

含铬铝泥制备纳米 $\text{AlO}(\text{OH})$ 片

李微^{1,2}, 孙彤^{1,2*}

(1. 渤海大学化学化工与食品安全学院, 辽宁锦州 121013;
2. 渤海大学辽宁省应用化学重点实验室, 辽宁锦州 121013)

摘要:含铬铝泥是一种危险固体废弃物。以含铬铝泥酸溶液为原料,采用沉淀法制备了纳米 $\text{AlO}(\text{OH})$ 片,并对样品进行了 XRD、FT-IR、SEM 表征分析。研究表明,随着加水量增加,含铬铝泥的溶解率增大,当水的加入量为 10 mL/g 泥时,含铬铝泥的溶解率最大;随着 H_2SO_4 加入量的增加,含铬铝泥的溶解率增大,且当 H_2SO_4 加入量为 9 mL/(g 泥)时,含铬铝泥的溶解率最大;随着溶解温度的升高,含铬铝泥的溶解率增大,且当溶解温度为 70℃ 时,含铬铝泥的溶解率最大。采用含铬铝泥制备的样品为厚约 8 nm、长宽约为 100~200 nm 分散性较好的片状纳米 $\text{AlO}(\text{OH})$ 。

关键词:含铬铝泥; $\text{AlO}(\text{OH})$; 纳米; 片状

中图分类号: TB32/X753

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0073-04

Preparation of nano $\text{AlO}(\text{OH})$ flake from chromium-containing alumina sludge

LI Wei^{1,2}, SUN Tong^{1,2*}

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China;
2. Key Laboratory of Applied Chemistry, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: Chromium-containing alumina sludge is a kind of dangerous solid waste. The nano $\text{AlO}(\text{OH})$ flakes are prepared from its acid solution by precipitation method. The samples are characterized by XRD, FT-IR and SEM. The results show that increasing the amount of water or sulfuric acid or dissolving temperature all leads to the increase of the solubility of chromium-containing alumina sludge. When the amount of water and sulfuric acid is 10 and 9 mL per gram chromium-containing alumina sludge, respectively, or at 70℃ of dissolving temperature, the highest solubility of chromium-containing alumina sludge can be achieved. The sample prepared from chromium-containing alumina sludge is nano $\text{AlO}(\text{OH})$ flake with about 8 nm in thickness, 100-200 nm in length and width, which has good dispersibility.

Key words: chromium-containing alumina sludge; $\text{AlO}(\text{OH})$; nanometer; flake

含铬铝泥是无钙焙烧法生产铬产品过程中产生的危险固体废弃物,是国家危险废弃物名录中 HW21 类——含铬废物 261-042-21^[1]。含铬铝泥中的铬元素主要以 $\text{Cr}(\text{VI})$ 形式存在,具有强烈毒性,是国际公认的 47 种最危险的废物之一。含铬铝泥呈胶泥状,属于胶性沉淀物,对无机盐吸附、夹带严重,进而限制了其中有效成分的分离和综合利用。随着无钙焙烧技术在我国铬产品生产领域的推广,废弃的含铬铝泥量急剧增加^[2]。目前,我国每年排放铬渣 60 多万 t^[3],若均采用无钙焙烧新工艺,平均每生产 1 t 铬产品产生干基含铬铝泥 6 000~7 000 t^[4],则每年将产生含铬铝泥 20 多万 t。含铬铝泥中含有大量的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 ,具有较高的应用价值,故含铬铝泥的解毒处理及综合利用研究具有广阔的前景。目前,解决含铬铝泥污染问题的方式主要包括

解毒处理(无害化)和综合利用(资源化)。其中,解毒处理主要是将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原为毒性较低的 $\text{Cr}(\text{III})$,并将其以 $\text{Cr}(\text{III})$ 盐废渣形式堆存^[5-6]。虽然 $\text{Cr}(\text{III})$ 的相对毒性较低,但长期堆存过程中会在碱性条件下被氧化成 $\text{Cr}(\text{VI})$,并随着水体流动、冲刷等进入环境,造成污染。因此,这种方法不仅占用土地,还存在二次污染的危险。关于含铬铝泥综合利用的研究主要有 2 种:第 1 种是回收其中含量较多的铝或铬^[4,7-9];第 2 种是以含铬铝泥还原后物质为原料,制备各种工业产品^[10-11]。前者因获得产品纯度有限,放置过久产品易变质而未得到推广,后者则因工艺条件能耗高、产品附加值低而没有广泛使用。 $\text{AlO}(\text{OH})$ 是一种非常重要的无机非金属材料,常被用作制备纳米氧化铝的前驱体^[12]、催化材料及光催化材料载体^[13]、吸附剂^[14]及膜反应器材料^[15]

收稿日期: 2014-11-07

基金项目: 中华环境保护基金会格平绿色行动辽宁环境科研教育“123 工程”资助项目(CEPF2012-123-2-5); 辽宁省教育厅科学技术研究项目(L2013429)

作者简介: 李微(1989-),女,硕士生,研究方向为资源与环境物理化学,245134652@qq.com; 孙彤(1966-),女,博士,教授,研究方向为资源与环境物理化学, jzsuntong@sina.com。

等。针对含铬铝泥的污染治理及综合利用研究现状,笔者提出了以含铬铝泥为原料,采用沉淀法制备纳米 $\text{AlO}(\text{OH})$ 片,在解决环境问题的同时制备高附加值产品,从而达到环境与经济效益双赢。

1 实验试剂、仪器与方法

1.1 实验试剂、仪器

实验所用试剂硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、浓硫酸 (H_2SO_4)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 均为分析纯;去离子水自制;含铬铝泥由中信锦州金属股份有限公司提供,其成分如表 1 所示。实验仪器包括集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S 型,郑州长城科工贸有限公司生产;pH 计,pHS-3 C 型,上海盛磁仪器有限公司生产;数显恒温水浴锅,HH-2 型,江苏金坛市阳光仪器厂生产;台式低速离心机,L535-1B 型,湘仪离心机仪器有限公司生产;真空干燥箱,DZF-1B 型,郵城威瑞科教仪器有限公司生产。

表 1 含铬铝泥的化学组分

组分	Al_2O_3	Cr_2O_3	SiO_2	Cr^{6+}	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	SO_4^{2-}
质量分数/%	55~65	1~5	<4	6~10	<0.5	<0.036	<0.5	<0.8

1.2 含铬铝泥溶解

准确称取 1.000 0 g 干基含铬铝泥于烧杯中,加入一定体积的水和 5 mol/L 硫酸溶液,恒温搅拌 20 min,抽滤,得含铬铝泥酸溶液及滤饼,滤饼烘干后称重,计算含铬铝泥的溶解率。在含铬铝泥酸溶液中加入 H_2O_2 ,还原其中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 至 $\text{Cr}(\text{III})$,得还原后含铬铝泥酸溶液,用于制备纳米 $\text{AlO}(\text{OH})$ 片。

1.3 沉淀法制备纳米 $\text{AlO}(\text{OH})$ 片

取一定浓度还原后的含铬铝泥酸溶液于烧杯中,滴加表面活性剂,并在 85℃ 恒温搅拌条件下缓慢滴加一定浓度 NaOH 溶液至 $\text{pH} = 10.0$,陈化 12 h,洗涤,80℃ 真空干燥 6 h,即制得纳米 $\text{AlO}(\text{OH})$ 片。

1.4 样品表征分析

采用日本理学 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(Cu 靶为激发光源,扫描角度范围 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$)对样品进行 XRD 测试。采用美国安捷伦公司 Scimitar 2000 Near FT-IR Spectrometer 傅里叶变换红外光谱仪对样品进行 FT-IR 测试,测试范围 $4\ 000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。采用日本日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电镜对样品形貌进行 SEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 含铬铝泥溶解工艺条件研究

以 1 g 含铬铝泥为例,研究了水量、硫酸量、溶解温度对含铬铝泥溶解效果的影响,结果如图 1 所示。

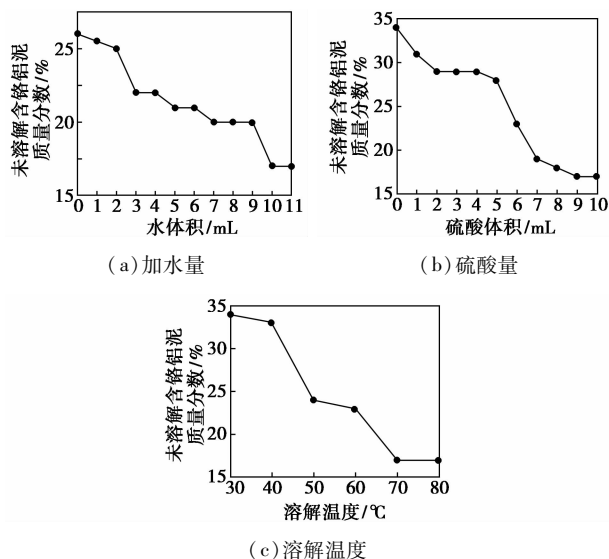


图 1 工艺条件对含铬铝泥溶解性能的影响

80℃ 条件下,5 mol/L 硫酸加入量为 10 mL 时,含铬铝泥溶解性能随加水量的变化曲线如图 1(a) 所示。由图 1(a) 可见,只加 10 mL 5 mol/L H_2SO_4 时,含铬铝泥的溶解率约为 74%,随着水量的增加,含铬铝泥的溶解率逐渐增大,当加入水量为 10 mL 时,含铬铝泥的溶解率为 83%,继续增加水量,含铬铝泥不再溶解。分析认为,含铬铝泥中大部分物质在酸性条件下可溶,但有少量硅酸等不溶于酸的物质存在。同时,由于可溶性物质溶解度的限制,加水量较少时,含铬铝泥的溶解率较低。80℃ 条件下,加水 10 mL 时,含铬铝泥溶解性能随 5 mol/L 硫酸加入量的变化曲线如图 1(b) 所示。由图 1(b) 可知,未加硫酸时,含铬铝泥的溶解率为 64%,说明含铬铝泥中含有大量水溶性物质。加入硫酸后,含铬铝泥的溶解率增大,这是由于其中含有部分酸溶性物质。继续增加硫酸至 5 mL 时,含铬铝泥的溶解性能基本未见改善,当硫酸加入量 $> 5 \text{ mL}$ 时,含铬铝泥的溶解率随着硫酸的增加而逐渐增大;硫酸加入量 $> 9 \text{ mL}$ 时,含铬铝泥的溶解性能不再随着硫酸加入量增加而有所改善。分析认为,由于含铬铝泥中 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 的氢氧化物及杂质呈胶状,存在大量 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 与 OH^- 结合的链状结构,当硫酸加入量较少时,该结构比较稳定,胶状物继续以凝胶状态存

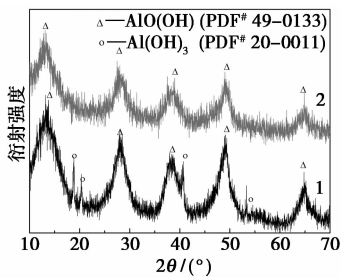
在。当硫酸加入量 > 5 mL 时,溶液中产生大量游离的 H^+ , 与链状结构中 OH^- 的发生中和反应,破坏了 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 的氢氧化物溶胶态结构,使含铬铝泥充分溶解。当硫酸加入量 > 9 mL 时, Al^{3+} 、 Cr^{3+} 的氢氧化物凝胶态结构被完全破坏,含铬铝泥的溶解率不再增加。水和 5 mol/L 硫酸的加入量均为 10 mL 时,含铬铝泥溶解性能随溶解温度的变化曲线如图 1(c) 所示。由图 1(c) 可见,随着温度的升高,含铬铝泥的溶解率逐渐增大,当溶解温度 > 70℃ 时,含铬铝泥的溶解率不再随温度升高而增大。分析认为,含铬铝泥中可溶性组分的溶解度随温度升高而升高。同时,随着温度的升高,物质的布朗运动加强,分子间的有效碰撞增加,游离 H^+ 与 Al^{3+} 的氢氧化物凝胶反应加速,促进了含铬铝泥的溶解。

2.2 含铬铝泥制备 AlO(OH) 的表征分析

为研究含铬铝泥中杂质元素对产品的影响,分别以分析纯硫酸铝和含铬铝泥酸溶液为原料制备了纳米 AlO(OH) 片,并对样品进行了表征分析。

2.2.1 样品的 XRD 表征分析

不同铝源制备纳米 AlO(OH) 片的 XRD 谱图如图 2 所示。



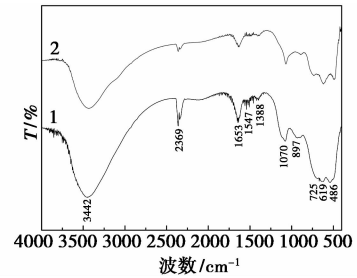
1—硫酸铝;2—含铬铝泥

图 2 不同铝源制备纳米 AlO(OH) 片的 XRD 谱图

由图 2 中谱线 1 可见,以分析纯硫酸铝为原料制备的样品为 AlO(OH) (PDF # 49 - 0133) 和 $Al(OH)_3$ (PDF#20-0011) 的混合物,样品的衍射峰较尖锐,说明其结晶度较好。其中 $Al(OH)_3$ 的衍射峰较弱,说明有少量 $Al(OH)_3$ 晶体形成。图 2 中谱线 2 表明,以含铬铝泥为铝源制备的样品为 AlO(OH),其衍射峰强度比前者减小,且 $Al(OH)_3$ 的衍射峰消失。说明 AlO(OH) 结晶度降低,且样品中不存在 $Al(OH)_3$ 。分析认为,还原后含铬铝泥酸溶液中存在 Cr^{3+} 及其他杂质,在制备纳米 AlO(OH) 片时,杂质离子抑制了 AlO(OH) 的有序生长,进而使样品的结晶度降低。

2.2.2 样品的 FT-IR 表征分析

不同铝源制备纳米 AlO(OH) 片的 FT-IR 谱图如图 3 所示。



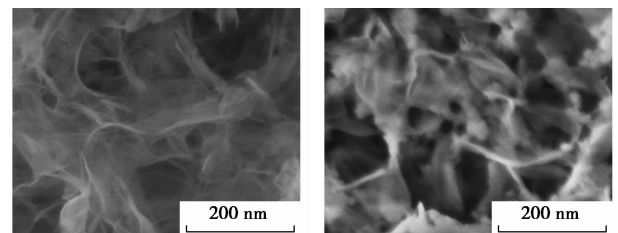
1—硫酸铝;2—含铬铝泥

图 3 不同铝源制备纳米 AlO(OH) 片的 FT-IR 谱图

由图 3 可见,在 $3500 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 和 1653 cm^{-1} 处的吸收峰分别是由非缔合的 O—H 伸缩振动及弯曲振动引起的,说明样品内部纳米颗粒间存在毛细孔水和表面吸附水。 2360 cm^{-1} 是空气中 CO_2 的吸收峰。 1070 cm^{-1} 处的吸收峰是由 Al—OH 的弯曲振动引起的。 725 、 619 cm^{-1} 和 486 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 Al—O 的伸缩、扭曲和弯曲振动引起的^[16],说明样品中存在 AlO_6 结构^[17]。与图 3 谱线 1 相比,图 3 谱线 2 中 725 、 619 cm^{-1} 和 486 cm^{-1} 处的吸收峰明显变得尖锐,说明含铬铝泥酸溶液中杂质离子的存在增大了 AlO_6 偶极矩,抑制了 AlO(OH) 的有序生长。以上结果与 XRD 分析结果一致。

2.2.3 纳米 AlO(OH) 片的形貌表征

不同铝源制备纳米 AlO(OH) 片的 SEM 图如图 4 所示。



(a) 硫酸铝

(b) 含铬铝泥

图 4 不同铝源制备纳米 AlO(OH) 片的 SEM 图

由图 4(a) 可见,样品呈厚度为 5 nm 左右、边缘卷曲的蓬松片状,分散性较好。由图 4(b) 可见,样品为厚约 8 nm、长宽约为 100 ~ 200 nm 的纳米片,且伴有少量颗粒状杂质,样品蓬松多孔,分散性较好。分析认为,含铬铝泥酸溶液中 Cr^{3+} 及其他杂质的存在改变了纳米 AlO(OH) 晶体的生长历程。当溶液中杂质质量分数较多时, Al^{3+} 的过饱和度较大,

晶体成核速率大,形成了较多的晶核。而后,在晶体生长过程中, Al^{3+} 的过饱和度较分析纯硫酸铝体系小,晶体生长的驱动力小,晶体生长较慢。同时,由于体系中杂质离子的存在,吸附于晶体表面,改变其晶体生长历程,故导致样品的厚度加大,长度和宽度降低。

3 结论

含铬铝泥溶解性能主要受水量、硫酸量以及溶解温度的影响。增大加水量、硫酸量和提高温度均可改善含铬铝泥的溶解性能。以分析纯硫酸铝为原料制备的样品为厚度约为 5 nm、边缘卷曲、分散性较好的片状纳米 $\text{AlO}(\text{OH})$ 。由于杂质离子的影响,含铬铝泥制备的样品为伴有少量颗粒状杂质的厚约 8 nm、长宽约为 100 ~ 200 nm 的分散性较好的片状纳米 $\text{AlO}(\text{OH})$ 。

参考文献

- [1] 国家危险废物名录[OL]. (2008-08-01) <http://www.mep.gov.cn/info/bgw/bl/200806/W020080617312803614193.pdf>.
- [2] 李小斌,齐天贵,彭志宏. 铬铁矿氧化焙烧动力学[J]. 中国有色金属学报,2010,20(9):1822-1828.
- [3] 张大磊,何圣兵,蔡荣宝,等. 铬渣的热解无害化处理[J]. 环境污染与防治,2009,31(10):1-5.
- [4] 孙彤. 含铬铝泥制备超纯 Al_2O_3 粉体[J]. 渤海大学学报,2011,32(3):279-282.
- [5] He D W, Liu H, Jiang X W, *et al.* Microbial detoxification of hexavalent chromium from chromium-slag[J]. Journal of Jishou University, 2014, 46(1): 72-76.
- [6] Wu C L, Zhang H, He P J, *et al.* The stabilization of chromium slag

by sewage sludge: Effects of sludge quantity and temperature[J].

Journal of Environmental Science, 2010, 22(7): 1110-1115.

- [7] 李陈君,雷国元. 从铬渣中分离、回收铬的研究进展[J]. 矿产综合利用,2012,(5):3-10.
- [8] 彭晓琳,孙彤,杨海龙. 铬渣中铬的氧化法浸出工艺条件的研究[J]. 现代化工,2012,32(2):56-60.
- [9] 郑敏,李先荣,孟艳艳,等. 氯化焙烧法回收铬渣中的铬[J]. 化工环保,2010,30(3):242-245.
- [10] 薛文东,谢静,李勇,等. 利用铬渣制备耐火材料[J]. 稀有金属材料与工程,2009,38(2):1226-1228.
- [11] 郑丽君,张国栋,曹杨,等. 利用铬渣与废弃镁碳砖合成镁铝尖晶石材料[J]. 硅酸盐通报,2013,32(8):1506-1514.
- [12] Demichelis R, Noel Y, Civalieri B, *et al.* The vibrational spectrum of $\gamma\text{-AlOOH}$ diaspore: An Ab initio study with the CRYSTAL code[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(31): 9337-9346.
- [13] Yu X X, Yu J G, Chang B, *et al.* Synthesis of hierarchical flower-like AlOOH and $\text{TiO}_2/\text{AlOOH}$ superstructures and their enhanced photocatalytic properties[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(40): 17527-17535.
- [14] Gao C, Yu X Y, Xu R X, *et al.* AlOOH -Reduced graphene oxide nanocomposites: One-pot hydrothermal synthesis and their enhanced electrochemical activity for heavy metal ions[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(9): 4672-4682.
- [15] Miao Y E, Wang R, Chan D, *et al.* Electrospun self-standing membrane of hierarchical $\text{SiO}_2@ \gamma\text{-AlOOH}$ (Boehmite) core/sheath fibers for water remediation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(10): 5353-5359.
- [16] 徐冰. 纳米/微米薄水铝石自组装及其生长机理研究[D]. 大连:大连交通大学,2010.
- [17] 王银虎,樊光银,张春,等. $\text{AlO}(\text{OH})$ 催化剂对氯代硝基苯催化加氢反应的研究[J]. 应用化工,2013,42(3):397-400. ■

香港浸会大学利用中药药渣 成功研发生物农药性堆肥

香港浸会大学嘉汉林业珠三角环境应用研究中心与东华三院 2013 年开始合作,在广华医院研发利用中药药渣作为堆肥膨松物料,以改善厨余堆肥效益,并探讨利用药渣的天然生化成份对抗植物病害。最新研究结果显示,加入中药药渣可大幅减低堆肥腐熟周期,且可杀死逾 99% 的病原体,令植物生长更旺盛。这是世界首次成功利用中药药渣,在厨余堆肥机里研发出具有生物农药特性的堆肥,不但能改良厨余堆肥效果,亦具市场潜力。

研究团队以混合中药药渣的厨余堆肥提取物种植西红柿和白菜,证实堆肥对两种潜在的真菌病原体具抑制作用。将中药堆肥加入受马铃薯早疫病病菌及尖孢镰刀菌的感染西红柿和白菜后,可杀死逾 99% 的病原体,而实验显示,在种植所用泥土中加入 5% 中药药渣厨余堆肥,西红柿的生物量分别增加 3.16 倍及 1.28 倍,大白菜则增加 2.24 倍及 2.21 倍。

这种创新性的“生物农药堆肥”有效应用在农作物生

产,减少人工合成化肥和农药的使用,在全球市场销售上有巨大潜力。(张力)

山东推进创新型产业集群发展 重点支持高端聚氨酯

山东省日前印发的《关于加快推动创新型产业集群发展的意见》提出,“十三五”期间,将新培育 15 个发展潜力大、创新能力强的集群。围绕全省区域发展战略,统筹规划,重点支持 20 个产业基础好、创新能力强的集群加快发展,努力建成国内一流的集群;在山东半岛蓝色经济区重点支持半导体发光、高端聚氨酯、海洋生物技术与医药等集群;在黄河三角洲高效生态经济区重点支持高端石油装备、铜冶炼与铜材深加工、高效生态农业等集群;在省会城市群经济圈重点支持云计算、智能输配电、高分子材料、先进陶瓷、矿山机械、钢铁新材料等集群;在西部隆起带重点支持生物技术与医药、新能源电动汽车、复合材料等集群;在资源枯竭型城市,重点支持工程机械、数控加工装备制造、锂电等集群。(张力)