

试验研究

金属加工含磷废水的处理及水回用研究

刘 瑶

(浙江省玉环县环保局大麦屿环保所,浙江 玉环 317604)

摘要:以某金属加工企业废水为研究对象,考察了含磷废水回用工艺,即钙盐除磷和过滤的工艺条件,结果表明,废水 pH 调至 10.0~10.5, CaCl_2 投加浓度为 700~800 mg/L, PAC 投加浓度为 150~200 mg/L, 除磷系统沉淀出水 TP = 3~5 mg/L, 去除率可达 95%, 同时去除了废水中少量的重金属离子。沉淀池出水经过砂滤和炭滤后 TP < 3 mg/L, Zn^{2+} < 1 mg/L, Ni^{2+} < 0.8 mg/L, 水质优于回用水指标直接回用, 减少了排放。

关键词:含磷废水; 钙盐除磷; 多介质过滤; 水回用

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2014)06-0037-03

RESEARCH ON THE TREATMENT AND REUSE OF METAL PROCESSING WASTEWATER CONTAINING PHOSPHORUS

LIU Yao

(Zhejiang Province Yuhuan County Environmental Protection Bureau Damaiyu Environmental Protection, Zhejiang, Yuhuan 317604, China)

Abstract: Based on effluents of metal processing, the condition of phosphorus removal using calcium salt and water reusing had been studied. The research results showed that, optimum pH of phosphorus removal by calcium salt was 10.0 to 10.5, when the dosage of calcium salt was 700 to 800 mg/L, the dosage of PAC was 150 to 200 mg/L, TP of effluent from sedimentation tank was 3 to 5 mg/L, while the removal rate can reach up to 95%. Meanwhile, some metal ions were removed. Effluents of sedimentation tank were pumped to Sand filter and Carbon filter, the final phosphorus concentration was less than 3 mg/L, zinc ions was less than 1 mg/L, and nickel ions was less than 0.8 mg/L. It indicated that, quality of treated water was better than recycled index, discharged water was reduced.

Key words: Phosphorus wastewater; Phosphorus removal by calcium salt; Multi-media filter; Water reuse

近年来, 水体富营养化和重金属的污染一直成为焦点问题, 引起富营养化的主要元素是氮、磷, 重金属污染的种类相对较多。因此磷和重金属的去除成为保护水体环境的一个重要环节, 随着国家对环保的重视, 排放指标愈加严格, 国家鼓励相关企业中水回用和零排放。物化除磷技术主要是通过沉淀反应转换为不溶性的磷酸盐沉淀后去除, 混凝沉淀的方法也是工业去除重金属离子的

一种较为有效稳定的方法, 本文即是在物化除磷的同时除去废水中部分的锌离子和镍离子, 物化工艺后增加过滤工艺使出水满足回用指标达到零排放。

1 污水处理站概况

某金属加工企业污水处理站设计处理机械加工废水 320 t/d, 其污水来源主要是工件的加工除油、除锈、冲洗等。废水中含有一定量的磷酸根和

少量的重金属离子,由于出水要求能做到回用,故委托我单位设计处理方案进行处理以满足回用指标。设计进水、实际进水水质及排放标准见表1。

表1 设计进水、实际进水水质及回用指标

项目	COD _{cr}	Zn ²⁺	Ni ²⁺	TP	PH
设计进水	≤500	≤15	≤5	≤70	4~7
实际进水	400~500	≤10	≤2	50~100	3~6
回用标准	≤100	≤2	≤1	≤8	6~9

注:单位除 pH 外均为 mg/L

2 污水处理站的设计工艺^[1]

脱脂废水破乳预处理后汇入磷化废水,在含磷废水^[2]调节池中均质后泵至 pH 调节池调节反应 pH,通过混凝反应池的投加 CaCl₂、PAC、PAM 进行混凝反应后,进入沉淀池实现固液分离,沉淀池出水进入中间水池,经输送泵依次经过砂滤和炭滤过滤,进一步去除水中的悬浮固体、磷及重金属等杂质,最后调节 pH 达到回用水的指标后输送到车间补充回用。工艺流程图见图1所示。

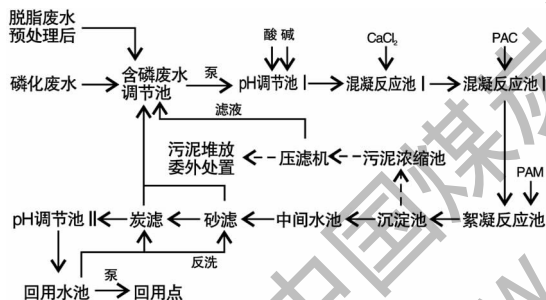


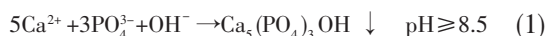
图1 污水处理流程

3 试验部分

3.1 试验原理

含磷调节池废水首先进入 pH 调节池 I,根据进水 pH 情况向 pH 调节池 I 中投加一定量的碱(或酸),调节至合适的除磷反应 pH 值,然后进入混凝反应池 I、II 混凝反应,在絮凝反应池中投加一定量助凝剂 PAM 进行絮凝沉淀,从沉淀池出来的废水经过砂滤和炭滤进一步去除杂质。

向混凝池中投加钙盐^[3],在沉析过程中,对于不溶解性的磷酸钙的形成起主要作用的不是 Ca²⁺,而是 OH⁻离子,因为随着 pH 值的提高,磷酸钙的溶解性降低,采用钙盐除磷要求的 pH 值为 8.5 以上。磷酸钙的形成是按反应式(1)进行的:



但在 pH 值为 8.5 到 10.5 的范围内除了会产生磷酸钙沉析外,还会产生碳酸钙,这也许会导致

在池壁或渠、管壁上结垢,反应式如式(2):



3.2 钙盐除磷试验

3.2.1 钙盐投加量^[4]对沉淀出水中总磷浓度的影响

取含磷调节池废水 1 000 mL 6 份 (TP=62.0 mg/L),CaCl₂ 的投加量分别为 400、500、600、700、800、900 mg/L,然后用 NaOH 调 pH=10.0~10.5,投加 200 mg/L PAC,搅拌反应一段时间后加入 30 mg/L PAM,絮凝反应后静置,取上清液检测 TP 浓度,结果如图2所示。

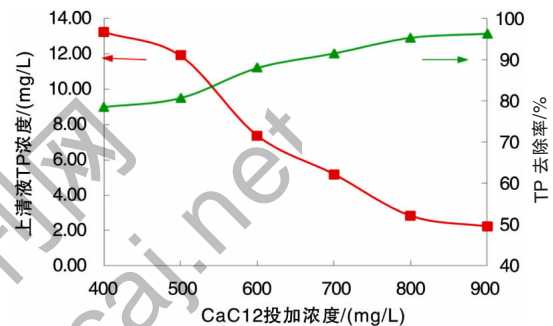


图2 钙盐投加量对沉淀出水的总磷浓度的影响

从图2中可以看出,在 pH=10.5 时,混凝池出水 TP 浓度随着 CaCl₂ 投加浓度的增大逐渐降低,当 CaCl₂ 投加浓度到 800 mg/L 时,混凝池出水 TP=2.82 mg/L,继续增大 CaCl₂ 投加量,出水总磷浓度下降不明显,因此对于该含磷废水水质,当 CaCl₂ 投加浓度为 700~800 mg/L 时,混凝反应的效果较好^[5,6]。

3.2.2 pH 值对沉淀出水中总磷浓度的影响

pH 作为混凝反应的重要影响因素,对金属离子的氢氧化物沉淀效果有较大的影响,在钙盐除磷的过程中,pH 直接影响沉淀的溶解性^[6],合适的 pH 能使出水中 TP 浓度降到较低的水平^[5]。试验以 pH 分别为 8.5、9、9.5、10、10.5 考察对沉淀出水的 TP 浓度的影响,CaCl₂ 投加浓度为 800 mg/L,PAC 投加浓度为 200 mg/L,PAM 投加浓度为 30 mg/L (含磷调节池废水 TP = 59.38 mg/L)。混凝反应后去沉淀池上清液检测 TP 浓度,结果如图3所示。

从图3.2中可以看出,pH 对混凝沉淀出水的影响较明显,随着 pH 值的升高,出水中 TP 浓度显著下降,根据前述的分析我们知道,pH 越高,羟基磷酸钙的溶解度越小,理论上 pH 越大,则出水 TP 浓度越低,但考虑实际工程需要大量的酸回调 pH 造成过高的成本投入,我们选择 pH=10.0~10.5。

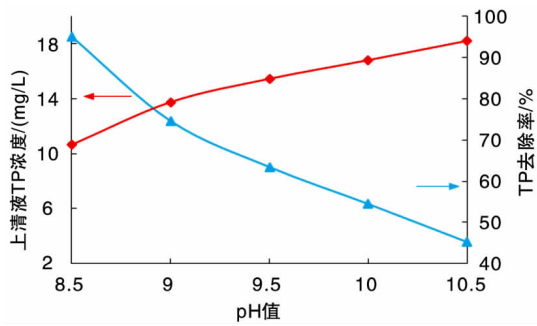


图 3 pH 值对沉淀出水的磷的浓度的影响

3.2.3 PAC 投加量对沉淀出水中总磷浓度的影响

PAC 是工程中常用的絮凝剂,其投加浓度对沉淀的絮凝效果有一定的影响。试验以投加浓度 50、100、150、200、250 mg/L 考察 PAC 投加浓度对出水 TP 浓度的影响, CaCl_2 投加浓度为 800 mg/L, pH 调至 10.5, PAM 投加浓度为 30 mg/L (含磷调节池废水 TP=68.29 mg/L)。混凝反应后去沉淀池上清液检测 TP 浓度,结果如图 4 所示。

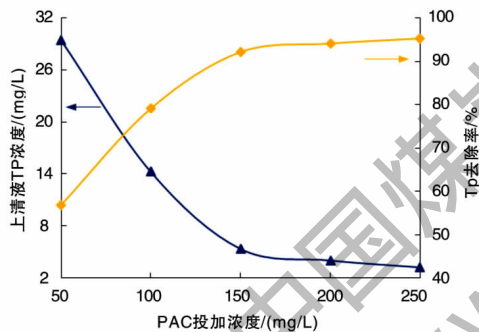


图 4 PAC 投加量对沉淀出水中总磷浓度的影响

从图 4 中可以看出, 较低的 PAC 投加量时, 上清液 TP 浓度较高, 说明投加 PAC 能有效提高混凝效果, 但是随着投加量的提高, 出水 TP 浓度变化幅度逐渐减小, 因此投加满足混凝需要的 PAC 的量即可, 本试验选择 PAC 投加量为 150~200 mg/L。

按照上述试验的加药量进行含磷废水调试运

行^[7], 即废水 pH 调至 10.0~10.5, CaCl_2 投加浓度为 700~800 mg/L, PAC 投加浓度为 150~200 mg/L, 除磷系统沉淀出水能达到较稳定的 TP 浓度, 约 3~5 mg/L, $\text{Zn}^{2+}<1$ mg/L, $\text{Ni}^{2+}<1$ mg/L, 沉淀池出水再经过砂滤和炭滤的进一步处理, 水质进一步改善, 最终回用水水质: TP<3 mg/L, $\text{Zn}^{2+}<1$ mg/L, $\text{Ni}^{2+}<0.8$ mg/L, 均优于回用水指标^[2]。

4 结论

(1) 针对该企业含磷废水, 钙盐除磷合适的 CaCl_2 的投加浓度为 700~800 mg/L, PAC 投加浓度为 150~200 mg/L, pH=10.0~10.5, PAM 投加浓度为 30 mg/L, 在该条件下总磷的去除率能达到 95%, 除磷效果显著, 且能去除一部分的重金属离子。

(2) 混凝沉淀后废水经砂滤和炭滤进一步处理, 过滤胶体、悬浮物、磷、重金属等杂质, 最终出水满足回用水指标实现该企业要求的含磷废水回用要求。

参考文献

- [1] W. Wesley Eckenfelder. Industrial Water Pollution Control (Third Edition)[M]. Mc Grail Hill, 北京: 清华大学出版社, 2002.
- [2] 张自杰. 废水处理理论与设计[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003.
- [3] 熊凤祥, 罗建中, 冯爱坤. 废水除磷技术与研究动态[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(10): 19-21.
- [4] 张继华. 化学沉淀法处理磷化废水[J]. 工业水处理, 2000, 20(5): 43-44.
- [5] 李昌耀, 胡敏捷, 吴洪锋. 石灰法处理磷化废水的试验研究[J]. 能源环境保护, 2006, 20(6): 26-28.
- [6] 周德坤, 徐大为, 巴思顿丁等. 石灰沉淀-活性炭吸附处理汽车涂装磷化废水[J]. 辽宁化工, 2011, 40(7): 674-676.
- [7] 徐国庆, 吴贵明, 满春升. 工业含磷废水处理的研究与应用[J]. 工业水处理, 2003, 23(12): 76-78.