

工业水处理技术 及化学品

郑书忠 主编

WATER TREATMENT
TECHNOLOGY AND CHEMICALS

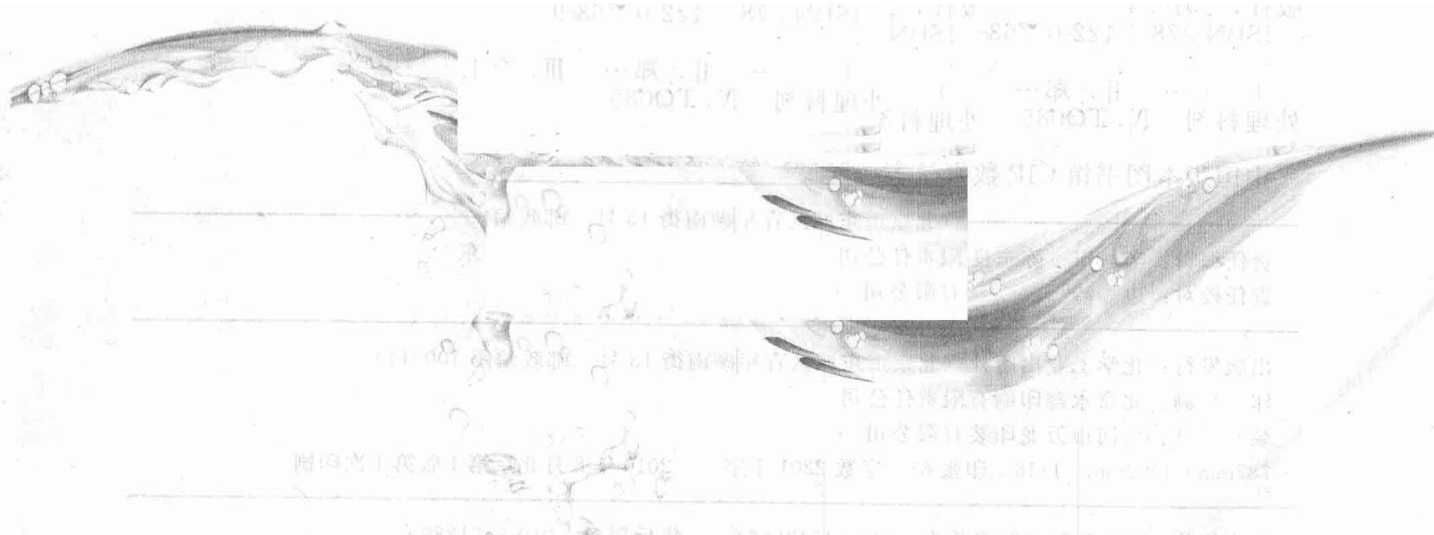


化学工业出版社

工业水处理技术 及化学品

郑书忠 主编

WATER TREATMENT TECHNOLOGY AND CHEMICALS



化学工业出版社

北京·

·北京·

元 00.881 售 室

本书是一本以工业水处理实用技术为中心的专著，系统地论述了水处理技术的主要原理和各类单元操作；详细地阐述了水处理技术在各行各业的应用；具体地介绍了水处理化学品的性质、制法、分析检验方法和相关标准。

全书共分五篇：第一篇是水处理基本原理，包括腐蚀与控制原理、结垢与控制原理、混凝原理、微生物控制及其应用和膜化学原理等内容。第二篇是水处理单元操作，包括固液分离、沉淀反应、破乳、离子交换、脱气和曝气、凝聚与絮凝、吸附、气浮、氧化-还原以及生化处理等章节。第三篇为水处理技术在国民经济各行各业的具体应用，包括工业循环冷却水处理技术及其在冶金、化工化肥、石化、火电等方面的应用，还包括油田水、锅炉水、污水处理及资源化的内容。第四篇是水处理化学品的性质及制备方法，分门别类地介绍了缓蚀剂、阻垢分散剂、杀生剂、絮凝剂等药剂，还介绍了油田水处理化学品及环境友好水处理化学品。第五篇为各类水处理化学品的标准和检测方法，还包括与水处理技术相关的各类标准等。

本书可供从事工业水处理的工程和技术人员、从事水处理化学品生产和研发的工作人员、废水资源化和环境工程方面的工程技术人员，以及与此相关的科学技术人员参考；也可作为高等学校化学工程与工艺、精细化工、应用化学以及环境工程等专业师生的教学用书及参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

工业水处理技术及化学品/郑书忠主编. —北京：化学工业出版社，2010.4
ISBN 978-7-122-07763-9

I. 工… II. 郑… III. ①工业用水-水处理②工业用水-水处理料剂 IV. TQ085

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 024319 号

责任编辑：辛田 陈志良
责任校对：边涛

文字编辑：管景岩 向东
装帧设计：张辉

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装订：三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 63 字数 2201 千字 2010 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：188.00 元

版权所有 违者必究

编写人员名单

主 编：郑书忠

副主编：滕厚开

编写人员（按姓氏笔画排序）：

王素芳	方燕萍	朱传俊	衣龙欣	刘光华	李 冰
李俊文	吴新国	何铁林	张少松	张俊玲	张艳芳
陈 军	陈爱民	林 峰	郑书忠	姚光源	聂 明
顿世超	崔金圣	程 峰	靳晓霞	滕厚开	

审 核：刘增宁

前 言

水处理在当今社会已经是一个十分热门的话题了，它在建设资源节约型和环境友好型社会的大业中，占有极其重要的地位。由于经济的高速发展和水资源日渐匮乏的矛盾，水作为“取之不尽，用之不竭”的资源年代已经一去不复返了；节水、循环用水、污水处理、废水资源化等新课题提上了日程，同时水处理、循环水、中水等专业词语已经悄然进入了人们的日常生活。

现代水处理技术发端于欧美发达国家，例如美国在 20 世纪二三十年代就已经开始将一些化学品用于工业冷却水处理。我国的工业冷却水处理起步于 20 世纪 70 年代。当时的化工部天津化工研究设计院和南京化工学院等科研单位和大学为国内大化肥项目的引进进行配套，承担了相应水处理的技术研究工作，通过引进消化吸收，逐步实现了冷却水处理药剂和技术的国产化。20 世纪 90 年代是我国水处理技术发展最迅速的时期。随着多元聚合物阻垢分散剂、有机磷酸盐等一批高效水处理化学品的创新开发和应用，我国工业水处理技术日渐成熟，形成了一批具有自主知识产权的技术和产品。“十五”期间，以高浓缩倍率工业冷却水处理及智能化在线（远程）监控技术为代表的新一代工业节水技术研发成功并实现工业应用，信息化技术使传统的化学处理技术提升到了一个新的水平；国内企业工业冷却水的浓缩倍率普遍提高，新增节水达到 20%~30%；同时，还成功开发出工业蒸汽锅炉节水技术，实现了蒸汽锅炉在接近零排污工况下的安全经济运行，节水效果非常显著。近年来，根据国家节能减排的战略发展方针，我国工业节水技术又向着更新的方向发展，利用物理、化学、生物等技术的相互结合，使经过重复使用后的工业用水接近全部（98% 以上）得到回收再利用，从而实现工业用水的“近零排放”或“零排放”。

经过近四十年的努力，中海油天津化工研究设计院逐步发展成为我国的工业水处理工程技术研究中心和水处理化学品的创新开发基地。四十年来广大水处理工作者年复一年的辛勤劳动，积累了大量的数据、资料和文献，积累了一批成熟的水处理工程案例，大家一致的心愿是要把这些宝贵的资源系统化、理论化，整理提高成为一部以水处理技术和化学品为重点的实用性书籍。这也就是我们用了三年多时间完成本书的初衷。

本书撰写过程中得到了以林峰、何铁林等同志为代表的我院老一代水处理工作者的全力支持，林峰同志还亲自为本书撰写了几万字的书稿，在此表示衷心的感谢！

河北工业大学的邵青教授对本书的撰稿工作也给予了极大的支持，我们深表谢意！

远在加拿大温哥华的刘昕博士为本书查阅并翻译了一些重要的文献资料，在此一并致谢！

由于我们编写人员在知识和学术水平方面的局限，编写中难免会出现一些差错或失误，在此敬请各位专家、读者和同行给予批评和指正。

编者

目 录

绪言	1
----------	---

第一篇 水处理基本原理

第一章 水的性质和水中的杂质	11	第四节 电解质的聚沉作用	88
第一节 水的性质	11	第五节 混凝全过程示意图	89
第二节 水中的杂质	14	第六节 工业水净化处理	90
参考文献	17	参考文献	90
第二章 腐蚀与控制原理	18	第五章 微生物控制及其应用	91
第一节 金属腐蚀的原理	18	第一节 微生物概述	91
第二节 金属腐蚀的影响因素及类型	22	第二节 微生物在工业水处理中的危害及 应用	110
第三节 工业用水中金属腐蚀的控制	28	第三节 微生物对金属的腐蚀机理	117
参考文献	38	第四节 工业水处理中微生物的控制	119
第三章 结垢与控制原理	39	第五节 控制腐蚀微生物的杀生剂	121
第一节 沉积物的种类及危害	39	第六节 水中微生物检测的基本方法和 简易新方法	125
第二节 垢的成因及其影响因素	42	参考文献	126
第三节 常见垢的结垢趋势判定	51	第六章 膜化学和双膜技术原理	128
第四节 控制结垢的方法及原理	63	第一节 膜化学原理	128
参考文献	79	第二节 双膜法技术原理	133
第四章 混凝原理及水质净化	81	第三节 反渗透水化学和水质分析	145
第一节 水中杂质及其处理方法	81	第四节 双膜技术中的污染与控制	152
第二节 分散体系的稳定性理论	82	参考文献	154
第三节 胶体稳定性与凝聚的 DLVO 理论	86		

第二篇 水处理单元操作

第一章 固液分离	157	第一节 离子交换树脂	187
第一节 沉降	157	第二节 离子交换基本原理	191
第二节 过滤	162	第三节 离子交换法的应用	192
第三节 浓缩	167	参考文献	194
第四节 脱水	168	第五章 脱气和曝气	195
参考文献	175	第一节 脱气原理	195
第二章 沉淀反应	176	第二节 脱气装置	196
第一节 沉淀反应软化水	176	第三节 曝气原理	198
第二节 去除重金属	177	第四节 曝气的实际操作	200
第三节 去除其他杂质	179	参考文献	201
参考文献	180	第六章 凝聚与絮凝	202
第三章 破乳	181	第一节 凝聚和絮凝	202
第一节 分散体系与界面能	181	第二节 混凝过程	204
第二节 乳状液	181	第三节 混凝药剂	206
第三节 表面活性剂	183	第四节 混凝工艺	212
第四节 破乳	185	第五节 常见的混凝设施	215
第四章 离子交换	187	参考文献	218

第七章 吸附	219	第九章 氧化-还原	236
第一节 吸附和吸附机理.....	219	第一节 氧化还原基本原理.....	236
第二节 吸附的实际应用.....	222	第二节 氧化法.....	238
第三节 吸附剂及其再生.....	224	第三节 还原法.....	244
第四节 生物活性炭技术.....	227	第四节 电解法.....	245
参考文献.....	230	参考文献.....	247
第八章 气浮	231	第十章 生化处理	248
第一节 气浮法及其特点.....	231	第一节 微生物的新陈代谢.....	248
第二节 气浮的基本原理.....	231	第二节 生化处理技术.....	249
第三节 气浮设备.....	233	第三节 生化处理方法.....	251
参考文献.....	235	参考文献.....	258

第三篇 重点行业水处理应用技术

第一章 工业循环冷却水处理技术	261	第五节 火电厂水系统存在的问题及对策.....	407
第一节 循环冷却水系统.....	261	第六节 火电厂水处理工程实例.....	408
第二节 循环冷却水运行中的问题.....	263	第六章 油田水处理技术	415
第三节 循环冷却水处理技术.....	268	第一节 油田水处理工艺.....	415
第四节 循环冷却水系统的清洗和预膜.....	276	第二节 油田水处理技术.....	422
第五节 工业循环水处理自动控制技术.....	290	第三节 油田水处理剂.....	442
第二章 冶金工业水处理技术	298	第四节 油田水处理存在的问题及对策.....	452
第一节 钢铁工业的工艺流程.....	298	第五节 油田水处理工程实例.....	454
第二节 钢铁工业的用水系统.....	312	参考文献.....	466
第三节 钢铁企业水处理工程实例.....	321	第七章 锅炉水处理技术	467
参考文献.....	339	第一节 锅炉水系统.....	467
第三章 化工化肥业水处理技术	340	第二节 锅炉水系统的问题.....	471
第一节 工艺流程概述.....	340	第三节 锅炉水系统运行的控制.....	474
第二节 化工生产用水系统的特点.....	354	第四节 锅炉水处理工程实例.....	477
第三节 循环水系统存在的问题及对策.....	358	第八章 污水处理回用技术	481
第四节 化工化肥业水处理工程实例.....	361	第一节 污水处理回用.....	481
第四章 石油化工业水处理技术	369	第二节 污水处理回用技术.....	485
第一节 工艺过程概述.....	369	第三节 污水深度处理工程实例.....	487
第二节 石油化工业用水系统的特点.....	380	参考文献.....	496
第三节 石油化工业循环冷却系统存在的问题及对策.....	382	第九章 双膜法污水处理技术	498
第四节 石油化工业水处理工程实例.....	385	第一节 原水预处理工艺.....	498
参考文献.....	388	第二节 超滤系统的工程设计.....	511
第五章 火力发电水处理技术	389	第三节 反渗透系统的设计.....	515
第一节 火力发电工艺概述.....	389	第四节 膜系统的清洗.....	523
第二节 火电厂用水的特点.....	394	第五节 双膜法污水处理工程实例.....	539
第三节 火电厂用水处理化学品.....	399	参考文献.....	551
第四节 火电厂水处理技术.....	401		

第四篇 水处理化学品及其制备

第一章 缓蚀剂	555	第二章 阻垢分散剂	579
第一节 无机缓蚀剂.....	555	第一节 有机磷酸.....	579
第二节 有机缓蚀剂.....	569	第二节 有机磷酸酯.....	583
参考文献.....	577	第三节 膦羧酸.....	584

第四节	聚羧酸——均聚物	585
第五节	聚羧酸——共聚物	588
第六节	天然阻垢分散剂	598
	参考文献	599
第三章	杀生剂	601
第一节	单质型杀生剂	601
第二节	过氧化物类杀生剂	607
第三节	含氯杀生剂	612
第四节	含溴杀生剂	622
第五节	无机盐类杀生剂	623
第六节	醛类杀生剂	626
第七节	氯酚类杀生剂	632
第八节	含硫杀生剂	636
第九节	季铵盐类杀生剂	641
第十节	有机锡及重金属盐类杀生剂	647
第十一节	其他杀生剂	649
第十二节	污泥剥离剂	654
	参考文献	656
第四章	凝聚剂和絮凝剂	659

第一节	无机凝聚剂	659
第二节	有机凝聚剂	667
第三节	天然絮凝剂	669
第四节	半天然絮凝剂	671
第五节	合成有机高分子絮凝剂(阳离子型)	675
第六节	合成有机高分子絮凝剂(非离子型)	682
第七节	合成有机高分子絮凝剂(阴离子型)	684
	参考文献	685
第五章	油田专用水处理化学品	686
第一节	油田用缓蚀剂	686
第二节	油田用杀生剂	690
第三节	反相破乳剂	691
第四节	破乳剂	694
	参考文献	697
第六章	环境友好水处理化学品	698
	参考文献	707

第五篇 水处理化学品的标准和分析检测

第一章	阻垢分散剂	711
第一节	羟基亚乙基二膦酸	711
第二节	羟基亚乙基二膦酸二钠	714
第三节	氨基三亚甲基膦酸(液体)	716
第四节	氨基三亚甲基膦酸(固体)	720
第五节	乙二胺四亚甲基膦酸钠	723
第六节	水解聚马来酸酐	728
第七节	聚丙烯酸	730
第八节	聚丙烯酸钠	732
第九节	2-膦酰基-1,2,4-三羧基丁烷	734
第十节	丙烯酸-丙烯酸酯类共聚物	738
第十一节	丙烯酸-2-甲基-2-丙烯酰胺基丙磺酸类共聚物	740
第十二节	马来酸酐-丙烯酸共聚物	742
第十三节	2-羟基膦酰基乙酸	745
第十四节	二亚乙基三胺五亚甲基膦酸	748
第十五节	聚环氧琥珀酸(盐)	752
第十六节	聚天冬氨酸(盐)	754
第二章	缓蚀阻垢剂	756
第一节	多元醇磷酸酯	756
第二节	聚偏磷酸钠	758
第三节	阻垢缓蚀剂Ⅱ	761
第四节	阻垢缓蚀剂Ⅲ	763
第五节	苯并三氮唑	766
第六节	甲基苯并三氮唑	767
第三章	杀生剂	770

第一节	稳定性二氧化氯溶液	770
第二节	三氯异氰尿酸	771
第三节	十二烷基二甲基苄基氯化铵	772
第四节	异噻唑啉酮衍生物	774
第五节	二氯异氰尿酸钠	776
第四章	絮凝剂	779
第一节	聚合硫酸铁	779
第二节	聚氯化铝	786
第三节	硫酸铝	794
第四节	硫酸亚铁	799
第五节	氯化铁	803
第六节	聚丙烯酰胺	809
第七节	结晶氯化铝	814
第五章	工业循环冷却水水质常规分析	821
第一节	工业循环冷却水水质分析方法规则	821
第二节	工业循环冷却水及锅炉用水中pH的测定	822
第三节	锅炉用水和冷却水分析方法 电导率的测定	823
第四节	工业循环冷却水和锅炉用水中固体物质的测定	825
第五节	锅炉用水和冷却水分析方法 硬度的测定	825
第六节	工业循环冷却水碳酸盐碱度的测定	827

第七节	工业循环冷却水总碱及酚酞碱度的测定	828	中硅的测定	874	
第八节	工业循环冷却水中浊度的测定 散射光法	829	第十七节	工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定 离子色谱法	877
第九节	工业循环冷却水和锅炉用水中溶解氧的测定	830	第十八节	工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法	879
第十节	工业循环冷却水中化学需氧量(COD)的测定 高锰酸钾法	833	第十九节	工业循环冷却水中巯基苯并噻唑测定方法	881
第十一节	工业循环冷却水中阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法	834	第二十节	锅炉用水和冷却水中苯并三氮唑的测定	882
第十二节	锅炉用水和冷却水中油含量的测定	835	第七章	工业循环冷却水中污垢和腐蚀产物的分析	884
第十三节	工业循环冷却水中油含量测定方法	838	第一节	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物分析方法规则	884
第六章	工业循环冷却水中其他化学组分的分析	840	第二节	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物试样的调查、采取和制备	885
第一节	工业循环冷却水及锅炉用水中钾、钠含量的测定	840	第三节	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中水分含量的测定	886
第二节	工业循环冷却水中铵的测定	844	第四节	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中硫化亚铁含量的测定	887
第三节	工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA 滴定法	846	第五节	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中灼烧失重测定方法	888
第四节	工业循环冷却水中钙、镁含量的测定 原子吸收光谱法	848	第六节	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中酸不溶物、磷、铁、铝、钙、镁、锌、铜含量测定方法	888
第五节	锅炉用水和冷却水分析方法 全铝的测定	850	第七节	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中硫酸盐含量的测定	896
第六节	锅炉用水和冷却水分析方法 铁的测定	851	第八节	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中二氧化碳含量的测定	896
第七节	工业循环冷却水和锅炉用水中铜的测定	852	第八章	工业循环冷却水中微生物的分析	899
第八节	锅炉用水和冷却水中锌离子的测定 锌试剂分光光度法	856	第一节	工业循环冷却水中黏液形成菌的测定 平皿计数法	899
第九节	工业循环冷却水及水垢中铜、锌的测定 原子吸收光谱法	857	第二节	工业循环冷却水中土壤菌群的测定 平皿计数法	901
第十节	工业循环冷却水和锅炉用水中氯离子的测定	859	第三节	工业循环冷却水中黏泥真菌的测定 平皿计数法	903
第十一节	工业循环冷却水中余氯的测定	861	第四节	工业循环冷却水中土壤真菌的测定 平皿计数法	906
第十二节	工业循环冷却水及锅炉用水中硫酸盐的测定	865	第五节	工业循环冷却水中硫酸盐还原菌的测定 MPN 法	908
第十三节	工业循环冷却水中硝酸根离子的测定 2,6-二甲基苯酚分光光度法	867	第六节	工业循环冷却水中铁细菌的测定 MPN 法	911
第十四节	锅炉用水和冷却水亚硝酸盐的测定	869	第九章	水处理药剂性能评定方法	914
第十五节	锅炉用水和冷却水磷酸盐的测定	871	第一节	水处理剂阻垢性能的测定 碳酸钙沉积法	914
第十六节	工业循环冷却水和锅炉用水				

第二节	冷却水动态模拟试验方法	915	第十章 其他	939	
第三节	水的混凝、絮凝杯罐试验方法	920	第一节	冷却水系统化学清洗、预膜处理技术规则	939
第四节	水处理剂缓蚀性能的测定	922	第二节	循环冷却水用再生水水质标准	944
第五节	锅炉水处理药剂性能评价方法 动态法	926	第三节	工业循环冷却水用磷锌预膜液中钙含量的测定	944
第六节	水处理剂可生物降解性能评价方法 CO ₂ 生成量法	931	第四节	水处理剂用铅酸钙	946
第七节	冷却水化学处理标准腐蚀试片技术条件	936	第五节	水处理剂产品分类和命名	951
附录	常用水处理化学品安全数据 (MSDS)	954			

绪 言

水是人类及一切生物赖以生存必不可少的重要物质,同时也是工农业生产、经济发展和环境改善不可替代的极为宝贵的自然资源。广义的水资源是指地球总水量,它包括海洋水、地面水(江、河、湖、水库、塘等)、地下水(土壤水、浅层水、深层水等)、冰川水、大气水及动植物水等。世界上全部的水如果平铺在地球表面,水层厚度可达3000m。但这些水资源中,陆地淡水仅占6%,其余94%为海洋水。而在陆地淡水中,又有77.2%分布在南北极,22.4%分布在很难开发的地下深处,仅有0.4%的淡水可供人类维持生命。因此,水与石油、粮食一起被列为“三大战略资源”,直接关系到人类社会安全和经济发展。

一、全球水资源概况

世界各国多年平均径流总量为 4.68×10^5 亿立方米,其中河川径流量为 4.45×10^5 亿立方米,冰川径流量为 0.23×10^5 亿立方米,河川径流中属于流入海洋的外流河径流有 4.35×10^5 亿立方米,其余 0.1×10^5 亿立方米属内流河径流。径流的地区分布与人口分布极不相适应。有人居住和适合人类活动的地区,常年径流量只有 1.4×10^5 亿立方米,仅占世界径流总量的40.6%。联合国教科文组织和世界气象组织共同制定的《水资源评价活动——国家评价手册》中明确指出,作为资源不仅要考虑水的数量,同时还必须具备一定的可用性。也就是说水资源应该是“可以利用或有可能被利用的水源,具有足够数量和可用的质量,并能在某一地点为满足某种用途而被利用”,即可利用水资源,这部分水在全球范围内约有 1.05×10^6 亿立方米,占地球淡水总量的0.31%。

可利用水资源在全球各大洲的分布差别很大,降水、径流量很不均匀。大洋洲除澳大利亚以外的各岛屿水资源最为丰富,平均年降水量达到2700mm,年径流深超过1500mm,而澳大利亚降水量仅456mm,径流深为45mm,并有2/3的面积为无径流的荒漠和半荒漠,年降水不足300mm;南美洲的水资源也较丰富,平均年降水1600mm,径流深660mm,径流和降水约相当于全球平均值的2倍;欧洲、亚洲和北美洲水资源条件中等,降水量和径流深接近世界平均水平;南极洲降水量很少,仅165mm,没有永久性河流,但冰川储存了地球淡水总量的62%。从世界各国淡水资源总量

和人均水资源量的分布来看,巴西、俄罗斯、加拿大等国水资源充沛,而非洲有20多个国家水资源匮乏。

我国水资源主要包括:降水、冰川、河川径流、地下水等,水资源总量28124亿立方米,占全球水资源的6%,居世界第五。在我国,流域面积1亿平方米以上的河流5万多条,流域面积在10亿平方米以上的河流1500多条,其中长江、黄河、珠江、黑龙江、淮河、海河都是著名的大江大河。我国也是多湖泊的国家,面积在 $1 \times 10^6 \text{m}^2$ 以上的湖泊有2300多个,总面积 $71787 \times 10^6 \text{m}^2$,总储水量7088亿立方米,其中淡水储量占1/3,在我国西部高山地区的许多现代冰川,总面积达 $58651 \times 10^6 \text{m}^2$,冰川储量51322亿立方米,年平均融水量为563亿立方米。此外,在广大的丘陵山区和广阔的平原、盆地,也蕴藏着丰富的地下水资源,是世界上水资源相对比较丰富的国家之一。

但从人均占有量来看,我国水资源人均占有量排到第88位,仅占世界人均占有量的1/4、占美国人均量的1/5、占加拿大人均量的1/50,在世界上名列110位,被视为全球13个人均水资源最贫乏的国家之一。同时,我国水资源的分布也呈现出极不均衡的特点。

长江流域及其以南地区,人口占全国54%左右,耕地面积约占38%,而水资源量占到82%。黄河、淮河、海滦河三大流域,加上东北和西北内陆诸河的北方地区,水资源量仅占全国拥有量的18%,人口和耕地面积分别为全国的45%和62%。海滦河与淮河流域缺水更为突出,这个地区人口和耕地面积均为全国的27%,但水资源量只占全国的4%。据有关资料统计,按人均水资源拥有量计,珠江流域 5400m^3 ,长江流域 700m^3 ,淮河流域 480m^3 ,而海滦河流域只有 300m^3 。

据统计,我国多年平均降水量约为61900亿立方米,折合降水深度为648mm,与全球陆地降水深度800mm相比低20%;全国多年平均地表水资源量为27115亿立方米,多年平均地下水资源量为8288亿立方米,扣除两者之间重复计算的水量7279亿立方米,全国多年平均水资源总量为28124亿立方米,大约为多年平均年降水量的45.4%。但从近十年的国家水资源公报统计结果来看(表0.1),无论是地下水资源,还是地表水资源,我国

水资源总量总体呈下降趋势。现在北方的很多河流已变为季节性河流，枯水期断流，有些河即使有水，也是污水。

表 0.1 近十年来我国水资源统计数据

年份	降水总量 /亿立方米	地表水资源 /亿立方米	地下水资 源量 (矿化度 ≤2g/L) /亿立方米	水资源 总量 /亿立方米
1997年	58169↓	26835↑	6942	27855↓
1998年	67631↑	32726↑	9400	34017↑
1999年	59702↓	27204↑	8387	28196↑
2000年	60092↓	26562↑	8502	27701↑
2001年	58122↓	25933↓	8390	26868↓
2002年	62610↑	27243↑	8697	28255↑
2003年	60416↓	26251↑	8299	27460↓
2004年	56876↓	23126↓	7436	24130↓
2005年	61010↑	26982↑	8091	28053↑
2006年	57840↓	24358↓	7643	25330↓
2007年	57763↓	24242↓	7617	25255↓

注：↓表示较常年平均值偏少；↑表示较常年平均值偏多。

二、全球水资源开发利用概况

水是可再生的资源，但是水资源又是有限的。世界各地所拥有的水资源是相对固定的。为维护生态环境平衡，加之受到自然条件的限制，故拥有的水资源也只是一部分可供开发利用，人们只能利用有限的水资源，保持社会与经济长期持续发展，如果用水量不断增长，无论增长长度多低，终会出现水

资源供需无法平衡的局面。

1. 用水量快速增加

1900~1995年，全球用水量增加了6倍，是人口增加速度的2倍多。尤其是在近几十年里，取水量每年递增4%~8%，发展中国家增加幅度最大，而工业化国家的用水状况趋于稳定。由于世界各地人口、社会经济发展及水资源数量的差异性，人均年用水量地区性差别较大，发达地区（如北美）的人均年用水总量高达1700~1800m³，是发展中地区和工农业落后地区（如亚洲、非洲）的3~8倍。第二次世界大战后，1940~1990年的50年内，世界人口从23亿增加到53亿；而同时人均用水量也翻了1番，结果导致全球总用水量增加了4倍，1995年达到37880亿立方米，用水总量约为可利用再生淡水资源量的27%~30%，人均用水量约660m³。由于各国经济、人口和社会发展水平差异很大，世界各国水资源和淡水开采量，以及人均占有的水资源、开采量指标也各不相同（见表0.2）。

我国也属于人均水资源严重短缺的国家之一。1949年全国用水总量只有约1030亿立方米，但随着国民经济的发展，全国用水总量增长迅速。到1980年我国实际用水量已增加到4432亿立方米，1997年全国总用水量为5566亿立方米，比1993年增加368亿立方米，2007年全国总用水量已达5819亿立方米，较1997年又增加了253亿立方米。用水需求的大幅度增加，使我国原有的水资源供需矛盾更加突出。

2. 用水量分配不均

1980年的统计结果表明，全球水资源的利用量总体上为324亿立方米，其中69%用于农业，23%用于工业，8%为居民用水。世界各地用水量差

表 0.2 1998~1999年世界上部分国家水资源及淡水开采情况

国家	每年国内水资源		每年河水流量		每年开采量			
	总数 /km ³	人均 /m ³	流进国 /km ³	流出国 /km ³	年份	总数 /km ³	占资源 /%	人均 /m ³
世界	41022.00	6918			1995	3240.00	8	645
巴西	5190.00	31424	1760.0		1990	36.47	1	246
俄罗斯	4312.70	29115	185.5	54.0	1994	77.10		521
加拿大	3122.00	103410	51.5		1991	45.10		1620
美国	2970.90	10852	18.9		1990	467.34	16	1839
印度尼西亚	2811.30	12251			1987	16.59	1	96
中国	2711.50	2160			1980	460.00	17	461
印度	1850.00	1896	235.0		1975	380.00	21	612
日本	547.00	4344	0		1990	90.80	17	735
法国	180.00	3065	18.0	20.5	1990	37.73	21	565
德国	96.00	1165	75.0		1991	46.27	48	580

注：加拿大、美国、印度尼西亚、中国的水资源量进行了修正。

异极大，在工业发达的欧洲，用水量有近 54% 用于工业，而在亚洲和非洲地区，农业用水量占总用水量的 80% 以上，主要用于农田灌溉。20 世纪 90 年代以来，发展中国家工业用水量、生活用水量在不断增加，但对全球水资源利用量的影响十分有限，全球水资源在工、农业和生活中的分配比例的大框架并没有较大的改变，但用水量仍在快速增长。20 世纪世界用水量的增长和分配见表 0.3。

表 0.3 世界各年用水量

单位：亿立方米

项目	1900 年	1940 年	1950 年	1960 年	1970 年	1985 年	2000 年
城市用水	200	400	600	800	1200	3500	4400
工业用水	300	1200	1900	3100	5100	11000	19000
农业用水	3500	6600	8600	15000	19000	24000	34000
合计	4000	8200	11100	18900	25300	38500	57400

工业用水是全球水资源利用的一个重要组成部分，组成十分复杂，用水量的多少取决于各类工业的生产方式、用水管理、设备水平和自然条件等，同时也取决于各国的工业化水平，取水量约为全球总取水量的 1/4 左右。

20 世纪 50~80 年代初，发达国家工业生产的迅猛发展，使得工业用水量经历一段快速增长的过程，工业用水比例由 8% 迅速提高到占总用水量的 28% 左右。随着工业结构的调整、工艺技术的进步、工业节水水平的提高，发达国家的工业用水量增长逐渐放缓，甚至出现负增长。发展中国家由于工业基础相对较为薄弱，用于工业的水量占总用水量的比例大多不到 10%，工业用水的增长仍具有一定的空间。但用水浪费是发展中国家不可忽视的一个重要问题。

我国虽然水资源短缺，但却是工业耗水大国，工业用水总量逐年增加，占全国用水总量的比例也在逐年增加（图 0.1）。1993~1999 年间，工业取水量平均每年增加 42.2 亿立方米，年均增长 4.2%；工业用水量平均每年增加 139.5 亿立方米，年均增长 7.1%。工业用水量特别是取水量的快速增长，加剧了水资源供需矛盾。根据中国水利部发布的中国水资源公报，2007 年全国工业用水总量已达 1402 亿立方米，占全国用水总量的 24.1%。

3. 水资源污染严重

随着经济、技术和城市化的发展，排放到环境中的污水量日益增多。据统计，目前全世界每年约有 4200 亿立方米污水排入江河湖海中，污染了 55000 亿立方米的淡水，约占全球径流总量的 14% 以上。水源污染造成的“水质型缺水”愈发加剧了水资源的短缺，威胁到人类生存安全。2007 年我国工业、第三产业和城镇居民生活等用水户排放的废污水总量达到了 750 亿立方米（不包括火电直流冷却水排放量和矿坑排水量），其中工业废水占到了 2/3。全国七大江河流域的 50% 河段已被污染，江苏、广东、上海等一大批城市已成为严重的“水质型缺水”城市。

三、国内外水资源开发利用水平对比

联合国在对世界范围内的水资源状况进行分析研究后发出警报，“世界缺水将严重制约下个世纪经济发展，可能导致国家间冲突”，同时，“到 2025 年，全世界将有 2/3 的人口面临严重缺水的局面”。节约水资源、加强水资源的保护和综合利用成为今后世界经济和社会发展的议题。

但是，随着不同国家经济和技术发展水平不同，水资源的开发利用水平存在较大的差距。美国

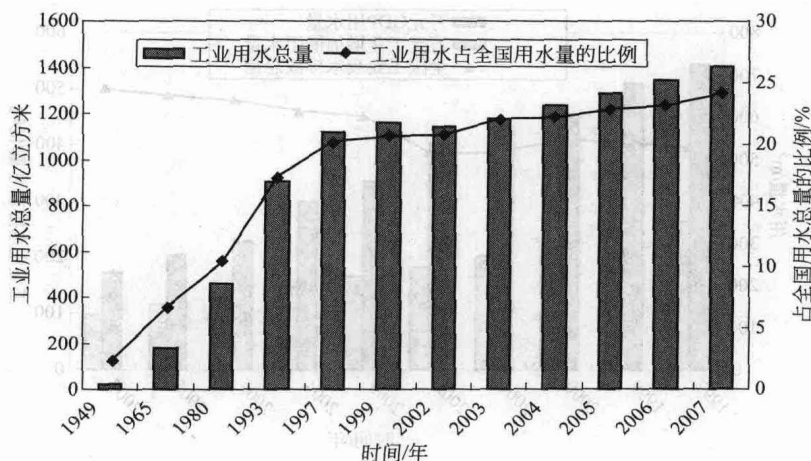


图 0.1 我国工业用水量变化趋势图

从20世纪80年代开始,其总用水与人均用水量均呈逐年减少趋势,总用水量由80年代的6100亿立方米/年减至90年代的5640亿立方米/年,人均用水量则由2600m³/(人·年)减至2240m³/(人·年),工业用水量按人均计算由500m³/年减至420m³/年。日本工业用水量从20世纪60年代中期至70年代初以44%的速率猛增,70年代中期趋于稳定;70年代初至80年代末,工业产值大幅度增长,淡水使用量却渐趋稳定;80年代初呈现零增长状态,同时工业用水回收利用率持续提高。欧洲许多国家,如瑞典、荷兰等国,甚至先于日、美进入用水量的零增长和负增长阶段。

从国外工业企业的用水情况看(表0.4、表0.5),西方国家淡水需求和污水回用近年来都呈不断增加的趋势,但对水资源开发和污水排放却呈下降趋势。如:美国2000年对淡水需求量比1975年增加了138.5%,淡水提取总量却下降了8.8%,污水排放量下降了25.4%;日本1995年对淡水需求量比1965年增加了201.6%,淡水提取量却下降了27.8%。大幅度提高污水回用率是发达国家解决水资源供求矛盾的主要方法之一。

表 0.4 美国 1975~2000 年间水资源开发利用概况

单位: 10⁸m³/d

项 目	1975 年	1985 年	2000 年	
淡水使用总量	18.992	28.187	45.30	
淡水提取总量	13.735	13.493	12.53	
污水排放总量	9.25	8.44	6.911	
再利用 水量	工业循环再利用	5.268	14.644	32.776
	城市污水再利用	0.026	0.079	0.182
平均再利用率	28%	52%	72%	

表 0.5 日本 1965~1995 年间水资源开发利用情况

单位: 10⁶m³/d

项 目	1965 年	1975 年	1985 年	1995 年
淡水使用总量	49.1	131.6	137.3	148.1
淡水提取总量	31.3	40.5	24.9	22.6
回收利用总量	17.4	81.4	102.4	114.3
回收利用率	24.2%	64.9%	74.1%	77.2%

我国目前的用水总量和美国相当,但水资源的利用效率总体上却明显落后于发达国家。1999年我国工业用水平均重复利用率约为53%,远低于发达国家用水重复利用率75%的水平,仅相当于美国20世纪60年代初和日本70年代的水平,比日本1997年工业用水重复利用率低25%。1999年每万元GDP取水量约为日本的18倍,美国的22倍。经过近年来的努力,我国工业节水已取得巨大进步,每万元GDP和万元工业增加值的取水量一直呈递减趋势(图0.2),但相对于发达国家,我国在工业水资源的利用效率上尚存在着较大的差距。2004年全国工业用水重复利用率也只达到60%~65%,而同期发达国家的工业用水重复利用率一般都在80%~85%。2004年每万元GDP取水量仍为世界平均水平的3倍,是国际先进水平的5~10倍。与此同时,我国工业废水的排放总量仍呈逐年递增趋势,工业废水的处理水平及回用率与发达国家还存在相当大的差距。同样从单位工业产品的新鲜水消耗量和污水排放量来看,与发达国家还存在着不小的差距。国外炼油厂加工吨原油的新鲜水耗量一般小于0.5t,国内平均水平为2.4t,是国外先进水平的4倍多;国外加工吨原油的工业

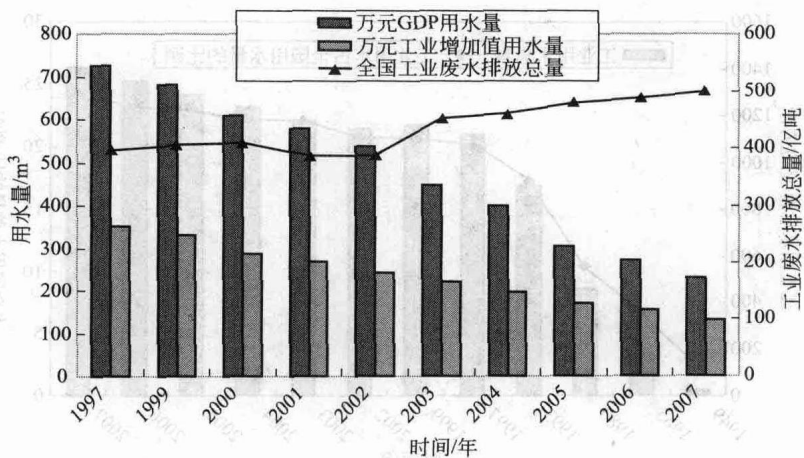


图 0.2 我国工业用水指标变化趋势图

污水排放量为 0.2t, 国内平均为 1.78t, 是国外先进水平的近 9 倍; 我国生产 1t 乙烯所需的水相当于日本或美国的 3~6 倍。从表 0.6 列出的我国不同时期主要工业产品耗水指标可以看出, “十一五”期间为建设节水型社会, 我国对重点耗水行业的用水指标提出了更高的要求, 各工业行业需要不断挖掘节水潜力。

表 0.6 我国不同时期主要工业产品耗水指标对比

工业行业	单位产品(增加值)取水量		
	1999年	2005年	2010年
火力发电(不计直流冷却用水)/[m ³ /(万千瓦·时)]	41.3	31.0	28
石油石化/(m ³ /加工吨原油)	2.37	1.11	1.0
钢铁 ^① /(m ³ /吨钢)	28.8	8.6	8.0
纺织/(m ³ /万元)	270	191	153
造纸/(m ³ /吨纸浆)	198	103	85

① 重点钢铁企业用水指标。

四、我国工业水处理技术的发展及现状

工业用水主要包括工业冷却水、工业锅炉水、油田水、工艺用水、反渗透制脱盐水等, 在我国年用水总量中占有相当大的比重, 是除农业用水以外的重点节水领域。其中, 工业冷却用水耗水量最大, 占工业用水总量的 60%~70%。通过近四十年年的发展, 我国工业水处理已取得了巨大的进步, 但目前仍存在用水量增长较快、用水效率偏低、非传统水资源利用量低以及工业废水排放量大的问题。

1. 水处理化学品

水处理化学品是工业水处理技术中最基础、最重要的物质, 按功能分主要包括阻垢剂、缓蚀剂、杀生剂、絮凝剂以及配套用的清洗剂、预膜剂和消泡剂等。这些化学品针对不同系统及要求组成最佳的水处理配方及相应配套处理技术, 对水质进行处理, 以满足不同工业系统用水及排水需要, 是搞好工业水处理的基础。发达国家水处理化学品发展较早, 开始于 20 世纪三四十年代, 80 年代一直以 8% 以上的速度增长, 近年来虽然发展速度变慢, 但仍保持着每年 2%~3% 的增长速度。据统计, 2004 年全球水处理专用化学品及服务市场的总额为 608 亿元, 2007 年增长到 729.6 亿元, 预计到 2012 年将达到 851.2 亿元, 年平均增长速度 3.1%。

我国水处理化学品是 20 世纪 70 年代随现代水

处理技术的引进而发展起来的。发展历程基本上可分为两个重要阶段: 1974~1989 年, 引进、消化、吸收国产化阶段, 主要是建立起了我国水处理化学品研究及制造体系; 1990 年以后, 创新发展阶段, 主要是建立起了我国具有自主知识产权的水处理化学品及技术体系。在创新发展阶段, 科技部先后设立 46 个专项, 投入近亿元, 有步骤、分阶段、系统地支持了工业水处理化学品的创新开发, 同时在中海油天津化工研究设计院先后设立了国家工业水处理工程技术研究中心、国家工业水处理技术推广中心、石化行业工业水处理国家工程实验室、工业节水技术创新服务平台, 逐步建立起了我国的水处理化学品创新开发体系。据不完全统计, 到 2008 年我国已申请新型水处理化学品发明专利 400 多件, 产业化规模已达 30 万吨以上, 销售额达到 40 亿元以上。应用推广后, 每年为国家节约用水 50 亿吨以上, 减少废水排放 20 多亿吨。

就水处理化学品技术水平和产品品种来说, 我国已接近发达国家水平, 国外大部分品种我国也基本都有, 产品不仅能满足国内市场, 部分有机磷和聚合物产品还大量出口。2004 年以来, 我国水处理市场的年增长幅度一直居世界首位, 超过了 7%, 分别是美国和欧洲的 2.5 倍, 日本的 7 倍。2007 年我国水处理配方化学品中阻垢剂和缓蚀剂的年消耗量达到了 15.2 亿元和 26.6 亿元以上, 预计在未来五年内将以 7% 以上的速度增长。其中, 缓蚀剂在所有水处理配方化学品消耗总量中所占比重最大, 约占 40% 以上。但我国杀菌剂消耗量在配方化学品消耗总量所占的比例远低于美国和西欧, 只有不到 5%, 而同期美国为 7%, 西欧为 12%。与此同时, 随着我国城市污水及工业废水处理率的提高, 絮凝剂尤其是阳离子聚丙烯酰胺类絮凝剂将会是国内增长最迅速的水处理专用化学品。

近年来, 包括发达国家在内, 无磷、易生物降解和环境友好是水处理化学品发展的共同趋势。因为含磷和聚合物类水处理化学品长期积累和无规排放易对水体造成二次污染, 世界各国已制定严格的法律法规限制或禁止磷的排放。不仅如此, 欧洲环保法规中对锌的限制值也早已低于作为缓蚀剂的理想浓度范围。因此, 为适应环境保护的需要, 水处理化学品正朝着高效、低毒、可生物降解的方向发展, 主要的产品种类包括无磷缓蚀剂、易生物降解的阻垢分散剂、絮凝剂、环境友好杀菌灭藻剂等。随着工业节水技术的进步, 工业用水水质更加多元化和复杂化, 对水处理化学品的性能提出了更高的要求。如何在产品性能和环境安全性之间寻找适宜的平衡点, 是水处理化学品绿色化进程中必须解决的矛盾。

2. 工业水处理技术

早在20世纪70~80年代,我国相继引进了大型化肥装置、大型石油化工装置和大型钢铁装置(宝钢)。在装置建设和运行过程中,随着对合理用水和工业冷却水处理技术认识的不断深入,逐步发展建立了包括工业循环冷却水、锅炉水、空调水及原水等处理技术在内的我国工业水处理技术。起步初期,通过引进消化吸收,实现了冷却水处理药剂和技术的国产化,国内工业企业原有的直流水改为了循环水,并相应开发了磷系碱性水处理技术、全有机水处理技术等水质稳定技术,使冷却水的浓缩倍率普遍达到2~3倍,循环利用率提高到96%以上,减少淡水取用量96%以上。

20世纪90年代是我国水处理技术发展最迅速的时期。随着多元聚合物阻垢分散剂、有机磷酸盐等一批高效水处理化学品创新开发和应用,我国工业水处理技术日渐成熟,形成了一批具有自主知识产权的技术和产品,并进行了大面积的推广,在控制污垢沉积、金属腐蚀和微生物滋生等方面都有了较大进步,进一步保证了浓缩倍率提高后系统运行的稳定性。

在“十五”期间,以高浓缩倍率工业冷却水处理及智能化在线(远程)监控技术为代表的新一代工业节水技术研发成功并实现工业应用,通过信息化技术使传统的化学处理技术提升到了一个新的水平。国内企业工业冷却水的浓缩倍率普遍提高到3~4倍,部分企业达到了5倍以上,新增节水达到20%~30%。同时,还成功开发出由蒸汽发生技术、汽水平衡技术、清洗强化技术、防腐阻垢技术等集成的工业蒸汽锅炉节水技术,使工业蒸汽锅炉吨蒸汽补水由原来的1.4~1.8t下降到0.07t,吨蒸汽排污水由1.2t下降到0.003t,实现了蒸汽锅炉在接近零排污工况下的安全经济运行,节水效果非常显著。

“十一五”以来,根据国家节能减排的战略发展方针,我国工业节水技术又向着“近零排放”和“零排放”方向发展。利用物理、化学、生物等技术相结合,使经过重复使用后的工业用水全部(99%以上)得到回收再利用,水中高度浓缩的盐类和污染物经过浓缩结晶以固体形式排出填埋或将其回收作为有用的化工原料,无任何液体排出工厂,从而实现工业用水的“近零排放”或“零排放”。

3. 废水资源化

城市污水水量稳定、供给可靠,年排放量在250亿立方米,是一种潜在的水资源。而工业污水、废水的排放量更加可观,年排放量超过500亿立方米。如果废、污水的回用率平均达到20%,

就可以解决目前全国城市缺水量的50%以上。将排放的生活污水、工业废水经回收、处理后达到不同用途的水质标准。在工业用水中占有60%~80%的工业冷却水应该是这些废、污水回用的主要领域之一。

美国是世界上最早采用污水再利用的国家之一,20世纪70年代初就开始大规模建污水处理厂,随后即开始回用污水。如马里兰州伯利醒恒钢铁厂每年将 $4 \times 10^5 \text{ m}^3$ 污水回用于工业生产和工艺冷却水。内华达州动力公司将污水回用于火力厂冷却水系统,回用量为 $10000 \text{ m}^3/\text{d}$ 。全美最大核电站——派洛浮弟核电站,将生物膜法处理后的出水作为冷却水使用,水的循环次数为15次,是直接取新鲜水价的7%~10%,废水资源化的经济效益和社会效益相当明显。

日本早在1962年就开始回用污水,20世纪70年代已初见规模。90年代初,日本在全国范围内进行了工业废水再生回用的可行性研究和先进工艺的设计,在严重缺水的地区广泛推广工业废水回用技术,使日本近年来的工业用水取水量逐年减少,节水已初见成效。濑户内海地区废水的回用量已达到该地区用淡水总量的2/3,新鲜水取水量仅为淡水量的1/3,大大缓解了濑户内海地区水资源严重短缺的问题。1991年日本的“造水计划”中明确将工业废水回用技术作为最重要的开发研究内容加以资助,开发了很多废水深度处理工艺,建立起许多“水再生工厂”。国外污水深度处理比较成熟的技术包括絮凝沉淀(气浮、澄清)、过滤、消毒、生物膜、活性炭吸附、反渗透等。

我国早在20世纪50年代就开始采用污水灌溉的方式回用污水,但真正将污水深度处理后回用工业生产则是近二十年才逐渐发展起来的。目前除了常规的物理和化学处理方法以外,日益成熟的膜生物反应器、生物强化技术、高级氧化技术以及双膜法污水处理及储运技术等也在污水深度处理中得到应用。深度处理后的中水应用到工业冷却水系统已有不少成功的案例。如:太原市北郊污水处理厂将深度处理后的污水回用于太原钢铁工业冷却水;华能北京热电厂以北京高碑店污水处理厂的二级处理出水,通过电厂的深度处理工艺生产中水回用于循环冷却系统。但是由于污水来源复杂,影响腐蚀、结垢和微生物滋生的因素较多,水质条件不稳定。因此,城市或工业污水、废水回用于工业冷却水,实现废水的资源化利用,还需要水处理化学品、工业冷却水处理和污水处理等技术的集成和进步。

随着我国经济的稳定发展,水资源供需矛盾日益显著,提高水资源的利用率,大力发展工业节水

技术已成为我国工业发展的当务之急。但从我国目前的水资源利用情况和发展趋势来看,我国工业企业还有很大的节水潜力,节水技术仍有广阔的发展空间,尤其是工业企业循环冷却水的节水技术,近零排放以及零排放必然是今后发展的主要方向。本书将从水处理基本原理、水处理单元操作、重点行

业水处理应用技术、水处理化学品及其制备、水处理化学品的标准和分析检测等几个方面对工业节水及废水资源化技术进行全面介绍,以推动冶金、石油化工、化工化肥、火力发电、油田、锅炉等重点耗水行业的工业水处理技术进步。