



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103771629 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201410061708. 8

(22) 申请日 2014. 02. 24

(71) 申请人 杭州双博环保科技有限公司

地址 310012 浙江省杭州市拱墅区湖墅嘉园  
西裙房 10 幢二层 3 号

(72) 发明人 赵伟荣 冯文杰

(51) Int. Cl.

*C02F 9/04* (2006. 01)

*C02F 103/16* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种热镀锌废水的预处理工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种热镀锌废水的预处理工艺,包括:将废水引入一个连续式反应沉淀系统,完成加药、搅拌、反应、絮凝和沉淀过程;反应池中的上清液需经进一步生化处理达标排放;反应池下部污泥浆液浓缩后制成泥饼外运处理。热镀锌废水经本发明工艺处理后锌离子和磷酸根离子符合达标排放要求,COD 值大幅降低,大大减轻了后续生化处理系统有机负荷的压力,是一种高效可靠、经济实用的热镀锌废水预处理工艺。

1. 一种热镀锌废水的预处理工艺,包括:将废水引入一个连续式反应沉淀系统,完成加药、搅拌、反应、絮凝和沉淀过程;沉淀池中的上清液送至生化系统进一步处理达标排放;沉淀池下部污泥浆液浓缩后制成泥饼外运处理。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:热镀锌废水 pH 值在 11 ~ 13 之间;废水中锌离子浓度为 150 ~ 400mg/L;TP 为 50 ~ 150mg/L;COD 为 6000 ~ 15000mg/L;SS 为 400 ~ 800mg/L。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:反应池中废水在搅拌状态下分别加入一定量的 HCl 溶液、Na<sub>2</sub>S 溶液和 CaCl<sub>2</sub> 溶液,pH 值调至 8 ~ 9,废水中 Zn<sup>2+</sup> 与 S<sup>2-</sup> 反应生成 ZnS 沉淀,Ca<sup>2+</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 反应生成 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 沉淀。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:除去废水中的 Zn<sup>2+</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 后,废水引入另一个反应池;搅拌状态下,往废水中分别投加一定量的 FeCl<sub>3</sub> 溶液、PAC 和 PAM 溶液;Fe<sup>3+</sup> 与废水中多余的 S<sup>2-</sup> 反应生成 Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 沉淀,废水中的沉淀物及悬浮颗粒物通过吸附、桥架、交联和网捕等作用生成絮状沉淀。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:在斜管沉淀池内,废水进行固液分离,斜管沉淀池上部清液进入生化系统进一步处理;斜管沉淀池下部污泥浆液经污泥浓缩罐进一步浓缩后经板框压滤机制成泥饼外运处理,滤液回流处理。

6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于:污泥浆液经板框压滤机制成泥饼为危废,需按危废管理规定处置;污泥浓缩罐的上清液和板框压滤机的滤液回流至废水储存池。

## 一种热镀锌废水的预处理工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种热镀锌废水的预处理工艺,具体为废水中锌、磷酸根离子及固体颗粒物的去除方法,属于污水治理领域。

### 背景技术

[0002] 热镀锌钢板广泛用于建筑、家电、车船、容器制造业、机电业等,几乎涉及到衣食住行各个领域。近年来,世界热镀锌钢板需求量不断增加,产量增长也很快,在美、日等钢材生产大国,热镀锌钢板在钢材中所占比例已高达 13% -15%。中国随着国内经济的发展,尤其是汽车、家电及建筑业的发展,热镀锌钢板的需求量也逐年增加。2000 年以来,我国热镀锌钢板的消费量从 2000 年的 171 万吨到 2007 年 1787 万吨,年增长 34.8%。热镀锌钢板的生产量从 2000 年的 122 万吨增加到 2007 年的 1556 万吨。预计 2013 年我国镀锌板的产销量超过 2500 万吨。

[0003] 热镀锌钢板产量的迅速增长必然导致热镀锌废水的大量产生。按年产 15 万吨热镀锌钢板生产企业排放热镀锌废水 300 吨 / 天推算,预计我国年排放热镀锌废水在 1600 万吨以上。该类废水中含有 TP、锌、COD 等污染因子,尤其是锌离子和 TP 的排放将对生产企业周边水体产生长期负面影响,破坏生态平衡,严重影响当地居民的生产生活。

[0004] 国内对热镀锌废水危害及其处理技术工艺有一些简单研究,处理含锌的废水的方法也一些报道。

[0005] 中国发明专利 94112437.1 中公开了镀锌废水处理剂处理镀锌废水及沉淀物的回收方法,利用含有苛性碱、尿素、六次甲基四胺、磷酸或盐、骨胶等物质的水溶液,往镀锌废水中投加一定剂量,通过调节废水 pH 值,达到镀锌废水的有效处理和氧化锌的回收。

[0006] 中国发明专利 200810060227.X 中公开了一种氯化物镀锌废水中锌盐的回收方法,主要过程为:调节废水的 pH 值至 8 ~ 9,投加硫化钠溶液,搅拌产生沉淀后静置,一段时间后将沉淀物分离压滤。

[0007] 中国发明专利 200810117788.9 中公开了一种冷轧电镀锌废水的处理方法。该发明中冷轧电镀锌废水处理流程如下:由冷轧电镀锌机组排出的高锌浓度废水进入中和反应池,以工业消石灰为中和剂中和,废水 pH 值由 1 ~ 2 提高到 8.5 ~ 9,然后经薄膜液体过滤器作固液分离,过滤后滤液达标排放。

### 发明内容

[0008] 本发明公开了一种热镀锌废水的预处理工艺,该工艺所需设备少,能耗低、运行维护方便。处理后排放的废水中锌离子和 TP 的含量在《污水综合排放标准》(GB8978-1996)规定的排放标准值以下;COD 下降 60% 以上,极大降低了后续生化系统的有机负荷。

[0009] 一种热镀锌废水的预处理工艺包括以下特征步骤。

[0010] (1) 将热镀锌废水收集于一个废水储存池,然后通过泵引入反应池。在搅拌状态下,往废水中加入一定量的质量分数为 10% 的 HCl 溶液,将废水的 pH 值调至 8 ~ 9,大多数

锌离子从废水中去除,形成  $Zn(OH)_2$  沉淀。

[0011] (2) 搅拌状态下,继续往废水中投加一定量的质量分数 1%  $Na_2S$  溶液和质量分数 1%  $CaCl_2$  溶液,废水中残留的  $Zn^{2+}$  与  $S^{2-}$  生产的  $ZnS$  沉淀, $Ca^{2+}$  和  $PO_4^{3-}$  反应产生的  $Ca_3(PO_4)_2$  沉淀。单位时间内投加的  $Na_2S$  摩尔量与单位时间内处理的废水量中  $Zn^{2+}$  摩尔量的比值在 1.5 ~ 4 之间。单位时间内投加  $CaCl_2$  的摩尔量与单位时间处理的废水量含有的  $PO_4^{3-}$  的摩尔量基本相当。

[0012] (3) 除去废水中的  $Zn^{2+}$  和  $PO_4^{3-}$  后,废水自流进入另一个反应池,搅拌状态下,往废水中分别投加一定量的  $FeCl_3$  溶液、PAC 和 PAM 溶液, $Fe^{3+}$  与废水中多余的  $S^{2-}$  反应生成  $Fe_2S_3$  沉淀;废水中的沉淀物及悬浮颗粒物通过吸附、桥架、交联和网捕等作用生成絮状沉淀。投加的  $FeCl_3$  摩尔量为  $Na_2S$  过量值 2/3 ~ 1。PAC 的投加量为 20 ~ 80g/吨废水,PAM 投加量为 1 ~ 10g/吨废水。

[0013] (4) 投加完上述药剂,充分搅拌后,废水通过自流进入斜管沉淀池内,进行固液分离过程。斜管沉淀池上部清液送至生化系统进一步处理;斜管沉淀池下部污泥浆液经污泥浓缩罐进一步浓缩后经板框压滤机制成泥饼外运处理。

[0014] (5) 污泥浓缩罐的上清液和板框压滤机的滤液收集回流至废水储存池。

[0015] 本发明的原理:利用  $Zn(OH)_2$ 、 $ZnS$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$  和  $Fe_2S_3$  化合物溶度积常数非常小的特性,通过改变 pH 值或投加特定药剂与废水中  $Zn^{2+}$ 、 $PO_4^{3-}$  反应形成沉淀;然后投加 PAC 和 PAM 将废水中沉淀物和悬浮颗粒物絮凝沉淀,最后进行固液分离。

[0016] 本发明创新点:(1) 提供了一种  $Zn^{2+}$  和  $PO_4^{3-}$  同时存在于水体中将这两种污染因子高效去除的处理方法;(2) 在弱碱性条件下,加入  $FeCl_3$  溶液,去除废水中多余的  $S^{2-}$ ,多余的  $Fe^{3+}$  与  $OH^-$  反应生成  $Fe(OH)_3$  沉淀,确保废水中  $S^{2-}$  符合排放要求。

## 附图说明

[0017] 图 1 为本发明的工艺流程图。

[0018] 图中:1、废水储存池;2、反应池一;3、反应池二;4、斜管沉淀池;5、污泥浓缩罐;6、板框压滤机;7、泵;8、螺杆泵;9、HCl 溶液罐;10、 $Na_2S$  溶液罐;11、 $CaCl_2$  溶液罐;12、 $FeCl_3$  溶液罐;13、PAC 溶液罐;14、PAM 溶液罐。

## 具体实施方式

[0019] 如图 1 所示。热镀锌钢板生产工艺中间歇产生的热镀锌废水收集于废水储存池 1 中,通过泵 7 将废水泵入反应池一 2。搅拌状态下,通过 HCl 溶液罐 7 加入 HCl 溶液,调节废水 pH 值至 8 ~ 9,出现  $Zn(OH)_2$  沉淀。通过  $Na_2S$  溶液罐 10 和  $CaCl_2$  溶液罐 11 加入一定量的  $Na_2S$  溶液和  $CaCl_2$  溶液,废水中  $Zn^{2+}$  与  $S^{2-}$  反应产生的  $ZnS$  沉淀, $PO_4^{3-}$  与  $Ca^{2+}$  反应生成的  $Ca_3(PO_4)_2$  沉淀。完成上述过程后,废水通过自流进入反应池二 3。搅拌状态下,通过  $FeCl_3$  溶液罐 12 加入一定量的  $FeCl_3$  溶液, $Fe^{3+}$  与废水中多余的  $S^{2-}$  反应生成  $Fe_2S_3$  沉淀。通过 PAC 溶液罐 13 和 PAM 溶液罐 14 先后加入 PAC、PAM 溶液,废水中的沉淀物及细小颗粒物通过吸附、桥架和交联等作用生成絮状沉淀。完成反应沉淀过程后的废水自流进入斜管沉淀池 4,进行固液分离过程。斜管沉淀池上部出水送至生化系统进一步处理;斜管沉淀池下部污泥浆液经污泥浓缩罐 5 浓缩后,由螺杆泵 8 将浓缩污泥浆液泵入板框压滤机 6 制成泥饼外运

处理。污泥浓缩罐的上清液和板框压滤机的滤液收集回流至废水储存池 1。

[0020] 实施例 1

[0021] 某热镀锌钢板生产企业年产热镀锌钢板 15 万吨, 日均产生热镀锌废水 315t, 废水水质指标见下表 1。

[0022] 单位 :mg/L

[0023]

水质指标	pH	锌离子	TP	COD	SS
废水	11 ~ 13	200 ~ 400	50 ~ 120	6000 ~ 10000	400 ~ 700

[0024] 表 1

[0025] 该热镀锌废水通过本发明工艺处理后, 经检测, 出水水质指标见下表 2。

[0026] 单位 :mg/L

[0027]

水质指标	pH	锌离子	TP	COD	SS
废水	7 ~ 8	0.73	0.31	2435	56

[0028] 表 2

[0029] 实施例 2

[0030] 某热镀锌钢板生产企业年产热镀锌钢板 10 万吨, 日均产生热镀锌废水 230t, 废水中污染因子指标见表 3。

[0031] 单位 :mg/L

[0032]

水质指标	pH	锌离子	TP	COD	SS
废水	11.5 ~ 13	150 ~ 350	100 ~ 150	8000 ~ 15000	600 ~ 800

[0033] 表 3

[0034] 使用本发明工艺对该热镀锌废水处理, 经分析, 出水水质指标见表 4。

[0035] 单位 :mg/L

[0036]

水质指标	pH	锌离子	TP	COD	SS
废水	7 ~ 8	0.41	0.52	3571	71

[0037] 表 4

[0038] 实施例 3

[0039] 某热镀锌钢板生产企业日均产生热镀锌废水 350t, 废水污染物指标见表 5。

[0040] 单位 :mg/L

[0041]

水质指标	pH	锌离子	TP	COD	SS
废水	11.5 ~ 13	150 ~ 300	80 ~ 140	7000 ~ 12000	500 ~ 750

[0042] 表 5

[0043] 该热镀锌废水通过本发明工艺处理后,经分析,出水水质指标见表 6。

[0044] 单位 :mg/L

[0045]

水质指标	pH	锌离子	TP	COD	SS
废水	7 ~ 8	0.61	0.70	3076	84

[0046] 表 6

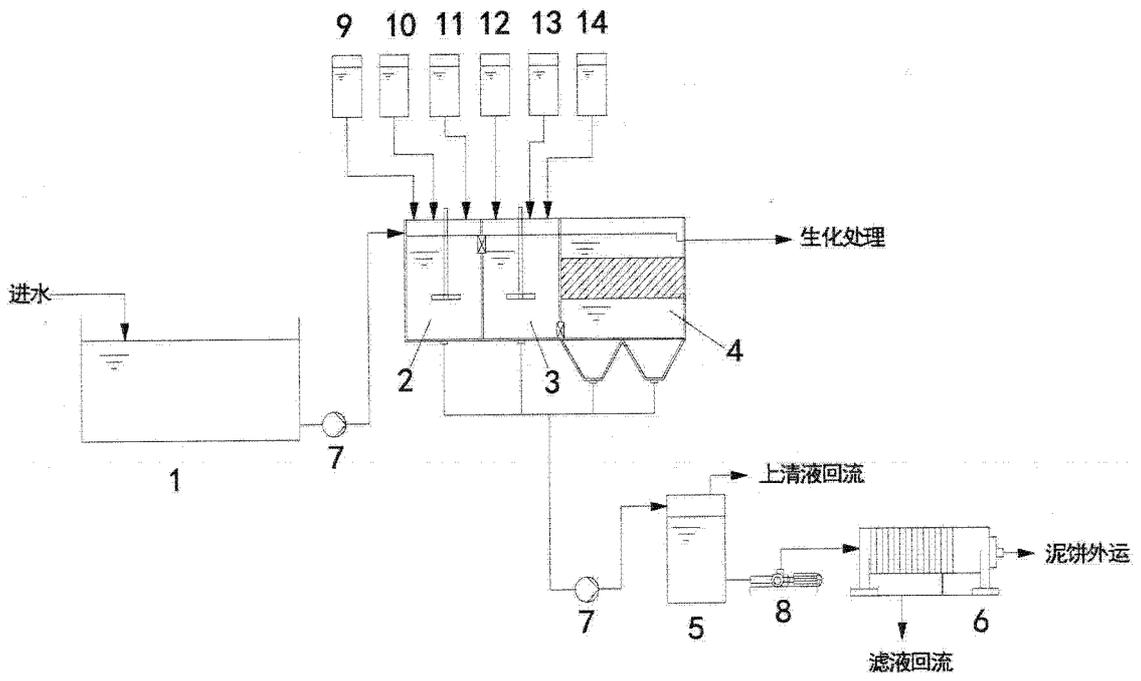


图 1