

# 钢铁厂盐(硫)酸酸洗废液综合治理研究

万金保,陶 琨,王 嵘

(南昌大学环境科学与工程学院教育部鄱阳湖生态与生物资源利用实验室,江西 南昌 330029)

**摘要** 针对钢铁厂酸洗废液特点,对钢厂盐、硫酸酸洗废液综合治理全盘考虑,提出对盐酸废液采用负压外循环蒸发浓缩结晶法,硫酸废液采用单管填料升膜浓缩结晶法进行综合治理研究,给出了具体工艺流程和经济分析。该研究方法具有蒸发效率高、能连续稳定生产、操作简单、治理过程不需加新酸、设备防腐耐用、操作运转费用低,回收了废酸液中的残余酸和亚铁盐,实现了全厂废酸液的完全零排放。

**关键词** 盐(硫)酸酸洗废液;负压外循环;钢铁厂;升膜浓缩;综合治理

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1004-693X(2006)02-0062-03

## Study on integrative treatment of hydrochloric( sulfuric ) acid pickling wastewater in steel plants

WAN Jin-Bao, TAO Kun, WANG Rong

(Key Lab of Poyang Lake Ecology and Bioresource Utilization of Ministry of Education, The College of Environmental Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330029, China)

**Abstract** Based on the characteristics of pickling wastewater in steel plants and comprehensive consideration of integrative treatment of the wastewater, it was suggested that negative pressure outer circulation evaporation condensation crystallization method be used to treat hydrochloric acid wastewater, and single-tube filling climbing film condensation crystallization method be used to treat sulfuric acid wastewater. Detailed technique process and economic analysis were presented. Besides the advantage of high evaporation rate, continuous and stable run, simple operation, and low cost, this method can recover the remained acid and ferrous compounds from pickling wastewater, therefore no pickling wastewater would be discharged.

**Key words** hydrochloric( sulfuric ) acid pickling wastewater; negative pressure outer circulation; steel plant; climbing film condensability; integrative treatment

目前我国一些钢铁企业中,对盐酸、硫酸酸洗废液的处理大多数还是采取传统的治理方法,即石灰乳中和工艺,使 pH 值达到排放标准后再排放。此法特点是消耗大量石灰原料,同时白白浪费了废酸液中氯化亚铁和硫酸亚铁,而且产生大量氯化钙和硫酸钙及石灰渣等固体废弃物,形成了第二次污染<sup>[1]</sup>。治理钢铁企业废酸液的技术发展趋势是使其变为有用资源,回收残余酸和亚铁盐并使盐、硫酸再返回循环使用,目前比较成熟的处理盐酸酸洗废液有  $\text{FeCl}_3$  法<sup>[2]</sup>、中和法、直接焙烧法和常压蒸发浓缩法<sup>[3]</sup>;处理硫酸酸洗废液有聚合硫酸铁法和加酸冷冻法,还有蒸喷真空浓缩法<sup>[4]</sup>、浸没燃烧法、硫酸氨法、扩散渗析电解法等,但这些方法存在工艺复杂、操作难度高、设备防腐、投资大、运转费用高、占

地面积大等缺点<sup>[5,6]</sup>。

本研究针对酸洗废液特点,提出对盐酸废液采用负压外循环蒸发浓缩结晶法<sup>[7]</sup>,对硫酸废液采用单管填料升膜浓缩结晶法<sup>[8]</sup>。负压外循环蒸发浓缩结晶法是借鉴硫酸废液处理工艺而提出的,在负压条件下,蒸发温度低(80℃),对设备管道的材质要求降低,能够保证连续稳定生产。由于  $\text{FeCl}_2$  在蒸发过程中容易析出,极易堵塞设备,使蒸发器不能正常生产,因此采用外循环加热法来避免故障产生。单管填料升膜浓缩结晶法是采纳了真空浓缩法和加酸冷冻法之特点,采用了新型高效单管填料密封列管式蒸发器以及改性聚丙烯新型防腐材料,本法具有蒸发效率高、能连续稳定生产、操作简单、治理过程不需加新酸、设备防腐耐用、操作运转费用低等优点,实现完全零排放。

# 1 基本原理

本法工作原理:向盐酸废液中投加硫酸并在负压条件下加热蒸发,则硫酸与废酸中的金属盐类发生复分解反应,使其中的铁盐转化为硫酸亚铁; $H^+$ 与 $Cl^-$ 结合生成HCl,使废酸中的游离酸变成气相,经冷凝即得到再生的盐酸,再根据亚铁盐在酸水溶液中的溶解度规律,先在真空恒温条件下,加热蒸发水分以提高废液的酸度,然后再在强制给冷条件下使废液温度下降至一定值,从而降低了亚铁盐的溶解度,过饱和部分亚铁结晶析出。

## 2 流程

### 2.1 工艺流程

#### 2.1.1 负压外循环蒸发浓缩结晶法处理盐酸酸洗废液工艺

采用真空蒸发-冷却结晶-离心分离工艺。废酸液用泵送到蒸发室,达到进料液位时,启动水力喷射泵,使系统达到规定的真空度,打开蒸汽阀门,使加热器开始加热蒸发废酸液,在重力和热力的双重作用下,废酸液在加热器和蒸发室之间循环加热,蒸发浓缩,蒸发室蒸出的HCl和水蒸气经石墨冷凝器冷凝,回收得到稀盐酸,进再生酸槽。不凝性气体进入水力喷射泵水池循环吸收,吸收液定期外排。蒸发浓缩液合格后,放入结晶釜中,在水冷和搅拌的条件下,使 $FeCl_2$ 的结晶析出,然后进入离心机分离,得到 $FeCl_2$ 外运出车间,母液回到废液贮池,完成整个循环,其工艺流程见图1。

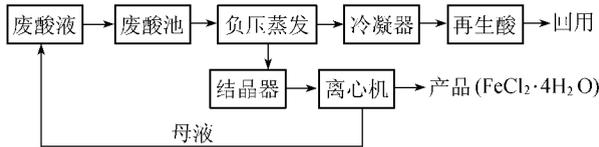


图1 负压外循环蒸发法工艺流程示意图

#### 2.1.2 单管填料升膜浓缩结晶法处理硫酸酸洗废液工艺

本研究采纳诸种工艺之长处,取冷冻析法之首,浓缩结晶法之尾,中间过程经过合理的改进而成,其工艺流程见图2。

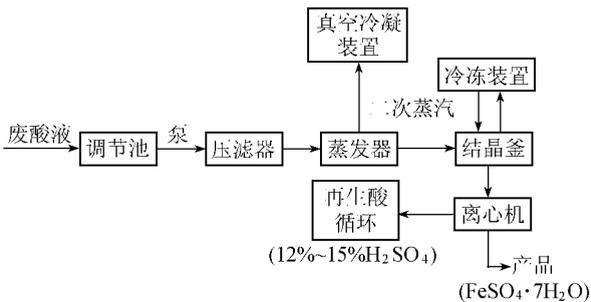


图2 单管填料升膜法工艺流程示意图

将原料经过调节池均质并沉淀部分大颗粒物,然后通过泵输入压滤器,把其中悬浮物(机械杂质)分离去除,继而进入下一工序蒸发浓缩,利用真空蒸发,在负压和较低沸点下废酸液中水分蒸发一部分,从而为结晶生产硫酸亚铁和制得再生硫酸创造良好条件,接下来进行冷冻,在一定的低温条件下(从相图分析,寻找最佳结晶区),经过一定的时间得到结晶状硫酸亚铁,由于晶体中含硫酸亚铁和结晶水,所以液相中硫酸亚铁和水将减少,从而使硫酸溶液浓度进一步得到提高。在工况条件下,可以得到 $FeSO_4$ 含量小于等于6.76%、 $H_2SO_4$ 含量为12%以上的再生酸<sup>[9]</sup>。

#### 2.1.3 $FeCl_2$ 加 $H_2SO_4$ 生成HCl和 $FeSO_4$

向盐酸废液中投加硫酸并在负压条件下加热蒸发,则硫酸与废酸中的金属盐类发生复分解反应,使其中的铁盐转化为硫酸亚铁; $H^+$ 与 $Cl^-$ 结合生成HCl,使废酸中的游离酸变成气相,经冷凝即得到再生的盐酸。含硫酸亚铁的液相,由泵送到单管填料升膜浓缩结晶法中的冷冻系统进行冷冻,在一定的低温条件下经过一定的时间得到结晶状硫酸亚铁<sup>[10]</sup>,其工艺流程见图3。

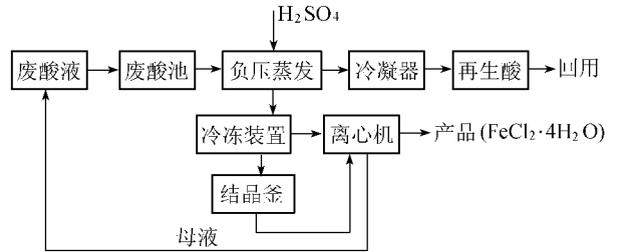


图3  $FeCl_2$ 加 $H_2SO_4$ 工艺流程示意图

### 2.2 工艺参数

a. 负压外循环蒸发浓缩结晶法处理盐酸酸洗废液工艺。真空度:500 mmHg;沸点:30℃;废酸液含量:HCl为1%~6%; $Fe^{2+}$ 为120~180 g/L;废酸液数量为5400  $m^3/a$ ;再生酸含量:HCl为4%~9%;氯化亚铁 $FeCl_2$ 大于等于95%。

b. 单管填料升膜浓缩结晶法处理硫酸酸洗废液工艺<sup>[11]</sup>。废酸液含量: $H_2SO_4$ 为5%~7%; $FeSO_4$ 为200~230 g/L;废酸液数量:7000  $m^3/a$ ;冷冻盐水进出口温度:-15~-10℃;浓缩液含量: $H_2SO_4$ 为7.24%, $FeSO_4$ 为26.9%;结晶母液含量: $H_2SO_4$ 为12.5%, $FeSO_4$ 为6.75%;再生酸含量: $H_2SO_4$ 为12%~15%, $FeSO_4$ 小于等于6.75%;硫酸亚铁含量: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 大于等于95%。

c.  $FeCl_2$ 加 $H_2SO_4$ 生成HCl和 $FeSO_4$ 。真空度:-0.08 MPa;沸点:30℃;废酸液含量:HCl为1%~6%; $Fe^{2+}$ 为120~180 g/L;加热蒸汽压力:0.2~0.3 MPa;蒸发温度:135℃~140℃;冷却水温度:10℃~32℃;再生酸含量:HCl为4%~9%;硫酸亚铁含量: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 大于等于92%。

## 2.3 处理效果

经处理后,该钢铁厂的废酸液可被完全循环使用,并回收了有用的副产品亚铁盐结晶,设备及管道不会被  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  堵塞。废酸液中回收的盐(硫)酸重新得到利用,实现了废酸液的完全零排放。另外通过向  $\text{FeCl}_2$  加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  来控制副产品亚铁盐(内含  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{FeSO}_4$ ) 结晶的数量和种类,能很好地适应市场需求,具有较大的经济价值。

## 3 经济分析

### 3.1 主要设备投资

主要设备投资见表 1。

表 1 主要设备投资

名称	型号规格	数量	单价/万元
废酸池	50 m <sup>3</sup> /10 m <sup>3</sup>	1/1 座	4.0/1.0
废酸液池*		1 座	2.0
冷凝器	50 m <sup>3</sup>	1 台	4.5
再生酸槽	5 m <sup>3</sup> × 2	2 台	6.0
结晶釜	3 m <sup>3</sup>	2 座	6.6
离心机	SX-1000	1 台	4.0
蒸发室	6 m <sup>3</sup>	1 座	3.6
纳滤组件 1	SNL-3.5	1 套	33.9
纳滤组件 2	SML-2.0	1 套	28.8

注: \* 已有或已改造。

### 3.2 处理成本

废酸液单位处理成本:水、电、蒸汽等费用为 74.22 元/m<sup>3</sup>;工资为 6.04 元/m<sup>3</sup>;职工福利基金为 0.85 元/m<sup>3</sup>;车间经费为 5.64 元/m<sup>3</sup>;车间成本为 86.75 元/m<sup>3</sup>;企业管理费为 2.60 元/m<sup>3</sup>;工厂成本为 89.35 元/m<sup>3</sup>。

### 3.3 效益分析

a. 经济效益。以江西洪都钢厂废硫酸液 7000 m<sup>3</sup>/a 及废盐酸液 5400 m<sup>3</sup>/a 规模为例,该项目投入运作以来,每年可从废酸液回收再生的稀硫酸与硫酸亚铁折合人民币为 77.60 万元,盐酸及氯化亚铁为 32.35 万元,如计入每年节约排污费 11 万元,冲抵年处理费用成本 110.799 万元,年获利 10.151 万元。

b. 环境效益。该厂的酸洗废液每年排放 7000 m<sup>3</sup> 的硫酸废液和 5400 m<sup>3</sup> 的盐酸废液,均为直接外排入附近水域,因为它含有盐、硫酸及亚铁盐,呈强酸性,具有极大的腐蚀破坏能力。不加处理任意排放,将会引起管道、构(建)筑物等的破坏,影响生产,或造成烧伤人身、毒死牲畜等事故。最后,如渗入地下或流入江河,将对地下水和地表水源造成严重的污染。废酸液处理工程建成后,可处理全厂排出的盐、硫酸酸洗废液,达到完全零排放,并且回收 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 FeSO<sub>4</sub> 和 FeCl<sub>2</sub>。由于废酸液经处理后为零排放,从而减轻了附近水域的污染,具有很好的环境效益。

c. 社会效益。废酸液处理工程建成后,可使该厂废水排放基本达到国家排放标准,减轻对附近水域的污染,同时也为国家节约了资源,另外还可以解决 18 人的就业问题。因此具有良好的社会效益。

## 4 结 论

a. 该研究对钢厂盐、硫酸酸洗废液综合治理全盘考虑,把亚铁盐与低浓度盐(硫)酸两者分离,取出亚铁盐结晶,使盐(硫)酸稀溶液返回酸洗工序,补加浓酸配制新鲜酸洗液<sup>[12]</sup>。副产品亚铁盐(内含  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{FeSO}_4$ ) 结晶可视市场需求进行生产数量的调解,灵活机动地满足市场需求,同时实现废酸液的完全零排放。

b. 负压外循环蒸发浓缩结晶法处理盐酸酸洗废液工艺中,应用负压技术降低液体沸点(下降 30℃),提高蒸发能力一倍以上,缩短蒸发时间;采用外循环工艺,在热力差和重力差双重动力作用下,可使液体通过加热器的流速提高数倍可达 3~5 m/s,防止  $\text{FeCl}_2$  结晶堵塞设备和管道,使生产达到稳定可靠。

c. 单管填料升膜浓缩结晶法处理硫酸酸洗废液工艺,采用新型高效设备——单管填料密封列管式石墨蒸发器,提高了蒸发效率,降低了生产成本;试用了新型防腐材料——改性聚丙烯(GPP),提高了使用寿命,使该研究成果整套装置实现工业化。

### 参考文献:

- [1] 郑隆鳌,刘文夫. 钢铁酸洗废液的处理技术及其评价[J]. 钢铁研究, 1997(1): 58-62.
- [2] 杨运泉,田皓. 利用盐酸酸洗废液非氯化制取三氧化铁的工业实验[J]. 湖南冶金, 1994, 3(2): 24-26.
- [3] 龚佑平. 不锈钢衬里技术探讨与应用[J]. 中国井矿盐, 2000, 3(4): 11-14.
- [4] 黄泉玉,谢霖. 电解法处理不锈钢酸洗废液机理的研究[J]. 大连理工大学学报, 1998, 38(5): 613-616.
- [5] 隋洁,鲁毅强,石健. 钢铁酸洗废液资源化处理技术[J]. 工业用水与废水, 2003(3): 36-39.
- [6] 邱慧琴,陆永生,张光文. 利用盐酸酸洗液制取聚合氯化铁[J]. 工业水处理, 1997, 17(6): 18-20.
- [7] 王金保,兰辉. 负压外循环法处理钢铁盐酸酸洗废液的研究[J]. 环境污染与防治, 2003(2): 1-6.
- [8] 王金保,万兴. 单管填料升膜浓缩结晶脱盐法治理废酸液研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(6): 60-62.
- [9] 王金保. 钢厂酸洗废液治理新工艺[J]. 工业水处理, 2000, 20(5): 45-46.
- [10] 夏新,隋洁,赵荣志. 钢铁酸洗废液资源化处理技术[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(6): 49-50.
- [11] 樊盛春,李越湘. 钢铁酸洗废液的处理与综合利用[J]. 江西冶金, 2000, 20(3): 12-14.
- [12] 邓昌亮,刘翠霞. 利用硫酸酸洗废液生产硫酸亚铁[J]. 化工环保, 1998, 18(3): 150-155.

(收稿日期 2004-11-02 编辑 高渭文)