



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105439360 B

(45)授权公告日 2018.01.30

(21)申请号 201511028459.3

审查员 何智媚

(22)申请日 2015.12.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105439360 A

(43)申请公布日 2016.03.30

(73)专利权人 长沙岱勒新材料科技股份有限公司

地址 410205 湖南省长沙市高新开发区麓云路100号成城工业园14号车间

(72)发明人 彭永强 陈坤 刘白云 易双雄

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

C02F 9/10(2006.01)

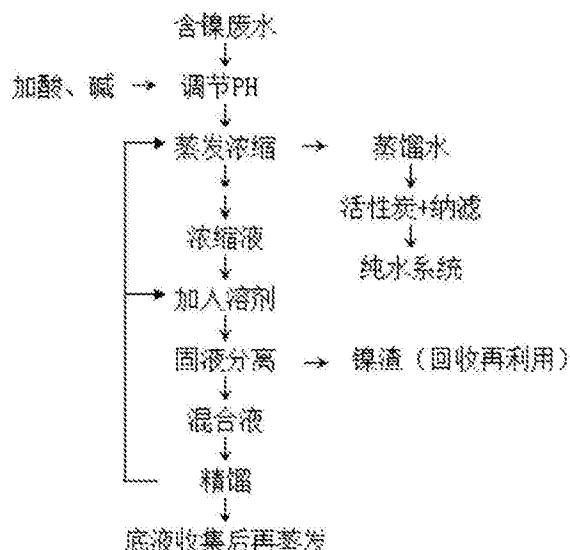
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种含镍废水的处理方法及其处理系统

(57)摘要

本发明提供了一种含镍废水的处理方法，包括以下步骤：A)将含镍废水进行pH值调节，得到调节pH值后的含镍废水；B)将调节pH值后的含镍废水进行蒸发浓缩，得到蒸馏水和浓缩液；C)将所述蒸馏水依次进行活性炭吸附和纳滤，得到出水；D)将所述浓缩液和有机溶剂混合反应后进行固液分离，得到镍渣和含有机溶剂的混合液；E)将所述混合液进行精馏，回收有机溶剂，精馏所得废液返回至步骤B)。本发明提供的含镍废水的处理方法具有节省处理药剂、流程短、成本低、无腐蚀、处理量大和处理系统占地面积小等特点；此方法对于含镍废水中的复杂成分均有很好的适应性，能处理各种含有络合剂的含镍废水。本发明还提供了一种含镍废水的处理系统。



1. 一种含镍废水的处理方法,包括以下步骤:

A) 含镍废水的总镍含量为1~15g/L,COD为1000~100000mg/L,将所述含镍废水加入酸或碱调节pH值至6~10,得到调节pH值后的含镍废水;

B) 将调节pH值后的含镍废水蒸发浓缩至体积为原来体积的5%~50%,得到蒸馏水和浓缩液;

C) 将所述蒸馏水依次进行活性炭吸附和纳滤,得到出水;

D) 将所述浓缩液和有机溶剂混合反应后进行固液分离,得到镍渣和含有机溶剂的混合液;所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、丙醇、乙醚和丙酮中的一种或几种;

E) 将所述混合液进行精馏,回收有机溶剂,精馏所得废液返回至步骤B)。

2. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤C)在进行活性炭吸附之前,还包括将所述蒸馏水进行砂滤过滤。

3. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤E)中,所述精馏的温度为30℃~90℃。

一种含镍废水的处理方法及其处理系统

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域，尤其涉及一种含镍废水的处理方法及其处理系统。

背景技术

[0002] 在电镀金刚石工具产品中，需要使用到镍电沉积在产品上，因此在生产过程中就会产生含镍废水。在含镍废水中，同时含有大量的有机络合剂，镍离子被络合剂结合形成络合物，这样的含镍废水处理达标困难，属于电镀环保行业的难处理废水。

[0003] 目前，常用的废水处理方法包括化学沉淀法、离子交换法、吸附法、电渗析法及反渗透法等。比如，申请号为201410767488.0的中国专利文献公开了一种含镍废水处理方法，该处理方法包括：利用含镍废水收集池收集含镍废水并将废水泵入破络氧化池；向所述破络氧化池中添加硫酸直至所述破络氧化池中的pH值在2.0-2.5之间；然后，向所述破络氧化池中加入硫酸亚铁和双氧水破除镍的络合物，使得镍的络合物破除形成自由镍；并将处理后的废水流入一级反应沉淀池；向所述一级反应沉淀池中添加石灰直至所述一级反应沉淀池中的pH值在10.0-10.5之间；然后，向所述一级反应沉淀池中加入混凝剂使其混凝沉淀；将沉淀物进行泥水分离处理；将处理后的废水流入二级反应池；向所述二级反应沉淀池中加入漂水氧化掉废水中残留的氰化物及其它有机络合物，并将所述二级反应沉淀池中的pH值调节到10.0-10.5之间再沉淀；将所述二级反应沉淀池中的沉淀物进行泥水分离处理；将经过所述二级反应沉淀池处理后的废水以及对所述沉淀物进行泥水分离处理而分离出的废水泵入过滤系统中；利用所述过滤系统过滤掉来自所述二级反应沉淀池的废水及对所述沉淀物进行泥水分离处理而分离出废水中的少量泥巴及部分悬浮物。

[0004] 上述含镍废水处理方法需要先调节pH至酸性，再利用硫酸亚铁和双氧水组成的芬顿试剂，去处理破络，需要消耗大量的药剂，同时会产生大量的铁渣；然后，需要再调节pH值至碱性，混凝沉淀，需加入混凝剂，药剂加入量大。因此，上述处理方法存在工艺流程长和成本高等缺点。

发明内容

[0005] 有鉴于此，本申请提供一种含镍废水的处理方法及其处理系统，本发明提供的处理方法的处理效果达到国家标准，且流程短、成本低。

[0006] 本发明提供一种含镍废水的处理方法，包括以下步骤：

[0007] A) 将含镍废水进行pH值调节，得到调节pH值后的含镍废水；

[0008] B) 将调节pH值后的含镍废水进行蒸发浓缩，得到蒸馏水和浓缩液；

[0009] C) 将所述蒸馏水依次进行活性炭吸附和纳滤，得到出水；

[0010] D) 将所述浓缩液和有机溶剂混合反应后进行固液分离，得到镍渣和含有机溶剂的混合液；

[0011] E) 将所述混合液进行精馏，回收有机溶剂，精馏所得废液返回至步骤B)。

- [0012] 优选地，步骤A) 含镍废水的总镍含量为1~15g/L，COD为1000~100000mg/L。
- [0013] 优选地，步骤A) 具体为：将含镍废水加入酸或碱调节pH值至6~10，得到调节pH值后的含镍废水。
- [0014] 优选地，步骤B) 具体为：将调节pH值后的含镍废水蒸发浓缩至体积为原来体积的5%~50%，得到蒸馏水和浓缩液。
- [0015] 优选地，步骤C) 在进行活性炭吸附之前，还包括将所述蒸馏水进行砂滤过滤。
- [0016] 优选地，步骤D) 中，所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、丙醇、乙醚和丙酮中的一种或几种。
- [0017] 优选地，步骤E) 中，所述精馏的温度为30℃~90℃。
- [0018] 本发明还提供一种含镍废水的处理系统，包括：
- [0019] 调节含镍废水pH值的调节池；
- [0020] 入口与所述调节池相连的蒸发装置，所述蒸发装置具有蒸馏水出口和浓缩液出口；
- [0021] 与所述蒸发装置的蒸馏水出口相连的活性炭过滤器；
- [0022] 与所述活性炭过滤器相连的纳滤器；
- [0023] 与所述蒸发装置的浓缩液出口相连的反应釜；
- [0024] 与所述反应釜相连的固液分离装置，所述固液分离装置具有固体出口和液体出口；
- [0025] 入口与所述固液分离装置的液体出口相连的精馏装置，所述精馏装置具有溶剂出口和废液出口，所述精馏装置的废液出口与蒸发装置的入口相连。
- [0026] 优选地，所述蒸发装置为MVR蒸发器。
- [0027] 优选地，还包括砂滤过滤器，所述砂滤过滤器分别与蒸发装置的蒸馏水出口、活性炭过滤器相连。
- [0028] 与现有技术相比，本发明实施例首先将含镍废水引入调节池，加入酸或碱调节其pH值；然后将调节pH值后的含镍废水在蒸发装置中进行蒸发浓缩，得到蒸馏水和浓缩液。本发明将蒸发出来的蒸馏水通过活性炭过滤器进行活性炭吸附，再用纳滤器处理，纳滤器处理后的出水可回用至生产系统，用作纯水系统的原水。本发明实施例在反应釜中将蒸发的浓缩液加入有机溶剂，利用绝大部分无机盐在有机溶剂中溶解度小，使其中的镍盐和其他盐类完全析出，通过固液分离装置，分离得到粗镍盐，同时得到含有有机溶剂的滤液。最后，本发明实施例将得到的含有有机溶剂的滤液用精馏器进行精馏，使有机溶剂得到回收，可以再重复利用，而精馏所得废液则回到蒸发浓缩步骤进行蒸发。本发明处理后的出水符合国家标准，可回用至生产系统，从而实现水的循环利用和废水零排放；处理后的镍盐可回收、再重复利用。本发明提供的含镍废水的处理方法具有节省处理药剂、流程短、成本低、无腐蚀、处理量大和处理系统占地面积小等特点；此方法对于含镍废水中的复杂成分均有很好的适应性，能处理各种含有络合剂的含镍废水。

附图说明

- [0029] 图1为本发明实施例提供的含镍废水的处理方法的流程示意图。

具体实施方式

[0030] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，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。

- [0031] 本发明提供了一种含镍废水的处理方法，包括以下步骤：
- [0032] A) 将含镍废水进行pH值调节，得到调节pH值后的含镍废水；
- [0033] B) 将调节pH值后的含镍废水进行蒸发浓缩，得到蒸馏水和浓缩液；
- [0034] C) 将所述蒸馏水依次进行活性炭吸附和纳滤，得到出水；
- [0035] D) 将所述浓缩液和有机溶剂混合反应后进行固液分离，得到镍渣和含有机溶剂的混合液；
- [0036] E) 将所述混合液进行精馏，回收有机溶剂，精馏所得废液返回至步骤B)。

[0037] 本发明提供的含镍废水处理技术对成分复杂的含镍废水均可处理，处理效果好，废水的处理量大、消耗的药剂少，流程短，成本相对较低。

[0038] 参见图1，图1为本发明实施例提供的含镍废水的处理方法的流程示意图。本发明实施例首先针对含镍废水，通过加酸或碱调节pH值。

[0039] 在本发明中，所述含镍废水可以是镍电镀废水，可以是镍化学镀废水，也可以是清洗废水、含酸废水等，还可以是这几种废水组合而成的混合废水。在本发明的一些实施例中，所述含镍废水的总镍含量为1~15g/L，COD为1000~10000mg/L。在本发明的一些实施例中，所述含镍废水的总镍含量为1~10g/L，如8g/L；COD为5000~50000mg/L。在本发明的一些实施例中，所述含镍废水的COD为8000~10000mg/L。在本发明的实施例中，所述含镍废水的SS为1g/L；pH值为1~2。本领域公知COD即化学需氧量，是指在一定严格的条件下，水中的还原性物质在外加的强氧化剂的作用下，被氧化分解时所消耗氧化剂的数量，以氧的mg/L表示；SS指悬浮在水中的固体物质。

[0040] 在本发明的实施例中，所述含镍废水的处理量为10m³~20m³。本发明实施例在含镍废水中加入酸或碱进行pH值调节，其中，所述酸优选自硫酸、盐酸和硝酸中的一种或几种的组合；所述碱优选自纯碱、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化镁中的一种或几种的组合。本发明优选调节pH值至6~10，更优选调节至6~8。

[0041] 调节好pH值后，本发明实施例将废水进行蒸发浓缩，得到蒸馏水和浓缩液。所述蒸发浓缩可采用单效或多效蒸发器进行，也可以采用蒸汽机械再压缩(MVR)技术进行蒸发。本发明优选采用MVR技术进行蒸发浓缩，这样更加的节能。

[0042] 本发明实施例将调节pH值后的含镍废水蒸发浓缩至体积为原来体积的5%~50%，得到蒸馏水和浓缩液。在本发明中，所述蒸发浓缩可以连续进料，连续出料，非常节能；在本发明实施例中，处理每吨废水的耗电量在30KWH左右。

[0043] 本发明实施例将蒸发出来的蒸馏水进行活性炭吸附，再通过纳滤，纳滤处理后的出水可完全进入纯水生产系统循环使用。在进行活性炭吸附之前，本发明优选还包括将所述蒸馏水进行砂滤过滤；即蒸发浓缩得到的蒸馏水可先通过砂滤过滤器过滤，然后通过活性炭过滤器吸附，接着再通过纳滤处理，得到出水，可用作纯水系统的原水。其中，所述活性

炭吸附和纳滤等均为本领域技术人员所熟知的技术手段，本发明没有特殊限制。

[0044] 本发明实施例将蒸发的浓缩液加入有机溶剂，混合反应后进行固液分离，得到镍渣和混合液。

[0045] 本发明在蒸发的浓缩液中加入有机溶剂，进行反应，使其中的镍盐和其他盐类等悬浮物完全析出，经固液分离脱除，得到粗镍盐即镍渣，可回收再利用。同时，本发明固液分离得到含有机溶剂的混合液。在本发明中，所述有机溶剂优选自甲醇、乙醇、丙醇、乙醚和丙酮中的一种或几种，更优选为乙醇或丙醇。在本发明的实施例中，所述有机溶剂与处理的含镍废水的体积比可为(0.05~10):1，优选为(0.1~6):1。在本发明中，所述固液分离可采用压滤机、高效离心机或其他固液分离装置进行，得到镍渣和滤液。本发明实施例采用滤布介质进行固液分离，得到粗镍盐和混合液；其中，滤布的材质可为丙纶；滤布的目数大于800目即可。

[0046] 分离得到含有机溶剂的混合液后，本发明实施例将其通过精馏，回收得到有机溶剂；剩余的溶液即精馏所得废液则收集后，返回至蒸发浓缩步骤再蒸发，进而得到出水。

[0047] 本发明溶剂精馏可采用精馏塔等设备进行，使溶剂得到全部地回收，然后可将回收得到的溶剂再重复利用。理论上本发明全程不消耗有机溶剂，只要做极少量的补加即可。本发明实施例进行减压精馏；溶剂精馏时，温度优选设定为30℃~90℃，更优选为50℃~85℃。

[0048] 经过本发明的工艺处理，处理后的水的镍离子和其他重金属离子远小于0.1ppm，超过国家一级排放标准，且COD值小于50mg/L，达到国家标准。本发明处理效果很好，可实现水的循环利用和废水零排放，同时可实现镍的资源回收利用。此外，本发明还具有废水的处理量大、消耗的药剂少，流程短，适应性强、成本低和处理系统占地面积小等特点。

[0049] 相应地，本发明还提供了一种含镍废水的处理系统，包括：

[0050] 调节含镍废水pH值的调节池；

[0051] 入口与所述调节池相连的蒸发装置，所述蒸发装置具有蒸馏水出口和浓缩液出口；

[0052] 与所述蒸发装置的蒸馏水出口相连的活性炭过滤器；

[0053] 与所述活性炭过滤器相连的纳滤器；

[0054] 与所述蒸发装置的浓缩液出口相连的反应釜；

[0055] 与所述反应釜相连的固液分离装置，所述固液分离装置具有固体出口和液体出口；

[0056] 入口与所述固液分离装置的液体出口相连的精馏装置，所述精馏装置具有溶剂出口和废液出口，所述精馏装置的废液出口与蒸发装置的入口相连。

[0057] 本发明提供的含镍废水的处理系统主要由调节池、蒸发装置、活性炭过滤器、纳滤器、反应釜、固液分离装置和精馏装置组成，具有构成简单、流程短、占地面积小，处理效果好，处理量大和成本低等特点。

[0058] 本发明提供的处理系统包括调节池，可采用本领域常用的pH值调节池来调节含镍废水的pH值。所述调节池具有废水入口和出水口，含镍废水通过废水入口进入调节池，加入酸或碱调节pH值后，从出水口引出。

[0059] 本发明提供的处理系统包括蒸发装置，其入口与调节池相连；调节pH值后的含镍

废水在蒸发装置中进行蒸发浓缩，得到蒸馏水和浓缩液。所述蒸发装置具有蒸馏水出口和浓缩液出口，分别相应地引出蒸发得到的蒸馏水和浓缩液。所述蒸发装置可以是单效或多效蒸发器，也可以是蒸汽机械再压缩蒸发器（MVR蒸发器）。在本发明中，所述蒸发装置优选为MVR蒸发器，更加节能，成本很低。所述MVR蒸发器主要包括蒸发器、换热器和分离器等，本发明实施例采用本领域常用的MVR蒸发器即可。在本发明中，对所述蒸发装置可以连续进料，连续出料，非常节能。

[0060] 本发明提供的处理系统包括活性炭过滤器，其与蒸发装置的蒸馏水出口相连。作为优选，本发明提供的处理系统还包括砂滤过滤器，所述砂滤过滤器分别与蒸发装置的蒸馏水出口、活性炭过滤器相连。在本发明的实施例中，蒸发浓缩得到的蒸馏水先通过砂滤过滤器过滤，接着通过活性炭过滤器吸附；本发明对所述砂滤过滤器和活性炭过滤器没有特殊限制。本发明提供的处理系统包括与活性炭过滤器相连的纳滤器，经过活性炭过滤器吸附的水再通过纳滤器处理，得到出水；纳滤器处理后的出水可回用至生产系统，用作纯水系统的原水。其中，所述纳滤器包括纳滤膜，其为本领域技术人员熟知的过滤设备，本发明没有特殊限制。

[0061] 本发明提供的处理系统包括反应釜，其与上述蒸发装置的浓缩液出口相连。本发明提供的处理系统包括固液分离装置，其与反应釜相连。所述固液分离装置具有固体出口和液体出口；在本发明的实施例中，将蒸发的浓缩液放至反应釜中，加入有机溶剂进行反应，利用绝大部分无机盐在有机溶剂中溶解度小，使其中的镍盐和其他盐类完全析出，通过固液分离装置得到粗镍盐，同时得到含有机溶剂的滤液。其中，所述反应釜为本领域技术人员熟知的设备。在本发明中，所述固液分离装置可以是压滤机、高效离心机或其他固液分离装置。本发明实施例的固液分离装置包括滤布介质，滤布的材质可为丙纶；滤布的日数大于800目即可。

[0062] 本发明提供的处理系统包括入口与所述固液分离装置的液体出口相连的精馏装置，所述精馏装置具有溶剂出口和废液出口，所述精馏装置的废液出口与蒸发装置的入口相连。在本发明实施例中，得到的含有机溶剂的滤液用精馏器进行精馏，使有机溶剂得到回收，可以再重复利用，而精馏所得废液则回到蒸发装置进行再蒸发。本发明对所述精馏装置没有特殊限制，可采用本领域常规的精馏塔设备。理论上本发明全程不消耗有机溶剂，只要做极少量的补加即可。本发明实施例在精馏塔中通过减压精馏回收溶剂；溶剂精馏时，温度优选设定为30℃～90℃，更优选为50℃～85℃。

[0063] 本发明实施例应用上述处理系统时，首先将含镍废水引入调节池，加入酸或碱调节其pH值；然后将调节pH值后的含镍废水在蒸发装置中进行蒸发浓缩，得到蒸馏水和浓缩液。本发明将蒸发出来的蒸馏水通过活性炭过滤器进行活性炭吸附，再用纳滤器处理，纳滤器处理后的出水可回用至生产系统，用作纯水系统的原水。本发明实施例将蒸发的浓缩液加入有机溶剂，利用绝大部分无机盐在有机溶剂中溶解度小，使其中的镍盐和其他盐类完全析出，通过固液分离装置，分离得到粗镍盐，同时得到含有机溶剂的滤液。最后，本发明实施例将得到的含有机溶剂的滤液用精馏装置进行精馏，使有机溶剂得到回收，可以再重复利用，而精馏所得废液则回到蒸发装置进行蒸发。

[0064] 采用上述处理系统，本发明处理后的出水符合国家标准，可回用至生产系统；本发明药剂消耗小、且药剂腐蚀性小，有机溶剂能完全重复利用。在本发明中，整个工艺流程实

现了水的循环利用和废水零排放,可称为含镍废水的循环再利用处理方法;同时处理得到的镍盐也能得到充分地回收。因此,本发明提供的含镍废水的处理系统构成简单、流程短、占地面积小,处理效果好。

[0065] 为了进一步理解本申请,下面结合实施例对本申请提供的含镍废水的处理方法及其处理系统进行具体地描述。

[0066] 实施例1

[0067] 含镍废水的处理量为 10m^3 ,含镍废水的总镍为 8g/L ,COD为 10000mg/L , $\text{PH}=1.5$ 。

[0068] 将上述含镍废水引入调节池,加入氢氧化钙调节 PH 值至 8.0 ,然后进入多效蒸发器进行蒸发浓缩,蒸发后的浓缩液体积为 1.8m^3 ,其余为蒸馏水的体积;将蒸发后的浓缩液放出至反应釜中,加入乙醇 1.5m^3 ,搅拌后通过压滤机(采用丙纶滤布,目数大于 800 目)分离,得到镍渣和母液;将母液打至精馏塔内进行精馏,精馏温度为 85°C ,精馏后的乙醇为 491L ,继续回用,剩余残液为 80L ,则回至前端再蒸发。

[0069] 蒸发浓缩得到的蒸馏水先通过砂滤器过滤,接着通过活性炭过滤器进行活性炭吸附,再用纳滤器处理,纳滤器处理后的出水可回用至生产系统,用作纯水系统的原水。纳滤处理后水的水质包括:总 $\text{Ni}=0.0012\text{mg/L}$, $\text{COD}=15\text{mg/L}$, $\text{PH}=6.5$;回收的镍渣为 520Kg 。

[0070] 实施例2

[0071] 含镍废水的处理量为 20m^3 ,含镍废水的总镍为 1g/L ,COD为 8000mg/L , $\text{PH}=1.0$ 。

[0072] 将上述含镍废水引入调节池,加入碳酸钠调节 PH 值至 6.0 ,然后进入MVR蒸发器进行蒸发浓缩,蒸发后的浓缩液体积为 2.3m^3 ,其余为蒸馏水的体积;将蒸发后的浓缩液放出至反应釜中,加入丙醇 1.1m^3 ,搅拌后通过高效离心机分离,得到镍渣和母液;将母液打至精馏塔内进行精馏,精馏温度为 85°C ,精馏后的乙醇继续回用,剩余残液为 100L ,则回至前端再蒸发。

[0073] 蒸发浓缩得到的蒸馏水先通过砂滤器过滤,接着通过活性炭过滤器进行活性炭吸附,再用纳滤器处理,纳滤器处理后的出水可回用至生产系统,用作纯水系统的原水。纳滤处理后水的水质包括:总 $\text{Ni}=0.0023\text{mg/L}$, $\text{COD}=20\text{mg/L}$, $\text{PH}=6.8$;回收的镍渣为 230Kg 。

[0074] 由以上实施例可知,经过本发明的工艺处理,处理后的水的镍离子和其他重金属离子远小于 0.1ppm ,超过国家一级排放标准,且COD值小于 50mg/L ,达到国家标准。本发明处理效果很好,可实现水的循环利用和废水零排放,同时可实现镍的资源回收利用。此外,本发明还具有废水的处理量大、消耗的药剂少,流程短,适应性强、成本低和处理系统占地面积小等特点。

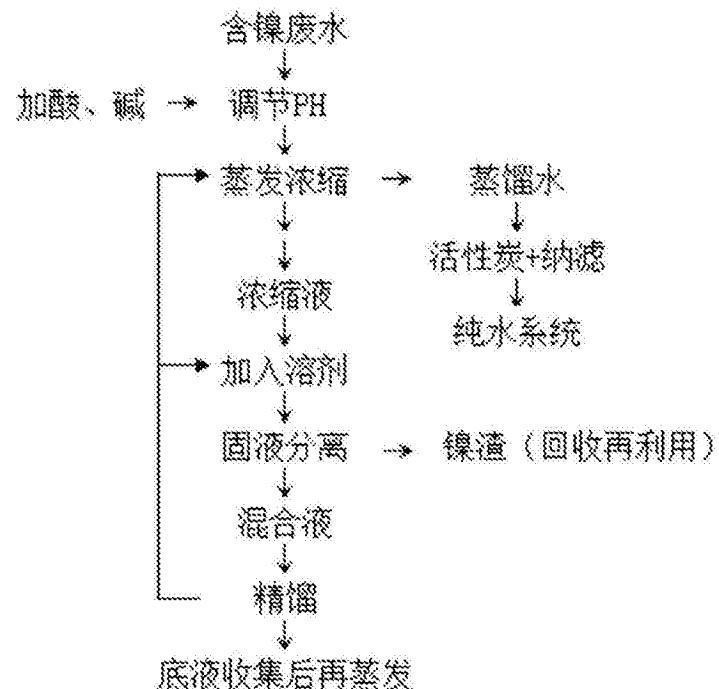


图1