

含镍、含酚废水处理

上海市轻工业研究所 上海染化三厂

上海科学技术出版社



治理三废技术小丛书

《治理三废技术小丛书》之一

含镍、含酚废水处理

上海市轻工业研究所 上海染化三厂

上海科学技术出版社

《治理三废技术小丛书》之一

含镍、含酚废水处理

上海市轻工业研究所 上海染化三厂

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 1.25 字数 25,000

1978年5月第1版 1978年5月第1次印刷

书号: 15119·1948 定价: 0.18元

目 录

弱酸性阳离子交换树脂处理镀镍废水

上海市轻工业研究所

一、镀镍废水的成分.....	2
二、树脂类型的选择.....	7
三、弱酸性阳离子交换树脂处理镀镍废水的基本原理.....	11
I. 转形	11
II. 吸附	12
III. 再生	13
IV. 有机物的影响	15
四、两床法流程.....	16
五、封闭装置的操作.....	18
六、分析方法.....	23
七、实际效果及存在问题.....	26

用 N-503 处理含酚废水

上海染化三厂

一、概况.....	29
二、处理原理.....	30
三、工艺流程.....	32
四、分析方法.....	33
五、存在问题.....	35

33553

弱酸性阳离子交换树脂处理镀镍废水

上海市轻工业研究所

电镀镍是各工业部门最广泛采用的电镀工艺之一，所耗用的金属镍和镍盐都是极其有用的重要资源。镀镍废水中含镍离子一般达数十毫克/升，如放任自流，不仅流失宝贵资源，还对周围环境造成污染。

过去国内镀镍废水处理在生产上没有应用，据资料介绍有化学沉淀法、真空蒸发回收处理、电渗析、逆渗透及离子交换树脂处理等方法。由于化学沉淀法产生大量废渣，真空蒸发耗费热能太大，电渗析及逆渗透法国内有关单位已在进行试验研究，目前能抗有机物污染的电渗析及逆渗透膜尚缺乏供应，故我们进行了离子交换树脂处理镀镍废水的研究。试验结果表明，强酸性阳离子交换树脂虽也能处理镀镍废水，但由于树脂的再生性能较差，耗用再生剂硫酸的数量多，从而所获的洗脱液不仅浓度低，而且还含有很多的游离硫酸，须进一步解决洗脱液回收利用问题。如采用再生性能优越的弱酸性阳离子交换树脂，所获洗脱液中硫酸镍浓度高而游离酸含量很少，便于回收利用。

上海卷尺厂的容积为 6000 升的尺带自动镀镍槽，采用了 #110 丙烯酸型弱酸性阳离子交换树脂处理镀镍废水，经过二年的实践，证明用简单的设备和少量树脂就可达到化害为利、变废为宝的目的。我们所做的工作还很不够，为了互相交流，我们将处理的原理和实践作一简单的介绍。关于离子交换树脂基础知

识、设备、材料及常用计算等,可参阅《离子交换树脂处理含六价铬废水》,这里不再赘述。

一、镀镍废水的成分

镍镀层呈白色,具有较高的硬度和良好的延展性。在常温下能抵抗空气、水和碱的侵蚀,高温时镍的表面形成氧化膜,可避免进一步的腐蚀。镍在盐酸和硫酸中溶解都很缓慢,在稀硝酸中易溶解,浓硝酸则能使镍钝化。总之,镍具有优越的物理性能和化学稳定性,易于保持其表面的光泽,因此镀镍是应用最广泛的电镀工艺之一。

镍主要用于汽车、自行车、缝纫机、仪表、器械及日用五金产品等制造工业中作为防护—装饰性镀层,通常还在镍镀层上加镀一薄层更耐磨、更易保持表面光泽的铬。镍镀层的缺点是具有较高的孔隙率,它是一种阴极性镀层,当镀层较薄时不能有效地保护基体金属。近年来常采用多层电镀,如铜/镍/铬,镍/铜/镍/铬,双层镍/铬(即半亮镍/亮镍/铬),三层镍/铬(即半亮镍/冲击镍/全亮镍/铬)以及双层镍/镍封闭/铬等等。这种多层镀镍法可进一步减少镍镀层的孔隙和提高抗腐蚀性能。此外,镀镍还可用于提高镀件表面的硬度。依照上述各种不同要求,镀镍槽的溶液成分和工艺条件也将有所差异。

绝大多数的镀镍槽采用硫酸盐电解液。电镀暗镍(又称乌镍)的槽液成分较简单,表1列出了五种镀暗镍的工艺规范,溶液成分中硫酸镍是提供镍离子的主盐;氯化物可促进阳极溶解,减少阳极极化;硫酸钠能增加溶液的导电性并改善分散能力;硫酸镁主要的作用是使镍镀层洁白细腻;硼酸的存在能稳定电解液的pH值,倘与氟化物混合使用,则缓冲作用更大;双氧水是氧化剂,可降低或消除阴极上析出的氢气泡,从而避免镀层产生

表 1 硫酸盐电镀暗镍工艺规范实例

类 型		暗镍 1	暗镍 2	暗镍 3 (瓦特镍)	暗镍 4	暗镍 5 (快速)
克/升						
溶 液 成 分	硫酸镍	NiSO ₄ ·7H ₂ O	140~170	150~250	250	250~300
	氯化镍	NiCl ₂ ·6H ₂ O	—	—	—	30~40
	氯化钠	NaCl	7~12	8~10	5	—
	无水硫酸钠	Na ₂ SO ₄	25~35	25~40	—	0~20
	硫酸镁	MgSO ₄ ·7H ₂ O	20~30	—	50	—
	硼酸	H ₃ BO ₃	25~35	30~35	30	35~40
	氟化钠	NaF	—	—	4	—
	十二烷基磺酸钠	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	—	0.1	—	—
	30%双氧水	H ₂ O ₂	—	—	0.1毫升/升	—
	温度(℃)	18~30	25~35	45~60	45~50	45~50
操 作 条 件	pH值	5.2~5.6	5.0~5.5	3.0~4.0	4.0~4.5	4.0~4.5
	阴极电流密度(安/分米 ²)	0.5~1.2	0.5~1.0	1.0~2.5	1.0~1.5	2.0~3.0
	其 它	—	—	—	—	阴极移动

表 2 硫酸盐电镀光亮镍工艺规范实例

类 克/升		亮镍 1 (全光亮)	亮镍 2	亮镍 3	亮镍 4	亮镍 5	亮镍 6 (滚镀)
溶 液 成 分	硫酸镍	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250~300	280~300	140~300	250~300	200~250
	氯化镍	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30~50	30~40	—	—	—
	氯化钠	NaCl	—	—	5~15	7~12	10~15
	无水硫酸钠	Na_2SO_4	—	—	—	20~35	10~15
	硫酸镁	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	20~30
	硼酸	H_3BO_3	35~40	35~40	25~30	35~40	35~40
	十二烷基磺酸钠	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	0.1	0.1	—	0.1~0.15	—
	氟化钠	NaF	—	—	5~6	—	—
	糖精钠	$\text{COC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNa}$	0.6~0.8	—	—	—	0.5~1.0
	香豆素	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$	0.2~0.3	0.15~0.3	—	—	—
		$\text{HOH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ 1,4-丁炔二醇	0.6~0.8	—	—	0.2~0.3	—

(续表)

类 型 克/升		亮镍 1 (全光亮)	亮镍 2	亮镍 3	亮镍 4	亮镍 5	亮镍 6 (滚镀)
溶 液 成 分	醋酸	—	1~3	—	—	—	—
	甲醛(37%)	—	—	0.15~0.2 毫升/升	—	—	—
	2,7-萘二 磺酸钠	—	—	—	2~4	—	—
	对甲苯磺 酰胺	—	—	—	—	0.2~0.3	—
	水合三氯 乙醛	—	—	—	—	0.2~0.3	—
	氯化镉	—	—	—	—	—	0.01~0.05
操 作 条 件	温度(℃)	45~55	45~50	55~60	30~50	50~55	15~30
	pH值	3.8~4.6	4~4.5	3.8~4.2	5.8~6.2	4.0~4.5	5.0~5.6
	阴极电流密度(安/分米 ²)	3~4	3~4	3~4	0.5~1	1.5~2.5	50~80A/桶 (约15公斤)
	其 它	阴极移动	空气搅拌 阴极移动	阴极移动	如加搅拌 电流密度 可增加	阴极移动	

“针孔”；十二烷基磺酸钠等表面活性剂(亦称润湿剂)也常用以防止“针孔”，其作用是降低溶液的表面张力，使生成的氢气泡不易吸附于阴极表面。

镀亮镍的槽液中含多种附加剂，成分较复杂，表2列出了六种实例。这些附加剂中，糖精钠、对甲苯磺酰胺、萘磺酸盐等含有C—S键的有机物称为Ⅰ类发光剂；含有C=O、C=C、C≡C、C=N、C≡N、C—S—H、N=O、N=N、N—C=S或—C=COO—C—等基团的有机化合物称为Ⅱ类发光剂，例如香豆素、甲醛、水合三氯乙醛及1,4-丁炔二醇等。光用Ⅰ类发光剂不能获得全光亮镀层，它的作用为：(1)使镀层具有压应力，抵销因加入Ⅱ类发光剂所引起的镀层张应力；(2)扩大光亮电镀的电流密度范围；(3)减少镀液对杂质的敏感性。Ⅱ类发光剂的特点是可获得全光亮镀层，但电流密度范围狭窄，并使镀层产生很大的张应力，引起脆性。一般都把这二类有机发光剂配合使用。无机物如镉、锌、铅的盐类有时也用作Ⅱ类发光剂。Ⅱ类有机发光剂中的1,4-丁炔二醇及香豆素还具有整平作用，即遮盖抛光后在镀层上留下的细微划痕，可减轻或省略抛光工序，因此它们又常被称为整平剂。

表2中亮镍1是典型的挂镀全光亮镍，亮镍6是滚镀全光亮镍，亮镍2~5都是半光亮镍，其中2和3适用于双层镀镍打底。

在双层镍及三层镍工艺中，由于电解液中附加剂种类和用量的不同，全光亮镍镀层中含硫量均高于半光亮镍，电极电位也较负。三层镍中的冲击镍层很薄，但含硫量更高于全光亮镍，因此电极电位也最负。所谓“镍封闭”电解液即在光亮镍镀液中加入少量非金属固体(如二氧化硅等)颗粒。镀铬后，在这些非金属固体颗粒表面上没有铬的沉积，便形成了“微孔隙铬”。

上述这些以硫酸镍为主盐的镀镍工艺, 镀件出槽后均用清水漂洗 2~3 次, 以除去残留的槽液。一次漂洗后, 洗液尚呈较深的绿色, 浓度很高, 一般都直接送返镀槽回用; 经过 2~3 次漂洗后排放的废水中镍离子浓度与冲洗水量有关, 各厂均不一致, 根据我们抽样化验的结果, 最高达 150 毫克/升以上, 最低也达 10 毫克/升左右, 因此可推算出废水中各种成分的浓度约为槽液浓度的 $1/10000$ 至 $1/1000$ 。漂洗时如不采用去离子水, 废水中钙、镁离子的浓度也很高, 数量则随漂洗用水的不同来源而有所差异。对这类废水我们采用阳离子交换树脂进行吸附, 并以稀硫酸为再生剂, 洗脱下来的硫酸镍溶液可送镀槽直接回用。

其它类型的镀镍电解液, 如全氯化物、氨磺酸盐、柠檬酸盐及化学镀镍槽所排出的废水, 我们未进行试验, 故这里不作介绍。

二、树脂类型的选择

含镍的电镀废水中, 镍离子是 +2 价的, 所以应采用阳离子交换树脂进行处理。阳离子交换树脂带有酸性交换基, 根据此交换基酸性的强弱, 又可分为强酸性阳离子交换树脂、弱酸性阳离子交换树脂及中等酸性阳离子交换树脂三类。

强酸类阳离子交换树脂中, 现在最常用的是苯乙烯型的, 它的母体是苯乙烯与二乙烯苯的共聚体, 以浓硫酸处理此共聚体, 使在苯环上导入磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)。由于磺酸基的离解能力最高, 因而这种树脂是酸性最强的一种, 其酸性相当于硫酸的酸性。这种树脂对酸、碱、各种溶剂以及弱氧化剂均较稳定。

带有磷酸基($-\text{PO}_3\text{H}$)或亚磷酸基($-\text{PO}_2\text{H}_2$)交换基团的为中等酸性阳离子交换树脂, 这一类交换树脂目前使用较

少。

带有羧酸基($-\text{COOH}$)或酚基($-\text{OH}$)交换基团的为弱酸类阳离子交换树脂,目前最常用的是丙烯酸型的,这类树脂交换容量较大,再生效率高,再生剂耗量小,从而经济性较好。但其化学稳定性及耐热性均较强酸性树脂差,而且由于其交换基在水中的离解能力较低,因而交换速度慢,交换能力弱。在 $\text{pH} < 3$ 时,由于溶液中的 H^+ 抑制了树脂交换基的离解,会影响离子交换作用的进行,这类树脂的有效 pH 范围在6以上。

为了选择适合于处理镀镍废水的阳离子交换树脂,对一些阳离子交换树脂进行了吸附与再生试验,其结果见表3。

表中各种树脂由上海医药工业研究院、上海树脂厂、上海有机化学研究所实验厂、浙江塘栖争光塑料化工厂、南开大学化学系、南开大学化工厂及上海师大树脂厂等提供。

由表可见:(1)不同型号的树脂,对 Ni^{++} 的工作交换容量也不同,但在强酸树脂与弱酸树脂之间并无明显的规律。(2)为了使树脂再生完全,强酸树脂所需用的洗脱液体积多于弱酸树脂所需用的洗脱液体积,有的甚至比弱酸树脂所需用的洗脱液体积高出一倍,而且在强酸树脂的洗脱液中,往往有一个镍离子含量很低,相应地游离酸就很高的“尾部”。(3)强酸树脂的洗脱液酸性极高,一般 pH 在1左右,而弱酸树脂的洗脱液一般 pH 在4左右,接近镀镍溶液的酸度。为了有利于镍的回收再用,暂先选择弱酸性树脂处理镀镍废水。表中有些弱酸性树脂只有少量样品,还未大量生产,我们在试生产时,采用了交换容量高,再生情况好, H^+/Na^+ 比也较小的#110树脂。

南开大学化工厂#110弱酸性阳离子交换树脂湿视比重为0.7~0.76毫克/毫升,含水量为70%,全交换容量为12毫克当量/克,由丙烯酸甲酯和二乙烯苯经两次聚合而成,反应式如

表 3 不同型号树脂对于含镍废水的处理情况

树脂 类型	树脂 型号	树脂 转形	树脂 体积 (ml)	原 液 度 (Ni mg/l)	工 作 交 换 容 量 (mg/ml-R)	再 生 液 浓 度 (N)	洗脱液 体 积 (ml)	洗 脱 液 体 积 ： 树 脂 体 积	洗 脱 液 浓 度 (Ni g/l)	洗 脱 液 pH	H ⁺ /Na ⁺ 比
强酸 凝胶	1×7	Na ⁺	160	293~470	35	3	255	1.6:1	28.42	<1	
强酸 凝胶	1×7	H ⁺		386~500	40	3	300 90	1.9:1 —	26.42 4.7	<1	
强酸 大孔	742	H ⁺		386~500	19.3	3	300 30	2.1:1 —	25.31 4.2	<1	
强酸 大孔	735	Na ⁺	140	225	32	3	176 66	1.8:1	23.31 10.84	<1	
强酸 大孔	735	H ⁺		252	39	3	305 60	2.2:1 —	18.18 3.83	<1	
强酸 大孔	72	Na ⁺	140	265	37.9	3	270	1.9:1	17.44	1	
强酸 大孔	61	Na ⁺	140	230	32.8	3	225	1.6:1	24.15	1	
弱酸 凝胶	724	Na ⁺	140	243	22.5	3	110	0.8:1	36.85		0.35
弱酸	上海 有机所	Na ⁺	140	263	39.5	1	280	2:1	21.94	5	0.75
弱酸	上海 有机所	Na ⁺	140	265	41.6	3	175 20	1.4:1	32.73 38.75	5 1	0.75
弱酸 大孔	K-18	Na ⁺	140	262	22.5	3	140	1:1	25.6	3	

(续表)

树脂类型	树脂型号	树脂转形	树脂体积 (ml)	原液浓度 (Ni mg/l)	工作交换容量 (mg/ml-R)	再生液浓度 (N)	洗脱液体积 (ml)	洗脱液体积： 树脂体积	洗脱液浓度 (Ni g/l)	洗脱液pH	H ⁺ /Na ⁺ 比
弱酸大孔	南大化学系	Na ⁺	140	238	29	1	243 65	2.2:1	24.53 27.35	4 2	0.56
弱酸大孔	南大化学系	Na ⁺	140	252	40	3	165	1.3:1	35.05	4	0.56
弱酸凝胶	110	Na ⁺	140	263	43.2	1	320	2.3:1	20.74	4.8	0.54
弱酸凝胶	110	Na ⁺	344	300	43.8	3	339	1:1	44.72	4.6	0.54
弱酸凝胶	110	Na ⁺	150	120~220	37.9	3	130 60	1.3:1	50.97 26.25	4 1	0.54
弱酸大孔	27	Na ⁺	170	120~220	31.3	3	120 60	1.1:1	37.84 33.15	3 1	0.53
弱酸大孔	24	Na ⁺	170	250~350	28.2	3	113 55	1:1	44.66 26.51	4 1	0.55
弱酸大孔	169	Na ⁺	170	250~350	44.1	3	80 75	0.9:1	54.34 53.52	4 1	0.67
弱酸大孔	490	Na ⁺	155	250~350	27.9	3	75 25	0.6:1	38.99 24.21	5 1	0.72

注: 1. 试验时, 交换柱 ϕ 27, 140ml 树脂装入后, 得高约 240mm 的树脂层; 344ml 树脂装入后, 得高约 600mm 的树脂层。工作交换容量指该树脂柱漏穿时的交换容量。
2. 洗脱液体积指交换带中, Ni⁺⁺ 的绿色全部洗净时耗用的洗脱液体积。
3. 树脂体积指 Na⁺ 形树脂的体积。

图 1 所示。

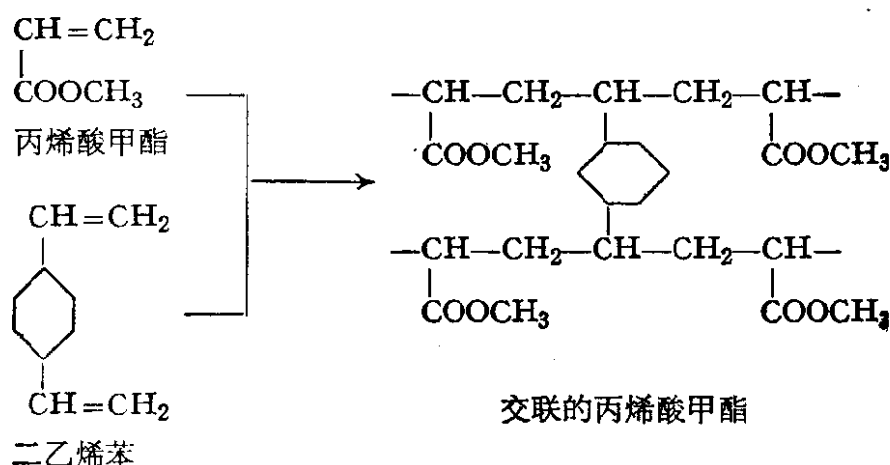


图 1 丙烯酸型弱酸性离子交换树脂的制备

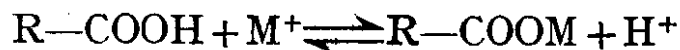
交联的丙烯酸甲酯可简写为 $R-COOCH_3$ ，加碱水解后生成钠盐(Na^+ 形树脂)，再用稀酸处理可获得 H^+ 形树脂：



三、弱酸性阳离子交换树脂处理 镀镍废水的基本原理

I. 转形

若将水中的金属阳离子以 M^+ 表示，则羧酸型弱酸性阳离子交换树脂吸附反应为：



由于羧基的酸性很弱，离解能力很小，溶液的酸度较高时，它几乎处于不离解状态，反应易于向左进行，氢离子成为最容易被吸附的离子。弱酸性阳离子交换树脂对水中阳离子的交换顺序为：



一般镀镍废水 pH 在 5~6 左右，为了保证树脂能有效地吸

附镍离子，在树脂工作前，先用 2% 的氢氧化钠溶液将其转为 Na^+ 形：



实践证实了 H^+ 形弱酸性阳离子交换树脂对于 Ni^{++} 基本不吸附。

II. 吸附

镀镍溶液中，除加入镍离子外，有时为了使镀层更加洁白、细腻，还加入少量镁离子（一般约加硫酸镁 30~50 克/升）。因此，镀镍废水中的阳离子除 Ni^{++} 外，有时还有 Mg^{++} 。此外，由于一般镀镍零件的冲洗水均采用自来水，这就不仅带入了更多的 Mg^{++} ，而且还引入了 Ca^{++} 。这些阳离子都能被 Na^+ 形弱酸性阳离子交换树脂吸附，其吸附反应如下：



定性测定阳柱中的流出水，当流出水中发现痕迹量的镍离子时，就应停止吸附，进行再生。

由于处理镀镍废水时采用弱酸性树脂，根据弱酸性树脂交换基在水中的离解能力较低，交换速度慢的特点，吸附时采用了较低的流速。一般在 $\phi 27$ ，高 240 的交换柱中，采用 6~7 米/小时的线速度，在 $\phi 140$ ，高 500 的交换柱中，采用 10 米/小时的线速度，从而保证了镍离子在柱中能有充分的存留时间而被交换。

镀镍废水处理的基本流程如图 2 所示。废水排入贮槽，用泵打入过滤器，除去悬浮物质后进入阳柱，此时，废水中所含的 Ni^{++} 被阳离子交换树脂吸附，阳柱的排出水中不含 Ni^{++} ，pH 在 7 左右，可直接回入清洗槽循环使用。阳柱吸附达漏穿后用 3N 的硫酸溶液进行再生，洗脱液为硫酸镍溶液，pH 大部分在 4~5

之间,可直接回入镀镍槽,树脂再生后,以 2% 的氢氧化钠溶液转为 Na^+ 形后即可进行下一次的吸附。

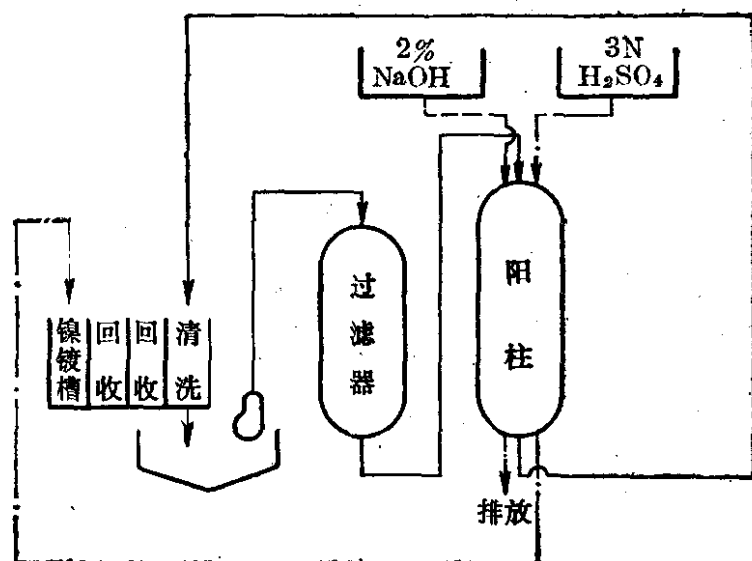
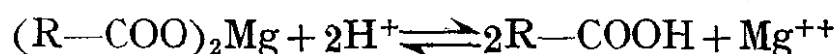
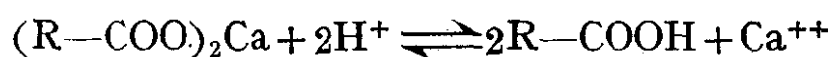
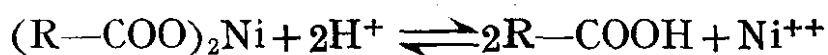


图 2 镀镍废水处理的基本流程

III. 再生

以酸处理已吸附的树脂,树脂即能获得再生,其再生反应如下:



因为镀镍溶液中的镍离子主要是以硫酸盐的形式存在的,所以树脂再生时,以硫酸作为再生剂,回收硫酸镍。虽然有些镀镍溶液中也加入一些氯化镍,但与硫酸镍相比含量要少得多,为了防止氯离子过多地积累,不宜采用盐酸作再生剂。

对于再生来说,既要求较快的再生速度,又要求较高的洗脱液浓度,所以对再生液的流速应当适当控制,在 $\phi 27$ 的交换柱中试验时,再生剂流速取 0.3 米/小时,对于 $\phi 140$ 的交换柱,则采用 0.16 米/小时的再生剂流速。