

高效脱氮塔在不锈钢酸洗废水中的应用

张玮

上海东振环保工程技术有限公司

DOI:10.12238/eep.v4i2.1292

[摘要] 不锈钢在退火后需要对钢材进行酸洗,常规的酸洗配方采用氢氟酸与硝酸的混酸,酸洗废水中主要污染物为氢氟酸中的氟离子和硝酸中的硝酸根离子,由于混酸废水浓度高,采用常规的反硝化工艺处理降解废水中的硝酸根,存在停留时间过长,占地面积大,处理效率低等问题。采用高效脱氮塔代替常规的活性污泥法反硝化工艺,利用其颗粒污泥状态运行的优势,可大幅提高其容积负荷,极大地减少反硝化过程的占地。

[关键词] 混酸废水; 脱氮塔; 颗粒污泥

中图分类号: Q958.116 文献标识码: A

Application of High-efficient Nitrogen Denitrification Tower in Stainless Steel Pickling Wastewater

Wei Zhang

Shanghai Dongzhen Environmental Protection Engineering Technology Co., Ltd

[Abstract] Stainless steel needs pickling after annealing. The conventional pickling formula uses mixed acid of hydrofluoric and nitrate acid. The main pollutants in pickling acid are fluoride ions in hydrofluoric acid and nitrate ions in nitrate acid. Due to the high concentration of mixed acid wastewater, degradation of Nitrate in Wastewater by conventional denitrification process has problems of long residence time, large area and low treatment efficiency. Using the advantage of its granular sludge operation instead of the conventional denitrification process of the activated sludge and taking advantage of its granular sludge state operation can greatly increase its capacity load and reduce the occupation of the denitrification process.

[Key words] mixed acid wastewater; nitrogen denitrification tower; granular sludge

引言

不锈钢在退火工艺后需对钢材表面进行酸洗,去除钢材表面的金属氧化物,以不锈钢热轧退火酸洗生产线为例,酸洗采用氢氟酸及硝酸的混酸,使用后的废酸进入酸再生装置进行回收,但由于酸再生装置的回收率有限,常规只能达到70-80%左右,剩余的20-30%混酸作为混酸废水排至废水站处理,再加上使用脱盐水对混酸清洗后的不锈钢板进行漂洗,漂洗水直接排放至废水中,其中的混酸浓度仍较高,造成混酸废水成为不锈钢生产废水中排放量最大,处理最为困难的一股废水。

根据多个项目的实际运行经验,混酸废水排入废水站的总氮指标为1000-2000mg/L,而当酸再生故障时,该指标会

成倍上升。根据《钢铁工业水污染物排放标准》(GB 13456—2012)的要求,直接排放的总氮排放指标为15mg/L,故总氮的去除率要求极高,采用常规的投加碳源结合活性污泥法进行反硝化处理,反硝化段的停留时间一般在80小时左右,由于混酸废水水量较大,造成生物反硝化池的容积非常大,且运行过程中污泥钙化等现象严重,处理效率低,碳源的消耗量大。

为了提高反硝化的处理效率,在湖州某不锈钢管厂混酸废水处理项目中采用了高效脱氮塔作为反硝化工艺段使用,利用反硝化塔以颗粒污泥状态运行的优势,大幅节约了占地,其脱氮处理效果稳定,总氮出水可控制在10mg/L以内。

1 高效反硝化塔应用案例介绍

1.1 高效反硝化塔工艺及其原理

反硝化生物脱氮工艺的基本原理为利用碳源作为反硝化电子供体,通过反硝化微生物将硝态氮还原为氮气,从而达到脱氮的目的。高效反硝化塔内置特殊的三相分离模块,具有良好的气液分离效果和传质效果,可有效形成反硝化颗粒污泥,提高整体的处理负荷。

高效反硝化塔的工作原理为,投加碳源后的废水由下部布水装置进入反硝化塔内,通过多点布水及穿孔布水管实现均匀的传质,废水从塔底向上流动,与塔内的颗粒污泥接触,通过反硝化颗粒污泥将水中的硝酸根分解为氮气,并消耗水中的碳源和硬度,产生反硝化颗粒污泥,最终进入塔内的三相分离器模块,将氮气、颗粒污泥、废水三相分离。产

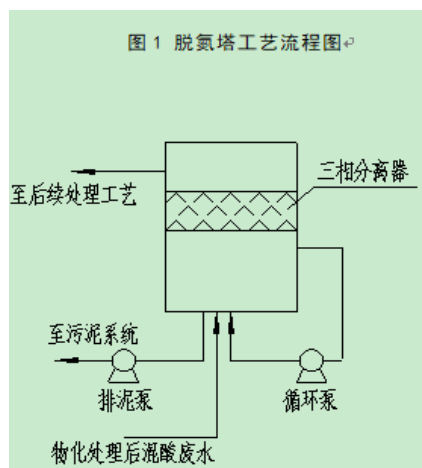
生的颗粒污泥截留在反应器内，氮气排至大气，废水进入下一个处理工艺段。由于有别于厌氧颗粒污泥反应器如IC及EGSB反应器，反硝化反应器产生的气体量很小，无法通过本身产生的气体来提供反应器内的传质动能，故反硝化反应器需设置外循环泵，通过泵打循环提供反应器的传质动能，工艺流程如下：

1.2 高效反硝化塔运行控制参数

在湖州某不锈钢管厂混酸废水处理项目中，高效脱氮塔设计容积负荷 $2.5\text{kgN/m}^3 \times \text{d}$ ，其运行情况如下：

表1 某不锈钢管厂混酸废水高效脱氮塔进出水质

编号	进水总氮 (mg/L)	碳源投加量 C:N	pH	出水总氮 (mg/L)
1	2070	3.1: 1	7.4	8.9
2	1958	3.1: 1	7.3	9.5
3	2460	3.1: 1	7.5	7.7
4	2110	3.1: 1	7.3	8.3



可见高效脱氮塔出水已经可以达到总氮排放指标，只需进一步去除水中残留的碳源。由于混酸废水在物化处理过

程中大量使用了石灰去除水中氟离子，来水硬度较高，在高效脱氮塔使用过程中需要对以下技术参数进行控制以确保其正常运行。

(1) 硬度的影响。常规的混酸废水物化处理工艺中采用石灰与水中氢氟酸进行反应，形成氟化钙沉淀物以去除水中氟离子，由于氢氧化钙同时需与水中硝酸进行反应，单纯投加石灰进行处理往往剩余钙离子在 $500\sim 800\text{mg/L}$ 左右，折算总硬度为 $1200\sim 2000\text{mg/L}$ ，过高的硬度进入脱氮塔会造成内部布水系统的结垢、颗粒污泥钙化等不利影响，影响脱氮塔的正常运行，故在使用脱氮塔的情况下，前段物化处理工艺需辅助投加氢氧化钠提供部分氢氧根，降低石灰的过量投加，确保进入脱氮塔的总硬度小于 500mg/L 。

(2) 碳源的影响。由于混酸废水本身有机物含量极低，无法为反硝化过程提供足够的电子供体，故在反硝化前需投加大量碳源，由于反硝化塔需在颗粒污泥状态下运行才能达到设计的容积负荷，碳源的选择尤为关键，根据多个项目的实践经验，碳源应选择分子结构简单的有机物，如甲醇等，而葡萄糖等较为复杂的有机物不适用于脱氮塔的运行，在葡萄糖厌氧分解过程中会产生挥发性有机酸VFA，塔内累计的挥发性有机酸会对颗粒污泥的产生造成抑制，最终使污泥逐步变为絮状污泥，从而造成处理负荷大幅降低。

2 高效脱氮塔的技术优势

采用高效脱氮塔代替常规的活性污泥法反硝化工艺段有以下几点优势：

(1) 大幅节约占地。根据塔高及容积负荷折算，采用高效脱氮塔的占地是常规工艺的五分之一左右，而反硝化过程

是混酸废水处理工艺中占地最大的工艺段，采用高效脱氮塔可有效减少废水处理站的总体占地。

(2) 操作简便，抗冲击负荷能力强。高效脱氮塔中颗粒污泥含量高，从湖州某不锈钢管厂的实际运行案例来看，进水的总氮波动在碳源充足的情况下，出水总氮基本并无太大差别。

(3) 碳源消耗少。高效脱氮塔由于设有循环泵，且容积负荷高，使塔体较小，其传质效果远远好于常规的活性污泥工艺，避免了碳源的浪费，常规不锈钢混酸废水采用活性污泥工艺的碳源投加量为 $\text{C:N}=4.5\sim 5:1$ ，是采用高效脱氮塔的1.5倍，故采用高效脱氮塔可以节约大量运行费用。

3 结论

根据湖州某不锈钢管厂的混酸废水实际使用案例来看，高效脱氮塔应用于不锈钢废水反硝化处理完全可以达到排放标准，且相比于传统工艺大幅节约了占地，运行费用也更低，是一种更为高效、绿色的处理技术。高效脱氮塔在不锈钢混酸废水处理领域有着广阔且光明的前景。

[参考文献]

- [1] 杨辉, 陈宇青, 杨灿, 等. 不锈钢酸洗废水的处理方法研究[J]. 中文科技期刊数据库(全文版) 自然科学: 14-15.
- [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, 031(005): 42-46.
- [3] 朱冰. 不锈钢酸洗废水中金属离子的资源化分离回收工艺研究[D]. 重庆大学, 2018.