



中华人民共和国国家标准

GB/T 31189—2014

金属磷化废水中磷回收技术规范

Technical regulation for metal phosphorous from waste water recovery

2014-09-03 发布

2015-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1 — 2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准起草单位:山东出入境检验检疫局、中海油天津化工研究设计院、深圳市格林美高新技术股份有限公司。

本标准主要起草人:赵祖亮、陆思伟、李智专、郭兵。

金属磷化废水中磷回收技术规范

1 范围

本标准规定了金属磷化废水中磷回收技术的术语和定义、金属磷化废水的产生、金属磷化废水的特性、金属磷化废水中磷的回收及安全。

本标准适用于化学处理—沉淀法回收金属磷化废水中的磷。

2 术语和定义

下列术语和定义适合于本文件。

2.1

磷化 phosphorization

磷化是一种化学与电化学反应形成磷酸盐化学转化膜的过程。

2.2

磷酸盐转化膜 phosphate conversion coatings

金属(主要指钢铁)经含有锌(Zn)、锰(Mn)、铬(Cr)、铁(Fe)等磷酸盐的溶液处理后,在基底金属表面形成一种不溶性磷酸盐膜。

2.3

磷化处理 phosphating

将金属材料及其制件放入含有锰、铁、锌的磷酸盐溶液中进行化学处理,使金属材料及其制件表面生成一层难溶于水的磷酸盐保护膜的过程。

2.4

金属磷化废水 metal phosphide wastewater

金属磷化废水是金属表面通过除油、脱脂、表面调整、磷化等主要工序产生的含油废水、含磷废水。

3 金属磷化废水的产生

金属磷化工艺一般包括碱洗除油、热水漂洗、冷水漂洗、酸洗除锈、二次冷水漂洗及磷化等步骤。在其过程中,主要产生碱洗乳化废水、漂洗废水、酸洗废液及磷化废液等多种废水。

4 金属磷化废水的特性

主要以磷酸二氢锌等无机盐类的形式存在,此外还有酸、碱物质、石油类和悬浮物等污染物。由于磷化工艺不同,可能还含有一定量的镍离子(Ni^{2+})、铜离子(Cu^{2+})或铅离子(Pb^{2+})等重金属离子和表面活性剂等。

5 金属磷化废水中磷的回收

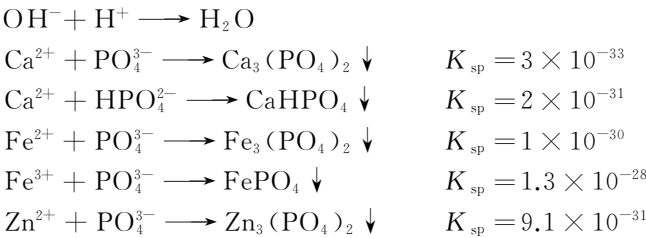
5.1 化学处理—沉淀法原理

在一定条件下,金属磷化废水中的磷酸根(PO_4^{3-})与钙离子(Ca^{2+})、二价铁离子(Fe^{2+})、三价铁离

子(Fe^{3+})、锌离子(Zn^{2+})等反应生成磷酸盐沉淀。磷酸盐沉淀的生成与磷酸根(PO_4^{3-})的浓度和溶液的 pH 值有关。

向废水中投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 调整溶液 pH 使磷酸根(PO_4^{3-})以磷酸铁 $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]$ 、磷酸锌 $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2]$ 、磷酸钙 $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ 等形式沉淀。

主要反应方程式如下:



5.2 金属磷化废水磷回收工艺流程

5.2.1 金属磷化废水化学处理法—沉淀法磷回收工艺流程图

金属磷化废水化学处理法—沉淀法磷回收工艺流程如图 1 所示。

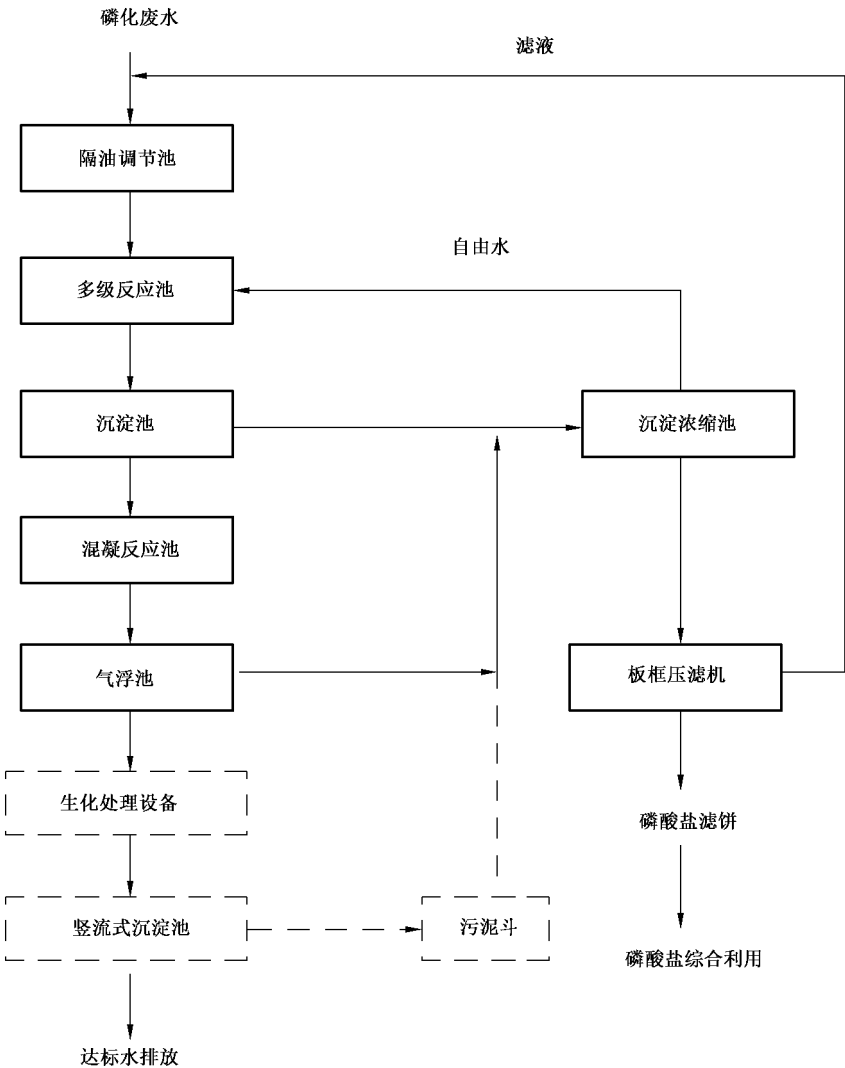


图 1 金属磷化废水化学处理法—沉淀法磷回收工艺流程

5.2.2 金属磷化废水化学处理法—沉淀法磷回收工艺流程

5.2.2.1 金属磷化车间排出的金属磷化废水通过液位自动控制,用泵输入到隔油调节池。在进水段加入破乳剂氯化钙,氯化钙加药泵与进水泵联动控制。金属磷化废水经破乳剂絮凝破乳后,浮油被隔油池拦截,含油量低的混合废水自流进入调节池待处理。

5.2.2.2 破乳除油后的污水由泵提升至多级反应器,多级反应器由两格组成,废水在第一格通过在线 pH 控制系统精确调节 pH 至控制范围,在第二格加入化学药剂,与废水中的磷酸根、锌离子和其他重金属离子、表面活性剂反应,形成难溶盐颗粒,然后在沉淀池内沉降分离,使废水中绝大部分的磷酸根沉淀。

5.2.2.3 沉淀池内的上清液自流进入混凝反应池,首先通过 pH 控制系统精确调节 pH 至控制范围,然后加入絮凝剂和助凝剂,使废水中剩余的磷酸根、锌离子等进一步沉淀,在气浮池内经气浮形成浮渣而被刮出池外。

5.2.2.4 金属磷化废水处理过程中所产生的沉淀通过沉淀浓缩池沉淀分离,去除大部分水,再由螺杆泵提升至板框压滤机,脱水干化制成磷酸盐滤饼统一存放,达到一定量后外运。

5.2.2.5 沉淀浓缩池和压滤机清水回流至集水井重新进入污水处理系统处理,避免造成二次污染。

5.2.2.6 为保证回收磷后处理水达到排放标准,气浮工艺后宜采用生化处理设备去除 COD 及重金属离子。

5.3 金属磷化废水磷回收系统主要设施及配套设备

金属磷化废水磷回收系统主要设施及配套设备参见附录 A。

5.4 金属磷化废水磷回收系统主要药剂

金属磷化废水磷回收系统主要药剂参见附录 B。

5.5 过程控制

5.5.1 金属磷化车间含磷废水泵入隔油调节池。在进水段根据含磷废水中含磷情况(必要对废水的磷酸根离子进行测定)加入适量破乳剂,加药泵与进水泵联动控制。金属磷化废水经絮凝破乳后,浮油被隔油池拦截,含油量低的混合废水自流进入调节池待处理。

5.5.2 破乳除油后的污水由泵提升至多级反应器,废水在第一格加入氢氧化钠溶液调节 pH,通过 pH 控制系统精确调节 pH 为 8.5~9.0 范围内,经过混合反应后,废水中的锌离子(Zn^{2+})与氢氧化钠(NaOH)发生化学反应生成氢氧化锌 $[Zn(OH)_2]$ 。在第二格加入石灰乳(20%)澄清液,调整 pH 为 10~11,然后在沉淀池内沉降分离,使废水中绝大部分的磷酸根沉淀。

5.5.3 沉淀池内的上清液自流进入混凝反应池,废水首先通过 pH 控制系统精确调节 pH 至控制范围,然后先后加入絮凝剂和助凝剂,其加入量控制在 30 mg/L~50 mg/L,在气浮池内与溶气过程形成的微小气泡一起形成浮渣而被刮出池外。

5.5.4 隔油调节池、沉淀池和气浮池产生的沉淀通过沉淀浓缩池沉淀分离,沉淀在沉淀浓缩池的停留时间宜大于 2 h。然后将大部分上层清液(自由水)返回多级反应池,沉淀再由泵提升至压滤机,脱水干化制成磷酸盐滤饼统一存放在指定地点,回收后的磷酸盐宜进行磷的综合利用。

6 安全

6.1 操作人员应严格遵守安全操作规程。

6.2 金属磷化废水及处理过程中使用的 pH 调节剂具有一定腐蚀性,操作人员在操作过程中应穿戴相

应的防护用品。

6.3 电器设备、电线、电缆老化,导线外露,在潮湿环境下极易发生人员触电事故,因此,应加强对电器设备、电线、电缆经常维护。

6.4 进入噪声、震动较大的区域的操作人员应佩戴相应的防护用品。

6.5 隔油调节池、沉淀池和气浮池应有相应的防淹溺设施。

6.6 高于 2 m 的操作台应设置防高处跌落的护栏。

6.7 危险区域应设置安全警示标志。

6.8 照明设施应齐全完好,每天应进行巡回检查,维护好本岗位的设备,及时发现异常情况,正确判断和处理,夜间巡检应两人同时进行。

6.9 动火之前应对作业场所经过严格的检测分析,作业场所的易燃气体浓度符合动火要求时方可动火,特别是检修污泥管线时,应采取有效措施防止易燃气体爆炸发生。

附 录 A
(资料性附录)

金属磷化废水磷回收系统主要设施及配套设备

- A.1 隔油调节池,配套设备包括提升泵。
- A.2 多极反应池,配套设备包括搅拌机、加药计量泵、溶药装置、pH 在线控制器。
- A.3 沉淀池。
- A.4 混凝反应池,配套设备包括搅拌机、加药计量泵、溶药装置、pH 在线控制器。
- A.5 气浮池,配套设备包括反应系统、尼克尼泵、刮渣系统、控制系统。
- A.6 生化处理设备。
- A.7 沉淀浓缩池。
- A.8 板框压滤机。

附 录 B

(资料性附录)

金属磷化废水磷回收系统主要药剂

金属磷化废水中磷回收过程中使用的主要药剂：

- 氯化钙；
 - 氢氧化钠溶液(20%)；
 - 石灰乳(20%)；
 - 聚合氯化铝(PAC)；
 - 聚丙烯酰胺(PAM)(0.2%)。
-