

引用格式:周铭江,李磊,肖阳,等. 碱式氧化焙烧-水浸-还原法从电镀污泥中制备三氧化二铬[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(1):142-152.

ZHOU Mingjiang, LI Lei, XIAO Yang, et al. Preparation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  from electroplating sludge using combined process of alkaline-oxidizing roasting followed by water leaching and  $\text{Na}_2\text{S}$  reduction[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(1): 142-152.

# 碱式氧化焙烧-水浸-还原法从电镀污泥中制备三氧化二铬

周铭江<sup>1</sup>, 李磊<sup>1</sup>, 肖阳<sup>1</sup>, 吴国东<sup>2</sup>

(1. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620;

2. 昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘要] 电镀污泥中铬主要以氧化物或氢氧化物形式存在, 氧气气氛中以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为添加剂对电镀污泥进行焙烧, 并对焙烧渣进行水浸处置, 最后加入  $\text{Na}_2\text{S}$  还原, 可实现铬资源的高效回收。结果显示:  $\text{O}_2$  流量  $40\text{ mL/min}$  条件下, 焙烧过程中控制  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量  $100\%$ 、焙烧温度  $700\text{ }^\circ\text{C}$  和焙烧时间  $90\text{ min}$ , 焙烧渣水浸工艺中铬浸出率可达  $97.8\%$ , 一定范围内, 增加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量、提高焙烧温度和延长焙烧时间, 可促进 Cr 由尖晶石相 ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{AlCr}_2\text{O}_4$ ) 转变为  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , 使铬浸出率提高;  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  浸出液  $\text{Na}_2\text{S}$  还原工艺中, 在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 控制还原反应物料比  $n(\text{CrO}_4^{2-})/n(\text{S}^{2-})$  为  $8:9$ , 反应  $80\text{ min}$ , 还原工艺中铬回收率可达  $92.3\%$ , 增加  $\text{Na}_2\text{S}$  添加量、提高反应温度和延长反应时间, 可以促进  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  转变为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 提高铬收率, 但过多的  $\text{Na}_2\text{S}$  会使体系 pH 值升高, 导致  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  反溶, 造成铬回收率下降。研究实现了电镀污泥中铬的高效回收。

[关键词] 电镀污泥; 碱式氧化焙烧; 铬尖晶石; 硫化钠还原; 三氧化二铬; 浸出; 铬回收率

[中图分类号] TF803; TF791 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)01-0142-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.01.017

## 0 引言

我国大约有 15 000 家电镀生产企业, 每年会排放约  $40\text{ 亿 m}^3$  的电镀废水, 废水产生约 1 000 万 t 电镀污泥<sup>[1]</sup>。电镀污泥是电镀废水中和沉淀或絮凝沉淀的产物, 含有大量的铜、铬、镍、锌、铁等重金属元素, 其中铁和镍的平均含量分别达到了  $16.0\%$  和  $13.1\%$ <sup>[2]</sup>, 且富集一定的氰化物、丙烯磺酸钠等毒害

物质, 早已多次被列入国家危险废物名录, 类别为 HW17, 危险特性为毒性<sup>[3-7]</sup>, 对其进行去毒化和资源化处置意义重大。

电镀污泥中重金属组分多以氧化物 ( $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等) 和氢氧化物 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  等) 形式存在<sup>[8]</sup>, 现有处置方法主要有固化/稳定化法、热处理法、湿法浸出及火法还原等。固化/稳定化法是将电镀污泥与固化剂混合, 继而通过熔融固化等强化处理方式, 将其中重金属毒害元素固定在固化体内, 减弱其流失和迁移<sup>[9-10]</sup>。该方法处理时间短、适用范围广, 但有二次浸出风险, 且其中有价重金属组分未得到有效回收<sup>[11]</sup>。热处理法是通过微波等热处理方式对电镀污泥进行脱水和有机毒害物质高温氧化、分解, 并使其中有价金属富集和重金属稳态化转变<sup>[12]</sup>。

[收稿日期] 2023-08-23

[第一作者] 周铭江(2002—), 男, 湖北黄冈人, 主要研究方向为重金属资源化利用和回收。

[通信作者] 李磊(1986—), 男, 上海市人, 博士, 教授, 主要从事重金属资源化利用和回收的研究工作。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51874153); 东华大学励志计划项目(LZB20211003)。

该方法可实现电镀污泥体积的有效缩减,但高温处理过程中重金属存在挥发逸出风险,同时重金属富集回收率偏低<sup>[13]</sup>。湿法浸出中酸浸法能使金属组分高效溶出和富集,但金属浸出选择性差、酸耗大且易造成二次污染<sup>[14-16]</sup>。氨浸法相对酸浸法,可有效控制杂质元素的溶出,但目标金属浸取率较低,且对设备要求高,工程化实施难度大。同步去除电镀污泥中有机毒害物并回收其中有价金属,近些年火法-湿法联合处理受到了广泛关注。Huang等<sup>[17]</sup>以CaCl<sub>2</sub>为添加剂采用氯化焙烧-湿法浸出联合法对电镀污泥中Cu、Zn、Cr的回收进行了研究,控制氯化钙添加量为氯化钙/电镀污泥质量比1:1、焙烧温度1000℃和焙烧时间4h,Zn、Cu、Cr的回收率分别可高达99%、98%和96%,但氯化体系易造成环境污染,难以实现工程化应用。郭茂新等<sup>[18]</sup>采用钠化氧化法将电镀污泥中Cr组分转化为Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>,再通过对焙烧渣进行水相浸出,实现了焙烧渣中Cr的有效回收,铬回收率高于90%,后续对浸出液中铬的分离回收有待进一步探索。电镀污泥中的铬经过处理进入了水相,针对水相中铬的回收,冯彦琳等<sup>[19]</sup>以Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>为还原剂将废水中的Cr(VI)制备成Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>进行回收,采用尿素除铁、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>还原、NaOH沉淀等步骤,将废水中的Cr(VI)还原为Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,一定程度上实现了铬的回收,但回收率只有

81.20%。

本文以Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>为添加剂采用碱式氧化焙烧-水相浸出-硫化钠还原联合工艺进行电镀污泥中Cr的分离回收,研究借助热力学分析、EPMA-mapping、化学分析等手段,系统研究了氧化焙烧过程中Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>添加量、焙烧温度和时间等因素及浸出液Na<sub>2</sub>S还原过程中Na<sub>2</sub>S添加量、反应时间等因素对过程中铬物相转变和铬回收率的影响规律。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

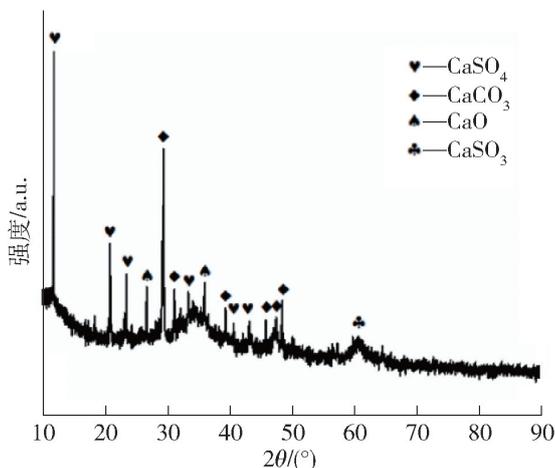
试验所用电镀污泥来自江苏某电镀厂,其化学组成见表1。表1显示该电镀污泥中Cu、Cr、Ni含量较高,具有较高回收价值。图1(a)为该电镀污泥XRD衍射图谱,但铜、镍、铬晶体结构差,无法由图谱中衍射峰表示,因此补充EPMA-mapping扫描图加以表征。图1(b)为电镀污泥EPMA-mapping扫描图,显示电镀污泥中铜、镍、铬组分与氧重合区域较多,表明三者主要以氧化物形式存在,结合前期研究<sup>[6]</sup>,电镀污泥中铜、镍、铬等金属组分主要以氧化物(CuO, NiO和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和氢氧化物(Cu(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>和Cr(OH)<sub>3</sub>)形式存在。

试验试剂: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 分析纯; 氧气, 纯度99.99%; 还原剂Na<sub>2</sub>S, 分析纯; 去离子水。

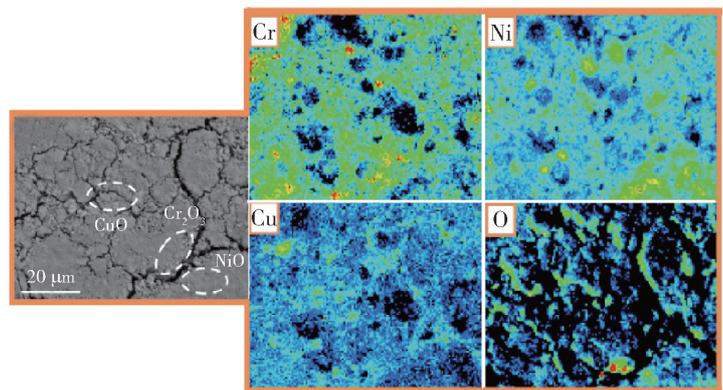
表1 电镀污泥化学成分分析

Table 1 Chemical compositions of the electroplating sludge

成分	Ni	Cu	Cr	Fe	P	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
含量	7.27	6.51	4.22	5.11	2.27	10.29	8.42	2.55	2.48



(a) 电镀污泥XRD谱图



(b) 电镀污泥EPMA-mapping扫描图

图1 电镀污泥分析图

Fig. 1 Analysis on the electroplating sludge

## 1.2 试验步骤

焙烧试验在水平管式炉(合肥科宁材料技术有限公司 GSL-1500X)内进行(图2),温度由 Pt-Rh 热电偶测定并由 KSY 智能温度控制器控制(精度  $\pm 1$  K)。具体试验步骤如下。①氧化焙烧:取电镀污泥 10 g,干燥后经球磨机研磨至粒度小于  $75 \mu\text{m}$ ,与一定量碳酸钠(粒度小于  $75 \mu\text{m}$ )混合均匀并置入长方体刚玉坩埚(100 mm  $\times$  20 mm  $\times$  30 mm)内,氧气气氛下电阻炉升至设定温度后,将坩埚置于电阻炉加热区

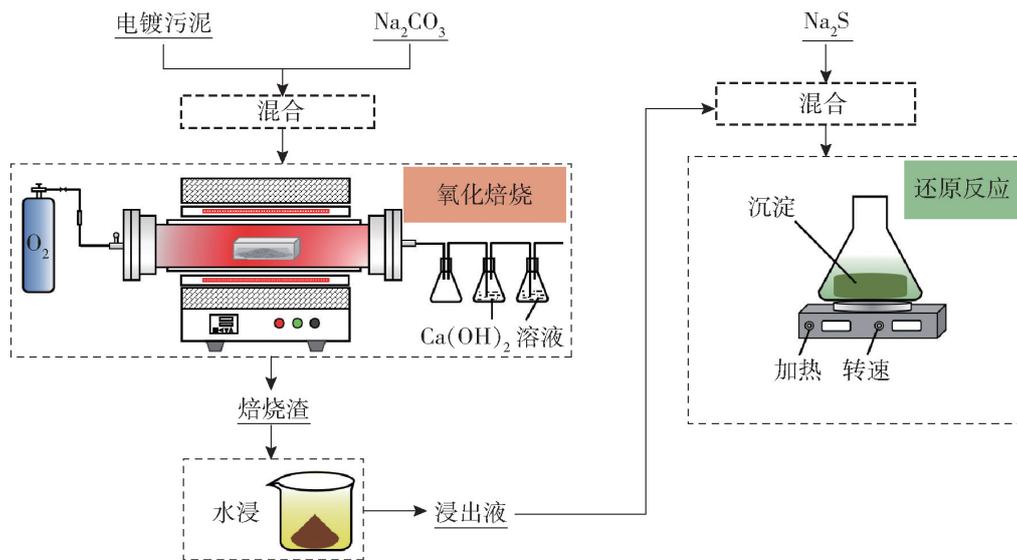


图2 反应装置示意图

Fig. 2 Experimental installation

过程中铬浸出率  $W_1$  计算见式(1)。

$$W_1 = (1 - m_1 w_{\text{Cr},1} / m_0 w_{\text{Cr},0}) \times 100\% \quad (1)$$

铬回收率  $W_2$  计算见式(2)。

$$W_2 = m_2 w_{\text{Cr},2} / m_0 w_{\text{Cr},0} \times 100\% \quad (2)$$

式(1)~(2)中: $m_0$ 和 $m_1$ 分别为原电镀污泥和浸出渣质量,g; $w_{\text{Cr},0}$ 和 $w_{\text{Cr},1}$ 分别为原电镀污泥和浸出渣中铬含量,%; $m_2$ 为滤渣质量,g; $w_{\text{Cr},2}$ 为滤渣中铬含量,%。

## 1.3 分析方法

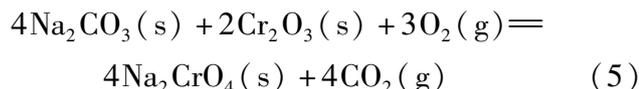
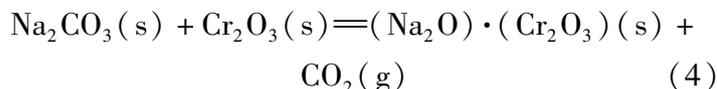
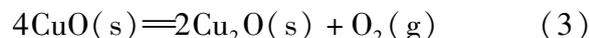
采用化学分析和火焰原子分光光度计测定样品化学组成;采用 TTR-III X 射线衍射(XRD,日本理学电机公司)分析法测定样品物相成分,参数为:Cu 靶  $K\alpha$  射线、管电压 35 kV、管电流 20 mA、扫描范围  $10^\circ \sim 90^\circ$  和扫描步长  $8^\circ/\text{min}$ ;采用电子探针(EPMA, JXA82-JEOL)和扫描电子显微镜(SEM, HITACHI-144 CHI-S34)结合 X 射线能谱(EDS)分析样品的微观结构和元素分布特征;采用 X 射线光电子能谱技术(XPS, ESCALAB 250Xi)表征样品中 Cr 价态分布。

进行氧化焙烧,达到设定焙烧时间后取出;②水浸:焙烧渣经球磨机研磨至粒度小于  $75 \mu\text{m}$ ,并以去离子水为浸出剂对焙烧渣进行浸出,控制温度为  $20^\circ\text{C}$ 、液固比 10:1 和浸出时间 1 h,浸出液和浸出渣过滤分离后,对浸出渣进行干燥、研磨和取样分析;③还原:取适量浸出液于锥形瓶中,加入一定量硫化钠,将锥形瓶置于磁力搅拌器上,在  $300 \text{ r}/\text{min}$  的转速和设定温度下,充分反应 120 min 后抽滤,滤液与滤渣分离后,对滤渣在氮气氛围下进行焙烧脱水、研磨和取样分析。

## 2 反应机理分析

### 2.1 氧化焙烧试验热力学分析

取电镀污泥质量为 10 g,根据吉布斯自由能最小原理,采用热力学软件 Factsage 8.1 对焙烧过程进行反应平衡计算分析,如图 3 所示。由图 3 可知, $\text{Na}_2\text{CO}_3$  加入量为 2 g 和焙烧温度为  $700^\circ\text{C}$  时,不通过  $\text{O}_2$  的条件下,电镀污泥中  $\text{CuO}$  消失, $\text{Cu}_2\text{O}$  大量出现,同时  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  转变为  $(\text{Na}_2\text{O}) \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)$  和  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,并一部分 Cr 进入尖晶石物相形成  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{AlCr}_2\text{O}_4$ ,过程中发生的反应可能为式(3)、(4)和(5)[图 3(a)~(b)]。



$\text{O}_2$  通入量由 0 增至 0.2 g 时,  $(\text{Na}_2\text{O}) \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)$

平衡量减少至 0 g,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  质量则有明显增加, 原因是  $\text{O}_2$  增加推进了反应(6)的发生;  $\text{O}_2$  通入量由 0.2 g 继续增至 0.3 g 时, 反应(7)和(8)开始发生, 导致尖晶石相中含铬物相  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{AlCr}_2\text{O}_4$  质量减小(图 3(b)),  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  质量进一步增加(图 3(a))。

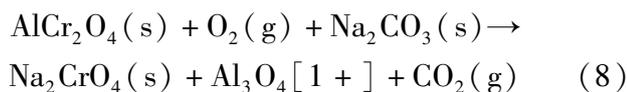
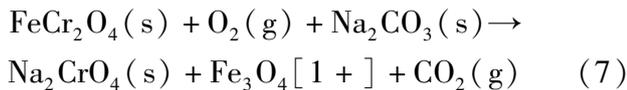
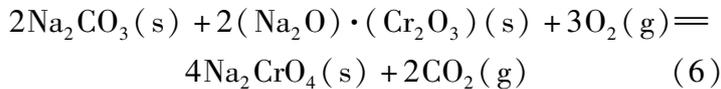


图 3(c)和(d)显示焙烧温度为 550 °C 和  $\text{O}_2$  通入量为 0.3 g 时, 电镀污泥中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  可大量转化为  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , 其余铬分布在  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{AlCr}_2\text{O}_4$  尖晶石

物相里; 温度升高时,  $\text{CuO}$  分解生成  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  (式(3)), 促进了反应(7)和(8)的发生, 导致  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{AlCr}_2\text{O}_4$  质量减少(图 3(d)),  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  质量增加(图 3(c)); 温度达 700 °C 时,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{AlCr}_2\text{O}_4$  完全转化为  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 。

图 3(e)显示,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量由 0 增至 1.5 g 时, 体系中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  可通过反应(5)转化为  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量继续增加至 2.0 g 时, 通过反应(7)和(8), Cr 从尖晶石物相  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{AlCr}_2\text{O}_4$  中(图 3(f))移出并生成  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ (图 3(e))。综上, 氧化焙烧过程中, 电镀污泥中铬可转变为铬酸钠物相, 通过水浸法可将铬酸钠溶于水[18]。

## 2.2 还原试验 E-pH 图分析

本研究以  $\text{Na}_2\text{S}$  为还原剂, 将浸出液中  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  还原为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 通过沉淀进行分离回收。

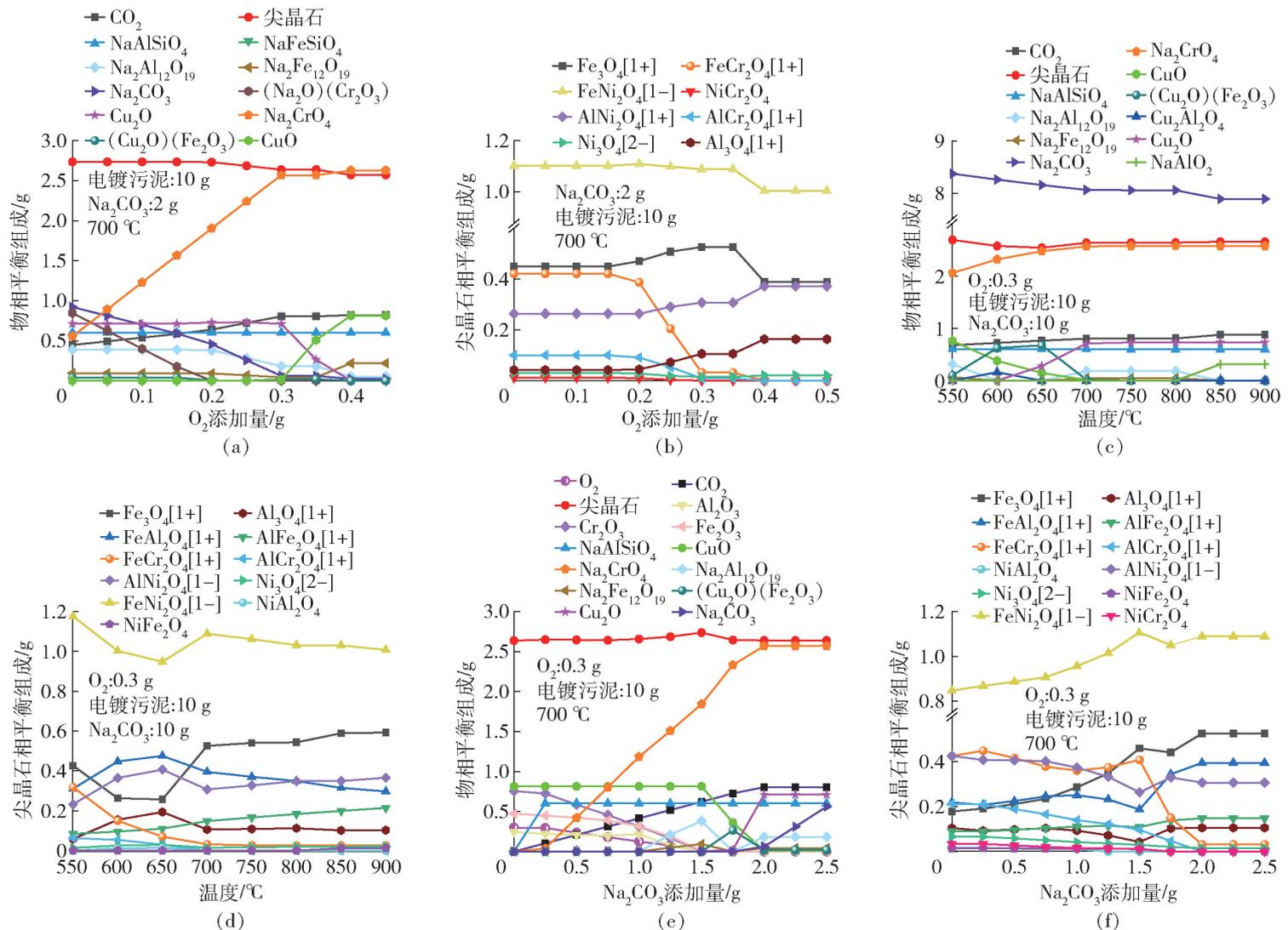


图 3  $\text{O}_2$  量、焙烧温度和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量对电镀污泥焙烧过程中物相平衡(a, c, e)和尖晶石相平衡组成(b, d, f)的影响

Fig. 3 Effects of  $\text{O}_2$  amount, roasting temperature and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  amount on the equilibrium phase (a, c, e) and spinel phase compositions (b, d, f) in the roasting of electroplating sludge

除  $H^+$  与  $OH^-$  以外,体系中  $Na_2S$  和  $Na_2CrO_4$  的浓度均为  $0.25 \text{ mol/L}$ ,采用热力学软件 Factsage 8.1 对  $Cr-S-H_2O$  进行电位-pH 分析,如图 4 所示。从图 4 可知,293 K 条件下高电位区主要是  $CrO_4^{2-}$  稳定区;电位降低情况下,pH 值偏酸性时,主要是 Cr 与 S 的化合物稳定区,pH 值偏碱性时,主要为  $Cr_2O_3$  的稳定区(图中绿色区域)。可推断得出,将  $CrO_4^{2-}$  转化为  $Cr_2O_3$  进行沉淀回收,需在碱性环境中向反应体系加入还原剂,以降低体系电位。本研究以  $Na_2S$  作为还原剂,不仅容易失去电子使体系电位降低,而且  $S^{2-}$  的水解还可以使体系 pH 值升高呈碱性, $Na_2CrO_4$  作为氧化剂得到电子转变成  $Cr_2O_3$  以实现回收,反应式见式(9)。

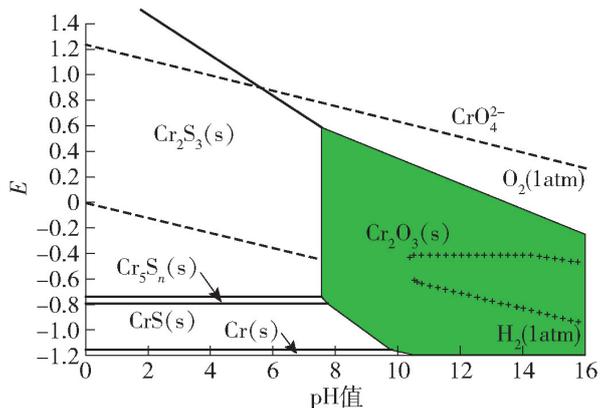
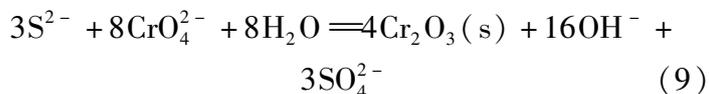


图 4 Cr-S-H<sub>2</sub>O 体系的电位-pH 图

Fig. 4 Potential-pH diagram of Cr-S-H<sub>2</sub>O system

### 3 结果与讨论

#### 3.1 氧化焙烧试验

##### 3.1.1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加量对铬浸出率的影响

在焙烧温度  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间  $90 \text{ min}$  和  $O_2$  流量  $40 \text{ mL/min}$  条件下,考察  $Na_2CO_3$  添加量(以  $Na_2CO_3$  与电镀污泥的质量比计,%)对电镀污泥中铬浸出率的影响,结果如图 5 所示。电镀污泥焙烧后的焙烧渣 EPMA-mapping 表征结果如图 6 所示。

由图 5、图 6 可知,当  $Na_2CO_3$  添加量为 0 时,铬组分主要通过尖晶石化反应分散在尖晶石相  $FeCr_2O_4$  和  $AlCr_2O_4$  中,铬浸出率较低,仅  $9.9\%$ ,这是由于电镀污泥自身含有一定钠盐组分(表 1),氧气气氛下,可将小部分的  $Cr_2O_3$  转化为  $Na_2CrO_4$ ,实现较低程度的铬回收;当  $Na_2CO_3$  添加量由 0 增至

$100\%$  时,促进了反应(5)、(7)和(8)的发生,铬浸出率由  $9.9\%$  增至  $97.8\%$ ,渣含铬由  $3.83\%$  降至  $0.09\%$ ;当  $Na_2CO_3$  添加量继续增至  $120\%$  时,铬浸出率降至  $89.6\%$ ,原因是  $Na_2CO_3$  添加过量时,未反应的  $Na_2CO_3$  颗粒易对  $Cr_2O_3$  形成包裹,一定程度上阻碍了  $O_2$  向  $Na_2CO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $O_2$ 、 $FeCr_2O_4$ 、 $AlCr_2O_4$  等多相反应界面的扩散传输,按照气-固反应动力学模型<sup>[20-22]</sup>,反应(5)、(7)和(8)得到抑制,使铬浸出率降低并浸出渣含铬增加至  $0.41\%$ 。图 7 为  $Na_2CO_3$  添加量为  $120\%$  时焙烧渣铬组分 XPS 分析图谱,显示焙烧渣中仍有未反应  $Cr_2O_3$  物相和未转化  $FeCr_2O_4$  物相,表明  $Na_2CO_3$  过量添加时对反应(5)和(7)有动力学抑制作用。综上, $Na_2CO_3$  添加量优选为  $100\%$  (即  $10 \text{ g}$ )。

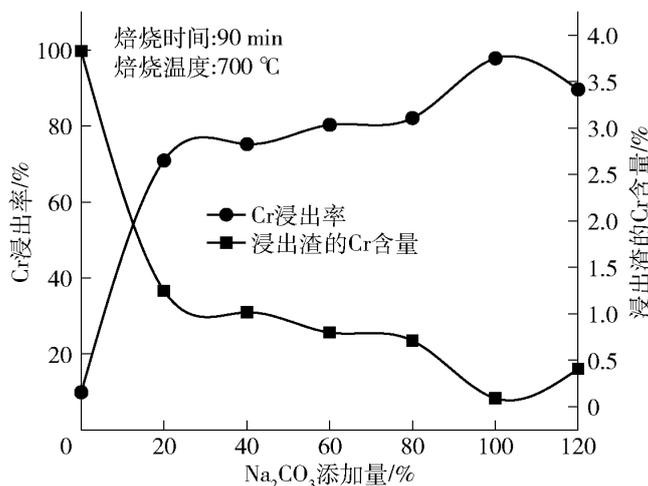


图 5  $Na_2CO_3$  添加量对电镀污泥中铬浸出率的影响

Fig. 5 Effects of  $Na_2CO_3$  amount on leaching rate of Cr from electroplating sludge

##### 3.1.2 焙烧温度对铬浸出率的影响

在  $Na_2CO_3$  添加量  $100\%$ 、焙烧时间  $90 \text{ min}$  和  $O_2$  流量  $40 \text{ mL/min}$  条件下,考察焙烧温度对电镀污泥中铬浸出率的影响,结果如图 8~9 所示。焙烧温度为  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时焙烧渣 EPMA-mapping 表征结果如图 10 所示。

由图 8~9 可知:当焙烧温度由  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  提高至  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  时,反应(5)的标准吉布斯自由能下降,即  $Cr_2O_3$  氧化转化为水溶性  $Na_2CrO_4$  的反应热力学驱动力得到提升,使  $Na_2CrO_4$  生成反应容易进行,水浸过程中铬回收率由  $79.84\%$  增至  $99.13\%$ 。焙烧温度升高同步促进了电镀污泥  $CuO$  热分解产生  $O_2$ (反应(3)),产生的  $O_2$  通过内扩散方式提高了

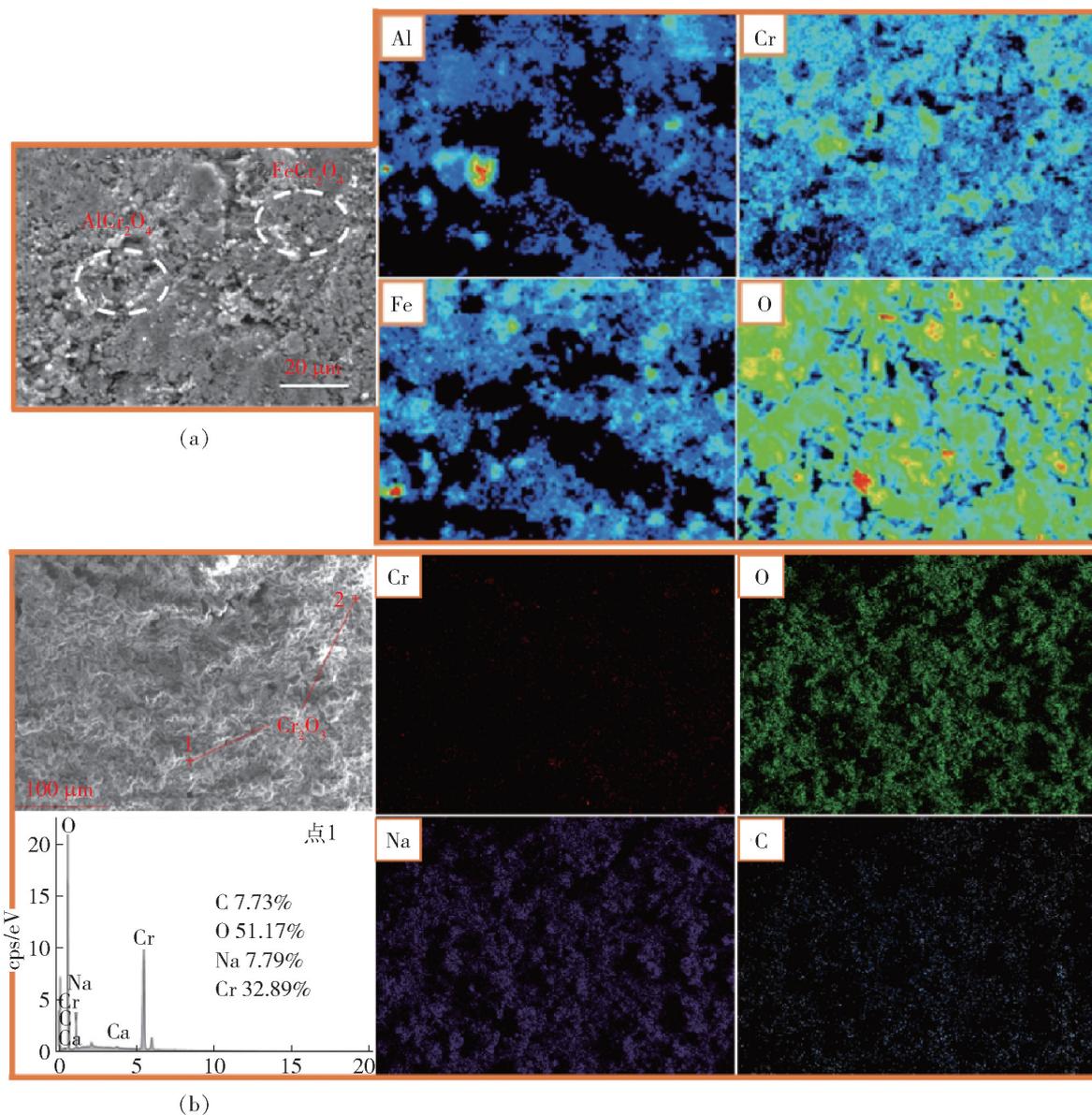


图6 (a) 无  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加时焙烧渣 EPMA-mapping 表征结果;(b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量为 120% 时焙烧渣 SEM-EDS 表征结果

Fig. 6 (a) EPMA-mapping result of the roasting residue without  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  added;(b) SEM-EDS result of the residue roasted with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  amount of 120%

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{O}_2$  等多相微观反应界面的氧分压,使反应(5)的热力学驱动力和反应速率得到同步提升,也促进了铬的回收。此外,结合图 3(c)和(d),焙烧温度升高促进了 Cr 由尖晶石相  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{AlCr}_2\text{O}_4$  向水溶性  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  的转变,也提高了水浸工艺中铬的浸出率。然而焙烧温度继续升高至 800  $^\circ\text{C}$  时,对比图 10 和图 5(a),发现焙烧渣颗粒尺寸明显增大,即电镀污泥开始发生团聚现象,一定程度上限制了焙烧环境中  $\text{O}_2$  向焙烧物料的有效扩散,减慢了铬尖晶石相( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{AlCr}_2\text{O}_4$ ) 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化转化为  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  的发生速率,最终导致铬浸出率下降至 95.62% (图 9)。图 10 显示经焙烧后物料中仍有大

量未转化的  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{AlCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  物相。为平衡电镀污泥中铬浸出率和过程能耗,选择焙烧温度 700  $^\circ\text{C}$  较适宜。

### 3.1.3 焙烧时间对铬浸出率的影响

当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量 100%、焙烧温度为 700  $^\circ\text{C}$  和  $\text{O}_2$  流量 40 mL/min 条件下,研究焙烧时间对电镀污泥中铬浸出率的影响,如图 11~12 所示。

焙烧时间由 15 min 延长至 90 min 时, $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化转化为  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  的反应进行更为充分,有利于下一步铬的水浸法提取回收,相应的铬浸出率由 91.5% 增至 97.8%,浸出渣含铬由 0.33% 降至 0.09% (图 11); 然而焙烧时间进一步延长至

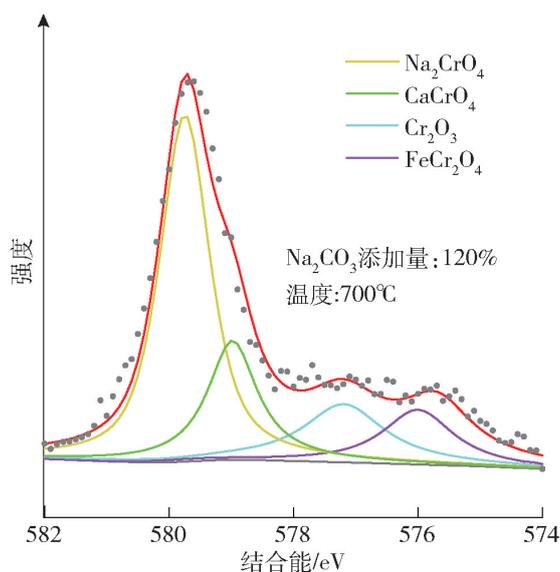


图7 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>添加量为120%时焙烧渣铬组分 XPS 分析图谱

Fig.7 XPS spectrum of Cr from the surface of the residue roasted with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> amount of 120%

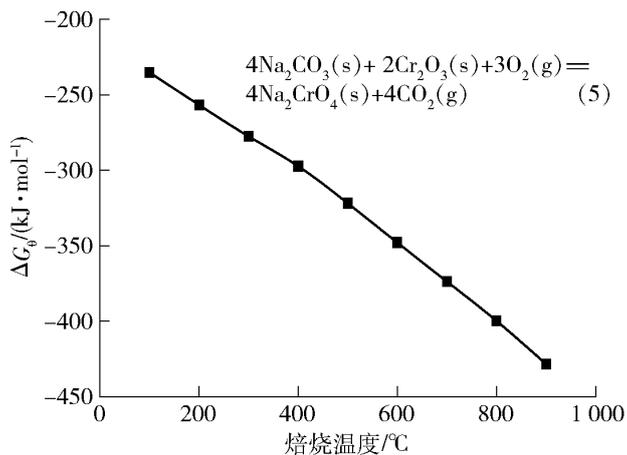


图8 焙烧温度对反应(5)吉布斯自由能的影响  
Fig.8 Effects of roasting temperature on the Gibbs free energy of reaction (5)

105 min 时,铬浸出率却呈一定下降趋势,原因可能是较长焙烧时间作用下,电镀污泥中 SiO<sub>2</sub> 组分与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反应生成 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (反应(10),图 13),其在 700 °C 时发生部分熔化,并对部分已生成的 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 形成包裹,造成此部分 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 在水浸过程中难以溶出,使铬浸出率下降。图 12 显示焙烧温度为 700 °C 时,反应(10)可以发生。综上,选择焙烧时间为 90 min 较适宜。

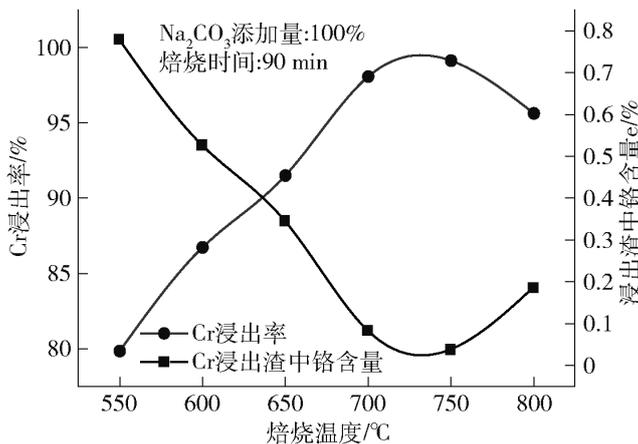
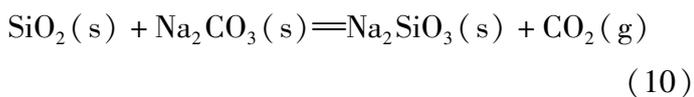


图9 焙烧温度对电镀污泥中铬浸出率的影响  
Fig.9 Effects of roasting temperature on the leaching rate of Cr from electroplating sludge

### 3.1.4 综合条件验证

O<sub>2</sub> 流量 40 mL/min 条件下,单条件试验确定的最优焙烧工艺条件为:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加量 100%,焙烧温度 700 °C,焙烧时间 90 min。对此条件下的焙烧渣以去离子水为浸出剂,在温度 20 °C、液固比 10:1 和浸出时间 1 h 的条件下,进行水浸处理,铬浸出率达 97.8%,浸出液中铬浓度为 0.67 g/L。对水浸渣进行成分分析,结果见表 2。表 2 中浸出渣 Cr 含量降至 0.09%,Cu、Ni 含量分别提高至 6.62% 和 7.47%,将其转入到传统铜冶炼工艺可实现 Cu 和 Ni 的有效回收<sup>[22]</sup>。

表 2 水浸渣化学成分分析

Table 2 Chemical composition of the water leaching residue

元素	Ni	Cu	Cr	Fe	P	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
含量	7.47	6.62	0.09	5.36	0.58	10.98	10.96	3.35	1.27

### 3.2 还原试验

#### 3.2.1 Na<sub>2</sub>S 添加量对铬回收率的影响

控制反应时间 90 min、温度 20 °C,考察 Na<sub>2</sub>S 添加量对铬回收率的影响,如图 14 所示。

试验表明,当  $n(\text{CrO}_4^{2-})/n(\text{S}^{2-})$  为 8:3 时,铬的回收率为 5.4%;当  $n(\text{CrO}_4^{2-})/n(\text{S}^{2-})$  为 8:9 时,铬的回收率最高,增加至 85.3%;当  $n(\text{CrO}_4^{2-})/n(\text{S}^{2-})$  进一步减小,Na<sub>2</sub>S 添加量增多时,由于 S<sup>2-</sup> 的水解作用,体系 pH 值随之增大,生成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 沉淀与 OH<sup>-</sup> 反应生成 CrO<sub>2</sub><sup>-</sup> (反应(11))<sup>[23]</sup>,而在  $n(\text{CrO}_4^{2-})/n(\text{S}^{2-})$  为 8:3 时,体系 pH 值已达 12.45,

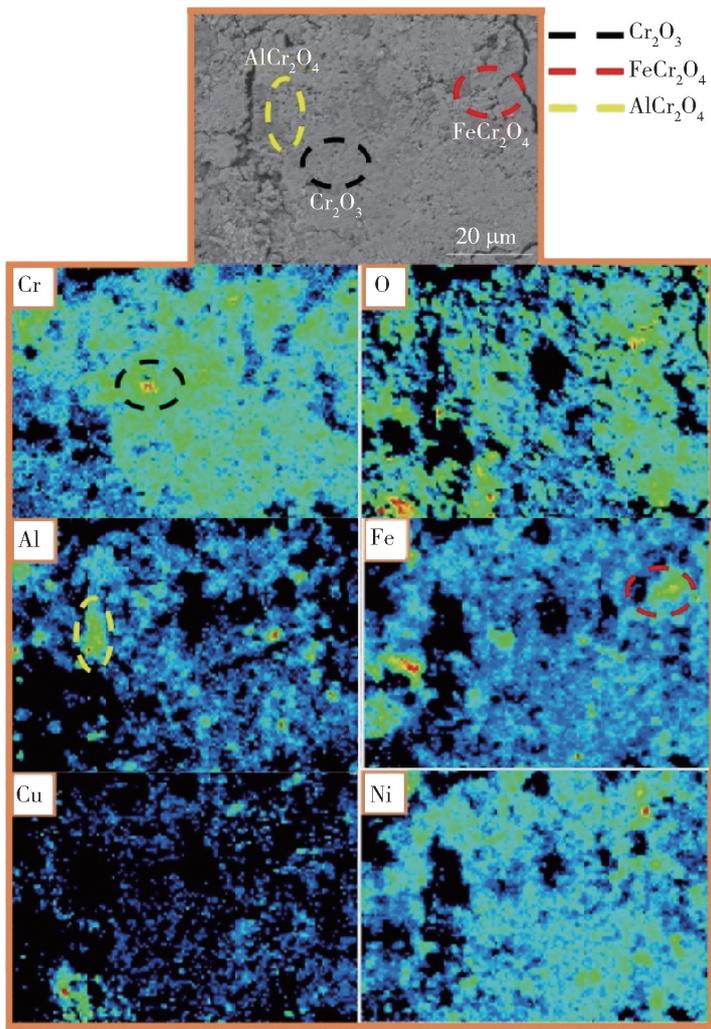


图 10 焙烧温度为 800 °C 时焙烧渣 EPMA-mapping 表征结果

Fig. 10 EPMA-mapping result of the roasting residue at roasting temperature of 800 °C

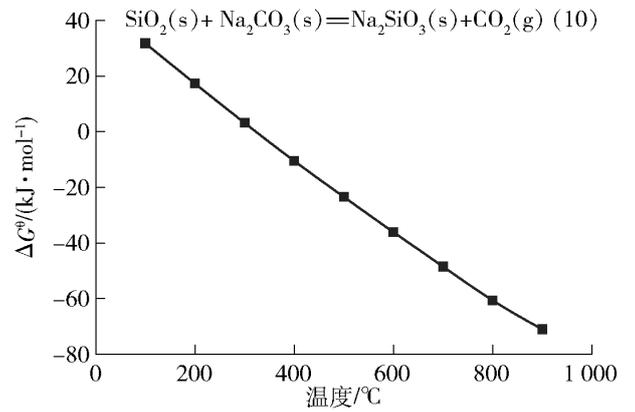


图 12 焙烧温度对反应(10)吉布斯自由能的影响

Fig. 12 Effects of roasting temperature on the Gibbs free energy of reaction (10)

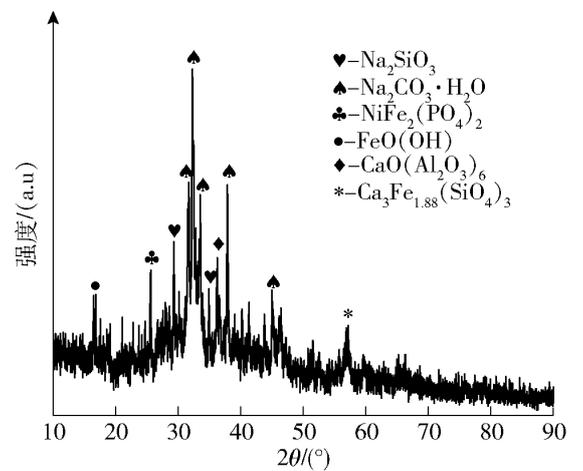


图 13 焙烧时间为 105 min 时焙烧渣 XRD 表征结果

Fig. 13 XRD result of the roasting residue at roasting time of 105 min

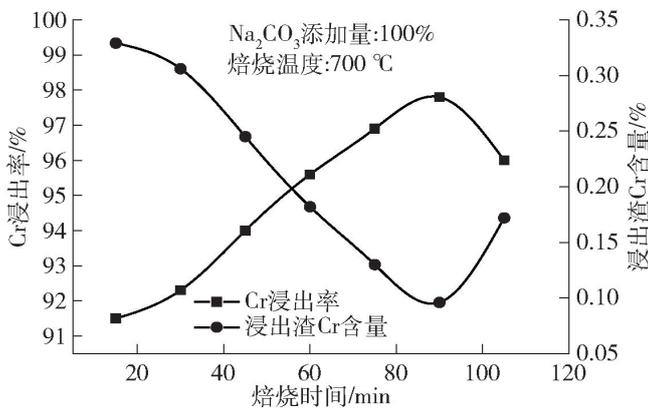


图 11 焙烧时间对电镀污泥中铬浸出率的影响

Fig. 11 Effects of roasting time on the leaching rate of Cr from electroplating sludge

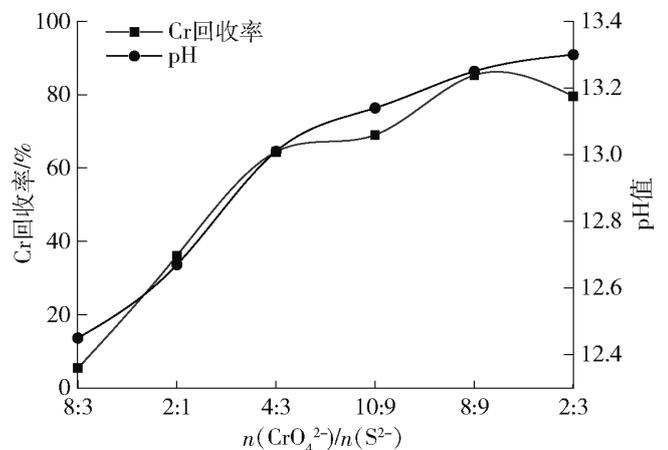


图 14 Na<sub>2</sub>S 添加量对铬回收率的影响

Fig. 14 Effects of Na<sub>2</sub>S amount on the recovery rate of Cr

呈强碱性环境,所以随着 Na<sub>2</sub>S 添加量的增多,沉淀反溶的量会进一步增加,铬回收率有所下降,不利于铬的回收。综上,选择  $n(\text{CrO}_4^{2-})/n(\text{S}^{2-})$  为 8:9 较适宜。



### 3.2.2 反应时间及温度对铬回收率的影响

控制  $n(\text{CrO}_4^{2-})/n(\text{S}^{2-})$  为 8:9, 考察反应温度及时间对铬回收率的影响, 结果如图 15 所示。

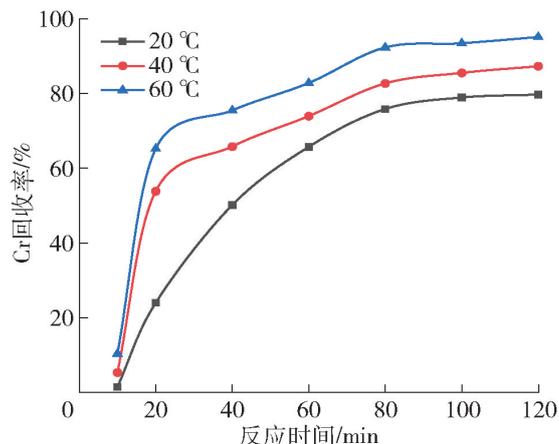


图 15 反应时间及温度对铬回收率的影响

Fig. 15 Effect of reaction time and temperature on the recovery of Cr

试验表明, 温度为 20 °C, 反应时间由 10 min 增加至 80 min 时,  $\text{Na}_2\text{S}$  对  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  的还原越来越充分, 铬的回收率迅速增加, 由 1.5% 上升至 75.8%; 而 80 min 之后, 还原反应接近达到平衡, 铬回收率提升趋于平缓, 因此反应时间选择为 80 min。反应温度由 20 °C 升高至 60 °C 时, 离子扩散速率加快, 反应速率加快, 同等时间下铬回收率由 10.4% 上升至 92.3%, 反应温度确定为 60 °C。

图 16 为反应时间分别为 20 min, 40 min, 60 min, 80 min, 100 min 和 120 min 时浸出液还原体系离心结果, 显示反应时间延长时, 体系颜色由黄色变为绿色, 之后又慢慢出现沉淀, 表明加入的  $\text{Na}_2\text{S}$  将  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  中黄色  $\text{CrO}_4^{2-}$  还原为绿色  $\text{Cr}^{3+}$ , 并最后生成绿色的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  沉淀。

### 3.2.3 综合条件验证

在  $n(\text{CrO}_4^{2-})/n(\text{S}^{2-})$  条件下 8:9、反应温度 60 °C、反应时间 80 min 条件下, 对焙烧后的电镀污泥进行还原浸出, 并对浸出渣离心过滤。将离心滤渣在 500 °C 及  $\text{N}_2$  氛围中焙烧脱水后进行 XRD 分析, 表征结果如图 17 所示, 图中显示滤渣中主要成分为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。本研究实现了电镀污泥中铬的有效回收, 回收率达 92.3%, 高于之前研究成果。

## 4 结 论

1) 以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为添加剂, 碱性氧化焙烧法可将电

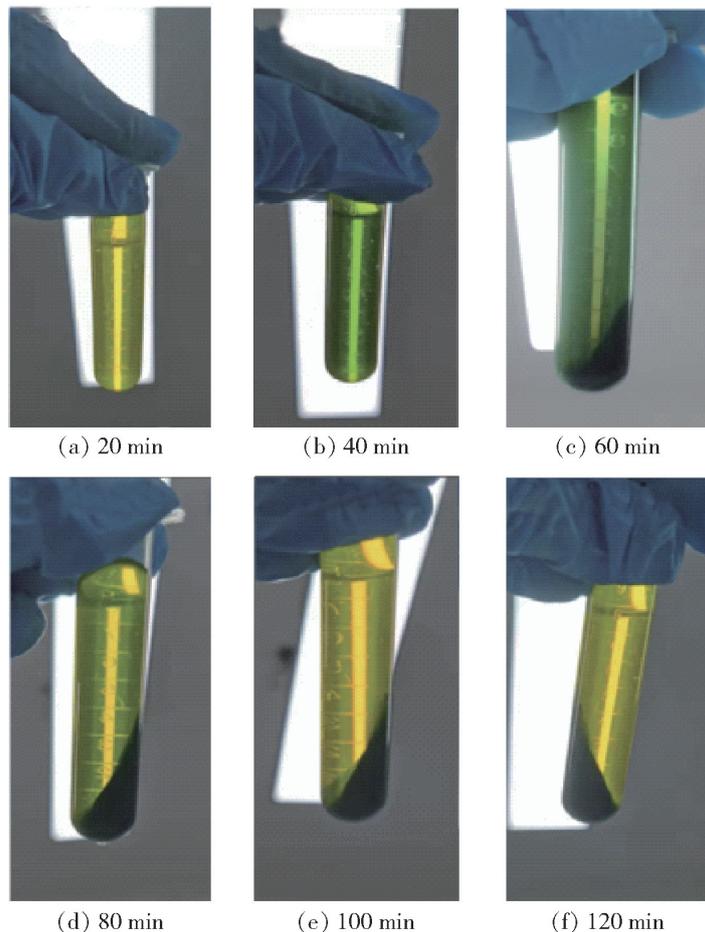


图 16 不同反应时间的离心结果

Fig. 16 Centrifugation results at different reaction times

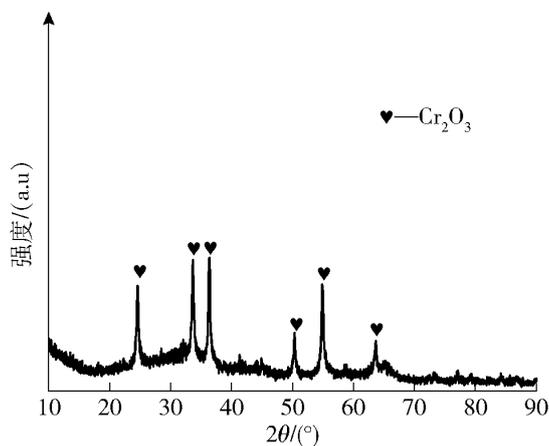


图 17  $\text{Na}_2\text{S}$  添加量为最佳时滤渣的 XRD 表征结果

Fig. 17 XRD result of the filter residue with  $\text{Na}_2\text{S}$  amount of addition is optimal

镀污泥中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  转变为水溶性  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , 进一步通过水浸处理, 可实现其中铬资源的高效浸出。一定范围内增加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  加入量或提高焙烧温度, 可将铬尖晶石物相  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{AlCr}_2\text{O}_4$  转变为  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , 提高铬浸出率。然而  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量超过 100% 或焙烧

温度高于 700 °C 时,将削弱 O<sub>2</sub> 向 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、O<sub>2</sub> 等多相反应界面的有效扩散,恶化反应动力学条件,使铬浸出率下降。同时焙烧时间过长时,电镀污泥中 SiO<sub>2</sub> 与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 可反应生成大量 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 并通过部分熔化对部分 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 形成包裹,造成 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 水浸出率下降。

2) 在 O<sub>2</sub> 流量 40 mL/min 条件下,单条件试验确定的最优碱式焙烧反应工艺参数为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加量 100%、焙烧温度 700 °C、焙烧时间 90 min, 该条件下,焙烧渣水浸工艺中铬浸出率可达 97.8%。

3) 以 Na<sub>2</sub>S 为还原剂,在碱性条件下,可将浸出液中 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 还原为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 再对滤渣进行焙烧脱水处理,可实现铬的回收。在一定范围内,Na<sub>2</sub>S 添加量增加,铬回收率升高。然而 Na<sub>2</sub>S 添加量继续增加,即当  $n(\text{CrO}_4^{2-})/n(\text{S}^{2-})$  小于 8:9 时, $\text{S}^{2-}$  水解导致体系 pH 值进一步增大,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反溶量增加,溶解态 CrO<sub>2</sub><sup>-</sup> 进一步增多,铬回收率下降。

4) 在浸出液中铬浓度为 0.67 g/L 的条件下,还原反应的最佳条件为 Na<sub>2</sub>S 添加量  $n(\text{CrO}_4^{2-})/n(\text{S}^{2-}) = 8:9$ 、反应温度 60 °C、反应时间 80 min,在该条件下,还原后铬回收率可达 92.3%,实现了电镀污泥中铬的高效分离回收。

#### [参考文献]

[1] 袁文辉,王成彦,徐志峰. 电镀污泥中铬铜等多金属资源化利用[J]. 江苏理工学院学报, 2017, 23(4):1-4.  
YUAN Wenhui, WANG Chengyan, XU Zhifeng. Utilization of chromium, copper and other polymetals in electroplating sludge [J]. Journal of Jiangsu University of Technology, 2017, 23(4):1-4.

[2] 周华赟,陆璠. 电镀污泥中的有价金属生物淋滤资源化回收技术[J]. 广东化工, 2023, 50(4):135-136,107.  
ZHOU Huayun, LU Fan. Recycling technology of valuable metals from electroplating sludge by bioleaching process [J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(4):135-136,107.

[3] 俞绍贺. 电镀污泥中重金属的回收及固化处置[J]. 资源再生, 2019(6):44-45,49.  
YU Shaohe. Recovery and solidification of heavy metals in electroplating sludge [J]. Resource Recycling, 2019(6):44-45,49.

[4] MAGALHAES J M, SILVA J E, CASTRO F P, et al. Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes [J]. Journal of Environmental Management, 2005, 75(2):157-166.

[5] ESPINOSA D C R, TENÓRIO J A S. Thermal behavior of chromium electroplating sludge [J]. Waste Management, 2001,

21(4):405-410.

[6] BARQUILHA C E R, COSSICH E S, TAVARES C R G, et al. Biosorption of nickel and copper ions from synthetic solution and electroplating effluent using fixed bed column of immobilized brown algae [J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32:100904.

[7] 易龙生,冯泽平,汪洲,等. 电镀污泥资源化处理技术综述[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(12):16-20.  
YI Longsheng, FENG Zeping, WANG Zhou, et al. Review on resource utilization technologies of electroplating sludge [J]. Plating and Finishing, 2014, 36(12):16-20.

[8] 熊甘霖,朱新伟,徐单,等. 电镀污泥资源化利用及展望[J]. 江西化工, 2021, 37(1):106-109.  
XIONG Ganlin, ZHU Xinwei, XU Dan, et al. Resource utilization and prospect of electroplating sludge [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2021, 37(1):106-109.

[9] 张海亮,梁冬云,刘勇. 电镀污泥处理现状及进展[J]. 再生资源与循环经济, 2017, 10(7):25-30.  
ZHANG Hailiang, LIANG Dongyun, LIU Yong. Present situation and development of electroplating sludge treatment [J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2017, 10(7):25-30.

[10] 彭桂群,敖子强. 电镀污泥处理技术的研究进展[J]. 电镀与环保, 2018, 38(5):56-58.  
PENG Guiqun, AO Ziqiang. Research progress of treatment technologies for electroplating Sludge [J]. Electroplating and Pollution Control, 2018, 38(5):56-58.

[11] 钟雪虎,焦芬,覃文庆,等. 电镀污泥处理与处置方法概述[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(17):948-953.  
ZHONG Xuehu, JIAO Fen, QIN Wenqing, et al. Review on treatment and disposal methods of electroplating sludge [J]. Electroplating and Finishing, 2017, 36(17):948-953.

[12] 刘海军. 电镀污泥处理现状与未来展望[J]. 云南化工, 2021, 48(8):18-20.  
LIU Haijun. Current situation and future prospect of electroplating sludge treatment [J]. Yunnan Chemical Technology, 2021, 48(8):18-20.

[13] 刘刚,蒋旭光,池涌,等. 危险废物电镀污泥热处置特性研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(10):1355-1360.  
LIU Gang, JIANG Xuguang, CHI Yong, et al. Thermal disposal behavior of electroplating sludge [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(10):1355-1360.

[14] AVILA M, GRINBAUM B, CARRANZA F, et al. Zinc recovery from an effluent using Ionquest 290: from laboratory scale to pilot plant [J]. Hydrometallurgy, 2011, 107(3):63-67.

[15] LI L Q, ZHONG H, CAO Z F, et al. Recovery of copper(II) and nickel(II) from plating wastewater by solvent extraction [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(6):926-930.

[16] LI L Q, ZHONG H. Separation and recovery of copper (II), Nickel (II) from simulated plating wastewater by solvent

- extraction using Lix984 [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 365: 252–259.
- [17] HUANG Q, WANG Q, LIU X, et al. Effective separation and recovery of Zn, Cu, and Cr from electroplating sludge based on differential phase transformation induced by chlorinating roasting [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 820: 153260.
- [18] 郭茂新, 孙培德, 楼菊青. 钠氧化法回收电镀污泥中铬的试验研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(7): 50–53.  
GUO Maixin, SUN Peide, LOU Juqing. Extraction of chromium from electroplating sludge by sodium oxidation method [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 32(7): 50–53.
- [19] 冯彦琳, 王靖芳, 高育强. 从含铬(VI)废水制备三氧化二铬[J]. *有色金属*, 2000(2): 75–76, 79.  
FENG Yanlin, WANG Jingfang, GAO Yuqiang. Preparation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  from Cr(VI) wastewater [J]. *Nonferrous Metal*, 2000(2): 75–76, 79.
- [20] 刘文钊, 余剑, 张聚伟, 等. 多孔物质气固反应动力学研究[J]. *中国科学: 化学*, 2012, 42(8): 1210–1216.  
LIU Wenzhao, YU Jian, ZHANG Juwei, et al. Kinetic study of reaction of porous solids [J]. *Scientia Sinica(Chimica)*, 2012, 42(8): 1210–1216.
- [21] 李振山, 蔡宁生. 气固反应动力学速率方程理论[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2022, 62(4): 704–721.  
LI Zhenshan, CAI Ningsheng. Rate equation theory for gas-solid reaction kinetics [J]. *Journal of Tsinghua University(Science and Technology)*, 2022, 62(4): 704–721.
- [22] 孙航宇, 杨洪英, 王志鹏, 等. 铜冶炼烟尘中有价金属回收研究现状[J]. *中国有色冶金*, 2021, 50(6): 66–71.  
SUN Hangyu, YANG Hongying, WANG Zhipeng, et al. Research status of the recovery of valuable metals in copper smelting dust [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2021, 50(6): 66–71.
- [23] 郭茂新, 沈晓明, 楼菊青. 中温焙烧/钠氧化法回收电镀污泥中的铬[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(4): 21–23, 32.  
GUO Maixin, SHEN Xiaoming, LOU Junqing. Research on the extraction process of chromium from electroplating sludge by intermediate temperature roasting-sodium oxidation method [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2009, 31(4): 21–23, 32.

## Preparation of $\text{Cr}_2\text{O}_3$ from electroplating sludge using combined process of alkaline-oxidizing roasting followed by water leaching and $\text{Na}_2\text{S}$ reduction

ZHOU Mingjiang<sup>1</sup>, LI Lei<sup>1</sup>, XIAO Yang<sup>1</sup>, WU Guodong<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The chromium in the electroplating sludge occurred mainly in forms of oxides and/or hydroxides, which could be recovered through a combined process of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  assisted oxidizing roasting and water leaching in this research. The results show under the condition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  amount of 100%, roasting temperature of 700 °C, and roasting time of 90 min, the Cr recovery rate reached 97.8% in the subsequent water leaching process; in a certain range, the Cr recovery rate increased with the increase of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  amount, roasting temperature and time; in the  $\text{Na}_2\text{S}$  reduction of  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  leaching solution, the chromium yield increased with the increase of the amount of  $\text{Na}_2\text{S}$  addition, reaction temperature and reaction time; however, excessive  $\text{Na}_2\text{S}$  amount would increase the pH of the leaching solution, resulting in the reverse dissolution of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and the decrease of chromium recovery; under the optimized condition of reaction temperature of 60 °C,  $n(\text{CrO}_4^{2-})/n(\text{S}^{2-})$  of 8:9, and reaction time of 80 min, the chromium recovery reached 92.3%. The study achieved an efficient recovery of chromium from electroplated sludge.

**Key words:** electroplating sludge; alkaline oxidizing roasting; Cr-containing spinel;  $\text{Na}_2\text{S}$  reduction;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; leaching; chromium recovery rate