

文章编号:1674-2869(2013)09-0044-04

# 电镀污泥中铬的去除工艺优化

关洪亮,张 璐,祝雅杰,王杏林,余训民

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**以某公司的电镀污泥为研究对象,针对污泥中含铬量高的特点,提出了去除铬的处理工艺.根据铬在污泥中存在的状态,采用硫酸作为浸出试剂.通过正交试验,考察了硫酸浓度、浸出时间、反应温度、搅拌速率等对铬去除率的影响,同时也对去除机理进行了探讨.X 射线光电子能谱(XPS)显示,电镀污泥中铬的质量分数为 22.05%;取此种污泥 2 g,用 10 mol/L 的硫酸溶解,在固液比(质量分数)为 15:1,搅拌速率为 800 r/m,待反应 90 min 后,可使污泥中各种形态的铬溶解于硫酸中,从而去除污泥中的铬.此种方法操作简单可行,污泥中铬的去除率可达 90%以上.浸出的铬可进一步综合利用,剩余污泥也可安全填埋,有利于减少此类污泥对环境甚至生态系统的危害.

**关键词:**含铬污泥;硫酸;酸浸;正交试验

**中图分类号:**X703

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.09.009

## 0 引 言

铬是一种非常重要的金属元素,在工农业生产和生活中有着广泛的应用.如在皮革的加工过程中,鞣制阶段就有铬盐的参与;皂素的深度处理也大量使用三氧化铬;在钢铁的表面镀铬,可使钢铁更加耐腐蚀耐磨<sup>[1]</sup>.测定废水污染指标之一的 COD,重铬酸钾被用于氧化有机物<sup>[2]</sup>,实验室常用的铬酸洗液,也是由铬盐配制而成.但是铬同时也是重金属污染的主要来源之一,在《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中,总铬和六价铬都被列为第一类污染物并规定了最高允许排放浓度.尽管铬是人体必需的微量元素,只有微量三价铬才对人体有益,而六价铬是有毒的,试验证明铬(VI)的毒性是铬(III)的 100 倍,有“三致作用”,为美国 EPA 公认的 129 种重点污染物之一.铬污染的危害与铬元素的存在形态有关,离子价态越高,危害越大,Cr(VI)的环境危害大于 Cr(III),金属铬基本无毒<sup>[3]</sup>.

电镀废水中的铬除了直接来源于镀铬生产线外,还可以产生于镀锌和镀镉的铬酸盐钝化、塑料电镀的粗化工艺、镀银和镀铝氧化的前处理及后处理、铝件等的电化学抛光、铜件酸洗后的镀化以及某些退镀工艺.处理电镀含铬废水的方法很多,但是从经济因素和操作的简便性考虑,目前大多采用还原沉淀法处理这类废水.即在电镀废水中

加入  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{NaHSO}_3$ 、 $\text{NaSO}_3$ 、 $\text{SO}_2$  或铁粉等还原剂将六价铬还原成三价铬(III),在用 NaOH 或石灰乳沉淀分离<sup>[4]</sup>.经过化学沉淀法处理之后,废水中的铬转移到污泥中,因此产生大量铬含量较高的电镀污泥.如果对电镀含铬污泥不加处理,长期堆放则污泥中的铬经雨水淋漓到水体中,污染周围生态环境,甚至通过生物链危及到人类安全.根据含铬电镀污泥的特点,本实验选用硫酸作为浸出剂,使污泥中的铬溶于硫酸中,再进一步利用.

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验试剂和仪器

试剂:浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、盐酸和  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  为分析纯,购于天津市科密欧化学试剂有限公司;仪器:原子吸收分光光度计 AA-7000 (日本岛津),分析天平(德国赛多利斯),PHS-3G 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司).含铬污泥由鄂州某电镀厂提供,根据 XPS 分析结果,其成分见图 1,相对含量见表 1.由表 1 可知,电镀污泥中铬的含量是最高的.

表 1 电镀污泥中各元素的相对含量

Table 1 The comparative content of each element in electroplating sludge

组分	Cr	Zn	Na	Ni	Co	Ca	Fe	其它
w/%	22.05	16.47	11.69	0.39	0.79	1.52	3.91	43.18

收稿日期:2013-07-25

作者简介:关洪亮(1974-),男,湖北武汉人,讲师.研究方向:水污染处理.

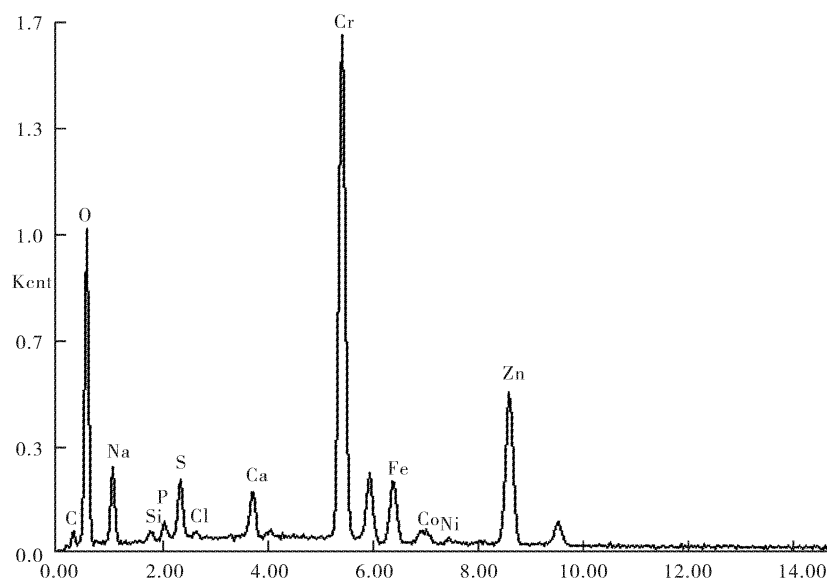
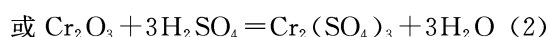
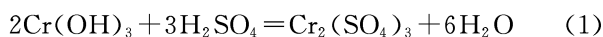


图1 含铬电镀污泥成分分析图

Fig. 1 The major ingredient in the electroplating sludge

## 1.2 试验原理

由于污泥中铬的存在形态主要是以铬(Ⅲ)存在,存在形式为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 或者是 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,可溶于硫酸而形成相应的硫酸盐.反应方程式如下:



## 1.3 试验方法

将电镀污泥样品放入烘箱内在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘干48 h,烘干的污泥进行破碎,然后混匀.将研磨后的污泥过 $0.180\text{ mm}$ (80目)筛,留取筛下物备用.准确量取2份2 g的含铬污泥于烧杯中,一份用于测定吸光度计算铬的含量,另一份加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,反应一定时间后,静置15 min后,离心分离,吸取上层清液,测定吸光度,再计算溶出铬的含量,进而得到铬的去除率.去除率 $\eta$ 计算方法如式(3):

$$\eta(\%) = \frac{m_1}{m_0} \quad (3)$$

式(3)中, $m_0$ 为原污泥铬的含量, $m_1$ 为处理后溶液中铬的含量.

## 1.4 分析方法

按照国家标准 GB/T 15555.6-1995 中规定的)固体废物中总铬的测定——直接吸入火焰原子吸收分光光度法进行分析.

仪器工作条件:光源为铬空心阴极灯;测量波长为 $357.9\text{ nm}$ ;通带宽度为 $0.7\text{ nm}$ ;火焰种类:空气-乙炔,富燃还原型.

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素实验结果

通过单因素实验,分别考察硫酸浓度、温度、时间、搅拌速度对浸出率的影响,得出主要影响因素.

2.1.1 硫酸浓度的影响 实验选择液固比15:1,温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,浸出时间60 min,转速800 r/min.浸出率绘于图2.

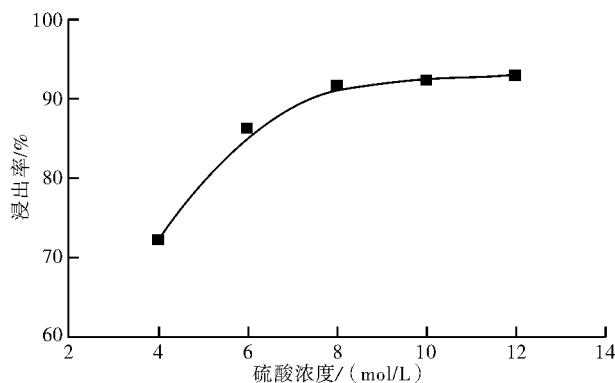


图2 硫酸浓度对浸出率的影响

Fig. 2 The influence of different sulphuric acid concentration on the leaching rate

由图2可知,Cr在浸出液中的浓度随硫酸浓度的增大而增大,在硫酸浓度低于 $8\text{ mol/L}$ 时,Cr在浸出液中浓度明显上升,而当硫酸浓度高于 $8\text{ mol/L}$ 时其变化不大,此时铬浸出率为 $91.82\%$ ,当硫酸浓度大于 $8\text{ mol/L}$ 后铬的浸出率上升不明显.因此在选择浸出硫酸浓度时,既要保证铬有较高的浸出率,同时也要节省原料的用量,应选择的硫酸浓度为 $8\text{ mol/L}$ .

2.1.2 浸出时间的影响 实验选择硫酸浓度为 8 mol/L,液固比 15 :1,温度 25 ℃,转速 800 r/min. 时间的影响见图 3.

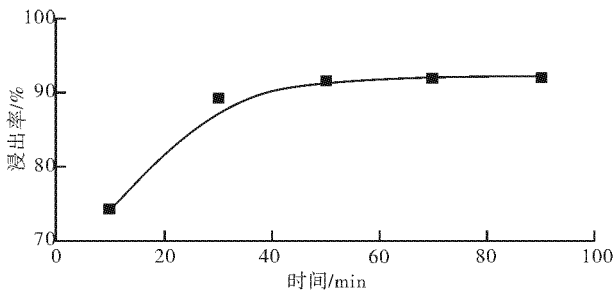


图 3 浸出时间对浸出率影响

Fig. 3 The influence of time on leaching rate

由图 3 可知,随浸出时间的增加,Cr 在浸出液中的浓度也随之增大,但在时间为 30 min 之后 Cr 的浸出率变化不大,因此,为了提高效率,可选择浸出时间为 40 min.

2.1.3 温度的影响 实验选择硫酸浓度为 8 mol/L,液固比 15 :1,转速 800 r/min,时间为 40 min. 浸出影响见图 4.

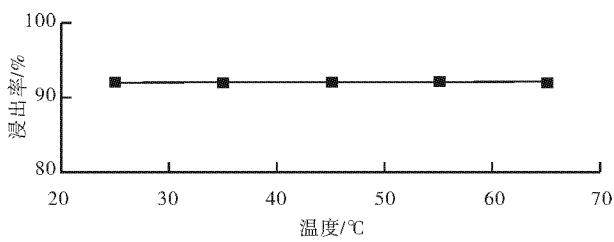


图 4 浸出温度对浸出率的影响

Fig. 4 The influence of temperature on the leaching rate

由图 4 可知,浸出温度对铬浸出率的影响较小,可能是因为浸出反应为酸碱中和反应,反应的速度比较快,温度的变化对反应速度也就几乎无影响. 因此,浸出温度为室温即可.

2.1.4 搅拌速度的影响 实验选择硫酸浓度为 8 mol/L,液固比 15 :1,浸出温度 25 ℃,时间为 60 min. 浸出效果见图 5.

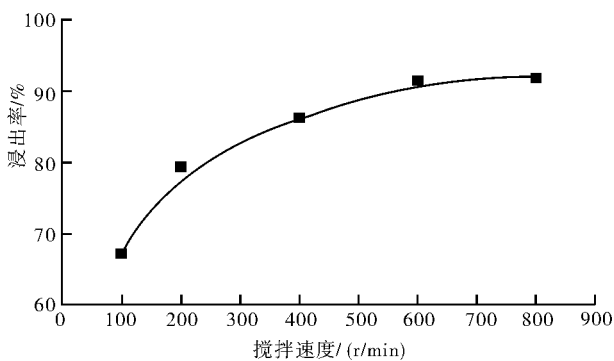


图 5 搅拌速度的对浸出率影响

Fig. 5 The influence of stirring speed on the leaching rate

由图 5 可知,铬的浸出率随搅拌速度的增加

而增大,可能浸出反应是一个传质主导的过程,搅拌速度增加有利于浸出效率的提高<sup>[5-6]</sup>. 在保证有较高的浸出率的时候,可选择较高的搅拌速度,即 800 r/min.

## 2.2 正交实验结果

根据单因素实验结果,表明浸出温度基本不影响浸出效果,因此选择浸出温度为室温即可. 确定实验变量为硫酸浓度、浸出时间、搅拌速度. 硫酸浓度选取 6、8、10 mol/L; 浸出时间 30、60、90 min; 搅拌速度 400、600、800 r/min. 按照三因素三水平进行正交实验,实验结果见表 2.

表 2 L9(3<sup>3</sup>) 正交试验结果分析

Table2 L9(3<sup>3</sup>) analysis of orthogonal experiments

实验编号	因素(列号)			
	硫酸浓度/ (mol/L)	浸出时间/ min	搅拌速度/ (r/min)	浸出率/ %
1	6	30	400	87.36
2	6	60	600	89.24
3	6	90	800	89.49
4	8	30	600	91.30
5	8	60	800	91.72
6	8	90	400	91.68
7	10	30	800	93.12
8	10	60	400	91.67
9	10	90	600	92.35
K1	266.09	271.78	270.71	
K2	274.70	272.63	272.89	
K3	277.20	273.52	274.33	
k1	88.70	90.59	90.24	
k2	91.57	90.88	90.96	
k3	92.40	91.17	91.44	
R	3.85	0.58	1.20	
主次顺序	硫酸浓度>搅拌速度>浸出时间			
优水平	A3	B3	C3	
优组合	A3	B3	C3	

由表 2 可知,硫酸浸出实验过程中,影响铬浸出率最主要的因素是硫酸浓度,然后依次是搅拌速度、浸出时间;同时也可以发现,计算分析结果与单因素实验所得结果不一致,极差分析得出铬浸出率最佳操作条件是硫酸浓度为 10 mol/L,浸出时间 90 min,搅拌速度 800 r/min;而实验结果表明最佳操作条件 10 mol/L,浸出时间 30 min,搅拌速度 800 r/min. 这说明时间对铬的浸出率影响最小,浸出时间为 30 min 时铬的浸出已基本完成,其主要原因为浸出反应为酸碱中和反应,其反应速度比较快,而搅拌也加快了传质过程,使得提

取工艺简单方便易行. 反应完毕后, 污泥中的铬绝大部分转移到了溶液中, 此时浸出率 $>90\%$ .

### 3 结 语

针对含铬电镀污泥的特点, 采用不同的浸出条件, 电镀污泥中的铬具有不同的浸出率, 各因素对浸出的影响大小顺序为硫酸浓度、搅拌速度、浸出时间, 而温度对浸出基本无影响, 这说明电镀的浸出只需要在室温下进行即可. 最佳浸出工艺条件为室温下硫酸浓度  $10\text{ mol/L}$ , 浸出时间  $90\text{ min}$ , 搅拌速度  $800\text{ r/min}$ , 浸出率 $>90\%$ , 污泥中的铬绝大部分转移到了溶液中. 通过适当的处理后, 含铬的溶液可以综合利用, 处理后的电镀污泥也可安全填埋.

### 致 谢

本研究得到武汉工程大学资金资助, 在此表示感谢!

### 参考文献:

- [1] Atapek S H, Polat S. A study of wear of high-chromium cast iron under dry friction[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2013(4): 14-16.
- [2] 奚旦立, 孙裕生. 环境监测[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 2010: 113-114.  
XI Dan-li, SUN Yu-sheng. Environment Monitoring [M]. 4th edition. Beijing: Higher Education Press, 2010: 113-114. (in Chinese)
- [3] Lay P A, Levina A. Chromium Toxicity, High-Valent Chromium [J]. Encyclopedia of Metalloproteins, 2013, 12(3): 635-640.
- [4] 唐兆民, 张景书. 电镀废水的处理现状与发展趋势[J]. 国土与自然资源研究, 2004(2): 69-71.  
TANG Zhao-min, ZHANG Jing-shu. Treatment actuality and development trend of waste water in electroplating industry [J]. Territory & Natural resource study, 2004(2): 69-71. (in Chinese)
- [5] 李文婕, 陈云, 余训民, 等. 冶炼废水处理污泥中金的浸出过程动力学[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(5): 31-34.  
LI Wen-jie, CHEN Yun, YU Xun-min, et al. Kinetics of leaching gold from processed sludge of nonferrous metal smelting waste water[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012, 34(5): 31-34. (in Chinese)
- [6] 池汝安, 石玉馨, 陈志伟, 等. 盐酸对冶金污泥中铜锌镉铅的浸出工艺优化[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(5): 1-5.  
CHI Ru-an, CHI Yu-qing, CHEN Zhi-wei, et al. Extract technology of heavy metals from metallurgical sludge by hydrochloric acid[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(5): 1-5. (in Chinese)

## Technical investigation of removing chromium in electroplating sludge

GUAN Hong-liang, ZHANG Lu, ZHU Ya-jie, WANG Xin-lin, YU Xun-min

(College of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Chromium contained electroplating sludge from a factory was studied, and a treatment technique for dealing with the chromium contained electroplating sludge was proposed according to the high content of chromium in the sludge. Sulphuric acid was used as leaching reagent due to the existing state of chromium. Concentration of sulphuric acid, leaching time and temperature, stirring speed were examined on the removing effect of chromium by orthogonal experiment, meanwhile the removing mechanism was also discussed. It is found by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) that when the relative content of chromium is  $22.05\%$ ,  $2\text{ g}$  such sludge is taken and dissolved in  $8\text{ mol/L}$  sulphuric acid, after reaction for  $40\text{ min}$  at stirring speed  $600\text{ r/m}$  and the ratio of solid to liquid (mass fraction) at  $15:1$ , all valence states of chromium are dissolved in sulphuric acid, thus chromium in the sludge is removed. The proposed method is simple and available for practical operation. The removing rate for chromium is up to  $90\%$ . The leached chromium can be recycled and the rest sludge can be buried safely, thus the contamination of such sludge to the environment and ecosystem can be greatly reduced.

**Key words:** chromium contained sludge; sulphuric acid; acid leaching; orthogonal experiments

本文编辑: 龚晓宁