

从电镀污泥中回收镍、铜和铬的工艺研究

郭学益✉ 石文堂 李 栋 田庆华

中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083

✉ 通信作者, E-mail: xygu@mail.csu.edu.cn

摘 要 采用硫酸浸出-硫化沉铜-两段中和除铬-碳酸镍富集工艺, 从电镀污泥中综合回收铜、铬和镍. 考察了各工序过程中的影响因素, 获得了最佳工艺条件: 酸浸过程中反应时间为 0.5 h 反应温度为 50℃, 硫酸加入量为理论量的 0.8 倍; 沉铜过程中, 沉铜剂加入量为理论量的 1.2 倍, 反应时间和反应温度分别为 1 h 和 85℃; 采用两段除铬工序有效降低了沉淀过程中的镍损失. 整个工艺中, 铜、铬和镍的回收率分别达到 98%、99% 和 94% 以上.

关键词 电镀; 污泥处理; 金属回收; 铜; 铬; 镍

分类号 X 781.1

Recycling process of nickel, copper and chromium from the electroplating sludge

GUO Xue-yi✉, SHI Wen-tang, LI Dong, TIAN Qing-hua

School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

✉ Corresponding author, E-mail: xygu@mail.csu.edu.cn

ABSTRACT The electroplating sludge was treated for the comprehensive recovery of copper, chromium and nickel with procedures including sulfuric acid leaching, copper precipitation, chromium removal by two stage neutralization and nickel carbonate concentrating. Various processing factors were studied and the optimum conditions were obtained as follows: 0.5 h, 50℃, and 0.8 times of stoichiometric sulfuric acid addition for sulfuric acid leaching; 1 h, 85℃, and 1.2 times of stoichiometric copper precipitant addition for copper precipitation; the two stage chromium removal method decreases nickel loss in the precipitation process. More than 98% of copper, 99% of chromium and 94% of nickel originally contained in the sludge were successfully recovered by using this process.

KEY WORDS electroplating sludge disposal; metal recovery; copper; chromium; nickel

电镀污泥是电镀废水处理过程中产出的一种固体废弃物, 含有大量的重金属镍、铜和铬等, 是一种廉价的可再生二次资源^[1]. 电镀污泥是提取镍的重要原料, 人们对其处理工艺进行了一定的探索^[2-7]. 研究表明, 工艺中的除杂过程大多数选择比较成熟的化学沉淀法, 相对于溶剂萃取法、离子交换法、选择性膜处理法和生物处理法等工艺来说^[8-13], 其具有处理量大、处理成本低等优点.

本文针对我国南方某电镀厂的电镀污泥进行了资源循环处理工艺的研究, 以探索出经济合理的工艺路线, 实现该电镀污泥的综合利用.

1 实验

1.1 原料

实验用电镀污泥来自我国南方某电镀厂, 外观

呈绿色、泥状, 含水量为 83.4% (质量分数). 干燥后其主要化学成分分析见表 1.

表 1 电镀污泥的主要化学成分 (质量分数)
Table 1 Main chemical composition of the electroplating sludge

%					
Ni	Cu	Cr	Fe	Ca	Mg
12.74	6.90	14.51	0.23	3.34	1.23

该原料中 Ni、Cu 和 Cr 的含量较高, 主要以氢氧化物的形式存在, 还包含少量的碱式硫酸盐. 原料中的 Ca、Mg 主要是由电镀废水沉淀处理过程中的石灰带入, 以硫酸钙和氢氧化镁的形式存在.

1.2 工艺流程

工艺流程如图 1 所示. 电镀污泥经浆化后用稀硫酸浸出, 浸出液经硫化钠沉铜、碳酸钙除铬后, 采

用碳酸镍沉淀的方式富集镍。该流程通过化学沉淀的方法,以生产硫化铜和碳酸镍的形式对 Cu 和 Ni 进行了回收。

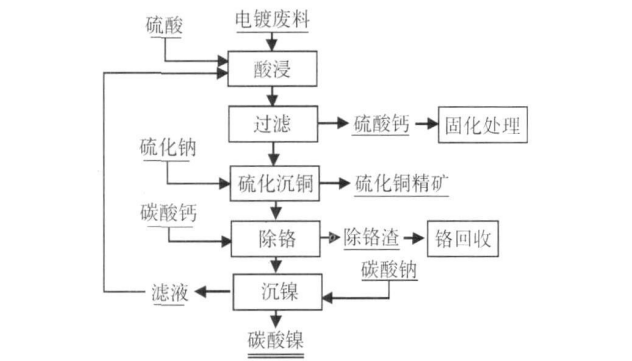


图 1 从电镀污泥中综合回收镍和铜的工艺流程示意图
Fig. 1 Process flowchart of nickel and copper recovery from the electroplating sludge

2 结果与讨论

2.1 酸浸

酸浸的目的主要是将 Ni、Cu 和 Cr 以硫酸盐的形式浸出,而将其他金属尽量留在浸出渣中。酸浸过程主要考察了浸出时间、硫酸加入量和浸出温度对各金属元素的浸出效果的影响。硫酸加入量以理论酸耗量的倍数加入,而理论酸耗量主要以原料中各金属元素全部浸出所需硫酸量进行计算。

(1) 反应时间对浸出率的影响。考察了浸出时间对各元素的浸出效果的影响,结果见图 2。由图 2 可知,浸出时间对原料中 Ni、Cu、Cr、Ca 和 Mg 的浸出率基本没有影响,其中 Ni、Cu 和 Cr 的浸出率可以在较短时间内达到 99% 以上。对于杂质 Fe,其浸出率随浸出时间的延长先增大,后趋于平缓。综合考虑,原料浸出 0.5 h 后已能够获得较好的浸出效果。

(2) 浸出温度对浸出率的影响。考察了浸出温度对各元素的浸出效果的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知, Ni、Cu、Cr、Fe 和 Mg 的浸出率受浸出温度的影响不大,而 Ca 浸出率随温度升高而减小,这主要是由于硫酸钙的溶度积随着温度升高而减小。因此,实验可以选择常温浸出。同时,从滤液的过滤性能方面考虑,提高温度有利于降低溶液黏度,改善浸出液的过滤性能,这一点在实验过程中也得到体现。所以,选择直接加入浓硫酸的方式进行浸出,利用硫酸的稀释热将浸出温度提高到 40 ~ 50℃,而不需要额外加热。浸出渣的主要成分为硫酸钙。

(3) 硫酸加入量的影响。硫酸加入量分别按照

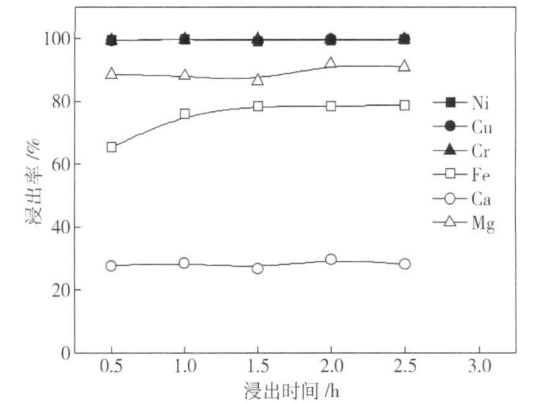


图 2 浸出时间对元素浸出率的影响(其他条件:硫酸加入量为理论酸耗量,浸出温度为 35℃)

Fig. 2 Effect of leaching time on metal extraction ratio (other conditions: sulfuric acid is added at the theoretical stoichiometric value and the leaching temperature is 35℃)

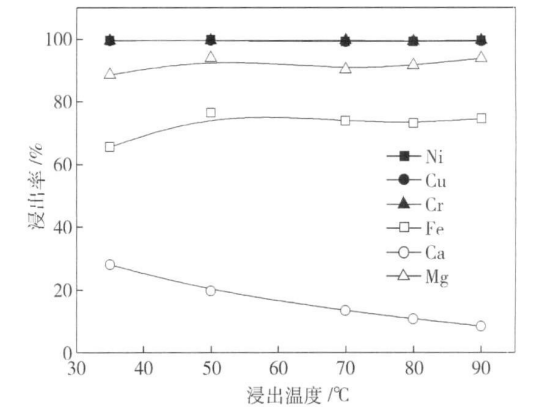


图 3 浸出温度对元素浸出率的影响(其他条件:硫酸加入量为理论酸耗量,浸出时间 0.5 h)

Fig. 3 Effect of leaching temperature on metal extraction ratio (other conditions: sulfuric acid is added at the theoretical stoichiometric value and the leaching time is 0.5 h)

理论硫酸量 0.75 ~ 1.5 倍加入,其结果见图 4。

从图 4 可以看出,在低酸浓度下, Ni、Cu 和 Cr 几乎均被浸出。当硫酸加入量小于理论量的 0.8 倍时,镍和铜的浸出率都明显下降,同时浸出矿浆的过滤性变差。这可能是由于浸出液的 pH 值大于 3 时部分溶解的铁又重新形成沉淀所致。铁的浸出率随酸度的增加而升高,当酸耗超过理论量的 0.8 倍时,其浸出率大幅升高。钙的浸出率随硫酸加入量先增大后减小,且在理论量的 0.9 ~ 1.0 倍时达到峰值,这主要是由于当溶液中的硫酸根浓度达到一定值时,溶液中的 Ca^{2+} 又重新沉淀。因此,最佳硫酸加入量为理论量的 0.80 倍。此时浸出液 pH 值为 1.5 ~ 2.5,浸出渣的过滤性能最好, Ni 浸出率可以达到 99% 以上,而铁的浸出率较低。

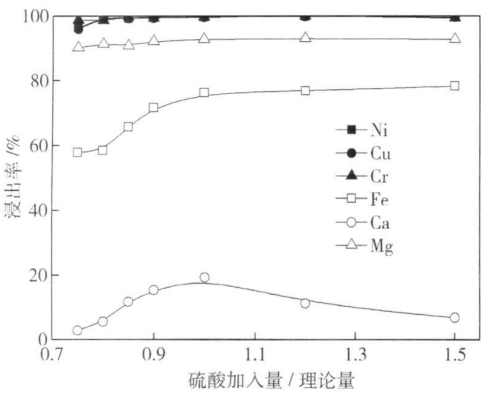


图 4 硫酸加入量对元素浸出率的影响 (其他条件: 浸出时间为 0.5 h 浸出温度 50 °C)
Fig 4 Effect of sulfuric acid added on metal extraction ratio (other conditions: the leaching time is 0.5 h and the leaching temperature is 50 °C)

2.2 沉铜

电镀污泥通过硫酸浸出, 所得浸出液成分见表 2.

表 2 电镀污泥浸出液中金属含量分析
Table 2 Assay of metals in the leach of the electroplating sludge

元素	Ni	Cu	Cr	Fe	Ca	Mg
质量浓度 / (g L ⁻¹)	14.14	7.54	15.55	0.12	1.16	1.66

由表 2 可知, 浸出液中 Ni、Cu 和 Cr 含量很高, Fe、Ca 和 Mg 含量较低. 根据各金属硫化物的溶度积^[14] (表 3) 可知, CuS 的溶度积远小于 NiS、FeS 的溶度积, 并且 Cu²⁺ 完全硫化沉淀的 pH 值远低于 Ni²⁺ 和 Fe²⁺ 开始沉淀的 pH 值, 因此采用硫化沉淀的方式从溶液中分离铜, 具有较高的选择性. 本文通过硫化沉淀的方式进行沉铜, 考察了沉铜剂用量、反应温度和反应时间对沉铜效果的影响, 结果分别见图 5 ~ 图 7.

表 3 某些金属硫化物和氢氧化物的溶度积 K_{sp} 和沉淀 pH 值 (25 °C)
Table 3 Solubility product K_{sp} and precipitation pH values of some metal sulfides and hydroxides at 25 °C

金属化合物	K_{sp}	开始沉淀 pH 值 ($M^{2+} = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	完全沉淀 pH 值 ($M^{2+} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)
CuS	34.62	6.32	4.82
NiS	20.97	0.52	2.02
FeS	18.80	1.60	3.10
Ni(OH) ₂	15.26	7.37	8.87
Fe(OH) ₃	38.58	1.82	2.82
Cr(OH) ₃	30.15	4.62	5.62

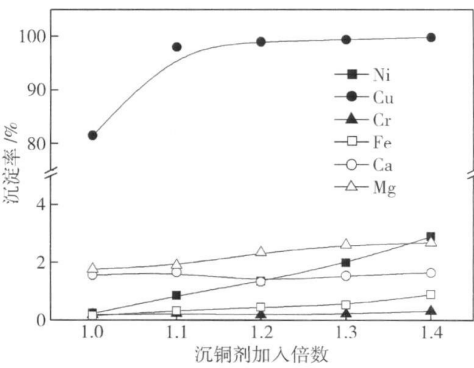


图 5 沉铜剂加入量对沉铜效果的影响
Fig 5 Effect of copper precipitant addition on copper precipitation

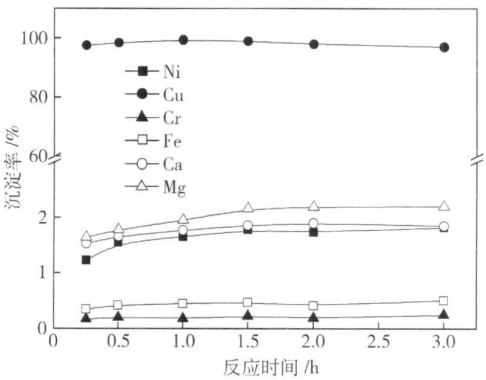


图 6 反应时间对沉铜效果的影响
Fig 6 Effect of reaction time on copper precipitation

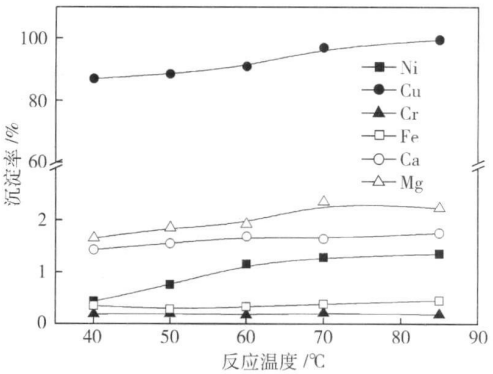


图 7 反应温度对沉铜效果的影响
Fig 7 Effect of reaction temperature on copper precipitation

从图 5 可以看出, 随着沉铜剂加入量的增大, 沉铜率也不断提高, 当加入量达到理论量的 1.2 倍时, 沉铜率可以达到 99% 以上, 且 Fe、Cr 基本不沉淀, Ni 的沉淀率随沉铜剂加入量的增大而升高, Ca、Mg 沉淀率与沉铜剂加入量关系不大. 因此, 选择沉铜剂加入量为理论量的 1.2 倍.

从图 6 可以看出, 反应时间对沉铜的效果影响较小, 反应时间达到 1 h 时, 铜的沉淀率达到 99% 以

上. 随着反应时间的增加, 沉铜率反而有所降低, 这主要是受溶液中离子浓度较高、强电解质较多而产生的盐效应的影响, 但其影响较小. 此外, 反应时间对 Ni、Cr、Fe、Ca 和 Mg 的沉淀率基本没有影响. 因此, 选择最佳反应时间为 1 h.

从图 7 可以看出, 反应温度对沉铜效果的影响较大. 提高温度有利于加快反应速率, 温度越高, 沉铜效果越好. 当温度达到 85℃ 时, 沉铜率达 99% 以上. 同时, 反应温度对 Ni、Cr、Fe、Ca 和 Mg 的沉淀率影响较小. 因此, 选择反应温度为 85℃.

选择沉铜剂加入量为理论量的 1.2 倍、反应时间为 1.0 h 和反应温度为 85℃ 的条件下进行验证实验, 得到沉铜液和沉铜渣的化学成分, 如表 4 所示.

表 4 沉铜液和沉铜渣的主要化学成分
Table 4 Main chemical composition of the leach and residue after copper precipitation

元素	沉铜液中的 质量浓度 / (g L ⁻¹)	沉铜渣中的 质量分数 / %
Ni	12.63	0.96
Cu	0.03	55.11
Cr	13.81	0.85
Fe	0.08	0.14
Ca	0.93	0.17
Mg	0.91	0.11

通过表 2 和表 4 中数据计算可知, 在上述工艺条件下, 沉铜率可以达到 99.5%, 镍的回收率可以达到 98.6%. 产出的沉铜渣含铜达到 55% 以上, 其他杂质含量很低, 可以直接作为铜精矿生产电解铜.

2.3 除铬

由表 3 可知, 三价铬的氢氧化物完全沉淀的 pH 值低于镍的氢氧化物初始沉淀 pH 值, 因此理论上可采用水解沉淀方法从溶液中选择性地沉淀三价铬. 但沉淀过程中镍的碱式盐 (3NiSO₄·4Ni(OH)₂) 也同时被析出 (其形成的 pH 值为 5.10^[19], 低于三价铬的完全沉淀 pH 值 (5.62)). 为了避免或减少水解沉淀铬时镍的损失, 采用两段除铬工艺进行除铬.

采用碳酸钙对沉铜后液进行一段除铬, 碳酸钙加入量按照理论量的不同倍数进行添加, 结果见图 8. 由图可知, 碳酸钙的添加量为理论量的 0.58 倍时, Cr、Fe 基本沉淀完全, 这说明产生的沉淀主要以碱式碳酸盐为主. 同时, 随着碳酸钙加入量的增加, Cr、Fe 的去除率也不断提高, 而 Ni 沉淀率也在

增加. 所以, 碳酸钙加入量为理论量的 0.5 倍时比较理想, 此时 Cr 和 Fe 的去除率分别为 93% 和 85%, 镍的回收率达到 87%.

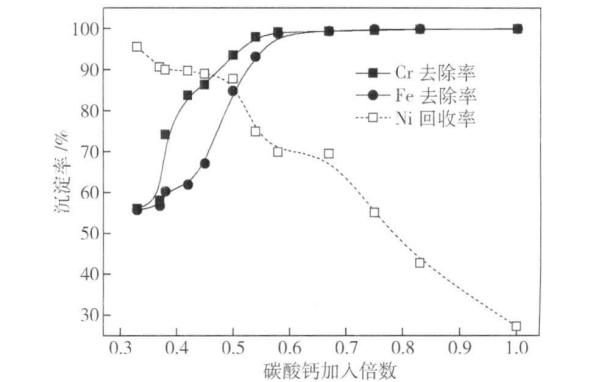


图 8 碳酸钙除铬实验结果
Fig 8 Experiment results of chromium removal by adding calcium carbonate

采用酸性水洗涤除铬渣, 渣中 60% 以上的镍被洗出, 同时 98% 以上的铬被留在渣中, 这说明浸出渣中的镍大部分为被吸附的硫酸盐. 为了减少除铬过程中镍的损失, 确定在一段初步除铬的基础上进行二段深度除铬, 二段除铬渣返回浸出工序. 实验结果表明, 对沉铜后液进行两段除铬, 其除铬率可以达到 99% 以上, Ni 回收率可以达到 97% 以上, 同时 Fe 去除率也达到 99% 以上. 通过两段除铬, 溶液中 Cr、Fe 可以降低到较低的水平; Ca、Mg 的含量较高, 但对后续工艺 (如电积镍工艺) 影响不大. 二段除铬后液成分见表 5. 一段除铬渣的主要化学成分见表 6. 可以看出, 一段除铬渣中钙含量较高 (主要为硫酸钙), 其他杂质含量较少. 采用稀硫酸重溶-中和沉淀的方式处理一段除铬渣, 可制得粗制氢氧化铬, 其化学成分见表 7. 该产品中铬的质量分数大于 30%, 可以作为生产铬盐的原料.

表 5 二段除铬后液主要化学成分
Table 5 Main chemical composition of the leach after the second removal of chromium

元素	Ni	Cu	Cr	Fe	Ca	Mg
质量浓度 / (g L ⁻¹)	10.43	0.01	0.002	0.001	0.58	0.55

表 6 一段除铬渣主要化学成分 (质量分数)
Table 6 Main chemical composition of the residue after the first removal of chromium

%					
Ni	Cu	Cr	Fe	Ca	Mg
0.76	0.01	10.86	0.63	13.39	0.04

表 7 粗制氢氧化铬主要化学成分(质量分数)
Table 7 Main chemical composition of the crude chromium hydroxide

Ni	Cu	Cr	Fe	Ca	Mg
0.06	0.001	32.93	0.72	0.59	0.07

2.4 镍的富集

采用工业纯碱为沉淀剂对除铬后液进行镍富集,沉淀温度为 85~90℃,反应时间为 4 h 终点 pH 值为 7.8~8.0 得到沉淀物的主要化学成分如表 8 所示.

表 8 碳酸镍沉淀的主要化学成分(质量分数)
Table 8 Main chemical composition of NiCO₃ precipitates

Ni	Cu	Cr	Fe	Ca	Mg
41.43	0.03	0.006	0.002	2.32	1.53

对比表 5 和表 8 可知,通过沉淀法富集镍的同时,其他杂质如铜、铁和铬也被富集,而且富集倍数基本相同.碳酸镍经稀硫酸溶解后可用于电积镍工艺.

综合计算,整个工艺过程中,Cu 总回收率可达 98% 以上,铬回收率可达 99% 以上.两段除铬工序降低了镍的损失,使镍总回收率达到 94% 以上,远高于相关文献[2-10]中的报道(80%~85%).本研究为电镀污泥中 Ni、Cu 和 Cr 的高效回收提供了经济可行的工艺路线.

3 结论

(1)采用硫酸浸出-硫化沉铜-两段中和除铬-碳酸镍富集工艺从电镀污泥中回收 Cu、Cr 和 Ni 其回收率分别可达 98%、99% 和 94% 以上.

(2)酸浸过程最优条件为:酸浸时间为 0.5 h 酸浸温度为 50℃,硫酸加入量为理论量的 0.8 倍;沉铜过程最优条件为:沉铜剂加入量为理论量的 1.2 倍,反应时间和反应温度分别为 1 h 和 85℃;两段除铬过程可以使铬的去除率达到 99% 以上,获得的除铬渣经提纯后可作为生产铬盐的原料;除铬后液中的镍采用纯碱沉淀富集.

(3)该工艺过程中不产生任何有毒废气,过程中的废水基本上被循环使用,由于物料中的重金属 Ni、Cu 和 Cr 均得到了高效回收,产出的污泥中基本不含重金属,工艺过程环境友好.

参 考 文 献

[1] Chen K, Shi T H, Wang Z C, et al. Research progress of recovery and reclamation of chromium from electroplating sludge. Electro-

Plat Finish, 2007, 26(5): 43
(陈可,石太宏,王卓超,等.电镀污泥中铬的回收及其资源化研究进展.电镀与涂饰,2007,26(5):43)
[2] Li X F, Yang J K. The comparative study on acid leaching of chromium-bearing sludge. J Jiangsu Teach Univ Technol, 2006, 12(2): 26
(李雪飞,杨家宽.含铬污泥酸浸方法的对比研究.江苏技术师范学院学报,2006,12(2):26)
[3] Yang J D. Study on the recycle technology of the copper-nickel-chromium-zinc from the electroplating sludge. Chem Eng Equip, 2008(6): 138
(杨加定.电镀污泥中铜、镍、镉、锌的回收利用研究.化学工程与装备,2008(6):138)
[4] Yang Z N, Chen Z C, Gao D M, et al. Recovery of copper and nickel from electroplating sludge. Environ Pollut Prev, 2008, 30(7): 58
(杨振宁,陈志传,高大明,等.电镀污泥中铜镍回收方法及工艺研究.环境污染与防治,2008,30(7):58)
[5] An X W, Han W, Fang Y G. Research about recovery nickel and copper from electroplating sludge. J North China Inst Water Conserv Hydrol Electr Power, 2007, 28(1): 91
(安显威,韩伟,房永广.回收电镀污泥中镍和铜的研究.华北水利水电学院学报,2007,28(1):91)
[6] Li Y, Li Y L, Zheng B, et al. Resource recovery of chromium from electroplating wastewater. Environ Sci Technol, 2009, 32(6): 145
(李岩,李亚林,郑波,等.含铬电镀废水的资源化处理.环境科学与技术,2009,32(6):145)
[7] Chen Y S, Zhou S Q. Research advances of treatment technologies for electroplating sludge. Environ Prot Chem Ind, 2007, 27(2): 144
(陈永松,周少奇.电镀污泥处理技术的研究进展.化工环保,2007,27(2):144)
[8] Yu D L, Qin Q X, Liu S L. Electrolytic recovering of nickel from nickel plating wastewater. Electroplat Pollut Control, 1997, 17(2): 22
(于德龙,覃奇贤,刘淑兰.电解回收镀镍废水中镍的研究.电镀与环保,1997,17(2):22)
[9] Zhang L W, Huang W F. Principle and current status of nickel-containing effluent treatment using emulsion liquid membrane. Electroplat Finish, 2003, 22(1): 27
(张利文,黄万抚.乳状液膜法处理含镍废水的原理与研究现状.电镀与涂饰,2003,22(1):27)
[10] Li Q L, Chen S H, Wang X P. Resource disposal of electroplating wastewater. Chin J Nonferrous Met, 1998, 8(2): 551
(李庆伦,陈淑华,王晓鹏.电镀废水的综合处理系统.中国有色金属学报,1998,8(2):551)
[11] Zhu W P, Yang Z H. The metals recovery from electroplating sludge using solvent extraction. Water Wastewater Eng, 1995, 12, 16
(祝万鹏,杨志华.溶剂萃取法回收电镀污泥中的有价金属.给水排水,1995,12:16)
[12] Shi Y, Zhang T P, Li M G, et al. Bio-leaching of heavy metals from electroplating sludge by Thioacidillus. Ecol Environ, 2008,

17(5): 1787

(施燕, 张太平, 李木桂, 等. 利用硫杆菌淋滤电镀污泥中的重金属. 生态环境, 2008 17(5): 1787)

[13] GuoM X, SunP D, Lou JQ. Extraction of chromium from electroplating sludge by sodium oxidation method. Environ Sci Technol. 2009 32(7): 50

(郭茂新, 孙培德, 楼菊青. 钠氧化法回收电镀污泥中铬的试验研究. 环境科学与技术, 2009 32(7): 50)

[14] Chen JY. Handbook of Hydrometallurgy. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005. 178

(陈家镛. 湿法冶金手册. 北京: 冶金工业出版社, 2005 178)

[15] Fu C S. The Principle of Nonferrous Metallurgy. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007. 346

(傅崇说. 有色冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 2007 346)