化学镀镍废液的预处理

江霜英[1]，高廷耀[1]，胡惠康[2]

（1. 同济大学 环境科学与工程学院，上海 200092；2. 同济大学 化学系，上海 200092）

摘要：采用调节溶液的 pH 值、升高温度氧化破坏金属络合物结构的预处理方式处理化学镀镍废液. 研究了 pH 值、温度、反应时间等对镍处理效果的影响. 试验表明，调节 pH 值为 12～13、温度为 90～95 ℃、反应时间为 30 min，可将废液中镍的质量浓度由 2 361 mg·L^{-1} 降至 50 mg·L^{-1} 以下，含镍废水中镍的去除率达 98% 以上，出水 pH 值为 8～9. 该处理方法简便，所需设备简单，操作方便，投资小.

关键词：化学镀镍废液；预处理；化学沉淀法；络合物
中图分类号：X 781.1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：0253－374X(2004)02－0226－03

Pretreatment of Waste Liquor of Electroless Nickel-plating

JIANG Shuang-ying[1], *GAO Ting-yao*[1], *HU Hui-kang*[2]

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Sodiun hydroxide was used in the treatment of waste liquor of electroless nickel-plating. The effects of reaction time, temperature and pH on the treatment efficiency were studied. The results show that the mass concentration of nickel can be reduced from 2 361 mg·L^{-1} to below 50 mg·L^{-1} under the conditions of pH 12～13, reaction temperature 90～95 ℃ and reaction time 30 min. The removal efficiency of nickel was beyond 98%. The tests show that the treatment process is an economic, simple and efficient method to treat complex of nickel in waste liquor.

Key words: waste liquor of electroless nickel-plating; pretreatment; precipitating action; complex

常用的从废水中去除镍的处理方法有：使它成不溶性镍化合物沉淀出来[1]，还原成金属镍[2]，电解回收[3]，吸附分离，离子交换[4]，用膜过滤分离（如反渗透）或电渗析[5～8]，将沉淀和过滤等技术结合起来等. 随着化学镀工艺的发展，镀层质量和镀液稳定性的不断提高，在化学镀液中加入了大量的络合剂、加速剂、稳定剂和光亮剂等有机物，这些有机物的加入带来大量的有机物污染，并给废液中镍的去除带来困难. 本文通过实验室试验，采用调节溶液的 pH 值、升高温度氧化破坏金属络合物结构的预处理方式，使含镍废水中镍的去除率达 98% 以上. 该处理方法所需设备简单，操作方便，投资小；同时还可取得满意的技术经济效益.

1　化学镀镍废液的性质

化学镀镍废水及其清洗水中含有大量的镍离子、次亚磷酸根离子、亚磷酸根离子及多种有机物. 本试验

收稿日期：2003－02－24
基金项目：上海市重点学科建设基金资助项目
作者简介：江霜英（1963－），女，江西贵溪人，副教授，工学博士. E-mail：jiangsy2001@yahoo.com

所用化学镀镍废液及清洗液取自江苏省某化学镀厂,为实际生产废液,其流量为 1.3 $t \cdot h^{-1}$,镍离子质量浓度为 2 361 $mg \cdot L^{-1}$,pH 值为 4.5,$\rho_{COD_{Cr}}$ 为 2 860 $mg \cdot L^{-1}$,ρ_{SS} 为 86 $mg \cdot L^{-1}$,呈绿色,水温为 65～75 ℃.

2　试验方法及原理

2.1　主要试剂和仪器

① 试剂:氢氧化钠(分析纯).② 仪器:721 分光光度计,电热恒温水浴锅,pHs－3C 精密 pH 计,Plasma 300 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪.

2.2　试验方法

取少量废液,加入氢氧化钠溶液(氢氧化钠质量分数为 40%),调节溶液的 pH 值,在一定温度下,反应一定时间后,沉淀分离,分析滤液中镍离子质量浓度.废液中镍离子质量浓度的分析方法见文献[8].

2.3　试验原理

化学沉淀法是一种传统实用的处理手段,在一定的 pH 值下,使镍离子生成氢氧化镍沉淀从而降低镍含量.在废水中加入碱就会有下述反应:

$$Ni^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Ni(OH)_2 \downarrow$$

废水中除含有大量的 Ni^{2+} 外,还含有一定量的 Fe^{2+}.当 Fe^{2+} 与 Ni^{2+} 共同存在时,会有以下反应:

$$Ni^{2+} + 2Fe^{2+} + 6OH^- \longrightarrow NiFe_2(OH)_6 \downarrow$$

二者形成深绿色金属氢氧化物的混合物,通过沉淀等方法可将水中的 Ni^{2+} 分离.

3　试验结果与讨论

化学镀镍废液也称浓废液,金属离子含量高,由于废液中含有大量的有机络合剂和添加剂,金属离子和配位体络合,其溶解度相当高.配位体在污染治理中阻碍了金属氢氧化物的沉淀.

3.1　常规的加硫化钠的除镍方法

常规除镍方法是加入硫化钠,使镍离子生成硫化镍沉淀而去除.本试验加过量的硫化钠也无法解决,废水颜色仍是深绿色,其镍离子质量浓度大于 2 $g \cdot L^{-1}$,说明废水中的镍主要以络合物的形式存在,不与硫化钠反应.只有把络合物的稳定性破坏以后,金属离子才可能在后续的工艺中被去除.

3.2　pH 值对残余镍离子质量浓度的影响

为减少废渣量,试验选用投加 NaOH.随着溶液的 pH 值升高,废水中镍的络合物逐渐被破坏,绝大部分镍离子与氢氧根离子发生沉淀反应;再加入少量高分子絮凝剂,加速沉降分离.见图 1.由图 1 可看出,pH 值越大,出水 Ni^{2+} 质量浓度越低.

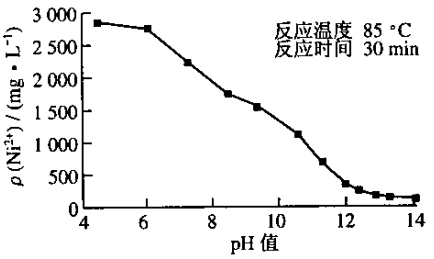

图 1　pH 值对残余镍离子质量浓度的影响

Fig.1　Effects of pH value on removal of Nickel

3.3　反应温度对残余镍离子质量浓度的影响

在废镀液中含有一定量的缓冲剂和络合剂,它们的存在会与镍生成稳定的络合物,不仅使升高废液 pH 值的投碱量增加,同时也将干扰镍的去除.只有破坏了这些络合物之后,才能取得化学沉淀法的明显效果.在 pH 值为 13 时,反应时间为 30 min.废液加热氧化,作反应温度对残余镍离子质量浓度的影响关系曲线,见图 2.从图中可见,残余镍离子质量浓度随溶液温度的升高而大大降低,当温度升至 90 ℃时,$\rho(Ni^{2+})$ 约为 40 $mg \cdot L^{-1}$.

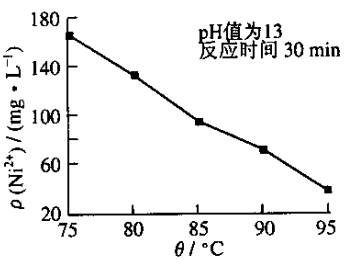

图 2　反应温度对残余镍离子质量浓度的影响

Fig.2　Effects of reaction temperature on removal of Nickel

3.4　反应时间对残余镍离子质量浓度的影响

有机络合剂的干扰程度与有机物的浓度及镍有机络合物的生成常数有关.延长氢氧化镍的沉降时间会增加或减少排出水中残留镍的含量.试验发现,沉降时间对残余镍离子质量浓度有一定影响,见图 3.

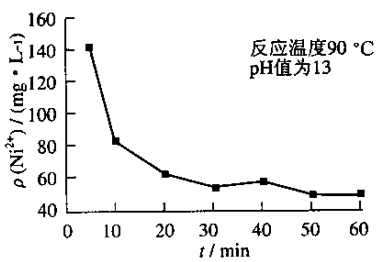

图 3　反应时间对残余镍离子质量浓度的影响

Fig.3　Effects of reaction time on removal of Nickel

3.5 有机絮凝剂的应用

在水处理中使用有机高分子絮凝剂,可使悬浮物混凝沉淀效果大大增强,加快沉降速度.

本试验中,使用有机高分子絮凝剂聚丙烯酰胺后,不仅减少了碱的用量及污泥量,而且使得沉淀颗粒增大、凝聚速度加快;并且对污染物的去除率更高,剩余悬浮物等都相应降低.

3.6 正交试验结果的分析

化学镀镍废液中镍去除的控制因素是 pH 值、加热温度及沉降时间. 采用三因素三水平的正交试验法来确定最佳参数,其试验方案和结果见表 1.

由表 1 结果可知,pH 值对出水中 Ni^{2+} 质量浓度为显著影响因素,pH 值越大,出水 Ni^{2+} 质量浓度越低;但 pH 值过大,会消耗原料且造成出水 pH 值过大. 其次的影响因素为加热温度. 经综合分析,确定最优参数为:pH 值在 12～13 之间,温度为 90～95 ℃,反应时间为 30 min. 该条件下出水的 pH 值为 8.5,$\rho_{COD_{cr}}$ 为 178 mg·L^{-1},$\rho(Ni^{2+})$ 为 43.2 mg·L^{-1}. 由于废水中大量的镍离子被以氢氧化物的形式沉淀去除,同时也带走了大量的氢氧根离子,溶液的碱性降低. 此时出水的 pH 值在 8～9.

表 1 化学镀镍废液中镍去除的正交试验方案及结果

Tab.1 Result of orthogonal experimental design removal of Nickel from waste liquor of electroless Nickel-plating

项目		pH 值	加热温度 θ/℃	反应时间 t/min	剩余镍浓度 $\rho(Ni^{2+})$/(mg·L^{-1})	镍去除率/%
1		1(11)	1(75)	1(10)	784.0	72.6
2		1(11)	2(85)	2(20)	532.0	81.4
3		1(11)	3(95)	3(30)	229.0	92.0
4		2(12.5)	1(75)	2(20)	215.0	92.5
5		2(12.5)	2(85)	3(30)	108.0	96.2
6		2(12.5)	3(95)	1(10)	58.2	98.0
7		3(14)	1(75)	3(30)	96.5	96.6
8		3(14)	2(85)	1(10)	68.4	97.6
9		3(14)	3(95)	2(20)	32.7	98.9
水平之和	k_1	246.0	261.7	268.2		
	k_2	286.7	275.2	272.8		
	k_3	293.1	288.9	284.8		
水平均值	k_1	82.0	87.2	89.4		
	k_2	95.6	91.7	90.9		
	k_3	97.7	96.3	94.9		
极差	R	15.7	9.1	5.5		

3.7 化学镀镍废液深度处理的可行性

化学镀镍过程中还有酸洗废水的处理. 酸洗废水的 pH 值较低,正好中和经预处理的化学镀镍废水出水的碱性. 废水经混合后,再进一步作深度处理,达标后排放.

4 工艺流程

化学镀镍废液处理的工艺流程为:① 格栅(化学镀镍废液);② 调节池;③ 混凝反应池(加热、加药);④ 沉淀池出水与清洗水,酸性废水合并进行深度处理;⑤ 污泥贮存池(脱水后综合利用).

5 结论

含镍废水金属离子含量高,废液中含有大量的有机络合剂和添加剂,镍主要以络合物的形式存在,废镀液和废水的处理难度很大. 采用调节溶液的 pH 值、升高温度氧化破络的预处理方式,可使含镍废水镍的去除率达 98% 以上. 该方法所需设备简单,操作方便,投资小,经沉淀后的含镍废渣还可回收利用.

参考文献:

[1] 张淑媛,李自法. 不溶性淀粉黄原酸酯用于处理含镍废水[J]. 水处理技术,1991,17(5):329－332.

[2] 闫 雷,于秀娟,李淑琴,等. 硼氢化纳还原法处理化学镀镍废液[J]. 化工环保,2002,22(4):213－216.

[3] 杨 南,张天胜. 内电解法处理含镍废水的研究[J]. 工业水处理,1996,16(4):28－30.

[4] 马 楠,徐立冲,陆 柱. 化学镀镍废水处理研究[J]. 净水技术,1996,56(2):5－7.

[5] 欧阳深耕,王晓光,杨永江,等. 用无机膜处理含镍废水[J]. 电镀与环保,2002,22(3):35－36.

[6] 刘斐文,王 萍. 液膜法处理含镍废水的最佳条件试验[J]. 中国给水排水,1999,15(2):55－56.

[7] Pardus M J, Regan R W. Hazardous waste minimization at a brass wire mill[J]. Plat Surf Finish, 1989, 76(1): 52－56.

[8] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1997.