



某炼钢厂副产稀硫酸废水中重金属的去除研究

李俊强, 王晓瑞, 金双玲, 金鸣林, 闵奇志

(上海应用技术大学材料科学与工程学院, 上海 201418)

[摘要] 为达到环保要求, 某炼钢厂建设了除尘脱硫装置, 而脱硫过程中有稀硫酸副产物产生。该稀硫酸废水具有一定酸度, 同时含有铬、镍、镉等多种重金属离子, 以及一定量(60~4 700 mg/L)的铁, 超出环保标准要求。采用传统的碱中和法对该废水进行处理时, 难以一次性去除水中的重金属离子, 无法达标排放。提出采用碱中和+螯合+絮凝沉淀法处理稀硫酸废水, 并考察了重金属离子的去除效果。实验结果表明, 调节废水 pH 为 8~10, 投加 120 mg/L 螯合剂 DTC-1 或 TMT-1, 添加适量絮凝剂 PAC+PAM 搅拌反应 20 min, 可使稀硫酸废水中的重金属离子达到排放标准要求, 具有沉降速度快、容易分离等优点。该方法对铬、镍、镉离子的最佳去除率可分别达到 99.97%、99.95%、99.32%。

[关键词] 含酸废水; 重金属离子; 中和; 螯合; 絮凝沉淀

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)04-0096-05

Study on the removal of heavy metals from by-product dilute sulfuric acid of a steel plant

LI Junqiang, WANG Xiaorui, JIN Shuangling, JIN Minglin, MIN Qizhi

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: In order to meet environmental requirements, a steel plant has built dust removal and desulfurization unit. There is by-product dilute sulfuric acid wastewater generated in the desulfurization process, which has a certain acidity and contains various heavy metal ions such as chromium, nickel and cadmium, as well as a certain amount (60~4 700 mg/L) of iron, and exceeds the requirements of relevant standards. When the wastewater is treated by traditional alkali neutralization method, it is difficult to remove the heavy metal ions in the wastewater at one time and cannot meet the standard discharge. The alkaline neutralization+chelation+flocculation precipitation method was proposed, and the removal effect of heavy metal ions was investigated. The experimental results showed that by adjusting pH of the wastewater to 8-10, adding 120 mg/L chelating agent DTC-1 or TMT-1, adding appropriate amount of flocculant PAC+PAM and stirring for 20 minutes, the heavy metal ions in wastewater met the requirements of discharge standard, with the advantages of fast settling speed and easy separation. The optimal removal rate of chromium, nickel and cadmium ions reached 99.97%, 99.95% and 99.32%, respectively.

Key words: acid-containing wastewater; heavy metal ion; neutralization; chelation; flocculation precipitation

某炼钢厂一组焦炉年产焦炭 247 t, 同期配套建设了干熄焦 CDQ 除尘及脱硫、焦炉烟气脱硫脱硝净化等装置。这些装置建成后, 作业区域内的粉尘、SO₂、NO_x 得到有效控制, 然而, 干熄焦活性炭脱硫过程的稀硫酸副产物中出现多种重金属离子超标问题, 其中铬、镍、镉含量超过地区一类 A 标准要求(总铬<0.15 mg/L, 总镍<0.15 mg/L, 总镉<0.01 mg/L)。

该企业采用碱中和法进行临时排放处理。但有研究表明, 采用传统碱中和沉淀法处理的重金属废水无法满足排放标准要求^[1]。原因在于: 重金属废水为酸性废水, 碱中和沉淀法需先调节 pH 至碱性, 再调节为中性才能排放。其次, 铬的氢氧化物沉淀会随 pH 的增加重新溶解。常温下, 螯合剂可与废水中的重金属离子(汞、锰、镉、铅、铬、镍等)迅速反应,

生成不溶于水且稳定性良好的螯合物,达到捕捉去除重金属的目的,同时产生的沉淀少、无二次污染,在重金属处理方面展现出良好的应用前景^[2]。而螯合剂与絮凝剂联用可有效解决捕集后的沉降分离问题,兼具沉降速度快、易分离等优点^[3]。笔者在前人研究基础上采用碱中和+螯合+絮凝沉淀工艺对模拟废水进行处理,研究该工艺对多种重金属离子的去除效果及最佳使用条件。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氧化钙,硫酸铁,浓硫酸(质量分数98%),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。聚丙烯酰胺(PAM)、聚合氯化铝(PAC)、螯合剂DTC-1(二硫代氨基甲酸盐,DTC类),均为工业级,华东水处理有限公司。螯合剂TMT-1(三硫三嗪三钠盐类,TMT类),工业级,山东莱德水处理厂。

pHS-25型pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司;ICP-MS 7800型电感耦合等离子体光谱/质谱,Agilent科技有限公司。

1.2 实验方法

(1)模拟废水配制。鉴于该企业稀硫酸废水中的重金属离子波动较大(铬离子5.46~15.40 mg/L、镍离子2.40~5.99 mg/L、镉离子0.011~0.026 mg/L),考虑到实验效果,按放大浓度配制模拟酸性废水,其中铬离子质量浓度为80 mg/L、镍离子质量浓度为30 mg/L、镉离子质量浓度为0.15 mg/L,硫酸质量分数为5%。

(2)石灰乳(质量分数为10%)配制。取15 g生石灰缓慢加入135 g 70℃左右的蒸馏水中,搅拌使其充分消化。使用时搅拌均匀。

(3)碱中和法。取50 mL模拟废水置于250 mL烧杯中,搅拌下加入10%石灰乳,调节pH至8~10,25℃下反应一定时间,抽滤,测定清液中的重金属浓度。

(4)碱中和+螯合剂+絮凝沉淀法。取50 mL模拟废水置于250 mL烧杯中,搅拌下加入10%石灰乳,调节pH至8~10,再添加一定量的螯合剂和絮凝剂,25℃下反应一定时间,抽滤,测定清液中的重金属浓度。

1.3 分析方法

采用ICP-MS法测定重金属离子浓度,工作条件:RF功率1 550 W,冷却气流量15 L/min,辅助气流量0.9 L/min,载气流量1 L/min,补偿气流量0.1 L/min,测量方式跳峰,测量点/峰3,积分时间0.1 s/点,雾化温度2℃,真空仓压力 6.6×10^{-5} Pa。

2 结果与分析

2.1 碱中和法的去除效果

2.1.1 单一离子

氢氧化物沉淀受pH的影响较大,分别对含单一离子的模拟废水进行碱中和,终点pH选择8.0、9.0、10.0,考察pH对重金属离子去除效果的影响,结果见图1。

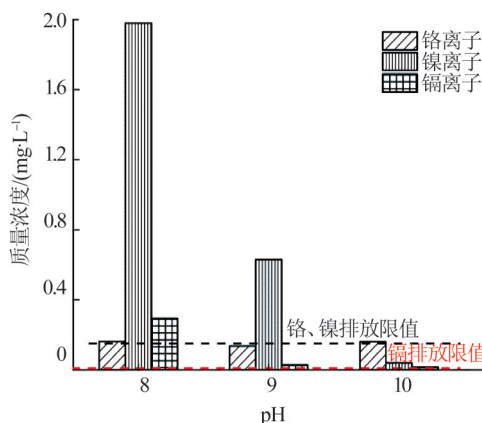


图1 不同pH下单一离子的去除效果

Fig. 1 Removal effect of single ion at different pH

由图1可见,碱中和反应后铬离子质量浓度明显降低,且受pH影响不大,在排放标准限值处(0.15 mg/L)波动。铬为两性金属,pH升高时 Cr^{3+} 形成氢氧化铬沉淀,当pH持续升高, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 先与过量 OH^- 形成四羟合铬配离子 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$,再与 OH^- 进一步反应形成铬酸根(CrO_4^{2-}),即发生反溶现象,导致铬离子升高^[4]。镍、镉离子的质量浓度随pH的增加不断降低,pH为10时镍离子符合排放标准要求(<0.15 mg/L),但镉离子在实验考察的pH范围内未达到排放限值要求(<0.01 mg/L)。

2.1.2 多离子共存

3种重金属离子共存时,碱中和反应情况更为复杂,去除效果如图2所示。

由图2可知,3种离子共存条件下,pH为8、9、10时铬、镍、镉的质量浓度均可达到标准限值,pH为9

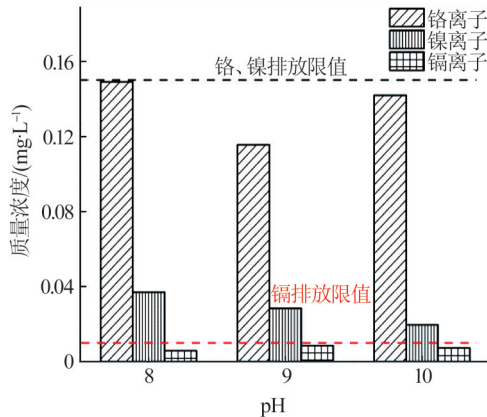


图2 不同pH下共存离子的去除效果

Fig. 2 Removal effect of coexisting ions at different pH

时铬离子的去除效果最好。可能是由于3种重金属离子的氢氧化物在石灰乳中相互碰撞产生絮凝作用,达到促进沉淀的效果^[5]。铬、镉、镍共存时的沉淀效果明显优于单离子。但pH为8时铬离子有超标风险,pH为9时镉离子有超标风险,pH为10时铬离子和镉离子均有超标风险。可见,在多离子共存条件下单一碱中和工艺的去除效果不理想。

2.2 碱中和+螯合剂+絮凝沉淀法的去除效果

为进一步提高重金属离子的去除效果,同时提升工艺对废水的适应性,选取两类市售螯合剂DTC-1和TMT-1,采用碱中和+螯合剂+絮凝沉淀法对模拟废水进行处理。

2.2.1 螯合剂DTC-1去除效果

DTC-1用量为30、60、120、600 mg/L时3种重金属离子的去除效果如图3(a)~(d)所示。

图3中,DTC-1用量为30 mg/L时,镍离子未达到排放标准限值;DTC-1用量增至60 mg/L时,3种重金属离子的残留量均低于排放限值;DTC-1用量为120 mg/L时重金属离子残留浓度进一步降低;而DTC-1用量增至600 mg/L、pH为9时铬离子有所升高,说明螯合剂过量对重金属离子的去除无益。上述结果表明,pH为8~10时适量添加DTC-1螯合剂可使废水重金属离子达到标准要求。DTC-1用量为120 mg/L、pH为8时,铬、镍、镉3种重金属离子的残留量最低,去除率分别可达99.92%、99.95%、99.32%。

2.2.2 螯合剂TMT-1去除效果

考察了30、60、120、600 mg/L TMT-1对模拟废水重金属离子的去除效果,如图4(a)~(d)所示。

由图4可见,不同用量TMT-1的作用效果与

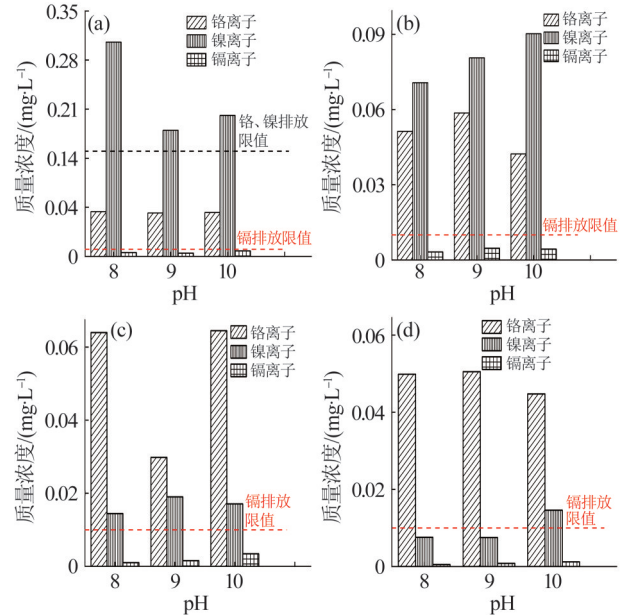


图3 不同DTC-1用量下重金属离子的去除效果

Fig. 3 Removal effect of heavy metal ions at different DTC-1 dosages

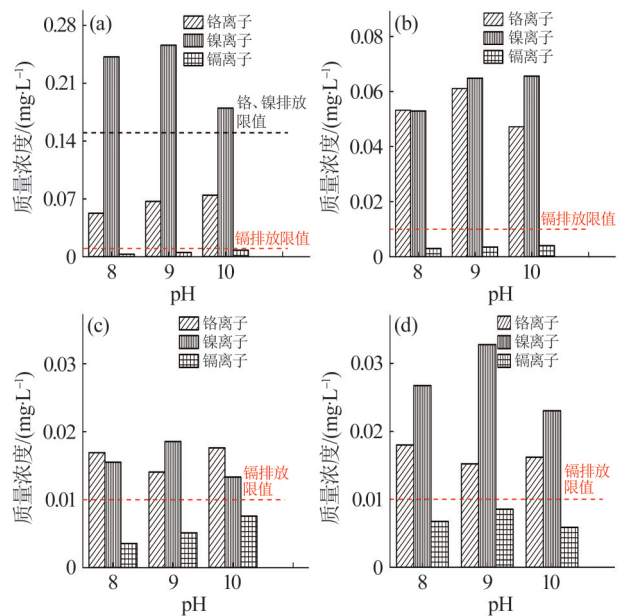


图4 不同TMT-1用量下重金属离子的去除效果

Fig. 4 Removal effect of heavy metal ions at different TMT-1 dosages

DTC-1类似,用量为30 mg/L时镍离子无法达到排放标准,用量增至60、120、600 mg/L时,3种重金属离子均可达到排放限值。其中TMT-1用量为120 mg/L、pH为8时铬、镍、镉重金属离子的残留量最低,去除率分别为99.97%、99.94%、97.63%。

2.3 絮凝剂的沉降效果

螯合剂的沉淀速度缓慢,通过添加絮凝剂加速沉降过程。PAM具有优秀的絮凝效果,适用范围广,对细小悬浮物、重金属、浮油等有絮凝去除作用^[6]。PAC主要利用压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥等机理,使废水中的细小悬浮物脱稳聚集,沉降速度快,对pH适应力强,因此PAM+PAC联合作为絮凝剂在废水处理中应用广泛。在实验最佳条件下(螯合剂用量为120 mg/L, pH为8),考察絮凝剂对沉降速度的影响,其中PAC用量为600 mg/L, PAM用量为6 mg/L,结果见图5。

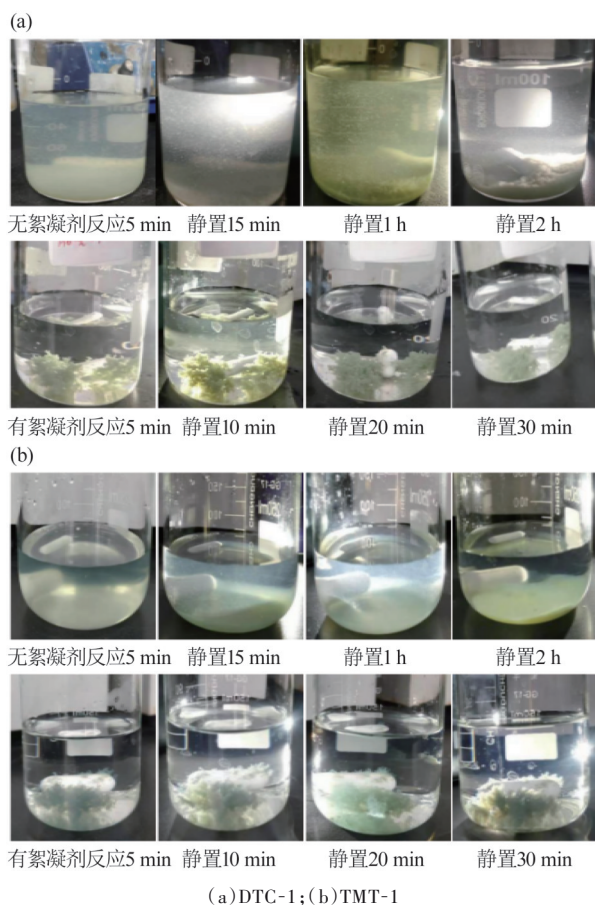


图5 加入絮凝剂前后的沉降效果对比

Fig. 5 Comparison of settling effect before and after adding flocculant

由图5可见,未投加絮凝剂时,加入DTC-1反应5 min后有沉淀生成,静置15 min出现明显大颗粒并下降,烧杯底部出现沉淀;静置1 h后大、中颗粒沉淀物基本沉降完成,细小颗粒悬浮于溶液中;静置2 h溶液基本澄清,但仍有细小颗粒分散在溶液中,沉淀不完全。加入絮凝剂后,溶液立刻出现明显绿色沉

淀团聚,反应5 min后沉淀沉降,溶液变得澄清,静置观察10~30 min,仍无明显变化。TMT-1也有类似现象。可见加入絮凝剂后效果显著,且絮凝剂对螯合剂没有选择性,联合使用效果更佳。

3 结论

(1)采用碱中和沉淀法处理钢厂酸性废水,无论单离子还是多离子共存,均难实现重金属离子达标。碱中和+螯合剂+絮凝沉淀法对该废水的处理效果较好,各离子浓度低于排放标准限值,且螯合剂使用pH范围较宽。

(2)絮凝剂可加速重金属沉淀的团聚沉降,实现协同效应。碱中和+螯合剂+絮凝沉淀法对于铬、镍、镉离子共存酸性废水有优异的处理效果,最佳使用条件:调节废水pH至8~10,投加120 mg/L螯合剂、适量PAC+PAM絮凝剂,搅拌反应20 min,铬离子、镍离子、镉离子的去除率分别可达99.97%、99.95%、99.32%。

参考文献

- [1] 相波,刘亚菲,李义久,等. DTC类重金属捕集剂研究的进展[J]. 电镀与环保, 2003, 23(6): 1-4.
XIANG Bo, LIU Yafei, LI Yijiu, et al. Development in the research on DTC derivatives for heavy metal treatment [J]. Electroplating & Pollution Control, 2003, 23(6): 1-4.
- [2] WANG Fenghe, JI Yingxue, WANG Junjie. Synthesis of heavy metal chelating agent with four chelating groups of N¹, N², N⁴, N⁵-tetrakis (2-mercaptoethyl) benzene-1, 2, 4, 5-tetracarboxamide (TMBTCA) and its application for Cu-containing wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 241/242: 427-432.
- [3] 张成凯,郝亚超,胡栋梁,等. 重金属捕集剂强化混凝处理制革废水的研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(4): 41-44.
ZHANG Chengkai, HAO Yachao, HU Dongliang, et al. Research on the heavy metal trapping agent for the enhanced coagulation treatment of tannery wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(4): 41-44.
- [4] 罗卓立. 高浓度有机物、铬、镍、铜电镀混合废水处理研究[D]. 南昌:南昌航空大学, 2017.
LUO Zhuoli. The research of the treatment for the mixed electroplating wastewater with high concentrations of organic compounds and chromium, nickel, copper [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2017.
- [5] 王绍文. 中和沉淀法处理重金属废水的实践与发展[J]. 环境工程, 1993, 11(5): 13-18.
WANG Shaowen. Practice and development of heavy metal wastewater treatment by neutralization and precipitation method [J]. Environmental Engineering, 1993, 11(5): 13-18.