

本书研究内容荣获  
“天津市科学技术进步二等奖”

环境工程技术培训系列丛书

# 酸洗废水处理工艺 技术手册

SUANXI FEISHUI CHULI GONGYI  
JISHU SHOUCHE

马艳宁 / 主编

出版社

环境工程技术培训系列丛书

# 酸洗废水处理工艺技术手册

马艳宁 主编

中国环境出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

酸洗废水处理工艺技术手册/马艳宁主编. —北京:中国环境出版社, 2017.8

(环境工程技术培训系列丛书)

ISBN 978-7-5111-3309-0

I. ①酸… II. ①马… III. ①酸性废水—废水处理—技术手册 IV. ①X703.1-62

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第202046号

出版人 王新程  
责任编辑 丁莞歆  
责任校对 尹芳  
封面设计 岳帅

---

出版发行 中国环境出版社  
(100062 北京市东城区广渠门内大街16号)  
网 址: <http://www.cesp.com.cn>  
电子邮箱: [bjgl@cesp.com.cn](mailto:bjgl@cesp.com.cn)  
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)  
010-67175507 (环境科学分社)  
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司  
经 销 各地新华书店  
版 次 2017年8月第1版  
印 次 2017年8月第1次印刷  
开 本 880×1230 1/32  
印 张 6.25  
字 数 150千字  
定 价 29.00元

---

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

## 编委会

主 编：马艳宁

副主编：张金凤 张宏强 刘晓亮 冯海军 徐 磊

徐宝祥 严大伟 徐 淼

编 委：李金锁 金庆波 汤 笑 岳金强 翟 宇

王立宝 王冠宁 戴承昊 陈 涛 张 葳

李 琬 许丹宇 韩 利 杜琳曼 王玉华

张 彪 刘肖南 张金龙 倪 慧 王玉祥

张 洋

# 前 言

钢铁元件毛坯在表面电镀、喷涂前一般都要经过酸洗，以清除表面的氧化物，因此产生酸洗废水。据统计，2016 年全球粗钢产量 16.285 亿 t，中国粗钢产量 8.201 亿 t，而酸洗废水的产量随着钢铁工业的发展和钢铁质量的提高而增加，也因此成了污染大户。

针对钢铁工业酸洗废水的传统治理方法为曝气中和和沉淀法，一般先利用曝气将亚铁离子氧化成铁离子，之后投加碱溶液沉淀废水中的铁离子，投加 PAM 在絮凝反应池内絮凝反应后，进入沉淀池固液分离，出水达标后排放。也有人利用超滤膜作为系统的保障工艺，但由于受石灰作为钢铁工业酸洗废水中和剂的影响，超滤膜的应用和推广受到了一定的限制和阻碍。本手册中提出的固液分离膜技术为一种新型技术，不受钙离子浓度影响，处理效果良好，已成功应用于工程项目中。

本手册以天津某钢铁公司酸洗废水处理系统为例，对酸洗废水处理工艺做了详细介绍，并对系统运行操作、设备及设施的运行维护管理等工作进行了阐述，对系统的安全管理和各种规章制度进行了简要说明，图文结合紧密，具有较强的实用性和指导性，期望能

够对酸洗废水处理工程的设计、施工、运营等工作起到借鉴作用。

在本手册的编制过程中，得到了各设备厂家的大力帮助和支持，在此表示感谢。同时，由于编者水平和知识有限，疏漏、错误和不当之处在所难免，恳请广大同行和读者朋友批评指正。

编 者

2017年7月

# 目 录

第 1 章 酸洗废水处理工艺 .....	1
1.1 酸洗废水的特性 .....	1
1.2 酸洗废水处理工艺 .....	3
第 2 章 典型应用项目工程概况 .....	43
2.1 工程项目概况 .....	43
2.2 设计进出水水质 .....	43
2.3 工艺流程图 .....	45
2.4 工艺流程说明 .....	46
2.5 工艺设计 .....	47
2.6 主要设备 .....	56
2.7 工程照片 .....	58
第 3 章 系统运行操作规程 .....	59
3.1 运行管理基本要求 .....	59
3.2 污水、污泥处理设施运行管理 .....	60
3.3 药品药剂的采购与存储 .....	77

第 4 章 设备及设施的管理与维护 .....	79
4.1 设备运行管理的意义和内容 .....	80
4.2 建立完善的设备档案 .....	80
4.3 污水处理设备的运行管理与维护 .....	81
4.4 设备的维修管理 .....	87
4.5 设备的说明、点检与维护 .....	90
4.6 管道阀门的运营管理与维护 .....	138
第 5 章 中控室、仪表和配电柜的管理与维护 .....	144
5.1 中控室人员工作职责 .....	144
5.2 中控室管理 .....	145
5.3 仪表安全操作规程 .....	146
5.4 仪表管理维护 .....	147
5.5 计算机系统维护 .....	147
5.6 电工班岗位职责 .....	148
5.7 电工安全操作规程 .....	149
第 6 章 分析检测 .....	151
6.1 分析人员培训 .....	151
6.2 分析人员的工作职责与内容 .....	151
6.3 分析室质量控制 .....	154
第 7 章 总体运营管理计划 .....	155
7.1 运行考核的主要指标 .....	155
7.2 记录与统计 .....	156



7.3	管理制度 .....	156
7.4	安全技术管理的基本要求 .....	161
7.5	对工艺和设备的管理 .....	161
7.6	对生产环境的安全管理 .....	161
7.7	组织制定和实施安全技术操作规程 .....	162
7.8	加强个人防护用品的管理 .....	162
7.9	防火防爆宣传品管理 .....	163
<b>第 8 章</b>	<b>污水处理系统的管理制度 .....</b>	<b>165</b>
8.1	交接班制度 .....	165
8.2	岗位巡视管理制度 .....	167
8.3	值班记录填写制度 .....	168
8.4	设备管理制度 .....	168
8.5	安全文明生产管理制度 .....	172
8.6	分析室安全操作规程 .....	173
8.7	中控室管理制度 .....	178
8.8	电工安全操作规程 .....	181
附录 1	运行人员值班日志 .....	183
附录 2	流量记录表 .....	184
附录 3	设备维修记录表 .....	185
附录 4	实验数据记录表 .....	186
附录 5	设备加油记录表 .....	187
附录 6	膜过滤器运行记录表 .....	189

## 1.1 酸洗废水的特性

### 1.1.1 钢铁酸洗废水的来源

钢铁元件毛坯在表面电镀、喷涂前一般都要经过酸洗，以清除表面的氧化物，因而产生酸洗废液和酸洗废水。其中，酸洗废液含酸浓度较高，可回收再生酸；大量的冲洗水，即酸洗废水含酸量较低，用来回收则很不经济，所以常作为废水外排。不同的元件或不同的加工要求，使用的酸的种类和浓度亦不同，如清洗钢铁工件或毛坯一般用硫酸，浓度为 250 g/L，加热到 70℃清洗，废液中含有硫酸 100~150 g/L、硫酸亚铁 200~250 g/L，还有氧化铁皮和油污等。盐酸清洗废液中一般含 FeCl 280~150 g/L、盐酸 10~50 g/L。不锈钢毛坯或工件一般用硝酸和氢氟酸按照一定的比例配成混合液进行清洗。

### 1.1.2 钢铁酸洗废水的特点

经水样检测和分析，大部分酸洗废水的水质具有如下特点：

- (1) 废水 pH 值  $< 4$ ，必须进行中和处理；
- (2) 废水中可能还有一定浓度的石油类；
- (3) 废水有机污染物含量低，需要采取有效的措施将亚铁离子除去以降低出水的 COD；
- (4) 废水中可能含有一定浓度的氟化物。在钙的化学计量浓度下，氟化钙的理论最大溶解度约为  $8 \text{ mg/L}$ ，采用石灰沉淀法，通过控制药剂投加量可使出水 F 满足排放要求；
- (5) 废水中含有大量的铁离子和亚铁离子，亚铁离子在中性或碱性条件下易被水中溶解氧所氧化，最终生成红褐色氢氧化铁沉淀而被去除；
- (6) 废水中的色度主要是由于亚铁离子造成的（呈绿色），亚铁离子排入水体后被水中的溶解氧氧化生成氢氧化铁，从而使水体呈现红棕色，这个现象可以在企业附近的受纳水体中观察到，只要将废水中的亚铁离子去除就可实现出水色度达标。

### 1.1.3 酸洗废水的危害

含酸废水中含盐量较高，会腐蚀下水管道和钢筋混凝土等水工构筑物；排入下游污水处理系统会阻碍废水生物处理中的生物繁殖；酸洗废水排入水体，河体会形成铁红色，会毒死鱼类，使庄稼枯死，影响水生作物生长；含酸废水渗入土壤，时间长了会造成土质钙化，破坏土层松散状态，因而影响农作物生长；人畜饮用酸度较大的水，可引起肠胃发炎，甚至烧伤。

在酸洗工序中产生大量酸雾，不仅损害工人的身体健康，而且使厂房、设备遭到腐蚀，同时大量酸雾的挥发造成酸液损耗，增加酸洗成本。酸洗废水中还含有大量的重金属离子，超标排放会污染

水体、毒害生物，同样对人类健康也会造成一定伤害。

## 1.2 酸洗废水处理工艺

### 1.2.1 曝气中和反应

曝气中和反应即向酸性废水中投加碱性物质或向碱性废水中投加酸性物质，同时在混合液中设置曝气混合，利用酸碱中和原理处理酸性或碱性废水。碱性中和剂包括石灰、氢氧化钠、石灰石等。

在处理酸性废水的过程中，需要消耗大量的中和剂才能提高废水 pH 值，其中较为廉价的中和剂有消石灰、熟石灰和石灰石，采用消石灰作为中和剂反应迅速，但产生的泥量多成为十分明显的制约因素，而采用更为廉价的石灰石作为中和剂，pH 值越高，反应就越缓慢。为适应工程需求，曝气中和反应衍生出一级曝气中和反应和二级曝气中和反应两个阶段，前者的主要目的是采用更为廉价的石灰石作为中和剂，将酸性废水预中和至 pH 值在 4~5，后者则采用反应较快的消石灰作为中和剂，使最终出水的 pH 值满足要求。

#### 1. 一级曝气中和法

以硫酸为原料清洁金属表面产生的酸性废水为例，一级曝气中和法是以价格较低廉的石灰石为中和剂，反应期间采用曝气手段将酸性废水的酸性由强酸性预中和到弱酸性。该方法技术要点：①应控制石灰石的粒径介于 0.5~3 mm，粒径过大则中和期间会产生硫酸钙覆盖在石灰石表面，阻断反应的持续进行，辅以曝气手段则可以及时吹扫石灰石表面已经形成的硫酸钙附着物，使中和反应得以顺利进行；②严格控制 pH 值在 4~5，目的是有效防止氢氧化铁沉

淀的产生，同时在曝气的吹脱作用下，将中和反应的产物  $\text{CO}_2$  气体转移至大气中，减少了二级曝气中和法中的污泥量。

## 2. 二级曝气中和法

二级曝气中和法多是以消石灰或熟石灰作为中和剂，最终将酸性废水中和至中性或偏碱性。该阶段是污染物的主要去除阶段，中和反应过程中先产生氢氧化亚铁沉淀及氢氧化铁沉淀，在曝气的作用下，氢氧化亚铁最终逐渐转变成氢氧化铁，同时，利用氢氧化铁的混凝作用，有利于强化其他污染物的去除效果；曝气在此阶段同时还有搅拌的作用，防止已形成的泥渣沉积。

最终的固液分离由常规的沉淀法实现即可，同时为保证出水安全达标，可增加保障措施，如砂滤等。

### 1.2.2 混凝沉淀法

混凝沉淀法分为两个过程，即混凝和沉淀。

混凝在污水处理方面主要作为一种深度处理工艺，在常规污水处理厂出水的基础上增加混凝沉淀工艺，以期提高水质标准。混凝沉淀法可进一步强化对悬浮物（SS）、总磷（TP）的去除效果。此外混凝沉淀法在给水处理方面也有很广的应用，主要针对低温、低浊及含藻微污染原水，对总有机碳（TOC）、化学需氧量（COD）及浊度等指标有极大的改善。

#### 1. 混凝法

混凝法就是在混凝剂的离解和水解作用下，使水中的胶体污染物和细微悬浮物脱稳并聚集为具有可分离性的絮凝体的过程，其中包括凝聚和絮凝两个过程，统称为混凝。凝聚的过程即向污水中投药并使药液混合，最终使胶体污染物脱稳的过程；絮凝的过程即胶

体污染物脱稳后，从形成微小絮凝物到微小絮凝物之间互相吸附长大而沉降分离的过程。

目前常用的混凝剂可分为无机金属盐类和有机高分子聚合物两大类。无机混凝剂主要有铁系和铝系金属盐，可分为硫酸铝、聚合氯化铝（PAC）、硫酸亚铁、聚合硫酸铁（PFS）；有机高分子混凝剂，目前应用最多的是聚丙烯酰胺类（PAM）。不同混凝剂、絮凝剂及药剂配制浓度会产生不一样的混凝效果，实际工程运行中，需预先通过烧杯试验最终确定混凝剂和絮凝剂的种类及配置浓度。

## 2. 沉淀法

沉淀法是水处理中最基本的方法之一。它是利用水中悬浮颗粒和水的密度差，在重力作用下产生下沉作用，以达到固液分离的一种过程。按照污水的性质与所要求的处理程度的不同，沉淀处理工艺可以独立应用或是与其他工艺组合应用。

### （1）在典型的污水处理厂中沉淀法的应用

#### ①污水的初级处理（初次沉淀池，简称初沉池）

初沉池可较经济有效地去除污水中悬浮固体，同时去除一部分呈悬浮状态的有机物，以减轻后续生物处理构筑物的有机负荷。有时初沉池也单独使用，对污水进行一级处理后排放。

#### ②生物处理后的固液分离（二次沉淀池，简称二沉池）

二沉池主要用来分离悬浮生长生物处理工艺中的活性污泥、生物膜法工艺中脱落的生物膜等，使处理后的出水得以澄清。

### （2）沉淀池的形式

#### ①斜板、斜管（蜂窝）沉淀池

斜板、斜管（蜂窝）沉淀池是指在普通沉淀设备内增设斜置的板、管而成的系统。从理论上讲，不论斜板的角度如何，其效率提

高的倍数相当于斜板总投影面积比原池面积增加的倍数；斜板、斜管内的再凝聚，促进絮粒的进一步加大，从而提高沉降速度；创造了层流条件，从而提高了沉淀效率。因此，斜管沉淀池及斜板沉淀池具有占地面积小、沉淀效率高的特点。

### ②平流式沉淀池

平流式沉淀池的池型呈长方形，废水从池的一端流入，水平方向流过池子，从另一端流出。在池的进口处底部设储泥斗，其他部位池底有坡度，倾向储泥斗。平流式沉淀池具有对冲击负荷和温度变化的适应能力较强、施工简单、造价低的优点；其缺点是操作工作量大，采用机械排泥时机件设备和驱动件均浸于水中，易生锈，易腐蚀；适用于地下水位较高及地质较差的地区；适用于大、中、小型污水处理厂。

### ③竖流式沉淀池

竖流式沉淀池是池中废水竖向流动的沉淀池。池体平面图形为圆形或方形，水由设在池中心的进水管自上而下进入池内（管中流速应小于  $30 \text{ mm/s}$ ），管下设伞形挡板使废水在池中均匀分布后沿整个过水断面缓慢上升，悬浮物沉降进入池底锥形沉泥斗中，澄清水从池四周沿周边溢流堰流出。

竖流式沉淀池中，水流方向与颗粒沉淀方向相反，其截留速度与水流上升速度相等，上升速度等于沉降速度的颗粒将悬浮在混合液中形成一层悬浮层，对上升的颗粒进行拦截和过滤，因而竖流式沉淀池的效率比平流式沉淀池要高。

## 3. 混凝沉淀法在酸性废水中的应用

混凝沉淀法不能作为独立的工艺路线处理酸性废水，混凝沉淀工艺一般作为中和法的后续固液分离工序。与常规中和沉淀法不同

的是，“中和法+混凝沉淀法”组合工艺由于投加了混凝剂和助凝剂，泥水分离效果更加显著。此外，搭配效率更高的沉淀池形式，如斜管、斜板沉淀池，将提高泥水分离的效率。

在酸性废水中，由于含有较高的铁离子浓度，中和法形成三价铁沉淀后可作为混凝剂提高脱稳胶体的凝聚性，可节省混凝剂药剂的投加量。值得注意的是，在絮体形成后，水力条件是影响最终絮凝效果的重要因素，如果搅拌的强度太大会使所形成的絮凝体被破坏掉，如果搅拌的强度太弱又会减少胶体颗粒的碰撞机会，使形成的絮凝体较小。

### 1.2.3 超滤膜

膜分离技术是一种新型高效的分离技术，在人们生活和生产的各个方面占有非常重要的地位，特别在高纯水制备、给水及污水处理方面起到了非常重要的作用。世界人口数量的剧增、淡水资源的短缺以及严格的水环境保护法规的制定使膜分离技术备受关注。与传统的分离操作相比，具有节能、高效、操作简单、成本低和清洁等优点。在污水处理、药物的制备和合成、能源和食品生产等领域中具有显著的应用价值。

超滤膜技术主要是指在溶液过滤分离的基础上，进一步进行浓缩的处理技术。它包含了两部分的操作原理：首先是超滤原理，主要是指为溶液中的大分子颗粒物、溶质、病毒等设置一层难以通过的膜，并使溶液中的其他物质成功地通过。而这种原理的运作需要一定的压力作用支持，将溶质的整个物质推入膜的方向。随着时代的发展，超滤技术也得到了相应的改善，当前的超滤运作原理已不再是单层膜，为了提高实效性，运用上了多层过滤膜，它能够更



深层次地将溶液中的各种污染物质科学地提炼出来，并使水和无机盐等无污染的物质成功通过过滤膜上的微孔进入膜的另一侧。其次是微透过原理，超滤膜技术能够截留住的分子量大约有 500 万，其中的分子直径一般为  $0.002\sim 0.100\ \mu\text{m}$ 。可以看出，仅仅只有水和无机盐等微小的无污染物质能够顺利地通过，这就是微透过原理。

根据传质机理及压差，膜分离法主要可分为反渗透（RO）、电渗析（ED）、渗析（D）、微滤（MF）、渗透蒸发（PV）、超滤（UF）、气体分离（GS）。膜分离法的发展历史如表 1-1 所示。

表 1-1 膜分离法的发展历史

膜过程	时间	国家	应用
微滤	1920 年	德国	悬浮物分离
超滤	1930 年	德国	浓缩、分级、大分子溶液的净化
渗析	1950 年	荷兰	从大分子溶液中分离低分子组分
电渗析	1955 年	美国	含有中性组分的溶液脱盐及脱酸
反渗透	1960 年	美国	低分子量组分的浓缩
气体分离	1979 年	美国	气体及蒸汽的分离
渗透蒸发	1982 年	德国/荷兰	溶剂和共沸物的分离

膜分离法的特点如表 1-2 所示。

超滤膜技术本身具备了传统的水污染处理技术功能，可以合理地过滤掉各种颗粒物，保证水质，还能够更深层次地对水生生物、病毒等物质进行过滤，实效性相当高，因而在现代的净化处理工程中，人们更加倾向于应用超滤膜技术。现如今，超滤膜技术的应用已然拓展到了酸性废水处理等环境工程建设中。