



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115057558 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 16

(21) 申请号 202210996792.7
(22) 申请日 2022.08.19
(71) 申请人 北京高能时代环境技术股份有限公司
地址 100095 北京市海淀区地锦路9号院13号楼-1至4层内一层

C01G 53/00 (2006.01)
C01B 25/46 (2006.01)
C01B 25/26 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

(72) 发明人 韩志彪 葛自祯 于肖肖 甄胜利 刘泽军

(74) 专利代理机构 北京汇信合知识产权代理有限公司 11335
专利代理师 王维新

(51) Int. Cl.
C02F 9/04 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)

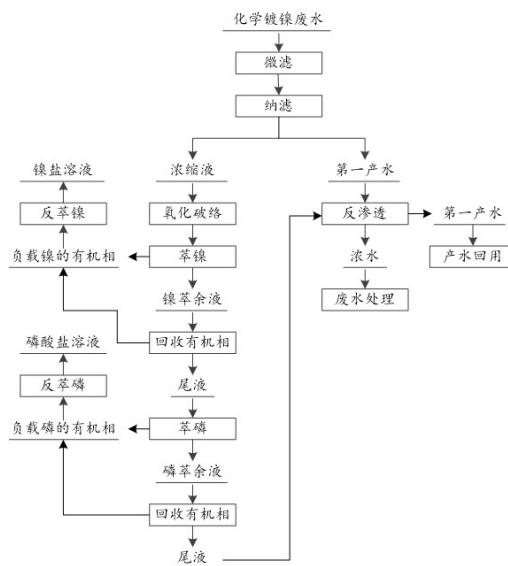
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种化学镀镍废水回收镍和磷的方法和系统

(57) 摘要

本发明公开了一种化学镀镍废水回收镍和磷的方法和系统,包括:对化学镀镍废水进行浓缩处理,得到浓缩液和第一产水;使用臭氧对浓缩液进行氧化破络,使用叔烷酸和羟肟复合萃取剂,萃取浓缩液中的镍;使用酸性反萃剂对负载镍的有机相进行反萃,得到镍盐溶液;使用烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂,萃取镍萃余液中的磷;使用碱性反萃剂对负载磷的有机相进行反萃,得到磷酸盐溶液;将磷萃余液和第一产水进行反渗透处理,将浓水进行废水处理,第二产水回用。本发明的氧化破络不引入杂质离子,去除有机络合物的同时将溶液中的低价磷氧化,以利于镍和磷分别回收;采用新型萃取剂梯度萃取,分别将化学镀镍废水中绝大部分镍和磷资源化回收。



1. 一种化学镀镍废水回收镍和磷的方法,其特征在于,包括:
对化学镀镍废水进行浓缩处理,得到浓缩液和第一产水;
使用臭氧对浓缩液进行氧化破络,使镍以自由离子的状态存在以及将浓缩液中的亚磷酸根、次磷酸根氧化成磷酸根;
使用叔烷酸和羟肟复合萃取剂,萃取氧化破络后的浓缩液中的镍;
使用酸性反萃剂对负载镍的有机相进行反萃,得到镍盐溶液;
使用烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂,萃取镍萃余液中的磷;
使用碱性反萃剂对负载磷的有机相进行反萃,得到磷酸盐溶液;
将磷萃余液和第一产水进行反渗透处理,得到浓水和第二产水;
将浓水进行废水处理,将第二产水进行回用。
2. 如权利要求1所述的化学镀镍废水回收镍和磷的方法,其特征在于,所述对化学镀镍废水进行浓缩处理,包括:
对化学镀镍废水依次进行微滤和纳滤。
3. 如权利要求1所述的化学镀镍废水回收镍和磷的方法,其特征在于,在所述使用臭氧对浓缩液进行氧化破络的步骤中,操作温度为25~35℃,溶液中的臭氧浓度维持在50~90mg/(L·min)的范围内,反应持续时间为30~60min,控制浓缩液的pH为5~6。
4. 如权利要求1所述的化学镀镍废水回收镍和磷的方法,其特征在于,按体积分数计,所述叔烷酸和羟肟复合萃取剂包括:30~50%叔烷酸、20~40%羟肟和10~50%稀释剂,所述叔烷酸的结构具有如下特征:与叔碳原子直接相连的基团编号为R₁,R₂,R₃和R₄,其中R₁为-CH₃,R₂为-C₃H₇,R₃为-C₆H₁₃,R₄为-CH₂COOH;所述羟肟是羟酮肟和羟醛肟两种结构类型萃取剂的混合物,羟醛肟和羟酮肟的体积比为1:1~4:1;所述稀释剂包括但不限于磺化煤油;所述叔烷酸和羟肟复合萃取剂的萃取相比O/A=1:1~1:3,萃取级数2~3级。
5. 如权利要求1所述的化学镀镍废水回收镍和磷的方法,其特征在于,所述酸性反萃剂为0.5~2mol/L的硫酸溶液,所述酸性反萃剂的反萃相比O/A=1:1~1:3,反萃级数2~3级。
6. 如权利要求1所述的化学镀镍废水回收镍和磷的方法,其特征在于,按体积分数计,所述烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂包括:4~8%烷基胺、5~15%烷基磷酸酯、2~5%烷基氧化膦和余量稀释剂,稀释剂包括但不限于航空煤油和磺化煤油;所述烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂的萃取相比O/A=1:1~1:3,萃取级数2~3级,在使用所述烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂之前,先用NaOH溶液调节萃镍余液的pH=7.5~9.0。
7. 如权利要求1所述的化学镀镍废水回收镍和磷的方法,其特征在于,所述碱性反萃剂包括但不限于质量浓度5~10%的NaOH溶液和KOH溶液,所述碱性反萃剂的反萃相比O/A=10:1~20:1,反萃级数2~3级。
8. 如权利要求1所述的化学镀镍废水回收镍和磷的方法,其特征在于,在对镍萃余液进行萃取磷之前,还包括:
回收镍萃余液中的有机相,将回收的有机相送至负载镍的有机相中以进行反萃;回收有机相后的尾液进行后续的萃取磷。
9. 如权利要求1所述的化学镀镍废水回收镍和磷的方法,其特征在于,在对磷萃余液进行反渗透处理之前,还包括:

回收磷萃余液中的有机相,将回收的有机相送至负载磷的有机相中以进行反萃;回收有机相后的尾液进行后续的反渗透处理。

10.一种化学镀镍废水回收镍和磷的系统,用于实现如权利要求1~9中任一项所述的化学镀镍废水回收镍和磷的方法;其特征在于,包括:

浓缩处理单元,用于对化学镀镍废水进行浓缩处理,得到浓缩液和第一产水;

氧化破络单元,用于使用臭氧对浓缩液进行氧化破络,使镍以自由离子的状态存在以及将浓缩液中的亚磷酸根、次磷酸根氧化成磷酸根;

萃镍单元,用于使用叔烷酸和羟肟复合萃取剂,萃取氧化破络后的浓缩液中的镍;

反萃镍单元,用于使用酸性反萃剂对负载镍的有机相进行反萃,得到镍盐溶液;

萃磷单元,用于使用烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂,萃取镍萃余液中的磷;

反萃磷单元,用于使用碱性反萃剂对负载磷的有机相进行反萃,得到磷酸盐溶液;

反渗透单元,将磷萃余液和第一产水进行反渗透处理,得到浓水和第二产水;

废水处理单元,用于将浓水进行废水处理;

产水回用单元,用于将第二产水进行回用。

一种化学镀镍废水回收镍和磷的方法和系统

技术领域

[0001] 本发明涉及重金属废水处理技术领域,具体涉及一种化学镀镍废水回收镍和磷的方法和系统。

背景技术

[0002] 化学镀镍废水中除了含镍之外,还含有络合剂(EDTA、苹果酸、酒石酸、柠檬酸等)、还原剂(次磷酸盐、亚磷酸盐)等,废水中的镍离子以稳定的有机络合态存在。

[0003] 化学镀镍废水去除镍的方法包括化学沉淀法、臭氧破络-捕集沉淀法、离子交换树脂法、膜分离法、电渗析法、电解法、萃取法等。化学镀镍废水中的镍几乎完全以络合态离子存在,难以直接沉淀;膜分离法的浓缩液需要进一步处理;离子交换树脂法存在处理能力受限和树脂再生产废水的问题;虽然镍、钴、锰等采用溶剂萃取回收的研究和报道很多,但是该方法多用于处理含有阳离子或无机络合离子(如氨络合离子)的矿物浸出液;臭氧破络-捕集沉淀法、芬顿-臭氧联合法以及电芬顿法也有报道,基本原理都是高级氧化破络然后沉淀除镍,但是产出较多的含镍污泥危废,仍需要进行专门处理。

[0004] 化学镀镍废水除了含有镍之外,亚磷酸根和磷酸根的含量也比较高,导致处理工艺复杂;同时,现有的化学镀镍废水处理方法,主要的关注点在于使废水排放达标,对重废水中镍和磷的资源化回收利用关注较少。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明提供一种化学镀镍废水回收镍和磷的方法和系统。

[0006] 本发明公开了一种化学镀镍废水回收镍和磷的方法,包括:

对化学镀镍废水进行浓缩处理,得到浓缩液和第一产水;

使用臭氧对浓缩液进行氧化破络,使镍以自由离子的状态存在以及将浓缩液中的亚磷酸根、次磷酸根氧化成磷酸根;

使用叔烷酸和羟肟复合萃取剂,萃取氧化破络后的浓缩液中的镍;

使用酸性反萃剂对负载镍的有机相进行反萃,得到镍盐溶液;

使用烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂,萃取镍萃余液中的磷;

使用碱性反萃剂对负载磷的有机相进行反萃,得到磷酸盐溶液;

将磷萃余液和第一产水进行反渗透处理,得到浓水和第二产水;

将浓水进行废水处理,将第二产水进行回用。

[0007] 作为本发明的进一步改进,所述对化学镀镍废水进行浓缩处理,包括:

对化学镀镍废水依次进行微滤和纳滤。

[0008] 作为本发明的进一步改进,在所述使用臭氧对浓缩液进行氧化破络的步骤中,操作温度为25~35℃,溶液中的臭氧浓度维持在50~90mg/(L·min)的范围内,反应持续时间为30~60min,控制浓缩液的pH为5~6。

[0009] 作为本发明的进一步改进,按体积分数计,按体积分数计,所述叔烷酸和羟肟复合萃取剂包括:30~50%叔烷酸、20~40%羟肟和10~50%稀释剂,所述叔烷酸的结构具有如下特征:与叔碳原子直接相连的基团编号为R₁,R₂,R₃和R₄,其中R₁为-CH₃,R₂为-C₃H₇,R₃为-C₆H₁₃,R₄为-CH₂COOH;所述羟肟是羟肟酮和羟肟醛两种结构类型萃取剂的混合物,羟肟醛和羟肟酮的体积比为1:1~4:1;所述稀释剂包括但不限于磺化煤油;所述叔烷酸和羟肟复合萃取剂的萃取相比O/A=1:1~1:3,萃取级数2~3级。

[0010] 作为本发明的进一步改进,所述酸性反萃剂为0.5~2mol/L的硫酸溶液,所述酸性反萃剂的反萃相比O/A=1:1~1:3,反萃级数2~3级。

[0011] 作为本发明的进一步改进,按体积分数计,所述烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂包括:4~8%烷基胺、5~15%烷基磷酸酯、2~5%烷基氧化膦和余量稀释剂,稀释剂包括但不限于航空煤油和磺化煤油;所述烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂的萃取相比O/A=1:1~1:3,萃取级数2~3级,在使用所述烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂之前,先用NaOH溶液调节萃镍余液的pH=7.5~9.0。

[0012] 作为本发明的进一步改进,所述碱性反萃剂包括但不限于质量浓度5~10%的NaOH溶液和KOH溶液,所述碱性反萃剂的反萃相比O/A=10:1~20:1,反萃级数2~3级。

[0013] 作为本发明的进一步改进,在对镍萃余液进行萃取磷之前,还包括:

回收镍萃余液中的有机相,将回收的有机相送至负载镍的有机相中以进行反萃;回收有机相后的尾液进行后续的萃取磷。

[0014] 作为本发明的进一步改进,在对磷萃余液进行反渗透处理之前,还包括:

回收磷萃余液中的有机相,将回收的有机相送至负载磷的有机相中以进行反萃;回收有机相后的尾液进行后续的反渗透处理。

[0015] 本发明还公开了一种化学镀镍废水回收镍和磷的系统,用于实现上述化学镀镍废水回收镍和磷的方法;包括:

浓缩处理单元,用于对化学镀镍废水进行浓缩处理,得到浓缩液和第一产水;

氧化破络单元,用于使用臭氧对浓缩液进行氧化破络,使镍以自由离子的状态存在以及将浓缩液中的亚磷酸根、次磷酸根氧化成磷酸根;

萃镍单元,用于使用叔烷酸和羟肟复合萃取剂,萃取氧化破络后的浓缩液中的镍;

反萃镍单元,用于使用酸性反萃剂对负载镍的有机相进行反萃,得到镍盐溶液;

萃磷单元,用于使用烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂,萃取镍萃余液中的磷;

反萃磷单元,用于使用碱性反萃剂对负载磷的有机相进行反萃,得到磷酸盐溶液;

反渗透单元,将磷萃余液和第一产水进行反渗透处理,得到浓水和第二产水;

废水处理单元,用于将浓水进行废水处理;

产水回用单元,用于将第二产水进行回用。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

本发明对化学镀镍废水中的镍和磷进行浓缩处理,并配合反渗透回收水;

本发明的浓缩液采用臭氧高级氧化,不引入杂质离子,去除有机络合物的同时将溶液中的低价磷氧化,以利于镍和磷分别回收;

本发明采用梯度萃取技术,分别将化学镀镍废水中绝大部分镍和磷资源化回收;

本发明磷的萃余液用反渗透回收水,有效减少了废水的产生量,反渗透浓水的成分也更简单,处理量和处理难度都显著降低。

附图说明

[0017] 图1为本发明一种实施例公开的化学镀镍废水回收镍和磷的方法流程图;
图2为本发明一种实施例公开的化学镀镍废水回收镍和磷的系统的框架图。

具体实施方式

[0018] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0019] 下面结合附图对本发明做进一步的详细描述:

本发明提供一种化学镀镍废水回收镍和磷的方法,其先对低浓度化学镀镍废水进行浓缩,然后采用氧化破络和梯度萃取,分别实现镍和磷的资源化回收;萃磷余液和浓缩产水一起进入反渗透系统回收水,反渗透系统产水回用,浓液进行废水处理。

[0020] 如图1所示,具体包括:

S1、对化学镀镍废水进行浓缩处理,得到浓缩液和第一产水;其中,
浓缩处理包括依次对化学镀镍废水进行微滤和纳滤。

[0021] S2、使用臭氧对浓缩液进行氧化破络,将浓缩液中的EDTA、苹果酸、酒石酸等有机络合物氧化去除,使镍以自由离子的状态存在;同时,将浓缩液中的亚磷酸根、次磷酸根氧化成磷酸根;其中,

氧化破络的操作温度为25~35℃,溶液中的臭氧浓度维持在50~90mg/(L·min)的范围内,反应持续时间为30~60min。同时,氧化破络过程中,溶液的pH会逐步升高,所以用硫酸控制溶液的pH=5.0~6.0;如果pH>7,则氧化破络产生的自由镍离子很容易和氧化生成的磷酸根离子反应,生成难溶的磷酸镍沉淀。

[0022] S3、使用叔烷酸和羟肟复合萃取剂,萃取氧化破络后液中的镍,将镍离子选择性萃入有机相,而磷酸根仍留在溶液中;其中,

按体积分数计,所述叔烷酸和羟肟复合萃取剂的组成为:30~50%叔烷酸、20~40%羟肟和10~50%稀释剂;所述叔烷酸的结构具有如下特征:与叔碳原子直接相连的基团编号为R₁,R₂,R₃和R₄,其中R₁为-CH₃,R₂为-C₃H₇,R₃为-C₆H₁₃,R₄为-CH₂COOH;羟肟是羟酮肟和羟醛肟两种结构类型萃取剂的混合物,兼顾了羟醛肟萃取性能好和羟酮肟分相性能好的优点,羟醛肟和羟酮肟萃取剂的体积比为1:1~4:1;稀释剂包括但不限于磺化煤油;所述叔烷酸和羟肟复合萃取剂的萃取相比(有机相/水相)O/A=1:1~1:3,萃取级数2级。

[0023] 研究资料表明,镍的萃取剂包括羟肟类萃取剂、羧酸类萃取剂、胺类萃取剂、磷(膦)酸类萃取剂和螯合类萃取剂等等。

[0024] 本发明之所以选择叔烷酸-羟肟复合萃取剂而不选择胺类或磷酸类萃取剂(包括P204,P507,Cyanex272等等)用于镍的萃取,原因在于:①酸性条件下,胺类萃取剂中的氨基(-NH₂)会与溶液中的H⁺反应,从而对磷酸根也有一定的萃取作用,不利于镍和磷的分别回收

利用。②磷酸类萃取剂对镍和磷都有较强的萃取作用,也不利于镍和磷的分别回收利用。所以,叔烷酸-羟肟复合萃取剂用于镍的萃取是最优选择。

[0025] 采用上述配比的复合萃取剂,配合相应的萃取相比和萃取级数,能够将溶液中99%以上的镍萃取进入有机相;如果镍萃取的相比 $>1:1$ (例如 $O/A=2:1$),说明有机萃取剂偏多,有机萃取剂和水相不易高效分散接触,造成萃取剂的有效利用率偏低,单级萃取达到平衡所需要的时间更长。如果相比 $<1:3$ (例如 $O/A=1:4$),存在的问题是有机萃取剂的量偏少,将很快达到萃取饱和,但水相中的镍浓度可能依然较高,从而降低镍的萃取率。

[0026] S4、使用酸性反萃剂对负载镍的有机相进行反萃,将镍从有机相中剥离出来,得到镍盐溶液;其中,

酸性反萃剂为 $0.5\sim 2\text{mol/L}$ 的硫酸溶液,所述酸性反萃剂的反萃相比 $O/A=1:1\sim 1:3$,反萃级数 $2\sim 3$ 级。

[0027] 进一步,反萃产生的贫有机相返回S3进行镍萃取。

[0028] S5、用NaOH溶液调节萃镍余液的 $\text{pH}=7.5\sim 9.0$,然后使用烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂萃取磷,将溶液中的磷酸根萃入有机相;其中,

在对镍萃余液进行萃取磷之前,还包括:回收镍萃余液中的有机相,将回收的有机相送至负载镍的有机相中以进行反萃,回收有机相后的萃镍余液再进行后续的萃取磷;

按体积分数计,所述烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂包括: $4\sim 8\%$ 烷基胺、 $5\sim 15\%$ 烷基磷酸酯、 $2\sim 5\%$ 烷基氧化膦和余量稀释剂,稀释剂包括但不限于航空煤油和磺化煤油;所述烷基胺、烷基磷酸酯和烷基氧化膦复合萃取剂的萃取相比 $O/A=1:1\sim 1:3$,萃取级数 $2\sim 3$ 级;其中,烷基胺和烷基磷酸酯是主萃取剂,它们配合使用,可以发挥协萃作用,能够获得比单独使用这两种萃取剂更高的萃取效率;烷基氧化膦是改性剂,能够防止萃取过程中出现第三相而导致有机相与水相分层困难,同时促进萃取剂由团聚的大分子解离成自由小分子,提高萃取剂的有效利用率;稀释剂的作用是降低有机萃取剂的粘度,使其在常温下就具有很好的流动性,利于有机相和水相的高效混合,提高萃取速度和效率。

[0029] S6、使用碱性反萃剂对负载磷的有机相进行反萃,通过控制反萃的相比,得到高浓度磷酸盐溶液;其中,

碱性反萃剂包括但不限于质量浓度 $5\sim 10\%$ 的NaOH溶液和KOH溶液,所述碱性反萃剂的反萃相比 $O/A=10:1\sim 20:1$,反萃级数 $2\sim 3$ 级;采用强碱性溶液进行反萃,而且相比 O/A 较大,是为了获得较高浓度的磷酸盐溶液,便于回收利用。

[0030] 进一步,反萃产生的贫有机相返回S5进行磷萃取。

[0031] S7、将磷萃余液和第一产水进行反渗透处理,得到浓水和第二产水;其中,

在对磷萃余液进行反渗透处理之前,还包括:回收磷萃余液中的有机相,将回收的有机相送至负载磷的有机相中以进行反萃;回收有机相后的尾液进行后续的反渗透处理。

[0032] S8、将浓水进行废水处理;

S9、将第二产水进行回用,其中,反渗透的水回收率达到 75% 以上。

[0033] 如图2所示,本发明提供一种化学镀镍废水回收镍和磷的系统,包括:

浓缩处理单元包括依次链接在化学镀镍废水池出水口上的超滤单元和纳滤单元,纳滤单元的产水出口连接反渗透单元,纳滤单元的浓水出口通过调节池连接氧化破络单元,氧化破络单元为密封结构,顶部设置臭氧分解器。氧化破络单元的出水口连接萃镍单

元, 萃镍单元的有机相出口连接反萃镍单元, 萃镍单元的萃镍余液出口依次连接水池和萃磷单元, 反萃镍单元的溶液出口连接储罐, 用于收集镍盐溶液, 反萃镍单元的有机相出口连接萃镍单元, 用于将产生的贫有机相返回萃镍单元。萃磷单元的有机相出口连接反萃磷单元, 萃磷单元的萃磷余液出口依次连接水池和反渗透单元, 反渗透单元的浓水连接废水处理单元、反渗透产水连接产水回用单元(储水箱); 反萃磷单元的溶液出口连接储罐, 用于收集高浓度磷酸盐溶液; 反萃磷单元的有机相出口连接萃磷单元, 用于将产生的贫有机相返回萃磷单元。

[0034] 其中,

浓缩处理单元, 用于实现上述S1;
氧化破络单元, 用于实现上述S2;
萃镍单元, 用于实现上述S3;
反萃镍单元, 用于实现上述S4;
萃磷单元, 用于实现上述S5;
反萃磷单元, 用于实现上述S6;
反渗透单元, 用于实现上述S7;
废水处理单元, 用于实现上述S8;
产水回用单元, 用于实现上述S9。

[0035] 实施例1

本发明提供一种化学镀镍废水回收镍和磷的方法, 包括:

S11、化学镀镍废水首先采用超滤-纳滤处理, 纳滤产水进入反渗透回收水, 反渗透浓水进入废水处理单元;

S12、纳滤浓缩液使用臭氧进行高级氧化处理, 操作温度25℃, 溶液中的臭氧浓度维持在50mg/(L·min), 反应持续时间为60min, 臭氧破络过程中用硫酸控制溶液pH=5.0;

S13、选用30%叔烷酸+20%羟肟+50%磺化煤油(均为体积分数)回收溶液中的镍, 羟肟萃取剂中羟肟肟和羟肟肟的体积比为1:1, 萃取相比O/A=1:1, 萃取级数2级, 萃余液中Ni²⁺浓度低于0.03g/L, 反萃剂为0.5mol/L硫酸溶液, 反萃相比O/A=1:1, 反萃级数2级;

S14、用NaOH溶液调节萃镍余液的pH=7.5, 使用4%烷基胺+5%烷基磷酸酯+2%烷基氧化膦+89%磺化煤油萃取回收萃镍余液中的磷, 所用的萃取剂组成如下(均为体积分数): 萃取相比O/A=1:1, 萃取级数2级; 反萃剂使用5%NaOH溶液, 反萃的相比O/A=10:1, 反萃级数2级;

S15、萃磷余液回收有机相后, 采用反渗透回收水, 反渗透浓水进入废水处理单元。

[0036] 实施例2

本发明提供一种化学镀镍废水回收镍和磷的方法, 包括:

S21、化学镀镍废水首先采用超滤-纳滤处理, 纳滤产水进入反渗透回收水, 反渗透浓水进入废水处理单元;

S22、纳滤浓缩液使用臭氧进行高级氧化处理, 操作温度30℃, 溶液中的臭氧浓度维持在70mg/(L·min), 反应持续时间为45min, 臭氧破络过程中用硫酸控制溶液的pH=5.5;

S23、选用40%叔烷酸+30%羟肟+30%磺化煤油(均为体积分数)回收溶液中的镍, 羟肟萃取剂中羟肟肟和羟肟肟萃取剂的体积比为2:1, 萃取相比O/A=1:2, 萃取级数2级, 萃余

液中 Ni^{2+} 浓度低于0.02g/L;反萃剂为1.5mol/L硫酸溶液,反萃相比O/A=1:2,反萃级数2级;

S24、用NaOH溶液调节萃镍余液的pH=8.0,使用6%烷基胺+10%烷基磷酸酯+4%烷基氧化膦+80%磺化煤油萃取回收萃镍余液中的磷;所用的萃取剂组成如下(均为体积分数):萃取相比O/A=1:2,萃取级数2级;反萃剂使用8%NaOH溶液,反萃的相比O/A=15:1,反萃级数2级;

S25、萃磷余液回收有机相后,采用反渗透回收水,反渗透浓水进入废水处理单元。

[0037] 实施例3

本发明提供一种化学镀镍废水回收镍和磷的方法,包括:

S31、化学镀镍废水首先采用超滤-纳滤处理,纳滤产水进入反渗透回收水,反渗透浓水进入废水处理单元;

S32、纳滤浓缩液使用臭氧进行高级氧化处理,操作温度35℃,溶液中的臭氧浓度维持在90mg/(L·min),反应持续时间为30min,臭氧破络过程中用硫酸控制溶液pH=6.0;

S33、选用50%叔烷酸+40%羟肟+10%磺化煤油(均为体积分数)回收溶液中的镍,羟肟萃取剂中羟肟肟和羟肟酮肟的体积比为4:1,萃取相比O/A=1:3,萃取级数2级,萃余液中 Ni^{2+} 浓度低于0.01g/L;反萃剂为2mol/L硫酸溶液,反萃相比O/A=1:3,反萃级数2级;

S34、用NaOH溶液调节萃镍余液的pH=8.5,使用8%烷基胺+15%烷基磷酸酯+5%烷基氧化膦+72%磺化煤油萃取回收萃镍余液中的磷;所用的萃取剂组成如下(均为体积分数):萃取相比O/A=1:3,萃取级数3级;反萃剂使用10%NaOH溶液,反萃的相比O/A=20:1,反萃级数3级;

S35、萃磷余液回收有机相后,采用反渗透回收水,反渗透浓水进入废水处理单元。

[0038] 本发明的优点为:

本发明对化学镀镍废水中的镍和磷进行超滤和纳滤处理,溶液的体积显著减小,而且镍和磷的浓度显著提高,在萃取相比不变的情况下,可以降低镍和磷的萃取剂消耗量和循环量;同时,还可配合后续的反渗透回收水;

本发明的浓缩液采用臭氧高级氧化,一方面除去水中的有机络合物,使镍转化为简单的矿化离子,另一方面将废水中的亚磷酸根和次磷酸根氧化成磷酸根,对于镍和磷的回收都有很大好处,而且不引入杂质离子,也减轻了污水处理负担;

本发明采用梯度萃取技术,分别将化学镀镍废水中绝大部分镍和磷资源化回收;

本发明磷的萃余液用反渗透回收水,有效减少了废水的产生量,反渗透浓水的成分也更简单,处理量和处理难度都显著降低。

[0039] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

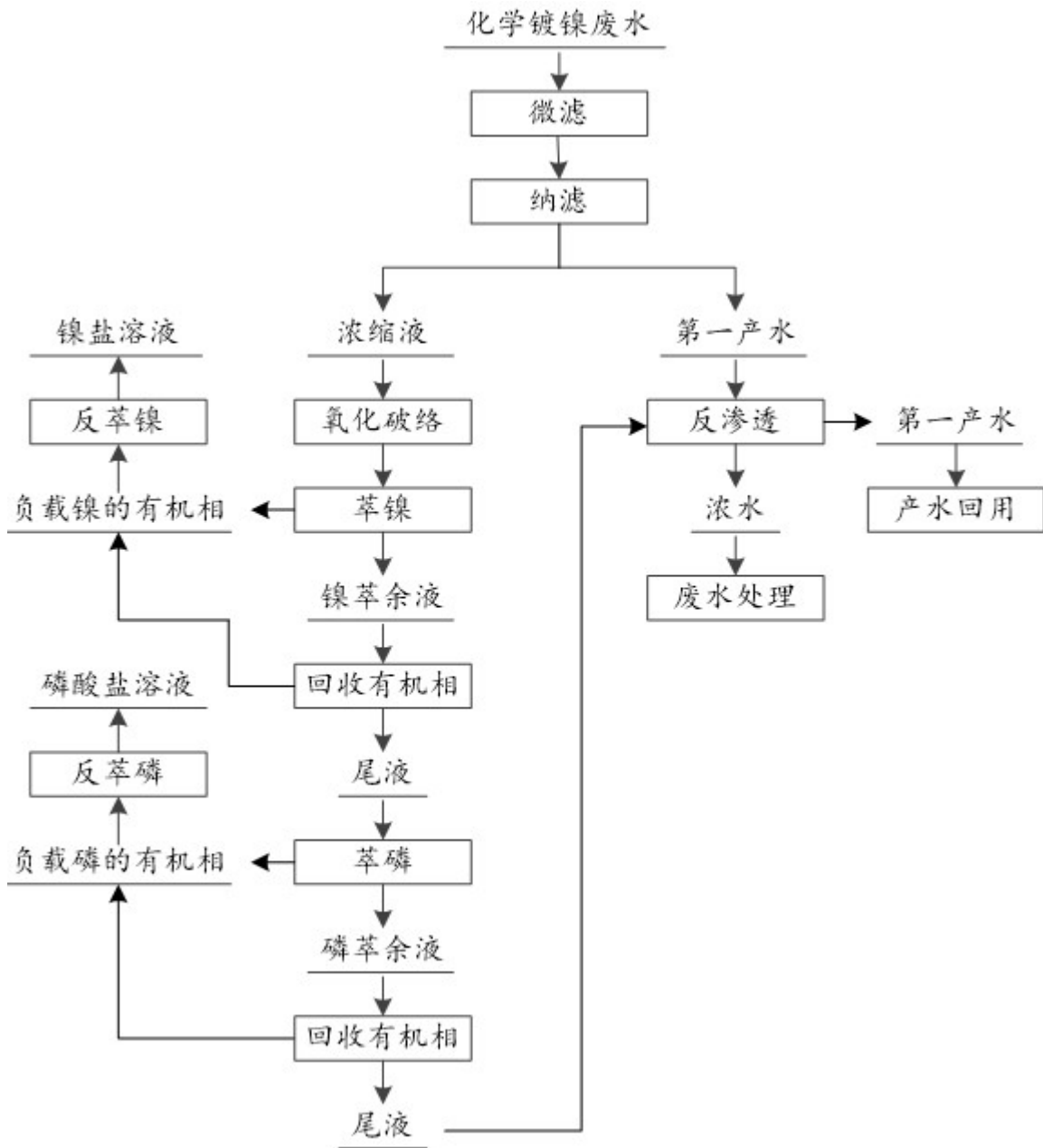


图1

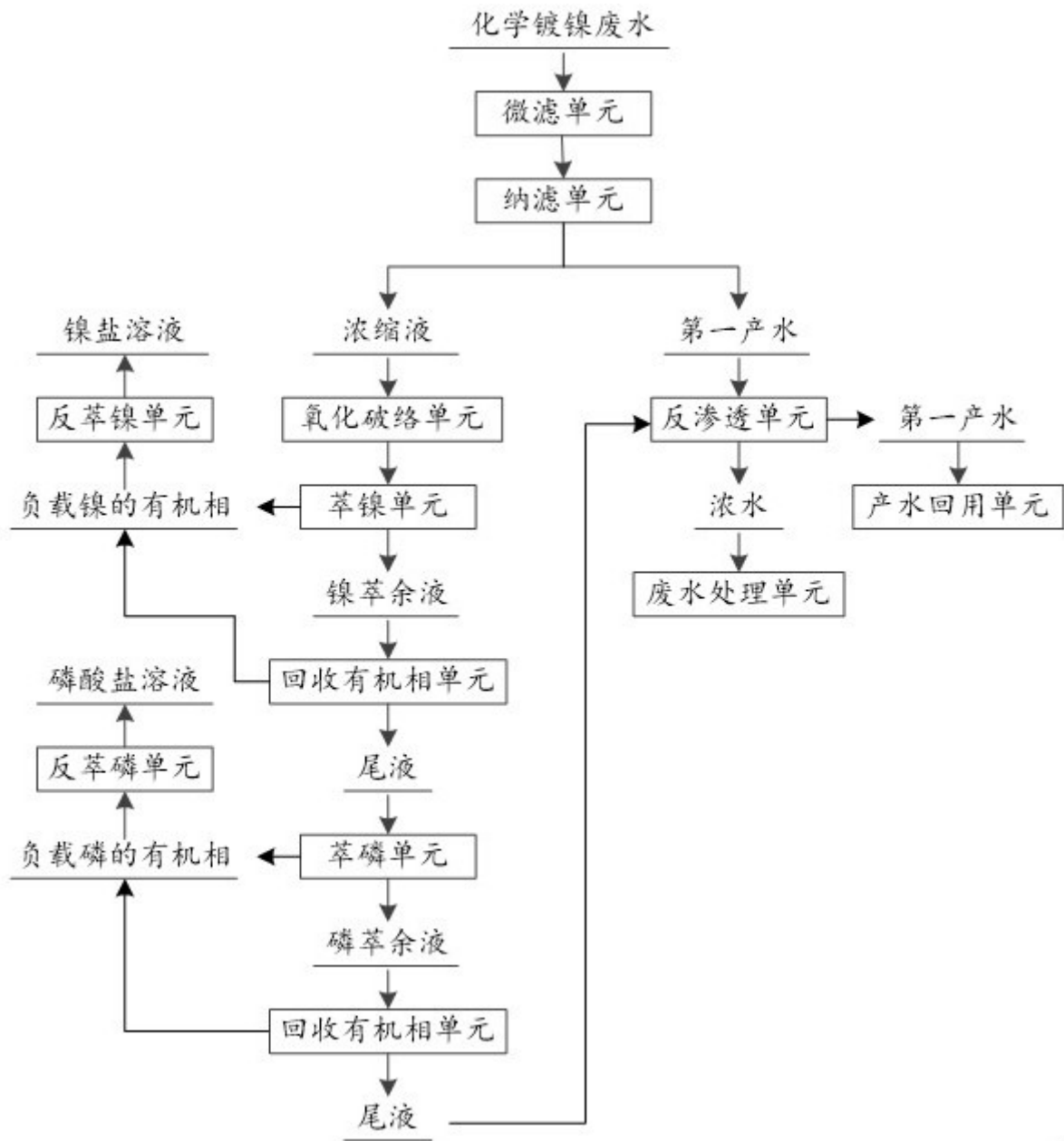


图2