

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.10.016

离子交换树脂除废水中 Ni 技术研究

李雅¹, 张盈¹, 王美娇¹, 刘晨明²

(1. 北京赛科康仑环保科技有限公司, 北京 100083;

2. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190)

摘要:对比 7 种镍回收树脂, 筛选出 KLNi-01 为最优。其最佳操作 pH 为 4~7, 连续三轮吸附再生效果稳定, 30 g/L 以内氯化铵对镍的去除效果无影响, 对氯化铵体系的镍具有很好的选择性。KLNi-01 对镍的吸附容量为 27.6 g/L, 并提供了离子交换柱等参数计算依据, 其每吨水的运行成本约为 20 元。

关键词:离子交换树脂; KLNi-01; 镍; 回收; 离子交换柱

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)10-0121-05

Study on Removal of Ni in Wastewater by Ion Exchange Resin

LI Ya¹, ZHANG Ying¹, WANG Mei-jiao¹, LIU Chen-ming²

(1. Beijing Cycle Columbus Environmental Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100083, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: KLNi-01 resin was selected as the best resin for nickel recovery from wastewater by comparing 7 kinds of resins. The results show that the optimum pH value is 4—7 and regeneration effect is stable for three consecutive cycles of adsorption. Ammonium chloride concentration within 30 g/L has no effect on removal effect of nickel, and KLNi-01 resin has good selectivity for nickel in ammonium chloride system. Adsorption capacity of KLNi-01 for nickel is 27.6 g/L. Calculation basis of ion exchange column and other parameters is provided, and operation cost of KLNi-01 for one ton water is about 20 RMB.

Key words: ion exchange resin; KLNi-01; nickel; recovery; ion exchange column

镍作为我国的战略储备金属, 其需求量越来越大。三元、电镀等行业通常会产生大量的含 Ni 废水, 此类废水如果直接排放, 不仅会对环境造成恶劣影响, 还会造成资源浪费^[1-3], 因此, 开发出合理有效的废水镍回收技术势在必行^[4-5]。目前废水中镍回收的技术主要有沉淀法、萃取法、离子交换法等^[6-9]。其中沉淀法药剂耗量大, 易与其他杂质共沉, 影响镍回收的纯度; 萃取法流程长, 操作复杂, 条件要求高,

无法得到广泛应用; 离子交换法以其设备简单, 占地小, 而得到广泛应用。

本文以离子交换法回收镍, 从众多树脂中筛选出最优树脂, 获得其最佳使用 pH, 并验证其稳定性以及氨氮浓度对其吸附效果的影响, 最后提供了工程应用时离子交换柱和药剂使用量等各参数计算方法, 得到药剂及折旧成本作为工程参考, 为离子交换法回收镍提供工程应用参考依据。

收稿日期: 2021-04-27

基金项目: 中国科学院科技服务网络计划(STS 计划)资助项目(KFJ-STQ-QYZD-161); 北京市优秀人才培养资助青年拔尖个人项目(2018000021223ZK07)

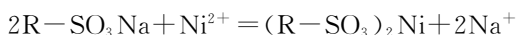
作者简介: 李雅(1990-), 女, 河北石家庄人, 硕士, 工程师; 通信作者: 刘晨明(1981-), 男, 北京人, 博士, 研究员

1 试验部分

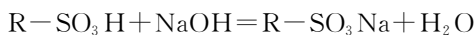
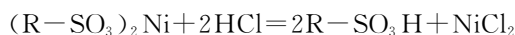
1.1 试验原理

以 KLNi-01 树脂交换 Ni^{2+} 为例,原理如下。

离子交换:



再生:



1.2 试验材料及检测方法

试验中用到的 7 种市售树脂型号有:KLNi-01、CH-90Na、LSC-100、S9300、S930plus、D001-CC、CH-93。其中 KLNi-01 树脂的性能参数如下:外观为球状颗粒、体积交换容量 $\geq 1.8 \text{ mmol/mL}$ 、粒度 $0.415\sim 1.25 \text{ mm}$ 、有效粒径 $0.40\sim 0.70 \text{ mm}$ 、含水量 $55\%\sim 65\%$ 、湿真密度 $1.15\sim 1.20 \text{ g/mL}$ 、湿视密度 $0.76\sim 0.80 \text{ g/mL}$ 、均匀系数 ≤ 1.6 、渗膜圆球率 $\geq 90\%$ 。

检测方法: Ni 离子通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICAP)检测; pH 由 pH 计检测(FE30)。

1.3 试验操作

1)静态试验:加入含 Ni 水样 50 mL 于烧杯中,镍浓度为 100 mg/L ,使用盐酸或氢氧化钠调节 pH 分别为 4、5、6、7、8,向烧杯中加入 5 mL 湿态树脂,使用搅拌或震荡反应 30 min,反应结束后,静置 10 min 取清液分析 Ni 浓度。

2)动态试验:取湿态树脂 10 mL 装于树脂柱中,设定流速为 1 mL/min (6 BV/h,其中 BV 代表树脂床体积),上进下出,连续运行,每隔 4 h 取出水检测 Ni 浓度。动态吸附试验装置如图 1 所示。

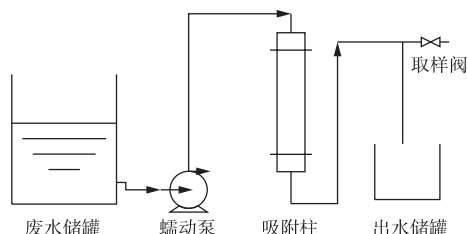


图1 树脂回收镍试验装置

Fig.1 Experimental setup of nickel recovery by resin

3)树脂再生:以 5 BV 的 6% 的盐酸按 100 mL/h 的流速过柱,之后用 5 BV 水洗,再以 5 BV 的 4% 的氢氧化钠以 100 mL/h 的流速过柱,之后再用 5 BV 水洗,即完成再生。

2 结果与讨论

2.1 树脂筛选

分别使用阳离子交换树脂和螯合树脂 LSC-100、D001-CC、CH-90Na、KLNi-1、S9300、S930Plus、CH-93 对镍浓度为 913 mg/L 的氯化镍溶液进行静态吸附,考察各树脂的吸附容量,作为树脂筛选依据。各树脂对 Ni 的静态吸附容量如图 2 所示。

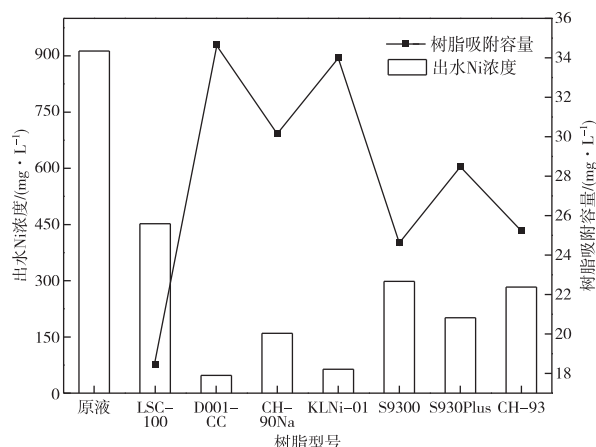


图2 不同树脂对 Ni 的去除效果及吸附容量

Fig.2 Removal efficiency and adsorption capacity of different resins for Ni

由图 2 发现,几种树脂对比,除 Ni 效果较优的是树脂 D001-CC 和 KLNi-01,可以将 Ni 浓度从 913 mg/L 分别降至 47.29 和 63.7 mg/L ,但考虑到 D001-CC 为大孔树脂,对有机物等杂质的吸附能力也较强,对 Ni、Co 等阳离子的选择性较差,可同步去除多种重金属阳离子,不适用于单独 Ni 的回收,故选用 KLNi-01 作为 Ni 回收树脂。

2.2 pH 的影响

因强酸性条件下的氢离子容易对吸附的 Ni 进行洗脱,而强碱性条件下, Ni 会沉淀析出,故选取弱酸性到弱碱性为除 Ni 树脂的 pH 运行范围,使用酸或碱将含镍溶液的 pH 分别调节为 4、5、6、7、8,采用静态吸附法,考察 pH 对 KLNi-01 吸附除 Ni 的影响,选出最优除 Ni 的 pH。试验结果表明,原水 Ni 浓度为 100.7 mg/L 时, pH 分别调节为 4、5、6、7、8 时, KLNi-01 吸附后,出水 Ni 浓度分别为 $0.023 2$ 、 $0.091 8$ 、 $0.085 7$ 、 $0.060 4$ 、 4.038 mg/L 。可以发现,在 $\text{pH}=4\sim 7$ 时,出水 Ni 浓度均 $< 0.1 \text{ mg/L}$, pH 对其影响不大,而当 $\text{pH}=8$ 时,出水 Ni 浓度为 4.038 mg/L ,原因是, pH 为弱碱性时,部分镍以氢氧化镍形式沉淀析出,堵塞树脂孔道,影响了树脂与

镍的离子交换过程,从而使Ni的去除效果变差。故KLNi-01除镍树脂可综合考虑含镍废水的原始pH,保证其在pH=4~7进行离子交换即可。本试验原始氯化镍溶液pH=7.02,作为后续试验的进水pH。

2.3 树脂稳定性试验

在pH=7.02的条件下,采用动态吸附试验,连续进行三批次的离子交换—再生—交换—再生试验,以考察KLNi-01树脂吸附除镍的稳定性,结果见图3。由图3可知,KLNi-01树脂在Ni含量为120 mg/L左右时,连续运行36 h可保证出水Ni浓度<1 mg/L。进行三轮连续离子交换—再生后,运行周期稳定,穿透1 mg/L时的时间基本维持在36 h,说明其连续运行稳定性好。

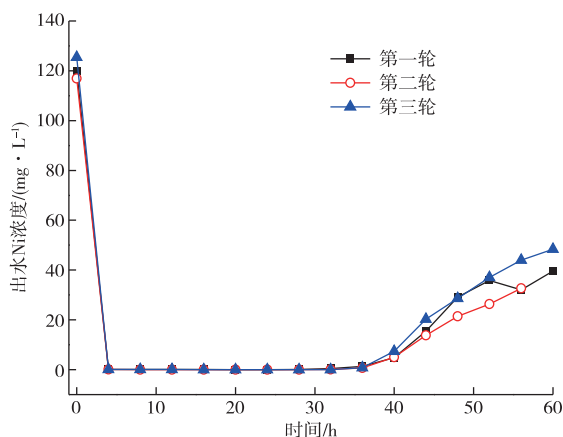


图3 KLNi-01树脂吸附除镍的稳定性试验

Fig. 3 Stability test of removal of nickel by resin adsorption KLNi-01

2.4 氯化铵含量对树脂吸附容量的影响

含Ni废水中通常伴随有高浓度的铵根离子,故在镍含量为100~120 mg/L,氯化铵含量分别为0、10、20、30 g/L时,考察氯化铵对KLNi-01的离子交换周期的影响,结果见图4。由图4可以看出,10~30 g/L氯化铵的加入并没有明显缩短KLNi-01树脂的除Ni周期,依然可以保证出水Ni<1 mg/L,可连续运行36 h左右。说明在氯化铵含量为0~30 g/L时,其对KLNi-01除Ni的运行周期影响不大。当氯化铵含量为30 g/L时,其吸附周期为32 h(<36 h),出水Ni>1 mg/L,说明当氯化铵浓度<30 g/L时,其对Ni的竞争性吸附程度不明显,当氯化铵浓度>30 g/L后,可能会对镍的吸附产生竞争,缩短除Ni树脂的运行周期,且铵根离子浓度高,也会增加镍氨络合几率,使镍以镍氨络合阳离子的形式存在,虽然其也可以被阳离子交换树脂去除,

但是因为离子半径增大,其去除效果会有所降低,也进一步印证氯化铵浓度过高,会影响树脂除镍的运行周期,影响其去除效果。

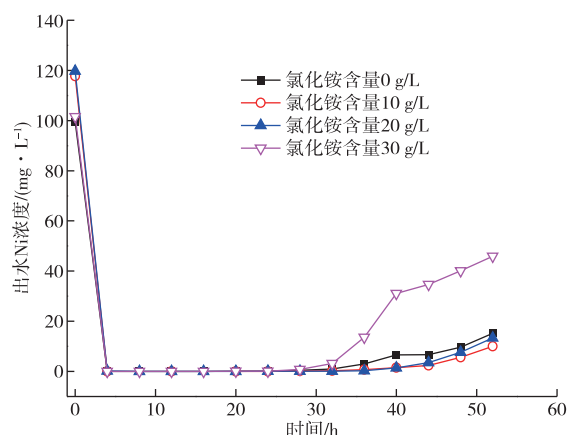


图4 氯化铵含量对KLNi-01除Ni周期的影响

Fig. 4 Effects of ammonium chloride content on Ni removal by KLNi-01

2.5 初始镍浓度对树脂吸附时间的影响

实际废水中,镍的浓度肯定各不相同,为了考察Ni的初始浓度对吸附周期的影响,分别选定Ni初始浓度为10、30、50、70 mg/L,其对吸附周期的影响见图5。由图5可发现,当Ni的初始浓度为10 mg/L时,其吸附周期>300 h,出水Ni浓度仍<1 mg/L。当Ni初始浓度为30 mg/L时,其吸附周期为200 h,可保证出水Ni<1 mg/L。当Ni初始浓度为50 mg/L时,其吸附周期为100 h,可保证出水Ni<1 mg/L。当Ni初始浓度为70 mg/L时,其吸附周期为60 h,可保证出水Ni<1 mg/L。因树脂的吸附容量基本固定,故进水Ni浓度越低,其运行周期越长。

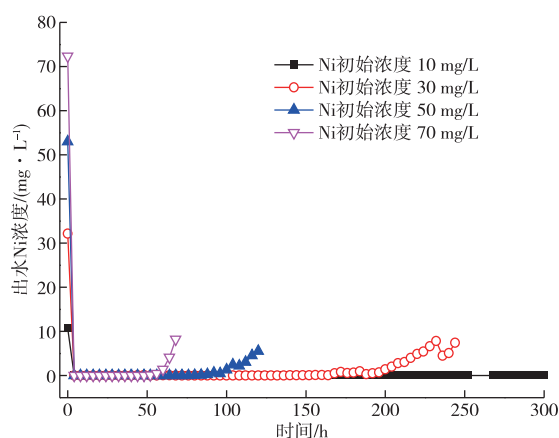


图5 Ni初始浓度对吸附周期的影响

Fig. 5 Effects of initial Ni concentration on adsorption period

3 工程化设计与计算

以废水处理量为 $10 \text{ m}^3/\text{h}$, 进水 Ni 浓度为 100 mg/L 进行设计计算。

3.1 离子交换容量的计算

根据树脂的处理负荷计算公式:

$$G=Q \times T \times (C_i - C_o) / (V/1000)$$

式中, G 为树脂的工作交换容量 (g/L); Q 为处理水量 (m^3/h); T 为运行时间 (h); C_i 为进水 Ni 浓度 (mg/L); C_o 为出水 Ni 浓度 (mg/L); V 为树脂装填体积 (m^3)。

计算得出树脂对 Ni 的工作交换容量如下: 纯氯化镍体系 $G=27.6 \text{ g/L}$, 氯化镍+氯化铵 ($<30 \text{ g/L}$) 体系 $G=19.2 \text{ g/L}$ (此计算以 $\text{Ni}>1 \text{ mg/L}$ 为终点, 非树脂饱和吸附容量)。

3.2 离子交换柱尺寸计算依据

1) 树脂填充体积 V (即树脂使用量)

$$V=Q/q=10 \div 6=1.67 \text{ m}^3$$

式中, V 为树脂装填体积 (m^3); Q 为流量 (m^3/h); q 为流量 (BV/h , 除 Ni 树脂设定进水流量为 6 BV/h)。

2) 离子交换柱的直径 D

$$D=2 \times \sqrt{\frac{V}{\pi h}}=2 \times \sqrt{\frac{1.67}{3.14 \times 1.45}}=1.21 \text{ m}$$

式中, D 为离子交换柱直径 (m); V 为树脂填充体积 (m^3); h 为树脂有效高度 (m)。

3) 线速度 ν

$$\nu=Q/(\pi R^2)=10 \div [3.14 \times (1.21 \div 2)^2]=8.85 \text{ m/h}$$

式中, ν 为处理液在柱内的线速度 (m/h); R 为

树脂柱半径 (m)。

4) 离子交换柱树脂层高 h

$$h=4V/(D^2 \pi)=4 \times 1.67 \div [(1.21)^2 \times 3.14]=1.45 \text{ m}$$

式中, h 为树脂层高度 (m)

5) 离子交换柱高度

$$H=h \times (1+\alpha)=1.45 \times (1+40\%)=2.03 \text{ m}$$

式中, H 为离子交换柱高度 (m); α 为树脂清洗时膨胀率, 一般为 $40\% \sim 50\%$ 。

注: 离子交换柱直径不超过 3 m , 树脂填充高度为 $1.35 \sim 1.45 \text{ m}$ 。本项目暂定树脂填充高度为 1.45 m 。如高度和直径超过设定值, 可选择多个柱子串联或并联。

3.3 离子交换再生剂用量的计算

离子交换再生液为 5% 盐酸, 其一个再生周期的使用量为 4 BV , 即体积为 $4V$ (V 为树脂装填体积, m^3), 则一个再生周期内需 31% 的盐酸体积为: $5\%/31\% \times 4V=1.08 \text{ m}^3$ 。

3.4 离子交换转型液用量的计算

离子交换转型液为 5% 氢氧化钠, 其一个再生周期的使用量为 4 BV , 即体积为 $4V$, 则一个再生周期内需 30% 的氢氧化钠体积为: $5\%/30\% \times 4V=1.11 \text{ m}^3$ 。

4 成本核算

根据再生液及转型液的使用量、离子交换树脂的更换周期等, 计算出处理量为 $10 \text{ m}^3/\text{h}$, Ni 含量为 100 mg/L 的每吨废水药剂成本见表 1。

表 1 吨水药剂成本

Table 1 Cost of chemicals for per ton of water

药剂	单价/(元 $\cdot \text{t}^{-1}$)	一个总运行周期用量/ m^3	日运行时间/h	日消耗量/ m^3	运行成本	
					元/d	元/t
31%盐酸	4 000	1.08	24	0.51	2 048.16	8.53
30%氢氧化钠	5 000	1.11	24	0.53	2 645.54	11.02

每吨水树脂折旧成本计算结果: 树脂单价 10 万元/t 、树脂用量 1.67 m^3 、每天运行时间 24 h 、树脂一次性投资成本 16.67 万元 、折旧期限 5 a 、折旧费用 91.32 元/d (0.38 元/t)。

由此可知, 在不计算 Ni 回收的收益的情况下, 除镍树脂运行时药剂及树脂折旧费用约为 20 元/t , 具有很好的应用前景。

5 结论

1) 经过树脂筛选试验, 从 LSC-100、D001-CC、CH-90Na、KLNi-01、S9300、S930Plus、CH-93 型 7 种树脂中筛选出综合最优树脂 KLNi-01。

2) KLNi-01 树脂在 $\text{pH}=4 \sim 7$ 时除 Ni 效果最好, $\text{pH}=8$ 时, 除镍效果降低。KLNi-01 树脂吸附

除镍稳定性好,三次连续吸附再生效果稳定。

3) KLNi-01 树脂在氯化铵含量 $<30\text{ g/L}$ 时,吸附除镍效果不因铵根离子的存在而变差。

4) KLNi-01 树脂随镍含量增加,其运行时间降低,纯氯化镍体系吸附容量为 27.6 g/L ,氯化镍+氯化铵($<30\text{ g/L}$)体系除镍吸附容量为 19.2 g/L (此计算以 $\text{Ni}>1\text{ mg/L}$ 为终点,非树脂饱和和吸附容量)。

5) 以 $10\text{ m}^3/\text{h}$ 的处理量计算获得树脂填充体积 $V=1.67\text{ m}^3$,离子交换柱的直径 $D=1.21\text{ m}$,线速度 $v=8.85\text{ m/h}$,离子交换柱树脂层高 $h=1.45\text{ m}$,离子交换柱高度 $H=2.03\text{ m}$ 。

6) 在不计算Ni回收收益的情况下,除镍树脂运行时药剂及树脂折旧费用约为 20 元/t 。具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] 赵瑾,曹军瑞,谢宝龙,等.含镍电镀废水在线循环处理工程实例[J].工业水处理,2020,40(10):116-119.
ZHAO J, CAO J R, XIE B L, et al. Engineering example of nickel-containing electroplating wastewater treatment by online circulation[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(10): 116-119.
- [2] 王旭楠,谢宝龙,陈希,等.含镍电镀废水处理工艺研究[J].盐科学与化工,2020,49(7):14-18.
WANG X N, XIE B L, CHEN X, et al. Process research for nickel-containing electroplating wastewater treatment[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2020, 49(7): 14-18.
- [3] 郭诗韵.多级膜法处理含镍废水的应用研究[D].武汉:武汉科技大学,2020.
GUO S Y. Study on the application of multistage membrane process in the treatment of wastewater containing nickel[D]. Wuhan: Wuhan University of Science of Technology, 2020.
- [4] 张宝,施帅帅.生化+高级氧化技术深度处理电镀废水[J].水处理技术,2019,45(8):130-132.
ZHANG B, SHI S S. Biochemical and advanced oxidation technology for electroplating wastewater deep treatment[J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(8): 130-132.
- [5] 胡元娟,廖春华,彭娟,等.化学沉淀-芬顿氧化法处理除镍后化学镀镍废水[C]//中国环境科学学会2019年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分论坛论文集(三).北京:《环境工程》编辑部,2019:198-202,234.
HU Y J, LIAO C H, PENG J, et al. Treatment and recycling of high concentration electroless nickel plating wastewater [C]//Chinese Society for Environmental Sciences 2019 Science and Technology Annual Meeting: Innovation and Application of Environmental Engineering Technology Sub Forum Collection of Essays (3). Beijing: Environmental Engineering Editorial Office, 2019: 198-202, 304.
- [6] 叶有明,谢雪珍,农永萍.用常压酸浸-溶剂萃取法从硫锰废渣中回收锰钴镍试验研究[J].湿法冶金,2020,39(4):298-303.
YE Y P, XIE X Z, NONG Y P. Recovery of Mn, Co, Ni in waste residue with manganese and sulfur by sulphuric acid leaching and solvent extraction at atmospheric pressure[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(4): 298-303.
- [7] 刘晓剑.镍钴二次资源回收过程溶液深度净化及材料制备研究[D].长沙:中南大学,2007.
LIU X J. Study on solution deep purification and material preparation in nickel cobalt secondary resource recovery process [D]. Changsha: Central South University, 2017.
- [8] 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 Ni^{2+} removal[J]. Industrial Water & Wastewater, 2016, 47(4): 58-63.
- [9] 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.
GAO L J. Research on performance of electroplating nickel wastewater treatment by ion exchange process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.