

制定《热镀锌废盐酸的处置处理方法》化工行业标准编制说明

一 任务来源

根据工业和信息化部办公厅文件“工信厅科函〔2019〕126号”《关于印发2019年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》的要求，于2019年~2020年完成《热镀锌废盐酸的处置处理方法》化工行业标准的制定工作，计划编号2019-0311T-HG。本标准由江苏永葆环保科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司等单位负责起草，由全国废弃化学品处置标准化技术委员会负责技术归口。

二 目的意义

目前国内大多数热浸镀锌热镀锌工艺、渗锌、电镀锌、电镀多元合金，去除钢铁表面的铁锈一般采用盐酸酸洗的方法，废酸是镀锌废水中的重要污染源之一。热镀锌产品具有耐蚀性好，性价比高，使用寿命长，市场容量大。在酸洗过程中酸洗会产生大量的酸雾、酸性漂洗水、废酸等。我国有批量热镀锌企业1100多家，年加工能力3000万t。本标准旨在规范热镀锌废盐酸处理处置方法，提高资源综合利用效率、构建处理处置技术核心竞争力，充分发挥标准化在产业结构调整和建设节约型社会中的技术支撑作用，促进我国经济社会持续健康快速发展，实现废弃化学品资源再利用具有重要意义。

三 热镀锌工业中产生废盐酸的概况

热镀锌主要工艺为：酸洗除锈→水洗→碱洗脱脂→水洗→涂敷助镀剂→热浸镀锌→水冷→钝化。以热镀锌板为例，其生产原料多为热轧钢卷，即一般要具备酸洗、冷轧和热镀锌三道生产线；其中酸洗机组主要用来去除热轧卷带钢表面的氧化铁皮，生产线主要由入口段、脱脂段、酸洗段和出口段几部分组成，其核心工序为酸洗工艺段。酸洗段用于去除热带钢表面的氧化铁皮，一般用浓度20%左右盐酸进行酸洗，酸洗温度为85℃左右；生产过程中有废盐酸、酸性漂洗废水产生。

四 国内外标准情况

本标准不存在知识产权问题。经过检索没有发现相关的国际标准和国外先进标准。目前国内也没有相关的国家标准和行业标准出台。

五 制标原则

- 5.1 有利于有效、合理利用和保护国家能源、推广科技成果、提高经济效益；
- 5.2 做到适应生产企业技术先进，经济合理的要求；
- 5.3 坚持在生产实际中具有较强的实用性、指导性和可操作性；
- 5.4 有利于促进公平竞争，保护企业和社会利益。

六 标准制定的依据

本标准在制定过程中查阅了大量的国内外文献资料，特别是国内的相关法律法规及相关标准。主要有：

中华人民共和国环境保护法（1989年12月26日）
中华人民共和国固体废物污染环境防治法（主席令 第 五十七 号）
危险化学品安全管理条例（中华人民共和国国务院令 第 591 号）
危险废物污染防治技术政策（环境保护部 公告 2016 年 第 82 号）
《危险废物处理技术》（赵由才、化学工业出版社、2003年）
GB 2894 安全标志及其使用导则
GB/T 11651 个体防护装备选用规范
GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准
GB 16297 大气污染物综合排放标准
GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
HJ 2025 危险废物收集、贮存、运输技术规范
HJ 610 环境影响评价技术导则地下水环境

七 简要编制过程

7.1 制定标准调研阶段

全国废弃化学品处置标准化技术委员会接到中华人民共和国工业和信息化部办公厅文件“工信厅科函〔2019〕126号《关于印发2019年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》”后，即展开了《热镀锌废盐酸的处理处置方法》化工行业标准制定的前期准备工作，向相关单位发制标调查函，查阅国内外相关资料，广泛征求行业领域内各方意见。然后对收到的回执意见进行归纳总结后，提出了制定《热镀锌废盐酸的处理处置方法》化工行业标准文献小结。

7.2 制定标准工作方案会阶段

2019年11月18日全国废弃化学品处置标准化技术委员会在天津市组织召开了制定标准工作方案会，本次会议有中海油天津化工研究设计院有限公司、江苏永葆环保科技有限公司、常州清流环保科技有限公司、江苏泰特联合环保科技有限公司、斯瑞尔环境科技股份有限公司、台州路桥绿水环保材料设备厂、山东清博生态材料综合利用有限公司、无棣鑫岳化工集团有限公司、中冶南方工程技术有限公司等多家单位的代表参加了此次会议。

在会上制标工作小组对《热镀锌废盐酸的处理处置方法》化工行业标准的制定进行了认真仔细的讨论，对标准的框架提出了意见和建议。主要包括：

- 1) 采标情况：无采标，制标依据国内相关单位对废电池冷却液实际情况进行制定；
- 2) 标准总体结构包括：范围、规范性引用文件、术语和定义、废酸划分两部分、总体要求、处理处置要求和运行管理要求；
- 3) 工作安排的进度。

八 标准内容

8.1 标准范围

本标准规定了热镀锌废盐酸的处理处置的术语和定义、组成、处理处置方法及环境保护要求。本标准适用于热镀锌生产过程中产生的含锌废盐酸的处理处置。

8.2 术语和定义

热镀锌工艺中产生废酸的主要工序有两个，一是酸洗工序中产生的酸洗废盐酸；二是退镀工序中产生的含锌废盐酸，两者的处理工艺是有很大差异的，因此本标准规定了“酸洗废盐酸”和“退镀废盐酸”两部分分别给出处理工艺，为了描述清晰，避免误解，在标准中分别给出了定义。

酸洗废盐酸 waste hydrochloric acid from acid washing process

在热浸镀锌过程中，钢铁构件经酸洗和水洗前处理工序中产生的废盐酸。

退镀废盐酸 waste hydrochloric acid from deplating process

在热浸镀锌过程中，镀锌用具的镀锌层退镀工序中产生的废盐酸。

8.3 组成

热镀锌废盐酸的化学成分根据废酸源头“酸洗”和“退镀”分别给出了主要组分。酸洗废盐酸含有盐酸、二价铁离子、三价铁离子，含微量锌、铜、镍、铬等金属离子。

退镀废盐酸含有盐酸、锌离子、二价铁离子、三价铁离子，含微量铜、镍、铬等金属离子。

8.4 酸洗废盐酸处理处置方法

本标准根据目前废盐酸处理处置应用成熟工艺，按照标准中涉及的酸洗废盐酸（不含锌）和退镀废盐酸（含锌）进行划分和归纳，具体处理处置方法如下：

8.4.1 三效混流负压蒸发法

8.4.1.1 工作原理

三效混流负压蒸发结晶法处理金属制品废盐酸，实质上是一种溶液中溶质和溶剂分离的物理过程。它的基本原理是将含有金属离子、氯化氢等溶质的水溶液，在真空状态下加热，使溶液中可挥发性的溶质氯化氢和水一起蒸发，通过冷凝，形成稀酸或者盐酸；随着溶液的体积减小，溶液中不可挥发的溶质金属离子的浓度增加，形成金属盐的过饱和溶液。然后通过冷却，降低溶液的溶解度，在溶液过饱和状态下，使大部分金属盐以带结晶水的金属盐结晶物的晶体状态析出，达到溶液中溶质和溶剂的分离。本工艺处理废盐酸可回收 95%以上的氯化氢；使金属离子全部以氯化盐晶体形式析出。

利用氯化氢在不同压力 and 不同温度在水中溶解度的规律和特性，利用三效蒸发系统中各蒸发单元的压力差和温度差，废盐酸原液先进入温度较低、真空较高的三效蒸发单元，蒸发出来的二次蒸汽氯化氢气体含量较低，经过冷凝器冷凝后形成氯化氢浓度较低的稀酸。经过三效蒸发单元初浓缩的废盐酸进入二效蒸发单元或者一效蒸发单元，在温度较高、真空较低的条件下进行再蒸发，部分废盐酸会形成闪蒸，产生氯化氢浓度较高的二次蒸汽，通过换热冷凝后形成氯化氢浓度较高的回收盐酸。

8.4.1.2 工艺流程说明

1) 物料流程

来自生产车间外排的废盐酸收集进原液罐经沉淀除杂后，通过进料泵逆流进料，经计量后进入三效分离器；途中经过一级预热器，二级预热器，分别利用三效分离器的二次蒸汽热量、三效蒸发

器的蒸汽冷凝液热量进行预热，进入三效蒸发单元的废盐酸经过三效蒸发器的二次蒸汽加热，达到设计沸点的废盐酸在三效分离器内完成汽液分离，废盐酸在三效蒸发单元内经过多次强制循环，完成初浓缩的废盐酸通过三效过料泵打入一效分离器；途中经过三级预热器、四级预热器，分别利用二效蒸发器的蒸汽冷凝液热量、一效蒸发器的蒸汽冷凝水热量进行再加热；

进入一效蒸发单元的初浓缩液经过一效蒸发器的饱和蒸汽加热，达到设计沸点的废盐酸在一效分离器内完成汽液分离，废盐酸在一效蒸发单元内经多次强制循环后，完成再浓缩的废盐酸通过液位差和压力差顺流进入二效分离器；进入二效蒸发单元的废盐酸经过二效蒸发器的二次蒸汽加热，达到设计沸点的废盐酸在二效分离器内完成汽液分离，废盐酸在二效蒸发单元内经多次强制循环并完成蒸发浓缩，二效浓缩后得到金属盐浓度达到过饱和浓度的浓缩液通过出料泵进入结晶釜，结晶釜利用冷却水循环冷却结晶。冷却结晶温度为 $25\sim 35^{\circ}\text{C}$ 。

结晶完成后晶浆液进入离心机进行固液分离，分离出的带结晶水的金属盐进行人工计量包装后入库或者外运。分离出的母液（离心液）收集进母液罐，通过母液泵打回二效蒸发单元重新蒸发浓缩。途中经过母液预热器，利用三效蒸发器的蒸发冷凝液热量进行预热。

浓缩液进入结晶釜时处于较高温度且带有高浓度的氯化氢，为了防止结晶釜的氯化氢挥发引起车间的空气污染及影响车间工作环境，特在结晶釜上加装回收冷凝器，冷凝后的回收液进入回收液罐，通过回收液泵打入盐酸收集罐。

2) 加热蒸汽与冷凝水流程

来自界外的生蒸汽经过减压后进入一效蒸发器壳程，换热冷凝后经过疏水阀、四级预热器热能利用后回用于锅炉或者外排。

一效分离器的二次蒸汽进入二效蒸发器壳程，换热后的冷凝液进入三级预热器壳程，热量利用后利用压差进入三效蒸发器壳程闪蒸热能利用。二效分离器的二次蒸汽进入三效蒸发器壳程，换热后的冷凝液进入二级预热器、母液预热器壳程，利用完热量后进入盐酸罐。盐酸通过盐酸泵打出至盐酸收集罐。

三效分离器的二次蒸汽进入冷凝器，被冷凝后进入稀酸罐。部分二次蒸汽进入一级预热器壳程。稀酸通过稀酸泵打出至稀酸收集罐。途中经过稀酸冷却器。部分冷却后的稀酸进入不凝气体冷凝器对不凝气体进行冷却净化，净化完不凝气体后的稀酸返回稀酸罐。

3) 真空系统

蒸发工段的真空系统由冷凝器、不凝气体冷凝器、蒸发系统真空泵、蒸发系统汽液分离罐等组成，将蒸发工段系统中的不凝气抽出，维持蒸发工段的系统真空，实现有效的负压蒸发。

结晶工段真空系统由回收冷凝器、结晶系统真空机组、回收液罐等组成，主要用于离心母液的收集、结晶釜氯化氢水蒸气的回收、离心机尾气吸收等。实现有效的清洁生产及生产环境符合环保要求。

对于对回收酸浓度无特殊要求的可以采用三效顺流模式，对于回收酸有浓度要求的可以采用三效逆流闪蒸模式和三效混流模式。根据处理量不同亦可采用单效或者二效模式。

8.4.1.3 优缺点

三效混流负压蒸发结晶法的优点：

1) 负压蒸发浓缩：废盐酸在常压下蒸发温度较高，腐蚀性很强，设备维修量大、寿命短，是

废盐酸处理运行费用和设备日常维护费用高的主要原因。对废盐酸采用负压外循环蒸发浓缩法：在负压条件下，蒸发温度低，对设备管道的材质腐蚀降低，能够保证连续稳定生产。由于工作温度降低，使得设备在选取材质方面有很多有利条件和广泛可能性，可以降低工程投资。处理过程均在负压下操作，氯化氢气体外泄减少，操作环境及工厂环境大为改善。

2) 外加热式蒸发器结合强制循环模式：废盐酸在蒸发浓缩到一定程度后容易结晶，甚至于堵塞蒸发器物料通道，造成设备损坏。采用外加热式蒸发器结合强制循环模式，在工艺布置上采取蒸发器与分离器上高下低的错落布置，废盐酸在重力差和热力差的双重作用及系统真空条件下，蒸发器内的物料因加热而上窜、分离器内的相对冷物料下降的强烈循环，加上强制循环模式；保证物料循环的速度在 2m/s 以上。物料在这种高速激烈运动状态下,基本上杜绝了物料在蒸发器中结晶和堵塞蒸发器的可能性，使正常生产中设备运行稳定。

3) 回收的再生酸纯度高：回收盐酸的工艺由于金属离子不易挥发，再生酸系统回收蒸发出的氯化氢和水蒸汽经冷凝器冷凝而成废盐酸，基本不含金属离子，因而纯度很高，返回车间使用不会对生产工艺产生任何不利影响。

4) 工艺简单、设备投资较低：采用蒸发结晶法处理废盐酸工艺中所需设备数量少，投资较低，且操作简单易行。具有蒸发效率高、能连续稳定生产、操作简单、治理过程不需添加其他助剂、设备及管道材料防腐耐用、处理费用低、环保效益明显等诸多优点。

三效混流负压蒸发结晶法的缺点：

1) 在处理过程中，因废盐酸在主要工序均处于高温状态，所以对设备及管道的腐蚀较为严重，防腐要求较高；另外要注意氯化氢气体的挥发影响正常生产工作环境；

2) 当蒸发不完全而使冷却结晶釜中液体含量过高时，离心机就很难正常工作。

8.4.2 硫酸置换法

8.4.2.1 方法提要

硫酸置换法处理金属制品废盐酸技术主要是将废盐酸负压逆流蒸发浓缩法、硫酸置换反应生产硫酸盐法、氯化氢气体吸收制酸法、硫酸盐粗品重结晶法、硫酸盐母液浓缩法相结合的处理方法。

8.4.2.2 工艺流程

8.4.2.2.1 废盐酸蒸发系统的工艺流程

a) 物料流程

来自生产车间外排的废盐酸收集进原液罐经沉淀除杂后，通过进料泵逆流进料；经计量后进入三效分离器，途中经过一级预热器、二级预热器；分别利用合成釜产生的二次蒸汽热量、三效蒸发器的二次蒸汽冷凝水热量进行预热，进入三效蒸发单元的废液经过三效蒸发器的二次蒸汽加热,达到设计沸点的废液在三效分离器内完成汽液分离，废液在三效蒸发单元内经多次强制循环后，完成初步浓缩的废液通过三效过料泵打入二效分离器；途中经过三级预热器；利用二效蒸发器的二次蒸汽冷凝水热量给初浓缩液进行加热。

进入二效蒸发单元内的初浓缩液经过二效蒸发器的二次蒸汽加热,达到设计沸点的初浓缩液在二效分离器内完成汽液分离，初浓缩液在二效蒸发单元内经多次强制循环后，完成再浓缩的废液通过二效过料泵打入一效分离器；途中经过四级预热器；利用一效蒸发器的蒸汽冷凝水热量给再浓缩液进行加热；

进入一效蒸发单元内的再浓缩液经过一效蒸发器的饱和蒸汽加热,达到设计沸点的再浓缩液在一效

分离器内完成汽液分离，再浓缩液在一效蒸发单元内经多次强制循环并完成设计的蒸发浓缩，一效浓缩后得到氯化盐浓度达到饱和浓度和的浓缩液通过出料泵进入合成釜(考虑到浓硫酸的加入量，氯化盐浓缩液需要通过取样化验后方可出料。浓硫酸的加入量可以根据氯化盐浓缩液中的氯化盐含量和硫酸盐母液中的硫酸含量做相应的调整。)。

b) 加热蒸汽与冷凝水流程

来自界外的生蒸汽经过减压后进入一效蒸发器壳程，换热冷凝后经过疏水阀、四级预热器利用热能后流出回于锅炉或者排入地沟。

一效分离器二次蒸汽进入二效蒸发器壳程，换热冷凝后经过三级预热器壳程；热量利用后进入三效蒸发器壳程闪蒸利用热量；二效分离器的二次蒸汽进入三效蒸发器壳程，换热冷凝后经过二级预热器壳程；热量利用后进入稀酸罐。

三效分离器的二次蒸汽进入冷凝器，冷凝后进入稀酸罐。稀酸通过稀酸泵将稀酸打出至吸收系统三级吸收液罐作为氯化氢气体的吸收液使用，途中经过稀酸冷却器对稀酸进行冷却；部分冷却后的稀酸进入不凝气体冷凝器对不凝气体进行冷却净化，净化不凝气体后的稀酸返回到稀酸罐。

c) 真空系统

真空系统由冷凝器、不凝气体冷凝器、蒸发系统真空泵、蒸发系统汽液分离罐等组成，主要是将废盐酸蒸发浓缩系统中的不凝气抽出，维持系统真空，实现有效的负压蒸发。考虑到实际生产安全与环保的要求，真空泵加设带冷却器的水箱。水箱内的水作为真空泵循环使用水。

8.4.2.2.2 氯化盐硫酸置换反应制取硫酸盐系统的工艺流程

a) 物料流程

来自蒸发浓缩系统的氯化盐饱和浓度的浓缩液进入合成釜，达到生产要求的重量后缓慢加入浓硫酸进行置换反应；合成反应完毕后加入纯水或者硫酸盐母液使硫酸盐浆料完全溶解；搅拌均匀后的浆料依次进入硫酸盐粗品结晶釜。

粗品结晶釜利用夹套内的冰盐水循环进行冻结结晶；结晶完成后，晶浆液放入粗品离心机进行固液分离；固液分离完成后，取出硫酸盐粗品进入重结晶系统；产生的硫酸盐母液收集后进入硫酸盐母液罐，通过硫酸盐母液泵打入硫酸盐母液高位槽，进入合成釜稀释硫酸盐反应浆料。或者直接返回结晶釜与合成釜反应后的硫酸盐溶液合并后重新结晶。

b) 气体流程

硫酸置换反应过程中反应产生的氯化氢气体进入氯化氢气体吸收制酸系统；途中经过一级预热器对废盐酸原液进行预热，同时也降低了氯化氢气体的温度。

8.4.2.2.3 氯化氢气体吸收制酸系统的工艺流程

a) 气体流程

合成釜硫酸置换反应产生的氯化氢气体经过一级预热器预热原液后进入一级吸收器，气体中的HCl 气体被循环液大部分吸收后再依次进入二级降膜吸收器、三级降膜吸收器；三级降膜吸收器产生的尾气进入尾气吸收塔。

b) 液体流程

蒸发系统的稀酸经过稀酸冷却器后进入三级吸收液罐作为三级吸收器的喷淋吸收液使用,三级吸收器的循环液向前进入二级吸收器、二级吸收器的循环液进入一级吸收器进行套用；反复吸收后的循环液进入前一级吸收器进行套用；后一级的循环液作为前一级的吸收液，使前一级产生更高浓

度的盐酸，以便得到最高浓度的盐酸。一级吸收器循环吸收氯化氢浓度达到 30%以上的盐酸排出至成品酸收集罐。

尾气吸收塔利用去离子水作为喷淋吸收液，尾气吸收塔循环吸收后的吸收液作为三级吸收器的循环吸收液进行套用。

c) 真空系统

真空系统由尾气吸收塔、吸收系统真空机组、吸收系统汽液分离罐等组成，将合成釜反应时产生的氯化氢气体和水蒸气抽出，维持硫酸置换反应合成工段真空度的稳定，实现合成工段的反应完全及装置的生产安全。

8.4.2.2.4 硫酸盐粗品重结晶系统的工艺流程

将去离子水按照实际生产需要的重量加入热熔釜中，利用夹套内的蒸汽进行加热，加热过程中不断加入硫酸盐粗品，达到实际生产要求的重量并全部溶解完成后，停止加热。热熔溶液进入重结晶釜。

重结晶过程通过重结晶釜夹套内的冰盐水对热熔液进行冷冻结晶。结晶完成后，晶浆液放入重结晶离心机进行固液分离；固液分离后产出的七水硫酸盐晶体进入全自动包装机自动称重包装后入库或者外运；产生的重结晶母液收集后进入重结晶母液罐，通过重结晶母液泵打回热熔釜作为水溶液使用，硫酸浓度超过 20%的重结晶母液进入硫酸置换反应系统作为硫酸盐母液使用。

8.4.2.2.5 硫酸盐母液浓缩系统的工艺流程

a) 物料流程

来自硫酸置换反应系统和重结晶系统多余的硫酸盐母液进入单效系统分离器，途中经过五级预热器，利用单效系统蒸发器的蒸汽冷凝水热量再次加热。进入单效蒸发单元的母液经过单效系统蒸发器的饱和蒸汽加热，达到设计沸点的母液在单效分离器内完成汽液分离，母液在单效蒸发单元内经过多次强制循环完成设计的蒸发浓缩；单效蒸发单元浓缩后得到硫酸浓度 $\geq 60\%$ 的浓缩液通过单效系统出料泵打出至母液高位槽。

b) 加热蒸汽与冷凝水流程

来自界外的生蒸汽经过减压后进入单效系统蒸发器壳程换热冷凝后经过疏水阀、五级预热器预热母液后流出回于锅炉或者外排。

单效系统分离器二次蒸汽进入单效系统冷凝器，被冷凝后进入冷凝液罐。收集的冷凝液通过冷凝液泵将冷凝液打出至热熔釜。

c) 真空系统

真空系统由单效系统冷凝器、单效系统真空泵、单效系统气液分离罐组成，将系统中的不凝气抽出，维持单效蒸发系统的较高真空，实现有效的负压低温蒸发浓缩。

8.4.2.2.6 结晶工段真空系统的工艺流程

硫酸盐粗品结晶工段和硫酸盐重结晶工段的真空系统由回收冷凝器、结晶系统真空机组、回收液罐等组成，主要用于结晶釜酸性气体的回收、离心机尾气的吸收等。实现有效的清洁生产及生产环境符合环保要求。

结晶釜、离心机、母液罐产生的酸性气体进入回收冷凝器，冷凝后的进入回收液罐，通过回收液泵打出至母液高位槽。

8.4.2.3 工艺说明与特点

8.4.2.3.1 废盐酸蒸发系统的工作原理和工艺特点

a) 工作原理

主要是对废盐酸采用三效负压蒸发，节约能源，降低蒸汽的消耗。考虑到整个项目的具体实施，决定采用三效逆流负压蒸发浓缩工艺；确保氯化盐浓缩液以较高的含量和较高温度进入合成硫酸置换反应制取硫酸盐系统。

b) 工艺特点

蒸发系统采用专业对口的特制石墨设备是提高系统的运行能力、使用寿命和耐腐蚀性；采用三效负压蒸发技术主要是降低废盐酸处理的蒸汽耗量和处理费用；采用全负压系统是保证清洁安全生产，降低车间环境污染。具体的特点还有以下几项：

1) 负压蒸发浓缩：废盐酸在常压下蒸发温度较高，腐蚀性很强，设备维修量大、寿命短，是废盐酸处理运行费用和设备日常维护费用高的主要原因。本系统对废盐酸采用负压外循环蒸发浓缩法：在负压条件下，蒸发温度低，对设备及管道的材质腐蚀要求降低，能够保证连续稳定生产。由于工作温度降低，使得设备在选取材质方面有很多有利条件和广泛可能性，可以降低项目投资。处理过程均在负压下操作，氯化氢气体外泄减少，操作环境及工厂环境大为改善。

2) 外加热式蒸发器结合强制循环模式：废盐酸在蒸发浓缩到一定程度后容易结晶，甚至于堵塞蒸发器物料通道，造成设备损坏。采用外加热式蒸发器结合强制循环模式，在工艺布置上采取蒸发器与分离器上高下低的错落布置，废盐酸在重力差和热力差的双重作用及系统真空条件下，蒸发器内的物料因加热而上窜、分离器内的相对冷物料下降的强烈循环，加上强制循环模式；保证物料循环的速度在 2m/s 以上。物料在这种高速激烈运动状态下,基本上杜绝了物料在蒸发器中结晶和堵塞蒸发器的可能性，使正常生产中设备运行稳定。

3) 回收的再生酸纯度高：回收盐酸的工艺由于氯化盐不易挥发，再生酸系统回收蒸发出的氯化氢和水蒸汽经冷凝器冷凝而成废盐酸，基本不含氯化盐，因而纯度很高，作为氯化氢吸收系统的吸收液不会对生产工艺产生任何不利影响。

8.4.2.3.2 硫酸置换反应制取硫酸盐系统的工艺说明和特点

主要是根据氯化盐与硫酸的化学反应方程式： $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MeSO}_4 + 2\text{HCl} \uparrow$ ；根据硫酸的沸点高于盐酸的沸点，故向浓缩液中投加过量硫酸。由于硫酸沸点较高，可与浓缩液中的氯化盐发生复分解置换反应，使浓缩液中的氯化盐反应生成相应的硫酸盐，而 H^+ 与 Cl^- 相结合生成 HCl 蒸汽经吸收后即回收盐酸。

因为是无机盐的化学反应，所以浓硫酸的投料比例可以按全反应计算；为了保证硫酸盐的产品质量，实际生产建议浓硫酸的投料比例按照氯化盐与硫酸的比例 1: 1.1~1.15；为了确保置换反应的顺利完成，硫酸置换反应温度控制在 105℃~115℃、真空度控制在 -0.03MPa~-0.02MPa 的条件下完成。整个置换反应均在负压条件下进行，给置换反应创造了有利条件，同时也提高了设备防腐性能及其使用寿命。

反应过程中产生的氯化氢气体进入吸收制酸系统制取盐酸。反应完成的硫酸盐按比例加纯水或者硫酸盐母液进行充分溶解后排入结晶釜。

硫酸盐结晶系统按照硫酸盐在水（或者硫酸）中的溶解度来进行。结晶过程是在结晶釜内完成，在结晶釜夹套内通入冰盐水，循环冷却进行固相结晶析出；固液分离过程中采用离心机将固液混合状态的晶浆液进行固液分离，从液态的晶浆液中提取、分离出固相的硫酸盐结晶体。分离出的硫酸

盐粗品包装后外运或者进入重结晶系统。分离出来的硫酸盐母液收集后进入合成釜稀释合成反应后的浓浆液或者返回结晶釜和合成釜产生的硫酸盐浓浆液混合后再次结晶。

8.4.2.3.3 氯化氢气体吸收制酸系统的工艺说明和特点

对于氯化氢气体的吸收系统采用三级降膜吸收加尾气吸收塔。利用蒸发系统的回收酸，保证了盐酸的纯度也降低了生产成本。整套系统采用负压吸收。保证了成品酸的氯化氢含量，降低了氯化氢气体的外泄，实现最大值的清洁生产。

8.4.2.3.4 硫酸盐粗品重结晶系统的工艺说明和特点

对于硫酸盐粗品重结晶系统主要采用热熔加冷冻结晶的工艺，既可以产出标准的七水硫酸盐产品，又可以洗涤硫酸盐粗品的杂质和表层硫酸，固液分离后的母液可以重复使用，硫酸含量达到 25% 的母液进入硫酸置换反应系统作为稀释液使用。

8.4.2.3.5 硫酸盐母液浓缩系统的工艺说明和特点

硫酸盐母液浓缩系统采用单效蒸发浓缩系统主要是对硫酸盐母液采用单效高真空蒸发，节约能源，降低蒸汽消耗。单效蒸发就是在分离器内留出一个足够的空间进行气液分离，蒸汽自分离器顶部直接进入冷凝器；因气液分离是在分离器内完成，减少了引出蒸汽的热量损失。蒸发器的加热蒸汽冷凝水通过疏水阀通入热水预热器，冷凝水从热水预热器排出，避免了蒸汽损失，也解决了疏水器的噪声和污染。浓缩后硫酸含量达到 60% 以上的浓缩液进入硫酸置换反应系统粗品结晶釜冷冻结晶后固液分离，分离液进入母液高位槽作为滴加硫酸使用，节约浓硫酸的用量。冷凝液收集后进入硫酸盐粗品重结晶系统作为硫酸盐粗品的溶解液使用。

8.4.2.4 优缺点

硫酸置换法处理金属制品废盐酸法的优点：本处理方法为循环处理过程，做到无三废排放，处理过程环保、无污染，能耗低，处理过程安全。所得回收产品盐酸和硫酸盐纯度高，回收率高，经济效益好。本处理方法简单，实施方便，易于维护管理，投入成本低。最终实现金属制品废盐酸的全部回收处理，实现零排放、无污染的环保处理。

硫酸置换法处理金属制品废盐酸法的缺点：采用设备较多，需要外购浓硫酸，综合投资较大，处理费用略高。

8.4.3 合成聚氯化铁工艺

酸洗废盐酸合成聚氯化铁工艺在预处理的废酸中加入氧化剂（例如：氧气）和助剂，使废盐酸中亚铁离子氧化成高铁离子，并通过助剂使高价铁离子聚合生成聚氯化铁。

将含铁废盐酸贮存在贮酸池中，供不同时段、不同浓度的废盐酸浓度和成份混合均匀，以利于后续稳定处理。

通过净化手段去除废盐酸中的油、泡沫和有机物等影响后续处理工艺和产品品质的成份。经检验和预处理的废酸液泵入盐酸储罐。

盐酸废液贮池内的盐酸经分析酸度后，根据盐酸含量和铁含量，通过氯化亚铁投配量对废酸液中亚铁离子浓度进行调整。用耐腐蚀离心泵通过管道向配料釜内加入助剂，然后泵入反应釜，最后向反应釜固体投料口投加氧化剂，投料时间约 1 h~2 h。开启罐内搅拌机，使反应罐内物料于常温（温度 $\leq 70^{\circ}\text{C}$ ）、常压条件下搅拌反应 3 h~6 h，即得聚氯化铁液体成品。

合成聚氯化铁工艺需要对酸洗废盐酸进行严格检测，经检测不符合进厂废酸检测控制指标要求的废酸，不予接受。

8.4.4 合成四氧化三铁工艺

利用废盐酸生产氧化铁系颜料的技术已经比较成熟，并在世界范围内得到广泛应用。以废盐酸为例制备氧化铁的工艺流程为：酸洗废盐酸调整→晶种制备→晶体长大→分离→产品（氧化铁）。酸洗废盐酸调整是通过加入适量废铁与游离酸反应，生成更多的亚铁盐。晶种制备即制备氧化铁晶胚，需通入空气或者氧气，并控制好反应温度，使二价铁氧化为三价铁，制取晶种。晶体长大过程需按比例投入酸洗废盐酸并通入氧气，使亚铁不断被氧化成三氧化二铁，并沉积在晶种上，最后获得氧化铁。最后通过过滤可实现氧化铁和溶液的分离，氧化铁再经水洗、烘干即得成品。

在该工艺操作过程中，酸洗废盐酸纯度、反应温度、搅拌速度、氧化时间等条件的控制非常重要，直接影响到氧化铁产品的质量，这正是该工艺的不足，即操作要求高，工艺条件不易控制。

8.5 退镀废盐酸处理处置方法

8.5.1 萃取分离法

萃取是利用化合物在两种互不相溶（或微溶）的溶剂中溶解度或分配系数的不同，使化合物从一种溶剂内转移到另外一种溶剂中。在废盐酸中使用萃取剂，它能溶解氯化氢但不能溶解金属离子，从而使废盐酸中的氯化氢和金属离子分离，再用水把已溶解在萃取剂中的氯化氢进行反萃取，得到盐酸。这种方法酸的回收率较高，为所处理酸洗废盐酸的80%~90%，仅次于喷雾焙烧法。虽然萃取法具有操作简便、回收效率高等特点，但因为其萃取过程中会引入新的有机相，萃取剂的流失及二次污染都是需要特别关注的。

8.5.2 树脂吸附法

离子交换树脂法的基本原理是利用某些离子交换树脂可从废酸溶液中吸收酸而排除金属盐的功能来实现酸盐分离的一种方法。

来自废酸罐的废盐酸经过滤设备过滤后进入清洁含亚铁盐酸罐，清洁含亚铁盐酸通过管道从底部流经树脂床，树脂将HCl吸收，而含有铁离子和其他离子的液体被排出，进入金属盐回收系统。因树脂对酸的吸收有一定的饱和度，所以在清洁含亚铁盐酸流经树脂床的过程中，被排出的含有铁离子和其他离子的液体导电率会有变化，当达到一定值后，树脂床停止工作，清洁含亚铁盐酸停止进入树脂床；然后借助树脂吸收强酸的可逆反应（即酸能较快地从带有水的树脂中被放出），用纯水反冲树脂床使HCl分子被交换出，并形成纯净盐酸液体进入回收盐酸罐待用，回收率在70%以上。带有杂质盐酸和纯水相互交替通过该树脂床，使得含有铁离子的废盐酸液中分离出游离酸，把游离酸送回到酸洗作业线，并把溶有铁和其他离子的液体送到金属盐回收系统。

该系统能在热盐酸处理线上工作，从溶解铁盐的废盐酸中分离出游离酸，把游离酸直接送回到酸洗作业线上，并把溶解铁盐的废盐酸送到中和系统。

金属盐回收，一般是用氢氧化钠或氢氧化钙中和流经树脂床的液体，再经过滤与压缩得到氢氧化铁固体和氯化钠或氯化钙溶液。氢氧化铁固体可出售，而氯化钠或氯化钙溶液可直接进入企业污水处理站。

优缺点

离子交换树脂法的优点：（1）工艺流程短，易操作；（2）能耗低；（3）如果常温处理，可提高设备和管道的使用寿命，减少氯化物的逸出。

离子交换树脂法的缺点：常温处理回收盐酸的浓度偏低，需添加浓盐酸才能使用。

8.6 环境保护要求

在热镀锌废盐酸的回收利用过程中，会产生一定量的废水、废气、废渣，还有噪声，回收企业应对废气、废水、噪声处理处置后排放。废水中污染物浓度应符合国家或地方排放要求。产生的废气和粉尘等经处理后应污染物排放浓度应符合国家或地方排放标准。产生的废渣首先按 GB 5085.7《危险废物鉴别标准 通则》的规定进行鉴别，经鉴别属于危险废物，应按 GB 18597《危险废物贮存污染控制标准》和 HJ 2025《危险废物收集、贮存、运输技术规范》要求进行收集、贮存、运输，并交由有资质单位进行处理；鉴别属于一般固体废物，应按 GB 18599 的要求执行。厂界噪声应符合《工业企业厂界环境噪声排放标准》（GB12348-2008）中的 3 类标准的要求。

9 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

10 重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

11 贯彻行业标准的要求和措施建议

建议尽快发布实施本标准。建议标准实施后组织标准宣贯，使企业了解标准内容，促进标准顺利实施。

11 废止现行有关标准的建议

本标准为首创制定。无废止现行有关标准的建议。

12 标准水平分析

在制标过程中，没有收集到相关的国内外《热镀锌废盐酸的处理处置方法》的相关标准。本标准从我国目前热镀锌产生废盐酸实际处理处置情况出发，提出科学、合理的处理处置方法，达到节能减排、绿色环保、资源综合利用的目的。

综合分析，本标准为国内先进水平。