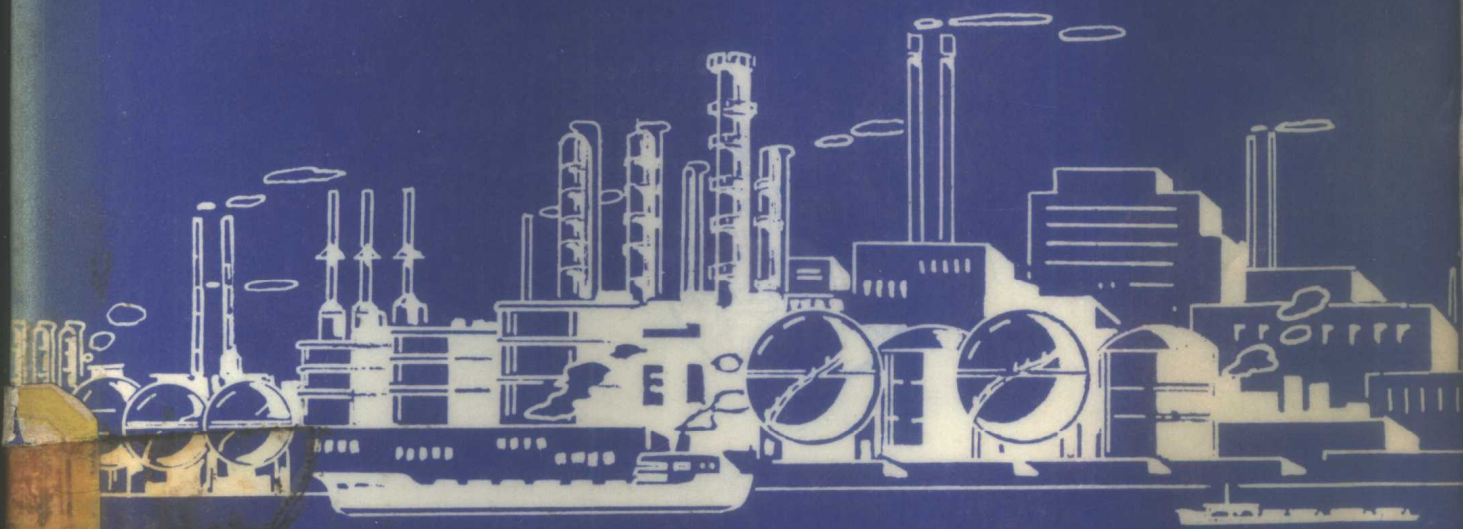


化工三废治理技术



一九八三年

666744

525
33913

化工三废治理技术

辽宁省石油化工技术情报总站主编

辽宁省环境科学学会
辽宁省化工学会
辽宁省石油化工技术情报总站

1983年·沈阳

用一
工艺
, 故
效果
动力
置
泥处
次公
条件
肥料
全
泥
心
到
油
可
印
送
校
以
行
得
和
液为
和其他
红
个

主

期

发展

理

— 42 —

前 言

为了加强学术和技术情报交流，应广大环保科技人员的迫切要求，由省石油化工技术情报总站、省化工学会、省环境科学学会共同组织省内有关企业、科研部门、高等院校的科技、教学人员、编写了《化工三废治理技术》一书，以供环保部门、科研、教学和管理等人员参考。

本书共分为五十四章，约七十万字。主要内容包括化工、炼油、冶金、轻工以及其他行业中有关三废治理的基础理论和治理技术。其中：废气治理部分，包括二氧化硫、氮氧化物、氯及氯化氢、氟及氟化物、硫化氢、光气、荒煤气、炭黑尾气、合成脂肪酸尾气等有害气体的治理；废水治理部分，包括含酚、氰、砷以及汞、铬、镉、铅等重金属有毒化合物废水和酸、碱、盐废水的治理；工业废水的综合治理部分，包括炼油、石油化工、焦化、冶炼、造气、染料、造纸和印染工业的废水治理；废渣的治理部分，包括汞渣、铬渣、砷泥以及活性污泥的治理等。

本书主要介绍了我省和国内有关废水治理方面的科研成果、生产技术实践经验和动态；同时，也注意搜集并介绍了国外技术的进展情况，是一部内容广泛、有一定实际参考意义的内部交流资料。

本书由辽宁省石油化工技术情报总站主编，由辽宁省环境科学学会、辽宁省化工学会、辽宁省石油化工技术情报总站出版。参加编辑工作的有：谭 诚、王渤洋、王良骥、徐克勋、周国云、张 泰、王志仁、周广礼、王 良、张维新、孙玉修、姚梦婵等同志。

在编辑过程中，承蒙石油化工老专家、省石油化工局高级工程师顾敬心同志、副总工程师朱立文同志，省石油化工设计院副院长、总工程师关崇实同志的热情关怀、并对本书的内容提出了宝贵的意见。此外，王学松、王文绍、付怀录、陈长权、侯纪蓉同志参与了部分稿件的审查和修改工作，在此表示衷心感谢。

由于我们水平有限，调查研究不够，错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

一九八二年十二月

序 言

(一)

随着工业生产的不断发展,环境污染问题日益引起人们的注意。特别是工业发达的地区,是产生环境污染的主要来源,如不采取有效措施,加强三废治理,势必对工农业的发展和人体健康造成严重影响和危害。

在资本主义国家,工业生产处于无政府状态,资本家为了追求最大的利润,不顾人民的死活,任意排放工业三废,使环境污染已成为社会公害。近一百年来,特别是近五十年来,由于三废污染发生的多起重大公害事件,不仅

严重为害人体健康,而且造成了成千上万人的死亡。

表1所列为近五十年来国外发生的一些典型公害事件,就完全说明了这个问题。

此外,由于环境污染对农业生产造成的经济损失,也是巨大的。据日本环境厅1972年公布,1970年,日本因大气与水质污染造成的经济损失达15,000亿日元,相当于每一日本人每年损失15,000日元。在美国,损失也很严重,仅大气污染造成的经济损失,其中包括损害农业、破

表1 近五十年国外的重大公害事件及其造成的危害

年 代	公害事件	造 成 的 危 害
1930	马斯河谷烟雾事件	1930年12月,比利时马斯河谷工业区,因硫铁矿冶炼厂、焦化厂、化肥厂等工厂排出的二氧化硫等有害气体和粉尘积蓄在大气中,造成几千人呼吸道发病咳嗽,约60人死亡。
1943	洛杉矶化学烟雾事件	从1943年以来,美国洛杉矶由于汽车排放的碳氢化合物积蓄在大气中,在太阳光的作用下,即产生光化学烟雾,使多数居民眼红、喉痛、咳嗽,严重时造成死亡。
1948	多诺拉事件	美国多诺拉镇由于炼钢厂、硫酸厂和炼锌厂等许多工厂排出的二氧化硫等有害气体和粉尘污染大气,造成6000多人患病(占全镇人口的43%),17人死亡。
1952~1962	伦敦烟雾事件	该年12月,因燃煤排放煤烟粉尘在浓雾中积蓄不散,四天内造成4000人死亡;1956、1957、1962年,又相继发生同类事件,共死亡约2000多人。
1953~1966	纽约毒雾事件	1953、1963、1966年,美国纽约发生三次毒雾事件,造成600多人死亡。
1955~1972	四日市事件	日本四日市因石油化学工业废气和燃烧重油产生的废气以及含重金属屑粉尘污染大气,使510多人患喘息病,63人死亡;同期大阪市患此病者近700人。据1972年日本统计,患此病者达6376人。
1955~1972	富山骨痛病事件	日本富山县,锌冶炼厂排出含镉废水,造成居民饮水食物中毒,患骨痛病,到1972年5月,患者达280多人。死亡34人。
1956~1972	水俣病事件	日本水俣湾沿岸地区,因石油化工厂排出含汞废水,造成居民饮水、食鱼中毒者达180多人,死亡50多人。

坏建筑、腐蚀材料以及降低大气能见度增加交通事故等方面的损失，每年约达100~150亿美元。苏联也不例外，由于水质污染所造成的渔业损失，每年就达20万吨，约合3.5亿卢布；每年随污水冲走的原材料价值数亿卢布；总计仅工业污水造成的经济损失，每年就达60亿卢布之多。近二十年来，尽管许多工业发达的资本主义国家迫于人民对环境污染的强烈反对，不得不采取措施，改进生产技术，加强三废治理，使环境污染得到了很大改善，但公害问题远没有彻底解决。在美国和日本，公害诉讼案件层出不穷，一年就达数万件之多。因此，保护环境，消除公害，已在某些国家引起广泛注意。

从国外发展的情况来看，目前，造成公害的主要部门是化工、冶炼和轻工等三大部门。其中特别是石油化工厂、炼油厂、钢铁厂、有色金属冶炼厂、造纸厂以及火力发电厂等六大企业，又是排放三废最多、污染环境最严重的重点企业，因而造成的公害事件，也大多是这些企业。在国外，随着工业生产的不断发展，对这些企业的排污问题，不得不采取措施，建立各种法规，进行严格控制，以消除三废危害。

(二)

建国三十多年来，我国工业建设也得到了迅速发展，特别是化学工业，从1950~1980年间，平均每年增长率达17.7%，高于全国工业平均增长水平。但是，在发展工业生产过程中，由于缺乏经验，对发展生产与保护环境的辩证关系认识不足，再加上设备陈旧，技术落后，使我国工业三废污染问题也严重存在。特别是化工、冶炼工业排放的大量三废，对城镇乡村、江河湖海、田园土壤，造成了不同程度的污染与危害。

1. 对大气的污染与危害

据调查，我国大气污染是比较严重的。其主要污染物有矿物烟尘、二氧化硫、氮氧化

物、氟及氟化物、氯及氯化氢，以及碳氢化合物等，其中尤以二氧化硫对大气的污染影响最大。从1977~1979年对全国40个大城市的调查结果来看，其中遭到中度污染的有22个，遭到严重污染的有18个。据测定，在采暖季节，某些城市大气中的飘尘和二氧化硫浓度，大大超过英国和日本。其中兰州是最严重的污染地区，大气中二氧化硫的浓度高达250毫克/标米³，大大超过国家标准。因此，人们称兰州为“染州”，1977年，由于整天黑烟滚滚毒雾茫茫，竟发生了与伦敦相似的烟雾事件，造成了一些人的不幸死亡。此外，沈阳大气中的二氧化硫含量（235毫克/标米³）也高于东京（74毫克/标米³）和伦敦（147毫克/标米³），仅低于兰州。

由于大气污染日益严重，致使支气管炎、哮喘、肺气肿以及肺癌的发病率也在日益增加。从全国范围来说，建国三十多年来，癌症死亡率增长1.45倍以上，在死因顺序中，由第九位上升至第二位。从省内来说，1979年，全省癌症死亡率达72人/10万人，其中肺癌就占30%左右。大气污染严重的工业区，都属于肺癌和支气管炎高发区，它比郊区和乡村高1.5~2倍。据介绍，内蒙某钢铁厂，由于含氟尾气的为害，使周围一百多平方公里内的百万居民健康受到了很大威胁。其中据三个生产队的抽查，患有明显氟中毒症的农民占人口总数的5.5%；此外，还造成八万头大牧畜死亡，几十万头大牧畜丧失役使能力，几万亩耕地被迫弃耕。其他如化肥厂的含氟尾气、烧碱厂的氯气以及染料、农药厂排放的有机污染物造成的危害、损失也有不少事例。

2. 对水质的污染与危害

水质的污染物，主要是酚、氰化合物、砷化物、以及汞、铬、镉、铅等重金属有毒化合物。据报道，全国每年排入水域中未经处理的工业污水就达7000多万吨，而且其中含有上述各种有毒物质。因此，对江河湖海和地下水源造成了较严重的污染。

据各地测定,在全国27条主要河流中,被严重污染的有15条,占50%以上。其中长江、黄河、淮河、珠江、松花江等流经工业城市的江段,都受到了严重的污染。特别是山西省的汾河,在太原段的含酚量高达0.467毫克/升,超过地下水标准46倍。因此,汾河变成了名符其实的“酚河”。松花江则受到汞的污染,在长达几百公里的河段,含汞量高达2.3~20微克/升,比日本水俣病首发地水中含汞量还高1.4~5倍。特别是美丽的滇池水系,含汞量超标竟达30倍。有人认为,黄浦江实际上成了上海最大的下水道,全市每天约有230万吨未经处理的废水排入江中。1978年,江水发臭发黑时间长达106天,比历史上江水黑臭最长时间58天几乎延长一倍。

此外,地下水也受到了污染。据全国对44个城市的调查,其中地下水受到污染的就有41个。其中尤以北京、西安、沈阳、太原、包头、锦州、吉林、长春等9个城市的污染最为严重,占20.5%;其次是上海、鞍山、石家庄、呼和浩特、武汉和南京等17个城市为中度污染,占38.6%,较轻微污染的城市占34.1%,未污染的只占6.8%。污染物以酚、氰、砷和含氮化合物为主,铬、汞、硫次之。

由于工业有害废物对水质的污染,也对工农业生产和人体健康产生了很大影响和威胁。据介绍,在五十年代,我国淡水鱼的捕捞量约达60万吨,现在减少了一半。除了围湖造田以外,其中水质污染也是一个重要原因。仅此一项,一年损失近亿元。湖北鸭儿湖的污染,就是一个典型例证。该湖位于湖北省东部,是鄂城县30万人民饮水、灌溉、养鱼的重要水域。五十年代,年产鲜鱼达100多万斤。葛店化工厂投产后,每天排入有毒农药废水几万吨,使六六六农药含量在湖水中高达4.9毫克/升,在泥底达1446.8毫克/公斤,在鱼体内高达15~30毫克/公斤。鸭儿湖变成了毒湖、废湖。由于鸭儿湖中含有大量硝基物以及有机磷农药,使居民中毒受害者达1634人次。此外,牲畜中毒受

害的也累累发生,其中猪中毒达396头,死亡152头;耕牛中毒达345头,死亡122头。

3. 对土壤的污染与危害

我国工业三废对土壤的污染也是比较严重的。它主要包括两个方面,一是废渣的堆积,二是污水引灌。

据报道,全国工业部门排出的废渣一年就达2亿多吨。在化工行业,除了大量的硫铁矿渣、电石废渣没有很好处理以外,还有铬渣、铁泥、汞泥、碱泥、硼泥等废物,也未得到很好处理。这些工业废渣,大都含有不少有害化学毒物,任其堆积,不加处理,不仅破坏环境美观,也侵占良田沃土,污染土壤。有的化工厂以废渣填河填海,不仅阻塞河道,淤积海湾,还对取水工程和水下设施造成影响或破坏。有些废渣中的有害物质,经水冲洗溶解,渗入地下,流入江河湖海,还会污染水体,破坏水生生态,其危害也是很大的。我省有的化工厂将含砷硫铁矿渣,大量倾入海湾以后,造成了对海湾的严重污染;有的化工厂将大量电石废渣排入草河后,使草河清水变成了白汤,迫使下游上千亩水田改作旱田,影响了粮食产量;有的铁合金厂几十万吨铬渣堆积如山,污染地下水45平方华里,直接威胁锦州市南山水源。沈阳市每年产生废渣曾达几百万吨,占地近万亩,毒害庄稼,一年赔款就达三十多万元。

其次,引用污水灌田,也是造成对土壤污染的因素之一。目前,在许多工业发达的城市,如上海、北京、沈阳、西安、石家庄、成都、以及保定等城市郊区,都在发展污灌。从灌区普查发现,沈阳张士屯、北京西郊、上海川沙以及西安市郊等灌区,采用污灌以后,都存在不同程度的污染。有的污灌区与清灌区相比,在土壤中含铜量高一倍,含锌量高5倍。有的污灌区稻田表土含铅量高达1943ppm,比当地对照区高63倍。此外,有的污灌区的铬含量比对照区高20倍。

由于土壤污染比较严重,有些污灌区的粮食、蔬菜中含有砷和镉、铅、汞等重金属有害

化合物。沈阳张士屯灌区，在稻米中的镉含量曾达2.6毫克/公斤，比日本的食用标准高5.5倍。因此，已引起严重注意。

(三)

人类生存有赖于环境，因而在发展生产过程中，必须保护和改善环境条件。这是关系到保护人体健康和为子孙后代造福的大事，是关系到工农联盟的大事，也是关系到我国建设物质文明和精神文明的大事。

鉴于我国工业发展引起的环境污染日益严重，党和国家对三废治理工作极为重视。1973年，国家计委召开了全国第一次环境保护会议，通过了《关于改善保护环境的若干规定》（试行草案）；1974年，国务院成立环境保护领导小组及其办公室，又颁布了《中华人民共和国工业三废排放试行标准》等法规。在“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”三十二字方针指引下，各地区、各工业部门以及工矿企业，发动群众，制订规划，在治理三废、消除污染方面做了一定工作，取得了一些成绩。但由于十年动乱和经济工作中“左”倾错误思想的影响，使国家制订的环保方针、政策和措施，并没有得到认真贯彻执行。因而，环境污染没有得到有效控制。1978年冬，党中央召开十一届三中全会，作出具有伟大历史意义的“把全党工作着重点转移到现代化建设上来”的决定以后，使我国社会主义建设走上了稳步发展的道路。因而，三废治理工作又得到了重视。1978年底，中共中央批转了国务院环境保护领导小组《关于环保工作汇报重点》，对进一步开展我国的环境保护工作作了重要指示。明确提出，环境保护是进行经济建设，实现四个现代化的一个重要组成部分，是非抓不可的一件大事，要在建设的同时解决环境污染问题。1979年3月，国务院环保领导小组在成都又召开了全国环保工作会议，认真学习贯彻了党中央的指示，总结了环保工作经验，提出了环境保护工作必须注意加强环境管理。因而对

促进工业三废治理工作，起了很大的作用。1979年9月，全国人大常委会通过并颁布了《中华人民共和国环境保护法（试行）》，把我国的环保工作推向了一个新阶段。

近几年来，各地区、各部门、各工矿企业，在党的三中全会精神指引下，认真贯彻国家环境保护法和中共中央对环境保护工作的指示，健全机构，制订规划，加强管理，发动科技人员，积极开展科学实验和加强环境监测工作，改革生产工艺，广泛开展综合利用，采取有效措施，狠抓重点城市、重点水域、重点工矿企业环境污染与三废治理工程建设，使我国环境保护工作取得了新的进展。

1. 狠抓重点城市环境污染治理取得进展
前已述及，我国城市污染问题已很严重。在全国现有的216个大、中城市中，列为国家环境保护重点的北京、上海、天津、沈阳、兰州、桂林、杭州、苏州等八个城市，经过几年来的多方努力，环境污染问题已得到了一定的控制或减轻。它们的共同特点是，一是抓消烟除尘，改善大气污染；二是抓水源污染的治理，改善水质，并且都已取得了成效。

北京市的水源地——官厅、密云水库，由于注意保护，其水质符合国家规定的饮用水水质标准。市区的锅炉，已有86%得到消烟除尘改造，加上采取节煤措施，因而，大大减少了城市烟尘和二氧化硫的排放量。

上海市自1977年以来，投资近二亿元，建设了一批废水和废气处理设施。其中，1980年新增废水处理能力15.5万吨/日，废水处理能力321米³/小时，废渣处理能力57.6万吨/年。市区降尘量有所下降，汞、镉、氰等重点污染物的排放基本得到控制。但黄浦江的严重污染，仍然是一个突出问题。上海市人民政府已成立专门机构，组织各方面的专家研究制订治理规划，决心解决这一问题。

天津市为了保护海河水质，采取下游作堤等措施，防止河水倒灌，同时封闭沿河排污口，使海河水中的氯化物，由最高500毫克/升

下降到200毫克/升以内,耗氧量已在5毫克/升以下,酚、氰、汞、砷等主要污染物,已控制在国家标准以内,河水水质合格率达到90~95%。1980年,全市工业和民用锅炉已有50%进行了消烟除尘的改造,使大气污染已有所改善。

沈阳市人民政府制订了《1980~1985年环境保护规划》,把大气污染物作为环保工作的重要目标,对全市污染进行综合防治。1980年,全市投资5000多万元,完成了三百多项污染治理项目,并采取窑炉消烟除尘改造、余热利用、联片供热等措施,使大气污染已得到初步控制,其中二氧化硫含量已趋向平缓。近年来,由于增加废水处理能力2100万吨/年,使沈阳市重要地下补给水源——浑河中的酚、氰污染物,已减轻5822吨。

兰州市经过近三年来的努力,已有71%的锅炉和43%的工业窑炉进行了消烟除尘改造。1980年,全市完成了235个治理项目,使大气质量已有较大改善,冬季大气中二氧化硫为0.152毫克/米³,比1975年下降75%,接近国家标准。飘尘1.41毫克/米³,仍高于国家标准,但比1977年下降42%。全市浓重烟雾已基本消除。

2. 狠抓重点水域污染治理取得进展

近年来,由于各地对水质污染防治工作十分重视,已经在治理方面取得了初步成效。

渤海、黄海是我国两个重要海域,自七十年代开始,由于沿海工业和海上运输业的发展,大量污染物排入,因而污染十分严重。为了治理渤海、黄海的污染,国家拨出大量专款进行治疗,先后完成了180余个治理项目。大港、胜利、锦州、天津等炼油厂,新建20多座污水处理装置,使各炼厂含油污水处理率达到70%左右。目前,渤海、黄海的石油和重金属污染已基本得到控制,渤海湾莱州港水质达到了地面水质卫生要求,并接近渔业水质标准,海水中重金属含量,除近岸局部海区海水含量略微超过渔业水质标准外,全海区的镉、铅、铬、铜等有害物质含量低于国家标准。

松花江及其支流,是吉林、黑龙江两者的重要水利资源。这些年来,由于水质受到严重污染,也加强了治理工作。到1980年底,两批限期治理的141个项目,已完成68项,投资8500万元,这对改善松花江水质将起很大作用。

黄河是我国第二大河流。通过近几年的监测工作,已基本摸清全水系的污染状况,完成了“黄河兰州段水源保护”、“黄河中上游水质污染的生物学评价”,以及“三门峡水库对环境生态影响”等调查研究工作,为综合治理黄河水系提供了科学依据。

此外,原来污染严重的鸭儿湖,经国务院决定进行重点治理以后,从1976年开始兴建的鸭儿湖污水治理工程,于1979年已经完成,它对解决鸭儿湖的污染发挥了较大作用。目前,鸭儿湖年产鲜鱼50万斤,达到国家食用标准。

3. 狠抓重点工业污染治理取得进展

近几年来,各地区、各部门对一些重点企业加强管理,采取限期治理等办法,对改善环境起了很大作用。

化学工业方面,吉林、兰州等大型化工企业,已建成环境保护装置400多项,不仅节约了资源,减轻了污染,而且每年为国家创造价值943万元。吉林化学工业公司为了处理该公司排放的大量污水,从1979年开始,兴建全国最大规模的污水处理工程。其中包括130里的污水管线,污水监测站、中和站、污泥焚烧、生活污水处理站等八项工程,每小时处理污水8000吨。它对解决吉林市区的污染起着很大作用。

兰州化学工业公司完成了硝酸尾气治理装置和火炬气回收工程,使硝酸尾气中氮氧化物排放量由每小时970公斤下降到160公斤,达到了国家排放标准;每小时排出的500公斤火炬气,用作锅炉燃料,使排出量大大减少,基本上解决了“黄龙”和“红龙”对兰州西固地区大气污染的危害。

大连化工厂通过对“三废”的普查摸底,加强环保工作,也取得了一定进展。其中荒煤气的治理,直硝尾气中氮氧化物的治理以及硫酸

尾气吸收净化等，都取得一定效果。

大连染料厂也是限期治理的严重污染单位之一。经过近几年的努力，该厂对染料及其有机中间体产生的大量硝基物、氨基物废水，以及光气尾气、苯酐尾气进行治理后，使三废治理得到了很大改善，成为环保先进单位。

炼油工业方面，已把环境保护纳入生产轨道。通过建设尾气回收利用和污水处理设施，每年回收原油几十万吨。湖南长岭炼油厂，过去也是污染严重的单位之一，通过建成我国第一套自行设计制造的每小时处理600吨炼油污水处理装置，使炼油污水已基本达到地面水标准。目前，该厂已成为全国炼油工业环境保护的好典型。

锦西石油五厂过去多次因为排污引起河流起火事件，近几年来，该厂狠抓治理工作，使全厂污水97.3%得到了治理；同时回收油污25000多吨，使污水中油的排放量减少到660吨，大大减轻了对河流和海湾的污染。

冶金工业方面，由于大力开展资源综合利用，使许多污染物变成了有用资源。仅有色金属、贵金属、稀有金属每年回收量就达5万多吨。有色冶炼厂每年利用高浓度二氧化硫烟气生产硫酸80多万吨，比1972年增加30多万吨。1980年高炉煤气利用率达到90%，焦炉煤气利用率达到96%。仅此两项，每年相当于节约标准煤一千多万吨。沈阳冶炼厂从1977~1980年，发动群众，治理三废，采取技术改造与综合治理相结合的办法，取得了良好成效。到1980年底，该厂铜冶炼高浓度二氧化硫废气，已能全部回收制酸，硫的利用率由36%提高到65%，二氧化硫排放量由7.4万吨下降到2万吨，工业废水排放量只有450吨，比原来10,000吨已减少95%，污水中重金属排放量由373吨/年减少到22吨/年，下降94%以上。由于该厂狠抓了三废治理，也促进了生产的发展。仅1978~1980年，该厂通过采取扩大冶炼烟气制酸、回收各种有价值的重金属、压缩排水量、节约能源等项措施，获得的利润，就达1600多万元，基本上收

回了1800万元环保投资。全厂生产总值三年中平均增长7.7%，利润平均增长30%，每年递增1000万元，主要技术经济指标全部达到或超过了历史最好水平。整个企业由沈阳市的环境污染老大难单位，变成了辽宁省、冶金部的环保先进单位。

轻工业方面，也是排放污染物比较严重的部门之一，近几年来，造纸行业积极开展烧碱回收，推广亚铵法、氨法和半化学浆新工艺；皮革行业推广少浴酶法脱毛鞣制新工艺；合成洗涤剂工业开展芒硝回收、废盐酸综合利用；电池行业推广无汞电池；电镀行业推广无氰电镀等，都取得了不少成果。1980年，全国造纸厂回收烧碱19万吨，比1973年增加6万吨。吉林造纸厂每年回收烧碱3万吨，利用纸浆废液生产十多种产品，共计一千多吨，价值1300多万元，从而减少了污染。

此外，电力工业扩大利用粉煤灰也取得了成效。据统计，全国烧煤的火力发电厂每年排灰量约达2600多万吨，但综合利用的煤灰渣很少，仅占9%。近年来，由于扩大利用途径，将粉煤灰除用于制砖瓦等建筑材料外，还用它配制生产400号少熟料粉煤灰水泥，路面承重层等，减轻了煤泥的污染。

总的来说，我国环境保护工作已取得了较大成绩，但这仅是初步的，与国外先进水平相比，差距还很大。特别是化工行业，除了少数引进的先进装置以外，一般设备陈旧，工艺落后，资源和能源利用率不高。因此，必须进一步努力，在已取得的成果基础上，加强三废治理工作，力争在不太长的时间内，基本控制和解决三废污染问题，为四化建设多作贡献。

为了配合这一工作发展的需要，加强技术情报和学术交流，我们组织编写了《化工三废治理技术》一书。可以预期，本书出版以后，将对我省及国内的三废治理工作起着一定的促进作用。

辽宁省石油化工技术情报总站

1982年12月

目 录

序 言	I—VI
-----------	------

第一编 基础理论部分

第 一 章 萃取法	1
第 二 章 吸附法	7
第 三 章 热处理法	15
第 四 章 汽提、吹脱法	23
第 五 章 重力分离法	29
第 六 章 反渗透法	36
第 七 章 超过滤法	44
第 八 章 电渗析法	50
第 九 章 混凝法	58
第 十 章 氧化还原法	68
第 十 一 章 中和法	75
第 十 二 章 离子交换法	84
第 十 三 章 焚烧法	93
第 十 四 章 生物处理法概述	103
第 十 五 章 好氧生物处理法	108
第 十 六 章 厌氧生物处理法	117

第二编 废气的治理

第 十 七 章 氯及氯化氢的治理	121
第 十 八 章 含氟废气的治理	126
第 十 九 章 硫氧化物的治理	135
第 二 十 章 氮氧化物的治理	147
第 二 十 一 章 光气的治理	153
第 二 十 二 章 一氧化碳的治理	159
第 二 十 三 章 硫化氢的治理	170
第 二 十 四 章 炭黑尾气的治理	174
第 二 十 五 章 合成脂肪酸尾气的治理	179
第 二 十 六 章 荒煤气的治理	185
第 二 十 七 章 含汞废气的治理	191

第三编 废水的治理

第二十八章	含酚废水的治理	196
第二十九章	含氰废水的治理	210
第三十章	含氟废水的治理	220
第三十一章	含有机氯化物废液的治理	229
第三十二章	含硝基物废水的治理	234
第三十三章	含硫污水的处理	244
第三十四章	含砷废水的治理	253
第三十五章	含汞污水的治理	263
第三十六章	含铬废水的治理	272
第三十七章	含镉废水的治理	281
第三十八章	铅铬黄废水的治理	285
第三十九章	含镍废水的治理	289
第四十章	含铜废水的治理	295
第四十一章	酸、碱、盐废水的治理	300

第四编 工业废水的综合治理

第四十二章	含油污水的治理	311
第四十三章	焦化工业污水的治理	320
第四十四章	染料工业污水的治理	332
第四十五章	造气污水的治理	337
第四十六章	冶炼工业废水的治理	348
第四十七章	造纸工业污水的治理	359
第四十八章	印染工业废水的治理	366
第四十九章	石油化工污水的治理	378
第五十章	污水的深度处理	386

第五编 废渣的治理

第五十一章	汞渣的治理	395
第五十二章	铬渣的处理和利用	403
第五十三章	硼泥的治理	409
第五十四章	污泥的处理与处置	415

第一编 基础理论部分

第一章 萃取法

杨 凤 林

在废水处理中,采用液-液萃取是一项重要的单元操作。此法是用与水不互溶,但能很好溶解污染物的萃取剂,使其与废水充分混合接触后,利用污染物在水和溶剂中的溶解度或分配比的不同,来达到分离、提取污染物和净化废水目的。

它一般包括三个工序:混合、分离和回收。

采用萃取法处理废水,一般适用于以下情况:

(1) 能形成共沸点的恒沸混合液,而不能用蒸馏、蒸发的方法分离的废水。

(2) 对热敏感的物质,在蒸发和蒸馏的高温条件下,易发生化学变化或易燃易爆的物质。

(3) 对沸点非常接近的,难以用蒸馏方法分离的废水。

(4) 对挥发度差的物质,用蒸发法需消耗大量热能或需用高真空蒸馏的废水,例如含醋酸、苯甲酸和多元酚的废水。

(5) 对某些成本高、处理复杂的化学方法。例如,对含铀和钒的洗矿水和含铜冶炼废水,可采用有机溶剂萃取、分离和回收。

对于同时可以采用其它方法处理的废水,应在工艺条件、所需设备、经济效益等方面,优于其它方法的情况下才能应用此法。

一、基本原理 (1)

(一) 分配定律

萃取属于液-液相传质过程。当废水与萃取剂混合接触后,溶质分子在两相界面上进行

着物质的传递过程。经过一定时间后,溶质在两液相中的浓度不再变化,即达到了平衡状态,这时溶质在两液相中的浓度服从分配定律,可用下式表示:

$$m = \frac{C_E}{C_R} \quad (1-1)$$

式中, C_E —平衡时,溶质在萃取剂中的浓度(毫克/升),

C_R —平衡时,溶质在废水中的浓度(毫克/升);

m —分配系数。

式(1-1)表明,在两种互不相溶的溶体组成的体系内,有某种物质溶解时,此物质将在两种溶液中进行分配,它在两种溶液中的浓度比为常数。

分配定律适用于:(1)溶质浓度不太高,即符合亨利定律的稀溶液;(2)温度、压力不变;(3)废水与萃取剂互不溶解;(4)溶质分子在废水及萃取剂中无分子缔合或无解离现象。否则分配系数不是严格常数,而随温度、浓度变化。

但是,在一定的浓度范围内和一定温度条件下, m 值的变化幅度有限,在实际操作中可取平均值。

当溶质分子不是以单分子形式,而是以缔合形式存在时,分配定律具有以下形式:

$$m' = \frac{C_E}{C_R^S} \quad (1-2)$$

式中, m' —溶质分子呈缔合形式时分配系数;

$S = m./n$, n 为废水中溶质分子的缔合数;

$m.$ 为萃取剂中溶质分子的缔合数。

由式(1-2)可知, m 值愈大或 n 值愈小, 对萃取愈有利。

当溶质在废水中解离, 而在萃取剂中不解离时, 例如, 苯甲酸在水溶液中部分解离, 而在有机溶剂中不发生解离, 此时的分配定律有如下形式:

$$m'' = \frac{C_E}{C_R} \cdot \frac{1}{1-\alpha} \quad (1-3)$$

式中: m'' —溶质在废水中呈解离状态时的分配系数;

α —溶质在废水中的解离度, 即分解为离子的分子数目和溶质分子总数的比值。

由式(1-3)可知, 解离度愈大, 对萃取愈不利。

上述公式只适用于萃取剂与废水互不相溶的二元两相物系。但很多萃取剂能或多或少地溶于废水, 而废水也能或多或少地溶入萃取剂。此时, 就形成三元两相物系; 萃取相由溶剂及溶解于其中的溶质和水组成, 萃余相由水及溶解于其中的溶质和溶剂组成。在这种情况下, 就必须根据三元物系三角形相平衡图计算各相的平衡浓度, 有关方法可参考专门书籍。

(二) 萃取过程的动力学

当萃取剂与废水充分接触后, 溶质由水相向有机相的扩散过程包括: (1) 溶质从水相主体向相界面扩散; (2) 穿过相界面; (3) 向溶剂的主体扩散, 如图1-1所示。一般萃取过程是在湍流状态下进行的, 在两液相的主体

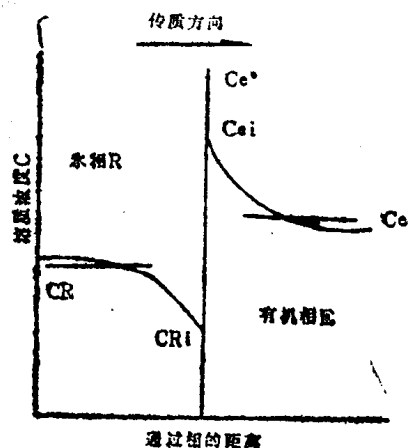


图1-1 相间传质的浓度梯度

呈涡流扩散, 可认为溶质在液相主体的浓度是均匀的。而靠近界面层流, 溶质呈分子扩散形式。 C_{Ri} 和 C_{Ei} 是相界面两测的浓度, 主要浓度降发生在相界面上。

液-液萃取的传质速率可用下式表示:

$$G = KF\Delta C \quad (1-4)$$

式中: G —单位时间内萃取的溶质量 (公斤/小时);

K —总传质系数 (米/小时);

F —两相接触面积 (米²);

ΔC —溶质浓度差推动力 (公斤/米³)。

由上式可知, 提高萃取传质速率的途径有:

(1) 增大两相接触面积 (F): 此法通常是使一相成细滴状不断地分散到另一相中去。对于界面张力不太大的物系, 仅依靠重度差推动液相通过筛板或填料, 即可获得适当的分散度。对于界面张力较大的物系, 可在设备内加入外界能量—喷雾、搅拌、脉冲等方式达到分散的目的。但是, 不论在那种情况下, 都要防止因分散过度而出现乳化现象。

(2) 增大传质系数 (K): 传质系数 K 的大小取决于两相间的传质方式。从扩散机理看, 扩散有分子扩散和涡流扩散, 前者速度较慢, 后者较快。当加入外界能量时, 由于强化了液相间的湍流状态, 就能增大传质系数, 当溶液内含有表面活性物质和某些固体杂质时, 相界面上增添了阻力层, 会显著降低传质系数, 应设法预先除去。

(3) 增大传质推动力 ΔC : 在萃取剂和相比确定的条件下, 增大传质推动力的主要措施是采用逆流操作, 使两相逆向流动, 进行接触传质。同时, 因两液相进行逆流流动时, 浓度差 ΔC 在相界面达到最大值, 所以应保证液相间有湍动面。

其次, 还应设法减少液流的轴向返混现象。

二、萃取剂的选择^[1]

萃取剂的选择是萃取操作中的关键问题。选择时, 主要应考虑以下几个方面:

1. 萃取能力要大:

萃取能力的主要指标是萃取率,即溶质萃入有机相的总量与原溶液中溶质总量的百分比,通常以E表示:

$$\begin{aligned} E &= \frac{C_E V_E}{C_E V_E + C_R V_R} \times 100\% \\ &= \frac{C_E / C_R}{C_E / C_R + V_R / V_E} \times 100\% \\ &= \frac{m}{m + V_R / V_E} \times 100 \quad (1-5) \end{aligned}$$

式中: V_R 和 V_E 表示水相及有机相的体积。

2. 分离效果要好:

分离效果是指萃取相和萃余相的分离程度。一般希望两者能够迅速而又完全地分离开来。决定分离效果的因素有:

(1) 比重: 溶剂与废水的重度差愈大, 分离愈迅速, 所需分离设备就愈小。

(2) 界面张力: 溶剂与废水的界面力大时, 不易形成稳定的乳化层, 有利于分离操作的进行。但界面张力过大, 难以形成细小的液滴, 不利于传质的进行。另一方面, 界面张力过小, 易形成稳定的乳化层。所以应全盘考虑, 合理选择。

(3) 粘度: 溶液的粘度小, 有利于分离进行, 同时也有利于传质和传热过程, 而且在流体输送, 搅拌等所需动力也小。

3. 溶质要易于回收:

溶剂的回收方法是决定萃取法经济成本的重要条件。回收方法完善, 溶剂得率高, 损失少, 而且回收产品质量好, 纯度高。回收的方法应根据萃取液的物理和化学性质及经济效果等, 确定其回收方法。

4. 其它方面:

- (1) 容易制备, 来源易得, 价格便宜。
- (2) 闪点要高, 燃爆要难, 稳定性要好。
- (3) 凝固点要低, 蒸汽压要小, 便于贮存和室温操作, 同时, 还可减少气化损失。

(4) 腐蚀性低, 毒性小, 安全可靠。

一般来说, 一种萃取剂难以全部满足上述

要求, 应根据欲处理废水的性质, 具体条件, 抓住主要矛盾, 因地制宜, 合理选用。

三、萃取工艺^{[1][2]}

液-液萃取与吸收和蒸馏相同, 均属传质操作。所采用的设备, 有筛板萃取塔、填料萃取塔、转盘萃取塔、脉冲萃取塔、混合沉降器、离心萃取机等。各种设备的具体结构已有专业书籍介绍。选用哪种设备必须通过设备选型和科学试验来决定。

萃取操作按两相接触方式, 可分为两大类: 分段接触式和连续接触式。

(一) 分段接触式

分段接触式的萃取由一系列混合沉降器组成, 混合器内装有搅拌, 使废水与萃取剂充分接触, 以强化传质过程。经过一定时间, 待溶质在两液相达到平衡后, 进入分离器, 依靠其重力差使萃取相与萃余相移入下一段混合器, 再加入萃取剂重复上述操作, 直到废水中溶质的浓度降到符合要求为止。所要求的萃取次数称萃取级数。

多级萃取有混流式和逆流式两种。选择萃取工艺条件时, 必须考虑如下三点: (1) 萃取级数; (2) 通过的流量; (3) 停留的时间。其计算方法如下。

1. 混流式多级萃取:

混流式多级萃取工艺流程如图1-2所示。

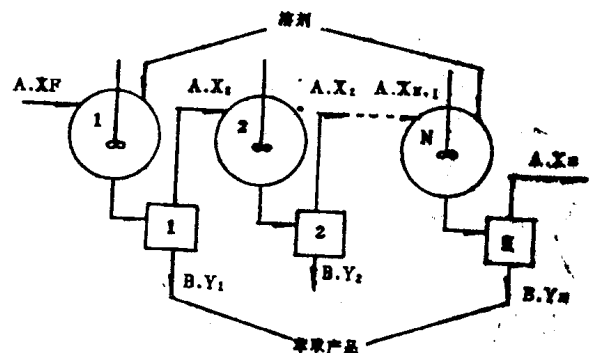


图1-2 混流式多级萃取示意图

进行一次萃取的物料衡算如下:

$$AX_F = AX_1 + BY_1 \quad (1-6)$$

式中: A—废水流量 (公斤/时);

X_F —废水的初浓度 (公斤溶质/公斤水相);

X_1 —萃取达平衡后, 溶质在萃余相中的浓度 (公斤溶质/公斤水相);

B—萃取剂用量 (公斤/时);

y_1 —萃取平衡后, 溶质在萃取相中的浓度 (公斤溶质/公斤有机相)。

根据液-液萃取平衡分配定律, $Y_1 = mX_1$ 并设 $S = B/A$ 为相比, 那么一次萃取后溶质在萃余相中的浓度为:

$$X_1 = X_F \frac{1}{1 + Sm_1} \quad (1-7)$$

为了保证萃取率不致因萃余相中溶质浓度降低而过低, 假定废水每次都用相同数量的溶剂萃取, 那么对萃余相进行二次三次或几次萃取时, 溶质在废水中的残余浓度为:

$$X_n = X_F \frac{1}{(1 + Sm)^n} \quad (1-8)$$

萃取级数为:

$$n = \frac{\log X_F - \log X_n}{\log(1 + Sm)} \quad (1-9)$$

经几次萃取后, 将废水浓度由 X_F 降至 X_n 所需的萃取剂总量为:

$$Bo = nB = -\frac{nA}{m} \left(n \sqrt{\frac{X_F}{X_n}} - 1 \right) \quad (1-10)$$

根据推理表明, 用同样多的萃取剂总量, 分批分次萃取比一次萃取效果好得多。

2. 逆流式多级萃取:

逆流式多级萃取工艺流程如图1-3所示。废水由第一级进入, 自前向后流动。而新鲜萃取剂由最后一级进入, 自后向前流动。经几次萃取后, 废水中溶质的浓度 X_n 为:

$$X_n = X_F \frac{Sm - 1}{(Sm)^n + 1 - 1} \quad (1-11)$$

所需的萃取级数为:

$$n = \frac{\log \left(\frac{X_F}{X_n} (Sm - 1) + 1 \right) - \log Sm}{\log Sm} \quad (1-12)$$

混合器的容积:

$$V = \frac{Q}{60} t \quad (1-13)$$

式中: V—混合器的容积 (升);

Q—液体的总流量 (升/时);

t—达到平衡时所需时间 (分)。

平衡时间通过实验测得。

分离器的容积通常是混合器的3~5倍。

混合器的操作可靠, 相比流量可在较大范围内变动, 两相能充分接触和分离, 每级效率很高, 接近相平衡。缺点是占地面积大, 设备和运转费用高, 操作麻烦。

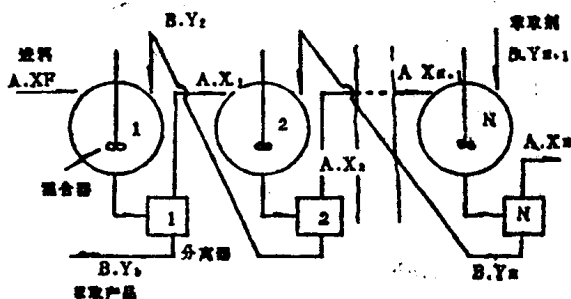


图1-3 逆流多级萃取

(二) 连续接触式

连续接触式萃取操作主要是在各种形式的塔设备中进行。废水 (重相) 由塔顶进入向下流动, 萃取剂 (轻相) 由塔底进入向上流动, 两相在塔内进行逆流接触。

对于连续逆流接触塔设备的选择, 关键是确定塔高和塔径。

四、萃取法在废水处理中的应用

(一) 含酚废水

用萃取法处理废水主要是用于含酚废水的处理, 目的在于回收苯酚同时净化废水。从废水中萃取酚的溶剂种类很多, 有芳烃、重苯、

酸、醚、酮、酯类等。工业上常用的萃取剂有煤油、汽柴油、重苯溶剂油、N—503+异丙苯、苯基化氧+异丙苯、粗苯、乙酰苯、醋酸丁酯、磷酸三甲苯酯、异丙基醚等，它们均有分配系数大，不易乳化，脱酚效率高等优点。表中有各种萃取剂的脱酚率可供参考。

表1-1 某些萃取剂的脱酚率^{〔3〕}

溶 剂	进 水 (毫克/升)	出 水 (毫克/升)	脱 酚 率 (%)
75%芳烃+25%烷烃	200	0.2	99.9
脂肪酯	4000	60	98.5
苯	—	—	90~95
轻循环油	<300	~30	90
轻油	~30000	~35	98.2~99
草黄油抽出物	—	—	95
磷酸三甲苯酯	3000	300~150	90~95

据文献报导^{〔4〕}，含硫废水中苯酚含量超过300ppm以上，可以用粗油或轻循环油萃取。

含硫废水用蒸汽汽提法脱除硫化氢和氨以后，用烷烃溶剂萃取酚和氰化物。萃取后的废水仍含少量的酚和氰化物，可在pH9~12，温度50℃条件下，加41%过氧化氢和37%醛溶液将其破坏。这样处理后的废水，可使酚浓度由.00ppm降至2ppm，氰化物由200ppm降至0.22ppm^{〔5〕}。

重庆有机化工厂用锐板混合器、苯类残油作萃取剂，在油水比1:1；温度50~60℃下，使苯酚脱除效率达85~93%^{〔6〕}。

上海高桥化工厂用振动筛板塔，N—503+异丙苯混合液〔N,N—二(1—甲基庚基)乙酰胺15%，异丙苯85%〕作萃取剂，在油水比为1~1.5:1；进水含酚量2~3%的条件下使处理后出水含酚量<100毫克/升；脱酚率达99.7%以上^{〔7〕}。

据文献报导^{〔8〕}，用异丙基醚（比重0.733）作溶剂处理含酚废水，挥发酚去除率为95~96%，不挥发酚为58.1~63.5%，硫化

氢为99.7%。

用支链脂肪醇，例如壬醇作萃取剂，在设备为充填拉西环的填料塔内和pH5~6条件下，处理废水，可回收99%的苯酚和噻吩^{〔9〕}。

用乙二醇二醋酸酯、苯基醋酸酯、烷基磷酸酯类、醚类、酮类，萃取含间甲酚、邻甲酚、邻苯二酚、间苯二酚的废水^{〔10〕}，也有较好的效果。

（二）有机酸废水

由于有机酸的沸点高，挥发性差，含有机酸的废水难以用蒸馏、蒸发法回收。所以用萃取法处理含有机酸废水，回收有机酸正在得到广泛地应用。

处理含醋酸、丙酸、丁酸等脂肪酸类废水的溶剂有芳烃、酮、醚、和酯类^{〔11~13〕}。例如，从废水中回收醋酸可以用醋酸乙酯作萃取剂，同时加苯作稀释剂，以增加选择性，减少萃取相的水量。

从废水中回收水杨酸和其它种类的羟基芳烃羧酸，可用甲基异丁基酮作萃取剂^{〔3〕}。在处理苯甲酸废水时，可以用甲苯或煤油作萃取剂^{〔14〕}。

（三）含重金属废水

用萃取法处理含重金属废水，近年来引起了国内外的普遍重视。

据文献介绍^{〔15〕}，含有二价汞离子的废水可以用脂肪族硫醇、苯硫酚或噻吩烷、烷基磷酸酯、长链烷醇等作萃取剂，用石油馏份做稀释剂，汞和有机相中的硫醇反应，而从有机相中萃取出来，溶剂可用盐酸再生回用。例如含24.4毫克/升汞的废水，用含0.1%十二烷硫醇溶剂处理，可从溶液中分离出99.9%的汞。

电解厂的含汞废水、萃取前先将胶体状态的汞用次氯酸盐氧化成 Hg^{2+} ，溶解的 Hg^{2+} 用有机溶剂萃取，汞含量可以从小于100ppm降低为0.01ppm^{〔16〕}。

另有资料介绍，含汞废水，可用车用润滑油作萃取剂，油水比1:100~200^{〔17〕}。

含有铜和钒的浸提液废水，可用含5~

30%高分子的季胺盐的煤油作萃取剂。此时铜及钒离子和季胺盐反应生成不溶于水的络合物或螯合物,从有机相中分离出来〔11〕。这个方法也可用于萃取含氰化锌的废水。季胺盐的溶剂可用氢氧化钠和次亚氯酸钠或碱性甲醛溶液处理,进行再生〔18〕。

含有铜和镍离子的废水,可以用含羟肟的煤油溶液萃取,萃取相可用硫酸溶液再萃取,分离出铜和镍〔19〕〔20〕。

含有铬、镉和锌的废水,可用25%胺化铝(Alamine)和二甲苯混合液为萃取剂,进行处理。油水比为1:100,萃取效率为99.5%,萃取剂用4克分子氢氧化钠溶液处理,再生〔21〕。

萃取法还可以和活性炭吸附法联合应用。从废水中回收重金属〔22〕。例如,含镍和钒等金属的废水,用活性炭吸附后,不经分离,加苯溶剂萃取。在苯有机相中含有吸附金属的活性炭,再按比例加稀硫酸、月桂酸硫酸盐,在处理温度60℃下,镍和钒被分离出来,镍和钒脱除率分别为91.7%和94.4%。

酸性硫酸盐矿的浸提液中含有铀,可用含三丁基磷酸酯和二-(2-乙基己基)磷酸的煤油混合液萃取,分离出铀〔14〕。

此外,萃取法还用于从制药废水中回收青霉素、维生素〔4〕;从锅炉、冷却水、盐析废水中脱盐淡化〔4〕〔11〕,含油废水中除油〔11〕,以及含其它各种有机物的废水的分离净化等等。

参 考 文 献

〔1〕 Robert E. Treybal "Liquid Extraciton. .

McGraw-Hill Book Company Inc (1963)

〔2〕 H. Sawistowski and W. Smith "Mass Transfer process Calculations", printed in Great Britain.

〔3〕 H. R. Joes "Environmental Control in the Organic and petrochemical Industries" printed in the United States 159—160 (1971)

〔4〕 P. A. Witt et al. "By-Product Recovery via Solvent Extraction" Chem. Eng. Progr. 67 (10), 90—4. (1971)

〔5〕 C. A. 83: 151,845 (1975); Japan Kokai 75.08,369 (1975)

〔6〕 卫全夫 "锐孔板混合器处理苯酚废水", 化工环保, No 2 24 (1980)

〔7〕 上海高桥化工厂 "N—503—异丙苯体系萃取法处理含酚废水" 化工环保, No 2, 43 (1980)

〔8〕 C. A. 59: 11,091 (1963)

〔9〕 C. A. 60: 15,586 (1964); Fr. 1,350,880 (1964)

〔10〕 C. A. 89: 168,402 (1978)

〔11〕 P. R. Kiezyk and D. Mackay "Waster Water Treatment by Solvent Extraction", Cana Joul. of Chem. Eng. 49 747—52 (1971)

〔12〕 W. V. Brown "Economics of recovering acetic acid" Chem. Eng. Progr. 59, No 10, 65 (1963)

〔13〕 C. A. 90 60,629 (1979)

〔14〕 Ind. Eng. Chem. 55 No 10, 70 (1959)

〔15〕 C. A. 88: 176,771 (1978); Belg 854,061 (1977)

〔16〕 C. A. 90: 126,911 (1979)

〔17〕 C. A. 86: 194,703 (1977); U.S.S.R. 551,262 (1977)

〔18〕 Sep. Sci. 10(4) 489—97 (1975); C. A. 83: 47,863 (1975)

〔19〕 C. A. 92: 168,550 (1980)

〔20〕 O. A. 89: 48,371 (1978)

〔21〕 C. A. 87: 156,528 (1977); C. A. 90, 91, 850 (1979)

〔22〕 C. A. 84: 65,027 (1976); Japan kokai 75.75,189 (1975)