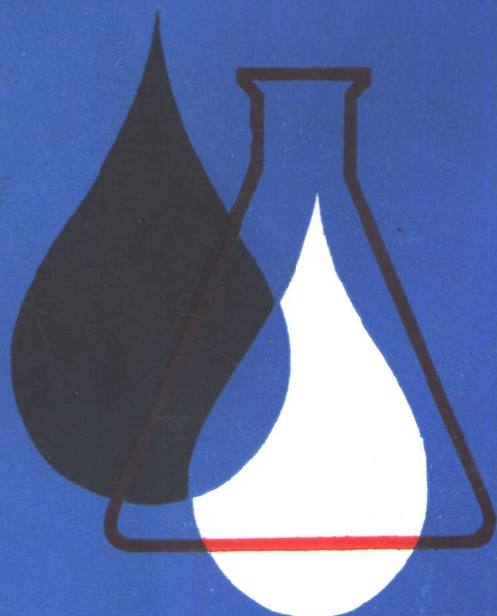


乌锡康 金青萍



有机水污染治理技术

华东化工学院出版社

X 783.3

W-882

有机水污染治理技术

乌锡康 金青萍 编

华东化工学院出版社

731446

内 容 提 要

本书在介绍有机废水的一般处理方法后,着重分章介绍含烃、卤烃、醇与醚、醛与酮、酸与酯、酚与醌、酰胺与腈、硝基、亚硝基化合物与胺、有机硫化物、杂环化合物、有机元素及金属化合物、水溶性高分子化合物及精细化工产品的废水的物化、化学及生化处理法以及综合利用方法。涉及化合物 1000 余个,并附有参考文献3000篇。

本书可供有机化工及与有机化工有关的从事环境保护工作的科技工作者以及大专院校有机化工专业及环境工程专业的师生阅读参考。

责任编辑 沈瑞祥

责任校对 金慧娟

有机水污染治理技术

Youji Shuiwuran Zhili Jishu

乌锡康 金青萍 编

华东化工学院出版社出版

(上海梅陇路130号)

新华书店上海发行所发行

上海崇明晨光印刷厂印刷

开本787×1092 1/16 印张23.5 字数572千字

1989年4月第1版 1989年4月第1次印刷

印数1-3000册

ISBN 7-5628-0016-2/TQ·4 定价4.65元

序

自从50年代石油化工大规模发展以来,水体中的有机污染物对人类健康的危害日益加剧。近年来某些疾病(如恶性肿瘤等)的发病率几乎与化学工业的发展同步增加,因此有机水污染的治理技术已成为国内外科技工作者的一个重要课题。

对有机水污染的治理技术的研究,特别是研究一些有毒有害的人工合成的生化难降解物质的处理技术在50年代已逐步开始,60年代以后就取得了较大的成功。这些研究成果无疑对我国解决有机水污染问题具有现实的意义。为此,作者收集了近20年来研究有机水污染治理技术的有关国内外文献3000篇左右,将1000余个有机化合物按化合物类型作系统,介绍各类有机化合物从废水中去除的技术,希望对从事有机水污染防治的工作者,特别是有机化工工业的环境保护工作者能起到一定的参考作用。

由于涉及的有机化合物的数目及种类较多,而本书的篇幅有限,因此作者在编写过程中,尽量做到叙述从简,以使在有限的篇幅中容纳尽可能多的信息量,而对于需要作进一步了解的读者,可以从每章后所附的参考文献中找到更为详尽的资料。

本书中有关物理化学及化学处理部分由乌锡康编写,生化处理部分由金青萍编写。由于水平有限,漏误之处在所难免,尚请读者予以指正。

乌锡康 金青萍

ABF 76/04

目 录

1. 有机污染物处理技术总述	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 工业废水水质指标及排放标准	(3)
1.3 废水处理的原则	(7)
1.4 废水的物化处理法	(8)
1.5 废水的化学处理法	(14)
1.6 废水的生化处理法	(16)
2. 烃的去除技术	(22)
2.1 概述	(22)
2.2 含烃或含油废水的物化处理法	(22)
2.3 含烃或含油废水的化学处理法	(49)
2.4 含烃或含油废水的生化处理法	(52)
2.5 含多环芳烃废水的处理法	(56)
3. 卤烃的去除技术	(75)
3.1 概述	(75)
3.2 含多氯联苯(PCB)废水的处理法	(76)
3.3 含有机氯杀虫剂废水的处理法	(78)
3.4 含工业卤烃废水的处理法	(84)
4. 醇及醚的去除技术	(94)
4.1 概述	(94)
4.2 含醇废水的物化处理法	(95)
4.3 含醇废水的化学处理法	(98)
4.4 含醇废水的生化处理法	(100)
4.5 含醚废水的物化处理法	(104)
4.6 含醚废水的化学处理法	(107)
4.7 含醚废水的生化处理法	(109)
5. 醛及酮的去除技术	(119)
5.1 概述	(119)
5.2 含醛、酚废水的处理法	(119)
5.3 含甲醛(不含酚)废水的处理法	(124)
5.4 含醛(不包括甲醛)废水的处理法	(129)
5.5 含酮废水的处理法	(133)
5.6 含糖废水的处理法	(135)

6. 酸及酯的去除技术	(143)
6.1 概述	(143)
6.2 含酸废水的处理法	(143)
6.3 含酯废水的处理法	(157)
7. 酚及醛的去除技术	(168)
7.1 概述	(168)
7.2 含酚废水的综合利用	(168)
7.3 含酚废水的物化处理法	(169)
7.4 含酚及含醛废水的化学处理法	(181)
7.5 含酚及含醛废水的生化处理法	(190)
8. 酰胺或腈的去除技术	(214)
8.1 概述	(214)
8.2 含酰胺废水的处理法	(214)
8.3 含腈废水的处理法	(221)
9. 硝基、亚硝基化合物及胺的去除技术	(232)
9.1 概述	(232)
9.2 含硝基化合物、亚硝基化合物、硝酸及亚硝酸酯化合物废水的处理法	(233)
9.3 含胺废水的处理法	(239)
10. 有机硫化合物的去除技术	(262)
10.1 概述.....	(262)
10.2 含磺酸盐或硫酸盐废水的处理法.....	(263)
10.3 含硫醇或硫醚废水的处理法.....	(274)
10.4 含硫脲废水的处理法.....	(275)
10.5 含黄原酸盐及其它含硫化合物废水的处理法.....	(276)
11. 杂环化合物的去除技术	(283)
11.1 概述.....	(283)
11.2 含吡啶及其衍生物废水的处理法.....	(283)
11.3 含三聚氰酸及其衍生物废水的处理法.....	(284)
11.4 含三聚氰胺及其衍生物废水的处理法.....	(285)
11.5 含氯代三聚氰酸废水的处理法.....	(286)
11.6 含三聚氰氯及其衍生物废水的处理法.....	(286)
11.7 含其它杂环化合物废水的处理法.....	(286)
12. 有机元素及金属化合物的去除技术	(291)
12.1 概述.....	(291)
12.2 含有机磷化合物废水的处理法.....	(291)
12.3 含有机汞化合物废水的处理法.....	(294)
12.4 含有机铅化合物废水的处理法.....	(296)
12.5 含其它有机金属或元素化合物废水的处理法.....	(297)

13. 水溶性高分子聚合物的去除技术	(301)
13.1 含聚乙烯醇废水的处理法	(301)
13.2 含羧甲基纤维素废水的处理法	(308)
13.3 含淀粉废水的处理法	(309)
13.4 含木质素废水的处理法	(312)
13.5 含果胶废水的处理法	(313)
13.6 含其它高聚物废水的处理法	(314)
14. 精细化工产品废水的处理技术	(322)
14.1 概述	(322)
14.2 含医药产品废水的处理技术	(322)
14.3 含染料产品废水的处理技术	(325)
附录	(344)
附录 A 工业中常见有机化合物的一些有关参数	(344)
附录 B 本书有关微生物名称一览表	(365)

1 有机污染物处理技术总述

1.1 概述

自从人类发展煤焦油加工工业及石油化工工业以后,许多新型的工业有机物如塑料、人造橡胶、合成纤维、医药、染料、农药等给人类的文明带来了新的光彩,但与此平行的是有机物对环境的污染也日益加剧,对人类健康带来了严重的威胁,治理水体中的有机物的对策和技术已成为世界各国科学家和工程师所研究的重点之一。本章将介绍废水中有机污染物质的一般去除方法。

有机化合物污染主要发生于应用或生产过程中。长期使用生化难降解的六六六、滴滴涕等有机氯农药造成在土壤、水域中残余浓度的增加,以及通过食物链影响人类及其它动物如鸟类、鱼类的生存及健康就是前者的一个典型例子。而在目前工厂的生产过程中,包括有机物的生产,以及使用有机物为原料或助剂生产其它工业产品的过程中所排放出来的废水,对环境造成的污染及对人类健康造成的威胁更为严重。

从工厂中出来的废水来源较多,一般可分:

(1) 生产废水。系由生产过程中生成的废水。这类废水一般污染物含量较多,有时还有毒性,对水体污染影响较大。

(2) 洗涤废水。如产品精制洗涤水、间歇反应时反应设备的洗涤水。这部分废水也含有相当数量的污染物。

(3) 冷却水。如冷凝器出来的冷却水。这类废水只要设备没有渗漏,水质一般较好,应设法冷却后回用,不宜直接排放。直接排放一方面资源浪费,另外也会引起热污染。此外与其它废水混合,会增加废水体积,造成废水处理的困难。

(4) 雨水。一般雨水水质较好,但雨水易把地表的污染物带入下水道而造成污染。

(5) 跑冒滴漏及意外事故造成的污染,操作的失慎或设备的泄漏会造成原料、中间产物或产品的外溢而造成污染。

(6) 二次污染废水。在工厂中进行废水处理时可能产生的新的废水。

(7) 工厂内的生活污水。

这些废水在排放以前均需作必要的处理,以达到国家规定的排放标准。

工业废水在进入处理系统前,均要作必要的预处理,其中包括格栅、均化等处理,以保证后续处理的正常进行。工业废水的处理一般包括物化法,化学法及生化法三大类。属于物化法的有沉降、浮上、混凝、气浮、过滤、离心分离、吸附、吹脱、汽提、萃取、泡沫萃取、离子交换、膜技术等,属于化学法的有中和、沉淀、氧化、还原、消毒等;属于生化处理的有好氧氧化及厌氧消化二大类。

上述的分类仅是一个粗略的归类,实际上一种废水往往同时涉及上述二种或三种方法。我们在决定一种废水处理方案时,除考虑到这种水的水质,其中所含污染物的种类和含量外,还要考虑到废水的水量,可能提供的投资金额及设备场地等因素。同一种废水,

水量不同，处理场地不同，所选择的处理方法也可能不同。只有这样，才能以最低的处理费用处理更多的废水，达到更深的处理程度。

上述的分类是从分离污染物的原理来分的，如果以分离污染物的对象来说，我们也可将处理方法区分为：

- (1) 悬浮固体的去除法；
- (2) 浮油或乳化油的去除法；
- (3) 溶解性无机物的去除法；
- (4) 溶解性有机物的去除法；
- (5) 水中微生物的去除法。

表1-1表示不同污染物质可能采取的处理方法。

表 1-1 不同污染物可采用的处理方法

污 染 物 处理方法	悬 浮	乳 化 油	溶 解 性	溶 解 性 有 机 物		微 生 物
	固 体	或 浮 油	无 机 物	可 生 化	不 可 生 化	
过滤或粗粒化	✓	✓				
沉降或浮上	✓	✓				
微滤	✓	✓				
超滤	✓	✓				
电渗析			✓	✓	✓	
反渗透			✓	✓	✓	
汽提或吹脱			✓	✓	✓	
萃取		✓	✓	✓	✓	
吸附		✓	✓	✓	✓	
混凝	✓	✓				
中和或沉淀			✓	✓	✓	
离子交换			✓	✓	✓	
气浮	✓	✓				
氧化还原			✓	✓	✓	✓
消毒						✓
活性污泥法	✓	✓	✓	✓		
生物膜	✓	✓	✓	✓		
厌氧降解	✓	✓	✓	✓		

据上所述，我们可以知道一种污染物往往可以用不同的处理方法给予去除。有的方法去除率较低，处理后还留下一些残留量，但其处理费用较低，如混凝沉降等。反之有些方法处理效果较好，但其处理费用较高，如臭氧氧化、活性炭吸附等。此外，生化法处理废水，其费用较低，但其进水中如果含有毒物或污染物浓度过高，会影响其处理效率。因此

可以看出一种废水如果只用一种处理方法处理,其效果不一定最好,而几种方法综合处理才可得到取长补短的作用。如先用混凝沉降法去除大部分的污染物质,再用活性炭去除残余的污染物,则要比只用混凝沉降法处理效果好,而比只用活性炭处理费用低。这种方法的组合也叫流程设计,所以废水处理中常分为预处理、一级处理、二级处理或三级处理(或叫深度处理)几种,只有这样才能以最少的费用获得最大的处理效果。

1.2 工业废水水质指标及排放标准

水体因污染物的存在而被污染。工业废水中所含有的污染物种类较多。为了保护环境,就必须建立一套水质指标,以便对废水进行控制、管理和处理。工业废水的成分比较复杂,有的是以一种物质为主的污染,有的则系多种因素造成的。一般工业废水可用物理、化学及生理或生物三大类型污染因素来表示其污染程度。

1.2.1 水体污染的物理因素

1.2.1.1 总固体

废水的总固体含量是指温度在 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 以下经蒸发干燥而余下的所有残留物的总量。而一些在该温度下由于蒸发升华而散失的物质不包括在总固体的范围内。总固体又可分为悬浮性固体(SS)及可滤性固体,后者是指能通过过滤介质的孔径小于1微米的过滤器而言的固体,其中包括了胶体颗粒及可溶性固体二部分,而悬浮性固体则又可按其是否能在60分钟内在锥形瓶中沉降到底部而区分为可沉降及不可沉降的固体两大类。

作为物理污染因素,总固体中悬浮固体对环境的影响最大。悬浮性固体常伴随着有机物质一起在水中出现,并引起微生物孳长繁殖而使水质变坏。悬浮固体中的无机成分则常与开矿、采石或建筑行业一起产生。悬浮固体物质能够截阻光线,因而减少水生植物的光合作用;还会伤害鱼鳃,并在高浓度时使鱼类死亡,在河水底部覆盖较厚时,会妨碍鱼类的产卵及繁殖,此外还会造成河流的淤塞。

1.2.1.2 温度

工厂排出的废水,一般总要比常水的温度高。废水温度过高引起的污染称为热污染。热污染对环境的危害主要表现在导致水体溶解氧的降低,溶解氧过低时会导致河水的厌氧发酵而变质,并影响鱼类的生存。稍高的水温会影响某些鱼类的产卵繁殖过程。此外,高温还会增加有毒物质的扩散程度并加速水生生物对它的吸收,从而加大有毒物质的毒性。

1.2.1.3 颜色

水中的颜色有的来自水中的污染物,如印染工业废水,有的由于微生物活动的结果,如由厌氧菌引起的水质变黑变臭。

有颜色的废水,本身就表明水体中含有特定的污染物质,从感官上使人产生不愉快和戒备的心理。另外有色废水可以阻截光线的通行,从而影响水生生物的生长,以及抑制由日光催化分解有机质的自然净化能力。

1.2.2 水体污染的化学因素

1.2.2.1 物质的毒性

物质是否有毒是相对的,一般认为,一次口服半致死量 LD_{50} 小于1毫克/千克(体重)的

为剧毒物质，它会导致快速的死亡。小于 50 毫克/千克(体重)的为高毒物质，它会产生大的暂时性或永久性的伤害或威胁生命，其中包括诱变剂及致癌物质。小于 500 毫克/千克(体重)的为中毒物质，能产生轻的暂时性的或永久性的伤害(包括对人体无致命的过敏反应)，小于 5000 毫克/千克(体重)的称低毒物质，它会对人体产生容易恢复的轻微伤害，而大于 5000 毫克/千克(体重)时，仅在非常特殊的情况下或过大的剂量时才出现毒性反应。

此外也可按一次吸入量(半致死剂量) LC_{50} 大于 10000ppm 气体或一次半致死皮肤吸收量 LD_{50} 大于 28000 毫克/千克(体重)作为无毒的标准。

有毒物质对人类会产生较大的伤害，因此国家对这些废水的排放都有严格的要求。例如含汞废水要求汞或汞的化合物含量(以 Hg 计)不超过 0.05 毫克/升，苯胺类化合物不大于 3 毫克/升。

1.2.2.2 有机污染物的宏观指标

对于有毒的有机污染物，已有各类的排放标准，但有机化合物的数目甚多，不可能一一制定排放标准。因此除对毒性较大的有机化合物外，一般均可由有关的宏观指标来控制，常用的指标有下列四种：

(1) 总有机碳(TOC)。它是将少量的废水样品，注入高温燃烧炉中，在催化剂的存在下，有机物燃烧成二氧化碳，最后用红外分析仪予以测定，根据尾气中二氧化碳的量可以折算成每升废水中总有机碳的含量，间接地反映了废水受有机物污染的程度。在分析前应进行酸化及曝气的处理，以去除水中的二氧化碳及碳酸根，避免因无机碳存在而引起的误差。

(2) 总需氧量(TOD)。它的测定方法是，有机物及少量无机物在铂催化下，在燃烧炉中 900℃ 的高温下进行燃烧，使之成为稳定的最终产品，并测定其载气氮中氧的含量差，即可测出每燃烧一升废水中可氧化物质所需要氧的数量。本法测定迅速，所得结果与 COD 值有一定的关系。

(3) 化学需氧量(COD)。它是指一升废水中能被氧化的物质在被化学氧化剂氧化时，所需氧的相当量，以毫克/升作为单位。是目前用来测定废水中有机物含量的一种最常用的手段。常用的氧化剂为重铬酸钾，试验时在加热下进行，使用硫酸银作为催化剂，使氧化反应更为完全。使用重铬酸钾时，因氯离子(卤素离子)的存在会对测定废水的 COD 值产生较大的误差，可加入硫酸汞，使其与氯离子络合而消除误差。

除重铬酸钾外，亦可用高锰酸钾作为氧化剂来测定其 COD 值。由于高锰酸钾的氧化能力比重铬酸钾的氧化能力低，因此用高锰酸钾作为氧化剂时所得的 COD 值，常较重铬酸钾法所得的 COD 值为低。所以用高锰酸钾法测得的 COD 值有时又称耗氧量，以“OC”来表示。

由上可知，废水中有机物越多，其 COD 值也越高，相对环境说来危害也越大。废水中若存在还原性的无机物如亚硫酸钠、硫化钠、水合肼、硫酸亚铁等，都能消耗重铬酸钾而显示出 COD 值。

(4) 生化需氧量(BOD)。生化需氧量可以表征废水及地表水的污染程度，最常用的为五日生化需氧量，以 BOD_5 表示。它表示这种废水在微生物存在下进行生化降解五日内所需要的氧的当量。 BOD_5 值可以表达废水在自然界中由于微生物滋长而引起的环境污染程度，并可以作为该废水是否可用生化氧化来处理以及决定生化氧化装置大小及其处理效率

的根据。但测定 BOD_5 的方法也有一定的局限性，如需要一个高活性的驯化菌种来接种，对有毒液体必须预处理，只能测得生化可降解的有机物，测试的时间较长，作为生产控制常跟不上现场生产过程的需要。

由于COD值粗略表示水中所有有机物化学降解时的需氧量，而 BOD_5 值为水中可以生化氧化的有机体降解时的需氧量，因此COD与 BOD_5 的差值可以粗略表示废水中生化不可降解部分的有机物需氧量，而 BOD/COD 的比值可以大致表示废水的可生化降解特性，一般认为当污染物的 BOD_5/COD 大于0.2~0.3时，即为生化可降解物质，而大于0.5时为生化易降解物质。

1.2.2.3 无机污染物

(1) pH 值。pH 值对废水是一个重要的指标，适宜于生物生存的 pH 值范围往往是非常狭小的，并且也是很敏感的。废水的 pH 值如过高或过低，还会影响生化处理的进行，或使接纳水体发生变质。

酸性废水能够腐蚀排水管道及处理设备。如不经处理直接排放到水体中，还会对渔业生产带来危害，当pH值小于5时，就能使一般的鱼类死亡。

(2) 氮的化合物。水体中 NH_3-N 含量偏高时，会增加微生物的活动能力，从而加速接纳水体的变黑发臭。 NO_3^-N 在饮用水水含量偏高时，会对人体产生毒害，特别是对婴幼儿。

(3) 磷的化合物。磷的化合物对藻类及其它微生物也是非常重要的，过量的磷化合物(包括上述的氮化合物)会促进繁殖有害的藻类。废水中常见的磷的形式为正磷酸、多聚磷酸盐及有机磷酸盐等化合物。

(4) 硫化物。在水体中常含有硫酸盐，它在厌氧菌的作用下还原成硫化物及硫化氢，产生的硫化氢可能再被生物所氧化而生成硫酸，造成对水管的腐蚀，当硫化物浓度大于200毫克/升时，还会导致生化过程的失败。

(5) 其它有毒有害成分。一般认为铜、铅、铬、汞、砷、氟、氰等化合物对人体及水生生物均有一定的毒性，另外核工厂排出的降温水、核试验以及核动力舰船的失事会使水中存在放射性化合物，也是严重的污染因素。

1.2.2.4 气体

在水体中常含有溶解的空气，其中溶解氧浓度越高，表示水质越好。在一般的废水中，特别是腐化的水中常存在有硫化氢及甲烷气体。

1.2.3 水体污染的生理或生物因素

1.2.3.1 嗅气

生活污水中的嗅气往往是由于有机物质分解而产生。工业废水中所有的嗅气常是由于过程中产生或存在的嗅气物质或在废水处理过程中产生的嗅气物质所产生的。嗅气对人体的影响，除了心理因素以外，还会导致一些实质性的疾病。

1.2.3.2 微生物

水体中的生物污染因素中还有微生物，它包括原生动物、藻类、病毒及细菌等，其中尤以致病微生物以及易导致金属管道腐蚀的硫酸盐还原菌、铁细菌等应受到严格的控制。

1.2.4 废水的排放标准

在目前，环境保护已成为中国的一项基本国策，为了保证环境保护工作的顺利进行，政府已制定了“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”的方针。还明确规定，所有部门、企业和单位，所有城市，都必须制订规划，限期解决“三废”处理问题；新建和改造企业，要坚决执行主体工程及有关环境保护的治理工程同时设计、同时施工、同时投产运转的规定，这些都是我国环境保护的基本原则。

在水污染的防治上，我国政府也制订了一系列有关的控制标准。如工业“三废”排放试行标准、城市排水设计规范等。有关废水的排放标准见表 1-2 及表 1-3。

表 1-2 工业废水最高容许排放浓度*

序号	有害物质名称	最高容许排放浓度(毫克/升)
1	汞及其无机化合物	0.05 (按Hg计)
2	镉及其无机化合物	0.1 (按Cd计)
3	六价铬化合物	0.5 (按Cr ⁶⁺ 计)
4	砷及其无机化合物	0.5 (按As计)
5	铅及其无机化合物	1.0 (按Pb计)

• 摘自工业三废排放试行标准GB J4-73

表 1-3 工业废水最高容许排放浓度*

序号	有害物质或项目名称	最高容许排放浓度
1	pH值	6~9
2	悬浮物(水力排灰、洗煤水、水力冲渣、尾矿水)	500毫克/升
3	生化需氧量(5天, 20℃)	60毫克/升
4	化学耗氧量(重铬酸钾法)	100毫克/升**
5	硫化物	1毫克/升
6	挥发性酚	0.5毫克/升
7	氰化物(以游离氰根计)	0.5毫克/升
8	有机磷	0.5毫克/升
9	石油类	10毫克/升
10	铜及其化合物	1毫克/升
11	锌及其化合物	5毫克/升
12	氟的无机化合物	10毫克/升
13	硝基苯类	5毫克/升
14	苯胺类	3毫克/升

• 摘自工业三废排放试行标准 GB J4-73

• • 造纸、制革、脱脂棉小于300毫克/升。

1.3 废水处理的原则

废水必须经过处理，符合排放标准后排放才不致引起水体污染。据一些企业统计，造成污染的原因有70%为管理不善，20%是没有综合利用，其余的是由于缺乏环境保护措施。因此废水处理要贯彻以防为主，防治结合的原则。

1.3.1 全面规划、合理布局

为了合理解决污染问题，必须从整个城市或区域进行全面考虑。对工厂应实行有计划的布局 and 迁移，例如在城市的河流上游不宜建立有污染的新厂，一些大城市应建立卫星城。加强对乡镇企业的环境保护管理工作。此外在新建工业区或迁移工厂时，要注意总体安排，对其各厂的废水进行全面综合治理，除各厂厂内处理外，有可能还应设立总的废水处理站，以便有效地处理废水，降低处理费用。

1.3.2 改革工艺

废水是生产过程中产生的，因此改革生产工艺是消灭或减少废水危害的根本措施。通过工艺及设备的改革可以把废水消灭于生产过程之中，这样既可提高原辅材料利用率，又可减少处理费用。具体的办法大致有下列几种：

(1) 更换原辅材料。这是常用的方法，如用无毒或低毒的原料代替高毒或剧毒的原料。用生化易降解物质代替生化难降解物质等。例如染料工业中的 α -萘醌磺酸是还原染料的中间体，原来的生产工艺是以硫酸汞作为定位剂的，为了消灭汞害，改为先由萘醌制得硝基萘醌，再通过磺化反应制得，废水经回收其它有用物质以后，可供造纸工业进行综合利用。在棉纺织厂，可以用羧甲基纤维素代替淀粉，用硫酸代替醋酸，以降低废水中的BOD值。

减少废水的种类和数量，也可减轻废水处理系统的负担。如苯的磺化，若改用三氧化硫作为磺化剂，则废水中硫酸含量可降低。

(2) 改进操作方法。这种方法常用于生产过程中的后处理阶段，例如在有机合成工业中，一些反应产物最后常用水稀释法使其从反应有机溶剂中析出，所产生的母液，由于水量较大，其中有机溶剂(如甲醇、乙醇等水溶性溶剂)较难回收，带入废水流中造成污染。如果在稀释前，先用蒸馏法回收大部分溶剂，再用水稀释，则废水中有机物的含量可明显下降。在一些萃取过程中，如果操作不当造成分液不清或造成乳化，则在废水中也会夹带大量溶剂造成污染。

为了使所得的产品保证较好的质量，常需进行洗涤，洗涤操作得是否合理，对废水污染程度也有影响。例如纸浆洗涤，有分别洗涤及逆流洗涤，其间废水量相差很多。

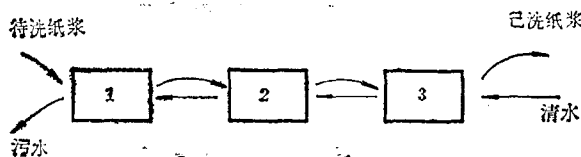


图 1-1 纸浆洗涤流程示意图

啤酒厂啤酒桶的洗涤也可用逆流法操作,此时废水中的污染物浓度高,水量少,也比较容易处理。

(3) 采用新工艺、新技术、新路线。首先可对生产工艺中配料比作一核实,应把污染较大、而又超过理论配比的原料降低,以增加废水的可处理性。

在化工生产中,有时采取了新的路线,不但可提高生产水平,也可以解决废水处理问题。例如以往抗结核病药物原料异烟酸,需由硫酸作电解液进行电解氧化所制得,过程中废水量大。现采用空气催化氧化新技术,在流化床中进行反应,污染问题也得到了解决。

1.3.3 回收利用和综合利用

化工生产中一些化学反应往往不能十分完全,产品的分离过程也不可能十分彻底,因此一些反应母液常含有一定数量的有用物质,这部分应加以回收利用或综合利用,这样可减少污染。例如酒精厂发酵液经预处理蒸馏取得乙醇后,所剩的废液一般较难处理。国外曾研究蒸馏残液经离心分去悬浮物后,上清液回用于发酵过程,水的回用率可高至85%。

工厂中的冷却水也应回收,经冷却后循环使用。

对那些无法循环使用或套用的废水,其中污染物有时还可进行回收和综合利用。有些回收的废物不能直接应用,则可进行化学加工。如用氯碱法生产环氧乙烷,产生的废液中可回收二氯乙烷及 β , β' -二氯二乙醚等。在综合利用时还应考虑利用他厂的废物作为本单位原料的可能性。例如某厂需要合成8-羟基喹啉的原料邻硝基酚,而香料厂生产邻硝基苯甲醚排出的废水中就含有大量的邻硝基酚,用200号溶剂油萃取回收,即可用来生产8-羟基喹啉。

1.3.4 淘汰不合理的产品

对于一些因产品本身而引起的污染,必要时应停止其生产和应用。早期的洗涤剂ABS不易生化降解,已被易生化降解的LAS洗涤剂所取代。六六六等农药已被禁止使用。含四乙铅的汽油在有些国家已被禁止使用,由无铅汽油所代替。为了防止水体的富营养化问题,含有磷酸盐的洗涤剂也逐步受到限制。

1.3.5 加强管理

企业管理也是防治污染的一个重要因素。如设备的跑、冒、滴、漏,不按操作规程办事造成生产事故,或产品报废等引起大量高浓度废水的产生,大扫除用大量水冲洗地面,造成废水量增加,浓度稀释。生活用水,冷却水与生产废水未做到废水的“清浊分流”,都会增加废水治理的困难。

对工厂比较集中的地方,还要加强各企业间的联系,进行综合处理以减轻废水处理的费用,提高处理效率,若有必要和可能,还可建立统一的废水处理站。

1.4 废水的物化处理法

1.4.1 均化

由于工厂中各股废水的水质、水量及排放时间不同,因此会造成混合废水的水质、水

量在一天 24 小时内作类似周期性的变化。但是废水处理的装备和流程都是以一定的水质和水量而设计的，偏离这个指标就会降低处理效率，或使运转发生困难。因此在废水进入处理系统前，都需要进行均化处理。

水量及水质的调节均化可以提高废水的可处理性，减少在生化处理过程中可能产生的冲击负荷，对微生物有毒物质可以得到稀释。又由于自身的相互作用，pH 值可以得到稳定，减少由于 pH 调节所需的酸碱量。在均化过程中还可伴生沉淀及氧化作用。对化学处理而言，药剂投加量的控制及反应更为可靠，这样操作费用较低，而处理能力及负荷则较高。

调节或均化的办法比较简单，一般可根据本单位的排水情况设一调节池。这个池可以用来调节水量，又可以用来调节水质，同时对酸碱性废水相互进行中和，短期排出的高温水还可利用来降温。

均化池的大小应根据水量大小、水质变化情况决定。一般说，均化池容量越大，其均化程度就越高，但占地及投资费用也越大，应根据具体情况决定。另外为了提高均化池的效率，也可在其中装有搅拌、曝气或水泵强制循环装置，以提高其处理效果。

1.4.2 沉降、浮上及混凝技术

对于水中含有易于沉降的固体，可用沉降法处理之。沉降可在沉降池中进行。对于一些固体颗粒较小、或是一些胶体溶液，难以或不能发生沉降的废水可以加入化学混凝剂，使其形成易于沉降的大颗粒而去除之。

沉淀池主要可分下列几种类型：

(1) 平流式。在这种沉淀池中，废水大致沿水平方向流动，水由矩形池子的一头流入，而从另一端排出，水经过池子的时候，水中的悬浮物质即沉于池底，并经排泥设备而去除。

(2) 辐流式。辐流式沉降池为一圆形池子，水由中心流向周边而排出，但偶有水从周边流入，由中心管排出。

(3) 竖流式。废水在圆形的沉淀池中由下向上流出，污泥由池底排出。这种沉淀池排泥方便，适用于处理中、小水流量的废水。

平流式沉淀池的优点是结构简单，效果稳定而良好，缺点是占地面积较大，需要特殊的排泥设备，一般用于处理中等水量。而在大水量时常采用辐流式。竖流式沉淀池的优点是排泥方便，便于管理，占地面积相对较小，但池子的深度大，施工较困难，主要用于水量较小时。

为了加强处理效果，也可将沉淀池装成斜板或斜管式。

对于水中的浮油则可采用类似沉淀池的隔油池，它的原理与沉淀池相似，只是浮油是从出口的上侧去除。这种池子性能稳定，但占地面积大是其缺点。

对于一些颗粒细小的固体或液滴常常不易沉降或浮上，这是由于颗粒受到双电层、表面活性剂等因素保护，使其不易聚集成大颗粒的原因。在这种情况下可利用混凝沉降的办法处理之。

无机混凝剂用得最多的是铝盐，如硫酸铝、聚合氯化铝等，其次是铁盐，如硫酸铁、氯化铁、氯化硫酸铁及聚合硫酸铁等，也可使用铁铝混合盐。在废水处理中，为了提高处

理效果，往往还使用有机絮凝剂。有机絮凝剂按其电性可区分为阴离子型、阳离子型、两性离子型及非离子型。其中非离子型絮凝剂用的历史最久，而近年来阳离子型絮凝剂发展得最快。

有机絮凝剂用得最广泛的是聚丙烯酰胺，它在粒子间有高度的架桥作用，因此絮凝性能良好，要比传统的无机混凝剂大几倍到几十倍。目前市场销售的有干粉或胶体二种，后者固体含量一般为8~10%。作为絮凝剂用的聚丙烯酰胺，其分子量希望在200万~300万以上，最好在500万左右。实际使用时一般先稀释成0.1%溶液。

在部分水解的聚丙烯酰胺中，有30%的酰胺基团被水解成羧酸基，从电性上说这类药剂属于阴离子型的，在有些场合下，其絮凝效果较未水解的非离子型聚丙烯酰胺为好。

由聚丙烯酰胺经与甲醛、二甲胺作用生成胺甲基化聚丙烯酰胺，是一种弱阳离子絮凝剂，若再用硫酸二甲酯季铵化，即为强阳离子絮凝剂，其去除油悬浮固体的性能更好。

如果将有机絮凝剂与无机混凝剂相互配合使用，则效果更佳。一般先分别溶解、分别加药。对处理粒径在50微米以下的微细颗粒一般先加无机混凝剂，然后再加有机絮凝剂。对处理50微米以上的颗粒时，可先加聚丙烯酰胺，再加无机混凝剂。如果二种药剂先行混合再行处理，在一般情况下，效果往往较差。用药剂处理含油废水可详见第二章的有关内容。

1.4.3 气浮法

气浮法的特点是向废水中通入大量微细气泡，使水中的微小固体颗粒及油珠与气泡相互粘附在一起，然后利用气泡与水有较大的比重差，而有效地将其去除。为了提高去除效果，也可在废水气浮处理前先加入化学凝聚剂使其成为较大的颗粒。在气浮过程中所释出气泡直径对处理效果颇有关系，气泡直径小的，处理效果较好。

根据水中气泡形成方法的不同，气浮法又可分压气浮（包括吸气压浮、射流气浮、扩散板曝气气浮及叶轮气浮）、溶气气浮（包括加压溶气气浮及溶气真空气浮）、化学气浮及电解气浮等，在实践中加压溶气气浮法用得最多。

溶气气浮法是利用空气在一定的压力下溶解于水中，然后在瞬间将其降压至常压，使水中的空气呈过饱和状态而析出。这种方法形成的气泡直径较小，其初粒径在80微米左右，因此效果较好。其流程如图1-2所示。

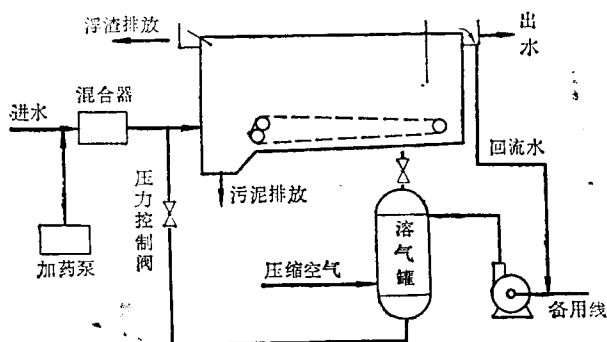


图 1-2 加压溶气气浮流程图