

环境保护知识丛书 



工业废水处理

(第二版)

崔志澂 何为庆 编著
冶金工业出版社

全国“星火计划”丛书

环境保护知识丛书

工业废水处理

(第二版)

崔志澂 何为庆 编著

北 京

冶金工业出版社

1999

内 容 提 要

本书介绍了工业废水处理的基本知识,阐明了工业废水的来源、性质、危害以及废水净化回收的基本原理与方法,综合了国内外有关工业废水处理的实用技术。书中就酸性废水、含油废水、重金属废水、有机废水以及工业循环用水的水质稳定处理技术进行了专门论述,列举了废水处理中应注意的问题和相应措施,并列举了部分工程实例。

本书适合于环境保护管理人员、工程技术人员和给水、排水工作者参阅,也可供废水处理试验、研究、设计人员和大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

工业废水处理/崔志澂,何为庆编著. —2版. —北京:冶金工业出版社,1999.1

(环境保护知识丛书)

ISBN 7-5024-2266-8

I. 工… I. ①崔… ②何… III. 工业废水-废水处理
IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 25459 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 张维真 美术编辑 熊晓梅 责任校对 朱 翔 责任印制 李玉山
北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1999 年 1 月第 2 版,1999 年 1 月第 2 次印刷

850mm×1168mm 1/32;5.625 印张;147 千字;168 页;5001-9000 册

11.50 元

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

《全国“星火计划”丛书》编委会

顾 问：杨 浚

主 任：韩德乾

第一副主任：谢绍明

副 主 任：王恒璧 周 谊

常务副主任：罗见龙

委 员(以姓氏笔画为序)：

向华明 米景九 达 杰(执行)

刘新明 应曰璉(执行) 陈春福

张志强(执行) 张崇高 金 涛

金耀明(执行) 赵汝霖 俞福良

柴淑敏 徐 骏 高承增 蔡盛林

序

经党中央、国务院批准实施的“星火计划”，其目的是把科学技术引向农村，以振兴农村经济，促进农村经济结构的改革，意义深远。

实施“星火计划”的目标之一是，在农村知识青年中培训一批技术骨干和乡镇企业骨干，使之掌握一、二门先进的适用技术或基本的乡镇企业管理知识。为此，亟需出版《全国“星火计划”丛书》，以保证教学质量。

中国出版工作者协会科技出版工作委员会主动提出愿意组织全国各科技出版社共同协作出版《全国“星火计划”丛书》，为“星火计划”服务。据此，国家科委决定委托中国出版工作者协会科技出版工作委员会组织出版《全国“星火计划”丛书》，并要求出版物科学性、针对性强，覆盖面广，理论联系实际，文字通俗易懂。

愿《全国“星火计划”丛书》的出版能促进科技的“星火”在广大农村逐渐形成“燎原”之势。同时，我们也希望广大读者对《全国“星火计划”丛书》的不足之处乃至缺点、错误提出批评和建议，以便不断改进提高。

《全国“星火计划”丛书》编委会

1987年4月28日

第二版前言

环境问题与资源、人口问题已被国际社会公认为是影响 21 世纪可持续发展的三大关键问题。随着二十几年来我国经济的高速发展和人民生活水平的不断提高,污染物排放量迅速增加,环境污染已成为制约我国经济与社会进一步发展及人民生活与健康水平进一步提高的重大因素。我国早将保护环境确定为一项基本国策,并制订了经济建设、城乡建设和环境建设同步规划、同步实施、同步发展,实现经济效益、社会效益和环境效益相统一的方针。近年来,我国人民的环境意识普遍提高,保护、治理、改善环境的重要性已得到全社会的共识,环保工作者更是责无旁贷。因此,广大环保管理工作、环保技术人员和技术工人,以及社会各界人士有必要进一步了解学习和掌握环境保护的基础知识和基本技能,本丛书正是为适应这一需要而编写的。

本丛书第一版出版于 80 年代,出版后受到了广泛好评。由于近几年来环保理论与技术又有了新的发展,有关法规与标准也有所修改,为此,我们对丛书作了必要的修订。本丛书属于技术普及性读物,在内容上力求做到理论与技术相结合,理论与实际相结合,并重在实际应用,尽可能回答生产实践中经常遇到的种种问题;在编写风格上,则尽可能做到语言简练,深入浅出,概念明确,内容翔实。全套丛书包括八个方面:环境工程入门、工业烟气净化、除尘装置与运行管理、工业废水处理、固体废物的处理与利用、工业噪声与振动控制、环境污染物监测,以及环境监测仪器使用与维护。

参加本丛书编写与再版修订工作的有(以姓氏笔画为序):王檣、台炳华、张殿印、陈康、陈尚芹、易洪佑、徐世勤、黄西谋、崔志激、梁泽斌、董保澍。丛书由张殿印、陈康总编。

1998 年 8 月

目 录

第一章 概述.....	(1)
第一节 工业废水污染与环境保护.....	(1)
第二节 工业废水治理技术的经济性.....	(5)
第三节 工业废水治理规划	(10)
第二章 工业废水的性质与净化回收的基本原理	(12)
第一节 工业废水的性质和分类	(12)
第二节 工业废水的测定	(13)
第三节 净化回收的基本原理	(26)
第三章 酸性废水处理 and 回收利用	(45)
第一节 酸性废水的产生	(45)
第二节 酸性废水的处理	(45)
第三节 废酸液的回收	(51)
第四章 含油废水处理	(61)
第一节 含油废水的来源	(61)
第二节 破乳	(62)
第三节 含油废水的处理方法和设备	(63)
第四节 含油废水处理工艺流程举例	(72)
第五章 重金属废水的净化与回收	(82)
第一节 重金属废水的产生	(82)
第二节 重金属废水的净化与回收方法	(83)
第三节 重金属废水处理实例	(93)
第四节 重金属污泥的处理	(99)
第六章 有机废水的净化(一).....	(102)
第一节 工业有机废水的产生及特性.....	(102)
第二节 有机废水的生物好氧处理.....	(105)
第三节 影响活性污泥净化反应的因素.....	(112)

第四节	活性污泥法及其演变·····	(115)
第五节	活性污泥系统的维护管理·····	(123)
第七章	有机废水的净化(二)·····	(134)
第一节	有机废水的厌氧生物处理·····	(134)
第二节	厌氧生物处理工艺的发展·····	(136)
第三节	厌氧生物处理在有机废水净化中的地位·····	(140)
第八章	工业循环用水的水质稳定·····	(142)
第一节	水质稳定的基本概念及判别方法·····	(142)
第二节	保持水质稳定的方法·····	(149)
第三节	浊循环水的水质稳定·····	(155)
附 录	中华人民共和国水污染防治法·····	(161)

第一章 概 述

第一节 工业废水污染与环境保护

水是一种宝贵的自然资源,随着工农业的迅速发展和人们生活水平的不断提高,对水资源的需求,无论从质而言,还是从量而言,都有了更高的标准。水并非是取之不尽、用之不竭的天然资源,它是有限资源,对于缺水地区来说,水就更加宝贵了。防止水污染、保护水环境,目前已引起广泛共识。

水污染是指水体因外界某种物质的介入,导致原有质量特性发生改变,从而影响了原有的功能和利用价值,甚至危害人体健康,破坏生态环境。人类社会为了满足生活及生产的需求,要从各种自然水体中取用大量的水,这些水被利用后,即产生生活污水和工业废水,并最终又排入天然水体,这样就构成了一个用水的循环。

一、工业废水的来源及特征

生活污水的成分虽然因生活水平高低而有所不同,但总的看来还是大致相同的。工业废水则不然,随着现代工业的发展,工业废水种类繁多。生产所用的原料、动力不同,生产工艺也有极大差异,水量、水质的变化极大,因而,水污染程度也就不同。例如,焦化厂排出的含酚废水呈深黄褐色,并具有浓厚的石炭酸味,而煤气洗涤水则呈深灰色。有的同一类型的废水,由于各厂所用的原料不一样,水质变化很大。例如,在重金属冶炼厂采用不同矿石就会导致废水中含砷量有极大差别。当然一个工厂内,不同的工段产生截然不同的工业废水,这就更不足为奇了。像造纸厂蒸煮车间的废水,是一种深褐色的液体,通称黑液,而抄纸车间的废水,却是一种极白的水,称之为白水。

为了进一步说明工业废水的来源,现对钢铁工业所产废水加以举例介绍(钢铁工业生产过程如图 1-1):

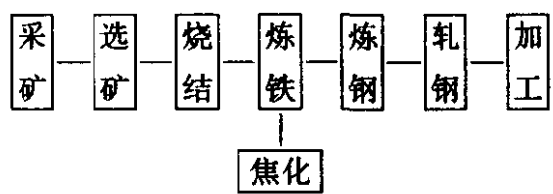
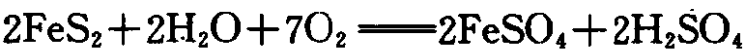


图 1-1 钢铁工业生产过程示意图

(1)采矿过程废水,金属矿的开采废水主要含有悬浮物和酸。这是因为金属矿石或围岩中,含有硫化矿物,这些矿物经风化、水及细菌等的作用,形成酸性废水。其反应式为



矿山酸性废水一般含有一种或几种金属、非金属离子,主要有钙、铁、锰、铅、锌、铜和砷等。

(2)选矿过程废水,在选矿过程中产生大量含悬浮固体和选矿药剂的废水。这类废水一般经浓密机或尾矿坝澄清后外排或循环利用。应该指出,目前赤铁矿的浮选厂,由于采用氧化石蜡皂、塔尔油和硫酸钠等浮选药剂,矿浆浓度较大,自尾矿坝排出的废水 pH 值较高,悬浮物不易沉降,且含有浮选药剂。因此这些废水直接排入天然水体将会造成污染,这是亟待解决的问题。

(3)烧结过程废水,采用湿法除尘会产生除尘废水,此外还有地坪冲洗水。废水中主要含有高浓度的悬浮物。

(4)焦化过程废水,炼焦煤气终冷水以及其他化工工段排出的废水,含有大量的酚、氨、氰化物、硫化物、焦油、吡啶等污染物,是一种污染严重而又较难处理的工业废水。

(5)炼铁过程废水,高炉煤气洗涤水是炼铁工艺中的主要废水,含有大量的悬浮固体(俗称瓦斯泥),其主要成分是铁、铝、锌和硅等氧化物。此外还含有微量的酚和氰化物。高炉煤气洗涤水的水量大,污染严重,但采取处理措施后,可以循环利用。高炉冲渣水含有大量的悬浮固体,存在热污染,但废水经沉淀或滤渣后,可循环使用。

(6)炼钢过程废水,转炉烟气除尘废水是炼钢工艺的主要废水,含有大量悬浮物,其含量达 1000mg/L 以上,污泥含铁量高,可回收利用。由于悬浮物粒径小,需采用混凝沉淀的方法净化废水。

(7)轧钢过程废水,主要来自加热炉、轧机轴承、轧辊的冷却和钢材除鳞。废水除水温增高外,主要含有氧化铁皮和油分。轧钢废水含油量虽然不高,但水量大,油水分离有一定难度,所以轧钢废水的除油是关键。

(8)金属加工过程废水,主要是金属表面清洗除锈产生的酸性废液。金属材料多用硫酸和盐酸酸洗,而不锈钢则要用硝酸、氢氟酸混合酸洗。酸洗后的钢材又要用清水漂洗,产生漂洗酸性废水。一般情况下,酸洗后剩余的废液含酸 7%左右,其中含有大量溶解铁质;漂洗水的 pH 值为 1~2。酸洗废液和漂洗水,如不经处理就外排,必将造成严重的污染。

在钢铁工业生产中,产生的废水除上述外,还有大量的间接冷却水,若不加治理而排放,对天然水体的热污染将会产生十分严重的后果。

二、工业废水对环境的污染

在高度集中的现代化大工业情况下,工业生产排出的废水,对周围环境的污染日益严重。含有大量碳水化合物、蛋白质、油脂、纤维素等有机物质的工业废水,其水体微生物氧化分解会大量消耗水体中的溶解氧,致使鱼类难以生存,水中的溶解氧如若消耗殆尽,有机物就将厌氧分解,使水质急剧恶化,释放出甲烷、硫化氢等污染性气体。这是含有有机污染物的废水最普遍、最常见的污染类型。水体的富营养化是有机物污染的另一类型,一些含有较多氮、磷、钾等植物营养物元素的工业废水,促使水中藻类和水草大量繁殖。藻类和水草枯死沉积于水中而腐败分解,会很快耗尽水中溶解氧从而使水质恶化。

重金属的污染是把含有重金属的工业废水排入江河湖海,它将直接对渔业和农业产生严重影响,同时直接或间接地危害人体健康。现将几种重金属的危害简介如下:

(1)汞(Hg^{2+}),其毒性作用表现为损害细胞内酶系统蛋白质的巯基。摄取无机汞致死量为75~300mg/人。若每天吸取0.25~0.30mg/人以上的汞,则汞在人体内就会积累,长期持续下去,就会发生慢性中毒。有机汞化合物,如烷基汞、苯基汞等,由于在脂肪中溶解度可达到在水中的100倍,因而易于进入生物组织,也有很高的积蓄作用。日本的水俣病公害就是无机汞转化为有机汞,这些汞经食物链进入人体而引起的。

(2)镉(Cd^{2+}),镉的化合物毒性甚强,动物吸收的镉很少可能排出,从而极易在体内富集。镉在饮用水中浓度超过0.1mg/L时,就会在人体内产生积蓄作用从而引起贫血、新陈代谢不良、肝病变以至死亡。镉在肾脏内蓄积引起病变后,会使钙的吸收失调,从而发生骨软化病。日本富山县神通川流域发生的骨痛病公害,就是镉中毒引起的。

(3)铬(Cr^{+6}),六价铬化合物及其盐类毒性很大,其存在形态主要是 CrO_3 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等,易于在水中溶解存在。六价铬有强氧化性,对皮肤、粘膜有剧烈腐蚀性,近来研究认为,六价铬和三价铬都有致癌性。

(4)铅(Pb^{2+}),铅对人体各种组织均有毒性作用,其中对神经系统、造血系统和血管毒害最大。铅主要蓄积在骨骼之中。慢性铅中毒,其症状主要表现为食欲不振、便秘及皮肤出现灰黑色。

(5)锌(Zn^{2+}),锌的盐类能使蛋白质沉淀,对皮肤和粘膜有刺激和腐蚀作用,对水生物和农作物有明显的毒性。例如对鲑鱼的致死浓度为0.58mg/L,达到32mg/L时对农作物的生长有影响。

(6)铜(Cu^{2+}),铜的毒性较小,它是生命所必需的微量元素之一,但超过一定量后,就会刺激消化系统,引起腹痛、呕吐,长期过量可促成肝硬化。铜对低等生物和农作物毒性较大,对于鱼类,0.1~0.2mg/L为致死量,所以一般水产用水要求含铜量在0.01mg/L以下;对于农作物,铜是重金属中毒性最高者,它以离子的形态固定于根部,影响养分吸收机能。

另一些含有毒物的工业废水,主要是含有机磷农药、芳香族氨

基化合物、多氯联苯等化工产品。这些污染物的化学稳定性强,并能通过食物在生物体内成千成万倍地富集,从而引起白血病、癌症等。

除上述污染类型以外,水污染还有油污染、放射性污染及病原菌污染,这里就不一一赘述。

三、我国工业废水污染与治理现状

在环境污染中,工业废水的污染影响最大。20 世纪 60 年代以来,世界上水体污染达到极为严重的程度,震惊世界的几起公害事件相继发生,引起了科学界和政界的重视,保护环境、治理污染成了人们普遍关注的问题。

我国每天排放大量的工业废水,对江河湖海造成严重的污染。据统计,全国 27 条主要河流,大多数被严重污染,有些河流中含酚、汞普遍超过指标数倍,乃至数十倍,使许多盛产鱼虾的河流的鱼产量大幅度下降。水质污染,加剧了北方缺水地区的水源紧张程度。

我国的环境保护事业起步较晚,但是发展较快。1973 年提出了“全面规划,合理布局,综合利用,化害为利,依靠群众,大家动手,保护环境,造福人民”的环境保护方针。1979 年 9 月颁布了《中华人民共和国环境保护法(试行)》,建立和健全了国家环境保护机构,工业部门也相应设立了环境保护的管理和研究组织。随着国家工业废水排放标准的公布,各工业企业的废水治理取得了明显进展。我国目前要求新建的企业按“三同时”(即环保工程与工业生产的主体工程同时规划,同时设计,同时施工)的规定,建立起废水处理工程,在老企业的改造中,也都同时考虑三废的治理。对于冶金、印染、化纤、电镀、化肥等工业废水的治理,国内均有了成套的技术和设备。

第二节 工业废水治理技术的经济性

讨论工业废水治理技术的经济性必须综合全局,因条件而异。例如,可以用高级的废水处理方法将污水制取成饮用水,然而从经

济上考虑,显然这是不合理的,也没有必要。我国幅员辽阔,水资源分布很不均匀,在北方缺水地区,治理废水,提高工业用水的循环率,不仅有经济效益,更具有社会效益,所以,投资治理工业废水就不能单独地、狭隘地考虑经济因素。

一、经济核算

工业水循环利用的水量与污染物平衡示意图如图 1-2 所示。

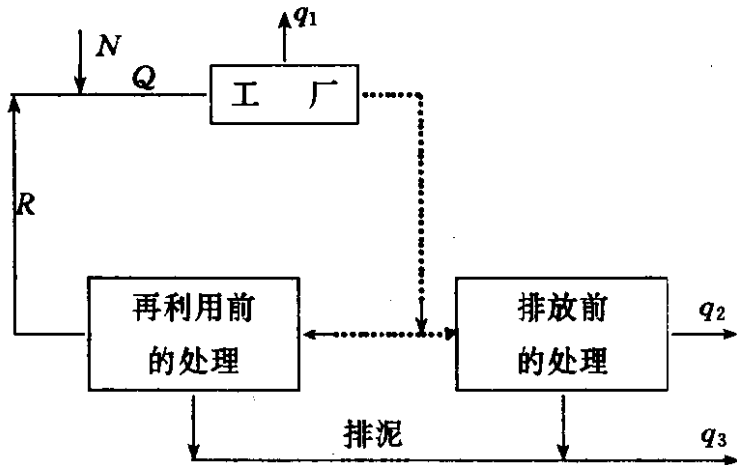


图 1-2 循环水量与污染物平衡示意图

Q —工业用水量; R —循环用水量; N —新水补充水量;
 q_1 —损耗水量(包括蒸发、渗透、消耗); q_2 ——排污量; q_3 —排泥带走的水量

由图不难看出,

$$Q=R+N$$

$$N=q_1+q_2+q_3$$

循环率(%)为

$$\eta=\frac{R}{Q}=\left(1-\frac{N}{Q}\right)$$

为了合理地确定循环率,有两个因素必须引起注意,一是排污水量和水质要求,应充分考虑受纳水体的最大允许排放量。实践证明,流量很小的受纳水体,接受达到国家排放标准的工业废水,也会引起污染。二是循环用水率要适度,循环系统中排出一定量的达标废水,可保证盐分的平衡,否则含盐量富集后,在循环系统中,要设立投资昂贵的除盐设施,这显然是不合理的。在具体的设计中如何选择最佳的循环率,取决于以下三个因素:(1)厂内工业用水的

价格；(2)达到工艺用水水质要求时废水处理的费用；(3)排入受纳水体前的废水处理费用。

工业废水在治理过程中，往往是能回收一些有用物质的，体现出部分的经济效益，在整体的经济核算中，应将这部分包括进去。

下面通过一个具体实例说明经济核算方法。例子虽然不是近两年的，但方法是相同的。

某钢铁厂高炉煤气洗涤水总用水量为 4000m³/h，建立废水处理设施后，循环率为 94%，排污率为 2.04%，工程的基建总投资为 414 万元，折旧费按 10 年计算，经营费用见表 1-1。

经济核算如下：

(1)全年经营总支出

$0.0223 \text{ 元/m}^3 \times 4000\text{m}^3/\text{h} \times 24\text{h} \times 360 = 770688 \text{ 元}$ (1)

(2)全年节约用水 1500 万 m³(循环利用后与改建前相比)。工业给水按 0.02 元/m³ 计：

$0.02 \text{ 元/m}^3 \times 15000000\text{m}^3 = 300000 \text{ 元}$ (2)

(3)全年减少排放废水

$15000000\text{m}^3 - 4000\text{m}^3/\text{h} \times 2.04\% \times 24 \times 360 = 14294976\text{m}^3$

表 1-1 某钢铁厂高炉煤气洗涤水处理费用统计

费 用 名 称		经营费/ 元·h ⁻¹	处理废水费用/ 元·m ⁻³	备注
直接经营费	全系统电费	140.98	0.0352	支 出 费 用
	工 资	5.5	0.0013	
	福利费	0.5	0.0001	
	药剂费	2.02	0.0005	
	辅助材料费	2.7	0.0007	
	维修费	5.2	0.0013	
折 旧 提 成 费	基本折旧费	18.29	0.0045	
	大修折旧费	10.45	0.0026	
支出费用小计			0.0462	
污泥回收费(平均日产 100t)		95.8	0.0239	收入费
收入费小计			0.0239	
合计:支出费—收入费=0.0462—0.0239=0.0223 元/m ³				

按工业排污费 0.06 元/m³ 计,

$$14294976\text{m}^3 \times 0.06 \text{ 元/m}^3 = 857698.56 \text{ 元} \quad (3)$$

该项目每年可节省费用

$$(2) + (3) - (1) = 387010 \text{ 元}$$

以上仅从经济效益来计算,其社会效益更为巨大。

二、工业用水节水途径

(一)提高工业用水循环利用率

随着水质净化和水质稳定技术的发展,提高工业用水的循环利用率已是现实可行的。从我国的情况看,工业用水的循环率逐年提高,这是为节约用水所做努力的成果。例如,我国重点钢铁企业工业用水循环率由 1973 年的 54.9% 提高到 1982 年的 65.2%,年循环水量达到 50 亿吨,而到 1996 年循环率又提高到 82.9%。首钢工业水循环率现已达到 94.96%,跨入了世界钢铁企业的用水先进行列。用水量大,并以冷却用水为主的电力、钢铁、化工等工业部门提高工业用水循环利用率是开发水源的重要途径。近年在洗涤粉尘、洗涤煤气的浊循环系统中,采用水质稳定技术,使本系统的循环率提高到 90% 以上,也为节水打开了新局面。

(二)改革生产工艺,减少工业用水

目前我国各工业产品用水单耗指标与世界先进水平相比差距还不小,原因是我国工业企业生产设备和工艺陈旧。如果根据实际情况和可能,对生产工艺的不合理部分进行技术改造和设备更新,则可以大幅度地减少工业用水量。比如,将湿法除尘改为干式除尘,某厂仅高炉煤气洗涤水每年就可减少 432 万 t 新水用量。为此,我国于 1984 年颁布了《工业用水量定额》(试行),以促进各工业企业减少工业用水量。

(三)逐级用水,实现一水多用

可按照生产过程中,各工艺对水质和水温的不同要求,把水分成几个等级,串连起来逐级使用,实现一水多用。比如,炼铁车间把冷却炉体的间接冷却净循环水系统的“排污”水,作为高炉煤气洗涤水系统的补充水;高炉煤气洗涤循环系统的“排污”水,又作为高

炉冲渣的补充水;冲渣水可循环利用,水质要求并不高,可密闭循环而不排污。逐级用水是最科学的用水方法。

(四)开发利用新的水资源

工业在发展,工业用水量急剧上升,开发利用新的水资源势在必行。利用海水和城市污水处理厂的出水,作为工业中某些水质要求不高的水源,国内外都有较好的应用实例。有资料证实,运转正常的二级污水处理厂的出水,实际上优于某些地表水的供水水源。

(五)积极治理工业废水,减少排污,保护水资源

自然水体的污染,实际上就是水资源的浪费。工业废水超标排放,破坏了水环境,地面水、地下水被污染后,水质标准降低,失去了被利用的价值。国家制定的排污收费和超标罚款、限期治理和“三同时”等措施都是行之有效的保护水资源的有力措施。

三、工业废水的回收利用

回收有用物质,变害为利是治理工业废水的重要特征之一。比如,用铁氧体法处理电镀含铬废水,处理 1m^3 含 100mg/L CrO_3 的废水,可生成 0.6kg 左右的铬铁氧体,铬铁氧体可用于制造各类磁性元件,同时废水经处理后防止了二次污染发生,变害为利。对印染工业的漂炼工段排出的废碱液进行浓缩回收,已成为我国普遍采用的工艺,回收的碱返回到漂炼工序。在采用氰化法提取黄金的工艺中,产生的贫液含 CN^- 的浓度达 $500\sim 1000\text{mg/L}$,且含铜 $200\sim 250\text{mg/L}$,无疑有很高的回收价值,并且如果不回收就排放还要造成严重污染。一些金矿采用酸化法回收氰化钠和铜,获得了较高的经济效益,其尾水略加处理即可达到排放标准。又比如,影片洗印厂可从含银废液中回收银;印刷厂可从含锌废液中回收锌等等。下面举例介绍用减压蒸发法回收不锈钢酸洗废液。

目前国内外均采用 $7\%\sim 15\%$ 的硝酸和 $4\%\sim 8\%$ 的氢氟酸混合液酸洗不锈钢材。由于硝酸、氢氟酸具有挥发性,故在低蒸汽分压下可分离回收。硝酸和氢氟酸的回收不仅解决了对环境的污染问题,同时也可得到较高的经济效益。某厂仅回收酸一项,每处理 1m^3 废液就可盈余 500 元,见表 1-2。因此,以年产 100t 钢材的酸