

高等学校教学参考书

杨嘉钰 编

# 工业用水处理

人民教育出版社

高等学校教学参考书

# 工业用水处理

杨嘉钰 编

人民教育出版社

高等学校教学参考书  
**工业用水处理**  
杨嘉钰 编

人民教育出版社出版  
新华书店北京发行所发行  
北京印刷二厂印装

开本 787×1092 1/32 印张 3 字数 65,000

1980年7月第1版 1981年2月第1次印刷

印数 00,001—14,000

书号 18012·0494 定价 0.27 元

## 前 言

本书是根据 1977 年 11 月高等学校工科化学教材编写会议的决定, 作为高等工业学校普通化学课程的课外参考书而编写的。

全书共分三章。第一章叙述了水质指标的意义及天然水的水质情况, 说明了工业用水处理的必要性。第二章综述了工业用水处理的各种方法, 着重于水处理的基本知识和基本原理, 对某些设备和工艺也作了扼要介绍。第三章介绍了几种工业用水的水质指标和处理方法。

全书力求通俗易懂, 尽量避免超过普通化学课程中的一些基本理论, 以期对普通化学课程中的有关知识加以扩充和深化。

本书在编写过程中由我校化学教研室任世昌老师在文字上作认真的修改以及杨棣、庞瑶华两位老师认真地阅读并提出宝贵的意见。最后经天津大学张墉、傅恩淮两位老师进行仔细的审稿, 并提出详细的修改意见, 在此谨向他们表示衷心的感谢。

限于编者水平, 书中缺点、错误在所难免, 恳切地希望读者批评和指正。

编者 杨嘉钰

西安交大 1979.11.

35870

# 目 录

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| <b>第一章 水质概述 .....</b>          | <b>1</b>  |
| § 1-1 水质指标 .....               | 2         |
| § 1-2 天然水 .....                | 6         |
| § 1-3 天然水中的几种主要化合物 .....       | 8         |
| <b>第二章 工业用水的一般处理方法 .....</b>   | <b>15</b> |
| § 2-1 水的沉淀处理与过滤 .....          | 15        |
| § 2-2 水的化学软化 .....             | 25        |
| § 2-3 水的离子交换处理 .....           | 29        |
| § 2-4 水的其它除盐方法 .....           | 48        |
| § 2-5 铁及锰的除去 .....             | 56        |
| § 2-6 溶解气体的消除 .....            | 61        |
| § 2-7 硅酸的除去 .....              | 65        |
| <b>第三章 各种工业用水的处理方法简介 .....</b> | <b>67</b> |
| § 3-1 生活用水及一般工业用水 .....        | 67        |
| § 3-2 电子工业用水 .....             | 69        |
| § 3-3 锅炉用水 .....               | 71        |
| § 3-4 冷却用水 .....               | 82        |
| § 3-5 海水淡化 .....               | 86        |
| § 3-6 工业废水的处理方法 .....          | 89        |

# 第一章 水质概述

水不但为人们生活所必需，而且在工业生产上也必不可少。存在于地球上自然界的水叫天然水，工业生产中所用的水叫工业用水。除掉天然水中的有害杂质，以制得合乎要求的工业用水的过程，叫工业用水处理。随着工业的迅猛发展，使工业用水处理技术也飞速发展起来了。

近代工业的种类非常繁多，几乎所有的工业生产过程都要用水。不论是炼钢、炼铁、发电等重工业，还是造纸、纺织、印染、皮革、塑料等轻工业，以及各化学工业等都离不开水。每种工业对水质各有不同的要求。如果水质不合规格，则会产生产品质量降低，成本增加，机械设备耗损率增大甚至引起生产事故等不良后果。例如，在热力发电厂中，水担负着传递能量的重要作用，若用未经处理的水作为锅炉给水，则由于水中的杂质（如钙镁盐类）能在锅炉受热面上结成水垢，而水垢的传热系数比钢小得多，这将一方面会引起燃料消耗量增加，另一方面会引起炉管的过热，在高温高压下有进一步引起爆管的危险。因而，锅炉用水处理是保证热力发电厂安全经济发电的决不可少的重要一环。

又如，未经软化处理的含钙、镁的水（硬水），若用于制糖工业中，则在糖液浓缩时，将使结晶罐附着水垢，这不但降低蒸发能力，而且妨碍晶体的析出。若用于纸张生产工艺中，将降低漂白效果。若用于人造纤维生产中，将增加纤维的灰分而影响质量，在纺丝工序中还可能堵塞喷丝口。若用于印染

工业中, 将使调色难于丰富多彩并减少颜色配合的鲜明度。

再如, 含铁、锰的水, 因能生成铁、锰化合物的沉淀, 而会污染产品, 使印染、鞣革、造纸、化纤产品以及电子工业产品上形成锈色斑点, 从而影响产品质量。在罐头生产等食品加工工业用水中, 若含有硝酸盐, 则会使食品变色。

总之, 不论是对于直接作原料或作为原料的一部分而使用的工业用水, 其水质好坏对产品质量及设备损耗情况的影响都很大, 因此, 针对不同工业部门对水质的具体要求, 对其用水分别进行一定的处理是非常必要的。

## § 1-1 水质指标

一切水中总是含有杂质的, 这就产生了水质有好有坏的问题。水质的优劣决定于水中所含杂质的多少。一般来说, 含杂质越少, 则表明水质越好。然而, 在不同的企业中, 由于水的用途不同, 对水质的要求也就不同, 故在各企业中所采用的水质指标常有所不同。现将水质的某些技术指标的意义简述如下:

### (一) 表明水中悬浮物含量的指标——浑浊度

悬浮物是由不溶于水的淤泥、粘土、有机物、微生物及矿物质等的微粒组成。悬浮物含量指每升水中含悬浮物的重量, 用毫克/升表示。但由于测定悬浮物含量时操作麻烦, 所以它常用透明度或浑浊度来代替。浑浊度可用特制的光学仪器(浊度仪)进行测定。通常浑浊度的测定方法为将水样和由精制  $\text{SiO}_2$  配成的标准液进行比较, 其结果表示成和水样浑浊情况相同的标准液  $\text{SiO}_2$  的毫克/升(或度)。

### (二) 表明水的物性指标

1. 色度 水的颜色主要是由于水中含有胶质悬浮物及溶解性有机物所形成,但并不包括可以沉淀的悬浮物质在内。色度可由原水与特配的色度标准比色液比较而得。

2. 嗅和味 由于水中有机物质的分解,溶解气体、矿物成分及沟渠中的污物等原因而产生水臭,这称为天然臭气,由某些工业污水所引起的称为人为臭气。当水中含有矿物质混合物及有机物时,便会产生水味。一般仅对极清洁的水或已经消毒的水进行测定。作为饮用水时应无异嗅和异味。在工业给水中对嗅与味无严格要求。

### (三) 表明水中溶解盐类含量的指标

1. 含盐量 它表示水中所含盐类的量的总和,可以通过水质全分析,用计算法求得。将水中所含全部阳离子和全部阴离子的量相加即可,单位为毫克/升。

水按含盐量多少可分为:

低含盐量——含盐量为 200 毫克/升以下;

中等含盐量——含盐量为 200~500 毫克/升;

较高含盐量——含盐量为 500~1000 毫克/升;

高含盐量——含盐量为 1000 毫克/升以上。

我国的地面水约有一半属于低含盐量,其它属中等含盐量。地下水含盐量也不高,属中等。

2. 蒸发残渣 它是表示水中溶解性与悬浮性固体的量,包括溶解于水中的盐类和呈胶体状态存在于水中的有机物和矿物质经蒸发后的量。其测定方法是將水蒸发后再用烘箱于 105~110℃ 下干燥至恒重而得,以毫克/升表示。

3. 电导率 它表示水导电能力的大小。水导电能力的大小可反映水中含盐量的多少。对于同一种水,电导率愈大,



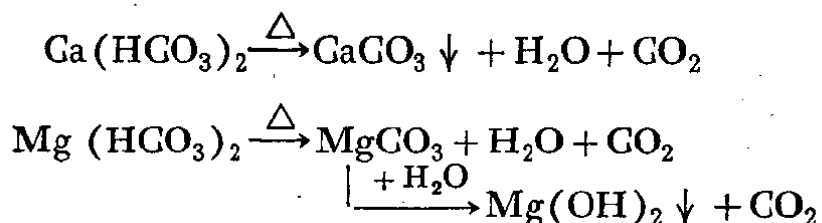
含盐量就愈多,水质愈坏。实用上它以微姆欧/厘米做单位,是姆欧/厘米的  $10^{-6}$  倍。

#### (四) 表示水中结垢物质含量的指标——硬度( $H$ )

水中钙镁盐类的总含量称为水的硬度。硬度可分碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度两类,即

$$\text{总硬度} = \text{碳酸盐硬度} + \text{非碳酸盐硬度}$$

碳酸盐硬度(以 $H_{\text{碳}}$ 表示)是指钙、镁的碳酸盐和碳酸氢盐(重碳酸盐)含量之和,但由于碳酸盐在水中的溶解度很小,且天然水中又常常不含碳酸盐,所以可将碳酸盐硬度看作水中钙、镁的重碳酸盐的含量,并称它为暂时硬度( $H_{\text{暂}}$ ),这是因为,当水煮沸后,这些盐可从水中沉淀出来。



非碳酸盐硬度(以 $H_{\text{非}}$ 表示)是钙、镁的氯化物、硫酸盐等的含量。长时间煮沸后也不能除去的硬度称为永久硬度,它近似等于非碳酸盐硬度。

现在常用的硬度单位是毫克当量/升。此外,在国外资料或早先的书刊上也常有用德国度( $^{\circ}\text{G}$ )表示的(每升水中含有相当于 10 毫克  $\text{CaO}$  的钙镁离子称为  $1^{\circ}\text{G}$ )。另外,还可用每升水中所含  $\text{CaCO}_3$  的毫克数(或 ppm)来表示。它们间的换算关系为:

$$1 \text{ 毫克当量/升} = 2.8^{\circ}\text{G} = 50 \text{ ppm } \text{CaCO}_3$$

水按其所含硬度盐的多少可分为:

极软水——硬度在 1.0 毫克当量/升以下;

软水——硬度在 1.0~3.0 毫克当量/升之间；

中硬水——硬度在 3.0~6.0 毫克当量/升之间；

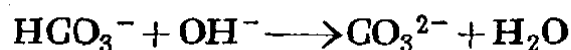
硬水——硬度在 6.0~9.0 毫克当量/升之间；

极硬水——硬度在 9.0 毫克当量/升以上。

我国河流水的硬度情况大致为：东南沿海一带河水硬度最低，为极软水，愈向西北河水愈硬。东北地区由北向南，河水硬度增大。

#### (五) 表示水中碱性物质含量的指标——碱度( $A$ )

水中  $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  离子及其它一些弱酸盐类的总和称碱度。水的碱性是由它们引起的。对于天然水来说，碱度主要由  $\text{HCO}_3^-$  离子的盐类组成，因此，天然水的碱度通常与其暂时硬度的大小相符。应该指出， $\text{OH}^-$  和  $\text{HCO}_3^-$  离子在水中是不能同时存在的，因二者要发生反应：



表示碱度的单位与硬度相同，常用毫克当量/升。

如果水分析的结果是碱度大于硬度 ( $A > H$ )，则该水没有非碳酸盐硬度，把这水称为碱性水。而当硬度大于碱度 ( $H > A$ ) 时，则表明水中有非碳酸盐硬度(即永久硬度)存在，把这水称为非碱性水。

#### (六) 表示水中有机物含量的指标——水的耗氧量

天然水中含有的有机物的种类不一，要进行精确的定量测定比较困难，对水处理来说，也并不要求这样严格。水中有机物含量经常用简便的间接的方法来决定。实际上往往利用有机物的可氧化性，进行水的耗氧量的测定。水的耗氧量表示氧化每升水中的有机物需要消耗的氧气 ( $\text{O}_2$ ) 的毫克数，用毫克/升表示。因各种有机物的氧化过程复杂，故水的耗氧量

不能换算成水中有机物的含量。

## § 1-2 天 然 水

水是地球上分布最广的物质，它几乎占据着地球表面的四分之三，构成了洋、海、河、湖。此外，某些高山和地球的南北两极还常年有积雪和冰。在地层中也有大量的地下水。在大气中还有相当量的水蒸汽，它会成为雨和雪而降至地面成地面水。这些都是天然水。

天然水是成分复杂的液体。雨水是天然的蒸馏水，但它仍含有氧、氮、二氧化碳和尘埃等。在接近广大居民和工业中心地区，它还含有硫化氢、硫酸、烟气等。在接近海洋的地区，则还含有氯化钠。但由于收集困难，所以它不能作为工业用水的水源。一般天然水按其存在的地位不同，可分为地下水和地表水两大类。它们与雨水相比，其中所含的不纯物就更多了。

地下水常因流经不同的地质构层而溶入了各种可溶性矿物质，如钙、镁、铁的硫酸盐及碳酸氢盐等，其含量的多少决定于其流经的地质层中矿物质的成分，接触的时间和流过路程的长短等。其含盐量一般在 100~500 0毫克/升之间。一般地说，地下水硬度较大，约为 2~10 毫克当量/升，也有高达 10~25毫克当量/升甚至更高的。但由于水在含水层中流过时，地质层起了过滤的作用，所以它是比较清彻透明的，很少含有悬浮物和细菌，因此在略经处理后即可作生活用水及要求不高的工业用水。

地面水(如江水、河水、湖水)中常含有粘土、砂、水草、腐殖质、溶解性气体、钙镁盐类、其它盐类及细菌等。其中含杂

质的情况由于所处的自然条件不同及受外界因素影响不同而有很大的差别,特别是我国幅员广大,河流纵横,不同的河流其所含杂质是很不相同的,即使是同一条河流,其所含杂质也常因上游和下游、夏季和冬季、雨天和晴天而不同。

我国江河水的含盐量通常为 70~990 毫克/升,硬度为 1.0~8.0 毫克当量/升,与其他国家相比,算是较低的。我国东半部江河水的含盐量和硬度从南向北逐渐增加,而东北松花江流域地面水的含盐量和硬度又较低。

我国河水浑浊度因地区不同而相差很大。华东、中南和西南地区因土质、气候条件较好,草木丛生,水土流失较少,河水浑浊度低,年平均在 100~400 度之间。而在华北和西北的河流,特别是黄土地区则浑浊度高,且随季节变化的幅度也大,其中突出的是黄河,冬季河水浑浊度只有几十度,夏季悬浮物含量可达几万毫克/升,遇洪峰时甚至可达几十万毫克/升。

大多数湖水不流动,这对沉降悬浮物有利,所以其浑浊度较小,且随季节的不同而引起的水质变化也较小。在不与江河相连的闭塞湖中,由于湖水连续蒸发能引起盐类积聚,致使湖水含盐量增加,甚至成为盐湖。我国的青海湖就是盐湖。夏季,由于藻类的猛烈繁殖,大量原生物生长,使湖水带色,而当藻类死亡时,又引起有机分解产物增加,致使湖水中产生硫化氢等有害物质。

近年来,由于工业的发展,某些工矿企业把一些含有有害成分的废水排入江河中,引起了地面水的污染,这反过来又使工业用水增加了困难的因素。

海水占了地球总水量的 97% 以上。但因其中含盐量极高,必须进行淡化后,它才能作为工业用水的水源。然而,它

却是化学工业极重要的原料。

一般来说,天然水中所含的多种杂质,大致可归为三类:悬浮物、胶体及溶解物质。溶解物质大都呈离子状态,也有一些溶解的气体。关于天然水中所含杂质的情况,分别见表 1-1、表 1-2 及表 1-3。

表 1-1 天然水中杂质的分类

|         |                                                                                                                             |  |          |  |       |         |      |  |  |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|----------|--|-------|---------|------|--|--|
| 杂质粒径 mm | 10 <sup>-7</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-5</sup> 10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-3</sup> 10 <sup>-2</sup> 10 <sup>-1</sup> 1 10 |  |          |  |       |         |      |  |  |
| 分 类     | 真 溶 液                                                                                                                       |  | 胶 体      |  | 悬 浮 物 |         |      |  |  |
| 特 征     | 透 明                                                                                                                         |  | 光照下浑浊    |  | 浑 浊   |         | 肉眼可见 |  |  |
| 常用处理法   | 离子交换                                                                                                                        |  |          |  |       | 自然沉降、过滤 |      |  |  |
|         |                                                                                                                             |  | 混凝、澄清、过滤 |  |       |         |      |  |  |

### § 1-3 天然水中的几种主要化合物

天然水中主要含碳酸化合物,硅酸化合物,铁、锰、钠的化合物,氮的化合物以及硫的化合物。现分别简述如下:

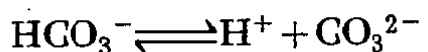
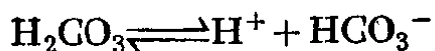
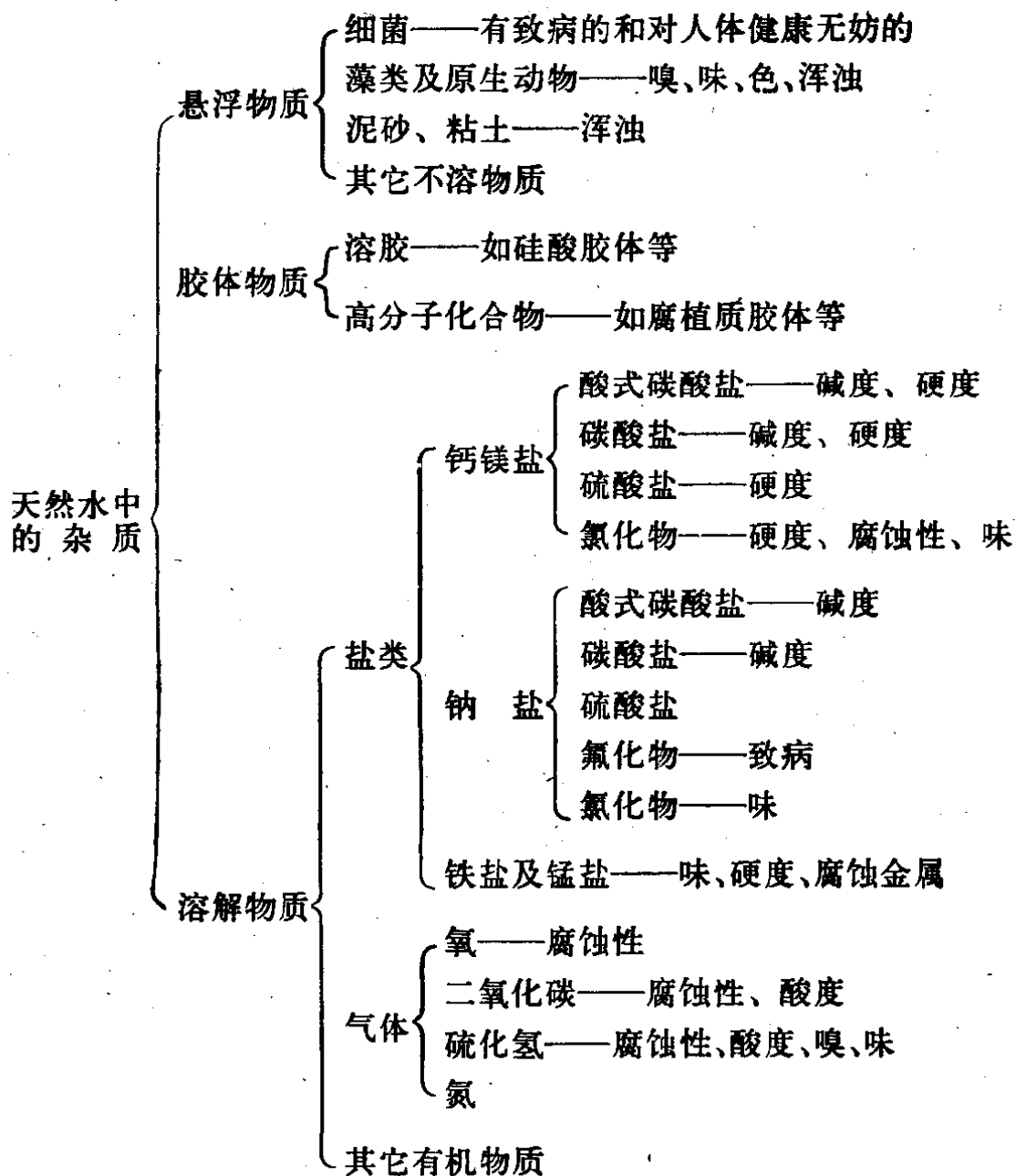
#### (一) 碳酸化合物

碳酸是二元弱酸,把它和它的盐类统称为碳酸化合物,它是天然水中的主要杂质。

碳酸化合物在水中以几种不同的形态存在着:溶于水中的气体——CO<sub>2</sub>,也称游离二氧化碳;分子态碳酸 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子以及 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>离子。它们之间有以下的关系:



表 1-2 天然水中所含杂质及其影响



由于水中呈  $\text{H}_2\text{CO}_3$  状态存在的量非常小,故可写成



从方程式可列出平衡时的平衡常数表达式:

表 1-3 天然水中的离子概况

| 类 别 | 阳 离 子                 |                                                                                                  | 阴 离 子                                        |                                                                                                                                                                                                       | 浓度的数量级              |
|-----|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
|     | 名 称                   | 符 号                                                                                              | 名 称                                          | 符 号                                                                                                                                                                                                   |                     |
| I   | 钠<br>钾<br>钙<br>镁      | Na <sup>+</sup><br>K <sup>+</sup><br>Ca <sup>2+</sup><br>Mg <sup>2+</sup>                        | 重碳酸根<br>氯<br>硫酸根<br>硅酸氢根                     | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>Cl <sup>-</sup><br>SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                                                                   | 自 几 毫克/升<br>至几万毫克/升 |
| II  | 铵<br>铁<br>锰           | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>Fe <sup>2+</sup><br>Mn <sup>2+</sup>                             | 氟<br>硝酸根<br>碳酸根                              | F <sup>-</sup><br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                                                                                                       | 自十分之几毫克/升<br>至几毫克/升 |
| III | 铜<br>锌<br>镍<br>钴<br>铝 | Cu <sup>2+</sup><br>Zn <sup>2+</sup><br>Ni <sup>2+</sup><br>Co <sup>2+</sup><br>Al <sup>3+</sup> | 硫氢酸根<br>硼 酸 根<br>亚硝酸根<br>磷 酸 根<br><br>溴<br>碘 | HS <sup>-</sup><br>BO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>Br <sup>-</sup><br>I <sup>-</sup> | 小于 0.1 毫克/升         |

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (2)$$

设  $[CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = C$

则  $\frac{[CO_2]}{C} + \frac{[HCO_3^-]}{C} + \frac{[CO_3^{2-}]}{C} = 100\% \quad (3)$

令  $pK_1 = -\log K_1$ ,  $pK_2 = -\log K_2$ , 则

从(1)得  $\log \frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]} = pK_1 - pH \quad (4)$

从(2)得  $\log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = pH - pK_2 \quad (5)$

已知在 25°C 时  $K_1=4.45 \times 10^{-7}$ ,  $K_2=5.6 \times 10^{-11}$ , 即  $pK_1=6.35$ ,  $pK_2=10.25$ 。由(3)、(4)、(5)三式可求得在一定 pH 下, 碳酸化合物中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  的量的相对关系。以 pH 为横坐标, 存在于水中的不同形态的碳酸化合物的相对量(%)为纵坐标, 这种关系可如图 1-1 所示。

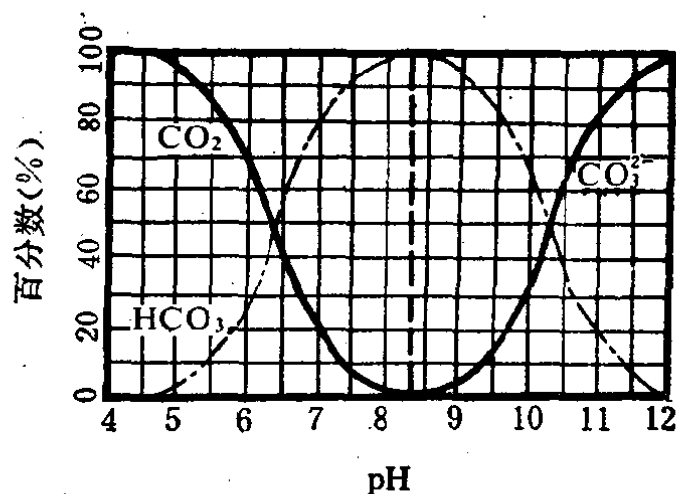
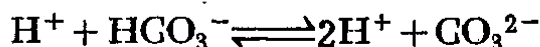


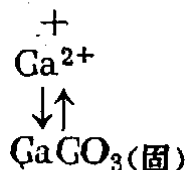
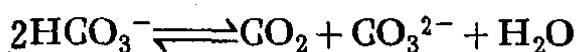
图 1-1 pH 值与不同形态的碳酸化合物相对量的关系

从图中可知, 当 pH 在 4.5 以下时, 水中只有游离  $\text{CO}_2$ ; pH > 8.3 时, 水中没有游离  $\text{CO}_2$ ; pH = 8 ~ 8.5 时, 水中  $\text{HCO}_3^-$  占绝大部分。这个关系对于考虑碳酸钙的溶解情况是重要的。

由



可得



从平衡式可知, 当  $\text{CO}_2$  的量多时, 平衡向左方进行, 能促使  $\text{CaCO}_3$  的溶解; 而当  $\text{CO}_2$  少时, 平衡向右方进行, 将生成  $\text{CaCO}_3$  沉淀。当水中的  $\text{CO}_2$  量适足以维持  $\text{CaCO}_3$  呈饱和状



态时,此时的  $\text{CO}_2$  浓度称为平衡 $\text{CO}_2$  浓度。水的 pH 值较小时,即  $\text{CO}_2$  浓度大于平衡值时,则对  $\text{CaCO}_3$  材料(如岩石、混凝土)和金属产生腐蚀,如 pH 值较大,即  $\text{CO}_2$  浓度小于平衡值时,则水不稳定,水中将有  $\text{CaCO}_3$  沉淀析出。

## (二) 硅酸化合物

硅酸化合物也是天然水中所含的主要杂质之一,其含量受地质环境影响较大,地下水中的含量一般比地面水多。它在水中存在的形态比较复杂,常以多种形式存在。

1. 单体状态 在天然水中硅酸大部分以单体状态  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  存在。

2. 聚合状态 以聚合状态存在于水中的硅酸,可用通式  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  表示,如  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5)$  等,当  $x > 1$  时称多硅酸。在水中硅酸的溶解度是较小的,如石英在水中的溶解度是 6 毫克/升,且有一部分呈胶体状态存在着。

3. 与其他物质结合的状态 它能与铁和铝的离子或它们的氢氧化物或钙、镁等的碳酸盐以及其它有机物等结合成复杂化合物而稳定地存在于水中。

4. 以粘土和岩石等微粒存在着。

在水中硅酸呈溶解状态还是呈胶状(聚合)存在,这与水的 pH 值有关。当  $\text{pH} < 7$  时,水中实际上只有硅酸的分子; $\text{pH} > 7$  时,水中可能同时有  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{HSiO}_3^-$ ;  $\text{pH} > 9$  时,以  $\text{HSiO}_3^-$  为主。而  $\text{pH} > 11$  时才可能有  $\text{SiO}_3^{2-}$ 。

## (三) 铁的化合物

铁的化合物存在于所有水源中,如果其含量不大于 0.1 毫克/升,几乎所有的工业用水都可不必考虑其影响。铁以  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子形态存在。在深井水中,由于溶解的氧少,