

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.12.009

## 三价铬镀铬废水的处理方法

郭崇武, 陈 康

(广州超邦化工有限公司, 广东 广州, 510460)

**摘要:** 利用亚铁离子与钙离子的协同效应, 用亚铁离子和钙离子沉淀废水中的羧酸配位剂, 从配合物中释放出来三价铬生成氢氧化铬沉淀, 从而有效去除三价铬。用次氯酸钠溶液作氧化剂, 降低废水的 COD。废水处理简单、速度快、成本低, 处理结果满足 GB 21900-2008《电镀污染物排放标准》的要求。

**关键词:** 三价铬镀铬; 电镀废水; 处理方法; 协同效用

**中图分类号:** TQ153.2

**文献标识码:** A

## Method for Treatment of Trivalent Chromium Cr-Plating Wastewater

GUO Chongwu, CHEN Kang

(Guangzhou Ultra Union Chemicals Ltd., Guangzhou 510460, China)

**Abstract:** The carboxylic acid coordination agents in trivalent chromium Cr-plating wastewater were precipitated by means of the synergistic effect of ferrous and calcium ions, and then the trivalent chromium ions released from the complex formed a chromium hydroxide precipitate, which effectively removed the trivalent chromium. Sodium hypochlorite solution was used as oxidant to reduce COD in the wastewater. The treatment method is simple and fast, and it has low cost. The treatment results meet the requirements of《Emission Standard of Pollutants for Electroplating》(GB 21900-2008).

**Keywords:** trivalent chromium Cr-plating; electroplating wastewater; treatment method; synergistic effect

三价铬镀铬代替高毒性的六价铬镀铬已经获得了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>, 并取得了良好的环境效益和社会效益。工程技术人员对电镀废水的处理进行了大量的研究<sup>[4-9]</sup>, 但由于三价铬镀铬投入规模化生产时间较短, 对其废水处理还没开发出有效的方法。

三价铬镀铬包括硫酸盐三价铬镀铬和氯化物三价铬镀铬两个体系, 在硫酸盐体系中采用柠檬酸或苹果酸等含羧基的有机酸作配位剂, 在氯化物体

系中一般用甲酸作配位剂。柠檬酸抗氧化性强, 用传统的氧化法破坏柠檬酸效率低, 一般需要加入大量的氧化剂, 处理成本很高, 在温度较低的冬季还很难有效去除柠檬酸。因此, 用传统的氧化-氢氧化物沉淀法处理含柠檬酸的三价铬镀铬废水, 处理后铬的浓度往往达不到 GB 21900-2008《电镀污染物排放标准》的要求。为此, 在研究亚铁离子和钙离子共同沉淀羧酸配位剂的协同效应的基础

收稿日期: 2020-02-20

修回日期: 2020-04-25

作者简介: 郭崇武(1960-), 男, 吉林辉南人, 学士, 腐蚀与防护高级工程师, 从事电镀添加剂与电镀工艺开发工作,

Email: chongwu.guo@ultro-union.com

上<sup>[10-12]</sup>,制定了处理三价铬镀铬废水的新方法。

## 1 处理方法

### 1.1 原理

在pH为10~12的条件下,用亚铁离子和钙离子共同沉淀三价铬镀铬废水中的羧酸配位剂并使其沉淀完全,从配合物中释放出来的三价铬离子与氢氧根生成氢氧化铬沉淀,从而有效去除废水中的配位剂和三价铬离子。用次氯酸钠破坏三价铬镀铬添加剂,降低废水的化学耗氧量(COD)。

### 1.2 化学药剂

氯化亚铁溶液:质量浓度为200 g/L的四水合氯化亚铁水溶液。

石灰乳液:氧化钙的质量浓度为80 g/L。

絮凝剂:质量浓度为5 g/L的型号为PAM的聚丙烯酰胺水溶液。

次氯酸钠溶液:有效氯质量分数为2%的次氯酸钠溶液。

稀盐酸:质量分数为5%的盐酸。

### 1.3 设备

三价铬镀铬废水调节池、亚铁加料池、沉淀池、絮凝池、斜管沉降池、氧化反应池、中和反应池、板框式压滤机。

### 1.4 处理步骤

处理含三价铬离子300 mg/L、柠檬酸400 mg/L的三价铬镀铬废水。

#### 1.4.1 加氯化亚铁

将废水从三价铬镀铬废水调节池输入到亚铁加料池,在搅拌器搅拌下,向每吨废水中加入氯化亚铁溶液15 L。

#### 1.4.2 沉淀羧酸和三价铬

废水从亚铁加料池流入沉淀池,在机械搅拌下,加石灰乳液使废水的pH至10~12,亚铁离子和钙离子与羧酸生成沉淀物,三价铬离子生成氢氧化铬沉淀。

#### 1.4.3 沉淀分离

废水从沉淀池流入絮凝池,在机械搅拌下,加入絮凝剂使沉淀絮凝,沉淀物聚集成大颗粒即可。废水从絮凝池流入斜管沉降池,沉淀物沉入沉降池的底部。用污泥泵将沉淀物抽入板框式压滤机,然后压滤。滤液流回到三价铬镀铬废水调节池,滤渣

由有资质的专业厂家进行处理。

#### 1.4.4 氧化其他有机物

斜管沉淀池中的上清液流入氧化反应池,加入次氯酸钠溶液,控制电位计的ORP值为300~400 mV,氧化120 min。

#### 1.4.5 中和处理

废水从氧化反应池流入中和反应池,在搅拌下加稀盐酸调节pH至6~9。

#### 1.4.6 排放

废水检验达标后从设备出水口排放。若不达标则关闭出水口,开启回流阀使废水流回到三价铬镀铬废水调节池。

## 2 方法研究

### 2.1 沉淀羧酸配位剂

在碱性条件下,向含有羧酸配位剂的溶液中加入过量亚铁离子或钙离子,羧基与亚铁离子或钙离子反应生成相应的羧酸亚铁或羧酸钙沉淀。但是,采用这种方法并不能使羧酸配位剂沉淀完全,因此,目前普遍采用氧化法破坏电镀废水中的配位剂,用氢氧化物沉淀法去除重金属。

羧酸配位剂对重金属离子以及钙离子有配位作用,配位剂浓度较高时,这些金属离子与羧酸配位剂生成配离子,但这些金属离子过量加入时,则能与羧酸配位剂生成沉淀物。氢氧化钙和氢氧化亚铁的溶度积较高,因此,在pH为10~12的条件下,亚铁离子和钙离子优先与羧酸配位剂生成沉淀物,过量加入的亚铁离子生成氢氧化物沉淀,废水中不残留亚铁离子。氢氧化钙的溶解度较大,用本法处理后废水中残留一定量的钙离子。

用本法沉淀羧酸配位剂,电镀废水中常见的铜、镍、锌和三价铬等重金属离子也能部分与羧酸配位剂生成沉淀,剩余部分生成氢氧化物沉淀。氢氧化铬的溶度积较小,用本法处理时三价铬离子主要生成氢氧化铬沉淀。铜、镍、锌和三价铬离子与羧酸配位剂生成沉淀后包夹在亚铁离子和钙离子与羧酸配位剂生成的沉淀物中,对去除羧酸配位剂的结果没有影响。

研究表明,在弱碱性条件下,采用亚铁离子和钙离子共同沉淀羧酸配位剂新方法,除了能够有效去除三价铬外,还能够有效去除电镀废水中常见的

与羧酸配位剂生成配离子的铜、镍、锌等重金属离子<sup>[13-18]</sup>。在碱性条件下用亚铁离子和钙离子沉淀羧酸配位剂并能使其沉淀完全,其作用机理有待进一步的研究。

三价铬镀铬废水呈酸性,在酸性条件下加入氯化亚铁,然后再加石灰乳液调节至碱性,能使亚铁离子和钙离子充分与羧酸反应生成沉淀物。如果在碱性条件下加入氯化亚铁,由于动力学的原因,亚铁离子能优先生成氢氧化亚铁沉淀,导致亚铁离子沉淀羧酸的速度和效率降低。因此,本方法设置了亚铁加料池和沉淀池,分两步加入氯化亚铁和石灰乳液。

三价铬镀铬废水含有硼酸,加入氢氧化钙时能生成足量的钙离子用于沉淀羧酸配位剂。

## 2.2 pH参数

pH对电镀废水的处理结果影响较大,确定pH值是建立电镀废水处理工作的重要工作。当pH<9.7时,亚铁离子不能沉淀完全,pH>12时氢氧化铬开始转化生成亚铬酸钠,使其溶解度增大<sup>[19]</sup>,因此,本法规定pH的范围为10~12。

## 2.3 亚铁离子和钙离子的协同效应

用分析纯试剂配制含三价铬离子300 mg/L和柠檬酸400 mg/L的三价铬镀铬废水,将废水的pH调节至2.5~3.5,然后加热至80℃,使三价铬离子与柠檬酸生成配离子,冷却至室温。

取3份试液置于烧杯中,每份1 L。向1号烧杯中加入无水氯化钙3 g,搅拌使其溶解,加入氢氧化钙调节pH至11,30 min后用定量滤纸过滤。向2号烧杯中加入四水合氯化亚铁3 g,搅拌使其溶解,在搅拌下加入氢氧化钙调节pH至11,30 min后用定量滤纸过滤。向3号烧杯中加入四水合氯化亚铁5 g,搅拌使其溶解,加入10%的氢氧化钠溶液调节pH至11,放置30 min后用定量滤纸过滤。

用原子吸收光谱法测定各滤液中铬的质量浓度。取滤液90 mL置于100 mL容量瓶中,加浓硝酸2 mL酸化后加水稀释至刻度,以水作参比液,用原子吸收分光光度计在357.9 nm波长处测定,所得结果列于表1。在碱性条件下,单独使用钙离子沉淀柠檬酸配位剂,不能有效去除柠檬酸和三价铬,单独使用亚铁离子沉淀柠檬酸和三价铬效率也不够高,而用亚铁离子和钙离子共同沉淀柠檬酸和三价

铬则能达到预期的目标,处理结果满足GB 21900—2008《电镀污染物排放标准》表3要求的 $\rho(\text{Cr}) < 0.5 \text{ mg/L}$ 的要求。试验表明,在沉淀羧酸的反应中,亚铁离子和钙离子具有协同效应。

表1 处理试样中三价铬的浓度

Table 1 The mass concentration of chromium in the processed sample

试样编号	Cr/(mg·L <sup>-1</sup> )	GB 21900—2008 标准表3要求
1号	4.41	不满足
2号	0.18	满足
3号	1.36	不满足

## 2.4 降低废水的COD

硫酸盐体系三价铬镀铬废水中含有较高浓度的电镀添加剂,COD往往高于GB 21900—2008标准规定的数值。当去除配位剂和三价铬离子后,在pH为10~12的条件下用次氯酸钠进行氧化,能够有效破坏电镀添加剂,使COD符合国家标准的要求。

氯化物三价铬镀铬废水中只含有羧酸配位剂和湿润剂两种有机物,其中湿润剂的浓度很低。在沉淀分离配位剂和三价铬离子的过程中,湿润剂吸附在沉淀物的表面能随沉淀物分离出去。因此,处理氯化物三价铬镀铬废水不需要加次氯酸钠。

## 2.5 废水处理结果

取超邦化工的Trich-9551硫酸盐三价铬白铬镀液、Trich-7677硫酸盐三价铬黑铬镀液和Trich-6561氯化物三价铬白铬镀液模拟配制三价铬镀铬废水,各取20 mL镀液分别加水稀释至1 L。向硫酸盐三价铬镀铬废水中加氯化亚铁溶液15 mL,向氯化物三价铬镀铬废水中加氯化亚铁溶液25 mL,然后加石灰乳液至pH=11。30 min后用定量滤纸过滤,测定各滤液中铬的质量浓度,所得结果列于表2。

表2 三价铬镀铬废水的处理结果

Tab. 2 Results of treatment of trivalent chromium plating wastewater

三价铬废水	Cr/(mg·L <sup>-1</sup> )	GB 21900—2008 标准表3要求
Trich—9551	0.33	满足
Trich—7677	0.38	满足
Trich—6561	0.25	满足

### 3 结 语

研究了用亚铁离子和钙离子共同沉淀羧酸类配位剂的新方法。亚铁离子和钙离子具有协同效应,在碱性条件下以亚铁离子和钙离子作沉淀剂,能够有效去除三价铬镀铬废水中的羧酸配位剂,使三价铬离子生成氢氧化铬沉淀。本法具有简单、快速和成本低的优点,处理结果满足 GB 21900-2008 表 3 的要求。用亚铁离子和钙离子共同沉淀分离羧酸和三价铬,解决了传统氧化-氢氧化物沉淀法处理三价铬镀铬废水存在的困难,具有良好的应用前景。

### 参考文献

- [1] 郭崇武,赖免汶. 硫酸盐体系快速镀三价铬工艺[J]. 电镀与涂饰,2011,30(10):13-16.  
Guo C W, Lai Jeffrey. Rapid trivalent chromium plating process in sulfate system[J]. Electroplating & Finishing, 2011, 30(10): 13-16 (in Chinese).
- [2] 郭崇武,赖免汶. 硫酸盐体系三价铬常温电镀黑铬工艺[J]. 电镀与涂饰,2012,31(7):9-11.  
Guo C W, Lai Jeffrey. Black trivalent chromium plating process in sulfate system at normal temperature[J]. Electroplating & Finishing, 2012, 31(7): 9-11 (in Chinese).
- [3] 郭崇武,赖免汶. 氯化物体系三价铬镀铬沉积速率的影响因素[J]. 电镀与涂饰,2013,32(12):21-23.  
Guo C W, Lai Jeffrey. Influencing factors of deposition rate for trivalent chromium plating in chloride system[J]. Electroplating & Finishing, 2013, 32(12): 21-23 (in Chinese).
- [4] 郭崇武. 漂水和双氧水组合处理含氰废水方法研究[J]. 电镀与精饰,2006,28(6):38-40.  
Guo C W. Investigation of bleaching water & hydrogen peroxide combined treatment method for cyanide-containing waste water[J]. Plating and Finishing, 2006, 28(6): 38-40 (in Chinese).
- [5] 郭崇武,李健强. 用石灰处理电镀含酸废水的方法[J]. 电镀与精饰,2007,29(3):48-51.  
Guo C W, Li J Q. Method for treating electroplating wastewater containing acid using lime[J]. Plating and Finishing, 2007, 29(1): 42-44 (in Chinese).
- [6] 郭崇武,李健强. 镀铬废水中氰化物的处理方法[J]. 电镀与精饰,2007,29(1):42-44.  
Guo C W, Li J Q. Methods for cyanide treatment in nickel plating waste water[J]. Plating and Finishing, 2007, 29(1): 42-44 (in Chinese).
- [7] 郭崇武,李健强. 电镀废水处理技术与实践[J]. 电镀与环保,2012,32(4):49-53.  
Guo C W, Li J Q. Technology and practice for electroplating wastewater treatment[J]. Electroplating & Pollution Control, 2012, 32(4): 49-53 (in Chinese).
- [8] 郭崇武,李健强,田华. 用反渗透技术回收镀镍漂洗水[J]. 电镀与精饰,2009,31(2):40-42.  
Guo C W, Li J Q, Tian H. Recovery of nickel-plating rinsing water with reverse osmosis technology[J]. Plating and Finishing, 2009, 31(2): 40-42 (in Chinese).
- [9] 郭崇武,赖免汶,陈康. 氧化-螯合沉淀法处理碱性锌镍合金电镀废水[J]. 电镀与涂饰,2018,37(3):137-141.  
Guo C W, Lai Jeffrey, Chen K. Oxidation - chelation precipitation method for treatment of alkaline zinc - nickel alloy electroplating wastewater[J]. Electroplating & Finishing, 2018, 37(3): 137-141 (in Chinese).
- [10] 广州超邦化工有限公司. 化学镀镍废水的组合处理方法[P]. 201810490506.3, 2019 - 11 - 29.
- [11] 广州超邦化工有限公司. 三价铬钝化废水的处理方法[P]. 201810848003.9, 2020 - 02 - 07.
- [12] 广州超邦化工有限公司. 三价铬镀铬废水的处理方法[P]. 201810907464.9, 2020 - 02 - 21.
- [13] Guangzhou Ultra Union Chemicals Ltd. Method for treating electroless copper plating wastewater[P]. US Patent, US 10,577,265 B2, 2019 - 08 - 06.
- [14] 广州超邦化工有限公司. 枪黑色锡镍合金电镀废水的处理方法[P]. 201810846191.1, 2020 - 02 - 07.
- [15] 广州超邦化工有限公司. 包含氢氟酸和羧酸的三价铬钝化废水的处理方法[P]. 201910969647.8, 2020 - 01 - 03.
- [16] 广州超邦化工有限公司. 不含有含羟基的有机胺的化学镀铜废水的处理方法[P]. 201810872493.6, 2020 - 02 - 14.
- [17] 广州超邦化工有限公司. 含氟离子的硫酸盐三价铬镀铬废水的处理方法[P]. 201910969617.7, 2020 - 01 - 03.
- [18] 广州超邦化工有限公司. 五金和电子电镀废水的处理方法[P]. 201810871189.X, 2020 - 02 - 14.
- [19] 张允成,胡如南,向荣. 电镀手册[M]. 北京:国防工业出版社,2008:1132.