

酸洗废液的资源化处理的研究综述

鲁秀国*, 黄林长, 杨凌焱, 段建菊

(华东交通大学土木建筑学院, 江西南昌 330013)

摘要:对酸洗废液的来源及未经处理产生的危害进行了研究。介绍了酸洗废液的传统处理方法和当前酸洗废液资源化处理的现状。通过对酸洗废液资源化方法的分析,对将来酸洗废液的处理进行了展望。

关键词:盐酸酸洗废液; 处理方法; 资源化

中图分类号: X757

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0046-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.011

Review of the resource treatment of pickling waste liquor

LU Xiu-guo*, HUANG Lin-zhang, YANG Ling-yan, DUAN Jian-ju

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiao Tong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The source and harm of pickling waste liquor are studied. The traditional processing methods of pickling waste liquor and the current situation of waste acid recycling are introduced. According to the analysis of the resource of pickling waste liquor, the treatment of pickling waste liquor in the future is prospected as well.

Key words: pickling waste liquor; treatment method; resource

钢材在加工前,通常要浸泡在一定温度的酸中,或者在其表面喷洒一定浓度的酸,目的是为了去除钢材表面的氧化层,该过程称为酸洗工艺。酸洗工艺可以改善钢材表面的性质^[1],酸洗外排出的废液也就是酸洗废液。根据所用酸的不同,酸洗废液分为盐酸酸洗废液、硫酸酸洗废液和硝酸酸洗废液。酸洗废液具有酸性强、废液量大且含有大量的重金属离子等特点^[2]。该废液未经处理而直接外排进入管道或者受纳水体,不仅会腐蚀市政管道,废液中的金属离子进入水体会污染水体,危害动植物,甚至对人类健康产生威胁^[3]。酸洗废液已经被列举为危险废液,其资源化和无害化处理成为当前研究的热点,受到了广泛的关注^[4-5]。

传统的处理方法一般是采用氢氧化钠或者氢氧化钙^[5]与废液酸碱中和再和金属离子沉淀,后续主要通过过滤器进行固液分离。该方法工艺简单,中和后 pH 可以达到标准,但反应后会产生大量含有金属盐的泥渣,这部分泥渣脱水困难、很难干燥,处理困难。对于泥渣的处理主要采用堆积处理,堆肥需要大量的土地,该做法甚至有可能对土地和地下水产生二次污染^[6]。当前酸洗废液资源化方法主要有物化法和化学法。

1 物化法

酸洗废液的资源化处理中物化法主要有以下几种:高温焙烧法^[7]、蒸发法^[8]、结晶法^[9]、离子交换法^[10]、膜处理法^[11]等。

1.1 高温焙烧法

高温焙烧法主要有 Ruthner 法和 Lurgi 法 2 种^[12],其工作原理利用盐酸受热挥发,氯化亚铁高温氧化水解生成氧化铁和盐酸,该方法处理能力大、酸回收率高,反应得到的酸可以直接使用,铁可以作为高质量的冶炼材料或者用于生产磁性材料,在工业上具有很大的经济效益。上海宝钢钢铁厂采取高温焙烧法处理盐酸废液,盐酸的回收率达到 99%,本方法前期投资大,对于反应工艺和设备要求苛刻,故未能在中小型钢铁厂中使用。张新欣等^[13]利用喷雾焙烧法处理盐酸洗涤废液,在最佳反应条件时,处理盐酸酸洗废液可以得到氧化铁和 $\omega(\text{HCl}) = 10\%$,不产生新的污染物以及尾气排放达到标准,氧化铁粉作为生产颜料的原料,实现了酸洗废液“变废为宝”和“可持续发展”。

1.2 蒸发法

蒸发法主要就是利用盐酸受热挥发,经过冷凝

回流收集,处理后的残留液根据其性质进行相应的处理。通常采用加入浓硫酸蒸发工艺和负压蒸发工艺解决回用酸浓度低的问题。张孟民等^[8]以宝鸡瑞星化工机械厂和宝鸡铁塔厂提供的废液为原料,对废液进行加热升温并减压蒸馏回收盐酸,通过向残留液加入浓硫酸二次蒸发回收盐酸,得到的盐酸质量分数为 $\omega(\text{HCl}) = 34\%$,作为副产品的母液可以用于生产磷肥,该方法不仅处理了酸洗废液,又可以得到磷肥和氧化铁红,具有良好的经济和环境效益。万金保等^[14]利用盐酸采用负压外循环蒸发工艺回收盐酸废液的酸和亚铁盐,该方法可以连续、稳定、高效地运行,操作简单,反应过程中不需要投加酸,运行费用低,可完全实现废酸的零排放。

1.3 结晶法

结晶法的工作原理主要是通过改变酸洗废液的理化性质,回收得到回用酸的同时,也可以使铁盐以晶体的形式从废液中析出。该方法从废液中回收到的铁可以再次使用,但在盐酸酸洗废液中铁盐回收率低。田莹莹等^[15]根据同离子效应的原理,向酸洗废液中不断地通入 HCl 气体,1.5 h 后便可以得到氯化亚铁绿色晶体,该方法在常温下也可以进行。

Forsberg 等^[16]以硝酸酸洗废液为原料,采用连续结晶法来合成 $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体,研究发现, $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成速率为 $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{ m/s}$,该速率在温度升高的情况下会显著提高,最佳反应温度应该控制在 $45 \sim 50^\circ\text{C}$,若温度高于 60°C ,则会引起设备腐蚀和废气外泄等问题。

1.4 离子交换法

离子交换法是利用离子交换剂中的可交换基团与溶液中各种离子间的离子交换能力的不同来进行分离的一种方法。考虑到离子交换树脂的再生性和树脂污染等问题,该方法未大规模地使用,但对于低浓度的酸洗废液或者高浓度稀释过的废液,离子交换法十分有效。李菲等^[17]利用强酸性阳离子交换树脂分离酸洗废水中的铁,从动力学吸附角度分析,吸附速率与树脂性质和温度有关,用质量浓度为 7.4 g/L 的硫酸溶液洗脱负载树脂,铁洗脱率达 99.5% 以及树脂可以再生使用。Marañón 等^[10]同时将阳离子交换树脂、阴离子交换树脂以及螯合树脂共同作用下来处理盐酸酸洗废液,结果表明,对于大孔羧酸型离子交换树脂(MP-500)的去除效果最好,阴离子交换树脂对氯离子和 $\text{Fe}(\text{III})$ 形成带负电

(上接第 45 页)

[15] Atta A M, Al-Lohedan H A, Abdullah M M S, *et al.* Application of new amphiphilic ionic liquid based on ethoxylated octadecylammonium tosylate as demulsifier and petroleum crude oil spill dispersant [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2015, 33: 122 - 130.

[16] 杜国勇. 钻井废弃泥浆土壤化实验研究[J]. *天然气工业*, 2010, 30(8): 95 - 97.

[17] 尹亚君, 谢海燕, 王博远, 等. 塔河油田钻井废弃泥浆无害化处理技术研究[J]. *环境科学与管理*, 2014, 39(1): 90 - 93.

[18] Al-Ansary M S, Al-Tabbaa A. Stabilisation/solidification of synthetic petroleum drill cuttings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(2): 410 - 21.

[19] Leonard S A, Stegemann J A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/2/3): 463 - 472.

[20] Leonard S A, Stegemann J A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Leaching studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/2/3): 484 - 491.

[21] Leonard S A, Roy A D, Stegemann J A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Thermal and microstructural studies of binder hydration products [J]. *Environmental Engineering Science*, 2010, 174(1/2/3): 463 - 472.

[22] Dong J T, Sun Y D, Dong J Y. Treatment of oil and drilling

wastewater [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 726/727/728/729/730/731: 2997 - 3000.

[23] Rusjanto J, Asmaradewi G, Safitri D, *et al.* Enhancing bioremediation of oily waste by bioaugmentation method [C]. IPTC 15316, 2011.

[24] Paulsen J, Jonathan G, Roald S. Vermicomposting and best available technique for oily drilling waste management in environmentally sensitive areas [C]. SPE 86730, 2004.

[25] Zhu Z, Li J, Xie S, *et al.* Research and application on resource utilization technology of oily waste drilling fluid [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2011, 29(14): 1470 - 1481.

[26] Hahn W J, Loehr R C. Biological treatment of petroleum oily sludges [C]. SPE 23997, 1992.

[27] Sørheim R, Amundsen C E, Kristiansen R, *et al.* Oily drill cuttings - from waste to resource [C]. SPE 61273, 2000.

[28] Fan Y Y, Wang G C, Fu J H, *et al.* The remediation of waste drilling muds by a combined plant-microbe system [J]. *Petroleum Science & Technology*, 2014, 32(17): 2086 - 2092.

[29] Li Z Y, Xie S, Jiang G, *et al.* Bioremediation of offshore oily drilling fluids [J]. *Energy Sources Part A Recovery Utilization & Environmental Effects*, 2015, 37(15): 1680 - 1687.

[30] Deuel L E, Holliday G H. Lime treatment of oily saline drilling wastes [J]. *SPE Production & Facilities*, 2001, 16(3): A56 - A57. ■

荷的化合物(FeCl_4^-)有很好的去除效果,而阳离子交换树脂和螯合树脂对 $\text{Fe}(\text{II})$ 有着很好的去除效果。

1.5 膜处理法

膜分离技术是一种新型的分离技术,是利用选择透过性,膜在浓度差或外界能量的作用下,对混合物中各组分进行分离和提纯的方法^[18]。膜作为一种高效的分离技术,具有占地面积小、经济价值和环保价值高等优点。膜处理方法具体又可以分为电渗析法、纳滤法、扩散渗析法等。

1.5.1 扩散渗析法

扩散渗析法以浓度差为动力,利用膜的选择透过性实现酸和金属盐从废酸中分离。扩散渗析法在工作的过程中运行费用低、耗电低,与蒸发法相比可以获得纯度更高的酸。扩散渗析法存在的缺点主要是可处理的废酸量少、设备大,占地面积大、膜组件易受到污染,回收到的酸浓度不稳定。朱茂森等^[19]利用扩散渗析法回收盐酸酸洗废液中的盐酸,在废酸浓度为 0.6 mol/L ,分别采用 3362 膜和 DF120 膜来回收酸,酸的回收率和浓度分别为 40% 和 65%, 0.26 mol/L 和 0.43 mol/L ,氯化亚铁浓度均低于 0.002 mol/L 。

1.5.2 电渗析法

电渗析法就是根据膜的选择透过性,通过外加电场使得废酸中的阴阳离子定向移动,同时对酸洗废液进行浓缩回收^[20]。电渗析法目前已经在工业废水领域得到了相关的应用^[21]。电渗析法在回收酸和金属盐同时又不会产生额外的污水或者污泥排出,无需添加化学试剂,但存在膜溶液堵塞、维修费用高、耗电量大等方面的问题。朱茂森等^[22-23]分别采用动态电渗析法和静态电渗析法来处理盐酸酸洗废液,在动态试验中,对预处理后的废酸采用单阴膜动态电渗析技术处理,试验结果表明,盐酸酸洗废液中铁的回收率达到了 91.8%,电流效率达到了 70.3%;阴极室的出水 pH 达到了 6.0, Fe^{2+} 的质量浓度低于 60 mg/L ;阳极室的出水 pH 为 1.0, Fe^{2+} 的质量浓度低于 25 mg/L 。在静态试验中,采用单阴离子交换膜(DF120)对盐酸酸洗废液处理,静态条件下电解 240 min,铁的回收率可以达到 95%,阴极出水的 pH 为 5.13, Fe^{2+} 的质量浓度低于 60 mg/L ;阳极出水的 pH 为 1.43。

1.5.3 纳滤法

纳滤法是一种今年发展起来的介于反渗透和超

滤之间的一种新型的分离技术,主要依靠压力的驱动实现膜分离^[24]。纳滤法可以截留中低分子的有机物,操作压力低,纳滤膜具有很好的耐热、酸、碱的性质,在有机溶剂中稳定性好。叶冬柏等^[25]采用 PES 纳滤膜对硝酸酸洗废液进行回收处理,实验表明,废酸溶液中游离的硝酸浓度变化对金属离子渗透率无明显影响,溶液中金属离子含量的变化与渗透液中的金属离子呈正比例关系,酸的渗透率在 80% ~ 95%,金属离子拦截率达到了 20% ~ 30%,当提高废酸的酸和金属离子的浓度时,使用纳滤膜拦截的却下降了。

2 化学法

化学转化法主要是将酸洗废液转化成工业产品,当前酸洗废液主要用于制备铁系混凝剂和铁系颜料。

2.1 制备铁系混凝剂

利用酸洗废液中的酸和铁盐,经过一系列的转化可以变成复合亚铁絮凝剂、聚合氯化铁、聚合氯化铝铁、聚合硫酸铁等无机高分子絮凝剂,该工艺已经日渐成熟,并且在工业上也有相关的应用。邱慧琴等^[26]以盐酸酸洗废液为原料,在反应过程中投加少量的铝酸钙粉,经过一系列的反应最终得到无机高分子复合絮凝剂聚合氯化铝铁(PFAC),将其用于处理生活污水,实验表明,PFAC 在浊度、COD、氨氮方面的去除都要优于 PAC、 FeCl_3 ,但对总磷的去除效果最差。朱国彪等^[27]以硫酸酸洗废液和硫酸亚铁晶体为原料,加热搅拌后缓慢加入催化剂亚硝酸钠和氧气,经过一定的反应后得到聚合硫酸铁(PFC),试验表明最佳反应条件为:每 100 mL 的废液,投加 60 g 硫酸亚铁晶体,6 g 亚硝酸钠,40℃ 反应 2 h。

2.2 制备纳米氧化铁粉

纳米氧化铁催化活性高、化学性能稳定,同时具有良好的耐光性和耐候性,在陶瓷、涂料、催化剂、医学以及生物工程领域有着广泛的应用。根据铁的价态不同又可以分为 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 以及铁的羟基氧化物 FeOOH 。张学文^[28]以酸洗废液为主要原材料,采用反向氧化沉淀法,以聚乙二醇为分散剂,经过超声洗涤,烘干后得到纳米四氧化三铁粉体材料,在最佳反应条件下制得的纳米四氧化三铁质量分数可以达到 99.15%,将其作为催化剂来催化氧化苯甲醇,结果表明,搅拌 4 h 后苯甲醇的转化率可以达

到41.24%,选择性达到了83.07%。裴毓雯^[29]以盐酸酸洗废液为原料来制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,试验结果表明,氨水浓度4%,搅拌速度500 r/min,在600℃下煅烧2 h,常温氧化时间30 min就可以得到质量分数为98.87%的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,平均粒径可以达到31.3 nm,为纳米级。

3 展望

酸洗废液的处理方法主要是物化法和化学法,化学法是目前酸洗废液处理使用最多的,处理效果好,最大的问题在于污泥量大且脱水困难。若可以改善这一缺点,化学法依旧是酸洗废液资源化处理的主要方法。随着资源化工业日渐成熟,酸洗废液的处理工艺也会成熟起来。

酸洗废液资源化处理的过程中,在不产生污染物情况下,尽可能提高回用的酸浓度和铁盐的纯度,使其具有较好的环境效应和经济效应。

不同的酸洗废液的离子成分也不同,采取适当的方法处理,有时候一种方法难以达到预期的效果,可以通过2种或者多种方法联合使用,往往会事半功倍。

参考文献

[1] Tang B, Zhu Y, Liu Y, *et al.* Resource recovery and innocuousness techniques for treating waste pickling liquor of steel products[J]. *Industrial Water Treatment*, 2005, 25(7): 29-32.

[2] 付智娟. 盐酸酸洗废液中和氧化置换工艺研究[D]. 南昌:南昌大学, 2007.

[3] 李小明, 李文锋, 王尚杰, 等. 不锈钢酸洗废液的处理与回收技术综述[J]. *化工环保*, 2012, 32(6): 511-515.

[4] Regel-Rosocka M. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 57-69.

[5] Agrawal A, Sahu K K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 61-75.

[6] 张荣臻. 钢材盐酸酸洗废液资源化利用: 盐酸再生回收与聚铁混凝剂制备[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.

[7] Amiri M C. Characterization of iron oxide generated in ruthner plant of pickling unit in mobarakeh steel complex[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2003, 19(6): 596-598.

[8] 张孟民, 石洁. 钢材盐酸酸洗废液资源化处理的研究[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(7): 66-67.

[9] Özdemir T, Öztin C, Kınca N S. Treatment of waste pickling liquors: Process synthesis and economic analysis[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2006, 193(5): 548-563.

[10] Maraño E, Suárez F, Alonso F, *et al.* Preliminary study of iron removal from hydrochloric pickling liquor by ion exchange[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(7): 2782-2786.

[11] Tomaszewska M, Gryta M, Morawski A W. Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation[J]. *Separation & Purification Technology*, 2001, 22-3(1/2/3): 591-600.

[12] Amiri M C. Characterization of iron oxide generated in ruthner plant of pickling unit in mobarakeh steel complex[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2003, 19(6): 596-598.

[13] 张新欣, 赵凯, 刘灿生. 喷雾焙烧法处理盐酸洗漆废液及其再生回收[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(12): 96-98.

[14] 王金保, 陶琨, 王嵘. 钢铁厂盐(硫)酸酸洗废液综合治理研究[J]. *水资源保护*, 2006, 22(2): 62-64.

[15] 田莹莹, 尹应武, 罗伟. 酸洗废液的资源化工艺研究[J]. *工业水处理*, 2009, 29(10): 89-91.

[16] Forsberg K M, Åke C Rasmuson. Recycling of waste pickle acid by precipitation of metal fluoride hydrates[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(9): 950-955.

[17] 李菲, 赵俊学, 马红周, 等. 用强酸性阳离子交换树脂分离不锈钢酸洗废水中的铁[J]. *湿法冶金*, 2011, 30(2): 155-158.

[18] Lipscomb G G. Membrane separation technology: Past, Present, and Future[J]. *Acs Symposium*, 2008, 1000: 281-333.

[19] 朱茂森, 胡筱敏, 夏春梅. 扩散渗析法回收盐酸酸洗废水中的盐酸[J]. *安全与环境学报*, 2010, 10(1): 41-44.

[20] Negro C, Blanco M A, López-Mateos F, *et al.* Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths[J]. *Separation Science & Technology*, 2001, 36(7): 1543-1556.

[21] Liu J, Wu S, Lu Y, *et al.* An integrated electro dialysis-biocatalysis-spray-drying process for efficient recycling of keratin acid hydrolysis industrial wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 146-154.

[22] 朱茂森, 夏春梅, 胡筱敏. 动态电渗析法回收酸洗废水中的铁[J]. *安全与环境学报*, 2010, 10(4): 13-16.

[23] 朱茂森, 王燕, 夏春梅, 等. 静态电渗析法回收酸洗废水中的酸和铁[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(8): 51-55.

[24] Cadotte J, Forester R, Kim M, *et al.* Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology[J]. *Desalination*, 1988, 70(1/2/3): 77-88.

[25] 叶冬柏, 刘勇. 纳滤用于废混酸处理的工业化测试研究[J]. *工业水处理*, 2013, 33(8): 52-54.

[26] 邱慧琴, 蓝伟, 张洁, 等. 利用盐酸酸洗废液制备聚合氯化铁铝混凝剂的研究[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(1): 64-67.

[27] 朱国彪, 李剑光. 聚合硫酸铁合成工艺研究[J]. *工业水处理*, 2011, 31(6): 43-45.

[28] 张文学. 酸洗废液资源化: 纳米四氧化三铁的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2015.

[29] 裴毓雯. 盐酸酸洗废液资源化处理技术研究——纳米氧化铁制备[D]. 杭州: 浙江大学, 2015. ■