

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.04.012

不锈钢酸洗废水蒸发结晶渣中铁镍铬的分离与回收

李衍林¹ 李旻廷² 魏昶² 李兴彬² 邓志敢²

(1. 云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655011;

2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要: 针对不锈钢酸洗废水蒸发结晶渣含铁、硫酸、镍和铬的特点, 采用溶解—结晶—纯化工艺, 实现结晶渣中铁与镍铬的分离。研究表明, 结晶渣中铁主要以 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形式存在; 温度和初始铁浓度是影响硫酸亚铁结晶效率和纯度的重要因素, 随着结晶温度降低和初始铁浓度的增加, 结晶效率随之升高, 但其纯度有所降低; 在溶解温度 $64\text{ }^\circ\text{C}$, I 段和 II 段结晶温度分别为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $5\text{ }^\circ\text{C}$, I 段和 II 段结晶时间为 30 min , 搅拌转速 300 r/min 的条件下, 可获得湿基纯度 93% 的硫酸亚铁初级产品; 该产品通过重溶—再结晶的纯化处理后, 制备得到符合国标 GB/T 10531—2016 II 类要求的硫酸亚铁产品; 溶解—结晶过程的结晶母液通过蒸发—冷冻结晶—中和—蒸发工艺制备硫酸钠, 可获得含镍 4% 的提镍原料和纯度为 99.42% 的无水硫酸钠。

关键词: 硫酸亚铁; 镍; 结晶; 纯化; 分离回收

中图分类号: X756; TF111.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2021)04-0071-08

Separation and recovery of iron, nickel and chromium from evaporative crystalline product of spent pickling solutions from stainless steel processing

LI Yan-lin¹ LI Min-ting² WEI Chang² LI Xing-bin² DENG Zhi-gan²

(1. Yunnan Chihong Zn&Ge Co. Ltd., Qujing 655011, Yunnan, China;

2. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In view of characteristics that crystal produced from stainless steel pickling wastewater evaporative crystallization contains iron, nickel, chromium and sulfuric acid, the process of dissolution-recrystallization-purification was carried out to separate iron and nickel and chromium in crystal. The results show that iron in crystal mainly exists in form of $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Temperature and initial concentration of iron are the important factors for crystallization efficiency and purity of ferrous sulfate. With drop of crystallization temperature and increase of initial iron concentration, crystallization efficiency of iron rises, but ferrous sulfate purity reduces. The ferrous sulfate primary product of wet base purity of 93% is obtained under the conditions of solution temperature of $64\text{ }^\circ\text{C}$, crystallization temperature of step I and step II of $30\text{ }^\circ\text{C}$ and $5\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, both crystallization time of step I and step II of 30 min , and speed of agitator of 300 r/min . The primary product is purified through resolution-recrystallization to prepare ferrous sulfate product meeting Chinese standard GB/T 10531—2016 type II. Materials of Ni 4% and anhydrous sodium sulfate with purity of 99.42% are prepared from crystallization mother liquor by evaporation concentration-freeze crystallization-neutralization-preparation of sodium sulfate through evaporation.

Key words: ferrous sulfate; nickel; crystallization; purification; separation and recovery

收稿日期: 2020-12-28

第一作者: 李衍林, 高级工程师, 主要从事湿法冶金研究。

E-mail: chxzlyl@163.com

通信作者: 李旻廷, 副教授; E-mail: liminting@163.com

不锈钢因其优良的耐腐蚀性和良好的外观而被广泛应用。酸洗是不锈钢生产加工过程必不可少的环节^[1]。一般, 首先用硫酸除去表面的氧化铁皮,

然后用硝酸和氢氟酸混酸进行酸洗。随着酸洗过程的进行,酸洗液中游离酸越来越少,反应生成硫酸盐越来越多。当酸洗液中金属浓度达到 50~60 g/L 时,金属盐将从酸洗液中结晶析出,此时就必须清洗或更换酸洗槽^[2]。因此,酸洗废水中含有大量 Fe^{2+} 及游离酸,同时含有少量 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 等。该酸性废水是对环境污染严重和对人类危害大的工业废水之一,必须对其进行处理。

目前国内外主要有三类处理方法:1)单纯酸回收技术^[3-5],如扩散渗析法、双极膜电渗析法、蒸发法、树脂吸附法等;2)金属离子回收技术^[6-9],主要是选择性沉淀法、析晶法;3)酸和金属离子联合回收技术^[10-13],如热解法、纳滤—结晶法等。不管采用何种工艺,酸性废水回收再生后均形成两种产物,一种是脱除大部分重金属的处理后液,处理后液或排放或返回循环使用;另一种是重金属的浓缩产物(称为“盐泥”),通常含镍、铬等金属,被认为是危险废物。由于该盐泥中硫酸亚铁产品纯度低、杂质含量高,不能直接作为产品对外销售,盐泥的堆存将对环境造成潜在的威胁;另一方面,作为危废处置时,由于处置费用较高,给企业带来了巨大的经济压力。因此,必须对盐泥进行进一步处理,以实现盐泥的资源化利用或无害化处理。

目前,关于该蒸发结晶渣中铁和镍的分离回收处理鲜有报道。张克宇等^[14-15]采用结晶的方法处理钛白副产物—硫酸亚铁,通过多次溶解结晶后,制备得到了符合国标 GB/T664—2011《化学试剂七水合硫酸亚铁》要求的硫酸亚铁产品。但该研究并不涉及其他有价金属(如镍、铬等)的综

合回收。马保中等^[16]对不锈钢酸洗废水有价组分进行梯级分离、钙以硫酸钙晶须形式回收。结果表明,铁、镍和铬的选择性沉淀率均超过 99.9%,再生硝酸浓度超过 143 g/L,硝酸再生率超过 95%。

本研究对象蒸发结晶渣是不锈钢硫酸酸洗废水采用减压蒸发的方法处理后得到的一种含铁、镍、铬、锰等硫酸盐的混合结晶物。针对该结晶渣中含有大量的铁和游离酸以及一定量镍的特点,将结晶渣溶解以配制接近饱和的硫酸亚铁溶液,利用同离子效应(结晶渣中含有大量的硫酸)进行冷却结晶,制备硫酸亚铁初级产品;然后再通过产品纯化,制备得到符合国标 GB/T 10531—2016 II 类要求的水处理剂硫酸亚铁产品。上述处理实现了大部分铁与镍铬等的分离,为后续镍的回收创造了较好条件,得到的结晶母液用于后续镍的回收。本文重点研究硫酸亚铁产品的制备,考察结晶温度、时间、初始铁浓度和结晶方式对硫酸亚铁结晶效率和纯度的影响。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

实验原料为某钢铁企业的硫酸酸洗废水通过减压蒸发后得到的结晶渣,其主要成分见表 1。从表 1 可知,结晶渣含铁 23.27%、镍 0.5%、锰 2.31%、游离硫酸含量达到 8.65%,结晶渣中的铁和镍具有一定的回收价值。结晶渣中的铁主要以 $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式存在。

表 1 实验原料的主要化学成分

组分	Ni	Mn	Cr	Fe	Cu	Na	Al_2O_3	H_2SO_4	H_2O
含量	0.50	2.31	0.40	23.27	0.036 4	0.112	<0.50	8.65	6.92

实验试剂包括去离子水、NaOH、硫酸、盐酸、磷酸、重铬酸钾、氯化汞、氯化亚锡、二苯磺酸钾,试剂均为分析纯。

1.2 实验原理

KOBYLIN 等^[17]研究了硫酸亚铁在不同温度下的结晶物相及溶解度,对硫酸亚铁的冷却结晶而言,当温度低于 56.6 °C 时,对应的平衡固相主要为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;而当温度高于 56.6 °C 时,对应的平衡固相主要为 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。同时,当温度为 64 °C 时,此时对应的硫酸亚铁溶解度最大。因此,本文结晶渣溶解实验温度恒定在 64 °C。

为实现铁与镍铬的分离,在结晶过程中,期望硫酸亚铁尽可能多地结晶析出,而镍铬等组分尽可能留在结晶母液中。为实现上述目标,必须了解不同金属硫酸盐在不同温度下的溶解度。铁、镍、铬、锰等金属硫酸盐的溶解度见表 2。

由表 2 可知,铁、镍、铬、锰等硫酸盐的溶解度存在一定差异。在温度低于 60 °C 时,硫酸亚铁溶解度随温度升高而增加;当温度大于 60 °C 时,其溶解度逐步增加。而硫酸镍溶解度随温度升高而增加。硫酸锰溶解度随温度先增加后降低,在 20~30 °C 时达到最大。常温下,硫酸铬(Ⅲ)溶解

度较大，这对抑制铬进入硫酸亚铁晶体是有利的。实验原理就是利用不同温度下各金属硫酸盐的溶解度差，差值越大，越有利于控制硫酸亚铁中镍、铬、锰等杂质含量。

表 2 几种金属硫酸盐的溶解度

Table 2 Solubility of several sulfates of metals

温度/℃	FeSO ₄	NiSO ₄	MnSO ₄	Cr ₂ (SO ₄) ₃
0	15.75	28.1	52.9	—
10	21.87	33	—	—
20	26.24	38.4	62.9	220
30	32.81	44.1	62.9	—
40	40.08	48.2	60	—
50	48.39	52.8	—	—
60	55.06	56.9	53.6	—
70	49.26	—	—	—
80	43.69	66.7	45.6	—
90	37.34	—	36.4	—
100	31.6	69	28.8	—

采用溶解—结晶的方法来分离结晶渣中铁和镍铬等，主要分为溶质的溶解过程和结晶析出过程。溶解过程是在一定条件下将结晶渣中的可溶物质溶解在水中，并结晶或达到饱和。冷却结晶过程依据溶质在不同温度溶剂中溶解度的不同，通过控制温度，使溶质结晶析出，从而达到分离结晶渣中铁和镍铬的目的^[14]。

1.3 实验方法

1.3.1 硫酸亚铁初级产品制备

1) 结晶渣溶解

采用溶解平衡法配制接近饱和的硫酸亚铁溶液。在 2 L 烧杯中用一定量的水溶解结晶渣，然后升高溶液温度至 64 ℃，此后，每间隔 1 h，取样分

析溶液中的铁。当铁浓度接近平衡时，则溶液接近饱和，确定此时溶解过程的液固比。

2) 硫酸亚铁初级产品制备

结晶过程的设备为低温恒温反应浴(DFY-5/40，上海保玲仪器设备有限公司)。将已制备好的接近饱和的硫酸亚铁溶液冷却至 30 ℃，恒温 1 h，为 I 段结晶，液固分离后得到 30 ℃时的硫酸亚铁结晶；I 段结晶母液继续冷却到 5 ℃，恒温 1 h，即为 II 段结晶，液固分离后得到 5 ℃时的硫酸亚铁结晶及结晶母液。30、5 ℃的产物均为硫酸亚铁初级产品。对实验所得的液体样和固体样进行成分分析，计算硫酸亚铁纯度、杂质含量及结晶率。

在硫酸亚铁初级产品制备过程中，考察初始铁浓度的影响时，控制不同的溶解液固比，以制备得到不同 Fe 浓度的溶液，供后续实验使用。

1.3.2 硫酸亚铁初级产品纯化

将硫酸亚铁初级产品进行纯化实验，纯化过程采用溶解再结晶工艺，结晶过程分为 I 段和 II 段，其结晶温度分别控制在 30 ℃和 5 ℃、结晶时间均为 1 h。纯化后的产物即为七水硫酸亚铁。

1.3.3 镍铬锰回收

将结晶母液蒸发浓缩到体积减少 50%，然后在 -20 ℃下冻结结晶 1 h，冷冻后液用 NaOH 溶液中和至 pH 值为 10.5，过滤后得到中和渣和中和后液；中和渣洗涤后得到的洗渣即为含镍沉淀物。将洗水和中和后液混合后进行除氟，加入石灰乳进行除氟，液固分离后得到除氟渣和除氟后液。对除氟后液进行蒸发后可得到硫酸钠产品。工艺流程如图 1 所示。

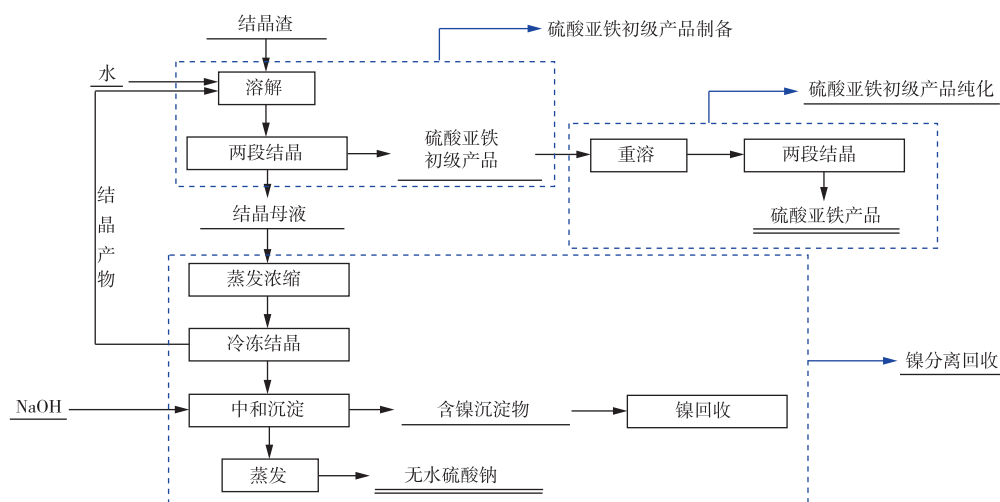


图 1 结晶渣处理工艺流程

Fig. 1 Flowsheet of crystal produced from stainless steel pickling waste water

1.4 分析方法

实验过程液样中元素的浓度采用火焰原子吸收光谱(AAS)(WFX-320型火焰原子吸收光谱仪,北京瑞利分析仪器公司)进行分析。硫酸亚铁产品的分析采用国标 GB/T 10531—2016 方法。原料 XRD 采用 X 射线衍射仪(TTR18kW 铜靶 X 射线衍射仪,日本理学公司)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 硫酸亚铁初级产品制备研究

2.1.1 结晶渣溶解

在一定的体系中,硫酸亚铁的溶解度是一定的。为实现溶解后液中铁的高效结晶,必须配制接近饱和的硫酸亚铁溶液。硫酸亚铁在 64 ℃时的溶解度最大。因此,在 64 ℃的条件下研究了结晶渣的溶解行为。实验结果如图 2 所示。

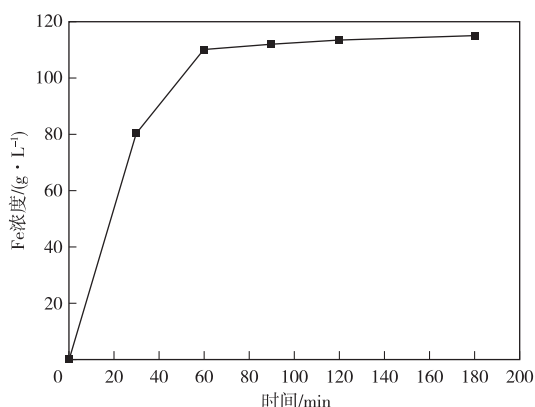


图 2 实验原料溶解后液中铁浓度与时间的关系

Fig. 2 Relationship between iron concentration in dissolved liquid of experimental material and time

从图 2 可知,溶解 1 h 后,铁浓度为 110 g/L,此后继续延长溶解时间,铁浓度变化并不明显,表明溶液中铁浓度接近饱和。因此,后续实验中盐泥溶解后的铁浓度控制 110 g/L 左右。在此条件下制备了 50 L 溶解后液作为后续实验料液,主要成分(g/L):

TFe 114.2、Ni 2.59、Cr 2.88、Mn 7.57、H₂SO₄ 49.20。

2.1.2 结晶温度的影响

温度是影响硫酸亚铁结晶过程最重要的因素之一,决定着硫酸亚铁结晶效率,同时对硫酸亚铁结晶中杂质含量也有重要的影响。因此,在初始铁浓度 114.2 g/L、时间 60 min、搅拌转速 300 r/min 的条件下,考察了结晶温度对结晶后液中金属浓度的影响,结果如图 3 所示。

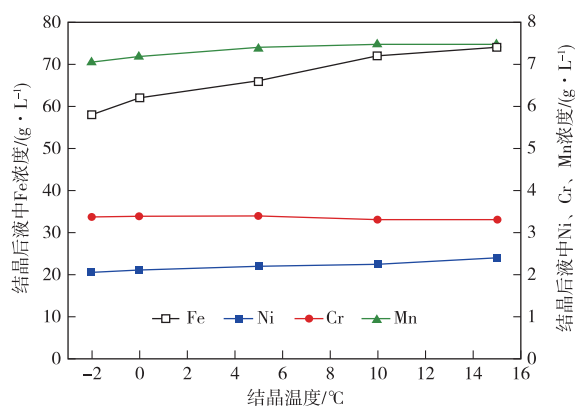


图 3 结晶温度对结晶后液中金属浓度的影响

Fig. 3 Effects of crystallization liquid temperature on metal concentrations

图 3 表明,结晶温度对溶液中离子浓度影响较大,结晶后液中铁浓度从-2 ℃时的 58 g/L 提高至 15 ℃时的 74 g/L。表明,随着结晶温度的升高,结晶后液中铁浓度升高,铁结晶效率降低。与结晶前相比,结晶后液中镍和锰的浓度降低,表明结晶过程中,镍和锰会结晶析出(或者机械夹带);而结晶后液中铬浓度增加,表明铬的结晶量较少,即铬在结晶后液中有富集趋势,这对控制硫酸亚铁晶体中铬含量是有利的。因此,对硫酸亚铁的结晶析出过程而言,要尽可能控制较低的结晶温度,以提高结晶效率;但结晶温度越低,杂质金属,如镍、铬、锰等进入硫酸亚铁的量将会增加。为此,需要对结晶效率与产品杂质含量进行综合考虑,以确定结晶温度。从表 3 可

表 3 结晶温度对硫酸亚铁中杂质含量及纯度的影响

Table 3 Effects of temperature on impurity contents and purity of ferrous sulfate

/%

结晶温度/℃	硫酸亚铁晶体组分含量				铁结晶效率	硫酸亚铁湿基纯度
	Fe	Ni	Cr	Mn		
-2	18.40	0.13	0.065	0.46	57.52	91.34
0	18.60	0.12	0.063	0.38	55.70	92.34
5	18.80	0.12	0.062	0.39	53.66	93.33
10	18.80	0.11	0.062	0.35	49.34	93.33
15	18.85	0.08	0.06	0.28	45.47	93.58

知,当结晶温度在 $-2\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,铁结晶效率从 57.52% 逐渐降低至 45.74% ,结晶所得硫酸亚铁晶体的纯度从 91.34% 逐步升高至 93.58% 。基于结晶效率和纯度两方面考虑,结晶温度控制在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 较为适宜。

2.1.3 结晶时间的影响

在结晶温度 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、初始铁浓度 114.2 g/L 、搅拌转速 300 r/min 的条件下,考察了结晶时间对结晶后液中金属浓度的影响,结果如图4所示。从图4可知,结晶时间对硫酸亚铁的结晶效率影响不大。当结晶时间超过 10 min 后,结晶后液中Fe、Ni、Cr、Mn浓度变化并不明显,铁浓度从 1 min 时的 67.6 g/L 降低至 120 min 时的 65.8 g/L 。故此,为保证铁的结晶效率,后续实验中时间控制在 30 min 。在晶体的生长过程中,待结晶物质从液体本体中心向晶体表面扩散,并在晶粒表面吸附、沉积。晶核生长速率的快慢直接影响到杂质离子在晶粒表面沉积的快慢,进而影响提纯的效果。而当稳定晶核形成后,其生长速率主要由温度和溶液过饱和度控制,一方面饱和度和越大晶核生长速率越快;另一方面随温度升高晶核生长速率亦随之增大^[18]。

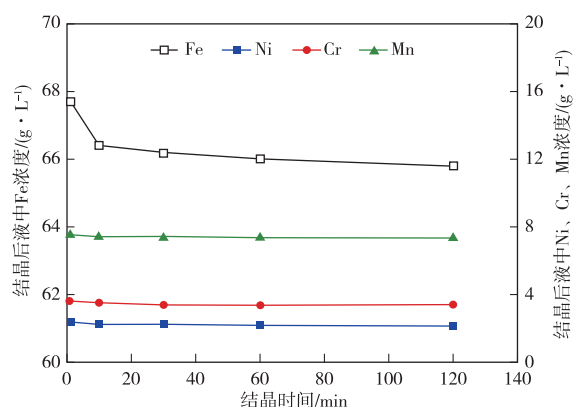


图4 结晶时间对结晶后液中金属浓度的影响

Fig. 4 Effects of crystallization liquid time on metal concentration

结晶时间对硫酸亚铁结晶效率和纯度的影响见表4。由表4可知,随着结晶时间的延长,硫酸亚铁结晶效率和湿基纯度均略有增加,但增加幅度并不明显。

2.1.4 初始铁浓度的影响

初始铁浓度是影响硫酸亚铁结晶效率的另一个重要因素,也对硫酸亚铁结晶纯度有一定的影响。因此,在初始铁浓度分别为 100 、 109 、 123 、 134 g/L 、恒温时间 30 min 、控制搅拌转速为 300 r/min 的条

件下,考察了初始铁浓度对硫酸亚铁结晶效率及纯度的影响,实验结果如图5和表5所示。

表4 结晶时间对硫酸亚铁结晶效率及纯度的影响

Table 4 Effects of time on crystallization efficiency and purity of ferrous sulfate

结晶时间/min	硫酸亚铁结晶效率/%	硫酸亚铁湿基纯度/%
1	52.98	93.17
10	53.67	93.02
30	54.02	93.18
60	54.08	93.21
120	55.01	93.45

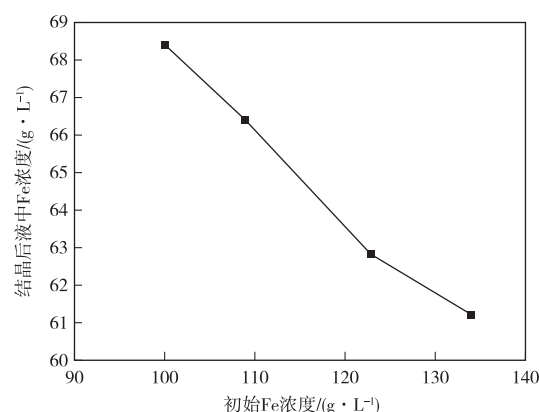


图5 初始铁浓度对结晶后液铁浓度和硫酸亚铁纯度的影响

Fig. 5 Effects of initial iron concentration on iron concentration in crystallization liquid and purity of ferrous sulfate

表5 初始铁浓度对硫酸亚铁结晶效率和湿基纯度的影响

Table 5 Effects of initial iron concentration on crystallization efficiency and purity of ferrous sulfate

结晶时间/min	硫酸亚铁结晶效率/%	硫酸亚铁湿基纯度/%
100	45.04	93.56
109	51.05	93.28
123	58.97	93.33
134	63.3	93.02

图5和表5数据表明,初始铁浓度对结晶滤液铁浓度、结晶效率、硫酸亚铁纯度影响较大。随着初始铁浓度的增加,结晶后液中铁浓度呈逐渐降低的趋势,结晶效率呈逐渐升高的趋势,说明初始浓度越高,结晶过程中析出的硫酸亚铁晶体越多。在 123 g/L 时总结晶率达到 71.5% ,之后增长速率下降,在 134 g/L 达到 76% 。硫酸亚铁产品的纯度随着初始浓度略有降低的趋势。综合硫酸亚铁纯度、结晶效率、杂质含量等因素,初始铁浓度确定为 120 g/L 左右。

2.1.5 结晶段数的影响

在初始铁浓度 121.5 g/L 、时间 30 min 、搅拌

转速 300 r/min 的条件下,考察了结晶段数对硫酸亚铁结晶效率、结晶后液中金属浓度、硫酸亚铁湿基纯度的影响,实验条件和结果见表 6 和表 7。由表 7 可知,当 I 段结晶温度为 35 ℃ 时,硫酸亚铁结晶效率为 18% 左右,而当结晶温度降低至 30 ℃

时,硫酸亚铁结晶效率提高至 27%,此时两段总的结晶效率为 66.39%,相比一段结晶时 54% (表 3) 的结晶效率而言,提高了 12 个百分点。这表明,采用两段结晶,有利于提高铁的结晶效率,有利于铁与镍铬的分离。

表 6 结晶段数过程的实验条件

Table 6 Experimental conditions of crystallization steps

序号	I 段结晶			II 段结晶		
	时间/min	温度/℃	搅拌转速/(r·min ⁻¹)	时间/min	温度/℃	搅拌转速/(r·min ⁻¹)
1	30	35	300	30	8	300
2	30	35	300	30	5	300
3	30	30	300	30	5	300

表 7 结晶段数实验结果

Table 7 Experimental results of crystallization steps

序号	工序	溶液中金属浓度/(g·L ⁻¹)				硫酸亚铁中金属含量/%				硫酸亚铁结晶效率/% ¹⁾	硫酸亚铁湿基纯度/%
		Fe	Ni	Cr	Mn	Fe	Ni	Cr	Mn		
1	I 段结晶	106.11	2.64	3.35	7.40	19.65	0.13	0.23	0.53	17.77	93.55
	II 段结晶	64.07	2.06	3.56	5.80	19.11	0.22	0.21	0.55	35.07	90.87
2	I 段结晶	104.43	2.68	3.41	7.50	19.70	0.11	0.21	0.50	18.25	93.80
	II 段结晶	60.45	1.92	3.66	5.10	19.07	0.24	0.22	0.53	37.72	90.68
3	I 段结晶	98.17	2.35	3.53	7.68	19.20	0.11	0.19	0.48	27.06	93.31
	II 段结晶	60.33	1.91	3.62	5.44	16.00	0.08	0.20	0.49	39.33	90.42

注: 1) 指占投入总铁的比例,下同

2.2 硫酸盐亚铁初级产品纯化研究

上述研究虽然实现了结晶渣中大部分铁与镍铬锰的分离,并制备得到了硫酸亚铁初级产品,其湿基纯度可达 93% 以上,但该产品中杂质含量较高,

尤其是 Cr 含量高,不能直接作为产品对外销售。针对这一问题,开展了产品纯化实验研究,目的是获得满足 GB/T 10531—2016 要求的产品。实验结果如表 8 和表 9。

表 8 纯化(重溶—结晶)实验结果

Table 8 Experimental results of purification process(redissolution-crystallization)

序号	工序	溶液中金属浓度/(g·L ⁻¹)				硫酸亚铁中金属含量/%				硫酸亚铁结晶效率/% ¹⁾	硫酸亚铁湿基纯度/%
		Fe	Ni	Cr	Mn	Fe	Ni	Cr	Mn		
1	I 段结晶	104.67	1.41	0.20	6.08	19.46	0.14	0.001 6	0.55	33.45	96.56
	II 段结晶	68.00	1.18	0.23	6.05	18.53	0.11	0.001 1	0.35	34.08	91.99
2	I 段结晶	106.67	1.45	0.21	6.08	19.40	0.11	0.001 2	0.35	32.52	96.31
	II 段结晶	68.67	1.23	0.25	6.08	18.60	0.15	0.002 3	0.57	33.87	92.34

表 9 纯化后 II 段结晶物产品质量检测结果

Table 9 Product quality test result of crystallized product from step II during purification

/%

国标 GB/T 10531—2016 检测项目	技术指标	本文结果
硫酸亚铁(FeSO ₄ ·7H ₂ O)的质量分数	≥87.0	91.7
二氧化钛(TiO ₂)质量分数	≤1.00	0.08
不溶物的质量分数	≤0.50	0.03
游离酸(以 H ₂ SO ₄ 计)的质量分数	≤2.00	0.07
砷(As)的质量分数	≤0.001	0.000 000 4
铅(Pb)的质量分数	≤0.002	0.000 01
镉(Cd)的质量分数	≤0.000 5	0.000 146
汞(Hg)的质量分数	≤0.000 1	0.000 001
铬(Cr)的质量分数	≤0.005	0.000 073
外观	浅绿色或淡黄绿色结晶	淡绿色结晶

从表 8 和表 9 可知，硫酸亚铁初级产品通过重溶—两段结晶的纯化处理后，不管是Ⅰ段还是Ⅱ段结晶产物中，Cr 含量大幅度降低。其原因在于， $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 在 30 ℃ 和 5 ℃ 时的溶解度远高于硫酸亚铁，但在这两个温度下 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 并不结晶析出，仅有少量夹带进入硫酸亚铁晶体中。因此，通过重溶—两段结晶的纯化处理后，硫酸亚铁产品质量可以达到 GB/T 10531—2016 Ⅱ类产品要求。与此类似，张克宇等^[14-15] 采用结晶法处

理钛白副产硫酸亚铁，采用多次结晶处理，获得了符合国标 GB/T 664—2011 《化学试剂七水合硫酸亚铁》的产品。

2.3 镍、铬的回收研究

通过溶解—结晶—纯化处理实现了大部分铁与镍、铬的分离，但结晶母液中铁浓度较高(68 g/L, 表 8)，镍的回收困难，必须进一步对母液进行处理。采用蒸发浓缩—冷冻结晶的方法对其进行处理，实验结果见表 10。

表 10 结晶母液蒸发浓缩—冷冻结晶实验结果

Table 10 Experimental result of evaporation-freezing crystallization of crystallization mother liquor /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

物料名称	Fe	Ni	Cr	Mn	H_2SO_4
蒸发前液(结晶母液)	60.33	1.91	3.62	5.44	76.44
蒸发后液(体积减少 55%)	120.47	3.97	8.27	30.33	176.33
冷冻结晶后液	20.01	1.875	9.00	24.00	168.34

对冷冻后液进行了中和沉淀—蒸发制备硫酸钠的实验，得到了含镍 4% 左右的沉淀物，该沉淀物可作为镍回收的原料，其主要成分(%)：Fe 6.67、Ni 4.13、Cr 9.98、Mn 10.79、F 5.04、S 3.85。可以看出，中和沉淀物中，镍含量达到 4.13%，与实验原料中镍含量 0.5% 相比，富集倍数为 8 倍，镍回收率为 53%，其余的镍分散损失在硫酸亚铁产品中。该中和沉淀物可作为硫化镍精矿造硫过程的配料使用。中和沉淀后液通过除氟后，进行蒸发结晶，制备得到无水硫酸钠产品，产品指标如表 11。

表 11 硫酸钠产品质量

Table 11 Product quality of sodium sulfate

项目	GB/T 6009—2014 Ⅰ类一等品	实验指标
硫酸钠(Na_2SO_4)/%	≥ 99.0	99.42
水不溶物/%	≤ 0.05	0.006
钙和镁(以镁计)/%	≤ 0.13	0.015
钙(Ca)/%	—	
镁(Mg)/%	—	
氯化物(以 Cl 计)/%	≤ 0.35	0.13
铁(Fe)/%	≤ 0.002	
水分/%	≤ 0.20	0.05
白度(R457)/%	≥ 82	83
pH 值(50 g/L 水溶液, 25 ℃)	—	

3 结论

1) 采用溶解—结晶—纯化工艺流程，能够实现不锈钢酸洗废水蒸发结晶渣中铁与镍、铬的分离，制备得到符合 GB/T 10531—2016 Ⅱ类产品要求的硫酸亚铁。

2) 硫酸亚铁的结晶效率随着结晶温度的降低和初始铁浓度的增加而升高，但其纯度呈现相反的规律。在溶解温度 64 ℃、Ⅰ段和Ⅱ段结晶温度分别为 30、5 ℃、Ⅰ和Ⅱ段结晶时间均为 30 min、搅拌转速 300 r/min 的条件下，硫酸亚铁结晶效率可达 66.39%，其湿基纯度为 93%。

3) 结晶母液通过蒸发浓缩—冷冻结晶—中和沉淀—蒸发制备硫酸钠，可获得含镍 4% 的提镍原料，以及 GB/T 6009—2014 Ⅰ类一等品的无水硫酸钠产品。

参考文献

- [1] 林百春. 不锈钢表面处理：酸洗、钝化与抛光[J]. 材料开发与应用, 2006, 21(3): 36-39.
LIN B C. Surface treatment of stainless steels: Acid pickling, passivation and polishing[J]. Development and Application of Materials, 2006, 21(3): 36-39.
- [2] 贺慧, 赵俊学, 马红周, 等. 不锈钢酸洗废水处理技术分析[J]. 甘肃冶金, 2009, 31(5): 42-46.
HE H, ZHAO J X, MA H Z, et al. Technology analysis on treatment of stainless steel pickling waste liquors [J]. Gansu Metallurgy, 2009, 31 (5): 42-46.
- [3] 刘宝川, 杨德伟. 冷冻结晶处理酸洗废水[J]. 铁道劳动安全卫生与环保, 1991(3): 32-34.
LIU B C, YANG D W. Treatment of acid pickling waste liquors by freeze crystallization[J]. Railway Energy Saving & Environmental Protection & Occupational Safety and Health, 1991(3): 32-34.
- [4] 曾媛, 赵俊学, 马红周, 等. 含重金属离子酸洗漂洗废水的处理与回收利用研究现状[J]. 湿法冶金,

- 2010, 29(4): 238-241.
- ZENG Y, ZHAO J X, MA H Z, et al. Treatment and recycle of heavy metal ions-containing pickling rinse wastewater[J]. Hydrometallurgy of China, 2010, 29(4): 238-241.
- [5] 李菲, 赵俊学, 马红周, 等. 用强酸性阳离子交换树脂从不锈钢酸洗废水中富集铬[J]. 湿法冶金, 2011, 30(1): 71-73.
- LI F, ZHAO J X, MA H Z, et al. Enrichment of chromium from stainless steel pickling wastewater by strong acidic cation ion-exchange resin [J]. Hydrometallurgy of China, 2011, 30(1): 71-73.
- [6] 蔡建平. 特殊钢酸洗冲洗废水的处理及回用[J]. 环境工程, 1997, 15(1): 12-15.
- CAI J P. Treatment and reuse of washdown water from alloy steel pickling [J]. Environmental Engineering, 1997, 15(1): 12-15.
- [7] 郑仕川. 碱液—硫酸亚铁共沉淀法处理酸性废水[J]. 能源工程, 2000(1): 38.
- ZHENG S C. Treatment of acidic wastewater by alkali liquor-ferrous sulfate coprecipitation method[J]. Energy Engineering, 2000(1): 38.
- [8] MAGDALENA R R. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing[J]. 2010, 177(10): 57-69.
- [9] GALVEZ J L, DUFOUR J, NEGRO C. Kinetics of $K_2FeF_5 \cdot H_2O(s)$ and $CrF_3 \cdot 2H_2O(s)$ crystallization from stainless steel spent pickling baths [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 15(15): 5221-5227.
- [10] 付丹, 徐静. 酸回收的扩散渗析技术及其发展现状[J]. 污染防治技术, 2008, 21(1): 59-62.
- FU D, XU J. Diffusion dialysis for acid recovery and its development[J]. Pollution Control Technology, 2008, 21(1): 59-62.
- [11] 徐铜文. 扩散渗析法回收工业酸性废液的研究进展[J]. 水处理技术, 2004, 30(2): 63-66.
- XU T W. Recovery of acids from industrial waste liquors using an ion membrane-diffusion dialysis[J]. Technology of Water Treatment, 2004, 30(2): 63-66.
- [12] 陈明, 赵玲, 黄万抚. 钢铁厂酸性废水处理工艺研究进展及扩散渗析处理研究[J]. 中国资源综合利用, 2009, 25(9): 17-19.
- CHEN M, ZHAO L, HUANG W F. Study progress of acid waste water treatment of steel plant and preliminary research by diffusion dialysis [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2009, 25(9): 17-19.
- [13] FORSBERG K M, RASMUSON A C. Recycling of waste pickle acid by precipitation of metal fluoride hydrates[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(9): 950-955.
- [14] 张克宇, 吴鉴, 周朝金, 等. 结晶法提纯钛白副产硫酸亚铁[J]. 有色金属工程, 2017, 7(2): 10-15.
- ZHANG K Y, WU J, ZHOU C J, et al. Purification of ferrous sulfate byproduct from titanium dioxide by crystallization process [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017, 7(2): 10-15.
- [15] 张克宇, 吴鉴, 高腾飞, 等. 结晶法提纯钛白副产硫酸亚铁的数学模型与实验研究[J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(2): 371-377.
- ZHANG K Y, WU J, GAO T F, et al. Simulation and experimental studies on purification of ferrous sulfate from titanium dioxide byproducts by crystallization[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2016, 30(2): 371-377.
- [16] 马保中, 李祥, 邵爽, 等. 不锈钢酸洗废水中有价组分梯级分离及酸再生研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9): 33-37.
- MA B Z, LI X, SHAO S, et al. Study on gradient separation of targeted components and acid regeneration from stainless steel pickling wastewater[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(9): 33-37.
- [17] KOBYLIN P M, SIPPOLA H, TASKINEN P A. Thermodynamic modelling of aqueous $Fe(II)$ sulfate solutions[J]. Calphad, 2011, 35(4): 499-511.
- [18] 王静康, 郝红勋. 地塞米松磷酸钠的反应结晶动力学[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2003, 36(3): 257-260.
- WANG J K, HAO H X. Reactive crystallization kinetics of dexamethasone sodium phosphate [J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2003, 36(3): 257-260.