

电解还原法处理含铬废水

The Treatment of Wastewater Containing Cr^{6+} Through Electroanalysis-deoxidization

赵 丽/ZHAO Li¹, 王成端/WANG Cheng- duan¹, 赵 诚/ZHAO Cheng¹, 杨 晶/YANG Jing²

1. 西南科技大学环境与资源学院, 四川绵阳 621010

2. 华南商贸职业学院, 广州 510650

1. School of Environmental and Resources Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan Province, China

2. Professional School of Business and Trade, Guangzhou 510650, China

[摘要] 采用电解还原方法模拟工业含铬废水的处理。试验以普通铁极板作阴阳极, 在直流电的作用下, 铁阳极溶解生成的 Fe^{2+} 和硫酸亚铁中的 Fe^{2+} 把废水中的六价铬离子还原成三价铬离子; 随着氢离子阴极放电使废水 pH 值逐渐升高, Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 便形成氢氧化铬及氢氧化铁沉淀, 同时氢氧化铁有凝聚作用, 能促进氢氧化铬的迅速沉淀。在实验最佳条件下, 废水初始含铬浓度在 600 mg/L 及 600 mg/L 以下、反应 pH=3、加入 FeSO_4 的量 1.20g (Fe^{2+} 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 比例 1:1)、反应时间 40 min、换极周期 10 min、电流密度 0.085 A/cm², 出水浓度达到 0.57 mg/L, 去除率为 94%。出水浓度达到国家排放标准。

[关键词] 电解; 还原; 铬; 废水

[中图分类号] X50

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)11-0058-03

Abstract: The article introduces the method of simulating electro-deoxidization to treat the industrial wastewater which contained Cr^{6+} . We used common ferrous electrode as cathode and anode. By the process of DC, the ferrous anode dissolved and created Fe^{2+} , and the ferrous sulfate in the liquid deoxidizes the Cr^{6+} to Cr^{3+} ; pH increased along with discharge of H^+ at cathode. So the Cr^{3+} and Fe^{3+} come into chronic hydroxide and ferrous hydroxide, respectively. Simultaneity, the ferrous hydroxide which accelerates the chromium hydroxide to make deposition can be used as coagulation. Under the best experimental condition, the initial concentration of hexavalent chromium is 600 mg/L or 600 mg/L hereinafter, pH=3, the quantity of FeSO_4 is 1.20 g (Fe^{2+} : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ =1:1), reactive time is 40 min, exchange electrode cycle is 10min, electrical current consistency is 0.085 A/cm², as a result effluent's concentration is 0.57 mg/L, and removal rate is 94%. Effluent's concentration achieves the national standard.

Key Words: electroanalysis; deoxidization; chromium; wastewater

CLC Number: X50

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)11-0058-03

1 引言

自 18 世纪末发现金属元素铬以后, 铬及其化合物已在工业生产中广为应用。随着工业的发展如采矿冶炼、化工、电镀、制革、颜料、制药、轻工纺织、铬盐及铬化合物的生产等一些行业, 都会产生大量的含铬废水。铬的化合物中以六价铬毒性最强, 三价铬次之, 而二价铬和铬本身的毒性很小或无毒。铬化合物侵害上呼吸道, 能引起贫血、溃疡、皮炎和湿疹等^[1]; 并且铬化合物已被公认为具有致癌作用。日本的调查资料表明, 与铬接触的工人肺癌率比不接触的人高 13~31 倍, 所以含铬废水若不设法进行治理和回收, 会对人和生态环境造成极

大的危害。另外, 通过处理和回收铬废水能够有效地制止铬资源的浪费。

用电解法处理废水的历史, 可以追溯到 1889 年英国人尝试用铁电极来处理城市污水。在 20 世纪 40 年代就有人提出利用电解法处理废水; 1969 年, Backnurst 等提出流化床电极 (Fluid Bed Electrode 简称 FBE) 设计^[2]; 1973 年, M. Fleischmann F. Goodridge 及其合作者成功研制了复极性固定床电极 (Bipolar Bed Electrode 简称 BPBE)^[3]。中国从 20 世纪 60 年代开始, 就在不断地研究和应用电解法处理含铬、含氯、含酚、印染、制革等多种不同类型的工业废水^[4]。电解法应用广泛, 有其他工艺所不能

比拟的特点, 具有能量消耗低、对各种污水处理适应性强、高效、无二次污染的优点, 因此, 电解法水处理技术被称为“环境友好”技术 (Environment Friendly Technology)^[5]。

2 电解法水处理原理

2.1 原理

电解法水处理过程包括 2 个方面: ①使污染物在电极上直接发生电催化反应而转化的“直接电化学过程”; ②利用电极表面产生的强氧化活性物种使污染物发生氧化还原转变的间接电化学过程。具体分为氧化、还原、凝聚和气浮 4 种作用。

2.1.1 氧化作用

收稿日期: 2006-08-11

作者简介: 赵 丽, 女, 四川绵阳西南科技大学环境与资源学院, 研究生, 主要研究方向为水污染控制工程; E-mail: chengli1010@126.com

王成端 (通讯作者), 男, 四川绵阳西南科技大学, 教授, 主要研究方向为水污染控制工程; E-mail: wcd@swust.edu.cn

电解过程中的氧化作用可以分为直接氧化(即污染物直接在阳极失去电子而发生氧化)和间接氧化。利用溶液中的电极电势较低的阴离子,例如 OH⁻、Cl⁻在阳极失去电子,以生成新的较强的氧化剂的活性物质[O]₂、Cl₂等;利用这些活性物质使污染物失去电子,起氧化分解作用,以降低原液中的 BOD₅、COD_{Cr}、NH₃-N 等。

2.1.2 还原作用

电解过程中的还原作用亦可分作两类。一类是直接还原,即污染物直接在阴极上得到电子而发生还原作用。另一类是间接还原,污染物中的阳离子首先在阴极得到电子,使得电解质中高价或低价金属阳离子在阴极上得到电子直接被还原为低价阳离子或金属沉淀。例如:含铬废水的再利用,以重铅酸离子(Cr₂O₇²⁻)形式存在于废水中的六价铬是剧毒物质,应用炭粒填料床作为阴极的电解工艺处理 Cr₂O₇²⁻,将 Cr(VI)还原为 Cr(III)^[6]。

2.1.3 凝聚作用

可溶性阳极例如铁、铝等阳极,通以直流电后阳极失去电子后,形成金属阳离子 Fe²⁺、Al³⁺,与溶液中的 OH⁻生成金属氢氧化物胶体絮凝剂,吸附能力极强,可将废水中的污染物质吸附共沉而去除。

2.1.4 气浮作用

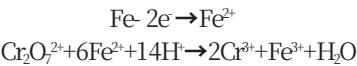
电气浮法是对废水进行电解,当电压达到水的分解电压时,在阴极和阳极上分别析出氢气和氧气。气泡尺寸很小,分散度高,作为载体粘附水中的悬浮固体而上浮,这样很容易将污染物质去除。

3 试验方法及结果讨论

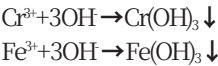
3.1 试验方法

试验采用普通的铁极板作阴阳极,在直流电的作用下,铁阳极不断溶解产生 Fe²⁺,氢离子在阳极放电,使废水的 pH 值逐渐提高,Cr³⁺和 Fe³⁺形成 Cr(OH)₃和 Fe(OH)₃的沉淀。

电解槽中的主要反应方程式如下:



电解反应过程消耗大量氢离子,产生大量 OH⁻,使电解废水由酸性逐步过渡到碱性,生成 Cr(OH)₃及 Fe(OH)₃沉淀。



3.2 试验设计

根据有关资料文献试验^[7-8]确定了以下 4 个因素。

3.2.1 废液浓度

废液浓度直接影响试验结果,因此选择废液初始浓度为影响因素 A,同时确定了 3 个水平,分别为 300 ng/L、600 ng/L、1 000 ng/L。

3.2.2 pH 值

废水的 pH 值较低有利于铁阳极的溶蚀,但过低(pH≤2)将影响三价铬离子和三价铁离子的沉淀,因此,选择废水的 pH 值作为试验的影响因素 B。就这一因素选择了 3 个水平,分别为 pH=3、pH=6、pH=10。

3.2.3 反应时间

为了选择效果理想且经济的反应条件,选择反应时间为试验因素 C,确定的 3 个水平分别为 20 min、40 min、60 min。

3.2.4 换极周期

为了消除阳极钝化,电解槽的阴、阳极应定期倒换,选择换极周期为影响因素 D,该因素选择的 3 个水平分别为 5 min、1 min、10 min。试验因素水平见表 1。

正交试验方案见表 2。

表 1 试验因素水平表				
Tbl. 1 Level table of examination's factors				
水 平	影 响 因 素			
	A(初始浓度 ng/L)	B(pH 值)	C(反应时间 min)	D(换极周期 min)
1	300	3	20	5
2	600	6	40	1
3	1 000	10	60	10

表 2 试验正交试验方案表				
Tbl. 2 Scheme of orthogonal experiment				
水 平	影 响 因 素			
	A(初始浓度 ng/L)	B(pH 值)	C(反应时间)	D(换极周期)
1	A1	B1	C1	D1
2	A1	B2	C2	D2
3	A1	B3	C3	D3
4	A2	B1	C3	D3
5	A2	B2	C2	D1
6	A2	B3	C1	D2
7	A3	B1	C3	D2
8	A3	B2	C1	D3
9	A3	B3	C2	D3

表 3 正交实验结果分析表					
Tbl. 3 Analysis of the result of orthogonal experiment					
实验号	影 响 因 素				出水浓度
	A(初始浓度)	B(pH 值)	C(反应时间)	D(换极周期)	(ng/L)
1	A1	B1	C1	D1	79
2	A1	B2	C2	D2	179
3	A1	B3	C3	D3	146
4	A2	B1	C3	D3	130.25
5	A2	B2	C2	D1	391
6	A2	B3	C1	D2	410
7	A3	B1	C3	D2	537.72
8	A3	B2	C1	D3	681.25
9	A3	B3	C2	D1	670
K ₁	404	746.97	1 170.25	1 140	
K ₂	931.25	1 251.25	979.25	1 126.72	
K ₃	1 888.97	1 226	1 074.72	957.5	
$\bar{K}_1$	134.67	248.99	390.08	380	
$\bar{K}_2$	310.42	417.08	326.42	375.53	
$\bar{K}_3$	629.96	408.67	358.24	319.17	
极差 R	495.29	168.09	63.58	60.83	

3.3 试验数据分析及结果讨论

试验结果直观分析见表 3。

由表 3 可知,因素 A 为影响试验的关键因素;因素 B 为影响试验的重要因素;因素 C 为影响试验的一般因素;因素 D 为影响试验的次要因素。影响因素的主次顺序为:废液初始浓度→反应 pH 值→反应时间→换极周期。

各因素较佳值分别为:废液初始浓度为 300 ng/L,反应 pH 值为 3,反应时间为 40 min,换极周期为 10 min。

以下图 1~4 分别是根据试验结果所作的水平趋势图。

图 1 中连线的趋势可说明,该法处理含铬废水浓度不宜过高,废液浓度≤600 ng/L 较为适宜,废液浓度为 300 ng/L 处理效果最理想。

由图 2 中可看出 pH 值为 3 效果很理想,pH 值为 10 及 pH 值为 6 处理效果均不理想。因此,pH 值应偏酸性(≤3)。由反应方程式 Cr₂O₇²⁻+6Fe²⁺+14H⁺→2Cr³⁺+Fe³⁺+H₂O,也可看出反应的充分进行需要大量的氢离子。

图 3 中,反应时间为 40 min 处理效果最好;反应时间为 20 min 处理效果不理想,说明反应时间短,反应不能充分完成;反应

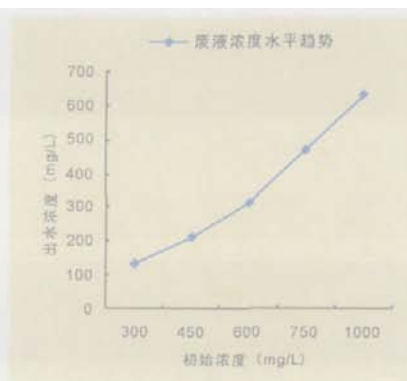


图1 废液浓度水平趋势图

Fig. 1 Horizontal trend fig of deposite-liquid's concentration

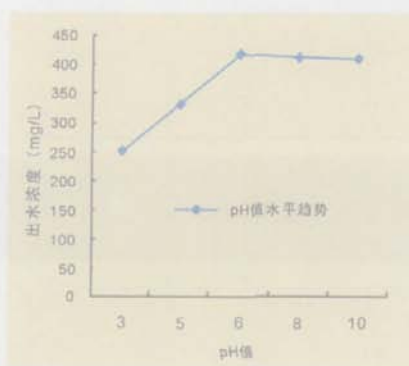


图2 pH值水平趋势图

Fig. 2 Horizontal trend fig of pH

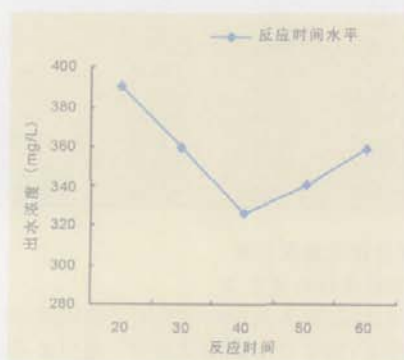


图3 反应时间水平趋势图

Fig. 3 Horizontal trend fig of reactive time

时间为 60 min 效果不好, 可能是由于反应生成的氢氧化铬又被部分分解离, 致使处理效果不好。由此说明反应时间为 40 min 反应恰好达到平衡, 处理效果最佳。

由图 4 中可看出, 换极周期为 10 min 处理效果最好; 换极周期为 5 min 和 1 min 处理效果差别不大, 处理效果都不很理想。

通过对正交试验结果直观分析表以及水平趋势图的总体分析可知: 去除率最好的 4 号试验的因素分别为废液初始浓度 600 mg/L, pH=3, 反应时间 40 min, 换极周期 10 min。根据试验记录反应后 pH=10.35, 反应后沉淀较多, 说明反应后在碱性环境中能充分让 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 生成沉淀, 从而使得去除率较理想, 说明反应前

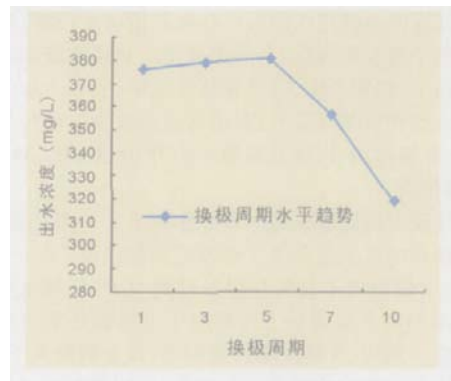


图4 换极周期水平趋势图

Fig. 4 Horizontal trend fig of exchange cycle

废液 pH 值偏酸性 (≤ 3) 能使反应充分进行, 反应后 pH 值 (≥ 8.5) 能够充分沉淀三价铁离子和三价铬离子。再根据表 3 中去除率最好的 4 号试验 (去除率为 78%), 以及去除率较好的 1 号试验 (去除率为 73%) 和 3 号试验 (去除率为 50.6%) 与去除率最差的 6 号试验 (去除率为 31.25%) 相比较, 可得出结论: 试验在 pH=3、反应时间为 40 min、换极周期为 10 min 的电解反应条件下, 处理浓度为 600 mg/L 及 600 mg/L 以下的含铬废水效果都较好, 但还远不能达到国家排放标准。

通过试验结果可确定, 只通过铁极板阳极溶解产生 Fe^{2+} 不能够充分还原 300 mg/L、600 mg/L、1 000 mg/L 含铬废液中的六价铬离子。因此, 反应时需加入相应比例的还原剂, 使废水中六价铬离子被充分还原为三价铬离子再生成氢氧化铬沉淀, 以达到理想的出水浓度。

4 结论

1) 电解还原方法处理含铬废水在不加入任何试剂的情况下, 单纯依靠普通的铁极板阳极溶解产生 Fe^{2+} , 不能够充分还原初始浓度较高 ($\geq 300 \text{ mg/L}$) 的工业废水中的六价铬离子。

2) 在平均电流密度为 0.085 A/cm^2 、常温条件下, 电解还原方法处理工业含铬废水在废水初始浓度在 600 mg/L 及 600 mg/L 以下、废液 pH=3、反应时间确定为 40 min、换极周期为 10 min, 并且根据前期正交试验确定加入的 FeSO_4 比例为 1:1 时的反应条件下, 可达到去除率在 94% 以上, 出水浓度达到国家排放标准。

参考文献 (References)

- [1] 张汉池, 张继军, 刘峰. 铬的危害与防治[J]. 内蒙古石油化工, 2003, 30: 33-35.
- [2] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987: 306-308.
- [3] 国家技术监督局. GB8978-88 污水综合排放标准[S]// 全国文献工作标准化技术委员会. 文献工作国家标准汇编. 北京: 中国标准出版社, 1996: 85-110.
- [4] 污染源统一监测分析方法编写组. 污染源统一监测分析方法(废水部分)[S]. 北京: 技术标准出版社, 1983: 41-47.
- [5] 冯玉杰, 李晓岩, 尤宏, 等. 电化学技术在环境工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [6] 唐受印, 汪大军, 等. 废水处理工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [7] 王彦斌, 苏琼. 化工环境污染与防治[M]. 北京: 民族出版社, 2000.
- [8] 三废治理与利用委员会. 三废治理与利用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 132-134.

(责任编辑 赵佳)