

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.10.009

镀镍废水的资源化回收利用

张博¹, 李金花¹, 周保学^{1*}, 袁玥文², 袁华²

(1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 2. 南京昆腾化工科技有限公司, 南京 210000)

摘要: 针对电镀行业含镍废水达标排放的迫切需求, 以常规电镀镍、化学镀镍、锌镍合金镀镍三种典型工艺产生的废水为对象, 对含镍废水回收利用的难点和技术特点进行了总结。实现镍离子和水在电镀工艺上的回用或资源化, 对于含镍废水污染的控制具有重要意义。

关键词: 电镀; 含镍废水; 水处理; 资源化

中图分类号: X781.1 **文献标识码:** A

Resource Recovery and Utilization of Nickel Plating Wastewater

ZHANG Bo¹, LI Jinhua¹, ZHOU Baoxue^{1*}, YUAN Yuewen², YUAN Hua²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Nanjing Kunteng Chemical Technology Co. Ltd., Nanjing 210000, China)

Abstract: In order to meet the urgent demand of nickel wastewater discharge in electroplating industry, the difficulties and technical characteristics of nickel wastewater recovery and utilization were summarized by taking the wastewater produced by conventional nickel plating, chemical nickel plating and zinc-nickel alloy nickel plating as the example. It is of great significance for in-situ recycle or resource utilization of nickel ions and water in the electroplating production line for the control of nickel wastewater pollution.

Keywords: electroplating; nickel-containing wastewater; water treatment; recycling

镀镍作为材料防腐蚀、耐磨损、增强硬度和装饰性的一种手段, 广泛应用于基础制造、电子元件制造^[1]、航天^[2-3]等领域, 其加工量在电镀行业中居第二位, 仅次于镀锌。镍离子污染会引发皮炎、呼吸器官障碍及呼吸道癌症等一系列病症^[4]。电镀厂镍离子废水的排放, 是环境镍离子污染的重要来源。

近年来, 随着国家环境保护力度的加强, 对重金属离子, 特别是镍离子的排放提出了高要求。根据《GB 21900-2008 电镀污染物排放标准》, 总镍排放

限值为 0.1 mg/L, 同时对 COD_{Cr}、氨氮、总氮和总磷等污染物的排放也提出了更高的要求。镀镍废水的高效资源化回收利用是解决镍污染的根本途径。本文针对目前电镀行业镀镍的主要工艺, 对其资源化回收利用工艺特点、适用范围、达标排放难点等进行了总结展望, 以期对电镀镍污染的控制提供思路。

1 电镀镍废水处理与资源化利用

电镀镍工艺产生的废水主要含有镍盐(硫酸镍、

收稿日期: 2020-06-22

修回日期: 2020-09-07

作者简介: 张博(1997—), 男, 硕士研究生, email: zhangb229@sjtu.edu.cn

通信作者: 周保学, email: zhoubaoxue@sjtu.edu.cn

基金项目: 上海市科学技术委员会项目(2023240500, 19DZ1208300)

氯化镍、氨基磺酸镍等)、硼酸及有机添加剂等^[5-6]。这类废水中一般不含强络合剂,适合进行镍离子和水的资源化利用处理。离子交换、化学沉淀、电渗析及电去离子技术是目前较为常用的资源化利用技术,近年来萃取、生物吸附等技术及多种技术结合处理电镀镍废水也受到了一定的关注。

1.1 离子交换技术

离子交换技术的原理是废水中的重金属离子会与离子交换剂中的同电荷离子发生交换。经过酸性阳离子交换树脂处理, Ni^{2+} 由电镀镍废水进入树脂,经洗脱后得到杂质较少的含镍洗脱液,进而实现镍离子回槽使用(或获得镍盐)及废水回用,并容易达到镍离子的排放标准要求。强酸性和弱酸性离子交换树脂均可用于镍离子的回收处理,其中强酸性阳离子交换树脂具有较好的化学稳定性与耐热性,弱酸性阳离子交换树脂交换容量较大,再生剂消耗量较少^[7]。付丹等^[8]研究表明,选用弱酸性阳离子交换树脂处理电镀镍废水,镍回收率可达 99%,出水镍离子浓度低于 0.1 mg/L,可以作为清洗水回用工艺路线;强酸 1 号、2 号树脂^[9]也被证实对电镀镍废水中镍的分离与回收具有较好的效果,可以实现 96.3% 的镍回收率。离子交换技术具有树脂可再生、装置简单、操作方便等优点,是目前镍离子资源化利用较为理想的途径。但离子交换树脂通常需要利用强酸等进行再生以保证离子交换量,再生后产生的再生废液需要进行额外处理,增加了处理成本。

1.2 化学沉淀技术

化学沉淀技术的原理是投加沉淀剂与镍离子形成污泥沉淀,再将沉淀转化为镍的工业产品,而废水则经膜分离技术纯化回用。但是,这种化学沉淀的回收利用技术,其排水难以满足排放标准要求。近年来利用新型重金属螯合沉淀剂技术,作为末端的达标排放技术得到了发展。这类螯合沉淀剂多为长链大分子物质,能够大量捕捉重金属离子,只需投加少量螯合沉淀剂,絮凝沉淀后即可将 Ni^{2+} 从水中分离。王文丰等^[10]研究表明,在 pH8.0~8.5 时,每吨废水投加 100 g DTCR 螯合沉淀剂,出水镍离子浓度为 0.03 mg/L,远低于排放标准要求。

从污泥沉淀中回收镍,可以采用萃取、电解、离子交换、膜分离等^[11-12]手段。化学沉淀技术工艺简单,操作简便,但该技术回收镍需要先产生含镍污泥,不利于镍直接回用于生产线,另一方面回收后剩

余的污泥仍需处置,增加了处理成本。

1.3 电渗析技术及电去离子技术

电渗析技术是一种膜分离技术,在电位差的驱动下,利用离子交换膜的选择透过性实现带电离子的浓缩。Benvenuti T 等^[13]利用电渗析技术处理电镀光亮镍废水,实现了 97% 的镍回收率。废水经电渗析处理后得到高浓度含镍溶液和稀溶液,浓溶液回用于镀槽,未对镀件质量造成影响,稀溶液电导率接近自来水,可回用为清洗水。电渗析技术可以实现镍和水的同步回收与回用,但电镀镍废水中存在的部分有机添加剂可能会造成膜污染,缩短离子交换膜的寿命,此外,电渗析技术对于低浓度电镀镍废水的处理效果不佳,这是由于低浓度废水中膜表面和废水中的浓度梯度较大,浓差极化更为显著,导致过膜阻力增大,电耗增加^[14]。化学清洗或周期性反转电极^[15]可以缓解膜污染问题,而针对低浓度电镀镍废水,电去离子技术被认为是一种较为理想的处理方法。

电去离子技术是电渗析技术与离子交换技术的结合,其原理与电渗析技术类似,但在淡水室填充了离子交换树脂以强化离子的迁移过程,减少离子浓度低时导致的能耗上升。Lu H X 等^[16]采用两级电去离子技术处理 Ni^{2+} 浓度为 50 mg/L 的模拟电镀镍漂洗废水, Ni^{2+} 去除率达到 99.8%,最终得到 Ni^{2+} 浓度为 11.0 g/L 的浓缩液及电导率低于 0.625 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的稀溶液,分别可回用为镀液和工艺用水。

1.4 其他资源化利用技术

目前,利用萃取剂直接从废水中萃取镍^[17]、生物吸附^[18]等技术均得到了一定的发展,但距离实际应用尚有一段距离。如萃取剂多为有机物,萃取后难以实现镍的直接回用,此外,萃取剂的价格也是限制其应用的一个重要因素。生物处理成本较低,无二次污染,但生物处理产生的污泥既不利于镍的回收,又增加了处置成本。

采用多种技术结合处理并回收废水中的镍和水也受到了较为广泛的关注,如张学俊等^[19]采用化学沉淀-微滤-络合-超滤处理高浓度含镍废水,镍离子截留率接近 100%,渗透液中总镍含量满足要求。

2 化学镀镍废水处理与资源化利用

与电镀镍废水不同,化学镀镍废水存在络合剂,如柠檬酸、苹果酸、酒石酸等^[20]。此外,废水中存在

还原剂如次磷酸钠、亚磷酸钠以及有机添加剂如稳定剂、光亮剂、缓冲剂等。络合态镍溶于水,较为稳定,难以通过化学沉淀去除。因此,化学镀镍废水的资源化利用难度大,废水达标排放更为困难。化学镀镍废水的资源化利用,通常采用离子交换、电沉积、催化还原、膜分离等技术,但部分技术需要预先进行破络处理。

2.1 离子交换技术

离子交换树脂技术有助于实现废水的在线分离原位回用。但化学镀镍废水中,镍多为络合态,以配位阴离子的形式存在,因此常用的离子交换树脂对镍的资源化回收效果有限,需要选用比与镍络合能力强的阳离子交换树脂进行交换。此外,选用阴离子交换树脂与镍的络合阴离子交换,返槽回用镍的络合阴离子也是较好的选择。如采用阴离子交换树脂NK-ELN-1和NK-ELN-2^[21]可与柠檬酸镍发生交换,再生后洗脱液回槽使用,镍回用率可达96%。螯合型离子交换树脂(如D463)可与镍发生较强的络合或螯合作用,将镍从配合物中吸附至树脂中,可以实现镍盐的回收^[22]。此外,利用阴离子交换树脂还可以交换亚磷酸根离子,从而实现磷的去除^[23]。

南京昆腾化工科技有限公司和上海交通大学,联合研发了离子交换技术资源回收含镍废水的工艺流程(图1),并在多个企业进行了工业化应用。回收的镍离子返回电镀槽使用(或回收镍盐,亦可以电沉积回收金属镍),回收的水作为工艺水使用。镍的回收率可以稳定达到90%,水的回收率在85%以上,外排水镍离子稳定达到排放标准。

2.2 破络技术

尽管利用高吸附能力离子交换技术回收化学镀镍废水是具有发展前景的技术,但是也有相当多企业仍在采用先破络,后处置的镍回收利用的技术方案。因此,破络就成为该方案的关键。化学镀镍废水中络合物的破络,可利用化学药剂破络、电化学氧化、具有强氧化性的自由基破络等,由此发展了化学药剂破络、电催化以及Fenton、臭氧等高级氧化破络技术。以氧化钙、氯化钙和氯化钡为破络剂,并投加混凝剂,处理化学镀镍废水,镍去除率可达99.9%,出水总镍含量低于0.1 mg/L^[24]。利用电催化氧化破络,再通过化学沉淀处理化学镀镍废水,镍离子浓度为0.08 mg/L,总磷浓度为0.24 mg/L,最终出水COD为43 mg/L^[25]。电催化破络能将磷转化为

磷酸根,形成磷酸盐沉淀而具有良好除磷效果。电化学破络、Fenton和臭氧技术是目前较为常用的破络技术,它通过形成羟基自由基氧化破坏镍的络合物,将其转化为易于处理的镍离子,破络效果较好;此外体系中的羟自由基还会将亚磷酸根和次磷酸根转化为易于形成沉淀的磷酸根,而实现磷的高效去除。李洋等^[26]的研究表明,Fenton体系破络结合氢氧化钙沉淀处理化学镀镍废水, H_2O_2 投加量10 mL/L,反应时间2 h时,总磷在0.5 mg/L以下,总镍在0.1 mg/L以下,均达到排放标准要求。



图1 离子交换法资源化回收含镍废水工艺流程

Fig.1 Process for recycling nickel-containing wastewater by ion exchange method

2.3 其他资源化回收技术

有研究者直接利用化学沉淀法、催化还原法、电解法、膜分离法等^[27]对化学镀镍废水进行镍回收和水回用。化学沉淀法可以形成含镍和磷的污泥进而利用萃取、酸浸、过滤等手段回收镍和磷,但该技术无法实现对镍和磷的原位回收与回用,多用于化学镀镍废水的处理。电解、化学还原法是目前化学镀镍废水镍回收关注的两个重点。电解法通过施加外电场使废水中的 Ni^{2+} 在阴极沉积形成单质镍实现镍回收。吴志宇等^[28]通过电解-催化还原法回收化学镀镍废液中的镍单质,镍的回收率可以达到99.56%,通过投加还原剂出水再经离子交换树脂处理,总镍含量降至0.1 mg/L以下,满足标准要求。电解回收过程中不会产生含镍污泥,无需增加额外处置费用,但电耗仍是一个需要考虑的问题。化学还原法借助投加还原剂实现 Ni^{2+} 向镍单质的转化。吴思国等^[29]利用水合肼作为还原剂回收化学镀镍废液中的镍,镍回收率可达98.9%,反应产物为镍和氮气,无二次污染,但化学还原法处理后废水中磷仍以亚磷酸盐的形式存在,无法实现磷和镍的同时回收,此外还原剂的价格也是该技术的一个制约因素。水的回用则主要借助膜分离技术实现。贺框等^[30]利用组合反渗透膜和纳滤膜对化学镀镍清洗水进行处

理,将废水先后经过纳滤膜和反渗透膜,大部分离子和分子得到截留,浓缩 4 倍时产水的电导率符合电镀清洗水回用标准,可回收约 75 % 的清洗水。

3 锌镍合金废水处理与资源化利用

锌镍合金电镀废水是目前最难处理的电镀废水之一,碱性锌镍合金废水中存在大量的稳定络合剂^[31],与化学镀镍废水相比,锌镍合金电镀废水中的络合物更为稳定,结构更为复杂,处理的难度更大。

锌镍合金电镀废水的破络技术主要集中于高级氧化技术,即生成羟基自由基或强化羟基自由基氧化破坏镍的络合物,实现破络。UV/H₂O₂体系、Fenton 体系均具有良好的破络效果,李金成等^[32]利用 UV/H₂O₂预氧化工艺处理锌镍合金电镀废水,结合化学沉淀工艺后镍浓度降至 0.1 mg/L 以下,锌浓度降至 1.0 mg/L 以下,满足标准要求。

4 结论与展望

与 Zn²⁺、Cu²⁺、Cr(VI)电镀重金属相比,Ni²⁺的排放控制更为严格,因此实现含镍废水的资源化利用的需求更为迫切、更为重要。电镀镍废水资源化利用难度低,离子交换技术可实现镍和水原位回用回收。化学镀镍废水和锌镍合金废水,镍以络合态存在,高效的破络技术是进一步处置的关键。发展高容量、强吸附能力的离子交换树脂,对化学镀镍废水和锌镍合金废水进行回收回用,仍然是未来发展的主要方向。

参考文献

- [1] 符华燕. 化学镀镍技术在电子工业中的应用[J]. 通讯世界, 2015, 10: 232.
Fu H Y. Application of electroless nickel plating technology in electronic industry [J]. Telecom World, 2015, 10: 232 (in Chinese).
- [2] 朱增伟, 刘亚鹏, 胡军臣, 等. 航天制造中的电铸技术[J]. 电加工与模具, 2019, 1: 1-7.
Zhu Z W, Liu Y P, Hu J C, et al. Applications of electroforming technology in the aerospace manufacturing [J]. Electromachining and Mould, 2019, (1): 1-7 (in Chinese).
- [3] 涂满钰. 低应力氨基磺酸镀镍在航空维修中的应用[J]. 材料保护, 2019, 52(3): 123-126+133.
Tu M Y. Application of low internal stress amino-sulfonate nickel plating in aviation maintenance [J]. Materials Protection, 2019, 52(3): 123-126+133 (in Chinese).
- [4] 康立娟. 镍与人体健康及毒理作用[C]//中国微量元素科学研究会. 中国微量元素科学研究会第十三届学术研讨会论文集(二). 香港: 香港新闻出版社, 2006: 43-46.
- [5] 刘刚. 镀镍废水处理技术的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [6] 高丽娟. 离子交换工艺处理电镀镍废水的性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [7] 高丽娟, 赵庆良, 王广智, 等. 除镍离子交换树脂的优选及其效能的研究[J]. 工业用水与废水, 2016, 47(4): 58-63.
Gao L J, Zhao Q L, Wang G Z, et al. Research on optimization and efficiency of ion exchange resin for Ni²⁺ removal [J]. Industrial Water and Wastewater, 2016, 47(4): 58-63 (in Chinese).
- [8] 付丹, 程象. 电镀含镍废水现场回收技术[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(1): 22-26.
Fu D, Cheng X. On-site recovery technology of nickel containing electroplating wastewater [J]. Plating and Finishing, 2018, 40 (1): 22-26 (in Chinese).
- [9] 付丹. 镀镍漂白废液回用的研究[J]. 电镀与环保, 2011, 31(1): 41-43.
Fu D. A research on reusing the spent bleaching liquor of nickel plating [J]. Electroplating and Pollution Control, 2011, 31(1): 41-43 (in Chinese).
- [10] 王文丰. 整合沉淀法处理电镀废水的工业实践[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 9: 83-85.
Wang W F. An industrial practice of chelating precipitation to treat electroplating wastewater [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2005, 9: 83-85 (in Chinese).
- [11] 周盛兵, 芦昱. 含镍污泥的处理技术研究[J]. 河南科技, 2016, 3: 137-139.
Zhou S B, Lu Y. Research on nickel sludge treatment technology [J]. Henan Science & Technology, 2016, 3: 137-139 (in Chinese).
- [12] 张文超, 李殿秀, 李晓娟, 等. 含镍污泥中镍的分离与提纯研究[J]. 河南科学, 2016, 34(10): 1696-1698.
Zhang W C, Li D X, Li X J, et al. Separation and purification of nickel in the nickel sludge [J]. Henan Science, 2016, 34(10): 1696-1698 (in Chinese).
- [13] Benvenuti T, Krapf R S, Rodrigues M A S, et al. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 129: 106-112.

- [14] Bouhidel K E, Rumeau M. Ion-exchange membrane fouling by boric acid in the electrodialysis of nickel electroplating rinsing waters: generalization of our results[J]. *Desalination*, 2004, 167: 301-310.
- [15] Scarazzato T, Panossian Z, Tenório J A S, et al. A review of cleaner production in electroplating industries using electrodialysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 168: 1590-1602.
- [16] Lu H X, Wang Y Z, Wang J Y. Recovery of Ni^{2+} and pure water from electroplating rinse wastewater by an integrated two-stage electrodeionization process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 92: 257-266.
- [17] Sulaiman R N R, Othman N. Synergistic green extraction of nickel ions from electroplating waste via mixtures of chelating and organophosphorus carrier[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 340: 77-84.
- [18] Tahir A, Shehzadi R, Mateen B, et al. Biosorption of nickel (II) from effluent of electroplating industry by immobilized cells of bacillus species[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2009, 9(6): 462-467.
- [19] 张学俊, 曾坚贤, 张鹏, 等. 化学沉淀-微滤-络合-超滤处理高浓度含镍废水[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(4): 1106-1111.
Zhang X J, Zeng J X, Zhang P, et al. Treatment of wastewater containing high concentration nickel ions with precipitation-microfiltration-complexation-ultrafiltration processes [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36 (4): 1106-1111 (in Chinese).
- [20] 刘智颖. 还原性铁粉处理化学镀镍漂洗废水研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [21] 张笠. 化学镀镍废液用树脂法再生的研究[C]//天津市电镀工程学会. 天津市电镀工程学会第八届学术年会论文集. 天津: 天津市电镀工程学会, 1998: 38-41.
- [22] 陈健荣, 崔国峰. 化学镀镍废液处理的现状及展望[J]. *电镀与环保*, 2007, (4): 4-8.
Chen J R, Cui G F. Status and prospect of the methods for treating spent electroless nickel plating baths [J]. *Electroplating and Pollution Control*, 2007, (4): 4-8 (in Chinese).
- [23] 韦蒙蒙, 刘福强, 赵伟, 等. D463树脂对废水中镍-氨络合离子的吸附性能与机理研究[J]. *离子交换与吸附*, 2016, 32(6): 555-567.
Wei M M, Liu F Q, Zhao W, et al. Removal of complex of Ni(II) -ammonia from the wastewater by D463 and the mechanism insight [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2016, 32(6): 555-567 (in Chinese).
- [24] 李姣. 化学沉淀法处理电镀废水的实验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- [25] 唐益洲. 三维电催化氧化处理柠檬酸络合镍废水的研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2017.
- [26] 李洋, 陈忠平, 孙萌萌, 等. 化学镀镍废水中磷和镍的同步去除[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(1): 96-102.
Li Y, Chen Z P, Sun M M, et al. Simultaneous removal of phosphorus and nickel from electroless nickel plating wastewater [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(1): 96-102 (in Chinese).
- [27] 郭苏湘. 化学镀镍废液的资源回收与处理[J]. *民营科技*, 2014, (8): 28.
Guo S X. Resource recovery and treatment of spent electroless nickel plating solution [J]. *Min Ying Ke Ji*, 2014, (8): 28 (in Chinese).
- [28] 吴志宇, 黎建平, 王怡璇, 等. 电解-催化还原法回收化学镀镍废液中的镍[J]. *电镀与环保*, 2019, 39(2): 55-58.
Wu Z Y, Li J P, Wang Y X, et al. Recovery of nickel from electroless nickel plating wastewater by electrolysis-catalytic reduction method [J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2019, 39 (2): 55-58 (in Chinese).
- [29] 吴思国, 王丹丹, 芦嵩林, 等. 用水合肼还原法从化学镀镍废液中回收镍[J]. *电镀与精饰*, 2012, 34(12): 42-46.
Wu S G, Wang D D, Lu S L, et al. Researches on the recycling of nickel from spent electroless nickel plating baths by hydrazine reduction [J]. *Electroplating and Finishing*, 2012, 34(12): 42-46 (in Chinese).
- [30] 贺框, 杜建伟, 马英, 等. 膜分离技术在化学镀镍清洗水回用中的应用[J]. *电镀与涂饰*, 2017, 36(11): 587-593.
He K, Du J W, Ma Y, et al. Application of membrane separation technique in reclamation of rinsing water discharged from electroless nickel plating production [J]. *Plating and Finishing*, 2017, 36(11): 587-593 (in Chinese).
- [31] 赖奕汶, 丁汀, 黄清安. 无氰碱性锌镍合金电镀中配位剂的选择[J]. *电镀与涂饰*, 2008, (1): 5-6.
Lai H W, Ding D, Huang Q A. Selection of complexing agents for cyanide-free alkaline zinc-nickel alloy electroplating [J]. *Electroplating and Finishing*, 2008, (1): 5-6 (in Chinese).
- [32] 李金成, 郭海丽, 雷铠玮, 等. $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 预氧化处理锌镍合金电镀废水的研究[J]. *工业水处理*, 2016, 36(4): 54-57.
Li J C, Guo H L, Lei K W, et al. Study on $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ pre-oxidation for treating zinc-nickel alloys electroplating wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(4): 54-57 (in Chinese).