

铜镍电镀退镀废液资源化处理工艺

刘振海¹, 王鹏^{1*}, 姜洪泉¹, 陈志传² (1. 哈尔滨工业大学环境科学与工程系, 哈尔滨 150001, E-mail: pwang73@yahoo.com; 2. 深圳市工业废物处理站, 深圳 518049)

摘要:针对硝酸型铜镍退镀废液, 确定了蒸馏法回收硝酸、溶剂萃取法分离提取铜、沉淀分离法回收镍的工艺路线。探讨了采用 P507 煤油体系萃取分离硝酸介质中的铜和镍及用硫酸反萃铜的条件及影响规律, 确定了最佳工艺参数。结果表明, 硝酸回收率可达 97.8%; 当最佳萃取工艺条件为: 料液浓度 Cu 15 ~ 20 mg/mL, Ni 5 ~ 10 mg/mL, 料液 pH 为 1 ~ 2, 萃取剂体积分数 35%, 皂化度 60%, 相比为 1:1, 振荡时间 2 min, 温度 20 °C ~ 25 °C, 铜的一级萃取率达 90% 以上, 铜镍分离系数为 75, 经过三级逆流萃取废液中的铜镍已达到完全分离; 以 NaOH 作沉淀剂, 溶液的 pH 为 10 ~ 11, 镍的回收率可达 99.9%。经上述处理后, 使排放液达到国家工业废水排放标准要求。

关键词:电镀退镀液; 重金属回收; 溶剂萃取; 铜; 镍

中图分类号: X781.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)02-04-0113

Recovery Process of Nitric Acid, Copper and Nickel in Deplating Wastewater

Liu Zhenhai¹, Wang Peng^{1*}, Jiang Hongquan¹, Chen Zhichuan² (1. Department of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China E-mail: pwang73@yahoo.com; 2. Shenzhen Industry Waste Treatment Station, Shenzhen 518049, China)

Abstract: The recovery process of nitric acid, copper and nickel in deplating wastewater was developed by using the combined technique of distillation, solvent extraction and precipitation. The conditions of the separation of copper and nickel by solvent extraction using P507 in kerosene and stripping copper with H₂SO₄ were specially investigated and the optimal parameters were determined. The results of experiment indicated that the recovery ratio of nitric acid was 97.8%, and under the optimized conditions of extraction process, concentration of original effluence ranged in 15 ~ 20 mg/mL copper, 5 ~ 10 mg/mL nickel, pH 1 ~ 2, concentration of extractant was 35% (V/V), saponification degree was 60%, phase ratio was 1:1, reaction time was 2 min, temperature ranged in 20 °C ~ 25 °C, the one stage extraction efficiency of copper was higher than 90%, the separation ratio of copper and nickel was up to 75; copper and nickel could be completely separated by a continuous countercurrent three-stage extraction. The nickel could be recovered from the water phase by precipitating with NaOH and the recovery ratio of nickel reached up to 99.9% by controlling pH in solution within 10 ~ 11. After these treatment, the effluent could meet the national standards of wastewater discharge.

Key words: deplating wastewater; heavy metal recovery; solvent extraction; copper; nickel

深圳市工业废物处理站的硝酸型铜镍退镀废液中含有铜 27.76 g/L, 镍 13.72 g/L, 硝酸根 312.65 g/L, 游离酸度(以硝酸计) 210.55 g/L, 以及少量的有机添加剂(化学需氧量 465.8 g/L)等, 有资源回收利用价值。目前国内外用于含重金属电镀废水的回收利用技术主要有化学沉淀法、离子交换法、电解法、蒸发浓缩法、溶剂萃取法和膜分离法, 此外还有许多其它新的处理技术, 如离子浮选法、(生物)吸附法、液膜法等尚处于研究阶段^[1~5]。本文在大量探索实验的基础上, 对蒸馏法、溶剂萃取法和沉淀分离法三元技术组合处理硝酸型铜镍退镀废液的工艺进行了系统研究。该工艺可简单、经济且有效地回收废液中硝酸、铜和镍, 回收的硫酸铜、氢氧化镍等产品质量达国家工业级标准, 最后排放液达

到国家工业废水排放标准要求。

1 实验方案及工艺流程设计

1.1 实验方案

硝酸型铜镍退镀废液中除了含有较高浓度的铜、镍离子之外, 还含有游离硝酸和硝酸根, 本文拟采用蒸馏法回收废液中的硝酸; 对剩余的含有高浓度铜、镍离子的溶液, 拟采用 P507 煤油体系萃取分离提取釜液中的铜, 最后用氢氧化物沉淀法分离提取萃取液中的镍。

1.2 回收工艺流程

在经过大量探索性实验后, 确定了铜镍电镀退镀

作者简介: 刘振海(1969 ~), 男, 硕士研究生
收稿日期: 2001-04-26; 修订日期: 2001-06-13

* 通讯联系人

液有效组分回收的工艺流程,如图 1 所示.

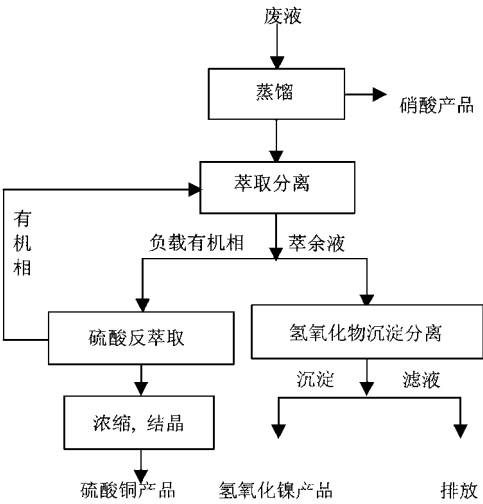


图 1 工艺流程图

Fig.1 Recovery process diagram of HNO₃, Cu and Ni in deplating wastewater

2 结果与讨论

2.1 蒸馏法回收废液中的硝酸

(1) 硝酸的蒸出浓度与釜液温度的关系 常压加热蒸馏 500 mL 废液,硝酸的蒸出浓度与釜液温度的关系如图 2 所示.

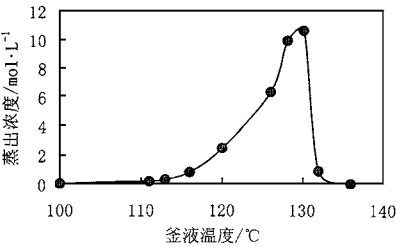


图 2 硝酸蒸出浓度与釜液温度关系

Fig.2 Relation between nitric acid concentration and fluid temperature in kettle

结果表明,由于体系中的铜、镍等离子大量存在改变了硝酸溶液恒沸点,废液中的硝酸基本上在 118 ℃ ~ 130 ℃ 这个温度段内被蒸馏出来.

(2) 硝酸蒸出浓度随分馏体积的变化 常压加热蒸馏 500 mL 废液,硝酸的蒸出浓度与分馏体积的关系如图 3 所示.

结果表明,废液中的硝酸可在一个温度段内被蒸馏出来,收集釜液在 118 ℃ ~ 130 ℃ 范围内的馏分,在 500 mL 废液中可以得到大约 200 mL 浓度为 6 mol/L 的稀硝酸.经计算,硝酸的回收率可达 97.8 %.

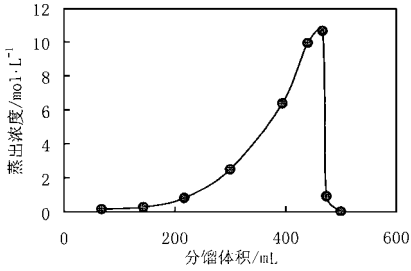


图 3 硝酸蒸出浓度随分馏体积的变化

Fig.3 Relation between nitric acid concentration and distillation volume

2.2 溶剂萃取法分离回收废液中的铜和镍

对于硝酸性电镀退镀液中铜镍的萃取分离,由于在硝酸介质中,铜镍都以 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 阳离子的形态存在,可考虑采用羧酸、烷基或芳基磷酸萃取剂,该类萃取剂应用较多的是 P204 和 P507^[5,6].研究表明,采用 P507 对铜镍的分离系数要高于 P204,这有利于减少萃取级数,简化工艺流程.本研究选择 P507 煤油体系萃取分离退镀液中的铜和镍,对影响萃取分离的各工艺参数进行了优化,并探讨了影响规律.

(1) 萃取温度对萃取效率的影响 在实验条件为料液浓度 Cu 16.73 mg/mL, Ni 8.01 mg/mL,料液 pH 为 2.08,萃取剂浓度 33 %,皂化度 40 %,相比 $\text{O}/\text{A}=1:2$,萃取振荡时间 2 min,考查了温度对铜镍萃取效率的影响,结果如图 4 所示.

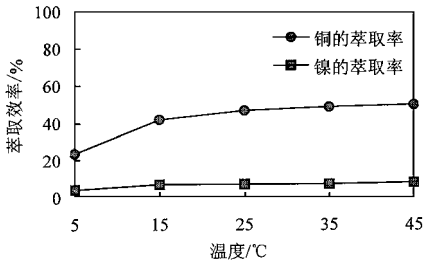


图 4 温度对萃取效率的影响

Fig.4 Effect of temperature on extraction efficiency

从图 4 可知,随着体系温度的升高,铜镍的萃取率都略有升高,但影响不大,这是由于 P507 对铜、镍的萃取反应为吸热反应,但反应热较小.在实际操作中,温度控制在 20 ℃ ~ 25 ℃ 即可.温度过低,萃取率降低,分相很慢,不利于萃取;温度过高,萃取剂的溶解性增大,有机相损失较大.

(2) 萃取平衡时间的确定 在选定的实验条件(料液 pH 为 2.08,相比 $\text{O}/\text{A}=1$,料液浓度为 Cu 16.73 mg/mL, Ni 8.01 mg/mL,萃取剂浓度 33 %,皂化

率 40 %,室温),考查了萃取平衡时间对萃取效率的影响,结果如表 1 所示.

表 1 萃取时间对萃取率的影响

萃取时间/ min	1.0	2.0	3.0	4.0
铜的萃取率/ %	81.30	93.04	93.87	94.12
镍的萃取率/ %	10.47	12.00	12.21	12.10

结果表明,该萃取体系的动力学速度快,当萃取 2 min 后,萃取体系已基本达到平衡.在实际萃取实验操作中,振荡时间取 2 min 即可.

(3)料液 pH 值对萃取分离的影响 在选定的实验条件(料液浓度为 Cu 19.22 mg/ mL, Ni 9.08 mg/ mL,相比 O/ A = 1,室温,萃取剂 P507 浓度为 33 %,皂化度 40 %,振荡时间 2 min),用 NaOH 调节料液 pH 值,考查了料液 pH 值对 Cu- Ni 萃取的影响,结果如图 5 所示.

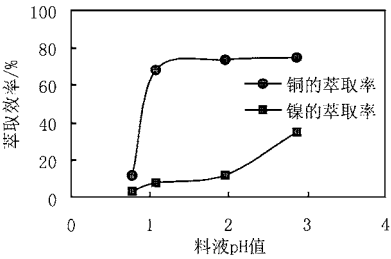


图 5 料液的 pH 值对萃取效率的影响

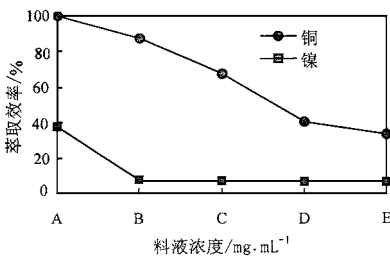
Fig. 6 Effect of pH of original effluent on extraction efficiency

结果表明,铜和镍的萃取率随着料液 pH 值的增大而增大.当料液 pH 值在 1 ~ 2 范围内,铜的萃取率较高同时 Cu- Ni 的分离系数也较大,当 pH 值大于 3 时,料液会有浑浊现象,有 Cu(OH)₂ 和 Ni(OH)₂ 沉淀出现.因此,料液的 pH 值控制在 1 ~ 2 范围内最佳.

(4)料液浓度对萃取分离的影响 在料液 pH 为 1.1, P507 浓度 33 %,皂化度 40 %,相比 O/ A = 1,振荡时间 2 min,室温的实验条件下,考查了料液浓度对铜镍萃取分离的影响,结果如图 6 所示.

实验结果表明,随着料液中 Cu 和 Ni 浓度的增加,铜镍的萃取率都分别下降,分配比也下降.料液的浓度增大,负载有机相中 Cu 的含量增加, Ni 含量减少,有利于提高产品的纯度,但萃取率降低,要达到同一回收率则需要增加萃取级数,而且料液的浓度过高,分相慢,出现油相粘壁.料液的浓度过低,萃取效率虽高,但分离系数较小,而且增大料液的处理量.综合考虑,料液浓度控制在图中 B 与 C 之间的浓度范围内,对铜镍分离的效果较好.因此,本文选定料液浓度 Cu 15 ~ 20 mg/

mL, Ni 5 ~ 10 mg/ mL,这可以通过适当稀释退镀液原液来实现.



A: Cu 6.55/ Ni 2.82 B: Cu 13.1/ Ni 5.64 C: Cu 19.65/ Ni 8.64 D: Cu 26.2/ Ni 11.28 E: Cu 32.75/ Ni 14.1

图 6 料液浓度对萃取分离的影响

Fig. 6 Effect of initial metal concentration on Cu/ Ni separation

(5)萃取剂皂化度对萃取分离的影响 在料液浓度为 Cu 19.22 mg/ mL, Ni 9.08 mg/ mL, pH 为 1.08,萃取剂浓度 33 %, O/ A = 1: 1,震荡时间 2 min,室温的实验条件下,考查了萃取剂皂化度对萃取分离的影响,结果如表 2 所示.

表 2 萃取剂皂化度对萃取分离的影响

Table 2 Effect of saponification degree of extractant on Cu/ Ni seperation

皂化度/ %	20	40	60	80
铜的萃取率/ %	34.12	68.04	93.94	
镍的萃取率/ %	2.96	5.1	17	57.69
铜的分配比	0.518	2.13	15.51	
镍的分配比	0.0305	0.054	0.205	1.36
分离系数	16.98	39.44	75.66	
平衡 pH 值	2.09	2.80	4.31	6.02
分相时间/ s	20	20	25	45

实验结果表明,随着萃取剂的皂化度增加,铜和镍的萃取率增大,水相中的平衡 pH 值升高.萃取剂皂化度为 60 %时,铜的单级萃取率达 90 %以上,同时铜镍的分离系数大,能够得到有效地萃取分离.但皂化度过大,对分相速度有较大的影响.因此,皂化度取 60 %为最佳.

(6)相比对萃取分离的影响 实验条件为料液浓度 Cu 19.22 mg/ mL, Ni 9.08 mg/ mL, pH 为 1.08,萃取剂浓度 33 %,皂化率 60 %,时间 2 min,室温的条件下,相比对萃取分离的影响如表 3 所示.

实验结果表明,相比(O/ A) 越大, Cu²⁺、Ni²⁺ 的萃取率也越大,但相比过大,铜和镍都被萃取,分离效果差,在相比 O/ A = 1 时,铜的萃取率较高,同时铜镍的分离系数较好.故选择相比 O/ A = 1 为宜.

表 3 相比 (O/ A) 对萃取分离的影响

相比(O/ A)	2: 1	1: 1	1: 2	1: 3
铜的萃取率/ %	100	93. 60	59. 40	41. 81
镍的萃取率/ %	99. 67	16. 77	14. 49	13. 18
铜的分配比		14. 63	1. 46	0. 718
镍的分配比		0. 202	0. 169	0. 152
分离系数		72. 43	8. 66	4. 72
平衡 pH 值	5. 10	3. 64	2. 89	2. 78
分相	速度稍慢	较好	稍慢,较浑	较慢,较浑

(7)反萃硫酸浓度对萃取分离的影响 实验表明,有机相中铜、镍都较容易反萃,镍的反萃比铜更容易,在低酸度下已基本反萃下来,铜的反萃率随硫酸浓度的增大而增大,反萃硫酸的浓度在 1. 5 mol/ L 时,铜的反萃率都在 98 %以上,反萃硫酸浓度过大,在反萃过程中易出现结晶.实验结果表明,酸度控制在 1. 5 ~ 2. 0 mol/ L 为宜.

(8)反萃相比对反萃效果的影响 在实验条件为有机相浓度 Cu 17. 96 mg/ mL, Ni 2. 40 mg/ mL,硫酸浓度 2 mol/ L,反萃时间 2 min,室温条件下,反萃相比对反萃效果的影响如表 4 所示.结果表明,反萃相比在 3: 1 至 4: 1 之间为宜.

表 4 反萃相比对反萃效果的影响

反萃相比(O/ A)	2: 1	3: 1	4: 1	5: 1
铜的反萃率/ %	88. 98	98. 65	98. 98	余液中出现结晶

(9)连续逆流萃取反萃试验结果 萃取实验条件为料液浓度 Cu 16. 73 mg/ mL, Ni 8. 01 mg/ mL,料液 pH 为 1 ~ 2,萃取剂浓度 35 %,皂化度 60 %,相比为 1: 1,萃取时间为 2 min,萃取温度不低于 20 ℃,三级逆流萃取;反萃条件为反萃剂 2. 0 mol/ L 硫酸,反萃相比 3: 1,时间 2 min,室温,二级逆流反萃.此条件下,连续萃取试验结果如表 5 所示.结果表明,经过三级逆流萃取,铜的萃取

表 5 三级逆流萃取结果

金属离子	Cu ²⁺	Ni ²⁺	平衡 pH 值
一级萃取率/ %	64. 74	0. 062	2. 68
二级萃取率/ %	86. 14	0. 36	3. 28
三级萃取率/ %	99. 73	0. 62	5. 54
萃余液/ mg· mL ⁻¹	0. 04	7. 87	
出口有机相/ mg· mL ⁻¹	16. 35	0. 05	

率达 99. 76 %,二级逆流反萃后,铜的反萃率达 99. 8 %.

(10)镍的沉淀分离实验 采用 NaOH 作沉淀剂,回收萃余液中的镍,实验结果见表 6.可见,随 pH 升高,镍的回收率增大,控制 pH 在 10 ~ 11 之间,镍的回收率达 99. 9 %以上.

表 6 pH 值对镍沉淀分离的影响

pH 值	7. 93	8. 95	10. 05	11. 90
镍的余量/ mg	14. 11	1. 27	0. 118	0. 032
镍的回收率/ %	94. 77	99. 52	99. 96	99. 99
滤液中镍的浓度/ mg· L ⁻¹	282. 2	25. 4	2. 36	0. 64

3 结语

对硝酸型铜镍退镀废液,采用直接蒸馏法回收硝酸,萃取法分离铜和镍,用硫酸反萃回收硫酸铜,沉淀法回收萃余液中镍的工艺路线,有效地分离回收了退镀废液中的硝酸、铜和镍,回收的硫酸铜、氢氧化镍产品质量达国家工业级标准(GB8249-87, GB6392-86),最后排放液达到国家工业废水排放标准要求.该回收处理工艺技术可行,操作简单,运行成本低,环境和经济效益显著,已在深圳市工业废物处理站应用.

参考文献:

1 Liu W R, Viadero C, Brian J, Reed E. Electronics and Metal Finishing and Processing. Water Environ Res., 1998, (4): 646 ~ 652.

2 Chmielewski A G, Urbanski T S, Migdal W. Separation Technologies for Metals Recovery from Industrial Waste Hydrometallurgy. 1997, 45(3): 333 ~ 334.

3 Chang L Y. Industrial Wastewater Pollution Prevention Study: Evaluation of Precipitation and Separation Process. Environmental Processes, 1996, 15(11): 27 ~ 28.

4 Oh S C, Oh Y S, Yeo Y K. Simulation and Optimization of the Waste Nitric Acid Recovery Process. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37(2): 697 ~ 703.

5 Nagaosa Y, Nonome N. Purification of Unrefined Nickel(II) Sulfate Solution by a Continuous Countercurrent Multistage Extraction with Bis-(2-ethylhexyl) phosphinic Acid. J. Chem Technol Biotechnol., 1997, 69(1): 114 ~ 120.

6 汪家鼎. 溶剂萃取手册. 北京: 化学工业出版社, 2001.