

Studies on the New Treatment Method of Steel Pickling Liquid Waste

Dezhong Yu, Hongli Wang, Dong Liu

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, China
Email: yudezhongwh@163.com

Received: Jan. 7th, 2014

Abstract

A new method for a treatment of steel pickling liquid waste was researched. For reduction of FeCl_3 and removal of acid, a proper amount of iron and steel scrap were added to the acid pickling wastewater, then CaCl_2 was added to the wastewater to make Fe^{2+} precipitation by $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals. The $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals and filtrate could be got with filter and the crystals were sealed after drying treatment. Results of the experiments showed that: the removal rate of acid was more than 92%, the reduction rate of FeCl_3 was more than 99%, the recovery rate of FeCl_2 was 71.2%, the content of FeCl_2 in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals was 59%, the main impurities of FeCl_3 and CaCl_2 were 0.04% and 0.33%, respectively. The purity of the product $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ arrived at industrial grade. A proper amount of CaO was added to the filtrate to neutralize the little acid, and finally CaCl_2 solution could be recycled or discharged directly. The whole process without heating and had no acid gas pollution. Although the resource utilization rate of this method was slightly insufficient compared with the method of roasting, it had been greatly optimized compared with the traditional neutralization method. This method was of low investment, and technology was relatively simple, suitable for small and medium enterprises.

Keywords

Steel Pickling Liquid Waste; CaCl_2 ; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Treatment

钢铁酸洗废液处理新方法研究

喻德忠, 王红力, 刘 东

武汉工程大学化学与环境工程学院, 武汉, 中国
Email: yudezhongwh@163.com

收稿日期: 2014年1月7日

摘 要

研究了一种处理钢铁酸洗废液的新方法。在酸洗废液中加入适量钢铁废料, 还原 FeCl_3 及去除酸, 然后将

CaCl₂加入到废液中,使Fe²⁺以FeCl₂晶体析出。经过滤后得到FeCl₂·4H₂O晶体和滤液,FeCl₂·4H₂O晶体经干燥处理后密封保存。结果表明:酸的去除率大于92%,FeCl₃的被还原率大于99%,FeCl₂的回收率为71.2%,产品FeCl₂·4H₂O晶体中FeCl₂含量为59%,主要杂质FeCl₃和CaCl₂含量分别为0.04%,0.33%,基本达到工业级水平。滤液中加入适量CaO以中和少量酸后,可回收CaCl₂溶液或稀释后直接排放。整个过程不用加热,不产生酸气污染。此法虽然与焙烧法相比资源利用率略显不足,但与传统的中和法相比却得到了大大的优化。此法投资低,技术较简单,比较适合中小企业。

关键词

钢铁酸洗废液; CaCl₂; FeCl₂·4H₂O; 处理

1. 引言

我国是世界钢铁生产和消费大国,仅2005年生产钢3.4亿吨,随着我国经济的迅猛发展,对钢材的需求量也会越来越大。但是,钢铁行业是一个污染较重的部门,目前全国每年排出酸洗废液近百万立方米,其排放量随着钢材产量和质量的提高而增加[1,2]。酸洗废液的特点是浓度高,废液量大,易形成酸雾,温度高达50℃~100℃[3],而且含有相当数量的残余酸,富含亚铁盐,另含少量不溶物。如不对其进行妥善的综合处理,不仅严重污染环境,而且还会造成资源的极大浪费。

近年来,国内外学者对酸洗废液进行了大量的研究和探索,提出了不同类型资源化处理方法及技术,这些处理方法主要有:高温焙烧法、铵盐结晶法、离子交换法、膜处理以及化学转化法等[4],这些方法技术均有不同的特点。其中,高温焙烧法具有处理能力大、处理设备紧凑等优点,而且酸及铁的再生回收率高,具有显著的环境效益和经济效益[5,6],但该方法投资大,设计、管理、控制水平和设备耐腐蚀性要求高,比较适合于大型企业采用。

作者在总结了大量文献的基础上,通过大量实验研究结果,提出了钢铁酸洗废液的一种新的处理方法,即还原-结晶法,此法的基本步骤是:在酸洗废液中加入适量钢铁废料,还原FeCl₃及去除酸,然后将CaCl₂加入到废液中,利用同离子效应[7],使亚铁离子以氯化亚铁晶体析出。经过滤后得到晶体和滤液,晶体经干燥处理后可作为工业产品销售,滤液加入适量氧化钙以中和少量酸后,可作为液体氯化钙产品销售或稀释后直接排放。整个处理过程不用加热,不产生酸气污染。此法虽然与焙烧法相比资源利用率略显不足,但与传统的中和法相比却得到了大大的优化。此法投资低,技术较简单,比较适合中小企业。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器和试剂

UV-1601 紫外/可见分光光度计(日本岛津公司); AB204-N 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); PHS-3C 酸度计(上海雷磁); DZF-6050 型真空干燥箱(上海一恒有限公司); SHZ-D(III)循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂); 85-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司)。

钢铁废料及钢铁酸洗废液由武汉钢铁集团公司提供; K₂Cr₂O₇; FeCl₂·4H₂O; FeCl₃·6H₂O; 无水 CaCl₂; AgNO₃; NaCl; 铁铵矾; 乙二胺四乙酸二钠; KSCN; CaCO₃; SnCl₂; 甲基橙。所用试剂均为分析纯试剂,所用水均为二次蒸馏水。

2.2. 酸洗废液处理方法

2.2.1. 酸洗废液中主成分分析

取25 mL 酸洗废液,采用K₂Cr₂O₇法测定溶液中FeCl₂及FeCl₃的含量,采用Volhard法测定溶液中

总氯含量，并结合 FeCl_2 及 FeCl_3 的含量计算 HCl 含量[8]。

2.2.2. 酸洗废液中 HCl 的去除及 FeCl_3 的还原

取 250 mL 酸洗废液，加入适量钢铁废料，以去除酸及还原 FeCl_3 。静置 48 h 后，用电位分析法测定溶液的 pH 值并计算 HCl 的去除率，用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定溶液中 FeCl_2 及 FeCl_3 的含量，根据结果计算 FeCl_3 的被还原率。

2.2.3. 酸洗废液中 FeCl_2 的结晶及回收

称取一定量的 CaCl_2 ，加至已装有 100 mL 废液的烧杯中，快速搅拌均匀后，静置 12 h，减压过滤，得到滤液和浅绿色 FeCl_2 晶体。用脱脂棉将 FeCl_2 晶体中少量水吸干，收集密封保存。按对应的分析方法分别测定滤液以及晶体中 CaCl_2 含量、 FeCl_2 和 FeCl_3 含量，结合相关数据评价处理效果。

2.2.4. 滤液的处理及主成分分析

取适量滤液，测定其 pH 值及 FeCl_2 含量；再取 50 mL 滤液，加入适量生石灰，调节溶液的 pH 值大于 9，待 FeCl_2 沉淀完全后，过滤，收集适量滤液，测定其中 CaCl_2 含量。

2.2.5. 主要分析方法

酸洗废液中 FeCl_2 的测定方法(重铬酸钾法) 移取试液 25.00 mL 于 250 mL 的锥形瓶中，加入 50 mL 去离子水和 20 mL 硫磷混酸，再滴加 4 滴二苯胺磺酸钠指示剂，摇匀之后，立即用 0.01 mol/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至稳定的紫红色为终点。平行三次，计算酸洗废液中 FeCl_2 浓度。

酸洗废液中 FeCl_3 的测定方法(重铬酸钾法) 移取试液 25.00 mL 于 250 mL 的锥形瓶中，加入 8 mL 浓 HCl 溶液，加热近沸，加入 6 滴甲基橙，趁热边摇动锥形瓶边逐滴加入 100 g/L SnCl_2 溶液还原 FeCl_3 。溶液由橙变红，再慢慢滴加 50 g/L SnCl_2 溶液至溶液变为淡粉色，再摇几下直至粉色褪去。立即流水冷却，加入 50 mL 去离子水和 20 mL 硫磷混酸，再滴加 4 滴二苯胺磺酸钠指示剂，摇匀之后，立即用 0.01 mol/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至稳定的紫红色为终点。平行三次计算酸洗废液中总铁浓度，根据差减法计算酸洗废液中 FeCl_3 浓度。

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体及滤液中 CaCl_2 的测定方法(EDTA 络合滴定法) 称取 5 g 新制好的晶体，在小烧杯中用蒸馏水溶解，然后用 10% NaOH 溶液调节 pH 值至 12 以上，试液产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀后，过滤，用稀 NaOH 溶液洗涤沉淀 5~6 次。滤液加入 pH = 10 的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ 缓冲液 10 mL，再加入 4 滴 K-B 指示剂，摇匀，然后用 EDTA 标准溶液滴定至紫红色为终点。平行三次。滤液中 CaCl_2 的测定与上述方法类似。

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体中 FeCl_3 的测定(硫氰化钾比色法) 称取 0.8634 g 分析纯的十二水硫酸铁铵溶于 50 mL 蒸馏水中，加入 98% 的浓硫酸，震荡混匀后加热，片刻后逐滴加入 6 滴 30% H_2O_2 溶液，加入至无气泡冒出为止。将溶液注入 1000 mL 的容量瓶，加入蒸馏水稀释至 1 L。此溶液含铁量为 0.1 mg/mL。

取六支同规格的 50 mL 容量瓶，分别加入 0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL 硫酸铁铵标准液，加蒸馏水稀释至 40 mL 后再加 1 mL 硫氰酸钾溶液混匀，定容至 50 mL，在分光光度计上，选择 $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$ ，测定吸光度 A，并作出标准曲线。

称取 5 g 新制好的晶体，在小烧杯中用蒸馏水溶解，然后用 10% NaOH 溶液调节 pH 值至 12 以上，试液产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀后，过滤，用稀 NaOH 溶液洗涤沉淀 5~6 次，收集滤液。取适量滤液装入 50 mL 容量瓶中，先稀释至 40 mL，加入几滴 3 mol/L 的硫酸溶液调节 pH = 1~2，加入 1 mL 硫氰酸钾溶液混匀，用新煮沸并冷却后的蒸馏水稀释到 50 mL，然后在分光光度计上，选择 $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$ ，测定吸光度 A，并结合标准曲线，计算 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体中 FeCl_3 的含量。

3. 结果与讨论

3.1. 酸洗废液中主成分分析

按实验方法, 测定了酸洗废液中的三种主成分浓度, 分析结果为: HCl 浓度: 117 g/L, FeCl₂ 浓度: 185 g/L, FeCl₃ 浓度: 57 g/L。

3.2. 酸洗废液中 HCl 的去除及 FeCl₃ 的还原

按实验方法, 研究了钢铁废料对酸洗液中 HCl 的去除及 FeCl₃ 的还原, 并结合对应的分析方法测定了溶液中 FeCl₂、FeCl₃ 以及溶液的 pH 值, 结果表明: 经 Fe 还原后, 溶液中 FeCl₂、FeCl₃ 分别对应为 33.0%, 0.02%, FeCl₃ 的被还原率大于 99%, 溶液的 pH 值为 0.70, HCl 的去除率大于 92%, 钢铁废料对废液的处理效果很好, 且不引入其它杂质。

3.3. CaCl₂ 加入量的研究

按实验方法, 研究了 CaCl₂ 加入量对废液中 FeCl₂ 回收率的影响, 结果见表 1。

由表 1 可知, 由于同离子效应, 随着 CaCl₂ 加入量的增加, FeCl₂ 的回收率从 2# 到 4# 实验依次增加, 到 4# 实验的回收率最高, 达 71.2%, 而 1# 试验没有得到相应产品。

3.4. FeCl₂·4H₂O 晶体的成份分析

以 4# 实验得到的晶体作为样品, 然后对所得晶体中的 Fe²⁺、Fe³⁺、CaCl₂ 进行具体测定, 所得结果如表 2 所示: 由表 2 可知, 产品 FeCl₂·4H₂O 晶体中 FeCl₂ 含量为 59%, 与理论值(63%)有一定差别, 分析原因主要有三个因素: ①FeCl₂ 晶体中包含有少量水分; ②晶体中混有少量 CaCl₂; ③晶体中混有极少量 FeCl₃·6H₂O。FeCl₃ 和 CaCl₂ 含量分别为 0.04%, 0.33%, 可见, 产品 FeCl₂·4H₂O 晶体基本达到工业级水平。

3.5. 滤液的处理及主成分分析

按实验方法, 测得其 pH 值为 3.4, FeCl₂ 含量为 9.1%; 经生石灰处理后, 溶液中 CaCl₂ 含量很高,

Table 1. The effect of CaCl₂ addition on the FeCl₂ recovery

表 1. CaCl₂ 加入量对 FeCl₂ 回收率的影响

编号	1#	2#	3#	4#
CaCl ₂ 加入量/g	40	60	80	120
析出晶体重量/g	\	31.0	34.6	39.1
晶体中 FeCl ₂ 含量/%	\	58.4	59.2	60.3
废液中 FeCl ₂ 重量/g	33.0	33.0	33.0	33.0
FeCl ₂ 回收率/%	\	54.8	62.0	71.2

Table 2. The content of each component in the crystal

表 2. 晶体中各组分的含量(n = 4)

测定指标	含量/%	RSD/%
FeCl ₂	59.0	0.21
FeCl ₃	0.04	1.4
CaCl ₂	0.03	0.40

达 110 g/100mL, 可回收 CaCl_2 溶液或稀释后直接排放。滤液也可用于芬顿法处理印染废水、生活污水等, 有待进一步研究。

4. 结论

①在酸洗废液中加入适量钢铁废料, 可有效还原 FeCl_3 及去除酸, 酸的去除率大于 92%, Fe^{3+} 的被还原率大于 99%, 在 100 mL 废液中, 当 CaCl_2 的加入量为 120 g 时, FeCl_2 的回收率为 71.2%。

②产品 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体中 FeCl_2 含量为 59%, 主要杂质 FeCl_3 和 CaCl_2 的含量分别为 0.04%, 0.33%, 产品 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体基本达到工业级水平。

③滤液中加入适量 CaO 以中和少量酸后, 可回收 CaCl_2 溶液或稀释后直接排放。滤液也可用于芬顿法处理印染废水、生活污水等, 有待进一步研究。

④此法整个处理过程不用加热, 不产生酸气污染, 投资低, 技术较简单, 比较适合中小企业。

致 谢

感谢国家自然科学基金对本课题的资助。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(51178360)。

参考文献 (References)

- [1] 马江权, 陈云国, 王岚 (2009) 反应与分离相耦合的钢铁酸洗废液研究. *工业用水处理*, **11**, 52-55.
- [2] Agrawal, A. and Sahu, K.K. (2009) An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *Journal of Hazardous Materials*, **171**, 61-75.
- [3] 郑隆鳌, 刘文夫 (1997) 钢铁酸洗废液的处理及其评价. *钢铁研究*, **1**, 58-62.
- [4] 刘苗 (2013) 浙江大学硕士学位论文. 杭州, 1-4.
- [5] 陈文松, 宁寻安, 白晓燕 (2008) 废酸液的资源化处理技术. *工业用水处理*, **30**, 20-33.
- [6] 陈卓全, 蔡苑乔, 廖聪 (2010) 联众广州公司废酸资源再生利用循环经济模式. *广东科技*, **231**, 2-3.
- [7] 武汉大学 (2006) 分析化学(第 5 版). 高等教育出版社, 北京, 286-287.
- [8] 武汉大学 (1999) 分析化学实验(第 4 版). 高等教育出版社, 北京, 200-202.