

# 水处理新技术

及

# 工程设计

汪大翠 雷乐成 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心



# 水处理新技术及工程设计

汪大攀 雷乐成 编著

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

水处理新技术及工程设计 / 汪大翥, 雷乐成编著.  
北京: 化学工业出版社, 2001.5  
ISBN 7-5025-3208-0

I.水… II.①汪… ②雷… III.①水处理-新技术②水处理-市政  
工程-设计 IV.TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 17556 号

---

水处理新技术及工程设计

汪大翥 雷乐成 编著

责任编辑: 陈 丽

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) 64918013

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

\*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 14 字数 388 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷

印数: 1—5000

ISBN 7-5025-3208-0/X·91

定价: 32.00 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

在全社会关注环境、国家加大污染治理力度的新形势下，科学研究、工程设计及管理决策部门急需了解和获取有关废水处理前沿研究及最新技术的信息。而国内外目前这方面的专著和资料较为鲜见。因此，编著本书的目的就是想在满足这种社会迫切需要方面做一点有益的工作。

本书是在浙江大学十多年来开设的研究生课程《高等环境工程》教材及《环境工程最新进展》研讨会讲稿基础上写成的。全书共分七章。主要内容有：高级氧化技术、SBR 生物处理、新型氧化沟、生物除磷脱氮、深井曝气、A/O 处理系统、污水资源化和膜生物反应器技术等。这些技术的基本原理、工艺流程、试验数据、设计计算、工程实例及参考文献或全部或部分在本书中予以介绍和阐述。

本书由汪大鞏编著第一章（1、2、3、4 节）、第五~七章，雷乐成编著第一章（5、6、7 节）、第二~四章。颜晓莉、何峰、陈岚等同志为本书的出版做了大量工作。本书出版得到了辽宁华孚石油高科技股份有限公司的支持。在此一并表示感谢！

污水处理是当今环境污染治理的热门课题。污水处理的新技术和前沿研究层出不穷。我们谨以本书为“砖头”，拟引出更多的“美玉”来。相信一定会有更多更好的有关污水处理新技术和前沿研究的书籍出版。

因我们自身学术水平和研究实践经验有限，编著时间又紧迫，书中难免有不全面乃至错误之处，敬请专家、读者批评指正。

汪大鞏、雷乐成

2001.4

## 内 容 提 要

本书较全面地介绍了国内外多种废水处理的最新技术和前沿研究。全书共分七章。内容包括高级氧化、SBR 生物处理、新型氧化沟、生物除磷脱氮、深井曝气、A/O 系统处理、污水资源化(含膜生物反应器)等技术的基本原理、工艺流程、试验数据、设计计算、工程实例、参考文献等。

本书可供环境科学、环境工程、给水排水及其他相关专业的研究人员和工程技术人员参考。也适宜作为大专院校环境类专业的研究生教材和教学参考书。对从事环境和其他管理、决策和专业人员也有较好的参考价值。

# 目 录

第一章 水处理高级氧化技术 .....	1
第一节 湿式空气氧化 .....	1
一、概述 .....	1
二、湿式空气氧化的原理 .....	2
三、湿式空气氧化反应动力学 .....	6
四、湿式氧化的主要影响因素 .....	9
五、湿式氧化系统及应用 .....	10
第二节 催化湿式氧化技术 .....	12
一、概述 .....	12
二、均相催化湿式氧化法 .....	13
三、非均相催化湿式氧化法 .....	17
第三节 超临界水氧化技术 .....	24
一、概述 .....	24
二、基本原理 .....	25
三、超临界水氧化反应动力学 .....	31
四、超临界水氧化技术的工艺及装置 .....	34
五、超临界水氧化技术的应用及评价 .....	37
第四节 催化超临界水氧化技术 .....	42
一、影响催化效果的因素 .....	42
二、技术应用 .....	45
第五节 光化学氧化 .....	46
一、光化学氧化原理 .....	46
二、羟基自由基的性质 .....	48
三、光化学氧化系统 .....	49
第六节 光化学催化氧化 .....	61

一、均相光化学催化氧化 .....	62
二、非均相光化学催化氧化 .....	68
三、光化学和光催化的比较 .....	77
四、光催化氧化的应用和前景展望 .....	81
第七节 新型高效催化氧化技术 .....	83
一、概述 .....	83
二、原理 .....	83
三、氧化剂制备 .....	87
四、催化氧化法的优点 .....	87
五、设计与应用 .....	88
六、催化氧化法适用范围 .....	94
参考文献 .....	94
<b>第二章 氧化沟污水生物处理技术</b> .....	<b>99</b>
第一节 概述 .....	99
第二节 氧化沟的技术特征 .....	103
一、氧化沟的技术参数 .....	103
二、氧化沟的水流特征 .....	103
三、氧化沟的水力特性 .....	104
四、氧化沟的反应动力学 .....	106
第三节 氧化沟处理工艺的特点 .....	109
第四节 氧化沟工艺的组成 .....	113
一、曝气装置 .....	113
二、进出水装置 .....	121
三、导流装置 .....	124
第五节 氧化沟的形式 .....	126
一、Carrousel 氧化沟 .....	126
二、交替式氧化沟 .....	128
三、Orbal 氧化沟 .....	136
四、一体化氧化沟 .....	140
第六节 氧化沟的设计计算 .....	143

一、常规氧化沟的设计 .....	143
二、三沟式氧化沟的设计 .....	149
三、氧化沟设计实例 .....	150
参考文献 .....	154
<b>第三章 SBR 污水生物处理技术 .....</b>	<b>156</b>
第一节 概述 .....	156
第二节 SBR 工艺的技术特征 .....	159
第三节 SBR 的工艺流程及操作过程 .....	162
一、SBR 的工艺流程 .....	162
二、SBR 工艺的操作过程 .....	164
第四节 工艺的主要性能特点 .....	168
第五节 SBR 工艺的设备 and 装置 .....	174
一、鼓风设备 .....	174
二、曝气装置 .....	177
三、滗水器 .....	180
四、水下推进器 .....	184
五、溶解氧(DO)自动连续快速在线分析仪 .....	184
六、COD(TOD)自动连续快速在线分析仪 .....	185
七、自动控制系统 .....	185
第六节 SBR 工艺及改进型 .....	186
一、ICEAS 工艺 .....	187
二、DAT-IAT 工艺 .....	189
三、CASS(CAST, CASP)工艺 .....	191
四、UNITANK 工艺 .....	197
五、MSBR 工艺 .....	202
第七节 SBR 法的工艺设计计算 .....	206
一、负荷设计方法 .....	206
二、动力学设计方法 .....	208
三、SBR 设计方法的简化计算 .....	209
参考文献 .....	210



<b>第四章 废水生物除磷脱氮技术</b>	212
<b>第一节 概述</b>	212
<b>第二节 废水生物脱氮技术特征</b>	214
一、生物硝化过程	214
二、生物反硝化过程	223
<b>第三节 废水生物脱氮工艺流程</b>	232
一、传统的生物脱氮工艺	232
二、单级活性污泥脱氮工艺	235
三、生物膜反应器	238
<b>第四节 废水生物脱磷技术特征</b>	239
一、废水生物除磷的机理	239
二、生物除磷的影响因素	242
<b>第五节 废水生物除磷工艺流程</b>	244
一、A/O 工艺	244
二、Phostrip 工艺	245
<b>第六节 废水同步除磷脱氮工艺</b>	246
一、A <sup>2</sup> /O 工艺	246
二、Phoredox 工艺	248
三、UCT 工艺	249
四、VIP 工艺	250
五、其他除磷脱氮工艺	251
<b>第七节 废水生物除磷脱氮工艺选择与设计</b>	253
一、废水生物脱氮除磷工艺的选择	253
二、生物脱氮工艺的设计计算	254
三、生物除磷工艺的设计计算	257
四、生物脱氮除磷工艺设计参数	258
五、设计实例	259
<b>第八节 生物脱氮除磷技术应用实例</b>	262
参考文献	264
<b>第五章 深井曝气</b>	266

第一节 概述 .....	266
第二节 深井曝气的机理 .....	267
一、充氧能力 .....	268
二、生化处理效果 .....	269
第三节 深井曝气的工艺及运转 .....	270
一、深井曝气的工艺流程及构造 .....	270
二、深井曝气的运转方式 .....	273
三、深井曝气后固液分离方式 .....	275
四、深井曝气装置的循环驱动力 .....	275
第四节 工艺参数 .....	238
第五节 深井曝气工艺运行特性 .....	281
一、上升气量与下降气量比 .....	281
二、气水比 .....	281
三、耐冲击负荷 .....	281
四、污泥产量 .....	282
五、温度影响 .....	282
六、能耗 .....	283
第六节 深井的施工技术 .....	283
第七节 设计方法示例 .....	284
第八节 应用实例及评价 .....	286
一、应用实例 .....	286
二、评价 .....	290
参考文献 .....	292
<b>第六章 A/O 系统处理技术 .....</b>	<b>293</b>
第一节 概述 .....	293
第二节 基本原理 .....	294
一、A/O 生物脱氮系统及基本原理 .....	294
二、A/O 生物除磷系统及基本原理 .....	299
三、A <sup>2</sup> /O 系统与基本原理 .....	301
第三节 工艺特点 .....	304

第四节	A/O 系统的工艺参数与设计 .....	305
一、	A/O 系统的工艺参数 .....	305
二、	设计计算 .....	306
第五节	应用实例 .....	311
一、	A/O 脱氮工艺应用 .....	311
二、	A/O 除磷工艺应用 .....	312
三、	A <sup>2</sup> /O 脱氮除磷工艺应用 .....	313
参考文献	.....	314
<b>第七章</b>	<b>污水资源化</b> .....	<b>315</b>
第一节	概述 .....	315
第二节	污水回用的目标 .....	318
一、	工业用水 .....	318
二、	农业灌溉 .....	319
三、	市政杂用 .....	320
四、	中水工程 .....	320
五、	地下水回灌 .....	320
六、	饮用水 .....	321
第三节	混凝技术 .....	322
一、	概述 .....	322
二、	混凝原理 .....	323
三、	混凝剂与助凝剂 .....	329
四、	影响混凝的因素 .....	331
五、	混凝设备 .....	334
第四节	过滤技术 .....	341
一、	概述 .....	341
二、	快滤池 .....	342
三、	过滤技术的发展 .....	353
第五节	生物滤池 .....	358
一、	构造 .....	358
二、	生物滤池的净化机理 .....	363

三、生物滤池的分类及运行系统 .....	365
四、影响生物滤池性能的主要因素 .....	370
五、设计计算 .....	374
六、计算示例 .....	379
七、塔式生物滤池 .....	381
第六节 消毒技术 .....	387
一、概述 .....	387
二、二氧化氯消毒 .....	389
三、紫外线消毒 .....	400
第七节 膜生物反应器 .....	410
一、概述 .....	410
二、膜生物反应器及其分类 .....	412
三、膜生物反应器的运行机理 .....	415
四、膜生物反应器的设计 .....	419
五、膜生物反应器特征及膜过滤的影响因素 .....	429
六、膜生物反应器处理废水应用实例 .....	432
七、膜生物反应器存在的问题 .....	433
参考文献 .....	435

# 第一章 水处理高级氧化技术

## 第一节 湿式空气氧化

### 一、概述

随着工业的迅猛发展，工业废水的排放量逐年增加，且大都具有有机物浓度高、生物降解性差甚至有生物毒性等特点，国内外对此类高浓度难降解有机废水的综合治理都予以高度重视。目前，部分成分简单、生物降解性略好、浓度较低的废水都可通过组合传统的工艺得到处理，而浓度高、难以生物降解的废水治理工作在技术和经济上存在很大困难。湿式氧化法即为针对这一问题而开发的一项有效的新型处理技术。

湿式氧化法(Wet Air Oxidation, 简称 WAO)是在高温、高压下，利用氧化剂将废水中的有机物氧化成二氧化碳和水，从而达到去除污染物的目的。与常规方法相比，具有适用范围广，处理效率高，极少有二次污染，氧化速率快，可回收能量及有用物料等特点。

湿式氧化工艺最初由美国的 F.J.Zimmermann 于 1958 年研究提出，用于处理造纸黑液，处理后废水 COD 去除率可达 90%以上。在 70 年代以前，湿式氧化工艺主要用于城市污泥的处置，造纸黑液中碱液回收，活性炭的再生等。进入 70 年代后，湿式氧化工艺得到迅速发展，应用范围从回收有用化学品和能量进一步扩展到有毒有害废弃物的处理，尤其是在处理含酚、磷、氰等有毒有害物质方面已有大量文献报道，研究内容也从初始的适用性和摸索最佳工艺条件深入到反应机理及动力学，而且装置数目和规模也有所增大。在国外，WAO 技术已实现工业化，主要应用于活性炭再生、含氰废水、煤气化废水、造纸黑液以及城市污泥及垃圾渗出液处理。国内从 80 年代才开始进行 WAO 的研究，先后进行了造纸黑液、

含硫废水、酚水及煤制气废水、农药废水和印染废水等实验研究。目前，WAO 技术在国内尚处于试验阶段。

湿式氧化法在实际推广应用方面仍存在着一定的局限性：①湿式氧化一般要求在高温高压的条件下进行，故对设备材料的要求较高，须耐高温、高压，并耐腐蚀，因此设备费用大，系统的一次性投资大；②湿式氧化法仅适于小流量高浓度的废水处理，对于低浓度大水量的废水则很不经济；③即使在很高的温度下，对某些有机物如多氯联苯、小分子羧酸的去除效果也不理想，难以做到完全氧化；④湿式氧化过程中可能会产生某些具有毒性的中间产物。

因此，自 70 年代以来，研究人员采取了一些改进措施。为降低反应温度和压力，同时提高处理效果，出现了使用高效、稳定的催化剂的催化湿式氧化法(Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO)和加入更强的氧化剂(过氧化物)的湿式过氧化物氧化法(Wet Peroxide Oxidation, WPO)，为彻底去除一些 WAO 难以去除的有机物，还出现了将废液温度升至水的临界温度以上，利用超临界水的良好特性来加速反应进程的超临界湿式氧化法(Supercritical Wet Oxidation, SCWO)。本章将对以上内容逐一进行阐述。

## 二、湿式空气氧化的原理

湿式氧化法一般在高温(150~350℃)高压(5~20MPa)操作条件下，在液相中，用氧气或空气作为氧化剂，氧化水中溶解态或悬浮态的有机物或还原态的无机物的一种处理方法，最终产物是二氧化碳和水。

在高温高压下，水及作为氧化剂的氧的物理性质都发生了变化，见表 1-1 所示。从表 1-1 可知，在室温到 100℃范围内，氧的溶解度随温度升高而降低，但在高温状态下，氧的这一性质发生了改变。当温度大于 150℃，氧的溶解度随温度升高反而增大，且其溶解度大于室温状态下的溶解度。同时氧在水中的传质系数也随温度升高而增大。因此，氧的这一性质有助于高温下进行的氧化反应。

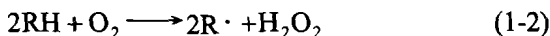
表 1-1 水和氧不同温度下的物理性质

温度/°C	25	100	150	200	250	300	320	350
性质								
水								
蒸气压 <sup>①</sup> /atm	0.033	1.033	4.854	15.855	40.560	87.621	115.112	140.045
粘度/(Pa·s×10 <sup>-3</sup> )	0.922	0.281	0.181	0.137	0.116	0.106	0.104	0.103
密度/(g/mL)	0.944	0.991	0.955	0.934	0.908	0.870	0.848	0.828
氧( $p_{O_2} = 5\text{atm}@25^\circ\text{C}$ )								
扩散系数 $K_a$ (cm <sup>2</sup> /s×10 <sup>5</sup> )	2.24	9.18	16.2	23.9	31.1	37.3	39.3	40.7
亨利常数 $H$ / (atm/mol×10 <sup>4</sup> )	4.38	7.04	5.82	3.94	2.38	1.36	1.08	0.9
溶解度/(mg/L)	190	145	195	320	565	1040	1325	1585

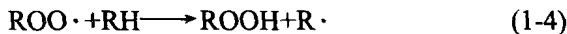
① 1atm=1013.25KPa。

一般认为，湿式氧化发生的氧化反应属于自由基反应，经历诱导期、增殖期、退化期以及结束期四个阶段。在诱导期和增殖期，分子态氧参与了各种自由基的形成。但也有学者认为分子态氧只是在增殖期才参与自由基的形成。生成的  $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{RO}\cdot$ 、 $\text{ROO}\cdot$  等自由基攻击有机物  $\text{RH}$ ，引发一系列的链反应，生成其他低分子酸和二氧化碳。整个反应过程如下：

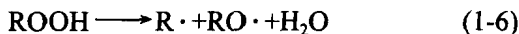
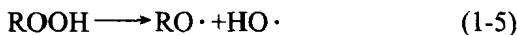
诱导期：



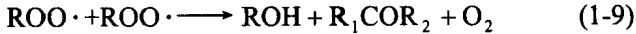
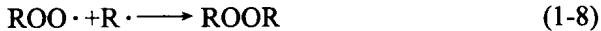
增殖期：



退化期：

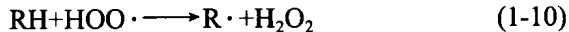


结束期：



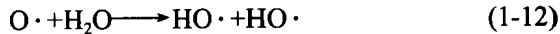
以上各阶段链发反应所产生的自由基在反应过程中所起的作用，依赖于废水中有机物的组成，所使用的氧化剂以及其他试验条件。

反应式(1-2)中  $H_2O_2$  的生成说明湿式氧化反应属于自由基反应机理。Shibaeva 等人在  $160^\circ C$ ， $DO=640mg/L$ ，酚为  $9400mg/L$  的含酚废水湿式氧化试验中，检测到  $H_2O_2$  生成，浓度高达  $34mg/L$ ，证实了酚的湿式氧化反应是自由基反应。接着，他用酚直接与  $HOO \cdot$  反应，证实了  $H_2O_2$  生成。



$HOO \cdot$  自由基具有很高的活性，但在液相氧化条件下它的浓度很低。然而，它在碳氢化合物以及酚的氧化过程中起着重要作用。反应(1-2)至反应(1-10)所生成的  $R \cdot$  参与了自由基  $ROO \cdot$  反应(1-3)高分子聚合物  $R-R$  反应(1-7)以及氧化产物  $ROOH$  反应(1-8)的生成。

应该指出的是，自由基的生成并不仅仅是只通过反应(1-8)至反应(1-9)，还有许多不同的解释。Li 和 Tufano 等人则认为，有机物的湿式氧化反应通过下列自由基的生成而进行。

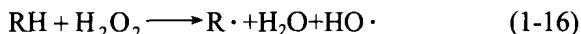


从反应(1-11)至反应(1-15)，首先是形成  $HO \cdot$  自由基，然后与有机物  $RH$  反应生成低级羧酸  $ROOH$ ， $ROOH$  进一步氧化形成  $CO_2$  与  $H_2O$ 。

尽管反应(1-2)至反应(1-10)中  $HO \cdot$  自由基的作用并不明显，但主张这一反应机理的 Shibaeva 和 Emanuel 等人都证实了反应(1-13)的存在，并认为  $HO \cdot$  的形成促进了  $R \cdot$  自由基的生成。许多学者在



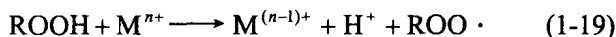
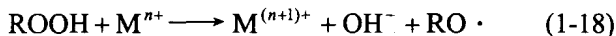
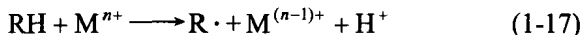
燃烧、臭氧化、光催化、Fenton 催化工艺中，证明了 HO· 自由基的重要性。另外，Shibneva 等人也在他们提出的机理中证明了通过式(1-5)热均裂反应可以形成 HO· 自由基：



Emanuel 等人试验证明了 R· 与湿式氧化氧分压成正比，但随氧分压的升高 R· 浓度达到一定值后将保持常量。当氧分压低时，水中溶解氧 DO 也低，反应(1-3)至反应(1-4)变慢导致  $[\text{R}\cdot] \gg [\text{ROO}\cdot]$ ，促进反应(1-7)发生。因此，反应(1-3)成为速率控制步骤。同样地，氧化速率随  $[\text{O}_2]$  增加而升高，当 DO 高时，反应(1-3)变快， $[\text{R}\cdot] \ll [\text{ROO}\cdot]$ ，促进反应(1-8)的进行，此时氧化反应的速率不依赖于  $[\text{O}_2]$ 。在这种情况下，反应速度受反应(1-4)控制。

从以上分析可知，氧化反应的速度受制于自由基的浓度。初始自由基形成的速率及浓度决定了氧化反应“自动”进行的速度。从这里可以得到的启发是，若在反应初期加入双氧水或一些 C—H 键薄弱的化合物(如偶氮化合物)作为启动剂，则氧化反应可加速进行。例如，在湿式氧化条件下，加入少量  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，形成 HO·，这种增加的 HO· 缩短了反应的诱导期从而加快了氧化速度。当反应进行后，在增殖和结束期，自由基被消耗并达到某一平衡浓度，反应速率也将回复到初始的速度。

为提高自由基引发和繁殖的速度，另一种有效的方法是加入过渡金属化合物，可变化价态的金属离子 M 可以从饱和化合价中得到或失去电子，导致自由基的生成并加速链发反应。



然而，当催化剂 M 浓度过高时，由于形成下列反应从而抑制了氧化反应速率，这就是反催化作用。



在湿式氧化反应中，尽管氧化反应是主要的，但在高温高压体系下，水解、热解、脱水、聚合等反应也同时发生。因此在湿式