

浅析钢铁酸洗废水的资源化利用

闫永娟^{1,2} 程萍² 谢浩²

(1 河北泛亚工程设计有限公司, 河北 石家庄 050000)

(2 河北金坦化工装备有限公司, 河北 石家庄 050000)

摘要: 本文概述了钢铁酸洗废水的几种处理方法, 并对比了各种方法的优缺点。其中冷冻结晶加高温煅烧获得高附加值氧化铁产品, 并回收废酸的工艺最具有优势。该工艺所需设备简单、投资小, 且运行成本低。具有巨大的经济效益和社会效益。

关键词: 酸洗废液; 氯化亚铁; 资源化处置

钢材生产过程中的冶炼、熔铸、热轧、热处理和焊接等会在钢件表面产生致密的氧化铁皮, 同时钢件的后续处理工艺要求钢件表面光洁, 所以需要通过酸洗去除表面氧化铁皮达到光洁程度。金属表面处理时会使用大量的盐酸、硫酸、硝酸等, 随着强酸酸洗, 金属及其氧化物不断溶解, 酸度降低, 清洗速率变慢, 需要及时更换酸液, 由此产生大量酸洗废水, 据估算每吨钢材酸洗产生约 1.2-2t 酸洗废水。盐酸和硫酸是应用最普遍的酸洗液, 而盐酸酸洗的剥离作用相对硫酸稍弱, 在一般的加工过程中基铁损失相对要少, 酸洗效果比硫酸显著, 因此盐酸酸洗应用前景也更为广泛。

盐酸酸洗产生的氯化亚铁废酸液主要成分为 17-22% 的氯化亚铁, 70-75% 的水及 3-5% 的盐酸。具有酸度高、腐蚀性强、毒性大(含镍、铬等重金属污染物)、成分复杂、难处理等特点。酸洗废液对生态环境的可持续发展存在着巨大的威胁, 因此必须对其有效处理才可排放。针对酸洗废液的特点, 本文总结了现有处置技术, 并对比各种方法的优缺点, 对未来处置技术工艺进行了分析和展望。

1 现有处置技术

目前应用的酸洗废液处理方法有: 中和沉淀法、蒸发法、高温焙烧法、膜交换法等^[1]。随着对酸洗废液的深入研究, 进一步资源化利用, 已达到循环经济与可持续发展的要求, 人们又开发了利用酸洗废液制备絮凝剂、氧化铁颜料技术。下面对集中方法和技术进行简单介绍和对比。

1.1 中和沉淀法

中和沉淀法是较早期酸洗废液的处理方法, 利用碳酸钠、氢氧化钠、石灰石、及电石渣等碱性化学物质与废液发生中和反应, 使重金属离子形成氢氧化物沉淀和络合物沉淀, 之后再经过沉淀过滤固液分离。分离后的废液进一步处理后排放。这种工艺简单可行, 但由于中和反应只能调节废液的 pH, 不能彻底去除废液中的其他重金属等有害物质。另外, 碱消耗量大、处理成本高, 处理过程中产生大量含重金属的污泥, 且加碱使得废液中的离子杂质量随之增加, 后续处理仍很复杂, 存在贵

金属流失、环境污染等问题。

1.2 蒸发法

蒸发法是将酸洗废液加热使得游离酸挥发出来, 再通过冷凝收集得到纯度较好的盐酸产物。蒸发浓缩液冷却降温析出氯化亚铁晶体。万金保^[4]等采用负压蒸发法加入防止结晶堵塞的外循环工艺, 能使酸洗废液蒸发冷却结晶后完全回收其中的盐酸和氯化铁。该方法可以回收较浓的盐酸和金属固态产物。但由于废液蒸发过程中需要消耗大量热量, 能耗较大, 设备材质要求高, 投资较大。

1.3 高温焙烧法

高温焙烧法原理是把酸洗废液喷入高温焙烧反应炉中进行焚烧加热发生气液固三相反应, 直接将其中游离酸气化, 得到盐酸和氧化铁产品。盐酸可以直接返回用于不锈钢的酸洗, 资源回收率高。此种方法的缺点是能耗非常高, 设备成本和维修费用较高。

1.4 膜处理法

膜处理法是利用半透膜的离子选择透过性将溶液中的铁离子和酸分开, 同时回收得到一定浓度的酸溶液和铁盐产品。具体有利用离子交换膜, 以浓度差为推动力, 实现酸、盐分离的扩散渗析法; 利用膜选择透过性, 通过外加电流, 使阴阳离子分别向阴阳离子膜移动, 将电解质从水溶液中分离出来。胡明等^[5]利用电渗析处理废酸, 可以使废酸酸度提高 300-500%。该方法可高效地回收酸及金属盐, 同时可降低水资源的使用量。

膜处理过程中无化学变化, 节省能源、减少污染, 但由于膜易受污染, 寿命低, 需要经常更换。而且若想回收率提高需要消耗大量的电能, 因此生产成本低, 且处理能力受限制。

1.5 制备絮凝剂技术

酸洗废液中富含 Fe²⁺ 离子, 在废液中加入氧化剂, 经过一系列的化学反应可制备氯化铁、聚硅酸氯化铁、聚合氯化铁等一系列絮凝剂, 可用于工业废水处理过程中, 能显著降低废物中的悬浮物。随着研究的深入, 该技术已经日趋成熟, 在工业生产中普遍应用。

利用酸洗废液制备聚氯化铁也是目前常用的工艺方

法。通过加入氧化剂获得聚氯化铁，可作为絮凝剂^[2-3]。虽然絮凝剂具有一定的经济价值，但加入的药剂成本较高，处理成本高。

1.6 制备氧化铁系颜料

氧化铁是无机颜料氧化铁红的主要成分，因其具有高的表面积、高稳定性、超顺磁性、耐酸碱和高温等一系列优点，广泛应用于塑料、催化剂、生物工程、涂料等领域。钢铁酸洗废液中含较大的铁离子，可综合利用一系列化学物理方法制备出高附加值的氧化铁红。刘娟^[6]等以钢铁废液和氢氧化钠为基础原料，在碱比为0.5，空气流量为1.5L/min，温度30℃，反应时间2h条件下制备出氧化铁黄，并于800℃煅烧2h得到97.3%氧化铁红，各项参数符合国家颜料标准，且工艺简单易操作。杜荣娟^[7]等先对酸洗废液进行预处理，后投加1.5倍铁粉、60mg/L PAM，饱和碳酸氢铵溶液为沉淀剂，维持温度为65℃，进行沉淀反应。所得固体于800℃下煅烧可制得纯度为99.3%的高纯氧化铁红。

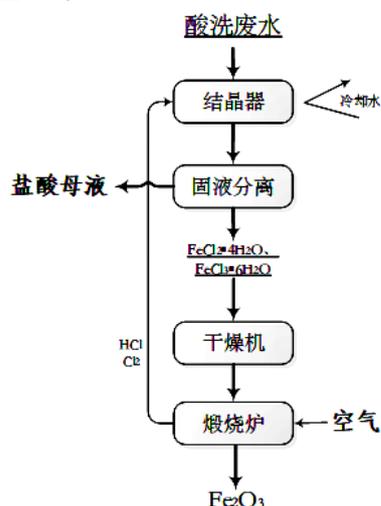
此方法可获得高附加值的氧化铁，但仍需加入铁或碱调整pH，处理成本较高。

1.7 冷冻结晶得氯化亚铁

在酸洗废液中加入浓盐酸，酸洗废液中的氯化亚铁收盐酸中氯离子浓度的影响，溶解度降低，再经冷冻降温，析出氯化亚铁晶体，可作为还原剂和媒染剂，也可直接用于污水处理。过滤出的母液含有少量氯化亚铁，酸浓度可达30%，作为废酸返回前端继续酸洗钢铁。这种方法流程简单，易操作，能够回收铁离子，但因为仍需补充盐酸，有过量的水膨胀，所以最终仍会有废水需要处理，不能完全解决问题。

以上处理酸洗废液的方法或是投资成本高，或是运维成本高，或是无法彻底解决问题，都不能尽如人意。本文详细介绍冷冻结晶加高温煅烧法获得氧化铁和废酸工艺，将冷冻结晶氯化亚铁工艺与煅烧工艺结合，并回收利用盐酸。充分回收废液中的铁、盐酸，达到资源化处置的目的，且设备简单，运行能耗低。

2 工艺装置介绍



整个工艺分为4个阶段：结晶、物理分离、干燥、

煅烧。流程如图所示。

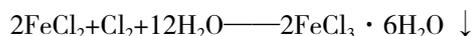
酸洗废液由泵打入结晶器，结晶器内通入由煅烧炉出来的经过降温的气体（主要成分为HCl、Cl₂），同时在结晶器夹套通入冷却循环水，结晶器内析出FeCl₂·4H₂O和FeCl₂·6H₂O晶体。待结晶完成后，将晶浆打入离心机离心分离，所得母液即为废酸，回收后作为废酸返回前端再用于清洗钢铁。离心所得固体即为氯化铁和氯化亚铁晶体。固体经干燥除去自由水和部分结晶水后进入煅烧炉，高温煅烧即得氧化铁产品，产生的氯化氢、氯气经冷却后再通入结晶器参与结晶。

结晶和干燥阶段设置尾气处理装置，尾气处理合格后排放，本文中不进行详细描述尾气处理装置，只对主工艺过程进行介绍。

本工艺可将酸洗废液中的氯离子和铁离子分别以盐酸和氧化铁形式全部回收，回收的盐酸可循环利用清洗金属表面。整个工艺中除了尾气排放夹带的极少量氯化氢气体，全部盐酸都可回收利用，所以酸洗时只需要加入少量盐酸以补充氯损耗。

2.1 结晶阶段

酸洗废液中约含氯化亚铁15-25%，游离酸2-8%，其他为少量锌、锰等金属盐。结晶器内通入含有氯气、氯化氢的气体，氯化氢溶解于溶液中，受同离子效应影响，氯化亚铁溶解度降低，析出FeCl₂·4H₂O和FeCl₂·6H₂O晶体。通入的氯气会发生如下反应：



以上反应和氯化氢的溶解会释放大量的热量，而二氯化铁和氯化铁的溶解度都是随温度降低而降低的，为降低溶液中的铁离子浓度，获得更多的晶体，在通入氯化氢和氯气的同时，利用冷却循环水移除热量。结晶温度控制在10-30℃。

根据废液处理量的大小，结晶器可采用夹套釜，也可选用带有外置换热器的连续结晶器。夹套釜结晶器为间歇操作，处理量小，操作强度大。带外置换热器的oslo结晶器适用于大产能、连续操作，通过外置换热器进行热量移出。装置设有多个换热器，可实现不停车情况下对外置冷却器的清洗再生，且循环管道无需安装阀门，即系统不停车状态下外冷器间可实现无阀在线切换清洗。连续结晶系统可配备较为完善的自动监测及控制系统，生产过程自动化程度高。

2.2 固液分离阶段

结晶完成液由泵或液位差自流进入离心机，利用离心机进行固液分离。离心所得母液含酸10-20%，二氯化铁浓度5-10%，作为废酸返回前端可继续清洗钢铁表面。所得固体为水合氯化铁、氯化亚铁，由输送机送入干燥机干燥。

由于母液具有强酸性，离心机选用衬氟材质，通常选用衬氟的吊袋离心机。

2.3 干燥阶段

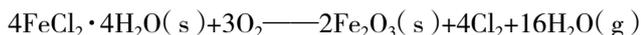
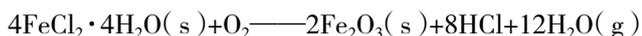
固液分离所得的晶体中含有2-8%的溶液，为降低

后续煅烧的能耗，利用盘式干燥机去除湿料中的自由水及部分结晶水。干燥后固体中的水分小于2%。干燥尾气含有HCl气体，不能直接排放，需吸收处理。

干燥装置分为喷雾干燥、流化床干燥、气流管干燥、红外线干燥等等多种干燥器型式。各种干燥器特性不同，适用场合不同。由于水合氯化铁比重较大，干燥过程中有部分结晶水析出，适合选用流化床干燥机。

2.4 煅烧阶段反应

干燥后的晶体主要成分为 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 经煅烧后得氧化铁系列产物。主要反应如下：



郑燕萍等^[8]研究发现：煅烧过程中，随着空气湿含量的增大，氯化氢气体选择性大，生成速率高，氯气生成量减少，生成速率低；床层温度在295-500℃范围内进行流态化煅烧四水合氯化亚铁晶体，床层温度越高，氯化氢选择性越小。相对于氯化氢生成速率，氯气生成速率对温度较为敏感。

本装置中使用的煅烧设备为盘式煅烧炉，结构型式与盘式干燥机大致相同。自干燥机出来的物料通过加料器连续地加到煅烧炉上部第一层盘子上，带有耙叶的耙臂作回转运动使耙臂作回转运动使耙叶连续地翻抄物料。物料沿指数螺旋线流过盘表面，在小盘上的物料被移送到外缘，并在外缘落到下方的大盘外缘，在大盘上物料向里移动并从中间落料口落如下一层小盘中。大小上下交替排列，物料得以连续地流过整个煅烧炉。中空的盘子内通入高温熔盐，加热介质由盘的一端进入，从另一端导出。已干物料从最后一层盘落到壳体的底层，最后被耙叶移送到出料口排出。湿份从物料中溢出，由设在顶盖上的排湿口排入尾气处理装置。

3 工程示例

酸洗废液以1m³/h处理量为例，氯化亚铁以20%，盐酸以4%计，通过冷冻结晶加煅烧得氧化铁和盐水工艺，可制得氧化铁126kg/h。

一年以8000h计，氯离子损耗以2%计，通过此项工艺每年可节约30%盐酸4050t，并获得1000t氧化铁。

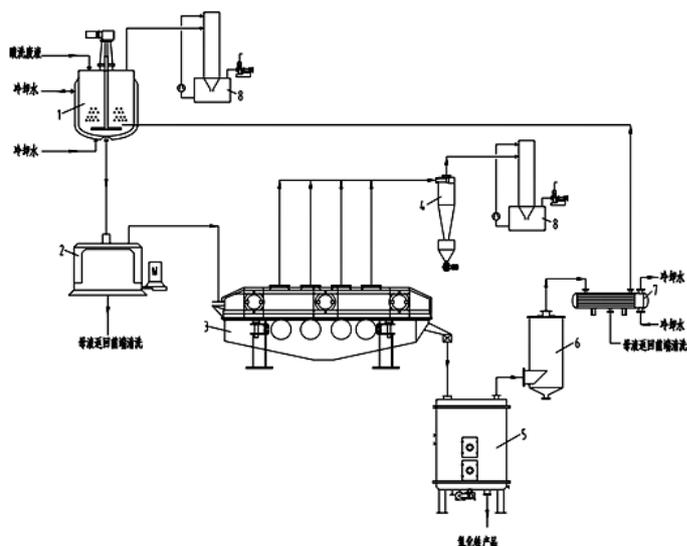
1m³/h处理量装置配置及流程如图所示。

主要设备配置见下表：

序号	设备名称	设备规格	数量	备注
1	结晶器	5m ³	2台	夹套搪瓷釜
2	离心机	LZ1000	1台	吊袋衬氟
3	干燥机	1.5m ²	1台	流化床
4	盘式煅烧炉	5m ²	1台	
5	气体冷却器		1台	
6	尾气处理装置		2套	水膜除尘器
7	转料泵、输送机、真空泵		1套	

本套装置设置DCS自控系统，自动控制温度、风量、液位等工艺参数。工艺流程简单，设备材质要求低，能

耗低，操作方便，自动化程度高，处理质量稳定。



1 结晶器；2 离心机；3 流化床；4 收尘器；
5 干燥机；6 除尘器；7 冷却器；8 除尘系统

4 结论

随着资源短缺的加剧和日益严峻的生态环境问题，如何充分利用二次资源中的有用部分制备出具有良好环境效益和经济效益再生产品，实现废弃物零排放，必将成为未来废弃物处理的一种趋势。通过冷冻结晶和煅烧制氧化铁的工艺组合处理钢铁酸洗废液，回收并利用钢铁盐酸酸洗废液中的盐酸和氧化铁，充分利用了其中的有用组分，实现污染物零排放。不仅解决了钢铁酸洗废液难处理及处理成本高的难题，同时还能带来显著经济效益，是一个较为理想的酸洗废水处理工艺，具有广阔的应用前景。

参考文献：

- [1] 曹明义, 何国凯等. 钢铁酸洗废水资源化处理技术综述 [J]. 冶金动力, 2020(10):55-56.
- [2] 钟景, 钢铁盐酸酸洗废液的资源化利用 [J]. 中国资源综合利用, 2021(5):58-60.
- [3] 张展, 张大奎等. 利用酸洗废水制备絮凝剂的工艺研究 [J]. 鞍钢技术, 2020(422):36-38.
- [4] 万金保, 兰辉. 负压外循环法处理钢铁盐酸酸洗废液的研究. 环境污染与防治, 2003(4):65
- [5] 胡明, 张力萍, 陶柏润, 等. 电渗析处理污酸进行酸浓缩与水回用的研究 [C]// 第五届全国膜分离技术在冶金工业中的应用研讨会, 2016.
- [6] Liu Juan, Jiang Qian, Wang Jing, et al. Preparation of crystalline hematite from bauxite, Advanced Materials Research [J]. materials science and engineering technology, 2014(36):1153-1157.
- [7] 杜荣娟, 衣守志, 陈琛. 酸洗废液制备高纯氧化铁红 [J]. 化工环保, 2012,32(5):448-451.
- [8] 郑燕萍, 张许力等. 四水合氯化亚铁晶体流态化煅烧过程实验研究 [J]. 浙江工业大学学报, 2019,47(6):660-665.