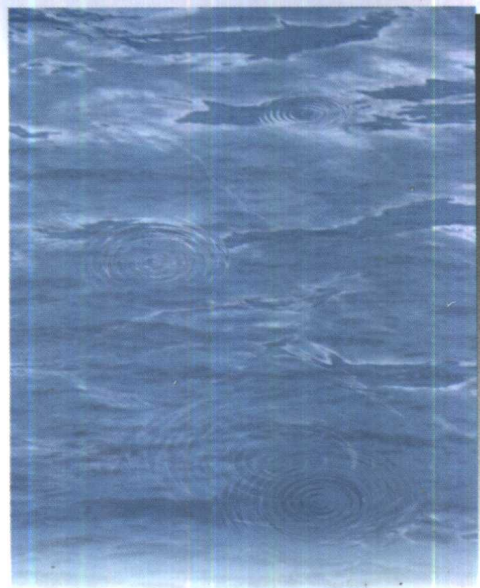


环境工程
实用技术丛书

HUANJIING GONGCHENG SHIYONG JISHU CONGSHU



工业废水处理与回收利用

李培红 张克峰 王永胜 严家适 编著



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心



环境工程实用技术丛书

工业废水处理与回收利用

李培红 张克峰 王永胜 严家适 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

环境工程实用技术丛书

工业废水处理与回收利用

李培红 张克峰 王永胜 严家适 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

1

前 言

水是人民生活和工农业生产不可缺少的自然资源。随着工农业发展水平的提高和人口的增长，水污染问题日益突出。在各种废水中，工业废水不仅排放量大，而且排出的废水中还含有大量有毒、有害物质，是目前水污染防治的重点和难点之一。但这些有毒、有害物质中有很多是可以加以回收利用的。

我国很多工业企业、特别是在小型工业企业中，从事废水处理工作的技术人员无论在数量上还是上质量还远远不能满足废水处理的要求。为了提高工业废水技术人员的业务水平，搞好工业企业废水回收利用与处理的设计、施工、运行及管理，我们编写了本书。

本书主要从工业废水的回收利用及处理两个方面，在总结现有工业废水回收利用与处理技术的基础上，系统简明地介绍了各种回收利用及处理方法的基本原理和方法，侧重于基础理论、基本知识和实际应用。为了理论联系实际，书中介绍了一些计算例题和国内外的应用实例。

参加本书编写工作的有济南大学的李培红（1、2、3、4章）、山东建筑工程学院的张克峰（2、4、5、6章）、清华大学的王永胜（6、7、8章）、水利部农村水利司的严家适（9章）。

由于编者水平有限，书中的缺点和错误在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2001.1

内 容 提 要

本书介绍了工业废水处理及回用中常用的各种方法及基本原理,包括化学法、传质法、热处理法及生物处理法。其中化学法中又包括混凝、中和、氧化还原、电解等;传质法中又包括萃取、汽提、吹脱、吸附、离子交换、电渗析;热处理法中又包括传热、蒸发、结晶;生物处理法中主要介绍了活性污泥法、生物膜法和厌氧生物处理法等内容。本书还重点介绍了几种废水量较大、较难处理的工业废水,如石油炼制厂废水、电镀废水、造纸废水、钢铁工业废水及含酚废水的处理与利用。

本书既介绍了传统的方法,又介绍了较新的工艺;既介绍了理论,又列举了大量实例和设计计算及设计参数,同时也介绍了各种方法所采用的工艺与设备。内容丰富,理论与实用性很强,可作为从事工业废水处理及回收利用的科研、设计、规划、管理人员的参考用书,也可供从事环境工程的其他人员和大专院校相关专业师生参考。

目 录

1 化学法	1
1.1 混凝	1
1.1.1 含乳化油污水的处理	1
1.1.2 印染废水的处理	2
1.2 中和	3
1.2.1 投药中和法	3
1.2.2 过滤中和法	5
1.3 氧化还原	9
1.3.1 氧化法	10
1.3.2 还原法	18
1.4 电解	20
1.5 其他方法	22
1.5.1 钡盐法回收铬	22
1.5.2 碳酸氢铵法回收锰	24
1.5.3 碳酸钠法回收锌、铝、铜	25
1.5.4 石灰法	25
2 传质法	26
2.1 萃取	27
2.1.1 萃取原理	27
2.1.2 萃取剂的选择	29
2.1.3 萃取设备及计算	31
2.1.4 萃取剂的再生	34
2.1.5 设计计算举例	36
2.2 汽提	38
2.2.1 汽提原理	38
2.2.2 浮阀塔及其简单计算	39

2.2.3	汽提法在工业废水回收利用中的应用	41
2.3	吹脱	44
2.3.1	基本概念	44
2.3.2	吹脱设备	44
2.3.3	回收	48
2.3.4	吹脱过程的影响因素	48
2.4	吸附	50
2.4.1	吸附理论	50
2.4.2	吸附操作及其设备	55
2.4.3	吸附法在工业废水处理中的应用	60
2.5	离子交换	63
2.5.1	离子交换法处理工业废水的特点	63
2.5.2	离子交换法在处理工业废水中的应用	71
2.6	电渗析	74
2.6.1	电渗析原理	74
2.6.2	离子交换膜	75
2.6.3	电渗析在处理工业废水中的应用	78
3	热处理法	84
3.1	传热	84
3.1.1	传热过程	84
3.1.2	水蒸气及其特性	85
3.1.3	传热基本原理	86
3.1.4	换热器的工艺设计	99
3.2	蒸发	106
3.2.1	蒸发法概述	106
3.2.2	蒸发器的种类及特性	113
3.2.3	蒸发器的工艺设计	119
3.3	结晶	123
3.3.1	结晶过程	123
3.3.2	结晶方法	125
3.3.3	结晶计算举例	126
4	生物处理法	129

4.1	活性污泥法	129
4.1.1	活性污泥法的基本原理	129
4.1.2	各种活性污泥法	131
4.1.3	活性污泥法的设计及运行参数	135
4.2	生物膜法	137
4.2.1	生物膜法的基本原理	137
4.2.2	生物膜法的几种型式	138
4.3	厌氧生物处理法	143
4.3.1	厌氧消化原理	143
4.3.2	厌氧消化工艺与设备	146
5	石油炼制厂废水的处理与利用	151
5.1	石油炼制厂的生产装置和排出的废水	151
5.2	石油炼制厂废水的性质	153
5.3	石油炼制厂的废水系统	155
5.4	石油炼制厂废水处理的流程和方法	156
5.4.1	含油废水的处理和利用	157
5.4.2	含硫废水的处理和利用	160
5.4.3	含碱废水的处理	162
5.4.4	石油炼制厂废水处理流程举例	162
6	电镀废水的处理与利用	165
6.1	电镀废水的来源及危害	165
6.2	电镀废液的回收利用和清洗方法	166
6.2.1	电镀液的回收利用	166
6.2.2	镀件的清洗方法	167
6.2.3	重金属的回收利用	168
6.3	含氰废水的处理	169
6.3.1	碱性氯化法	169
6.3.2	电解法	170
6.3.3	离子交换法	171
6.3.4	吸附法	173
6.4	含铬废水的处理	173
6.4.1	电解法	174

6.4.2	离子交换法	176
6.4.3	化学法	177
7	造纸废水的处理与利用	179
7.1	造纸工艺基本知识	179
7.2	造纸废水的处理与利用	180
7.2.1	黑液的回收与综合利用	181
7.2.2	打浆机废水的处理	188
7.2.3	造纸机废水的回收处理	190
8	钢铁工业废水处理与利用	192
8.1	矿山废水处理	192
8.1.1	矿山酸性废水的处理	192
8.1.2	选矿废水的处理	193
8.2	烧结厂废水处理	193
8.3	炼铁厂废水处理	194
8.3.1	高炉煤气洗涤水处理	195
8.3.2	冲渣废水的处理	195
8.4	炼钢厂废水处理	196
8.4.1	转炉烟气洗涤水处理	196
8.4.2	连铸机废水处理	197
8.5	轧钢厂废水处理	197
8.5.1	热轧厂废水处理	197
8.5.2	冷轧厂废水处理	198
9	含酚废水的处理与利用	199
9.1	概述	199
9.1.1	酚的物理化学性质	199
9.1.2	含酚废水的来源及危害	200
9.2	含酚废水的回收及处理方法	201
9.2.1	含酚废水回收利用方法	202
9.2.2	含酚废水处理方法	202
9.2.3	含酚废水回收利用与处理方法的比较	203
9.3	焦化厂含酚废水的处理与利用	204
9.3.1	焦化厂工艺流程概述	204

9.3.2 用脉冲萃取法回收焦化厂酚水	205
9.3.3 焦化厂酚水的生物法处理	207
9.4 煤气发生站含酚废水的处理与利用	207
附录 1 污水综合排放标准 GB 8978—88	210
附录 2 污水排入城市下水道水质标准 GJ 18—86	225
附录 3 某些水溶液在大气压下的沸点	227
参考文献	228

1 化 学 法

1.1 混 凝

混凝是通过向水中投加一定的化学药剂，使水中的细分散颗粒和胶体物质脱稳，并进一步形成粗大絮凝体的过程。通过混凝法可以降低污水的浊度和色度，去除多种高分子物质、有机物、某些重金属毒物（汞、镉、铅）和放射性物质等，也可去除导致水体富营养化的氮和磷等可溶性有机物，此外，通过投加混凝剂还能够改善污泥的脱水性能。所以，混凝法在工业废水的处理中使用非常广泛，既可以作为独立的处理法，也可以和其他处理法如沉淀和气浮等配合使用，作为废水的预处理、中间处理或终端处理。

由于工业废水的性质复杂多变，因此混凝剂的选用、投量以及使用条件等都必须通过试验确定，同时，还应随着水量和水质的变化而进行相应的调整。废水处理中常用的混凝剂有：石灰、硫酸铝、硫酸亚铁、三氯化铁、硫酸、碱式氯化铝及高分子混凝剂等。

与其他处理法相比较，混凝法的优点是设备简单，易于上马，操作维护易于掌握，便于间歇运行，处理效果一般良好。它的缺点是运行费用高，沉渣量大。下面举几个工业废水处理及利用中应用混凝法的实例。

1.1.1 含乳化油污水的处理

石油炼制厂、煤气发生站的废水中都含有大量的油类污染物、悬浮物和酚等，可以采用混凝法去除。

去除乳化油使用的混凝剂有：硫酸铝、硫酸亚铁、石灰、硫酸和高分子混凝剂等。混凝剂在此所起的作用是：①中和或改变胶体粒子表面的电荷，破坏能够使乳化油稳定的乳化剂；②形成絮凝体

并吸附油珠。炼油厂往往采用混凝与加压气浮结合的方法处理含油污水，能够将含油量从几百毫克/升降至十几毫克/升左右。例如某炼油厂含油污水经隔油池处理后，含油量在 200mg/L 左右，再经混凝和加压气浮处理后，含油浓度可降低到 20mg/L（一级气浮）和 10mg/L（二级气浮）以下。使用的混凝剂是硫酸铝，投药量为数十毫克/升，污水的 pH 值维持在 6~9 之间。

煤气发生站的煤气洗涤废水中含有大量的焦油、悬浮物等杂质。处理这种废水可用废硫酸作混凝剂，当废水酸化到 $\text{pH}=3$ 左右时，带负电荷的乳化焦油便达到电性中和，丧失稳定性，产生明显的凝聚现象，在沉淀池中很容易分离出来。用上述方法可以去除焦油 60%~70%，悬浮物 80%~90%，处理后的水可以循环使用，不再外排。

1.1.2 印染废水的处理

印染废水的特点是水量大，水质复杂且变化大，pH 值高。废水中除主要含有以染料为主的着色成分外，还含有一定数量的悬浮物、淀粉、洗涤剂，耗氧量较高，此外还含有少量的铬、氰、酚、硫等。

染料在废水中呈胶体状态，故可用混凝法处理。混凝剂的选用与染料性质有关，例如对于直接染料，混凝剂可用硫酸铝或石灰；对于还原染料或硫化染料，可用酸作为混凝剂，将其酸化到 $\text{pH}=1\sim2$ ，还原染料即沉淀、析出。碱式氯化铝对直接染料、还原染料和硫化染料都有较好的凝聚效果，但是对于活性染料、阳离子染料效果则较差。

某丝绸厂主要使用直接染料，印染废水中悬浮物含量 200mg/L，耗氧量 1500~1600mg/L，色度 100 度。该厂用明矾及石灰作混凝剂，明矾投量 50~100mg/L。与废水充分混合、反应后，经蜂窝斜管沉淀池沉淀，可去除色度 80%，耗氧量 50%~80%，悬浮物 60%~75%，出水可循环使用，作为第一道洗水。热天循环使用时，水中因含有淀粉，易发臭，在回用前需投加漂白粉进行消毒，之后再用硫代硫酸钠去除水中的游离氯。

1.2 中 和

中和法是利用化学酸碱中和的原理消除废水中过量的酸或碱，使其 pH 值达到中性左右的过程。

在化工厂、化学纤维厂、金属酸洗车间、电镀车间等制酸或用酸过程中，都排出酸性废水。这些酸性废水有的含无机酸，如硫酸、盐酸等；有的含有机酸，如蚁酸、醋酸等；也有几种酸并存的情况。这些废水中酸的浓度差别也很大，从小于 1% 到 10% 以上。另外废水中除酸以外，往往还有悬浮物、金属盐类、有机物等杂质，会影响酸性废水的处理和利用。

在处理酸性废水时，对于浓度较高，例如含酸 3%~4% 以上时应首先考虑综合利用，这样既可回收酸，又可大大减轻或消除酸水的处理。例如可利用金属酸洗废水制造混凝剂 FeSO_4 或聚合硫酸铁；将废电石渣（利用其中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 成分）投入含酸废水，经真空过滤机过滤后得到湿石膏（ CaSO_4 ），可用于制砖；含酸废水经薄膜蒸发器浓缩后可回用于生产；有些含酸废水也可代替食盐作磺化煤的再生液（主要利用废水中的钠盐）。含硫酸废水还可用氨水中和后制成化肥——硫酸铵等等。总之，酸性废水综合利用的技术措施是多种多样的，应当根据具体情况，选择经济有效的综合利用方法。

对于浓度在 3%~4% 以下的含酸废水，由于没有经济有效的回收利用方法，可在排放前进行中和处理，以免腐蚀排水管网及构筑物，造成环境污染。

酸性废水的中和方法有：

- ① 利用工厂中的碱性废水或碱性废渣（电石渣、碳酸钙、碱渣等）进行中和，达到以废治废的目的；
- ② 投加碱性药剂；
- ③ 通过有中和性能的滤料过滤。

1.2.1 投药中和法

中和酸性废水的碱性药剂常用的有石灰、石灰石、白云石等，

苏打、苛性钠等因价格较贵，一般不用。表 1-1 列出了中和 1g 各种不同的酸所需碱性物质的数量（以化学纯计算）。

采用生石灰 CaO，可中和任何浓度的酸。采用石灰石中和硫酸时，会产生石膏，反应如下：

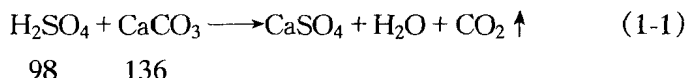


表 1-1 中和 1g 各种不同的酸所需碱性物质的量

酸类名称	为中和 1g 酸所需碱性物质的克数/g				
	CaO	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃ ·MgCO ₃
硫酸 H ₂ SO ₄	0.571	0.755	1.020	0.860	0.940
HCl	0.770	1.010	1.370	1.150	1.290
硝酸 HNO ₃	0.445	0.590	0.795	0.668	0.732
醋酸 C ₂ H ₄ O ₂	0.466	0.616	0.830	0.695	—

由于生成的石膏溶解度很低，20℃时只有 1.6g/L，因此，为了避免石灰石表面被石膏及 CO₂ 所覆盖，硫酸浓度理论上应低于 $1.6 \times \frac{98}{136} = 1.14\text{g/L}$ ，实际上允许低于 2~2.3g/L，即形成过饱和硫酸钙。如硫酸浓度较大，应将石灰石预先粉碎成 0.5mm 以下的颗粒后使用。

石灰投加方法可以采用干投或湿投。干投法设备简单，但反应不易彻底，而且较慢，投量需为理论值的 1.4~1.5 倍。湿投法设备较多，但反应迅速，投量为理论值的 1.05~1.1 倍即可。干投法要求石灰洁净、干燥、成粒状，如气候潮湿，水量较大，则用湿投法。

湿投法的工艺流程如图 1-1 所示，将生石灰溶解成 40%~50% 浓度后，投入溶液槽，经搅拌均匀，配成浓度为 5%~10% 的 Ca(OH)₂ 溶液，然后用泵送到投药箱，通过投加设备投入到渠道中。配制石灰溶液不宜用压缩空气搅拌，否则石灰与空气中的 CO₂ 会发生反应生成 CaCO₃，最好采用搅拌设备进行搅拌。另外输水也尽量采用渠道，以便结垢时进行疏通。

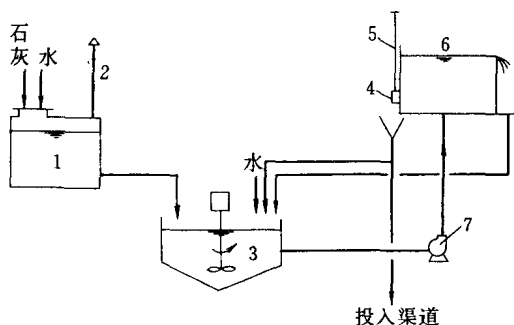


图 1-1 石灰湿投法示意图

1—溶解槽；2—排气管；3—溶液槽；4—投加器；
5—手动提板闸；6—投药箱；7—泵

当酸性废水中含有重金属盐类，例如铝、锌、铜等，计算中和药剂的投量时，应增加与重金属化合产生沉淀的药量。例如：

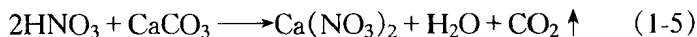
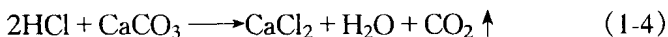
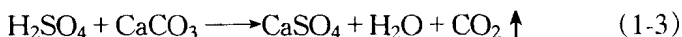


补加的中和药剂数量可按当量关系计算。

药剂中和法的优点是可以处理任何性质、任何浓度的酸性废水，当投加石灰时，氢氧化钙对废水中的杂质还具有凝聚作用。缺点是卫生条件差，操作管理复杂，需较多的机械设备，石灰沉渣体积庞大，约占处理水体积的 2%，脱水麻烦。

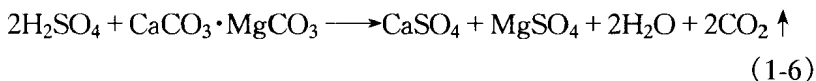
1.2.2 过滤中和法

过滤中和法是让酸性废水流过具有中和能力的滤料，例如石灰石、白云石、大理石等，而得以中和。例如石灰与酸的反应为：



前已述及，由于 CaSO_4 的溶解度很小，所以有可能在石灰滤料表面形成致密的沉积层而妨碍中和反应的进行。而采用白云石为中和滤料时，由于生成的 MgSO_4 溶解度很大，不致造成中和上的

困难，而且产生的石膏（ CaSO_4 ）量仅占反应生成物的一半，对中和反应的影响相对就减小了，因此进水的硫酸允许浓度可以提高，其反应式为：



不过采用白云石的缺点是反应速度比石灰石小，因此水力停留时间要求较长。

过滤中和法宜采用高滤速（60~70m/h）、小粒径滤料（0.5~3mm，平均粒径1.5mm）的升流式石灰石膨胀滤池（如图1-2所示）。废水由下往上过滤，在高速水流作用下，滤料形成悬浮状态，

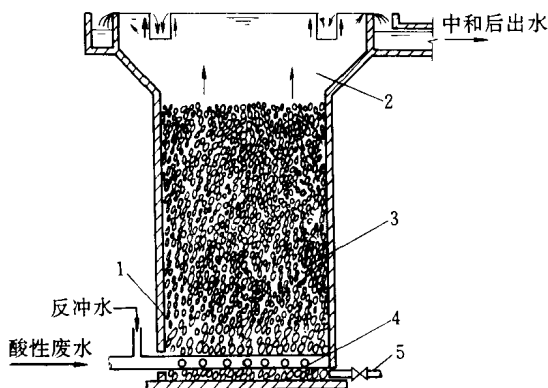


图 1-2 升流式石灰石膨胀滤地构造示意图

1—卵石垫层；2—清水区；3—石灰石滤料；

4—大阻力配水系统；5—放空管

中和时产生的 CaSO_4 及 CO_2 气体被带出池外。由于水流及 CO_2 气体的上升搅拌作用，使滤料颗粒相互摩擦碰撞，有助于阻止滤料表面被 CaSO_4 所覆盖，提高了中和效果。此外，采用小粒径滤料可使表面积大大增加，因而中和时间可显著减少，有利于大幅度提高滤速。这种滤池要求进出水均匀，以免在高流速运行状态下产生短路，影响中和效果，因此进水采用大阻力配水系统，出水采用溢流堰。石灰石滤料层的厚度根据试验采用1~1.2m，滤料膨胀率为

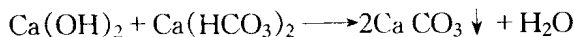
15%~30%，清水区高 0.5m。进水含硫酸浓度不宜超过 2200~2300mg/L，出水 pH 值 4.2~4.5，经过吹脱设备后，pH 值可达 6~6.5。中和每吨硫酸约消耗滤料 1.2 吨，因此每隔 2~3h 就需要投加新滤料，以维持有效滤料层的厚度。当进水的硫酸浓度短期超过限值时，应及时采取措施，降低水的进入量（多余的酸水在调节池内暂时存放），同时用清洁水进行反冲稀释。当滤池使用到一定期限，滤料中的无效成分积累过多，需要倒床更新时，可逐渐降低滤速，以便最大限度地消耗掉滤料，最后将失效滤料用抓斗吊车从滤池上部清理出去。

为使水流能产生涡流而加强颗粒间的碰撞，同时为了防止水流带出因反应而粒径变小的滤料，可将滤池在构造上做成倒圆锥形，成为水流下大上小的变速膨胀中和滤池，如图 1-3 所示。上部滤速为 15~17.5m/h，中间过滤段滤速为 15~60m/h 之间，滤料膨胀率为 12%~20%，正常工作时的水头损失为 1~1.5m。

滤料中和法的优点是操作管理简单，出水 pH 值较稳定，不影响环境卫生，沉渣少，只有废水体积的 0.1%。缺点是进水硫酸浓度受到限制。

【例题 1-1】 某化工厂每天排出硫酸废水 800m³，含硫酸 7g/L。厂内软水站用石灰溶液软化河水，每天生产软水 2000m³，河水的碳酸盐硬度为 2.27mg-N/L，试考虑废水的中和问题。

解：因废水含酸浓度低，不宜回收利用，必须采取中和法进行废水处理。因该厂软水站软化河水过程中会产生 CaCO₃ 碱渣，所以首先考虑利用废碱渣来中和废酸水。用石灰软化河水的反应方程式如下：



74

162

200

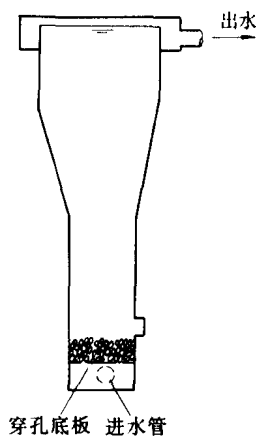


图 1-3 变速膨胀中和滤池