

116188

铁氧体法处理含铬废水 在我厂的应用

国 营 峨 眉 机 械 厂

一九八一年十二月

铁氧体法处理含铬废水在我厂的应用

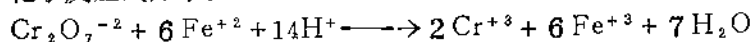
我厂表面处理、锻造、铸造等车间的镀铬、钝化、镁合金氧化、填充、出光等工序，每天排放约250吨含铬废水，废水中的铬以六价铬(Cr^{+6})的形式存在。六价铬对人体、牲畜、鱼类、农作物和水体都具有严重的危害性。因此，含铬废水必须经过严格处理，符合国家规定的排放标准后，方可排放。根据GBJ4—73试行排放标准规定，六价铬为第一类物质，在车间出水口的排放标准为不大于0.5mg/l，排入地面水的标准为不大于0.05mg/l。

铁氧体法处理含铬废水，能使水中六价铬含量降至0.1mg/l以下，沉渣为尖晶石结构，化学性能稳定，一般不致造成二次污染，且可处理含多种金属离子的废水，工艺简单，操作容易，效果好，收效快。我厂已建成的三个铁氧体处理站，每天最多可处理含铬废水50吨。

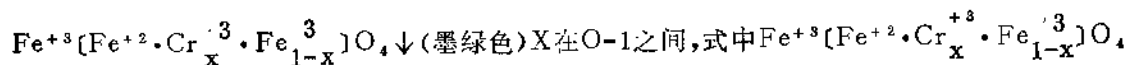
一、原理

铁氧体法处理含铬废水的基本原理，是在含铬废水中加硫酸亚铁溶液，提供二价铁离子，此时六价铬还原为三价铬，二价铁离子被氧化为三价铁离子。加碱(NaOH)使PH值至8~10，再加热、充氧使之氧化，这时三价铬成为铁氧体的组成部分而沉降。这种铁氧体的基本组成部分是四氧化三铁，三价铬取代部分三价铁而进入尖晶石结构的四氧化三铁里。

化学反应式如下：



反应是在酸性条件下进行的，加碱、充气、加热则生成： $\text{Fe}^{+3} + \text{Fe}^{+2} + \text{Cr}^{+3} + \text{O}_2 \rightarrow$



即为铬铁氧体。

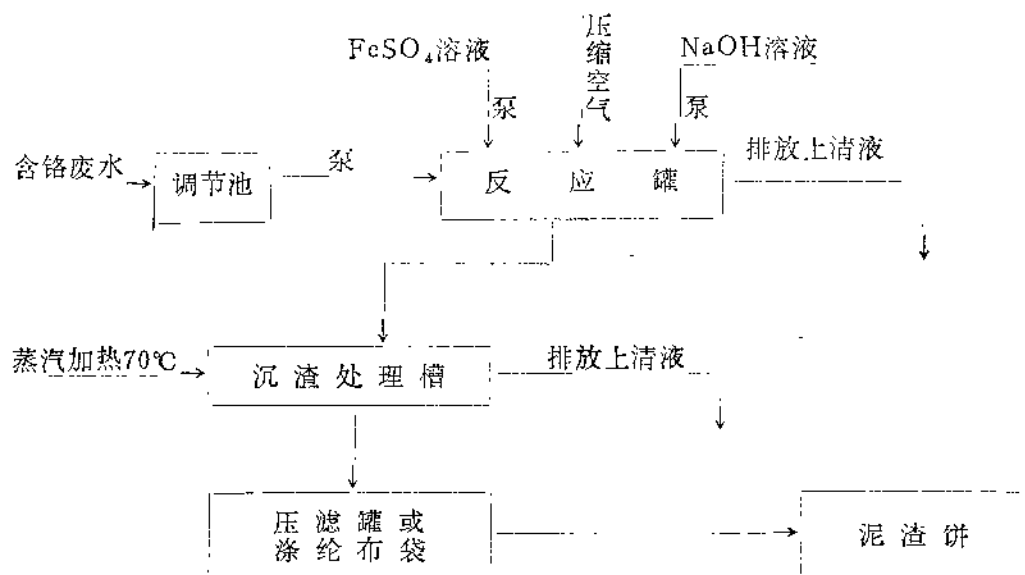
铁氧体是指具有铁离子，氧离子及其它金属离子所组成的化合物。它具有强导电性、铁磁性，是一种陶瓷性半导体。铁氧体有好几种，铬铁氧体属于软磁性材料，它属于尖晶石结构。

处理过程中，在反应罐中通压缩空气，使之起到搅拌作用，主要还是为了供给反应中所需的氧，加速氧化，使之顺利形成铁氧体。反应后，将沉渣加温到60~80℃，保持20到30分钟，使其破坏氢氧化物胶体，便于脱水，有利于铁氧体的生成。

二、工艺流程与处理设备，

1、工艺流程：

我厂采用间歇式处理，每次一个反应罐处理1~2.5吨废水，其工艺流程如下，



经压滤罐或涤纶布袋过滤后的沉渣，烘干后全厂集中进行回收利用。

2、处理设备：

(1)反应罐：钢制圆筒，下呈锥形，每个容积为1.25吨，一般为两个。表面敷有耐酸碱玻璃钢保护层。含铬废水打入反应罐后，再投入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 溶液，并通入压缩空气使化学反应迅速进行。

(2)沉渣处理槽：钢板焊制，表面有耐热涂料，槽内装有蒸汽加热盘管。反应后的沉渣放入此槽，经加温后生成铁氧体。

(3)压滤罐：加温后的沉渣稀液放入罐内，加压后(用千斤顶加压)水经底部滤层排出，沉渣留在滤布上。

(4)溶液槽：用聚氯乙烯制成，将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， NaOH 事先溶解好备用。

我厂三个铁氧体站是由三机部第四规划设计研究院一九七九年负责设计的，八〇年六月建成投入调试运行，现已运行一年多。

三、处理步骤：

1. 分析废水中的铬酐含量。六价铬浓度与铬酐浓度的关系如下式所示： $C_1 = 1.92C_2$ ，式中 C_1 为铬酐浓度， C_2 为六价铬浓度。

2. 计算 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， NaOH 的投放量，投放 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH ，根据理论计算和实践经验， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投放量为废水中铬酐量的16~20倍。

$$W = f \cdot V \cdot C_1 = 1.92f \cdot V \cdot C_2$$

式中：W为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投放量，(克或公斤)

V为废水体积(升)

f为投药系数，一般为16~20，若废水中 Cr^{+6} 浓度过低，其它重金属离子过多，f可大至30。

在投放 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 时, 若铬酐浓度小于 40mg/l 时, 投药系数必须大于 20, 由于按计算量投放药料有困难, 因此, 在实际投放时是根据反应罐中溶液的颜色(加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 后成泥黄色, 加碱使 PH 值至 8 到 9 时成墨绿色)来判断投药终点, 然后取上清液化验、经多次实践证明, 处理后废水中 Cr^{+6} 浓度均小于 0.1mg/l 。

NaOH 投放量一般为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 量的四分之一, 当溶液呈墨绿色时, PH 值在 8~10 之间即为投药终点。

投放 NaOH, 投入 FeSO_4 后, 立即投放 NaOH 使 PH 值在 8~10 之间, 一般以 PH 值在 8 为好, 最高不超过 10, 以免 Cr^{+6} 还原困难。

注意: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 必须事先溶解好, 投放时, 以饱和或一定浓度的溶液投放。

3. 在开始投药时必须通压缩空气, 时间为 10~20 分钟, 废水浓度高时, 可延长通气时间。当处理废槽液, 每个反应罐一次处理量不得超过 500 升, 通气时间可适当延长, 必要时可加入部分清水稀释后再行处理。

4. 静沉: 反应结束后立即停止通压缩空气, 静置停放一小时左右(一般约 40 分钟), 以完全沉降为准。取上清液化验六价铬含量, 小于排放标准即将上清液排放。

5. 将反应罐中沉渣放入沉渣处理槽, 通蒸汽加热至 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ (一般以 70°C 为宜) 保温半小时, 沉渣显褐色时磁性最强, 不加热或常温下反应生成的沉渣体积大, 呈胶体状, 结构不紧密, 反应速度慢, 且反应不完全。

6. 洗钠: 在废水处理中, 溶液中存在许多钠离子 (Na^+) 这对于沉渣以后用作磁性材料是非常不利的, 因此需进行洗钠。当沉渣加热静沉后, 放出清液, 通自来水于槽中冲洗沉渣、静置, 放掉上清液, 再加自来水冲洗直至无钠离子为止。由于我厂含铬废水中存在许多其它重金属离子, 因此, 生成的铁氧体杂质很多, 日前用作磁性材料困难尚大, 所以我厂日前在处理过程中不洗钠。

7. 将加温后的沉渣(或洗钠后的沉渣)放入压滤罐(或涤纶布袋)滤干、存放于沉渣收集槽中然后进行回收利用。

四、处理后的废水中 Fe^{+2} 、PH 值等, 对 COD 值的影响;

COD (化学耗氧量) —— 系指一定量的水中还原物质在氧化过程中消耗水中溶解氧的数量。

用铁氧体法处理含铬废水时, 是在废水中加入一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH, 提供 Fe^{+2} (亚铁离子) 离子作还原剂, 使废水中的 Cr^{+6} (六价铬, 在污水中以 CrO_4^{+2} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{+2}$ 形式存在) 还原为 Cr^{+3} (三价铬) 而投加 NaOH 使废水中的 PH 值由 5.5 左右上升至 8 到 9 并使 Cr^{+3} 、 Fe^{+3} 、 Fe^{+2} (及废水中的其它重金属离子) 离子沉降下去, 经加温, 充氧, 搅拌而成为铁氧体。因此处理后的废水中 Fe^{+2} 离子的多少, PH 的大小, 对废水的 COD 值都有重大的影响, 而处理后的废水中 Cr^{+6} 离子量也和废水的 COD 值有一定的关系。

现将我厂铁氧体处理站和铁氧体法临时处理点测得的 COD 值列表于后: (见表一)。

根据铁氧体处理含铬废水的工艺, 原理和测得的 COD 数值可以看出:

1. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对处理后废水 COD 值的影响; 根据铁氧体法处理含铬废水的工艺规范, 为使 Cr^{+6} 离子还原完全、投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 都是过量的, 因此, 处理后的废水

用铁氧体法处理含铬废水对排放废水
COD值的影响

表一

序号	样品名称	采样地点	采样时间	PH值	采样方法	检查结果	说明
1	用铁	六车间	1981年 30/7	7.5	瞬 间	32.00 ^{mg/c}	1. 表中PH值均指取样 时间广范试纸测得的 数值。 2. 4号样,系在处理时 不投放氢氧化钠,使 废水的PH值由5.5降 至4时测得的COD 值。 3. 12号样COD超标原 因是: a. $PH < 7$; b. $FeSO_4$ 过量太多, 废水含铬浓度低。 4. 20号样,取样时间为 上午十一点半,生产 基本结束,但NaOH 浓度太低, $FeSO_4$ 过 量,所以超标较多。
2	氧体法	铁氧体处理站	31/7	7.8	采 样	33.00	
3	处理后的含铬		1/8	7.5	"	26.00	
4	废水		27/8	4	"	162.00	
5	"		28/8	8	"	16.00	
6			31/8	7.8	"	18.00	
7		四十七车间	28/7	8.2	"	4.40	
8		铁氧体处理站	30/8	7.5	"	12.00	
9		二十三车间	28/7	7.8	"	33.70	
10		临时处理点	30/7	8	"	21.00	
11		出水口	31/7	7.5	"	64.00	
12		"	1/8	6.5	"	119.00	
13			4/8	7.6	"	40.00	
14		二十三车间	"	7.8	"	18.40	
15		用铁氧体	"	7.6	"	27.00	
16		法临时处	7/8	7.8	"	25.00	
17		理点出水口	"	7.8	"	24.00	
18			"	8.2	"	17.00	
19			9/8	7.4	"	54.00	
20		二十三车间	"	5	"	224.00	
21			"	8	"	24.00	
22	未处理的含铬	二十三车间	28/8	6	"	0	
23	废水	六车间	28/8	5.5	"	0	
24		四十七车间	30/8	6	"	0	

中一般都有多余的 Fe^{+2} 离子,但在反应过程中,由于PH值在8到9左右,多余的 Fe^{+2} 离子大部分被 OH^- (氢氧根离子) 所沉降 [$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积为 1.6×10^{-38}], 所以, 对处理后废水的COD值虽有影响, 但影响不大, 一般COD值不大于 35mg/l 。若在反应时废水的PH小于7, 过量的 Fe^{+2} 离子将会使废水的COD值上升。 Fe^{+2} 离子过量的愈多, PH值的数值愈小, 则处理后的废水之COD值上升的幅度也愈大。

2. PH值对COD值的影响;

未处理的含铬废水, PH值一般在5~6之间, COD值都等于零。用铁氧体法处理含铬废水, 反应时, 当PH值大于7时 (一般在8左右), 不论 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 过量, 适量或不足量时, 对处理后的废水之COD值都影响不大。当 Fe^{+2} 过量时, COD值略有上升, 适量 (即反应完全) 时, COD值等于零, 或接近于零。当 Fe^{+2} 离子不足时, 部分 Cr^{+6} 残留在废水中, COD值等于零。若反应时的PH值小于7时 (在用临时处理设施处理时会出现), Fe^{+2} 离子过量, 则废水的COD值随 Fe^{+2} 离子过量的程度和PH值下降的幅度而增大。当 Fe^{+2} 离子不足量时, COD值等于零。所以PH值对处理后废水的COD值影响较大, 由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 都不具有两性, 故溶于酸而不溶于碱, 所以在碱性介质中 Fe^{+3} 和 Fe^{+2} 离子都沉降下去, 而在酸性介质中, 由于 Fe^{+2} 离子在废水中的存在和氧化, 消耗了水体中的溶解氧而使COD值升高。

3. Cr^{+6} 离子量对处理后废水的COD值之影响;

在铁氧体法处理含铬废水时, Cr^{+6} 离子被还原为 Cr^{+3} 离子, 在处理过程中, 决定 Cr^{+6} 离子是否完全转化为 Cr^{+3} 离子的决定因素是 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量, 不论 Cr^{+6} 离子的原始浓度是多少, 当 Fe^{+2} 离子适量或过量时, Cr^{+6} 离子均被完全还原为 Cr^{+3} 离子。这时废水中的COD值由 Fe^{+2} 离子的量和PH值的大小来决定 (如2所述)。在处理时, 若 Fe^{+2} 离子不足, Cr^{+6} 离子残留在废水中, 不论PH值大小, COD值均等于零。通过实验数据可以看出, 在用铁氧体法处理含铬废水时, 各铁氧体处理站用正规工艺方法处理后的废水, 其COD值都较低, 一般都不超过 35mg/l 。用简易处理设施处理含铬废水时, 由于废水的流量, 浓度不断变化, 而投放的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOH溶液的浓度和数量也在不断变化, 如无专人管理随时检查调节, 则不可避免的会出现 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 过量或不足, PH值时大时小, 致使处理后的废水COD值时大时小, 其超标机率约为15.3%。今后, 只要各有关车间加强对环保设施的使用管理, 责成专人负责, 严格按工艺规程操作, 环保人员加强监督检查, 这样COD超标就完全可以避免了。(文中所说PH值均指反应时, 停止加料后所测的P值)

五、酸碱介质和温度对铁氧体沉渣稳定性的影响;

据有关铁氧体法处理含铬废水的资料介绍, 铁氧体法处理含铬废水所产生的沉渣在酸性或碱性介质中都是稳定的。铁氧体沉渣的稳定性关系到沉渣进行综合利用时, 是否会造成二次污染的问题。为此, 我们对铁氧体沉渣在酸性介质和碱性介质中的稳定性, 以及温度对铁氧体沉渣的影响作了一些实验。

(一) 酸碱介质对铁氧体沉渣的影响;

从表二可以看出, 铁氧体沉渣在酸性介质中经半月以上浸泡, 六价铬不泄漏, 但有20%左右的沉渣溶解。这是因为在酸性介质中, 不溶于水的 Fe^{+3} 、 Fe^{+2} 、 Mn^{+2} 、 Zn^{+2} 等氢氧化物沉淀, 重新溶介在酸性介质中。在碱性介质中, 沉渣很快泄漏出六价铬 (在0.1N的NaOH溶液中, 沉渣浸泡50分钟左右即析出六价铬) 同时有6~10%的沉渣溶解。从标准

电极电位可以看出:

在酸性溶液中: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1.3\text{伏}$

在碱性溶液中: $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ $E^\circ = 0.13\text{伏}$

可见,在酸性介质中,六价铬是强氧化剂而在碱性介质中, Cr^{3+} 可以被氧化为 CrO_4^{2-} 。因此,在碱性介质中,铁氧体沉渣容易泄漏出六价铬。但究竟在多大的 P^{H} 值时,铁氧体沉渣中的六价铬开始泄漏,经多次试验后,从表三可以看出:当铁氧体沉渣在 P^{H} 值为9.7的介质中,即有微量六价铬析出,当 P^{H} 为10.4时,沉渣浸泡液中即明显析出六价铬。

(二)温度对铁氧体沉渣稳定性的影响:

将压滤后的铁氧体沉渣在200℃以上的炉子里烘干,然后在自来水中浸泡,浸泡液呈桔黄色,经检测有大量六价铬存在。可见,温度对沉渣的稳定性是有一定的影响的。

经实验得出下列数据,列于表四:

从表四可以看出,铁氧体沉渣在130℃(保温半小时)环境中加温后,用自来水浸泡即有微量六价铬析出,经150℃加温后(到温后保温半小时),经自来水浸泡即有大量六价铬析出。铁氧体沉渣在150℃以上加温后用自来水浸泡,浸泡液均呈桔黄色,沉渣受热的温度愈高,浸泡液的黄色愈深,六价铬析出愈多。从上面的实验可以看出:铁氧体沉渣在经受130℃以上的温度后,六价铬即开始泄漏,温度愈高,铁氧体沉渣六价铬泄漏的愈严重。

从上面几个实验可以看出:

1. 由于铁氧体沉渣在 P^{H} 值大于10的碱性介质中不稳定,所以,铁氧体沉渣在综合利用时,其制成品不能在 P^{H} 值大于10的环境中使用。
2. 铁氧体沉渣不能掺合在砖坯料中高温烧制,制成品也不能在130℃以上的高温环境中使用,否则将造成污染。

六、处理效果和存在问题:

1. 用铁氧体法处理含铬废水,净化效果好,处理后六价铬的含量一般都小于0.1mg/l。
2. 处理工艺简单,操作技术好掌握,工人劳动强度低。
3. 处理用的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 货源广,价格低,还可以用废硫酸和铁屑自制。
4. 铁氧体站基建投资少,设备简单,建设容易收效快。
5. 用铁氧体法处理含铬废水,不仅可以净化废水中的六价铬,还可以净化废水中的其它重金属离子。铁氧体沉渣比较稳定,一般不致造成二次污染。

下面将铁氧体法处理含铬废水的经济技术效果分析列表于后:(表五)

从一年多的生产实践和上表可以看出:

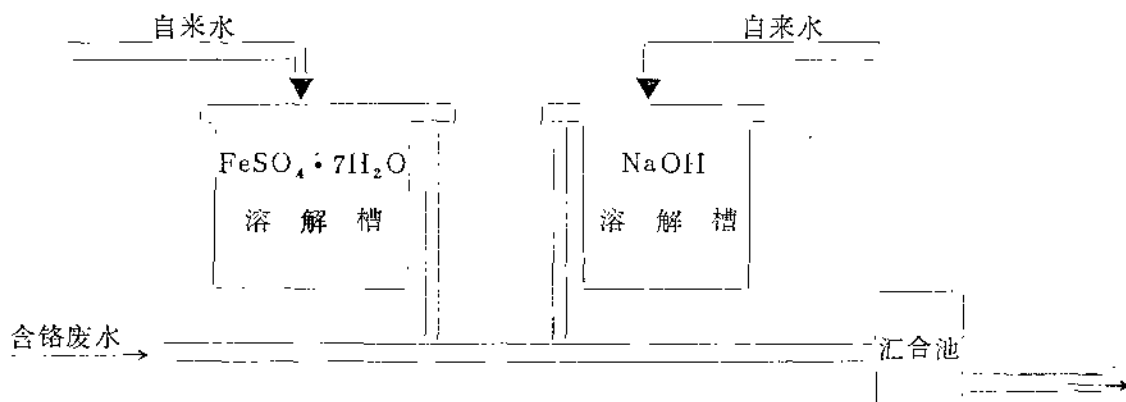
1. 铁氧体法处理含铬废水,原材料消耗费用仍然偏高,加上折旧费,管理费,处理成本就显得高一些,而且重金属铬又无法回收。
2. 铁氧体沉渣由于杂质较多,从综合利用来看,用作磁性材料的可能性很小。我们考虑掺合在水泥或煤渣中作为路面材料和制作煤渣砖。
3. 净化后水的回用问题,沉渣的烘干问题,尚有待于研究解决。
4. 铁氧体处理站使用的塑料(聚氯乙烯)阀门,容易滴漏和脆裂损坏,给净化工作带来一些困难。

我厂的铁氧体法处理站,建成后虽已运行一年多,但由于实践经验积累不多,试验工作开展的不深入,工作作的不够细致,有些问题还有待于进一步探索。

以上小结，错误之处敬请批评指正。

附：我厂使用临时处理设施，应用铁氧体法处理含铬废水的简单介绍。

我厂2b、203a和102a厂房的含铬废水处理设施未建成之前，我们依靠临时处理设施，应用铁氧体法的原理对含铬废水进行净化处理。其方法是：在含铬废水流过的明沟旁，放两个500立升的槽子，槽内分别投放 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH ，槽子上各装一自来水龙头（管径可大一些），投料后用自来水溶解备用。



槽子的溢流口接一塑料软管至含铬废水水面5~10Cm，当含铬废水开始排放时，即打开溶解槽上方的水龙头，调节水量使流出的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 溶液刚好使废水（指汇合池废水）呈墨绿色，并使其PH值保持在8~10之间。

由于废水的流量和浓度，溶解槽 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 的浓度都在变化，故必须有专人负责，随时注意调节 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 的流量和浓度，以保证含铬废水能够处理的完全彻底。

经过近两年的实践证明，依靠临时处理设施应用铁氧体法的原理处理含铬废水，短期内是经济可行的，只要有专人负责管理，处理效果还是比较好的。

（严海明）

表二

铁氧体残渣在各种PH介质中稳定性的试验

编号	浸泡介质	浸泡时间	六价铬检测	铁氧体残渣溶解情况			说明
				浸泡前重	浸泡后重	失重率	
1	0.1N硫酸	5天	无	2 (克)	1.52	24%	1. 残渣每样杯为2克, 浸泡液40ml。
2		8	"	"			2. 六价铬定性检测用二苯偕肼目视比色法。
3	0.05N硫酸	5	"	"	1.60	20%	3. 残渣在酸性介质中浸泡半月以上仍无六价铬析出。
4		8	"	"			4. 残渣为我厂铁氧体站按正规工艺处理后产生的。
5	0.1N盐酸	5	"	"	1.60	20%	5. 碱性介质PH值均大于13。
6		8	"	"			
7	0.05N盐酸	5	"	"	1.62	19%	
8		8	"	"			
9	0.1N	1	有	"			
10	氢氧化钠	5	"	"	1.88	6%	
11		8	"	"			
12	0.05N	1	"	"			
13	氢氧化钠	5	"	"	1.80	10%	
14		8	"	"			
15	空白(自来水)	8	无	"	1.78	11%	

铁氧体沉渣在碱性介质中

表三

六价铬的泄漏点

编号	浸泡液的 PH 值	六价铬泄漏情况	说明
1	7.5	无	1. 浸泡液由 2 克铁氧体沉渣, 加 NaOH 溶液调 PH 值到一定值, 浸泡 20 小时后测定。 2. 浸泡液 PH 值的测定, 是先用 PH 试纸粗测, 再用酸度计和 PH 系列测定。因沉渣浸泡液 PH 值随时间的变化而缓慢下降, 所以测定的数据不够准确。
2	8.5	"	
3	9	"	
4	9.5	"	
5	9.7	有微量 Cr^{+6}	
6	10.1	"	
7	10.4	六价铬明显析出	
8	11.0	"	
9	11.5	"	
10	12.5	"	
11	13.0	"	
12	6.5(空白)	无六价铬析出	

表四

温度对铁氧体沉渣稳定性的影响

编号	沉渣加热温度	加热后沉渣浸泡液检测 Cr^{+6}	说明
1	100℃	无	1. 沉渣加热到温后保温半小时。 2. 沉渣加热后用自来水浸泡。 3. 沉渣为我厂铁氧体处理站处理后的产物, 经 $70^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘干后取出备用。 4. 六价铬的测定采用二苯偕肼自显比色法, 此处仅作了定性分析。
2	110	"	
3	120	"	
4	130	六价铬开始析出	
5	140	六价铬析出	
6	150	大量析出	
7	200	"	
8	250	"	

表五 铁氧体法处理含铬废水经济效益分析表

污水处理站 名 称	建 设 成本 (万元)	折 旧 元/月	原 材 料 消 耗 (FeSO ₄ , NaOH)元/吨	废水浓度 六价铬mg/l	管 理 费 ($\frac{\text{日工资率}}{\text{日废水量}}$)	废 水 量 吨/月	处理单耗 (元/吨)	处 理 成 本 (元/吨)
6 A	3.539	147	0.691	80mg/l	2.336	40		
101A	3.499	146	0.346	40	0.517	200		
307	1.8052	75	2.160	250	1.09	50		
说 明	1. 建设成本包括土建、设备、工具、仪器等费用。 2. 折旧费按每年5%的建设成本计算。 3. 处理费用中,电费未计入。 4. 废水量和废水浓度按目前车间上报数据计算。							