

实验室废液的回收及效果评价 ——以“铬废液回收及评价”为例

刘红瑜^{1,*}, 郭昕辉², 陈俊丞³, 宋奥博², 金谷², 姚奇志¹, 李娇¹, 李玲玲¹

¹ 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

² 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

³ 中国科学技术大学少年班学院, 合肥 230026

摘要: 介绍了一个实验室废液回收及效果评价的实验。进一步巩固学生对晶体制备、化学分析、仪器分析等基本操作的掌握, 同时让学生体验废液处理过程中可能出现的一系列条件选择及控制的问题, 提升学生分析问题、解决问题的能力, 在不断探索中提升学生的学习兴趣, 同时能强化学生的人文教育。

关键词: 废液回收; 基本操作; 提升兴趣; 人文教育

中图分类号: G64; O6

Recovery and Effect Evaluation of Laboratory Waste Liquid: Taking “Recovery and Evaluation of Chromium Waste Liquid” as an Example

Hongyu Liu^{1,*}, Xinhui Guo², Juncheng Chen³, Aobo Song², Gu Jin², Qizhi Yao¹, Jiao Li¹, Lingling Li¹

¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), Hefei 230026, P. R. China.

² School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China.

³ School of the Gifted Young, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China.

Abstract: This paper introduces an experiment about waste liquid recovery and effect evaluation in laboratory. Through this experiment, the basic operations of crystal preparation, chemical analysis and instrumental analysis are further consolidated. At the same time, it allows students to experience a series of possible problems of condition selection and control in the process of waste liquid treatment. We hope to improve the students' ability to analyze and solve problems, enhance their interest in learning, and strengthen their humanistic education.

Key Words: Waste liquid recovery; Basic operation; Enhance interest; Humanistic education

绿色化学的理念最初来源于美国环保局(EPA)提出的“废物最小化”, 其基本思想是通过减少产生废物和回收利用废物以达到废物最少, 初步体现绿色化学的思想。作为本科化学实验教学的基础化学实验室, 我们应该在课堂教学中不断强化学生的绿色化学理念, 更应该在实验设计中更多地体现绿色化。

实验“铬废液回收及评价”就是一个较为综合的设计性实验。通过该实验的开展, 可以进一步

收稿: 2019-11-12; 录用: 2019-11-18; 网络发表: 2019-11-29

*通讯作者, Email: liuhyx@ustc.edu.cn

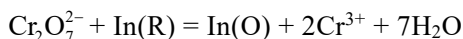
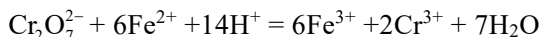
基金资助: 2018年度中国科学技术大学本科教学研究项目(2018xjyxm12)

巩固晶体制备、化学分析、仪器分析等基本操作,同时让学生体验废液处理过程中可能出现的一系列条件选择及控制问题,提升学生分析问题、解决问题的能力,在不断探索中提升学生的学习兴趣,同时强化学生的人文教育。铬是生物必需的微量元素之一。铬的缺少会导致糖、脂肪等代谢系统紊乱,但含量过高对生物和人类有害。铬在水中以三价和六价形式存在,三价铬呈游离状态存在,毒性较小;六价铬呈阴离子状态存在,毒性大(是三价铬的 100 倍),如对皮肤有刺激性,能使皮肤溃烂,有害浓度在 $5\text{--}170\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,已被确认为致癌物^[1]。铬是一种重金属元素,铬的任意排放会对环境造成极大破坏。根据国家标准 GB 8978-1996, Cr(VI)的排放量应小于 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总铬的排放量应小于 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。本实验用分光光度法测量铬废液中铬的含量,处理铬废液并回收重铬酸钾。让学生体验一次完整的废液处理,更有利于培养学生的环保意识。

1 实验背景

在分析化学实验(上)中,“无汞盐法测定铁矿石中全铁”及“碘量法测定铜合金中的铜含量”的实验中均用到了 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,实验中配制了过量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液^[2]。由于 Cr(VI)毒性大,并且会对环境造成污染,所以要将废液进行处理再排放, Cr(VI)最好以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 晶体的形式进行回收。目前对含铬废液的处理方法主要有化学法(化学还原沉淀法、电解法)、离子交换树脂法、膜分离法、生物法(生物絮凝法、生物化学法、生物吸附法、植物修复法)。

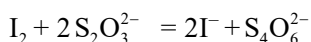
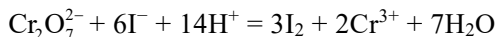
(1) 无汞盐法测定铁矿石中的全铁:滴定过程采用二苯胺磺酸钠作指示剂^[3]



还原色(无色)

氧化色(紫色)

(2) 碘量法测定铜合金中的铜含量^[3]



2 实验原理

(1) 回收:本实验采用还原沉淀法回收废液中的铬离子,在酸性条件下用 H_2O_2 作为还原剂,反应方程式为: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$,完全反应后调节 pH 完全沉淀 Cr^{3+} ,过滤后即得 Cr(OH)_3 ,碱性条件下再由 H_2O_2 氧化为六价铬,重结晶达到回收 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的目的^[4]。

(2) 检测:分光光度法测 Cr(VI)。二苯碳酰二肼在酸性条件下可与六价铬生成红紫色配合物,该配合物的最大吸收波长在 540 nm 左右,本实验中先采用分光光度法测定未经处理的六价铬含量,废液处理完后,再采用分光光度法测定铬的去除率^[5]。

3 实验试剂及仪器

NaHSO_3 、双氧水、硫酸、KOH、硫磷、二苯碳酰二肼、重铬酸钾、盐酸、NaOH,以上试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。755B 紫外-可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)。

4 实验内容

4.1 绘制工作曲线

称取 0.2548 g 重铬酸钾,加酸溶解,定容于 250 mL 容量瓶中,制成 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 标准液,用吸量管分别移取 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 于 25 mL 比色管中,加入 2.00 mL 二苯碳酰二肼溶液, $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸稀释至刻度,显色 10 min 后测量吸光度,波长设置 540 nm,绘制工作曲线。

4.2 测量废液铬含量

- (1) 取 10.00 mL 铬废液至 100 mL 容量瓶定容, 再取 1.00 mL 稀释至 100 mL。
- (2) 取 1.00 mL 稀释后废液于 25.00 mL 比色管, 加入 2.00 mL 二苯碳酰二肼溶液、1.00 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸, 稀释至刻度, 测吸光度, 计算六价铬含量。
- (3) 再取 1.00 mL 稀释后废液加入 1.00 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH (未发现沉淀)、1.00 mL 10% H_2O_2 , 反应完全后加热除过氧化氢, 转移到 25.00 mL 比色管中, 加入 2.00 mL 二苯碳酰二肼溶液、1.00 mL 1:1 硫酸(体积比), 稀释至刻度, 540 nm 波长处测吸光度, 计算总铬含量。

4.3 处理废液(图 1 为处理过程的流程图)

- (1) 还原沉淀
取 200.00 mL 的铬废液, 测定 pH。
若 $\text{pH} > 3.5$, 则视作溶液中无三价铁(即使有微量也不影响实验)。
若 $\text{pH} < 3.5$, 则需要对铁进行除杂处理。
在溶液中滴加盐酸调 pH 至 1-2, 加入 1.5 倍理论用量的亚硫酸氢钠并微热搅拌 10 min, 使废液中的 Cr(VI) 充分还原为 Cr^{3+} ; 用 KOH 溶液调节 pH 至 7-7.5, 静置 30 min, 使 Cr^{3+} 完全沉淀为 Cr(OH)_3 。沉淀中可能含有铁的氢氧化物沉淀。

- (2) 氧化酸化
过滤得 Cr(OH)_3 沉淀(滤液留作 4.4 步骤中测定使用)用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液溶解沉淀, 调节 pH 至 10, 得到亮绿色溶液, 若有不溶物则滤去。加入 1.5 倍理论用量的双氧水, 微热搅拌 30 min, 煮沸至无气泡后, 加入 1:1 硫酸调节 pH 至 1-2, 得到重铬酸钾溶液。

- (3) 蒸发结晶
溶液加热蒸发浓缩至有少量晶体析出, 停止加热, 趁热过滤, 热水洗涤晶体, 滤液冷却至室温后转至冰浴上即可得到重铬酸钾晶体。抽滤后干燥晶体, 称重, 计算产率。

4.4 处理后废液测定

取步骤 4.3 (2) 中滤液 10 mL 于比色皿中, 加入 2 mL 1:1 硫酸、2.00 mL 二苯碳酰二肼, 测吸光度。向步骤 4.3 (2) 中剩余滤液中加入 30.00 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠和 5.00 mL 10% 过氧化氢, 煮沸除掉过量的过氧化氢, 取该溶液 20.00 mL 溶液于 25 mL 比色皿, 加入 2.00 mL 二苯碳酰二肼溶液, 2.00 mL 1:1 硫酸, 测吸光度。



图 1 处理废液的实验流程图

5 实验结果

5.1 工作曲线

表 1 为测定工作曲线的的数据表, 测定的六价铬工作曲线见图 2, 其中 $c(\text{铬标液}) = 1.0192 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (稀释 100 倍后 $\rightarrow 25 \text{ mL}$, 将 V 换算为体系铬元素体积质量浓度)。

表 1 测定工作曲线的数据表

$V(\text{铬标液})/\text{mL}$	$c(\text{铬标液})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	A	$V(\text{铬标液})/\text{mL}$	$c(\text{铬标液})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	A
1.00	144.0	0.077	4.00	576.0	0.439
2.00	288.0	0.201	5.00	721.0	0.555
3.00	432.0	0.324			

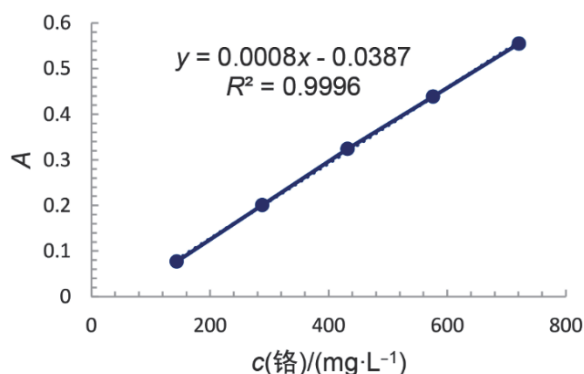


图 2 六价铬工作曲线

5.2 废液中铬含量测定

表 2 为处理前测定的六价铬和总铬的结果。得原铬废液中六价铬含量 $4943 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，总铬含量 $5546 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (原废液共稀释了 25000 倍)。

表 2 六价铬和总铬测定结果

实验	A	$c^*/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{废液})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
测六价铬	0.125	0.1977	4943
测总铬	0.145	0.2219	5546

$$^*c = (A + 0.0387)/0.828$$

5.3 处理后废液测定

图 3 为废液处理过程中不同阶段的图片。

表 3 为处理后测定的六价铬和总铬的结果。

六价铬含量: $0.3800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率 = 99.99%。

总铬含量: $1.1100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < 1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率 = 99.98%，均符合国家标准。

6 结果分析

(1) 首先做了一个预实验：称取 0.4884 g 重铬酸钾溶于 20 mL 水中，加 2.00 mL 浓盐酸，蒸至近干，得到黑色沉淀，溶于水并稀释，发现溶液为黄色，可能是铬酸钾，故在后续实验最后一步结晶重铬酸钾之前选用硫酸。

(2) 取 200.00 mL 废液测得其 pH 为 1.30。取 3.6000 g 亚硫酸氢钠溶于 50 mL 水中，加入废液中，加热并搅拌 10 min ，还原为 Cr(III) 溶液，待冷却后加入 KOH 溶液调节 pH 至 7.28，沉淀出 Cr(OH)_3 (后发现过滤后溶液仍显蓝色，又加热滤液，沉淀出一部分 Cr(OH)_3)。

(3) 过滤得沉淀，用 KOH 溶液将沉淀溶解(pH 为 13.40)，之后加入过量过氧化氢，加热煮沸使反应完全并除去过量的过氧化氢，发现烧杯底部有少量不溶沉淀，可能是 Fe(OH)_3 ，过滤将其除去。

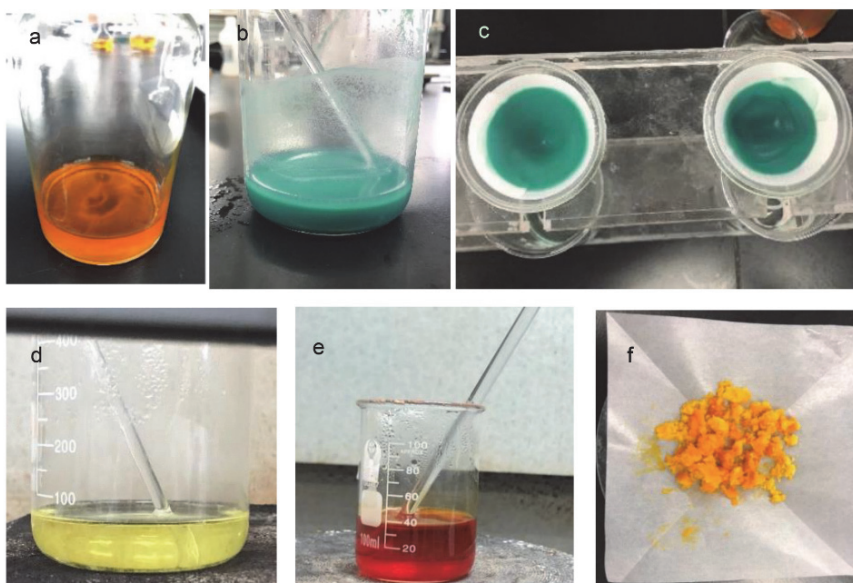


图3 废液处理过程中不同阶段的样品图

(a) 处理前的废液; (b) 沉淀氢氧化铬; (c) 过滤氢氧化铬; (d) 双氧水氧化滤液中的 Cr(III);
(e) 处理后的重铬酸钾溶液; (f) 回收的重铬酸钾固体

电子版为彩图

表3 六价铬和总铬测定结果

实验	A	$c^*/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{处理后溶液})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
测六价铬	0.087	0.1518	0.38
测总铬	0.697	0.8885	1.11

$$^* c = (A + 0.0387)/0.828$$

(4) 加入硫酸调节 pH 为 1.46, 在这一过程中发现一些絮状沉淀生成, 应该是溶液中的其他杂质, 同样采取过滤的方式除去杂质。加入少量 KCl 固体, 加热蒸至少量溶液, 冷却抽滤, 得 4.0 g 淡黄色固体, 颜色过浅, 可能有大量的硫酸钾杂质, 取过滤后溶液换小烧杯进一步蒸干, 蒸至溶液剩余 10 mL 左右, 冷却抽滤得 4.2 g 固体, 固体颜色为橙色, 但仍较浅, 还是混有很多硫酸钾。应该再进行重结晶。

(5) 二苯碳酰二肼虽然可以很好地测定出溶液中铬的浓度, 但存在一个问题是国家排放标准中不仅对铬的总量有排放要求, 对于三价铬的含量也有相关要求, 我们在测定其浓度的过程中无法确定三价铬的浓度, 虽然我们在实验过程中是将其全部氧化为六价铬后再一并测定浓度, 但是对于其他的一些情况下这样的处理有些过于繁琐, 并且也无法确定原废液的三价铬是否满足排放要求, 对于三价铬六价铬共存的废液采用直接光度法进行测定对比是否符合排放标准更合适一些。

(6) 实验过程中发现需要注意的一点是在沉淀三价铬的时候, 最好采用边加热边加碱的方式让氢氧化铬沉淀, 这样可以沉淀的更加完全, 我们是在实验过程中, 发现冷的情况下沉淀后滤液仍是蓝色, 又重新对滤液进行了进一步处理, 第二次处理后发现溶液基本为澄清的。

(7) 实验中遇到的另外一个问题对于过氧化氢的使用, 过氧化氢可以在碱性条件下将三价铬氧化至六价铬, 但它也同样可以在酸性条件下将六价铬再还原成三价铬, 所以在酸化之前除净过氧化氢就是非常重要的一步, 没有除净将直接导致实验失败。过氧化氢可以在加热的条件下分解, 这

是最简单并且直接的除去办法,但是实际操作并不像一开始想象的那么简单,稍过量的过氧化氢就需要加热非常久的时间才能除去。

7 结语

铬废液回收及评价是一个非常综合的应用型实验,学生需要利用所学知识、通过查阅文献、开展小组讨论、并结合实验室的实际情况对实验方案进行自主设计,通过课堂讨论进一步完善实验设计及实验方案,对于学生综合设计能力有很好的锻炼和很大的提升。学生在设计实验时仅仅是从理论出发,而实际处理过程中会发现很多待定的问题需要解决,比如:形成氢氧化铬沉淀需要加热使其沉淀完全,否则会由于沉淀不完全或者是沉淀颗粒太小而导致较大的实验误差;除去过氧化氢难度很大,所以在实验中不应该加入大量过量的双氧水;一定要保证除净过氧化氢,否则会重新还原六价铬,导致之后测铬含量偏差很大;加入很多的氯化钾导致钾离子过多,硫酸钾会一同析出到回收的重铬酸钾中。通过该实验,学生学以致用,非常有效地激发了学生的学习兴趣,同时也培养了学生的环保意识。

参 考 文 献

- [1] 蒋小友,陆晨梅,钟福新. 精细石油化工进展, **2006**, No. 4, 25.
- [2] 金谷,姚奇志,江万权,胡祥余,李娇. 分析化学实验. 第1版. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2010: 155-160.
- [3] 李龙泉,朱玉瑞,金谷,江万权,邵利民. 定量分析化学. 第2版. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2005: 159-162.
- [4] 贾明畅,王海超. 中国高新技术企业, **2016**, No. 34, 114.
- [5] 郭壮. 还原沉淀法处理含铬废水的研究及应用[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2007.