

环境 应急处置  
技术丛书

# 铬污染 应急处置技术



环境保护部环境应急指挥领导小组办公室 编著

中国环境出版社

环境应急处置技术丛书

# 铬污染应急处置技术

环境保护部环境应急指挥领导小组办公室 编著

中国环境出版社·北京

## 图书在版编目(CIP)数据

铬污染应急处置技术/环境保护部环境应急指挥领导小组办公室编著. —北京: 中国环境出版社, 2015.2  
(环境应急处置技术丛书)  
ISBN 978-7-5111-2132-5

I. ①铬… II. ②环… III. ①铬—河流污染—污染防治 IV. ①X522

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 257106 号

出 版 人 王新程  
责任编辑 黄晓燕 侯华华  
责任校对 尹 芳  
封面设计 宋 瑞

---

出版发行 中国环境出版社  
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)  
网 址: <http://www.cesp.com.cn>  
电子邮箱: [bjgl@cesp.com.cn](mailto:bjgl@cesp.com.cn)  
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)  
010-67112735 (环评与监察图书分社)  
发行热线: 010-67125803 传真: 010-67113405

印 刷 北京市联华印刷厂  
经 销 各地新华书店  
版 次 2015 年 2 月第 1 版  
印 次 2015 年 2 月第 1 次印刷  
开 本 880×1230 1/32  
印 张 5.75  
字 数 142 千字  
定 价 40.00 元

---

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载, 侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

# 《环境应急处置技术丛书》

## 编委会

主 任 田为勇

副主任 马建华 冯晓波 闫景军 高建平  
隋筱婵 张晓健

编 委 (按姓氏笔画排序)

毛剑英 田 晟 任隆江 刘相梅  
齐燕红 张 胜 陈 明 陈 怡  
杨 岚 李 丹 李 巍 李小婧  
范 娟 金冬霞 周广飞 侯世健

统编人员 (按姓氏笔画排序)

于东鹏 王新建 王鲲鹏 牛光甲  
刘 方 刘栎灵 刘晓旭 刘彬彬  
陈 超 李 刚 李 捷 李 新  
张 龙 张 雄 周 睿 隋 欣  
葛 畅 葛小雷 蒋大伟 韩 静  
傅煌辉 樊 彤 霍立彬

# **《铬污染应急处置技术》**

## **编写人员**

林朋飞 任隆江 金冬霞 余 文  
李 刚 刘 青 肖兰芳

# 序

加强应急管理、提高突发事件应对能力，是学习实践科学发展观、建设和谐社会的重要内容。党中央、国务院一直高度重视应急管理工作，把应急管理放在全局工作中的重要位置。《中华人民共和国突发事件应对法》的颁布实施，标志着我国应急管理工作日益走向成熟，体现了党和政府以人为本、依法治国的执政理念和建设和谐社会的执着追求。环境保护部坚决贯彻落实党中央、国务院的决策部署，将其摆在保障和改善民生、维护国家环境安全、忠实履行环保职能的高度，全面加强环境应急管理工作，努力为科学发展、生态文明建设保驾护航，切实维护人民群众的身体健

康。积极防范环境风险，妥善应对突发环境事件是保障国家环境安全最紧迫、最直接、最现实的任务，也是环境保护工作的最后一道防线。当前，我国正处于突发环境事件的高发期，据统计，2005—2009年，环境保护部直接调度处置的突发环境事件就高达653起，平均每两到三天就有一起，一些历史上未曾发生过或是几十年甚至上百

现的频率越来越高。这一状况是由我国经济社会发展的阶段性特征所决定的，短期内难以逆转和改变。当前，环境应急管理基础薄弱，防范和处置重、特大突发事件的能力非常欠缺，与应对严峻形势的要求非常不适应，已经成为推进环保历史性转变的短板和“瓶颈”。

行至细微则民安。环境应急管理工作唯有更具体、更细致，落到实处，才能真正筑起保护人民群众生命财产安全，维护国家生态环境安全的有力防线。针对近几年砷污染事件频发的态势，今后还将继续抓紧组织专家，总结以往经验，针对发生频次较高、危害较大的突发环境事件开展科学研究，积极指导政府、部门、企业等方面及时有效应对突发环境事件，力求将危害和损失降到最低。

張力軍

# 前 言

铬在自然环境中主要以三价铬和六价铬形式存在。其中三价铬是人体必需的微量元素，在中性和碱性环境中以沉淀形式存在，迁移能力弱，对人体危害小；六价铬及其化合物毒性大，长期过量摄入，会对人体健康造成严重损害，导致慢性、急性中毒乃至癌症。铬在国民经济发展过程中具有重要作用，是冶金、电镀、皮革、制药和耐火材料等行业的重要原材料。虽然我国铬矿并不丰富，主要依赖进口，但是在铬冶炼和工业应用过程中，会产生大量含铬废渣与废水。含铬废渣的无序堆放、含铬废水未经有效处理或事故排放，经各类途径进入河流、湖库等水体，会造成水环境污染，极易造成重特大突发环境事件。

为妥善应对河流突发铬污染事件，保障人民群众的生命健康和环境安全，环境保护部应急办组织清华大学开展了“河流突发铬污染事件应急处置技术”研究。一是从污染物来源、应急监测、污染评估、处置技术、工程实施以及损害评估等方面总结了近年来河流突发铬污染事件的应急处置技术与注意事项。二是针对河流突发铬污染可能影响到的饮用水安全，提供了相应的自来水厂应急除铬净水处理工艺，保障河流突发铬污染事件时沿岸住地居民的饮水安全。三是针对河流突发铬污染的来源，总结了工业含铬废水与废渣的处理方法，提出了相应的防范措施，为预防河流突发铬污染提供技术储备。四是针对河流突发铬污染事件可能对土壤、底泥与地下水的危害，提出了相应修复技术，为突发污染后的生态修复提供参考。

本书共分 6 章,第 1 章概述了铬的毒性和在环境中的存在形态及其迁移转化特性;第 2 章总结了国内外除铬技术的基本原理及适用条件;第 3 章围绕河流突发铬污染事件应急处置的需求,对河流突发铬污染的来源、应急监测和污染评估、河流中铬的迁移转化等进行了阐述,筛选了河流突发铬污染事件的应急处置技术,并对影响处置技术的因素进行了研究,提出了应急处置的技术方案和方案实施要点;第 4 章提供了水源突发铬污染的饮用水安全保障技术;第 5 章和第 6 章简述了河流突发铬污染事件风险防范及突发环境事件事后评估和生态修复的相关内容;此外本书也附带了环境标准中铬的限值、检测方法等比较详尽的附录。本书可用于指导河流突发铬污染事件的应急处置、饮用水除铬净水、含铬废水处理 and 铬渣稳定化工作。

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 第 1 章 铬的性质及其在环境中的迁移转化.....    | 1  |
| 1.1 金属铬的物化性质.....             | 1  |
| 1.2 铬化合物的性质与应用.....           | 3  |
| 1.3 环境中铬的来源与分布.....           | 9  |
| 1.4 环境中铬的转化与迁移.....           | 14 |
| 1.5 铬的环境标准限值.....             | 16 |
| 第 2 章 铬污染处理技术基本原理 .....       | 20 |
| 2.1 含铬水处理技术原理.....            | 20 |
| 2.2 铬渣无害化处理技术原理.....          | 36 |
| 2.3 铬污染其他处理方法.....            | 38 |
| 第 3 章 河流突发铬污染事件应急处置技术.....    | 43 |
| 3.1 河流突发铬污染的来源.....           | 43 |
| 3.2 河流突发铬污染事件的应急监测与污染评估 ..... | 45 |
| 3.3 河流中铬的迁移转化.....            | 54 |
| 3.4 河流突发铬污染事件处置技术筛选.....      | 56 |
| 3.5 河流突发铬污染事件处置技术影响因素 .....   | 63 |
| 3.6 应急除铬工艺过程.....             | 69 |
| 3.7 河流应急除铬技术要点与实施.....        | 70 |
| 3.8 铬中毒防治.....                | 75 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 第4章 水源突发铬污染的饮用水安全保障技术.....   | 78  |
| 4.1 自来水厂净水技术.....            | 79  |
| 4.2 水厂应急除铬技术.....            | 84  |
| 4.3 自来水厂应急除铬工艺实施与其技术要点.....  | 84  |
| 第5章 河流突发铬污染事件风险防范措施及应用.....  | 91  |
| 5.1 河流突发铬污染事件风险防范.....       | 92  |
| 5.2 河流突发铬污染事件的污染源调查.....     | 93  |
| 5.3 含铬的工业废水处理与应用.....        | 94  |
| 5.4 我国铬渣污染现状与其处理.....        | 102 |
| 第6章 铬污染土壤与地下水修复.....         | 116 |
| 6.1 含铬土壤、地下水修复技术.....        | 116 |
| 6.2 含铬土壤、地下水修复技术应用.....      | 122 |
| 附 录.....                     | 130 |
| 附录 I 铬相关化合物及其物理性质.....       | 130 |
| 附录 II 全国主要铬盐生产企业.....        | 136 |
| 附录 III 部分环境标准中铬的限值.....      | 137 |
| 附录 IV 铬的人体代谢与毒性.....         | 139 |
| 附录 V 铬的检测方法.....             | 149 |
| 附录 VI 我国部分还原剂生产厂家.....       | 157 |
| 附录 VII 我国主要混凝剂生产厂家.....      | 159 |
| 附录 VIII 化学还原—沉淀法除铬的试验方案..... | 163 |
| 参考文献.....                    | 167 |

# 第1章 铬的性质及其在环境中的迁移转化

铬及其化合物是重要的工业原料，被广泛应用于冶金、化工、电镀、制革和印染等行业。此外，铬及其化合物还是耐火材料、催化剂的主要组成部分，在国民经济建设中起着重要作用。据商业部门统计，全国有 10% 的商品品种与铬盐产品有关<sup>[1]</sup>。随着经济和现代工业的发展，人类社会对金属铬和铬盐的需求量日益增加。在金属铬冶炼和铬盐的生产与应用过程中会产生并排放大量铬渣和含铬废水。这些铬渣和含铬废水未经有效处理，进入环境，将污染河流、土壤和地下水，破坏生态环境，威胁饮用水安全，危害人体健康<sup>[2]</sup>。因此，妥善处理含铬废水和废渣，研究突发铬污染事件的应急处置技术和受污染土壤与地下水的修复技术，对于建设“美丽中国”，具有重要意义。

## 1.1 金属铬的物化性质

铬是 1796 年法国化学家 Vanguelin 首次发现的。铬呈银白色，有金属光泽，硬度为 9（金刚石为 10），是自然界中最硬的金属<sup>[3]</sup>。但在不受应力作用并且纯度极高的情况下，金属铬则比较软并有延展性。在通常情况下可传热与导电，纯铬的导电性是铜的 22.2%，普通铬呈顺磁性。铬可锻造，易于进行各种类型加工，但含有杂质的铬质脆。铬的密度为  $7.20 \text{ g/cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ )。由于它在成键时，可提

供 6 个电子, 因此, 其金属原子间结合力较强, 熔点和沸点都非常高, 熔点为  $1\,890^{\circ}\text{C}$ , 沸点为  $2\,482^{\circ}\text{C}$ <sup>[4]</sup>。金属铬的主要物化性质如表 1-1 所示。

表 1-1 金属铬的主要物化性质

| 项目                               | 外观或数值  | 项目                                        | 外观或数值          |
|----------------------------------|--------|-------------------------------------------|----------------|
| 颜色                               | 灰      | 共价键半径/nm                                  | 0.118          |
| 相对原子质量                           | 51.996 | 离子半径/nm                                   | 0.062          |
| 原子半径/nm                          | 0.185  | 沸点/ $^{\circ}\text{C}$                    | 2 671          |
| 原子体积/ $(\text{cm}^3/\text{mol})$ | 7.23   | 气化热/ $(\text{kJ/g})$                      | 6 622          |
| 键长: Cr-Cr/nm                     | 0.25   | 熔点/ $^{\circ}\text{C}$                    | 2 180          |
| 密度/ $(\text{g}/\text{cm}^3)$     | 7.19   | 导热性/ $[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ | 93.7           |
| 硬度                               | 9      | 导电性/ $\Omega^{-1}$                        | $8\times 10^6$ |

单质铬是银白色的金属, 性质比较活泼, 其表面可形成氧化膜, 在常温甚至受热时, 可以保护内层金属不被氧化, 故铬广泛应用于金属加工和电镀等行业, 借以保护及装饰各类构件。大量的铬用于制造合金材料, 含铬 12%左右的钢为不锈钢。由于它在高温时也能保证足够的强度及耐氧化性, 且在低温时有较强的韧性, 故在机械制造中用途广泛<sup>[5]</sup>。

铬的价电子层构型为  $3\text{d}^5 4\text{s}^1$ , 由于 s 亚层和 d 亚层能量很接近, 因此, 铬的最外层 s 电子层和次外层 d 电子层的电子均可参与构成化学键, 故铬呈现出多种价态: +1、+2、+3、+4、+5、+6、0 价以及-2 和-1 价, 其中以+2、+3 和+6 价最典型。铬在低氧化态时一般以  $\text{Cr}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  形式存在, 高氧化态时则以阴离子形式  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{CrO}_7^{2-}$  存在。铬在低氧化态 (如+2 价) 时呈强还原性, 在高氧化态 (如+6 价) 时呈强氧化性。铬若以中间价态+4 和+5 价存在时, 在溶液中, 会很快发生歧化反应, 生成+3 和+6 价两种稳定氧化态<sup>[6]</sup>。

金属铬的化学性质较活泼，能够和卤素、碳、氮、单质硫、氧气等反应<sup>[4]</sup>。在浓硝酸中，铬可在表面生成致密的氧化膜而钝化，因此，铬不溶于浓硝酸。由于铬能够生成钝化层，所以铬具有很强的抗氧化性和抗腐蚀性。钝化后的铬在空气中可保持它的光泽，不溶于稀酸。但在还原性介质中，铬的抗腐蚀性就弱得多，且铬一旦失去钝化层，即可溶解于除硝酸外的几乎所有无机酸中。

已知铬能与许多金属生成合金，这些金属包括：铝、铈、铍、铋、钴、钡、金、铅、铁、铅、锰、钼、镍、钨、铂、硅、银、锡、钛、钨、钒、钇、锌、锆等<sup>[4]</sup>。

## 1.2 铬化合物的性质与应用

铬具备多种价态，能够和多种金属和非金属形成各类化合物。目前铬的主要化合物及其物化性质如附录 I 所示<sup>[1, 7]</sup>。不同价态铬具备不同性质。在一般水体中，三价铬主要以沉淀形式存在，六价铬多以含氧阴离子形式存在，并且形成的化合物多为溶解性化合物。不同价态铬与其化合物的性质及转化规律如下。

### 1.2.1 铬的价态及其转变

铬存在多种价态：+1、+2、+3、+4、+5、+6、0 价以及-2 和-1 价，其中以+3 和+6 价为主。铬一般在低氧化态时以  $\text{Cr}^{3+}$  形式存在，高氧化态时则以阴离子形式  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{CrO}_7^{2-}$  存在。不同价态铬具有不同的性质和环境特征，能够与不同基团形成不同化合物。因此，研究铬的价态转化及其化合物特征对理解铬的迁移、转化具有重要意义。

铬不同价态间转化的标准电极电位如表 1-2 所示。由表 1-2 可知，在酸性条件下，六价铬具有强的氧化性，可迅速被还原为三价铬。在碱性条件下，三价铬可以被空气中的氧气，以极其缓慢的速度氧

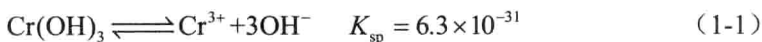
化为六价铬。

表 1-2 铬及其化合物电极电势<sup>[8]</sup>

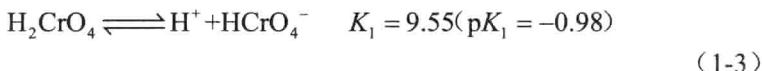
| 价态变化 |                  | 电极反应                                                                                                                          | $\varphi^0$ (V) | 环境条件                                  |
|------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| 酸性   | Cr(III) - Cr(0)  | $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$                                                                   | -0.74           |                                       |
|      | Cr(II) - Cr(0)   | $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$                                                                   | -0.86           |                                       |
|      | Cr(III) - Cr(II) | $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$                                                               | -0.41           | 0.001 5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$ |
|      |                  |                                                                                                                               | -0.38           | 1 mol/L HCl                           |
|      |                  |                                                                                                                               | -0.51           | 1 mol/L HF                            |
|      |                  |                                                                                                                               | -0.26           | 饱和 $\text{CaCl}_2$                    |
|      |                  | $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{CN})_6^{4-}$                                     | -1.14           | 1 mol/L KCN                           |
|      | Cr(VI) - Cr(III) | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$            | 1.33            |                                       |
|      |                  |                                                                                                                               | 1.15            | 4 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$       |
|      |                  |                                                                                                                               | 0.92            | 0.1 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$     |
|      |                  |                                                                                                                               | 1.03            | 1 mol/L $\text{HClO}_3$               |
|      |                  | $\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$                         | 1.20            |                                       |
|      |                  |                                                                                                                               | 0.84            | 0.1 mol/L $\text{HClO}_4$             |
|      |                  |                                                                                                                               | 1.08            | 3 mol/L HCl                           |
|      |                  |                                                                                                                               | 0.93            | 0.1 mol/L HCl                         |
| 碱性   | Cr(III) - Cr(0)  | $\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr} + 4\text{OH}^-$                              | -1.20           |                                       |
|      | Cr(III) - Cr(0)  | $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr} + 3\text{OH}^-$                                            | -1.48           |                                       |
|      | Cr(VI) - Cr(III) | $\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 7\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 9\text{OH}^-$ | -0.12           | 1 mol/L NaOH                          |

pH 对铬的存在形态有重要影响, 其中三价铬具有明显的两性, 在弱碱性条件下可形成氢氧化铬沉淀, 但氢氧化铬沉淀在酸性和强碱性条件下, 均可溶解。六价铬存在两种状态:  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 在不同 pH 条件下, 两者可以相互转化。此外, pH 也会影响铬的价态转化, 在酸性条件下, 六价铬具有较强氧化性, 易被还原为三价铬, 而在碱性条件下, 三价铬可在空气中被缓慢氧化为六价铬。pH 对铬形态影响的主要化学反应式如下。

氢氧化铬在酸性和碱性条件下的解离过程<sup>[8]</sup>:

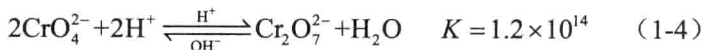


铬酸的解离过程:



由于铬酸解离第一步特别快, 因此, 在正常水体 pH 范围内主要存在  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{HCrO}_4^-$ , 只有在极酸条件下才会存在  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 。在 pH < 4 时, 水体中以  $\text{HCrO}_4^-$  为主, 在中性及碱性环境中, 六价铬在水中都是以  $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在。

同时在不同 pH 存在条件下, 六价铬的两种存在形态  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  可以相互转化<sup>[4]</sup>:



即铬酸盐和重铬酸盐存在上述平衡, pH 大小决定着这一平衡的移动方向, 所以铬酸盐和重铬酸盐随着溶液的酸碱性的改变可相互

转化。

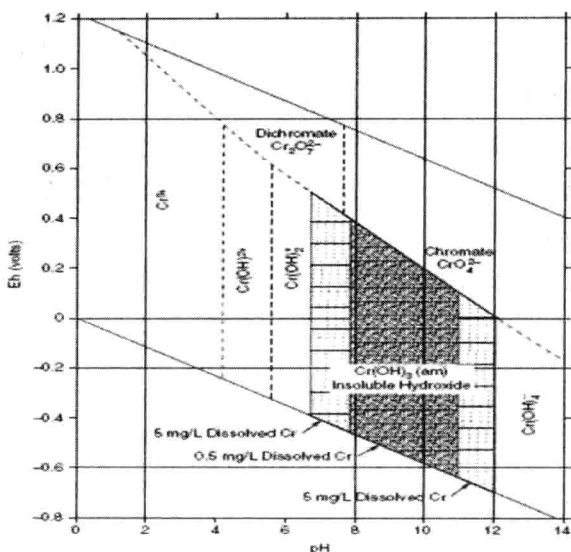


图 1-1 铬的氧化还原电位与 pH 关系<sup>[9]</sup>

由图 1-1 可知，在还原环境条件下，铬主要以三价铬形态存在，在氧化环境条件下，铬主要以六价铬形态存在。当 pH 为 7~11 时，三价铬可形成氢氧化铬沉淀；pH>12 时，氢氧化铬沉淀可溶解；pH>8 时，六价铬主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在；pH<8 时，则以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{HCrO}_4^-$  形式存在。

因此，对于铬污染处置的基本技术对策是用还原剂将水中六价铬还原为三价铬并在中性及弱碱性条件下以氢氧化物形式沉淀去除。为改善去除效果，可通过投加混凝剂等措施，通过矾花的凝聚作用提高效果；加碱提高 pH 可以提高沉淀去除效果，但 pH 不得过高（pH>12 时氢氧化铬沉淀物又会再溶解）。