

铬渣酸溶性六价铬浸出动力学研究

蔡木林¹ 景学森^{1,2} 杨亚提²

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

摘要 考察了铬渣中的六价铬在硫酸中浸出行为, 分别研究了温度、硫酸浓度和铬渣粒径对酸溶性六价铬浸出的影响。研究表明, 酸溶性六价铬浸出为化学反应过程, 可用“颗粒不变缩核收缩芯模型”进行描述, 通过尝试法, 确定酸溶性六价铬浸出过程为内扩散控制类型, 表观活化能为 9.32 kJ/mol; 在此基础上, 经多元回归分析, 得到了表观反应速率常数关于温度、硫酸浓度和铬渣粒径的经验表达式。

关键词 铬渣 酸浸 酸溶性六价铬(VI) 动力学

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)10-0090-04

Leaching kinetics of acid-soluble Cr(VI) from chromite ore processing residue in sulfuric acid

Cai Mulin¹ Jing Xuesen^{1,2} Yang Yati²

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012; 2. Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling 712100)

Abstract In this paper, leaching activities of Cr(VI) from chromite ore processing residue (COPR) in sulfuric acid solution were investigated, the effects of temperature (T), concentration of sulfuric (c_0) acid and particle size (r_0) of COPR on leaching kinetics were studied. The results showed that the dissolution of acid-soluble Cr(VI) is caused by the reaction between COPR and sulfuric acid, and the leaching process can be described by shrinkage core model by data fitting, it is confirmed that leaching kinetics is controlled by intra-particle diffusion, the apparent activation energy is 9.32 kJ/mol. Based on theory model, an experiential formula including three parameters (T , c_0 and r_0) is proposed through multiple regression analysis.

Key words chromite ore processing residue; acid leaching; acid-soluble Cr(VI); kinetics

铬渣是指铬矿冶炼过程中排出的废渣, 被我国《国家危险废物名录》明确列为危险废物。铬渣的毒性主要源于六价铬对活细胞的强氧化作用, 可致使细胞发生癌变^[1]。目前, 绝大多数铬渣的堆放和填埋不符合危险废物处置安全要求, 直接排放到环境中, 严重污染了地表水、地下水和土壤, 对生态环境和人民生命健康造成巨大危害。鉴于铬渣存在的危害, 对铬渣实施可行的无害化处理处置成为一个紧迫的任务, 在众多的解毒方法中, 酸浸解毒技术是一个研究热点^[2~4], 酸溶性六价铬的浸出是酸浸解毒的关键^[5], 铬渣酸浸解毒就是将废硫酸和铬渣按一定比例混合, 使得六价铬转入从固相转移到液相, 然后加入还原剂或稳定剂^[6,7], 使六价铬转化为无毒的形态。本研究考察了铬渣中六价铬在硫酸中的浸出行为, 旨在为铬渣酸浸解毒技术提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

试验所用铬渣为内蒙古包头市某化工厂的历史堆存铬渣, 其中水溶性六价铬含量为 0.36%, 酸溶性六价铬含量为 0.39%, 铬渣化学组成如下: SiO₂ 25.70%, Fe₂O₃ 5.64%, Al₂O₃ 9.74%, CaO 26.92%, MgO 8.48%, Cr₂O₃ 3.21%, K₂O 0.52%, Na₂O 1.04%。将铬渣在 105℃ 下烘干 4 h, 粉碎后全部过一定目数的尼龙网筛, 作为本研究的实验材料, 铬渣粒径用体积面积平均径 r_0 表示。实验所用硫酸为化学纯, 浸取剂硫酸初始浓度用 c_0 表示。

基金项目: 国家“十五”攻关计划资助项目(2002BA906A74)

收稿日期: 2006-12-09; **修订日期:** 2007-08-20

作者简介: 蔡木林(1975~), 男, 副研究员, 主要从事固体废物处置与资源化方面的研究。E-mail: ml_cai@126.com

1.2 方 法

1.2.1 实验方法

铬渣中的六价铬分为水溶性和酸溶性两种形态,两者的浸出机理不同,本实验先将水溶性六价铬浸出,重点研究酸溶性六价铬在硫酸溶液中的浸出动力学,具体方法如下:取 5 g 铬渣,加水 200 mL 搅拌,搅拌速率 400 r/min,搅拌 1 h;然后加入一定浓度的硫酸 50 mL,450 r/min 搅拌,定时准确取样 2 mL,加入到 100 mL 容量瓶(提前加入 98 mL 去离子水)混匀稀释,使反应基本停止,立即过滤,分析滤液中六价铬浓度。反应温度通过恒温加热器控制,硫酸加入前预热至所需要的温度。

酸溶性六价铬浸出率(%) =

$$\frac{\text{液相六价铬浓度} \times \text{液相体积} - \text{水溶性六价铬质量}}{\text{六价铬总量}} \times 100\%$$

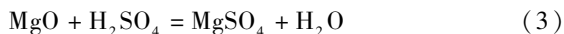
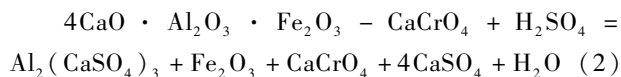
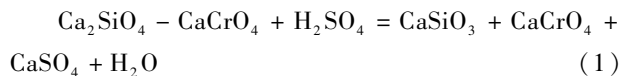
1.2.2 分析方法

溶液中六价铬浓度用 GB7467-87 二苯碳酰二肼分光光度法测定,铬渣中水溶性和酸水溶性六价铬含量依据文献[8]测定。

2 结果与讨论

2.1 酸溶性六价铬浸出动力学模型

铬渣是铬矿烧结物,质地较为致密,主要成分为氧化钙、硅酸钙不定形物、铝酸复盐和氧化镁等^[10]。酸溶性六价铬主要是指被烧结块包裹的六价铬,铬渣酸浸作用是要和烧结块反应^[8],释放其中的六价铬,反应产物主要为硫酸钙和硫酸镁^[2],反应方程式如下:



由于不定形物不和硫酸反应,且硫酸钙和硫酸镁溶属难溶物,因此在未反应核外产生限制物质扩散的固体层,所以在此选用“颗粒不变收缩芯模型”讨论六价铬的酸浸行为^[11]。根据反应条件的不同,浸出动力学可分为化学反应控制、外扩散控制和内扩散控制 3 种类型,将实验数据代入不同的动力学方程拟合,通过拟合优度判断动力学类型,结果发现,不同温度下的实验数据(见图 1)与内扩散控制的动力学方程($g(f) = 1 - 2f/3 - (1-f)^{2/3} = kt$, $g(f)$ 代表浸出率函数, f 为浸出率, k 为表观反应速率常

数, t 为浸出时间)均较好地符合($R^2 > 0.98$),拟合结果如图 2 所示,从而证实酸溶性六价铬浸出为内扩散控制类型。

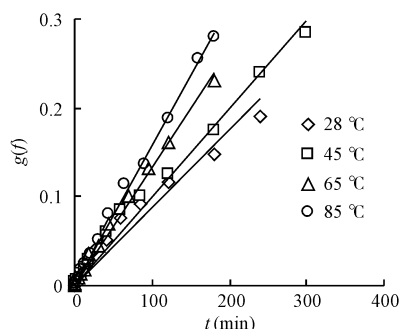


图 1 不同温度下的动力学曲线

Fig. 1 Plots of leaching kinetics under different temperatures

2.2 反应温度对浸出动力学的影响以及表观反应活化能

根据不同温度下的浸出动力学曲线,作 Arrhenius 图(见图 2),可求得表观反应活化能, $E_0 = 9.32$ kJ/mol,在 4 ~ 12 kJ/mol 之间^[12],这也表明浸出动力学是内扩散控制类型。

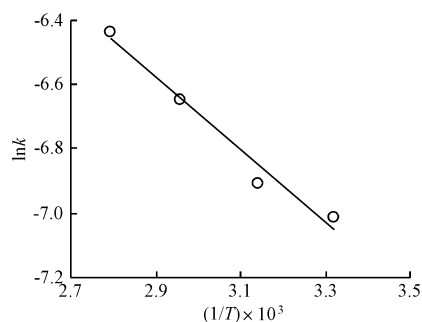


图 2 浸出动力学 Arrhenius 图

Fig. 2 Arrhenius diagram of leaching process

2.3 硫酸初始浓度对酸溶性六价铬浸出动力学的影响

从图 3 可见,当硫酸初始浓度(c_0)在 0.25 ~ 1 mol/L 之间时,酸溶性六价铬的浸出动力学仍然属于内扩散类型,硫酸初始浓度越高,酸溶性六价铬浸出速率越高。在反应初始阶段,大部分实验点位于拟合曲线上方,而反应末阶段,实验点多处于拟合曲线下方,其可能原因是:虽然动力学是在假定酸浓度不变的前提下推导出的,但实际上铬渣酸浸会消耗一定量的硫酸,随着反应的进行酸浓度有一定程度

的下降(见图4),动力学曲线会向下弯曲。对表观反应速率和硫酸浓度进行线性拟合,拟合结果良好(见图5),这表明表观反应速率和硫酸浓度可能存在线性关系。

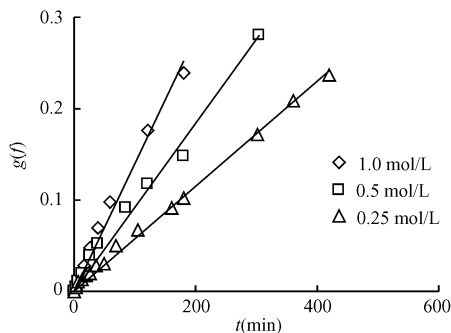


图3 c_0 对浸出动力学的影响

Fig. 3 Effect of c_0 on leaching kinetics

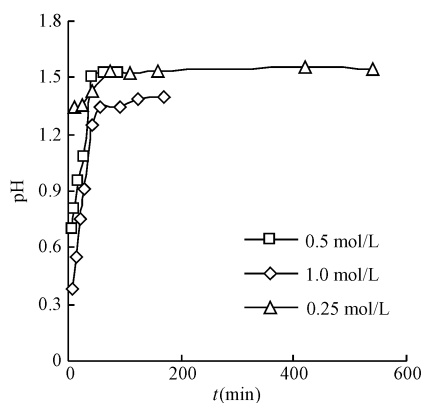


图4 pH 的变化

Fig. 4 Changes of pH value

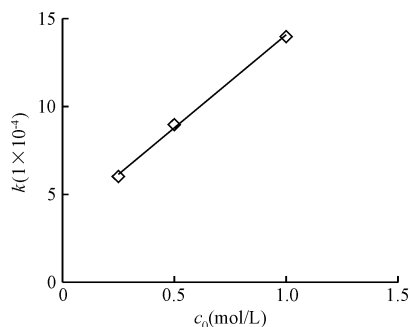


图5 k 和 c_0 的经验关系

Fig. 5 Relationship between k and c_0

2.4 铬渣粒径对酸溶性六价铬浸出动力学的影响
在温度、酸浓度不变的情况下,研究铬渣粒径

(r_0)对浸出速率的影响,从图6可知,粒径控制在0.098 ~ 1.082 mm 范围内,浸出动力学仍属于内扩散控制类型。随着铬渣粒径的减小,浸出速率上升,这是因为粒径的减小增大了硫酸和铬渣颗粒的接触面积,从而提高了反应速率。对数据进行拟合,可看到表观反应常数与 $1/r_0^2$ 成线性关系(见图7)。

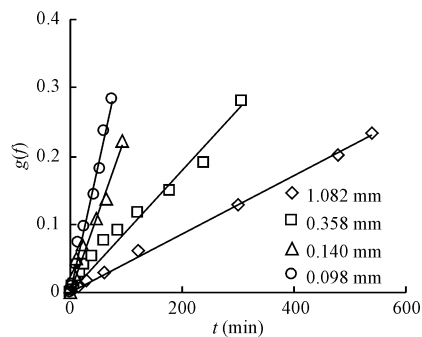


图6 铬渣粒径对浸出动力学的影响

Fig. 6 Effect of particle size on leaching kinetics

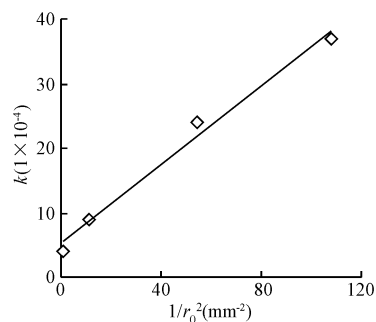


图7 k 和 $1/r_0^2$ 的经验关系

Fig. 7 Relationship between k and $1/r_0^2$

2.5 表观反应速率常数与温度、硫酸浓度、粒径的经验关系

根据内扩散浸出动力学方程,在理想条件下, k 与 $\frac{c_0}{r_0^2}$ 成正比^[11],而根据上面的拟合结果, k 与 c_0 、 $\frac{1}{r_0^2}$ 均成线性关系(见图5,图7)。因此,假设它们之间存在下面的数量关系 $k = \frac{l \cdot c_0 + m}{r_0^2} + n$ (其中 l, m, n 为常数),将上式变换为 $k = l \frac{c_0}{r_0^2} + m \frac{1}{r_0^2} + n$,计算 $\frac{c_0}{r_0^2}$ 、 $\frac{1}{r_0^2}$,对数据进行多元拟合,得到 $k = 5.225 + \frac{0.962c_0 - 0.176}{r_0^2}$ ($F = 133.9, p = 0.001$)。结合2.2

节的结论,可得表观反应速率常数的经验公式为 k

$$= \left(216.8 + \frac{39.9c_0 - 7.3}{r_0^2} \right) e^{-\frac{9.320}{RT}}。$$

3 结 论

从温度、硫酸浓度和粒度等方面对铬渣酸浸过程的动力学进行了研究。结果表明:水溶性六价铬在水中的浸出为单纯的溶解过程;酸溶性六价铬在硫酸中的浸出是液固两相化学反应,它的浸出受到内扩散控制,表观活化能为 9.32 kJ/mol,硫酸浓度的增加和粒度的减小都能显著提高浸出速率,通过数据拟合得到表观反应速率常数 k 的经验公式 $k =$

$$\left(216.8 + \frac{39.9c_0 - 7.3}{r_0^2} \right) e^{-\frac{9.320}{RT}}。$$

参 考 文 献

- [1] 丁翼. 铬化合物生产与应用. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [2] 戴昊波, 曹宏斌, 李玉平, 等. 酸浸-生物法处理铬渣. 过程工程学报, 2006, 6(1): 55 ~ 58
- [3] 唐冬秀. 利用酸性废液处理含铬废渣的研究. 无机盐工业, 2001, 33(5): 25 ~ 26
- [4] 刘克柱. 酸洗法治理铬渣的方法. 中国专利, CN1635170A, 2005-07-06
- [5] 纪柱. 治理铬渣的两个关键. 无机盐工业, 2004, 36(5): 1 ~ 4
- [6] 刘洋. 铬渣和废酸的综合利用法. 中国专利, CN1114508C, 2003-07-16
- [7] 刘梅锡. 钼渣铬渣的解毒利用. 中国专利, CN1146430A, 1997-04-02
- [8] 潘金芳. 化工铬渣中铬的存在形态研究. 上海环境科学, 1996, 15(3): 15 ~ 17
- [9] 龙腾发, 柴立元, 傅海洋, 等. 铬渣浸出毒性试验研究. 环境工程, 2004, 22(6): 71 ~ 73
- [10] 纪柱. 铬渣的物相组成及其对铬渣解毒和综合利用的影响. 化工环保, 1984, 4(1): 47 ~ 59
- [11] 莫鼎成. 冶金动力学. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987: 243 ~ 244, 246
- [12] 田君, 池汝安, 朱国才. 攀西高锰稀土矿泥盐酸浸取稀土动力学. 过程工程学报, 2001, 1(1): 54 ~ 57