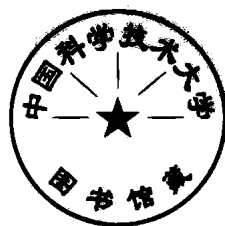


含铬废水的处理及利用



上海科学技术情报研究所

含铬废水的处理及利用

*

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海科学技术情报研究所印刷

开本: 787×1092 1/8 印张: 1.875 字数: 43,000

1972年8月出版

代号: 1634071 定价: 0.18 元

(只限国内发行)

毛主席语录

一切从人民的利益出发。

中国应当对于人类有较大的贡献。

任何新生事物的成长都是要经过艰难曲折的。在社会主义事业中，要想不经过艰难曲折，不付出极大努力，总是一帆风顺，容易得到成功，这种想法，只是幻想。

前 言

近百年来电镀工业的有毒废水一直是流入江河,影响水质、危害农田、污染环境、并直接危害人民身体健康。这在资本主义国家已成为“公害”,成为统治阶级无法解决的政治难题,越来越引起劳动人民的不满和反抗。只有我们无产阶级专政国家,依靠党的集中领导和人民群众的创造精神,充分发挥社会主义制度的优越性,才可能预防和解决这个问题。在无产阶级文化大革命中,本市电镀行业广大职工遵循毛主席“一切从人民的利益出发”的伟大教导,彻底批判刘少奇一类骗子竭力鼓吹的“洋奴哲学”、“爬行主义”、“利润挂帅”及只顾生产不顾“三废”等反革命修正主义路线,发扬敢干、敢想、敢说的革命精神对大量有毒的含铬废水的综合利用进行了反复试验,创造了不少好的经验,使有毒废水变无毒,有害变有利。

为了更好的开展含铬废水的处理与综合利用的工作,我们选择了上海市对含铬废水化害为利,化废为宝,综合利用的各种方法汇编成册,供电镀行业及有关专业的广大工人与革命科技人员参考。

由于我们的工作水平有限,尚有许多不足之处,望同志们批评指正。

编 者

1972. 6.

目 录

电镀含铬废水综合利用	(1)
碳酸钡法处理含铬废水	(24)
氯化钡处理含铬废水	(30)
阳离子交换树脂净化废铬酸	(38)
从含铬废水中提取三氧化铬生产金属铬 ...	(50)
铬酸废水回收氢氧化铬	(55)

电镀含铬废水综合利用

上海开关厂

一、概况

在毛主席“备战、备荒、为人民”和“抓革命，促生产，促工作，促战备”的伟大战备思想指引下，我厂在一机部第二设计院的协助下，对大量有毒的含铬废水的综合利用进行了反复试验，经实践证明，采用钡盐除铬法，可以使有毒废水变无毒，化有害为有利。

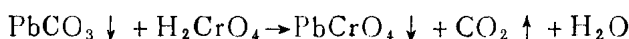
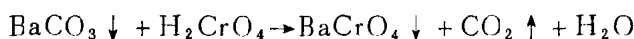
我厂含铬废水主要来源于电镀车间钝化工段的漂洗废水，其次是镀铬后的漂洗废水，排水量每小时达9米³左右，废水排出时，pH值一般在4~5，最高峰时pH $\approx$ 2，即含铬废水偏酸性，因此废水中的铬大部分呈六价铬形式存在。据分析，其含量一般在50~300毫克/升左右，最高浓度达2000~3000毫克/升左右，按水质标准，饮用水中六价铬含量不得超过0.05~0.1毫克/升，同时含有微量的锌、铁、铜、镉及镍等金属离子。倘若不经处理而排入下水道，污染了水源，所以含铬废水进行综合利用是一项很重要的工艺。

二、电镀含铬废水的处理

1.原理

由于不易溶于水的碳酸钡(BaCO_3)的溶度积($K_{sp} =$

8.0×10^{-9}) 大于铬酸钡 (BaCrO_4) 的溶度积 ($K_{sp} = 2.3 \times 10^{-10}$), 碳酸铅 PbCO_3 的溶度积 (1×10^{-13}) 大于铬酸铅的溶度积 (1.8×10^{-14}), 当含铬废水中投加固体碳酸钡后, 在搅拌条件下, 由于两者溶度积的差, 仍然产生液相与固相反应, 使碳酸钡(碳酸铅同理)转化为更不易溶于水的铬酸钡沉淀, 从而使原来溶于水的六价铬变成铬酸钡沉淀, 达到处理的目的。其反应式如下:



经投产运转后证明, 原来呈淡黄色的含铬废水, 经碳酸钡处理过滤后, 已变为无色透明, 经分析, 废水中六价铬含量已趋近于零, 但水中仍含有一定数量的残钡(测定浓度为 $50 \sim 200$ 毫克/升, 此值与废水 pH 值有关)。当回用于生产, 仍能产生铬酸钡及硫酸钡沉淀, 而影响产品质量, 而且因含残钡量大于排放标准(排放标准规定小于 4 毫克/升), 故也不宜排入水体。(采用碳酸铅则无此矛盾)。为了解决上述新的矛盾, 经试验证明, 用石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 除残钡作用, 产生溶度积更小的硫酸钡 ($K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$), 可以消除水中的残钡量, 其反应式如下:



综上所述, 含铬废水经碳酸钡处理后, 达到除去六价铬目的, 过滤后经加石膏处理消除残钡, 这样, 水质呈无色透明, 仍可回用于生产。

2. 生产运行程序及主要参数

(1) 除铬及除残钡的反应均为液相与固相反应, 碳酸钡与

铬酸可采用压缩空气或机械搅拌，为保证水质标准，反应时间应保持25~30分钟。

(2)为了使废水回用于生产，除铬反应池宜采用甲、乙两池作交替间歇处理，倘若排水量较小，由于石膏与钡离子反应速度较快，故可采用单池进行。

(3)由于碳酸钡不易溶于水，(采用碳酸铅亦同理)当未与六价铬作用时，则损耗极微少，故可破除废水分析及定量投药的常规，一般可采用一次投药法，即一次将较多量的固体碳酸钡粉末加入除铬反应池中，当碳酸钡完全转化成铬酸钡后换药。同理石膏也直接加入除钡反应池中，换药时间可根据一次投药量的多少，处理总水量多少及处理后水质纯度决定之。

(4)采用自制聚氯乙烯塑料微孔滤管作过滤器，过滤速度较快，且耐腐蚀。滤管排列方式可分为立式或卧式两种，采用立式排列，污泥不易粘附，便于反冲洗，但滤管在过滤过程中，切勿露出水面，以免吸入空气而迫使停泵；采用卧式排列，表面易粘附污泥，不便于反冲洗，所需滤管数量，按排水量多少而决定。

(5)生产运行程序见图1所示，工艺装备流程见图2所示。

(6)由于各生产单位含铬废水排出量不等，设计时可参考下列参数：

含铬废水与碳酸钡反应时间	25~30分钟
除铬后水与石膏反应时间	1~2分钟
塑料微孔管过滤速度	1~1.5米/米 ² /时
投药比(六价铬与碳酸钡)	1:10~15

反应时间按新投碳酸钡为例，连续使用一段时间后，因表面转化为铬酸钡，则反应时间相应延长。

(7)主要设备:

名 称	规 格	数 量	备 注
除铬反应过滤池	2225 × 3460 × 2000 毫米	2 座	各配微孔管 40~60根
除钼反应池	1000 × 1450 × 1400 毫米	1 座	
除钼过滤池	2214 × 1450 × 1400 毫米	1 座	配微孔管40根
微孔管	φ80 × 900 毫米	1 根	重2.2公斤
离心泵	2 BA—6	2 台	

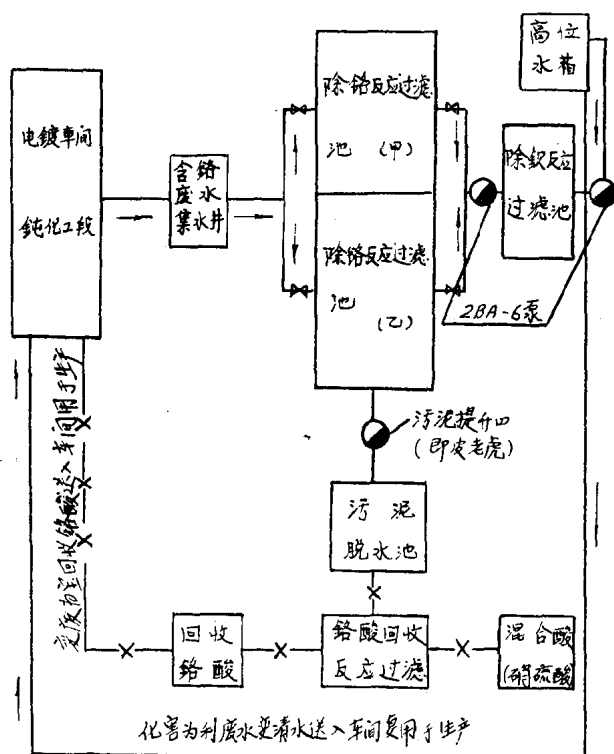


图 1 含铬废水综合利用生产运动程序示意图

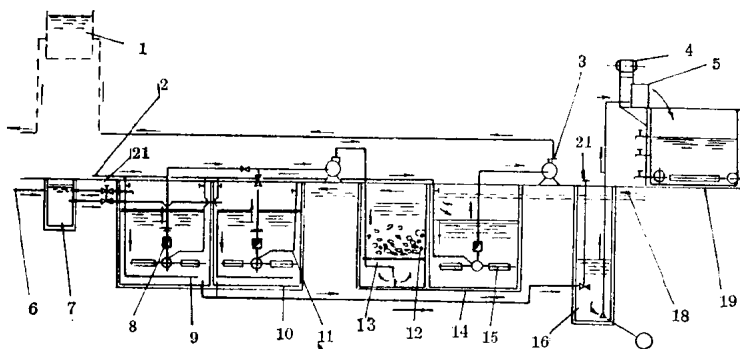


图 2 工艺流程示意图

- 1.高位水箱 2.压缩空气管 3.水泵 4.电动机 5.污泥提升器
6.含铬废水管 7.含铬废水池 8.单向阀 9.压缩空气搅拌管
10除铬池 11.压缩空气或给水反冲管 12.多孔板 13.石膏块
14.除钡池 15.微孔滤管及支撑 16.集泥池 17.抽水滤头
18.排水沟 19.污泥脱水箱 20. $\times$, $\oplus$, $\vdash$ 水气阀门 21. T 开关
阀门联焊

三、适用范围

(1) 钡盐除铬法, 不仅适用于电镀含铬废水处理, 并适用于其他工业呈偏酸性的含铬废水 ($\text{pH} = 5 \sim 6.5$) 处理, 倘若含有磷酸, 过氯酸及硝酸(含量偏高), 因相应生成易溶钡盐, 故不适用, 当酸度太高或浓度较高(六价铬含量大于 50 克/升)宜适当调整或采用其他方法处理, 则经济效果更好一些(碱性废水可以硫酸调整之, 切忌用盐酸, $\text{pH} < 4$, 则用碳酸钠调整之)。

(2) 若含铬废水来源于镀铬及钝化处理的混合废水, 经处

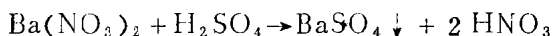
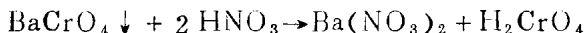
理过滤后的水，因含有微量硝酸根，仅可回用于作钝化处理，不宜回用于镀铬，以免硝酸根带入镀铬槽，而影响镀铬层质量。

(3) 若含铬废水来源单一，仍可回原工段使用。

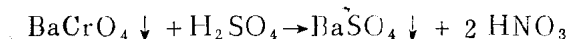
四、从铬酸钡中回收铬酸

1. 回收铬酸的原理

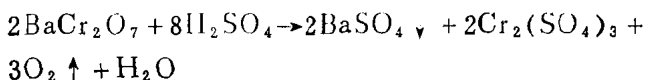
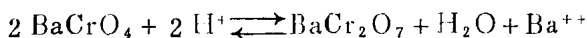
含铬废水与碳酸钡接触反应后，废水中的六价铬转化为铬酸钡沉淀，当黄色含铬废水与之搅拌反应在一小时以上，废水仍呈黄色，即表示碳酸钡外表面已完全转化为铬酸钡。铬酸钡污泥经硫酸及硝酸处理后可获得含有硫酸、硝酸的铬酸溶液（此溶液可回用于钝化工段或浓缩结晶成铬酐）及硫酸钡沉淀，其反应式如下：



倘若综合上述两个反应式，则硝酸未消耗，似乎可用下列反应式表示（即不添加硝酸）



实践证明上述反应不存在，当不添加硝酸时，因硫酸钡与铬酸钡的溶度积相近似，反应非常缓慢。相反，由于铬酸盐在酸性条件下，形成重铬酸离子，重铬酸离子在浓硫酸条件下，被还原成三价铬（尤其当温度较高时），不能回收到铬酸，其反应式如下：



温度高时 $4 \text{BaCrO}_4 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 \triangleq 4 \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O} + 3 \text{O}_2 \uparrow$ 。当同时添加硝酸时，由于铬酸钡先溶于硝酸，产生硝酸钡，然后与硫酸作用产生硫酸钡沉淀，而铬酸在强氧化剂硝酸存在下不被还原成三价铬，仍保持铬酸形式，这一点是回收铬酸工序中的关键。

2. 回收铬酸程序

先用污泥提升器将铬酸钡污泥从除铬反应过滤池内提升到脱水箱内，进行脱水滤干，脱水后，污泥含水率一般控制在30~40%左右，放入耐酸瓷缸，然后再将已按重量比例混合好的酸液，少量缓慢流入污泥中，当酸液与污泥一接触，即产生大量泡沫和有害气体，在体膨胀过程中溶解。再用搅棒加以搅拌，使之加速反应，搅拌采用间歇断续方式进行，直至反应到无气泡冒出，一般在缸内需停留二昼夜，然后再用真空泵、微孔滤管将液体铬酸溶液从污泥中抽出。回收铬酸溶液的含铬量一般在140克/升左右(指 CrO_3)，在用于纯化上还需加一定数量的铬酐及硫酸。详见工艺流程示意图1。

3. 提炼铬酐

首先将回收的铬酸溶液放在大烧杯内(或耐酸搪瓷桶)，在电炉上加热，当溶液温度上升至 140°C ，铬酸中硝酸大部分汽化蒸发以达到浓缩目的，然后让它自然冷却至 100°C ，再用冷水于外部冷却至 20°C 开始结晶，用*4玻璃砂型漏斗，经真空泵抽吸过滤存在滤器内就是结晶铬酐(CrO_3)。

回收的铬酐成分： CrO_3 64.9%， $\text{Cl} < 0.02\%$ ， $\text{SO}_4 = < 0.15\%$ ， $\text{Fe} > 0.01\%$ 。

4. 主要参数

①污泥含水率：30~40%

②酸液：工业硝酸和工业硫酸

③投配比：污泥：硝酸：硫酸 = 1 : 0.3 : 0.08

④膨胀系数：70%以上

⑤反应时间：48小时左右

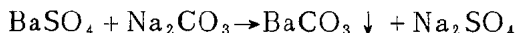
5. 主要设备

名 称	规 格	数 量	备 注
污泥提升器 (即皮老虎)	$\phi 300 \times 270$	1 套	配电动机 1 瓩
污泥脱水箱	$2200 \times 1300 \times 1400$	1 只	
耐酸耐温瓷缸	$\phi 800 \times 1500$	1 只	温度 120°C
真空泵	30 公斤	1 台	
聚氯乙烯微孔滤管	$\phi 80 \times 500$	1~4 根	
储酸缸	100 升	1 只	
酸液提升装置	土设备	1 只	

6. 硫酸钡泥渣的复生

为了进一步扩大综合利用的效果，我们曾进行了泥渣复生成碳酸钡的小试验探索，即将回收铬酸后，在硫酸钡中投加适量碳酸钠，于 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 灼烧两小时生成新碳酸钡再用于处理含铬废水。

原理 回收铬酸后，泥渣的主要成分是硫酸钡，但也有硝酸钡和铬酸钡。由于硫酸钡与碳酸钡的溶度积近似，可利用其浓度差及温度来促进硫酸钡转化为碳酸钡。当投加碳酸钠又生成碳酸钡和硫酸钠，其化学反应式如下：



(剩余泥渣 $\text{pH} < 1$ ，投加碳酸钠把 pH 调整到 $10 \sim 12$ 左右，用水洗几次洗去硫酸钠，然后将干泥渣与碳酸钠共溶，于 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 灼烧两小时后，则可加速转化。主要是利用溶度积和浓

度差有关)。

经试验证明 复生后的碳酸钡置换量低于新的碳酸钡,这主要是由于夹杂未转化的硫酸钡及铬酸钡,则自然沉降速度较慢。但仍可处理含铬废水和再次回收铬酸。

7.采用碳酸铅法所得铬酸铅回收铬酸,较钡盐法方便,经回收铬酸后的硫酸铅其溶度积大于碳酸铅,所以加入碳酸钠后,很快转化成碳酸铅又可重新投入使用。

五、聚氯乙烯微孔管加工工艺过程及使用情况

过滤材料是含铬废水综合利用过程中的关键问题。我们遵循毛主席关于“无论何人要认识什么事物,除了同那个事物接触,即生活于(实践于)那个事物的环境中,是没有法子解决的。”的教导,经过反复摸索和试验证明聚氯乙烯微孔滤管是一种较理想的过滤材料。现将几种滤料的性能介绍于下:

过滤材料名称	机械强度	过 滤 性 能	价 格
羊毛毡	好	孔径大,药剂易渗入,容易堵塞,清洗困难,耐弱酸,不耐碱,供应紧张。	φ50毫米×1200毫米 每根6元
砂滤棒	脆性	孔径大,易清洗,耐酸,不耐碱,控制流速后,堵塞周期较长,易破碎断裂。	φ50毫米×270毫米 每根8元
聚氯乙烯微孔滤管	较好	孔径小,易清洗,耐酸耐碱,控制流速后,堵塞周期延长,便于反冲洗,便于破碎时焊接。	φ80毫米×900毫米 每根5~6元

1.聚氯乙烯微孔滤管成型原理

聚氯乙烯微孔滤管是采用聚氯乙烯树脂在高温(200~220℃)烧结后冷却成型的。当树脂颗粒表面因加热而开始熔化,相互粘合起来,同时由于在高温条件下聚氯乙烯分解逸出

大量氯气，使树脂自然形成微孔。

2. 配比及加工工艺过程

(1) 原料配比

•2 聚氯乙烯树脂 4 公斤，聚氯乙烯糊状树脂 1 公斤。

(2) 搅拌混和

将二种不同树脂按上述配比混合搅拌，然后用 50~60 目筛子进行筛滤均匀，滤去树脂粉内杂质及大颗粒。

(3) 装入模具

筛滤后的树脂粉装入事先擦干净的模具内(图 4)，在模具上端放上定位销，将内模固定在中心，然后用木榔头在外模四周上下轻轻敲动，使模具内树脂粉均匀紧密。

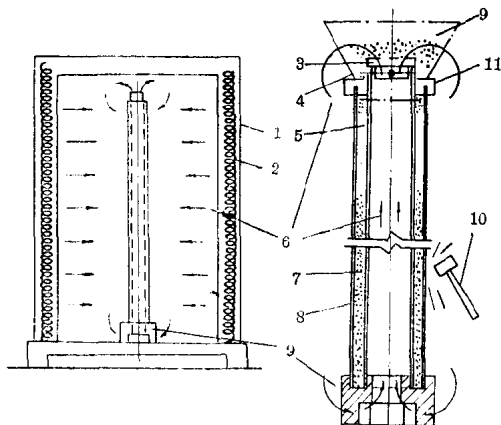


图 3 微孔管加工烘制示意图 图 4 微孔管模具示意图

1. 电烘炉 2. 电热丝 3. 加料用盖头 4. 加料斗 5. 内壁管(外径 $\phi 70$ 长 1000 毫米) 6. 热流 7. 聚氯乙烯 8. 外壁管(无缝钢管, 内径 $\phi 80$ 长 1000 毫米) 9. 座架 10. 木榔头敲实 11. 定位销

注: 1. 外模 8 及内模 5 采用无缝钢管, 并机加工 $\nabla \nabla \nabla_7$ 以上利于脱模, 最好采用不锈钢管。

2. 内外管径及长度亦可按材料具体情况设计, 以型腔保持10毫米左右为原则。

3. 定位钉及座架以45号钢车制, 模具成型加工后宜镀镍及化学镍, 则利于脱模。

(4) 烧结

将装入树脂粉的模具垂直放入已预热至250~280℃电烘箱内进行烧结(图3), 当模具进入烘箱后, 由于聚氯乙烯树脂熔化过程呈放热反应, 温度会显著下降。为提高微孔管质量, 烧结温度应始终保持在200~220℃, 时间约100分钟左右(在烧结过程中, 操作人员必须戴石棉手套。以防止散发出的大量氯气的腐蚀和刺激, 并应有排风或通风条件, 以免其它设备和镀件受氯气腐蚀, 而影响质量)。

(5) 脱模、冷却

经过恒温烧结, 将模具从烘箱中取出, 先脱底模, 并迅速抽出内模, 然后连同外模和已成形的聚氯乙烯微孔管一起放入冷水箱中, 冷却3~5分钟。因管受到水冷向内收缩, 最后从水箱中取出后将外模脱去即成为微孔滤管。

烧结时间的长短主要取决于二个因素, 第一是烘箱, 构造是否有调节排风恒温装置, 第二是模具的材料和壁厚, 采用不锈钢或镀镍、化学镍则利于脱模。

微孔管质量的好坏直接影响过滤效果和使用寿命, 模具一定要有较高光洁度, 我们建议采用▽▽▽₇, 特别是外模内壁(因铁与塑料热胀冷缩系数不同), 否则易成粘膜而报废。

烧结时间或温度不够时, 会使微孔滤管的颜色变黄色或微带白色, 机械强度降低, 质疏松, 使用寿命短。

烧结时间过长或温度太高, 微孔管的颜色将成为黑色, 造成炭化、严重断裂和不透水。若聚氯乙烯树脂中混合易溶于水