

# 烧结、球团企业含铊脱硫废水处理技术研究

田 颖<sup>1</sup>, 刘佳峰<sup>2</sup>, 殷泽欣<sup>2</sup>, 任启蒙<sup>2</sup>, 王 雨<sup>2</sup>

- (1. 包钢集团节能环保科技产业有限公司, 内蒙古 包头 014010;  
2. 内蒙古包钢环境科技有限公司, 内蒙古 包头 014010)

**摘 要:**通过开展对含铊脱硫废水处理技术的研究,提出了“氧化+化学沉淀+混凝沉淀、重金属捕收剂”这一工艺技术。通过调整次氯酸钠氧化剂、pH、聚合氯化铝(PAC)、重金属捕收剂及聚丙烯酰胺(PAM)的浓度(设定值),确定满足铊去除要求的最佳配比。试验结果表明,当次氯酸钠氧化剂、PAC、重金属捕收剂及PAM浓度分别为1 500 mg/L、200 mg/L、1 300 mg/L、4 mg/L及pH值为10时,铊的去除率为99.75%,可以满足脱硫废水中铊的排放标准要求。

**关键词:**钢铁企业;脱硫废水;铊;氧化沉淀吸附

中图分类号:U664.9<sup>+2</sup>

文献标识码:B

文章编号:1009-5438(2022)05-0095-04

## Study on Treatment Technology of Thallium – containing Desulfurization Waste Water in Sintering and Pelletizing Enterprises

Tian Ying<sup>1</sup>, Liu Jia-feng<sup>2</sup>, Yin Ze-xin<sup>2</sup>, Ren Qi-meng<sup>2</sup>, Wang Yu<sup>2</sup>

- (1. Baotou Steel Group Energy Conservation and Environmental Protection Technology Industry Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;  
2. Inner Mongolia Baotou Steel Environmental Technology Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

**Abstract:** The process technology of “oxidation + chemical precipitation + coagulating sedimentation and heavy metal collector” is proposed through studying the treatment technology of thallium – containing desulfurization waste water as well as the optimal proportion meeting the requirements of removing thallium is determined by adjusting the concentration (set value) of oxidant (sodium hypochlorite), pH, polyaluminum chloride (PAC), heavy metal collector and polyacrylamide (PAM). The experimental results showed that the removal efficiency of thallium was 99.75% when the concentrations of oxidant (sodium hypochlorite), PAC, heavy metal collector and PAM were 1 500 mg/L, 200 mg/L, 1 300 mg/L, 4 mg/L respectively and pH value was 10, which could meet the requirements of discharge standard for thallium in desulfurization waste water.

**Key words:** iron and steel enterprise; desulfurization waste water; thallium; oxidation precipitation adsorption

2020年发布的《钢铁工业水污染物排放标准》(GB 13456—2012)修改单中新增水污染物铊限值

排放要求<sup>[1]</sup>。在钢铁行业中,铊的主要来源是铁矿石,铁矿石中的铊在烧结、球团工序进入烟气中,采

用湿法脱硫时,由于温度降低进入脱硫系统,产生含铈的脱硫废水<sup>[2]</sup>。目前,国内先进的球团、烧结企业湿法脱硫废水处理有“预处理+三效蒸发器”和“预处理+膜处理”两种。前者所需要的成本太高,且需要稳定蒸气热源;后者膜处理工艺仅起浓缩作用,无法对铈进行去除,存在超标的问题<sup>[3-4]</sup>,两种方法均无法在独立烧结、球团企业应用。因此,本研究利用氧化沉淀吸附的方法,实现对脱硫废水中铈的去除,为后期企业脱硫废水处理提供参考。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 脱硫废水水质及主要试剂

本研究中含铈脱硫废水取自某独立烧结、球团企业。企业脱硫废水呈酸性,铈浓度为1.690 mg/L,

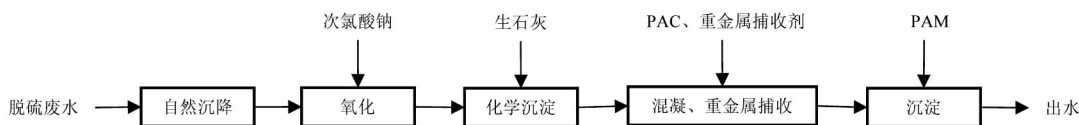


图1 含铈脱硫废水处理工艺流程图

### 1.3 试验方法

将含铈脱硫废水静置沉降后,取上清液,加入氧化剂次氯酸钠,搅拌2~3 min后,加入生石灰调节pH值;之后快速搅拌5 min按顺序加入PAC、重金属捕收剂、PAM,最后慢速搅拌5~10 min检测铈的去除效果。预试验次氯酸钠、PAC、重金属捕收剂、PAM浓度分别为500 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、4 mg/L,pH值为9。然后依次调整pH值、次氯酸钠、重金属捕收剂、PAC和PAM浓度,具体见表1,探究其对铈去除的影响。

表1 各试验试剂浓度梯度设置

pH	次氯酸钠 /(mg·L <sup>-1</sup> )	重金属捕收剂 /(mg·L <sup>-1</sup> )	PAC /(mg·L <sup>-1</sup> )	PAM /(mg·L <sup>-1</sup> )
8.5	500	300	100	1
9.0	1 000	800	150	2
9.5	1 250	1 000	200	3
10.0	1 500	1 300	250	4
10.5	1 750	1 500	300	5

## 2 结果与讨论

### 2.1 脱硫废水静置试验及预试验

超标256.7倍,处理效率需达到99.64%。本研究中主要的试验试剂有生石灰、10%次氯酸钠溶液、PAC、PAM、重金属捕收剂。10%次氯酸钠溶液纯度为分析纯,其余均为工业纯。

### 1.2 工艺原理

铈在自然界有两种氧化态为Tl<sup>+</sup>和Tl<sup>3+</sup>,TlOH溶于水,Tl<sup>3+</sup>在碱性条件下可以形成Tl(OH)<sub>3</sub>,因此可以通过加入氧化剂将Tl<sup>+</sup>氧化为Tl<sup>3+</sup>,再调节溶液的pH实现对铈的去除<sup>[5]</sup>。现场采集水样后加入10%次氯酸钠溶液,并加入生石灰调节pH值,产生Tl(OH)<sub>3</sub>沉淀;然后加入PAC、重金属捕收剂进行混凝和重金属整合,最后加入PAM絮凝沉降。含铈脱硫废水的处理工艺流程图如图1所示。

含铈脱硫废水静置24 h,前8 h沉降效果不好,但经过24 h沉降后,能够显著降低废水中的悬浮物,可减少后续处理的加药量。因此,后续试验均在沉降24 h的状态下进行。

沉降后进行预试验,预试验次氯酸钠、PAC、重金属捕收剂、PAM浓度分别为500 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、4 mg/L,pH值为9。预试验结果废水中的铈浓度降低至0.295 mg/L,处理效率达到82.54%,能够明显提高废水中的铈去除率。因此,后续将调整各试剂浓度来提高铈的去除率。

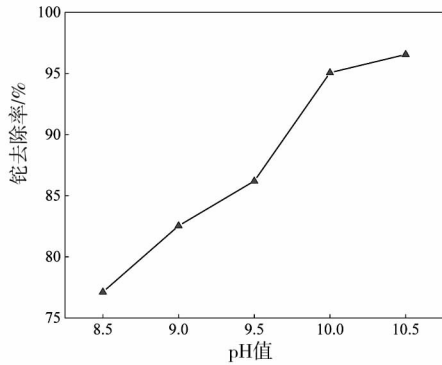
### 2.2 pH值、次氯酸钠对铈去除的影响

在预试验的基础上调整pH值继续进行试验,次氯酸钠、PAC、重金属捕收剂、PAM浓度分别为500 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、4 mg/L,依次调整pH值为8.5、9.0、9.5、10.0、10.5,试验结果如图2(a),随着pH值增加铈的去除率不断提高,当调整pH值为10.0时,铈的去除率已经达到了95.06%,考虑到石灰的大量加入会增加污泥量,后续试验设定pH值为10。

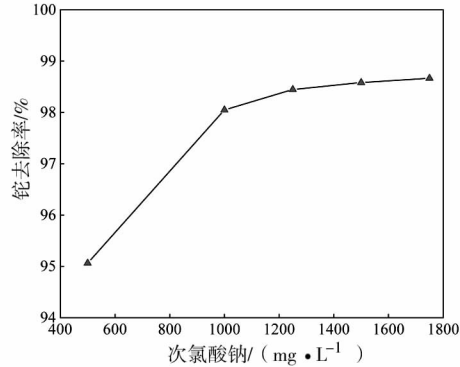
然后调整次氯酸钠浓度来提高铈的去除效率。PAC、重金属捕收剂、PAM浓度分别为200 mg/L、300 mg/L、4 mg/L,pH值为10,依次调整次氯酸钠

浓度为 500 mg/L、1 000 mg/L、1 250 mg/L、1 500 mg/L、1 700 mg/L, 试验结果如图 2(b), 当次氯酸钠浓度为 1 000 mg/L 时, 铊的去除效果明显提高, 继续提高次

氯酸钠的浓度后, 铊去除率趋于平稳, 平衡试剂成本和铊去除效果, 后续试验将在次氯酸钠浓度为 1 500 mg/L 的条件下进行。



(a) 不同pH值下的工艺处理结果



(b) 不同次氯酸钠浓度的工艺处理结果

图2 pH值、次氯酸钠对铊去除的影响

### 2.3 重金属捕收剂浓度对铊去除的影响

2.2 节中已确定次氯酸钠浓度和 pH 值, 在此基础上调整重金属捕收剂的浓度继续进行试验。次氯酸钠、PAC、PAM 浓度分别为 1 500 mg/L、200 mg/L、4 mg/L, pH 值为 10, 依次调整重金属捕收剂浓度为 300 mg/L、800 mg/L、1 000 mg/L、1 300 mg/L、1 500 mg/L。试验结果见图 3, 铊去除率随着重金属捕收剂浓度的增加而提高, 当重金属捕收剂浓度为 1 300 mg/L 时, 铊去除率达到 99.75%, 已经满足铊浓度限值要求。因此, 后续试验将在重金属捕收剂浓度设定为 1 300 mg/L。

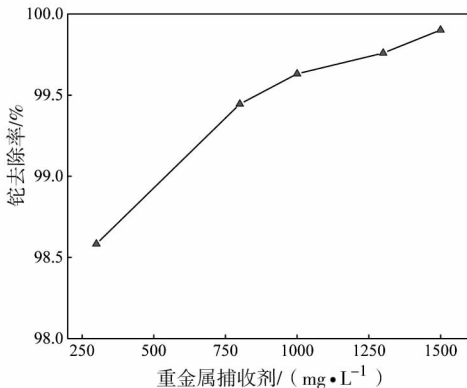


图3 不同重金属捕收剂浓度的工艺处理结果

### 2.4 PAC、PAM 浓度对铊去除的影响

2.3 节中研究已经确定了可以满足铊去除要求的试剂配比, 本节旨在通过调整 PAC 浓度以减少铊去除成本。次氯酸钠、重金属捕收剂、PAM 浓度分别为 1 500 mg/L、1 300 mg/L、4 mg/L, pH 值为 10, 依次调整 PAC 浓度为 100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、250 mg/L、300 mg/L。试验结果见图 4(a), PAC 浓度减小后, 铊去除效果明显下降, 并且当 PAC 浓度为 150 mg/L 时铊去除率为 98.56%, 不满足铊的浓度限值要求。因此, PAC 浓度仍使用 200 mg/L。

然后调整 PAM 浓度, 次氯酸钠、重金属捕收剂、PAC 浓度分别为 1 500 mg/L、1 300 mg/L、200 mg/L, pH 值为 10, 依次调整 PAM 浓度为 1 mg/L、2 mg/L、3 mg/L、4 mg/L、5 mg/L。试验结果如图 4(b) 所示。PAM 浓度降低, 铊去除率也随之下降, 当 PAM 浓度为 3 mg/L 时, 铊去除率为 99.32%, 不满足铊的浓度限值要求。考虑到试剂成本, 该工艺 PAM 浓度仍使用 4 mg/L。

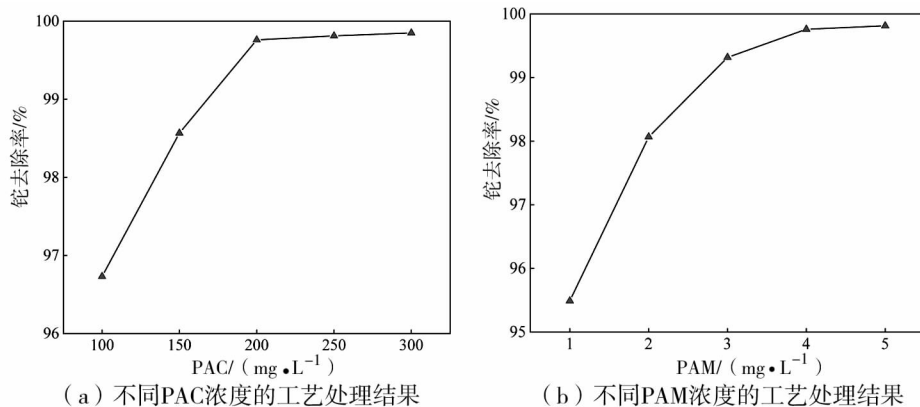


图4 PAC、PAM浓度对砷去除的影响

### 3 结论

(1) 脱硫废水沉降 24 h 后,可显著降低废水中悬浮物;预试验投加次氯酸钠、PAC、重金属捕收剂、PAM、生石灰,砷去除率达到 82.54%。

(2) 随着 pH 值的提高,砷去除率提高,当调整 pH 值为 10.0 时,砷的去除率已经达到了 95.06%;随着次氯酸钠浓度的提高,砷去除率提高,当次氯酸钠浓度高于 1 000 mg/L 时,砷去除率趋于平稳。

(3) 随着重金属捕收剂浓度的增加,砷去除率提高,当重金属捕收剂浓度为 1 300 mg/L 时,砷去除率达到 99.75%。

(4) 随着 PAC、PAM 试剂浓度的增加,砷去除率提高,当 PAC、PAM 浓度分别为 200 mg/L、4 mg/L 时,砷去除率达到 99.75%,已经满足砷浓度限值要求,故不再增加试剂浓度。

(5) “氧化 + 化学沉淀 + 混凝沉淀、重金属捕收剂”含砷脱硫废水处理工艺在次氯酸钠、PAC、重金

属捕收剂、PAM 浓度分别为 1 500 mg/L、200 mg/L、1 300 mg/L、4 mg/L、pH 值为 10.0 时能够有效去除脱硫废水中的砷,并且满足砷浓度限值要求。

### 参 考 文 献

- [1] GB 13456—2012, 钢铁工业水污染物排放标准修改单[S].
- [2] 伍思扬,卢然,王宁,等. 我国钢铁行业废水砷污染现状及防治对策[J]. 现代化工,2021,41(8):12-15.
- [3] 李薇,吴楠楠,龚奕彰,等. 含砷工业废水的处理技术研究现状[J]. 工业水处理,2018,38(12):7-9.
- [4] 田欢,赵卓,赖莉,等. 含砷废水的处理方法的研究现状及发展趋势[J]. 材料导报,2018,32(23):4100-4106.
- [5] 张恒明. 冶炼公司硫酸厂含砷废水深度处理中试研究[J]. 硫酸工业,2021,(3):47-50.