

文章编号:1001-3849(2012)04-0026-04

自催化还原法回收化学镀镍废液

赵立新¹, 印博林², 张宁^{1,3}, 姜海涛^{1,3}, 邵忠财^{1,3}

(1. 牡丹江师范学院 材料工程学院, 黑龙江 牡丹江 157012; 2. 沈阳市环境保护局, 辽宁 沈阳 110011; 3. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 采用自催化还原法回收化学镀镍废液中的镍离子。通过对溶液 pH、温度、 $\rho(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 及反应时间等几个因素的控制进行单因素试验和正交试验, 确定镍回收的最佳工艺条件为: pH 为 10~11, t 为 80 °C, $\rho(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 为 50 g/L, t 为 60 min, 镍粉的回收率可达 96% 以上。对最优条件下回收的镍粉进行电子扫描电镜检测, 结果表明, 制得的镍粉呈圆球状, 分散均匀, 粒径大约在 2 μm , 属于超微粒镍粉, 具有很好的应用价值。

关键词: 化学镀镍; 废水处理; 自催化还原; 镍粉

中图分类号: TQ153.12 文献标识码: B

Treatment of Electroless Nickel Plating Wastewater by Autocatalytic Activation

ZHAO Li-xin, YIN Bo-lin, ZHANG Ning, JIANG Hai-tao, SHAO Zhong-cai

(1. School of Materials Engineering, Mudanjiang Normal College, Mudanjiang 157012, China; 2. Environmental Protection Bureau of Shenyang, Shenyang 110011, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In this paper, the autocatalysis reduction method was used to recycle the nickel ions in the wastewater of electroless nickel plating. The single factor and orthogonal experiments were designed under different pH value, temperature, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentration and reaction time. The optimized operation conditions were obtained with pH value of 10~11, temperature of 80 °C, reducing agent dosage of 50 g/L, reaction time of 60 min. Under this optimal condition, the recovery rate of nickel could be up to 96%. The SEM results showed that the nickel powder obtained is in spherical and uniform with the grain size of 2 μm and have a wide application in industry.

Keywords: electroless nickel plating; treatment of wastewater; autocatalytic activation; nickel powder

引言

化学镀是指在一定条件下, 水溶液中的金属离子被还原剂还原, 并且沉淀到固态基体表面上的过程。化学镀镍是使用还原剂使镍离子还原成金属

镍, 并在镀件表面沉积的过程, 主要用于提高抗蚀性和耐磨性, 增加光泽和美观, 适合于管状或外形复杂的小零件的光亮镀镍, 不必再经抛光^[1-7]。

近几年来, 随着科学技术的迅速发展, 化学镀镍应用领域不断扩大。由于化学镀镍工艺简单, 实

收稿日期: 2011-05-15

基金项目: 黑龙江省教育厅科学计划重点项目(11551Z016)

用性较强,具有许多优越特性,化学镀镍技术发展较快。但化学镀镍生产废水中的重金属离子对环境的污染严重,已引起人们的广泛关注,特别是为提高化学镀层质量和镀液的稳定性,化学镀液中添加的各种络合剂、稳定剂和光亮剂等有机物对环境危害较大,而且这些有机物的存在给废液中的镍、磷等离子的去除带来了困难。因此,研究适合于化学镀镍废水的处理技术和措施,具有一定的社会效益和应用价值^[8-18]。

本文中研究的是优化化学镀镍废液的处理方法,达到回收金属镍的目的。研究工艺参数对镍的回收率的影响,通过改变实验条件及使用不同活化剂得到回收镍粉的最佳条件,进一步研究工艺条件对回收镍粉粒径的影响,制备超微镍粉。实验所用的化学镀镍废液来自沈阳某厂,在实验后仍然在该厂进行了生产验证,在实际操作中尽量做到回收镍粉的同时考虑经济效益,达到用较小的成本回收较多的镍粉的目的,增加回收金属的附加值。

1 实验部分

1.1 实验方法

取一定量化学镀镍废液于烧杯中,用6 mol/L的NaOH溶液调节其pH,然后加入该还原析出反应的催化剂(钯盐),将烧杯放入恒温水浴锅中加热,调节到适宜的温度。然后向烧杯中加入适量的还原剂(次磷酸钠)并搅拌,控制反应过程中溶液的pH,持续搅拌至反应完全(约1.0h)。将反应后的溶液进行过滤,回收还原析出的镍粉,将回收得到的镍粉进行烘干并称量。用EDTA滴定法(或分光光度法)测定滤液中的镍离子浓度并对回收得到的镍粉进行性能测试。

本实验通过对化学镀镍废液处理,将回收到的镍粉烘干称量然后计算镍的回收率,通过正交试验找出回收率最高的条件。

1.2 性能检测

采用JSM-6700F型扫描电子显微镜观察镍粉的表面形貌,并分析其粒径大小。

2 结果与讨论

2.1 温度对镍粉回收率的影响

温度对镍粉回收率的影响见图1。由图1可以看出,在40℃时,镍粉的回收率相对较低,当温度升

至70℃时镍粉回收率基本稳定,由此可知在其它条件不变的情况下,温度越高越有利于反应进行,但是当到达80℃之后就不会有更大的变化,再升高温度就会造成不必要的浪费。因此最佳的 θ 是80℃,其回收率为97.48%。

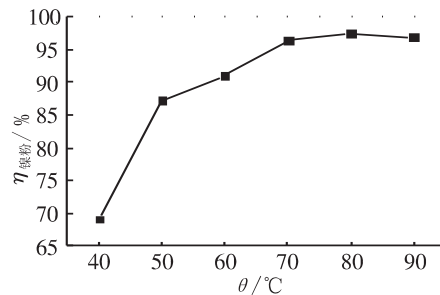


图1 温度对镍粉回收率的影响

2.2 pH对镍粉回收率的影响

pH对回收率的影响见图2。由图2可以看出,溶液越是接近碱性越容易使镍粉在该催化还原反应中析出。当pH到达9左右的时候,镍粉的回收率达到一个顶峰,升高溶液的pH也不再提高镍粉的回收率。过高的pH还会造成次磷酸钠的分解,因此该催化还原反应比较适宜在pH为9~10时进行。其最高的回收率为97.48%。

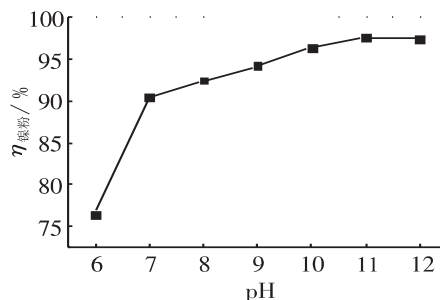


图2 pH对镍粉回收率的影响

2.3 次磷酸钠对镍粉回收率的影响

图3是在 $\rho(\text{Ni}^{2+})$ 为5.56 g/L, V为100 mL化学镀镍废液中,调节还原剂分别为0、1、2、3、4、5、6及7 g时回收到的镍粉质量。

由图3可以看出,在该组实验中,即使不加入还原剂溶液也会发生催化还原反应。因为化学镀镍废液中本身就含有大量的次磷酸钠,在反应中继续加入次磷酸钠,还原析出的金属镍的质量也相应增加。当加到4 g以上的时候,镍离子的析出量基本稳定,说明这是镍离子的回收量已经达到最大。其

最高回收率为 97.66%。

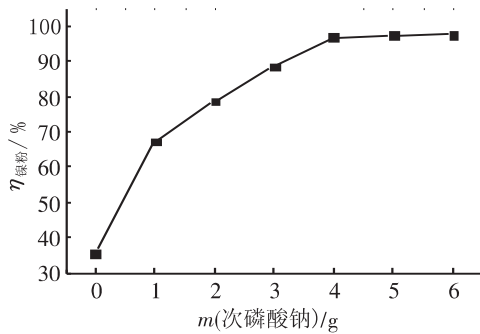


图3 次磷酸钠对镍粉回收率的影响

2.4 反应时间对镍粉回收率的影响

图4为反应时间分别为10、30、45、60和90min时回收到的镍粉质量。由图4可知,在反应的前40min回收镍粉的质量与反应时间成正比。到达43min后,反应速度急剧下降,直至反应停止。其最高回收率为97.65%。

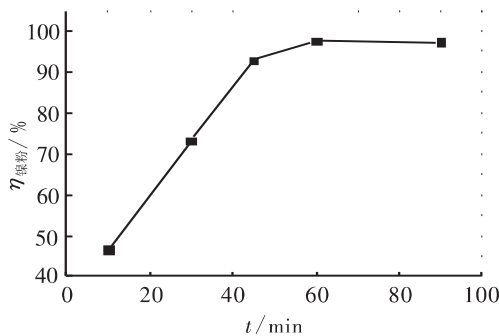


图4 反应时间对镍粉回收率的影响

2.5 正交试验

为优选出最佳的回收工艺条件,选择溶液的pH、反应温度、还原剂投加量、反应时间这四个因素做四因素三水平正交试验,表1为因素水平编码表,表2为正交实验设计表。

表1 因素水平表

pH	θ/°C	m(还原剂)/g	t/min
8~9	60	3	40
9~10	70	4	50
10~11	80	5	60

取ρ(Ni²⁺)为5.560g/L,V为100mL化学镀镍废液进行正交试验,根据表2可以看出第三组和第七组得到的镍粉的量比较多,其中还原剂和反应时间的影响尤为显著。而pH的影响相对较小。反应

时间对于该实验的影响是几个因素中影响最大的,但在50min后变化就不再明显,可见在50min时反应结束。由极差分析得到的最佳方案:pH为10~11,反应θ为80°C,还原剂为5g,反应t为60min。在上述条件下对正交试验结果进行验证,回收镍粉质量为0.544g,回收率为97.84%,说明该条件为回收镀液中镍粉的最佳条件。

表2 正交试验设计及实验结果表

试验号	pH	θ/°C	m(还原剂)/g	t/min	m(镍粉回收量)/g
1	A1	B1	C1	D1	0.361
2	A1	B2	C2	D2	0.442
3	A1	B3	C3	D3	0.542
4	A2	B1	C2	D3	0.494
5	A2	B2	C3	D1	0.453
6	A2	B3	C1	D2	0.505
7	A3	B1	C3	C2	0.543
8	A3	B2	C1	D3	0.465
9	A3	B3	C2	D1	0.458
K1	1.345	1.398	1.33	1.272	
K2	1.452	1.360	1.39	1.490	
K3	1.466	1.505	1.53	1.501	
极差	0.121	0.145	0.207	0.229	

2.6 回收镍粉形貌检测

图5为在最佳条件下回收的镍粉形貌照片,从图中可以看出,采用自催化还原法制得的镍粉呈圆球状,分散均匀,粒径大小均一,约为2μm,属于超微粒镍粉,具有很好的应用价值。

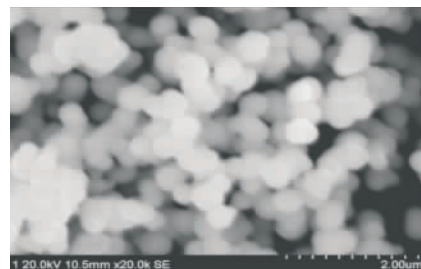


图5 回收镍粉的SEM图

3 结论

采用自催化还原法处理化学镀镍废液可以使废液中的镍离子浓度大大降低,同时制得了超微细

镍粉颗粒。通过实验,得到以下结论:

1) 通过正交试验结果分析表明,在影响镍粉去除效果的因素中,反应时间的影响最大,还原剂次之,pH影响最小。

2) 当溶液的pH为10~11,反应温度为80℃,还原剂为5g,反应 t 为60min时镍粉的回收率可达96%以上。

3) SEM测试表明在最佳条件下制得的镍粉呈圆球状,分散均匀, d 约为2 μm ,属于超微粒镍粉,具有很好的应用价值。

参考文献

- [1] 石红. 化学镀镍的废液回收处理技术研究[J]. 化学工程与装备, 2009, 5(5): 163-165.
- [2] 闫雷, 于秀娟, 李淑琴, 等. 硼氢化钠还原法处理化学镀镍废液[J]. 化工环保, 2002, 22(4): 213-216.
- [3] 陈健荣, 崔国峰. 化学镀镍废液处理的现状及展望[J]. 电镀与环保, 2007, 27(4): 4-8.
- [4] 黄江伟, 邵鹏程. 化学镀镍废液处理的方法[J]. 腐蚀与防腐, 2003, 24(9): 404-412.
- [5] 刘西德. 化学镀镍废水的处理[J]. 枣庄学院学报, 2005, 22(5): 77-79.
- [6] 屠振密, 黎德育, 李宁, 等. 化学镀镍废水处理的现状和进展[J]. 电镀与环保, 2003, 23(2): 1-5.
- [7] Ken Horikawa, Izumi Hirasawa. Removal and recovery of nickel ion from wastewater of electroless plating by reduction crystallization[J]. Korean J. Chem. Eng., 2000, 16(7): 629-632.
- [8] 萨如拉, 刘占孟, 杨润昌. 化学镀镍液的处理方法[J]. 电镀与精饰, 2003, 25(4): 25-27.
- [9] 刘娟, 张振忠, 赵芳霞, 等. 硼氢化钠还原法从化学镀镍废液中回收镍[J]. 电镀与环保, 2010, 30(1): 37-40.
- [10] 李萌. 化学镀镍废水的处理及其利用[J]. 技术与研究, 2006, 22(5): 112-114.
- [11] 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.
- [12] 桂鹤. 化学镀镍废水处理工艺[C]//第九届全国化学镀会议论文集. 重庆: 中国腐蚀与防护学会, 2008: 50-155.
- [13] 王晓波, 萨如拉, 杨润昌, 等. 化学镀镍废液处理新工艺及机理研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2004, 26(1): 78-80.
- [14] 张朝阳, 魏锡文. 化学镀镍活化或诱发方法[J]. 表面技术, 2002, 31(6): 62-72.
- [15] 刘汝涛, 高灿柱, 隋华, 等. 化学镀镍液中 Ni^{2+} 的快速测定[J]. 材料保护, 1998, 31(10): 25-27.
- [16] 肖发新. 新型盐基胶体钯制备及应用[D]. 湖南: 中南大学硕士学位论文, 2005: 5-25.
- [17] 谢东方, 田国元, 李玉清, 等. 化学镀镍废液预处理工艺改造[J]. 水处理技术, 2005, 31(4): 80-82.
- [18] 冯燕, 卢建树. 快速准确测定化学镀镍液中主要离子浓度的分析方法的研究[J]. 浙江化工, 2010, 41(1): 32-35.

奥邦喜获全国高新技术企业认定

2012年3月6日,武汉奥邦表面技术有限公司接到湖北省科学技术厅、湖北省财政厅、湖北省国家税务局、湖北省地方税务局四家部门联合发文的通知,通知中写道“根据《高新技术企业认定管理办法》及《高新技术企业认定管理工作指引》有关规定,经企业申报、省认定办审查、网上公示、公告备案等程序,并经全国高新技术企业认定管理工作领导小组办公室回函确认,同意认定武汉奥邦表面技术有限公司为高新技术企业。”

奥邦表面技术有限公司此次获得高新技术企业的认定,使得继2009年与该公司同为奥邦企业成员的武汉奥化表面工程有限公司获得高新技术企业认定后,奥邦企业成员拥有了两家高新技术企业,这在表面处理行业是非常罕见!

武汉奥邦表面技术有限公司自成立以来一直秉承技术创新是企业腾飞的双翼,技术创新的目标是提高产品竞争力的企业理念,走科技开发与市场相结合的道路,按照放眼国际、博采众长、结合国情、汇聚综合、创新提高的企业精神,广泛开展与国外技术和产品前沿的对接与合作,努力提升企业技术层次,扎根表面处理行业,致力于为电镀企业不断提供更完美的产品和技术解决方案,更优质可靠的服务,公司以树立“个性化,专业化全程跟踪服务”的服务理念为经营模式,以提供“高装饰,长效保护电镀层技术”为立足点,以顾客的满意作为最终追求,在行业中赢得了广泛声誉。正因为奥邦在科技创新上的不断努力及层出不穷的科技成果,该公司获得高新技术企业认定实属实至名归!