



CECS 92 : 97

中国工程建设标准化协会标准

重金属污水化学法处理设计规范

Design code for treatment of wastewater
containing heavy metals with chemical method

中国工程建设标准化协会标准

重金属污水化学法处理设计规范

CECS 92:97

主编单位:中国有色金属工业总公司长沙有色冶金设计研究院

审查单位:中国工程建设标准化协会工业给水排水委员会

批准单位:中国工程建设标准化协会

施行日期:1997年10月9日

前 言

《重金属污水化学法处理设计规范》是根据(93)建标协字第12号文“关于下达推荐性工程建设规范计划的通知”的要求制订的。根据国内大量的工程实践和科研成果,参考国内外有关资料,在此基础上归纳、总结、提高为规范的条文,在编制的过程中,以多种形式征求有关专家的意见,最后由中国工程建设标准化协会工业给排水委员会组织专家审查会审查定稿。

中国工程建设标准化协会于1997年10月9日批准《重金属污水化学法处理设计规范》,编号为CECS 92:97。供国内有关单位使用,并可供国外交流。在使用过程中如发现需要修改、补充之处,请将意见和有关资料寄交中国工程建设标准化协会工业给水排水委员(北京市和平街北口中国寰球化学工程公司,邮编100029)。

本规范主编单位:长沙有色冶金设计研究院

主 编:唐锦涛

主要起草人:唐锦涛 曾凡勇 李卫红 杨运华
黄伏根 李绪忠 罗 彬 刘素萍

中国工程建设标准化协会

1997年10月9日

目 次

| | |
|--------------------|------|
| 1 总则 | (1) |
| 2 术语 | (2) |
| 3 处理方法 | (4) |
| 3.1 一般规定 | (4) |
| 3.2 石灰法 | (4) |
| 3.3 硫化法 | (7) |
| 3.4 铁盐——石灰法 | (8) |
| 3.5 其它方法 | (9) |
| 4 药剂选用和投配 | (10) |
| 4.1 药剂选用 | (10) |
| 4.2 药剂投配 | (10) |
| 5 污水处理构筑物 | (12) |
| 5.1 一般规定 | (12) |
| 5.2 格栅 | (12) |
| 5.3 调节池 | (13) |
| 5.4 污水泵站 | (13) |
| 5.5 混合反应池 | (13) |
| 5.6 沉淀池 | (14) |
| 5.7 过滤池 | (14) |
| 6 沉渣处理 | (15) |
| 6.1 一般规定 | (15) |
| 6.2 浓缩池 | (15) |
| 6.3 脱水机械 | (16) |
| 6.4 沉渣干化 | (17) |
| 7 污水处理站总体布置 | (18) |
| 附录 A 本规范用词说明 | (20) |
| 条文说明 | (23) |

1 总 则

1.0.1 为使我国重金属污水用化学法处理的工程设计符合国家有关方针、政策、法令,有效且经济地处理污水,特制定本规范。

1.0.2 本规范适用于矿山、冶金、化工、机械等行业选用化学法处理含重金属工业废水的工程设计。电镀过程产生的重金属污水也应符合《电镀废水治理设计规范》GBJ136 的规定。

1.0.3 重金属污水处理应首先考虑回收其中的有价金属或综合利用,对处理过程中产生的沉渣,应使其无害化或妥善处理。

1.0.4 重金属污水处理应首先考虑回用。回用污水应处理到符合回用水的水质要求;处理后外排的污水水质,应符合《污水综合排放标准》GB8978 的规定和地方环保部门的有关要求。

1.0.5 化学法处理重金属污水,除符合本规范外,尚应符合国家、行业或地方有关标准和规范的要求。

1.0.6 本规范引用标准和相关规范:

《给水排水设计基本术语标准》GBJ 125

《室外排水设计规范》GBJ 14

《室外给水设计规范》GBJ 13

《电镀废水治理设计规范》GBJ 136

2 术 语

2.0.1 重金属 heavy metals

污水处理中的重金属,指有毒金属和类金属。包括《污水综合排放标准》GB 8978 规定的第一类污染物中的重金属和类金属,即汞、镉、铬、铅、镍、砷等,以及铜、锌、钴、锡、钒、钼、铁、锰等人类必需的微量元素,但超过一定限量时也显示出毒性的金属元素。

2.0.2 重金属污水 wastewater containing heavy metals

指含重金属离子的污水。

2.0.3 石灰法 lime process

以投加石灰或石灰石为主的处理重金属污水的方法。

2.0.4 硫化法 sulphuring process

投加硫化钠、硫化氢等硫化剂,使污水中的重金属离子与硫离子生成难溶物质而与水分离的一种污水处理方法。

2.0.5 铁盐——石灰法 ferrosferric compound-lime process

投加铁盐和石灰使污水中的重金属离子生成难溶物质而与水分离的一种污水处理方法。

2.0.6 铁氧体法 ferrite process

投加亚铁盐、碱,通入空气,在一定的温度下,使污水中重金属离子与铁离子、氧离子组成氧化物晶体——铁氧体再与水分离的一种污水处理方法。

2.0.7 氧化还原法 oxide-reduction process

借助于氧化剂或还原剂,使污水中重金属离子氧化或还原后再进一步与水分离的污水处理方法。

2.0.8 铁屑置换法 replacement with irons

用铁屑(粉)置换重金属污水中的 Cu^{2+} ,使 Cu^{2+} 还原成海绵铜而去除的污水处理方法,是还原法的一种。

2.0.9 细菌氧化法 bacterial oxide process

藉助于细菌(铁杆菌、铁氧杆菌等),使污水中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的方法。

2.0.10 硫化剂 sulphuring chemical

在水中能产生 S^{2-} 并能与金属离子生成难溶的硫化物的污水处理药剂。

2.0.11 共沉 cosedimentation

污水中悬浮物在沉淀过程中,作为载体吸附或包裹污水中的重金属离子共同沉淀的过程。

2.0.12 共沉剂 cosedimentation chemical

投加到污水中,能生成沉淀物,并能与污水中重金属共沉的污水处理药剂。

2.0.13 沉渣 sludge

污水经化学法处理所产生的沉淀物。

2.0.14 沉渣回流比 return sludge rate

化学法处理污水过程中,回流沉渣中的固体重量和被处理污水在化学作用下新产生的沉渣的固体重量之比。

2.0.15 分步沉淀 step sedimentation

重金属污水处理时,分步(阶段)投加相同或不同种类的水处理药剂,使污水中的不同重金属离子在不同阶段生成难溶化合物而与水分离的污水处理方法。

2.0.16 有价金属 valuable metals

有回收价值的金属。

3 处理方法

3.1 一般规定

3.1.1 污水处理方法和药剂的选择应考虑污水量、水质、回收有价金属的形式及其利用、药剂来源及其价格、地方条件、处理后水质的要求等因素,并进行技术经济比较后确定。

3.1.2 应充分研究利用本厂矿或邻近厂矿的污水、废气、废渣处理污水的可行性,做到以废治废。

3.1.3 不同污染源的重金属污水根据其水质、处理流程、回收金属方式或沉渣处置的方式等因素,确定集中或分散处理。同类污水宜集中处理。

3.1.4 污水中的悬浮物如无回收价值,一般宜先予去除;如悬浮物与化学法处理重金属污水产生的沉渣具有不同的回收价值,则应先去除悬浮物后再处理重金属离子;如悬浮物与沉渣均采用同一工艺回收或综合利用,则宜同时回收。

3.1.5 污水处理流程通过试验确定,当缺乏试验资料时也可参照类似污水处理流程设计。

3.1.6 应根据污水中重金属离子的种类、含量和回收或综合利用的方式,选用一步或分步沉淀流程。

3.1.7 应配备必要的可靠的计量和 pH 等测定仪表,有条件时宜采用自动化操作。

3.1.8 对小水量、难处理或为保证处理后的水质要求而严格控制处理条件的污水,宜选用间歇法处理。

3.2 石灰法

3.2.1 石灰法可用于去除污水中的铁、铜、锌、铅、镉、钴、砷等,以

及能与 OH^- 生成金属氢氧化物沉淀的其它重金属离子。

3.2.2 处理单一的重金属离子污水,投加的石灰量可按污水的 pH 值,重金属离子含量和石灰的纯度进行计算确定。污水投加石灰后要求达到的 pH 值,可根据重金属氢氧化物的溶度积和处理后的水质要求计算确定。对某些两性重金属,污水的 pH 值控制还要考虑羟基络合离子的影响。

常温下处理单一重金属污水要求的 pH 值可参照表 3.2.2 中的数值。

如采用沉渣回流技术,则加石灰后的污水 pH 值可小于表 3.2.2 所列数值。

表 3.2.2 处理单一重金属污水要求的 pH 值

| 金属离子 | Cd^{2+} | Co^{2+} | Cr^{3+} | Cu^{2+} | Fe^{2+} | Fe^{3+} | Zn^{2+} |
|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| pH 值 | 11~12 | 9~12 | 7~8.5 | 7~12 | 9~13 | >4 | 9~10 |

3.2.3 为提高污水处理效果,可加入共沉剂。共沉剂品种和投加量以及投加共沉剂后控制的 pH 值通过试验或类似污水处理的运行数据确定,控制的 pH 值宜小于表 3.2.2 中所列的数值。

3.2.4 含多种重金属离子的污水,无论是一步沉淀还是分步沉淀,控制的 pH 值都需试验或参考类似污水处理的实际运行数据确定。

3.2.5 污水中的某些阴离子会影响石灰法的处理效果,应进行前处理。

1 CN^- 影响 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 等的去除,应先用氧化剂使 CN^- 分解。

2 Cl^- 影响 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的去除,不宜采用氯化物作共沉剂。

3 NH_3 影响 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等的去除,宜采用加温或其它方法先去除 NH_3 。

4 草酸、醋酸、酒石酸、乙二胺四乙酸、乙二胺等,宜先使之氧化分解。

3.2.6 投加石灰和共沉剂后生成的金属氢氧化物,宜采用沉淀法去除,是否需要过滤应根据处理后的水质要求确定。

3.2.7 处理含多种重金属的污水,若需分别回收污水中的有价金属,或为了提高回收有价金属的品位,宜采用分步沉淀。分步沉淀可采用石灰法或石灰法与硫化法相结合。

3.2.8 在较低 pH 条件下除铁,或采用分步沉淀回收污水中的铜、锌等有价金属前先除铁,宜将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。采用曝气法、药剂氧化法或细菌氧化法,应进行技术经济比较后确定。

在较低 pH 值条件下除铁,可采用曝气法,曝气时 pH 值宜控制在 6 以上。

分步沉淀处理污水,污水中 Fe^{2+} 含量较小时宜采用药剂法,常用的氧化剂为液氯或漂白粉,其用量一般按理论量计算,每克 Fe^{2+} 需有效氯 0.64g。污水量很小时,也可选用臭氧等其它氧化剂。污水中 Fe^{2+} 含量较大时宜采用细菌氧化法。

3.2.9 石灰法处理重金属污水宜采用沉渣回流技术。最佳回流比根据试验资料经技术经济比较后确定,无试验资料时,沉渣回流比可选用 3~4。

3.2.10 酸性重金属污水是否需预处理中和酸,根据水质和回收有价金属的要求而定,预处理可采用升流式膨胀中和滤塔,投加石灰石粉末或石灰。

3.2.11 采用升流式膨胀中和滤塔,原水的硫酸含量不宜超过 2g/L, pH 值可调整到 6 左右。升流式膨胀中和滤塔宜采用变速流,并符合以下要求:

1 滤料宜采用石灰石或白云石,其碳酸钙和碳酸镁的含量不小于 90%。

2 滤料粒径为 0.5~3.0mm,滤料高度为 1.0~1.2m,滤塔下部滤速为 130~180m/h,上部滤速为 40m/h,中和塔总高度不

宜小于 3.5m。

3 进塔污水宜先经沉淀去除悬浮物,出塔污水是否设脱除二氧化碳气体的设施,则根据工艺要求的 pH 值确定。

3.2.12 投加石灰石粉末可调整污水的 pH 值至 6 左右,石灰石粉末粒径宜小于 0.147mm(100 目)。

3.3 硫化法

3.3.1 硫化法可用于去除污水中的镉、砷、铋、铜、锌、汞、银、镍等,以及能与 S^{2-} 生成硫化物沉淀的其它重金属离子。

3.3.2 宜优先利用本厂矿或邻近厂矿的硫化氢气体副产品、含硫化氢废气、含硫废水或废渣。没有上述条件时可采用硫化钠或硫化钠等作硫化剂。

3.3.3 硫化钠或其它硫化剂的用量应根据 S^{2-} 与重金属离子生成硫化物的摩尔量计算。设计用量宜为理论量的 1~1.4 倍,加药量可通过氧化还原电控制。

3.3.4 采用硫化氢气体作为硫化剂时,与污水的混合反应应在密闭容器或构筑物中进行。若加硫化剂后被处理污水的 $pH < 6$,则其沉淀亦应在密闭容器或构筑物中进行。

3.3.5 硫化法处理重金属污水过程中 pH 的控制,应根据污水水质和需要回收或除去的重金属而定。

3.3.6 硫化法处理酸性重金属污水,当需要对酸进行预处理时,可采用石灰、石灰石粉末、升流式膨胀中和滤塔等,少量污水也可以采用其它碱剂。对升流式膨胀中和滤塔和石灰石粉末的要求,见 3.2.11 和 3.2.12 条。

3.3.7 硫化法可与石灰法配合使用

1 用石灰法作为硫化法的 pH 调节剂,其用量根据 pH 值计算确定。

2 在分步沉淀中利用硫化剂回收或去除某种重金属离子时,投加硫化剂时的污水 pH 值控制,根据污水处理工艺要求确定;

3 当利用硫化剂辅助石灰法去除污水中少量用石灰法难以处理达标的重金属离子时,可在石灰与污水充分反应后再投加少量硫化剂。

3.3.8 以硫化法为主处理污水,应将污水中残硫处理达到标,宜采用硫酸亚铁或漂白粉处理。

3.4 铁盐——石灰法

3.4.1 铁盐——石灰法可用于去除污水中的镉、六价铬、砷等,以及其它能与铁盐共沉的重金属离子。

3.4.2 铁盐——石灰法用于处理镉含量较低的污水时,宜采用三价铁盐,其用量和 pH 值的控制由试验确定,当缺乏试验资料时,采用 Fe/Cd 宜不小于 10,并用石灰调节废水 pH 值至 8 以上。

3.4.3 含六价铬污水宜先回收铬。当含六价铬量较小时,可选用铁盐——石灰法处理。宜选用硫酸亚铁作还原剂, Fe/Cr 采用 3.5~5.0,含六价铬量大时采用小值。投加硫酸亚铁的污水 pH 值宜在 2.5~3.0 反应 10~15min 后,再投加石灰调整 pH 值至 8~9。

3.4.4 铁盐——石灰法处理含砷污水,根据污水中砷的价态和含量大小选用一段处理或二段处理,污水中含砷量大时宜采用二段处理。

3.4.5 去除污水中的五价砷宜采用三价铁盐。铁盐的投加量与污水的 pH 值的控制,应根据铁盐的品种、一段处理还是二段处理再经试验确定。无条件试验时,可参照下列数值:

1 三价铁盐的投加量:当采用一段处理时, Fe/As 宜大于 4;当采用二段处理时,第一段 $\text{Fe}/\text{As}=1\sim 2$;第二段 Fe/As 宜大于 4,pH 值宜控制在 3~6;

2 二价铁盐的投加量:当采用一段处理时, Fe/As 宜大于 4;当采用二段处理时,第一段 Fe/As 宜大于 1.5;第二段 Fe/As 宜大于 4,pH 值宜控制在 8~9。

3.4.6 去除污水中的三价砷宜先氧化成五价砷。如直接处理,宜

投加三价铁盐。当采用一段处理时, Fe/As 宜大于 10; 当采用二段处理时, 第一段 Fe/As 宜大于 2, 第二段 Fe/As 宜大于 10, pH 值宜控制在 8~9。

3.4.7 含砷浓度较高的污水, 可先用石灰法处理, 然后再用铁盐——石灰法作第二段处理, 此时 Fe/As 宜大于 4。

3.5 其它处理方法

3.5.1 氧化还原法宜用于污水的预处理。

3.5.2 采用空气氧化法使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 空气用量为每克 Fe^{2+} 需 2~5L, 污水的 pH 值不宜小于 7, 曝气时间不宜小于 0.5h。

3.5.3 三价砷氧化成五价砷宜采用液氯、漂白粉等氧化剂。

3.5.4 六价铬还原成三价铬宜采用亚硫酸氢钠、硫酸亚铁作还原剂, 也可采用二氧化硫或亚硫酸钠。反应的 pH 值宜在 2.5~3.0, 反应完成的电位值与所用药剂和测定电极种类有关, 一般为 300~450mv。

3.5.5 含铜污水用铁屑置换法回收海绵铜时, 宜采用动态置换, 污水中的 Cu^{2+} 含量不宜小于 60mg/L。污水中 Fe^{3+} 含量高时不宜采用。

3.5.6 铁氧体法可用于处理含铬污水, 亦可用于处理含铬、镍、铜、锌、银等多种重金属的污水。

4 药剂选用和投配

4.1 药剂选用

- 4.1.1 在保证水处理效果的前提下,药剂选用应综合考虑药剂来源、成本、制备等因素,以及以废治废的可能性。
- 4.1.2 药剂的选用和药剂投加量可通过试验确定,当缺乏试验条件时,宜比照类似污水处理的实际运行数据或试验资料确定。
- 4.1.3 选用废渣、废气、废液(水)作为污水处理药剂时,应注意其中是否含有害成份影响处理后的水质。
- 4.1.4 中和剂可选用电石渣、石灰、石灰石、少量污水,有特殊需要时,也可选用碳酸钠、氢氧化钠等药剂。

4.2 药剂投配

- 4.2.1 药剂投配方式宜采用湿投,药剂的溶解宜采用机械搅拌。当药剂的用量很大,且干投不影响处理效果时,也可采用干投。
- 4.2.2 药剂湿投时,溶解次数应根据药剂用量和制备条件等因素确定,每班不宜超过1次。药剂用量较小时,溶解池可兼作投药池。
- 4.2.3 药剂投配浓度采用重量浓度1~10%。当药剂用量较小时,投配浓度宜小些。石灰乳浓度不宜超过10%,有机高分子絮凝剂的投配浓度不宜超过2%。
- 4.2.4 投药系统应有定量投药的设施和指示投药量的计量仪表。
- 4.2.5 在混合池前和反应池后应设置pH指示仪表;水处理效果需通过氧化还原电位控制时,在反应池出口应设置电位指示仪表。上述测定值均应反馈到加药间。
- 4.2.6 与药剂接触的池(槽)内壁,管道、设备和地面(楼面),应根据药剂的性质采取相应的防腐措施。

4.2.7 加药间应有保障工作人员卫生安全的设施。采用硫化法处理污水时,混合反应池不宜设置在加药间内。

投加液氯、硫化氢或其它可能在投加过程产生异臭、有害气体或大量粉尘的药剂,其加药设施应设单独的房间,并按有关规程、规范的安全卫生和环保要求进行设计。

4.2.8 加氯间设计,应符合《室外给水设计规范》GBJ13的有关规定。

投加硫化氢的加药间,除参照加氯间的安全卫生要求设计外,并应设置室内空气中硫化氢浓度测定和报警设施。

4.2.9 加药间宜与药剂库毗连,根据具体情况设置搬运、起吊设备和计量设施。

4.2.10 药剂仓库的药剂贮量,应根据药剂用量和当地药剂供应条件等因素确定,且不宜少于 15d 的投药量。

5 污水处理构筑物

5.1 一般规定

5.1.1 污水处理构筑物应根据污水处理流程选用,其设计参数应满足流程对该构筑物处理效果的要求。

5.1.2 处理构筑物的设计流量按污水泵站的最大设计提升流量或最大日污水流量和污水处理站日工作小时数计算确定。当需要处理初雨水时,还应考虑初雨水经调节后的流量。

工程分期建设时,设计流量可根据分期建设的情况分别计算。

5.1.3 各处理构筑物一般不少于2个(或分成2格)。当污水流量小,调节池容积大,且每天工作时间较少的污水处理站,也可考虑只设1个。

5.2 格 栅

5.2.1 在污水进入污水处理站或水泵集水池前应设置格栅。

5.2.2 格栅栅条空隙宽度一般可采用10~25mm,泵站集水池前的格栅空隙宽度应满足水泵要求。格栅采用人工或机械清理,中、大型污水处理站宜采用机械清理。

5.2.3 当污水呈酸性时,格栅应采用不锈钢或其它耐腐蚀材料。

5.2.4 污水过栅流速宜采用0.6~1.0m/s,设计流量应采用最大日最大时流量或污水泵站最大设计提升流量。格栅倾角宜采用45°~90°,并应考虑格栅上杂物的清除、格栅的清洗和工作人员的安全设施。

5.2.5 格栅宜设在室外,当要求设于室内时,格栅间应根据污水水质设置有效的通风设施。

5.3 调节池

5.3.1 连续处理的污水处理站应设置调节池。调节池容积应根据污水量变化规律计算确定,宜大于 8h 污水量,不宜小于 6h 污水量。当污水处理站需处理初雨水时,调节池还应考虑初雨水量,其调节容积按厂区污染面积和降雨量计算。

5.3.2 调节池应方便沉渣清理,悬浮物较多的污水宜采用机械清理。

5.3.3 调节池应根据污水的性质有相应的防腐措施。

5.4 污水泵站

5.4.1 水泵的选型和台数应与污水的水质、水量及处理系列相适应,宜按每个系列的处理水量选 1 台工作泵,泵站需设 1 台备用泵,3 台或 3 台以上工作泵时,宜采用 2 台备用泵。

5.4.2 抽升腐蚀性污水的泵站,应选用耐腐蚀的水泵、管道和配件,集水池和泵房地面应防腐。

5.4.3 抽升可能产生有害、有毒气体的污水泵房,须设计为单独的建筑物。集水池宜与泵房分建,并设于室外。如与泵房合建,应有可靠的通风设施。

5.5 混合反应池

5.5.1 水处理药剂与污水的混合和反应,宜采用机械搅拌或水力搅拌,间歇处理污水可采用压缩空气搅拌。

5.5.2 药剂与污水混合时间为 3~5min,反应时间为 10~30min。

5.5.3 药剂与污水混合反应过程中,如产生有害气体,则混合池和反应池应密闭,且不应采用压缩空气搅拌。

5.5.4 混合和反应池都应设排空管,排空管应通向调节池。

5.5.5 混合和反应池应根据污水水质选用相应的防腐措施。

5.6 沉淀池

5.6.1 沉淀池的设计参数应根据污水处理试验数据或参照类似污水处理的沉淀池运行资料确定。当没有试验条件和缺乏有关资料时,采用石灰法处理污水,其设计表面负荷参照下列数字选用。

斜板(管)沉淀池

有沉渣回流 $2.0 \sim 3.0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

无沉渣回流 $1.0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

水力循环澄清池

有斜板 $2.0 \sim 3.0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

无斜板 $1.0 \sim 2.0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

机械搅拌澄清池 $1.0 \sim 2.0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

当投加高分子絮凝剂时,上述指标还可适当提高。

5.6.2 斜板(管)设计一般采用斜板间距(斜管直径)50~80mm,其斜长不小于1.0m,倾角60°。

5.6.3 有沉渣回流的斜板(管)沉淀池,回流沉渣根据工艺要求可与药剂同时加入到废水混合池,或与药剂混合后加入到污水中,或先与污水混合再投加药剂。其计算流量应为污水和回流沉渣之和。

5.6.4 斜板(管)沉淀池的排泥宜采用机械排泥或排泥斗。沉淀池排泥斗的斗壁与水平面的夹角,圆斗不宜小于55°,方斗不宜小于60°,每个泥斗应设单独的排泥管和排泥阀。

5.7 过滤池

5.7.1 污水经加药沉淀后,是否需要过滤,应根据出水水质要求而定。

5.7.2 当需要设置过滤池时,可参照《室外给水设计规范》GBJ 13中有关规定设计。

5.7.3 滤池的反冲洗水应返回污水调节池,不得直接外排。

6 沉渣处理

6.1 一般规定

6.1.1 沉渣首先应考虑回收其中有价金属及综合利用,并应妥善处置,防止二次污染。

6.1.2 沉渣回收和综合利用应优先利用本厂生产工艺。沉渣脱水和干燥程度及其构筑物和设备的选择,根据回收及综合利用的要求确定。

6.1.3 当沉渣回收和综合利用有困难时,废渣应设置固定处置场;有害废渣宜经无害化处理,或采取设置安全土地填筑处置场及其它安全处置措施。

沉渣的浸出毒性鉴别,应遵照《有色金属工业固体废物浸出毒性试验方法标准》GB5086 和《危险废物鉴别标准》GB5085.1~5085.3 执行,废渣污染控制参照《有色金属工业固体废物污染控制标准》GB5085 执行。

6.1.4 沉渣的浓缩、脱水构筑物和设备的排水,应排到调节池。

6.2 浓缩池

6.2.1 沉淀池排出的沉渣,在机械脱水前宜先进行浓缩。

6.2.2 沉淀池排出的沉渣含水率,如无试验资料或类似污水处理运行数据可参考时,石灰法可按 99.5%~98.0%选用。同一处理方法有沉渣回流时,沉淀池排出的沉渣较无沉渣回流时的沉渣含水率要小。

6.2.3 重力式污泥浓缩池浓缩时间不宜少于 12h,有效水深不宜小于 4m,浓缩后的沉渣在无试验资料或类似污水处理运行数据参考时,含水率可按 98.0%~96.0%选用。

6.2.4 浓缩池的排泥可采用刮泥机排泥和斗式排泥。刮泥机排泥时,其外缘线速度宜为 $1\sim 2\text{m/min}$,刮泥机上宜设置浓集栅条,池底应坡向泥斗,其坡度不宜小于 0.05。斗式排泥时污泥斗斜壁与水平面夹角为 $55\sim 60^\circ$,多斗排泥时应每斗设单独的排泥管和排泥阀。

6.2.5 间歇式浓缩池应在不同高度设置排出澄清水的设施。

6.3 脱水机械

6.3.1 沉渣脱水机械的选型,应根据沉渣脱水性能和脱水要求,经技术经济比较后确定,宜采用压滤机。

6.3.2 沉渣进入脱水机前,宜先浓缩。当处理后污水硫酸钙含量很高、污水量较小,或采用间歇法处理时,也可将沉渣直接进入脱水机。

6.3.3 沉渣在脱水前是否投加絮凝剂,可通过试验和技术经济比较后确定。

6.3.4 压滤机可采用箱式压滤机、板框压滤机或带式压滤机,其过滤强度和滤饼含水率可由试验或参照类似沉渣脱水运行数据确定。当缺乏有关资料时,对石灰法处理污水,有沉渣回流且脱水前不加絮凝剂,压滤后的滤饼含水量可为 $82\%\sim 80\%$,过滤强度可为 $6\sim 8\text{kg/m}^2\cdot \text{h}$ (干基)。当沉渣中硫酸钙含量高时,滤饼含水率可取 75% 或更小。

6.3.5 压滤机的设计工作时间每班不宜大于 6h。

6.3.6 机械脱水间的设备配置应符合下列要求:

- 1 压滤机宜单列布置;
- 2 有滤饼贮斗或滤饼堆场,其容积或面积根据滤饼外运条件确定;
- 3 应考虑滤饼外运的设施和通道。

6.4 沉渣干化

6.4.1 沉渣在干化前应先经脱水。

6.4.2 沉渣采用干燥窑干化时,宜采用悬链式回转干燥窑,有条件时可采用煤气作燃料,干燥窑的干燥强度当无类似资料参考时,可按脱水量 $70\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 选用。

6.4.3 干燥窑一般不设备用,但应设置浓缩沉渣的贮存池,贮存池容积一般为 $7\sim 15\text{d}$ 浓缩沉渣量。

6.4.4 干燥窑产生的烟尘应设收尘装置,烟气排放应符合环保有关规定。

7 污水处理站总体布置

7.0.1 污水处理站的位置选择应综合考虑以下因素：

- 1 全厂需处理的污水宜自流到污水处理站；
- 2 处理站平基标高应高出设计洪水位 0.5m 以上；
- 3 有良好的工程地质条件；
- 4 处理后的污水有良好的排放条件；
- 5 根据厂矿的发展规划，如污水处理量后期要增加，则应有相应的扩建场地。

6 采用硫化法处理污水时，处理站宜设在居住区和工厂常年主导风的下方。

7.0.2 污水处理站平面和高程配置应综合考虑以下因素：

- 1 污水处理构筑物 and 沉渣处理构筑物宜分别集中布置，加药间宜靠近投药点；
- 2 各处理构筑物的配置宜使污水流向顺直，少迂回和反流；
- 3 建构筑物的间距紧凑，但要满足施工和管道铺设的要求，通道的设置要方便药剂和沉渣的运送；
- 4 竖向设计宜充分利用地形，减少土石方工程和污水在处理站内的扬送次数；

5 沉渣有条件自流输送时宜采用渠道；

6 污水处理站设在工厂厂区时，其化验室、其它附属建筑物和生活设施宜与全厂统一考虑。污水处理站只配备简易、常规的分析仪器。

7.0.3 并联运行的处理构筑物应均匀配水。

7.0.4 采用石灰法处理污水时应设石灰棚或石灰库；需堆存的沉渣应根据其有害程度进行妥善处置，并与全厂的生产废渣统筹考虑。

7.0.5 污水和回流沉渣宜根据工艺要求设置计量装置,排放污水必须计量。

7.0.6 寒冷地区的污水处理站,构筑物 and 管道应考虑保温防冻。

7.0.7 污水处理站内的药剂管道宜架空敷设,避免 U 形管。石灰乳输送管道宜由石灰乳车间经投药点回流到石灰乳车间,停止运行时管道能放空,并设管道冲洗设施。

7.0.8 处理构筑物应考虑排空,排放水应回流到调节池。

7.0.9 污水处理站的供电等级应与主要的重金属污水污染源的有关车间供电等级一致。

7.0.10 污水处理站应有一定的绿化面积,各建筑物的造型应简洁美观。

附录 A 本规范用词说明

执行本规范条文时,要求严格程度的用词说明如下:

一、表示很严格,非这样做不可的用词:

正面词采用“必须”,反面词采用“严禁”。

二、表示严格,在正常情况下均应这样做的用词:

正面词采用“应”,反面词采用“不应”或“不得”。

三、表示允许稍有选择,在条件许可时首先应这样做的用词:

正面词采用“宜”,反面词采用“不宜”。

表示有选择,在一定条件下可以这样做的,采用“可”。

中国工程建设标准化协会标准

重金属污水化学法处理设计规范

CECS 92:97

条文说明

目 次

| | | |
|-----|-----------|------|
| 1 | 总则 | (23) |
| 2 | 术语 | (25) |
| 3 | 处理方法 | (26) |
| 3.1 | 一般规定 | (26) |
| 3.2 | 石灰法 | (30) |
| 3.3 | 硫化法 | (37) |
| 3.4 | 铁盐——石灰法 | (40) |
| 3.5 | 其它方法 | (43) |
| 4 | 药剂选用和投配 | (45) |
| 4.1 | 药剂选 | (45) |
| 4.2 | 药剂投配 | (45) |
| 5 | 污水处理构筑物 | (48) |
| 5.1 | 一般规定 | (48) |
| 5.2 | 格栅 | (48) |
| 5.3 | 调节池 | (49) |
| 5.4 | 污水泵站 | (50) |
| 5.5 | 混合反应池 | (50) |
| 5.6 | 沉淀池 | (51) |
| 5.7 | 过滤池 | (54) |
| 6 | 沉渣处理 | (55) |
| 6.1 | 一般规定 | (55) |
| 6.2 | 浓缩池 | (56) |
| 6.3 | 脱水机械 | (57) |
| 6.4 | 沉渣干化 | (58) |
| 7 | 污水处理站总体布置 | (59) |

1 总 则

1.0.1 说明本规范编制的目的

重金属污水有其特殊性,与有机污水相比,重金属污染不易被觉察。一是不像有机物污染使污水有颜色、臭味,从而使人从感官上就能觉察到其危害;二是重金属在自然界不会像有机物那样降解而达到无害化,要使其无害化只能将其从污水中分离出来。其中应用得较广泛的方法就是投加化学药剂,使重金属离子与药剂中的其它离子生成难溶的化合物,然后与水分离。本规范针对重金属污水的特点,编写化学法处理设计规范,以期达到有效和经济地处理重金属污水的目的。

1.0.2 规定了规范适用的范围

矿山、冶金、化工、机械等行业都有重金属污水,特别是矿山和冶金企业生产过程产生的重金属污水量大,目前多采用化学法处理。大多数重金属污水都是酸性污水,因此,规范的编写也侧重于酸性重金属污水。电镀废水的治理国家已颁布了《电镀废水治理设计规范》GBJ 136,本规范涉及的内容与该规范并不矛盾,而该规范更切合电镀废水的治理,且为强制性规范,因此规定了电镀废水的治理首先应符合现行的《电镀废水治理设计规范》。

1.0.3 重金属污水中重金属离子含量较大时,往往可以回收其中的有价金属或实现综合利用。日本已把矿山污水作为一种资源,例如棚原矿山的矿井水,先用石灰石粉末将污水 pH 提高到 3.8 使 Fe^{2+} 变成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀回收,再把污水 pH 值提高到 5.0~5.5 分离出石膏,进一步提高 pH 值到 8.0~8.5,使污水中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 变成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀回收。我国株洲冶炼厂的污水,采用石灰中和法处理,中和、沉淀产出的沉渣经浓缩、压滤、干燥成为锌渣,每年回收锌渣 2000t 左右,锌品位 25% 左右,折合锌金属约

500t;处理后的污水准备回用于全厂作杂用水和冷却补充水,已完成了水质稳定的试验工作并通过了鉴定,回水工程已正常运行。因此规定了重金属污水首先应考虑回收其中的有价金属或综合利用的可行性。

重金属污水的沉渣分为有害渣和一般废渣,有害渣在露天堆存时,其中重金属化合物会被雨水反溶出重金属离子,而造成对环境的二次污染。我国某矿山由于含砷渣没有妥善处置,雨水淋溶使砷溶出污染了饮用水源而造成了中毒事故。因此,为了保护环境和水资源,规定了重金属污水不能回收有价金属或综合利用时,应使沉渣无害化或妥善处置。

1.0.4 重金属污水应首先考虑回用。由于重金属在水体中不会像有机物那样自然降解而无害化,只能迁移转化,始终存在危害性或潜在的危害性,因此,重金属应尽可能少排入水体。污水回用可以达到不排重金属的目的。另一方面,回用水对重金属的允许含量往往大于排入水体的允许含量,更大于水体中重金属的允许含量,故污水回用其需要处理的程度往往比外排需要的处理程度低,从而可以降低污水处理的费用。所以,无论从环境保护的角度还是从技术经济的角度来看,污水回用都是合理的。

1.0.5 本规范主要是规定化学法处理重金属污水的工艺、药剂选用、特有的设备选择等以及与城市污水处理相比具有特点的内容。对污水处理的建构筑物、总体布置等,除有特殊要求提出相应的条文外,一般不再作重复规定而执行相关规范。

2 术 语

2.0.1 重金属目前还没有统一和严格的定义。有的提出金属密度大于 5g/cm^3 的为重金属;有的提出周期表中序号 21(Sc)以后的金属为重金属;而在重金属污水处理和环境科学领域里,通常泛指有毒金属和类金属。本规范采用后一种提法,因为重金属污水处理的目的即是去除这些有毒物质。在重金属污水中较常遇到的,有《污水综合排放标准》第一类污染物中的汞、镉、铬、铅、镍、砷等毒性较显著,能在环境或动植物体内蓄积,对人体健康能产生长远不良影响的重金属,以及铜、锌、钴、锡、钒、钼、铁、锰等,虽然长远影响小于上述第一类污染物,但超过一定含量也会显示出毒性,对人体、动物、植物和水环境产生不良影响。

2.0.2 重金属污水是指含重金属离子的污水,这是本规范研究的对象。对含重金属固体悬浮物的污水,例如尾矿液中含有大量的尾矿颗粒,颗粒中都含重金属,但这类污水只需通过沉淀即可去除重金属,不需要用化学法处理。因此,规范中对重金属污水定义为含重金属离子的污水。

2.0.3 石灰法以投加石灰或石灰石为主的处理重金属污水的方法称为石灰法。石灰加入污水中产生 OH^- 和 Ca^{2+} ,可使一些重金属离子生成氢氧化物而除去,但还可以利用 Ca^{2+} 除砷、氟。 Ca^{2+} 可以在不同条件下与含砷阴离子生成 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 等难溶化合物而除砷。因此,不宜笼统地称为石灰中和法,而称之为石灰法更为确切。

3 处理方法

3.1 一般规定

3.1.1 化学法处理重金属污水,污水处理流程的确定和药剂的选用是最主要的问题。本条规定了流程选择要考虑的诸因素,设计时要综合考虑这些因素进行全面比较,才能作出切合实际情况的选择。

1 污水量

流程的选用与污水量的大小有关。污水量小则可供选择的水处理方法就较多,除化学法外还可以选用离子交换、电解上浮、浮选等方法;而大流量污水目前还多采用化学法处理。采用中和法处理污水,如污水流量小可以选用氢氧化钠,使沉渣量少,沉渣的金属品位高;若污水量大,则由于药剂来源、价格等问题,通常只能选用石灰、石灰石。污水量小可选用间歇法处理,构筑物少,管理方便,利于保证处理后的水质要求;而污水量大,则只能用连续法处理。

2 污水水质、回收有价金属的形式及其利用

污水水质与处理流程选择的关系是很显然的,同时也是确定是否回收有价金属,以何种形式回收的依据。举例说明如下:

铜矿矿山污水含有铜离子和铁离子。如铜离子含量高就可以回收铜。当污水中铁离子 Fe^{3+} 含量低时可以选择铁屑置换法以海绵铜形式回收铜;如 Fe^{3+} 含量很高,则由于 Fe^{3+} 与铁屑作用还原成 Fe^{2+} ,使铁屑消耗量增加,而铁屑置换后水中总的铁离子也增加,使除铁所用的药剂和处理后的沉渣也增加,从而使污水处理的成本增加,影响了铁屑置换法的选用。当污水中铁离子主要是 Fe^{3+} 时,则可选用石灰法,先在低pH条件下除铁,进一步提高污

水的 pH 值,再以氢氧化铜的形式回收铜。当污水中的铁离子主要是 Fe^{2+} 时,可选用铁屑置换或硫化法选回收铜,再用石灰法除铁。

再以某铅锌矿的矿井污水为例说明。

污水平均水质: Zn^{2+} 248mg/L、 Pb^{2+} 0.85mg/L、 Cu^{2+} 4.33mg/L、 Cd^{2+} 1.25mg/L、 Fe^{2+} 124mg/L、 Fe^{3+} 60.6mg/L、As [■] 1.41 mg/L、pH3.28。考虑以下三种处理流程:

用石灰使污水的 pH 提高到 8~9,能使污水达到排放标准,但沉渣含锌量低,难以回收利用。

采用分步沉淀,投加石灰乳,先将污水 pH 值调到 5 左右除 Fe^{3+} 和 As,再提高 pH 值到 8~9 沉淀出锌渣,由于 Fe^{2+} 与 Zn^{2+} 在 pH8~9 时同时沉淀,因此所得锌渣锌品位约 28%。

先用液氯将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,再采用石灰分步沉淀除铁和回收锌渣。这一流程与上一流程相比,锌渣品位由 28%提高到 40% 左右,锌渣量减少了 25% 左右,从而使锌渣的浓缩、脱水、干燥设施都相应减少,虽然增加了液氯用量,在经济上仍是有利的。这一流程使锌渣品位提高,有利于锌的回收和利用,工程设计中最后选用了这一流程。

3 药剂来源及其价格、地方条件

药剂来源及其价格直接影响到药剂的选用和处理成本,因此也就影响流程的选择。

地方条件包括污水承纳水体的水量水质,附近其它污水排放情况,水体的功能,当地环境和环保部门的有关要求,以及药剂供应情况等等。例如某冶炼厂污水含锌、镉、铜、铅、砷等重金属。采用石灰法处理污水,为使镉达到排放标准,pH 值须控制在 10 以上。污水排放标准要求 pH6~9,因此,石灰法处理后的污水需投加硫酸回调 pH 值。但该地区外排的工业污水总体上说是偏酸性,当地环保部门根据这一地方条件,认为该冶炼厂污水 pH 值 10 外排,对环境不会产生不利影响,因此流程中取消了硫酸回调 pH 值。

3.1.2 国家计委、国务院环境保护委员会下发的(87)国环字 002 号文《建设项目环境保护规定》第 35 条,“拟定污水处理工艺时,应优先考虑利用污水、废气、废渣(液)等进行以废治废的综合治理。”根据这一规定制定本条。以废治废可达到经济效益、环境效益和社会效益的统一。在生产实践中也常常存在这种可能性。如利用电石渣处理污水;利用矿山的尾矿颗粒中氧化钙成分中和酸性重金属污水;碱性污水中和酸性重金属污水;以及利用工厂排出的含硫化氢气体作硫化剂等等。

3.1.3 厂矿企业可能有几个车间或矿井排出重金属污水,水质类似的宜集中处理,以节约投资,方便管理。由于两种污水水质不同,因而处理流程也不同,或者虽然流程相同,但要求回收不同的重金属,则应分别处理。两种污水虽然处理流程相同,但一种废水产出有害渣,另一种污水则产出一般渣或可以回收有价金属,宜分别处理,或对前一种污水进行预处理后再集中处理,以减少有害渣的数量。如铅锌冶炼厂冶炼污水和制酸污水,后者往往含砷很高,通常对制酸污水先进行预处理除砷,然后再与冶炼废水一起处理。

3.1.4 污水中往往含有悬浮物,有的厂甚至达到 $300 \sim 600 \text{ mg/L}$ 。当悬浮物没有回收价值时,宜先予以去除,以免影响化学法处理重金属污水产生沉渣的回收利用。如果悬浮物可以回收利用,当与化学法处理污水产生的沉渣采用不同的回收方法时,应先去除悬浮物。如悬浮物和沉渣均采用同一工艺回收或综合利用,则没有必要对悬浮物进行预处理,可根据污水处理工艺设计的要求确定污水中的悬浮物是否要进行预处理。

例如我国某铅锌冶炼厂,污水悬浮物含量 $300 \sim 500 \text{ mg/L}$,悬浮物含锌 $5 \sim 8\%$,为一般渣,没有回收价值。而用石灰法处理污水所得沉渣含锌达 25% ,可以回收利用,因此采用先除去悬浮物的水处理工艺。如果悬浮物与沉渣混合,则将使沉渣含锌降到 15% 以下,这类渣难以回收利用,而且为有害渣,一般的堆存将对环境引起二次污染。

我国某锌厂,污水中悬浮物含锌 30%以上,采用与上述铅锌冶炼厂相似的处理流程,但悬浮物不进行预处理,与沉渣一起在沉淀池中沉淀回收。

3.1.5 单一的重金属离子污水,其投药量可以根据化学理论计算确定。但重金属污水一般都含有多种重金属离子,其处理条件就难以完全用理论计算确定。如含 Cd^{2+} 1mg/L 的污水用中和法调 pH 到 12 时处理效果最好,含 Cd^{2+} 达 0.5mg/L,与理论计算一致;如同时存在 Fe^{3+} 10mg/L,在 pH 值为 8 的条件下,经充分沉淀后的污水含 Cd^{2+} 可达 0.1mg/L;当 Fe^{3+} 50mg/L 时,在 pH 值为 7 的条件下即可使 Cd^{2+} 达 0.1mg/L。这是由于 Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在沉淀过程中与 Cd^{2+} 共沉,共沉作用目前在理论上还难以进行计算。

污水中某些共存的阴离子影响有些重金属离子去除。例如 CN^- 对 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等的去除有影响; Cl^- 、 F^- 、 NH_3 、 SCN^- 等也对一些重金属离子的去除有影响。虽然单一的影响因素也可以通过理论作定量计算,但是在实际污水处理中往往是多种因素的综合影响,也难以完全用理论计算。

因此,本条规定污水处理流程通过试验确定,当缺乏试验资料时可参照类似污水处理流程设计。

3.1.6 规定了污水处理选用一步或分步沉淀流程的原则

某冶炼厂污水,含 Zn^{2+} 80~100mg/L, Pb^{2+} 2.34~3.44mg/L, Cd^{2+} 0.90~1.37mg/L, Cu^{2+} 0.08~1.40mg/L, $\text{As}(\text{III})$ 0.4~2.88mg/L。很显然,除锌外其它重金属含量少,难以单独回收,而其它重金属与锌渣一起沉淀也不影响锌的回收。因此,选用石灰法一步沉淀流程。

某矿山污水平均水质为 Fe^{3+} 390mg/L, Cu^{2+} 90mg/L, Zn^{2+} 340mg/L。三种金属都具有回收价值,采用石灰法都可以回收。但一步沉淀则三种金属氢氧化物沉淀混在一起,难以分别回收或综合利用。经试验采用石灰法分步沉淀流程,污水 pH 值先控制在 3.6~4.0,沉淀出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$;提高 pH 至 6.2~6.8,沉淀出 Cu

$(\text{OH})_2$ ，再进一步提高 pH 值到 8.0~8.5，沉淀出 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。采用石灰法三步沉淀流程，分别回收三种有价金属，现已投产运行。

3.1.7 污水计量过去不被重视。近年来环境保护的重要性已日益被人们所认识，因此，改进生产工艺，节约用水，加强管理，尽量减少污水排放量已进一步被重视。污水计量是环保考核的手段，故规定污水处理站必须有计量设备。

化学法处理重金属污水，pH 值直接关系到污水处理的效果，对中和法 pH 值的控制更是污水处理能否达到预期效果的关键。因此，必须要有 pH 值测定仪表。对污水处理关键性参数测定也应有可靠的仪表，如氧化还原法中的电位测定等。

自动化操作不仅可以节省劳动力，更主要的还是可以确保处理过程中有关参数的控制和适宜的投药量，从而保证污水处理效果。由于国内有关自动控制装置还不能完全满足要求，故规定有条件时考虑自动化操作。

3.1.8 对污水流量小的处理站，有条件采用间歇法处理，因为构筑物不大，且混合、反应、沉淀以至沉渣回流，可以在一个池子中进行，管理简单，工作可靠。对难处理废水，要求非常严格地保证出水水质的处理站，也宜采用间歇法，这样，如由于控制条件欠佳，污水处理未达到要求时，还可以投药进一步处理，保证达标排放。

3.2 石灰法

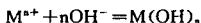
3.2.1 规定石灰法的适用范围。条文所列的重金属都有处理实例。石灰投加到污水中产生 OH^- 和 Ca^{2+} ，多数重金属离子能与 OH^- 结合生成溶度积很小的氢氧化物而与水分离。而除砷则主要是利用 Ca^{2+} 。

石灰法去除水中的砷，是使污水中的砷以砷酸钙 $[\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2]$ 、偏亚砷酸钙 $[\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2]$ 和焦亚砷酸钙 $[\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5]$ 等沉淀除去，这些沉淀物在常温下的溶解度分别为 130、190、700mg/L，理论上不能达到排放标准。实践中由于污水中往往含有

其它重金属离子,在石灰法处理中与 OH^- 生成氢氧化物,成为砷的共沉剂;或由于低 pH 污水处理中产生硫酸钙成为砷的共沉剂,或在一定条件下污水中的铁与砷络合成溶度积很小的砷酸铁 (FeAsO_4) 沉淀,或者由于沉渣回流的作用等综合因素,往往能把含砷污水处理到排放标准。例如我国某磷肥厂污水含砷 20mg/L ,采用石灰法处理,出水含砷 0.5mg/L ;浙江某硫酸厂污水含砷 5mg/L ,采用石灰法处理,出水含砷 0.5mg/L ;陕西某冶炼厂硫酸污水含砷 400mg/L ,采用石灰法沉渣回流流程处理,出水含砷 0.25mg/L 。

3.2.2 单一重金属离子污水,可以根据金属氢氧化物的溶度积和处理后的水质要求,计算出污水处理控制的 pH 值。

以 M^{n+} 表示污水中的重金属离子, K_s 表示该重金属氢氧化物 $\text{M}(\text{OH})_n$ 的溶度积,则



$$K_s = [\text{M}^{n+}][\text{OH}^-]^n$$

$$\log[\text{M}^{n+}] = \log K_s - n \log[\text{OH}^-]$$

在 22°C 时水的离子积 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, 则

$$\log[\text{OH}^-] = \text{pH} - 14$$

$$\log[\text{M}^{n+}] = \log K_s - n(\text{pH} - 14)$$

由上式可以根据污水处理后要求的 M^{n+} 浓度计算出污水控制的 pH 值。

从上式也可以看到 pH 值愈高, M^{n+} 浓度愈小, 即处理效果愈好。但对某些两性的重金属, 如铅、锌、镉、镍等, 在高 pH 条件下又会生成羟基络合物, 在水中离解出重金属的羟基络合离子。如锌在 pH 值为 9 时, Zn^{2+} 含量 0.166mg/L , pH 上升到 12 时, 除 Zn^{2+} 水中还有 $\text{Zn}(\text{OH})_2^-$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 等, 使水中含锌总量达到 12.4mg/L 。因此, 某些两性重金属, 废水处理时控制的 pH 值还要考虑羟基络合离子的影响。

条文中表 3.2.2 列出的处理单一重金属污水适宜的 pH 值,该值考虑了金属羟基络合离子的影响。

采用沉渣回流技术,由于回流沉渣对重金属离子的吸附共沉作用,以及对某些重金属而言,其氢氧化物老化的溶度积小于新鲜的。考虑到这些因素,石灰法处理控制的 pH 值会小于所列参考数值。下面列出某矿山污水用石灰法处理的试验数据。

某矿山污水石灰法处理时沉渣回流与不回流的对比表

| 项 目 | 控制 pH 值 | 斜板沉淀池表面负荷 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) | 净化水水质 (mg/L) | |
|-------|---------|---|------------------|------------------|
| | | | Zn^{2+} | Cd^{2+} |
| 中和渣不回 | 8.5 | 1.0 | 1.13 | 0.76 |
| 中和渣回流 | 7.9 | 4.0 | 0.122 | 0.017 |

3.2.3 石灰法处理有些重金属污水难以达到排放标准要求,如投加共沉剂则可以提高处理效果。

某冶炼厂污水处理试验。污水水质如下: $\text{pH} 2.5 \sim 3.0$, $\text{Zn}^{2+} 395.5 \text{mg/L}$, $\text{Pb}^{2+} 2.44 \text{mg/L}$, $\text{Cd}^{2+} 3.86 \text{mg/L}$, $\text{Cu}^{2+} 1.47 \text{mg/L}$ 。用石灰法处理控制 $\text{pH} 8.0 \sim 8.5$ 时,澄清后的废水含 $\text{Cd} 0.06 \text{mg/L}$, $\text{Pb} 0.37 \sim 0.40 \text{mg/L}$ 。如果是单一的含镉污水或含铅污水,在该 pH 值条件下均达不到上述效果。而使 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 得到有效处理的原因是污水中的 Zn^{2+} 在处理过程中生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,成为 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的共沉剂。

上例说明污水处理过程中共沉剂可以提高污水处理效果。共沉剂可以是人为投加的金属盐或其它物质,也可以是污水本身存在的某些金属离子在水处理过程中生成的。由于共沉对污水处理的效果目前还无法进行理论计算,因此,本条规定了共沉剂的品种和投加量以及控制 pH 值,通过试验或类似污水的运行数据确定。

3.2.4 含多种重金属离子的污水,对处理各种重金属离子所要求的 pH 值,均小于去除某单一重金属离子所需的 pH 值,这主要是

由于共沉作用。对某一金属离子而言,在石灰法处理污水过程中其它金属的氢氧化物都成为其自身的共沉剂,因此,pH 值的控制可小于第 3.2.2 条的数值。对于分步沉淀,虽然理论上在某一较低的 pH 值条件下只会使某一类金属离子生成沉淀物,其它金属离子不会生成沉淀物,但实际上也会由于共沉作用而部分沉淀,从而影响分步回收的效果。因此控制的 pH 值需通过试验或参照类似污水的实际运行数据确定。

3.2.5 污水中某些阴离子会与重金属离子生成络合离子,对石灰法去除污水中的重金属离子有不良影响,因此,当有这些离子存在时,应先进进行前处理。

影响较大又常见的 CN^- ,它影响 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等的去除。以镉为例, Cd^{2+} 与 CN^- 络合生成 CdCN^+ 、 $\text{Cd}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$ 、 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$,这些络合离子不会与 OH^- 生成沉淀物而除去。因此,本条规定应先用氧化剂使 CN^- 分解,然后再除去重金属。

Cl^- 影响 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等的去除,仍以镉为例说明。当污水中存在 Cl^- 100mg/L 时,污水中的 Cd^{2+} 与 Cl^- 主要以 CdCl^+ 络合离子形式存在,其含量以 Cd 计为 Cd^{2+} 19%;如 Cl^- 达到 500mg/L 时, CdCl^+ 中的 Cd 为 Cd^{2+} 的 96%,它们无法用石灰法去除。由于污水中的 Cl^- 难以去除,因此,本条仅规定不宜用氯化物作共沉剂。

NH_3 影响 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等的去除,而对 Cu^{2+} 的影响最大。 Cu^{2+} 与 NH_3 会络合成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^+$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^+$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^+$ 等。某锡冶炼厂污水含 Cu^{2+} 和 NH_3 ,用石灰法处理铜的去除率小于 50%,当污水加温到 $90^\circ\text{C} \sim 94^\circ\text{C}$ 时, Cu^{2+} 与 NH_3 的络合分解,铜去除率提高到 96~99%。

污水中的草酸、醋酸、酒石酸、乙二胺四乙酸、乙二胺等都会与污水中的某些重金属离子络合而影响石灰法的处理效果,宜先使

之氧化分解后再去除重金属。

3.2.6 石灰法处理重金属污水,生成的金属氢氧化物等多用沉淀法除去。

污水经沉淀后是否需要过滤,则需根据处理后的水质要求确定。常规过滤并不能去除重金属离子,只能去除沉淀或气浮过程中未能除去的微细悬浮颗粒,而过滤石灰法处理后的污水滤料易板结。因此,一般都采用加大沉淀面积、提高沉淀效果的方法去除微细悬浮物而不采用过滤。只有当沉淀效果因各种原因难以保证或对处理后水质有较高要求时才采用过滤池。

3.2.7 规定了分步沉淀适用的条件和方法

分步沉淀采用石灰法的实例见第 3.1.6 条说明。以下列举石灰法硫化法结合的实例。

某矿山污水含 Cu^{2+} 50mg/L、 Fe^{2+} 340mg/L、 Fe^{3+} 380mg/L、pH2.6。先用经棒磨机粉磨的石灰石粉末将污水的 pH 值提高到 4 沉淀去除 Fe^{3+} ,再用 H_2S 气体使 Cu^{2+} 生成 CuS 沉淀回收铜,然后再投加石灰去除水中的 Fe^{2+} 。

3.2.8 用石灰法处理重金属污水, Fe^{2+} 沉淀 pH 值较高, Fe^{2+} 在低 pH 值条件下即可沉淀。 Fe^{2+} 与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 生成氢氧化物沉淀的 pH 值较接近。因此,拟在较低 pH 值条件下除铁或污水中含 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子而采用分步法回收铜、锌等有价金属时,宜将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。常用的方法有曝气法、药剂氧化法和细菌氧化法。

用石灰法可以去除污水中的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} ,但前者在 pH 值为 4 时即可除去,且 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 无论是污水沉降性能还是沉渣脱水性能均优于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 很多,因此,仅为除铁也常在较低 pH 值条件下将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 再除去。这种情况多用曝气法。虽然在 pH 值为 4 时, Fe^{3+} 即可生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,而本条规定 pH 值控制在 6 以上,这是因为在较高 pH 值条件下曝气氧化的效果好,而排放污水 pH 值需在 6 以上才达到排放标准。

分步沉淀处理污水, Fe^{2+} 含量较低时可采用药剂氧化, 工艺较简单, 药剂耗量也少, 故成本不高。根据某铅锌矿矿山污水的试验资料, 药剂用量接近理论量, 由于在污水加药搅拌过程中带入空气, 也有一定的氧化作用, 实际上起到药剂过量的作用。氧化剂中以液氯与漂白粉价格较低, 故为常用氧化剂。用量少时也可考虑选用臭氧和其它氧化剂。

当污水中 Fe^{2+} 含量过高时, 采用药剂氧化成本就过高, 因此, 可采用细菌氧化法。如日本棚原矿山污水, 含 Fe^{2+} 3g/L。过去用空气氧化法, 以氧化氮作触媒, 后改为细菌氧化法, 成本仅为原来的 1/3。美国、英国、南非等均有用细菌氧化法氧化矿山污水中 Fe^{2+} 成 Fe^{3+} 为实例报导。细菌氧化法构筑物则采用生物转盘, 塔式生物滤池、鼓风曝气池等。因此, 规定了污水含 Fe^{2+} 高时宜用细菌氧化法。国内细菌氧化法只见到试验报导, 尚未见应用实例, 故还没有条件规定设计参数。

3.2.9 沉渣回流技术能提高污水处理效果, 减少石灰用量, 提高沉淀物沉降速度和沉渣的浓缩脱水性能。这是由于回流沉渣在重金属离子与药剂的化学反应过程中起晶核作用, 从而在化学处理污水过程中新生成的固体物不会生成大量新的微细晶核, 而是使回流晶核颗粒增大, 因此, 沉淀物的沉速大, 沉渣浓缩脱水性能好。同时, 回流沉渣还具有吸附作用, 可以进一步提高污水处理效果。

对中和法, 某些金属的氢氧化物溶度积, 新鲜沉渣与老化沉渣不同, 新鲜沉渣的溶度积大于老化沉渣。如 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 新鲜沉渣与老化沉渣的溶度积分别为 $10^{-12.7}$ 和 $10^{-14.4}$; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为 $10^{-14.7}$ 和 $10^{-17.2}$; $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 为 $10^{-14.9}$ 和 $10^{-15.3}$; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 为 10^{-16} 和 10^{-17} 。无沉渣回流的中和法产生的是金属氢氧化物的新鲜沉渣, 沉渣回流则趋向于老化沉渣, 因此其处理效果就更好。

以前苏联阿拉维尔兹炼铜化工联合企业硫酸污水为例, 污水中含三价砷 5~12g/L, 用石灰法处理, 石灰投加量达 40g/L, 处理后污水含砷 2~10mg/L。而后采用石灰法中和渣回流的三段逆流

石灰法处理,石灰投加量减至 30g/L,处理后污水含砷为 0.01~0.03mg/L。这主要也是沉渣回流的作用。

某矿山污水 pH4, Fe^{3+} 400mg/L,用石灰直接中和后污水静止沉淀 24h,沉渣体积占污水总体积的 23%;当回流中和渣回流比为 3 时,静止沉淀 1h,新增沉渣体积仅占污水总体积的 5%,可见回流对沉淀和脱水的效果。

根据有关试验资料,沉渣回流比由 0 逐渐增加到 3,石灰法处理污水的效果逐渐提高。回流比由 3 到 7,处理效果缓慢提高,7 以上处理效果基本不变。因此,从提高处理效果的角度出发,沉渣回流比应为 3~7,但考虑到沉渣回流比越大,在水处理过程中消耗的动力也越大,因此,规定石灰法最佳回流比应根据试验资料经技术经济比较后确定,无试验资料时可选用 3~4。

3.2.10 酸性重金属污水对酸的预处理,一般是当污水 pH 值很低时,先将酸中和,这种预处理的目的,一是当污水为硫酸型时可回收石膏;一是为了分步回收污水中常见的有回收价值的铜和锌,先去除大部分硫酸钙沉淀,以提高回收重金属的品位。

预处理采用升流式膨胀中和滤塔或石灰石粉末,成本较低。它们可使污水 pH 值提高到 5~6,无论从回收石膏或随后的回收铜或锌,均是最适宜的 pH 值。而且 pH 值的控制也比其它中和剂简易而可靠。

3.2.11 升流式膨胀中和滤塔国内已广泛用于处理酸性污水,并已有定型产品。中和滤塔出水不曝气则 pH 值为 5 左右,经曝气可提高到 6 左右。污水的硫酸含量不宜超过 2g/L,含量过大则使石灰石表面沉积 CaSO_4 ,包裹了石灰石颗粒而使之失效。

目前,国内的升流式膨胀中和滤塔,基本上都是采用变速流,变速流下部流速大,易于使沉积在石灰石颗粒表面的硫酸钙脱落,而上部流速小,使细粒的石灰石不随水被带走,从而石灰石能被充分利用。故规定宜采用变速流。

滤料含碳酸钙和碳酸镁总量不宜小于 90%,是考虑到石灰石

(或白云石)达到这一要求来源并不困难,而含量太低,将使滤料无效部分增加,影响处理效果,并使倒床次数增加。

滤料直径、高度的规定都是目前实践中通用的,下部滤速按常规为 $130\sim 150\text{m/h}$,本条规定提高到 $130\sim 180\text{m/h}$,因为根据有关试验资料,即使提高到 200m/h 以上,仍有良好的中和效果,而较高的流速有利于清除滤料表面的沉积物。考虑到有关实际运行资料还不太多,故本条规定对滤速的下限不变,上限只提高到 180m/h 。

污水如悬浮物较多,宜先经沉淀去除悬浮物,以保证中和滤塔的处理效果。出塔废水并不规定必须曝气提高 pH 值,因为作为预处理,处理后并不排放,是否曝气根据处理工艺要求确定。

3.2.12 石灰石作为中和剂,颗粒愈小其利用率愈高,但粒度过细,磨石灰石的棒磨机消耗的动力就大,因此参考现有一些实例作本条规定。

3.3 硫化法

3.3.1 规定硫化法的适用范围, S^{2-} 能与许多重金属离子生成硫化物沉淀。因此硫化法可用于去除本条所列的各种金属离子。一般重金属硫化物的溶度积比氢氧化物的溶度积小得多,因此比石灰法处理的效果好,而且从回收有价金属的角度看,金属硫化物比氢氧化物更易回收。但由于硫化剂价格比石灰高得多,处理后的水中残留硫离子需进一步去除后才能排放。因此其应用不如石灰法普遍。实用中多用于去除污水中用石灰法难以达标的 Cd^{2+} 、 Hg^{+} 等重金属离子。

3.3.2 本条规定是根据以废治废的原则和从经济角度出发制定的。当没有本条所列优先采用的条件时,目前国内都采用硫化钠或硫氢化钠作硫化剂。在国外也有采用硫化氢作为硫化剂的。如据报导日本有采用元素硫和重油热分解法制造硫化氢用以处理污水,但制造工艺较复杂,国内未有应用实例,因此,只规定一般采用

硫化钠或硫氢化钠作为硫化剂。

3.3.3 根据有关试验资料,硫化钠处理重金属污水的用量基本接近理论用量,这是因为金属硫化物的溶度积很小,污水中一般也没有其它耗硫物质。而污水中如有过量的硫离子,不仅使处理后的污水硫超标,而且反而会影响某些重金属离子的去除。例如过量的 S^{2-} 会与 Ag 、 Hg 、 Sn 等生成 $AgSH$ 、 $Ag(SH)_2^-$ 、 $Ag_2S_3H_2^{2-}$ 、 $Hg(SH)_2$ 、 HgS_2^{2-} 、 SnS_2^{2-} 等络合离子。因此规定硫化剂的用量根据 S^{2-} 与重金属离子的摩尔量计算,设计宜取理论量的 1~1.4 倍。

3.3.4 由于硫化氢气体有恶臭和毒性,因此规定用硫化氢作硫化剂时,与污水的混合反应必须在密闭容器或构筑物中进行。这一规定也是为了提高硫化氢的利用率。

污水中的 H^+ 会与 S^{2-} 生成硫化氢气体外逸。根据试验资料,当污水 pH 值提高到 5.4 左右,试验人员已嗅不到明显的硫化氢臭味,此时处理重金属离子所需的硫化钠恰与理论量相当,也说明在该 pH 值条件下基本上无硫化氢外逸。考虑到在实用中 pH 值控制的误差,故留有一定的余地,规定了加硫化剂后如污水 $pH < 6$,则污水沉淀也应在密闭容器或构筑物中进行。

3.3.5 硫化法处理重金属污水,总体来说其适应的 pH 值范围较广,可以在较低的 pH 值条件下生成金属硫化物沉淀。对于分步沉淀,为了回收或去除某一特定的重金属,而不使其它重金属也生成硫化物,其适宜的 pH 值一般通过试验确定。

3.3.6 硫化法处理酸性重金属污水,为使 pH 值达标,必须在处理前或处理过程中调节污水的 pH 值。一般一步沉淀常对污水中的酸进行预处理,分步沉淀则为了去除或回收某一重金属的需要,采用分步调节污水的 pH 值。选用中和剂的规定是从经济角度出发的。

对酸的预处理,采用石灰石粉末和升流式膨胀中和滤塔有其突出的优点,即采用这两种方法处理后污水 pH 值一般可达到 5.4 以上,这一 pH 值使污水在投加硫化钠后不会产生硫化氢气体,同

时也不会因 pH 值过高而产生金属氢氧化物沉淀(除 Fe^{2+} 外),因此既经济又易于控制 pH 值。

3.3.7 硫化法与石灰法配合使用,一是利用石灰调整 pH 值,重金属的去除主要靠硫化法;二是在分步沉淀过程中,利用石灰和硫化剂分别去除不同的重金属;三是以石灰法为主,最后辅以硫化法处理用石灰法难以使之达标的重金属。

1 用石灰法作为硫化法的前处理,主要是提高污水的 pH 值和使污水中的 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,石灰用量可以根据 pH 值的提高和生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 所需的 OH^- 量计算确定,在实践中则都是测定污水 pH 值,使之达到要求来控制石灰或其它中和剂的投加量。

2 在分步沉淀中,利用硫化剂回收或去除某种重金属离子时,则投加硫化剂时污水 pH 值的控制,如第 3.3.5 条说明所述,其 pH 值应通过试验确定。日本花岗矿山污水, pH2.6, 含 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} , 先用石灰石粉末将 pH 值提高到 4.0 除 Fe^{3+} , 然后通入硫化氢使 Cu^{2+} 与 S^{2-} 生成 CuS 沉淀,在此 pH 值下 Fe^{2+} 与 S^{2-} 难以生成 FeS , 进一步再投加石灰除 Fe^{2+} 。

3 适用于以石灰法处理污水为主,辅以硫化法去除污水中如 Cd^{2+} 等用石灰法难以处理到达标的重金属离子。因此,规定在石灰法与污水中的重金属离子充分反应后,大部分重金属离子已生成氢氧化物,再投加少量的硫化剂。此法在美国赫尔库拉钮铅厂污水处理中应用,用硫化钠去除石灰法未能使污水达标的镉,取得良好的效果。我国株洲冶炼厂据此作过试验,也有好的处理效果。

3.3.8 硫化法处理重金属污水,处理后水中的残硫往往超过排放标准,残硫包括 S^{2-} 、 HS^- 和未完全沉降的细粒金属硫化物,其中 S^{2-} 和 HS^- 不能通过混凝沉淀和过滤去除,一般采用硫酸亚铁或漂白粉法处理使硫达标。

3.4 铁盐——石灰法

3.4.1 规定了铁盐——石灰法的适用范围。本法用以去除污水中的镉、六价铬和砷、其原理不同。铁盐用以去除污水中的镉是作为共沉剂；用以去除六价铬时铁盐则作为还原剂，使六价铬还原为三价铬，因此只能用二价铁盐；用以去除砷则铁盐既与砷生成 FeAsO_4 等沉淀，又作为一种共沉剂。因此，在实际应用中，要根据其处理原理选用适当的铁盐及投加量，控制适宜的 pH 值。以下几条都是根据其处理原理并参考实际运行和试验资料制定的。

3.4.2 用石灰法去除污水中的 Cd^{2+} ，根据 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的溶度积计算在任何 pH 值条件下均难以达到排放标准 0.1mg/L ，加铁盐作共沉剂使之达标是方法之一。由于 Fe^{3+} 在较低 pH 值即可生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，且沉降特性和沉淀物浓缩脱水性能均优于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，因此，规定宜采用三价铁盐作共沉剂。但考虑到硫酸亚铁价廉易得，从经济角度出发也有其优越性，故本条规定“宜”用三价铁盐，而不规定“应”用三价铁盐。

铁盐的用量与 pH 值控制是相关的。例如污水含 $\text{Cd}^{2+} 1\text{mg/L}$ ，把污水 pH 值提高到 11， Cd^{2+} 也达不到排放标准 0.1mg/L ；在污水中加入 $\text{Fe}^{3+} 10\text{mg/L}$ ，污水 pH 值提高到 8 即可达到排放标准。如加入 $\text{Fe}^{3+} 50\text{mg/L}$ ，则污水 pH 值在 7 左右即可达标。要求污水在较低 pH 值条件下达标，则 Fe/Cd 比值较大，pH 值与 Fe/Cd 值的相关关系最好通过试验确定，在缺乏试验条件时，根据已有资料，规定 pH 值宜控制在 8 以上，过高的 pH 值将使 pH 值超标。过低的 pH 值则铁盐投加量就更大，在 pH 值为 8 时， $\text{Fe/Cd}=10$ 可使污水中的镉含量低于排放标准 0.1mg/L 。

3.4.3 含六价铬的污水宜优先回收铬，因为铬的价格高，而且已有实用的回收技术。因此规定只有在含铬量较低回收困难或成本过高时，才采用化学法处理。化学法处理是先将六价铬还原成三价铬，然后调到适当的 pH 值使三价铬生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 后沉淀除去。

还原剂可用硫酸亚铁、二氧化硫、亚硫酸、亚硫酸氢钠等，pH 值的调节则采用石灰最经济。

含铬电镀废水当采用化学法处理时多采用亚硫酸氢钠，其设计应符合《电镀废水治理设计规范》(GBJ 136)的有关规定，故本条只规定投加硫酸亚铁的要求。

硫酸亚铁将六价铬还原成三价铬，理论值为 $\text{Fe/Cr}=3.22$ ，考虑到反应过程中 Fe^{2+} 适当过量并参考有关运行数据，过量系数为 $1.1\sim1.5$ ，故规定 $\text{Fe/Cr}=3.5\sim5.0$ ，这一数值与《电镀废水治理设计规范》中亚硫酸氢钠的过量系数也基本相对应。

硫酸亚铁还原六价铬的化学反应在 pH 值 $2.5\sim3.0$ 的条件下进行。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀生成 pH 值为 7 时已满足要求，本条规定沉淀的 pH 值控制在 $8\sim9$ ，是考虑到过量的 Fe^{2+} 沉淀所要求的 pH 值。

3.4.4 污水含砷浓度高时，二段处理往往是经济的。 实验室研究表明，用铁盐处理含砷污水，处理后污水砷的浓度主要与铁砷比有关。例如污水含砷 100mg/L ， $\text{Fe/As}=4$ 可将污水含砷降到 1.0mg/L ， $\text{Fe/As}=20$ 才能将砷降到 0.1mg/L 。若采用一段处理，要使污水处理后砷的含量达到 0.1mg/L ，则需 Fe^{2+} 2000mg/L ；若分段处理，先采用 $\text{Fe/As}=4$ ，将污水中的砷降到 1.0mg/L ，第二步采用 $\text{Fe/As}=20$ ，将砷处理到 0.1mg/L ，则需 Fe^{2+} 总量为 420mg/L ，可见铁盐的用量可减少近 80%。铁盐用量少，相应的也减少了石灰的用量和沉渣量。故二段法处理虽然需要二套反应、沉淀构筑物，但往往还是被采用。株洲化工厂的含砷污水，含砷 17.5mg/L ，试验采用二段铁盐——石灰法处理，第一段 $\text{Fe/As}=2.5$ ，第二段 $\text{Fe/As}=20\sim25$ 。

3.4.5 铁盐——石灰法处理含砷污水，对去除污水中的五价砷效果比三价砷好，用药量也较少。

正确选择铁盐投加量和控制 pH 值是关键，其影响因素有砷的价态，铁盐的价态，一段处理还是二段处理等。由于含砷污水中

通常还含有其它重金属离子和氟等有害物也需要去除,则影响药剂用量和 pH 值控制因素就更多,难以从理论上作定量计算,因此有条件时应通过试验确定。本条所列的参数值,也是归纳一些运行和试验资料而定的。

三价铁盐去除污水中五价砷较二价铁盐有效。根据有关文献资料,在 $\text{Fe}/\text{As}=1$ 时,五价砷去除率可达 90%;当 $\text{Fe}/\text{As}=2$ 时去除率接近 100%,但要处理到污水含 1mg/L 以下, Fe/As 须在 4 以上。因此规定 Fe/As 值当一段处理时宜大于 4,二段处理时第一段为 1~2,第二段宜大 4。pH 值的适宜范围为 3~6。当 pH 值 > 9 时,氢氧化铁带负电,pH 值愈高带负电量愈大,而砷酸的解离随污水的 pH 值升高,由 $\text{H}_2\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}$,即由电荷量小的阴离子变为电荷量大的阴离子,因而与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 静电相斥力增大。此外 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对 OH^- 的吸附作用比对 AsO_4^{3-} 吸附作用大,当污水 pH 值升高时,水中 OH^- 浓度提高,也使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对砷的吸附去除率下降。此外,污水 pH > 9 外排也不达标,因此规定 pH 值不能超过 9。

清华大学环境工程系对株洲化工厂硫酸污水进行了污水处理试验,污水含砷 $17.2 \sim 204.1\text{mg/L}$,先用有效氯将三价砷氧化成五价砷,控制污水 pH 值 3.2~3.6,铁砷比 3.5,处理后污水含砷 1mg/L 以下。相似条件也在某锡冶炼厂设计并投产,采用 $\text{Fe}/\text{As}=4$,污水含砷 500mg/L 左右,也能处理到 1mg/L 以下。根据以上资料,虽然 $\text{Fe}/\text{As}=3.5$ 时基本使污水中的砷达到排放标准,但仅为小试资料,且只能达到砷 1mg/L 以下,有时未达到排放标准 0.5mg/L ,故推荐一段处理时 Fe/As 不宜小于 4。

二价铁盐去除污水中五价砷效果不如三价铁盐。据文献资料介绍, $\text{Fe}/\text{As}=1.5$ 时,除砷效果达 94%,其最佳 pH 值为 8。 Fe/As 大时处理效果会好些,故规定一段处理时, Fe/As 宜大于 4(不小于三价铁盐的除铁砷比),二段处理时, Fe/As 宜大于 1.5。

3.4.6 去除污水中三价砷,宜先氧化成五价砷,因五价砷较易处

理。如直接处理,有关文献资料表明,采用二价铁盐无效。因此,条文中只提到投加三价铁盐。 pH 值控制在 $8\sim 9$,反应时间不小于 30min ,是为了在反应的过程中使部分三价砷能氧化成五价砷。实践中投加二价铁盐去除三价砷也有一定的效果。这是由于部分 Fe^{2+} 和 $\text{As}[\text{III}]$ 在处理过程中被氧化成 Fe^{3+} 和 $\text{As}(\text{V})$ 。

投加三价铁盐处理污水中的三价砷 Fe/As 的规定。《石油化工环境保护手册》中一段处理推荐为 10,有关试验资料有高达 25 的。考虑到含砷污水还含有其它有害杂质,应用中 Fe/As 差别较大也是符合实际情况的,如推荐的 Fe/As 过大,虽然可保证处理效果,但投药量大量增加使处理成本提高、沉渣量增大,故推荐 Fe/As 一段处理时宜大于 10,二段处理时第一段宜大于 2,第二段宜大于 10。

3.4.7 一般石灰法不能使污水中的砷达标,但由于石灰价格低,先用石灰法处理,再加铁盐使污水中的砷达标是实践中常用的方法,此时相当于用石灰——铁盐法作为二段处理,其 Fe/As 也规定不宜小于 4。例如某厂含砷 1000mg/L 的污水,先用石灰法处理,再加铁盐, $\text{Fe}/\text{As}=4\sim 5$,出水可以达标。

3.5 其它方法

3.5.1 说明氧化还原法的适用范围,一般用于污水的预处理。例如 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,三价砷氧化成五价砷,六价铬还原成三价铬,其目的是为进一步除铁、砷、铬创造条件。铁屑置换法用铁屑置换铜,在回收污水中的铜后,污水中的铁还要进一步去除。因此氧化还原法一般只是预处理,不是一种单独使用的方法。

3.5.2 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,理论上每克 Fe^{2+} 仅需氧 0.14 克。在标准状况下每升空气含氧 0.27 克,条文规定氧化每克 Fe^{2+} 需空气 $2\sim 5$ 升,相当于氧 $0.54\sim 1.35$ 克,约相当于氧的利用率 $25\%\sim 10\%$,此值与《室外给水设计规范》GBJ 13-86 中曝气除铁的规定数值一致。

Fe^{2+} 氧化速度与污水 pH 值的关系很大,在 25℃ 水中溶解氧饱和的情况下,氧化一半 Fe^{2+} 所需时间 $t(1/2) = 10^{14.318 - 2\text{pH}}$ (min)。因此 pH 值每提高 1,半氧化的速度即加快 100 倍。在 pH 值为 7 时, $t(1/2)$ 为 2min,氧化 90% 的时间为 7min,理论上 15min 即可氧化 99%。本条文规定曝气时间为 0.5h,是考虑到实际应用中的各种不利因素。武钢冷轧厂含铁污水的曝气时间也采用 0.5h。

3.5.3 三价砷氧化成五价砷一般采用液氯、漂白粉等作氧化剂,但含砷污水中一般还含有其它耗氧物质,如 Fe^{2+} 等,故其所需氧化剂量往往较大,难以作具体规定。

3.5.4 本条规定是根据化学原理和《电镀废水治理设计规范》GBJ 136 的相应条文。

3.5.5 铁屑置换铜,动态置换比静态置换效果好,当污水中的 Cu^{2+} 小于 60mg/L 时,回收往往是不经济的。当污水中 Fe^{3+} 含量大时,由于 Fe^{3+} 也要被铁屑还原成 Fe^{2+} ,使铁屑耗量增加,污水中 Fe^{2+} 升高,故不宜采用铁屑置换法。

3.5.6 根据铁氧体法的原理,可用于处理条文中所列的各种重金属,实践中多用于处理含铬污水。《电镀废水治理设计规范》GBJ 136 已对设计要求作了规定。

4 药剂选用和投配

4.1 药剂选用

4.1.1 本条是体现环保和经济的原则。

4.1.2 单一的重金属离子溶液,可以根据投加药剂后所生成的沉淀物的溶度积计算出处理后污水中重金属离子的浓度、处理过程中控制的 pH 值和药剂用量。但重金属污水往往成分较复杂,当污水中不止一种重金属时,加药剂后产生共沉目前还无法通过理论计算确定量的关系,共存污水中的某些阴离子也影响药剂的选用和用量。因此规定药剂的选用和用量通过试验确定,当缺乏试验条件时,比照类似污水处理的实际运行数据或试验资料确定。

4.1.3 条文提醒设计者,不要由于使用药剂中的有害成份而使处理后的污水产生新的污染。

4.1.4 电石渣、石灰和石灰石是最常用的三种中和剂。电石渣是一种废渣,但只有有条件的地方才可使用。石灰全国各地都有,价格较便宜。石灰石比石灰更便宜,但它只能使污水的 pH 值提高到 6 左右,一般重金属污水要将 pH 值调到 8~9 才可达标,因此不可能全部代替石灰。

碳酸钠和氢氧化钠由于价格高而较少使用。但它们不需要石灰石或石灰乳那样复杂的制备工艺,投配简单而且沉渣量少,因此当污水量小,药剂总用量小时也可采用。有时由于金属回收的要求,如含镍污水需要以碳酸镍形式回收镍,要选用碳酸钠作为处理药剂。

4.2 药剂投配

4.2.1 药剂湿投比干投利用率高,个别试验资料说明石灰干投比

湿投用量要增加一倍。从目前调查情况看,所有污水处理站药剂均为湿投,故规定药剂宜湿投。

药剂的溶解过去多采用机械搅拌或压缩空气搅拌,目前机械搅拌设备已定型,压缩空气搅拌则动力消耗大,噪声大,因此宜采用机械搅拌。

4.2.2 药剂溶解次数一般规定为每日不宜超过3次,即1天3班工作,每班一次。现有的工厂为三班制工作,有的是四班制工作,因此规定为每班不宜超过1次更为妥切。

4.2.3 本条参照《室外给水设计规范》GBJ 13的有关条文制订。对石灰乳(包括石灰石粉末乳状液)规定浓度不宜超过10%,这是考虑浓度过大石灰乳投加管道易堵塞。

有机高分子絮凝剂一般投加量较少,如浓度过高难以较正确地定量控制,故规定其投加浓度不宜大于2%。

4.2.4 化学法处理污水,药剂投量是影响处理效果的主要因素。投量不足影响处理效果,投量过大,超过一定范围,不仅浪费药剂,还可能影响处理效果或带来其它问题。例如用石灰法处理污水,石灰用量过大,污水的pH值超过一定范围,锌、镉、铅等重金属会生成羟基络合物而反溶;采用分步沉淀时,某一步的药剂用量过大或过小,会影响有价金属的回收率和沉渣金属品位。又如采用硫化法处理污水,药剂投加量过大,会使处理后水中残硫量大,为去除过量的硫又得耗用大量的脱硫药剂。一些污水处理站的废水处理合格率不高,主要是药剂投量不适当,与没有定量投药设施和投药量计量指示仪表有关。目前定量投药和药剂计量仪表、设备已有较可靠的商品,技术和设施技术已能满足定量投药、药剂计量甚至药剂投量自动调节的要求。设置定量投药设施和指示投药量的计量仪表,既有需要,又可能实现,故作本条规定。

4.2.5 重金属污水化学法处理过程中,pH值的控制和氧化还原电位的控制,是确保处理效果的关键。其测定值要求反映到加药间,以便及时调整加药量。规定了测定仪表的安装位置,是使处理

效果能尽快地反馈到加药间以便及时调整加药量,而不滞后过多。

4.2.6 提醒设计者那些地方要采取防腐措施。

4.2.7 硫化法处理污水,如用硫化钠作药剂,污水 pH 较低时将会有硫化氢气体逸出,既污染空气又降低了硫化剂的利用率,因此混合、反应池必须密闭。为防止可能造成有害气体排出的意外事故,不宜设在有人固定值班的加药间。

投加液氯、硫化氢或其它可能在投加过程中产生异臭、有害气体或大量粉尘的药剂,也要求设在单独的房间,并采取相应的安全卫生和环保措施。

4.2.8 加氯间的设计其安全等方面的要求,《室外给水设计规范》GBJ-13 已作了明确规定,用于污水处理和给水处理的有关要求基本是一致的。

硫化氢有恶臭,在空气中浓度达到 0.3ppm 时即可明显地感觉到其臭味,浓度达 5~10ppm 时恶臭味就很强烈,但若以此作为预知危险信号仍是不可靠的,因硫化氢当浓度达 200ppm 时,就不再明显感觉臭味,达到 700ppm 时就完全感觉不到臭味。国内曾不止一次地出现过下水道维护工和污水泵房管理工因硫化氢中毒致病、致死事故的发生,故规定应设置空气中硫化氢浓度测定和报警设施。目前国内已有硫化氢气体检测报警头和报警仪产品,已有实施的条件。

4.2.9 本条是考虑药剂运输方便而制定的。药剂的搬运、起吊设备和计量设施往往被有些设计人员忽视,故予以规定。

4.2.10 本条规定是为了保证不因药剂缺乏而影响污水处理设施的正常运行。

5 污水处理构筑物

5.1 一般规定

5.1.1 规定了污水处理构筑物及其设计参数选择的基本要求,以确保总的污水处理效果。

5.1.2 关于处理构筑物设计流量的确定。

污水处理站大多是污水进入调节池后用水泵扬送到处理构筑物,这种情况应按泵的最大扬量作为设计流量。当调节池的水自流到处理构筑物时,则按最高日污水量除以废水处理站日工作小时数作为设计小时流量。如需要处理初雨水,还应考虑初雨水经调节池调节后的流量。

当工程分期建设时,一般污水处理也根据工程分期建设相应的流量设计。

5.1.3 各处理构筑物一般不少于2个,是为了当其呈个构筑物需要清理、检修而停止运行时,污水处理站仍能维持运行。对污水量小,调节池容大,每天工作时间又较少的污水处理站,某一构筑物短时停止运行,污水籍调节池容纳,不会将未经处理的污水直接外排,则构筑物也可考虑只设1个。

5.2 格栅

5.2.1 工厂生产污水中常混有棉纱、破手套、塑料制品、木棒等杂物,如不去除将使水泵和处理构筑物的设备、布水设施、连接管道等堵塞。规定设置格栅,以使污水处理系统有正常运行。

5.2.2 目前国内城市污水处理厂的格栅栅条空隙宽度为16~40mm,《室外排水设计规范》GBJ 14-87 规定污水处理系统前的格栅栅条间隙宽度,当人工清理时为25~40mm,机械清理时为16

~25mm,考虑到重金属污水处理厂规模与城市污水处理厂相比都较小,需清理的格栅上的杂物相对也要少些,且当前格栅的栅条空隙正趋于减小,故规定格栅栅条宽度一般采用10~25mm。

5.2.3 针对重金属污水往往是酸性这一特点作本条规定。

5.2.4 参照《室外排水设计规范》GBJ14-87 相应的条文制订的。

5.2.5 本条是从安全和卫生角度出发制订的。格栅放在室外,即使污水释放出一些有害气体,在人工清理格栅或格栅检修时,对人体的危害也较小。如放在室内,即使设置一定的通风安全设施,也由于设施的可靠性和管理人员的素质等因素不及放在室外安全。故规定格栅宜设在室外,当要求设于室内时,则格栅间应根据污水水质设置有效的通风设施。

5.3 调节池

5.3.1 工厂污水一般水量、水质均有变化。如有时有含重金属溶液、废液的泄漏和事故溢流等,交接班时增加了冲洗地坪、设备、容器等排出的污水,都会使污水水量、水质变化。当污水处理站需要处理初雨水时,处理构筑物更无法适应水量的变化,同步处理全部雨水。对间歇法处理的污水处理站,可通过调节每一处理周期的投药量等因素,仍能达到好的处理效果,当发现某一周期处理达不到要求时,还可继续加药再处理一次。但对连续处理的污水处理站,水质和水量的变化将使处理条件适时调节困难,即使是全自动化的污水处理站,药剂投加量的变化也滞后水质的变化。为了确保处理效果,不使处理站的设计规模过大,规定了应设调节池,对水量和水质进行均化。

一般工厂在交接班时水量和水质变化较大,如清洗地坪、设备等一般均在交接班前进行。目前工厂均为三班制或四班制,故规定调节池容积一般大于8h污水量,如为四班制工作也不宜小于6h污水量。

有的工厂,如有色金属冶炼厂,初雨水挟带大量空气中的有害

物和地面、屋顶上的粉尘,使水中的重金属含量很高。某冶炼厂的测定资料,正常情况下污水含重金属 100mg/L 左右,初雨时排水达 300mg/L 以上,说明对该类工厂初雨水必须处理。

5.3.2 调节池内污水停留时间较长;一般不设搅拌设施,即使有搅拌设施也需定期清理。对悬浮物较多的污水,人工清理工作量很大,劳动条件差,故宜采用机械清理。国内刮泥机、虹吸和泵吸式吸泥机均已有定型产品,在设备选型上也已可以满足机械清理的要求。

5.3.3 重金属污水多呈酸性,故作本条规定。

5.4 污水泵站

5.4.1 污水水质决定水泵的选型,一般重金属污水均为酸性,应选用耐酸泵。选用工作泵的台数宜与污水处理设施系列相适应,如 2 个系列处理构筑物宜选 2 台工作泵,当一个系列停运时可只开 1 台泵。

泵站通常设 1 台备用泵,考虑污水泵或耐酸泵检修周期较短,事故可能性也较清水泵大,故规定 3 台及 3 台以上的工作泵宜设 2 台备用泵,调查的污水处理站管理人员也提出这一看法。

5.4.2 重金属污水经常是酸性污水,具有腐蚀性,因此作本条规定。

5.4.3 从安全与环保角度出发,规定抽升可能产生有害、有毒气体的污水泵房,须设计为单独的建筑物。国内有一合建式污水泵房,由于未按设计安装通风设备以及管理上的一些原因,集水池排出有毒气体使三人中毒而死。因此集水池宜设于室外,如与泵房合建,则应有可靠的通风设施。

5.5 混合反应池

5.5.1 水处理药剂与污水的混合,一般采用机械搅拌或水力搅拌,不宜采用压缩空气搅拌,一是从环保角度出发,压缩空气搅拌

噪声较大,空气压缩机或鼓风机本身的机械噪声也很大;二是从节能的角度,空压机的功率要大于搅拌机械。

间歇式处理污水,考虑到混合、反应、沉淀一般都在同一池子中进行,池子面积大,大型的机械搅拌设备还没有定型,用水泵进行水力搅拌效果较差,故规定也可采用压缩空气搅拌。

5.5.2 药剂溶液与污水的混合在高速机械搅拌下不到 1min 即可混合均匀,重金属离子与 OH^- 或 S^{2-} 的化学反应也很快,有关石灰法的试验在 1~2min 化学反应已完成,规定混合时间为 3~5min,已适当留有余地。

反应时间这里是指污水经化学反应后污水中悬浮颗粒的絮凝时间。在给水处理中隔板反应池为 20~30min,机械反应池为 15~20min,折板反应池为 6~15min。石灰法处理重金属污水的试验 3~5min 已取得良好效果,实际运行资料 5~10min 也已足够。但考虑到试验及运行资料仅限于石灰法,系统研究和积累的可靠资料均不足,结合给水处理、化学法处理电镀废水和一些设计单位的经验,规定反应时间为 10~3min。

5.5.3 本条主要考虑环保和安全卫生的要求,压缩空气搅拌除了噪声大,还会加剧有害气体的逸出,故不宜采用。

5.5.4 反应池的末端会产生沉淀,当污水中有较大颗粒的悬浮物时,即使在混合池中也有沉淀物。在调查中有的运行单位提出要设排空管。为使外排不污染环境,规定排空管应通向调节池。

5.5.5 重金属污水多呈酸性,混合池和反应池均应根据污水的性质采用相应的防腐措施。

5.6 沉淀池

5.6.1 重金属污水性质各异,所加药剂也有多种,一般处理流程均应通过试验确定,其沉淀池的设计参数也应通过相应的试验确定。但有时候没有试验条件,如矿井污水、废石场的排水,在设计阶段,其污水水质也要进行预测和类比参考,因此规定了没有试验条

件和缺乏有关资料时的参照数据。

目前在重金属污水处理中应用的沉淀构筑物以斜板沉淀池、水力循环澄清池、机械搅拌澄清池较多。

某矿山含重金属的矿井污水用石灰法处理。试验采用斜板沉淀池,表面负荷 $1.0\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$,采用沉渣回流技术表面负荷提高到 $4.0\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。实际生产中采用水力循环澄清池加斜板,表面负荷 $3.0\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$,运行多年,在略超过设计流量时,仍有良好的沉淀效果。

某冶炼厂重金属污水,污水处理试验采用石灰法,斜板沉淀表面负荷 $1\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$,采用沉渣回流技术表面负荷提高到 $4\sim 5\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$,设计采用表面负荷 $2.3\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$,运行多年,在略超过设计流量时,仍有良好的效果。

某冶炼厂重金属污水采用石灰法处理,选用机械搅拌澄清池,表面负荷 $2.25\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$,投聚合氯化铝作絮凝剂,沉淀效果良好。

在实际应用中,投加高分子絮凝剂,沉淀池的表面负荷还可进一步提高。如武钢 1.7m 轧机工程冷轧车间污水处理,用石灰法处理含铁污水,斜管沉淀法表面负荷达 $6.9\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。

考虑到实际应用的资料还不多,故只对石灰法处理污水的沉淀构筑物给出参照指标。重金属污水处理中,沉淀构筑物排水中的悬浮物主要是重金属。如用石灰法处理含锌废水,沉淀池排水中的悬浮物主要是 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,如悬浮物含量为 10mg/L ,即相当含锌 6.58mg/L 。用硫化法处理含锌污水,悬浮物主要是 ZnS ,如悬浮物 10mg/L ,相当含锌 6.71mg/L 。因此要求沉淀池沉淀效果好,条文中所列的参考数值偏小,以策安全。

5.6.2 在实际应用中,当污水中含重金属离子较多,或采用沉渣回流技术时,斜管沉淀池效果较差,因此多采用斜板沉淀池。斜板净距多为 50mm 。国内城市污水处理厂实际采用的斜板(管),净距为 $45\sim 100\text{mm}$ 。《室外排水设计规范》GBJ14-87 规定为 $80\sim 100\text{mm}$ 。城市污水处理中的二沉池与化学法处理重金属污水采用

沉渣回流技术的沉淀池沉渣性能有较多的相似之处,但本条中斜板间距没有规定为 80~100mm,而定为 50~80mm,是基于以下原因:(1)斜板间距大,沉淀面积就小,表面负荷要降低。(2)调查的斜板沉淀池(有沉渣回流)和加斜板的水力循环澄清池斜板间距都为 50mm,运行基本良好,有一个厂反映当沉渣回流较多时有时沉淀池有悬浮物向上翻,建议斜板间距略大些。因此,规定斜板间距 50~80mm,对有沉渣回流的斜板沉淀池可取大值。

斜板斜长 1m,倾角 60°是目前的通用数据。根据石灰法处理污水的试验,倾角 55°也基本可以,但当污水重金属含量低时斜板上略有积泥。武钢 1.7m 轧机工程冷轧厂污水处理由西德引进的兰美拉净化器(异向流斜管沉淀池)斜管倾角也是 55°。但考虑到污水性质各异,当斜板倾角 55°时也还可能有积泥现象,目前国内的给水和污水处理都是要用 60°,故规定为 60°。

5.6.3 沉渣回流技术可以把回流沉渣与药剂同时加入到污水中,或先与药剂混合后再加入到污水中,或先与污水混合再加药剂,对于不同的污水适合不同的沉渣回流形式,在日本有文献资料报导,如含铜污水宜采用第二种方式,含锌污水宜采用第一种方式。国内也有单位做过一些试验工作,但工作不系统。就已掌握的资料来看还没有条件对这三种沉渣回流方式的适用范围作具体规定。

回流沉渣可以是沉淀池的沉渣,也可以是经浓缩后的沉渣,后一方式可减少回流沉渣的流量,从而减小了沉淀池的流量负荷和回流的动力费用,但增加了浓缩池的负荷,故必要时可通过技术经济比较后确定,条文中未作具体规定。

5.6.4 斜板(管)沉淀池的排泥,大型沉淀池宜采用机械排泥,小型沉淀池可采用多斗排泥。排泥斗斜壁与水平面夹角,株洲冶炼厂污水站为方斗采用 50°,据调查有积泥现象,故规定圆排泥斗宜为 55°,方斗宜为 60°。这一规定与《室外排水设计规范》GBJ14-87 一致。株洲冶炼厂污水处理站原设计为每两个排泥斗采用一管一阀排泥,运行中问题较多,后改为一斗一管一阀,效果明显改善。

5.7 过滤池

5.7.1 化学法处理重金属污水,经沉淀池后未下沉的悬浮物主要是细粒的重金属化合物,排入水体后由于重金属不能自净只能迁移转化,最终仍有可能造成危害。因此要求处理后的污水悬浮物含量很低。这一要求一般都通过减小沉淀池表面负荷以提高沉淀效率来达到。经调查沉淀池出水浊度多在 5° 以下。

当要求出水水质较高时,也可在沉淀后再过滤。据调查目前昆明冶炼厂的重金属废水用石灰法处理,污水在澄清后进入无阀滤池,滤池在运行过程中滤料易板结影响正常运行,这是目前较少使用过滤池的主要原因。

5.7.2 重金属污水处理采用过滤池的实例还较少,目前多参照《室外给水设计规范》GBJ13—86中的有关规定进行设计。

5.7.3 滤池中洗水是含重金属的污水不能直接外排,故应返回污水调节池。

6 沉渣处理

6.1 一般规定

6.1.1 规定沉渣处理的原则。

重金属污水处理中的沉渣,在一定意义上说是一种资源,因此首先应考虑回收其中的有价金属和综合利用。国内外实例表明,对铜、锌等金属有以氢氧化物或硫化物形式回收的;对铜有用铁屑置换方法以海绵铜形式回收的;对镍有以碳酸镍形式回收的;对铁则以氢氧化铁形式回收后制氧化铁红或氧化铁黄。很多情况下沉渣回收有价金属或综合利用是可行的。对在当前技术经济条件下回收和综合利用有困难的沉渣,由于有些沉渣会被雨水反溶而造成二次污染,因此必须妥善处置。

6.1.2 沉渣应尽可能在本厂生产工艺过程中回收有价金属和在厂内综合利用,或者外销作为其它厂的生产原料。株洲冶炼厂的重金属污水用石灰法处理,其沉渣经浓缩、脱水、干燥后返回本厂挥发窑回收铅锌等有价金属,既回收了有价金属又消除了二次污染。沉渣无论是回收、综合利用,对其含水量均有要求,据此确定沉渣脱水和干燥的程度和选用相应的构筑物和设备。

6.1.3 暂时不能回收、综合利用或外销的沉渣应妥善处置。首先应鉴别是否为有害渣,即鉴别其浸出毒性,然后再采取相应的处置措施。我国已有《有色金属工业固体废物浸出毒性试验方法标准》GB 5086 和《有色金属工业固体废物污染控制标准》GB 5085。1996 年国家环境保护局和国家技术监督局又颁发了《危险废物鉴别标准》GB 5085.1~5085.3,均应遵照执行。

6.1.4 沉渣的浓缩、脱水构筑物和设备的排水,正常情况下一般能达到沉淀池出水水质,即可以达到排放标准。但在非正常情况下,如浓缩池底流排放不及时,脱水设备每个周期开始时的排水不能达标,事故时如滤布破裂跑液等排水水质就更差了,因此规定其

排水应排到调节池。

6.2 浓缩池

6.2.1 沉淀池排出的沉淀,一般含水率 99%以上,因此规定了在进入机械脱水前一般先进行浓缩,以减轻脱水机械的负荷和保证脱水效果。不同的污水即使用同一流程和方法处理,其沉淀池沉渣的含水率和浓缩性能也不尽相同,例如用石灰法处理含重金属相同的污水,如污水中 SO_4^{2-} 含量不同,同含量高的污水沉渣中有大量的硫酸钙,这就使沉渣含水率要低些,浓缩、脱水性能也要好些。至于不同的处理方法所产生的沉渣,沉淀前加或不加絮凝剂,加入不同的絮凝剂,其沉渣的含水率和浓缩特性更不相同。因此沉渣含水率和浓缩参数,有条件时应通过试验确定。

6.2.2 很多情况下没有条件进行沉渣的浓缩试验,因此只好参考类似污水处理的运行数据进行设计。从调查积累的资料来看,仅有石灰法处理污水有条件提出参照数据。根据冶炼厂和矿山重金属污水石灰法处理试验和运行资料,沉淀池的沉渣含水率一般在 99.2%~99.8%,采用沉渣回流技术后,沉渣含水率可达 98%以下。当污水中无机悬浮物含量高或 SO_4^{2-} 含量高时,沉渣含水率还会进一步降低。由于没有条件对各种情况的沉渣含水率提出参考数据,只能提出沉渣含水率 99.5%~98.0%这一较保守的参考值。

6.2.3 国内的重金属污水处理,浓缩池的停留时间均大于 12 h,有效水深不小于 4 m。重金属氢氧化物沉渣浓缩性能和城市污水活性污泥较类似,故本条是参照《室外排水设计规范》GBJ 14 制订的。浓缩后沉渣含水率 98.0%~96.0%,是根据 6.2.2 条调查实例确定的。

6.2.4 与 6.2.3 条相同,主要也是参照《室外排水设计规范》GBJ 14 制订的。

6.2.5 间歇式浓缩池每周期加入的沉渣量和浓缩时间都可能不

同,也很难较精确地计算出渣和水的界面高度。规定在不同的高度设置排出澄清水的措施,设施简单但可以适应各种变化的情况。

6.3 脱水机械

6.3.1 常用的脱水机械有真空过滤机、压滤机和离心脱水机。根据有关试验,化学法处理重金属污水的沉渣脱水性能较差。某冶炼厂污水用石灰法处理,当有沉渣回流时,沉渣采用真空过滤机脱水,渣含水率为90%,采用压滤机为80%,采用离心脱水机为85%。真空过滤渣含水率过高,离心过滤机滤液浑浊,因此生产中多采用压滤机。硫化法处理污水其沉渣脱水性能更差。目前调查的污水处理站以采用板框压滤机和厢式压滤机的为多,也有采用带式压滤机的。

城市污水处理厂污泥脱水近几年,采用带式压滤机的较多,最近离心式离心机在上海曹阳污水处理厂污泥脱水中应用,测定表明效果较好,但目前只有引进产品,价格较高。在重金属污水处理中还无应用实例。

因此规定沉渣脱水机械根据技术经济比较后确定选型,一般宜采用压滤机。

6.3.2 为减小脱水设备的负荷,保证脱水效果,沉渣宜浓缩后进入脱水机械。此外,一般压滤机也要求进料含固率大于2%,沉淀池排出的沉渣往往达不到这一要求。

当污水中 SO_4^{2-} 含量很高时(例如硫酸生产中的污酸或硫酸污水),用石灰法处理后污水中含固率很高,而其量往往也较小,可以直接进入脱水机械。间歇处理污水一般流量较小,且在间歇处理过程中也包含了沉渣浓缩过程,因此沉渣也可直接进入脱水机械。

6.3.3 城市污水处理厂的污泥脱水目前都投加絮凝剂,重金属污水处理站沉渣脱水目前都没有投加絮凝剂,这是由于对重金属污水处理中沉渣脱水的研究还比较少。根据个别的试验资料投加絮凝剂可以提高脱水沉渣的含固率。因此条文没有规定是否必须投

加絮凝剂,而要求通过试验和技术经济比较后确定。

6.3.4 重金属污水由 pH 值、悬浮物含量、所含重金属的品种、数量的差异,以及废水处理流程和投加药剂的不同,沉渣过滤性能也会有不同,因此要求通过试验或参照类似沉渣脱水运行数据确定。

当缺乏有关资料时,根据目前国内重金属污水处理站运行情况,只能对石灰法处理污水且脱水前不加絮凝剂的压滤机提出参照数据。归纳一些试验和运行资料,石灰法处理重金属污水,如不采用沉渣回流技术,压滤机滤饼含水率为 85%左右;采用沉渣回流技术,压滤机试验的滤饼含水率为 80%左右,实际运行 80%~82%,过滤强度为 $6\sim 8\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ (干基)。当污水中 SO_4^{2-} 含量很高时,沉渣中 CaSO_4 含量高,脱水性能较好,滤饼含水率可取 75%甚至更小。

6.3.5 实际调查表明,压滤机的工作时间最多为 6~7 h/班,考虑在设计中应留有余地,故规定每班工作时间不宜大于 6 h。

6.3.6 对机械脱水间的设备布置、滤饼贮斗或堆场、滤饼运输等问题作了原则规定。

6.4 沉渣干化

6.4.1 为了减少干化的运行费用,作此规定。

6.4.2 从沉渣中回收有价值金属,一般需进行干燥,通常都采用回转干燥窑。由于重金属污水的沉渣干燥后易附着在窑壁,故必须在窑中增设悬链。所列脱水量指标,是根据两个污水处理站的设计和运行数据确定。

6.4.3 干燥窑平时事故较少,投资也较大,故规定一般不设备用。但干燥窑每年要检修一次,检修时间一般 7~10 d,考虑到适当留有余地,要求设置浓缩沉渣贮存池。容积为 7~15 d 的浓缩沉渣量。

6.4.4 干燥窑一般采用煤气或煤作燃料,会产生一定的烟尘,故要求设收尘系统,使排放烟气符合环保的有关规定。

7 污水处理站总体布置

7.0.1 规定了污水处理站在全厂厂区布置中,位置选择应考虑的主要因素。

1 污水自流安全可靠,管理方便,经营费省。一般重金属污水各车间外排的水量均较小,污水扬送有时泵的选择也较困难,因此应尽可能自流到污水处理厂。

2 曾经有工厂把污水处理站设计在洪水位以下,给站内排洪和处理后的污水排放都造成很多困难,造作本条规定。

3 良好的工程地质条件对污水处理站的施工和节省工程造价都是有利的。

4 处理后污水的排放条件包括污水处理站到污水承纳水体的距离,水体的功能和环境容量,能否自流排放等因素。良好的排放条件可节省基建投资和经营费,并方便管理。

5 厂矿往往是分期建设,污水处理站一般也相应地分期建设以节约初期投资。因此污水处理站要根据厂矿的发展规划留有相应的扩建场地。对矿山井下污水,有时虽然生产规模未扩大,但愈往深部开采井下排水量愈大,这种情况也要考虑污水处理站分期建设的合理性。如选择分期建设应留有扩建场地。

6 硫化法处理污水,当 pH 控制不当时可能有硫化氢排出。德兴铜矿矿山污水曾拟采用硫化法处理,控制合适的 pH 值有一定困难,大型的沉淀池要全部密闭也难以做到,而由于硫化氢问题使该矿不得不改变处理流程。即使设施完善也还难免有不正常的情况逸出硫化氢。因此采用硫化法的污水处理站宜设在居住区和工厂常年主导风向的下方。

7.0.2 规定污水处理站建构筑物平面和竖向配置应考虑的主要因素。

污水和沉渣处理具有不同的操作、维护、管理要求,污水和沉渣处理构筑物相对集中有利于管理,故宜分别集中布置。加药间宜靠近投药点,使投药管道短,管理方便,投药可靠。

合理的构筑物配置,使污水水流顺直,少迂回和反流,则污水处理站内的管道可缩短,污水落差可以减小,以节省基建投资和经营费。

污水处理站内建构筑物的布置既要紧凑以节约用地,又要满足施工和药剂、沉渣等的运送要求。处理站内道路的布置、宽度、等级等要求要与厂矿的总体布置和要求相适应,故不作具体规定。

竖向设计利用地形可减少土石方工程和污水在处理站内的扬送次数,有利于管理并可节省基建费和经营费。不强调处理站内部的土石方平衡,因为污水处理站只是全厂矿的一个组成部分,土石方的平衡应在厂矿总体设计中考虑。

沉渣有条件自流输送时宜采用渠道,以利于维护管理,有的厂已将设计的沉渣自流管改为自流槽,有关管理人员也提出这一意见。

污水处理站多数设在工厂厂区内,因此试化验室、其它附属建筑物和生活设施宜与全厂统一考虑。重金属分析仪器一般较贵,在厂矿的中心试化验室一般已配备较先进的分析仪器设备,故不宜再单独配备许多仪器设备,只需设置一些简易、常规的分析仪器即可。

7.0.3 并联运行的处理构筑物配水如不均匀,则配水量大的构筑物就会因超负荷而影响处理效果,故作本条规定。

7.0.4 石灰法处理污水,有时石灰的日用量达数十吨,必须在污水处理站设石灰棚(库),且宜设在石灰乳制备间旁边。

化学法处理污水有大量沉渣,当不能回收或综合利用时,如不妥善处置就会引起二次污染。全厂还有其它生产废渣,因此污水处理的沉渣的处置宜与全厂废渣统筹考虑。

7.0.5 污水计量的目的,一是为了加强工厂生产管理,控制生产

污水的排放量；二是为了掌握污水处理站的运行数据，考核各构筑物的运行工况；三是为了环境管理。因此宜设置计量装置。沉渣特别是回流沉渣的计量，对提高水处理效果和处理站管理水平也是需要的。排放污水量还涉及到当地环保部门的环境管理和排污收费，因此外排污水必须计量。

7.0.6 寒冷地区的污水处理站，对构筑物 and 管道，特别是水基本不流动的构筑物和管道，如浓缩池、构筑物的排沁管和排泥阀等，可采用加隔热层、加盖、设闸阀间并加暖气等措施，以保证处理站正常运行。

7.0.7 药剂管道宜架空敷设，利于检修检查。石灰乳管道由于易堵，因此宜明设，避免 U 形管，并宜设置由石灰乳车间经投药点回流到石灰乳车间的管道，以保证无论投加点是否投加，始终有一定量的石灰乳在管道上流动。在调查的一些污水处理站中，有回流管道的石灰乳投加系统工作正常、可靠，管道不堵。

7.0.8 污水处理构筑物应设排空设施，利于构筑物排空和清洗。由于排空的水达不到排放标准，因此不能直接外排，必须回流到调节池。

7.0.9 本条规定了保证只要有重金属污水从车间外排，污水处理站就能可靠地工作，不会因停电而事故排放。污水处理站一般都与生产车间临近或同在一个厂区，因此与车间供电等级一致，在实施上一般也没有太多困难。

7.0.10 本条规定是为了改善污水处理站的环境条件。