



采用萃取剂[Omim][BF₄]分离提取 铬渣中的 Cr₂O₇²⁻

魏君怡, 李 勇, 薛向欣

(东北大学 冶金学院, 沈阳, 110819)

摘 要: 铬渣是重要的工业固体废物, 具有极其严重的环境危害性, 分离提取铬的资源化利用是减少铬渣环境污染和资源浪费的有效途径。以 1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体([Omim][BF₄])为萃取剂, 戊醇为稀释剂, 对铬渣酸浸液进行萃取和反萃取实验。在萃取实验过程中, 分别考察萃取剂浓度、时间、pH 等条件的影响作用。采用斜率法及红外光谱分析进行了萃取机理研究, 最后进行了反萃取实验研究。结果表明: 在萃取剂浓度 $\rho([Omim][BF_4])=50.0$ g/L、6.0 min、pH 为 1.408~2.006 条件下, Cr₂O₇²⁻ 的萃取率达到 94.81%; [Omim][BF₄]对 Cr₂O₇²⁻ 的萃取主要是根据软硬酸碱理论通过离子缔合形成萃合物达到较高的萃取率; 在 pH=10、反萃取剂为 0.5 mol/L NaBr+0.5 mol/L (NH₄)₂SO₃、15.0 min 的条件下, 铬的反萃率达到 99.35%。实现了铬渣中铬资源的分离提取。

关键词: [Omim][BF₄]; 铬渣酸浸液; Cr₂O₇²⁻; 萃取

文章编号: 1004-0609(2018)-08-1653-07

中图分类号: O 652.62

文献标志码: A

铬渣是生产金属铬和铬盐过程中产生的工业废弃物^[1]。铬渣中铬元素在酸性以及弱酸性条件下主要以 Cr₂O₇²⁻ 阴离子形式存在, 具有较好的水溶性和迁移能力, 如长期露天堆存, 其中剧毒性且致癌的六价铬会被溶出渗入地下水体中, 对环境和人类造成严重污染^[2]。此外, 其中的铬元素又是极为重要的稀有金属, 在航空、汽车、造船以及国防工业中具有广泛的应用, 但我国的铬资源相对匮乏, 铬渣也可以作为一种有效的铬资源。我国铬渣每年排放量近 50 万 t, 使其具有资源利用价值并减少环境压力是面临环境保护和二次回收利用的重要举措^[3]。通常处理铬渣的方法主要有无害化和资源化两种途径, 但前者易造成资源浪费, 因此, 铬渣的资源化利用是减少环境污染和资源浪费的有效途径。

目前, 提取铬的方法主要有化学沉淀法^[4]、吸附法^[5]、离子交换树脂法^[5]、电化学法^[6-7]和萃取法^[8]等。化学沉淀法、吸附法和离子交换法等传统方法具有工艺简单的优点, 但生产过程中产生大量废水, 污染物处理量大, 极易造成二次污染。萃取法因具有分离效果好、萃取容量大、易连续生产等优点而广泛应用在稀有金属的分离和提取^[9]。例如, LUO 等^[10]采用 P507

萃取铬, 萃取率高达 95%。PANDEY 等^[11]采用 P204-煤油-异癸醇萃取铬效率可达 94.9%。ZHANG 等^[12]采用 PESA 从电镀污泥中萃取铬。但是传统的萃取铬工艺存在萃取剂选择性低且条件复杂等缺点, 使其应用越来越受到限制^[13]。因此, 探索铬的萃取剂就显得十分必要。

离子液体是指全部由离子组成、在室温或室温附近温度下呈液态的物质, 具有挥发性低、电化学窗口宽、导电性强、离子迁移率高、结构特性可调等优点^[14-17], 在电化学、有机合成、萃取分离、反应催化等工程中有广泛应用^[18-22]。离子液体在萃取重金属离子方面应用较广泛, 通常是将其作为绿色溶剂。例如, VISSER 等^[23-26]利用[C₄mim][PF₆]萃取水中有毒金属离子, NAKASHIMA 等^[27]报道了离子液体用于稀土镧系元素的萃取分离。WHITEHEAD 等^[28]采用离子液体浸取矿物分离回收金属离子。虽然上述应用离子液体萃取金属离子具有一定的效果, 但主要是应用离子液体对物质的高溶解性的“绿色溶剂”特点来达到分离, 但是价格昂贵是制约其作为溶剂使用的主要瓶颈, 因此, 将离子液体作为萃取剂应用于金属离子的分离是突破这一瓶颈的有效途径。值得一提的是, 将离子

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1502273)

收稿日期: 2017-05-23; 修订日期: 2017-07-20

通信作者: 李 勇, 副教授, 博士; 电话: 13709847505; E-mail: liyong@smm.neu.edu.cn

液体作为萃取剂应用于铬渣的资源化利用还未见报道。

辛基咪唑四氟硼酸盐离子液体是一种来源容易、价格相对适中的离子液体,由于具有良好的疏水亲油性,在长链醇中具有较好的溶解性^[29-31],因此,采用[Omim][BF₄]为萃取剂,正戊醇为溶剂组成有机相,采用铬渣酸浸液为水相,对其进行铬的萃取分离研究,为铬渣的绿色资源化利用进行新的实验探索。

1 实验

1.1 实验仪器

PXSJ-216 型离子计(上海精密仪器科学公司)、Nicolet 380 型傅立叶变换红外光谱仪(美国热电集团)、氟硼酸根离子选择性电极(上海圣科仪器有限公司)、232 参比电极(上海圣科仪器有限公司)、Optima 8300D 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司)、SYC 型超级恒温水浴箱(巩义市予华仪器有限公司)、TG-60 型高速离心机(巩义市予华仪器有限公司)。

1.2 实验试剂

铬渣酸浸液化学组成如表 1 所示。1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Omim][BF₄])(购于林州市科能材料科技有限公司,化学纯)。

表 1 铬渣酸浸液的化学组成

Table 1 Chemical compositions of chromium slags acidic leach solution (g/L)

Fe ³⁺	Ti ⁴⁺	Na ⁺	Mn ²⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Ca ²⁺	H ⁺	SO ₄ ²⁻
1.19	0.33	1.48	1.46	1.04	1.15	40	20

1.3 实验步骤

1) 萃取实验。以戊醇做溶剂,按照一定萃取剂([Omim][BF₄])浓度配置有机相。按既定实验方案准确量取 20.0 ml 有机相与 20.0 ml 铬渣酸浸液(水相)置于 150 ml 具塞磨口锥形瓶中,将其放入恒温水浴振荡器在一定温度下、匀速振荡至设定时间后,经离心机在 4000 r/min 下离心 5.0 min 实现有机相和水相的快速分离,下层水相中金属离子浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定,有机相中金属离子浓度由物料衡算求得。根据式(1)计算 Cr₂O₇²⁻ 的萃取率(E):

$$E = \frac{c_i - c_e}{c_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_i 和 c_e 分别为萃取前后水相中铬的浓度, g/L。

2) 反萃取实验。按既定实验方案准确量取 20.0

mL 负载铬的有机相与 20.0 mL 反萃液置于 150 mL 具塞磨口锥形瓶中,将其放入恒温水浴振荡器在一定温度下、匀速振荡至设定时间后,经离心机在 4000 r/min 下离心 5.0 min 实现有机相和水相的快速分离,下层反萃液中金属离子浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定,有机相中金属离子浓度由物料衡算求得。根据式(2)计算 Cr₂O₇²⁻ 的反萃取率(E'):

$$E' = \frac{c_0 - c_s}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: c_0 和 c_s 分别为反萃取前后有机相中铬的浓度, g/L。

2 结果与讨论

2.1 [Omim][BF₄]萃取实验

2.1.1 萃取剂初始浓度对铬萃取率的影响

本实验中分别选取萃取剂浓度为 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、60.0 和 70.0 g/L 这 11 个不同的条件进行铬的萃取实验。其他条件固定为有机相 20.0 mL,水相 20.0 mL,常温,振荡速度 200 r/min,时间 6.0 min, pH 1.408, Cr₂O₇²⁻ 的初始浓度 1.04 g/L。实验结果如图 1 所示。

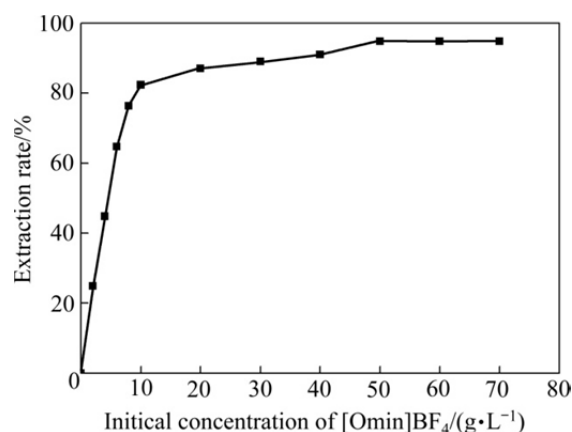


图 1 萃取剂初始浓度对铬萃取率的影响

Fig. 1 Effect of initial concentration of [Omim][BF₄] on extraction rate of chromate

由图 1 可见,随着萃取剂浓度的增大,萃取率先逐渐上升后趋于稳定,当[Omim][BF₄]浓度为 0 时, Cr₂O₇²⁻ 萃取率为 0,表明溶剂对 Cr₂O₇²⁻ 无萃取能力。当[Omim][BF₄]的浓度达到 50.0 g/L 时,萃取率达到最大值 94.81%。之后继续增大萃取剂浓度,萃取率保持

不变。为了达到较好的萃取效果,本实验中萃取剂浓度确定为50.0 g/L。

2.1.2 相比对萃取率的影响

本实验中选取O/A分别为0.25、0.5、0.75、1.0、1.25这5个不同的条件下进行铬的萃取实验。其他条件同上,其中萃取剂浓度50.0 g/L。实验结果如图2所示。

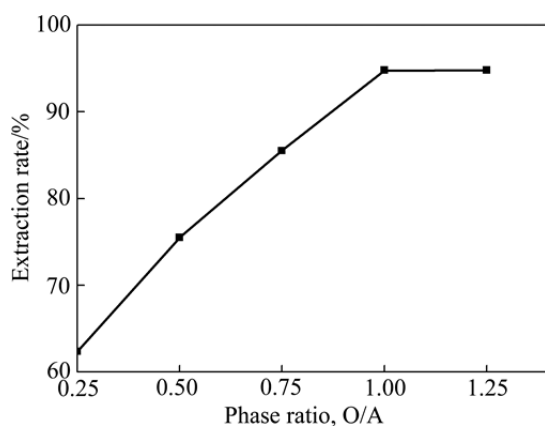


图2 相比对于铬萃取率的影响

Fig. 2 Effect of phase ratio on extraction rate of chromate

由图2可见,随着相比的增大,铬萃取率先逐渐上升后趋于稳定,当相比O/A=1.00时,萃取率达到最大。之后继续增大相比,萃取率保持不变。由于[Omim][BF₄]的疏水性,借助振荡可将离子液体以微小液滴分散在萃取体系中,萃取剂含量越多,萃取反应的接触面积越大,传质速度越快,提高了[Omim][BF₄]对Cr₂O₇²⁻的萃取能力。为了达到较好的萃取效果,本实验中确定相比O/A=1.00。

2.1.3 时间对萃取率的影响

本实验中选取1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、8.0和10.0 min这8个不同萃取时间进行铬的萃取实验。其他条件同上,其中O/A=1.00。实验结果如图3所示。

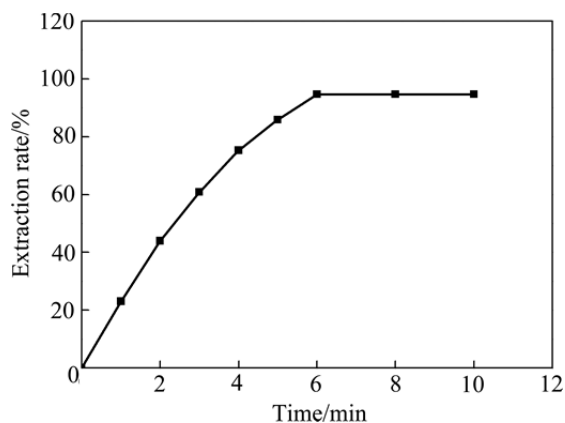


图3 时间对于铬萃取率的影响

Fig. 3 Effect of time on extraction rate of chromate

由图3可见,随着时间的延长,铬萃取率快速增大,当 $t=6.0$ min时,萃取率达到最大。而后萃取率曲线趋于平缓。综合考虑,萃取时间 $t \geq 6.0$ min为宜,因此,本实验中萃取时间确定为6.0 min。

2.1.4 pH对萃取率的影响

铬在不同pH条件具有不同的离子存在状态,为了考察不同pH条件下对铬的萃取效果。本实验中选取10个不同pH条件进行铬萃取实验。其他条件同前,其中萃取时间为6.0 min。实验结果如图4所示。

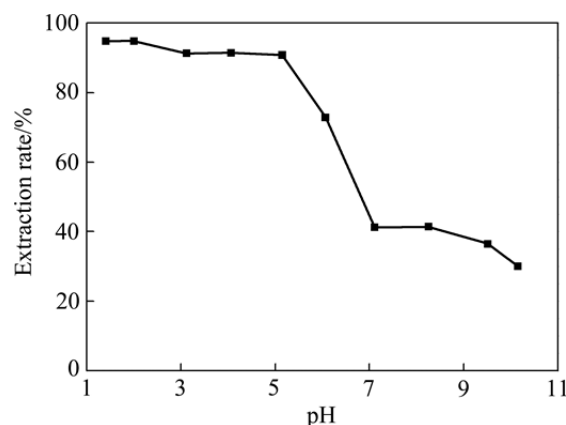


图4 pH对铬萃取率的影响

Fig. 4 Effect of pH on extraction rate of chromate

由图4可见,pH对萃取率有明显的影响作用。当pH为1~5时,[Omim][BF₄]对铬具有极好的萃取率;当pH为7~11时,萃取率下降较为明显。

这主要是因为铬在溶液中有两种不同的存在形式,当pH为1~5时,铬以Cr₂O₇²⁻形式存在;而当pH为7~11时,铬以Cr₂O₄²⁻形式存在。实验结果表明,Cr(VI)以Cr₂O₇²⁻形式存在时具有较好的萃取率。

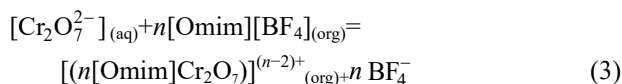
综上所述,采用[Omim][BF₄]为萃取剂萃取分离铬渣酸浸液中铬最适宜的萃取条件为萃取剂浓度为50.0 g/L、O/A=1.00、时间为6.0 min、水相pH为1.408~2.006,常温下单级萃取率达到94.81%。

2.2 萃取机理研究

2.2.1 斜率法确定萃合物组成

对于[Omim][BF₄],其[Omim]⁺正电荷数低,可极化性大,具有“软酸”属性;较长的烷基侧链使得离子液体具有疏水性能,这两种性质使其具有萃取亲水性“软碱”的潜在能力,满足作为萃取剂的基本条件。铬在酸浸液中则是以Cr₂O₇²⁻“软碱”形式存在,根据软硬酸碱理论:“软亲软,硬亲硬,软硬亲和不稳定”。而离子液体中咪唑阳离子的“软酸”属性,与Cr₂O₇²⁻“软碱”具有较强的结合能力,是离子液体作为萃取剂应用的最重要的理论依据。

萃取机理对于萃取剂的选择、萃取工艺参数等工艺条件的确定具有至关重要的作用,因此对于本实验中所研究体系进行萃取机理研究也显得非常重要。在此,采用斜率法确定萃取机理。由于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的面电荷密度低于 BF_4^- 面电荷密度, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 BF_4^- 的交换可降低体系的自由能,故可假定 $[\text{Omim}][\text{BF}_4]$ 萃取 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 反应为式(3)。



式中: n 为萃合物中 $[\text{Omim}][\text{BF}_4]$ 的配位数(下标aq代表水相,org代表有机相,下同)

萃取平衡常数(K_{ex})的计算公式如下:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[(n[\text{Omim}]\text{Cr}_2\text{O}_7)]_{(\text{org})}^{(n-2)+} \cdot [\text{BF}_4^-]^n}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{Omim}^+\text{BF}_4^-]^n} \quad (4)$$

分配比(D)的计算公式如下:

$$D = \frac{[(n[\text{Omim}]\text{Cr}_2\text{O}_7)]_{(\text{org})}^{(n-2)+}}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} \quad (5)$$

整理得

$$D = \frac{K_{\text{ex}} [\text{Omim}^+\text{BF}_4^-]^n}{[\text{BF}_4^-]^n} \quad (6)$$

取对数

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + n \lg [\text{Omim}^+\text{BF}_4^-] - n \lg [\text{BF}_4^-] \quad (7)$$

利用实验数据做 $\lg D - \lg [\text{OmimBF}_4]$ 图,得到图5所示直线:

$$\lg D = 1.9236 \lg [\text{OmimBF}_4] + 3.4718 \quad (8)$$

计算得到 $R^2=0.9987$,直线斜率为1.9236,取整数

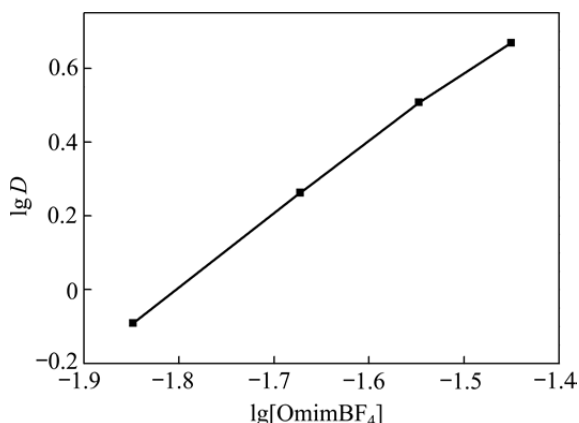


图5 $\lg D - \lg [\text{OmimBF}_4]$ 曲线

Fig. 5 $\lg D - \lg [\text{OmimBF}_4]$ curve

为2,表明 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的萃合物中 $[\text{Omim}]\text{BF}_4$ 的配位数为2。

2.2.2 红外光谱分析

通过对萃合物进行红外鉴定(见图6),比较 $[\text{Omim}][\text{BF}_4]\text{-Cr(VI)}$ 萃合物、 $[\text{Omim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Omim}][\text{Br}]$ 。波数为 1570 cm^{-1} 和 1458 cm^{-1} 处的峰值是咪唑环骨架振动吸收峰;波数为 2930 cm^{-1} 和 2858 cm^{-1} 处的峰值是咪唑环辛基取代基上饱和的C—H伸缩振动吸收峰; 1168 cm^{-1} 处的峰值是 >N-CH_3 的振动吸收峰;萃合物的阳离子结构与 $[\text{Omim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Omim}][\text{Br}]$ 基本保持一致,并且与文献分析相符^[32]。因此可以推断萃合物的阳离子结构为 $[\text{Omim}]^+$ 。萃取之后,萃合物中在 940 cm^{-1} 出现了强的振动吸收峰,表明 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的存在^[33]。

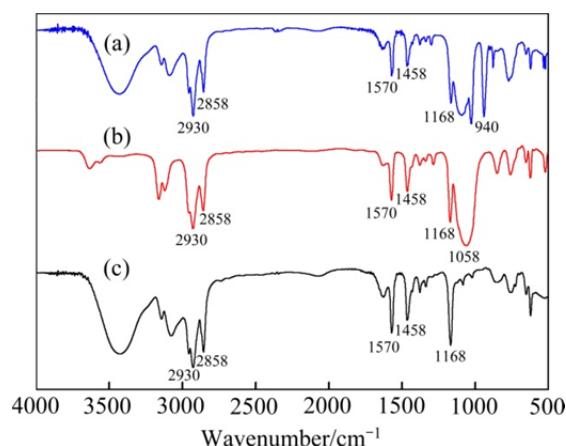


图6 $[\text{Omim}][\text{BF}_4]\text{-Cr(VI)}$ 萃合物、 $[\text{Omim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Omim}][\text{Br}]$ 的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of $[\text{Omim}][\text{BF}_4]\text{-Cr(VI)}$ adduct(a), $[\text{Omim}][\text{BF}_4]$ (b), $[\text{Omim}][\text{Br}]$ (c)

由图5和6可以推断出, $[\text{Omim}][\text{BF}_4]$ 萃取铬的萃取机理为离子液体中咪唑阳离子与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 通过静电吸引作用形成电子对,结合比为2:1,符合离子缔合机理。

2.3 反萃取实验

2.3.1 pH对反萃率的影响

本实验中选取10个不同的pH条件,进行铬的反萃取实验。其他条件固定为负载铬有机相20.0 mL,反萃液20.0 mL,常温,振荡速度为200 r/min,时间为15.0 min,负载 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 有机相浓度为0.986 g/L。实验结果如图7所示。

由图7可见,当单独使用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 为反萃剂时,随着pH的变化,铬反萃率先下降,后趋于平缓,最后缓慢上升。当单独使用NaBr为反萃剂时,pH的变

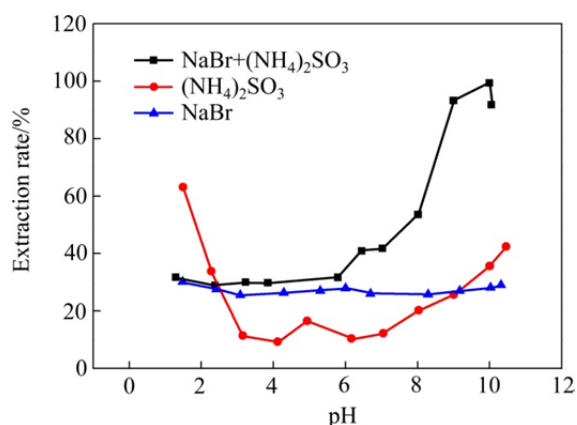


图 7 pH 对于铬反萃率的影响

Fig. 7 Effect of pH on back-extraction rate of chromate

化对铬反萃率影响不大。当反萃取剂为 NaBr 和 (NH₄)₂SO₃ 时, 铬反萃率显著大于相同条件下单独使用 NaBr 或 (NH₄)₂SO₃ 的铬反萃率, 且在 pH=10 是达到最大, 因此, 本实验中反萃液 pH=10, 反萃剂为 NaBr+(NH₄)₂SO₃。

2.3.2 反萃剂浓度对反萃率的影响

本实验中选取 11 个不同的反萃剂浓度, 进行铬的反萃取实验。其他条件同上, 其中反萃液 pH=10, 反萃剂为 NaBr+(NH₄)₂SO₃。实验结果如图 8 所示。

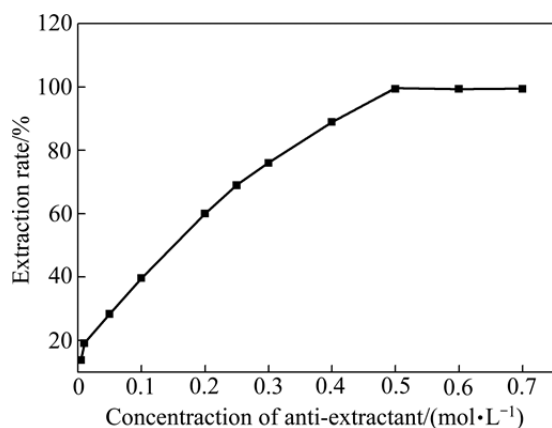


图 8 铬的反萃取实验中反萃剂浓度对铬反萃率的影响

Fig. 8 Effect of concentration of anti-extractant on back-extraction rate of chromate

由图 8 可见, 随着反萃剂浓度的增大, 铬反萃率不断上升后趋于平缓。当反萃剂浓度为 0.5 mol/L 时, 铬反萃率达到最大, 因此为了保证较高反萃率, 本实验中采用反萃剂浓度为 0.5 mol/L NaBr+0.5 mol/L (NH₄)₂SO₃。

2.3.3 反萃时间对铬反萃率的影响

反萃剂时间对于对确定反萃实验条件具有重要的

意义。本实验中选取 10 个不同的反萃时间, 进行铬的反萃取实验。其他条件同上, 其中反萃取剂为 0.5 mol/L NaBr+0.5 mol/L (NH₄)₂SO₃。实验结果如图 9 所示。

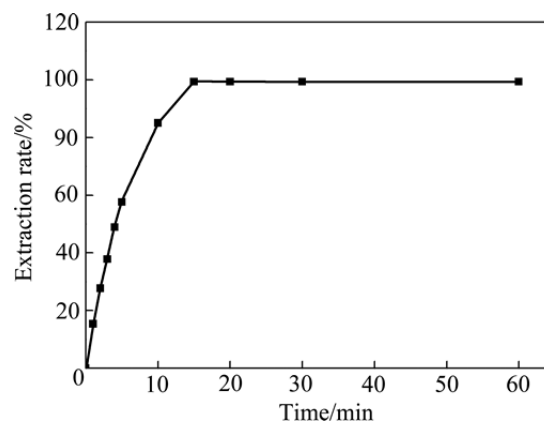


图 9 铬的反萃取实验中时间对于铬反萃率的影响

Fig. 9 Effect of time on back-extraction rate of chromate

由图 9 可知, 铬的反萃率随着时间的延长不断上升。当反萃取实验进行到 15 min 时, 铬的反萃率达到最大, 之后继延长时间, 反萃率不变。因此, 15 min 的震荡时间足以保证 Cr₂O₇²⁻ 从有机相充分卸载。

3 结论

1) 本实验中最适宜的萃取条件如下: 萃取剂浓度为 50.0 g/L、O/A=1.0、时间为 6.0 min、萃取液 pH 为 1.408~2.006, 常温下铬萃取率可达 94.81%。

2) 结合斜率法、红外光谱分析, [Omim][BF₄]萃取 Cr₂O₇²⁻ 符合离子缔合机理, 可推测[Omim][BF₄]咪唑阳离子与 Cr₂O₇²⁻ 阴离子形成离子缔合物而进入有机相。

3) 最适宜的反萃取条件如下: pH=10, 反萃取剂浓度为 0.5 mol/L NaBr+0.5 mol/L (NH₄)₂SO₃, 时间为 15 min, 常温下反萃率可达 99.35%。

REFERENCES

- [1] 石磊, 赵由才, 牛冬杰. 铬渣的无害化处理及综合应用[J]. 再生资源研究, 2004(6): 34-38.
SHI Lei, ZHAO You-cai, NIU Dong-jie. Harmless disposal and comprehensive utilization of chromium slags[J]. Recycling Research, 2004(6): 34-38.
- [2] 景学森, 蔡木林, 杨亚提. 铬渣处理处置技术研究进展[J]. 环境

- 技术, 2006(3): 33.
- JING Xue-sen, CAI Mu-lin, YANG Ya-ti. Research progress of treatment and disposal of chromium slags[J]. Environmental Technology, 2006(3): 33.
- [3] 陈 果, 王 鑫. 浅析我国铬渣解毒技术的研究[J]. 科技与企业, 2015(6): 245-246.
- CHEN Guo, WANG Xin. Detoxification techniques of chromium slag in China: A review[J]. Technology and Business, 2015(6): 245-246.
- [4] 孟 超, 孟庆庆. 化学沉淀法处理含铬电镀废水的工程应用研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(4): 106-110.
- MENG Chao, MENG Qing-qing. Applied research on chromium-containing electroplating wastewater by chemical precipitation method[J]. Environmental Science and Management, 2013, 38(4): 106-110.
- [5] 范 力, 张建强, 程 新, 刘 伟, 夏明芳, 王志良. 离子交换法以及吸附法处理含铬废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 35(1): 30-33.
- FAN Li, ZHANG Jiang-qiang, CHENG Xin, LIU Wei, XIA Ming-fang, WANG Zhi-liang. Progress of treatment of waste water containing chromium by ion-exchange method and adsorption method[J]. Water Treatment Technology, 2009, 35(1): 30-33.
- [6] 覃奇贤, 刘淑兰, 成旦红, 郭鹤桐. 铬酸溶液中金属铬电沉积的机理[J]. 物理化学学报, 1992, 8(4): 571-575.
- TAN Qi-xian, LIU Shu-lan, CHENG Dan-hong, GUO He-tong. The mechanism of chromium electrodeposition of from chromic acid solution[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1992, 8(4): 571-575.
- [7] 王拥军, 张宇飞, 许 刚, 蒋兴祥. 高纯金属铬的电解生产实践[J]. 湿法冶金, 2009, 28(2): 99-100.
- WANG Yong-jun, ZHANG Yu-fei, XU Gang, JIANG Xing-xiang. Electrolysis production practice of high purity metal chromium[J]. Hydrometallurgy, 2009, 28(2): 99-100.
- [8] 邱胤轩, 杨丽梅, 黄松涛, 李 岩, 张 歌, 胡祎罕娜. 协同萃取法分离和回收废水中重金属离子的研究现状[J]. 稀有金属, 2015, 39(8): 749-758.
- QIU Yin-xuan, YANG Li-mei, HUANG Hai-tao, LI Yan, ZHANG Ge, HU Yi-han-na. Progress in separation and recycled of heavy metals from wastewater by synergistic solvent extraction method[J]. Rare Metals, 2015, 39(8): 749-758.
- [9] 孙 盼, 黄 焜, 刘会洲. 采用酸化伯胺 A-N1923-酒石酸钠体系从强碱性溶液萃取分离钒铬[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(7): 1559-1567.
- SUN Pan, HUANG Kun, LIU Hui-zhou. Separation V and Cr from alkaline aqueous solutions using acidified primary amine A-N1923-sodium tartrate system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(7): 1559-1567.
- [10] LUO Jian-hong, LI Jun, YANG Zhao-peng, LIU Xue-feng. Removal of chromium(III) from aqueous waste solution by predispersed solvent extraction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 524-529.
- [11] PANDEY B D, COTE G, BAUER D. Extraction of chromium(III) from spent tanning baths[J]. Hydrometallurgy, 1996, 40(3): 343-357.
- [12] ZHANG Li-hua, ZHU Zhi-liang. Chromium extraction from sewage sludge using polyepoxysuccinic acid[J]. Pedosphere, 2012, 22(1): 131-136.
- [13] 刘梦莹, 车佳宁, 吴蔚阁, 卢运祥, 彭昌军, 刘洪来, 卢 浩, 杨 强, 汪华林. 功能性离子液体萃取水中 Cu^{2+} 的实验与理论[J]. 化学学报, 2015, 73: 117.
- LIU Meng-ying, CHE Jia-ning, WU Wei-hong, LU Yun-xiang, PENG Chang-jun, LIU Hong-lai, LU Hao, YANG Qiang, WANG Hua-lin. Extraction of copper from aqueous solution with functional ionic liquids: Experiment and theoretical calculation[J]. Acta Chimica Sinica, 2015, 73: 117.
- [14] 陈仁坦, 刘植昌, 孟祥海, 张 睿. 离子液体萃取重金属离子的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(11): 2758.
- CHEN Ren-tan, LIU Zhi-chang, MENG Xiang-hai, ZHANG Rui. Advances in heavy metal ion extraction with ionic liquids[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(11): 2758.
- [15] CHIAPPE C, PIERACCINI D. Ionic liquids: Solvent properties and organic reactivity[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2005, 18(4): 275-297.
- [16] ROONER D, JACQUEMIN J, GARDAS R. Thermophysical properties of ionic liquids[J]. Ionic Liquids, 2004, 49(4): 954-964.
- [17] TOKUDA H, ISHII K, SUSAN H B A, WATANABE M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids: Variation of anionic species[J]. Journal of Physical Chemistry, 2004, 108(42): 16593-16600.
- [18] PLECHKOVA N, SEDDON K R. Applications of ionic liquids in the chemical industry[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(1): 123-150.
- [19] SUN Ping, ARMSTRONG D W. Ionic liquids in analytical chemistry[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 661(1): 1-16.
- [20] SUN Xiao-qi, LUO Hui-ming, DAI Sheng. Ionic liquids-based extraction: A promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(4): 2100-2128.
- [21] GALINSKI M, LEWANDOWSKI A, STEPNIAK I. Ionic liquids as electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(26): 5567-5580.
- [22] PARVULESCU V I, HARDARE C. Catalysis in ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(6): 2615-2665.
- [23] VISSER A E, JENSEN M P, LASZAK I, NASH K L, GREGORY R, ROGERS R D. Uranyl coordination environment in hydrophobic ionic liquids: An in situ investigation[J]. Inorg Chem, 2003, 42(7): 2197-2199.
- [24] VISSER A E, ROGERS R D. Room-temperature ionic liquids:

- New solvents for F-element separations and associated solution chemistry[J]. *Solid State Chem*, 2003, 171: 109–113.
- [25] VISSER A E, SWATLOSKI R P, REICHERT W M, MAYTON R, SHEFF S, WIERZBICKI A, DAVIS J H, ROGERS R D. Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺: Synthesis, characterization, and extraction studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(11): 2523–2529.
- [26] VISSER A E, SWATLOSKI R P, REICHERT W M, MAYTON R, SHEFF S, WIERZBICKI A, DAVIS J H, ROGERS R D. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions[J]. *Chem Commun*, 2001: 135–136.
- [27] NAKASHIMA K, KUBOTA F, MARUYAMA T. Ionic liquids as a novel solvent for lanthanide extraction[J]. *Anal Sci*, 2003, 8(19): 1097–1098.
- [28] WHITEHEAD J A, LAWRENCE G A, MCCLUSKEY A. Green leaching: Recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid[J]. *Green Chem*, 2004, 6(7): 313–315.
- [29] DOMANSKA U, KOZLOWSKA M, ROGALSKI M. Solubility of imidazoles in alcohols[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2002, 47(1): 8–16.
- [30] DOMANSKA U, KOZLOWSKA M K, ROGALSKI M. Solubilities, partition coefficients, density, and surface tension for imidazoles+octanol or + water or + *n*-decane†[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2002, 47(3): 456–466.
- [31] DOMANSKA U, KROLIKOWSKA M, ARASIMOWICZ M. Phase equilibria of (1-hexyl-3-methylimidazolium thiocyanate+ water, alcohol, or hydrocarbon) binary systems[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(2): 773–777.
- [32] 郑丽丽, 郭晨, 刘会洲. 离子液体的红外光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(7): 33–34.
- ZHENG Li-li, GUO Chen, LIU Hui-zhou. The FTIR study of the 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(7): 33–34.
- [33] 葛战勤, 杨永会, 孙思修, 沈静兰. 伯胺N1923萃取 Cr₂O₇²⁻ 的研究[J]. *应用化学*, 1995, 12(3): 59.
- GE Zhan-qin, YANG Yong-hui, SUN Si-xiu, SHEN Jing-lan. Extraction dichromate with primary amine N1923[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1995, 12(3): 59.

Separation and extraction of Cr₂O₇²⁻ from chromic slags using [Omin][BF₄] as extractant

WEI Jun-yi, LI Yong, XUE Xiang-xin

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

Abstract: Chromic slags are vital industrial solid wastes which possess extremely serious environmental perniciousness. Separating and extracting chromium is effective means to reduce its environmental pollution and resources waste. The extraction behavior of chromium from chromium slag acidic leaching solution with [Omim][BF₄] dissolved in pentanol was studied as concentration of extractant, time, acidity, and so on. The results show that extraction rate of chromate can reach up to 94.81% under the conditions of [Omim][BF₄] concentration of 50.0 g/L, shaking time of 6.0 min, pH of 1.408–2.006. The extraction mechanism results show that the extraction proceeds via ionic association based on HSAB to product adduct. The back-extraction rate of chromate can reach up to 99.35% under the conditions of pH=10, stripping agent 0.5 mol/L NaBr+0.5 mol/L (NH₄)₂SO₃, shaking time 15.0 min. The purification of chromium from chromium slags is achieved.

Key words: [Omim][BF₄]; chromium slag acidic leaching solution; Cr₂O₇²⁻; extraction

Foundation item: Project(U1502273) supported by the National Nature Science Foundation of China

Received date: 2017-05-23 ; **Accepted date:** 2018-07-20

Corresponding author: LI Yong; Tel: +86-13709847505; E-mail: liyong@smm.neu.edu.cn

(编辑 龙怀中)