

# Electrochemical Reparation of Iron Oxide from Waste Pickling

Yue Zhang, Gang Li, Yanyu Hao, Yansheng Li

School of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning  
Email: 472723778@qq.com

Received: Dec. 6<sup>th</sup>, 2017; accepted: Dec. 28<sup>th</sup>, 2017; published: Jan. 5<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Waste pickling is a major obstacle to the development of metal building materials industry, and the treatment of waste pickling has become one of the hot topics in recent years in China. In this paper, the treatment process and the experimental samples of simulated waste pickling with  $\text{Fe}^{2+}$  concentration of 1 g/L were analyzed by the self-made electrochemical device, and the external power supply was 12 V. The quantitative analysis of the real-time variation trend of ferric ion concentration in cathode and anode during the experiment was carried out. The conclusion is that the experimental equipment can transform  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$  and finally to the precipitation. The qualitative analysis of the experimental products showed that the samples were iron oxide by XRD, and the pattern of iron oxide was analyzed by SEM. It was found that the crystal samples was flaky, the particle size was nanometer, and well-distributed. In addition, the requirements of the following experiments were proposed to prepare the iron oxide nano-materials with controllable pattern, and the regenerated acid could be reused.

## Keywords

Waste Pickling, Iron Oxide, Nano-Materials

---

# 电化学处理酸洗废液制备氧化铁的研究

张 跃, 李 刚, 郝燕雨, 李彦生

大连交通大学 环境与化学工程学院, 辽宁 大连  
Email: 472723778@qq.com

收稿日期: 2017年12月6日; 录用日期: 2017年12月28日; 发布日期: 2018年1月5日

## 摘要

酸洗废液是制约金属建材行业发展的一大阻碍, 酸洗废液的处理问题因此成为我国近年来的热点研究问题之一。本文采用自制电化学装置对 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为 $1 \text{ g/L}$ 模拟酸洗废液的处理过程及实验产物进行分析, 外加电源为 $12 \text{ V}$ 。对实验过程中的铁离子浓度在阴阳两极出水实时变化趋势进行定量分析, 得出结论: 实验设备可使 $\text{Fe}^{2+}$ 向 $\text{Fe}^{3+}$ 转化, 最终向沉淀转化。对实验产物进行定性分析, 通过XRD表征可知产物成分为氧化铁, 通过SEM表征对氧化铁产物形貌进行分析, 可知产物晶体为片状, 粒径为纳米, 分布较为均匀。并对实验接下来的方向提出要求, 制备形貌可控的氧化铁纳米材料, 以及再生酸液可达到回用标准。

## 关键词

酸洗废液, 氧化铁, 纳米材料

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

不锈钢材不仅具有优异的力学、化学和工艺性能(包括耐蚀性、耐热性、耐磨性、成形性、相容性等), 而且其外观精美、强度高、质量轻, 在石油、化工、机械、造船、核电、军工、建筑等行业中获得广泛应用[1]。钢铁工业的发展也带动了表面处理行业的发展, 酸洗成了使金属表面整洁、改善钢材表面结构以及对表面进行加工处理等钢材生产和加工过程中进行的重要的工序, 例如可通过酸洗, 清除钢材表面的氧化铁, 提高钢材表面质量[2]。

但是, 目前制约不锈钢行业升级发展及持续壮大的主要瓶颈就是其生产过程中所产生的酸洗废水, 从酸洗液中取出的金属材料, 表面上仍附着残留的酸洗液, 必须用水冲洗, 由此排出的冲洗水即为酸洗废水[3]。该废水具有酸度高、毒性强(含镍、铬、氟等毒害污染物)、产量大、难处理等特点[4]。2010年我国进一步加强了重金属污染防治工作, 特别强调要“督促企业提升污染治理水平、开展清洁生产审核”。如果不对废酸液进行妥善的综合处理与应用, 将对环境造成严重污染, 同时也将造成废液中 $\text{FeCl}_2$ 、废盐酸等有用资源的严重浪费, 还会降低企业的经济效益。可见, 创新研发、推广应用不锈钢酸洗废水资源回收技术势在必行, 同时其对节水减排、资源利用及行业升级等也具有重要意义[5]。

国内主要采用中和沉淀法处理不锈钢酸洗废水[6], 这种处理技术操作简单, 管理容易, 能耗低, 运行稳定, 设备投资小。向废水中投加消石灰, 使 $\text{pH}$ 值达到 $5.6\sim 6.5$ 之间, 达到国家排放标准后排放。但这种方法存在诸多缺点: 工艺运行过程中会产生大量污泥且难以处理, 容易出现二次污染, 废水中的酸和金属等资源不能回收利用, 造成大量浪费。同时需要大量人力, 占地面积大, 污泥堆放、转移等问题难于解决。中和法只能对酸洗废水中的重金属进行沉淀处理, 然后采用防渗填埋, 但是重金属离子在环境中能够长期稳定存在, 仍然是对环境造成危害的潜在危险, 并且填埋会增加处理成本, 占用宝贵的土地资源。

本文采用电化学方法结合自制电化学装置处理酸洗废液, 通过外加电压是溶液中离子在设备中移动并发生电化学反应, 回收废液中的酸和铁, 解决了中和法处理技术资源浪费的问题。设备占地面积小,

操作简单, 处理量大, 不会产生污泥和二次污染, 大量节省人力资源。电化学装置在运行过程中几乎没有损耗, 可长期稳定运行, 节省投资成本。

## 2. 酸洗废水的组成和危害

不锈钢酸洗废水中除了含有酸和游离的金属离子外, 还含有由铁离子和氟离子、铬离子和氟离子形成的络合离子及其不溶物, 以及金属氧化物、酸洗槽耐酸砖碳粉、氯化物等, 成分非常复杂。典型不锈钢酸洗废水中的主要污染物浓度如表 1 所示。

酸洗废水的主要危害[9]是腐蚀地下管道和钢筋混凝土等构筑物。酸洗废水会使土壤土质钙化, 破坏土层结构, 影响农作物生长。酸洗废水中含有铬化合物, 过量的  $\text{Cr}^{3+}$  积存在人体, 进入血液中引起肝和肾的障碍。 $\text{Cr}^{6+}$  有很大的刺激和腐蚀性, 是常见的致癌物质。废水排入水体时, 破坏水体生态结构和水生生物的生存条件, 导致生物死亡。氟元素可与多种酶发生作用, 引起生物代谢紊乱、细胞变形、坏死。

## 3. 实验部分

氧化铁的制备: 实验样液为 10 L 氯化亚铁溶液模拟工厂酸洗废液, 通过加入盐酸溶液调配 pH。在自制实验设备(如图 1)中循环, 经过一定时间可得到氧化铁沉淀。

实验条件: 外加电压 12 V; 模拟酸洗废液(氯化亚铁溶液)10 L;  $\text{Fe}^{2+}$  浓度 1 g/L, 初始 pH 为 2.69。

实验过程: 称取 35.5 g 氯化亚铁溶于 10 L 去离子水中配置  $\text{Fe}^{2+}$  浓度 1 g/L 的模拟酸洗废液, 利用水泵将模拟酸洗废液在电化学装置和循环水容器之间循环, 通过可调直流电源给设备阴阳两极外加 12 V 电压, 循环到电化学装置中的溶液发生离子移动和电化学反应, 设备处理过的溶液通过阴阳极出水口排出, 利用阀门控制出水流量, 每小时取少量阴阳极出水测定铁离子和氢离子浓度。5 小时后结束实验, 关闭水泵和电源, 回收阴极壁产物和再生酸洗液, 清洗设备以便再次使用。

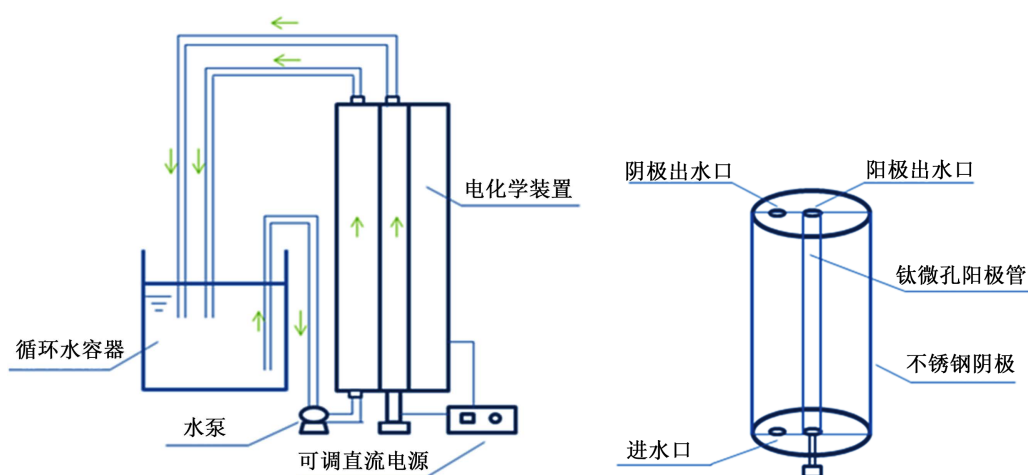


Figure 1. Internal structure diagram of electrochemical system and electrochemical device  
图 1. 电化学系统和电化学装置内部结构简图

Table 1. Concentration of major pollutants in typical waste pickling g/L  
表 1. 典型酸洗废水中的主要污染物浓度 g/L

序号	$\text{HNO}_3$	HF	Fe	Cr	Ni
1 [7]	150~180	60~80	30~40	5~10	3~5
2 [8]	180~200	40~45	28~30	10~15	5~10

铁离子含量测定: 邻菲罗啉分光光度法, 在测定过程中通过是否添加盐酸羟胺溶液可以分别测定  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的含量。

PH 测定: 通过数显 pH 计直接测得。

电化学处理酸洗废水的原理: 通过外加电压使溶液中阴阳离子在电场中移动, 离子在阴阳极得失电子发生氧化还原反应, 从而铁离子转化为氧化物在阴极析出, 氯离子转化为氯气, 整个体系获得较低的 pH。

## 4. 结果与讨论

### 4.1. $\text{Fe}$ 离子浓度与 pH 变化分析

图 2(左)为  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  在阳极的变化情况, 图 2(右)为  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  在阴极的变化情况, 从两幅曲线图变化趋势可以看出  $\text{Fe}^{2+}$  在阴阳两极均呈现下降趋势, 而  $\text{Fe}^{3+}$  在阴阳两极呈现上升趋势, 由此得出结论,  $\text{Fe}^{2+}$  在阴阳两极均向  $\text{Fe}^{3+}$  转化。

图 3(左)为  $\text{Fe}^{3+}$  在阴阳两极的浓度变化情况, 图 3(右)为  $\text{Fe}^{2+}$  在阴阳两极的浓度变化情况, 通过在同一种离子在两极浓度变化对比可知, 无论是  $\text{Fe}^{2+}$  还是  $\text{Fe}^{3+}$  在阳极的变化趋势都比其在阴极的变化趋势要快, 而且转化得更彻底。

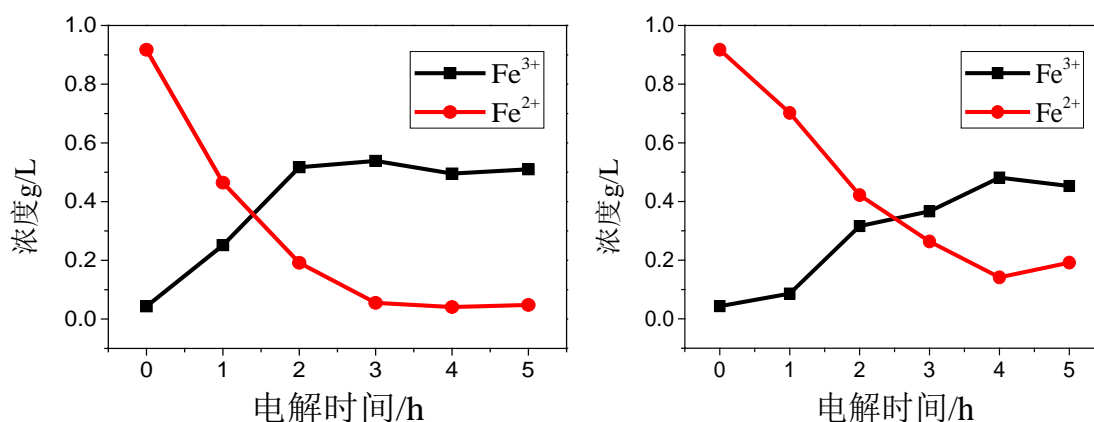


Figure 2. Curve: variation trend of ferric ion concentration in cathode and anode

图 2. 阴阳两极铁离子浓度变化情趋势

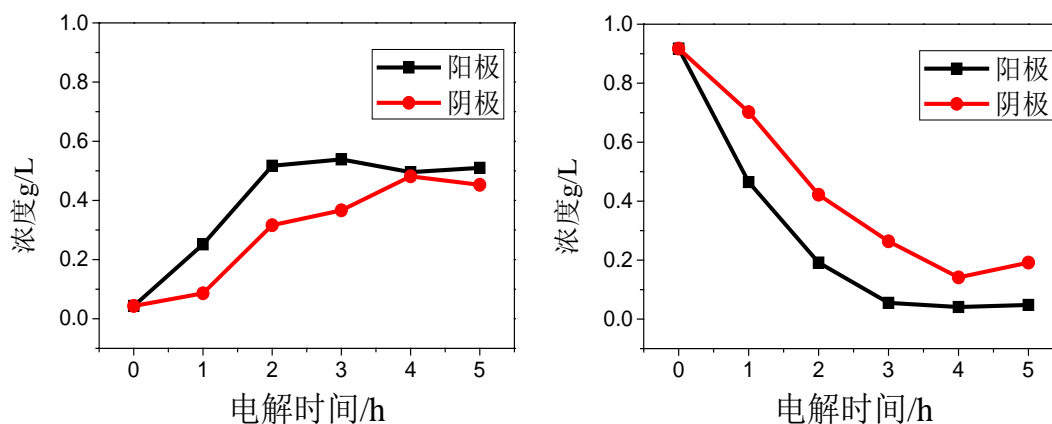


Figure 3. Curve: variation trend of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  concentrations in cathode and anode

图 3.  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  浓度在阴阳两极的变化趋势

通过测定铁离子总量发现, 铁离子初始浓度为 0.960 g/L, 至实验结束, 铁离子浓度为 0.522 g/L, 可以得出结论溶液中的铁离子已经转化为沉淀从溶液中析出, 转化率高达 45.6%。

基于以上实验结果表明, 整个实验过程中, 体系铁离子发生两种变化, 一是  $\text{Fe}^{2+}$  向  $\text{Fe}^{3+}$  转化的氧化过程, 二是铁离子、亚铁离子向沉淀转化的析出过程。由电化学原理分析溶液中 Fe 离子变化情况: 溶液中阴阳离子在外加电场作用下向两极移动,  $\text{Fe}^{2+}$  向阳极移动失去电子转化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 出现图中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度下降,  $\text{Fe}^{3+}$  浓度上升, 当  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  再次循环到实验装置中, 在阴极与  $\text{OH}^-$  发生反应生成中间产物  $\alpha(\beta)\text{-FeOOH}$ , 最后转化为氧化铁在阴极壁上析出, 体系总铁浓度下降, 实现资源回收。

阴阳两极出水 pH 情况如图 4, 可见阴阳两极出水 pH 均有降低, 但阳极出水 pH 下降更快, 幅度更大。

#### 4.2. X-射线衍射分析(X-Ray Diffraction)

本文制备的氧化铁样品的元素组成及结晶性由 X-射线衍射仪测试给出, 其中 Cu-K $\alpha$  靶位( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), 数据采集从  $20^\circ$  开始到  $80^\circ$  结束。

将产物进行 XRD 表征, 其 XRD 图谱(如图 5)与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 PDF 标准卡片 JCPDS No.39-1346 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 PDF 标准卡片 JCPDS No.65-3107 对比可知, 其在  $31.08^\circ$ ,  $35.52^\circ$ ,  $43.22^\circ$ ,  $53.56^\circ$ ,  $57.1^\circ$ ,  $62.74^\circ$  分别

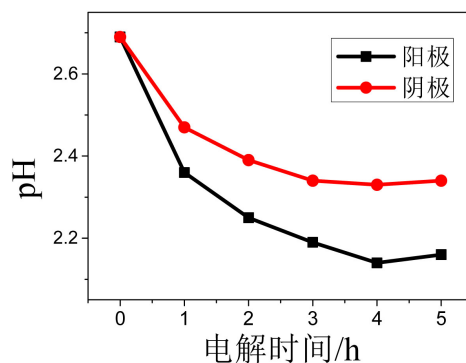


Figure 4. Curve: variation trend of pH in cathode and anode

图 4. 阴阳两极出水 pH 变化趋势

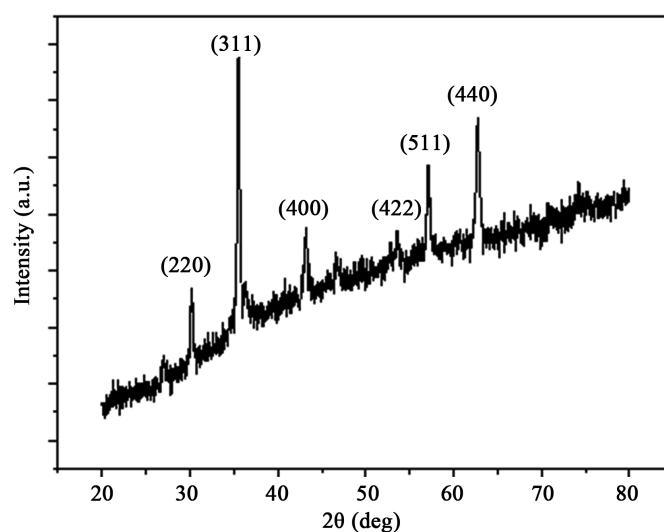


Figure 5. XRD pattern of sample

图 5. 样品 XRD 图谱



对应的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)面, 由此结果并不能确定产物是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中的一种或者是两种氧化铁的混合, 对此, 将在接下来的实验中通过其他检测方法验证。在 XRD 图片中没有发现其他杂质峰存在, 表明所制备的氧化铁具有较高的纯度。同时, 强力、尖锐的衍射峰表明生成的氧化铁样品结晶性强。

### 4.3. 产物形貌分析

扫描电子显微镜(SEM, Scanning Electron Microscope)通过电子束在试样表面做光栅状扫描, 激发各种信号。根据试样表面结构不同, 相对亮度不同, 经照相底片感光后可得到表征。

图 6 为产物 SEM 照片, 放大倍数为 15,000 倍。从左图中可以观察到产物形貌由大量片状晶体堆积而成, 片状晶体形状类似圆形, 边缘不规则, 大小不均一, 晶体直径介于 100~300 nm 之间。右图是产物另一处电镜扫描图的观测结果, 可以看到片状晶体的侧面, 由此测得晶体厚度为 30 nm。在右侧扫描电镜图中还出现大量棒状晶体, 平均长度介于 100~300 nm 之间, 直径为 30 nm。孙亚利的研究结果[10]表明, 由铁离子向氧化铁转化的过程中会产生棒状晶体, 这种晶体为中间产物  $\alpha(\beta)\text{-FeOOH}$ 。

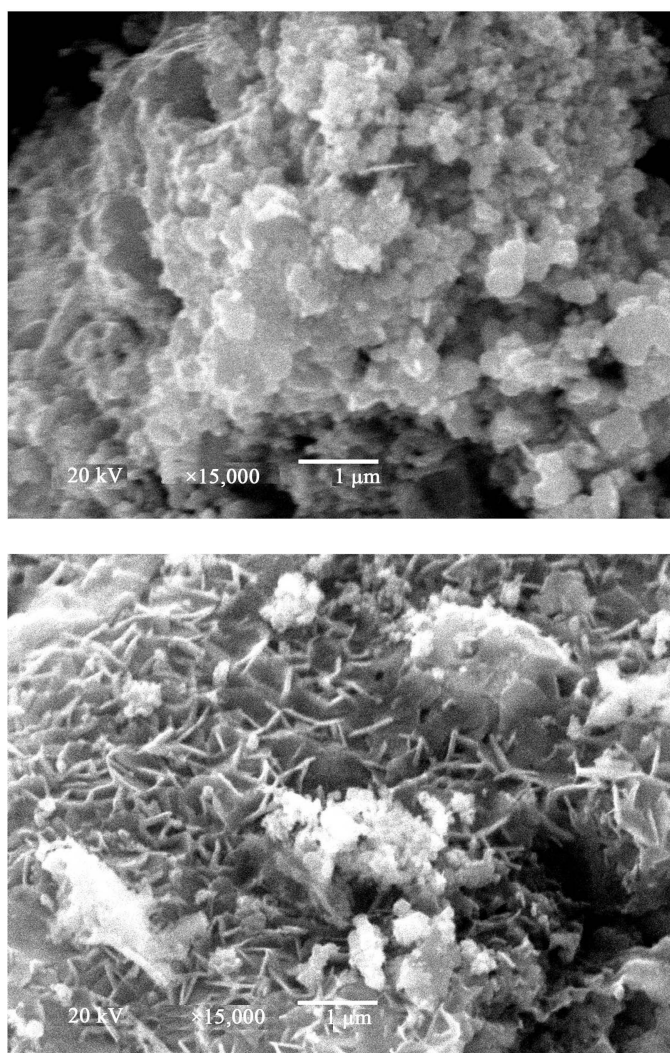


Figure 6. SEM images of iron oxide  
图 6. 氧化铁产物 SEM 图片

基于以上实验结果, 可以推断出产物形成经过棒状晶体到片状晶体的演变过程。根据纳米材料的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应[11], 推测产物晶体的生长机理: 在反应的最初阶段, 通过传统成核的方式, 无定型  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  核生成。接着相邻的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  核定向聚集生长成前驱体  $\alpha(\beta)\text{-FeOOH}$  纳米棒状, 最终聚合成氧化铁片状晶体。产物晶体生长迅速, 这是晶体为了获得较高的表面能和高指数晶面而产生的结果[12]。

## 5. 结论与展望

通过 Fe 离子浓度和  $\text{H}^+$  浓度变化分析, 表明实验所用电化学装置可回收酸洗废液中铁资源, 并获得 pH 较低的再生酸液; 根据 XRD 表征分析产物成分与结晶性, 可知制备的氧化铁晶体纯度高, 结晶性强; 根据 SEM 表征分析产物形貌, 可知制备的氧化铁晶体分布比较均匀, 粒径为纳米级。

接下来实验目标: 将对产物进行能谱分析与磁性表征, 更加明确其成分和特性; 通过调控实验条件诱导合成形貌可控的氧化铁纳米粒子; 再生酸液达到回用标准。

## 参考文献 (References)

- [1] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 1.
- [2] 付智娟. 钢铁酸洗废液的资源化处理[J]. 广东化工, 2011, 38(11): 85-86.
- [3] 李广志, 陈雅平. 石灰石在工业酸洗废水处理中的综合应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(3): 88-91.
- [4] 高亮. 不锈钢酸洗废水处理中的污泥减排技术[J]. 中国给水排水, 2009, 25(10): 83-86.
- [5] 杨才杰, 刘福强, 侯鹏, 等. 不锈钢酸洗废水资源化处理技术进展与展望[J]. 工业水处理, 2011, 31(11): 1.
- [6] 王海燕. 盐酸再生技术的特点及应用分析[J]. 河北冶金, 2007(4): 50-52.
- [7] Regel-Rosocka, M. (2010) A Review on Methods of Regeneration of Spent Pickling Solutions from Steel Processing. *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 57-69. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.043>
- [8] 吉川工, 松本, 干治. 不锈钢酸洗废水中重金属和酸的回收[J]. 水处理信息报导, 2004(5): 25-31.
- [9] 贺慧, 赵俊学, 马红周, 等. 不锈钢酸洗废水处理技术分析[J]. 甘肃冶金, 2009, 31(5): 43.
- [10] 孙亚利.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的形貌控制合成和性能研究[D]: [硕士学位论文]. 镇江: 江苏大学, 2016: 31-33.
- [11] 李莉莉. 纳米氧化铁的形貌控制合成及性能[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2010: 1-2.
- [12] Liu, R.M., Jiang, Y.W., Fan, H., et al. (2012) Metal Ions Induce Growth and Magnetism Alternation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Crystals Bound by High-Index Facets. *Chemistry: A European Journal*, **18**, 8957-8963.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [wpt@hanspub.org](mailto:wpt@hanspub.org)