

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.01.009

## 利用吡啶类离子液体萃取分离电镀污泥中的 $\text{Cr}^{6+}$ 与 $\text{Fe}^{3+}$

周超, 李勇, 薛向欣

(东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 多数电镀污泥含有 $\text{Cr}(\text{VI})$ , 对环境危害性极大, 但其又是重要的稀有金属, 对其资源化利用显得尤为重要。本文以N-辛基吡啶氯盐( $[\text{OPy}]\text{Cl}$ )离子液体为萃取剂, 正戊醇为稀释剂, 采用溶剂萃取法进行电镀污泥硫酸浸出液中 $\text{Cr}^{6+}$ 的萃取分离的实验研究。结果表明, N-辛基吡啶氯盐( $[\text{OPy}]\text{Cl}$ )离子液体对 $\text{Cr}^{6+}$ 具有较好的萃取选择性, 而对于 $\text{Fe}^{3+}$ 的萃取能力较弱。探索 $[\text{OPy}]\text{Cl}$ 萃取剂对萃取分离 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 的方法, 不仅有利于环境与资源, 不会产生二次污染, 而且为湿法冶金工业提供了一种高效、绿色的冶金分离技术。

**关键词:** 电镀污泥; N-辛基吡啶氯盐; 离子液体; 萃取分离

中图分类号: O652.62

文献标识码: A

## Extraction Separation of $\text{Cr}^{6+}$ and $\text{Fe}^{3+}$ from Electroplating Sludge Using Pyridine Ionic Liquids

ZHOU Chao, LI Yong, XUE Xiangxin

(College of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Electroplating sludge mainly contains  $\text{Cr}(\text{VI})$  and is extremely harmful to the environment, but  $\text{Cr}(\text{VI})$  is also an important rare metal, so it is especially important for its resource utilization. In this paper, the research was designed to extract and separate  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  by solvent extraction using pyridine ionic liquids as extractant and pentanol as diluent. The results showed that N-octylpyridinium chloride ionic liquid had good extraction selectivity for  $\text{Cr}^{6+}$ , but its extraction ability for  $\text{Fe}^{3+}$  was weak. Exploring the extraction and separation of chromium and iron with  $[\text{OPy}]\text{Cl}$  extractant not only is beneficial to the environment and resources, but also provides an efficient and green metallurgical separation technology for hydrometallurgical industry.

**Keywords:** electroplating sludge; N-octylpyridinium chloride; ionic liquids; extraction separation

我国电镀企业每年产生约40亿立方米电镀废水, 约0.1亿吨电镀污泥。在电镀污泥中常常赋存大量的铬<sup>[1-2]</sup>, 而铬在我国地位举足轻重, 其在电镀铸造、化工冶金、生物制药等领域用途广泛<sup>[3-4]</sup>。但

我国铬铁矿年产量还不到世界年产量的1%<sup>[5]</sup>, 铬资源缺口很大。此外, 在1998年1月1日实施的《中华人民共和国污水综合排放标准》中, 对第一类污染物最高允许排放浓度规定, 总铬为1.5 mg/L,  $\text{Cr}^{6+}$ 为0.5

收稿日期: 2018-07-29

修回日期: 2018-08-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1502273)

mg/L<sup>[6]</sup>。由于毒性强,回收处理困难,Cr<sup>6+</sup>是环境污染的主要物质之一,因此,探索处理含铬废水的方法和工艺是十分重要的课题<sup>[7-11]</sup>,对电镀污泥的回收利用,对环境保护、资源综合利用方面都有着重大意义。

电镀污泥以及电镀液中最主要的组成元素是铬与铁,铬与铁元素在元素周期表中位置相近,且化学性质也相似,因此,从电镀污泥中提取铬的核心与实质是铬、铁分离。目前,铬、铁分离提取的主要方法有沉淀法、电化学法、溶剂萃取法等方法。曾强<sup>[12]</sup>通过黄钠铁矾法与中和水解沉淀法回收废液中的铁及铬,最终铁与铬的回收率分别达到99.9%和99.5%。沉淀法容易产生二次污染,在处理过程中会产生大量废水,且沉淀率不够,不利于工业生产。谈维杰等<sup>[13]</sup>采用皂化的P204磺化煤油体系共萃铬、铁,选择性反萃分离铬、铁工艺,经过三级逆流反萃,铬反萃率为97.5%,铬浓度富集到29.5 g/L,铁浓度为10 mg/L。李雪飞<sup>[14]</sup>分别采用P204、P507对污泥酸浸液中Cr、Fe进行萃取,研究表明Fe、Cr萃取率分别为99%、25%。溶剂萃取法具有分离系数大、工艺流程短,操作简便,能耗少等优点,可进一步实现铬、铁的有效分离提取。

相较于传统的有机溶剂,吡啶类离子液体具有不挥发、萃取率高、萃取平衡时间短、萃取之后无乳化现象等特点,且该类离子液体可循环使用,对环境无污染,因此是一种环境友好型的处理方式。基于魏君怡等<sup>[15]</sup>的研究,咪唑类离子液体萃取分离金属离子有着良好的效果,与咪唑类离子液体相比,吡啶类离子液体成本很低,易于生物降解,因此本文提出采用N-辛基吡啶氯盐离子液体萃取金属离子的新思路,该类离子液体具有极性大、离子结合能力强、一定的疏水特性等诸多优点<sup>[16]</sup>,且吡啶类离子液体对于萃取分离电镀污泥硫酸浸出液中铬铁的研究还未见报道。

本文以N-辛基吡啶氯盐([OPy]Cl)离子液体为萃取剂,以正戊醇为稀释剂,以电镀污泥硫酸浸出液为水相,进行电镀污泥中铬、铁的萃取实验以及萃取机理的研究,为电镀污泥的高效资源化利用和金属铬的回收提供了新的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

本实验所用的电镀污泥原料来自某电镀污泥处理厂,经多次均匀取样分析,料液的化学组成如表1所示。N-辛基吡啶氯盐([OPy]Cl)(化学纯)(林州市科能材料科技有限公司)、正戊醇(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司)。

表1 料液的化学组成(g/L)

成分	Cr	Fe	Ca	Mn	Ti	Si	P
含量	0.10	0.85	0.55	0.35	0.17	0.23	0.02

### 1.2 分析测试仪器

Optima 8300D型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PE公司);Nicolet380型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(美国热电集团);SHA-C型恒温水浴振荡器(巩义市予华仪器有限公司);UV-2550型紫外可见分光光度计(日本岛津公司);TG-60型高速离心机(巩义市予华仪器有限公司)。

### 1.3 实验步骤

离子液体具有黏度大、存在状态受温度影响等特点,因此在配制有机相时,以正戊醇作为稀释剂,按照一定萃取剂浓度准确称量N-辛基吡啶氯盐的质量,充分搅拌后进行定容。

按既定实验方案准确量取20.0 mL萃原液和一定量的萃取剂(有机相)置于150 mL锥形瓶中,将其放入恒温水浴振荡器中,在一定温度下匀速振荡一定时间,经离心机在2000 r/min下离心10.0 min使得有机相与水相(萃余液)分离,采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定萃余液中金属离子浓度,有机相中的金属离子浓度用差减法推算求得。萃取体系中萃取率( $E$ )、分配比( $D$ )以及分配系数( $\beta$ )根据式(1)~(3)计算。

$$E\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$D = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{D_{\text{Cr}}}{D_{\text{Fe}}} \quad (3)$$

式中,  $C_0$  和  $C_e$  分别为萃原液和萃余液中金属离子的浓度,  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V_{\text{aq}}$  和  $V_{\text{org}}$  分别为水相和有机相的体积,  $\text{mL}$ ;  $D_{\text{Cr}}$  和  $D_{\text{Fe}}$  分别为  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的分配比;  $\beta$  为  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的分离系数, 由于铬铁分离系数较大, 因此本文采用  $\lg\beta$  作图。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 萃取剂浓度对萃取率的影响

萃取剂浓度是影响金属离子萃取率的重要因素。适当的萃取剂用量, 可以达到良好的萃取效果, 但过量萃取剂的使用又会增加成本。本文选取了 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0 和 12.0  $\text{g/L}$  共 14 个不同的萃取剂浓度  $\rho$ , 在相比 (有机相与水相的体积之比,  $\text{O/A}$ ) 为 1、温度为  $25^\circ\text{C}$ 、萃取时间为 35 s 的条件下, 研究萃取剂浓度对萃取率  $E$  的影响。实验结果如图 1 所示。

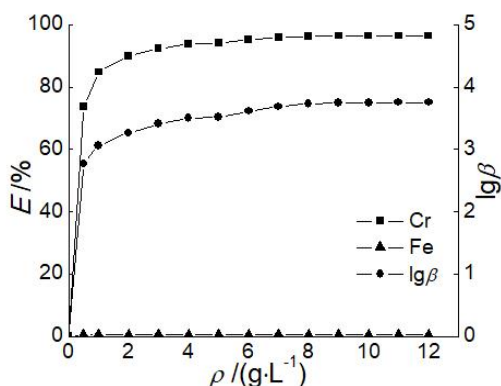


图1 萃取剂浓度对萃取率的影响

由图 1 可知, 当  $[\text{OPy}][\text{Cl}]$  的浓度为 0  $\text{g/L}$  时, 稀释剂正戊醇对  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的萃取率为 0, 表明正戊醇对  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  无萃取能力。随着  $[\text{OPy}][\text{Cl}]$  浓度的升高,  $\text{Cr}^{6+}$  的萃取率升高, 且  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的萃取分离系数增大。当  $[\text{OPy}][\text{Cl}]$  的浓度达到 10  $\text{g/L}$  时,  $\text{Cr}^{6+}$  的萃取率达到最大, 此后萃取率不变,  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的萃取分离系数为 5594.77。体现了萃取剂对铬铁有较好的分离效果。因此, 为保证较好的萃取分离效果, 且有效节约地使用萃取剂, 后续实验选择 10.0  $\text{g/L}$  的萃取剂浓度。

### 2.2 O/A 对萃取率的影响

相比  $\text{O/A}$  是考察萃取剂对金属离子的萃取量和分配比的一个重要参数,  $\text{O/A}$  过大会造成萃取剂的浪费。本文选取了 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、

0.8、0.9、1.0、1.1 和 1.2 共 12 个不同的  $\text{O/A}$  值, 在温度为  $25^\circ\text{C}$ 、萃取剂浓度为 10.0  $\text{g/L}$ 、萃取时间为 35 s 的条件下, 研究  $\text{O/A}$  对萃取率的影响。实验结果如图 2 所示。

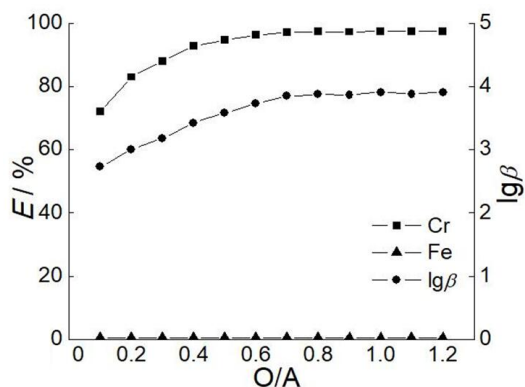


图2 相比 O/A 对萃取率的影响

由图 2 可知,  $\text{O/A}$  的增大会导致  $\text{Cr}^{6+}$  的萃取率的升高, 当  $\text{O/A}$  为 0.8 时,  $\text{Cr}^{6+}$  的萃取率达到 97.30%,  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的萃取分离系数达到最大, 此后再增大萃取剂的用量, 萃取率不变。综合考虑萃取剂用量和萃取效果, 后续实验的  $\text{O/A}$  选择为 0.8, 即有机相与水相的体积比为 0.8。

### 2.3 温度对萃取率的影响

离子液体的黏度、溶解性能和传质效率受温度影响, 从而会影响萃取效率<sup>[17]</sup>。选取合适的萃取温度, 有利于加快萃取时间, 提高反应速率和生产效率。本文分别选取了 25、30、35、40 和  $45^\circ\text{C}$  共 5 个不同的温度, 在  $\text{O/A}$  为 0.8, 萃取剂浓度为 10.0  $\text{g/L}$ 、萃取时间为 35 s 的条件下, 研究温度对萃取率的影响。实验结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 当温度为  $25^\circ\text{C}$  时,  $\text{Cr}^{6+}$  的萃取率达

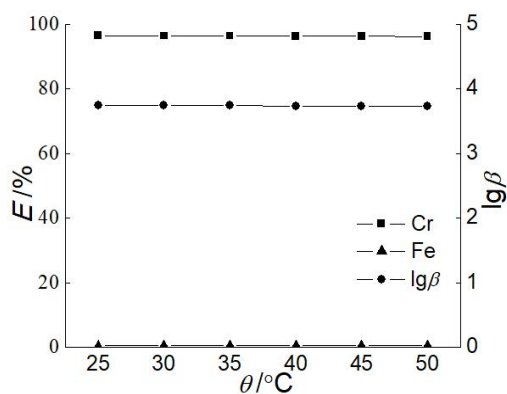


图3 温度对萃取率的影响

到97.30%,随着温度的升高, $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 的萃取分离系数变化不大,萃取率的变化不超过0.2%,但 $[\text{OPy}]\text{Cl}$ 的离子间热运动加剧,离子液体的自扩散系数增大,密度降低,且黏度随温度的升高而减小<sup>[18]</sup>,会造成有机相的损失以及能源的消耗。因此,在确保萃取分离效果的前提下,为节约能源、降低能耗,后续实验在25℃条件下进行。

## 2.4 萃取时间对萃取率的影响

金属离子通过传质作用进入有机相形成萃合物而达到萃取的目的,萃取时间决定传质的快慢<sup>[19]</sup>。本文分别选取了5、10、15、20、25、30、35、40和45 s共9个不同的萃取时间,在O/A为0.8,萃取剂浓度为10.0 g/L,温度为25℃的条件下,研究萃取时间对萃取率的影响。实验结果如图4所示。

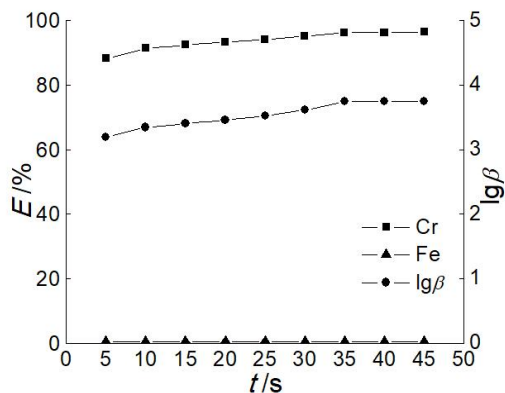


图4 萃取时间对萃取率的影响

由图4可知, $\text{Cr}^{6+}$ 的萃取率随着萃取时间的增加快速升高,且 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 的萃取分离系数增大。当振荡至35 s时 $\text{Cr}^{6+}$ 在两相分配达到平衡,萃取率达到最大, $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 的萃取分离系数也达到最大,此后萃取率保持不变。因此,后续实验的时间选择为35 s。

## 3 $[\text{OPy}]\text{Cl}$ 萃取分离铬、铁机理研究

通过对萃取机理的研究可以确定萃取剂与被萃物之间的相互作用,确定萃合物的结构,对萃取剂的选择以及萃取工艺参数的确定起着重要作用。萃取机理不同,萃取体系不同,因此研究本文的萃取机理十分有必要。

$\text{Cr}^{6+}$ 在水溶液中的存在形态比较简单,当铬浓度低于0.02 mol/L时, $\text{HCrO}_4^-$ 占主导而与pH无关,

本文实验选取的铬浓度低于0.02 mol/L,因此,推测萃取过程中 $\text{Cr}^{6+}$ 可能主要以 $\text{HCrO}_4^-$ 的形式存在<sup>[20]</sup>。

## 3.1 等摩尔系列法

等摩尔系列法又称连续变化法、浓比递变法,是测定萃合物组成比的方法之一,具有实验简单的优点<sup>[21]</sup>。

等摩尔系列法是在水相中被萃取物的初始摩尔浓度和有机相中的萃取剂摩尔浓度之和保持恒定的情况下,连续改变萃取体系中被萃取物与萃取剂的摩尔比进行萃取,根据平衡后有机相中被萃取物的浓度对水相中被萃取物初始浓度或有机相中萃取剂初始浓度的定量关系来确定萃合物组成的方法。曲线的极大值对应的有机相被萃取物的浓度与有机相中萃取剂的浓度的比值即为萃合比<sup>[22-23]</sup>。

选取不同萃取剂浓度的有机相(15 mL)和对应浓度的水相(15 mL),按照第1.3节实验步骤在25℃、相比O/A为1的条件下进行萃取,组合方式如表2所示。绘制有机相中 $\text{Cr}^{6+}$ 的浓度对水相中 $\text{Cr}^{6+}$ 初始浓度的关系曲线,如图5所示。

表2 等摩尔系列法萃取实验

编号	有机相中萃取剂初始浓度/( $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	水相中被萃取物初始浓度/( $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	18	2
2	16	4
3	14	6
4	12	8
5	10	10
6	8	12
7	6	14
8	4	16
9	2	18

由图5可知,曲线的极大值所对应的水相中 $\text{Cr}^{6+}$ 初始浓度为0.010 mol/L,有机相中萃取剂初始浓度为0.010 mol/L,有机相中 $\text{Cr}^{6+}$ 的浓度为0.00947 mol/L,有机相中 $\text{Cr}^{6+}$ 浓度与有机相中萃取剂初始浓度的比值为0.947,即萃合比约为1:1,可以证明负载有机相中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 以 $\text{HCrO}_4^-$ 的形式为主存在,萃



合物结构为 $[\text{OPy}][\text{HCrO}_4]$ 。

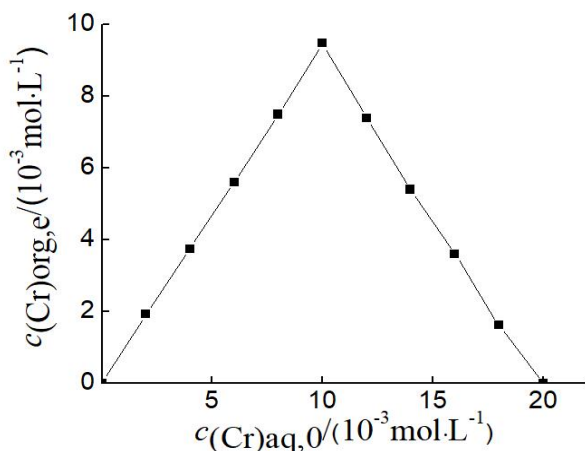


图5 等摩尔系列法萃取曲线

### 3.2 红外光谱分析

图6为 $[\text{OPy}]\text{Cl}$ 、 $[\text{OPy}]\text{Cl}-\text{Cr}(\text{VI})$ 萃合物的红外光谱图。通过对红外谱图的比较可以看出萃取之后,吡啶环大部分特征吸收峰未发生明显位移且强度变化不大。萃合物中,波数为 $2861 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰值是辛基上饱和C-H伸缩振动峰; $1465 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰值是吡啶环骨架的振动吸收峰。因此,萃合物的阳离子结构与 $[\text{OPy}]^+$ 结构保持一致,并且与文献[24]分析相符。萃合物中在 $888 \text{ cm}^{-1}$ 出现了强的振动吸收峰,表明萃合物中Cr-O键的存在,萃取过程符合阴离子交换。

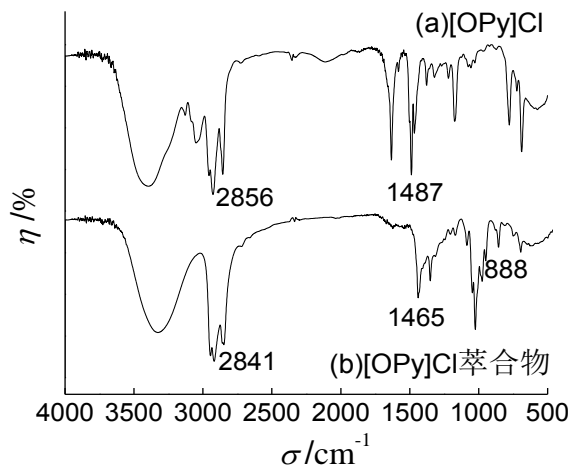
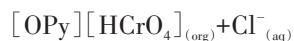


图6  $[\text{OPy}]\text{Cl}$ 、 $[\text{OPy}]\text{Cl}-\text{Cr}(\text{VI})$ 萃合物的红外光谱图

综上所述,可以推断 $[\text{OPy}][\text{Cl}]$ 离子液体萃取剂萃取分离 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ ,其萃取机理为阴离子交换,方程式如下所示: $\text{HCrO}_4^- (\text{aq}) + [\text{OPy}]\text{Cl} (\text{org}) =$



## 4 结论

(1)最适宜的反应条件: $\text{O/A}$ 为0.8,萃取剂浓度为 $10.0 \text{ g/L}$ ,萃取时间为 $35 \text{ s}$ ,温度为 $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,在该条件下, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的萃取率为 $97.30\%$ 。

(2)实验结果表明, $\text{N}$ -辛基吡啶氯盐离子液体对 $\text{Cr}^{6+}$ 萃取效果好,而对于 $\text{Fe}^{3+}$ 基本没有萃取效果。

(3)通过等摩尔系列法、红外光谱分析等方法研究并确定了萃取机理,推测萃合物结构为 $[\text{OPy}][\text{HCrO}_4]$ 。

## 参考文献

- [1] 雷婷, 张玉林, 王少龙. 锆的提取方法[M]. 北京: 冶金工业出版社. 2007: 9-38.
- [2] 张川. 基于循环经济的我国钢铁企业能源效率研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- [3] 徐志峰, 赵洪兴, 王成彦, 等. 由混合电镀污泥硫酸浸出液选择性沉淀分离铬的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(5): 7-8.
- [4] 霍小平, 秦炜, 孙晓玮, 等. D2EHPA 萃取回收  $\text{Cr}(\text{III})$  的研究[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(5): 849-850.
- [5] Fan Y Y, Wang X W, Wang M Y. Separation and recovery of chromium and vanadium from vanadium-containing chromate solution by ion exchange[J]. Hydrometallurgy, 2013, 136: 31-35.
- [6] B8978-1996, Integrated wastewater discharge standard (中华人民共和国国家标准污水综合排放标准) [S].
- [7] Caroline H, William B, Jean F, et al. Absorption and desorption of chromium ions by poly (acrylic acid) gels [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72 (44): 455-466.
- [8] Csobán K, Joó P. Sorption of  $\text{Cr}(\text{III})$  on silica and aluminum oxide: Experiments and modeling [J]. Colloid and Surface A, 1999, 151(1-2): 97-112.
- [9] Liu Z L, Liu H W, Li R. Photocatalytic reduction of wastewater containing  $\text{Cr}(\text{VI})$  by photocatalyst  $\text{Cu}_2\text{O}$  [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, 21(1): 88-92.
- [10] Thongchai P, Orathai C, Yaowanud S, et al. A bench-scale study on chromium recovery from tanning wastewater [J]. Water Science & Technology, 1995, 31 (9): 73-81.
- [11] Abdelhamid M, Denise B. The extraction of titanium,

- chromium and cadmium from phosphoric acid solutions by p-(1,1,3,3-tetramethyl butyl) phenyl phosphoric acid in kerosene diluent [J]. Hydrometallurgy, 1995, 37 (2): 117-121.
- [12] 曾强. 酸性重金属废水的综合处理研究[D]. 四川: 重庆大学, 2015.
- [13] 谈维杰, 肖连生, 张贵清, 等. 萃取法提取铬(Ⅲ)分离铁(Ⅱ)的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8 (3): 35-41.
- [14] 李雪飞. 电镀污泥中铬的分离工艺研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- [15] 魏君怡, 李勇. 应用[Omim][BF<sub>4</sub>]为萃取剂分离钒铬渣酸浸液中钒/铬的研究[J]. 电镀与精饰, 2017, 39 (8): 37-42.
- [16] 蒋霖. 钒铬溶液中钒铬提取及分离工艺研究进展[J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(6): 52-59.
- [17] Fan Y Y, Wang X W, Wang M Y. Separation and recovery of chromium and vanadium from vanadium-containing chromate solution by ion exchange [J]. Hydrometallurgy, 2013, 136: 31-35.
- [18] Domingo J L, Gómez M. Vanadium compounds for the treatment of human diabetes mellitus: A scientific curiosity A review of thirty years of research [J]. Food and Chemical Toxicology, 2016, 95: 137-141.
- [19] 王雪峰. 我国钒钛磁铁矿典型矿区资源综合利用潜力评价研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2015.
- [20] Feng L, Pengge N, Hong B C, et al. Measurement and modeling for vanadium extraction from NaVO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system by primary amine N1923[J]. Chemical Thermodynamics, 2014, 80: 13-21.
- [21] Peng Y X. The New Theoretical analysis of equimolar series method for the determination of the composition of complexes [J]. Journal of Analytical Science, 2003, 19 (6): 592-593.
- [22] 李洪仁, 王颖. 等摩尔系列法测定配合物稳定常数的数据处理[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2014, 26 (4): 281-283.
- [23] 地木拉提, 黄雪莉, 侯娟, 等. 萃取分离盐酸硫酸时萃合物萃合比测定[J]. 新疆石油学院学报, 2001, 13 (1): 56-57.
- [24] 赵志刚, 田鹏, 张璇, 等. 溴化N-正辛基吡啶的制备及其乙醇溶液的电导率[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2012, 30(2): 262-264.