

➔ 废水处理技术及工程实例丛书 ◆

冶金工业废水

处理技术及工程实例

YEJIN GONGYE FEISHUI
CHULI JISHU JI GONGCHENG SHILI

王绍文 邹元龙 杨晓莉 等编著



化学工业出版社

⇒ 废水处理技术及工程实例丛书 ◆

冶金工业废水 处理技术及工程实例

YEJIN GONGYE FEISHUI
CHULI JISHU JI GONGCHENG SHILI

王绍文 邹元龙 杨晓莉 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书总结了国内外当今最为先进的钢铁工业、有色冶金工业各生产工艺的废水处理技术、废水资源化回用技术和节水减排技术,并进行了归纳和对比分析;结合各种废水处理技术典型工程实例,突出其实用性和可操作性。

本书可供环境工程等领域的科研人员、设计人员和管理人员使用,也可供高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金工业废水处理技术及工程实例/王绍文等编著.
北京:化学工业出版社,2008.10
(废水处理技术及工程实例丛书)
ISBN 978-7-122-03587-5

I. 冶… II. 王… III. 冶金工业-工业废水-废水处理
IV. X756.03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 130439 号

责任编辑:刘兴春 徐 娟 汲永臻
责任校对:战河红

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 23 字数 612 千字 2009 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00 元

版权所有 违者必究

《冶金工业废水处理技术及工程实例》编著人员

编著人员 (排名不分先后):

王绍文 邹元龙 赵锐锐 杨晓莉

贾勃 王海东 宋华 孙玉亮

孔祥西 刘楠薇 帖春英 申桂秋

香港联

区出版 8005

前言

环境问题是当今全球性大问题。人们从一系列全球环境问题所带来的危害中充分认识到：环境和资源是人类生存和发展的基本条件，如果没有一个良好的生态环境和长期可利用的自然资源，人类将失去赖以生存和发展的基础，经济、社会也难以协调发展。

我国冶金工业经历了一个不平凡的发展过程，取得了举世瞩目的巨大成就。但是，我国冶金工业发展是在我国国情特定条件下发展壮大的，与世界现代化冶金企业内用水技术水平和特点相比，差距还是很大的。我国冶金行业仍是资源、能源消耗与排污大户，建立资源节约型和环境友好型的绿色冶金企业的目标任重道远。

从目前我国冶金企业用水处理与废水回用技术研究现状以及技术成熟度与优劣性分析，应对这些技术进行深层次总结、分析，并结合国外先进技术，进行综合与集成，以指导我国冶金工业用水与废水处理技术的提高和发展是非常必要的。《冶金工业废水处理技术及工程实例》一书的编著出版就是适应市场需求，由化学工业出版社组织国内冶金环保专家学者编著的，希望该书的出版能对从事冶金工业废水处理与回用技术研究与设计工作者起到促进、推动与互助的作用。

参加本书编著工作的人员及分工如下：王绍文（第1章、第2章）、邹元龙（第3章、第8章）、赵锐锐、杨晓莉（第4章、第9章、第11章）、王海东、宋华（第5章、第10章）、贾勃（第6章）、王绍文、贾勃（第7章）、王绍文、孙玉亮（第12章、第13章）、邹元龙、王绍文（第14章）、王绍文、孔祥西、刘楠薇、帖春英、申桂秋（第15章～第18章）。

本书在编著过程中，中国冶金科工集团建筑研究总院院长刘军教授、中国京冶工程技术公司副总经理钱雷教授、中冶集团建研总院环保研究院院长王纯教授、常务副院长兼总工程师杨景玲教授、副院长戴京宪、侯运升等领导给予了大力支持，在此表示衷心感谢。书中参考和引用中国环境科学学会环境工程分会、中国金属学会、中国钢铁工业协会、中国有色金属工业协会和冶金环境保护综合利用信息网出版的刊物、论文集等相关资料，参考了大量国内外公开发表的论文、专著、专利等资料。编著者对这些论文、专著等的作者及其所在单位致以衷心谢意。

由于受水平所限，书中不妥之处在所难免，敬请专家、读者指正。

编著者
2008年8月

目 录

第一篇 冶金工业废水处理概况与技术发展趋势

1 钢铁工业废水污染特征与处理现状分析	1
1.1 钢铁工业污染特征与主要污染物	1
1.1.1 钢铁工业排污特征	1
1.1.2 钢铁工业废水特征与主要污染物	1
1.2 钢铁工业废水处理回用现状与节水状况分析	4
1.2.1 钢铁工业废水处理回用现状分析	4
1.2.2 钢铁工业节水潜力与减排现状分析	7
2 有色金属工业废水污染特征与节水减排状况分析	10
2.1 有色金属工业废水污染特征与主要污染物	10
2.1.1 有色金属冶炼废水来源与分类	10
2.1.2 有色金属冶炼废水污染特征与危害性	11
2.2 有色金属工业废水处理现状与节水减排途径	13
2.2.1 有色金属工业冶炼废水处理现状与分析	13
2.2.2 有色金属工业冶炼废水处理回用与节水减排对策	14
3 冶金工业废水处理回用的技术对策与发展趋势	16
3.1 冶金工业废水处理回用的基本方法与途径	16
3.1.1 物理法处理回用技术与途径	17
3.1.2 化学法处理回用技术与途径	23
3.1.3 物理化学法处理技术与途径	27
3.1.4 生物法处理技术与途径	31
3.2 冶金工业废水处理回用技术差距与对策	33
3.2.1 冶金工业环保水平与差距	33
3.2.2 钢铁工业用水安全保障技术与废水处理回用的技术对策	35
3.2.3 有色冶金工业废水处理回用的技术对策	39
3.3 冶金工业废水处理回用技术的发展趋势	41
3.3.1 冶金工业废水的最少量化	41
3.3.2 冶金工业废水的资源化	41
3.3.3 冶金工业废水的无害化	42
3.3.4 循环经济发展模式与废水生态化	42

第二篇 钢铁工业废水处理与回用技术及工程实例

4 钢铁工业废水减排途径与清洁生产减排新技术	44
4.1 钢铁工业废水特征与处理工艺选择	44
4.1.1 钢铁工业废水排放特征	44
4.1.2 钢铁工业废水排放与处理工艺选择	44
4.2 钢铁工业节水减排途径与废水处理回用技术的差距	45

4.2.1	钢铁工业节水减排途径与对策	45
4.2.2	钢铁工业废水处理回用的技术差距与分析	46
5	矿山废水处理与回用技术及工程实例	49
5.1	矿山废水特征与污染控制的技术措施	49
5.1.1	矿山废水特征与水质水量	49
5.1.2	控制矿山废水污染的基本途径与减排措施	50
5.2	矿山废水处理与回用技术	50
5.2.1	中和沉淀法处理矿山废水	50
5.2.2	硫化物沉淀法处理矿山废水	51
5.2.3	金属置换法处理矿山废水	51
5.2.4	沉淀浮选法处理矿山废水	52
5.2.5	生化法处理矿山酸性废水	52
5.2.6	中和-混凝沉淀法处理选矿废水	54
5.2.7	氧化还原法处理选矿废水	54
5.3	矿山废水处理回用技术及工程实例	55
5.3.1	南山铁矿酸性废水处理与回用的工程实例	55
5.3.2	硫化法处理某矿山废水的工程实例	56
5.3.3	置换中和法处理某矿山废水的工程实例	57
5.3.4	姑山铁选矿废水混凝沉淀法处理回用的工程实例	58
6	烧结厂废水处理与回用技术及工程实例	60
6.1	烧结厂废水特征与水质水量	60
6.1.1	烧结厂用水要求与废水来源	60
6.1.2	烧结厂废水特征与处理技术要求	61
6.2	提高烧结厂废水资源回用技术途径与措施	63
6.2.1	改革工艺设备,消除和减少污染源	63
6.2.2	采用先进处理技术,减少外排废水量	64
6.2.3	合理串接与循环用水,基本实现“零”排放	64
6.3	烧结厂废水处理工艺与回用技术	66
6.3.1	烧结厂废水处理工艺与回用技术发展进程	66
6.3.2	浓缩池-浓泥斗处理与回用工艺	66
6.3.3	浓缩池-水封拉链机处理与回用工艺	68
6.3.4	浓缩-过滤法处理与回用工艺	69
6.3.5	串级-循环综合处理与回用工艺	70
6.3.6	浓缩-喷浆法处理与回用工艺	70
6.3.7	集中浓缩综合处理与回用工艺	71
6.4	烧结厂废水处理回用技术及工程实例	72
6.4.1	浓缩-过滤法处理与回用工程实例	72
6.4.2	磁化-沉淀法处理与回用工程实例	74
6.4.3	浓缩-喷浆法处理与回用工程实例	75
7	焦化废水处理与回用技术及工程实例	78
7.1	焦化废水来源、特征与水质水量	78
7.1.1	焦化废水来源	78
7.1.2	焦化废水特征与水质水量	79

7.2 焦化废水处理存在的难题与解决的途径	80
7.2.1 焦化废水有机物组成	80
7.2.2 预处理后焦化废水中有机物组成与类别	81
7.2.3 焦化废水活性污泥法处理效果与问题	82
7.2.4 厌氧状态下难降解有机物的降解特性与效果	85
7.3 焦化废水处理与资源化技术的研究和开发	88
7.3.1 国内外焦化废水处理现状与发展	88
7.3.2 活性污泥法处理	92
7.3.3 生物铁法处理	93
7.3.4 缺氧-好氧 (A-O) 法处理	94
7.3.5 厌氧-缺氧-好氧 (A-A-O) 法处理	98
7.3.6 A-O-O 法处理	99
7.3.7 应用 HSB 技术处理焦化废水的试验研究	100
7.3.8 利用烟道气处理焦化剩余氨水或全部焦化废水	102
7.4 焦化废水处理与资源化技术及工程实例	102
7.4.1 A-O-O 法处理焦化废水的工程实例	102
7.4.2 气浮除油+A-O 工艺处理焦化废水的工程实例	105
7.4.3 A-A-O 法处理焦化废水的工程实例	106
7.4.4 采用深度处理实现焦化废水回用的工程实例	108
7.4.5 利用烟道气处理焦化剩余氨水或焦化废水的工程实例	109
8 炼铁厂废水处理与回用技术及工程实例	113
8.1 炼铁厂废水特征与水质水量	113
8.1.1 炼铁厂废水来源与污染状况	113
8.1.2 炼铁厂废水特征与水质状况	114
8.2 炼铁厂废水处理与回用技术	115
8.2.1 高炉煤气洗涤工艺与废水来源	115
8.2.2 高炉煤气洗涤水的物理化学组成与沉降特性	116
8.2.3 高炉煤气洗涤水资源回用技术路线与工艺	118
8.2.4 高炉煤气洗涤水含氰处理与回用技术	124
8.2.5 高炉冲渣水处理与回用技术	127
8.2.6 炼铁厂其他废水处理与回用技术	128
8.3 炼铁厂废水处理回用技术及工程实例	130
8.3.1 湘潭某钢铁公司高炉煤气洗涤水处理改造工程实例	130
8.3.2 药剂法处理高炉煤气洗涤水与回用工程实例	131
8.3.3 石灰碳化法处理高炉煤气洗涤水与回用工程实例	134
8.3.4 酸化法处理高炉煤气洗涤水与回用工程实例	136
9 炼钢厂废水处理与回用技术及工程实例	138
9.1 炼钢厂废水特征与水质水量	138
9.1.1 炼钢厂废水来源与污染状况	138
9.1.2 炼钢厂废水特征与水质水量	141
9.2 炼钢厂废水处理与回用技术	142
9.2.1 转炉烟气洗涤除尘废水特征	142
9.2.2 转炉除尘废水成分与特性	144

9.2.3	转炉除尘废水处理与回用技术	144
9.2.4	连铸机用水系统与水质要求	147
9.2.5	连铸废水处理典型工艺流程与回用技术	148
9.3	炼钢厂废水处理回用技术及工程实例	153
9.3.1	宝钢转炉烟气 OG 法除尘废水处理循环回用工程实例	153
9.3.2	武钢转炉烟气 OG 法除尘废水处理与回用工程实例	154
9.3.3	宝钢连铸浊循环水处理与回用工程实例	156
10	热轧厂废水处理与回用技术及工程实例	160
10.1	热轧厂废水特征与水质水量	160
10.1.1	热轧厂废水来源与特征	160
10.1.2	热轧厂废水的水质水量	161
10.2	热轧废水处理与回用技术	163
10.2.1	热轧厂废水处理技术现状与水平	163
10.2.2	热轧废水处理要求与方案选择	164
10.2.3	热轧废水处理工艺	166
10.2.4	热轧废水处理主要构筑物	168
10.3	热轧厂废水处理回用技术及工程实例	172
10.3.1	柳钢中板热轧废水处理与循环回用工程实例	172
10.3.2	武钢 1700mm 热连轧带钢厂废水处理与循环回用工程实例	174
10.3.3	宝钢 1580mm 热轧带钢厂废水处理与循环回用工程实例	176
11	冷轧厂废水处理与回用技术及工程实例	182
11.1	冷轧厂废水特征与废水水质水量	182
11.1.1	冷轧厂废水来源与组成	182
11.1.2	冷轧厂废水特征与水质水量	183
11.2	冷轧厂废水处理工艺与回用技术	185
11.2.1	冷轧含油、乳化液废水处理与回用技术的方案选择	185
11.2.2	化学法处理含油、乳化液废水与资源回用技术	188
11.2.3	有机膜分离法处理含油、乳化液与资源回用技术	193
11.2.4	无机膜分离法处理含油、乳化液与资源回用技术	199
11.2.5	生物法和其他方法处理含油、乳化液废水	201
11.2.6	冷轧含铬废水处理与资源回用技术	202
11.2.7	冷轧酸碱性废水处理技术	203
11.3	冷轧厂废水处理回用技术及工程实例	206
11.3.1	1550mm 冷轧带钢厂废水处理工程实例	206
11.3.2	鲁特纳法盐酸废液回收技术与工程实例	210
12	钢铁工业净循环用水系统水质处理与水质稳定技术	215
12.1	钢铁工业净循环用水系统	215
12.1.1	钢铁工业净循环用水系统的形式	215
12.1.2	钢铁工业净循环用水系统	215
12.2	烧结厂净循环系统水质处理与回用技术	216
12.2.1	腐蚀与污垢形成及其抑制方法	216
12.2.2	水质稳定剂的种类与处理工艺	218
12.2.3	处理工艺流程与药剂选择	219

12.3 炼铁厂净循环系统废水处理与回用技术	222
12.3.1 高炉冷却方式及其优缺点	222
12.3.2 工业过滤水开路循环冷却系统废水处理与回用	224
12.3.3 软(纯)水密闭循环冷却系统废水处理与回用	227
12.4 炼钢厂净循环废水处理与资源回用技术	228
12.4.1 转炉高温烟气循环冷却系统与回用技术	228
12.4.2 连铸净循环用水系统与回用技术	231
12.4.3 水质结垢或腐蚀倾向的判断与药剂筛选	232

第三篇 有色金属工业废水处理与回用技术及工程实例

13 有色金属工业废水减排途径与清洁生产减排新技术	238
13.1 有色金属工业废水特征与减排基本原则与措施	238
13.1.1 有色金属工业废水污染状况与特征	238
13.1.2 有色金属工业废水减排原则与措施	238
13.2 有色金属工业废水处理途径与工艺选择	239
13.2.1 矿山废水处理途径与工艺选择	239
13.2.2 重有色金属冶炼废水处理途径与工艺选择	240
13.2.3 轻有色金属冶炼废水处理途径与工艺选择	241
13.2.4 稀有金属冶炼废水处理途径与工艺选择	241
13.3 有色金属冶炼废水的重金属处理回收与减排技术	242
14 矿山废水处理与回用技术及工程实例	246
14.1 矿山废水特征与水质水量	246
14.1.1 采矿工序废水特征与水质水量	246
14.1.2 选矿工序废水来源与特征及其水质水量	247
14.1.3 矿山废水污染控制与节水减排技术措施	249
14.2 有色矿山采矿废水处理与回用技术	250
14.2.1 中和沉淀法处理工艺与回用技术	250
14.2.2 硫化物沉淀法处理与回用技术	254
14.2.3 铁氧体法处理与回用技术	256
14.2.4 氧化法和还原法处理与回用技术	259
14.2.5 膜分离法处理工艺与回用技术	261
14.2.6 萃取电积法处理工艺与回用技术	263
14.2.7 生化法处理工艺	264
14.3 有色矿山选矿废水处理与回用技术	266
14.3.1 自然沉淀法处理与回用技术	266
14.3.2 中和沉淀与混凝沉淀法处理工艺与回用技术	267
14.3.3 离子交换法处理工艺与回用技术	267
14.3.4 浮上法处理与回用技术	270
14.4 矿山废水处理回用技术及工程实例	272
14.4.1 武山铜矿矿山废水处理技术及工程实例	272
14.4.2 紫金山金矿含铜废水处理技术及工程实践	273
14.4.3 山东招远罗山金矿含氰废水处理技术及工程实例	274
14.4.4 江西德兴铜矿选矿废水处理与回用的工程实例	276

15 重有色金属冶炼废水处理与回用技术及工程实例	278
15.1 重有色金属冶炼废水来源与特征	278
15.1.1 铜冶炼废水来源与特征	278
15.1.2 铅冶炼废水来源与特征	278
15.1.3 锌冶炼废水来源与特征	278
15.1.4 重有色金属冶炼用水及其水质水量	279
15.2 重有色金属冶炼废水处理与回用技术	280
15.2.1 氢氧化物中和沉淀法处理与回用技术	280
15.2.2 硫化物沉淀法处理与回用技术	281
15.2.3 药剂还原法处理与回用技术	282
15.2.4 电解法处理与回用技术	282
15.2.5 离子交换法处理与回用技术	283
15.2.6 铁氧体法处理与回用技术	284
15.2.7 含汞废水处理与回用技术	285
15.3 重有色金属冶炼废水处理回用技术及工程实例	287
15.3.1 贵溪冶炼厂废水处理回用的工程实例	287
15.3.2 富春江冶炼厂废水处理回用的工程实例	290
15.3.3 韶关冶炼厂废水处理回用的工程实例	293
15.3.4 株洲冶炼厂废水处理的工程实例	294
15.3.5 水口山冶炼厂废水处理的工程实例	298
16 轻有色金属冶炼废水工艺与回用技术及其工程实例	301
16.1 轻有色金属废水来源与特征	301
16.1.1 铝金属冶炼废水来源与特征	301
16.1.2 镁金属冶炼废水来源与特征	303
16.1.3 钛生产废水来源与特征	305
16.1.4 氟化盐生产废水来源与特征	305
16.1.5 碳素制品生产废水来源与特征	306
16.2 轻有色金属冶炼废水处理与回用技术	306
16.2.1 轻有色金属冶炼废水处理与回用技术	306
16.2.2 含氟废水处理与回用技术	307
16.2.3 煤气发生站含酚氰废水处理	309
16.2.4 盐酸、氯盐等酸性废水处理与资源化技术	313
16.3 轻有色金属冶炼废水处理回用技术及工程实例	313
16.3.1 抚顺铝厂废水处理与回用技术的工程实例	313
16.3.2 湘乡铝厂废水处理与回用技术的工程实例	314
16.3.3 郑州铝厂废水处理与回用技术的工程实例	316
17 稀有金属冶炼废水处理与回用技术及工程实例	318
17.1 稀有金属冶炼废水来源与特征	318
17.1.1 稀有金属冶炼废水来源	318
17.1.2 稀有金属冶炼废水特征与水质状况	318
17.2 稀有金属冶炼废水处理与回用技术	319
17.2.1 稀有金属冶炼废水处理技术	319

17.2.2	稀土含砷废水处理技术·····	320
17.2.3	稀土放射性废水处理技术·····	324
17.2.4	稀土酸碱废水处理技术·····	326
17.2.5	稀土含铍废水处理技术与回用·····	330
17.3	稀有金属冶炼废水处理与回用技术及工程实例·····	332
17.3.1	中和沉淀吸附法处理含钇、稀土放射性废水的工程实例·····	332
17.3.2	氯化钡与废磷碱液处理稀土金属生产废水的工程实例·····	333
17.3.3	中和吸附法处理稀土金属冶炼废水的工程实例·····	334
17.3.4	混凝沉淀法处理含氟与重金属废水的工程实例·····	336
18	黄金冶炼废水处理与回用技术及工程实例 ·····	339
18.1	黄金浸出与冶炼废水来源与特征 ·····	339
18.1.1	黄金浸出废水来源与特征 ·····	339
18.1.2	黄金冶炼废水特征 ·····	341
18.2	黄金废水处理与回用技术 ·····	341
18.2.1	含金废水处理与回用技术 ·····	341
18.2.2	含氰废水处理与回用技术 ·····	342
18.3	黄金冶炼废水处理回用技术的工程实例 ·····	347
18.3.1	辽宁黄金冶炼厂废水处理与回用技术的工程实例 ·····	347
18.3.2	紫金山金矿冶炼厂废水处理与回用技术的工程实例 ·····	349
	参考文献 ·····	352

第一篇 冶金工业废水处理 概况与技术发展趋势

冶金工业包括黑色冶金（钢铁）和有色冶金两大类。

冶金工业废水均含有众多污染物质、毒性大，对环境影响大，必须妥善处理，处理的原则是废水减量化、资源化与无害化，实现废水循环利用与“零排放”。

1 钢铁工业废水污染特征与处理现状分析

1.1 钢铁工业污染特征与主要污染物

目前全球钢铁工业有两种工艺路线，即“长流程”的联合法和“短流程”的电弧炉（EAF）法。

联合钢铁厂首先必须炼铁，随后将铁炼成钢。这一工艺所用的原料包括：铁矿石、煤、石灰石、回收的废钢、能源和其他数量不等的多种材料，例如油、空气、化学物品、耐火材料、合金、精炼材料、水等。来自高炉的铁在氧气顶吹转炉（BOF）中被炼成钢，经浇铸固化后被轧制成线材、板材、型材、棒材或管材。高炉-BOF法炼钢约占世界钢产量的60%以上，联合钢铁厂占地面积很大，通常年产300万吨的钢厂，可能占地4~8km²。现代大型联合钢铁厂的主要生产工艺及节点排污特征，如图1-1所示。

EAF炼钢厂是通过如下方式炼钢的：在电弧炉内熔炼回收废钢铁，并通过通常在功率较小的钢包炉（LAF）中添加合金元素，来调节金属的化学成分。通常不需要联合钢铁厂所采用的炼铁工艺较复杂的流程，用于熔炼的能源主要是电力。但目前已在增长的趋势是以直接喷入电弧炉的氧气、煤和其他矿物燃料来代替或补充电能。与联合法相比，EAF厂占地明显减少，根据国际钢铁协会统计，年产200万吨EAF厂最多占地2km²。

1.1.1 钢铁工业排污特征

联合钢铁厂的生产涉及一系列工序，每道工序都带有不同的投料，并排出各种各样的残料和废物。其中液态的有废水以及其中所含的SS、油、氨氮、酚、氰等有毒有害物质；气态的CO₂、SO₂、NO_x、H₂S、CO以及VOC与烟尘等颗粒物；固态的有尘泥、高炉渣、转炉渣、氧化铁皮与耐火材料等。

1.1.2 钢铁工业废水特征与主要污染物

(1) 钢铁工业废水特征与分类

钢铁工业用水量大，生产过程中排出的废水，主要来源于生产工艺过程用水、设备与产品冷却水、设备与场地清洗水等。70%以上的废水来源于冷却水，生产工艺过程排出的只占较小的一部分。废水含有随水流失的生产用原料、中间产物和产品以及生产过程中产生的污染物。

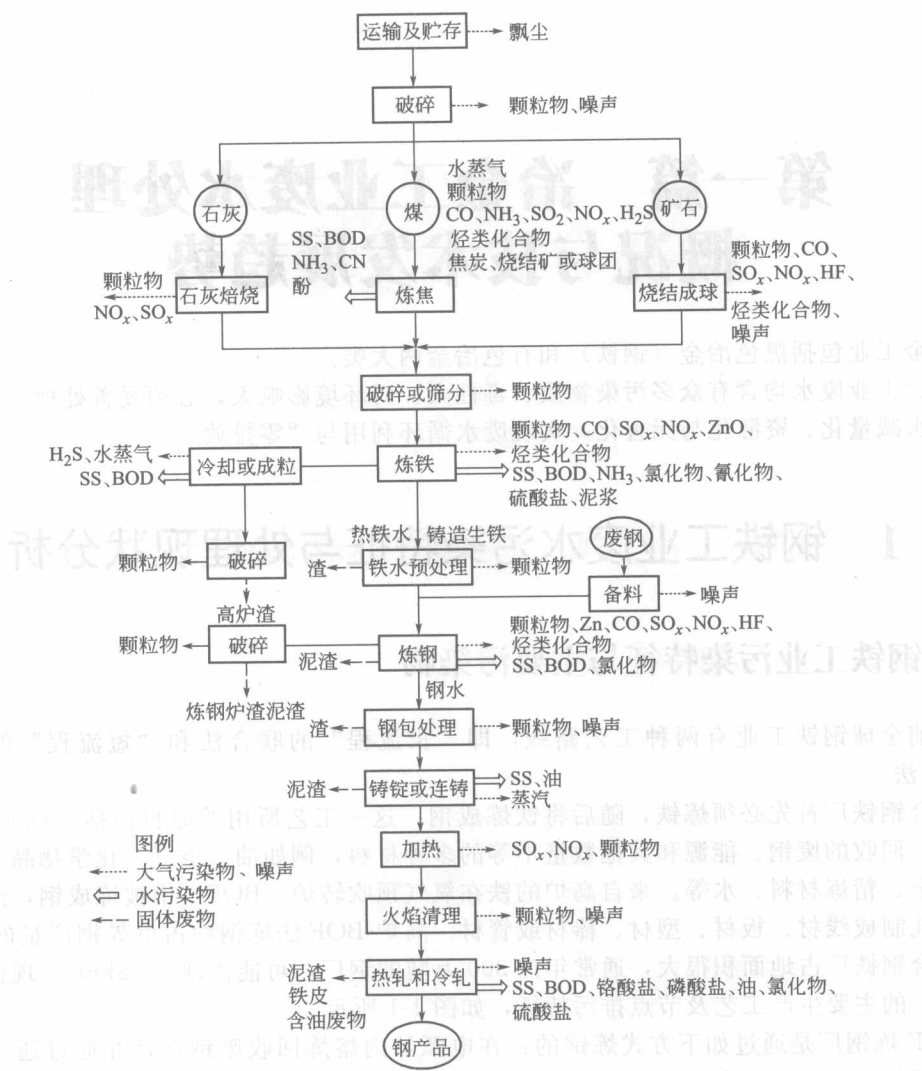


图 1-1 现代大型联合钢铁厂主要生产工艺与节点排污示意
(联合国环境规划署工业与环境中心, 1998)

钢铁工业废水的分类如下。

- ① 按所含的主要污染物性质分类 可分为含有机污染物为主的有机废水和含无机污染物为主的无机废水，以及产生热污染的冷却水。例如焦化厂的含酚氰废水是有机废水，炼钢厂的转炉烟气除尘废水是无机废水。
 - ② 按所含污染物的主要成分分类 可分为含酚废水、含油废水、含铬废水、酸性废水、碱性废水与含氟废水等。
 - ③ 按生产和加工对象分类 可分为烧结废水、焦化废水、炼铁废水、炼钢废水、轧钢废水、酸洗废水以及矿山废水、选矿废水等。
- (2) 钢铁工业废水主要污染物与特征

钢铁工业废水的水质，因生产工艺和生产方式不同而有很大差异。有时即使采用同一种工艺，水质也有很大变化。如氧气顶吹转炉除尘废水，在同一炉钢不同吹炼期，废水的 pH 值可在 4~14 之间，悬浮物可在 250~2500mg/L 之间变化。间接冷却水在使用过程中仅受

热污染,经冷却常可回用。直接冷却水,因与产品物料等直接接触,含有同原料、燃料、产品等成分有关的多种物质。归纳起来,钢铁工业废水造成的污染主要有如下几种。

① 无机悬浮物 悬浮固体是钢铁生产过程中(特别是联合钢铁企业)所要排放的主要水中污染物。悬浮固体主要由加工过程中铁鳞形成产生的氧化铁所组成,其来源如原料装卸遗失、焦炉生物处理装置的遗留物、酸洗和涂镀作业线水处理装置以及高炉、转炉、连铸等湿式除尘净化系统或水处理系统等,分别产生煤、生物污泥、金属氢氧化物和其固体。悬浮固体还会与轧钢作业产生的油和原料厂外排废水有关。正常情况下,这些悬浮物的成分在水环境中大多是无毒的(焦化废水的悬浮物除外),但会导致水体变色、缺氧和水质恶化。

② 重金属 金属对水环境的排放已成为关注的重要因素,因此,含金属废物(固体和液体),特别是重金属废物的处理已引起人们很大的关注。它关系到水体是否作为饮用水、工农业用水、娱乐用水或确保天然生物群的生存的重要问题。

钢铁工业生产排水含有不同程度重金属,如炼钢过程的水可能含有高浓度的锌和锰,而冷轧机和涂镀区的排放物可能含有锌、镉、铬、铝和铜。与很多易生物降解有机物不同,重金属不能被生物降解为无害物,重金属排入水体后,除部分为水生物、鱼类吸收外,其他大部分易被水中各种有机无机胶体和微粒物质吸附,经聚集而沉水底,最终构成生物链而严重影响人类健康。

另外,来自钢铁生产的金属(特别是重金属)废物可能会与其他有毒成分结合。例如氨、有机物、润滑油、氰化物、碱、溶剂、酸等,它们相互作用,构成并释放对环境影响更大的有毒物。因此,必须采用生化、物化法最大限度地减少废水、废物所产生的危害和污染。

③ 油与油脂 钢铁工业油和油脂污染物主要来源于冷轧、热轧、铸造、涂镀和废钢贮存与加工等。由于多数重油和含脂物质不溶于水。但乳化油则不同,在冷轧中乳化油使用非常普遍,是该工艺流程重要组成部分。油在废水中通常有四种形式。(a)浮油铺展于废水表面形成油膜或油层。这种油的粒径较大,一般大于 $100\mu\text{m}$,易分离。混入废水中的润滑油多属于这种状态。浮油是废水中含油量主要部分,一般占废水中总含油量的80%左右。(b)分散于废水中油粒状的分散油,呈悬浮状,不稳定,长时间静置不易全部上浮,油粒径约 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。(c)乳化油在废水中呈乳化(浊)状,油珠表面有一层由表面活性剂分子形成的稳定薄膜,阻碍油珠黏合,长期保持稳定,油粒微小,约 $0.1\sim 10\mu\text{m}$,大部分在 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 。轧钢的含油废水,常属此类。(d)溶解油以化学方式溶解的微粒分散油,油粒直径比乳化油还小。一般而言,油和油脂较为无害,但排入水体后引起水体表面变色,会降低氧传导作用,对水体鱼类、水生物破坏性很大,当河、湖水含油量达 0.01mg/L 时,鱼肉就会产生特殊气味,含油再高时,将会使鱼鳃呼吸困难而窒息死亡。每亩水稻田中含 $3\sim 5\text{kg}$ 油时,就明显影响农作物生长。乳化油中含有表面活性剂,具有致癌性物质,它在水中危害更大。

④ 酸性废水 钢材表面上形成的氧化铁皮(FeO 、 Fe_2O_4 、 Fe_2O_3)都是不溶于水的碱性物质(氧化物),当把它们浸泡在酸液里或在表面喷洒酸液时,这些碱性氧化物就与酸发生一系列化学反应。

钢材酸洗通常采用硫酸、盐酸,不锈钢酸洗常采用硝酸-氢氟酸混酸酸洗。酸洗过程中,由于酸洗液中的酸与铁的氧化作用,使酸的浓度不断降低,生成铁盐类不断增高,当酸的浓度下降到一定程度后,必须更换酸洗液,这就形成酸洗废液。

经酸洗的钢材常需用水冲洗以去除钢材表面的游离酸和亚铁盐类,这些清洗或冲洗水又产生低浓度含酸废水。

酸性废水具有较强的腐蚀性,易于腐蚀管渠和构筑物;排入水体,会改变水体的pH

值，干扰水体自净，并影响水生生物和渔业生产；排入农田土壤，易使土壤酸化危害作物生长。当中和处理的废水 pH 值为 6~9 时才可排入水体。

⑤ 有机需氧污染物 钢铁工业排放的有机污染物种类较多，如炼焦过程排放各种各样的有机物，其中包括苯、甲苯、二甲苯、萘、酚、PAH 等。以焦化废水为例，据不完全分析废水中共有 52 种有机物，其中苯酚类及其衍生物所占比例最大，约占 60% 以上，其次为喹啉类化合物和苯类及其衍生物，所占的比例分别为 13.5% 和 9.8%，以吡啶类、苯类、吡啶类、联苯类为代表的杂环化合物和多环芳烃所占比例在 0.84%~2.4% 之间。

炼钢厂排放出有机物可能包括苯、甲苯、二甲苯、多环芳烃（PHA）、多氯联苯（PCB）、二噁英、酚、VOCs 等。这些物质如采用湿式烟气净化，不可避免的残存于废水中。这些物质的危害性与致癌性是非常严重的，必须妥善处理方可外排。

钢铁工业废水污染特征和废水中主要污染物分布于表 1-1。

表 1-1 钢铁工业废水污染特征和主要污染物

排放废水的单元 (车间)	污染特征						主要污染物																
	浑浊	臭味	颜色	有机 污染物	无机 污染物	热污染	酚	苯	硫化物	氟化物	氰化物	油	酸	碱	锌	镉	砷	铅	铬	镍	铜	锰	钒
烧结	●		●		●																		
焦化	●	●	●	●	●	●	●	●			●	●	●	●			●						
炼铁	●		●		●	●	●		●		●				●			●				●	
炼钢	●		●		●	●				●		●											
轧钢	●		●		●	●						●											
酸洗	●		●		●					●			●	●	●	●			●	●	●		
铁合金	●		●		●	●	●		●										●			●	●

1.2 钢铁工业废水处理回用现状与节水状况分析

1.2.1 钢铁工业废水处理回用现状分析

中国钢铁工业的环境保护，从 20 世纪 70 年代，经历了 30 多年的发展历程，已发生了巨大的变化，污染物排放量不断减少，这是保证中国钢铁工业持续发展的前提和条件。特别是宝钢环保技术的引进与创新，为我国钢铁工业环境保护树立了榜样。就宝钢而言，钢铁工业环境保护已达到了世界先进水平。但是，就钢铁工业全行业而言，由于地区差异、水平高低、技术优劣、经济强弱以及其他种种原因，与国外发达国家先进水平相比，存在着不同程度的差异。所以，目前钢铁领域仍是我国工业污染的大户。据有关资料介绍，我国 2005 年钢铁工业废水排放量仍占全国重点统计企业废水排放量的 10% 左右，污染还很严重，因此，钢铁工业废水处理与回用，仍是当今钢铁工业重要的任务。

(1) 钢铁工业用水与重复利用情况分析

“十五”期间钢铁行业清洁生产与环境保护水平取得较大进步。经过多年努力通过建立十四个钢铁清洁生产试点企业等方式，清洁生产与环境保护理念已取得共识并取得显著效果。不少钢铁企业已制定或着手制定清洁生产环境保护与循环经济发展规划，除了原来试点外，首钢、京钢、邯钢、太钢、湘钢、通钢、安钢、宣钢、孝钢、宁波建龙、武钢、本钢、唐钢、梅钢、水钢、马钢等在“十一五”期间都制定了清洁生产、环境保护与循环经济发展规划。因此，我国钢铁企业用水逐年下降，废水处理回用循环率不断提高，见表 1-2。

表 1-2 1996~2005 年钢铁企业用水与重复利用率

年份	钢产量 /万吨	吨钢耗水 /(m ³ /t)	吨钢新水 /(m ³ /t)	重复利用 率/%	企业用水总量情况
1996	8789	231.92	41.73	82.01	203.83 亿立方米(厂区 191.93 亿立方米,矿区 11.9 亿立方米)
1997	951.929	220.46	37.63	82.93	209.86 亿立方米(厂区 198.09 亿立方米,矿区 11.77 亿立方米)
1998	10444.45	213.25	34.17	83.97	222.73 亿立方米(厂区 212.64 亿立方米,矿区 10.68 亿立方米)
1999	11128.07	192.82	28.79	85.07	215 亿立方米(厂区 206 亿立方米,矿区 10 亿立方米)
2000	11697.89	191.12	24.75	87.04	223.57 亿立方米(厂区 214.11 亿立方米,矿区 9.46 亿立方米)
2001	14656.30	161.01	17.78	88.85	235.97 亿立方米(厂区 227.66 亿立方米,矿区 8.31 亿立方米)
2002	16860	147.79	14.89	90.32	249.18 亿立方米(厂区 241.19 亿立方米,矿区 7.99 亿立方米)
2003	22000	114.52	13.73	90.63	254.24 亿立方米(厂区 245.56 亿立方米,矿区 8.68 亿立方米)
2004	27300 ^①	111.06	11.27	92.15	303.19 亿立方米(厂区 293.19 亿立方米,矿区 10 亿立方米)
2005	34936 ^①	111.56	8.6	94.04	389.75 亿立方米(厂区 378.86 亿立方米,矿区 10.90 亿立方米)

资料来源:除①外均摘自《钢铁企业环境保护统计》,1996~2005 年。

从表 1-2 可以看出,钢铁企业吨钢耗水量由 1996 年的 231.92m³ 下降至 2005 年 111.56m³,吨钢耗水量下降 3120.36m³,下降幅度为 52.1%;吨钢新水耗量由 41.73m³ 下降至 8.60m³,吨钢新水用量下降了 33.13m³,下降幅度为 79.4%;废水重复利用率提高了 12.03 个百分点。

如以 1996 年钢产耗水量为基数,在同等产钢量条件下,2005 年一年内要比 1996 年节省新水 85.92 亿立方米。说明近年来我国钢铁工业用水与节水成效显著。但是,由于钢产量增加,用水总量仍呈上升趋势,用水短缺问题有增无减。

(2) 钢铁工业废水排放污染物与工序排污分析(中国钢铁工业协会,2004)

2000~2005 年是我国钢铁工业以科学发展观统领全行业发展,为建设和谐、节约型社会,提高钢铁企业自主技术创新能力建设,推行资源节约、资源综合利用,推进清洁生产,发展循环经济,实现和谐和环境友好型社会的关键时期。

中国钢铁工业的环境保护,从 20 世纪 70 年代开始,经历了 30 多年的发展历程,已发生了巨大的变化,污染物排放量不断减少,这是保证中国钢铁工业持续发展的前提和条件。特别是宝钢环保技术的引进与创新,为我国钢铁工业环境保护树立了榜样。就宝钢而言,钢铁工业环境保护已达到了世界先进水平。但是,就钢铁工业全行业而言,由于地区差异、水平高低、技术优劣、经济强弱以及其他种种原因,与国外发达国家先进水平相比,存在着不同程度的差距。所以,目前钢铁行业仍是我国工业污染的大户。

① 钢铁工业废水排放与处理状况分析 近 6 年来我国钢铁工业外排废水量、废水处理率及外排废水达标率如图 1-2~图 1-4 所示。

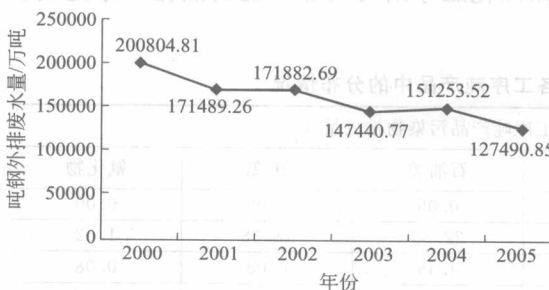


图 1-2 近 6 年中国钢铁工业外排废水量变化

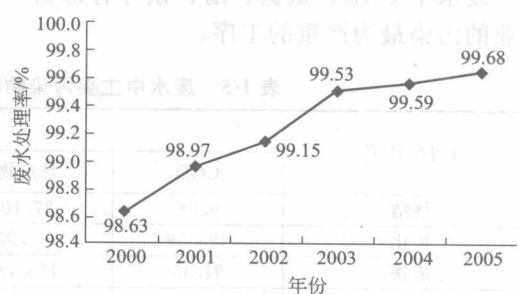


图 1-3 近 6 年中国钢铁工业废水处理率变化