

# Application study of zero discharge process in treatment of chromium-containing wastewater from steel coating solution

Shahe Liu<sup>1</sup> Liansong Huang<sup>2</sup>

1. Wuhan Xinyuan Water Environment Engineering Co., Ltd., Wuhan, Hunan, 430000, China

2. Yangzijiang Cold Rolling Co., Ltd., of China Shagang Group, Suzhou, Jiangsu, 215625, China

## Abstract

Achieving zero discharge of chromium containing wastewater in the steel coating industry is the key to solving environmental bottlenecks and resource constraints. This article systematically studies the zero emission process chain that integrates pretreatment, deep chromium removal, efficient concentration, and end solidification. Through the verification of the Yangzijiang Cold Rolling Project at Shagang (with a scale of 480 m<sup>3</sup>/d), it is shown that the combination process of “chemical oxidation-reduction precipitation → advanced detoxification oxidation → contact oxidation biodegradation → nanofiltration membrane salt separation → high-pressure reverse osmosis → three effect evaporation crystallization” can achieve zero emissions throughout the entire process: the effluent reuse rate is  $\geq 97\%$ , the reuse water meets industrial reuse standards, and the leaching toxicity of chromium containing sludge after stabilization is lower than the national standard limit. Technical and economic analysis shows that the cost of treating one ton of water is about 28.5 yuan, and chromium resource recovery can reduce the overall cost by 18% -25%. Research has shown that qualitative resource utilization and multi-level barrier control are the core paths to achieve a balance between environmental and economic benefits.

## Keywords

chromium containing wastewater; Zero emissions; recycling; Salt crystallization; Evaporative solidification

## 钢铁涂层液含铬废水处理零排放工艺的应用研究

刘沙河<sup>1</sup> 黄连松<sup>2</sup>

1. 武汉新源水务环境工程有限公司, 中国·湖南 武汉 430000

2. 中国沙钢集团扬子江冷轧有限公司, 中国·江苏 苏州 215625

## 摘要

实现钢铁涂层行业含铬废水零排放是破解环保瓶颈与资源约束的关键。本文系统研究了集成预处理、深度除铬、高效浓缩与末端固化的零排放工艺链。通过沙钢扬子江冷轧工程实例验证（规模 480 m<sup>3</sup>/d），表明“化学氧化还原沉淀 → 高级解毒氧化 → 接触氧化生物降解 → 纳滤膜分盐 → 高压反渗透 → 三效蒸发结晶”组合工艺可实现全流程零排放：出水回用率 $\geq 97\%$ ，回用水满足工业回用标准，含铬污泥经稳定化后浸出毒性低于国家标准限值。技术经济分析显示吨水处理成本约 28.5 元，铬资源回收可降低综合成本 18%-25%。研究表明，分质资源化与多级屏障控制是实现环境效益与经济效益平衡的核心路径。

## 关键词

含铬废水；零排放；资源回收；分盐结晶；蒸发固化

## 1 引言

钢铁部件镀铬及铬酸盐钝化处理在提升产品性能的同

时，产生富含高毒性六价铬（Cr(VI)）的废水。传统处理技术虽能达标排放，但仍存在水资源浪费、铬资源流失及含铬危废处置难题。随着“水十条”、《工业废水循环利用实施方案》等政策推动，以及部分地区对重点企业强制零排放的要求，开发经济可行的含铬废水零排放（Zero Liquid Discharge, ZLD）技术势在必行。零排放核心目标在于废水深度处理并回用，溶解性固体转化为固态产物回收或安全处置。本文聚焦钢铁涂层行业，研究含铬废水零排放工艺集成、工程应用瓶颈与资源化路径，为行业绿色升级

【作者简介】刘沙河（1970-），男，硕士，高级工程师，从事环保水处理，膜分离材料的应用技术研究。

【作者简介】黄连松（1971-），男，本科，科长助理，从事冷轧生产机组（酸连轧、硅钢退火、普板、锡板和电镀锡）生产废水的排放收集及处理研究。

提供技术支撑。

## 2 废水特性及零排放核心挑战：

典型水质：Cr(VI)：5000-8000 mg/L，总溶解固体(TDS)：3000-15000 mg/L(以 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl 为主)，pH2-6，钙、镁含量 1200-3100mg/L，COD 含量 1100-1800mg/L 及含微量重金属(Ni、Zn)、油脂及表面活性剂。

零排放核心挑战：毒性污染物深度去除：Cr(VI) 需彻底还原去除并防止再氧化；高 COD 的降解与钙、镁离子去除问题：高盐废水高效浓缩；克服膜结垢与蒸发腐蚀问题；分质资源化：分离回收铬、钠盐及水资源；末端残渣安全处置：含铬浓缩物需惰性化处理以满足填埋或利用标准；成本可控性：降低能耗与化学药剂消耗。

## 3 零排放工艺链构建与关键技术：

### 3.1 预处理与深度除铬单元

#### 3.1.1 化学氧化还原沉淀（保障性铬离子去除）：

酸性条件（pH=2.5）下投加 NaHSO<sub>3</sub>（或 FeSO<sub>4</sub>）将 Cr(VI) 还原为 Cr(III)，碱性沉淀（pH=9.0）生成 Cr(OH)<sub>3</sub> 污泥，总铬去除率 >99.5%，优化方向：ORP 在线控制还原剂投加，减少药剂过量；复合絮凝剂（如 PFS+PAM）降低污泥含水率至 85% 以下。

#### 3.1.2 化学中和沉淀单元（钙、镁离子去除）

碱性条件（pH=9-11.5）下投加 NaCO<sub>3</sub>（或 NaHCO<sub>3</sub>）将钙镁离子碱性沉淀（pH=9.0）生成 CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub> 污泥，总钙、镁去除率 >99.8%。

### 3.2 解毒接触氧化生化单元（降解 COD）：

利用双氧水、臭氧等强氧化剂对废水中大分子有机物进行破链，再利用耐盐菌（芽杆菌、海鲜球菌、红菌等），在有氧的条件下进行生化，降解废水中 COD，使得上清液 COD 控制在 100mg/L 以下，后续串联生物滤池，利用有氧、

厌氧复合菌落，保证出水 COD 值小于 50mg/L。

### 3.3 膜浓缩与减量单元

#### 3.3.1 纳滤（NF）分盐：

利用 NF 膜对二价离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的高截留率(>95%)与一价离子(Cl<sup>-</sup>)部分透过特性，将废水分离为富硫酸钠(NF 浓水)与富氯化钠(NF 产水)两股水流 [2]。优势：为后续蒸发结晶获得高纯度单盐奠定基础，规避混盐处置难题。

#### 3.3.2 高压反渗透(HPRO)/碟管式反渗透(DTRO)：

对 NF 产水及部分 NF 浓水进行极限浓缩，将 TDS 提升至 15-20% 以上，产水回用于生产线（回用率 ≥75%）。关键：高效阻垢剂（如专用含磷聚合物）与定期化学清洗控制膜污染。

### 3.4 蒸发结晶与末端固化单元

高效节能蒸发技术（电能替代蒸汽），处理 NF 分离后的富盐水流（如富 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓水）。产出：蒸馏水（回用）与结晶盐浆。某工程显示，MVR 比多效蒸发节能 60% 以上 [3]。

分质结晶与盐资源化：通过控制结晶条件（温度、过饱和度），分别从富 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和富 NaCl 液中结晶出无水硫酸钠（元明粉）和氯化钠。

品质控制：结晶盐经洗涤、干燥，纯度可达 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ≥98%、NaCl ≥97.5%，满足《工业无水硫酸钠》（GB/T 6009-2014）等标准，可用于玻璃、印染等行业。

含铬污泥/残渣稳定化：化学还原沉淀单元产生的含铬污泥及蒸发残液（含少量未结晶重金属），采

用水泥固化、化学稳定化（如硫化钠+铁盐）或高温烧结（制备陶粒）等手段，降低铬浸出毒性。

达标保障：固化体满足《危险废物填埋污染控制标准》（GB 18598-2019）浸出限值（总铬 ≤4.5 mg/L，Cr(VI) ≤1.5 mg/L） [4]。

表 1 含铬废水零排放核心单元功能与目标

工艺单元	核心功能	关键指标 / 目标	资源化产品 / 去向
化学氧化还原沉淀	Cr(VI) 还原为 Cr(III) 并沉淀 去除	总铬去率 >99.5%，出水总铬 <1.5 mg/L	含铬污泥（待稳定化）
化学中和沉淀	钙、镁沉淀	总去除率 >99.0%	含钙镁污泥（作为建材 原料回收）
解毒接触氧化	降解 COD	COD <200mg/L	为后续工艺提供保障
生物滤池	再分解去除 COD	COD <50mg/L	为后续工艺提供保障
膜浓缩减量分离	深度浓缩减量	回收率 ≥75%，浓缩液 TDS >15%	高品质产水回用
蒸发结晶脱盐	结晶分离	蒸汽能耗 <40 kWh/t 水，结晶盐纯度 >98%	无水硫酸钠、氯化钠
稳定化 / 固化	无害化处理含 铬污泥及浓缩 残液	固化体铬浸出浓度 满足 GB 18598-2019	安全填埋或建材利用

## 4 工程案例分析：沙钢冷轧厂零排放项目：

项目规模： 废水处理量 480 m<sup>3</sup>/d, (20 吨 / 小时), 水源为含镀铬漂洗水、钝化废液等废水水质：总铬离子为 3-5 万 mg/L, 钙、镁离子 2000-2500mg/L, COD 为 3000mg/L (主要为丙烯酸树脂、有机清洗剂等), 氯离子 4000mg/L, PH1-2<sup>[5]</sup>。

工艺流程： 废水收集 → 氧化还原去铬装置 → 化学沉淀去钙镁装置 → 耐盐生物接触滤池 → 预处理超滤装置 → NF 分盐装置 → HPRO 浓缩 (产水回用) → 多效蒸发结晶 (分别处理 NF 浓水与 HPRO 浓水) → 结晶盐干燥包装 → 含铬污泥 / 残渣水泥固化。

运行效果：水资源回用： HPRO 产水 + 蒸发器蒸馏水, 总回用率 98%, 水质达到《城

市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923-2005)。

资源回收： 年回收工业级无水硫酸钠 (Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 、 NaCl) 混合物约 360 吨 / 年 (纯度 97.0%)。

末端固废： 污泥与蒸发残渣经水泥固化 (水泥： 废渣 =1:3), 浸出液总 铬 0.8 mg/L、Cr(VI) 未检出, 按一般固废填埋处置。

NF 分盐优化： 采用抗污染卷式 NF 膜, 结合在线电导监测实现 DS 与 LS 精准分离, 保障硫酸钠盐纯度。

蒸发器热力耦合： 将 HPRO 浓水热交换预热进料, 降低蒸发器蒸汽能耗 15%。

铬在线监测与反馈控制： 在离子交换出水设置 Cr(VI) 在线分析仪, 超标时自动切换备用并报警。

## 5 技术经济性分析与优化方向：

成本构成与敏感因素： 能源 (电、蒸汽) 约占 40-50%, 膜更换占 20-30%, 药剂与维护占 15-20%, 人工与折旧占 10-15%。降低能耗 (如选用高效 MVR、回收余热)、提升膜寿命、优化药剂投加是降本关键。

资源化价值驱动： 铬资源回用、工业盐销售收入可显著抵消运行成本。当 废水含铬量 >100 mg/L 且盐分高时, 资源化经济效益更显著。建立区域盐资源消 纳渠道是项目可持续性的保障。

高级氧化预处理： 臭氧高级氧化、耐盐降解有机物, 降低膜污染与蒸发发泡风险<sup>[6]</sup>。

高压反渗透技术： 利用高浓度汲取液实现低能耗预浓缩, 降低后续 RO/ 蒸发负荷。

铬渣材料化利用： 研究含铬污泥制备铬铁合金或铬系颜料, 实现高值化利用。

## 6 结语

本研究通过集成“预处理除铬、钙镁 - 耐盐生物接触滤池—膜法分盐与浓缩 减量—蒸发结晶固化”的工艺链, 成功实现了钢铁涂层含铬废水零排放与资源化 目标。工程实践表明： 化学还原沉淀结合化学沉淀可确保 Cr(VI)、钙、镁离子 深度净化；通过耐盐生物接触滤池解毒降解 COD；纳滤分盐与膜浓宿减量是实现 硫酸钠与氯化钠高品质回收的关键前置；多效蒸发结晶具有显著节能优势；末端 含铬固废经稳定化可达到安全处置要求。资源回收 (铬、盐、水) 显著提升项目 经济性。

## 参考文献

- [1] Zhao, Y. , et al. (2022). Resource recovery from chromium-containing wastewater by ion exchange and its reuse in the electroplating process. *Journal of Cleaner Production*, 380 , 134965. (铬资源回用经济性分析)
- [2] Li, R. , et al.(2023). Efficient separation of sulfate and chloride from high-salinity chromium-containing wastewater using nanofiltration: Performance and fouling control. *Desalination*, 558 ,116642.(纳滤分盐 最新研究)张宏亮,等.(2023).MVR 蒸发系统在电镀废水零排放中的应用与节 能分析. *水处理技术*,49(5),122-126.(国内 MVR 工程能耗数据)
- [3] Wang, Z. ,et al. (2024). Hybrid forward osmosis-membrane distillation for advanced oncentration of chromium-rich wastewater: Energy efficiency and mitigation of membrane fouling. *Chemical Engineering Journal*, 485 , 149982. (正渗透前沿应用)
- [4] Jiang, S. ,et al.(2024). Selective separation and recovery of sodium sulfate and sodium chloride from high-salinity wastewater by selective electrodialysis. *Separation and Purification Technology*,330 ,125330. (电驱动膜分盐研究)
- [5] 生态环境部.(2019).危险废物填埋污染控制标准 (GB 18598-2019) .
- [6] 国家发展改革委等.(2021).工业废水循环利用实施方案.(政策依据)