



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104805291 B

(45)授权公告日 2016.10.05

(21)申请号 201510180241.3

G22B 23/00(2006.01)

(22)申请日 2015.04.16

G22B 34/32(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

G02F 9/04(2006.01)

申请公布号 CN 104805291 A

C02F 103/16(2006.01)

(43)申请公布日 2015.07.29

C02F 101/20(2006.01)

C02F 101/22(2006.01)

(73)专利权人 南阳师范学院

地址 473000 河南省南阳市卧龙路1638号

南阳师范学院

(56)对比文件

CN 104098148 A,2014.10.15,

CN 101648757 A,2010.02.17,

CN 101100341 A,2008.01.09,

KR 20000013354 A,2000.03.06,

JP 2006192370 A,2006.07.27,

(72)发明人 高远飞 张晓莉 谢明森 朱原原

谢海泉

审查员 于乔木

(74)专利代理机构 南阳市智博维创专利事务所

41115

代理人 杨士钧

(51)Int.Cl.

G22B 7/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种不锈钢酸洗废液的处理及铁、铬、镍的回收方法

(57)摘要

本发明公开了一种不锈钢酸洗废液的处理及铁、铬、镍的回收方法。方法中采用氢氧化钠溶液控制不锈钢酸洗液pH值达到铁、铬、镍分步沉淀回收的目的,因为铁、铬、镍元素的沉淀pH范围有重叠,分离回收过程中先沉淀出部分的氢氧化铁,剩余的铁和铬元素再共同沉淀出,随后在强碱性条件下使铬沉淀溶解达到铁和铬的最终分离。由于氨水和还原剂的存在,镍元素以离子或镍氨络合物的形式存在并溶解在废液中,最后与硫化物反应沉淀出NiS。本发明具有低成本、易控制、铁铬镍元素分离回收率高等特点。此发明方法不仅能够有效处理不锈钢酸洗废液,排放后不会污染自然环境;而且回收后的金属元素还有重复利用的经济效益,具有重要的应用价值和技术创新意义。

1. 一种不锈钢酸洗废液的处理及铁、铬、镍的回收方法,其特征主要包括以下步骤:

1)初步分离铁:

酸洗废液经氧化铁浸泡过滤后的滤液使用氢氧化钠溶液调节pH值到2.0-4.5,再经静置后沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、过滤分离出酸洗废液中的部分铁元素;

2)镍、铬相互分离:

在步骤1)中最后所得的滤液中加入氨水和还原剂,并调节pH值到6.5-8.5后过滤,其中滤渣中成分主要为铬和少量的铁,滤液中主要为镍离子和镍氨络合物;

3)沉镍:

在步骤2)中得到的滤液中加入硫化物,经过沉淀和过滤得到滤渣 $\text{NiS}$ 和滤液A,实现了镍元素的分离回收;此步骤中的滤液A待进一步处理;

4)二次分离铁:

在步骤2)中得到的滤渣经氢氧化钠溶液浸泡并调节pH值大于12,再进行过滤,其中滤渣即为酸洗废液中剩余的铁元素;

5)沉铬:

在步骤4)中得到的滤液中加入低浓度酸和还原剂,调节pH值到10,静置后过滤沉淀便得到 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 分离回收物和滤液B;过滤后滤液B待进一步处理;

6)最终污水排放处理:

将滤液A与B混合后加入适量的氢氧化钙,过滤后除去废水中氟离子等杂质,并且调节pH值至中性经检验达到排放标准后直接排放。

2. 根据权利要求1所述不锈钢酸洗废液的处理及铁、铬、镍的回收方法,其特征在于所述的氢氧化钠溶液的浓度为 $0.5-2 \text{ mol/L}$ ,步骤5)中所用的酸为 $0.5-3 \text{ mol/L}$ 的硝酸或盐酸溶液;废液的过滤、搅拌都是在敞开的搅拌槽中进行的。

3. 根据权利要求1所述不锈钢酸洗废液的处理及铁、铬、镍的回收方法,其特征在于所述的还原剂选择亚硫酸钠或亚硫酸氢钠。

4. 根据权利要求1所述不锈钢酸洗废液的处理及铁、铬、镍的回收方法,其特征在于所述的步骤2)所需加入氨水的用量是与镍离子摩尔比成4:1-8:1的氨水溶液。

## 一种不锈钢酸洗废液的处理及铁、铬、镍的回收方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于工业废水回收再利用的环保技术领域,具体涉及一种不锈钢酸洗废液的处理及铁、铬、镍的回收方法。

### 背景技术

[0002] 我国目前是不锈钢型材的生产、消费大国,工业不锈钢的生产与需求也持续增加。在不锈钢的生产过程中,材料表面在退火后会产生金属氧化层,为了去除金属氧化层和对不锈钢表面进行强化整理、提高不锈钢的抗腐蚀能力,通常要使用硝酸、氢氟酸或混合酸对制品表面进行清洗和氧化。清理后的酸洗液废水中溶解了大量铁离子、铬离子、镍离子、锰离子以及氟离子等。其中包含毒性强的镍、铬等元素,特别是铬元素能够长期存在于环境当中,对人体的致癌效率高,而且铬(VI)离子是铬(III)离子的致癌率的1000倍。若不及时的处理不锈钢酸洗废液则会严重危害自然及人类的长期生存。

[0003] 近年来有许多学者开展了对于工业生产后不锈钢酸洗废液处理方法的研究,主要包括中和法、电解法、有机溶液萃取法、渗析法、离子交换等方法。有机溶剂萃取法通过萃取剂对金属离子具有强的溶解能力,并利用其对金属离子萃取能力微小的差别达到分离的目的。主要的分离方法是用两个串级工艺对料液中的铬、镍进行分离。中和法沉淀法是传统的废液处理方法,通过加入石灰、氢氧化钠或氢氧化钾调节pH值进行中和分步沉淀。铁、铬、镍的氢氧化物沉淀脱水后进行焙烧,回收的金属氧化物返回做烧结原料或转炉添加料,此方法简单但是需要消耗大量化学原料,并且工艺控制的偏差会导致金属回收率的大幅降低。离子交换法是利用离子交换树脂或纤维活性基团附着交换离子,从废酸溶液中交换酸根离子或者金属离子来实现不同酸及金属盐之间的分离。阳离子交换树脂法可供交换阳离子与酸洗液中的铁、铬、镍进行交换,再用氢氧化钠等碱性溶液对饱和树脂进行解吸。阴离子交换树脂中可供交换阴离子与氟离子、硝酸根离子进行交换,用漂洗水进行解吸。该方法处理稳定处理效果好,但是离子交换膜容易被污染,更换膜费用高,处理设备投资大。渗析法利用阴离子渗析膜的选择透过性使阳离子被阻隔,游离酸透过渗析膜被回收,废酸和水在膜的两侧逆向流动,废酸中游离的酸如氢氟酸、硝酸等透过阴离子渗析膜到水侧生成再生酸返回酸洗线再重复利用,而金属离子则留在残夜中被排至废水处理站回收。渗析法依靠水和酸的不同渗透压完成工作,酸的回收率较高。但其主要问题是回收速率较低,且处理成本高。

### 发明内容

[0004] 针对不锈钢酸洗废液处理方法中存在的以上问题,目前迫切需要开发出一种低成本、易控制、效果好且分离回收率高的不锈钢酸洗废液的铁、铬、镍回收方法。使用氢氧化钠、氨水、硫化钠等常用化学试剂,通过控制pH值使废水中的铁、铬、镍元素分步沉淀出来达到回收再利用的目的,同时剩余的废水通过沉淀与中和工艺便能够达到国家钢铁工业水污染物的排放标准(GB13458-2001)。这种方法不仅能够有效处理不锈钢酸洗废液,回收后的

金属元素还能为企业提供更可观的经济效益,具有重要的应用价值和技术创新意义。

[0005] 针对目前不锈钢酸洗废液处理方法存在的不足,为此,本发明的目的是提供一种不锈钢酸洗废液的处理及铁、铬、镍的回收方法,使用常用化学原料通过分步沉淀分离铁、铬、镍元素,该方法工艺简单、处理成本低、工艺过程易控制、重金属元素回收率高。

[0006] 本发明是通过以下技术方案来实现的:

[0007] 一种不锈钢酸洗废液的处理及铁、铬、镍的回收方法,其特征主要包括以下步骤:

[0008] 1)初步分离铁:

[0009] 酸洗废液经氧化铁浸泡过滤后的滤液使用氢氧化钠溶液调节pH值到2.0-4.5,再经静置后沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、过滤分离出酸洗废液中的部分铁元素;

[0010] 2)镍、铬相互分离:

[0011] 在步骤1)中最后所得的滤液中加入氨水和还原剂,并调节pH值到6.5-8.5后过滤,其中滤渣中成分主要为铬和少量的铁,滤液中主要为镍离子和镍氨络合物。

[0012] 3)沉镍:

[0013] 在步骤2)中得到的滤液中加入硫化物,经过沉淀和过滤得到滤渣 $\text{NiS}$ 和滤液A,实现了镍元素的分离回收;此步骤中的滤液A待进一步处理;

[0014] 4)二次分离铁:

[0015] 在步骤2)中得到的滤渣经氢氧化钠溶液浸泡并调节pH值大于12,再进行过滤,其中滤渣即为酸洗废液中剩余的铁元素;

[0016] 5)沉铬:

[0017] 在步骤4)中得到的滤液中加入低浓度酸和还原剂,调节pH值到10,静置后过滤沉淀便得到 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 分离回收物和滤液B;过滤后滤液B待进一步处理;

[0018] 6)最终污水排放处理:

[0019] 将滤液A与B混合后加入适量的氢氧化钙,过滤后除去废水中氟离子等杂质,并且调节pH值至中性经检验达到排放标准后直接排放。

[0020] 以上步骤中所述的氢氧化钠溶液的浓度为0.5-2 mol/L,还原剂可选择亚硫酸钠、亚硫酸氢钠等,步骤5中所用的酸为0.5-3 mol/L的硝酸或盐酸溶液。废液的过滤、搅拌都是在敞开的搅拌槽中进行的。步骤2所需加入氨水的用量是与镍离子摩尔比成4:1-8:1的氨水溶液。

[0021] 本发明中所采用的方法可以达到高效率的铁、铬、镍元素的分离回收和废水的排放处理,采用一些低成本的原料如钢铁企业中来源丰富的氧化铁皮,处理工艺简单易操作,运行的设备成本低,可以有效解决目前不锈钢酸洗废液难处理与铁、铬、镍元素分离回收利用率低的问题。本发明不仅可以实现环境保护、可持续发展的目标,同时回收后的较高纯度的铁、铬、镍元素还能为企业生产提供原材料,具有客观的经济效益。

## 附图说明

[0022] 图1是本发明的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0023] 实施例1

[0024] 取不锈钢酸洗废液100mL倒入500mL烧杯中,经测定铁离子的浓度约为75mg/L,铬(III)离子浓度为20mg/L,镍离子浓度为18mg/L。

[0025] 先用氧化铁皮中和废液中部分的酸,经过滤后使用1 mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至2.8,再次过滤后得到初步分离的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。滤液中再加入与镍离子摩尔比成6:1的氨水溶液和1g亚硫酸钠,调节pH值到7.8,过滤后得到含有 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和少量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 滤渣1以及镍元素的滤液1。滤渣1经过1 mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值到12.2,沉淀过滤后得到二次分离的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀以及铬(III)离子滤液,使用1 mol/L的盐酸调节滤液pH值至10.3静置两小时后过滤得到 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀以及滤液2。上述滤液1中再加入少量硫化钠后经沉淀和过滤得到分离的NiS和滤液3。滤液2和滤液3进行混合后通过火焰原子吸收分光光度法测得铬、镍离子的剩余浓度为0.78mg/L和0.85mg/L,回收率分别达到了96.1%和95.3%。再在混合滤液中加入生石灰20g,待反应完全过滤掉氟化钙或硫酸钙等沉淀物质。

[0026] 实施例2

[0027] 取不锈钢酸洗废液100mL倒入500mL烧杯中,经测定铁离子的浓度约为79mg/L,铬(III)离子浓度为23mg/L,镍离子浓度为19mg/L。与实施例1中不同是采用亚硫酸氢钠为还原剂,调节pH值根据加入的氨水和氢氧化钠溶液的剂量与例1有所不同。

[0028] 先用氧化铁皮中和废液中部分的酸,经过滤后使用1 mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至2.5,再次过滤后得到初步分离的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。滤液中再加入与镍离子摩尔比成6:1的氨水溶液和1.5g亚硫酸氢钠,调节pH值到8,过滤后得到含有 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和少量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 滤渣1以及镍元素的滤液1。滤渣1经过1 mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值到13,沉淀过滤后得到二次分离的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀以及铬(III)离子滤液,使用1 mol/L的盐酸调节滤液pH值至9.9静置两小时后过滤得到 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀以及滤液2。上述滤液1中再加入少量硫化钠后经沉淀和过滤得到分离的NiS和滤液3。滤液2和滤液3进行混合后通过火焰原子吸收分光光度法测得铬、镍离子的剩余浓度为1.11mg/L和0.65mg/L,回收率分别达到了95.2%和96.6%。再在混合滤液中加入适量2 mol/L的氢氧化钙溶液,待反应完全过滤掉氟化钙或硫酸钙等沉淀物质。

[0029] 实施例3

[0030] 与实施例1中不同的是采用实验室模拟配置成的不锈钢酸洗液废水,其中使用原料为 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,各取适量重量并添加去离子水和盐酸调节pH值至2.2,且溶液中铬、镍离子浓度均为50mg/L,铁离子的浓度为100mg/L。取配置的溶液100mL倒入500mL烧杯中。

[0031] 直接使用1 mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至2.5,经过过滤后得到初步分离的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。滤液中再加入与镍离子摩尔比成6:1的氨水溶液和3g亚硫酸钠,调节pH值到7.8,过滤后得到含有 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和少量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 滤渣1以及镍元素的滤液1。滤渣1经过1 mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值到12.5,沉淀过滤后得到二次分离的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀以及铬(III)离子滤液,使用1 mol/L的盐酸调节滤液pH值至10后静置两小时后过滤得到 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀以及滤液2。上述滤液1中再加入少量硫化钠后经沉淀和过滤得到分离的NiS和滤液3。滤液2和滤液3进行混合后通过火焰原子吸收分光光度法测得铬、镍离子的剩余浓度为1.61mg/L和2.15mg/L,回收率分别达到了96.8%和95.7%。再在混合滤液中加入生石灰50g,待反应完全过滤掉氟化钙或硫酸钙等沉淀物质。

[0032] 上述实施例,只是本发明的较佳实施例,并非用来限制本发明实施范围,故凡以本

发明权利要求所述的特征及原理所做的等效变化或修饰,均应包括在本发明权利要求范围之内。

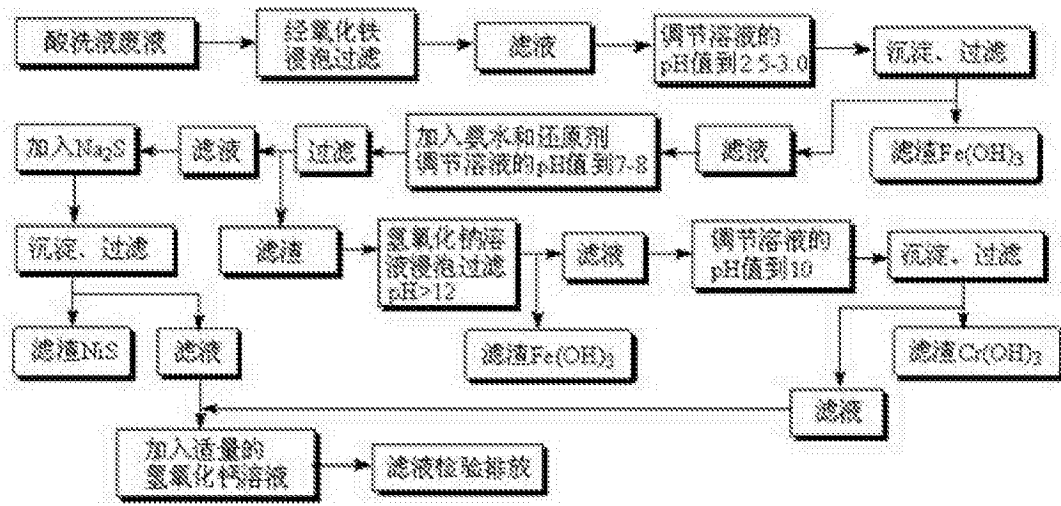


图1