

文章编号:1001-3849(2010)02-0039-05

## 电镀污泥中铜和镍的去除工艺研究 ——电解去除铜和镍

李盼盼, 彭昌盛

(中国海洋大学 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

**摘要:**研究了电镀污泥酸浸模拟液中铜和镍去除的方法和工艺,先用电解法去除其中的铜,铜的去除率接近95%,分别采用氢氧化物沉淀法和黄铵铁矾法去除剩余溶液中的铁和铬,其中黄铵铁矾法处理后溶液中 $\rho(\text{Fe})$ 和 $\rho(\text{Cr})$ 分别降至0.19 mg/L和6.25 mg/L,对后续镍的电解不产生影响;在电解回收镍的试验中,发现pH升高,镍的去除率增大,但镍的去除率不高,最大为57%。

**关键词:** 电镀污泥; 酸浸液; 重金属去除; 电解; 铜; 镍

中图分类号: X781.1

文献标识码: A

## Removal Technology of Copper and Nickel from Electroplating Sludge ——Removal of Copper and Nickel by Electrolysis

LI Pan-pan, PENG Chang-sheng

(College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** The process to remove copper and nickel from electroplating sludge acid-leaching liquid was developed. Copper was firstly removed by means of electrolysis, with the removal rate of copper close to 95%. The Fe and Cr in residual solution were cleared up by hydroxide precipitate method and ammonium jarosite process. Accordingly, the concentrations of the Fe and Cr in solution are only 0.19mg/L and 6.25mg/L respectively, which could be negligible for the nickel electrolysis. In the nickel electrolysis experiment, higher original pH value leads to higher nickel removal rate, however, the nickel removal efficiency is not high, only 57% of the maximum.

**Keywords:** electroplating sludge; acid-leaching liquid; heavy metal removing; electrolysis; copper; nickel

### 引言

关于电镀污泥中铜和镍的去除或回收已有过不少报道。毛谱章等<sup>[1]</sup>以深圳市某电镀厂所产生的

含铜、镍等金属的电镀污泥为对象,研究了硫酸浸出污泥后,硫化物沉淀分离提纯,氯酸钠-硫酸体系浸出回收铜的工艺路线,铜的 $\eta_{\text{回收}}$ 为94.5%。彭滨<sup>[2]</sup>探索了电镀污泥中的金属经硫酸浸出后,采用

收稿日期: 2009-07-01 修回日期: 2009-08-10

基金项目: 教育部新世纪优秀人才基金项目(NCET-08-0508)

作者简介: 李盼盼(1984-),女,山东德州人,中国海洋大学环境科学与工程学院硕士研究生。

M<sub>5640</sub>-煤油-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 萃取体系,萃取分离回收电镀污泥浸出液中铜和镍的工艺条件。结果表明。以 M<sub>5640</sub> 为萃取剂,硫酸溶液为反萃取剂。经萃取分离后,η<sub>回收</sub>(Cu)大于 90%,η<sub>回收</sub>(Ni)大于 95%。陈凡植等人<sup>[3]</sup>研究采用了常温下硫酸浸出、铁屑置换、多步沉淀净化制取硫酸镍和固化处理工艺综合利用电镀污泥,得到海绵状铜粉,w(Cu)在 90% 以上,η<sub>回收</sub>达 95%,还可得到工业纯的硫酸镍,η<sub>回收</sub>(Ni)大于 80%,另外还有很多学者对电解回收重金属有过研究<sup>[4-6]</sup>。本课题以青岛市某电镀厂产生的电镀污泥为对象,对其硫酸浸出模拟液进行综合处理研究,探索一种电解去除铜,化学去除铁铬杂质,电解去除镍的工艺流程。其中电解出来的铜和镍及铁铬渣可被重新利用,一方面回收污泥中有价金属,避免资源的浪费,另一方面又起到保护环境的作用。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

电镀污泥酸浸出研究结果<sup>[2]</sup>表明:铜和镍的浸出率较高,为减少杂质成分干扰,便于研究,本实验由硫酸铜、硫酸镍、硫酸锌、硫酸铁及硫酸铬配制重金属混合模拟液来模拟电镀污泥浸出液,重金属和浸出液的质量浓度一致,如表 1 所示。

表 1 混合模型液中重金属浓度

重金属	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe
ρ/(g·L <sup>-1</sup> )	21.734	19.308	3.038	2.512	2.188

### 1.2 试验方法及步骤

#### 1.2.1 电解去除铜

本试验以 400mL 有机玻璃槽子为电解槽,不锈钢板为阴极,A<sub>x</sub> = 9cm × 10cm,模拟液为电解液,d(极间距)为 3.5cm,电解去除铜。每隔一段时间取 1.5mL 电解液,记录电压、电流,测定液样的 pH、电导率和重金属质量浓度。利用公式计算去除率:

$$\eta_{去除} = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:m<sub>0</sub> 为电解前 400mL 浸出液中各金属的质量,mg;m 为电解后浸出液中各金属的质量,mg。

#### 1.2.2 除铬及铁等重金属试验

本实验比较了两种不同的除铬及铁等重金属方法:1)氢氧化物沉淀法;2)黄铵铁矾法。两种方法均取 50mL 模拟液进行试验。去除率计算公式与(1)式相同。

### 1.2.3 电解去除镍

经过除铬和铁等金属步骤,溶液中的重金属离子主要为 Zn<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup>,采用电解法去除其中的镍,但由于 φ°<sub>Ni<sup>2+</sup>/Ni</sub> 比 φ°<sub>Cu<sup>2+</sup>/Cu</sub> 要负得多,因此镍的电解比铜要困难。实验初步探讨槽电压、pH 及硼酸对镍去除效果的影响。

镍电解试验装置与电解铜相同,θ<sub>电解液</sub> 在 60℃ 左右。主要考察槽电压、pH 和硼酸对镍去除效果的影响,去除率的计算公式如(1)式。

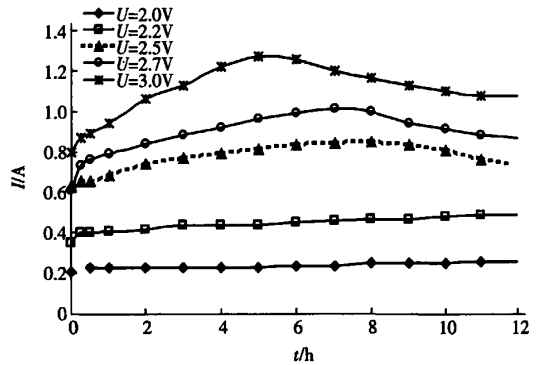
## 2 结果与讨论

### 2.1 电解去除铜

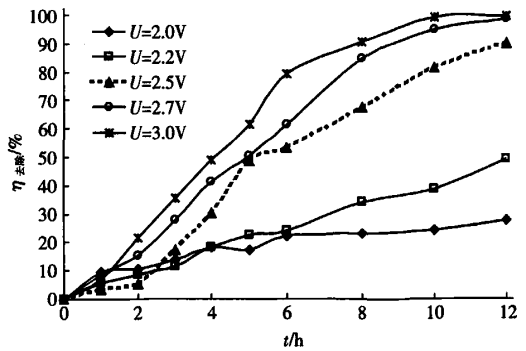
#### 2.1.1 槽电压的选择

配制的模拟液 pH 为 2 左右,而污泥浸出液的 pH 为 0.3,因此分别测定了 pH 为 2.0 和 0.3 模拟液,不同槽电压下铜的去除率及电流随时间的变化关系,测定结果如图 1 和图 2 所示。

pH 为 2.0 时的模拟液在 U 分别为 2.0、2.2、2.5、2.7 及 3.0V 时电流和铜去除率随电解时间的变化如图 1(a)和(b)所示:



(a)



(b)

图 1 电流和铜去除率与时间的关系图

由图1(a)可以看出,电流随时间先增大后减小,随着槽电压增大,电流也增加;槽电压越高,在相同时间内,铜的去除率越大,如图1(b),槽电压较低时( $U=2.0、2.2V$ ),去除率较低,低于50%,而槽电压升高至 $2.5V$ 时,12h  $\eta_{去除}(Cu)$ 达到90%,槽电压大于 $2.5V$ 时,12h  $\eta_{去除}(Cu)$ 达到99%。

图2(a)和(b)为模拟液  $pH=0.3$  时,在  $U$  分别为 $2.0、2.2、2.5、2.7$ 和 $3.0V$ 时,电流和铜去除率与时间的关系。

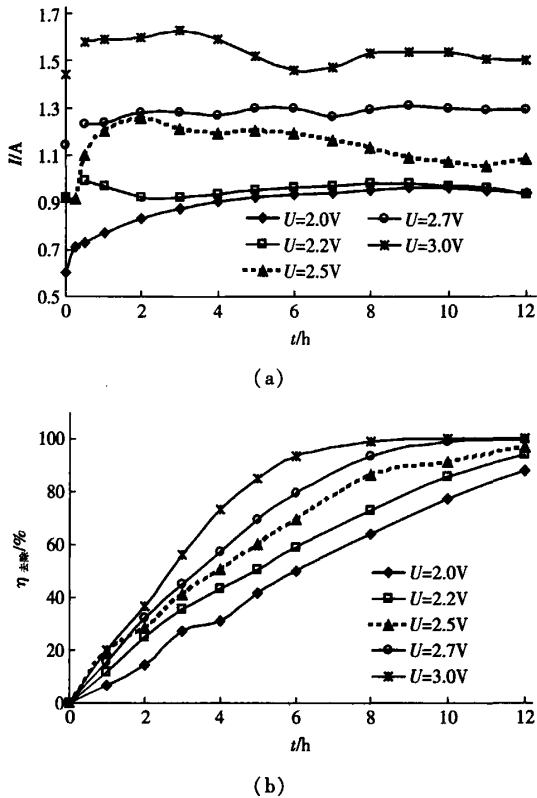


图2 电流和铜去除率与电压的关系图

对比图1可以看出,相同槽电压下,相同时刻的电流[见图2(a)]均大于  $pH$  为2时的电流[见图1(a)];低  $pH$  条件下,即使槽电压较低,铜的去除率也较高,且电解时间不需12h也能达到较好的去除效果。因此,较低的  $pH$  利于铜的电解, $2.7V$ 电压下电解8h  $\eta_{去除}(Cu)$ 达到93.32%。

2.1.2 阳极材料的选择

分别以不锈钢和钛基涂覆钌-铱板为阳极,模拟液  $pH$  为 $0.3, U$  为 $2.7V, d=3.5cm$ ,考察电极材料的影响。由图3可以看出,在相同槽电压下

( $2.7V$ ),钛涂钌铱阳极的去除率和不锈钢阳极相当,且不易被钝化、腐蚀,适于作为阳极使用。

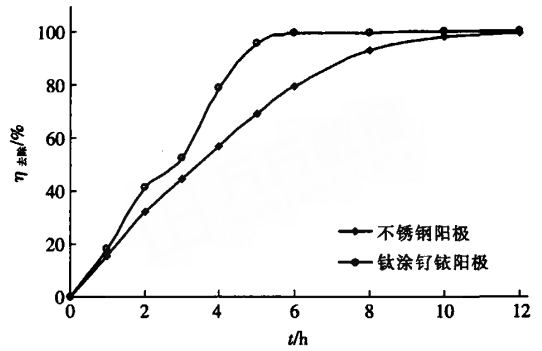


图3 不同电极对铜去除率的影响

图4为采用不同阳极时其它金属含量的变化曲线,可以看出,镍的含量基本未变。

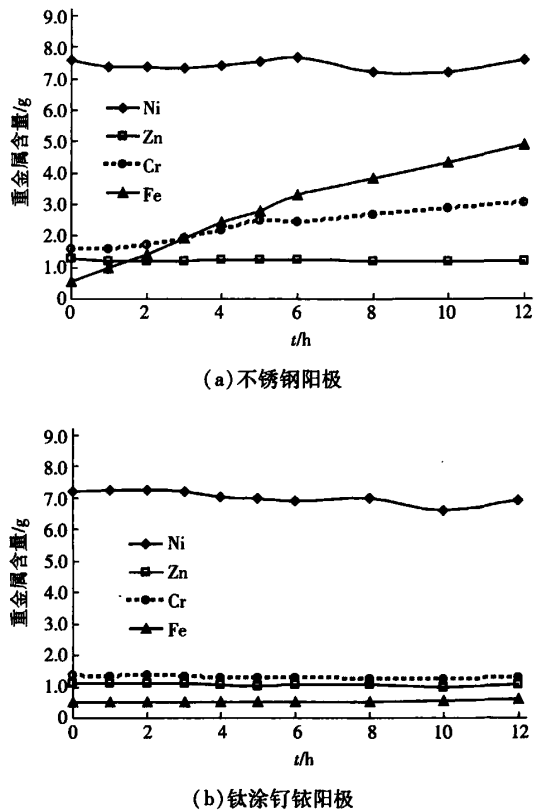


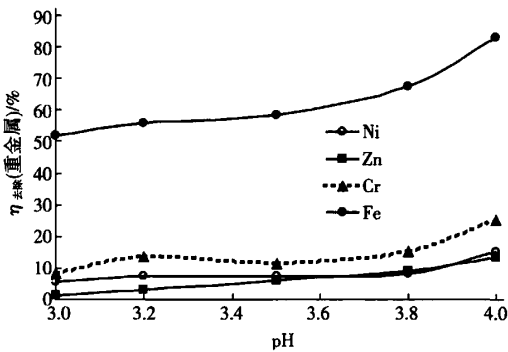
图4 不同阳极时其它重金属含量的变化

使用不锈钢阳极时[图4(a)],溶液中铁、铬含量随时间大量增加,这是由于随电解进行, $pH$ 迅速下降,不锈钢被腐蚀,其中的铁和铬进入溶液的缘故;使用钛涂钌铱阳极时[图4(b)],镍、铁、铬、锌

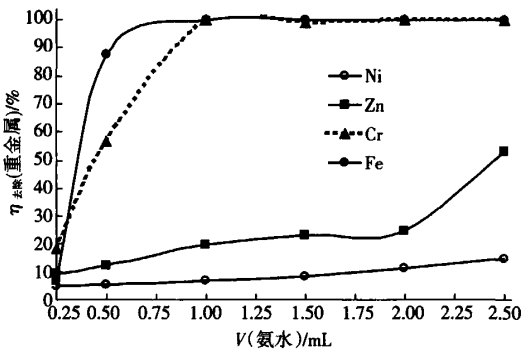
含量均不变,不会对后续工艺产生影响,因此本试验选钛涂钎钨板为阳极。

### 2.2 除铬及铁等重金属试验结果

图5为去铜后模拟液中重金属的去除率对比图,图5(a)为氢氧化物沉淀法,可以看出随pH增大,即NaOH加入量增加,几种重金属的去除率也逐渐增大,其中铁的去除率最大,当pH为4时, $\eta_{去除}$ 达到83%,铬、锌和镍的 $\eta_{去除}$ 不大,最大分别为25%、14%和15%。图5(b)为黄铵铁矾法,可以看出该方法对铁和铬的去除非常有效,两者的 $\eta_{去除}$ 已达到99%;对锌和镍的去除率也逐渐增大,加入2.5mL氨水时,两者的 $\eta_{去除}$ 分别为53%和15%。且沉淀如土状,颗粒较大,易于收集。因此,选择黄铵铁矾法较为合适,每50mL溶液选择加入1mL氨水较为合适,铁铬 $\eta_{去除}$ 达99%。



(a) 氢氧化物沉淀法



(b) 黄铵铁矾法

图5 除杂方法对重金属去除率的影响

### 2.3 电解去除镍

#### 2.3.1 pH的影响

取400mL除铬及铁等重金属后的模拟液加入8g硼酸作为缓冲剂。图6为除铬及铁等重金属后

模拟液pH分别为3.64、4.65、5.5电解时,溶液中镍锌去除率随时间的变化关系曲线。从图中可以看出,镍去除率的变化趋势为:在1h内,迅速升高到一个最大值,而后稍有上升但基本不变,说明镍的沉积在1h内已达到最大。模拟液的pH越高,镍的去除率也越大,pH分别为3.64、4.65及5.50时的最大 $\eta_{去除}$ 分别为31%、38%和42%。

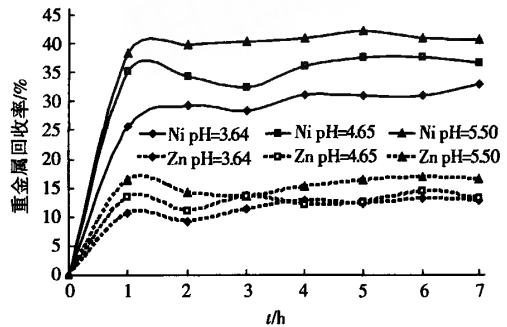


图6 不同pH下重金属去除率的变化

总体来说,镍的 $\eta_{去除}$ 较低,最高仅达42%。锌的变化规律与镍相似, $\eta_{去除}$ 很低,最高只有15%左右,但规律性不明显。

#### 2.3.2 槽电压的影响

试验发现,当 $U < 5.0V$ 时,阴极无金属析出,因此试验确定在5.0V和5.5V下电解,溶液pH为5.5,400mL电解液均加8g硼酸,作为缓冲剂。图7给出了U分别为5.0V和5.5V电解时,镍和锌 $\eta_{去除}$ 随时间的变化关系,总体趋势与图6相似,即开始时迅速升高,然后趋于稳定。总的来说去除率仍然不高,5.5V时镍的最大 $\eta_{去除}$ 只有48%,仅比5.5V电解时高6%。锌的 $\eta_{去除}$ 仍然很低,不到20%。

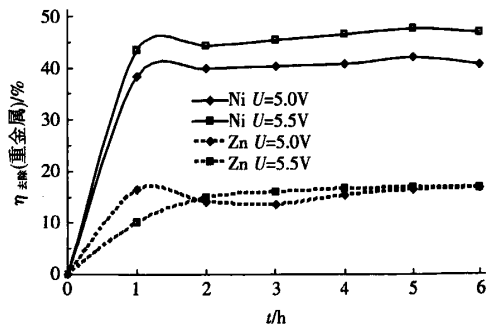


图7 不同电压电解时重金属去除率随时间的变化

#### 2.3.3 硼酸的影响

硼酸用来作为缓冲剂,使镀镍液的pH维持在

一定的范围内。试验在  $U = 5.5\text{V}$ 、溶液 pH 为 5.5 条件下,400mL 电解液中  $m(\text{H}_3\text{BO}_3)$  分别为 0、8 及 12g 电解时镍和锌的去除率随时间的变化关系曲线如图 8 所示。

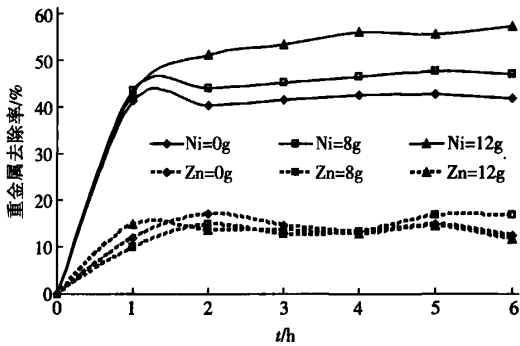


图8 加入不同量硼酸电解时重金属去除率的变化

图 8 表明:在相同的电解时间内,随着硼酸加入量的增加,镍的去除率也增加。但总体来说,镍的去除效果不是很好,最大  $\eta_{\text{去除}}$  只有 57%。

### 3 结论

1) 电解去除铜的最佳条件为:  $d = 3.5\text{cm}$ ,  $U = 2.7\text{V}$ , 模拟液 pH 为 0.3, 钛涂钨-铍合金为阳极, 不锈钢为阴极, 电解 8h, 该铜的  $\eta_{\text{去除}}$  接近 95%。阴极沉积铜的颗粒较大, 易于剥离回收利用。

2) 在电解去除镍的试验中, 发现模拟液 pH 越高, 镍的去除率也越大, pH 为 3.64、4.65 及 5.50 的最大  $\eta_{\text{去除}}$  分别为 31%、38% 和 42%; 电压越高, 越有

利于重金属在阴极的还原沉积, 但效果不明显, 5.5V 时镍的最大  $\eta_{\text{去除}}$  只有 48%, 仅比 5.0V 电解时高 6%; 硼酸量对去除效果的影响不大。

3) 该电镀污泥酸浸模拟液中铜、镍的去除方法及工艺流程简单。药品用量较少; 电解镍过程中, 充分利用前一步热能; 且整个流程污泥大量减少, 只在酸浸和黄铵铁矾沉淀后产生少量残渣, 且黄铵铁矾沉淀渣还可重新利用, 对于污泥减量和资源再利用有较大意义。

### 参考文献

- [1] 毛语章, 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.
- [2] 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.
- [3] 彭滨. 电镀污泥中铜和镍的回收[J]. 山东化工, 2006, 35(1): 7-8.
- [4] 陈凡植, 陈庆邦, 聂晓军, 等. 电镀污泥的综合利用试验研究[J]. 化工进展, 2001, 7: 25-28.
- [5] 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.
- [6] Panda B, Das S C. Electrowining of copper from sulfate electrolyte in presence of sulfurous acid[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59: 55-67.

## 酸性无氰化学镀金溶液

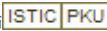
在半导体器件的制造中, 常常需要在有树脂屏蔽的 Ni-P 合金底层上化学镀金。比较普遍的工艺是采用氰化物化学镀金溶液, 不仅造成了对环境的污染, 而且氰化物镀液对 Ni-P 合金底镀层[特别是  $w(\text{P}) = 6\% \sim 9\%$  的中磷 Ni-P 合金镀层]有腐蚀作用, 使金镀层粗糙或产生针孔, 氰化物镀液的碱性也会使树脂屏蔽层受到浸蚀而溶解。

酸性非氰化物化学镀金溶液能解决上述问题, 这种镀液稳定性好, 不会腐蚀 Ni-P 合金镀层和树脂屏蔽层, 同时也免去了对有毒有害物质的处理。

酸性非氰化物化学镀金溶液的关键问题是选择

一种金的络合剂, 使其与金离子形成稳定的络合物, 采用双磺丙基二硫化物做为金离子的络合剂, 该络合剂不仅能与金离子形成稳定的络离子, 而且镀液对 Ni-P 合金底镀层无腐蚀。镀液以亚硫酸金或氯金酸盐作金源; 双磺丙基二硫化物为络合剂; 铊化合物为加速剂, 用以提高化学镀金的沉积速度, 下面是一个实例(化学镀金溶液组成): 0.5~3.0g/L 金离子、0.1~100g/L 铊离子(以硫酸铊或醋酸铊的形式加入)、 $n$ (双磺丙基二硫化物):  $n$ (金离子) = (10~11):1, pH < 6。

章奇贤 编译

作者: 李盼盼, 彭昌盛  
作者单位: 中国海洋大学, 环境科学与工程学院, 山东, 青岛266100  
刊名: 电镀与精饰   
英文刊名: PLATING & FINISHING  
年, 卷(期): 2010, 32(2)  
引用次数: 0次

## 参考文献(6条)

1. 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.
2. 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.
3. 彭滨. 电镀污泥中铜和镍的回收[J]. 山东化工, 2006, 35(1):7-8.
4. 陈凡植, 陈庆邦, 聂晓军, 等. 电镀污泥的综合利用试验研究[J]. 化工进展, 2001, 7:25-28.
5. 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.
6. Panda B, Das S C. Electrowining of copper from sulfate electrolyte in presence of sulfurous acid[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59:55-67.

## 相似文献(2条)

1. 学位论文 关晶 电镀污泥酸浸液分馏萃取除铁工艺的研究 1990
2. 学位论文 李盼盼 酸浸电解法回收电镀污泥中铜和镍的工艺研究 2009

一般电镀工业都会产生大量废液, 化学沉淀法是处理这种废液最常用的方法, 但这种方法有个最大的缺点, 就是会产生大量电镀污泥。不同于处理生活污水所产生的城市污泥, 电镀污泥主要是各种重金属的氢氧化物或硫化物沉淀, 含有多种高浓度的重金属, 如Cu、Ni、Zn、Cr等, 是一种典型的有毒废弃物, 必须对其进行安全处理。本文总结了电镀污泥国内外处理和资源化利用的现状, 并根据重金属废水的处理和回收方法, 通过对电镀污泥理化性质及酸浸效果的分析, 以重金属硫酸盐混合液(模拟电镀污泥酸浸液)为主要研究对象, 探索一种合理简单的工艺流程, 一方面减少重金属对环境的破坏, 另一方面, 回收其中主要的铜和镍, 减少资源浪费。

本文在分析青岛市某电镀厂产生的实际电镀污泥理化性质的基础上, 用硫酸酸化, 得出铜和镍在最大浸出率时的浸出条件, 结合其他主要金属的浸出浓度, 以几种重金属的混合盐溶液(CuSO<sub>4</sub>、NiSO<sub>4</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、FeSO<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)为模拟对象, 以电化学和化学沉淀为主要方法, 探索一种电解回收铜—铁铬除杂—电解回收镍的工艺流程。电解铜试验中, 主要考虑极板材料、电压、pH值对铜回收效果的影响; 除杂试验中, 对比研究氢氧化物沉淀法和黄铵铁矾法对铁铬去除率的影响, 从中选出较为合适的一种方法; 镍的回收仍然采用电解法, 重点考虑槽电压、原始pH值和硼酸加入量对镍回收效果的影响。

工艺探索试验发现: 电解回收铜试验得出的最佳条件为, 电极间距3.5cm, 槽电压2.7V, 原始pH值为0.3, 钛涂钉铌为阳极, 不锈钢为阴极, 电解时间为8h, 该条件下溶液中铜的去除率接近95%, 且能保证电解液不被其他金属污染; 比较两种除杂方法后, 选择黄铵铁矾法去除剩余溶液中的铁和铬, 处理后溶液中铁铬含量分别降至0.19mg/L和6.25mg/L, 对后续镍的电解不产生影响。此时, 锌和镍的去除率分别为20%和17%, 浓度分别为2632mg/L和16950mg/L; 在电解回收镍的试验中, 发现原始pH值越大, 镍的去除率也越大, 电压越大, 越有利于重金属在阴极的还原沉积, 随着硼酸加入量的增加, 镍的去除率也增加, 但镍的回收率不高, 为57%。

综合以上研究表明, 电镀污泥成分复杂, 通过硫酸酸浸基本上能使铜和镍全部浸出, 酸浸—电解回收铜—铁铬除杂—电解回收镍的工艺流程对铜的回收效果较好, 达到95%, 镍的回收率达到57%, 且除杂过程中的铁铬渣可被用于制作铁氧体被重新利用, 且整个流程污泥大量减少, 对于污泥减量和资源再利用有较大意义。因此, 该工艺简单有效, 为发展一种处理电镀污泥的新工艺提供了理论依据和技术支持。

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_ddjs201002012.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_ddjs201002012.aspx)

下载时间: 2010年5月14日