

文章编号:1674-2869(2012)04-0043-04

黄磷企业磷泥残渣浸出的毒性试验

李艳丽,梅明*,周旋,丁成程

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

摘要:采用醋酸缓冲溶液法和 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液法对磷泥残渣做浸出实验,用火焰原子吸收光度法测定浸出液中铅、镉、铜、锌、铬和镍6种重金属的含量,用可见分光光度法测定其中的砷含量,并讨论了不同方法对重金属浸出的影响.结果表明:残渣中 Cu、Cd、Pb、Zn、Ni、As 含量较高,而 Cr 含量较低;在醋酸缓冲溶液浸出体系中,磷泥残渣具有浸出毒性;醋酸缓冲溶液法的提取效果优于 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液法.

关键词:固体废物;重金属;浸出毒性

中图分类号:X703

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.04.011

0 引言

我国黄磷生产能力已达120万t/a,约占全球的75%^[1].磷泥是电炉法生产黄磷的主要副产物之一.它主要是由冷凝塔、除尘器、受磷槽、精制锅等单元产生的.据统计,黄磷生产中磷泥的副产率约为0.1~0.15 t/t^[2].磷泥中磷含量也随着黄磷生产过程中精制程度的不同而有所差异,一般磷含量约为5%~40%(质量分数,下同)^[3],因此,很多地区将其划归为危险固体废物^[4].目前处理磷泥的方法主要分为两类:回收元素磷和制备磷化合物^[5].国内大部分黄磷企业将蒸磷法作为磷泥提取黄磷的主要方法之一.蒸磷后会产生一定量的固体磷泥残渣,这类残渣因矿石来源及生产工艺的差异而存在含量不同的Cu、Cd、Pb、Zn、Ni、Cr和As等重金属^[6].然而,对于这类残渣的基本理化特征和危险特性的研究目前几乎还是一片空白.按照国家关于固体废物管理的有关规定,需要进行相关的浸出毒性试验,了解其危险特性,为这类固体废物的合理处理与处置提供相关的数据支撑^[7-8].

本文采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T300-2007)(以下分别简称“S-N法”和“HAc法”)两种浸出方法进行试验,分别模拟①废物在不规范填埋处置、堆存、或经无害化处理后的土地利用时,其中的有害组分在酸性降水的影响下,从其中浸出而进入

环境的过程;②模拟工业废物在进入卫生填埋场后,其中的有害组分在填埋场渗滤液的影响下,从其中浸出的过程.采用火焰原子吸收光度法测定磷泥残渣浸出液中Pb、Cd、Cu、Zn、Cr、Ni的含量,可见分光光度法测定As含量^[9-13],研究磷泥残渣的基本理化性质和危险特性.这对黄磷及其它有关工业产生废物的处理、处置及管理,都具有一定的指导意义.

1 实验部分

1.1 样品采集与预处理

磷泥残渣样品采自宜昌楚原化工有限责任公司磷泥回收装置.将样品置于风干盘中,将其压碎摊成2~3 cm薄层,样品过1.7 mm(10目)尼龙筛,搅拌均匀,采用四分法取其两份,细磨至全部过0.074 mm(200目)尼龙筛.

1.2 实验仪器与药品

1.2.1 仪器 原子吸收分光光度计;可见光分光光度计;电子分析天平;数控超声波清洗器;翻转式振荡器;砷发生器;电热恒温鼓风干燥箱;DB-4A不锈钢电热板;过滤装置;其它常规玻璃仪器.

1.2.2 药品 镉粒(GR);铜粉(GR);锌粒(GR);重铬酸钾(AR);镍粉(GR);砷(国家标准溶液1000 μg/mL);硝酸(AG);醋酸铅(AR);氢氧化钠(AR);硫酸(GR);碘化钾(AR);氯化亚锡(AR);盐酸(AR);棉花;无砷锌粒(1.7 mm~0.85 mm);二乙基二硫代氨基甲酸银(AR);高氯

收稿日期:2012-03-05

作者简介:李艳丽(1987-),女,河南南阳人,硕士研究生.研究方向:水污染控制工程与化工清洁生产.

指导老师:梅明,男,副教授.研究方向:水污染控制工程与化工清洁生产.*通讯作者

酸 (AR); 硝酸铅 (高纯); 冰醋酸 (GR).

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线测定 准确移取一定量的金属混合标准使用溶液于容量瓶中, 定容至刻度, 铜、镉、铅、锌混合标准使用溶液用 0.2% HNO_3 溶

液定容至 50 mL, 铬、砷混合标准使用溶液用水定容至 50 mL, 镍混合标准使用溶液用 1% HNO_3 溶液定容至 25 mL.

标准系列具体数据见表 1.

表 1 金属溶液的标准系列

Table 1 Standard series of the metal solution

混合标准使用溶液 体积/mL	0	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	5.00	10.00	15.00	20.00
铜	0	0.25	0.50	—	1.50	—	2.50	—	5.00	—	—	—
镉	0	0.05	0.10	—	0.30	—	0.50	—	1.00	—	—	—
铅	0	0.50	1.00	—	3.00	—	5.00	—	10.00	—	—	—
锌	0	0.05	0.10	—	0.30	—	0.50	—	1.00	—	—	—
铬	0	—	0.50	1.00	—	2.00	—	3.00	—	—	—	—
镍	0	—	—	—	—	—	1.00	—	2.00	4.00	6.00	8.00
砷	0	—	—	0.02	—	—	0.05	—	0.10	0.20	0.30	0.40

重金属标准系列采用火焰原子吸收分光光度计分别测定各元素的吸光度, 绘制标准曲线. 取砷混合标准使用液置入砷发生器的反应瓶中, 加入 4 mL 浓硫酸, 混匀. 再加入 15% 碘化钾溶液 4 mL、4% 氯化亚锡溶液 2 mL, 摇匀, 放置 15 min. 准确量取 5 mL 砷吸收液于装有乙酸铅棉的干燥的吸收管中, 插入导气管. 于砷化氢发生瓶中迅速加入 4 g 无砷锌粒, 并立即将导气管与发生瓶连接 (保证连接处不漏气). 在室温下反应 1 h, 使砷完全释放, 加三氯甲烷将吸收液体积补足到 5.0 mL. 同时做空白实验. 用 3 cm 的比色皿, 以三氯甲烷为参比在 510 nm 处测定吸收液吸光度, 绘制各标准曲线.

1.3.2 样品的浸出与测定 重金属浸出毒性分析实验参照 S-N 法、HAc 法分别进行浸出. 具体方法简述如下:

称取一定量的残渣样品于浸提瓶内, 按照标准方法要求的液固比加入浸提剂, 盖紧瓶盖后将其固定在翻转振荡器上, 调节转速为 (30 ± 2) r/min, 在室温下翻转振荡 18 h, 取下浸提瓶, 静置 30 min, 过滤 (滤膜 0.45 μm), 收集滤液即为浸出液, 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存待测.

根据样品中金属的含量确定浸出液是否稀释及稀释倍数, 火焰原子吸收分光光度计测定浸出液中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Ni 的含量, 分光光度计测定 As 含量.

2 结果与讨论

2.1 火焰原子吸收分光光度计的测定条件

火焰原子吸收分光光度计测定不同金属时, 不同的元素灯有不同的工作条件, 6 种待测重金属的工作条件选择如表 2 所示.

表 2 火焰原子吸收分光光度计工作条件

Table 2 The working conditions of flame atomic absorption spectrophotometer

元素	吸收波长/ nm	灯电流/mA	光谱带宽/ nm	负高压/V	燃气流量/ (mL/min)	燃烧器高度/ mm	燃烧器位置/ mm
Cu	324.91	3.0	0.4	307.5	1 500	6.0	-2.5
Cd	229.00	2.0	0.4	332	1 500	6.0	-2.5
Pb	283.37	2.0	0.4	300.0	1 500	8.0	-2.0
Zn	214.06	2.0	0.4	300.0	1 500	8.0	-2.5
Cr	359.54	4.0	0.4	300.0	1 500	8.0	-2.5
Ni	232.24	4.0	0.4	395.5	1 300	8.0	-2.5

2.2 标准曲线绘制

按照本文所述的方法和测定条件测定并绘制 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Ni、As 的标准曲线,标准曲线的线性回归方程及 r^2 值如表 3。

表 3 标准曲线回归方程及 r^2 值

Table 3 Standard curve regression equation and the value of r^2

元素	回归方程	r^2
Cu	$A = 0.1028\rho + 0.0063$	0.9997
Cd	$A = 0.26\rho - 0.0007$	0.9996
Pb	$A = 0.0238\rho + 0.0003$	0.9999
Zn	$A = 0.402\rho + 0.001$	0.9997
Cr	$A = 0.0208\rho + 0.0006$	0.9994
Ni	$A = 0.0399\rho + 0.0013$	0.9998
As	$A = 0.6967\rho + 0.001$	0.9999

2.3 样品测定结果与分析

本文采用上述两种浸提剂,对样品进行了浸出毒性实验,并测定了浸出液中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Ni 和 As 7 种元素的含量,样品危险特性分析结果见图 1。

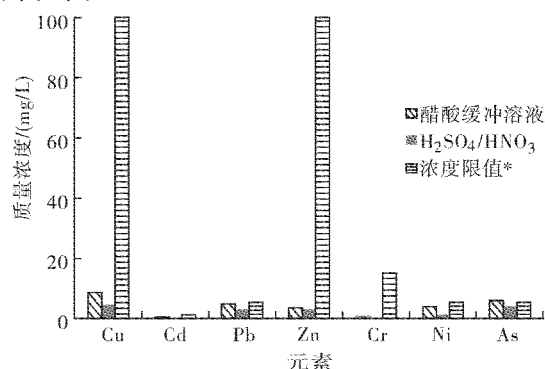


图 1 不同浸提剂中金属浸出量

Fig. 1 Leaching of metal in different leaching agent

注: *指《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)中浓度限值,特指采用 S-N 法浸出。

从图 1 中看出,样品中 Cu、Cd、Pb、Zn、Ni、As 含量较高,而 Cr 浸出量很小,在两种浸出体系中均未检测到。参照《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)中浓度限值,对于 S-N 浸出体系,残渣浸出液中 Cu、Cd、Pb、Zn、Cr、Ni、As 浓度均不超标;对于 HAc 浸出体系,As 浓度超标,磷泥残渣具有浸出毒性。说明这两种浸出方法对危险废物定性鉴别的结果不尽相同。

浸出过程的实质就是浸提剂对固体样品中物质的溶解过程,即可溶性组分溶解并从固相进入液相的过程。实验结果表明,HAc 浸出体系对各金属的浸出量基本高于 S-N 浸出体系,而醋酸是城市生活垃圾渗滤液中最普遍的酸性物质,其缓

冲和络合作用是导致金属从废物中浸出的重要因素^[14],于是有学者认为醋酸对碱度的缓冲作用和醋酸根离子对金属的络合能力是造成 HAc 法金属浸出浓度高的主要原因^[15-16]。因此,对于模拟共处置假设的环境来说,选用醋酸缓冲溶液为浸提剂是合理的。另外,废物中污染物浸出的液相来源可能是降雨、地表水或地下水,而降雨是最为普遍的液相来源,废物中金属组分的浸出率受其酸度的影响而增加,大气中造成酸沉降的主要原因是 SO₂ 和 NO_x 的存在,因此,也可以选用 H₂SO₄/HNO₃ 为浸提剂,模拟酸沉降对废物中污染物浸出的影响。

3 结 语

a. 翻转法-火焰原子吸收分光光度法测定磷泥残渣中重金属含量,操作较简单,酸用量少,同时又可减少污染,是测定磷泥残渣中重金属的理想方法。**b.** 参照《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)中浓度限值,磷泥残渣中 Cu、Cd、Pb、Zn、Ni、As 含量较高,而 Cr 含量较低。S-N 法浸出液中各金属含量均不超标;HAc 法的浸出液中除 As 超标外,Cu、Cd、Pb、Zn、Cr、Ni 均不超标。磷泥残渣应合理处理处置后再排入环境。**c.** 在醋酸缓冲溶液浸出体系中,磷泥残渣具有浸出毒性。**d.** S-N 浸出方法和 HAc 浸出方法对危险废物的定性鉴别结果不尽相同,HAc 法浸出的重金属含量普遍高于 S-N 的浸出方法。

参考文献:

- [1] 陈善继. 中国黄磷生产现状与可持续发展战略[J]. 无机盐工业, 2005, 37(11): 1-3.
- [2] 武汉化工原料厂. 黄磷“三废”综合利用[J]. 资源节约和综合利用, 1989, 3(1): 28-31.
- [3] 刘康莲. 磷泥中黄磷的提取方法研究[J]. 贵州化工, 2011, 36(4): 19-21.
- [4] 高建培, 田森林, 宁平, 等. 由黄磷生产副产物磷泥制备磷铜实验研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(6): 41-43.
- [5] 高慧敏. 泥磷综合利用基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
- [6] 薛福连. 双渣磷肥的制取[J]. 云南化工, 2001, 28(4): 34-35.
- [7] 苏毅, 李国斌, 夏举佩, 等. 黄磷炉渣资源化的试验研究[J]. 矿冶, 2008, 17(1): 26-29.
- [8] 刘红娟, 任富建. 贵州省黄磷渣特点及其资源化利用研究[J]. 山东陶瓷, 2006, 29(5): 38-40.
- [9] 周炳炎, 贾晨夜, 汪群慧. 进口含铅物品的固体废物

- 属性鉴别研究[J]. 环境科学研究, 2009, 22(1): 89-94.
- [10] 李忻洁, 何品晶, 章骅, 等. 危险废物焚烧炉渣中重金属的快速浸出与水洗处理[J]. 环境卫生工程, 2006, 14(5): 9-11.
- [11] 景丽洁, 马甲. 火焰原子吸收分光光度法测定污染土壤中 5 种重金属[J]. 中国土壤与肥料, 2009(1): 74-77.
- [12] 刘晶. 原子吸收光谱测定重金属影响因素分析[J]. 环境研究与监测, 2006, 19(4): 177-179.
- [13] 高扬, 周培, 施婉君, 等. 重金属光谱分析仪与原子吸收光谱测定土壤中的重金属[J]. 中国环境监测, 2009, 25(1): 24-25.
- [14] 廖世国, 黄启飞, 周在江, 等. 废水污泥中重金属的浸出特性研究[J]. 三峡环境与生态, 2010, 3(1): 24-28.
- [15] Filgueiras A V, Lavilla I, Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2002, 4(6): 823-857.
- [16] Timothy Townsend, Jang Yong Chul, Thabet Tolaymat. Leaching tests for evaluating risk in solid waste management decision making. Florida [R]. Florida: Florida Department of Environmental Protection, 2003: 55-59.

On leaching-out toxicity of phosphorus sludge residue from yellow phosphorus enterprises

LI Yan-li, MEI Ming, ZHOU Xuan, DING Cheng-cheng

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

Abstract: Leaching-out experiments were carried out on phosphorus sludge residue with acetic acid buffer solution and $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ methods. The content of Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni and As was determined respectively by flame atomic absorption spectrophotometry and visible spectrophotometry. Then the impact of different methods on the leaching was discussed. The results show that the content of Cu, Cd, Pb, Zn, Ni and As is higher in the residue, and Cr lower, phosphorus sludge residue has leaching toxicity in the leaching system of acetic acid buffer solution, and the extraction of acetic acid buffer solution is better than that of $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Key words: wastewater sludge; heavy metals; leaching toxicity

本文编辑: 龚晓宁



(上接第 42 页)

Influence of substrate temperature on preparation of nano-crystalline diamond films

JIANG Chuan¹, WANG Jian-hua^{1,2}, XIONG Li-wei¹, WENG Jun^{1,2}, SU Han¹, LIU Peng-fei¹

(1. Key Laboratory of Plasma chemistry and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Institute of Plasma Physics Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Using multimode resonant cavity microwave plasma CVD apparatus to prepare nano-crystalline diamond thin film at different substrate temperatures, we use scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM) and Raman spectroscopy to study the influence of substrate temperature on the properties of nano-crystalline diamond films. The results show that: with the other conditions unchanged, the substrate temperature has a great influence on the properties of the films, the lower substrate temperature is favorable to deposit nano-crystalline diamond films with a better quality, the optimized substrate temperature is about 720 °C.

Key words: microwave plasma; chemical vapor deposition; nano-crystalline diamond thin film; deposition temperature

本文编辑: 龚晓宁