

表 5 本文模式计算抬升值与实测值的比较

比较指标 \ 公式	中 性 式(16)	不 稳 定 式(17)	稳 定 式(13)
$\bar{k}$	1.04	1.07	1.09
$\sigma_k/\bar{k}$	0.45	0.41	0.27

式计算值与实测值非常接近,且有较小的离散性。

三、结 论

1. 普通照像法测定烟云抬升是一种既简单易行,又有一定准确性的实验方法。

2. 由实测数据的对比发现,在本实验的烟囱条件下,烟囱出口处的温度可用底部温度代替,这样不致造成大的误差,且避免了高空作业的困难和危险性。

3. 实测结果表明,本次实验所得资料是可靠的,对此资料的分析结论与许多研究者比较一致或相当接近。

4. 本文推荐模式对于丹东地区是适用的,若要应用于其它地区,尚须实测验证。

参 考 文 献

- [1] Halitsky, J., *Int. J. Air and water poll.*, 4, 185—198 (1961).
- [2] Briggs, G. A., *Atmos. Environ.*, 6(7), 507—510 (1972).
- [3] Bosanquet, C. H. et al., *Proc. Inst. Mech. Engrs.*, 162, 355—365 (1950).
- [4] [美]斯莱德,气象学与原子能,176—184页,原子能出版社,1979年。
- [5] 陈家宜,气象学报,39(1), 59—69(1981).
- [6] Brummage, K. G., *Atmos. Environ.*, 2(3), 197—224 (1968).
- [7] Lucas, D. H., et al., *Int. J. Air and wat. pollut.*, 7, 473—500 (1963).
- [8] Moses, H. and Carson, J. E., *J. Air pollut. Contr. Ass.*, 18(7), 454—457 (1968).
- [9] Csanady, G. T., *Int. J. Air and wat. pollut.*, 4, 47—51 (1961).
- [10] Bringfelt, B., *Atmos. Environ.*, 3(6), 609—623 (1969).

硫化法处理高砷污水的试验研究*

蒋 云 龙

(广西冶金研究所)

一、前 言

砷在矿石中作为一种杂质存在。随着矿物原料的开采利用,砷即以杂质元素进入各生产系统。由于低价砷氧化物的蒸气压很高,在有色金属焙烧冶炼及硫铁矿焙烧过程中,大部份砷经挥发进入烟气,部分以砷尘形式被收集,部分则在烟气湿式净化时进入洗涤水。近年来,许多生产厂为了减少有害污水的排放量,烟气净化逐渐趋于洗涤水的封闭或半封闭循环,使砷和其他污染物在洗涤

水中大大富集,每升污水中含砷量常达数千毫克,这就是高砷污水的主要发生源。

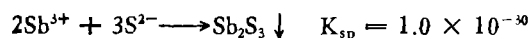
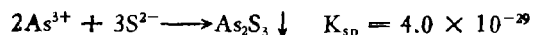
目前,国内对高砷污水的治理先例不多,采用的方法主要有石灰中和法或加入絮凝剂的中和絮凝法、氧化中和法以及硫化法等。为了给某冶炼厂高砷污水的治理提供合理工艺流程,我们利用湿法炼锑副产的低品位硫化钠作沉淀剂,先后进行了硫化法处理高砷污水的小型试验和 0.1 米³/时的连续扩大试验,

* 参加本试验的有冶金室污水组全体同志。

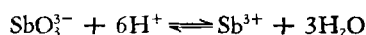
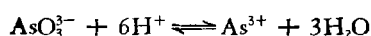
取得了良好效果。

二、基本原理

由于砷及大多数金属硫化物的溶度积都很小,当污水中加入硫化剂后,在一定条件下水中所含砷及重金属即生成难溶硫化物沉淀,其主要反应如下



砷、锑在污水中的存在状态与污水酸度有关,有如下平衡关系



在中性及弱酸性溶液中,砷、锑阳离子浓度较低,因而不利于生成硫化物沉淀。酸度越大,砷、锑阳离子浓度越大,越有利于生成砷、锑硫化物沉淀。因此,砷、锑的硫化沉淀反应要在酸性条件下进行效果才好。

三、小型试验

流程见图 1。

试验在 1 升烧杯内进行,每次污水 500 毫升,综合试验在 2 升烧杯内进行,每次污水 1000 毫升。机械搅拌。硫化钠用量按污水中砷锑所需理论量的一定倍数加入。分别作了不同硫化钠用量,不同反应时间和不同 pH 值除砷锑的条件试验,结果列于表 1。

由表 1 可知,硫化钠用量越多,除砷效果越好,当硫化钠用量少于理论量的 1.25 倍时,处理后污水的含砷量仍高于工业排放标准。反应时间在 15—30 分钟,处理后的污水含砷锑均能达到工业排放标准,故选用 15—20 分钟。当硫化前污水的 $\text{pH} < 1.5$ 时,加入理论量 1.25 倍的硫化钠溶液,硫化处理后污水含砷可降至排放标准以下,如先用氢氧化钠把污水预中和到 $\text{pH} = 2$,再加入理论量的硫化钠,则污水的 pH 值达到 7,砷锑的脱除效

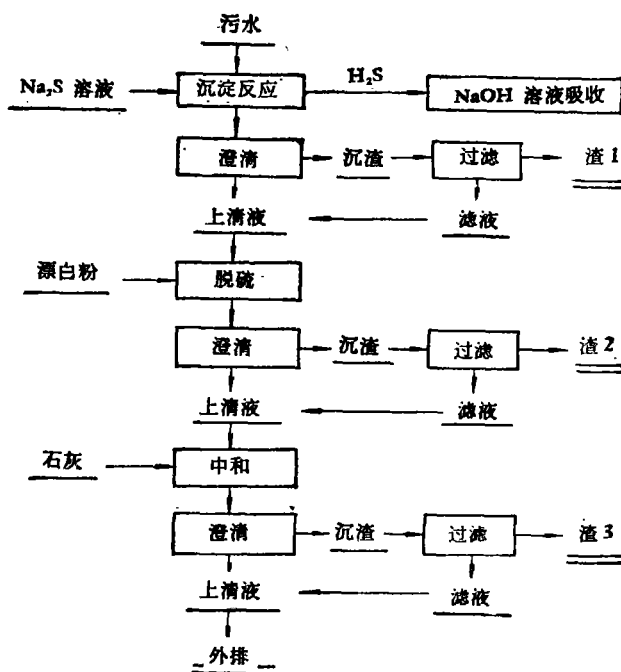


图 1 小型试验流程

表 1 不同硫化钠用量、不同反应时间和不同 pH 值下除砷锑的试验结果

试验内容	编号	Na ₂ S 沉淀条件				处理后水质成分 (mg/l)			除砷率 (%)	除锑率 (%)	备 注
		反应时间 (min)	Na ₂ S 理论倍数	反应前 pH	终点 pH	As	Sb	S ²⁻			
硫化钠用量	1	20	1.1	<0.5	<1	3.54	0.03	2.60	99.65	99.94	原污水含 As 1050 mg/l Sb 58 mg/l SO ₄ ²⁻ 30.92 g/l
	2	20	1.2	<0.5	<1	0.59	0.01	3.72	99.94	99.98	
	3	20	1.25	<0.5	<1	0.42	<0.01	4.10	99.95	99.98	
	4	20	1.3	<0.5	<1	0.19	<0.01	1.48	99.98	99.98	
	5	20	1.5	<0.5	<1	0.10	<0.01	9.66	99.99	99.98	
反应时间	6	15	1.25	<0.5	<1	0.17	0.011	1.90	99.98	99.98	
	7	20	1.25	<0.5	<1	0.35	0.01	2.96	99.96	99.98	
	8	30	1.25	<0.5	<1	0.22	0.02	1.10	99.97	99.96	
pH 值	9	20	1.25	<0.5	<1	0.37	0.01	3.72	99.96	99.98	
	10	20	1.25	1.0	<1.5	0.19	0.012	4.09	99.98	99.97	
	11	20	1.25	1.5	<2	0.29	0.018	6.70	99.97	99.96	
	12	20	1.01	2.0	7	480	2	285.3	52.64	96.42	

表 2 综合试验结果

编号	Na ₂ S 沉淀		脱 S ²⁻		石灰中和		处 理 后 水 质						除砷率 (%)	除锑率 (%)	备 注
	Na ₂ S 理论倍数	反应时间 (min)	漂白粉用量 (g/l)	时间 (min)	石灰用量 (g/l)	时间 (min)	As (mg/l)	Sb (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (g/l)	CaO (g/l)	S ²⁻ (mg/l)	pH			
1	1.24	20	0.7	20	21.5	20	0.23	0.017	5.97	0.792	3.62	7	99.97	99.97	原污水含 As 1050 mg/l Sb 58 mg/l SO ₄ ²⁻ 30.92 g/l
2	1.24	20	0.7	20	21.8	20	0.25	0.008	6.01	0.794	5.12	7	99.97	99.98	
3	1.24	20	0.7	20	21.8	20	0.17	0.014	6.02	0.711	3.90	7	99.98	99.97	
4	1.24	20	0.7	20	21.8	20	0.31	0.016	6.00	0.744	0.93	7	99.97	99.97	

果均显著降低。因此,对于 pH 值小于 0.5 的酸性高砷污水,不需要进行预中和,直接加入硫化钠沉淀就能得到好的除砷效果。

表 2 系按最优条件进行的综合试验结果。经处理后污水中砷锑含量均低于国家排放标准,但水中残硫稍高。

四、扩大试验

在小型试验的基础上,为了考察设备和验证小试的有关技术经济指标及各项参数,进行了规模为 0.1 米³/时的连续扩大试验。试

验污水成分为 As1046—1069 毫克/升, Sb 103.57—115.97 毫克/升, H₂SO₄ 27.94—29.07 克/升。硫化钠溶液浓度为 100 克/升, 3[#] 凝聚剂浓度 0.02%, 石灰乳浓度为 5%。

主要设备为: φ340 × 500 毫米及 φ340 × 720 毫米反应槽各一个, 0.02 米²斜板沉清池一个, φ750 × 750 毫米及 φ900 × 800 毫米浓密池各一个, φ250 × 3475 毫米填料塔和筛板塔各一个。

试验流程如图 2。

污水首先进入填料塔吸收硫化氢后送至

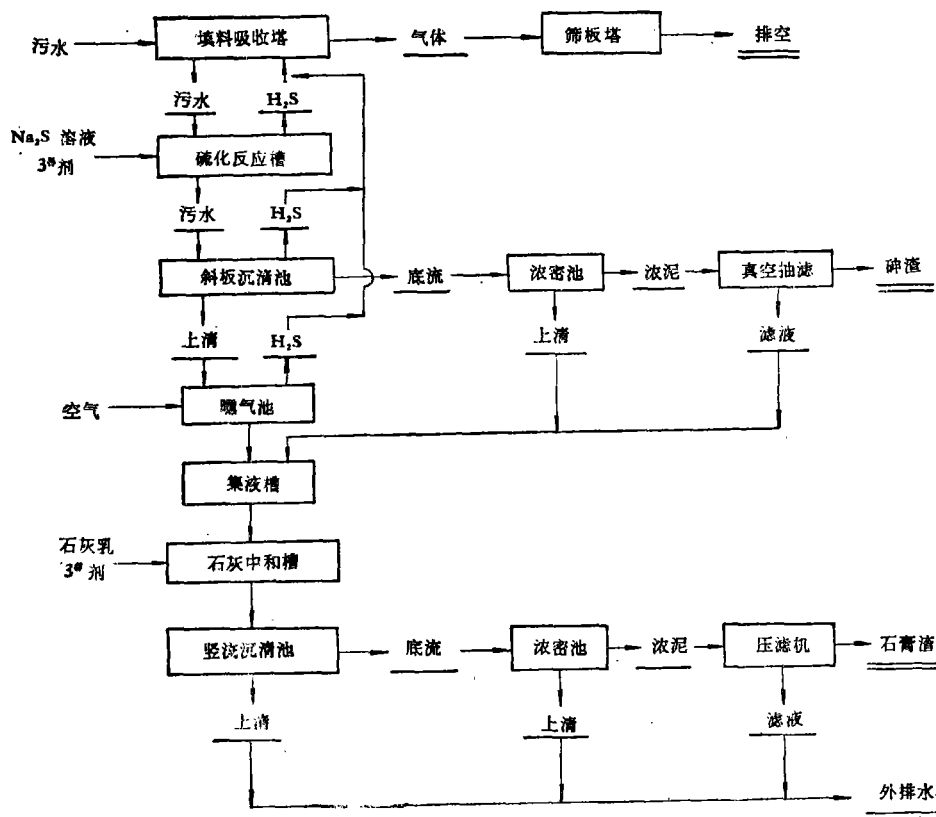


图2 扩大试验流程

硫化反应槽，硫化后的上清液经曝气后进行石灰中和，再经沉淀后外排。由于硫化氢气体在水中有相当的溶解度，在斜板池的上清溢流口处设置了密闭的曝气池，用以吹脱溶解的硫化氢气体。

为了防止污染大气，并最大限度地回收利用硫化氢，设置了两级硫化氢吸收塔。前级为填料塔，用污水循环吸收，从反应槽、沉淀池和曝气池等设备冒出的硫化氢气体由管道收集送入填料塔后即与污水中的砷、锑反应生成硫化物沉淀，残余的硫化氢进入后级筛板塔，用碱液（NaOH）循环吸收，以保证排出的尾气不产生污染。

1. 硫化 硫化反应在密闭反应槽中进行，控制槽负压5—10毫米水柱，搅拌转速75转/分，反应时间15分钟，室温， $\text{pH} < 1$ 。

表3 硫化钠加入量与出水水质关系

编号	反应槽中 $S_{\text{实}}/S_{\text{理}}$	对原污水 $S_{\text{实}}/S_{\text{理}}$	出水水质 (mg/l)			
			As	Sb	S^{2-}	pH
1	1.148	1.109	2.334	0.223	<1	—
2	1.226	1.152	0.593	0.076	0.895	6—7
3	1.253	1.210	0.261	0.035	0.956	6—7.5
4	1.334	1.238	0.236	0.025	1.402	6—7.5

反应槽中最重要的条件是控制硫化钠的加入量，以实际加入的硫量（ $S_{\text{实}}$ ）与砷锑反应所需硫量（ $S_{\text{理}}$ ）的比值（ $S_{\text{实}}/S_{\text{理}}$ ）为控制参数。试验对反应槽中 $S_{\text{实}}/S_{\text{理}}$ 与出水水质的关系进行了考察，结果见表3。

由表3可知，随着反应槽中 $S_{\text{实}}/S_{\text{理}}$ 的增加，出水含砷、锑量减少，而硫离子含量略有

增加,当 $S_{\text{★}}/S_{\text{Ⅲ}}$ 达 1.253 时,出水含砷降至排放标准 (0.5 毫克/升) 以下,这一结果与小试结果 (要求 $S_{\text{★}}/S_{\text{Ⅲ}} > 1.25$) 是一致的。

由于反应槽中存在过量的硫化钠,它与污水中的硫酸反应生成硫化氢气体,并由反应槽逸出或溶解于污水中。本流程将这部份硫化氢回收用作硫化剂,在填料塔中与原污水反应。

由于水中残余少量硫,以及泄漏损失等原因,硫化钠的实际消耗量大于理论需要量,其过剩系数的大小依塔的吸收效率、水中残硫的高低以及系统密闭情况等条件而定。由表 3 可知,当反应槽中 $S_{\text{★}}/S_{\text{Ⅲ}}$ 为 1.253 时,对于原污水而言的 $S_{\text{★}}/S_{\text{Ⅲ}}$ 为 1.210。这是在未回收硫化氢时的测定结果。试验对溶解于硫化处理后污水中的硫化氢进行了测定,其量占供入总硫量的 19.2%,若将这部分硫化氢全部回收,则可使对于原污水而言的 $S_{\text{★}}/S_{\text{Ⅲ}}$ 降至 1.018,即硫化钠的消耗量接近于原污水中砷沉淀所需的理论量。

2. 硫化氢的吹脱 硫化氢在水中有一定的溶解度,试验过程测得硫化后反应槽排出的污水中硫化氢含量为 132.7—194.3 毫克/升。采用鼓风曝气 20 分钟,供风量 85 米³/米³水,硫化氢吹出率在 95% 以上。

3. 中和 中和工序的主要目的是除去污水中所含的硫酸,保证排水的 pH。使用石灰乳作中和剂。控制条件为时间 20 分钟,搅拌转速 150 转/分,室温, pH7—8.5。若 pH 高于 10,则澄清不完全而带入中和槽的少量残余砷渣会复溶而造成排水的砷、锑含量升高。

4. 硫化氢吸收 硫化氢吸收过程在填料塔和筛板塔中完成。填料塔用原污水作淋洗液,循环量 400 升/时,喷淋密度 8.16 米³/米²·时,气体流量约 25 米³/时,入口负压 28 毫米汞柱,出口 30 毫米汞柱,入口硫化氢浓度 256.0 毫克/米³,出口浓度 70.7 毫克/米³,吸收效率 72.4%。筛板塔用碱液 (NaOH) 作淋洗液,以使填料塔吸收不完全的硫化氢在

此得到完全吸收。碱液浓度 150—200 克/升,循环量 250 升/时,入口硫化氢浓度 70.7 毫克/米³,经吸收后小于 1 毫克/米³。碱液吸收硫化氢后转变为硫化钠或硫氢化钠,再返回流程作硫化剂用。

5. 砷渣和石膏渣综合利用 试验产出的砷渣成分为: As 44.40%, Sb 3.79%, S 38.97%。砷主要以 As₂S₃ 形态存在,在 600—700℃ 下经氧化焙烧制成砒霜,含 As₂O₃ 95% 以上。石膏渣成分为: As 0.032%, Sb 0.008%, CaO 36.44%, MgO 0.67%, SO₄ 57.72%。经水泥厂作水泥配料后制成的水泥块强度优于天然石膏作配料的水泥块强度,而且用量较少。

6. 主要技术经济指标

外排水水质: As 0.236 毫克/升, Sb 0.0253 毫克/升, S²⁻ 1.402 毫克/升, pH6—7.5;

去除率: As 99.97%, Sb 99.97%;

硫化钠消耗: 3.34 公斤/米³污水 (折合 65% 工业硫化钠);

3[#]剂消耗: 0.114 公斤/米³污水 (折合含量为 8% 3[#]剂);

石灰消耗: 19.46 公斤/米³污水;

砷渣率: 2.23 公斤/米³污水;

石膏渣率: 34.68 公斤/米³污水;

药剂消耗费: 2.59 元/米³污水;

副产品回收价值 3.58 元/米³污水。

试验结果表明: 硫化钠沉淀法可以有效地除去高砷污水中的砷、锑,总去除率均达 99.97%。处理水的含砷量符合国家规定的工业排放标准,残硫在 1 毫克/升左右。过程中产生的硫化氢气体可在填料塔中用污水吸收,吸收效率 72.4%,残余部分再经碱液吸收后可降到 1 毫克/米³以下,消除了对大气的污染。硫化砷污泥的过滤性能较差,有待进一步改善,石膏污泥很容易过滤。产出的砷渣含砷大于 40%,可综合回收利用,从而消除了含砷污泥可能造成的二次污染。石膏

渣含砷锑很低,含硫酸钙较一般天然石膏为高,可用作水泥原料。从药剂消耗费与副产品回收价值的比较可知,经济上基本合理。

在完成扩大试验后,为了进一步考察多种重金属存在时的脱除效果,我们又从某化肥厂硫酸车间采集现场生产的实际污水作了验证试验。采样期间该厂制酸使用高砷黄铁矿为原料,其污水成份为(毫克/升): As 3420, Sb 16.7, Fe 1380, Cu 8.75, Zn 100, Pb 4.82, Ca 140, Mg 17, Na 12.81, F 130, H_2SO_4 6730。经处理后的水质成分为(毫克/升): As 0.21, Sb 0.21, Cu < 0.1, Pb < 0.5, Zn < 0.2, Fe 1.1, F 22, S 4.9。各污染杂质的除去率分别为: As 99.99%, Sb 98.74%, Cu > 98.86%, Pb > 89.67%, Zn > 99.80%, Fe 99.92%, F 83.08%。

验证试验表明:尽管某化肥厂硫酸车间使用高砷黄铁矿为原料,其污水比配制的污水含砷更高,且含有多种重金属离子,用硫化法处理仍然可以有效地除去砷及各重金属离子。

五、结 束 语

硫化法处理高砷污水工艺简单,效果好,能同时适应于含多种重金属的废水。硫化氢、硫化化钠、硫化钠等都可以用作硫化剂,湿法炼锑副产的结晶硫化钠能直接用于废水处理。鉴于中和絮凝法处理高砷污水时的泥渣处理困难,存在二次污染,而硫化法所得的泥渣便于综合回收利用,防止了二次污染,因此采用硫化法处理高砷污水是可取的。

活性污泥沉降性能的研究

李 燕 城

(北京建筑工程学院)

周 跃

(航空工业部四院)

活性污泥法处理系统中,污泥的沉降性能不仅影响到二沉池的设计参数、土建费用,而且还关系到整个活性污泥法处理系统的正常运行。

本文根据近几年的实验研究,着重讨论二点:一是影响活性污泥沉降性能的因素及变化规律;二是关于活性污泥沉降性能的评定指标。

一、活性污泥成层沉降的起始浓度

二沉池中污泥的沉降大都属于成层沉降,而形成成层沉降需要一定浓度的混合液。国外有的学者认为,在污泥浓度超过 500 毫克/升时可形成成层沉降^[1];有的则认为 1000

表 1 活性污泥成层沉降的起始浓度

实验地点	进水流量	成层起始浓度	SVI 值	备注
某中试厂	5 (l/s)	700 (mg/l)	225	含50%的生活污水
	7.05 (l/s)	800—900 (mg/l)	247	
某生活污水处理站	1 万 (m ³ /day)	900 (mg/l)	173	
实验室		1000—1100 (mg/l)	>200	生活污水

毫克/升是成层沉降的基础浓度^[2]。在国内还未见到过这方面的报道。通过现场实验,我们认为形成成层沉降的起始浓度与活性污泥的凝聚性能、生物组成及不同的运转条件