

试验研究

# 含铁废盐酸的回收与提纯

叶细首<sup>1</sup>,黄德便<sup>2</sup>,罗伟锋<sup>1</sup>

(1.煤科集团杭州环保研究院,浙江 杭州 311201;2.玉环县环境保护局,  
浙江 台州 317600)

**摘要:**江苏某铸造公司,在表面处理过程中产生废盐酸槽液,该类废酸浓度高且含有大量铁离子是一类处理难度大、对环境危害极大的废水。本文通过一种双氧水氧化与特种离子交换树脂吸附相结合的含铁废酸回收提纯系统,废酸处理后含铁量 $\leq 5.0$  mg/L,同时废盐酸回收率达到80%以上,满足生产的要求。

**关键词:**废酸;树脂;回收;提纯

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)01-0021-03

## RECOVERY AND PURIFICATION OF WASTE HYDROCHLORIC ACID CONTAINS IRON

YE Xi-shou<sup>1</sup>, HUANG De-bian<sup>2</sup>, LUO Wei-feng<sup>1</sup>

(1. Hangzhou Research Institute of China Coal Technology and Engineering Group, Hangzhou 311201, China; 2. Environmental Protection Bureau of Yuhuan County, Taizhou 317600, China)

**Abstract:** A casting company in Jiangsu, produce waste hydrochloric acid trough liquid in the process of surface treatment, This waste acid is high concentration and contains a lot of iron ion is a kind of wastewater that difficult treatment and great harm to the environment. In this paper, a kind of hydrogen peroxide oxidation combined with special ion exchange resin absorption of waste hydrochloric acid contains iron recovery and purification system, waste acid treatment after the iron content of 5.0 mg/L or less, waste hydrochloric acid recovery rate of 80% or more, and meet the requirements of production.

**Key words:** Waste acid; resin; recycling; purification

表面酸洗工艺是指在酸液里浸泡铁铸件,或在铁铸件表面喷洒酸液,以去除其表面氧化层的方法<sup>[1]</sup>。酸洗过程中不断地将铁等离子从钢材表面的氧化皮或钢材中溶出,使酸洗液变成酸与金属的混合物。含铁废盐酸的回收与利用的方法主要有中和法、直接焙烧法、萃取法、蒸发浓缩法、膜分离法(扩散渗析法,电渗析法,气升式膜过滤法等)等。目前,国内多数工厂采用中和法处理含酸废液,中和法具有工艺简单、对设备要求不高、易操作的特点,采用中和沉淀法处理含铁废酸后虽然pH值可以达到要求,但是其余各项指标很难达

标,而且产生的泥渣脱水困难、不易干燥、后处理难度大,大部分情况是堆积待处理,占用了大量土地。造成二次污染,同时该方法也会浪费大量的酸和铁资源<sup>[2]</sup>。本文以江苏某铸造公司为例,对树脂吸附含铁废酸提纯回收系统进行详细介绍。

### 1 设计参数

废酸来源为江苏某铸造公司的酸洗废液,月排放量为60吨,废酸回收系统按8 t/d,1 m<sup>3</sup>/h的处理能力设计。酸的回收率 $\geq 80\%$ ,再生酸要求 $Fe^{2+} \leq 5$  mg/L,  $Fe^{3+} \leq 5$  mg/L,设计进水水质和再生酸指标见表1。

表 1 设计进水水质和再生酸指标

序号	名称	盐酸浓度	Fe <sup>2+</sup> /mg/L	Fe <sup>3+</sup> /mg/L	总酸度 (以 CaCO <sub>3</sub> 计)/g/L
1	废酸	~20%	≤2000	≤1500	≤300
2	再生酸	≥16%	≤5	≤5	-

## 2 工艺流程和分析

### 2.1 工艺流程

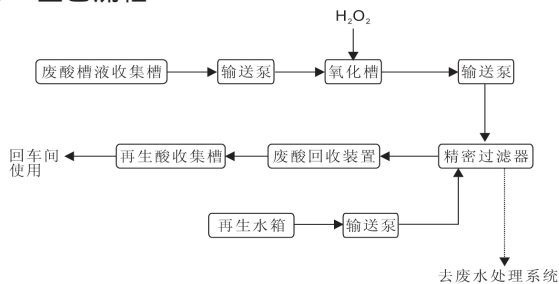


图 1 废酸回收工艺流程

### 2.2 工艺浅析

废酸槽液主要为表面处理前处理工序更换的废盐酸槽液，含有较高浓度的盐酸，一定浓度的 Fe<sup>2+</sup>以及 Fe<sup>3+</sup>，其中 Fe<sup>3+</sup>为工件表面的氧化铁皮被酸溶解所产生，Fe<sup>2+</sup>为工件上的铁被酸溶解所产生。

在强盐酸的高氯离子体系中，用树脂能有效除去其中的铁的原理如下：

铁在强盐酸高氯离子体系中，以络合阴离子 FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>形式存在；除铁树脂主要的官能团是带有碱性的有机阴离子，即 R-N<sup>+</sup>·Cl<sup>-</sup>，其吸附作用机理如下：



在低酸并低氯离子环境下，反应逆向发生，从而将树脂上的三氯化铁洗脱下来：



在本项目中，考虑投加一定浓度的双氧水，先将 Fe<sup>2+</sup>氧化成 Fe<sup>3+</sup>，然后进入吸附塔，利用特种树脂的吸附作用，将 Fe<sup>3+</sup>去除，从而实现废酸的除杂，得到回收利用。其氧化反应如下：



## 3 主要设备

**废酸槽液收集槽：**主要用于储存生产线更换下来的废酸，调节水量和水质，保证系统稳定运行。尺寸为φ1 310 mm\*1 810 mm，采用 PE 材质。

**氧化槽：**用于将 Fe<sup>2+</sup>氧化成 Fe<sup>3+</sup>，并配搅拌装置，使反应均匀。尺寸为φ1 500 mm\*3 000 mm，采用玻璃钢材质。

**树脂罐：**用于填装特种树脂吸附 Fe<sup>3+</sup>。尺寸为φ600 mm\*4 000 mm，采用钢衬胶材质。

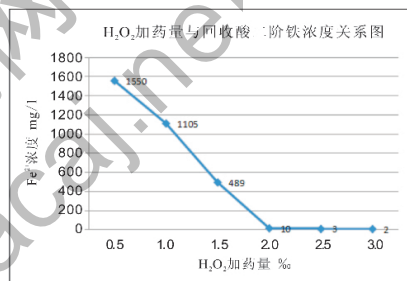
**再生液收集槽：**用于收集经过除杂提纯后的废酸。尺寸为φ1 500 mm\*3 000 mm，采用玻璃钢材质。

**再生水箱：**用于装树脂再生液，再生吸附饱和的树脂。尺寸为φ1 540 mm\*1 950 mm，采用 PE 材质。

## 4 调试与结果

### 4.1 双氧水加药量

根据反应 1 可知特种树脂只吸附 Fe<sup>3+</sup>，对 Fe<sup>2+</sup>不吸附，所以双氧水的加药量直接影响回收酸铁离子的含量，分别投加不同量的双氧水，回收酸中 Fe<sup>2+</sup>的浓度如图 2 所示：

图 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加药量与回收酸 Fe<sup>2+</sup> 浓度关系

从图 2 可以看出，当双氧水加药量达到 2.5 % 时，其对二价铁总的氧化率可大于 99.8 %，继续增加投加量意义不大，过量的双氧水对后续树脂吸附的稳定性可能会有一定的影响。因此双氧水的最佳投加量控制在 2.5 % 是比较合适的。

### 4.2 结果分析

经过一周多的调试，回收酸指标达到设计要求，连续运行一个多月，取样分析，结果如表 2 所示：

表 2 废酸回收系统进出水指标

序号	名称	盐酸浓度/%	Fe <sup>2+</sup> /mg/L	Fe <sup>3+</sup> /mg/L
1	废酸	21	1620	1100
2	再生酸	16.5	2.5	4

从表 2 看出，当双氧水加药达到一定量后，二价铁都被氧化成三价铁，而三价铁被特种树脂吸附，吸附率达 99.5 % 以上。

## 5 经济分析

### 5.1 运行成本

通过近两个月的运行，分析得出本回收酸系统的运行成本为 20.39 元/m<sup>3</sup>。如表 3 所示：

表 3 回收酸系统运行费用

名称	电费	药剂费	树脂更换费	纯水费用	合计
费用	4.56	6.25	8.33	1.25	20.39

表中费用单位为元/m<sup>3</sup>

废酸每月排放 60 吨,回收单价按 20.39 元/m<sup>3</sup> 计算,每年回收酸系统运行费用为 60 m<sup>3</sup>/月 \*12 月 \*20.39 元/m<sup>3</sup>=1.47 万元。

### 5.2 经济和环境效益

减少排污费用:废酸属于危废品,需要有资质的处理单位进行回收,回收价格为 1 000 元/吨。则每年可减少排污费用为 60m<sup>3</sup>/月 \*12 月 \*(1000 元/m<sup>3</sup>-20.39 元/m<sup>3</sup>)=70.53 万元。

回收盐酸费用:经过回收设备酸回收率达到 80%以上,回收的酸将用于酸洗生产线,经过两个月的实践,满足生产用酸要求。则每年节约用酸的费用为:60 m<sup>3</sup>/月 \*80%\*12 月 \*500 元/m<sup>3</sup>=28.8 万元。

环境效益:一条年产 45 万吨冷轧钢板的酸洗机组,每年需要用盐酸 2 万吨左右,产生的含铁废盐酸将近 2 万 t/a。在化工生产中,每年产生的含盐酸废水则无法统计<sup>[3]</sup>。如果废盐酸不进行处理直接进入环境中。不仅会使水质或土壤酸化、造成严

(上接第 17 页)

25.8 g、pH 最优值为 6.2、Ca/Zn 最优比值为 0.853,理论上在此条件下铁锰转化率可以达到 71.2%。在实际条件下,采用最优参数得到铁锰实际转化率为 69.7%。与预测数据基本一致,表明该数学模型具有较好的预测性,预测结果接近真实。

### 4 结论

通过试验并利用 Design Expert 软件建立了 pH 值、活性炭添加量与 Ca/Zn 比对铁锰转化率影响的二次多项式模型,经验证,该模型具较高可靠性。

由试验可知活性炭添加量对铁锰转化率的影响较其他两个因素更明显。随着 pH 值、活性炭添加量以及 Ca/Zn 比的增加,表现出铁锰转化率先增加后减少的趋势。

通过优化模拟试验得出最佳参数为:活性炭添加量 25.8 g、pH 值 6.2、Ca/Zn 比值 0.853,在最优条件下铁锰实际转化率为 69.7%。

### 参考文献

[1]Pei Zongping, Han Baoping, Liu Hanhu, et al. Tracer experi-

重污染,而且也会浪费大量资源。本文通过特制树脂实现废酸回收利用,不但可以创造一定的经济效益,而且环保效益十分明显。

### 6 结语

采用双氧水氧化和特种树脂吸附工艺能有效的去除含铁废盐酸中的铁离子,对废酸进行提纯,回收酸能满足生产的要求。

该含铁废盐酸回收系统消除了废酸对于环境的污染,并实现了废物资源化的循环经济,变废为宝,是一个有利于环境的绿色工艺。

整个回收系统工艺清晰、自动化运行、操作方便,具有良好的示范和推广作用。

### 参考文献

[1] 吴光红,储诚山.钢材酸洗废水的综合利用.工业用水与废水,1999,30(3):32-34  
 [2] 王海燕.盐酸再生技术的特点及应用分析[J],河北冶金,2007,60(4),50-51  
 [3] 孙安妮,孙根行.废盐酸再生利用研究进展 [J],当代化工,2011,40(11),1178-1181  
 mental study of the main conveying conduits of CCl4 pollutant in the Qiligu water supply resource[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2007, 17(2):184-187.  
 [2] 朱雪强,韩宝平,刘喜坤.某市 X 供水井群铁锰污染特征研究 [J]. 农业环境科学学报,2004,06:1188-1191.  
 [3] Liang Zhi, Han Baoping. White-rot fungus growth conditions and its metabolic kinetic models [J]. Agricultural Science and Technology, 2008, 9(6):1-9.  
 [4] 李迎玲,张金方,高瑞林,刘煜,李宏伟.城市饮用水水源铁锰监测结果分析[J]. 现代预防医学,2007,05:898+900.  
 [5] 朱雪强.岩溶矿井水中铁锰污染的零价铁修复实验研究[D].中国矿业大学,2014.  
 [6] 江岳,林健,王晓红.地层对铁锰迁移影响的实验研究[J]. 地球与环境,2011,04:592-596.  
 [7] 李和平,杨官威,黄云燕,等.乙醇溶剂中浓 H2SO4 酯化蔗渣木聚糖的合成研究[J].徐州工程学院学报,2013,28(2):7-13.  
 [8] 梁峙,韩宝平,张旭.白腐真菌对铁锰的生物降解特性研究[J].武汉理工大学学报,2008,30(5):74-78.  
 [9] 刘永娟,韩宝平,王小英.矿井水中铁锰污染现状与治理技术研究进展[J]. 水资源保护,2005,02:5-8.  
 [10] 揣小明,单爱琴,刘敬武,杨秀婧,王爱宽.利用零价铁去除铁锰的批实验研究[J]. 农业环境科学学报,2008,02:762-766.  
 [11] 张满满,肖昕,朱雪强,谭敏.活性炭去除水中铁锰的影响因素试验[J]. 中国科技论文,2013,09:902-905.  
 [12] 孟亚锋.零价铁还原降解铁锰废水研究[D].浙江大学,2010.