

电镀污泥资源化利用及处置技术进展*

张焕然, 王俊娥

(紫金矿冶设计研究院, 福建 上杭 364200)

摘要:简述了电镀污泥的来源、种类、性质及危害,系统地分析和总结了电镀污泥中有价金属提取和提纯工艺技术优缺点,为电镀污泥资源化处理提供借鉴;并在已有研究成果的基础上,对电镀污泥无害化处置现状进行分析,以期电镀污泥的环境管理提供方向。

关键词:电镀污泥;处置工艺;利用

中图分类号:X757 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-0076(2016)03-0073-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2016.03.015

Status of Resource Utilization and Disposal Technology of Electroplating Sludge

ZHANG Huanran, WANG June

(Zijin Mining&Metallurgy Engineering Institute, Shanghang 364200, Fujian, China)

Abstract: The characteristics of electroplating sludge and its sources, type and harm were reviewed in this paper. The advantages and disadvantages of the extraction and purification technologies serving as a reference for the disposal of electroplating sludge were systematically analyzed and summarized. The present situation of harmless disposal of electroplating sludge was analyzed based on existing research achievements, so as to provide direction for the environmental management of electroplating sludge.

Key words: electroplating sludge; treatment process; utilization

电镀污泥主要是工业电镀厂生产过程中产生的废水经处理后的固体产物。电镀工艺主要包括镀铜、镀镍等单金属电镀以及二元合金、多元合金电镀,因此不同电镀工艺得到的电镀污泥中金属元素种类及含量不同。通过对电镀废液处理工艺实地调查研究^[1]和对不同来源电镀污泥理化特性的分析^[2-3]可知,电镀污泥组分主要包含铜、镍等重金属化合物及可溶性盐类,pH值介于7.5~8.0,为偏碱性物质,水分及灰分含量高。

电镀污泥可分为分质污泥和混合污泥^[4]。分质污泥主要包括单一重金属元素,如铜污泥、镍污泥、铬污泥等,混合污泥则是由不同种类电镀废水共同处理所得,包括多种金属元素。由于电镀工艺的

多样性,实际电镀废水处理所得污泥大部分为混合污泥^[5],因此,混合污泥成为科研工作者污泥资源化利用及处理的主要研究对象。

基于我国电镀行业厂点多、规模小、工艺种类复杂、技术落后的特点,电镀污泥成分复杂,含有大量Cu、Ni、Zn等重金属离子,甚至包括Cd、Cr等高危金属离子,是一种典型的危险废物。由于污泥不稳定、易分解流失,在外界风化、雨淋的作用下,重金属离子很容易迁徙进入生态系统,对生态平衡造成破坏,影响人类的健康。1998年,我国已将电镀污泥作为典型危险废物列入《国家危险废物名录》。2004年实施的《危险废物经营许可证管理办法(2013修订)》也对电镀污泥的收集、贮存、处置等进行了严

* 收稿日期:2015-12-09

基金项目:福建省科技计划区域发展项目(2015H4017)

作者简介:张焕然(1987-),男,河南舞钢人,硕士,工程师,主要从事湿法冶金及二次资源综合利用科研工作。

格的规定,以防止电镀污泥二次污染的发生。本文对电镀污泥中有价金属提取现行工艺进行系统总结,并对比分析各工艺优缺点;从技术、经济、环保等角度出发对比分析电镀污泥无害化处置工艺的可行性,为电镀污泥无害化处置新工艺的制订提供参考。

1 电镀污泥主要处理工艺

目前电镀污泥中重金属的回收工艺可分为干法、湿法和联合法,其中以湿法应用最为广泛。

1.1 湿法工艺

湿法工艺的基本流程是:在合适的浸出剂及浸出环境下,电镀污泥中有价金属被浸出进入浸出液,实现有价金属与杂质的初步分离,浸出液经净化后得到纯净金属溶液,进而提取金属或制备相关金属产品。浸出过程作为湿法工艺的首要步骤直接影响后续处理及金属的回收率。电镀污泥的处理主要有酸浸和氨浸两种工艺^[6-7]。

1.1.1 酸浸法

酸浸法是指在硫酸或盐酸体系下,将可溶的目标金属从电镀污泥中分离出来的方法,在处理电镀污泥中应用比较广泛,其中硫酸体系因其成本低、稳定性高、对设备腐蚀性小等特点而被广泛采用。

国内外学者对酸法工艺处理电镀污泥的优势、酸性体系的选择、酸性浸出的影响因素、浸出液的后续处理等进行了大量分析与研究^[8-10],李盼盼^[11]等研究了电镀污泥中铜和镍浸出的方法,对比选取

硫酸作为浸出剂,考察了酸用量对浸出效果的影响,得到最佳浸出条件为:污泥粒度-100目大于80%,每2g污泥加10%硫酸10mL,常温下振荡0.5h。该条件下电镀污泥中铜、镍的浸出率均较高,达95%以上,为后续电解回收工艺奠定了较好的基础。

酸浸工艺浸出液离子浓度高,后续处理水量小,但存在浸出选择性差、浸出液净化过程复杂、酸碱及除杂剂消耗量大等缺点。

1.1.2 氨浸法

氨浸法是基于浸出过程中铜、镍、锌等有价金属与游离氨形成配合离子 $Me(NH_3)_n^{z+}$ 进入溶液,而铁、钙等杂质元素不能与氨形成配合离子留在渣中的原理来实现矿物中目标金属与杂质分离。与酸浸法相比,氨法浸出具有更高的选择性,尤其适合处理碱性脉石成分含量高的金属矿物^[12]。王娟^[13]采用氨浸法处理低品位复合镍矿,结果表明:低品位镍矿常温搅拌浸出和高压浸出试验最佳条件下得到的浸镍率分别为42.86%和70.86%,浸出渣物相分析结果表明,硅酸镍未被浸取,是浸出率低的主要原因。

由于氨易挥发、氨氮废水处理及排放标准严格等原因,采用氨法处理电镀污泥的生产实践报道较少,科研工作者对氨性浸出工艺以及浸出液后续处理的研究仍停留在小试或扩大试验研究阶段^[14-17]。此外,由于各地氨法浸出工艺不同,其浸出效果亦不尽相同,不同国家具有代表性的氨浸电镀污泥工艺及浸出效果^[18]如表1所示。

表1 氨浸效果比较

成果	氨浸方法	浓度/(g·L ⁻¹)		浸出率/%			
		Cr	Fe	Cu	Ni	Zn	Cr
美国 PB-271014	<100℃, NH ₃ -CO ₂ 浸取 Cu、Ni、Cr 废水中和渣	1.900	-	85	53	-	18~26
德国专利 2726783	<100℃, NH ₃ -CO ₂ 电镀污泥	1.500	-	82	45	73	7
瑞典 Am-MAR	30℃, NH ₃ -CO ₂ 电镀污泥	0.020	0.04	80	70	70	<1
中国 CN104928478A	<100℃, NH ₃ -CO ₂ 氨浸-催化水解新流程	0.013	0.04	96	91	92	<1

1.2 火法工艺

火法工艺处理电镀污泥是在污泥熔炼过程中,通过添加还原物质及造渣剂,经高温条件下反应得到金属或金属中间产品的过程,国外回收单质污泥中有价金属一般采用火法冶炼工艺,如镍污泥用于炼不锈钢、铜污泥用于炼粗铜等。

王静^[19]等采用高温熔炼技术处理电镀污泥,制得的阳极铜板产品中含铜98.5%以上,铜的回收率达95%,废气有效处理,废渣无害化,可综合利用。

由于电镀污泥含水量大、金属品位低、成分复杂,且火法工艺本身具有能耗高、投资大、金属收率不高等特点,因此在处理电镀污泥中应用较少^[20-21]。

1.3 火法焙烧-湿法浸出联合工艺

火法-湿法联合工艺即先通过火法工艺对电镀污泥进行预处理,使水、有机物及部分杂质脱除,有价金属分类、富集,再利用合适的浸出剂对有价金属进行浸出。该工艺对处理有机物杂质含量高、成分复杂污泥有较明显意义。

污泥成分及浸出工艺的不同决定了焙烧预处理的目的亦不尽相同,总体上可分为两种^[22-25]:一是通过焙烧脱水、脱有机,实现目标金属的富集;二是在焙烧过程中添加添加剂实现污泥中部分金属物相的转变。陈娴等^[26]采用还原焙烧—酸浸—萃取—浓缩结晶工艺回收电镀污泥中的铜,结果表明:以煤粉为还原剂的焙烧预处理既保持了铜的高浸出率,又实现了铜与杂质金属的初步分离;经后续酸浸、萃取和浓缩结晶等湿法工艺最终可制得纯度为97.14%的工业级硫酸铜。

火法焙烧—湿法浸出联合工艺有利于实现湿法工艺中部分难分离金属的提取、分离,但该工艺仍存在工艺流程长、能耗高、生产投入大的缺点,实际生产中推广应用较困难。

2 电镀污泥中有价金属提纯工艺

随着电镀污泥处理工艺技术的发展,污泥中有价金属提纯工艺技术也日益成熟,在常规化学沉淀、溶剂萃取、离子交换等方法的基础上又开发出诸如电积法、氢还原法等操作简单、分离效果好的新方法。每种方法各有利弊,在具体选择时,应综合考虑原料成分、目标金属及投资成本等。

2.1 化学沉淀法

化学沉淀法主要有氢氧化物(水解)沉淀、碳酸盐沉淀、草酸盐沉淀及硫化物沉淀等。多数沉淀分离方式都是基于金属离子在不同溶液pH、不同沉淀剂量等条件下生成沉淀的溶度积不同。作为一种最普遍的除杂及金属离子分离方法,科研工作者亦将其引入电镀污泥浸出液的处理过程中。

针对各种化学沉淀方法及其工艺,科研工作者进行了大量研究,并且部分方法在实际生产中取得了较好应用效果^[27-29]。郭学益^[30]等采用硫酸浸出—硫化沉铜—两段中和除铬—碳酸镍富集工艺处理电镀污泥,酸浸过程中反应时间为0.5 h,反应温度为50℃,硫酸加入量为理论量的0.8倍;沉铜剂加入量为理论量的1.2倍,反应时间和反应温度分别为1 h和85℃;铜、铬和镍的回收率分别达到98%、99%和94%以上。

实际科研与生产过程中,各种沉淀分离方法往往根据溶液中金属离子性质的不同结合使用。目前,化学沉淀法已普遍应用于湿法冶金过程中,但化学沉淀法具有工艺流程长、沉淀剂、酸碱消耗量大等缺点,在实际生产过程中应用的局限性日益突出。

2.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法是将溶液中金属离子转移到另一个与金属离子溶液体系基本不相溶的相中,从而实现金属的提取、分离。21世纪以来,伴随着人类对低耗、环保要求的逐渐提高,溶剂萃取工艺将因其快速高效、萃取剂损耗小等特点更加受到关注。尤其是针对某种金属具有专一萃取能力萃取剂的出现,有力地推动了溶剂萃取工艺的发展。

张仪等^[31]从氨浸液中萃取镍的研究表明在萃取剂体积分数为5%,料液pH为9,反萃硫酸浓度 $\leq 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反萃时间 $\geq 6 \text{ min}$,反萃温度40℃的萃取条件下,溶液中镍与其它金属分离较好。彭滨^[32]以M5640为萃取剂,从电镀污泥硫酸浸出液中萃取铜,实现了Cu、Ni分离且铜、镍收率较高。

溶剂萃取反应速度快、操作连续性强、分离效果好,采用此法在过程中不封闭,不存在杂质问题,可以得到高纯度的产品,缺点是电镀污泥中含有的一些有机物会影响萃取分相,会产生乳化现象。

2.3 离子交换法

离子交换法的原理是依据离子交换树脂活性基团对溶液中不同金属离子交换能力不同,树脂对金属离子选择性吸附,实现溶液的净化及金属离子的分离。

宋吉明等^[33]采用离子交换法处理电镀废水,表明胺基磷酸螯合树脂经 Na^+ 转型后,对铜、镍的吸附容量可提高30%;刘建华^[34]等以离子交换法富集浸出液中铜,结果表明:酸性条件下,116×24树脂转为Na型后对铜单位吸附量明显增大。

离子交换工艺操作简单,金属离子选择性好,但树脂交换容量相对较小,交换速度慢,实际生产中对溶液体系稳定性要求高。因此,离子交换工艺多用于电镀废水净化过程中,在浓度较高的电镀污泥浸出液金属提取、分离过程中应用较少。

2.4 电积法

电积的实质是在一定外加电压条件下,溶液体系中金属离子的迁移和电极表面发生的氧化还原反应过程。与电解工艺不同,电积体系阳极为惰性电极,电积过程中控制一定条件使溶液中目标金属不断在阴极沉积,实现金属的分离与提纯。伴随着世界矿产资源品位逐渐下降与湿法冶炼行业的发展,人们对电积工艺的应用逐渐增多,如在铜、锌湿法冶炼中应用最为广泛。

郭学益等^[35]采用旋流电积技术从电镀污泥高

杂质含量的低铜浸出液中直接电积金属铜,产品质量达到 GB/T467-1997 中 Cu-CATH-2 牌号标准阴极铜的要求,铜直收率达到 99% 以上;铜电积后液经除铬后,仍采用电积技术从低镍溶液中直接生产镍,产品质量达到 GB/T6516-1997 中 Ni9990 牌号电积镍的要求,镍直收率达到 93% 以上。

电积工艺作为湿法冶金的重要环节在近几十年得到了充分的发展与完善,目前人们对电积工艺的研究主要集中在阴、阳极电化学行为机理、杂质离子在电极上的放电、电解液环境对电积的影响等方面^[36-39]。

2.5 加压氢还原法

上述各种方法所得产物大多为金属化合物,需进行后续处理才能得到金属单质产品。氢还原法可在金属分离过程中直接得到金属粉,工艺流程短,产值高。另外由于氢气环保、无毒的特点,可作为优良的还原剂。据报导,美国和加拿大早在上世纪中叶就开始用氢气还原生产 Cu、Ni 等金属^[40]。20 世纪 70 年代,我国开始用氢气还原法生产金属镍粉,经济效益可观。

电镀污泥浸出液中主要含 Cu、Ni、Zn 等重金属离子,采用加压氢还原工艺可实现金属的分离与提取。国内外学者亦对加压氢还原法的影响因素、如何提高金属回收率等方面进行了探索^[41-42]。张冠东等^[43]采用湿法氢还原处理电镀污泥氨浸液,在硫酸铵体系弱酸性溶液中氢还原分离出铜粉,然后在氨性溶液中氢还原提取镍粉,最后沉淀回收氢还原尾气中的锌,有价金属的回收率达到 98%~99%。

经过不断的发展,加压氢还原工艺的应用已经从单纯的金属分离到超纯金属粉末生产,再到超细粉体、复合粉体的制备等,应用领域大大拓宽。加压氢还原工艺可缩短工艺流程、降低生产投入、获得较高产值,因此具有良好的应用前景。

3 电镀污泥其它处理方法

3.1 固化/稳定化技术

固化/稳定化技术是一种行之有效的电镀污泥处理方法。该方法是将污泥与固化剂加以混合,通过强化处理,将污泥中的重金属离子固定在固化体晶格中不被浸出,从而达到防止重金属离子迁移的目的。常见的固化技术包括:水泥固化、石灰固化、热塑性固化、熔融固化、自胶结固化等^[44]。

水泥固化技术具有处理简单、投资费用低等特点^[45]。王继元^[46]采用水泥固化的方法对电镀重金属污泥进行处理研究,对固化块在不同 pH 值水溶液中的浸泡试验表明:在水泥与电镀重金属污泥、河沙、活性氧化铝、硅酸钠的质量比为 1:0.8:0.20:0.08:0.06 时,水泥固化电镀重金属污泥效果好。在水泥固化工艺由于其优点得到广泛的应用的同时,也有学者提出水泥固化剂的适用范围以及固化体的长期稳定性还有待研究。

石灰固化法也是一种常用的处理电镀污泥工艺,向石灰中添加粉煤灰等活性物质后,固化效果会进一步增强^[47-49]。但石灰固化/稳定法也存在固化剂费用和加工费用高的缺点,因此在国内多数电镀企业尤其是规模较小的电镀厂得不到广泛应用。为降低处理成本,国内曾尝试电镀污泥直接制砖,试图通过该方法实现电镀污泥的无害化处理,但该方法对板砖存放条件要求较高,占用存放场地面积较大。

3.2 热化学处理技术

热化学处理技术是电镀污泥经高温条件作用后,水分及可挥发物质脱除、有毒成分降低、污泥体积减小,从而实现有价金属的富集,为回收利用创造条件。常见的热化学处理技术包括焚烧、离子电弧、微波等^[50]。

电镀污泥含水率一般在 70% 以上,如此高的水分,对污泥后续处理非常不利,且污泥主要成分为氢氧化物、碳酸盐,致使有价金属提取过程中水处理量及酸碱消耗量大、生产成本提高,热化学处理工艺有效的解决了这一问题。廖昌华、刘刚等^[51-52]等对污泥焚烧的意义进行了阐述,得到了合适的焚烧温度。结论表明焚烧温度对铜、镍等元素的浸出及迁移特性影响较大。K. Ramachandran^[53]等研究了直流等离子电弧作用下电镀污泥中重金属离子的相变规律和迁移过程,认为该方法可实现有价金属的回收且残渣稳定性高。

热化学处理技术在污泥体积减小、无害化处理及资源化回收等方面有显著优势,但是该方法处理污泥能耗较高,对设备尤其是灰分收集装置要求严格^[54]。

3.3 微生物处理技术

微生物处理技术主要包括微生物吸附、污泥堆肥、微生物浸出^[55]等。

微生物吸附主要有细胞直接吸附和代谢产物固定两种类型。细胞吸附是基于微生物细胞壁表面基

团对金属离子的络合作用,实现污泥中重金属的脱除与富集^[56-57]。代谢产物固定机理是微生物生长过程中释放的代谢产物与金属离子反应从而吸附金属离子。李明春^[58]等对酵母菌的吸附作用进行了研究,结果表明:升高温度、提高体系 pH 有利于酵母菌对金属离子的吸附。陈丽梅^[59]等以球衣菌 FQ32 制备生物吸附剂并考察了其对 Cu^{2+} 耐受能力及吸附条件,结果表明:球衣菌 FQ32 对 Cu^{2+} 的耐受程度大于 150 mg/L,在最优条件下对 Cu^{2+} 的吸附量可达到 91.2 mg/g。

电镀污泥堆肥是在一定条件下通过微生物作用,实现有机物降解及部分有害重金属离子转型,并产生有利于植物吸收和生长的肥料。研究表明,植物中锌、铜离子对提高植物叶片中叶绿素含量有明显作用,而含锌、铜电镀污泥即可加工成锌、铜微肥,实现污泥资源化利用^[60]。许民等^[61]指出影响污泥堆肥的因素有含水率、温度、pH 值等。污泥堆肥的辅料主要有膨脹剂、重金属钝化剂等。

微生物浸出技术是利用微生物及其代谢产物对矿物资源的直接作用或间接作用,氧化、溶解矿物资源中有价成分的浸出方法,其中最常见的微生物有氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等。氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等可有效浸出电镀污泥中的有价金属^[62-64],但该技术工业实践中应用较少,其原因主要为:(1)电镀污泥中重金属含量高,对微生物毒害作用大;(2)电镀污泥成分主要为金属盐或氢氧化物,缺少微生物生长、代谢所需的氮、磷等元素;(3)由于电镀污泥特殊的理化性质和浸出体系的苛刻性,培养或驯化出具有特定浸出功能及较强适应能力的微生物还存在较大困难。

微生物湿法冶金具有资金投入少、工艺流程容易控制、 SO_2 排放少等优点,在低品位矿藏及二次资源方面有广阔的应用前景。

3.4 堆放

电镀污泥堆放处置占地面积大,对场地建造技术要求高。污泥经长期风化造成粉尘污染,在水、大气的作用下产生渗析酸碱废水及重金属离子污染,使土壤结构失调、水源污染、生态平衡破坏。奥地利的情况最具代表性^[68],随着进入北奥地利环保所重金属污泥越来越多,该国规定特种污泥(如铬(VI)污泥、镉污泥等)进入堆放场前必须进行解毒预处理。我国固体废弃物堆放处置科学化、合理化研究起步较晚,近年来,在政府部门的监督下,固体废物

管理体制逐渐得到完善。

4 结论

针对电镀污泥资源化利用与处置技术的研究,国内外学者开展了大量工作,也取得了一定成果,在传统湿法和火法处理提取有价金属的基础上,衍生出诸多金属提纯工艺,为电镀污泥资源化处理提供了可行方向。热化学和微生物处理技术的研究与开发,改变了电镀污泥固化填埋的传统处置方式,为环境友好型固废处理制度的建立提供了依据。

参考文献:

- [1] 刘燕. 电镀污泥的无害化处理及综合利用技术[J]. 化工设计通讯, 2007, 33(2): 56-60.
- [2] 陈永松, 周少奇. 电镀污泥的基本理化特性研究[J]. 中国资源综合利用, 2007(5): 2-5.
- [3] 黄渭澄. 电镀三废处理[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1983.
- [4] 涂锦葆. 电镀废水治理手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.
- [5] 张学洪, 王敦球, 黄明. 电镀污泥处理技术进展[J]. 桂林工学院学报, 2004, 24(4): 502-505.
- [6] 季文佳, 黄启飞, 王琪. 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.
- [7] Silva J E, oares D, aiva A P, et al. Eaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric and ammoniacal media. J Hazard Mater, 2005, 121(1-3): 195-202.
- [8] 安显威, 韩伟, 房永广. 回收电镀污泥中镍和铜的研究[J]. 华北水利水电学院学报, 2007, 28(1): 91-93.
- [9] 王春花, 曾文荣, 张喜斌. 电镀污泥中重金属最佳浸出条件的实验研究[J]. 电镀与环保, 2011, 31(2): 31-39.
- [10] Dutra A J B, Rocha G P, Pombo F R. Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152: 648-655.
- [11] 李盼盼, 彭昌盛. 电镀污泥中铜和镍的回收工艺研究-污泥的酸浸出工艺[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(1): 37-40.
- [12] 杨新生. 氨浸过程浅析[J]. 有色矿冶, 1993(1): 34-38.
- [13] 王娟. 碱性脉石低品位镍矿氨-铵盐体系浸出的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [14] 曾佑生. 电镀镍污泥氨浸出工艺中氨回收的技术[J]. 中国资源综合利用, 2004(4): 23-26.
- [15] 程洁红, 陈娟, 孔峰, 等. 氨浸-加压氢还原法回收电镀污泥中的铜和镍[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(6): 135-140.
- [16] 张广柱, 童张法, 高大明. 电镀污泥中镍的回收技术研究[J]. 环境科学导刊, 2010, 29(3): 67-70.
- [17] 刘建华, 张焕然, 王瑞祥. 氨法浸出电镀废渣中镍铜的工艺[J]. 中国有色冶金, 2011, (5): 73-76.
- [18] 贾金平, 谢少艾, 等. 电镀废水处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [19] 王静, 叶海明. 含铜电镀污泥中铜的资源化回收技术[J]. 化学工程与装备, 2010(8): 197-199.
- [20] 项长友, 王娟. 电镀污泥资源化无害化处置探讨[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(12): 35-36.
- [21] 陈可, 石太宏, 王卓越, 等. 电镀污泥中铬的回收及其资源化

- 研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(5): 43-46.
- [22] 陈娟, 程洁红, 顾冬梅. 还原焙烧-酸浸回收电镀污泥中的铜[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(6): 48-51.
- [23] 郭茂新, 沈晓明, 楼菊青. 中温焙烧/钠氧化法回收电镀污泥中的铬[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(4): 21-23.
- [24] MACCHI G. A bench study on chromium recovery from tannery slug[J]. Water Research, 1991, 25(8): 1019-1026.
- [25] LI Chuncheng, XIE Fengchun, MA Yang, et al. Multiple heavy metals extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two-stage acid leaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1/2/3): 823-833.
- [26] 陈娟, 程洁红, 周全法, 等. 火法-湿法联合工艺回收电镀污泥中的铜[J]. 环境工程, 2012, 30(2): 68-71.
- [27] Luo T L, Miyazaki, Shibayama A, et al. A novel process for recovery of tungsten and vanadium from a leach solution of tungsten alloy scrap[J]. Minerals Engineering, 2003, 16: 665-670.
- [28] 刘定富, 李世静. 氨水步分沉淀分离混合溶液中的铁[J]. 涂装与电镀, 2008(2): 43-48.
- [29] 阳春, 刘定富, 龙霞. 电镀污泥酸浸出液中铜和镍分离的研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(8): 44-46.
- [30] 郭学益, 石文堂, 李栋, 等. 从电镀污泥中回收镍、铜和铬的工艺研究[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(3): 328-333.
- [31] 张仪. 从氨溶液中萃取镍的试验研究[J]. 湿法冶金, 2009, 28(2): 96-98.
- [32] 彭滨. 电镀污泥中铜和镍的回收[J]. 山东化工, 2006, 35(1): 7-10.
- [33] 宋吉明, 宋立明, 侯春芳. 螯合树脂离子交换法处理弱酸性电镀废水中铜、镍的研究[J]. 辽宁城乡环境科技, 2000, 20(2): 29-32.
- [34] 刘建华, 王瑞祥. 离子交换法处理贫铜浸出液的研究[J]. 江西有色金属, 2002, 16(3): 22-23.
- [35] 郭学益, 石文堂, 李栋, 等. 采用旋流电积技术从电镀污泥中回收铜和镍[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2425-2430.
- [36] ZHENG Guo-qu, ZHENG Li-feng, CAO Hua-zhen, et al. Nickel electrodeposition from leaching solution containing ammonia and chloride[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(1): 217-220.
- [37] Hunsom M, Pruksathorn K, Damronglerd S, et al. Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction. Water Res, 2005, 39(4): 610-616.
- [38] 袁学韬, 吕晓东, 华志强, 等. 电积铜用铝合金阳极的腐蚀行为研究[J]. 湿法冶金, 2010, 29(1): 20-23.
- [39] ZHENG Ya-jie, XIAO Fa-xin, WANG Yong, et al. Industrial experiment of copper electrolyte purification by copper arsenite[J]. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15(2): 204-208.
- [40] 傅江, 程洁红, 周全法. 电镀污泥的重金属湿法回收资源化技术及展望[J]. 资源再生, 2009(6): 47-49.
- [41] Schaufelberger F A, Roy T K. Separation of copper, nickel and cobalt by selective reduction from aqueous solution[J]. TRANS INST MIN METALL, 1955, 64: 375-393.
- [42] Evans, D. J. L., Romanchuk, S. and Mackiw, V. N. Can. Mining and Met. Bull, 1961, 54(591): 530.
- [43] 张冠东, 张登君, 李报厚. 从氨浸电镀污泥产物中氢还原分离铜、镍、锌的研究[J]. 化工冶金, 1996, 17(3): 214-219.
- [44] 智建辉. 电镀重金属污泥综合利用研究[J]. 天津化工, 2009, 23(4): 10-13.
- [45] 宁丰收, 赵谦, 陈盛明. 铬渣水泥固化体稳定性研究[J]. 化工环保, 2004, 24(6): 409-412.
- [46] 王继元. 电镀重金属污泥的水泥固化处理试验研究[J]. 化工时刊, 2006, 20(1): 44-47.
- [47] 薛永杰, 朱书景, 侯浩波. 石灰粉煤灰固化重金属污染土壤的试验研究[J]. 粉煤灰, 2007(3): 10-12.
- [48] Andres A, Ortiz I, Viguri J R, et al. Long-term behavior of toxic metals in stabilized steel foundry dusts[J]. Journal of Hazardous Materials, 1995, 40: 31-421.
- [49] Dermatas D. An experimental study to elucidate and eliminate ettringite-induced swelling in lime-stabilized sulfate-bearing clayey soils[D]. Berkeley: The Faculty of the University of California, 1992.
- [50] 陈永松, 周少奇. 电镀污泥处理技术的研究进展[J]. 化工环保, 2007, 27(2): 144-148.
- [51] 廖昌华, 孙水裕, 张志. 焚烧温度对电镀污泥后续处理影响研究[J]. 再生资源研究, 2002(5): 34-36.
- [52] 刘刚, 蒋旭光, 池涌, 等. 危险废物电镀污泥热处置特性研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(10): 1355-1360.
- [53] K. Ramachandran, N. Kikukawa. Plasma in-flight treatment of electroplating sludge[J]. Vacuum, 2000, 59(1): 244-251.
- [54] 赵永超. 电镀污泥焚烧预处理研究[J]. 河南化工, 2006, 23(9): 20-21.
- [55] 李彩丽. 含镍电镀污泥中镍的回收和综合应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
- [56] 袁明华, 李德, 普仓凤. 低品位硫化铜矿的细菌冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [57] Preston Devasia, K. A. Natarajan. Bacterial leaching[J]. Resonance, 2004, 9(8): 27-34.
- [58] 李明春, 姜恒, 侯文强等. 酵母菌对重金属离子吸附的研究[J]. 菌物系统, 1998, 17(4): 367-373.
- [59] 陈丽梅, 谢华玲, 许旭萍. 球衣菌对工业废水中 Cu^{2+} 吸附条件的研究[J]. 生物学杂志, 2007, 24(5): 44-46.
- [60] 张锡民. 浅谈电镀污泥的金属回收和无害化处理[J]. 资源节约和综合利用, 1990, 9(3): 41-44.
- [61] 许民, 杨建国, 李宇庆, 等. 污泥堆肥影响因素及辅料的探讨[J]. 环境保护科学, 2004, 30(5): 37-40.
- [62] Shi yan, Zhang Taiping, Li Mugui, etc. Bio-leaching of heavy metals from electroplating sludge by Thiobacillus[J]. Ecology and Environment, 2008, 17(5): 1787-1791.
- [63] 沈锚, 张太平, 贾晓珊. 利用氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌去除污泥中的重金属的研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2005, 44(2): 111-115.
- [64] 李超, 周立祥, 王世梅. 复合硫杆菌生物浸出污泥中重金属的效果及与 pH 值的关系[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1155-1160.
- [65] 周全法, 尚通明. 电镀废弃物与材料的回收利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [66] 贾金平, 杨骥. 电镀重金属污泥的处理及综合利用现状[J]. 上海环境科学, 1999, 18(3): 139-141.
- [67] 石萍, 谢健, 何桂芳. 日本围填海对我国废弃物处置的启示[J]. 海洋湖沼通报, 2011(3): 168-172.
- [68] 石太宏, 陈可. 电镀重金属污泥的无害化处置和资源化利用[J]. 污染防治技术, 2007, 20(2): 48-52.