(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101885520 B
(45)授权公告日 2012.02.29

(21)申请号 201010228784.5

(22)申请日 2010.07.16

(73)专利权人 江门市瑞期精细化学工程有限公司
地址 529075 广东省江门市蓬江区杜阮镇龙榜工业区蓬莱路 2 号

(72)发明人 郭常文 张雄 洪条民

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有限公司 44205
代理人 谭志强

(51)Int.Cl.
C02F 1/42(2006.01)
C01G 53/10(2006.01)
C02F 103/16(2006.01)

(56)对比文件
CN 101182055 A,2008.05.21, 说明书第 2 页第 4 页第 12 行至第 9 页第 7 行,图 1-4.
CN 201746401 U,2011.02.16, 权利要求 1-6.
CN 1762602 A,2006.04.26, 实施例 .
JP 特开平 11-226596 A,1999.08.24, 实施例 .

审查员 马剑峰

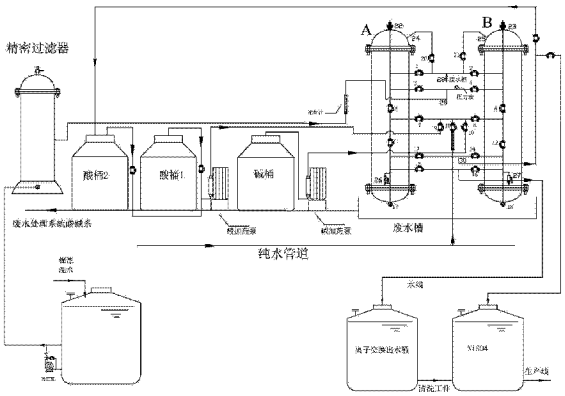
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54)发明名称

镀镍废水镍资源与水资源回收方法及回收装置

(57)摘要

本发明涉及一种从镀镍漂洗水中回收使用镍资源及水资源的方法及其装置。其特征在于在镀镍漂洗水资源回收过程中,采用对镍高选择性树脂,使镍离子与镍高选择性树脂发生离子交换,镍资源被吸附在镍高选择性树脂上,用再生剂将镍资源洗下,本工艺流程设计合理、能耗低,回收的镍资源纯度高,可满足镍资源在线使用的要求;此外,交换出来的水可不经活性炭处理便可直接用于镀镍、合金、碱铜、酸铜、热脱、超音波及褪镀清洗等生产中,进一步减轻了环保处理的负担。



CN 101885520 B

1. 镀镍废水镍资源与水资源回收装置，其特征在于：包括 A、B 两组填充有高选择性树脂的透明容器，A、B 容器通过若干阀门连接，外部待处理的镍水、硫酸溶液、碱溶液可通过阀门调节流过 A、B 容器，该 A、B 容器通过阀门调节单独或者串联工作；

A 容器的上部设有第一接口（22）、第三接口（24），A 容器的下部设有接口并安装有第十七阀（17）；

B 容器的上部设有第二接口（23）、第四接口（25），B 容器的下部设有接口并安装有第十八阀（18）；

A 容器的第一接口（22）与第十七阀（17）之间管道依次连接有第五阀（5）和第十一阀（11）；B 容器的第二接口（23）与第十八阀（18）之间管道依次连接有第六阀（6）和第十二阀（12）；

第一接口（22）与第五阀（5）之间管道并联连接有第一阀（1）和第三阀（3）；第二接口（23）与第六阀（6）之间管道并联连接有第二阀（2）和第四阀（4）；第一阀（1）与第二阀（2）之间管道并联连接有第二十阀（20）、第二十一阀（21）和通向废水槽的水管；第二十阀（20）的另一头通过管道连接第三接口（24）；第二十一阀（21）的另一头通过管道连接第四接口（25）；第三阀（3）与第四阀（4）之间管道并联连接镍水进水管（29）；

第五阀（5）与第十一阀（11）之间管道并联连接有第七阀（7）；第六阀（6）与第十二阀（12）之间管道并联连接有第八阀（8）；第七阀（7）与第八阀（8）之间管道并联连接有第九阀（9）、第十阀（10）和第十九阀（19）；第九阀（9）另一侧通过管道连接酸桶的酸加药泵；第十阀（10）另一侧通过管道连接碱桶的碱加药泵；第十九阀（19）另一侧管道连接纯水管道；

第十一阀（11）与第十七阀（17）之间管道并联连接有第十三阀（13）和第十五阀（15）；第十二阀（12）与第十八阀（18）之间管道并联连接有第十四阀（14）和第十六阀（16）；第十三阀（13）与第十四阀（14）通过管道连接；第十五阀（15）与第十六阀（16）通过管道连接；第十三阀（13）与第十四阀（14）之间管道连接有通往酸桶的第一管道（30）；第十五阀（15）与第十六阀（16）之间连接有通往离子交换出水桶的管道。

2. 根据权利要求 1 所述的镀镍废水镍资源与水资源回收装置，其特征在于：第三阀（3）与第四阀（4）之间管道上设有压力表。

3. 根据权利要求 1 所述的镀镍废水镍资源与水资源回收装置，其特征在于：镍水进水管（29）以及纯水管道都设置有流量计。

4. 根据权利要求 1 所述的镀镍废水镍资源与水资源回收装置，其特征在于：所述酸桶包括利用管道串连连接的第一酸桶和第二酸桶，第十三阀（13）与第十四阀（14）之间管道连接于第一酸桶上；第一酸桶、第二酸桶的出口利用管道连接酸加药泵。

5. 根据权利要求 1 所述的镀镍废水镍资源与水资源回收装置，其特征在于：第一管道（30）设有支路，该支路连通生产用的硫酸镍溶液桶。

镀镍废水镍资源与水资源回收方法及回收装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水污染控制技术，特别是镀镍废水镍资源与水资源回收方法及其装置。

背景技术

[0002] 对电镀行业镀镍漂洗水进行镍资源与水资源的回收，既环保又经济，符合清洁生产的需求。目前处理含镍废水的水污染控制技术主要有：化学沉淀法、生物法、电化学法、反渗透膜法、离子交换法等。其中，化学沉淀法是向含镍废水中投加氢氧化物等沉淀剂，使镍金属以沉淀的形式变成污泥，生物法与化学沉淀法类似，是通过生物菌种代替化学药剂，使金属沉淀变成污泥，成污泥后的镍金属可以通过酸溶萃取等途径回收，但是污泥处理需要资质，同时回收途径复杂，不适合电镀企业利用。电化学法有利于回收高浓度含镍废水，低浓度含镍废水会使电流效率下降，耗能变大。而镀镍漂洗水一般含镍浓度低，不适合采用电解法。反渗透膜法具有处理效率高、工艺流程短、易于控制、占地面积小等优点，目前反渗透主要用于市政给水及工业制纯水方面，对于成分较复杂的工业废水，不仅需要严苛的预处理，并且对膜的质量要求也比较高。离子交换法不需要严苛的预处理，可以实现镍资源与水资源的回用，但在离子交换过程中，少量杂质金属如铜会参与交换，影响离子交换效率及回收的镍资源的纯度。

发明内容

[0003] 为了克服现有技术的不足，本发明提供一种环保高效的镀镍废水镍资源与水资源回收方法及其装置。

[0004] 本发明所采用的技术方案是：

[0005] 镀镍废水镍资源与水资源回收方法，包括如下工艺步骤：

[0006] a) 将镀镍生产过程的镀件经回收槽进行浸洗；

[0007] b) 经两级或多级漂洗槽逆流漂洗；

[0008] c) 进入过滤器进行过滤；

[0009] d) 镍资源、水资源回收：镀镍漂洗水资源回收过程中，采用对镍高选择性树脂，使镍离子与镍高选择性树脂发生离子交换，镍资源被吸附在镍高选择性树脂上，用再生剂将吸附在镍高选择性树脂上的镍资源洗下，添加高效净化剂，经过滤后，可满足镍资源在线使用的要求；而交换出水可直接用于镀镍、合金、碱铜、酸铜、热脱、超音波及褪镀清洗；

[0010] e) 利用碱溶液作为转型再生液，对高选择性树脂进行冲洗，使树脂恢复交换能力，循环再用。

[0011] 所述再生剂为硫酸溶液。

[0012] 所述转型再生液为氢氧化钠溶液。

[0013] 本发明的进一步改进，上述步骤 d) 中的过滤为多介质过滤。

[0014] 本发明还公开了一种镀镍废水镍资源与水资源回收装置，包括 A、B 两组填充有高

选择性树脂的透明容器，A、B 容器通过若干阀门连接，外部待处理的镍水、硫酸溶液、碱溶液可通过阀门调节流过 A、B 容器，该 A、B 容器通过阀门调节单独或者串联工作。

[0015] 其中：

[0016] A 容器的上部设有接口 22、接口 24，A 容器的下部设有两接口并分别安装有阀 17；

[0017] B 容器的上部设有接口 23、接口 25，B 容器的下部设有两接口并分别安装有阀 18；

[0018] A 容器的接口 22 与阀 17 之间管道依次连接有阀 5 和阀 11；B 容器的接口 23 与阀 18 之间管道依次连接有阀 6 和阀 12；

[0019] 接口 22 与阀 5 之间管道并联连接有阀 1 和阀 3；接口 23 与阀 6 之间管道并联连接有阀 2 和阀 4；阀 1 与阀 2 之间管道并联连接有阀 20、阀 21 和单向阀 28；阀 20 的另一头通过管道连接接口 24；阀 21 的另一头通过管道连接接口 25；单向阀 28 的另一侧通向废水槽；阀 3 与阀 4 之间管道并联连接镍水进水管 29；

[0020] 阀 5 与阀 11 之间管道并联连接有阀 7；阀 6 与阀 12 之间管道并联连接有阀 8；阀 7 与阀 8 之间管道并联连接有阀 9、阀 10 和阀 19；阀 9 另一侧通过管道连接酸桶的酸加药泵；阀 10 另一侧通过管道连接碱桶的碱加药泵；阀 19 另一侧管道连接纯水管道。

[0021] 阀 11 与阀 17 之间管道并联连接有阀 13 和阀 15；阀 12 与阀 18 之间管道并联连接有阀 14 和阀 16；阀 13 与阀 14 通过管道连接；阀 15 与阀 16 通过管道连接；阀 13 与阀 14 之间管道连接有通往酸桶的管道 30；阀 15 与阀 16 之间连接有通往离子交换出水桶的管道；

[0022] 本发明的进一步改进，阀 3 与阀 4 之间管道上设有压力表。

[0023] 本发明的进一步改进，镍水进水管 29、纯水管道设置有流量计。

[0024] 本发明的进一步改进，所述酸桶包括利用管道串连连接的酸桶 1 和酸桶 2，阀 13 与阀 14 之间管道连接于酸桶 1 上；酸桶 1、2 的出口利用管道连接酸加药泵。

[0025] 本发明的进一步改进，管道 30 设有支路，该支路连通生产用的硫酸镍溶液桶。

[0026] 为了取样方便，在阀 17、18 的出口管道上设置有取样阀 26、27 。

[0027] 本发明的有益效果是：本发明的镀镍废水镍资源与水资源回收方法工艺流程设计合理、能耗低，回收的镍资源纯度高，可满足镍资源在线使用的要求；此外，交换出来的水可不经活性炭处理便可直接用于镀镍、合金、碱铜、酸铜、热脱、超音波及褪镀清洗等生产中，进一步减轻了环保处理的负担。

附图说明

[0028] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0029] 图 1 是镀镍废水镍资源与水资源回收方法工艺流程图；

[0030] 图 2 是镀镍废水镍资源与水资源回收装置示意图；

[0031] 图 3 是图 2 的局部放大示意图。

具体实施方式

[0032] 本发明的镀镍废水镍资源与水资源回收方法工艺流程如附图 1 所示。镀镍生产过程中镀件先经过回收槽浸洗，然后在经过两级或多级漂洗槽逆流漂洗，回收槽中从镀槽里带来的较高浓度的镍离子，进入漂洗槽，先将镀镍漂洗水抽至一调节槽调匀调质，后抽入镍

资源回收装置，镍离子与高选择性树脂进行离子交换，由于高选择性树脂对镍离子具有高吸附能力，镍资源被吸附在镍高选择性树脂上，用再生剂将镍资源洗下，添加高效净化剂，经过滤后，可满足镍资源在线使用的要求，交换出水可不经活性炭处理直接用于镀镍、合金、碱铜、酸铜、热脱、超音波及褪镀清洗。

[0033] 基本反应式如下：

[0034] 交换：$2\ R\ Na + Ni^{2+} \rightarrow R_2\ Ni + 2\ Na^{+}$

[0035] 反应式说明：镍漂洗水进入镍回收装置，会与高选择性树脂发生离子交换反应，镍离子被吸附在树脂上。

[0036] 再生：$R_2\ Ni + H_2SO_4 \rightarrow 2\ RH + NiSO_4$

[0037] 反应式说明：用硫酸将镍离子从树脂上洗下，获得硫酸镍，树脂转换成氢型。

[0038] 转型：$RH + NaOH \rightarrow R\ Na + H_2O$

[0039] 反应式说明：用碱液将树脂由氢型转换成钠型，以恢复树脂的交换能力。

[0040] 实例 1：镀镍漂洗水含镍 419 mg/l，抽入镍资源回收装置，镍离子与镍高选择性树脂进行离子交换，镍资源被吸附在镍高选择性树脂上，用 10 ～ 15 % 的硫酸将镍资源洗下，树脂用 1.5 mol/l 氢氧化钠再生，洗脱液中含镍 66 g/l，交换出水中含镍 0.11 mg/l。

[0041] 本发明的镀镍废水镍资源与水资源回收装置的工作原理，参照附图 2、图 3 所示；

[0042] 一、在生产前，所有的泵均开至自动，所有阀门处于关闭状态。

[0043] 二、A 容器与 B 容器串联使用，A 容器→ B 容器

[0044] 先打开阀 3、11、7、8、6、16，镍漂洗水用水泵抽至镍回收装置，镍水从进水管 29 进入系统中，目视待 A 容器中有绿色产生，则 A 容器进行再生。关闭 3、8、6，打开 4 此时可单独使用 B 容器。

[0045] 三、A 容器再生：

[0046] 1、关闭阀 3、8、6。打开阀 19、20。调节阀 19，用纯水（使用纯水可使回收镍资源更纯净，也可依厂家情况使用自来水反洗，下同）反洗，反洗的目的是冲松树脂层，并排除树脂碎末及积存其中的悬浮物与气泡，使再生液能较好的渗入树脂层。将反洗流速控制在 20-25 L/min，反洗 15 min。反洗结束后，关闭阀 19，打开阀 17，将液面放至高于树脂柱 10 cm。关闭阀 17。

[0047] 2、将 10 L 98 % 浓硫酸溶于 70 L 纯水中，配成酸再生液存放于酸桶 1 号，准备再生，再生的作用是将镍离子洗脱下来，获得镍资源。

[0048] 3、打开阀 9、13，打开酸加药机，将流速调至 70 L/h。洗下来的液体即为硫酸镍，前 50 min 将硫酸镍回收至回收桶中，后 20 min 将再生后液体导至酸桶 2 号中，作为酸再生使用。

[0049] 4、若原漂洗水中硬度较高，则添加高效净化剂于回收硫酸镍中，经搅拌 10 ～ 30 min，会有沉淀产生，将沉淀过滤后，可得到较纯净的镍资源。

[0050] 5、硫酸加完后，进入冲洗环节，其作用是洗净残余的再生产物，往酸桶 1 号里加纯水，用酸加药机以原有流速冲洗离子柱 15 min，关闭酸加药机，同样回收至酸桶 2 号中。

[0051] 6、关闭阀 9、11、13，打开阀 19、5。当反洗管有出水时，关闭阀 20，打开阀 17，提高冲洗流速，以达到更好的清洗效果，用纯水以 20-25 L/min 流速清洗 20 min。

[0052] 7、关闭阀 5，打开阀 11、20，调节阀 19，用纯水以 20-25 L/min 流速反洗 15 min。反

洗结束后，关闭阀 19，打开阀 17，将液面放至高于树脂柱 10 cm。关闭阀 17。

[0053] 8、配制氢氧化钠 1.5 mol/l 溶液 80 L，作为转型的碱再生液。碱加药机流速调至 70 L/h。打开碱加药机，准备转型，转型的目的是恢复树脂的交换能力。

[0054] 9、打开阀 10，微开阀 17，调至出水流量与进碱流量差不多。

[0055] 10、碱再生液加完后，往碱桶里加纯水。碱加药机以原有流速冲洗离子交换柱 15min，关闭碱加药机，冲洗水排至化学废水槽酸碱系。

[0056] 11、关闭阀 10，打开阀 19，当反洗管有出水时，则关闭阀 20，阀 17 半开。调节阀 19，用纯水以 20-25 L/min 流速清洗 15 min，以洗净残余的转型液。

[0057] 12、清洗结束后，关闭阀 19，打开阀 20，将液面放至高于树脂柱 10 cm。关闭阀阀 17。待无气流声，关闭阀 20。

[0058] 四、A 容器与 B 容器串联使用。B 容器 → A 容器

[0059] A 容器再生完毕，则 B 容器 → A 容器联用，关闭阀 16。打开阀 12、8、15。操作参考前面操作。

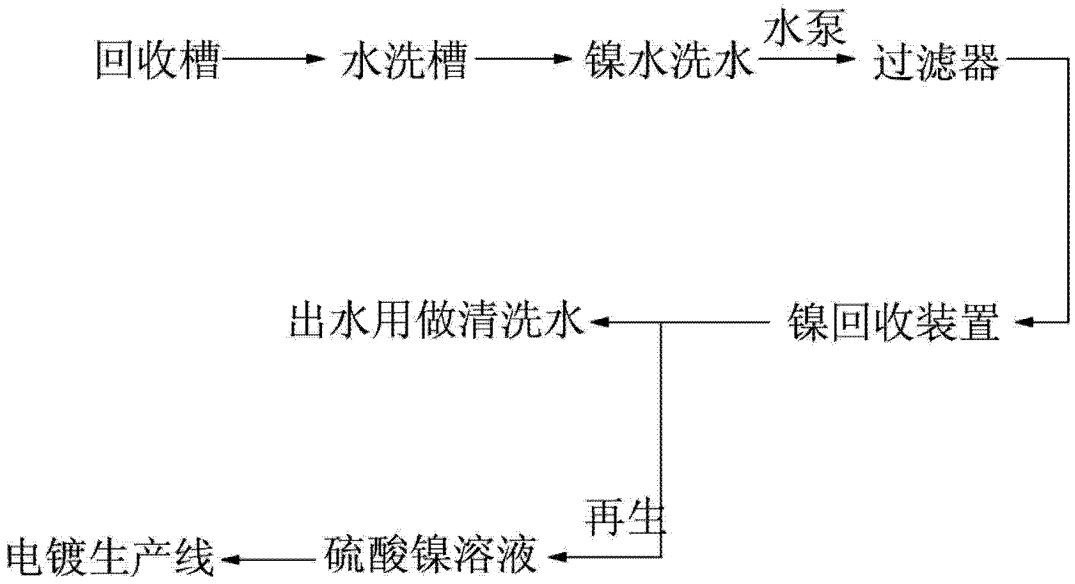


图 1

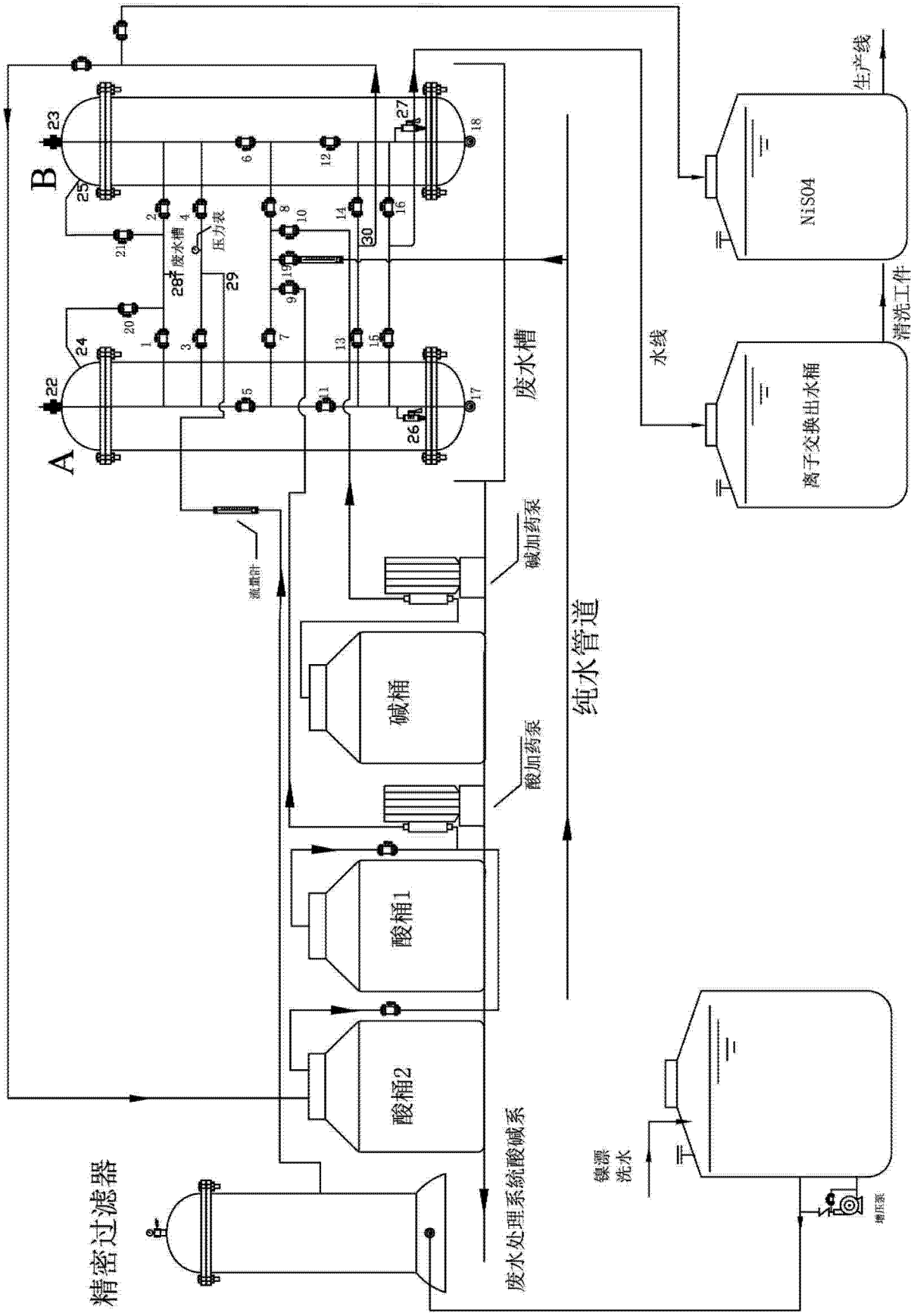

A
B
废水槽
压力表
流量计
碱加药泵
酸加药泵
碱桶
酸桶1
酸桶2
纯水管道
废水槽
水线
离子交换出水桶
清洗工件
NiSO4
生产线
精密过滤器
废水处理系统酸碱系
镍漂
洗水
增压泵

图 2

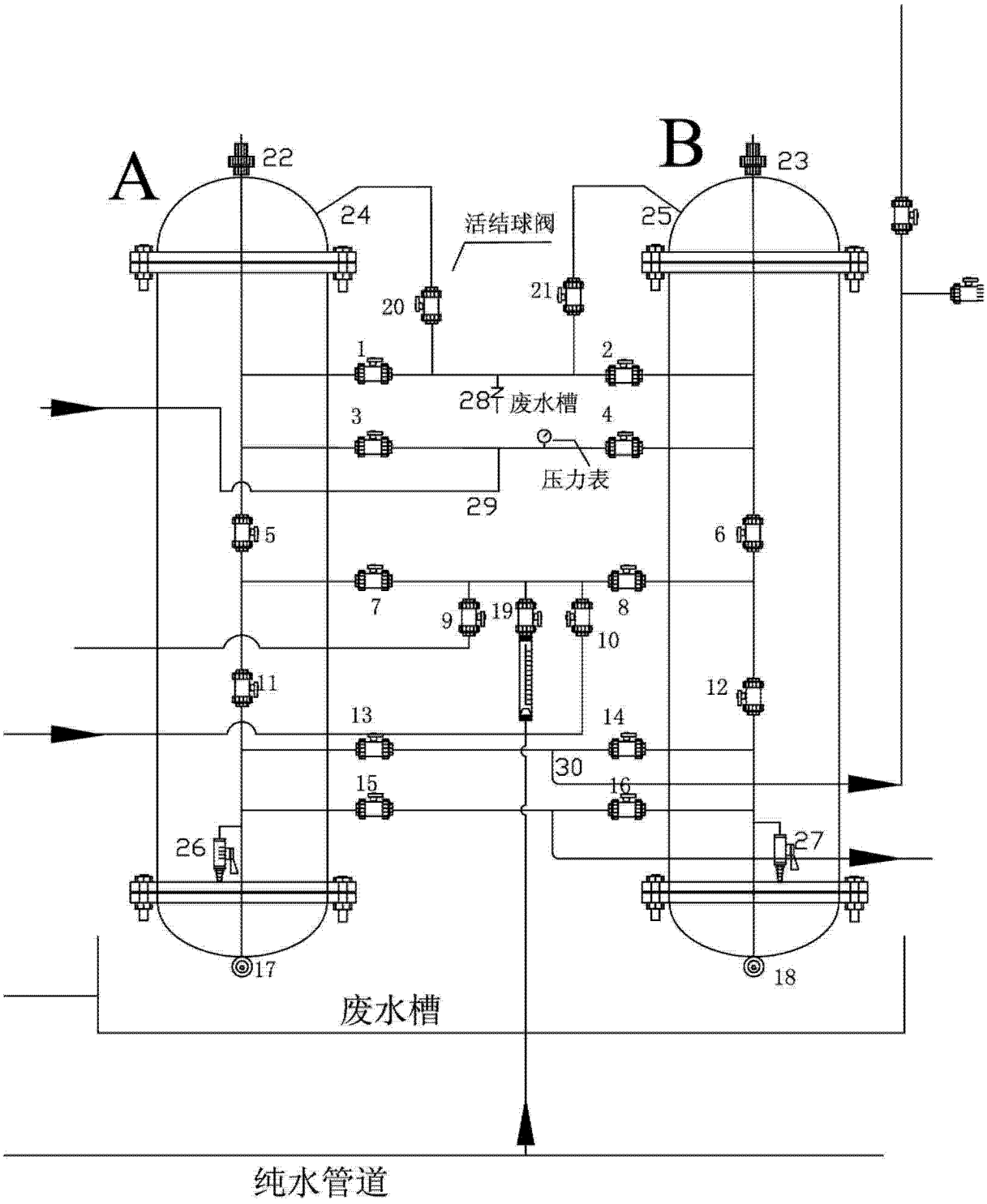

A
B
22
23
24
25
活结球阀
20
21
1
2
28
废水槽
3
4
压力表
29
5
6
7
8
9
19
10
11
12
13
14
30
15
16
26
27
17
18
废水槽
纯水管道

图 3