

引文格式:吴鹄,许稳,梁勇,等.化学镀镍废液中硫酸根增值化为硫酸钡试验研究[J].中国有色冶金,2024,53(5):103-110.
WU Hu, XU Wen, LIANG Yong, et al. Value-added utilization of sulfate anions in the spent electroless nickel plating bath into barium sulfate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(5): 103-110.

化学镀镍废液中硫酸根增值化为硫酸钡试验研究

吴 鹄, 许 稳, 梁 勇, 秦壮兰, 刘万民

(湖南工程学院 材料与化工学院, 湖南 湘潭 411104)

[摘 要] 化学镀镍废液排放量大、成分复杂,其合理处置有利于减轻环境污染和提高资源回收利用,目前该废液的处置工艺缺少对硫、钠、磷、碳等元素的回收。本研究以除镍后化学镀镍废液和醋酸钡为原料,利用废液中柠檬酸根离子对钡离子的络合作用,采用共沉淀法制备了 BaSO_4 粉体。研究了溶液 pH 值、柠檬酸根离子与钡离子摩尔比、反应温度和反应时间对硫酸根离子去除率、 BaSO_4 产率及其形貌的影响。结果表明,在溶液 pH=9、柠檬酸根离子与钡离子摩尔比为 1:3、反应温度 55℃、反应时间 10 h 的条件下,硫酸根离子去除率达到 99.7% 以上, BaSO_4 产率达到 98.9% 以上;所得 BaSO_4 粉体呈类球形,粒径分布范围窄,纯度高。该工艺实现了化学镀镍废液中硫酸根的增值化利用,符合绿色循环经济发展理念。

[关键词] 化学镀镍废液;硫酸根;硫酸钡;柠檬酸根;络合作用;共沉淀法;增值化利用

[中图分类号] TF803.2⁺7; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)05-0103-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.05.014

硫酸钡具有高白度、高密度、无毒无害、耐酸耐碱、X 射线吸收能力强等优点,广泛应用于涂料、塑料、橡胶、医药、电池等领域^[1]。基于不同领域的不同需求,研究者采用不同工艺方法合成了不同形貌与粒径的硫酸钡粉体材料^[2-4]。例如,以氯化钡和硫酸钠为原料、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)为络合剂,可以制备亚微米级硫酸钡^[5-9];对过硫酸钾、硝酸钡和 EDTA 混合溶液进行辐射分解,可以制备微球形多孔硫酸钡^[10];以聚乙烯醇为聚合物模板剂,借助于氯化钡和硫酸铵的液相沉淀作用,可以制备单分散多孔纳米级硫酸钡^[11];以氯化钡和硫酸铵为原料,在聚丙烯酸钠的络合作用下,通过沉淀反应可以制备分散性能良好的纳米级硫酸钡^[12]。显然,这

些形态各异的硫酸钡粉体,均是以化学试剂为原料借助于络合剂作用制备而成。

化学镀镍是一种机械、化工、采矿、医疗等诸多行业必不可少的表面处理技术,尤其是近年来计算机硬磁盘化学镀镍的成功应用,使得这一技术在电子、信息产业有了更广阔的市场。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。化学镀镍液工作一定时间后,最终由于亚磷酸盐等副产物的积累而形成废液,排放量达到 4 亿 t/a^[13]。该废液中含有 2~7 g/L 镍、10~200 g/L 磷、80 g/L 以上硫酸钠、一定量的有机物以及微量的杂质金属离子^[14-15]。因此,化学镀镍废液的处理关系到环境保护与资源合理利用等问题。近年来,化学镀镍废液处置工艺着重采用化学沉淀法、催化还原法和离子交换法等对镍元素和磷元素进行回收利用,而忽略了钠元素、硫元素和碳元素的增值化利用^[13,16-18]。

本研究以工业用量最大的硫酸镍-次磷酸钠化学镀镍体系所产生的废液为研究对象,采用共沉淀法分别将废液中的镍元素、硫酸根转化成球形 Ni

[收稿日期] 2024-05-11 [修订日期] 2024-06-23

[录用日期] 2024-06-24 [出版日期] 2024-10-01

[第一作者] 吴鹄(1984—),男,湖南娄底人,硕士研究生,研究方向为电化学储能材料与废弃物资源化利用。

[通信作者] 刘万民(1979—),男,湖南安化人,博士,博士后,教授,研究生导师,研究方向为电化学储能材料与废弃物资源化。

[基金项目] 湖南省自然科学基金项目(No. 2021JJ30183, No. 2020JJ5102)、湖南省教育厅科研项目(No. 19A111, No. 22B0741)。

(OH)₂和BaSO₄;然后,向废液中补充钒源和钠源,采用溶胶凝胶-高温碳热还原法制备Na₃V₂(PO₄)₃/C^[15,19-20]。该工艺路线同时实现了废液中镍、硫、钠、磷、碳等元素的增值化利用,所得产物附加值高,Ni(OH)₂广泛应用于镍氢电池、锂离子电池等领域^[21-22],BaSO₄大量用于蓄电池、涂料、油墨、橡胶等行业,Na₃V₂(PO₄)₃/C则是近年来颇受重视的钠离子电池材料^[23-24]。基于此,本研究详细探讨了化学镀镍废液中硫酸根增值化为类球形微米级硫酸钡的过程,并研究了溶液pH值、柠檬酸根离子与钡离子摩尔比、反应温度和反应时间对试验结果的影响。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

1)仪器。M/Cp114 电子天平(奥豪斯仪器有限公司);101-1 AB 电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司);Optima 5300DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪(美国珀金埃尔默公司);JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司);D/max-r A 型 X 射线衍射仪(日本岛津仪器有限公司);Mastersizer2000 型激光粒度仪(英国马尔文)。

2)试剂。化学镀镍废液,湖南某电镀厂;醋酸钡、柠檬酸、硫酸钠、醋酸、硫酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 试验方法

根据发明专利^[15]所述方法除去化学镀镍废液中的镍离子,采用电感耦合等离子体原子发射光谱结合化学滴定法测定废液除镍前、后的主要成分,结果如表1所示。

配制0.15 mol/L 醋酸钡溶液,再加入不同摩尔数的柠檬酸,以制得柠檬酸根离子与钡离子不同摩尔比的混合溶液。将1.0 L 除镍后化学镀镍废液与1.0 L 醋酸钡溶液或醋酸钡-柠檬酸混合溶液均以进料速率5 mL/min 并流加入带有搅拌装置的反应釜中,控制搅拌速度400 r/min,用氢氧化钠或醋酸溶液调节反应溶液的pH值,在一定温度和pH值条件下反应一定时间后,停止搅拌,抽滤,得到的白色沉淀用0.5 mol/L 硫酸溶液洗涤3次,再用去离子水洗涤3次,置于80℃恒温箱中干燥24 h,破碎,过筛,即为硫酸钡粉体。此外,为了探究柠檬酸根离子含量对产品产率和形貌的影响,以醋酸钡、硫酸钠和

柠檬酸为原料,采用相同试验步骤制备硫酸钡粉体。

表1 化学镀镍废液主要成分

Table 1 Main ingredients of the spent electroless nickel plating bath

水质参数	原始化学镀镍废液	除镍化学镀镍废液
pH 值	4.3	11.5
总磷/(mol/L)	0.3	0.28
柠檬酸根离子/(mol/L)	0.05	0.05
镍离子/(mol/L)	0.13	0.007×10 ⁻³
硫酸根离子/(mol/L)	0.15	0.15
钠离子/(mol/L)	0.28	0.33
铁离子/(mol/L)	0.03×10 ⁻³	0.01×10 ⁻³
钙离子/(mol/L)	0.1×10 ⁻³	0.06×10 ⁻³
镁离子/(mol/L)	0.16×10 ⁻³	0.08×10 ⁻³

废液中硫酸根离子去除率(RR)采用式(1)进行计算,硫酸钡产率(PP)采用式(2)进行计算。

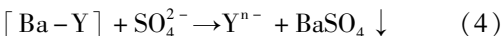
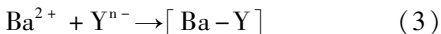
$$RR = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \times 100\% \tag{1}$$

$$PP = \frac{w_1}{w_2} \times 100\% \tag{2}$$

式中: n_1 为除镍化学镀镍废液中硫酸根离子的摩尔数,mol; n_2 为滤液中硫酸根离子的摩尔数,mol; w_1 为硫酸钡粉体的实际质量,g; w_2 为硫酸钡粉体的理论生成质量,g。

1.3 试验原理

本文以除镍后化学镀镍废液和醋酸钡为原料、废液中的柠檬酸根离子为络合剂,采用共沉淀法制备硫酸钡。首先,钡离子(Ba²⁺)与柠檬酸根离子(Yⁿ⁻)结合成络离子([Ba-Y]),络离子在遇到硫酸根离子(SO₄²⁻)时,钡离子逃逸出柠檬酸根离子的束缚,与硫酸根离子结合。当溶液中硫酸钡的含量超过其饱和溶液中硫酸钡的含量时,硫酸钡质点间的引力起主导作用,彼此靠拢、碰撞、聚集,释放出能量,并按一定规律排列析出,实现结晶过程。严格控制溶液pH值、络合剂用量、反应温度、反应时间等条件,使硫酸钡晶体的成核速率与生长速率保持合适比例,逐渐生长成为形貌与粒径均可控的硫酸钡粉体,其反应离子方程见式(3)和式(4)。



2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值的影响

控制溶液体系中柠檬酸根离子与钡离子物质的量比 1:1、反应温度 25 ℃、反应时间 7 h, 考察溶液 pH 值对硫酸根离子去除率和 BaSO₄ 产率的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 硫酸根离子去除率总是略高于 BaSO₄ 产率, 可归因于数次洗涤过程中 BaSO₄ 的损耗。随着 pH 值增大, 硫酸根离子去除率和 BaSO₄ 产率呈下降趋势。当溶液 pH 值为 3 时, 硫酸根离子去除率可达到 99.7%, 当 pH 值为 9 时, 硫酸根离子去除率降低为 98.4%。这是因为反应体系中钡离子与柠檬酸根离子络合形成 [Ba-Y] 络合物, 随着溶液 pH 值增大, [Ba-Y] 络合物的稳定性增加, 导致少量钡离子无法沉淀下来, 降低了硫酸根离子去除率和 BaSO₄ 产率^[9]。

图 2 为不同溶液 pH 值下所得 BaSO₄ 的 SEM 图。反应体系 pH 较小时, 溶液中氢离子浓度较高, [Ba-Y] 络合物的稳定性较差, 致使溶液中存在较多的游离态钡离子, 将其加入反应器中时, 溶液过饱和度大, 满足匀质成核条件, 生成大量的纳米晶粒, 这些高能晶粒相互团聚成 BaSO₄ 聚集体^[4], 如图 2 (a) ~ (c) 所示。随着 pH 值增大, [Ba-Y] 络合物的稳定性增强, 解离速率降低, 游离态钡离子的量减少, 过饱和度低, 无法均相成核, 只能在原有晶核上逐渐长大成颗粒。当 pH = 9 时, 生成分散性较好的

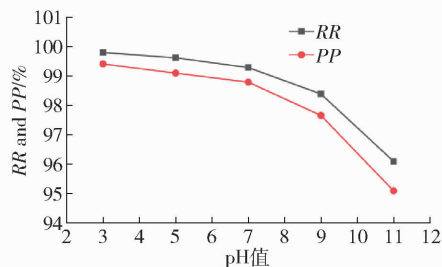


图 1 不同 pH 值下硫酸根离子去除率和 BaSO₄ 产率

Fig. 1 Removal rate of SO₄²⁻ and productivity of BaSO₄ obtained at different pH values

亚微米级 BaSO₄ 颗粒, 如图 2 (d) 所示。pH 值进一步增大至 11 (图 2 (e)) 时, BaSO₄ 颗粒分散性未见明显改变。从图 1 和图 2 可知, 溶液 pH 值对硫酸根离子去除率和 BaSO₄ 的形貌均有较大的影响, 为合成粒径较均匀的 BaSO₄ 微米颗粒, 选取溶液 pH = 9 为优化参数。

2.2 柠檬酸根离子与钡离子摩尔比的影响

控制反应体系 pH = 9、反应温度 25 ℃、反应时间 7 h, 考察反应体系中柠檬酸根离子与钡离子物质的量比对硫酸根离子去除率和 BaSO₄ 产率的影响, 结果如图 3 所示。随着柠檬酸根离子与钡离子物质的量比的减少, 硫酸根离子去除率和 BaSO₄ 产率越来越大; 当反应体系中柠檬酸根离子与钡离子物质的量比为 0:1 时 (即以醋酸钡和硫酸钠为原料制备

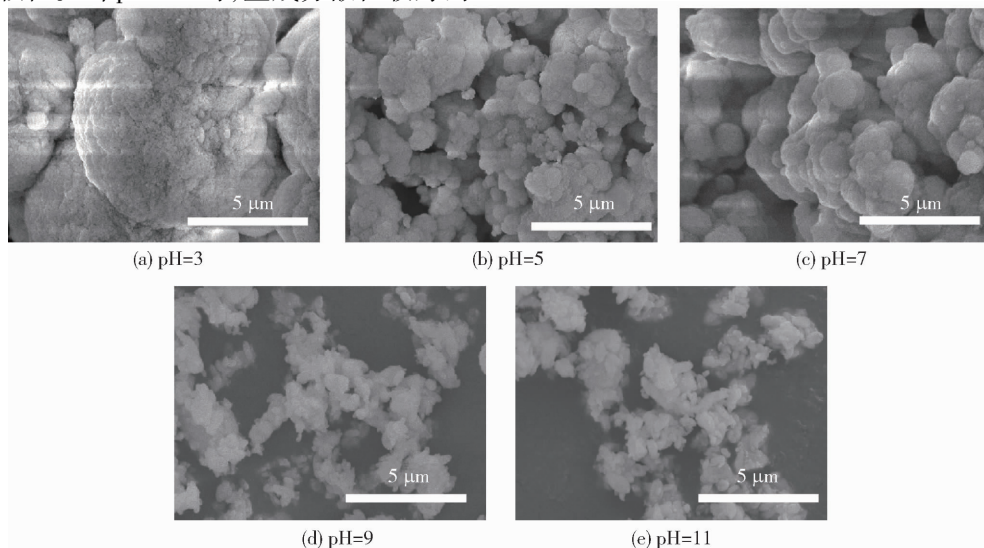


图 2 不同 pH 值下所得 BaSO₄ 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of BaSO₄ obtained at different pH values

硫酸钡粉体),硫酸根离子去除率和 BaSO_4 产率达到最大值,且硫酸根离子去除率为 100%。随着柠檬酸根离子与钡离子摩尔比的增大,硫酸根离子去除率降低,这是因为反应体系中柠檬酸根离子的量越大,对钡离子的络合作用越强,导致与之一起沉淀的硫酸根的量减少。柠檬酸根离子与钡离子物质的量比为 1:3,即相当于以除镍化学镀镍废液和醋酸钡溶液为原料时(表 1),硫酸根离子去除率仍可达到 99.1%。

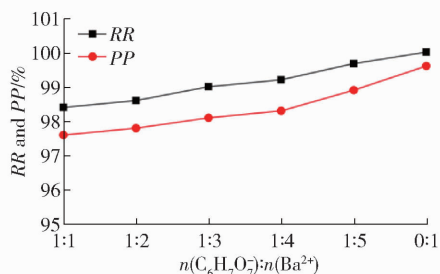


图 3 不同柠檬酸根离子与钡离子物质的量比下硫酸根离子去除率和 BaSO_4 产率

Fig. 3 Removal rate of SO_4^{2-} and productivity of BaSO_4 obtained with different molar ratios of $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-:\text{Ba}^{2+}$

图 4 为不同柠檬酸根离子与钡离子物质的量比下所得 BaSO_4 的 SEM 图。当柠檬酸根离子与钡离子物质的量比为 1:1 和 1:2 时,得到的 BaSO_4 为形貌不规则、粒径不均匀的亚微米级颗粒,见图 4(a) ~

(b);当两种离子的物质的量比降低为 1:3 时,生成粒径约为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的类球形 BaSO_4 颗粒,粒径变得均匀,见图 4(c);随着两种离子摩尔比的进一步减小,形成由纳米片状团聚而成的 BaSO_4 颗粒和 BaSO_4 块体,见图 4(d) ~ (e)。当反应体系中不存在柠檬酸根离子时,所得 BaSO_4 具有鳞片状形貌,与文献报道一致^[6],见图 4(f)。这是因为 BaSO_4 颗粒的生成经历了络合与沉淀两个过程,首先,钡离子与柠檬酸根离子结合成 $[\text{Ba}-\text{Y}]$ 络合物,进而,硫酸根离子与络合物反应生成 BaSO_4 。在此过程中,柠檬酸根离子可以控制钡离子的释放速率,降低 BaSO_4 的生成速率。根据反应-扩散协同调控机制^[25],较低的反应速率和较高的扩散速率有利于形成各向同性的 BaSO_4 颗粒;没有柠檬酸根离子存在时,反应迅速发生,容易形成各向异性的片状 BaSO_4 。由此可见,仅利用除镍后化学镀镍废液中柠檬酸根离子的络合作用(对应柠檬酸根离子与钡离子物质的量比 1:3),即可得到粒径较均匀的类球形 BaSO_4 颗粒。因此,在后续试验中,直接以除镍后化学镀镍废液和醋酸钡溶液为原料,控制柠檬酸根离子与钡离子物质的量比 1:3,利用废液中的柠檬酸根离子的络合属性,采用共沉淀法制备硫酸钡粉体。

2.3 反应温度的影响

控制柠檬酸根离子与钡离子物质的量比 1:3、反应体系 $\text{pH}=9$ 、反应时间 7 h,考察反应温度对硫酸根离子去除率和 BaSO_4 产率的影响,结果如图 5

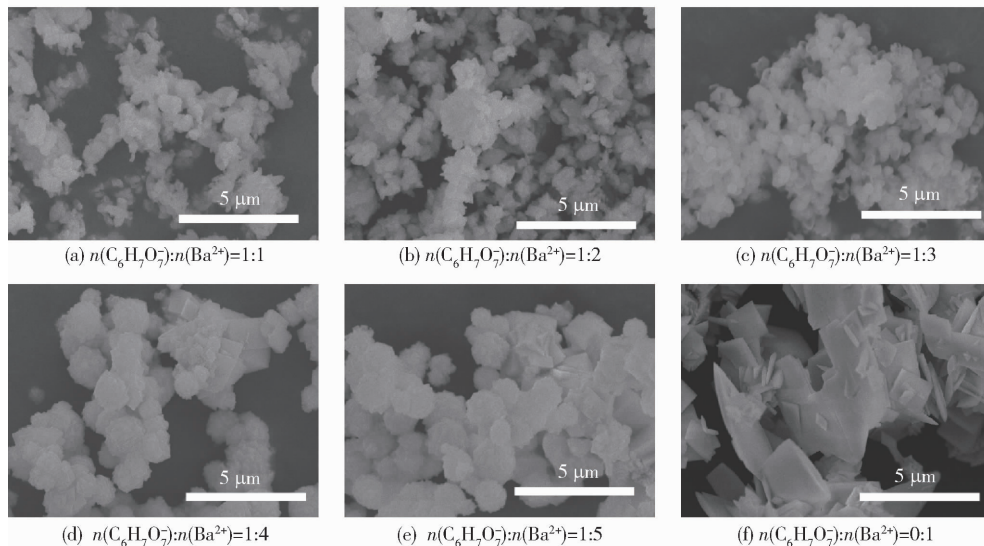


图 4 不同柠檬酸根离子与钡离子物质的量比下所得 BaSO_4 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of BaSO_4 obtained with different molar ratios of $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-:\text{Ba}^{2+}$

所示。随着反应温度升高,硫酸根离子去除率和BaSO₄产率呈增加趋势;当温度升高至55℃时,硫酸根离子去除率达到了99.6%。这是因为反应温度较低时,反应动力学条件差,反应速率较慢,在固定的反应时间内,硫酸根离子去除率相对偏小;随着反应温度的升高,反应粒子活性增大,硫酸根离子去除率亦增加。温度继续升高时,硫酸根离子去除率变化不大。

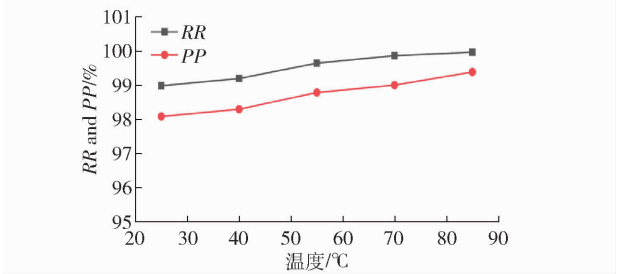


图5 不同温度下硫酸根离子去除率和BaSO₄产率

Fig.5 Removal rate of SO₄²⁻ and productivity of BaSO₄ obtained at different temperatures

图6为不同温度下所得BaSO₄的SEM图。从图6可知,温度较低时,制备的BaSO₄颗粒较小。因为温度较低时,粒子热运动较慢,有利于晶核的生成,从而获得数量更多、粒径较小的BaSO₄颗粒。随着温度的升高,BaSO₄成核速率及生长速率均有所提高,粒径的大小由成核速率和生长速率的比值决

定^[26],当反应温度为55℃时,制备的BaSO₄颗粒为粒径不均匀的橄榄球型颗粒,如图6(c)所示。反应温度继续升高时,反应速率增加更快,促进颗粒异向生长,BaSO₄颗粒的球形度越来越差,颗粒尺寸越来越大,如图6(d)~(e)所示。因此,综合考虑硫酸根离子去除率、BaSO₄形貌与节能降耗等因素,选取55℃为适宜反应温度。

2.4 反应时间的影响

控制柠檬酸根离子与钡离子物质的量比1:3、反应体系pH=9、反应温度55℃,研究反应时间对硫酸根离子去除率和BaSO₄产率的影响,结果如图7所示;不同反应时间下所得BaSO₄的SEM图如图8所示。

由图7可知,反应时间对硫酸根离子去除率影响不大。反应4h后,硫酸根离子去除率即可达到99.1%;反应10h后,硫酸根离子去除率达到99.7%;反应更长时间,硫酸根离子去除率增加甚微。但反应时间对BaSO₄颗粒的形貌有明显的影响(图8)。反应时间为4h时,BaSO₄颗粒呈橄榄球形状,粒径为0.5~2μm;反应时间增加至7h时,BaSO₄颗粒粒径变大;反应10h后,BaSO₄颗粒的球形度最好,粒径最均匀;随着反应时间的继续延长,BaSO₄颗粒的粒度明显增加,粒径分布变得不均匀。因此,综合考虑硫酸根离子去除率、BaSO₄形貌与节能降耗等因素,选取10h为适宜反应时间。

2.5 优化条件下所得BaSO₄的表征

由上述讨论可知,以除镍化学镀镍废液和醋酸

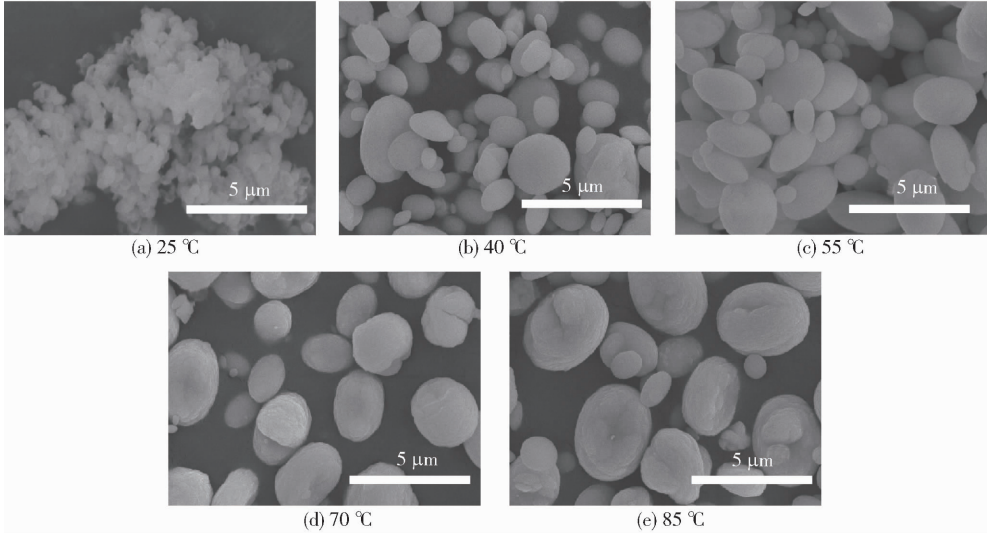


图6 不同温度下所得BaSO₄的SEM图

Fig.6 SEM images of BaSO₄ obtained at different temperatures

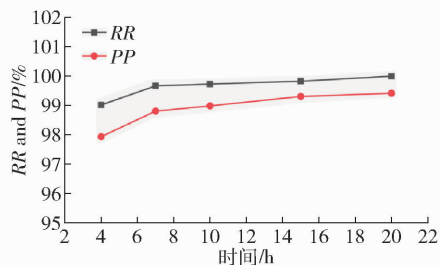


图7 不同时间下硫酸根离子去除率和 BaSO₄ 产率

Fig.7 Removal rate of SO₄²⁻ and productivity of BaSO₄ obtained at different concentrations

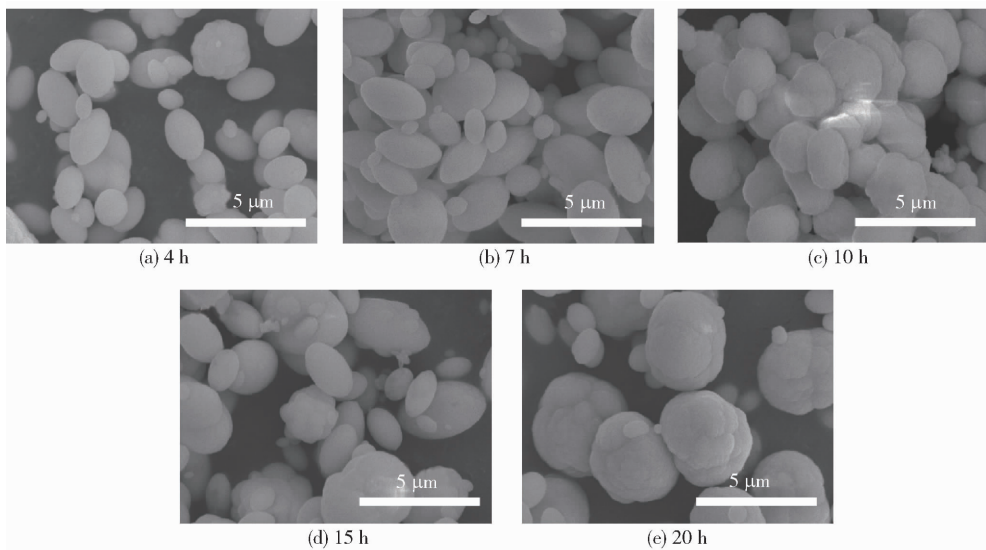


图8 不同时间下所得 BaSO₄ 的 SEM 图

Fig.8 SEM images of BaSO₄ obtained at different time

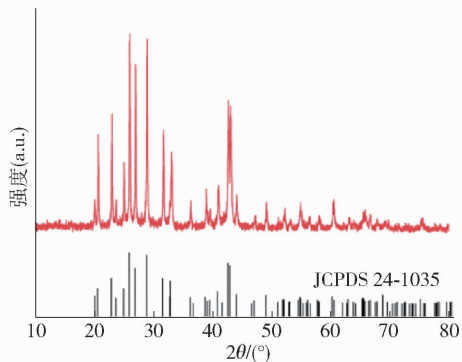


图9 优化条件下所得 BaSO₄ 的 XRD 图

Fig.9 XRD pattern of BaSO₄ obtained at the optimal condition

均粒径为 2.893 μm, 产品优于“GB/T 2899—2017”。

钡溶液为原料,采用共沉淀法制备硫酸钡的优化技术参数为柠檬酸根离子与钡离子物质的量比 1:3、溶液 pH=9、反应温度 55℃、反应时间 10 h。在此优化技术参数下,制备的硫酸钡粉体材料的 XRD 和 EDS 结果分别如图 9 和图 10 所示。由图 9 可知,样品中出现的特征衍射峰峰形尖锐,与标准卡片(JCPDS 24-1035)一一对应,表明制备的产品为正交晶系 BaSO₄ 晶体^[4]。由图 10 可知,样品中只出现了钡元素和硫元素的能谱峰,表明该粉体不含有其他杂质元素。图 11 所示为优化条件下所得 BaSO₄ 粒度分布图,表明 BaSO₄ 颗粒的粒度呈正态分布,范围窄,平

3 结论

针对目前化学镀镍废液中的钠、硫和碳等元素资源没有回用的问题,本文利用化学镀镍废液中原有的柠檬酸根离子对钡离子的络合作用制备硫酸钡粉体,并考察了溶液 pH 值、柠檬酸根离子与钡离子摩尔比、反应温度和反应时间对试验结果的影响,得到以下主要结论。

1) 以除镍化学镀镍废液和醋酸钡溶液为原料制备硫酸钡粉体的最佳工艺条件为柠檬酸根离子与钡离子物质的量比 1:3、pH=9、温度 55℃、时间 10 h,在此条件下,废液中硫酸根离子去除率达到 99.7%,BaSO₄ 产率达到 98.9%;且制备的 BaSO₄ 粉体呈类球形,纯度高,平均粒径为 2.893 μm,产品优

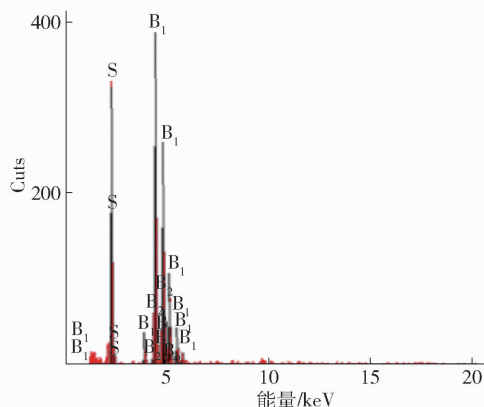


图 10 优化条件下所得 BaSO_4 的 EDS 图

Fig. 10 EDS of BaSO_4 obtained at the optimal condition

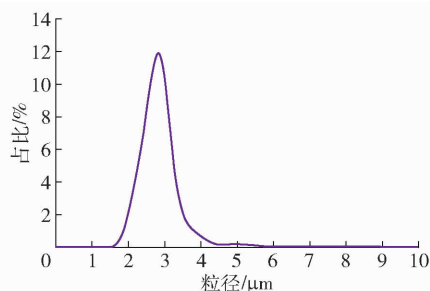


图 11 优化条件下所得 BaSO_4 的粒度分布图

Fig. 11 Particle size distributions of BaSO_4 obtained at the optimal condition

于“GB/T 2899—2017”。

2) BaSO_4 粉体的生成需要经历络合与沉淀两个过程, 钡离子与柠檬酸根离子结合成 $[\text{Ba}-\text{Y}]$ 络合物, 进而硫酸根离子与络合物反应生成 BaSO_4 。较低的反应速率和较高的扩散速率有利于形成各向同性的 BaSO_4 颗粒, 没有柠檬酸根离子存在时, 反应迅速发生, 容易形成各向异性的片状 BaSO_4 。

3) 该工艺处理效率高、操作简单、实用性强, 为化学镀镍废液中硫酸根离子的高值资源化利用提供了新思路。

[参考文献]

[1] HU Linna, WANG Guangxiu, CAO Rong, et al. Fabrication and surface properties of hydrophobic barium sulfate aggregates based on sodium cocoate modification [J]. Applied Surface Science, 2014, 315: 184–189.

[2] LI Jie, LIU Dandan, JIANG Hongkun, et al. Effects of polyacrylic acid additive on barium sulfate particle morphology [J]. Material Chemistry and Physics, 2016, 175: 180–187.

[3] BALA H, FU W Y, ZHAO J Z, et al. Preparation of BaSO_4 nanoparticles with self-dispersing properties [J]. Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 252: 129–134.

[4] 祁琪, 孙青, 张俭, 等. EDTA 络合-球磨法制备超细棒状 BaSO_4 [J]. 高校化学工程学报, 2019, 33(3): 732–738.

QI Qi, SUN Qing, ZHANG Jian, et al. Synthesis of barium sulfate rod-like particles by EDTA complexation-ball milling [J]. Journal of Chemical Engineering Chinese Universities, 2019, 33(3): 732–738.

[5] HU Linna, WANG Guangxiu, YANG Chun, et al. Fabrication of submicron barium sulfate aggregates in the presence of ethylenediaminetetra- acetic acid anions [J]. Particology, 2015, 22: 157–162.

[6] ZHANG Ming, ZHANG Bao, LI Xinhai, et al. Synthesis and surface properties of submicron barium sulfate particles [J]. Applied Surface Science, 2011, 258: 24–29.

[7] 张明, 李新海, 胡启阳, 等. EDTA 络合法合成硫酸钡微粒 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1511–1516.

ZHANG Ming, LI Xinhai, HU Qiyang, et al. Synthesis of barium sulfate particles by complexation method in presence of EDTA [J]. The Chinese Journal Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1511–1516.

[8] JONES Franca, JONES Phillip, OGDEN Mark I, et al. The interaction of EDTA with barium sulfate [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 316: 553–561.

[9] 郭晓燕, 刘丽霞, 刘月姣, 等. 均一粒径 BaSO_4 微球的合成及产率 [J]. 精细化工, 2018, 35(10): 1641–1646.

GUO Xiaoyan, LIU Lixia, LIU Yuejiao, et al. Synthesis and yield of BaSO_4 microspheres with uniform sizes [J]. Fine Chemicals, 2018, 35(10): 1641–1646.

[10] CHEN Q D, SHEN X H. Formation of Mesoporous BaSO_4 Microspheres with a larger pore size via ostwald ripening at room temperature [J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(9): 3838–3842.

[11] NANDAKUMAR N, KURIAN P. Chemosynthesis of monodispersed porous BaSO_4 nano powder by polymeric template process and its characterization [J]. Powder Technology, 2012, 224: 51–56.

[12] SUN Yingying, ZHANG Feng, WU Daxiong, et al. Roles of polyacrylate dispersant in the synthesis of well-dispersed BaSO_4 nanoparticles by simple precipitation [J]. Particology, 2014, 14: 33–37.

[13] 刘万民, 许稳, 杨宏健, 等. 次磷酸盐型化学镀镍废液处理研究进展 [J]. 湖南工程学院学报, 2022, 32(3): 61–68.

LIU Wanmin, XU Wen, YANG Hongjian, et al. Research progress in treatment of hypophosphite-type spent electroless nickel plating bath [J]. Journal of Hunan Institute Engineering, 2022, 32(3): 61–68.

[14] LIU Wanmin, HUANG Qizhong, HU Guorong. A novel

- preparation route for multi-doped LiFePO_4/C from spent electroless nickel plating solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 632: 185–189.
- [15] 刘万民, 秦牡兰, 王伟刚, 等. 一种化学镀镍废液的处理方法: CN201910955178.4[P]. 2019–12–20.
- LIU Wanmin, QIN Mulan, WANG Weigang, et al. A treatment method for a spent electroless nickel plating bath; CN201910955178.4[P]. 2019–12–20.
- [16] WANG Haoyang, LI Qimeng, CAO Canzhu. Preparation of nanometer nickel powder from spent electroless nickel plating baths by using thiourea dioxide as a green reductant[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84: 701–706.
- [17] LI Liyun, TAKAHASHI Naaki, KANEKO Kelichi, et al. A novel method for nickel recovery and phosphorus removal from spent electroless nickel-plating solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 147: 237–244.
- [18] LIU Peng, LI Chaolin, LIANG Xingang, et al. Recovery of high purity ferric phosphate from a spent electroless nickel plating bath [J]. *Green Chemistry*. 2014, 16: 1217–1224.
- [19] 刘万民, 王伟刚, 秦牡兰, 等. 一种碳包覆磷酸钒钠的制备方法: CN 201910954398.5[P]. 2019–12–17.
- LIU Wanmin, WANG Weigang, QIN Mulan, et al. A preparation method of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$; CN 201910954398.5 [P]. 2019–12–17.
- [20] XU Wen, YANG Hongjian, LIU Wanmin, et al. Preparation and electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials from spent electroless nickel plating bath[J]. *Materials Research Express*, 2022, 9: 065507.
- [21] SHI X, KEY J, JI S. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflakes supported on 3D Ni_3Se_2 nanowire array as highly efficient electrodes for asymmetric supercapacitor and Ni/MH battery[J]. *Small*, 2019, 15: 1802861.
- [22] 韩培林, 桑子容, 陈杰, 等. 有机胺沉淀法制备球形氢氧化镍及其表征[J]. *武汉工程大学学报*, 2022, 44(2): 165–169.
- HAN Peilin, SANG Zirong, CHEN Jie, et al. Preparation and characterization of spherical nickel hydroxide by organic amine precipitation method [J]. *Journal of Wuhan Institute Technology*, 2022, 44(2): 165–169.
- [23] ZHANG Xianghua, RUI Xianhong, CHEN Dong, et al. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: an advanced cathode for sodium-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(6): 2556–2576.
- [24] LIANG Longwei, LI Xiaoying, ZHAO Fei, et al. Construction and operating mechanism of high-rate Mo-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @ C nanowires toward practicable wide-temperature-tolerance Na-ion and hybrid Li/Na-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(21): 2100287.
- [25] WANG Han, HAN Yongsheng, LI Jinghai. Dominant role of compromise between diffusion and reaction in the formation of snow-shaped vaterite[J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(5): 1820–1825.
- [26] ADITYAWARMAN D, VEIT P, VOIGT A, et al. Precipitation of BaSO_4 nanoparticles in a non-ionic microemulsion: Identification of suitable control parameters [J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(12): 3373–3381.

Value-added utilization of sulfate anions in the spent electroless nickel plating bath into barium sulfate

WU Hu, XU Wen, LIANG Yong, QIN Mulan, LIU Wanmin

(College of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

Abstract: The rational treatment of spent electroless nickel plating bath is a subject of environmental protection and resource utilization owing to its large emission and complex composition. The recycling of sulphur, sodium, phosphorous and carbon elements in the spent bath is seldom investigated. BaSO_4 powders were prepared by a co-precipitation method from the spent bath where nickel ions were removed, using the complexation of citrate anions for barium ions. It was investigated that the effects of the molar ratio of citrate ions and barium ions, pH value, temperature and time on the removal rate of sulfate ions, barium sulfate's productivity, morphology and particle size distribution. The results show that under the condition of the ions ratio of 1:3, the pH value of 9, the temperature of 55 °C and the time of 10 h, the removal rate of sulfate ions and the productivity of barium sulfate reach 99.7% and 98.9%, respectively. The obtained barium sulfate consists of narrow-distribution uniform-sized high-purity spherical-like particles. This route achieves the high-value resource utilization of sulfate anions in the spent electroless nickel plating bath, which conforms to the concept of green circular economy.

Key words: spent electroless nickel plating bath; sulfate anions; barium sulfate; citrate anions; complexation; co-precipitation; value-added utilization