

· 控制技术 ·

doi:10.3969/j.issn.1674-6732.2011.03.011

气浮+磷酸铵镁化学沉淀法处理铝材行业氟化氢铵表面处理废水

谭洁艳¹, 郑永东², 谭建文¹

(1. 南海区环境保护监测站, 广东 佛山 528200; 2. 南海区益齐环保设备厂, 广东 佛山 528247)

摘要:针对铝材企业 NH_4HF_2 表面处理废水含有高浓度的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 F^- 等特点, 采用气浮+磷酸铵镁(MAP)化学沉淀法对 NH_4HF_2 废水进行预处理, 可达到目标处理效果, 再引入氧化废水池进一步处理, 继而达标排放。经验证, 该方法是一种技术可行、经济合理的 NH_4HF_2 废水处理方法。

关键词: 铝材; NH_4HF_2 表面处理; $\text{NH}_3\text{-N}$; F^- ; 磷酸铵镁(MAP); 气浮

中图分类号: X703

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2011)-03-0045-03

Treatment of Ammonium Hydrogen Fluoride Surface Treatment of Aluminum Enterprise Wastewater Using Flotation + Chemical Precipitation of MAP System

TAN Jie-yan¹, ZHENG Yong-dong², TAN Jian-wen¹

(1. Nanhai Environmental Protection Monitoring Station, Foshan, Guangdong 528200, China; 2. Nanhai Yiqi Environmental Protection Equipment Factory, Foshan, Guangdong 528247, China)

ABSTRACT: Focusing on ammonium hydrogen fluoride surface treatment of aluminum enterprise wastewater which contained high-level $\text{NH}_3\text{-N}$ and fluoride ions, to pre-treat ammonium bifluoride wastewater to the concentration that has been confirmed in advance, flotation + chemical precipitation of magnesium ammonium phosphate(MAP) was used. Then the waste water was further treated in the Oxidative wastewater pool, so that it can reach the emission standard. After verification with experiments, this is not only technically feasible but also economically reasonable for removal of ammonium bifluoride wastewater.

KEY WORDS: aluminum; ammonium hydrogen fluoride surface treatment; $\text{NH}_3\text{-N}$; fluoride ions; MAP; flotation

0 引言

氟化氢铵(NH_4HF_2)作为表面处理剂被广泛应用于铝型材加工行业, 主要是由于 NH_4HF_2 较 HF 具有较强的化学稳定性, 对人体皮肤的伤害较小, 其 F^- 在酸蚀脱脂液中作脱除氧化膜的加速剂, 能加速溶解铝表面的氧化膜, 消除或减少挤压模痕和其他缺陷, 使铝型材表面平整光洁、均匀一致, 因此较其他的表面处理方法效果好。但表面处理所产生的废水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度高达 $1\sim 2\text{ g/L}$, F^- 质量浓度也达 $0.5\sim 1\text{ g/L}$, 因为其废水量较少, 很多铝材企业往往忽视 NH_4HF_2 废水的处理, 而是将其直接与氧化废水混合处理,

因此导致 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 F^- 长期超标排放, 对环境造成严重污染。

近年来, 不少铝材企业开始重视 NH_4HF_2 表面处理废水, 对其进行单独处理, 但处理效果并不理想。

从 20 世纪 60 年代起, 一些国内外学者开始致力于磷酸铵镁(MAP)化学沉淀法处理 $\text{NH}_3\text{-N}$ 废水的研究, 相对于其他方法如生物法、离子交换法、吹脱气提法、湿法氧化法和折点氯化法等, 化

收稿日期: 2010-05-13; 修订日期: 2010-06-18

作者简介: 谭洁艳(1980—), 女, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

学沉淀法具有工艺简单、可回收 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等优点, 处理效果也比较理想, 因此对化学沉淀法在处理含 N、P 废水中的应用及发展趋势进行研究具有重要意义^[1]。本研究设计采用气浮+MAP 化学沉淀法处理铝材行业 NH_4HF_2 表面处理废水, 同时去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 F^- , 取得了良好的效果。

1 废水水质及处理效果预想

某大型铝材企业每天产出 NH_4HF_2 表面处理废水 50 m^3 , 废水水质如表 1 所示, 用气浮+MAP 化学沉淀法对 NH_4HF_2 表面处理废水进行预处理, 再引入处理能力为 $2\ 000\text{ m}^3/\text{d}$ 的氧化废水池进一步处理, 继而达标排放。因此可根据两道工序的水量制定 NH_4HF_2 废水预处理的目标处理效果。

表 1 NH_4HF_2 废水水质及处理效果

项 目	pH	$\rho(\text{NH}_3\text{-N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{F}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
NH_4HF_2 废水 ($50\text{ m}^3/\text{d}$)	2~3	1 000	600
进入氧化废水池 ($2\ 000\text{ m}^3/\text{d}$)前的 目标处理效果		500	300
达标水质	6~9	≤ 15	≤ 10

2 废水处理工艺

2.1 工艺流程

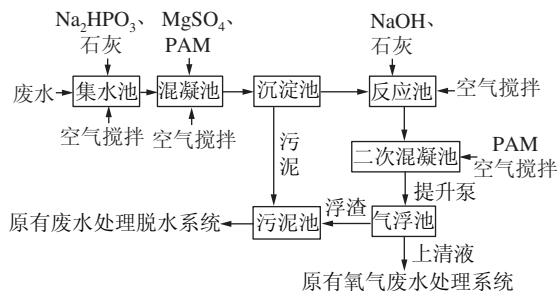


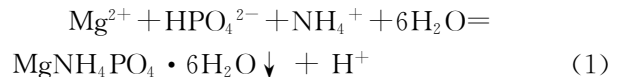
图 1 废水处理工艺流程

2.2 处理工艺及可行性分析

2.2.1 MAP 化学沉淀法去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 F^-

MAP 化学沉淀法去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 F^- 在第一处理单元(集水池-混凝池-沉淀池)中进行。含有 NH_4HF_2 的废水先进入集水池调节水质及水量,

在集水池中加入 Na_2HPO_3 及石灰, 调节废水的 pH 值到 10, 此时, Ca^{2+} 与 F^- 反应生成 CaF_2 沉淀, F^- 得到初步去除; 同时不停地充气搅拌废水, 使废水充分与药剂反应, 生成的 NH_4^+ 在强碱环境中水解释出 NH_3 , 曝气搅拌加速 NH_3 的挥发, 使废水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 得到初步去除。预处理后的废水进入混凝池, 在混凝池中加入 MgSO_4 和 PAM(聚丙烯酰胺), 使废水产生絮状沉淀, 生成六水磷酸铵($\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 见(1)式, MgSO_4 和 Na_2HPO_3 与 NH_4^+ 反应产生 MAP 沉淀, 去除水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。



2.2.2 F^- 的去除

F^- 的去除在第二处理单元(反应池-二次混凝池)中进行。混凝后废水用提升泵抽至沉淀池作固液分离处理, 经固液分离后的废水, F^- 已得到了初步的去除, 废水进入反应池, 加入石灰使其充分与废水中的 F^- 结合, 生成不溶于水的 CaF_2 , 使废水中的 F^- 得到有效的去除, 反应过程采用气动搅拌, 可以进一步去吹脱废水中残余的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。经充分反应后废水进入二次混凝池作进一步处理, 加入 PAM 使废水产生沉淀, 废水中悬浮的 CaF_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产生共溶现象, 是导致水中的 F^- 浓度不能降低到理论值的主要原因^[2], 向废水中投 PAM 可以使共溶颗粒形成较大的絮凝体沉淀, 从而使废水中 F^- 含量降低。

2.2.3 气浮池的作用

经二次混凝后的废水进入第三处理单元(气浮池)作进一步处理, 在气浮池里用溶有大量气体的水作为工作液体, 在骤然减压时释放出的无数微细气泡与经过混合反应后的絮凝物粘附在一起, 使其絮体的比重小于 1, 从而浮于液面之上, 形成泡沫(即气、水、颗粒三相混合物), 使污染物得以从废水中分离出来, 达到净化效果^[3]。经气浮池处理后大大降低了废水的污染负荷, 不仅去除了废水中的悬浮物, 降低了 COD 浓度, 而且对于浊度也有较高的去除率。同时, 因废水呈强碱性, 气浮处理过程中进一步将废水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 吹脱去除。经过气浮池处理后的废水排到现有氧化废水处理系统。

各处理单元 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 F^- 的处理效果见表 2。

表2 NH₃-N 和 F⁻ 各单元处理效率

处理单元	NH ₃ -N			F ⁻		
	进水质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	出水质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	去除率/ %	进水质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	出水质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	去除率/ %
第一单元	1 000	600	40.0	600	500	16.7
第二单元	600	560	6.7	500	320	36.0
第三单元	560	500	10.7	320	300	6.2

2.2.4 污泥的处理

沉淀池污泥及气浮池的浮渣排放到污泥池,用抽泥泵送至原有污泥脱水系统进行脱水处理。

2.3 废水处理药剂配比及运行费用

表3 药剂配比及运行费用

序号	名称	用量/ (kg·m ⁻³)	单价/ (元·kg ⁻¹)	合计/ (元·m ⁻³)
1	石灰	0.64~0.70	0.5	0.35
2	片碱	0.5~1.0	1.8	1.8
3	PAM	0.05	8	0.4
4	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	2.4~2.8	2.8	7.84
5	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1.72~1.90	0.8	1.52
6	电费	—	—	1.4
	合计	—	—	13.31

3 结果及讨论

气浮+MAP 化学沉淀法是在 MAP 化学沉淀处理 NH₃-N 的基础上,结合气浮等工艺开发出来的处理铝材行业 NH₄HF₂ 表面处理废水的一种技术可行、经济合理的方法,其工艺组合简单,耐冲击负荷强,适应性好。废水处理的产物 MAP 是一种具有广泛用途的化工原料,提纯后可作化学试剂使用,同时还用作饲料添加剂,也可在医药和建材行业应用;此外,MAP 中含有 N、P 两种营养元素,经过进一步加工能成为性能优良的缓释性多元复合农肥,因此,该方法很有开发前景,但

要广泛应用于铝材工业废水的处理,今后的研究应着重考虑以下几个方面:

(1) NH₄HF₂ 表面处理废水的预处理工艺只是根据氧化工序水量对 NH₃-N 和 F⁻ 进行一部分的削减,要在预处理工艺流程中就使 NH₃-N 和 F⁻ 达标排放,在经济上难以承受。沉淀 NH₃-N 所需化学试剂(Mg²⁺ 和 PO₄³⁻)价格较高,企业要根据 NH₄HF₂ 废水进水浓度及时调整 Mg²⁺ 和 PO₄³⁻ 的配比,尽量做到节约成本。大多数研究者都采用 n(Mg):n(N):n(P)=1.3~1.4:1.0:0.8~1.1 的比例^[1],这样就可以根据原水浓度和目标去除率加入适量的 Mg²⁺ 和 PO₄³⁻,既可节约处理成本,又可防止 P 元素超标。

(2) 在处理的整个工艺过程中,气动搅拌除了使反应更均匀外,还吹脱了一部分 NH₃-N,使 NH₄⁺ 在碱性条件下转化为 NH₃ 挥发到空气中,对环境空气造成一定的污染。因此,必要时应在各反应池上加装 NH₃ 收集装置,作中和处理。

[参考文献]

- [1] 赵婷,周康根,王昊,等. 磷酸铵镁化学沉淀法在处理 NH₃-N 废水中的研究进展[J]. 安全与环境工程, 2007,14(1):61-64.
- [2] 邹东雷,杨忠平,原文双,等. 含氟废水处理工艺改造[J]. 环境工程,2008,26(4):81-82.
- [3] 孙体昌,崔志广,黄国忠,等. 用沉淀气浮法从回流液中回收氨氮和磷的研究[J]. 工业水处理,2005,25(3):45-48.

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据—数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务,稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬,如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录,请在来稿中声明,本刊将作适当处理。