



GONGYE FEISHUI CHULI WENDA

工业废水处理 问答

■ 王又蓉 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

工业废水处理问答

王又蓉 编著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

全书共8章,分别对制革、印染、农药、发酵、造纸、机械加工、矿山冶炼等几个主要行业的工业废水处理进行了问答式叙述。对于每个行业的废水处理,根据其行业和废水的特征,分别从不同的分类进行归纳总结。

本书可供从事工业废水处理、相关生产企业的工程技术人员、管理人员使用,也可供相关专业大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

工业废水处理问答 / 王又蓉编著. —北京:国防工业出版社, 2007. 1

ISBN 7-118-04697-3

I. 工... II. 王... III. 工业废水-废水处理-问答 IV. X703-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第088176号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100044)

京南印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 11 字数 290 千字

2007年1月第1版第1次印刷 印数 1—4000册 定价 23.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422
发行传真:(010)68411535

发行邮购:(010)68414474
发行业务:(010)68472764

前 言

工业废水主要来源于厂矿的生产过程,由于生产所用的原料和生产过程的不同,废水的性质和成分也不同。含有大量有机污染物的废水来自食品、塑料、炼油、造纸、制糖、化工等工业企业;同时含有有机物和无机物的废水来自制药厂、煤气发生站、焦化厂、氮肥厂、橡胶厂等;含无机物的废水来自选煤、建筑材料、钢铁厂等;含有重金属的废水来自电镀、矿山、冶炼、油漆、颜料等工业;含有放射性物质的废水来自原子能反应堆及其有关使用部门和工业部门。

在化学工业和石油化工、轻纺、制药、食品等工业中所排放的大量工业废水因具有种类多、成分复杂、COD 浓度高、可生化性差、有毒害等特点,若未能进行有效的治理,必将对环境造成十分严重的污染与破坏,开展这类工业废水的综合治理,已成为目前环境保护中亟待解决的问题之一。在国家环境规划中,难降解有毒害工业废水的治理也被确立为中国今后重点开展的研究课题。在治理这类工业废水过程中,主要有物理法、化学法、物理化学法(简称物化法)、生物法及其相互之间的组合技术等。高级氧化处理技术作为物化处理技术之一,具有处理效率高、对有毒害污染物破坏较彻底等诸多优点,而被广泛应用于难降解有机废水的预处理工艺中。生物氧化技术则因具有处理效率高、极少产生二次污染、出水水质好、运行与操作管理方便且费用较低等优点,而在当今工业废水处理技术中占主导地位。因此,针对高浓度、多组分、难降解工业废水的治理,首先采用高级氧化处理技术将难降解有

机污染物进行氧化,将其转化为低毒、易生物降解的低分子有机物,而后采用生物氧化技术将其矿化。这种基于高级氧化、生物化学等多过程集成的对难降解有毒害工业废水进行处理的高级氧化—生化耦合技术,必将成为今后工业废水处理的发展趋势。

工业废水的污染已成为水污染的重要污染源,因此,做好工业废水处理对防治水污染、保护水资源具有重要意义。为此本书就当前工业废水处理技术做一简要介绍,以推进工业废水处理工作的进一步发展。随着社会经济的发展和人口的不断增长,水资源短缺矛盾日趋紧张、水污染越来越严重,因此,加强水污染的防治十分必要。为了杜绝工业污染源,工业建设项目的水处理设施必须与主体工程同步设计、同步施工、同步投产,并优先采用先进的污水处理新工艺、新技术,使环境效益、经济效益和社会效益三者统一。

本书分别对制革、印染、农药、发酵、造纸、机械加工、矿山冶炼等几个主要工业行业废水处理进行了问答式叙述,而对于每个行业的废水处理,又根据其行业和废水的特征,分别又从不同的分类角度进行归纳总结,旨在用精简的语言反映实际的问题。

希望本书能为从事工业废水处理的读者提供帮助,也请读者提出宝贵意见。

在本书的编纂过程中,得到了方方面面的支持,在此谨表示衷心的感谢。

编者

2006年7月

目 录

第 1 章 工业废水处理概述	1
第 1 节 工业废水的来源、分类以及特点	1
第 2 节 工业废水的处理技术	2
第 2 章 制革废水处理	7
第 1 节 制革废水来源、特征和危害	7
第 2 节 脱脂废液的处理	10
第 3 节 灰碱脱毛废液的处理	14
第 4 节 含铬废液的处理	23
第 5 节 制革废水综合一级处理	28
第 6 节 制革废水综合二级处理	49
第 3 章 印染废水处理	70
第 1 节 印染废水的特点	70
第 2 节 废水水量和水质调节	71
第 3 节 混凝处理	79
第 4 节 气浮处理	85
第 5 节 磁分离法处理	102
第 6 节 吸附和萃取处理	106
第 7 节 高温深度氧化处理	109
第 8 节 物化处理	115
第 9 节 生物处理	117
第 10 节 佳化处理	127
第 4 章 农药废水处理	133

第1节	农药废水处理方法概述	133
第2节	生物化学法	135
第3节	焚烧法	142
第4节	湿式空气氧化法	148
第5节	氧化还原法	157
第6节	萃取法	158
第7节	液膜萃取法	162
第8节	吸附法	163
第9节	中和法	166
第10节	离子交换法	168
第11节	磁分离法	170
第12节	热处理法	171
第13节	汽提、吹脱法	179
第14节	重力分离法	180
第15节	反渗透法和超滤法	182
第16节	电渗析法	182
第17节	絮凝沉淀法	187
第5章	发酵废水处理	189
第1节	发酵工业概述	189
第2节	酒精工业废水处理	191
第3节	白酒工业废水处理	199
第4节	葡萄酒工业废水处理	203
第5节	黄酒工业废水处理	204
第6节	啤酒工业废水处理	205
第7节	制糖工业和蜜糖酒精废水处理	213
第8节	淀粉及淀粉糖工业废水处理	219
第9节	乳品工业废水处理	221
第10节	味精工业废水处理	224

第 11 节	柠檬酸工业废水处理	227
第 12 节	赖氨酸工业废水处理	230
第 13 节	抗生素类生物制药工业废水处理	231
第 6 章	造纸工业废水处理	237
第 1 节	化学法蒸煮废液处理	237
第 2 节	化学机械浆制浆废水处理	250
第 3 节	纸浆废水处理	252
第 4 节	纸浆洗涤、筛选、漂白废水处理	259
第 5 节	造纸白水处理	266
第 7 章	机械加工废水处理	278
第 1 节	机械加工含油废水处理	278
第 2 节	镀件清洗方法改进	281
第 3 节	含氰废水处理	295
第 4 节	含镍废水处理	301
第 5 节	含镉废水处理	303
第 6 节	含铜废水处理	307
第 7 节	含锌废水处理	309
第 8 节	含铅废水处理	312
第 9 节	含金废水的处理	313
第 10 节	含银废水的处理	315
第 11 节	电镀混合废水处理	317
第 8 章	矿山冶炼工业废水处理	320
第 1 节	轧钢含油工业废水处理	320
第 2 节	炼铁工业废水处理	321
第 3 节	热轧钢工业废水处理	322
第 4 节	轧钢酸洗废液的处理	323
第 5 节	铝冶炼及加工工业废水处理	325
第 6 节	铜加工含铜酸性废水处理	328

第7节	有色冶炼工业废水处理	330
第8节	含铅、锌、镉冶炼工业废水处理	330
第9节	含汞工业废水的处理	331
第10节	含砷工业废水处理	332
第11节	焦化工业废水处理	333
参考文献	344

业工固全奇,方面,大量空。需乘产商要重量材水是水水业工
且而,工以 30% 的总量总效特占水业工。中是总水淘需 (2)
查代对查并 查代对查并 查代对查并 查代对查并 查代对查并
:点并才以育具水业工。取困对出野技,并书息不中水
第一水(活主)土以 J.ym 氏具志何高量,高量含磷智慧 (1)

第1章 工业废水处理概述

第1节 工业废水的来源、分类以及特点

1. 什么是工业废水?

各工业行业生产过程中排出的废水,统称工业废水,其中包括生产工艺排水、机器设备冷却水、烟气洗涤水、设备和场地清洗水等。工业废水的成分复杂、性质各异,它们所含有的有机需氧物质、化学毒物、无机固体悬浮物、重金属离子、酸、碱、热、病原体、植物营养物等均可对环境造成污染。

2. 工业废水的分类是什么?

第一种是按行业和产品加工对象分类,如冶金废水、炼焦煤气废水、纺织印染废水、金属酸洗废水、制革废水、农药废水、化学肥料废水等。

第二种是按工业废水中所含主要污染物的性质分类,含无机污染物为主的称无机废水,含有机污染物为主的称有机废水。这种分类方法比较简单,对考虑治理对策有利。如对无机废水一般采用物理化学的方式处理;有机废水一般采用生物法处理。不过在工业生产中,一种废水可能既含有有机成分又含无机成分,这样在考虑处理工艺时必须有针对性地采用综合治理的方法。

第三种是按废水中所含污染物的主要成分分类,如酸性废水、碱性废水、含氟废水、含酚废水、含镉废水、含铬废水、含有机磷废水、含放射性元素废水等。这种分类法的优点是突出了废水的主要污染成分。根据其中所含的主要成分,可以有针对性地考虑处理手段,或者进行有效的回收。

3. 工业废水的特点是什么?

工业废水是水体最重要的污染源。它量大、面广,在全国工业废水和生活废水总量中,工业废水占排放总量的70%以上,而且含有污染物多、成分复杂,含有大量的有毒有害物质,有些成分在水中不易净化,处理比较困难。工业废水具有以下特点:

(1) 悬浮物含量高,最高可达几万 mg/L 以上(生活污水一般在 200mg/L ~ 500mg/L)。

(2) 需氧量高,有机物一般难以降解,对微生物起毒害作用。生物需氧量(BOD)可达 200mg/L ~ 5000mg/L,甚至高达几万 mg/L (生活污水一般为 200mg/L ~ 600mg/L)。化学需氧量(COD)为 400mg/L ~ 10000mg/L,甚至高达几十万 mg/L。

(3) 酸、碱度变化幅度大,pH 值 2 ~ 13。

(4) 温度高,可达 40℃,易造成热污染。

(5) 易燃、常含低沸点的挥发性液体,如汽油、苯、二硫化碳、丙酮、甲醇、酒精、石油等易燃污染物,易着火酿成水面火灾。

第2节 工业废水的处理技术

1. 如何进行工业废水的处理?

废水中的污染物质是多种多样的,往往不可能用一种处理单元就能够把所有的污染物质去除殆尽。一般一种废水往往需要通过由几种方法和几个处理单元组成的处理系统处理后,才能达到要求。采用哪些方法或哪几种方法联合使用需根据废水的水质和水量,排放标准、处理方法的特点、处理成本和回收经济价值等,通过调查、分析、比较后决定,必要时,要进行试验研究。

针对不同污染物质的特性,发展了各种不同的废水处理方法,特别是对工业废水的处理。这些处理方法可按其作用原理划分为四大类:物理法、化学法、物理化学法和生物法。

2. 物理法主要有哪些?

物理法是利用物理作用分离废水中呈悬浮状态的污染物质,

在处理过程中不改变污染物的化学性质。属物理法的有沉淀、浮选、离心、过滤、磁力、蒸发、结晶等,主要分类见表 1-1。

表 1-1 工业废水物理法分类

方法	说明
沉淀分离	利用重力作用使密度大于 1 的粗粒悬浮物质沉降分离出来,又称自然沉淀分离。向废水投入化学絮凝剂,使胶体和粒径与其接近的悬浮固体絮凝沉降,称混凝沉淀分离
浮选分离	对密度小于 1 或接近 1 的悬浮物质难以用沉淀分离处理,可采用浮选方法分离。如利用密度差进行上浮的自然浮选分离(去除浮油);简单充入空气进行泡沫分离(去除表面活性剂);加入药剂(浮选剂)并充入空气进行气浮分离(去除乳化油、金属离子等)
离心分离	高速旋转的物体能产生离心力,含悬浮物废水在高速旋转时,由于悬浮颗粒(或乳化油)的质量不同,因而所受离心力大小也不同,质量大的被甩到外围,质量小的则留在内圈,通过不同出口分别引导出来,从而回收废水中的悬浮物(或乳化油)
过滤分离	让废水通过一层带孔眼的过滤装置或介质,尺寸大于孔眼尺寸的悬浮颗粒被截留,使用一定时间后,将截留物反洗除去。废水处理所用的介质有格栅、滤网、石英砂、筛网纤维织物、微孔管、煤屑等
磁力分离	利用磁场力的作用截留废水中的不溶性污染物质。磁性污染物可直接通过磁场去除;非磁性污染物需投加磁粉接种后,才能通过磁场予以去除。一般用于去除废水中的悬浮物及沉淀法难以分离的细小悬浮物和胶体,如色度、油类、BOD、重金属离子、藻类、细菌、病毒等
蒸发分离	借加热作用使废水溶剂汽化和污染物质浓缩。多用于酸性、碱性液的浓缩回收及放射性废水处理
结晶分离	从过饱和溶液中结晶析出具有结晶性能的固体污染物,从而达到分离的目的。如从硫酸废液中回收硫酸亚铁、从含氰废水中回收黄血盐钠、从染料废液中回收大苏打。利用结晶析出污染物有不移除溶剂和移除部分溶剂两种。不移除溶剂结晶法利用冷却降温产生过饱和溶液,使污染物结晶析出,故适用于溶解度随温度降低而显著降低的物质;而移除部分溶剂是借一部分溶剂在沸点时的蒸发或低于沸点时的汽化而获得过饱和溶液,故适用于溶解度随温度降低而变化不大的物质

3. 化学法主要有哪些?

化学法是利用化学反应,去除污染物质或改变污染物质的性质的方法。主要有中和法、混凝法、氧化还原法和电解法,见表1-2。

表 1-2 工业废水化学法分类

方法	说 明
中和法	对低浓度的酸、碱废水,在没有经济有效的回收利用价值时,应利用酸与碱中和以调整废水的 pH 值达中性排放。酸碱废水的中和处理方法有酸、碱废水互相中和、投药中和、过滤中和以及用烟气中中和。酸性废水中和剂有石灰、电石渣、石灰石、苛性钠等;碱性废水中和剂有硫酸、盐酸、硝酸以及烟气(含 CO_2 、 SO_2 等)
混凝法	在废水中投入电解质作混凝剂,水解后在废水中形成胶团,产生电中和而凝聚成絮状颗粒,在沉降过程中,废水中的细小分散固体颗粒亦被吸附,形成絮状颗粒一起沉降。该方法常用于处理毛纺厂洗毛、煤炭洗涤、印染和石油化工等有机废水
氧化还原法	利用氯(如漂白粉、次氯酸钠和液氯等)来消毒和处理废水中一些有机物和有还原性质的有害物质,如酚类、醇类,以及洗涤剂、油、氰化物等;臭氧氧化:臭氧是氧的同素异构体,是强氧化剂。在水处理中对除臭、脱色、杀菌,除酚、氰、铁、锰和降低 COD、BOD 等都具有显著的效果。还原:常用的还原剂有 SO_2 、 H_2S 、 NaHSO_3 、 FeSO_4 等。金属还原则用金属粉或金属屑将废水中的重金属离子还原成低价金属离子或金属。如用铜屑过滤汞(Hg^{2+})废水,可得金属汞(Hg)
电解法	借助于电流进行化学反应的过程。废水在通以直流电时,其电解质的阴离子移向阳极,并在阳极失去电子而被氧化,阳离子移向阴极,并在阴极得到电子而被还原。利用电解法可以去除废水中的氰、酚、重金属离子、悬浮物等,还可进行脱色处理

4. 物理化学法主要有哪些?

物理化学法是利用物理化学作用去除废水中的污染物质。主要有吸附法、离子交换法、膜分离/电渗析法、萃取法、气提法和吹脱法等,见表1-3。

表 1-3 工业废水物理化学法分类

方法	说 明
吸附法	利用多孔性固体吸附剂(活性炭、沸石、硅藻土、焦炭、木炭及木屑等),使废水中的溶质吸附在固体表面上,达到分离的目的。吸附分离技术已广泛使用在含金属离子废水、含酚废水、城市污水及炼油、农药、石油、化工等工业废水的深度处理中
离子交换法	利用离子交换剂等当量地交换离子的作用,处理、回收废水中的离子。多用于处理含重金属离子及放射性元素的废水。离子交换剂有无机离子交换剂和有机离子交换剂(离子交换树脂)两类。无机离子交换剂有天然沸石、合成沸石、磺化煤等。离子交换树脂由空间网状结构的母体和附在其上的活性基团组成。活性基团的活动离子可和废水中的污染物离子进行等当量的交换
膜分离/ 电渗析法	是在离子交换法基础上发展起来的一项新分离技术,但与离子交换法的不同在于它是采用离子交换膜,而不是离子变换树脂。工业废水中含有金属盐、无机酸、碱及有机电解质,废水中这些物质的阴、阳离子在(电渗析器中)直流电场的作用下,阳离子透过阳膜向阴极移动,阴离子透过阴膜向阳极移动(其推动力为电动势),从而达到废液浓缩,清(淡)水回用
萃取法	利用溶质在水中和溶剂中溶解度的不同,使废水中的溶质转溶入另一与水不互溶的溶剂中,然后使溶剂与废水分层分离。若使溶质与溶剂分离,即可从溶剂中回收溶质,并使溶剂得以再生。在萃取过程中所用的溶剂称为萃取剂
气提法	利用蒸气蒸馏去除废水中的挥发性物质(如挥发酚、单元酚、苯酚、甲酚、甲醛、苯胺等)。主要设备为气提塔,有填料塔、泡罩塔、筛板塔及浮阀塔等
吸脱法	让空气与水充分接触,使废水中的溶解气体(硫化氢、氰化氢、二氧化碳、二硫化碳、丙烯腈)随空气逸出。吹脱法的主要设备有吹脱池及吹脱塔

5. 生物法(即生物化学法)主要有哪些?

生物法是处理废水中应用最久、最广和比较经济有效的一种方法。它是利用各种微生物,将废水中的有机物分解并向无机物转化,从而达到废水净化的目的。主要有活性污泥法、生物膜法、生物塘法及土地处理系统等,见表 1-4。

表 1-4 工业废水生物法分类

方法	说 明
活性污泥法	在充分曝气供氧的条件下,废水与絮凝状的生物污泥(即活性污泥)接触,以去除废水中的有机物或某些特定的无机物。主要构筑物为曝气池及二次沉淀池
生物膜法	利用附着在固体表面上的微生物膜,与废水进行固、液体间的物质交换,并在膜内进行生物氧化以去除废水中有害物质。根据废水与生物膜的接触形式不同,可分为生物滤池、生物转盘、接触氧化法等
生物塘法	需氧塘、兼性塘、厌氧塘、曝气湖等
土地处理系统	利用土壤及其中微生物和植物对污染物的综合净化能力来处理城市污水和某些工业废水,同时利用污水中的水分和肥分来促进农作物、草或树木生长,并使其增产的一种工程设施。土地处理系统应包括污水的预处理设施(罐头化塘即生物塘等)、贮水湖(水库)、灌溉系统和地下排水系统等部分。在土地处理系统中,大都使用氧化塘或曝气湖进行二级预处理,贮水湖则用于非灌溉期的污水贮存,以免污染承接的水体

第2章 制革废水处理

第1节 制革废水来源、特征和危害

1. 制革废水来源是什么?

皮革加工是以动物皮为原料,经化学处理和机械加工而完成的。在这一过程中,大量的蛋白质、脂肪转移到废水、废渣中;在加工过程中采用的大量化工原料,如酸、碱、盐、硫化钠、石灰、铬鞣剂、加脂剂、染料等,其中有相当一部分进入废水之中。制革废水主要来自于准备、鞣制和其他湿加工工段。这些加工过程产生的废液多是间歇排出,其排出的废水是制革工业污染的最主要来源,约占制革污水排放总量的2/3。制革废水的来源主要有三个方面:

(1) 鞣前准备工段。在该工段中,污水主要来源于水洗、浸水、脱毛、浸灰、脱灰、软化、脱脂。主要污染物为:①有机废物,包括污血、泥浆、蛋白质、油脂等;②无机废物,包括盐、硫化物、石灰、 Na_2CO_3 、 NH_4^+ 、 NaOH 等;③有机化合物,包括表面活性剂、脱脂剂等。鞣前准备工段的污水排放量约占制革总水量的70%以上,污染负荷占总排放量的70%左右,是制革污水的最主要来源。

(2) 鞣制工段。在该工段中,污水主要来自水洗、浸酸、鞣制。主要污染物为无机盐、重金属铬等。其污水排放量约占制革总水量的8%左右。

(3) 鞣后湿整饰工段。在该工段中,污水主要来自水洗、挤水、染色、加脂、喷涂机的除尘污水等。主要污染物为染料、油脂、有机化合物(如表面活性剂、酚类化合物、有机溶剂)等。鞣后湿

整饰工段的污水排放量约占制革总水量的 20% 左右。

2. 制革废水的特征是什么?

(1) 水量大。一般情况下,每生产加工一张猪皮约耗水 0.3t~0.5t,生产加工一张牛盐湿皮耗水 1t~1.5t,生产加工一张羊皮约耗水 0.2t~0.3t,生产一张水牛皮耗水 1.5t~2t。根据产品品种和生坯类别的不同,每生产 1t 原料皮需用水 60t~120t。

(2) 水量和水质波动大。水量和水质波动大是制革工业废水的又一特点。制革加工中的废水通常是间歇式排出的,其水量变化主要表现为时流量变化和日流量变化。

① 时流量变化。由于皮革生产工序的不同,在每天的生产中都会出现生产高峰。通常一天里可能会出现 5h 左右的高峰排水。高峰排水量可能为日平均排水量的 2 倍~4 倍(如南方某猪皮生产厂日投皮 1200 张,日排水 563m³,每小时平均排水 27.75m³,高峰排水 56m³/h)。

② 日流量变化。根据操作工序的时间安排,在每个周末,准备工段剖皮以前的各工序可能停止,因此,排水量约为日常排水量的 2/3 左右,而周日排水则更少,形成每周排水的最低峰。

③ 水质变化。皮革废水水质变化同水量变化一样差异很大,随生产品种、生皮种类、工序交错而变动。如某猪皮制革厂,综合废水平均 COD 值为 3000mg/L~4000mg/L, BOD 值为 1500mg/L~2000mg/L,由于工序安排和排放时间不同,一天中 COD 值在 3000mg/L 以上的情况会出现 4 次~5 次, BOD 值在 2000mg/L 以上的情况会出现 3 次以上。综合废水 pH 值平均为 7~8,而一天中 pH 值最高可达 11,最低为 2 左右。水质变化大,显示出污染物排放的无规律性。

(3) 污染负荷重。皮革工业污水碱性大,其中准备工段废水 pH 值在 10 左右,色度重、耗氧量高、悬浮物多,同时含有硫、铬等。一般来讲,制革废水中有毒、有害污水(含硫、含铬污水)占总污水量的 15%~20%。其中来自铬鞣工序的污水中,铬含量为