



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105671572 B

(45)授权公告日 2019.01.11

(21)申请号 201610120789.3

(22)申请日 2016.03.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105671572 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(73)专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

(72)发明人 雷乐成 杨彬 李中坚

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公

司 33200

代理人 张法高

(51)Int.Cl.

G23G 1/36(2006.01)

(56)对比文件

刘俏等.“酸洗废液的再生循环使用”.《辽宁
化工》.1991,(第1期),第48-51页.

审查员 刘莉

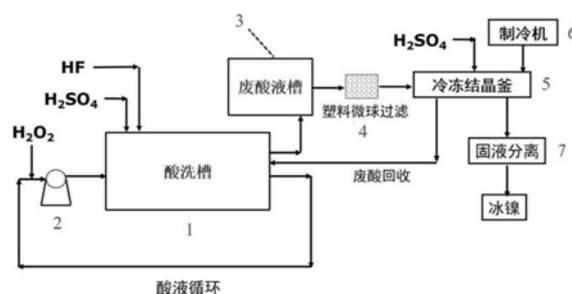
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

基于Fenton氧化的钢材酸洗液循环利用装
置及其工艺

(57)摘要

本发明公开了一种基于Fenton氧化的钢材酸洗液循环利用装置及其工艺。酸洗槽通过循环泵实现酸洗液的循环；酸洗槽依次与废酸液槽、塑料微球过滤、冷冻结晶釜和固液分离装置相连；冷冻结晶釜与制冷机相连，冷冻结晶釜或固液分离装置通过回流管路与酸洗槽相连。酸洗液以H₂SO₄为基础酸，以Fenton试剂作为氧化剂，以HF作为渗透剂。通过提高酸液硫酸浓度和降低温度，对废液中的金属硫酸盐进行结晶析出，通过固液分离技术回收金属硫酸盐，并制成可出售的冰镍，废酸液中的游离酸汇集后循环回流至酸洗槽中。本发明具有不含硝酸，彻底解决了酸洗车间冒黄烟，以及废水含氮等一系列环境问题，并通过金属的回收和废酸的循环利用，具有良好的经济效益。



CN 105671572 B

1. 一种基于Fenton氧化的钢材酸洗液循环利用工艺,其特征在于,该工艺采用钢材酸洗液循环利用装置实现,该装置包括酸洗槽、循环泵、废酸液槽、塑料微球过滤、冷冻结晶釜、制冷机和固液分离装置;酸洗槽用于盛放酸洗液并进行钢材酸洗;酸洗槽通过循环泵实现酸洗液的循环;酸洗槽依次与废酸液槽、塑料微球过滤、冷冻结晶釜和固液分离装置相连;冷冻结晶釜与制冷机相连并由制冷机供冷,固液分离装置通过回流管路与酸洗槽相连,所述的固液分离装置采用离心机;所述工艺的步骤如下:酸洗槽中酸洗液以 H_2SO_4 为基础酸,以Fenton试剂作为氧化剂,以HF作为渗透剂,开启酸液循环泵使Fenton试剂能够充分与钢材接触反应,提高酸洗效率;当酸洗液中金属含量达到限定浓度30%后,关停循环泵,将酸洗液流至废酸液槽,通过塑料微球过滤除去大颗粒杂质,然后用泵输送至冷冻结晶釜,通过加入浓硫酸提高酸液酸度至25%,同时开启制冷机降低酸液的温度至 $-4^{\circ}C$ 进行结晶,结晶时间为4h;结晶完成之后,将结晶过程中分离的固相的结晶体和液相的混合液一同输送至离心机进行固液分离,最终将得到金属硫酸盐固体制成冰镍,而酸洗废液循环回流至酸洗槽中。

2. 如权利要求1所述的基于Fenton氧化的钢材酸洗液循环利用工艺,其特征在于所述的冷冻结晶釜内布置聚四氟乙烯盘管,盘管连接制冷机调节结晶温度,釜内配置温度计,温度计需用聚四氟乙烯套管保护,套管内装乙二醇液体。

基于Fenton氧化的钢材酸洗液循环利用装置及其工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及金属表面处理酸洗液,尤其涉及一种钢材酸洗液循环利用装置及其工艺。

背景技术

[0002] 钢材通过热轧制成各种板材和型材时,在高温条件下其表面会被空气中的 O_2 氧化,产生黑色、黄色的紧密氧化层。无论是为了提高钢材的外观和耐蚀性,还是为了后续的冷轧、拉拔、涂层或覆层等加工工序,都必须对其进行酸洗处理。通常采用混酸酸洗工艺去除表层的氧化铁皮,酸液主要包括 HNO_3 、 HF 、 HCl 、 H_2SO_4 等,浓度范围为5~20%。为提高酸洗速度,酸液的酸浓度通常会较高,同时会对其进行加温,其温度范围为40~80℃。金属及金属氧化物与高温强酸酸洗液发生剧烈的化学反应,气体和水蒸气在上升过程中携带易挥发的酸性气体而产生大量酸性气溶胶态污染物,即为酸雾。特别是采用 HNO_3 酸洗时,会产生严重的黄烟现象。若不采取有效的处理措施,对操作工人造成身体伤害,同时对车间设备造成严重的腐蚀。另外,酸雾直接外排还会产生严重的烟囱“黄龙”现象,将对周围环境、人民群众的身心健康以及其它动植物产生严重的危害。

[0003] 随着酸洗的过程,金属氧化物不断溶解而进入酸洗液中。原来酸洗液中的氢离子逐渐被金属盐所代替,酸的浓度逐渐降低,金属盐浓度随之升高,因而酸洗液溶解氧化物的速度逐渐减慢,需要不断排出废液,补给新的酸洗液,从而产生了大量含有重金属的酸洗废液。使用 HNO_3 作为酸洗液时,使得酸洗过程中还会产生含有大量的硝酸根离子的酸洗废水,其中总氮浓度非常高,不能满足越来越严格的环境排放要求。废水脱氮处理一直是环境领域的难点,同时也要花费大量的处理成本含氮废水。目前一般在对污水进行处理的过程中只是对氮的形态上做了转化,并未真正将氮从环境中去除,不同形态氮污染物的过量存在都是导致水体富营养化的直接因素,因此未能彻底解决水体富营养化问题。国家环境保护部于2008年先后公布了制浆造纸、制药等13项含有水污染物特别排放限值的国家排放标准,针对不同行业制定了更加严格的氮污染物排放标准。在这些标准中除了氨氮之外,都设定了总氮的控制指标。因此,以 HNO_3 为酸洗液主要成分受到了严重挑战。

[0004] 采用传统的混酸酸洗工艺,例如 HNO_3+HF 酸洗工艺,酸洗废液中主要含金属硝酸盐,目前国内外钢材酸洗废液主要处理方法有:中和沉淀法,蒸发法,电解法,溶媒萃取法,焙烧法,活性炭吸附法,离子交换树脂法等。这些酸洗废液绝大部分都以中和沉淀的方式形成了酸洗污泥堆放处置,这不仅对生态环境和人类健康造成巨大压力,同时也是一种巨大的资源浪费。少数企业采用树脂交换等方法对废水中的废酸进行回收利用,但仍存在回收效率低,回收成本高,以及酸洗污泥中仍含有大量的重金属等问题,并没有完全解决酸洗液的循环利用,实现酸洗工艺的资源化。

发明内容

[0005] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种基于Fenton氧化反应的钢材酸洗

液循环利用装置。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种基于Fenton氧化的钢材酸洗液循环利用装置,包括酸洗槽1、循环泵2、废酸液槽3、塑料微球过滤4、冷冻结晶釜5、制冷机6和固液分离装置7;酸洗槽1用于盛放酸洗液并进行钢材酸洗;酸洗槽1通过循环泵2实现酸洗液的循环;酸洗槽1依次与废酸液槽3、塑料微球过滤4、冷冻结晶釜5和固液分离装置7相连;冷冻结晶釜5与制冷机6相连并由制冷机6供冷,冷冻结晶釜5或固液分离装置7通过回流管路与酸洗槽1相连。

[0008] 作为优选,所述的冷冻结晶釜5内布置聚四氟乙烯盘管,盘管连接制冷机6调节结晶温度,釜内配置温度计,温度计需用聚四氟乙烯套管保护,套管内装乙二醇液体。

[0009] 本发明的另一目的在于提供一种基于Fenton氧化的钢材酸洗液循环利用工艺,具体为:酸洗废液通过提高硫酸浓度和降低温度,对酸洗废液中的金属硫酸盐进行结晶析出,通过固液分离技术回收金属硫酸盐,酸洗废液中的游离酸汇集后循环回流至酸洗槽中,从而实现金属的回收和废酸的利用。

[0010] 作为优选,所述的钢材为不锈钢和碳钢。

[0011] 作为优选,所述的酸洗废液为以 H_2SO_4 为基础酸,以Fenton试剂作为氧化剂,以HF作为渗透剂的酸洗液经过酸洗过程后形成的废液。进一步的,所述的Fenton试剂为酸洗过程添加的过氧化氢和钢材酸洗过程中所产生的 Fe^{2+} 离子所组成过氧化氢。

[0012] 作为优选,所述的酸洗废液中金属含量为10%~30%。

[0013] 作为优选,对酸洗废液中的金属硫酸盐进行结晶析出的过程中,硫酸浓度控制在15%~30%,温度控制在 $-4^{\circ}C \sim 4^{\circ}C$,结晶时间控制在3~6h。结晶可在冷冻结晶釜中进行。

[0014] 作为优选,所述的固液分离技术为离心或者压滤处理单元,其中离心机的转速控制在1000转/分~3000转/分,压滤机的操作压力控制在0.2MPa~0.5MPa。

[0015] 上述优选方案中的技术特征,在没有冲突或矛盾的情况下均可进行相互组合,不作为限定。

[0016] 基于上述装置,本发明还提供了另一种更具有经济性、综合性的基于Fenton氧化的钢材酸洗液循环利用工艺,步骤如下:酸洗槽中酸洗液以 H_2SO_4 为基础酸,以Fenton试剂作为氧化剂,以HF作为渗透剂,开启酸液循环泵使Fenton试剂能够循环以充分与钢材接触反应,提高酸洗效率;当酸洗液中金属含量达到限定浓度后,关停循环泵,将酸洗液流至废酸液槽,通过塑料微球过滤除去大颗粒杂质,然后用泵输送至冷冻结晶釜,通过加入浓硫酸提高酸液酸度,同时开启制冷机降低冷冻结晶釜中酸液的温度进行结晶;结晶完成之后,将结晶过程中分离的固相的晶体和液相的混合液一同输送至离心机或压滤机进行固液分离,最终将得到金属硫酸盐固体制成冰镍,而分离出来的液相酸洗废液循环回流至酸洗槽中。

[0017] 上述钢材酸洗液循环利用工艺均基于Fenton氧化反应的钢材酸洗工艺进行开发的。该钢材酸洗工艺的特点是在较高温度条件下, H_2SO_4 能够溶解部分金属氧化物,加入的 H_2O_2 与酸洗液中的 Fe^{2+} 形成Fenton试剂,在HF和润湿剂同时作用下,较高电负性的 $\cdot OH$ 自由基能够穿过致密的氧化铁皮外层,进入浮氏体层并与其进行快速氧化反应,反应过程中产生大量的 H_2 能够将氧化皮撕裂并快速剥离。随着酸洗的进行,酸洗废液中主要含有HF、 H_2SO_4 等废酸,以及Ni、Cr和Fe等金属硫酸盐。利用金属硫酸盐的溶解度随温度降低而减小的原理,在低温时将金属硫酸盐通过结晶析出。经固液分离废液中绝大部分的金属硫酸盐得到

回收,并制成冰镍可出售,剩下液相包括废液中的游离酸,调浓度加入的浓硫酸,及少量的金属硫酸盐,仍可回到酸洗槽使用。这样达到既从废液中回收了有用的资源,又防止酸洗废液的排放造成对环境的污染的目的。

[0018] 本发明的钢材酸洗方法以 H_2SO_4 为基础酸,不含硝酸,彻底解决了酸洗车间冒黄烟,以及废水含氮等一系列环境问题。基于该方法设计的钢材酸洗液循环利用工艺实现了金属的回收和废酸的循环利用,具有良好的经济效益。

具体实施方式

[0019] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步阐述和说明。本发明中各个实施方式的技术特征在没有相互冲突的前提下,均可进行相应组合。

[0020] 为了实现本发明的循环回收利用工艺,本发明根据工艺流程设计了一套循环利用装置。如图1所示,装置包括酸洗槽1、循环泵2、废酸液槽3、塑料微球过滤4、冷冻结晶釜5、制冷机6和固液分离装置7。酸洗槽1用于盛放酸洗液并进行钢材酸洗工艺,酸洗槽1中的酸洗液通过循环泵2进行循环,使钢材能够与酸洗液充分接触。酸洗槽1依次与废酸液槽3、塑料微球过滤4、冷冻结晶釜5和固液分离装置7相连,当酸洗工艺结束,便将酸洗废液排入废酸液槽3进行酸洗液循环回收工艺。冷冻结晶釜5内布置聚四氟乙烯盘管,盘管连接制冷机6调节结晶温度,釜内配置温度计,温度计需用聚四氟乙烯套管保护,套管内装乙二醇液体。冷冻结晶釜5中结晶后分为固相和液相,固相用于固液分离,液相经过调节后重新回流至酸洗槽1。固相和液相也可全部排入固液分离装置7进行分离后,再将液相经过调节后排入酸洗槽1。

[0021] 基于该装置,提供若干个实施例,以进一步理解本发明。实施例中未记载的技术特征,可参照发明内容部分,按实际情况进行调整。

[0022] 实施例1:配制 $1m^3$ 酸洗液,开启酸液循环泵、双氧水计量泵,待酸洗液混合均匀后放入未经处理的不锈钢钢材,连续酸洗一定数量后,待酸洗液中金属含量达到10%后,关停循环泵,停止酸洗,将酸洗液排入废酸洗槽,经塑料小球过滤后,用泵输送至结晶釜。补充浓硫酸使硫酸浓度达到20%,开启制冷机将酸液温度降至 $0^{\circ}C$,结晶时间为4h,经离心机固液分离后,得到约60kg的金属硫酸盐晶体,其中镍的含量约为2.2%。含少量金属高含硫酸的酸洗液,回流至酸洗槽,重新按比例配置酸洗液。

[0023] 实施例2:配制 $1m^3$ 酸洗液,开启酸液循环泵、双氧水计量泵,待酸洗液混合均匀后放入未经处理的不锈钢钢材,连续酸洗一定数量后,待酸洗液中金属含量达到15%后,关停循环泵,停止酸洗,将酸洗液排入废酸洗槽,经塑料小球过滤后,用泵输送至结晶釜。补充浓硫酸使硫酸浓度达到25%,开启制冷机将酸液温度降至 $-2^{\circ}C$,结晶时间为3h,经离心机固液分离后,得到约120kg的金属硫酸盐晶体,其中镍的含量约为3.5%。含少量金属高含硫酸的酸洗液,回流至酸洗槽,重新按比例配置酸洗液。

[0024] 实施例3:配制 $1m^3$ 酸洗液,开启酸液循环泵、双氧水计量泵,待酸洗液混合均匀后放入未经处理的不锈钢钢材,连续酸洗一定数量后,待酸洗液中金属含量达到25%后,关停循环泵,停止酸洗,将酸洗液排入废酸洗槽,经塑料小球过滤后,用泵输送至结晶釜。补充浓硫酸使硫酸浓度达到20%,开启制冷机将酸液温度降至 $-4^{\circ}C$,结晶时间为4h,经离心机固液分离后,得到约200kg的金属硫酸盐晶体,其中镍的含量约为4.5%。含少量金属高含硫酸的

酸洗液,回流至酸洗槽,重新按比例配置酸洗液。

[0025] 实施例4:配制1m³酸洗液,开启酸液循环泵、双氧水计量泵,待酸洗液混合均匀后放入未经处理的不锈钢钢材,连续酸洗一定数量后,待酸洗液中金属含量达到30%后,关停循环泵,停止酸洗,将酸洗液排入废酸洗槽,经塑料小球过滤后,用泵输送至结晶釜。补充浓硫酸使硫酸浓度达到25%,开启制冷机将酸液温度降至-4℃,结晶时间为4h,经离心机固液分离后,得到约250kg的金属硫酸盐晶体,其中镍的含量约为5.2%。含少量金属高含硫酸的酸洗液,回流至酸洗槽,重新按比例配置酸洗液。

[0026] 实施例5:配制1m³酸洗液,开启酸液循环泵、双氧水计量泵,待酸洗液混合均匀后放入未经处理的碳钢钢材,连续酸洗一定数量后,待酸洗液中金属含量达到20%后,关停循环泵,停止酸洗,将酸洗液排入废酸洗槽,经塑料小球过滤后,用泵输送至结晶釜。补充浓硫酸使硫酸浓度达到30%,开启制冷机将酸液温度降至2℃,结晶时间为6h,经离心机固液分离后,得到约120kg的金属硫酸盐晶体。含少量金属高含硫酸的酸洗液,回流至酸洗槽,重新按比例配置酸洗液。

[0027] 实施例6:配制1m³酸洗液,开启酸液循环泵、双氧水计量泵,待酸洗液混合均匀后放入未经处理的不锈钢钢材,连续酸洗一定数量后,待酸洗液中金属含量达到20%后,关停循环泵,停止酸洗,将酸洗液排入废酸洗槽,经塑料小球过滤后,用泵输送至结晶釜。补充浓硫酸使硫酸浓度达到25%,开启制冷机将酸液温度降至-3℃,结晶时间为4h,经离心机固液分离后,得到约160kg的金属硫酸盐晶体,其中镍的含量约为3.8%。含少量金属高含硫酸的酸洗液,回流至酸洗槽,重新按比例配置酸洗液。

[0028] 实施例7:配制1m³酸洗液,开启酸液循环泵、双氧水计量泵,待酸洗液混合均匀后放入未经处理的不锈钢钢材,连续酸洗一定数量后,待酸洗液中金属含量达到25%后,关停循环泵,停止酸洗,将酸洗液排入废酸洗槽,经塑料小球过滤后,用泵输送至结晶釜。补充浓硫酸使硫酸浓度达到20%,开启制冷机将酸液温度降至4℃,结晶时间为6h,经离心机固液分离后,得到约140kg的金属硫酸盐晶体,其中镍的含量约为0.8%。含少量金属高含硫酸的酸洗液,回流至酸洗槽,重新按比例配置酸洗液。

[0029] 实施例8:配制1m³酸洗液,开启酸液循环泵、双氧水计量泵,待酸洗液混合均匀后放入未经处理的碳钢钢材,连续酸洗一定数量后,待酸洗液中金属含量达到15%后,关停循环泵,停止酸洗,将酸洗液排入废酸洗槽,经塑料小球过滤后,用泵输送至结晶釜。补充浓硫酸使硫酸浓度达到20%,开启制冷机将酸液温度降至-2℃,结晶时间为3h,经离心机固液分离后,得到约90kg的金属硫酸盐晶体。含少量金属高含硫酸的酸洗液,回流至酸洗槽,重新按比例配置酸洗液。

[0030] 以上所述的实施例只是本发明的较佳的方案,然其并非用以限制本发明,凡采取等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案,均落在本发明的保护范围内。

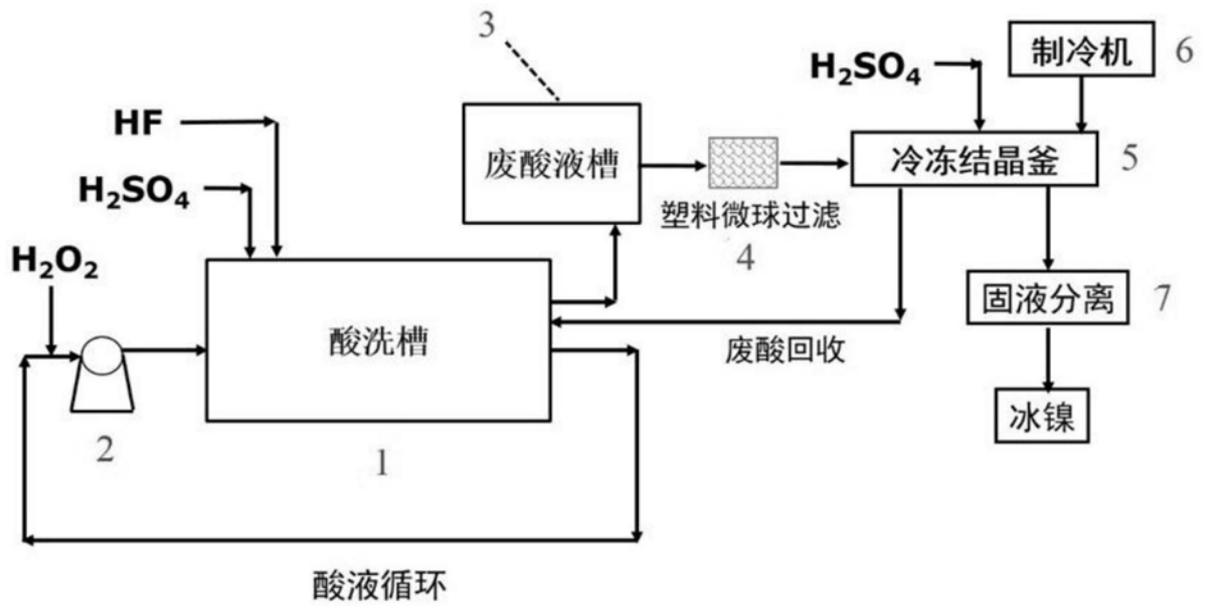


图1