

YEJIN GONGYE FEISHUI
CHULI JISHU JI HUIYONG



冶金工业废水 处理技术及回用

王绍文 王海东 孙玉亮 等编著



化学工业出版社

YEJIN GONGYE FEISHUI
CHULI JISHU JI HUIYONG



冶金工业废水 处理技术及回用

王绍文 王海东 孙玉亮 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书总结了当今国内外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、市政工程等领域的科研人员、设计人员和管理人员使用,也可供高等学校环境工程、市政工程及相关专业师生参考。



图书在版编目 (CIP) 数据

冶金工业废水处理技术及回用/王绍文等编著. —北京:
化学工业出版社, 2015. 8
ISBN 978-7-122-24476-5

I. ①冶… II. ①王… III. ①冶金工业废水-工业废水
处理-高等学校-教材②冶金工业废水-废水回收利用-高等
学校-教材 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 143264 号

责任编辑: 刘兴春
责任校对: 边 涛

装帧设计: 史利平

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: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市瞰发装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 23½ 字数 609 千字 2015 年 10 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: 98.00 元

版权所有 违者必究

前言

Foreword

近年来,我国冶金工业生产实现历史性高速发展与科技进步,特别是钢铁工业废水处理与回用技术已实现“零排放”的历史性突破。在《冶金工业废水处理技术及工程实例》(2009年1月版)的基础上,结合笔者多年相关领域的科学研究成果,以及国内外该领域的最新技术,编著了《冶金工业废水处理技术及回用》,为冶金工业废水处理技术的推广和应用提供技术参考和工程案例借鉴。

该书体现如下原则与要求。

(1)在内容上侧重:其一,要从生产源头着手,直到每个生产环节,推行用水少量化,废水外排无害化和资源化;其二,以企业用水和废水排放少量化为核心,以规范企业用水、废水处理回用为内容,实现企业废水最大限度循环利用;其三,以保障企业落实“焦化废水不得外排”为宗旨,以综合研究焦化废水无污染、安全回用与消纳途径为内容,最终实现焦化废水处理回用与“零排放”的目标;其四,以保障冶金工业综合废水处理与安全回用为核心,以经济有效处理新工艺,配套的新设备和出厂水膜处理脱盐为手段,最终实现企业废水“零排放”的目标。

(2)框架结构形式按技术范围分篇、章、节。在介绍冶金工业废水各项处理技术、工艺和工程应用的同时,注重突出废水处理回用与“零排”新技术,及其应用实例,以充分反映当今冶金工业废水处理技术新观念、新技术与新动向。

本书主要由王绍文、王海东、孙玉亮、张新华编著。本书在编著过程中得到中冶集团建筑研究总院环保分院领导王纯、杨景玲等教授、专家的支持、帮助。王帆、张兴昕、王波等为本书编著工作提供了相关支持,在此深表感谢。书中参考和引用了中国金属学会、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信息网的相关刊物、论文集相关资料,同时参考了国内外公开发表的论文、专著、专利、标准等资料,在此对这些文献的作者及其所在单位致以衷心的感谢。

限于编著者水平和编著时间,书中不妥和疏漏之处在所难免,敬请读者指正。

编著者

2015年4月于北京

目录

Contents

1

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	2
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	8
2 ▶ 有色金属工业废水污染特征与节水减排状况分析	11
2.1 有色金属工业废水污染特征与主要污染物	11
2.1.1 有色金属冶炼废水来源与分类	11
2.1.2 有色金属冶炼废水污染特征与危害性	13
2.2 有色金属工业废水处理现状与节水减排途径	15
2.2.1 有色金属工业冶炼废水处理现状与分析	15
2.2.2 有色金属工业冶炼废水处理回用与节水减排对策	16
3 ▶ 冶金工业废水处理回用的技术对策与发展趋势	18
3.1 冶金工业废水处理回用的基本方法与途径	18
3.1.1 物理法处理回用技术与途径	19
3.1.2 化学法处理回用技术与途径	25
3.1.3 物理化学法处理技术与途径	30
3.1.4 生物法处理技术与途径	34
3.2 冶金工业废水处理回用技术差距与对策	35
3.2.1 冶金工业环保水平与差距	35
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	38
3.2.3 有色冶金工业废水处理回用的技术对策	42
3.3 冶金工业废水处理回用技术的发展趋势	44
3.3.1 冶金工业废水的最少量化	44
3.3.2 冶金工业废水的资源化	44
3.3.3 冶金工业废水的无害化	45
3.3.4 循环经济发展模式与废水生态化	45

4 ▶ 钢铁工业废水减排途径与废水“零排放”的可行性分析	47
4.1 钢铁工业废水特征与处理工艺选择	47
4.1.1 钢铁工业废水排放特征	47
4.1.2 钢铁工业废水排放与处理工艺选择	48
4.2 钢铁工业节水减排途径与废水处理回用技术的差距	48
4.2.1 钢铁工业节水减排途径与对策	48
4.2.2 钢铁工业废水处理回用的技术差距与分析	50
4.3 钢铁工业节水减排目标与“零”排放的可能性分析	51
4.3.1 钢铁工业节水减排目标与实践	51
4.3.2 钢铁工业节水减排与废水“零”排放的新理念	52
4.3.3 钢铁工业节水减排与废水“零”排放的可能性分析	55
5 ▶ 矿山废水处理与回用技术	58
5.1 矿山废水特征与污染控制的技术措施	58
5.1.1 矿山废水特征与水质水量	58
5.1.2 控制矿山废水污染的基本途径与减排措施	59
5.2 矿山废水处理与回用技术	59
5.2.1 中和沉淀法处理矿山废水	60
5.2.2 硫化物沉淀法处理矿山废水	60
5.2.3 金属置换法处理矿山废水	60
5.2.4 沉淀浮选法处理矿山废水	61
5.2.5 生化法处理矿山酸性废水	62
5.2.6 中和-混凝沉淀法处理选矿废水	63
5.2.7 氧化还原法处理选矿废水	64
5.3 矿山废水处理与回用技术应用实例	64
5.3.1 南山铁矿酸性废水处理回用应用实例	64
5.3.2 硫化法处理某矿山废水应用实例	65
5.3.3 置换中和法处理某矿山废水应用实例	66
5.3.4 姑山铁矿选矿废水混凝沉淀法处理回用应用实例	67
6 ▶ 烧结厂废水处理与回用技术	70
6.1 烧结厂废水特征与水质水量	70
6.1.1 烧结厂用水要求与废水来源	70
6.1.2 烧结厂废水特征与处理技术要求	72
6.2 提高烧结厂废水资源回用技术途径与措施	74
6.2.1 改革工艺设备, 消除和减少污染源	74
6.2.2 采用先进处理技术, 减少外排废水量	75
6.2.3 合理串接与循环用水, 基本实现“零”排放	76
6.3 烧结厂废水处理工艺与回用技术	77
6.3.1 烧结厂废水处理工艺与回用技术发展进程	77

6.3.2	浓缩池-浓泥斗处理与回用工艺	78
6.3.3	浓缩-过滤法处理与回用工艺	80
6.3.4	串级-循环综合处理与回用工艺	81
6.3.5	浓缩-喷浆法处理与回用工艺	81
6.3.6	集中浓缩综合处理与回用工艺	82
6.4	烧结厂废水处理回用技术应用实例	83
6.4.1	浓缩-过滤法处理回用应用实例	83
6.4.2	磁化-沉淀法处理回用应用实例	85
6.4.3	浓缩-喷浆法处理回用应用实例	86
7	7 ▶ 焦化废水处理与回用技术	89
7.1	焦化废水来源、特征与水质水量	89
7.1.1	焦化废水来源	89
7.1.2	焦化废水特征与水质水量	90
7.2	焦化废水处理存在的难题与解决的途径	91
7.2.1	焦化废水有机物组成	91
7.2.2	预处理后焦化废水中有机物组成与类别	92
7.2.3	焦化废水活性污泥法处理效果与问题	92
7.2.4	厌氧状态下难降解有机物的降解特性与效果	96
7.3	焦化废水处理与资源化技术的研究和开发	100
7.3.1	国内外焦化废水处理现状与发展	100
7.3.2	活性污泥法处理	104
7.3.3	生物铁法处理	104
7.3.4	缺氧-好氧(A-O)法处理	106
7.3.5	厌氧-缺氧-好氧(A-A-O)法处理	110
7.3.6	A-O-O 法处理	111
7.3.7	应用生物菌技术处理焦化废水的试验研究	112
7.3.8	利用烟道气处理焦化剩余氨水或全部焦化废水	114
7.4	焦化废水处理与资源化技术应用实例	115
7.4.1	O-A-O 法焦化废水处理的资源化应用实例	115
7.4.2	利用烟道气处理焦化剩余氨水或焦化废水应用实例	121
7.4.3	A-O 法焦化废水处理回用应用实例	125
8	8 ▶ 炼铁厂废水处理与回用技术	128
8.1	炼铁厂废水特征与水质水量	128
8.1.1	炼铁厂废水来源与污染状况	128
8.1.2	炼铁厂废水特征与水质状况	129
8.2	炼铁厂废水处理与回用技术	130
8.2.1	高炉煤气洗涤工艺与废水来源	130
8.2.2	高炉煤气洗涤水的物理化学组成与沉降特性	131
8.2.3	高炉煤气洗涤水资源回用技术路线与工艺	134
8.2.4	高炉煤气洗涤水含氰处理与回用技术	141
8.2.5	高炉冲渣水处理与回用技术	143

8.2.6	炼铁厂其他废水处理与回用技术	144
8.3	炼铁厂废水处理回用技术应用实例	146
8.3.1	药剂法处理高炉煤气洗涤水与回用应用实例	146
8.3.2	石灰碳化法处理高炉煤气洗涤水与回用应用实例	149
8.3.3	滚筒法处理高炉渣与废水回用应用实例	151
9	▶ 炼钢厂废水处理与回用技术	153
9.1	炼钢厂废水特征与水质水量	153
9.1.1	炼钢厂废水来源与污染状况	153
9.1.2	炼钢厂废水特征与水质水量	156
9.2	炼钢厂废水处理与回用技术	158
9.2.1	转炉烟气洗涤除尘废水特征	158
9.2.2	转炉除尘废水成分与特性	159
9.2.3	转炉除尘废水处理与回用技术	160
9.2.4	连铸机用水系统与水质要求	162
9.2.5	连铸废水处理典型工艺流程与回用技术	163
9.3	炼钢厂废水处理回用技术应用实例	168
9.3.1	宝钢转炉烟气 OG 法除尘废水处理循环回用应用实例	168
9.3.2	武钢转炉烟气 OG 法除尘废水处理与回用应用实例	170
9.3.3	宝钢连铸浊循环水处理与回用应用实例	171
10	▶ 热轧厂废水处理与回用技术	175
10.1	热轧厂废水特征与水质水量	175
10.1.1	热轧厂废水来源与特征	175
10.1.2	热轧厂废水的水质水量	176
10.2	热轧废水处理与回用技术	178
10.2.1	热轧厂废水处理技术现状与水平	179
10.2.2	热轧废水处理要求与方案选择	179
10.2.3	热轧废水处理工艺	182
10.2.4	热轧废水处理主要构筑物	183
10.3	热轧厂废水处理回用技术应用实例	188
10.3.1	柳钢中板热轧废水处理回用应用实例	188
10.3.2	武钢 1700mm 热连轧带钢厂废水处理回用应用实例	190
10.3.3	宝钢 1580mm 热轧带钢厂废水处理回用应用实例	192
11	▶ 冷轧厂废水处理与回用技术	198
11.1	冷轧厂废水特征与废水水质水量	198
11.1.1	冷轧厂废水来源与组成	198
11.1.2	冷轧厂废水特征与水质水量	199
11.2	冷轧厂废水处理工艺与回用技术	202
11.2.1	冷轧含油、乳化液废水处理与回用技术的方案选择	202
11.2.2	化学法处理含油、乳化液废水与资源回用技术	204
11.2.3	有机膜分离法处理含油、乳化液与资源回用技术	209
11.2.4	无机膜分离法处理含油、乳化液与资源回用技术	216

11.2.5	生物法和其他方法处理含油、乳化液废水	217
11.2.6	冷轧含铬废水处理与资源回用技术	218
11.2.7	冷轧酸碱性废水处理技术	220
11.3	冷轧厂废水处理回用技术应用实例	223
11.3.1	1550mm 冷轧带钢厂废水处理实用实例	223
11.3.2	鲁特纳法盐酸废液回收技术应用实例	227
12	综合废水处理与回用技术	232
12.1	综合废水来源与处理方案选择	232
12.1.1	综合废水来源与要求	232
12.1.2	综合废水处理回用方案选择原则与要求	233
12.2	综合废水处理回用工艺集成与技术特征	233
12.3	综合废水处理回用工艺组成与核心技术	234
12.3.1	预处理系统	234
12.3.2	核心技术处理系统	234
12.3.3	除盐水系统	235
12.3.4	回用加压系统	235
12.3.5	药剂配制与投加系统	235
12.3.6	污泥处理系统	236

第三篇

有色金属工业废水处理回用技术与应用实例

237

13	有色金属工业废水减排途径与减排新技术	237
13.1	有色金属工业废水特征与减排基本原则	237
13.1.1	有色金属工业废水污染状况与特征	237
13.1.2	有色金属工业废水减排原则与措施	237
13.2	有色金属工业废水处理途径与工艺选择	238
13.2.1	矿山废水处理途径与工艺选择	238
13.2.2	重有色金属冶炼废水处理途径与工艺选择	239
13.2.3	轻有色金属冶炼废水处理途径与工艺选择	240
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	241
14	矿山废水处理与回用技术	245
14.1	矿山废水特征与水质水量	245
14.1.1	采矿工序废水特征与水质水量	245
14.1.2	选矿工序废水来源与特征及其水质水量	246
14.1.3	矿山废水污染控制与节水减排技术措施	248
14.2	有色矿山采矿废水处理与回用技术	249
14.2.1	中和沉淀法处理工艺与回用技术	249
14.2.2	硫化物沉淀法处理与回用技术	253
14.2.3	铁氧体法处理与回用技术	255

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	260
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	267
14.3.1	自然沉淀法处理与回用技术	267
14.3.2	中和沉淀与混凝沉淀法处理工艺与回用技术	268
14.3.3	离子交换法处理工艺与回用技术	268
14.3.4	浮上法处理与回用技术	271
14.4	矿山废水处理回用技术应用实例	273
14.4.1	武山铜矿矿山废水处理技术应用实例	273
14.4.2	紫金山金矿含铜废水处理技术应用实践	274
14.4.3	南京栖霞山锌阳选矿废水处理回用应用实例	275
15 ▶	重有色金属冶炼废水处理与回用技术	279
15.1	重有色金属冶炼废水来源与特征	279
15.1.1	铜冶炼废水来源与特征	279
15.1.2	铅冶炼废水来源与特征	279
15.1.3	锌冶炼废水来源与特征	280
15.1.4	重有色金属冶炼用水及其水质水量	280
15.2	重有色金属冶炼废水处理与回用技术	281
15.2.1	氢氧化物中和沉淀法处理与回用技术	281
15.2.2	硫化物沉淀法处理与回用技术	283
15.2.3	药剂还原法处理与回用技术	283
15.2.4	电解法处理与回用技术	284
15.2.5	离子交换法处理与回用技术	284
15.2.6	铁氧体法处理与回用技术	286
15.2.7	含汞废水处理与回用技术	286
15.3	重有色金属冶炼废水处理回用技术应用实例	289
15.3.1	贵溪冶炼厂废水处理回用应用实例	289
15.3.2	富春江冶炼厂废水处理回用应用实例	291
15.3.3	韶关冶炼厂废水处理回用应用实例	294
15.3.4	株洲冶炼厂废水处理应用实例	296
15.3.5	水口山冶炼厂废水处理的工程实例	300
16 ▶	轻有色金属冶炼废水处理与回用技术	303
16.1	轻有色金属冶炼废水来源与特征	303
16.1.1	铝金属冶炼废水来源与特征	303
16.1.2	镁金属冶炼废水来源与特征	305
16.1.3	钛生产废水来源与特征	307
16.1.4	氟化盐生产废水来源与特征	308
16.1.5	碳素制品生产废水来源与特征	308
16.2	轻有色金属冶炼废水处理与回用技术	309

16.2.1	轻有色金属冶炼废水处理与回用技术	309
16.2.2	含氟废水处理与回用技术	310
16.2.3	煤气发生站含酚氰废水处理	312
16.2.4	盐酸、氯盐等酸性废水处理与资源化技术	316
16.3	轻有色金属冶炼废水处理回用技术应用实例	316
16.3.1	抚顺铝厂废水处理回用技术应用实例	316
16.3.2	湘乡铝厂废水处理回用技术应用实例	317
16.3.3	贵州铝厂废水处理回用应用实例	318
17 ▶	稀有金属冶炼废水处理与回用技术	323
17.1	稀有金属冶炼废水来源与特征	323
17.1.1	稀有金属冶炼废水来源	323
17.1.2	稀有金属冶炼废水特征与水质状况	323
17.2	稀有金属冶炼废水处理与回用技术	324
17.2.1	稀有金属冶炼废水处理技术	324
17.2.2	稀土含砷废水处理技术	325
17.2.3	稀土放射性废水处理技术	329
17.2.4	稀土酸碱废水处理技术	332
17.2.5	稀土含铍废水处理技术与回用	336
17.3	稀有金属冶炼废水处理回用技术应用实例	338
17.3.1	中和沉淀吸附法处理含钇、稀土放射性废水应用实例	338
17.3.2	氯化钡与废磷碱液处理稀土金属生产废水应用实例	338
17.3.3	中和吸附法处理稀土金属冶炼废水应用实例	340
17.3.4	混凝沉淀法处理含氟与重金属废水应用实例	342
18 ▶	黄金冶炼废水处理与回用技术	346
18.1	黄金浸出与冶炼废水来源与特征	346
18.1.1	黄金浸出废水来源与特征	346
18.1.2	黄金冶炼废水特征	348
18.2	黄金冶炼废水处理与回用技术	348
18.2.1	含金废水处理与回用技术	348
18.2.2	含氰废水处理与回用技术	350
18.3	黄金冶炼废水处理回用技术应用实例	355
18.3.1	辽宁黄金冶炼厂废水处理回用技术应用实例	355
18.3.2	紫金山金矿冶炼厂废水处理回用技术应用实例	356
参考文献		360

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^[1~3]。

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^[1,2]。

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VOCs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。

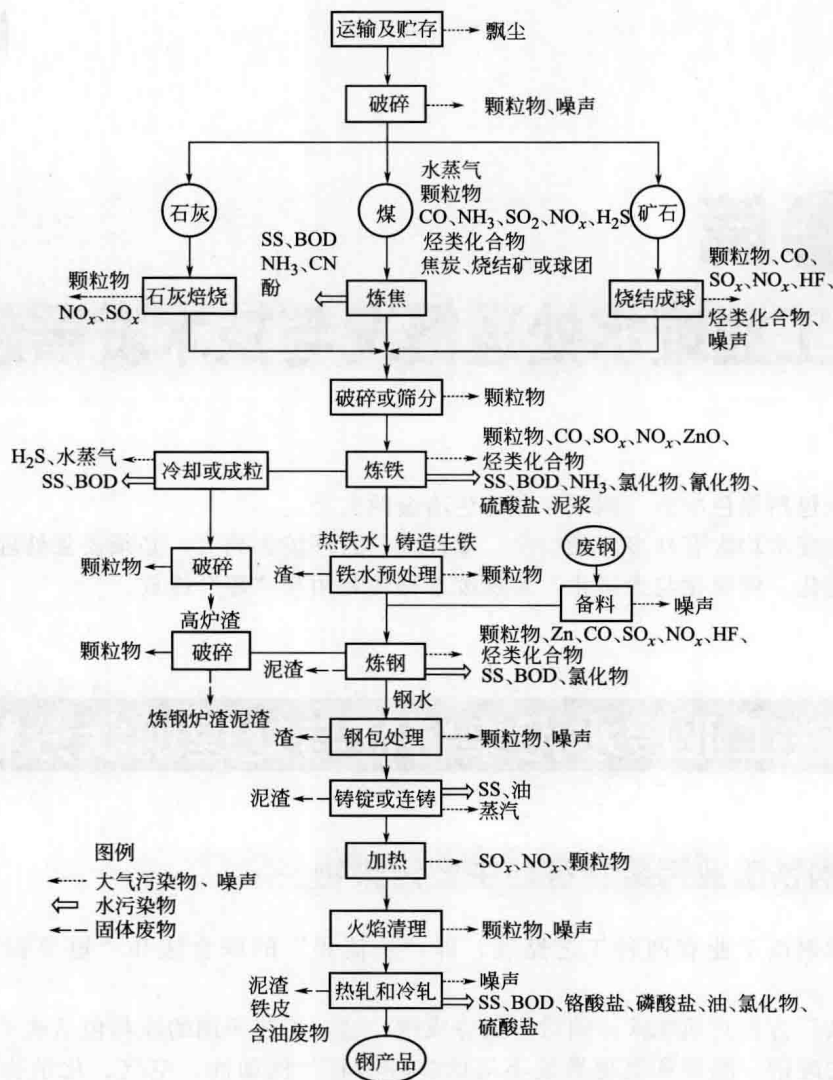


图 1-1 现代大型联合钢铁厂主要生产工艺与节点排污示意

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。

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 4 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、吲哚类、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^[3,4]。

表 1-1 钢铁工业废水污染特征和废水中主要污染物

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，经历了近 40 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、首钢京唐、鞍钢、武钢等而言，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之一，污染还较严重，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^[4~7]。

表 1-2 1996~2009 年钢铁企业用水与重复利用率

年份 /年	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)
2006	30356.18	150.09	6.86	95.38	455.62 亿立方米(厂区 444.10 亿立方米,矿区 11.52 亿立方米)
2007	35796.06	150.16	5.58	96.23	537.52 亿立方米(厂区 526.41 亿立方米,矿区 11.12 亿立方米)
2008	36336.72	152.36	5.18	96.64	553.64 亿立方米(厂区 547.78 亿立方米,矿区 5.68 亿立方米)
2009	38884.28	151.80	4.50	97.07	590.27 亿立方米(厂区 567.61 亿立方米,矿区 5.16 亿立方米)

注：1. 除①外均摘自《钢铁企业环境保护统计》，1996~2010 年有关数据。

2. ①摘自《2008 年中国钢铁年鉴》，中国钢铁工业年鉴编委会。

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 2009 年 151.80m³，吨钢耗水量下降 80.12m³，下降幅度为 34.55%；吨钢新水耗量由 41.73m³ 下降至 4.50m³，吨钢新水用量下降了 37.23m³，下降幅度为 89.22%；废水重复利用率提高了 15.06 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，2009 年一年内要比 1996 年节省新水 112.04 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

2000~2009 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 年代中期开始，经历了近 40 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、首钢京唐、鞍钢、武钢等而言，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 10 年来中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^[4,8~10]。

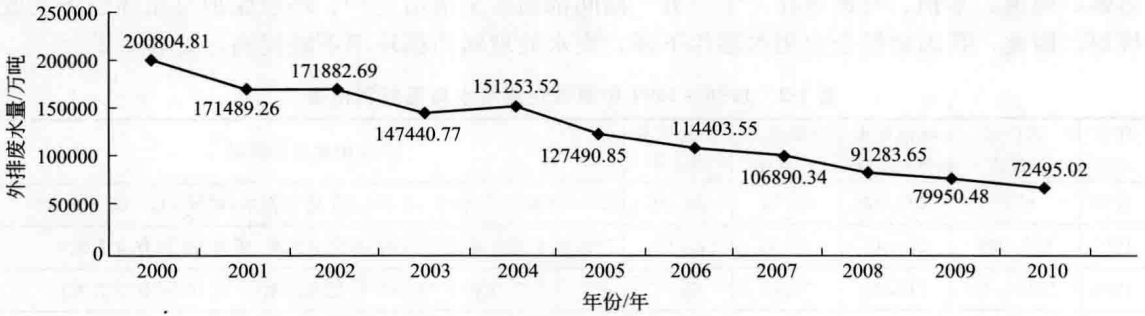


图 1-2 近 10 年中国钢铁工业外排废水量变化

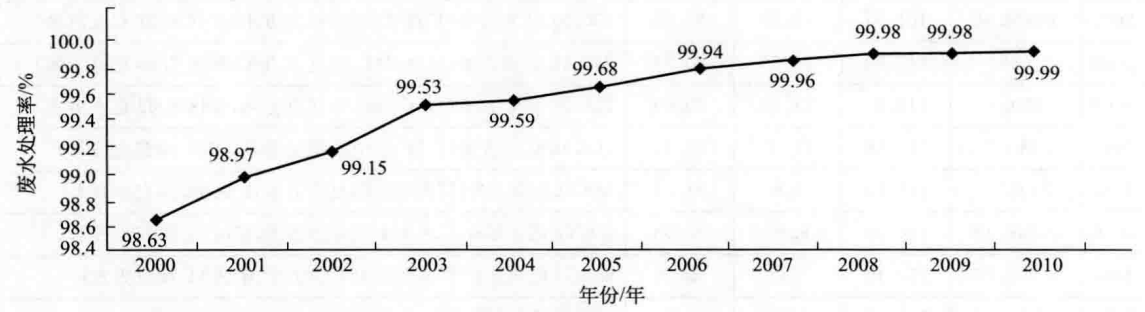


图 1-3 近 10 年中国钢铁工业废水处理率变化

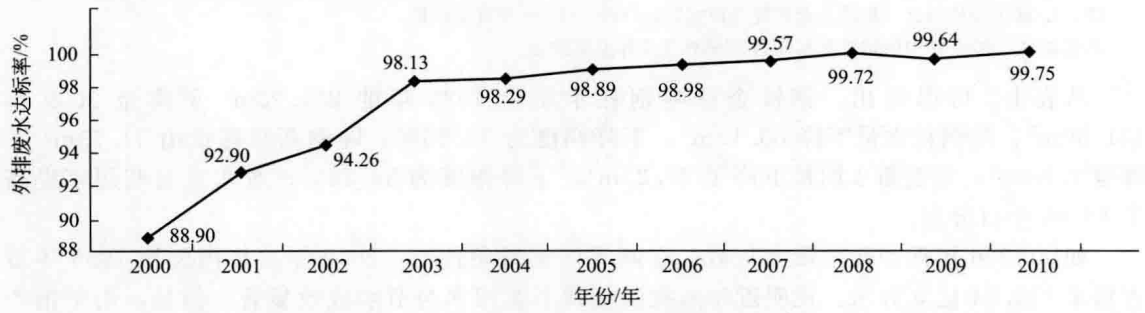


图 1-4 近 10 年中国钢铁工业外排废水达标率变化

由图 1-2~图 1-4 可知，在 2000~2010 年，中国钢铁工业外排废水量在逐渐减少，从 200804.81 万吨下降到 72495.02 万吨，下降率为 63.39%，废水处理率和外排废水达标率均逐年上升。

② 钢铁工业废水排放主要污染物分析 近 10 年来钢铁工业废水主要污染物如 COD、悬浮物 (SS)、石油类、氨氮、酚、氰化物 (以氰根计) 等的排放情况见表 1-3^[4,9,10]。从表 1-3 看出，我国钢铁废水中主要污染物排放量都有明显下降，其中以悬浮物最为明显，但氨氮明显增加。是因焦化废水处理设施未能同步配套所致。