

分类号  X142

密级

U D C

编号

**中国科学院地球化学研究所  
博士后 研究工作 报告**

铬污染场地铬元素空间分布特征及铬渣湿法解毒研究

**周广柱**

工作完成日期  2011 年 7 月—2014 年 3 月

报告提交日期  2014 年 3 月

中国科学院地球化学研究所

2014 年 3 月

# 铬污染场地铬元素空间分布特征及铬渣湿法解毒研究

## Spacial Distribution of Chromium at Cr-Polluted Site and Hydrobased Detoxication of Chromate Slag

博 士 后 姓 名 周广柱

流动站（一级学科）名称 地质学

专 业（二级学科）名称 地球化学

研究工作起始时间 2011年7月29日

研究工作期满时间 2014年3月20日

中国科学院地球化学研究所教育处

2014年3月

## 摘要

本研究以云南省陆良化工铬渣堆场和铬污染场地土壤作为研究对象，采集了渣场钻孔样品和铬污染场地土壤剖面样品，分析了铬的存在形态及其空间分布规律；以陆良化工厂老渣为研究对象，探讨了铬渣的浸出规律和湿法解毒方法，为渣场和铬污染治理提供数据支持，为铬渣解毒和无害化利用提供参考。本研究主要取得以下结论：

(1) 铬渣堆场内土壤铬含量的统计分析表明，铬渣堆场总铬含量严重超标。各土层中总铬含量的平均值均大于 300 mg/kg，总铬平均含量的最大值和最小值分别出现在土壤剖面 0.6m、5.0 m 处，分别为 2622 mg/kg、476 mg/kg，是国家三级标准的 8.74 和 1.59 倍。总体上土壤铬含量空间异质性强。

(2) 铬在铬渣堆场的空间分布研究表明，整个场地铬元素分布不均。场区中部及中部偏东区域铬污染最为严重，西部及西北部地区污染程度相对较轻。总铬在 0.3-1.5m 土层深度处含量较高，含量存在由上往下逐渐减少的趋势，水溶性 Cr(VI) 在 0.3-0.9m 深度处含量较高，部分钻孔中水溶性 Cr(VI) 在 0.9-2.0m 深度处含量也很高。深层土壤中总铬与水溶性 Cr(VI) 含量较表层土壤整体降低，随深度的增加出现波动。

(3) 重金属赋存形态分析结果表明，铬渣堆场中铬主要以可氧化态和残渣态存在，弱酸提取态铬主要集中在土壤表层，占总铬比例很小；可还原态铬占总铬含量的比例也较小，在不同钻孔中含量差异较大；可氧化态铬在各深度土层中含量均较高，但在不同层次没有明显的分布规律；残渣态铬占土壤总铬的比例最大，主要分布在土壤深层。

(4) 铬渣污染场地土壤剖面研究表明，水溶性六价铬、碱溶性六价铬及总铬含量呈现随深度增加而降低的趋势。0-20cm 浅层土壤由于水的冲刷作用，六价铬和总铬的含量均较低。由于土壤细粘粒质增加，铬的吸附能力增加，20-80cm 深度呈现高浓度区域；但随着深度增加，渗透入土壤深层的铬含量明显降低。

深层六价铬在总铬中的比率相对较低，说明在缺氧环境下，六价铬还原为三价铬并被阻留下来。

(5)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液浸出铬渣中六价铬Cr(VI)与水浸铬渣中六价铬Cr(VI)的对比研究表明，水浸出的水溶性六价铬约占总六价铬含量的48%，但是 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液浸出时的浸出率最高可达84.02%，远远高于水浸时的浸出率。铬渣中六价铬Cr(VI)浸出率不与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 浓度成正比，即不符合完全的化学反应控制条件，它也不符合单纯的吸附-解吸规律。浸出过程不是单纯的内扩散控制、外扩散控制或化学反应控制，而是混合控制过程。用Stumm方程计算拟合后得不同温度下动力学方程中的速率常数 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图得一直线，用最小二乘法线性回归得 $\ln K$ 与 $1/T$ 关系为： $\ln K = -4740.3/T + 9.4356$ ，求得活化能 $E_a = 39.41 \text{ kJ/mol}$ 。

(6) 碱法浸出-硫酸亚铁还原解毒实验研究发现，碳酸氢钠或碳酸钠作为铬渣六价铬浸出引发剂，效果较好。影响解毒效果的因素有碳酸盐用量、水固比、浸出时间、硫酸亚铁用量等条件，其中碳酸盐用量超过最低限度后，增加其用量，对于铬渣解毒效果影响很小；硫酸亚铁用量是影响解毒效果的最关键因素，但实验中发现，硫酸亚铁未能被充分利用，部分转变为氢氧化亚铁沉淀进入残渣。固化剂应在解毒后对残渣单独处理，是影响浸出毒性的主要因素。通过实验，得出了固化剂的最佳用量。

**关键词：**铬渣；铬污染；空间分布；形态；浸出；湿法解毒

## Abstract

This research report aims to study the spacial distribution of chromium(Cr) in soils of a Cr-polluted site and the hydrobased detoxication of chromate slag(CS).

The CS and contaminated soil samples were collected from a chemical plant in Luliang County and a CS contaminated site in Qujing, Yunnan Province of China. Holes were drilled in CS deposit and a profile was cleared on a slope at the CS contaminated site. I determined the species of chromium and gave the spacial distribution map. I studied the old chromate slag, discussed the leaching characteristic and the detoxication methods. Following conclusion was got in my works.

1. In CS deposits the soils heavy contaminated by chromium. All samples from drilling holes contained more than 300 mg/kg chromium, which was the third limit level in China national soil standard. The maximum was up to 2268 mg/kg, occurred at the depth of 0.6m, and the minimum was 475.88mg/kg at the depth of 5.0m. the chromium spacial distribution was very different in different direction.

2. Chromium was not well-distributed in the whole deposit. In the middle part and the middle-east part of the deposit samples contained more chromium, while in the west part and the north-west part pollution was not so much serious. Total chromium(TCr) was more rich in the soils at depth of 0.3-1.5m than the others. soluble chromium(VI)( SCr(VI)) was more rich in soil layers at depth of 0.3-0.9m. TCr and SCr(VI) had the same trend of chromium concentration decending from the upper layer to the lower.

3. In the contaminated sites, the residual and oxidisable speciation chromium was the predominant fraction. The percentage of weak acid extractable chromium speciation was relatively low, mainly concentrated in the topsoil; Reducible speciation chromium content also accounted for a small proportion of chromium content, appeared different rules of distribution in different drillings; The content of oxidisable speciation chromium in various depth levels was higher, but no apparent trend was shown in different depth levels. Residual speciation chromium accounted

for the largest proportion of total chromium in soil, mainly in the deep soil layers.

4. Experiments on contaminated soil profile showed that water soluble hexavalent chromium, alkali soluble hexavalent chromium and total chromium had the same trend of descending from upper layer to the lower. But at the top layer, about at the depth of 0-20cm, where soil frequently was washed by rain water, chromium concentration was lower than the deeper layer. At the depth of 20-80cm soil contained much more chromium than the other layer for the soil in this layer adsorption and hexavalent chromium reduction was very significant.

5. In order to know the max amount of hexavalent chromium that can be leached from the chromium slag, the 3060A method conducted by the U.S Environmental Protection Agency was used. Leaching experiments under different  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentrations and temperatures was conducted. Results of experiments for leaching under different  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentrations showed that this leaching process is not a simple adsorption-desorption process. The leaching rate rises with the increase of concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and temperature, reaching a balance at 300 min. What's more, the higher the temperature the sooner it reaches the balance of leaching. Using figures under different temperatures to fit the Stumm equation, activation energy of leaching process can be obtain as 39.41 kJ/mol, between 20-40 kJ/mol, stating this process is a mix control process; using figures under different temperatures to different fittings, get different temperature reaction rate constant  $k$  and activation energy of leaching process, which further confirmed this process is mix-controlled. Adding  $\text{MgCl}_2$  is found to have the effect of prevent trivalent Cr transformed into hexavalent Cr.

6. Hydrobased detoxication by alkali leaching and reduction with  $\text{FeSO}_4$  was discussed.  $\text{NaHCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  were ideal reagents for chromium leaching from CS. CS detoxication efficiency depends on such factors as carbonate dosage, water to solid ratio, leaching duration,  $\text{FeSO}_4$  dosage, and so on.  $\text{FeSO}_4$  dosage was the most important factor. But in batch tests we found that  $\text{Fe(II)}$  was not fully used and turned to ferrous hydroxide into the residue. Consolidation reagents should be used after

Cr(VI) detoxication and it is the chief factor for residue's leaching toxication. The optimal formula was got from a batch orthogonal test.

**Keywords:** Chromite ore processing residue; chromium contamination; spacial distribution; chemical species; leaching test; hydrobased detoxication

# 目 录

引 言.....	1
<b>第一部分 铬渣堆场与铬污染土壤中污染物分布特征.....</b>	<b>2</b>
<b>1 概述.....</b>	<b>2</b>
1.1 铬元素基本性质与土壤铬污染研究进展.....	2
1.2 土壤中铬的形态分析方法.....	9
1.3 存在问题及解决问题的思路.....	12
1.4 主要研究内容.....	13
<b>2 样品采集与分析.....</b>	<b>14</b>
2.1 污染场地概况.....	14
2.2 样品采集与处理.....	15
2.3 实验材料.....	16
2.4 实验方法.....	17
<b>3 铬渣堆场铬污染空间分布特征.....</b>	<b>22</b>
3.1 铬渣堆场铬含量统计分析与时空变异结构.....	22
3.2 土壤中铬的水平分布特征.....	26
3.4 本章小结.....	37
<b>4 铬渣堆场铬的形态分布.....</b>	<b>38</b>
4.1 土壤中铬的形态划分.....	38
4.2 土样中铬的形态分布.....	38
4.3 本章小结.....	42
<b>5 污染场地土壤铬污染特征.....</b>	<b>43</b>

5.1 样品的采集与制备.....	43
5.2 样品测试.....	44
5.3 结果与讨论.....	45
<b>6 结论.....</b>	<b>49</b>
<b>第二部分 铬渣中铬的浸出与湿法解毒研究.....</b>	<b>50</b>
<b>7 概述.....</b>	<b>50</b>
7.1 铬渣的性质.....	50
7.2 铬渣处理处置技术研究进展.....	56
7.3 铬渣中六价铬浸出研究进展.....	59
7.4 铬渣湿法解毒.....	63
7.5 存在问题及解决问题的思路.....	67
7.6 主要研究内容.....	67
<b>8 实验材料与实验方法.....</b>	<b>68</b>
8.1 铬渣样品.....	68
8.2 样品预处理.....	68
8.3 实验仪器与试剂.....	68
8.4 实验方法.....	69
<b>9 实验结果与讨论.....</b>	<b>72</b>
9.1 铬渣浸出规律.....	72
9.2 缩芯模型.....	76
9.3 混合控制.....	77
9.4 本章小结.....	80
<b>10 湿法解毒配方实验研究.....</b>	<b>82</b>
10.1 硫酸亚铁还原实验.....	82

10.2 碳酸盐类药剂对比实验.....	83
10.3 碳酸盐-硫酸亚铁解毒条件选择.....	84
10.4 本章小结.....	89
<b>11 结 论.....</b>	<b>90</b>
<b>主要参考文献.....</b>	<b>91</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>98</b>
<b>博士后研究工作期间参加项目与取得的成果.....</b>	<b>99</b>

# 引言

铬 (Cr) 是一种典型有毒有害重金属元素, 是《重金属污染综合防治“十二五”规划》中五种重点防治的重金属污染物 (Pb、Cd、Cr、Hg、As) 之一。2011 年 8 月发生在云南省曲靖市的铬渣污染事件引起了国务院的高度重视和社会公众的广泛关注。铬渣是铬盐 (约有 10% 的社会商品与铬盐产品有关) 生产线通过铬铁矿有钙焙烧浸滤工序产生的含 Cr(VI) 废渣, 是我国严格监管的工业固体危险废物。铬渣的毒性主要来源于 Cr(VI) 的强氧化性引起的对机体的腐蚀与破坏<sup>[1-3]</sup>。铬渣中的 Cr(VI) 不稳定, 易溶于酸或水后进入环境, 造成水体和土壤环境 Cr 污染<sup>[4, 5]</sup>。我国自 1958 年开始生产铬盐, 先后有 63 家铬盐生产企业, 目前已关停并转的 45 家, 仍在生产的 18 家, 年生产能力 32.9 万 t, 占全球总产量的 21%, 每年排出铬渣约 45 万 t, 历年累积堆存量已超过 400 万 t, 涉及全国 19 个省、自治区、直辖市的 41 家企业, 其中有些企业已经破产或关闭<sup>[6, 7]</sup>。这些历史遗留铬渣大多曾露天堆存, 不符合危险废物处置要求, 对地表水、地下水和土壤环境构成严重威胁。尽管国家发改委、国家环保部于 2005 年联合发布了《铬渣污染综合整治行动方案》(发改环资[2005]2113 号) 等一系列文件、采取了严格的管理措施, 但迄今我国历史遗留铬渣污染防护及污染场地的环境修复治理情况仍然不容乐观, 仍缺少有力的理论指导和技术支撑。

云南曲靖陆良化工的铬污染事件引起了各级政府和社会各界的广泛关注, 铬渣堆场和污染场地治理是十分迫切的工作。在这项工作中, 首先需要回答两个棘手的问题: (1) 渣场和污染场地中污染物的分布特征如何? (2) 铬渣应如何解毒? 在这项治理工作中, 作者参加了部分内容, 就以上两个问题的解决展开了研究。通过对铬污染土壤中铬的分布特征研究, 探讨了铬渣场、铬渣污染场地土壤中铬的分布特征, 提出铬渣湿法解毒方法和铬污染土壤的治理方法。通过对  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浸出铬渣中六价铬动力学研究, 探索浸出机理; 设计正交实验, 探讨铬渣湿法解毒条件和路线。为铬解毒处置、铬污染事故的应急处置与铬污染土壤的修复治理提供支持。

# 第一部分 铬渣堆场与铬污染土壤中污染物分布特征

## 1 概述

### 1.1 铬元素基本性质与土壤铬污染研究进展

#### 1.1.1 铬元素的基本性质及其自然分布

铬元素（Chromium, Cr）位于周期表第四周期 VIB 族，原子序数 24，单质是一种银白色金属，质地坚硬，熔点很高。1797 年法国药剂师和化学家路易·尼古拉·沃克朗（Louis-Nicholas Vauquelin）首度发现铬并将其提炼出来<sup>[8]</sup>。世界各地土壤中铬的含量存在很大差异，土壤铬平均值为 200mg/kg。苏格兰表层土壤铬含量范围为 5-3000mg/kg，加拿大铬背景浓度 10-100mg/kg，平均 43mg/kg，美国土壤铬浓度则在 1-2000mg/kg，平均 54mg/kg<sup>[9]</sup>。中国自然地理和气候条件复杂，各地土壤中铬含量差异较大。据测定，我国土壤铬元素的背景值为 57.3mg/kg，变化范围 17.4-118.8mg/kg<sup>[10]</sup>。

土壤中铬的含量通常与母质有关，各类成土母质是土壤铬的主要来源。残积土中铬浓度通常反映底部基岩中铬的含量。但热带土壤不同，土壤中铬会富集并远远超过母岩中铬的浓度，尤其是富集在土壤的 B 层<sup>[9]</sup>。母岩中铬含量在火成岩中是长基性岩>基性岩>中性岩>酸性岩。通常蛇纹岩发育的土壤中铬含量较高，可达 3000mg/kg，橄榄辉长岩发育的土壤 300mg/kg，花岗片麻岩发育的土壤为 300mg/kg，石英云母片岩发育的土壤为 150mg/kg，石英岩发育的土壤为 250mg/kg，安山岩发育的土壤为 80mg/kg，而花岗岩发育的土壤仅为 5mg/kg<sup>[11]</sup>。土壤中铬含量区域性差异很大，我国西北部的荒漠地区、黄土地区、以及东南部的花岗岩类分布区，土壤铬含量较低，通常低于 60mg/kg，基性岩和超基性岩分布广泛的地区，如东北大、小兴安岭、长白山，以及广东琼崖地区等，土壤铬含量较高，通常为 100mg/kg 以上<sup>[12]</sup>。山地垂直带土壤中，随海拔高度的升高，热带地区山地黄壤的铬含量显著降低，而西北干旱区却有随之增高的趋势，在土壤剖面中，铬含量的垂直分异规律一般为表层最高，往下含量逐渐降低。说

明外界进入土壤的大部分铬被固定在沉积层以上，很少能向下渗透<sup>[13]</sup>。铬在土壤剖面中的分布也取决于成土过程，铬的累积与粘粒含量有关。在生草灰化区土壤中，由于粘粒和氧化物遭淋滤并富集于沉淀层，铬也随之迁移。而在栗钙土和碱土剖面中，铬的分布是均匀的，在草本植被可发育的草甸和生草潜育土壤中，铬的含量随深度有规律的减少。铬在土壤中的水平分布主要受成土母质及人为因素的影响<sup>[14]</sup>。

### 1.1.2 土壤中铬的来源

土壤中的铬有两个来源，即自然源和人为源。自然源即母岩，在自然条件下转移到成土母质及土壤中。人为源即人类活动对土壤环境造成的污染。人为来源主要有以下几类：

#### 1) 污水灌溉引起土壤铬污染

含铬污水的灌溉曾是土壤中铬的主要来源。污水灌溉一般指使用经过一定处理的城市污水灌溉农田、森林和草地。由于城市业化的迅速发展，大量的工业废水涌入河道，使城市污水中有毒有害物质的含量严重超标。污水灌溉最普遍的是北方旱作地区，包括北京、天津、沈阳、济南、西安、石家庄、郑州、洛阳、哈尔滨等工业城市，这些地区占全国污灌面积的 90%以上<sup>[15]</sup>。由于城市工业的迅速发展，中国的污灌面积也在迅速地扩大，1963 年中国污水灌溉土地面积为  $4.2 \times 10^4 \text{hm}^2$ ，到 1991 年增至  $3.06 \times 10^6 \text{hm}^2$ <sup>[16]</sup>，重金属污染面积占污灌区总面积的 64.8%，其中轻度占 46.7%，中度占 9.7%，严重污染占 8.4%<sup>[17]</sup>。污水灌溉尽管是解决干旱地区缺水问题的一条可行途径，污水灌溉所致土壤污染尤其重金属污染必须引起足够重视。

#### 2) 工矿活动引起土壤铬污染

工矿地区重金属污染主要由采矿和冶炼中的废水、废渣及降尘所造成，这在中国南方表现的尤为突出。铬盐和金属铬作为重要的工业原料，主要用于冶金、化工、电镀、制革、制药及航空工业，用作防水、防腐及催化、耐磨剂等，在国民经济建设中起着重要作用<sup>[18]</sup>。这些工业部门分布点多而广，每天排出大量

含铬废渣和废水，废渣经简单处理后大量堆放，经雨水淋溶冲刷，可溶性 Cr(VI) 被溶出，随降雨和矿山排水直接进入水环境或土壤，造成土壤铬污染。铬渣及被铬污染的地下水也能通过各种途径进入土壤，造成铬的累积。

### 3) 城市固废和肥料引起土壤铬污染

污泥中含有大量的有机质、氮、磷等营养元素，因而被视为一种良好的土壤改良剂应用于农业增产。然而，随着工业的发展，在生活污水与工业废水不加分流的情况下，污泥中重金属含量很高，对土壤造成污染。城市固体废弃物(垃圾、粉煤灰)和磷肥(如蛇纹石或铬渣制钙镁磷肥)中含有铬，由于对这些具有作物肥料价值的固体废弃物实施农业利用，使得农田土壤中铬含量增加<sup>[19]</sup>。

### 4) 大气中含铬污染物沉降

大气中含铬颗粒物的沉降及含铬废气被雨水冲刷到土壤中也是土壤铬污染的重要来源。铁路工业、耐火材料、煤的燃烧等都会向大气中排放含铬尘粒，这些尘粒经扩散、沉降会造成土壤的污染。

## 1.1.3 铬的生态效应

土壤中重金属铬的价态不同，对土壤的动植物以及其他生物影响也差异很大。Cr(III)是一种人体必需的微量元素，而水溶性 Cr(VI)则被列为对人体危害最大的 8 种化学物质之一，是国际公认的 3 种致癌金属物之一，同时也是美国 EPA 公认的 129 种重点污染物之一，通常认为 Cr(VI)的毒性比 Cr(III)约高 100 倍<sup>[20, 21]</sup>。

### 1) 铬对人体健康的影响

铬是人体必需的微量营养元素。具有调节人体内糖和胆固醇代谢的作用。铬含量太少时，会引起人体血管内壁脂肪的沉积，使本来具有弹性的正常血管逐渐硬化，是导致动脉硬化的一个重要因素<sup>[20]</sup>。铬缺乏同样会抑制胰岛素的活性，影响其正常生理功能，使糖和脂肪的代谢受阻。高浓度的铬危害更大，不同价态铬的毒性是不同的，一般认为 Cr(VI)毒性更大，更易为人体吸收，而且可在体内蓄积。Cr(VI)的毒性主要表现在引起呼吸道疾病、肠胃道病和皮肤损伤等。此外 Cr(VI)由呼吸道吸入时有致癌作用，通过皮肤和消化道大量吸入能引起

死亡。人群调查实验表明，长期暴露于铬环境，特别是生产铬酸盐的工人的肿瘤发病率比常人高。

## 2) 铬对植物的影响

自然土壤中含一定量的铬，对植物生长是有利的。通常，低浓度铬对数种农作物的生长有刺激作用<sup>[22]</sup>，如在土壤中加入 5mg/kg 的铬可提高葡萄的产量。施用醋酸铬对胡萝卜、大麦、扁豆、黄瓜、小麦生长都有益。但过量铬会抑制作物生长，Cr(VI)浓度为 0.5 mg/L 的溶液或浓度为 5 mg/kg 的土壤即可对植物产生毒性<sup>[23]</sup>。铬对植物的危害主要发生在根部，高浓度的铬不仅本身产生危害，而且会干扰植物对其它必需元素的吸收和运输。Cr(III)能干扰植物中的铁代谢，产生缺绿病。植物中毒的直观症状是根部功能受抑，生长变慢和叶卷曲褪色<sup>[11]</sup>。

## 3) 铬对土壤环境的影响

土壤作为铬污染物的最终受体之一和主要富集体，当铬含量超过一定的限度，就会影响土壤微生物的活动和酶活性，对动植物产生危害。铬对土壤生化代谢的影响主要表现在以下几个方面<sup>[24]</sup>。

①抑制土壤纤维素的分解。当 Cr(III)浓度为 5mg/kg 时，将抑制分解率的 36%；当浓度大于 40mg/kg 时，纤维素分解在短时间内将全部受到抑制。

②Cr(VI)明显的抑制土壤的呼吸作用。呼吸峰随 Cr(VI)含量增高而降低，Cr(VI)大于 100mg/kg 时，短时间内将不出现明显的呼吸峰。

③Cr(VI)能抑制土壤中磷酸酯酶和腺酶的活性，从而影响氮、磷的转化。

④影响硝化作用和氨化作用，当 Cr(VI)为 40mg/kg 时，硝化作用几乎全部受到抑制。

### 1.1.4 土壤中铬的存在形态

重金属的生物毒性不仅与其总量有关，更大程度上由其形态分布所决定。不同的形态产生不同的环境效应，直接影响到重金属的毒性、迁移及在自然界的循环<sup>[15, 25]</sup>。土壤中重金属的形态及其转化对研究重金属的环境效应及重金属污染土壤的治理修复具有重要意义。

土壤中的重金属不仅存在于无机物、有机物和生物体中，还与土壤中各种固相物质表面产生复杂的化学反应，其任何迁移和传输都是以一定的形态进行，从土壤物理化学角度来看，土壤中不同形态的重金属处于不同的能量状态，它们在土壤中的迁移性不同，迁移性大小又决定了重金属的生物有效性和对生态环境的危害程度<sup>[26, 27]</sup>。因此，研究土壤重金属的环境效应必须研究其在土壤中的形态分布和转化过程，并对其生物有效性进行表征。

### 1) 土壤中铬的价态分布

铬在自然界中以不同价态存在，化学形态主要有三种氧化态： $\text{Cr(II)}$ 、 $\text{Cr(III)}$ 、 $\text{Cr(VI)}$ 。在天然环境中， $\text{Cr(III)}$ 最稳定，常以  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr(OH)}^{2+}$ 、 $\text{Cr(OH)}_3^0$  和  $\text{Cr(OH)}_4^-$  等离子形式存在。pH<3.6 时，以  $\text{Cr}^{3+}$  为主，在 pH>11.5 时以  $\text{Cr(OH)}_4^-$  为主。在微酸性至碱性范围内， $\text{Cr(III)}$  以无定形  $\text{Cr(OH)}_3$  沉淀态存在，溶解性较小，是铬在土壤中最稳定的存在形式；当存在  $\text{Fe}^{3+}$  时，则形成  $(\text{Fe, Cr})(\text{OH})_3$  固溶体。 $\text{Cr(VI)}$  在水溶液中的主要形态为  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，在 pH>6.5 时以  $\text{CrO}_4^{2-}$  为主，在 pH<6.5 时以  $\text{HCrO}_4^-$  为主，在酸性条件并存在高浓度  $\text{Cr(VI)}$  时，可形成  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。研究表明， $\text{Cr(III)}$  化合物进入土壤后 90% 以上迅速被土壤吸附固定，以铬和铁的氢氧化物的混合物存在，稳定且不溶。 $\text{Cr(VI)}$  进入土壤后大部分游离于土壤溶液中，可随水自由流动，仅有很少量被土壤吸附固定，其毒性更大<sup>[28]</sup>。在土壤中  $\text{Cr(III)}$  和  $\text{Cr(VI)}$  也可以互相转化，这种转化也受土壤 PH 值、有机质及氧化还原电位的制约，而  $\text{Cr(VI)}$  的毒性要远远大于  $\text{Cr(III)}$  的毒性，因此  $\text{Cr(III)}$  也存在着潜在的危害<sup>[29]</sup>。

### 2) 土壤中不同结合态的研究

单从价态来区分并不能反映土壤环境中铬的真实存在形态。土壤是一个多组分多相的复杂体系，土壤种类不同，其组分组成及含量也不同。固相组分之间的相互作用直接影响土壤中重金属的行为，进入土壤中的重金属可以与土壤各组分相结合，进而形成不同的结合形态。重金属对环境的危害程度除了与重金属的总量和迁移性有关外，还与重金属的结合形态有关<sup>[21]</sup>。不同结合态铬，它们

对环境的毒性和植物的有效性也是不一样的,因而对结合态的研究越来越受到重视。依重金属的化学性质,通常将铬分为水溶态、交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、沉淀态、有机结合态和残渣态 7 种形态。或者划分为水溶态、交换态、沉淀态、有机结合态和残渣态 5 种形态。

在重金属的各种结合形态中,可交换态的重金属是靠静电引力被吸附在土壤胶体表面的,很容易被其它离子交换出来,它在环境中的可移动性和生物有效性最强,通常把这种形态称为重金属的活性形态或者有效态<sup>[30]</sup>,并认为它是评价土壤重金属污染的重要指标。碳酸盐结合态通常指与碳酸盐共沉淀存在的那部分重金属,土壤 pH 值较低时,容易发生迁移转化<sup>[31]</sup>。铁锰氧化物结合态是重金属与铁锰氧化物结合或者本身就成为氢氧化物沉淀的部分。这部分金属属于较强的离子键结合的化学形态,当环境中的氧化还原电位降低或缺氧时,可能造成二次污染。有机结合态为与有机质结合的重金属,当有机质分解时会逐渐释放<sup>[30]</sup>。残渣态金属一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中,它们来源于土壤矿物,性质稳定,在自然界正常条件下不易被释放,能长期稳定存在于土壤中,不易被植物吸收,故在整个土壤生态系统中对食物链的影响较小<sup>[32]</sup>。铁锰氧化物结合态和有机结合态重金属在土壤中的稳定性介于可交换态和残渣态之间。

陈英旭等人<sup>[28]</sup>分析青紫泥、黄筋泥和旱地红壤中铬的形态,通过逐级提取的方法,自然土壤中主要以沉淀态和残渣态形式存在,水溶态和交换态含量很低。还原条件下,不同形态的铬随时间而有所变化,残渣态向有机结合态转化的趋势。有机结合态铬随时间有所增加,水溶态和可交换态铬浓度略有上升。降低土壤 pH,水溶态和交换态铬含量增加,沉淀态和残渣态含量降低。

### 1.1.5 土壤中铬的迁移转化

铬在自然界中的循环处于动态平衡中,其迁移转化十分活跃,可以在大气、水体、土壤和生物间迁移。铬在环境中的迁移转化主要由氧化还原反应、沉淀、溶解、吸附和解吸等物理、化学过程决定。大气中的含铬尘埃、颗粒可因重力

沉降或降水的作用迁移至水和土壤中。各种含铬废物和废水可随水流迁移扩散到周围的土壤和水域中，使土壤和水体中的铬含量增加。铬在土壤中的迁移、转化，主要是因土壤运移及重金属与土粒间的各种物理、化学吸附引起，因此土壤的类型、孔隙率、含水率等对铬的迁移转化有很大的影响<sup>[33]</sup>。被水携带渗入土壤中的 Cr(III)和 Cr(VI)，在土壤中的吸附特性不同，迁移速度也不同。在 pH 值、氧化还原电位、液固比、有机质及微生物活性等因素中，对铬在土壤中迁移影响最大的是 pH 值，较低的 pH 将导致铬从土壤中释放出来。环境中铬的转化模式<sup>[34]</sup>见图 1-1。

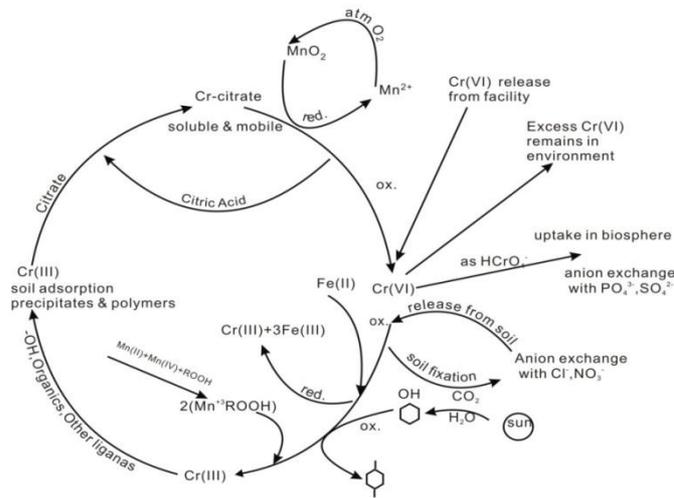


图 1-1 铬在环境中的转化模式

Fig1-1 Transformation pattern of the chromium in the environment

土壤体系中铬的迁移转化非常复杂，既有不同价态的相互转化，也有水-土介质中的迁移。土壤对 Cr(III)的吸附和沉淀作用是影响土壤中 Cr(III)迁移的主要因素。陈英旭等人<sup>[35]</sup>将土壤、矿物对 Cr(III)吸附和沉淀作用随 pH 变化曲线分为四个区域:吸附区域、吸附-沉淀区域、稳定沉淀区域和水解区域。三个临界 pH 值分别为 4.0、6.0 和 10.5。对于 Cr(III)的吸附，一般是蒙脱石大于高岭石。Cr(III)转化为 Cr(VI)是导致铬危害加剧的主要途径。被沉淀或固体表面吸附的 Cr(III)仍可能被氧化成 Cr(VI)而释放出来，导致流动性和毒性增大。Cr(III)进入土壤体系后主要有三个转化过程<sup>[11]</sup>；

1) Cr(III)与羟基形成氢氧化物沉淀,  $K_{SP}$  为  $6.7 \times 10^{-31}$ ;

2) 土壤胶体、有机质对 Cr(III)吸附、络合;

3) Cr(III)被土壤中的氧化锰等氧化为 Cr(VI)。在土壤溶液中,  $pH > 5.5$  时, Cr(III)几乎全部沉淀。土壤对 Cr(III)的吸附还与粘土矿物的类型有关, 蒙脱石对 Cr(III)的吸附能力最大, 高岭石最小。在好氧条件下, Cr(III)容易被氧化成 Cr(VI), 在中性和酸性溶液中  $MnO_2$  对 Cr(III)的氧化速度接近。在  $pH$  为 6.8-8.5 时, Cr(III)转化为 Cr(VI)的反应为:



不同形态的 Cr(III)在土壤中被氧化的能力也是不同的, 新鲜沉淀部分和有机络合 Cr(III)有利于被氧化, 而随着  $pH$  的增高, Cr(III)被氧化能力降低, Cr(III)的浓度增加, 土壤中 Cr(VI)形成的数量相应减少。

Cr(VI)进入土壤后大部分游离于土壤溶液中, 仅有少量被土壤吸附固定。土壤吸附 Cr(VI)的能力受粘土矿物的类型的影响, 不同类型的土壤和粘土矿物对 Cr(VI)的吸附能力有明显的差异。朱月珍等人<sup>[36]</sup>研究表明, 几种土壤对 Cr(VI)吸附量的大小顺序是红壤>黄棕壤>黑土>壤土。粘土矿物对 Cr(VI)的吸附能力为三水铝土>针铁矿>二氧化锰>高岭石>蒙脱石, 土壤吸附量随  $pH$  值、有机质的增高而减少, 阴离子对 Cr(VI)的吸附有较大影响, 影响大小顺序为  $HPO_4^{2-}$ 、 $H_2PO_4^-$  >  $MoO_4^{2-}$  >  $WO_4^{2-}$  >  $SO_4^{2-}$  >  $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 。

Cr(VI)进入土壤体系后, 主要发生以下几个转化过程:

1) 土壤胶体吸附 Cr(VI), 使之从溶液转入土壤固体表面;

2) Cr(VI)被土壤有机质还原为 Cr(III);

3) Cr(VI)与土壤组分反应, 形成难溶物。土壤有机质可使 Cr(VI)迅速还原为 Cr(III), 随  $pH$  的升高, 有机质对 Cr(VI)的还原作用增强。

## 1.2 土壤中铬的形态分析方法

重金属形态是指重金属的价态、化合态、结合态、和结构态四个方面, 即某一重金属元素在环境中以某种离子或分子存在的实际形式<sup>[37]</sup>。重金属进入土

壤后，通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等各种作用，形成不同的化学形态，并表现出不同的活性。重金属的生物毒性不仅与其总量有关，更大程度上由其形态分布所决定。不同的形态产生不同的环境效应，直接影响到重金属的毒性、迁移及在自然界的循环，故重金属的形态分析一直是国内外的一个热门研究方向，关于重金属形态分析方法的研究成果也很多。

由于土壤环境成分不均一，化学反应机理复杂，因而对元素形态进行精确研究是很困难,甚至是不可能的。研究者在进行土壤重金属形态分析时大多采用逐级提取法分离各种形态的重金属，即模拟各种自然的以及人为环境条件的可能变化，选用一系列的化学选择性试剂，按照由弱到强的原则对土壤进行分步连续提取。在每一步提取过程中，利用不同的化学试剂溶解获得土壤中不同的矿物相信息<sup>[38]</sup>。这种方法操作简便、适用性强、蕴涵信息丰富，因而被广泛使用。在众多提取方法中最为经典的方法为 Tessier 连续提取法和 BCR 连续提取法。

Tessier 连续提取法将土壤环境中的重金属赋存形态分为可交换态，碳酸盐结合态，铁锰氧化物结合态，有机结合态，残渣态<sup>[39]</sup>（见表 1-1）。Cambrell 认为土壤和沉积物中的重金属存在 7 种形态，即水溶态、易交换态、无机化合物沉淀态、大分子腐殖质结合态、氢氧化物沉淀吸收态或吸附态、硫化物沉淀态和残渣态<sup>[40]</sup>。Shuman 将其分为交换态、水溶态、碳酸盐结合态、松结合有机态、氧化锰结合态、紧结合有机态、无定形氧化铁结合态和硅酸盐矿物态 8 种形态<sup>[41]</sup>。Tessier 的提取流程被广泛应用于重金属污染土壤的研究，但也存在很多问题：试剂选择性差，在操作过程中存在再吸附和再分布的现象，样品在前处理过程中未能保持元素的初始状态等，最重要的是是各研究结果可比性差，使分析质量难以控制<sup>[42]</sup>。

由于提取试剂及提取流程上的不同，因此提取结果很难进行比较，也没有一种提取方法能被国际土壤环境界学者普遍接受。为了解决化学提取流程各异，标准物质缺乏和实验数据可比性差等问题，欧洲联盟标准局（The Community Bureau of Reference）于 1987 年提出并建立了 BCR 连续提取法（三步萃取法），

用于评估和协调元素形态分析方法。按提取步骤将金属元素分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态（见表 1-2）。BCR 法把重金属分成了四个形态，没有碳酸盐结合态，此种方法在形态分析上是较为简单的方法<sup>[43]</sup>。

目前大量的研究工作表明，在土壤重金属的诸多形态中，水溶态和可交换态易被植物吸收，具有很大的迁移性；其次是碳酸盐结合态，该组分重金属与土壤结合较弱，有较大的可移动性；有机结合态重金属在氧化环境下易分解释放；残渣态属于不溶态金属，一般不容易被植物吸收，只有通过化学反应转化成可溶态物质后才可以被植物吸收。

顺序提取法相对来说是一种比较模糊的概念，是一种试验操作意义上的概念，分析结果取决于所用流程，是一种经验性的方法<sup>[44]</sup>。所以每一种提取方法都有它的局限性，不可能完全符合元素在环境中的形态，但是顺序提取法实用性较强，能够反映土壤和沉积物样品中污染元素在各种地球化学相中的分布和迁移趋势，区别污染元素活动性较强的部分及相对惰性的固定部分，是研究污染元素对环境影响机理的有效工具<sup>[42]</sup>。

表 1-1 Tessier 五步法重金属分级提取方法

Table 1-1 Tessier heavy metal sequential extraction procedure in five steps

步骤	重金属形态	提取方法
1	可交换态	称取 1g 干燥土壤，加入 8mL 1 mol/L MgCl <sub>2</sub> ，在 pH=7.0，(20±3) °C 条件下振荡 1h 后离心，取上清液待测
2	碳酸盐结合态	残余物加入 8mL 1 mol/L NaAc，在 pH=5.0，(20±3) °C 条件下，连续振荡 6h 后离心分离，取上清液待测
3	铁锰氧化物结合态	残余物加入 20mL 0.04mol/L NH <sub>2</sub> OH.HCl，25% HOAc，在 pH=2.0，温度(96±3)°C 条件下，间歇性振荡 6h 后离心分离，取上清液待测
4	有机结合态	残余物加 3mL 0.02mol/L HNO <sub>3</sub> + 5mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH=2.0)，HNO <sub>3</sub> ，(85±2) °C 间歇性振荡，反应 2h； 3mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH=2.0)，HNO <sub>3</sub> ，(85±2) °C，间歇性振荡 3h，冷却后，加

		5mL3.2 mol/LNH <sub>4</sub> OAc, 20% HNO <sub>3</sub> , 室温下连续震荡 0.5h 后离心, 取上清液待测
5	残渣态	HF+HClO <sub>3</sub> 分解样品

表 1-2 BCR 重金属分级提取方法

Table1-2 BCR heavy metal sequential extraction procedure

步骤	重金属形态	提取方法
1	弱酸提取态	称 1g 土样, 加入 40mL 0.11mol/L HOAc, 在 (22±5) °C 下振荡 16h, 3000g 下离心 20min, 取上清液待测
2	可还原态	残渣中加 40mL 0.5mol/L NH <sub>2</sub> OH·HCl (pH=2), 在 (22±5) °C 下振荡 16h, 3000g 下离心 20min, 取上清液待测
3	可氧化态	残渣中加 10mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 保持室温 1h, 加热至 (85±2) °C, 恒温水浴 1h, 继续加入 10mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 恒温水浴 1h, 冷却后, 加入 50mL pH 为 2 的 1mol/L 的 NH <sub>4</sub> Ac, 在 (22±5) °C 下振荡 16h, 3000g 下离心 20min, 取上清液待测
4	残渣态	用重金属总量与以上 3 种可提取态总和的差值计算

### 1.3 存在问题及解决问题的思路

铬渣是铬盐生产排弃的一种固体废物,其中含有的可溶性六价铬进入周围土壤和地下水,对环境造成严重污染。铬渣不经过处理直接堆放严重危害土壤环境。近年来,铬渣堆场引起的环境污染问题已引起国内外的广泛关注。国内外学者们在土壤铬污染方面取得了一些有意义的成果,但这些研究多为实验室研究结果,对污染场地污染物空间分布的研究却鲜有报道,对铬渣堆场土壤的污染情况研究也较少。

本文以铬渣污染场地作为研究对象,在分析当地自然环境的基础上,通过钻孔采样、剖面取样等方法对指定的地点或目标进行采样,测定土壤中铬的含量,明确土壤污染的范围、程度和规模,对铬渣堆场的污染做出评价。由于土壤中铬的有效性和生物可给性不仅与其总量有关,更大程度上由其形态分布所

决定，不同的形态产生不同的环境效应，直接影响到铬的毒性、以及在环境中的迁移。本文采用 BCR 连续提取法测定污染土壤中铬各结合态的含量，了解铬在该场地土壤中的形态分布状况，探索铬在土壤中的迁移转化规律，为今后开展污染场地治理工作提供指导和技术储备，为实施污染场地的环境无害化管理提供参考。

## 1.4 主要研究内容

本研究以云南曲靖陆良化工铬渣及铬渣堆场和事故污染土壤剖面作为研究对象，主要从以下几个方面进行研究：

(1)通过采样点布设、土样采集、样品预处理、铬含量（总铬、水溶性六价铬）测定，对铬渣堆场和污染场地中铬的空间分布进行研究，了解铬渣堆场中铬的污染程度及污染特征。

(2)采用改进的 BCR 连续提取法，对污染土壤中的铬进行形态分析，明确污染场地土壤中铬的形态分布特征。

(3)通过对土壤中铬含量及存在形态的分析，探究铬在土壤中的迁移转化规律及对土壤的污染过程机制。

## 2 样品采集与分析

### 2.1 污染场地概况

#### 2.1.1 场区地理位置

云南省陆良化工实业有限公司厂区位于陆良县西桥工业区内，主要生产重铬酸钠、铬酸酐、重铬酸钾、氧化铬绿等。距离陆良县城中心 5km，距离曲靖—召夸高速公路 2km，距离陆良-昆明公路 2.5km。中心地理坐标为 N: 25°0'21"，E: 103°36'23"，海拔 1850m。铬渣堆场位于厂区西南侧，紧靠南盘江。中心地理坐标为：N: 24°59'50.07"，E: 103°36'37.19"。

#### 2.1.2 自然地理概况

##### (1) 地形地貌

陆良化工厂区北高南低，西高东低，大致从东北向西南倾斜，所在地地貌属于高原山间盆地。

##### (2) 气候、气象

陆良化工所在区域位于低纬度地区，属北亚热带高原季风气候区，具有终年气候温和、春暖干旱、秋凉湿润、冬无严寒较干燥、夏无酷热而多雨的特征，年温差小，日温差大。年平均气温 14.7℃，最冷月（1月）平均气温 7℃，最热月（7月）平均气温 20.1℃；相对湿度 74%，平均无霜期 249d；年平均降水量 973.3mm，降水的季节分配极不均匀，冬春季（11月-5月中旬）平均降水量为 131.6mm，夏秋季（5月下旬-10月下旬）平均降水量为 841.7mm。

##### (3) 地质条件

陆良化工厂区及铬渣堆场涉及的地层，从老到新描述如下：

石炭系马平组（C<sub>3m</sub>），出露岩石主要为厚层灰岩、含鲕粒灰岩、局部夹白云岩薄层。主要分布在厂区东南部及东南面。

二叠系倒石头组（P<sub>1d</sub>），出露岩石主要为砂页岩、铝土岩夹灰岩，分布在厂区西北部及北面。

第四系冲洪积层（Qp<sup>apl</sup>），由粉砂质粘土或粘土质粉砂组成，铬渣堆场各处

均有分布。

#### (4) 水文地质

陆良化工区域地下水主要赋存于二叠系倒石头组 ( $P_{1d}$ ) 的砂页岩、铝土岩和石炭系马平组 ( $C_{3m}$ ) 的厚层灰岩中, 地下水埋深约为 10m, 富水性较强, 地下水以渗出带和泉点形式出露, 径流方向为自北向南, 径流模数  $6-26L/s \cdot km^2$ 。厂区所涉及的地下水径流方向为自北向南, 在厂区的东南的龙潭涌出。

#### (5) 主要地表水

陆良化工实业有限公司厂区部分雨水经雨水管网集中收集后, 经解毒处理, 六价铬达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 后, 通过自建的砖混排水沟渠 (横截面为:  $1.3m \times 0.5m$ ) 排入 IV 类水体的南盘江陆良河段。因此, 与陆良化工有关的河流为南盘江陆良河段。

南盘江为珠江主源, 发源于曲靖市马雄山, 自陆良县东北响水坝入境, 再经西桥以下峡谷区至石板滩出境流入宜良县境。南盘江陆良河段主要污染源为陆良县西桥工业区废水、周边居民生活污水及农业回归水。

陆良化工自开始生产以来, 生产过程中产生的铬渣未经任何防渗处理直接堆放, 至今共有废铬渣约 28.84 万吨。铬渣经雨水淋溶冲刷, 水溶性  $Cr(VI)$  被溶出, 随降雨进入土壤或地下水, 造成土壤铬污染, 同时也使得南盘江受到污染,  $Cr(VI)$  含量严重超标。

## 2.2 样品采集与处理

实验中选用的铬污染土壤来自于云南省陆良化工实业有限公司铬渣堆场。该渣场与珠江源头—南盘江只有一路之隔。研究区域多年来一直是铬渣堆放用地, 堆放初期未对铬渣进行防渗、覆盖等处理, 致使场地土壤、地下水以及周围水体可能受到污染。布点时既要考虑到污染场地的全面情况, 又要视污染情况和监测目的而定。为了揭示多年铬渣堆存对环境的影响, 调查研究中对采样点的布设主要考虑铬渣堆放场地的土地利用方式、地形、地貌、土壤类型、污染均匀程度等, 确保所采集的样品具有代表性, 能够反映周围环境中铬的含量。

本次采样，在铬渣堆放场地共设置 12 个采样点，用钻机进行钻探采样，每 0.3m 或 0.5m 取土样。最小采样深度 0.9m，最大采样深度 10m，共采集样品 105 份。

将土壤样品取回后，自然风干，除去土壤中碎石，沙砾等杂物，并使其充分混合均匀，用研钵研磨土壤，过 100 目筛，按钻孔、取样深度填写标签，装入袋中以备分析使用。

## 2.3 实验材料

### 2.3.1 实验仪器与设备

实验中采用的主要仪器设备见表 2-1。

表 2-1 主要仪器设备

Table2-1 Main instruments and equipment

名称	型号	产地或公司
电子天平	EL204 型	梅特勒-托利多仪器有限公司
超声波清洗器	KQ3200E 型	昆山市超声仪器有限公司
电动离心机	LD-4 型	金坛市金南仪器厂
分光光度计	722N 型	上海元析仪器有限公司
微波消解仪	MD6CN 型	成都奥谱勒（APL）仪器有限公司
原子吸收分光光度计	TAS-986F 型	北京普析通用仪器有限责任公司

### 2.3.2 主要试剂

实验中采用的主要试剂见表 2-2。

表 2-2 主要试剂

Table2-2 Main reagents

试剂名称	纯度	生产厂家
硝酸 (HNO <sub>3</sub> )	优级纯 (65%-68%)	莱阳市经济技术开发区精细化工厂
氢氟酸 (HF)	优级纯 (≥40.0%)	国药集团化学试剂有限公司
磷酸 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	分析纯 (≥85.0%)	烟台三和化学试剂有限公司
硫酸 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	分析纯 (95%-98%)	天津市科密欧化学试剂有限公司
丙酮 (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	分析纯 (≥99.5%)	天津市科密欧化学试剂有限公司
二苯碳酰二肼 (C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O)	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
重铬酸钾 (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	工作基准 (99.95%-100.05%)	天津市化学试剂研究所
乙酸 (HAc)	分析纯 (≥99.5%)	天津市化学试剂三厂
盐酸羟胺(NH <sub>2</sub> OH·HCl)	分析纯 (≥98.5%)	天津天泰精细化学品有限公司
过氧化氢 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	分析纯 (≥30.0%)	汕头市西陇化工厂有限公司
乙酸铵 (NH <sub>4</sub> Ac)	分析纯 (≥98.0%)	郑州化学试剂三厂

## 2.4 实验方法

### 2.4.1 土壤中总铬的测定

土壤中总铬采用微波消解后,参考《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2009)进行测定。具体方法如下:

#### (1) 绘制土样的铬标准曲线

铬标准溶液 (0.1000mg/mL): 称取于 120℃烘 2h 的重铬酸钾 0.2829g, 用少量去离子水溶解后, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。分别移取 0.00、0.50、1.00、2.50、4.00、5.00、7.50、10.00、15.00mL 铬标准溶液于 50mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至标线, 摇匀, 其铬浓度分别为 0.000、0.001、0.002、0.005、0.008、0.010、0.020、0.030mg/mL。用原子吸收分光光度法进行测定,

其测定条件见表 2-3。以吸光度为纵坐标，对应的铬含量为横坐标，绘制铬的标准曲线。

表 2-3 原子吸收分光光度法测量条件

Table2-3 Atomic absorption spectrophotometric measurement conditions

元素	波 长 (nm)	工作灯电 流 (mA)	光谱带宽 (nm)	负 高 压 (V)	燃 气 流 量 (mL/min)	燃烧器高度 (mm)
Cr	359.87	4.0	0.4	386.5	2500	8.0

表 2-4 微波消解仪升温程序

Table2-4 Microwave digestion operating program

N	T(°C)	P (MPa)	t(min)	W
1	120	1.0	20	2
2	180	2.0	30	2

## (2) 样品中总铬的测定

准确称取 0.2g (精确至 0.0001g) 样品于消解罐中，加入 8.0mL 硝酸，5.0mL 氢氟酸，静置一段时间后加盖密封，放入微波消解炉中，消解，消解程序见表 2-4。冷却至室温后，转移至聚四氟乙烯坩埚中，于电热板上加热至近干，加入 1mL 硝酸，加热赶酸，蒸发至近干，加入 2mL 硝酸溶液温热溶解残渣，冷却后将溶液转移至 50mL 容量瓶中，定容。用原子吸收分光光度法进行测定。

根据土样测得的吸光度经空白样校正后，从标准曲线查得土样对应的铬含量。

### 2.4.2 土壤中水溶态 Cr(VI)的测定

土壤中水溶态 Cr(VI)的测定参考《固体废物—六价铬的测定—二苯碳酰二肼分光光度法》。实验原理为：在酸性溶液中，Cr(VI)与二苯碳酰二肼反应生成紫红色络合物。于最大吸收波长 540nm 处进行分光光度法测定。具体测定方法如下：

(1) 绘制土样的铬标准曲线:

1) 硫酸溶液 (1+1): 将硫酸缓慢加到同体积的水中, 边加边搅拌, 待冷却后使用。

2) 磷酸溶液 (1+1): 将磷酸与等体积水混匀。

3) 铬标准贮备液 (0.1000mg/mL): 称取于 120℃ 烘 2h 的重铬酸钾 0.2829g, 用少量水溶解后, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

4) 铬标准使用液 (5.00mg/L): 吸取 25.00mL 铬标准贮备液于 500mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

5) 显色剂: 称取二苯碳酰二肼 2.0g, 溶于 50mL 丙酮中, 加水稀释至 100mL, 摇匀, 于棕色瓶中, 在低温下保存。

向 8 支 50mL 具塞比色管中, 分别加入铬标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL, 加水至标线, 加入硫酸 0.5mL、磷酸 0.5mL, 摇匀, 加显色剂 2.0mL, 摇匀, 静置 15min。用 10mm 光程比色皿, 于 540nm 处, 以空白试样做参比, 测定吸光度。以 Cr(VI)浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制铬标准曲线。

(2) 样品中水溶态 Cr(VI)的测定

准确称取 1g (精确至 0.0001g) 土壤样品于离心管中, 加入 25mL 去离子水, 于 22℃ 下超声波水浴 20min, 离心 20min, 取上清液于 50mL 比色管中, 用水稀释至标线。依次加入硫酸 (1+1) 0.5mL, 磷酸 (1+1) 0.5mL, 显色剂 (二苯碳酰二肼) 2mL, 静置 15min 后, 于 540 nm 处, 以空白试样作参比测定吸光度。从标准曲线查得土样对应的水溶态六价铬含量。

#### 2.4.3 土壤不同形态铬的提取及测定

本实验采用 BCR 连续提取法, 按一定土液比, 提取弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态。

(1) 实验试剂

1) 乙酸溶液 (HAc, 0.11mol/L): 吸取 25mL 冰醋酸到装有 0.5L 去离子水

的烧杯中稀释，然后转移至 1L 容量瓶中，用去离子水定容。再将该溶液稀释四倍，获得所用溶液。

2) 盐酸羟胺水溶液( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 0.5mol/L): 溶解 34.75g 的  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  至 400mL 去离子水中，转移至 1L 容量瓶中，再用移液管移取 25mL 的 2mol/L  $\text{HNO}_3$  到容量瓶中，用去离子水定容。当天使用当天配制。

4) 过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )水溶液，质量分数为 30%。

5) 乙酸铵水溶液 ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ , 1mol/L): 溶解 77.08g 的  $\text{NH}_4\text{Ac}$  到 800mL 去离子水中，再用一定浓度  $\text{HNO}_3$  调节 pH 至 2.0，最后用去离子水定容。

## (2) 测试步骤

本实验采取改进的 BCR 法对铬进行形态分析，全过程都使用去离子水，所有提取步骤都做全程空白。

1) 弱酸可提取态 Cr 含量测定。准确称取 0.5g (精确至 0.0001g) 土样于离心管中，加入 20 mL 浓度为 0.11 mol/L 的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液，在  $(22\pm 5)^\circ\text{C}$  下超声波水浴 30min，于 3000 r/min 的离心机中离心 20 min，将离心管中上清液过滤，滤液移入 50mL 的容量瓶中。在残余土样中加入 10 mL 蒸馏水，超声波水浴 5min，3000 r/min 离心 15 min，洗涤液移入容量瓶中，定容，用原子吸收分光光度法测定上清液中铬的浓度。残余土样供下一步实验使用。

2) 可还原态 Cr 含量测定。在残留的土样中加入 0.5 mol/L 盐酸羟胺 20 mL，于  $(22\pm 5)^\circ\text{C}$  下超声波水浴 30min，3000 r/min 离心 20 min，上清液过滤，滤液转移至 50mL 容量瓶中。在残余土样中加入 10 mL 蒸馏水，超声波水浴 5min，3000 r/min 离心 15 min，洗涤液移入容量瓶中，定容，用原子吸收分光光度法测定上清液中铬的浓度。残余土样供下一步实验使用。

3) 可氧化态 Cr 含量测定。在残余土样中加入 5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%)，盖上盖子，在室温下放置 1h 并间歇性手摇，于  $85^\circ\text{C}$  恒温水浴中保持 1h，打开离心管盖子继续加热至体积不多于 2 mL，继续添加 5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，于  $85^\circ\text{C}$  恒温水浴保持 1h，打开盖子加热至体积不多于 1mL，冷却后加入 1.0 mol/L、pH 值为 2.0 的醋

酸铵溶液 25 mL，超声波水浴 30min，3000 r/min 离心 20 min，上清液过滤，滤液转移至 50mL 容量瓶中。在残余土样中加入 10 mL 蒸馏水,超声波水浴 5min，3000 r/min 离心 15 min，洗涤液移入容量瓶中，定容，用原子吸收分光光度法测定上清液中铬的浓度。

4) 残渣态 Cr 含量测定。利用微波消解测得的总铬含量减去前三种形态铬的含量，可得到残渣态铬含量。

### 3 铬渣堆场铬污染空间分布特征

本章通过对陆良化工实业有限公司铬渣堆场各采样点土壤总铬和水溶性六价铬含量的测定，探究铬渣堆场铬在水平、垂直方向上的分布规律，了解铬的空间分布特征。

#### 3.1 铬渣堆场铬含量统计分析与空间变异结构

##### 3.1.1 铬渣堆场铬含量统计分析

在对铬渣堆场污染土壤中铬分布情况进行分析时，首先需要对各数据进行初步统计分析，铬渣堆场土壤总铬和水溶性六价铬含量统计值见表 3-1。由于 7.0m、8.0m、9.0m、10.0m 处只采集到一个样品，故不列入表 3-1。

土壤中的铬主要以三价和六价形式存在，一般情况下，三价铬化合物进入土壤后大部分被土壤胶体吸附固定，很难迁移，活性较弱，但三价铬在一定条件下易被氧化转化成六价铬，六价铬进入土壤后大部分游离于土壤溶液中，可随水自由流动，仅有很少量被土壤吸附固定，活性很强，因此铬在不同介质中的含量差距很大。

由表 3-1 可以看出，场地中各采样点土壤样品之间铬含量差异显著，通过对所有层次土壤样品分别分析得出，铬渣堆场所有样品中总铬含量在 110-21774 mg/kg 之间，其中最大值、最小值分别出现在 0.6m 处。0.6 m 深度土壤样品中总铬含量的算术平均值高于其他层土样，并且在 0.6-1.5m 土层总铬含量随着土层深度的增加，平均值呈现逐渐下降的趋势。2.0-4.0m 处总铬含量略有波动但变化不大，4.5-6.0m 处铬含量降低。7.0m、8.0m、9.0m、10.0m 处总铬含量分别为 726.95 mg/kg、699.66 mg/kg、427.73 mg/kg、561.44 mg/kg，与 4.5-6.0m 处总铬含量相比变化不大，表明总铬在 0.6m 处有较多积累；各土层中六价铬含量在 0.06-1074.86mg/kg 之间，最大值、最小值分别出现在 2.0m 处。7.0m、8.0m、9.0m、10.0mm 处总铬含量分别为 0.42 mg/kg、1.75 mg/kg、1.58 mg/kg、1.91 mg/kg，含量变化很小。2.0 m 深度土壤样品中六价铬的算术平均值高于其他层土样，0.9m、2.0-4.0m 深度处六价铬含量较高。

表 3-1 铬渣堆场土壤铬含量统计 (mg/kg)

Table3-1 Statistics of the content of chromium in the chromium-containing slag site ( mg / kg )

项目	深度 (m)	样品数	最小值	最大值	中值	算术平均值	标准差	变异系数 (%)	峰度	偏度
铬渣堆场总铬含量	0.3	12	131.8	4621	770.3	1371	1396	101.8	1.14	1.41
	0.6	12	110.5	21774	461.1	2668	5839	218.9	11.17	3.31
	0.9	12	170.4	8153	492.8	1467	2314	157.8	5.66	2.45
	1.5	11	144.7	3692	391.7	965.2	1064	110.2	2.77	1.74
	2	11	167.9	4585	407.1	1178	1426	121.0	1.61	1.64
	2.5	10	143.6	3313	348.0	753.1	893.4	118.6	7.67	2.69
	3	9	234.9	2926	625.4	1120	964.6	86.09	-0.68	0.89
	3.5	6	204.3	2254	934.5	1065	778.6	73.09	-2.06	0.36
	4	6	306.6	3209	694.8	1142	1015	88.89	2.55	1.67
	4.5	6	243.7	896.9	514.8	522.3	246.4	47.16	-1.99	0.28
5	4	195.5	835.2	436.4	475.9	231.7	48.69	1.39	0.83	
6	2	586.9	1097	841.8	841.8	254.9	30.29			
铬渣堆场水溶性六价铬含量	0.3	12	0.3	408.9	9.1	45.8	110.4	241.0	11.51	3.37
	0.6	12	1.2	518.5	4.3	49.1	141.7	288.5	11.92	3.45
	0.9	12	0.3	679.4	2.8	115.4	247.1	214.1	2.65	2.05
	1.5	11	0.7	287.4	4.6	47.5	86.28	181.6	5.25	2.34
	2	11	0.1	1075	3.4	135.5	309.5	228.4	8.75	2.92
	2.5	10	0.8	1050	4.5	116.1	312.1	268.8	9.88	3.14
	3	9	0.5	743.8	2.0	88.5	231.9	262.0	8.94	2.99
	3.5	6	0.6	579.2	2.0	107.6	211.9	197.1	5.78	2.40
	4	6	1.3	342.8	1.9	73.4	124.8	169.9	4.52	2.12
	4.5	6	1.3	4.7	2.4	2.6	1.14	44.09	0.85	1.04
5	4	0.9	4.4	1.9	2.3	1.30	57.40	2.63	1.46	
6	2	1.2	4.6	2.9	2.9	1.71	59.92			

表 3-2 铬在土壤环境中的标准值 (mg/kg)

Table3-2 Standard values of chromium in the soil environment (mg/kg)

项目	一级	二级	三级
土壤 pH 值	自然背景	<6.5	6.5-7.5
总铬	水田≤	90	250
	旱地≤	90	150
			200
			>7.5
			>6.5
			350
			400
			250
			300

我国土壤环境质量标准是为了防止土壤污染，保护生态环境，保障农林生

产，维护人体健康，所指定的标准。按照土壤应用功能、保护目标和土壤主要性质，规定了土壤中污染物的最高允许浓度指标值和相应的监测方法。铬在土壤环境中的标准值见表 3-2。根据土壤环境质量标准的相关规定，结合场地的实际状况，为评价铬渣堆场的污染情况，选取国家《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)中的三级旱地质量标准（总铬 $\leq 300$  mg/kg）作为阈值（表 3-2），对土壤铬环境质量现状进行评价。

在采集到的 105 份土壤样品中，有 24 份样品中总铬含量小于 300 mg/kg，其余土样中铬含量均大于 300 mg/kg，其中最大值为 21774mg/kg，超出国家三级标准值 72.58 倍。各深度土层中总铬含量的平均值均大于 300 mg/kg，总铬平均含量的最大值和最小值分别出现在 0.6m、5.0m，分别为 2622 mg/kg、476 mg/kg，是国家三级标准的 8.74 和 1.59 倍。水溶性六价铬在 0.9-4.0m 土层深度处含量较高。六价铬可迁移性强，对植物和人类健康影响大，造成的污染更应该受到重视。分析结果表明，铬渣堆场已受到严重污染，必须及时进行修复治理。

### 3.1.2 土壤铬的空间变异结构

地统计学上认为样本之间具有空间自相关性，即空间位置上越靠近的事物就越相似，这样就能充分展示各个不同样点间存在的空间上的相互影响。不同采样区所有样品铬的平均含量灵敏反映总体的典型水平，说明了总体集中性的特征，而标准差、偏度、峰度及变异系数则为描述总体变异性的特征数。标准差反映出观察值的离散程度，标准差越小，观察值越集中。变异系数是标准差占平均数的百分率，标准差及变异系数越小，则说明样品之间的变异越小，越集中，反之，说明样品之间越离散，变异越大。峰度值是表征概率密度分布曲线在平均值处峰值高低的特征数，即描述分布形态的陡缓程度，峰度为 3 表示与正态分布相同，峰度大于 3 表示比正态分布陡峭，小于表示比正态分布平坦。偏度值是表征概率分布密度曲线相对于平均值不对称程度的征数。正态分布的偏度为 0，偏度值 $<0$  时，分布具有负偏离，此时数据位于均值左边的比位于右边的多；偏度值 $>0$  时，分布具有正偏离，情况相反<sup>[45]</sup>。

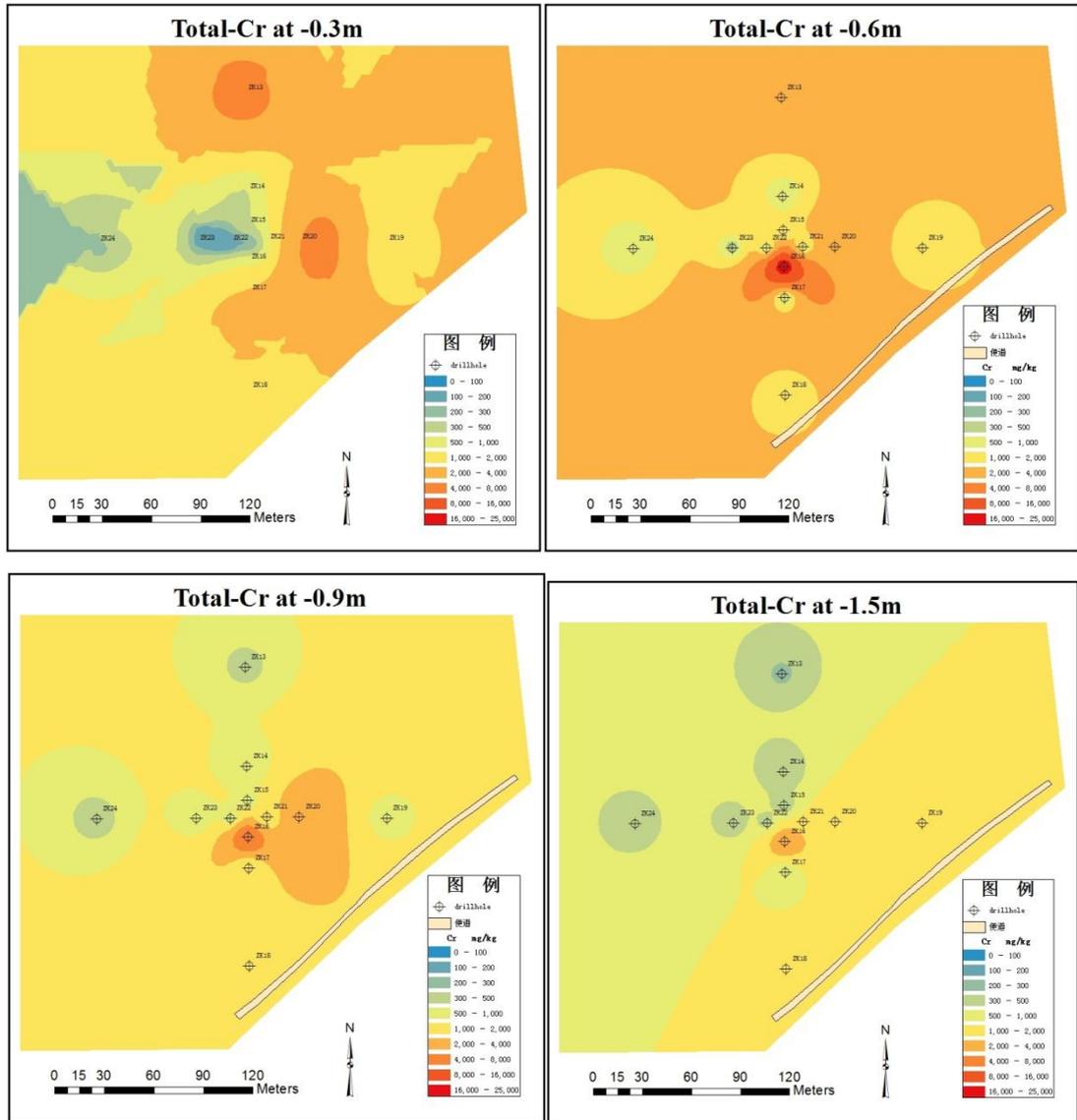
云南陆良化工实业有限公司铬渣堆场土壤铬含量统计分析结果见表 3-1。结果表明，整个场地上层与中层土壤总铬含量有较大的变异，其中 0.6m 处土壤总铬含量的变异系数最大，为 218.9%，0.9m 处总铬含量变异系数为 157.8%，其次为 2.0m、2.5m 处，变异系数分别为 121.0%、118.6%，深层土壤总铬含量的变异系数最低，6.0m 处总铬含量变异系数为 30.3%；各土层深度处六价铬含量的变异很大，其中 0.6m 处六价铬含量的变异系数最大，为 288.5%，其次为 2.5m 和 3.0m 处，六价铬变异系数为 268.8%、262.1%，0.3m、0.9m、1.5m、2.0m、3.5m、4.0m 处六价铬含量变异系数均大于 150%，土壤底层六价铬含量变异系数最低。由于研究区域地形地貌、母质类型相似，而土壤铬含量在总体分布上的空间异质性较大，这种异质性反应了场地不同采样点的铬污染存在较大的差异，说明了可能有外界其他因素对土壤铬含量产生了明显的影响。

铬渣堆场上层土壤总铬含量概率曲线的偏度和峰度均偏大，0.3m 处偏度为 1.41，表明其呈不对称分布，分布具有正偏离，大于均值的样本数较多，峰度值为  $1.14 < 3$ ，表明其为分布比正态分布平坦；0.6m 处偏度为 3.31，表明其呈不对称分布，分布具有正偏离，大于均值的样本数较多，峰度值为  $11.17 > 3$ ，表明其为陡峰分布，铬含量集中。深层土壤总铬含量概率曲线的偏度和峰度均偏小，4.5m 处偏度为 0.28，表明其呈不对称分布，分布具有正偏离，大于均值的样本数较多，峰度值为  $-1.99 < 3$ ，表明其为平坦分布；铬渣堆场各层土壤六价铬含量概率曲线的偏度均偏大，0.6m 处六价铬含量概率曲线的偏度和峰度最大，其中偏度为 3.45，表明其呈不对称分布，正偏离较大，含量较高的样本数较多，峰度值为  $11.92 > 3$ ，也呈陡峰分布，中层土壤六价铬含量概率密度分布曲线的偏度和峰度均较大，其中 2.5m 处，偏度为 3.14，数据呈现不对称分布，铬含量高值较多，峰度值为  $9.88 > 3$ ，表明其分布曲线陡峭，铬含量较集中。

## 3.2 土壤中铬的水平分布特征

### 3.2.1 土壤总铬的水平分布状况

根据实验结果，结合场地具体状况，利用 ArcGIS 软件绘制各层土壤总铬含量



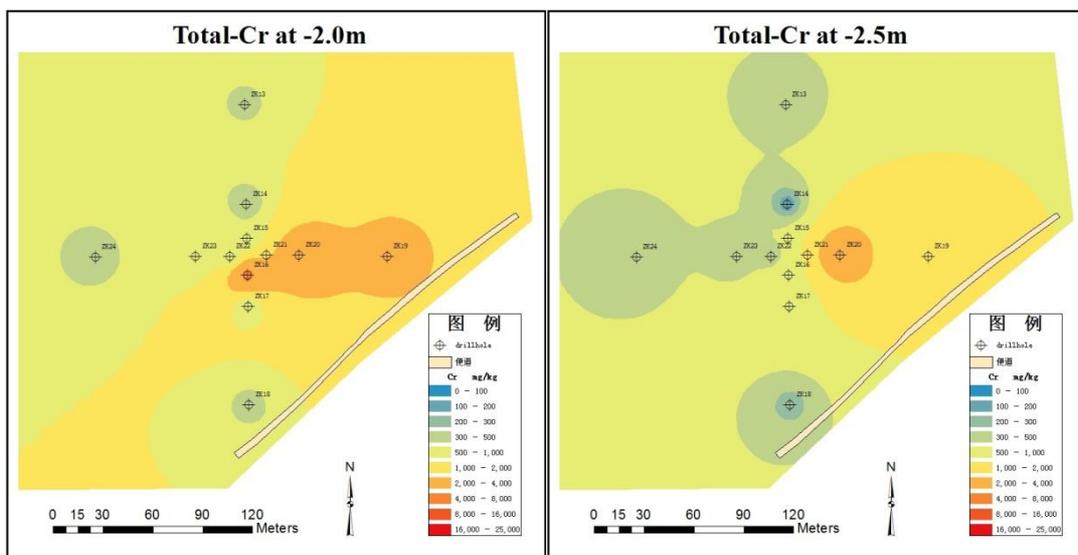


图 3-1 各层土壤总铬含量空间分布图

Fig3-1 Contour map of total chromium in each layer of soil

量等值线图，以便于直观的观察总铬在水平方向的分布规律，结果如图 3-1 所示。由于场地土层深度不一，部分钻孔取得样品较少，较深土层中土壤样品数量太少，不具有代表性，因此未进行等值线分析。

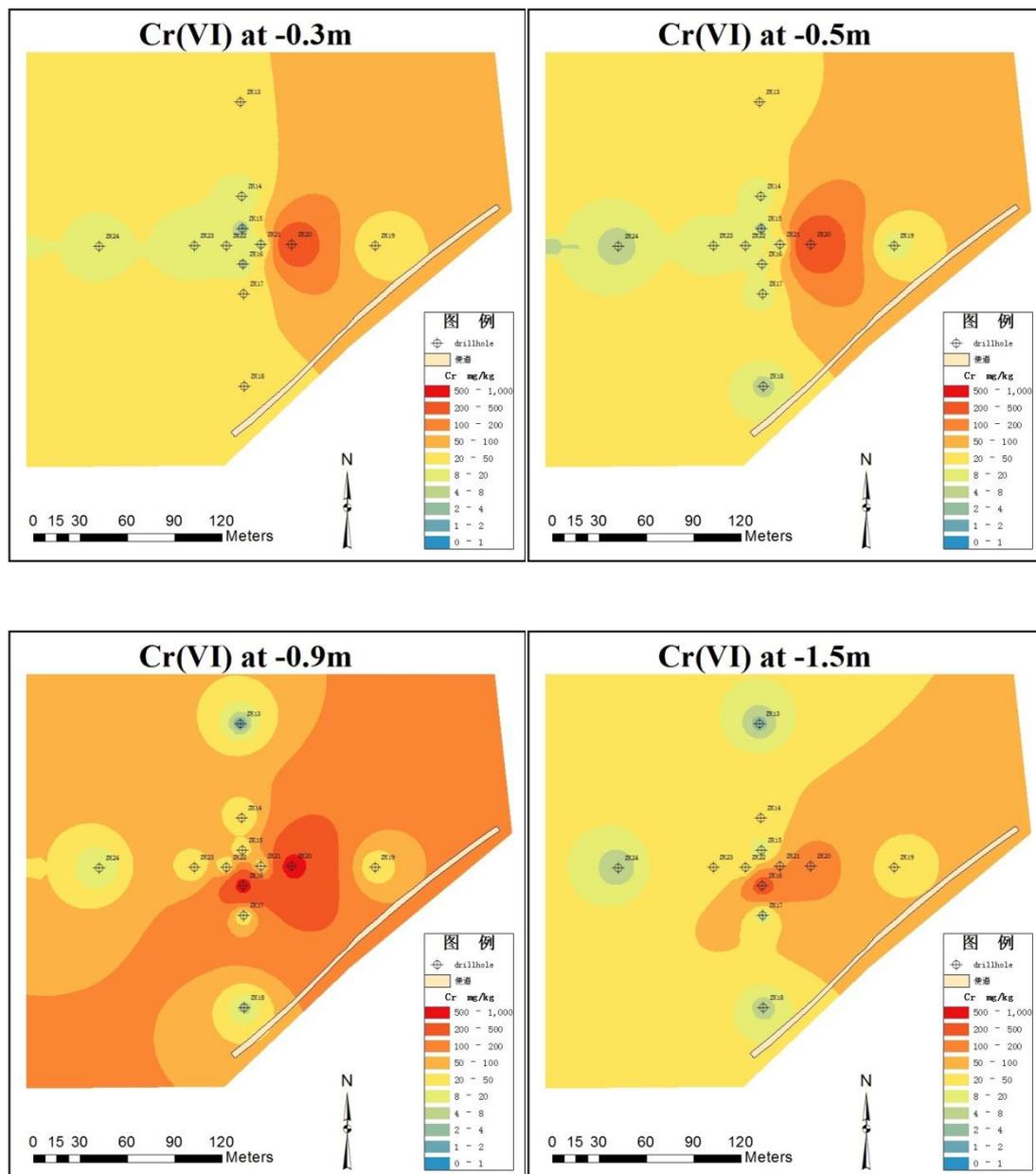
从图 3-1 可以看出，0.3m 土层大部分地段总铬含量大于 1000 mg/kg，污染最严重区域位于场区北部；0.6m 土层，污染最严重区域集中在场区中部；0.9 m 土层，场区中部污染最为严重；1.5 m 土层，污染程度低于浅层土壤，整体来看，东部区域比西部区域污染严重，南部区域比北部区域污染严重；2.0m 土层污染程度略高于 1.5m 土层处，污染分布趋势与 1.5m 土层处相似，最严重区域位于场区中部偏东区域，西北部污染较轻；2.5 m 土层处，污染程度低于 2.0m 土层，污染主要集中在场区中部偏东区域。

分析结果表明，总铬在堆场的分布不均匀，从整体来看，污染最严重区域集中在场区中部，东部地区比西部地区污染严重，西部及西北部地区污染程度相对较轻。该结论可能与场区地势和土层深度有关，铬渣堆场西北部区域地势较高，场区向东南方向倾斜，导致铬的沉积特征、富集特征有所不同。

### 3.2.2 土壤水溶性 Cr(VI)的水平分布状况

Cr(VI)进入土壤后大部分游离于土壤溶液中，仅有少量被土壤吸附固定其毒性远大于 Cr (III)，因此在对总铬的水平分布进行研究时，也应对水溶性 Cr(VI)进行分析。其处理方法同总铬，结果如图 3-2 所示。

由于场地土层深度不一，部分钻孔取得样品数量较少，较深土层中土壤样品数量太少，不具有代表性，因此未进行等值线分析。



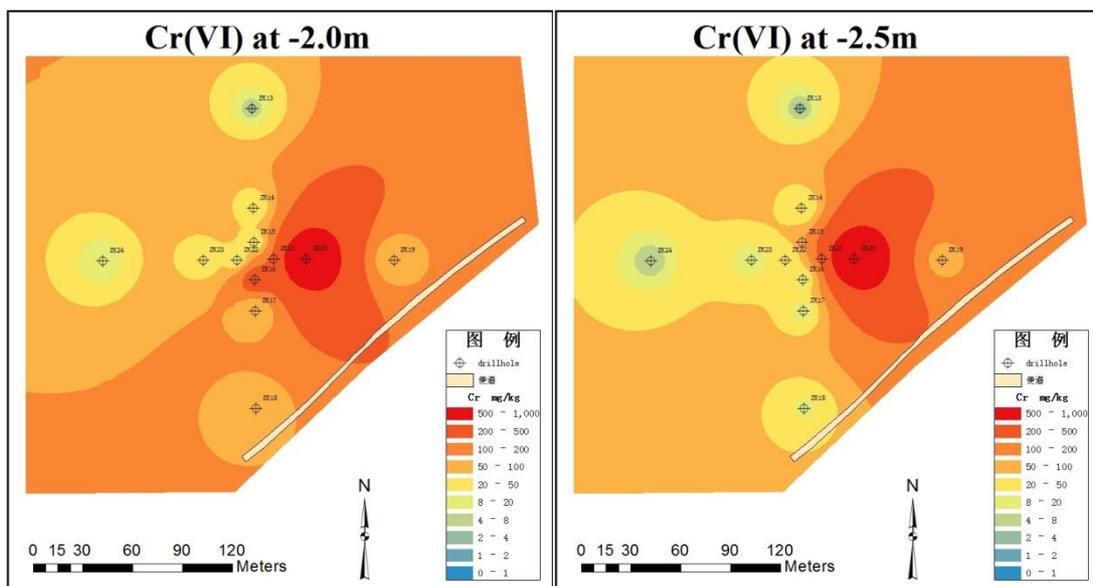


图 3-2 各层土壤水溶性 Cr(VI)含量等值线图

Fig3-2 Contour map of water-soluble Cr(VI) in each layer of soil

从图 3-2 可以看出，0.3m 土层，污染主要集中在中部偏东区域，场区西部污染程度较轻；0.6m 土层，各区域水溶性 Cr(VI)含量相差较大，污染程度不一，污染最严重区域位于场区中部偏东区域，整体看来，西部区域污染程度较轻；0.9 m 土层，污染分布不均匀，较上层土壤污染更为严重污染主要集中在中部以及中部偏东区域区域；1.5 m 土层，污染较上层土壤有所降低，污染趋势与 0.9m 土层处类似，中部及中部偏东区域污染较为严重；2.0m 土层，污染最严重区域集中在中部偏东地区，西部及西北部区域污染程度较轻；2.5 m 土层，污染最严重区域出现在中部偏东区域，东北部地区污染也较为严重，西部区域水溶性 Cr(VI)含量低，污染较轻。

分析结果表明，由于铬渣堆场地势以及各土层深度的不同，水溶性 Cr(VI)在堆场的分布也不均匀。从整体看来，场区内 0.9-2.5m 土层处水溶性 Cr(VI)的污染趋势类似，中部及中部偏东区域污染严重，西部及西北部区域污染较轻。

通过对总铬和水溶性 Cr(VI)在场区内的水平分布状况可以看出，由于铬渣的长期堆放，土壤已经受到了严重的污染，整个场地铬污染程度不一，在铬渣堆

场内部，场区中部及中部偏东区域铬污染最为严重，西部及西北部地区污染程度相对较轻。且在被污染土壤层中，总铬含量存在由上往下逐渐减少的趋势，水溶性 Cr(VI)在 0.9-2.5m 深度处含量较高。部分区域水溶性 Cr(VI)的含量较低，但总铬含量很高，仍然存在着较高的环境风险。土壤铬含量的水平分布与地形条件、土壤类型及地下水动力等因素有关，铬污染场地中各钻孔土层深度不一，土壤类型不同，因而铬的沉积特征、富集特征也不同。

### 3.3 土壤中铬的垂直分布特征

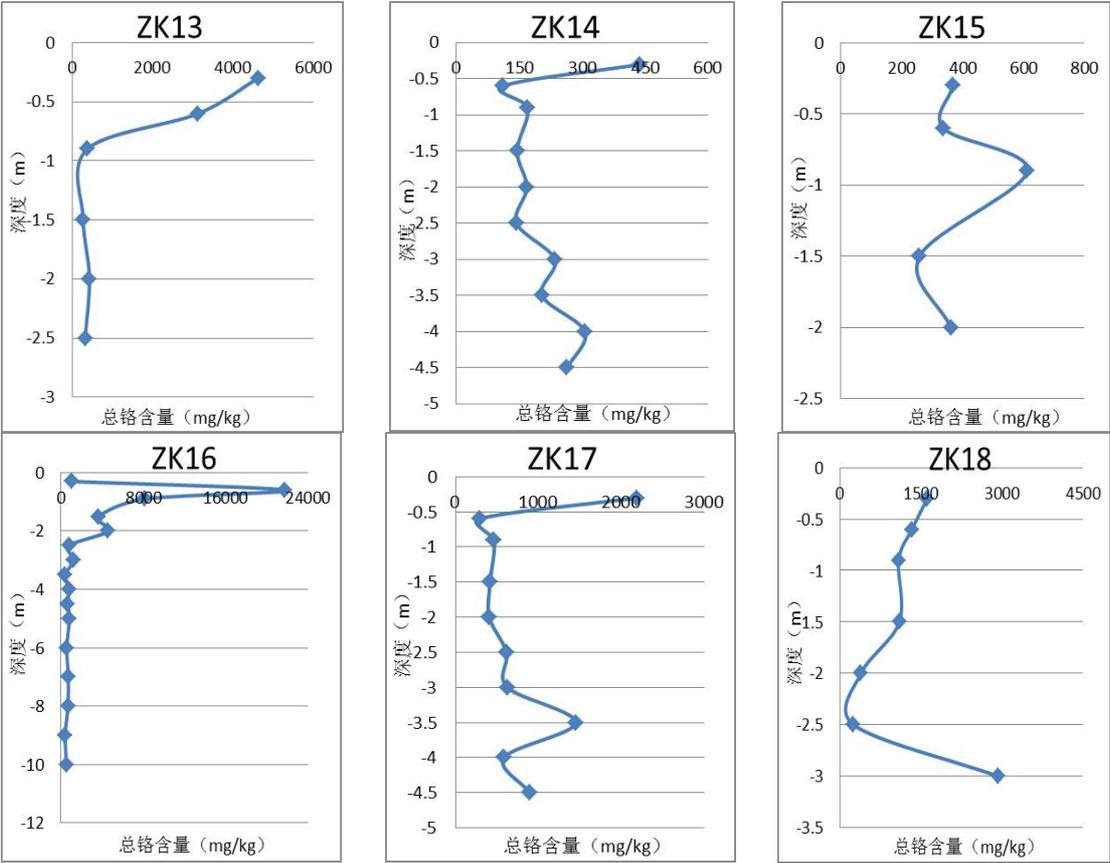
#### 3.3.1 土壤总铬的垂直分布状况

为了详细了解本研究中铬在土壤中的垂直分布规律，将各钻孔中总铬含量随深度的变化情况用图 3-3 表示。由表 3-1 对各土层深度总铬含量的统计，绘制总铬含量平均值在不同深度的变化趋势图 3-4。

由图 3-3 可以看出，0.3-0.6m 土层深度处，钻孔 16、22、24 中总铬含量随深度增加而升高，其余钻孔中总铬含量随深度增高而降低，该土层深度中，总铬含量很高；0.6-0.9m 土层深度处，各钻孔中铬含量也很高，大部分钻孔中总铬含量随深度增加而升高，钻孔 15、20、21 中总铬含量分别在 0.9m 处出现最大值，整体看来，总铬在 0.3-0.9m 积累较多；0.9-1.5m 土层处，钻孔 13、14、15、16、17、23 中总铬含量随深度增加而降低，其他钻孔中总铬含量随深度增加而降低或变化不大；1.5-2.0m 土层深度处，除钻孔 17、18、20，其他钻孔中总铬含量随土层深度的增加而升高；2.0-2.5m 土层深度处，大部分钻孔中总铬含量随深度增加而降低，但在垂直方向上的变化趋势不大；2.5-3.0m 土层处，钻孔 20、22、23 中总铬含量随土层深度的增加而降低，其他钻孔中随深度增加而升高。钻孔 18 在 3.0m 处总铬含量达到最高值，除此之外，此土层深度处总铬含量相对较低；3.0-3.5m 土层深度处总铬含量在垂直方向上的分布没有明显规律；3.5-4.0m 土层深度处，钻孔 14、16、20、22 中总铬含量随土壤深度增加而升高，其含量略高于上层土壤；4.0-4.5m 土层深度处，各钻孔中总铬含量随深度增加而

降低；4.5-10m 土层深度处，采取样品较少，在该土层深度处总铬在垂直方向上没有一定的分布规律，其含量随深度的变化时有反复。

由上述对不同钻孔不同土层深度总铬含量变化情况的分析，结合不同深度总铬平均含量分布趋势图 3-4，可以得出总铬在 0.3-1.5m 土层深度处含量较高，各钻孔中总铬含量最高值大多出现在该土层深度处，说明总铬在该土层深度处有较多积累。由图 3-4 可以看出，总铬含量在 0.6-1.5m 土层深度随深度增加而降低，1.5-6.0m 土层深度处总铬含量整体降低，但随深度的变化总铬含量出现波动。



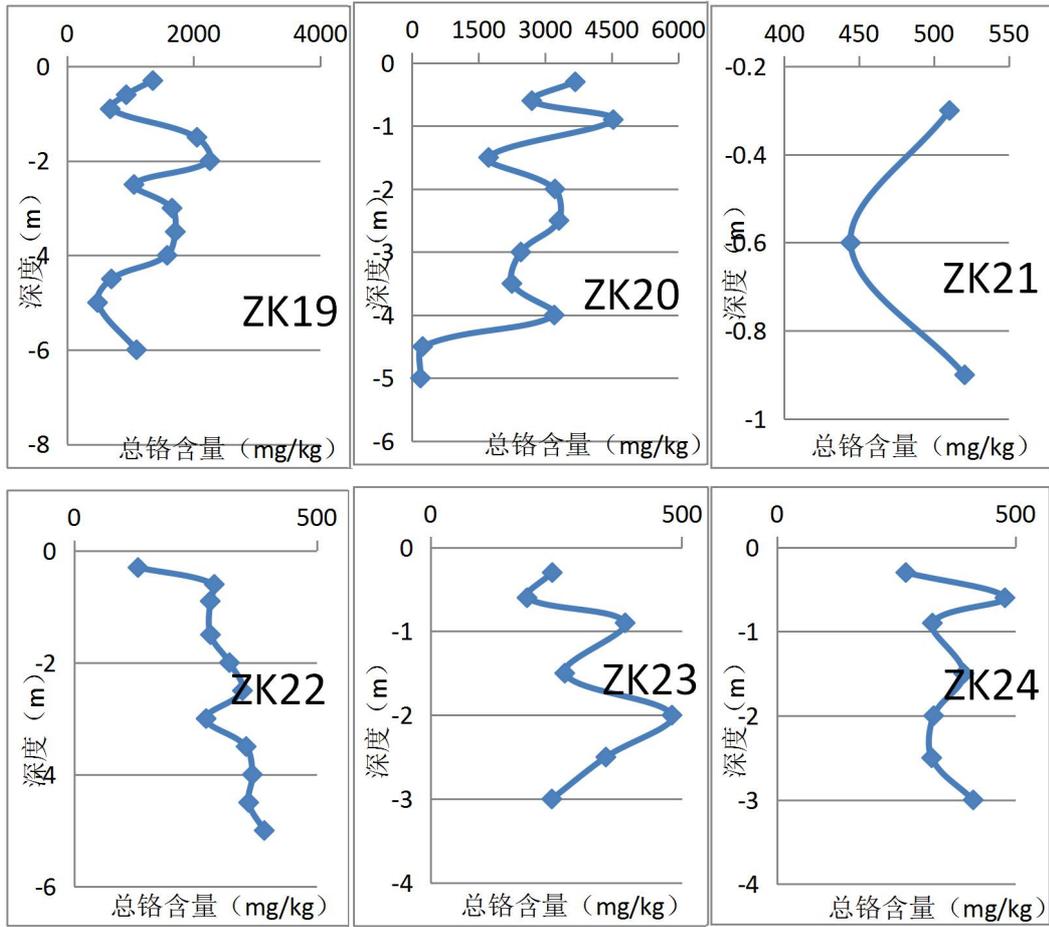


图 3-3 各钻孔总铬垂直分布趋势图

Fig3-3 Trends of vertical distribution of total chromium in various drillings

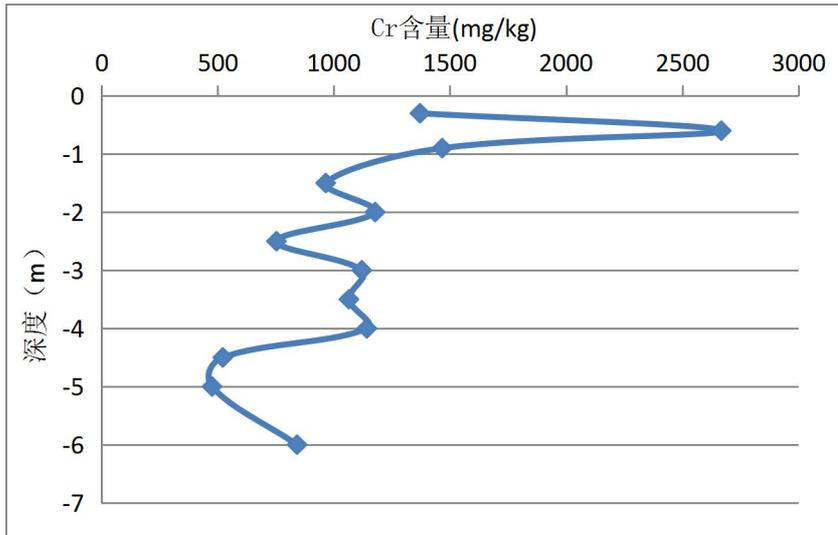


图 3-4 总铬平均含量垂直分布趋势图

Fig3-4 Trends of vertical distribution of the average content of total chromium in different depth

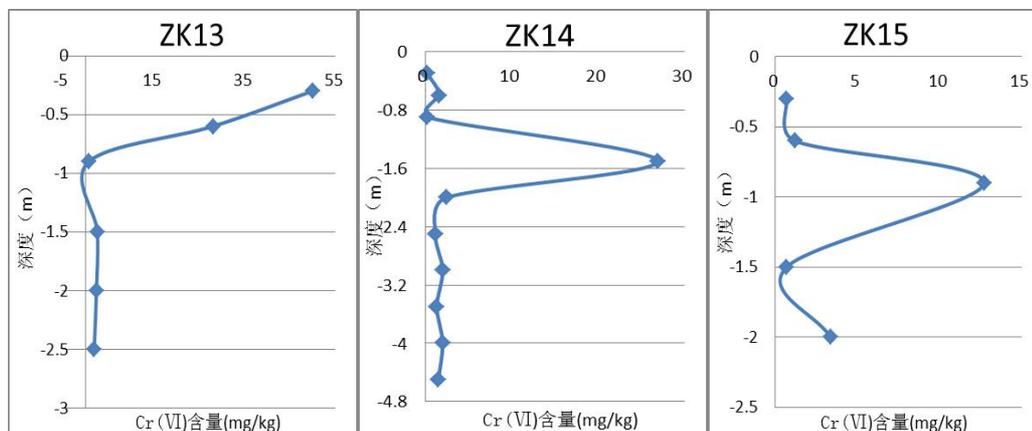
### 3.3.2 土壤水溶性 Cr(VI)的垂直分布状况

由于 Cr(VI)易迁移，且其毒性远大于 Cr (III)，对土壤环境及生物具有更大的危害性，因此对水溶性 Cr(VI)在土壤中的垂直分布规律进行研究是十分必要的。为了详细了解本研究中水溶性 Cr(VI)在土壤中的垂直分布规律，将各钻孔中水溶性 Cr(VI)含量随深度的变化情况用图 3-5 表示。由表 3-1 对各土层深度水溶性 Cr(VI)含量的统计，绘制水溶性 Cr(VI)平均含量在不同深度的变化趋势图 3-6。

由图 3-5 可以看出，0.3-0.6m 土层深度处，钻孔 13、17、18、19、23、24 中水溶性 Cr(VI)含量随深度增加而降低，其余钻孔中总铬含量随深度增高而升高或变化不大，该土层深度中，水溶性 Cr(VI)含量很高，部分钻孔中水溶性 Cr(VI)在该层次中达到最高值；0.6-0.9m 土层深度处，多数钻孔中水溶性 Cr(VI)含量随深度增加而降低，钻孔 15、16、21 在 0.9m 出现最高值，大部分钻孔中水溶性 Cr(VI)含量很高，整体看来，水溶性 Cr(VI)在 0.3-0.9m 积累较多；0.9-1.5m 土层处，各钻孔中水溶性 Cr(VI)含量随深度变化的规律不明显，钻孔 14、23 中水溶性 Cr(VI)在 1.5m 处出现最高值；1.5-2.0m 土层深度处，钻孔 14、19、23 中水溶

性 Cr(VI)含量随土层深度的增加而降低,其余钻孔中总铬含量随深度增加而升高或变化不大,钻孔 18、20 在 2.0m 处出现最高值;2.0-2.5m 土层深度处,大部分钻孔中水溶性 Cr(VI)含量在垂直方向上随深度增加而降低, Cr(VI)含量相对较少;2.5-3.0m 土层处,大部分钻孔中水溶性 Cr(VI)含量随土层深度的增加而降低;3.0-4.0m 土层深度处水溶性 Cr(VI)含量在垂直方向上的分布没有明显规律;4.0-10.0m 土层深度处,采取样品较少,在该深度处水溶性 Cr(VI)含量极低。经分析,钻孔 18、19、20、22 中,水溶性 Cr(VI)在各深度层次的分布最具差异性,在较深层次中其含量较高,分别在 2.0m、4.0m、2.0m、2.5m 深度处出现最高值,钻孔 18、20 中水溶性 Cr(VI)含量自 2.0m 处随深度增加而降低,钻孔 22 中 2.0-3.0m 深度处水溶性 Cr(VI)含量高于其他土层,钻孔 19 中 2.0-4.5m 深度土层中水溶性 Cr(VI)含量明显高于其他土层,且在垂直方向上的分布有很大波动性,这可能是由于钻孔 18、19、20、22 所处地形条件及各土层土壤性质相差较大所造成的。

由上述对不同钻孔不同土层深度水溶性 Cr(VI)含量变化情况的分析,结合不同深度总铬水溶性 Cr(VI)平均含量分布趋势图 3-6,可以得出水溶性 Cr(VI)在 0.3-0.9m 深度处含量较高,各钻孔中水溶性 Cr(VI)含量最高值大多出现在该深度处,说明水溶性 Cr(VI)在 0.3-0.9m 有较多积累,部分钻孔中水溶性 Cr(VI)在 0.9-2.0m 深度处含量也很高。由图 3-6 可以看出,水溶性 Cr(VI)在 0.9-2.5m 土层深度含量较高,2.0-5.0m 土层深度处水溶性 Cr(VI)含量随深度增加而降低,更深的土壤中,水溶性 Cr(VI)含量极低。



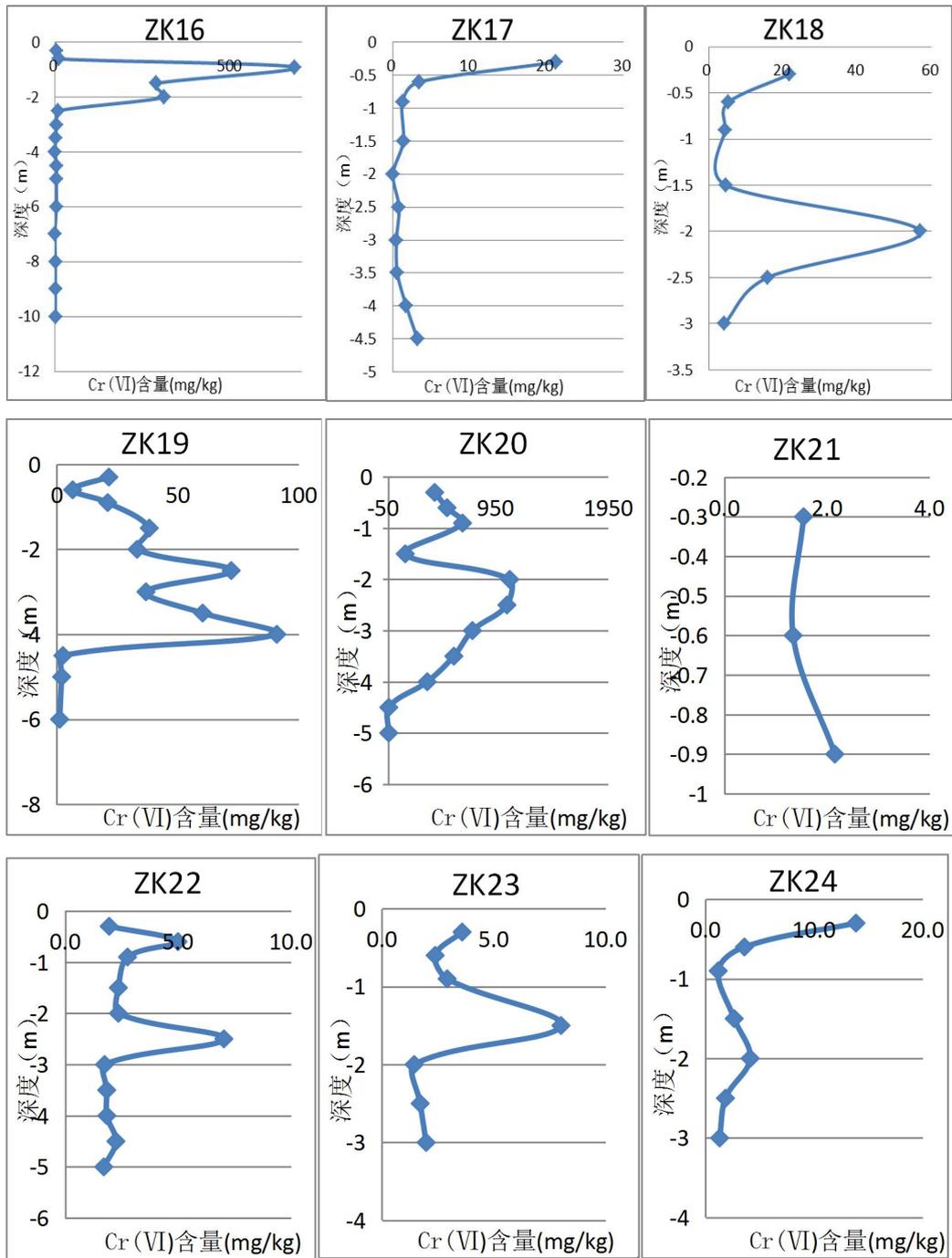


图 3-5 各钻孔水溶性 Cr(VI)垂直分布趋势图

Fig3-5 Trends of vertical distribution of water-soluble Cr(VI) in various drillings

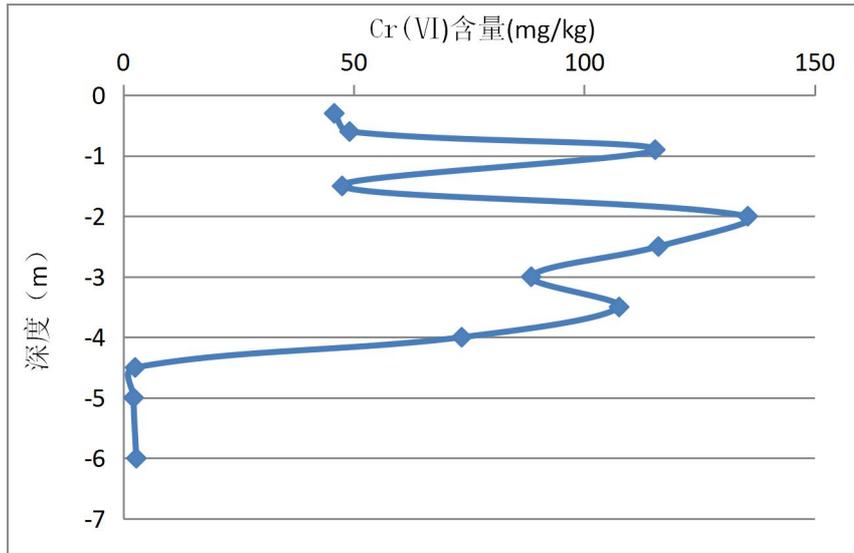


图 3-6 不同深度水溶性 Cr(VI) 平均含量分布趋势图

Fig3-6 Trends of vertical distribution of the average content of water-soluble Cr(VI) in different depth

通过对各个采样点的实验结果进行分析发现，总铬及水溶性 Cr(VI)在土壤剖面中的分布与土壤化学特性、地形条件等因素有关<sup>[46]</sup>。在自然条件下，经过雨水的淋滤作用，铬渣中的六价铬很快淋溶到附近土壤中，外源铬进入土壤后将发生一系列的化学反应，使其存在形态发生变化，从而改变铬在土壤剖面的分布<sup>[47]</sup>。铬进入土壤后所发生的反应主要有氧化还原反应和吸附作用。一般在 Cr(VI)进入土壤后的反应初期，吸附作用占主导地位，而随着反应时间的延长，Cr(VI)转化为 Cr(III)的的还原作用占主导地位<sup>[48]</sup>。当土壤的含水率较低时，土壤氧化还原电位较高，Cr(III)易于氧化为 Cr(VI)；相反的，土壤含水率较高时，氧化还原电位较低，Cr(VI)易于还原为 Cr(III)，同时，土壤 pH 的大小也会影响 Cr(III)与 Cr(VI)之间的转化。另外，土壤胶体对 Cr(III)有强烈的吸附作用，并随土壤 pH 的升高而增强，进入土壤中的 Cr(III)90%以上迅速被土壤吸附固定，在土壤中难以再迁移，而仅有少量的 Cr(VI)能被土壤吸附，所以 Cr(VI)易于在土壤中迁移<sup>[49]</sup>，由于 Cr(III)和 Cr(VI)在土壤中的吸附特征截然相反，其随土壤水分运动而发生的迁移作用也不同。由此可知土壤铬剖面分布现状的原因：外源 Cr(VI)进入土壤后首先在表层富集，由于表层土壤含水量少，氧化还原电位较高，导致土壤中的铬主要以 Cr(VI)形态存在，在经历多次降雨淋滤后，表层土壤中的 Cr(VI)

便随水分运动向更深的土层迁移，表层土壤土壤渗透性强，导致污染扩散严重，污染深度较深，深层土壤含水率较高，土壤氧化还原电位低，进入此层土壤的Cr(VI)逐渐还原为Cr(III)，并为土壤胶体和其他土壤组分所吸附固定，从而失去迁移能力而富集在此层土壤中。可见，铬在土壤剖面中的分布与土壤的氧化还原状况有关。

由于土壤特征对铬浓度的影响以及土层结构的分布不均匀，导致实验结果出现一些异常点，如钻孔 19 中 Cr(VI)的分布状况。地形条件对铬的垂直分布也有较大影响，铬在地势低的地方日益聚集，导致铬浓度局部较高，而土层结构分布不均，各个土层对铬的吸附转化作用不同，导致铬含量有局部的升高或降低。该铬渣堆场由于已经使用多年，场地各处发生降解、淋溶、氧化和还原等情况都不一样。

### 3.4 本章小结

(1)铬渣堆场内土壤铬含量的统计分析表明，场地总铬含量严重超标。各深度土层中总铬含量的平均值均大于 300 mg/kg，总铬平均含量的最大值和最小值分别出现在 0.6m、5.0 m，分别为 2622 mg/kg、476mg/kg，是国家三级标准的 8.74 和 1.59 倍。土壤铬含量在总体分布上的空间异质性较大，说明了可能有外界其他因素对土壤铬含量产生了明显的影响。

(2) 铬渣堆场铬的水平分布研究表明，整个场地铬元素分布不均。在铬渣堆场内部，场区中部及中部偏东区域铬污染最为严重，西部及西北部地区污染程度相对较轻。土壤铬含量的水平分布与地形条件、土壤类型及地下水动力等因素有关，铬污染场地中各钻孔土层深度不一，土壤类型不同，因而铬的沉积特征、富集特征也不同。

(3) 铬渣堆场铬的垂直分布研究表明，在 0.3-1.5m 深度处总铬含量较高，有较多积累；水溶性 Cr(VI)在 0.3-0.9m 深度处含量较高，有较多积累，深层土壤中总铬与水溶性 Cr(VI)含量较表层土壤整体降低，随深度的增加出现波动。总铬及水溶性 Cr(VI)在土壤剖面中的分布与土壤化学特性、地形条件等因素有关。

## 4 铬渣堆场铬的形态分布

### 4.1 土壤中铬的形态划分

目前国内外的研究多集中在重金属对表层土壤环境的影响与控制，以及对土壤和有机体的潜在危害性上，重金属的形态分析可以提供更多更精确的对土壤污染程度的信息，特别是它们的生物有效性以及污染来源的解析。重金属通过土壤进入食物链危害人类的程度不仅与土壤重金属的总量有关，而且与重金属存在的形态密切相关。不同来源的重金属进入土壤后，与土壤相互作用如沉淀作用、吸附作用、络合作用、氧化与还原作用等，最后与占优势的化学条件达到平衡，并以不同的化学形态存在于土壤中。因此，仅了解和掌握土壤重金属总量来评价重金属污染程度是远远不够的。

由欧洲联盟标准局提出的 BCR 连续提取方法得到了广泛的应用。它由三步组成，将四种形态提取分离出来：弱酸提取态(交换态和碳酸盐结合态)、可还原态(铁锰氧化物结合态)、可氧化态(有机结合态和硫化物结合态)、残余态。残余态被认为是最不易活动的形态，具有较低的潜在生物有效性；酸可溶解态易溶对有机体有较大的潜在毒性；而可还原态和可氧化态在一定的物理化学条件下会释放出来显示生物有效性。

### 4.2 土样中铬的形态分布

本研究选取钻孔 13、15、19、20、23 各深度土壤样品为研究对象，采用 BCR 连续提取法对铬的形态分布规律进行分析。不同钻孔各土层深度土壤样品中铬的形态分布见图 4-1。

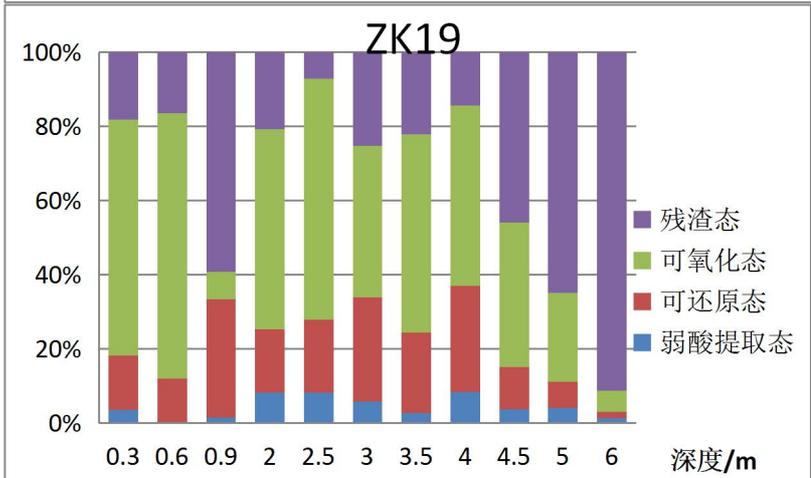
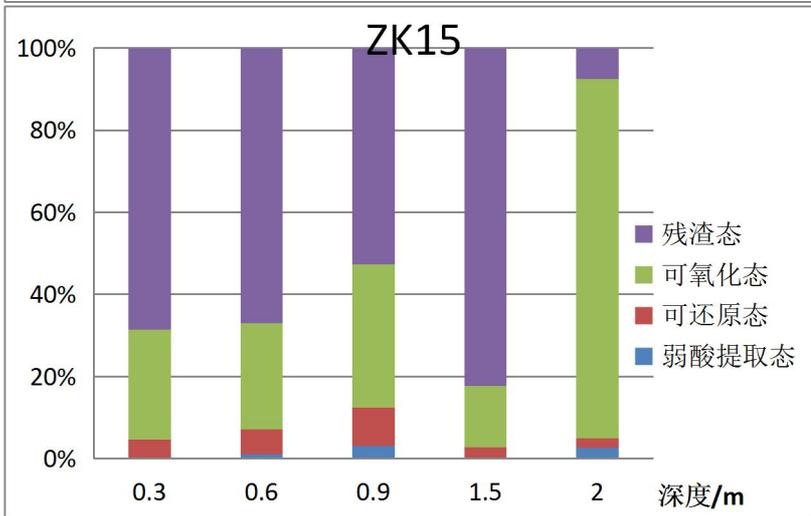
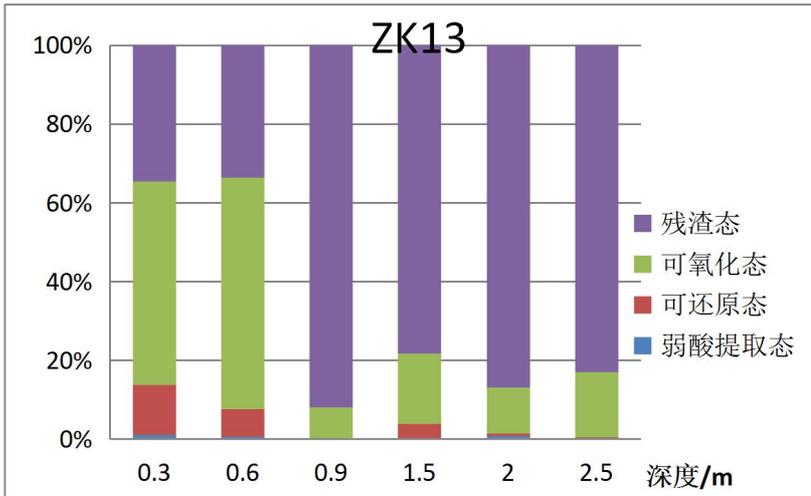
由图 4-1 可以看出，不同区域不同深度土壤中铬的形态分布存在一定的差异。钻孔 13 中，弱酸提取态铬的含量与其他形态相比最低，只在 0.3-0.6m 处有分布，呈现出由上到下逐渐减少的趋势；其次是可还原态，在 0.3-0.6m 土层处含量最高，在 1.5m 土层处出现一定小幅度的升高，较深层次处含量相对较低；可氧化态与残渣态铬含量相对较高，最高值均集中在 0.3-0.6m 处，0.9-2.5m 层次中含量变化不大。

钻孔 15 中，弱酸提取态铬含量很低，在 0.9m 土层处含量最高；0.3-0.6m 层次中可还原态铬、可氧化态铬、残渣态铬含量均变化不大，在 0.9m 土层处出现最高值。其他层次中含量较低，残渣态铬含量占总铬含量的大部分。

钻孔 19 中，各深度层次中弱酸提取态铬含量均低于其他形态，2.0m、4.0m 处含量较高，其他层次变化不大；可还原态铬含量在 0.6-2.0m 深度中随深度增加略有上升，4.0-6.0m 土层处含量随深度增加而降低，2.0-4.0m 土层处含量最高，4.5-6.0m 层次中，其含量随深度增加而降低；可氧化态铬含量在各形态中最高，0.3-0.9m 处随深度增加而降低，2.0m 处出现最高值，4.5-6.0m 层次中，其含量相对较低，随深度增加而降低；残渣态铬含量在 0.6-2.0m 层次中随深度增加而升高，而在 2.5m、6.0m 处分别出现最低值和最高值，3.0-5.0m 层次中含量变化不大。

钻孔 20 中，弱酸提取态铬含量相对较高，在 2.0-3.5m 深度处占总铬含量的百分比最大，最高含量出现在 2.0-2.5m 深度处；各层次中可还原态铬含量相对较低，在 0.6m 深度处含量最高；可氧化态铬在 0.3-1.5m 深度处含量较高，在 0.9m 处出现最高值；残渣态铬含量占总铬含量的百分比最小，在 0.6m、3.5m 深度处出现最低值。

钻孔 23 中，弱酸提取态铬含量占总铬含量的百分比最小，0.3-2.0m 深度处含量变化不大；可还原态铬、可氧化态铬含量高于弱酸提取态铬，两种形态铬的含量在不同层次中相差不大；残渣态铬含量占总铬含量的比例最高。



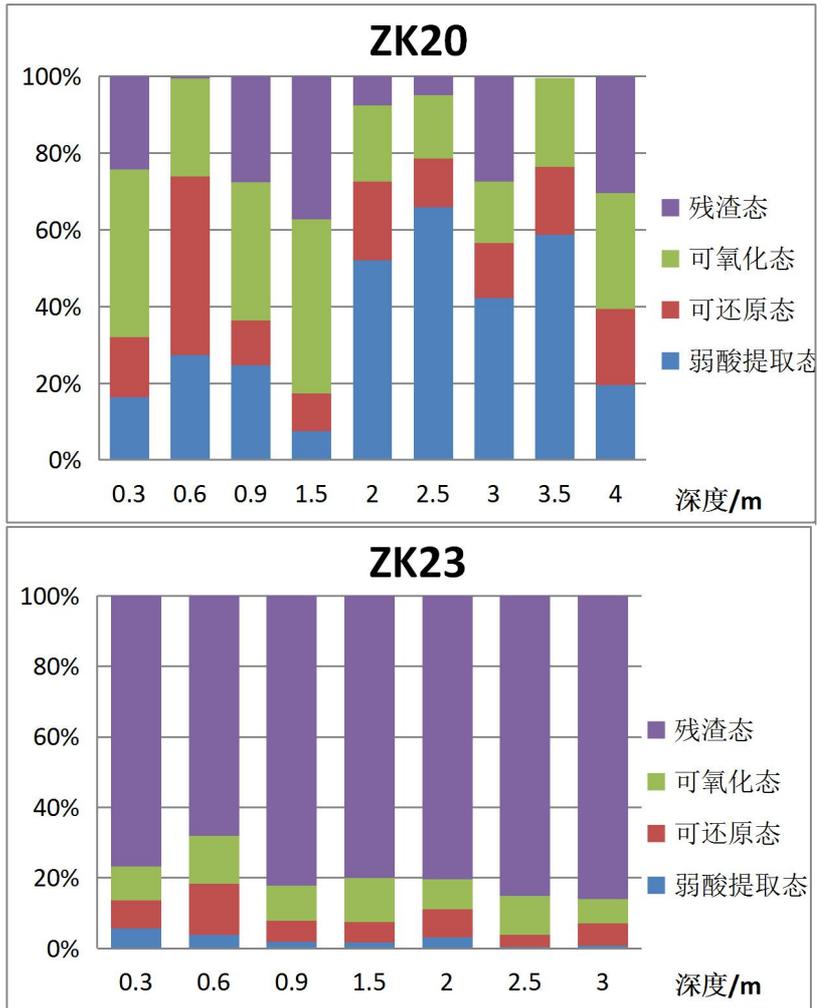


图 4-1 土样中铬形态分布柱状图

Fig4-1 Histogram of speciation distribution of chromium in soils

综合上述分析，从整体来看，各钻孔不同土壤深度中铬各种形态的含量：残渣态>可氧化态>可还原态>弱酸提取态。弱酸提取态铬主要集中在上层土壤，即 0.3m 土层处，在部分钻孔如 19、20 中，弱酸提取态铬在 2.0-4.0m 土层深度处含量较高；可还原态铬在不同钻孔中含量差异较大，主要集中在 0.3-0.9m 土层深度处，钻孔 19 中，中间层次中其含量也较高；可氧化态铬在各深度层次中含量均较高，但在不同层次没有明显的分布规律；除钻孔 20 外，残渣态铬在其他钻孔中占土壤总铬的比例最大，主要分布在土壤深层。

土壤中的弱酸提取态铬主要由铬渣中可溶性铬随雨水或地下水冲刷、淋溶

进入土壤而形成，容易迁移和扩散，随着铬在土壤中的迁移，弱酸提取态铬大部分被土壤中的铁和锰氧化物还原，减少了铬的迁移，并且还原产物 Cr(III)在铁和锰氧化物表面吸附，有文献显示<sup>[50]</sup>，土壤中的有机物、硫化物以及土著微生物都能将 Cr(VI)还原，减少其移动性，土壤中的铬逐渐转化成可氧化态和可还原态铬，随着时间的进一步延长，土壤中的可氧化态铬和可还原态逐渐转化成更为稳定的残渣态铬。陈英旭等已对此进行了试验<sup>[29]</sup>，结论说明试验进行八周时，土壤中的 Cr(III)已逐渐向残渣态转化，形态较稳定。因此，不同土壤中各种形态铬含量的差异主要受污染时间、污染成因、土壤有机质、pH 等因素影响。弱酸提取态铬具有很大的可迁移性，容易在土壤和地下水中迁移，造成污染扩散，因此即使其比例较低，也不容忽视。

### 4.3 本章小结

重金属形态分析结果表明，铬渣堆场中铬主要以可氧化态和残渣态存在，弱酸提取态铬主要集中在表层土壤，占总铬比例很小；可还原态铬占总铬含量的比例也较小，在不同钻孔中含量差异较大；可氧化态铬在各深度土层中含量均较高，但在不同层次没有明显的分布规律；残渣态铬占土壤总铬的比例最大，主要分布在土壤深层。

## 5 污染场地土壤铬污染特征

### 5.1 样品的采集与制备

#### 5.1.1 样品采集

在黑煤沟铬渣污染场地一滚水坡面，面向西侧开辟一剖面。采集土样时为避免不同深度土样相互污染，自下而上、在竖直方向每间隔5cm采集一个土壤样品并编码（表5-1）。

表5-1 样品编码表

Table 5-1 list of samples

土样层位 (cm)	编号	土样层位 (cm)	编号
135-140	PM1-1-1	60-65	PM1-1-16
125-130	PM1-1-3	55-60	PM1-1-17
120-125	PM1-1-4	50-55	PM1-1-18
115-120	PM1-1-5	45-50	PM1-1-19
110-115	PM1-1-6	40-45	PM1-1-20
105-110	PM1-1-7	35-40	PM1-1-21
100-105	PM1-1-8	30-35	PM1-1-22
95-100	PM1-1-9	25-30	PM1-1-23
85-90	PM1-1-11	20-25	PM1-1-24
80-85	PM1-1-12	15-20	PM1-1-25
75-80	PM1-1-13	10-15	PM1-1-26
70-75	PM1-1-14	5-10	PM1-1-27
65-70	PM1-1-15	0-5	PM1-1-28

#### 5.1.2 样品预处理

（1）风干 将新鲜的潮湿的土样放在干净的纸上于阴凉处风干，趁半干状态把土块压碎，除去残根等杂物，铺成薄层，经常翻动慢慢风干。

（2）磨碎和过筛 将风干后的土样放在研钵中，磨碎，过100目尼龙筛。制备每个样品时，研钵和尼龙筛一次一清洗，防止土样交叉污染。

## 5.2 样品测试

### 5.2.1 水浸六价铬的测定

#### (1) 水浸方案

准确称取土样约1.5000g，置于50ml离心管中。加入去离子水约30ml（先加入少量去离子水振荡使土样混匀），超声波振荡20min，再用离心机（3000r/min）离心15min，上清液进行抽滤（0.45um滤纸），残渣加入约5ml去离子水清洗、离心、抽滤并入上清液，定容于50ml容量瓶中。取适量的水样稀释适当倍数，采用二苯碳酰二肼分光光度法测定。

### 5.2.2 碱浸六价铬的测定

称取2.5000g土样放入250ml锥形瓶中，加入50ml消解液，同时加入0.4g氯化镁和0.5ml缓冲溶液，连续搅拌5min，加热样品至90-95℃并维持至少60分钟。冷却至室温，转移至过滤装置中；冲洗3次，将冲洗液并入过滤装置中。通过0.45μm膜过滤。缓慢滴加5mol/L的硝酸并不断用玻璃棒搅拌，调节pH至7.0—8.0范围内。将烧杯中的溶液转移定容至100m L。取适量的水样稀释适当倍数，采用二苯碳酰二肼分光光度法测定。

### 5.2.3 总铬的测定

称取 0.2000g 土样于微波消解罐中，（用少量去离子水润湿后）加入 7ml 硝酸和 3ml 氢氟酸，按一定升温程序消解（表 5-2）。冷却后将溶液转移至聚四氟乙烯坩埚中，放于电热板上加热，加入 1ml 硝酸，加热赶酸（氢氟酸）蒸发至近干，加入 2ml 硝酸温热溶解残渣，将溶液转移到 50ml 容量瓶中，定容。火焰原子吸收法测定（表 5-3）。

表 5-2 微波消解升温程序

Table5-2 operating parameters of microwave digestion

N	T(°C)	P (MPa)	t (min)	W
1	120	1.0	20	200
2	180	2.0	30	200

表 5-3 仪器测量条件  
Table5-3 operating parameters of AAS

元素	Cr
测定波长 (nm)	357.9
通带宽度 (nm)	0.7
火焰性质	还原性
次灵敏线 (nm)	359.0; 360.5; 425.4
燃烧器高度 (mm)	7.5
乙炔流量 (L/min)	2.5
空气流量 (L/min)	9.5

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 水浸六价铬结果

根据土壤中的水溶性六价铬分布 (图 5-1) 特征, 可以将其划分为四层: 0~20cm, 20~45cm, 45~80cm, 80~140cm。其中, 0~20cm 含量较低, 其他层位铬含量随深度增加而减少, 在 20~80cm 层位含量较高, 其中 20~45cm 层浓度最高。

Cr (VI) 进入土壤体系后, 主要发生以下几个转化过程:

- (1) 土壤胶体吸附 Cr (VI), 使之从溶液转入土壤固体表面;
- (2) Cr (VI) 被土壤有机质还原为 Cr (III) ;
- (3) Cr (VI) 与土壤组分反应, 形成难溶物, 减弱迁移能力。

在深度 0~20cm 土壤表层由于经常受雨水冲刷的影响, 而且表层土壤比较松散, 水溶性 Cr (VI) 迁移能力较强, 所以 Cr (VI) 很容易向下迁移, 很难在表层富集; 在深度 20~80cm 土层, 由于土壤胶体、粘粒含量的增加, 土壤吸附能力

增强，所以水溶性 Cr(VI)在该层吸附富集，同时由于还原性有机质的增加、厌氧还原反应的作用，Cr(VI)被还原成 Cr(III)，故水溶性 Cr(VI)含量整体趋势随深度增加而降低；在 90cm 深度以下，由于上层土壤的吸附滞留、厌氧还原作用，故水溶性 Cr(VI)含量已经很少。

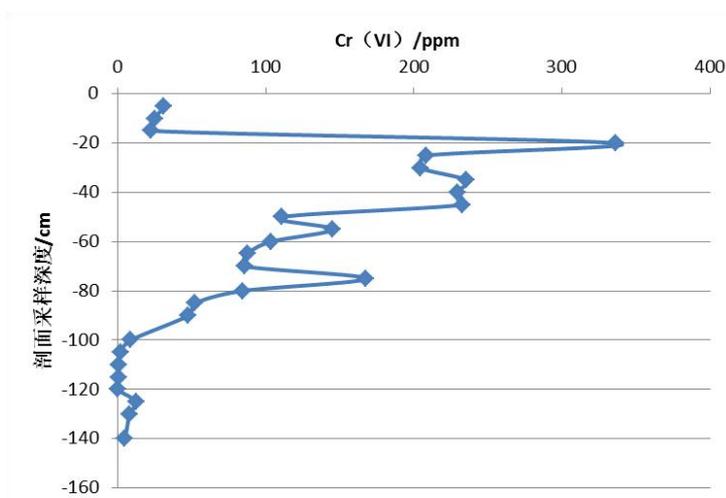


图 5-1 水浸六价铬实验结果

Fig 5-1 soluble Cr(VI) in soils from the profile

### 5.3.2 碱浸六价铬结果

碱溶性 Cr(VI)含量分布（图 5-2）也存在明显分层现象，分为土壤深度 0~20cm, 20~80cm, 80~140cm 三层，碱溶性 Cr(VI)在土壤深度 20~80cm 层, 0~20cm、80~140cm 两层含量都很少，与水溶性 Cr(VI)分布规律相似。

碱溶性 Cr(VI)在 0~20cm、80~140cm 两层含量较少，其原因与水溶性 Cr(VI)（图 5.1）相同；在 20~80cm 层，该层碱溶性 Cr(VI)含量相对稳定，没有明显的削减现象，而水溶性 Cr(VI)在该层含量下降趋势明显。土壤各土层动态吸附实验结果表明，当一定厚度的土壤层达到吸附饱和状态时，如果持续增加污水淋入量时，则吸附饱和状态的界限就会向深部移动，淋出液中的 Cr(VI)亦会随水向深部转移。因此可以认为，该层土壤对碱溶性 Cr(VI)的吸附饱和值界限向深部转移，在 45~80cm 层碱溶性 Cr(VI)仍基本处于饱和吸附状态，没有出现削减。对比碱溶性 Cr(VI)和水溶性 Cr(VI)含量关系发现，碱溶性 Cr(VI)含量

大约是水溶性 Cr (VI)含量的四倍，即水溶态六价铬在各形态六价铬中所占的比例在四分之一左右。

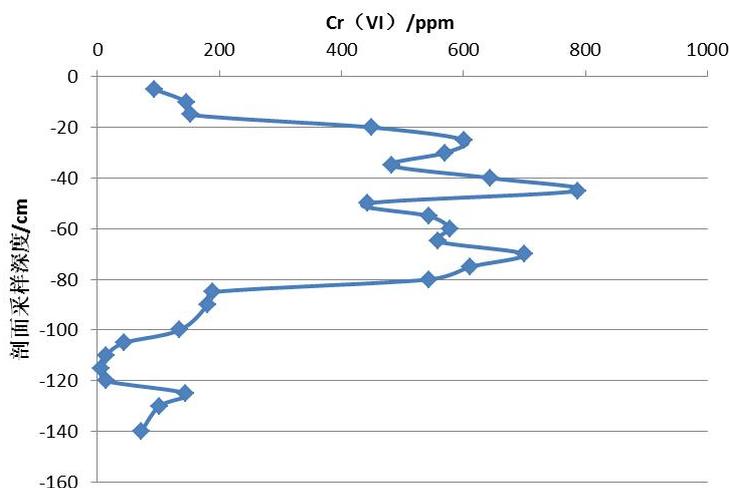


图 5-2 碱浸六价铬实验结果

Fig 5-2 alkali soluble Cr(VI) in soils from the profile

### 5.3.3 总铬结果

总铬（图 5-3）的分布特征非常明显，即表层土壤总铬含量较高，随深度增加土壤中总铬含量明显减少，到 120cm 深层总铬含量非常少。

对比六价铬和总铬含量结果发现，水溶性 Cr (VI)含量占总铬的八分之一左右，碱溶性 Cr (VI)含量占总铬的二分之一左右。其中在 20~80cm 阶层，六价铬所占比率最大。由于土壤对六价铬有一定的吸附滞留作用，而六价铬还原为三价铬以后，其迁移性进一步降低。对比六价铬含量下降的速率与总铬含量下降速率可以证实这一规律。

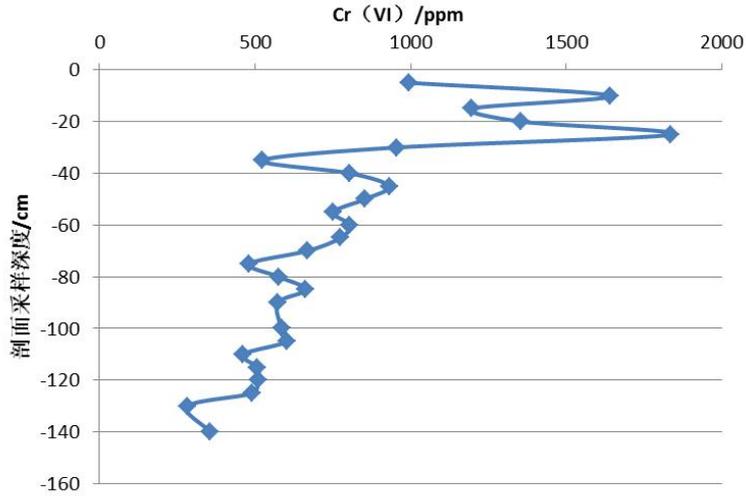


图 5-3 总铬随深度变化规律

Fig 5-3 Total-Cr in soils from the profile

### 5.3.4 小结

水溶性 Cr (VI)代表六价铬中最容易迁移扩散的部分，也是六价铬中最容易带来危害的部分；碱溶性 Cr (VI)包括水溶态、碳酸盐结合态、有机结合态等各种形态的的六价铬，是污染场地土壤中六价铬的总和；总铬则代表污染场地土壤中六价铬和三价铬的总和。因此，总铬含量与碱溶性 Cr (VI)含量做差则得出污染场地土壤中三价铬的含量。在 20~80cm 一层，三价铬占总铬的比重随土壤深度增加而减小，六价铬所占比重较大，尤其是在 45~80cm 一段三价铬含量较少，六价铬是铬的主要价态。说明该层土壤中可能存在氧化性物质，且还原性有机质含量低，在该层三价铬有被氧化转化为六价铬的趋势。

综合分析实验结果可以看出污染场地土壤中铬的赋存特征：

- (1) 土壤中总铬含量由于土壤对铬的吸附滞留作用随深度增加而减少趋势明显，到 120cm 以下的深层，总铬含量很低；
- (2) 水浸六价铬的赋存特征和总铬赋存特征相仿，除表层土壤由于雨水冲刷含量很低外，整体趋势也是随深度增加而减少；
- (3) 土壤中的六价铬主要在 20~80cm 层赋存，且在该层六价铬所占总铬的比重随深度增大而增大。

## 6 结论

本研究以云南陆良化工铬渣堆场作为研究对象，测定了各采样点不同深度土样中总铬、水溶性 Cr(VI)的含量，同时也对不同采样点铬的形态分布进行了分析。得到了以下结论：

(1) 铬渣堆场内土壤铬含量的统计分析表明，铬渣堆场总铬含量严重超标。各深度土层中总铬含量的平均值均大于 300 mg/kg，总铬平均含量的最大值和最小值分别出现在 0.6m、5.0 m，分别为 2622.28 mg/kg、475.88mg/kg，是国家三级标准的 8.74 和 1.59 倍。土壤铬含量在总体分布上的空间异质性较大。

(2) 铬在铬渣堆场的空间分布研究表明，整个场地铬元素分布不均。场区中部及中部偏东区域铬污染最为严重，西部及西北部地区污染程度相对较轻。总铬在 0.3-1.5m 土层深度处含量较高，含量存在由上往下逐渐减少的趋势，水溶性 Cr(VI)在 0.3-0.9m 深度处含量较高，部分钻孔中水溶性 Cr(VI)在 0.9-2.0m 深度处含量也很高。深层土壤中总铬与水溶性 Cr(VI)含量较表层土壤整体降低，随深度的增加出现波动。

(3) 重金属有效态分析结果表明，铬渣堆场中铬主要以可氧化态和残渣态存在，弱酸提取态铬主要集中在土壤表层，占总铬比例很小；可还原态铬占总铬含量的比例也较小，在不同钻孔中含量差异较大；可氧化态铬在各深度土层中含量均较高，但在不同层次没有明显的分布规律；残渣态铬占土壤总铬的比例最大，主要分布在土壤深层。

(4) 铬渣污染场地土壤剖面研究表明，水溶性六价铬、碱溶性六价铬及总铬含量呈现随深度增加而降低的趋势。0-20cm 浅层土壤由于滚水冲刷作用，六价铬和总铬的含量均较低。由于土壤细粘粒质增加，铬的吸附能力增加，20-80cm 深度呈现高浓度区域；但随着深度增加，渗透入土壤深层的铬含量明显降低。深层六价铬在总铬中的比率相对较低，说明在缺氧环境下，六价铬还原为三价铬并被阻留下来。

## 第二部分 铬渣中铬的浸出与湿法解毒研究

### 7 概述

铬是重要的战略物资之一，由于它具有质硬、耐磨、耐高温、抗腐蚀等特性，在冶金工业、耐火材料、化学工业、制革、颜料等领域得到了广泛应用。虽然在化学工业上的用量相对较少，但产生的废水、废渣、飘尘等废物造成环境污染<sup>[51]</sup>，尤其是铬渣造成的危害受世界各国重视<sup>[52, 53]</sup>。铬渣是铬盐（约有 10% 的社会商品与铬盐产品有关）生产浸滤工序产生的含 Cr(VI)废渣，是我国严格监管的工业固体危险废物<sup>[54]</sup>。历史积存铬渣已经成为现实威胁，其解毒和无害化处理与处置研究迫在眉睫。

#### 7.1 铬渣的性质

铬（chromium, Cr）在元素周期表中位于第四周期第 VIB 族，属过渡金属元素，在地壳中平均含量 100mg/kg<sup>[55]</sup>。Cr(VI)对动、植物和人体有毒性，其强氧化性可引起对机体的腐蚀与破坏，是一种致癌物质。Cr(III)在适量浓度范围内是一种人体必需的微量元素，但过量 Cr(III)也有毒性<sup>[56]</sup>。一般认为 Cr(III)的毒性远低于 Cr(VI)，所以通常所谓解毒过程即将易溶、易迁移、高毒性的 Cr(VI)还原为可形成难溶且不易迁移的毒性较小的 Cr(III)的过程。

Cr(VI)在水溶液中的主要形态为  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，在  $\text{pH}>6.5$  时以  $\text{CrO}_4^{2-}$  为主，在  $\text{pH}<6.5$  时以  $\text{HCrO}_4^-$  为主，在强酸性条件并存在高浓度 Cr(VI)时，可形成  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ <sup>[57]</sup>。在天然水环境中，Cr(III)常以  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  等离子形式存在<sup>[58]</sup>， $\text{pH}<4$  时以  $\text{Cr}^{3+}$  为主，在  $\text{pH}>11.5$  时以  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  为主；Cr(III)以无定形  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀态存在，溶解性较小 ( $K_{\text{sp}}=6.7\times 10^{-31}$ )，是铬在土壤和沉积物中最稳定的存在形式；当存在  $\text{Fe}^{3+}$  时，则形成溶解度很小的  $(\text{FeCr})(\text{OH})_3$  固体，这使得含铁物质成为一种对水、土壤以及铬渣 Cr(VI) 很有效的解毒剂<sup>[53]</sup>。

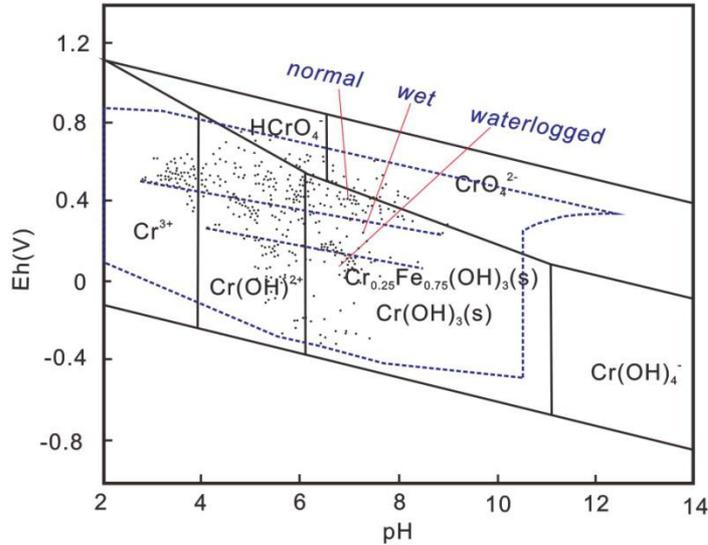


图 7-1 铬在土壤中的 Eh-pH 特征, Eh-pH 图源自 Olsen (1995)<sup>[59]</sup>, Eh-pH 范围源自 Sparks (2002)<sup>[60]</sup>

Fig 7-1 Eh-pH characteristics of soils, in which the Eh-pH diagram adapted from Davis and Olsen (1995), and the Eh-pH range From Sparks (2002)

铬渣，即铬盐生产中排弃的废渣，可译作 Chromium Residue<sup>[61]</sup>，Chromium Containing Slag<sup>[62]</sup>，等；因铬盐由铬铁矿加工而得，所以在国外文献中更频繁地称作 chromite ore processing residue，简称 COPR<sup>[63]</sup>。铬渣一般呈土黄色或灰黄色，部分外观有黄、黑、赭等颜色，多为粉状，碱度高，为危险废物，其毒性主要源于致癌物六价铬。铬渣生产的原材料之一铬铁矿（chromite）是岩浆作用的矿物，主要产于超基性或基性岩中，与橄榄石共生<sup>[64]</sup>。铬铁矿化学成分为  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ，属等轴晶系的氧化物矿物，具尖晶石型结构。由铬铁矿生产重铬酸钠(俗称红矾钠)的过程主要包括两个工序：铬酸钠的制备；铬酸钠转变为重铬酸钠。国内大多数生产厂家都采用过高钙焙烧工艺，基本原理是以白云石、石灰石、铬渣为辅料，将铬铁矿、纯碱在高温下氧化煅烧，熟料经浸制得到铬酸钠碱性液，同时得到滤渣即铬渣，滤液再用硫酸在强酸性条件下将铬酸钠转变为重铬酸钠<sup>[54]</sup>。铬渣通常呈碱性（pH=11-12）<sup>[65]</sup>，考虑浸取成本，通常浸出液浓度低于 1% 即不再继续浸取，故铬渣中仍含有大量游离 Cr (VI)。

铬渣中主要化学组成为  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等<sup>[54, 66, 67]</sup>，因工艺和原料

不同而有差异；因堆存时间较长，有的铬渣堆场还有生活垃圾或其它工业垃圾混入。铬渣中铬含量变化较大（表7-1），与原料、工艺、铬渣堆存时间、采样层位等均有关系。随粒径增大铬渣中Cr（VI）的含量有增大的趋势<sup>[68]</sup>，原因在于原料在转窑高温作用下部分熔融并经翻滚形成颗粒较大的含铬盐团粒，而在浸提流程并未再次将物料破碎，浸提过程并未有效提取大颗粒中的Cr（VI）。

表7-1 铬渣铬含量

Table 7-1 chromium concentration of COPR

样品来源	Cr (total) mg/kg	Cr (VI) mg/kg	文献
Jersey City, New Jersey, USA	27100	5200	[69]
Hudson Country, New Jersey, USA	20300-27950	4000-6000	[70]
S.E. Glasgow, UK	39000	3120-7934	[71]
济南, 中国	62000	4726 (WLC)	[67]
济南, 中国	43200	15900	[72]
包头, 中国	32100	7800	[73]
河南, 中国	381222	10700 (soluble)	[66]

铬渣可采用X-射线粉晶衍射（XRPD）、X-射线（XANS）、X-射线荧光（XRF）或微区X-射线荧光（ $\mu$ XRF）、能量色散X-射线（EDX）、傅里叶变换红外光谱（FTIR）、扫描电镜（SEM）、透射电镜（TEM）、电子背景散射（BSE）等表征手段，研究矿物相的种类、相对含量及关注元素的含量。铬渣矿物中包括了被其它物质包裹、未完全反应的物料铬矿石（图7-2，图7-3），转窑高温条件下形成的钙铁石、方镁石、斜硅钙石等，还有在浸提和堆存风化条件下形成的方解石、文石、氢氧化镁石、钙矾石、水铝钙石、石榴石等。Hillier, et al.(2003)<sup>[74]</sup>采集了苏格兰格拉斯哥的铬渣样品并利用XRPD、SEM、EDX、FTIR等表征方法分析了样品的矿物组成和微观形貌，发现铬渣中含有钙铁石、铬铁矿、方镁石、石榴石等（图7-3）矿物和无定形物质，其中无定形物、石榴石、钙铁石、方镁石相对含量较高（表7-2）。Cr(III)主要以铬铁矿形式存在，约占总铬的60-70%，

钙铁石也是Cr(III)的储存库，约占总铬的15%。余下约总铬的20~25%以Cr(VI)形式存在，主要存在于石榴石、水铝钙石中，钙矾石中也是Cr(VI)的储存库，但其存量较前二者少，仅占总铬的1%~3%。Hillier, et al.(2007)<sup>[75]</sup>通过实验证明，产自苏格兰格拉斯哥地区和北美铬渣中石榴石是Cr(VI)的主要储存库，部分铬渣样品中高达50%的Cr(VI)负载在石榴石中。Chrysochoou, et al.(2009)<sup>[63]</sup>采用XRF、XAS、XRD联合分析方法研究了新泽西SA7区铬渣样品，证明钙铝铬氧化物水合物（Calcium Aluminum Chromium Oxide Hydrates, CAC,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CrO}_4)\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ）负载总Cr(VI)的60%，石榴石（hydrogarnets）、水滑石（hydrotalcites）可以通过离子置换的方式容留Cr(VI)。μXRD研究发现有铬酸钙（Chromatite,  $\text{CaCrO}_4$ ）存在，但通常情况下铬渣中该物质的含量因低于XRD检出限而不予表述。

表7-2 铬渣矿物组成<sup>[74]</sup>

Table 7-2 Mineral composition of COPR (weight%)

中文名称	英文名称	化学式	含量范围 (w%)
铬铁矿	Chromite	$(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$	5.0~6.6
钙铁石	Brownmillerite	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	13.3~16.4
方镁石	Periclase	$\text{MgO}$	3.9~9.2
斜硅钙石	Larnite	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	<1.0
方解石	Calcite	$\text{CaCO}_3$	2.1~6.2
文石	Aragonite	$\text{CaCO}_3$	0.7~1.2
氢氧化镁石	Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	3.4~8.4
钙矾石	Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$	0.6~2.5
水铝钙石	Hydrocalumite	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4.3~5.8
石榴石	Hydrogarnet	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20.5~27.5
石英	Quartz	$\text{SiO}_2$	0.30-0.70
无定形物	Amorphous	含 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 等的玻璃态物质	29.4~34.0

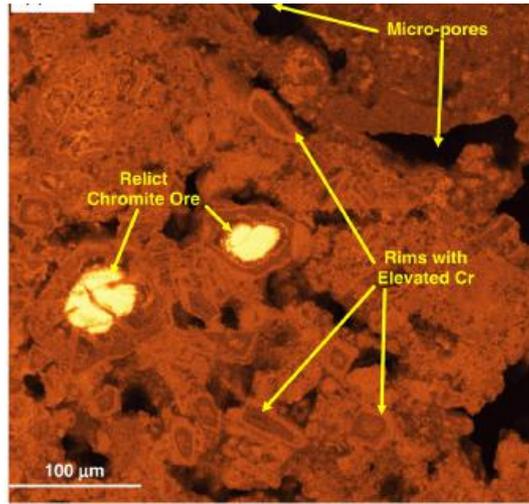


图 7-2 Cr 在 COPR 颗粒中的分布，X-射线图<sup>[68]</sup>

Fig.7-2 Distribution of Cr in particles of COPR obtained with X-ray mapping.

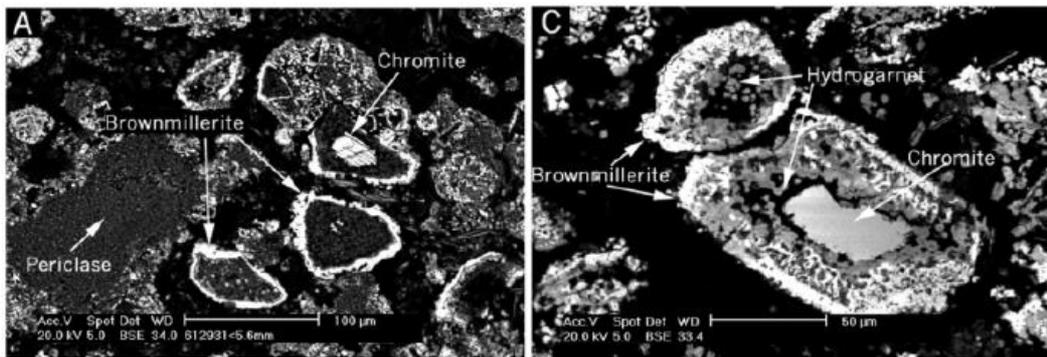


图 7-3 铬渣电子背景散射照片<sup>[74]</sup>

Fig 7-3 Backscattered electron (BSE) images

铬渣湿法解毒主要目标是将渣中 Cr (VI) 溶出回用或还原；不能溶出的部分则解毒转化为一般废物进行处置。因此，基于铬渣的矿物相的性质、组成和含量设计相应的解毒方法，是解决铬渣解毒和处置过程所存难题的突破点。铬渣中发现的稳定矿物相中，铬铁矿、钙铁石、石榴石、方镁石、水铝钙石、CAC、无定形物质等是铬渣中铬元素的主要储存库（表 7-2）。事实上，铬渣中 Cr (VI) 还以铬酸钠、铬酸钙等物质形式存在。负载 Cr (VI) 的矿物中，铬酸钠虽然仅占 2~3%，但其溶解性较强，是铬渣造成急性铬污染的主要贡献者；铬酸钙约占 1%，溶解性相对较小；其它矿物相尽管含量较高，但因其难溶，铬释放能力相

对较弱（表 7-3）。湿法解毒后铬渣会“返黄”，主要是由于铬酸钙等溶解度不高的铬负载体及被包裹的 Cr（VI）缓慢释放造成，而不是源于 Cr（III）的氧化<sup>[54]</sup>。因此，铬渣处理与处置过程中，宜最大限度地浸出 Cr（VI）。

表 7-3 铬渣中六价铬的矿物相形式及其溶解特性<sup>[54]</sup>

Table 7-3 mineral hexavalent chromium in COPR and the solubility

物相	水溶性
四水铬酸钠	易溶
铬酸钙	稍溶
铬铝酸钙、碱式铬酸铁、化学吸附的 Cr(VI)	微溶
斜硅钙石—铬酸钙固溶体	难溶
钙铁石—铬酸钙固溶体	难溶

铬渣中的方镁石、硅酸二钙和铁铝酸钙易风化。在水和二氧化碳作用下，方镁石逐渐消化为氢氧化镁或碱式碳酸镁，此时体积膨胀 50%。硅酸二钙和铁铝酸钙有类似效应，致使铬渣的表观极限体积膨胀率高达 70%。这种膨胀具有极大的破坏力，不但使铬渣堆场所围墙倒塌、堆场表面不断增高、固封在铬渣下面的混凝土壳崩裂，同时增加了铬渣在建材上应用的难度。

铬渣的毒性主要来源于水溶态六价铬，研究铬渣中铬元素的存在形态是解毒的前提，铬渣中铬元素的存在形态主要有以下几种形式：

(1)水溶态 这种形态的铬元素一般以铬酸根(如铬酸钠、铬酸钙)阴离子形式存在，呈六价，在水中的溶解度较大，故当铬渣浸水后，这部分铬溶入水中。

(2)酸溶态 铬渣中存在大量呈死烧的碱性矿物，这些碱性矿物遇酸溶解，包裹其中的铬释放出来，这部分铬一般也多呈六价。此外，铬铝酸钙、碱式铬酸铁在酸性条件下部分溶解也可释放出部分铬。酸溶态铬在一定条件下也可以转变为水溶态。

(3)结合态是与铁、锰等元素以氧化物形式存在的铬，处于凝聚但未发生晶化的状态。这部分铬既有六价，也有三价。

(4)结晶态是与铁、锰氧化物形成固溶体进入晶体内部发生晶化，一般很难溶解释放出来，但某些络合剂如柠檬酸可溶解此种形态的铬。

(5)残余态是进入矿物晶格中的铬，这种形态的铬只有在强酸溶解和强碱熔融时才会释放出来，一般情况下十分稳定。

在自然条件下，铬渣中结合态、结晶态和残余态的铬都比较稳定，不会对环境造成危害，我们所面临的危险主要来自于铬渣中的水溶态和酸溶态铬。

## 7.2 铬渣处理处置技术研究进展

目前铬渣的处理处置技术分为两大类：解毒处理和综合利用，而解毒处理又主要分为两种方法:即干法解毒和湿法解毒。

### 7.2.1 干法解毒

铬渣与煤渣混合锻烧，CO使Cr(VI)还原为Cr(III)，刚出窑的渣尽量隔绝空气，用水淬冷或用硫酸亚铁水溶液淬冷，防止Cr(III)再度被氧气氧化<sup>[76, 77]</sup>。解毒后的铬渣可填埋，由于解毒铬渣仍然含有硅酸二钙和铁铝酸四钙两种水泥胶凝成分<sup>[78]</sup>，也可用作建材。

干法解毒的最大优势是能够利用铬盐厂原有设备回转窑，一次性投资少、处理成本较低；也可以将干法解毒当作是铬渣综合利用或最终处置的预处理，解毒渣可用于水泥生产及玻璃着色剂等。干法解毒适合新渣、老渣以及被铬渣污染的土壤等。锻烧产生的烟气会造成二次污染，需要增加除烟除尘设备，使得成本上升。

### 7.2.2 湿法解毒

铬渣湿法解毒的原理是先将铬渣中Cr(VI)转移至水相，接着用还原剂将Cr(VI)还原为无毒的Cr(III)，或者用沉淀剂使Cr(VI)转变为稳定的水不溶铬酸盐，从而达到铬渣解毒作用。依据Cr(VI)的物相组成，硅酸二钙-铬酸钙固溶体、铁铝酸钙-铬酸钙固溶体中Cr(VI)的溶出是铬渣湿法解毒的关键，现在已经发展出了几种较为可行的溶出方法<sup>[79]</sup>。

酸溶法：用酸(一般为工业废酸)将铬渣调节至酸性，破坏硅酸二钙、铁铝酸钙晶格，使固溶体中的酸溶态 Cr(VI)释放出来。然后混入钡渣或是还原剂，将 Cr(VI)转化为沉淀或 Cr(III)，达到解毒的目的。我国早先即有采用纯碱、硫化钠溶液还原铬渣的报道，原理是碳酸钠和铬酸钙、铬铝酸钙和碱铬酸铁发生了复分解反应，将酸溶性 Cr(VI)转化为水溶性 Cr(VI)，然后回收铬酸钠产品，滤渣中残余的 Cr(VI)用硫化钠还原<sup>[80]</sup>。

湿法解毒工艺原理清晰，流程简单，不受铬渣类型、处理规模和场地的限制，可以在各种条件下实施，解毒比较彻底。酸溶湿法解毒需要消耗大量的酸，因此适合在附近有废酸产生的地区实施，否则成本太高。本实验研究 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 浸取铬渣中六价铬动力学，旨在减少碳酸钠用量，降低处理成本同时提高浸出效率。

### 7.2.3 铬渣的综合利用

鉴于铬渣造成的严重危害和资源的日渐紧张，铬渣的综合利用技术成为当前铬渣处置的一个技术研究热点，我国科研人员就此作了大量的研究试验，研究发明出了多种铬渣综合利用技术，如：烧制水泥、制玻璃、烧结炼铁、旋风炉附烧铬渣、制砖、代替蛇纹石生产钙镁磷肥等。

#### 7.2.3.1 制水泥

铬渣含有两种胶凝活性化合物-硅酸二钙和铁铝酸钙，其含量约为 50%，可以用作一种水泥原料<sup>[79]</sup>；同时铬渣中的铁铝酸钙由于溶有铬酸钙使熔点降低，这些成分在水泥熟料烧制时可起到氟化钙同样的矿化剂作用；水泥熟料烧制时窑里的高温还原气氛能够将 Cr(VI)还原成 Cr(III)；以上因素使得铬渣烧制水泥成为可能。在控制铬渣掺入量的前提下，水泥固化后形成的不连续的凝胶孔对 Cr(VI)具有固定作用，可进一步降低水泥 Cr(VI)的浸出毒性<sup>[77, 78, 81]</sup>。

#### 7.2.3.2 制玻璃

用铬渣烧制玻璃时，由于铬渣中含有部分未反应掉的铬矿粉和 Cr<sup>6+</sup>，高温(1550-1600℃)有利于 Cr<sup>6+</sup>转变为 Cr<sup>3+</sup>，因此，可替代铬矿粉做玻璃的着色剂制造

绿色玻璃。另外铬渣中含有 MgO、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等，与生产玻璃的主要原料的成分相近，也可用铬渣制造微晶玻璃<sup>[82-84]</sup>。微晶玻璃是一定组成的配合料经熔融成型后，通过特定温度的受控结晶，在均质玻璃体中形成数量大而尺寸细小的晶粒。以铬渣为主要原料，铬渣中的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，正是理想的成核剂；另外在配料中直接加入还原剂，在工艺过程的高温熔融状态下造成还原气氛，使 Cr<sup>6+</sup> 彻底还原为 Cr<sup>3+</sup>，达到解毒目的。

### 7.2.3.3 铬渣烧结炼铁

铬渣中含大量的 CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，与炼铁烧结剂料的化学成分类似。具有自溶性和半自溶性。根据烧结和高炉炼铁的工艺原理及特点分析，铬渣在烧结和高炉生产过程中，由于炉内的高温 and 还原气氛，六价铬离子可以充分还原成稳定的三价铬离子和金属铬<sup>[85-87]</sup>。

### 7.2.3.4 制砖

将铬渣与煤等物混合可烧制建筑用砖，该方法的解毒机理是高温下炭与 CO 的还原并被玻璃体固化。不同的温度下和添加物下，铬渣的掺入量可在 3%-30%，解毒效果均良好<sup>[88, 89]</sup>。一般而言，当铬渣的掺入量 < 20% 时，砖的抗压强度、抗折强度和吸水率均能达到普通烧结转砖的国家标准。

### 7.2.3.5 铬渣制钙镁磷肥

高炉生产钙镁磷肥时，高炉内的还原气氛会将 Cr(VI) 还原成 Cr(III)。铬渣中含 MgO 27-31%，SiO<sub>2</sub> 4-30%，蛇纹石的化学式为 3MgO·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O，工业上用的蛇纹石一般含 MgO 30-38%，SiO<sub>2</sub> 35-40%。由于铬渣与蛇纹石的成分相似，因此适当调整配料比例，可用铬渣代替蛇纹石作熔剂生产钙镁磷肥。将磷矿石、白云石、硅石、铬渣及焦炭按一定比例投入高炉，经高温熔融，水淬骤冷，使晶态磷酸三钙转变为松脆的无定形易被植物吸收的钙镁磷肥。同时，在高温还原状态下，铬渣中有毒的六价铬离子被转化成稳定性强、毒性小的三价铬氧化物存在于玻璃体中，其余的六价铬被还原成金属铬元素进入副产的磷铁中，从而达到解毒目的<sup>[90, 91]</sup>。

### 7.2.3.6 利用铬渣生产耐火材料

镁质耐火材料的高温性能除取决于主晶相方镁石外还受其间结合相控制，由铬镁尖晶石结合的镁质耐火制品，如镁铬砖在 2300℃ 以下不会出现液相。用 50-60% 的轻烧镁配加 40-50% 的浸出铬渣，经工艺合成耐火温度高于 1670℃ 的合成耐火材料，可以用作碱性平炉底料和转炉、电炉喷补料的原料。制成的每个转还可用于平炉炉顶、有色金属冶炼、水泥窑等高温袋或玻璃窑蓄热室等场合 [92-94]。

目前在铬渣综合利用方面已有多条可应用的途径，但在研发的种种方法中，或用量极少，不能从根本上解决铬渣污染问题；或能耗较高，而难实际应用；或产品缺乏销路而难以维继；或技术尚不成熟，尚待进一步研究。

## 7.3 铬渣中六价铬浸出研究进展

### 7.3.1 浸出实验的类型

浸出实验是对铬渣中 Cr(VI) 在环境中与水接触浸出/渗滤过程的实验室或野外实验模拟，其主要方法是将铬渣与浸取剂混合，经过一段时间的浸出，分析检测确定浸出液中 Cr(VI) 的浓度，分析其在环境中的释放行为。

浸出实验通常被划分为 3 类：实验室容器式浸出实验、柱式或测渗计式浸出实验、野外浸出实验。实验室容器式浸出实验是将固体废物和浸取剂按照一定比例混合，加入到特制的密封容器中，通过振荡或搅拌的方式使废物与浸取剂保持接触，这种实验一般被称为静态实验。柱式或测渗计式浸出实验中固体废物装入浸取柱中，浸提剂是连续流过固体废物，因此这种实验常被称为“动态实验”。然而该实验相对较昂贵且难于控制实验条件。野外浸出实验是最昂贵、耗时、费力的浸出实验，尽管它对废物在野外浸出行为的模拟是最准确的，一般很少应用。因此目前各国的固体废物浸出毒性试验方法以实验室容器式浸出实验为主。

### 7.3.2 浸出研究进展

在本研究中主要研究湿法解毒的第一步浸出步骤，将铬渣中的Cr(VI)转移至液相，主要有水化法、酸溶法<sup>[95]</sup>和碱溶法<sup>[96]</sup>。水化法是用水作浸出剂，利用铁铝酸钙等的水化特性，将铬渣中的水溶性和少部分酸溶性Cr(VI)转移到溶液中。由于Cr(VI)浸出不彻底，Geelhoed等否定了用此法来解毒铬渣<sup>[96]</sup>。而酸溶法是用硫酸等强酸破坏铬渣中含Cr(VI)物质的结构，从而将渣中Cr(VI)转移到液相中。Graham研究发现<sup>[97]</sup>，含Cr(VI)的矿物的溶解性、Cr(VI)化合物的吸附性以及固相与可溶性Cr(VI)动态平衡时Cr(VI)的量都取决于环境的pH。由于铬渣具有很强的pH 缓冲能力，将其pH 由12.0 调至7.5 所需酸量较大，导致其解毒成本较高。考虑到铬渣中含有大量的碱性物质，以碱性体系处理铬渣应该更加合理。James M. Tinjum研究认为<sup>[95]</sup>，在pH为8-12的范围内，主要有三种动态存在的Cr(VI)形式：（1）石榴石、水滑石等含Cr(VI)的矿物的溶解；（2）铬酸盐与含铬化合物（如水铝钙石）夹层间的阴离子交换；（3）金属氢氧化物不规则外表面进行的离子交换。景学森等<sup>[98, 99]</sup>对铬渣中Cr(VI)在不同盐溶液中的浸出效果进行了比较，发现Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的浸出效果最好，Cr(VI)浸出率可达77%；陈振林等<sup>[100]</sup>用CO<sub>2</sub> 处理铬渣，在常温常压于水中处理3h，渣中Cr(VI)的浸出率也可达65%。

在铬渣浸出动力学方面，水浸动力学和NaCl浸出动力学都得到相应研究，但碳酸钠浸出动力学还未被系统研究过。在此前可以参考的文献中，以下大体总结了铬渣中六价铬浸出的研究进程。

在盛灿文等<sup>[101]</sup>用 4 种不同粒度： $RS_1 < 0.07 \text{ mm}$ ； $0.07 \text{ mm} < RS_2 < 0.15 \text{ mm}$ ； $0.15 \text{ mm} < RS_3 < 0.22 \text{ mm}$ ； $0.22 \text{ mm} < RS_4 < 0.5 \text{ mm}$  的铬渣样按固液比 1: 10 与自来水在恒温震荡箱中进行浸出反应，并得到结论：

(1) 铬渣 Cr(VI)的浸出率随着反应温度、颗粒细度、搅拌速度的增加，Cr(VI)的浸出率有所增加。

(2) 铬渣 Cr(VI)的浸出属于液-固非催化反应。在室温、铬渣粒径 0.07-0.5 mm、搅拌速度 300 r/min 的条件下，消除了液膜扩散的影响，渣表面无固相产物生成，

但渣内部固有的产物层使得 Cr(VI)通过固有产物层相渣表面的扩散成为反应的控制步骤。

(3)利用 Stumm 模型对反应初期实验体系进行拟合后, 得到动力学模型:

$$\frac{dc}{dt} = 3.46 \times 10^{-3} \times (0.9901 - C_t) \quad (7-1)$$

活化能  $E_a=1.8 \times 10^4 \text{J/mol}$ , 在固膜扩散控制范围内。

(4)利用缩芯模型对反应后期实验体系进行拟合后, 得到动力学模型:

$$1 + 2(1-t) - 3(1-t)^{\frac{2}{3}} = 61.01 \exp(-1.025 \times 10^4 / RT) \cdot R_s^{-0.2218} \cdot \exp(-1/t) \quad (7-2)$$

活化能  $E_a=1.025 \times 10^4 \text{J/mol}$ , 在固膜扩散控制范围内。

在柴立元等<sup>[102]</sup>用平均粒径为 5mm 的铬渣, 预先浸泡 4h 溶出水溶性  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  后, 按固液比 1: 5 与 NaCl 在水平恒温振荡器中反应, 得出结论:

(1) 铬渣 NaCl 浸出的动力学方程为:

$$v = 3.38 \times 10^{-7} [c(\text{NaCl})]^{0.26} \quad (7-3)$$

(2) pH 值增大, k 增大,  $\text{CaCrO}_4$  溶解率增加, 溶解速率加快。

(3) 振荡速度增大, k 增大,  $\text{CaCrO}_4$  溶解速率增大。

(4) 铬渣 NaCl 浸出反应表观活化能为  $34.24 \text{kJ/mol}$ , Cr(VI)浸出速率受温度影响较大, k 与温度的关系式为:  $k(T) = \exp(13.71 - 4117.9/T)$ 。

由此可以看出水浸铬渣和 NaCl 浸出铬渣中六价铬的过程活化能不同, 进而可知, 两者浸出过程的控制过程也是不同的。一般而言, 化学反应控制的反应的表观反应活化能为  $40-300 \text{KJ/mol}$ , 内扩散控制的反应的表观反应活化能为  $4-12 \text{kJ/mol}$ , 外扩散控制的反应的表观反应活化能为  $8-24 \text{kJ/mol}$ 。

除此之外, 景学森<sup>[98, 99]</sup>进行了 Cr(VI)在酸性条件下的浸出动力学研究, 指出铬渣酸浸反应是一个复杂的液固两相反应, 可将其分为两个液膜外扩散、两个残渣外壳层内扩散和化学反应共 5 个反应步骤:

(1)硫酸由液相主体扩散通过液膜到达颗粒外表面(这个扩散过程可通过剧烈搅拌而消除);

- (2)硫酸由颗粒外表面扩散通过固体外壳层(反应产物)到达未反应芯表面;
- (3)硫酸和酸溶性 Cr(VI)在未反应芯表面上进行化学反应;
- (4)反应产物  $\text{CrO}_4^{2-}$ 扩散通过固体外壳层到达颗粒外表面;
- (5)反应产物  $\text{CrO}_4^{2-}$ 由颗粒外表面扩散通过液膜进入液相主体(这个扩散过程可通过剧烈搅拌而消除)。

为确定酸浸铬渣是内扩散控制、外扩散控制、化学反应控制还是混合控制,研究中将浸出率  $f$  与时间  $t$  的关系  $g(f)$ 进行了多种拟合结果见表 7-4。其中:

- (1) 化学反应控制时拟合方程为:

$$g(f) = [1 - (1 - f)^{\frac{1}{2}}] = kt \quad (7-4)$$

- (2) 内扩散控制时拟合方程为:

$$g(f) = [1 - \frac{2}{3}(1 - f) - (1 - f)^{\frac{2}{3}}] = kt \quad (7-5)$$

- (3) 外扩散控制时拟合方程为:

$$g(f) = f = kt \quad (7-6)$$

式中  $f$  表示浸出率,  $k$  表示表观反应速率常数,  $t$  表示反应时间。

表 7-4 浸出反应模型检验

Table 7-4 Model checking of leaching reaction

反应温度(°C)	拟合检验结果		
	化学反应控制	内扩散控制	外扩散控制
28	$g(f)=0.0026t+0.1605$	$g(f)=0.0008t+0.0112$	$g(f)=0.0032t+0.2974$
	$R^2=0.8427$	$R^2=0.9729$	$R^2=0.7224$
45	$g(f)=0.0027t+0.1717$	$g(f)=0.0009t+0.0107$	$g(f)=0.0028t+0.3264$
	$R^2=0.9045$	$R^2=0.9909$	$R^2=0.748$
65	$g(f)=0.004t+0.1419$	$g(f)=0.0013t+0.0053$	$g(f)=0.0048t+0.2762$
	$R^2=0.9135$	$R^2=0.9961$	$R^2=0.797$
85	$g(f)=0.0045t+0.144$	$g(f)=0.0016t+0.0035$	$g(f)=0.0048t+0.2888$
	$R^2=0.9365$	$R^2=0.9981$	$R^2=0.8014$

得出结论酸溶性 Cr(VI)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，并进一步求得表观活化能为 9.32KJ/mol。

对铬渣中 Cr(VI)在不同盐溶液中的浸出效果进行了比较，发现 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的浸出效果最好，Cr(VI)浸出率可达 77%；并指出 Cr(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。陈振林等<sup>[100]</sup>用 CO<sub>2</sub> 处理铬渣中的 Cr(VI)，往混匀磨细的各种，加入一定量的水，搅拌调价下通入 CO<sub>2</sub> 气体，用 CO<sub>2</sub> 气体作浸提剂浸提铬渣，浸提液中的 Cr(VI)用离子交换法进行回收，并用 BaCl<sub>2</sub> 来固定浸提后铬渣中残留的 Cr(VI)。该工艺设备简单，可回收铬渣中的 Cr(VI)，投资少，操作易实现，无二次污染。但铬渣解毒后的水溶性 Cr(VI)含量在 100mg/kg 以上，尚未达到国家环境指标。

鉴于 CO<sub>2</sub>和碳酸钠溶液两者处理铬渣的优点及两者解毒后都不达标的缺点，刘伟等<sup>[103]</sup>提出了二者联合的新工艺，即采用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系处理铬渣。方法概括如下：在Φ35mm\*315mm 的管式容器中放置一定量的经烘干磨细的铬渣，以液固比 15:1 加入一定体积的碳酸钠溶液，采用搅拌使其混合均匀后，在恒温水浴中保温一定时间，当溶液达到设定温度后，往管内通入二氧化碳与空气的混合气体(CO<sub>2</sub>浓度 5%左右)，此时开始计时。在反应过程中调节通气流量，使通气量始终维持在 0.1m<sup>3</sup>/h 左右，维持搅拌强度不变，以消除搅拌工序对结果的干扰。反应结束后，进行固液分离后测定滤液的 pH 值，浸出渣经充分洗涤后烘干称重，最后分析浸出渣中 Cr(VI)的含量并计算其中 Cr(VI)的浸出率。处理后渣中的含量降低到 0.17%，毒性浸出液中 Cr(VI)浓度为 4.08mg/L，说明采用碳酸钠溶液一二氧化碳联合处理铬渣效果明显优于单一试剂的处理，但其处理后渣还存在不能达标的问题。

本研究在碳酸钠浸出铬渣中六价铬动力学研究进行过程中，参考水浸、酸浸的动力学研究过程研究方法，开展其浸出动力学方面研究。

## 7.4 铬渣湿法解毒

铬渣的解毒方法分为干法解毒和湿法解毒两大类。干法解毒是在高温还原性气氛下焙烧，将 Cr(VI)还原成 Cr(III)，并存在玻璃体内达到解毒的目的，

然后利用解毒渣制作玻璃着色剂等。干法解毒的优点是能够利用铬盐厂原有设备回转窑，规模大，还可以将干法解毒当作是铬渣综合利用的预处理方法；但干法解毒投资成本高，能耗大，解毒后易出现“返黄”问题。湿法解毒是将铬渣磨细浸解，酸溶性和水溶性的 Cr (VI) 在还原剂的作用下被还原成 Cr (III) 的方法。我国早在 20 世纪 60 年代就开始了铬渣综合治理的研究工作，已形成的湿法解毒方法包括硫化钠湿法解毒、硫酸亚铁湿法解毒、浸提交换法、碳酸-碳酸盐体系浸提法、无钙铬渣湿法解毒、微生物解毒技术等，通常包括浸出、解毒、浸出液和残渣的后处理等几个过程<sup>[104, 105]</sup>。

### 7.4.1 浸出

铬渣中的铬以两种价态多种物相形态存在，决定了铬渣中的铬无法完全浸出。秦利玲等(2012)<sup>[106]</sup>通过实验验证了这一点。但在适当条件下铬渣中六价铬的浸出过程可以被强化。比如，在遇水或酸性物质的条件下，铬渣中的各种矿物会发生溶解或水解过程（图 7-4）。其中石榴石、钙矾石虽然是负载六价铬的主要矿物，但困难溶而铬释放速度很慢。因此，在设计铬渣湿法解毒方法的时候，采用可溶性碳酸盐进行碱解就成为相对较好的强化浸出过程的方法。

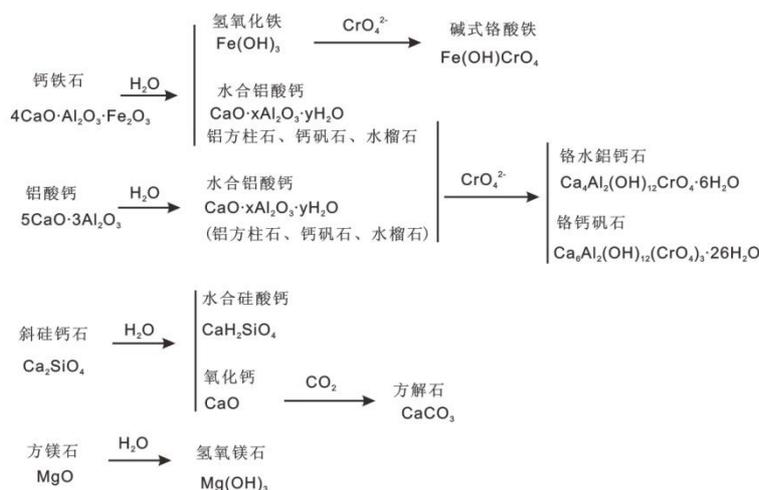
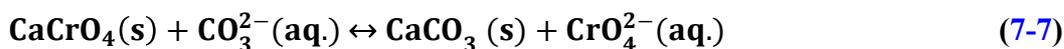


图 7-4 铬渣中矿物水化过程，根据<sup>[54]</sup>绘制

Fig 7-4 hydration of minerals in COPR

以铬酸钙为例，将铬酸钙转化为更难溶的碳酸钙和易溶的铬酸钠，从而提

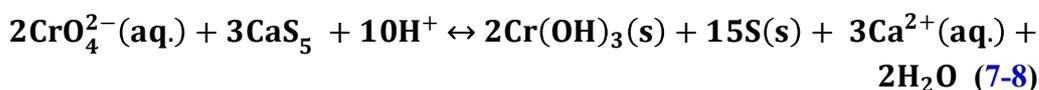
高六价铬的溶出能力，如硫化钠解毒法、碳酸-碳酸盐体系浸提法均涉及碱解过程。这种方法（式 7-7）一个溶解沉淀平衡：



该体系常温下自发进行，平衡常数为  $K=K_{\text{sp}}(\text{CaCrO}_4)/K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)=0.0211/(3.36 \times 10^{-9})=6.28 \times 10^6$ <sup>[107]</sup>，升高温度有利于增大  $\text{CaCrO}_4$  溶解度和溶解速率<sup>[108]</sup>。体系在中性~碱性条件下利于碳酸根离子的稳定存在，增加碳酸根的浓度有利于该平衡向生成碳酸钙沉淀的方向进行，从而强化铬酸钙中六价铬的溶出。由于  $\text{CO}_2$  是来源较广副产物，也被用于强化铬酸钙中六价铬的浸出（如溶解浸提交换法）。

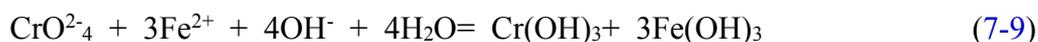
#### 7.4.2 解毒

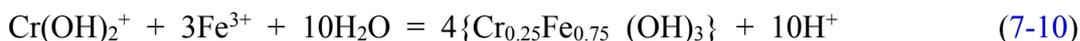
将  $\text{Cr}(\text{VI})$  转变为  $\text{Cr}(\text{III})$  的过程通常被称作解毒过程，可作为还原剂的物质有很多，如硫化钠、多硫化钙、焦亚硫酸钠、硫酸亚铁、有机质等。但解毒实践中最常采用的物质主要是硫化物和硫酸亚铁。以多硫化钙为例，铬酸盐与硫化物反应（式 7-8），生成难溶的氢氧化铬沉淀，从而达到解毒的目的。



多硫化钙较廉价，但铬渣本身酸中和能力就很强，该反应过程耗用大量酸，无疑增加了其处理成本，此法仍需要进一步改进。

铬渣及其水浸出液通常呈碱性。在碱性介质中， $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  电对的标准电极电势(-0.13 V)与  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  电对的标准电极电势(-0.56 V)相差较大<sup>[109]</sup>，即使在碱性条件下亚铁盐仍可将  $\text{Cr}(\text{VI})$  还原。由于离子半径相近 ( $\text{Cr} = 1.25 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe} = 1.24 \text{ \AA}$ )，铬离子很容易取代铁离子，故以硫酸亚铁为还原剂，在弱酸性及碱性条件下( $\text{pH}=5\sim 10$ )，亚铁离子均可将  $\text{Cr}(\text{VI})$  离子还原，形成难溶氢氧化铬沉淀 ( $K_{\text{sp}}=6.7 \times 10^{-31}$ ) 或铬铁固溶体<sup>[57]</sup>，并大大降低水中残余六价铬的浓度（可低于美国地下水饮用水水质标准  $0.1\text{mg/L}$ ），反应如式 7-9~式 7-10 所示。

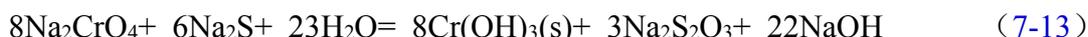




由于铬渣中六价铬含量较高，稳定化处理时硫酸亚铁加入量较大，生成的渣量也很大，不但加大了处理费用，而且也不利于具体操作。

### 7.4.3 浸出液的处理和利用

无论利用碱浸提、水浸提还是酸浸提，浸出液中六价铬的含量都很高，通常以  $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在，但浸出液中同时存在其它矿物相水化形成的镁、钙、铁、铝以等阳离子和其它杂质阴离子以及胶态物质。针对这些现象或问题，形成了多种不同的浸出液处理和利用方式。如，有的方法利用铬酸铅或铬酸钡的溶解度很小的原理<sup>[107, 109]</sup>，回收利用六价铬以制备铬黄（式 7-11~式 7-12）。基于  $\text{Cr(OH)}_3$  溶解度极低而利用硫化钠将游离六价铬还原并沉淀分离（式 7-13）。



在实际操作过程中，因浸出液中存在的大量杂质离子和胶态物质，使得沉淀过程非常困难；而铬化合物的分离纯化则显著提高了处理成本，因而限制了上述回用方法的大规模应用。因此，基于氢氧化铬（ $K_{\text{sp}}=6.7 \times 10^{-31}$ ）或铬铁固体溶解度极低的原理，加入硫酸亚铁进行还原沉淀，成为一种不得已被采用的处理方式。

传统湿法解毒处理方法主要基于浸出后以化学还原及分离回用的思路，将  $\text{Cr(VI)}$  分离或转化为  $\text{Cr(III)}$ ，以达到解毒目的。但即使所投加的还原剂量大大超过理论化学计量，解毒残渣中仍会残留一定量  $\text{Cr(VI)}$ 。除了还原剂分布不均导致局部反应不完全外，因负载  $\text{Cr(VI)}$  矿物被其它物质所包裹导致传质阻力较大，还原剂不能与负载在铬渣矿物相中的  $\text{Cr(VI)}$  充分接触，短时间内难以浸出。因此，破坏这种结构、减小传质阻力将是铬渣解毒的一个关键。自然条件下，铬渣中部分矿物相具有水化能力而且水化后具有膨胀特性。在水和二氧化碳作用下，在原铬渣含有的烧结块在空气中或在水溶液中缓慢地变为  $\text{Ca(OH)}_2$ 、 $\text{Mg(OH)}_2$ 、

碱式碳酸镁，方镁石、硅酸钙和铁铝酸钙均将逐渐消化，以硅酸钙消化最快，铁铝酸钙次之，方镁石最慢。方镁石消化时伴随体积增大 50%<sup>[110]</sup>；水化过程所伴随的体积膨胀过程可以形成应力破坏作用，从而导致包裹体的破裂，使内部 Cr(VI) 渐渐地暴露出来。基于这一机理强化膨胀破裂过程，有望成为解决传质问题的一种有效方法。

即便如此，在工业规模处理铬渣的情况下，Cr(VI) 仍然不可能完全溶出，对残渣进行解毒和固化处理，阻止其进一步释放是一种有效的补充措施。因此，铬渣湿法解毒基于采取这样一种策略是有效的，即最大限度强化铬酸钠、铬酸钙、铬铝酸钙、碱式铬酸铁所负载的 Cr(VI) 浸出过程；浸出液中 Cr(VI) 进行回收利用以减少还原剂的用量和渣的产量；浸出后的残渣中难溶、难释放的 Cr(VI)，可进行解毒和固化处理使其成为一般废物而被处置。

## 7.5 存在问题及解决问题的思路

由于水化法 Cr(VI) 浸出不彻底，目前基本抛弃了用水溶法来解毒铬渣；而酸溶法所需酸量较大，导致其解毒成本较高；以碱性体系处理铬渣更加合理。研究证明碳酸钠浸出六价铬在各种盐浸方法中效果最好。为了提高浸出效率引入  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系，但该体系比较复杂，还需要通入  $\text{CO}_2$ ，结构复杂，增加处理成本。为了提供更简便的铬渣浸出方法和工艺，同时保证浸出效率，本实验研究了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液浸出铬渣过程，操作简单，便于实现。

## 7.6 主要研究内容

本研究采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液浸出铬渣的方法，探讨  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液浸出铬渣浸出动力学。通过进行不同浓度下  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液浸出铬渣中六价铬的实验，验证浸出过程是不是单纯的吸附-解吸反应。通过对不同温度梯度下测得的数据通过 Stumm 方程拟合求得浸出过程活化能  $E_a$ ，判断碳酸盐钠浸出铬渣中六价铬过程的控制过程；再通过对不同温度梯度下测得的数据进行不同种拟合，得到不同温度下的反应速率常数  $k$ ，求得浸出过程活化能  $E_a$ ，进一步验证该浸出过程的控制步骤。通过因素筛选与正交优化，得出湿法解毒的最佳配方。

## 8 实验材料与实验方法

### 8.1 铬渣样品

本实验的样品材料为云南省曲靖市陆良化工厂的老渣。

### 8.2 样品预处理

将铬渣用振动球磨机磨碎，再用60目、100目和200目的尼龙筛筛分。本实验用的铬渣粒度统一为100-200目粒度的铬渣。

### 8.3 实验仪器与试剂

#### 8.3.1 实验仪器与设备

实验中采用的主要仪器设备见表8-1。

表8-1 主要仪器设备

Table8-1 Main instruments and equipments

仪器名称	生产厂家
EL204电子天平	梅特勒-托利多（上海）有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	龙口市电炉制造厂
THZ-82恒温振荡器	常州国华电器有限公司
LD-4电动离心机	金坛市金南仪器厂
722N型可见分光光度计	上海元仪器有限公司
PHS-3C型pH计	上海盛磁仪器有限公司

#### 8.3.2 主要试剂

实验中采用的主要试剂见表8-2。

表8-2 主要试剂

Table8-2 Main reagents

试剂名称	纯度	生产厂家
无水碳酸钠 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	分析纯 (99.8%)	河南焦作市化工三厂
硝酸 (HNO <sub>3</sub> )	优级纯 (65%-68%)	莱阳市经济技术开发区精细化工厂
磷酸 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	分析纯 (≥85.0%)	烟台三和化学试剂有限公司
硫酸 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	分析纯 (95%-98%)	天津市科密欧化学试剂有限公司
丙酮 (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	分析纯 (≥99.5%)	天津市科密欧化学试剂有限公司
二苯碳酰二肼(C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O)	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
重铬酸钾 (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	工作基准 (99.95%-100.05%)	天津市化学试剂研究所
氯化镁 (MgCL <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	分析纯 (98.0%)	天津市化学试剂三厂
磷酸氢二钾 (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	分析纯 (99.0%)	津临许华市泰兴试剂厂
磷酸二氢钾(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	分析纯 (99.5%)	烟台三和化学试剂有限公司

## 8.4 实验方法

### 8.4.1 浸取总六价铬

本实验中采用USEPA 3060A方法浸取铬渣中总六价铬。取2.5g样品与锥形瓶中，加入约0.855gMgCL<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和0.5mL K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 缓冲液，在加热前搅拌至少5分钟，后在90-95℃内加热，搅拌至少1小时，取出，搅拌冷却至室温。用0.45μm的微孔滤膜抽滤，得滤液，用0.5mol/L的硝酸调节pH至7-8，定容至100mL。

### 8.4.2 测定总六价铬

本实验中采用EPA 7196A的方法测定浸取液中总六价铬的含量。首先制作标准曲线。吸入一定体积5μg/mL的K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>标准溶液加入25mL的比色管中，加10%的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节PH至2±0.5，然后用蒸馏水定容至25mL。使产生的标准浓度在0.5-4.5μg/mL范围内。使溶液静置10分钟，使之完全显色。将适量溶液转移至1cm

的比色皿中，在540nm波长下测其吸光度。取1mL 2.4.1中定容的溶液至50mL比色管中，加入2mL的二苯碳酰二肼溶液，混合。加蒸馏水稀释，加10%的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节pH至2±0.5，然后用蒸馏水定容至50mL。使溶液静置10分钟，使之完全显色。将适量溶液转移至1cm的比色皿中，在540nm波长下测其吸光度。

为了保证实验准确性，同时进行一份平行实验和一份加标实验。加标实验中加入5000μg/mL K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>标准溶液1 mL，然后测定其加标回收率。

#### 8.4.3 测量水溶性六价铬含量

称取2.5g铬渣样品置于锥形瓶中，加入50mL水，放入恒温水浴锅在75℃下恒温震荡反应。分别在0.5h，1h，1.5h，2.5h，3.5h，4.5h，6h，9.5h和10h时取出，用离心机离心，上层清液过滤，冲洗，得滤液，定容至100mL。

取定容后的溶液，稀释250倍后，加入2mL的二苯碳酰二肼溶液，充分混合。使溶液静置10分钟，使之完全显色。将适量溶液转移至1cm的比色皿中，在540nm波长下测其吸光度。

#### 8.4.4 测量不同浓度Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浓度下铬渣浸出规律

分别配置0.05 mol/L，0.1 mol/L，0.15 mol/L，0.2 mol/L，0.25 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液。在75℃下，按固液比1:20，向锥形瓶中加入2.5g粒度在铬渣，50mL Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液，另加入约0.855gMgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O。放入恒温水浴锅恒温震荡反应。分别在5 min，8 min，15 min，25 min，35 min，45 min，75 min，105 min，150 min，210 min和300min时取出，用离心机离心，上层清液过滤，冲洗，得滤液，定容至100mL。

取定容后的溶液，稀释250倍后，加入2mL的二苯碳酰二肼溶液，充分混合。使溶液静置10分钟，使之完全显色。将适量溶液转移至1cm的比色皿中，在540nm波长下测其吸光度。

#### 8.4.5 测量不同温度下铬渣浸出规律

本步骤取铬渣1g，Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液0.15mol/L，固液比为1:20，温度梯度为25℃，35℃，45℃，60℃和75℃。将1g铬渣放入50mL的离心管中，加0.15mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液20mL，放入恒温水浴锅恒温震荡反应。分别在3 min，8 min，15 min，25 min，

35 min, 45 min, 75 min, 105 min, 150 min, 210 min和300min时取出, 用离心机离心, 上层清液过滤, 冲洗, 得滤液, 定容至50mL。取定容后的溶液, 稀释250倍后, 加入2mL的二苯碳酰二肼溶液, 充分混合。静置10分钟, 使之显色稳定。将适量溶液转移至1cm的比色皿中, 在540nm波长下测其吸光度。

## 9 实验结果与讨论

### 9.1 铬渣浸出规律

#### 9.1.1 USEPA 3060A方法浸取铬渣中总六价铬

由测得两平行样中浸出的六价铬质量占铬渣质量百分比分别为0.75%和0.73%，加标回收率为87.7%和97.6%，合乎EPA 7196A规定的85%-115%回收率范围，故数据可用。两者平均得本实验所用铬渣中六价铬质量百分比0.74%。

$$\text{六价铬浸出率}\% = \frac{\text{浸出的六价铬质量占铬渣质量百分比} \cdot 100}{\text{铬渣中总六价铬质量占铬渣质量百分比}}\% \quad (9-1)$$

#### 9.1.2 水溶性六价铬含量

由实验结果（图9-1）可知，本实验浸出的六价铬中大部分为水溶性六价铬，主要来源于铬渣中的铬酸钠等水溶性六价铬化合物。实验发现，在水浸过程中，六价铬在初期浸出速度较快，而后变缓。初期，铬渣表面溶解度较大的 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 几乎全部溶解出来进入水相；后期铬渣固化层中被包裹的 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 和 $\text{CaCrO}_4$ 缓慢溶解而引起溶液中六价铬浓度缓缓增高，水浸反应在10h后达到基本平衡。

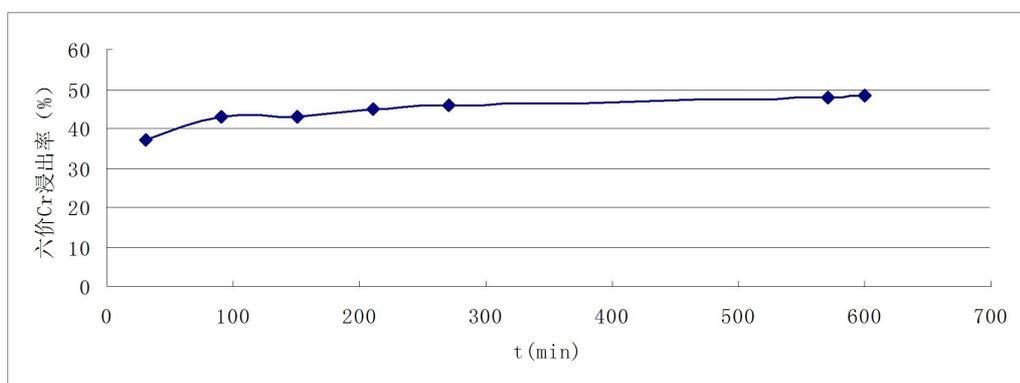


图9-1 水溶性六价铬浸出率结果图

Fig.9-1 Result of leaching rate of soluble hexavalent chromium in COPR

#### 9.1.3 不同 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 浓度下铬渣浸出规律

图9-2显示了不同 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 浓度下六价铬的浸出结果。值得注意的是，本阶段的试验中加入了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，从而使得0.05mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液浸出平衡时浸出液的六价铬浸出率小于9.1.2中的水溶性六价铬浸出率。由此可见 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有防

止三价铬氧化成六价铬的作用。

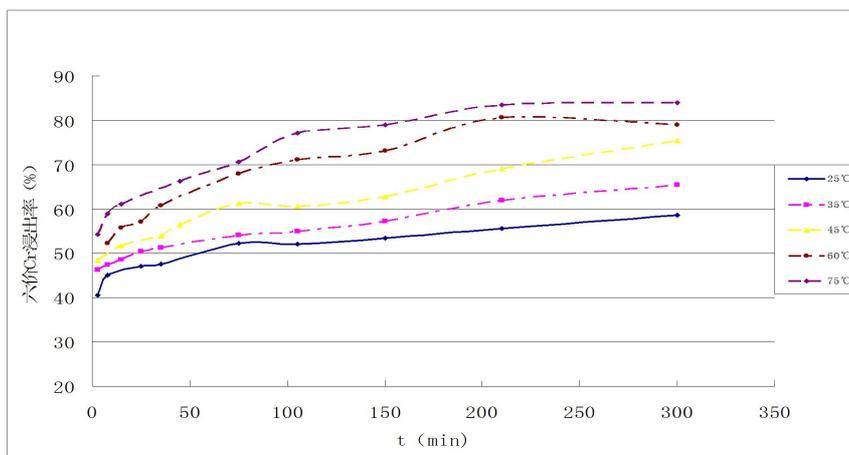


图9-2 不同浓度Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浸出六价铬规律图

Fig.3-2 Law of leaching hexavalent chromium from COPR using different concentration of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

由图9-2可以看出，在300min时浸出基本达到平衡，以此刻浸出率为浸出六价铬平衡值。以这些平衡值与其他时刻的铬浓度作图（图9-3），可以看出两者关系更倾向于满足对数关系。该关系符合Langmuir吸附-解吸特征。

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m bc}{1 + bc} \quad (9-2)$$

Langmuir吸附公式的线性形式为：

$$\Gamma = \Gamma_m - \frac{\Gamma}{c} \cdot \frac{1}{b} \quad (9-3)$$

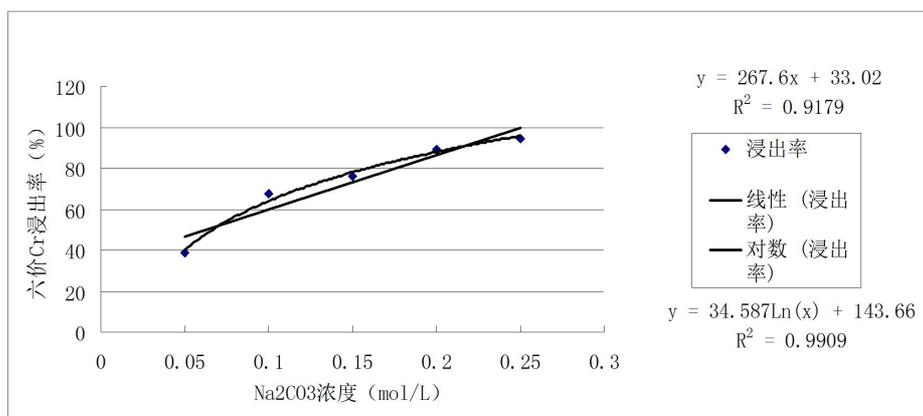


图9-3 六价Cr浸出率与Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浓度关系图

Fig.3-3 Relation between rate of leaching hexavalent chromium from COPR and concentration of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Hillier等人对铬渣作了矿物组成测试，发现Cr(VI)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（如图9-4）。

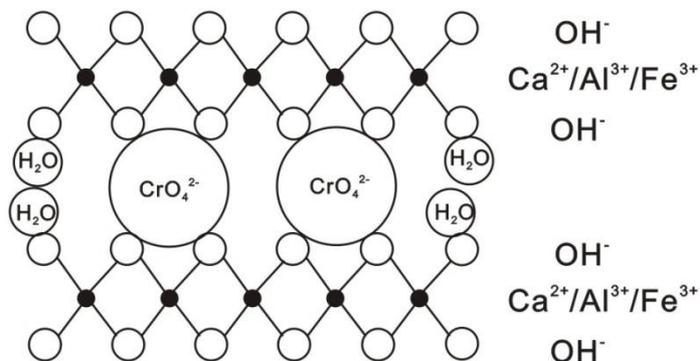


图9-4 水铝钙石对Cr(VI)的吸附

Fig.9-4 Adsorption of Cr(VI) in hydroc-alumite

根据上述理论，浸出的 Cr(VI) 可分为两个部分，一是遇水即可浸出的水溶性 Cr(VI)，其占总Cr(VI) 含量的 48%（不排除部分由Cr(III)转化而来），另一部分是通过交换—解吸方式浸出的 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，后者等于总浸出量减去前者。

0.05mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浸出率较小，故暂不考虑。将其他浓度的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液浸出实验的浸出率减去水浸六价铬浸出率得吸附量Γ。将本实验得到的其他浓度下六价铬浸出率可转换成吸附量（表9-1）。

表9-1 实验中不同Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浓度与吸附量Γ关系

Table9-1 Relation between concentration of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Γ

c (mol/L)	Γ(=溶液六价铬浸出率-水浸六价铬浸出率)	Γ/c
0.1	19.3	193
0.15	28.3	188.67
0.2	40.9	204.5
0.25	46.7	186.8

将Γ对Γ/c 作图得图9-5。

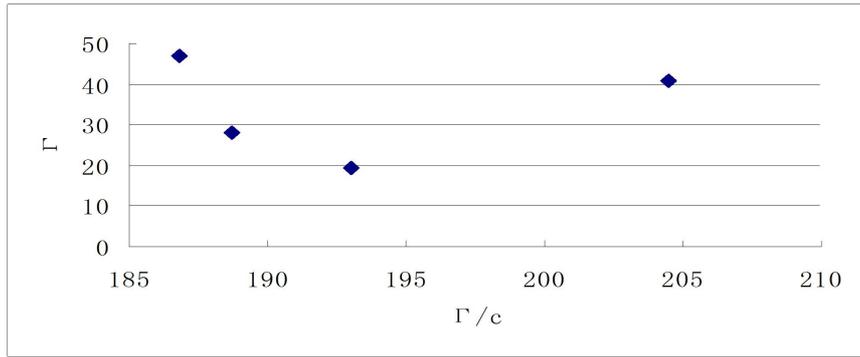


图9-5  $\Gamma$ 与 $\Gamma/c$ 关系图

Fig.9-5 Relation between  $\Gamma$  and  $\Gamma/c$

由图可以看出， $\Gamma$ 与 $\Gamma/c$ 不成线性关系，故本实验中碳酸钠溶液浸出铬渣中六价铬并非单纯的吸附-解吸反应。

#### 9.1.4 不同温度下铬渣浸出规律

利用不同温度下铬渣浸出测试结果可得出六价铬在不同温度下的浸出规律（图9-6）。

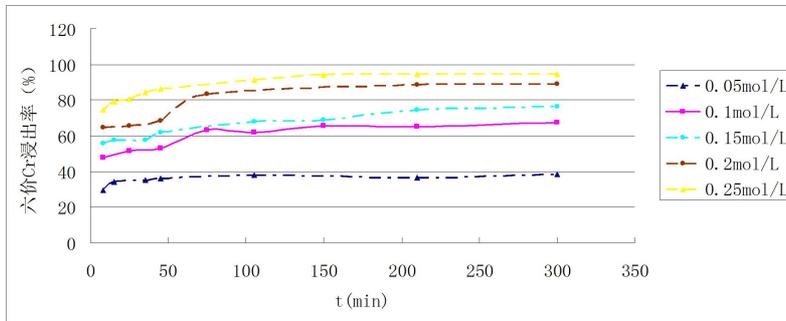


图9-6 不同温度下0.15mol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液浸出Cr(VI)规律图

Fig.9-6 Law of leaching hexavalent chromium from COPR by 0.15mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at different temperatures

由图9-6可以看出 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 浸出铬渣中六价铬Cr(VI)的过程随温度的升高，浸出率增加，而且在300min时基本达到平衡。而且温度越高，达到浸出平衡的时间越短。

## 9.2 缩芯模型

液-固相非催化反应最常见的反应模型为收缩未反应芯模型，简称为缩芯模型。缩芯模型又分为粒径不变缩芯模型和颗粒缩小缩芯模型。粒径不变缩芯模型的特点是有固相产物层生成，反应过程中颗粒粒径不变。颗粒缩小缩芯模型的特点是：在反应过程中，反应物颗粒不断缩小，无固相产物层，产物溶于溶液中。

### 9.2.1 颗粒大小不变缩芯模型

对于反应过程中颗粒大小不变的缩芯模型，颗粒周围有滞留边界层，反应开始时在颗粒表面进行反应，生成固体产物或者固相中有惰性物残留形成“产物层”外壳和未反应芯。

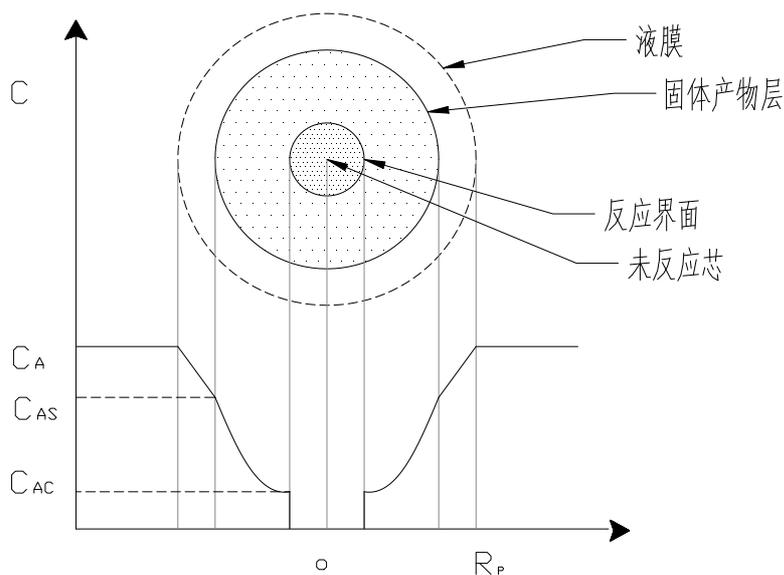


图9-7 颗粒不变的未反应芯反应模型

Fig.9-7 Model of unshrinking un-reacted core

反应步骤如下：

- (1) 反应物A从流体主体扩散通过边界层到达颗粒外表面-外扩散；
- (2) 从由颗粒外表面扩散通过“产物层”外壳到达未反应芯表面-内扩散；

- (3) 反应物A和B在未反应芯表面上进行化学反应，未反应芯收缩；
- (4) 流体产物通过内扩散到达颗粒外表面-内扩散；
- (5) 流体产物通过外扩散到达流体主体-外扩散。

应用范围：

- (1) 固体颗粒孔隙率为0，反应只能在表面进行；
- (2) 当固体颗粒孔隙率不太大时，化学反应速率远远大于扩散速率，反应在表面进行。

### 9.2.2 颗粒不断收缩缩芯模型

反应过程中颗粒不断收缩，最后消失。反应开始时在颗粒表面进行反应，反应过程中没有新的固体产物，或者新的固体产物和惰性物料剥落，没有形成“产物层”外壳，未反应芯一直暴露在流体中，周围没有边界层。

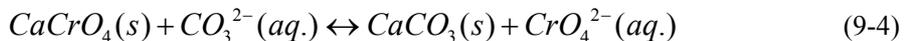
反应步骤：

- (1) 反应物A从流体主体扩散通过边界层到达未反应芯表面-外扩散；
- (2) 反应物A和B在未反应芯表面进行化学反应；
- (3) 流体产物通过外扩散进入流体主体。

应用范围：

反应过程中没有形成“产物层”外壳，其余同颗粒大小不变时的应用范围。

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液浸出铬渣中六价铬的过程中涉及到的碳酸钠浸出铬渣中六价铬时发生的反应，以铬酸钙为例（式9-4），



所以可以看出，浸出过程中有固体产物生成，符合颗粒大小不变缩芯模型。

## 9.3 混合控制

根据反应条件的不同，浸出可分为化学反应控制、外扩散控制、内扩散控制、混合控制3 种类型：

- (1) 当产物层孔率较大，且气流速度较快时，液相边界层的外扩散阻力和

固体产物层（内扩散）的阻力较小，可以忽略，这时浸出过程为化学反应控制，

(2) 当化学反应速率极快，外扩散阻力可以忽略时，内扩散成为控制步骤，

(3) 当温度较高，固体产物层较疏松，浸取液流量很小，在液相边界层厚度大于矿球直径的情况下，外扩散亦可成为限制性环节。

盐类的溶解包括扩散、表面反应、化学反应和结晶等过程，而动力学取决于反应最慢的过程，故多数溶解受控于扩散过程、表面过程或扩散和表面过程联合控制。通常可以用 Stumm 方程来进行描述：

$$\frac{dc}{dt} = K_a(C_s - C_t) \quad (9-5)$$

式中： $K_a$ 为不同温度下的速率常数； $C_s$ 为该盐溶解平衡时的浓度； $C_t$ 为该盐在 $t$ 时间时的溶解浓度。

对上式两边取对数得反应级数为1的情况下Stumm方程的变形：

$$\ln[C_s/(C_s - C_t)] = K_a \cdot t + B \quad (9-6)$$

式中 $B$ 为一常数。

对图9-6中反应数据进行拟合，以 $\ln[C_s/(C_s - C_t)] - t$ 作图，得到如图9-8所示曲线。图9-8中每条直线的斜率 $K$ 即为不同温度下的表观反应速率常数，如表9-2所示。

表9-2 不同温度下拟合方程的斜率

Table9-2 K of different equations under different temperatures

温度T/K	K	温度T/K	K
298.15	$1.8 \times 10^{-3}$	333.15	$7.8 \times 10^{-3}$
308.15	$2.4 \times 10^{-3}$	348.15	$1.71 \times 10^{-2}$
318.15	$3.8 \times 10^{-3}$		

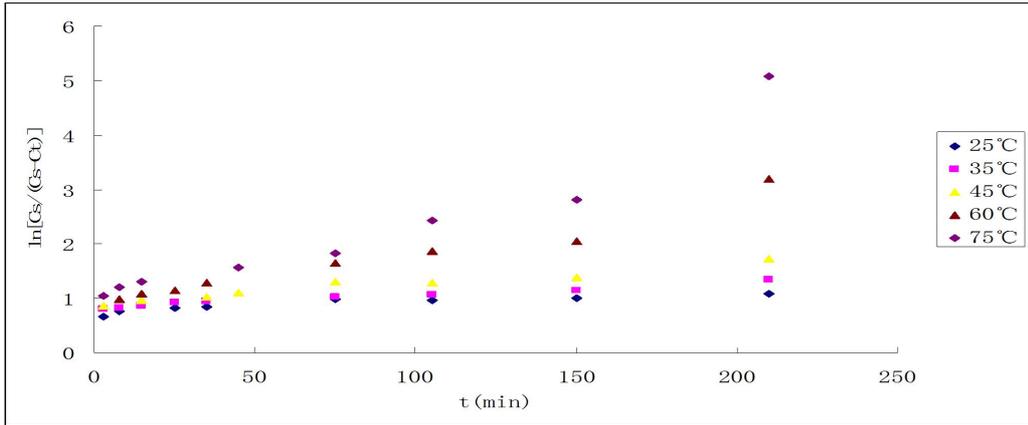


图9-8  $\ln[C_s/(C_s-C_t)]-t$  曲线

Fig.9-8  $\ln[C_s/(C_s-C_t)]-t$  curves

用不同温度下动力学方程中的速率常数 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图得一直线,用最小二乘法线性回归得:

$$\ln K = -4740.3/T + 9.4356 \quad (9-7)$$

求得活化能 $E_a=39.41$  kJ/mol, 在20-40 kJ/mol范围内, 属于混合控制。

为进一步验证 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 浸出铬渣中六价铬Cr(VI)是内扩散控制、外扩散控制、化学反应控制还是混合控制, 研究中将浸出率 $f$ 与时间 $t$ 的关系 $g(f)$ 进行了多种拟合:

(1) 化学反应控制时拟合方程为:

$$g(f) = [1 - (1-f)^2] = kt \quad (9-8)$$

(2) 内扩散控制时拟合方程为:

$$g(f) = [1 - \frac{2}{3}(1-f) - (1-f)^{\frac{2}{3}}] = kt \quad (9-9)$$

(3) 外扩散控制时拟合方程为:

$$g(f) = f = kt \quad (9-10)$$

式中  $f$  表示浸出率,  $k$  表示表观反应速率常数,  $t$  表示反应时间。

表 9-3 浸出反应模型检验

Table9-3 Model checking of leaching reaction

反应温度(°C)	拟合检验结果		
	化学反应控制	内扩散控制	外扩散控制
25	$g(f)=9E-05t+0.0287$ $R^2=0.8951$	$g(f)=0.0003t+0.0861$ $R^2=0.8951$	$g(f)=0.0005t+0.4509$ $R^2=0.8386$
35	$g(f)=0.0001t+0.0326$ $R^2=0.9858$	$g(f)=0.0004t+0.0977$ $R^2=0.9858$	$g(f)=0.0006t+0.48$ $R^2=0.9675$
45	$g(f)=0.0002t+0.0365$ $R^2=0.9746$	$g(f)=0.0007t+0.1096$ $R^2=0.9746$	$g(f)=0.0008t+0.5123$ $R^2=0.9521$
60	$g(f)=0.0004t+0.0422$ $R^2=0.9791$	$g(f)=0.0012t+0.1265$ $R^2=0.9791$	$g(f)=0.0013t+0.5455$ $R^2=0.9441$
75	$g(f)=0.0005t+0.0513$ $R^2=0.9756$	$g(f)=0.0014t+0.1538$ $R^2=0.9756$	$g(f)=0.0013t+0.5848$ $R^2=0.9257$

由表9-3可知对内扩散控制、外扩散控制、化学反应控制拟合结果相差不大，分别求出三者的活化能，结果如表9-4。

表9-4 不同拟合下的E<sub>a</sub>

Table9-4 E<sub>a</sub> under different model

拟合控制步骤	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
化学反应控制	22.20
内扩散控制	33.14
外扩散控制	22.81

由表9-4可知，三种拟合控制所得的活化能结果均在20-40 kJ/mol间，进而进一步验证了Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浸出铬渣中六价铬Cr(VI)属于混合控制过程。

## 9.4 本章小结

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浸出铬渣中六价铬Cr(VI)动力学过程有固体产物生成，符合颗粒大小不变的缩芯模型。通过Stumm 方程计算，然后将不同温度下动力学方程中的速率常数lnK对1/T作图得一直线，用最小二乘法线性回归得lnK与 1/T关系为：

$\ln K = -4740.3/T + 9.4356$ ，求得活化能 $E_a=39.41$  kJ/mol，在20-40 kJ/mol范围内，属于混合控制。再将浸出率 $f$ 与时间 $t$ 的关系 $g(f)$ 分别进行了内扩散控制、外扩散控制、化学反应控制等三种拟合。三种拟合控制所得的活化能分别为33.14 kJ/mol、22.81 kJ/mol和22.20 kJ/mol，结果均在20-40 kJ/mol间，进而进一步验证了 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 浸出铬渣中六价铬Cr(VI)属于混合控制过程。

## 10 湿法解毒配方实验研究

### 10.1 硫酸亚铁还原实验

硫酸亚铁是常用还原剂。铬渣中加入硫酸亚铁，六价铬被还原、沉淀。将铬渣破碎至100目，按照理论化学计量数的1.3倍加入硫酸亚铁（近饱和）。实验中所用铬渣老渣，2012.3.18采集取自云南省陆良化工厂。浸出液中总铬（TCr）含量采用高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法(GB7466-87水质 总铬的测定)，六价铬（Cr（VI））含量采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB7467-87水质六价铬的测定 二苯碳酰二肼法)。

水溶、酸溶：老渣样品5g，置入50ml水中或稀酸(pH=3.2)中，震荡六小时，测试在水溶和酸溶条件下上清液pH值，中速滤纸过滤，测清液中Cr（VI）和t-Cr含量。

碱溶解毒：老渣10g，碳酸钠0.2g，30ml水，震荡1hr。混合体系加1M FeSO<sub>4</sub> 6ml，震荡1hr，中速滤纸过滤，测清液余铬；加稀酸至50ml测渣毒性浸出量。



图10-1震荡停止10min后混合体系



图10-2 水、酸、碱处理的过滤清液

Fig 10-1 10 min after shaking

Fig 10-2 leachate of treatments with water, acid or alkali

停止震荡后，A（水溶）、B（酸溶）（图10-1）2min快速沉淀，清液呈亮黄色，但仍有浑浊，需过滤处理后测定；C（碱溶）呈棕褐色悬浊液，10min仍未见明显沉降；加稀酸定容至50ml，震荡后5min后，静置10min底部出现棕黑色沉淀物，液体仍呈棕褐色悬浊，不透明；20min上层出现厚1cm左右透明液体层，

颜色近乎无色，说明体系颗粒较小，沉淀速度较慢。

表10-1 过滤清液测试结果

Table 10-1 determination of the filtrate

样品	pH	Cr (VI) /mg/L	TCr/ mg/L	备注 (处理方法与铬渣量)
A	11.20	67.5	96.9	水溶, 5g
B	11.24	75.0	102.8	稀酸溶, 5g
C	7.36	0.257	0.265	碳酸钠溶+硫酸亚铁处理, 10g
ST	6-9	0.5	1.5	污水综合排放标准 (GB 8978-1996) 限值

铬渣中总铬 (tCr) 的潜在释放量为:  $102.8\text{mg/L} \times 50\text{ml} / 5\text{g} = 0.103\%$ , 六价铬的潜在释放量为:  $75\text{mg/L} \times 50\text{ml} / 5\text{g} = 0.075\%$ 。解毒后, 液体中总铬和六价铬的浓度大大降低, 符合污水综合排放标准 (GB 8978-1996) 限值。六价铬的去除率为: 为99.83%, 总铬的去除率为99.74%。根据本实验, 碱法解毒液体可密闭循环回用或排放。废渣作为一般废物或填料处理。

## 10.2 碳酸盐类药剂对比实验

碳酸钠虽然浸出效果较好, 但价格较高。与碳酸钠浸出作用机理在于铬渣与碳酸盐作用生成溶解度比铬酸盐低的沉淀, 促进铬的释放。碳酸盐类药剂还有碳酸氢钠、碳酸氢铵等。本实验对比了碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢铵的作用效果。本实验的基本为: 铬渣5g, 加碳酸盐0.1g, 25ml水, 震荡1hr。混合体系

表 10-2 解毒实验清液残余铬

Table 10-2 Cr left in the filtrate from the detoxication test

样品	pH	Cr (VI) /mg/L	t-Cr/mg/L
Ao	7.23	0.161	0.146
Bo	8.94	0.121	0.154
Co	8.91	0.110	0.118
Do	8.28	0.164	0.153

加1M FeSO<sub>4</sub> 6ml。震荡1hr, 中速滤纸过滤, 测解毒实验清液余铬 (总铬和六价铬)。残余固体 (包括滤纸上固体) 加pH=3.20混酸50ml做毒性浸出试验。过滤

测溶液浸出铬（总铬和六价铬）。

表 10-3 残渣毒性浸出液中铬的含量

Table 10-2 Cr left in the leachate from the toxicological test

样品	pH	Cr (VI) /mg/L	t-Cr/mg/L
Aj	7.08	0.111	0.184
Bj	9.65	0.117	0.118
Cj	7.72	0.104	0.128
Dj	7.57	0.094	0.112

### 10.3 碳酸盐-硫酸亚铁解毒条件选择

实验研究发现水固比、碳酸氢钠、浸出时间、硫酸亚铁、解毒时间、固化剂用量等因素对铬的解毒效果影响较显著。这些因素属于相互独立的因素。因此设计了六因素五水平  $L_{25}5^6$  正交实验，分别探讨了碳酸氢钠和碳酸钠的解毒条件。

#### 10.3.1 碳酸氢钠-硫酸亚铁还原解毒条件

试验中，以 100 目老渣 2.5 克为计量基准，实验安排、解毒液中六价铬残留量见表 10-4，极差分析见表 10-5。由极差分析结果可以看出，对结果影响最大的因素是解毒剂硫酸亚铁的用量，其它影响相对较弱，碳酸氢钠用量影响最小。

表10-4 正交实验安排表 ( $L_{25}5^6$ )

Table 10-4 arrangement of the orthogonal tests

因素	水固比 x:1	碳酸氢钠 g	浸出时间 min	1M硫酸 亚铁ml	解毒时间 min	固化 剂g	解毒液六价铬 含量mg/L
实验1	10	0.025	100	5	60	0.1	0.709
实验2	10	0.020	80	4	50	0.08	0.721
实验3	10	0.015	60	3	40	0.06	0.760
实验4	10	0.010	40	2	30	0.04	3.15
实验5	10	0.005	20	1	20	0.02	159
实验6	8	0.025	80	3	30	0.02	0.755
实验7	8	0.020	60	2	20	0.1	0.768
实验8	8	0.015	40	1	60	0.08	196
实验9	8	0.010	20	5	50	0.06	0.692

实验10	8	0.005	100	4	40	0.04	0.930
实验11	6	0.025	60	1	50	0.04	196
实验12	6	0.020	40	5	40	0.02	0.717
实验13	6	0.015	20	4	30	0.1	0.751
实验14	6	0.010	100	3	20	0.08	0.726
实验15	6	0.005	80	2	60	0.06	101
实验16	4	0.025	40	4	20	0.06	0.662
实验17	4	0.020	20	3	60	0.04	0.789
实验18	4	0.015	100	2	50	0.02	59.7
实验19	4	0.010	80	1	40	0.1	196
实验20	4	0.005	60	5	30	0.06	0.798
实验21	2	0.025	20	2	40	0.08	77.9
实验22	2	0.020	100	1	30	0.06	196
实验23	2	0.015	80	5	20	0.04	0.853
实验24	2	0.010	60	4	60	0.02	0.738
实验25	2	0.005	40	3	50	0.1	0.747

表 10-5 正交试验方差分析

Table 10-5 variance analysis of the orthogonal tests

	A	B	C	D	E	F
	水固比	碳酸氢钠	浸出时间	硫酸亚铁	解毒时间	固化剂
5	33.04	55.2	51.61	0.75	59.94	44.35
4	49.6	49.56	59.96	0.76	51.57	40.35
3	59.94	51.61	49.58	0.76	55.26	50.07
2	59.94	51.61	39.82	60.55	40.3	68.83
1	55.25	52.76	48	188.78	40.53	39.8
极差	26.9	5.64	20.14	188.03	19.64	29.03

从趋势看，残余六价铬浓度随水固比减小而呈现微弱上升趋势，为减少解毒液的处理量可以考虑采用第 2 水平；随碳酸氢钠用量减小有微弱下降趋势，几乎不变，可以考虑不添加碳酸氢钠；随溶出时间缩短有下降趋势，可能溶出不完全；随硫酸亚铁用量减少迅速增加，最小用量在第 3 水平；随解毒时间缩短呈微弱下降，几乎不变，可以考虑解毒时间在第 5 水平；随着固化剂用量增加，

呈先上升后下降趋势，但变化幅度不大。故为减少固化剂投入，选用水平 1。根据上述分析，最佳组合可能是：A<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>E<sub>5</sub>F<sub>1</sub>。据此做验证性试验。同时做毒性浸出检验和总铬测试，检验组合配方效果。10g 铬渣；40ml 水，60min，12ml 硫酸亚铁，10min，固化剂用量 0.08g。经验证，pH 解毒浸出液 pH 为 6.22，六价铬含量为 0.201，效果理想。

### 10.3.2 碳酸氢钠-硫酸亚铁还原解毒条件

试验中，以 100 目老渣 2.5 克为计量基准，实验安排、解毒液中六价铬残留量见表 10-6、表 10-7，极差分析见表 10-8。

表10-6 碳酸钠体系正交实验安排表

Table 10-6 arrangement of the orthogonal tests with carbonate sodium

因素	碳酸钠g	溶出时间min	1M硫酸亚铁ml	解毒时间min	固化剂g
实验1	0.025	20	2	10	0.02
实验2	0.025	40	4	20	0.04
实验3	0.025	80	6	40	0.08
实验4	0.025	120	8	60	0.16
实验5	0.025	160	10	80	0.32
实验10	0.05	160	2	20	0.08
实验6	0.05	20	4	40	0.16
实验7	0.05	40	6	60	0.32
实验8	0.05	80	8	80	0.02
实验9	0.05	120	10	10	0.04
实验11	0.10	20	6	80	0.04
实验12	0.10	40	8	10	0.08
实验13	0.10	80	10	20	0.16
实验14	0.10	120	2	40	0.32
实验15	0.10	160	4	60	0.02
实验16	0.20	20	8	20	0.32
实验17	0.20	40	10	40	0.02
实验18	0.20	80	2	60	0.04
实验19	0.20	120	4	80	0.08
实验20	0.20	160	6	10	0.16
实验21	0.40	20	10	60	0.08

实验22	0.40	40	2	80	0.16
实验23	0.40	80	4	10	0.32
实验24	0.40	120	6	20	0.02
实验25	0.40	160	8	40	0.04

表 10-7 碳酸钠体系解毒液和残渣固化后浸出测试结果

Table 10-7 determination of the filtrate from the detoxication and determination of the leachate from toxicological tests of the solidified residue

	溶出液pH	解毒液pH	解毒液Cr (VI)	解毒固化残渣 浸出Cr (VI)	解毒固化残渣 浸出pH
实验1	12.48	4.02	0.219	152.00	10.58
实验2	12.59	3.32	0.230	32.750	8.46
实验3	12.55	3.15	0.234	46.45	8.27
实验4	12.58	3.06	0.275	74.07	7.89
实验5	12.61	3.10	0.261	23.17	7.80
实验6	12.63	3.46	0.242	0.439	6.05
实验7	12.64	3.28	0.319	7.17	7.61
实验8	12.65	3.14	0.226	43.57	8.62
实验9	12.81	3.05	0.224	22.86	8.67
实验10	12.67	3.83	0.275	112.17	9.47
实验11	12.56	3.51	0.237	0.447	7.80
实验12	12.60	3.13	0.260	115.93	8.34
实验13	12.59	3.07	0.208	2.39	7.79
实验14	12.58	3.77	0.243	212.86	8.08
实验15	12.68	4.57	0.260	0.458	6.56
实验16	12.56	3.50	0.238	0.491	6.32
实验17	12.57	3.30	0.240	0.464	5.80
实验18	12.57	8.20	0.235	23.11	9.86
实验19	12.72	4.12	0.282	1.63	6.28
实验20	12.71	3.55	0.253	0.469	7.90
实验21	12.66	3.67	0.258	0.449	8.27
实验22	12.72	11.01	0.228	29.79	9.17
实验23	12.75	5.51	0.261	0.475	7.50
实验24	12.78	4.44	0.207	0.455	7.67
实验25	12.74	3.53	0.201	2.38	7.64

在本实验条件下，解毒液残留六价铬含量极低，低于污水综合排放标准，已接近饮用水标准；各因素对解毒液的影响不显著；但根据溶液外观特征，溶液凡呈中性、弱碱性及强碱性的，溶液颜色为无色透明，宜过滤，无胶状物质；pH 在 5 以下者则呈黄色胶状物悬浮于液体中。各残渣中均有墨绿色沉淀物出现；该种物质颗粒细小，易通过中速滤纸；加双氧水，该物质立即变成黄褐色，证明其为氢氧化亚铁沉淀。此为解毒物质未能充分被利用现象，需引起注意。

表 10-8 碳酸钠体系解毒正交实验方差分析表

Table 10-8 variance analysis of detoxication tests with carbonate sodium

水平	碳酸钠	溶出时间	1M硫酸亚铁	解毒时间	固化剂
1	65.7	30.8	106.0	58.3	39.4
2	35.4	37.2	7.2	29.7	16.3
3	30.3	23.2	11.0	52.5	55.3
4	29.7	62.4	47.3	21.1	21.4
5	19.4	27.7	9.9	19.7	48.8
极差	46.2	39.2	98.8	38.6	39.0

影响残渣可浸出六价铬最大的因素是硫酸亚铁的加入量，碳酸钠的加入量影响居其次，但与其他因素的影响相比不明显。随硫酸亚铁的加入量增大，残渣可浸出的 Cr (VI) 的量有明显下降趋势；随碳酸钠的加入量增大，残渣可浸出的 Cr (VI) 的量有下降趋势；随解毒时间的延长，残渣可浸出的 Cr (VI) 的量有下降趋势；溶出时间、及固化剂的加入量在本实验条件下影响规律不明显。

为了尽可能减少处理费用，最佳配方可能是：铬渣 2.5g+碳酸钠 0.05g+溶出 40min+硫酸亚铁 1.112g+解毒时间 20min，固化剂可考虑不加或仅加入 0.04 g。经验证，解毒和固化效果理想。据此，可进行吨铬渣处理费用估算。吨处理所需药剂，碳酸钠 20kg，费用 0.02 吨×1400 元/吨=28 元；硫酸亚铁 445kg，费用 0.445 吨×400 元/吨=178 元；固化剂：16kg，费用 0.016 吨×1000 元/吨≈16 元。其它费用，包括粉磨、搅拌器械、过滤等，宜按处理规模综合计算。

## 10.4 本章小结

本章设计了碱法浸出-硫酸亚铁还原解毒实验，认为碳酸氢钠或碳酸钠作为铬渣六价铬浸出引发剂，效果较好。影响解毒效果的因素有碳酸盐用量、水固比、浸出时间、硫酸亚铁用量等条件，其中碳酸盐用量超过最低限度后，增加其用量，对于铬渣解毒效果影响很小；硫酸亚铁用量是影响解毒效果的最关键因素，但实验中发现，硫酸亚铁未能被充分利用，部分转变为氢氧化亚铁沉淀进入残渣。固化剂应在解毒后对残渣单独处理，是影响浸出毒性的主要因素。通过实验，得出了固化剂的最佳用量。

## 11 结论

本研究以云南省陆良化工厂铬渣老渣为研究对象，测定了其中的六价铬Cr(VI)总含量，同时通过Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浸出铬渣中六价铬Cr(VI)在不同浓度和温度下的实验结果，对Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浸出铬渣中六价铬Cr(VI)动力学过程进行了分析。设计了碱法浸出-硫酸亚铁还原解毒实验，得出了解毒最佳实验条件和固化剂最佳用量。通过这些实验及实验数据，得到了以下结论：

(1) 通过Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液浸出铬渣中六价铬Cr(VI)与水浸铬渣中六价铬Cr(VI)对比的，水浸出的水溶性六价铬约占总六价铬含量的48%，但是Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液浸出时的浸出率最高可达84.02%，远远高于水浸时的浸出率。

(2) 不同浓度下Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液浸出铬渣中六价铬Cr(VI)的研究结果表明，尽管铬渣中六价铬Cr(VI)浸出率不与Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浓度成正比，即不符合完全的化学反应控制条件，它也不符合单纯的吸附-解吸规律。

(3) 不同温度下Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液浸出铬渣中六价铬Cr(VI)的研究结果表明，该过程不是单纯的内扩散控制、外扩散控制或化学反应控制，而是混合控制过程。用Stumm方程计算拟合后得不同温度下动力学方程中的速率常数lnK对1/T作图得一直线，用最小二乘法线性回归得lnK与1/T关系为： $\ln K = -4740.3/T + 9.4356$ ，求得活化能 $E_a = 39.41 \text{ kJ/mol}$ 。

(4) 碱法浸出-硫酸亚铁还原解毒实验研究发现，碳酸氢钠或碳酸钠作为铬渣六价铬浸出引发剂，效果较好。影响解毒效果的因素有碳酸盐用量、水固比、浸出时间、硫酸亚铁用量等条件，其中碳酸盐用量超过最低限度后，增加其用量，对于铬渣解毒效果影响很小；硫酸亚铁用量是影响解毒效果的最关键因素，但实验中发现，硫酸亚铁未能被充分利用，部分转变为氢氧化亚铁沉淀进入残渣。固化剂应在解毒后对残渣单独处理，是影响浸出毒性的主要因素。通过实验，得出了固化剂的最佳用量。

## 主要参考文献

- [1] Makino T, Kamewada K, Hatta T, et al. Determination of optimal chromium oxidation conditions and evaluation of soil oxidative activity in soils[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1998,64:435-441.
- [2] Siddique A, Zaigham N A, Mallick K A, et al. Geochemical and geostatistical investigations of chromium pollution in groundwater[J]. Water Environ Res, 2008,80(2):149-153.
- [3] Dai H, Liu J, Malkas L H, et al. Chromium reduces the in vitro activity and fidelity of DNA replication mediated by the human cell DNA synthesome[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2009,236(2):154-165.
- [4] Gao Y, Xia J. Chromium contamination accident in China: viewing environment policy of China[J]. Environ Sci Technol, 2011,45(20):8605-8606.
- [5] Zheng H, Li R, Cao S. Comment on "chromium contamination accident in china: viewing environment policy of china"[J]. Environ Sci Technol, 2011,45(23):9822.
- [6] 李兆业. 中国铬盐生产现状与发展建议[J]. 无机盐工业, 2005(2):1-3.
- [7] 纪柱. 中国铬盐近五十年发展概况[J]. 无机盐工业, 2010(12):1-5.
- [8] Papp J F. Chromium life cycle study[M]. US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1994.
- [9] Motzer W E. Chemistry, geochemistry, and geology of chromium and chromium compounds[J]. Chromium (VI) Handbook, 2004:23-88.
- [10] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1991(04):12-19.
- [11] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 第一版. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- [12] 章申, 王明远, 邹琪陶, 等. 中国土壤铬的地理分异[J]. 地理科学, 1983(4):321-328.
- [13] 李惠英, 曾江海. 土壤铬污染及其改良措施[J]. 1990(2):5-7.
- [14] 黄顺红. 铬渣堆场铬污染特征及其铬污染土壤微生物修复研究[D]. 中南大学, 2009.
- [15] 仲维科, 樊耀波, 王敏健. 我国农作物的重金属污染及其防止对策[J]. 农业环境保护, 2001(04):270-272.
- [16] 吴迪梅. 河北省污水灌溉对农业环境的影响及经济损失评估[D]. 中国农业大学环境工程, 2003.
- [17] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报,

2004(03):366-370.

- [18] 兰嗣国, 殷惠民, 狄一安, 等. 浅谈铬渣解毒技术[J]. 环境科学研究, 1998(3):53-56.
- [19] 曹仁林. 铬渣的治理与利用[J]. 农业环境保护, 1988,3(7):10-14.
- [20] 李爱琴, 唐宏建, 王阳峰. 环境中铬污染的生态效应及其防治[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2006,16(01):74-77.
- [21] 赵兴敏. 典型重金属在包气带和含水层中的迁移转化特征[D]. 吉林大学, 2008.
- [22] 周红卫, 施国新, 徐勤松, 等.  $\text{Cr}^{6+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 对水花生几种生理生化指标的影响比较[J]. 农村生态环境, 2002(04):35-40.
- [23] Huang S, Peng B, Yang Z, et al. Spatial distribution of chromium in soils contaminated by chromium-containing slag[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009,19(03):756-764.
- [24] 王惟咨, 何增耀. 铬对土壤生化代谢的影响[J]. 中国环境科学, 1990,10(6).
- [25] 曹仁林, 赵玉刚, 陶战. 土壤中铬与植物生长[J]. 农业环境保护, 1982,15(3):15-19.
- [26] McGRATH S P, CEGARRA J. Chemical extractability of heavy metals during and after long term applications of sewage sludge to soil[J]. Journal of Soil Science, 1992,43(2):313-321.
- [27] 吴启堂. 土壤重金属的生物有效性和环境质量标准[J]. 热带亚热带土壤科学, 1992,1(1):45-53.
- [28] 陈英旭, 何增耀, 吴建平. 土壤中铬的形态及其转化[J]. 环境科学, 1994,15(03):53-57.
- [29] 陈英旭, 何增耀, 吴建平, 等. 外源铬在土壤中的形态转化[J]. 农业环境保护, 1995,14(03):105-110.
- [30] 吴新民, 潘根兴, 姜海洋, 等. 南京城市土壤的特性与重金属污染的研究[J]. 生态环境, 2003,12(1):19-23.
- [31] 丁疆华, 温琰茂, 舒强. 土壤环境中镉、锌形态转化的探讨[J]. 城市环境与城市生态, 2001,14(02):47-49.
- [32] 刘春阳, 张宇峰, 滕洁. 土壤中重金属污染的研究进展[J]. 污染防治技术, 2006,19(04):42-45.
- [33] 李晶晶, 彭恩泽. 综述铬在土壤和植物中的赋存形式及迁移规律[J]. 工业安全与环保, 2005,31(03):31-33.
- [34] Bartlett R J. Chromium cycling in soils and water: links, gaps, and methods[J]. Environ Health Perspect, 1991,92:17-24.
- [35] 陈英旭, 骆永明, 朱永官, 等. 土壤中铬的化学行为研究 V. 土壤对Cr(III)吸附和沉

- 淀作用的影响因素[J]. 土壤学报, 1994(01).
- [36] 朱月珍. 土壤中六价铬的吸附与还原[J]. 环境化学, 1982(05).
- [37] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005,24(12):1499-1502.
- [38] 陈英旭. 土壤重金属的植物污染化学[M]. 科学出版社, 2008.
- [39] Tessier. A, Campbell. P G C, Bisson. M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate, trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979,51(7):844-851.
- [40] 邵孝侯, 邢光熹, 侯文华. 连续提取法区分土壤重金属元素形态的研究及其应用[J]. 土壤学进展, 1994(03).
- [41] 王学锋, 杨艳琴. 土壤-植物系统重金属形态分析和生物有效性研究进展[J]. 化工环保, 2004,24(01):24-28.
- [42] 杜平. 铅锌冶炼厂周边土壤中重金属污染的空间分布及其形态研究[D]. 中国科学院环境科学研究院环境科学, 2007.
- [43] Arunachalam J, Emons H, Krasnodebska B. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples[J]. Analytical Chemistry, 2002,181(2):147-159.
- [44] 何红蓼, 李冰, 杨红霞, 等. 环境样品中痕量元素的化学形态分析 I. 分析技术在化学形态分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2005,24(01):51-58.
- [45] 宋菁. 典型铬渣污染场地调查与修复技术筛选[D]. 青岛理工大学环境工程, 2010.
- [46] 裴廷权, 王里奥, 钟山, 等. 典型铬渣简易掩埋场铬渣及土壤铬污染特征和处置分析[J]. 环境工程学报, 2008,02(07):994-999.
- [47] Mulligan C N, Yong R N Gibbs F. Removal of heavy metals form contaminated soil and sediments using the biosurfactant surfactin[J]. Soil Contam, 1998,8(2):231-254.
- [48] 张定一. 土壤有机质对六价铬的解毒作用[J]. 农业环境保护, 1990(4):29-31.
- [49] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [50] Wittbrodt P, Palmer C. Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid[J]. 1995,1(29):255-263.
- [51] USEPA E P A. Reviews of the Environmental Effects of Pollutants:III.Chromium[M/OL].
- [52] Burke T, Fagliano J, Goldoft M, et al. Chromite Ore Processing Residue in Hudson County, New-Jersey[J]. Environ Health Perspect, 1991,92:131-137.
- [53] Dermatas D, Bonaparte R, Chrysochoou M, et al. Chromite ore processing residue (COPR): Hazardous contaminated soil or solid waste?[J]. Contaminated Sediments: Evaluation and Remediation Techniques, 2006,1482:145-154.

- [54] 纪柱. 铬渣治理工程实用技术[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [55] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1964,28(8):1273-1285.
- [56] Shanker A K, Venkateswarlu B. Chromium: Environmental Pollution, Health Effects and Mode of Action[J]. 2011:650-659.
- [57] Rai D, Eary L E, Zachara J M. Environmental chemistry of chromium[J]. *Science of The Total Environment*, 1989,86(1-2):15-23.
- [58] Unceta N, Seby F, Malherbe J, et al. Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010,397(3):1097-1111.
- [59] Davis A, Olsen R L. the geochemistry of chromium migration and remediation in the subsurface[J]. *ground water*, 1995,33(5):759-768.
- [60] Sparks D L. *Environmental Soil Chemistry*[M]. Elsevier Science, 2002.
- [61] 环境保护部科技标准司. HJ 2017-2012 铬渣干法解毒处理处置工程技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [62] 盛灿文, 柴立元, 王云燕, 等. 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(2):25-30.
- [63] Chrysochoou M, Fakra S C, Marcus M A, et al. Microstructural Analyses of Cr(VI) Speciation in Chromite Ore Processing Residue (COPR)[J]. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 2009,43(14):5461-5466.
- [64] Zhou M F, Bai W J. Chromite Deposits in China and Their Origin[J]. *Mineralium Deposita*, 1992,27(3):192-199.
- [65] Whittleston R A, Stewart D I, Mortimer R J, et al. Chromate reduction in Fe(II)-containing soil affected by hyperalkaline leachate from chromite ore processing residue[J]. *J Hazard Mater*, 2011,194:15-23.
- [66] Wang T, He M, Pan Q. A new method for the treatment of chromite ore processing residues[J]. *J Hazard Mater*, 2007,149(2):440-444.
- [67] Zhang D, He S, Dai L, et al. Impact of pyrolysis process on the chromium behavior of COPR[J]. *J Hazard Mater*, 2009,172(2-3):1597-1601.
- [68] Tinjum J M, Benson C H, Edil T B. Mobilization of Cr(VI) from chromite ore processing residue through acid treatment[J]. *Sci Total Environ*, 2008,391(1):13-25.
- [69] Wazne M, Jagupilla S C, Moon D H, et al. Assessment of calcium polysulfide for the remediation of hexavalent chromium in chromite ore processing residue (COPR)[J]. *J Hazard Mater*, 2007,143(3):620-628.

- [70] Moon D H, Wazne M, Dermatas D, et al. Long-term treatment issues with chromite ore processing residue (COPR): Cr(6+) reduction and heave[J]. J Hazard Mater, 2007,143(3):629-635.
- [71] Graham M C, Farmer J G, Anderson P, et al. Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue[J]. Sci Total Environ, 2006,364(1-3):32-44.
- [72] Du J, Lu J, Wu Q, et al. Reduction and immobilization of chromate in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron[J]. J Hazard Mater, 2012,215-216:152-158.
- [73] 景学森. 铬渣中铬(VI)浸出特性及酸溶湿法解毒工艺研究[D]. 西北农林科技大学环境工程, 2007.
- [74] 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]. Science of The Total Environment, 2003,308(1-3):195-210.
- [75] Hillier S, Lumsdon D G, Brydson R, et al. Hydrogarnet: a host phase for Cr(VI) in chromite ore processing residue (COPR) and other high pH wastes[J]. Environ Sci Technol, 2007,41(6):1921-1927.
- [76] 崔永峰. 铬渣干法解毒无害化处理分析[J]. 甘肃科技, 2012(05):49-50.
- [77] 石玉敏, 苏丹, 常春芝. 铬渣堆存现状及干法解毒工程技术[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2009(01):189-194.
- [78] 付永胜, 欧阳峰. 铬渣作水泥矿化剂的技术条件研究[J]. 西南交通大学学报, 2002(01):26-28.
- [79] 周广柱, 周静, 刘意章, 等. 铬渣矿物学性质及其湿法解毒意义[J]. 无机盐工业, 2013(04):5-8.
- [80] 唐冬秀, 李晓湘, 宋和付. 利用酸性废液处理含铬废渣的研究[J]. 无机盐工业, 2001,33(5):25-26.
- [81] 马明亮, 陆秉权, 王统寿, 等. 铬渣干法解毒还原煅烧回转窑: 2011-11-23.
- [82] 史培阳, 王雪光. 晶化温度对微晶玻璃析晶行为和性能的影响[J]. 科技创新导报, 2011(20):106-107.
- [83] 贝丽娜. 铬渣微晶玻璃析晶行为的研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2008(02):19-21.
- [84] 肖汉宁, 时海霞, 陈钢军. 利用铬渣制备微晶玻璃的研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2005(04):82-87.

- [85] 张军, 杨作宏. 烧结-炼铁法处理铬渣在酒钢的应用[J]. 酒钢科技, 2012(04):13-16.
- [86] 孟凡伟, 朱元洪, 肖勇, 等. 铬渣烧结炼铁的应用研究[J]. 环境科学与管理, 2010(11):116-118.
- [87] 孙英杰, 杨肖杰, 李东桂, 等. 铬渣替代白云石用于烧结炼铁掺加量的简化算法[J]. 无机盐工业, 2009(05):48-50.
- [88] 纪烈孔. 铬渣烧制炻质砖的渣解毒机理研究[J]. 无机盐工业, 2001(04):10-12.
- [89] 唐景春, 丁立强, 殷红, 等. 铬渣制砖的毒性浸出及评价[J]. 工业安全与环保, 2001(08):33-34.
- [90] 曹仁林, 霍文瑞, 何宗兰, 等. 铬渣钙镁磷肥改土对地下水潜在影响[J]. 农业环境与发展, 1997(04):24-25.
- [91] 曾亚嫔. 用铬渣作熔剂的高炉法生产钙镁磷肥[J]. 化工环保, 1990(03):169-172.
- [92] 李阿鹏, 彭康, 伦惠林, 等. 固体废渣制备新型耐火材料的研究进展[J]. 材料导报, 2013(19):135-139.
- [93] 刘帅, 侯庆东, 刘森起. 碳素铬渣用于耐火材料的探讨[J]. 耐火材料, 2010(04):317-318.
- [94] 薛文东, 谢静, 李勇, 等. 利用铬渣制备耐火材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2009(S2):1226-1228.
- [95] Tinjum J M, Benson C H, Edil T B. Mobilization of Cr (VI) from chromite ore processing residue through acid treatment[J]. Science of the total environment, 2008,391(1):13-25.
- [96] Geelhoed J S, Meeussen J C, Hillier S, et al. Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of Cr (VI) and other major elements from chromite ore processing residue[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002,66(22):3927-3942.
- [97] Graham M C, Farmer J G, Anderson P, et al. Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue[J]. Science of the Total Environment, 2006,364(1):32-44.
- [98] 蔡木林, 景学森, 杨亚提. 铬渣酸溶性六价铬浸出动力学研究[J]. 环境工程学报, 2007(10):41-44.
- [99] 景学森. 铬渣中铬(VI)浸出特性及酸溶湿法解毒工艺研究[D]. 西北农林科技大学, 2007.
- [100] 陈振林, 黄志强. 二氧化碳常温浸提法回收铬渣中铬的研究[J]. 无机盐工业, 2006(8):24-26.
- [101] 盛灿文, 柴立元, 王云燕, 等. 铬渣中六价铬水浸动力学研究[J]. 安全与环境工程,

- 2006(3):31-34.
- [102] 柴立元, 赵堃, 舒余德, 等. 铬渣NaCl浸出动力学[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007(3):48-50.
- [103] 刘伟, 李斌, 周秋生, 等. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系处理铬渣的热力学分析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011(5):5-7.
- [104] Moon D H, Wazne M, Jagupilla S C, et al. Particle size and pH effects on remediation of chromite ore processing residue using calcium polysulfide (CaS<sub>5</sub>)[J]. Science of The Total Environment, 2008,399(1 - 3):2-10.
- [105] 肖凯. 铬渣的矿物属性框架及其化学处理方法[D]. 华中科技大学, 2012.
- [106] 秦利玲, 李强, 王天贵. 铬渣中六价铬浸出方法对比实验研究[J]. 无机盐工业, 2012(2):51-52.
- [107] Stephen H, Stephen T. Solubilities of Inorganic and Organic Compounds[M]. New York: Macmillan, 1963.
- [108] 王天贵, 李佐虎. 铬酸钙溶解动力学研究及溶解度测定[J]. 化学工程, 2005(6):48-50.
- [109] Lide D R. Handbook of Chemistry and Physics[M]. CRC Press, 1998.
- [110] 潘金芳, 冯晓西, 张大年. 化工铬渣中铬的存在形态研究[J]. 上海环境科学, 1996(3):805-809.

## 致 谢

非常珍惜在中国科学院地球化学研究所博士后工作的这段日子。尽管时间转眼已过，但此间给予帮助的人给我印象深刻，特在此表示衷心感谢。

能够给我提供良好的工作条件、并创造多种机会参加科研项目和对外交流工作的是尊敬的导师肖唐付研究员。从2011年初至今，无论是野外工作还是室内探究，都给予我悉心指导，并在生活和工作条件上提供了很多帮助。他深邃的科学思想和正直且平易近人的生活作风，深深感动着我，并将惠及我的一生。在此特向导师肖唐付研究员表示诚挚的感谢。

在站期间，地化所很多老师给我很多帮助。环境室的林剑研究员在铬渣样品采集和铬污染场地考察以及后期的研究中，提供很大支持；冯新斌研究员、陈敬安研究员、王宁研究员、王丽英老师、雒飞老师在工作条件上提供很多帮助；李心清研究员在对外交流和学习工作中给予很大帮助；宁增平博士在实验设计与实施过程以及生活中，提供很多帮助。在此特向帮助过我的老师们表示衷心感谢。

感谢课题组刘意章博士、贾彦龙博士、孙旻博士、肖恩宗同学在科研工作中提供的大力支持，感谢我的研究生周静同学、刘凯凯同学在样品处理和分析测试中付出的辛勤劳动。

还要感谢我的家人，全力支持我的工作，能让我能一心投入科研工作、在地化所学习和提高科研水平。

## 博士后研究工作期间参加项目与取得的成果

### 主要参加的项目：

- 1、西南喀斯特地区矿山环境重金属复合污染的生物地球化学与生物修复研究（2009—2011）中科院重要方向项目（kzcx2-yw-135）
- 2、典型煤矿区废物区域环境污染特征及高光谱响应研究（2013-2016）山东省自然科学基金（ZR2013DM008）

### 发表的文章：

1. 周广柱, 王翠珍, 刘意章, 等. 多重分形理论在环境科学领域的研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013(01):107-113.
2. 周广柱, 周静, 刘意章, 等. 铬渣矿物学性质及其湿法解毒意义[J]. 无机盐工业, 2013(04):5-8.
3. 贾彦龙, 肖唐付, 周广柱, 等. 水体、土壤和沉积物中铊的化学形态研究进展[J]. 环境化学, 2013(06):917-925.
4. Zhou G, Chen M, Zhang K, et al. Environmental geochemistry research on Fe and Mn in Jilihe basin, Wuhan, China, 2011[C]. IEEE Computer Society, 2011.
5. Wang C, Zhou G, Zheng Z. Extraction of scandium from red mud using ELM with P204 as carrier, Guangzhou, China, 2013[C]. Trans Tech Publications, 2013.
6. 王翠珍, 周广柱, 宋芳, 等. 超声振荡条件下赤泥盐酸介质浸提铊的研究[J]. 无机盐工业, 2013(05):44-46.
7. Jia Y, Xiao T, Zhou G, et al. Thallium at the interface of soil and green cabbage (*Brassica oleracea L. var. capitata L.*): Soil-plant transfer and influencing factors[J]. Science of the Total Environment, 2013,450-451:140-147.
8. Liu Y, Xiao T, Ning Z, et al. High cadmium concentration in soil in the Three Gorges region: Geogenic source and potential bioavailability[J]. Applied Geochemistry, 2013,37:149-156.
9. 王翠珍, 周广柱. 一种高压静电连续破乳装置【P】：申请号 CN202212029U,公开日期2012-05-09.