

新疆某钢管厂酸洗废液处理工艺改造

马琦^{1,2}, 孙根行^{1,2}, 温洋¹, 水恒¹

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710000; 2. 新疆会兴创新环保科技有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831400)

摘要: 新疆某钢管厂原有废酸液处理工艺资源回收率低, 处理规模小, 能耗高, 易产生二次污染; 废水处理中铁离子氧化不完全, 污泥量大, 处理困难; 出水氯离子无法达标。采用以废酸液制备铁系水处理药剂及酸洗废水的二级曝气氨水中和工艺进行改造。运行结果表明, 改造后酸洗废液处理工艺稳定可靠, 有效解决了原有工艺存在的问题, 同时给企业带来了一定的环境效益和经济效益。

关键词: 酸洗废液; 聚氯化铁; 氨水中和; 二级曝气; 工艺改造

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)24-0091-05

Renovation of Pickling Waste Liquid Treatment Process of a Steel Pipe Plant in Xinjiang

MA Qi^{1,2}, SUN Gen-xing^{1,2}, WEN Yang¹, SHUI Heng¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710000, China; 2. Xinjiang Huixing Innovative Environmental Protection Technology Co. Ltd., Urumqi 831400, China)

Abstract: The original treatment process of pickling waste liquid in a steel pipe factory in Xinjiang had low recycling rate, small capacity, high energy consumption, potential secondary pollution, incomplete iron ion oxidation, large sludge quantity for disposal, and unqualified effluent chloride ion during wastewater treatment process. The preparation of ferric water treatment agent from waste acid and the two-stage aeration ammonia water neutralization process were proposed to renovate the original process. The operation results showed that the renovated treatment process of pickling waste liquid was stable and reliable, which effectively solved the existing problems in the original process, and brought certain environmental and economic benefits to the enterprise.

Key words: pickling waste liquid; polymerized ferric chloride; ammonia water neutralization; two-stage aeration; process renovation

钢材在加工前,通常要浸泡在一定温度的酸中,或者在其表面喷洒一定浓度的酸,目的是去除钢材表面的氧化层,该过程称为酸洗工艺^[1]。酸洗工艺可以改善钢材表面的性质,酸洗后排出的废液即为废酸液。经过酸洗后的钢材,表面上仍附着残留的酸洗液,必须用水冲洗,由此产生的冲洗水即为酸洗

废水^[2],这两种废液统称酸洗废液。该废液对环境危害极大,已被列为危险废液^[3~5],其资源化、无害化处理工艺研究受到广泛关注^[6,7]。

乌鲁木齐市米东区某钢管厂,酸洗剂选用31%的工业盐酸,带钢经过酸洗、清水冲洗后才可进行下一步的加工处理,每日产生废酸液20m³,酸洗废水

80 m³。工艺改造前废酸液采用蒸发浓缩结晶法提取氯化亚铁晶体,并用碱液吸收尾气,但在实际应用中发现该工艺处理规模有限、能耗较高,且得到的氯化亚铁晶体处置困难;废水处理采用石灰中和曝气沉淀法,在运行过程中出现处理水返浑、返色,污泥量大、清淤困难,部分外排水难以处置等问题。这些

问题制约了该企业的进一步扩大发展,同时在当前环保大形势下对处理工艺进行技术改造势在必行。

1 酸洗废液主要指标

经数周连续检测和分析,废酸液酸度为3%~5%,Fe²⁺为9.0%~9.2%,总铁为9.1%~9.5%。酸洗废水以及改造前出水主要指标见表1。

表1 酸洗废水主要指标

Tab.1 Main indexes of pickling wastewater

项目	pH 值	总铁/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)
酸洗废水	1.0~2.0	2 500	200	20 000	300
改造前工艺出水	6.0~8.0	800	50~70	12 000	45

2 改造前工艺及存在的问题

原酸洗废液处理工艺流程见图1。

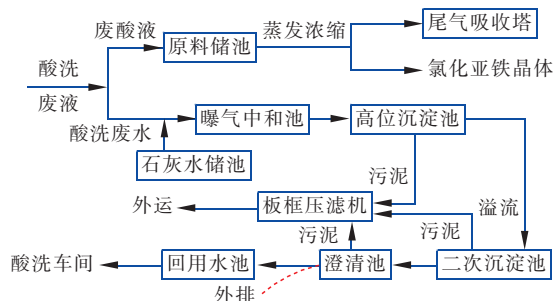


图1 改造前工艺流程

Fig.1 Flow chart of pickling wastewater treatment process before renovation

2.1 废酸液处理工艺

2.1.1 工艺简介

①废酸液经过管道(管道口加装滤网)进入废酸液储池,用提升泵将废酸液抽至加热蒸发结晶装置。②经加热处理蒸发大部分水分和残余酸,使绿色氯化亚铁晶体结晶析出。③挥发掉的盐酸蒸汽通过碱性吸收塔中和处理。

2.1.2 存在的问题

①由于设计时考虑不足,设计处理量为5 m³/d。随着酸洗车间生产规模扩大,废酸液产生量增加到20 m³/d,现有处理规模无法满足生产需要,大部分废酸液要外运处理,费用高昂。

②蒸发结晶工艺不能回收废酸液中的残余盐酸,致使企业生产成本增加,也不满足废弃资源回收利用的原则,并且回收的氯化亚铁晶体,由于市场需求较小,长期积压。

③蒸发结晶工艺需要大量的热,耗能较高。燃煤或天然气都会产生SO₂、NO等大气污染物,给

大气环境造成污染。

2.2 酸洗废水处理工艺

2.2.1 工艺简介

①酸洗废水通过管道(管道口加装滤网)自流进入曝气中和池,在近曝气中和池管道处接石灰水储池,进行管道加药,将曝气中和池废水pH值调节至7左右,再投加一定量聚丙烯酰胺。②经曝气中和反应后,废水由提升泵抽至高位沉淀池进行沉淀处理,而后进入二次沉淀池,最后溢流进入澄清池。③澄清池出水部分作为回用水进入回用水池,部分外排。④沉淀池污泥通过污泥泵抽到板框压滤机房进行脱水处理后集中堆放,后续外运处理。

2.2.2 存在的问题

①中和药剂选用石灰,致使整个工艺产泥量极大,堆放困难,处理费用较高;石灰在溶解时粉尘较大,溶解后易结垢,堵塞管道;同时不能解决部分外排水中氯离子含量较高、无法达标排放的问题。

②中和池曝气量不足,水力停留时间较短。废水在中和后,Fe²⁺不能被完全氧化,容易生成絮状氢氧化亚铁沉淀,此时出水虽呈澄清状态,但含有大量Fe²⁺,经过一段时间后,Fe²⁺在沉淀池被空气氧化生成氢氧化铁沉淀,导致清水池水浑浊、发红。

③在曝气池中同时进行中和、曝气氧化以及混凝三个过程,导致各工艺段处理效率极低。废水中的铁离子既无法完全去除,也没有充分发挥其混凝沉淀的作用,还需额外投加絮凝药剂,造成沉淀池污泥量大,清泥频繁,投入成本增加。

3 酸洗废液工艺流程改造

3.1 改造原则

根据实际工况,改造后工艺充分利用原工艺构筑物,工艺流程紧凑,占地面积合理,节约成本,在不

进行较大规模改造的前提下保证处理系统的灵活性,以适应废液指标的变化。

3.2 改造要点

① 对该厂酸洗废液处理工艺进行实地考察分析后发现,废酸液处理工艺蒸发结晶回收氯化亚铁晶体,大量盐酸没有得到回收或资源化,导致极大浪费;该工艺耗能较高,产出与投入比极低;加之原设计规模有限,扩大生产后大部分废酸液要外运处理。

② 酸洗废水处理选择石灰作为中和药剂,产生的污泥量极大,堆放困难,处理费用高,也不能解决外排水中氯离子达标排放的问题。同时曝气氧化混凝池设计功能复杂,处理负荷较高,导致 Fe^{2+} 氧化不完全,混凝沉淀不彻底,最终出水返浑、返色等问题明显。

3.3 改造后工艺流程

改造后酸洗废液处理工艺流程见图 2。

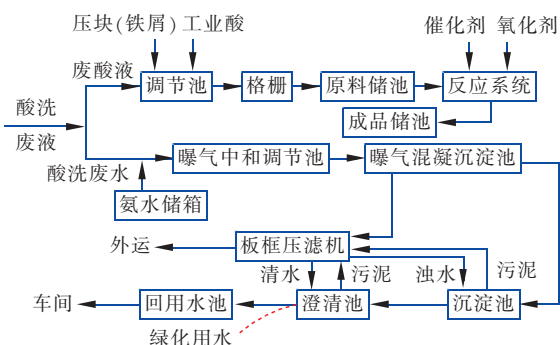


图 2 改造后工艺流程

Fig. 2 Flow chart of treatment process after renovation

3.3.1 废酸液制备铁系混凝剂

① 工艺流程

a. 废酸液通过管道进入调节池进行配料。b. 配料完成后,酸液溢流进入格栅井,将碎铁屑及漂浮物体过滤,然后送往原料储池备用。c. 通过泵将原料送入反应系统,进料结束后,开启循环泵进行预反应。预反应完成后,将定量催化剂通过自吸形式送入反应系统。反应所需氧化气体经供气站减压处理后,通过自动控制系统送入反应系统,整个过程严格控制反应条件。d. 待反应结束、取样检测合格后,适当调节储存入成品池。

② 流程分析

a. 整套工艺建设费用低于购置处理量为 $20 \text{ m}^3/\text{d}$ 的废酸液蒸发结晶设备。生产过程无需加热,能耗仅为物料输送与反应时物料的搅拌混合,吨产

品电耗为 $3 \sim 5 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 。

b. 反应在密闭容器中进行,不产生废液、废气与废渣,不需要建设辅助设备。

c. 间歇式生产,反应时间短,生产效率高。

d. 生产过程自动控制,反应速度易于控制,人工费用大大降低,且反应终点指示明显。

e. 实现了危险废物不出厂资源化利用,生产的铁系混凝剂具有无生物毒性、矾花大、混凝反应快、沉降快、处理成本低、处理时间短等优点,具有较高的经济效益和环境效益。

3.3.2 酸洗废水的二级曝气氨水中和工艺

① 二级曝气氨水中和工艺流程

a. 酸洗废水经管道自流进入格栅间,过滤掉大颗粒碎铁屑以及漂浮物,然后进入曝气中和池,同时在进水管投加氨水。b. 在一级曝气池(曝气中和池)将废水 pH 值调到 $5.0 \sim 5.5$ (防止 pH 值过高生成氢氧化亚铁沉淀),并充分曝气中和,不再投加聚丙烯酰胺。c. 经一级曝气后,废水进入二级曝气池(混凝沉淀反应池)继续曝气,控制曝气量以及曝气时间。投加少量消石灰对进水 pH 值进行微调。d. 曝气完成后,废水进入二级曝气池后端缓冲池,然后直接进入板框压滤机进行压滤处理。若压滤液浊度较高,则先进入沉淀池,而后进入澄清池;若压滤液浊度低,则直接排入澄清池。e. 澄清池水部分作为回用水自流进入回用水池,部分作为厂区绿化用水使用。

② 工艺流程分析

a. 改造石灰水储槽,用氨水替代石灰作为中和药剂,药剂成本略有增加,但是污泥量减少约 $2/3$,大大节省了堆放用地、处理费用及人工费用。改造前的部分外排水经简单调理可直接作为厂区绿化用水,解决了该企业外排水无法达标排放的难题。

b. 原有曝气中和混凝池改造为一级曝气池(曝气中和池),只进行曝气中和处理,充分氧化废水中的 Fe^{2+} ,同时 pH 值在 $5.0 \sim 5.5$ 时曝气阶段不会产生絮状氢氧化亚铁沉淀,后端混凝沉淀可完全去除铁离子,解决出水返浑、返色的现象。

c. 原有高位沉淀池拆除,建造二级曝气池(混凝沉淀反应池),采用二级曝气工艺,充分发挥废水中原有铁离子的混凝作用。这样既可有效去除水中的铁离子,又可以作为混凝剂,通过混凝沉淀作用去除其他污染物,不必再外加絮凝剂,节约成本。

d. 最后混凝沉淀池出水直接泵入压滤机进行脱水处理,而后根据出水状况进入沉淀池或者澄清水池,有效减少了沉淀池污泥量,清泥频率大大降低,节省了生产成本。

4 调试运行及效益分析

4.1 废酸液处理工艺

4.1.1 运行状况

废酸液处理新工艺设计处理废酸规模为 30 m³/班组(4~6 h)。建成稳定运行两个月,处理废酸液 20 m³/d,生产铁系水处理药剂约 22 t/d,且产品符合《水处理剂 聚合氯化铁》(HG/T 4672—2014)、《水处理剂 氯化铁》(GB 4482—2006)标准要求。同时在乌鲁木齐周边生活污水处理厂、工业污水处理厂等应用,客户反馈处理效果良好。

表2 改造前后处理结果对比

Tab.2 Comparison of treatment results before and after renovation

项目	pH 值	总铁/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)
酸洗废水	1.0~2.0	2 500	200	20 000	300
改造前工艺出水	6.0~8.0	800	50~70	12 000	45
改造后工艺出水	6.5~7.2	50~60	25~35	11 000	25

由表2可以看出,工艺改造后出水 pH 值波动范围小、铁离子、COD、SS 去除效果明显。氯离子浓度改造前后虽未发生变化,但不再外排,简单调理后直接利用。

4.2.2 费用分析

① 改造前废水处理运行费用为 24.5 元/m³,其中包括药剂费 22.5 元/m³,人工费 1.5 元/m³,电费 0.5 元/m³。污泥产量约 65 t/a,处理费用为 14.3 万元/a。

② 改造过程无需新建水池,仅需改造高位沉淀池以及购置一台风机和一套曝气装置,总计 3 万元。改造后运行费用为 25.3 元/m³,其中药剂费 24 元/m³,电费 0.8 元/m³,人工费 0.5 元/m³。理论污泥量减少 60%,可节约处理费用 8.5 万元/a。

5 结论

在充分利用原有构筑物、节约成本的前提下,针对原酸洗废液处理工艺设计不足、资源回收不彻底、能耗较高、处理效果不佳等问题进行了技术改造。改造后在保证主业正常生产的前提下,做到资源的最大化回收利用,变酸洗废液为水处理药剂并实际应用,既解决了危险废物难处置问题,又给企业带来

4.1.2 效益分析

① 投资:设备、管道及安装费用 30 万元,储槽及防腐 15 万元,厂房建设 12 万元,其他费用 2 万元,共计 59 万元。

② 生产成本:人工费 46 元/t,药剂费 70 元/t,共计 116 元/t。

③ 经济效益:按实际生产规模为 6 000 t/a 计,铁系混凝剂售价为 450 元/t,则收益为 200 万元。在正常生产情况下,不到 4 个月即可收回投资费用。

4.2 酸洗废水处理工艺

4.2.1 运行状况

改造后废水处理站连续运行一个月,处理水检测结果与改造前对比见表2。

一定的经济效益;对酸洗废水,根据实际情况合理选取中和药剂,并采用二级曝气处理后沉淀工艺,有效解决了原工艺亚铁氧化不完全,污泥量大、堆放困难、处理费用高,沉淀池清淤频繁、人工成本高,处理水返色,外排水无法达标排放等问题。

参考文献:

- [1] 鲁秀国,黄林长,杨凌焱,等. 酸洗废液的资源化处理的研究综述[J]. 现代化工,2017,37(4):46-49.
Lu Xiuguo, Huang Linchang, Yang Lingyan, et al. Review of the resource treatment of pickling waste liquor[J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(4): 46-49 (in Chinese).
- [2] 李广志,陈雅平. 石灰石在工业酸洗废水处理中的综合应用[J]. 环境污染治理技术与设备,2002,3(3):88-91.
Li Guangzhi, Chen Yaping. Comprehensive application of limestone in treatment of industrial pickling wastewater[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2002, 3(3): 88-91 (in Chinese).
- [3] 巢国良. 工业源危险废物管理现状及发展趋势探讨[J]. 科技资讯,2012,(24):1-2.

(下转第99页)