



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109626429 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201811497720.8

(22)申请日 2018.12.07

(71)申请人 江苏永葆环保科技有限公司
地址 213119 江苏省常州市武进区横山桥
镇朝阳路西侧

(72)发明人 刘巍斌 居银栋 孙戎斐

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

代理人 任重

(51) Int. Cl.

C01G 37/08(2006.01)

C02F 9/10(2006.01)

C21B 15/00(2006.01)

C01D 5/00(2006.01)

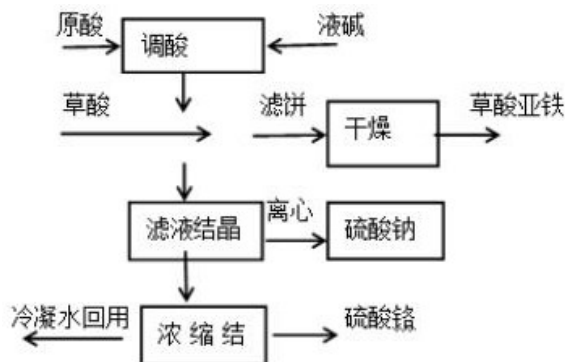
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种含铬废酸的综合处理利用方法

(57)摘要

本发明公开了一种含铬废酸的综合处理利用方法。该方法处理的废酸中含有硫酸根和铁离子,包括如下步骤:将含铬废酸pH值调节至1~3,加酸与铁离子发生沉淀反应,分离得到亚铁沉淀和滤液,酸加入过程中维持体系pH值为1~3;将分离滤液冷却沉淀结晶,过滤得到结晶硫酸钠和二次滤液;将二次滤液蒸发浓缩得到硫酸铬。本发明的处理方法通过逐步分级处理实现了酸、铁和铬的分级回收资源化,避免了现有处理方法中沉淀初铬后焚烧带来的次生危废的产生和资源的回收价值不高的等问题,实现了含铬废酸的综合高价值回收利用,其中铁的回收率可达95.0%,酸的回收率可达80.0%,铬的回收率可达90.5%,可广泛应用于含铬废酸的回收处理中。



1. 一种含铬废酸的综合处理利用方法,所述废酸中含有硫酸根和铁离子,其特征在于,包括如下步骤:

S1. 将含铬废酸pH值调节至1~3,加酸与铁离子发生沉淀反应,分离得到亚铁沉淀和滤液,加酸过程中维持体系pH值为1~3;

S2. 将上述分离滤液冷却沉淀结晶,过滤得到结晶硫酸钠和二次滤液;

S3. 将上述二次滤液蒸发浓缩得到硫酸铬。

2. 如权利要求1所述综合处理利用方法,其特征在于,S1中所述pH值调节至1~2,体系pH值维持在1~3。

3. 如权利要求1或2所述综合处理利用方法,其特征在于,S1中所述加酸沉淀的加入速度控制为加入后体系pH值 ≥ 0.5 。

4. 如权利要求3所述综合处理利用方法,其特征在于,S1中所述酸的加入量为铁离子的物质的量的1.05~1.2倍。

5. 如权利要求1所述综合处理利用方法,其特征在于,S1中所述酸为柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的混合酸,其中柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的物质的量比为4.5~5.5:1.5~2.5:1:1。

6. 如权利要求1所述综合处理利用方法,其特征在于,S1中所述含铬废酸pH值调节采用浓度为10~20%的碱液。

7. 如权利要求1所述综合处理利用方法,其特征在于,S1中体系pH值通过滴加碱液维持,其中碱液的浓度为5~20%。

8. 如权利要求1所述综合处理利用方法,其特征在于,S1中所述沉淀反应时间为20min~40min。

9. 如权利要求1所述综合处理利用方法,其特征在于,S3中蒸发浓缩的冷凝水可作为中水回用。

10. 如权利要求1所述综合处理利用方法,其特征在于,所述含铬废酸中铬含量为0.5~1.0%。

一种含铬废酸的综合处理利用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及冷轧或电镀技术领域,更具体地,涉及一种含铬废酸的综合处理利用方法。

背景技术

[0002] 在冷轧行业和其他酸洗行业中,有大量的不锈钢需要酸洗处理,钢材中含有不同含量的铬经酸洗进入到酸洗废液中,如果要综合利用这些废酸,必须将其中的铬分离开来,否则就会严重影响到后续的使用。现有的废酸中铬的去除方法主要是采用加碱(烧碱或石灰)中和,将铁和铬沉淀后压滤,危废滤饼焚烧,该方法的缺点为:中和处置需要大量石灰和烧碱,形成的沉淀物较多,滤饼再处置费用较高,同时有效的成分没有得到很好利用。另一种废酸中铬的除去方法就是直接进行焚烧处置,直接焚烧会造成大量资源和能源的浪费,处理成本太高,不利于实际的危废处理,容易造成二次次生危废。现有技术中也有公开相关沉淀析出的方法,现有技术CN106865729A中公开了一种利用铁水预处理脱硫渣处理含铬重金属废水的方法,该方法中先采用磁选选出脱硫渣中的磁性物,利用磁性物将六价铬还原成三价铬,再利用铁尾渣等将还原处理的三价铬化学沉淀去除,该方法的操作比较繁琐,不适应实际生产处理。

[0003] 因此,本发明提供一种含铬废酸的综合处理利用方法,采用绿色环保的方法将其中的有效成分回收形成相应的副产物,提升综合利用价值,无相关次生危废产生。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是克服现有废酸中铬去除方法的缺陷和不足,提供一种含铬废酸的综合处理利用方法,该方法通过调节废酸体系pH值和反应体系pH值恒定控制沉淀分离铬离子,再沉淀结晶得到硫酸钠产品,进而过滤浓酸得到硫酸铬,整个综合处理方法操作简单,无次生危废产生,实现了危废的高价值综合利用。

[0005] 本发明上述目的通过以下技术方案实现:

一种含铬废酸的综合处理利用方法,所述废酸中含有硫酸根和铁离子,包括如下步骤:

S1. 将含铬废酸pH值调节至1~3,加酸与铁离子发生沉淀反应,分离得到亚铁沉淀和滤液,加酸过程中维持体系pH值为1~3;

S2. 将上述分离滤液冷却沉淀结晶,过滤阴干得到结晶硫酸钠和二次滤液;

S3. 将上述二次滤液蒸发浓缩得到硫酸铬。

[0006] 本发明的综合回收利用方法改变了原有的直接沉淀后焚烧处理或直接焚烧处理的处理方法,通过加入螯合能力强的酸,通过螯合酸与铁形成沉淀物来有效分离出铁离子,使废酸中酸、二价铁和铬离子得到了综合利用,减少了资源的浪费,减少了处置费用,提高了经济价值。

[0007] 其中加酸之前将含铬废酸pH值调节至1~3可以加速铁离子与酸螯合生产沉淀,使得整个反应向正反应方向进行,提高铁的利用率。在整个铁离子沉淀反应中体系pH值是控

制沉淀反应平衡点,实现铁的有效分离的关键性因素,整个反应体系中维持体系pH值为1~3是为维持铁沉淀反应的反应方向,加速正反应,提高铁的利用率。

[0008] 分离滤液冷却沉淀结晶生成硫酸钠,冷却温度优选30℃-35℃。

[0009] 上述过滤阴干得到结晶硫酸钠为硫酸钠结晶物 Na_2SO_4 。

[0010] 采用本发明的制备方法上述铁的分回收效率可达到90%,酸的分回收效率可达到80%,铬的分回收效率可达90%。

[0011] 优选地,S1中所述pH值调节至1~2,体系pH值维持在1~3。例如pH值调节至1、1.5或2,体系pH值维持在1、1.5、2或3。

[0012] 优选地,S1中所述加酸沉淀的加入速度控制为加入后体系pH值 ≥ 0.5 。按照酸度的变化控制加入速度,速度过快酸度变化太快,沉淀太慢,速度太慢,反应效率低下。

[0013] 优选地,S1中所述酸的加入量为铁离子的物质的量的1.05~1.2倍。例如可以为1.1或1.2倍,酸的加入量控制有利于控制沉淀反应速度,沉淀更完全。

[0014] S1中所述酸为柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的混合酸,其中柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的物质的量比为4.5~5.5:1.5~2.5:1:1。优选为5:2:1:1。

[0015] 优选地,S1中所述含铬废酸pH值调节采用浓度为10~20%的碱液。

[0016] 优选地,S1中体系pH值通过滴加碱液维持,其中碱液的浓度为5~20%。碱液浓度太高会影响酸度变化太快,不利于体系pH值的控制,容易造成沉淀反应微体系的酸度改变,影响整体的沉淀效果。

[0017] 优选地,S1中所述沉淀反应时间为20~40min。

[0018] 优选地,S3中蒸发浓缩的冷凝水可作为中水回用。本发明的蒸发浓缩的冷凝水的具体内容物为水和微量酸,具有中水特点,可作为中水回用,实现了废酸成分的全封闭式循环利用,无次生危废的产生,具有经济环保的处理效果。

[0019] 本发明的综合处理利用方法可用于处理铬含量在0.5~1.0%的含铁废硫酸,回收得到的硫酸钠的纯度在94%以上,亚铁的纯度可达到82%以上。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

本发明提供了一种含铬废酸的综合处理利用方法,处理方法中先预调废酸pH,加酸沉淀铁离子,再逐步冷却结晶回收硫酸内容物,结晶滤液最后浓缩得到硫酸铬,通过逐步分级处理实现了酸、铁和铬的分级回收资源化,避免了现有处理方法中沉淀初铬后焚烧带来的次生危废的产生和资源的回收价值不高的等问题,实现了含铬废酸的综合高价值回收利用,其中铁的回收率可达90%,酸的回收率可达80%,铬的回收率可达90%,可广泛应用于含铬废酸的回收处理中。

附图说明

[0021] 图1为本发明的综合回收利用流程图。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非另有说明,本发明实施例采用的原料试剂为常规购买的原料试剂。

[0023] 本发明的实施例中的含铬废酸的具体成分如表1所示:

表1 含铬废酸的主要成分及含量

成分	硫酸亚铁	硫酸酸度	铬
含量/%	12.5-15.5	6-8	0.5-1.0

实施例1

一种含铬废酸的综合处理利用方法,如图1所示,包括如下步骤:

S1. 将含铬废酸pH值调节至1.5,加酸与铁离子发生沉淀反应,加酸后再搅拌20min,过滤分离得到亚铁沉淀和滤液,酸加入过程中维持体系pH值为1.5,酸的加入量为废酸中铁离子的1.1倍,酸为柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的混合酸,其中柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的物质的量比为5:2:1:1;

S2. 将上述分离滤液冷却沉淀结晶,二次过滤,滤饼阴干得到结晶硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和二次滤液;

S3. 将上述二次滤液蒸发浓缩得到硫酸铬 CrSO_4 ,蒸发浓缩的冷凝水可回用于生产聚合氯化铝工艺中或用于循环中水使用。

[0024] 实施例2

一种含铬废酸的综合处理利用方法,包括如下步骤:

S1. 将含铬废酸pH值调节至1,加酸与铁离子发生沉淀反应,加酸后再搅拌20min,过滤分离得到亚铁沉淀和滤液,酸加入过程中维持体系pH值为1,酸的加入量为废酸中铁离子的1.1倍,酸的加入速度控制为加入后体系pH值 ≥ 0.5 ,酸为柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的混合酸,其中柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的物质的量比为4.5:2:1:1;

S2. 将上述分离滤液冷却沉淀结晶,二次过滤,滤饼阴干得到结晶硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和二次滤液;

S3. 将上述二次滤液蒸发浓缩得到硫酸铬 CrSO_4 ,蒸发浓缩的冷凝水可回用于生产聚合氯化铝工艺中或用于循环水。

[0025] 实施例3

一种含铬废酸的综合处理利用方法,包括如下步骤:

S1. 将含铬废酸pH值调节至3,加酸与铁离子发生沉淀反应,加酸后再搅拌20min,过滤分离得到亚铁沉淀和滤液,酸加入过程中维持体系pH值为3,酸的加入量为废酸中铁离子的1.1倍,酸的加入速度控制为加入后体系pH值 ≥ 0.5 ,酸为柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的混合酸,其中柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的物质的量比为5:2.5:1:1;

S2. 将上述分离滤液冷却沉淀结晶,二次过滤,滤饼阴干得到结晶硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和二次滤液;

S3. 将上述二次滤液蒸发浓缩得到硫酸铬 CrSO_4 ,蒸发浓缩的冷凝水可回用于生产聚合氯化铝工艺中或用于循环水。

[0026] 实施例4

一种含铬废酸的综合处理利用方法,包括如下步骤:

S1. 采用浓度为15%的碱液将含铬废酸pH值调节至2,加酸与铁离子发生沉淀反应,加酸后再搅拌20min,过滤分离得到亚铁沉淀和滤液,酸加入过程中维持体系pH值为2,酸的加入量为废酸中铁离子的1.1倍,酸的加入速度控制为加入后体系pH值 ≥ 0.5 ,酸为柠檬酸、草

酸、乙酸和EDTA的混合酸,其中柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的物质的量比为5:2:1:1;

S2. 将上述分离滤液冷却沉淀结晶,二次过滤,滤饼阴干得到结晶硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和二次滤液;

S3. 将上述二次滤液蒸发浓缩得到硫酸铬 CrSO_4 ,蒸发浓缩的冷凝水可回用于生产聚合氯化铝工艺中或用于循环水。

[0027] 实施例5

一种含铬废酸的综合处理利用方法,包括如下步骤:

S1. 将含铬废酸pH值调节至1,加酸与铁离子发生沉淀反应,加酸后再搅拌20min,过滤分离得到亚铁沉淀和滤液,酸加入过程中维持体系pH值为1,酸的加入量为废酸中铁离子的1.3倍,酸为柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的混合酸,其中柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的物质的量比为4.5:2:1:1;

S2. 将上述分离滤液冷却沉淀结晶,二次过滤,滤饼阴干得到结晶硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和二次滤液;

S3. 将上述二次滤液蒸发浓缩得到硫酸铬 CrSO_4 ,蒸发浓缩的冷凝水可回用于生产聚合氯化铝工艺中或用于循环水。

[0028] 实施例6

一种含铬废酸的综合处理利用方法,包括如下步骤:

S1. 将含铬废酸pH值调节至1,加酸与铁离子发生沉淀反应,加酸后再搅拌20min,过滤分离得到亚铁沉淀和滤液,酸加入过程中维持体系pH值为1,酸的加入量为废酸中铁离子的1.05倍,酸的加入速度控制为加入后体系pH值 ≥ 0.5 ,酸为柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的混合酸,其中柠檬酸、草酸、乙酸和EDTA的物质的量比为4.5:2:1:1;

S2. 将上述分离滤液冷却沉淀结晶,二次过滤,滤饼阴干得到结晶硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和二次滤液;

S3. 将上述二次滤液蒸发浓缩得到硫酸铬 CrSO_4 ,蒸发浓缩的冷凝水可回用于生产聚合氯化铝工艺中或用于循环水。

[0029] 实施例7

一种含铬废酸的综合处理利用方法,包括如下步骤:

S1. 将含铬废酸pH值调节至1,加酸与铁离子发生沉淀反应,加酸后再搅拌20min,过滤分离得到亚铁沉淀和滤液,酸加入过程中维持体系pH值为1,酸的加入量为废酸中铁离子的1.2倍;

S2. 将上述分离滤液冷却沉淀结晶,二次过滤,滤饼阴干得到结晶硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和二次滤液;

S3. 将上述二次滤液蒸发浓缩得到硫酸铬 CrSO_4 ,蒸发浓缩的冷凝水可回用于生产聚合氯化铝工艺中或用于循环水。

[0030] 实施例8

一种含铬废酸的综合处理利用方法,包括如下步骤:

S1. 用10%的碱液将含铬废酸pH值调节至1,加酸与铁离子发生沉淀反应,加酸后再搅拌20min,过滤分离得到亚铁沉淀和滤液,酸加入过程中维持体系pH值为1,酸的加入量为废酸中铁离子的1.2倍;

S2. 将上述分离滤液冷却沉淀结晶,二次过滤,滤饼阴干得到结晶硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和二次滤液;

S3. 将上述二次滤液蒸发浓缩得到硫酸铬 CrSO_4 ,蒸发浓缩的冷凝水可回用于生产聚合氯化铝工艺中或用于循环水。

[0031] 实施例9

一种含铬废酸的综合处理利用方法,包括如下步骤:

S1. 用20%的碱液将含铬废酸pH值调节至1,加酸与铁离子发生沉淀反应,加酸后再搅拌20min,过滤分离得到亚铁沉淀和滤液,酸加入过程中维持体系pH值为1,酸的加入量为废酸中铁离子的1.2倍;

S2. 将上述分离滤液冷却沉淀结晶,二次过滤,滤饼阴干得到结晶硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和二次滤液;

S3. 将上述二次滤液蒸发浓缩得到硫酸铬 CrSO_4 ,蒸发浓缩的冷凝水可回用于生产聚合氯化铝工艺中或用于循环水。

[0032] 对比例1

一种含铬废酸的处理利用方法,加石灰中和,将铁和铬沉淀后压滤,危废滤饼焚烧处理。

[0033] 结果检测

对实施例和对比例的酸、铁和铬的回收率和产品质量进行检测,其中

酸的回收率的检测方法为:GB/T 10531-2016中酸度测定法

铁的回收率的检测方法为:GB/T 44822018中亚铁的测定法

铬的回收率的检测方法:总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法HJ749-2015

检测结果如表2所示。

序号	酸的回收率/%	铁的回收率/%	铬的回收率/%	亚铁沉淀纯度/%	硫酸钠纯度/%	氧化铬/%
实施例 1	72	90	75	90	95	20
实施例 2	78	85	72	85	95	15
实施例 3	85	90	80	82	96	18
实施例 4	86	95	90	98	95	21
实施例 5	70	82	84	85	95	21
实施例 6	80	80	70	90	96	17
实施例 7	75	85	88	88	95	20
实施例 8	77	82	84	87	94	18
实施例 9	75	83	86	88	95	19
对比例 1	无	无	无	无	无	无

[0034] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

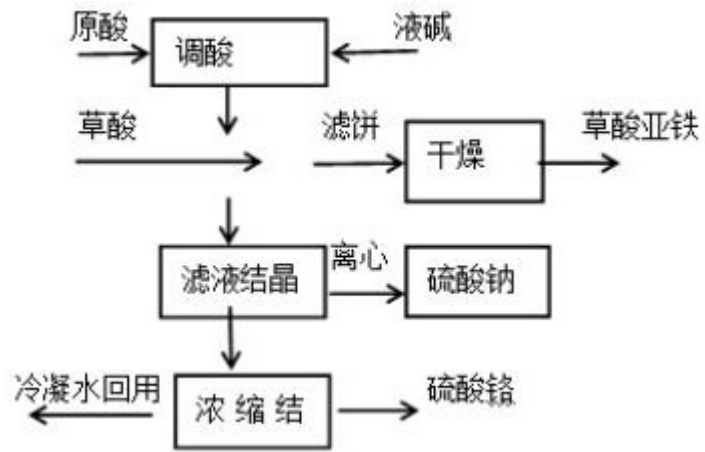


图1