

# 废刻蚀液与低品位磷矿为原料磷复肥的制备

毕亚凡,牟林琳\*,徐俊虎,李 亮

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**为了实现电子行业废酸液资源化和低品位磷矿的高效利用,以废铝刻蚀液和品位为 18.34% 磷矿为研究对象,制备磷复肥.采用电感耦合等离子原子发射光谱法测定了铝刻蚀液中主要阳离子组成及浓度, X 射线荧光光谱法分析了实验磷矿的化学组成及浓度.通过分析产品的有效磷、游离酸以及磷矿石的分解率,研究了分解反应温度、液固比和熟化时间等工艺参数对制备磷复肥过程的影响.结果表明,废铝刻蚀液中有害离子浓度均达到肥料生产用酸的标准,该废铝刻蚀液可作为农用化肥生产的混酸原料;废铝刻蚀液与低品位磷矿粉生产磷复肥是可行的,制得的磷复肥产品中五氧化二磷含量为 22.42%,氮含量为 0.43%;废铝刻蚀液中的醋酸也参与了反应,但对制备的产品质量无明显的影响;初步确定最佳工艺条件是:反应温度 85℃、液固比 0.71、熟化时间为 14 天.利用废铝刻蚀液直接作为磷复肥生产原料,不仅废物得以资源化利用,也降低废渣的产生量,同时也为中低品位磷矿资源利用途径提供了参考.

**关键词:**有效磷;游离酸;分解率

**中图分类号:** X705;TD985

**文献标识码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.07.006

## 0 引 言

废铝刻蚀液是液晶显示器制备过程中 ITO (Indium Tin Oxide, 铟锡氧化物)膜经刻蚀工序后产生的废液,其主要成分是磷酸、硝酸和醋酸混合液.目前,废刻蚀液的回收利用不多,有学者<sup>[1-2]</sup>提出对刻蚀液电解再生或回收刻蚀液中金属元素,而对废铝刻蚀液常采用焚烧的方式进行处理.此外,孟庆深<sup>[3]</sup>提出采用多级蒸馏和加入氢氧化钠的方法对废液进行分离、浓缩和结晶,依次得到磷酸、醋酸钠和硝酸钠,从而达到了对混合酸废液回收利用的目的.

我国磷矿资源丰富,但磷矿储量中 93% 为中低品位.近年来,可供开采的高品位磷矿越来越少,大量的中低品位的磷矿需要经过破碎、球磨、浮选等工序得到品位较高的精矿,并将其作为高浓度磷铵肥料生产的原料.无论是中低品位的磷矿的选矿过程,还是磷铵生产过程分别产生大量尾矿和磷石膏废渣,不仅占用大量土地资源,而且存在严重的环境事故隐患.目前,重过磷酸钙的生产过程中不产生废渣等问题,但其养分单一,且生产对磷矿质量要求高;普通过磷酸钙生产中使用硫酸,排放出大量的磷石膏,制得的产品中含硫酸

钙,硫酸钙难溶于水、不易被农作物吸收且容易导致土壤板结<sup>[4-7]</sup>.

本文利用废铝刻蚀液及低品位磷矿制备磷复肥,试图解决废刻蚀液的处理问题,同时也探索中低品位磷矿的直接利用途径,在确保磷、氮等营养元素浓度的前提下,大幅度减少废渣的产生量.

## 1 试验部分

### 1.1 实验原料

1.1.1 磷矿 磷矿取自于湖北某磷矿原矿,经破碎和球磨得到磷矿粉细度—150 mm 100%, —75 mm(82~86)%. 磷矿经 X 射线荧光光谱仪检测,其组成如表 1 所示.

1.1.2 废铝刻蚀液 废铝刻蚀液取自湖北某液晶显示器生产企业,其特性为无色液体,密度为 1.45 g/mL,其中磷酸浓度(以  $P_2O_5$  计,下同)为 51.78%(质量分数,下同),硝酸浓度为 4.36%,醋酸浓度为 11.82%.

### 1.2 主要分析仪器

X 射线荧光光谱仪,型号:Axios advanced,厂商:荷兰 PANalytical B. V.;电感耦合等离子原子发射光谱仪(ICP-OES),型号:ICAP6300,厂商:美国 Thermo Fisher;其它常规实验仪器.

收稿日期:2013-05-16

基金项目:湖北省环保专项资金资助

作者简介:毕亚凡(1963-),男,湖北浠水人,教授,硕士研究生导师.研究方向:废物资源化处理,化工清洁生产技术开发.

通信联系人:牟林琳(1989-),女,湖北宜昌人,硕士研究生.研究方向:废物资源化利用.

表 1 实验磷矿化学组成

Table 1 Chemical composition of experimental phosphorite

化学成分	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	F	Si <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
w/%	18.34	23.73	2.31	6.69	1.5	35.29	0.57	35.29	1.93
化学成分	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	Rb <sub>2</sub> O	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaO
w/%	4.21	0.42	0.66	0.01	0.01	0.06	0.00	0.48	0.13

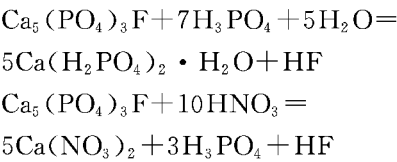
1.3 实验方法

1.3.1 分析方法 磷矿主要成分分析方法采用 Axios advanced X 射线荧光光谱仪进行检测分析;废铝刻蚀液中阳离子成分分析方法采用 ICP-OES(ICAP6300) 仪器检测分析;试验中有效磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)测定方法:磷钼酸喹啉重量法<sup>[8]</sup>;游离酸的测定方法:容量法<sup>[9]</sup>.

1.3.2 实验方法 将磷矿粉与铝刻蚀液按一定的液固比在一定温度下进行反应,采用单因素控制的方法,通过测定并分析制备出的产品中有效磷、游离酸和分解率,探究磷矿粉与铝刻蚀液反应制备磷复肥的最佳反应温度、液固比和熟化时

间等工艺参数.

磷矿粉与废铝刻蚀液的主要反应如下:



2 实验结果及分析

2.1 废铝刻蚀液分析

废铝刻蚀液经 ICP-OES(ICAP6300) 仪器检测,其金属元素含量如表 2 所示.

表 2 废铝刻蚀液中金属元素及其含量

Table 2 Varities and contents of metallic elements in waste aluminum etching liquid mg/L

元素	Al	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Ca	Cd
含量	224.2	未检出	0.457 6	4.177	未检出	未检出	未检出	12.68	0.079 6
元素	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na
含量	未检出	0.485 7	1.52	未检出	4 419	未检出	0.242 6	0.008 0	154.6
元素	Ni	Pb	Se	Si	Sn	Sr	V	Zn	
含量	未检出	0.434 9	0.227 8	5.427	0.068 8	0.068 8	未检出	0.411 9	

由表 2 可知,混合酸组成的废铝刻蚀液中除了含有 224.2 mg/L 的铝离子和 1.52 mg/L 铜离子之外,其它具有危害性的金属阳离子浓度均低于《污水综合排放标准》中一级排放浓度限值.肥料施用条件为中性,铝离子和铜离子在中性条件下形成不可溶性物质,不构成对土壤的影响.此外,其它有害离子浓度均达到肥料生产用酸的标准<sup>[10-11]</sup>,所以,该废铝刻蚀液可作为农用化肥生产的混酸原料.

2.2 反应温度对制备过程的影响

在液固比(废铝刻蚀液与磷矿粉质量比,下同)为 0.71,反应时间 40 min,熟化时间 14 天,反应温度分别为 45~100 ℃ 的实验条件下,其试验结果见图 1、图 2.

2.2.1 反应温度对有效磷的影响 由图 1 可知,随着温度的升高,产品中的有效磷含量也随着增加,这是因为磷酸分解磷矿是磷酸一级电离产

生的 H<sup>+</sup> 与磷矿中的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 相互作用,生成离解度小的 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup><sup>[12]</sup>. 当反应温度升高,促进磷酸和部分醋酸电离,使 H<sup>+</sup> 浓度增大,有利于反应的进行,生成的有效磷含量随之增加;在温度达到 85 ℃ 左右时,有效磷含量最大;当温度大于 85 ℃ 后,有效磷含量呈减少的趋势.当温度进一步升高达到一定温度后,反应体系中的水分挥发,使得混合酸的浓度增大,H<sup>+</sup> 不易于扩散,反应速率减慢,生成的有效磷含量降低.

2.2.2 反应温度对产品中游离酸的影响

由图 2 可知,随着温度的增加,制备出的产品中的残留的游离酸呈先增后减的趋势,在温度 85 ℃ 左右时达到最低.显然,温度升高有利于磷酸、硝酸和部分醋酸与磷矿中的复盐的反应,残留的游离酸浓度自然降低,但温度过高,使得物料中水分蒸发,混酸的分散性及其传质速率均明显减低,所以制备产品中的残留游离酸有所升高.

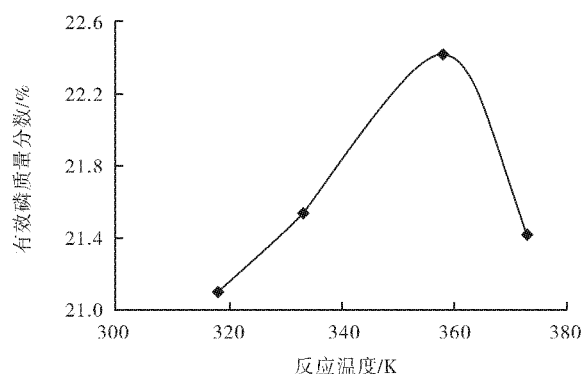


图 1 反应温度对有效磷的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on available phosphorous

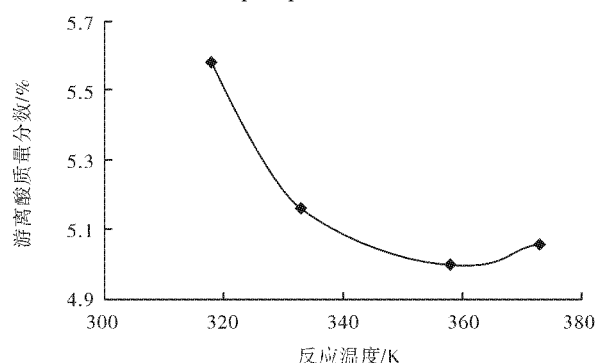


图 2 反应温度对游离酸的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on free acid

因此,反应温度 85 ℃ 左右时,制备的产品有效磷含量最大,游离酸含量最低。

### 2.3 液固比对制备过程的影响

在反应温度为 85 ℃、反应时间 40 min 和熟化时间为 14 天以及液固比分别为 0.15~2.2 的试验条件下,其试验结果见图 3、图 4、图 5。

**2.3.1 液固比对有效磷的影响** 由图 3 知,随着液固比的增大,产品的有效磷含量也不断增加。这是因为随着酸液量的增加,带入反应的溶液量增加,使  $H^+$  易于扩散,有利于反应的进行,磷矿石中的氟磷酸钙被分解转化成有效磷的量增多。同时,未参与反应的磷酸也被计入有效磷中。

**2.3.2 液固比对分解率的影响** 分解率的变化主要反映了磷矿粉逐渐被酸分解、磷矿石中氟磷酸钙转换成有效磷的情况。

由图 4 可知,磷矿石的分解率随着液固比的增加而升高,但图 4 中曲线增长的趋势主要分为两部分:曲线前段的斜率大,分解率增长速度快,说明在磷酸和硝酸的作用下磷矿粉中氟磷酸钙转换成有效磷;曲线后段斜率变小,分解率增长速度缓慢,并接近 100%,说明其磷矿已逐步被分解完全。其液固比为 0.71 时,分解率可达到 95%。

**2.3.3 液固比对游离酸的影响** 磷矿与酸反

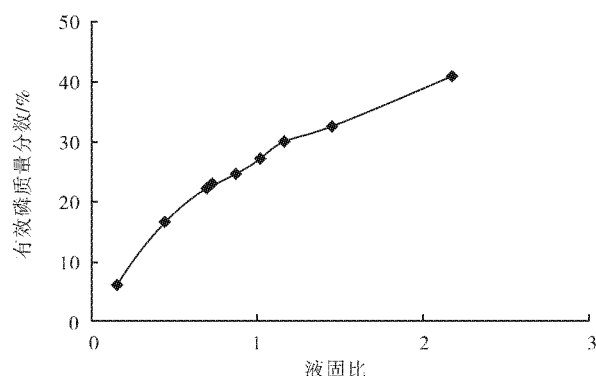


图 3 液固比对有效磷的影响

Fig. 3 Effect of liquid-solid ratio on available phosphorous

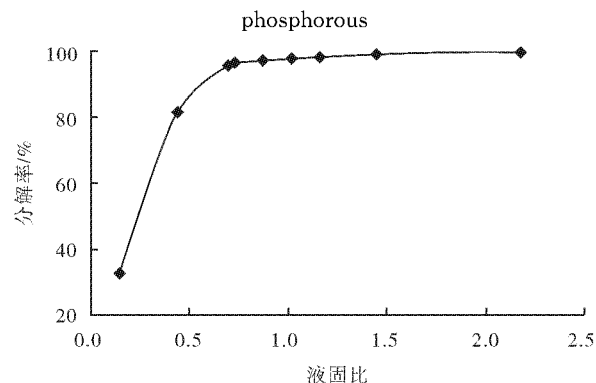


图 4 液固比对分解率的影响

Fig. 4 Effect of liquid-solid ratio on decomposition rate

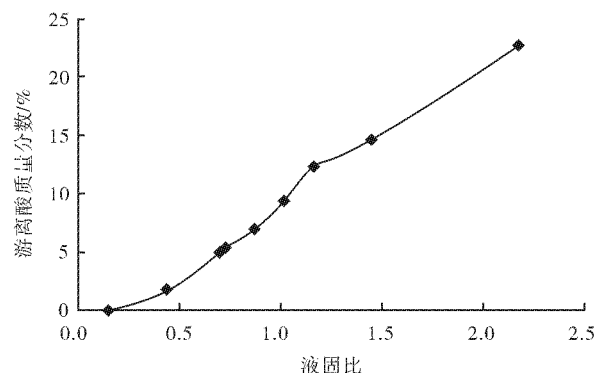


图 5 液固比对游离酸的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on free acid

应(经熟化后)肥料上附有未参与反应的酸,即游离酸,其中的磷在对肥料有效磷测试时也会被计入有效磷中,显然,游离酸会降低磷肥 pH 值,易对土壤和植物造成危害。

在图 5 中可以看出,制备出的游离酸随着液固比的增加而不断上升。一般,对于生产的过磷酸钙产品质量要求游离酸含量小于 5%。分析图 5 可知,在液固比小于 0.71 时,产品游离酸量不大于 5%;同时说明废铝刻蚀液中的醋酸也参与了反应,并且对制备的产品质量无明显的影响。

综上所述,在上述实验条件下,液固比为 0.71 时,分解率达 95% 以上,所制备的磷复肥产品含

$P_2O_5$  22.42% (质量分数,下同)和含氮 0.43%,高于普通磷酸钙质量标准,且游离酸量小于 5%。

#### 2.4 熟化时间对产品质量的影响

在反应温度为 85℃、液固比 0.71、反应时间 40 min、熟化温度为 25~30℃以及熟化时间分别为 0~14 天的条件下,其试验结果见图 6、图 7。

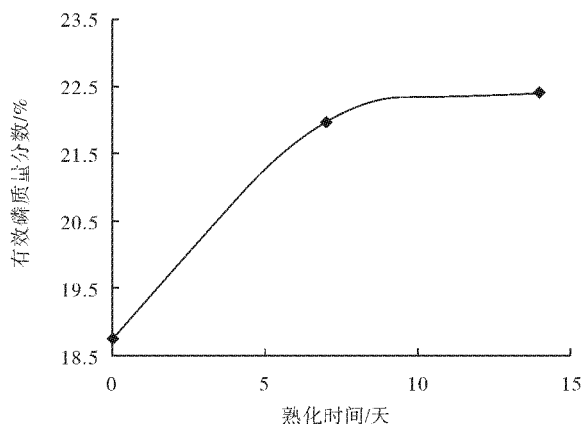


图 6 熟化时间与有效磷的关系

Fig. 6 Effect of curing time on available phosphorous

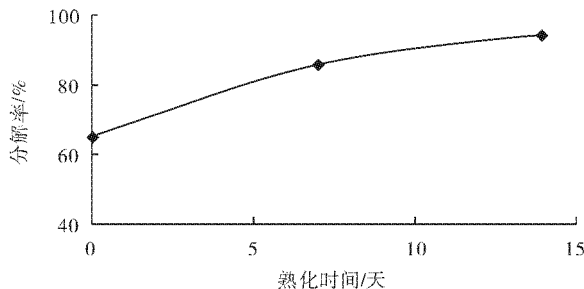


图 7 熟化时间与分解率的关系

Fig. 7 Effect of curing time on decomposition rate

由图 6、图 7 可知,随着熟化时间的增加,产品中的有效磷的含量也随之增加,磷矿石的分解率也不断增加,说明熟化时间越长对提高产品质量有益.14 天之后产品中有效磷含量增长趋于平缓且分解率可达到 95%,故熟化时间定为 14 天。

### 3 结 语

a. 废铝刻蚀液含磷酸浓度为 51.78%,硝酸浓度为 4.36%,醋酸浓度为 11.82%,其中除含有 224.2 mg/L 的铝离子和 1.52 mg/L 铜离子之外,其它具有危害性的金属阳离子浓度均低于《污水综合排放标准》中一级排放浓度限值,由于肥料施用条件为中性,铝离子和铜离子在中性条件下形成不可溶性物质,不构成对土壤的影响.此外,其它有害离子浓度均达到肥料生产用酸的标准<sup>[10-11]</sup>,所以,该废铝刻蚀液可作为农用化肥生产的混酸原料。

b. 废铝刻蚀液与低品位磷矿粉生产磷复肥是

可行的,制得的磷复肥  $P_2O_5$  含量 22.42%和 N 含量 0.43%,废铝刻蚀液中的醋酸也参与了反应,且对制备的产品质量无明显的影响.初步确定最佳工艺条件是:反应温度 85℃、液固比 0.71、熟化时间为 14 天。

c. 利用废铝刻蚀液与低品位磷矿为原矿直接做原料生产磷复肥,确保磷肥营养元素浓度的前提下,进行废物资源综合利用,也避免了废渣的产生量,同时为中低品位磷矿资源利用途径提供了参考。

### 致谢

本研究得到湖北省人民政府提供的环保专项资金资助,在此表示感谢!

### 参考文献:

- [1] 朱又春,陈炳德. 印制电路板的刻蚀及刻蚀液电解再生的闭路循环工艺研究[J]. 水处理技术,1992,18(6):360-365.  
Zhu Youchun, Chen binde. Etching printing of circuit boards and electrolytic regeneration of spent cupric chloride etchant[J]. Technology of Water Treatment, 1992, 18(6):360-365. (in Chinese)
- [2] 何书桑,高立轩. 从废刻蚀液中回收铜[J]. 广西化工,1999(2):58-60.  
He Shusang, Gao Lixuan. Recovery of copper from waste liquid etchant[J]. Guangxi Chemical Industry, 1999(2):58-60. (in Chinese)
- [3] 孟庆深. 一种废铝刻蚀液的综合利用工艺:中国,200810246641[P]. 2009-05-27.  
Meng Qingshen. A comprehensive utilization technology of waste aluminum etching liquid: 200810246641 [P]. 2009-05-27. (in Chinese)
- [4] 陈玉如. 对我国磷复肥发展的建议[J]. 硫磷设计与粉体工程,1998(4):1-5.  
Chen Yuru. Suggestions for the development of phosphate and compound fertilizer in China [J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 1998(4):1-5. (in Chinese)
- [5] 高彩虹. 化工企业工业废酸中和处理产物资源化再生利用研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2011.  
Gao Caihong. Research on resource recycling of products by neutralizing waste acid from chemical industry[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011. (in Chinese)
- [6] 李张胜,赵丽萍. 快速测定重过磷酸钙中水溶磷和有效磷的超声波法[J]. 云南化工,2007,34(2):23-24.  
Li Zhangsheng, Zhao Liping. Fast determination of water soluble phosphorous and effective phosphorous

- from triple superphosphate by ultrasonic extraction [J]. Yunnan Chemical Technology, 2007, 34(2): 23-24. (in Chinese)
- [7] WILBANKS J A, NASON M C, SCOTT W C. Liquid Fertilizers from Wet-Process Phosphoric Acid and Superphosphoric Acid. [J]. Agricultural and Food Chemistry, 1961, 9(3): 174-178.
- [8] JAMES R LEHR, A WILLIAM FRAZIER, JAMES P SMITH. Precipitated Impurities in Wet-Process Phosphoric Acid [J]. J AGR FOOD CHEM, 1966, 14(1): 27-33.
- [9] 中华人民共和国化学工业部. HG 2221-91 中华人民共和国化工行业标准重过磷酸钙中游离酸含量的测定-容量法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
- [10] GB/T 534-2002 中华人民共和国国家标准-工业硫酸[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [11] GB/T 2091-2008 中华人民共和国国家标准-工业磷酸[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [12] 尹建国, 徐绍龄. 反应条件对硫酸和磷酸分解昆阳磷矿分解率的影响[J]. 化肥工业, 1986(2): 2-6.
- Yin Jianguo, Xu Shaolin. Reaction conditions effect on decomposition rate of Kunyang phosphorite with sulphuric and phosphoric acid [J]. Journal of Chemical Fertilizer Industry, 1986 (2): 2-6. (in Chinese)

## Preparation of phosphate and compound fertilizer by phosphorite and waste aluminum etching liquid

*BI Ya-fan, MU Lin-lin, XU Jun-hu, LI Liang*

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

**Abstract:** To realize the recycling use of waste acid fluid and high effective utilization of low-grade phosphorite, phosphate and compound fertilizer were prepared by waste aluminum etching liquid and phosphorite with content of 18.34%. Composition and concentration of main cations of the waste aluminum etching liquid were tested by inductively coupled plasma optical emission spectrometer. Chemical composition and concentration of the experimental phosphorite were analyzed by X-ray fluorescence spectrometer. Reaction temperature, liquid-solid ratio, and curing time were studied during the productive process of the phosphate and compound fertilizer by analyzing available phosphorous and free acid of the prepared fertilizer and decomposition rate of phosphorite. The experimental results show that concentration of harmful ions of the waste aluminum etching liquid can meet standard requirements of acid for fertilizer production and the waste aluminum etching liquid can be used as materials of fertilizer production for agricultural utilization; the contents of phosphorus pentoxide and nitrogen are 22.42% and 0.43% respectively using waste aluminum etching liquid and low-grade phosphorite; acetic acid participates in the reaction during the preparation and shows no obvious effect on the productions; the optimized reaction conditions are as follows: reaction temperature is 85°C, liquid-solid ratio is 0.71 and curing time is 14 days. It indicates that using waste aluminum etching liquid as the material for phosphate and compound fertilizer can decrease output of waste residue and increase the resource utilization of waste, which provides a reference of the application way for low-grade phosphorite.

**Key words:** available phosphorous; free acid; decomposition rate

本文编辑: 龚晓宁