



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109354288 A

(43)申请公布日 2019.02.19

(21)申请号 201811330306.8

(22)申请日 2018.11.09

(71)申请人 常州润德石墨科技有限公司

地址 213000 江苏省常州市武进区礼嘉镇  
工业集中区

(72)发明人 薛贤 张晗

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11371

代理人 李丙林

(51) Int. Cl.

C02F 9/10(2006.01)

C02F 103/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

处理不锈钢酸洗废水的方法

(57)摘要

本发明提供了一种处理不锈钢酸洗废水的方法,涉及环保领域。所述方法包括以下步骤:将冲洗水pH调至1-2,加入第一去氟剂和第二去氟剂,然后静置、过滤,得滤饼和滤液;将滤液pH调至2-3,加入除铁絮凝剂,然后静置、过滤,得滤饼和滤液;将滤液pH调至4-5,加入除铬絮凝剂,然后静置、过滤,得滤饼和滤液;将滤液pH调至6-7,加入除镍絮凝剂,然后静置、过滤,得滤饼和滤液;将滤液pH调至7-8,然后经膜处理,浓水经三效蒸发处理,浓液冷却结晶然后进行无害化处理。本身请提供的方法将冲洗水中的各元素逐一分离提取,达到资源综合利用、环保的目的。

1. 一种处理不锈钢酸洗废水的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

A. 将不锈钢酸洗含氟冲洗水的pH调至1-2,搅拌状态下依次加入第一去氟剂和第二去氟剂,添加完毕后继续搅拌,然后静置、过滤,得到第一滤饼和第一滤液;

B. 将所述第一滤液的pH调至2-3,加入除铁絮凝剂,继续搅拌,然后静置、过滤,得到第二滤饼和第二滤液;

C. 将所述第二滤液的pH调至4-5,加入聚合物和除铬絮凝剂,继续搅拌,然后静置、过滤,得到第三滤饼和第三滤液;

D. 将所述第三滤液的pH调至6-7,加入所述聚合物和除镍絮凝剂,继续搅拌,然后静置、过滤,得到第四滤饼和第四滤液;

E. 将所述第四滤液的pH调至7-8,然后经膜处理,浓缩水经三效蒸发处理,浓液冷却结晶然后进行无害化处理。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤D和E之间还包括除锰步骤F:将所述第四滤液的pH调至7-8,加入所述聚合物和除锰絮凝剂,继续搅拌,然后静置、过滤,得到第五滤饼和第五滤液;

然后用所述第五滤液替代所述第四滤液执行所述步骤E。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述步骤F中,继续搅拌的时间为15-40分钟,静置的时间为25-60分钟;所述第五滤饼为氢氧化锰。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,调节pH时均使用质量分数为25-35%的氢氧化钠或氢氧化钾水溶液。

5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述除铁絮凝剂、所述除铬絮凝剂、所述除镍絮凝剂、所述除锰絮凝剂均为阳离子表面活性剂,所述阳离子表面活性剂为聚丙烯酰胺;所述聚合物为聚合氯化铝。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一去氟剂为氯化钙,所述第二去氟剂为硫酸铝钾;所述步骤A中,继续搅拌的时间为25-35分钟,静置的时间为50-70分钟;所述第一滤饼为氟化钙。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述步骤B中,继续搅拌的时间为5-15分钟,静置的时间为15-60分钟;所述第二滤饼为氢氧化铁。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述步骤C中,继续搅拌的时间为15-35分钟,静置的时间为25-60分钟;所述第三滤饼为氢氧化铬。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述步骤D中,继续搅拌的时间为25-35分钟,静置的时间为35-60分钟;所述第四滤饼为氢氧化镍。

10. 根据权利要求1-9任一项所述的方法,其特征在于,所述膜处理中使用的膜为反渗透膜;所述三效蒸发处理中,温度控制为110-140℃。

## 处理不锈钢酸洗废水的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环保领域,具体而言,涉及一种处理不锈钢酸洗废水的方法。

### 背景技术

[0002] 不锈钢材料酸洗产生的含氟酸洗液及含氟酸性冲洗水中含有氟、铁、铬、镍、锰等元素,目前含氟酸洗液的外运由具有处置资质的单位处理,一般是先用氧化钙或氯化钙处理氟之后,氧化、加絮凝剂将金属离子一次性沉淀、过滤出来,然后处理污泥和滤液。

[0003] 现有技术能够将废水处理至达到可排放标准,但是一次性将金属离子全部沉淀出来,会导致后续资源回收利用复杂化,成本高昂,甚至成本高于回收到的物质的价值,进而导致市场上进行深度资源回收的意向度不高,造成严重的资源浪费,同时沉淀物的堆放、填埋还会导致二次污染的发生。

[0004] 有鉴于此,特提出本发明。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种处理不锈钢酸洗废水的方法,从废水中回收氟化钙、铁、铬、镍、锰等物质,实现废物综合利用,减少环境污染。

[0006] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0007] 一种处理不锈钢酸洗废水的方法,所述方法包括以下步骤:

[0008] A. 将不锈钢酸洗含氟冲洗水的pH调至1-2,搅拌状态下依次加入第一去氟剂和第二去氟剂,添加完毕后继续搅拌,然后静置、过滤,得到第一滤饼和第一滤液;

[0009] B. 将所述第一滤液的pH调至2-3,加入除铁絮凝剂,继续搅拌,然后静置、过滤,得到第二滤饼和第二滤液;

[0010] C. 将所述第二滤液的pH调至4-5,加入聚合物和除铬絮凝剂,继续搅拌,然后静置、过滤,得到第三滤饼和第三滤液;

[0011] D. 将所述第三滤液的pH调至6-7,加入所述聚合物和除镍絮凝剂,继续搅拌,然后静置、过滤,得到第四滤饼和第四滤液;

[0012] E. 将所述第四滤液的pH调至7-8,然后经膜处理,浓缩水经三效蒸发处理,浓液冷却结晶然后进行无害化处理。

[0013] 优选地,所述步骤D和E之间还包括除锰步骤F:将所述第四滤液的pH调至7-8,加入所述聚合物和除锰絮凝剂,继续搅拌,然后静置、过滤,得到第五滤饼和第五滤液;

[0014] 然后用所述第五滤液替代所述第四滤液执行所述步骤E。

[0015] 采用控制各个处理步骤pH值的方法,改一次性沉淀出所有金属离子的方法为逐步分离出氟、铁、铬、镍,避免了后续资源综合利用复杂化,为低成本回收资源提供空间。pH值的调整是从酸至中性再到酸性,过程不可逆,调整需要精准才能保证各个金属元素分步析出。

[0016] 需要说明的是,“用所述第五滤液替代所述第四滤液执行所述步骤E”指的是:当废

水中含有锰时,在步骤D和E之间加入步骤F,然后将第五滤液的pH调至7-8,然后经膜处理,浓水经三效蒸发处理,浓液冷却结晶然后进行无害化处理。

[0017] 更加优选地,所述步骤F中,继续搅拌的时间为15-40分钟,静置的时间为25-60分钟;所述第五滤饼为氢氧化锰。

[0018] 优选地,调节pH时使用质量分数为25-35%的氢氧化钠或氢氧化钾水溶液。

[0019] 优选氢氧化钠或氢氧化钾水溶液进行酸碱度的调节,有利于过程的把控,可以更好的将各个成分逐步分离。

[0020] 优选地,所述除铁絮凝剂、所述除铬絮凝剂、所述除镍絮凝剂、所述除锰絮凝剂均为阳离子表面活性剂,所述阳离子表面活性剂为聚丙烯酰胺;所述聚合物为聚合氯化铝。

[0021] 优选的絮凝剂和聚合物,可以更好的实现成分的分离、沉淀。

[0022] 优选地,所述第一去氟剂为氯化钙,所述第二去氟剂为硫酸铝钾;所述步骤A中,继续搅拌的时间为25-35分钟,静置的时间为50-70分钟;所述第一滤饼为氟化钙。

[0023] 氯化钙和硫酸铝钾的组合使用,可以很好地将氟元素转化为氟化钙,相对于使用单独的去氟剂而言,具有更高的效率和更好的效果。

[0024] 更加优选地,所述步骤B中,继续搅拌的时间为5-15分钟,静置的时间为15-60分钟;所述第二滤饼为氢氧化铁。

[0025] 进一步优选地,所述步骤C中,继续搅拌的时间为15-35分钟,静置的时间为25-60分钟;所述第三滤饼为氢氧化铬。

[0026] 更进一步优选地,所述步骤D中,继续搅拌的时间为25-35分钟,静置的时间为35-60分钟;所述第四滤饼为氢氧化镍。

[0027] 搅拌时间和静置时间的控制与各个成分的提取、析出、沉淀息息相关。

[0028] 可选地,所述膜处理中使用的膜为反渗透膜;所述三效蒸发处理中,温度控制为110-140℃。

[0029] 使用反渗透膜和三效蒸发,可以将金属离子分离之后的滤液进一步处理,蒸发的冷却液循环利用或达标后排放,浓液结晶过滤后滤液回三效蒸发循环使用。可以将可循环或者可排放的物质分离,减少固体废物的处理量,进一步降低成本。

[0030] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0031] (1) 逐步将不锈钢酸洗废水中的各个成分分离,便于后续综合利用,降低二次利用的基础成本;

[0032] (2) 处理方法环保、最大程度的降低废水对环境的污染;

[0033] (3) 提升综合利用率,减少资源浪费。

### 具体实施方式

[0034] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0035] 实施例1

[0036] 取A不锈钢企业的酸洗冲洗水600g,经检测含氟: $2.1 \times 10^3$ mg/L,含铁: $5.83 \times$

10<sup>3</sup>mg/L, 含铬:1.094×10<sup>3</sup>mg/L, 含镍:6.344×10<sup>2</sup>mg/L; 将冲洗水的pH调至1, 搅拌状态下依次加入氯化钙8g和硫酸铝钾4g, 添加完毕后继续搅拌25分钟, 然后静置70分钟、过滤, 得到第一滤液, 滤饼经110℃干燥1小时得到氟化钙2.4g;

[0037] 将第一滤液的pH用质量分数为25%的氢氧化钠水溶液调至2, 加入聚丙烯酰胺0.2g, 继续搅拌15分钟, 然后静置15分钟、过滤, 得到第二滤液; 滤饼为氢氧化铁, 经110℃干燥、转晶得到三氧化二铁5.1g;

[0038] 将第二滤液的pH用质量分数为25%的氢氧化钠水溶液调至4, 加入聚丙烯酰胺0.1g、聚合氯化铝0.9g, 继续搅拌15分钟, 然后静置60分钟、过滤, 得到第三滤液; 滤饼经110℃干燥1小时得到氢氧化铬1.3g;

[0039] 将第三滤液的pH用质量分数为25%的氢氧化钠水溶液调至6, 加入聚丙烯酰胺0.1g、聚合氯化铝0.9g, 继续搅拌35分钟, 然后静置35分钟、过滤, 得到第四滤液; 滤饼经110℃干燥1小时得到氢氧化镍0.6g;

[0040] 经检测, 第四滤液中未检测出氟, 含铁5mg/L, 含铬0.16mg/L (不含高价铬), 含镍0.3mg/L;

[0041] 收集第四滤液10Kg, 将第四滤液的pH用质量分数为25%的氢氧化钠水溶液调至7, 然后经反渗透膜(R0膜)处理, 得清水8.5Kg, 浓缩水1.5Kg; 清水排放, 浓缩水经三效蒸发处理, 三效蒸发控制温度区间为110-140℃, 蒸发冷却液达标排放, 浓液减压浓缩、冷却结晶后过滤、干燥得到无机盐730g, 然后进行无害化处理, 滤液回到三效蒸发或排放。

[0042] 无害化处理的方式为: 取石英砂加入适量的碳酸钠, 加热至石英砂熔化, 然后缓慢加入上述无机盐, 加毕维持10-20分钟, 再冷却粉碎用于制备混凝土。

[0043] 实施例2

[0044] 取B不锈钢企业的酸洗冲洗水600g, 经检测含氟:1.15×10<sup>3</sup>mg/L, 含铁:5.483×10<sup>4</sup>mg/L, 含铬:1.515×10<sup>3</sup>mg/L, 含镍:6.979×10<sup>3</sup>mg/L, 含锰4.119×10<sup>2</sup>mg/L; 将冲洗水的pH调至2, 搅拌状态下依次加入氯化钙4g和硫酸铝钾2g, 添加完毕后继续搅拌30分钟, 然后静置60分钟、过滤, 得到第一滤液, 滤饼经110℃干燥1小时得到氟化钙1.3g;

[0045] 将第一滤液的pH用质量分数为30%的氢氧化钾水溶液调至3, 加入聚丙烯酰胺0.3g, 继续搅拌10分钟, 然后静置50分钟、过滤, 得到第二滤液; 滤饼为氢氧化铁, 经110℃干燥、转晶得到三氧化二铁47g;

[0046] 将第二滤液的pH用质量分数为30%的氢氧化钾水溶液调至5, 加入聚丙烯酰胺0.1g、聚合氯化铝1.8g, 继续搅拌30分钟, 然后静置40分钟、过滤, 得到第三滤液; 滤饼经110℃干燥1小时得到氢氧化铬1.8g;

[0047] 将第三滤液的pH用质量分数为30%的氢氧化钾水溶液调至7, 加入聚丙烯酰胺0.1g、聚合氯化铝1.8g, 继续搅拌30分钟, 然后静置40分钟、过滤, 得到第四滤液; 滤饼经110℃干燥1小时得到氢氧化镍6.62g;

[0048] 将第四滤液的pH用质量分数为30%的氢氧化钾水溶液调至7, 加入聚丙烯酰胺0.1g、聚合氯化铝1.8g, 继续搅拌30分钟, 然后静置40分钟、过滤, 得到第五滤液和第五滤饼, 滤饼经110℃干燥1小时得到氢氧化锰0.4g。

[0049] 经检测, 第五滤液中含氟4.2mg/L, 含铁3mg/L, 含铬0.18mg/L (不含高价铬), 含镍0.25mg/L, 未检测出锰。

[0050] 收集第五滤液10Kg,将第五滤液的pH用质量分数为30%的氢氧化钾水溶液调至8,然后经反渗透膜(R0膜)处理,得清水8.7Kg,浓缩水1.3Kg;清水排放,浓缩水经三效蒸发处理,三效蒸发控制温度区间为110-140℃,蒸发冷却液达标排放,浓液减压浓缩、冷却结晶后过滤、干燥得到无机盐750g,然后进行无害化处理,滤液回到三效蒸发或排放。

[0051] 无害化处理的方式为:取石英砂加入适量的碳酸钠,加热至石英砂熔化,然后缓慢加入上述无机盐,加毕维持10-20分钟,再冷却粉碎用于制备混凝土。

[0052] 实施例3

[0053] 取B不锈钢企业的酸洗冲洗水600g,经检测含氟: $1.15 \times 10^3$ mg/L,含铁: $5.483 \times 10^4$ mg/L,含铬: $1.515 \times 10^3$ mg/L,含镍: $6.979 \times 10^3$ mg/L,含锰 $4.119 \times 10^2$ mg/L;将冲洗水的pH调至2,搅拌状态下依次加入氯化钙3.8g和硫酸铝钾2.1g,添加完毕后继续搅拌35分钟,然后静置50分钟、过滤,得到第一滤液,滤饼经110℃干燥1小时得到氟化钙1.25g;

[0054] 将第一滤液的pH用质量分数为35%的氢氧化钾水溶液调至3,加入聚丙烯酰胺0.3g,继续搅拌5分钟,然后静置60分钟、过滤,得到第二滤液;滤饼为氢氧化铁,经110℃干燥、转晶得到三氧化二铁46.8g;

[0055] 将第二滤液的pH用质量分数为35%的氢氧化钾水溶液调至4,加入聚丙烯酰胺0.1g、聚合氯化铝1.5g,继续搅拌35分钟,然后静置25分钟、过滤,得到第三滤液;滤饼经110℃干燥1小时得到氢氧化铬1.7g;

[0056] 将第三滤液的pH用质量分数为35%的氢氧化钾水溶液调至6,加入聚丙烯酰胺0.1g、聚合氯化铝1.6g,继续搅拌25分钟,然后静置60分钟、过滤,得到第四滤液;滤饼经110℃干燥1小时得到氢氧化镍6.58g;

[0057] 将第四滤液的pH用质量分数为35%的氢氧化钾水溶液调至8,加入聚丙烯酰胺0.1g、聚合氯化铝1.7g,继续搅拌15分钟,然后静置60分钟、过滤,得到第五滤液和第五滤饼,滤饼经110℃干燥1小时得到氢氧化锰0.38g。

[0058] 经检测,第五滤液中含氟4.3mg/L,含铁3.1mg/L,含铬0.19mg/L(不含高价铬),含镍0.26mg/L,未检测出锰。

[0059] 收集第五滤液10Kg,将第五滤液的pH用质量分数为35%的氢氧化钾水溶液调至7,然后经反渗透膜(R0膜)处理,得清水8.6Kg,浓缩水1.4Kg;清水排放,浓缩水经三效蒸发处理,三效蒸发控制温度区间为110-140℃,蒸发冷却液达标排放,浓液减压浓缩、冷却结晶后过滤、干燥得到无机盐748g,然后进行无害化处理,滤液回到三效蒸发或排放。

[0060] 无害化处理的方式为:取石英砂加入适量的碳酸钠,加热至石英砂熔化,然后缓慢加入上述无机盐,加毕维持10-20分钟,再冷却粉碎用于制备混凝土。

[0061] 实施例4

[0062] 取B不锈钢企业的酸洗冲洗水600g,经检测含氟: $1.15 \times 10^3$ mg/L,含铁: $5.483 \times 10^4$ mg/L,含铬: $1.515 \times 10^3$ mg/L,含镍: $6.979 \times 10^3$ mg/L,含锰 $4.119 \times 10^2$ mg/L;将冲洗水的pH调至1,搅拌状态下依次加入氯化钙4.1g和硫酸铝钾2.2g,添加完毕后继续搅拌32分钟,然后静置55分钟、过滤,得到第一滤液,滤饼经110℃干燥1小时得到氟化钙1.32g;

[0063] 将第一滤液的pH用质量分数为35%的氢氧化钾水溶液调至2,加入聚丙烯酰胺0.35g,继续搅拌5分钟,然后静置60分钟、过滤,得到第二滤液;滤饼为氢氧化铁,经110℃干燥、转晶得到三氧化二铁47.1g;

[0064] 将第二滤液的pH用质量分数为35%的氢氧化钾水溶液调至5,加入聚丙烯酰胺0.1g、聚合氯化铝1.9g,继续搅拌32分钟,然后静置50分钟、过滤,得到第三滤液;滤饼经110℃干燥1小时得到氢氧化铬1.81g;

[0065] 将第三滤液的pH用质量分数为35%的氢氧化钾水溶液调至7,加入聚丙烯酰胺0.1g、聚合氯化铝1.9g,继续搅拌28分钟,然后静置50分钟、过滤,得到第四滤液;滤饼经110℃干燥1小时得到氢氧化镍6.6g;

[0066] 将第四滤液的pH用质量分数为35%的氢氧化钾水溶液调至8,加入聚丙烯酰胺0.1g、聚合氯化铝1.85g,继续搅拌40分钟,然后静置25分钟、过滤,得到第五滤液和第五滤饼,滤饼经110℃干燥1小时得到氢氧化锰0.41g。

[0067] 经检测,第五滤液中含氟4.0mg/L,含铁2.9mg/L,含铬0.17mg/L(不含高价铬),含镍0.25mg/L,未检测出锰。

[0068] 收集第五滤液10Kg,将第五滤液的pH用质量分数为35%的氢氧化钾水溶液调至7,然后经反渗透膜(R0膜)处理,得清水8.5Kg,浓缩水1.5Kg;清水排放,浓缩水经三效蒸发处理,三效蒸发控制温度区间为110-140℃,蒸发冷却液达标排放,浓液减压浓缩、冷却结晶后过滤、干燥得到无机盐750g,然后进行无害化处理,滤液回到三效蒸发或排放。

[0069] 无害化处理的方式为:取石英砂加入适量的碳酸钠,加热至石英砂熔化,然后缓慢加入上述无机盐,加毕维持10-20分钟,再冷却粉碎用于制备混凝土。

[0070] 比较例

[0071] 取与实施例4相同的酸洗冲洗水,按照实施例4相同的方法除去氟,然后直接将其pH调至7,加入聚丙烯酰胺2g和聚合氯化铝5g,继续搅拌40分钟,然后静置25分钟、过滤,分析滤饼。

[0072] 滤饼中含有氢氧化铁、氢氧化镍、氢氧化铬和氢氧化锰。滤液中,含氟4.0mg/L,含铁200mg/L,含铬186mg/L(含高价铬),含镍97mg/L,含锰128mg/L。

[0073] 将实施例4与比较例1对比可知,直接调节pH至中性,加入絮凝剂去除金属离子的方法存在以下弊端:1.无法逐一分离,给后续综合利用带来麻烦;2.去除有效率较低,滤液中仍然含有大量金属离子,若要达到排放标准,仍需继续进行后处理。

[0074] 本申请提供的方法经过处理之后得到的氟化钙可以用于炼钢,氢氧化铁经过转晶得到三氧化二铁可以用于炼铁,氢氧化镍、氢氧化铬和氢氧化锰用于制造不锈钢材料。

[0075] 本申请提供的方法将不锈钢酸洗冲洗水中的各元素逐一分离提取,降低后续综合利用的成本,技术创新驱动市场进行资源综合利用,达到节能环保的目的。

[0076] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下可以作出许多其它的更改和修改。因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。