

工业废盐酸综合利用关键技术研究与经济性分析

孙瑞平¹ 张丽² 张占举³

(1. 山东金海钛业资源科技有限公司, 山东 滨州 251900)

(2. 山东鲁北企业集团总公司, 山东 滨州 251900)

(3. 山东源海新材料科技有限公司, 山东 滨州 251900)

摘要: 我国工业废盐酸的产生量比较大, 其水分含量比较高, 直接作为固废委托第三方处置是不合适的。探究将工业废盐酸进行资源化综合利用, 不仅能够消除废盐酸给生态环境带来的危害, 还能够降低企业生产成本、提高企业经济效益。本文从工业废盐酸产生及综合利用情况、工业废盐酸综合利用关键技术的研究与应用、工业废盐酸综合利用的经济性分析等方面进行了论述和探究, 可为废盐酸综合利用企业及相关化工企业绿色发展提供参考和借鉴, 对提高相关企业经济效益, 实现高质量发展也具有指导意义。

关键词: 工业废酸; 综合利用; 关键技术; 经济性分析; 经济效益; 成本控制

0 引言

化工、制药、印染、冶金等行业生产过程中会产生大量的废盐酸, 且废盐酸中含水量较高。大量废盐酸如果得不到合理的处理处置, 容易对土壤、地下水、大气等造成污染, 如果直接作为固废委托第三方处置就不能实现其经济价值。近年来, 有些企业和研究机构开始对废盐酸资源化利用技术进行了相关研究并进行产业化应用。通过对废盐酸资源化利用, 可以使废盐酸的附加值充分体现出来, 大大降低企业的生产成本、提高企业经济效益, 也最大限度的保护生态环境。

1 工业废盐酸产生及综合利用情况

盐酸是一种重要的无机化工产品, 可广泛用于涂料、有机合成、食品加工、印染漂洗、皮革、冶金、钢铁等行业。由于这些行业生产需要使用大量盐酸, 所以也会在生产过程中排出大量含有工业废盐酸的废水。尤其是在化工行业生产过程中, 更是产生大量含有废盐酸的工业污水。根据行业调研统计, 在我国产生的废盐酸中, 无机杂质废酸液约占35%, 含有机物杂质的废酸液约占65%。据统计, 我国每年产生废盐酸总量约2亿吨。其中, 化工行业每年产生各种浓度的废盐酸近8000万吨, 钢铁企业、金属加工及酸洗领域每年产生各种废酸液约6500万吨, 石油冶炼、矿产加工、电池生产、军工及核工业等领域每年产生的废盐酸超过5000万吨。如果这些废盐酸得不到合理处理处置, 不仅会造成严重的环境污染, 还会大大降低企业经济效益。目前, 已有部分机构和企业积极

开展废盐酸资源化利用新技术的研究和应用, 初步取得了成效, 但是由于废盐酸产生的源头不一样, 废盐酸的含量、成分也各不相同, 所以废盐酸综合利用难度比较大, 目前, 仍有大量废盐酸得不到有效利用。

2 工业废盐酸综合利用关键技术的研究与应用

2021年8月20日, 国家标准《工业废盐酸的处理处置规范》(GB/T 32125-2021)正式发布。在该标准中列出了制备氯化亚铁或(聚)氯化铁、蒸发结晶法、硫酸置换法、制备聚氯化铝、制备四氧化三铁、焙烧法、制备氧化钙(或氯化镁)7种废盐酸处理处置方法, 及离子交换树脂法、萃取法、沉淀法、树脂吸附法和膜处理5种废盐酸净化方法。为了达到好的效果, 在废盐酸实际应用过程中, 我们通常会更加实际情况选择适合自己的一种或多种处理处置方法。下面, 我们选取几个典型案例进行研究分析。

2.1 负压蒸发结晶+树脂吸附精制高纯度再生盐酸关键技术

负压蒸发结晶法处理盐酸酸洗废液, 是根据氯化氢易于挥发和易溶于水的特性及盐在水中或者盐酸溶液中溶解度差异的规律, 采用了蒸汽间接加热、负压蒸发结晶工艺, 蒸发产生的气体经过冷凝器冷凝后成为稀盐酸; 废液经蒸发浓缩使废液里含盐达到过饱和浓度, 冷却浓缩液使盐结晶析出, 再经固液分离获得到盐。分离后产生的母液返回蒸馏釜重新蒸发, 蒸出的高浓盐酸根据使用需要可经过树脂吸附进一步去除有机物, 得到更高纯度的盐酸。整个工艺流程简洁高

效，具有诸多优势特点：一是实现了废液中有价值成分的回收与再利用，减少了资源浪费；二是通过封闭循环系统，避免了二次污染，符合环保要求；三是操作简便，易于自动化控制，适用于大规模工业化生产。工艺流程图如图1所示。

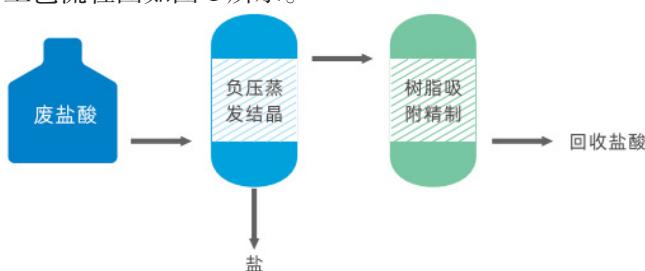


图1 负压蒸发结晶 + 树脂吸附精制高纯度再生盐酸工艺流程图

2.2 喷雾焙烧法制备再生盐酸关键技术

喷雾焙烧法处理盐酸洗涤废液及其再生回收过程中，经滤罐过滤的废盐酸打入预浓缩塔，在塔内经焙烧炉的余热循环加热浓缩。浓缩液达到预定的浓度后泵入焙烧炉，通过喷枪使其呈雾状从炉顶部喷入炉内。雾化盐酸废液在炉内受热分解成氯化氢气体和氯化亚铁，后者在高温下被进入炉内的空气氧化成氧化铁。一部分氧化铁落到炉底，另一部分与氯化氢气体从炉顶经旋风分离器分离，氯化氢排入下道生产工序待处理，氧化铁则经旋风分离器分离后进入喷雾焙烧炉底部。氧化铁经排风机排入布袋除尘器后进入氧化铁粉料仓，含有氯化氢的气体流经旋风分离器进入预浓缩塔，已经冷却后的气体从预浓缩塔底部排入吸收塔顶部。气体中的氯化氢被吸收塔顶部呈喷雾状的洗涤水吸收，在塔底形成再生盐酸。喷雾焙烧法将废酸处理制备再生盐的工艺稳定、产品质量好、 Fe^{2+} 含量低。并且，喷雾焙烧法获取的氧化铁粉副产品的单体是空心球状颗粒，颗粒度 $\leq 1.0 \mu\text{m}$ ，松装密度 $\geq 0.35\text{g}/\text{cm}^3$ ，可做软磁材料，附加值较高。整个喷雾焙烧法处理过程不仅实现了废盐酸的有效再生，还回收了宝贵的氧化铁资源，显著降低了企业的环保压力和生产成本，具有重要的经济和环境效益。目前，喷雾焙烧法应用最为广泛，国内较大型机组普遍采用此工艺进行废盐酸的再生处理。

cm^3 ，可做软磁材料，附加值较高。整个喷雾焙烧法处理过程不仅实现了废盐酸的有效再生，还回收了宝贵的氧化铁资源，显著降低了企业的环保压力和生产成本，具有重要的经济和环境效益。目前，喷雾焙烧法应用最为广泛，国内较大型机组普遍采用此工艺进行废盐酸的再生处理。

2.3 废盐酸清洁高效生产氯乙烷关键技术

氯乙烷是一种有机化合物，主要用作四乙基铅、乙基纤维素等的原料，也可用作冷冻剂、麻醉剂、杀虫剂等，还可用作聚丙烯的催化剂及磷、硫、油脂、树脂、蜡等的溶剂，在化工合成、医疗卫生、农药、涂料等领域得到了广泛应用。湖南某公司采用自主研发的废盐酸清洁高效生产氯乙烷关键技术将废盐酸制成氯乙烷，经济效益和环保效益非常显著。该技术成果主要是以工业盐酸、废盐酸、含氯化氢的废气和工业酒精为原料，通过催化剂的催化使原料进行快速活化，在反应釜或塔式反应器完成气—液高效催化反应而取得氯乙烷，然后将含氯乙烷的混合气体进行分离、纯化、精制，最终制取出高品质的氯乙烷。该项目投产后，可实现年产1万吨氯乙烷的生产规模，给企业创造利润约2000万元。

2.4 蒸发结晶 + 再生 + 组合吸收工艺处理含锌废盐酸关键技术

在热浸镀锌行业，采用酸液进行工件的前处理工作，其中绝大部分采用盐酸。由于镀锌工艺限制，不仅产生废盐酸，而且废盐酸中含有一定的锌。并且，由于热镀锌企业一般产能均较大，导致废盐酸产生量也较大，如得不到有效处理处置，会存在重大隐患。徐州瑞马智能技术有限公司开发了含锌废盐酸资源化再生利用系统，该废酸再生系统采用“蒸发结晶 + 再

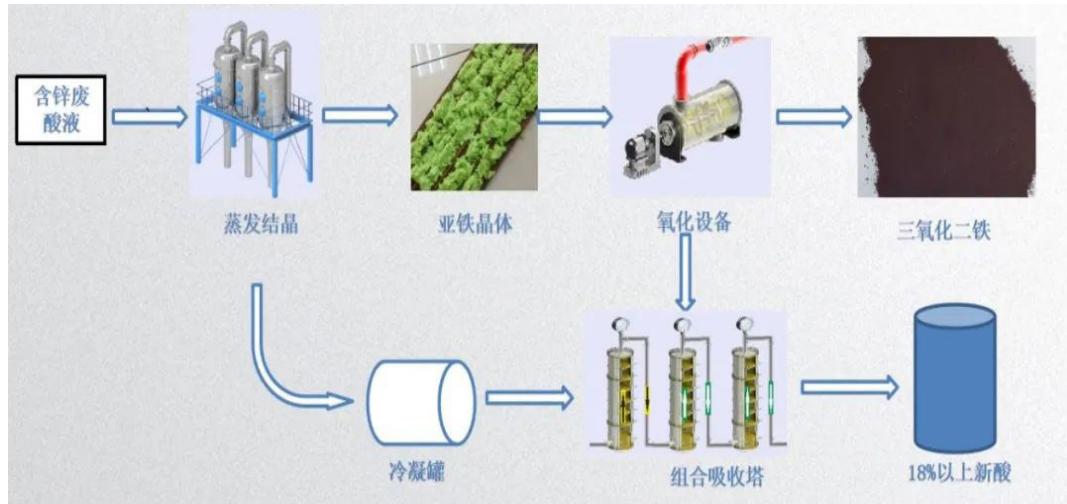


图2 蒸发结晶 + 再生 + 组合吸收工艺处理含锌废盐酸工艺流程图

生+组合吸收”工艺（工艺流程图如图2所示），对热浸镀锌含锌废盐酸进行资源化处理，整个系统本着环保、经济、可靠。蒸发结晶工艺主要是指，过滤后的含锌废酸储存于废酸罐内，通过废酸泵泵入预浓缩装置，浓缩后，通过循环泵进入蒸发结晶系统，将含锌废酸转化为氯化亚铁晶体和稀酸液；再生系统主要是指氯化亚铁晶体经暂存和输送装置，进入再生系统，通过再生系统转化为三氧化二铁固体和含HCl混合气体；三氧化二铁固体通过后续降温、输送及装袋；含HCl气体进入后续组合吸收系统；组合吸收工艺主要是采用蒸发结晶产生的稀酸液，通过组合塔吸收含HCl混合气体，将酸液转化为15%–18%酸液（取决于初始酸浓度及锌含量），实现酸再生和循环利用。含锌废酸再生系统，设计产能1t/h，可再生处理含锌废酸量约6000吨/年左右，其年经济效益约为372.4万元。

3 工业废盐酸综合利用的经济性分析

随着化工行业的快速发展，工业废盐酸的产生量逐年增加，给环境保护和资源利用带来了巨大挑战。山东某化工企业作为行业内的领军企业，积极响应国家环保政策，探索工业废盐酸的综合利用途径。山东某化工企业的工业废盐酸综合利用项目涵盖废盐酸的回收、提纯与再利用等关键环节。依托先进的工艺技术和高效设备，项目能够精准提取并分离废盐酸中的有效成分，制备出高纯度再生盐酸，实现资源的闭环循环利用。此举不仅有效解决了废盐酸排放对环境造成的污染问题，显著降低了企业的环保压力，还通过资源的高效再利用为企业创造了显著的经济效益，提高了企业绿色化发展水平。

在项目建设成本方面，工业废盐酸综合利用项目的投资成本主要包括设备购置费、安装调试费、土建工程费以及其他相关费用。根据企业提供的资料，项目总投资额为500万元。其中，设备购置费380万元，安装调试费和土建工程费是120万元。项目运营成本主要包括原材料费、水电费、人工费、设备维护费等。由于项目所用原材料主要为废盐酸，因此原材料费用相对较低。水电费和人工费是运营成本的主要组成部分，设备维护费占比较小。项目投产后，预计年处理废盐酸量将达到40万吨。除了直接经济效益外，废盐酸的综合利用有助于减少企业对新鲜盐酸的采购量，从而降低采购成本。

通过研究工业废盐酸综合利用关键技术，我们发现，工业废盐酸综合利用具有显著的经济性。通过合

理的综合利用方法，不仅可以减少废盐酸对环境的危害，还能为企业带来成本节约和经济效益的提升。然而，要实现工业废盐酸的有效综合利用，还需要政府、企业和社会各方的共同努力：政府应出台相关政策法规，鼓励和支持企业进行废盐酸的资源化利用，并提供相应的财政补贴和技术支持；企业则需要加大技术研发投入，提高废盐酸处理技术水平，确保其安全、高效地转化为有价值的资源；社会各界应加强监督，推动形成绿色发展的良好氛围，共同促进废盐酸综合利用事业的发展。只有多方协同合作，才能真正实现工业废盐酸“变废为宝”、让企业实现良好的经济效益。

4 结束语

近年来，在国家“双碳”战略的大力推进下，化工企业绿色化发展水平有了较大提升。特别是对废盐酸、废硫酸的处理技术研究和应用，有了突破性进展。随着技术的不断进步和市场的日益拓展，工业废盐酸的综合利用将迎来更加广阔的发展空间。

参考文献：

- [1] 孙安妮,孙银行.废盐酸再生利用研究进展[J].当代化工,2011,40(11):4.
- [2] 张维慧,贾万作,蒋林时.过滤-吸附法回收废盐酸的技术研究[J].应用化工,2018,47(08):4.
- [3] 刘霖淋(导师:祁佩时).金属表面处理酸洗废水及酸洗污泥综合利用研究[D].哈尔滨工业大学,2017.
- [4] 钱钧.磺化法处理金属制品盐酸废液的工艺研究[J].现代盐化工,2019,46(05):22-28.
- [5] 张新欣,赵凯,刘灿生.喷雾焙烧法处理盐酸洗涤废液及其再生回收[J].中国给水排水,2008,(12):3.
- [6] 刘永兴.冷轧酸再生项目技术可行性研究及设备选型[D].昆明理工大学,2014.

作者简介：

1. 孙瑞平(1986-),女,汉族,山东省滨州市人,毕业于西北工业大学,本科,中级注册安全工程师,山东金海钛业资源科技有限公司,研究方向:化工工程、化学分析及质量管理等。
2. 张丽(1978-),女,汉族,山东省滨州市人,毕业于西南大学,本科,高级技师、工程师,山东鲁北企业集团总公司,研究方向:化工工程、化学分析及质量管理等。
3. 张占举(1977-),男,汉族,山东省滨州市人,毕业于国家开放大学,大专,工程师,山东源海新材料科技有限公司,研究方向:化工工程、化学分析及质量管理等。