

精细化工 废水治理技术

冯晓西 乌锡康 主编

化学工业出版社

精细化工废水治理技术

冯晓西 乌锡康 主编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

精细化工废水治理技术/冯晓西, 乌锡康主编. —北京: 化学工业出版社, 2000. 3
ISBN 7-5025-2748-6

I. 精… II. ①冯…②乌… III. 化学工业-废水处理 IV. X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 01003 号

精细化工废水治理技术

冯晓西 乌锡康 主编

责任编辑: 管德存 陈 丽

责任校对: 顾淑云

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 11 字数 289 千字

2000 年 3 月第 1 版 2000 年 3 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-2748-6/TQ · 1028

定价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

精细化工范围较广，品种繁多，包括了染料、农药、制药、香料、涂料、感光材料和日用化工等约 40 个行业，在我国国民经济中占有相当大的比重，在丰富和发展人类的物质文明过程中，发挥着重要作用。

但是，随着精细化工生产规模的发展和扩大，生产过程中对自然环境的水体污染也日益加剧，对人类健康的危害也日益的普遍和严重。由于精细化工废水中的污染物大多属于结构复杂、有毒、有害和生物难降解的有机物质，治理难度大且处理成本高，已成为化工废水治理中的难点和重点，因此，精细化工产品废水对水环境污染的控制及其治理技术的研究已经成为国内外环境科技工作者的一个重要课题。

据统计，目前世界上生产应用的有机化合物已有 20000 多种，在我国生产应用的亦有 6000 多种。对于废水中有机污染物治理技术的研究，特别是一些有毒有害的、生物难降解的有机污染物的处理技术在 20 世纪 50 年代已逐步开始，60 年代以后就取得了较大的进展，特别是最近一、二十年来许多治理技术在工程应用上获得了成功，这些研究成果无疑对解决精细化工废水的污染问题具有现实的意义。本书着重介绍了精细化工废水中有机污染物的去除技术和工程上应用的方法以及清洁生产工艺在精细化工行业中的应用，希望对从事精细化工生产废水治理的工作者能起到一定的参考作用。

本书由冯晓西、乌锡康主编，编写人员有乌锡康、金青萍、冯晓西、吴生、仇鑫耀、李文斌、嵇雅颖等。

本书作者参考、引用了大量文献资料，没有这些文献资料，本书是不可能完成的。对于他们的劳动成果，作者在此表示敬意和感谢，限于篇幅，作者将被引用的书名和论文集中安排在参考文献中，不再一

一详细地罗列被引用的出处。

在日新月异的科技时代里，有机污染物的治理技术也在不断地发展，限于作者的知识水平，本书是难以以一概全的，书中不当甚至错误之处，希望专家同行和广大读者批评指正。

作 者

1999 年 10 月 29 日

于华东理工大学

目 录

第一章 概述	1
第一节 精细化工废水的特点和分类	1
一、特点	1
二、分类	3
第二节 精细化工生产过程中常用的单元过程或合成方法	4
一、硝化	4
二、磺化	6
三、卤化	7
四、氧化	8
五、还原	9
六、酰化	10
七、烃化	11
八、重氮及偶合	12
九、脱水、环合及缩合	12
十、利用元素有机试剂的反应	13
第三节 有机污染物的毒性和生物可降解性	13
第四节 有机化工废水治理对策	23
第二章 废水的水质指标及排放标准	26
第一节 概述	26
第二节 水体污染的物理因素	27
第三节 水体污染的化学因素	27
第四节 水体污染的生理或生物因素	31
第五节 废水的排放标准	31
一、概述	31
二、我国现行的污水排放标准	32
三、污水综合排放标准	44
第三章 废水处理的主要原则	49

第四章 废水处理的基本方法	55
第一节 概述	55
第二节 均化(调节)	58
第三节 混凝沉降	59
第四节 浮上分离	63
第五节 中和	65
第六节 过滤	67
第七节 吸附	70
一、活性炭	70
二、大孔吸附树脂	72
第八节 离子交换	72
第九节 萃取	73
第十节 吹脱及汽提	75
第十一节 氧化还原	76
一、氧化法	77
二、还原法	81
第十二节 蒸发与结晶	82
第十三节 化学沉淀	83
第十四节 废水的生化处理	84
一、概述	84
二、生化操作的分类	84
三、影响微生物的环境因素	93
第十五节 好氧生化处理技术	96
一、活性污泥法	96
二、生物膜法	106
第十六节 厌氧生化处理技术	111
一、厌氧生化处理的一般概念	111
二、污泥消化	112
三、高浓度废水的厌氧发酵	113
第十七节 生物处理组合工艺	114
一、概述	114
二、生物脱氮机理	114
三、生物除磷工艺的原理	117

四、A/O 系统	118
五、A-A/O 工艺	121
六、间歇曝气活性污泥法 (SBR)	121
第五章 精细化工废水的处理技术	128
第一节 概述	128
第二节 烃的处理技术	128
第三节 卤烃的处理技术	136
第四节 醇及醚的处理技术	138
第五节 醛及酮的处理技术	142
第六节 酸及酯的处理技术	146
第七节 酚的处理技术	150
第八节 酰胺及腈的处理技术	156
第九节 硝基及胺类化合物的处理技术	160
第十节 含磺酸盐或硫酸盐废水的处理技术	165
第十一节 杂环化合物的处理技术	167
第十二节 有机磷化合物的处理技术	168
第十三节 水溶性聚合物的处理技术	170
第十四节 氨氮废水的处理技术	171
一、氨吹脱法	172
二、折点加氯法	172
三、离子交换法	173
四、化学沉淀法	173
五、生物脱氮技术	174
第十五节 含盐废水的处理技术	174
第十六节 有机废水的脱色技术	176
一、药剂法	176
二、吸附法	180
三、氧化法	181
四、还原法	182
第六章 精细化工废水治理项目的实施	185
第一节 概述	185
第二节 环境质量评价	185
一、评价的必要性	185

二、评价的类型	186
三、评价的主要内容	186
第三节 治理方案的选择和确定	194
一、废水水质、水量的分析	194
二、国内外处理技术和成功经验的借鉴	194
三、小试研究、中试研究	195
四、制定设计方案	195
第四节 工程设计	196
一、格栅	196
二、集水池	200
三、调节池	201
四、沉淀池	201
五、气浮池	212
六、生化系统的设计	217
第五节 处理过程的运行和管理	230
一、概述	230
二、主要设施设备的运行管理	231
三、活性污泥的培养和驯化	237
第六节 废水处理系统主要设备的运转、维护与保养	242
一、废水处理系统主要设备及其管理要点	242
二、废水处理系统主要设备的完好标准	243
三、风机	244
四、水泵	246
第七章 实例介绍	250
实例一 用逆流漂洗法治理染料中间体硫酸废水	250
实例二 通过后处理工艺的革新削减对硝基苯甲醚废水中的盐分	257
实例三 对氨基苯乙醚生产工艺的清洁化	260
实例四 含硫含硝基制药废水治理实例	265
实例五 铁炭微电解-亚铁还原氧化-PACT 法处理硝基苯废水	267
实例六 物化-生化组合工艺在含高盐量、高氨氮量有机废水处理 中的应用	273
实例七 膨润土吸附-泡沫分离-SBR 生物处理工艺在洗发精类废水 处理中的应用	280

附录 284

附录 A 元素原子量表 284

附录 B 金属氢氧化物沉淀的 pH 值 285

附录 C 常压下共沸物的沸点和组成 286

附录 D HCl、NaOH 溶液的 pH 值与各种浓度单位的换算表 290

附录 E 工业中常见有机化合物的环境数据表 292

主要参考文献 337

第一章 概 述

第一节 精细化工废水的特点和分类

一、特点

自从人类开发生产了许多有机工业产品以来,极大地丰富和发展了人类的社会文明,但是,有机工业产品生产过程中对自然环境的污染也日益加剧,对人类健康的危害也日益普遍和严重,其中特别是精细化工产品(如制药、农药、染料、香料、感光材料和表面活性剂等)生产过程中排出的有机物质大多结构复杂、有毒有害和生物难以降解。因此,精细化工产品废水对环境污染的控制和治理研究已经成为世界各国科学家和工程师所研究的重点之一。

对于有机污染废水治理技术的研究,特别是一些有毒有害的、生物难降解的有机污染物的处理技术在 20 世纪 50 年代已逐步开始,60 年代以后就取得了较大进展,特别是最近一、二十年来许多治理技术在工程应用上获得了成功,这些研究成果无疑对我国解决有机化工废水问题具有现实的意义。本书将着重介绍精细化工产品废水中有机污染物质的常用去除技术以及工程上应用的方法,希望对从事精细化工生产废水治理的工作者能起到一定的参考作用。

从精细化工厂中排放出来的有机污染废水一般有以下几类。

① 工艺废水。由生产过程中生成的浓废水(如蒸馏残液、结晶母液、过滤母液等),这类废水一般来说有机污染物含量较多,有的含盐浓度较高,有的还有毒性,不易生物降解,对水体污染影响较大。

② 洗涤废水。如产品或中间产物的精制过程中的洗涤水,间歇反应时反应设备的洗涤用水。这类废水的特点是污染物浓度较低,但水量较大,因此污染物的排放总量也较大。

③ 地面冲洗水。地面冲洗水中主要含有散落在地面上的溶剂、原

料、中间体和生产成品。这部分废水的水质水量往往与管理水平有很大关系，当管理较差时，地面冲洗水的水量较大，且水质也较差，污染物总量会在整个废水系统中占有相当的比例。

④ 冷却水。这类废水一般均是从冷凝器或反应釜夹套中放出的冷却水。只要设备完好没有渗漏，冷却水的水质一般较好，应尽量设法冷却后回用，不宜直接排放。直接排放一方面是资源浪费，另外也会引起热污染。一般来说，冷却水回用后，总是有一部分要排放出去的，这部分冷却水与其他废水混合后，会增加处理废水的体积。

⑤ 跑、冒、滴、漏及意外事故造成的污染。生产操作的失误或设备的泄漏会使原料、中间产物或产品外溢而造成污染，因此在对废水治理的统筹考虑中，应当有事故的应急措施。

⑥ 二次污染废水。这类废水一般来自于废水或废气处理过程中可能形成的新的废水污染源，如预处理过程中从污泥脱水系统中分离出来的废水、从废气处理吸收塔中排出的废水。

⑦ 工厂内的生活污水。

上述废水中，特别是前三类废水，往往具有以下特点。

① 水质成分复杂。精细化工产品生产的特点是流程长，反应复杂，副产物多，反应原料常为溶剂类物质或环状结构的化合物，使得废水中的污染物质组分繁多复杂，增加了废水的处理难度。

② 废水中污染物含量高，是精细化工生产废水的一个显著特点，特别是一些用老工艺生产的传统产品，设备陈旧，产品得率低，往往造成废水中的污染物含量居高不下，这类情况在小型企业和乡镇企业中比较多见。

③ COD 值高。在制药、农药、染料等行业中，COD 在几万、几十万毫克/升的废水是经常可以见到的。这是由于原料反应不完全所造成的大量副产物和原料、或是生产过程中使用的大量溶剂介质进入了废水体系中所引起的。

④ 有毒有害物质多。精细化工废水中有许多有机污染物对微生物是有毒有害的，如卤素化合物、硝基化合物、有机氮化合物、叔胺及季铵盐类化合物、具有杀菌作用的分散剂或表面活性剂等。

⑤ 生物难降解物质多。精细化工废水中的有机污染物大部分属于生物难以降解的物质，如卤素化合物、醚类化合物、硝基化合物、偶氮化合物、叔胺及季铵盐类化合物、硫醚及砜类化合物、某些杂环化合物等。

⑥ 有的废水中盐分含量高。如染料、农药行业中的盐析废水和酸析、碱析废水经中和处理后形成的含盐废水。废水中过高浓度的盐分对微生物有明显的抑制作用。例如当废水中的氯根离子超过 3000mg/L 时，一些未经驯化的微生物的活性将受到抑止， COD_{Cr} 的去除率会明显下降；当废水中的氯离子浓度大于 8000mg/L 时，会造成污泥体积膨胀，水面泛出大量泡沫，微生物会相继死亡。

⑦ 有的废水色度非常高。如染料、农药等废水的色度一般均在几千倍甚至数万倍以上。有颜色的废水，本身就表明水体中含有特定的污染物质，从感观上使人产生不愉快和厌恶的心理。另外，有色废水可以阻截光线在水中的通行，从而影响水生生物的生长，以及抑制由日光催化分解有机物质的自然净化能力。

这些废水往往治理难度大且处理成本高，是废水治理中的难点和重点，本书将着重讨论和介绍这类废水的处理技术和治理对策。

二、分类

精细化工废水的分类方法有好几种，如按行业分类则有制药废水、农药废水、染料废水、日用化工废水等；如按废水内含有的污染物种类分类则有烃类废水、卤烃废水、含醇废水、含醚废水、含醛废水、含酮废水、羧酸废水、酯类废水、含酚废水、醌类废水、酰胺废水、含腈废水、硝基废水、胺类废水、有机硫废水、有机磷废水、杂环化合物废水、聚乙烯醇废水、氨氮废水、含盐废水等；若按水质或生物降解性能区分则可分为溶剂型废水、高浓度生物易降解废水、低浓度生物易降解废水、高浓度生物难降解废水、低浓度生物难降解废水、含有毒有害物质废水等。后二种废水的分类能较为明确地反映有机化工废水的共性和特点，易于有系统、有针对性地讨论和介绍废水中污染物的治理对策和处理方法。本书中将按后二种废水的分类来展开阐述和讨论。

第二节 精细化工生产过程中常用的 单元过程或合成方法

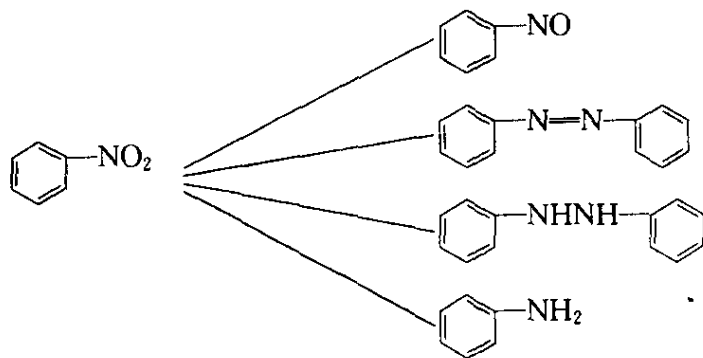
精细化工产品一般均由简单的小分子或中间体经过多种化学加工而制得。这种化学加工方法，在化学工业中常称为单元过程或合成方法。本节将结合废水处理技术简要介绍精细化学工业中常用的单元过程或合成方法。

在精细化工产品生产中常用的重要单元过程有下列几种：硝化，磺化，卤化，氧化，还原，酰化，烃化，重氮及偶合，脱水、环合及缩合，利用元素有机试剂的反应。现分别将上述十种单元过程作一简要介绍。

一、硝化

硝化反应主要是在有机分子中的碳原子上引入一个硝基功能团。脂肪烃或芳烃中碳原子上的氢均可被硝基或亚硝基取代，生成硝基化合物或亚硝基化合物。它们可用 RNO_2 或 RNO 来代表。芳香硝基化合物在合适的条件下，也可被还原成亚硝基化合物、偶氮苯、氢化偶氮苯及苯胺等。这些都是精细化学工业中，特别是染料工业中的重要中间体。

此外硝基化合物本身也常是炸药、香料及医药产品。硝基化合物对人类的毒性较大，作为香料的硝基化合物如果随着废水进入水体，会引起鱼类具有特殊的臭味，从而影响食用价值。因此国家对硝基化合物在排放废水中的浓度有较高的要求。



工业中常使用的硝化剂为由硫酸和硝酸组成的混酸，或在醋酸或醋酐的存在下用浓硝酸进行硝化，其中尤以混酸作为硝化剂在工业中用得最多。

在实际操作中，常先进行混酸配制，即按一定量的硫酸、硝酸及水配制一定浓度的混酸，然而在适宜的温度，良好的搅拌及冷却下，将混酸滴加到被硝化物中去。如果硝化产品与混酸不溶解，如苯的硝化，则可以经静置分层后，将浓废酸分出，并用清水将其中残存的废酸洗去。在一般芳烃硝化过程中，由于混酸具有一定的氧化性，因此反应物中常含有一定量的易爆多硝基酚类化合物，必须用稀碱液洗涤，将其洗去，不然在其后蒸馏精制时易发生爆炸等事故。碱液洗后，仍要进行水洗。如果硝化产品溶于混酸中，如对乙酰胺基苯甲醚的硝化，应在反应完时，加入一定量的水，使产品在混酸中的溶解度降低而析出，然后进行水洗。从上可以看出，在硝化反应过程中，常产生含烃类、硝基化合物的酸性废水，以及碱性的含多硝基酚及烃类和硝基化合物的碱性废水。由于硝基化合物及多硝基酚化合物都是生物难降解的物质，特别是多硝基酚化合物对降解微生物具有较强的毒害作用，因此如未采取必要的预处理手段，生化处理常遭致失败。

在硝化过程中，有多种废水产生。对于像苯一类的硝化过程，会产生浓度较高的废酸。这部分废酸需要进行综合利用，或加以浓缩回收。如对乙酰胺基苯甲醚的硝化，由于采用加水稀释析出的方法，其废酸的浓度一般在30%左右，可进行综合利用。但其洗涤水的酸浓度仍不低，其硫酸的含量一般在5%左右，这将会给治理带来困难。因此在洗涤过程中，应采用逆流漂洗的方法，使这部分的废水消灭在工艺之中。对苯一类芳烃硝化过程中产生的洗涤水，除常规的方法以外，还可以考虑萃取法处理。如间二甲苯的硝化过程，产生的废酸和废水可用萃取法处理。废酸及硝化废水经间二甲苯萃取后，其有机层经适当处理后可回到下批生产过程中作为生产原料。在芳烃硝化制备硝基化合物时，其后处理中常使用碱洗以去除一些硝化副反应产物，如硝基酚等。废水可先用酸进行酸析，去除析出的硝基酚，再用原料芳烃萃取，或先进行萃取，再经少量的碱液洗去其中的多硝基酚，萃取液经精制干燥后再回到下一批的硝化过程中去作原料使用。少量的碱洗液中可回收多硝基酚。

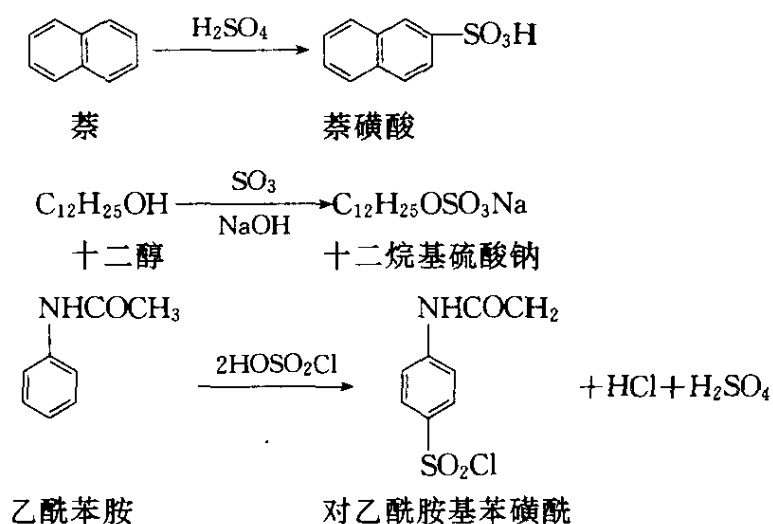
由于硝基类化合物的生物可降解性较差，不能直接进行生化处理，

因此在进入生化处理之前，需进行必要的预处理。预处理的方法较多，在实际生产中得到应用的主要有两大类，即硫酸亚铁还原法及铁炭微电解法。其详细内容可见本书的第四章第十一节和第五章第九节。

二、磺化

磺化反应主要是在有机分子中的碳原子上引入一个磺酸功能团，它们可用 RSO_3H 代表。如萘通过硫酸的磺化可以制得萘磺酸；有时对一些脂肪醇等的化合物，也可用磺化剂在氧原子上引入一个硫酸酯基团。如十二醇经过氯磺酸或三氧化硫进行磺化制得十二烷基硫酸钠。此外还可以通过氯磺酸进行氯磺化反应，在分子中引入一个磺酰氯基团，如将乙酰苯胺经过氯磺酸反应，可以制得对乙酰胺基苯磺酰氯，它是制备磺胺类药物的重要中间体。

通过磺化制备的产品及中间体很多，例如还可制备 γ 酸、J 酸、对甲苯磺酸、间苯二磺酸、硝基甲基苯磺酸等，它们都是染料、荧光增白剂等的重要中间体。



常用的磺化剂有浓硫酸、发烟硫酸、三氧化硫及其复合物和氯磺酸等。由于磺化剂常同时作为溶剂，反应后会产生大量的浓废酸。如果产物是溶解于磺化剂中的话，则反应后，还需加入一定量水稀释，使产品析出，这时还会产生相当量中等浓度的稀硫酸。如果产品溶解度较大，为了使产品能充分析出，有时还使用盐析的方法，这时，产生的废水中还存在着大量的盐，如氯化钠等。这些都会使废水处理变得更为困难。

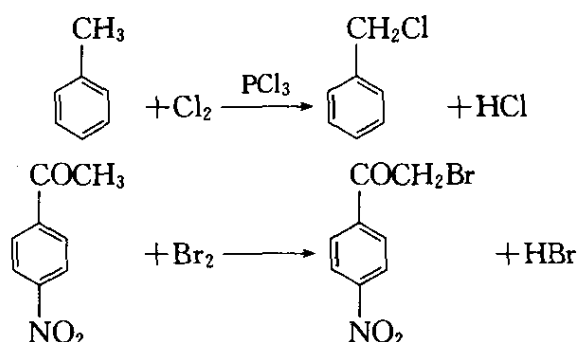
为了使磺化反应的废水易于处理，就要从工艺上着手，尽量做到综合利用，并使排放量减到最低。如选择合适的磺化剂以减少废酸量；有洗涤操作时，尽量采用逆流漂洗法，使淡废水消灭在工艺之中。

磺化剂对废水处理的难易影响有时是非常大的。例如用氯磺酸对十二醇进行硫酸化，生成十二烷基硫酸钠，会产生相当量的废水，而用三氧化硫作为磺化剂，可以使系统的排放量减低到最低，使废水问题较易得到解决。

在解决盐分等问题后，可以用生物化学方法对大部分含磺酸基团化合物的废水进行处理。但要引起注意的是，当含磺酸基团污染物生化降解时，该有机分子将无机化，有机物分子中的磺酸基团最终会转化成为硫酸分子。因此，随着生化处理的进行，废水的 pH 会慢慢下降，直至对生化处理产生抑制作用为止。对这些废水，可以采取在完全混合式的生化系统中碱性进水，根据废水的特点，进水的 pH 可以控制在 8~9，甚至 10~11。如要采用间歇式的 SBR 系统，则要根据系统 pH 变化情况适时进行 pH 调整，以使系统正常运转。

三、卤化

卤化反应主要是在有机分子中的碳原子上引入一个卤素基团，它们可用 RX 代表，其中 X 代表氟、氯、溴及碘等。在精细化工中经常遇到的是氯化 and 溴化，最近由于氟化化合物的特殊优越性能，氟化反应也经常遇到。碘化反应主要应用于医药工业中，但机率要较氯化 and 溴化为少。



在精细化工行业中，氟化往往采用间接方法，如置换法、重氮化法制得。直接用卤素进行卤化的有氯化、溴化及碘化。有时也可用氯化氢或溴化氢进行卤化反应。这主要是通过烯烃的加形成卤化物。此