

Discussion on the Removal Method of Phosphorus in Electroplating Wastewater, PCB Wastewater and Comprehensive Wastewater

Xiang Li

Shanghai Xinyu Solid Waste Treatment Co., Ltd., Shanghai, 201302, China

Abstract

In this paper, the sources, hazards, classification and forms of phosphorus in electroplating wastewater, PCB wastewater and comprehensive wastewater, as well as the biological method, chemical method (calcium salt phosphorus removal, iron salt phosphorus removal, aluminum salt phosphorus removal), adsorption method, membrane separation method and other methods of phosphorus removal and chemical phosphorus removal of mixed liquid ratio concentration, pH value control range and the treatment process are easy to explain those problems. In combination with the company's new wastewater treatment facility upgrading project, the purpose is to verify the feasibility of Fenton + coagulation and precipitation + biochemical + ozone + carbon filtration combined process for the removal of orthophosphate, hypophosphate and phosphite in electroplating wastewater, PCB wastewater and comprehensive wastewater through laboratory trials and pilot tests, and provide technical support for the new wastewater treatment project.

Keywords

electroplating wastewater; phosphorus; phosphorous; chemical phosphorus removal; biological phosphorus removal; fenton reaction

浅谈电镀废水、PCB 废水及综合废水中磷的去除方法

李想

上海新禹固废处理有限公司, 中国 · 上海 201302

摘 要

论文通过电镀废水、PCB 废水及综合废水中磷的来源、危害、分类、存在形式及通过生物法、化学法（钙盐除磷、铁盐除磷、铝盐除磷）、吸附法、膜分离方法等方法对磷的去除和化学除磷法中混合液配比浓度、pH 值的控制范围及处理过程中容易产生哪些问题的简单阐述，结合公司新建废水处理设施提标改造项目，旨在通过实验室小试、中试验证芬顿+混凝沉淀+生化+臭氧+碳滤组合工艺对电镀废水、PCB 废水及综合废水中正磷酸盐、次磷酸盐和亚磷酸盐的去除的可行性，为新建废水处理项目提供技术支持。

关键词

电镀废水；次磷；亚磷；化学除磷；生物除磷；芬顿反应

1 引言

随着液晶显示屏、芯片、集成电路、线路板等行业的遍地开花，电镀废水、PCB 废水的产生日益增多。电镀废水、PCB 废水在镀件的过程中需要使用大量的次磷酸盐，导致产生的含磷废水也随之增多。如何很好地处理此类废水，达到国家环境保护的要求显得尤为重要。

2 电镀废水、PCB 废水中磷的来源

电镀过程中磷的来源主要有两方面。一方面是电镀镀件在化学镀时为了使所镀金属不被还原，通常在化学镀液中加入大量的还原剂次磷酸钠，次磷酸钠的存在导致废水中含

有大量的磷。另一方面为了让镀件镀膜均匀、光泽度好，就要向镀液中加入次磷酸盐，次磷酸根离子能够和电镀离子形成络合物，使镀液离子浓度降低。在电镀的过程中，磷酸络合物会慢慢释放电子，保证镀液浓度较均匀，这样得到的镀膜也较均匀。因此，含磷电镀废液也会增多。

某公司是从事电镀废液、PCB 废液处理和回收利用的高新企业。收集的镀件磷酸废液经一定条件蒸发浓缩结晶离心制得磷酸二氢盐。

3 电镀废水、PCB 废水磷的形态

电镀废水、PCB 废水中的磷主要以次磷、亚磷的形式存在。在传统的除磷工艺中，一般是加入钙盐、铁盐等物质和磷酸盐形成沉淀而去除。这种方法只适用于正磷酸盐，比如生活污水、磷化废水等^[1]，而对于电镀废水、PCB 废水

【作者简介】李想（1982-），男，中国安徽阜阳人，本科，工程师，从事工业废水处理、环境工程研究。

中的次磷、亚磷，直接加入传统的铁盐、钙盐后，无法与废水中的次磷、亚磷很好地形成沉淀。

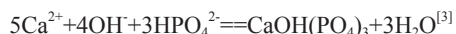
4 磷的去除方法

4.1 化学法

化学除磷法原理是把废水控制到合适的 pH 范围内，加入钙盐、铁盐、铝盐、镁盐等物质与其发生化学反应形成沉淀而去除。

4.1.1 钙盐去除废水中磷

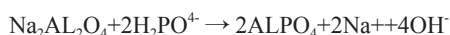
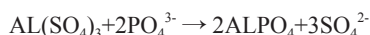
钙盐去除方法主要是钙离子与磷酸根离子反应产生羟基磷灰石沉淀而去除，其反应式如下^[2]：



由于氢氧根离子的存在，需 pH 对微生物的影响，所以只可以在生化段前后添加钙盐处理，同时，钙盐除磷药剂还会引起池壁或管壁上结垢堵塞。

4.1.2 铝盐去除废水中的磷

铝盐除磷常用的药剂是硫酸铝和铝酸钠，在 pH 值为 6~7 条件下为宜。如果水显碱性，加铝盐之前应该先降低 pH 值以减少氢氧化铝的沉淀。其除磷反应式如下^[4]：



铝盐的投加比较灵活，可以在初沉池前，也可以在曝气池，或者曝气池和二沉池之间，还可以将化学除磷与生物除磷系统分开，以二沉池出水为原水投加铝盐进行混凝过滤。在初沉池前投加，可以提高初沉池对有机物的去除率；在曝气池和二沉池之间投加，渠道或管道的湍流有助于改善药剂的混合效果；在生物系统后面投加，因为生化系统已经对磷有一定的去除和水解，所以除磷效果也很好。

4.1.3 铁盐去除水中的磷

铁盐除磷常用的药剂三氯化铁、氯化亚铁、硫酸亚铁、硫酸铁等，这里着重讨论三氯化铁和硫酸亚铁的除磷效果^[5]。

①三氯化铁与磷酸盐的反应式如下：



下面做了以下三氯化铁的小试实验。

FeCl_3 (1%) 除磷的小试实验：

2月8日：进水 P 大于 440，出水 P94， FeCl_3 和出水按照 1 : 2 配比，pH=7，烧杯实验出水过滤含 P 42，未过滤 30；pH=2.26，烧杯实验出水含 P 未过滤 74。

2月9日：进水 P510，出水 P107， FeCl_3 和出水按照 1 : 1 配比，pH=6，烧杯实验出水过滤含 P46，未过滤 48；pH=3，烧杯实验出水含 P 未过滤 33。

2月10日：进水 P 大于 340，出水 P105， FeCl_3 和出水按照 1 : 3 配比， FeCl_3 溶液 1%，pH=6.69，烧杯实验出水未过滤含 P0.6；pH=3.2 烧杯实验出水未过滤 51。

2月11日：进水 P 大于 570，出水 P135， FeCl_3 和出水

按照 1 : 3 配比， FeCl_3 溶液 1%，pH=7.2，烧杯实验出水未过滤含 P0.76；pH=3.7 烧杯实验出水未过滤 1.07。

2月12日：进水 P 大于 590，出水 P126， FeCl_3 和出水按照 1 : 3 配比， FeCl_3 溶液 1%，pH=8.73，烧杯实验出水未过滤含 P18；pH=5.6 烧杯实验出水未过滤 0.62。

2月13日：进水 P 大于 385，出水 P93， FeCl_3 和出水按照 1 : 3 配比， FeCl_3 溶液 1%，pH=4.3，烧杯实验出水未过滤含 P0.5；pH=6.75 烧杯实验出水未过滤 0.75。

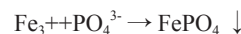
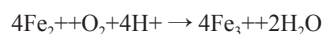
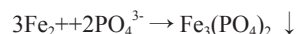


图 1 FeCl_3 溶液 1%，pH=4.3 和 pH=6.75 的对比实验

实验结论：当 FeCl_3 溶液 1% 时，pH 在 4.3~7，P 去除效率最高，但是不能满足废水排放标准。与铝盐差不多，大量的三氯化铁要与碱反应生成氢氧化铁沉淀，以此促进胶体磷酸铁的沉淀分离。和铝盐一样，铁盐投加点可以在预处理、二级处理和深度处理阶段。同时应考虑产泥量增多和氯离子影响：

②硫酸亚铁去除废水中磷。

硫酸亚铁与磷酸盐的反应式如下：



由此可知，硫酸亚铁溶于水后，二价铁离子一方面与磷酸根形成难溶性的盐，一方面被氧化后形成三价铁离子与磷酸根生成难溶性的盐，同时也发生强烈的水解聚合反应，最终经过沉淀去除废水中的磷。

FeSO_4 除磷的小试实验（废水主要为本公司收集的 PCB 废水、电镀废水及车间生成废水）：

3月2日，硫酸亚铁含量 13% 的溶液和含磷量 2000PPm，COD3000PPm 以 20 : 1 的比例混合，混凝沉淀后回调 pH 值为 5.32，出水含磷量 310PPm。

3月3日，硫酸亚铁含量 13% 的溶液和含磷量 2000PPm，COD3000PPm 以 20 : 1 的比例混合，混凝沉淀后回调 pH 值为 3.36，出水含磷量 230PPm。

3月4日，硫酸亚铁含量 13% 的溶液和含磷量 2000PPm，COD3000PPm 以 20 : 1 的比例混合，混凝沉淀后回调 pH 值为 2.56，出水含磷量 390PPm。

3月5日，硫酸亚铁含量 13% 的溶液和含磷量 2000PPm，COD3000PPm 以 30 : 1 的比例混合，混凝沉淀后回调 pH 值为 7.51，出水含磷量 1030PPm。

3月6日,硫酸亚铁含量13%的溶液和含磷量2000PPm, COD3000PPm以30:1的比例混合,混凝沉淀后回调pH值为7.39,出水含磷量830PPm。

实验结论:针对本公司的废水,硫酸亚铁含量13%的溶液和含磷量2000PPm, COD3000PPm以20:1的比例混合,混凝沉淀后回调pH值3~5,除磷效果较好,同时应考虑产泥量增多和硫离子影响:

化学除磷最大的问题会使污泥量显著增加,在初沉池前投加金属盐,初沉池污泥会增加50%以上,整个废水处理站的污泥增加50%以上。在二级处理过程中投加金属盐,剩余污泥量会增加35%以上。化学除磷不仅使污泥量增加,还会使污泥浓度减少。

另外,铁盐除磷在固液分离不好的情况下,会使出水呈微红色或黄褐色。

4.2 生物除磷法

生物除磷法的原理主要是厌氧释磷和好氧吸磷,其影响因素包括:温度、溶解氧、pH值、厌氧区硝态氮、污泥龄、基质类型等。

4.3 吸附法去除废水中的磷

①活性炭吸附;②炉渣、粉煤灰吸附。

4.4 膜技术除磷

膜技术除磷主要是膜的过滤作用去除磷,只能处理少量低浓度的磷。

5 电镀废水、PCB废水中磷的去除

上述提到,因为某公司是从事电镀废液、PCB废液处理和回收利用的高新企业,在处理和回用过程中不免产生相关电镀废水、PCB废水中磷的去除问题。此类废水中的磷主要以次磷、亚磷的形式存在,这种废水中的磷利用传统方法无法达到废水排放标准,上述的利用三氯化铁实验和硫酸亚铁实验均无法满足要求。基于上述实验的基础上,我们又做了芬顿实验。

芬顿反应去除废水中的磷的小试实验(废水主要为本公司收集的PCB废水、电镀废水及车间生成废水):

芬顿反应原理:利用硫酸亚铁和双氧水反应生成强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),并引发更多的活性氧,实现对废水中物质的降解。

其步骤如下:

先在原废水中加入硫酸亚铁,曝气混合30分钟后,再加双氧水继续曝气,控制pH值在2~6范围内,出水回调pH值显碱性。硫酸亚铁与双氧水的比值1:1或者1:1.5。

实验数据:

3月10日,硫酸亚铁含量13%的溶液和10%的双氧水以1:1的比例投加在含磷量2000PPm, COD3000PPm的废水中,调整pH值为2.0,出水含磷量86PPm,调整pH值为2.5,出水含磷量73PPm。

3月11日,硫酸亚铁含量13%的溶液和10%的双氧

水以1:1的比例投加在含磷量2000PPm, COD3000PPm的废水中,调整pH值为3.0,出水含磷量41PPm,调整pH值为3.5,出水含磷量43PPm。

3月12日,硫酸亚铁含量13%的溶液和10%的双氧水以1:1的比例投加在含磷量2000PPm, COD3000PPm的废水中,调整pH值为4.0,出水含磷量46PPm,调整pH值为5.0,出水含磷量40PPm,调整pH值为6.0,出水含磷量60PPm。

3月13日,硫酸亚铁含量13%的溶液和10%的双氧水以1:1.5的比例投加在含磷量2000PPm, COD3000PPm的废水中,调整pH值为2.0,出水含磷量106PPm,调整pH值为2.5,出水含磷量90PPm。

3月14日,硫酸亚铁含量13%的溶液和10%的双氧水以1:1.5的比例投加在含磷量2000PPm, COD3000PPm的废水中,调整pH值为3.0,出水含磷量71PPm,调整pH值为3.5,出水含磷量73PPm。

3月15日,硫酸亚铁含量13%的溶液和10%的双氧水以1:1.5的比例投加在含磷量2000PPm, COD3000PPm的废水中,调整pH值为4.0,出水含磷量60PPm,调整pH值为5.0,出水含磷量65PPm。

3月16日,硫酸亚铁含量13%的溶液和10%的双氧水以1:1.5的比例投加在含磷量2000PPm, COD3000PPm的废水中,调整pH值为6.0,出水含磷量75PPm。

由上述小试可知,硫酸亚铁与双氧水的比值1:1,控制pH值在3~5范围内,除磷效果最好。结合公司的原有废水处理设施,可调整为如下流程:

原水→→两级芬顿→→出水回调PH10→→加重捕剂沉淀出水→→加PAC/PAM絮凝沉淀出水PH回调6.5~8.5→→A/O池→→MBR池→→臭氧池→→碳过滤罐→→消毒达标排放。

6 结语

电镀废水、PCB废水及综合废水经两级芬顿后出水磷含量20ppm左右,再经两次沉淀出水磷含量可达10ppm以下,经A/O生化处理后出水磷含量可达1ppm以下,MBR池+臭氧池出水磷含量可达0.5ppm以下。

因此,针对电镀废水、PCB废水及综合废水中磷的去除问题,可考虑两级芬顿+生化的组合工艺。

参考文献

- [1] 何强,秦梓荃,周健,等.山地小城镇污水自然跌水曝气下水道沟渠处理技术研究[J].给排水,2012(7):41-44.
- [2] 杜以村,丛文洁,齐升东,等.絮凝沉淀法处理磷酸盐废水的研究[J].化学工业与工程技术,2020,41(5):39-43.
- [3] 江晓飞,徐俊平.含磷废水深度除磷技术的研究[J].城市地理,2015(7X):2.
- [4] 佚名.基于水力空化技术的废水处理装置及设计[J].水处理技术,2005,31(6):3.
- [5] 高延耀,顾国维.水污染控制工程[M].北京:高等教育出版社,1989.