

焦化废水专用混凝剂对污染物的去除效果与规律

卢建杭¹, 王红斌^{*}, 刘维屏¹, 刘其国²(1. 浙江大学环境科学研究所, 杭州 310027; 2. 上海宝钢化工集团有限公司, 上海 201900)

摘要: 通过烧杯搅拌实验得出了焦化废水专用混凝剂对废水中的 COD_{Cr} 、色度、 F^- 和总 CN^- 等主要污染物的去除情况随投加量和混凝 pH 值变化的规律, 给出了最佳投加量、最佳混凝 pH 范围等操作参数, 并通过现场混凝模拟实验考察了混凝处理效果对废水水质波动的承受能力。结果表明, 在最佳有效投加量 300mg/L 和混凝 pH 值为 $6.0\sim 6.5$ 的操作条件下, 专用混凝剂对各污染物都有良好的去除效果, 且受进水水质波动的影响很小。

关键词: 焦化废水; 专用混凝剂; 污染物; 去除

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)04-0065-04

Removal Efficiency and Trends of Pollutants in Coking-Plant Wastewater by Specific Coagulant

Lu Jianhang¹, Wang Hongbin¹, Liu Weiping¹, Liu Qiguang²(1. Institute of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Shanghai Bao Steel Chemical Engineering Corporation, Shanghai, 201900)

Abstract The optimum coagulant dosage and pH conditions of coagulation experiments of coking-plant wastewater were determined by laboratory jar test. On spot simulative coagulation test was also carried out to investigate the flexibility of removal efficiency on concentration fluctuation in influent wastewater. Under the optimum dosage 300mg/L and a pH range of $6.0\sim 6.5$, COD_{Cr} , color, F^- and T- CN^- in the wastewater can be effectively removed by the specific coagulant and stable removal rate can be assured under normal concentration fluctuation in influent wastewater.

Keywords: coking-plant wastewater; specific coagulant; pollutant; removal

目前, 国内对焦化废水的处理一般先采用 A/O 生化法脱氮和去除大部分 COD, 生化阶段出水再用吸附或混凝法进一步处理^[1-3]。吸附法中常采用活性炭、粉煤灰等作吸附剂, 但存在成本高或残渣难处理等问题。混凝法中, 目前一般采用聚合硫酸铁作混凝剂^[4], 对 COD_{Cr} 的去除效果较好, 但对色度、 F^- 的去除效果较差。笔者针对上海宝山钢铁集团下属焦化厂的焦化废水, 在对其中的有机污染物进行鉴定分析和大量混凝实验的基础上, 经过一年多的努力, 开发出一种专用混凝剂(以下简称混凝剂), 有效地去除了其中的 COD_{Cr} 、色度、 F^- 和总 CN^- 等

污染物指标, 使废水出水指标达到国家排放标准。

1 实验方法

1.1 烧杯搅拌实验

废水水样取自上海宝钢焦化厂 A/O 生化阶段沉淀池出水, 用聚乙烯塑料桶储运。其主要水质指标波动范围 COD_{Cr} 为 $200\sim 400\text{mg/L}$, 色度为 $1000\sim 2500$ 倍, F^- 为 $15\sim 40\text{mg/L}$ 左

作者简介: 卢建杭(1973~), 男, 浙江永康人, 博士, 讲师, 研究方向为水处理技术。

收稿日期: 1999-09-28

* 云南民族学院访问学者

右,总 CN^- 为 $1.5 \sim 4.0 \text{ mg/L}$. 烧杯搅拌实验在 DBJ-623 电子定时变速搅拌机(宁波 4332 厂)上进行. 取上述生化出水 1000 mL , 加入一定量的专用混凝剂, 先 110 r/min 快速搅拌 1 min , 再 50 r/min 慢速搅拌 5 min , 静沉 60 min 后于液面下 3 cm 处吸取部分上清液分析出水水质. 混凝 pH 通过在快速搅拌过程中投加一定量的石灰乳来调节. 水质指标分析根据国家环保局规定的标准方法进行^[5], 其中 COD 采用 $K_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法, 色度采用稀释倍数法, F^- 采用离子选择电极法, 总 CN^- 采用异烟酸-吡唑啉酮光度法.

1.2 混凝模拟实验

烧杯搅拌实验的混合水力条件及运行方式与实际水处理工程间存在很大的差别. 为减少这种差别, 考察混凝剂的混凝效果对废水水质波动的承受能力, 进行了连续运行的现场混凝模拟实验. 混凝模拟实验的水处理装置按上海宝钢焦化厂现行实际混凝反应槽及沉淀池的大小和形状进行设计, 为实际尺寸缩小 1000 倍的模型, 流程简图见图 1.

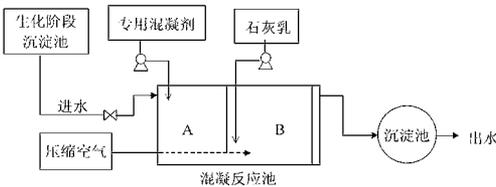


图1 现场混凝模拟实验流程示意图

混凝反应池为一长方形塑料缸, 长 120 cm , 宽 50 cm , 高 60 cm , 底部埋有空气曝气管, 中间用塑料挡板隔成 A、B 2 室, 右侧留有 10 cm 宽的溢流槽. 反应槽总容积为 360 L , 混凝实验时通过溢流孔控制水深为 30 cm , 运行平稳时蓄水体积为 180 L . 实验时废水由生化处理阶段的沉淀池进水, 流量为 5 L/min , 废水在第一反应池内停留时间为 15 min , 在第二反应池内停留时间为 21 min , 然后在沉淀池内沉降 $2 \sim 3 \text{ h}$ 后出水. 专用混凝剂投加在混凝反应池 A 室的进水口处, 调节混凝 pH 用的石灰乳投加在混凝反应池 B 室的进水口处. 混凝实验时, 通过阀门控制废水进水流量为 5 L/min , A 室用搅拌机进行机械搅

拌, B 室通压缩空气进行鼓泡搅拌, 然后通过蠕动泵准确投加经稀释后的混凝剂和一定量的石灰乳, 开始混凝模拟实验. 待系统运行一段时间, 出水水质稳定后取水样分析水质指标.

2 结果与讨论

2.1 对主要水质指标的去除效果

焦化废水经 A/O 生化处理后, 在混凝阶段要求去除的污染物指标主要是 COD_{Cr} 、色度、 F^- 和总 CN^- . 图 2 和图 3 是混凝剂在不同操作条件下对这 4 个指标的去除效果, 其中图 2 反映了各主要污染指标去除率随投加量的变化情况, 图 3 反映了各主要污染指标去除率随混凝 pH 的变化情况. 烧杯搅拌实验中所用的废水水样经分析 COD_{Cr} 为 245.9 mg/L , 色度 1500 倍, F^- 为 29.7 mg/L , 总 CN^- 为 2.24 mg/L , pH 为 6.93 .

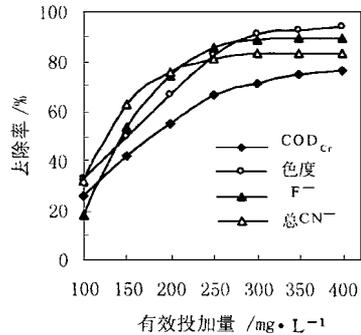


图2 主要污染指标去除率随投加量的变化曲线 (固定混凝 pH 为 6.2)

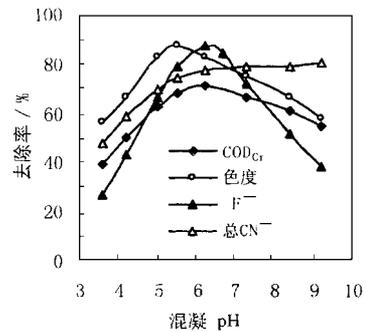


图3 各主要污染指标去除率随混凝 pH 的变化曲线 (固定混凝剂有效投加量为 300 mg/L)

由图 2 可看出,随着混凝剂投加量的增加,4 个污染指标的去除率都不断增加,但它们增加的情况并不一致, COD_{Cr}和色度随着投加量的增大,在整个投加量范围内,去除效果持续提高,但对于总 CN⁻ 和 F⁻,当投加量从 100mg/L 上升到 250mg/L 的范围内时,去除率的增加速度很快,而当投加量大于 250mg/L 后,去除率达到最大值,基本上不再变化.综合考虑各因素,最佳投加量定为 300mg/L.图 3 是在保持投加量为 300mg/L 不变,调节不同的混凝 pH 的情况下各污染指标的混凝去除效果.由图可见,混凝 pH 对各指标的去除效果都有很大的影响,尤其对 F⁻,相同投加量下,当混凝 pH 从 3.6 变化到 6.0 时,去除率可从 27% 增加到 88%,而当混凝 pH 上升至 9.2 后,去除率又下降至 39%.COD_{Cr}和色度的去除率随 pH 的变化曲线的形状基本一致,只是色度的最佳混凝 pH 值比 COD_{Cr}略低一些,说明混凝剂对两者的

去除机理是基本一致的,都是对水中有机污染物的去除结果.除总 CN⁻ 外,色度、COD_{Cr}和 F⁻ 都存在一最佳的混凝 pH 值,色度在 5.5 左右, COD_{Cr}在 6.0 左右, F⁻ 在 6.4 左右,而对总 CN⁻,在混凝 pH < 6 时,随 pH 的增大去除率不断增加,但当 pH > 6 后,混凝 pH 的变化对去除率的影响不大.若综合考虑各因素,最佳混凝 pH 值应定在 6.0~ 6.5 之间.

2.2 混凝去除效果对水质波动的承受能力

1998-10、1999-11、1999-12 及 1999-06,在上海宝钢焦化废水处理厂现场,先后进行了 4 个阶段的混凝模拟实验.模拟实验每次开机后,连续运行 4~ 5d,每天运行时间 8:30~ 15:00,连续运行 6~ 7h,期间于每日 9:30 和 13:30 左右取水样进行分析.模拟实验中,混凝剂有效投加量固定为 300mg/L,混凝 pH 维持在 6.0~ 6.5 之间,其中最后一阶段模拟实验的进水及出水水质变化情况绘于图 4.

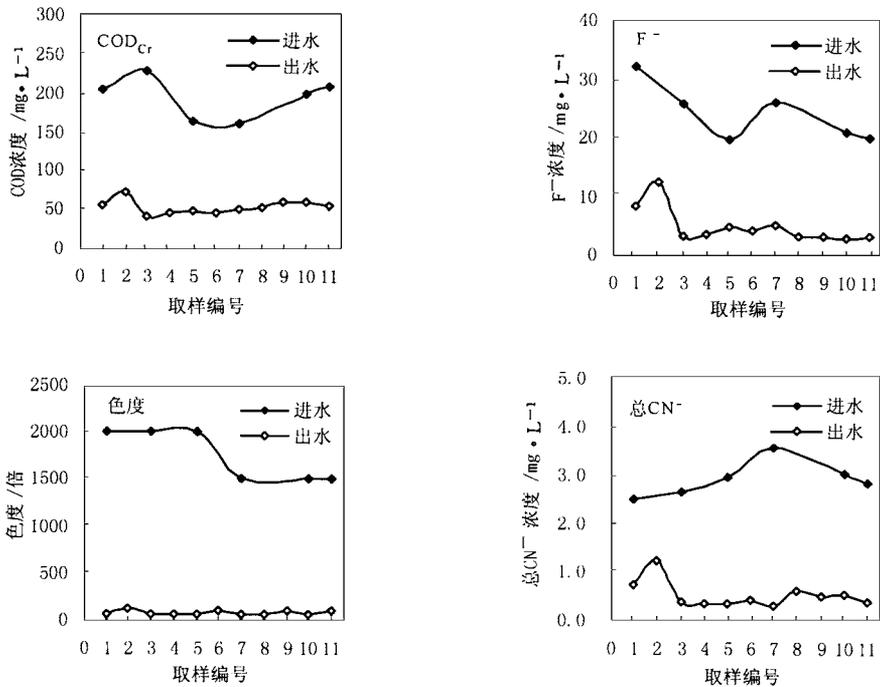


图 4 现场混凝模拟实验进水和出水中各水质指标的变化情况

从图 4 中各曲线的走向趋势可看出,混凝剂对焦化废水中 COD_{Cr}、F⁻、色度及总 CN⁻ 4

个主要水质指标的去除情况可得出以下几点结论:

(1) 混凝剂对 4 个指标都有较好的去除效果。在为期 5d 的连续实验中, 进水中的各水质指标都有一定的波动, 而出水则相对比较稳定, 出水 COD_{Cr} 在 40~70 mg/L, F^- 浓度在 3.0~6.0 mg/L, 色度在 50~100 倍, 总 CN^- 在 0.3~0.5 mg/L 左右, 各指标的平均去除率 COD_{Cr} 约为 70%, F^- 约为 85%, 色度约为 95%, 总 CN^- 约为 85%, 与实验室烧杯搅拌实验所得的结果基本一致。

(2) 出水中各水质指标随进水水质的变化有一定的波动, 进水中浓度高时, 出水中的浓度也略有所升高, 如 COD_{Cr} 中的 No. 9、No. 10 号样, F^- 中的 No. 7 号样, 总 CN^- 中的 No. 8 号样, 但升高的幅度很小, 表明混凝剂对保持各指标的去除率有一定的容量, 去除效果受进水水质波动的影响较小。

(3) 混凝 pH 值对各指标的去除效果影响较大。现场模拟实验中, 第一天的出水水质(取样编号为 No. 1 和 No. 2) 中除色度外, COD_{Cr} 、 F^- 和总 CN^- 3 个指标都明显比正常情况下偏高, 这是因为当时混凝 pH 值偏低, 出水 pH 约为 5.4 左右, 没及时进行调整所致。这一现象可由前面烧杯搅拌实验中所得的 pH 值对各指标去除效果的影响规律来解释。由图 3 可看出, 当出水的 pH 为 5.4 左右时, COD_{Cr} 、 F^- 和总 CN^- 3 个指标都已偏离了其最佳的混凝 pH 值, 尤其是 F^- , 偏离的程度比较大, 导致出水中的 F^- 浓度明显偏高。而对于色度, 出水的 pH 为 5.4 时正好接近其最佳混凝 pH 值, 因而其去除效果并没有受到影响。这一现象表明, 实际应用中, 应采用 pH 值自动监控系统, 通过不定时投加石灰乳将混凝 pH 控制在 6.0~6.5 之间, 以确

保各水质指标的处理效果。

3 小结

(1) 混凝剂处理焦化废水, 最佳有效投加量为 300 mg/L, 最佳混凝 pH 值范围为 6.0~6.5。在 4 个主要水质指标中, COD_{Cr} 、色度和 F^- 都存在一最佳的混凝 pH 值, 色度在 5.5 左右, COD_{Cr} 在 6.0 左右, F^- 在 6.4 左右, 而对总 CN^- , 当混凝 pH < 6 时, 随 pH 的增大去除率不断增加, 但当 pH > 6 后, 混凝 pH 的变化对去除率的影响不大。

(2) 混凝剂对焦化废水中的 COD_{Cr} 、 F^- 、色度及总 CN^- 4 个主要水质指标都有很高的去除率, 且去除效果受水质波动的影响较小。因混凝 pH 对各指标的去除效果有较大的影响, 应采用 pH 值自动监控系统控制好混凝 pH。使用专用混凝剂后, 在正常运行状况下, 上海宝钢焦化厂混凝阶段沉淀池的出水中 COD_{Cr} 、 F^- 、色度及总 CN^- 4 个主要水质指标可达到允许排放标准。

参考文献:

- 1 赵建夫. 我国焦化废水处理进展. 化工环保, 1992, 12(3): 141~145.
- 2 赵建夫, 钱易等. 焦化废水中难降解有机物在厌氧酸化-好氧生物处理过程中的降解机理研究. 中国环境科学, 1991, 11(4): 261~265.
- 3 文一波等. 焦化废水生物脱氮研究. 环境科学, 1992, 13(4): 45~50.
- 4 刘鹤年. 厌氧/好氧生物脱氮-絮凝法处理焦化废水. 化工环保, 1995, 15(6): 343~346.
- 5 国家环保局编. 水和废水监测分析方法, 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 308~315.