

化学镀镍老化液资源化处理工艺的研究

Study on Treatment Technology of Recovering Resource from Spent Electroless Nickel - plating Bath

于秀娟 周 定 (哈尔滨工业大学环境科学与工程系 哈尔滨 150001)

闫 雷 李淑芹 (东北农业大学资源与环境学院)

摘要 利用三步法综合处理化学镀镍老化液。以多孔性泡沫镍作为阴极、Ti/RuO₂ 作为阳极,电解回收化学镀镍老化液中的金属镍离子,镍的回收率可以达到 97.5%,同时废液中总有机碳去除率达到 97.3%;再以 15% 石灰乳作沉淀剂,每克镍投加量为 6.5mL 时进一步将溶液中的残余镍处理至排放标准以下;最后以 Ca(ClO)₂ 作为氧化沉淀剂,处理剩余溶液中的磷,排放水中总磷浓度达到 1.06mg/L,沉淀中镍的含量低于 1.4mg/kg,以 P₂O₅ 计的磷含量高达 67.3%,符合农用污泥污染物控制指标,可以作为农业肥料使用。实验结果表明,利用以上方法处理,可以有效地将老化液中的镍、磷处理至排放标准以下,同时溶液中的大量有机物得到去除,化学镀镍老化液中的有用资源得到回收利用。

关键词 化学镀镍老化液 处理 镍 磷 有机物

Abstract The treatment of spent electroless nickel - plating bath by three - step method was studied in this paper. The electrolysis cell, which was composed of the cathode of porous nickel foam and the anode of Ti/RuO₂, was used to reclaim the nickel ion in the spent electroless nickel - plating bath. Under the optimum experimental conditions, the recovery efficiency of nickel was 97.5%. Meanwhile, the removal rate of TOC was 97.3%. Then the residual nickel was decreased to less than the limit of discharged standard by Ca(OH)₂ precipitation. Finally, total phosphorus was reduced to 1.06mg/L by adding oxidizing and precipitating agent of Ca(ClO)₂. Since the P₂O₅ concentration in the sediment was as high as 67.3% while nickel concentration was less than 1.4mg/kg, the sediment meet the acquirement of agricultural sludge and could be utilized as fertilizer. The experimental result showed that nickel and total P in the final effluent could be reduced to discharged standard concentration after treatment, at the same time, lots of organism were removed and the useful resources were recovered.

Key words Spent Electroless Nickel - plating Bath Treatment Nickel Ion Phosphorous Organism

以 NiSO₄ 为主盐、Na₂PO₂ 为还原剂的化学镀镍溶液使用一段时间后,溶液老化、报废,成为化学镀镍老化液。此时废液中仍含有 2~3g/L 的镍,80~200g/L 的磷。重金属镍具有致癌、致敏作用(我国污水综合排放标准中镍的排放限制为 1.0mg/L,同时镍又是一种价格较昂贵的金属资源;而磷更是众所周知的导致水体富营养化的限制性因素(污水综合排放标准中磷的排放限制为 2.0mg/L)。另外,在废液中,还含有络合剂、光亮剂等有机分子,导致化学镀镍老化液具有较高的 TOC。因而化学镀镍老化液如不加以有效处理,不但给环境带来严

重污染,危害人类健康,还会造成资源浪费。国内外的研究者对于化学镀镍老化液的处理进行了诸多研究^[1~10],但主要是集中在镍或磷的分别处理,对于镍磷的综合处理则研究很少^[11]。本文从保护环境、节约资源的角度出发,根据化学镀镍老化液同时含有镍、磷的特点,采用电解法回收其中的大部分镍资源,继而用沉淀法将残余镍浓度处理至排放标准以下;最后再处理磷,针对老化液中的磷主要以次磷酸盐和亚磷酸盐的形式存在,采用氧化沉淀相结合的方法加以处理,得到的磷酸盐沉淀中镍含量低,可将其作为肥料作用。既减少了化学镀镍

* 本项目为黑龙江省博士后基金资助
收稿日期 2002-06-20

老化液对环境的污染和对生态的破坏;又回收了其丰富的镍、磷资源,从而为化学镀镍老化液的净化处理及资源化利用探索出一条切实可行的途径。

1 实验部分

1.1 废液来源

化学镀镍老化液取自某化学镀厂生产实际废液,镍离子浓度为 2.09g/L ,总磷浓度为 17.4g/L ,TOC 为 5.8g/L , $\text{pH}=5.3$ 。

1.2 主要试剂

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 H_2SO_4 等均为国产分析纯试剂, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 为化学纯。

1.3 主要仪器

D25-2F 型电动搅拌机调速器(杭州仪表电机厂),752 分光光度计(上海第三分析仪器厂),电热恒温水浴锅(上海医疗器械五厂), $\text{pHS}-3\text{C}$ 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂),WYK-3010 直流稳压稳流电源(扬州金通电子有限公司),S-750 型扫描电子显微镜,电子分析天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司),Plasma300 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 AAS 公司)BF-TOCOR2 总有机碳分析仪(北京分析仪器厂)。

1.4 分析方法

镍浓度的分析采用了丁二酮肟分光光度法,总磷分析采用钼蓝法。

1.5 镍的回收与去除

以泡沫镍为阴极、Ti 基 RuO_2 涂层电极作为阳极电解回收老化液中的镍。泡沫镍阴极材料为三维网状结构,具有大的比表面积。如不特别说明,电解反应电流均控制在 0.45A ,溶液 $\text{pH}=7.6$,反应时间为 2h 。反应装置示意图见图 1。取一定量电解回收镍后的老化液,边搅拌边定量加入 15% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液,根据需要反应一定时间后停止搅拌,过滤,分析滤过液中的镍含量,计算镍的去除率,溶液有待进一步处理。

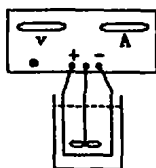


图1 电解反应装置图

1.6 磷的去除与回收

取一定体积含镍浓度小于 1.0mg/L 的化学镀镍老化液,边搅拌边加入 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 粉末,反应一段时间后,停止搅拌,过滤后分析滤液内总 P 浓度;测定沉淀中 Ni、P 含量。

2 结果与讨论

2.1 电解法回收镍

为防止电解过程中形成氢氧化镍沉淀,溶液的 pH 不宜太高,控制在 $\text{pH}=7.6$ 。

2.1.1 电解回收镍时电流的确定 由图 2、图 3 可以看出,随着电流强度的提高,相同的电解时间内,镍离子的去除率不断地增加。但是回收单位质量的镍所消耗的电能也相应增大。因而要综合考虑去除率与能耗两种因素的影响,表观电流选择为 0.45A 较为适宜。

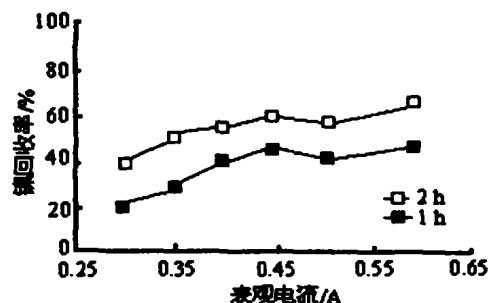


图2 表观电流对镍回收率的影响

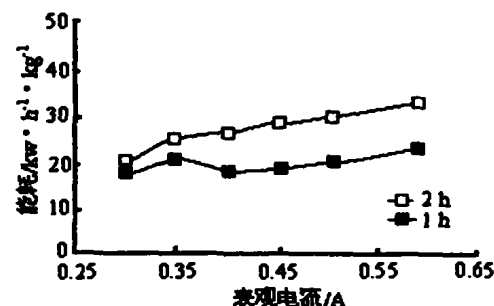


图3 表观电流对能耗的影响

2.1.2 反应温度和反应时间的确定 由图 4 可以看出,反应温度的升高有利于镍的电解回收,反应温度达到 65°C 时,电解 1h ,镍的回收率为 80% ,电解 2h ,镍的回收率为 85% ;而反应温度控制在 80°C ,电解 1h ,镍的回收率即可达到 84.5% 。以次亚磷酸盐作为还原剂的化学镀镍溶液,施镀温度一般控制在 $90^\circ\text{C}\sim 93^\circ\text{C}$,如果在镀液报废后立即处理,无需外部加热、在较短的时间内即可获得高的镍回收率。

由图 5 可以看出,随着电解时间的延长,镍的回收率在不断增长。但电解时间延长至 2h 后,继续延长时间,回收率变化不大。因而本实验中,电解时间宜控制在 2h。

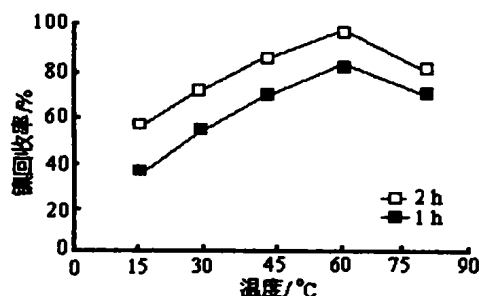


图 4 温度变化对镍回收率的影响

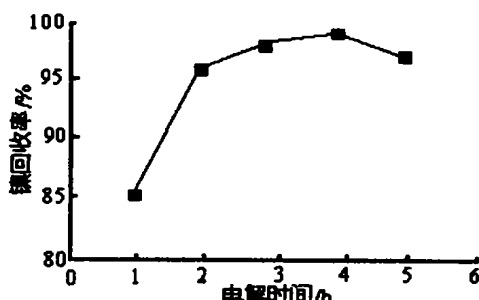


图 5 电解时间对镍回收率的影响

以上实验结果表明,当反应温度为 80°C,控制 pH=7.6,反应电流 0.45A,反应 2h,此时镍的回收率可达 97.5%,溶液中的残余镍已降至 52.3mg/L,电流效率为 22.4%,能耗 12.2kwh/kg,同时还发现,溶液中的 TOC 可由电解前的 5800mg/L 降至 152.5mg/L,去除率为 97.3%。经过以上处理,化学镀镍老化液中的大部分镍得到了回收,同时废液中的有机物也得到大量去除。阴极片上的沉积镍可用 2.0mol/L 硫酸溶解,生成硫酸镍,重新回用于化学镀镍生产。

2.2 沉淀法进一步去除残余镍

沉淀法是处理重金属废水常用的方法,但直接采用化学沉淀法处理含高浓度镍的化学镀镍老化液,不仅药剂投加大而且难于达标排放。因此可将电解法与化学沉淀法相结合,利用电解法回收化学镀镍废液中的镍,同时破坏有机络合剂,当镍离子低到一定浓度时,采用化学沉淀法进一步处理,有望实现化学镀镍废液中镍的达标排放。

实验结果表明,以廉价的石灰乳作沉淀剂,控制反应温度 80°C,废水中每克镍投加 6.5mL 的 15% 石灰乳,反应 2h 后溶液中的残余镍浓度进一

步降到排放标准 1.0/mg·L⁻¹ 以下。

2.3 磷的去除与回收

由于化学镀镍老化液中的磷主要以次磷酸根和亚磷酸根的形式存在,本文选用 Ca(ClO)₂ 作为氧化沉淀剂,将次磷酸根和亚磷酸根氧化为正磷酸根,并进一步形成磷酸钙沉淀。

2.3.1 次氯酸钙投加量对去除磷的影响 由图 6 可以看出,投药量对磷的去除效果影响很大。投药量越大,残余磷的浓度越低。但当投药量增加至 4.5g 时,如继续升高投药量,发现在对滤液消解测定总磷时,消解液易发生崩溅,影响测定结果。究其原因,可能是投药量过大,引入大量 Ca²⁺,这些 Ca²⁺ 和化学镀镍废液中原有的 SO₄²⁻ 生成大量的 CaSO₄ 微溶晶体,加热时导致受热不均匀、引起喷溅。因此,本实验选择投药量为总磷:次氯酸钙=1:5.2。

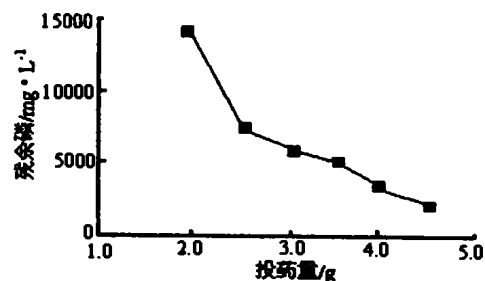


图 6 投药量与残余磷浓度的关系

2.3.2 pH 值对磷去除的影响 由图 7 可以看出,pH=9 时磷的去除效果最好。其原因可能是开始阶段 pH 升高,有利于次磷酸根和亚磷酸根的氧化;但是如果 pH 值过高,则溶液中过量的 OH⁻ 会跟 Ca²⁺ 反应,生成 Ca(OH)₂ 沉淀,影响 Ca₃(PO₄)₂ 沉淀的生成,反而不利于磷的去除。

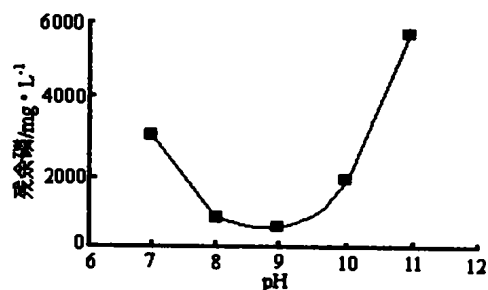


图 7 pH 值与残余磷浓度的关系

2.3.3 反应时间对处理效果的影响 从图 8 可以看出,反应时间越长,去除效果越好。反应进行 4h 以后,溶液中残余磷的浓度已降至 128mg/L 左右,但仍不能达到排放要求(总 P<2.0mg/L)。为了进一步降低残余磷的浓度,采用连续搅拌,以改善反应条件、提高磷的去除率。实验结果表明见表 1,采用连续搅拌方式,反应时间为 4h,废液中残余总磷的含量降低到 9.85mg/L,反应 5h 总磷浓度是 1.06mg/L,已经低于磷的排放标准,实现了磷的达标处理。

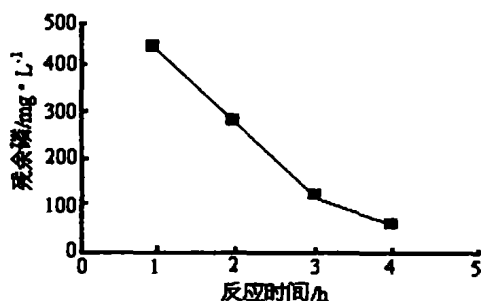


图 8 反应时间与残余磷浓度的关系

表 1 连续搅拌方式处理时总磷剩余浓度的变化

连续搅拌时间/h	剩余总磷浓度 /mg·L ⁻¹	总磷去除率/%
4	9.85	99.94
5	1.06	99.99

2.4 沉渣的处理

所得沉淀经烘干、称重,每升废液得到 139g 沉渣,主要成分为磷酸钙,分析结果表明,每千克沉淀中镍含量<1.4mg,以 P₂O₅ 计的沉淀含磷量高达 67.3%,其中含镍量符合我国农用污泥污染物指标(镍含量<100mg/kg 污泥),可以考虑将其用作肥料。

3 结论

化学镀镍老化液中含有大量的镍和磷,直接排放不仅会污染环境,给自然界和人类带来危害,同时也是一种资源浪费。本文以泡沫镍为阴极、Ti 基 RuO₂ 涂层电极作为阳极电解回收老化液中的

镍,然后以石灰乳作沉淀剂,进一步去除剩余的残余镍,使其达到的排放标准 1.0mg/kg 以下。除镍后的废液中仍含有大量的磷,以 Ca(ClO)₂ 作为氧化沉淀剂进行处理,按总磷:次氯酸钙=1:5.2 的投加比投加 Ca(ClO)₂,在 pH=9.0、t=80°C、连续搅拌反应 5h 条件下可以将废液中总磷浓度处理至国家污水排放标准以下,而且由于预先已将镍降至 1.0mg/L 以下,因此所得含磷酸盐沉淀中镍浓度低于 1.4mg/kg 沉淀,以 P₂O₅ 计的磷含量高达 67.3%,符合农用污泥污染物控制指标,可以作为农业肥料使用。因此本文采用的镍、磷综合处理方法,不仅使最终排放废水的镍、磷含量均符合国家标准,而且能够回收利用其中有力资源,是一种有应用价值的处理方法。

参 考 文 献

1. 于秀娟,周定,王海燕等.电渗析法净化、再生化学镀镍老化液的研究[J].环境科学学报,2000,20(SI):120~124.
2. 王海燕,于秀娟,周定等.国内外化学镀镍老化液净化再生技术研究现状[J].材料保护,2000,33(7):9~10.
3. Kreysa G, Jüttner K (ed.). Process technologies for Water treatment[M]. Plenum, New York, 1988.
4. Frank A. Treating EN Waste[J]. Plating and Surface Finishing, 1997,84(3):38~40.
5. Jüttner K, Galla U, Schmieder H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry[J]. Electrochimica Acta, 2000,45:2575~2594.
6. Rajeshwar K, Ibanez J G. Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement [J]. Academic Press, London, 1997.
7. Spoor P B. Electrodeionization 1: Migration Nickel ions absorbed in rigid, Macroporous Cation - exchange Resion [J]. Appl. Electrochem. 2001,31(5):523~530.
8. 闫雷,于秀娟,李淑芹等.硼氢化钠还原法处理化学镀镍废液的研究[J].化工环保,2002,(4)(待发).
9. Koene L and Janssen L J J. Removal of nickel from industrial process liquids[J]. Electrochimica Acta, 2001,47:695~703.
10. 于秀娟,魏杰,闫雷等.电解法回收化学镀镍老化液中的镍的研究[C].第十一次全国电化学会议论文集.中国,南京,2001: F043.
11. 于秀娟,赵南霞等.化学镀镍老化液中镍、磷的处理与回收.环境保护科学,2001,27(1):15~19.