



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102659274 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 09

(21) 申请号 201210141866. 5

C02F 101/22(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 05. 09

C02F 103/16(2006. 01)

(73) 专利权人 南京大学

地址 210046 江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号

(56) 对比文件

CN 101648757 A, 2010. 02. 17, 实施例 1-3 及图 1.

CN 101982433 A, 2011. 03. 02, 具体实施方式.

CN 102092872 A, 2011. 06. 15, 具体实施方式及图 1、2.

(72) 发明人 刘福强 杨才杰 吴秋原 孙晓文 侯鹏 凌晨 李爱民

杨才杰等. 不锈钢酸洗废水资源化处理技术进展与展望. 《工业水处理》. 2011, 第 31 卷(第 11 期), 1-5.

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207 代理人 蒋海军

审查员 王芳

(51) Int. Cl.

C02F 9/08(2006. 01)

C02F 1/42(2006. 01)

C02F 1/62(2006. 01)

C02F 1/64(2006. 01)

C02F 1/66(2006. 01)

C02F 11/00(2006. 01)

B09B 3/00(2006. 01)

C02F 101/20(2006. 01)

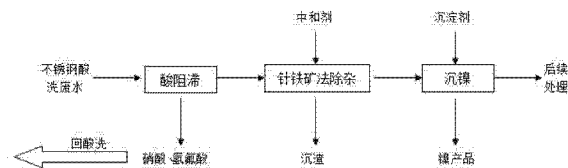
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种不锈钢酸洗废水资源化无害化处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种不锈钢酸洗废水资源化无害化处理方法,属于有毒有害工业废水处理领域。本发明的步骤为:1)酸分离法回收无机酸:将过滤去除悬浮物后的不锈钢酸洗废水泵入树脂柱中,无机酸被吸附在树脂上;2)针铁矿法除杂:重金属离子溶液泵入反应釜中,调节pH为3.5-5.0,持续反应30-90min,重金属离子溶液中的铁、铬、氟以沉渣形式得以去除;3)中和沉淀法回收镍:镍溶液中投加碱液调节pH为9.5-12.5,过滤并洗涤滤渣即得到氢氧化镍;4)沉渣无害化处理:沉渣洗涤后投加石灰粉以实现有害元素的稳定化处理。本发明操作简单、管理方便,所含高浓度无机酸及镍等均实现了资源回收,同时所产生的沉渣实现了无害化处置,实现了经济效益、环境效益和社会效益的统一。



CN 102659274 B

1. 一种不锈钢酸洗废水资源化无害化处理方法,其步骤为:

1) 酸分离法回收无机酸:将过滤去除悬浮物后的不锈钢酸洗废水泵入树脂柱中,无机酸被吸附在树脂上,出水为 $\text{pH}>1.0$ 的重金属离子溶液,待树脂饱和后,停止泵入不锈钢酸洗废水并用空压机将树脂空隙溶液压出,然后用清水逆流再生,将树脂上吸附的无机酸洗脱下来,洗脱的无机酸溶液回用至不锈钢酸洗工段,其中:所述的树脂柱中填装的树脂为阴离子交换树脂,所述的酸分离吸附、再生过程中酸的浓度由电导率测定仪在线监控,当吸附过程出水电导率升至 $40\text{--}120\text{ mS/cm}$ 时停止泵入不锈钢酸洗废水,当再生出水电导率降至 $60\text{--}160\text{mS/cm}$ 时停止再生;

2) 针铁矿法除杂:将步骤 1) 中得到的重金属离子溶液泵入反应釜中,加热至 $80\text{--}95^\circ\text{C}$, 并投加碱液和氯化钙调节 pH 为 $3.5\text{--}5.0$,持续反应 $30\text{--}90\text{min}$,重金属离子溶液中的铁、铬、氟以沉渣形式得以去除,除杂后清液的主要组分为镍,其中:所投加碱液为质量分数 $5\text{--}20\%$ 的 Na_2CO_3 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,氯化钙投加量为氟离子去除量所需钙理论量的 $20\text{--}150\%$;

3) 中和沉淀法回收镍:将步骤 2) 中得到的镍溶液自流入中和槽中,并投加碱液调节 pH 为 $9.5\text{--}12.5$,过滤并洗涤滤渣即得到氢氧化镍;

4) 沉渣无害化处理:将步骤 2) 中得到的沉渣洗涤 $2\text{--}6$ 次,然后在沉渣中投加石灰粉,经处理后的沉渣为无害化污泥。

2. 根据权利要求 1 所述的一种不锈钢酸洗废水资源化无害化处理方法,其特征在于:步骤 3) 所投加的碱液为质量百分比 $5\text{--}20\%$ 的 NaOH 或 Na_2CO_3 。

3. 根据权利要求 2 所述的一种不锈钢酸洗废水资源化无害化处理方法,其特征在于:步骤 4) 中所投加石灰粉的重量为干渣重量的 $0.5\text{--}6\%$ 。

一种不锈钢酸洗废水资源化无害化处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种金属表面处理废水资源化无害化处理技术领域,更具体地说,涉及一种不锈钢酸洗废水的资源化无害化处理方法。

背景技术

[0002] 不锈钢材不仅具有优异的力学、化学和工艺性能,而且其外观精美、强度高、质量轻,在石油、化工、机械、建筑等行业中获得广泛应用。近年来,随着不锈钢消费量的迅猛增长,我国不锈钢产量增长迅速,2006年起稳居世界第一,2009年高达1160万吨。目前制约不锈钢行业升级发展及持续壮大的主要瓶颈因素是其生产过程中所产生的酸洗废水,该酸洗废水具有酸度高(4-7 mol/L)、毒性强(含镍、铬、氟等毒害污染物)、产量大(约1.15 m³/t不锈钢)、难处理等特点。典型不锈钢酸洗废水水质如表1所示。

[0003] 表1 典型不锈钢酸洗废水中主要污染物浓度

[0004]

序号	HNO ₃ (g/L)	HF(g/L)	Fe(g/L)	Cr(g/L)	Ni(g/L)
1	150-180	60-80	30-40	5-10	3-5
2	180-200	40-45	28-30	10-15	5-10

[0005] 传统不锈钢酸洗废水处理方法是中和沉淀法,即往不锈钢酸洗废水中投加熟石灰,中和废水中的酸并将铁镍铬等金属离子和氟离子沉淀下来。这种方法消耗大量中和药剂的同时产生大量含镍铬等重金属和氟化钙的沉渣,被列入国家危险废物名录(HW17 表面处理废物),药剂费用和污泥处理费均非常高。

[0006] 近年来一些企业根据各自废水特点对中和沉淀法作了改进。中国专利CN200710067749.8用氢氧化钠代替石灰作为中和药剂,对废水中的重金属单独沉淀,然后再投加石灰除氟,使产生的重金属污泥和氟化钙分开收集处理。虽然这种工艺产生的重金属污泥具备回炉条件,但由于污泥中镍铬未实现分离回收,镍铬组分随水质的变化波动较大,回炉后难以确定需要补加的镍铬量,不利于不锈钢生产的稳定运行。中国专利ZL200710069398.4采用两段曝气沉淀+酸浸法回收不锈钢酸洗废水中的镍盐铬盐,实现了镍铬与铁的分选回收,但镍铬之间没有得到分离;且镍铬与铁的分选并不彻底,一段曝气沉淀过程中有大量镍铬被氢氧化铁胶体夹带沉入污泥中而造成损失,且酸浸过程pH难以控制,pH过高镍铬浸出率得不到保证,污泥中残留大量镍铬,而pH过低时铁又容易进入镍铬溶液中,降低镍铬回收液的纯度。以上两个专利针对的是低酸度的不锈钢酸洗冲洗废水,对高酸度酸洗废水中酸的回收利用没有相应的解决方案。中国专利CN101648757A提出了一种碳酸钙床除氟除酸,调节pH氧化沉淀除铁,分级沉淀并精制镍、铬的方法,能回收一定量的镍铬,但镍铬回收率不高,在碳酸钙床除氟除酸及氧化沉淀除铁工段均有部分镍铬被氢氧化铁胶体夹带沉淀而造成损失,而且单纯调节pH方法无法实现镍铬的有效分离,沉铬过程中镍同样容易被氢氧化铬胶体吸附而进入铬沉淀中,此专利虽然提出了高酸度不锈钢酸洗废水酸的处理方案,但该方案酸没有得到回收利用。专利CN101993158A是专利CN200710067749.8的改进方法,专利CN101648759A为CN101648757A的改进方法,专利

CN 101875518 A 和专利 CN 102381748 A 为中和沉淀法的简单改进,这些工艺处理效果上虽有所提高,但都没有解决酸的回收利用和镍铬的高效彻底分离问题。

[0007] 镍是硬质合金的重要原料,其应用领域涵盖了从民用产品到航天航空、导弹、潜艇、原子能反应堆等各个行业,是不可缺少的重要金属。随着近年来全球镍消耗量的剧增和镍资源的日益枯竭,镍资源供求矛盾日益尖锐,镍价持续走高。镍,特别是高纯度镍的资源化回收具有良好的市场前景和较高的回收价值。

发明内容

[0008] 发明要解决的技术问题

[0009] 本发明的目的在于克服现有技术中不锈钢酸洗废水处理过程中酸无法回收利用且镍铬无法高效彻底分离的问题,提供了一种不锈钢酸洗废水资源化无害化的处理方法,根据不锈钢酸洗废水的特点,结合污染物排放标准的要求,使废水酸和金属离子得到资源化回收利用的同时,对产生的沉渣实现了无害化处理,实现了经济效益、环境效益和社会效益的统一。

[0010] 技术方案

[0011] 为达到上述目的,本发明提供的技术方案为:

[0012] 本发明的一种不锈钢酸洗废水资源化无害化处理办法,其步骤为:

[0013] 1) 酸分离法回收无机酸:将过滤去除悬浮物后的不锈钢酸洗废水泵入树脂柱中,无机酸被吸附在树脂上,出水为 $\text{pH} > 1.0$ 的重金属离子溶液,待树脂饱和后,停止泵入不锈钢酸洗废水并用空压机将树脂空隙溶液压出,然后用清水逆流再生,将树脂上吸附的无机酸洗脱下来,洗脱的无机酸溶液回用至不锈钢酸洗工段。

[0014] 优选地,步骤 1) 中所述的树脂柱中填装的树脂为阴离子交换树脂;所述的酸分离吸附、再生过程中酸的浓度由电导率测定仪在线监控,当吸附过程出水电导率升至 $40\text{--}120\text{ mS/cm}$ 时停止泵入不锈钢酸洗废水,当再生出水电导率降至 $60\text{--}160\text{ mS/cm}$ 时停止再生。

[0015] 本步骤的酸分离技术是利用某些阴离子交换树脂对酸具有吸附性能而不吸附金属离子的特性来分离酸和金属离子,再通过清水洗脱树脂再生回收酸的一种技术。其原理包括:

[0016] A、电解质相互作用,包括“盐析效应”,树脂被看作高浓度强电解质溶液。

[0017] B、强酸上的质子与树脂母体上苯环的相互作用,苯环表现出非常弱的碱性中心的作用。

[0018] C、由于与外部溶液相比,树脂相介电常数较低,从而使树脂相中强酸形成离子对或者非解离分子。

[0019] D、树脂母体内水的微观结构里过多的质子的熵增或能量降低效应。

[0020] 以上原理解释并未得到广泛认可,酸分离原理尚不明确。其运行的基本程序如下:

[0021] a) 进液:不锈钢酸洗废水由下至上通过填满酸分离树脂的床层,树脂吸附酸洗废水中的硝酸和氢氟酸,而铁、镍、铬等金属离子通过树脂床层从上端出口排出;

[0022] b) 压液:酸分离吸附饱和后,床层上端出水酸浓度迅速上升,床层穿透,立刻停止进液,并用空压机将床层中残留的酸洗废水由上至下压出,直至床层底部不再有残液流

出；

[0023] c) 再生：用清水由上至下对阻滞在树脂上的硝酸、氢氟酸洗涤回收，树脂得到再生，酸浓度降至较低程度后停止再生；

[0024] d) 排空：用空压机将残留在床层上的再生水排空，为下一周期进液做好准备。

[0025] 酸分离技术自 20 世纪 70 年代出现以后，在国外酸与金属离子分离行业获得了广泛应用。近年来这一技术的国产化设备日益成熟，在国内一些行业的应用也开始出现。

[0026] 2) 针铁矿法除杂：将步骤 1) 中得到的重金属离子溶液泵入反应釜中，加热至 80-95℃，并投加碱液和氯化钙调节 pH 为 3.5-5.0，持续反应 30-90min，重金属离子溶液中的铁、铬、氟以沉渣形式得以去除，除杂后清液的主要组分为镍。

[0027] 优选地，步骤 2) 中所投加碱液为质量分数 5-20% 的 Na_2CO_3 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，氯化钙投加量为氟离子去除量所需钙理论量的 20-150%。

[0028] 本步骤的针铁矿法除铁反应方程式为： $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} \downarrow + 3\text{H}^+$ 。反应温度为 80-95℃， $\text{pH} > 2.0$ ，反应过程需不断加碱中和掉反应生成的 H^+ ，以保持 pH 不至降得太低。此温度下， Cr^{3+} 在 $\text{pH} > 3.5$ 时也随铁沉淀下来。由于 Fe^{3+} 在高温下很容易水解生成氢氧化铁胶体而吸附 Ni^{2+} ，造成镍的损失，一般要求 Fe^{3+} 浓度不超过 1000mg/L，但不锈钢酸洗废水中存在大量的 F^- ， F^- 与 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 会形成 FeF^{2+} 、 FeF_2^+ 、 FeF_3 、 FeF_4^- 、 FeF_5^{2-} 、 CrF^{2+} 、 CrF_2^+ 等多种形式的络合物，从而阻碍 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的水解，因而在这一体系中，可以直接针铁矿法除铁、铬，而不必采用 E·Z 法“稀释”后除铁、铬。针铁矿法除铁所得沉渣过滤性能良好，不夹带有价金属，渣量比黄钾铁矾法少，其含铁量也较高。另外，针铁矿具有良好的颜料特性，可用作颜料，同时也是制造铁红、铁黑和磁性材料的原料。

[0029] 3) 中和沉淀法回收镍：将步骤 2) 中得到的镍溶液自流入中和槽中，并投加碱液调节 pH 为 9.5-12.5，过滤并洗涤滤渣即得到氢氧化镍。

[0030] 优选地，步骤 3) 中所投加的碱液为质量百分比 5-20% 的 NaOH 或 Na_2CO_3 。

[0031] 本步骤中加碱沉镍的反应方程式为： $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$ 。查溶度积常数表知，新制备的氢氧化镍的溶度积为 2.0×10^{-15} ，要使沉淀后镍浓度满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 的要求 1mg/L 以下，计算得 pH 要大于 9.03。由于废水成分复杂，实际沉镍 pH 要大于 9.5。碳酸盐与镍盐溶液之间反应比较复杂，总的沉淀反应式可用下式表示：



[0033] 式中，沉淀物由 NiCO_3 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 组成，二者之间的比例 x 和 y 可以变化。沉淀成分与 pH 有关， $\text{pH} < 10$ 时， CO_3^{2-} 是主要的沉淀剂，沉淀固体的主要成分以 NiCO_3 为主； $\text{pH} > 10$ 时， OH^- 是主要沉淀剂，沉淀固体的主要成分以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为主。

[0034] 4) 沉渣无害化处理：将步骤 2) 中得到的沉渣洗涤 2-6 次，洗涤水部分套用后并入步骤 3) 中用于沉淀回收镍，然后在沉渣中投加石灰粉以实现有害元素的稳定化处理，经处理后的沉渣为无害化污泥。

[0035] 优选地，中步骤 4) 中所投加石灰粉的重量为干渣重量的 0.5-6%。

[0036] 有益效果

[0037] 本发明的一种不锈钢酸洗废水资源化无害化处理方法，采用酸分离法回收硝酸氢氟酸，针铁矿法一体化去除铁、铬、氟，中和沉淀法回收镍，与已有的公知技术相比，具有如下显著效果：

[0038] (1)酸回收率高。本发明采用酸分离法回收硝酸、氢氟酸等无机酸,酸回收率高,占地面积小,工艺简单,自动化程度高,能耗低,不消耗任何化学药剂,运行费用低,回收价值大;

[0039] (2)工艺流程短,操作简单,管理方便。本工艺涉及的酸分离技术已有国产化设备,运行稳定,针铁矿法除杂、镍回收等工段只涉及简单的加热、搅拌、沉淀等操作,管理上非常方便,不仅适用于大型不锈钢酸洗企业,还特别适用于中小不锈钢酸洗企业;

[0040] (3)镍回收率、回收纯度高。不锈钢酸洗废水中的金属离子,最具回收价值的是镍,采用针铁矿法除铁、铬,形成的针铁矿晶体颗粒大,沉淀速度快,不存在氢氧化铁胶体对镍的吸附问题,少量粘附在晶体表面的镍也能洗涤下来,镍损失非常少,同时针铁矿法对铁、铬的去除率高,获得的氢氧化镍纯度较高,大大提高了镍的回收价值;

[0041] (4)经济效益、环境效益显著。不锈钢酸洗废水简单中和沉淀法处理产生的中和污泥作为一种危险废物,安全填埋费用非常高,企业难以承受,同时处理药剂费用极高,本发明通过对不锈钢酸洗废水的资源化处理和无害化处置,不仅回收了硝酸、氢氟酸及有价金属镍,创造了可观的经济效益,而且使沉渣实现了无害化,降低了二次污染的风险,避免了高额危废处理费用的产生,经济效益和环境效益十分显著。

附图说明

[0042] 图 1 为本发明的一种不锈钢酸洗废水资源化无害化处理方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0043] 为进一步了解本发明的内容,结合附图和实施例对本发明作详细描述,这些实施例仅用于说明本发明而不限制本发明的适用范围。

[0044] 实施例 1

[0045] 本实施例中待处理的不锈钢酸洗废水取自江苏戴南某不锈钢酸洗厂,水质成分如下表 2 所示。

[0046] 表 2 实施例 1 中不锈钢酸洗废水水质

[0047]

项目	HNO ₃	HF	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	F ⁻ (不包括 HF)
浓度(g/L)	176.4	38.2	31.5	6.7	5.8	34.2

[0048] 本实施例的一种不锈钢酸洗废水资源化无害化处理方法,其工艺流程如图 1 所示,不锈钢酸洗废水经阴离子交换树脂酸阻滞后进行针铁矿法除杂,再进一步进行中和沉淀法回收镍,具体步骤为:

[0049] 1) 酸分离回收硝酸、氢氟酸:将表 2 的不锈钢酸洗废水由下至上泵入装填阴离子交换树脂的 $\phi 50 \times 1000\text{mm}$ 的树脂柱中,通过电导率监控出水酸浓度,当电导率突然上升至 60mS/cm 时,树脂穿透,停止进液。吸附过程中收集的出水为 $\text{pH} > 1.0$ 的金属离子回收液。用空压机由上至下将树脂空隙残水压出,压出水回流至原液中。树脂空隙残水压干后,用清水由上至下洗脱吸附在树脂柱中的硝酸、氢氟酸等无机酸,当出水电导率降至 130mS/cm 时,停止再生。用空压机由上至下将树脂空隙水压出,压出水回用到再生水储罐中。并准备下一酸分离周期。本步骤的分离效果如表 3 所示。

[0050] 表 3 酸分离效果

[0051]

工作吸附容量	酸回收率	金属离子回收率	酸回收液体积	金属离子回收液体积
1.77mol/L	93.2%	82.5%	0.526BV	0.376BV

[0052] 本步骤中酸回收液各组分浓度如表 4 所示,金属离子回收液各组分浓度如表 5 所示。

[0053] 表 4 酸回收液各组分浓度

[0054]

项目	HNO ₃	HF	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	F ⁻ (不包括 HF)
浓度 (g/L)	1.91	1.22	2.47	0.92	0.45	1.47
与原液浓度比	68.3%	64.0%	7.8%	13.8%	7.7%	4.3%

[0055] 通过表 4 可知,酸回收液中铁、镍、铬等金属离子浓度较低,回收的酸液浓度为原液浓度的 60% 以上,但回收体积为处理量的 1.4 倍,总的酸回收率 93.2%。酸回收液加少量浓酸后可回用至不锈钢酸洗工段中。

[0056] 表 5 金属离子回收液各组分浓度

[0057]

项目	pH	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	F ⁻
浓度 (g/L)	2.2	26.1	5.0	5.0	29.1
与原液浓度比	-	82.7%	75.3%	86.9%	85.1%

[0058] 2) 针铁矿法除杂: 取 300mL 酸分离后金属离子溶液于 95℃ 下在三口烧瓶中反应,用 15% 的碳酸钠中和反应产生的酸并调节终点 pH 为 4.5,反应 20min 后投加 25.5g 氯化钙(该氯化钙投加量为氟离子去除量所需钙理论量的 100%) 除氟,继续反应 20min 后结束反应,过滤分离产生的针铁矿渣,滤液成分见表 6 所示,终点滤液体积为 512mL。

[0059] 表 6 针铁矿除杂终点浓度及各离子去除率

[0060]

项目	Fe	Ni	Cr	F
初始 (mg/L)	26100	5025	5038	29100
终点 (mg/L)	4	2678	22	9
去除率 (损失率)	99.97%	9.05%	99.25%	99.97%

[0061] 3) 沉淀回收镍: 用 16% 的氢氧化钠调节除杂后溶液的 pH 为 10.5,中和沉淀回收其中的镍,回收的氢氧化镍产品杂质含量小于 0.5%。

[0062] 4) 沉渣无害化处理: 除杂后的沉渣用 450mL 水洗涤 3 次,每次 150mL,第一次洗涤水并入步骤 3) 进水中沉淀回收镍,第二、第三次洗涤水循环套用至下一周期第一、第二次洗涤过程中,每次洗涤完经压滤过滤后进入下一洗涤环节。洗涤 3 次后在沉渣中投加 0.67g 石灰粉(该石灰粉的重量为干渣重量的 2%),并加少量水搅拌使沉渣和石灰粉混合均匀,压滤后所得沉渣即为无害化沉渣。按 HJ299-2007 硝酸硫酸法做浸出毒性试验。洗涤及浸出毒性实验结果如表 7。

[0063] 表 7 洗涤液浓度和沉渣浸出毒性

[0064]

洗涤次数	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	Cr (mg/L)	F (mg/L)	V (mL)	回收镍量 (mg)
洗涤 1 次	2	629	22	25	150	94.4
洗涤 2 次	1	151	16	23	150	22.7
洗涤 3 次	1	49	12	22	150	7.4
浸出毒性	未检出	未检测	未检出	21	镍总量	124.4
GB5085.3-2007	-	5	15	100	镍总回收率	99.2%

[0065] 实施例 2

[0066] 本实施例处理的废水水质及基本步骤同实施例 1, 不同之处在于: 步骤(1) 中通过电导率监控出水酸浓度, 当电导率突然上升至 40mS/cm 时, 即停止进液, 所得金属离子回收液 pH>1.5, 金属离子回收率降至 75.3%, 树脂再生过程中用清水由上至下洗脱吸附在树脂柱中的硝酸、氢氟酸等无机酸, 当出水电导率降至 160mS/cm 时, 停止再生; 步骤(2) 中金属离子溶液于 80℃ 下在三口烧瓶中反应, 用 5% 的碳酸钠中和反应产生的酸并调节终点 pH 为 5.0, 镍损失率增加至 10.35%, 但加上洗涤回收的镍, 总回收率为 99.3%, 反应 10min 后投加 17.6g 氯化钙(该氯化钙投加量为氟离子去除量所需钙理论量的 70%) 除氟, 继续反应 20min 后结束反应, 氟离子浓度为 11.5mg/L, 除镍后混凝沉淀法能使氟离子浓度降至 10mg/L 以下; 步骤(3) 中用 15% 的 Na₂CO₃ 调节除杂后溶液的 pH 为 9.5; 步骤(4) 中除杂后的沉渣用水洗涤 6 次, 洗涤 6 次后在沉渣中投加 0.30g (该石灰粉的重量为干渣重量的 0.5%) 石灰粉并加少量水搅拌使沉渣和石灰粉混合均匀, 压滤后所得沉渣即为无害化沉渣, 满足 GB 5085.3-2007 的要求。

[0067] 实施例 3

[0068] 本实施例处理的废水水质及基本步骤同实施例 1, 不同之处在于: 步骤(2) 用 10% 的碳酸钠调节终点 pH 为 3.5, 镍的损失率降至 8.5%, 加上洗涤回收的镍, 总回收率为 99.1%, 铬的残留浓度升至 85mg/L, 反应 10min 后投加 28.05g 氯化钙(该氯化钙投加量为氟离子去除量所需钙理论量的 110%) 除氟, 反应结束后氟离子浓度为 6.5mg/L。步骤(4) 中除杂沉渣用水洗涤 2 次后, 投加 2.01g (石灰粉的重量为干渣重量的 6%) 石灰粉进行稳定化, 稳定化后的沉渣浸出毒性满足 GB 5085.3-2007 的要求, 为无害化沉渣。

[0069] 实施例 4

[0070] 本实施例处理的废水水质及基本步骤同实施例 1, 不同之处在于: 步骤(2) 中金属离子溶液于 87℃ 下在三口烧瓶中反应, 用 20% 的 Ca(OH)₂ 调节终点 pH 为 4.5, 镍的损失率升至 15.5%, 加上洗涤回收的镍, 总回收率为 95.6%, 铬、铁的残留浓度均小于 10mg/L, 反应 30min 后投加 5.1g 氯化钙(该氯化钙投加量为氟离子去除量所需钙理论量的 20%) 除氟, 继续反应 60min 后结束反应, 反应结束后氟离子浓度为 5.5mg/L; 步骤(3) 中用 20% 的 Na₂CO₃ 调节除杂后溶液的 pH 为 12.5。

[0071] 实施例 5

[0072] 本实施例处理的废水水质及基本步骤同实施例 1, 不同之处在于: 步骤(2) 除杂反应 10min 后投加 38.25g 氯化钙(该氯化钙投加量为氟离子去除量所需钙理论量的 150%) 除氟, 继续反应 20min 后结束反应, 反应结束后氟离子浓度为 4.5mg/L; 步骤(3) 中用 5% 的 NaOH 调节除杂后溶液的 pH 为 10.5; 步骤(4) 中除杂沉渣用水洗涤 4 次后, 投加 0.15g (该石灰粉的重量为干渣重量的 0.5%) 石灰粉进行稳定化, 稳定化后的沉渣浸出毒性满足 GB 5085.3-2007 的要求, 为无害化沉渣。

[0073] 实施例 1~5, 采用本发明的处理方法, 不锈钢酸洗废水中的硝酸、氢氟酸等无机酸, 酸回收率高达 93% 以上; 本发明中镍的总回收率高达 95% 以上, 镍损失非常少, 同时针铁矿法对铁、铬的去除率高, 获得的氢氧化镍纯度较高, 大大提高了镍的回收价值; 此外, 沉渣实现了无害化, 降低了二次污染的风险, 避免了高额危废处理费用的产生, 经济效益和环境效益十分显著。

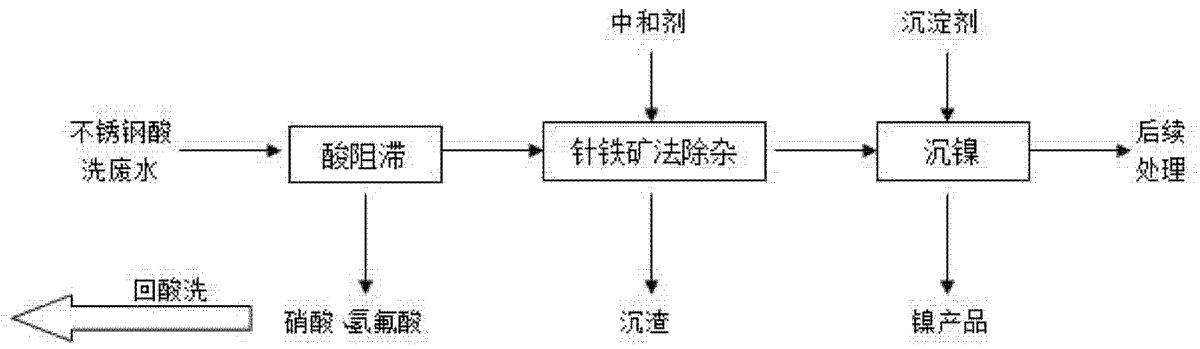


图 1