

镀镉退镀液化学处理法的研究

高以烜 赵淑珍 王志忠 凌爱莲 孙建国

(北京工业大学)

摘 要

镀镉工件镉镀层的退除是镀镉工艺的组成部分之一。常用的 NH_4NO_3 退镀液在失效时, 镉含量高达近百克/升, 必须加以回收防止污染, 采用化学法处理, 工艺简单、经济、安全、可靠。本研究采用了 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂, 对退镀液中的镉进行化学沉淀, 以 CdO 形式进行回收。试验就沉淀剂用量、pH值对镉回收率与纯度的影响进行研究。并与目前采用的 NaOH 或 Na_2CO_3 沉淀剂进行了对比。结果表明, 采用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 沉淀剂, 比 NaOH 沉淀剂能获得高得多的镉回收率, 并与 Na_2CO_3 相近, 两者均 $>97\%$, 而纯度以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为最优, CdO 纯度 $>99\%$ 。对上清液可重新用于退镀液的配制, 或进一步用固体 FeS 处理, 处理后的上清液镉含量完全符合国家工业废水排放标准。用不同工厂的实际退镀液进行了小试和生产试验, 取得了相同的结果。

对不合格镀镉工件及维修工件镉镀层的退除是整个镀镉工艺的组成之一。

镉镀层的退除可以采用化学法和电解法, 但以化学法较为普遍^[1]。采用化学法可以用 NH_4NO_3 、 HCl 或 CrO_3 的 H_2SO_4 溶液做退镀液, 由于 HCl 易对精密工件表面腐蚀。而 CrO_3 又会造成 Cr^{6+} 的污染。因此多数工厂采用 NH_4NO_3 的水溶液作退镀液, 它具有不腐蚀工件、毒性小、成份简单等优点。同时也便于对退镀液中的镉进行回收处理。

NH_4NO_3 退镀液中 NH_4NO_3 浓度通常为 $10-20\%$, 随着镀镉层的退除, 退镀液中镉的浓度逐渐增加而退镉能力逐渐下降, 直至退镉能力丧失, 此时退镀液中 Cd^{2+} 的浓度可达 $70-80$ 克/升, 因此采用化学法对退镀液中的镉进行回收处理是合算和必须的, 它具有操作简单、经济、安全、可靠的优点。

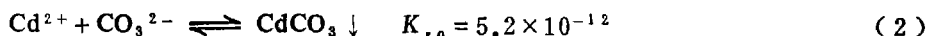
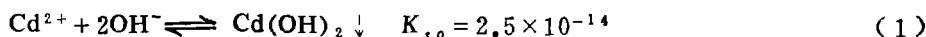
采用化学法处理 NH_4NO_3 退镀液经典的方法是 NaOH 沉淀法, 也有采用 Na_2CO_3 沉淀法, 这两种方法在生产中已获得实际应用, 但是前者对镉的回收率不高, 后者存在处理过程较为复杂等缺点。本研究采用了 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 沉淀法, 并与 NaOH 、 Na_2CO_3 沉淀法做了对比, 结果表明, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 沉淀剂处理 NH_4NO_3 退镀液, 无论在镉的回收率、回收镉化合物的纯度, 均能得到满意的结果, 而且处理工艺简单、稳定。

原 理

退镀液在使用过程中, 随着镀件镀层的退除, 退镀液 pH 值由初始 $5-6$ 上升到 7.5

左右。随着 pH 值的变化, 镉在退镀液中的形态也将发生变化, 在酸性条件下, 镉主要以 Cd^{2+} 形态存在, 但在碱性条件下, 由于 NH_4^+ 的碱性水解镉还会以镉的氨合和羟合络离子形态存在, Cd^{2+} 与镉的络离子存在比例取决于 pH 的大小。例如 pH 8 时 Cd^{2+} 占 98.75%, 而 $\text{Cd}(\text{OH})^+$ 仅为 1.24%^[2], 因此在工业使用的退镀液 pH 范围内, 镉可以认为主要以 Cd^{2+} 形态存在。

当用 NaOH 、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂时, 沉淀反应为:



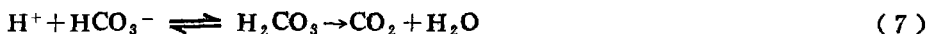
然而在 NaOH 与 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 存在下, 以及退镀液中 NH_4^+ 的存在下, 还会发生以下络合反应:



(3) 式中 NH_3 是通过铵盐的碱性水解反应而得, 即



在酸性条件下, 碳酸盐会发生如下分解, 即



由以上反应方程表明, 退镀液的化学处理是一个随溶液 pH 值变化的化学平衡与络合平衡的综合体系。镉的回收效果将取决于这些平衡反应竞争的结果。这既包含了 Cd^{2+} 浓度的影响, 也包含了沉淀剂和退镀液中 NH_3 和 OH^- 络合配位体浓度的影响, 因此这是一个复杂的平衡体系。

对于退镀液中的如 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等杂质金属离子, 随镉的化学处理, 也会发生沉淀与络合的平衡反应。

采用碳酸盐处理的 CdCO_3 沉淀, 以 CdO 形式回收:



对上清液可重新用于退镀液的配制或用 FeS 处理。

实 验

试样及成份分析见表 1。

表 1 试样的定性分析及镉含量

试样提供单位	Cd^{2+} 浓度 (g/l)	杂质元素定性分析*
中国民航北京维修基地	72—74	Ca Mg Al Cu Ni Mn Pb Fe NO_2^-
北京曙光电机厂	13.86	Si Mg Ca Cu Ni

* 用 NC π-28 型光谱仪进行定性分析

取定量已知浓度的试样, 调节 pH 值, 再加入定量的沉淀剂 (6N NaOH 和浓度

为150g/l的 $(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ 、 Na_2CO_3 水溶液),使之生成镉沉淀物,分离镉的沉淀物、烘干,再在580℃下灼烧3小时,回收 CdO ,通过对原始试样及上清液 Cd^{2+} 的定量分析,计算沉淀剂对 Cd^{2+} 的回收率。对上清液残余的 Cd^{2+} 通过pH调节后,用块状固体 FeS 处理。

Cd^{2+} 的常量分析采用EDTA络合滴定法。

Cd^{2+} 及杂质金属离子用WDF-Y₂型原子吸收分光光度计测定,测试准确度以回收率确定,结果见表2。

表2 CdO 纯度分析中杂质金属离子的回收率

元素	样品量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	加入标准量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	样品+标准量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	回收率 (%)
Zn	0.55	0.20	0.75	100
Ca	3.63	2.00—4.00	6.00—7.61	118—100
Mg	0.12	0.10	0.23	110
Cu	1.28	1.00	2.30	102
Ni	0.30	1.00	1.35	105
Mn	0.16	1.00	1.18	102
Pb	0.97	8.00	8.80	98
Fe	0.28	1.00	1.26	98

结果与讨论

1. 沉淀剂加入量与镉回收率

对相同pH值的退镀液,试验了沉淀剂加入量与镉回收率的关系。沉淀剂用量为理论计算用量的100—120%,结果如图1所示。由图表明,为保证镉的最大回收率,沉淀剂用量为理论计算用量1.15—1.20倍为宜。

三种沉淀剂中,以 NaOH 对镉的回收率明显偏低。假如仅从方程(1)、(2)的 K_{L} 考虑,由于 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 与 CdCO_3 分别为2-1价型电解质与2-2价型电解质,所以沉淀平衡时 Cd^{2+} 的浓度分别为 $3.96 \times 10^{-4} \text{M}$ 与 $2.28 \times 10^{-6} \text{M}$ (计算值)。显然采用碳酸盐沉淀剂要比 NaOH 沉淀剂获得更高的镉回收率。从另一方面来看过量 NaOH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的加入,镉还会以四羟合镉(II)络离子 $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ 和四氨合镉(II)络离子 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 形态存在,这种络离子的稳定性,显然也影响了镉的回收率,从方程(3)、(4)络合物稳定常数表明 $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ 具有比 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 更大的稳定

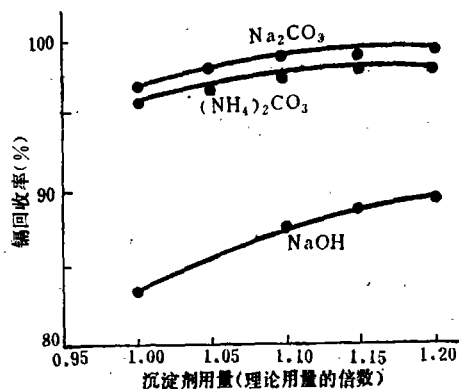


图1 沉淀剂用量与镉回收率关系

性,从而也使镉的回收率下降。因此从沉淀平衡与络合平衡两个方面的理论分析均可以清楚说明为什么 NaOH 沉淀剂对镉的回收率要比碳酸盐来得低。

由图还表明,碳酸盐中 Na_2CO_3 对镉的回收率略比 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 高。这是因为以 Na_2CO_3 为沉淀剂避免了氨基络合配位体的引入,从而使镉的回收率上升。

在上述试验条件下,当 NaOH、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 用量分别为理论计算用量的 1.15—1.20 倍时,镉的回收率分别为 88.5—89%、98.7—99%、97.8—97.7%。

2. pH 与镉的回收率

当有络合物配位体存在下,沉淀剂与络合配位体对金属离子的竞争反应,取决于溶液的 pH 值。

对于 Cd^{2+} 这样的二价金属离子 M^{2+} ,在有络合配位体 A^{m-} 存在下,存在以下关系^[3]:

$$P[\text{M}^{2+}] = \lg K_{MA} + \lg \frac{[\text{A}^{m-}]}{[\text{MA}^{(m-2)-}]} \quad (9)$$

$$\text{而} \quad \lg \frac{[\text{A}^{m-}]}{[\text{MA}^{(m-2)-}]} = \lg \frac{K_w}{K_{s_0} K_{MA}} + 2\text{pH} \quad (10)$$

式中 K_w 、 K_{s_0} 、 K_{MA} 分别为水的离子积、沉淀物的溶度积和金属络合物的稳定常数。因此从 (9)、(10) 看出,只要 pH 一定, $P[\text{M}^{2+}]$ 就被固定下来。

以 Na_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂,试验了 pH 对镉回收率的影响,结果见图 2。由图表明 pH 对镉回收率有明显影响。有趣的是,尽管两种沉淀剂用量不同,它们分别为理论计算用量的 1.15 和 0.77 倍,但它们的 pH 与镉回收率曲线几乎是平行的。这是因退镀液 Cd^{2+} 的络合配位体都是 NH_3 ,只是配位体的浓度不同。对 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 来说,沉淀剂本身的 NH_4^+ 提供了 NH_3 ,而对 Na_2CO_3 来说,虽然沉淀剂本身不具有 NH_3 ,但退镀液中的 NH_4NO_3 成份的 NH_4^+ 提供了 NH_3 ,显然用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂时退镀液中 NH_3 具有更高的浓度,另外

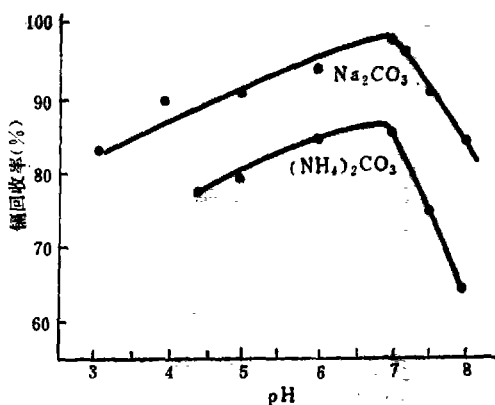


图 2 退镀液 pH 值与镉回收率关系

(10) 式表明,当 pH 不变, $\lg \frac{[\text{A}^{m-1}]}{[\text{MA}^{(m-2)-}]}$ 也将不变。此时如果 $[\text{A}^{m-1}]$ 发生变化,由式

(9) 看出 $[\text{M}^{2+}]$ 也将发生变化,这表明在 pH 固定时溶液中 $[\text{M}^{2+}]$ 的浓度仅成了 $[\text{A}^{m-1}]$ 的单值函数,具体来说即 pH 不变,则退镀液中与 CdCO_3 沉淀平衡的 Cd^{2+} 的浓度只与退镀液中 NH_3 的浓度相关,高的 NH_3 浓度使退镀液中 Cd^{2+} 浓度增加,结果镉的回收率下降。

两种沉淀剂对镉的最佳回收率均在 pH 7,当 $\text{pH} > 7$ 时,反应 (5)、(4)、(3) 起了主导作用,降低了 Cd^{2+} 的浓度、减少了镉的回收率。而 $\text{pH} < 7$ 溶液处于酸性时,反应 (6)、(7) 起了主导作用,减少了 CO_3^{2-} ,从而也降低了镉的回收率。当 pH 由 7 $\rightarrow$ 8

时, 镉的回收率下降了13—21%, 而 pH 由 7 → 6 时, 只下降了 1—5%, 这表明在碱性条件下络合镉形成要比在酸性条件下 CO_3^{2-} 的分解对镉回收率的影响大得多, 这种变化指示我们, 退镀液沉淀处理时应当严格控制 pH, 尤其不应使 $\text{pH} > 7$, 同时也指出, 为了使镉得到高回收率, 应该尽量使退镀液延长使用时间, 即使 pH 由初始 5—6 上升到 7, 然后再用碳酸盐进行化学处理。

3. 两种碳酸盐沉淀剂对回收 CdO 纯度的影响

以 Na_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂时, 对回收的 CdO 进行了纯度分析, 结果见表 3。

表 3 CdO 的纯度分析

沉 淀 剂	编 号	镉回收率* (%)	CdO 含量 (%)	杂质元素含量 (%)							
				Mg	Zn	Ca	Pb	Fe	Ni	Mn	Cu
Na_2CO_3	1	99.10	95.72	0.0529	0.399	0.0644	6.44×10^{-3}	1.5×10^{-3}	0.0379	1.04×10^{-3}	0.0132
	2	99.07	95.83	0.0466	0.322	0.0575	6.32×10^{-3}	1.16×10^{-3}	0.0385	1.03×10^{-3}	0.0132
	3	98.90	95.01	0.0465	0.327	0.0516	6.30×10^{-3}	1.72×10^{-3}	0.0447	1.04×10^{-3}	0.0136
	平均	99.02	95.50	0.0487	0.329	0.0578	6.35×10^{-3}	1.34×10^{-3}	0.0404	1.04×10^{-3}	0.0136
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1	97.90	99.86	0.0377	0.298	0.0486	6.69×10^{-3}	6.68×10^{-4}	0.0201	1.09×10^{-3}	0.0109
	2	98.20	98.75	0.0423	0.302	0.0242	6.34×10^{-3}	6.04×10^{-4}	0.0199	1.08×10^{-3}	0.0108
	3	97.60	99.78	0.0466	0.294	0.0460	6.44×10^{-3}	6.25×10^{-4}	0.0239	1.10×10^{-3}	0.0091
	平均	97.90	99.46	0.0422	0.298	0.0396	6.49×10^{-3}	6.32×10^{-4}	0.0213	1.09×10^{-3}	0.0103

* 镉回收工艺条件: 样品用量 20ml, 调节 $\text{pH} = 7$, 沉淀剂加入量为理论用量的 1.15 倍, 沉淀剂浓度 150 克/升水溶液。

结果表明, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 沉淀剂虽然在镉的回收率上略低于 Na_2CO_3 , 但在回收的 CdO 纯度上却有明显提高, 达到 CdO 的试剂级标准, 可重新用于镀镉电解液的配制。在杂质元素中, Zn 含量较高, 但可以通过电镀时电位差的控制能有效的防止 Zn 在镀件上的沉积。

采用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 沉淀剂获得高纯度 CdO 的原因, 主要是 NH_3 还能与 Cu、Mg、Ni、Zn 等金属杂质离子形成络合离子而留存在上清液中, 从而提高了 CdCO_3 沉淀的纯度。

为了进一步确证 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 沉淀剂回收 CdO 纯度的效果, 根据目前国内退镀槽液量的大小, 取 0.5 升表 1 中的两种试样进行放大试验, 结果见表 4。

表 4 0.5 升退镀液的放大试验*

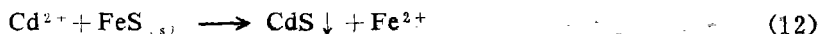
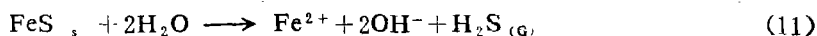
试样提供单位	Cd^{2+} 浓度 (g/l)	镉的回收率 (%)	CdO 纯度 (%)		
			CdO	Cl ⁻	SO_4^{2-}
中国民航北京维修基地	72.36	97.9	>98.5	2×10^{-2}	1×10^{-2}
北京曙光电机厂	13.86	98.7	>99	2×10^{-2}	1×10^{-2}

* 镉回收工艺条件: 除沉淀剂加入量为理论用量 1.20 倍, 其他如表 3。Cl⁻、 SO_4^{2-} 由北京化学试剂研究所分析

4. 上清液及其退镀件漂洗水的处理

由于退镀液中镉的高浓度, 采用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 化学沉淀后上清液镉的浓度仍可达到 1—2 克/升。对上清液可以重新用于退镀液的配制, 也可进一步进行处理。

试验采用“Sulfex”过程对上清液进一步处理。过程原理如下:



利用 FeS 固体对上清液的处理, 避免了通常采用 Na_2S 处理的缺点。即 Na_2S 的易水解作用使相当浓度的 H_2S 气体逸出溶液, 使环境遭受二次污染。采用 FeS 固体可使逸出溶液的 H_2S 保持极低的浓度, 约 0.003ppm, 难以嗅觉。这是因为其一, $\text{FeS}_{(s)}$ 的溶解度很小, 水解反应困难, 因而如(11)式那样 $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ 的产生量很少; 其二, 随 Cd^{2+} 被 $\text{FeS}_{(s)}$ 还原, 如反应(12)式那样, Fe^{2+} 的生成将进一步抑止(11)式水解反应的进行, 进一步降低了 H_2S 的浓度。

为了保持必要的反应速度, 将上清液 pH 调到 3—4, 当反应结束时 pH 上升到 5.5—6.5, 此时上清液的 Cd^{2+} 含量为 0.01—0.03ppm, 完全符合国家工业废水排放标准, 也可用于退镀件的漂洗用水。需要指出, 由于采用的是不易水解的固体 FeS, 生成 CdS 后沉积于反应器底部和固体 FeS 表面, 这些 CdS 沉淀十分容易与固体 FeS 分离。计算表明对于一个近千升的大退镀槽处理后的上清液, 采用 $\text{FeS}_{(s)}$ 处理, 一年仅产生约一公斤 CdS, 因此保存或进一步处理是便利的。

对退镀工件的漂洗废水, 在采用间歇逆流漂洗时, 既大大压缩了漂洗水量, 又提高了漂洗水中镉的浓度。通常一级漂洗水浓度达数克/升, 对此也采用了 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 法进行化学沉淀处理, 工艺条件与退镀液相同。例如对 Cd^{2+} 为 4.135 克/升的模拟漂洗水(用退镀液稀释配制), 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 处理后, 上清液 Cd^{2+} 平均值为 0.018 克/升, 被重新利用于退镀工件的漂洗, 回收的 CdO 纯度 > 99%, 取得了与退镀液的相同效果。

结 论

1. 镀镉退镀液化学处理法对镉进行回收, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 Na_2CO_3 为沉淀剂, 回收率均 > 97%, 大大超过 NaOH 沉淀剂对镉的回收率。

2. 采用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 沉淀剂回收的 CdO 纯度优于 Na_2CO_3 沉淀剂回收的 CdO 纯度, 达到试剂级标准。

3. 严格控制退镀液 pH 值是保证得到镉最高回收率的重要条件, pH 值最佳为 7。

4. 采用“Sulfex”法处理上清液, 既有利消除 H_2S 的二次污染, 又使上清液镉含量达到国家工业废水排放标准。

5. 对镀镉模拟漂洗水和退镀液的放大试验, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 沉淀剂处理, 均获得镉回收率 > 97%, 回收 CdO 纯度 > 99% 的满意结果。

参 考 文 献

- (1) 帕特森, J.W., 废水处理技术, 化学工业出版社, 1981年。
- (2) 张嗣炯, 中和法处理重金属废水的理论计算和应用, 环境污染与防治, 1, (1983)。
- (3) 万景孔, 多元络合物电镀, 国防工业出版社, 1983年。

1984年3月5日收到。