

# 铬渣中 Cr( ) 在盐溶液中的浸出机理

景学森<sup>1,2</sup>, 杨亚提<sup>1</sup>, 蔡木林<sup>2</sup>

(1 西北农林科技大学 理学院, 陕西 杨凌 712100; 2 中国环境科学研究院, 北京 100012)

**[摘要]** 为了探索新的铬渣解毒技术, 利用浸提交换法对铬渣中 Cr( ) 在 NaCl、NaOH、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的浸出规律进行了比较研究。结果表明, 在 NaCl、NaOH、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 NaNO<sub>3</sub> 溶液中, Cr( ) 的浸出率无明显提高, 而 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液对 Cr( ) 的浸出则有显著的促进作用, 当 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液浓度为 0.25 mol/L 时, Cr( ) 浸出率分别为 56% 和 77%, 并且 Cr( ) 的浸出率随阴离子浓度的增加而增加, 浸出率曲线符合 Langmuir 吸附公式, 表明 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 对铬渣中 Cr( ) 的浸出机理为离子交换; 吸附平衡常数的拟合值表明, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液对 Cr( ) 的浸出能力大于 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。

**[关键词]** 铬渣; 盐溶液; 浸出机理; 离子交换

**[中图分类号]** X758.05

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1671-9387(2007)08-0151-04

## Study on leaching mechanism of hexavalent chromium leaching from chromium residue in salt solutions

JING Xue-sen<sup>1,2</sup>, YANG Ya-ti<sup>1</sup>, CAI Mu-lin<sup>2</sup>

(1 College of Science, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2 Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**Abstract:** To explore a new detoxication technology of chromium residue, hexavalent chromium (Cr( )) leaching from chromium residue in NaCl, NaOH, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions was comparatively studied by extraction exchange method. The results showed that, in NaCl, NaOH, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub> solution, there was no significant improvement in leaching rate of Cr( ) from chromium residue, however, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> could significantly enhance the leaching rate of Cr( ), and the leaching rates were 56% and 77%, respectively, when the concentration of salt solution was 1 mol/L. With the of increasing concentration of anion, the leaching rate of Cr( ) increased, moreover, the leaching curves followed Langmuir adsorption isotherm, which suggested the leaching principle of Cr( ) was ion-exchange. Simulation results of absorption equilibrium constants showed the leaching ability of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was higher than that of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Key words:** chromium residue; salt solution; leaching mechanism; ion-exchange

铬盐广泛应用于国民经济的各个领域, 而且大多数是必不可少的消耗性化工原料, 因此, 铬盐的健康发展与各个相关行业的发展密不可分。我国铬盐生产普遍采用有钙焙烧工艺技术, 每生产 1 t 产品,

会产生 2.5 ~ 3 t 铬渣。据调查分析, 截至 2003 年, 我国铬渣堆存总量约 450 万 t, 并且还在以每年超过 40 万 t 的数量持续增加<sup>[1]</sup>。

铬渣中因含有铬酸钙(致癌物)<sup>[2]</sup>和水溶性 Cr

\*收稿日期] 2006-06-15

[基金项目] 国家“十五”攻关项目(2002BA906A74)

[作者简介] 景学森(1981-), 男, 陕西乾县人, 硕士, 主要从事环境工程研究。

[通讯作者] 杨亚提(1964-), 女, 陕西乾县人, 副教授, 博士, 主要从事环境毒理研究。

( ) (剧毒物) 而成为有毒废物。目前, 绝大多数铬渣的贮存或填埋方式不符合危险废物安全处置的要求, 多直接排放到环境中, 严重污染了地表水、地下水和土壤, 对周围生态环境和人民健康造成巨大危害。铬渣的处理历来被认为是我国铬盐行业最头痛的问题, 铬渣解毒是全球环保的重大课题, 我国业界多采用“湿法解毒”和“干法解毒”2种工艺, “湿法解毒”又有还原法和浸提交换法等<sup>[3]</sup>。

“湿法解毒”设备简单, 操作维护方便, 不产生二次污染。其中浸提交换法解毒又分为酸溶法和碱溶法<sup>[4]</sup>, 但两者均需消耗大量的酸和碱, 处理成本较高。Geelhoed等<sup>[5]</sup>研究发现, 在铬渣中, Cr( ) 主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在, 硫酸盐能够促进 Cr( ) 浸出, 这是因为铬渣中存在一种叫做水铝钙石的矿物, 水

表 1 铬渣的化学组成

Table 1 Chemical composition of chromium residue

							g/kg	
$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	
257.0	56.4	97.4	269.2	84.8	32.1	5.2	10.4	

## 1.2 方法

1.2.1 不同无机钠盐对铬渣中 Cr( ) 浸出率的影响 称取铬渣 30 g, 分别加入 300 mL 0.25 mol/L 的  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 130 r/min 振荡 8 h, 过滤, 收集滤液, 测定 Cr( ) 浓度, 计算浸出率。浸出率 % = 液相 Cr( ) 含量 / 原铬渣全量 Cr( ) 含量  $\times 100\%$ , 其中原铬渣全量 Cr( ) 含量以 7.8 g/kg 计<sup>[6]</sup>, 液相 Cr( ) 浓度按照二苯碳酰二肼分光光度法<sup>[7]</sup>测定。

1.2.2 无机钠盐浓度对铬渣中 Cr( ) 浸出率的影响 称取铬渣 30 g, 分别加入 300 mL 浓度分别为 0, 0.5, 1.0, 1.5 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液, 130 r/min 振荡 8 h, 过滤, 收集滤液, 测定 Cr( ) 浓度, 计算浸出率; 滤渣反复水洗, 直至洗涤水基本无色, 自然晾干滤渣。

1.2.3 滤渣浸出毒性鉴别 滤渣浸出毒性采用翻转法<sup>[8]</sup>测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 铬渣中 Cr( ) 的浸出机理分析

铬渣的 Cr( ) 可分为 2 种形态, 即水溶态和酸溶态<sup>[9]</sup>, 分别指经热水和稀硫酸洗涤溶入液相的 Cr( )。水溶性 Cr( ) 主要包括铬酸钠、铬酸钙等物质成分, 这些物质或是以单粒晶体存在, 或是吸附在颗粒表面, 或是夹带在颗粒间隙, 其在水中的浸出是单纯的溶解过程; 酸溶性 Cr( ) 的溶解要通过化学

铝钙石层间吸附有大量  $\text{CrO}_4^{2-}$  阴离子,  $\text{SO}_4^{2-}$  能交换解吸吸附的  $\text{CrO}_4^{2-}$  阴离子, 从而促进 Cr( ) 的浸出。在此理论基础上, 本试验对铬渣中的 Cr( ) 在各种盐溶液中的浸出现象和浸出机理进行了初步探讨, 旨在为探求一种新的铬渣湿法解毒技术提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

试验所用铬渣为内蒙古包头市某化工厂历年堆存的铬渣, 其水溶性 Cr( ) 含量为 3.6 g/kg, 酸溶性 Cr( ) 含量为 4.2 g/kg, 铬渣的主要化学组成见表 1。将铬渣在 105 °C 下烘干 4 h, 粉碎全部过 0.075 mm 孔径尼龙网筛后作为试验材料。

反应。本研究用 7 种不同类型的浸取剂对铬渣中的 Cr( ) 进行了浸取, 其浸出率结果如图 1 所示。

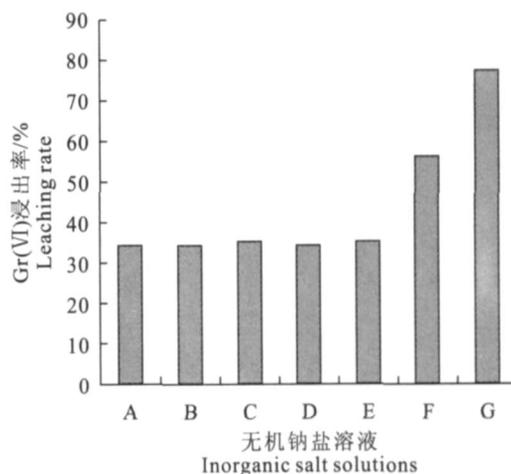


图 1 不同无机钠盐溶液对铬渣中 Cr( ) 浸出率的影响

A.  $\text{H}_2\text{O}$ ; B.  $\text{NaCl}$ ; C.  $\text{NaOH}$ ; D.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ;  
E.  $\text{NaNO}_3$ ; F.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; G.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Fig. 1 Cr( ) leached from chromium residue, in sorts of inorganic salt solutions  
A.  $\text{H}_2\text{O}$ ; B.  $\text{NaCl}$ ; C.  $\text{NaOH}$ ; D.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ;  
E.  $\text{NaNO}_3$ ; F.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; G.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

图 1 表明, 在浓度相同 (0.25 mol/L) 的  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  和  $\text{NaNO}_3$  溶液中, Cr( ) 的浸出率与去离子水中 Cr( ) 的浸出率无明显差异, 说明在这 4 种无机钠盐溶液中只有水溶性 Cr( ) 浸出, 即 4 种盐的加入对铬渣 Cr( ) 的浸出没有影响。

在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中,  $\text{Cr}( )$  的浸出率分别达到 56 % 与 77 %, 远大于去离子水的浸出率 (34 %), 说明这 2 种盐对酸溶性  $\text{Cr}( )$  的浸出有显著的促进作用。

Hillier 等<sup>[10]</sup>对铬渣矿物组成的分析发现,  $\text{Cr}( )$  主要分布在水铝钙石和水榴石中, 水铝钙石是水滑石的一种类似物, 水滑石和类水滑石具有层状双羟基晶体结构, 层间吸附有可交换的阴离子(图 2)。

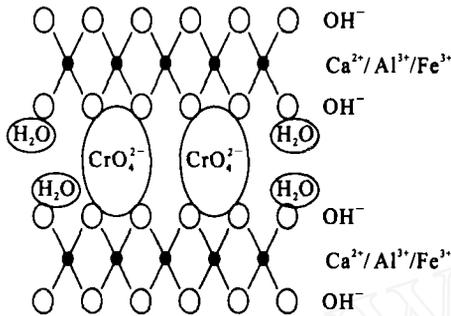


图 2 水铝钙石对六价铬的吸附

Fig. 2 Absorption of Cr( ) in hydrocalumite

因此, 本研究认为, 图 1 的结果可能与与阴离子交换能力大小有关, 阴离子所带负电荷影响离子的交换能力, 根据离子交换规律, 不同价离子之间的交换是高价交换低价, 同价离子之间的交换是水化半径小的交换水化半径大的离子。Cr( ) 以二价阴离子  $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在于水铝钙石中, 故在低浓度时, 一价的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  难以交换  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 因此  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaNO}_3$  溶液中  $\text{Cr}( )$  的浸出率较低; 三价的  $\text{PO}_4^{3-}$  难以交换  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 这可能与  $\text{PO}_4^{3-}$  的空间结构及其水化能力强、水化半径大而难以进入水铝钙石的层间有关, 这与 Ookubo 等<sup>[11]</sup>的研究结果一致。而同价的  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  由于其水化半径小于  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 所以其对  $\text{Cr}( )$  的交换能力强于一价、三价阴离子, 即对  $\text{Cr}( )$  的浸出率成倍增加。贾春晓<sup>[12]</sup>也认为, 阴离子半径对交换存在影响。

另有研究<sup>[13]</sup>认为,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  能促进  $\text{Cr}( )$  从铬渣中浸出, 其原因是铬酸钙、铬铝酸钙和碱式铬酸铁与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  发生复分解反应生成铬酸钠, 促进了酸溶性  $\text{Cr}( )$  的浸出。由此可以推断,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  同样会和铬酸钙、铬铝酸钙、碱式铬酸铁发生复分解反应, 促使酸溶性  $\text{Cr}( )$  的浸出, 但是本试验结果显示,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  并不能促进  $\text{Cr}( )$  的浸出, 这说明复分解反应的机理不能完全解释  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  促使酸溶性  $\text{Cr}( )$  浸出的现象。假若  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对  $\text{Cr}( )$  的浸出是化学反应, 则  $\text{Cr}( )$  的浸出率与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的浓

度呈直线关系, 而本试验结果显示,  $\text{Cr}( )$  的浸出率与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度关系呈对数曲线状(图 3), 这与化学反应的机理相矛盾。

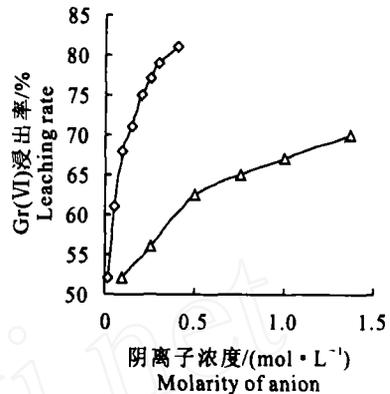


图 3 碳酸钠和硫酸钠溶液对铬渣中 Cr( ) 浸出的影响

Fig. 3 Leaching rate of Cr( ) in sodium carbonate and sodium sulfate solutions

图 3 结果表明,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液浓度对  $\text{Cr}( )$  的浸出有一定影响, 表现出阴离子浓度越高, 浸出率越高的特点, 而且浸出曲线呈对数曲线状, 这符合一般的交换 - 解吸规律。由图 1 和图 3 可知, 在无机钠盐溶液浓度相同的情况下,  $\text{Cr}( )$  在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中的浸出率高于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液, 若以趋势线的斜率作为阴离子对水铝钙石所吸附的  $\text{CrO}_4^{2-}$  交换能力的量度, 可以断定,  $\text{CO}_3^{2-}$  的交换能力强于  $\text{SO}_4^{2-}$ , 故  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液较  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液更有利于  $\text{Cr}( )$  的浸出。这可能是由于阴离子和水铝钙石层间羟基、水分子之间氢键力大小存在差异, 从而影响了阴离子的交换能力<sup>[14]</sup>。

由于铬渣组成复杂, 其他矿物对水铝钙石的物理包裹、空间位阻以及可能存在的表面吸附, 均会对试验结果产生干扰, 所以还需要对水铝钙石吸附的交换浸出机理作进一步研究。

### 2.2 碳酸钠和硫酸钠溶液交换 - 解吸能力的比较

根据上述结论, 浸出的  $\text{Cr}( )$  可分为两部分: 一是遇水即可浸出的水溶性  $\text{Cr}( )$ , 其占总  $\text{Cr}( )$  含量的 34 %, 另一部分是通过交换 - 解吸方式浸出的  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 其浸出量等于总浸出量与水溶性  $\text{Cr}( )$  含量之差。

$\text{CrO}_4^{2-}$  的解吸与  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附是相关的, 因此可以用  $\text{CrO}_4^{2-}$  的析解量代表  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附量, 用吸附平衡常数代表  $\text{CO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的交

解能力。图 3 的曲线呈现出明显的 Langmuir 吸附-解吸的特征,通过对 Langmuir 吸附公式的拟合,可以求得吸附平衡常数。

Langmuir 吸附公式如下:

$$= \frac{mbc}{1+bc} \quad (1)$$

式中: 为吸附量,在本试验中即为  $\text{CrO}_4^{2-}$  的解析量,即  $\text{Cr}(\text{VI})$  的总浸出率减去水溶性  $\text{Cr}(\text{VI})$  的浸出率(34%);  $m$  为饱和吸附量,在本试验中即为  $\text{CrO}_4^{2-}$  的最大解析量; $b$  是吸附平衡常数,与吸附剂的本质属性有关,这里代表了阴离子的交换能力,无量纲; $c$  为平衡浓度,在本试验中即为  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度。

Langmuir 吸附公式的线性形式为:

$$= m - \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{b} \quad (2)$$

式(2)中, 与  $1/c$  成线性关系,代入 和  $c$  对上式进行线性拟合,拟合方程的截距  $m$ 、斜率的倒数  $b$  如表 2 所示。

表 2  $m$ 、 $b$  的线性拟合结果

Table 2 Simulation results of  $m$  and  $b$

盐溶液的类型 Salt type	拟合结果 Simulation results		
	$m$	$b$	$R^2$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	48.6	27.55	0.954 2
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	40.6	4.68	0.982 5

表 2 中的  $b$  代表了阴离子的交换能力,所以  $\text{CO}_3^{2-}$  的交换能力强于  $\text{SO}_4^{2-}$ ,即相同浓度下, $\text{Cr}(\text{VI})$  在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中的浸出率高于其在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的浸出率。同时,拟合结果显示,在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中  $\text{CrO}_4^{2-}$  的最大解析量分别为 48.6% 和 40.6%,即说明铬渣  $\text{Cr}(\text{VI})$  在这两种溶液中的最大浸出率分别可达到 82.6% 和 74.6%。

### 2.3 铬渣用盐浸出解毒的可行性

本试验结果显示,用碳酸盐和硫酸盐溶液作浸出剂时,铬渣中  $\text{Cr}(\text{VI})$  的浸出率都相当高,理论值可分别达到 82.6%、74.6%。但解毒效果并不理想,其解毒铬渣的浸出毒性分别为 24 和 81 mg/L,远远超出国家危险废物鉴别标准(1.5 mg/L)。因此,还需要对该浸出方法进行改进,以提高  $\text{Cr}(\text{VI})$  的浸出率,或者与其他解毒方法相结合,为铬渣的湿法解毒探索出一条新的途径。铬渣盐浸出解毒的最大优势是浸出前后盐溶液浓度变化不大,可以回收再次用于对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的浸出,因此可有效降低成本,是一种值得继续深入研究的解毒方法。

## 3 结 论

1) 不同无机盐溶液对铬渣中  $\text{Cr}(\text{VI})$  浸出率的影响存在较大差异,其中碳酸盐和硫酸盐溶液对铬渣中  $\text{Cr}(\text{VI})$  的浸出有极显著的促进作用,浸出率分别达到 56% 和 77%,远大于去离子水(34%)。

2) 酸溶性  $\text{Cr}(\text{VI})$  的盐溶机理是离子交换。

3)  $\text{Cr}(\text{VI})$  的浸出率随碳酸盐和硫酸盐溶液浓度的增加而增加,浸出曲线符合 Langmuir 吸附公式。其离子交换常数  $b$  可作为盐溶  $\text{CrO}_4^{2-}$  能力的量度。碳酸盐和硫酸盐溶液理论最大浸出率分别达到 82.6% 和 74.6%。

### [参考文献]

- [1] 丁 翼. 中国铬盐生产状况与展望[J]. 化工进展, 2004, 6(4): 345-348.
- [2] 丁 翼. 铬化合物生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 10.
- [3] 盛灿文, 柴立元, 王云燕. 铬渣的湿法解毒研究现状及发展前景[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(2): 1-3.
- [4] 景学森, 蔡木林, 杨亚提. 铬渣处理处置技术研究进展[J]. 环境技术, 2006, 24(3): 33-36, 42.
- [5] Geelhoed J S, Meeussen J C, Roe M J, et al. Chromium remediation or release: effect of iron (II) sulfate addition on chromium (VI) leaching from columns of chromite ore processing residue[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37: 3206-3213.
- [6] Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium (USEPA Method 3060a) [EB/OL]. [2006-05-10]. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3060a.pdf>.
- [7] GB/T 15555.4-1995 固体废物六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法[EB/OL]. [1995-12-01]. <http://www.sepa.gov.cn/image20010518/1934.pdf>.
- [8] GB 5086.1-1997 固体废物浸出毒性 浸出方法 翻转法. [EB/OL]. [1997-12-01]. <http://www.sepa.gov.cn/image20010518/1930.pdf>.
- [9] 潘金芳. 化工铬渣中铬的存在形态研究[J]. 上海环境科学, 1996, 15(3): 15-17.
- [10] Hillier S, Roe M J, Geelhoed J S, et al. Role of quantitative mineralogical analysis in the investigation of sites contaminated by chromite ore processing residue[J]. The Science of the Total Environment, 2003, 308: 195-210.
- [11] Ookubo A, Ooi K, Hayashi H. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound [J]. Langmuir, 1993, 9: 1418-1422.
- [12] 贾春晓. 元素组成对类水滑石晶体结构的影响研究[J]. 山东师范大学学报, 2004, 19(3): 37-41.
- [13] 纪 柱. 铬渣的物相组成及其对铬渣解毒和综合利用的影响[J]. 化工环保, 1984, 4(1): 47-59.
- [14] 李 蕾, 张春英, 矫庆泽等. Mg-Al-CO<sub>3</sub> 与 Zr-Al-CO<sub>3</sub> 水滑石热稳定性差异的研究[J]. 无机化学学报, 2001, 17(1): 113-118.