

提 要

化学镀镍技术，以其独特的优越性正被广泛应用。但是化学镀镍溶液因其自身的还原反应性质导致镀液不稳定、使用寿命短。产生的废液中含有大量的镍离子、亚磷酸盐、硫酸钠及一些有机物等。镍是一种致癌的重金属物质，也是一种短缺昂贵的金属资源，磷则是引起水体富营养化现象的主要污染因素之一。因此，如何有效地处理化学镀镍废液，变废为宝和减少对环境的污染及生态平衡的破坏，有着非常重要的现实意义。

本文以最常用的酸性、次磷酸盐体系的化学镀镍废液作为研究对象，从破络氧化剂的选择、镍离子的处理和沉淀回收利用、磷元素的处理几方面着手，探索出了一种简便、经济实用的化学镀镍废液处理方法，即化学氧化—沉淀法。填补了化学镀镍废液中磷元素处理的空缺，实现了镍、磷的综合治理及镍的回收利用。

本文通过大量的实验对影响镍、磷处理效果的氧化剂用量、沉淀剂用量、反应温度、反应时间、反应 pH 值、搅拌等因素进行了优化。由正交试验得到：在 NaClO 投加量为 2000 ml/L，氧化破络 pH 值为 1.0，氧化温度为 60 °C，沉淀 pH 值为 13.0 时，废液中镍离子浓度由处理前的 7.56 g/L 降低至 0.35 mg/L；将除镍后的废液 pH 值调整为 6.0、投加氯化钙 140 g/L、室温下搅拌反应 3 小时，可以将废液中的磷含量由 26.93 g/L 降低到 0.36 mg/L，均可实现达标排放。对镍的回收方法和效果进行了研究，用硫酸溶解沉淀回收镍，镍的回收纯度 99.9%，回收率 90.5%，回用于化学镀镍溶液，所得镀层外观、镀速可与市售工业级硫酸镍配成的镀液相媲美。

本文在实验的基础上，根据实际生产的可操作性，设计出了一套经济和技术上都切实可行的化学镀镍废液综合治理、回收利用的工艺流程。初步实践证明，本工艺流程具有十分明显的社会效益和经济效益。

关键词：化学镀镍 废液 处理方法 回收利用

作 者：戎馨亚

指导教师：陶冠红教授

何建平教授

Treatment and Resource Recycling of Spent Electroless Nickel Plating Baths

Abstract

Electroless plating technique has been widely used because of its unique advantages. However, the electroless plating bath is not stable due to its self reduction. Thus its usage life becomes short. The discarded bath often contains nickel, phosphate, sodium sulfate and organic matter COD. It is well-known that nickel is a carcinogenic heavy metal but also a short and expensive metal resource. Phosphorus in waste solution is one of the main polluting factors which may cause eutrophication. Therefore, it is of great importance to study on how to treat the spent electroless nickel bath to reclaim the resources and minimize the damage to the environment.

In this study, the spent acidic electroless nickel plating bath containing hypophosphorous is chosen as the studying object. Studies are conducted on the selection of complexation decomposition oxidant, reuse of nickel by precipitation and treatment of phosphorus. A feasible and economic method is proposed for the treatment of spent bath for electroless nickel plating based on oxidation-precipitation. The concentrations of nickel and phosphorus in the treated waste solution can meet the National Discharge Standards. Meanwhile, nickel and phosphorus are recovered.

Parameters, including the amount of oxidant which affects the treatment of nickel and phosphorus, the amount of precipitant, reaction temperature, reaction time, pH and stirring, are optimized based on numerous experiments. By orthogonal test, optimized conditions were obtained, which are as follows: the amount of NaClO is 2000 mL spent bath, pH 1.0 for de-complexation, 60 °C for oxidation temperature and pH 13.0 for precipitation. The nickel concentration after treatment is reduced to 0.35 mg/L from 7.56 g/L. The pH of the solution after removing nickel is adjusted to 6.0, followed by adding 140 g/L CaCl₂ and stirred for 3 hours. The concentration of phosphorus can be reduced to 0.36 mg/L from 26.93 g/L. The nickel hydroxide obtained is dissolved in

sulfuric acid. The purity of the recycled nickel is 99.9% and recovery is 90.5%. The nickel sulfate recycled is used for electroless plating. The results are similar to those with the commercial plating solution in terms of coating layer appearance and plating speed.

Based on the above experiments, an economically and technically feasible method is designed to treat and recover of waste electroless plating bath. It is basically proven by practice that the technical process possesses distinct social and economic benefits.

Key words: Electroless plating, spent plating solution,
treatment method, recycling

Written by: Rong Xinya

Supervised by: Prof. Tao Guanhong

Prof. He Jianping

苏州大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不含为获得苏州大学或其它教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

研究生签名： 戎耀飞 日 期： 2005. 11. 6

学位论文使用授权声明

苏州大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆、清华大学论文合作部、中国社科院文献信息情报中心有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权苏州大学学位办办理。

研究生签名： 戎耀飞 日 期： 2005. 11. 6

导师签名： 闻建平 日 期： 2005. 11. 8.

1 前 言

1.1 研究的目的和意义

面对日益恶化的环境、日益枯竭的资源，人们不得不重视环境问题，进行污染治理，有效利用资源，以保证人类自身生存和发展的可持续性，保证经济、环境、社会的协调统一发展。

自 1946 年美国 Brenner 和 Riddell^[1]在镍盐和次磷酸盐等组成的溶液中首次获得化学镀 Ni-P 非晶镀层后，1955 年美国通用运输公司技师 G.Gutzeit 进一步解决了沉积速度、镀液的稳定性和寿命等问题，实现了化学镀镍的工业化。70 年代末化学镀镍技术得到迅速发展，工艺配方也得到不断改进和完善，包括络合剂、稳定剂、促进剂和光亮剂等已有大量专利发表，并有各种定型的商品镀液出售，销售量很大。化学镀镍由于它具有优良的耐蚀性、耐磨性和镀层厚度的均匀性等特点，而被广泛地应用于航空、航天、电子工业、石油化工、机械、纺织和汽车等工业部门^[2~7]。

然而，随着化学镀镍技术应用范围和生产规模的不断扩大，由此产生的环境问题也越来越严重。以次磷酸盐为还原剂的化学镀镍溶液，因施镀过程中不断积累的亚磷酸根离子、钠离子、硫酸根离子等，使镀液性能恶化，镀层质量下降。一般使用 6 个周期后，镀层就会出现针孔等质量问题，镀液出现混浊、自发分解现象，导致化学镀镍溶液的全部或部分报废，造成化学镀镍成本的升高，影响了化学镀镍技术的应用和发展^[8~11]。此时，化学镀镍废液中含镍离子 2~7 g/L、亚磷酸盐约 200 g/L、硫酸钠 > 80 g/L、化学需氧量 (COD) > 200 g/L 以及微量的其它金属杂质等。

重金属镍对环境的污染早在几十年前就有报道^[12~13]。但是由于那时汞和镉的污染较为突出，所以人们把注意力更多的放在了汞和镉这些重金属污染物上，而对于重金属镍的污染并未给予重视。随着时间的推移及镍在各行各业中的广泛应用，镍对环境的污染以及对人体的危害逐渐暴露出来。动物实验已经证明镍具有致癌和致敏作用，长期从事镍工作的工人患皮肤癌、肺癌和鼻腔癌的比例非常高，大量接触镀镍物品会引起过敏性皮炎和湿疹等病症。另外还发现，各种可溶性镍化合物对于环境中的生物也有明显的毒害作用，当水体中的氯化镍浓度超过 1.2

mg/L 时即可引起鱼群死亡。按我国现行工业废水排放标准 (GB8978-96) 规定: 镍允许排放的浓度为 1.0 mg/L。与此同时, 镍又是一种短缺昂贵的金属资源, 这些年国际市场上镍的价格一直居高不下, 2004 年金属镍的价格上涨到 11000~15000 美元/吨。如对含镍废液不加以处理、回收利用而任意排放, 也是一种资源的浪费。

除了镍以外, 化学镀镍废液中还含有大量的磷和有机物。大量的有机物如不能在自然的环境条件下降解为二氧化碳和水, 同样会引起严重的环境问题。而磷则是引起水体富营养化现象的主要污染因素之一^[14]。当水体中含有大量的磷、氮元素时, 藻类等浮游生物就会大量繁殖, 使水体富营养化。这些藻类一般都不能作为鱼类的食物, 且不少蓝藻还能分泌毒素, 引起鱼类及其他水生物的死亡。更严重的是这些水藻死亡分解时会消耗大量的氧气, 导致水体严重缺氧和恶化。目前, 我国很多内陆湖泊和沿海地区水体富营养化现象非常严重, 如江苏太湖流域, 国家正投入大量的人力、物力进行改造和治理。在化学镀镍废液中, 亚磷酸盐高达 200 g/L, 按 (GB8978-1996) 规定: 磷允许排放的浓度为 2.0 mg/L。因此, 如果废液中的磷不经处理就直接排放, 势必加剧水体的富营养化污染的发生。

我国于六十年代开始使用化学镀镍技术, 随着产业结构的全球化发展, 境外企业的不断进入, 化学镀镍技术的应用在我国正快速地发展着。然而从事化学镀镍生产的中小型企业, 经常是小批量配一槽, 镀完后溶液即行报废倒掉, 不但造成了巨大的资源浪费, 同时也严重地污染了环境, 破坏了生态平衡, 危害了人类的健康。据不完全统计, 仅苏州市区每年就需消耗掉约 400 吨的化学镀镍商品浓缩液, 这就意味着将产生数千吨的废液, 还不包括一些电镀厂自行配制的化学镀镍溶液所产生的废液。

因此, 如何有效的处理化学镀镍废液, 使其中的环境污染物变废为宝, 减少资源浪费, 减轻对生态环境的污染和破坏。从而实现经济效益和社会效益的双赢, 有着非常重要的现实意义^[15~17]。

本课题从保护环境、节约资源的角度出发, 根据化学镀镍废液本身的特点, 选择常用的酸性、次磷酸盐体系的化学镀镍废液为研究对象, 从破络氧化剂的选择、镍离子的处理和沉淀回收利用、磷元素的处理几方面着手, 探索出一种切实可行、经济实用的化学镀镍废液处理方法, 以达到一方面使镍、磷元素处理后达标排放, 减少环境污染; 另一方面回收废液中丰富的镍、磷资源, 使其得到有效利用的目的。

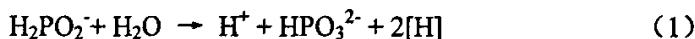
1.2 国内外研究概况

1.2.1 化学镀镍的原理及废液组成

化学镀镍不同于电镀镍，它是一种无需外加电源，直接利用强还原剂次磷酸盐（或联氨及其衍生物、硼氢化钠等）的还原作用，使金属镍离子在具有催化活性的镀件表面形成镍-磷合金镀层的一种化学处理方法。化学镀镍的机理有多种解释，主要有原子氢理论、氢化物传输理论、电化学理论及羟基-镍离子配位理论四种^[18-20]。

目前获得广泛承认的是 G Gutzeit 于 1950 年提出的原子氢理论^[21]。该机理可用以下几个过程来描述：

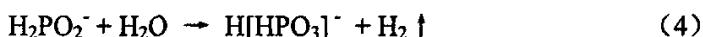
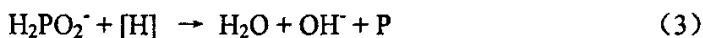
1. 在金属的催化作用和加热条件下，次磷酸根在水溶液中脱氢氧化成亚磷酸根，同时放出初生态原子氢。



2. 初生态原子氢被吸附在催化金属表面上而使其活化，镀液中络合的镍离子吸收原子氢在催化表面上释放的电子而立即还原成金属镍沉积在工件表面上。

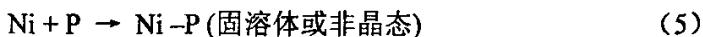


3. 在催化金属表面上初生态原子氢使次磷酸根还原成磷；同时，由于催化作用使次磷酸根分解，形成亚磷酸根和分子态氢。



总反应式为： $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + \text{Ni}$

4. 镍原子和磷原子共沉积，形成镍-磷合金层。



反应（4）是个副反应，它的存在降低了次磷酸盐的利用率，是引起化学镀镍溶液报废，增加生产成本的主要原因。

化学镀镍溶液一般由镍盐、络合剂、还原剂、缓冲剂、稳定剂、加速剂等组成。镍盐是镀液中的主盐，作为二价镍离子的供给源，常用的是硫酸镍或氯化镍；络合剂的作用是使镍离子生成稳定的络合物，同时还可以避免氢氧化镍和亚磷酸镍沉淀的生成，在酸性溶液中，络合剂有柠檬酸、乳酸、苹果酸等；还原剂一般采用次磷酸钠，作用是通过催化加热提供活泼的氢原子，将镍离子还原成金属镍，也是镀层中磷成份的来源；缓冲剂的作用是维持镀液 pH 值的稳定，以免 pH 值过

高降低亚磷酸镍沉淀点；稳定剂主要用于防止镀液的自发分解，控制镍离子的还原，常用的稳定剂是硫脲等；加速剂的作用是一定程度上减弱络合剂和稳定剂的功能，通过活化次磷酸根阴离子以加快镍的沉积速率，常用的加速剂为脂肪酸等有机物。

从以上的机理可以看出，随着镍的沉积，溶液中的镍离子、次磷酸根离子逐渐被消耗（生产中常通过补加镍盐和次磷酸盐的方法来控制它们在镀液中的浓度），而副产物亚磷酸根离子则在镀液中不断累积。当亚磷酸根离子的含量超过 128 g/L 浓度时，就会形成亚磷酸镍沉淀^[22]，影响镍-磷合金层的沉积，使得镀层粗糙、耐磨性和耐腐蚀性下降，镀液自发分解。

由此可见，化学镀镍溶液在工作一段时间以后会逐渐老化，不能继续使用，成为化学镀镍废液。此时废液中除了含有镍离子、次磷酸根离子以及大量的亚磷酸根离子、钠离子、硫酸根离子外，还含有很多的络合剂、缓冲剂、稳定剂等有机物，使得化学镀镍废液的成份非常复杂，增加了废液治理的难度。这也是制约该项技术应用和发展的根本原因。

1.2.2 化学镀镍废液处理回收的研究概况

化学镀镍废液的处理方法很多，目前报道的主要有化学沉淀法、催化还原法、电解法、离子交换法、电渗析法、吸附法、溶剂萃取法等。

1.2.2.1 化学沉淀法

化学沉淀处理是一种较传统的方法，通过向废液中投入适宜的沉淀剂，在一定的 pH 值条件下，沉淀剂与废液中的有害物质反应生成不溶性物质，凝聚、沉降、液固分离，从而除去废液中的有害污染物。

经典的化学沉淀工艺是向废液中投入石灰乳或苛性钠，使废液 pH 值升至 12.0，此时废液中绝大部分镍离子及重金属污染物沉淀析出。Parker 对苛性钠与石灰乳的沉淀效果进行了比较，发现使用石灰乳处理产生的沉淀体积虽然较大，但处理效果优于用苛性钠的处理方法，此外，石灰乳还能与废液中的亚磷酸根离子形成钙盐沉淀，去除大部分的磷^[23]。孙红、赵立军等人^[24]在 pH=12.0、温度为 80 °C 的条件下，用石灰乳处理化学镀镍废液，反应 1 小时，处理后废液中镍离子浓度可降低到 1.0 mg/L，达到国家排放标准。

除石灰乳之外，有效的沉淀剂还有：硫酸亚铁、硫酸铝、硫化钠、硫化亚铁

等无机物，以及二烷基二硫代氨基甲酸盐（DTC）和不溶性淀粉黄原酸醋（ISX）等有机物，DTC 可在较宽的 pH 值（3.0 ~ 10.0）范围内有效地沉淀镍离子，使废液中的镍离子质量分数降低到 $1 \times 10^{-6}\%$ 以下。每克 ISX 可在 pH 值为（3.0 ~ 11.0）的条件下吸附沉淀约 50.0 mg 镍离子。但这两种新型的有机沉淀剂价格较高，主要用于处理低浓度的废水。

近年来，陈志勇、刘彦明等人^[25-27]用廉价的工业级漂白粉作处理剂，处理碱性、酸性化学镀镍废液。试验表明在最佳条件下，漂白粉处理剂可使废液中镍的去除率达 99%，如辅以少量的 S²⁻对废液作进一步的处理，废液中剩余的镍离子浓度 < 1.0 mg/L；并发现在相同的反应条件下，对循环利用后产生的废液处理效果比原始镀液要好，且镀液的循环利用次数越多，处理效果越佳；同时化学镀镍废液的 COD 也大大降低，处理 4 小时后可使废液的 COD 去除率达 99.8%。

化学沉淀法的优点是工艺比较简单，操作费用低。缺点是上述的某些沉淀剂处理时会产生大量的废渣，必须妥善处理或综合利用，否则废渣中的镍离子等污染物溶出，会造成二次污染。

1.2.2.2 催化还原法

在化学镀镍废液中，趁热加入适量的 $1 \times 10^{-6}\% \sim 4 \times 10^{-6}\%$ 氯化钯溶液或人为地改变某些工作条件，诱导化学镀镍废液自发分解，使废液中镍离子还原析出生成黑色镍微粒，沉降分离后，约 60 ~ 90% 的镍可回收利用，处理后废液中镍离子浓度降低了数十倍。闫雷等人^[28]采用硼氢化钠溶液为还原剂，控制废液 pH 值为 6.0，温度为 50 °C，投加一定量的硼氢化钠溶液，反应 10 分钟，可以将废液中的镍离子浓度由 6000 mg/L 降至 10 mg/L 以下，每升废液能获得 54.0 g 的沉淀物，其中镍质量分数达到 66.1%。

目前国外市场上出现了数种回收化学镀废液中金属的商品，如极高比表面积（ $260 \text{ m}^2/\text{g}$ ）的碳微粒，碳纤维等，它们经过特殊的表面催化活化处理后，其表面活性大大提高。当与热的废液混合接触时，镍离子迅速在微粒表面沉积，经液、固分离，镍可回收利用，废液中镍离子浓度可降至 $5 \times 10^{-7}\%$ ，微粒也可重新使用^[29]。

催化还原法的优点是能有效回收镍资源，使废液中镍离子含量大大降低，便于后续的化学沉淀处理，减少了废渣的产生，有利于环境保护。缺点是成本偏高，尤其是氯化钯自身价高又不易回收，同时形成的镍沉积物不易分离提纯。

1.2.2.3 电解法

电解法是采用不溶性材料（二氧化铅等材料）为阳极，对废液进行电解处理。阳极上发生有机物的破解氧化反应及 $[OH^-]$ 放电反应，而阴极上则析出镍，从而达到回收利用。常用的阴极有^[30]特殊涂层电极、导电膜电泳电极、导电碳纤维电极、旋转电极、不锈钢网等。

加拿大的 HAS Reactors 公司曾进行过电解回收化学镀镍废液中镍的研究^[31]。该公司用腈纶纤维高温热解产生的直径 $5 \sim 15 \mu m$ 的碳纤维制成电极，实现处理工艺的闭路循环。1978 年纽约的 Keytome 公司建成了类似装置。

于秀娟、周定等人^[32]以多孔性泡沫镍作为阴极，以钛基二氧化钌涂层电极作为阳极，在控制反应温度为 80 ℃、pH 值为 7.6、反应电流 0.45 A 的条件下，电解处理化学镀镍废液 2 小时，镍的回收率达 97.5%，总有机碳（TOC）去除率达 97.3%。泡沫镍阴极材料能连续使用 40 小时左右。

在单纯废水组成的单相电介质中加入两种与废水不相容而又有一定相互作用的电解质，能大大增强电介质电导和放电离子的供应，从而使得电解过程的电流效率提高，能耗下降^[33]。刘淑兰等人^[34]用带有苯乙烯的阳离子交换树脂和含镍废水的混合物作了双相电介质电解试验，试验表明：在相同的电流密度下，双相电解质电解的电流效率、镍的析出速度明显高于单相电介质。

内电解法一般以铁屑和活性碳构成原电池，污染物在正、负极上发生化学反应，加上原电池自身的反应所产生的 Fe^{2+} 、 H_2 、 $Fe(OH)_2$ 等物质的氧化还原、絮凝、吸附作用，达到去除污染物的目的。内电解法可降低废水的 COD，提高其可生化性^[35]。中科院大连化学物理研究所利用内电解法处理含镍、镉、铅、铜的污染物废水，处理金属离子浓度范围可从几十毫克每升到几百毫克每升，处理后的水质可达国家规定排放标准。

采用电解法可以回收化学镀镍废液中的镍资源，具有处理效率高，操纵方便的优点，在欧、美一些国家使用比较普遍。但当电解过程中镍的浓度降低到一定程度时，会导致电流效率降低，能耗升高，因此若要将镍的浓度降低至排放标准，就不能只采用此法，需进一步和其它方法联合处理方可达标排放。内电解法处理废水不消耗能源，处理费用低。缺点是速度慢且受 pH 值的影响大，对高浓度废水的处理困难。

1.2.2.4 离子交换法

利用离子交换处理化学镀镍废液是一种深度处理方法，但由于化学镀镍废液中含有大量的络合剂和钠离子，给处理带来了较多困难，关键在于树脂的选择、工艺的设计及操作管理上。

在化学镀镍废液中，镍以络合阴离子形式出现，起先人们选用阴离子交换树脂治理，树脂用 NaOH 洗脱，但此类树脂不能降低 COD 和 BOD 值；继而人们采用先氧化破络，使镍以 Ni^{2+} 的形式存在于溶液中，再选用弱酸性阳离子交换树脂回收镍，用硫酸洗脱、氢氧化钠再生，然而该树脂易被氧化和污染；人们又转向用阴离子树脂来去除亚磷酸根离子。1955 年 Spoulding 等首次发表专利，用阴离子交换树脂处理化学镀镍废液，可以将废液中的亚磷酸盐从 110.8 g/L 降至 50.4 g/L。80 年代 K.Paker 等人^[36]进行了阴离子交换树脂净化再生化学镀镍废液的研究，通过对 12 种不同阴离子交换树脂的实验比较，发现弱碱性阴离子树脂去除亚磷酸盐的效果更好。用不同的弱碱性阴离子树脂进行处理，镀液与树脂床的最佳体积比均为 3.3:1。实验还发现，用 IRA-93 型树脂处理后，镍离子没有损失，次磷酸盐的损失比例与亚磷酸盐相近。

陈军等人^[37]采用 NK-ELN-1 和 NK-ELN-2 型树脂对贮氢合金化学镀镍废液的交换与再生进行了系统的研究，结论是采用这种树脂处理，原液中最有价值的镍离子及柠檬酸根在交换中竞争力最强，使得再生液有着很高的回用价值。选用合适的再生剂和按规定的用量操作，再生效率接近 100%，再生液中的镍浓度很高，可以直接回用。

离子交换法处理化学镀镍废液，自动化程度高，回收的镍质量高，可以明显地提高镀液的使用周期。缺点是投资费用大，处理能力较小，工艺操作复杂。目前，欧、美国家主要应用于镀镍废液的再生上。

1.2.2.5 电渗析法

电渗析处理化学镀镍溶液的研究起步较晚，是上世纪末才发展起来的一项新技术。其原理是用镀铂钛板作阳极，不锈钢板作阴极，在电场力的作用下，溶液中的阴、阳离子分别透过阴、阳离子交换膜，从而达到去除有害离子的目的^[38~42]。

李朝林、周定等人进行了电渗析法脱除化学镀镍废液中亚磷酸盐的研究。在工作电压 100 V，电流 4.5~6.0 A，浓水、淡水流 55 l/h 的条件下，通过电渗析处理 3 小时，镀镍废液中的亚磷酸根、硫酸根离子、钠离子等有害物质进入浓室

被去除。处理后镀液中少量损失的硫酸镍、次磷酸钠经补加达到正常水平后，镀速仍有 $15 \mu \text{m/h}$ ，镀层外观光亮，耐蚀性能好。

国外利用电渗析法处理化学镀镍废液，日本进行的研究要多一些。日本矢俊正幸的研究实验表明：经电渗析处理，镀液使用 20 个周期后，各项指标仍完全正常，同时还发现电渗析处理后工作寿命的延长与亚磷酸根的去除有关，随后的镍盐、次亚磷酸盐的补加也是关键因素。目前，日本的 Okuno 公司已开发出了电渗析处理化学镀镍溶液的工业设备，并在多家工厂使用。

电渗析法处理化学镀镍溶液，不仅能够去除镀液中有害的亚磷酸根离子、钠离子、硫酸根离子，而且对微量离子的去除效果也很明显，较离子交换法更为彻底，大大延长了镀液的使用寿命，对节省镍、磷资源，降低化学镀镍的成本，具有显著的经济效益。同时，该法减少了污染物的排放，具有很大的环境效益。虽然设备的投资和维护费用高，镀液中需含较高的亚磷酸盐浓度才能有效使用，但经过进一步的改进完善，它将成为一个大有发展前景和先进实用的废水处理技术。

1.2.2.6 纤维、颗粒吸附材料和生物处理法

因纤维状吸附材料直径小 ($< 10 \mu \text{m}$)、比表面积大，具有吸附率高、吸附速度快和洗脱率高，渗透稳定性极好等优点，人们开始将其应用于废水的处理。吴之传等人^[43]用聚丙烯晴结构单元的树脂和纤维进行侧链—CN 改性制备偕胺肟螯合纤维材料(AOCF)对含镍废水、废液中的镍离子进行吸附去除，研究表明：AOCF 对镀镍废液中镍离子吸附的最佳条件为 pH=2.5、吸附时间 80 分钟、静态吸附 AOCF 用量为 5.0 g 时，可一次性处理废液 100 ml，累积处理 300 ml，处理后废液中的镍离子浓度 $< 1.0 \text{ mg/L}$ ，吸附后的 AOCF 可以用稀酸再生、重复使用。

郑礼胜^[44]用陶粒吸附处理含镍废水，在 pH 值为 3.0~10.0 之间，对镍离子浓度 $\leq 200 \text{ mg/L}$ 的废水中，按镍 陶粒重量比为 1:400 投加，镍去除率可达 99%。

用生物法治理重金属废水，近几年才有报道^[45~47]。其原理是通过细菌把有毒的重金属还原成低毒的沉淀物。西南航空维修公司于 1997 年和中科院成都某研究所合作，建成了生物法废水处理站用于生产，但用于化学镀镍废液的处理还有待进一步研究。

1.2.2.7 溶剂萃取法

溶剂萃取处理化学镀镍废液是最近才见报道的新技术。江丽、刘辉^[48]用二-(2-

乙基)磷酸(简称P204)作为萃取剂对酸性化学镀镍废液进行镍的萃取。经试验筛选出萃取的最佳工艺条件为:废液的pH值为6.1、P204含量为2.0 mol/L、皂化率为25%、相比2:1、温度为15~30℃、平衡时间1分钟,按此条件用P204-煤油3级逆流萃取,镍萃取率达96%以上。用硫酸反萃取,经适当处理可制得优于工业级硫酸镍的产品,达到了治理环境,废物利用的目的。

国外有关溶剂萃取处理化学镀镍废液也有报道,邓锋在对国外文献的译文^[49]中称:三-辛基甲基氯化铵(TOMA)适用于苛性碱化学镀镍废液中萃取镍和柠檬酸盐离子,使它们从次磷酸盐和亚磷酸盐中分离出来,萃入有机相中的镍和柠檬酸离子用大约0.05 mol/L的盐酸溶液很容易反萃取出来。对于氨碱性化学镀镍废液则需采用螯合萃取剂—取代的8-羟基喹啉(LIX26)萃取镍,萃入有机相中的镍易于用0.2 mol/L的盐酸反萃取,用LIX26萃取镍之后,柠檬酸盐离子可用TOMAC萃取,与次磷酸盐离子和亚磷酸盐离子分离。

1.2.2.8 化学镀镍溶液的再生

化学镀镍废液的处理方式大部分都是对有效成份及非有效成份一起清除掉,这便增加了废水处理的费用。我国是镍资源缺乏的国家,因此,无论从环保的角度,还是从节约金属镍的角度看,对化学镀镍废液的再生是十分重要的。

有关这方面的文献有不少^[22, 50~51],30年前K.M.Gorbunova等人提出添加氯化铁除去亚磷酸钠的方法,在冷镀液中,三氯化铁与亚磷酸钠生成不溶性络合物沉淀而被除去。硫酸钠的去除通常是采用物理方法,将化学镀镍废液的温度降至5~10℃,过饱和的硫酸钠就会结晶析出而被除去。

另一项研究为离子交换法与沉淀、液固分离法相结合,以除去亚磷酸盐和硫酸钠。美国橡树岭K-25研究所近几年开发出ENVER-CP化学镀镍溶液再生工艺,据称可采用该工艺在槽边建立一个周期性的或连续性的除去亚磷酸钠的旁路系统,以控制镀液中亚磷酸钠和硫酸钠在较低的水平,保持化学镀镍溶液的稳定。

刘贵昌、任志华等人^[52~53]对采用可溶性钙盐去除化学镀镍废液中的亚磷酸根,再用可溶性氟化物去除残余的 $[Ca^{2+}]$ 进行了研究。试验表明:在 $C(Ca^{2+})/C(HPO_3^{2-})$ 摩尔浓度比为0.72、溶液pH值为6.0、处理温度为50℃,处理时间大于10小时的条件下,亚磷酸根及硫酸根的去除率分别为83%和50~70%,镍的损失率约为14%,经补充成分后,由再生液中获得的镀层较相同工艺条件下新镀液中所得镀层在含磷量及耐蚀性上有所下降,镀速和镀层硬度稍有提高。

1.2.2.9 化学镀镍废液的综合治理

由于化学镀镍废液成分复杂，单一的处理方法很难满足环保要求。所以，联合使用几种处理技术对废液进行综合处理逐渐受到关注。

在化学镀镍废液中通常都含有较高的络合剂和缓冲剂，镍以络合物的形式存在。为能使废液中镍离子处理后达标，常用臭氧、双氧水、高锰酸钾（钠）、次氯酸钠和氯气等氧化剂预先破络、同时降低 COD。马楠等人^[54]对氧化剂破络情况及投加量进行了比较，认为高锰酸钾是最佳的氧化剂，除氧化破络外，它还能使次磷酸盐、亚磷酸盐转化为正磷酸，便于磷酸盐的去除。他们通过沉淀—氧化—沉淀三步法处理化学镀镍废液，使镍、磷达标排放，COD 去除率为 74%。

于秀娟、周定等人对化学镀镍废液进行镍离子电解回收后，再以 15% 的石灰乳作沉淀剂，进一步将废液中的残余镍离子浓度处理至 1.0 mg/L 以下，最后以 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 作为氧化沉淀剂处理废液中的磷，在 pH 值为 9.0、反应温度为 80 °C、投加比为 1:5.2 的情况下、连续搅拌 5 小时，可使废液中的总磷含量 <2.0 mg/L，达标排放。除此以外，国内还有一些人在化学氧化—沉淀—再沉淀方法上做了一定的研究工作^[55~57]。

美国田纳西洲 Doe Dak Ridge 实验室研究的化学镀镍无废工艺流程包括离子交换—沉淀—蒸发等处理单元。该系统能有效地去除废液中的亚磷酸根离子、钠离子和硫酸根离子，基本实现了化学镀镍的闭路循环。但设备复杂、操作繁琐、费用高，还可能会将 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 带入镀液，影响施镀^[58]。

较单一方法而言，综合技术法处理化学镀镍废液实现了镍、磷、COD 的综合治理，更能满足环保要求，是比较有效的方法。

1.2.2.10 有效利用资源处理法

为了使经处理后的化学镀镍废液排放符合环保要求，又能充分地回收利用镍、磷等有效资源。许景文^[59]将云母粉体覆盖氨基化合物后，再用 $C = 1.2 \times 10^{-7}$ mol/L 钡盐溶液活化，对化学镀镍废液进行处理，将载镍云母用作电磁波密封性填料或导电性涂料填料。

袁孝友^[60]探索了利用酸性化学镀镍废液制备 Ni-P 纳米粉，它在废液中添加一种分散剂，然后以 PdCl_2 为催化剂，催化还原化学镀镍废液，获得了 Ni-P 纳米粉。该纳米粉可能在磁性薄膜及有机物的合成催化方面有着广泛的应用。

王卫江、吴小令等人^[61]用经过化学沉淀法去除镍离子后的浓缩液（镍离子浓

度 $<30\text{ mg/L}$ ）制成复合肥，并对复合肥在玉米、芥菜农作物的生长过程的影响进行了试验，效果令人满意。

邹正元等人^[62]对从化学镀镍废液中回收的镍钴在锂离子电池正极材料中的应用作了研究，试验表明：将回收的 Co(OH)_3 、 Ni(OH)_2 与分析纯的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 LiCO_3 按一定配比混合、研磨、压块后，在马福炉内 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下保温 6 小时，再升温至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 16 小时，合成锂离子电池正极材料，性能与直接用分析纯镍-钴原料合成的 $\text{LiNi}_{0.3}\text{CO}_{0.7}\text{O}_2$ 正极材料相当。为节省钴资源，推广锂离子电池的应用作出了贡献。

综上所述，虽然国内外的研究者对于化学镀镍废液的处理进行了诸多研究，也取得了很多成就。然而至今为止，还未见有一套低费用、低能耗、简单易行的较为成熟的处理方法应用于实际生产的报道。单一的化学沉淀法操作简便、费用低，但产生大量的废渣；电解法能有效的回收镍资源，但电耗大，且不能使废液最终达标排放；而离子交换法、电渗析法的设备投资大，成本高。对磷的处理研究很少见相关报道，镍-磷的联合处理，可以说是寥寥无几。因此研究能耗低、无二次污染、又尽可能回收镍、磷资源的处理方法，已经成为环保工作人员迫切需要解决的问题。

针对这一情况，我们分析比较了前人的研究成果，认为采用多种方法联合处理效果较好。对经过多次再生循环利用，确已无法使用的化学镀镍废液，可采用电解回收镍一沉淀去除残余镍一氧化沉淀处理磷；沉淀或催化还原处理镍一氧化破络一沉淀处理残余镍、磷；氧化破络一沉淀处理、回收镍一沉淀处理磷的治理方法等。考虑实际生产的可操作性，本课题选择氧化破络一沉淀处理、回收镍一沉淀处理磷的治理方法来研究化学镀镍废液处理的工艺条件及其可行性，并回收有用的资源。

1.3 本课题研究的主要内容

本课题研究的主要内容包括：

1. 化学镀镍废液中镍络合物氧化破解的研究。探究氧化剂的种类、投药量、氧化破络 pH 值、破络时间等对镍去除率的影响规律。确定氧化剂种类、用量及氧化破络的最佳工艺参数。

2. 化学氧化一沉淀法处理化学镀镍废液的研究。考察沉淀效果的主要因素（投药量、反应温度、反应时间、沉淀 pH 值、搅拌等）对镍、磷去除率的影响规律，

确定最佳工艺参数，使化学镀镍废液中的镍、磷元素能够达标排放。

3. 通过对镍的沉淀处理达到回收镍的目的，并用回收的镍盐配置化学镀镍溶液与购买的工业级镍盐配置的溶液进行化学镀镍性能的对比。
4. 设计出一套化学镀镍废液的回收处理工艺方案，通过经济成本的分析，探讨其可行性。

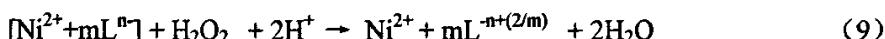
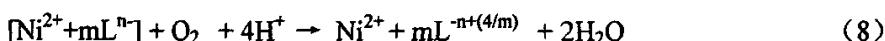
2 实验部分

2.1 化学镀镍废液中镍的处理

2.1.1 实验原理及方法

从前言的叙述中可知，对于化学镀镍废液的处理，化学沉淀法仍不失为是一种简便、实用的方法。通过向废液中投加氢氧化物、碳酸盐、硫化物、氨基甲酸酯等沉淀剂，使镍或其它重金属离子以沉淀的方式去除。由于化学镀镍废液中的镍是以络合物的形式存在，单靠沉淀剂沉淀是达不到废水排放标准的。马楠等人^[54]提出用沉淀—氧化—沉淀三步法使化学镀镍废液处理后达标排放。然而，他们所处理的废液，其镍离子、亚磷酸盐浓度和 COD 含量远低于实际生产中产生的化学镀镍废液。对于实际生产中产生的废液来讲，废液中还含有 $[\text{NH}_4^+]$ ，在碱性条件下会形成镍铵络合物，因此直接用氢氧化钠进行沉淀处理，即使 pH 值调至 13.0 以上也较难生成 Ni(OH)_2 沉淀，该方法不可取。

本实验采用化学氧化—沉淀法，先将化学镀镍废液中的络合剂用合适的氧化剂氧化破坏掉，使镍离子呈游离状态，然后用氢氧化物沉淀，反应式如下。同时还将废液中的次磷酸根氧化成亚磷酸根、正磷酸根离子。



注： $[\text{Ni}^{2+} + \text{mL}^{\text{n-}}]$ 表示镍离子络合物

可以看出：在酸性条件下，次氯酸钠水解生成次氯酸，而次氯酸进一步分解产生 O_2 ，氧气氧化破坏镍离子络合物，释放出镍离子与氢氧根离子作用生成 Ni(OH)_2 沉淀。同样的，双氧水、高锰酸钾也能氧化破坏镍离子络合物，使 $[\text{Ni}^{2+}]$ 游离出来。

取一定量的废液，加入相同当量数的氧化剂（ NaClO 、 H_2O_2 、 KMnO_4 ）氧化

破络，控制氧化剂的添加量、pH 值、温度、时间等参数；用氢氧化钠溶液调节氧化破络后废液的 pH 值，使镍离子沉淀，过滤分析滤液中镍离子残余含量。从氧化破络效果和成本两方面比较、选择氧化剂。对选定的氧化剂和沉淀剂，考察添加量、反应 pH 值、温度、时间、搅拌等因素的影响，确定最佳工艺条件。

2.1.2 实验水样：

化学镀镍溶液的种类多种多样，其中酸性镀液占的比例最大。为了使实验结果更加接近于实际应用情况，实验废液取自于苏州某化学镀厂实际生产中产生的废液。颜色呈深绿色，pH 值在 5.5 左右。其组成如表 1 所示。

表 1 化学镀镍废液的组成

Table 1 Constitutes of the Spent Electroless Nickel Baths

组分	镍离子	次磷酸钠	亚磷酸钠	硫酸根离子	COD
含量 / g · L ⁻¹	7.56	26.97	285.81	105.53	215.90

2.1.3 实验试剂、仪器设备及分析方法

主要试剂：次氯酸钠（工业级）

双氧水（工业级）

高锰酸钾（化学纯）

硫酸（化学纯）

氢氧化钠（化学纯）

主要仪器：实验室常用的一些仪器、设备

723 分光光度计（上海第三分析仪器厂）

电热恒温水浴锅（上海雷磁仪器厂）

pHS—3C 精密 pH 计（上海雷磁仪器厂）

0.5 l/h 抽滤机（奉化市飞马电机厂）

光电分析天平（上海天平仪器厂）

25 ml 具塞比色管及管架、10 mm 比色皿

分析方法：

废液中微量镍离子采用丁二酮肟分光光度法测定^[63]。

废液中镍离子采用 EDTA 分析法测定^[64]

2.1.4 实验结果与分析

2.1.4.1 氧化剂种类的选择

取废液 100 ml 数份，分别加入相同当量的氧化剂进行氧化破络处理，即次氯酸钠 160、180、200、220、240 ml；双氧水 56、63、70、77、84 ml；高锰酸钾 64、72、80、88、96 g。控制废液 pH 值在 2.0 ~ 3.0，室温条件下氧化破络 2 小时。氧化破络后用氢氧化钠溶液调节废液 pH 值为 12.0 ~ 13.0，沉淀镍离子，滤出沉淀，分析滤液中残余镍离子含量。实验数据见表 2，根据表 2 的数据绘得氧化剂投加当量数与残余镍离子浓度关系曲线如图 1 所示。

表 2 氧化剂投加量与残余镍浓度的关系

Table 2 The Relationship Between Oxidizer Agent Equivalent Dose and Residua Nickel

当量数		1.21	1.36	1.51	1.661	1.81
氧化剂添加量	双氧水 (37%) / ml	56	63	70	77	84
	次氯酸钠 (28%) / ml	160	180	200	220	240
	高锰酸钾 / g	64	72	80	88	96
残余镍离子浓度 / mg · L ⁻¹	双氧水 (37%)	124.55	75.46	44.87	32.05	23.96
	次氯酸钠 (28%)	157.66	88.47	20.15	15.64	13.28
	高锰酸钾	103.43	45.25	6.24	3.46	1.32

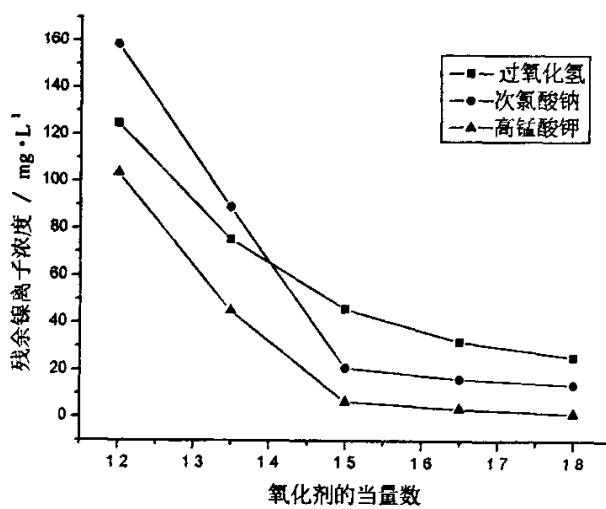


图 1 氧化剂投加的当量数与残余镍离子浓度的关系

Fig.1 The Relationship between Oxidizer Agent Equivalent Dose and Residual Nickel

由表 2 和图 1 可看出, 氧化破络效果最好的氧化剂是高锰酸钾、次氯酸钠其次、双氧水的效果稍差, 而等当量数的破络成本则为: 高锰酸钾 次氯酸钠 双氧水 =10.9:1.5:1, 次氯酸钠的破络处理成本远小于高锰酸钾和双氧水, 故从处理废液的成本考虑, 决定选用次氯酸钠作为氧化剂。

2.1.4.2 氧化剂投加量对镍去除的影响

取 100 ml 废液 5 份, 用稀硫酸调节废液 pH 值为 3.0, 在不断搅拌的条件下分别加入次氯酸钠 160、180、200、220、240 ml, 室温下氧化破络 2 小时。氧化破络后, 向废液中加入氢氧化钠溶液调节 pH 值为 12.0, 沉淀镍离子, 过滤分析滤液中残余镍离子含量。实验结果如图 2 所示(具体实验数据见附录 A)。

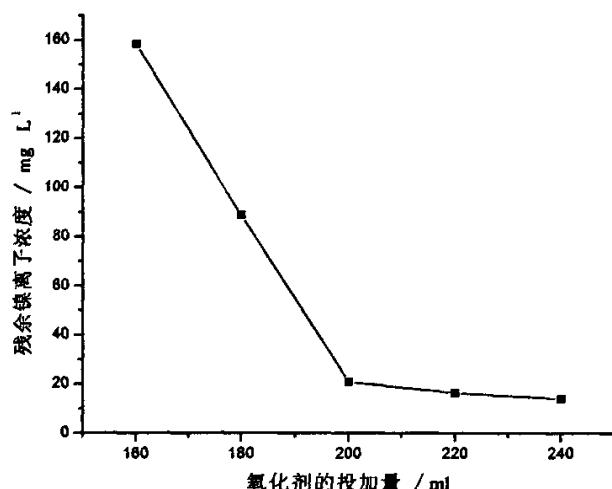


图 2 氧化剂投加量与残余镍离子浓度的关系

Fig.2 The Relationship between Oxidizer Agent Dose and Residual Nickel

由图 2 可以看出, 氧化剂投加量越大, 废液中残余镍离子浓度越低。次氯酸钠投加量在 2000 mL 以内时, 镍离子的去除率随着次氯酸钠投加量的增加而明显提高。这是因为氧化剂质量浓度的升高, 有利于反应 (6)、(7) 的进行, 镍络合物的氧化破解速度快、完全。当镍离子几乎被全部释放出来沉淀后, 继续投加次氯酸钠, 对镍离子的去除影响不大。按废液中 COD 的含量 215.90 g/L, 理论上计算约需 3500 mL 的次氯酸钠才能全部氧化破解(包括镍的破络、次磷酸和亚磷酸根的氧化成正磷酸根、其它有机添加剂的分解), 但从经济上和处理效果上考虑次氯酸钠投加量确定为 2000 mL。

2.1.4.3 氧化破络时间对镍去除的影响

取 100 ml 废液 6 份, 以稀硫酸调节废液 pH 值为 3.0, 在不断搅拌的条件下加入 200 ml 次氯酸钠, 室温下氧化破络, 时间分别为 1、1.5、2、2.5、3、3.5 小时。氧化破络后加入 NaOH 溶液调节废液 pH 值为 12.0, 沉淀镍离子, 过滤分析滤液中残余镍离子含量。实验结果如图 3 所示 (具体实验数据见附录 A)。

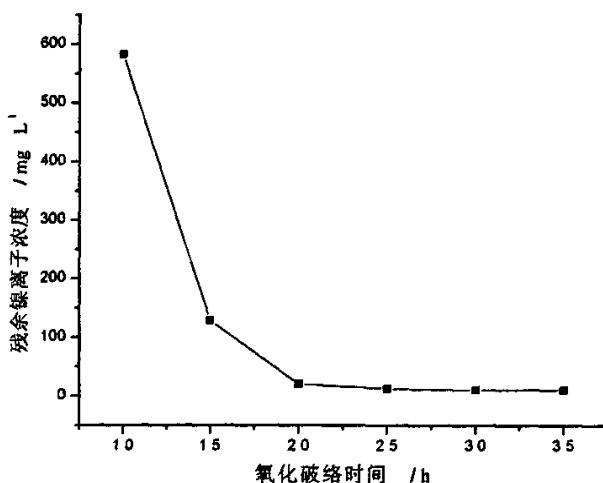


图 3 氧化破络时间与残余镍离子浓度的关系

Fig.3 The Relationship between Oxidation Time and Residual Nickel

图 3 的结果显示, 镍离子的去除率随氧化破络时间的延长而提高, 即氧化破络反应时间越长, 反应越彻底, 镍离子的去除效果越好, 但绝大部分镍离子的去除是在数小时内完成的。在氧化破络时间为 2.5 小时时, 残余镍离子浓度为 12.87 mg/L, 镍离子的去除率已达 99.83%, 再延长时间对镍离子去除影响微乎其微, 且氧化破络时间过长, 次氯酸的挥发将影响处理效果。

2.1.4.4 氧化破络温度对镍去除的影响

取 100 ml 废液 4 份, 温度分别控制在 20、40、60、80 °C, pH 值控制为 3.0, 在不断搅拌的条件下加入 200 ml 次氯酸钠, 氧化破络 2 小时后用 NaOH 溶液调节废液 pH 值为 12.0, 沉淀镍离子, 过滤分析滤液中残余镍离子含量。实验结果如图 4 所示 (具体实验数据见附录 A)。

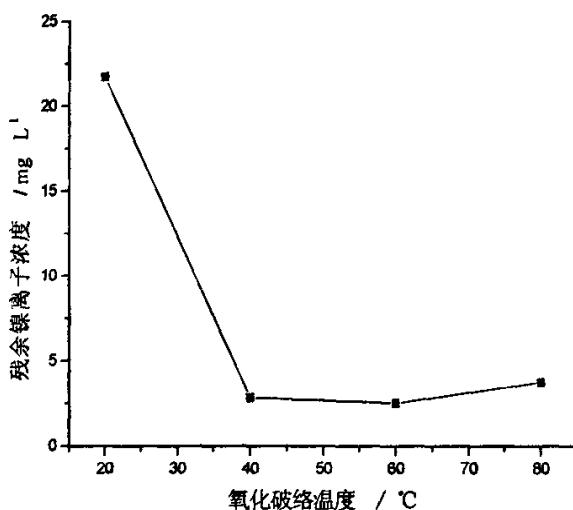


图 4 氧化破络温度与残余镍离子浓度的关系

Fig 4 The Relationship between Oxidation Temperature and Residual Nickel

图 4 告诉我们，温度对残余镍离子浓度的影响很大。在 20 ~ 60 °C 范围内，温度越高，镍离子去除效果越好。当温度达到 40 °C 时，镍离子的去除率达 99.96%。残余镍离子浓度已经降低到 2.88 mg/L。原因是氧化破络反应与大多数化学反应一样，温度对其反应速率有着明显的影响，温度升高 10 °C，反应速度增加 2 倍。因此在较高的温度下，氧化剂的氧化能力、氧化破络反应速率都较大，镍离子的去除率就高。但是温度也不能太高，当温度达到 80 °C 时，残余镍离子浓度反而升高，分析原因：其一是由于温度太高，溶液蒸发后体积减少（300 ml 溶液在 80 °C 温度下氧化破络 2 小时后，溶液体积减少了 30 ml）；其二是由于温度升高会加速氧化剂的分解，相当于减少了氧化剂的投加量，从而使残余镍离子浓度升高。

2.1.4.5 氧化破络 pH 值对镍去除的影响

取 100 ml 废液 5 份，分别加入次氯酸钠 200 ml，在室温条件下，用稀硫酸将废液 pH 值分别调至 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 的条件下进行氧化破络，2 小时后再投加 NaOH 溶液调节废液 pH 值为 12.0，沉淀镍离子，过滤分析滤液中残余镍离子含量。实验结果如图 5 所示（具体实验数据见附录 A）。

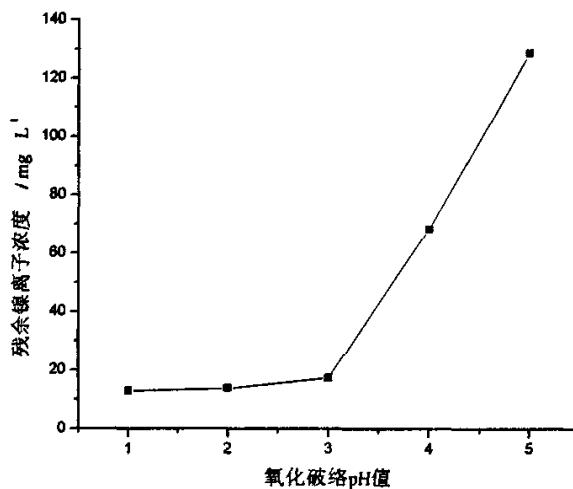


图 5 氧化破络 pH 值与残余镍离子浓度的关系

Fig.5 The Relationship between Oxidation pH and Residual Nickel

图 5 的结果说明，随着氧化破络 pH 值的降低，溶液中残余镍离子浓度减小。由重要无机化学反应手册^[65]得知：酸性条件下有利于次氯酸钠水解和次氯酸分解，从反应式（6）中也可看出， $[H^+]$ 参与了氧化破络反应。保持溶液较低的 pH 值，实际上是提供反应必须的 $[H^+]$ ， $[H^+]$ 浓度高，反应速度快，氧化破络效果好，残余镍离子浓度低。当 pH 为 3.0 时，残余镍离子浓度可以降低到 17.31 mg/L，镍离子的去除率为 99.77%，继续降低 pH 值对镍离子的去除影响已经不大。

2.1.4.6 搅拌对镍去除的影响 •

取废液 100 ml 两份，以稀硫酸调节废液 pH 值为 3.0，分别加入次氯酸钠 200 ml，在室温下氧化破络，其中的一份废液进行搅拌，2 小时后加入 NaOH 溶液调节废液的 pH 值为 12.0，沉淀镍离子，过滤分析滤液中残余镍离子含量。实验数据见表 3。

表 3 搅拌对镍离子去除的影响

Table 3 The Effect of Continuous Stirring on the Removing of Nickel

	搅拌	不搅拌
残余镍离子浓度 / mg · L ⁻¹	19.58	21.73
镍离子去除率 / %	99.74	99.71

由表 3 可看出，搅拌对镍离子的去除影响很小，因此，实验中可不采用搅拌。

2.1.4.7 沉淀 pH 值对镍去除的影响

取 100 ml 废液 5 份, 以稀硫酸调节废液 pH 值为 3.0, 在不断搅拌的条件下分别加入次氯酸钠 200 ml, 室温下氧化破络 2 小时后, 以稀的 NaOH 溶液调节废液 pH 值分别为 9.0、10.0、11.0、12.0、13.0, 沉淀镍离子, 过滤分析滤液中残余镍离子含量。实验结果如图 6 所示(具体实验数据见附录 A)。

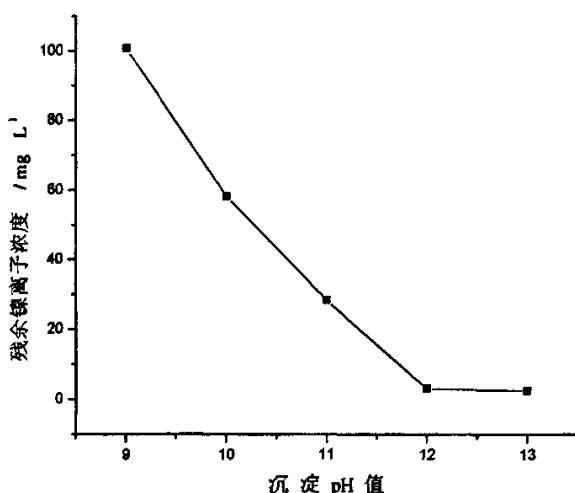


图 6 沉淀 pH 值与残余镍离子浓度的关系

Fig.6 The Relationship between Settle pH and Residual Nickel

从图 6 中可以看出, 沉淀 pH 值对残余镍离子浓度影响较大。沉淀 pH 值越高, 也就是氢氧化钠的投加量越大, 即 $[OH^-]$ 浓度高, 反应(11)更易进行, 氢氧化镍析出的多。同时氢氧化镍的不断析出破坏了体系的络合平衡, 络合态的镍离子不断被释放出来形成氢氧化镍沉淀, 从而提高了镍离子的去除效果。在 pH 为 12.0 时, 镍离子残余浓度已经降低到 3.12 mg/L, 镍离子的去除率达 99.96%, 再提高废液的 pH 值对镍离子的去除影响不明显。实验过程中我们发现, 氢氧化镍沉淀颗粒小、粘度大、为绿色絮状物, 不易分层过滤。当用碳酸钠来沉淀镍离子时, 生成的碳酸镍颗粒大、沉降快、易分层过滤。因此, 实际生产应用中用碳酸钠作为沉淀剂可能更适宜。

2.1.4.8 正交实验数据与结果

上述实验表明, 影响镍离子去除的因素有很多, 其中氧化剂投加量、氧化破络温度、氧化破络 pH 值以及沉淀 pH 值为重要的影响因素。因此选择以上四个因

素进行四水平的正交实验。表 4 为因素水平编码表，表 5 为正交实验结果。

表 4 因素水平编码表

Table 4 Codes of the Tested Factors

因素 水平 斜线	A 温度 / °C	B 氧化破络 pH 值	C 氧化剂量 / ml	D 沉淀 pH 值
1	20	1	160	10
2	40	2	180	11
3	60	3	200	12
4	80	4	220	13

表 5 实验方案及实验结果

Table 5 Testing Scheme and Experiment Results

因素 序号 斜线	A	B	C	D	残余镍离子浓度 / mg · L ⁻¹	镍离子去除率 / %
1	1	1	1	1	8.16	99.892
2	1	2	2	2	8.35	99.889
3	1	3	3	3	8.38	99.889
4	1	4	4	4	8.44	99.888
5	2	1	2	3	0.64	99.992
6	2	2	1	4	0.76	99.990
7	2	3	4	1	0.99	99.987
8	2	4	3	2	0.87	99.988
9	3	1	3	4	0.35	99.992
10	3	2	4	3	0.50	99.993
11	3	3	1	2	0.73	99.990
12	3	4	2	1	0.95	99.987
13	4	1	4	2	0.88	99.988
14	4	2	3	1	0.96	99.987
15	4	3	2	4	0.84	99.989
16	4	4	1	3	1.06	99.986

续上表

K_1	33.33	10.03	10.93	10.83		
K_2	3.26	10.49	10.78	10.83		
K_3	2.53	10.94	10.66	10.58		
K_4	3.74	11.32	10.81	10.39		
k_1	8.33	2.51	2.73	2.70		
k_2	0.82	2.62	2.70	2.70		
k_3	0.63	2.74	2.67	2.65		
k_4	0.94	2.83	2.70	2.60		
极差 R	7.7	0.323	0.068	0.105		

以废液中残余镍离子浓度为指标进行直观分析，可以获得以下结果：

a、影响残余镍离子浓度的主、次因素

从表 5 的极差分析来看， $R_A > R_B > R_D > R_C$ ，即四个因素中，温度对镍离子的去除影响最大。氧化破络 pH 值、沉淀 pH 值次之，氧化剂投加量影响最小。

b、因素与实验指标间的关系

温度（因素 A）在 20~80 ℃范围内，随着温度的升高，残余镍离子浓度先下降后升高；对于氧化破络 pH 值（B 因素），残余镍离子浓度随着 pH 值的降低而降低；氧化剂的投加量（因素 C）越大残余镍离子浓度越小，但受其它条件的影响有所波动；随沉淀 pH 值的（因素 D）升高残余镍离子浓度降低。

c、各因素水平的较优水平

对于温度因素来说， k_3 值最小，即 60 ℃时镍离子的去除效果最好；对于氧化破络 pH 值因素， k_1 值最小，即氧化破络 pH 值为 10 时，镍离子的去除效果最佳；对于氧化剂的投加量因素， k_3 值最小，说明氧化剂在 2000 mL/L 时镍离子的去除效果最好；对于沉淀 pH 值因素， k_4 值最小，说明沉淀 pH 值为 13.0 时，镍离子的去除效果最佳。通过分析可以发现，在温度为 60 ℃、氧化剂投加量为 2000 mL/L 时，氧化破络 pH 值越低、沉淀 pH 值越高，镍离子的去除效果越好。

以上的分析结果有力地证明了前面的条件实验结果。

2.1.4.9 硫化钠进一步沉淀镍离子

通过正交实验我们发现在常温下也可以将废液中镍离子浓度降低到几毫克每

升，考虑到今后实际生产应用的可操作性，我们对在常温条件下进行废液处理，能否使废液中的镍离子达标排放作了进一步的试验。根据镍离子各种沉淀物溶度积的大小^[66]，选择硫化钠来产生溶度积很小的硫化镍（ $K_{SP}=1\times 10^{-24}$ ）沉淀，以达到排放标准的要求。

取废液 400 ml，在常温下加入次氯酸钠 800 ml，控制氧化破络 pH 值为 3.0，氧化破络 2.5 小时后加入氢氧化钠溶液调节废液的 pH 值为 12.0，沉淀镍离子，过滤分析得滤液中残余镍离子的浓度为 9.86 mg/L。将上述滤液分成四份，按 0.01、0.05、0.1、0.15 g/L 的量分别向滤液中加入硫化钠和絮凝剂后进行二次沉淀过滤，分析滤液中残余镍离子浓度。实验数据见表 6。

表 6 硫化钠投加量对镍去除的影响

Table 6 The Effect of Sodium Sulfide Dose on the Removal of Phosphorus

硫化钠投加量 g	0.01	0.05	0.1	0.15
残余镍离子浓度 / mg · L ⁻¹	4.62	1.06	0.17	0.14
镍离子去除率 / %	99.94	99.98	99.99	99.99

表 6 的数据说明，采用硫化钠二次沉淀的方法可以使化学镀镍废液的处理在常温下进行，并能使废液中的镍离子浓度达标排放。

2.1.4.10 实验小结

采用次氯酸钠氧化剂、氢氧化钠沉淀剂处理化学镀镍废液，能够使废液中的镍离子浓度降低到排放标准以下，同时获得果绿色氢氧化镍沉淀。通过条件实验和正交实验，得到以下结论：

(1) 正交实验结果分析表明，在影响镍去除效果的几个因素中，反应温度对镍的去除影响最大，氧化破络 pH 值、沉淀 pH 值其次、氧化剂投加量影响最小。

(2) 对于氧化破络温度来讲，在 20~60℃的温度范围内，温度越高，镍的去除效果越好。在 60~80℃的温度范围内，温度越高，镍的去除效果越差。40℃时，残余镍离子浓度降为 2.88 mg/L，镍离子的去除率为 99.96%。

(3) 对于氧化破络 pH 值来讲，pH 值越低，残余镍离子浓度越低。pH=3.0 时，镍离子的去除率为 99.77%，残余镍离子浓度降为 17.31 mg/L。

(4) 对于氧化破络时间来说，氧化破络时间越长，镍的去除效果越好。破络 2.5 小时时，镍离子的去除率达到 99.83%，残余镍离子浓度降为 12.87 mg/L。

(5) 对于氧化剂来讲，次氯酸钠的成本最低，且随投药量的增加，残余镍离子浓度降低。当加入量为 2000 ml/L 时，镍离子的去除率为 99.72%，残余镍离子浓度降为 20.85 mg/L。

(6) 对于沉淀 pH 值来说，沉淀 pH 值对镍的去除影响较大，随沉淀 pH 值的升高，镍的去除效果越好。pH=12.0 时，镍离子残余浓度降低到 3.12 mg/L，镍离子的去除率为 99.96%。

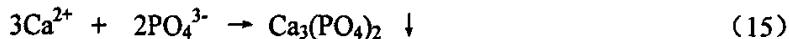
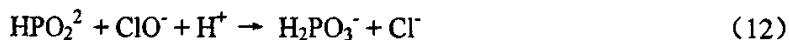
(7) 在温度为 60 °C、氧化剂投加量为 2000 ml/L 时，控制氧化破络 pH 值为 1.0、沉淀 pH 值为 13.0，可以使废液中（镍离子含量为 7.56 g/L）的镍离子浓度降低到 0.35 mg/L，达到国家排放标准。

(8) 由实验我们还得到，常温下处理化学镀镍废液，可使废液中镍离子浓度降低到 10.0 mg/L 以下，然后通过加入硫化钠对其进行二次沉淀，废液中镍离子浓度可降低到 0.14 mg/L。可达标排放。

2.2 化学镀镍废液中磷的处理

2.2.1 实验原理及方法

对于废液中磷的处理，由于在前一步处理镍时废液已进行了氧化破络，由分析得知废液中次磷酸根已经完全被氧化成亚磷酸根或正磷酸根，用钙盐作沉淀剂生成亚磷酸钙和磷酸钙沉淀，以去除废液中的磷元素。反应方程式如下：



可供沉淀的钙盐很多，有硫酸钙、氧化钙、氢氧化钙、氯化钙等，但由于硫酸钙微溶于水，氢氧化钙难溶于水，使得沉淀反应过程漫长。据有关文献资料报道^[50]可溶性钙盐比难溶性钙盐更能有效地去除亚磷酸根离子。故我们选用氯化钙作沉淀剂来处理磷元素。为了防止 pH 值过高导致生成氢氧化钙沉淀，过低使生成的沉淀发生溶解而影响废液中磷的去除效果。实验首先选定废液 pH 值在 7.0 左右的条件下进行。对于氯化钙的投加量，根据理论计算，100 ml 废液只需 7.8 g 氯化钙，但从前人的研究^[54]得知，需加入两倍的量才能使处理的废液达标排放。本次实验氯化钙的投加量暂定为 12.0 g。

取一定量的经过除镍处理的废液，用稀盐酸调节废液的 pH 值，边搅拌边加入氯化钙沉淀剂，生成亚磷酸钙和磷酸钙沉淀，反应一段时间后，过滤分离沉淀，分析滤液中残余磷含量。对氯化钙投加量、搅拌、反应温度、反应 pH 值等各个影响因素进行条件实验，得出除磷的最佳工艺条件。

2.2.2 实验水样

实验水样是已经实现了镍的达标处理和有效回收的化学镀镍废液。此时水样中的镍离子浓度小于 1.0 mg/L ，pH 在 13.0 左右。废液中主要污染物是磷元素，总磷的浓度为 26.93 g/L ，水样各组份含量如表 7 所示。

表 7 实验水样的组成

Table 7 Constitutes of Experimental Water Sample

组分	镍离子 $/ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	次亚磷酸根离子 $/ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	亚磷酸根离子 $/ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	总磷(以磷计) $/ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
含量	< 1.0	0	56.48	26.93

2.2.3 实验试剂、仪器设备及分析方法

主要试剂：氯化钙（化学纯）

盐酸（化学纯）

氢氧化钠（化学纯）

主要仪器：实验室常用的一些仪器、设备

JB-1A 磁力搅拌器（上海雷磁仪器厂）

723 分光光度计（上海第三分析仪器厂）

电热恒温水浴锅（上海雷磁仪器厂）

pHS-3C 精密 pH 计（上海雷磁仪器厂）

光电分析天平（上海天平仪器厂）

50 ml 具塞比色管及管架、20 mm 比色

凯氏烧瓶及石棉网

防爆玻璃珠

分析方法：

总磷的分析采用钼蓝法^[63]

次磷酸盐的分析采用高铁法^[64]

亚磷酸盐的分析采用碘量法^[64]

2.2.4 实验结果与分析

2.2.4.1 搅拌对磷去除的影响

取 100 ml 的废液两份, 用稀盐酸调节废液 pH 值为 7.0, 分别加入 12.0 g 氯化钙, 一份不搅拌, 另一份则连续搅拌, 室温条件下反应一段时间后, 过滤出沉淀, 分析滤液中残余磷含量。实验数据见表 8。

表 8 搅拌对磷去除的影响

Table 8 The Effect of Continuous Stirring on the Removal of Phosphorus

	搅拌	不搅拌
残余磷浓度 / mg · L ⁻¹	24.08	934.68
磷去除率 / %	99.91	96.53

由表 8 可以看出, 搅拌对磷的去除起到了很大的作用, 这是因为搅拌使体系的各组份充分接触, 反应更完全。所以后续的实验均在搅拌的条件下进行。

2.2.4.2 氯化钙投加量对磷去除的影响

取 100 ml 废液 5 份, 用稀盐酸调节废液 pH 值为 7.0, 分别加入 10.0、11.0、12.0、13.0、14.0 g 氯化钙, 在连续搅拌、室温条件下反应 1 小时以后, 固液分离, 分析滤液中残余磷含量。实验结果如图 7 所示 (具体实验数据见附录 B)。

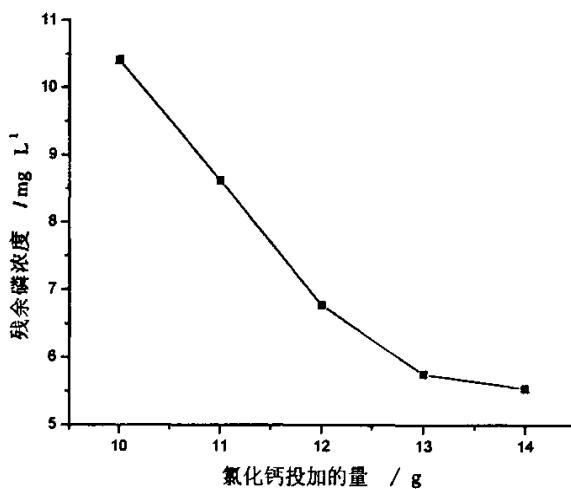


图 7 氯化钙投加量与残余磷浓度的关系

Fig.7 The Relationship between Calcium Chloride Dose and Residual Phosphorus

图 7 的结果说明, 当加入的氯化钙越多, 废液中残余的磷浓度越小。当投加量从 10.0 g 增加到 13.0 g 时, 废液中残余磷浓度下降的趋势比较大; 投加量从 13.0 g 增加到 14.0 g 时, 废液中残余磷浓度下降的较少。加入氯化钙 14.0 g 时, 残余磷浓度为 5.54 mg/L, 磷去除率为 99.98%。由此可知, 反应物氯化钙浓度的增加, 会促使反应(14)、(15) 平衡向生成沉淀的方向转化, 提高了磷的去除效果。

2.2.4.3 反应时间对磷去除的影响

在实验过程中发现, 刚过滤过的澄清的滤液放置一段时间后, 溶液出现混浊。这说明反应时间对磷的去除有影响。取 100 ml 废液 5 份, 用稀盐酸调节废液 pH 值为 7.0, 分别加入 14.0 g 氯化钙, 在不断搅拌、室温条件下, 取反应时间为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 小时, 反应结束后过滤沉淀, 分析滤液中残余磷含量。实验结果如图 8 所示 (具体实验数据见附录 B)。

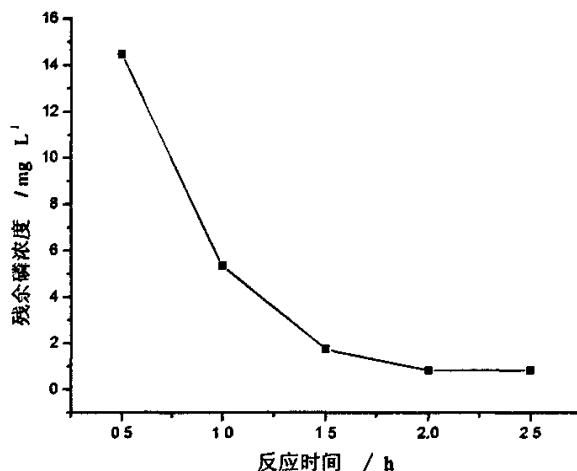


图 8 反应时间与残余磷浓度的关系

Fig 8 The Relationship between Reaction Time and Residual Phosphorus

从图 8 可以看出, 反应时间在 0.5 到 2.0 小时之间, 随着时间的延长, 残余磷浓度下降很快, 在 2.0 到 2.5 小时之间, 残余磷浓度的降低趋于平稳, 基本上保持不变。从理论上说反应时间是越长越好, 但是如果在空气中放置的时间过长, 钙离子会和空气中的二氧化碳发生反应生成碳酸钙沉淀, 反而会影响磷的去除效果。从实验的结果看, 在 2.0 或 2.5 小时内, 残余的磷浓度为 0.83 mg/L, 磷去除率 99.99%。均能达标排放。

2.2.4.4 反应 pH 值对磷去除的影响

取 100 ml 废液 5 份，分别加入 14.0 g 氯化钙，在不断搅拌、室温条件下，反应 2 小时。用稀盐酸调节废液 pH 值，考察 pH 值分别在 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、10.0、12.0 时磷的去除效果。实验结果如图 9 所示（具体实验数据见附录 B）。

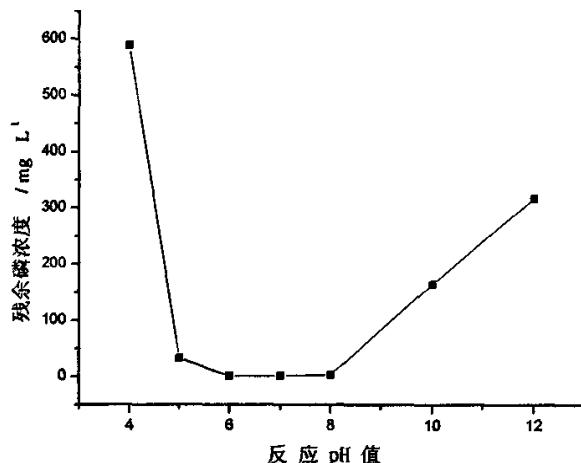


图 9 反应 pH 值与残余磷浓度的关系

Fig.9 The Relationship Between Reaction pH and Residual Phosphorus

由图 9 的结果说明，当反应 pH 值在较低时，如 pH 值在 4.0 时，磷的去除效果很差；当反应 pH 值从 4.0 增至 6.0 时，残余磷浓度随 pH 值的升高而急剧下降；当 pH=6.0 时，残余磷浓度为 0.46 mg/L，磷去除率达 99.99%。以后进一步提高 pH 值，残余磷浓度反而升高，其原因可能是在酸性条件下亚磷酸钙沉淀会发生溶解。碱性条件下易生成氢氧化钙沉淀，反应方程式如下，这均影响钙盐的沉淀生成，不利于磷的去除。综合考虑本实验取 pH 值为 6.0~7.0，这也符合废水在中性条件下排放的要求。



2.2.4.5 反应温度对磷去除的影响

取 100 ml 废液 5 份，控制 pH 为 6.0~7.0、投入 14.0g 氯化钙，在连续搅拌、反应 2 小时的条件下，取反应温度分别为 20°、30°、40°、50°、60° C，考察反应温度对磷去除效果的影响，反应结束后过滤沉淀，分析滤液中残余磷含量。实验结

果如图 10 所示（具体实验数据见附录 B）。

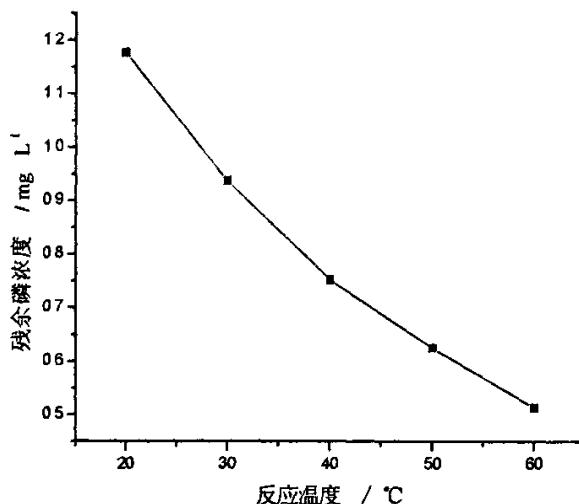


图 10 反应温度与残余磷浓度的关系

Fig.10 The Relationship between Reaction Temperature and Residual Phosphorus

图 10 的结果显示，随着反应温度的升高，磷的去除效果越来越好。这是因为：一方面是该反应为吸热反应，升高温度对生成物的转化有利。另一方面，温度的升高能加快沉淀反应的速度，缩短达到平衡所需的时间。但是从表中的实验数据来看，在常温 20 ℃条件下，废液中磷的残余浓度为 1.18 mg/L，已达到国家排放标准，这是与以往有关此方面研究的不同之处。说明化学镀镍废液中磷的处理可在常温下进行。分析原因认为，第一，我们采用的是可溶性钙盐，氯化钙溶解度为 5360 g/L (20 ℃温度条件下)，有充足的钙离子与磷酸根、亚磷酸根离子反应生产沉淀。第二，所要处理的废液中，次磷酸根事先已被氧化成亚磷酸根离子或磷酸根离子，而亚磷酸钙、磷酸钙 ($K_{sp}=1 \times 10^{-25}$) 均是溶度积很低的难溶物质。

2.2.4.6 正交实验数据与结果

上述的条件实验表明，影响化学镀镍废液中磷去除的因素很多，有氯化钙的投加量、反应 pH 值、搅拌、反应时间等，其中搅拌的影响较显著，因此我们对每一个实验均采取搅拌，选择其余三个因素进行三水平的正交实验，表 9 为因素水平编码表，表 10 为正交实验结果。

表 9 因素水平编码表

Table 9 Codes of the Tested Factors

因素 水平	A 投药量 / g	B 反应 pH 值	C 反应时间 / h
1	12	5	1
2	13	6	2
3	14	7	3

表 10 实验方案及实验结果

Table 10 Testing Scheme and Experiment Results

因素 序号	A	B	C	磷残余浓度 / mg · L ⁻¹	磷去除率 / %
1	1	1	1	12.82	99.952
2	1	2	2	3.41	99.987
3	1	3	3	2.27	99.992
4	2	1	3	1.08	99.996
5	2	2	1	6.74	99.975
6	2	3	2	0.93	99.997
7	3	1	2	1.47	99.995
8	3	2	3	0.36	99.999
9	3	3	1	6.44	99.976
K ₁	18.50	15.37	26.00		
K ₂	8.75	10.51	5.81		
K ₃	8.27	9.64	3.71		
k ₁	6.17	5.13	8.67		
k ₂	2.92	3.50	1.94		
k ₃	2.77	3.21	1.24		
极差 R	3.41	1.91	7.43		

以废液中残余磷浓度为指标进行直观分析，可以获得以下结果：

a、影响残余磷浓度的主、次因素

从表 10 的极差分析来看, $R_C > R_A > R_B$, 即三种因素中, 反应时间对磷的去除影响最大, 氯化钙投加量次之。

b、因素与实验指标间的关系

对于反应时间(因素 C), 随着时间的延长残余磷浓度下降, 且下降的趋势较其他两个因素都大, 从这也看出, 在其它条件一定的情况下, 反应时间对磷的去除起着很重要的作用; 对于氯化钙投加量(因素 A)从 12.0 g 到 14.0 g, 随着投加量的增加, 残余磷浓度下降; 对于反应 pH 值(因素 B), pH 值从 5.0 到 6.0, 残余磷浓度由高到低, pH 值从 6.0 到 7.0, 残余磷浓度由低到高。

c、各因素较优水平

对于反应时间因素, k_3 值最小, 即 3 小时时磷的去除效果最好; 对氯化钙投加量因素, k_3 值最小, 即投加氯化钙 140 g/L 的时候, 磷的去除效果最好; 对于 pH 值因素, k_2 值最小, 即在 pH 值等于 6.0 时效果最好。

2.2.4.7 实验小结

采用氯化钙沉淀剂处理除镍后的化学镀镍废液, 可使废液中的磷浓度大大地降低到国家排放标准以下。有关资料介绍^[67], 得到的钙盐沉淀混合物能被农作物吸收, 用作磷肥处理, 不会造成二次污染。通过条件实验和正交实验的结果, 得到以下结论:

(1) 正交实验结果分析表明, 在搅拌、常温条件下, 影响磷去除效果的几个因素中, 反应时间的影响最大, 氯化钙投加量次之, 反应 pH 值最小。

(2) 对于反应时间来讲, 随着时间的延长, 残余磷浓度不断下降, 一定时间后趋于平稳。反应时间在 2.0 ~ 2.5 小时以内, 残余的磷浓度降为 0.83 mg/L, 磷去除率达 99.99%。

(3) 对于氯化钙投加量来讲, 随着沉淀剂氯化钙的投加量从 120 g/L 增加到 140 g/L, 残余磷浓度逐渐下降。当氯化钙加入量为 140 g/L 时, 残余磷浓度为 5.54 mg/L, 磷去除率为 99.98%。

(4) 对于反应 pH 值来讲, 在 pH 值为 4.0 ~ 6.0 之间, 随 pH 值的升高残余磷浓度不断下降, 在 pH 值为 7.0 ~ 12.0 之间, 随 pH 值的升高残余磷浓度升高, pH 值在 6.0 ~ 7.0 范围内处理效果最佳。pH=6.0 时, 残余磷浓度为 0.46 mg/L, 磷去除率为 99.99%。

(5) 对于反应温度来讲, 温度越高, 磷的去除效果越好, 但常温下处理也能

达到排放标准。温度 20 ℃时，残余磷浓度为 1.18 mg/L，磷去除率为 99.99%。

(6) 在不断搅拌、室温条件下，控制废液 pH 值为 6.0，投加氯化钙量为 140 g/L，反应 3 小时，可以使废液中(总磷含量为 26.93 g/L)磷的浓度降低到 0.36 mg/L，低于国家排放标准。

(7) 实验中可看出，搅拌也是一个影响较大的因素，如果不搅拌，反应速度是相当慢的，磷的去除效果很差。这是因为通过搅拌加速了分子的扩散，增加了参与反应分子之间碰撞机会，有利于沉淀反应的完成，从而提高了磷的去除效果。

2.3 镍资源的回收利用

2.3.1 实验原理及方法

根据氢氧化镍沉淀在酸性条件下溶解的原理，将化学镀镍废液处理中得到的氢氧化镍沉淀物，以稀硫酸溶解、净化、形成硫酸镍溶液；添加次磷酸钠、硫酸镍、乳酸等有效成分，与市售工业级硫酸镍配制的化学镀镍溶液进行施镀速度、外观比较。从镍回收的纯度、回收率、镀液性能等几方面评定镍的回收效果。

2.3.2 实验试剂与仪器设备

主要试剂：硫酸镍（工业级）

乳酸（工业级）

次磷酸钠（工业级）

主要仪器：实验室常用的一些仪器、设备

X—射线测厚仪（德国菲希尔公司）

电热恒温水浴锅（上海雷磁仪器厂）

pHS-3C 精密 pH 计（上海雷磁仪器厂）

光电分析天平（上海天平仪器厂）

2.3.3 分析评定方法

镍离子采用 EDTA 分析法测定^[64]

沉积速度评定：

用 X—射线测厚仪测的镀层厚度，按下式计算沉积速度

$$V = \frac{D}{T}$$

式中：V—沉积速度（μm/h） D—镀层厚度 T—施镀时间（h）

2.3.4 实验结果与分析

2.3.4.1 镍的回收

将前面处理所得到的果绿色氢氧化镍沉淀物，用去离子水洗涤 4 次后烘干称重，每升废液可得沉渣 10.81 g。沉渣以稀硫酸溶解，并控制溶液 pH 值在 3.0~4.0 之间，防止三价铁离子等重金属沉淀物的溶解。过滤溶液，用 EDTA 滴定法分析溶液中镍离子的含量，得到每升镍离子质量为 6.84 g。理论计算镍的回收纯度为 99.9%，回收率为 90.5%。

2.3.4.2 镍的利用

向上述清澈的溶液中补加次磷酸钠、乳酸等化合物配成化学镀镍溶液，与工业级硫酸镍配成的化学镀镍溶液进行镀液施镀速度和镀层外观的比较。实验数据见表 11。

表 11 回收硫酸镍与工业级硫酸镍配成镀液的镀速和外观对比

Table 11 Comparison on Deposition Rate and Coating Surface between the

Electroless Nickel Plating baths prepared by Recycled and Commercial Nickel Sulfate

施镀次数	镀液性质	工作条件			pH 值下降	镀速/ $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$	外观	槽液使用状态
		温度/℃	时间/h	pH 值				
1	工业硫酸镍	90	3	4.7	0.84	12.2	最亮	正常
	回收硫酸镍	90	3	4.6	0.95	9.8	光亮	正常
2	工业硫酸镍	90	3	4.65	0.86	11.1	光亮	正常
	回收硫酸镍	90	3	4.59	0.79	9.2	光亮	有极少量镍颗粒产生
3	工业硫酸镍	90	3	4.6	0.7	7.8	光亮	加温至 90℃, 出现白色沉淀, 槽底有镍颗粒沉淀
	回收硫酸镍	89.5	3	4.65	0.9	8.7	光亮	同第二次施镀
4	工业硫酸镍	90	3	4.6	0.65	7.6	光亮	同第三次, 各现象加重
	回收硫酸镍	90.4	3	4.6	0.7	8.9	光亮	同第二次施镀
5	工业硫酸镍	90	3	4.6	0.8	1.6	镀层粗糙	加温至 80℃, 产生白色沉淀, 分解严重, 槽液变黑, 有大量颗粒沉淀
	回收硫酸镍	90	3	4.6	0.7	8.5	光亮	加至工作温度, 出现白色沉淀, 分解严重, 有大量镍颗粒沉淀

从表 11 的结果可知，回收硫酸镍镀液的镀层外观与工业级硫酸镍镀液的镀层外观基本相同；镀速稍有差异，第一、二次镀速比工业级硫酸镍镀液的第一、二次镀速低，而两者的第三、四、五次的镀速恰好与前述相反；回收硫酸镍镀液每次施镀后 pH 值的下降与工业级硫酸镍镀液无明显差异；从镀液的稳定性看，回收硫酸镍镀液的稳定性与工业级硫酸镍镀液的稳定性基本一致，镀液失效的施镀时间相当。实验中我们还发现回收硫酸镍镀液每次施镀后 Na_2HPO_3 的增加量略比工业级硫酸镍镀液低，所需补加的镍盐和次盐的量同样如此。

2.3.4.3 镍回收利用的经济分析

从回收利用的情况来看，用化学氧化—沉淀法处理化学镀镍废液，镍的回收率达 90.5%，将其以硫酸镍的形式回用于化学镀镍溶液，试验表明，效果理想。

从能耗、物耗及经济成本来看：用化学氧化—沉淀法回收化学镀镍废液中的镍资源要消耗一定量的氧化剂---次氯酸钠、沉淀剂---氢氧化钠。处理一吨废液，需要次氯酸钠 2 吨，合人民币 2200 元；需沉淀剂氢氧化钠 10 公斤左右，折合人民币 100 元；如再考虑镍回收时需硫酸 7 升左右，成本为 100 元，回收所得硫酸镍约 38 公斤，折合人民币 1370 元。列表如下：

表 12 化学镀镍废液中镍处理回收费用

Table 12 Cost Treatment for the Spent Electroless Nickel Baths

回收费用 / 元·吨 ⁻¹	处理费用 / 元·吨 ⁻¹				合计处理费用 / 元·吨 ⁻¹
	次氯酸钠	氢氧化钠	硫酸	累计	
+1370	-2200	-100	-100	-2400	-1030

从表 12 中得知，处理回收化学镀镍废液中镍离子实际发生的费用为每吨 1030 元。所以从经济角度考虑，镍的回收是可行的。

2.3.5 化学镀镍废液中镍的回收工艺方案

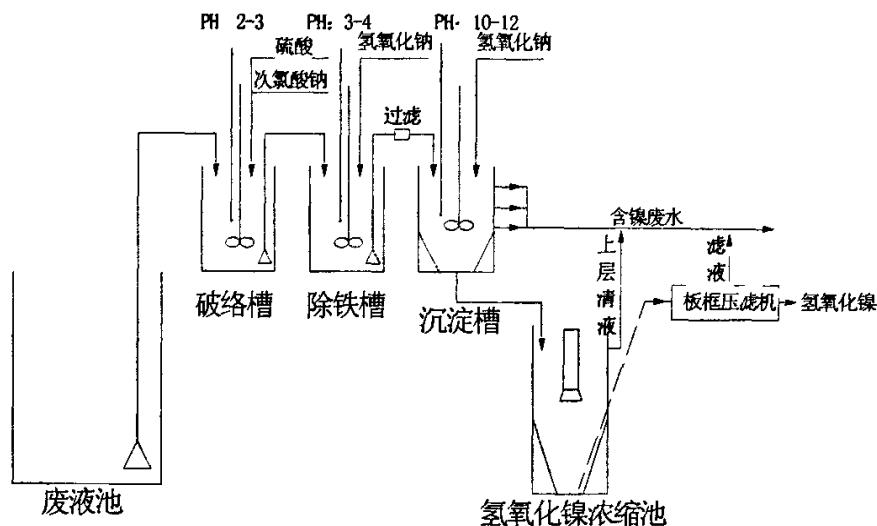


图 11 镍的回收工艺流程图

Fig.11 Flow Chart for Recycling of Nickel

2.3.6 实验小结

本部分实验主要进行了镍资源的回收利用研究，通过对氢氧化镍沉淀物的溶解、净化得到硫酸镍溶液，并回用于化学镀镍溶液。实验结果表明：镍的回收纯度为 99.9%，回收率为 90.5%，处理每吨废液成本在 2400 元，回收硫酸镍收益 1370 元。用回收的硫酸镍溶液配成的化学镀镍溶液，无论是沉积速度，还是镀层外观、镀液的稳定性等方面均可与市售工业级硫酸镍配成的溶液相媲美。根据实际生产的应用，设计出一套氢氧化镍回收工艺流程。

2.4 化学镀镍废液中镍、磷资源处理回收工艺流程及成本核算

化学镀镍废液中含有大量的镍和磷及有机物，直接排放会污染环境、破坏生态平衡，同时又是一种资源的浪费。结合实际生产的应用和本次实验的情况，选择以下的流程回收处理镍、磷较为妥善。

2.4.1 初步设计的工艺流程

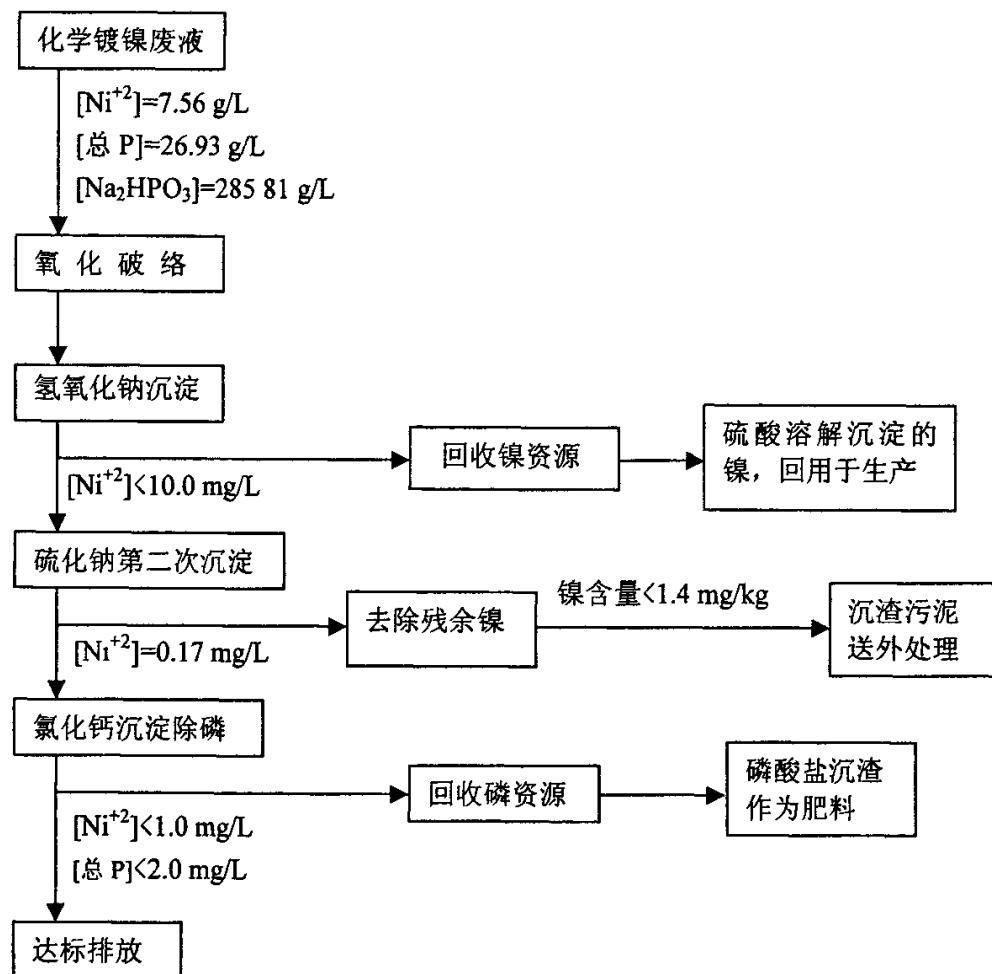


图 12 镍、磷综合处理工艺流程图

Fig.12 Combining Treatment of Nickel and Phosphorus Flow Chart

由图 12 的工艺流程中看出，化学镀镍废液首先经过氧化破络预处理，使废液中的镍离子从络合物中游离出来；另一方面将次磷酸盐、亚磷酸盐氧化成正磷酸，事实上，废液中亚磷酸盐和磷酸盐是共存的；同时还氧化分解部分有机物，降低 COD 含量。在此基础上以氢氧化钠为沉淀剂来沉淀镍离子，沉淀物用硫酸溶解回收镍资源。

根据 2.1.4.8 的实验知，要想通过第一步的沉淀使镍离子能达标排放，沉淀处理过程的温度必须在 40 ℃左右，这对于实际生产应用来讲，无疑会增加处理成本和管理成本。鉴于此情况，从实验中我们得知，通过加入少量的硫化钠（投加量

为 0.1 g/L) 和絮凝剂进行二次沉淀处理，在常温的条件下，可使废液中镍离子含量降至 0.17 mg/L，达到国家排放标准。

第二步采用氯化钙沉淀剂，与废液中的亚磷酸根和磷酸根离子反应，产生亚磷酸钙、磷酸钙沉淀，经过滤得以除去废液中的磷元素。由于已将废液中的镍降至 1.0 mg/L 以下，钙盐沉渣中镍含量很低（小于 14 mg/kg），满足农用污泥中对镍及其化合物的控制标准^[68]（不得大于 100 mg/kg）。因此可以考虑将这部分磷沉渣用于观赏植物肥料和农业用肥料^[61]。

经过以上的处理和回收后，废液中的总磷含量小于 2.0 mg/L、镍离子含量小于 1.0 mg/L，满足我国现行工业废水排放标准（GB8978-96）的规定，可以达标排放。

2.4.2 综合处理回收费用

表 13 化学镀镍废液中镍、磷综合处理回收费用

Table 13 Costs for the treatment of

Nickel and Phosphorus in the Spent Electroless Nickel Baths

回收费用 / 元·吨 ⁻¹		处理费用 / 元·吨 ⁻¹					综合处 理费用 / 元·吨 ⁻¹
回收的 硫酸镍	收购 废液	次氯酸钠	氢氧化钠	硫酸	氯化钙	硫化钠	
+1370	+1500	-2200	-100	-100	-252	-1.3	+217

根据设计的化学镀镍废液处理流程，对综合处理回收费用进行了大致的估算，所有试剂均按工业级价格核算。从表 13 的数据中可以看出：处理 1 吨废液需 2650 元人民币，回收利用镍资源得益 1370 元，加之产生废液的工厂委外处理花费的费用 1500 元，共计 2870 元人民币，最终综合处理费用为 217 元；即得利 217 元，如建立一套化学镀镍废液处理的设施，针对目前苏州市区每年约有数千吨的化学镀镍废液排放量，该设施每年可获利百余万元。从而实现了环境效益、社会效益和经济效益的协调统一发展。

3 结论与展望

3.1 结论

3.1.1 化学镀镍废液处理的工艺流程及经济成本核算

在实验的基础上，设计如下的处理工艺流程

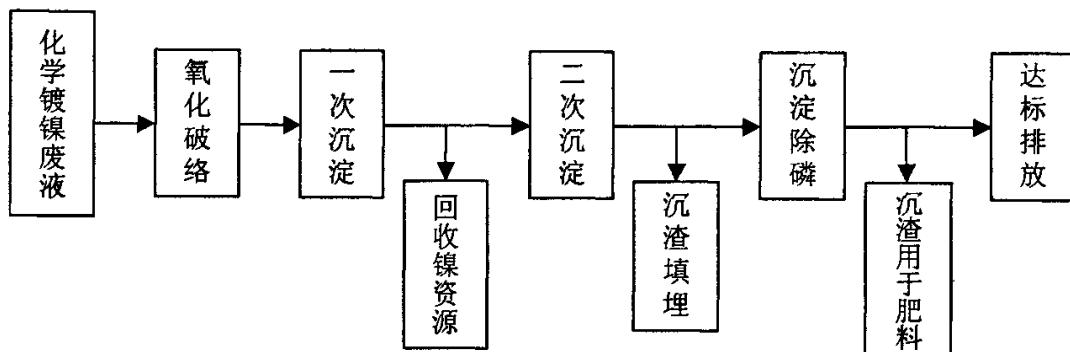


图 13 镍、磷处理工艺流程图

Fig.13 Simplified Flow Chart for Treatment of Nickel and Phosphorus

通过该工艺流程的处理，可使镍、磷均达到国家排放标准，减少了对环境的污染，同时可回收利用镍资源。综合处理费用可获利 217 元/吨，取得了一定的经济效益，具有非常重要的现实意义。

3.1.2 化学镀镍废液中镍、磷的处理及回收利用

用化学氧化—沉淀法处理化学镀镍废液是一种切实可行、经济实用的方法，本文通过大量的实验对影响镍、磷处理效果的各种因素进行了优化。得到以下几点结论：

1. 在相同的实验条件下，氧化破络效果为 $KMnO_4 > NaClO > H_2O_2$ ，费用成本是 $KMnO_4 : NaClO : H_2O_2 = 10.9 : 1.0 : 5.1$
2. 采用次氯酸钠氧化剂、氢氧化钠沉淀剂对化学镀镍废液进行处理，影响因素有：氧化剂投加量、氧化破络 pH 值、氧化温度、氧化破络时间、沉淀 pH 值等。其中温度对镍离子去除率影响最大，氧化破络 pH 值、沉淀 pH 值次之、氧化剂投加量影响最小。当 $NaClO$ 投加量为 2000 mL/L、氧化破络 pH 值为 1.0 ~ 3.0、氧化温度为 40 ~ 60 °C、氧化时间 2.5 小时、沉淀 pH 值 12.0 左右时，可以使废液中的

镍离子浓度降低到 1.0 mg/L 以下。如在常温下处理，可通过加入 0.1 g/L 的硫化钠进一步沉淀处理达到排放标准。

3. 磷元素选用氯化钙作为沉淀剂，将除镍后废液的 pH 值调整为 6.0、加入 140 g/L 的氯化钙、常温下搅拌反应 3 小时左右，可以将废液中磷的含量降低到 0.36 mg/L 以下，低于国家排放标准。由正交试验结果得知：在搅拌、常温条件下，影响磷去除效果的几个因素中，反应时间的影响最大，氯化钙投加量其次，反应 pH 值最小。

3.1.3 本课题的特点

本课题与前人的研究的工作不同之处：

1. 所采用的化学镀镍废液直接取自于工厂实际生产过程中产生的报废液，镍离子浓度高达 7.56 g/L。从文献资料看前人研究的废液中各成分的浓度均较低，镍离子浓度 < 2.0 g/L。
2. 系统地研究了磷的达标排放处理参数，填补了化学镀镍废液中磷元素处理的空缺，实现了镍、磷的综合治理及镍的回收利用。
3. 废液的处理可在常温下进行，与其它方法相比，具有步骤少、简便、实际生产可操作性强，一次性设备投资成本低等优点。

3.2 展望

由于时间关系及实验条件的原因，有些工作本次实验未能开展，希望今后的研究者能做进一步的研究。

1. 在研究的过程中，我们实现了镍资源的回收利用。对磷资源的回收利用，实验初始探究过几种工艺方法，均因实验条件的不成熟，最后并没有找到切实可行的方法使磷以磷酸钠的形式回收利用。据资料介绍^[69]，控制 pH 值在 3.2 左右，氢氧化钙可与磷酸反应生成磷酸二氢钙沉淀，经过滤、蒸发、冷却结晶、离心分离，用丙酮充分洗涤后，可制得磷酸二氢钙成品。只要我们将废液中的次磷酸根、亚磷酸根全部氧化成正磷酸根，能否通过此法来获得磷资源的回收，有待于研究。
2. 氢氧化镍沉淀颗粒小、呈絮状物，溶液不易沉淀分层，而碳酸镍沉淀颗粒较大、易沉淀，故实际生产中选择以碳酸镍的形式回收镍离子更便于后续的处理，但对其处理效果及成本没有考察，还需今后作进一步的探索研究。

参 考 文 献

- [1] Brenner A, Riddell G. E. Electroless Plating by a Process of Controlled Self-Continuing Reduction [J]. Proc Amer Electropol Soc, 1946,33.16
- [2] 姜晓霞、沈伟. 化学镀镍理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [3] Bayes M. W EN in the 90s. Met. Fin [J]. 1990,88(4):27-29
- [4] Martin W. B Metal Finishing [J]. 1990,58(3):46-48
- [5] 黎永钧. 化字镀镍合金在电子工业中的应用[J]. 电子工业技术. 1998,19(3): 185-189
- [6] 胡信国. 化学镀镍新技术及其在工业中的应用[J]. 电镀与精饰. 1998,20(2): 30-32
- [7] 牛丽媛. 镀镍工艺在汽车工业上的发展[J]. 汽车工业与材料. 1999,(1): 12-14
- [8] Darker K. Plating and Surface Finishing. 1980,67(3):48-52
- [9] Ying W. Removal of Nickel and Phosphorus from Electroless Nickel Plating Bath[J]. Met Finish. 1987,38(10):23
- [10] 邹坚. 酸性化学镀镍磷合金槽液稳定性探讨[J]. 电镀与涂饰. 1991,10(4): 45-43
- [11] 李宁、袁国伟、黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨工业大学出版社. 哈尔滨. 2000.
- [12] 徐新华编. 化工环境保护概论[M]. 化学工业出版社. 1999. 北京. 2-10
- [13] [苏]H.Φ.依自麦罗夫 主编. 环境中常见污染物[M]. 中国环境出版社. 北京. 1989.
- [14] 王宏康. 水体污染及防治概论[M]. 北京农业大学出版社. 北京. 1991. 215-225
- [15] Altmayer F. Treating EN Waste[J] Plating and Surface Finishing 1997, 84(3): 38-40
- [16] Juttner K, Galla U, Schmieder H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry[J]. Electrochemical Acta. 2000,

45:2575-2594

- [17] 于秀娟、赵南霞等 化学镀镍老化液中镍、磷的处理与回收. 环境保护科学 2001,27(1):15-19
- [18] Horvath, A L. Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions[J]. Ellis Horwood Ltd.1985.328
- [19] 周荣廷 化学镀镍的原理与工艺[M]. 国防工业出版社. 北京. 1993.
- [20] 刘彦明 对化学镀镍机理的新看法[J]. 电镀与环保. 1999,19(2):12-14
- [21] 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术[M]. 国防工业出版社. 北京. 1992.2
- [22] 戎馨亚、陶冠红、何建平等. 化学镀镍废液再生 [J]. 航空材料学报. 2005,25(3):53-56
- [23] 李朝林、周定、唐彩虹 国外化学镀镍老化液处理现状[J]. 环境保护科学. 1997,23(3):8-11
- [24] 孙红、赵立军、杨永生. 化学沉淀法处理化学镀镍废液中镍的研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报. 1999,26(2):102-105
- [25] 陈志勇、刘彦明、王辉. 化学镀镍液的循环利用及废水处理研究(II)[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版). 1996,9(3):296-299
- [26] 刘彦明. 碱性化学镀镍废液的净化处理[J]. 环境污染与防治. 2000, 22(2): 16-18
- [27] 陈志勇、王辉. 漂白粉氧化处理化学镀镍废液的研究[J]. 电镀与环保. 2001, 21(4): 30-31
- [28] 闫雷、于秀娟、李淑琴、周力、周定. 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
- [29] 屠振密、黎德育、李宁、潘莉、张景双. 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
- [30] Vegliò F. Quaresima R Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by electrowinning[J]. Waste Management, 2003, 23: 245
- [31] Cahill C. S Electrolytic Metal Recovery [J] Products Finishing. 1985, 38(4): 13-16
- [32] 于秀娟、周定、闫雷、李淑芹. 化学镀镍老化液资源化处理工艺的研究[J]. 环境保护学. 2003,29:5-8

- [33] Esref A. J. Appl Electrochem. 1988,(18):288-292
- [34] 刘淑兰. 用电解法从电镀废水中回收金属镍[J]. 材料保护. 1995,28(7):24-25
- [35] 杨南、张天胜. 工业水处理[J]. 1996,16(50).28-31
- [36] Paker K. Renewal of Spent Electroless Nickel Plating Baths[J]. Plating and Surface Finishing. 1981,67(3):48-52
- [37] 陈军、张允什. 树脂对贮氢合金化学镀镍废液的交换与再生[J]. 水处理技术. 1996,22(2):119-121
- [38] 矢俊正幸. 无电解ニソケルめつきにおける不純物の影響ごその対策. 表面技术. 1989,40(5):22-26
- [39] Kuboi Y, Takeshita R .Extension of Bath Life by Electrodialysis Method at Electroless Nickel Plating Baths [J]. American EN 89 Conformance, New York. 1989, 56-59
- [40] 久保井吉男. 电渗析法延长化学镀镍液的使用寿命[J]. 电镀与环保. 1992, 10(2): 36-39
- [41] 李朝林、周定、唐彩虹. 电渗析脱除化学镀镍老化液中亚磷酸盐的研究[J]. 水处理技术. 1997,23(6):322-325
- [42] Li C.L. Recovery of Electroless Nickel Plating Bath by Electrodialysis[J]. Journal of Membrane Science. 1999,157:241-249
- [43] 吴之传、陶庭先、孙志娟. 偶联肟鳌合纤维处理镀镍废液的研究[J]. 安徽工程科技学院学报. 2003,18(2):8-11
- [44] 郑礼胜. 用陶粒处理含镍废水的试验研究[J]. 农业环境保护. 1999,18(5):231-233
- [45] Bioreactor. Treatment of Electroplating Spent Water[J]. Environment Science & Technology 1997,31(5) 1446-1451
- [46] 程敏. 生物法处理电镀废水技术探讨[J]. 电镀与精饰. 1999,21(6):32-33,35
- [47] Pümpel T. Treatment of Rinsing Water from Electroless Nickel Plating with a Biologically Active Moving-bed Sand Filter[J]. Hydrometallurgy. 2001,59: 383-393
- [48] 江丽、刘辉. 化学镀镍废液中镍的萃取及综合利用[J]. 广西化工. 1999,

28(3):61-62

- [49] 邓峰 摘译. 溶剂萃取法处理化学镀镍废液[J]. 有色冶炼. 2001,4:7-10
- [50] 万众. 化学镀镍废液再生[J]. 山东师大学报 1996,11(1):110-112
- [51] 刘彦明, 陈志勇, 王辉等. 化学镀镍液的循环利用及废水处理研究(I)[J]. 信阳师范学院学报. 1996,9(2):189-193
- [52] 任志华、张积树、代勇、屈建新、高承库. 化学镀镍磷合金废液处理研究[J]. 表面工程 1997,3:30-32
- [53] 刘贵昌、万众、杨长青、于同敏. 化学镀镍废液再生[J]. 电镀与环保. 1997, 17(4) 11-14
- [54] 马楠、徐立冲、陆柱. 化学镀镍废水处理研究[J]. 净水技术. 1996,56(2): 5-8
- [55] 郭志军、麦青、苏敏. 化学镀镍-磷合金的废液处理[J]. 材料保护. 1995, 28(1):25-26
- [56] 黄江伟、邵鹏程. 化学镀镍废液处理的方法[J]. 腐蚀与防护. 2003, 24(9):404-406
- [57] 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
- [58] Auderson R W. Neff W. A. Electroless Nickel Bath Recovery by Cation Exchange and Precipitation[J]. Plating and Finishing. 1992,79(3):18-26.
- [59] 许景文. 化学镀铜、镍中老化废液处理与回收[J]. 上海环境科学. 1995, 14(12):16-19
- [60] 袁孝友. 废化学镀镍液合成 Ni-P 纳米粉[J]. 电镀与环保. 1999,19(5):31-33
- [61] 王卫江、吴小令、刘可星、陈志传、廖宗文. 除镍化学镀镍废液制成复合肥的芥菜肥效试验研究. 土壤与环境. 2002,11(1):22-24
- [62] 邹正元、麦立强、陈寒元、杨大伊、梁向晖. 工业废液中镍钴的回收及在锂离子电池正极材料中的应用 环境与开发. 2000,15(4) 31-34
- [63] 《水和废水监测分析方法》[M]. 北京: 中国环境科学出版社. 1998.
- [64] 《中华人民共和国第三机械工业部指导性技术文件》HB/Z5090. 第三机械工业部 1979.
- [65] 陈寿椿. 《重要无机化学反应》[M]. 上海科学出版社. 1984.

- [66] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册[M]. 北京: 国防工业出版社 1997.
- [67] 彭克明、裴保义. 农业化学总论[M]. 北京: 农业出版社 1980.
- [68] 何增辉 环境监测——《农用污泥中污染物控制标准》GB4284-84. 农业出版社. 北京. 1994. 371
- [69] 《无机化工产品》第三版[M]. 化学工业出版社. 北京. 1999.

发表的论文

1. 戎馨亚. 铝青铜材料钝化工艺[J]. 电镀与环保 2000,20(6): 31-32
2. 刘明辉、戎馨亚等. 锡-合金镀层中铋含量控制的研究[J]. 材料保护.2000.增刊
3. 郁炳华、戎馨亚等. 企业标准 Q/2C130-2000. 2000.6
4. 戎馨亚. 浅谈推行 ISO14000 标准的意义[J] 材料保护. 第七届全国电镀与精饰学术年会论文集 2002,10
5. 戎馨亚、陶冠红、何建平、王琳琳. 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
6. 戎馨亚、吴纯素、陶冠红、何建平等. 化学镀镍废液再生[J]. 航空材料学报. 2005,25(3):53-56

附录 A 镍离子处理的实验数据

表 1 氧化剂投加量对镍去除的影响

Table 1 The Effect of Oxidizer Agent Dose on the Removal of Nickel

氧化剂投加量 / ml	160	180	200	220	240
残余镍离子浓度 / mg · L ⁻¹	158.35	88.84	20.85	16.32	13.96
镍离子去除率 / %	97.91	98.82	99.72	99.78	99.81

表 2 氧化破络时间对镍去除的影响

Table 2 The Effect of Oxidation Time on the Removal of Nickel

氧化破络时间 / h	1	1.5	2	2.5	3	3.5
残余镍离子浓度 / mg · L ⁻¹	582.74	128.38	20.90	12.87	10.74	10.28
镍离子去除率 / %	92.29	98.30	99.72	99.83	99.86	99.86

表 3 氧化破络温度对镍去除的影响

Table 3 The Effect of Oxidation Temperature on the Removal of Nickel

氧化破络温度 / °C	20	40	60	80
残余镍离子浓度 / mg · L ⁻¹	21.75	2.88	2.55	3.77
镍离子去除率 / %	99.71	99.96	99.97	99.95

表 4 氧化破络 pH 对镍去除的影响

Table 4 The Effect of Oxidation pH on the Removal of Nickel

氧化破络 pH 值	1	2	3	4	5
残余镍离子含量 / mg · L ⁻¹	12.86	13.74	17.31	68.35	128.68
镍离子去除率 / %	99.83	99.82	99.77	99.10	98.30

表 5 沉淀 pH 值对镍离子去除的影响

Table 5 The Effect of Precipitation pH on the Removal of Nickel

沉淀 pH 值	9	10	11	12	13
残余镍离子浓度 / mg · L ⁻¹	100.85	58.32	28.38	3.12	2.54
镍离子去除率 / %	98.67	99.23	99.62	99.96	99.97

附录 B 磷处理的实验数据

表 1 氯化钙投加量对磷去除的影响

Table 1 The Effect of Calcium Chloride Dose on the Removal of Phosphorus

氯化钙投加量 / g	10	11	12	13	14
残余磷浓度 / mg · L ⁻¹	10.42	8.62	6.78	5.77	5.54
磷去除率 / %	99.96	99.97	99.97	99.98	99.98

表 2 反应时间对磷去除的影响

Table 2 The Effect of Reaction Time on the Removal of Phosphorus

反应时间 / h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
残余磷浓度 / mg · L ⁻¹	14.47	5.34	1.77	0.83	0.83
磷去除率 / %	99.95	99.98	99.99	99.99	99.99

表 3 反应 pH 对磷去除的影响

Table 3 The Effect of Reaction pH on the Removal of Phosphorus

反应 pH 值	4	5	6	7	8	10	12
残余磷浓度 / mg · L ⁻¹	588.72	32.65	0.46	0.93	2.85	164.41	317.67
磷去除率 / %	97.81	99.87	99.99	99.99	98.98	99.39	98.82

表 4 反应温度对磷去除的影响

Table 4 The Effect of Reaction Temperature on the Removal of Phosphorus

反应温度 / °C	20	30	40	50	60
残余磷浓度 / mg · L ⁻¹	1.18	0.94	0.75	0.62	0.51
磷去除率 / %	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99

致 谢

本论文是在苏州大学环境与化学工程系陶冠红教授和南京航空航天大学材料科学与技术学院应用化学系何建平教授在各方面给予的悉心指导与帮助下完成的。陶老师学识渊博、作风严谨使我受益匪浅。在论文的实验、写作过程中给我提出了许多宝贵建议和极大援助，使我在一年多的时间内顺利的完成毕业论文，在此向陶老师表示衷心的感谢！何老师思路开阔，态度认真，为我论文的选题、实验提出了许多有价值的建议，在此表示真诚的谢意！

感谢三年学习期间化学化工学院领导和程振平、朱健、倪沛红、徐冬梅等各位老师的培养和教育！

感谢老领导周嘉瑜；同事王琳琳、王晓，娄清；学生张文麒、郑鸿安给我的帮助和支持！

感谢家人对我的支持和照顾！

感谢所有关心、鼓励、支持和帮助我完成学业的人！

戎 馨 亚

2005/9/18