

一、前 言

伟大领袖毛主席和党中央对环境保护工作历来非常关怀。过去由于刘少奇、林彪一伙“生产第一”、“利润挂帅”、“专家治厂”等资本主义路线的干扰，三废治理工作的进展受到影响。含六价铬的工业废水对周围环境所造成的污染，就是一个未获解决的问题。

在无产阶级文化大革命和批林批孔运动的推动下，在党的十大精神鼓舞下，毛主席的无产阶级革命路线深入人心，全国人民认真学习无产阶级专政理论，以阶级斗争为纲，狠批资本主义、修正主义，反击邓小平的右倾翻案风，“工业学大庆”、“农业学大寨”，大干社会主义。有关领导部门和工厂、科研设计单位、大专院校的广大工人、干部及技术人员，把治理三废提到巩固无产阶级专政的高度来抓，自觉性日益提高。因此电镀厂含六价铬废水的处理工作，最近也有了较快的发展。

由于铬镀层有光灿夺目的外表和优越的防蚀、抗黠、耐磨性能，镀铬工艺在轻工业、仪表、机械制造以及国防等工业中的应用极为广泛。除了轻工业产品最常用的“防护—装饰性”镀铬外，随着各种产品的不同要求，还有镀硬铬、乳色铬、多孔性铬及黑铬等多种类型的电镀工艺。所有这些镀铬溶液均以铬酸酐(CrO_3)为主要成分，含量为50~360克/升(合六价铬25~180克/升)。镀铬后清洗废水呈黄色，含六价铬有数十毫克/升(ppm)。

此外，镀锌、镀锡后的钝化液，铝及铝合金氧化工艺中的

抛光液，钢铁磷化工艺中的去渣液等均含六价铬，应用这种工艺的工厂都排出含六价铬废水；制造铬化合物的化工厂，每天排出含六价铬废水的数量也较大。

据有关资料介绍，六价铬的毒性比三价铬强 100 倍。六价铬的污染对土壤、微生物和农作物也有危害，它阻碍土壤硝化作用的进程，从而破坏其正常机能，影响农作物产量。水中六价铬含量超出 0.1 毫克 / 升 就将对人体造成危害 因而规定饮用水中 Cr^{+6} 含量不能超过 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。而上述各种工业废水中的 Cr^{+6} 含量可超过国家规定的排放标准达数十至数百倍。故如不加处理，放任自流，将严重污染江河水质 给人民健康和农、副、渔业生产带来极大的危害。

废水中流失的六价铬化合物都是宝贵的工业原料。以电镀厂生产上耗用量很大的铬酸酐为例，约有三分之一随废水排放，资源的浪费相当可观。

工艺较成熟的含六价铬废水处理方法有电解法、沉淀法（钡盐法或铅盐法）还原法（如硫酸亚铁—石灰法和亚硫酸盐法）等，但大多还不能对资源进行回收和利用。

国内外曾对用离子交换树脂处理含六价铬废水进行了不少研究。最近，电镀工厂和车间在生产上应用离子交换树脂处理废水的规模有了进展，而且对资源的回收和利用也提供了良好的经验，预计采用这种方法处理电镀厂、化工厂等所排出含六价铬废水的工艺还将获得进一步的发展。以下我们对这一方法的原理和实践作一些粗浅的介绍，工艺流程的具体细节则可参阅各工厂发表的技术资料。

二、离子交换树脂基础知识

离子交换树脂即具有离子交换能力的合成树脂，呈球状，直径 0.3~1.0 毫米，不溶于水、酸、碱和其它有机溶剂，它是在树脂母体（交联结构的高分子共聚物）中引入某些活性基团而成的。

凡引入酸性基团的，在水溶液中呈酸性，能以其氢离子交换溶液中的阳离子，称为阳离子交换树脂。

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

根据所引进基团酸、碱性强弱的不同，阳离子交换树脂又可分为强酸性、弱酸性等类别，阴离子交换树脂又可分为强碱性、弱碱性等类别。

倘按照树脂母体的化学组成进行分类，离子交换树脂可分为苯乙烯型、丙烯酸型、酚醛型及环氧型等等。根据目前国内处理含六价铬废水的情况，无论是阳柱内用的强酸性树脂，或是阴柱内用的强碱、弱碱性树脂，全都属苯乙烯型。下面我们介绍这三种苯乙烯型离子交换树脂的组成和特性。

1. 苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂

树脂的母体是苯乙烯-二乙烯苯共聚物，由苯乙烯和二乙烯苯用悬浮聚合法制成。从图 1 的反应式可看到，在加热和引发剂（过氧化苯甲酰）存在的情况下，苯乙烯只能聚合成聚苯乙烯（线状高分子）假定把它进行磺酸化，所获的固体树脂将是水溶性的，根本不能作为离子交换剂。当加入二乙烯苯

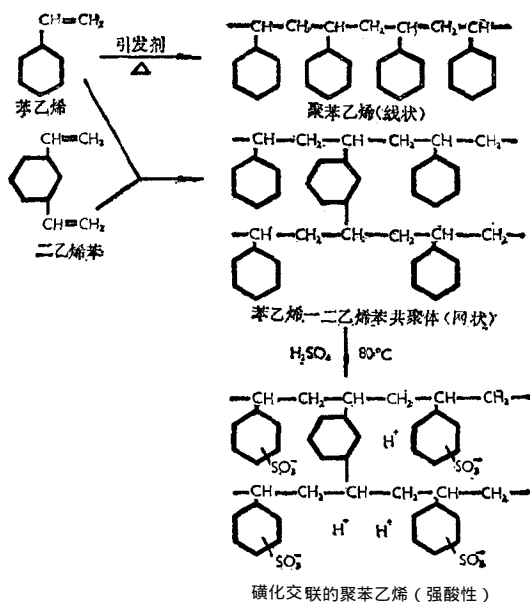


图 1 强酸性苯乙烯型阳离子交换树脂的制备

进行共聚时，才能交联成网状高分子化合物——也就是简称为“白球”的树脂母体。聚合时需加适量明胶以防止球与球之间的粘合。

球体的孔隙率与交联剂二乙烯苯的用量有关，二乙烯苯含量愈多，树脂结构就愈紧密，树脂微孔结构的孔径也就愈小。所谓“交联度”就是指在树脂母体(白球)的合成时，二种单体总量中交联剂所占的重量百分比。例如国产苯乙烯型强酸性树脂“1×7”，牌号中的“7”就表示交联度为7，即合成白球时二乙烯苯用量占单体总重量的7%。

聚合后的白球(一般粒度控制在16~50目之间)在80℃左右的温度下用二氯乙烷($\text{CH}_2\text{Cl---CH}_2\text{Cl}$)和浓硫酸处理，

可在苯环上引入磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$), 即成强酸性阳离子交换树脂 (见图 1)。二氯乙烷是膨胀剂, 其作用是使白球胀开, 从而使硫酸进入小球内部。

这种树脂所含的磺酸基离解度和硫酸相仿, 呈强酸性。为了书写方便, 我们常以 $\text{R}-$ 表示树脂母体, 含磺酸基的苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂写作 $\text{R}-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ (氢形) 市售商品已制成钠盐 可写为 $\text{R}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ 。

国产 732*, 强酸 1×7 , 强酸 1*, 强酸 010 等均属此类型。

2. 苯乙烯型强碱性阴离子交换树脂

树脂母体与上述强酸性阳离子交换树脂完全相同, 也由苯乙烯和交联剂二乙烯苯共聚而成, 只是引入的活性基团有所不同。

首先将白球用氯甲醚在傅氏 (Friedel—Craft) 反应催化剂 常用的是氯化锌 存在下进行氯甲基化制成“氯球”然后用叔胺 (R_3-N) 胺化, 就可引入季胺基, 制成强碱性的季胺型阴离子交换树脂。

强碱性阴离子交换树脂又有 I 型和 II 型之别, 如采用三甲胺胺化 最后产物为 I 型强碱性阴离子交换树脂; 如采用二甲基乙醇基胺 ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$) 胺化, 最后产物为 II 型强碱性阴离子交换树脂。上述氯甲基化和胺化反应以图 2 表示之。

含季胺基的苯乙烯型强碱性阴离子交换树脂可简写作 $\text{R}-\text{NCl}$ (Cl^- 形) 吸附时常将树脂用过量稀苛性钠溶液转成 OH^- 形 可写作 $\text{R}-\text{NOH}$, 处理含六价铬废水, 有时将树脂用过量稀硫酸转为硫酸盐形, 可写作 $(\text{R}-\text{N})_2\text{SO}_4$ 。

I 型和 II 型树脂的差别是: 后者碱性稍弱、交换容量大。用作水处理时, 即使水中氯离子较多对 II 型树脂的交换容量基本上无影响 而 I 型树脂则不然。

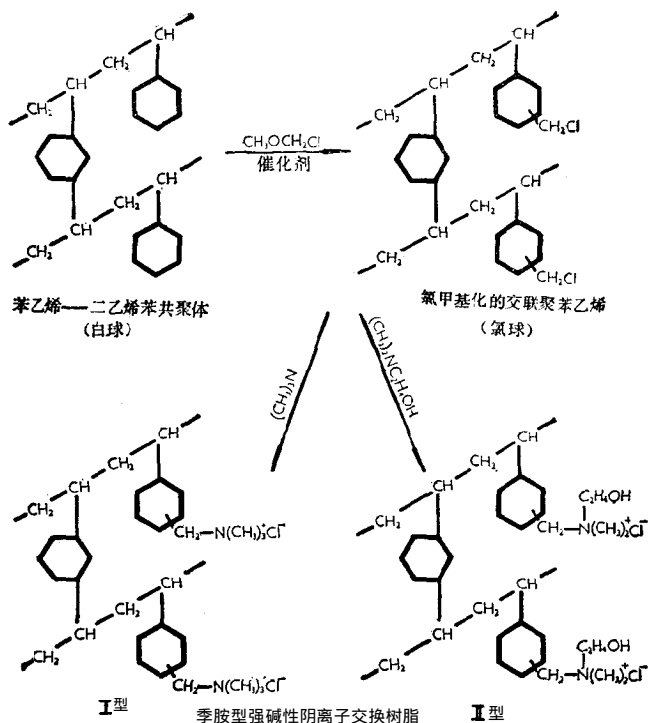


图 2 强碱性苯乙烯型阴离子交换树脂的制备

I 型树脂的耐热和抗氧化性能都优于 II 型树脂，用作水处理时，吸附硅酸根的能力较强。由于含六价铬废水中的重铬酸根和铬酸根离子都是强氧化剂，故选用 I 型树脂作为离子交换剂。

国产苯乙烯型强碱性阴离子交换树脂中，717*、201×7、711*等属 I 型，252* 属 II 型。

3. 苯乙烯型弱碱性阴离子交换树脂。

含有伯胺 ($-\text{NH}_2$)、仲胺 ($=\text{NH}$ 或叔胺 ($=\text{N}$) 等活性

基团为弱碱性阴离子交换树脂，制备时交联共聚及氯甲基化过程都与强碱性树脂相同，只是胺化时不用叔胺，而是采用伯胺或仲胺。图 3 表示了采用二甲胺对氯甲基化的交联聚苯乙烯（氯球）进行胺化，产物是含叔胺基的弱碱性阴离子交换树脂。

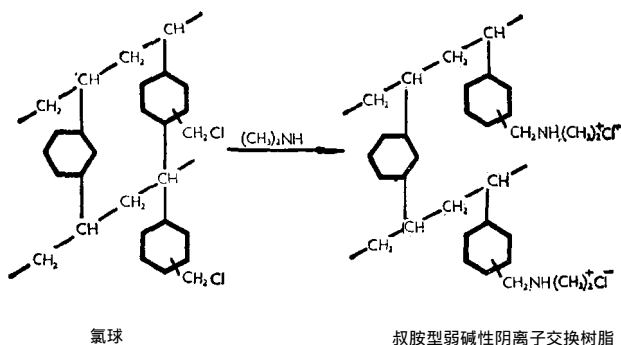


图 3 弱碱性苯乙烯型阴离子交换树脂的制备

含叔胺基的苯乙烯型弱碱性阴离子交换树脂可简写作 $R\equiv N^+HCl^-$ (Cl^- 形) 吸附时将树脂转为游离胺 但它的可交换离子也是 OH^- 故写作 $R\equiv N^+HO^-$ 。

弱碱性树脂所含活性基团在水中离解度小，因此交换速度稍低。此外，由于在 pH 值升高的情况下，液相 OH^- 离子将抑制弱碱性树脂活性基团的离解，因而它在 pH 值大于 9 的碱性溶液中不能进行离子交换。

弱碱性阴离子交换树脂的特点是交换容量较高，容易洗脱 再生剂用量省。

国产 704*、354* 等属苯乙烯型弱碱性阴离子交换树脂。

上面我们介绍了强酸性、强碱性和弱碱性三种苯乙烯型

离子交换树脂 这是按树脂所含活性基团进行分类的。倘根据树脂母体的物理结构进行划分，离子交换树脂又可分为凝胶型和大孔型等。以上所述国内各种牌号的树脂全部属凝胶型，下面我们专就大孔型离子交换树脂的特性作一些简单的介绍。

三、大孔(MR)型离子交换树脂的特性

凝胶型离子交换树脂中微孔结构孔径的大小决定于交联度。交联度愈低，孔径愈大。为了适用于大的离子进行交换，过去曾采用孔隙率较高的低交联度树脂——被称之为多孔性树脂。实际上这种树脂孔隙率的提高是有限的，同时它的胀缩变化大、物理性能差，使用上有不少缺陷。为了满足需要，后来又出现了孔隙率高、孔径特大的大孔(MR)型树脂。

大孔型离子交换树脂是六十年代初才开始发展起来的，最常见的制备方法是在苯乙烯和二乙烯苯进行交联聚合时，加入一种能溶解单体和交联剂而不能溶解共聚体的惰性溶剂（据介绍是高级碳氢化合物、高级醇类、硝基烷烃、高级有机酸酯类等，常用的是汽油和苯）聚合结束后，可用蒸汽吹入等方法回收惰性溶剂，在树脂母体粒子中就留下大网孔，孔道是连续的，而母体则是不连续的。在这样形成的树脂母体上再按上节所述方法分别引入磺酸基、季胺基或叔胺基，就可获得大孔型的强酸性、强碱性及弱碱性离子交换树脂，上述那些惰性溶剂被称为“致孔剂”。

据资料介绍，近年来还采用一种微溶于水的饱和脂肪酸代替上述惰性溶剂进行共聚，这种致孔剂的回收较方便，只要在碱性水溶液中搅拌，即可将树脂母体中的脂肪酸溶入水中，酸化后脂肪酸可从水相中游离出来；另有一种方法是在共聚时，加入一些聚苯乙烯作致孔剂，由于聚苯乙烯的线状高分子基本上不和二乙烯苯交联，聚合结束后，采用可溶解聚苯乙烯

的溶剂把母体中的聚苯乙烯萃取出来，从而在树脂母体粒子中留下大的网孔，这样形成的孔道是不连续的，而母体却是连续的。

大孔型离子交换树脂的平均孔径可达 200~1000 埃，一般凝胶型树脂仅 20~40 埃；大孔型树脂的比表面可达数十平方米/克而 1 克凝胶型干树脂的表面积小于 0.1 平方米。

大孔型树脂和同类型的凝胶型树脂相比，机械强度、抗氧化性能、耐污染能力都比较优越，交换速度较快。

国产苯乙烯型强酸性大孔阳离子交换树脂有 72*、61*、742*、743* 等品种。

国内苯乙烯型强碱性大孔阴离子交换树脂是近年来发展起来的，有 201×12、731*、742×18、700-A、700-B 等品种。用于处理含六价铬废水时，201×12 及 700-B（不透明球状）具有优越的抗氧化性能，洗脱也较方便，731* 交换容量较高。以上均属 I 型树脂 至于 II 型树脂 国产有 763*。

国内苯乙烯弱碱性大孔阴离子交换树脂是最近试制成功并投入生产的，目前已有 710-A、710-B 等品种。用于处理含六价铬的电镀废水，710-A 和 710-B 有很高的交换容量和良好的再生性能，其中 710-B 为乳白色不透明球状颗粒，容易洗脱，抗氧化性能较好。

过去采用凝胶型离子交换树脂处理含六价铬废水，树脂的抗氧化性能是一个不易解决的难题，尤其当阴离子交换树脂吸附重铬酸根和铬酸根离子时，由于氧化还原反应而产生三价铬离子，用苛性钠洗脱时形成绿色氢氧化铬，严重污染树脂，运转几个周期后就必须用稀酸清洗三价铬的污染。大孔型树脂有优越的抗氧化性能，可防止或减缓这种现象，同时电镀废水中不可避免地会混入一些有机物杂质，由于大孔型树脂

表 1 部分国产离子交换树脂性能指标

树脂类型	型 号	外 观	湿真比重 (毫克/毫升)	湿视比重 (毫克/毫升)	含水率 (%)	粒度 (目)	全交换容量 (毫克当量/克-干树脂)	pH 范围	耐 用 温 度
大孔弱碱	710-A	半透明乳黄球状	1.04~1.12	0.64~0.74	40~50	16~50	≥3.5	0~9	游离胶形 100℃
	710-B	不透明白色球状	1.02~1.10	0.64~0.74	40~50	16~50	≥4.0	0~9	游离胶形 100℃
	201×12	不透明浅黄球状			55~65	16~50	2.7~2.8	0~14	Cl ⁻ 形 60℃, OH ⁻ 形 40℃
	742×18	不透明白色球状	1.13	0.73	50~60	16~50	3.0	0~14	Cl ⁻ 形 60℃, OH ⁻ 形 40℃
大孔强碱	731×9	半透明白色球状	1.11	0.71	50~60	16~50	3.5~3.9	0~14	Cl ⁻ 形 60℃, OH ⁻ 形 40℃
	700-A	半透明乳黄球状	1.06~1.11	0.65~0.75	50~60	16~50	>3.5	0~14	Cl ⁻ 形 80℃, OH ⁻ 形 60℃
	700-B	不透明乳白球状	1.06~1.11	0.65~0.75	50~60	16~50	>3.5	0~14	Cl ⁻ 形 80℃, OH ⁻ 形 60℃
	717(或201×7)	透明浅黄球状	1.06~1.11	0.70	40~50	16~50	≥3	0~14	60℃
凝胶强碱	732(或1×7)	透明黄褐球状	1.24~1.29	0.75~0.85	46~52	16~50	≥4.5	1~14	110℃

注: 国产树脂的试制和生产尚在不断发展中, 最近出现的*870树脂, 其性能与*710相仿。

耐污染能力强，用于处理电镀车间含六价铬废水是适宜的。

不论是大孔型或凝胶型，凡强碱性阴离子交换树脂都和重铬酸根和铬酸根离子有较强的亲和力，用苛性钠溶液再生时效率不高；弱碱性阴离子交换树脂的最大特点是再生方便，有利于电镀用重铬酸溶液的回收。此外，采用弱碱性树脂处理含六价铬废水时，阴柱出水水质也较高，因此，从铬酸和水的回用角度来看，大孔型弱碱性阴离子交换树脂是较理想的，但有不少工厂采用强碱性阴离子交换树脂也回收了铬酸，有些工厂因强碱性树脂光用苛性钠溶液不易洗脱，改用苛性钠和氯化钠作再生剂，含有氯离子的洗脱液供化工厂制备皮革厂的鞣革剂盐基性硫酸铬。

总之，大孔型树脂试制成功后，促进了电镀废水的处理和回收工作，这是一个正在发展中的新生事物。关于树脂的交联度大小、致孔剂种类、以及树脂的合成路线都在继续进行研究，孔隙率、比表面、孔径以及弱碱性树脂中所含的强碱性基团等数据测试工作也需逐步完善，今后大孔型树脂的制造和它在处理含六价铬废水方面的应用必将有更大的进步。

表 1 列出了与处理含六价铬废水有关的一些国产离子交换树脂性能指标，以供参考。

四、处理含六价铬废水工艺的基本原理

1. 原水预处理

一般电镀车间镀铬工艺清洗废水含 Cr^{+6} 约 20~80 毫克/升, pH 值在 5 左右, 其中含有不少需用酸才能溶解的悬浮物, 这些悬浮物混入交换柱后将造成堵塞而影响流速, 因此必须进行过滤。目前常用的过滤设备有机械过滤器(以石英砂、大理石等为过滤材料)、聚氯乙烯微孔塑料管以及氯纶棉过滤器等。有条件的可设置贮废水池, 让大颗粒的悬浮物自然下沉, 从而减轻过滤器的负担。

电镀废水中常混有油脂、乳化剂、表面活性剂等, 可通过活性炭过滤器进行吸附, 最好采用大孔吸附剂——即未引入活性基团的大孔型树脂母体, 它的孔径可达数十埃、比表面可达数百平方米/克, 对有机物有较强的吸附能力。

机械过滤器需定期用水进行反洗; 微孔塑料管运转数十小时后需用压缩空气反冲, 如反冲不见效则需用盐酸浸泡后刷洗, 氯纶棉也需定期换洗才能恢复过滤能力。大孔吸附剂可用甲醇或丙酮等有机溶剂洗涤, 以恢复吸附能力。

废水经过预处理后用泵打入离子交换柱, 用转子流量计控制流量, 目前各厂采用的交换流速 U 一般为 20~30 米/时。

2. 树脂预处理

工业用树脂中常含有铁、铅、铜等金属离子及一些有机物杂质(未参与共聚反应的低分子物质以及高分子组分的分解

产物 大孔型树脂还含有未回收尽的致孔剂)，倘不加处理，将影响所回收铬酸溶液的纯度，甚至会造成镀铬层的质量问题，因而对新树脂有进行预处理的必要。

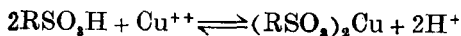
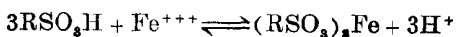
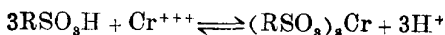
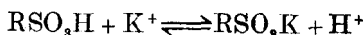
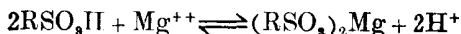
先用 $50^{\circ}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的热水将树脂洗涤数次（或用 3 倍于树脂体积的饱和食盐水洗涤新树脂，并浸泡一昼夜后再用水洗）然后按下述步骤用酸、碱处理。

阳离子交换树脂先用 $2N$ 盐酸去除杂质，用水洗涤后以 2% 苛性钠溶液去除杂质，再用水洗涤后即以 $1N$ 盐酸将树脂转为 H^{+} 形待用。

阴离子交换树脂先用 2% 苛性钠洗涤 洗涤后用 $2N$ 盐酸处理 然后再用 2% 苛性钠将树脂转为 OH^{-} 形待用。

3. 阳柱吸附

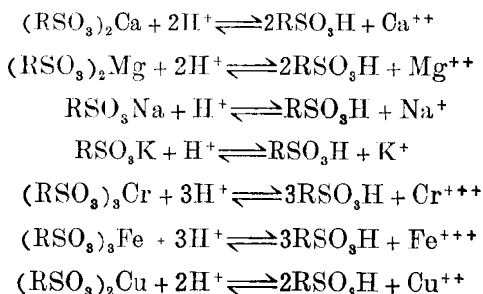
目前国内处理含六价铬废水时，阳离子交换树脂都使用 $732^{\ast}$ 强酸性)，它能除去废水中钙、镁、钠、钾、三价铬、铁、铜等金属离子，反应式为：



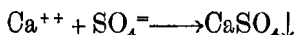
由于上述离子反应结果都产生氢离子，故废水通过阳柱后， pH 值降低至 $2\sim 3$ 左右。随着离子交换的进行， pH 值逐步回升，一旦阳柱排出水 pH 值接近 5 时，应立即停止交换，用酸再生后才能继续使用。

4. 阳柱再生

一般用 1~3*N* 稀盐酸或 8% 稀硫酸作为阳离子交换树脂的再生剂，使已吸附金属离子的盐形树脂再度转成 H^+ 形，反应式为：



硫酸作再生剂时，钙离子将和硫酸根离子生成不溶于水的硫酸钙（石膏）沉淀：



这种白色沉淀夹杂在树脂内将增添麻烦，因此目前一般都以二倍于树脂体积的 1~3*N* 盐酸作为阳柱再生剂。

阳柱再生一般采用 2 倍的空间流速 (U_s)，即每升树脂每小时流过 2 升再生剂。线速度 U 和空间流速的定义和换算方法见本书第 44 页。

阳柱经再生后排出的洗脱液呈强酸性，除钙、镁、钠、钾等离子外，还含一定数量的 Cr^{+++} 、 Fe^{+++} 等重金属离子，目前一般都将它排入中和池处理后排放。

据有关资料介绍，这一部分洗脱液可用石灰处理，使产生 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，集中到有关工厂回收或用水泥沥青固化处理。

5. 阴柱吸附

阴柱吸附是用离子交换树脂处理含六价铬废水整个工艺

的核心，镀铬废水中有毒的重铬酸根和铬酸根离子在这里被阴离子树脂吸附后，排出的清水不仅符合排放标准，还可在电镀车间作为洗涤水回用，从而节约了电镀车间的用水量。

铬酸在水溶液中随着 pH 值的不同，离解状态也将有所不同，图 4 可大致表明这种情况。

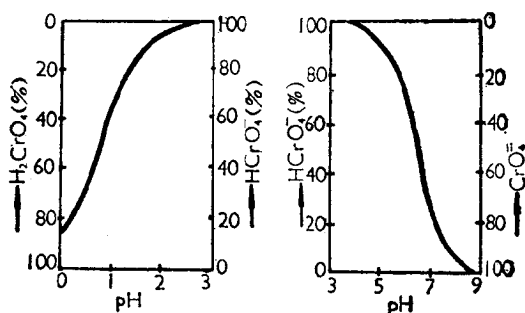
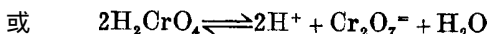
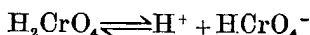
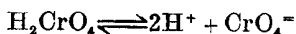


图 4 铬酸在水溶液中的离解

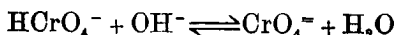
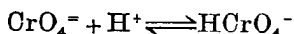
图中可看到 当 pH 值在 3 左右 水溶液中的铬酸一次离解成重铬酸根离子 (写作 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 HCrO_4^-):



当 pH 值达到 9 左右时，铬酸将二次离解成铬酸根离子 CrO_4^{2-} :

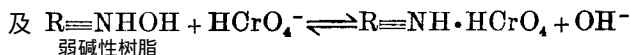
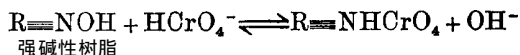


换句话说 在含六价铬废水中 二种离子存在着如下的平衡关系:



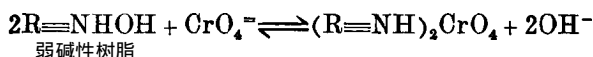
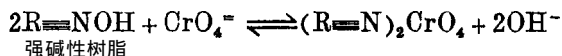
在阳柱吸附一节中已述及 ,pH 值为 5~6 的镀铬废水通

过阳柱后，酸性有所提高，该铬酸根几乎全部一次离解为重铬酸根离子，它被 OH^- 形强碱性或弱碱性阴离子交换树脂吸附的反应式分别可写为：



这时一当量的树脂可吸附一当量的重铬酸根离子。

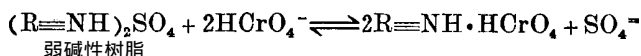
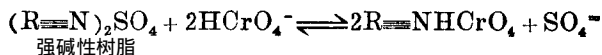
倘 pH 值为 5~6 的含六价铬废水直接通入阴柱，从图 4 可知，将有一小部分的铬酸二次离解为 CrO_4^{2-} ，它被 OH^- 形阴离子交换树脂吸附的反应式可写为：



这时需二当量的树脂才能吸附一当量的铬酸根离子。

由此可见，同一种阴离子交换树脂，它对重铬酸根离子的交换容量应倍于它对铬酸根离子的交换容量。

有些工厂采用单床式流程，并将阴离子交换树脂转成硫酸盐形，当 pH 值为 5 左右的废水直接通入阴柱时，它对重铬酸根离子的吸附反应式可写为：



对一小部分铬酸根离子吸附的反应式则可写为：

