

文章编号:1674-2869(2014)011-0001-06

# 电镀污泥中铜的浸出工艺及其动力学

余训民<sup>1</sup>,金 虹<sup>1</sup>,胡丽军<sup>2</sup>,黄雯琦<sup>1</sup>,王术智<sup>1</sup>

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

2. 武汉格林环保设施运营有限公司,湖北 武汉 430050

**摘 要:**以硫酸为浸出剂,对某表面处理工业园电镀废水处理污泥中的铜做了浸出试验研究.将污泥干燥、研磨,X 射线衍射和 X 射线能谱仪分析表明污泥中含铜 19.03%.采用单因素优化试验探讨了固液比、反应时间、浸出温度、硫酸质量分数、搅拌速度对铜浸出率的影响.结果表明:当硫酸质量分数为 20%,固液比为 1:10,搅拌速率为 700 r/min 时,在 20℃下反应 40 min,铜的浸出率可达 97%以上;根据未反应核收缩模型,对硫酸浸铜过程的动力学机理进行了研究,结果表明:硫酸浸铜过程的控制步骤为固体膜扩散控制,其反应级数为 0.828 2,浸出活化能为 11.809 kJ/mol.研究为含铜电镀污泥安全处置提供理论依据.

**关键词:**电镀污泥;铜;硫酸;浸出工艺;动力学

**中图分类号:**X703

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.011.001

## 0 引 言

电镀污泥中含有难以降解的有害重金属,若不妥善处理,将引起严重的二次污染<sup>[1]</sup>.电镀污泥的处理研究主要是浸取法和固化技术.硫酸因为价格便宜、挥发性小等特点而被广泛使用.全桂香等考察了酸浸条件对重金属铜镍的浸出率的影响,结果发现:硫酸浸出效果优于盐酸和硝酸<sup>[2]</sup>.Vegli 等利用硫酸对铜、镍浸出,浸出率可达 95%~100%<sup>[3]</sup>.

本课题组近几年在污泥无害化、资源化处理方面取得了较多成果<sup>[4-7]</sup>.以含铜电镀污泥为主要研究对象,在分析污泥组分的基础上,选择以硫酸为浸出剂,确定最佳工艺条件,探索了浸铜反应动力学机理,获得的反应级数及活化能参数为工业化提供理论依据.

## 1 实验部分

### 1.1 污泥样品来源及主要成分

所用污泥为武汉高科表面处理工业园采用化学法处理电镀废水产生的电镀污泥.该污泥呈黄绿色,含水率为 81.56%;pH 为 9.51,呈碱性.

采用 X 射线衍射分析(XRD)干污泥矿物相组成(衍射角为 10°~80°),结果显示污泥中各物相的

结晶程度很低.用 X-射线能谱仪(EDS)对该污泥的主要成分及含量进行分析,得出污泥中含质量分数 3.67%Ca 元素,质量分数 5.78%Fe 元素,质量分数 1.23%Ni 元素,质量分数 19.03%Cu 元素.

### 1.2 试剂与仪器

硫酸(开封东大化工有限公司试剂厂);TAS-990 火焰原子吸收分光光度计(天津市普瑞斯仪器有限公司);X 射线光电子能谱仪(北极中西远大科技有限公司);DZF-6020 真空干燥箱(巩义市予华仪器有限责任公司);XRD-X 射线衍射仪(Bruker AXS GmbH, Germany);BSA-CW 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);PHS-3C 精密 pH 计(上海精密仪器有限公司);SHA-C 数显水浴恒温水浴振荡器(金坛市科兴仪器厂)等.

### 1.3 实验方法

1.3.1 实验步骤 将污泥烘干、研磨、过筛,待用.探讨 5 种因素:硫酸质量分数(%)、固液比、浸出时间(min)、搅拌速率(r/min)、反应温度(℃)对铜浸出率的影响.铜的测定采用火焰原子吸收分光光度法<sup>[8]</sup>.浸出率如下式计算:

$$\eta = \frac{C \times V}{w \times m} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $\eta$  是铜的浸出率(%), $C$  是浸出液中

收稿日期:2014-10-11

基金项目:武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2013108)

作者简介:余训民(1957-),男,湖北监利人,教授,硕士研究生导师.研究方向:废物资源化利用和水环境化学污染控制.

铜的质量浓度(mg/L),*V* 是浸出液体积(mL),*w* 是污泥中铜的质量分数(%),*m* 是干污泥质量(g).

1.3.2 浸出过程的动力学原理 硫酸浸出电镀污泥中的铜属于液固浸出,液固多相反应机理一般采用收缩未反应核模型描述<sup>[9]</sup>. 根据该模型,如果边界层扩散控制是主要控制步骤,浸出速率则遵循以下方程<sup>[10]</sup>:

$$\eta=k_Bt \tag{2}$$

如果受化学反应控制为主要步骤,方程可变为:

$$1-(1-\eta)^{\frac{1}{3}}=k_Ct \tag{3}$$

如果固体膜扩散是整个反应速率的控制步骤,方程可变为:

$$1-\frac{2}{3}\eta-(1-\eta)^{\frac{2}{3}}=k_Dt \tag{4}$$

模型方程(2)~(4)中,*η* 为铜的浸出率,*k<sub>B</sub>* 是边界层扩散速率常数,*k<sub>C</sub>* 是化学反应速率常数,*k<sub>D</sub>* 是固体膜扩散速率常数,*t* 是反应时间.

2 结果与讨论

2.1 各因素对铜浸出率的影响

称取 5 g 干污泥样品于锥形瓶中,加入质量分数为 25% 的硫酸 25、30、35、40、45、50、55 mL,在常温下浸出 30 min,搅拌速率为 400 r/min.

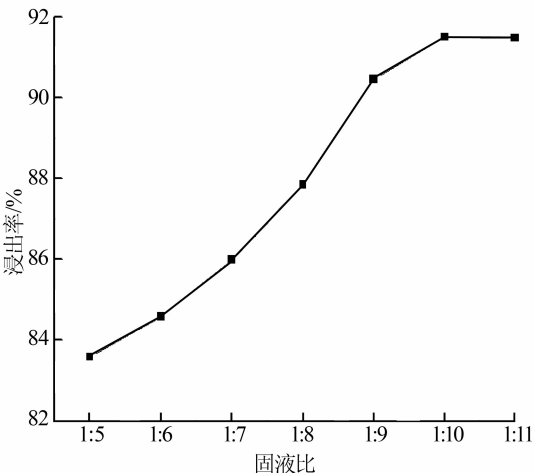


图 1 固液比对铜浸出率的影响

Fig. 1 Effect of solid-liquid ratio on the copper leaching rate

由图 1 可知,在固液比为 1 : 10 时,铜浸出率达到最高,浸出率为 91.5%. 这是由于固液比过小会增大泥浆黏度,阻碍浸出剂与污泥接触. 因此,本试验选取固液比为 1 : 10.

称取 5 g 干污泥样品于锥形瓶中,分别加入质

量分数为 5%、10%、15%、20%、25%、30%、35% 硫酸 50 mL,在常温下浸出 30 min,搅拌速率为 400 r/min.

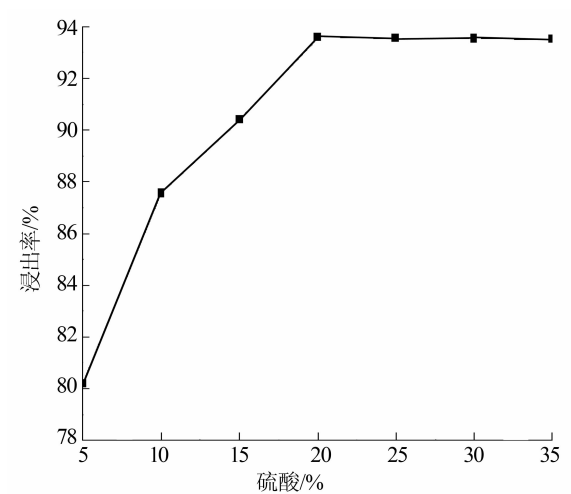


图 2 硫酸对铜浸出率的影响

Fig. 2 Effect of H2SO4 concentration on the copper leaching rate

由图 2 可知,铜浸出率在一定范围内随着硫酸质量分数的增大而增加,当硫酸质量分数超过 20% 时,铜浸出率均达 93% 以上. 原因是硫酸质量分数过低,不足以提供足够的氢离子溶解污泥中的铜. 又考虑到工艺成本的问题,最后选用质量分数 20% 的硫酸.

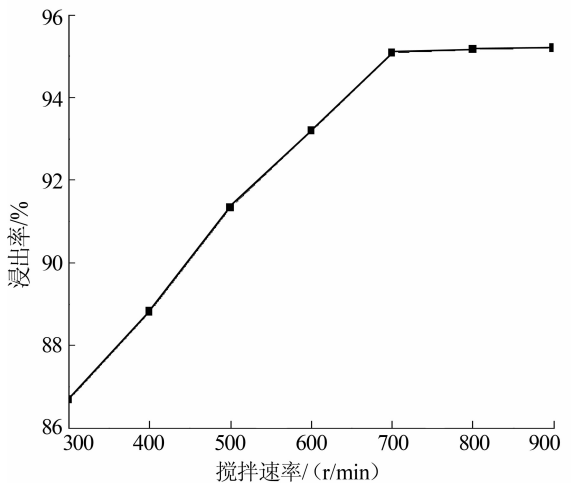


图 3 搅拌速率对铜浸出率的影响

Fig. 3 Effect of stirring rate on the copper leaching rate

称取 5 g 干污泥样品于锥形瓶中,加入 20% 的硫酸 50 mL,在常温下浸出 30 min,搅拌速率分别为 300、400、500、600、700、800、900 r/min. 由图 3 可知,铜浸出率随着搅拌速率的加快而增大,当搅拌速率达到 700 r/min 时,铜浸出率达 95% 以上. 再加快搅拌速率,浸出率变化不大,故本试验搅拌速率选择 700 r/min.

称取 5 g 干污泥样品于锥形瓶中,加入 20% 的硫酸 50 mL,搅拌速率为 700 r/min,在常温下分别浸出 20、25、30、35、40、45、50 min.

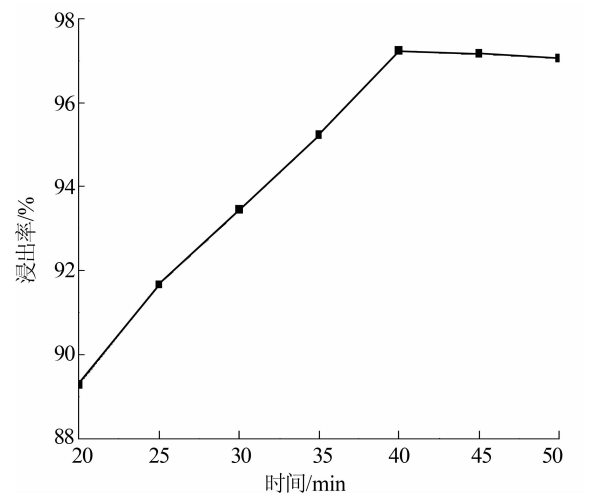


图 4 时间对铜浸出率的影响

Fig. 4 Effect of time on the copper leaching rate

由图 4 可知,40 min 前,铜浸出率随时间的延长而显著升高,之后浸出率变化不大,在 97% 左右.因此,试验选择浸出时间为 40 min.

称取 5 g 干污泥样品于锥形瓶中,加入质量分数 20% 的硫酸 50 mL,搅拌速率为 700 r/min,分别在 15、20、25、30、35、40、45 °C 下浸出 40 min.

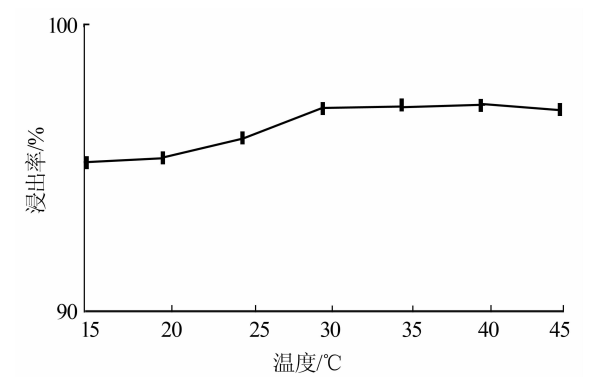


图 5 温度对铜浸出率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the copper leaching rate

由图 5 可知,铜浸出率最低为 96.26%,最高可达 98.57%.在保证浸出率较高的同时,最大限度的节约能源,反应选在常温下进行.

通过上述实验可得出:当硫酸质量分数为 20%,固液比为 1 : 10,浸出时间为 40 min,搅拌速率为 700 r/min,浸出温度为常温时,铜浸出率在 96% 以上.

2.2 浸出过程动力学研究

在固液比为 1 : 10,搅拌速率为 700 r/min,浸

出温度为 20 °C 条件下,改变反应过程中硫酸质量分数和反应时间,考察其对铜浸出率的影响,结果见图 6.

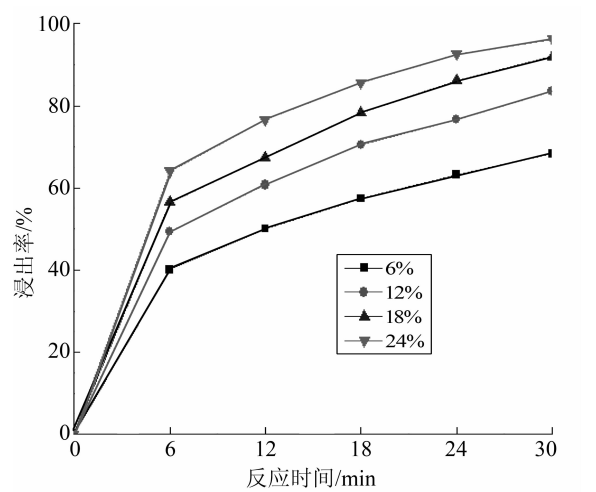


图 6 不同硫酸质量分数下铜的浸出率与反应时间的关系

Fig. 6 Plots of leaching rate of copper and reaction time at different H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations

由图 6 可知,铜的浸出率不与时间呈线性关系,可证明硫酸浸铜的控制步骤不为边界层扩散控制.再分别按模型方程(3)和模型方程(4)进行拟合,结果见图 7 和图 8.

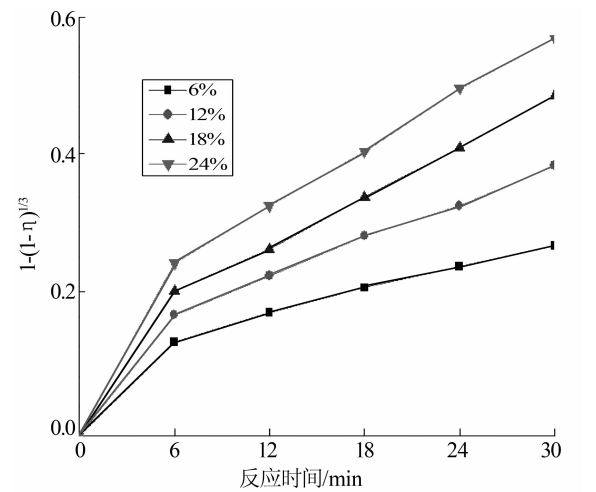


图 7 不同硫酸质量分数下  $1-(1-\eta)^{1/3}$  与反应时间的关系

Fig. 7 Plots of  $1-(1-\eta)^{1/3}$  and reaction time at different H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations

由图 7 和图 8 可知,固体膜扩散控制模型方程(4)的拟合结果更接近线性关系.将图 8 中各曲线添加线性趋势线及线性相关系数  $R^2$ .不同 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量分数下的反应速率常数及线性相关系数见表 1.

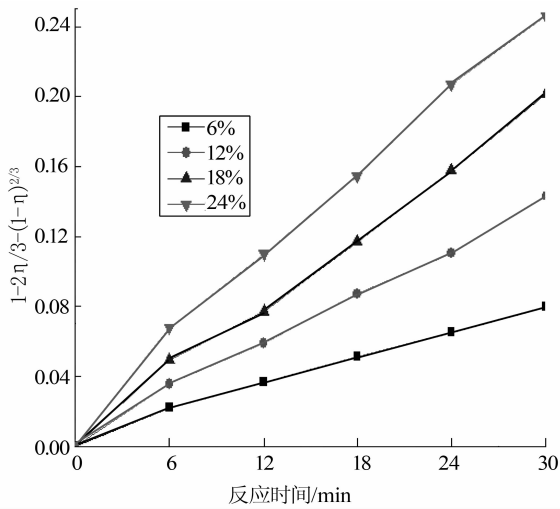


图 8 不同硫酸质量分数下  $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$  与反应时间的关系  
Fig. 8 Plots of  $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$  and reaction time at different  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrations

表 1 不同硫酸质量分数对扩散速率常数  $k_D$  的影响  
Table 1 Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration on reaction rate constant  $k_D$

$\text{H}_2\text{SO}_4$ 质量分数/%	$k_D/\text{min}^{-1}$	$R^2$
6	0.002 6	0.993 0
12	0.004 6	0.996 4
18	0.006 6	0.996 4
24	0.008 1	0.994 1

模型方程(4)中的  $k_D$  可以表示为: $k_D=2MD'c_0^n/\sigma pr_0^2$ ,等号两边同时取对数得  $\ln k_D=\ln(2MD'/\sigma pr_0^2)$  整理表 1 中的数据,由  $\ln k_D$  对  $\ln c_0$  作图可以得到图 9. 由图 10 可知,反应级数  $n=0.8,R^2=0.999\ 2$ .

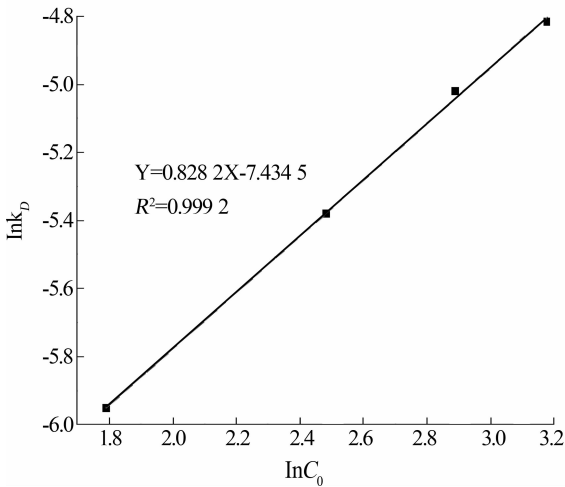


图 9  $k_D$  与  $C_0$  的关系  
Fig. 9 Plots of  $k_D$  and  $C_0$

在硫酸质量分数为 20%,固液比为 1:10,搅拌速率为 700 r/min 的条件下,改变反应温度和时间,考查其对浸出率的影响,结果见图 10.

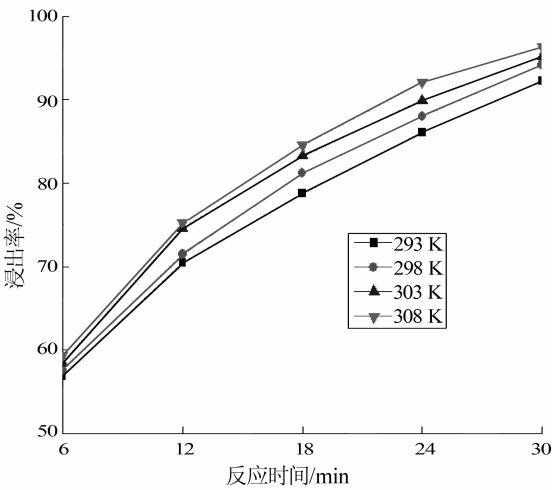


图 10 不同温度下铜的浸出率与反应时间的关系  
Fig. 10 Plots of leaching rate of copper and reaction time at different temperatures

由固体膜扩散控制方程(4)对不同温度下铜的浸出率进行拟合,结果见图 11.

将图 11 中各曲线添加线性趋势线,所得直线斜率即为扩散速率常数  $k_D$ .不同温度下的扩散速率常数及线性相关系数见表 2.

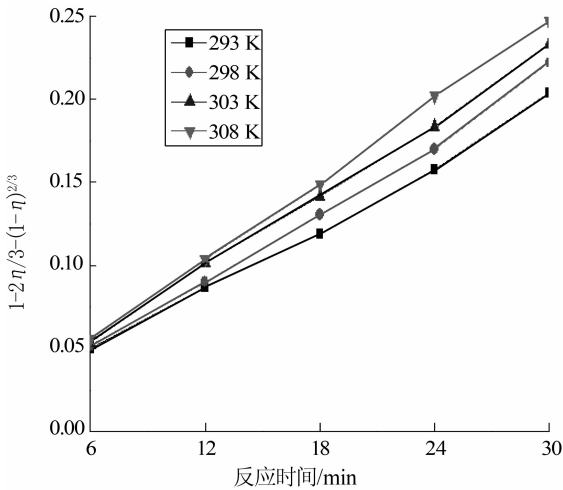


图 11 不同温度下  $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$  与反应时间的关系  
Fig. 11 Plots of  $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$  and reaction time at different temperatures

表 2 温度对扩散速率常数  $k_D$  的影响  
Table 3 Effect of temperature on diffusion rate constant  $k_D$

温度/K	$k_D/\text{min}^{-1}$	$R^2$
293	0.006 3	0.995 9
298	0.006 9	0.996 4
303	0.007 4	0.998 7
308	0.0080	0.999 4

根据阿伦尼乌斯公式:

$$k=A\times e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

(5)

将公式(5)等号两边同时取对数得:

$$\ln k=\ln A-\frac{E_a}{R}\times\frac{1}{T}$$

(6)

根据公式(6)整理表 2 中的数据,以  $\ln k_D$  为 Y 轴,  $1/T$  为 X 轴作图可得图 12.

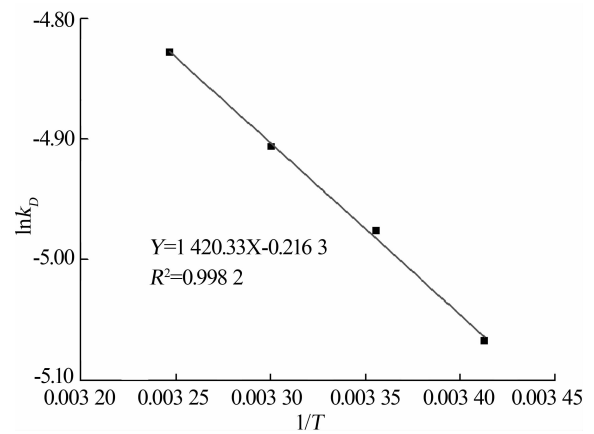


图 12  $k_D$  与  $1/T$  的关系

Fig. 12 Plots of  $k_D$  and  $1/T$

由图 12 可知,  $E_a/R=1\ 420.33$ ,  $R=8.314\ \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ , 由此可得反应活化能  $E_a=11.809\ \text{kJ}/\text{mol}$ , 指前因子  $A$  为  $1.241$ .

3 结 语

a. 采用硫酸浸出铜, 最佳浸出条件为: 浸出温度  $20\ ^\circ\text{C}$ 、固液比  $1:10$ 、浸出时间  $40\ \text{min}$ 、搅拌速率为  $700\ \text{r}/\text{min}$ 、硫酸质量分数为  $20\%$ .

b. 硫酸浸出铜过程的控制步骤为固体膜扩散控制, 其动力学方程为  $1-\frac{2}{3}\eta-(1-\eta)^{\frac{2}{3}}=k_D t$ , 反应级数为  $0.8$ , 反应活化能  $E_a=11.809\ \text{kJ}/\text{mol}$ , 指前因子  $A$  为  $1.241$ , 反应的速率常数为:  $k=1\ 241\times e^{\frac{-11809}{RT}}$ .

致 谢

武汉工程大学测试中心及课题组的老师、同学给予了配合和支持, 在此向他们表示最衷心的感谢!

参考文献:

[1] 季文佳,黄启飞,王琪,等. 电镀污泥资源化与处置方法的研究[J]. 电镀与环保,2010,30(1):42-45.  
JI Wen-jia,HUANG Qi-fei,WANG Qi,et al. A study of methods for resourcization and disposal of electroplating sludge[J]. Electroplating& Pollution Control, 2010,30(1):42-45. (in Chinese)

[2] 全桂香,严金龙. 电镀污泥中重金属酸浸条件试验

[J]. 环境工程,2013,31(2):92-95.

QUAN Gui-xiang,YAN Jin-long. Optimal conditions for acid-leaching of heavy metals from electroplating sludge[J]. Environment Engineering, 2013, 31 (2): 92-95. (in Chinese)

[3] VEGLI F,QUARESIMA R,FORNARI P,et al. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning [J]. Waste Manage,2003,23(3):245-252.

[4] 余训民,黄雯琦,庄田. 电镀污泥中铬的无害化处理及动力学分析[J]. 武汉工程大学学报,2014,36(2):31-36.  
YU Xun-min, HUANG Wen-qi, ZHUANG Tian. Harmless treatment experiment and dynamic analysis of chromium eletroplating sludge[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36 (2): 31-36. (in Chinese)

[5] 李文婕,陈云,余训民,等. 冶炼废水处理污泥中金的浸出过程动力学[J]. 武汉工程大学学报,2012,34(5):31-34.  
LI Wen-jie,CHEN Yun,YU Xun-min,et al. Kinetics of leaching gold from processed sludge of nonferrous metals melting waste water[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012,34(5):31-34. (in Chinese)

[6] 闫茂群,陈云,李文婕,等. 冶炼废水处理污泥中银的浸出过程的反应动力学[J]. 武汉工程大学学报, 2012,34(4):27-31.  
YAN Mao-qun,CHEN Yun,LI Wen-jie,et al. On dynamics of leaching silver by ammonium thiocyanate in treated sludge from nonferrous metal smelting waste water[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012,34(4):27-31. (in Chinese)

[7] 陈云,李文婕,余训民,等. 有色金属冶炼废水处理二次污泥中银的硫氰酸铵浸出动力学[J]. 化学研究, 2013,24(1):88-91.  
CHEN Yun,LI Wenjie,YU Xunmin,et al. Kinetics of silver-leaching with  $\text{NH}_4\text{SCN}$  for secondary sludge from nonferrous metal smelting wastewater[J]. Chemical Research,2013,24(1):88-91. (in Chinese)

[8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:国家环境科学出版社,2002:373-374.  
State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring analysis method [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 373-374. (in Chinese)

[9] DICINOSKI G W,GAHAN L R,LAWSON P J. Application of the shrinking core model to the kinetics of extraction of gold(I), silver(I) and nickel(II) cyanide complexes by novel anion exchange resins[J]. Hydmmetallurgy,2011,56:323-336.

- [10] 安连英. 杂卤石溶浸基础理论及开发途径研究[D]. 成都:成都理工大学, 2005.  
AN Lian-ying. Probe into the basic lixiviation theory and development path for polyhalite[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2005. (in Chinese)

## Leaching process and kinetics of copper electroplating sludge

YU Xun-min<sup>1</sup>, JIN Hong<sup>1</sup>, HU Li-jun<sup>2</sup>, HUANG Wen-qi<sup>1</sup>, WANG Shu-zhi<sup>1</sup>

1. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

2. Wuhan Green Environmental Protection Facilities Operation CO., Ltd., Wuhan 430050, China

**Abstract:** The experiment was carried out for leaching copper from sludge of electroplating wastewater in a surface treatment industrial park using sulfuric acid as the leaching agent. The sludge was dried and grinded and it's main components were analyzed by using X-ray diffraction and X-ray energy spectrometer. Result shows that the sludge contains 19.03% copper. The effects of sulfuric acid concentration, solid-to-liquid ratio, reaction time, temperature and stirring speed on the leaching rate of copper were discussed. The results show that the leaching rate of copper is 97% under the conditions of sulfuric acid mass fraction of 20%, solid-to-liquid ratio of 1:10, stirring speed of 700 r/min, reaction time of 40 min and temperature of 20 °C. The kinetics of the copper-leaching process was studied according to the un-reaction shrinking core model. The results indicate that the leaching rate of copper is mainly controlled by the solid membrane diffusion rate, in which reaction order is 0.828 2 and leaching activation energy is 11.809 kJ/mol. The study provides a theoretical basis for a safe disposal of copper electroplating sludge.

**Keywords:** electroplating sludge; copper; sulfuric acid; leaching process; kinetics

本文编辑:张 瑞