

# Application of Thallium Containing Wastewater Treatment Technology in Iron and Steel Enterprises

Fuquan Wu

Pingxiang Pingsteel Anyuan Iron and Steel Co., Ltd., Pingxiang, Jiangxi, 337000, China

## Abstract

Thallium is a highly toxic heavy metal element, which has a strong accumulation. Thallium has obvious cytotoxicity. After thallium ion entered the cell, the concentration of thallium ion was the highest in the nucleus. Thallium ions can replace potassium ions, and the affinity of some enzymes is 10 times higher than that of potassium. Thallium not only acts on somatic cells. It can also damage the chromosomes of sulfur-producing cells. Based on the source, analysis and determination of thallium pollution in Pingan iron and steel, the present situation and application of thallium pollution in Pingan iron and steel enterprises, the countermeasures for preventing thallium pollution in iron and steel enterprises are put forward in this paper.

## Keywords

iron and steel enterprises; radon pollution; radon treatment technology

## 钢铁企业含铊废水处理技术应用

巫福全

萍乡萍钢安源钢铁有限公司, 中国·江西萍乡 337000

## 摘要

铊是一种剧毒的重金属元素, 具有极强的蓄积性。铊具有明显的细胞毒作用。铊离子进入细胞后, 在细胞核处浓度最高。铊离子能取代钾离子, 某些酶的亲和力比钾大 10 倍。铊不仅作用于体细胞。也能损伤生硫细胞染色体。本文就萍安钢铁铊污染来源、分析测定以及铊元素污染现状及治理应用方面, 提出钢铁企业防治铊污染的对策。

## 关键词

钢铁企业; 铊污染; 铊治理技术

## 1 萍安钢铁铊浓度来源及现状

### 1.1 铊元素来源

钢铁企业中铊的来源主要为原料矿石伴生带来的, 萍安钢铁炼铁工序耗矿量约为 68 万吨/月, 湘东生产区与安源生产区分别为 25 万吨/月、43 万吨/月, 其中烧结矿占比 68%、球团矿占比 14.5%、天然块矿占比 17.5%。烧结矿由萍安钢铁烧结机将矿粉、熔剂、燃料混合烧结而成, 球团矿主要由联达球团厂、众邦球团厂两家委托加工球团厂竖炉生产, 天然块矿分为进口块矿 17%、中国块矿 0.5%, 其中进口块矿品种主要为澳块, 以 PB 块、罗伊山块、PMI 块矿、吉普森块矿为主, 中国块矿为萍乡周边开采的低品位块矿<sup>[1]</sup>。

烧结工序消耗矿粉总量约为 40 万吨/月, 湘东生产区与安源生产区分别为 9 万吨/月、31 万吨/月。其中进口中富

粉主要以澳粉为主, 品种为罗伊山粉、PB 粉、MAC 粉, 少量巴西高硅粉; 进口低富粉以澳矿为主, 品种有超特粉、西部粉、PMI 粉, 少量伊朗粉、印度粉; 进口机精粉有南非精粉、伊朗精粉、巴西精粉等; 进口块矿粉主要是 PB 块、罗伊山块、PMI 块、吉普森块等进厂块矿的筛下物; 中国机精粉主要是梅山精粉(2 万吨/月)和萍乡周边、攸县、茶陵、新余、广东等方向的机精粉(2.4 万吨/月), 周边机精粉资源品位在 55-63% 不等, 供应量 0.2-1.0 万吨/月左右; 中国富矿粉为萍乡周边本地的资源; 硫酸渣为化工企业的副产品。

### 1.2 铊元素现状

首先分别在湘东生产区的老区废水处理站调节池、新区废水处理站调节池, 安源生产区的生态水苑调节池, 180m<sup>2</sup> 烧结机脱硫系统取得各种水样。

根据现场所取各种水样检测分析,萍乡萍钢安源钢铁有限公司工业废水铊离子浓度分别如下:

单位:  $\mu\text{g/L}$

序号	取水位置	取水日期	铊离子浓度	备注
1	湘东生产区	老区废水处理站调节池	20180811	0.375
2		新区废水处理站调节池	20180811	2.83
3	安源生产区	生态水苑调节池	20180811	19.68
4		180m <sup>2</sup> 烧结机脱硫系统废液	20180811	4010.2

根据上表分析结果,可以判断萍安钢铁铊离子污染的源头在烧结机脱硫系统。

## 2 废水中铊离子的处理原理

### 2.1 吸附原理

铊极易吸附在固体矿物相。Ti 在铁氧化物表面发生的吸附反应如下:  $\equiv \text{S-OH}$  (铁氧化物表面) +  $\text{Ti} \rightarrow \equiv \text{S-O Ti} + \text{H}^+$ , 在溶液 pH3.0 时开始吸附, 在溶液 pH6.5 时完全吸附;  $\text{Ti}^{3+}$  在铁氧化物表面发生的吸附反应如下:  $\equiv \text{S-OH}$  (铁氧化物表面) +  $\text{Ti} \rightarrow \equiv \text{S-OTi} + \text{H}^+$ , 在溶液 pH4.6 时开始吸附, 在 pH6.5 时吸附完全。

与其它金属离子 (Cu、Pb、Cd、Zn、Al、) 相比, 铊离子在较酸性条件下就可在铁氧化物表面发生吸附。

有机质表面吸附点位对铊离子的吸附能力强于氧化铁表面的吸附能力。水体中的自然颗粒物对铊的吸附能力也明显强于铁氧化物表面的吸附能力, 这是由于水体中的悬浮颗粒物是由无机和有机络合配位体组成, 因此具有非常强的吸附能力。

### 2.2 共沉淀原理

$\text{Ti}^{3+}$  易与 Al、Fe、Mn、Mg、Zr 的氢氧化物形成共沉淀。 $\text{Ti}^{3+}$  也易与铁锰氧化物形成共沉淀吸附。

### 2.3 氧化原理

在强氧化剂作用下,  $\text{Ti}^{2+}$  可被氧化为  $\text{Ti}^{3+}$  (在锰氧化物表面氧化反应更容易进行), 形成难溶的  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  或  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ , 从而促进 Ti 的沉淀吸附, 且吸附能力与溶液 pH 没有明显的关系。

### 2.4 溶解度原理

一价铊离子溶解度相对较大,  $\text{Ti}^+$  的氯化物的溶度积为:

$K_{\text{sp}}(\text{TiCl})=10^{-3.76}$ , 而三价铊离子溶解度却非常小,  $\text{Ti}^{3+}$  的氢氧化物的溶度积为:  $K_{\text{sp}}(\text{Ti}(\text{OH})_3)=10^{-45.2}$ 。从一价铊离子和三价铊离子溶度积的巨大差异可以看出, 如果把一价铊离子氧化成三价铊离子则可大幅降低水中铊离子的浓度。从一价铊离子和三价铊离子溶度积的巨大差异可以看出, 如果把一价铊离子氧化成三价铊离子则可大幅降低水中铊离子的浓度。

## 2. 活性炭原理

在活性炭中, 由于微晶间的强烈交联形成了发达的微孔结构, 通过活化反应使微孔扩大形成了许多大小不同的孔隙, 其表面一部分被烧掉, 结构出现不完整, 加上灰分及杂原子的存在, 使活性炭的基本结构产生缺陷和不饱和价, 使氧及其他杂原子吸着于这些缺陷上, 因而使活性炭产生各种各样的吸附特性<sup>[2]</sup>。

## 3 工业废水除铊工艺技术方案

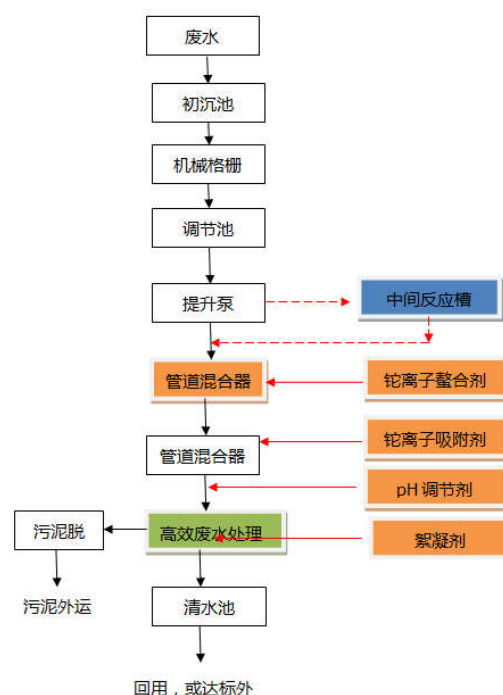
萍安钢铁工业废水铊离子处理技术方案分为两个区域, 分别根据各自的现有条件进行设计。

### 3.1 工业废水铊离子处理技术方案

#### 3.1.1 处理规模

320m<sup>3</sup>/h 一套, 360 m<sup>3</sup>/h 一套。

#### 3.1.2 工艺流程



### 3.1.3 设备设施

本方案在充分利用原有设备设施的基础上,适当增加铊离子处理设备,具体设备如下:

#### (1) 铊离子螯合剂储存、投加系统

储存罐:规格:20m<sup>3</sup>,材质:PE,加强,数量:2套,含磁翻板液位计。

钢结构雨棚:平面尺寸:12m×4m×8m

计量泵:规格:1500L/h,材质:过流部分PVC,耐腐蚀,数量:2套,变频控制投加。

#### (2) 阀门、管道、阀件。材质:PVC,数量:1套,

(3) 管道混合器。规格:DN300,材质:PVC,数量:1个。

#### (4) 铊离子吸附剂投加泵

储罐:规格:20m<sup>3</sup>,材质:PE,加强,数量:2套,含磁翻板液位计。

计量泵:规格:1500L/h,材质:过流部分PVC,耐腐蚀,数量:2套,变频控制投加。

#### (5) pH调节剂投加系统

石灰储罐:规格10m<sup>3</sup>,材质:碳钢防腐。

称重装置:误差5%。螺旋输送装置:配套。

溶解池:规格3m<sup>3</sup>,材质:碳钢防腐,配套搅拌装置。数量1只。

贮药池:规格4m<sup>3</sup>,材质:碳钢防腐,配套搅拌装置。数量1只。

投加泵:规格:1.5m<sup>3</sup>/h,H=35m,渣浆泵,变频投加。数量2台。

投加泵:规格:1.5m<sup>3</sup>/h,H=35m,渣浆泵,变频投加。数量2台。

PH在线监测仪 输出4—20mA,数量1套(配仪表箱)

超声波液位计 输出4—20mA,数量2套(配仪表箱)

配电箱:1800×800×400mm,2台(新增设备集中配电、变频控制箱)

PLC控制系统 数量:1套(采用西门子S—300编程)

#### (6) 过滤系统

规格:处理水量100m<sup>3</sup>/h,材质:碳钢防腐;数量:4套。配套管道、阀门、阀件等。

说明:应急阶段尽量利用现有工艺设施进行处理,今后

适当的时候再增加该系统。

### 3.1.4 增加的铊离子处理药剂

#### (1) 铊离子螯合剂

配制浓度:100%,原液投加,使用比例:2Kg/t废水。

#### (2) 铊离子吸附剂

配制浓度:10%,原液投加,使用比例:0.5Kg/t废水。

#### (3) 絮凝剂

规格型号:阴离子型PAM,分子量1800万。

配制浓度:0.3‰,使用比例:3ppm。

#### (4) 熟石灰

规格型号:氧化钙含量85%以上,细度:大于200目。

配制浓度:5%,使用比例:0.2Kg/t废水。

## 4 脱硫滤液除铊方案

### 4.1 对三套温式镁法脱硫设施的滤液各新建一套除铊应急处理设施

废水产生量:200m<sup>3</sup>/d,装置设计处理量为200m<sup>3</sup>/d。

设计处理后出水铊污染物≤2μg/L。

### 4.2 工艺流程阐述

烧碱脱硫喷淋液废水除铊应急治理装置如图所示。

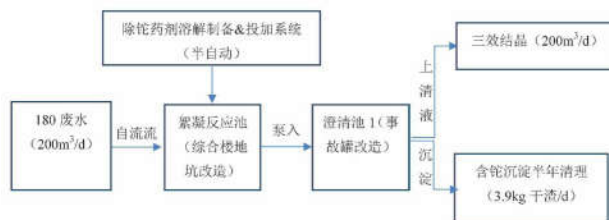


图1 烧碱脱硫喷淋液废水除铊应急处理工艺流程图

### 4.3 工艺流程简述及建设内容

板框机滤液自流进入综合楼地坑内,该综合楼地坑有搅拌机,起到了絮凝反应池的作用,除铊药剂和含铊废水在本池内进行絮凝反应。池体尺寸为L×B×H=3.5m×3.5m×4m,容积49m<sup>3</sup>,平均水力停留时间约4.9h,大于除铊药剂与含铊废水要求的20~30分钟反应时间。

废水絮凝反应后,泵入事故池内,事故池起到了澄清池的作用,含铊沉淀物在该池内进行固液分离,上清液为除铊液体,固相为含铊沉淀物。事故池尺寸为L×B×H=19m×16m×5.5m,容积1672m<sup>3</sup>,平均水力停留时间为167.2h,远远大于含铊沉淀所要求的12h。

## 5 除铊运行效果

除铊装置于2018年8月14日安装完毕后即投入运行,厂区污水站设置6台临时加药罐,除铊药剂按照10%水溶配比,根据污水站处理水量及污水中铊污染物含量定时定点有序投加,逐步去除废水系统中的铊污染物,经治理后,废水处理的清水池铊浓度降低至 $0.1\mu\text{g/L}$ 。

## 6 结语

萍安钢铁自2018年8月4日开始实施铊污染应急治理措施后,截止2018年8月18日,安源生产区废水处理站清水池、湘东生产区老区废水处理站清水池、湘东生产区新区

废水处理站清水池铊浓度分别达到 $0.007\mu\text{g/L}$ 、未检出、 $0.02\mu\text{g/L}$ ,萍水河省界金鱼石断面铊浓度已从最高 $0.31\mu\text{g/L}$ 降低至 $0.1\mu\text{g/L}$ ,湖南绿水三刀石断面水体铊浓度已达 $0.1\mu\text{g/L}$ 地表水水质指标要求。从8月16日起连续6天萍水河省界金鱼石断面铊浓度小于 $0.1\mu\text{g/L}$ ,8月23日生态环境部应急中心解除铊污染应急治理状态,除铊治理措施达到预期效果。

## 参考文献

- [1] 熊果,沈毅.钢铁企业铊污染的研究及防治对策[J].工业安全与环保,2015年第6期.
- [2] 马军军,韩正昌.含铊污染废水处理技术的现状及研究[J].环境与可持续发展,2017年第5期.