



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104098148 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201310119086. 5

(22) 申请日 2013. 04. 08

(71) 申请人 兰州大学

地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水南路
222 号

(72) 发明人 张有贤 王卓亚 武文丽

(74) 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限
公司 62002

代理人 马正良

(51) Int. Cl.

C01G 53/11 (2006. 01)

C01G 37/14 (2006. 01)

C01G 49/02 (2006. 01)

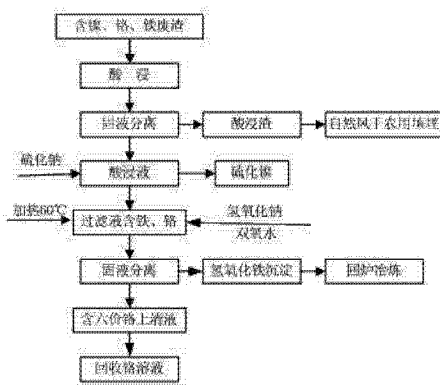
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种从不锈钢厂废渣中回收镍、铬、铁的处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从不锈钢厂废渣中回收镍、铬、铁的处理方法,即将混酸加入不锈钢厂废渣中,浸出该废渣中的镍、铬、铁,经过滤分离出酸浸液和酸浸渣;常温下向酸浸液中投加硫化钠,反应后固液分离得到硫化镍和过滤液;对过滤液进行加热,同时投加氢氧化钠溶液和过氧化氢溶液,利用碱浸氧化法将三价铬转化成六价铬停留在上清液中,而三价铁转化成氢氧化铁沉淀,固液分离,可得铬酸钠溶液,铬得到回收,氢氧化铁沉淀物可回炉冶炼利用。酸浸渣经过自然风干即可农用填埋。本发明整个过程中没有产生任何污染物,得到完全回收和资源化利用,且工艺简单易操作、成本低,可有效解决不锈钢生产中的废渣污染问题,具有较高的经济效益和环境效益。



1. 一种从不锈钢厂废渣中回收镍、铬、铁的处理方法,其特征在于包括如下步骤:

a. 常温下,将混酸加入到镍、铬、铁的废渣中,控制反应体系pH值在0.5~1的条件下,搅拌反应2.5h浸出该废渣中的镍、铬、铁,然后将反应后的浆液进行过滤,分离出酸浸渣和酸浸液;

b. 常温下向上述酸浸液中投加硫化钠,且 S^{2-} 与酸浸液中 Ni^{2+} 的摩尔比为2.5:1,搅拌均匀,反应时间控制在1~1.5小时,生成NiS沉淀,固液分离,得到硫化镍和过滤液;

c. 对上述过滤液进行加热,控制体系温度在60~65℃,同时投加质量分数为35%氢氧化钠溶液和摩尔浓度为10mol/L过氧化氢溶液,控制体系pH值为11~13,利用碱浸氧化法将三价铬转化成六价铬停留在上清液中,而三价铁转化成氢氧化铁沉淀,搅拌反应3h后进行固液分离,可得铬酸钠溶液,六价铬得到回收,氢氧化铁沉淀物可回炉冶炼;

d. 步骤a中得到的酸浸渣经过自然风干即可进行农用填埋。

2. 根据权利要求1所述的一种从不锈钢厂废渣中回收镍、铬、铁的资源化处理方法,其特征在于上述步骤a中的混酸是质量分数为15%硫酸和质量分数为35%柠檬酸按体积比为1:4进行混合而制成。

一种从不锈钢厂废渣中回收镍、铬、铁的处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于环保技术领域,涉及废渣资源化处理回收技术,尤其指一种从不锈钢厂废渣中回收镍、铬、铁的处理方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着我国经济的不断发展及需求量的不断扩涨,工业不锈钢的生产量不断增加,随之不锈钢生产带来的工业污染日益严重,其生产过程中产生的含大量重金属的废水经处理后,产生的含重金属废渣又造成严重的二次污染,其重金属存在形态复杂,潜伏对人类身体健康的危害。若不对此废渣进行有效处理,会对环境造成严重污染。

[0003] 不锈钢厂废渣中一般含有 8~15% 铬,同时还含有 20%~30% 铁和 10% 以上的镍,多种有价金属同时存在,普通的物理化学方法不能将其高效分离。若投资进行深度冶炼则成本太高,经济效益不佳。所以,很多中小型工厂干脆不开发不回用这些废渣,耗用了许多运输工具,堆积存放越积越多,占用大量农田,污染环境;或者进行外委处理,每年的危废治理费高达数百万。

[0004] 近年来有不少学者对不锈钢废液经过普通水处理后产生的含重金属废渣进行回收利用的研究,比如将该类废渣制成建筑材料或者建筑材料的助剂,但这只是对废渣进行暂时性的处置,其中的镍、铬、铁等金属离子仍然是一大隐患。也有研究将该类废渣进行酸浸后利用萃取剂来回收金属,但是萃取过程中镍、铬、铁分离效果并不理想,且有机溶液不能被反复利用,投资很高。

[0005] 针对目前中小型不锈钢厂废渣存在的以上处理问题,迫切需要一种既经济合理且又可资源化回收利用的方法。

发明内容

[0006] 鉴于上述,本发明的目的在于提供一种从不锈钢厂废渣中回收镍、铬、铁的资源化处理方法。

[0007] 本发明的方法包括如下步骤:

a. 常温下,将混酸加入到废渣中,控制反应体系 pH 值在 0.5~1 的条件下,搅拌反应 2.5h 浸出该废渣中的镍、铬、铁,然后将反应后的浆液进行过滤,分离出酸浸渣和酸浸液;

b. 常温下向上述酸浸液中投加硫化钠,且 S^{2-} 与酸浸液中 Ni^{2+} 的摩尔比为 2.5:1,搅拌均匀,反应时间控制在 1~1.5 小时,生成 NiS 沉淀,固液分离,得到硫化镍和过滤液;

c. 对上述过滤液进行加热,控制体系温度在 60~65℃,投加质量分数为 35% 氢氧化钠溶液,同时投加摩尔浓度为 10mol/L 过氧化氢溶液,控制体系 pH 值在 11~13,利用碱浸氧化法将三价铬转化成六价铬停留在上清液中,而三价铁转化成氢氧化铁沉淀,搅拌反应 3h 后进行固液分离,可得铬酸钠溶液,六价铬得到回收,氢氧化铁沉淀物可回炉冶炼。

[0008] d. 步骤 a 中得到的酸浸渣经过自然风干即可进行农用填埋。

[0009] 2. 根据权利要求 1 所述的一种从不锈钢厂废渣中回收镍、铬、铁的资源化处理方

法,其特征在于上述步骤 a 中的混酸是质量分数为 15% 硫酸和质量分数为 35% 柠檬酸按体积比为 1:4 进行混合而制成。

[0010] 本发明的优点和产生的有益效果:

1. 对于酸浸液中的多种金属离子,常规的分选方法存在分选不彻底、金属回收率偏低、生产成本较高的问题。本发明对酸浸液采用硫化分选,使镍转化成硫化物从而得到富集,由于硫化镍有着较小的溶度积,可以从溶液中得到较彻底的分选,因而金属回收率高;再者,由于硫化亚铁的溶度积大于硫化镍,且二者沉淀所需的 pH 值不同,所以控制反应体系的 pH 在 0.5 不锈钢厂 1.5,不会生成硫化亚铁;而铬在酸性条件下不会生成硫化物,因此,完全可以实现镍与铁、铬的良好分选。

[0011] 2. 利用三价铬碱性条件下易被氧化为六价铬的特点,采用碱浸氧化的方法,同时加入氢氧化钠溶液和过氧化氢溶液,铬氧化为 CrO_4^{2-} 进入溶液,而铁离子转化为氢氧化铁沉淀,从而实现铁与铬的有效分选。与常规方法相比,本发明具有铬铁分选彻底的、铬回收率高、铁可回炉冶炼资源化利用的优点。

[0012] 3. 本发明产生的酸浸渣,与常规方法相比,无需进行多次清水洗涤。由于柠檬酸在好氧及厌氧条件下均能降解,所以可以将废渣直接农用填埋且不会造成二次污染。

[0013] 4. 本发明适用性强,金属资源利用率高,镍、铬、铁的分选率均在 90% 以上。

[0014] 总之,本发明成本低、可行性高,完全适用于目前的中小型不锈钢厂废渣的处理。本发明过程中未产生二次污染,解毒彻底,无害化处置效果明显,可实现经济、环境和社会效益显著的目标。

附图说明

[0015] 图 1 为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0016] 下面结合附图,对本发明再作进一步的说明:

天津某冷轧不锈钢薄板厂的一批废渣,检测其主要成分如表:

干废渣主要化学成分(质量分数)

成分	铬	铁	镍	铜	锌	镁
含量(%)	13.49	26.2	11.76	0.64	0.33	1.2

称取两份干废渣(提前将废渣若干放入恒温干燥箱中,105℃下干燥 3h 即可。)分别 100g 均放置于 1000mL 的玻璃烧杯中。将质量分数为 15% H_2SO_4 与质量分数 35% 的柠檬酸按体积比为 1:4 配制成混酸。向上述两份 100g 废渣中分别加入 500mL 的混酸,常温下于恒温磁力搅拌器中进行充分搅拌。用雷磁 pH 计测得反应溶液的 pH 值为 0.89。其中的反应机理是:柠檬酸是一种有机弱酸,对重金属离子的提取主要是通过柠檬酸阴离子的强螯合作用实现的,有机酸阴离子对重金属元素有很强的固定作用(Veecken. elal,1999)。在金属离子镍、铬、铁与柠檬酸发生络合反应的同时,硫酸所提供的 H^+ 起到酸化作用,促使柠檬酸络合废渣中重金属离子的能力加强,二者相辅相成共同作用来浸出废渣中的重金属,不过总体上络合作用要稍大于酸化作用。

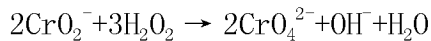
[0017] 上述搅拌反应进行 2.5h 后,将每一份反应后的混合液体转移至离心管,反复 3 次洗涤离心,离心速度设定为 3800 转/分钟,将每次澄清的上清液倒入容量瓶,最后蒸馏水定

容。目的是检测金属离子的酸浸出率,镍浸出率为 96.2%、铬浸出率为 92.0%、铁浸出率为 93.9%,即金属离子的浸出效果符合工业要求等级。

[0018] 对上述反应后的其中一份混合溶液进行固液分离得到 430mL 酸浸液及 122g 酸浸渣。酸浸渣经自然风干后干重为 76g,填埋即可。将 430mL 酸浸液放置于 1000mL 玻璃烧杯中,测得酸浸液 pH 值为 1.0,用火焰原子吸收计测得酸浸液中含镍 26.31g/L、铬 28.86g/L、铁 57.2g/L。一边搅拌溶液一边缓慢投入 Na_2S 16g,搅拌器设定转速为 300 转 / 分钟,反应时间为 1.5h,生成 NiS 沉淀。其中发生的反应式: $\text{S}^{2-} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{NiS} \downarrow$ 。

[0019] 对溶液进行固液分离,沉渣为硫化镍,铬、铁继续停留在过滤液中。检测过滤液,其中含镍 0.78g/L、铬 28.06g/L、铁 58.6g/L (药品硫化钠中存在少量铁),即可得在这一步骤中镍基本得到回收,而铁和铬继续保留在过滤液中,镍的回收率为 96.8%。

[0020] 将上述过滤液继续进行搅拌,且设定体系温度为 60°C 。向其中投加质量分数为 35% 氢氧化钠溶液,同时投加摩尔浓度为 10mol/L 过氧化氢溶液 40mL,控制体系 pH 值在 11 ~ 13,搅拌反应 3h 后进行固液分离,可得铬酸钠溶液,即六价铬以铬酸钠的形式得到回收,氢氧化铁沉淀物可回炉冶炼。该过程利用碱浸氧化法,铬离子在碱性条件下易被氧化成 CrO_4^{2-} 离子不沉淀被保留在上清液中,而三价铁转化成氢氧化铁沉淀,从而达到分离富集的目的。其中的反应方程式为:



上述反应 3h 后,固液分离,用火焰原子吸收计测得过滤液中铬 25.88g/L、铁 1.23g/L,即铬的回收率为 91.06%,铁的回收率为 97.9%。

[0021] 至此,该废渣中的有价金属镍、铬、铁得到完全回收,资源利用率高,整个过程无污染产生,对环境友好。

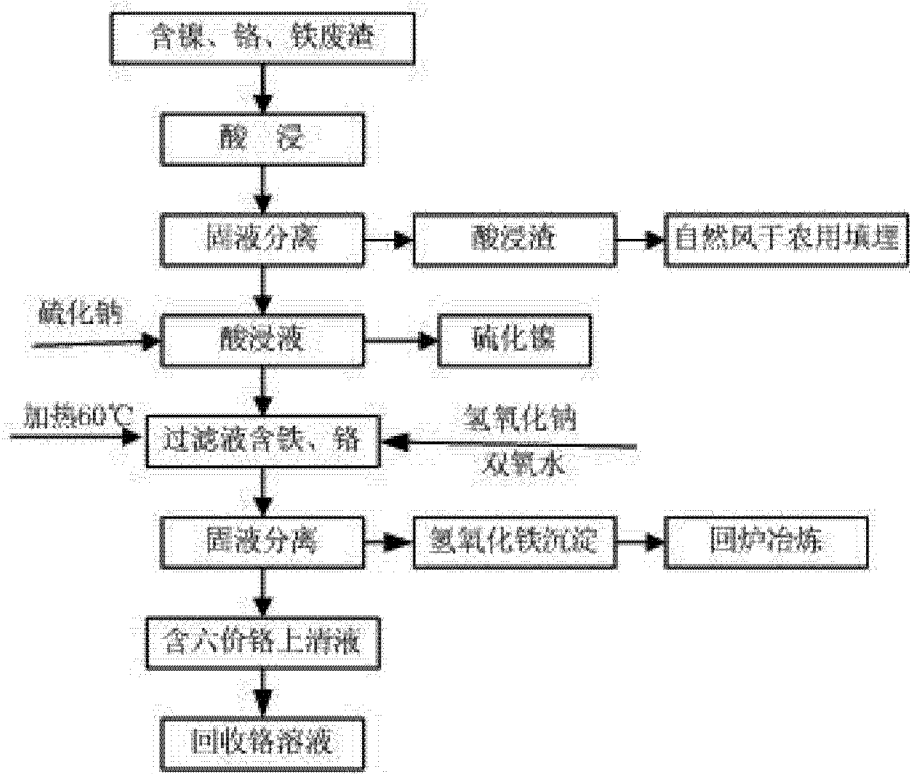


图 1