

试验研究

酸浸法回收制革污泥中的铬

张 熹¹, 何闪英¹, 王文初², 杨春平¹, 吕 黎¹

(1.浙江工商大学,环境科学与工程学院、浙江省固体废物处理与资源化重点实验室,浙江杭州 310012;2.浙江省台州市环境保护局,浙江台州 310800)

摘要:利用硫酸酸浸提取制革污泥中的金属铬,研究了固液比、酸浓度、浸出时间、温度和搅拌速度等因素对浸出效率的影响,并获得最优浸出条件。结果表明,最优浸出条件为:固液比 10 g/L,硫酸浓度 0.5 mol/L,浸出温度 50 °C,浸出时间 1.5 h。搅拌速度对硫酸浸出铬影响较小。经硫酸二次浸出铬的效率达到 90.95 %。因此,用硫酸酸浸的方法提取制革污泥中的铬是可行的。

关键词:制革污泥;酸浸;回收;铬

中图分类号:TQ522.59 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2015)01-0012-04

RECOVERY OF CHROMIUM FROM TANNERY SLUDGE BY ACID LEACHING

ZHANG Xi¹, HE Shan-ying¹, WANG Wen-chu², YANG Chunping¹, LV Li¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Provincial Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Recycling, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012; 2. Environmental Protection Agency of Taizhou, Taizhou 310800)

Abstract: Leaching studies of tannery sludge were carried out in sulfuric acid media aiming to recover the maximum leaching yield of chromium. The effect of various factors (solid-liquid ratio, the concentration of acid, leaching time, temperature and stirring rate) was studied. The results indicate that the optimum solid-liquid ratio is 10g/L, the concentration of sulfuric acid is 0.5mol/L, the leaching temperature is 50°C, and the leaching time is 1.5h. The stirring rate affected rarely on leaching yield of chromium. After two times of leaching, the leaching yield of chromium had become 90.95%. Therefore, the application of sulfuric acid leaching to recover chromium is available.

Key words: Tannery sludge; Acid leaching; Recovery; Chromium

随着工业的不断发展,重金属的应用范围日益广泛,但随之产生的重金属污染也威胁着生态环境。铬是目前造成环境严重污染的重金属之一,自然环境中主要以三价铬和六价铬两种价态存

在,当存在氧化剂的条件下,三价铬极易转化为毒性较大的致畸、致癌、致突变的六价铬^[1,2]。目前,电镀、制革和印染产业,以铬盐作为生产原料,极易产生含铬废水及废渣。其中,制革产业的含铬污泥主要来自铬鞣废碱液沉淀法回收的铬污泥和物理、化学以及生化法处理废水的剩余污泥,对于沉淀法回收的铬污泥属于无机污泥,其三氧化二铬量一般达到 10 %~20 %^[3]。通常,制革工业每生产 1 t 牛皮约产生 100 kg 的生化污泥,据此推算我

收稿日期:2014-08-24

基金项目:浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)创新创业孵化项目(2013R408071)

第一作者简介:张熹(1989-),女,浙江象山人,硕士研究生,主要从事环境科学研究。

国制革行业每年潜在产生含铬生化污泥可达 34~40 万 t^[4],从而限制了制革污泥资源化回收用作农耕土壤。若能有效地回收利用污泥中的铬,则可实现重金属铬合理的资源化利用。

作为湿法冶金的一种方法,酸浸法能对污泥中的金属铬进行提取回收。同时,最为常用的还有氨浸法,Rossini^[5]研究结果表明氨浸金属更具有选择性,但是对有价值金属的总浸出效率低。利用目的金属与氨生成稳定的氨配离子进入溶液,能够与氨生成稳定的氨配合物的金属有银、铜、锌、镍、钴、镉、汞等,从而与难溶物质及不与氨络合的杂质金属分离^[6]。但本研究中目的金属为重金属铬,不与氨络合。酸浸法对浸出金属的选择性低,但浸出效率高。研究报道中^[7,8,9],常用无机酸包括硫酸、硝酸、盐酸作为浸提液,不同的酸对金属铬的浸提效果各异。目前,酸浸法回收铬更多应用于对电镀污泥的处理,而对制革污泥的研究报道甚少。因此,本研究利用硫酸酸浸法研究制革污泥中铬的回收,并探索其最优浸出条件。

1 材料与方法

1.1 制革污泥成分分析

制革污泥样品取自温州某皮革厂污水处理站,为干污泥,质轻,呈块状。将干污泥破碎去除其中杂质并再次混合均匀。利用“四分法”(HJ/T 20-1998)取样,获得污泥均匀样品,取部分研磨成细颗粒状混合均匀,经 105 °C 烘干至恒重,用密封袋封装储存。

称取污泥样品 0.1 g(± 0.0005 g),置于聚四氟乙烯坩埚中在 200 °C 加热板上进行消解:添加 5 mL 硝酸,加热至近干;再添加 2 mL 氢氟酸。1 h 后若仍有沉淀物,后续添加 2 mL 高氯酸,直至液体澄清,加热赶酸至溶液呈小液滴,用去离子水定容至 25 mL 后用原子吸收分光光度计(TAS-990AFG 北京普析)测定重金属含量。六价铬含量:采用碱消解法(GB5085.3-2007 附录 T《固体废物 六价铬分析的样品前处理 碱消解法》)获得污泥中六价铬浸出液,六价铬含量采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB/T 15555.4-1995)测定,三价铬含量以总铬与六价铬含量的差值计算。污泥各成分分析结果:pH=8.493,含水率 21.073%,有机质含量 38.5%,总铬含量 20.1%,Cr(),Fe、Cu、Ni、Cd、Pb、Zn 含量 1670.0、1733.0、18.0、78.0、5.0、7.0、226 mg/kg。

1.2 硫酸浸出制革污泥中的重金属铬

本文研究固液比、酸浓度、浸出时间、温度和搅拌速度对硫酸浸出铬效率的影响,并综合获得最优浸出条件。称取 0.1、0.25、0.5、0.75、1.0g 经 105 °C 烘干的污泥,置于 100 mL 锥形瓶中,同时加入浓度为 0.5、1、2、3、4、5 mol/L 的 50 mL 硫酸溶液。利用磁力搅拌器(85-2B 金坛市医疗仪器厂),在 20、40、60、80 °C 温度及 400、500、600、700 rpm 转速下,污泥与硫酸溶液充分混合搅拌 0.5、1、2、4、8 h 以浸提其中重金属铬。污泥与酸的混合液经 0.22 μ m 滤膜过滤,获得酸浸出液,利用原子吸收分光光度计测定其中铬含量。计算金属浸出效率:金属浸出效率(%)=(浸出液中金属含量/干污泥中金属含量) $\times 100\%$ 。

根据单因素分析所获得的各因素最佳浸出条件设计正交实验,综合获得酸浸最优条件。初次酸浸的混合溶液,经抽滤实现固液分离,将滤渣经 105 °C 烘干至恒重,按照单因素分析所获得的最优浸出条件,对滤渣进行二次酸浸。

2 结果与讨论

2.1 固液比对酸浸提取金属铬的影响

当选定酸溶液体积为 50 mL,大部分的污泥能溶解于酸溶液。由图 1(a)可知,硫酸对污泥中铬的浸出效率为 62.34~80.41%。当固液比由 2 g/L 增加至 10 g/L,硫酸浸出效率提高至 80.41%;当固液比继续增大,浸出效率有所下降。这与 Silva^[9]的研究结果不同,浸提电镀污泥中铬的研究中随着固液比增加,硫酸浸出效率提高,其研究中最大固液比为 0.2 g/L 已获得高浸出效率。而 Shen^[10]在 25 °C、200 rpm、浸出时间 3 h 的条件下,硫酸(pH=2.02)、硝酸(pH=2.91)浸提制革污泥中的铬(含量 12.8%),浸出效率分别为 81.7% 和 73.0%,此时固液比为 20 g/L。由此可知,利用酸浸提污泥中的铬,其浸出效率与污泥的性质、酸的种类有关,且最佳浸出固液比存在差异。本研究中,硫酸浸提污泥中金属铬,最佳固液比为 10 g/L,并将此结果应用于后续各因素探索。

2.2 酸浓度对酸浸提取金属铬的影响

由图 1(b)可见,随着硫酸浓度由 0.5 mol/L 增加至 1 mol/L,硫酸对铬的浸出效率明显提高,由 64.30% 提高至 80.41%。这是因为酸量少时,化学反应速度慢^[11];相反,酸量增加则速度加快,浸出

效率提高。而硫酸浓度由 1 mol/L 增加至 5 mol/L, 对铬的浸出效率逐渐降低。类似地, Kubaňová^[12]用 2~4 mol/L 硫酸, 在 80 °C 浸提 1 h 经盐酸和氢氧化钠浸提的城市固体废物飞灰渣中的重金属, 浸出效率随着硫酸浓度增加逐渐降低。根据上述结论, 硫酸浓度分别为 1 mol/L 浸出效率最佳。

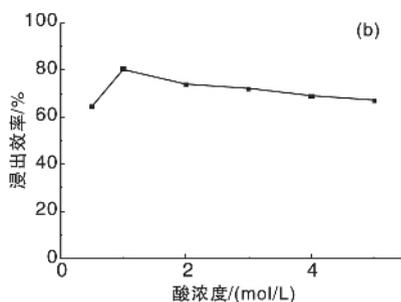
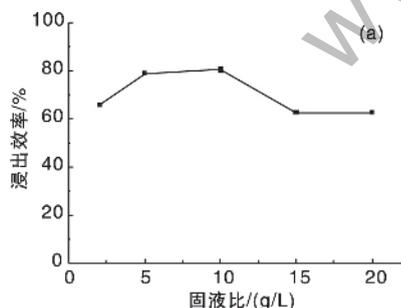
2.3 温度对酸浸提取金属铬的影响

由图 1(c)可知, 当浸提温度为 20 °C~80 °C, 硫酸浸出效率为 70.40 %~80.41 %。当温度由 20 °C 升高至 40 °C, 硫酸的浸出效率由 72.64 % 提高至 80.41 %。当温度由 40 °C 升高至 80 °C, 浸出效率呈下降趋势, 由 80.41 % 降低至 70.40 %。这可能是生成了 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 且 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的溶解度随着温度升高而降低^[13]。硫酸浸提温度为 40 °C 时获得最佳浸出效果。

2.4 时间对酸浸提取金属铬的影响

由图 1(d)可知, 随着浸提时间由 0.5 h 增加至 1 h, 硫酸浸出效率由 74.10 % 提高至 80.41 %。而后随着浸提时间不断增加, 硫酸浸出效率呈微下降趋势。那可能是因为残渣中的有机质吸附了部分金属或者与金属形成了稳定的化学键, 因而部分金属无法进入酸液, 而铬是酸液中最容易被生物物质吸附的金属之一^[10], 本研究中污泥有机质含量高, 所以不可溶残渣是造成浸出效率降低的重要原因。硫酸浸提时间为 1 h, 获得最佳浸出效果。

2.5 搅拌速度对酸浸提取金属铬的影响



由图 1(e)可知, 当搅拌速度由 400 rpm 提高至 700 rpm, 硫酸浸出效率为 76.17 %~80.41 %, 变化不明显。因此, 搅拌速度对硫酸浸出铬效果影响不显著。根据实验仪器的最佳状态设定搅拌速度为 500 rpm。

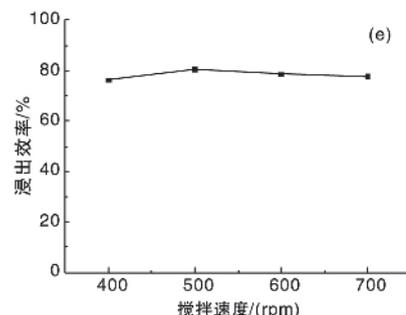
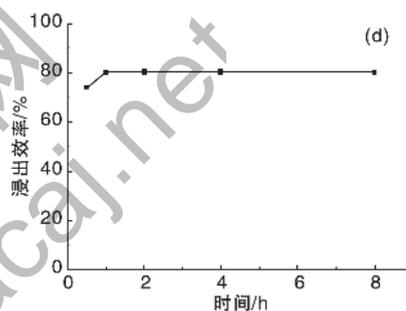
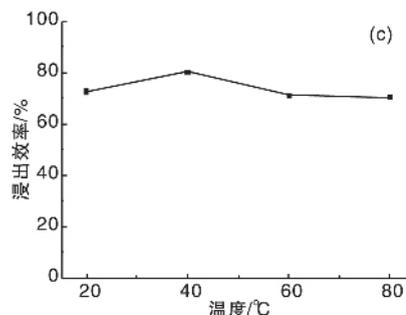


图 1 (a) 固液比对浸出效率的影响, 条件: 硫酸浓度为 1 mol/L, 温度 40 °C, 转速 500 rpm, 时间 1 h。

(b) 酸浓度对浸出效率的影响, 条件: 固液比为 10 g/L, 温度 40 °C, 转速 500 rpm, 时间 1 h。

(c) 温度对浸出效率的影响, 条件: 固液比为 10 g/L, 硫酸浓度分别为 1 mol/L, 转速 500 rpm, 时间 1 h。

(d) 时间对浸出效率的影响, 条件: 固液比为 10 g/L, 硫酸浓度为 1 mol/L, 温度 40 °C, 转速 500 rpm。

(e) 搅拌速度对浸出效率的影响, 条件: 固液比为 10 g/L, 硫酸浓度分别为 1 mol/L, 温度 40 °C, 时间 1 h。

2.6 正交实验

根据单因素实验结果, 搅拌速度基本不影响硫酸浸出效果, 因此设定硫酸浸出搅拌速度为仪器适宜转速 500 rpm。实验变量为固液比、硫酸浓度、温度、浸出时间, 按照四因素三水平设计正交实验, 实验结果见表 1。

由表 1 可知,硫酸浸出实验过程中,影响铬浸出率最主要的因素是固液比,然后依次是温度、酸浓度和浸出时间;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固液比 10 g/L,硫酸浓度为 0.5 mol/L,温度 50 ℃,浸出时间 1.5 h。通过实验验证,在 A₂B₁C₃D₃ 最优条件下,硫酸浸出铬的效率为 82.98 %。

表 1 正交实验结果

	固液比/(g/mL)	酸浓度/(mol/L)	温度/℃	时间/h	实验结果/(%)
1	8	0.5	30	0.5	63.30
2	8	1	40	1	63.17
3	8	1.5	50	1.5	70.97
4	10	1.5	30	1.5	72.21
5	10	0.5	40	0.5	82.88
6	10	1	50	1	79.25
7	12	1	30	1	70.38
8	12	1.5	40	1.5	73.10
9	12	0.5	50	0.5	80.06
均值 1	65.813	75.413	68.630	71.883	
均值 2	78.113	70.933	73.050	71.813	
均值 3	74.513	72.093	76.760	74.743	
极差	12.300	4.480	8.130	2.930	
优方案	A ₂	B ₁	C ₃	D ₃	

2.7 二次酸浸

为充分浸出污泥中的铬,采用正交实验所得最优条件,对污泥中的铬进行二次酸浸,最终浸出结果为 90.95 %。

3 结论

采用硫酸浸提制革污泥中重金属铬,通过单因素-正交分析各因素对金属铬浸出效率的影响,酸浸提取制革污泥金属铬的最优条件:固液比 10 g/L,硫酸浓度 0.5 mol/L,浸出温度 50 ℃,浸出时间 1.5 h,其中搅拌速度对硫酸浸出效果影响不

明显。进行二次酸浸,硫酸浸出效果达到 90.95 %。本研究结果表明,用硫酸酸浸的方法提取制革污泥中的铬是可行的。

参考文献

- [1]A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Biogeochemistry of Trace Elements[M], PWN, Warszawa, 1993, pp. 242-251, In Polish.
- [2]W. Seńczuk (Ed.), Toxicology[M], third edition, PZWL, Warszawa, 1999, pp.448-454, Chapter 13.4, In Polish.
- [3]余陆沐, 兰莉, 陈慧, 程慎玉, 章艺.制革污泥的处理及利用[J].中国皮革, 2010, 39(9), 1-5.
- [4]丁绍兰, 秦宁.皮革固体废弃物资源化处理与处置[J].西部皮革, 2009, 31(11), 20-24.
- [5]Gustavo Rossini and Andréa Moura Bernardes. Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 131: 210-215.
- [6]杨新生. 氨浸过程浅析[J].有色矿冶, 1993, (1):34-38.
- [7]F. Vegliò, R. Quaresima, P. Fornari, S. Ubaldini, Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning [J]. Waste Management, 2003, 23: 245-252.
- [8]乔秀丽, 田 军, 马松艳, 赵东江. 采用酸浸法从废旧锂离子电池中回收金属钴[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2011, 16(2): 106-109.
- [9]J.E. Silva, D. Soares, A.P. Paiva, J.A. Labrincha, F. Castro, Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, B121 : 195-202.
- [10]S. B. Shen, R. D. Tyagi & J. F. Blais, Extraction of Cr (III) and Other Metals from Tannery Sludge by Mineral Acids[J]. Environmental technology, 2001, 22: 1007-1014.
- [11]丁建东, 唱鹤鸣, 丁勇.电镀污泥回收重金属的新工艺[J]. 环境工程学报, 2013, 7(5):1969-1973.
- [12]L. Kuboňová, ? Langova, B. Nowak, F. Winter. Thermal and hydrometallurgical recovery methods of heavy metals from municipal solid waste fly ash[J]. Waste Management, 2013, 33:2322-2327.
- [13]D. Rai, B.M. Sass and D.A. Moore, Chromium() hydrolysis constants and solubility of chromium () hydroxide [J]. Inorg. Chem. 1987, 26, 345-349.
- [4]郭中权, 王守龙, 朱留生.煤矿矿井水处理利用实用技术[J].煤炭科学技术, 2008, 36(7): 3-5.
- [5]郭中权, 冯曦, 李金合, 等.反渗透技术在高硫酸盐硬度矿井水处理中的应用研究[J].能源环境保护, 2006, 20(3):25-26.
- [6]何绪文, 宋志伟, 王殿芳, 等.反渗透技术在煤矿苦咸水处理中的应用研究[J].中国矿业大学学报, 2002, 31(6):618-621.
- [7]何绪文, 胡滇建, 胡振玉, 等.煤矿高矿化度矿井水处理技术研究[J].煤炭科学技术, 2002, 30(8):38-41.

(上接第 32 页)

参考文献

- [1]周如禄, 高亮, 陈明智.煤矿含悬浮物矿井水净化处理技术探讨[J].煤矿环境保护, 2000, 14(1):10-12.
- [2]高 亮, 周如禄, 徐楚良, 等.煤种与煤矿矿井水水质特征之间的相关性[J].煤矿环境保护, 2004, 18(6):46-48.
- [3]曹祖民, 高 亮, 崔 岗, 等.矿井水净化及资源化成套技术与装备[M].北京:煤炭工业出版社, 2003:1-5.