



中华人民共和国国家标准

GB/T 33073—2016

含镍废料处理处置技术规范

Technical specification for nickel scrap treatment and disposal

2016-10-13 发布

2017-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准起草单位：浙江华友钴业股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、厦门高普尔自动化设备有限公司、江门市长优实业有限公司、石狮市蓝云环境技术有限公司、格林美股份有限公司、扬州祥发资源综合利用有限公司、江西核工业兴中科技有限公司、中海油天津化工研究设计院。

本标准主要起草人：邓永贵、余海军、吕奋勇、王强、陈嘉宾、许开华、姚来祥、曾昭崐、张学梅、谢英豪、李智专、王彦。

含镍废料处理处置技术规范

1 范围

本标准规定了含镍废料的分类、处理处置技术方法、镍的浸出率和回收率及计算方法、环境保护和安全要求。

本标准适用于含镍废料的处理处置。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 9078 工业炉窑大气污染物排放标准
- GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准
- GB 13271 锅炉大气污染物排放标准
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准
- GB/T 21179—2007 镍及镍合金废料
- GB 25467 铜、镍、钴工业污染物排放标准
- HJ 2025 危险废物收集、贮存、运输技术规范

3 含镍废料的分类

按照 GB/T 21179—2007 的规定进行分类。

4 处理处置技术方法

4.1 热处理

4.1.1 火法处理

4.1.1.1 目的

利用高温将含镍废料(如触媒废料、镍合金废料等)熔融、提炼回收镍。

4.1.1.2 设备

火法工艺可选用熔炼炉或电弧炉等设备。

4.1.1.3 工艺过程

将金属含量固定的含镍废料(如触媒废料、镍合金废料等)与一定比例的熔剂、焦炭混合投入熔炉进

行熔融,铸入模具。

4.1.1.4 控制条件及要求

4.1.1.4.1 溶剂为碱金属或碱土金属的硫酸盐或碳酸盐(硫酸钠、碳酸镁等)。

4.1.1.4.2 含镍废料、溶剂和焦炭的质量比为:(1~5):(0.5~4):(0.5~4)。

4.1.1.4.3 熔融温度:1 400 °C~1 800 °C。

4.1.2 灼烧处理

4.1.2.1 目的

含镍废料中的有机物热解脱除和金属氧化。

4.1.2.2 设备

灼烧处理可选用焙烧炉、回转窑等设备。

4.1.2.3 工艺过程

将含镍废料投入焙烧设备,有机物全部炭化,镍部分转变为氧化镍。

4.1.2.4 控制条件及要求

4.1.2.4.1 灼烧温度:400 °C~600 °C。

4.1.2.4.2 灼烧时间:1 h~2 h。

4.2 破碎、研磨

4.2.1 目的

通过对固体施加外力,使其破碎为尺寸更小的颗粒。

4.2.2 设备

可选择气流破碎机、球磨机、分选机等设备。

4.2.3 工艺过程

将含有大颗粒或块状的含镍废料投入破碎或研磨设备,然后废料经过分级,粗颗粒仍返回破碎或研磨设备,颗粒废料收集后待用。

4.2.4 控制条件及要求

通过破碎或研磨、分级后含镍废料的粒度宜小于 1 mm。

4.3 浸出

4.3.1 目的

利用浸出溶剂(无机酸、无机碱等)将废料中的金属选择性溶解或全部溶解进入溶液。

4.3.2 设备

宜选用衬有防腐层的槽、罐等反应设备,并配套搅拌器、加热器。

4.3.3 硫酸浸出

4.3.3.1 工艺过程

经处理的含镍废料导入反应设备内,加入硫酸溶液,搅拌反应体系,反应完全后浆液送压滤分离,得到金属酸性浸出液和残渣。

4.3.3.2 控制条件

4.3.3.2.1 浸出温度:50℃~80℃。

4.3.3.2.2 浸出时间:1.5 h~3 h。

4.3.3.2.3 硫酸质量浓度:80 g/L~100 g/L。

4.3.3.2.4 液固比:1:3~1:5。

4.3.4 混酸浸出

4.3.4.1 工艺过程

同 4.3.3.1,使用混酸浸出回收金属离子。

4.3.4.2 控制条件

4.3.4.2.1 无机酸浓度:3 mol/L。

4.3.4.2.2 盐酸与硫酸的体积比:3:1。

4.3.4.2.3 浸出温度:75℃~95℃。

4.3.4.2.4 浸出时间:2 h~3 h。

4.3.5 氢氧化钠-硫酸浸出

4.3.5.1 工艺过程

将经处理的含镍废料(如触媒废料)投入反应设备,加入过量的氢氧化钠溶液,溶解,沉降,水洗残渣。保留残渣进行硫酸浸出,同 4.3.3.1。

4.3.5.2 控制条件

4.3.5.2.1 氢氧化钠溶液浓度:30 g/L~35 g/L。

4.3.5.2.2 控制温度:60℃~80℃。

4.3.5.2.3 浸出时间:0.5 h~1 h。

4.3.5.2.4 洗涤残渣终点控制:洗涤液至 pH 约为 7。

4.4 净化

4.4.1 目的

控制料浆工艺条件,加入沉淀剂或者通过调整 pH 使得杂质离子沉淀,达到分离目的。

4.4.2 设备

宜选用衬有防腐层的槽、罐等反应设备,并配套搅拌器、加热器。

4.4.3 除铁

4.4.3.1 工艺过程

将经浸出处理过的料浆加热后缓慢加入氢氧化钠溶液,保持搅拌,保证料浆的 pH 为 3~3.5,然后继续加入氢氧化钠溶液直至 pH 为 4.0~4.5。

4.4.3.2 控制条件

4.4.3.2.1 氢氧化钠溶液浓度:40 g/L~80 g/L。

4.4.3.2.2 控制温度:85 °C~100 °C。

4.4.3.2.3 反应 pH:3~3.5。

4.4.3.2.4 反应时间:1.5 h~2 h。

4.4.3.2.5 沉淀终点控制:pH4.0~4.5。

4.4.4 除钙镁

4.4.4.1 工艺过程

将料浆加热后缓慢加入氢氧化钠溶液,保持搅拌,保证料浆的 pH 和温度,加入氟化铵,过滤除去钙、镁。

4.4.4.2 控制条件

4.4.4.2.1 氢氧化钠溶液浓度:40 g/L~80 g/L。

4.4.4.2.2 控制温度:65 °C~85 °C。

4.4.4.2.3 反应 pH:5~6。

4.4.4.2.4 反应时间:0.5 h~1 h。

4.4.5 除重金属

4.4.5.1 工艺过程

将料浆加入硫化钠溶液,应控制 pH 和反应温度,使得重金属沉淀,过滤洗涤,滤渣可堆积回收锌、铜等。

4.4.5.2 控制条件

4.4.5.2.1 硫化钠用量:理论值的 1.1 倍~1.2 倍。

4.4.5.2.2 反应 pH:2.0~2.5。

4.4.5.2.3 反应时间:0.5 h~1 h。

4.4.5.2.4 控制温度:20 °C~40 °C。

4.4.6 萃取

4.4.6.1 目的

利用萃取剂将部分金属选择性萃出,实现金属分离,达到净化的目的。

4.4.6.2 设备

萃取箱、萃取罐等设备,配套搅拌器。电器设备应选用防爆型。

4.4.6.3 工艺过程

含镍料液与萃取剂混合,经澄清将负载有机相、水相分离。

4.4.6.4 控制条件

4.4.6.4.1 pH 调节剂:硫酸、氢氧化钠。

4.4.6.4.2 萃取剂:二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(Cyanex272)、2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯(P204)、二(2-乙基己基)膦酸酯(P507)。

4.4.6.4.3 稀释剂:磺化煤油。

4.4.6.4.4 萃取剂稀释比:1:(2~5)。

4.4.6.4.5 萃取体系: $V_{\text{有机相}}:V_{\text{水相}}=(1\sim3):1$ 。

4.4.6.4.6 皂化剂:氢氧化钠。

4.4.6.4.7 萃取级数:4~8。

4.4.6.4.8 控制温度:40℃~50℃。

4.5 提纯

4.5.1 目的

同 4.4.6.1。

4.5.2 设备

同 4.4.6.2。

4.5.3 工艺过程

含镍萃余液与萃取剂混合,经澄清将负载有机相、水相分离,负载有机相经洗涤,再用酸反萃得到镍盐溶液,反萃后有机相经皂化回用。硫酸镍萃余液利用活性炭除去油脂后经浓缩、结晶。

4.5.4 控制条件及要求

4.5.4.1 提纯萃取条件同 4.4.6.4。

4.5.4.2 反萃酸液:硫酸溶液, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 0.5 mol/L~2.5 mol/L。

4.5.4.3 反萃体系: $V_{\text{硫酸}}:V_{\text{有机相}}=1:(8\sim20)$ 。

4.5.4.4 反萃取级数:3~6。

5 镍的浸出率和回收率及计算方法

5.1 镍的浸出率不宜低于 98%。

5.2 镍的回收率不宜低于 96%。

5.3 镍的浸出率计算方法见 A.1。

5.4 镍的回收率计算方法见 A.2。

5.5 镍含量的测定方法参见附录 B。

6 环境保护和安全要求

6.1 企业在回收利用过程中产生的废水,经处理钴离子、镍离子排放浓度应符合 GB 25467 的要求,其

他离子排放浓度应符合 GB 8978 的要求。

6.2 回收利用过程中产生的固体废物应按 GB 5085.7 的规定进行鉴别,并符合下列规定:

- a) 经鉴别属于危险废物,应按 GB 18597 和 HJ 2025 要求进行收集、贮存、运输,并交由有资质单位进行处理。
- b) 经鉴别属于一般固体废物,应按 GB 18599 的要求执行。

6.3 回收利用过程中产生的废气和粉尘经处理后应符合 GB 9078、GB 13271 和 GB 16297 的要求。

6.4 回收处理企业厂界噪声应符合 GB 12348 的要求。

6.5 回收处理作业区应在配备通风管道、排气、吸尘和贮存装置的厂房内进行。

6.6 处理设备和容器应具有安全防护措施。

附 录 A
(规范性附录)
计算方法

A.1 镍的浸出率的计算

镍的浸出率以 e 计,按式(A.1)计算:

$$e = \frac{\rho V}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

ρ ——1 t 含镍废料经浸出处理后,浸出液中镍的浓度的数值,单位为克每升(g/L);

V ——1 t 含镍废料经浸出处理后,浸出液的体积的数值,单位为升(L);

m ——浸出处理前,1 t 含镍废料中镍(Ni)的质量的数值,单位为克(g)。

A.2 镍的回收率的计算

镍的回收率以 R 计,按式(A.2)计算:

$$R = \left(1 - \frac{\rho V + m_1}{m}\right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

ρ ——1 t 含镍废料经处理处置后产生的含镍(Ni)废液的质量浓度的数值,单位为克每升(g/L);

V ——1 t 含镍废料经处理处置后产生的含镍(Ni)废液的体积的数值,单位为升(L);

m_1 ——1 t 含镍废料经处理处置后产生的废渣中含镍(Ni)的质量的数值,单位为克(g);

m ——1 t 含镍废料中镍(Ni)的质量的数值,单位为克(g)。

附 录 B
(资料性附录)
镍含量的测定方法

含镍废料及处理过程中镍含量宜按下列标准规定的方法进行测定：

- | | | |
|---------------|------------|----------------------|
| GB/T 15555.10 | 固体废物 镍的测定 | 丁二酮肟分光光度法 |
| HG/T 4551.1 | 废弃化学品中镍的测定 | 第 1 部分：丁二酮肟分光光度法 |
| HG/T 4551.2 | 废弃化学品中镍的测定 | 第 2 部分：原子吸收分光光度法 |
| HG/T 4551.3 | 废弃化学品中镍的测定 | 第 3 部分：石墨炉原子吸收分光光度法 |
| HG/T 4551.4 | 废弃化学品中镍的测定 | 第 4 部分：电感耦合等离子体发射光谱法 |
-