

不锈钢厂混酸废水脱氮系统回流除硬工艺

杨爽

上海东振环保工程技术有限公司

DOI:10.32629/eep.v2i7.354

[摘要] 不锈钢厂在生产过程中在轧制后需要对钢板进行退火处理,退火处理的主要目的是消除钢板表面应力、降低其硬度,退火后会在表面形成氧化层,故在每次退火后都设有酸洗工艺,不锈钢的酸洗前段采用了中性电解液洗或硫酸,后段采用硝酸加氢氟酸的混酸,故在后段的混酸废水排放中含有大量的硝酸根,如不进行处理将会造成总氮排放超标,常规的脱氮采用生物反硝化工艺,在运行过程中由于反硝化产生大量碱度容易产生大量碳酸钙结垢,影响生化正常运行,本文介绍了利用生化出水高碱度回流至前段物化处理段进行反应去除水中硬度工艺。

[关键词] 混酸废水; 脱氮; 硬度

引言

不锈钢厂在生产过程中不论是热轧还是冷轧工艺,都会在轧制过程中由于钢板的变形,造成表面应力的不均匀,在后续的平整或重卷工艺中不均匀的表面应力可能会造成钢板的开裂,故在每次轧制工艺后都会进行退火处理,随着《钢铁工业水污染物排放标准》(GB 13456—2012)的颁布,要求新建企业自2012年12月开始执行表2的排放标准,其中直接排放的企业总氮排放指标小于15mg/L,原有企业2015年1月开始执行表2排放标准。由于不锈钢厂混酸废水的原有处理工艺完全未考虑总氮的去除,很多企业面临着总氮排放超标的窘境,废水总氮的超标排放也成为了不锈钢生产企业的突出问题。随着近几年少数几家不锈钢厂的摸索,利用生物反硝化脱氮技术已经逐步开始应用于各大不锈钢厂,但在运行过程中由于前段除氮必须采用石灰乳或氯化钙过量投加,造成生化进水硬度很高,在反硝化过程中硬度和反硝化产生的碱度结合,形成大量碳酸钙结垢,造成MLVSS/MLSS比例远远低于常规生化系统,大幅降低生化效率,所以如果降低进入生化段的硬度是保证不锈钢酸洗废水反硝化段正常运行的关键。

1 生化出水回流除硬工艺及运行参数

1.1 生化出水回流除硬工艺及其原理

不锈钢酸洗废水中主要含油硝酸、氢氟酸及各类重金属离子,在处理过程中一般采用石灰或氢氧化钠+氯化钙中和反应,使水中氟形成氟化钙沉淀,各类重金属离子与氢氧根反应形成沉淀物,为了确保出水达到排放标准中氟化物小于10mg/L的要求,需要过量投加石灰和氯化钙使氟化物充分反应为氟化钙,故在物化处理段,出水硬度往往达到1000mg/L以上,且由于废水中存在大量硝酸根,在反硝化过程中释放大碱度,造成生化池内硬度碱度反应形成碳酸钙结垢,并与生物污泥结合,使生化池中无效的无机物污泥占比大幅上升,大部分不锈钢酸洗脱氮生化系统中污泥发白,MLVSS/MLSS在0.3左右。为了降低硬度对生化系统的影响,利用反硝化过程中产生的碱度回流至前段物化处理反应池,利用物化处理段

pH=9.5-10.5的高pH环境,使水中碱度主要以碳酸根形式存在,与物化处理段过量钙离子进行反应,形成碳酸钙沉淀物,工艺流程如下:

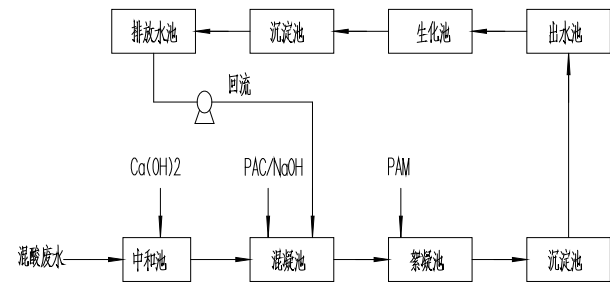


图1 生化出水回流除硬工艺流程图

1.2 生化出水回流除硬效果

采用以上工艺,在不同回流比和不同pH情况下进行了试验,试验结果如下:

表1 反硝化液回流除硬试验

编号	进水硬度 (mg/LCaCO ₃ 计)	出水硬度 (mg/LCaCO ₃ 计)	pH	回流液碱度 (mg/LCaCO ₃ 计)	回流比(%)
1	1223	369	8.5	5445	50
2	1223	552	8.5	5445	30
3	1223	159	10	5445	50
4	1223	174	10	5445	30

(1) pH对硬度去除的影响

从表中可以看出在不同pH条件下,pH=10时硬度去除率远远好于pH=8条件下,其主要原因是水中碱度在不同pH条件下以不同形式存在,在pH≤4.3时水中碱度基本以CO₂形式存在,4.3≤pH≤8.3时水中碱度以HCO₃⁻及CO₂混合形式存在,随着pH升高HCO₃⁻占比加大,8.3≤pH≤10时水中碱度以HCO₃⁻及CO₃²⁻混合形式存在,随着pH升高CO₃²⁻占比加大,pH≥10时水中碱度以CO₃²⁻为主,而Ca(HCO₃)₂是一种易溶物质,所以在pH=8.5的情况下由于CO₃²⁻不足,无法将钙离子完全反应形成沉淀。故最佳的反应条件应为pH在10左

右,这一范围也同时兼顾了物化处理段重金属离子形成沉淀物的pH条件。

(2) 回流比对硬度去除的影响

从表中可以看出不同的回流比条件下,对于硬度的去除效果差别并不大,在pH=10时基本可以达到85.7-87%的硬度去除率,其主要原因是混酸废水中硝酸根含量很高,反硝化过程中每降解1g总N会产生3.57g碱度,造成生化出水回流液中碱度达5445mg/L,已经远远超出了除硬所需的碱度,但由于实际运行中混酸废水水质变化大,如来水中硝酸浓度较低时,也可能出现回流比不足的情况,所以具体的回流比还需根据来水水质进行调节。

2 生化出水回流除硬工艺优势

常规的软化方法一般采用碳酸钠与水中钙反应形成沉淀的方式进行,由于混酸废水中残留硬度高,采用药剂软化工艺需投加大量碳酸钠,且由于混酸废水波动,药剂投加量难以控制,容易造成出水硬度波动,且过量投加会造成水中总含盐量大幅上升,影响生化的运行效率。

采用生化出水回流的方式进行软化由于是系统内循环,只需调节回流比并控制反应pH值,即使回流比过大只要满足沉淀池的运行负荷,并不会对系统造成不利影响,故采用生化反硝化液回流的工艺具有以下优势:

(1) 大幅节约软化药剂成本。

(2) 操作简便,除硬效果稳定性强。

(3) 配套设备简单,适用于原系统改造。

3 结论

随着不锈钢厂混酸废水处理工艺的日益成熟,混酸废水采用生物反硝化脱氮工艺的应用越来越广,在运行过程中硬度是制约反硝化效率主要影响因素之一,采用生化系统反硝化液回流降低进水硬度的方式,可在不额外增加工艺段的情况下起到显著的硬度去除效果,不仅在新建项目中具有不消耗软化药剂,操作简便等优势,更对于原混酸废水处理系统的改造有着极高的实用价值,可在不对原系统大规模改造的情况下,只需要增加回流泵即可实现极高的硬度去除率,对于国内各大不锈钢厂的混酸废水处理系统改造是一项前景光明的工艺技术。

[参考文献]

[1]林桂焯,黄玲珍.不同碳源对冷轧不锈钢废水生物脱氮的影响研究[J].广东化工,2007,(01):77-78+97.

[2]贺慧,赵俊学,马红周,等.不锈钢酸洗废水处理技术分析[J].甘肃冶金,2009,31(05):42-46.

[3]韩雅红,邱珊,马放,等.强化脱氮技术在污水处理中的研究进展[J].水处理技术,2018,44(10):6-10.