

# 电镀污泥中铜镍回收方法及工艺的研究

杨振宁<sup>1</sup> 陈志传<sup>2</sup> 高大明<sup>2</sup> 童张法<sup>1#</sup>

(1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 深圳市危险废物处理站, 广东 深圳 518049)

**摘要** 研究了电镀污泥中铜、镍的回收方法及工艺。采用硫酸浸出, 浸出液在电压为 2.4 V 时电解 3.5 h, 铜的总回收率在 99% 以上, 同时将  $Fe^{2+}$  氧化成  $Fe^{3+}$ , 电解余液(电解铜之后的溶液)加热至 90 °C, 用磷酸盐调节 pH 至 3.0, 磷酸钠投加倍数为形成磷酸盐沉淀理论用量的 1.4 倍, 99% 的铁、铝、铬被去除, 镍的总回收率约在 97% 以上。

**关键词** 铜 镍 电镀污泥 磷酸盐沉淀

**Recovery of copper and nickel from electroplating sludge** Yang Zhenning<sup>1</sup>, Chen Zhichuan<sup>2</sup>, Gao Daming<sup>2</sup>, Tong Zhangfa<sup>1</sup>. (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning Guangxi 530004; 2. Shenzhen Hazardous Waste Treatment Station, Shenzhen Guangdong 518049)

**Abstract:** The two-step treatment case of recovering copper (by electrolysis) and nickel (by extraction after removal of other metals by precipitation) from an electroplating sludge was presented. Using sulphuric acid to extract the metals from the sludge, the lixivium was electrolyzed at 2.4 V for 3.5 h for recovery of copper; more than 99% recovery of copper was achieved while the  $Fe^{2+}$  was oxidized to  $Fe^{3+}$ . Then the electrolyte was heated up to 90 °C, partially neutralized, first by NaOH (to pH=1.0) and then by phosphate (to pH=3.0), and then reacted with 1.4 times the theoretical requirement of sodium phosphate to precipitate more than 99% of soluble Fe, Al and Cr species as iron, aluminium and chromium phosphates. Extraction of the filtrate with P-204 recovered >97% of nickel in the sludge. The effects of pH, temperature, electrolysis time on copper recovery and the effects of sodium phosphate dose on metal precipitation were determined.

**Keywords:** copper; nickel; electroplating sludge; phosphate precipitation

采用化学法处理电镀废水会产生电镀污泥。该污泥含有铜、镍、铬、锌和铝等金属, 铜和镍的含量相对较高, 约在 10% (质量分数) 以上<sup>[1-4]</sup>; 若不循环利用, 不仅危害环境, 也是巨大的资源浪费。因此, 深入研究电镀污泥的资源化技术对发展循环经济具有深远意义。

目前, 关于电镀污泥中铜、镍回收工艺的研究很多。有研究者以硫酸为浸出液, 根据电镀污泥硫酸浸出液中金属成分的不同, 采用不同的化学试剂调节 pH, 最后萃取分离铜、镍并回收<sup>[5-7]</sup>。王浩东等<sup>[8]</sup>、祝万鹏等<sup>[9, 10]</sup>以氨为浸出液, 铜、镍与氨有较好的络合性, 可使两者与其他金属(如铝、铁等)得到较好的分离, 而电镀污泥的氨浸出液再经萃取或蒸氨, 最终回收铜、镍。胡绍华等利用碱浸出的方法先分离铝, 然后用酸浸出铜镍混合物, 浸出液再采用离子交换等方法分离并回收铜、镍。此方法针对以聚铝为絮凝剂处理电镀废水而得到的电镀污泥, 但出于成本的考虑,

该法的应用受到限制, 相关报道也不多。

我国电镀厂分散, 以小型企业居多, 产生的电镀污泥具有成分复杂多变、分类不规范等特点, 且其成分及含量也随着电镀批次的不同而改变。随着我国电镀行业的快速发展, 电镀行业出于自身运营成本的考虑, 电镀污泥中铜、镍的含量越来越低, 但仍具有回收利用的价值。因此, 针对铜、镍含量较低的电镀污泥, 开发流程简单且处理成本低的新工艺势在必行。笔者以含有铜、镍、铝、铁、铬等金属的电镀污泥为研究对象, 寻找在酸浸出液中分离铝、铁、铬的优化方法及工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

电镀污泥取自深圳某电镀厂, 其主要成分见表 1。

表 1 电镀污泥成分<sup>1)</sup>  
Table 1 Composition of the electroplating sludge

水	铜	镍	铝	铁	铬	其他(钙、镁等)	砂土
78.00	2.00	2.00	2.10	1.00	1.30	0.01	13.59

注: <sup>1)</sup>以质量分数计。

第一作者: 杨振宁, 男, 1981 年生, 硕士研究生, 主要从事固体废物处理研究。# 通讯作者。

## 1.2 实验试剂及仪器

浓硫酸、NaOH、磷酸钠均为分析纯；磷酸二烷基酯(P-204)、煤油等工业品。

Prodigy 型 ICP 发射光谱仪(美国 LEEMAN-LABS 公司);50A/12V 型整流器;JHS-1 型电子恒速搅拌机;石墨极板(用于 500 mL 烧杯);HH 型水浴恒温加热锅;pHS-3C 型精密 pH 计;SHZ-III 型循环水真空泵。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 工艺流程

铜、镍回收的工艺流程见图 1。电镀污泥经硫酸浸出后,可直接电解分离出铜,同时选择合适的电压将  $Fe^{2+}$  氧化成  $Fe^{3+}$ ,铜的电解回收工艺成熟且易于操作。电解后,溶液的酸度提高,为减少成本,可先用 NaOH 调节,待 pH 接近 1 时再用磷酸钠调节。由于铁、铝、铬形成的磷酸盐沉淀吸附性较好,可能存在共沉淀的现象,会有少量的镍损失,且沉淀中损失的镍较难洗涤出来。因此,寻找最佳的去除条件,尽量减少镍的损失,提高镍回收率,减少镍在滤渣中的含量,进而减少返回浸出的次数,是实验的关键。滤渣 1 为电镀污泥经硫酸浸出后过滤的余渣,滤渣 2 主要为铝、铁、铬的磷酸盐沉淀,其中可能会有少量的镍,滤渣 2 是否返回再处理应根据实验结果而定。对于经过除杂后的含镍溶液,由于含有  $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $H_2PO_4^-$ ,需经过萃取,再用硫酸反萃制成纯硫酸镍溶液,萃余液可配制成浸出液用于浸出电镀污泥。

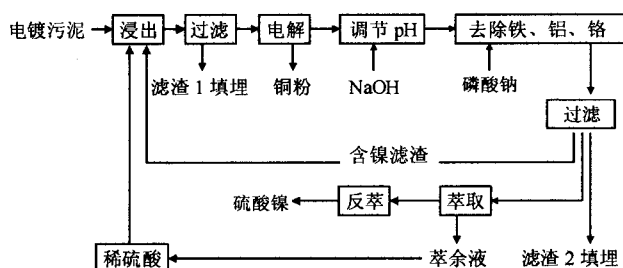


图 1 电镀污泥中铜、镍回收的工艺流程

Fig. 1 Block diagram of the copper and nickel recovery process

此工艺优点在于电解铜过程中电解氧化  $Fe^{2+}$ ,并用磷酸钠去除铁、铝和铬等杂质。根据标准电极电势  $Cu^{2+}/Cu=0.340\text{ V}$ 、 $Fe^{3+}/Fe^{2+}=0.771\text{ V}$ 、 $Cr(VI)/Cr(III)=1.100\text{ V}$ ,电解氧化  $Fe^{2+}$  的电压在理论上要高于电解铜的电压,同时又低于将  $Cr(III)$  氧化成  $Cr(VI)$  的电压。因此,电解的同时不仅回收铜,而且在阳极产生的游离氧可将  $Fe^{2+}$  氧化成  $Fe^{3+}$ ,同时无  $Cr(VI)$  产生,无需另加还原剂,为后续处理做准备,且节省成本。而根据磷酸铁、磷酸铬、磷酸铝、磷

酸镍溶度积的不同( $K_{sp}$  分别为  $1.3 \times 10^{-22}$ 、 $2.4 \times 10^{-23}$ 、 $5.8 \times 10^{-19}$ 、 $5.0 \times 10^{-31}$ )来进行分步沉淀,由于在  $PO_4^{3-}$  浓度相同的情况下, $Fe^{3+}$ 、 $Cr(III)$ 、 $Al^{3+}$  都先于  $Ni^{2+}$  转化成磷酸盐沉淀,分离效果较好,形成的磷酸盐沉淀易过滤,且镍的损失较小,解决了铁、铝、铬较难分离的难题。

### 1.3.2 浸出

电镀污泥经稀硫酸浸出,保证铜、镍具有较高的浸出率。

### 1.3.3 电解

铜在较低的电压下即电解,且时间较短,但同时把  $Fe^{2+}$  完全转化成  $Fe^{3+}$ ,则需要更高的电压,该实验以电压和电解时间为影响因素。值得注意的问题是:由于浸出液中的铬以 +3 价的形式存在,在电解氧化  $Fe^{2+}$  的同时不能将  $Cr(III)$  氧化成  $Cr(VI)$ ,否则会给后续处理带来麻烦,实验以不能检测出  $Fe^{2+}$  同时无  $Cr(VI)$  生成为反应终点。检测的方法: $Fe^{2+}$  可间接用 1%(质量分数)的 KSCN 定性检验,取一定量的电解液,用 NaOH 调节 pH 至 3.5,将  $Fe^{3+}$  沉淀并过滤,加过量双氧水于滤液中。在滴板上加滤液 1 滴,再加 1% 的 KSCN,若呈血红色,则证明  $Fe^{2+}$  没有被氧化完全,检测灵敏度为  $0.25\text{ }\mu\text{g}$ ;  $Cr(VI)$  可以用靛蓝胭脂红定性检验,取一定量试样,依次加入靛蓝胭脂红、2%  $H_2O_2$ 、0.2 mol/L HCl 和 0.03% 2,2-联吡啶溶液少许,另取蒸馏水作空白对照,若颜色褪去,则表明有  $Cr(VI)$  存在,检测灵敏度为  $0.02\text{ }\mu\text{g}$ 。

### 1.3.4 电解余液的除杂

电解余液(电解铜之后的溶液)酸度较高,可先用适量 NaOH 将其 pH 调节至 1 左右,再用磷酸盐调节 pH,使铁、铝、铬和镍较好分离,这是回收镍最关键的步骤。

### 1.3.5 滤渣 2 的返回浸出

滤渣 2 中的部分铝、铁、铬在返回浸出时会重新回到浸出液中,有可能影响除杂环节,因此实验重点放在滤渣 2 返回浸出次数对除杂效果的影响。后续工艺需萃取回收镍,要求铝、铁、铬的去除率都要接近 100%,如没有达到这个要求会影响后续萃取工艺,所以当总去除率有下降的趋势时应停止返回浸出。

### 1.3.6 含镍溶液的萃取一反萃

经磷酸钠除杂后的溶液含有  $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $H_2PO_4^-$  以及少量其他杂质,以 P-204 为萃取剂,以稀硫酸溶液为反萃剂,经萃取一反萃得到硫酸镍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电镀污泥浸出

电镀污泥中铜、镍含量虽有变化,但却不大,每次用4.0 mol/L的硫酸,以2/1的液固比(硫酸体积mL/污泥质量g)浸出,铜、镍的浸出率均在99%以上,其他元素如铁、铝、铬约有50%被浸出。在浸出液中,Cu<sup>2+</sup>为7 000 mg/L、Ni<sup>2+</sup>为7 000 mg/L、Fe<sup>2+</sup>为2 500 mg/L、Al<sup>3+</sup>为4 200 mg/L、Cr(Ⅲ)为3 500 mg/L。浸出液的游离硫酸约为1.0~1.5 mol/L,已经符合电解铜生产工艺中对硫酸浓度的要求,无需调节。

### 2.2 浸出液的电解

根据电解液中铜浓度及酸度的计算,电解铜的电压为1.5 V、电解时间约3 h为最佳条件,铜的回收率可达到99%以上,但这个电压下不能将Fe<sup>2+</sup>完全转化成Fe<sup>3+</sup>。表2为电压与Fe<sup>2+</sup>、Cr(VI)的关系。

表2 电压与Fe<sup>2+</sup>、Cr(VI)的关系<sup>1)</sup>  
Table 2 Effect of voltage on oxidation of Fe<sup>2+</sup> and Cr(VI)

电压/V	1.0	2.1	2.4	2.7
Fe <sup>2+</sup>	检出	检出	检出	—
Cr(VI)	—	—	—	检出

注:<sup>1)</sup>“—”表示未检出,表3同。

#### 2.2.1 电压的选择

由表2可知,2.7 V时有Cr(VI)产生,而2.4 V时又有Fe<sup>2+</sup>存在,为了使Fe<sup>2+</sup>完全转化成Fe<sup>3+</sup>,应在2.4 V电压下延长电解时间。

#### 2.2.2 电解时间的选择

在电压为2.4 V的条件下,考察电解时间与Fe<sup>2+</sup>、Cr(VI)存在的关系,见表3。由表3可知,电解3.5 h,可以将Fe<sup>2+</sup>完全转化成Fe<sup>3+</sup>,且溶液中无Cr(VI)存在,当电解时间延长到4.0 h,仍无Cr(VI)生成。因此,采用电解法同时分离铜并氧化Fe<sup>2+</sup>是可行的。

表3 电解时间与Fe<sup>2+</sup>、Cr(VI)的关系  
Table 3 Effect of electrolysis time on oxidation of Fe<sup>2+</sup> and Cr(VI)

电解时间/h	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Fe <sup>2+</sup>	检出	检出	检出	—	—
Cr(VI)	—	—	—	—	—

### 2.3 电解液中Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr(Ⅲ)的去除

#### 2.3.1 pH优化

在温度为90 ℃,磷酸钠投加倍数为Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr(Ⅲ)形成磷酸盐沉淀理论用量的1.4倍时,考察pH与电解液中Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr(Ⅲ)、Ni<sup>2+</sup>浓度的关系,

见图2。由图2可知,pH为3.0时,Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr(Ⅲ)的去除效果最好。因此,最佳pH为3.0。

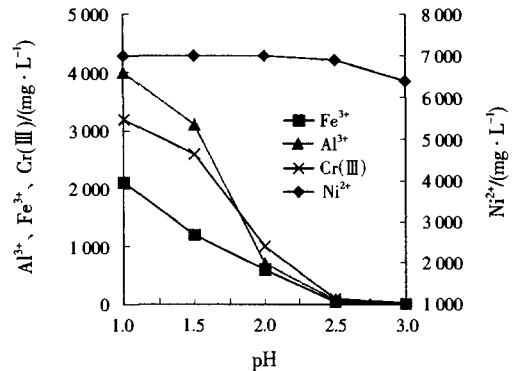


图2 pH与电解液中Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr(Ⅲ)、Ni<sup>2+</sup>质量浓度的关系  
Fig. 2 Effect of pH on metal removal by phosphate precipitation

#### 2.3.2 温度优化

在pH=3.0,磷酸钠投加倍数为Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr(Ⅲ)形成磷酸盐沉淀理论用量的1.4倍时,考察温度与电解液中Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr(Ⅲ)、Ni<sup>2+</sup>浓度的关系,见图3。由图3可知,温度在90 ℃时,Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr(Ⅲ)的去除效果最好。因此,最佳温度为90 ℃。

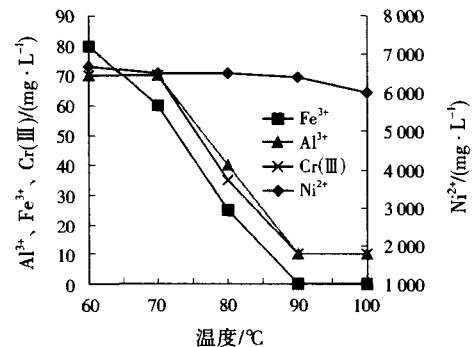


图3 温度与电解液中Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr(Ⅲ)、Ni<sup>2+</sup>质量浓度的关系  
Fig. 3 Effect of temperature on metal removal by phosphate precipitation

#### 2.3.3 磷酸钠用量优化

在温度为90 ℃、pH=3.0的条件下,考察磷酸钠投加倍数与电解液中Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr(Ⅲ)、Ni<sup>2+</sup>浓

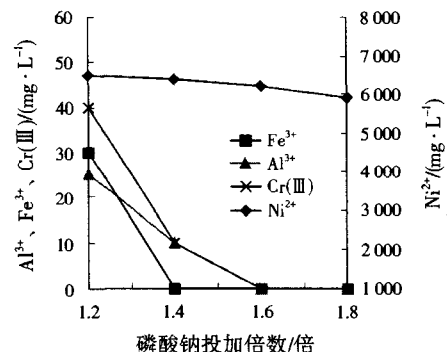


图4 磷酸钠投加倍数与电解液中Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr(Ⅲ)、Ni<sup>2+</sup>质量浓度的关系  
Fig. 4 Effect of sodium phosphate dose on metal removal by phosphate precipitation at pH=3.0

度的关系,见图4。由图4可知,磷酸钠投加倍数为 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr(III)$ 形成磷酸盐沉淀理论用量的1.4倍时,虽然溶液中还有10 mg/L的 $Al^{3+}$ 和 $Cr(III)$ 存在,但不影响镍的萃取,而继续提高磷酸钠的投加倍数反而会增加镍的损失。因此,磷酸钠的投加倍数以 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr(III)$ 形成磷酸盐沉淀理论用量的1.4倍为最佳。此时,镍的损失小于10%,损失的镍可返回浸出段,同下批次电镀污泥一起处理。

#### 2.4 滤渣2中镍的返回浸出

将每次得到的磷酸盐沉淀与下批次电镀污泥合并浸出,浸出条件同2.1,考察返回浸出次数对除杂效果的影响,结果见图5。

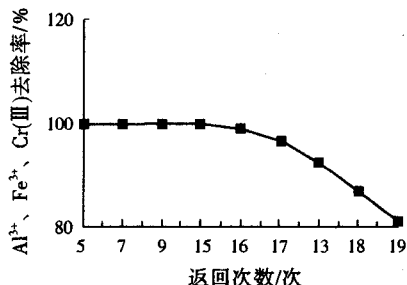


图5 滤渣2返回浸出次数对除杂效果的影响

Fig. 5 Effect of sludge recycle time on the metal removal efficiency

由图5可知,当返回次数达到15次以后, $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr(III)$ 的去除率开始下降,说明滤渣2的返回浸出已开始影响除杂效果,应停止返回。

#### 2.5 含镍溶液的萃取—反萃

去除杂质后的含镍溶液经P-204、稀硫酸萃取—反萃,获得纯的硫酸镍溶液。

### 3 结论

(1) 该电镀污泥中铜、镍的回收方法及工艺流程简单,可操作性强。电解法回收铜的回收率可达99%以上,同时将 $Fe^{2+}$ 氧化成 $Fe^{3+}$ 技术可行,节省成本。

(2) 电镀污泥中的铝、铁和铬是影响镍回收的难题,磷酸钠去除铝、铁、铬方法可行,且镍的损失小于10%。

(3) 当滤渣2返回浸出次数达15次以后,明显影响到除杂的效果,应停止返回。

(4) 按照镍在磷酸钠除杂的过程中约有10%的损失来计算,单一流程中镍的回收率在90%左右,但将沉淀中损失的镍同下批次电镀污泥一起处理,损失的镍有近90%被回收,即通过工艺的改进可以挽回镍在除杂过程中的损失,从而提高镍回收率;而在萃取—反萃段,镍的回收率在99%左右,因此镍的总回收率约为97%。

### 参考文献

- [1] 张学洪,王教球,黄明,等. 电镀污泥处理技术进展[J]. 桂林工学院学报,2004,24(4):502-505.
- [2] OHNISHI T, HARADA H, KUME S, et al. Metal recovery from electroplating sludge by using thermit reaction with aluminum in aluminum dross wastes[J]. Keikinzoku/Journal of Japan Institute of Light Metals, 2001(7): 188-194.
- [3] VIJAY R, SIHORWALA T A. Identification and leaching characteristics of sludge generated from metal pickling and electroplating industries by Toxicity Characteristics Leaching Procedure(TCLP)[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2003,82(3):193-202.
- [4] RUDD T, LAKE D, MEHROTRA I, et al. Characterisation of metal forms in sewage sludge[J]. Sci. Total Environ., 1988, 74:149-175.
- [5] 彭滨. 从电镀污泥中回收铜和镍[J]. 广东化工, 2005, 12(3): 59-60.
- [6] 陈凡植,张岸飞,陈淦康,等. 含铜含镍电镀污泥的综合利用[J]. 环境与开发, 2001, 16(1): 20-25.
- [7] 毛谔章,陈志传,张志清,等. 电镀污泥中铜的回收[J]. 化工技术与开发, 2004, 33(2): 45-47.
- [8] 王浩东,曾佑生. 用氨浸从电镀污泥中回收镍的工艺研究[J]. 化工技术与开发, 2004, 33(1): 36-38.
- [9] 祝万鹏,叶波清,杨志华,等. 溶剂萃取法提取电镀污泥氨浸出渣中的金属资源[J]. 环境科学, 1998, 19(3): 35-38.
- [10] 祝万鹏,杨志华. 溶剂萃取法回收电镀污泥中的有价金属[J]. 给水排水, 1996, 18(12): 16-18.

责任编辑:贺锋萍 (修改稿收到日期:2008-02-27)

(上接第57页)

### 4 结论

(1) 对渐变空腔(单层)微穿孔声屏障结构吸声性能进行了计算预测和实际测量。结果表明,吸声系数计算值和测量值基本吻合,低频处测量值高于计算值0.1~0.2;该声屏障降噪系数NRC为0.51,吸声系数峰值达0.7,峰值频率为500 Hz,吸声系数大于0.4的吸声频带为250~1 000 Hz,满足HJ/T 90—2004对吸声型声屏障的声学性能要求。

(2) 基于RLS 90预测模型,对所设计的声屏障在高架道路上的降噪效果进行了计算预测和实际测量。数据比较表明,高架道路声屏障降噪效果的计算值和实测值基本吻合。对于高架道路,总高度为4 m的声屏障对6层以下高度的建筑物具有良好的降噪效果,降噪效果最高可达10.3 dB。

### 参考文献

- [1] 钟祥璋. 建筑吸声材料与隔声材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 马大猷. 微穿孔板吸声结构的理论和设计[J]. 中国科学, 1975, 23(1): 38-50.
- [3] 马大猷. 现代声学理论基础[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [4] GB/T 20247—2006, 声学混响室吸声测量[S].
- [5] HJ/T 90—2004, 声屏障声学设计和测量规范[S].

责任编辑:贺锋萍 (修改稿收到日期:2008-04-10)