



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102101732 A

(43) 申请公布日 2011.06.22

(21) 申请号 201110007594.5

(22) 申请日 2011.01.14

(71) 申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市鼓楼区汉口路
22号

(72) 发明人 赵玉明 毕琴 周婷婷

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 黄嘉栋

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C01G 37/00 (2006.01)

C01B 21/16 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 2 页

(54) 发明名称

一种从含铬废酸中回收硫酸肼和氢氧化铬的方法

(57) 摘要

一种从含铬废酸中回收硫酸肼和氢氧化铬的方法,它是将水合肼稀释后,将废酸在搅拌下缓缓加入到水合肼中,控制加酸终点至料液的pH=0.8-1.2,废酸中的六价铬与水合肼反应,被还原成三价铬,同时生成难溶的硫酸肼结晶体;固液分离,得到粗硫酸肼和酸性硫酸铬溶液;向酸性硫酸铬溶液加碱,中和生成氢氧化铬沉淀,固液分离,用水洗涤后干燥,即得到符合质量要求的工业品氢氧化铬;将固液分离和洗涤废水送废水处理装置处理后达标排放。本发明方法操作简单,既治理了含铬废酸,使其达标排放,同时回收了硫酸肼和氢氧化铬,使资源得到了合理利用,经济效益明显。

1. 一种从含铬废酸中回收硫酸肼和氢氧化铬的方法,其特征是它包括如下步骤:

(1) 将水合肼稀释至质量百分浓度为 20% 以下的水溶液,将含铬废酸经过滤除去固体杂质后,在搅拌下缓缓加入到水合肼中,控制加酸终点至料液的 $\text{pH}=0.8-1.2$,废酸中的六价铬与水合肼反应,被还原成三价铬,同时生成难溶的硫酸肼结晶体;

(2) 固液分离,得到粗硫酸肼和酸性硫酸铬溶液;

(3) 将粗硫酸肼经重结晶,得到符合质量要求的工业品硫酸肼;

(4) 向酸性硫酸铬溶液加碱,中和生成氢氧化铬沉淀,固液分离,用水洗涤后干燥,即得到符合质量要求的工业品氢氧化铬;

(5) 将步骤 4 固液分离和洗涤废水送废水处理装置处理后达标排放。

一种从含铬废酸中回收硫酸肼和氢氧化铬的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含铬废酸的治理和资源回收利用。

背景技术

[0002] 还原红 31 是一种重要的染料,但在其生产中,只有在强酸性介质中用六价铬氧化才能保证色光准确,由此,产生大量废酸,约 10 吨/吨,酸度约 55-68%,含有机物约 0.5%,含总铬约 3%,其中,含六价铬约 0.6%。

[0003] 该废酸由于含铬,成为危险废物,当前企业采取先加亚硫酸钠还原六价铬为三价铬,再加碱中和,生成氢氧化铬并回收的方法,需耗费大量碱,同时产生大量含盐废水,处理成本难以承受。

[0004] 该含铬废酸也可以加氢氧化钡或氯化钡,生成硫酸钡沉淀,分离后再继续加碱生成氢氧化铬。但硫酸钡价值较低,因此该方法无工业实施意义。

发明内容

[0005] 本发明提出了一种将该废酸处理制成硫酸肼和氢氧化铬的方法,以回收硫酸和铬。

[0006] 本发明的技术方案如下:

一种从含铬废酸中回收硫酸肼和氢氧化铬的方法,它包括如下步骤:

(1) 将水合肼稀释至质量百分浓度为 20% 以下的水溶液,将含铬废酸经过滤除去固体杂质后,在搅拌下缓缓加入到水合肼中,控制加酸终点至料液的 pH=0.8-1.2,废酸中的六价铬与水合肼反应,被还原成三价铬,同时生成难溶的硫酸肼结晶体;

(2) 固液分离,得到粗硫酸肼和酸性硫酸铬溶液;

(3) 将粗硫酸肼经重结晶,得到符合质量要求的工业品硫酸肼;

(4) 向酸性硫酸铬溶液加碱,中和生成氢氧化铬沉淀,固液分离,用水洗涤后干燥,即得到符合质量要求的工业品氢氧化铬;

(5) 将步骤 4 固液分离和洗涤废水送废水处理装置处理后达标排放(废水处理为常规方法,不在本方法范围内)。

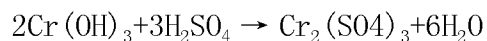
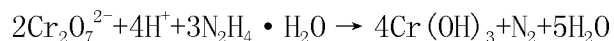
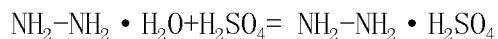
[0007] 本发明方法操作简单,既治理了含铬废酸,使其达标排放,同时回收了硫酸肼和氢氧化铬,使资源得到了合理利用,经济效益明显。

具体实施方式

[0008] 下面通过实施例进一步说明本发明的工艺过程。

[0009] 实施例:

取质量百分浓度为 40% 水合肼 49.5mL 稀释成 20% 溶液,取 40mL 含铬废酸(酸度 65%) 过滤,在搅拌下缓缓滴加到 20% 水合肼溶液中,滴加时间 2h,控制加酸终点料液 pH=0.8,生成白色结晶性硫酸肼沉淀,反应式如下:



静置 0.5h, 然后放入到 5℃ 的冷藏柜中 2h。

[0010] 过滤, 用少量冷清水(5℃)洗涤硫酸肼滤饼, 滤液合并到合成母液中。取 155mL 清水加热到 60℃ (27.65g/100g, 60℃), 将洗涤后硫酸肼滤饼加入搅拌溶解, 冷却, 结晶, 结晶母液与合成母液中合并。

[0011] 重结晶后硫酸肼烘干, 分析其含量为 98.1%, 得硫酸肼 42.25 g, 以此计算, 硫酸的回收率约为 78%。

[0012] 在搅拌下, 向结晶母液与合成母液合并液中滴加 30%NaOH, 控制 pH=7.5 左右, 生成暗绿色氢氧化铬沉淀, 继续搅拌 0.5h, 静置 0.5h, 过滤, 滤饼用少量清水洗涤两次, 洗涤水与母液合并, 经二苯碳酰二肼分光光度法分析, 总铬浓度为 0.38mg/L, 去废水处理。

[0013] 氢氧化铬沉淀经烘干, 含量为 92.4%。