

磷酸废水封闭循环处理的实验研究*

方为茂 陈文梅 杜 燕 邱家山

(成都科技大学化机系, 成都 610065)

摘要 本法由4个化工单元操作组成: 旋流离心分离、絮凝、重力沉降和混合稠浆过滤。实验结果表明: 第1级旋流离心分离效率在80%以上。第2级含固相细粒的旋流溢流采用絮凝预处理后, 沉降速度提高近30倍, 清液含固量在 200×10^{-6} 以下。1、2级稠浆在混合比为1.5可达良好的过滤性能。本实验结果为磷酸废水封闭循环处理工艺设计、设备设计, 以及操作控制提供了理论依据。

关键词 磷酸, 废水处理, 封闭循环系统。

湿法磷酸生产的废水主要来自磷酸过滤时的滤布冲洗水, 含有磷酸、氟硅酸、磷酸盐、磷石膏等有害物的高浊度废水。长期以来采用单级重力沉降, 处理效果差, 沉降槽不能使废水沉清, 沉渣脱水困难, 而造成废水大量外排。2步法磷酸废水处理采用旋流离心分离、絮凝、重力沉降和混合稠浆过滤的工艺流程, 实现了废水的封闭循环处理^[1]。与目前国内外处理方法相比较^[2,3], 具有流程简单、紧凑、占地少和投资小的优点。本文的目的是通过进一步系统实验研究, 寻求各操作单元的相互关系。使该项技术推广应用于国内众多不同磷矿、不同工艺的磷酸、磷铵厂, 扩大社会 and 经济效益。

1 2步法磷酸废水处理的特点

图1为磷酸废水封闭循环工艺流程简图。它综合利用固液分离技术实现了废水的封闭循环, 并使废水的固相与工艺系统的磷石膏同步排放处理, 清液可循环使用。

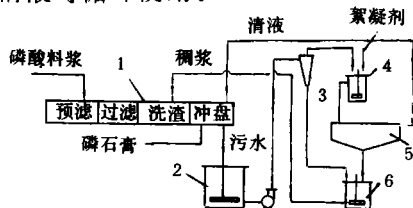


图1 磷酸废水封闭循环示意图

1. 过滤机 2. 废水收集槽 3. 水力旋流器
4. 絮凝槽 5. 沉降槽 6. 混合稠浆槽

废水用泵由收集槽送入水力旋流器作第1级

分离, 除去粒度粗大的磷石膏并由底流排出; 溢流含大量的杂质细粒径絮凝预处理后送入重力沉降槽作第2级分离, 分离出的清液回用冲洗过滤机滤布, 沉降底流和旋流器底流混合送过滤机作2级洗液代替原来的清水。这样废水中的固相与主系统的磷石膏一起排出。废水中的可溶性 P_2O_5 与滤液一道成为稀酸返回萃取槽, 使 P_2O_5 得到回收。可见, 该技术的特点有:

(1) 第1级水力旋流器从根本上解决了单级重力沉降负荷重, 不易调节废水浓度、粒度和流量变化的不足。

(2) 用混合稠浆代替清水洗涤滤饼和清液回用冲洗滤布, 节约了工艺用水。废水不外排。

(3) 回收了污水中的可溶性 P_2O_5 , 提高磷矿的收得率。

2 封闭循环实验过程

2.1 实验装置

图2为实验装置。

实验用分析仪器有: 光学分析天平 TG328, 库尔特粒度仪 TA-Ⅱ, 旋转粘度计 NDJ-1, 酸度计 pHs-2A。

2.2 实验水样

用四川金河磷矿料浆法工艺的磷石膏配制水样。图3为配制实验水样的粒度分布, 基本包

* 国家自然科学基金资助课题

收稿日期: 1994-04-24

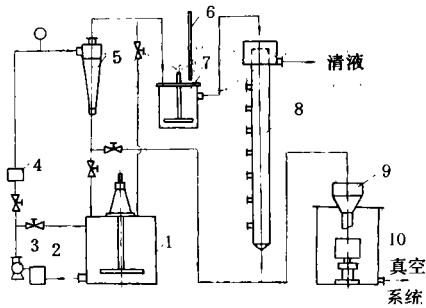


图2 封闭循环实验装置

1. 废水槽 2. 过滤器 3. 泵 4. 电磁流量计 5. 水力旋流器 6. 絮凝剂管 7. 絮凝剂 8. $\phi 100 \times 1800$ 沉降柱 9. 过滤漏斗 10. 传感器

括了国内磷酸废水的粒度范围，实验水样的浓度范围在2%—20%之间。

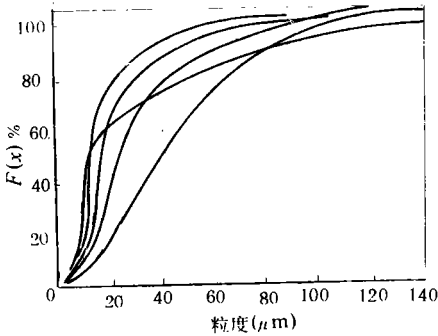


图3 5种实验水样粒度分布图

2.3 实验安排

整个封闭实验是多种粒度、多种浓度下的废水处理重复性实验，各个单元过程影响因素很多，所以在实验室初试和年产万吨磷铵装置的实验基础上，优选各个过程的变量参数，并尽可能安排多因素多水平的正交试验。

旋流分离过程主要采用半全面试验法，各

主要因素变化见表1，用电磁流量计测定流量取样分析进料、旋流底流和溢流的浓度及固相粒度分布。

表1 水力旋流器结构参数(mm)

D	D_i	D_o	D_u	H	h	θ	$P(\text{MPa})$
	11	12.0	5.0			20°	0.05
75	14	16.8	8.7	75	58	45°	0.12
	18	21.5	11.0			60°	0.16

絮凝实验在优选絮凝剂的基础上，直接对旋流溢流安排絮凝剂用量的优选试验，变化参数包括废水溢流浓度、粒度分布，絮凝剂用量，pH 值，絮凝动力学条件GT 值，安排正交实验，测定絮体沉降速度，过滤强度和清液浊度。

重力沉降实验采用半连续长柱沉降法^[4]，测絮体沉降速度、沉泥浓度、清液浊度和废水水质、沉降时间的关系。

废水混合稠浆考虑了混合稠浆浓度、粒度、混合比，以及过滤推动力、温度、絮凝剂用量，安排正交实验，测定过滤强度、滤饼比阻和含湿量。

4 结果与讨论

4.1 旋流离心分离过程

(1) 影响水力旋流器分离性能主要因素是：旋流器排口比即底流口直径 D_u 和溢流口直径 D_o 之比，进料口直径 D_i ，操作压力 P ，如图4所示。对应水力旋流器分离高效区 $\phi 75$ mm 旋流器的最佳排口比在0.35—0.70之间。增大操作压力提高分离效率；而进料口径增大，分离效率下降，这正是沉降离心分离的特性。

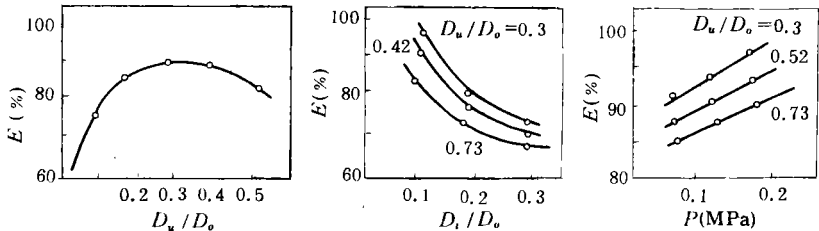


图4 影响旋流器分离效率的因素

$P=0.12 \text{ MPa}$ $c_i=2\%$

(2) 影响水力旋流器分股比(底流流量与溢流流量之比)的主要因素是排口比,如图5所示。所以调节排口比是满足工艺系统水平衡和混合稠浆混合比的有效简便方法。

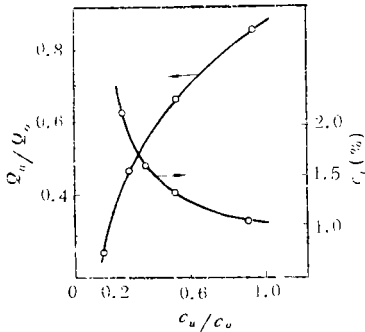


图5 分股比、溢流浓度与排口比的关系
($C_i=4\%$ $P=0.12\text{ MPa}$)

(3) 控制溢流浓度最有效的方法是调节操作压力和排口比,如图5所示。溢流浓度是影响絮凝剂用量的主要因素。提高操作压力可降低溢流浓度而减少絮凝剂用量,但也增加动力消耗。所以应考虑2者的关系,达到最经济的处理效果。

4.2 絮凝沉降过程

图6为絮凝剂优选实验的结果,在前期实验基础上,选用高分子量的非离子聚丙烯酰胺和水解度30%的阴离子聚丙烯酰胺进行实验比较。结果表明用分子量600—900万的非离子聚丙烯酰胺对酸性磷酸废水可不需调整pH值,具有良好的絮凝效果。

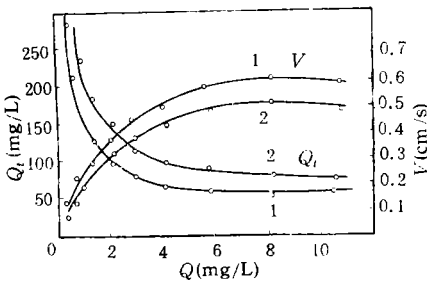


图6 不同离子型聚丙烯酰胺的絮凝效果
1. 非离子PAM 2. 阴离子PAM

影响絮凝剂用量的因素是废水浓度和固相粒度,在实验水样粒度范围内,受浓度影响较

大,如图7所示。从图7还可看到,絮体的沉降速度也与絮凝剂量有关。所以,控制絮凝剂用量应以清液浊度达工艺用水要求($\leq 200 \times 10^{-6}$)为基础,并考虑重力沉降设备的经济尺寸,选取合适的沉降速度,来决定最经济的絮凝剂用量,降低废水处理的成本。

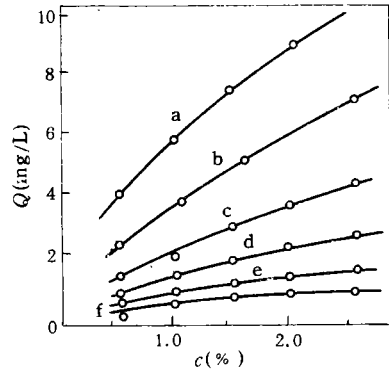


图7 絮凝剂用量与废水浓度的关系

- a. $v=0.6\text{ cm/s}$ b. $v=0.5\text{ cm/s}$ c. $v=0.4\text{ cm/s}$
d. $v=0.3\text{ cm/s}$ e. $v=0.2\text{ cm/s}$ f. $v=0.1\text{ cm/s}$

絮凝剂的最小耗量应保证絮凝启动剂量要求,保证清液浊度达工艺回用水的要求。图8所示的清液水质与絮凝剂量关系表明,在实验浓度范围内,启动剂量应不低于2 mg/L。

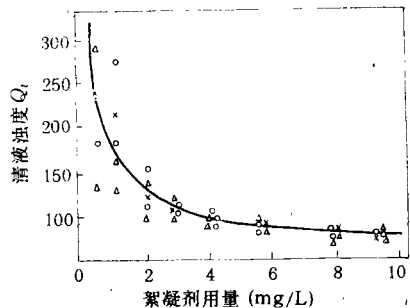


图8 絮凝剂用量与清液浊度的关系
浓度: 0.89%—3.38%

絮凝的动力学条件GT值与絮凝效果的关系见图9,GT值应控制在 $1.35 \times 10^4 - 1.80 \times 10^4$ 之间。且废水固相粒度细时,宜用较低的G值,反之则宜用较高的G值。实验表明,G值不应超过200(1/s)。

4.3 混合稠浆过滤过程

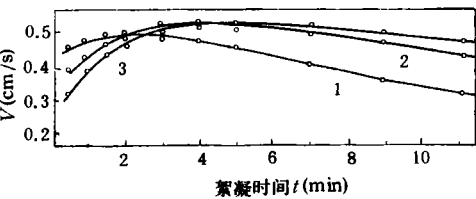


图9 GT 值对絮凝效果的影响

$Q=3\text{ mg/L}$ $c=1.25\%$ $d=6.45\text{ }\mu\text{m}$

1. $G=193(1/\text{s})$ 2. $G=97(1/\text{s})$ 3. $G=45(1/\text{s})$

影响稠浆的过滤脱水因素是过滤温度和过滤推动力，但受工艺系统过滤机操作条件限制不宜随意调节过滤的真空度，所以可利用蒸汽加热将稠浆温度控制在70℃左右。

控制旋流底流和沉降底流的混合比，可极大地改善稠浆的过滤脱水性能，如图10所示。

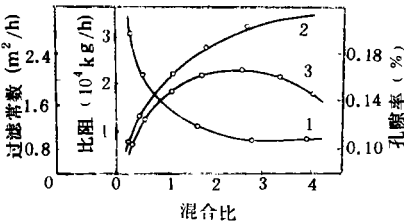


图10 混合比对过滤性能的影响

1. 滤饼比阻 2. 平均孔隙率 3. 过滤常数

旋流底流和重力沉降底流的混合比宜控制在1.5左右，增大混合比，稠浆过滤性改善增加已不明显，反而要求提高旋流的分离性能和减小重力沉降底流，沿长沉降时间，造成一、二级分离经济性下降。

混合稠浆滤饼的透射电镜分析证实了旋流离心分离的剪切淘洗作用，得到的磷石膏粗粒表面光洁；以及絮凝的结团架桥机理，两者的组合改善了混合稠浆滤饼结构，从而提高了其过滤性能。

5 结束语

实验是在对国内主要磷矿和多家磷铵厂废水收集、取样分析基础上进行的，证明2步分离法磷酸废水封闭循环处理工艺合理，设备简单，效果显著，有极大推广应用价值。以3万 t/a 规模装置中试结果为例，仅回收的废水中 P_2O_5 的效益和节约用水效益，以及用于环保排污费年总收益可达48.5万元。用于废水处理的电费，絮凝剂耗用，人员工资以及设备折旧费总支出约8万元。所以年总净收益40万元。封闭循环系统的装置总投资约60万元，一年半可收回投资成本。

表3 污水封闭循环系统使用方案

工 况	磷酸废水水质条件			封闭循环处理方案				
	流量(m^3/h)	浓度(%)	平均粒度(μm)	旋流	絮凝	沉降	过滤	冲盘
1	$<Q_1$	<4.0	>30				✓	✓
2	$Q_1 < Q < Q_2$	<3.0	20—30			✓	✓	✓
3	$>Q_2$	5—7	15—20		✓	✓	✓	✓
4	$\geq Q_2$	>7	<10	✓	✓	✓	✓	✓

Q_1 表示返回磷酸萃取槽的工艺流量， Q_2 表示重力沉降槽的负荷

对封闭循环处理系统4个过程还可根据废水水质条件变化，进行组合选用(见表3)。

可见，该封闭循环处理系统不仅适用于不同的磷矿，而且当工艺系统条件变化时，也可方便调节，实现最经济的废水处理。这样一套简单、紧凑的污水处理装置实现了废水的循环处理，还可回收废水中的 P_2O_5 ，反映了该项技术的合理、经济性。已在国内多家磷铵厂使用。

参考文献

1 陈文梅等. 第一届中国固液分离国际学术会议论文集. 杭州; 1991: 219—221

2 德培尔·贝凯著, 陈明磊译. 磷矿与磷酸. 北京: 化学工业出版社, 1988: 266—274

3 纳尔克维奇著, 刘觉民译. 无机化工三废治理. 北京: 化学工业出版社, 1990

4 Waters A G et al. . Filtration and Seperation. 1991, (3): 110

Analysis of the Current Structure of Beijing Municipal Water Use and a Study on the Response strategy for Water Conservation. Wang Hongrui et al. (Institute of Environ. Sci., Beijing Normal Univ., Beijing 100875); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 31–34

In Beijing, a particularly big metropolis which has been experiencing a bad shortage of water and where water resources have been seriously wasted due to an unreasonable structure of water uses in various industrial sectors, the current conditions of the municipal water use structure and its change in the industrial sectors were overall analyzed and discussed in terms of indicators, such as direct water use coefficient, complete water use coefficient, water multiplier, and water reuse rate, by taking the year 1991 as a base year. Some response strategies for water conservation to change this situation were studied and the corresponding recommendations were made. All of these provided a basis for coordinating the relationship between aquatic environment and economic development in this city, establishing a system of rational utilization of water resources, and promoting the implementation of a strategy for sustainable development.

Key words: direct water use coefficient, complete water use coefficient, water use multiplier, water reuse rate.

Chemical complexation-based Technique for the Treatment of phenolic Industrial Effluents.

Yang Yiyan et al. (Dept. of chemical Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 35–38

Following the idea of reversible chemical complexation, a study on thermodynamic equilibrium and cross-current flow extraction of various industrial phenolic effluents has been carried out. The new mixed solvents (QH) for this purpose have been developed. The results show that by using this treatment technique the raffinate of phenolic effluents can comply with the required disposal standard through only 2–3 stages of cross-current flow extraction. This treatment technique has been used successfully.

Key words: extraction by chemical complexation, phenols, industrial effluent, COD.

Study on the Treatment of Gaseous Sulfur-bearing Wastes from a Rayon Manufacturing Plant.

Xu Guodong and Huang Wenyi (Dept. of Chem. Eng., Fuzhou Univ., 350002); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 39–42

A TF-TA process was developed for the treatment of gaseous sulfur compounds-containing wastes from a rayon production process. The gaseous wastes were first contacted with a TF desulfurizing liquor to remove H_2S and then passed through a TA liquid to further remove CS_2 from them. The removal of H_2S and the regeneration of TF desulfurizing liquor could be carried out in a step. H_2S was removed at a rate of over 98%, and CS_2 was removed at a rate of up to 80%–90% if there was a gas/liquid ratio of 200–300. The overall pollution abatement of waste gases emitted from a rayon manufacturing plant was also discussed.

Key words: treatment of waste gases, H_2S , CS_2 , rayon, removal.

Pilot Study on an Enclosed Circulation System for Treating the Wastewater from Phosphoric Acid Production Process. Fang Weimao, Chen Wenmei et al. (Chengdu Univ. of Sci. and Technology, Chengdu 610065); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 43–46

An enclosed circulation system comprising four operation units, i. e., spiral flow centrifuge separation, flocculation, gravity settling, and mixed thick sludge filtration, has been developed for the treatment of wastewater from a wet process of phosphoric acid production. The results from a pilot study on this system show that the spiral flow centrifuge separation in stage 1 had an efficiency of over 80%. The overflow containing fine solid particles from the spiral flow process in stage 1 was subject to a flocculation pretreatment in stage 2, allowing the settling rate to be increased by near 30 times and the supernatant to contain less than 200 ppm of solid. The thick sludge from stage 1 and that from stage 2 were mixed at a ratio of 1.5, resulting in a good performance of filtration.

Key words: phosphoric acid, wastewater treatment, enclosed-circulation.

Studies on the Preparation and Application of a Fly Ash-based Coagulant.

Huang Caihai et al. (Shaanxi Institute of Science for Environ. Protection, Xi'an 710061); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 47–49

A fly ash-based coagulant combining the capabilities of both physical adsorption and chemical coagulation has been prepared by adding a small amount of pyrite slag and an appropriate amount of NaCl to fly ash, and then the resulting mixture being stirred and extracted with a dilute H_2SO_4