

# 硫酸废液的处理与利用

沈阳标准件厂编

机械工业出版社



机械工业技术革新技术改造

81.199  
238

机械工业技术革新技术改造选编

---

## 硫酸废液的处理与利用

沈阳标准件厂编

机械工业出版社

**内容提要** 本书主要介绍了从废硫酸中回收硫酸亚铁的方法和设备，以及硫酸亚铁的提纯和检验。同时，对硫酸亚铁的性质与用途也作了概述。

可供从事三废处理及生产硫酸亚铁工作的工人和技术人员参考。

## 硫酸废液的处理与利用

沈阳标准件厂编

\*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

\*

开本  $787 \times 1092 \frac{1}{32}$  · 印张 1 · 字数 16 千字

1974 年 11 月北京第一版·1974 年 11 月北京第一次印刷

印数 00,001—10,000 · 定价 0.10 元

\*

统一书号：15033·4281

## 出 版 说 明

在批林批孔运动的推动下，机械工业技术革新和技术改造的群众运动蓬勃开展，先进经验层出不穷。为及时总结推广这些先进经验，我们组织编写了“机械工业技术革新技术改造选编”。

“机械工业技术革新技术改造选编”将陆续出版，内容包括：铸、锻、焊、热处理、机械加工、改善劳动条件、三废处理等方面，每本讲一个专题，内容少而精，便于机械工业的广大职工阅读参考。

在组织编写过程中，得到有关领导部门和编写单位的大力支持，对此我们表示感谢。欢迎广大读者对这些书多提宝贵意见。

## 前 言

钢材在生产和加工的过程中，有一道酸洗工序，其最终目的是将附着在钢材表面上的氧化铁皮等杂质除去，以利于下道工序加工。

由于钢材在硫酸溶液中反复清洗，使氧化铁皮和钢材与硫酸充分反应，这样就有大量的硫酸亚铁生成，使酸度降低，因而使酸洗作用减退，这就形成了“废酸”。这类“废酸”若放入地下水道，即污染了周围环境，增加了水质当中的耗氧物质，又浪费了国家财富。事实上这些“废酸”并不废，它里面除含有一定量的硫酸外，还含有用途较广的化工原料——硫酸亚铁。

经过无产阶级文化大革命锻炼的广大工人群众，遵照毛主席勤俭办一切事业的教导，在党委的领导下，经过三结合攻关小组的反复实践，摸索出了行之有效的从废硫酸中回收硫酸亚铁的新工艺，为综合利用，保护水质和人们的健康做出了新贡献。

本书介绍了硫酸亚铁的性质、用途及从废硫酸中回收硫酸亚铁的方法和设备，并介绍了硫酸亚铁的提纯方法和检验，可供从事三废处理及生产硫酸亚铁工作的工人和技术人员参考。

这本书是在沈阳市机电局直接领导下，有关兄弟单位大力支持下写成的。但由于我们政治觉悟与业务水平不高，经验不足，本文的内容安排和写法一定还存在不少错误和缺点，恳切希望广大读者提出批评和指正。

# 目 录

## 前言

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 第一章 硫酸亚铁的性质和用途 .....     | 1  |
| 一、硫酸亚铁的性质 .....          | 1  |
| 二、硫酸亚铁的用途 .....          | 2  |
| 第二章 硫酸亚铁的回收工艺流程及设备 ..... | 3  |
| 一、用简易办法回收硫酸亚铁 .....      | 3  |
| 二、硫酸亚铁回收生产线 .....        | 7  |
| 第三章 硫酸亚铁的精制和测定 .....     | 15 |
| 一、硫酸亚铁的精制 .....          | 15 |
| 二、硫酸亚铁杂质的测定 .....        | 18 |

# 第一章 硫酸亚铁的性质和用途

## 一、硫酸亚铁的性质

硫酸亚铁俗称绿矾，在各种不同的温度下具有不同的分子式： $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ； $\text{FeSO}_4$ 。

其中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为绿色单斜结晶，在空气中因风化和氧化通常呈黄色， $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 一般情况下为白色粉末状。

通常我们所称的硫酸亚铁分子式为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，分子量278.01，熔点64℃，沸点300℃，容易溶于水和甘油而几乎不溶于乙醇，比重1.895~1.898/14.8℃。

含七个结晶水的硫酸亚铁为单斜结晶；完全不含高铁离子的硫酸亚铁呈淡青色。硫酸亚铁在水中的溶解度因温度的变化而变化，参见表1。

表1 硫酸亚铁在水中溶解度

| 温 度 ℃ | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%) | 温 度 ℃ | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%) |
|-------|-----------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------|
| 0     | 15.53                                         | 65.0  | 35.73                                         |
| 10    | 17.02                                         | 70.04 | 35.93                                         |
| 20.1  | 21.00                                         | 77    | 31.46                                         |
| 30.03 | 24.87                                         | 88    | 30.25                                         |
| 40.05 | 28.67                                         | 85.02 | 28.8                                          |
| 50.21 | 32.71                                         | 90.13 | 27.5                                          |
| 60.01 | 35.46                                         |       |                                               |

从表 1 中我们可以看出，在  $70.04^{\circ}\text{C}$  时，硫酸亚铁在水中的溶解度最大，温度以  $70.04^{\circ}\text{C}$  逐渐升高和降低，硫酸亚铁的溶解度均为减少。

硫酸亚铁晶体，在干燥空气当中风化成白色粉末状，与水作用再现淡青色，当露置于空气中时被氧化，并从空气中吸取水分转变成黄色的铁的碱式盐。

硫酸亚铁的水溶液暴露在空气当中，也可以析出部分碱式盐的黄色沉淀。

硫酸亚铁具有还原性，在酸溶液中，能被空气当中的氧所氧化而生成铁的化合物。

由于硫酸亚铁具有还原作用，因此，它可以和金、银、铬、锰、钒等元素进行反应。

## 二、硫酸亚铁的用途

硫酸亚铁是由强酸和弱碱所形成的盐，同时它有强烈的还原作用，因此，硫酸亚铁在化工、农业、纺织、印染及医疗上都有很广泛的用途。例如，在化学工业上用作触媒剂，用于自来水和煤气的净化剂，在印染工业上作媒染剂。

硫酸亚铁在农业上用作肥料和除草剂、杀菌剂。把硫酸亚铁粉碎，施于稻田间，可使稻苗返青扎根。用硫酸亚铁水浸泡麦种，可预防黑穗病和条纹病。

硫酸亚铁溶解于水后可以电离出来铁离子，在医疗上作补血剂原料，用于常见的缺铁性贫血病。

硫酸亚铁在化学分析上作还原剂，还可用来做墨水等。

## 第二章 硫酸亚铁的回收工艺流程及设备

### 一、用简易办法回收硫酸亚铁

生产工艺流程如下：

废酸集中——加热反应——过滤——结晶——甩干——烘干——包装。

#### 1. 废酸集中

废酸集中是硫酸亚铁生产的第一道工序，在一般情况下，酸洗车间每日所排放的废酸量不太平衡，特别是较大的工厂，用酸车间较多，性质有所差别，为了与硫酸亚铁生产平衡起见，就需设置一个或多个贮酸槽，把废酸集中贮存或分别贮存。

贮酸槽一般应设置于室外，采用地下槽较为适宜。槽子的结构可按容量大小来确定，容量小时可采用砖体结构，内铺挂铅里；容量大时可采用耐酸混凝土结构。

图1为贮酸槽剖面，贮酸槽底层选用100号混凝土做垫层，垫层上为200号钢筋混凝土底板，周边为砖结构，砌好后再在内壁用再生橡胶、油毡作二毡三油防水层，最里层为10厘米厚的耐酸混凝土，贮酸槽横截面最好设计成圆形，以保证周边受力均匀，贮酸槽应加上盖板，以免污水杂质流入槽内。

#### 2. 加热反应

当废酸与铁屑放到容器内后，需进行加热处理，目的是使废酸中含的余酸与铁屑加速反应，可以使溶液浓缩。

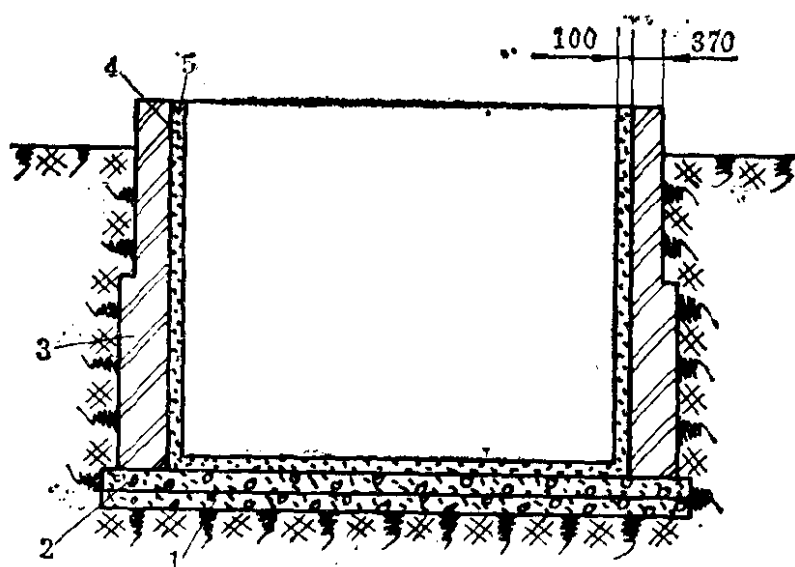


图1 贮酸槽剖视图

1—垫层；2—底板；3—砖层；4—防水层；5—耐酸混凝土层

加热的方法很多，最普遍的是采用炉灶，操作时将废酸放入铁锅内，再放入铁屑，煮沸到一定时间，取试样视其结晶颗粒大小，颗粒大即表示浓度已达到要求，此种方法操作比较简单，但劳动强度较大，用煤量较多，铁锅也易损坏，不够经济。

目前有些单位，利用了厂内蒸气余热，采用了蒸气盘管反应槽，此种设备适用于用酸量较大的厂矿。图2为反应槽的剖视图，槽体用耐酸水泥和耐酸砖砌成，如采用玻璃钢槽效果更好，槽内附设紫铜盘管，其紫铜管的配置，是以槽中溶液每小时升温 $100^{\circ}\text{C}$ 为设计时的依据。反应槽应配置两套，蒸气管路并联安装，两槽交替使用。

操作时应先将铁屑放于槽中，然后用耐酸泵将贮酸槽的废酸抽入反应槽中，铁屑放入量不要低于表2中规定的数量，为了防止溢锅，废酸不要放的过多，蒸气也不要开得过猛，如发现溢锅现象应立即制止。在反应过程中，每槽新溶

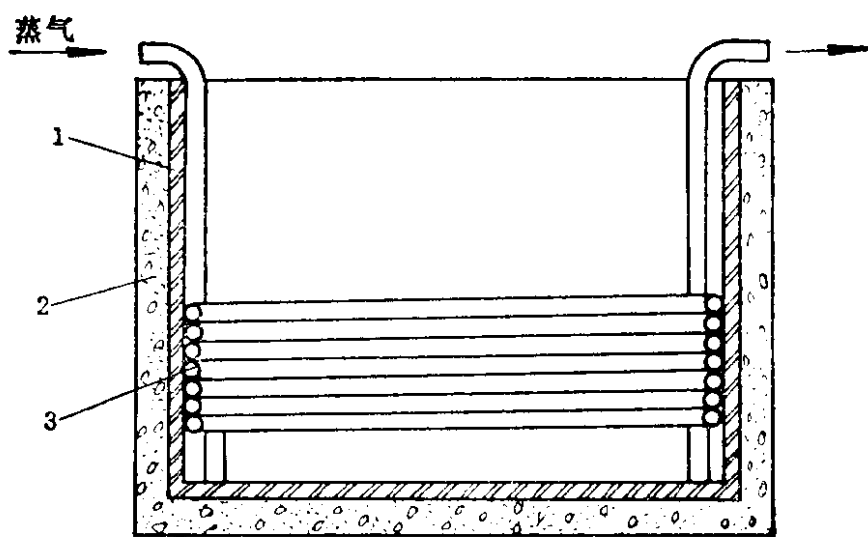


图 2 反应槽剖视图

1—耐酸砖；2—水泥结构；3—盘管

表 2 溶解槽中铁屑和废硫酸的关系

| 铁屑加入量<br>(公斤) | 硫酸亚铁<br>量(公斤) | 废 酸 量            |                  |                    |                  |
|---------------|---------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|
|               |               | 1 米 <sup>3</sup> | 2 米 <sup>3</sup> | 2.5 米 <sup>3</sup> | 3 米 <sup>3</sup> |
| 废酸浓度(%)       |               |                  |                  |                    |                  |
| 5             |               | 29/143           | 58/286           | 72/358             | 86/429           |
| 6             |               | 35/170           | 70/340           | 86/425             | 105/510          |
| 7             |               | 41/200           | 82/400           | 103/500            | 123/600          |
| 9             |               | 52/260           | 104/520          | 130/650            | 156/780          |
| 11            |               | 64/310           | 128/620          | 160/775            | 192/930          |
| 13            |               | 75/365           | 150/730          | 187/883            | 225/1095         |
| 15            |               | 87/425           | 174/850          | 213/1060           | 261/1275         |
| 17            |               | 98/480           | 196/960          | 245/1260           | 294/1440         |
| 20            |               | 116/565          | 232/1135         | 290/1417           | 348/1695         |

液开始通一小时蒸气，使溶液温度达  $100^{\circ}\text{C}$  时停气，使其反应二小时左右，再陆续送气使其浓缩，在浓缩过程中，可用波美度比重计测定溶液浓度，当达  $38\sim 40$  度时即可进行下一道工序。

### 3. 过滤结晶

当硫酸亚铁溶液浓缩后，置于容器中，由于它在水中是有一定的溶解度，所以，当溶液中硫酸亚铁含量达到饱和后，多余的部分就会被结晶出来。一般都采用自然结晶法，但结晶的时间受气温限制，在北方冬季需  $2\sim 3$  天，夏季需  $4\sim 5$  天；在南方夏季则需  $6\sim 7$  天。结晶时为了使颗粒变细可采用两小时搅动一次。结晶后余水继续返回反应槽使用。

为了提高硫酸亚铁结晶纯度，结晶前需对溶液进行过滤，一般采用竹箩筐内铺尼龙包布，包布的层数按硫酸亚铁的质量来定，一般工业和农业用需铺  $2\sim 3$  层（或不过滤），中级  $5\sim 7$  层；试剂用  $10\sim 13$  层，必要时中间加铺  $2\sim 3$  层过滤纸，当发现过滤不畅时，可将包布取出一层，注意应将杂质同时取出，当溶液过滤后应检查其含酸度，酸值应保持  $\text{PH}3$  左右，如低于此数，结晶后色泽不好，易风化，结晶时所用的容器一般为大缸、塑料槽、铁槽等。

### 4. 脱水、烘干及包装

当硫酸亚铁晶体，从容器中取出后，表面带有很多水分，需经脱水处理，一般采用立式甩干机进行脱水。另外，当生产药用或试剂用的硫酸亚铁时，为去掉硫酸亚铁表面上存在的氯离子，必须在甩干中间加一次水洗，一般采用  $\text{PH}2\sim 3$  的蒸馏水清洗，但注意配蒸馏水时用的硫酸应与被冲洗的硫酸亚铁同级。

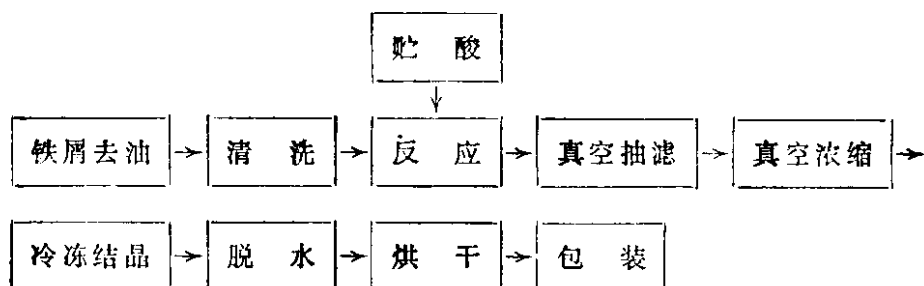
当硫酸亚铁脱水后，表面仍较潮湿，需进行烘干。大颗

粒可采用日光凉晒，小颗粒采用烘干。一般采用箱式炉，利用蒸气管路辐射热进行烘干，温度视其湿度而定，要控制在 $40^{\circ}\text{C}$ 以下，烘干过程中要翻动2~3次保持均匀。

当硫酸亚铁烘干后应立即进行包装，避免风化。化工、农药用硫酸亚铁可装塑料袋，药用和试剂用，需封装于玻璃瓶内。

## 二、硫酸亚铁回收生产线

硫酸亚铁回收的简易方法在前面已做了介绍，但由于采用自然过滤和自然结晶，受气温限制，产量较低，对大量用酸的厂矿不太适宜。目前有些单位，进行了试验，对原工艺流程进行了改进，并设计制造了一条硫酸亚铁回收生产线。该线采用了国内较先进的技术，全线由11种设备和4台泵机组成，机械化程度较高，大大减轻了体力劳动，改善了劳动环境，产量有显著提高。该线与上述简易方法比较，仅多配置了一套浓缩、结晶罐，即可日产硫酸亚铁2吨左右，为生产硫酸亚铁创出了新路。硫酸亚铁生产线工艺流程如下：



现将硫酸亚铁生产线的生产过程和主要设备作一简单介绍（见图3）：

### 1. 生产过程

首先将铁屑在三氯乙烯去油槽中进行去油，去油后经清

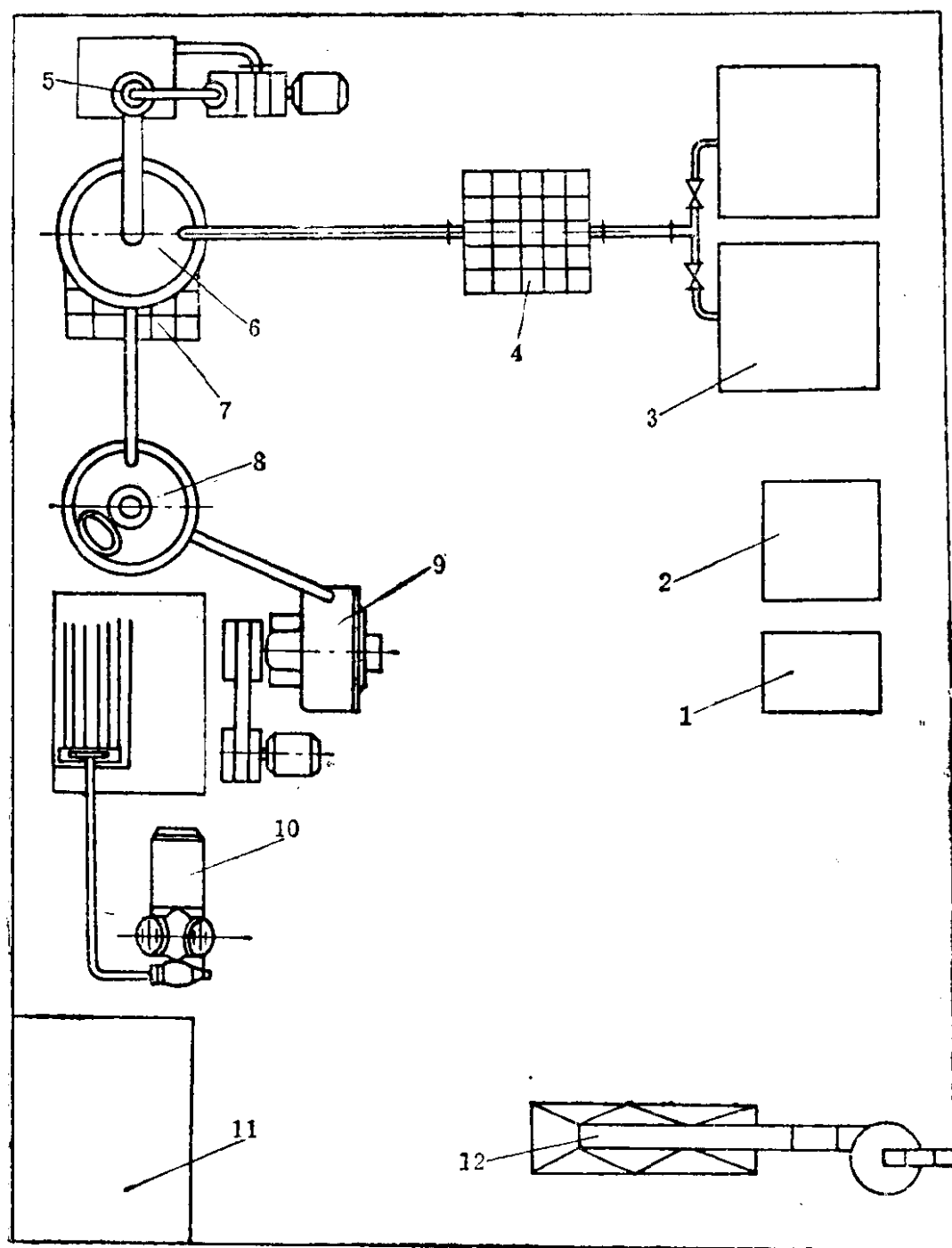


图3 硫酸亚铁生产线工艺流程平面图

1—三氯乙烯去油槽，2—清洗槽，3—反应槽，4—过滤槽，  
5—水喷射器，6—浓缩罐，7—过滤槽，8—结晶罐，9—甩  
干机，10—盐水冷冻设备，11—干燥炉，12—烘干箱

洗槽清洗再放入反应槽中，然后将废酸从贮酸槽抽入反应槽与铁屑进行加热反应，反应到一定程度再进行过滤。硫酸亚铁生产线采用了真空抽滤新工艺。利用一台水泵、水喷射器将过滤槽中的溶液抽入密闭的浓缩罐中进行真空浓缩，同时，完成了过滤过程。浓缩的目的是使过滤后的溶液浓度继续提高，浓缩后利用耐酸泵将溶液送入结晶罐进行冷冻结晶，结晶后进行脱水，脱水设备采用的是卧式刮刀离心机，上料、卸料均为自动控制，是一台自动化程度较高的标准设备，脱水后即可进行烘干和包装。

## 2. 主要设备简介

(1) 三氯乙烯去油槽 主要用途是将铁屑表面附着的油污清洗掉。三氯乙烯当其由液态经加温而转化为气态时，作用于铁屑表面起到脱脂去油的目的。如果铁屑表面油污清除不净，将影响与废酸的反应速度，同时也将给下道工序真空抽滤造成困难。

三氯乙烯去油槽结构如图4所示，槽体可由铁板焊接，上半部应加一层隔套，内放冷却水，使槽体降温，冷却盘管设于槽内上部。下部加热室内装有蒸气加热盘管，冷却盘管的底圈距料架应保持一定高度，距离太小效果不好。

使用时将三氯乙烯倒入槽体加热室内，去油时，将铁屑放在料架上，接通蒸气，三氯乙烯被加热到 $86.7^{\circ}\text{C}$ 时蒸发，气态三氯乙烯遇冷成雾状，通过铁屑继续上升遇冷却水管成液体，返回加热室。经几次反复，起到脱脂作用。三氯乙烯为有毒液体，蒸发时放出氯仿的气味，容易使人中毒，最好将去油槽设置在通风较好的地方，否则需安装通风设备。

(2) 过滤槽及浓缩罐 过滤槽与浓缩罐之间用管路连接，形成了一套真空抽滤和真空浓缩系统，由水泵及水喷射

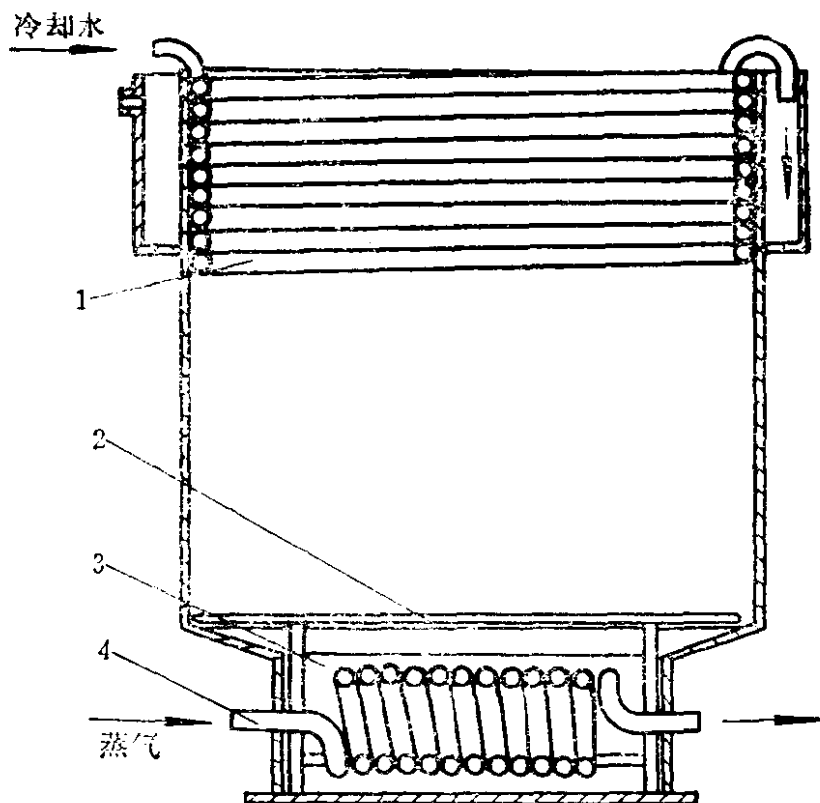


图4 三氯乙烯去油槽

1—冷却水管；2—料架；3—加热室；4—蒸气加热管

器来完成抽滤和浓缩工序。

前面已经讲过，为了提高质量，硫酸亚铁在结晶前必须过滤，采用自然过滤效率较低，用真空抽滤效率可提高十几倍，真空抽滤是将密闭容器与过滤器连通，把容器内抽成真空，过滤器内的溶液即被抽入容器，继续使容器保持真空，过滤槽的溶液陆续被抽入容器。

真空浓缩是利用水在不同的大气压力下，有不同的沸点的原理，如在标准大气压力下，即 760 毫米汞柱的地方烧开水，要加热到  $100^{\circ}\text{C}$  才开始沸腾，但在海拔几千米高的青藏高原上烧开水，由于气压低，水不到  $100^{\circ}\text{C}$  就开了，如大气压力为 525 毫米汞柱时，只要将水加热到  $90^{\circ}\text{C}$  就开始沸腾

了，真空浓缩就是利用上述道理，将溶液集中到浓缩罐后，继续使罐内保持负压，一般真空表读数为 650 毫米汞柱时，溶液温度只需  $40\sim 50^{\circ}\text{C}$  就沸腾蒸发，通过实践得出，采用真空浓缩，只需经过 1.5~2 小时的时间，就可蒸发掉相当于溶液体积四分之一的水分，从而使溶液浓度提高。采用真空浓缩优点较多，首先能缩短蒸发时间，节约热能，另一方面硫酸亚铁溶液内含有一定的硫酸，对钢材有腐蚀性，所以容器内表面都涂一层防腐蚀材料，但防腐蚀材料在高温时性能比在低温时差的多，采用真空浓缩其沸点一般不超过  $50^{\circ}\text{C}$ ，选择防腐蚀材料就比较容易了。

图 5 为真空抽滤系统连接剖面图，其原理是水泵 1 将水送入喷射器 3 的上口，经喷嘴形成高速水柱，迅速射出，使喷射器内形成负压，同时使与喷射器连接的浓缩罐 4 形成负压，当真空度达到一定时，过滤槽 6 的溶液透过过滤砖陆续被抽入浓缩罐中。

当前使容器内形成真空的方法很多，如采用真空泵，可使容器内形成较高的真空度，但在真空浓缩时水在低压下蒸发，水蒸气的比容很大，真空泵的容量就需非常大。另外，真空泵附设罐较多，占地面积大，使用及检修均不够方便；利用水喷射器抽真空，容器内同样可以形成很高的真空度，抽气能力也很大，且设备简单，因此利用水喷射器抽真空，可使设备大大简化。

喷射器结构如图 6 所示，喷射器的上盖板装有 7 个喷嘴，通过多次试验得出，只有 7 个喷嘴中心延长线交于一点，且交在渐伸管的喉径中心上时，效果最好。图 7 是喷嘴的连接情况。

图 5 中 6 为过滤槽，采用了玻璃钢制件，槽下部架砌一