

综述与专论

酸洗磷化废水的处理与资源化回收

叶细首¹, 柴少龙¹, 富潇彬¹, 罗伟锋¹, 甄小青²

(1. 煤科集团杭州环保研究院有限公司, 杭州 311201; 2. 杭州市萧山区环境保护局, 杭州 311200)

摘要:在机械加工生产中, 酸洗磷化工艺作为一种金属保护工艺较为常见, 具有增强抗腐蚀、耐氧化的效用, 而且能促进金属涂装, 具有较为重要的价值。但是经过酸洗磷化工艺后, 必然会产生大量含酸、碱、重金属离子及磷化物的废水, 容易对环境造成污染。本文以江苏某铸造公司为例, 从废水来源、处理原理、经济效益等方面详细介绍污水站的设计。经过调试, 出水满足当地纳管要求, 系统运行稳定, 操作方便。

关键词:酸洗磷化废水; 来源; 原理; 回收

中图分类号: TQ340.68 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2015)01-0009-03

PICKLING AND PHOSPHATING WASTEWATER TREATMENT AND RESOURCE RECYCLING

YE Xi-shou¹, CHAI Shao-long¹, FU Xiao-bin¹, LOU Wei-feng¹, ZHEN Xiao-qing²

(Hangzhou institute for environment protection, China Coal Research Institute,
Hangzhou 311201)

Abstract: In the process of mechanical production, pickling and phosphating process, as a kind of metal protection technology is relatively common and enhances corrosion resistance and oxidation resistance of the utility, also can promote the metal coating, thus it has a very important value. But after pickling and phosphating process, large amounts of waste water containing acid, alkali, heavy metal ions will be produced and easy to cause pollution to the environment. After debugging, the effluent meet local nanotubes requirements, the system is running stable, easy operation.

Key words: Pickling and phosphating wastewater; Source; Principle; Recycling

1 概述

江苏某铸造公司, 新建冷拔车间表面处理设施, 投产后每天产生约 500 吨脱脂、酸洗、磷化废水, 废水严格按照“清污分流, 分而治之”的原则, 充分考虑废水治理和水资源的回收利用, 设计外排废水排放标准中总锌、镍、总磷和 COD 执行当地市政污水处理厂纳管标准。同时大力开展废水回用, 促进工业经济真正可持续发展。

本文对废水处理工艺做详细介绍。

2 设计水质水量

2.1 废水来源

2.1.1 脱脂废水

脱脂(除油)废水的主要成分是脱脂剂和从金属构件表面脱除下来的油污。常用的脱脂剂有两种: 一种是碱性皂化除油剂, 主要含 NaOH、Na₂CO₃、Na₃PO₄^[1]; 另一种是乳化除油剂, 主要含乳化剂、洗涤剂之类的表面活性剂。脱脂废水呈碱性, 含有油脂、乳化剂、润湿剂、分散剂、洗涤剂等有机物质, COD_{Cr} 较高, 一般在 1 000 mg/L 以上,

采用常规的混凝沉淀处理无法达到排放标准。

2.1.2 酸洗废水

酸洗综合废水来自酸蚀、碱蚀、中和、氧化、封孔等工序。酸蚀、碱蚀、中和废水的主要成分是酸和碱,悬浮物较多,COD_{Cr} 较低,含有大量铁离子;氧化工序常用化学氧化和电化学氧化,排出的废水主要含硫酸或草酸及少量有机物,呈酸性,COD_{Cr} 不是很高。

2.1.3 磷化废水

根据使用的磷化剂成分,磷化废水含有大量酸性物质、磷酸盐及 Zn²⁺、Ni⁺等重金属离子。磷酸盐主要以 PO₄³⁻、HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻形式出现,水质成分相对简单,通过碱性条件下的混凝沉淀处理后可达标排放。

2.2 水质水量

废水处理站按照废水量为 480 m³/d 进行设计和施工。

根据清污分流、分质收集、分质处理、分质回收的“四分”原则,拟将公司废水分为三大类,根据当地环保要求,设计外排废水排放标准中总锌、总镍、总磷和 COD 执行当地市政污水处理厂纳管标准。水质分类详见表 1。

表 1 设计进水水质一览

废水种类	pH 表	总磷	总锌	总 Ni	COD	Fe
脱脂废水	7~10	≤50	-	-	≤500	-
酸洗废水	1~1.5	-	-	-	≤200	≤800
含磷废水	3~9	≤100	≤10	≤2	≤500	-
纳管标准	6~9	≤8	≤2	≤1	≤500	-

以上单位均为 mg/L,除 pH 无量纲外

3 工艺流程

3.1 脱脂废水

主要为脱脂工艺产生的清洗废水,该类废水呈碱性,含有一定浓度的石油类有机物及磷酸盐,本项目对该废水先进行隔油处理,然后提升至破乳反应槽,加酸调节 pH4.5~5,同时投加 PAC 与 CaCl₂,降低水质的 ζ 电位值,达到破坏其稳定状态,起到破乳的作用。失稳后的废水中通入空气产生气泡,水中的一些细小悬浮油珠或固定颗粒附着在气泡上,随气泡上浮至水面被刮除,从而完成固、液分离^[2]。预处理后的废水与含磷废水进行混合处理,进一步去除废水中的磷酸盐。脱脂废水处理工艺如图 1 所示。

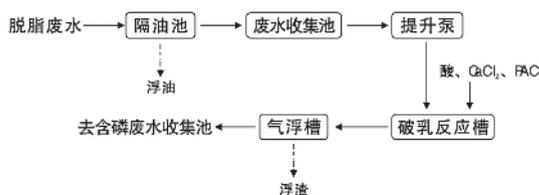


图 1 脱脂废水处理工艺框图

3.2 酸洗废水

主要为酸洗工艺产生的清洗废水,该类废水呈强酸性,含有一定浓度的铁,且主要以 Fe²⁺形式存在,铁金属元素在没有被络和或复合的离子状态的情况下,调节 pH 到一定的值时,其生成氢氧化物的溶解度达到最低,几乎全部的 Fe²⁺和 Fe³⁺以固体氢氧化物的形态存在。因此会有很好的固液分离效果。

在不同 pH 值状态下 Fe²⁺、Fe³⁺、Zn²⁺的溶解度曲线^[3]。如图 2 所示。

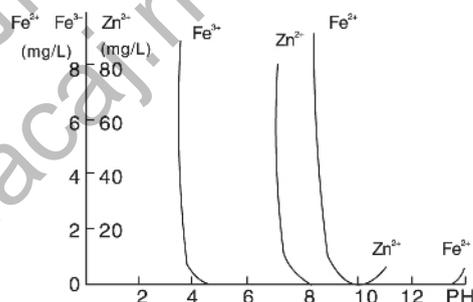
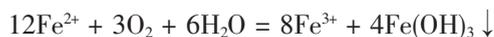


图 2 Fe²⁺、Fe³⁺、Zn²⁺溶解度曲线

从图 2 可以看出二价铁在 pH 大于 9.7 以上形成完全沉淀,三价铁在 pH 大于 4.1 形成完全沉淀,故先将二价铁氧化为三价铁后进行沉淀,处理效果较好,同时节约酸碱药剂用量。在充分充氧的条件下,发生如下反应:



在 pH 碱性条件下,有利于上述反应的发生。

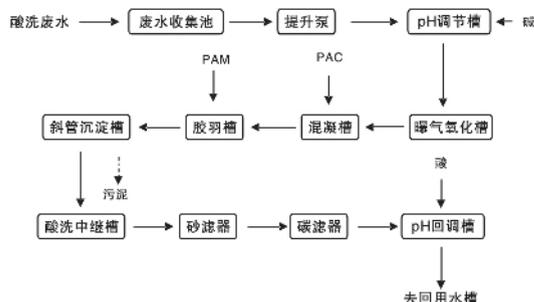


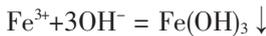
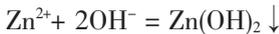
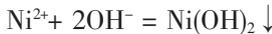
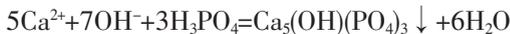
图 3 酸洗废水处理工艺框图

本项目中先加碱调 pH9.5 左右,进行曝气充氧,将 Fe²⁺氧化成 Fe³⁺,再投入一定量的 PAC 进行混凝反应,同时投加高分子助凝剂 PAM 进行胶羽。再通过电中和、吸附架桥、网捕及共沉淀的作

用下, Fe^{3+} 形成 $Fe(OH)_3$ 沉淀去除, 通过锰砂过滤、活性炭过滤后, 进一步去除废水中残留的 Fe 及悬浮物、有机物, 满足回用要求。酸洗废水处理工艺如图 3 所示。

3.3 含磷废水

含磷废水主要为磷化工艺产生的废水, 含有一定浓度的磷酸盐, 需单独处理, 根据这类废水污染源及水质特征, 采用碱+钙盐+絮凝剂的化学除磷工艺处理该类废水, 有研究表明, 随着 pH 值增加反应愈完全, 当 pH 值在 10.5 左右才能使沉淀中所形成的磷酸钙溶解度降到较低的水平^[4]。通过加碱提高 pH 值 10.5 左右, 再投加 $CaCl_2$ 使钙离子与 PO_4^{3-} 反应生成溶度积非常小的羟基磷酸钙沉淀而去除磷酸盐, 废水中所含铁盐、镍、锌等污染物, 在此 pH 条件下也形成氢氧化物去除, 其反应原理:



钙离子不仅有上述羟基钙化作用, 而且过量的 $CaCl_2$ 将形成 $Ca(OH)_2$ 一定程度上可作混凝剂, 还起到凝聚吸附作用, 再投加高分子助凝剂 PAM 进行胶羽, 将加快沉淀速度, 提高处理效果。

经化学除磷处理后, 废水进入砂滤器及活性炭过滤器处理, 去除废水中残留的悬浮物后, 进行回用。含磷废水处理工艺如图 4 所示。

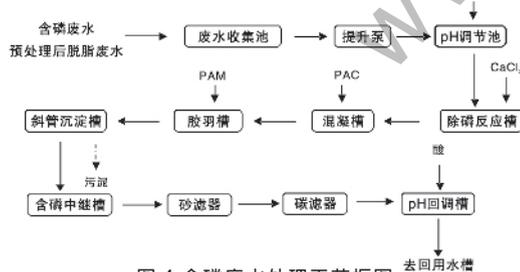


图 4 含磷废水处理工艺框图

4 主要构筑物

(1) 脱脂废水收集池: 主要用于储存脱脂废水, 调节水量和水质, 保证系统稳定运行。脱脂废水收集池前段设计成隔油池, 将废水中悬浮油去除, 减轻后续系统的负荷冲击。尺寸为(长×宽×高)4.9×3.4×4.7m, 钢筋混泥土结构, 防腐处理。

(2) 含磷废水收集池: 主要用于调节含磷废水量和水质, 保证系统稳定运行。尺寸为(长×宽×

高)4.9×3.4×4.7 m, 钢筋混泥土结构, 防腐处理。

(3) 酸洗废水收集池: 主要用于调节酸洗废水量和水质, 保证系统稳定运行。尺寸为(长×宽×高)4.9×3.4×4.7m, 钢筋混泥土结构, 防腐处理。

5 水质分析

经过一个多月的调试, 出水达标, 连续运行三个多月, 取样分析, 结果如表 2 所示。

表 2 污水站进出水水质报告

废水种类	pH	总磷	总锌	总 Ni	COD
脱脂废水	8.65	16.4	-	-	465
含磷废水	5.45	23.5	3.4	1.1	378
含磷废水出水	7.64	<0.01	<0.05	<0.01	18.5
酸洗废水	1.43	-	-	-	186
酸洗废水出水	6.32	0.03	0.37	0.06	18.5

以上单位除 pH 无量纲外均为 mg/L。

由表 2 可以看出, 本系统对磷和 COD 具有很高的去除效果, 达 96 % 以上。

6 经济分析

6.1 运行成本

通过几个月的运行, 分析得出本系统的处理成本为 3.62 元/ m^3 , 如表 3 所示。

表 3 水处理运行费用

名称	电费	药剂费	人工费	耗材更换费	合计
费用	1.24	1.8	0.45	0.13	3.62

表中费用单位为元/ m^3

污水站的日处理量为 480 m^3/d 。年平均生产日按 330 d/a, 处理单价按 3.62 元/ m^3 计算, 每年污水站的运行费用为 480 $m^3/h \times 330 d \times 3.62$ 元/ m^3 = 57.3 万元/a。

6.2 经济效益

(1) 回用水费用: 经过处理后的清水可回用至酸洗磷化线作为补充水使用, 经几个月的实践, 当连续循环使用 3 个月后, 废水中的盐分累积会对产品产生影响时, 处理达标后纳管排放, 综合水回用率可以达到 90 %。自来水费用为 4 元/t, 则每年可节约的水费用为: 480 $m^3/d \times 90\% \times 330 d \times 4$ 元/t = 57 万元。

(2) 减少排污费用: 当地污水纳管征收标准为不含氮磷为 2 元/ m^3 , 含氮磷为 15 元/ m^3 废水经过处理后 90 % 回用, 另外达标排放。每年可减少排污费用为 320 $m^3/d \times 90\% \times 330 d \times 15$ 元/ m^3 + 160 $m^3/d \times 90\% \times 330 d \times 2$ 元/ m^3 = 152 万元。

(下转第 3 页)

159 和 89 mg/g。吸附染料的可能机理是离子交换和化学吸附。

1.3 椰子为基础的生物吸附剂从水中去除酚类污染物

Hameed 等研究者^[8]评估了以椰壳为基础的活性炭对 2,4,6-三氯苯酚(TCP)的吸附能力,发现随着初始 TCP 浓度和搅拌时间的增加吸附力增强,且酸性 pH 范围更利于吸附 TCP。这个过程的吸附动力学遵循假二级动力学模型,吸附过程由化学吸附控制。初始 TCP 浓度为 100 mg/L,在 pH = 2 时 TCP 去除率达到最大(92.93 %)。

用椰壳制备的活性炭可用于吸附除去对氯苯酚(PCP)和 2,4,6-三氯苯酚。用 KOH 制备的椰壳活性炭(CSAC)显示出高表面积和最佳的吸附能力。在优化的条件下,该活性炭对 PCP 和 TCP 分别显示出 99.9 %和 99.8 %的去除率;然而商业活性炭对 PCP 和 TCP 只有 97.7 %和 95.5 %的去除率。对于两种活性炭移除 PCP 和 TCP 最理想的 pH 为 2±0.5,在这个 pH 下对氯酚类化合物显示出最佳去除率。吸附遵循假二级动力学模型。酸性 pH 有利于两种氯酚的吸附。该吸附属于化学吸附。

1.4 椰子为基础的生物吸附剂从水中去除放射性元素

一种由椰纤维(CP)制备的新型吸附剂可用于移除水中的放射性元素 U⁶⁺。该吸附剂(PGCP-COOH)在链末端带有羧酸官能团。使用过二硫酸钾和硫代硫酸钠作为氧化还原剂,甲叉双丙烯酰

胺为交联剂,把聚甲基丙烯酸羟乙酯接到 CP 上,可制得该吸附剂,其在 pH 为 4.0~6.0 范围内达到最大吸附量。对 U⁶⁺的最大吸附量为 109.6 mg/g。其吸附遵循假一级动力学模型,是放热反应,并且随着离子强度的增加 U⁶⁺吸附量降低。被吸附剂吸附的 U⁶⁺可用 0.1M 的 HCl 有效脱附(脱附率约为 96.2±3.3 %),因此该吸附剂可循环使用(至少可循环使用四次),并且没有明显的容量损失。

2 结论

使用椰子为基础的生物吸附剂可用以去除水和废水中的各种污染物,并表现出优良的特性,比如对许多污染物有出色的吸附能力而且这些吸附材料低成本、无毒、有好的生物相容性。

参考文献

- [1]Pontius F. W., Water Quality and Treatment 4th Edn. New York: McGraw-Hill Inc.; 1990.
- [2]Faust S. D., Aly O. M., Adsorption Process for Water Treatment. Stoneham: Butterworths Publishers; 1987.
- [3]Ahmad R., Hasany S. M., Chaudhary M. H., Adsorpt Sci Technol 2005;23:467.
- [4]Mohan D., Singh K. P., Singh V. K., J Hazard Mater 2006;B135: 280.
- [5]Selvi K., Pattabhi S., Kadirvelu K., Bioresour Technol 2001;80:87.
- [6]Kadirvelu K., Palanival M., Kalpana R., Rajeswari S., Bioresour Technol 2000;74:263.
- [7]Namasivayam C., Kumar M. D., Selvi K., Begum R. A., Vanathi T., Yamuna R. T., Biomass Bioenergy 2001;21:477.
- [8]Hameed B. H., Tan I. A. W., Ahmad A. L., Chem Eng J 2008;144: 235.

(上接第 11 页)

7 结语

(1)江苏某铸造公司排放的酸洗磷化废水根据清污分流、分质收集、分质处理、分质回收的"四分"原则,采用上述的处理方法处理,其出水符合当地的纳管要求,磷和 COD 具有很高的去除效果,达 96 %以上。

(2)整个污水处理系统工艺清晰、简单、运行稳定、处理成本低、操作方便,具有良好的示范和

推广作用。

参考文献

- [1]董宇,王秀慧.工装表面处理前处理工艺的研究[J].装备制造技术,2013(7):63-65.
- [2]陈泉源,张泾生,朱凌云.新型气浮设备的原理及其特点[J].矿冶工程,2005,25(1):20-22.
- [3]徐亮,赵川圭,朱红力.工业酸洗废水处理[J].工厂建设与设计,1993,2:39-42.
- [4]申柠,魏用宁,杨顺生.汽车磷化废水的处理工艺研究[J].环境科学与管理,2007,32(9):115-117.