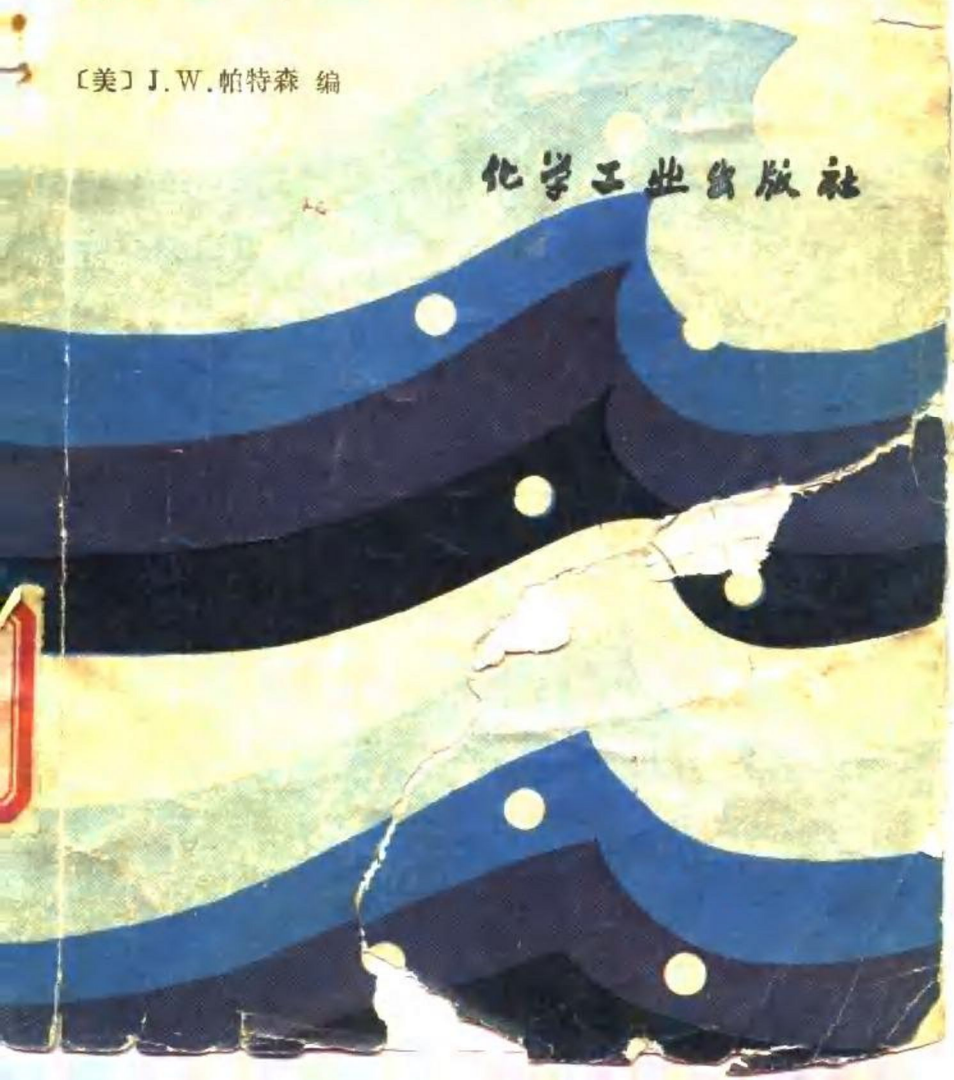


废水处理技术

〔美〕 J. W. 帕特森 编

化学工业出版社



废 水 处 理 技 术

〔美〕 J.W. 帕特森 编

原化工部化工设计院译

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书系教科书，共分二十二章。每一章叙述一种污染质的处理技术，其中主要介绍了鉴别污染质的来源和含量，现用处理技术及其限度，工业规模或中试规模的处理技术以及各种处理技术的经济性；同时总结了主要处理技术及其效果，并附有小结和详细的参考文献，内容丰富实用。

本书可供化工、冶金、建工等部门从事环境保护的科技人员和大专院校有关师生参考。

本书由杨馨洁同志译，朱耀强同志校。

James W. Patterson
WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGY
Ann Arbor Science Publishers, Inc. 1975

废水处理技术

原化工部化工设计院译

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

天水新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092 1/32 印张 7 5/8 字数169千字 印数 1—12,150

1981年3月北京第1版 1981年3月甘肃第1次印刷

科技新书目168—92 统一书号15063·3175 定价0.80元

目 录

前 言	(1)
第一章 砷的处理技术	(3)
第二章 钡的处理技术	(15)
第三章 硼的处理技术	(20)
第四章 镉的处理技术	(23)
第五章 氯化物的处理技术	(32)
第六章 六价铬的处理技术	(41)
第七章 三价铬的处理技术	(57)
第八章 铜的处理技术	(67)
第九章 氰化物的处理技术	(84)
第十章 氟化物的处理技术	(100)
第十一章 铁的处理技术	(109)
第十二章 铅的处理技术	(122)
第十三章 锰的处理技术	(132)
第十四章 汞的处理技术	(139)
第十五章 镍的处理技术	(153)
第十六章 含油废水的处理技术	(166)
第十七章 pH值控制的处理技术	(181)
第十八章 酚类的处理技术	(189)
第十九章 硒的处理技术	(205)
第二十章 银的处理技术	(209)
第二十一章 降低总溶解固体物的处理技术	(217)
第二十二章 锌的处理技术	(230)

前 言

本书系根据伊利诺斯州1970~1973年期间进行的研究工作编写而成，这项研究工作旨在确定22种主要工业污染物的工业规模废水处理技术的能力和限度，而以1971年给伊利诺斯州一份题为《废水处理技术》的报告宣告结束。根据该报告中鉴定的部分技术性能，伊利诺斯州污染控制局于1972年制定了有关工业污染物的排放标准。为了验证第一个报告收集的数据，1973年进行了第二次研究以修正最初的报告和加入新的资料。此修订过的第二版《废水处理技术》的报告，于1973年由伊利诺斯州环境质量协会发表。

没有料及对这些报告的需求量，因而重印不足之数以满足需要。鉴于报告的可用性有限，工业污染控制领域处理技术的发展迅速，以及为使得到1973年报告的人员可以继续使用和参考，于1974年决定再次修订该研究报告以反映目前的技术并出版此书。这就是导致《废水处理技术》这本教科书问世的简单经过。

本书共分22章，每章论述一种污染物。期望每一章能很好地达到以下三个目的：

1. 鉴定所论述污染物的来源和代表性的含量。
2. 就以下方面介绍现用的处理技术：
 - (1) 每一种处理技术的操作方式及其限度；
 - (2) 在工业规模装置中已达到的处理水平，如无工业规模数据可用时，采用中试规模数据；

35976

(3)就投资费以及操作费和维修费两方面进行比较的每一种处理技术的经济性。

3.小结处理技术的主要类型和在排放中可达到的污染物含量。

在无足够的资料可用来达到上述目的之处,例如关于硼和硒,则提出了可采用的数据。为了让想要更加深入钻研最初来源的文献的读者,能找到特别重要的资料的出处,已尽量将有参考价值的所有文献都附在书后。

本书的任何荣誉不属于作者,而属于收集和发表了其研究、观测的结果和经验的许多污染控制工程师和科学家。特别要感谢的是田纳西大学的米尼厄博士(Roger A. Minear),他是最初的废水处理技术研究组的重要成员。正如任何作者都能马上了解的那样,这样的工作如果没有其家庭心甘情愿的耐心和赞助是不可能的,为此,我要感谢我的妻子安(Ann)和我的孩子米歇尔(Michael)和莱斯利(Leslie)。

这项工作需要许多工人的成果去评价和解释,对于本书解释上的任何错误和遗漏,我将承担全部责任。

帕特森 (James W. Patterson)

1975年10月

第一章 砷的处理技术

砷在液体中的主要形态是亚砷酸离子(AsO_2^{-1})和砷酸离子(AsO_4^{-3})，当水中有溶解氧存在时，亚砷酸最后被氧化成砷酸^[1]。看来阴离子的氧化状态对除砷的处理效果有显著的影响。

据报道，在冶金工业、玻璃器皿、陶瓷、制革、染料和杀虫剂生产的废水中都含有砷和砷化物^[2]。砷的其它工业来源有有机和无机化学品、炼油^[3]和稀土工业^[4]。砷广泛地应用于除草剂和杀虫剂的制造中^[5]。例如，巴黎绿和偏砷酸钙这两种杀虫剂的生产废水中都含有362毫克/升的三氧化二砷(As_2O_3)^[6]。近年来，随着有机砷化合物的发展，很多无机砷化合物的使用已日益减少。

除杀虫剂使用砷外，其它应用砷的工业有木材和皮革防腐剂、洗绵羊消毒水、玻璃制造业的脱色剂、颜料配制、铅弹生产、磷酸盐洗涤剂的增白剂和预浸渍剂以及作为煅烧磷酸盐的组分用在许多肥料中。据报道，在供水工程中通常作为供氧剂使用的氟硅酸含砷0.0097%^[7]。

尽管有色金属熔炼含砷废水中砷的颗粒极为微小（直径为 $1 \sim 3 \mu$ ），已报道过从其中回收仍是有利的^[3,8,9]。砷的溶解度取决于其化学形态和废水的pH值。例如，金矿萃取过程废水的pH值为9.5时，含有颗粒砷900毫克/升，而溶解砷只有10.1毫克/升^[10]。只占总砷量1%的可溶部分系呈

亚砷酸盐形态。第二股废水的pH值为3.1，含有颗粒砷880毫克/升，溶解砷132毫克/升（即占13%）。在美国洛矶山(Rocky Mountains)金属采矿厂的酸性矿山排水中发现含有溶解砷6.0~22.0毫克/升^[11]。

据报道，某硫酸厂废水的总含砷量达到200~500毫克/升^[12]。该厂所用的二氧化硫是从煅烧硫铁矿中获得的，含砷量高大概起因于矿石的砷组分。

有些未处理的城市上水含砷量过高，需要在水处理时除砷。中南美洲许多地下水都含有过量的砷^[13,14]。中国台湾省的深井水中含砷量2毫克/升，被认为是造成该地区的“黑脚”病的原因。美国西南部很多荒地的深井水中含砷量都超过0.1毫克/升^[17]。

处 理 技 术

关于工业废水含砷量和现用废水处理方法及其去除率的可用资料很少，大多数介绍含砷废水的工业来源和处理技术的文献都是三十多年前的。可得到的新资料是关于饮用水除砷的，实际上从饮用水中和从工业废水中除砷的方法都是类似的。表1列出了下面详细论述的含砷废水的处理方法及其去除率。

砷的主要处理方法有硫化物沉淀法（如作为硫化物或硫化铁），或与多价重金属如三价铁等络合并与金属氢氧化物共沉淀，有利于颗粒砷裹附于凝聚剂絮状物上而被吸附。第二种方法是水处理工业中用的典型的传统凝聚法。其它采用的方法有活性炭和矾土吸附以及离子交换，其获得成功的程度各有不同。

据报道，在pH值6~7时，加入硫化钠或硫化氢产生硫

表1 含砷废水的处理方法及去除率

处 理 方 法	初始含砷量 (毫克/升)	最终含砷量 (毫克/升)	去除率 (%)	参考文献
木炭过滤	0.2	0.06	70	18
石灰软化	0.2	0.03	85	18
石灰软化	0.5	0.03	95	10
石灰加铁沉淀	—	0.05	—	4
明矾沉淀	0.35	0.003~0.005	85~92	19
硫酸铁沉淀	0.31~0.35	0.003~0.006	98~99	19
硫酸铁沉淀	25	5	80	20
氯化铁沉淀	3.0	0.05	98	21
氯化铁沉淀	0.58~0.90	0.00~0.13	81~100	16
氢氧化铁沉淀	—	0.6	—	22
氢氧化铁沉淀	362.0	15~20	94~96	6
硫化铁滤床	0.8	0.05	94	15
硫化物沉淀	—	0.05	—	23
硫化物沉淀	132.0	26.4	80	10

化砷沉淀，可使排水中砷含量降到0.05毫克/升^[23]。在金矿萃取厂的排水中，已发现硫化物沉淀法对砷酸盐部分有效，而对亚砷酸盐无效^[10]。在pH值为7和任意的硫化物与砷之比为0.5的最佳处理条件下，砷酸盐仅从132毫克/升降到26.4毫克/升，而亚砷酸盐废水得不到沉淀物。表2列出了硫化物和其它沉淀化学药物的处理结果^[10]。处理结果表明，在更低的价格下，石灰可得到与其它化学药品相同或更好的处理效果。它对亚砷酸盐和砷酸盐废水都有效，因为在高pH值时，亚砷酸盐可转化成五价形态^[10]。

表2 沉淀法处理金矿萃取废水中的砷酸盐和
亚砷酸盐的结果〔10〕

沉淀化学药品	砷的形态	最佳pH值	去除率(%)	最佳比值 $\frac{\text{沉淀离子}}{\text{砷离子}}$
硫酸亚铁	AsO_4^{-3}	8	94	$\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{As}} = 1.5$
	AsO_2^{-1}	无沉淀	0	
氯化铁	AsO_4^{-3}	9	90	$\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{As}} = 4.0$
	AsO_2^{-1}	8	95	
明 矾	AsO_4^{-3}	7~8	90	$\frac{\text{Al}^{+3}}{\text{As}} = 4.0$
	AsO_2^{-1}	7~8	95	
硫化钠	AsO_4^{-3}	7	80	$\frac{\text{S}^{-2}}{\text{As}} = 0.5$
	AsO_2^{-1}	无沉淀	0	
石 灰	AsO_4^{-3}	12	95	$\frac{\text{Ca}^{+2}}{\text{As}} = 9.8$
	AsO_2^{-1}	12	95	
碱	AsO_4^{-3}	10	80	$\frac{\text{Na}^{+2}}{\text{As}} = 3.8$
	AsO_2^{-1}	无沉淀	0	

如表 2 所示, 对于去除砷的三价铁离子的最佳加入量为废水中砷浓度的 4 倍〔10〕。某硫酸厂浓度很高的含砷废水的经验证明, 在 Fe^{+3}/As 的比值高达 8 时改进了处理效果, 但在更高的铁用量下无改进〔12〕。可是, 增加凝聚剂用量会增大最后处理的污泥量。

虽然标准城市卫生下水的处理方法是不除砷的, 但有两种常用的水处理方法能把砷除去。用石灰软化水法可使含砷量从 0.2 毫克/升降到约 0.03 毫克/升, 去除率为 85%〔18〕。用木炭床的简单过滤法可得含砷量 0.06 毫克/升的排水, 即从

初始含量0.2毫克/升中去除了70%。据罗斯哈德 (Rosehard) 和李 (Lee) 报道, 用活性炭可从初始亚砷酸盐含量0.5~0.3毫克/升中去除40%。上述和其它例证^[19, 24]都说明活性炭不如其它砷处理法有效。

在一般的水处理厂中考察了用凝聚、沉降和过滤法除砷的情况^[20]。硫酸铁用作凝聚剂, 在用量约500毫克/升下, 可使水中含砷量从25毫克/升降到5毫克/升或更低。这种除砷法的依据大概是砷与铁络合, 在铁沉淀时同时把砷除去^[5]。这种共沉淀的机理是对于所报道的可用所有凝聚法去除溶解砷的可能解释。砷酸盐和亚砷酸盐与大多数多价金属特别是铁、铝和锌形成稳定的络合物, 而这些络合物又被这些金属的氢氧化物沉淀所吸收。因此, 当废水中存在或加入多价金属离子时, 它们就与砷离子络合并形成金属氢氧化物的pH值时共沉淀。处理效果取决于存在的多价金属离子的型式、浓度、溶解度和形成氢氧化物沉淀物所需要的pH值。也可能发生砷酸盐或亚砷酸盐被氢氧化物絮凝物吸附的现象, 但其作用似乎比共沉淀小。在凝聚处理前, 使亚砷酸盐化学氧化成砷酸盐, 可改进除砷效果, 这表明砷酸盐与金属沉淀物形成了更为稳定的络合物。

氢氧化亚铁沉淀法也已有效地用来从供水中除去砷^[14]。处理步骤是先加硫酸亚铁使之沉淀, 然后过滤, 以便使排水中的含砷量降到0.05毫克/升以下。还报道过用亚铁凝聚剂处理含砷废水^[13, 22]。

洛斯多恩(Logsdon)等^[19]在中试厂中进行了硫酸铁和明矾沉淀去除砷酸盐的研究。初始砷浓度为0.31~0.35毫克/升, 经硫酸铁处理去除率可达91~94%。再经双层滤料过滤去除率可增加5~7%, 使总去除率达到98~99%,

排水含砷量0.003~0.006毫克/升。明矾处理的效果较差,不过滤时去除率为75~79%,过滤时为85~92%〔19〕。用明矾时亚砷酸盐的去除率仅为10~25%,用氯化铁时为40~60%。但在加凝聚剂前进行氯化时,亚砷酸盐的去除率与砷酸盐的相同〔19〕。显然,氯气把亚砷酸盐氧化成砷酸盐。对于硫酸铁沉淀,当pH值为5.5~8.5时,处理效率保持恒定。高于此pH值时,效率会降低。用明矾随意沉淀时pH值为7.0, pH值低于7.0时效率略有降低,高于7.0时,去除率迅速下降。在另一研究中,用铁和铝盐凝聚剂处理砷酸盐时,也观察到类似的pH值影响〔1〕。

工业规模处理深井水除砷的经验表明,高锰酸钾和氯都是使亚砷酸盐氧化成砷酸盐的有效氧化剂〔16〕。用硫酸铜为凝聚剂沉淀的除砷效果同明矾一样不好,而用硫酸铁和氯化铁去除效果好。在四个月的运转期间,氯化铁用量为30~60毫克/升,经氯化至氯残存量0.1~2.2毫克/升,可使含砷量从0.36~0.56毫克/升降到0.01毫克/升以下。

同时含有重金属的工业废水中的砷,可随重金属沉淀一并除去,去除率可达90%左右〔5〕。某专利废水循环法可把砷和镉同氢氧化铁中的铁一起沉淀而被除去〔25〕。

从稀土工业废水中除砷,仅在铁存在时加入石灰才有效〔4〕。处理后的含砷量低于0.05毫克/升。奈尔森 (Nilsson)介绍了同样的经验,用石灰处理含铁量低的水,无法使排水中含砷量低于9.7毫克/升〔26〕。

对于用物理化学法从城市废水中除砷的中试厂进行过广泛的研究,其步骤为加入凝聚剂,接着进行絮凝和沉降、双层滤料过滤和活性炭吸附〔27〕。表3列出了所用各种凝聚剂及其用量。表4列出了砷初始浓度为5毫克/升的处理结果。就

一切情况而论，对于这种废水用活性炭吸附塔有些效果，但用过滤效果不大，甚至没有。

采用强碱和弱碱离子交换树脂从废水中除去砷酸盐和亚砷酸盐看来都是有效的。卡尔蒙(Calmon)利用弱碱性阴离子交换树脂(Ionic A-260)处理含砷68毫克/升的砷酸盐废水，在pH值6.95时去除率为82~100%〔28〕。中等碱性和强碱性树脂(Ionic A-300, A-540, A-550)效果较差。据李和罗斯哈德报道，在pH值3以下用弱碱性树脂Amberlite IR-45和在pH值4~13时用强碱性树脂Amberlite IRA 400处理亚砷酸盐废水都可以〔10〕。用中等碱性树脂(Dowex Fps4015L)的试验表明，在pH值4.5~6.0时可得到满意的去除率，但总的去除率仍比强碱或弱碱性Amberlite树脂差〔10〕。

通常报道的砷处理法与饮用水的处理法颇为相似，即加

表3 除砷的处理系统〔27〕

系 统	凝 聚 剂	pH值
铁	硫酸铁， 45毫克/升(以铁计)	6.0
低剂量石灰	石灰， 260毫克/升	10.0
	硫酸铁， 20毫克/升(以铁计)	
高剂量石灰	石灰， 600毫克/升	11.5

表4 中试厂的砷去除率〔27〕

系 统	累积的去除率(%)			排水浓度
	沉降 + 过滤 + 活性炭			(毫克/升)
铁	90	89	96~98	0.06
低剂量石灰	79	79	82~84	0.92
高剂量石灰	73	75	84~88	0.77

凝聚剂、沉降和过滤。如含砷废水是酸性的，就要将pH值调至碱性，这就增加了化学药品的费用。与上水处理（特别是水软化）一样，调节pH值通常是用石灰。

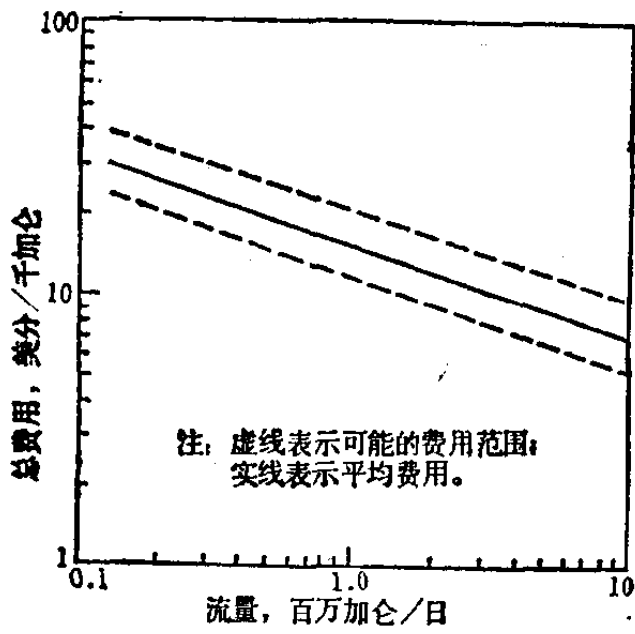


图1 凝聚、沉淀和快速砂滤处理的总费用〔29〕

其中包括投资（以30年、4%计）、
工资、动力、化学药品、维修以及建筑物
采暖费

因此，看来常规水处理方法的有关费用可为估算除砷费用提供一些依据。图1所示为包括加入凝聚剂、沉降和砂过滤处理过程的总费用。处理能力0.1~0.5百万加仑/日的装置，处理费为0.15~0.40美元/千加仑。图2和3示出了加石灰调节pH值所增加的费用。表5列出了根据化学

表5 化学凝聚剂选择〔31〕

化 学 过 程	化学品费 (美元/磅,干基)	用 量 (毫克/升)	得 到 的 pH值	污泥脱水
高剂量石灰	0.01	150~600	11.5~12.0	容 易
低剂量石灰	0.01	75~250	9.5~10.5	容 易
极低剂量石灰	0.01	50~100	8.0~8.5	较 易
固体明矾	0.025	75~250	4.5~7.0	难
液体明矾	0.022	75~250	4.5~7.0	难
氯化铁	0.045	35~150	4.0~7.0	较 易
硫酸亚铁	0.019	70~200	4.0~7.0	较 易

药品费用和污泥脱水的难易提出的凝聚剂的选择准则。

小 结

砷在多种工业生产中用作原料又作为废料产生。尽管用途广泛，但关于工业废水中的含砷量和工业废水处理方法的资料很少，在现有文献中尤其是这样。从城市用水中除砷已有广泛的报道。如现有文献指出的那样，城市用水和工业废水的除砷方法是相似的，一般都是加入多价凝聚

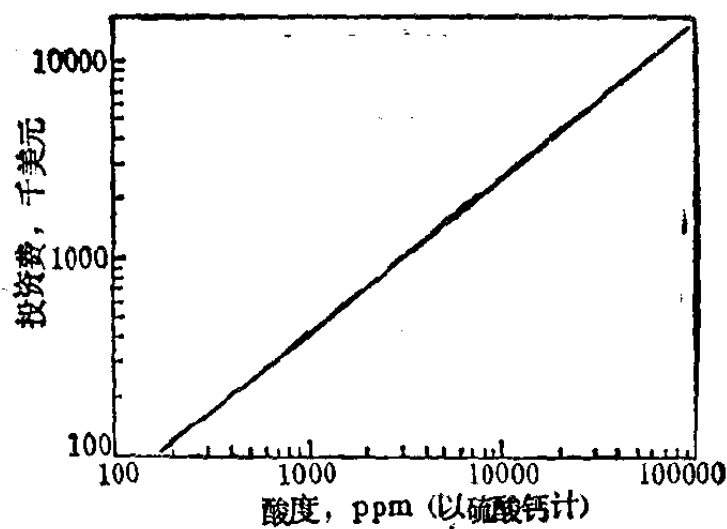


图2 处理能力百万加仑/日的石灰中和装置（包括污泥处理）的投资费(30)

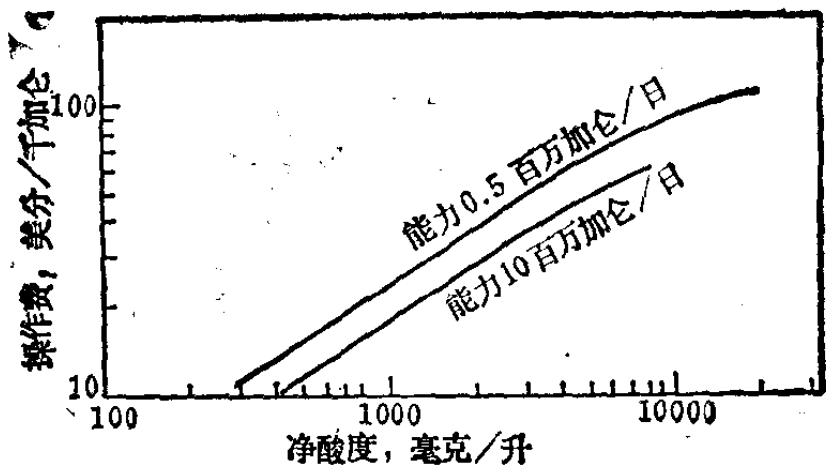


图3 包括真空过滤污泥脱水的石灰中和操作费(30)

剂产生氢氧化物絮凝物而共沉淀。如砷是以亚砷酸盐的形态存在时，则在共沉淀之前，需加氯或高锰酸盐使其氧化成砷酸盐以获得有效的处理。不多的经验说明，硫化物沉淀法、弱碱和强碱阴离子交换法都是有效的处理技术。用这些方法处理含砷量低的废水，可得到砷含量0.05毫克/升或更低的排水。所使用的处理方法都是标准的操作，文献中有关这些处理方法（即用于上水和废水处理）的数据表明，处理费为0.15~0.40美元/千加仑。

参 考 文 献

1. O'Connor, J. T. "Removal of Trace Inorganic Constituents by Conventional Water Treatment Processes," In *Proc., 16th Water Qual. Conf.*, 16, 99-110, University of Illinois, Urbana, Illinois, February 13-14, 1974.
2. McKee, J. E. and H. W. Wolf. *Water Quality Criteria*, 2nd edition, California State Water Quality Control Board Publication No. 3-A, 1963.
3. Dean, J. G., F. L. Bosqui and K. H. Lanouette. "Removing Heavy Metals from Waste Water," *Environ. Sci. Technol.* 6, 518-522, (1972).
4. Skripach, T., V. Kagan, M. Ramanov, L. Kamer and A. Semina. "Removal of Fluorine and Arsenic from the Wastewater of the Rare-Earth Industry," in *Proc. 5th Internat. Conf. Water Poll. Res.*, 2, III-34, (New York: Pergamon Press, 1971).
5. Lund, H. F. *Industrial Pollution Control Handbook*, (New York: McGraw-Hill Book Co., 1971).
6. Cherkinski, S. N. and F. I. Ginzburg. "Purification of Arsenious Waste Waters," *Water Poll. Abstr.*, 14:315-316, 1941.
7. Newell, I. L. "Mercury and Other Heavy Metals in Water Supplies," *J. New Engl. Water Works Assoc.*, 85:3:289-295.
8. Swain, R. E. "Waste Problems in the Nonferrous Smelting Industry," *Ind. Eng. Chem.*, 31:1358-1361, 1939.
9. Stooff, H. and L. W. Haase. "Occurrence and Removal of Arsenic in Drinking Waters," *Chem. Abstr.*, 32:6370 (4), 1938.
10. Rosehart, R. and J. Lee. "Effective Methods of Arsenic Removal from Gold Mine Wastes," *Can. Mining J.*, June: 53-57, 1972.
11. Larsen, H. P., J. K. Shou and L. W. Ross. "Chemical Treatment of Metal-Bearing Mine Drainage," *J. Water Poll. Cont. Fed.*, 45:8:1682-1695, 1973.
12. Ohsako, N. and H. Yoneyama. "Treatment of Arsenic-Containing Sulfuric Acid Production Plants," *Chem. Abstr.*, 78:235, 1973.
13. Trelles, R. A. and F. D. Amato. "Treatment of Arsenical Waters with Lime," *Water Poll. Abstr.*, 23:125, 1950.
14. Viniegra, G. and R. E. Marquez. "Chronic Arsenic Poisoning in the Lake Region: Section 4. Treatment of Drinking Water," *Water Poll. Abstr.*, 38:430-431, 1965.
15. Shen, Y. S. and C. S. Chen. "Relation Between Black-foot Disease and the Pollution of Drinking Water by Arsenic in Taiwan," in *Proc. 2nd Internat. Conf. Water Poll. Res.*, Tokyo, 1:173-190, (New York: Pergamon Press, 1964).