

# 浸提—交换法处理铬渣的研究

高怀友

漆玉邦 李登煜

(农业部环境监测总站, 天津  $z\tau\alpha\alpha Zx$ )

(四川农业大学环保系, 雅安  $\Gamma yB\alpha xA$ )

梁秀梅

o 天津市农业学校, 天津  $z\tau\alpha\alpha Bx$ )

**摘 要** 用  $\Pi\phi_y$  气作浸提剂浸提铬渣, 浸提液中的  $\Pi^{\Gamma+}$  通过离子交换法回收, 并添加适量的  $O\zeta\Pi_y$  来固定浸取后铬渣中残留的  $\Pi^{\Gamma+}$ 。采用本工艺, 可回收铬渣中的  $\Pi^{\Gamma+}$ , 污染负荷去除率达  $Z\Gamma u\Delta\%$ 。此方法投资省, 设备简单, 操作维护方便, 不产生二次污染, 具有显著的环境效益、经济效益和社会效益。

**关键词** 铬渣  $\Pi\phi_y$  气 浸提 离子交换 湿法解毒

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, 是由铬铁矿加入纯碱、白云石、石灰石经高温焙烧, 用水浸出铬酸钠后的残渣。据估计, 目前全国铬矿渣年排放量为十几万<sup>8</sup>, 历年累计堆存量约达  $yBw$  万 <sup>$\theta x\kappa$</sup> 。这些铬渣多为露天堆放, 基本上未作处理, 渣中可溶性  $\Pi^{\Gamma+}$  随雨水溶渗流失, 严重污染周围的土壤、河流及地下水源 <sup>$\theta y\kappa$</sup> 。

目前世界各国对铬渣的治理和综合利用极为重视, 并根据各自的特点研究开发了各种处理利用方法 <sup>$\theta z\ A\kappa$</sup> 。国外发达国家主要从改革生产工艺出发减少排渣量及渣中铬的残留量。我国早在  $\Gamma w$  年代就开始了铬渣治理的研究工作, 探索出许多有中国特色的治理方法, 如固化法、还原法、络合法及生物法等。这些方法或解毒不彻底, 或设备复杂、投资大、运行费用高, 难以大规模应用于工业生产。

中国工业用铬矿主要靠进口, 由于铬渣没有充分回收利用, 既污染环境, 又浪费资源。所以, 开发投资省、设备简单、操作维护方便、处理彻底的铬渣湿法解毒新工艺, 显得尤为迫切和重要。

## x 材料与方法

### $x\ u$ 试验材料及主要仪器

重庆东风化工厂新鲜铬渣,  $\Delta\kappa y$  型强酸性阳离子交换树脂(宜宾天原化工厂),  $Pz\tau\alpha x-\theta$  型大孔弱碱性阴离子交换树脂(南开大学化工厂)。

$\phi\Phi s-zE$  型 $\Phi$  计(成都仪器厂),  $\Gamma A\alpha\alpha v$  型火焰光度计(上海分析仪器厂),  $EE-\Gamma\Delta\Gamma$  型原子吸收分光光度计(日本岛津公司)。

### $x\ u y$ 分析方法

$\Pi^{\Gamma+}$ 、 $E\beta$ 、 $T\sigma$ 、 $\epsilon\upsilon$ 、 $\Pi^{\kappa}$  的测定采用原子吸收法,  $\vartheta\zeta$  的测定采用火焰光度法,  $\Phi$  值的测定采用玻璃电极法。

以上各指标的分析测定均参照国家环保局编《水和废水监测分析方法》 <sup>$\theta B\kappa$</sup> 。

### $x\ u\ \kappa$ 铬渣的化学组成及铬的存在形态

测定供试铬渣的化学组成, 结果见表  $x$ 。

根据铬盐的生产工艺特点, 参考潘金芳提出的铬形态分析流程 <sup>$\theta\Gamma\kappa$</sup> , 将铬渣中的铬分为五种形态, 即水溶态、酸溶态、稳定铁锰氧

表  $x$  铬渣的化学组成(%)

|      |                    |                         |                         |               |                     |                          |                    |                    |
|------|--------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|---------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|
| 化学组成 | $\Pi_y\phi_z$      | $T\sigma_y\phi_z$       | $\Xi_y\phi_z$           | $s\chi\phi_y$ | $\Pi\xi\phi$        | $\epsilon\upsilon\phi$   | $\Phi_y\phi$       | 其它                 |
| 百分含量 | $z\iota\mathbb{Z}$ | $\pi\upsilon\mathbb{E}$ | $\Delta\iota\mathbb{Y}$ | $Z\mathbb{B}$ | $zw\iota\mathbb{B}$ | $y\Delta\iota\mathbb{A}$ | $A\iota\mathbb{A}$ | $\Gamma\mathbb{E}$ |

表 y 铬渣中不同形态的铬的含量

| 铬的形态                               | 水溶态         | 酸溶态         | 稳定态            | 结晶态         | 残余态         | 总铬量         |
|------------------------------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|-------------|
| 铬的含量 $\rho_{Cr, \phi_z} / \mu g/g$ | $w_{CrBBA}$ | $w_{CrZwE}$ | $w_{CrIZy}$    | $w_{CrAZy}$ | $y_{CrBBA}$ | $z_{CrZwE}$ |
| 相对百分含量 $\% \rho$                   | $x_{CrA}$   | $y_{CrE}$   | $\Gamma_{CrE}$ | $w_{CrY}$   | $B_{CrE}$   | $x_{CrA}$   |

化物结合态、结晶铁锰氧化物结合态、残余态等,铬渣中不同形态的铬的含量见表y。

能在自然环境条件下溶出并造成危害的主要是水溶态及酸溶态铬,这部分铬约占总量的40%。尽管稳定态及结晶态铬在长期日晒雨淋条件下亦有可能从晶格中释放出来,但速度极缓慢,量也较小。而残余态铬主要以矿物形态存在,极为稳定,在普通自然条件下不可能溶解渗透出来。所以,铬渣解毒的重点是最大限度地降低渣中水溶态、酸溶态铬的含量,以削减污染负荷。

## $xuA$ 试验方法

试验分为三个部分  $H$  铬渣中  $II_6^{r+}$  的浸出；浸出液中  $II_6^{r+}$  的离子交换法回收；浸取后铬渣中残留的可溶性  $II_6^{r+}$  的固定。

浸提—交换法处理铬渣的原则流程见图  $x$ 。

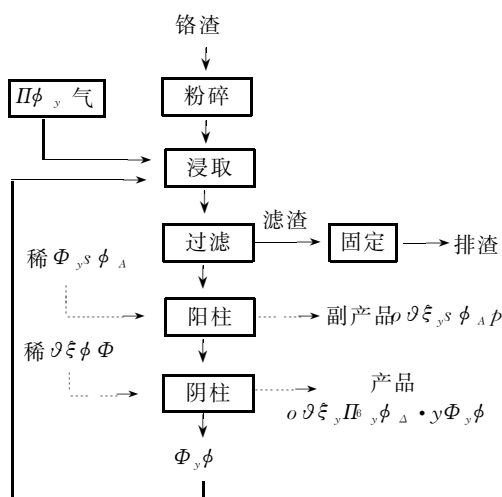


图 x 浸提—交换法处理铬渣的原则流程图

### $xuAwx$ 样品制备

采集重庆东风化工厂新鲜铬渣,放入烘箱中在 $xyw^{\circ}\text{C}$ 条件下烘 $A\varphi$ ,把烘干后的铬渣粉碎,过 $y\alpha v$ 目筛,贮于广口瓶中待用。

*xuAuy* 浸取

称取适量过 200 目筛的铬渣, 加 20% 蒸馏水, 一边搅拌一边通入  $\text{H}_2$  气, 当溶液 pH 值为 4 时停止通气。

把反应完毕的铬渣料液进行真空抽滤，收集滤洗液供交换用，滤渣加  $\text{Ox II}_y$  固定处理。

 $xuAvz$  交换

按图y 安装好实验装置。以一定流速向离子交换树脂柱通入铬渣浸出液,当通液至树脂交换容量的 $Z_{\alpha}\%$ 时停止通液,用去离子水洗涤树脂柱。

$xuAuA$  浓缩结晶

在离子交换所得的碱性  $\partial \xi_y \Pi_b \phi_A$  液中加入浓硫酸, 硫酸用量为理论量的  $\pi \pi \gamma \%$  左右, 使  $\partial \xi_y \Pi_b \phi_A$  完全转变为  $\partial \xi_y \Pi_b \phi_{\Delta}$ , 然后

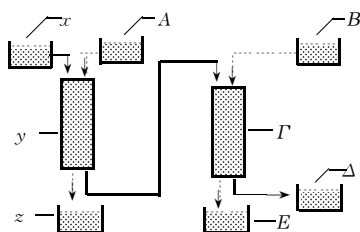


图 y 铬浸出液离子交换装置图

$xu$  铬浸出液贮槽  $yu$  阳离子交换树脂柱  $zu$  阳离子交换柱再生回收液贮槽  $\Delta u$  处理水贮槽  $\phi$  液贮槽  $Bu$  阴离子交换树脂柱  $\Gamma u$  阴离子交换柱再生回收液贮槽

蒸发结晶，分离，制得较为纯净的红矾钠( $\vartheta \xi_y \Pi_{\delta_y} \phi_{\Delta} \cdot y \Phi_y \phi$ )产品<sup>[24]</sup>。

2.4.1 固定

把浸取后的铬渣与适量 $O\xi \Pi_y$ 水溶液混合，搅拌，脱水。

2.5 结果与讨论

2.5.1 污染负荷去除率

采用本工艺对铬渣进行处理，铬渣中水溶性 $\Pi^{\Gamma+}$ 的去除情况见表2。

表2 铬渣中水溶性 $\Pi^{\Gamma+}$ 去除率

| 样品编号                                                       | x             | y               | z                 | 平均值               |
|------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 处理前铬渣中水溶性 $\Pi^{\Gamma+}$ 含量 $\vartheta_{10} \varphi \rho$ | $AyxB$        | $A\Gamma\Delta$ | $AB\Gamma A$      | $AAEA$            |
| 处理后铬渣中水溶性 $\Pi^{\Gamma+}$ 含量 $\vartheta_{10} \varphi \rho$ | $xyB$         | $x\Gamma z$     | $xBB$             | $x\Delta iE$      |
| 污染负荷去除率 $\% \varphi$                                       | $Z\Delta u v$ | $Z\Gamma iB$    | $Z\Gamma i\Gamma$ | $Z\Gamma i\Delta$ |

注： $H$ 污染负荷去除率 $K$ （处理前铬渣中水溶性 $\Pi^{\Gamma+}$ 含量—处理后铬渣中水溶性 $\Pi^{\Gamma+}$ 含量） $\vartheta$  处理前铬渣中水溶性 $\Pi^{\Gamma+}$ 含量。

2.5.2 经济效益概算

按本工艺路线设计建立一个年处理能力约 $x B \gamma a a v^8$ 的铬渣治理厂，总投资约需 $x y w$ 万元，处理 $x^8$ 铬渣的成本估算见表A。

表A 铬渣治理成本估算一览表

| 类  | 别                                                                                                         | 消耗 $\rho$ 元/渣 $\rho$ |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 物耗 | $\Phi_{ys} \phi_{\Delta} \cdot \vartheta \xi \phi \Phi \cdot O\xi \Pi_y$ 、树脂                              | $y \Delta i y$       |
| 能耗 | 水、煤、电                                                                                                     | $AE$                 |
| 其它 | 烟气脱硫、折旧、大修、工资、资金利息 $\rho \approx \% \rho^*$                                                               | $AZ u A$             |
| 产出 | $\vartheta \xi_y \Pi_{\delta_y} \phi_{\Delta} \cdot y \Phi_y \phi \cdot \vartheta \xi_{ys} \phi_{\Delta}$ | $x A z i y$          |
| 利润 |                                                                                                           | $x E i \Gamma$       |

\* 环保专项贷款资金利息

现在较为成熟的干法解毒工艺其处理成本约 $x a v$ 元/渣，与之相比，本法不仅不需花钱运行，每处理 $x^8$ 渣还可以获得 $x E i \Gamma$ 元的利润，具有明显的经济效益。

2.6 结论

2.6.1 采用本工艺，铬渣污染负荷去除率达

$Z \Gamma i \Delta \%$ ，既能有效地削减污染负荷，同时又对废弃物回收利用，每处理 $x^8$ 铬渣可净获利 $x E i \Gamma$ 元，具有明显的经济效益。

2.6.2 实际生产中， $\Pi \phi_y$ 气来源于烟道气，由于烟道气成分较为复杂<sup>[24]</sup>，与本试验中所使用的 $\Pi \phi_y$ 气有一定差异，还需进一步使用烟道气进行扩大试验，以验证本工艺在实际生产应用中的可行性。

2.6.3 解毒后铬渣中水溶性 $\Pi^{\Gamma+}$ 含量达 $x a v 10 \varphi w$ 以上，尚未达到国家排放标准<sup>[24]</sup>。解毒后铬渣的资源化再利用问题也还有待进一步研究。

参 考 文 献

[1] 任庆玉. 铬渣的治理及综合利用[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 186-188.

[2] 陈滨宇. 解毒铬渣堆放场周围铬污染规律的研究[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 189-191.

[3] 李运. 铬渣治理现状简介[J]. 轻工环保, 2022, 40(10): 192-194.

[4] 任庆玉, 薛晓. 铬渣的治理及综合利用[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 186-188.

[5] 陈滨宇. 解毒铬渣堆放场周围铬污染规律的研究[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 189-191.

[6] 李运. 铬渣治理现状简介[J]. 轻工环保, 2022, 40(10): 192-194.

[7] 任庆玉, 薛晓. 铬渣的治理及综合利用[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 186-188.

[8] 陈滨宇. 解毒铬渣堆放场周围铬污染规律的研究[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 189-191.

[9] 李运. 铬渣治理现状简介[J]. 轻工环保, 2022, 40(10): 192-194.

[10] 任庆玉, 薛晓. 铬渣的治理及综合利用[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 186-188.

[11] 陈滨宇. 解毒铬渣堆放场周围铬污染规律的研究[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 189-191.

[12] 李运. 铬渣治理现状简介[J]. 轻工环保, 2022, 40(10): 192-194.

[13] 任庆玉, 薛晓. 铬渣的治理及综合利用[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 186-188.

[14] 陈滨宇. 解毒铬渣堆放场周围铬污染规律的研究[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 189-191.

[15] 李运. 铬渣治理现状简介[J]. 轻工环保, 2022, 40(10): 192-194.

[16] 任庆玉, 薛晓. 铬渣的治理及综合利用[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 186-188.

[17] 陈滨宇. 解毒铬渣堆放场周围铬污染规律的研究[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 189-191.

[18] 李运. 铬渣治理现状简介[J]. 轻工环保, 2022, 40(10): 192-194.

[19] 任庆玉, 薛晓. 铬渣的治理及综合利用[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 186-188.

[20] 陈滨宇. 解毒铬渣堆放场周围铬污染规律的研究[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 189-191.

[21] 李运. 铬渣治理现状简介[J]. 轻工环保, 2022, 40(10): 192-194.

[22] 任庆玉, 薛晓. 铬渣的治理及综合利用[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 186-188.

[23] 陈滨宇. 解毒铬渣堆放场周围铬污染规律的研究[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 189-191.

[24] 李运. 铬渣治理现状简介[J]. 轻工环保, 2022, 40(10): 192-194.

作者简介

高怀友,男,1982年生,助理工程师。2004年毕业于四川农业大学农业环境保护系,获理学硕士学位,现在农业部环境监测总站从事农业环境管理与研究工作,已发表论文B篇。