

doi: 10.3969/j.issn.1007-7545.2019.09.005

不锈钢酸洗废水中有价组分梯级分离及酸再生研究

马保中, 李祥, 邵爽, 张文娟, 王成彦, 陈永强

(北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 不锈钢酸洗废水通常采用石灰中和, 产出大量危险固体废弃物(硫酸钙渣)。对不锈钢酸洗废水中有价组分梯级分离及硫酸再生硝酸/耦合制备硫酸钙晶须展开研究。考察了高酸环境氟离子脱除、有价金属梯级分离及酸再生三个工序不同因素对试验结果的影响。借助 SEM 对酸再生过程耦合产出的硫酸钙晶须形貌进行分析, 确定了各工序的最佳工艺条件。结果表明, 氟离子在高酸环境下脱除率 $>97\%$; 铁、镍和铬的选择性沉淀率均 $>99.9\%$; 硝酸高效再生并耦合产出硫酸钙晶须, 硝酸再生率 $>95\%$, 再生硝酸浓度超过 143 g/L 。为不锈钢酸洗废水处理提供了一种可靠的新技术, 且工艺稳定。

关键词: 酸洗废水; 脱氟; 金属分离; 硝酸再生; 硫酸钙晶须

中图分类号: TF803.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2019)09-0033-05

Study on Gradient Separation of Targeted Components and Acid Regeneration from Stainless Steel Pickling Wastewater

MA Bao-zhong, LI Xiang, SHAO Shuang, ZHANG Wen-juan, WANG Cheng-yan, CHEN Yong-qiang

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Stainless steel pickling liquor is usually neutralized by lime, which produces a large amount of hazardous solid waste (calcium sulfate slag). Gradient separation of targeted components in stainless steel pickling liquor, regeneration of nitric acid by sulfuric acid and coupling synthesis calcium sulfate whiskers with high aspect ratio were studied. Effects of factors on experimental results during fluoride ion removal in high acid environment, gradient separation of valuable metals, and acid regeneration were systematically investigated. Morphology of calcium sulfate whiskers synthesized by coupling reaction in acid regeneration was analyzed by SEM to determine the optimum technological conditions of each process. The results show that fluoride ion removal rate under high acid environment is 97% above, precipitation rate of iron, nickel and chromium is all 99.9% above. Nitric acid is efficiently regenerated and calcium sulfate whiskers are synthesized by coupling reaction. Regeneration rate of nitric acid is 95% above and concentration of nitric acid regenerated exceeds 143 g/L . A reliable and stable new technology to treat stainless steel pickling wastewater is provided.

Key words: pickling wastewater; defluorination; metal separation; nitric acid regeneration; calcium sulfate whiskers

收稿日期: 2019-03-25

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1900304); 北京市自然科学基金面上项目(2182040); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51674026)

作者简介: 马保中(1981-), 男, 山西怀仁人, 博士, 副教授。

不锈钢广泛应用于石油、化工、机械、造船、核电、军工、建筑等行业及生活用品^[1]。自 2006 年起中国不锈钢产量稳居世界第一^[2]。不锈钢生产过程中通常采用硝酸、氢氟酸混合酸作为酸洗液^[3-4]对其表面氧化皮进行酸洗。据统计,每处理 1 t 不锈钢会产生约 1.1 m³ 含硝酸根、氟离子及镍、铬、铁等重金属离子的酸洗废水^[3-4]。中和沉淀法^[3]是酸洗废水传统处置方法,即加入石灰中和废水中的游离酸,同时将其中的铁、铬、镍及氟离子沉淀入渣,实现分离,但并未实现酸洗废水中酸和有价值组元的高值利用。不锈钢酸洗废水中酸和金属离子的回收技术可归纳为三类^[5-8]:单纯酸回收技术(扩散渗析法、双极膜电渗析法、蒸发法、酸阻滞法等)、金属离子回收技术(选择性沉淀法)、酸和金属离子联合回收技术(热解法、纳滤结晶法等)。上述技术虽然部分已实现工业应用,但能耗高、投资大、设备复杂、耐腐蚀要求高、运行成本高等不足阻碍了其大规模推广应用。

作者所在课题组研究发现了一种可再生的选择性氟离子沉淀剂,可在 pH 2.0~2.5 实现酸性溶液中氟的高效脱除,之后通过加入碳酸钙/氧化钙并严格控制反应条件,完全可实现不锈钢酸洗液中铁、铬、镍的梯级分离^[9-15],得到成分单一且浓度较高的硝酸钙溶液。前期相关试验结果表明,往硝酸钙溶液中加入价格低廉的硫酸可实现价格较高的硝酸再生并耦合产出高附加值的硫酸钙晶须^[16]。本文针

对上述三个工序展开系统研究,以期消除传统工艺产出危废(硫酸钙渣)的排放,为不锈钢酸洗废水提供一种经济性好且技术可靠的处理技术。

1 试验原料与方法

试验用酸洗废水由某代表性不锈钢厂提供,成分分析结果(g/L):NO₃⁻ 170、F⁻ 60、Fe³⁺ 30、Cr³⁺ 7、Ni²⁺ 5。可以看出,该废水的主要特点是酸性强,成分复杂,重金属离子和氟离子含量高。试验用氧化钙、硫酸均为分析纯试剂。

取 200 mL 上述不锈钢酸洗废水,加入一定量的氟离子沉淀剂,反应后过滤分离得渣和液;液进入梯级分离有价金属离子工序,渣送去分析表征。往前述除氟后液中加入氧化钙调节 pH 逐步分离溶液中的铁、镍和铬,并分别过滤,得到铁渣、镍渣和铬渣以及纯净的硝酸钙溶液;液进入硝酸再生工序,渣样送去分析表征。将一定浓度的硫酸溶液和前述分离金属后液预热到相应温度,开启搅拌,将硝酸钙溶液以恒定流量滴加到硫酸溶液中,陈化反应 30 min;反应完成后过滤,液为再生后的硝酸,固体洗涤后 70 °C 干燥 8 h,送分析表征。硝酸再生工序研究了硫酸用量、反应温度、硫酸稀释比例和硝酸钙滴加速度对制备硫酸钙晶须的影响,具体试验条件如表 1 所示。

表 1 单因素试验条件

Table 1 Conditions of single factor experiment

分组	硫酸用量(理论用量倍数)	反应温度/°C	硫酸稀释比例(V _{硫酸} :V _水)	硝酸钙滴加速度/(mL·min ⁻¹)
1	1.1, 1.0	70	1:4	10
2	1.0	30, 50, 70, 80, 90	1:4	10
3	1.0	70	1:4, 1:6	10
4	1.0	70	1:4	0.8, 4.5, 18, 50

采用 Optima 5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)分析滤液钙离子浓度;采用 S-3500 N/INCA Oxford 扫描电镜(SEM)观察固体产物形貌。

2 结果与分析

2.1 高酸环境深度除氟

2.1.1 温度的影响

控制反应温度 15 °C,分别加入理论值 1、2、3、5 倍的除氟剂,研究高酸环境中选择性脱氟,结果表明:加入 1 倍量除氟剂搅拌 24 h 仅有很少沉淀;随着沉淀剂用量的增加,沉淀出现的时间提前。加入

理论量 2、3、5 倍除氟剂搅拌 5 h 后过滤,滤液放置一段时间后仍观察到有白色沉淀生成;然后再将滤液过滤继续搅拌 24 h,发现仍有白色沉淀生成,过滤后再将滤液放置一段时间,仍能观察到有白色沉淀生成,说明该条件下沉淀明显很慢,3 h 沉淀率很低。

升高反应温度至 85 °C,分别加入理论量 1、2 倍的除氟剂,结果表明:1 倍理论量时,加热搅拌 5 h 基本没有沉淀物生成;2 倍理论量时,加热搅拌 10 min 即可明显观察到白色沉淀生成,加热搅拌 3 h 后过滤分析,氟残留约 33 mg/L,氟去除率达 97%,图 1 为添加 2 倍理论量沉氟剂得到沉淀物的微观形貌。

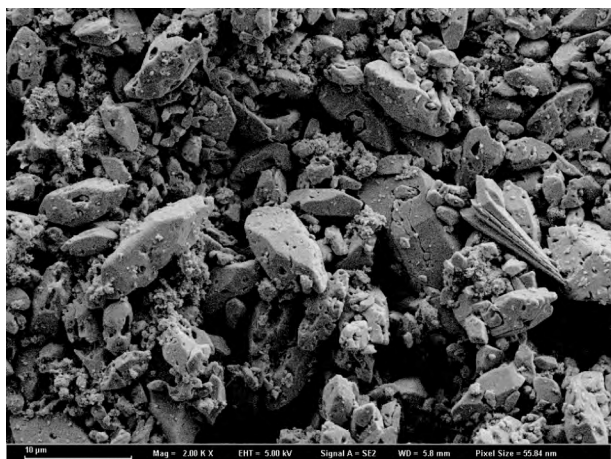


图 1 添加 2 倍理论量沉氟剂产出沉淀物的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM image of precipitation with two times theoretical dosage of fluorine precipitating agent

2.1.2 返加晶种的影响

加入 1 倍理论量除氟剂,水浴加热 85 °C,加入 1 倍晶种(前面试验得到的氟沉淀物),加热搅拌 3 h 后过滤分析,氟残留约 290 mg/L,氟去除率达 72%,与不加晶种相比,沉淀率明显增加。可见,加入晶种有利于氟的深度脱除。

2.2 梯级分离铁、镍、铬

不锈钢酸洗废水主要含有铁、镍和铬等金属离子。本文采用氧化钙梯级沉淀的方法,深度分离除氟后酸洗不锈钢废水中的三种有价金属离子,考察

了不同 pH 对铁、镍和铬梯级分离的影响,结果见表 2。结果显示,采用氧化钙梯级分离可以实现不锈钢酸洗废水中有价金属铁、镍和铬的分步沉淀,沉淀率均可达到 99% 以上。

表 2 不同 pH 条件下铁、镍、铬梯级沉淀分离结果

Table 2 Separation results of iron, nickel and chromium using precipitation method under different pH values

编号	梯级沉淀金属	pH	金属沉淀率/%
1	Fe	3.2	66.2
2	Fe	4.0	99.9
3	Ni	6.5	56.7
4	Ni	8.2	99.9
5	Cr	8.5	57.5
6	Cr	9.2	99.9

2.3 硝酸再生/耦合制备硫酸钙晶须

2.3.1 硫酸用量

在硫酸用量低于 1 倍理论量时,硝酸不能完全再生,故研究了硫酸用量大于 1 倍理论量时硝酸再生及耦合产出硫酸钙晶须的形貌。不同硫酸用量时制备的硫酸钙形貌如图 2 所示。硫酸用量为理论用量 1.1 倍时,硫酸钙晶须长径比均匀,表面较光滑,结构完整,结晶度较好(图 2a);硫酸用量为理论用量的 1 倍时,片状晶型产物增多,且长短不均(图 2b);随硫酸用量的减少,晶须直径逐渐变小,细针状晶型产物增多;但此时不利于硝酸再生。因此,选择理论用量 1.1 倍为最佳硫酸用量,此时硝酸再生率大于 95%。

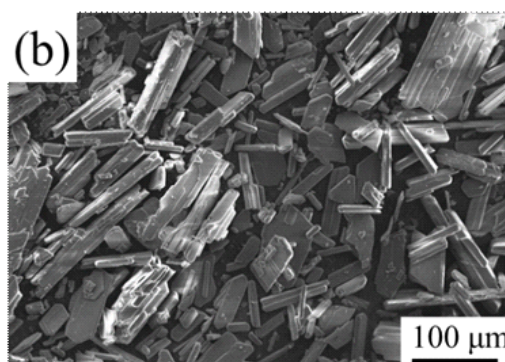
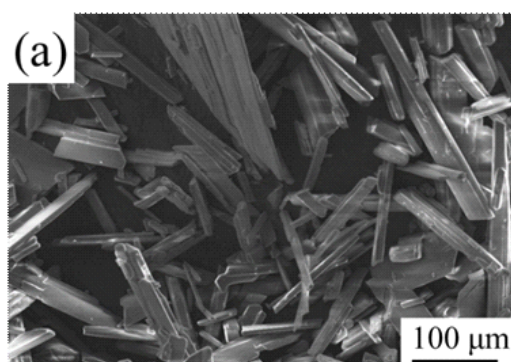


图 2 硫酸用量 1.1 倍(a)和 1.0 倍(b)时制备硫酸钙的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of calcium sulfate synthesized at sulfuric acid dosage of 1.1 times (a) and 1.0 time (b)

2.3.2 反应温度

研究了不同反应温度对硝酸再生及耦合产出硫酸钙晶须的影响。不同反应温度时制备的硫酸钙形貌如图 3 所示。硫酸钙形貌随反应温度的升高呈不

规则的变化趋势,低温时制备的硫酸钙产物较细小,呈不规则的颗粒状、长条状(图 3a);随着反应温度提高,产物晶型主要为片状和针状;继续升高温度至 60 °C,针状和纤维状晶型产物比例增加(图 3b);反

应温度为 70 ℃ 时,晶须反而开始长粗(图 3c)。这是由于温度过高时晶核生成速度过快,不利于轴向生长,生成的晶须参差不齐,长径比下降;但随反应温度的持续升高,硫酸钙晶须又开始变细、变短,针状产物比例增大。这是因为温度越高,溶液中 Ca^{2+}

和 SO_4^{2-} 运动越剧烈,晶须在轴向方向的生长变快,晶须又变成长针状,但是过高的反应温度引起溶液的大量蒸发,造成酸损失。因此,选择 60 ℃ 为最佳反应温度,此时硝酸再生率大于 95%。

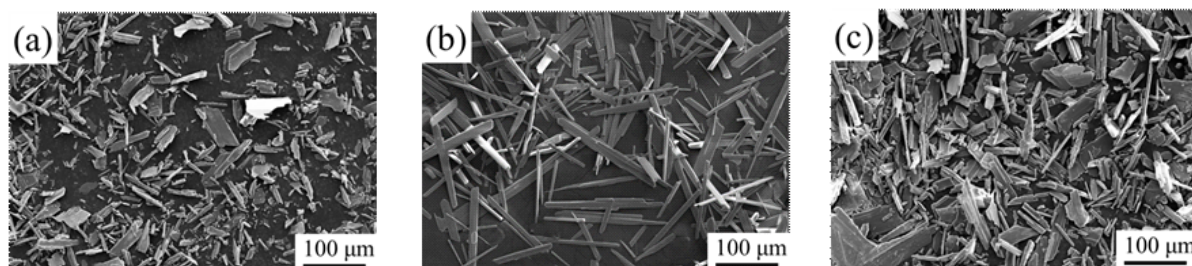


图 3 30 ℃ (a)、60 ℃ (b) 和 70 ℃ (c) 时制备硫酸钙的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of calcium sulfate synthesized at 30 ℃ (a), 60 ℃ (b) and 70 ℃ (c)

2.3.3 硫酸稀释比例

研究了不同硫酸稀释比例对硝酸再生及耦合制备硫酸钙晶须的影响,结果如图 4 所示。在不同的硫酸稀释比例时,硫酸钙均能以晶须的方式生成;但随硫酸稀释比例的增加,晶须直径明显增大,从纤维

状向片状转变,质量降低,也就是说较小的硫酸稀释比例更有利于晶须的生长;另一方面,为提高反应后滤液中硝酸浓度,在硝酸钙浓度一定时,采用高硫酸浓度能更好地达到目的。因此,选择 1 : 4 为最佳硫酸稀释比例,此时硝酸再生率大于 95%。

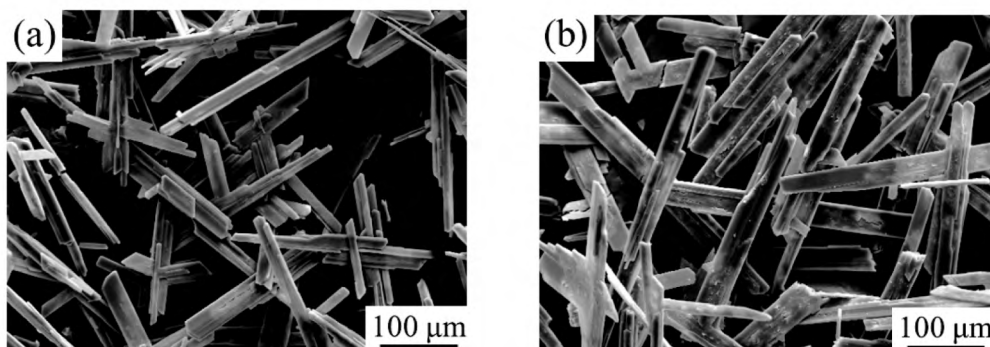


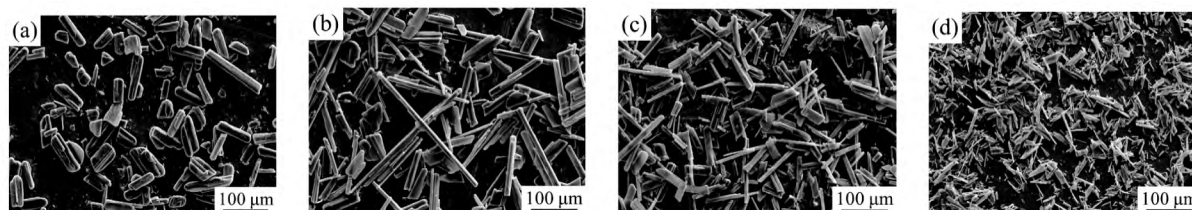
图 4 硫酸稀释比例 1 : 4 (a) 和 1 : 6 (b) 时制备硫酸钙的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM images of calcium sulfate synthesized at dilution ratios of sulfuric acid of 1 : 4 (a) and 1 : 6 (b)

2.3.4 硝酸钙滴加速度

不同硝酸钙滴加速度时制备的硫酸钙形貌如图 5 所示。当硝酸钙溶液滴加速度很小时,产物晶型主要是粗粒状和短棒状(图 5a);随硝酸钙溶液滴加速度的提高,纤维状和针状晶型产物增多;当加入速

度过快时,硫酸钙主要为细小的针状及短棒状,且出现团聚现象(图 5d),这是形核速率过快导致的。因此,选择 10 mL/min 为硝酸钙溶液的最佳滴加速度,此时硝酸再生率大于 95%。



(a) 0.8 mL/min

(b) 4.5 mL/min

(c) 18 mL/min

(d) 50 mL/min

图 5 不同硝酸钙滴加速度时制备硫酸钙的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of calcium sulfate synthesized at different drop accelerations of calcium nitrate solution

根据上述单因素试验结果,得出最佳工艺条件:硫酸用量为理论用量的 1.1 倍、反应温度 60 ℃、硫酸稀释比例 1:4、硝酸钙溶液滴加速度 10 mL/min。

2.3.5 综合条件试验

在最优工艺条件下进行综合条件试验,结果见表 3。可以看出,平均钙离子沉淀率为 95.8%,即硝酸再生率为 95.8%,再生硝酸浓度为 143.9 g/L,且试验结果稳定。

表 3 综合条件试验结果
Table 3 Results of comprehensive conditional experiments

序号	Ca ²⁺ 沉淀率/%	再生硝酸浓度/(g·L ⁻¹)
1	95.8	143.7
2	95.9	144.4
3	95.7	143.6
平均	95.8	143.9

3 结论

1)采用特定氟离子沉淀剂可以选择性脱除不锈钢酸洗废水中的氟,氟的脱除率可以达到 97%以上,通过加入晶种可以显著加快氟离子沉淀反应。

2)采用氧化钙梯级分离可以实现不锈钢酸洗废水中有价金属铁、镍和铬的分步沉淀,沉淀率均达到 99%以上。

3)硫酸再生硝酸/耦合制备大长径比硫酸钙晶须最佳工艺条件:硫酸用量为理论用量的 1.1 倍、反应温度 60 ℃、硫酸稀释比例 1:4、硝酸钙溶液滴加速度 10 mL/min;在最佳工艺条件下,钙离子沉淀率为 95.8%,再生硝酸浓度高达 143.9 g/L。

4)采用本技术可以消除传统工艺产出的危废渣(硫酸钙渣)的排放,实现处理不锈钢酸洗废水中有价组元的综合利用、高效再生及高值转型。

参考文献

[1]肖纪美. 不锈钢的金属学问题[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社,2006:1-3.
[2]REGEL-ROSOCKA M. A review on methods of regeneration

of spent pickling solutions from steel processing[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,177(1/2/3):57-69.
[3]吴名涛,邵大伟,郭强,等. 不锈钢酸洗废水钙钠中和沉淀与碳热还原协同处理新工艺[J]. 过程工程学报,2019. DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218323.
[4]谢昀映,谈定生,张学峰,等. 用离子交换膜从不锈钢酸洗废水中去除镍铬试验研究[J]. 湿法冶金,2018,37(6):493-496.
[5]林青山,李坤鹏,娄红春,等. 钢铁酸洗废水中酸和铁的回收[J]. 淮阴工学院学报,2018,27(1):25-29.
[6]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):1-5.
[7]杨才杰. 不锈钢酸洗废水资源化处理技术研究[D]. 南京:南京大学,2012.
[8]周光升,俞国安. 冷轧不锈钢酸洗废酸焙烧法回收工艺评述[J]. 宝钢技术,2003(增刊 1):1-2.
[9]MA B Z, YANG W J, PEI Y L, et al. Effect of activation pretreatment of limonitic laterite ores using sodium fluoride and sulfuric acid on water leaching of nickel and cobalt[J]. Hydrometallurgy,2017,169:411-417.
[10]MA B Z, YANG W J, YANG B, et al. Pilot-scale plant study on the innovative nitric acid pressure leaching technology for laterite ores[J]. Hydrometallurgy,2015,155:88-94.
[11]MA B Z, WANG C Y, YANG W J, et al. Selective pressure leaching of Fe (II)-rich limonitic laterite ores from Indonesia using nitric acid [J]. Minerals Engineering,2013,45:151-158.
[12]ZHANG Y L, WANG C Y, YANG Y Q, et al. Pressure nitric acid leaching of alkali-pretreated low-grade limonitic laterite[J]. Rare Metals,2015,34(1):64-70.
[13]马保中,杨玮娇,王成彦,等. 红土镍矿湿法浸出工艺的进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(7):1-8.
[14]马保中,杨玮娇,杨卜,等. 红土镍矿硝酸浸出液中铝的净化与分离[J]. 有色金属(冶炼部分),2015(5):15-18.
[15]王成彦,尹飞,陈永强,等. 一种高镁红土镍矿的处理方法:101289704A[P]. 2008-10-22.
[16]MA B Z, XING P, WANG C Y, et al. A novel way to synthesize calcium sulfate whiskers with high aspect ratios from concentrated calcium nitrate solution [J]. Materials Letters,2018,219:1-3.