

钢铁加工酸洗废液再生利用实验研究

于 锋¹, 尹燕军¹, 王 黎²

(1. 沈阳市环境保护工程设计研究院, 辽宁 沈阳 110003;

2. 沈阳化工大学环境与安全工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘 要: 利用高温喷射分离技术对钢铁酸洗废液进行铁盐分离和 HCl 的回收实验研究。在不同温度、热气液比和 Fe^{2+}/Fe^{3+} 含量的因素下, 寻找酸洗废液中铁盐的最佳分离效率发生条件, 并在该条件下对来自沈阳某精密钢制品有限公司酸洗废液进行实际分离处理, 处理后 Cl^- (铁盐的形式) 回收率可达 86.81%, 其余 Cl^- 则以 HCl 形式收集并可回用于酸洗工艺, 实现真正的零排放。

关键词: 喷射分离; 盐析效应; 热气液比; 热风温度

中图分类号: X781

文献标志码: A

Experimental Study of Recycling and Reuse of Steel Waste Pickling Liquor

Yu Feng¹, Yin Yanjun¹, Wang Li²

(1. Shenyang Environmental Protection Engineering Design and Research Institute, Shenyang 110003, China; 2. School of Environment and Safety Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: In this experimental study, high-temperature jet separation technology was used to separate iron salts and recover HCl from steel waste pickling liquor. At different temperatures, with different hot gas-liquor ratios and Fe^{2+}/Fe^{3+} contents, occurring conditions for best separation efficiency of iron salts from steel waste pickling liquor were searched. Under such conditions, the steel waste pickling liquor from Bell Carter (Shenyang) Precision Steel Products Co., Ltd. was separated. After the separation process, the recovery rate of Cl^- reached to 86.81% and other Cl^- were reclaimed in the form of HCl and reused for pickling process, so zero discharge was achieved.

Keywords: Jet Separation; Salting-out Effect; Hot Gas-liquor Ratio; Hot Air Temperature

CLC number: X781

国内钢铁加工企业对酸洗废液处理后 Cl^- 浓度很难达到国家排放标准, 同时还浪费了废液中大量的酸和铁盐资源^[1]。因此对废液中的铁盐、酸进行回收再利用已势在必行。

目前国内对酸洗废液的再利用方法主要有直接焙烧法和膜分离法两大类^[2]。

直接焙烧法是利用 $FeCl_2/FeCl_3$ 在高温、有充足水蒸气和适量氧气的条件下能够定量水解的特性, 在焙烧炉中直接将其转化为盐酸和 Fe_2O_3 。该方法的不足是需要较大的设备安装空间, 而且对酸洗工序的配合程度提出了严格的要求, 其设计、管理、控制水平和设备耐腐蚀性的要求更

适合于大型企业采用^[3]。

膜分离法根据酸的回收、浓缩以及废水排放等不同目的, 可分为渗析法、纳滤法、气升式膜反应器法、膜蒸馏法等。目前膜的性能及操作技术是其中的关键和难点, 对膜材料及其应用技术的深入研究是影响该方法推广和工业化应用的主要原因^[4]。

笔者结合以上方法的优缺点, 将喷雾干燥技术原理与膜分离技术相结合, 开发出可用于酸洗废液分离铁盐和酸的高温喷射分离技术。

高温喷射分离技术是利用高压腔内雾化喷射器将酸洗废液在一定压力的气体作用下分散成微

收稿日期: 2013-12-05

作者简介: 于 锋 (1963-), 男, 高级工程师。研究方向: 工业废水的处理、回收再利用技术研究和工业化应用。

小液滴喷射到空气中，然后高温的热气再与这些液滴接触^[5]。由于氯化亚铁的存在，在盐析效应的作用下，酸洗废液体系中H₂O分压不断的减小，而HCl分压却不断增大。在实际操作过程中液相Fe²⁺/Fe³⁺的浓度会增加，这样促进了气相组成中HCl浓度的增大^[4]，从而将Fe²⁺/Fe³⁺浓缩后使Cl⁻以铁盐的形式从酸洗废液中分离出来，剩余的Cl⁻以HCl形式和部分水蒸汽形成酸雾被单独收集后可再利用^[6]。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

利用来自沈阳某精密钢制品有限公司酸洗工段排放的酸洗废液，经滤纸过滤除去杂质后的原液作为实验样品。实验装置采用流量为0~90 L/h 计量泵作为原液泵将样品送入喷嘴中；利用离心风机作为热风的风源，电加热器作为热风的热源；流量为0.3 m³/min，压力为0.4 Mpa的压缩空气为喷嘴提供喷射压力，主要实验装置流程，见图1。

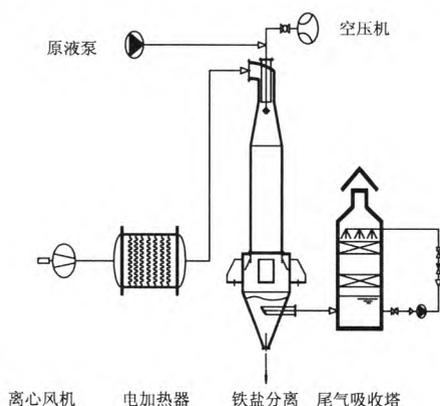


图1 实验装置流程

1.2 实验方法

将分离塔用热风预热后，使塔内温度保持在150℃左右，启动空压机保持喷嘴压力稳定后，设定热风流量后启动计量泵以12 L/h流量将原液样品送至喷嘴内运行3 h。装置停止运行后检测分离铁盐的Cl⁻含量；尝试不同的热气流量重复实验，以考察热气液与最佳分离效率的相互关系。

在最佳热气液比的条件下提高热风温度，用原液样品进行同样实验，考察热风温度对回收率的影响。

在最佳热气液比的条件下，用对比样品进行同样实验，考察不同含量Fe²⁺/Fe³⁺产生的盐析效应对回收率的影响。

2 结果与分析

2.1 热气液比对分离效率的影响

将热风流量与原液样品流量相比得出热气液比，将装置底部分离出的铁盐测得的Cl⁻含量与原液样品Cl⁻含量相比得出分离效率。通过调整不同热风流量重复实验，根据实验数据绘制热气液比与分离效率的关系，见图2。

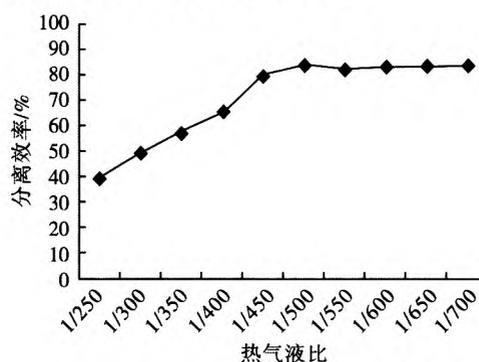


图2 不同热气液比对分离效率的影响

由图2可知，随着热风流量的增加分离效率不断提高。在热气液比达到1/400~1/500间随着热风流量的增加分离效率提升更加明显，但热气液比超过1/550后，热风流量的增加对分离效率的影响显著减小，可以看作稳定不变。因此，最佳分离效率的热气液比应在1/550左右。

2.2 热风温度对分离效率的影响

在1/550的热气液比的条件下，分别降低和提高热风的温度重复实验，根据实验数据绘制热风温度与分离效率的关系，见图3。

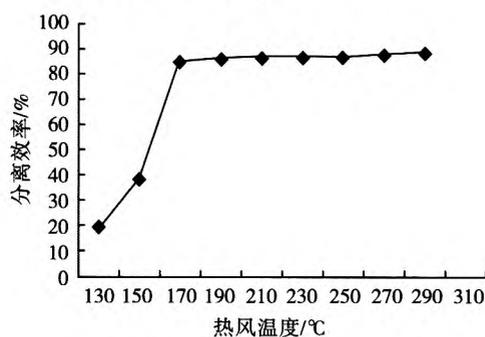


图3 不同热风温度对分离效率的影响

由图3可知，随着热风温度的升高分离效率

也不断提高。在150℃以下分离效率低于40%，分离效果不能满足实际需要。在温度超过150℃以后，随着热风温度的增加分离效率急剧升高，在达到190℃以后分离效率随热风温度升高攀升极其缓慢。因此，在保证较高分离效率的前提下，较为经济的热风温度应控制在170~190℃左右。

2.3 盐析效应对分离效率的影响

将108~432 g铁粉和配制的10%的稀盐酸溶液分别投入部分原液样品中，分别降低和提高样品中的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 含量，在降低和提高盐析效应对分离过程的影响程度的情况下重复实验，根据实验数据绘制 Fe^{2+}/Fe^{3+} 含量与分离效率的关系，见图4。

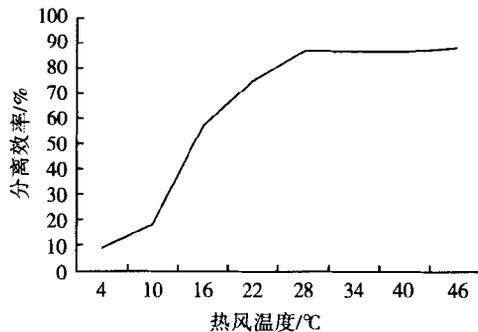


图4 不同 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓度对分离效率的影响

由图4可知，随着 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓度增加分离效率也不断提高。 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓度在10~28 g/L之间，随着 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓度的增加分离效率显著升高，在达到28 g/L以后分离效率随着 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓度的增加上升缓慢。因此，样品中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓度在不低于28~30 g/L时，样品经喷射分离处理的分离效率可保持85%以上。

3 最佳条件下的实际处理

在最佳分离效率发生条件下，对来自沈阳某精密钢制品有限公司酸洗废液1 000 kg进行实际处理，根据测定实验数据来计算氯离子的物料平

衡，得出以铁盐形式回收氯离子的效率可达86.81%，收集到的HCl经收集后可用于该公司酸洗工段盐酸调质。

4 结论

(1) 采用喷射分离技术对钢铁加工过程中产生的酸洗废液处理时，在酸洗废液中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓度在不低于28~30 g/L时，热气液比控制在1/550左右，热风温度控制在170~190℃之间，在此条件下酸洗废液中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓缩使Cl⁻以铁盐的形式从酸洗废液中分离出来，剩余的Cl⁻以HCl形式和水成为再生盐酸，分离效率可以稳定达到85%以上。

(2) 在最佳分离效率发生条件对来自沈阳某精密钢制品有限公司酸洗废液进行实际处理，以铁盐形式对氯离子的回收率达86.81%，收集到的HCl经收集后可用于该公司酸洗工段盐酸调质，资源回收效果十分明显。

(3) 如利用该装置处理沈阳某精密钢制品有限公司全部酸洗废液，处理为15 t/d；每年可节约购置石灰石费用178.5万元，回收的HCl和铁盐可为企业额外创造96余万元的资源回收效益。

参考文献

- [1]陈欣义, 石键韵. 轧钢酸洗废液的综合利用概述及展望[J]. 广东化工, 2012, 6(39): 274-275.
- [2]王春玉, 张玉芝, 张玲. 钢铁厂回收利用酸洗废液技术的研究[J]. 化学工程与装备, 2010, 1: 38-39.
- [3]夏新, 隋洁, 赵荣志. 钢铁酸洗废液的资源化处理技术[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(6): 49-50.
- [4]张永刚, 赵西往, 靳晓霞. 钢铁酸洗废液资源化的膜处理技术[J]. 工业水处理, 2006, 26(12): 18-20.
- [5]贺娜, 于晓晨, 于才渊. 喷雾干燥技术的应用[J]. 干燥技术与设备, 2009, 7(3): 116-119.
- [6]孙厚良. 喷雾干燥在环保领域中的应用[J]. 林产化工通讯, 2005, 39(6): 29-33.