

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.17.016

冶金工业含铬废水处理工艺优化及改造应用

杜宁¹, 余太平², 何延召², 蔡洪², 李孟¹

(1. 武汉理工大学 土木工程与建筑学院, 湖北 武汉 430070; 2. 湖北省城建设计院
股份有限公司, 湖北 武汉 430051)

摘要: 针对中部地区某钢铁厂的还原沉淀处理工艺存在出水总铬浓度不能稳定达标、药剂投加大、铬泥产量高等问题,对其处理工艺进行升级改造。在原有工艺的基础上,优化二级还原池的 ORP 值并作为自控加药系统指标,改善絮凝阶段的水力条件,增加活性砂过滤系统,同时采用 NaOH/Ca(OH)₂ 组合方式调节中和池的 pH 值。工艺优化后,Cr(VI)和总 Cr 出水浓度平均值分别为 0.02、0.07 mg/L,可以稳定达到《钢铁企业排放标准》(GB 13456—2012)中表 3 的相应指标要求,同时减少了还原剂投加量,铬泥产量显著下降,运行成本明显降低。

关键词: 含铬废水; 还原沉淀; 升级改造

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)17-0090-05

Optimization and Application of Chromium Containing Wastewater Treatment Process in Metallurgy Industry

DU Ning¹, YU Tai-ping², HE Yan-zhao², CAI Hong², LI Meng¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Hubei Urban Construction Design Institute Co. Ltd., Wuhan 430051, China)

Abstract: In order to solve the problems of unstable total Cr concentration in the effluent, large dosage of agents and high production of chromium sludge in the reduction-precipitation process of a steel plant in the central region, the treatment process of the plant was thus upgraded and reconstructed. Based on the original process, ORP value of the secondary reduction tank was used as an indicator of a self-controlled agents system, hydraulic conditions of the flocculation stage were optimized, and combination of NaOH/Ca(OH)₂ was used to adjust the pH value of the neutralization tank. After optimization of the process, average concentrations of Cr(VI) and total Cr in the effluent were 0.02 mg/L and 0.07 mg/L, respectively, which reached the standard of table 3 in *Discharge Standard of Water Pollutants for Iron and Steel Industry* (GB 13456-2012). Meanwhile, dosage of the reducing agents and chromium sludge yield were decreased, and the operational cost was significantly reduced.

Key words: chromium containing wastewater; reduction-precipitation; upgrading and reconstruction

在钢铁生产的涂层工序中会产生大量废水,主要来源于涂料的残余、机组的检修和地面的冲洗。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2020-zy-110)
通信作者: 李孟 E-mail: limeng189@126.com

这些废水中含有大量高毒性的 Cr(VI) , 并且其毒性是 Cr^{3+} 的 100 倍, 当水体中的 Cr(VI) 浓度高于 0.1 mg/L 时, 就会引发生物中毒^[1]。

还原沉淀法处理含铬废水是在酸性条件下通过还原剂将 Cr(VI) 还原为 Cr^{3+} , 然后通过调节 pH 值使 Cr^{3+} 以氢氧化铬的形式沉淀下来, 从而达到去除 Cr(VI) 的目的^[2]。还原沉淀法因具有工艺简单、操作方便、成本低等特点被广泛应用^[3]。随着环保标准的不断提高, 我国中部地区某钢铁厂实施《钢铁企业排放标准》(GB 13456—2012) 中表 3 的相关指标要求, 其中排放的废水中总 Cr 浓度 $<0.1 \text{ mg/L}$ 、 Cr(VI) 浓度 $<0.05 \text{ mg/L}$ 。该钢铁厂目前采用还原沉淀法处理含铬废水, 其出水 Cr(VI) 浓度可以稳定达标, 但出水总 Cr 浓度无法稳定达到排放标准, 而且存在还原剂投加大、铬泥产量高等问题。笔者通过深入研究, 分析了现行处理工艺的运行和管理方式, 寻找出现问题的原因, 提出合理的解决措施, 在出水水质稳定达到排放标准的前提下, 优化药剂投加量、降低铬泥产量和运行成本。

1 原工艺概况

废水处理站含铬废水的设计处理能力为 $15 \sim 20 \text{ m}^3/\text{h}$ 。生产车间排放的含铬废水经管道输送至含铬废水调节池, 再经泵提升进入还原池。还原池分为两级, 一级和二级还原池内采用硫酸调节 pH 值至 $2.6 \sim 3$, 使得还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 在适宜的条件下将 Cr(VI) 还原为 Cr^{3+} , 其进水点和加药点均位于池体上部。然后自流进入一级以及二级中和池, 投加 Ca(OH)_2 与 Cr^{3+} 反应生成 Cr(OH)_3 沉淀。二级中和池出水进入沉淀池, 同时投加 PAM, 废水在沉淀池内进行泥水分离, 上清液达标排放。底泥进入浓缩池后经压滤机进行污泥脱水。具体工艺流程如图 1 所示。

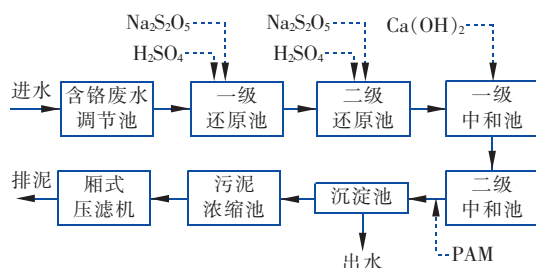


图1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

在该工艺条件下, 出水 Cr(VI) 稳定达标, 但出

水总 Cr 浓度无法稳定达到排放标准, 药剂消耗量大, 且产生的危废铬泥量高, 需要进行改造优化, 以满足排放标准并降低运行成本。

2 工艺分析

通过对工艺运行及管理状况的分析发现, 该工艺主要有以下几方面的不足: ①二级还原池的 ORP 设定值偏低, 致使还原剂投加量过多; 其次, 还原剂加药系统由人工根据 ORP 控制, 但该系统无法及时反馈到加药系统, 存在一定的延迟, 导致还原剂无法精准投加。②原处理工艺以 Ca(OH)_2 作为中和剂, 相比于 NaOH , 由于 Ca(OH)_2 具有包裹作用其沉淀效果较好, 但其产泥量要远远高于 NaOH , 并且从铬泥的成分分析结果可知, 铬泥中最多的金属元素为 Ca (见图 2)。大量的 Ca 元素不仅增加了铬泥的体积, 而且不利于铬泥的资源化利用。③经两级中和后, 在沉淀池中添加 PAM, PAM 的主要作用是通过吸附架桥使脱稳的细小絮体形成更大的絮体, 有利于沉淀。原工艺中向沉淀池前端管道内投加 PAM, 药剂与废水的作用时间短, 混合不充分, 其絮凝效果会影响氢氧化铬的沉淀效果, 从而导致出水总铬浓度不稳定。④沉淀池的沉淀作用存在极限, 而《钢铁企业排放标准》(GB 13456—2012) 中表 3 的排放限值要求较高, 因此, 对于目前的处理系统来说, 会存在一些未沉淀的含铬絮体和游离的三价铬, 致使出水中总铬浓度超标。

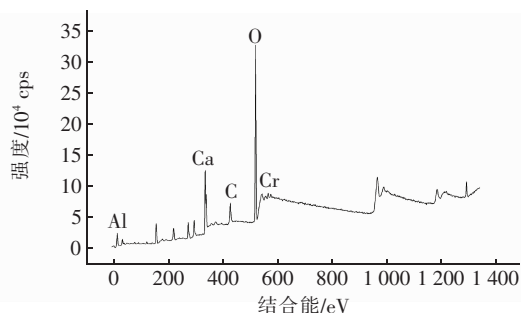


图2 XPS 元素分析图谱

Fig. 2 XPS spectrum of elements

3 工艺优化与改造

3.1 二级还原池 ORP 优化及自控加药系统调试

通过对工艺运行及管理状况的分析发现, 还原剂投加量根据氧化还原电位值确定。一级还原池 ORP 的设定值为 -250 mV , 二级还原池 ORP 的设定值为 -180 mV 。推测还原剂消耗量大的主要原因可能是二级还原池的 ORP 设定值过低。因此, 进行了多

次验证实验,结果见表1。

表1 不同ORP值下Cr(VI)的出水浓度

Tab.1 Cr(VI) concentration of effluent under different ORP values

ORP 值/ mV	Cr(VI) 浓度/(mg·L ⁻¹)			
	进水 = 350	进水 = 500	进水 = 640	进水 = 1 020
100	0.26	0.54	0.78	1.12
75	0.14	0.24	0.27	0.32
50	0.05	0.09	0.14	0.21
25	0.03	0.04	0.03	0.04
0	0.02	0.03	0.03	0.03
-25	0.02	0.03	0.02	0.02
-50	未检出	未检出	0.01	0.02

从表1可以看出,对于不同含铬废水浓度,其Cr(VI)的去除率呈现一致趋势,随着ORP值的降低,二级还原池出水Cr(VI)浓度逐渐减小,但当ORP值降低到一定程度时,对Cr(VI)的去除达到极限。分析发现,二级还原池的ORP值设定为25 mV时,所有实验组的二级还原池出水Cr(VI)浓度均满足《钢铁企业排放标准》(GB 13456—2012)中表3的要求。当原二级还原池的ORP值为-180 mV时,设定值偏低,造成还原剂投加量过大。因此,可改变ORP值控制指标,降低还原剂投加量。此外,采用PLC程控系统经PID运算后控制还原剂计量泵的冲程与频率,从而调节加药量,使还原效果保持最佳。

3.2 NaOH/Ca(OH)₂ 组合调碱

铬泥成分分析结果表明,铬泥中金属元素占有比例最大的是Ca元素,来源于一、二级中和反应过程中调碱剂Ca(OH)₂。若采用NaOH作为调碱剂,Na⁺不会形成沉淀,而是以盐的形式随水体排出。因此,为了保证Cr³⁺的去除效果且在一定程度上减少铬泥产量,探究了NaOH与Ca(OH)₂按比例投加时,对总Cr的去除效果和污泥体积的差异。研究结果表明,当NaOH与Ca(OH)₂之比分别为20%、40%、60%、80%时,出水总Cr浓度分别为0.07、0.08、0.10、0.11 mg/L,污泥体积分别为265、215、180、140 mL。可以看出,随着NaOH比例的升高,污泥体积逐渐减小,但出水总铬浓度在排放限值附近。当投加比为80%时,污泥体积最小,但出水总铬浓度略高于《钢铁企业排放标准》(GB 13456—2012)中表3的要求(总Cr浓度<0.1 mg/L)。因此,在保证出水总铬达标的前提下,选取产泥体积最小的NaOH与Ca(OH)₂的比例,即40%。

3.3 水力条件优化

原处理工艺中,向二级中和池和沉淀池中间的管路内投加PAM,但由于管路短,且药剂与废水的作用时间也较短而不能充分发挥作用,这不仅造成药剂的浪费,而且影响沉淀效果。二级中和池中带有搅拌装置,因此将PAM的投加点调整到二级中和池,并对二级中和池的水力条件进行优化。

3.3.1 絮凝搅拌强度的优化

PAM含量采用原工艺设定值0.1%,絮凝搅拌强度分别设为30、40、50、60、70 r/min,取反应后二级中和池出水,静置沉淀30 min,于液面下2 cm处取样测定出水总铬浓度,结果如图3所示。可知,随着搅拌强度的增加,出水总铬浓度逐渐降低,沉淀后水的总铬浓度在0.07~0.12 mg/L之间。当絮凝搅拌强度为50 r/min时,沉淀后水的总铬浓度为0.08 mg/L,继续增加搅拌强度,对总铬的去除效果提高不明显。根据《钢铁企业排放标准》(GB 13456—2012)表3中对总Cr的要求,确定絮凝搅拌强度为50 r/min。

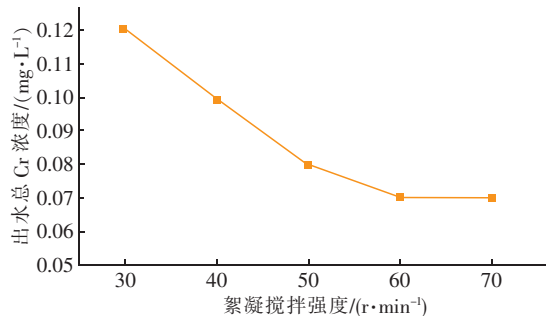


图3 不同絮凝搅拌强度下水总Cr浓度的变化

Fig.3 Change of total Cr concentration of effluent under different stirring intensity of flocculation

3.3.2 絮凝搅拌时间的优化

在PAM含量采用原工艺设定值0.1%、絮凝搅拌强度为50 r/min条件下,絮凝搅拌时间分别设为5、10、15、20、25、30 min,取反应后二级中和池出水,静置沉淀30 min,于液面下2 cm处取样测定出水总铬浓度,结果如图4所示。可知,随着絮凝搅拌时间的延长,出水总铬浓度逐渐下降,且絮凝时间越长,水中颗粒与PAM的接触时间越充分,形成的絮体越大,沉降效果越好。当絮凝时间为25 min时,出水总铬浓度为0.07 mg/L,继续延长搅拌时间,对总Cr的去除效果提升不明显。因此,确定絮凝搅拌时间为25 min。

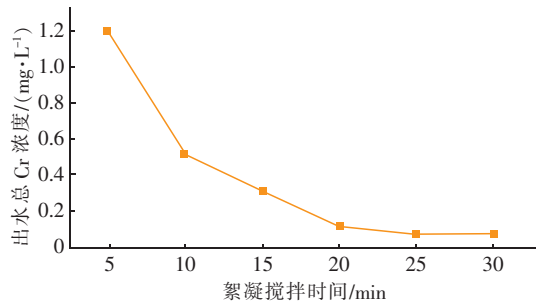


图4 不同絮凝搅拌时间下水总Cr浓度的变化

Fig. 4 Change of total Cr concentration of effluent under different stirring time of flocculation

3.3.3 水力条件优化动力学分析

絮凝过程中,主要通过机械或水力搅拌作用促使颗粒碰撞凝聚,因此以同向絮凝为主。其絮凝效果与 G 值和絮凝时间 T 值密切相关,在絮凝阶段通常以 G 值和 GT 值作为控制指标。 G 值通常采用公式(1)、(2)计算。

$$P = \sum_{i=1}^n \frac{C_D}{8} \rho l \omega^3 (r_2^4 - r_1^4) \quad (1)$$

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu}} \quad (2)$$

式中: P 为桨板所消耗的总功率; n 为同一旋转半径上的桨板数; ρ 为水的密度; r_1 为桨板内缘旋转半径; r_2 为桨板外缘旋转半径; C_D 为阻力系数; l 为桨板长度; ω 为旋转角速度; p 为单位体积流体所消耗的功率; μ 为水的动力黏度。

本实验中当絮凝搅拌强度为 50 r/min 时, G 值为 43 s⁻¹;当絮凝时间为 25 min 时, GT 值为 64 500。在构筑物设计中,絮凝阶段的平均 G 值和 GT 值分别控制在 20 ~ 70 s⁻¹ 和 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 。因此,优化后的工艺参数满足设计要求。

3.4 活性砂过滤系统深度处理效果

沉淀池的沉淀作用具有一定的限度,当排放标准超过其极限作用时,为了能够使出水水质稳定达标,需要对其进行改造或者增加深度处理单元。结合现有工艺及处理现场的实际情况,在原工艺的基础上,通过增加物化处理单元提高对含铬废水的处理效果,使出水总铬浓度稳定达标。活性砂过滤系统无需停机反冲洗,控制简单,适用于升级改造^[4]。具体改造措施为在沉淀池后端增加活性砂过滤系统,其可以通过活性砂的截留和吸附作用去除含铬絮体和游离的三价铬,达到进一步去除总铬的目的。

活性砂过滤系统的滤速是关键参数,因此对活性砂系统的滤速进行了探究,结果见表2。工艺参数:设置滤速为 8 m/h,滤料为天然石英砂,有效粒径范围为 1.2 ~ 2.0 mm,不均匀系数 < 1.5,采用气水反冲洗,反洗水量 ≤ 5% 进水量,气量为 50 ~ 70 L/min。

表2 不同滤速条件下出水总Cr浓度

Tab. 2 Total Cr concentration of effluent under different filtration speeds

滤速/ (m · h ⁻¹)	总 Cr 浓度/(mg · L ⁻¹)			
	进水 = 0.08	进水 = 0.10	进水 = 0.15	进水 = 0.25
15	0.05	0.07	0.13	0.15
11	0.03	0.06	0.09	0.12
8	—	—	0.07	0.08
5	—	—	0.04	0.04

4 含铬废水处理工艺优化效果及经济分析

4.1 优化后的工艺运行结果

废水由调节池均质、均量后依次进入一、二级还原池,经还原后进入一、二级中和池,采用 NaOH + Ca(OH)₂ 作为调碱剂进行 pH 值调节,并且在二级中和池中投加 PAM,之后进行絮凝沉淀,沉淀池出水进入活性砂过滤系统进一步处理。基于前期对运行参数的探究,对改造优化后的工艺进行调试,为期 1 个月。调试运行期间,每天对进水 Cr(VI)、出水 Cr(VI) 和总 Cr 的浓度进行监测,结果见图 5。可知,进水 Cr(VI) 为 350 ~ 1 000 mg/L。经过改造优化后的工艺,其出水 Cr(VI) 和总 Cr 的平均浓度分别为 0.02、0.07 mg/L,能够稳定达到《钢铁企业排放标准》(GB 13456—2012)表 3 中 Cr(VI) 浓度 < 0.05 mg/L、总 Cr 浓度 < 0.1 mg/L 的要求。

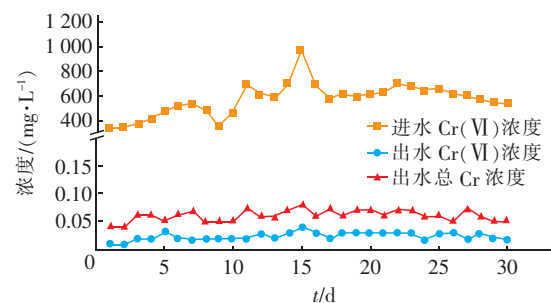


图5 工艺改造后Cr(VI)和总Cr浓度的变化

Fig. 5 Change of Cr(VI) and total Cr concentrations after process reconstruction

经过对铬泥产量的统计分析发现,优化前后铬泥的月均产量分别为 15 和 7.2 t,可见优化后的铬

泥产量明显低于优化前。同时,大量减少 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和剂的投加量不仅降低了铬泥产量,而且增加了 Cr 元素的比例,有利于铬泥的资源化利用。

4.2 经济效益分析

统计了优化前后的还原剂投加量,计算了优化前后各药剂的月均投加量并进行经济分析,结果见表3。可知,优化后的工艺中,还原剂与中和剂的投加量明显减少。将中和剂改为 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

组合投加后,中和剂的投加量也明显减少,说明优化后对于 pH 值的控制更加精确,使得对加药量的控制也更加准确。工艺改造优化后,每月节省药剂费 1 491 元。对铬泥的处理成本为 5 300 元/t,工艺改造后铬泥产量减少了 7.8 t,处理费用每月可以节约 41 340 元。由于铬泥产量减少,其脱水和储存成本也会降低。综合计算,改造优化后的工艺每月可节约处理费 42 831 元。

表3 优化前后经济分析对比

Tab.3 Comparison of chemicals cost before and after optimization

项 目		优化前		优化后		节省费用/ (元·月 ⁻¹)
		投加量/ (kg·月 ⁻¹)	费用/ (元·月 ⁻¹)	投加量/ (kg·月 ⁻¹)	费用/ (元·月 ⁻¹)	
还原剂		11 500	20 700	9 785	17 613	3 087
中和剂	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	32 310	18 093	17 213	9 639	-1 596
	NaOH	—	—	4 020	10 050	
总计						1 491

5 结论

中部地区某钢铁厂经过改造后的处理系统除铬效果良好。优化二级还原池的 ORP 值后,还原剂投加量明显减少。采用 NaOH 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 组合调碱方式,铬泥产量显著降低。通过优化絮凝阶段的水力条件和增加活性砂滤池处理单元后,出水 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和总 Cr 浓度的平均值分别为 0.02、0.07 mg/L,稳定达到《钢铁企业排放标准》(GB 13456—2012)中表3的相关指标要求。对工艺进行改造及优化后,不仅出水水质满足排放标准,而且更有利于铬泥后续资源化利用,同时运行成本显著降低。

参考文献:

- [1] 范力,张建强,程新,等. 离子交换法及吸附法处理含铬废水的研究进展[J]. 水处理技术,2009,35(1): 30-33.
Fan Li, Zhang Jianqiang, Cheng Xin, et al. Progress of treatment of waste water containing chromium by ion-exchange method and adsorption method[J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(1): 30-33 (in Chinese).
- [2] 刘芳. 还原沉淀法对含铬重金属废水的处理研究[J]. 环境污染与防治,2014,36(4): 54-59.
Liu Fang. Treatment of chromium containing heavy metal wastewater by reduction and sedimentation process[J]. Environmental Pollution & Control, 2014, 36(4): 54-59 (in Chinese).

- [3] 樊鹏,乔俊莲. 还原性硫酸盐处理电镀废水中 Cr^{6+} 的试验[J]. 净水技术,2018,37(5): 47-50.
Fan Peng, Qiao Junlian. Experiment of hexavalent chromium (Cr^{6+}) removal from electroplating wastewater by reductive sulfates[J]. Water Purification Technology, 2018, 37(5): 47-50 (in Chinese).
- [4] 陈志平,曹阳,杨浩文,等. 活性砂过滤技术中试启动研究[J]. 中国给水排水,2013,29(1): 76-78.
Chen Zhiping, Cao Yang, Yang Haowen, et al. Pilot start-up of active sand filter[J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(1): 76-78 (in Chinese).



作者简介:杜宁(1995—),女,河南新乡人,硕士研究生,研究方向为水污染控制。

E-mail: 764109614@qq.com

收稿日期:2019-12-07