

离子交换膜及电流密度对电渗析法再生化学镀镍废液的影响

赵雨¹, 何湘柱^{1,2}, 赵国鹏², 傅志宏¹

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广州 510006; 2. 广州二轻研究所, 广州 510663)

[摘要] 应用电渗析技术,可以有效降低化学镀镍成本,减少环境污染。采用3种离子交换膜对某化学镀镍厂的废液进行电渗析再生处理,通过测定 HPO_3^{2-} 的去除率,以及 Ni^{2+} 和 H_2PO_2^- 的损失率,确定其中一种交换膜在脱盐率及对 HPO_3^{2-} 和 H_2PO_2^- 的选择性方面更好。并以此种性能较好的离子交换膜进行试验,研究了电流密度对镀镍废液中 HPO_3^{2-} , Ni^{2+} 和 H_2PO_2^- 的去除(损失)率的影响。结果表明,电流密度在 65 mA/cm^2 时,镀镍废液的再生效果最好。

[关键词] 化学镀镍; 废液; 电渗析; 再生

[中图分类号] X781.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0032-03

Effect of Ion Exchange Membranes and Current Density on the Regeneration of Spent Electroless Nickel Plating Bath by Electrodialysis

ZHAO Yu¹, HE Xiang-zhu^{1,2}, ZHAO Guo-peng², FU Zhi-hong¹

(1. Faculty of Light and Chemical, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Guangzhou Etsing Plating Research Institute, Guangzhou 510663, China)

[Abstract] Application of electrodialysis technique can effectively reduce the cost of electroless nickel plating and decrease the pollution of environment. Using three different types of ion-exchange membrane of a nickel-plating plant waste for regeneration electrodialysis treatment, by measuring the removal rate of HPO_3^{2-} , loss rate of Ni^{2+} and H_2PO_2^- , to determine one of the ion-exchange membranes both better in desalination rate and selectivity of HPO_3^{2-} and H_2PO_2^- . And using this ion-exchange membrane of a better natural capacity to experiment, studied the current density that removal (loss) rate affect of HPO_3^{2-} , Ni^{2+} and H_2PO_2^- for the nickel plating waste. The result shows that the regeneration effect of nickel plating waste is best when current density is 65 mA/cm^2 .

[Key words] electroless nickel plating; spent bath; Electrodialysis; regeneration

以次亚磷酸盐为还原剂的化学镀镍技术自1946年^[1]问世以来,因其不需外加电源,镀层厚度均匀、硬度高、耐蚀和耐磨性能好等优点,在各工业领域得到了广泛的应用^[2-3]。但镀镍液在使用六七个周期后,副产物 HPO_3^{2-} 会积累到很高的浓度,而且会产生亚磷酸镍白色絮状沉淀,阻碍 Ni-P 合金层的沉积,使得镀速显著变慢,镀层粗糙并出现针孔等质量问题,甚至镀液还会自发分解而报废^[4],这就造成了化学镀镍成本的升高,影响了化学镀镍技术的应用和发展。

化学镀镍废液的再生方法很多,国内外常用的主要有化学沉淀法、电解法、离子交换法、电渗析法、电去离子法等以及多种方法综合使用的混合处理法^[5-11]。

而电渗析法是在静电场力作用下,使阴、阳离子高效率地透过离子交换膜,从而把有害离子从溶液中分离出来,加以去除,净化后的溶液通过适当补加有效成分后得以再生。这不仅节省了镍、磷资源,降低了化学镀镍的成本,具有显著的经济效益;同时也减少了污染物的排放,具有很好的环境效益^[12]。所以,电渗析法是一种理想的化学镀镍废液再生方法。

1 实验

采用广东某化学镀镍厂的废液,废液 pH 为 4.4,主要成分 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度采用 EDTA 滴定法分

[收稿日期] 2010-07-15; **[修回日期]** 2010-07-30

[基金项目] 国家自然科学基金项目(50004003);广东省中小企业创新项目(2009CY129);广州市科技计划项目(2008J1-C041);广东省 211 工程建设项目(412110904)

[作者简介] 赵雨(1983—),男,河南人,硕士生,主攻应用电化学。

析确定, Na_2HPO_3 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度采用碘量法分析确定。

实验采用三室, 电渗析槽为自制的有机玻璃槽体, 阴极室和阳极室装载浓缩液, 中间室装载稀释液, 每一室均为 6 L 溶液, 依靠潜水泵循环。阳极为钛铌钉涂层阳极, 阴极为钛网, 电解质为 20 g/L 的 Na_2SO_4 溶液。

以离子去除(损失)率评价废液的再生效果, 稀释液中某种离子的去除(损失)率 R_e 按下式计算:

$$R_e = [(C_{IC} - C_{FC}) / C_{IC}] \times 100\%$$

式中: C_{FC} 为再生液中某离子的最终浓度, mol/L; C_{IC} 为原始废液中某离子的浓度, mol/L。

2 结果与讨论

2.1 离子交换膜的选择

离子交换膜对离子的选择性是影响镀液再生的一个重要因素。对于阳离子交换膜, 由于老化液中 Na^+ 的含量远高于 Ni^{2+} , 并且在镀液中 Ni^{2+} 以络合离子的形式存在, 因此再生过程中 Ni^{2+} 的损失会很小; 对于阴离子交换膜, 分离出 HPO_3^{2-} 和 H_2PO_2^- 是再生的关键。

实验中选择了 3 种离子交换膜进行比较: 上海的 3363 和 3364 异相离子交换膜 A、浙江的异相离子交换膜 B 和山东的均相离子交换膜 C。电流稳定在 10.8 A, 处理废液 48 h, 膜的有效使用面积为 165 cm^2 , 则电流密度为 65 mA/cm^2 。处理前废液中 HPO_3^{2-} 和 H_2PO_2^- 的质量浓度分别为 185.32, 45.83 g/L。图 1、图 2 分别为 HPO_3^{2-} 和 H_2PO_2^- 从稀释液中透过 3 种交换膜到浓缩液中的实验结果。

稀释液中 HPO_3^{2-} 、 H_2PO_2^- 和 Ni^{2+} 的去除(损失)率见表 1。由表 1 可以看出, 稀释液中 HPO_3^{2-} 的去除率都为 50% 多一点, 而 H_2PO_2^- 的损失率却达到

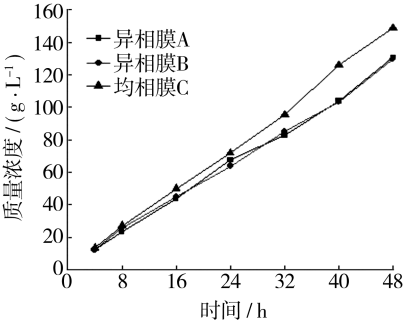


图 1 HPO_3^{2-} 透过交换膜的浓度

Fig. 1 The concentration of HPO_3^{2-} through the exchange membrane

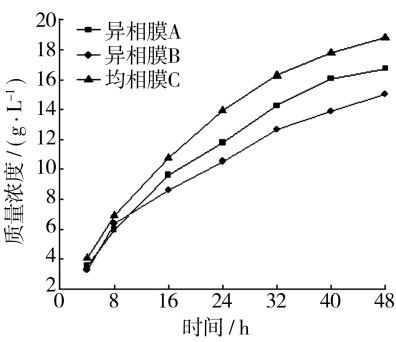


图 2 H_2PO_2^- 透过交换膜的浓度

Fig. 2 The concentration of H_2PO_2^- through the exchange membrane

了 60%。再分析图 1 和图 2 可以发现, 浓缩室中的 HPO_3^{2-} 透过率可达 70%, 而 H_2PO_2^- 的损失率只有 32%, 根据物质守恒原则计算电渗析前后的总磷浓度, 发现电渗析前后的总磷浓度基本相等, 这说明在浓缩液里有一部分的 H_2PO_2^- 转化为了 HPO_3^{2-} 。原因是: 在电渗析过程中, 阴、阳离子透过膜向两极运动, 而各离子在膜中的迁移速率要比离子在溶液中的迁移速率大得多, 因此, 随着时间的推移, 溶液中的离子一旦补充不上, 在膜表面就会发生水的电解, 从而大量的 OH^- 和 H^+ 会参与到迁移运动中, 传导电流。而在稀释液中, 由于水不断电解, H^+ 会透过膜迁移到浓缩室, 使得阳极浓缩室中的 pH 值越来越低, 酸性越来越强, H_2PO_2^- 就在阳极室阳极极板上被氧化成 HPO_3^{2-} , 从而导致了稀释液与阳极室浓缩液的数据有较大的误差。

表 1 各种离子在 3 种离子交换膜下的去除(损失)率
Tab. 1 The removal (loss) rate of various ions in three kinds of ion exchange membrane %

离子	异相膜 A	异相膜 B	均相膜 C
HPO_3^{2-}	51.86	52.53	50.31
H_2PO_2^-	58.84	55.03	60.90
Ni^{2+}	25.60	6.61	11.29

此外, 由表 1 还可以看出 Ni^{2+} 的损失率较低。这主要是因为镀液中的 Ni^{2+} 以络合离子的形式存在, 减小了 Ni^{2+} 的损失率。另一可能的原因是, 因为 OH^- 穿过阴膜迁移到浓缩室, 随着 OH^- 的迁移, pH 值越来越高, 而此时少量的 Ni^{2+} 也透过膜到达浓缩室, 当溶液中局部 pH 值达到 9.0 以上时, 会生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀[反应式为: $\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$]沉积在膜的表面上, 从而阻碍了更多的 Ni^{2+} 透过膜表面。

实验结果表明, 在电渗析过程中, 异相膜 B 不论在脱盐率, 还是在对 HPO_3^{2-} 和 H_2PO_2^- 的选择性方面都比较好。这是因为: 异相膜 A 与 B 是直接用磨细的离子交换树脂加入粘合剂而制得的薄膜, 其阳膜都具

有强酸性基团 $R-SO_3^-$, 带正电荷的离子易吸收通过, 阴膜具有强碱性基团 $R-CH_2N^+(CH_3)_3$, 带负电荷的离子易吸收通过; 同时, 由于异相膜的盐扩散系数小, 故可对无机离子进行浓缩, 又因膜的特殊致密性, 在进行物质分离时, 产品中有用成分的损失率会大大降低。而均相膜 C 则不含粘结剂, 而是在高分子基膜上直接接上活性基团制得的, 因而没有异相膜的优良致密特性, 故选择透过性不如异相膜。此外, 异相膜 A 与 B 相比, B 的交换容量与选择透过率都要比 A 高, 同时在电渗析体系中, 稀释液中离子的浓度很高, 浓缩室中离子浓度要低得多, 浓差扩散由淡化室向浓缩室进行, 异相膜 B 的浓度扩散系数较另 2 种膜更高, 所以使镀液再生的效果优于其它 2 种膜。

2.2 电流密度的影响

由于异相膜 B 的效果更好, 实验中采用异相膜 B 研究电流密度对镀液再生效果的影响。电场力是电渗析过程的主要推动力, 因此, 电流密度的大小直接影响着化学镀镍废液中离子的最终去除率和去除速度。将化学镀镍废液在不同电流密度下处理不同的时间, 各种离子的去除(损失)率见表 2。

表 2 在不同电流密度下各离子的去除(损失)率

Tab. 2 The removal (loss) rate of

various ions at different current density

电流密度 (mA·cm ⁻²)	处理时间 /h	HPO ₃ ²⁻ 去除率/%	H ₂ PO ₂ ⁻ 损失率/%	Ni ²⁺ 损失率/%
45	72	58.40	63.99	7.90
65	48	52.53	55.03	6.61
80	36	52.84	62.80	9.39
100	28	47.21	56.31	14.20

由图 3、图 4 可以看出, 电流密度越大, 在相同时间内去除的阴离子也越多。这是由于提高电流密度时, 工作电压增加, 即离子迁移的推动力增加, 从而使离子的迁移速率增加, 因此离子去除率也就越高。但是, 随着电流密度增加, 溶液温度也会逐渐上升, 而国内膜的热稳定性均小于 50 ℃, 所以, 电流密度不能无限增大。

对于阳离子来说, 虽然 1 价的 Na⁺ 比 2 价的 Ni²⁺ 所受到的电场力要小, 但在镀液中存在的络合剂会与 Ni²⁺ 形成络合物, 使其不容易通过离子交换膜, 加之 Ni(OH)₂ 沉积在膜表面, 可能也增大了 Ni²⁺ 透过膜表面的阻力; 因此, Ni²⁺ 的损失率一直都非常小。

废液再生时, HPO₃²⁻ 是需要去除的, 而 Ni²⁺ 和 H₂PO₂⁻ 是需要保留的。由表 2 数据可以看出, 当电流密度为 65 mA/cm² 时, Ni²⁺ 和 H₂PO₂⁻ 的损失率最低, 而 HPO₃²⁻ 的去除率也较高, 所以电流密度以 65 mA/cm² 为宜。

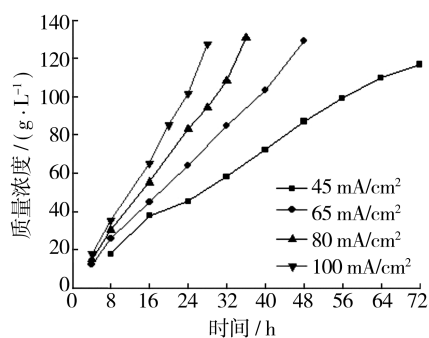


图 3 HPO₃²⁻ 在不同电流密度下透过异相膜 B 的离子浓度

Fig. 3 The ion concentration of HPO₃²⁻ through the membrane B at different current density

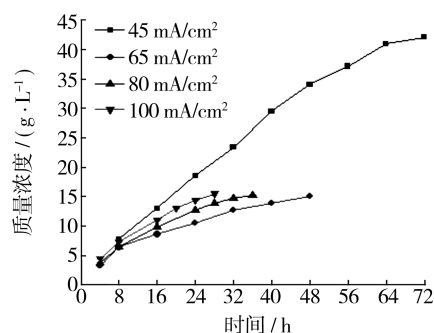


图 4 H₂PO₂⁻ 在不同电流密度下透过异相膜 B 的离子浓度

Fig. 4 The ion concentration of H₂PO₂⁻ through the membrane B at different current density

3 结论

1) 文中涉及的 3 种离子交换膜在电渗析再生化学镀镍废液的过程中, 异相离子交换膜 B 在选择性和脱盐率两方面都优于另外两种膜。

2) 电渗析再生化学镀镍废液时, 在电流密度为 65 mA/cm² 的条件下, 镀液中的有害成分 HPO₃²⁻ 可被大量去除, 在补加有效成分后可以达到回用目的。

[参考文献]

- [1] Brenner A, Riddell G E. Electroless Plating by a Process of Controlled Self Continuing Reduction[J]. Proc Amer Eletropl Soc, 1946, 33: 15-17.
- [2] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 177-194.
- [3] 沈伟. 化学镀镍磷的成本与价格[J]. 材料保护, 2000, 33(10): 10-11.
- [4] 崔磊, 王维德, 倪海霞, 等. 化学镀镍废液亚磷酸盐的电解转化研究[J]. 水处理技术, 2006, 32(7): 36-38.

(下转第 110 页)

由表 2 得知,各因素对测定结果影响的大小依次为: HCl 浓度 > 取样量 > FeCl₃ 加入量。此外,该实验条件下这 3 种因素的最佳取值如下: HCl 浓度为 7 mol/L, FeCl₃ 溶液加入量为 10 mL, 取样量为 10 mL。在此条件下进行测定,结果可达 4.96 g/L, 相对误差为 -0.8%。

3 结论

采用硫酸高铈法测定低浓度亚铜,应在较短时间内完成滴定分析,控制在 5 min 以内为佳。在常温条件下(20 ℃)检测低浓度亚铜含量时,以 HCl 浓度 7 mol/L, FeCl₃ 溶液加入量 10 mL, 取样量 10 mL 的条

件为宜,在此条件下进行测定时,相对误差可以达到 -0.8%。

[参 考 文 献]

- [1] 刘咏兰. 铈量法测定氯化亚铜[J]. 分析实验室, 1987, 6 (11): 55.
- [2] 董亦斌, 束嘉秀, 王素萍. 硫酸铈滴定法测定铁矿中铁[J]. 冶金分析, 2003, 23 (3): 57—58.
- [3] 于驰, 王刚, 陈峰. 亚铜离子在聚丙烯酰胺聚合反应中的作用及分析方法[J]. 辽宁化工, 2003, 32(2): 98—100.
- [4] 陈虹锦. 无机与分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 57—58.
- [5] Frank Altmayer. Treating EN Waste[J]. Plating and Surface Finishing, 1997, 84(3): 26—28.
- [6] 周力. 化学镀镍老化液中镍、磷的回收与去除方法研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1996, 64(2): 17—19.
- [7] Bolger P T, Szlag D C. Current and Emerging Technologies for Extending the Lifetime of Electroless Nickel Plating Baths[J]. Clean Products and Processes, 2001, 2: 209—219.
- [8] Bolger P T, Szlag D C. Investigation into the Rejuvenation of Spent Electroless Nickel Baths by Electrodialysis[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (10): 2273—2278.
- [9] Veglio F, Quaresima R, Fornari P, et al. Recovery of Valuable Metals from Electronic and Galvanic Industrial Wastes by Electrowinning[J]. Waste Management, 2003, 23(3): 245—252.
- [10] Li C L, Zhao H X, Tsura T, et al. Recovery of Spent Electroless Nickel Plating Bath by Electrodialysis[J]. J Membr Sci, 1999, 157(2): 241—249.
- [11] 于秀娟, 周定, 王海燕, 等. 电渗析法净化、再生化学镀镍老化液的研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20 (增刊): 120—124. (余不详)
- [12] 戎馨亚, 陶冠红, 何建平, 等. 化学镀镍废液的处理及回收利用[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(6): 31—35.

(上接第 34 页)

(上接第 67 页)

- [6] Sophie Cerneaux, Xiangyuan Xiong, George P Simon, et al. Sol-gel Synthesis of SiC-TiO₂ Nanoparticles for Microwave Processing [J]. Nanotechnology, 2007(18): 1—10.
- [7] Lik Joseph, Chau Hang, Mingkai Hsu, et al. Microwave Plasma Synthesis of Co and SiC-coated Co Nanopowders [J]. Materials Letters, 2006, 60: 947—951.
- [8] 邹桂真, 曹茂盛, 张亮, 等. 化学镀制备镍包覆纳米碳化硅核壳颗粒及其介电响应[J]. 无机材料学报, 2006, 21(4): 797—802.
- [9] Wan Jia-qi, Li Hui, Chen Ke-zheng. Synthesis and Characterization of Fe₃O₄/ZnO Core-shell Structured Nanoparticles[J]. Mat Chem Phys, 2009, 114: 30—32.
- [10] Aimad Saib, Lukasz Bednarsz, Raphael Daussin, et al. Carbon Nanotube Composites for Broadband Microwave Absorbing Materials[J]. IEEE Trans on Microwave Theory and Techniques, 2006, 54: 2745—2753.
- [11] J Yan un, Fan Zhuang-jun, Wei Tong, et al. Carbon Nanotube/MnO₂ Composites Synthesized by Microwave-assisted Method for Supercapacitors with High Power and Energy Densities[J]. Journal of power sources, 2009, 194: 1202—1207.