



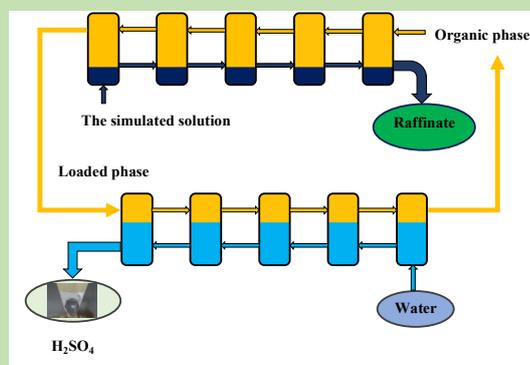
DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219328

Recovery of sulfuric acid regenerated from stainless steel pickling waste solution by solvent extraction

Dong ZHANG^{1,3,4}, Jian ZHANG^{2,3,4}, Guanghao SHANG⁶, Hui SU^{2,3,4}, Wensen LIU^{3,4,5}, Yun ZHU^{1*}, Zhaowu ZHU^{3,4*}, Tao QI^{3,4}

1. College of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China
2. School of Chemistry Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
4. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
5. College of Chemistry and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China
6. Changge Jinhui Regenerative Metal Research and Development Co. LTD., Changge, Henan 461500, China

Abstract: As the output of the stainless steel is increasing year by year, the waste acid produced by pickling the stainless steel is also increasing year by year. The waste sulfuric acid solution discharged by pickling the stainless steel contains a large amount of free acid. According to the acid recycling process developed by our research group, the free acid concentration in the waste acid can increase to obtain the regenerated sulfuric acid while quite effectively recovering these valuable metal ions in the waste acid. In this work, the technology of recovering sulfuric acid from the stainless steel pickling waste solution by the solvent extraction was studied, aiming at the problems of high concentration of regenerated sulfuric acid in the stainless steel pickling waste solution, high consumption of neutralization treatment reagent, large amount of waste residue, and so on. It was found that the organic system of 40% (volume fraction, the same below) tris-2-ethylhexylamine (TEHA)+50% isomeric tridecyl alcohol+10% Exxsol D110 was the optimal composition. The extraction rate of sulfuric acid increased with the increased concentration of TEHA. With the temperature increasing of the extraction, the extraction rate of sulfuric acid decreased, indicating that the extraction reaction was exothermic reaction and the enthalpy (ΔH) of the extraction reaction was calculated as -7.5708 kJ/mol. McCabe-Thiele diagrams were drawn according to the distribution curves of the extraction and the stripping. Under the condition of 30°C and $A/O=1:2$, the extraction rate of sulfuric acid could reach 79.8% by 3 stages (theoretical). Using the deionized water as the stripping agent, the stripping rate of sulfuric acid could reach 85.5% after 3 (theoretical) stages at 30°C and $A/O=1:1$. The kinetics of the extraction and stripping was very fast and the phase separation was rapid at the same time, which can perfectly meet the requirements of industrial continuous production.



It was found that the organic system of 40% (volume fraction, the same below) tris-2-ethylhexylamine (TEHA)+50% isomeric tridecyl alcohol+10% Exxsol D110 was the optimal composition. The extraction rate of sulfuric acid increased with the increased concentration of TEHA. With the temperature increasing of the extraction, the extraction rate of sulfuric acid decreased, indicating that the extraction reaction was exothermic reaction and the enthalpy (ΔH) of the extraction reaction was calculated as -7.5708 kJ/mol. McCabe-Thiele diagrams were drawn according to the distribution curves of the extraction and the stripping. Under the condition of 30°C and $A/O=1:2$, the extraction rate of sulfuric acid could reach 79.8% by 3 stages (theoretical). Using the deionized water as the stripping agent, the stripping rate of sulfuric acid could reach 85.5% after 3 (theoretical) stages at 30°C and $A/O=1:1$. The kinetics of the extraction and stripping was very fast and the phase separation was rapid at the same time, which can perfectly meet the requirements of industrial continuous production.

Key words: solvent extraction, stainless steel pickling waste liquid, TEHA, regeneration sulfuric acid, stripping

收稿: 2019-10-21, 修回: 2019-12-22, 网络发表: 2020-01-15, Received: 2019-10-21, Revised: 2019-12-22, Published online: 2020-01-15
基金项目: 国家重点研发计划项目(编号: 2018YFB06057002; 2018YFC1900500); 中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDJ-SSW-JSC021); 国家自然科学基金资助项目(编号: 51774260; 51804289; 51904286; 21908231); 中国科学院创新交叉团队项目
作者简介: 张东(1990-), 男, 河南省息县人, 硕士研究生, 冶金工程专业, E-mail: 413696340@qq.com; 通讯联系人, 朱云, E-mail: zhuyun.kmust@163.com; 朱兆武, E-mail: zhwzhu@ipe.ac.cn.

引用格式: 张东, 张健, 尚广浩, 等. 溶剂萃取法回收不锈钢酸洗废液中再生 H_2SO_4 的研究. 过程工程学报, 2020, 20(9): 1025-1034.
Zhang D, Zhang J, Shang G H, et al. Recovery of sulfuric acid regenerated from stainless steel pickling waste solution by solvent extraction. Chin. J. Process Eng., 2020, 20(9): 1025-1034, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219328.

溶剂萃取法回收不锈钢酸洗废液中再生 H_2SO_4 的研究

张东^{1,3,4}, 张健^{2,3,4}, 尚广浩⁶, 苏慧^{2,3,4}, 刘文森^{3,4,5}, 朱云^{1*}, 朱兆武^{3,4*}, 齐涛^{3,4}

1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

3. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁技术国家工程实验室, 北京 100190

4. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

5. 中国矿业大学化学与环境工程学院, 北京 100083

6. 长葛市金汇再生金属研发有限公司, 河南 长葛 461500

摘要: 随着我国不锈钢粗钢产量逐年增大, 对不锈钢进行酸洗而产生的酸洗废酸也在逐年增多。不锈钢酸洗排放的废硫酸溶液中含大量游离酸, 根据本课题组开发的酸再生循环工艺, 在有效回收废酸中有价金属离子的同时, 使酸洗废酸中游离酸浓度增大得到再生硫酸。针对不锈钢酸洗废液中再生硫酸浓度较高、中和处理试剂消耗高、废渣产生量大的问题, 研究了溶剂萃取法回收不锈钢酸洗废液中硫酸的工艺。研究发现, 有机体系 40%(体积分数)三(2-乙基己基)胺(TEHA)+50%异构十三醇+10% Exxsol D110 为最优化组成, 硫酸萃取率随 TEHA 浓度增加而升高, 随温度升高萃取率降低, 表明萃取反应为放热反应, 计算所得萃取反应的 $\Delta H = -7.5708 \text{ kJ/mol}$ 。根据萃取和反萃分配曲线分别绘制了 McCabe-Thiele 图, 在 30°C 、相比 A/O=1:2 条件下, 经过 3 级(理论)萃取, 硫酸的萃取率可达 79.8%以上; 采用水作反萃剂, 在 30°C 、相比 A/O=1:1 条件下, 经过 3 级(理论)反萃, 硫酸的反萃率可达 85.5%。萃取、反萃动力学快, 分相迅速, 可满足工业连续生产要求。

关键词: 溶剂萃取; 不锈钢酸洗废液; 三(2-乙基己基)胺; 再生硫酸; 反萃

中图分类号: TQ460.6+4

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)09-1025-10

1 前言

我国不锈钢粗钢产量逐年增多, 2017 年达到 2577 万吨, 占世界总产量的 50%以上^[1]。为得到整洁、光滑的不锈钢表面, 需要酸洗除去不锈钢表面的金属氧化物层^[3,4]。酸洗时, 金属氧化物溶解消耗 H^+ , 酸洗液酸洗效果逐渐下降, 当酸洗液中 H^+ 浓度下降至一定程度时需排出, 成为废酸^[1]。

不锈钢酸洗排放的废硫酸溶液中含大量游离酸, 一般硫酸的浓度为 $100\sim 150 \text{ g/L}$ 。文献[7,8]报道了酸再生循环工艺, 可将洗涤废酸中 90%以上的 Fe(II)形成草酸亚铁沉淀, 同时废酸中的 Mn(II)和 Ni(II)也形成相应的沉淀, 当金属离子沉淀后, 废酸中的总金属离子浓度大幅度降低, 自由硫酸浓度升高, 实现了废硫酸的再生。再生后的酸溶液可循环回到不锈钢酸洗工序, 从而减少废液排放。由于 Cr(III)与沉淀剂不发生反应, 随着酸循环利用, 再生酸中的铬浓度不断积累, 积累至一定浓度 ($>30 \text{ g/L}$)时, 将会影响再生酸的酸洗效果, 需对积累后的酸进行分流处理, 以维持金属离子浓度平衡。根据酸再生实验得到酸洗工艺^[7,8], 分流的再生硫酸浓度一般为 $200\sim 250 \text{ g/L}$, 其中还含未反应完全的浓度为 $10\sim 30 \text{ g/L}$

的草酸, 浓度约为 10 g/L 的 Fe(II), 浓度约为 30 g/L 的 Cr(III)及少量浓度约为 5 g/L 的 Mn(II)。由于分流的再生酸浓度较高, 中和过程试剂消耗大并产生大量废物, 因此再生酸的回收利用对清洁生产具有重要意义。

目前文献报道的硫酸回收方法主要有中和沉淀法、电渗析法、扩散渗析法及溶剂萃取法等^[8-10]。当前, 我国处理不锈钢酸洗废液主要采用中和沉淀法^[11], 该工艺以碱石灰为沉淀剂, 成本低、操作简单, 但中和沉淀后会产生大量固体废物, 被国家定为“危险废物”, 严重污染环境。电渗析法是在直流电的作用下, 废酸中的阴、阳离子穿过具有选择透过性的离子交换膜, 从而达到回收废酸的目的。王娟等^[12]采用单价阳离子交换膜电渗析法对铅酸蓄电池化成工序废硫酸的回收进行了研究, 硫酸回收率大于 80%, 铁离子透过率小于 10%, 回收效果显著。但该法膜使用寿命短, 工艺成本高。扩散渗析法是运用离子交换膜选择性地透过分子结构较小的 H^+ , 从而达到回收硫酸的目的。赵宜江等^[13]采用 DF120 型阴离子交换膜进行钛白废酸中硫酸的回收, 硫酸回收率大于 85%, 金属离子透过率小于 7%, 但该法投资大且处理量小。

溶剂萃取法具有能耗低、处理量大、反应时间短等

优点, 适合连续化生产, 在酸的萃取回收方面有广泛的应用。Agrawal 等^[14]以 35%(体积分数, 下同) Alamine 336(三辛基胺)+10%异癸醇+55%煤油为萃取体系对钢铁厂产生的废酸进行实验研究, 在最佳工艺条件下, 硫酸的萃取率约为 90%, 但反萃率不到 30%, 难以工业化运用; Manaa 等^[15]研究了 Alamine 336+TBP 体系回收二氧化钛生产过程中产生的废硫酸, 尽管硫酸的反萃率明显提高, 多级反萃率达到 90%以上, 但高反萃率需在 60~70 °C 实现, 另外, TBP 强酸条件下易降解, 使用寿命短。因此, Alamine 336 及具有相同结构的萃取体系反萃困难, 难以工业化应用。为克服反萃难的问题, 许多研究工作采用具有相似结构的 TEHA[三(2-乙基己基)胺]代替 Alamine 336 回收废酸溶液中的自由酸。Gottlieb 等^[16]分别以 TEHA 和 Cyanex 923 为萃取剂研究了铜电解液中硫酸的回收, 两种萃取剂对硫酸的萃取率均能达 80%以上, 且回收酸的浓度为 120 g/L 以上, 但 TEHA 萃取体系明显优于 Cyanex 923 体系, 且 Cyanex 923 成本高, 不利于工业应用。Haghshenas 等^[17]详细比较了 TEHA 和 Cyanex 923 两种萃取剂对硫酸的回收效果, 与 Cyanex 923 相比, TEHA 萃取体系回收硫酸所需萃取级数较少, 且萃取率高。李潜等^[18]以 TEHA 为萃取剂对钛白水解废酸的回收进行实验研究, 硫酸的回收率大于 90%, 产品酸浓度接近 120 g/L; Agrawal 等^[19]以 TEHA 为萃取剂对锌生产过程中排出的废酸进行实验研究, 硫酸的萃取率约 90%, 一级反萃率高于 50%。杨晓等^[20]也采用与 TEHA 类似结构的三异辛胺从硫酸浓度为 110 g/L 的石煤钒浸出液中萃取分离硫酸, 萃取后的钒溶液中自由硫酸浓度为 5.25 g/L, pH 升高至 2.3, 可直接用于钒的萃取。但反萃仍在 60 °C 下进行, 不利于工业实施。Kesime 等^[21]系统优化了 TEHA 萃取体系在回收自由硫酸中的效果, 经过筛选优化选择了 TEHA+1-辛醇体系, 但 1-辛醇水溶性大, 溶解度为 1.2 g/L(25 °C), 因此应用过程溶损率大, 成本高, 且残液在萃余液中难处理, 易造成环境污染。

异构十三醇碳链长、水溶性小, 且含碳的支链分相效果好, 因此冶金领域通常用作相修饰剂^[22,23]。本工作采用湿法冶金中常用的异构十三醇代替 1-辛醇, 系统研究了 TEHA 与异构十三醇体系对不锈钢酸洗废液再生酸的应用, 消除了醇溶损带来的弊端。优化了 TEHA+异构十三醇体系萃取硫酸的工艺条件, 考察了不同体系的分相情况。针对不锈钢洗涤产生的废硫酸溶液再生后得到的复杂酸溶液, 研究了 TEHA 萃取体系的适应性, 系统评价了萃取工艺的应用前景。

2 实验

2.1 试剂与料液

实验根据酸再生后的组成配制模拟再生酸料液。配制步骤: 将所需的 FeSO₄·7H₂O, Cr₂(SO₄)₃·xH₂O 及 MnSO₄ 加至用去离子水稀释的硫酸溶液中, 所得模拟料液成分如表 1 所示。

表 1 不锈钢酸洗模拟料液成分

Table 1 Composition of the simulated solution of the stainless steel pickling

Element	H ₂ SO ₄	Fe ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺
Concentration/(g/L)	257.43	10	30	5

有机萃取溶液的配制: 将三(2-乙基己基)胺(TEHA, 上海迈瑞尔化学技术有限公司)和异构十三醇(上海慧朔科技股份有限公司)按所需比例稀释配制萃取溶液。稀释剂分别为埃克森美孚脱芳烃溶剂油 Exxsol D110(>98%脂肪烃, 上海慧朔科技股份有限公司)和磺化煤油(30%芳香烃和 70%脂肪烃的混合物, 重庆康普化学工业股份有限公司)。

实验中所用有机试剂(TEHA, Exxsol D110 及异构十三醇及煤油)均为工业级, 纯度>98%, 实验中没有进一步纯化。无机试剂[浓硫酸、FeSO₄·7H₂O, Cr₂(SO₄)₃·xH₂O, MnSO₄, MgSO₄ 及 NaOH]均为分析纯, 购于北京化学试剂公司, 实验用水为去离子水。

2.2 实验方法

2.2.1 酸萃取

将有机相与不锈钢酸洗模拟料液按所需相比(A/O)置于 300 mL 六棱瓶内, 然后将六棱瓶放入台式恒温振荡器(温度波动范围±1 °C, 金坛市亿能实验仪器厂)中, 调整振荡速率为 300 r/min, 振荡时间 10 min, 静置, 待有机相与水相完全分相后, 取萃余液分别测定硫酸浓度和金属离子浓度, 硫酸及金属离子萃取率计算如下:

$$E = \frac{C_m - C_{mR}}{C_m} \times 100\% \quad (1)$$

其中, E 为硫酸(或金属离子)萃取率(%), C_m 为萃取反应前水相中硫酸(或金属离子)质量浓度(g/L), C_{mR} 为萃取反应后萃余液中硫酸(或金属离子)质量浓度(g/L)。

2.2.2 酸反萃

将负载有机相与去离子水(反萃液)按所需相比(A/O)置于 300 mL 六棱瓶内, 然后将六棱瓶放入台式恒温振荡器中, 调整振荡速率为 300 r/min, 振荡时间 10

min, 静置, 待有机相与水相完全分相后, 取反萃液分别测定硫酸浓度和金属离子浓度, 硫酸及金属离子反萃率计算如下:

$$S = \frac{C_{ml}}{C_{m0}} \times 100\% \quad (2)$$

其中, S 为硫酸(或金属离子)反萃率(%), C_{m0} 为反萃反应前有机相中硫酸(或金属离子)质量浓度(g/L), C_{ml} 为反萃反应后水相中硫酸(或金属离子)质量浓度(g/L)。式(2)中, C_{m0} 可由下式计算:

$$C_{m0} = C_m - C_{mr} \quad (3)$$

硫酸萃取(或反萃)分配系数 D 的计算公式如式(4)所示:

$$D = \frac{C_o}{C_A} \quad (4)$$

其中, C_o , C_A 分别为有机相和水相中硫酸浓度(g/L)。硫酸的总回收率:

$$R = E \times S \quad (5)$$

2.2.3 萃取-反萃动力学

萃取动力学实验先将 50 mL 模拟料液置于 250 mL 烧杯中, 然后按照相比(A/O)为 1:3 的比例向烧杯中缓慢加入 150 mL 有机相。过程中要保持两相接触面平稳, 不发生两相混合。然后用 HD2004W 电动搅拌机(上海司乐仪器有限公司)对烧杯中的混合溶液进行搅拌, 调整搅拌速率为 450 r/min, 搅拌即开始计时, 分别在 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 和 30 min 时, 取混合样品 10 mL。待混合样品静置分相后, 取水相分别测定硫酸浓度和金属离子浓度。

反萃动力学实验先将 100 mL 去离子水置于 250 mL 烧杯中, 然后按照相比(A/O)为 2:1 的比例向烧杯中缓慢加入 50 mL 负载有机相, 其余实验步骤同萃取动力学。

2.3 分析方法

2.3.1 水相中硫酸浓度的测定

取 10 mL 去离子水置于 100 mL 烧杯中, 加入 20 mL 0.1 mol/L EDTA、0.05 mol/L $MgSO_4$ 掩蔽剂, 用 2 mol/L NaOH 或 H_2SO_4 溶液调整上述溶液 pH 值至 6.50, 然后加入 0.5 mL 待测样, 用标定的 NaOH 标准溶液(0.100 mol/L)滴定, pH 值回滴到 6.50 时为滴定终点, 滴定过程由雷磁 PHB-4 型便携式 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司)检测 pH 变化。根据 NaOH 标准溶液的消耗量计算出待测样中硫酸的浓度。

2.3.2 水相中金属离子浓度的测定

先用去离子水将待测样稀释至合适的浓度, 然后用 Optima 5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美

国 Pekin-Elmer 公司)测定分析各金属离子的浓度。

3 结果与讨论

3.1 模拟料液中硫酸的萃取

3.1.1 萃取剂 TEHA 浓度对硫酸萃取率的影响

TEHA 是一种弱碱萃取剂, 在萃取过程中与 H_2SO_4 结合将其萃取至有机相, 且在硫酸萃取过程中与醇类试剂有一定的协同效果^[21], 反应方程式如下:



式中, A 为游离 TEHA 分子, O 为游离醇分子, $(H_2SO_4)AO_2$ 为 H_2SO_4 与 TEHA 和醇形成的萃合物, 上划线为有机相。

在萃取过程中由于界面作用, 易形成三相, 萃取过程难以实施。因此, 经常在 TEHA 萃取体系中加入大分子醇作为相修饰剂, 消除三相。尽管 Kesime 等^[21]选择了 1-辛醇作为相修饰剂和协萃剂, 但考虑到 1-辛醇水溶性大, 溶损严重, 本实验选择了工业上常用的异构十三醇作为相修饰剂, 同时增大 TEHA 对酸的协同萃取效果。为考察 TEHA 浓度对模拟料液中硫酸萃取率的影响, 同时比较异构十三醇和不同种类稀释剂对萃取过程分相效果的影响, 选择以下三种萃取体系在 30 °C、A/O=1:1 条件下进行萃取实验, 结果如图 1 所示。

(1) 萃取体系 1: TEHA+异构十三醇, 不加稀释剂, 在 10%~60%(体积分数, 下同)范围内改变 TEHA 浓度, 根据 TEHA 浓度变化用异构十三醇补充体积至 100%。

(2) 萃取体系 2: TEHA+40%异构十三醇+Exxsol D110。固定异构十三醇浓度为 40%, 在 10%~60%范围内改变 TEHA 浓度, 根据 TEHA 浓度变化用 Exxsol D110 补充至 100%。

(3) 萃取体系 3: TEHA+40%异构十三醇+煤油, 固定异构十三醇浓度为 40%, 在 10%~60%范围内改变 TEHA 浓度, 根据 TEHA 体积变化用煤油补充体积至 100%。

由图 1 可知, 对于三种萃取体系, 硫酸的萃取率均随 TEHA 浓度的增大而增大, 表明硫酸主要被 TEHA 萃取, 随 TEHA 浓度增加, 参与络合反应的游离 TEHA 分子数增加, 可提供更多的萃取剂萃取溶液中的硫酸。式(6)的萃取反应向右移动, 生成的萃合物 $(H_2SO_4)AO_2$ 增多, 酸萃取率增加, 在相同 TEHA 浓度下, 不同萃取体系对硫酸萃取率的顺序如下: 萃取体系 2 > 萃取体系 1 > 萃取体系 3, 表明异构十三醇可强化 TEHA 萃取硫酸的效果, 有一定的协同萃取作用, 与 Kesime 等^[21]报道

的萃取结果一致。当体系中不加烃类稀释剂(萃取体系 1)时, 酸萃取后有机相粘度大, 分相速度慢, 实验难以继续, 且酸萃取率相对萃取体系 2(加入少量 Exxsol D110 作稀释剂)明显降低。实验过程中还发现, 对于萃取体系 2 和萃取体系 3, 当萃取剂 TEHA 浓度低于 20% 时, 有机相分层, 出现三相, 可能是由于 TEHA 与酸结合形成的萃合物占 TEHA 总量的比例过高, 与烃类稀释剂之间表面张力过大造成的。而当 TEHA 浓度高于 30% 时, 两个体系的分相效果得到明显改善。因此, 萃取体系 2(TEHA+40% 异构十三醇并含少量稀释剂)为较优体系, 同时萃取体系中 TEHA 浓度需大于 30%。

对于萃取体系 2, 当 TEHA 浓度由 30% 增大到 40% 时, 酸萃取率由 22.8% 快速增加至 36.8%, 继续增大 TEHA 浓度, 酸的萃取率增大缓慢。对于萃取体系 3, 当 TEHA 浓度由 30% 增大至 50% 时, 酸的萃取率由 19.6% 快速增加到 35.3%, 继续增大 TEHA 浓度, 酸的萃取率增大缓慢。相同 TEHA 浓度时, 萃取体系 2 对硫酸的萃取效果均优于萃取体系 3, 因此不同类型稀释剂对酸萃取效果影响不同, Exxsol D110 为脂肪烃(含量 >98%)类稀释剂, 而煤油为 70% 脂肪烃和 30% 芳香烃的混合稀释剂, 表明脂肪烃稀释剂比混合类稀释剂更有利于提高 TEHA 对硫酸的萃取效果。

由于 40% TEHA 浓度的体系 2 和 50% TEHA 浓度的体系 3 对酸的萃取效果差别不大, 因此在后续的研究中, 同时对比了这两个体系在萃取和反萃中的其他性能, 期望优选出最佳的萃取体系。

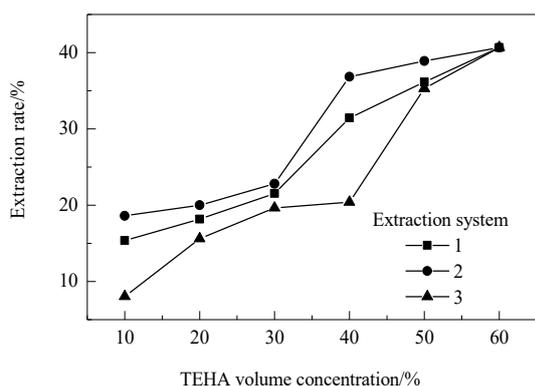


图 1 TEHA 浓度对硫酸萃取的影响

Fig.1 Effect of TEHA concentration on sulfuric acid extraction

3.1.2 异构十三醇浓度对硫酸萃取率的影响

在 30℃、相比 A/O=1:1 条件下根据上述优化条件, 选择以下两种体系进行萃取实验, 结果如图 2 所示。

(1) 萃取体系 A: 40% TEHA+异构十三醇+Exxsol

D110。

(2) 萃取体系 B: 50% TEHA+异构十三醇+煤油。

由图 2 可知, 对于两种萃取体系, 硫酸的萃取率均随异构十三醇浓度增大而增大, 单独以 10%~50% 的异构十三醇对溶液中的酸进行萃取, 萃取率几乎为 0, 结果进一步证实了异构十三醇对 TEHA 萃取酸具有一定的协同萃取效果。随异构十三醇浓度的增加, 式(6)同样向右移动, 酸萃取率增加。当异构十三醇浓度 >20% 时, 相同异构十三醇浓度下, 萃取体系 A 对硫酸的萃取率高于萃取体系 B。当异构十三醇浓度较低时(萃取体系 A, <20%; 萃取体系 B, <10%)负载有机相均分层, 出现三相。

对于萃取体系 A, 当异构十三醇浓度由 10% 增大至 50% 时, 硫酸的萃取率由 29.8% 缓慢升高至 39.7%。而对于萃取体系 B, 异构十三醇浓度增大, 硫酸的萃取率略增大, 酸萃取率仅由 32.3%(10% 异构十三醇)增大至 36.1%(50% 异构十三醇)。从图 2 可以看出, 选择萃取体系 A, 异构十三醇浓度大于 20%, 可获得较高的酸萃取率, 并且分相效果好, 无三相产生。实验中观察到, 当异构十三醇浓度为 50% 时, 萃取体系 A 萃取硫酸后有机相流动性好, 分相速度快(<5 min), 分相效果好, 且硫酸的萃取率更高, 因此, 40% TEHA+50% 异构十三醇+10% Exxsol D110 为最优化的萃取体系组成。

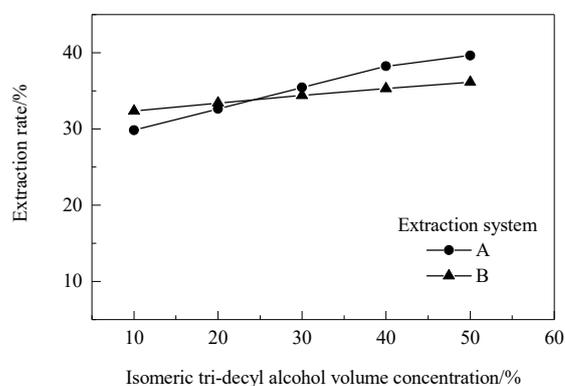


图 2 异构十三醇浓度对硫酸萃取的影响

Fig.2 Effect of isomeric tri-decyl alcohol concentration on sulfuric acid extraction

3.1.3 相比对硫酸萃取效果的影响

30℃ 下采用 40% TEHA+50% 异构十三醇+10% Exxsol D110 萃取体系, 考察相比 A/O 对模拟料液中硫酸萃取效果的影响, 结果如图 3 所示。可以看出, 随 A/O 减小, 有机相相对量增大, 硫酸萃取率增大。当 A/O 由 2:1 减小至 1:3, 硫酸的萃取率由 18.6% 迅速增加至

74.0%，继续减小相比至 1:5 时，硫酸的萃取率基本保持不变，而酸的分配系数急剧下降，表明水相中硫酸浓度降低，酸的萃取变得困难。因此萃取体系对溶液中的自由酸难以萃取完全，这可能是由于不锈钢再生酸中金属离子含量大，与酸相互作用，限制了酸的萃取。

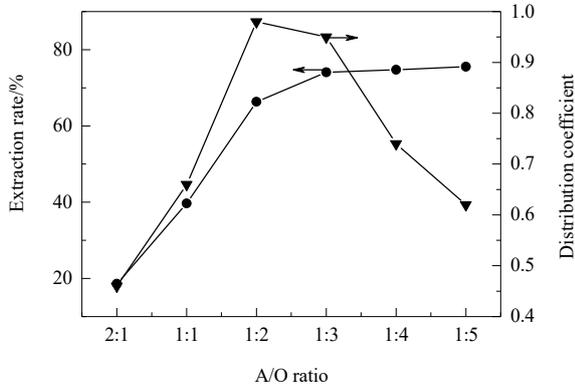


图 3 相比对硫酸萃取的影响
Fig.3 Effect of A/O ratio on sulfuric acid extraction

当 A/O=1:4 时，有机相中负载硫酸的浓度为 48.1 g/L，此时由于金属离子与酸的相互作用，硫酸的萃取效率极低，再生废酸中的硫酸难以萃取完全。因此，假定多级萃取后，萃余液中酸浓度剩余 52 g/L，绘制硫酸萃取的 McCabe-Thiele 级数图，如图 4 所示。可以看出，采用 40% TEHA+50%异构十三醇+10% Exxsol D110，在 30℃、相比 A/O=1:2 条件下，理论上通过 3 级萃取，硫酸的萃取率可达 79.8%以上，萃取后水相中酸浓度降低到 52 g/L 以下，负载有机相中硫酸的浓度大于 103 g/L [$C_{m0} = C_{mR} E (V_A / V_O)$]，其中， E 为理论条件下硫酸萃取率， V_A / V_O 为理论条件下 A/O 比]。

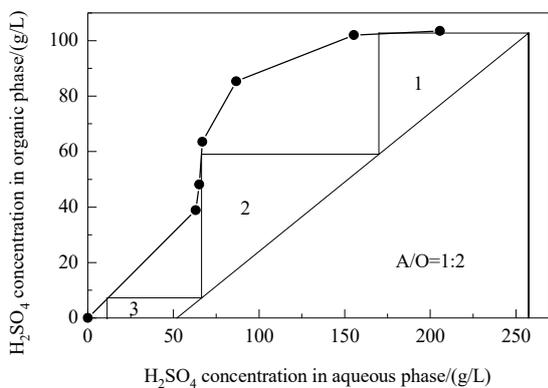


图 4 确定硫酸萃取级数的 McCabe-Thiele 图
Fig.4 McCabe-Thiele diagram for determining sulfuric acid extraction stage

3.1.4 温度对硫酸萃取效果的影响

温度可改变反应速率，同时使萃取反应的平衡发生移动。在 A/O=1:3 下采用 40% TEHA+50%异构十三醇+10% Exxsol D110 萃取体系，考察温度对模拟料液中硫酸萃取效果的影响，结果如图 5 所示。可以看出，随温度升高，硫酸萃取率降低，温度由 30℃ 升至 70℃，硫酸萃取率由 74.0% 下降至 66.6%，表明硫酸的萃取过程是放热过程，因此室温(20~30℃)可作为萃取的最佳条件。

根据范特霍夫等温方程，硫酸萃取反应焓变 ΔH 可按式(7)计算：

$$\log D = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + C \quad (7)$$

式中， R 为理想气体常数[8.314 J/(mol·K)]， D 为分配系数， T 为绝对温度(K)， C 为常数。式(7)也可写成式(8)：

$$\log D = \frac{1000}{T} A + C \quad (8)$$

其中，

$$A = \frac{-\Delta H}{2303R} \quad (9)$$

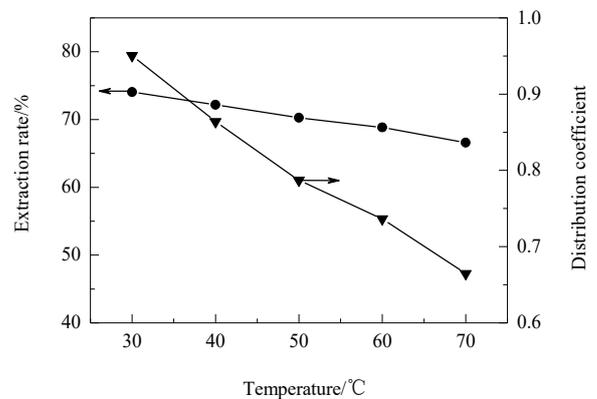


图 5 温度对硫酸萃取的影响
Fig.5 Effect of temperature on sulfuric acid extraction

根据实验结果绘制 $\log D - 1000/T$ 曲线，如图 6 所示。可以看出， $1000/T$ 与 $\log D$ 呈一次线性关系，因此式(9)中 A 为图 6 直线的斜率， ΔH 可通过下式计算：

$$\Delta H = -2303RA \quad (10)$$

式中，斜率 $A=0.3954$ ，经计算 $\Delta H=-7.5708$ kJ/mol，与文献[20]采用单独三异辛胺报道的焓变-9.70 kJ/mol 相近。由于萃取反应焓变较低，酸萃取率受温度影响较小，萃取可以在较宽的温度范围内进行，工业操作可选择不同室温下进行，无需对温度进行特别控制。

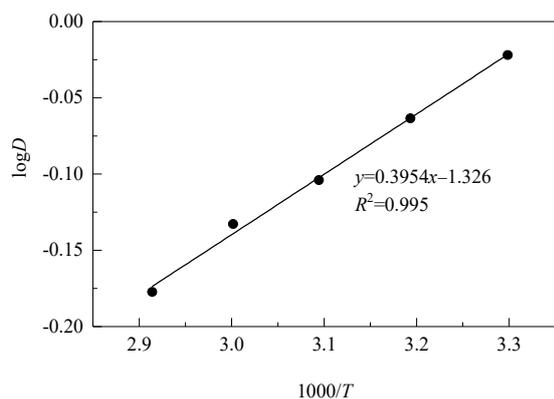


图 6 硫酸萃取 logD-1000/T 关系曲线图
Fig.6 LogD-1000/T curve of sulfuric acid extraction

3.2 负载有机相反萃实验

3.2.1 相对硫酸反萃率的影响

尽管多级萃取可得到负载浓度大于 103 g/L 的负载有机相, 但单级萃取难以达到。首先在 30℃、相比 A/O=1:3 条件下, 采用 40% TEHA+50% 异构十三醇+10% Exxsol D110 萃取体系进行硫酸萃取, 得到的负载有机相中硫酸浓度为 62.24 g/L。以该负载有机相为原料在 30℃ 条件下, 用去离子水考察了反萃相比 A/O 对负载有机相中硫酸反萃率的影响, 并根据实验结果绘制了硫酸反萃的 McCabe-Thiele 级数图, 结果如图 7 和 8 所示。

由图 7 可知, 随 A/O 减小, 反萃水量相对减小, 因此硫酸反萃率也明显减小, 特别是 A/O<1:1 时, 反萃率迅速减小。反萃过程中硫酸的分配系数在 A/O=1:1 左右也发生转折, A/O 由 3:1 减小至 1:1, 酸的分配系数逐渐减小, 有利于酸反萃。当 A/O 由 1:1 继续减小, 分配系数开始增大, 这是由于有机相增加, 不利于反萃进行。反萃相比 A/O 由 3:1 减小至 1:1 时, 硫酸反萃率由 74.9%

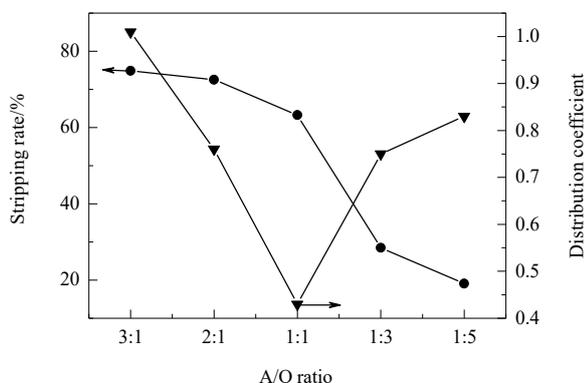


图 7 相对硫酸反萃的影响
Fig.7 Effect of A/O ratio on sulfuric acid stripping

减小至 63.3%, 继续减小至 1:3 时, 反萃率减小至 28.4%。因此, 反萃相比 A/O 应选择大于或等于 1:1。

由图 8 可知, 在 30℃、相比 A/O=1:1 条件下, 经过 3 级(理论)反萃, 硫酸的反萃率可达 85.5%, 回收酸浓度为 53.24 g/L。结合硫酸的理论萃取率和反萃率可得出硫酸的总回收率大于 68.2%, 回收酸浓度大于 88.07 g/L。

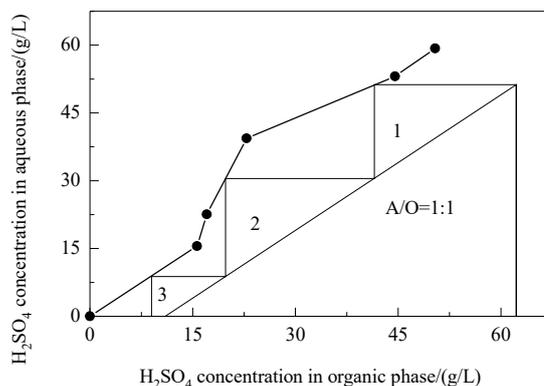


图 8 确定硫酸反萃级数的 McCabe-Thiele 图
Fig.8 McCabe-Thiele diagram for determining sulfuric acid stripping stage

3.2.2 温度对硫酸反萃率的影响

在 A/O=2:1 条件下, 考察了温度对负载有机相中硫酸反萃率的影响, 结果如图 9 所示。可以看出, 温度由 30℃ 升至 70℃, 硫酸反萃率由 72.6% 增至 81.2%, 相应的分配系数也由 0.76 降至 0.46, 表明硫酸的反萃过程是吸热过程, 进一步证实了硫酸的萃取反应是放热反应, 升高温度不利于萃取, 但可改善硫酸的反萃效果, 因此许多研究工作采用高温对硫酸进行反萃。但从本实验结果看, TEAH+异构十三醇+Exxsol D110 萃取体系温度影响较小, 温度由 30℃ 升高至 70℃, 反萃率仅增加了不到 10%, 且提高温度, 有机相挥发严重, 运行危险度增大。因此, 建议该体系在常温下进行反萃。

3.3 硫酸萃取-反萃动力学

在连续化工业生产中, 萃取-反萃动力学的快慢是影响设备处理效率的关键因素之一。萃取-反萃动力学越快, 所需的接触时间越短, 设备处理效率和产能越高。在 30℃、萃取相比 A/O=1:3 和 30℃、反萃相比 A/O=2:1 条件下采用 40% TEHA+50% 异构十三醇+10% Exxsol D110 萃取体系, 分别考察了硫酸的萃取和反萃动力学, 结果如图 10 所示。可以看出, 萃取反应在 5 min 内基本达平衡, 平衡萃取率约为 71.9%, 而在 2 min 时, 硫酸萃取率已经达 71.0%, 基本接近萃取平衡值, 表明硫酸

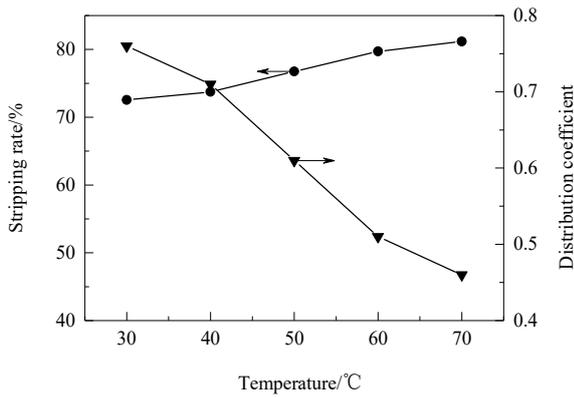


图 9 温度对硫酸反萃的影响

Fig.9 Effect of temperature on sulfuric acid stripping

较易与 TEHA 和异构十三醇发生萃取反应, 反应动力学较快。反萃过程中, 5 min 内同样基本达平衡, 反萃率约为 70.7%, 在 2 min 时, 硫酸的反萃率达 69.9%, 反

萃也接近平衡, 表明硫酸的萃取-反萃动力学快, 能够满足工业连续化生产要求。

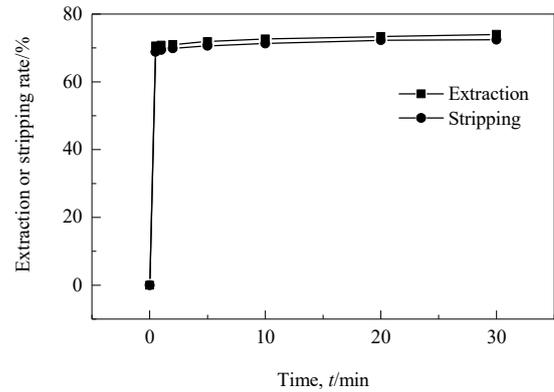


图 10 时间对硫酸萃取-反萃的影响

Fig.10 Effect of time on sulfuric acid extraction and stripping

表 2 有机萃取体系重复使用中硫酸与金属离子的萃取率和反萃率

Table 2 Reused organic assessment for the extraction rate and stripping rate of sulfuric acid and metal ions

Element		H ₂ SO ₄	Fe ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺
Extraction rate/%	1	39.7	0.33	0.15	0.22
	2	39.6	0.33	0.13	0.22
	3	39.6	0.32	0.14	0.24
Stripping rate/%	1	63.3	100	100	100
	2	62.7	100	100	100
	3	63.3	100	100	100

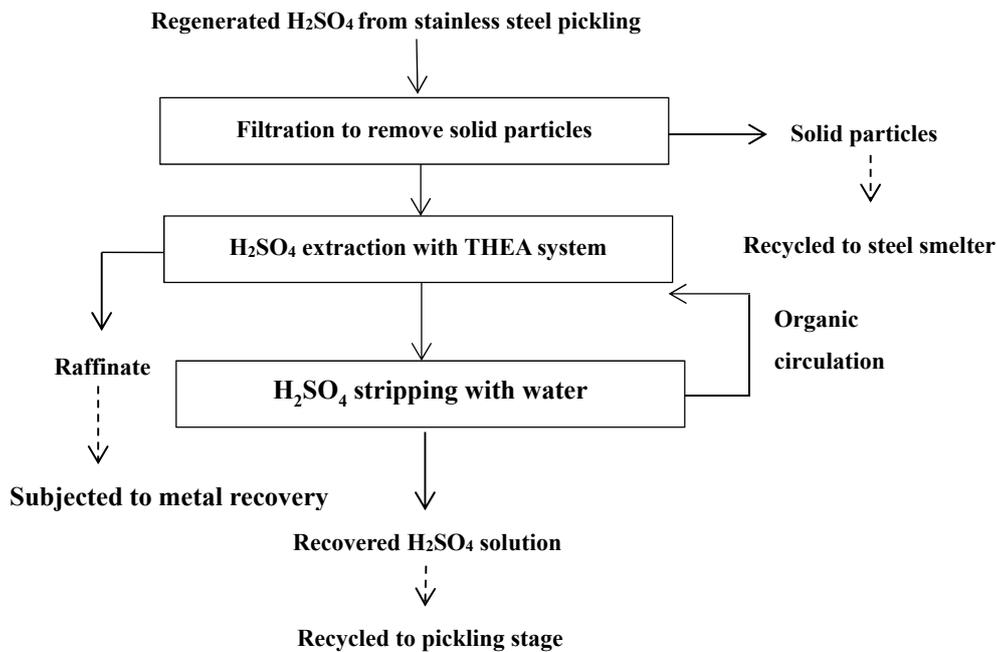


图 11 再生不锈钢废硫酸萃取回收建议原则工艺流程

Fig.11 Suggested concept process flowsheet for the recovery of regenerated sulfuric acid delivered from stainless steel pickling

3.4 有机相重复利用

在 30℃、相比 A/O=1:1 条件下, 采用优化萃取体系 40% TEHA+50%异构十三醇+10% Exxsol D110 进行多次重复萃取实验, 并将得到的负载有机相在 30℃、相比 A/O=1:1 条件下进行反萃实验, 结果见表 2。可知, 有机相重复使用过程中, 硫酸与金属离子的萃取率和反萃率无明显变化, 且金属离子萃取率均很低, 这与文献[21]结论吻合, 进一步表明 TEHA 萃取剂几乎不萃取金属离子。

3.5 萃取法回收 H₂SO₄ 工艺原则流程

结合实验得到的 H₂SO₄ 优化萃取条件, 建议采用如图 11 所示的原则工艺流程萃取回收不锈钢酸洗废液中再生硫酸的工艺流程。酸洗废液首先过滤除去废液中的固体杂质, 然后采用最优化萃取体系 40% TEHA+50%异构十三醇+10% Exxsol D110 进行硫酸的萃取, 负载有机相反萃得到硫酸溶液返回不锈钢酸洗段, 反萃后的有机相循环萃取硫酸; 萃取后的萃余液酸浓度降低, 可通过沉淀法或高温水解法回收溶液中的金属离子, 如 Cr, Mn 等。该工艺可实现再生硫酸的循环使用, 极大地减少了硫酸的消耗, 显著降低工业成本。

4 结论

通过萃取法回收不锈钢酸洗模拟料液中硫酸的实验, 得到以下结论:

(1) 萃取工艺回收不锈钢酸洗废液中的再生 H₂SO₄, 降低了硫酸的消耗, 同时有利于废酸溶液中金属离子的回收, 可大大降低生产成本。

(2) 当料液中的硫酸浓度为 257.43 g/L 时, 采用 40% TEHA+50%异构十三醇+10% Exxsol D110 在 30℃、相比 A/O=1:2 的条件下, 经过 3 级(理论)萃取, 硫酸的萃取率可达 79.8%以上, 有机相中负载的硫酸浓度可达到 103 g/L 以上。萃取反应为放热反应, 计算得到萃取反应的 $\Delta H = -7.5708$ kJ/mol。萃取动力学较快, 5 min 内即达到萃取平衡。

(3) 以水为反萃溶液, 在 30℃、相比 A/O=1:1 的条件下, 经过 3 级(理论)反萃, 硫酸的反萃率可达 85.5%。反萃动力学很快, 5 min 内即达到反萃平衡。

(4) 采用最优化 TEHA 萃取体系进行不锈钢酸洗废液中再生 H₂SO₄ 的回收, 理论上经过 3 级萃取和 3 级反萃硫酸回收率可达到 68.2%以上, 产品酸浓度达 88.07 g/L 以上, 可返回至酸洗生产线进行不锈钢表面酸洗。

参考文献

- [1] 赵黎黎. 2018 年不锈钢产量消费量将继续增长 [N]. 世界金属导报, 2017-12-05(B01).
Zhao L L. Stainless steel production and consumption will continue to grow in 2018 [N]. World Metals, 2017-12-05(B01).
- [2] 鹿宁. 2020 年和 2025 年我国不锈钢产量预测分析 [J]. 冶金经济与管理, 2018, (3): 43-47.
Lu N. Forecast and analysis of China's stainless steel output in 2020 and 2025 [J]. Metallurgical Economics and Management, 2018, (3): 43-47.
- [3] 何玉玲. 不锈钢冷轧废酸净化系统 [J]. 甘肃冶金, 2006, 28(4): 37-38.
He Y L. On waste acid recovery system to cold rolling of stainless steel [J]. Gansu Metallurgy, 2006, 28(4): 37-38.
- [4] 刘霖淋. 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: 哈尔滨工业大学, 2017: 1-2.
Liu L L. The research on spent pickling liquors and sludge treatment in metal surface treatment [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017: 1-2.
- [5] 王超. 不锈钢酸洗废酸回收 [J]. 天津冶金, 2016, (1): 56-59.
Wang C. Recovery of waste acid for stainless steel pickling [J]. Tianjin Metallurgy, 2016, (1): 56-59.
- [6] 陈治国, 简小龙, 吴栋. 不锈钢冷轧含酸、含铬废水处理重金属污泥回收技术研究 [J]. 工业水处理, 2013, 33(6): 93-95.
Chen Z G, Jian X L, Wu D. Research on the recycling of sludge containing heavy metal for the treatment of stainless steel cold-rolling wastewater with acid and chromium [J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33(6): 93-95.
- [7] 朱兆武, 张健, 王丽娜, 等. 一种不锈钢洗涤废酸的处理方法: CN 201710928699.A [P]. 2018-03-02.
Zhu Z W, Zhang J, Wang L N, et al. A treatment method for waste acid of stainless steel washing: CN 201710928699.A [P]. 2018-03-02.
- [8] 张健, 朱兆武, 王丽娜, 等. 不锈钢硫酸洗涤废酸中金属离子的草酸络合沉淀行为 [J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 179-184.
Zhang J, Zhu Z W, Wang L N, et al. Behaviors of metal complex precipitation with oxalic acid in waste sulfuric acid solutions from stainless steel washing processes [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(1): 179-184.
- [9] Agrawal A, Sahu K K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3): 61-75.
- [10] 李仕雄, 安娟, 刘爱心, 等. 冶金工业废液中硫酸的回收 [J]. 湖南有色金属, 2011, 27(4): 25-27.
Li S X, An J, Liu A X, et al. Recovery of sulfuric acid from waste acidic solution in metallurgical industries [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2011, 27(4): 25-27.
- [11] 刘旭隆. 不锈钢酸洗废液中有价金属回收及废酸循环利用的试验研究 [D]. 上海: 上海大学, 2014: 6-7.
Liu X L. The research on recovery valuable metal from spent pickling liquor and recycling of acid [D]. Shanghai: Shanghai University, 2014: 6-7.

- [12] 王娟, 林晗, 汪群慧, 等. 电渗析法回收铅酸蓄电池化成工序废硫酸的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(6): 1384–1390.
Wang J, Lin H, Wang Q H, et al. Sulfuric acid recovery from the waste acid generated in formation-process of a lead-acid battery plant by electro dialysis [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2014, 28(6): 1384–1390.
- [13] 赵宜江, 邢卫红, 徐南平. 扩散渗析法从钛白废酸中回收硫酸 [J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(2): 217–221.
Zhao Y J, Xing W H, Xu N P. Recovery of sulfuric acid from titanium white waste acid by diffusion dialysis [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2002, 16(2): 217–221.
- [14] Agrawal A, Kumari S, Ray B C, et al. Extraction of acid and iron values from sulphate waste pickle liquor of a steel industry by solvent extraction route [J]. Hydrometallurgy, 2007, 88(1/2/3/4): 58–66.
- [15] Manaa E S A, Lasheen T A. Liquid–liquid extraction of sulfuric acid from aqueous sulfate waste solution using alamine 336/kerosene/TBP solvent [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2016, 37(2): 137–143.
- [16] Gottlieb K, Grinbaum B, Chen D, et al. Recovery of sulfuric acid from copper tank house electrolyte bleeds [J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(3): 293–307.
- [17] Haghshenas D F, Darvishi D, Rafieipour H, et al. A comparison between TEHA and Cyanex 923 on the separation and the recovery of sulfuric acid from aqueous solutions [J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(3/4): 173–179.
- [18] 李潜, 朱红力. 萃取法回收钛白水解废酸中的硫酸 [J]. 化工环保, 2003, 23(4): 225–228.
Li Q, Zhu H L. Recovery of sulfuric acid from hydrolysis waste acid in titanium dioxide production by solvent extraction [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2003, 23(4): 225–228.
- [19] Agrawal A, Kumari S, Sahu K K. Liquid–liquid extraction of sulphuric acid from zinc bleed stream [J]. Hydrometallurgy, 2008, 92(1/2): 42–47.
- [20] 杨晓, 张一敏. 从石煤提钒浸液中萃取分离硫酸 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2016, 11: 28–31.
Yang X, Zhang Y M. Solvent extraction of sulfuric acid from acid leaching solution of stone coal [J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2016, 11: 28–31.
- [21] Kesime U K, Aral H, Duke M, et al. Recovery of sulphuric acid from waste and process solutions using solvent extraction [J]. Hydrometallurgy, 2013, 138: 14–20.
- [22] Dozol J F, Casas J, Sastre A M. Influence of membrane solvent on strontium transport from reprocessing concentrate solutions through flat–sheet-supported liquid membranes [J]. Separation Science and Technology, 1993, 28(11/12): 2007–2022.
- [23] Soldenhoff K, McCulloch J. Transport of neodymium with flat sheet contained liquid membrane using octyl (phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide [J]. Separation Science and Technology, 2002, 37(13): 2987–3009.