

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.23.011

## 负压蒸馏—结晶工艺处理盐酸酸洗废液

林 艳, 李锋超, 翟 俊, 邱福平, 赵聚姣  
(重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400044)

**摘 要:** 针对某铁塔厂热浸镀锌车间的盐酸酸洗废液, 开发了由预处理、负压蒸馏、冷却结晶、离心脱水 4 个模块组成的负压蒸馏—结晶组合工艺, 并进行了工程应用试验。实验室常压蒸馏试验及 Aspen plus 7.2 软件模拟结果表明, 在蒸发比例为 65%、真空度为 0.065 MPa 的条件下处理效果最佳, 所得氯化亚铁晶体( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )的纯度达到 97.10%, 且盐酸回收率可达到 34.3%。设计并建造了处理规模为  $6 \text{ m}^3/\text{d}$  的处理站, 运行结果表明, 处理  $1 \text{ m}^3$  废酸液可以回收 97.40 kg 的  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  晶体和  $0.40 \text{ m}^3$  浓度为 4% 的再生酸, 收益可达 69.31 元。

**关键词:** 酸洗废液; 负压蒸馏; 结晶; 氯化亚铁晶体; 回收利用

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)23-0064-05

## Treatment of Hydrochloric Acid Pickling Wastewater by Vacuum Distillation – Crystallization Process

LIN Yan, LI Feng-chao, ZHAI Jun, QIU Fu-ping, ZHAO Ju-jiao  
(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** A vacuum distillation – crystallization combined process consisting of four steps: pretreatment, vacuum distillation, cooling crystallization and centrifugal dewatering was developed to treat hydrochloric acid pickling wastewater from a hot-dip galvanizing workshop of an iron plant, and practical application of this process was conducted. Results of atmospheric distillation experiments and Aspen plus 7.2 software simulation suggested that the best performance could be achieved when evaporation ratio was 65% and vacuum degree of 0.065 MPa. In this case, the purity of ferrous chloride crystal ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) was 97.10%, and the recovery rate of hydrochloric acid could reach 34.3%. A pickling wastewater treatment station with treatment capacity of  $6 \text{ m}^3/\text{d}$  was designed and built. The treatment of  $1 \text{ m}^3$  waste acid solution could recover 97.40 kg  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  crystal and  $0.40 \text{ m}^3$  regeneration acid with concentration of 4%, and the income could reach 69.31 yuan.

**Key words:** pickling wastewater; vacuum distillation; crystallization; ferrous chloride crystal; regeneration

随着我国钢铁产量的不断增加, 每年会产生超过  $100 \times 10^4 \text{ m}^3$  的酸洗废液<sup>[1]</sup>, 其中盐酸因为酸洗

效果好、经济成本低而得到广泛应用。盐酸酸洗废液中  $\text{H}^+$  浓度较高, 具有极强的腐蚀性, 还含有大量

基金项目: 重庆市社会事业与民生保障科技创新专项重点研发项目(cstc2017shms-zdyfX0050)  
通信作者: 翟俊 E-mail: zhaijun@cqu.edu.cn

金属离子,如不进行妥善处理,不仅会对土壤及湖泊环境造成严重破坏,还会造成金属资源的极大浪费<sup>[2-3]</sup>。为解决酸洗废液对环境的危害,提出了多种处理方法,主要有中和沉淀<sup>[4-5]</sup>、电解<sup>[6]</sup>、高温焙烧<sup>[2]</sup>、铁盐结晶<sup>[7]</sup>、离子交换法<sup>[8]</sup>以及萃取法<sup>[9]</sup>等。其中,蒸馏法因投资成本低、操作简单、安全环保等优点而备受关注<sup>[10-11]</sup>。

在负压条件下,酸洗废液沸点随真空度的上升而下降,减少了运行能耗,而且当压力降低时,HCl气体在蒸汽中的浓度增大,即负压条件可提高盐酸回收率<sup>[1,12]</sup>。因此,笔者采用负压蒸馏—结晶组合工艺对盐酸酸洗废液进行资源化回收利用,并探究溶液蒸发比例和真空度对盐酸回收率、氯化亚铁晶体( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )回收率及纯度的影响。在此基础上,设计并建造了酸洗废液处理站进行工程应用试验,旨在为盐酸酸洗废液的工业化处理提供理论指导和实践经验。

## 1 材料及方法

### 1.1 试验材料

试验所用化学药剂均为分析纯。盐酸酸洗废液取自某铁塔厂的热浸镀锌车间。该铁塔厂的酸洗废液是将浓度为32%的工业盐酸配制成200 g/L的盐酸溶液,再按溶液1%的比例加入除锈剂,当盐酸浓度降至30~45 g/L后,进入废酸调节池进行后续处理。盐酸酸洗废液的常规指标及主要成分:密度为1.24 g/cm<sup>3</sup>,泡点为125.0℃,浊度为33.9 NTU,TN为1 787.5 mg/L,TP为6.4 mg/L,总铁为137.9 g/L,亚铁为128.6 g/L, $\text{H}^+$ 为2.1 mol/L, $\text{Cl}^-$ 为183.1 g/L, $\text{Zn}^{2+}$ 为3.7 g/L。

### 1.2 试验装置与方法

试验装置如图1所示。

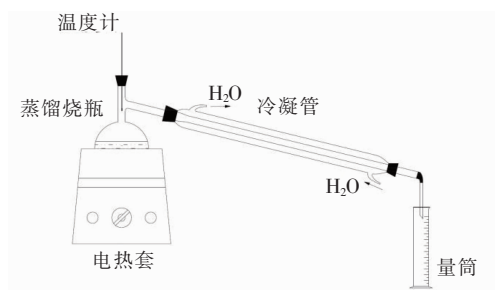


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

用电热套作为热源,以蒸馏烧瓶作为反应器,用

250 mL量筒作为冷凝液的储存器,进行常压蒸馏试验。在蒸馏烧瓶中加入过量铁粉,并加入200 mL酸洗废液,控制溶液蒸发比例为20%、30%、40%、50%、55%、60%、65%,记录溶液温度随时间的变化情况并析出的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体质量,并测定晶体纯度。

### 1.3 分析项目及方法

氢离子浓度采用酸碱滴定法测定,为消除金属离子的影响,以KF为掩蔽剂。 $\text{Fe}^{3+}$ 采用EDTA络合滴定法测定; $\text{Fe}^{2+}$ 用强氧化剂氧化后,采用EDTA络合滴定法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺条件优化

常压下,考察盐酸酸洗废液的蒸馏过程及特点,蒸发比例及溶液温度随时间的变化如图2所示。酸洗废液温度从试验开始快速升温至120℃,进入缓慢升温后续阶段,由此可知废液泡点为120℃左右。废水温度低于泡点时,蒸发速度缓慢,当温度升高至泡点后,蒸发速度加快,蒸发比例迅速上升。蒸发比例达到65%左右时,溶液不断浓缩以至出现晶体喷出的情况,因此为防止设备堵塞,蒸发比例应控制在65%以下。

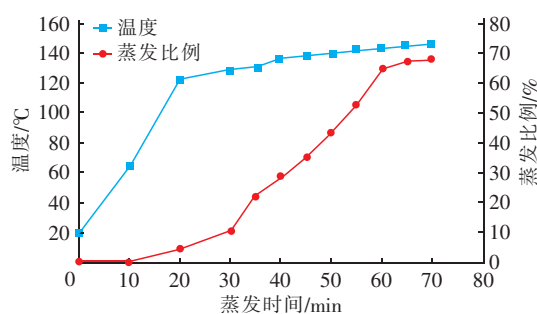


图2 蒸发比例及溶液温度随时间的变化

Fig. 2 Change of evaporation ratio and temperature with time

通过检测馏出液中 $\text{H}^+$ 浓度来探究盐酸回收率与蒸发比例的关系。图3为不同蒸发比例下馏出液中 $\text{H}^+$ 浓度和盐酸回收率的变化。由图3可知,蒸发比例增大,馏出液中的 $\text{H}^+$ 浓度也随之增加,且增加速率逐渐加快。当蒸发比例从40%变为60%时,盐酸回收率增大了5.24倍,因此为保证盐酸回收率,应尽可能提高蒸发比例,但由上述结果可知,蒸发比例应控制在65%以下。综上所述,蒸发比例控制在60%~65%为宜。

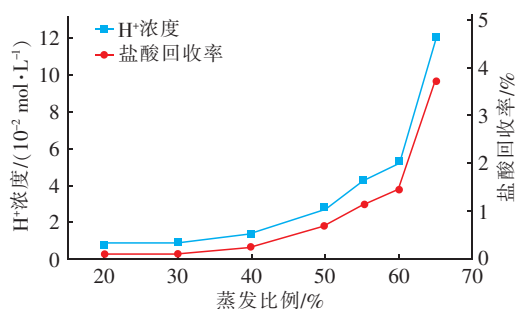


图3 不同蒸发比例下馏出液中H<sup>+</sup>浓度和盐酸回收率的变化

Fig. 3 Change of H<sup>+</sup> concentration of distillate and hydrochloric acid recovery rate at different evaporation ratios

对母液进行冷却结晶后得到氯化亚铁析出量与蒸发比例的关系,见表1。增大蒸发比例,冷却析出的FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O晶体质量增加,但纯度随之下降。当蒸发比例低于30%时无晶体析出;当蒸发比例增大至65%时,冷却析出77.04 g的FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O晶体,尽管晶体纯度随着微量的氯化锌晶体析出而下降,但是晶体纯度仍能够达到97.10%,满足《工业氯化亚铁》(HG/T 4200—2011)的要求。因此,考虑设备正常运行、盐酸回收率及回收的晶体质量及纯度等因素,蒸发比例应控制在60%~65%。

表1 蒸发比例对氯化亚铁析出量的影响

Tab. 1 Effect of evaporation ratio on precipitation of ferrous chloride

蒸发比例/%	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 质量/g	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 纯度/%
20	0.00	—
30	0.00	—
40	18.46	99.90
50	47.13	99.90
55	60.92	99.70
60	64.28	99.20
65	77.04	97.10

与常压蒸馏试验相比,在负压条件下,盐酸酸洗废液的沸点降低,易于实现酸、盐分离以及盐酸回收率的提高。为了探究真空度对工艺处理效果的影响,采用Aspen plus 7.2软件模拟负压蒸馏处理盐酸酸洗废液工艺,并利用软件中的不同结构单元建立工艺中蒸发器、换热器和结晶器的模型。模拟结果表明,增大真空度,盐酸回收率明显升高,当真空度为0.065 MPa时,蒸汽中的盐酸含量达到最高值4.04%,在此条件下盐酸回收率为34.3%。真空度的上升加快了溶液的蒸发速率,但当真空度>0.065 MPa以后,蒸发速率上升变缓。由于真空度过大会

导致晶体纯度下降和工艺成本增加,因此认为最优真空度为0.065 MPa。

实际运行时,为防止蒸发设备堵塞,蒸发比例取60%,再综合考虑FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O晶体纯度、不同真空度下酸洗废液的蒸发速率、冷凝回收的盐酸质量及浓度以及工艺运行经济成本等因素,得出最优工艺条件如下:蒸发比例为60%、真空度为0.065 MPa。

## 2.2 工程应用试验

根据常压蒸馏试验以及模型模拟得出的负压蒸馏—结晶组合工艺的最优工艺条件,设计并建造盐酸酸洗废液处理站,设计处理量为6 m<sup>3</sup>/d,工艺流程如图4所示。酸洗废液进入调节池并加入废铁屑,然后通过砂滤罐过滤后,在石墨换热器中与锅炉产生蒸汽进行换热,得到的蒸汽在冷凝器中被滤后废水冷凝形成再生盐酸,母液进入结晶器冷却结晶后通过离心机分离得到FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O晶体。工艺主要技术指标:单批次进料量为2 m<sup>3</sup>,真空度为0.065 MPa,蒸发比例为60%,锅炉蒸汽压力为0.45 MPa。

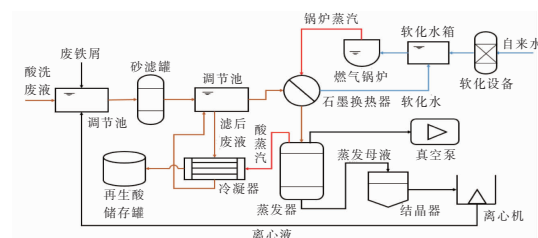


图4 工艺流程

Fig. 4 Process flow of pickling wastewater treatment

溶液温度及蒸发比例随时间的变化如图5所示。可知,在试验初始阶段,溶液温度迅速升高;当温度升至75℃左右时达到泡点,酸液开始沸腾,蒸发速率迅速上升,直至蒸发比例达到60%,试验结果与常压蒸馏试验结果相符。

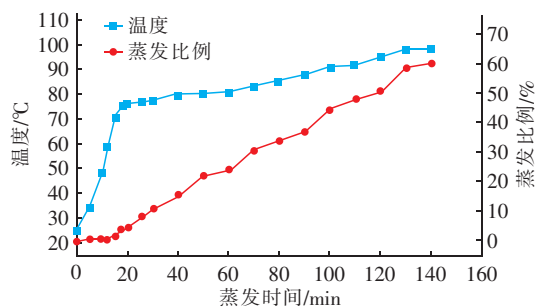


图5 溶液温度及蒸发比例随时间的变化

Fig. 5 Change of solution temperature and evaporation ratio with time

利用在线酸碱浓度计检测不同试验阶段馏出液的酸浓度(阶段 1~7,每阶段馏出液体积为  $0.1 \text{ m}^3$ ;阶段 8~10,每阶段馏出液体积为  $0.2 \text{ m}^3$ ),结果如图 6 所示。

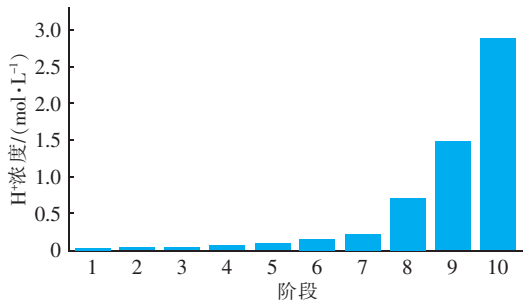


图 6 蒸发过程中馏出液  $\text{H}^+$  浓度的变化

Fig. 6 Change of  $\text{H}^+$  concentration of distillate during evaporation

从图 6 可以看出,与常压蒸馏试验结果相比,负压条件下的蒸馏提高了盐酸回收率。蒸发初始阶段

(阶段 1~5),馏出液中酸浓度较低,前  $0.5 \text{ m}^3$  馏出液(总馏出液体积的 38.5%)的酸浓度均在  $0.1 \text{ mol/L}$  以下,由于母液中的酸不断浓缩,导致馏出液的酸浓度迅速上升,最后  $0.2 \text{ m}^3$  馏出液中的酸浓度达到  $2.89 \text{ mol/L}$ ,最终得到的馏出液酸浓度为  $0.81 \text{ mol/L}$ ,盐酸回收率为 23.1%,是同样工艺条件下常压蒸馏试验的 17 倍,极大地提高了盐酸回收率。

冷凝回收的再生盐酸主要回用于生产车间的配酸工段,而  $0.5 \text{ m}^3$  初期馏出液的酸浓度较低,利用价值不大,因此将后期产生的  $0.8 \text{ m}^3$  浓度为 4% 的稀盐酸与 32% 的工业盐酸按照 3:4 (再生盐酸:工业盐酸)的比例配制成 20% 的酸溶液用于酸洗工艺,实现酸的资源化回收利用。

对本工程进行经济成本评估分析,设备处理  $1 \text{ m}^3$  废酸液的主要经济指标见表 2。可以看出,  $1 \text{ m}^3$  酸洗废液的处理成本为 171.40 元,收益为 69.31 元,具有良好的环境效益及经济效益。

表 2 主要经济指标

Tab. 2 Main economic indicators

项 目		单批次消耗(产生)量		单价	小计
投入	热能	天然气	56.50 m <sup>3</sup>	2.80 元/m <sup>3</sup>	158.20 元
	电能	泵系统	12.25 kW·h	0.60 元/(kW·h)	13.20 元
		冷却系统	2.25 kW·h		
		离心系统	7.50 kW·h		
	直接处理成本	171.40 元			
产出	获得产品	4% 盐酸	0.40 m <sup>3</sup>	15.00 元/m <sup>3</sup>	6.00 元
		FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	97.40 kg	650.00 元/t	63.31 元
	收益	69.31 元			
最终处理成本		102.09 元/m <sup>3</sup>			

### 3 结论

① 由常压蒸馏试验结果可知,当  $200 \text{ mL}$  废酸液蒸发比例达到 65% 时,母液冷却后析出  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  晶体的质量为  $77.04 \text{ g}$ ,纯度为 97.10%,达到《工业氯化亚铁》(HG/T 4200—2011)的要求。继续增大蒸发比例,易出现暴沸及晶体飞溅现象,堵塞蒸馏设备。

② 由 Aspen plus 7.2 软件的模拟结果可知,盐酸回收率随着真空度的上升而增大,当真空度为  $0.065 \text{ MPa}$  时,回收率为 34.3%,继续增大真空度,易导致溶液中氯化锌析出,降低  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  晶体纯度,同时会增加经济成本。

③ 由酸洗废液处理站实际运行情况可知,在蒸发比例为 60%、真空度为  $0.065 \text{ MPa}$  的工艺条件

下,负压蒸馏—结晶组合工艺处理  $1 \text{ m}^3$  酸洗废液可获得  $97.40 \text{ kg}$  的  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  晶体及  $0.40 \text{ m}^3$  浓度为 4% 的再生酸,收益可达 69.31 元。

### 参考文献:

- [1] 唐剑昭,裴毓雯,胡勤海,等. 盐酸酸洗废液制备纳米氧化铁[J]. 环境工程学报,2017,11(1):371-378.  
Tang Jianzhao, Pei Yuwen, Hu Qin Hai, et al. Preparation of nano-sized iron oxide from steel pickling liquors[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(1):371-378(in Chinese).
- [2] Leonzio G. Recovery of metal sulphates and hydrochloric acid from spent pickling liquors[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 129:417-426.
- [3] Devi A, Singhal A, Gupta R, et al. A study on treatment



- methods of spent pickling liquor generated by pickling process of steel [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2014, 16(8): 1515 – 1527.
- [4] 刘涉江, 刘帅朋, 杨宏扬, 等. 改进型共沉淀法制备四氧化三铁磁粉及表征[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(2): 434 – 440.
- Liu Shejiang, Liu Shuaipeng, Yang Hongyang, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic by modified coprecipitation method[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(2): 434 – 440 (in Chinese).
- [5] Liu S J, Yang H Y, Yang Y K, *et al.* Novel coprecipitation-oxidation method for recovering iron from steel waste pickling liquor[J]. *Front Environ Sci Eng*, 2017. DOI:10.1007/s11783-017-0902-1.
- [6] 唐剑昭. 钢铁盐酸酸洗废液资源化利用: 电解法制备纳米氧化铁的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- Tang Jianzhao. Resource Utilization of Steel Pickling Hydrochloric Acid Liquor: Study on the Preparation of Nano-sized Iron Oxide by Electrochemistry Method[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017 (in Chinese).
- [7] Tomaszewska M, Gryta M, Morawski A W. Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation[J]. *Sep Purif Technol*, 2001, 22: 591 – 600.
- [8] Nikoloski A N, Ang K L. Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions [J]. *Miner Process Extr Metall Rev*, 2014, 35(6): 369 – 389.
- [9] Pietrelli L, Ferro S, Vocciante M. Raw materials recovery from spent hydrochloric acid-based galvanizing wastewater[J]. *Chem Eng J*, 2018, 341: 539 – 546.
- [10] Forsberg K M, Rasmuson A C. Crystallization of metal fluoride hydrates from mixed hydrofluoric and nitric acid solutions, part II: Iron (III) and nickel (II) [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(16/17): 2358 – 2362.
- [11] 张荣臻, 胡勤海, 裴毓雯, 等. 加盐蒸馏回收盐酸和混凝剂制备技术资源化利用盐酸酸洗废液[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(11): 4782 – 4787.
- Zhang Rongzhen, Hu Qin Hai, Pei Yuwen, *et al.* Resources utilization of hydrochloric pickling waste liquor by technology of salt-added distillation and coagulant preparation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(11): 4782 – 4787 (in Chinese).
- [12] 王坚, 刘明诗, 杨世莹, 等. 负压蒸发和吹脱处理铅锌冶炼污酸废水的试验研究[J]. *安全与环境工程*, 2018, 25(4): 76 – 82, 105.
- Wang Jian, Liu Mingshi, Yang Shiyong, *et al.* Treatment of waste acid water from the lead-zinc smelting industry by vacuum evaporation and the stripping method [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2018, 25(4): 76 – 82, 105 (in Chinese).



作者简介: 林艳(1978 – ), 女, 重庆人, 博士, 讲师, 硕士生导师, 主要研究方向为饮用水安全保障及水环境综合保护技术。

E-mail: sister2000@163.com

收稿日期: 2019-06-18