

# Research on the Comprehensive Utilization Technology of Pickling Waste Liquid in Iron and Steel Processing Enterprises

Lijuan Zhao<sup>1</sup> Lianghuan Qu<sup>2\*</sup> Yuanhao Kang<sup>2</sup> Xianyi Yang<sup>1</sup>

1 Chongqing Wansheng Mining Area Field Scientific Observation and Research Station for Ecological Environment Protection and Restoration (Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources), Chongqing, 401120, China

2 Chongqing Huadi Capital Environmental Technology Co., Ltd., Chongqing, 401120, China

## Abstract

China is the largest producer of iron and steel and related products, iron and steel processing enterprises in the surface treatment process of pickling process will produce a huge amount of pickling waste liquid, the waste liquid is strong acid, high toxicity, if untreated directly discharged, will lead to serious environmental problems, but also waste a large amount of recyclable resources. This paper through the analysis of pickling waste liquid composition properties and its influence on the environment, combined with the current steel processing enterprises comprehensive utilization of pickling waste liquid main technology, the waste liquid pretreatment, resource recovery, waste water treatment three stages of comprehensive utilization technology path is analyzed and discussed, and the treatment model of "treating waste with waste" is put forward.

## Keywords

steel processing; pickling waste liquid; comprehensive utilization; resource recovery; Fenton reagent

## 钢铁加工企业酸洗废液综合利用技术研究

赵莉娟<sup>1</sup> 曲良焕<sup>2\*</sup> 康元昊<sup>2</sup> 杨先毅<sup>1</sup>

1. 重庆市万盛矿区生态环境保护修复野外科学观测研究站（重庆地质矿产研究院），中国·重庆 401120

2. 重庆华地资环科技有限公司，中国·重庆 401120

## 摘要

中国是钢铁及相关制品的最大生产国，钢铁加工企业在表面处理过程的酸洗工序中会产生数量巨大的酸洗废液，该废液酸性强、毒性高，若未经处理直接排放，将导致严重的环境问题，同时也浪费大量可回收资源。论文通过分析酸洗废液的成分特性及其对其环境的影响，结合当前钢铁加工企业综合利用酸洗废液的主要技术，对废液预处理、资源回收、废水处理三阶段的综合利用技术路径进行分析和探讨，并对“以废治废”的处理模式提出展望。

## 关键词

钢铁加工；酸洗废液；综合利用；资源回收；芬顿试剂

## 1 背景和意义

中国是钢铁及相关制品的最大生产国。钢铁加工企业众多，这些企业通过表面酸洗工序去除钢铁表面的氧化层、锈迹等，提高其表面质量和光洁度，改善涂层附着力，同时产生大量的酸洗废液。据统计，2019 年中国酸洗废液产生量为 9479 万吨，钢铁及加工行业约占 10.8%，超过 1000 万吨。这类废液已列入国家危险废物名录（2021 年版），如

【作者简介】赵莉娟（1991-），女，中国重庆人，硕士，工程师，从事工业废水处理研究。

【通讯作者】曲良焕（1985-），女，中国河南南阳人，本科，工程师，从事环境影响研究。

未经处理直接排放，将导致严重的环境问题，同时也浪费了大量资源。因此，研发酸洗废液的综合利用技术，对于实现钢铁加工产业的绿色可持续发展意义重大。

## 2 酸洗废液的成分特性及环境影响

钢铁加工企业酸洗废液的主要成分包括硫酸、盐酸、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  及少量锌、镍、铬等金属离子。此外，还含有少量的有机物和无机盐类物质，成分较为复杂。

作为一种强酸性、高毒性废液，未经处理的酸洗废液直接排放对环境有显著的负面影响。首先，废液中的高浓度酸会导致土壤酸化，破坏土壤结构，影响植物生长。其次，废液中的重金属离子如铁、锌等，在水体中积累会导致水体富营养化<sup>[1]</sup>。最后，废液的蒸发和渗漏还能导致大气和地下水污染。

### 3 钢铁加工企业酸洗废液的综合利用技术

对酸洗废液进行综合利用分为预处理、资源回收、剩余废液处理三个阶段：第一，去除酸洗废液里含的微量重金属和有毒有害非金属物质，保证回收利用产品质量；第二，对废酸和铁离子进行资源化回收，实现综合利用；第三，将剩余废液进一步处理达到排放标准，避免污染环境。

#### 3.1 废液预处理技术

预处理是为了去除废液中的油脂、悬浮物和部分重金属离子等杂质，以满足后续利用或处理的要求。常见方法如下：

**物理法：**通过沉淀、过滤、吸附等物理作用，去除悬浮固体和大颗粒杂质。如吸附法、膜分离法、溶剂萃取法。

**化学法：**利用化学反应改变废液中某些物质的性质，使其易于分离。如化学沉淀法、电解法、化学还原法。铁屑还原法具有以废治废、操作方便、效率高、投资少的优点。刘志成<sup>[2]</sup>采用单质铁粉与单质锌粉混合物还原法脱除钢铁企业酸洗废液中的微量重金属（铅、镉、铜、钴、镍）及非金属砷，取得良好的效果。

**生物法：**利用微生物的代谢作用，去除废液中的有机物和部分无机物。如生物絮凝法、生物吸附法、植物修复法。

#### 3.2 资源回收技术

目前国际上常用的酸洗废液资源回收方法主要有高温焙烧法、膜处理法、蒸发结晶法、离子交换法、萃取法、铁盐结晶法和“以废治废”法。

##### 3.2.1 高温焙烧法

将经过预处理和预浓缩的废液送入高温焙烧炉进行焙烧，焙烧后的气相产物经吸收后形成高浓度的再生酸。再生酸可返回用于酸洗工序，固体作为含铁原料返回烧结或炼铁工序使用。该法处理能力大、处理设备紧凑，但能耗较高，对设计、管理、控制水平和设备耐腐蚀性要求较高，维护成本较高，存在二次污染风险更适于大型企业。

##### 3.2.2 膜处理法

根据废液的成分和处理要求，选择合适的半透膜将废液中的酸和金属离子分离，能同时回收酸和有价值的金属。包括扩散渗析法、电渗析法等。

①扩散渗析：以浓度差为推动力，利用离子交换膜的选择透过性，实现对废酸和金属盐的分离。徐同文<sup>[3]</sup>等利用扩散渗析法从钛白废液中回收 $H_2SO_4$ ，成功地实现了从 $H_2SO_4$ 和 $FeSO_4$ 混合溶液与 $H_2SO_4$ 和 $Ti(SO_4)_2$ 混合溶液中分离出硫酸。

②电渗析法：通过施加外部电场，使废液内的带电离子分别向阳极膜和阴极膜移动，当废液流经这些膜时，阳离子被阳极膜截留，阴离子被阴极膜截留，而水和未带电的小分子则通过膜流动，从而实现了废液的净化，回收废液中的有价值的金属离子。朱茂森<sup>[4]</sup>等使用单张阴离子交换膜静态电渗析技术，进行了回收酸洗废水中的酸和铁的实验研

究，其中铁的回收率达到了95%。该法可高效回收废酸及金属盐，降低耗水量。但膜组件易被污染腐蚀，需要对膜组件定期维护和更换，耗电量大。

##### 3.2.3 蒸发结晶法

利用易挥发性酸的挥发性和易溶于水的特点，通过高温加热使其蒸发为酸性气体，气体经冷却后形成再生酸<sup>[5]</sup>。蒸馏残液经后续的处理达标后排放。王金保<sup>[6]</sup>等对硫酸废液采用单管填料升膜浓缩结晶法进行综合治理研究，回收了废酸液中的残余酸和亚铁盐。此法应用广泛，但能耗较高，设备投资大，对设备和管道耐腐蚀性高，对操作人员水平要求较高。

##### 3.2.4 离子交换法

将废液通过充满离子交换树脂的柱子或容器，利用离子交换树脂的选择性吸附性，废液中的离子与树脂上的离子发生置换，实现金属的回收。该法能有效分离废液中的重金属离子，能耗低，易于再生，但初始投资高，对高浓度或大量的废液，其处理能力有限，长时间使用后，树脂可能受到污染，大幅影响吸附能力，需要定期清洗或更换。

##### 3.2.5 萃取法

利用相似相溶原理及溶质在互不相溶的双组分或多组分溶液中的溶解度不同，实现组分分离。20世纪80年代，日本的川崎钢铁企业采用溶剂萃取法从不锈钢酸洗废液中分离铁<sup>[7]</sup>。该法能耗低，能有效回收金属，适合大规模生产。但设备成本高，可能产生第三相（如乳液），增加了后续分离的难度。需要选择合适的萃取剂，且某些萃取剂可能有毒或难以处理。

##### 3.2.6 铁盐结晶法

基于铁盐在水和酸中具有不同的溶解度的原理，同时回收铁盐和废酸。主要包括以下5种方法：

①浓缩—过滤—自然结晶法。

该法先将酸洗废液与铁屑充分反应后，再加热浓缩后自然冷却使铁盐析出，最后脱水烘干。该投资费用低，操作条件温和、操作简单；但处理能力有限，回收铁盐质量不高，生产周期长，更适于小型企业。

②浸没燃烧高温结晶法。

该法将酸洗废液直接喷入内通高温烟气的蒸发器，酸液水分蒸发后被浓缩，同时析出铁盐。该法热效高，再生酸的浓度高，设备费用低；但容易产生酸雾，能耗高。

③蒸汽喷射真空结晶法。

该法将温度适宜酸洗废液用雾化喷头喷射到燃烧着的火焰上，废液水分在绝热状况下蒸发后被浓缩，降温时铁盐结晶析出。该法能连续操作且安全简便、管理方便，但设备投资高，耐腐蚀性要求高，易产生二次污染。

④蒸发浓缩—冷却结晶法。

该法利用负压蒸发浓缩废液，在低温下铁盐结晶析出，得到再生酸。该法可靠高，操作条件温和，适应性强。但设

备投资高,耐腐蚀性要求较高,操作复杂。

#### ⑤调酸—冻结结晶法。

该法通过控制硫酸亚铁从废液中结晶的条件使其析出,从而回收铁盐和游离酸。该法操作方便、设备投资低、能耗低、无二次污染,适合中小企业处理硫酸酸洗废水。

#### 3.2.7 “以废制废”处理法

利用酸洗废液或者其制备的产物处理其他污染物。董树军<sup>[8]</sup>等以硫化染料为主的印染废水只需一级絮凝处理即可实现达标排放, COD<sub>Cr</sub> 去除率为 85.4%; BOD<sub>5</sub> 去除率为 78.9%, 脱色率为 98.5%。李航等<sup>[9]</sup>以钛白废酸耦合 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 制备的芬顿试剂,使生活污水处理厂剩余污泥 MLSS 减少率 29.5%,且不影响后续生化处理及水质。

### 3.3 残余废液处理技术

经过预处理和资源回收后的残余废液还需进一步处理以达到排放标准。常用方法如下:

生化法:利用微生物的代谢作用,将废液中的有机污染物转化为无害的物质,如活性污泥法、生物膜法等。

物理化学法:通过沉淀、吸附、氧化还原等物理化学作用,去除废液中的污染物,如混凝沉淀法、吸附法等。

高级氧化法:利用强氧化剂或强光照射等手段,将废液中难降解的有机物转化为易降解物质,如芬顿法、臭氧氧化法等。

## 4 结论

对钢铁加工企业酸洗废液进行综合利用,需要通过预处理、资源回收及残余废液处理三阶段配合实现。利用酸洗废液“以废治废”处理其他污染物可减少残余废液处理量,

协同处理其他污染物,达到节能降耗、降本增效的目的,同时产生巨大的环境和经济价值。

### 参考文献

- [1] 刘志成.钢铁企业酸洗废液资源化利用技术研究[D].湘潭:湘潭大学,2016.
- [2] 朱茂森,胡筱敏,夏春梅.扩散渗析法回收盐酸酸洗废水中的盐酸[J].安全与环境学报,2010(1):41-44.
- [3] 徐铜文,杨伟华.膜法回收钛白废液中硫酸的实验研究[J].水处理技术,1999,25(4):204-208.
- [4] 朱茂森.扩散渗析-电渗析法处理钢铁厂酸洗废水的研究[D].沈阳:东北大学,2011.
- [5] 胡明,张力萍,陶柏润,等.电渗析处理污酸进行酸浓缩与水回用的研究[C]//第五届全国膜分离技术在冶金工业中应用研讨会,2016.
- [6] 万金保,陶琨,王嵘.钢铁厂盐(硫)酸酸洗废液综合治理研究[J].水资源保护,2006,22(2):62-64.
- [7] Strobbe M, Luts P, Vermeiren C. Elemental chlorine-free conversion of waste HCl liquor by oxidation and concentration to form aqueous ferric chloride solution: EP, EP 0968961 A2 [P]. 2000.
- [8] 董树军,李金玲,刘欣.利用钢铁酸洗废液处理印染废水的研究[J].河北化工,1994(4):59-62.
- [9] 李航,张太亮,吕利平.钛白废酸耦合H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>制备芬顿试剂对剩余污泥的减量研究[J].现代化工,2017(7).