

Research on Chromium Oxide Hydrate Adsorbent and Its Preparation Process

Rong Liao

Hubei Zhenhua Chemical Co., Ltd., Huangshi, Hubei, 435000, China

Abstract

As a mesoporous adsorbent with high performance, hydrated chromium oxide holds significant application value in the treatment of vanadium-containing wastewater from the chromium salt industry. This paper provides a systematic review of the research progress on two types of hydrated chromium oxide adsorbents— γ -CrOOH and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ —covering their structural characteristics, mainstream preparation methods, vanadium adsorption performance, mechanisms of action, and regeneration techniques. It compares the distinct process features of hydrogen reduction, alkaline precipitation, hydrothermal treatment, and calcination methods, elucidates the structure-function relationships between specific surface area, pore structure, and adsorption performance, and summarizes an adsorption mechanism dominated by chemical adsorption with electrostatic attraction playing a supplementary role. The findings aim to provide theoretical references for the development and industrial application of hydrated chromium oxide adsorbents.

Keywords

hydrated chromium oxide; adsorbent; preparation process; vanadium contamination; wastewater treatment

水合氧化铬吸附剂及其制备工艺研究

廖荣

湖北振华化学股份有限公司, 中国·湖北黄石 435000

摘要

水合氧化铬作为具备高效性能的介孔吸附材料, 在铬盐工业含钒废水治理相关工作中应用价值颇高。本文对 γ -CrOOH 与 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 两类水合氧化铬吸附剂的研究进展予以系统综述, 梳理其结构相关特性、主流制备工艺、钒吸附表现、作用机理及再生应用, 比较氢气还原、碱沉淀、水热、焙烧法各自的工艺特征, 揭示比表面积、孔结构和吸附性能的结构—功能关系, 归纳化学吸附为主、静电吸引为辅的吸附机制, 以期水合氧化铬吸附剂的研发和工业化应用提供理论参考。

关键词

水合氧化铬; 吸附剂; 制备工艺; 钒污染; 废水处理

1 引言

我国铬盐产量在全球产量里占 35%。在无钙焙烧绿色工艺推广之后, 铬酸盐浸出液里钒的浓度高达 $560\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。高毒性的五价钒不仅影响铬盐产品品质, 还会污染环境、危害人体健康, 需将钒含量降至 $45\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。传统除钒法存在分离效果差、成本高、易产生二次污染等弊端; 吸附法因操作简便、处理高效且可回收钒资源, 现已成为主流技术。水合氧化铬 (γ -CrOOH、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$) 具备介孔结构丰富、羟基活性高、钒吸附选择性强、化学稳定性良好等优势, 是极具应用潜力的除钒吸附剂。现阶段相关研究虽多, 但鲜有针对其制备工艺、结构—性能关系、应用前景的系

统性综述。本文全面梳理现有研究成果, 归纳核心关键技术, 以期该类吸附剂的性能优化与工业化应用提供参考与支撑。

2 水合氧化铬吸附剂的结构与表面特性

水合氧化铬是铬元素和羟基、氧原子结合所形成的无机介孔材料, 主要以 γ -CrOOH (羟基氧化铬) 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (氢氧化铬) 两种核心形态为主; 其结构与表面特性是决定吸附性能的核心支撑, 也是制备工艺设计的关键目标。

2.1 物相及微观结构

γ -CrOOH 属于斜方晶系无定形结构, 为亮绿色粉体, 微观上表现为片层混乱无序的堆叠状态, 无明显团聚现象。该疏松结构为钒离子提供了充分的传质通道, 其晶相纯度较高, 不含其他铬氧化物杂相; 比表面积稳定在 $80\text{—}120\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径集中区间为 $20\text{—}40\text{nm}$, 属于典型介孔材料。

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 为无定形两性氢氧化物, 颗粒呈疏松多孔絮状;

【作者简介】廖荣 (1986—), 女, 中国湖北黄石人, 本科, 工程师, 从事铬盐清洁生产与工艺优化、铬系功能材料研发及含铬固废资源化利用等研究。

冷冻干燥技术可最大限度保留其孔隙完整性,比表面积最高可达 $312.70\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.48\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径分布在 7—20nm。其孔隙率与活性位点密度远高于 $\gamma\text{-CrOOH}$ 。两种材料的 XRD 衍射峰均无尖锐特征,无定形结构会产生大量不饱和配位位点,是实现高效吸附的结构基础。

2.2 表面化学特性

水合氧化铬表面有大量 -OH、Cr-O-H、Cr-O 等活性官能团,这些基团是与钒离子结合的核心。在酸性条件下, $\gamma\text{-CrOOH}$ 表面羟基易发生质子化,形成带正电的吸附位点,可与五价钒离子形成特异性螯合键; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 表面同时存在酸性位点与碱性位点,等电点约为 7.0,在 pH2.0—9.0 范围

内表面带正电荷,既能通过静电吸引吸附钒酸根阴离子,其表面羟基也可参与配位反应,实现双重吸附作用^[1]。

水合氧化铬化学稳定性优异,在酸性、中性及弱碱性水体中不溶解、不崩解,无铬离子溶出风险,符合水处理材料环保标准,也是其适用于工业废水处理的重要特性。

3 水合氧化铬吸附剂的制备工艺

制备工艺直接对水合氧化铬的物相、比表面积、孔隙结构与吸附活性起决定作用。目前国内外比较主流的制备方法包含氢气还原法、碱沉淀法、水热法、焙烧法,四种工艺的原料、条件、产品性能以及优缺点的对比详见表 1。

表 1 水合氧化铬吸附剂不同制备工艺对比

制备方法	核心原料	工艺条件	饱和吸附容量 / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
氢气还原法	铬酸钾 / 铬酸钠	450℃、 H_2 还原、 N_2 保护	9.6—9.8
碱沉淀法	重铬酸钾、硼酸	室温 ~ 100℃、碱滴定、陈化	30.2—32.8
水热法	重铬酸钾、硼酸	250℃、高压、pH=11	8.5—9.2
焙烧法	重铬酸钾、硼酸	600—1050℃、球磨焙烧	5.2—6.1

3.1 氢气还原法

氢气还原法是专门针对制备 $\gamma\text{-CrOOH}$ 的工艺,以铬酸钾、铬酸钠这类六价铬盐为原料,运用氢气的还原性把六价铬定向还原为三价铬的羟基氧化物。该工艺主要参数为还原温度、升温速率和气氛保护:把还原温度维持在 450℃ 时,还原反应处于最充分的情形,产物没有出现杂相;以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率进行,可避免局部过热造成孔结构坍塌;把氮气作为保护气,能够防止还原产物二次氧化。

该工艺的有利之处是原料适配铬盐工业副产物,不用额外开展提纯,产物有高纯度、结晶度可控,利于工业大规模生产;不足之处是需进行高温反应,能耗比沉淀法更高,且仅可制备 $\gamma\text{-CrOOH}$ 单一产品。

3.2 碱沉淀法

碱沉淀法是高活性 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 制备的主流工艺,把三价铬盐(氯化铬、硝酸铬)当作原料,通过滴入氢氧化钠、氨水碱液使氢氧化铬沉淀析出,结合陈化以及冷冻干燥处理来得到介孔产品。工艺核心部分是沉淀速率、陈化时间及干燥方式:缓慢地滴加碱液可防止局部碱过多使颗粒致密化;陈化 3.5h 能使颗粒均匀地发育生长,孔隙结构最为发达;冷冻干燥可使颗粒不发生团聚,保障介孔结构完整。

该工艺反应条件温和、设备简单实用、比表面积可灵活控制,制备得到的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 吸附性能最优,是实验室及中试阶段优先选用的工艺;不足之处是三价铬原料成本高于六价铬,沉淀母液需无害化处理,环保成本相对偏高。

3.3 水热法与焙烧法

水热法以重铬酸钠为铬源、硫化钠为还原剂,在 pH=11 强碱性、250℃、3.5MPa 的高温高压条件下制备水合氧化铬。该工艺需使用高压反应釜,设备投资大、能耗偏高,产物晶型度高、孔隙率低,吸附效果较差,仅适用于特殊晶

型材料制备,极少应用于吸附剂规模化生产。

焙烧法将铬盐与硼酸混合后经高温焙烧制得产物,工序简单、原料廉价,但高温易造成产物烧结、孔隙坍塌,比表面积不足 $50\text{m}^2/\text{g}$,吸附容量仅为碱沉淀法的六分之一,目前已逐步被淘汰^[2]。

4 水合氧化铬吸附钒离子的作用及影响因素

水合氧化铬吸附五价钒离子的性能十分出色,适配铬盐工业含钒废水、钒矿冶炼废水等诸多场景,静态、动态吸附性能和工业适配性的相关情况见表 2。

表 2 水合氧化铬吸附剂钒吸附性能对比

吸附剂种类	最佳 pH	吸附时间 / h	钒去除率 / %	出水浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
$\gamma\text{-CrOOH}$	2.0	10	99.75	0.75
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	2.0—9.0	14	99.84	0.81

4.1 静态吸附性能

$\gamma\text{-CrOOH}$ 最佳吸附所对应的 pH 值为 2.0。于该条件下,钒离子以 VO_2^+ 形式而存在,同吸附剂表面质子化的羟基构建起 Cr-O-V 螯合键;吸附 10 小时之后就能够达到平衡,钒的去除情况是去除率达 99.75%,出水浓度远低于《钒工业污染物排放标准》(GB26452-2011) 所规定的限值。

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 有着更强的吸附适配性,在 pH2.0 到 9.0 的宽区间内,去除率都保持 95% 以上;最佳吸附所对应的 pH 是 7.0,吸附 14 小时就达到了平衡,出水浓度降到了 $0.81\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,可以直接对中性工业废水加以处理,不用对 pH 做调节,有效降低处理成本。

4.2 动态吸附性能

动态吸附是采用固定床反应器来进行的,流速、装填高

度、初始钒浓度是起核心作用的影响因素。以 0.75mL/min 的较慢流速、6—8cm 的较高装填高度、 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低初始浓度可显著提升处理效率；其中 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 对低浓度含钒废水的处理量可至 89.7BV， $\gamma\text{-CrOOH}$ 可以达到 39BV 的处理量，出水浓度都稳定低于 1.0mg/L ，可做到连续性的工业处理。

4.3 吸附性能的影响因素

溶液 pH: pH 对钒离子存在形态与吸附剂表面电荷起决定作用，是至关重要的影响因素。 $\gamma\text{-CrOOH}$ 仅在强酸性条件当中高效， $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 适合宽 pH 范围。

共存离子: 水体中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 等常见离子对吸附无明显干扰， $\gamma\text{-CrOOH}$ 的除钒率一直保持在 97% 以上， $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 达到了 99.6% 以上。

温度: 吸附过程是自发的吸热反应，温度在 25—60℃ 升高，可使吸附速率和容量提升，30℃ 时就可以达成最优的吸附效果^[3]。

吸附剂结构: 比表面积越大、介孔所占据的比例越高，吸附的容量越高。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 拥有高比表面积，这是它性能比 $\gamma\text{-CrOOH}$ 好的核心要素。

5 吸附与解吸再生机理

5.1 吸附机理

水合氧化铬对五价钒的吸附，是化学吸附为主、静电吸引为辅的协同过程。 $\gamma\text{-CrOOH}$ 的吸附以化学吸附为主，在酸性条件下表面羟基质子化，与 VO_2^+ 发生螯合作用，生成稳定的 Cr 与 O、V 配位化合物。该过程符合拟二级动力学方程，吸附速率由化学反应控制。

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 存在两种吸附机理：在 pH 值 2.0 至 9.0 范围内，其表面带正电，与钒酸根阴离子 ($\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 、 $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$) 产生静电吸引作用；表面羟基与钒离子形成配位键，进一步强化吸附效果。热力学拟合结果表明，两种吸附剂的吸附过程均符合 Langmuir 等温模型，以单分子层形式吸附，吸附过程自发且不可逆^[4]。

5.2 解吸与再生机理

实验采用 NaOH 碱性溶液进行解吸，通过 OH^- 置换吸附态钒离子，实现吸附剂再生与钒资源回收。 $\gamma\text{-CrOOH}$ 采用 0.6%NaOH 溶液、液固比 10:1，煮沸 4min，解吸率接近 100%； $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 采用 2.2%NaOH 溶液、液固比 50:1 处理，解吸率不低于 99%。

解吸后的钒离子可通过铵盐沉钒工艺富集回收，产品纯度可达 98% 以上；再生吸附剂经 5 次循环使用后，除钒率仍高于 95%，循环使用性能良好，可大幅降低工业应用成本，实现“废水处理、钒回收、吸附剂再生”一体化。

6 结语

水合氧化铬是铬盐含钒废水治理可选用的优质吸附材料， $\gamma\text{-CrOOH}$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 均具备介孔发达、羟基活性高、除钒效率出众的特性。氢气还原法与碱沉淀法为其核心制备工艺，可精准调控材料结构与吸附活性。该材料对五价钒的吸附以化学吸附为主、静电吸引为辅，能够实现高效解吸再生，进而完成钒资源回收，工业适配性良好。未来研究需聚焦改性优化、成型制备及工艺集成，推动水合氧化铬吸附剂工业化落地，为重金属污染治理与钒资源循环利用提供高效技术支撑。

参考文献

- [1] 周爱国,霍英杰,吴俊晔,陈云浩,赵俊德,陈彦霖,郑家乐,葛天舒.二氧化碳直接空气捕集固态胺吸附剂研究进展[J].化工进展,2026,45(2):902-922.
- [2] 武洁,武译文,王峰,张琦,唐忠锋.电石渣改性制备 CO_2 吸附剂的研究进展[J].无机盐工业,2025,57(11):1-930.
- [3] 桂昌青,王雅静,凌长见,王怀有,唐忠锋.氧化镁基二氧化碳吸附剂的制备及改性研究进展[J].无机盐工业,2023,55(8):77-83.
- [4] 赵继旭,胡建龙,邵立南,郑曦,梁存珍.HCl 浓度对水合氧化铁复合吸附剂 P 吸附效能的影响[J].复合材料学报,2021,38(4):1139-1146.