

工业废水处理技术手册

〔美〕J. W. 帕特森 著

化学工业出版社



工业废水处理技术手册

[美] J. W. 帕特森 著

汪大翠 许之瑾 陈雪明 江春晓 译

汪大翠 校

化学工业出版社

(京)新登字039号

J. W. Patterson
Industrial Wastewater Treatment Technology
Second Edition
Butterworths 1985

工业废水处理技术手册

汪大翠 许之瑾 陈雪明 江春晓 译

汪大翠 校

责任编辑：陈 丽

封面设计：任 辉

化学工业出版社 出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号)

北京朝阳区东华印刷厂印刷

三河县通达厂装订

新华书店北京发行所经销

开本787×1092¹/₃₂ 印张 15¹/₂ 字数 357 千字

1993年11月第1版1993年11月北京第1次印刷

印 数 1—3630

ISBN 7-5025-1139-3/ TQ·662

定 价 11.25元

内 容 提 要

本书为〔美〕J·W·帕特森所著《废水处理技术》的第二版。本书从理论和实践两方面对二十四类（种）工业废水的处理技术作了详细的阐述。其显著特点为提供了大量工业规模处理装置的技术经济数据，具有极强的应用性。每章末均附有大量参考文献，有助于读者在该领域作纵深入了解。

本书适宜于大专院校环境类专业师生和设计院环境工程设计人员使用。对从事环境研究和管理的专业人员以及工厂有关工程技术人员，其也不失为一本有价值的参考书。

译 序

《废水处理技术》一书于1975年出版，本书为该书的第二版。作者J·W·帕特森为美国知名的工业废水处理及工业废弃物处置专家。现为伊利诺斯理工学院教授、环境工程系系主任，并兼任美国国家环保局资助的工业废物处理研究中心主任。

有关环境工程的教科书和专著大多数以介绍单元操作的形式依次阐述各种废水处理技术，其侧重点在理论上的分析和计算；而本书独特之处为以废水中的污染物为阐述对象，因此更侧重于工业废水处理的实用性。

本书共分二十四章，每章针对一类或一种物质。其覆盖面广，几乎涉及工业废水中所有的污染物。每章几乎都详细地介绍了该污染物的工业来源、典型废水浓度、可采用的处理技术、各技术间的比较、各种处理装置的投资费和运行费以及费用比较等。每章结束时都有一段简要的总结并附有大量参考文献。本书另一特点是提供了较为系统的工业应用处理数据及经济分析。由于本书在原书基础上增补了大量内容，并有较为系统和完整的各类数据，因此翻译此书时定名为《工业废水处理技术手册》。

本书由浙江大学的许之瑾、陈雪明、江春晓及汪大掣承担翻译工作。许之瑾译第十三、十四、十五、十七、廿二和廿四章，陈雪明译第五、六、七、十、十一和十二章，江春晓译第八、九、十六、廿一和廿三章，汪大掣翻译序言及第一、二、

三、十八、十九和廿章。全书由汪大猷校阅。由于水平有限，时间仓促，肯定有错误和不妥之处，恳请读者批评指正。

本书著者 J·W·帕特森对他的译著能在拥有十多亿人口的中国出版感到由衷的高兴。在这里我代表全体译者对他给予的合作和支持表示最衷心的感谢。原天津大学教师罗滨（现在伊利诺斯理工学院环工系就读）也做了不少工作，并翻译了本书第四章，在此一并表示谢意。

汪大猷 于浙江大学求是园

序 言

《废水处理技术》一书1975年正式出版，并已多次印刷。我发现从事这本书出版的每个人，包括我的发行者，都对这本书如此稳定的需求量感到惊讶。这种需求是令人兴奋的，它反映了这本书对环境工程专业的重要性。

自从《废水处理技术》第一版发行以来，在工业废水污染控制方面增补信息的一个重要团体已经形成。本第二版的部分准备工作是着手收集与减少废水污染的现代工业应用有关的最新资料。另外，未包含在第一版中的许多工业污染物已引起环境界的严重关切。这样，这次修正版的第二个目的是介绍一些针对这些新增加污染物的处理技术。为达到后一目的，本版增加了四章内容。

有关铝的工业污染源及处理技术已增加了一章。铝盐在饮用水的净化方面已应用多年，但最新信息表明铝可能会产生慢性毒性效应。有机氮和氨氮以及亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的工业来源及控制技术方面也增加了两章。增加的第四章节为114种主要有机染物的工业来源及处理技术。这些有机有毒物质只是最近才规定必须对它们进行处理。除了这些增加的章节外，第一版的原有章节也已更新并增加了新的内容。

1975年，工业界面临的局面是离联邦法要求的必须在全美执行废水污染控制标准（被称为“普及最实用处理技术”计划）的最后期限（1977年）还有两年。虽然那个期限已经过去，但工业界现在又面临一系列废水污染控制的新任务。这包

括到1984年需要执行一项要求更高的废水污染控制标准，该项目被称作“经济可行的最有效技术（BATEA）”计划以及以BATEA为基础的进入城市污水系统前非直接排放工业废水的“预处理达标”计划。这些未来目标的完成将取决于处理技术的有效性、与之相联系的投资费及运行费、以及影响这些技术处理性能的设计和操作因素。

本书为《废水处理技术》的第二版，共包括二十四章。每章专门针对一种特定物质或一类污染物。本书在篇幅上几乎为第一版的两倍，所引用的文献数量也比第一版多一倍以上。

本书总的目的与第一版序言中所叙述的一致：

1. 分析污染物的来源及有代表性的废水浓度。

2. 介绍有效处理技术的有关问题：

a) 每种技术的操作机理及它的局限性；

b) 工业规模处理系统或中试系统（如果无有效的工业应用数据）已达到的处理水平；

c) 每种技术的经济性，包括投资费、操作费和维修费的比较。

3. 简要地总结主要的处理技术及可达到的污染物出水浓度。和以前一样，除了例子中的中试和实验室小试数据有助于推测工业规模系统的处理行为外，我主要依靠对工业规模处理装置报道的信息。

环境工程领域的文献有时候有点令人捉摸不定，在不同处理方法的有效性和经济性评价方面，存在着含糊甚至相互矛盾的信息。文献中凡出现这种情况，本人总尽力给予注释。但我也表明自己的意见和理由，说明两种对立的观点中哪一种更为可信。

我把这本书的第一版只献给了那些为建立环境工程科技文

献基础作出贡献的污染控制专家和科学家，但这次我已作出选择，将这本书新版本献给一位特殊的老人，那就是我的祖母——W·C·拉恩夫人。她在1984年7月13日庆祝了她的94岁生日。从她的历史眼光看，我们的专业无疑还处于摇篮时期。

J·W·帕特森

目 录

第一章	铝	1
第二章	砷	11
第三章	钡	26
第四章	镉	38
第五章	六价铬	54
第六章	三价铬	80
第七章	铜	95
第八章	氟化物	122
第九章	氟化物	145
第十章	铁	165
第十一章	铅	186
第十二章	锰	204
第十三章	汞	215
第十四章	镍	228
第十五章	有机氮和氨氮	247
第十六章	硝酸盐氮和亚硝酸盐氮	273
第十七章	油和脂	286
第十八章	有毒有机物	317
第十九章	pH 控制	391
第二十章	酚	402
第二十一章	硒	426
第二十二章	银	435
第二十三章	总溶解固体	446
第二十四章	锌	468

第一章 铝

铝为两性金属（图1-1），因此铝在较高及较低 pH 值下均易溶于水。铝的水化学很独特，具有 +3 价氧化态 (Al^{3+}) 的特点，但在水溶液中铝以一系列带正电荷或负电荷的复合氢氧化铝形式存在，包括以铝为核心的聚合铝。然而在中性 pH 值范围内，铝几乎不溶，据报道在 $pH = 5-6$ 时，其溶解度最小^[1]。常用水中的铝浓度不构成对人类的危害。在实际应用中，铝盐常作为其他工业污染物的水处理剂（混凝剂），并已在化学混凝处理饮用水方面有悠久和成功的历史。在较高或较低 pH 值下，含铝废水的酸性或碱性状态往往掩盖了铝具有毒性的潜在危险。土壤中高铝含量已引起对植物毒性的忧虑，这已被用来评估能否在煤及其他矿产开采时造成铝污染的土地上重新生长植物。

工业污染源

含铝废水主要来源于铝矾土制铝业以及一些工业加工过程，如从铝锭生产铝部件或在其他工序（如金属板印刷）前的铝件清洗和蚀刻（一般使用氢氟酸）。在铝制品生产过程中，用酸或碱除去表面氧化铝时会产生含铝废水。氢氟酸蚀刻是一种常见的导致铝污染清洗废水的生产过程。但人们更关注该废水中的氟含量。而不是铝含量，因为铝通常被用来处理含氟废水（见第九章）。

为防护和装饰的目的，铝部件一般都要进行表面处理。铝

的表面是通过阳极极化进行处理的。阳极极化过程使铝及其合金的表面生成一层氧化膜。该操作过程中会产生含铝及其他金属污染物的电镀槽废液及漂洗废水。为使氧化膜色彩斑斓，废水中还可能含有染料。铝部件的使用目前正迅速推广，因此，阳极极化废水的污染控制日趋重要。

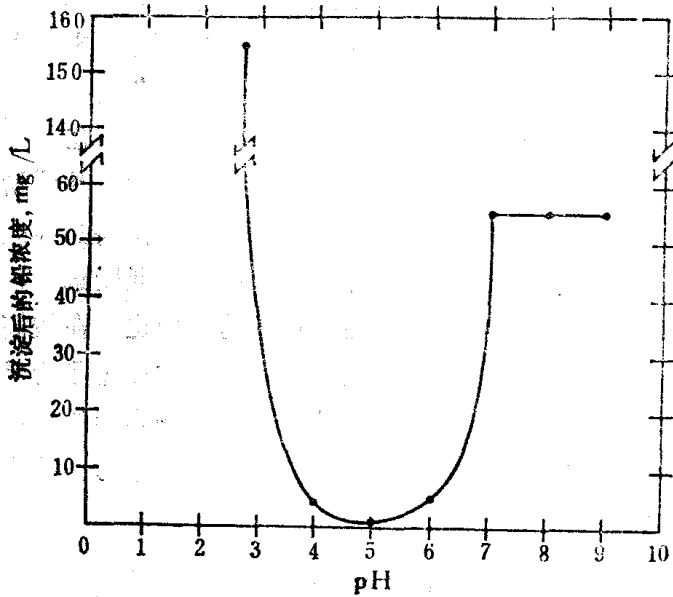


图 1-1 pH值对阳极极化废水处理的影响^[1]

由于传统上铝不被认为是一种污染物，因此在废水排放标准中铝浓度是没有限制的。已报道铝纸、铝盘、铝箔碾压过程排出的含油废水中的铝浓度为185mg/L^[2]。锻造铝件过程中酸碱处理清洗水中的平均铝浓度为183mg/L。pH的变化范围为8.6—12^[3]。pH值为2.5的某铁丝处理工厂的废水中仅含铝0.5mg/L^[4]。某铝件生产厂废水中的铝含量被报告为22.5mg/L^[5]，而一家汽车汽化器镀铬生产线清洗废水含铝量为4—

13mg/L^[6]。另有报道,一种灰铁铸造废水含铝 16—110mg/L,平均值为60.3mg/L。铝成型废水也有较高的铝含量,对该类64个工业装置的调查表明废水中的平均铝含量为 1,283mg/L^[8]。铝蚀刻槽和阳极极化槽废液含有高浓度的铝^[9]。酸性煤矿排

表 1-1 已报道的各种工业废水的铝含量

工业源	浓度 mg/L	参考文献	工业源	浓度 mg/L	参考文献
铝箔生产废水	185	2	铝件成型废水	1,283	8
锻造废水	183	3	阳极极化槽废液	7,500	9
铁丝破碎清洗水	0.5	4	铝蚀刻废液	43,380	9
		6	酸性煤矿排水	0.5—18	10
灰铁铸造废水	16—110	7		7.6(平均)	
	60.3(平均)		酸性洗煤滤液	370	11

表 1-2 铝矿石破碎工厂废水的组成及浓度^[12]

组 成 ^①	工 厂 A		工 厂 B	
	平均	范围	平均	范围
总残留物	464	407—540	358	356—361
可滤去残留物	420	332—487	214	193—236
非滤去残留物	44	16—75	144	125—163
总 铝	9.8 ^②	0.8—22	14.5 ^③	7.8—26
氟化物	145	—	107	93—116
pH	—	3.6—3.9	—	2.9—3.2

① 除pH外,其他均为mg/L。

② 微粒占64%。

③ 微粒占81%。

表 1-3 铝蚀刻及阳极极化
废水的水质〔1〕

组 成 ^①	范 围
pH	2.0—12.0 ^②
总悬浮固体	100—11,000
总溶解性固体	1,500—3,500
总 铝	30—2,500
总六价铝	0.2—30
总三价铝	1.0—400
总 铜	0.2—2.0

① 除pH外，其他单位均为mg/L。

② 阳极极化槽废液为典型酸性，蚀刻槽废液为典型碱性。

水也含有铝，有项研究报道了废水中铝含量范围为0.5—18mg/L，平均值为7.6mg/L〔10〕。一种酸性洗煤废水滤沥液中含铝370mg/L〔11〕。表1-1简列了已报道的各种工业废水中的铝含量。表1-2列出了有代表性的破碎工厂废水的组成及浓度。表1-3为铝蚀刻及阳极极化废水的水质〔1〕。

处理技术

除铝处理技术一般通过调节pH值局限在化学沉淀的范围内。用铝作为化学药剂处理饮用水时，除铝技术已较好地得到应用。氢氧化铝沉淀时，其典型特征是产生白色、絮状、难以沉降及脱水的固态物。过程控制的直接目的是减少需要处置的最终污泥体积。

在很多含铝废水中，虽然铝是主要组分，但其他金属污染物也可能出现并与铝同时沉淀。因此，铝的沉淀变为影响总固体去除效率的主要因素。

虽然有关铝的水解和沉淀已被广泛地研究，尤其在饮用水的混凝处理方面，但在沉淀处理最佳pH值方面尚未最后确定。有位研究者和他的合作者〔1〕已报道了在pH = 5时铝的溶解度最小。但其他一些受pH影响的性能，如污泥的沉降性、输送性等，可能比溶解度更为重要。表1-4比较了含铝废水石灰沉淀

的两项研究结果。在一项研究中^[13]通过添加石灰将废水调至不同的pH值，然后测定沉降后上清液中的铝含量，在pH = 8.8时获得最佳结果。在第二项研究中^[11]，先添加石灰进行反应，然后进行过滤。滤清液中最低铝浓度的pH值范围为6.5—8.1。该项研究还指出，当铝的最低溶解度在pH = 6.5获得时，沉淀的最佳沉降发生在pH = 9.0。为了在接近最低溶解度的pH值下获得较好的除铝效果，扩展澄清和过滤的操作范围是必要的。在对某汽车水箱生产废水进行石灰处理的中试评估中，Knapp和Paulson报告了采用重力过滤可使上清液出水的平均铝浓度从0.5mg/L（范围0.1—1.3mg/L）下降至0.3mg/L^[14]。这些数据似乎与仅通过石灰沉淀和沉降便可获得含铝0.2mg/L出水的说法^[8]相悖。

表 1-4 含铝溶液在石灰沉淀处理后的溶解度

上清液, mg/L ^[13]			滤清液, mg/L ^[11]		
最初浓度	pH值	残留浓度	最初浓度	pH值	残留浓度
97	3.9	97	370	2.3	370
	5.9	78		5.8	0.46
	7.2	9		6.5	<0.10
	8.8	4		8.1	<0.10
	10.0	73		10.2	1.1

Olver等^[1]根据氢氧化铝的溶解性、沉降性及污泥脱水性讨论了其化学形态的重要性。他们指出氢氧化铝沉淀既能以无定形又能以晶体形存在。依据沉淀去除的难易及污泥体积的大小，总希望获得晶体形态的氢氧化铝沉淀。在对阳极极化废水处理能力的研究中（见表1-3），氢氧化铝的沉淀过程被认为

受以下因素影响：溶液最初和最终pH值、温度、反应时间、铝离子初始浓度、反应混合程度以及废水中存在的其他组分^[1]。报道的最佳处理pH值范围为4.5—5.5。形成较好氢氧化物沉淀的最佳反应时间约为1小时。在该处理研究中发现，瞬时变化的pH值会形成难以沉淀和浓稠的无定形胶体。一般说，较高的初始浓度所生成的晶体形氢氧化物具有较好的沉降性能。

以上这些设计参数已被应用于一家工厂对阳极极化废水的处理，其流量为40,000—45,000gal/d（每日两班），投资范围为200,000—250,000\$（1978年）。相当于投资费用为4.44—6.25\$/gal·d。该投资包括污泥浓缩、加压过滤脱水及过程自动控制装置的费用在内^[1]。

Saunders等人^[9]也研究了处理工况对浓缩的蚀刻及阳极极化液沉淀性能的影响。他们报道了温度对沉降速度没有影响。但在80℃下，发现pH值有明显的影响。与Olver等人^[1]报告的结果相反，他们观察到pH=5.5时沉降速度较低，而pH=8.5时，沉降速度较高。这些结果与表1-4的数据一致。污泥脱水性能及滤饼质量在较高pH值下也较好^[9]。

在含铝废水沉淀处理应用方面可借鉴的实例目前还相当有限。铝通常在pH=6—7范围内被沉淀，此范围接近于氢氧化铝最低溶解度的pH值。实际应用中选择的pH值须防止产生偏酸性的排水（pH<6），或者说避免在排放前还需进一步调整pH值。在近中性的pH值下，残留溶解铝低于0.1mg/L的处理水平是有可能达到的。生成的氢氧化铝可通过沉降或过滤而被分离，经常进行过滤操作，因为绝大多数含铝污泥的沉降性能较差。

Osantowski和Ruppersberger^[7]报告了灰铁铸造废水中试

处理研究的结果。处理流程包括石灰中和至 $\text{pH} = 7.0$ 、澄清和双滤料过滤。进水 pH 值变化范围为 $5.7\text{--}6.8$ 。进水铝浓度为 $16.2\text{--}110\text{mg/L}$ ，平均值为 60.3mg/L 。澄清后出水的铝含量平均为 2.5mg/L ，过滤后出水含铝 2.4mg/L 。该类处理系统的费用预算见表 1-5。

表 1-5 铸造废水沉淀处理的费用预算〔7〕

费用分类	操作单元	废水处理规模, $\times 10^6\text{gal/d}$		
		0.1	0.5	2.5
投资费 千美元	中和/澄清	269	377	834
	过 滤	114	221	736
	总 计	383	598	1,570
投资费 \$/gal·d	中和/澄清	2.69	0.75	0.33
	过 滤	1.14	0.44	0.29
	总 计	3.83	1.19	0.62
运行费 千美元	中和/澄清	60	108	313
	过 滤	26	33	51
	总 计	86	141	364
运行费 \$/kgal	中和/澄清	1.64	0.59	0.24
	过 滤	0.71	0.18	0.06
运行费 \$/kgal	总 计	2.35	0.77	0.40

沉淀处理的缺点包括有可能由于未调节最佳 pH 值或络合物的存在而不能有效地形成沉淀物以及生成难以沉降的微粒。其优点为装置相当简单且易于操作。与其他方法相比,沉淀处理的费用较低。颗粒滤料过滤处理的投资费用列于表 1-6 中。由于该操作中滤料并不被破坏,所以颗粒滤料可被回收〔16〕。

一家铝加工厂使用超滤后续反渗透的方法处理了辗压工序产生的含油废水〔2〕。该原水中含铝 185mg/L ,含油(己烷萃取