

电镀污泥氨浸提铬渣的铁氧体化综合利用工艺*

贾金平 杨 骥 陈兆娟 张柳珍 刘 璋

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要 通过研究电镀污泥氨浸提铬渣的湿法以及干法湿法相结合的铁氧体化处理工艺, 表明湿法铁氧体化(污泥 $\text{FeSO}_4 = 1 \sim 2$)和直接高温干法铁氧体化都可以实现电镀污泥氨浸提铬渣的无害化解毒, 浸出液中未检出 Cr; 湿法铁氧体化很难在低 Fe^{2+} 投入(污泥 $\text{FeSO}_4 \leq 1 \sim 6$)的情况下实现氨浸提铬渣的综合利用, 一次和多次加料所得产品均不合格; 湿法和干法相结合的处理工艺可以在低 Fe^{2+} 投入(污泥 $\text{FeSO}_4 = 1 \sim 2$)的情况下使处理后所得到的综合利用产品(磁性探伤粉、铁黑颜料)的性能得到较大改善。

关键词 铁氧体, 电镀污泥, 氨浸提铬渣, 综合利用。

Treatment Conditions of Sediment of Ammonia Soaked and Cr Extracted Electroplating Sludge by Ferrite Method*

Jia Jinping Yang Ji Chen Zhaojuan Zhang Liuzhen Liu Zhang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract This paper is focused on the treatment conditions of sediment of ammonia soaked and Cr extracted electroplate sludge by wet and dry ferrite method. The results show that wet (sludge $\text{FeSO}_4 = 1 \sim 2$) and direct dry ferrite method can both detoxify the sediment and there was no Cr in the extracted liquid; the sediment can not be comprehensively utilized through wet method with low Fe^{2+} adding concentration (sludge $\text{FeSO}_4 \leq 1 \sim 6$), no matter single or multiple feed; the method combined with wet and dry processed can improve dramatically the quality of product of sediment (magnetic flaw detecting powder and iron black pigment) with low Fe^{2+} adding concentration (sludge $\text{FeSO}_4 = 1 \sim 2$).

Keywords ferrite, electroplate sludge, sediment of ammonia soaked and Cr extracted sludge, comprehensive utilization.

把电镀污泥作为二次资源直接提取金属的方案已受到很多国家的关注。我国经过“七五”、“八五”近 10 年的攻关, 确定采用氨浸-萃取或还原工艺提取铬盐, 相关方案已在天津进行了示范工程, 但电镀污泥经氨浸后仍有约占初始污泥 50% 的残渣(氨浸渣)排出。

氨浸提铬渣属于受控类工业废渣, 不适合进行简单堆放和农用, 必须进行无害化处理。氨浸提铬渣经铁氧体法处理后解毒彻底, 而且可制铁黑颜料和磁性探伤粉。对电镀污泥的铁氧体化处理分为干法和湿法^[1~3], 本文将进一步对干法和湿法铁氧体化处理过程中的工艺问题

进行较深入的探讨。

1 试验装置与方法

电镀污泥氨浸提铬渣由中国科学院化工冶金研究所提供; 成分分析中铁含量采用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 法溶样, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定法; 晶相由 X-射线仪(日本 XD-3A)测定; 湿法合成装置^[3]及干法还原装置^[1]自制; 重金属浸出毒性实验按 GB5086-

* 国家“八五”科技攻关项目(The National Key Science and Technology Project during the Eighth Five-year Plan Period); 909-02-02, 上海市教委重点学科课题

贾金平: 男, 37 岁, 硕士, 副教授

收稿日期: 1998-07-19

85 进行,并扩大了浸出液的 pH 范围.

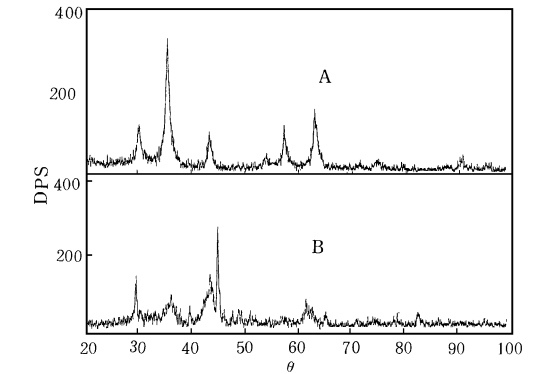
结果讨论与分析

1 氨浸提 铬渣的铁氧体解毒

对氨浸提 铬渣分别进行湿法和干法的铁氧体化处理,所得样品分别进行 X-射线衍射分析和毒性浸出实验,结果见表 1 及图 1.

表 1 干湿法解毒样品的毒性实验结果/ mg · L ⁻¹				
浸出液 pH 值		3.0 ¹⁾	6.0	10.0 ¹⁾
浸出液中的	氨浸提 铬渣	2.68	2.44	3.26
Cr 含量	湿法样品	未检出	未检出	未检出
	干法样品	未检出	未检出	未检出

1) 扩大 pH 范围值



A. 湿法铁氧体解毒 B. 直接干法还原解毒
图 1 样品的 X-射线衍射图

由图 1A 可见,湿法合成的样品(污泥 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 1 \quad 2$)已呈现出明显的复合铁氧体的反尖晶石衍射峰形.而且颜色也变成黑色,有磁性.由图 1B 可见,经干法还原的样品(700 通 CO)是一个多相混合物,其中有 Fe_3O_4 (MFe_2O_4), $\sigma\text{-FeOOH}$ (少量)及 $\text{Ca}_3(\text{FeTi})_2(\text{SiTi})_3\text{O}_{12}$ 和单质 Fe 物相的衍射峰.单质 Fe 的出现说明还原过量,但样品外观也呈黑色,有弱磁性.

氨浸提 铬渣如不经解毒处理,其浸出液中的 Cr 含量大大高于国家关于土地应用污泥中有毒元素的最高允许标准含量,即 1000mg/kg.由表 1 可见,上述 2 种处理方法均有很好的解毒效果,对 $\text{Cr}(\quad)$ 的毒性解除彻底,浸出液中均未检出 Cr 元素.

湿法铁氧体化处理氨浸提 铬渣工艺

以往研究发现^[2],铁黑颜料、磁性探伤粉中二价铁的含量直接影响产品的质量,其含量越高,产品质量越好,直至理论值,即为总含铁量的 1/3.实际合成很难达到此值,即使是化学纯的 Fe_3O_4 (~ 30%) 也总是 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 与 FeOOH 等的混合物.所以在确定样品 Fe_3O_4 含量时,便以二价铁的含量计算,而不是如国标中的以总铁含量(Fe) 计算.

国标 Fe_3O_4 含量(%):

$$X_G = \frac{0.07717 \times V \times N}{G} \times 100$$

本研究 Fe_3O_4 含量(%):

$$X_J = \frac{0.07717 \times 3v \times N}{G} \times 100$$

式中, N 为 K_2CrO_4 标准溶液的当量浓度; v 为二价铁耗用 K_2CrO_4 的体积(ml); V 为全铁耗用的 K_2CrO_4 的体积(ml); G 为所取分析样品的重量(g); 0.07717 为每毫克当量的 Fe_3O_4 的数(g).

(1) 一次进料湿法合成工艺 在以往的实验中,实际污泥与加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 原料重量比为 1 8 时(有些污泥往往要达到 1 10 甚至更高) 才能得到较好质量的铁黑颜料或磁性探伤粉.这样污泥的消纳量就较低.

氨浸提 铬渣较普通电镀污泥的含铁量高(皆为 $\text{Fe}(\quad)$),又含有 $\text{Cr}(\quad)$. 最好能在氨浸渣解毒与综合利用的同时,使 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入量能减少.以下实验对几种污泥进行低 FeSO_4 加入量的实验,结果见表 2.它们的产品色光皆不合格,较红,磁性也较差.而且基本按表 2 中次序依次变差.

表 几种污泥的低亚铁盐加入量的合成结果/ %

Fe_3O_4 含量	X_J	X_G	X_J	X_G	X_J	X_G
模拟污泥	16.56	88.75	21.40	93.87	26.84	94.49
实际污泥	4.03	32.09	22.31	49.35	31.29	57.69
酸洗氨浸渣 ¹⁾	3.90	45.40	10.55	56.91	19.48	60.04
氨浸提 铬渣	3.14	52.83	6.46	61.71	12.91	71.56
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入比	1	1	1	2	1	3

1) 直接用碱性氨浸渣,因其中含大量碳酸盐,合成效果很差

由表 2 可见: ①模拟污泥由于含杂质量少, 基本由铁组成, 所以它的 X_G 值很高. 而且随 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入量的增大而升高, 而其它 3 种污泥由于在实际电镀工厂处理过程中带入了大量杂质, 它们的 X_G 值较低, 但与污泥铁含量的次序相符, 即氨浸提铬渣> 酸洗氨浸渣> 实际电镀污泥. ②真实的 Fe_3O_4 含量 X_J 与产品色光次序相符合, 为模拟污泥 $\approx$ 实际污泥> 酸洗氨浸渣> 氨浸提铬渣. 虽然氨浸渣, 特别是氨浸提铬渣的总铁含量较高, 但它们却很难吸附二价铁离子而形成 Fe_3O_4 , 相反却更易使 Fe^{2+} 氧化而使 Fe_3O_4 的含量减少. 其中氨浸提铬渣中的 $\text{Cr}(\quad)$ 的存在是产生这一现象的主要原因之一. 所以氨浸提铬渣中的 Fe_3O_4 含量最低, 而且样品在 90—100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后其 Fe_3O_4 量会进一步降低, 色光更加偏红.

综上所述, 采用传统的一次加料的湿法合成工艺要在进一步降低 Fe_3O_4 加入量的条件下实现电镀污泥的综合利用是不可行的.

(2) 多次投料湿法合成工艺 在适当提高 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入量的情况下, 将一次投料变为多次投料. 设想先让一部分 Fe^{2+} 被氧化并形成少量的 Fe_3O_4 包于残渣颗粒外, 对氨浸提铬渣进行预处理, 然后再大量投料形成品质较好的综合利用产品. 因为涉及因素较多, 故进行正交设计, 所选择的因素与水平如下:

- A: 加入比例 ①1/4 ②1/5 ③1/6
B: 反应时间 ①0.5h ②1.2h ③2.0h
C: 投料次数 ①2 次 ②3 次 ③4 次
D: 投料方式 ①多→少 ②平均 ③少→多

实验结果(其中以 X_J 作为控制指标)见表 3 及表 4.

由表 3 和方差分析可得: ①影响因素的次序为 A, D, C, B. 最显著的为加入比例; 其次为投料方式, 以先多后少为好. ②最佳条件为 $A_3B_2C_1D_1$. ③在以上实验中, 即使污泥与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入比例高达 1/6 时, Fe_3O_4 含量 X_J 都在 72% 以下, 虽较一次投料好, 产品色光磁性却依然不合格. 多次投料并没有带来产品质

量的显著提高, 反而要延长反应时间, 增加操作麻烦和能耗. 进一步说明湿法合成在低亚铁量投入的情况下是不可行的.

表 3 $L_4(3^9)$ 正交实验结果分析表(湿法)

序号	A	B	C	D	X_J	$X_J \pm X_J - 65$
1	1	1	1	1	65.12	0.12
2	1	2	2	2	65.48	0.48
3	1	3	3	3	57.74	-7.26
4	2	1	2	3	60.13	-4.87
5	2	2	3	1	63.89	-1.11
6	2	3	1	2	64.20	-0.80
7	3	1	3	2	70.78	-5.78
8	3	2	1	3	70.24	5.24
9	3	3	2	1	71.71	6.71
j	-6.66	1.03	4.56	5.72	$G = (X_1 + X_2 + \dots + X_9) = 4.29$	
j	-6.78	4.61	2.32	5.46		
j	17.73	-1.35	-2.59	-6.89		
j	-2.22	0.35	1.52	1.91	$S_j = (\frac{j_1^2}{13} + \frac{j_2^2}{9} - \frac{j^2}{9})$	
j	-2.26	1.55	0.77	1.82		
j	5.91	-0.45	-0.86	-2.30	$R = \max(j_1, j_2, j_3) / 3$	
R	8.31	1.99	2.38	4.20	$-\min(j_1, j_2, j_3) / 3$	
$j_1^2 + j_2^2 + j_3^2$	404.68	24.14	32.88	110.00		
S_j	132.8	6.00	8.92	34.62		

3 干湿法结合铁氧体化处理氨浸提铬渣

由以上实验可知, 单独湿法合成不能将污泥中的 $\text{Fe}(\quad)$ 全部利用起来, 必须额外补加大量的亚铁盐. 另外污泥中的杂质如 Ca, Mg 及重金属等如在固体内层也很难在湿法合成中形成铁氧体. 实际上是很多污泥颗粒被湿法合成的铁氧体所包裹, 而干法处理则不同, 它一方面可以使二价与三价金属氧化物(特别是 Fe_2O_3)转化成尖晶石型复合铁氧体; 另一方面多余的三价铁也可以在还原气氛下转化成 Fe_3O_4 . 这样经过湿法先提高样品中的总铁含量, 并对氨浸提铬渣解毒, 再经过干法处理使杂质及多余的 Fe_2O_3 、 FeOOH (由湿法合成时少量产生)等高价形态 Fe 都尽可能生成 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, 达到预期的目标.

将 1/2 的湿法合成样品作为粗产品(每次 30g), 再经过煤气干法处理. 由于影响干法处理的因素很多, 故也应用正交实验法进行筛选. 经

过初步探索, 温度太低不反应, 而太高又易烧结, 特设计加入一定量的分散剂. 所选择的因素与水平如下:

- A: 温度 ①500 ②620 ③740
B: 通气量 ①900ml ②1800ml ③2600ml
C: 反应时间 ①10min ②20min ③30min
D: 分散剂 ①Na₂SiO₃ ②(Na₃PO₃)_n ③SJ-1

经过干法处理的样品, 色光、磁性均有很大改观, 很难明显加以比较. 为了给出定量的控制指标, 以 Fe() 及 Fe() 恰形成 Fe₃O₄ 的比例时作为控制点, 便可通过分析样品中的 Fe() 含量及总铁量来评价(这里暂忽略与 Ca、Mg 等杂质结合的 Fe()), 所以实际通气终点还可适当减少). 实验结果见表 4、5.

表 4 干法实验结果

实验号	Fe()	总 Fe	过剩 Fe ¹⁾	$y = \frac{\text{过剩 Fe} \times 100}{\text{总 Fe}}$	控制指标 $y' = 55 - y$
	/ %	/ %	/ %		
1	14. 62	52. 78	8. 92	17	38
2	16. 30	53. 06	4. 16	8	47
3	16. 00	58. 82	10. 82	18	37
4	17. 40	55. 45	3. 25	6	49
5	18. 64	58. 42	2. 50	4	51
6	22. 90	53. 61	7. 55	14	41
7	42. 85	60. 96	33. 80	55	0
8	22. 77	56. 27	6. 02	11	44
9	32. 21	60. 00	19. 68	33	22

1) 当三价 Fe 过剩时(还原不足), 过剩 Fe(%) = Fe_总 - 3 × Fe(), 当二价 Fe 过剩时, 过剩 Fe(%) = Fe() - (Fe_总 - Fe()) / 2 = 1. 5 × Fe() - 0. 5 Fe_总

由表 2 可以看出, 1 2 的湿法合成样品其 X_J 仅为 6. 46, 即 Fe() = 2. 15%. 而以上实验中 Fe() 都在 14. 62% 以上. 这表明干法铁氧体化可在低亚铁盐加入量的条件下使产品中的 Fe() 含量大幅度上升, 从而使综合利用产品质量有所提高.

表 5 表明, 影响因素次序为 ABDC, 最优条件为 A₂B₂C₁D₃, 即温度为 620 , 通气取中间量(1800ml), 反应时间要短(10min) 及加 SJ-1 型分散剂为好. 实际上, 如果反应时间延长, 或反应搅拌更充分, 1800ml 通气量还可减少, 这里的操作弹性较大.

另外还对乙醇、煤油等液体还原剂进行了

试验, 并用干湿法工艺对氨浸渣和实际电镀污泥进行了适应性实验, 所得结果皆令人满意. 因为干法处理时间很短, 所以笔者将湿法合成出的湿样品直接进行干法处理, 从而演变为成一种还原烘干工艺, 并已申请专利^[1], 适合于所有湿法合成铁黑颜料与磁性探伤粉产品的烘干, 并对不合格产品有改良作用.

表 5 L₄(3⁴) 干法正交实验结果 分析表

实验号	A	B	C	D	y '
1	1	1	1	1	38
2	1	2	2	2	47
3	1	3	3	3	37
4	2	1	2	3	49
5	2	2	3	1	51
6	2	3	1	2	41
7	3	1	3	2	0
8	3	2	1	3	44
9	3	3	2	1	22
j	122	87	123	111	$G = y_1 + y_2 + \dots + y_9 = 329$
j	141	142	118	88	$S_j = (\bar{y}_1^2 + \bar{y}_2^2 + \bar{y}_3^2) / 3 - G^2 / 9$
j	66	100	88	130	$R = \max (s_j, s_j, s_j)$
R	25. 0	18. 3	11. 7	14. 0	$= \frac{1}{3} \min (s_j, s_j, s_j) / 3$
$\bar{y}_1^2 + \bar{y}_2^2 + \bar{y}_3^2$	39122	37733	36797	36965	
S _j	1013. 5	550. 9	238. 9	294. 9	

3 结论

- (1) 加温湿法铁氧体化及高温干法铁氧体化解毒都可实现氨浸提铬渣的无害化.
(2) 直接湿法铁氧体化很难在低亚铁加入量的情况下实现氨浸提铬渣的综合利用.
(3) 在湿法基础上再辅以干法还原处理(或烘干) 可以在污泥 FeSO₄ · 7H₂O = 1 2 的加入比例下使产品的色光与磁性大为改善, 为实际产品的综合利用打下基础.

参 考 文 献

1 贾金平等. 湿法合成铁氧体中的烘干方法. 中国专利申请号: 94112015. 5, 1994-01-17
2 贾金平等. 电镀污泥氨浸提铬渣的物性评价及综合利用. 上海交通大学学报, 1996, 30(增): 95—98
3 贾金平等. 由电镀污泥合成磁性探伤粉的研究. 上海环境科学, 1996, 15(4): 31—33