利用工业酒精处理铬渣

段素华,尹棋亚,张迎明,李道荣

(河南工业大学化学化工学院,河南 郑州 450001)

摘要:利用工业酒精处理铬渣,使毒性大的 Cr^{6+} 还原为毒性小的 Cr^{3+},再用氨水中和,将 Cr^{3+} 以 $Cr(OH)_3$ 的沉淀形式进行回收,从而达到铬渣的安全堆放。对 Cr^{6+} 的解毒效果进行了单因素试验,得到最佳工艺条件:每 10 g 铬渣用酒精 3 mL,酸度为 0.5 mol/L,反应温度为 40 ℃,反应时间为 1 h。

关键词:工业酒精;铬渣;解毒;工艺条件

中图分类号:X703.1 **文献标识码**:B **文章编号**:1004-6933(2009)03-0066-02

Study on utilization of denatured alcohol for chromium slag treatment

DUAN Su-hua, YIN Qi-ya, ZHANG Ying-ming, LI Dao-rong

(*College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou* 450001, *China*)

Abstract: Denatured alcohol was used to dispose the chromium slag and reduce the toxic Cr (VI) to less toxic Cr (III). When ammonium water ($NH_3 \cdot H_2O$) was added to the trivalent chromium solution, $Cr(OH)_3$ was precipitated and recycled, which was safe to heap on the chromium slag. A single factor experiment was carried out to study the detoxifcation effect on Cr (VI). The optimum condition for the process is 3 mL denatured alcohol per 10 g chromium slag, with an acidity (H^+) of 0.5 mol/L, a reaction temperature of 40℃, and a reaction time of 1 h.

Key words: denatured alcohol; chromium slag; detoxification; technologcial conditions

铬渣是冶金或化工部门在生产金属铬或铬酸盐过程中所排放的固体废弃物,属于危险废物。铬渣中含有毒的 Cr^{6+} 和 Cr^{3+},弃之荒野会因雨淋及地表径流冲刷,进入地表水,对环境造成严重的污染,破坏生态环境,危害人体健康,造成难以挽回的损失[1-3],因此进行铬渣的除毒处理极其重要。

以往的稳定化处理均以无机还原为主[4-6],如采用硫酸亚铁为稳定剂对铬渣进行处理,虽然可行,但引入大量的 Fe^{3+},不利于后处理。本研究利用工业酒精处理铬渣,Cr^{6+} 降为对环境污染较小的 Cr^{3+} 以及二氧化碳和水,而且工艺较简单,是一种切实可行的处理方法。

1 材料与方法

1.1 原料

铬渣(河南省义马市振兴化工有限公司),工业酒精,二苯碳酰二肼(AR),浓硫酸(AR),重铬酸钾(AR),氨水(AR)。

1.2 仪器

采用 722S 分光光度计,上海精密科学仪器有限公司制造;HH-S 数显恒温水浴锅,江苏省金坛市医疗仪器厂制造;PHSJ-4A 型酸度计,上海雷磁仪器厂制造。

1.3 测定方法

a. Cr^{6+} 的测定按照 GB 7467—87 规定的方法,即二苯碳酰二肼分光光度法。总铬测定按 GB 7466—87 规定的方法,即高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法。按照 GB 8978—1996《污水综合排放标准》规定,Cr^{6+} 最高允许排放质量浓度为 0.5 mg/L。

b. 按照 GB 7467—87 规定方法绘制测定 Cr^{6+} 的标准曲线,质量浓度在 0.02 ~ 1.00 mg/L 时呈很好的线性关系,其线性方程为

基金项目:高校博士点专项基金(20030007014)

作者简介:段素华(1966—),女,河南淮阳人,讲师,主要从事食品检验工作。E-mail:duansuhua@haut.edu.cn

$A = 0.7228c + 0.0617 (R^2 = 0.9998)$

1.4 取样及处理

a. 由于铬渣成分并非一成不变，即使同一堆铬渣也会因为样品位置、堆放时间、被雨淋的程度不同，而使其成分有所不同。本文采集的铬渣样品是在预设网格的不同位置、不同深度的地方采集的，其好处是能够很好地代表这一堆铬渣的成分。经分析所取铬渣的主要成分如下：Cr_2O_3 为 5.83%；SiO_2 为 12.58%；Fe_2O_3 为 14.30%；CaO 为 33.75%；MgO 为 19.95%；Al_2O_3 为 6.43%。

b. 铬渣预处理。实验所用的铬渣，外观上看是灰绿色的块状固体，由于颗粒大小不一，影响了实验的准确度。为消除因颗粒粒径产生的不同浸出率，使反应在同一条件下进行，将其粉碎筛分，通过 100 目筛。实验样品的制取采用破碎、混合、过筛、取样。

2 反应原理和工艺流程

铬渣中的金属元素多以碳酸盐形式存在，加酸后变成金属阳离子，由于其氢氧化物的溶解度很小，在溶液中加碱后生成沉淀，过滤除去。

铬渣中的 Cr^{6+} 在酸性条件下，具有很强的氧化性，而工业酒精具有还原性，能将毒性大的 Cr^{6+} 还原为毒性小的 Cr^{3+}，工业酒精被氧化为 CO_2 和水，滤液再用氨水进行中和至 pH 值为 6 ~ 7。由于 $Cr(OH)_3$ 的溶解度很小，溶度积仅为 $K_{sp} = 6 \times 10^{-31}$ (25℃)，故 Cr^{3+} 以 $Cr(OH)_3$ 沉淀的形式回收。具体处理工艺流程设计见图 1。反应方程式如下：

$$4Cr^{6+} + C_2H_5OH + 3H_2O = 4Cr^{3+} + 2CO_2\uparrow + 12H^+$$

$$Cr^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

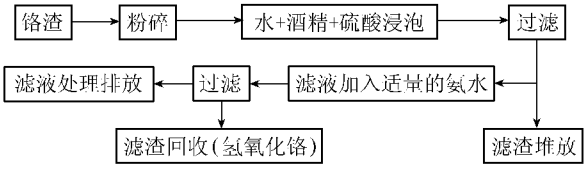

图 1 工艺流程示意图

3 结果与讨论

3.1 工业酒精用量的影响

在 8 个烧杯中分别加入 10 g 铬渣，50 mL 水，2 mL 硫酸 (1∶1)，然后依次加入 0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL、3.0 mL、3.5 mL 和 4.0 mL 工业酒精，浸泡 24 h，溶液变蓝，过滤，用氨水中和滤液，过滤回收氢氧化铬，按本文 1.3 方法测定溶液中 Cr^{6+} 的浓度，结果如图 2。

由图 2 可知，水中 Cr^{6+} 浓度随着工业酒精加入量的增加而减小，加入 3.0 mL 时，水中 Cr^{6+} 浓度已经达到了国家安全排放标准以下，故工业酒精量取 3.0 mL。

3.2 酸度的影响

在 6 个烧杯中分别加入 10 g 铬渣，50 mL 水，3.0 mL 工业酒精，用硫酸调节酸度 $c(H^+)$ 分别至 0.1 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L、0.5 mol/L、0.6 mol/L、0.7 mol/L，浸泡 24 h，溶液变蓝后过滤，用氨水中和滤液，过滤，回收氢氧化铬，按本文 1.3 方法测定溶液中 Cr^{6+} 的浓度。结果如图 3。

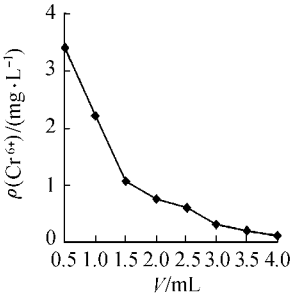

图 2 工业酒精用量的影响

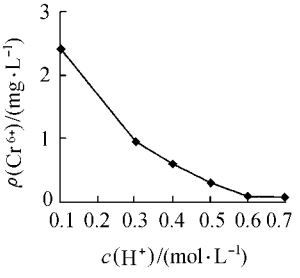

图 3 酸度的影响

由图 3 可知，水中 Cr^{6+} 浓度随酸度的增加而减小，酸度为 0.5 mol/L 时，水中 Cr^{6+} 的浓度已经达到国家安全排放标准以下，故酸度取 0.5 mol/L。

3.3 温度的影响

反应温度能改变反应速度，所以对反应温度进行单因素试验。在 5 只烧杯中分别加入 10 g 铬渣，50 mL 水，3.0 mL 工业酒精，用硫酸调节酸度至 0.50 mol/L，分别置于 20 ℃、30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃ 恒温下浸泡 2 h，溶液变蓝，过滤，用氨水中和滤液，按 1.3 的方法测溶液中 Cr^{6+} 的浓度。结果如图 4。

由图 4 可知，随着温度上升，水中 Cr^{6+} 的浓度下降，在 30 ℃以上即可基本去除，为节省能源起见确定反应温度为 40℃。

3.4 反应时间的影响

在 6 只烧杯中分别加入 10 g 铬渣，50 mL 水，3.0 mL 工业酒精，用硫酸调酸度至 0.5 mol/L，在 40 ℃下每隔一定时间吸取一定量的浸泡溶液，测得 Cr^{6+} 浓度，结果如图 5。

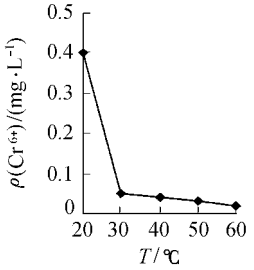

图 4 温度的影响

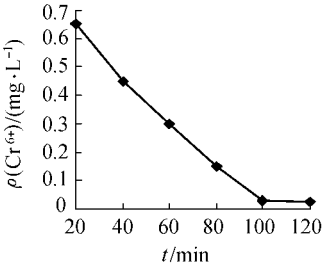

图 5 反应时间的影响

由图 5 可知，反应时间越长，处理效果越好。浸泡时间为 40 min 时，水中的 Cr^{6+} 的 （下转第 71 页）

用。进一步的研究认为氨氮的去除是和铝盐、铁盐的水解化合物相互作用产生的。

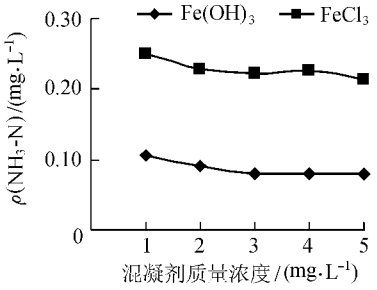

图 11　混凝剂投加量与出水氨氮质量浓度的关系

3　结　语

a. 水中有机物的存在对氨氮去除有效果。氨氮被有机物吸附后，在超滤膜直接过滤时有机物被超滤膜截留，氨氮也随着腐殖酸的去除而去除；因此通过减小超滤膜的孔径可以提高氨氮的去除率。

b. 混凝剂的投加可以提高有机物和氨氮的去除率。对有机物的去除铁盐的效果比铝盐的效果略好，而对氨氮的去除铝盐的效果略微比铁盐的效果好；铝盐、铁盐混凝剂的最佳投加量均为 2.5 mg/L。

c. 铝盐和铁盐形成的氢氧化物絮体对氨氮的吸附能力较小。在弱酸性条件下，铝盐和铁盐混凝剂通过水解形成多种成分的多核羟基配合物或聚合物，这些水解化合物和铵离子作用来去除水中的氨氮。因此工艺的最佳 pH 值为 5.5～6.0。

d. 随着膜生产技术的提高，膜成本已经大大降低，同时在工程应用中，进一步优化膜组件及其自动控制系统，能最大限度地节省能耗，因此微絮凝-超滤工艺在处理微污染源水中具有推广使用价值。

参考文献：

[1] 朱南文，高廷耀，周增炎. 饮用水生物脱氮技术现状[J]. 水处理技术，1999，25(4)：214-218.

[2] 卢静，朱琨，赵艳锋，等. 腐殖酸在去除水体和土壤中有机污染物的作用[J]. 环境科学与管理，2006，31(8)：151-154.

[3] 郭三慎，潘厚磊，苏萍. 微污染原水处理中接触絮凝除氮机理分析[J]. 山西建筑，2007，33(19)：174-175.

[4] 周勤，肖锦，朱云，等. 硫酸铝去除给水中腐殖酸机理研究[J]. 工业水处理，2000，20(5)：18-20.

[5] 田宝义. 微污染水源水的强化混凝技术研究[D]. 天津：天津大学，2006.

[6] 严煦世，范谨初. 给水工程[M]. 北京：中国建筑工业出版社，1999：220-258.

[7] 陈敬阳，刘志强，陈怀英，等. Fe3 +（Al3 +）-EDTA-H2O 体系水解平衡的研究及应用[J]. 材料研究与应用，2007，1(6)：136-139.

（收稿日期：2007-11-05　编辑：高渭文）

（上接第 67 页）浓度已达到国家安全排放标准以下，100 min 时水中的 Cr^{6+} 已完全去除。本研究选择浸泡时间为 60 min。

3.5　稳定性

经实验处理的铬渣放置 30 d 后，取样 10 g，加 50 mL 水，用硫酸调酸度至 0.5 mol/L 后浸泡 24 h，测得溶液中的 Cr^{6+} 质量比为 0.042 mg/kg，即铬渣中水溶性 Cr^{6+} 质量比为 0.21 mg/kg，远远小于投海填池铬渣中水溶性 Cr^{6+} 质量比最高不得超过 8 mg/kg 的要求。说明处理后的铬渣稳定，可以安全堆放。

4　结　语

本文对工业酒精在酸性条件下将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 进行了研究，当酸度为 0.5 mol/L、反应温度为 40 ℃、反应时间为 1 h，用 3 mL 工业酒精可以使 10 g 铬渣完全解毒。滤液经中和后回收铬，可实现铬工业的清洁生产。经处理的铬渣经过长时间放置后，仍然稳定，可实现铬渣的安全堆放。

参考文献：

[1] 丁翼. 铬化合物生产与利用[M]. 北京：北京工业出版社，2003.

[2] 纪柱. 铬渣长期堆存后的组成变化及对治理的影响[J]. 无机盐工业，2006，38(9)：8-12.

[3] FARMER J G. Chromium speciation and fractionation in ground and surface waters in the vicinity of chromite ore processing residue disposal sites[J]. Journal of Environmental Monitoring，2002，4 (2)：235-243.

[4] 郑礼胜，王士龙，李建霞. 铬渣的稳定化研究[J]. 现代化工，1999，19(3)：31-33.

[5] 梁爱琴，匡少平，白卯娟. 铬渣治理与综合利用[J]. 中国资源综合利用，2003(1)：15-18.

[6] 石磊，赵由才，牛冬杰. 铬渣的无害化处理和综合利用[J]. 中国资源综合利用，2004(10)：5-8.

（收稿日期：2008-05-06　编辑：高渭文）