



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103663661 B

(45) 授权公告日 2015.08.12

(21) 申请号 201310415257.9

(22) 申请日 2013.09.13

(73) 专利权人 西南石油大学

地址 610500 四川省成都市新都区新都大道
8号

(72) 发明人 兰贵红 洪霞 陈秀丽 李雪松
洪柳 罗斌 范强

(51) Int. Cl.

C02F 1/56(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C02F 1/48(2006.01)

C02F 1/62(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101186369 A, 2008.05.28, 说明书第2页
第2段-第11页最后一段.

CN 102212162 A, 2011.10.12, 全文.

CN 101607742 A, 2009.12.23, 全文.

Ahmed M. Donia 等.Recovery of
gold(III) and silver(I) on a chemically

modified chitosan with magnetic properties.
《Hydrometallurgy》.2007, 第87卷第197-206
页.

Khalid Z. Elwakeel.REMOVAL OF CR(VI)
FROM ALKALINE AQUEOUS SOLUTIONS USING
CHEMICALLY MODIFIED MAGNETIC CHITOSAN
RESINS.《Fourteenth International Water
Technology Conference》.2010, 第133-152.

Nguyen Ngoc Think 等.Magnetic chitosan
nanoparticles for removal of Cr(VI) from
aqueous solution.《Materials Science and
Engineering C》.2013, 第33卷(第3期), 第
1214-1218页第二部分实验部分.

审查员 李哲

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种含六价铬离子工业废水的处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种对工业废水进行无害化处理的含六价铬离子工业废水的处理方法。它克服了目前含六价铬离子废水处理成本高、易造成二次污染的不足。其技术方案是,以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料,以氨水为沉淀剂,快速搅拌后,高温陈化,洗涤、烘干制得磁性固体颗粒;配制聚丙烯酰胺絮凝剂溶液,将磁性固体颗粒放入配制的絮凝剂溶液中,高速搅拌后,在外加磁场下使磁性固体颗粒快速沉降,将沉淀烘干后制得改性磁性颗粒;将改性磁性颗粒加入含六价铬离子废水中,用酸调节 pH 为 6,搅拌分离后,上层为脱铬清液;下层改性磁性颗粒加入碱液,搅拌后分离,改性磁性颗粒重复使用。本方法经济实用,无二次污染,沉降速度快,可回收六价铬及改性磁性颗粒。

1. 一种含六价铬离子工业废水的处理方法,其特征在于包括以下步骤:

步骤 A、磁性固体颗粒制备:先制备磁性固体颗粒:称取 $5.40\text{gFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $2.78\text{gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,按 Fe^{3+} 盐与 Fe^{2+} 盐质量比为 2.2-1.8 取量,倒入盛有 200mL 蒸馏水的烧杯中,不断搅拌使其完全溶解,将上述烧杯放入温度为 30°C 的水浴锅中,在搅拌下加入质量百分浓度为 3% 的氨水,调节 pH 至 10,反应过程中不断加入氨水,维持 pH 为 10,反应 0.5h 后停止搅拌,再将烧杯放入温度为 90°C 的水浴锅中陈化 3h,反应结束后冷却至室温,放在多功能磁分离器上,在磁场作用下分离出磁性固体颗粒,用蒸馏水反复洗涤至中性,再用酒精洗涤三次,放入烘箱烘干,制得磁性固体颗粒;

步骤 B、改性磁性固体颗粒制备:然后制备改性磁性颗粒:配制浓度为 100mgL^{-1} 的聚丙烯酰胺溶液,称取 1.0g 上步制得的磁性固体颗粒加入到聚丙烯酰胺溶液中,在室温、转速为 1000r/min 下搅拌 0.5h 后,在多功能磁分离器的磁场作用下使磁性固体颗粒快速沉降,倒掉上层清液,沉淀放入烘箱烘干,得到改性磁性颗粒;

步骤 C、含六价铬离子废水的处理、改性磁颗粒铬离子吸附:称取 0.14g 重铬酸钾倒入盛有 100mL 水的烧杯中搅拌溶解,再倒入 500mL 容量瓶中加水至刻度,振荡后配制成浓度为 280mgL^{-1} 的重铬酸钾溶液,取配好的重铬酸钾溶液 100mL 加入到上步制得的改性磁性颗粒中,用浓 H_2SO_4 调节体系 pH 至 6,不断搅拌 0.5h 后,放在多功能磁分离器上在磁场作用下分离得到上层清液和下层含铬改性磁性颗粒;

步骤 D、六价铬离子分离、改性磁颗粒回收:在烧杯中放入上步得到的含铬改性磁性颗粒,再加入 100mL 浓度为 0.1M 的 NaOH 溶液或 KOH 溶液,不断搅拌 10min 后,将烧杯放在多功能磁分离器上,在磁场作用下固液分离,六价铬离子进入溶液进行回收,改性磁性颗粒回收后重复使用。

一种含六价铬离子工业废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于电镀、鞣革、颜料、油漆、合金、印染及印刷行业中,对工业废水进行无害化处理的含六价铬离子工业废水的处理方法。

技术背景

[0002] 重金属铬及其化合物广泛应用于电镀、鞣革、颜料、油漆、合金、印染及印刷等行业。工业废水中,铬主要以 Cr (VI) 的形态存在,是一种强氧化剂,具有强致癌变、畸变和致突变作用,对生物体伤害较大,是美国环境保护署(EPA)认定的 17 种对人体危害最大的化学品之一。目前处理含六价铬废水的方法很多,如化学还原沉淀法、吸附法、离子交换法、生物法等,在所有除六价铬的方法工艺中,吸附法因其材料便宜易得、成本低、去除效果好等优点而一直受到人们青睐。最初人们通常采用活性炭做吸附剂吸附六价铬,如 Lotfi 和 Richard 用杉木为原料,用 KOH 活化得到的活性炭处理含六价铬污水,在适当条件下六价铬去除量可达到 315mgg^{-1} 。胡中华等研究了活性炭孔径对六价铬的吸附性能的影响,将中孔和微孔椰壳活性炭进行比较,结果表明中孔的吸附效果比微孔好且再生能力也比微孔好。活性炭对六价铬吸附效果较好,但因价格较贵且不易分离沉降,其应用受到限制。

[0003] 随着吸附材料的不断发展,人们发现高分子絮凝剂具有较高的吸附性能。高分子絮凝剂是一种水溶性高分子化合物,活性基团多可吸附多种物质,通过架桥作用,使分散于液相中的杂质微粒凝集、沉降。L. Dupont 和 E. Guillon 从麦麸中提取出一种木质素纤维素,并用其处理水中六价铬,结果表明在酸性介质中,其最大吸附量可达到 35mgg^{-1} ,说明木质素纤维素处理水中六价铬有一定效果。C. Raji 和 T. S. Anirudhan 合成了一种聚丙烯酰胺接枝木屑,结果表明在适当条件下,其对水中六价铬的吸附效率可达到 90 %。Maya R. Unnithan 等制得一种胺改性聚丙烯酰胺接枝椰壳纤维吸附剂、E. S. Abdel-Halim 和 Salem S. Al-Deyab 合成了一种交联聚丙烯酰胺 / 瓜尔胶接枝共聚物,结果表明这两种物质对水中六价铬都有较好的吸附效果。

[0004] 为了加快沉降速率,人们开始寻找一种可以借助外力来加速沉降的吸附剂,如磁性单质或磁性化合物。Marius Gheju 研究了零价铁对水中六价铬的吸附,结果表明其对六价铬具有一定的吸附效果。李森伟等研究了磁性铁镍氧化物对水中六价铬的吸附,结果表明在适当条件下,其吸附量可达 30mgg^{-1} ,并且当有外加磁场作用时,能快速沉降。

发明内容

[0005] 本发明的目的是:针对现有技术中处理含六价铬离子废水的方法成本高、易造成二次污染,特提供一种含六价铬离子工业废水的处理方法。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案:一种含六价铬离子工业废水的处理方法,采用下述四个步骤:

[0007] 步骤一:制备磁性固体颗粒:本发明采用化学共沉淀法,称取 $5.40\text{gFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $2.78\text{gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Fe^{3+} 盐与 Fe^{2+} 盐质量比为 2.2-1.8 取量,倒入盛有 200mL 蒸馏水的烧杯

中不断搅拌使其完全溶解。将上述烧杯放入 30℃ 水浴锅中,在搅拌下,向其中加入质量百分浓度为 3% 的氨水,调节 pH 为 10。反应过程中应不断加入氨水,维持 pH 为 10。反应 0.5h 后停止搅拌,再将烧杯放入 90℃ 水浴锅中陈化 3h,待反应结束后,冷却至室温,用多功能磁分离器分离出磁性固体颗粒,用蒸馏水反复洗涤至中性,再用酒精洗涤三次,放入烘箱烘干,制得磁性固体颗粒。

[0008] 步骤二:制备改性磁性颗粒:配置浓度为 100mgL^{-1} 的聚丙烯酰胺溶液,称取 1.0g 上步制备好的磁性固体颗粒加入到聚丙烯酰胺溶液中,在室温、转速为 1000r/min 下搅拌 0.5h 后,在多功能磁分离器的磁场作用下使磁性固体颗粒快速沉降,倒掉上层清液,沉淀放入烘箱烘干,得到改性磁性颗粒。

[0009] 步骤三:含六价铬离子废水的处理:称取 0.14g 重铬酸钾倒入盛有 100mL 水的烧杯中搅拌溶解,再倒入 500mL 容量瓶中加水至刻度,振荡后配制成浓度为 280mgL^{-1} 的重铬酸钾溶液。取配好的重铬酸钾溶液 100mL 加入到上步制得的改性磁性颗粒中,用浓 H_2SO_4 调节体系 pH 至 6,不断搅拌 0.5h 后,放在多功能磁分离器上在磁场作用下分离得到上层清液和下层含铬改性磁性颗粒。

[0010] 步骤四:六价铬离子的回收:在烧杯中放入上步得到的含铬改性磁性颗粒,再加入 100mL 浓度为 0.1M 的 NaOH 溶液或 KOH 溶液,不断搅拌 10min 后,将烧杯放在多功能磁分离器上,在磁场作用下固液分离,六价铬离子进入溶液进行回收,改性磁性颗粒回收后重复使用。

[0011] 本处理方法第一步制得的磁性固体颗粒,其成分是 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 的磁性化合物形成的组合物。第二步所用的高分子絮凝剂溶液是用聚丙烯酰胺制得的絮凝剂溶液。第四步所用碱液是 NaOH 溶液、KOH 溶液中的一种。

[0012] 本发明与现有技术比较具有以下有益效果:(1)本处理方法经济实用,用高分子絮凝剂和磁性化合物处理含铬废水并进行回收,无二次污染;(2)用多功能磁分离器,在磁场作用下进行沉降分离,沉降速度快;(3)用碱液处理含铬改性磁性颗粒,既回收了六价铬离子,又得到了改性磁性颗粒,可重复利用。

具体实施方式

[0013] 通过以下实施例对本发明作进一步说明:

[0014] 实施例 1:采用化学共沉淀法,称取 $5.40\text{gFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $2.78\text{gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,按 Fe^{3+} 盐与 Fe^{2+} 盐质量比为 2.2-1.8 取量,倒入盛有 200mL 蒸馏水的烧杯中不断搅拌使其完全溶解。将上述烧杯放入 30℃ 水浴锅中,在搅拌下,向其中加入质量百分浓度为 3% 的氨水,调节 pH 为 10。反应过程中应不断加入氨水,维持 pH 为 10。反应 0.5h 后停止搅拌,再将烧杯放入 90℃ 水浴锅中陈化 3h,待反应结束后,冷却至室温,用多功能磁分离器分离出磁性固体颗粒,用蒸馏水反复洗涤至中性,再用酒精洗涤三次,放入烘箱烘干,制得磁性固体颗粒。配置浓度为 100mgL^{-1} 的聚丙烯酰胺溶液,称取 1.0g 上步制备好的磁性固体颗粒加入到聚丙烯酰胺溶液中,在室温、转速为 1000r/min 下搅拌 0.5h 后,在多功能磁分离器的磁场作用下使磁性固体颗粒快速沉降,倒掉上层清液,沉淀放入烘箱烘干,得到改性磁性颗粒。称取 0.14g 重铬酸钾倒入盛有 100mL 水的烧杯中搅拌溶解,再倒入 500mL 容量瓶中加水至刻度,振荡后配制成浓度为 280mgL^{-1} 的重铬酸钾溶液。取配好的重铬酸钾溶液 100mL 加入到上步

制得的改性磁性颗粒中,用浓 H_2SO_4 调节体系 pH 至 6,不断搅拌 0.5h 后,放在多功能磁分离器上在磁场作用下分离得到上层清液和下层含铬改性磁性颗粒。其六价铬的去除率为 87.3%。在烧杯中放入上步得到的含铬改性磁性颗粒,再加入 100mL 浓度为 0.1M 的 NaOH 溶液,不断搅拌 10min 后,将烧杯放在多功能磁分离器上,在磁场作用下固液分离,六价铬离子进入溶液进行回收,改性磁性颗粒回收后重复使用。

[0015] 对照例 1:准确称取 0.14g 重铬酸钾溶于少量水中搅拌溶解,再倒入 250mL 容量瓶中定容,配得六价铬质量浓度为 560mgL^{-1} 的重铬酸钾溶液,其他步骤和条件与实施例 1 完全相同,结果是相比实施例 1,对照例 1 的六价铬除去率为 94.8%。

[0016] 实施例 2:采用化学共沉淀法,称取 $5.29\text{gFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $2.65\text{gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,按 Fe^{3+} 盐与 Fe^{2+} 盐质量比为 2.2-1.8 取量,倒入盛有 200mL 蒸馏水的烧杯中不断搅拌使其完全溶解。将上述烧杯放入 30°C 水浴锅中,在搅拌下,向其中加入质量百分浓度为 3% 的氨水,调节 pH 为 10。反应过程中应不断加入氨水,维持 pH 为 10。反应 0.5h 后停止搅拌,再将烧杯放入 90°C 水浴锅中陈化 3h,待反应结束后,冷却至室温,用多功能磁分离器分离出磁性固体颗粒,用蒸馏水反复洗涤至中性,再用酒精洗涤三次,放入烘箱烘干,制得磁性固体颗粒。配置浓度为 100mgL^{-1} 的聚丙烯酰胺溶液,称取 1.0g 上步制备好的磁性固体颗粒加入到聚丙烯酰胺溶液中,在室温下、转速为 $1000\text{r}/\text{min}$ 下搅拌 0.5h 后,在多功能磁分离器的磁场作用下使磁性固体颗粒快速沉降,倒掉上层清液,沉淀放入烘箱烘干,得到改性磁性颗粒。称取 0.14g 重铬酸钾倒入盛有 100mL 水的烧杯中搅拌溶解,再倒入 500mL 容量瓶中加水至刻度,振荡后配制成浓度为 280mgL^{-1} 的重铬酸钾溶液。取配好的重铬酸钾溶液 100mL 加入到上步制得的改性磁性颗粒中,用浓 H_2SO_4 调节体系 pH 至 6,不断搅拌 0.5h 后,放在多功能磁分离器上在磁场作用下分离得到上层清液和下层含铬改性磁性颗粒。其六价铬的去除率为 85.9%。在烧杯中放入上步得到的含铬改性磁性颗粒,再加入 100mL 浓度为 0.1M 的 KOH 溶液,不断搅拌 10min 后,将烧杯放在多功能磁分离器上,在磁场作用下固液分离,六价铬离子进入溶液进行回收,改性磁性颗粒回收后重复使用。

[0017] 对照例 2:其他步骤和条件与实施例 2 完全相同,对照例 2 是取配好的浓度为 280mgL^{-1} 重铬酸钾溶液 100mL 加入到制得的改性磁性颗粒中,用浓 H_2SO_4 调节体系 pH 至 4。结果是相比实施例 2,对照例 2 的六价铬除去率为 92.6%。