



钢铁冶金高浊废水处理技术

邵红, 庄新贺, 李辉

沈阳化工学院环境与生物工程学院, 沈阳 110142

摘要 向钢铁冶金高浊废水中复配投加聚合氯化铝和膨润土,以浊度、 COD_{Cr} 的去除率为指标,通过对投加顺序、pH 值、投加量、温度、搅拌速度、搅拌时间、原水浊度等因素的考察,确定合适的工艺条件。结果表明:在 pH 值为 12,搅拌速度为 200r/min,搅拌 20min 的条件下,先投加膨润土,后投加聚合氯化铝,膨润土和聚合氯化铝投加量分别为 150 和 5mg/L,对于 COD_{Cr} 值在 180~220mg/L 范围内、浊度为 9250~9480NTU 范围内的钢铁高浊度废水, COD_{Cr} 去除率可达 80%以上,浊度去除率达到 99.9%以上。处理效果优于膨润土和聚合氯化铝单独投加,且具有良好的经济性,为钢铁冶金废水的处理提供一种新思路,具有实际生产意义。

关键词 钢铁冶金高浊废水;混凝剂复配;膨润土;聚合氯化铝;废水处理

中图分类号 X757

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)02-0101-04

Treatment of High Turbidity Steel Wastewater

SHAO Hong, ZHUANG Xinhe, LI Hui

School of Environment and Bio-engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China

Abstract Compound coagulant polyaluminium chloride (PAC) and bentonite is used to dispose the high turbidity steel wastewater, and with the removal rate of turbidity, COD_{Cr} as the index, the related factors are determined, such as the dosing sequence, the pH value, the dosage, the temperature, the stirring rate, the stirring time, the raw water turbidity, and appropriate process conditions. Through a large number of trials, the results show that in the appropriate condition, the pH value is 12, the stirring intensity is 200r/min, for 20min, the dosing sequence is first bentonite and then PAC, bentonite and PAC dosages are 150 and 5mg/L, respectively, raw water COD_{Cr} between 180 and 220mg/L, turbidity range is 9250~9480NTU, the removal rate of turbidity, COD_{Cr} , can reach 80% and 99.9%, respectively. The treatment effect with the compounded coagulant is better than bentonite and PAC being used alone, and compared with other treatment methods, this treatment has a good economical efficiency and provides a new treatment for the steel wastewater.

Keywords turbidity steel wastewater; coagulant compound; bentonite; polyaluminium chloride; wastewater treatment

0 引言

钢铁工业是中国工业的支柱产业,仅 2009 年第一季度全国累计粗钢产量达 12744.35 万 t,生铁 12237.58 万 t^[1]。钢铁工业是五大耗水行业之一,其用水量占总工业用水量的 20%,废水排放量约占工业废水总排放量的 11.3%^[2]。钢铁冶金废水具有水量大、种类多、水质复杂多变等特点,其中高浊废水具有水量大、浊度大、化学耗氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD_{Cr}) 值相对较低的特点,适当处理后可循环使用。

目前,国内针对钢铁高浊废水处理的文章鲜有报道,本研究通过实验探索出一种处理方法。结合聚合氯化铝

(Polyaluminium Chloride, PAC) 在处理高浊水时的优良表现^[3-4]和膨润土的水合特性^[5],选取这两种水处理中常用的混凝剂,通过复配使用,达到既处理效果良好又经济的目的,为钢铁冶金废水处理提供一种新思路,具有实际生产意义。

1 材料和方法

1.1 水样

本实验选用辽宁省某钢铁厂生产车间产生的高浊度废水,在沉淀池入口处取样。原水含大量黑色颗粒物,易沉降,废水的基本水质指标如表 1 所示。

收稿日期: 2009-10-21

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07204-004)

作者简介: 邵红,教授,研究方向为污染控制与资源化再利用,电子邮箱: hj8983@163.com

表 1 废水的基本水质指标

Table 1 Basic water quality objectives for water

COD _C /(mg·L ⁻¹)	pH 值	浊度/NTU	色度/倍
284~300	11.5~12.5	9250~9480	20~25

1.2 主要试剂及仪器

试剂:聚合氯化铝、膨润土及助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)均为工业纯;氢氧化钠、浓盐酸、苯二甲酸氢钾、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、硼酸等药品均为分析纯。

仪器:pHS-25 pH计(上海理达公司),SGZ-1A型浊度仪(上海悦丰公司),DRB200 COD消解仪 & DR500多参数水质分析仪(美国哈希公司),BS124S型电子天平(德国赛多利斯公司),JJ-4六联电动搅拌器(常州国华公司),HH-4型数显恒温水浴箱(常州国华公司)等。

1.3 实验方法

1.3.1 废水自由沉降曲线

废水自由沉降曲线如图 1 所示。由图 1 可知,在前 10min 内,浊度降低幅度大;10min 以后,浊度降幅较小,沉降 30min 以后,浊度基本保持不变。因此,在处理高浊度钢铁废水时,取预沉降时间为 10min,取上层水再进行混凝实验。

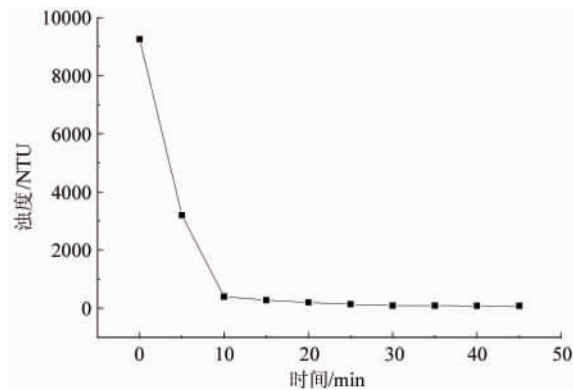


图 1 自由沉降曲线

Fig. 1 Free-falling curve

1.3.2 混凝实验方法

烧杯实验:取经预沉降 30min 后的废水 500mL 于烧杯中,调节 pH 值,向废水中分别投加一定量膨润土和 PAC,0.5mL 0.1% PAM,以 200r/min 搅拌 20min。静置 30min,取上清液测定浊度、COD_C等主要水质指标。

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为浊度或 COD_C 的去除率 (%); C_0 为处理前浊度或 COD_C(NTU 或 mg/L); C 为处理后浊度或 COD_C(NTU 或 mg/L)。

1.4 分析方法

pH 值(GB 6920—86)、浊度(GB 13200—91)、色度(GB 11903—89)、COD 值(HJ/T 399—2007)均采用国家标准方法分析。

2 结果与讨论

2.1 膨润土投加量的选择

室温条件下,不改变原水水质,处理时膨润土出现沉降困难。投加 0.5mL 0.1%的 PAM 后^[6],其去除效果随投加量的变化如图 2 所示。

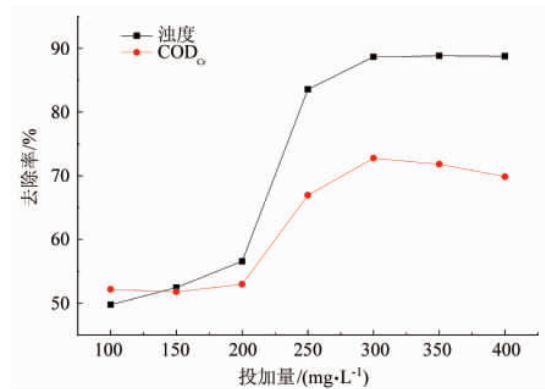


图 2 膨润土投加量对处理效果的影响

Fig. 2 Removal effect of the bentonite dosage on the residual turbidity

从图中可以明显看出,膨润土去除机制为吸附过程。随着投加量的增加,去除效果越来越好,当投加量为 250mg/L 时,浊度去除率和 COD_C 去除率已分别达到 83%和 67%;投加量为 300mg/L 时,去除率达到最大,继续增加投加量,去除率基本保持不变。

2.2 PAC 投加量的选择

在与 2.1 节相同条件下,PAC 的去除效果随投加量的变化如图 3 所示。

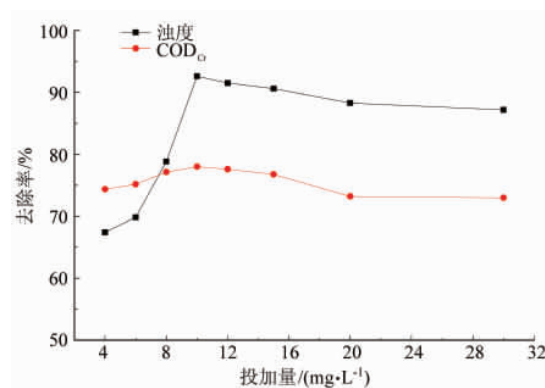


图 3 PAC 投加量对去除效果的影响

Fig. 3 Removal effect of the PAC dosage on the residual turbidity

结果显示,随着 PAC 投加量的增加,COD_C 去除效果变化不大,保持在 75%左右;而浊度的去除效果存在显著差异,在 10mg/L 时浊度去除率达到 92%,继续增加投加量,去除率反而略有降低。

2.3 投加顺序及复配投加量的选择

改变两种混凝剂的投加顺序会引起实验效果产生差异。实验表明,在相同实验条件下,膨润土和 PAC 的投加量分别

为 150mg/L 和 10mg/L 时, 先投加膨润土后投加 PAC 的沉降性能较好, 其处理效果如表 2 所示。这与两种混凝剂在当前水质条件下离子形态的主要形态有关^[7-8]。

表 2 不同投加顺序的处理效果

Table 2 Removal effect of the different dosing orders on the residual turbidity

投加顺序	COD _{Cr} 去除率/%	浊度去除率/%
先 PAC 后膨润土	76.67	66.67
先膨润土后 PAC	78.31	92.50

两种混凝剂复配采取一种固定投加量, 另一种投加量左右变化的方法。通过数次反复实验, 得出结果如表 3 所示。由表 3 可知, 5 号复配投加量为适合投加量。后续实验以此投加量进行, 从不同因素考察对复配混凝剂的影响。

表 3 不同复配投加量的处理结果

Table 3 Effects of different dosages of compound coagulant on the residual turbidity

序号	投加量 / (mg·L ⁻¹)	剩余 COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	COD _{Cr} 去除率/%	浊度去除率/%	
1	150+5	30	83.87	64	83.16
2	200+5	68	63.44	97	74.47
3	100+5	30	83.87	110	71.05
4	150+2	54	70.97	21	94.47
5	150+8	35	81.18	17	95.52
6	100+8	52	72.04	57	85.00
7	200+2	19	89.78	116	69.47

注: 投加量为膨润土投加量+PAC 投加量。如: “100+5” 表示先投加 100mg/L 膨润土再投加 5mg/L PAC。实验水样 COD_{Cr} 值为 186mg/L, 剩余浊度为 380NTU。

Notes: The amount includes is the bentonite and PAC dosages. "100+5" means the first dosing of 100mg/L bentonite and then dosing of 5mg/L PAC. Test water sample COD_{Cr} value is 186mg/L, residual turbidity is 380NTU.

2.4 复配剂的单因素实验

2.4.1 pH 值对水处理效果的影响

室温条件下, 分别投加 150mg/L 膨润土和 8mg/L PAC, 0.5mL 0.1% PAM, 按实验方法 1.3.2 进行实验, pH 值对水处理效果的影响如图 4 所示。

由图 4 可以看出, pH 值对水处理影响明显, pH 值在 7~8 范围内, 去除效果很差, pH 值在 8~13 范围内, pH 值越高, 去除效果越好, 这与水解聚丙烯酰胺在膨润土上在碱性条件下吸附量 Γ 增加的性质有关^[6]。pH 值在 11~13 区间内浊度和 COD_{Cr} 去除效果变化较小, 且去除率分别达到了 74% 和 86%, 因此在处理过程中有较大的适应区间。

2.4.2 温度对水处理效果的影响

在废水 pH 值为 12.2 条件下, 调节反应温度, 按实验方法 1.3.2 进行实验, 反应温度对水处理效果的影响如图 5 所示。

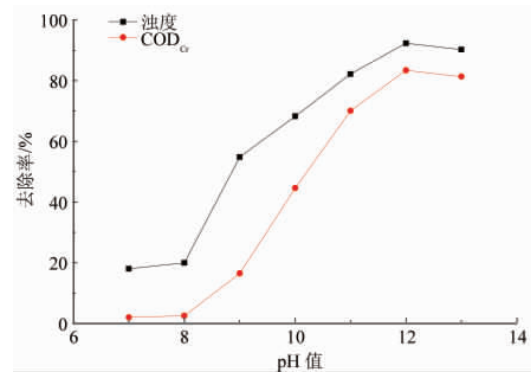


图 4 pH 值对废水处理效果的影响

Fig. 4 Removal effect of the pH values on the residual turbidity

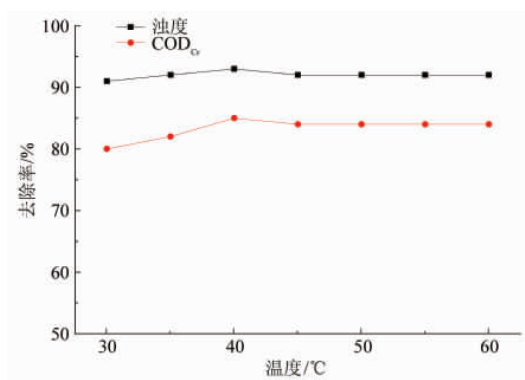


图 5 温度对水处理效果的影响

Fig. 5 Removal effect of temperature on the residual turbidity

由图 5 可知, 温度对水处理效果的影响不大, 温度 30~60°C, 浊度去除率仅上升 3%, COD_{Cr} 的去除率也仅提高 5%。

2.4.3 搅拌速度对水处理效果的影响

室温, 废水 pH 值为 12 的条件下按实验方法 1.3 进行实验, 搅拌速度对水处理效果的影响如图 6 所示。

由图 6 可见, 搅拌速度为 200~250r/min 时的处理效果较好。转速低于 200r/min 时, 形成的絮凝体与污染物还没有充

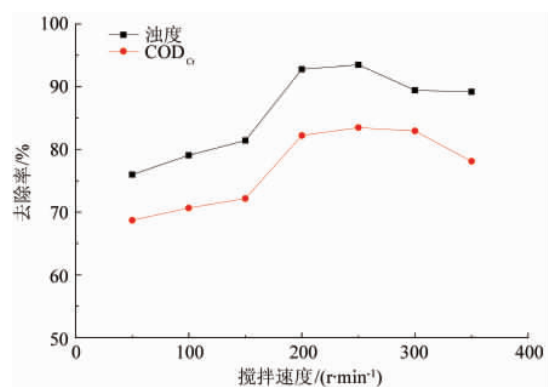


图 6 搅拌速度对水处理效果的影响

Fig. 6 Removal effect of the stirring rate on the residual turbidity

分接触,导致去除率偏低;而转速大于 250r/min 时,形成的絮凝体又被打碎,从而影响了处理效果。

2.4.4 搅拌时间对水处理效果的影响

室温,废水 pH 值为 12,搅拌速度为 200r/min 的条件下进行混凝实验,考察搅拌时间对实验的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,搅拌时间以 20~25min 为宜。

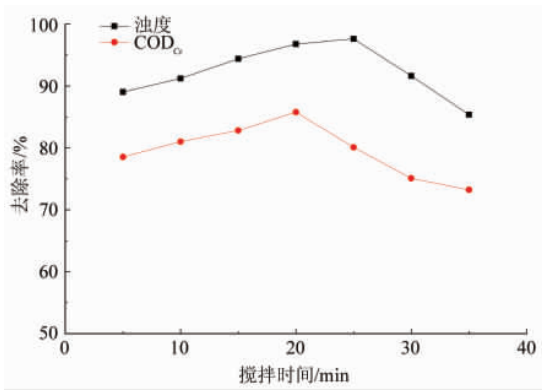


图 7 搅拌时间对水处理效果的影响

Fig. 7 Removal effect of the stirring time on the residual turbidity

2.4.5 原水水质对水处理效果的影响

在实际生产中,原水浊度变化很大,为考察复配混凝剂的适应能力,改变原水水质,按实验方法 1.3.2 考察了原水水质对水处理效果的影响。结果表明,原水浊度越大,其去除效果越好,如图 8 所示。

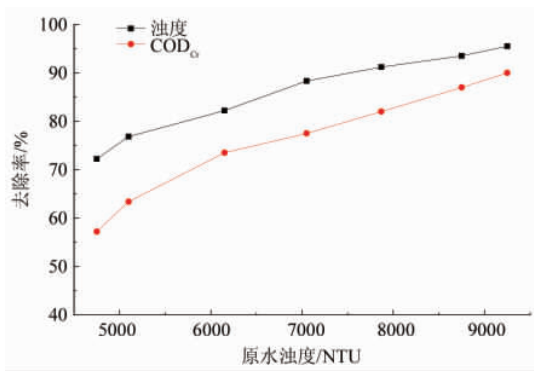


图 8 原水浊度对水处理效果的影响

Fig. 8 Effect of the raw water turbidity on the treatment

2.5 正交实验

根据单因素实验结果选取原水浊度、pH 值、投加量、搅拌速度、搅拌时间 5 个因素的 5 个水平值建立 $L_{25}(5^5)$ 正交表,见表 4。

正交实验结果显示,各因素对混凝实验的影响顺序为:pH 值 > 原水浊度 > 投加量 > 搅拌强度 > 搅拌时间;最佳工艺条件为:pH 12,原水浊度 7870NTU,投加量为膨润土 150mg/L、PAC5mg/L,搅拌强度 200r/min,搅拌时间 20min。

表 4 正交实验因素水平表

Table 4 Orthogonal experimental table of factors and levels

	A 原水浊度	B pH 值	C 投加量 /(mg·L ⁻¹)	D 搅拌速度 /(r·min ⁻¹)	E 搅拌时 间/min
1	7870	9	150+2	100	5
2	7050	10	150+5	150	15
3	6150	11	150+8	200	20
4	5100	12	100+5	250	25
5	4750	13	100+8	300	30

注:投加量为膨润土投加量+PAC 投加量,例如 100+8 即 100mg/L 膨润土与 8mg/PAC 复配。

Note: The amount includes the bentonite and PAC dosages. "100+8" means compound 100 mg/L of bentonite and 8 mg/L of PAC.

3 结论

废水处理时先投加膨润土后投加 PAC 的沉降性能较好,温度对水处理效果的影响不大。结合正交实验结果表明:在 pH 值为 12,搅拌速度为 200r/min,搅拌 20min 的条件下,膨润土和聚合氯化铝投加量分别为 150 和 5mg/L,钢铁废水水样 COD_{Cr} 在 180~220mg/L,浊度为 9250~9480NTU 范围的情况下,其 COD_{Cr} 去除率可达 80%以上,浊度去除率达到 99.9%以上。处理效果优于膨润土和 PAC 单独投加,且具有良好的经济性。

参考文献 (References)

- [1] 每月情况通报(2009 年 3 月份)[J]. 中国钢铁业, 2009, 5: 1. Information circular monthly (March, 2009)[J]. *China Steel*, 2009, 5: 1.
- [2] 李剑波, 张焕祯, 赵星洁, 等. 钢铁废水回用作循环冷却水补水试验研究[J]. 工业水处理, 2006(10): 20-23. Li Jianbo, Zhang Huanzhen, et al. Zhao Xingjie. *Industrial Water Treatment*, 2006(10): 20-23.
- [3] Lin W W, Sung S S, Chen L C, et al. Treating high-turbidity water using full-scale floc blanket clarifiers [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, 130(12): 1481-1487.
- [4] Annadurai G, Sung S S, Lee D J. Floc characteristics and removal of turbidity and humic acid from high-turbidity storm water [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, 129(6): 571-575.
- [5] Alemdar A, Gungor N, Ece O I. The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non-ionic polymer PEG[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(1): 171-177.
- [6] 路福绥, 侯万国, 王果庭. 聚丙烯酰胺在溶液中的尺寸对其在膨润土上吸附量的影响[J]. 钻井液与完井液, 1994, 11(5): 16-17. Lu Fusui, Hou Wanguo, Wang Guoting. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 1994, 11(5): 16-17.
- [7] 栾兆坤, 汤鸿霄. 聚合铝形态分布特征及转化规律 [J]. 环境科学学报, 1988, 8(2): 146-155. Luan Zhaokun, Tang Hongxiao. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1988, 8(2): 146-155.
- [8] 张福韬, 方少明, 松全元. 膨润土在废水处理中的应用综述[J]. 工业水处理, 2003, 23(6): 11-13. Zhang Futao, Fang Shaoming, Song Quanyuan. *Industrial Water Treatment*, 2003, 23(6): 11-13.

(责任编辑 王芷)