锰系磷化废水除锰试验研究*

樊俊珍[1],贾 生[2],卢 萍[1]

(1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司钢管公司,内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司薄板坯连铸连轧厂,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 文章通过对石灰法除锰和氧化除锰进行对比试验研究,筛选最佳的工艺条件。试验结果表明:对于锰系磷化废液,氧化法除锰效率可达99.96%,处理后的出水锰含量小于2 mg/L,达到国家相关标准规定的一级排放要求。

关键词: 除锰;石灰法;芬顿氧化
中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2019)04-0084-02
DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.04.023

Experimental Study on Manganese Removal of Mn-phosphatizing Waste Water

Fan Jun-zhen[1], *Jia Sheng*[2], *Lu Ping*[1]

(1. *Steel Tube Co. of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
2. *CSP Plant of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In the paper, the experimental study for comparing the Mn removal methods of lime-base process and oxidation to select the optimal technological conditions is introduced. The experimental results showed that the efficiency of Mn removal with oxidation for Mn-phosphatizing waste water could reach up to 99.96%, the content of Mn in the water after treatment was less than 2 mg/L, which could meet the first class emission standard of the related national standard.

Key words: Mn removal; lime-base process; Fenton oxidation

水中含有较高的锰则会降低产品的色泽,影响食品的色、香、味,导致生产设备出现故障,降低管道的通水能力,会对周边的土壤及生态环境造成危害,过量锰的摄入会引起动物和植物中毒,主要表现为对人和动物的神经系统产生毒害。钢管公司石油管加工部磷化液磷化废液总磷含量极高,而锰含量也比较高,属重金属、无机盐含量都比较高的废水,处理难度特别大。Mn^{2+}在中性条件下的氧化速率很慢,一般来说,在pH值>7.0时,地下水中Mn^{2+}的氧化要比Fe^{2+}慢得多,因而水中锰的去除比铁要困难得多。在pH值>9.0时,Mn^{2+}的氧化速率才明显加快,溶解氧才能迅速地将Mn^{2+}氧化成MnO_2析出,因而常通过投加碱性物质提高水的pH值或氧化法[1]即投加强氧化剂加快Mn^{2+}氧化速率的化学方法除锰。

1 试验目的

磷化液使用一定周期后会产生磷化废液。磷化废液主要特征:总磷含量9 000 mg/L左右,Mn^{2+}含量达到3 000 mg/L左右,pH值为2~3;排量

* 收稿日期:2019-06-01
作者简介:樊俊珍(1984-),女,内蒙古乌兰察布市人,环保工程师,主要从事废水处理和磷化。

2 m^3/月。属于高浓度，小水量的废水。

本文通过对石灰法除锰和氧化法除锰进行深入研究，制定合理的除锰工艺，从去除效率及泥水分离两方面考虑，筛选适宜除锰试剂，确定适宜加药量，同时确定合适的工艺条件。将磷化废液中的 Mn^{2+} 降低到与磷化清洗液相当，为磷化废液处理后归入磷化清洗液一并处理提供条件。

2　试验内容及结果讨论

试验药剂：$FeSO_4$(AR)、H_2O_2，Ca(OH)$_2$(AR)、NaOH(AR)

2.1　石灰法除锰

2.1.1　试验方法及过程

取试验用水 1 L；定量加入石灰，用 NaOH 调节 pH 值，然后加入聚丙烯酰胺(PAM)，加药量为 50 mg/L。混凝试验搅拌仪设定搅拌速度为快速搅拌 1 min，搅拌转速为 120 r/min，慢速搅拌 10 min，搅拌转速为 40 r/min；混凝搅拌反应停止后静置沉淀 10 min，取上清液化验分析。反应过程如下[2]：

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$Mn^{2+} + Ca(OH)_2 = Mn(OH)_2\downarrow + Ca^{2+}$$

2.1.2　试验结果分析

(1) pH 的影响。pH 值对石灰法除锰的影响很大，首先需要确定合适的 pH 值，故固定石灰的加入量为 10 g/L，用 NaOH 调节 pH 值范围为 6～12，探究石灰加入量相同的情况下 pH 值大小与 Mn^{2+} 去除率的关系。由图 1 试验结果可以看出，随着 pH 值升高锰的去除效率持续加大，当 pH 值增大到 10 以上时，锰离子的去除效率增加不明显，故最佳 pH 值为 10。

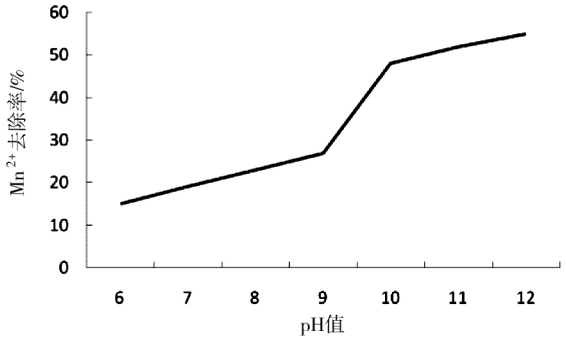


图 1　pH 值与 Mn^{2+} 去除率关系

(2) 加入量的影响。入水 Mn^{2+} 的浓度为 2 873 mg/L，在 pH 值为 10 时，加药量分别为 5 g/L、10 g/L、15 g/L、20 g/L 条件下，锰离子的浓度和去除率见表 1。由表 1 可以看出，加入石灰对 Mn^{2+} 的去除效率不是很好。加入量较小时，去除效率不高，加入量提高，去除效率有所提高。同时试验过程中发现加药量提高后，沉淀效果不好，泥水不易分离。其主要原因是磷化废水中不仅含锰量极大，含磷量也非常高，磷对石灰法除锰干扰很大，石灰法除锰效果不好。

表 1　石灰加药量与 Mn^{2+} 去除率关系

指标	石灰加药量/(g·L^{-1})			
	5	10	15	20
Mn^{2+}/(mg·L^{-1})	1 953.64	1 522.69	976.82	718.25
锰去除率/%	32	47	66	75

2.2　氧化法除锰

氧化法除锰常用氧化剂有高锰酸钾、二氧化氯、氯气，上述氧化剂成本较高，适合实验室使用。芬顿试剂是 Fe^{2+} 与 H_2O_2 共同组成的氧化体系，H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下，通过链式反应产生氧化性极强的羟基自由基，是一种很强的氧化体系，其氧化性仅次于氟。选用芬顿试剂对磷化废液进行除锰的试验研究。

本文通过正交实验，在 H_2O_2 和 Fe^{2+} 摩尔比分别是 1∶1、2∶1、3∶1、4∶1、5∶1、6∶1、7∶1 的情况下，芬顿试剂用量对锰的去除效率进行研究，研究结果见图 2。

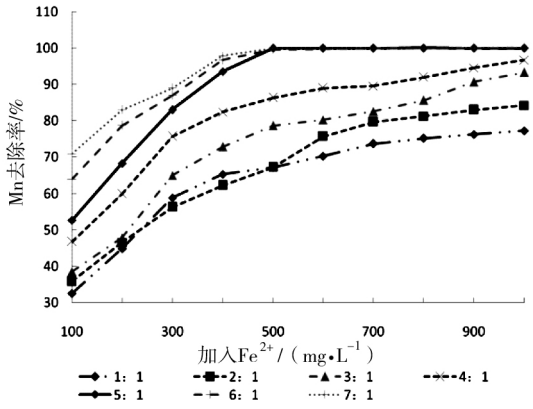


图 2　H_2O_2 和 Fe^{2+} 不同摩尔比情况下芬顿试剂用量对除锰效果的影响

(下转第 92 页)

头连接强度最直接的因素是钢管的内径。为保证套管接头连接强度符合标准要求，应该控制钢管内径不小于公差尺寸时的钢管内径。

4 结论

(1) 圆螺纹锥度在符合标准公差的情况下对连接强度影响程度很小。

(2) 螺纹锥度从设计值变到最大值的过程中，连接强度明显下降。设定锥度内控标准时应将锥度最大值加严控制。

(3) 钢管外径不变的情况下，接头连接强度与壁厚呈正相关。设定壁厚公差时应加严控制壁厚负偏差。

(4) 钢管壁厚不变的情况下，接头连接强度与外径呈负相关。设定外径公差时应加严控制外径负偏差。

(5) 钢管内径不变的情况下，外径小于公称直径时，外径和接头连接强度呈正相关，外径大于公称直径时，外径的增加对接头连接强度提升不明显。

(6) 钢管内径是影响接头连接强度的直接因素，为保证接头连接强度，外径和壁厚的控制原则为要保证内径不大于公称内径。

参 考 文 献

[1] API SPEC 5CT，套管和油管规范[S].

[2] API SPEC 5B，套管、油管和管线管螺纹的加工、测量和检验规范[S].

[3] API RP 5C3，石油和天然气工业套管、油管、钻杆和作为套管或油管使用的管线管性能用公式和计算[S].

(上接第85页)

由图2可以看出，H_2O_2 和 Fe^{2+} 摩尔比越高，芬顿氧化除锰的效率越好，在 H_2O_2 和 Fe^{2+} 摩尔比为5:1时，同时加入 Fe^{2+} 500 mg/L，其除锰效率为99.96%，此时锰的去除效率最高，此时锰含量已达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)[3]中的一级排放标准。

3 结论

(1) 石灰法除锰pH值升高锰的去除效率持续加大，增大到10以上时，去除效率增加不明显，故最佳pH值为10。

(2) 石灰法除锰，加入石灰量较小时，除锰效率不高，加入量提高，去除效率有所提高，但沉淀效果不好，泥水不易分离，故石灰法除锰不适用。

(3) 芬顿氧化除锰试验，氧化条件为 H_2O_2 和 Fe^{2+} 摩尔比为5:1，Fe^{2+} 适宜加药量为500 mg/L，除锰效果为99.96%，此时锰含量已达到国家标准规定的一级排放要求。

参 考 文 献

[1] 唐朝春. 地下水除铁除锰技术与应用的研究进展[J]. 大众科技，2016，33(1)：136－140.

[2] 项秀红. 电解金属锰厂含锰废水的处理[J]. 中国锰业，1988，(1)：39－42.

[3] GB 8978—1996，污水综合排放标准[S].