



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201812191

中图分类号 X705

文献标识码 A

李国健, 叶茂友, 梁嘉林, 等. 氧化-解胶联合法分离含铬铝型材污泥中的铬铝金属[J]. 环境工程学报, 2019, 13(8): 1977-1985.

LI Guojian, YE Maoyou, LIANG Jialin, et al. Separation of chromium and aluminum metals from chromium aluminum sludge by combination of oxidation and dispergator[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(8): 1977-1985.

## 氧化-解胶联合法分离含铬铝型材污泥中的铬铝金属

李国健<sup>1,2,3</sup>, 叶茂友<sup>2,3,4,5</sup>, 梁嘉林<sup>1</sup>, 任杰<sup>2,3,4</sup>, 陈楠纬<sup>2,3,4</sup>, 张斯玮<sup>1</sup>, 李寿朋<sup>1</sup>, 孙水裕<sup>1,2,3,4,\*</sup>, 任随周<sup>4</sup>, 周乐瑶<sup>4</sup>, 郑芷然<sup>4</sup>

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

2. 广东省资源综合利用研究所, 广州 510650

3. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广州 510650

4. 广东环境保护工程职业学院, 广东省固体废弃物资源化与重金属污染控制工程技术研究中心, 佛山 528216

5. 仲恺农业工程学院环境科学与工程学院, 广州 510225

第一作者: 李国健(1991—), 男, 硕士研究生。研究方向: 固体废物污染控制与综合利用。E-mail: [gjli0223@163.com](mailto:gjli0223@163.com)

\*通信作者: 孙水裕(1965—), 男, 博士, 教授。研究方向: 固体废物污染控制与综合利用。E-mail: [sysun@gdut.edu.cn](mailto:sysun@gdut.edu.cn)

**摘要** 以广东某铝型材厂产生的含铬铝型材污泥为研究对象, 在不影响污泥含铝量的前提下, 采用次氯酸钠氧化-硫酸钠解胶联合法单独分离污泥中的 Cr(III)。结果表明: 通过次氯酸钠氧化 Cr(III) 并浸出 Cr(VI), 在最佳条件下, 铬浸出率为 46.47%; 然后水洗 1 次滤渣, 去除残留的可溶性 Cr(VI), 再以硫酸钠为解胶剂去除被滤渣吸附的酸溶性 Cr(VI), 在最佳条件下, 水洗-解胶除铬率为 63.64%; 经联合法处理后, 污泥含铬量为 0.80 mg·g<sup>-1</sup>, 总除铬率为 80.50%, 含铝量损失率仅为 1.08%。氧化后的含 Cr(VI) 废水经氯化钡处理后可在工艺中回用。利用联合法处理含铬铝型材污泥所需成本比 HW17 危险废物的处置费用低。

**关键词** 含铬铝型材污泥; 次氯酸钠; 铬; 解胶剂

我国铝型材行业发展快速, 随之产生的铝型材污泥亦逐年增多。经调查, 2017 年, 全国新增铝型材污泥 583.20×10<sup>4</sup> t·a<sup>-1</sup>, 其中含铬的污泥占总量的 10%~15%。2016 年, 《国家危险废物名录》将含铬的铝型材污泥归类为 HW17 危险废物。目前, 含铬铝型材污泥尚未得到妥当处理处置, 一般采用就地堆放、填埋等方式<sup>[1]</sup>。这给企业带来极大负担, 也给环境带来了巨大风险<sup>[2-4]</sup>。

含铬铝型材污泥干基中含铝量均在 50%(以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 计) 以上<sup>[5]</sup>, 污泥中 Cr(III) 严重阻碍其铝资源开发利用。ZHANG 等<sup>[6]</sup> 和 BAO 等<sup>[7]</sup> 以含铬铝泥为原料, 通过酸(碱) 溶再沉淀制备纳米材料, 纳米材料掺杂较多 Cr(III)。污泥中 Al(OH)<sub>3</sub> 和 Cr(OH)<sub>3</sub> 化学性质相似, 故难以利用酸碱溶解性差异进行分离。GEZER 等<sup>[8]</sup> 和陈巍等<sup>[9]</sup> 利用氧化剂将污泥或废渣中 Cr(III) 转化为 Cr(VI) 离子, 可在不影

收稿日期: 2018-12-28; 录用日期: 2019-05-12

基金项目: 广东省矿产资源开发与综合利用重点实验室开放运行项目(2017B030314046); 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室开放基金资助项目(SK-201803); 广东省环保厅专项(2017); 广东省自然科学基金资助项目(2015A030308008); 广东高校省级重点平台和重大科研项目(2017GKCXTD004)

响污泥含铝量的前提下,采用氧化方法分离出污泥中的铬。污泥中的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体物质会对分离  $\text{Cr}(\text{VI})$  过程造成阻碍。在已有含  $\text{Cr}(\text{VI})$  铝泥除铬的研究中,发现利用水洗或解胶剂可对铝泥中  $\text{Cr}(\text{VI})$  进行有效分离<sup>[10-12]</sup>。因此,可利用氧化-解胶的方法有效地将  $\text{Cr}(\text{III})$  氧化成  $\text{Cr}(\text{VI})$ ,并将其去除,达到分离污泥中铬金属的目的。

本研究以某铝型材企业产生的含  $\text{Cr}(\text{III})$  铝型材污泥为研究对象,采用次氯酸钠氧化-硫酸钠解胶联合法有效地氧化  $\text{Cr}(\text{III})$  并去除  $\text{Cr}(\text{VI})$ ;通过分析污泥的基本性质,同时研究氧化条件、浸出规律以及分离机理,为含铬铝型材污泥的处理处置提供新的途径与参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

本实验所用污泥样品为广东省某铝型材厂铝材表面处理时产生的含铬铝型材污泥。将原始污泥分为2个部分:一部分保存于  $4\text{ }^\circ\text{C}$  中,作为原始污泥,用于表观特征、含水率、 $\text{pH}$  等的分析;另一部分用于制备干基污泥,即对原始污泥烘干与均质化预处理,用于分析其化学成分、晶体结构、官能团结构及后续除铬实验等。取适量干基污泥进行 XRF 分析,污泥主要成分(以氧化物计)分析结果如表1所示。

表1 污泥样品主要成分分析结果  
Table 1 Results of principal component analysis of sludge samples %

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{SO}_3$	烧失量	总量
64.03	0.60	0.21	2.60	3.03	16.47	12.07	99.01

### 1.2 次氯酸钠氧化除铬实验

称取  $15.00\text{ g}$  含铬铝型材污泥(干基污泥)置于  $250\text{ mL}$  的烧杯中,量取预先配置的不同浓度的次氯酸钠(AR,有效氯 $>8\%$ )溶液  $100\text{ mL}$  并加入到烧杯中,在磁力恒温搅拌器上,  $60\text{ }^\circ\text{C}$  水浴并搅拌一定时间,反应结束后,抽滤处理,收集并计量滤液体积,测定滤液中含铬量与有效氯含量,滤渣保留待用。

### 1.3 水洗-解胶除铬实验

水洗实验:称取不同质量氧化后的滤渣放于  $250\text{ mL}$  烧杯中,加入  $100\text{ mL}$  去离子水,置于恒温磁力搅拌器上,  $70\text{ }^\circ\text{C}$  水浴搅拌,水洗  $30\text{ min}$  后,抽滤分离,取少量滤饼,干燥后,测定其中的含铬量,剩余大量滤饼按照前述水洗条件,洗涤3次,记为  $V_{\text{水洗-1}}$ 、 $V_{\text{水洗-2}}$ 、 $V_{\text{水洗-3}}$ 。

解胶实验:称取不同质量水洗后的滤渣,放于  $250\text{ mL}$  烧杯中,并加入  $100\text{ mL}$  去离子水,添加一定量的解胶剂(AR,硫酸钠),  $70\text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌解胶一定时间,抽滤分离,取少量滤饼,干燥后,测定其中的含铬量;剩余大量滤饼按照前述解胶条件,解胶3次,记为  $V_{\text{解胶-1}}$ 、 $V_{\text{解胶-2}}$ 、 $V_{\text{解胶-3}}$ 。

### 1.4 分析方法

污泥含水率采用重量法测定。 $\text{pH}$  采用上海奥豪斯 STARTER 2100 酸度计进行测定。溶液中有有效氯含量采用碘量法<sup>[13]</sup>进行测量。污泥中金属元素总量采用日本岛津的能量色散型 X 射线荧光光谱分析仪(Shimadzu EDX-7000)测定。实验中溶液的金属浓度利用电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent 713)进行测定。污泥矿物组成和晶体结构采用 X-射线衍射光谱(Rigaku Ultima IV)分析。污泥光能团特征使用傅里叶红外光谱(Thermo Scientific Nicolet iS5)进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 含铬铝型材污泥表征

在铝型材表面喷涂过程中,为了提高涂层的附着力和耐蚀性,须在喷涂工序前进行铬化处理。铬化后的铝型材在水洗阶段产生大量含  $\text{Cr}(\text{VI})$  废水,废水经还原加碱处理后形成了含铬铝型

材污泥。对原始污泥进行表观特征分析发现, 污泥颜色呈灰白色, 含水率为 84%, pH 为 7.20, 是高水分中性偏碱性污泥。由表 1 可知, 铝型材污泥主要成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (以氧化物计算, 下同), 其含量为 64.03% 以及 0.60% 的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和少量 Fe、Ca、Si 等常见化合物。污泥在 900 °C 的烧失量为 12.07%, 烧失的主要物质是污泥颗粒间的结晶水、吸附水, 故污泥中的有机物含量极少<sup>[4]</sup>。为了解污泥的物相组成与晶体结构, 须对污泥进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 污泥 XRD 图主要是宽峰较多的非晶区, 说明污泥的成分以结晶度差的非晶体为主。经分析, 污泥中的非晶体为  $\gamma\text{-AlOOH}$ , 晶体为  $\gamma\text{-AlOOH}$ 、 $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ <sup>[6]</sup>。污泥存在 2 种不同形态的  $\gamma\text{-AlOOH}$ , 其主要原因是污泥具有胶体物质的特点, 而胶体相互联结形成的空间网状结构可使污泥颗粒表面晶格缺陷、有序度下降, 造成晶形结构不清晰, 形成非晶体; 其次是污泥部分颗粒粒径稍大, 出现晶体<sup>[15]</sup>。污泥含铬量相对较少, 容易被吸附或夹带在  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体结构中, 造成特征峰被掩盖, 故谱线中未发现铬的特征峰。

为确定污泥中主要物质的官能团, 在 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$  内对污泥进行 FT-IR 测定, 如图 2 所示。经分析, 位于 3 455  $\text{cm}^{-1}$  处的宽峰是水分子中—OH 的伸缩振动峰, 在 1 643  $\text{cm}^{-1}$  处的宽峰为吸附水的弯曲振动峰<sup>[16]</sup>, 说明污泥颗粒存在表面吸附水的现象。而在 2 088  $\text{cm}^{-1}$  和 550  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰属于  $\text{Al}\text{—OH}$  的伸缩振动吸收峰, 1 076  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为  $\text{Al}\text{—OH}$  弯曲振动吸收峰<sup>[8]</sup>。在 981  $\text{cm}^{-1}$  处出现 1 个弱吸收峰, 属于  $\text{Cr}\text{—OH}$  的特征峰<sup>[17]</sup>。由图 1 和图 2 可知, 污泥中铝、铬以  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的形式存在, 其中  $\text{Al}(\text{OH})_3$  具有胶体特性, 可以吸附  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。

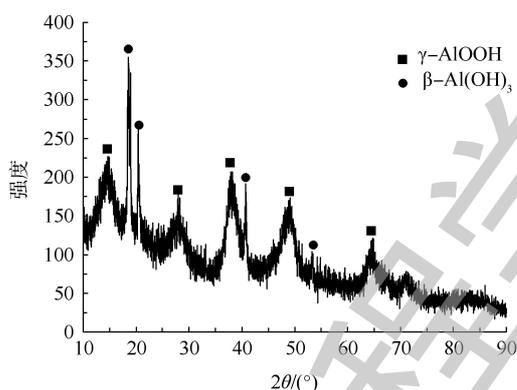


图 1 含铬铝型材污泥 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of chromium aluminum sludge

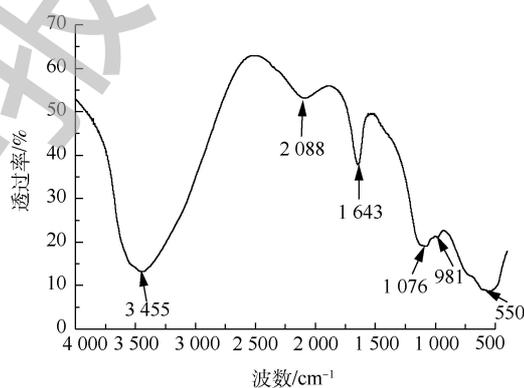
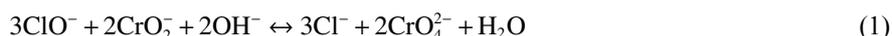


图 2 含铬铝型材污泥 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of chromium aluminum sludge

## 2.2 次氯酸钠氧化除铬实验研究

在碱性环境下, 污泥中的  $\text{Cr}(\text{III})$  可与次氯酸钠发生氧化还原反应, 其标准电极电势  $\phi^0(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)$  高于  $\phi^0(\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_4^{2-})$ , 反应可自发完成, 将污泥中  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  转化为可溶的  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 反应的离子方程式<sup>[18-20]</sup> 见式 (1)。



$\text{Cr}(\text{OH})_3$  的氧化还原反应主要受以下因素的影响: pH、次氯酸钠浓度、固液比、温度、时间等<sup>[21]</sup>。次氯酸钠是强碱弱酸盐, 能满足反应所需  $\text{OH}^-$ , 反应后 pH 约为 8.70, 污泥中  $\text{Al}(\text{OH})_3$  得到较好保留, 故反应无须添加碱。提高温度有利于增铬浸出效果, 但过高的温度会造成次氯酸根分解, 故选取最适温度为 60 °C<sup>[22]</sup>。由于污泥具有一定的吸附作用, 过高固液比会阻碍次氯酸根与  $\text{Cr}(\text{III})$  的接触, 经过实验分析, 选取适宜固液比为 1:7<sup>[23]</sup>。

改变次氯酸钠浓度为 3.93、4.72、5.50、6.29、7.07、7.86  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应 60 min 后, 研究次氯酸

钠浓度对铬浸出率及有效氯含量的影响,结果如图3(a)所示。由此可知,随着次氯酸钠浓度的增加,铬浸出率与有效氯含量逐渐增加;在次氯酸钠浓度为 $5.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,铬浸出率基本稳定在44.52%左右,浸出液有效氯含量为1.38%。由于污泥的含氧基团及疏松多孔的胶体团粒结构易与 $\text{CrO}_4^{2-}$ 结合<sup>[11]</sup>,因此,表现为铬浸出率偏低,滤渣残留量偏高。

由图3(b)可知,在30 min内,反应中有效氯消耗与铬浸出率增加较快,说明氧化反应迅速,所需时间短。30 min后,氧化反应基本结束,铬浸出率达到最大值46.47%,浸出液有效氯含量为1.60%。反应之所以能迅速完成,是因为固液间的传质速度较大,促进了体系的反应速度,表现为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 易被氧化进入液相,铬浸出率迅速增加。在反应结束后,有效氯稍有下降,其原因是次氯酸根受热会分解。故最佳反应时间为30 min。综上所述,在固液比1:7、次氯酸钠浓度为 $5.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、水浴温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应30 min条件下,次氯酸钠有效地氧化污泥中 $\text{Cr}(\text{III})$ 并浸出 $\text{Cr}(\text{VI})$ ,浸出率为46.47%,滤渣含铬量为 $2.20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

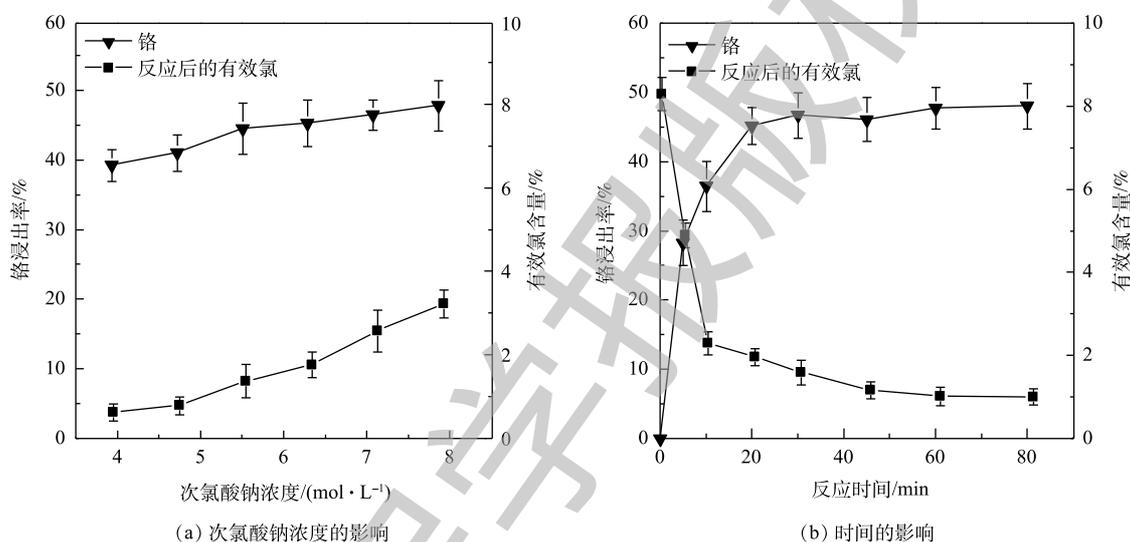


图3 次氯酸钠浓度和反应时间对铬浸出率的影响

Fig. 3 Effects of sodium hypochlorite concentration and reaction time on chromium leaching rate

### 2.3 水洗-解胶除铬实验

污泥粒度和胶体性质的限制会使滤渣残留 $\text{CrO}_4^{2-}$ 较多。滤渣残留的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 主要以水溶态和酸溶态形式存在<sup>[23-24]</sup>。水溶态 $\text{Cr}(\text{VI})$ 可通过水洗去除<sup>[25]</sup>,被吸附在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒间的酸溶态 $\text{Cr}(\text{VI})$ 则需要解胶剂解析去除。水洗-解胶的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率比直接解胶要高<sup>[11]</sup>。因此,首先对氧化后的滤渣进行水洗以去除水溶性 $\text{Cr}(\text{VI})$ ,然后添加解胶剂去除残余的酸溶性 $\text{Cr}(\text{VI})$ ,最终实现分离滤渣中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的目的。

#### 2.3.1 水洗对污泥除铬效果的影响

氧化后的滤渣含铝量为 $338.82\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,含铬量为 $2.20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,含水率为80%。由于滤渣含水率过高,会影响固液比实验探究范围。因此,在水洗实验前,滤渣须室内风干5 d,风干后的滤渣含水率为29%。适宜的温度可以抑制污泥胶体物质的稳定性,降低吸附作用,提高除铬率。根据铬酸钠溶解度曲线的特征,在温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶解度最大<sup>[26]</sup>。改变固液比为1:10、2:10、3:10、4:10、5:10( $\text{kg}:\text{L}$ ),并对滤渣重复水洗3次(记为 $V_{\text{水洗-1}}$ 、 $V_{\text{水洗-2}}$ 、 $V_{\text{水洗-3}}$ ),研究固液比对水洗效果的影响,结果如图4所示(水洗除铬率以含铬量为 $2.20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 计算)。

由图4可知,随着固液比增加,体系中黏稠性提高,不利于 $\text{Cr}(\text{VI})$ 转移至液相。液固比在

(1:10)~(3:10)时,  $V_{\text{水洗-3}}$  除铬率基本一致, 证明水洗 3 次后, 水溶性 Cr(VI) 基本去除。考虑产生的含铬滤液量, 故确定最佳水洗固液比为 3:10。在滤渣初始含 Cr(VI) 量较高时, 水洗 1 次效果显著, 除铬率为 15.45%。而当 Cr(VI) 含量相对较低时 ( $<1.86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 每增加 1 次水洗处理, 除铬率仅提高 5.90%。综合考虑产生的废水量与经济效益, 对滤渣进行水洗 1 次处理即可。

### 2.3.2 解胶剂 (硫酸钠) 对污泥除铬效果的影响

氧化后的滤渣经过 1 次水洗后, 残留含铬量为  $1.86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 主要成分为酸溶性 Cr(VI), 可以通过解胶剂进行脱除。铝型材污泥主要为无机化合物, 为了不引入杂质成分, 选用无机解胶剂优于有机解胶剂<sup>[27]</sup>。无机解胶剂 (如硫酸钠、碳酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠) 均可促进 Cr(VI) 的浸出<sup>[11, 24]</sup>。污泥样品属于中性偏碱性污泥, 且为了方便过滤, 选用硫酸钠更为适合。硫酸钠解胶实验受到以下因素的影响: 固液比、解胶剂浓度、温度、解胶时间等。陈胜娴<sup>[11]</sup>的研究表明, 在解胶时, 适当的温度不但加快胶粒布朗运动, 使其更易碰撞而聚结沉淀, 而且有利于 Cr(VI) 离子的扩散, 提高除铬率; 同时, 该研究发现  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下解胶除铬效果较好。解胶剂在不同条件下对滤渣除铬率的影响结果见图 5。

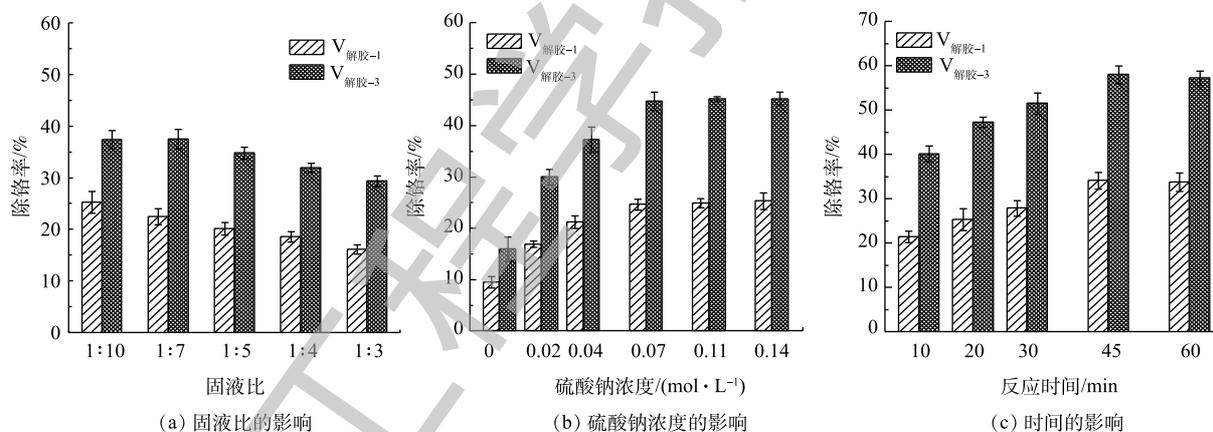


图 5 解胶剂在不同条件下对滤渣除铬率的影响

Fig. 5 Effect of dispersant on chromium removal rate from residue under different conditions

在硫酸钠浓度为  $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下, 解胶 15 min, 不同的固液比 (1:10, 1:7, 1:5, 1:4, 1:3) 对硫酸钠解胶的除铬效果如图 5(a) 所示 (解胶除铬率以含铬量为  $1.86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  计算)。由图 5(a) 可知, 随着固液比的增加, 解胶除铬率逐渐下降, 在解胶 3 次、固液比为 1:7 时, 除铬效果最佳。硫酸钠作为解胶剂, 不同用量会对滤渣解胶的除铬效果产生不同的影响。在固液比为 1:7、温度为  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下, 解胶 15 min, 硫酸钠添加量 ( $0.00$ 、 $0.02$ 、 $0.04$ 、 $0.07$ 、 $0.11$ 、 $0.14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 对滤渣除铬率的影响如图 5(b) 所示。由图 5(b) 可知, 随着硫酸钠浓度的增加, 除铬率逐渐增大, 在浓度为  $0.07 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 除铬率达到最大值  $44.78\%$ , 且远大于单纯水洗的除铬效果。硫酸钠解胶浸出 Cr(VI) 属于交换-解吸规律, 并与  $\text{SO}_4^{2-}$  离子交换能力大小有关<sup>[12]</sup>。同价离子之间的交换规律是: 水化半径较小的离子交换水化半径较大离子。Cr(VI) 以  $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在于滤渣中, 而同价的

$\text{SO}_4^{2-}$  由于其水化半径小于  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 可在胶体网状结构中交换出  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 同时因  $\text{SO}_4^{2-}$  交换了  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 使胶体扩散层变薄, 胶体反离子更易进入吸附层, 从而胶粒电位下降, 更易沉聚, 证明硫酸钠可增加滤渣  $\text{Cr(VI)}$  的浸出率。解胶时间会影响硫酸钠对滤渣解胶的程度。在固液比为 1:7、硫酸钠浓度为  $0.07 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下, 不同的解胶时间 (10、20、30、45、60 min) 对滤渣除铬率的影响如图 5(c) 所示。由图 5(c) 可知, 增加解胶时间与解胶次数, 可更大程度地破坏  $\text{Al(OH)}_3$  胶体结构, 从而增加除铬效果。但考虑到滤液量、操作繁琐、解胶效果是否明显等因素, 解胶控制在 3 次内较为适合。因此, 最佳的解胶条件为: 固液比 1:7, 硫酸钠浓度  $0.07 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 温度  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 解胶 3 次, 每次 45 min, 解胶除铬率 58.00%, 滤渣含铬量  $0.80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。综上所述, 水洗-解胶可有效去除滤渣中的  $\text{Cr(VI)}$ , 除铬率为 63.64%。

对除铬前后的污泥进行 FT-IR 谱图分析, 结果如图 6 所示。在原泥与氧化后的滤渣 FT-IR 谱线中,  $3455 \text{ cm}^{-1}$  和  $1643 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰的吸附水,  $2088$ 、 $1076$ 、 $550 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰的  $\text{Al-OH}$  的基团结构和峰强皆无较大变化, 滤渣仍在  $981 \text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{Cr-OH}$  特征峰, 未有明显变化, 说明氧化过程对污泥的胶体结构与吸附能力没有影响, 污泥的胶体特性依然存在, 从而导致铬残留较多。在水洗-解胶滤渣的谱线中发现, 滤渣经水洗-解胶后, 在  $3455 \text{ cm}^{-1}$  处的吸附水转变为  $3625 \text{ cm}^{-1}$  与  $3324 \text{ cm}^{-1}$  处的结构水、结晶水。又因为  $1643 \text{ cm}^{-1}$  处吸附水的振动吸收峰,  $2088 \text{ cm}^{-1}$  和  $1076 \text{ cm}^{-1}$  处  $\text{Al-OH}$  的振动吸收峰在水洗-解胶后峰强降低, 说明硫酸钠对污泥胶体物质具有一定的解胶能力, 能够破坏胶体相互联结的空间网状结构, 降低污泥的吸附作用。又在  $981 \text{ cm}^{-1}$  处未发现  $\text{Cr-OH}$  特征吸收峰, 进一步说明硫酸钠将被胶体包裹的  $\text{Cr(VI)}$  解析出来, 从而提高污泥的除铬效果, 因此, 污泥中  $\text{Cr(III)}$  经过氧化-解胶联合法处理后基本完成分离。

由表 2 可知, 污泥中富铝组成特性表明其具有很高的资源化潜力, 但其中  $\text{Cr(III)}$  严重阻碍其综合利用途径。含铬铝型材污泥经次氯酸钠氧化-硫酸钠解胶联合法处理后, 可有效地单独分离  $\text{Cr(III)}$ , 除铬率为 80.54%, 最终污泥含铬量为  $0.80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 且含铝量损失率仅为 1.08%, 并且实验条件温和, 为污泥的综合利用 (如制备莫来石、堇青石等<sup>[28]</sup>、制备活性氧化铝<sup>[29]</sup>、陶瓷<sup>[30]</sup> 以及絮凝剂等) 提供一定的参考。

#### 2.4 氧化后的 $\text{Cr(VI)}$ 废水处理

氧化-解胶联合法处理含铬铝型材污泥, 在分离  $\text{Cr(III)}$  过程中会产生含  $\text{Cr(VI)}$  废水, 废水 pH 约为 8.70, 若处理不当, 会引起二次污染。由方程式 (1) 可知, 废水中的  $\text{Cr(VI)}$  以  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子形式存在<sup>[22]</sup>。废水中的成分较为单一, 主要为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  的钠盐。在中性环境下, 根据溶度积  $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) < K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4)$ , 使用钡离子先分离  $\text{SO}_4^{2-}$  再回收  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 离子方程式<sup>[31]</sup> 见式 (2) 和式 (3)。含铬

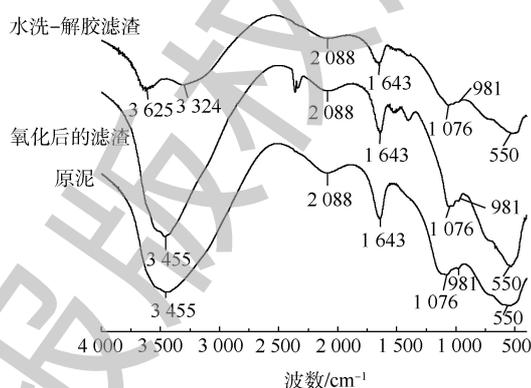


图 6 除铬前后的污泥 FT-IR 谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of sludge before and after chrome

表 2 氧化-解胶联合法对污泥的除铬效率

Table 2 Chromium removal efficiency of sludge by oxidation-dispergator

样品	样品颜色	含铬量/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	含铝量/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	总除铬率/%
原泥	灰白色	4.11	338.86	—
氧化后的滤渣	浅黄色	2.20	338.82	46.47
水洗-解胶滤渣	白色	0.80	335.20	80.54

废水中的总铬浓度为  $230.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 使用 5% 的稀盐酸调节废水 pH 为中性, 再加入  $1.78 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的氯化钡, 充分搅拌沉淀, 处理后浓度降低至  $13.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 回收铬酸钡  $2.20 \text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$ 。处理后的废水可返回氧化流程利用, 或当作水洗阶段用水, 降低工艺用水量与废水排放量。



## 2.5 工艺地处理成本

为经济和妥当地处置含铬铝型材污泥, 需要考虑工艺成本是否具备实际应用价值。因此, 对污泥的氧化-水洗-解胶过程和含 Cr(VI) 废水的处理过程进行了详细的成本估算, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 氧化-解胶联合法处理工艺的总成本为  $159.05 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$ , 其中主要成本来自次氯酸钠, 占总成本的 76.01%。目前, 根据地区性危险废物收费标准, HW17 危险废物处置费用为  $1000 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$ [32]。而本工艺是以干基污泥进行处理, 相对直接交送湿泥于危险废物处置公司处理, 成本价格更低, 具有一定的实际应用意义。而且废水经处理后可以实现回用, 可回收铬酸盐。在不影响污泥含铝量的前提下, 氧化-解胶联合处理法不但分离了污泥中的铬金属, 解决了处理处置困难, 为后续铝的综合利用提供基础; 而且无污染物排放并回收了铬资源, 获得一定经济效益。因此, 该处理方法绿色环保, 具备良好的应用前景。

表 3 工艺处理成本估算

Table 3 Cost estimation for the treatment process

耗材与能耗	使用量/kg	单价/(元·t <sup>-1</sup> )	成本/(元·t <sup>-1</sup> )
次氯酸钠(有效氯8%)	390	310	120.90
水	3 700	1.00	3.70
硫酸钠	11.00	660	7.26
浓盐酸	0.20	50.00	0.01
氯化钡	6.60	2 300	15.18
能耗	—	—	12.00
总成本	—	—	159.05

注: 以 1 t 含水率为 84% 的含铬铝型材污泥计算。

## 3 结论

1) 增加次氯酸钠浓度、反应温度、反应时间有利于提高含铬铝型材污泥中的铬浸出率。在固液比 1:7、次氯酸钠浓度  $5.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下, 反应 30 min, 污泥铬浸出率为 46.47%。污泥中  $\text{Al}(\text{OH})_3$  具有胶体性质, 导致滤渣残留铬较多, 含铬量为  $2.20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) 根据阴离子交换-解析规律, 水洗-解胶 (硫酸钠) 的方法可以去除滤渣中残留 Cr(VI)。在固液比为 3:10、温度为  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 水洗 1 次, 去除可溶性 Cr(VI)。然后在固液比为 1:7、硫酸钠浓度为  $0.07 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、解胶 45 min 的条件下, 解胶 3 次, 可去除被滤渣吸附的酸溶性 Cr(VI), 水洗-解胶除铬率为 63.64%。

3) 在不影响污泥含铝量的前提下, 污泥中 Cr(III) 经过氧化-解胶联合法处理后, 基本完成分离, 滤渣含铬量为  $0.80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 总除铬率为 80.54%, 且含铝量损失率仅为 1.08%。最终工艺总成本比 HW17 危险废物的处置费用低。除铬过程产生的废水, 经氯化钡处理后可返回工艺中利用, 并降低工艺用水量与废水排放量, 避免产生二次污染问题。

## 参 考 文 献

- [1] ADEOSUN S O, SEKUNOWO O I, TAIWO O O, et al. Physical and mechanical properties of aluminum dross[J]. *Advances in Materials*, 2014, 3(2): 6-10.
- [2] 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, 2(7): 994-999.
- [3] HORI M, SHOZUGAWA K, MATSUO M. Hexavalent chromium pollution caused by dumped chromium slag at the urban

- park in Tokyo[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2015, 17(1): 201-205.
- [4] HE J Z, MENG Y T, ZHENG Y M, et al. Cr(III) oxidation coupled with Mn(II) bacterial oxidation in the environment[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(4): 767-773.
- [5] 陈永松, 周少奇. 铝型材厂工业污泥中重金属的含量及浸出特性[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2008, 36(12): 70-74.
- [6] ZHANG X, DENG B, SUN T, et al. Preparation of alumina nanorods from chromium-containing alumina sludge[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 392-402.
- [7] BAO L, ZHANG T A, DOU Z H, et al. Kinetics of AlOOH dissolving in caustic solution studied by high-pressure DSC[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(1): 173-178.
- [8] GEZER E D, COOPER P A. Factors affecting sodium hypochlorite extraction of CCA from treated wood[J]. *Waste Management*, 2009, 29(12): 3009-3013.
- [9] 陈巍, 徐龙君, 李礼, 等. MnO<sub>2</sub>氧化去除制革污泥中的Cr(III)[J]. *环境化学*, 2010, 29(4): 39-42.
- [10] LI X B, QI T G, JIANG X M, et al. New technology for comprehensive utilization of aluminum-chromium residue from chromium salts production[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(2): 463-468.
- [11] 陈胜娴. 含铬铝泥中铬的分离技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- [12] 景学森, 杨亚提, 蔡木林. 铬渣中Cr(VI)在盐溶液中的浸出机理[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2007, 35(8): 151-154.
- [13] 国家标准化管理委员会, 国家质量监督检验检疫总局. 次氯酸钠: GB 19106-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [14] 王晓, 刘庆芬, 王亚其, 等. 铝合金表面处理工业废渣制备氢氧化铝工艺[J]. *过程工程学报*, 2014, 14(5): 841-845.
- [15] FARINHA A R, MENDES R, VIEIRA M T. Production of sintered  $\alpha$ -alumina by explosive compaction from low temperature calcinated aluminum-rich sludge[J]. *Waste & Biomass Valorization*, 2013, 4(3): 627-633.
- [16] GOCMEZ H, ÖZCAN O. Low temperature synthesis of nanocrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by a tartaric acid gel method[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2008, 475(1): 20-22.
- [17] GOPALAKANNAN V, PERIYASAMY S, VISWANATHAN N. One pot eco-friendly synthesis of highly dispersed alumina supported alginate biocomposite for efficient chromium(VI) removal[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 10: 113-119.
- [18] KIM E, SPOOREN J, BROOS K, et al. New method for selective Cr recovery from stainless steel slag by NaOCl assisted alkaline leaching and consecutive BaCrO<sub>4</sub> precipitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 295: 542-551.
- [19] 耿淑英, 付伟章, 郑书联, 等. 皮革厂含铬污泥铬回收及资源化利用[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(6): 3767-3772.
- [20] GEZER E D, COOPER P A. Effects of wood species and retention levels on removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood using sodium hypochlorite[J]. *Journal of Forestry Research*, 2016, 27(2): 433-442.
- [21] LIU Y C, ZHONG H, CAO Z F, et al. Molybdenum removal from copper ore concentrate by sodium hypochlorite leaching[J]. *Mining Science & Technology*, 2011, 21(1): 61-64.
- [22] 曹骏, 莫创荣, 杨青. 利用次氯酸钠去除制革污泥中的铬[J]. *皮革与化工*, 2013, 30(5): 1-4.
- [23] 陈东东, 童士唐. 2种分步浸提方法对土壤中Cr形态提取效果的比较[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9): 4022-4026.
- [24] 周秋生, 张永康, 屈学理, 等. 乙酸钠修复铬污染土壤的机制研究[J]. *环境污染与防治*, 2012, 34(5): 58-62.
- [25] 王璇, 熊惠磊, 马骏, 等. 废弃铬盐厂土壤中铬的赋存特征及异位淋洗修复可行性研究[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11): 6746-6752.

- [26] WANG L P, PENG J Y, LI L L, et al. Solubility and metastable zone width of sodium chromate tetrahydrate[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(11): 3165-3169.
- [27] 张佳, 陈鸿汉, 张岩坤, 等. 柠檬酸淋洗去除土壤中铬的实验研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(7): 2247-2253.
- [28] GIL A, ARRIETA E, VICENTE M A, et al. Synthesis and CO<sub>2</sub> adsorption properties of hydrotalcite-like compounds prepared from aluminum saline slag wastes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1341-1350.
- [29] MAHINROOSTA M, ALLAHVERDI A. A promising green process for synthesis of high purity activated-alumina nanopowder from secondary aluminum dross[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 179: 93-102.
- [30] MAHINROOSTA M, ALLAHVERDI A. Enhanced alumina recovery from secondary aluminum dross for high purity nanostructured  $\gamma$ -alumina powder production: Kinetic study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 212: 278-291.
- [31] 胡璇, 匡玉云, 石磊. 铬酸钡分光光度法测定高硫铝土矿中硫酸根[J]. *冶金分析*, 2018, 38(12): 59-63.
- [32] 杨建军, 董小林. 城市固体废物环境治理成本核算及分析[J]. *桂林理工大学学报*, 2013, 33(3): 467-475.
- (本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

## Separation of chromium and aluminum metals from chromium aluminum sludge by combination of oxidation and dispergator

LI Guojian<sup>1,2,3</sup>, YE Maoyou<sup>2,3,4,5</sup>, LIANG Jialin<sup>1</sup>, REN Jie<sup>2,3,4</sup>, CHEN Nanwei<sup>2,3,4</sup>, ZHANG Siwei<sup>1</sup>, LI Shoupeng<sup>1</sup>, SUN Shuiyu<sup>1,2,3,4,\*</sup>, REN Suizhou<sup>4</sup>, ZHOU Leyao<sup>4</sup>, ZHENG Zhiran<sup>4</sup>

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China

4. Guangdong Engineering and Technology Research Center of Solid Waste Resource Recovery and Heavy Metal Pollution Control, Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan 528216, China

5. College of Environmental Science and Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China

\*Corresponding author, E-mail: sysun@gdut.edu.cn

**Abstract** In this study, chromium aluminum sludge produced by an aluminum profile factory in Guangdong was taken as the research object, and the combined method of sodium hypochlorite oxidation and sodium sulfate peptization was used to separate the Cr(III) from the sludge without affecting the aluminum content of the sludge. The result showed that Cr(III) oxidation and Cr(VI) leaching occurred after sodium hypochlorite treatment, and the leaching rate of chromium was 46.47% under the optimum conditions. Secondly, the residual soluble Cr(VI) was removed by washing the filter residue once, then the acid soluble Cr(VI) adsorbed on the filter residue was removed by sodium sulfate dispergator. Under the optimum conditions, the removal rate of chromium by water washing-dispergator reached 63.64%. After above combined treatment, the remaining chromium content of sludge was 0.80 mg·g<sup>-1</sup>, the total chromium removal rate was 80.50%, and the aluminum loss rate was only 1.08%. The oxidized Cr(VI) wastewater can be reused in the process after barium chloride treatment. The cost of treating chromium aluminum sludge by combined method was lower than that of HW17 hazardous waste disposal.

**Keywords** chromium aluminum sludge; sodium hypochlorite; chromium; dispergator