

环境工程治理技术丛书

以废治废 与废水净化再用

国家环境保护局科技标准司主持
环境工程科技协调委员会

中国环境科学出版社



环境工程治理技术丛书

以废治废与废水净化再用 I

国家环境保护局 科技标准司 主持
环境工程科技协调委员会

席炳炬 编

李国建 审

中国环境科学出版社

1991

内 容 简 介

本书主要介绍了利用煤灰、锅炉烟道气以及锅炉燃料下脚——褐煤粉作工业废水处理材料，并把废水处理、锅炉烟道气除尘、脱二氧化硫、脱氮氧化物工艺同生产工艺结合在一起，使之相互作用达到废水净化再用，烟道气达到允许排放标准，并对技术一般原理、应用实例和必要的设计参数作了介绍。

本书可供工厂及设计等有关部门专业人员使用。

环境工程治理技术丛书 以废治废与废水净化再用

国家环境保护局 科技标准司 主持
环境工程科技协调委员会

席炳炬 编

李国建 审

责任编辑 高速进

*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区北岗子街8号

三河县艺苑印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

1991年3月 第一版 开本 787×1092 1/32

1991年3月 第一次印刷 印张 3 1/2

印数 1—3,400 字数 78千字

ISBN 7-80010-693-5/X·380

定价：2.50元

序

解决我国的环境问题，一靠政策，二靠管理，三靠科学技术。在政策上，我国已把环境保护列为一项基本国策并制定了一系列方针政策；在管理上，我们不断总结经验，加强制度建设，强化监督管理，正在建立环境保护工作的新秩序；在科学技术上，关键是要抓好两头，一头是集中财力物力和人力，围绕解决经济建设和社会发展中迫切需要解决的环境问题的关键性技术课题，认真开展科研攻关；另一头是大力开发和普遍推广效益好、见效快、适用性强的治理污染的技术成果，提高广大环境保护工作人员的业务水平和技术素质，帮助广大企业包括乡镇企业加速实现环境保护的技术进步。这是密切科技和生产的结合，迅速提高我国防治污染水平的重要途径。

十多年来，我国各科研院所、高等院校、设计单位以及工业地区的专业部门在污染防治、环境工程技术等方面取得了许多科技成果，积累了不少经验。把这些科技成果和经验加以归纳总结使多数人掌握，可以避免环保科研工作在一水平上的重复劳动。把国内科技研究同引进先进技术有效地结合起来，有利于加速对引进技术的消化、吸收和创新。

鉴于科学技术的重要性和交流、总结经验的迫切性，国家环境保护局科技司和国家环境保护局环境工程协调委员会组织编写了这套《环境工程治理技术丛书》，在编写的体例上既不同于一般的科研成果报告，又不同于一般的教科书，而是突

出应用性和经验的总结。

本套丛书的编辑委员会承担了组织选题、编写和审稿等具体工作。丛书的内容有单元技术和设备、处理工艺技术和环境污染区域综合防治；废水、废气、废渣的处理与利用和环境影响评价等。在治理技术的编写中，一般包括国内外的技术进展，工艺技术的特点和原理，设计计算和实例介绍与分析，其中有的还包括作者对一些技术问题的讨论和看法。承担编写和审稿的同志大都是多年在第一线上从事这方面工作的专家。本套丛书共几十本，计划分批付印出版。

虽然我们力图使本套丛书深入浅出，图文并茂，具有科学性、实用性和先进性，但由于篇幅所限，每个问题的论述不可能面面俱到，加之从编写到编辑出版时间较紧，而科学技术本身又在不断发展，所以丛书中的缺点和错误在所难免，希望得到读者批评指正。

张崇华

1990年4月

前 言

在人类生活和生产活动中,每日每时都要产生大量废物,这些废物如处理不当,就会对环境造成严重的污染,危害人类。但是,这些“废物”中的绝大多数并非真正的废物,如经过适当处理,就能转化为多种有用物质。因此,它们又是巨大而宝贵的资源。研究各种废物的处理和综合利用,对于保护环境和发展国民经济,具有极其重大的实际意义。

国内外在废物转化利用方面做了大量工作。尤其在有机废物的转化利用方面取得了可喜的进展,例如:农业废物做肥料、饲料,生活污水做肥料,垃圾堆肥以及发酵食品加工和贝类的废物做饲料、肥料等。

我国近年来在化工尾气回收,有色金属、贵金属、稀有金属回收,烧碱、芒硝以及污油回收和废酸、粉煤灰综合利用等方面也取得了进展,使许多污染物变成了有用资源。

水是人类宝贵的资源。城镇与工矿企业从地表河流取水并将废水排入河流,接着,又成为该河下游用户的供水水源。过去,这种废水经过河流的稀释与自然净化,通常已可满足使用要求。但近年来,由于人口和工业的增长,用水量增大,对河流的污染越来越严重,因此对废水在排放前必须进行处理,才能保持河流的水质。由于水资源的不足,人们积极开展水的回用和再用的研究,在工艺上研究所谓零排放工艺。

本书介绍了利用煤灰、锅炉烟道气以及锅炉燃料下脚——褐煤粉作工业废水处理材料,并把废水处理、锅炉烟道气

除尘、脱二氧化硫、脱氮氧化物工艺同生产工艺结合在一起，使之相互作用达到废水净化再用，烟道气达到允许排放标准。内容包括技术一般原理、应用实例和必要的设计参数。该书可供工厂及设计等有关部门专业人员使用。

希望读者把本书作为整体去读，以便能意识到各工序间的内在联系。以本书为参考时，要读完全书，而不要只读有关章节或一段一句。

本书在编写中得到刘冬梅同志的大力协助，在此表示感谢。

由于作者水平所限，书中难免有缺点错误，敬请批评指正。

席炳炬

1988年11月

目 录

第一章 概 论	(1)
第一节 煤灰、锅炉烟道气, 褐煤的理化性质	(1)
第二节 废水间的互凝	(4)
第三节 废水净化再用	(4)
第二章 煤灰在废水处理中的作用	(7)
第一节 煤灰脱色	(7)
第二节 煤灰去除 COD	(10)
第三节 煤灰能够提高废水 pH 值	(10)
第三章 锅炉烟道气与废水互相作用及净化	(13)
第一节 概述	(13)
第二节 废水净化锅炉烟道气	(16)
第三节 锅炉烟道气净化废水	(17)
第四章 褐煤在净化废水、废气中的作用	(20)
第一节 方法叙述	(20)
第二节 褐煤对溶液 pH 值的适应范围	(23)
第三节 褐煤处理混合废水的效果	(24)
第四节 褐煤对不同种类污染物的去除效果	(25)
第五节 褐煤吸附硫化氢	(29)
第五章 煤灰、烟尘、褐煤的溶出物对净化水质量的影响和补救方法	(30)
第一节 煤灰、烟尘、褐煤的溶出物对净化水质量的影响	(30)
第二节 净化水杂质对再用的影响	(33)
第三节 影响净化水质量的主要因素和处理方法	(35)

第六章	化纤织物染色废水净化回用实例	(38)
第一节	工艺流程	(38)
第二节	主要设备及构筑物	(40)
第三节	处理效果	(41)
第四节	净化水再用	(44)
第七章	粗纺毛织厂废水、锅炉烟道气综合处理应用 实例	(45)
第一节	工艺流程	(45)
第二节	主要构筑物及设备	(49)
第三节	处理效果	(53)
第八章	煤灰、锅炉烟道气、褐煤处理制革废水	(53)
第一节	模拟生产实验	(57)
第二节	制革废水处理工程	(65)
第九章	运行监测、净化水质事故处理以及垢的 清除	(72)
第一节	水质监测和净化水质事故的排除	(73)
第二节	输水设备及管道中垢的清除	(74)
第十章	展望	(79)
附 录		(81)
参考资料		(101)

第一章 概 论

以废治废与废水净化再用是通过一条组合工艺来实现。作者在处理纺织工业废水中,采用下列工艺路线,格网去除较大的固体物→混合互凝沉淀→废水冲锅炉灰→煤灰吸附→升流砂滤→洗涤锅炉烟道气(烟道气、废水互相作用)→烟尘吸附→褐煤粉离子交换与吸附→热软化→沉淀→混凝→沉淀→砂滤→微滤→沉淀→再用。

全流程除热软化投石灰和苏打以外,净化废水和烟道气均以废治废由煤灰、烟道气、褐煤粉(3 mm 以下不易投炉的筛漏),碳化废水以及废水间互凝来达到处理的目的。

第一节 煤灰、锅炉烟道气、 褐煤的理化性质

一、煤 灰

煤灰是一种人工熔岩,孔隙发育,表面具有较多的大小孔隙,废水中的某些污染物质被大小孔隙的表面吸附,达到去除的目的。其次,煤灰除含有氧化硅、氧化铝、氧化铁、氧化钙、氧化镁和氧化钾及氧化钠以外,还含有 10~30% 的残碳,这些残碳虽在炉膛里没有充分燃烧,但由于接触高温使煤发生变质,成为人工焦炭,具有一定活性和多孔隙的特点,它的

吸附能力高于燃烧充分的煤灰。所以国内外早已把煤灰当处理废水的材料来应用。

煤灰除具有上述特点之外，因含有少量的可溶性碱性物质，这些碱性物质可中和酸性废水，调节废水的 pH 值，在适宜的条件下又可起到混凝作用，使废水中的某些有机物絮凝，在煤灰过滤过程中被捕集，废水的化学耗氧量降低。

二、锅炉烟道气

锅炉烟道气含有二氧化碳、二氧化硫、硫化氢和氮氧化物等酸性气体。利用这些酸性气体来中和碱性废水，降低废水的 pH 值。同时烟道气还有破坏染料发色基，凝聚某些污染物的功能。除此之外，烟道气中含有颗粒大小不同的烟尘，特别是沸腾炉每立方米烟气含尘量高达 50~55 g，这些烟尘成分复杂既有有机物也有无机物，其中有些成分是很好的水处理材料。例如碳粒是一种活性煤，类似活性炭，孔隙多，表面积大，具有很好的吸附性；无机粉尘具有粘土的特性，有一定的助凝功能。

综上所述，锅炉烟道气不仅能够调节废水的 pH 值，还能够脱色，降低化学耗氧量，同时也能在氧的参加下降解无机物，是一种很有前途，并值得进一步研究和开发的以废治废的资源。

三、褐煤

褐煤是由高等植物经过成煤过程中复杂的生化和地质变化作用生成的，属腐殖煤类。因其表面为褐色，所以叫褐煤。它与泥炭的区别是不含有未分解的植物组织(糖类)和不具有新开采出的泥炭所特有的无定型状态。它与烟煤的不同之处

是含有腐殖酸,而在烟煤中腐殖酸已完全转变成更为复杂的中性腐殖质。

褐煤根据其表面特征分为:土状褐煤、暗褐煤和亮褐煤三种。除这三种之外,还有一种特殊形态的褐煤叫木褐煤。

1. 土状褐煤的断面与一般粘土相似,它是泥炭变成褐煤的最初产物,因此也称为年轻褐煤。因为它尚未变得致密,易碎成粉末,易沾污手指。有时在其中尚能发现植物某些族的组分,如木质素、纤维素等等。

2. 暗褐煤表面呈暗褐色,有一定的硬度,不易破碎。如将其打碎则碎成块状而不形成粉末。它是典型的褐煤,已不含有糖类,而所含的腐殖酸是褐煤中最多的,活性强,用做废水处理材料效果好。

3. 亮褐煤也称次褐煤,但含有腐殖酸,外观呈深褐色或黑色,有的较暗,有的带有丝绢状光泽,有的则如烟煤一样含有暗和亮的条带。

4. 木褐煤也称柴煤,有很明显的木质结构,用显微镜观察可清楚地看到完整的细胞组织。它除含有腐殖酸,腐殖质和沥青质之外,还含有木质素和纤维素等。

褐煤是天然离子交换和吸附剂的一种,因为它机械强度小,结构不均匀。不稳定,遇碱分解,水浸发生溶胀甚至胶溶,所以很少以天然状态应用。但是经过硫酸处理,进行缩聚反应和在结构中引入磺基和羧基,其结构发生变化,并在相当程度上提高了离子交换能力,增加了化学和机械稳定性。经过磺化,褐煤的交换能力可由1.53毫克当量/g提高到3.70毫克当量/g。因此,褐煤被做为制造活性炭和磺化煤的主要材料。

由于褐煤直接使用,在生产中存在上述问题,所以没能

推广应用。

但是我国褐煤资源丰富，是主要动力燃料之一，尤其沸腾炉多燃用褐煤，把褐煤处理废水与锅炉燃料结合起来，不易投炉的 3 mm 以下褐煤可作废水处理材料。

第二节 废水间的互凝

工业废水含有多种有机、无机化合物，性状有水溶液、不溶于水的液体、乳状体、悬浮固体等。治理这些废水常采用凝聚→氧化，凝聚→生化，凝聚→吸附等方法。而常规凝聚是在废水中调正适当 pH 值情况下加入定量的凝聚剂使之凝聚。这里提出的互凝是运用废水含有凝聚剂和促凝剂互相作用使废水中的污染物得到凝结。例如，制革厂浸酸液中的酸能被石灰的碱度中和。石灰液的碱性也引起可溶性铬盐的沉淀。植物鞣剂和浸水液中的溶解蛋白质会互相反应形成可用沉淀法除去淤渣；印染厂阳离子染料染色废水和阴离子染料及含阴离子性中间体或副产成分染料染色废水的互凝……。

不同工序产生的不同成分的废水间的反应性，可说是一种自然处理过程。但是一家工厂所产生的废水量不能形成完全平衡，大多数情况是有某种过量废水而缺少另一种废水，这就要在下道工序，采取补充措施来保证处理质量。

第三节 废水净化再用

废水净化再用不能改变工业水的用途，而只是改变其水的来源。工业用水均有其特殊的水质要求。废水净化再用是

把工厂的废水按照各工艺用水，通过处理达到所需的水质要求，再用于工艺。

水源的选择不仅要求考虑经济效益、同时还要考虑社会效益。只要净化水深处理的成本低于或相当于从厂外水源购买“新鲜”水，就可作为其水源。

碳化废水是粗纺毛织厂产生的四种废水之一。pH值在1.5~2.0之间，酸度1200~1500 mg/L，化学耗氧量101~121 mg/L。

用碳化废水浸泡废铝屑或电解铝渣以及铝土矿，制取的硫酸铝是一种良好的凝聚剂（见表1-1和表1-2）。

表 1-1 碳化水硫酸铝成分

取样 序号	浸泡时间 (h)	浸 泡 液			备 注
		pH值	酸 度 (毫克当量/L)	铝含量 (mg/L)	
1	4:30	3.85	1120	7244.33	碳化水 pH=1.70 酸度=1340 毫克当量/L COD=110 mg/L
2	5:30	4.10	1098	7706.47	
3	6:30	4.10	1160	8087.94	
4	7:30	3.80	1000	10769.00	
5	8:30	4.15	940	11014.04	
6	9:30	4.60	980	11261.02	
7	15:30	4.50	910	10955.90	
8	16:30	4.10	880	11604.24	
9	17:30	4.90	1040	11961.60	
10	18:30	4.60	840	12015.00	
11	20:30	4.70	780	12641.56	
12	21:30	4.60	880	12659.36	
13	22:30	4.00	820	12719.88	
14	24:30	3.90	780	11934.90	

表 1-2 碳化水硫酸铝去除COD效果

硫酸铝		COD 去除效果			去除1gCOD
含铝量 (mg/L)	投量 (%)	上清液COD 含量(mg/L)	去除值 (mg/L)	去除率 (%)	耗铝量(mg)
7244.30	1.65	855.2	2287.4	72.79	52.15
7706.47	1.55	1281.2	1861.4	59.23	64.17
8087.94	1.60	895.7	2246.9	71.50	57.61
10769.00	1.55	835.7	2306.9	73.40	72.38
11014.04	1.50	1000.8	2141.8	68.15	77.16
11261.02	1.30	951.5	2191.1	69.10	66.82
10955.90	1.50	1042.8	2099.8	66.82	78.29
11004.24	1.60	890.7	2251.9	71.66	82.48
11961.60	1.50	1055.8	2086.8	66.40	86.01
12015.00	1.55	1037.8	2104.8	66.98	88.51
12641.56	1.65	1025.3	2117.3	67.37	98.52
12659.36	1.60	948.4	2194.2	69.80	92.32
12719.88	1.70	757.8	2384.8	75.90	90.69
11934.90	1.30	1445.1	1697.5	54.01	91.42

废水是洗毛、染色混合水。pH 值 8.92, COD 3142.6 mg/L。洗毛、染色废水各 50% 混合。洗毛废水 pH 值 6.5, 染色废水 pH 值 6.5。

第二章 煤灰在废水处理中的作用

煤灰是废水处理常用吸附材料的一种,并早已被应用。它能够去除一般微生物难以分解的有机物。例如:对废水中的染料和COD都有显著的去除效果。

除此之外,还能调节废水pH值,提高碱度。煤灰含有20%左右的三氧化二铝和5%左右的三氧化二铁。铁、铝盐在适宜的条件下,一部分溶于废水,在锅炉烟道气与废水互相作用中成为自然凝聚剂,是这个组合工艺不可缺少的废水处理材料。

从图2-1可知,煤灰处理废水可与锅炉排灰结合,不需专门设施。具有工艺简单,适用面广,能够连续操作,控制方便等特点。

由于煤灰含有一定量的可燃物,做水处理材料之后,还可做内燃砖的配料,生产建材。这不仅能够节约烧砖用土和节约烧砖燃料,同时也解决了堆放煤灰占用土地和煤灰污染环境的问题。

第一节 煤灰脱色

国内外对含染料废水脱色方法进行了大量的研究。如絮凝法、吸附法、臭氧和电解法、氯气和次氯酸钠法等。这些方法对不同的染料废水都能取得一定的效果。但是由于染料废

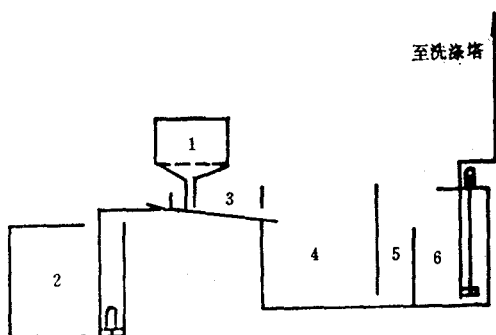


图 2-1 煤灰处理废水流程图

1-锅炉；2-废水池；3-冲灰沟；4-煤灰吸附池；
5-升流式过滤池；6-集水池

水类别复杂,疏水性、亲水性、阴离子、阳离子各种染料都混合在废水中。只使用一种方法很难获得理想的效果。

表 2-1 煤灰处理染色和洗毛混合废水的脱色
和COD去除效果

序号	废水COD (mg/L)	1 kg煤灰 去除COD (mg)	COD去除 效率(%)	废水染料 浓度 (mg/L)	1 kg 煤灰 去除染料量 (mg)	染料去除 效率%
1	614.89	731.86	20.55	3.91	6.41	28.31
2	639.43	266.06	7.41	3.16	4.94	26.31
3	466.57	659.27	24.24	2.76	5.98	37.16
4	622.15	743.13	14.21	5.39	15.32	33.85
5	87.12	282.07	36.22	2.54	10.16	44.78

这条组合工艺中的混合互凝、煤灰吸附、锅炉烟道气与废水互相作用、烟尘吸附、褐煤离子交换与吸附等工序,都有不同程度的脱色效果。而煤灰可占全流程脱色效率的 1/4~