

Research on the Technology for the Recovery and Reuse of Iron and Zinc in Hot-Dip Galvanizing Waste Acid

Jinyue Tang Birong Hu

Shaanxi Xintiandi Solid Waste Comprehensive Disposal Co., Ltd., Xianyang, Shaanxi, 713201, China

Abstract

At present, the waste acid of hot-dip galvanizing plant mainly comes from the following two mixed acids: on the one hand, it is the waste acid produced by pickling the steel surface before the hot-dip galvanizing; On the other hand is the unqualified galvanized products back wash off the surface coating (that is, to remove zinc treatment) produced waste acid. The main components of this type of waste acid are zinc chloride, ferrous chloride, ferric chloride and hydrochloric acid. Direct discharge will not only cause environmental pollution, but also directly cause a great waste of zinc and iron resources. It is of great significance to study the recycling of zinc and iron.

Keywords

hot-dip galvanizing waste acid; zinc recovery; iron and zinc separation; zinc hydroxide

热镀锌废酸中铁锌回收再利用的技术研究

唐金月 胡碧荣

陕西新天地固体废物综合处置有限公司, 中国·陕西 咸阳 713201

摘要

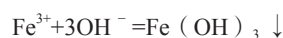
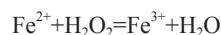
目前, 热镀锌厂废酸主要来源于以下两方面的混合酸: 一方面是在热镀开始前, 对钢铁表面进行酸洗处理, 产生的废酸; 另一方面是将镀锌不合格的产品反洗掉表面镀层(即退锌处理)产生的废酸。此类废酸的主要成分为氯化锌、氯化亚铁、氯化铁和盐酸。直接排放不仅会造成环境污染, 还直接造成锌、铁资源的极大浪费。通过研究回收再利用锌、铁具有重要的意义。

关键词

热镀锌废酸; 锌回收; 铁锌分离; 氢氧化锌

1 实验原理

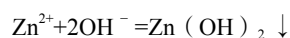
1.1 铁回收



水溶液中, Fe^{2+} 开始沉淀的 pH 约为 7.5, 完全沉淀的 pH 约为 9.5; Zn^{2+} 开始沉淀的 pH 约为 6.5, 完全沉淀的 pH 约为 8.5; Fe^{3+} 开始沉淀的 pH 约为 2.5, 完全沉淀的 pH 约为 3.5。

根据上述沉淀 pH 范围可知, Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 沉淀的 pH 范围非常接近, 而 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 沉淀的 pH 范围差别很大。为了保证铁能够除尽, 且不至于在除 Fe^{2+} 时将 Zn^{2+} 沉掉, 首先将 Fe^{2+} 完全氧化成 Fe^{3+} 。再根据 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 沉淀 pH 的巨大差异, 先进行除铁^[2]。

1.2 锌回收



Zn^{2+} 开始沉淀的 pH 约为 6.5, 完全沉淀的 pH 约为 8.5。

调节 pH 到 8.5 左右, 得到沉淀主要成分为氢氧化锌。

2 实验步骤

2.1 小试试验

2.1.1 铁回收

①取聚丙烯酰胺 1g, 蒸馏水 1000ml, 将其配制成 0.1% 的聚丙烯酰胺溶液。

②取氧化钙 (TECH, wt%=80%) 95g, 水 285g, 将其配制成 wt%=25% 的氢氧化钙溶液。

③取 1000g 废电镀槽液 (比重 1.263) 于 5L 烧杯中, 打开搅拌。向烧杯中缓慢加入①中配置好的聚丙烯酰胺, 目的是提高铁泥沉渣的絮凝效果, 方便后面过滤。

④将输液管与输液袋连接好, 输液管一端插入输液袋中, 一端插入 5L 烧杯中, 量取 300ml 双氧水 (20%), 倒入输液

袋中，利用输液管控制双氧水加入速度。大约 20min 滴完，总反应时间为 30min，反应完成之后，此时溶液为深黑色的氯化铁与氯化锌混合液，此时溶液 pH 小于 1^[3]。

⑤待双氧水反应完全后，向上述溶液中缓慢加入氢氧化钙溶液，调节 pH 至 3.5。充分反应后，取小样过滤：若溶液呈黄褐色，再向原溶液中加入氢氧化钙溶液，微调 pH，直至滤液无色；若溶液呈无色，加入 0.1mol/L 的硫氰酸钾溶液，若溶液变为血红色，则向原溶液加入双氧水直至变为无色，进行下一步反应。

⑥完全除铁后，将溶液进行过滤。滤渣（氢氧化铁）呈砖红色，滤液（氯化锌溶液）无色透明。

2.1.3 小试实验数据

表 1 小试验数据

序号	铁泥(湿)	铁泥含水率	产品质量 Fe	铁提取率	二次滤液 CODmg/L	二次滤液 C _a CL ₂ (wt%)	二次滤液(L)
第一组	657g	68.23%	11.52%	78.7%	2300	25.2	3.37
第二组	791g	64.81%	10.55%	86.9%	2600	26.9	3.80
第三组	1400g	66.89%	11.67%	87.1%	1800	21.4	8.30
第四组	1580g	68.47%	8.18%	68.9%	2700	18.8	6.30
第五组	1329g	63.60%	11.87%	83.9%	2400	24.3%	9.30

序号	废酸质量	H ₂ O ₂ 加入量	氧化钙加入量(一次)	氧化钙加入量(二次)	锌泥(湿)	锌泥含水率	产品质量 Zn	锌提取率
第一组	1000g	350ml	90g	45g	437g	68.8%	16.1%	62.1%
第二组	1000g	400ml	90g	45g	355g	56.3%	22.1%	69.4%
第三组	2000g	780ml	175g	100g	716g	62.3%	16.7%	52.2%
第四组	2000g	800ml	170g	100g	553g	46.8%	21.3%	52.1%
第五组	2000g	780ml	170g	110g	571g	44.9%	40.3%	89.3%

2.1.4 实验结论

根据铁锌沉淀 pH 的差异，从热镀锌废酸中分离铁和锌，生产氢氧化铁、氢氧化锌和氯化钙的基本思路在理论上完全可行。若要在工业中实践，需进行下一步中试试验，以确定物料平衡和收益分析。

2.1.5 工艺流程图

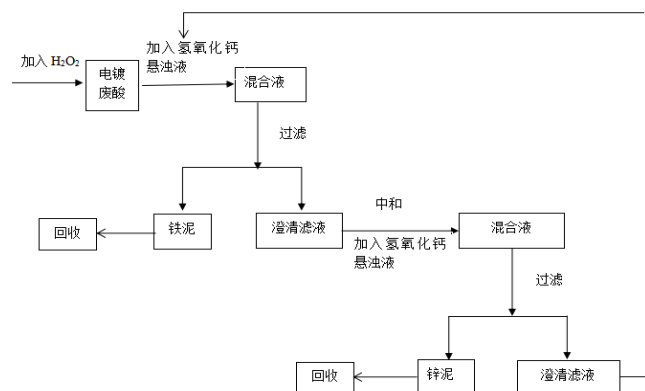


图 1 工艺流程图

2.1.2 锌回收

①取氧化钙 (TECH, wt%=80%) 45g, 水 135g, 将其配制成 wt%=25% 的氢氧化钙溶液。

②向上述氯化锌溶液中缓慢加入配置好的氢氧化钙溶液，实时监测溶液 pH，调节 pH 到 8.5-9。此时，会有少量氨味溢出。pH 最高不得超过 11，否则锌会返溶。而且，pH 过高，一是造成氧化钙的浪费，二是由于氢氧化钙沉在锌泥中，降低锌的品位。

③待 pH 稳定后，进行压滤。得到澄清滤液（氯化钙溶液）和灰白色沉淀（氢氧化锌）。

2.2 中试试验

2.2.1 实验过程

在小试试验的基础上，进行中试试验。实验过程调整情况如下：

①在 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺ 的过程中，除了加入双氧水，还通入了压缩空气。由于压缩空气中氧气的存在，双氧水的消耗量比根据小试试验按比例推算节省了 2/3。因此，在实际生产过程中，可通入压缩空气，节省双氧水，从而降低物料成本。

②小试时先加双氧水，再调 pH。中试时，因 pH 过低，加入双氧水会有大量泡沫出现。一方面双氧水不能得到有效利用，另一方面容易造成冒槽。所以选择先回调 pH，再加双氧水。

2.2.2 中试试验数据

①物料加入 (单位: kg)

表 2

含锌废酸	300kg	锌: 111200mg/l, 铁: 146700mg/l
双氧水	42kg	浓度 27%
氧化钙	54.4kg	
聚丙烯酰胺	0.1kg	
水	191.2kg	

②产品产出(单位: kg)

表 3

铁泥(氢氧化铁, 湿)	135.3kg	湿基, 铁: 21.02%, 锌: 5.96%
锌泥(氢氧化锌, 湿)	98.3kg	湿基, 含水: 62.7%, 锌: 17.53%, 氯: 7%
废液(氯化钙溶液)	251.5kg	氯化钙: 33.02%, 重金属: 无, 钾钠镁: 无

2.2.3 实验分析

①通过中试试验数据分析, 加入和产出物料基本平衡。

②氢氧化铁(铁泥)湿基铁含量 21.02%, 锌含量 5.96%。

为了提高锌的收率, 建议将铁泥按照固液(pH3.5的盐酸酸水)比 1:1 进行搅洗, 洗水混入氯化锌溶液, 进一步沉锌。

③氢氧化锌(锌泥)湿基含锌 17.53%, 含氯 7%。由于氢氧化锌生产氧化锌过程中氯离子越低越好, 所以建议将氢氧化锌泥按照固液(清水)比 1:1 进行搅洗, 洗水混入氯化钙溶液进入三效蒸发。

④氯化钙溶液含氯化钙 33.02%, 且无其他有害离子。已

经属于高浓度氯化钙溶液, 经三效蒸发产出氯化钙产品, 外售或厂区回用。

3 结论

(1) 通过该试验得出的热镀锌废酸中铁锌回收再利用工艺, 切实可行, 操作简单, 三废少, 副产品可得到有效利用。

(2) 产出的氢氧化铁(铁泥)可通过废工业盐酸溶解, 得到氯化铁溶液, 作为生产三氯化铁净水剂的原料, 进而实现铁的分离和回收再利用。

(3) 产出的氢氧化锌(锌泥)一方面可通过盐酸返溶再次回到热镀锌工段, 另一方面可通过高温焙烧生产氧化锌。

(4) 工业氯化钙具有较高的吸水性、高保温性、高溶解热等特性, 可用于公路除冰剂和融雪剂; 氯化钙还能加速混凝土硬化和增加建筑砂浆的耐寒能力, 是优良的建筑防冻剂。

参考文献

- [1] 冯宁宁, 陈俊伊, 高小青. 浅谈金属腐蚀与防护方式[J]. 中国化工贸易, 2017(09):217-219.
- [2] 王硕. 减少热镀锌废水排放的工艺技术[J]. 表面工程资讯, 2013(04):13-14.
- [3] 刘苗. 金属酸洗废液资源化处理技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.