



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102351348 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 15

(21) 申请号 201110262418. 6

(22) 申请日 2011. 09. 06

(71) 申请人 中冶南方工程技术有限公司

地址 430223 湖北省武汉市东湖新技术开发区大学园路 33 号

(72) 发明人 郭旻 易琴 万焕堂

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

代理人 王守仁

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006. 01)

C02F 1/52 (2006. 01)

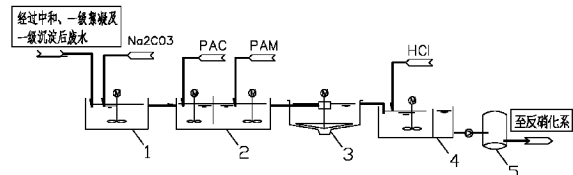
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

不锈钢酸废水后续处理防结垢的处理方法

(57) 摘要

本发明涉及不锈钢酸废水后续处理防结垢的处理方法,其步骤包括:(1)使经过石灰中和、絮凝、沉淀后的酸废水中多余的Ca<sup>2+</sup>形成Ca<sup>2+</sup>的沉淀物;(2)絮凝:使Ca<sup>2+</sup>的沉淀物及其他污泥形成大的矾花;(3)沉淀;(4)调节pH值:将沉淀后的出水自流进入最终pH调节池,通过加入盐酸,使最终pH调节池中的水质pH为6~7;(5)过滤:经过上述步骤后,最终pH调节池内的水中Ca<sup>2+</sup>含量<150mg/l,SS含量为20mg/l,利用砂过滤器过滤,使出水满足反硝化及后续处理的要求,然后将出水送至反硝化设施进行处理。本发明能够消除导致反硝化系统泵和管路结垢、堵塞的问题,从而利于生产、环保和降低工人劳动强度。



1. 一种不锈钢酸废水后续处理防结垢的处理方法,其特征是对经过一级反应、一级絮凝、一级沉淀后的不锈钢酸废水进行后续处理的方法,该方法包括以下步骤:

1) 使废水中形成  $\text{Ca}^{2+}$  的沉淀物:

一级沉淀后的出水自流进入软化池(1),向软化池(1)内投加碳酸盐使二级反应池的  $\text{Ca}^{2+}$  形成沉淀,碳酸盐的投加量采用变频调节,与所述一级沉淀后的出水中钙含量的质量配比为 1:1;

2) 絮凝:

经软化池 1 软化后的出水流入二级絮凝池(2),向二级絮凝池(2)内依次投加 25 ~ 35mg/l 的 PAC 和 1 ~ 2 mg/l 的 PAM,使  $\text{Ca}^{2+}$  的沉淀物及其他污泥形成大的矾花;

3) 沉淀:

经二级絮凝池絮凝后的出水依靠重力进入二级沉淀池(3),表面负荷  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ ;

4) 调节 pH 值:

经二级沉淀池(3)沉淀后的出水自流进入最终 pH 调节池 4,通过加入盐酸,使最终 pH 调节池中的水质 pH 为 6 ~ 7;

5) 过滤:

经过上述步骤后,最终 pH 调节池内的水中  $\text{Ca}^{2+}$  含量  $< 150\text{mg}/\text{l}$ ,SS 含量为  $20\text{mg}/\text{l}$ ,利用砂过滤器(5)过滤,使过滤后的出水满足反硝化及后续处理的要求,然后将过滤后的出水送至反硝化设施进行处理。

2. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:所述投加盐类为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或能与  $\text{Ca}^{2+}$  反应生成沉淀物的盐类。

3. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:经过砂过滤器后去除残留的悬浮物,砂过滤器的滤速为 8 ~ 10m/h。

4. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:所述过滤后的出水,其中 SS 含量  $< 5\text{mg}/\text{l}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  含量  $< 100\text{mg}/\text{l}$ 。

## 不锈钢酸废水后续处理防结垢的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废水领域,特别是涉及一种适用于不锈钢废水后续处理结垢的方法。

### 背景技术

[0002] 不锈钢酸废水中含有 HF、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub> 及铁离子、Ni 等,常规的处理流程是投加 Ca(OH)<sub>2</sub> 进行中和、使水中形成 CaF<sub>2</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub> 及 CaSO<sub>4</sub> 等沉淀物,以降低出水 F<sup>-</sup> 含量、Cr<sup>6+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 的含量,经沉淀、pH 调节及过滤后外排。

[0003] 不设置反硝化处理的不锈钢酸废水处理流程是:不锈钢酸废水→泵→一级中和→二级中和→一级絮凝反应→一级沉淀→pH 调节→过滤→外排。

[0004] 为去除 F<sup>-</sup> 及其他离子,在石灰中和过程中经常多投加石灰,使出水中 Ca 含量偏高、泵体和管路易结垢。由于以前环保要求不高,不对总氮进行控制,也不上反硝化设施、废水经中和、沉淀、pH 调节后直接外排,因此结垢对生产影响不大。

[0005] 随着国家对环保要求提高,对不锈钢厂废水出水总氮总量进行控制,而不锈钢酸废水中大量硝酸根离子在处理过程中无法去除,必须增加反硝化设施,若中和后废水 Ca 含量偏高将使反硝化设施的泵和管路结垢、堵塞泵体和管路,使反硝化及后续生产无法正常进行,该问题在不锈钢废水增加反硝化设施的系统中已出现,导致经常停产除垢,影响生产。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种方法,该方法能够解决不锈钢废水后续处理管道及设备结垢的问题。

[0007] 本发明解决其技术问题采用以下的技术方案:

本发明提供的不锈钢酸废水后续处理防结垢的处理方法,其是一种对经过一级反应、一级絮凝、一级沉淀后的不锈钢酸废水进行后续处理的方法,该方法包括以下步骤:

(1) 使废水中形成 Ca<sup>2+</sup> 的沉淀物:

一级沉淀后的出水自流进入软化池,向软化池内投加盐使二级反应池的 Ca<sup>2+</sup> 形成沉淀,碳酸盐的投加量采用变频调节,与所述一级沉淀后的出水中钙含量的质量配比为 1:1;

(2) 絮凝:

经软化池软化后的出水流入二级絮凝池,向二级絮凝池内依次投加 25~35mg/l 的 PAC 和 1~2 mg/l 的 PAM,使 Ca<sup>2+</sup> 的沉淀物及其他污泥形成大的矾花;

(3) 沉淀:

经二级絮凝池絮凝后的出水依靠重力进入二级沉淀池,表面负荷 1 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.hr;

(4) 调节 pH 值:

经二级沉淀池沉淀后的出水自流进入最终 pH 调节池,通过加入盐酸,使最终 pH 调节池中的水质 pH 为 6~7;

(5) 过滤:

经过上述步骤后,最终 pH 调节池内的水中  $\text{Ca}^{2+}$  含量  $< 150\text{mg/l}$ ,SS 含量为  $20\text{mg/l}$ ,利用砂过滤器过滤,使过滤后的出水满足反硝化及后续处理的要求,然后将过滤后的出水送至反硝化设施进行处理。

[0008] 所述投加盐类为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或其它能与  $\text{Ca}^{2+}$  反应生成沉淀物的盐类。

[0009] 经过砂过滤器后去除残留的悬浮物,砂过滤器的滤速为  $8 \sim 10\text{m/h}$ 。

[0010] 所述过滤后的出水,其中 SS 含量  $< 5 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  含量  $< 100\text{mg/l}$ 。

[0011] 本发明与现有技术相比具有以下的主要有益效果:

1. 利于生产:

由于增加降低水中硬度的措施,能够消除导致反硝化系统泵和管路结垢、堵塞的问题,所以不需要停产除垢。

[0012] 2. 利于环保:

由于反硝化系统泵和管路结垢导致停产检修,废水未经反硝化处理后外排,影响环境

3. 降低工人劳动强度

由于反硝化系统泵和管路结垢导致停产检修,因此设备和管路备用率高,工人维护量大,采用本工艺可降低设备和管路的备用率,降低工人劳动强度。

## 附图说明

[0013] 图 1 是本发明使用不锈钢酸废水后续处理防结垢的处理设备的结构示意图。

[0014] 图中:1. 软化池;2. 二级絮凝池;3. 二级沉淀池;4. 最终 PH 调节池;5. 砂过滤器。

## 具体实施方式

[0015] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步说明。

[0016] 本发明提供的不锈钢酸废水后续处理防结垢的处理方法,其是一种对经过一级反应、一级絮凝、一级沉淀后的不锈钢酸废水进行后续处理的方法,该方法包括以下步骤:

(1) 使废水中形成  $\text{Ca}^{2+}$  的沉淀物:

一级沉淀后的出水自流进入软化池 1,向软化池 1 内投加盐使二级反应池的  $\text{Ca}^{2+}$  形成沉淀,碳酸盐的投加量采用变频调节,与所述一级沉淀后的出水中钙含量的质量配比为  $1:1$ ;

(2) 絮凝:

经软化池 1 软化后的出水流入二级絮凝池 2,向二级絮凝池 2 内依次投加  $25 \sim 35\text{mg/l}$  的 PAC 和  $1 \sim 2 \text{ mg/l}$  的 PAM,使  $\text{Ca}^{2+}$  的沉淀物及其他污泥形成大的矾花;

(3) 沉淀:

经二级絮凝池絮凝后的出水依靠重力进入二级沉淀池 3,表面负荷  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ ;

(4) 调节 pH 值:

经二级沉淀池沉淀后的出水自流进入最终 pH 调节池 4,通过加入盐酸,使最终 pH 调节池中的水质 pH 为  $6 \sim 7$ ;

(5) 过滤:

经过上述步骤后,最终 pH 调节池内的水中  $\text{Ca}^{2+}$  含量  $< 150\text{mg/l}$ ,SS 含量为  $20\text{mg/l}$ ,利用砂过滤器 5 过滤,使过滤后的出水满足反硝化及后续处理的要求,然后将过滤后的出水送

至反硝化设施进行处理。

[0017] 所述投加盐类为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ;或其他能与  $\text{Ca}^{2+}$  反应生成沉淀物的盐类,例如  $\text{K}_2\text{CO}_3$  。

[0018] 经过砂过滤器后去除残留的悬浮物,砂过滤器的滤速为  $8 \sim 10\text{m/h}$ 。

[0019] 所述过滤后的出水,其中 SS 含量  $< 5 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  含量  $< 100\text{mg/l}$ 。

[0020] 本发明提供的上述不锈钢酸废水后续反硝化处理防结垢的处理方法,适用于解决钢铁企业中不锈钢酸废水后续反硝化处理防结垢的问题。

[0021] 例如可以解决来自广州联众不锈钢二期 PPL 生产线废水站收集的废水降低  $\text{NO}_3^-$  的问题,其处理方法如下:

为使广州联众不锈钢工程二期 PPL 工程废水处理要求降低  $\text{NO}_3^-$  的含量为  $50\text{mg/l}$ ,而不锈钢酸洗采用硝酸和 HF 进行清洗,排放废水中含有大量的  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  含量高达  $5\text{g/l}$ 。

[0022] 其处理流程是:

不锈钢酸废水 → 泵 → 一级中和 → 二级中和 → 一级絮凝反应 → 一级沉淀 → 二级絮凝反应 → 二级沉淀 → pH 调节 → 反硝化系统。

[0023] 由于一级中和、二级中和中大量投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 导致一级沉淀出水中含有大量的  $\text{Ca}^{2+}$ ,而在二级反应和二级絮凝中仅投加 PAC 和 PAM,没有投加形成钙盐沉淀的药剂,导致后续设施每运行二周就要因为结垢而停产检修。

[0024] 本发明为解决上述常规处理不锈钢酸废水的遗留问题,提供后续处理方法,为此设置软化池、二级絮凝、二级沉淀,并且投加药剂在二级沉淀时去除多余的  $\text{Ca}^{2+}$ 。

[0025] 本发明提供的后续处理的工艺流程是:一级沉淀 → 软化反应 → 二级絮凝 → 二级沉淀 → pH 调节 → 过滤 → 反硝化系统。

[0026] 来自机组排放的 ARP 废水、硫酸废水、混酸废水分别进入分配池,分别流入硫酸废水调节池和混酸废水调节池,这两种调节池均分两格,废水在调节池中进行均质均量处理。

[0027] 中和池分成两级,在中和池中投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中和水中的  $\text{HNO}_3$  和 HF, 与水中的  $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  反应产生  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{CaSO}_4$  的沉淀物。

[0028] 中和后的废水重力流入絮凝反应池。由于废水中污泥浓度高,且  $\text{Ca}^{2+}$  浓度由于石灰过度投加可能浓度较高,一级沉淀难以达到好的去除效果,因此絮凝反应和沉淀设置两级。在一级絮凝反应池中依次投加 PAC 和 PAM,使水中固体形成大的絮体。絮凝反应池出水流入一级沉淀池进行沉淀,沉淀物从废水中分离,沉积到沉淀池的泥斗中。上清液与来自净循环系统的反洗水流入软化池。

[0029] 软化池 1 内投加碳酸盐或其他盐使二级反应池的  $\text{Ca}^{2+}$  形成沉淀,碳酸盐的投加量采用变频调节,与所述废水中钙含量(废水检测的硬度及流量的乘积)质量配比为 1:1。

[0030] 软化池后的出水流入二级絮凝池 2,向二级絮凝池 2 内依次投加 PAC 和 PAM,使  $\text{Ca}^{2+}$  的沉淀物及其他污泥形成大的矾花;PAC 投加量(废水中含量)  $25 \sim 35\text{mg/l}$ ;PAM 的投加量  $1 \sim 2 \text{ mg/l}$ ;二级絮凝池后的出水重力进入二级沉淀池,经  $4 \sim 6\text{hr}$  沉淀后至最终 PH 调节池;最终 PH 调节池内通过加入盐酸或硫酸,使最终调节池中的水质 pH 为  $6 \sim 7$ 。

[0031] 常规酸废水排放的 pH 为  $6 \sim 9$  即可达到国家排放标准,但进入后续反硝化处理设施的废水 pH 若超过 8,由于  $\text{Ca}^{2+}$  的存在,结垢的机率大增,经常停产疏通管道和设备,因此最终 pH 调节池水 pH 控制在  $6 \sim 7$ ,可大幅降低结垢的机率、而且不影响反硝化处理。

[0032] 经过上述步骤后, pH 调节池内的水中  $\text{Ca}^{2+}$  含量  $<100\text{mg}/\text{l}$ , SS 含量为  $20\text{mg}/\text{l}$ , 经过过滤后出水满足反硝化及后续处理的要求, 然后将过滤后出水送至反硝化设施进行处理。

[0033] 上述广州联众不锈钢二期 PPL 生产线废水站收集的 stainless steel mixed acid wastewater, 其主要成份及浓度参见表 1。收集的电解液废水中含有  $\text{Cr}^{6+}$  等, 电解液废水另行处理。

[0034] 附表

表 1 不锈钢混酸废水的主要成份及浓度

PPL	单位	硫酸	混酸	ARP
流量	$\text{m}^3/\text{hr}$	6	19	5
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{g}/\text{l}$	24.7	-	-
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{g}/\text{l}$	-	-	-
$\text{NO}_3^-$	$\text{g}/\text{l}$	-	40	70
总 $\text{F}^-$	$\text{g}/\text{l}$	-	5	30
Metal	$\text{g}/\text{l}$	7.07	5	-
$\text{NaOH}$	$\text{g}/\text{l}$	-	-	-
SS	$\text{mg}/\text{l}$	200	200	200
总 Cr	$\text{g}/\text{l}$	-	0.2	0.04
Fe 离子	$\text{g}/\text{l}$	7.07	-	0.2

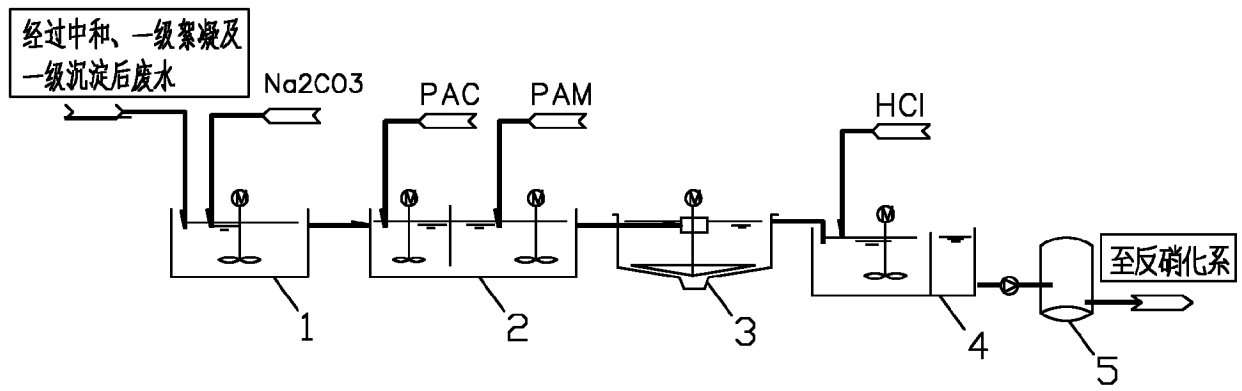


图 1