

# 热浸镀锌生产含锌废液综合 治理研究\*

郭永廉 初真林 刘维义

**摘要:** 本文对热浸镀锌生产排放的含锌废液提出了完整的治理工艺流程。采用高分子絮凝剂和PE过滤器解决了锌铁分离的困难。排放废液经处理后完全以产品形式回收, 解决了大量锌液对环境的污染, 实现了资源的二次利用。

## 一、前 言

钢材热浸镀锌是防腐的重要手段。钢管、钢板、带钢、线材及远距离输电线路铁塔所用的大量钢材都需进行热浸镀锌。全世界锌用量的40%以上都用在钢材镀锌方面, 数量相当可观。与此同时, 热浸镀锌行业对环境的污染也日益引起人们的关注。其主要的污染源是钢材酸洗除锈后排放的废酸及整个工艺过程中排放的大量金属锌离子。其中废酸可通过碱中和的办法予以解决, 而大量的锌离子作为重金属污染物排放后, 通过土壤、水、空气特别是食物链的循环, 将对人类健康产生广泛的影响。尽管锌是对人体发育有益的微量元素之一, 可参与人体内的生化代谢过程, 但过量锌不但无益反而十分有害。动物实验证实, 服用大量的硫酸锌可导致厌食、消瘦、呼吸困难甚至死亡。本文从保护生态环境, 开展资源二次利用出发, 针对热浸镀锌生产中锌污染治理问题, 开展了一系列研究, 提出了一套完整的治理方案, 通过实验取得了满意结果。

## 二、实 验

### 1. 热浸镀锌工艺中, 锌、亚铁和硫酸变化规律的探索

为了弄清锌、亚铁和硫酸三者间变化规律及相互作用关系, 我们于1987年开始对长春铁塔厂热浸镀锌车间进行了生产过程的跟踪测试, 取得了一批有指导意义的实验数据。其排放液中锌含量最低为0.1g/L, 最高达55g/L, 平均为40g/L (即40kg/t见图1)。国家允许的锌排放标准为5mg/L, 可见热浸镀锌生产的不完善生产工艺已导致锌排放量严重超标。关于酸性排放液中硫酸、锌及亚铁含量随生产过程的变化规律见图2。由图中可以看出, 在生产的初始阶段, 硫酸随钢材除锈过程的进行消耗很快, 硫酸亚铁含量急剧增加, 镀锌废品于同一槽中被硫酸再度溶解后, 锌含量也不断增加。随着生产过程的不断进行, 亚铁含量继续增加, 一直达到饱和状态, 产生沉积。一旦晶形硫酸亚铁生成, 大量铁盐迅速沉淀, 溶液中铁离子

注: \* 本课题系吉林省科委资助项目。

参加此项工作的还有王雨波、蔡春英、赵汝成

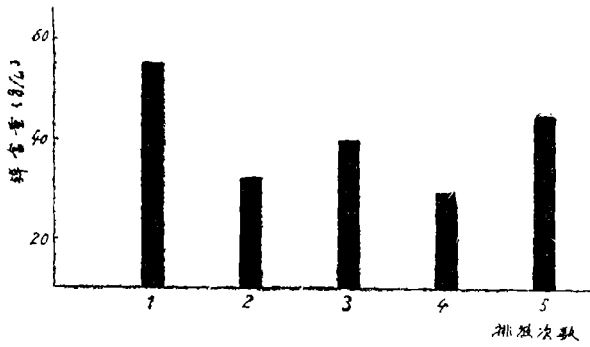


图1 排放废液中锌含量

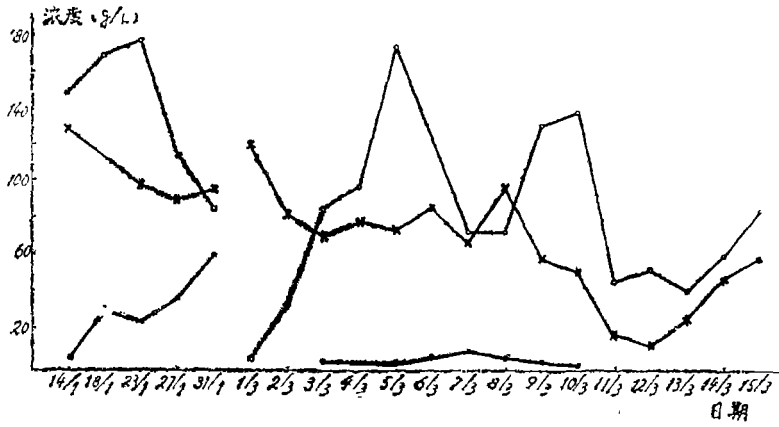


图2 酸洗液中硫酸锌、硫酸亚铁、硫酸变化曲线。

×表示硫酸；•表示硫酸锌；○表示硫酸亚铁

会陡然降低，而硫酸在溶液中铁离子不断生成情况下活性逐渐下降，酸洗速度降低。资料介绍<sup>[1]</sup>，铁含量对硫酸的酸洗速度有着明显的影响（见图3）。另外生产中高的铁盐会导致废品增加，因此酸洗液中铁含量不允许超过规定值。当提高酸液浓度时，铁盐的溶解度下降，所以新配的硫酸浓度不应超过20%，一般最大起始浓度为15%，一直到规定的酸液最小浓度和最大含铁量时为止。为了加快酸洗过程，工人是大量补加硫酸，但酸度的增加又导致硫酸亚铁大量沉积，与此同时大量的硫酸锌也随着沉淀下来，使溶液中的锌离子降低。在生产过程中，三种物质就是这样循环往复地起变化。

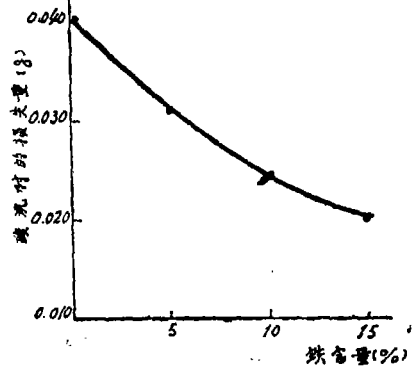
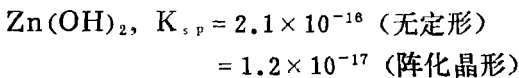


图3 铁含量对硫酸酸洗速度影响

## 2. 锌铁分离实验

锌铁分离在分析化学中是一个十分棘手的问题，在工业生产中的难度就更大。一般只能通过调节溶液的酸度，并使二价铁盐氧化成三价，以  $Fe(OH)_3$  形式根据溶度积差别进行分离。下面从几个基本数据从理论上上看其分离的可能性。





从上面数据可以看出，两价铁与锌根本无法分离，若使铁与锌完全分离，需保证二个条件：一是必须使两价铁完全氧化成三价铁，二是正确调节好溶液的酸度，使得铁锌既能分离，又不使锌有太多的损失。大量碱的加入虽能生成锌酸根离子，但因废液中铁、锌浓度均很高，并不能取得预想效果，同时也是不经济的。ZnSO<sub>4</sub>和NaOH的1N溶液相互作用时，在20℃便析出碱式盐ZnSO<sub>4</sub>·Zn(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O沉淀物，其反应速度很慢。大于68℃时沉淀出Zn(OH)<sub>2</sub>，当溶于NaOH稀溶液时，便形成HZnO<sub>2</sub><sup>-</sup>和ZnO<sub>2</sub><sup>-</sup>离子。我们根据生产过程中不同锌铁含量变化范围，配制了相应的溶液，进行分离实验，结果见表1、表2、表3。

表1 不同含量锌铁分离数据 ([Zn<sup>++</sup>]/[Fe<sup>++</sup>]) = 10:1

实验号	1	2	3	4	5	6
分离前[Zn <sup>++</sup> ]g/L	60	80	100	120	140	160
分离前[Fe <sup>++</sup> ]g/L	6	8	10	12	14	16
pH值	4.48	4.00	3.98	3.97	4.05	4.06
分离后[Zn <sup>++</sup> ]g/L	46.60	56.74	75.24	84.43	92.61	97.94
分离后[Fe <sup>++</sup> ]g/L	0.20	1.18	0.34	1.52	0.67	0.67

表2 固定锌量改变铁量分离数据

实验号	13	14	15	16	17	18
分离前[Zn <sup>++</sup> ]g/L	120	120	120	120	120	120
分离前[Fe <sup>++</sup> ]g/L	6	8	10	12	14	16
pH值	4.24	4.22	4.24	4.20	4.19	4.16
分离后[Zn <sup>++</sup> ]g/L	91.82	88.38	90.00	87.69	89.41	93.88
分离后[Fe <sup>++</sup> ]g/L	0.78	0.56	0.39	0.43	0.11	无

表3 固定铁量改变锌量分离数据

实验号	7	8	9	10	11	12
分离前[Zn <sup>++</sup> ]g/L	60	80	100	120	140	160
分离前[Fe <sup>++</sup> ]g/L	10	10	10	10	10	10
pH值	4.20	4.23	4.25	4.18	4.26	4.23
分离后[Zn <sup>++</sup> ]g/L	46.25	61.21	74.63	83.91	92.85	104.72
分离后[Fe <sup>++</sup> ]g/L	0.34	0.34	0.11	0.50	0.45	0.34

### 3. 氧化剂的选择

能使二价铁氧化成三价的氧化剂是比较多的，但是可供生产实际中应用的，确需考虑多种因素。首先氧化剂的氧化能力要强，其次氧化剂的加入不致使回收产品中引入有害物质；三是氧化剂应当便宜，以尽量降低成本；四是氧化剂的使用手续尽可能简便。根据这几条原则我们试验了二氧化锰、双氧水、空气及次氯酸钠四种氧化剂，进行了不同条件的试验，最后确定以用次氯酸钠为宜。

### 4. 高分子絮凝剂的应用

氢氧化铁是一种棕红色粘稠胶状悬浮沉淀粒子，自然沉降与普通过滤的速度都非常缓

慢，即便是用实验室的滤纸过滤，也常有穿透现象发生。为此我们应用高分子絮凝剂使之凝聚成大块团状粒子，使过滤速度和效果大大提高。实验结果列于表4。

表4 高分子絮凝剂筛选实验

序号	高分子絮凝剂		原液含锌铁浓度及处理条件	分离后测得值		滤液澄清及絮凝状况	筛选评价
	型号	加入量(mL)		锌(g/L)	铁(g/L)		
1	P	将絮凝剂配成千分之一浓度，1~5号均加入1.5mL	含锌30g/L,铁3g/L,取100mL。氧化后调pH4.5,处理后总体积110mL。	27.17	0.22	稍混,大块凝团	优
2	A			31.12	0.056	清,凝团较好	良
3	B			31.29	0.056	清,凝团,较大块	良 <sup>+</sup>
4	C			27.86	0.056	清,凝团,大块	优 <sup>+</sup>
5	D			31.98	0.056	清,凝团,较大块	良
6	未加			29.06	0.056	混.无凝团,细粒	/

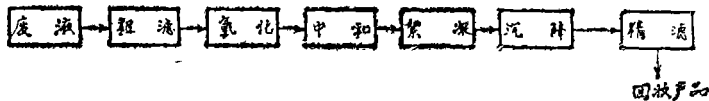
### 5. 过滤

过滤是生产中分离与纯化的必需过程。它直接涉及到生产数量与产品质量。我们采用高分子微孔材料作为过滤介质，在絮凝剂使沉淀物凝聚成大粒子的情况下，通过施加一定压力以加快过滤速度，解决了过滤难的问题。

## 三、工艺流程及讨论

根据上述实验，我们确定了如下处理流程：

### 热浸镀锌返镀废液回收处理流程



#### 1. 酸洗除锈同返镀分槽处理

废液处理工艺应与生产过程紧密结合，我们在实验基础上，首先提出了除锈与返锌分槽处理工艺。这既符合工厂生产实际，又简化了废液处理难度，效果十分明显。原生产工艺中，废液中铁离子最高达200g/L，分槽后铁离子降至10g/L左右。这样把大量的铁排除在锌回收处理之前，使得分散流失的锌集中处理，从而保证了废液处理和硫酸锌回收的进行。

#### 2. 亚铁离子的氧化自催化功能

文献介绍<sup>[2]</sup>，铁离子浓度为18mg/L的水溶液流经一米厚的滤层时，其中的亚铁离子几乎全部除净。这是因为在过滤时的极短时间内完成了氧化反应，大大缩短了自然氧化的时间。因此说滤层具有特异的催化功能，促使氧化反应迅速和完全。亚铁离子氧化的催化作用是随过滤介质粒径的减小而逐渐增强。过滤介质对亚铁离子氧化反应的催化作用并不是一开始就具有的，而是在过滤除铁过程中逐渐产生的。对亚铁离子氧化起催化作用的不是过滤介质本身，而是在介质表面上形成的铁质氢氧化物，它是亚铁离子在介质表面上氧化水解的产物。随着铁质氢氧化物在滤层中的积累，除铁效果逐渐提高。滤层中截留的铁质氢氧化物愈

多, 亚铁离子氧化的催化功能愈强, 滤后水中含铁浓度愈低。特别是新生成的铁质氢氧化物活性滤膜具有极强的自催化功能, 这种滤膜在除铁过程中不断进行新陈代谢, 保证了过滤的正常进行。

### 3. PE过滤机的应用

固液分离是一个十分关键的工艺步骤。铁质氢氧化物一般颗粒小, 形成滤饼的比阻就很大。此外因亲水颗粒的外层有一层溶媒化外壳即水化外壳, 且厚度相对较厚, 使这些颗粒组成的滤饼在压力作用下显出较大的压缩性。这种特性导致固液分离非常困难, 微粒易于穿透, 滤液不清, 滤渣阻力增大, 过滤速度减慢。应用PE过滤机可以解决这一困难。PE机是用一种孔径细而均匀的高分子烧结材料配以相应的装置组成的过滤设备, 可利用气体压力反吹排渣。通过使用高分子絮凝剂凝聚, 更加快了过滤速度和提高过滤效果。

## 四、结 论

1. 本工艺采用了二项先进技术, 即高分子絮凝剂对胶状氢氧化铁沉淀物的凝聚与PE介质过滤机, 解决了过滤慢的问题, 改善了锌铁分离的效果。

2. 回收产品硫酸锌通过原子吸收与化学法分析, 证明纯度较高, 杂质含量达到国家标准, 可应用于农业锌肥、线材酸性镀锌、锌钡白原料等, 实现了资源二利用。

3. 对生产废液处理后实现了锌的零排放(即不排放)。完全以硫酸锌产品形式回收, 因此环境效益是很明显的。

4. 本工艺对热浸镀锌行业处理酸性含锌废液是合适的。工艺合理、成本低廉, 化害为利, 保护环境。实验室成果已通过吉林省环保局组织的鉴定, 现正由省科委资助进行工业规模的应用研究。推广后经济效益也将是十分明显的。

本项工作得到长春铁塔厂姜文举厂长的热情支持和镀锌车间机修科等领导同志的大力协助, 在此一并致谢。

### 参 考 文 献

[1] 王义生编,《国外钢管热镀锌生产》,冶金工业出版社,1982,41~43

[2] 刘灿生,水处理技术,10, No.5,1982,10页

## Comprehensive Treatment of the Waste Liquid of the Inclusion Zinc in the Galvanizing Production

Guo Yonglian Chu Zhenlin Liu Weiyi

### Abstract

An integrated technological process of treating the waste liquid of the inclusion zinc has been proposed in this paper. The difficulty of separating zinc and iron is overcome by using a macromolecular condensation reagent so that the product of the inclusion zinc from the waste liquid is solved and the secondary utilization of the zinc resources may be realized.