磷化废水除磷工艺试验研究

田 颖[1],樊俊珍[2],王 雨[1]

(1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心,内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司钢管公司,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 某钢管公司接箍生产线产生的磷化废水磷含量较高,原混凝处理工艺处理效果不好,需要技术改造,试验采用三级混凝沉淀与除磷过滤装置吸附过滤处理高浓度含磷废水,试验结果表明: 对于TP浓度为5 000 ~ 15 000 mg/l的磷化废液,和TP浓度为100 ~ 200 mg/l的磷化清洗废水,处理后的出水TP接近完全去除(低于国家污水综合排放一级标准0.5 mg/l),对TP的去除率能稳定在99%左右。

关键词: 磷化废水; 混凝沉淀; 吸附过滤
中图分类号: X703 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009 - 5438(2018)05 - 0032 - 03
DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2018.05.009

Experimental Study on Dephosphorization Process for Phosphating Wastewater

Tian Ying[1], *Fan Jun - zhen*[2], *Wang Yu*[1]

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

Abstract: The phosphorus content in phosphating wastewater generated in the coupling production line of a steel tube company was higher and the effect of original coagulation treatment process was not good, so the technical transformation was necessary. The experiment was with three stage coagulating sedimentation and dephosphorization filter unit for adsorption filtration of high concentration phosphorus wastewater. The results showed that the TP of effluent discharging after treatment is nearly completely removed (lower than the national primary standard for comprehensive wastewater discharge 0.5 mg/l) for the phosphating waste liquid with the TP concentration of 5 000 ~ 15 000 mg/l and the phosphating wastewater with the TP concentration of 100 ~ 200 mg/l as well as the removal rate of TP can be stabilized at about 99%.

Key words: phosphating wastewater; coagulating sedimentation; adsorption filtration

某钢管公司接箍磷化过程中,产生的磷化废水约5 m^3/h,间歇作业,每天排放10 ~ 12 h,该股废水的特点是水量小,磷含量较高,出水磷含量为100 ~ 3 000 mg/l,该钢管公司原有一套水处理设施,处理工艺为化学混凝 + 气浮 + 过滤工艺,出水磷含量达不到《钢铁工业水污染物排放标准》(GB13456—2012)排放标准(0.5 mg/l)要求[1]。需要对该系统进行技术改造,以满足出水磷达标排放要求。

收稿日期: 2018 - 04 - 10
作者简介: 田 颖(1971 -),男,吉林省长岭县人,硕士,正高级工程师,现从事环境保护研究、环境影响评价工作。

中国知网 https://www.cnki.net

1　除磷技术工艺及试验参数

1.1　除磷技术

目前，国内外污水除磷技术主要有生物法、化学法两大类。生物法如 A/O、A_2/O、UCT 工艺，主要适合处理低浓度及有机态含磷废水；化学法主要有混凝沉淀法、结晶法、离子交换吸附法、电渗析、反渗透等工艺，主要适合处理无机态含磷废水[2,3]。结合包钢股份钢管公司的磷化废水的特点，使用混凝沉淀结合晶析法除磷。

石灰沉淀法、化学混凝沉降法除磷的原理是：向含磷废水中投加混凝药剂，使水中的 PO_4^{3-} 生成难溶盐，从水中沉降分离，达到除磷目的。化学方程式如下：

$$10Ca^{2+} + 2OH^- + 6PO_4^{3-} \longrightarrow Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6 \downarrow \quad [2]$$

$$Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow AlPO_4 \downarrow$$

钢渣过滤脱磷属于结晶脱磷法，其原理是：当废水呈碱性且 Ca^{2+}、OH^-、PO_4^{3-} 在水中浓度相对较低时呈亚稳定状态，含磷废水流经含磷晶种的固定床反应器，在晶体表面形成羟基磷酸钙结晶析出，从而将磷去除[4]。

1.2　试验工艺流程

试验工艺流程见图 1。

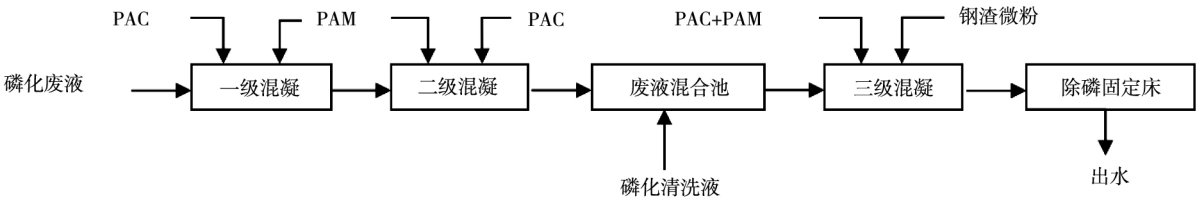


图 1　磷化废水试验工艺流程

工艺说明：

磷化废液经一级混凝沉淀—二级混凝沉淀后，磷含量基本和磷化清洗液相当，出水与磷化清洗液混合，混合液进行三级混凝沉淀—除磷固定床吸附过滤后，达标排放。

(1) 一级、二级混凝沉淀混凝剂采用 PAC + PAM。

(2) 三级混凝沉淀混凝剂为 PAC + 钢渣微粉。钢渣微粉由钢渣尾渣经过加工处理而成。钢渣微粉粒径≥325 目，标准密度为 2.97 g/cm^3，CaO 的比例大于 30% ~40%，在混凝沉淀过程中加入钢渣微粉，钢渣中的氧化钙，起到混凝剂的作用。同时钢渣的比重较大，能加快混凝沉降的速度，底泥含水率小，易于脱水。

(3) 除磷固定床由多个处理单元构成，填充介质是钢渣滤料，每个单元内部填充钢渣的粒径不同，上面粒径小，下面粒径大，钢渣滤料粒径为 0.5 ~ 40 mm的钢渣尾渣，主要成分为 CaO、SiO_2、FeO、Al_2O_3、MgO 等活性物质，钢渣疏松多孔，比表面面积大，具有一定的吸附能力，可以与含磷废水发生物理吸附或化学吸附[5]。

1.3　试验运行参数

试验运行参数见表 1。

表 1　磷化废水试验运行参数

一级混凝池						
进水磷含量/(mg·l^{-1})	进水磷含量/(mg·l^{-1})	进水流速/(m^3·h^{-1})	出水流速/(m^3·h^{-1})	PAC 加入量/(g·l^{-1})	PAM 加入量/(mg·l^{-1})	PH 值
5 000 ~ 10 000	1 500 ~ 2 000	2	2	12	50	6 ~ 7
二级混凝池						
进水磷含量/(mg·l^{-1})	出水磷含量/(mg·l^{-1})	进水流速/(m^3·h^{-1})	出水流速/(m^3·h^{-1})	PAC 加入量/(g·l^{-1})	PAM 加入量/(mg·l^{-1})	PH 值
1 500 ~ 2 000	150 ~ 200	2	2	7	50	6 ~ 7

中国知网　https://www.cnki.net

三级混凝池							
进水磷含量/(mg·l⁻¹)	出水磷含量/(mg·l⁻¹)	进水流速/(m³·h⁻¹)	出水流速/(m³·h⁻¹)	混凝剂加入量/(g·l⁻¹)		PAM加入量/(mg·l⁻¹)	PH值
				PAC	PAC+钢渣微粉		
150~200	0.4~1.0	2	2	1.2	0.8+1.0	50	6~7
除磷固定床							
进水磷含量/(mg·l⁻¹)		出水磷含量/(mg·l⁻¹)		进水流速/(m³·h⁻¹)		出水流速/(m³·h⁻¹)	
0.4~1.0		0.2~0.5		2		2	

2 试验结果及分析

2.1 磷化废液一级混凝沉淀

由图2可以看出，磷化废液经氧化和一级混凝沉淀后，出水磷含量基本稳定，且都小于2 000 mg/l，具备再进行二级处理的条件。

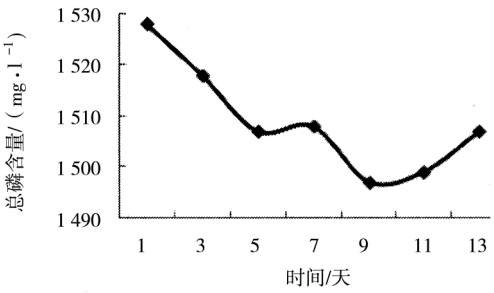


图2 一次混凝出水磷含量

2.2 磷化废液二级混凝沉淀

由图3可以看出，磷化废液经高级氧化→一级混凝沉淀→二级混凝沉淀后，出水磷含量基本稳定，且都在200 mg/l以下，基本和磷化清洗废水磷含量基本相当。

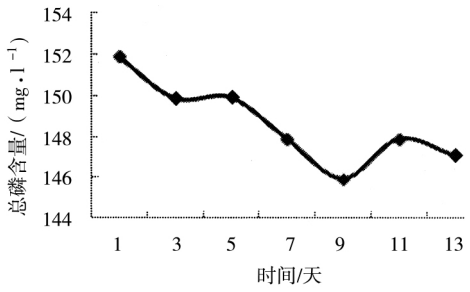


图3 二次混凝出水磷含量

2.3 磷化混合废水三级混凝沉淀

由图4可以看出，磷化废液经芬顿氧化→一级混凝沉淀→二级混凝沉淀后归入磷化清洗液废水中，混合后的废水，经三级混凝沉淀，出水磷含量基本稳定在0.4~0.7 mg/l之间。

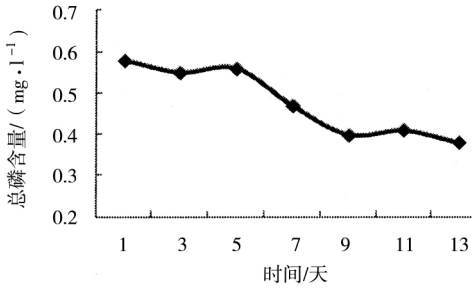


图4 三次混凝出水磷含量

2.4 除磷固定床过滤

由图5可以看出，磷化废液经一级混凝沉淀和二级混凝沉淀后归入磷化清洗液中，混合后的废水，经三级混凝沉淀，再经过除磷固定床的吸附和过滤，出水磷含量基本稳定，出水磷含量0.2~0.5 mg/l左右，达到外排标准。

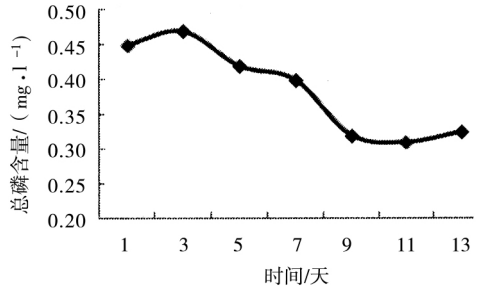


图5 除磷过滤出水磷含量

各级除磷试验结果见表2。

(下转第63页)

中国知网 https://www.cnki.net

钢水的搅动力度，增加结晶器上细脖晶脱落的数量，促进细脖晶和树枝晶的再熔解增值过程，从而增加晶粒的数量。

适当增加二冷比水量，加大二次冷却区的强度，通过快速凝固来抑制选分结晶，阻止等轴晶粒因发生相互吞并而变得异常粗大，能够减轻连铸坯的疏松程度。

4　实施效果

经过对后续 Q345B 圆形连铸坯的生产跟踪，中心疏松得到明显改善，证明上述改进措施切实有效。

5　结论

(1) 激冷晶层的冷却强度大，钢液能够进行逐层凝固，组织非常致密；柱状晶区的冷却强度较大，钢液趋向于逐层凝固，组织比较致密，不存在疏松。

(2) 结晶器电磁搅拌强度偏低，导致器壁上脱落的细脖晶数量偏少；凝固末端电磁搅拌强度偏低，导致细脖晶和树枝晶的再熔解增殖过程不能充分进行，形核数量偏少。

(3) 糊状区内晶核数量偏少，导致晶粒充分长大，相互搭接的侧枝将糊状区分割，封闭空间内的钢液凝固后会形成小缩孔；表面张力阻碍钢液的补入，形成弥散分布的疏松。

(4) 二次冷却强度偏低，C、Mn 元素有充足的时间进行扩散，导致枝干和侧枝的粗大；随着较细侧枝的熔解，侧枝间可容纳的钢液增多，凝固后所产生的缩孔相应增大。

参　考　文　献

[1] 蔡开科. 连续铸钢 500 问 [M]. 北京：冶金工业出版社，2002.

[2] 王久彬，潘秀兰，张富强. 连铸坯的凝固传输现象 [M]. 沈阳：辽宁科学技术出版社，1999.

[3] 大野笃美著，朱宪华译. 金属凝固学 [M]. 北京：机械工业出版社，1983.

[4] 高义民. 金属凝固原理 [M]. 西安：西安交通大学出版社，2010.

(上接第 34 页)

表 2　除磷试验结果

工艺单元	磷化废液原水	一级混凝池	二级混凝池	三级混凝池	除磷固定床
磷含量/(mg·l^{-1})	5 000～10 000	1 490～1 530	142～166	0.37～0.68	0.2～0.5
除磷效率/%		80.00	90.00	99.67	23.53

试验结果表明，采用混凝沉淀与除磷固定床结晶法技术处理包钢股份钢管公司磷化废水工艺可行。

采用该方法可以利用原处理工艺的一级、二级反应池作为一级、二级混凝池、利用原斜管沉淀池作为三级混凝池，利用原处理系统的板框压滤机处理污泥，降低投资成本。

3　结论

(1) 一级、二级混凝剂采用聚合氯化铝，三级混凝剂采用聚合氯化铝和钢渣微粉结合的方法，除磷固定床采用的晶种为钢渣颗粒。

(2) 磷化废液经一级混凝沉淀和二级混凝沉淀后与磷化清洗液混合后，再经过三级混凝沉淀和除磷固定床吸附过滤，整个试验期间，各部分运转稳定，出水水质稳定，且最终出水达标排放。

(3) 本工艺在原有工艺的基础上进行改进，原工艺的部分设施可以利用。同时采用钢渣微粉和钢渣滤料作为除磷介质，不仅有效提高除磷效率，同时实现了以废治废，有效降低水处理成本。

参　考　文　献

[1] GB13456—2012，钢铁工业水污染物排放标准 [S].

[2] 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.

[3] 徐丰果. 废水化学除磷的现状与进展 [J]. 工业水处理，2003，23(5)：18－20.

[4] 俞栋. 污水除磷技术的现状与发展 [J]. 重庆工业高等专科学校学报，2004，19(1)：9－12.

[5] 赵庆祥. 晶析法脱磷的研究. [J]. 化工环保，1989，51 (1)：19－21.

中国知网　https://www.cnki.net