



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104073866 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201410334952. 7

(22) 申请日 2014. 07. 15

(71) 申请人 辽宁石化职业技术学院

地址 121001 辽宁省锦州市古塔区北京路二段四号

(72) 发明人 邸万山

(74) 专利代理机构 北京远大卓悦知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11369

代理人 史霞

(51) Int. Cl.

C25D 21/18(2006. 01)

C25D 3/12(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

### (54) 发明名称

一种镀镍电解液的净化方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种镀镍电解液的净化方法。包括以下几个步骤,首先向待净化的镀镍电解液中加入抗坏血酸,加入碳酸镍调节 PH 约为 4.0 至 5.0。除去溶液中的铬离子。将溶液过滤,向所得滤液中加入硫代乙酰胺,除去铜、铅和锌离子。将溶液再次过滤,向所得滤液中加入过氧化氢,加入碳酸镍调节 PH 约为 4.0 至 5.0。除去溶液中的铁离子和氧化物。最后用活性炭过滤。本发明的有益效果是:镀镍电解液与杂质金属离子和有机物分离完全,达到深度净化目的;未使用有机溶剂,使操作安全无毒;沉淀中杂质金属的质量与镍的质量比值大,镍损失小;使杂质金属可回收利用;操作方便,费用低,后处理简单。

1. 一种镀镍电解液的净化方法,其特征在于,包括以下步骤:

a、将待净化的镀镍电解液置于容器中,开启搅拌器,向每升待净化镀镍电解液中加入 1.7 ~ 2.0g 抗坏血酸,加入碳酸镍调节溶液 PH = 3.0 ~ 5.5,将待净化镀镍电解液加热至 20 ~ 75℃,反应 5 ~ 50min,产生氢氧化铬沉淀,将溶液过滤;

b、向步骤 a 中过滤后所得的除去铬离子的待净化镀镍电解液中加入硫代乙酰胺,每升待净化电解液加入 2.0 ~ 2.5g 硫代乙酰胺,开启搅拌器,保持溶液温度 20 ~ 75℃,反应 5 ~ 50min,产生硫化铜、硫化铅和硫化锌沉淀,将溶液过滤;

c、向步骤 b 中过滤后所得的除去铬离子、铜离子、铅离子和锌离子的待净化镀镍电解液加入过氧化氢,每升待净化镀镍电解液加入 11.3 ~ 13.8g 过氧化氢,开启搅拌器,再次加入碳酸镍使所述镀镍电解液的 PH 值再次到达 3.0 ~ 5.5,将带净化电解液加热至 20 ~ 75℃,反应 5 ~ 50min,产生氢氧化铁沉淀,有机物被氧化,将溶液用活性炭过滤,过滤后的溶液即为净化后的镀镍电解液。

2. 根据权利要求 1 所述的镀镍电解液的净化方法,其特征在于:所述步骤 a 中的反应温度为 60 ~ 70℃,反应时间为 25 ~ 30min。

3. 根据权利要求 1 所述的镀镍电解液的净化方法,其特征在于:所述步骤 b 中的反应温度为 25 ~ 30℃,反应时间为 25 ~ 30min。

4. 根据权利要求 1 所述的镀镍电解液的净化方法,其特征在于:所述步骤 a 中的反应温度为 60 ~ 70℃,反应时间为 40min。

5. 根据权利要求 1 所述的镀镍电解液的净化方法,其特征在于:所述步骤 a 和 c 中的 PH = 4.0-5.0。

6. 根据权利要求 1 所述的镀镍电解液的净化方法,其特征在于:所述步骤 a 中每升带净化电解液的抗坏血酸加入量为 1.85g。

7. 根据权利要求 1 所述的镀镍电解液的净化方法,其特征在于:所述步骤 b 中每升带净化电解液的硫代乙酰胺加入量为 2.25g。

8. 根据权利要求 1 所述的镀镍电解液的净化方法,其特征在于:所述步骤 c 中过氧化氢的加入量为 12.6g。

## 一种镀镍电解液的净化方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种电解液的净化方法,特别涉及一种镀镍电解液的净化方法。

### 背景技术

[0002] 在电镀镍过程中,作为阳极的镍板除了主要含有镍元素以外,还含有微量铜、铁、铅、锌、钴、铬等杂质金属元素。在镀镍时,镍失去电子生成镍离子进入到镀镍电解液,所含的杂质金属也会失去电子生成相应的金属离子进入到镀镍电解液中,使镀镍电解液中的杂质金属离子浓度不断增大。此外,为了使镀层光亮、平滑、附着力好,在镀镍电解液中还添加糖精钠、十二烷基硫酸钠等有机物。在镀镍时,这些有机物因电解部分被氧化。这些杂质金属离子和被氧化的有机物达到一定浓度会造成镀层低密度电流区发黑、镀层粗糙,有脆性、出现针孔、阴极电流效率明显下降,影响镀层质量。因此,镀镍电解液要求杂质金属离子和被氧化有机物维持在低浓度范围内。需要定期对镀镍电解液进行净化,若重新配制新的镀镍电解液,造成资源浪费和环境污染。

[0003] 目前,镀镍电解液的净化方法主要有:置换法、有机溶剂萃取法、离子交换法、氧化法、硫化钠或硫化氢沉淀等方法。这些方法存在着杂质分离不完全、毒性大,操作危险、工艺繁琐等问题。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种镀镍电解液的净化方法,采用有机沉淀剂沉淀、金属离子水解等方法分离杂质金属离子;加入氧化剂氧化有机物,活性炭吸附,达到理想的净化效果。

[0005] 为实现上述目的,本发明包括如下的技术方案:

[0006] 一种镀镍电解液的净化方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] a、将待净化的镀镍电解液置于容器中,开启搅拌器,向每升待净化镀镍电解液中加入 1.7 ~ 2.0g 抗坏血酸,加入碳酸镍调节溶液 PH = 3.0 ~ 5.5,将待净化镀镍电解液加热至 20 ~ 75℃,反应 5 ~ 50min,产生氢氧化铬沉淀,将溶液过滤;

[0008] b、向步骤 a 中过滤后所得的除去铬离子的待净化镀镍电解液中加入硫代乙酰胺,每升待净化电解液加入 2.0 ~ 2.5g 硫代乙酰胺,开启搅拌器,保持溶液温度 20 ~ 75℃,反应 5 ~ 50min,产生硫化铜、硫化铅和硫化锌沉淀,将溶液过滤;

[0009] c、向步骤 b 中过滤后所得的除去铬离子、铜离子、铅离子和锌离子的待净化镀镍电解液加入过氧化氢,每升待净化镀镍电解液加入 11.3 ~ 13.8g 过氧化氢,开启搅拌器,再次加入碳酸镍使所述镀镍电解液的 PH 值再次到达 3.0 ~ 5.5,将带净化电解液加热至 20 ~ 75℃,反应 5 ~ 50min,产生氢氧化铁沉淀,有机物被氧化,将溶液用活性炭过滤。

[0010] 优选的是,所述步骤 a 中的反应温度为 60 ~ 70℃,反应时间为 25 ~ 30min。

[0011] 优选的是,所述步骤 b 中的反应温度为 25 ~ 30℃,反应时间为 25 ~ 30min。

[0012] 优选的是,所述步骤 a 中的反应温度为 60 ~ 70℃,反应时间为 40min。

[0013] 优选的是,所述步骤 a 中抗坏血酸的加入量为 1.85g。

[0014] 优选的是,所述步骤 b 中硫代乙酰胺的加入量为 2.25g。

[0015] 优选的是,所述步骤 c 中过氧化氢的加入量为 12.6g。

[0016] 优选的是,所述步骤 a 和 c 中的  $\text{PH} = 4.0 \sim 5.0$ 。

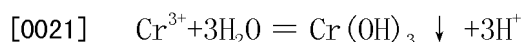
[0017] 本发明的有益效果是:镀镍电解液与杂质金属离子和有机物分离完全,达到深度净化目的;未使用有机溶剂,使操作安全无毒;沉淀中杂质金属的质量与镍的质量比值大,镍损失小;使杂质金属可回收利用;操作方便,费用低,后处理简单。

## 具体实施方式

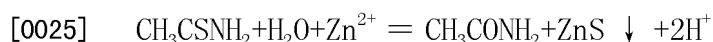
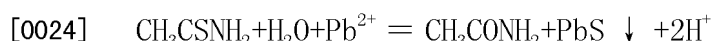
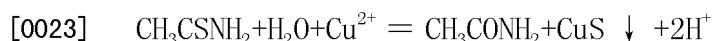
[0018] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的详细说明,以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。

[0019] 实施例 1

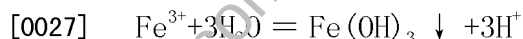
[0020] 取 1L 镀镍电解液(镀镍电解液中镍离子浓度为 58.70g/L,铜离子浓度为 635.0mg/L、铅离子浓度为 207.0mg/L、锌离子浓度为 654.0mg/L、铁离子浓度为 618.0mg/L、铬离子浓度为 311.0mg/L、有机物(COD)828.0mg/L)置于容器中,搅拌溶液,加入含有 1.85g 抗坏血酸的溶液,将六价铬还原成三价铬离子,用碳酸镍调节镀镍电解液的  $\text{pH} = 4.0 \sim 5.0$ ,加热溶液至  $60 \sim 70^\circ\text{C}$ ,保温 25-30min,使镀镍电解液中的三价铬离子水解生成氢氧化铬沉淀,过滤沉淀。滤液为分离铬离子后的镀镍电解液。三价 Cr 离子水解反应方程式:



[0022] 向滤液加入含有 2.25g 的硫代乙酰胺溶液,同时不断搅拌溶液,溶液中的铜、铅、锌离子分别与硫代乙酰胺反应,生成硫化铜、硫化铅、硫化锌沉淀,反应完全后,停止搅拌,过滤生成的沉淀,滤液为分离铬、铜、铅、锌离子后的镀镍电解液。相关反应方程式:



[0026] 向分离铬、铜、铅、锌离子后的镀镍电解液中加入含有 12.6g 的过氧化氢,用碳酸镍调节溶液的  $\text{pH} = 4.0 \sim 5.0$ ,加热溶液至  $60 \sim 70^\circ\text{C}$ ,保温 40min,镀镍电解液中的三价铁离子水解生成氢氧化铁沉淀。同时,有机物被氧化。相关反应方程式:



[0028] 用带有活性炭的漏斗过滤生成的沉淀及被氧化的有机物,得到滤液为净化后的镀镍电解液。

[0029] 用配位滴定法测定净化后的镀镍电解液中镍离子浓度;用原子吸收分光光度法测定净化后的镀镍电解液中各种杂质金属离子浓度;用重铬酸钾法测定净化后的镀镍电解液中有机物浓度(COD)。

[0030] 实施例 2

[0031] 取 0.9L 镀镍电解液(镀镍电解液中镍离子浓度为 58.70g/L,铜离子浓度为 635.0mg/L、铅离子浓度为 207.0mg/L、锌离子浓度为 654.0mg/L、铁离子浓度为 618.0mg/L、铬离子浓度为 311.0mg/L、有机物(COD)828.0mg/L)置于容器中,搅拌溶液,加入含有 1.7g 抗坏血酸的溶液,将六价铬还原成三价铬离子,用碳酸镍调节镀镍电解液的  $\text{pH} = 4.0 \sim 5.0$ ,

加热溶液至 60-70℃,保温 25-30min。

[0032] 向滤液加入含有 2.0g 的硫代乙酰胺溶液,同时不断搅拌溶液,溶液中的铜、铅、锌离子分别与硫代乙酰胺反应,生成硫化铜、硫化铅、硫化锌沉淀,反应完全后,停止搅拌,过滤生成的沉淀。

[0033] 向分离铬、铜、铅、锌离子后的镀镍电解液中加入含有 11.3g 的过氧化氢,用碳酸镍调节溶液的 pH = 4.0 ~ 5.0,加热溶液至 60 ~ 70℃,保温 40min,镀镍电解液中的三价铁离子水解生成氢氧化铁沉淀。同时,有机物被氧化。

[0034] 用带有活性炭的漏斗过滤生成的沉淀及被氧化的有机物,得到滤液为净化后的镀镍电解液。

[0035] 用配位滴定法测定净化后的镀镍电解液中镍离子浓度;用原子吸收分光光度法测定净化后的镀镍电解液中各种杂质金属离子浓度;用重铬酸钾法测定净化后的镀镍电解液中有有机物浓度(COD)。

[0036] 实施例 3

[0037] 取 1.1L 镀镍电解液(镀镍电解液中镍离子浓度为 58.70g/L,铜离子浓度为 635.0mg/L、铅离子浓度为 207.0mg/L、锌离子浓度为 654.0mg/L、铁离子浓度为 618.0mg/L、铬离子浓度为 311.0mg/L、有机物(COD)828.0mg/L)置于容器中,搅拌溶液,加入含有 2.0g 抗坏血酸的溶液,将六价铬还原成三价铬离子,用碳酸镍调节镀镍电解液的 pH = 4.0-5.0,加热溶液至 60-70℃,保温 25-30min。

[0038] 向滤液加入含有 2.5g 的硫代乙酰胺溶液,同时不断搅拌溶液,溶液中的铜、铅、锌离子分别与硫代乙酰胺反应,生成硫化铜、硫化铅、硫化锌沉淀,反应完全后,停止搅拌,过滤生成的沉淀,滤液为分离铬、铜、铅、锌离子后的镀镍电解液。

[0039] 向分离铬、铜、铅、锌离子后的镀镍电解液中加入含有 13.8g 的过氧化氢,用碳酸镍调节溶液的 pH = 4.0 ~ 5.0,加热溶液至 60 ~ 70℃,保温 40min,镀镍电解液中的三价铁离子水解生成氢氧化铁沉淀。同时,有机物被氧化。

[0040] 用带有活性炭的漏斗过滤生成的沉淀及被氧化的有机物,得到滤液为净化后的镀镍电解液。

[0041] 实施例 4

[0042] 取 1.05L 镀镍电解液(镀镍电解液中镍离子浓度为 58.70g/L,铜离子浓度为 635.0mg/L、铅离子浓度为 207.0mg/L、锌离子浓度为 654.0mg/L、铁离子浓度为 618.0mg/L、铬离子浓度为 311.0mg/L、有机物(COD)828.0mg/L)置于容器中,搅拌溶液,加入含有 1.94g 抗坏血酸的溶液,将六价铬还原成三价铬离子,用碳酸镍调节镀镍电解液的 pH = 4.0-5.0,加热溶液至 60-70℃,保温 25-30min,使镀镍电解液中的三价铬离子水解生成氢氧化铬沉淀,过滤沉淀。滤液为分离铬离子后的镀镍电解液。三价 Cr 离子水解反应方程式:

[0043]  $\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+$

[0044] 向滤液加入含有 2.36g 的硫代乙酰胺溶液,同时不断搅拌溶液,溶液中的铜、铅、锌离子分别与硫代乙酰胺反应,生成硫化铜、硫化铅、硫化锌沉淀,反应完全后,停止搅拌,过滤生成的沉淀,滤液为分离铬、铜、铅、锌离子后的镀镍电解液。相关反应方程式:

[0045]  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+} = \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$

[0046]  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Pb}^{2+} = \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{PbS} \downarrow + 2\text{H}^+$

[0047]  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}^{2+} = \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{ZnS} \downarrow + 2\text{H}^+$

[0048] 向分离铬、铜、铅、锌离子后的镀镍电解液中加入含有 13.2g 的过氧化氢,用碳酸镍调节溶液的  $\text{pH} = 4.0 \sim 5.0$ ,加热溶液至  $60 \sim 70^\circ\text{C}$ ,保温 40min,镀镍电解液中的三价铁离子水解生成氢氧化铁沉淀。同时,有机物被氧化。相关反应方程式:

[0049]  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+$

[0050] 用带有活性炭的漏斗过滤生成的沉淀及被氧化的有机物,得到滤液为净化后的镀镍电解液。

[0051] 用配位滴定法测定净化后的镀镍电解液中镍离子浓度;用原子吸收分光光度法测定净化后的镀镍电解液中各种杂质金属离子浓度;用重铬酸钾法测定净化后的镀镍电解液中有有机物浓度(COD)。

[0052] 通过本发明所涉及的镀镍电解液净化方法。最终获得的净化后电解液净化效果,见表 1。

[0053] 表 1 镀镍电解液净化效果

[0054]

| 测定次数<br>项目              | 1     | 2     | 3     | 4     | 平均值   |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 净化后镍电镀液中镍离子浓度, g/L      | 58.69 | 58.69 | 58.68 | 58.69 | 58.69 |
| 净化后镍电镀液中铜离子浓度, mg/L     | 1.2   | 1.2   | 1.1   | 1.2   | 1.2   |
| 净化后镍电镀液中铅离子浓度, mg/L     | 2.0   | 2.0   | 2.1   | 2.0   | 2.0   |
| 净化后镍电镀液中锌离子浓度, mg/L     | 1.8   | 1.7   | 1.7   | 1.7   | 1.7   |
| 净化后镍电镀液中铬离子浓度, mg/L     | 2.0   | 1.9   | 1.9   | 1.9   | 1.9   |
| 净化后镍电镀液中铁离子浓度, mg/L     | 1.5   | 1.4   | 1.5   | 1.5   | 1.5   |
| 净化后镍电镀液中有有机物(COD), mg/L | 3.8   | 3.9   | 3.9   | 3.9   | 3.9   |
| 沉淀中铜、铅、锌、铬、铁的质量与镍的质量比   | 245:1 |       |       |       |       |

[0055] 由表 1 可知,通过本发明净化后的镀镍电解液与杂质金属离子和有机物分离完全,达到深度净化目的;沉淀中杂质金属的质量与镍的质量比值大,镍损失小。

[0056] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节。