

水污染物化控制

原理与技术

罗固源 主编



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

水污染物化控制原理与技术

罗固源 主编

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

水污染物化控制原理与技术/罗固源主编. —北京:
化学工业出版社, 2003.2
ISBN 7-5025-4331-7

I. 水… II. 罗… III. ①水污染-污染控制-物理
化学-理论②水污染-污染控制-技术 IV. X52

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 000180 号

水污染物化控制原理与技术

罗固源 主编

责任编辑:董琳

责任校对:凌亚男

封面设计:蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 10½ 字数 282 千字

2003 年 3 月第 1 版 2003 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4331-7/X·240

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

随着经济的发展和城市化的加速,工业污水在城市污水中的比重越来越大。有效地控制工业污水的污染已日益紧迫地成为解决城市水环境污染问题的关键。工业污水成分比较复杂,一般难于生化降解,物理化学处理技术是处理工业污水的重要手段。因此,水污染物化控制理论与技术作为污水处理领域的一个重要方面,是环境工程及相关专业工程技术人员必须掌握的重要内容。

本书着重介绍目前普遍存在的来自各种工业过程和人类生活的多种典型水污染及其处理、控制的物理化学方法和技术措施。在内容上力求做到物理化学理论与物化处理过程的有机结合,使本书既可作为市政及环境工程专业技术及管理人士的参考书,也可作为高等学校“水污染控制工程”课程的教材。

本书共分 10 章。第 1 章、第 2 章介绍当前普遍存在的 10 种典型水污染及其危害的原理、机制以及污水处理基本处理工艺过程和处理程度之间的关系;第 3 章、第 4 章对污水处理过程中反应器理论、物料衡算和污水的均化做了系统的介绍,有利于对后面将要介绍的处理过程反应原理的理解;第 5 章到第 9 章结合物理化学原理详细介绍了污水物理化学处理工艺的过程及设施,把现在实际应用的 15 种物理化学处理方法按其作用机理分为 5 类逐章进行阐述,编者认为这便于理论与工程实际的结合以及对国外先进技术的吸取,也有利于克服一般认为物化处理过程多,所涉及的基本原理复杂而感到较难掌握的困难;第 10 章对污水物化处理过程的整体组合做了简单的介绍,可作为本课程课程设计和工程设计的参考。

本书由重庆大学罗固源教授主编,吉方英副教授、许晓毅讲师

参加了编写工作。许晓毅讲师并承担了全书文字图表的最后整理和文字处理工作。叶晓芹教授和罗西老师承担了本书大部分插图的绘制和文字的校对工作。在本书成书的过程中，周健副教授、方俊华讲师做了许多具体工作，在此一并表示感谢。

本书的初稿曾在重庆建筑大学经过多年的试用。初稿的编写曾得到该校城市建设学院孙惠修教授和龙腾锐教授的支持和鼓励，特致以衷心的感谢。

诚恳希望使用本书的读者和师生对书中的不妥甚至错误之处给予批评指正。

编者

2002.12.17 重庆

内 容 提 要

水污染物化控制理论与技术作为污水处理领域的一个重要方面,是环境工程及相关专业工程技术人员必须掌握的重要内容。本书分为 10 章,着重介绍了目前普遍存在的典型水污染及其控制的物理化学原理和技术措施,在内容上力求做到理论与工程设计相结合,并尽量吸取先进国家在水污染控制方面的技术理论和设计方法,以满足污水物化处理技术的设计运行、工程建设及维护管理的实际需要。

本书不仅有助于环境工程领域工程技术人员培养与培训,同时也为污水处理领域重点、难点的深入研究奠定了相应理论基础。可作为市政及工业企业环境工程专业技术及管理人员的参考书,也可作为高等学校“水污染物化控制工程”课程的教材。

目 录

1 水污染及其危害	1
1.1 需氧有机物污染	1
1.1.1 耗氧作用定律	1
1.1.2 复氧作用定律	4
1.1.3 河流溶解氧下垂曲线及方程	4
1.2 富营养化污染	6
1.2.1 富营养化过程	7
1.2.2 富营养化参数及其危害	7
1.3 毒物污染	10
1.3.1 非金属无机毒物（以氰化物为例）	10
1.3.2 重金属无机毒物	12
1.3.3 易分解有机毒物（酚类化合物）	17
1.3.4 持续性有机污染物	18
1.4 放射性水污染	22
1.4.1 放射作用	22
1.4.2 污染与危害	25
1.5 其他水污染	27
1.5.1 病原微生物污染	27
1.5.2 油污染	28
1.5.3 地面径流污染	28
1.5.4 热污染	29
1.5.5 酸、碱、盐污染	30
1.5.6 硬水污染	30
1.5.7 恶臭污染	31
2 水质污染指标与控制	33

2.1	水污染控制的水质污染指标	33
2.1.1	固体物质	33
2.1.2	生物化学需氧量	34
2.1.3	化学需氧量	35
2.1.4	总有机碳、总需氧量和理论需氧量	36
2.1.5	有毒物质	37
2.1.6	酸碱性	38
2.1.7	生物指标	38
2.2	水污染控制的基本技术原理和方法	39
2.2.1	基本原理和方法	39
2.2.2	基本处理流程	41
2.3	污水处理程度和水体受纳能力	43
2.3.1	处理程度的确定原则	43
2.3.2	处理程度的计算	43
3	反应器的理论基础	50
3.1	反应器理论	50
3.1.1	物料平衡与均相反应器	51
3.1.2	间歇反应器 (BR)	52
3.1.3	连续搅拌罐式反应器 (CSTR)	53
3.1.4	串联式 CSTR	54
3.1.5	活塞流反应器 (PFR)	55
3.2	反应效率比较	57
3.2.1	去除百分数与去除率	57
3.2.2	BR 与 PFR 的比较	58
3.2.3	CSTR 与 PFR 的比较	59
3.2.4	串联式 CSTR 与 PFR 的比较	61
4	污水的均化	63
4.1	均量与均质	63
4.1.1	均量	63
4.1.2	均质	66

4.2 均化设施	69
4.2.1 均质池	69
4.2.2 均化池 (均量、均质的组合)	71
5 固液分离与膜分离过程	75
5.1 格栅	75
5.2 沉淀过程	80
5.2.1 沉淀的理论基础	80
5.2.2 沉淀池	91
5.2.3 沉淀作用的强化与新型沉淀池	108
5.2.4 沉砂池	116
5.3 上浮过程	119
5.3.1 自然上浮过程	119
5.3.2 气浮过程	124
5.4 离心分离技术	142
5.4.1 离心分离的理论基础	142
5.4.2 离心分离设备	143
5.5 过滤	148
5.5.1 滤池过滤	149
5.5.2 影响过滤的因素	154
5.5.3 过滤的机理	155
5.5.4 过滤操作的数学模式	156
5.5.5 滤池设计	163
5.5.6 表面过滤	173
5.6 膜分离法	175
5.6.1 渗析	176
5.6.2 电渗析	177
5.6.3 反渗透与超过滤	180
6 吸附与离子交换处理法	198
6.1 吸附	198
6.1.1 基本概念	198

6.1.2	活性炭吸附剂	199
6.1.3	等温吸附规律与吸附速度	201
6.1.4	吸附操作方式	207
6.1.5	吸附装置的设计	211
6.1.6	活性炭吸附在污水处理中的应用	217
6.2	离子交换法	218
6.2.1	离子交换过程分析	219
6.2.2	离子交换反应器与交换树脂	223
6.2.3	离子交换系统的设计	228
6.2.4	沸石及其离子交换作用	233
7	化学混凝过程	236
7.1	凝聚与絮凝的机理	236
7.1.1	双电层作用机理	236
7.1.2	吸附架桥作用机理	237
7.2	混凝剂及其配制与投加	242
7.2.1	混凝剂与助凝剂	242
7.2.2	混凝剂的配制和投加	246
7.2.3	混合和反应	249
7.2.4	混凝反应器的设计计算	255
7.2.5	混凝处理法在污水处理中的应用和发展	263
8	化学处理过程	266
8.1	化学沉淀处理	266
8.1.1	氢氧化物沉淀法	267
8.1.2	硫化物沉淀法	269
8.1.3	钡盐沉淀法	271
8.1.4	硬水的软化	272
8.1.5	化学沉淀除磷	273
8.2	中和处理法	274
8.2.1	酸碱污水的中和处理	275
8.2.2	酸性污水中和处理实例	281

8.3 氧化还原处理	282
8.3.1 氧化法	282
8.3.2 还原法	294
8.3.3 电解处理	295
9 质量传递处理过程	301
9.1 传质过程的基本原理	301
9.1.1 萃取、吹脱、汽提的理论基础	301
9.1.2 质量传递速度简述	301
9.2 传质处理工艺	302
9.2.1 萃取处理	302
9.2.2 吹脱处理	306
9.2.3 汽提处理	308
10 水污染物化控制过程的整体组合	312
10.1 过程组合原则	312
10.2 工业废水与城市污水处理的关系	313
附录	316
思考题	319
主要参考文献	323

1 水污染及其危害

水体（通常指地面水、地下水和大气降水）受到人类或自然因素的影响，使水的感观性状、物理化学性质、化学成分、生物组成及底质等产生了恶化，影响了水的使用价值，这种情况称为“水污染”。

水污染类型很多，这里介绍几种世界范围内引起重视的典型水污染。

1.1 需氧有机物污染

需氧有机物包括碳水化合物、蛋白质、油脂、氨基酸、脂肪酸、酯类等有机物质。

需氧有机物没有毒性，在生物化学作用下易于分解，分解时消耗水中的溶解氧。水体中需氧有机物愈多，耗氧也愈多，水质也愈差，说明水体污染愈严重。

水体中有机成分非常复杂，需氧有机物浓度常用五日生化需氧量（ BOD_5 ）表示，也用化学需氧量（COD）、总有机碳（TOC）、总需氧量（TOD）作为测量指标，以反映需氧有机物的含量与水体污染的关系。TOD、COD、 BOD_5 、TOC 之间有一定的相关性。从图 1-1 中可以看出， BOD_5 与 COD 的变化趋势是一致的，且与 TOD 成正相关。

需氧有机物分解与河流水体中溶解氧之间具有平衡关系。本节将结合此模式做一定的数学分析。

1.1.1 耗氧作用定律

早在 1944 年，人们就发现，水中有机物质的生物化学氧化率与水中的有机物的浓度之间的关系符合一级反应规律。即

$$L_t = L_0 \times 10^{-k_1 t} \quad (1-1)$$

式中 L_0 ——起始时的有机物浓度, mg/L;
 L_t —— t 时刻的有机物浓度, mg/L;
 k_1 ——耗氧速度常数, 以日为单位, 普通生活污水在 20℃
 时, k 值约为 0.1d;
 t ——降解时间, d。

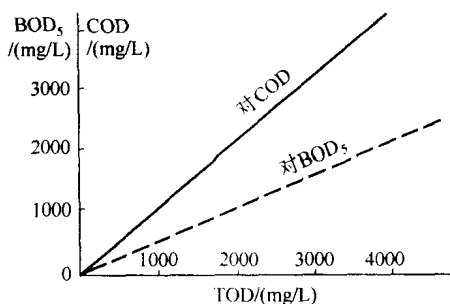


图 1-1 河流中 TOD 与 COD、BOD₅ 之间的关系曲线

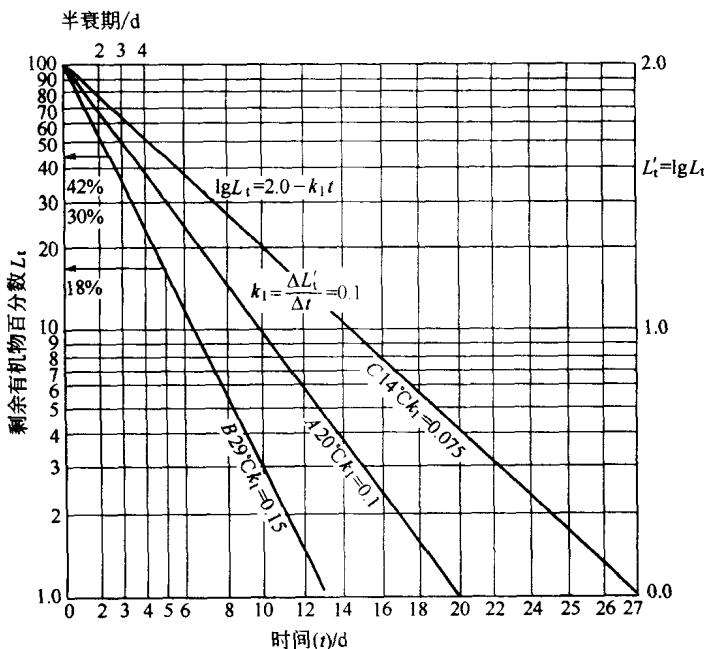


图 1-2 需氧有机物分解过程实验曲线

由式 (1-1), 当 L 用降解百分数表示时, $L_0 = 100$, 则式 (1-1) 可写为

$$\lg L_t = 2 - k_1 t \quad (1-2)$$

由式 (1-2) 可求得不同温度下需氧有机物分解过程的实验曲线, 见图 1-2。由此曲线即可求得不同温度下的 k_1 值。

当温度为 20°C , $k_1 = 0.1$ 时, 由图 1-2 可得水体中有机物的正常氧化速度, 见表 1-1。

表 1-1 水体中有机物的正常氧化速度 (20°C)

时间/d	占总有机质的百分率/%			备 注
	剩余量	当日氧化量	累积氧化量	
1	2	3	4	5
0	100.0	0.0	0.0	短线上的数据表明 半衰期为 3d
1	79.4	20.6	20.6	
2	63.0	16.4	37.0	
3	50.0	13.0	50.0	
4	39.8	10.2	60.2	
5	31.6	8.2	68.4	
6	25.0	6.6	75.0	
7	20.0	5.0	80.0	
8	15.8	4.2	84.2	
9	12.5	3.2	87.5	
10	10.0	2.6	90.0	
11	7.9	2.1	92.1	
12	6.3	1.3	95.0	
13	5.0	1.3	95.0	
14	4.0	1.0	96.0	
15	3.2	0.8	96.8	
16	2.5	0.7	97.5	
17	2.0	0.5	98.0	
18	1.6	0.4	98.4	
19	1.3	0.3	98.7	
20	1.0	0.3	99.0	

1.1.2 复氧作用定律

当耗氧使水中溶解氧下降到饱和浓度以下时，大气中的氧便向河流补充，这种作用称为复氧作用。复氧作用受溶解定律与扩散定律所控制。当其他条件一定时，氧溶解于水的速度主要取决于水中的氧亏量 D （即氧不足量），且与其成正比关系，即

$$\frac{dD}{dt} = -k_2 D \quad (1-3)$$

式中， k_2 为溶氧速度常数，其取值与河流的水温及水文条件等有关。

1.1.3 河流溶解氧下垂曲线及方程

当有机耗氧污染物进入清洁的河流后，在耗氧与复氧的综合作用下，沿河流断面形成一条溶解氧（DO: Dissolved Oxygen）下垂曲线（图 1-3）。它对评价河流污染状况及控制污染有十分重要的意义。

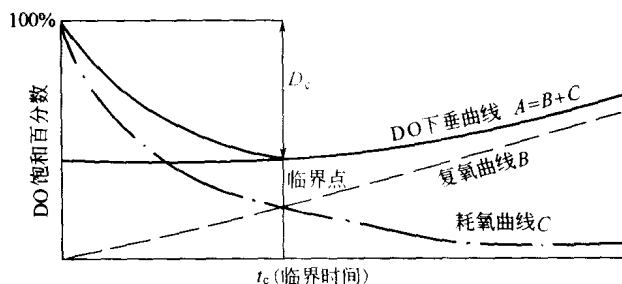


图 1-3 溶解氧下垂曲线

河流实际的氧亏量的变化速度是耗氧速度与复氧速度的代数和，即

$$\frac{dD}{dt} = k_1 L - k_2 D \quad (1-4)$$

将上式积分可得氧垂曲线上任何一点的数值方程

$$D_t = \frac{k_1 L_0}{k_2 - k_1} (10^{-k_1 t} - 10^{-k_2 t}) + D_0 \times 10^{-k_2 t} \quad (1-5)$$

式中 D_t ——任一点的氧亏值；

L_0 ——初始 BOD 值；

D_0 ——初始氧亏值。

其他符号同前。

在工程上， k_1 、 k_2 可按经验取值，可参见表 1-2、表 1-3。

表 1-2 耗氧常数 k_1 值

温度/℃	0	5	10	15	20	25	30
k_1	0.03999	0.0502	0.0632	0.0795	0.1000	0.1260	0.1583

表 1-3 溶解氧常数 k_2 值

水体特征	温度/℃			
	10	15	20	25
缓流水体	—	0.110	0.150	—
$v < 1\text{m/s}$ 的水体	0.170	0.185	0.200	0.215
$v > 1\text{m/s}$ 的水体	0.425	0.460	0.500	0.540
急流水体	0.684	0.740	0.800	0.865

当耗氧速度与复氧速度相等时所需的时间称为临界时间 t_c

$$t_c = \frac{1}{k_2 - k_1} \lg \frac{k_2}{k_1} \left[1 - \frac{D_0(k_2 - k_1)}{L_0 k_1} \right] \quad (1-6)$$

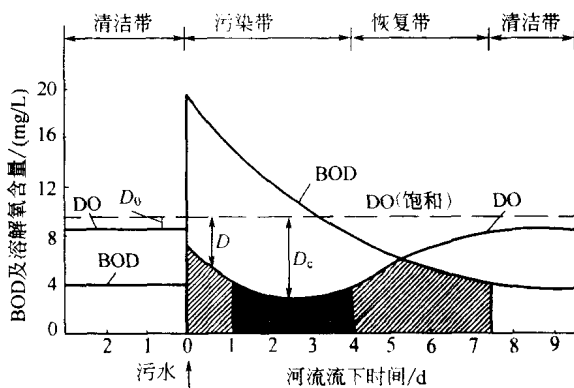


图 1-4 有机物分解与溶解氧平衡及需氧有机物污染模式图

此时的氧亏量称为临界点氧亏量 D_c 。

$$D_c = \frac{k_1}{k_2} L_0 \times 10^{-k_1 t_c} \quad (1-7)$$

氧垂曲线与水中有机物 BOD_5 的变化规律密切相关，其平衡模式见图 1-4。

需氧有机物由于造成水体缺氧，对水生生物中的鱼类危害最大。需氧有机物的来源多，排放量大，所以污染范围广，大多数污水都含有这类污染物质，见表 1-4。对需氧有机物污染的控制一般采取从根本上减少排放量，避免这类污染物直接进入水体；对需要排入水体的污水一般应进行生化处理。

表 1-4 我国某些工业污水、城市污水中的 BOD_5 与 COD 值

污 水 类 型	BOD_5	COD	污 水 类 型	BOD_5	COD
石油加工	200~250	75~220	印染厂	350	1100
油页岩石油厂	—	5700~7000	化纤厂 酸性污水	50	108
焦化厂	420~2070	5245~7778	碱性污水	180	211
皮革厂	220~2250	—	一般城市污水	38~65	111~162
造纸厂	—	2077~2767	混有工业污	83~207	395~828
腈纶生产 饱和塔	680	1856	水的城市污水		
碱性污水	815	2660			

1.2 富营养化污染

富营养化污染 (Eutrophication) 主要指水流缓慢、更新周期长的地表水体，接纳大量氮、磷、有机碳等富营养素引起的藻类等浮游生物急剧增殖的水体污染。自然界的湖泊中存在富营养化现象通常按贫营养→富营养→沼泽→干地的规律变化，但速率很慢；而人为污染所致的富营养化，速率则很快。在海湾地区，在一定的水温、盐度、日照、降雨等水文和气象条件下，细胞中含有红色色素的甲藻或者其他浮游生物大量繁殖而产生的富营养化污染通常称“赤潮”，在地下水发生的富营养化污染则称为“肥水”。富营养化的污染程度可用其营养水平指标来表示。