

活性炭吸附焦化污水中某些无机离子的行为

顾广隽 孙香潭

(冶金工业部 鞍山热能研究所)

摘 要

本文重点探讨了焦化污水中主要无机离子对COD测定值的影响和活性炭对它们的吸附性能。试验得出,污水中 CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 、 S^{2-} 的实际耗氧量分别为: 0.96、0.53、0.46、1.50 mg/mg, NH_4^+ 对COD测定值没有影响, Cl^- 的理论耗氧量为0.23mg/mg,但由于在COD测定中加 HgSO_4 排除 Cl^- 的干扰,所以 Cl^- 对COD测定值没有影响。活性炭对 CNS^- 、 Cl^- 基本不吸附,对 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 部分吸附。为降低活性炭深度处理后出水COD值,应改进工艺流程或操作条件,使生化出水中 CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 含量尽量降低。

在国内,活性炭吸附法已在石油部门采用,水处理费用约为0.1元/ m^3 污水。上海宝山钢铁总厂也从日本引进一套活性炭法处理焦化污水装置。但我们知道,活性炭对污水中的无机离子是不容易吸附的,而其中一些离子又是耗氧的。为此,我们考察了焦化污水中主要无机离子对COD测定值的影响和活性炭对它们的吸附性能。据资料介绍^[1-4],焦化污水中常见的无机离子有 CN^- 、 CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 S^{2-} 等,我们分别测定了除 CN^- 以外其它无机离子的COD值,并探讨了活性炭对 CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Cl^- 的吸附情况。

试 验

1. 焦化污水中主要无机离子的化学耗氧量

(1) 无机离子对标准样COD值的影响

参考资料介绍的焦化污水中主要无机离子含量(表1)为选择试验时所采用的浓度范围,用苯二甲酸氢钾作COD的标准样,配入相应的试剂,得到各种已知样。用快速比色法测定COD值^[6],数据见表2—7。

* 参加工作的还有:王彦平、刘一江、孙吉昌及鞍山钢铁学院82年毕业生倪国瑞、王 毅。

将表 2—5 的数据用回归分析计算出 CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 、 S^{2-} 的 COD 值见表 8，并对表 6 和表 7 的数据应用方差分析进行检验，见表 9 和表 10。

表 1 焦化污水中无机离子含量 (mg/l)

组分	污 水	攀 钢	宝 钢	苏 联 焦化厂 外排水	西 德			日 本	法 国
	剩余氨水	酚氨污水			蒸氨废水	生化进水	生化出水	蒸氨废水	生化污水
CNS ⁻	350—580	330	400	100	60	2.3	109	100—300	
S ₂ O ₃ ²⁻	—	—	290	—	104	15	180	200—400	
Cl ⁻	—	—	1640	—	380	135	—	—	
全 氨	1500—1700	270	980	300—3000	612	317	433	500—7000	
S ²⁻	190—240	20	12	50—200	—	—	0	50—150	

表 2 含 CNS^- 标样的 COD 值 (mg/l)

COD 标	200			80			
GNS ⁻ 含量	200	120	40	200	120	40	20
COD测 ₁	390	326	255	298	200	125	113
COD测 ₂	400	328	248	284	200	127	105

表 3 含 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 标样的 COD 值 (mg/l)

COD 标	200				80		
S ₂ O ₃ ²⁻ 含量	320	160	80	40	320	160	40
COD测 ₁	370	290	250	230	270	175	107
COD测 ₂	380	280	245	235	235	174	94

表 4 含 NO_2^- 标样的 COD 值 (mg/l)

COD 标	200				
	20	40	60	80	100
NO_2^- 含量	20	40	60	80	100
COD 测 ₁	203	215	218	225	222
COD 测 ₂	219	215	222	230	229

表 5 含 S^{2-} 标样的 COD 值 (mg/l)

COD 标	200				80	
	60	80	120	20	40	60
S ²⁻ 含量	60	80	120	20	40	60
COD测 ₁	268	326	366	104	156	168
COD测 ₂	268	320	388	104	146	162

表 6 含 Cl^- 标样的 COD 值 (mg/l)

COD 标	80				
	200	400	500	600	700
Cl^- 含量	200	400	500	600	700
COD 测 ₁	76	78	80	80	80
COD 测 ₂	79	44	82	84	86

表 7 含 NH_4^+ 标样的 COD 值 (mg/l)

COD 标	200				
	80	160	320	600	1000
NH_4^+ 含量	80	160	320	600	1000
COD 测 ₁	208	204	210	207	193
COD 测 ₂	209	202	212	210	220

表 8 无机离子的耗氧量 (mg/mg)

无机离子	回归方程	实际耗氧量	理论耗氧量
CNS^-	$y = 8.3 + 0.96x$	0.96	1.103
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$y = 4.3 + 0.53x$	0.53	0.57
NO_2^-	$y = -7.3 + 0.41x$	0.41	0.35
S^{2-}	$y = -3.38 + 1.50x$	1.50	1.382

表 9 Cl^- 影响的方差分析表

方差来源	平方和	自由度	均 方	F	显著性
组间	74	4	18.5	2.85	
组内	32.5	5	6.5		
总和	106.5	9			

$$F_{0.10(4,5)} = 3.52 \quad \because F < F_{0.10(4,5)},$$

$\therefore \text{Cl}^-$ 对 COD 测定值无影响。

表 10 NH_4^+ 影响的方差分析表

方差来源	平方和	自由度	均 方	F	显著性
组间	31	4	7.75	0.094	
组内	411	5	82.2		
总和	442	9			

$F_{0.25}(4,5)=1.89$ $\because F < F_{0.25}(4,5)$, $\therefore \text{NH}_4^+$ 对 COD测定值无影响。

试验结果表明, CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 、 S^{2-} 是耗氧离子, 它们的耗氧量分别为 0.96、0.53、0.41、1.50(mg/mg), NH_4^+ 对 COD测定值无影响, Cl^- 的理论耗氧量为 0.23(mg/mg), 但由于在 COD测定中加 HgSO_4 排除了 Cl^- 的干扰, 所以 Cl^- 对 COD值没有影响。

2. CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 对焦化污水 COD值的影响

为弄清 CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 对焦化污水 COD值的影响及它们之间的交互作用, 选用 $L_8(2^7)$ 正交设计, 将这三种离子的已知样加到焦化污水中进行试验, 三因子水平参考表 1 的数据, 所用焦化污水 COD = 214mg/l, 表头设计见表 11, 试验数据见表 12。应用方差分析对表 12 的数据进行下检验, 见表 13。

表 11 表头设计

例 号	1	2	3	4	5	6
因 子	$\text{CNS}^- (A)$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (B)$	$A \times B$	$\text{NO}_2^- (C)$	$A \times C$	$B \times C$
水平(1)	40	40		20		
水平(2)	280	160		100		

表 12 正交试验数据 (单位mg/l)

试验号	无机离子含量			COD _测		COD 加和值
	CNS^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	NO_2^-	1	2	
1	40	40	20	281	272	282
2	40	40	100	301	302	315
3	40	160	20	345	330	345
4	40	160	100	366	349	378
5	280	40	20	526	515	512
6	280	40	100	543	560	545
7	280	160	20	580	596	576
8	280	160	100	561	614	609

表 13 正交试验方差分析表

方差来源	平方和	自由度	均 方	F	显著性
A	247258	1	247258	3067	* *
B	14460	1	14460	179	* *
$A \times B$	10.6	1	10.6	0.13	
C	2280	1	2280	28.3	* *
$A \times C$	7.6	1	7.6	0.094	
$B \times C$	68.1	1	68.1	0.84	
误差	725.6	9	80.6		

$F_{0.10}(1,9) = 336$, $F_{0.05}(1,9) = 5.12$, $F_{0.01}(1,9) = 10.6$

由方差分析表得出： CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 对COD测定值有显著影响，它们对COD测定值无交互作用。

从表12最后一列数据可以看出，这三种离子的耗氧量与污水中其它组分的耗氧量具有可加性，可表示为：

$$\text{COD}_{\text{总}} = \text{COD}_{\text{有机}} + \text{COD}_{\text{无机}}$$

$$\text{COD}_{\text{无机}} = 0.96[\text{CNS}^-] + 0.53[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + 0.41[\text{NO}_2^-] + a$$

式中： $\text{COD}_{\text{总}}$ ——焦化污水的总化学耗氧量， $\text{COD}_{\text{有机}}$ 和 $\text{COD}_{\text{无机}}$ ——焦化污水中有机物和无机离子的化学耗氧量， a ——焦化污水中除 CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 以外其它无机组分的耗氧量。

3. 活性炭对 CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 的吸附情况

由于焦化厂生化出水经铁凝法预处理后的 NO_2^- 、 S^{2-} 实际含量很低，通常 NO_2^- 为2—8 mg/l， $\text{S}^{2-} < 1$ mg/l，而且不稳定，很容易被氧化，因此本试验中没有探讨活性炭对 NO_2^- 和 S^{2-} 的吸附情况。

通常生化出水中 Cl^- 为200mg/l，经铁凝法预处理后 Cl^- 为400mg/l左右，虽然测定COD时已用 HgSO_4 排除 Cl^- 干扰，但仍有必要观察活性炭对 Cl^- 的吸附情况。而 CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 耗氧量大，在生化出水中有时含量较高，如 CNS^- 有时竟高达200mg/l，所以重点考察活性炭对它们的吸附情况。

试验数据见表14和图1—3。由此看出，活性炭对 CNS^- 和 Cl^- 基本不吸附，而 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在动态吸附试验中有部分吸附。

表 14 静态吸附试验中 CNS^- 的吸附情况

投炭量(g) CNS^- (mg/l)	0	0.0400	0.0700	0.1204	0.1803	0.2478
CNS^- 测 ₁	23.6	19.6	21.2	20.4	20.4	20.4
CNS^- 测 ₂	22.7	20.3	21.2	19.0	19.0	18.9
CNS^- 平均	23.2	20.0	21.2	19.7	19.7	19.7

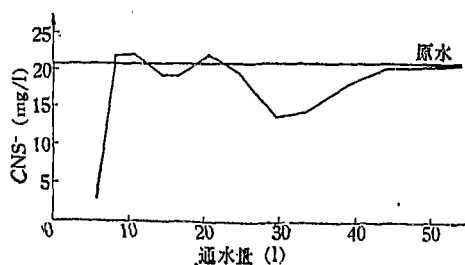


图 1 动态吸附试验中 CNS^- 的流出曲线

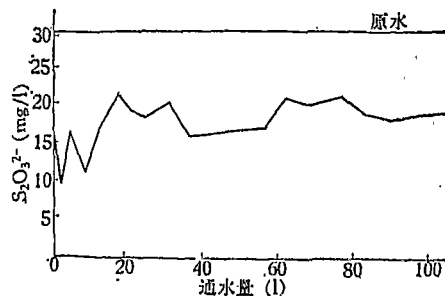


图 2 动态吸附试验中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的流出曲线

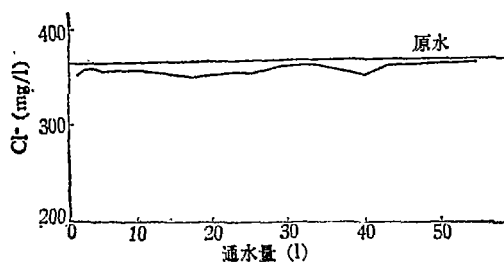


图 3 动态吸附试验中 Cl^- 的流出曲线

小 结

1. CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 、 S^{2-} 的实际化学耗氧量分别为 0.96、0.53、0.41 (mg/mg), NH_4^+ 和 Cl^- 对 COD 测定值无影响。

2. 活性炭对 CNS^- 、 Cl^- 基本不吸附, 对 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在动态试验中则吸附 40% 左右。

3. 焦化污水的 COD 由无机离子的 COD 和有机物的 COD 加和而成, 而这些耗氧无机离子又不易被活性炭吸附。

因此, 为使活性炭吸附后出水 COD 值达到排放标准, 必须采取有效措施, 将活性炭进水中耗氧无机离子脱除到一定水平。

为降低生化出水中 CNS^- 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 含量, 应改进工艺流程, 如: 在终冷前设置煤气脱硫脱氰装置, 并采用延时曝气或两段曝气, 要使污水中 CNS^- 达到较高的去除率, 曝气时间需要 20 小时左右。因此, 建议生化曝气时间延长至 20—24 小时, 使污水中 CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 充分降解, 降低 COD 含量。

为减轻三级处理时活性炭的负荷, 提高三级处理的效率, 应将生化出水进行加铁盐的混凝沉淀处理, 使活性炭进水 COD、油、 S^{2-} 、 CN^- 尽量降低。

参 考 文 献

- [1] 鞍山焦化耐火材料设计研究院情报科编写, 焦化厂的废水处理, 1979 年。
- [2] Becker-Boost, E.H., 国外炼焦化学, 7, 16, (1965)。
- [3] 井 出等, 国外炼焦化学, 7, 22 (1965)。
- [4] Daniel, J., 炼焦化学, 13(2), (1982)。
- [5] 张立功等, 环境污染与防治, 4(1), 39 (1982)。

1985 年 1 月 31 日收到