

电沉积铬废液中铬的回收与处理

钟福新, 韦东海, 陆晨梅, 蒋小友

(桂林工学院 材料与化学工程系, 广西 桂林 541004)

摘要: 为实现电沉积铬废液中铬的回收与利用,研究了铬的回收与处理工艺条件,结果表明,在 30 ℃ 条件下,于 25.00 mL 含铬废液中加入 1.60 mL H_2SO_4 、0.80 mL 水合肼,8 min 即可使 99.24% 的 Cr(VI) 还原为 Cr(III) ,用浓氨水使 Cr(III) 完全沉淀,将沉淀过滤洗涤后再与 H_2SO_4 充分反应,直到沉淀完全溶解,然后经蒸发、烘干,得到 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 的晶体,铬回收率达 95.4%,结果满意。

关键词: 铬;废液;回收;电沉积

中图分类号: X781.1

文献标志码: A

铬是生物正常代谢所必须的元素之一,缺铬将造成糖、脂肪等新陈代谢紊乱,但含量过高则对生物和人的身体造成严重危害。铬在水中以三价和六价形式存在,其中六价铬的毒性很大,大约是三价铬的 100 倍,若水中六价铬的含量大于 0.1 mg/L,就会对人体产生毒害作用。目前对铬废液的处理方法主要有:生物处理法^[1]、化学处理法^[2,3]、铬泥稳定化处理^[4]等。但将废液中 Cr(VI) 还原成 Cr(III) 并加以回收利用方面的研究报道甚少。本文着重研究了用水合肼将电沉积铬废液中的 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 并制成市场资源短缺的 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 的工艺条件,取得了较好的效果,实现了有害废物的无害化和资源化。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

AL204 型电子天平,7200 型分光光度计,101-3-BS 型电热恒温鼓风干燥箱,DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器。

重铬酸钾,硫酸铬,浓硫酸,浓氨水,水合肼,20% (质量分数,下同)的 NaOH 溶液, 1.00×10^{-2} mol/L Cr(VI) 标准溶液, 2.50×10^{-3} mol/L Cr(VI) 标准溶液, 1.0×10^{-1} mol/L Cr(III) 标准溶液, 1.0×10^{-3} mol/L Cr(III) 标准溶液。所用试剂均为分析

纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 Cr(VI) 的还原与 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 的提取 取 25.00 mL 废液,加入 1.60 mL 浓硫酸,混匀,在恒温加热搅拌器中加热到 30 ℃,逐滴加入 0.80 mL 水合肼,继续反应 8 min,使还原反应完全。然后向反应液中缓慢加入浓氨水使三价铬完全沉淀,再将沉淀过滤、洗涤后用适量浓硫酸溶解,蒸发、烘干,得 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体。

1.2.2 还原率的测定 取一定体积适当稀释过的废液或还原液,与 2.00 mL 20% 的 NaOH 溶液注入到 50 mL 容量瓶中,稀释到刻度。以 480 nm 为参比波长,380 nm 为测定波长,在 7200 分光光度计上用双波长法测定该溶液的吸光度,求出吸光度差 ΔA ,在 Cr(VI) 标准曲线查出 ΔA 值对应的 Cr(VI) 体积,通过换算求出废液或还原液中 Cr(VI) 的浓度,据此计算 Cr(VI) 的还原率。

2 结果与讨论

2.1 Cr(VI) 与 Cr(III) 吸收光谱曲线

图 1 为 Cr(VI) 和 Cr(III) 的吸收光谱曲线,以 Cr(VI) 的最大吸收波长 380 nm 为测量波长时, Cr(III) 在 480 nm 处与测量波长 380 nm 处有等吸光点,故测量 Cr(VI) 时,选 480 nm 为其参比波长。

Cr(Ⅲ)在430和590 nm处有2个吸收峰,但430 nm处Cr(Ⅵ)有干扰,因此测Cr(Ⅲ)浓度时以590 nm为测量波长.

2.2 Cr(Ⅵ)与Cr(Ⅲ)的标准曲线

图2为Cr(Ⅵ)标准曲线,曲线的回归方程为 $\Delta A = 0.2183 V(\text{Cr(Ⅵ)})$,相关系数为0.9999.

图3为Cr(Ⅲ)标准曲线,曲线的回归方程为 $A = 0.036 V(\text{Cr(Ⅲ)}) + 0.001$,相关系数为0.9994.

2.3 Cr(Ⅵ)还原条件的选择

2.3.1 温度对还原率的影响 反应温度对水合肼还原Cr(Ⅵ)的还原率的影响见图4a. 当温度低于20℃,反应极为不完全,还原率低于60%,30℃时Cr(Ⅵ)的还原率可达97.0%. 但高于30℃时Cr(Ⅵ)的还原率反而降低,40℃时,还原率低于75%. 这是由于水合肼的热力学稳定性较差,在较高温度下因分解而失去还原性. 本实验选取反应温

度为30℃.

2.3.2 时间对还原率的影响 水合肼的还原反应时间对还原率的实验结果如图4b. 反应8 min可使还原率达到最高值.

2.3.3 还原剂的用量对还原率的影响 水合肼的用量对还原率的影响结果如图4c. Cr(Ⅵ)的还原率随水合肼的体积增加而明显增加,这是由于铬酐的还原反应是放热反应,能使体系具有较高的温度,从而使水合肼部分分解而影响Cr(Ⅵ)的还原,使实验所需水合肼的量比化学计量的要多,当水合肼过量158%(达0.80 mL)时,还原率达到最高值99.0%,故本实验水合肼用量为0.80 mL.

2.3.4 硫酸用量对还原率的影响 还原率与硫酸用量的关系如图5. 本实验选用浓硫酸的量为1.60 mL. 过多的浓硫酸对后续处理不利.

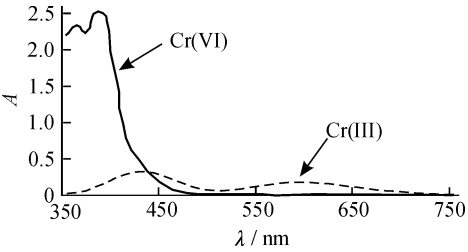


图1 吸收光谱曲线

Fig. 1 Absorption spectra of Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ)

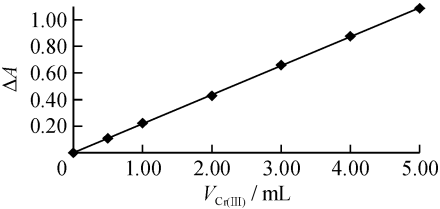


图2 Cr(Ⅵ)的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of Cr(Ⅵ)

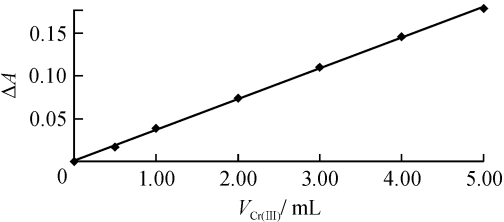


图3 Cr(Ⅲ)的标准曲线

Fig. 3 Standard curve of Cr(Ⅲ)

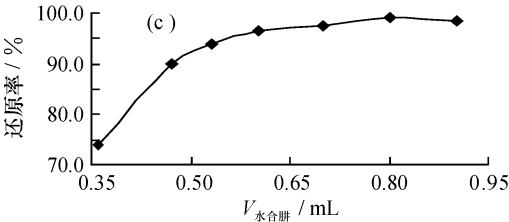
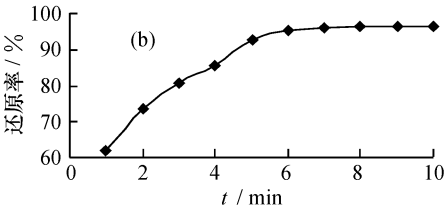
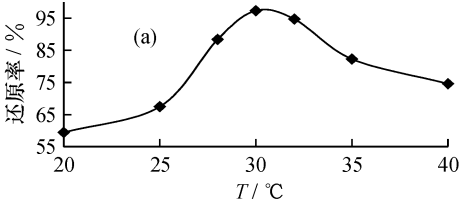


图4 温度(a)、反应时间(b)和还原剂用量(c)对还原率的影响

Fig. 4 Influence of temperature (a), reaction time (b) and reductant dosage (c) on reduction rate

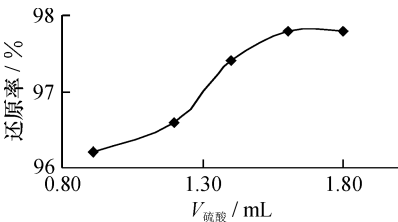


图5 硫酸用量对还原率的影响

Fig. 5 Effect of the sulfuric acid dosage on reduction rate

2.3.5 正交试验 正交试验方案采用 $L_9(3^4)$,各因素及水平选取见表 1,以 Cr(VI) 的还原率为考核目标.结果表明,反应温度和反应时间是 2 个关键因素,而水合肼用量、硫酸用量与反应的计量关系及后续处理有关,各因素的最优水平组合见表 2,与单因素试验结果一致.

2.4 方法重现性与最终废液处理

按实验方法1.2.1提取废液中的铬,并将滤液用工业水泥固化.最后将固化干燥后的水泥敲碎,加入

100 mL 蒸馏水浸泡 2 天,测定浸出液中 Cr(III) . Cr(VI) 的回收率与浸出液中 Cr(III) 的浓度如表 3.

3 结 语

通过对水合肼还原条件的探讨发现:用水合肼将电沉积铬废液中 Cr(VI) 还原为 Cr(III) ,具有反应条件温和、反应速率大、还原率高、操作简便等特点.将 Cr(III) 转化为市场价格较高、供应不足的硫酸铬,既为三价铬电沉积铬体系提供良好的铬源,又消除了铬对自然生态环境的污染,在铬废液处理“变废为宝”方面开辟了一条新途径.

参考文献:

[1] 国家环保局,《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986.

[2] 张建民,宋庆文,朱宝瑜,等. 生物法处理电镀铬废水的研究 [J]. 西北纺织工学院学报,1999,13 (4):421-424.

[3] 罗文谦, 刘存海. 电镀铬废液中铬的监测及其处理技术研究 [J]. 安康师专学报, 2003, 15 (2): 74-80.

[4] 张建民, 宗刚, 朱宝瑜, 等. 生物处理电镀铬废水的研究 [J]. 工业水处理, 1999, 19 (5): 21-22.

表 1 四因素三水平的选取				
Table 1 Selection of four factors and three levels				
水平	因 素			
	还原温度/ ℃	反应时间/ min	水合肼用 量/mL	硫酸用 量/mL
1	28	6	0.60	1.40
2	30	8	0.80	1.60
3	32	10	1.00	1.80

表 2 正交试验结果			
Table 2 Result of orthogonal experiment			
还原温度/ ℃	反应时间/ min	水合肼用 量/mL	硫酸用 量/mL
30	8	0.80	1.60

表 3 废液回收处理结果							
Table 3 Results of recycle process in the liquid waste							
	实验 1	实验 2	实验 3	实验 4	实验 5	平均值	标准偏差 S
Cr(VI) 回收率/%	95.2	96.4	95.5	94.6	95.3	95.4	0.65
处理液 Cr(III) 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.07

Chromium Recycling from the Chromium Liquid Waste of Electrodeposition

ZHONG Fu-xin, WEI Dong-hai, LU Chen-mei, JIANG Xiao-you

(Department of Materials and Chemistry Engineering , Guilin University of Technology , Guilin 541004, China)

Abstract: Technological procedure of chromium recycling from chromium liquid waste of electrodeposition is investigated. The experiment shows, at a temperature of 30 ℃, if 1.60 mL of H_2SO_4 and 0.80 mL of hydration hydrazine are mixed into 25.00 mL of chromium waste liquid, 99.24% of Cr(VI) can be reduced into Cr(III) within 8 minutes. When Cr(III) precipitated in dense ammonia water, then it is filtered and water-washed, in H_2SO_4 for complete reaction until dissolved totally. Finally by evaporating and drying, the crystal of the sulphuric acid chromium is obtained with 95.4% of recycling. The recycling of the chromium in the chromium liquid waste is realized.

Key words: chromium; liquid waste; recycle; electrodeposition