中有  $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  四种离子，混合后溶液中除  $\text{K}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  外，还有  $\text{AgCl}$  分子，上述反应可以写成：



$\text{K}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  反应前后没有什么变化，故离子反应式为：



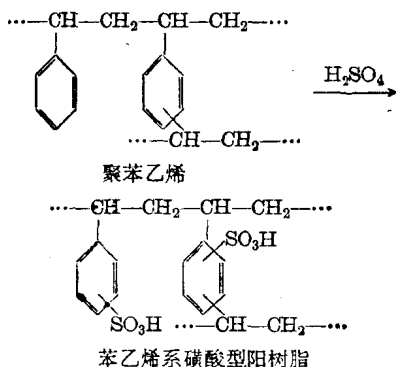
离子交换树脂的离子交换反应也与一般的酸、碱、盐的离子互换反应相似，只不过前者是在非均相(固相与液相)中进行，而反应前后树脂本身的结构并不发生任何变化；而后者则是在均相(液相与液相)中进行的。例如，离子交换树脂所带的交换基团亦可发生中和反应和复分解反应。



离子交换树脂所发生的中和反应和复分解反应称为离子交换反应。上述的反应中，可以看作是离子交换树脂( $\text{RSO}_3\text{H}$ )中的  $\text{H}^+$  与  $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaCl}$  溶液中的  $\text{Na}^+$  离子进行了交换。

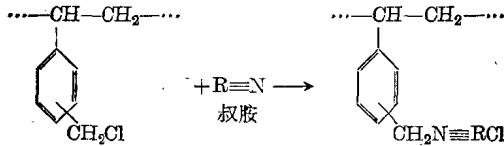
## 2. 离子交换树脂的结构

凡引入酸性基团的，在水溶液中呈酸性，且以其氢离子交换溶液中的阳离子的，称为阳离子交换树脂。强酸性阳树脂，通常是在苯乙烯-二乙烯苯共聚树脂母体中，引入了一  $\text{SO}_3\text{H}$  基团后的产物，可用  $\text{R-SO}_3\text{H}$  表示，式中  $\text{R}$  表示树脂的母体(或称本体)， $\text{H}^+$  为可交换的离子层， $-\text{SO}_3^-$  为固定的离子层。



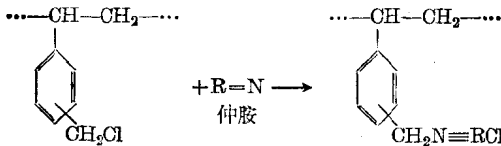
凡引入碱性基团的, 在溶液中呈碱性, 且能以其氢氧根离子交换溶液中的阴离子的, 称为阴离子交换树脂。

阴树脂, 通常是将聚苯乙烯氯甲基化, 然后经胺化而得到, 即用  $R\equiv\text{NOH}$  表示, 式中 R 表示树脂的母体(或称本体),  $\equiv\text{N}^+$  为接上的胺基种类,  $\text{OH}^-$  为可交换的离子层。



苯乙烯系季胺型(强碱)阴树脂

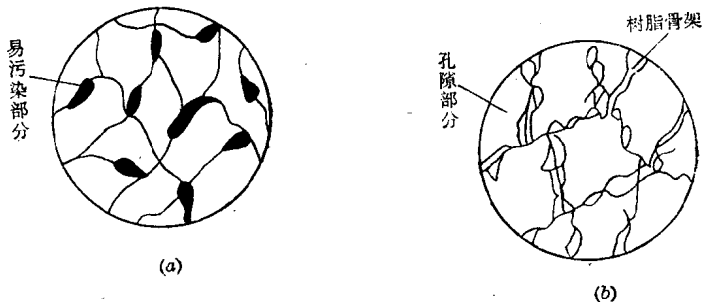
如用仲胺(R=NH)或伯胺(R-NH<sub>2</sub>)处理, 生成的是弱碱性阴树脂。



苯乙烯系叔胺型(弱碱)阴树脂

在一般凝胶型树脂中, 不同交联度, 决定于树脂微孔结构的不同孔径(交联度越低, 孔径越大, 反之越小), 这就影响到树脂对不同离子的选择性, 若在合成树脂母体的聚合过程中加一种惰性溶剂, 与苯乙烯-二乙烯苯一同进行聚合, 待聚合结束后, 从树脂母体粒子中, 去掉其中的惰性溶剂, 这样就会在树脂母体粒子中, 留下一些孔隙结构, 称大孔结构。用这种树脂母体进一步合成各种离子交换树脂, 可得到各种大孔型的离子交换树脂, 因为大孔型树脂中有孔隙结构的存在, 所以它的比表面积比一般凝胶型树脂大得多。例如一克凝胶型强酸性干树脂的比表面积不到 0.1 米<sup>2</sup>, 而一克大孔型强酸性干树脂的比表面积可以大到 100 米<sup>2</sup> 以上。普通凝胶状树脂的

最大缺点是易被有机物污染,原因是树脂的结构比较紧密,被有机物污染后,不易清除,其结构可用图1作比较。



(a) 凝胶型树脂 (b) 大孔型树脂

图1 凝胶型和大孔型树脂的结构比较

大孔型离子交换树脂的特点是:机械强度高、耐污染性能强、化学稳定性和耐温性能好、交换速度快、容易再生等。

离子交换树脂的种类很多,归纳起来,可按照树脂上所带活性基团酸、碱性的强弱和其它某些特点,分为五种类型:

- (1) 强酸性阳离子交换树脂,含磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )等。
- (2) 弱酸性阳离子交换树脂,含羧酸基( $-\text{COOH}$ )、磷酸基( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ )等。
- (3) 强碱性阴离子交换树脂,含季胺基( $\equiv\text{NOH}$ )等。
- (4) 弱碱性阴离子交换树脂,含伯、仲、叔胺基( $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $\equiv\text{N}$ )等。
- (5) 特种型离子交换树脂,如含有螯合性基团和两性基团等。

### 3. 离子交换树脂的一般性能

(1) 离子交换树脂的一般物理性能

① 外形及粒子的大小

常用的离子交换树脂，其外形通常是一些芝麻粒大小的小圆球。也有少数树脂呈不规则的小颗粒。由于球状树脂单位体积的表面积最大，所以有利于交换。同时球状树脂装入交换柱时，充填状态较好，阻力较小。这些都是球状树脂优于不规则树脂的地方。

树脂颜色有白、淡黄、金黄、赤褐以至黑色等。其颜色的深浅与树脂的质量没有直接关系。因此单从树脂的颜色不一定能判断树脂质量的好坏。

离子交换树脂粒子的大小，关系到离子交换的速度、压降及逆洗时树脂层的膨胀性等问题。如果树脂粒子小，则交换速度大，但压降及逆洗时树脂层的膨胀性也大。所以常用的离子交换树脂其粒度一般为 16~50 目。

### ② 水分含量

通常所说的树脂水分含量，是指扩散到树脂颗粒内部而造成树脂颗粒溶胀的这一部分水的含量。它是树脂的一个物理性能常数。其表示方法为：

$$\text{水分含量}\% = \frac{\text{溶胀水重}}{\text{溶胀水重} + \text{干树脂重}} \times 100\%$$

### ③ 比重

树脂的比重，在实际使用中具有比较重要的意义，因为它涉及到树脂颗粒在工作溶液中是否容易下沉、树脂层是否容易乱层等问题。一般凝胶型树脂的比重，分干真比重、湿真比重、湿视比重三种，它们的定义分别如下：

$$\text{干真比重} = \frac{\text{干树脂重}}{\text{干树脂净体积}} \text{ (克/毫升)}$$

其中干树脂净体积，是指减去树脂颗粒间空隙容积后的树脂颗粒体积。

$$\text{湿真比重} = \frac{\text{湿树脂重}}{\text{湿树脂净体积}} (\text{克/毫升})$$

其中湿树脂重，是指包含全部溶胀水但不带游离水的树脂重。因为离子交换树脂一般是在水溶液中使用的，所以湿真比重的概念实用意义较大。

$$\text{湿视比重} = \frac{\text{湿树脂重}}{\text{湿树脂层体积}} (\text{克/毫升})$$

其中湿树脂层体积，是指包括树脂颗粒间空隙容积和树脂颗粒体积两部分相加的体积。利用这个比重，可以计算一个已知容积的交换柱中，所需要装入树脂的重量。

不同的树脂，具有不同的比重。在离子性基团相同的情况下，交联度愈高，树脂的比重就愈大。

#### ④ 膨胀率

所谓膨胀率，是指树脂上的可交换离子从一种离子型式转换成另一种离子型时，树脂体积变化程度的百分数（按充分膨胀时的体积计算）。一般来说，在离子性基团相同的情况下，低交联度树脂的膨胀率较大；弱酸、弱碱性树脂的膨胀率通常比强酸、强碱性树脂大。另外，大孔型树脂膨胀率一般比凝胶型树脂小。

### (2) 离子交换树脂的一般化学性能

#### ① 交换容量

所谓离子交换树脂的交换容量，是指在单位重量或单位体积的树脂中，所含有可交换离子的当量数或毫克当量数。通常用毫克当量/毫升-湿树脂、克/升-湿树脂表示。容积交换容量，就是一般树脂商品中所列的交换容量，亦就是指这种总交换容量。但在实际生产中所能利用的交换容量，只是总交换容量中的一部分。这种实际生产中所能利用的交换容

量,叫做工作交换容量。

### ② 交联度

苯乙烯型离子交换树脂的母体,一般是由苯乙烯和二乙烯苯两种单体共聚制成。通常树脂交联度是指在合成树脂母体时,两种单体总量中二乙烯苯所占重量的百分数。

### ③ 最高操作温度

最高操作温度,是指树脂能在此温度以下长期使用而不致迅速分解、破坏的温度。在苯乙烯型树脂中,强酸性树脂的最高操作温度较高,也就是耐温性能较好,而强碱树脂的耐温性能就差一些。

### ④ 抗氧化性能

树脂的抗氧化性能,是一个比较重要的问题。对强酸性树脂来讲,磺酸基团比较稳定。一般交联度高的强酸树脂的抗氧化性能好些,但对强碱性树脂来讲,提高树脂的交联度对抗氧化性能并没有帮助。

### ⑤ 耐污染性能

在离子交换工艺过程中,经过一段时间的运转后,发现了离子交换树脂(特别是阴离子交换树脂)的工作交换容量迅速下降和再生时淋洗水大量增加的现象,而这种现象通常是树脂受到污染的象征。造成树脂污染的现象很多,如一些大分子的有机酸、不溶性的沉淀物以及氢氧化铬沉淀都可能造成树脂的污染。大孔型树脂由于具有孔径大和比表面积大等优点,因此它的抗污染性能比凝胶型树脂好。

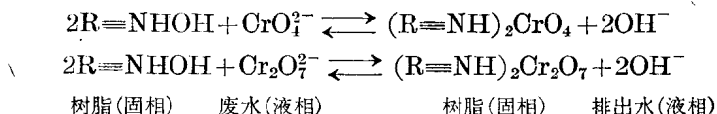
## 4. 离子交换处理含铬废水的基本原理

离子交换法处理含铬废水,是将废水通过 H 型阳离子交换树脂层,使废水中的阳离子交换成  $H^+$  离子而变成相应的酸,然后通过 OH 型阴离子交换树脂层,再把其中的阴离子交



换成  $\text{OH}^-$  离子，与留下的  $\text{H}^+$  离子结合成水。这水纯度很高，又叫去离子水，可以回收利用。

废水中的六价铬靠阴离子交换树脂的离子交换作用来脱除，这是一个固(树脂)、液(废水)两相之间的离子交换过程，这个过程可用下列反应式表示：



废水中除了六价铬以外，还含有大量的硫酸根( $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸根( $\text{NO}_3^-$ )、氯根( $\text{Cl}^-$ )等阴离子，它们与阴树脂同样有交换吸附作用，这些阴离子与六价铬同时吸附在树脂上，严重地影响了回收铬酸的质量。因此，如何去除这些阴离子，是提高回收铬酸纯度的关键。

离子交换树脂具有一定的工作交换容量，在运行过程中与废水中的离子进行交换的结果，树脂的交换容量逐步下降，当运行到一定阶段时，树脂交换容量几乎耗尽，也就是阳树脂吸附  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  等阳离子；阴树脂吸附  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  等阴离子分别饱和，必须进行再生处理。阴、阳树脂分别利用  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{HCl}$  再生液来加以处理，使树脂恢复交换能力，继续使用。从阴离子再生下来的铬酸钠，经脱钠柱脱钠生成稀的铬酸液 ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )，可再回收利用。