

含钒废水的处理现状及发展趋势

张清明¹,艾南山¹,徐 帅²,吴洪英³

(1.四川大学建筑与环境学院,四川成都,610065;2.黄河水资源保护科学研究所,河南郑州,450004;3.四川攀钢煤化工工厂,四川攀枝花,617022)

摘 要:介绍了国内外含钒废水中钒、铬和氟的处理现状和所采用的处理方法,并在此基础上探讨了含钒废水处理的发展趋势。

关键词:含钒废水;废水处理;处理技术

中图分类号:X703 **文献标识码:**A

钒是一种重要的合金元素,主要用于钢铁工业。含钒钢具有强度高、韧性大、耐磨性好等优点,因而广泛应用于机械、汽车、造船、铁路、桥梁等行业。钒在自然界分布很广,但钒的成矿条件非常复杂,通常伴生在钛磁铁矿、含钒热液矿脉、风化堆积残留矿、含钒铁矿、含钒磷矿等矿床中。目前无论采用哪种方法提取钒,其生产的废水和废渣中都会含有一定浓度的高价钒,并且在提钒生产中,硫酸铵、碳酸钠、硫酸钠、氯化钠和硫酸等化工原料的利用率低,因此产生的污染物种类多、毒性大、排放量大、危害重,在我国《污水综合排放标准》(GB 8978—1996 控制指标中,钒、铬、氟等有毒有害物质历来受到人们的关注。目前,对于含钒废水的处理主要集中在提取重金属钒、铬和处理高浓度氟废水这两方面。本文将从这两方面来研究含钒高浓度氟废水的处理现状及发展趋势。

1 含钒废水的处理现状

1.1 含钒废水中钒和铬的处理现状

目前,国内外研究了10余种治理含钒废水的方法,这些方法可分为四大基本类型,即物理法、化学法、物理化学法和生物法。物理法主要有硅藻土吸附法、活性炭吸附法等;化学法主要有铁屑(或硫酸亚铁)沉淀法、二氧化硫沉淀法、钒盐法等;物理化学法主要有离子交换法、TBP萃取法、反渗透法、电解法等;生物法主要有厌氧和好氧生物法。现在工业上对于含钒废水的处理大都采用化学沉淀法和离子交换法,其中主要包

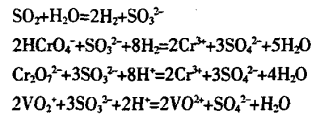
括铁屑(或硫酸亚铁)沉淀法、二氧化硫沉淀法和离子交换法。

1.1.1 铁屑(或硫酸亚铁)沉淀法

铁屑(或硫酸亚铁)沉淀法处理含钒废水包括还原和中和两个化学反应过程,即在还原过程中投加还原剂(铁屑或硫酸亚铁),使 V^{5+} 和 Cr^{6+} 分别还原成 V^{4+} 或 V^{3+} , Cr^{3+} ;在中和过程中投加CaO或NaOH,NaCO₃,从而使 Cr^{3+} , V^{4+} 或 V^{3+} 水体沉淀。目前该方法已经在工程上得到一定应用,如德国鲁奇公司、意大利艾姆科公司以及四川川投峨眉铁合金厂都在采用类似方法处理含钒废水。但此种废水处理易产生腐蚀钝化的现象,从而影响净水效果的稳定性,因此不少研究者提出了一些改进措施,欧阳玉祝和王继徽以废铁屑为原料,采用铁屑微电解—共沉淀法处理石煤矿空白焙烧法生产V₂O₅时产生的含钒废水;程正东采用粒铁滚磨法处理酸性含钒含铬废水,充分发挥腐蚀反应活性,从而稳定快速地去除了 Cr^{6+} 。

1.1.2 二氧化硫沉淀法

二氧化硫沉淀法主要是利用SO₂的还原性将 V^{5+} , Cr^{6+} 分别还原成 V^{4+} 和 Cr^{3+} ,其中SO₂一般取自废气,主要化学反应如下:



to-Average Power Ratio(PAR) Reduction Scheme for OFDM-CDMA Signals [J]. International Journal of Electronics and Communications, 2004(58): 142-146.

[16] Amin Mobasher, Amir Khandani. PAPR Reduction Using Integer Structures in OFDM Systems[J]. IEEE Vehicular Technology Conference, 2004, 60(1): 650-654.

[17] Hanna Bogucka. Performance and complexity of the modified method of PAPR reduction by the reference signal subtraction in OFDM systems[J]. Poznan University of Technology, 2002(12): 36.

[18] Ben Slimane S. Peak-to-average power ratio reduction of OFDM signals using pulse shaping[J]. Global Telecommunications Conference, 2000(3): 1412-1416.

[19] Tellado J. Peak to average power reduction for multicarrier modulation

[D]. San Francisco: Stanford Univ, 2000.

[20] 杨繁,李祥明,邢育军,等.利用交织法降低峰均比的方法[J].电视技术, 2004(7): 30-32.

[21] 房海东,杨知行,潘长勇.降低TDS-OFDM信号峰均比的方法[J].电视技术, 2005(1): 19-21.

[22] David A Wiegandt, Zhiqiang Wu, Carl R Nassar. High-Throughput, High-Performance OFDM via Pseudo-Orthogonal Carrier Interferometry Spreading Codes[J]. IEEE Transactions on Communications, 2003, 51(7): 1123-1134.

(责任编辑:王雅利)

第一作者简介:马 琴,女,1981年12月生,现为太原理工大学信息工程学院2004级在读硕士研究生,山西省太原市,030024.

Study on the Technologies of Reducing PAPR in OFDM System

MA Qin, WANG Hua-kui, ZHOU Zhi-ping

ABSTRACT: This paper introduces the definition of PAPR and its probability distribution, and expounds the traditional and new technologies of reducing PAPR.

KEY WORDS: OFDM; PAPR; reference signal subtraction

还原后的废水可用石灰水中和,也可用 NaOH、Na₂CO₃ 中和得到纯净的 Cr(OH)₃。目前,这种方法虽然存在工程实例应用,如德国伦堡堡电冶金公司以及中国锦州铁合金厂都曾采用此种方法处理沉钒废水,但还原剂 SO₂ 的来源问题严重限制了此种方法的实际应用范围。

1.1.3 离子交换法

离子交换树脂是一种含有活性基团的合成功能高分子材料,它是由交联的高分子共聚物引入不同性质离子交换基团而成。离子交换树脂具有交换、选择、吸附和催化等功能。使用强碱性季胺型离子交换树脂,从含多种杂质阳离子的水溶液中分离和回收钒,国内外早有报道。Taylor.M. J.C 概述了采用离子交换法从含低浓度钒溶液中回收钒的发展过程;Corigliano 研究了一种新的离子交换方法用于回收石油发电站固体残渣中酸液滤液里的钒;国内蒋韶华等采用国产强碱 201×4(717)苯乙烯型阴离子交换树脂,也进行了含钒废水回收 V₂O₅ 的试验。虽然离子交换法可回收钒、铬,处理效果也比较稳定,但其缺点是离子交换树脂用量较大,再生频繁,处理成本偏高。

1.2 高浓度钒废水处理现状

目前,国内外含钒废水经过处理后未见报道废水中的 NH₃-N 这一指标。由于含钒废水属于含有 Cr、V、Fe 等多种重金属离子的强酸性高浓度钒废水,硝化菌和反硝化菌的活性和繁殖受到抑制,因此对于此类钒废水主要采用物理法和化学法。其中物理法有反渗透、蒸馏;化学法有离子交换法、空气吹脱、化学沉淀法、折点氯化法、电渗析、电化学处理、催化裂解等。现在工业上大都采用空气吹脱法和化学沉淀法。

1.2.1 空气吹脱法

空气吹脱法是使水作为不连续相与空气接触,利用水中组分的实际浓度与平衡浓度之间的差异,使氨氮转移至气相而去除。废水中的氨氮通常以铵离子(NH₄⁺)和游离氨(NH₃)的状态保持平衡而存在(NH₄⁺+OH⁻→NH₃+H₂O),将废水 pH 值调节至碱性时,然后通过气液接触将废水中的游离氨吹脱至大气中。目前四川攀宏钒制品厂就是采用吹脱法来去除废水中的氨氮,但由于该法需不断鼓气、加碱调节 pH,因此处理费用较高。

1.2.2 化学沉淀法

化学沉淀法是通过向废水中投加某种化学药剂,使之与废水中的某些溶解性污染物发生反应,形成难溶盐沉淀下来,从而降低水中溶解性污染物浓度的方法。由于此法具有处理规模弹性大、氨氮可回收利用等突出优点,目前国内外许多学者都致力于这方面的研究,其热点就是磷酸镁铵沉淀法,即在含 NH₄⁺废水中投加 Mg²⁺和 PO₄³⁻,使之生成难溶性复盐 MgNH₄PO₄·6H₂O 结晶,再通过重力沉降,将其从废水中分离。Zdybiewska 研究了采用此法去除城市污水,焦化废水以及钒制品厂的最后剩余溶液中铵离子浓度低于 1 mg/L,处理效果显著。虽然分离得到的副产物磷酸镁铵可作为复合肥料使用,但由于其使用药剂量大,因此很少应用到工程实例中。

2 国内含钒废水工业处理现状

近年来,随着国家对环保问题的日益重视,对于工业企业污染治理的要求也越来越高,各种工业废水必须经严格处理达标后方能排放。目前,国内生产 V₂O₅ 或 V₂O₄ 的主要方法是钒渣提钒,以转炉钒渣为原料,采用钠化焙烧—水浸—酸性铵盐沉钒工艺,废水含钒、铬且呈酸性,其主要物化性质见表 1。

表 1 含钒废水主要物化性质

成分	V ⁵⁺	Cr ⁶⁺	SiO ₂	Fe	Ca	Na ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	悬浮物	pH
质量浓度/(mg/L)	40~110	40~110	200~300	2~5	65~220	40 000~72 000	18 000~32 000	70~100	2.5~3.0

根据《污水综合排放标准》GB 8978—1996 以及《钢铁工业水污染物排放标准》,含钒废水排放执行国家一级排放标准,有关污水排放控制指标为:pH 值 6~9,悬浮物(SS)<70 mg/L,Cr⁶⁺<0.5 mg/L,V⁵⁺<1.0 mg/L,化学需氧量(COD_{cr})<100 mg/L,氨氮(NH₃-N)<15 mg/L。在这些控制指标中,经过处理后废水中的钒、铬和 pH 易达到国家一级标准,但 NH₃-N、COD、SS 很难控制,SS 和 COD_{cr} 如采取措施还可以降低,但氨氮的处理难度特别大,国内现在还未见到有关含钒废水氨氮处理达标的报道。

含钒废水的氨氮处理达标问题,是目前国内钒制品厂废水处理所面临的一个非常棘手的问题。四川攀枝花攀宏钒制品厂为解决氨氮处理技术问题,通过科学试验并经多方论证比较,采用脱氨氮、蒸发浓缩两级处理技术(见图 1),脱氨氮效果得到很大的提高。

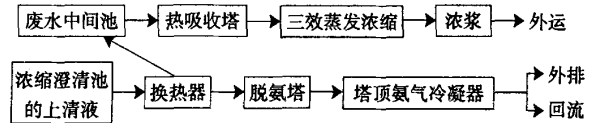


图 1 含钒废水脱氨氮、蒸发浓缩技术工艺流程图

3 含钒废水处理技术发展趋势

从目前含钒废水的处理现状来看,主要是以物理法和化学法为主,但此类方法的耗资大而且可能会造成二次污染,因此如何寻找一种新的处理技术,使得废水的处理成本减少且不会造成二次污染,成为研究者们亟待解决的问题。

近年来,采用生物法处理重金属废水越来越受到国内外学者的重视,许多微生物对于某些重金属都具有较高的耐活性,并且能在好氧或厌氧状态下将重金属还原,达到去除污染物的目的。现在国内有许多采用微生物处理金属废水的研究,如福建采用硫酸盐还原菌处理含铬(VI)废水,并探讨了其去除铬(VI)的最适宜工艺条件;李福德则介绍了 SR 复合功能菌处理电镀废水的机理、工艺流程、运行结果等情况,所以这些研究都显示生物法具有效率高、选择性强、吸附容量大、废水处理成本低等优点,且不会造成二次污染。

国外早有资料表明,在自然界中存在某些微生物能够进行钒降解,即将 V⁵⁺还原成 V⁴⁺。有两种假单胞菌属菌株(Pseudomonas strains)就已经被报道具有降解钒的能力,此外,沙雷菌(Shewanella oneidensis)也可以在厌氧条件下与乳酸盐、甲酸盐和丙酮酸盐共同作用,将 V⁵⁺还原成 V⁴⁺,并最终形成含 V⁴⁺的固体沉淀。可见从受钒废水污染的土壤中分离出具有较高耐钒性能的微生物并将其应用到含钒废水的治理中去,是含钒废水处理技术的发展趋势之一。

此外,当含钒废水中的重金属得到有效去除后,其仍是一种低碳高氨氮废水,而且废水中的碳多为无机碳源,采用传统的生物脱氮工艺不能保证足够的碳源,因此需研究开发一种新的低碳高氨氮生物脱氮工艺。

厌氧氨氧化工艺(anaerobic ammonium oxidation,简称 ANAMNOX 工艺)是由荷兰 Delft 大学 1990 年提出的一种新型脱氮工艺,是指在厌氧或缺氧条件下,厌氧氨氧化细菌以 NO₂⁻为电子受体,将 NH₄⁺直接氧化为 N₂的过程,它与传统的硝化反硝化脱氮工艺相比具有需氧量低、运行费用低和不需外加碳源等优点。目前国外在对 ANAMNOX 工艺的大规模污水处理厂的建设已经开始,国内的研究虽然还主要停留在菌种的驯化与反应器的启动阶段,离实际应用还有一段距离,但它为低碳高氨氮废水的治理指明了方向,因此研究 ANAMNOX 工艺用于处理含钒高浓度氨氮废水也成为含钒废水处理技术的一个重要发展趋势。

参考文献

- [1] 廖世明,柏谈论.国外钒冶金[J].北京冶金,1985(2):23-27.
- [2] 杨兴华.三氧化二钒废水处理设计[J].工业用水与废水,2002(1):43-44.
- [3] 歌阳玉祝,王继徽.铁屑微电解—共沉淀法处理含钒废水[J].化工环保,2002,22(3):165-168.
- [4] 程正东.连续处理酸性沉钒废水的研究[J].环境工程,1994(4):6-9.
- [5] 陈秀芳.离子交换法在废水处理中的应用[J].科技情报开发与经济,2004(7):148-155.
- [6] Taylor M J C, Green B R, Wythe J P, et al. Recovery of vanadium from waste solids and solution using an ion exchange process [J]. Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series,2000(5):221-226.
- [7] Corigliano F, Di Pasquale S, Primerano P, et al. Recovery of Vanadium from Solid Residues of Thermoelectric Power Plants.I. Process for Acid Attack, Oxidation and Separation on Cation Exchange Resins [J]. Rivista dei

反巡航导弹武器系统的发展趋势

赵林

(中北大学机电工程学院,山西太原,030051)

摘要:详细介绍了反巡航导弹的发展趋势,如发展多层拦截一体化的防空系统、发展低成本防御系统、用高功率强激光武器对付巡航导弹。

关键词:反巡航导弹;防御系统;探测器

中图分类号:TJ76 **文献标识码:**A

巡航导弹作为一种远程精确制导的高技术武器装备,已成为以“非接触远程精确打击”为主要特点的新作战思想的重要支柱,在高技术局部战争和军事冲突中发挥了重要的威慑和杀伤作用。随着巡航导弹技术的不断发展进步,同巡航导弹作斗争的防空武器和抗击理论也发生了重大变化。

1 反巡航导弹的发展趋势

1.1 发展多层拦截一体化的防空系统

反巡航导弹的最佳方案就是对敌地面、飞机、舰艇发射平台实施先发制人的攻击,使之不能发射,但要做到这一点难度极大。所以巡航导弹一旦升空,依距离远近实施多层拦截将是反巡航导弹的最有效手段。

多层防御将是拦截巡航导弹的最有效方法,外层由战斗机对来袭的

导弹进行消耗性攻击;中间层由空基探测器平台引导的地空导弹狙击漏防的巡航导弹;内层由近程地空导弹进行拦截。

美、俄等国除继续改进现有的防空导弹系统,增强反巡航导弹的能力以外,还将大力提高战斗机在反巡航导弹中的作用。主要途径是:第一,提高预警机雷达的灵敏度,并加装红外探测设备,以提高预警机对巡航导弹的探测距离和探测的可靠性,从而把战斗机引导到作战空域。第二,改进战斗机的下视下射雷达,并安装红外搜索与跟踪装置,以便在地面杂波干扰的情况下发现巡航导弹。第三,改进空空导弹的导引头和引信,使其能有效地对付巡航导弹。

改进的防空导弹系统可在反巡航导弹中发挥作用。试验证明,原来主要用于对付飞机的比较先进的防空导弹系统,如美国的MIM104爱国

Combustibili, 1983, 37(4/5): 126-130.

[8] 蒋薇华,张萍,申照全.从含钒废水中回收 V_2O_5 [J].环境保护,1994(1):41-44.

[9] 金彪,李广贺,张旭.吹脱技术净化石油污染地下水实验[J].环境科学,2000,21(4):102-105.

[10] 胡允良,张振成,瞿巍,等.制药废水的氨氮吹脱试验[J].工业水处理,1999,19(4):19-21.

[11] 钱易.环境保护与可持续发展[M].北京:高等教育出版社,2000:50-51.

[12] Zdybiewska M WKula B. Removal of ammonia nitrogen by the precipitation method, on the example of some selected waste waters[J]. Water Science and Technology, 1991,24(7):229-234.

[13] Stefanowicz, Tadeusz, Napieralska-Zaqozda, et al. Ammonium removal from waste solutions by precipitation of $MgNH_4PO_4$. I. Ammonium removal with use of commercial reagents [J]. Resources, Conservation and Recycling, 1992,6(4):329-337

[14] 瞿建国,申如香,徐伯兴.微生物法处理含铬(VI)废水的研究[J].化工环保,2005(1):1-4.

[15] 李福德.微生物治理电镀废水方法[J].电镀与精饰,2002(2):35-37.

[16] Bautista E M, Alexande M. Reduction of inorganic compounds by soil

microorganisms[J]. Soil Sci. Soc. Am, 1972, 36:918-920.

[17] Yurkova N A, Lyalikova N N. New vanadate-reducing facultative chemolithotrophic bacteria[J]. Microbiology, 1990, 59:672-677.

[18] Lyalikova N N, Yurkova N A. Role of micro-organisms in vanadium concentration and dispersion[J]. Geomicrob, 1992, 10:15-26.

[19] Yurkova N A, Lyalikova N N. Oxidation of molecular-hydrogen and carbon-monoxide by facultatively chemolithotrophic vanadate-reducing bacteria[J]. Microbiology, 1993, 62:367-370.

[20] Carpentier W, Sandra K, De Smet I, et al. Microbial Reduction and Precipitation of Vanadium by *Shewanella oneidensis* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(6):3636-3639.

[21] Mulder A, Van de Craaf A A, Robertson L A. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor [J]. FEMS Microbiology Ecology, 1995, 16:177-184.

[22] 徐海江,张仁志,韩恩山,等.厌氧氨氧化的研究进展[J].能源环境保护,2005,4(2):13-15.

(责任编辑:李敏)

第一作者简介:张清明,女,1983年3月生,现为四川大学建筑与环境学院环境工程系2004级硕士研究生,四川省成都市,610065.

The Present Situation and Developing Trends of the Treatment of Vanadium Containing Wastewater

ZHANG Qing-ming, AI Nan-shan, XU Shuai, WU Hong-ying

ABSTRACT: This paper introduces the present situation and methods of domestic and foreign the treatment of vanadium, chromium and ammonia nitrogen in vanadium containing wastewater, and based on this probes into the developing trends of the treatment of vanadium containing wastewater

KEY WORDS: vanadium containing wastewater; wastewater treatment; treatment technology