



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102616961 A

(43) 申请公布日 2012.08.01

(21) 申请号 201210087865.7

(22) 申请日 2012.03.29

(71) 申请人 李朝林

地址 518000 广东省深圳市福田区益田村
121 栋 8D

(72) 发明人 李朝林 刘鹏 崔海波 陆钢

(74) 专利代理机构 北京中恒高博知识产权代理
有限公司 11249

代理人 高松

(51) Int. Cl.

C02F 9/06 (2006.01)

C01B 25/26 (2006.01)

C02F 103/16 (2006.01)

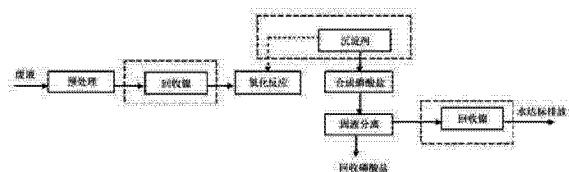
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种降解化学镀镍废液中有机污染物并回收磷酸盐的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种降解化学镀镍废液中有机污染物并回收磷酸盐的方法,属于环保的废水处理和资源回收技术领域。该方法通过氧化技术将废水中有机污染物氧化分解,同时将废水中次亚磷酸根和亚磷酸根氧化成正磷酸根,并和非金属或金属离子沉淀回收磷酸盐以及回收镍。本方法在处理废水的同时,实现了资源回收,具有较好的环境效益和经济效益,应用前景广阔。



1. 一种降解化学镀镍废液中有有机污染物并回收磷酸盐的方法,该方法包括如下步骤:
 - A. 将化学镀镍废液收集排放到调节池;
 - B. 将调节池中的化学镀镍废液进行过滤,除掉废水中颗粒状悬浮物;
 - C. 通过离子交换、电泳、置换的方法将镍离子回收;
 - D. 将化学镀镍废液进行氧化分解处理,使其中次亚磷酸根和亚磷酸根氧化成正磷酸根,并使其与非金属或金属离子形成磷酸盐沉淀;
 - E. 固液分离磷酸盐沉淀和废水,废水处理 COD、磷、镍含量达标后排放;
 - F. 将分离后的磷酸盐干燥、储存。
2. 根据权利要求 1 所述的降解化学镀镍废液中有有机污染物并回收磷酸盐的方法,其特征是:所述的化学镀镍废液为所有未使用或已使用过的化学镀镍槽液。
3. 根据权利要求 1 所述的降解化学镀镍废液中有有机污染物并回收磷酸盐的方法,其特征是:所述的化学镀镍废液中含有有机物、次磷酸根、亚磷酸根、正磷酸根、镍离子等非金属离子和金属离子中的一种或多种。
4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的降解化学镀镍废液中有有机污染物并回收磷酸盐的方法,其特征是:所述的氧化技术包括普通的氧化技术或臭氧、催化湿式氧化、紫外催化湿式氧化、芬顿、类芬顿、铁碳床中的一种或几种的组合。
5. 根据权利要求 1 所述的降解化学镀镍废液中有有机污染物并回收磷酸盐的方法,其特征是:用于生成磷酸盐的非金属离子和金属离子为废液中本身含有,或另外添加。
6. 根据权利要求 1 或 5 所述的降解化学镀镍废液中有有机污染物并回收磷酸盐的方法,其特征是:用于生成磷酸盐的非金属离子和金属离子的种类包括铵根离子、镁离子、钙离子、铁离子、铝离子中的一种或几种组合。
7. 根据权利要求 1 所述的降解化学镀镍废液中有有机污染物并回收磷酸盐的方法,其特征是:干燥回收磷酸盐的方法包括喷雾干燥、冷冻干燥、烘箱干燥、自然干燥、微波干燥的一种或多种。

一种降解化学镀镍废液中有机污染物并回收磷酸盐的方法

技术领域

[0001] 本发明公开一种回收磷酸盐的方法,用于污水处理和磷资源回收,属于涉及工业废弃物处理及资源化的技术领域,特别是一种同时降解化学镀镍废液中有机污染物并回收正磷酸盐的方法。

背景技术

[0002] 化学镀镍是一种国内外广泛应用的工业表面处理工艺,化学镀镍有镀层均匀、耐腐蚀、硬度高、耐磨性好、无需外加电源、对镀件形状没有特殊要求等优点,所以得到了迅速的发展,化学镀镍被广泛的应用在航天、机械制造、石油化工、电子工业、电力机车、塑料工业等表面处理过程中,是当代非常重要的表面处理技术。但是,化学镀镍在广泛应用的同时,也产生了越来越多的环境问题。以次亚磷酸钠作为还原剂,硫酸镍为主盐的化学镀镍过程反应式为:



从化学反应式可以看出,随着反应过程的进行,由于盐分和有机物的积累,镀液质量会下降,最后导致镀液报废。报废的化学镀镍废液里面含有大量污染物质,主要有镍离子、有机物、次磷酸根、亚磷酸根、正磷酸根、硫酸根、钠离子等。其中,镍离子有 2~7g/L,是一种贵重金属,对环境污染严重,是致癌物质,属于第一类污染物;总磷含量有几克每升到几十克每升不等,磷会造成水体富营养化,大量的磷排放到水中对水质污染严重;另外,老化液中含有大量的有机物,COD 一般 10000mg/L 以上,造成水体污染严重。

[0003] 处理化学镀镍废液主要包括三个方面:1)化学镀镍废液中有机物的降解,因其中有机物浓度很高,COD 大多在几万毫克每升,处理难度极大,目前没有通用的有效方法;2)从化学镀镍废水中回收镍,该方向的技术比较成熟,目前绝大多数化学镀镍废水都实现了镍的回收;3)磷回收,磷的回收技术还远远落后,其主要原因是,废液中磷主要以亚磷和次磷的形式存在,无法通过直接沉淀将其有效去除,而次亚磷酸根和亚磷酸根均为很难氧化的物质,一般的物理化学方法无法将其氧化,所以回收难度也极大。

[0004] 综上,虽然化学镀镍废水中含有大量可回收资源,因为存在很多技术难以解决的问题,或使其处理净化难度大,资源回收困难。

发明内容

[0005] 针对上述提到的现有技术瓶颈,致使化学镀镍废水污染严重,资源回收困难的问题,本发明提供一种处理和综合利用化学镀镍废液的方法,将化学镀镍废液处理达标的同时,从中回收磷酸盐。

[0006] 为了实现以上目的,本发明提供的技术方案是:一种降解化学镀镍废液中有机污染物并回收磷酸盐的方法,该方法包括如下步骤:

A、将化学镀镍废液收集排放到调节池;

B、将调节池中的化学镀镍废液进行过滤,除掉废水中颗粒状悬浮物;

C、通过离子交换、电泳、置换的方法将镍离子回收；

D、将化学镀镍废液进行氧化分解处理，使其中次亚磷酸根和亚磷酸根氧化成正磷酸根，并使其与非金属或金属离子形成磷酸盐沉淀；

E、固液分离磷酸盐沉淀和废水，废水处理 COD、磷、镍含量达标后排放；

F、将分离后的磷酸盐干燥、储存。

[0007] 所述的化学镀镍废液为所有未使用或已使用过的化学镀镍槽液。

[0008] 所述的化学镀镍废液中含有有机物、次磷酸根、亚磷酸根、正磷酸根、镍离子等非金属离子和金属离子中的一种或多种。

[0009] 所述的氧化技术包括普通的氧化技术或臭氧、催化湿式氧化、紫外催化湿式氧化、芬顿、类芬顿、铁碳床中的一种或几种的组合。

[0010] 用于生成磷酸盐的非金属离子和金属离子为废液中本身含有，或另外添加。

[0011] 用于生成磷酸盐的非金属离子和金属离子的种类包括铵根离子、镁离子、钙离子、铁离子、铝离子中的一种或几种组合。

[0012] 干燥回收磷酸盐的方法包括喷雾干燥、冷冻干燥、烘箱干燥、自然干燥、微波干燥的一种或多种。

[0013] 本发明的有益效果是：

(1) 本发明提供的从化学镀镍废液中回收磷酸盐的方法，因其是氧化技术，可以将化学镀镍废液中 COD 氧化降解达到环保相关排放标准；

(2) 在氧化降解有机物的同时，本技术可将次亚磷酸根和亚磷酸根氧化为正磷酸根，并投加沉淀剂将正磷酸根去除，从而达到去除废液中磷的目的，并且使废液中磷含量低于环保相关排放标准；

(3) 由于有机物的氧化去除，破坏了镍离子和有机物的络合物，使得镍离子的进一步去除更为彻底；

(4) 因投入了磷酸根的沉淀剂，可以回收磷酸盐，在处理废液中 COD 和磷达标排放的同时，实现了磷资源回收，具有很大的环境效益和经济效益。

[0014] 综上，本发明所述方法具有废液处理效率高、有机物和磷去除彻底、工艺清洁绿色和回收资源等诸多优点，具有很高的实用价值，应用前景广阔。

[0015] 下面将结合附图和具体实施方式对本发明做进一步说明。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明技术原理流程示意图。

具体实施方式

[0017] 本实施例为本发明优选实施方式，其他凡其原理和基本结构与本实施例相同或近似的，均在本发明保护范围之内。

[0018] 本发明实施例提供一种同时降解化学镀镍废液中有机污染物并回收磷酸盐的方法，包括如下步骤：

A、将化学镀镍废液收集排放到调节池，所述的化学镀镍废液包括所有未使用或已使用过的化学镀镍槽液；其中含有有机物、次磷酸根、亚磷酸根、正磷酸根、镍离子等非金属离子

和金属离子中的一种或多种,且不只限于这些离子;可以是镍离子已经被回收过的,也可以是未回收过镍的;

B、将调节池中的化学镀镍废液进行过滤,除掉废水中颗粒状悬浮物;

C、如果是已经过镍回收的废液可直接进入下一步;如果是未经过镍回收的废液,可通过离子交换、电泳、置换的方法将镍离子先回收。

[0019] 将化学镀镍废液进行氧化分解处理,使其中次亚磷酸根和亚磷酸根氧化成正磷酸根,并使其与非金属或金属离子形成磷酸盐沉淀;所述的氧化技术包括各种普通的氧化技术和各种高级氧化技术,可以是普通氧化剂氧化或臭氧、催化湿式氧化、紫外催化湿式氧化、芬顿、类芬顿、铁碳床中的一种或几种的组合。

[0020] 投入沉淀剂回收磷酸盐。用于生成磷酸盐的非金属离子和金属离子为废液中本身含有,或另外添加;非金属离子和金属离子的种类包括铵根离子、镁离子、钙离子、铁离子、铝离子中的一种或几种组合。

[0021] D、固液分离磷酸盐沉淀和废水,废水处理 COD、磷、镍含量达标后排放。

[0022]

E 将分离后的磷酸盐通过喷雾干燥、冷冻干燥、烘箱干燥、自然干燥、微波干燥等中的一种或多种的组合。

[0023] F 将分离后的磷酸盐干燥、储存;干燥完的磷酸盐可用于农业或工业生产。

[0024] 下面将以几个具体实例对本发明做进一步说明:

实例一:

取 4 升已经去除了镍离子的化学镀镍废液,含 COD 20800mg/L,总磷为 18g/L,将其过滤后加入浓度为 30% 过氧化氢(使 H_2O_2 浓度为 55g/L),采用机械搅拌方式搅拌,打开 80W 紫外灯照射溶液,启动氧化反应,反应 2.5 小时后关闭紫外灯。在反应完的溶液中加入 200g $Al_2(SO_4)_3$ 继续搅拌 30min,最后通过过滤将磷酸铁和水分离,分离后的磷酸铁 105℃ 干燥 3 小时,得到干燥的磷酸铁。最后出水 COD 为 356mg/L,得到干燥的 $AlPO_4$ 共 71g。

[0025] 实例二:

取 4 升已经去除了镍离子的化学镀镍废液,含 COD 26000mg/L,总磷为 12g/L,将其过滤后加入浓度为 30% 过氧化氢(使 H_2O_2 浓度为 50g/L),采用机械搅拌方式搅拌,打开 80W 紫外灯照射溶液,启动氧化反应,反应 3 小时后关闭紫外灯。在反应完的溶液中加入 320g $Fe_2(SO_4)_3$ 继续搅拌 30min,最后通过过滤将磷酸铁和水分离,分离后的磷酸铁 95℃ 干燥 5 小时,得到干燥的磷酸铁。最后出水 COD 为 451mg/L,得到干燥的 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 共 260g。

[0026] 实例三:

取 4 升化学镀镍废液,含镍离子 6.125g/L, COD 26000mg/L,总磷为 12g/L,将其过滤后加入浓度为 30% 过氧化氢(使 H_2O_2 浓度为 50g/L),同时加入 445g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,采用机械搅拌方式搅拌,反应 3 小时。反应结束后,通过过滤将磷酸铁和水分离,分离后的磷酸铁 95℃ 干燥 5 小时,得到干燥的磷酸铁。过滤后的母液用离子交换树脂回收硫酸镍,最后出水 COD 为 451mg/L,得到干燥的 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 共 260g。

[0027] 实例四:

取 4 升化学镀镍废液,含 COD 12000mg/L, $H_2PO_2^-$ 15.23g/L,将其过滤后放入紫外臭氧反应器,反应器中通入臭氧曝气(曝气速度 $1 m^3/h$,臭氧浓度 0.1mg/L),总共反应 2 小时,在

反应完的溶液中加入 188g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 继续搅拌 30min,最后通过过滤将磷酸铁和水分离,分离后的磷酸铁 95℃干燥 5 小时,得到干燥的磷酸铁。最后出水 COD 为 482mg/L,得到干燥的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共 150g

实例五：

取 4 升化学镀镍废液,镍离子已经去除, COD 26000mg/L,总磷为 12g/L,将其过滤后加入浓度为 30% 过氧化氢(使 H_2O_2 浓度为 50g/L),同时加入 445g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,打开 80W 紫外灯照射溶液,采用机械搅拌方式搅拌,启动氧化反应,反应 3 小时后关闭紫外灯。反应结束后,通过过滤将磷酸铁和水分离,分离后的磷酸铁 95℃干燥 5 小时,得到干燥的磷酸铁。最后出水 COD 为 221mg/L,得到干燥的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共 265g。

[0028] 实例六：

取 4 升已经去除了镍离子的化学镀镍废液,含 COD 12000mg/L, H_2PO_2^- 15.23g/L,将其过滤后加入浓度为 30% 过氧化氢(使 H_2O_2 浓度为 20g/L),采用机械搅拌方式搅拌,打开 80W 紫外灯照射溶液,启动氧化反应,反应 2 小时后关闭紫外灯。在反应完的溶液中加入 188g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 继续搅拌 30min,最后通过过滤将磷酸铁和水分离,分离后的磷酸铁 95℃干燥 5 小时,得到干燥的磷酸铁。最后出水 COD 为 332mg/L,得到干燥的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共 152g。

[0029] 以上对本发明实施例提供的一种同时降解化学镀镍废液中有机污染物并回收磷酸盐的方法进行了详细介绍,对于本领域的一般技术人员,依据本发明的思想,在实施过程中,会在实施方式和应用范围均有改变之处,综上所述,本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

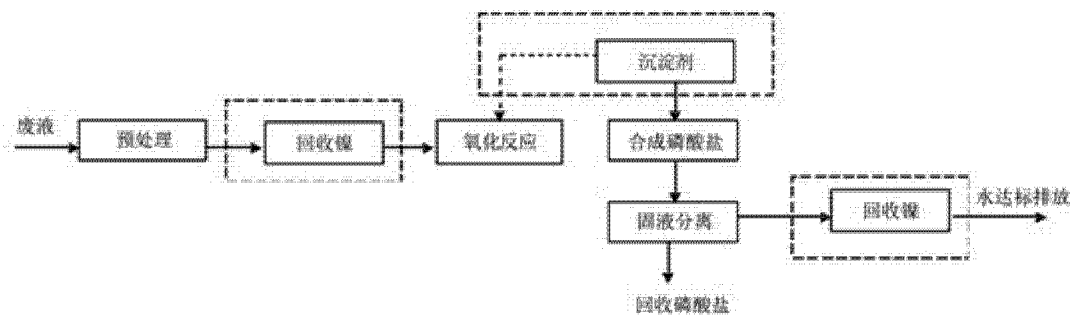


图 1