

含磷电镀污泥制取磷铵的试验

刘 安,孙家寿*,李神勇

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:探讨了武汉某工业园含磷电镀污泥酸浸,除杂提磷的工艺条件.当盐酸质量分数为 10%,盐酸用量 0.5 t/t 污泥,在液固比为 8:1,浸出温度为 25 ℃,浸出时间为 1 h 时,磷的浸出率可达到 95%;在浸出液中添加碳酸氢铵制得的磷铵,达到合格品的标准,实现了电镀污泥的综合利用.

关键词:电镀污泥;酸浸;综合利用

中图分类号:TQ 126

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.02.013

0 引 言

电镀污泥是电镀企业处理电镀废水而产生的一种固体废物.电镀是利用电化学的方法对金属和非金属表面进行装饰、防护及获取某些新性能的一种工艺过程.在电镀镀件表面磷化工艺预处理中需要使用主要组成为酸式磷酸盐的含磷化合物,镀件经除锈清洗后产生含有 Fe、Zn、Ca 等金属元素的磷化渣和含磷废水,废水经处理后形成大量磷化渣等含磷污泥.电镀污泥对环境造成的危害已引起人们的极大关注^[1-5].

电镀污泥可以分为分质污泥和混合污泥两大类,不同类型的污泥采用不同的方法加以处理和利用.国内外对有价值的分质电镀污泥一般是送交冶炼金属,如铬污泥、镍污泥用于炼不锈钢,铜污泥用于炼铜等^[6].而对于混合污泥多采用固化处理,如经水泥固化并经浸渍检验合格后安全填埋^[7-8].本实验研究的电镀污泥含有磷元素以及多种金属成分,其中磷的含量较高,可作为一种廉价的可再生资源.本实验利用盐酸浸出电镀污泥中磷制备磷铵,探讨了盐酸质量分数,浸出时间,液固比,温度对污泥浸取的影响.当盐酸质量分数为 10%,盐酸用量 0.5 t/t 污泥,在液固比为 8:1,浸出温度为 25 ℃,浸出时间为 1 h 时,磷的浸出率达到 95%;在浸出液中添加碳酸氢铵制得的磷铵,达到合格品的标准,实现了电镀污泥的综合利用(笔者也曾经用硫酸进行酸浸析出试验详见《某电镀厂污泥酸浸除杂提磷试验》).回收处理电镀污泥及实现污泥的无害化处理,既可避免污泥造成二

次污染,又可回收电镀污泥中的磷元素,具有较好的环境效益、社会效益和经济效益.

1 实验部分

1.1 主要原料

实验原料取自武汉某工业园电镀废水经化学沉淀后的水处理污泥,经制样后,采用 EDAX 进行分析测试,结果如表 1 和图 1 所示.由表 1 可知,电镀水处理污泥中主要含有 P、Ca 和 Zn,而 Al、Ti、Ni 等含量较少.

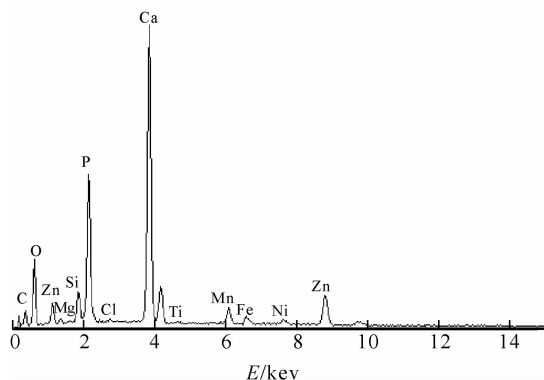


图 1 电镀污泥的 EDAX 图谱

Fig. 1 The EDAX atlas of electroplating sludge

1.2 实验方法

取一定量制备后的电镀污泥,按一定液固比,在一定温度下,边搅拌边加入一定量的盐酸,采用一次一因素法进行浸出试验,过滤,取滤液分别采用钼酸铵分光光度法分析磷的浓度,磺基水杨酸吸光光度法测定铁的质量分数.

收稿日期:2010-12-08

作者简介:刘 安(1987-),女,湖北汉川人,硕士研究生.研究方向:磷矿浮选抑制剂.

指导老师:孙安寿,教授.研究方向:矿物环境材料的研制与应用.*通信联系人

表 1 电镀污泥的主要成分及含量

Table 1 The components and content of electroplating sludge

成分	p	C	Fe	O	Mg	Ca	Zn	Si	Mn	Ni	Ti
质量分数/%	15.57	2.85	1.07	41.3	1.29	22.8	7.64	3.62	2.05	1.16	0.42
原子数分数/%	11.76	5.30	0.45	60.4	1.24	13.3	2.73	3.01	0.87	0.46	0.2

由下式计算磷和铁的浸出率.

$$\eta\%=(C_n \cdot V/C_0 \cdot m) \times 100\%$$

式中: $\eta\%$ ——磷和铁的浸出率; C_n ——浸出液中磷和铁的浓度; V ——浸出液的体积; C_0 ——单位质量电镀污泥中磷和铁的质量分数, m ——电镀污泥的质量.

通过分析电镀污泥中含磷量为 11.30%,铁的 含量为 0.57%,通过钼酸铵容量法分析电镀污泥 的 P_2O_5 的含量为 27.30%.

2 结果及讨论

2.1 电镀污泥浸出试验

以下为试验结果及分析.

2.1.1 浸出时间对浸出率的影响 取干污泥 4.000 g 于 250 mL 烧杯中,控制液固比为 5:1,加入 20 mL 盐酸(质量分数为 36%),浸出温度为 40 ℃,改变浸出时间分别为 0.25、0.5、1、2、3 h. 实验结果如图 2 所示.

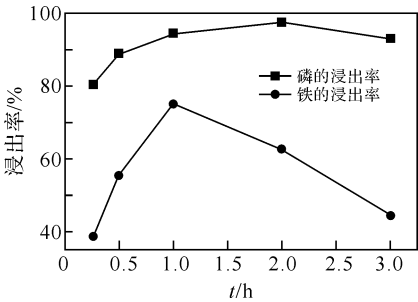


图 2 浸出时间对磷铁浸出率的影响

Fig. 2 Time on the sludge P, Fe leaching rate influence

由上图可知磷的浸出率随时间波动不大,并 且保持在一个较高的水平 90% 以上,在浸出时间 2 h 之后,磷的浸出率下降,而铁的浸出率呈现出 先上升后下降的趋势,这是因为电镀污泥里的金 属与浸出的磷酸反应生成沉淀而损失磷酸,例如 MgO 与磷酸反应生成磷酸氢镁沉淀而损失磷酸, Fe_2O_3 与磷酸反应,生成细小的磷酸铁晶体沉淀. 在浸出时间为 1 h 时磷的浸出率已达到 95%,时 间增加能耗增大,综合考虑经济成本,可得浸出时 间为 1 h 时的效果最好.

2.1.2 盐酸质量分数对浸出率的影响 在 2.1.1 选取的条件下,改变盐酸质量分数进行浸出 试验,改变盐酸质量分数分别为 6%、7.2%、9%、 12%、18% 实验结果如图 3 所示.

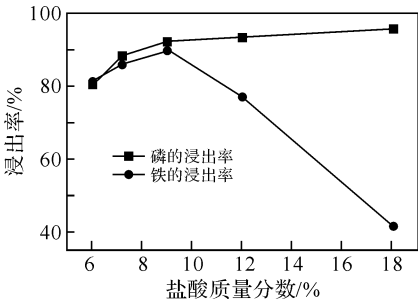


图 3 盐酸质量分数对磷铁浸出率的影响

Fig. 3 Hydrochloric acid concentration

由图 3 可知随着盐酸质量分数的增加,磷的 浸出率呈现出上升的趋势,质量分数达到 10% 时 磷的浸出率趋于稳定可达到 90% 以上,此时盐酸 质量分数的增加对磷浸出影响已不明显;对于铁 而言,随盐酸质量分数的增加浸出率呈现出先上 升后下降的趋势,这是因为浸出的磷酸与铁反应 生成细小的磷酸铁晶体沉淀而消耗了铁. 在盐酸 质量分数为 10% 磷的浸出率已达到 90% 以上这 一较好指标,综合考虑经济效益故选取盐酸质量 分数为 10% 为宜.

2.1.3 液固比对浸出率的影响 在 2.1.2 选 取的条件下,改变液固比分别为 3:1、5:1、8:1、10: 1、12:1、15:1,实验结果如图 4 所示.

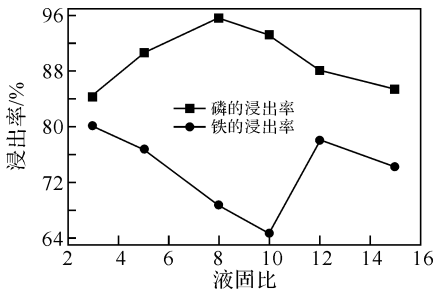


图 4 液固比对磷铁浸出率的影响

Fig. 4 Liquid-solid ratio of P, leaching influence

由图 4 可见,液固比对磷和铁的浸出率影响 各异,随着液固比的增加,磷的浸出率先增大后减 小,这是因为浸出的磷酸与金属反应生成难溶的 细粒沉淀而使浸出率降低,而铁的浸出率先减小 后增大,当液固比是 8:1 时磷的浸出效果最好,故 实验选择液固比为 8:1.

2.1.4 温度对浸出率的影响 在 2.1.3 选取 的条件下,改变浸出温度分别为:25、35、40、45、 50、55 ℃,试验结果如图 5 所示.

由图 5 可知,25 ℃ 时磷的浸出率高达 95% 以

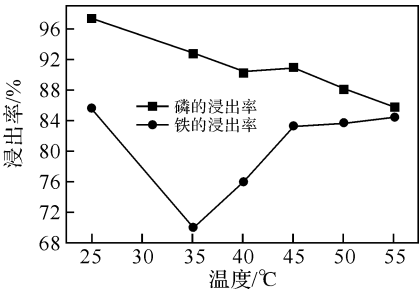


图 5 温度对磷铁浸出率的影响

Fig. 5 Temperature on the P, Fe leaching rate influence
上. 随着温度的增加磷与铁的浸出率呈现出下降的趋势. 增加温度会使盐酸挥发而降低盐酸质量分数使磷的浸出率下降, 而且加温会增加能耗, 所以选择 25 ℃ 为最佳浸出温度.

2.1.5 盐酸用量对浸出率的影响 在 2.1.4 选取的条件下, 改变盐酸(质量分数为 10%)用量分别为 15, 20, 25, 30, 35 mL, 试验结果如图 6 所示.

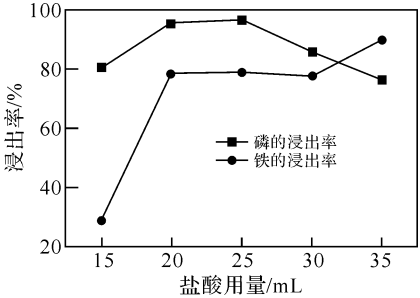


图 6 盐酸用量对磷铁浸出率的影响

Fig. 6 Amount of HCl on the P, Fe leaching rate influence

由图 6 可知随着盐酸用量的升高磷的浸出率先增大后减小这是因为盐酸与金属反应产生难溶沉淀而降低磷的浸出率, 铁的浸出率呈现不规则变化; 在盐酸用量为 20 mL 时, 磷的浸出率达到 95%, 其后磷的浸出率小幅度增加考虑经济成本, 故最佳条件为 20 mL.

2.2 浸出液除杂净化制取磷铵试验

在上述条件下用盐酸浸出, 电镀污泥浸出液中主要含有磷, 还含有如 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 等杂质离子. 因此需要对浸出液进行净化, 试验采用 NaOH 溶液调 pH 的化学沉淀法进行除杂净化, 除铁后的浸出液进一步用 NH_4HCO_3 净化, 其反应产物有 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. 在实验过程中讨论了反应时间及反应温度对磷铵产率的影响. 经分析测试, 该样品中有效磷(以 P_2O_5 计)的质量分数为 38.5%, 总氮(N)质量分数为 13.5%, 总养分质量分数($\text{N}+\text{P}_2\text{O}_5$)为 52%. 水溶性磷占有有效磷质量分数为 81%. 产品达到国家合格品的标准.

由图 7 可知, 随着时间的增加磷铵产率呈现上升的趋势, 在反应开始的 1 h 内磷铵产率迅速增

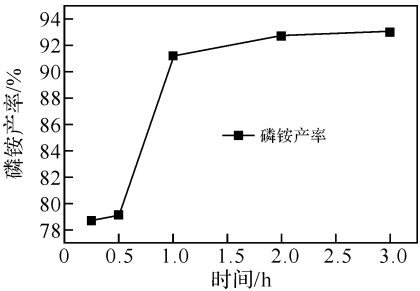


图 7 时间对磷铵产率的影响

Fig. 7 DAP reaction time on yield

加. 从 1.5 h 开始产率趋于稳定且达到 90% 以上, 由此可知最佳反应时间为 1.5 h. 由图 8 可知, 当温度为 30 ℃ 磷铵产率高达 98%, 故试验最佳温度为 30 ℃.

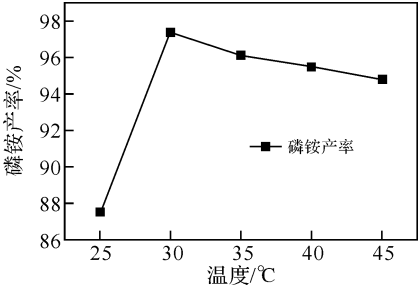


图 8 温度对磷铵产率的影响

Fig. 8 DAP reaction temperature on yield

本实验是对电镀污泥进行的小型试验, 对中试以及大规模的工业研究具有一定的指导作用. 有关浸出液除杂净化和制取磷铵产品的试验, 还有待进一步探索研究.

3 结 语

本实验研究了从电镀污泥中回收磷的工艺. 通过对电镀污泥的工艺研究, 实现了电镀污泥的减量化、资源化以及无害化.

确定了浸出电镀污泥的工艺条件, 当盐酸质量分数为 10%, 盐酸用量 0.5 t/t 污泥, 在液固比为 8:1, 浸出温度为 25 ℃, 浸出时间为 1 h 时, 磷的浸出率可达到 95% 左右. 实验采用 NaOH 溶液调 pH 的化学沉淀法对浸出液进行除杂净化, 除铁后制取磷铵产品, 样品中有效磷(以 P_2O_5 计)的质量分数为 38.5%, 总氮(N)质量分数为 13.5%, 总养分质量分数($\text{N}+\text{P}_2\text{O}_5$)为 52%. 水溶性磷占有有效磷质量分数为 81%. 产品达到国家合格品的标准. 实验确定了制取磷酸二铵的反应条件为温度 30 ℃, 反应时间 2 h.

参考文献:

[1] 张勇. 酸浸法回收废炉渣中的铜、镍、钴[J]. 矿产综合利用, 1995, 14(5): 45-47.

[2] 陈昌铭. 印刷板行业含铁、铜氢氧化物污泥的综合利用[J]. 电镀与环保, 1995, 15(5): 21 - 22.

[3] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 553 - 556.

[4] 刘燕. 电镀污泥的无害化处理及综合利用技术[J]. 化工设计通讯, 2007, 33(2): 56 - 57.

[5] 石太宏, 陈可. 电镀重金属污泥的无害化处置和资源化利用[J]. 污染防治技术, 2007, 20(2): 48 - 52.

[6] 李红艺, 刘伟京, 陈勇. 电镀污泥中铜和镍的回收和资源化技术[J]. 中国资源综合利用, 2005 (12): 7 - 10.

[7] Lowe P, Andres A. Development since wage sludge in cineration. SymP. on Emueni Treatment and Waste Disposal [J]. University of Leeds, 1990, 22 (5): 822 - 832.

[8] Huston J A, Hills. Sewage sludgein cineration: some planning and operating experiences[J]. IWEM Year Book, 1992(5): 34 - 36.

Study on preparation DAP from sludge in electroplating plant

LIU An , SUN Jia-shou , LI Shen-yong

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The aim of this experiment is to explore the technique and conditions of recycling phosphorus by acid pickling from electroplating sludge. When the amount of HCl(C=10%) was 0.5 t/t, the liquid-solid ratio at 88:11 and stir leaching time for 1 h at room temperature (25 ℃). The phosphorus lixiviated efficiency was 95%. In leaching solution ammonium bicarbonate system of phosphate was added, which reached the qualified standard, and realized the comprehensive utilization of electroplating sludge.

Key words: electroplating sludge; acid leaching; utilization

本文编辑:张瑞



(上接第 48 页)

Experimental study on fluidization decomposition of phosphogypsum

LIU Shao-wen , RAN Xiang-lan , CHEN Sheng , GUO Wen-tao , WU Yuan-xin , BAO Chuan-ping

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,
School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The key process of phosphogypsum in the fluidized bed was studied. As phosphogypsum is difficult for fluidizing, it is compared by decomposition of phosphogypsum under high-speed flow and low-speed flow of vibration fluidization state respectively. The use of Orthogonal to investigate factors which impacted phosphogypsum decomposition at high-speed fluidization state, included temperature, CO concentration, gas flow and reaction time. It was found that the decomposition ratio of phosphogypsum were all low under different conditions. On the basis of vibration energy input, the further study was revealed that the decomposition ratio of phosphogypsum was nearly to 50%, and the concentration of SO₂ stood at 10% or more and even came up to 28.27% when the reaction started. It can preferably meet phosphogypsum technology's needs for the co-production for acid and cement. Therefore, it is suggested that decomposition of low-speed vibration flow can be realized as the tendency of decomposition outside phosphogypsum kiln.

Key words: phosphogypsum; recycling utilization; decomposition; vibrating fluidized bed

本文编辑:张瑞