



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114875449 A

(43) 申请公布日 2022.08.09

(21) 申请号 202210495665.9

C22B 23/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.07

(71) 申请人 金川集团股份有限公司

地址 737104 甘肃省金昌市金川区金川路
98号

(72) 发明人 张雯雯 闫刚刚 马磊 石海明
宋莹 滕波 杨勇 卫媛 李瑞杰
肖乐乐 王鹏 李应荣 高云静
李朝阳 王轩

(74) 专利代理机构 成都弘毅天承知识产权代理
有限公司 51230
专利代理师 贺迎迎

(51) Int. Cl.

G25C 1/08 (2006.01)

G22B 7/00 (2006.01)

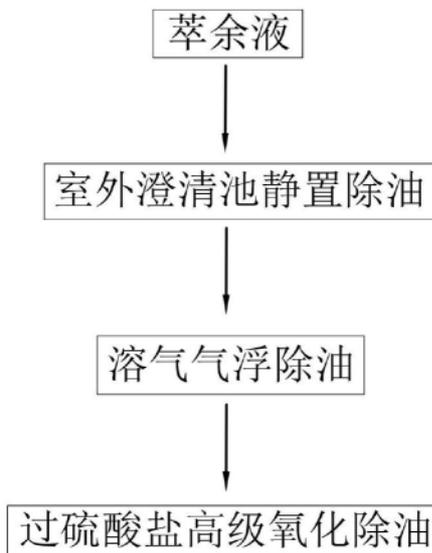
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种电积镍生产线萃余液除油工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种电积镍生产线萃余液除油工艺;涉及湿法冶金技术领域;解决现有技术中除油方法脱除深度较低或成本高导致除油方法不实用的问题;所述除油工艺包括将萃余液依次进行室外澄清池静置除油工序、溶气气浮除油工序,其中,所述溶气气浮除油工序后再进行过硫酸盐高级氧化除油工序,所述过硫酸盐高级氧化除油工序具体包括以下步骤:取溶气气浮除油后液作为过硫酸盐高级氧化除油前液,将所述过硫酸盐高级氧化除油前液升温至55-80℃,称取过硫酸盐并加入所述过硫酸盐高级氧化除油前液中,边搅拌边在55-80℃温度条件下反应110-130min,得到过硫酸盐高级氧化除油后液;所述除油工艺的除油深度和除油效率均较高,实用性强。



1. 一种电积镍生产线萃余液除油工艺,包括将萃余液依次进行室外澄清池静置除油工序、溶气气浮除油工序,其特征在于,所述溶气气浮除油工序后再进行过硫酸盐高级氧化除油工序,所述过硫酸盐高级氧化除油工序具体包括以下步骤:取溶气气浮除油后液作为过硫酸盐高级氧化除油前液,将所述过硫酸盐高级氧化除油前液升温至55-80℃,称取过硫酸盐并加入所述过硫酸盐高级氧化除油前液中,边搅拌边在55-80℃温度条件下反应110-130min,得到过硫酸盐高级氧化除油后液。

2. 根据权利要求1所述的一种电积镍生产线萃余液除油工艺,其特征在于,所述过硫酸盐的质量和所述过硫酸盐高级氧化除油前液的体积之间的比例为0.04-0.06g/L。

3. 根据权利要求2所述的一种电积镍生产线萃余液除油工艺,其特征在于,所述过硫酸盐的质量和所述过硫酸盐高级氧化除油前液的体积之间的比例为0.05g/L。

4. 根据权利要求1或2所述的一种电积镍生产线萃余液除油工艺,其特征在于,所述过硫酸盐高级氧化除油前液的油份含量为20-40mg/L。

5. 根据权利要求4所述的一种电积镍生产线萃余液除油工艺,其特征在于,所述过硫酸盐高级氧化除油前液的油份含量为30-40mg/L。

6. 根据权利要求5所述的一种电积镍生产线萃余液除油工艺,其特征在于,所述过硫酸盐高级氧化除油前液的油份含量为30-35mg/L。

7. 根据权利要求1或2所述的一种电积镍生产线萃余液除油工艺,其特征在于,加热方式为水浴加热。

8. 根据权利要求1或2所述的一种电积镍生产线萃余液除油工艺,其特征在于,所述过硫酸盐为过硫酸钠。

9. 根据权利要求1或2所述的一种电积镍生产线萃余液除油工艺,其特征在于,采用机械搅拌方式,且转速为150-180r/min。

10. 根据权利要求1所述的一种电积镍生产线萃余液除油工艺,其特征在于,还包括以下步骤:在加热活化前,先对所述过硫酸盐高级氧化除油前液进行取样,并对油份含量进行化验分析。

一种电积镍生产线萃余液除油工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及湿法冶金技术领域,更具体的是涉及一种电积镍生产线萃余液除油工艺。

背景技术

[0002] 电镀污泥、废镍催化剂、铜冶炼黄渣等还含有部分镍源,需要回收利用。湿法冶金中通常采用电积镍工艺来回收其中的镍源,一般包括溶解浸出、萃取除杂、除油工序、电积镍工序等。其中除油工序至关重要,影响后续电积镍的质量。

[0003] 例如专利申请文件CN 107385220 A公开了一种从废镍催化剂中回收再生高纯镍的方法,包括溶解浸出、萃取除杂、超声除油、电积沉镍工序,以废镍催化剂为原料,加入硫酸浸出,压滤得到的浸出液进行萃取除杂,得到的反萃取液D经超声波气振及气浮塔除油后,得到硫酸镍溶液,将硫酸镍溶液泵入旋流电解装置中,用钛镀二氧化铅作阳极,以纯镍始极片作为阴极,在直流电流作用下进行电解沉积,电解后的阳极液回收用于二级反萃取,最后在阴极得到纯度大于为99.96%的镍。

[0004] 而专利申请文件CN 108070719 A公开了一种铜冶炼黄渣回收铜镍的方法。包含如下步骤,将黄渣加水混合均匀,进行搅拌浸出,浸出后使用精密过滤进行过滤;使用湍流电积装置对滤液进行电沉积回收电解铜;铜电解后液加入碱和过硫酸钠反应进行板框过滤;使用 P_2O_4 进行萃取除锌,萃余液使用活性炭过滤器过滤除油;得到的硫酸镍溶液,加入硼酸和十二烷基硫酸钠搅拌至溶解,随后加入硫酸回调pH值至2.5~3,进行湍流电积回收金属镍,控制电沉积过程pH值为2.0~3.5。

[0005] 以上专利文件均采用单独一种除油工艺,但除油效率及除油深度有限,因此实际工业生产中普遍将几种除油方法联用进行除油。例如萃余液→室外澄清池静置除油→溶气气浮除油→纤维球除油,但得到的纤维球除油后液仍会夹带8-12mg/L油相,容易造成电积镍板面出现黑气孔,从而影响电积镍的质量。

[0006] 由此可见,现有技术中针对电积镍生产线萃余液的除油工艺,还存在进一步改进的空间,急需寻求一种除油效果更好的电积镍生产线萃余液除油工艺,这对电积镍品质提升十分必要。

发明内容

[0007] 针对现有技术中存在的技术问题,本发明提供了一种电积镍生产线萃余液除油工艺。

[0008] 本发明采用的技术方案如下:

[0009] 一种电积镍生产线萃余液除油工艺,包括将萃余液依次进行室外澄清池静置除油工序、溶气气浮除油工序,其特征在于,所述溶气气浮除油工序后再进行过硫酸盐高级氧化除油工序,所述过硫酸盐高级氧化除油工序具体包括以下步骤:取溶气气浮除油后液作为过硫酸盐高级氧化除油前液,将所述过硫酸盐高级氧化除油前液升温至55-80℃,称取过硫

酸钠并加入所述过硫酸盐高级氧化除油前液中,边搅拌边在55-80℃温度条件下反应110-130min,得到过硫酸盐高级氧化除油后液。

[0010] 工作原理:如图1和图2所示,本发明所提供的萃余液除油工艺依次经过室外澄清池静置除油工序、溶气气浮除油工序、过硫酸盐高级氧化除油工序,可选地,后续还可以再经过纤维球除油工序,除油工序顺序安排合理,使得本发明的除油工艺能获得优异的除油效率和除油深度。经申请人研究发现,如果将过硫酸盐高级氧化除油工序调整顺序后,则整体方案的除油效果会下降。

[0011] 另外,根据过硫酸盐可以有效降解多环芳烃的机理,过硫酸盐经过热活化生成氧化性更强的硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$),硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)与有机污染物进行系列自由基链反应,并经过一系列的加成(不饱和烯烃类化合物)、电子转移(芳香烃类化合物)、断键(烷烃、醇类、脂类、醚类化合物)等反应,从而破坏有机物结构,使其逐步降解为低毒或无毒的小分子物质,甚至降解为 CO_2 、 H_2O 和其他矿物盐,从而起到除油的目的。

[0012] 虽然现有技术例如专利申请文件CN 110814006 A公开了一种强化过硫酸盐修复有机物污染土壤的方法,通过向有机物污染土壤中添加特定种类的表面活性剂和过硫酸盐,反应进行修复。但CN 110814006 A的处理对象是土壤中的有机物污染,而非电积镍生产线萃余液,与本发明的技术领域及处理对象不同。另外,CN 110814006 A的目的是修复有机物污染土壤,而本发明是为了增强除油效果,便于提高后续电积镍的质量,可见所要解决的技术问题也不同。此外,CN 110814006 A中的过硫酸钠发挥作用还需要配合表面活性剂才能发挥作用,而本发明涉及的电积镍体系是不能添加表面活性剂的。因此,本领域技术人员一般不会将用于修复有机物污染土壤的方法结合到电积镍生产线除油工艺中。

[0013] 进一步,所述过硫酸盐的质量和所述过硫酸盐高级氧化除油前液的体积之间的比例为0.04-0.06g/L。优选的,所述过硫酸盐的质量和所述过硫酸盐高级氧化除油前液的体积之间的比例为0.05g/L。

[0014] 进一步,所述过硫酸盐高级氧化除油前液的油份含量为20-40mg/L。优选的,所述过硫酸盐高级氧化除油前液的油份含量为30-40mg/L。更优选的,所述过硫酸盐高级氧化除油前液的油份含量为30-35mg/L。

[0015] 由此可见,本申请中过硫酸盐高级氧化除油前液中油份和添加的过硫酸盐的比例为20-40mg:0.04-0.06g,在该比例范围内,能大大提高除油效率和除油深度,优选为30-40mg:0.05g,更优选为30-35mg:0.05g。前述比例范围远远小于专利申请文件CN 110814006 A中有机物菲和亚硫酸钠的比例100mg:25-50g,这也体现了本发明和CN 110814006 A技术方案的区别,如果将CN110814006A中有机物菲和亚硫酸钠的比例降低到与本发明相同的水平,则完全无法实现其土壤修复的目的,本领域技术人员一般不会在破坏原有技术效果的基础上进行方案调整。

[0016] 进一步,本发明采用的加热方式为水浴加热,使过硫酸盐高级氧化除油体系受热均匀,且能一直保持在活化温度范围内,有利于过硫酸盐的活化。

[0017] 进一步,本发明采用的过硫酸盐为过硫酸钠,与钾盐和铵盐相比,过硫酸钠具有溶解性好、更加稳定、易储存运输,且副反应较少等优点。本发明中加入过硫酸钠能增加系统钠离子,有益于提高电积阴极电流效率和电积镍产品质量。

[0018] 进一步,采用机械搅拌方式,且转速为150-180r/min,优选的,转速为160r/min。

[0019] 进一步,本发明还包括以下步骤:在加热活化前,先对所述过硫酸盐高级氧化除油前液进行取样,并对油份含量进行化验分析。该步骤的目的在于了解所述过硫酸盐高级氧化除油前液的油份含量,方便确定要添加的过硫酸盐的质量,以便达到更好的除油效果。更进一步,对所述过硫酸盐高级氧化除油前液取样时,一定要充分搅拌均匀,确保油份检测数据的准确性。

[0020] 进一步,本发明还包括以下步骤:在所述过硫酸盐高级氧化除油工序结束后,对所述过硫酸盐高级氧化除油后液进行取样,并对油份含量进行化验分析,化验分析方法和所述过硫酸盐高级氧化除油前液的一样。

[0021] 需要说明的是,本发明中的萃余液指的是电积镍生产线采用溶剂萃取法对一段常压浸出液进行镍钴分离,经过分离后的水相溶液。

[0022] 相较于现有技术,本发明的有益效果是:

[0023] (1) 本发明所提供的除油工艺以过硫酸盐高级氧化除油工序代替现有技术中萃余液→室外澄清池静置除油→溶气气浮除油→纤维球除油工艺(除油深度约8mg/L)中的纤维球除油工序,可以将硫酸盐体系油份除到3-6mg/L,具有更好的除油深度,且除油效率均在83%以上,可明显降低系统油份;

[0024] (2) 本发明首次将基于过硫酸盐的高级氧化技术用于硫酸盐体系除油,与传统的高级氧化技术(例如Fenton氧化技术(Fe^{2+} 和 H_2O_2)、光催化氧化技术、臭氧氧化技术、电化学氧化技术和超声氧化法等)相比,过硫酸盐高级氧化技术是以产生硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)为主要活性氧化物的一种新型的高级氧化技术,具有较高的氧化还原电位、更好的选择性、较长的半衰期、更稳定、受溶液酸碱性影响更小、活化方式更多且最终产物硫酸盐对体系影响最小等优点;

[0025] (3) 本发明中过硫酸盐的活化采用热活化的方法,与光活化、碱活化、过渡金属及氧化物活化、活性炭活化、复合活化等方式相比,热活化方法简单且安全;

[0026] (4) 本发明涉及的过硫酸盐高级氧化除油工序可以通过自动加入过硫酸盐来实现脱油目的,可明显降低生产成本和职工劳动强度;

[0027] (5) 本发明采用过硫酸盐高级氧化技术除油,加入过硫酸盐增加系统阳离子,有益于提高电积阴极电流效率和电积镍产品质量。

附图说明

[0028] 图1是本发明的一种电积镍生产线萃余液除油工艺的工艺流程图;

[0029] 图2是本发明的一种电积镍生产线萃余液除油工艺的过硫酸盐高级氧化除油工序的工艺流程图;

[0030] 图3是应用本发明实施例3除油工艺的电积镍生产线制备的电积镍板面;

[0031] 图4是应用对比例1除油工艺的电积镍生产线制备的电积镍板面。

具体实施方式

[0032] 以下示出实施例更详细地说明本发明。本发明不限于以下的实施例。

[0033] 一种电积镍生产线萃余液除油工艺。如图1和图2所示,该除油工艺包括以下步骤:

[0034] 萃余液(100-150mg/L)→室外澄清池静置除油(40-60mg/L)→溶气气浮除油(20-

40mg/L) →过硫酸盐高级氧化除油 (3-6mg/L)。

[0035] 过硫酸盐高级氧化除油工序具体包括以下步骤:

[0036] 步骤①:取溶气气浮除油后液作为过硫酸盐高级氧化除油前液,对过硫酸盐高级氧化除油前液(以下简称除油前液)进行取样,将样品放入125mL取样瓶中,对除油前液的油份含量进行化验分析;

[0037] 其中,对除油前液取样时一定要充分搅拌均匀,确保油份检测数据的准确性;

[0038] 步骤②:将2L步骤①中的除油前液加入到5L烧杯中,将盛有除油前液的烧杯置于水浴锅中水浴加热,升温至55-80℃;

[0039] 其中,除油前液的油份含量为20-40mg/L;

[0040] 步骤③:用电子天平称取0.1g过硫酸钠,加入步骤②加热后的烧杯中,边搅拌边在55-80℃温度条件下反应120mi n,得到过硫酸钠高级氧化除油后液(以下简称除油后液);

[0041] 其中,本发明发现该活化温度范围内对除油效果基本无明显影响,且由于是水浴加热,因此实施例1-4的反应温度均一直维持在55-80℃之间,而非某个具体的数值点,实施例1-4依然可以作为除油前液油份含量不同的单因素对比试验。

[0042] 步骤④:对所述步骤③得到的除油后液进行取样,放入取样瓶中,对除油后液的油份含量进行化验分析

[0043] 其中,除油后液的取样及油份含量化验分析方法同步骤①的除油前液的一样。

[0044] 实施例1

[0045] 控制除油前液油份20-25mg/L,过硫酸钠加入量0.05g/L,反应温度55-80℃,反应时间120mi n。

[0046] 表1.实施例1除油方法的除油结果

样品	除油前液	除油后液	除油率
油份	23.47mg/L	3.86mg/L	83.55%

[0048] 实施例2

[0049] 控制除油前液油份25-30mg/L,过硫酸钠加入量0.05g/L,反应温度55-80℃,反应时间120mi n。

[0050] 表2.实施例2除油方法的除油结果

样品	除油前液	除油后液	除油率
油份	28.14mg/L	4.62mg/L	83.58%

[0052] 实施例3

[0053] 控制除油前液油份30-35mg/L,过硫酸钠加入量0.05g/L,反应温度55-80℃,反应时间120mi n。

[0054] 表3.实施例3除油方法的除油结果

样品	除油前液	除油后液	除油率
油份	33.13mg/L	3.74mg/L	88.71%

[0056] 实施例4

[0057] 控制除油前液油份35-40mg/L,过硫酸钠加入量0.05g/L,反应温度55-80℃,反应时间120mi n。

[0058] 表4. 实施例4除油方法的除油结果

样品	除油前液	除油后液	除油率
油份	37.19mg/L	5.67mg/L	84.75%

[0060] 对比例1

[0061] 一种电积镍生产线萃余液除油工艺。该除油工艺包括以下步骤：

[0062] 萃余液(100-150mg/L) → 室外澄清池静置除油(40-60mg/L) → 溶气气浮除油(20-40mg/L) → 纤维球除油(8-12mg/L)。

[0063] 对比例2

[0064] 一种电积镍生产线萃余液除油工艺。该除油工艺包括以下步骤：

[0065] 萃余液(100-150mg/L) → 室外澄清池静置除油(40-60mg/L) → 过硫酸钠高级氧化除油(10-20mg/L) → 溶气气浮除油(8-12mg/L)。

[0066] 其中,过硫酸钠高级氧化除油工序中,过硫酸钠加入量0.05g/L,反应温度55-80℃,反应时间120mi n。

[0067] 对比例3

[0068] 一种电积镍生产线萃余液除油工艺。该除油工艺包括以下步骤：

[0069] 萃余液(100-150mg/L) → 室外澄清池静置除油(40-60mg/L) → 溶气气浮除油(20-40mg/L) → 纤维球除油(8-12mg/L) → 过硫酸钠高级氧化除油(7-11mg/L)。

[0070] 其中,过硫酸钠高级氧化除油工序中,过硫酸钠加入量0.05g/L,反应温度55-80℃,反应时间120mi n。

[0071] 由表1至表4可见,本发明以电积镍生产线溶气气浮除油后液为除油前液,过硫酸钠加入量为0.05g/L,控制反应温度为55-80℃,反应时间为120mi n,可以将油份从(23.47-37.19)mg/L除到(3.74-5.67)mg/L,除油率均在83%以上,可以明显降低系统油份。

[0072] 对比实施例1-4,可见实施例3的除油深度最大,除油率也最高,为最优实施例,而实施例4的除油效果次之,实施例1、实施例2的效果又低于实施例4的。

[0073] 本发明采用过硫酸钠除油的反应机理是,过硫酸钠先被热活化生成硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$),硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)氧化性更强,硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)与有机污染物进行系列自由基链反应,从而破坏有机物结构,使其逐步降解为低毒或无毒的小分子物质,甚至降解为 CO_2 、 H_2O 和其他矿物盐。

[0074] 将实施例1-4的除油效果结合以上反应机理进行分析,可以发现,相对于实施例3而言,实施例1、实施例2中过硫酸钠加入量不足,热活化后产生的硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)不足,导致除油效果比实施例3差;而实施例4中过硫酸钠过量,反而抑制了硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)的生成,从而影响除油效果。由此可见,过硫酸钠加入量要控制好,便于过硫酸钠生成硫酸根自由基的反应能够达到最佳动态平衡点,进一步提高除油效果。

[0075] 实施例1-4和对比例1进行对比,可以看出本发明的过硫酸盐高级氧化除油工序替代纤维球除油工序后,能大大增加整个除油工艺的除油深度和除油率。

[0076] 实施例1-4和对比例2进行对比,可以看出如果以室外澄清池静置除油后液开展试验,油份可除至十几个mg/L,整个除油工艺与现有技术对比例1相比,除油深度和除油率反而更低。

[0077] 实施例1-4和对比例3进行对比,以纤维球除油后液开展过试验,但因除油前液油

份低,除油油份不明显,除油后液油份变化不大。

[0078] 综合考虑,以过硫酸盐高级氧化除油工序取代纤维球除油工序,并以溶气气浮除油后液开展试验,除油效果最佳,除油后液油份低于目前生产系统的油份,有利于开展工业化应用。

[0079] 实施例1-4的除油工艺得到的除油后液用于后续的电积镍工序,制备的电积镍板面出现黑漆孔现象得到了改善,提高了电积镍的质量。与此相对的是,对比例1-3的除油后液用于后续的电积镍工序,制备的电积镍板面出现黑气孔现象明显,从而影响电积镍的质量。具体的,图3示出了应用本发明实施例3除油工艺的电积镍生产线制备的电积镍板面,从图中明显可以看出板面亮度高,有极少数黑气孔。而图4则示出了应用对比例1除油工艺的电积镍生产线制备的电积镍板面,由图中明显可以看出板面发乌、黑气孔现象明显。需要说明的是,图3和图4的电积镍板面涉及的电积镍工序条件均相同,由于电积镍工序不属于本发明关注的重点且是现有技术,在此不再赘述。

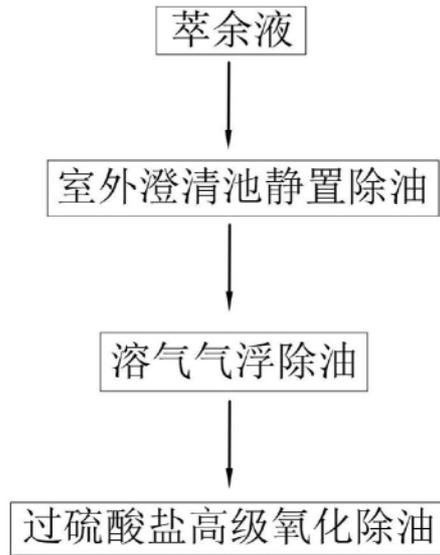


图1

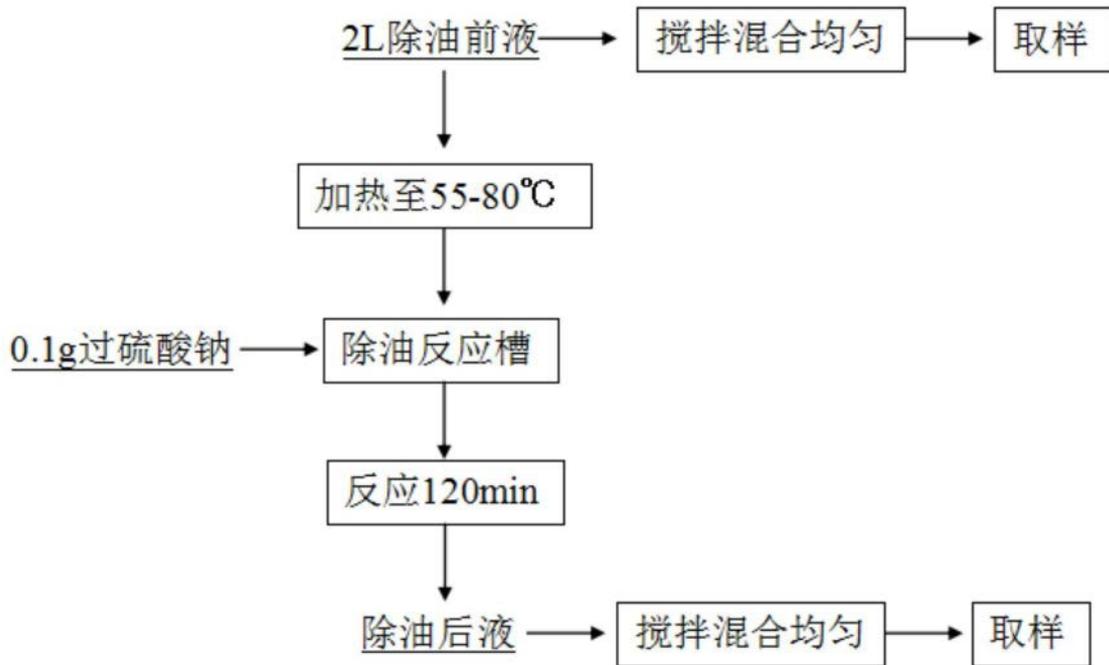


图2

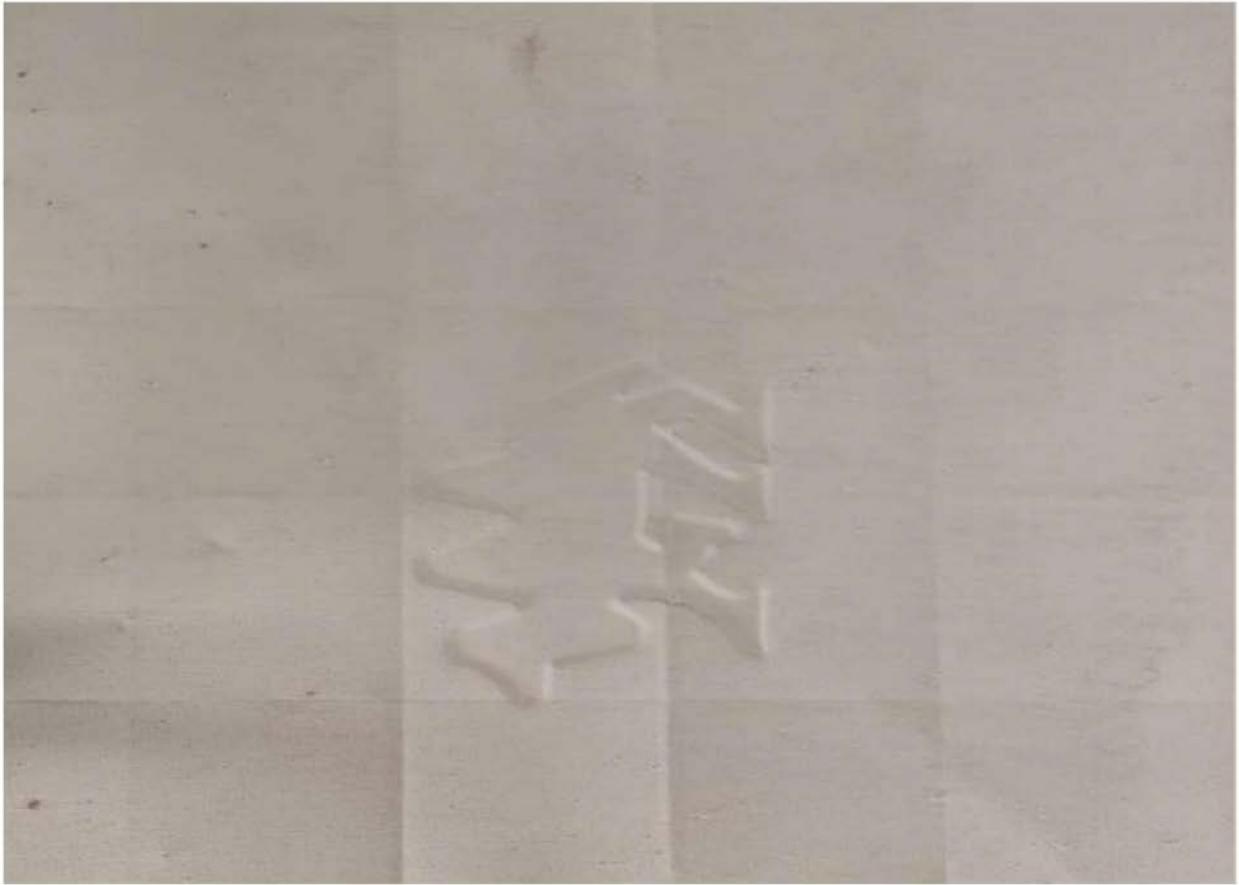


图3



图4