

# 溶剂萃取法提取电镀污泥氨浸出渣中的金属资源\*

祝万鹏 叶波清 杨志华 蒋展鹏

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘要** 研究硫酸浸出、P<sub>507</sub>-煤油-硫酸体系萃取分离铁、钠皂-P<sub>204</sub>-煤油-硫酸体系共萃铬、铝, 反萃取分离铬、铝工艺回收电镀污泥氨浸渣中的金属。通过优化实验, 确定了全流程的最佳工艺参数。结果表明, 铁铬渣中的金属铬、铝和铁均可以高纯度盐类形式回收, 可作为化学试剂使用, 回收率达95%以上。

**关键词** 萃取, 铁铬渣, 电镀污泥, 最佳工艺参数, 回收率。

## Recovery of Metal from Iron-chromium Residue by Means of Solvent Extraction

Zhu Wanpeng Ye Boqing Yang Zhihua Jiang Zhanpeng

(Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** A solvent extraction process for valuable metals recovery from residue left ammonia carbonate leaching of plating sludge has been developed. This process include sulfuric leaching of the residue, separation of Fe<sup>3+</sup> using PC-88A-kerosene-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extraction system, co-extraction of Cr<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> using saponated D<sub>2</sub>EHPA-kerosene-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extraction system and stripping separation of Cr<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup>. The optimum operation parameters of each unit were determined in laboratory. The results showed that the recovery rates of chromium, aluminum and iron are all more than 95%. CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O and FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O with high purity were obtained in this process and could be used as chemical reagents.

**Keywords** extraction, iron-chromium residue, plating sludge, optimum operation parameters, recovery rate.

对电镀污泥中的重金属资源加以回收利用, 一直是国内外研究的重点。含多种金属成分的电镀污泥, 经碳氨浸出, 铜、锌、镍进入氨浸出液中, 再经过蒸氨、酸溶和溶剂萃取, 回收铜、锌和镍<sup>[1,2]</sup>。绝大部分铁、铬和氨浸过程中加入的铝被抑制在浸出余渣中, 由于Cr<sup>3+</sup>在环境中转化为剧毒的Cr<sup>6+</sup>的趋势, 因此, 这种泥渣在进入环境前必须经过无害化或资源化处理。本研究主要目的是分离回收氨浸出渣中的金属, 同时消除这种铁铬渣对环境的污染。

### 1 铁铬渣的成分分析和工艺方案的选择

经多次取样分析, 电镀污泥氨浸渣(铁铬渣)主要成分的平均浓度列于表1中。经过理论分析和经济比较, 确定先用硫酸将铁铬渣中的金属浸出, 采用P<sub>507</sub>-煤油-硫酸体系将浸出液中高浓度的Fe<sup>3+</sup>在低pH条件下首先提出,

\* 国家“八五”科技攻关项目(The National Key Science and Technology Project during the Eighth Five-year Plan Period)

祝万鹏: 男, 51岁, 副教授

收稿日期: 1997-10-03

回收铁盐产品. 然后选用钠皂化 P<sub>204</sub>-煤油-硫酸体系, 共萃取余液中的 Cr<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup> 及少量的 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup>; Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 的萃合物用稀硫酸溶液共反萃, 反萃液返回 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 回收段; Cr<sup>3+</sup> 萃合物则需一定浓度的盐酸溶液进行反萃取; 而 Al<sup>3+</sup> 萃合物十分稳定, 必须用较高浓度的硫酸溶液才能反萃. 图 1 为溶剂萃取法提取电镀污泥氨浸出渣中的金属资源工艺流程.

表 1 铁铬渣主要成分的平均浓度(干基)/%

成分	Fe	Cr	Al	Cu	Zn	Ni
含量	19.24	7.90	2.38	0.36	0.78	0.38

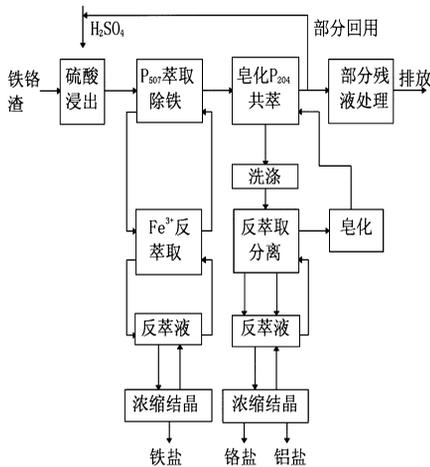


图 1 铁铬渣资源回收工艺流程

## 2 试验

### 2.1 试验方法

铁铬渣浸出在杯皿中间歇进行.

萃取和反萃取在分液漏斗中进行. 用原子吸收分光光度计分析金属离子浓度. 浓缩的反萃液经蒸发结晶获得金属产品.

### 2.2 主要仪器及设备

康氏电动振荡器, pH5-3B 数字式酸度计, 180-80 偏振塞曼原子吸收分光光度计.

## 3 试验结果与分析

### 3.1 铁铬渣硫酸浸出工艺条件

影响铁铬渣酸浸出的因素主要有, 酸的种

类、浓度、固液比及浸出液终点 pH. 根据后续萃取工艺的要求, 确定采用硫酸为浸取剂. 通过实验确定: 硫酸溶液浓度 0.4 mol/L; 铁铬渣和硫酸溶液重量比 1:10; 浸出液终点 pH 1.5—2.0; 浸出时间 1h; 室温.

在上述工艺条件下, 经三级逆流浸出, Cr<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 浸出率分别大于 99.6% 和 99.3%, 其它金属离子浸出率几乎达到 100%. 获得的浸出液金属离子浓度如表 2 所示.

表 2 硫酸浸出液金属离子浓度/g · L<sup>-1</sup>

离子	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
浓度	5-7	12-18	1.5-2.0	0.2-0.4	0.2-0.4	0.2-0.4

### 3.2 P<sub>507</sub>-煤油-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系提取 Fe<sup>3+</sup> 工艺条件

由于浸出液中铁的含量远远高于其它金属, 且难于分离, 严重干扰了有价金属的分离回收过程, 因此, 必须首先分离回收酸浸出液中的铁, 为有价金属的回收创造条件. 从多组分酸浸出液中分离铁的最佳工艺参数实验研究已有介绍<sup>[3]</sup>, 在此仅列出得到萃取除铁的较优工艺参数, 如表 3 所示.

表 3 P<sub>507</sub>-煤油-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系提取 Fe<sup>3+</sup> 工艺条件

萃取剂和反萃剂浓度	相比 (O/A)	料液 pH	接触时间/min	操作温度/度	理论级数
萃取段 30% P <sub>507</sub>	1	1.5-2.0	5	> 20	3
反萃取段 5 mol/L HCl	3	1	5	> 20	4

在上述条件下, Fe<sup>3+</sup> 的萃取率达到 99.94%, 其它金属基本不被萃取. 反萃取率达到 98%, 含 Fe<sup>3+</sup> 反萃液浓度在 45g/L 以上.

### 3.3 钠皂 P<sub>204</sub>-煤油-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系共萃分离 Cr<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup> 工艺条件

#### 3.3.1 Cr<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup> 共萃取工艺条件

在除 Fe<sup>3+</sup> 的余液中, 含 Cr<sup>3+</sup> 浓度最高, 因此实验仅考察皂化率、相比与料液 pH 对 Cr<sup>3+</sup> 萃取的影响. 实验选用 40% 的 P<sub>204</sub> 煤油溶液作萃取剂. 通过正交试验, 得到的此共萃体系的工艺参数列于表 6.

表 6 Cr<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup> 共萃取工艺参数

P <sub>204</sub> 浓度	皂化率 / %	相比 (O/A)	料液 pH	接触时间 / min	理论级数
40% P <sub>204</sub> +60% 煤油	70	2 1	2.1	5	3 级

根据 McCable-Thiels 图解法, 确定共萃体系的理论级数为三级. 四级串级模拟实验结果

如表 7 所示. 可见 Cr<sup>3+</sup> 萃取率达到 99.5%, 其他金属 100% 被萃取.

萃取出水绝大部分回用于硫酸浸出段, 少量残液用石灰中和和沉淀处理后, 金属离子和 COD(实验表明, 萃取剂和煤油在水中的溶解量分别小于 7 和 70mg/L) 都达到排放标准.

表 7 四级逆流萃取 Cr<sup>3+</sup> 串级模拟实验结果 / g · L<sup>-1</sup>

萃余液浓度	料液浓度					Cr <sup>3+</sup> 的累积萃取率 / %
	Cr <sup>3+</sup> 5.75	Cu <sup>2+</sup> 0.38	Zn <sup>2+</sup> 0.48	Ni <sup>2+</sup> 0.32	Al <sup>3+</sup> 1.25	
第 1 级	1.90	0	0	0.0073	0	67.0
第 2 级	0.17	0	0	0.0013	0	97.0
第 3 级	0.061	0	0	0	0	98.9
第 4 级	0.029	0	0	0	0	99.5

### 3.3.2 各金属反萃取分离条件

(1) 负载有机相中 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 的洗脱工艺参数 共萃取完成后, 负载有机相中 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 的浓度远较 Cr<sup>3+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 为小, 实验表明, 用 0.05mol/L 的稀硫酸, 相比 O/A = 2 1, 经过一次洗涤, 3 种离子可快速洗脱 70% 以上, 经过三级逆流操作, 几乎完全洗脱, 而 Cr<sup>3+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 基本不损失. 洗脱液经加硫酸调配后循环使用, 直到 3 种金属离子含量达到较高浓度时, 送到 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 萃取段回收<sup>1)</sup>.

(2) 有机相中 Cr<sup>3+</sup> 的反萃分离工艺条件 研究了不同浓度盐酸溶液, 在相比 O/A = 4 1、接触时间 5min 条件下经洗脱后的负载有机相反萃, 结果列于表 8 中.

可见, 选用 2mol/L 的盐酸溶液能有效地反萃 Cr<sup>3+</sup>, 对 Al<sup>3+</sup> 的分离系数达到 1946. 根据图解法, 确定反萃理论级数为四级. 串级实验结果表明, Cr<sup>3+</sup> 反萃率为 96%, 反萃完成液 Cr<sup>3+</sup> 浓度约为 25g/L.

(3) 有机相中 Al<sup>3+</sup> 反萃取工艺条件 上述各离子反萃取后, 有机相中仅存 Al<sup>3+</sup>. 实验采用硫酸溶液, 研究了浓度和相比对反萃效率的影响, 结果列于表 9 和表 10 中.

由实验结果分析, 确定 Al<sup>3+</sup> 的操作相比 O/A = 3 1, 硫酸溶液浓度为 2.5mol/L. 四级逆流模拟实验结果表明, Al<sup>3+</sup> 可以达到完全反萃. 反萃完成液可以用酸调配后循环使用, 直至达到较高浓度再行浓缩结晶.

### 3.3.3 铁、铬、铝盐产品成分分析

表 8 盐酸对负 Cr<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup> 有机相反萃效果<sup>1)</sup>

金属离子	Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>
盐酸浓度 / mol · L <sup>-1</sup>	2	2	3	3	4	4
反萃液浓度 / g · L <sup>-1</sup>	17.42	0.02	18.96	0.07	19.48	0.21
反萃率 / %	83.6	0.33	90.5	1.2	92.0	3.5
分离系数	1946	1946	813	813	331	331

1) 有机相浓度: [Cr<sup>3+</sup>] = 5.24g/L, [Al<sup>3+</sup>] = 1.50g/L

表 9 硫酸浓度对 Al<sup>3+</sup> 反萃率的影响<sup>1)</sup>

硫酸浓度 / mol · L <sup>-1</sup>	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
反萃液 [Al <sup>3+</sup> ] / g · L <sup>-1</sup>	0.16	0.64	1.29	2.36	3.57
反萃率 / %	1.88	7.15	14.31	26.23	39.72

1) 有机相 [Al<sup>3+</sup>] = 1.80g/L, 相比 O/A = 5 1

表 10 相对对  $Al^{3+}$  反萃率的影响<sup>1)</sup>

相比 O/A	2 1	3 1	4 1	5 1
反萃液[ $Al^{3+}$ ]/ $g \cdot L^{-1}$	2.91	4.07	4.17	4.26
反萃率/ %	68.2	63.7	49.1	40.0

1) 有机相[  $Al^{3+}$  ] = 2.13g/L, 反萃取剂: 2.5mol/L 硫酸溶液

含铁、铬、铝的反萃液经过蒸发浓缩, 可得  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  与  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  结晶产品, 母液经调配可以返回复用于反萃过程. 对实验中获得上述 3 种产品用原子吸收分析, 结果列于表 11 中. 可见产品的纯度是比较高的. 考虑到工业操作难于达到实验室条件, 但获得一般化学纯试剂是可能的.

表 11 结晶产品成分分析结果/ %

成分	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
主成分	> 99.2	> 99.8	> 99.5
Fe		0.003	0.001
Cr	0.0076		0.060
Al	0.0060	0.023	
Cu	0.0029	0.015	0.001
Zn	0.046	0.023	未检出
Ni	0.004	0.007	0.002

#### 4 技术经济分析

以处理 1t 干电镀污泥(  $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  含量依次为 13.22%、3.62%,  $Al^{3+}$  是氨浸过程加入的抑制剂, 折算到 1t 干电镀污泥中含量为 0.85%) 为基准进行核算(回收率以 95% 计), 过程中回收  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  608kg,  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  176kg,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  200kg. 过程中消耗的原料(包括操作损失在内):  $P_{507}$  5.7kg、 $P_{204}$  9.7kg、磺化煤油 23.2kg、工业盐酸(浓度 31%) 2114kg、工业硫酸(浓度 96%) 1005kg、工业火碱 264kg. 运转费用估算结果列于表 12

中.

总收益 5996 元/t 干污泥. 因此, 处理 1t 干污泥总经济效益为 1739.8 元, 经济效益十分显著.

表 12 运转费用估算(按干污泥计)/元  $\cdot t^{-1}$ 

费用名称	费 用
药剂费	2177.40
能源消耗	270.00
电力消耗	156.00
人工费	240.00
其它(部分残液处理、设备折旧等)	1412.80
合计	4256.20

#### 5 结论

(1) 采用溶剂萃取工艺, 废渣中的铬、铝和铁均以高纯试剂的形式得到回收, 收率大于 95%.

(2) 保持全过程循环操作, 基本无二次污染.

(3) 过程中所有原料均为国内常规产品, 价廉易购, 设备操作简单.

#### 参 考 文 献

- 1 祝万鹏, 杨志华. 溶剂萃取法回收电镀污泥中的有价金属. 给水排水, 1995, 21(12): 16-18
- 2 祝万鹏, 杨志华. 溶剂萃取法提取电镀污泥浸出液中的铜. 环境污染与防治, 1996, 18(4): 12-15
- 3 祝万鹏等. 多组分电镀污泥酸浸出液中铁分离. 化工环保, 1997, 17(1): 6-11