

Study on the Application of Neutralization Method in the Treatment of Pickling Waste Liquid of Steel Cord

Ye Wang¹, Lin He², Qiong Xu¹, Xin Zhou¹, Chenpeng Mao¹

¹Qingdao Technological University, Qingdao Shandong

²Qingdao Municipal Environmental Protection Bureau Huangdao Branch, Qingdao Shandong

Email: honeyye90@163.com

Received: Dec. 30th, 2016; accepted: Jan. 19th, 2017; published: Jan. 22nd, 2017

Abstract

Taking the steel cord acid washing waste as raw material, we studied the neutralization method to remove the heavy metal ions in pickling waste liquid. The effects of NaOH, Ca(OH)₂ and CaO on the removal of heavy metals from waste acid were studied by filtrate production, sludge yield and the residual amount of heavy metals in the filtrate. The results show that the neutralization method can remove the residual heavy metals Zn, Ni, Pb and Cr effectively. The optimal dosage of calcium hydroxide was 23%. The removal rates of iron, zinc, nickel, lead and chromium were 99%, 99%, 78%, 93% and 97%, respectively.

Keywords

Pickling Waste Water, Neutralization Method, Heavy Metal, Steel Cord

中和法在钢帘线酸洗废液处理中的应用研究

王 焯¹, 贺 琳², 许 琼¹, 周 芯¹, 毛晨鹏¹

¹青岛理工大学, 山东 青岛

²青岛市环保局黄岛分局, 山东 青岛

Email: honeyye90@163.com

收稿日期: 2016年12月30日; 录用日期: 2017年1月19日; 发布日期: 2017年1月22日

摘 要

以钢帘线酸洗废液为原料, 研究中和法对酸洗废液中重金属离子的去除情况。选用NaOH、Ca(OH)₂、CaO

三种药剂,通过研究滤液产量、污泥产量、滤液中重金属残余量,考察中和法对废酸重金属去除效果。结果表明:中和法对酸洗废液中残留重金属锌、镍、铅、铬等去除效果较好。其中氢氧化钙处理效果最佳,最佳投药量为23%。此时铁、锌、镍、铅、铬的去除率分别为99%、99%、78%、93%、97%。

关键词

酸洗废液,中和法,重金属,钢帘线

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钢结构、铁塔、钢帘线等产品生产过程中需要用盐酸或者硫酸对钢材金属表面进行酸洗除锈处理,由此产生大量的危险废物—酸洗废液[1]。

目前,关于酸洗废液的研究主要以综合利用为主,如王文生[2]等以轧钢酸洗废液为原料,制备廉价铁磁流体,邱慧琴等[3]通过在盐酸酸洗废液中添加少量的铝酸钙粉,得到聚合氯化铁铝(PFAC),曾小君[4]等把过量的废铁屑加入到钢铁酸洗废液中,采用氯酸钠氧化法,制取聚合氯化铁溶液。在这些酸洗废液综合利用的研究中,均没有考虑酸洗废液中重金属的问题。对于重金属含量较高的酸洗废液不适于直接利用,必须采取措施去除重金属后再利用,或处置。中和法是酸洗废液处置的主要手段,但关于酸洗废液中中和处置过程中,加碱药剂的选择、重金属离子净化效率等问题的研究较少。

本文以钢帘线酸洗废液为研究对象,根据重金属离子净化效率、处理成本等因素优化加碱种类、控制参数,以期酸洗废液中和处置法的实际应用提供参考。

2. 试验部分

2.1. 废酸指标

试验用酸洗废液取自青岛某钢帘线厂酸洗废液,各指标含量见表1。

2.2. 实验主要仪器和试剂

- 1) 试验用主要仪器见表2。
- 2) 试验主要用试剂见表3。

2.3. 污泥比阻测定原理与方法

主要仪器:污泥比阻测定装置,装置简易图参见图1。

Table 1. Quality indicators of waste acid

表1. 废酸指标

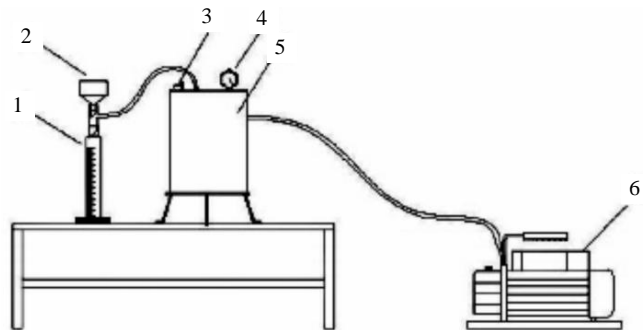
测定指标	FeCl ₂	HCl	波美度	密度	铁含量	锌含量	镍含量	铅含量	铬含量
单位	%	%	°Bé	g/ml	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
含量	26.9	2.4	34.0	1.31	352,000	550	27.1	9.75	53.6

Table 2. The main instruments used in the experiments
表 2. 试验用主要仪器

实验仪器名称	型号	数量	生产厂家
污泥比阻测定装置	-	1	武汉恒普环保科技有限公司
数字电子分析天平	AUY220	1	河南郑州南北仪器公司
原子分光光度计	TAS-990	1	北京普析通用仪器有限责任公司
烘箱	DHG-9140A	1	上海一恒科技有限公司
酸度计	PHS-3C	1	上海仪电科学仪器有限公司

Table 3. The main chemical reagents used in the experiment
表 3. 试验所用的主要化学试剂

试剂名称	规格	化学式/成分	生产厂家
氢氧化钠	优级纯	NaOH	上海埃彼化学试剂有限公司
氧化钙	分析纯	CaO	天津市巴斯夫化工有限公司
氢氧化钙	分析纯	Ca(OH) ₂	上海埃彼化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	HCl	烟台三和化学试剂有限公司
硝酸	优级纯	HNO ₃	常熟市支塘精细化工有限公司
高氯酸	优级纯	HClO ₄	上海谱振生物科技有限公司
过氧化氢	30%	H ₂ O ₂	上海埃彼化学试剂有限公司
氯化铵	分析纯	NH ₄ Cl ₃	天津市北方天医化学试剂厂



1—滤液计量管 2—布氏漏斗 3—压力调节阀 4—真空压力表 5—缓冲罐 6—真空泵

Figure 1. Determinational installation diagram of sludge specific resistance

图 1. 测定污泥比阻的装置简图

污泥比阻计算公式为：

$$\alpha = \frac{2pF^2}{\mu} \cdot \frac{b}{C} = K \frac{b}{C} \quad (2-1)$$

式中：

α —污泥比阻(s²/g)；

p —过滤压力(g/cm²)；

F —过滤面积(g/cm²)；

μ —滤液粘度(g/(cm·s))。

需要在实验条件下求出 b 及 C 。

b 的求法。可在定压下(真空度保持不变)通过测定一系列的 $t\sim V$ 数据, 用图解法求斜率(见图 2)。

C 值的求法:

$$C = \frac{1}{\frac{100 - C_i}{C_i} - \frac{100 - C_f}{C_f}} \quad (2-2)$$

式中:

C_i ——100 g 污泥中的干污泥量;

C_f ——100 g 滤饼中的干污泥量。

2.4. 实验原理

中和法的基本原理是通过添加化学沉淀剂, 使水中离子状态的重金属离子转变为难溶的重金属化合物。通过过滤将泥水分离, 将重金属化合物转移到污泥沉淀中。操作简便, 处理水量大, 去除范围广、效率高。

2.5. 实验方案

1) 采用干投法, 将三种药剂分别以固体形态投加到酸洗废液中, 根据最终滤液 pH 确定投加量的梯度。pH 范围确定为 6.50~9.50。

2) 针对干投法产生的污泥首先测定污泥比阻。过滤得滤液测 pH, 经过预处理后测滤液中重金属含量。

3. 结果与讨论

3.1. 药剂投加量对 pH 影响

由图 3 中可以看出将废酸液调制中性范围, 三种固体药剂的使用情况, 其中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的投加量最大, 变化范围为 22%~23%; NaOH 的投加区间为 17%~18%; CaO 投加量最少, 在 13%~14%。pH 值都随药剂投加量的增加而增加, 三种药剂投加后, 与酸洗废液剧烈反应, 放出大量的热, 有液体飞溅。反应过程中氧化钙易于结块, 难以溶解, 实验过程中发现氧化钙的反应速率明显低于其余两种药剂。

3.2. pH 对污泥、滤液各指标影响

pH 变化对各指标的影响情况如下表 4 所示。

综合表中分析指标可以看出, 加入 NaOH 药剂时的滤液产生量较其余两种药剂大, 而污泥产量较大的是使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为中和药剂时。该中和法处理酸洗废液所得污泥为无机污泥, 污泥比阻值均小于 $0.4 \times 10^9 \text{ s}^2/\text{g}$, 属于易过滤污泥。该方法产生的废水盐度较大, 极易结晶析出。研究滤液中的盐分, 对于不含有害成分的滤液, 可以通过工业企业的高盐管道直接排入到海水中, 而如果液体中含有能够在水环境或动植物体内蓄积, 对人类健康产生长远不良影响的有害物质是, 必须采取一定的措施使其达到排放标准后再进行排放。

3.3. 滤液中重金属残余量研究

3.3.1. pH 对滤液锌含量的影响

针对三种不同药剂, 不同 pH 与锌离子浓度变化关系曲线如图 4 所示。

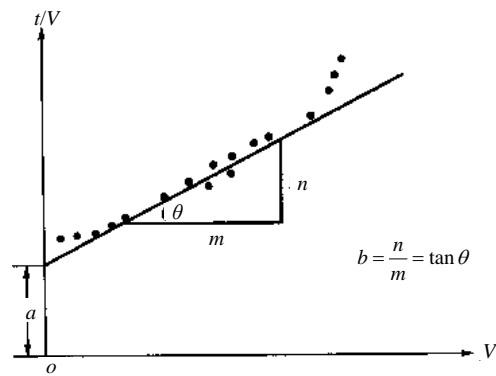


Figure 2. The diagram graphic method for b
图 2. 图解法求 b 值示意图

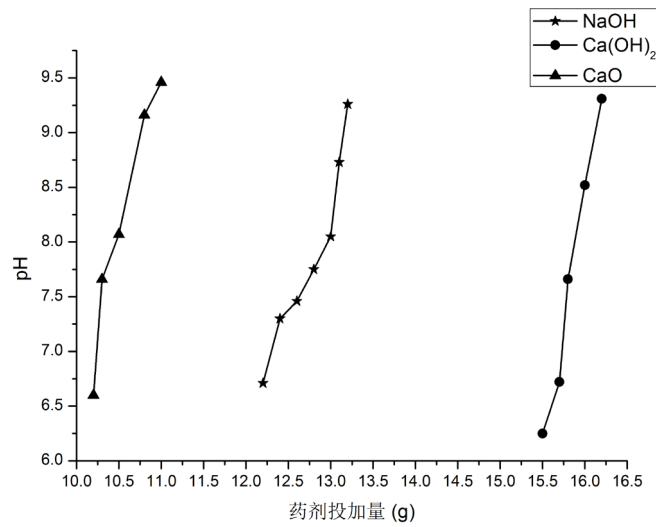


Figure 3. The pH value of filtrate varied with the dosage of reagent
图 3. 滤液 pH 随药剂投加量的变化情况

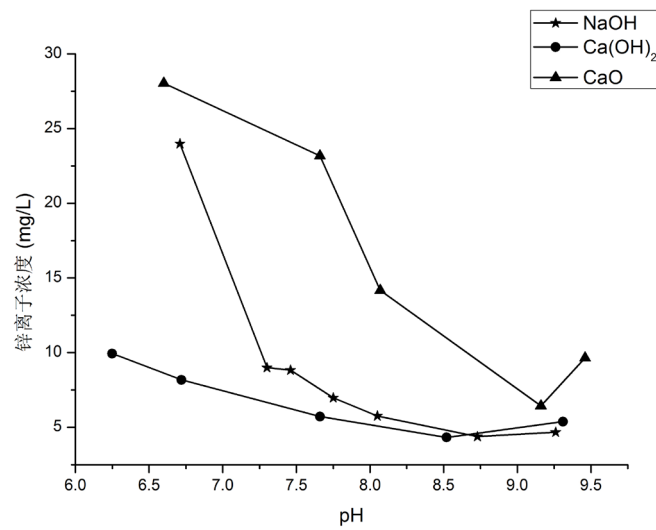


Figure 4. Changes of zinc ion concentration with pH
图 4. 锌离子浓度随 pH 变化情况

Table 4. Table of the corresponding index changes of three kinds of reagents
表 4. 三种药剂各指标变化分析表

项目	投加量	pH	滤液体积(mL)	含水率(%)	滤饼重(g)	污泥比阻(s ² /g)	盐度(%)
NaOH	12.2	6.71	32.5	45.11	19.98	1.39E+08	27.6
	12.4	7.3	32	45.45	20.18	1.45E+08	28
	12.6	7.46	29	48.33	20.41	2.08E+08	28.4
	12.8	7.75	28	49.59	20.48	2.15E+08	29.2
	13	8.05	27.5	48.67	20.51	2.49E+08	29.5
	13.1	8.73	27	48.92	20.52	2.53E+08	29
	13.2	9.26	27.5	49.03	20.5	2.51E+08	28.8
Ca(OH) ₂	15.5	6.25	19.5	50.33	27.1	2.08E+08	37
	15.7	6.72	19	50.25	27.4	2.99E+08	36.6
	15.8	7.66	20	50.16	27.46	2.59E+08	37.2
	16	8.52	19	49.86	28.1	3.50E+08	36.8
	16.2	9.31	19	49.42	28.47	2.89E+08	37.8
CaO	10.2	6.6	21	49.49	21.71	2.91E+08	40.8
	10.3	7.66	20	49.79	22.34	1.52E+08	41.2
	10.5	8.07	19	50.88	22.68	2.33E+08	40.4
	10.8	9.16	18	50.06	22.03	2.85E+08	41.6
	11	9.46	18	48.54	23.88	3.63E+08	43.2

随 pH 的升高, Zn²⁺浓度呈现不同程度的降低, 在整个 pH 变化范围内, 氢氧化钙的处理效果最好, 当 pH 为 8.52 时, 锌离子最低浓度为 4.32 mg/L。氢氧化钠药剂使用时, 最低浓度可达 4.38 mg/L, 氧化钙使用时最低浓度为 6.43 mg/L。Zn(OH)₂是两性氢氧化物, 在强碱条件下会继续与 OH⁻反应而溶解, 所以当 pH 过大以后, 锌离子浓度反而升高。

3.3.2. 滤液 pH 对铁含量的影响

pH 与铁离子浓度变化关系曲线如图 5 所示。

由图可看到, 铁离子浓度随着 pH 的升高而减小, 三种药剂对比来看, 仍然是氢氧化钙固体作为药剂时处理效果最好。氢氧化钙对应的处理效果中, 最低浓度可以达到 25.7 mg/L, 相对于原液中的高浓度铁离子, 该方法已经达到了将近 99% 的去除率。

3.3.3. pH 对铅含量的影响

pH 与铅离子浓度的变化关系曲线如图 6 所示。

从图中可以看出, 对于铅离子的去除情况, NaOH 药剂处理效果最佳, Ca(OH)₂ 次之。总体来说三种药剂对于铅的去除效果还是很好的, 利用氢氧化钠的最低浓度可达 0.558 mg/L, 氢氧化钙最为药剂使用时, 浓度最低为 0.568 mg/L, 氧化钙对应的最低浓度为 0.875 mg/L。

3.3.4. pH 对铬离子含量的影响

pH 与铬离子浓度变化关系曲线如图 7 所示。

对于铬离子的去除情况, 三种物质作为对比药剂来看, 氢氧化钠的处理效果最优, Ca(OH)₂ 相对于

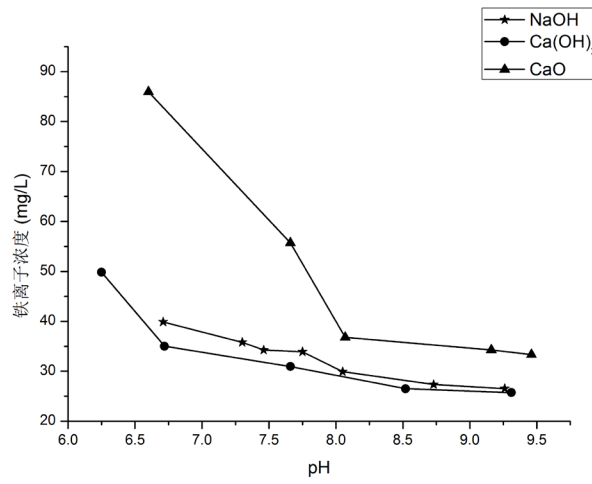


Figure 5. Changes of iron ion concentration with pH
图 5. 铁离子浓度随 pH 变化情况

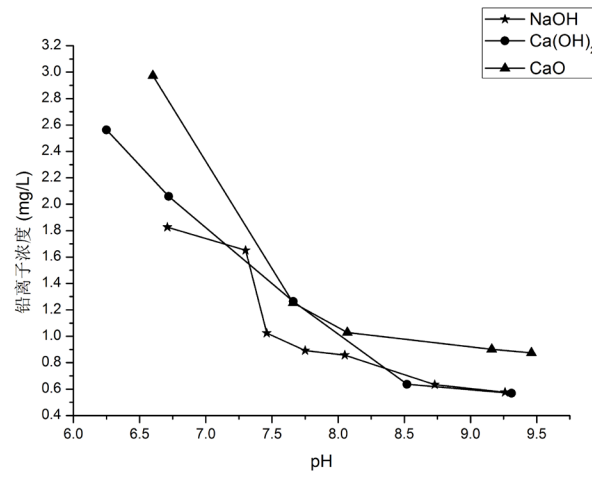


Figure 6. The change of lead ion concentration with pH
图 6. 铅离子浓度随 pH 变化而变化的情况

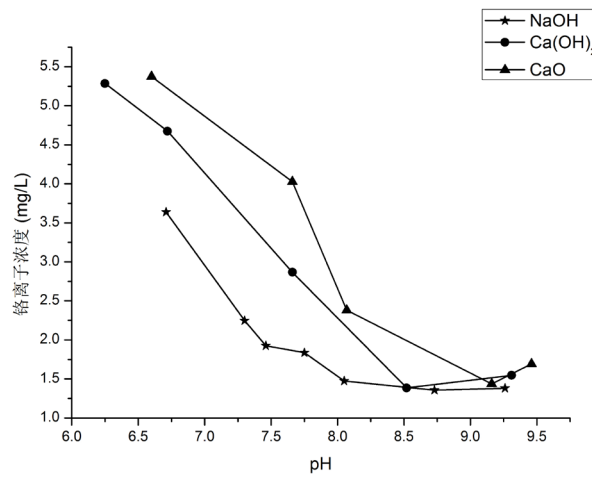


Figure 7. Changes of chromium ion concentration with pH
图 7. 铬离子浓度随 pH 变化而变化情况

CaO 来说去除情况较好。金属铬的氢氧化物同样呈现了两性金属氢氧化物的特点，铬浓度也先随 pH 的升高而减低，当 pH 继续升高，铬浓度也有所上升。NaOH、Ca(OH)₂、CaO 三种药剂对应的铬离子浓度最低点分别为 1.04 mg/L、1.39 mg/L、1.44 mg/L。

3.3.5. pH 对镍含量的影响

pH 与镍离子去除情况的变化关系曲线如图 8 所示。

三种药剂综合比较来看，镍离子浓度都随着 pH 的增加而减小，pH 值在 7.00~8.00 之间时，NaOH 的处理效果更好。但是在该实验过程中不易控制利用 NaOH 将 pH 调节到 8.00~9.00。当 pH 继续增加，氢氧化钙对于镍离子的处理效果要优于氧化钙，最低浓度可以达到 5.88 mg/L，相对于原酸洗废液 27.100 mg/L 的浓度来说，仍具有较高的去除率，为滤液进一步处理减轻负荷。

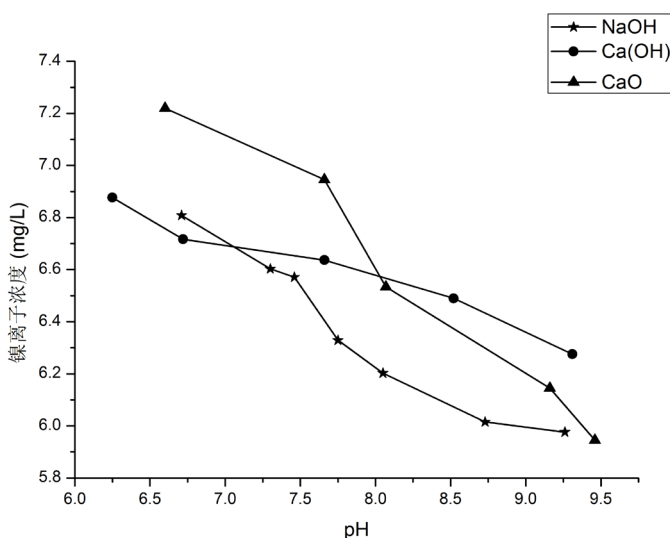


Figure 8. The change of Ni ion concentration with pH

图 8. 镍离子浓度随 pH 变化情况

Table 5. Summary of the usage of each drug

表 5. 各药剂最佳处理情况汇总

项目	NaOH	Ca(OH) ₂	CaO
投加量/g	13.10	16.00	10.80
pH	8.73	8.52	9.16
滤液体积/mL	27.0	18.5	18.0
污泥含水率/%	49	50	51
污泥干重/g	20.52	28.10	23.03
污泥比阻/ $\times 10^8$ s ² /g	2.53	2.99	2.85
盐度/%	29.0	36.8	41.6
Ni/mg/L	6.02	6.49	6.15
Zn/mg/L	4.38	4.32	6.43
Fe/mg/L	27.3	26.5	34.3
Pb/mg/L	0.634	0.637	0.901
Cr/mg/L	1.36	1.39	1.44

综上所述，在分别使用三种药剂作为中和剂的情况下，一方面可以调节改变废酸液的 pH 使其达到排放标准，同时生成沉淀污泥的形式去除溶液中重金属元素。通过综合前面的实验结果，进一步分析得到各种药剂的最佳处理效果汇总表 5 如下。

4. 结论

- 1) 利用碱性药剂与酸洗废液进行中和反应，对滤液中重金属含量进行测定分析。Ca(OH)₂、NaOH、CaO 三种药剂最佳投加量分别为 23%、19%、15%，对铁、锌离子的去除率均能达到 98% 以上。
- 2) 对于滤液中镍离子，NaOH 药剂处理效果较好，去除率为 84%，比其余两种药剂高。
- 3) Ca(OH)₂、NaOH 对于铅和铬两种金属元素的去除率为 93%、97%，处理效果要优于 CaO。

参考文献 (References)

- [1] 史瑞兰. 利用盐酸酸洗废液制备复合亚铁絮凝剂及其性能应用研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2004.
- [2] 王文生, 郑龙熙. 用轧钢酸洗废液制备铁磁流体的研究[J]. 金属矿山, 1994(1):44-47.
- [3] 邱慧琴, 蓝伟, 张洁, 喻艳菁, 盛伟佳. 利用盐酸酸洗废液制备聚合氯化铁铝混凝剂的研究[J]. 中国给水排水, 2009(1): 64-67.
- [4] 曾小君, 徐肖邢. 从钢铁酸洗废液制备聚合氯化铁及其应用研究[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(12): 34-36.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org