

引文格式:李红娟. 电镀污泥资源化无害化处置技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(4): 22–37.

LI Hongjuan. Research progress of the technologies of resource utilization and harmless disposal for electroplating sludge [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(4): 22–37.

电镀污泥资源化无害化处置技术研究进展

李红娟

(绍兴文理学院数理信息学院, 浙江 绍兴 312000)

[摘 要] 电镀污泥是电镀废水处理过程中产生的一种危险废物,环境危害巨大,但富含铜、镍、铬、铁、锌等重金属元素,亦是一种宝贵的二次资源。目前已有诸多学者对电镀污泥无害化处置和资源化利用进行了研究,无害化处置方式主要有固化稳定化、热处理等技术,资源化利用主要包括湿法浸出法、火法-湿法联合法、火法及材料化。固化稳定化技术对电镀污泥中重金属固化效果显著,但固化剂的添加增加了污泥总体质量和体积,增加了填埋负担和填埋成本,适用于含多种性质稳定污染物的电镀污泥;热处理技术可提高金属固定效率并实现电镀污泥减量化,但处理过程会导致环境污染和烧结产品孔隙率增加,限制了烧结产品再利用,此外,还造成有价金属资源的浪费。湿法回收电镀污泥中有价金属包括酸浸、氨浸、生物浸出等,酸浸和氨浸可以分阶段回收多种有价金属,但酸浸存在调控 pH 值分离难度较大、超声辅助工艺适应性问题,氨浸法需合理控制氨的挥发问题,生物浸出受生物菌种限制,浸出效率和周期不稳定。火法-湿法联合法可在焙烧过程中将电镀污泥中铜、镍、锌等金属转变为相应的氯化物挥发,在浸出过程中将铬转变为水溶性物相实现回收,但该方法受限于焙烧设备的腐蚀问题,在工业应用方面受限,且焙烧温度较高,能耗较高。火法工艺是利用高温将污泥中金属氧化物进行还原并以多元合金的形式进行回收,可根据污泥中成分选择不同还原剂,该方法的关键在于筛选合适的添加剂构建低熔点渣系。材料化技术主要通过湿法或火法技术,有目标地将电镀污泥中金属元素转变成吸附剂、催化剂、颜料等功能材料,该方法无冗长工艺过程,操作便捷,是一种环境更友好且成本更低的资源化利用的方法,应用前景广阔,但电镀污泥成分复杂,需深入研究除目标元素外的其他重金属、氯、有机污染物、硫等潜在有害物质的迁移规律,以及对目标材料性能的影响规律。实际资源化处理过程中,需要根据污泥成分考虑工艺方法,对于单组分电镀污泥,优先考虑湿法和材料化技术,以降低工艺能耗和设备投资成本;对于复杂多金属电镀污泥,优先考虑火法回收技术或湿法火法联合工艺,在实现资源利用的同时避免单一湿法过程多金属分离带来的环境风险。

[关键词] 电镀污泥; 危险废物; 无害化处置; 资源化利用; 固化稳定化; 热处理; 材料化

[中图分类号] X781.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)04-0022-16

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.04.003

0 引言

电镀污泥(Electroplating Sludge)是电镀废水处

理过程中产生的一种重金属污泥^[1-2]。其全球产量巨大,据统计,在我国,每年排放约 40 亿 m³ 的电镀废水,随之产生约 1 000 万 t 的电镀污泥^[3];欧盟每年产生约 10 万 t 电镀污泥^[4];全球其他国家电镀污泥总产生量超过 100 万 t^[4]。电镀污泥中富含重金属元素,如铜、镍、铬、铁、锌等,且多以氧化物和氢氧化物的形式存在^[5],其浸出毒性远超国家标准,故而被列入我国《国家危险废物名录》,类别为 HW17^[6-8]。如不正确及时处理,将会对环境安全和

[收稿日期] 2024-12-26 [修订日期] 2025-02-08

[录用日期] 2025-02-11 [出版日期] 2025-08-01

[第一作者] 李红娟(1984—),辽宁彰武人,博士,讲师,研究方向为固废资源化利用。

[基金项目] 国家自然科学基金“负载有机硫炭质还原剂还原-硫化复合焙烧锡铁精矿锡、铁分离机理与回收机制”(51874153)。

人体健康产生严重威胁。

目前,针对电镀污泥的处理方法主要包括无害化处置和资源化利用两大类。无害化处置通常采用固化稳定化和热处理的方法降低金属元素的浸出毒性^[9-10]。固化稳定化技术是通过向电镀污泥中添加固化剂隔绝重金属向环境的迁移,然而,该方法会导致污泥体积增加,进而加重填埋负担。热处理通过加热煅烧,可有效降低污泥体积,同时金属形成尖晶石结构得以固定,然而,在煅烧过程中,碳、硫、氯、水分等组分的挥发,导致烧结产品空隙率增加,进而限制其再利用,并造成大量有价金属资源浪费。因此,大量研究采用资源化利用的技术(湿法浸出法、火法-湿法联合法、火法和材料化等)实现电镀污泥中有价金属的提取和回收。以硝酸和硫酸为浸出介质处理电镀污泥时,有价金属浸出率较高(>90%),但选择性差,且酸耗量大,易造成二次污染^[11]。采用超声辅助硫酸浸出和氨浸可有效控制杂质元素的溶出,实现铜、镍、锌的选择性浸出,铁和铬残留于渣中,然而氨气易挥发不利于环境保护。生物浸出法对环境友好,且铜和镍浸出率超 90%,但是存在铬回收率低(53%),且浸出周期长^[12-13]的问题。采用氯化焙烧/钠化焙烧-浸出的方法亦可实现金属的选择性分离,但是氯化剂活性强,对工业设备腐蚀性大,钠盐焙烧易产生高盐废水,会对人体健康产生威胁^[14-15]。直接火法可避免废水的产生,其以碳、硅、铝等为还原剂,在高温(>1 200 ℃)下将电镀污泥中铜、镍、铬等氧化物还原并以多元合金的形式进行回收,但是碳热还原过程铬会形成高熔点碳化物 Cr_2C_3 、 Cr_7C_3 和 Cr_{23}C_6 残留在渣中^[16],会造成大量铬的损失。鉴于硅的强还原性,采用硅热还原法可提高铬的回收率,但所得 Fe-Cr-Si 合金熔点较高,工艺所需温度高(1 550 ℃)^[17],能耗问题突出。低熔点铝可溶入合金相降低合金熔点,因此以铝为还原剂可降低金属回收的能耗^[18],然而熔炼过程中铝会被氧化,因此需严格控制惰性气氛,且需要前置脱铜工艺拓宽合金应用前景。材料化技术通过有针对性地将电镀污泥中某种金属直接转变成目标物,实现材料化利用,从而省去金属分离工艺,降低工艺成本。如通过对电镀污泥进行煅烧,可制备吸附剂和颜料^[19-20]。此外,通过水热处理制备铁氧体材料(MeFe_2O_4),并将其应用于催化剂和电极材料领域^[21],然而,此方法无法最大限度的利用电镀

污泥中金属资源。

尽管已有大量关于电镀污泥无害化和资源化的研究,但还存在很多不足。本文介绍了常见电镀污泥的性质和物相结构,综述了电镀污泥的无害化处置技术和资源化利用技术的研究现状,总结了各工艺的优势和面临的挑战,为我国电镀污泥无害化处置和再生利用新方法的探讨提供参考。

1 电镀污泥的来源及性质

1.1 电镀污泥来源

电镀污泥主要来源于电镀生产过程中各清洗环节产生的废水经处理后形成的沉淀物,具体来源有如下两方面^[4,8]:①除油除锈及清洗阶段,镀件在除油、除锈过程中,表面附着的油脂、锈蚀产物及使用的化学药剂(如酸、碱、表面活性剂等)会在后续清洗步骤中随废水排出,废水中含有重金属离子(如铬、镍、铜等)、酸根离子及其他污染物;②电镀及清洗阶段,电镀过程中,镀件表面镀层的溶液残留、未完全沉积的金属离子,以及电镀后清洗步骤中残留的电镀液(含重金属盐类),会随废水进入处理系统。

上述两股废水混合后,加入石灰(调节 pH 值)和聚合氯化铝(絮凝剂),使重金属离子形成氢氧化物或难溶盐沉淀,同时悬浮杂质被絮凝。最终,沉淀物经固液分离后形成电镀污泥,而处理后的上清液(中水)可回用或排放。综上,电镀污泥本质是电镀生产中含重金属污染物的废水经化学处理后产生的固态沉淀物,产生过程如图 1 所示,主要成分为金属氢氧化物、盐类及少量有机物,需进一步无害化处理或资源化利用。

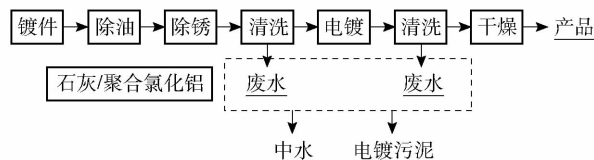


图 1 电镀污泥产生过程

Fig. 1 The generation process of electroplating sludge

1.2 理化性质

电镀污泥 pH 值为 6.7~9.7,属于碱性物质,挥发分占干基的 10%~20%,灰分大于 76%。通常将产生的电镀污泥进行压滤处理,块状或污泥状电镀

污泥含水率为 60% ~ 90%。为缩小电镀污泥体积、减少运输成本,需对其进行干燥脱水处理,使含水量降至 30% ~ 40%,呈颗粒状或粉末状。电镀污泥主要包含铜、镍、铬、铁、锌等重金属元素,因电镀工艺的不同而略有差异,文献报道常见的电镀污泥元素种类及含量见表 1。

表 1 常见电镀污泥成分及其处理方法
Table 1 The treatment method and component of common electroplating sludge

种类 编号	成分(质量比)/%							处理方法
	Cr	Ni	Cu	Zn	Fe	Sn	S	
No. 1	—	29. 15	—	—	42. 11	—	20. 89	固化稳定化 ^[9]
No. 2	9. 98	0. 03	13. 03	14. 49	5. 44	0. 13	2. 98	热处理 ^[10]
No. 3	4. 50	1. 1	—	—	14. 6	—	—	硝酸浸出-萃取 ^[22]
No. 4	13. 58	5. 56	1. 06	0. 90	—	—	—	硫酸浸出 ^[23]
No. 5	0. 09	0. 42	12. 94	0. 04	12. 87	—	7. 13	生物浸出 ^[24]
No. 6	3. 67	—	0. 86	21. 40	10. 70	—	6. 34	氯化焙烧-浸出 ^[25]
No. 7	6. 42	1. 38	1. 65	3. 90	3. 31	—	—	钠盐/氯化焙烧-浸出 ^[15]
No. 8	4. 22	7. 27	6. 51	—	5. 11	—	—	氧化焙烧-还原熔炼 ^[26]
No. 9	4. 62	6. 59	5. 52	—	7. 84	—	2. 41	氨浸-铝热还原 ^[18]
No. 10	—	—	8. 48	—	15. 54	—	7. 68	硫化熔炼 ^[27]
No. 11	6. 98	4. 49	7. 62	1. 61	20. 86	1. 37	2. 13	吸附材料 ^[20]
No. 12	0. 02	0. 45	14. 50	0. 06	20. 32	2. 24	—	铁氧体 ^[21]
No. 13	15. 29	25. 86	2. 23	1. 581	0. 46	—	2. 34	用作颜料 ^[19]
No. 14	2. 66	6. 09	3. 09	—	5. 57	—	—	电极材料 ^[28]

1.3 物相结构

如上所述,电镀污泥是电镀废水添加石灰等药剂处理过程中产生的固体沉淀物,故电镀污泥中重金属主要以氢氧化物的形式存在,若经脱水处理,金属氢氧化物会转化成金属氧化物。电镀污泥中重金属种类多且含量高,但由于金属晶体结构较差,因此

无法通过 XRD 分析识别出金属物相(图 2(a))。SEM-EDS 结果表明,铜、镍、铬、铁与氧元素嵌布关系紧密(图 2(b)),说明重金属元素以氧化物的形式存在于电镀污泥中^[18]。Huang 等^[25]通过表征证明了锌、铬、铁金属元素在电镀污泥中主要以 Zn(OH)₂、Cr(OH)₃、Fe(OH)₂的无定形态存在。

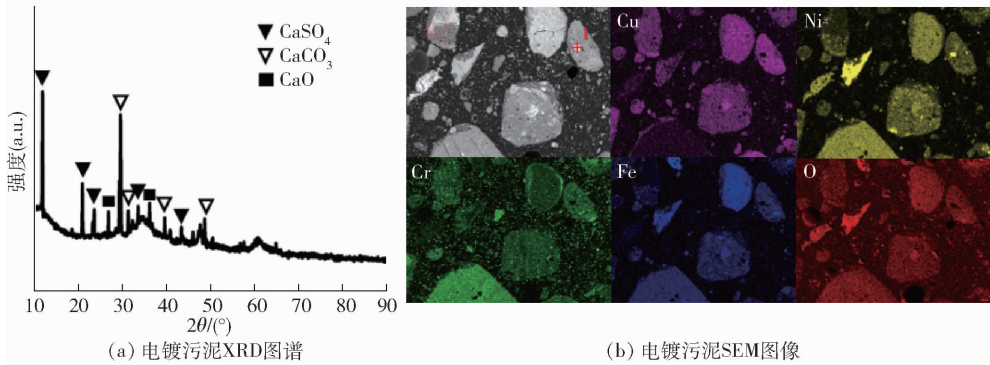


图 2 电镀污泥 XRD 图谱及 SEM 图像^[18]
Fig. 2 The XRD pattern and SEM image of electroplating sludge

2 无害化处置及资源化利用现状

电镀污泥中铬、铜、镍等有害金属分离回收的难易程度与金属自身性质及其在电镀污泥中的物相组成密切相关,不同电镀废水处理工艺产生的电镀污泥性质亦有些许差异。目前,电镀污泥的处理方法主要包括无害化处置和资源化利用两大类,其中无害化处置方法包括固化稳定化和热处理两种,资源化利用技术包括湿法浸出法、火法-湿法联合法、火法和材料化四种。

2.1 无害化处置

2.1.1 固化稳定化

电镀污泥中重金属种类多且含量高,通过混合电镀污泥和固化剂(黏土、石灰、沥青、水泥等)可得到坚硬块状固化产品,从而隔绝重金属向环境的迁移,达到无害化处置的目的。该技术因固化剂的不同亦可分为水泥固化和石灰固化等。

水泥固化方法具有效果显著、技术简单、工艺成熟的优势,被广泛应用于污泥的固化。为保证固化效果,水泥用量通常高于电镀污泥,增加填埋负担,因此采用一些活性物质或盐类代替水泥进行固化,从而降低填埋量。常用添加剂包括纯碱(Na_2CO_3)、水玻璃(Na_2SiO_3)、膨润土(主要为硅酸盐矿物)和

活性炭等,当污泥掺入量为 60%、水玻璃添加量为 5% 时,电镀污泥中锌、铬、铅、铁的浸出浓度均低于饮用水标准^[29],固化效果显著,然而随着时间的推移,水泥固化依然存在环境隐患。研究表明,石灰会与电镀污泥中的水分反应释放热量并破坏有机分子,产生更稳定的氢氧化晶体结构,且氧化钙会促进水合硫酸钙和水合硅酸钙(C—S—H)的生成,会对电镀污泥中金属离子形成包裹促进结构致密化(图 3)^[9]。因此,采用石灰固化具有更优异的固化效果。与未经处理的电镀污泥相比,CaO 掺入量占 10% 时,浸出液中铬(VI)、铁、铜和锌浓度分别降低了 92、44、66 和 57 倍;CaO 掺入量为电镀污泥的 50% 时,浸出液中锌和镍的浓度分别降低了 79 和 45 倍^[30]。当掺入一定量磷酸和活性炭进行固化处理后,固化后的废物金属保留率可分别达到 98.7% 和 99.9%^[31]。此方法对电镀污泥中重金属固化效果显著,且工艺简单、处理周期短,但是固化剂的添加增加了污泥总体质量和体积,会增加填埋负担和填埋的成本。从技术角度出发,这是一种较为成熟的污泥处置技术,但其更适用于含多种性质稳定污染物(包括重金属和有机污染物)的电镀污泥。此外,该技术还需要长期的监测以明确其稳定性和安全性。

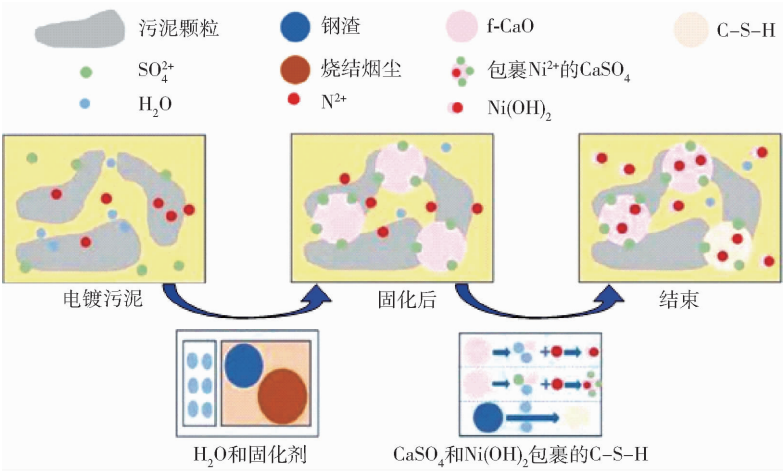


图 3 固化稳定化机理^[9]

Fig.3 The mechanism of solidification/stabilization

2.1.2 热处理

为减少污泥体积和重量,减轻填埋负担并降低环境风险,研究人员通过热处理技术,利用高温($>900\text{ }^\circ\text{C}$)将电镀污泥和一些活性物质(SiO_2 、

Al_2O_3 等)混合烧结转化成玻璃态,借助玻璃体的致密结构确保烧结产物的持续稳定,过程同步实现电镀污泥中有机污染物的热解去除,金属元素嵌布于玻璃体中,实现了与环境的隔绝。研究表明,当热处

理温度超过 900 ℃ 时,电镀污泥中的铬、铜、锌等金属会形成尖晶石结构,为非均相尖晶石固溶体,主要成分为 ZnCr_2O_4 、 ZnFe_2O_4 、 CuFe_2O_4 和 CuCr_2O_4 等^[10]。Castañeda Bocanegra 等^[32]以黏土为添加剂,混合三种不同成分的电镀污泥在 1 120 ℃ 和 1 190 ℃ 两个温度下烧结 30 min,结果表明,黏土可以实现对电镀污泥的有效包裹和固化。图 4(a) 显示经高温固化后的产品具有明显玻璃相特征,1 190 ℃ 固化后产品的金属保留率达到 99%,1 120 ℃ 固化后产品的金属保留率在 95% 至 99% 之间,经此固化后的产品可用作建筑材料。此外,TCLP 测试结果显示铜、镍、铬的浸出浓度随污泥掺入量的增加和温度的降低而增加,当对电镀污泥进

行 1 250 ℃ 热处理时,电镀污泥中的碳元素和硫元素会依次以 CO_2 和 SO_2 的形式完全挥发,该过程伴随有大量水分的挥发逃逸,经处理后污泥可减量 34%^[33]。此方法可提高金属固定效率并实现电镀污泥减量化,但也存在技术瓶颈,热处理过程会释放出 CO_2 、 SO_2 、 H_2O 等气体,导致环境污染和烧结产品孔隙率增加(图 4(b)),进而限制烧结产品再利用。此外,有价金属(铜、镍、铬等)会以尖晶石相残留在烧结产品中,进而造成资源的浪费。因此,更多研究人员从资源化利用的角度出发,根据电镀污泥的成分和物相结构特征选取相应的技术,实现电镀污泥资源化利用的同时达到无害化处置的目的。

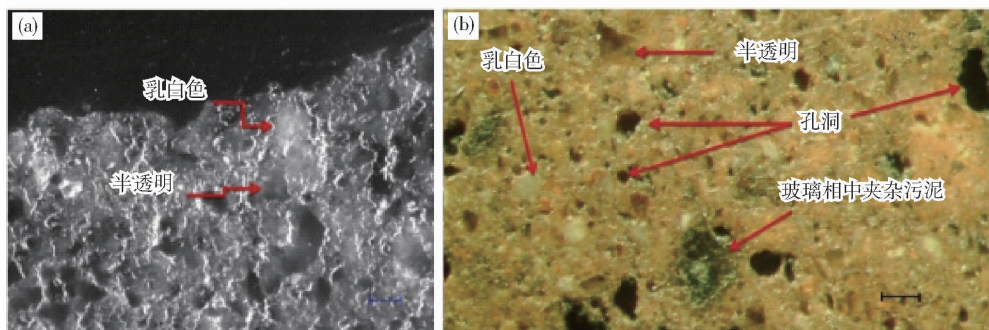


图 4 电镀污泥高温固化产物 SEM 图^[32]

Fig. 4 SEM image of high-temperature cured product from electroplating sludge

2.2 资源化利用

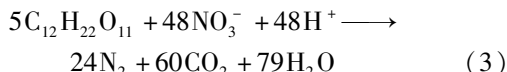
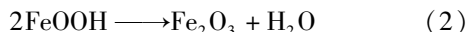
目前,电镀污泥中金属资源回收利用的方法主要包括湿法浸出法、火法-湿法联合法、火法及材料化四类。

2.2.1 湿法浸出法

湿法浸出法按照浸出介质不同可分为硝酸浸出、硫酸浸出、氨浸和生物浸出四种。

电镀污泥中富含元素硫,其以 CaSO_4 和金属硫化物的形式存在,硝酸兼具浸出和氧化作用,采用硝酸浸出可实现电镀污泥中多金属与硫的分离,铜、镍、锌、铁等金属与硝酸反应生成硝酸盐溶出,硫以单质的形式残留在渣中(图 5(a))。通过调整体系 pH 值(1.6~5),可使铜、锌、镍以离子态形式存在于溶液中(图 5(b))。同时,铁会发生水热反应(式(1)),进一步通过反应式(2)转变成固体赤铁矿沉淀,从而实现铁与其他金属的分离。在反应过程中,蔗糖的加入会通过反应式(3)消耗 H^+ ,进一步促进铁水热反应的发生,提高铁的脱除率。最后,

采用多步萃取工艺分离提取铜、锌、镍(图 5(a))。在最优条件下,铁、铜、锌、镍的回收率皆可达到 90% 以上^[11]。但是,该工艺存在流程复杂(图 5(a)),且萃取分离金属工艺成本较高等问题。此外,水热过程通过调控 pH 值实现铁的选择性脱除,在此 pH 值范围内,电镀污泥中铬会发生水解反应,并以氢氧化物的形式伴随铁沉淀析出(图 5(c)),使铬难以富集^[22],因此,通过调控 pH 值实现多金属分离的难度较大。



采用硫酸浸出可提高铬回收率且避免铬分散问题,同时降低体系 pH 值对金属浸出的影响。徐喆等^[23]以硫酸为介质,控制硫酸浓度为 4 mol/L、固液比 1:10 g/mL、反应时间 75 min,铬、镍、铜和锌的浸出率分别达到 94.2%、96.5%、92.9% 和 95.3%。

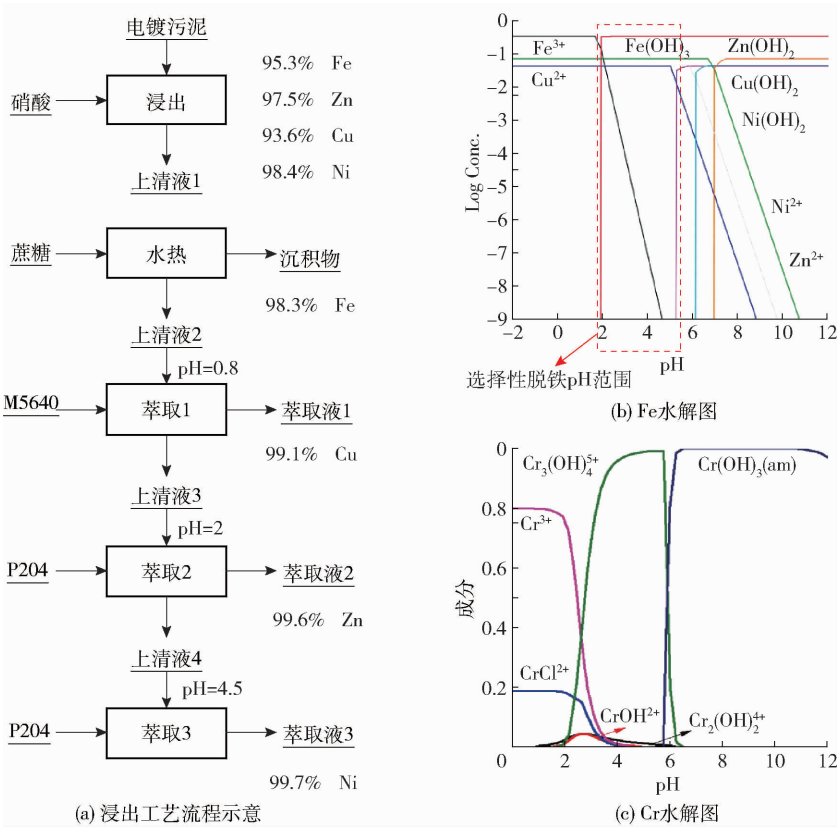


图5 电镀污泥硝酸浸出工艺流程示意及金属元素水解图^{[11][22]}

Fig.5 Schematic diagram of nitric acid leaching process for electroplating sludge and metal element hydrolysis behavior

然而,在此过程中铁会伴随浸出,且浸出率超过99%^[34]。因此,硫酸浸出在电镀污泥有价金属提取效率上具有一定优势,但选择性较差,导致酸耗较大、浸出液净化过程较复杂。有研究表明,采用超声波强化硫酸浸出可实现电镀污泥中有价金属铜、镍、

锌、铁、铬的分离(图6),过程控制pH值和浸出时间和超声功率等参数,在一段浸出可分离出铁和47%的铬^[3],经二段浸出即可完全实现铬、铁和其他金属的分离,降低酸耗和二次污染风险。尽管超声波强化浸出技术具有多方面的优势,但在实际应用中

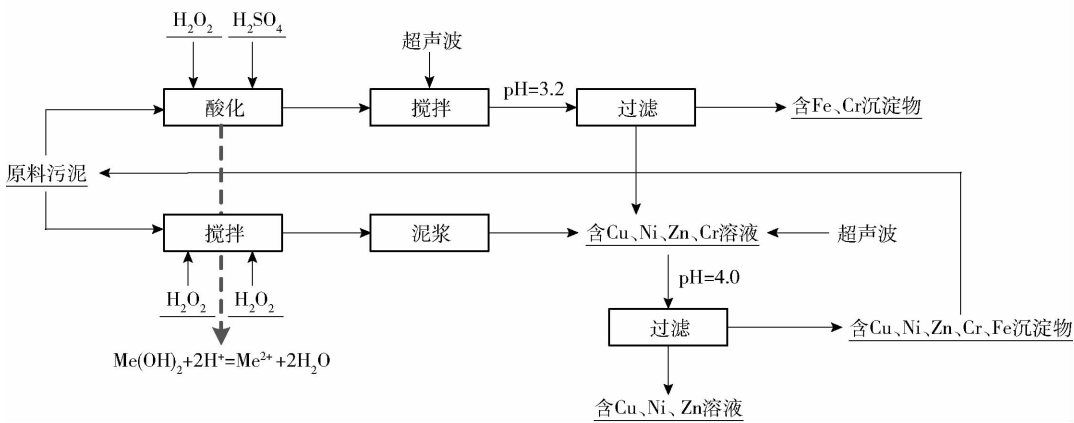


图6 超声强化两段酸浸工艺流程图^[3]

Fig.6 The flow chart of ultrasound-enhanced two-stage acid leaching

仍面临一些挑战,如超声波设备的放大问题以及对不同类型废物的适应性等。

氨浸法亦可实现电镀污泥中铬和铁与铜和镍的选择性分离回收,其核心在于 NH_3 和金属间配位络合能力不同,在适宜 pH 值范围通过反应式(4)和反应式(5)可实现铜和镍的浸出,而铬和铁残留在浸出渣中。过程添加铵盐($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)使浸出体系 pH 值变化更稳定^[12,35],促进铜和镍的浸出。Xu 等^[12]采用 NH_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 体系实现电镀污泥中铜和镍的选择性浸出,工艺流程如图 7 所示,在最优条件下,铜和镍的浸出率达到 95% 以上,浸出液中铬和铁的含量分别低至 3.33% 和 2.09%,表明铜和镍与铬和铁分离效果显著。氨浸液中铜和

镍以氨络合态的形式存在,可通过 N902 萃取继而酸化分离得到工业级 CuSO_4 和 NiSO_4 。然而,氨浸法过程中氨挥发问题严重,不利于工程化实施和环境保护。此外,电镀污泥中还含有铬等有价金属,在氨浸过程中会残留在氨浸渣中,但现有文献关于氨浸渣的深入处理探讨极为匮乏。因此,针对成分较为简单的含铜或含镍电镀污泥,此方法具有适用性,针对成分较为复杂的电镀污泥,氨浸法可与其他工艺(如火法和湿法)联用,以提高电镀污泥整体资源利用率。

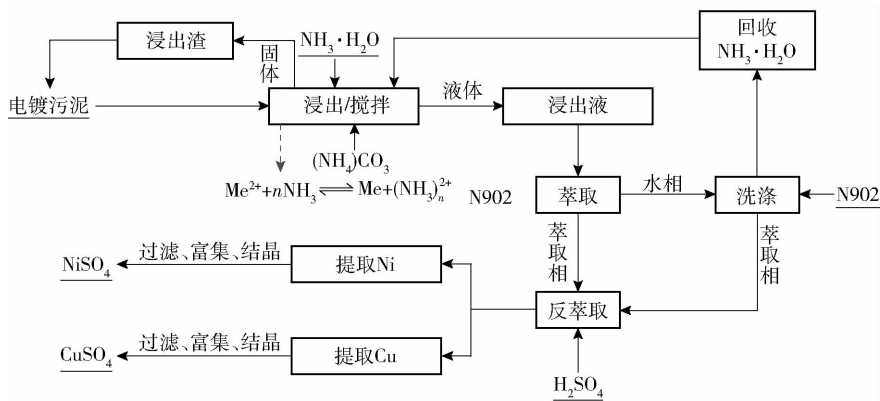


图 7 氨浸电镀污泥工艺流程图^[12]

Fig. 7 The flow chart of ammonia leaching electroplating sludge

生物浸出法因其环境污染小、成本低等优势而被用于电镀污泥中有价金属的提取。其利用微生物自身生命活动的氧化还原特性使矿物中有价金属资源发生价态转变,进一步以沉淀或溶液形式实现分离回收。采用此方法可实现电镀污泥中铜和镍的浸出率分别达 94.3% 和 95.7%^[13,24],但是铬的回收率较低,仅 53%^[13]。此外,由于部分电镀污泥中金属以硫化物的形式存在,生物浸出法需利用微生物将硫元素转化为硫酸,进一步促进金属的溶解提取,故该工艺浸出周期长,工业应用受限。

综上所述,硝酸浸出和硫酸浸出的关键问题皆在于金属的选择性分离提取,通过调控 pH 值分离难度较大,利用超声辅助工艺将面临不同电镀污泥适应性的问题;氨浸法需合理控制氨的挥发问题,未来可考虑采用封闭装置在氨的闭环回用上深入研究;生物浸出受生物菌种限制,浸出效率和周期不稳

定,且对环境条件有一定要求。

2.2.2 火法-湿法联合法

火法-湿法联合法主要通过添加氯化剂(CaCl_2 、 HCl 、 NH_4Cl 等)或钠盐(Na_2CO_3 、 NaOH 、 NaF 等)在氧气气氛下焙烧将电镀污泥中铜、镍、锌等金属转变为相应的氯化物挥发,铬转变为水溶性物相进一步通过水浸工艺实现回收。采用 CaCl_2 作氯化剂时,电镀污泥中铜和锌会通过反应式(6)转变成 CuCl_2 和 ZnCl_2 挥发至烟尘中。铁和铬的氯化反应(式(7))当低温下($<1000^\circ\text{C}$)难以发生,因此通过该方法可实现铁、铬与铜、锌的分离。处理过程中铬氧化物在电镀污泥中碳酸钙和铁氧化物组分作用下通过反应(9)-(12)会被氧化成 $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$ ^[25],进一步通过 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 协同 H_2O_2 浸出,实现六价铬的回收(图 8)。当 CaCl_2 添加量为 100%,在 1000°C 下焙烧 4 h 后,铜、锌、铬的回收率可分别达

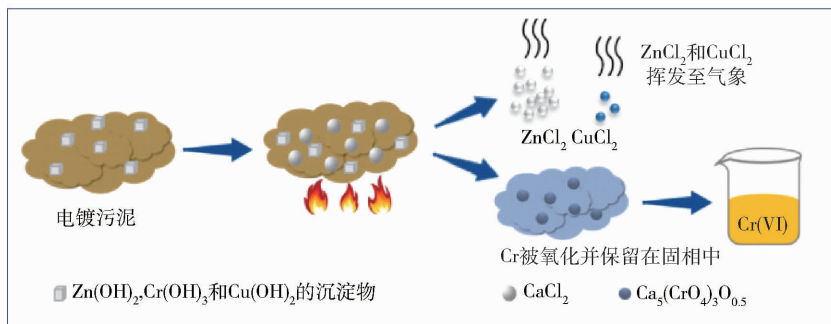
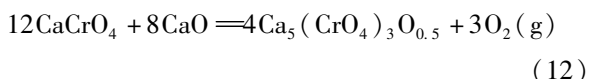
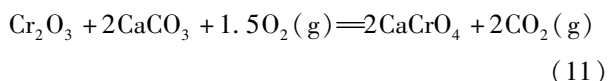
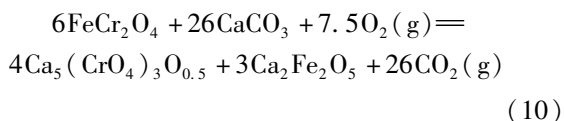
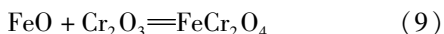
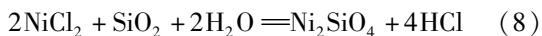
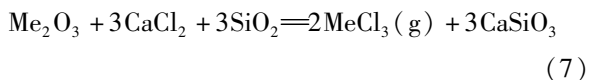
图 8 氯化焙烧工艺流程图^[25]

Fig. 8 The flow chart of chlorination roasting

到 98%、99% 和 96%^[25]。氯化焙烧过程镍的热力学行为与 SiO_2 和水分含量相关,无 SiO_2 时,镍会转变为 NiCl_2 伴随铜和锌挥发,当体系同时含有 SiO_2 和水分时,镍会转变成稳定物相 Ni_2SiO_4 (式(8)) 残留于焙烧渣中^[14]。此工艺可实现电镀污泥中多金属的分离回收,然而,受限与焙烧设备的腐蚀问题,此工艺在工业应用方面受限,且焙烧温度较高,能耗较高。



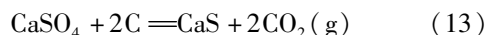
Xiao 等^[26] 研究指出,在钠盐焙烧体系下,温度降至 650℃,以电解铝废阴极炭燃烧产生的烟尘(主要物相 NaF) 为添加剂,将电镀污泥中 Cr_2O_3 转化成 Na_2CrO_4 ,进一步通过水浸溶出,可实现铬与铜、镍的选择性分离,在最优条件下,铬回收率达 97.1%。Tian 等^[15] 以 NaOH 为添加剂,通过氧化焙烧实现电镀污泥中 99% 铬向 CrO_4^{2-} 转化。Zhou 等^[36] 以 Na_2SO_4 和 NaOH 混合物为添加剂,通过焙烧后酸浸的方法从电镀污泥中提取铬,铬提取率达 93.4%。此方法可实现铬的高选择性转化回收,但是提取过程中会产生高盐废水,不可避免对环境和人体健康

构成威胁。

2.2.3 火法

火法回收电镀污泥中金属的工艺主要以炭质还原剂、单质硅、金属铝等作还原剂,在高温下 ($>1250^\circ\text{C}$) 将污泥中金属氧化物 (CuO 、 Cr_2O_3 、 NiO) 还原并以多元合金的形式进行回收。

碳热还原过程铜、镍的回收率较高,可达 90%^[37],但是电镀污泥过程中 CaSO_4 会通过式(9)和式(10)的反应相继转化成 CaS 和金属硫化物引入合金中^[38],产生的高硫合金难以应用,需采用前置工艺脱硫或直接制备铜钨。Wang 等^[27] 将电镀污泥和焦炭在 1000℃ 下混合硫化,使电镀污泥中的 CuO 转化成 Cu_5FeS_4 ,进一步在 1500℃ 下熔炼分离得到铜钨(图 9(a)),最优条件下,铜回收率达 99.6%。Gu 等^[16] 报道指出,碳热还原过程铬氧化物会形成 Cr_2C_3 、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 等高熔点铬碳化物,因此工艺所需温度较高 ($>1500^\circ\text{C}$),使得铬难以与渣进行分离,增加铬在渣中的损失,铬回收率仅 30%^[37]。进一步研究指出,在铁氧化物存在的条件下,碳化铬会与还原铁结合生成 Fe-Cr-C 合金,进而促进铬氧化物的还原行为,使铬回收率提高至 72.8%^[39]。因此,以碳为还原剂的火法回收技术的关键问题在于如何避免高熔点碳化铬的生成,以实现在较低温度下的高金属回收率。



相比碳还原剂,硅作为还原剂表现出更强的还原性,可显著提高铬回收率,且还原反应(式(15))产生的 SiO_2 可用于调整渣型结构,降低渣熔点。Wang 等^[17] 通过控制碳硫比 (C/S) 1.5、温度 1100℃,可实现电镀污泥中硫脱除率达 89.71%,

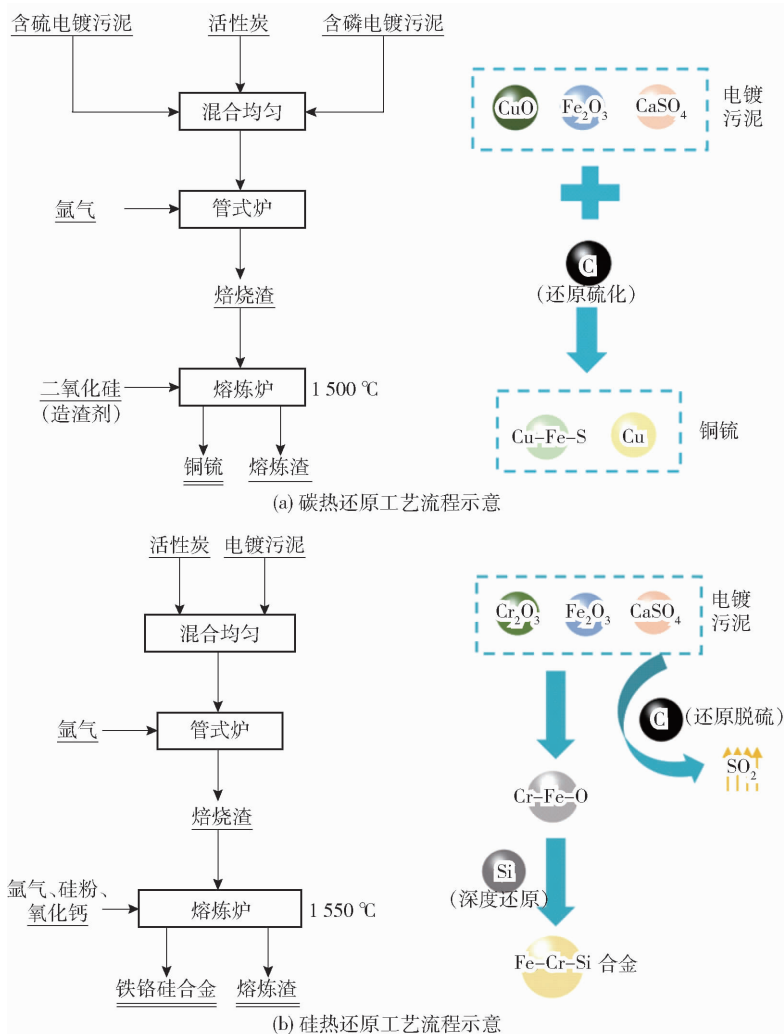
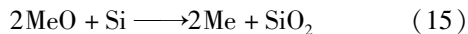


图9 电镀污泥热还原工艺示意

Fig.9 Thermal reduction process schematic for electroplating sludge

进一步对脱硫渣进行硅热还原(图9(b)),在1550℃熔炼温度下,铬以Fe-Cr-Si合金的形式沉降回收,铬回收率提高至98.7%。受限于Fe-Cr-Si合金熔点较高,熔炼富集过程需提高熔炼温度以保证金属的充分熔化,因此工艺能耗较高。此外,所得合金在渣中呈分散分布^[40],需进行重熔或磁力分离进一步分离回收^[41],导致工艺成本增加。因此,硅热还原若能避免高熔点还原剂硅进入合金相,且保证体系中含有低熔点金属,在熔炼过程中即可降低金属分散度并提高回收率。与之相比,铝熔点更低(660℃),其进入合金相可得到低熔点铝基合金(图10(a)),进一步降低工艺能耗。Xiao等^[18]研究指出,通过添加过量的铝,部分用于金属还原(式(16)),部分进入合金降低合金熔点,所得合金

可分为四部分(图10),分别是Fe-Ni-Al(点1)、Fe-Cr-Al(点2)、Al-Si(点3)和Al(点4)。四种合金熔点皆在1300℃以下,即在1450℃的熔炼温度下,合金颗粒可充分熔化、聚集和沉降。在最优条件下,渣中铬和镍的含量仅0.11t%和0.12%,处理效果显著,但该方法对真空条件要求较严格,工艺设备要求高。因此,铝热还原关键在于渣系的构建,可筛选低熔点添加剂降低渣熔点,进一步提高熔融还原效率。



综上所述,由于碳和铬会形成高熔点碳化铬降低金属回收率,碳热还原更适用于铬含量低的电镀污泥;硅熔点高,未来需在避免硅进入合金相以及提

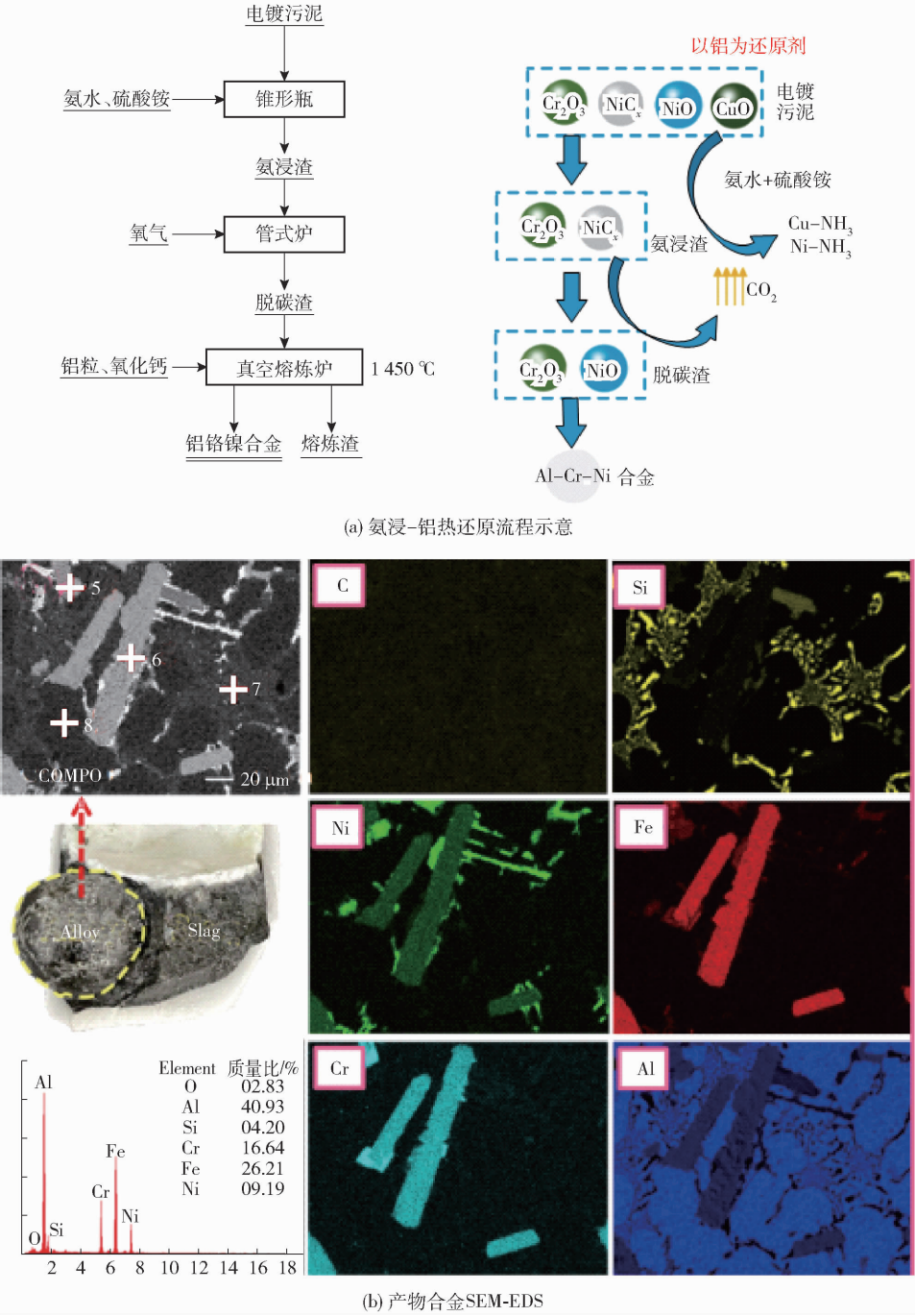


图 10 氨浸-铝热还原流程示意及产物合金 SEM-EDS 图^[18]

Fig. 10 Schematic diagram of ammonia leaching-aluminum thermal reduction process and SEM-EDS diagram of product alloy

升合金中低熔点金属含量的方向深入研究;铝还原性强,铝热还原过程中酸性氧化物会被还原,故该方法的关键在于筛选合适的添加剂构建低熔点渣系。

2.3 材料化

材料化技术主要通过湿法或火法技术,有目标

地将电镀污泥中金属元素转变成功能材料,实现资源化利用的同时缩减金属分离与纯化的成本。

2.3.1 吸附剂

常用吸附剂(如树脂、活性炭、纳米材料等)具有很好的重金属离子吸附能力,被广泛应用于废水

处理,但存在制备成本较高、制备工艺复杂等问题。电镀污泥含有吸附基团—COOH、—OH 和金属阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等),可通过表面络合和离子交换反应实现重金属离子的吸附(图 11(a))。因此,采用电镀污泥代替常规吸附剂可达到处理废水和降低吸附成本的双重目的。Peng 等^[20]研究了电镀污泥经不同煅烧温度处理后对电镀废水中 Ni^{2+} 的吸附性能,结果表明,电镀污泥中参与离子交换反应的金属阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 的浓度随温度升高而升高,但是过高的温度会导致—COOH 和—OH 的分解,进而使电镀污泥吸附量呈下降趋势。通过 500 °C 煅烧后,电镀污泥对 Ni^{2+} 的吸附量为 163.6 mg/g, Ni^{2+} 脱除率仅 60%;通过添加 H_2O_2 与电镀污泥中 $\text{Cu}(\text{II})$ 反应产生 $\cdot\text{O}_2^-$,与

$\text{Cu}(\text{I})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 反应产生 $\cdot\text{OH}$,进一步促进游离 Ni^{2+} 的增加(图 11(b)), Ni^{2+} 脱除率提高至 87%^[42]。Tran 等^[43]对比了煅烧前后电镀污泥对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附性能,结果表明,经煅烧后的电镀污泥对废水中 $\text{Cu}(\text{II})$ 吸附能力更强,吸附 4 h 后,废水 $\text{Cu}(\text{II})$ 含量仅 0.15%。与之类似,Stefanova 等^[44]揭示电镀污泥经 500 °C 煅烧后用作吸附材料,对废水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子的吸附效果显著。因此,使用电镀污泥作为吸附剂,可同步减少废水中的重金属含量和电镀污泥本身对环境的潜在危害,但是处理电镀污泥过程中可能存在其他有害元素,在研究过程中需要进一步明确有害元素的走向问题。

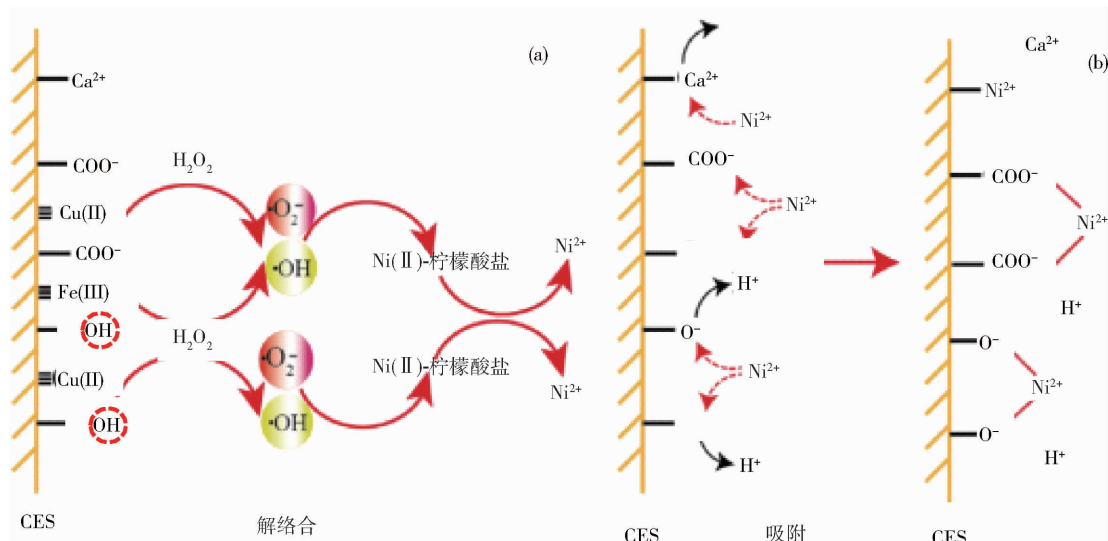


图 11^[42] (a) 电镀污泥协同 H_2O_2 吸附 Ni^{2+} 示意图; (b) 电镀污泥吸附 Ni^{2+} 示意图

Fig. 11 (a) Schematic diagram of Ni^{2+} adsorption by electroplating sludge synergistic H_2O_2 ; (b) Schematic diagram of Ni^{2+} adsorption by electroplating sludge

2.3.2 制备催化剂

电镀污泥中含有金属氧化物、硫酸盐、磷酸盐、氢氧化物和硅酸盐,是良好的催化剂前驱体^[8]。Ma 等^[45]通过金属有机骨架合成法(MOF)调节电镀污泥的结构,使其具有大量的羧基和多金属催化中心,金属和有机物形成配位键,并将氧中心自由基转化为碳中心自由基,无定形相重新结晶,制备出高催化活性的反硝化催化剂;在 350 °C 时,催化活性接近 99.9%。通过对电镀污泥进行干燥、热解、酸浸、水洗和研磨,制备出 CO_2 电催化剂,可用于微生物电池中 CO_2 转化^[46](图 12(a))。Hou 等^[47]通过煅烧电

镀污泥得到 Zn-Cr 尖晶石催化剂,应用于 CO_2 加氢制甲醇;Zhang 等^[48]在 700 °C 的氩气气氛下将干燥后的电镀污泥催化剂热解 2 h,进一步研磨至 100 ~ 150 目,制备出碳含量为 2.33% 的污泥催化剂,其中碳将 NO 还原为 N_2 ,在 300 °C 下 NO 脱除率达 99.7% (图 12(b))。Li 等^[49]通过煅烧电镀污泥制备出尖晶石催化剂,主要成分为 CuCr_2O_4 、 ZnCr_2O_4 和 NiCr_2O_4 ,所得催化剂用于电催化还原 N_2 制备 NH_3 (图 12(c))。将电镀污泥转化为催化剂需要一定的技术创新和工艺开发,这为科研和工业领域提供了新的研究方向。

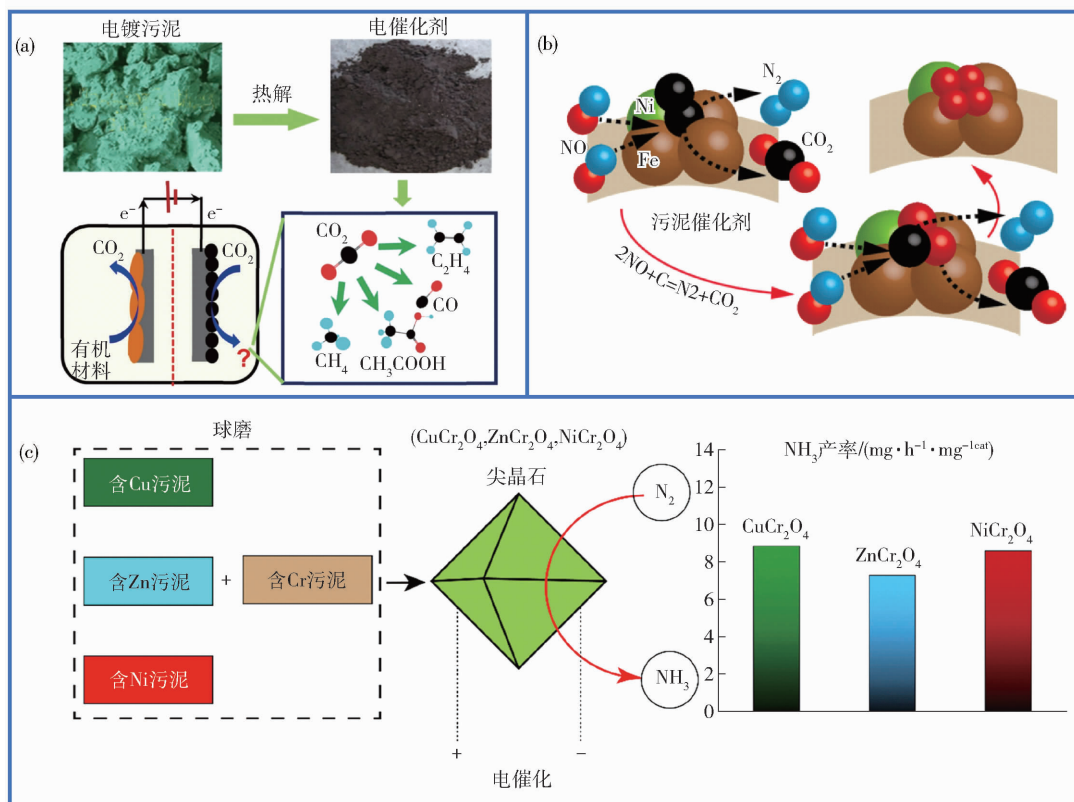
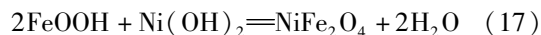
图 12 电镀污泥制备催化剂示意图^[46,48-49]

Fig. 12 Schematic diagram of catalyst preparation from electroplating sludge

3.3.3 制备颜料和铁氧体材料

电镀污泥中富含重金属如铬、铁、铜等,可通过热处理改变金属结构,同时脱除有毒物质,进一步研磨筛分得到精细颜料(图 13(a))^[50]。Carneiro 等^[19]将赤泥和电镀污泥按照 1:1 和 1:3 的比例在 1 200 ℃ 下进行煅烧,成功制备了 Ni(Cr³⁺, Fe³⁺)₂O₄ 稳定尖晶石结构的深色陶瓷颜料,其稳定性和着色强度与商业颜料相近。然而,电镀污泥本身杂质过多,简单的煅烧会导致产品晶体结构不稳定,从而降低产品的价值。通过水热工艺可将电镀污泥转化为高值尖晶石铁氧体材料(Me₂Fe₂O₄, Me: Ni²⁺、Mn²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺等)。Weng 等^[28]采用水热-酸浸工艺将富镍电镀污泥有针对性地转化为高质量 NiFe₂O₄ 纳米材料,其电化学储锂性能优异。水热过程中 Fe(Ⅲ)与 Ni(OH)₂ 子在 180 ℃ 反应生成目标物质 NiFe₂O₄ (式(17)),进而通过酸浸提取(图 13(b)),添加 Na₂CO₃ 使电镀污泥中钙结晶为 CaCO₃,消除钙对 NiFe₂O₄ 形成的影响。Chen 等^[21]通过电镀污泥耦合废酸洗液,在 300 ℃ 下水热 6 h 后,制备出高结

晶度和高磁化强度的 (Ni, Zn)Fe₂O₄ 铁氧体材料;李磊等^[51]向电镀污泥硫酸浸出液中添加 FeSO₄ 提供 Fe²⁺,调整 pH 值为 9、铁与其他金属物质的量比为 8:1、温度 80 ℃、时间 120 min,制备出 Cu₂Fe₂O₄,可用于电极材料和催化剂领域。制备铁氧体材料通常是有目标性地转化某一种金属元素,但电镀污泥中有价金属种类较多,该工艺无法最大限度利用电镀污泥中的金属资源。



综上所述,相较于电镀污泥湿法或者火法回收技术,材料化技术无冗长工艺过程,操作便捷,是一种环境更友好且成本更低的资源化利用的方法,应用前景广阔。但电镀污泥成分的复杂性对材料化技术带来了挑战,除目标元素之外,需深入研究其他重金属、氯、有机污染物、硫等潜在有害物质在技术过程中的迁移规律,以及对目标材料性能的影响规律等。

3 结论及建议

电镀污泥环境危害大但资源价值高,国内外围

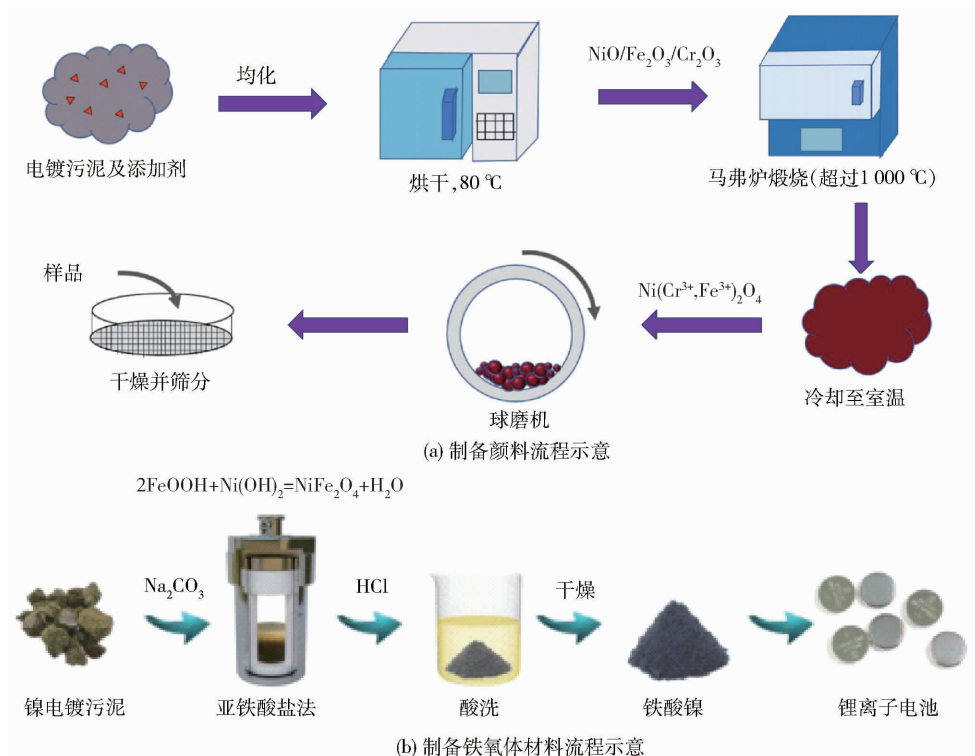


图 13 电镀污泥制备颜料及铁氧体材料示意图^[28]

Fig. 13 Schematic diagram of Cr-Fe black pigment production from electroplating sludge

绕电镀污泥的资源化、无害化处置开展了大量研究。固化稳定化和热处理等无害化处置技术存在环境风险,且有价金属资源浪费严重。因此,湿法浸出法、火法和材料化等资源化利用技术受到大量关注。分析指出,各种工艺都存在优势和不足,重点应关注电镀污泥的成分。针对单组分电镀污泥,优先考虑湿法和材料化技术,降低工艺能耗和设备投资成本。对于复杂多金属电镀污泥,优先考虑火法回收技术或湿法火法联合工艺,实现资源利用的同时避免单一湿法过程多金属分离带来的环境风险。

[参考文献]

- [1] DU J W, ZENG L, ZHANG S L, et al. Complete recycling of valuable metals from electroplating sludge: green and selective recovery of chromium [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 467: 143484.
- [2] CHEN X, MA R, LUO J, et al. Co-microwave pyrolysis of electroplating sludge and municipal sewage sludge to synergistically improve the immobilization of high-concentration heavy metals and an analysis of the mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 417: 126099.
- [3] YU Y, HUANG Q Y, ZHOU J, et al. One-step extraction of high-purity CuCl₂ · 2H₂O from copper-containing electroplating sludge based on the directional phase conversion [J]. Journal of

Hazardous Materials, 2021, 413, 125469.

- [4] GUO S, WANG H M, LIU X M, et al. Approaches for the treatment and resource utilization of electroplating sludge [J]. Materials, 2024, 17, 1707.
- [5] CAO C C, XU X X, WANG G Y, et al. Characterization of ionic liquids removing heavy metals from electroplating sludge: Influencing factors, optimisation strategies and reaction mechanisms [J]. Chemosphere, 2023, 324, 138309.
- [6] ZHOU Z X, LIU T B, WU J X, et al. Preparation of copper-based catalysts from electroplating sludge by ultrasound treatment and their antibiotic degradation performance [J]. Environmental Research, 2023, 216: 114567.
- [7] WANG H M, LIU X M, ZHANG Z Q. Approaches for electroplating sludge treatment and disposal technology: Reduction, pretreatment and reuse [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 349: 119535.
- [8] 刘维, 蒋善钦, 焦芬, 等. 电镀污泥资源化处理技术研究进展 [J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(8): 585–592.
LIU Wei, JIANG Shanqin, JIAO Fen, et al. Progress in research of resource-oriented treatment technologies for electroplating sludge [J]. Electroplating & Finishing, 2022, 41(8): 585–592.
- [9] WANG X C, DING C Y, LONG H M, et al. A novel approach to treating nickel-containing electroplating sludge by solidification with basic metallurgical solid waste [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 3644–3654.

- [10] MAO L Q, TANG R Z, WANG Y C, et al. Stabilization of electroplating sludge with iron sludge by thermal treatment via incorporating heavy metals into spinel phase [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187: 616–624.
- [11] ZHANG Y X, SU T, CHEN H Y, et al. Stepwise recycling of Fe, Cu, Zn and Ni from real electroplating sludge via coupled acidic leaching and hydrothermal and extraction routes [J]. *Environmental Research*, 2023, 216: 114462.
- [12] XU W, LIU W, ZHU H C, et al. Highly selective copper and nickel separation and recovery from electroplating sludge in light industry [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2015, 24: 367–374.
- [13] NIKFAR S, PARS A, BAHALOO-HOREH N, et al. Enhanced bioleaching of Cr and Ni from a chromium-rich electroplating sludge using the filtrated culture of *aspergillus niger* [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 264: 121622.
- [14] YU Y, GE J H, WU Z, et al. One-step extraction of CuCl_2 from Cu-Ni mixed electroplating sludge by chlorination-mineralization surface-interface phase change modulation [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 37: 102535.
- [15] TIAN B Y, CUI Y C, ZHAO J, et al. Stepwise recovery of Ni, Cu, Zn, and Cr: a green route to resourceful disposal of electroplating sludge [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109767.
- [16] 王琛. 富氧侧吹熔池熔炼-氧气底吹连续处理含铜电镀污泥与含铜物料工艺路线[J]. *绿色矿冶*, 2023, 39(6): 27–32, 38.
- WANG Chen. The comprehensive utilization process of copper-containing electroplating sludge and copper-containing materials by oxygen-enriched side-blown submerged combustion smelting and oxygen bottom blown continuously converting[J]. *Sustainable Mining and Metallurgy*, 2023, 39(6): 27–32, 38.
- [17] WANG H Y, JIAO S Q, ZHANG G H. Preparation of ferrosilicochromium by silicothermic reduction of Cr-bearing electroplating sludge [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, 9(1): 303–313.
- [18] XIAO Y, LI L, HE J L, et al. A metallurgical approach for separation and recovery of Cu, Cr, and Ni from electroplating sludge [J]. *Science of The Total Environment*, 2024: 171130.
- [19] CARNEIRO J, TOBALDI D M, CAPELA M N, et al. Synthesis of ceramic pigments from industrial wastes: red mud and electroplating sludge [J]. *Waste Management*, 2018, 80: 371–378.
- [20] PENG G L, DENG S B, LIU F L, et al. Superhigh adsorption of nickel from electroplating wastewater by raw and calcined electroplating sludge waste [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 246: 118948.
- [21] CHEN D, HOU J, YAO L H, et al. Ferrite materials prepared from two industrial wastes: electroplating sludge and spent pickle liquor [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 75(2): 210–217.
- [22] ZHU S Y, ZHANG Y X, XIN L, et al. Near-complete recycling of real mix electroplating sludge as valuable metals via Fe/Cr co-crystallization and stepwise extraction route [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 358: 120821.
- [23] 徐喆, 姜志文, 吕晋芳, 等. 高铬混合型电镀污泥酸浸回收有价金属及其反应动力学[J]. *矿冶*, 2023, 32(5): 94–98.
- XU Zhe, QIANG Zhiwen, LU Jinfang, et al. Recovery of valuable metals from high chromium mixed electroplating sludge by acid leaching and its reaction kinetics [J]. *Mining and Metallurgy*, 2023, 32(5): 94–98.
- [24] SUN J X, ZHOU W B, ZHANG L J, et al. Bioleaching of copper-containing electroplating sludge [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 285: 112133.
- [25] HUANG Q Y, WANG Q W, LIU X M, et al. Effective separation and recovery of Zn, Cu, and Cr from electroplating sludge based on differential phase transformation induced by chlorinating roasting [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 820: 153260.
- [26] XIAO Y, LI L, HUANG M H, et al. Treating waste with waste: Metals recovery from electroplating sludge using spent cathode carbon combustion dust and copper refining slag [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 838: 156453.
- [27] WANG H Y, LI Y, JIAO S Q, et al. Recovery of Cu-Fe-S matte from electroplating sludge via the sulfurization-smelting method [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108266.
- [28] WENG C Z, SUN X, HAN B, et al. Targeted conversion of Ni in electroplating sludge to nickel ferrite nanomaterial with stable lithium storage performance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122296.
- [29] SOPHIA C A, SWAMINATHAN K. Leaching of metals on stabilization of metal sludge using cement based materials [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2005, 17(1): 115–118.
- [30] ORESCANIN V, MIKULIC N, MIKELIC I L, et al. The bulk composition and leaching properties of electroplating sludge prior/ following the solidification/stabilization by calcium oxide [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2009, 44(12): 1282–1288.
- [31] OREŠČANIN V, LOVRENČIĆ MIKELIĆ I, Kollar R, et al. Inertisation of galvanic sludge with calcium oxide, activated carbon, and phosphoric acid [J]. *Arhiv Za Higijenu Rada I Toksikologiju*, 2012, 63(3): 337–344.
- [32] CASTAÑEDA BOCANEGRA J J, ESPEJO Mora E, Cubillos González G I. Encapsulation in ceramic material of the metals Cr, Ni, and Cu contained in galvanic sludge via the solidification/stabilization method [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4): 3834–3843.
- [33] ESPINOSA D C R, TENÓRIO J A S. Thermal behavior of

- chromium electroplating sludge [J]. Waste Management, 2001, 21(4): 405–410.
- [34] YIN F, XING P, LI Q, et al. Magnetic separation-sulphuric acid leaching of Cu-Co-Fe matte obtained from copper converter slag for recovering Cu and Co [J]. Hydrometallurgy, 2014, 149: 189–194.
- [35] WANG H Y, LI Z F, MENG Q, et al. Ammonia leaching of valuable metals from spent lithium ion batteries in $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_3$ system [J]. Hydrometallurgy, 2022, 208: 105809.
- [36] ZHOU Z X, ZHANG L J, YAN B, et al. Removal of chromium from electroplating sludge by roasting-acid leaching and catalytic degradation of antibiotics by its residue [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023: 111754.
- [37] HUANG R, HUANG K L, LIN Z Y, et al. Recovery of valuable metals from electroplating sludge with reducing additives via vitrification [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 129: 586–592.
- [38] WANG H Y, ZHANG G H, CHOU K C. Recovery of high-grade copper matte by selective sulfurization of $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ system [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 1676–1683.
- [39] 漆启松, 徐安军, 贺东风, 等. 碳热还原法回收不锈钢尾渣中铁和铬的试验[J]. 钢铁, 2017, 52(3): 82–87.
- QI Qisong, XU Anjun, HE Dongfeng, et al. Carbothermic reduction for recycling of iron and chromium from stainless steel slag[J]. Iron and Steel, 2017, 52(3): 82–87.
- [40] QIU F, WANG W S, CHEN G, et al. A sustainable method for chromium recovery from synthesized stainless steel slags [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2023, 9(1): 66–72.
- [41] YUAN S, ZHOU W T, LI Y J, et al. Efficient enrichment of nickel and iron in laterite nickel ore by deep reduction and magnetic separation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(3): 812–822.
- [42] PENG G L, DENG S B, LIU F L, et al. Calcined electroplating sludge as a novel bifunctional material for removing Ni(II)-citrate in electroplating wastewater [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 262: 121416.
- [43] TRAN T H, TRAN Q M, LE T V, et al. Removal of Cu(II) by calcinated electroplating sludge [J]. Heliyon, 2021, 7(5): e07092.
- [44] STEFANOVA R Y. Sorption of metal ions from aqueous solutions by thermally activated electroplating sludge [J]. Journal of Environmental Science and Health, 2000, 35(4): 593–607.
- [45] MA J L, LI C H, HU L Y, et al. Structural regulation of electroplating sludge by a metal-organic framework synthesis method for an enhanced denitrification activity [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2021, 23.
- [46] YUAN H R, DENG L F, CAI X X, et al. Recycling electroplating sludge to produce sustainable electrocatalysts for the efficient conversion of carbon dioxide in a microbial electrolysis cell [J]. Electrochimica Acta, 2016, 222: 177–184.
- [47] HOU H, XU S C, DING S Y, et al. Electroplating sludge-derived metal and sulfur co-doping catalyst and its application in methanol production by CO_2 catalytic hydrogenation [J]. Science of The Total Environment, 2022, 838: 156032.
- [48] ZHANG J, ZHANG J Y, XU Y F, et al. Efficient selective catalytic reduction of NO by novel carbon-doped metal catalysts made from electroplating sludge [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48.
- [49] LI C Y, DING S Y, ZHANG J, et al. Ball milling transformed electroplating sludges with different components to spinels for stable electrocatalytic ammonia production under ambient conditions [J]. Chemosphere, 2022, 296: 134060.
- [50] GARGORI C, PRIM S R, LUSAR M, et al. Recycling of Cr/Ni/Cu plating wastes as black ceramic pigments [J]. Materials Letters, 2018, 218: 341–345.
- [51] 李磊, 唐伟, 朱渊博, 等. 电镀污泥的铁氧体化研究[J]. 现代化工, 2013, 33(10): 62–65.
- LI Lei, TANG Wei, ZHU Yuanbo, et al. Study on ferrite process of electroplating sludge [J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(10): 62–65.
- [52] CAO C C, YU J, XU X X, et al. A review on fabricating functional materials by electroplating sludge: process characteristics and outlook [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(24): 64827–64844.

Research progress of the technologies of resource utilization and harmless disposal for electroplating sludge

LI Hongjuan

(School of Mathematical Information, Shaoxing University, Zhejiang Shaoxing 312000)

Abstract: Electroplating sludge, a hazardous waste generated during the treatment of electroplating wastewater, poses significant environmental hazards but is rich in heavy metal elements such as copper, nickel, chromium, iron, and zinc, making it a valuable secondary resource. Currently, many scholars have conducted research on the harmless disposal and resource utilization of electroplating sludge. Harmless disposal methods primarily include solidification/stabilization (S/S) and thermal treatment technologies, while resource utilization mainly encompasses

hydrometallurgical leaching, pyrometallurgy-hydrometallurgy combined processes, pyrometallurgy, and materialization. Solidification/stabilization technology is significantly effective in solidifying heavy metals in electroplating sludge. However, the addition of solidifying agents increases the total mass and volume of the sludge, thereby elevating landfill burden and costs. This method is suitable for electroplating sludge containing various stable pollutants. Thermal treatment technology can improve metal fixation efficiency and achieve volume reduction of electroplating sludge, but the treatment process causes environmental pollution and increases the porosity of sintered products, limiting their reuse. Additionally, it leads to the waste of valuable metal resources. Hydrometallurgical recovery of valuable metals from electroplating sludge includes acid leaching, ammonia leaching, bioleaching, etc. Acid and ammonia leaching can recover multiple valuable metals in stages, but acid leaching faces challenges in pH regulation for separation and adaptability issues with ultrasonic-assisted processes. Ammonia leaching requires careful control of ammonia volatilization, while bioleaching is constrained by microbial strains, resulting in unstable leaching efficiency and cycles. The pyrometallurgy-hydrometallurgy combined process converts metals such as copper, nickel, and zinc in electroplating sludge into corresponding chlorides that volatilize during roasting, and transforms chromium into water-soluble phases for recovery during leaching. However, this method is limited by corrosion issues with roasting equipment, restricting its industrial application. Moreover, the high roasting temperature leads to elevated energy consumption. Pyrometallurgical processes utilize high temperatures to reduce metal oxides in sludge and recover them in the form of multi-element alloys. Different reducing agents can be selected based on the composition of the sludge. The key to this method lies in selecting appropriate additives to form a low-melting slag system. Materialization technology primarily uses hydrometallurgical or pyrometallurgical techniques to targetedly convert metal elements in electroplating sludge into functional materials such as adsorbents, catalysts, and pigments. This method features a simple process, easy operation, and is more environmentally friendly and cost-effective for resource utilization, showing broad application prospects. However, due to the complex composition of electroplating sludge, in-depth research is required to investigate the migration patterns of other heavy metals, chlorine, organic pollutants, sulfur, and other potential hazardous substances beyond target elements, as well as their influence on the performance of target materials. In practical resource utilization processes, the selection of technological methods should be based on the composition of the sludge. For single-component electroplating sludge, hydrometallurgical and materialization technologies are prioritized to reduce process energy consumption and equipment investment costs. For complex multi-metallic electroplating sludge, pyrometallurgical recovery technologies or combined pyrometallurgy-hydrometallurgy processes are preferred to achieve resource utilization while avoiding environmental risks associated with multi-metal separation in single hydrometallurgical processes.

Key words: electroplating sludge; hazardous waste; harmless disposal; resource utilization; solidification/stabilization; thermal treatment; materialization