

硫酸生产废水治理与双水闭路循环系统的研究

赵勇侠, 吴玉珍, 于文科, 黄常金, 孙建瑞

(临沭县水利局, 山东 临沂 276700)

摘要 利用石灰铁盐化学絮凝法对硫酸生产排放的酸性含砷废水进行治理, 处理系统采用重力流, 出口热水利用自然降温 and 高压离心风机的鼓风搅拌降温冷却, 实现废水和冷却水的双水闭路循环再利用, 达到节约水资源、保护水环境的目的。

关键词 硫酸, 废水治理, 冷却水, 双水闭路循环系统

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2004)01-0009-02

矿法硫酸生产中会排出大量的酸性含砷废水, 若不经处理直接排放, 将会造成严重的水污染, 危害下游水体, 破坏生态环境, 给人民的生活和身心健康带来极大危害。山东省临沭县水利局与临沂钻石化肥有限公司联合, 经过 3 年的研究和探索, 有效地解决了酸性含砷废水排放问题, 实现了废水与冷却水的双水闭路循环再利用, 基本上达到了废水零排放, 取得了较好的经济、社会和环境效益。

1 废水治理

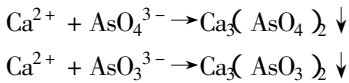
1.1 水质特征

临沂钻石化肥有限公司硫酸车间的生产装置为 20 000 t/a。硫酸生产排放的废水一是从第一文丘里洗涤器、泡沫塔和第二文丘里洗涤器, 通过脱吸塔所产生的酸性含砷废水, 总酸度达 0.6 ~ 1.2 g/L, 砷的质量浓度为 10 ~ 20 mg/L, 悬浮物 800 mg/L; 二是从沸腾炉水箱和冷排散热器产生的中温水, 水温达 30℃ 以上。

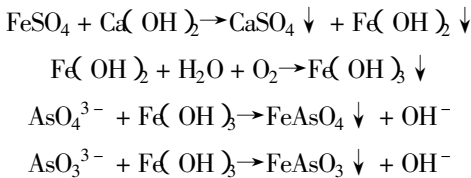
1.2 处理工艺

硫酸生产, 工艺上采用矿石制酸、沸腾焙烧、水洗净化流程。净化工序排出的废水, 利用石灰铁盐化学絮凝法进行治理, 其原理如下。

a. 石灰与酸性含砷废水反应生成难溶的磷酸钙及亚磷酸钙, 达到除砷的目的。反应式为:



b. 酸性含砷废水和铁盐(FeSO_4)反应生成更难溶的磷酸铁及亚磷酸铁沉淀, 使废水中的砷进一步去除。反应式为:



1.3 试验结果与讨论

1.3.1 石灰中和最佳值及最佳去除率的试验

首先取硫酸车间净化工序不同时间排放的废水, 测定其砷的质量浓度和 pH 值。筛选出 3 个废水样品, 砷的质量浓度分别为: A 号 19.60 mg/L, B 号 14.92 mg/L, C 号 6.74 mg/L, pH 值在 2 ~ 3 之间。然后配制 10% 的石灰乳液, 搅拌均匀。

取砷的质量浓度最高的 A 号废水 300 mL 加入 3 只烧杯内, 分别编号为 1 号、2 号、3 号, 将配制好的石灰乳液分别加入 3 只烧杯中, 调整 pH 值分别为 8、9、10, 并曝气反应 0.5 h, 然后停止曝气, 自然沉淀 2 h, 排渣取清液, 测定砷的质量浓度分别为 3.1、1.8、1.6 mg/L。通过计算, 砷的去除率分别为 84.1%、90.8%、91.8%。

1.3.2 铁盐反应试验

废水首先进入第一反应器, 加入石灰乳调整 pH 值, 经第一次沉淀后出水, 进入第二反应器中, 再加入 FeSO_4 进一步除砷, 经第二次沉淀后出水。反应器采用鼓风机搅拌。

取 A 号、B 号、C 号废水各 200 mL, 分别加入 6 只烧杯中, 6 种水样分别编号为 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 、 C_1 、 C_2 , 加入石灰乳调整 pH 值至 10, 反应沉淀后, 在 A_2 、 B_2 、 C_2 中分别加入 FeSO_4 溶液, 曝气反应 0.5 h, 沉淀后取上清液, 测定其含砷量, 结果见表 1。

表 1 水样中砷的质量浓度测定结果

水样	出水中砷的质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	水样	出水中砷的质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
A ₁	1.60	B ₂	0.35
A ₂	0.39	C ₁	0.49
B ₁	1.07	C ₂	0.33

1.3.3 试验结果

石灰中和最佳 pH 值为 9~10,加入石灰反应沉降时间为 2 h 左右。

一级中和沉降后,污水中砷的质量浓度在 10 mg/L 以下,然后再加入 FeSO_4 进行二级反应,使砷进一步去除,去除率达 95% 以上。经监测, $\rho_{\text{As}}\leq 0.5\text{ mg/L}$ 达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》要求。

2 冷却水处理

第一文丘里洗涤器排出废水量 13 m³/h,水温 55℃,第二文丘里洗涤器排出废水量 6 m³/h,水温 30℃,泡沫塔排出废水量 15 m³/h,水温 38℃,沸腾炉排出废水量 21 m³/h,水温 40℃,冷排换热器排出废水量 25 m³/h,水温 36℃,混合后冷却废水量 78 m³/h,水温 37℃。

根据临沂钻石化肥有限公司厂区的地形,整个冷却水采用自然降温和高压离心风机的鼓风搅拌降温,注入蓄水槽时,设计簸箕形出水口,落差 10 m,形成瀑布降温。夏天,当水温超过 30℃ 时,在冷却池中增加喷淋泵进行喷淋降温。根据不同季节及 SO_2 的溶解特性,回用水的水温控制在 26℃~30℃ 之间。

3 双水闭路循环系统

3.1 工艺设计与特点

3.1.1 工艺路线选取

从硫酸车间净化工序脱吸塔排出的酸性含砷废

水,通过渠道,靠重力流入第一、第二初沉池,将部分悬浮物进行重力沉降,沉降后的污泥用泵打入旱渣池,沉降后的污水经渠道再流向第一中和池。石灰或电石渣通过消石灰机加水后流入石灰乳池,用气体搅拌后进入中和池和酸性污水进行中和反应,并调节其 pH 值。为使其充分反应,采用鼓风机进行气体搅拌,曝气反应,使其氧化充分并吹出部分溶解在水中的 SO_2 气体,在絮凝剂的作用下,使绝大部分悬浮物在第一和第二沉降池中自由沉降而去除。

由第二沉降池出来的流体,加入 FeSO_4 和石灰乳后,再进入第二中和池,在此,通过气体搅拌作用使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,其中一部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附砷化物而下沉,另一部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 AsO_3^{3-} 反应生成更难溶的亚砷酸铁沉淀,流体进入第三和第四沉降池。在沉降池中, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 进一步吸附砷化物、亚砷酸铁以及在初沉池中尚未去除的悬浮物,流体经化验合格后排入蓄水池回用。

从沸腾炉中排出的冷却水,一部分用泵打入第一文丘里洗涤器直接使用;一部分与冷排换热器排出的冷却水汇合后进入冷水池靠自然冷却。若夏天天气温高,用泵进行喷淋冷却,视温度情况可排入蓄水池或沉降池再进行自然冷却。其工艺流程见图 1。

3.1.2 工艺设计中的问题与对策

- a. 酸性污水对构筑物腐蚀严重的问题。废水处理系统的所有构筑物全部采用花岗石砌筑,防腐可靠,且利用当地资源优势,工程投资省、施工快。
- b. 污水水泵易腐蚀、影响废水处理系统运行率的问题。利用地势特点,全部采用重力流,既节省耐腐蚀水泵,又节约动力消耗,且为管理和操作带来了方便。
- c. 石灰、铁盐与废水难以混合均匀问题。利用一台闭置的鼓风机代替传统的机械搅拌,既有效地

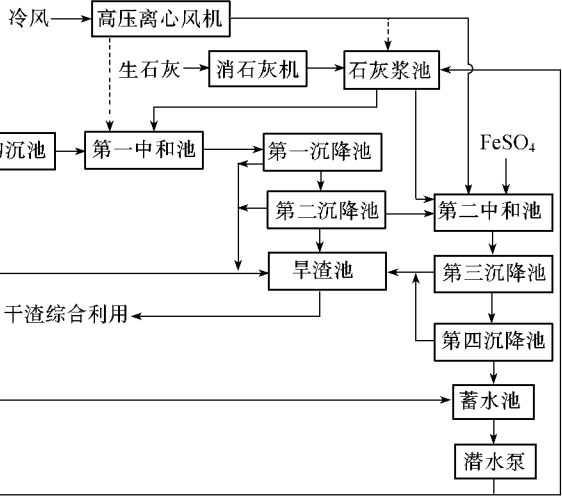


图 1 废水治理和双水闭路循环工艺流程

(下转第 12 页)

泥的生物相都有相当大的季节性变化。微生物的代谢活动与温度的变化有关,导致曝气池中的有机物浓度和生物形态发生变化。温度的变化促使细菌相发生变化,进而对原生动物和后生动物的生物相产生影响。在低气温时,增长速度慢的生物在曝气池中是不能生存的。在春季,钟虫属和楯纤虫属占优势,冬季是钟虫属和盖虫属占优势,因而沉降比高,去除率降低,污水处理效果不稳定;而夏季是累枝虫属和楯纤虫属占优势,秋季则是楯纤虫属和钟虫属占优势,因而夏、秋季沉降比低,污水处理效果好且运行稳定。

图3为一年四季中不同月份下所对应的污泥沉降比值情况。

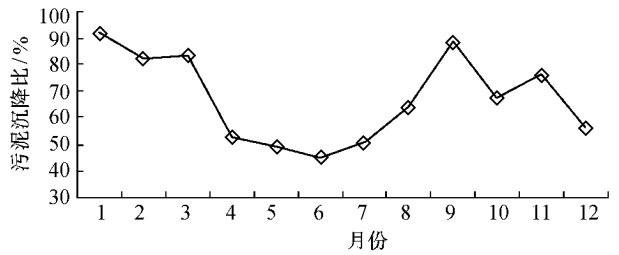


图3 污泥沉降比与季节关系曲线①

图3表明,在一年四季中,污泥沉降比值随着季节的不同变化较大。一般情况下,在换季季节,污泥沉降比值会突然增大,后来随着对季节温度的适应,污泥沉降比值又逐渐减小,直到下一季节的转换,污泥沉降比值又出现另一个最高值。由图3可以看出,污泥沉降比在1月、3月、9月、11月出现较高值,在4月、5月、6月、7月出现较低值。总体来讲,春季、冬季污泥沉降比值相对较高,夏、秋季污泥沉降比值较低。当然,因每年的季节温度变化不会完全一样,再加上其他因素的影响,所以每年污泥沉降比值随季节的变化曲线也会有所不同,但是,因季节温差而产生的对污泥沉降比值的影响不会改变,其影响趋势也基本相同。

4 污泥沉降比在预防污泥膨胀及维持曝气池稳定运行方面的作用

曝气池活性污泥浓度较低时,丝状菌有机会大量繁殖。虽然丝状菌分解有机物的能力较强,丝状菌的增加对有机物的降解作用甚至强于菌胶团占优势时的活性污泥,但泥水分离能力较差,对二沉池出水SS的影响很大。在实际生产中,针对不同的季节,以污泥沉降比为参考值,结合微生物镜检,可以预防污泥膨胀。

活性污泥法污水处理系统运行过程中,由于进水水质的经常性变化,波动较大,为维持曝气池稳定运行,随着进水水质的变化及时调整运行参数是维

持运行稳定的关键。

5 结 论

多年的实践证明,污泥沉降比在以活性污泥法为工艺的污水处理运行过程中,具有很好的指导作用。

在重视污泥沉降比的生产指导意义的同时,如能绘制不同条件下(不同季节、不同MLSS等)的污泥沉降曲线,则对生产运行的指导意义将更大,更有说服力。

(收稿日期 2003-05-06 编辑 高渭文)

(上接第10页)解决了搅拌不均匀的问题,又节省了工程投资和动力消耗,还能为污水吹氧,容易使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , As^{3+} 氧化为 As^{5+} ,降低毒性,一举多得。

3.2 应用

该研究设计处理废水 $1800\text{ m}^3/\text{d}$,按24h运行,处理水量为 $75\text{ m}^3/\text{h}$ 。进水水质:pH值为2~3,砷的质量浓度为 $10\sim 20\text{ mg/L}$,悬浮物 800 mg/L 。通过本文所述研究运行后,经水质全分析,出水水质:pH值为6~9, $\rho_{As}\leq 0.5\text{ mg/L}$, $\rho_{\text{悬浮物}}\leq 100\text{ mg/L}$,符合GB 8978—1996中的相关标准,满足工艺用水要求,可以回用。

出口热水经本文所述工艺冷却后,大部分进入循环系统再利用,仅一小部分分流到职工澡塘使用,保持系统内的水平衡;沉降池中的沉降物定期打入旱渣池,可以综合利用。

3.3 效益分析

该废水处理系统于1999年12月投入运行,当时采用半封闭式循环流程。2002年8月,双水闭路循环工程建成并投入运行。硫酸生产过去曾因污染而停车,现重新开车,开车率100%,可节约新水量 $40\text{ 万 m}^3/\text{a}$,减少废污水排放 $25\text{ 万 m}^3/\text{a}$,并减少 SO_2 的排放,回收资金2.6万元,节约石灰消耗0.4万元,新增利税300万元。

双水闭路循环系统运行后,基本无废水排放,大大减轻了临沭县牛腿沟流域的污染,保护了下游水体的生态环境,对有效解决苏鲁边界水事纠纷问题起到了积极的作用。

4 结 语

硫酸生产废水治理与双水闭路循环系统研究项目,具有处理效果好、运行费用低、投资省且操作管理方便等优点,可使废水持续利用,对硫酸生产的“三废”治理起到积极的推动作用,符合国家的相关政策,其技术上可行,经济、社会、环境效益十分显著,具有广泛的推广应用价值。

(收稿日期 2003-05-30 编辑 胡新宇)

① 数据来源于2000年1~12月污水处理场分析数据。