

铬渣中 Cr(VI) 的浸出及强化研究*

林 晓^{1, 2} 曹宏斌^{* *} 李玉平¹ 戴昊波^{1, 2} 惠建斌¹

(1 中国科学院过程工程研究所, 北京, 100080 2 中国科学院研究生院, 北京, 100049)

摘 要 采用 ICP-OES, XRD, SEM, EDX 和电导率在线监测等手段分析铬渣浸取前后的变化及各种元素浸出量随 pH 值的变化, 考察了添加化学悬浮剂、浸取体系和超声处理对铬渣中 Cr(VI) 浸出行为的强化作用. 结果表明, 浸取过程基本不改变铬渣的结构; pH 为 5—7, 使用合适的浸取介质有利于 Cr(VI) 的溶出, 通过添加化学悬浮剂 APG 650 可提高浸取效率 3 倍, 超声处理可提高浸取效率 70 多倍.

关键词 铬渣, Cr(VI), 浸出, 强化, 化学添加剂.

铬渣 (COPR) 解毒主要包括利用还原性物质 (如硫酸亚铁等) 的湿法化学还原和在高温下与煤粉等反应的干法还原^[1]. 近年来, 利用微生物还原六价铬的生物还原法也有长足的发展^[2-4]. 中国科学院过程工程研究所提出了化学-生物耦合治理铬渣的新工艺^[2-3]. 化学还原剂如 Fe(II), 与浸出的 Cr(VI) 在液相中反应速度很快, 但铬渣是高温烧结的产物, 部分 Cr(VI) 包埋在铬渣内部, 不易溶出, 且由于钙镁含量高, 极易水泥化板结, Cr(VI) 的浸出过程慢而持久, 是化学还原过程的速率控制步骤, 因此, 在加入化学还原剂前, 强化铬渣中 Cr(VI) 的浸出对提高解毒速度非常关键.

本文对铬渣的浸出特性, 以及改变 pH 值、浸取液组成, 外加化学悬浮剂、超声强化等手段对铬渣浸出行为的影响进行研究.

1 实验部分

铬渣取自河南省某铬盐厂, 在烘箱中 110℃ 干燥 5h 后球磨粉碎, 过 100—200 目筛, 放入 110℃ 烘箱内保存. 除特殊说明, 本文浸取体系的液固比均为 20: 1(W), 向 10g 铬渣中添加 200mL 去离子水或浸取液. 试验温度 20 ± 0.5℃. 进行 1 d 以上的浸取实验, 每天对浸出体系振荡 10s, 防止沉降下来的铬渣水泥化板结.

对铬渣用 ICP-OES (PerkinElmer Optima 5300 DV) 进行组分分析. Cr(VI) 浓度测量采用 GB7467-87 二苯碳酰二肼分光光度法. 铬渣的主要化学成分 (质量比) 为: CaO 33.59%, MgO 17.68%, Fe₂O₃ 18.35%, Al₂O₃ 8.10%, SiO₂ 4.38%, Na₂O 1.1%, Cr₂O₃ 4.04%, Cr(VI)_{水溶性} 0.83%, Cr(VI)_{酸溶性} 0.36%.

2 结果与讨论

2.1 浸取时间对铬渣溶出性质的影响

图 1(a) 反映了铬渣静态浸取时 Cr(VI) 的溶出动力学. 不难看出, 浸取初期 Cr(VI) 溶出速度最快, 前 6h Cr(VI) 的浸出量就占 24h 浸出量的 84%, 一周浸出量的 61%.

对一周内铬渣浸出实验数据 (图 1a) 拟合发现, 浸取液中 Cr(VI) 的浓度随浸出时间的变化符合指数形式, 拟合方程如下:

$$C_{Cr(VI)} = -31.76 \exp(-t/162.92) - 77.35 \exp(-t/3469.28) + 173.69 \quad R^2 = 0.9946$$

浸取过程中, 除了 Cr(VI) 外, 其它离子也会同时溶出, 为此以每秒一次的频率, 使用电导率仪 (上海康仪 DDS-320) 在线监测液固比为 20: 1 的铬渣-高纯水体系电导率的变化情况, 结果如图 1(b)

所示. 在前 6h内电导率增长最快, 说明这段时间铬渣中可溶组分进入溶液形成电解质离子的浸出速率最快; 之后逐渐变缓, 到 24h后, 基本趋于平缓.

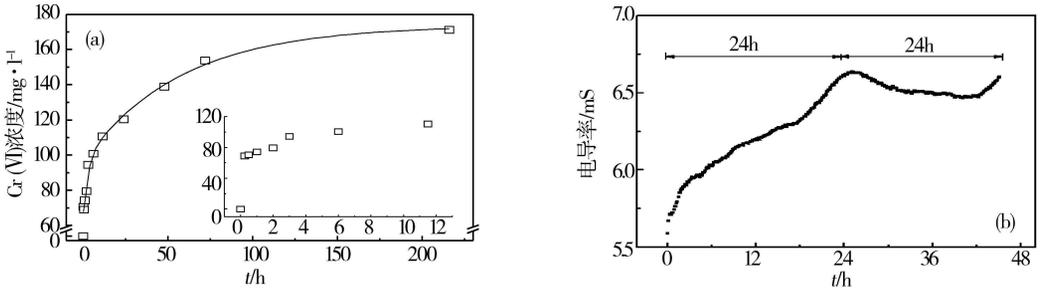


图 1 铬渣浸取液中 Cr(VI)的浓度 (a)和电导率 (b)与浸取时间关系

Fig 1 The relation between Cr(VI) concentration(a), conductivity value(b) and COPR leaching time

图 2为铬渣浸取处理前后的 SEM 图. 不难看出, 浸取一周后, 铬渣中的大部分颗粒变小, 仅有少量仍以大块保留. 可能原因是, 铬渣中的可溶性物质溶到水相中, 使得其周围的惰性固体颗粒之间出现空隙, 并使得大块破碎成小块, 但由于铬渣经过 1000℃以上高温煅烧, 一些物质以玻璃态大块颗粒存在, 难在短时间内溶到水中, 只能缓慢地从内部迁移到表面, 再进入水中.

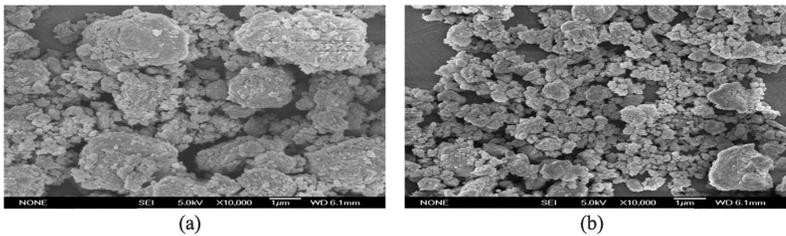


图 2 铬渣原样 (a)和浸取一周后 (b)的 SEM 照片

Fig 2 SEM images ofCOPR (a) before and (b) after leaching for one week

铬渣浸取前后的 XRD 图谱(图 3)几乎没有变化, 说明铬渣主要成分的晶型结构没有变化. 另外, 利用 EDX 能谱分析铬渣中各元素含量的质量百分比分别为 6.4888(Cr), 55.3658(Ca), 19.9496(Fe), 10.5732(Mg), 4.7078(Si)和 2.9148(Al), 浸取一周后分别为 6.7038(Cr), 52.2502(Ca), 26.2775(Fe), 7.6132(Mg), 3.9543(Si)和 3.2010(Al), 进一步表明浸取前后铬渣成分基本没变化.

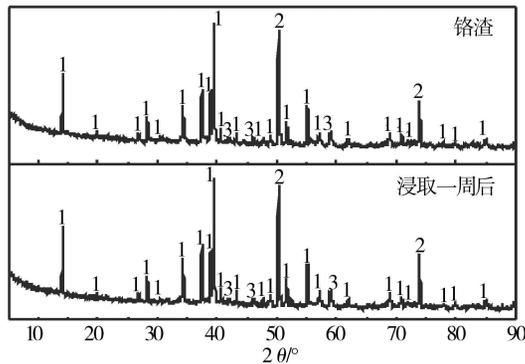


图 3 铬渣浸取前后的 XRD 比较

1. 钙铁石, 2 方镁石, 3 方解石

Fig 3 XRD comparison ofCOPR before and after leaching for one week

2.2 pH 值对铬渣浸出的影响

分别在 pH 3 5 7 9和 11.5下浸取铬渣 (过程中通过补充酸维持 pH 值基本恒定), 3d后分析

浸取液中元素的含量, 结果见图 4 随着 pH 值的降低, 铬渣中进入溶液的钙、镁和硅的含量快速升高; 当 $\text{pH} > 5$ 时, 浸取液中铝、铁和三价铬的浓度很低, 基本不随 pH 值变化. 这可能是由于它们的氢氧化物不溶解或溶解后被其它颗粒吸附, 如 Cr(III) 在这个 pH 范围内, 会形成 $\text{Cr(OH)}_3(\text{s})$ 和 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3(\text{s})$, 它们和铬渣颗粒表面都会吸附 Cr(III) [5]. 体系 $\text{pH} < 5$ 时, 铝、铁和三价铬的含量随 pH 值的降低开始增加.

Cr(VI) 的溶出比较复杂, 随着 pH 值的降低呈现先增加后减少的趋势, pH 为 5—7 时最高, 是一个相对稳定的平台; 当 $\text{pH} > 7$ 时, 随着 pH 值的下降, 液相的 Cr(VI) 浓度逐渐增加; 当 $\text{pH} < 5$ 时, 随着 pH 值的下降, 液相的 Cr(VI) 浓度反而降低, pH = 3 时, 液相中的 Cr(VI) 浸出浓度只有 $25.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 变化规律与 Geehoed 等 [6] 的报道基本一致. 当 pH 小于 5 时, Fe 和 Al 从固体颗粒中溶出的量开始增加, 并形成无定形非晶质的 Fe(OH)_3 和 Al(OH)_3 , 而且随着 pH 值的降低, 它们所带正电荷增加 [7-8], 形成 Al(OH)_2^+ 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_2]^+$, 能够吸附溶液中的 $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$, 导致溶液中的 Cr(VI) 浓度下降. 另外, 随着酸性增强, SiO_3^{2-} 与 H^+ 结合形成了硅酸溶胶, 在 $\text{pH} < 3.2$ 时, 溶胶中的硅全部以硅酸正离子形式存在, 也会吸附 Cr(VI) . 这些胶体的吸附导致了由 pH 5 到 pH 3 溶液中 Cr(VI) 的浓度急剧降低. 在各种因素的影响下, Cr(VI) 在 pH 为 5—7 时浸出量最大.

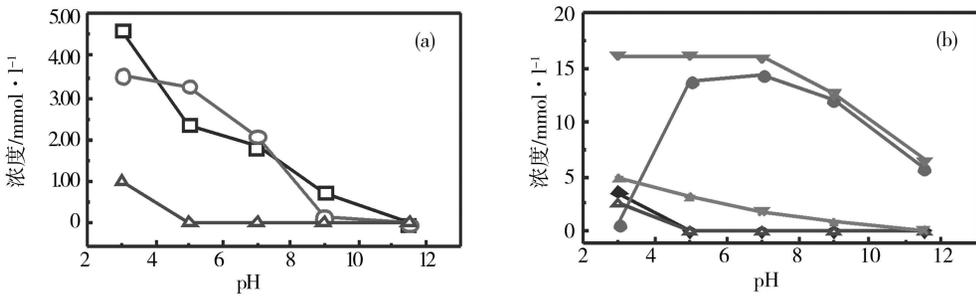


图 4 不同 pH 值下铬渣中各元素的析出情况

(a) —□— Ca, —○— Mg, —△— Al; (b) —◆— Cr(III), —●— Cr(VI), —▲— Fe, —▼— Na, —▽— Si

Fig 4 Leaching behavior of major elements of COPR in different pH

2.3 浸取液组成对铬渣浸出的影响

分别以初始 $\text{pH} = 5.7$ 的 NaAc/HAc 和 $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为浸取介质, 静态浸取铬渣, 过程的 pH 值和 Cr(VI) 浓度变化见图 5. 不难看出, NaAc/HAc 和 $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 对 Cr(VI) 的浸取均优于对照组, NaAc/HAc 更好. 龙腾发 [9] 等使用 pH 更低的 HAc/NaAc 体系也获得较好的浸出效果. $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 浸取效率低的原因可能是产生的磷酸钙更难溶解, 覆盖到铬渣表面会抑制 Cr(VI) 和其它物质溶出. 另外, NaAc/HAc 为工业废水常见的有机物体系, 在工程化处理铬渣时, 还能为下一步的生物还原中的微生物提供电子供体.

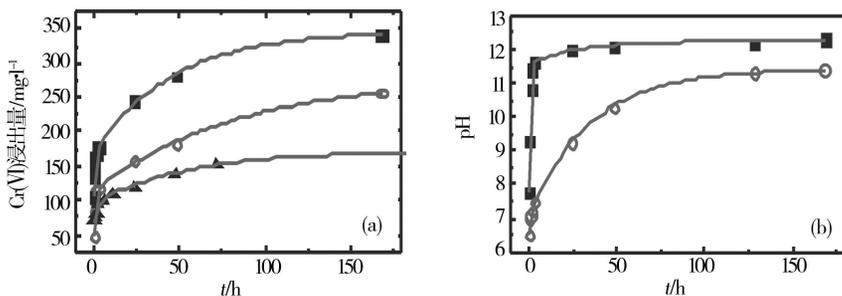


图 5 不同浸取液下 Cr(VI) 浸出量和浸出液 pH 值的变化

(a) ■ NaAc/HAc, ● KH₂PO₄/Na₂B₄O₇, ▲ 空白; (b) ■ NaAc/HAc, ● KH₂PO₄/Na₂B₄O₇

Fig 5 The curve of Cr(VI) leaching behavior and pH of leaching solution in different leaching solution

2.4 化学悬浮剂对铬渣浸出的强化

通常情况下，铬渣静置一段时间后板结水泥化严重，大大减小了有效浸取面积。添加悬浮剂理论上可以降低颗粒沉降速度，从而提高浸取速度。对 15 种表面活性物质的试验^[3]发现，NC-309 (丙烯酸 /2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸 丙烯酸羟丙酯三元共聚物， $[C_3H_4O_2]_n [C_7H_{18}NO_4S]_m$)和 APG650 (C_8-14 烷基糖苷，德国汉高)具有较好悬浮铬渣颗粒的性能。

图 6 为添加铬渣质量 0.5% 的悬浮剂对浸取液中 Cr(VI)浓度和 pH 值的影响。从 pH 的变化来看，加入悬浮剂可减缓体系 pH 值的上升速度：浸出 15min 后，空白样、添加 APG650 和 NC-309 的样品 pH 值分别为 10.1、10.2 和 9.9。浸出 24h 后，pH 值变为 11.6、11.2 和 10.8。而 pH 值低更有利于 Cr(VI)的浸出。另外，从悬浮效果来看，添加悬浮剂的样品可保持铬渣固相长时间悬浮于液相中，加大铬渣与水的接触面积、防止板结水泥化。

在已实验过的 15 种添加剂^[3]中，APG650 对 Cr(VI)的浸取效果最好，1d 内 Cr(VI)的浸出量比不加任何添加剂的铬渣-水浸取体系提高了 31%，相当于静置浸出 3—4d 的效果。从时间效率上来说，添加 APG650 可提高 3 倍的效率。

两种悬浮剂作用下的 Cr(VI)浸出量随时间变化可分别用以下方程表示：

$$\text{APG650 } C_{Cr(VI)} = -42.51\exp(-t/496.73) - 42.50\exp(-t/496.62) + 141.93 \quad R^2 = 0.9673$$

$$\text{NC-309 } C_{Cr(VI)} = -56.85\exp(-t/449.30) - 8.08\exp(-t/57.50) + 116.55 \quad R^2 = 0.9850$$

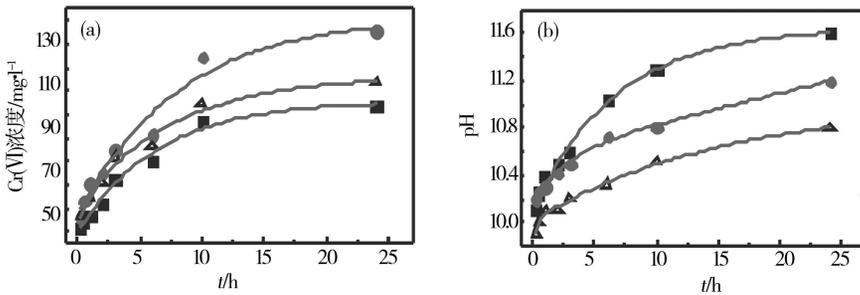


图 6 添加不同化学悬浮剂浸取的 Cr(VI)变化和浸出液 pH 变化

(a) ■空白 ●添加 APG650 ▲添加 NC-309; (b) ■空白 ●添加 APG650 ▲添加 NC-309

Fig 6 The curve of Cr(VI) leaching behavior and pH of leaching solution after adding different chemical additives

2.5 超声处理对铬渣浸出的强化

图 7 反映了超声处理对铬渣浸取的影响。不难发现，超声能极大加快浸取过程，并迅速使 Cr(VI)浸出量达到稳定值，在 60Hz、40W 下超声 3h 时，Cr(VI)浸出量已经超过静置浸取一周的效果，提高效率 70 多倍。当超声作用于体系时，大部分铬渣悬浮在液相中，有效地加大了浸取接触表面积；同时在超声的作用下，铬渣被破碎成更为细小的颗粒，促进包埋在内部的 Cr(VI)释放。

超声强化时，Cr(VI)的浸出量与时间可以用如下关系描述：

$$C_{Cr(VI)} = -139.39\exp(-t/386.45) - 211.32\exp(-t/5.42) + 262.30 \quad R^2 = 0.9681$$

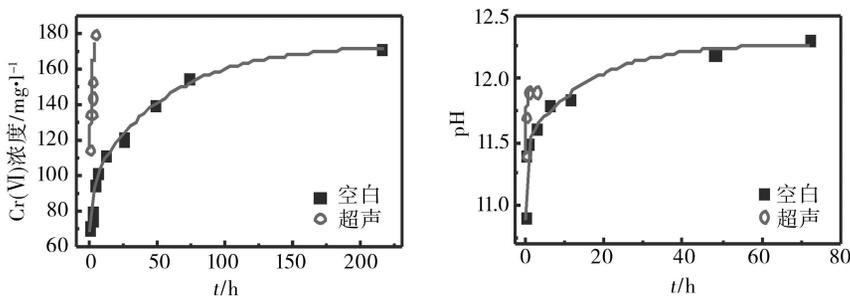


图 7 超声强化浸出和静置浸出的 Cr(VI)变化和浸出液 pH 变化

Fig 7 The curve of Cr(VI) leaching behavior and pH of leaching solution under ultrasonic treatment

3 结论

(1) 铬渣浸取前后颗粒变小, 渣相结构基本不变, 水浸一天后 Cr(VI)浓度基本达到稳定. 铬渣中各主要元素的浸出量随 pH 值的变化不同, Cr(VI)在 pH 为 5—7 的范围内可获得最大的浸出量.

(2) 使用 NaAc/HAc 体系可强化浸出, 并能为进一步的生物还原提供电子供体; 在静置的情况下添加适当的悬浮剂可以强化浸出效果, 提高浸出效率 3 倍; 超声强化能提高浸出效率 70 多倍. 通过对所有实验组的 Cr(VI)浸出数据拟合, 发现 Cr(VI)浸出动力学符合指数形式.

参 考 文 献

- [1] 丁翼, 纪柱, 铬化合物生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [2] 曹宏斌, 张懿, 生物直接解毒铬渣中六价铬的铬渣处理方法 [P]. 中国专利, 200410070143.6 (申请号)
- [3] 戴昊波, 曹宏斌, 李玉平等, 酸浸-生物法处理铬渣 [J]. 过程工程学报, 2006, 6 (1): 55—58
- [4] 龙腾发, 柴立元, 郑粟等, 生物法解毒六价铬技术的应用现状与进展 [J]. 安全与环境工程, 2004, 11 (3): 22—25, 30
- [5] Weng C H, Huang C P, Allen H E et al., Chromium Leaching Behavior in Soil Derived from Chromite Ore Processing Waste [J]. *The Science of the Total Environment*, 1994, 154 (1): 71—86
- [6] Geelhoed J S, Meeussen J C L, Hillier S et al., Identification and Geochemical Modeling of Process Controlling Leaching of Cr(VI) and Other Major Elements from Chromite Ore Processing Residue [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66 (22): 3927—3942
- [7] 李琳, 冯易君, 黄淦泉, 氢氧化铝共沉淀-浮选-石墨炉原子吸收测水中铬(III)与铬(VI) [J]. 光谱学与光谱分析, 1998, 18 (3): 354—358
- [8] 冯利, 汤鸿霄, 铝盐最佳混凝形态及最佳 pH 范围研究 [J]. 环境化学, 1998, 17 (2): 163—169
- [9] 龙腾发, 柴立元, 傅海洋等, 铬渣浸出毒性试验研究 [J]. 环境工程, 2004, 22 (6): 71—73

Cr(VI) LEACHING BEHAVIOR AND INTENSIFIED TREATMENTS OF CHROMITE ORE PROCESSING WASTE

LIN Xiao^{1, 2} CAO Hong-bin¹ LI Yu-ping¹ DAI Hao-bo^{1, 2} HUI Jun-bin¹

(1 Institute of Process Engineering Chinese Academy of Sciences Beijing 100080 China

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049 China)

ABSTRACT

The COPR (chromite ore processing waste) 's structure showed mainly the same before and after leaching with water, which experimentally studied using methods of CP-OES, XRD, SEM, EDX, COM (conductivity online measurement). This paper also studied leaching behaviors of elements in COPR in different pH values, investigated the effects of leaching reagent and some novel intensified treatments, such as ultrasonic treatment and adding chemical suspension additives. The results shows pH 5—7, NaAc/HAc leaching reagent, ultrasonic treatment and chemical suspension additives could enhance the leaching efficiency a lot.

Keywords chromite ore processing residue, Cr(VI), leaching intensified process, chemical suspension additives