

环境工程
实用技术丛书

HUANJIANG GONGCHENG SHIYONG JISHU CONGSHU

废水处理单元过程



姚重华 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

废水处理单元过程

姚重华 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

废水处理单元过程/姚重华编著. —北京:化学工业出版社, 2001. 5

(环境工程实用技术丛书)

ISBN 7-5025-3186-6

I. 废… II. 姚… III. 废水处理-过程

N. X703. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 16808 号

环境工程实用技术丛书

废水处理单元过程

姚重华 编著

责任编辑:管德存

责任校对:李 林

封面设计:郑小红

*

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

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 7 字数 181 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 7-5025-3186-6/X · 85

定价:20.00 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

废水处理是我国环境保护的重要工作。废水处理的主要目标是去除水中的悬浮态或溶解态的污染物，如胶体粒子或颗粒物质、BOD、COD、各种有毒有害有机物，含氮含磷化合物等。从水中去除污染物的途径，有物理、化学、物化、生物的方法。

本书从单元过程的角度，概述了废水处理的各種常用技术。废水处理是通过工艺流程实现的，而工艺流程是由单元过程组成的。废水处理的单元过程有一级处理中的截留、沉砂、调节等，二级处理中的好氧悬浮、好氧生物膜、厌氧悬浮、厌氧生物膜等，三级处理中的过滤、混凝、离子交换、消毒等。废水处理的每一单元过程内又有若干形式，如好氧悬浮过程中，有推流式或完全混合式，有污泥回流或不回流，有连续式或间歇式。废水在任一单元过程中污染物浓度的降低，与该单元过程具体形式的反应机理、设备构型、流体流态、工作方式等因素有关。

全书共分 18 章。第 1 章概述水的性质，内容涉及水的化学性质及水的物理性质。第 2~6 章讲述悬浮态污染物处理方法，内容涉及悬浮物沉降特性、胶体脱稳、悬浮颗粒沉降分离、气浮分离及过滤去除。第 7~16 章讲述溶解态污染物处理方法，内容涉及溶解态组分种类、吸附、化学沉淀、离子交换、生物过程、活性污泥过程、好氧生物滤池、气液传质、厌氧过程、稳定塘。第 17 章讲述污泥处理与处置，第 18 章讲述水的消毒。

华东理工大学环境工程系徐美燕、汪超、金庆西同志为本书写作提供了部分资料，谨此致谢。本书可供科研院所、大专院校、工矿企业及政府有关部门的环境保护工作者阅读。

编著者

2001 年 3 月

内 容 提 要

本书概述废水中悬浮态及溶解态污染物的去除技术，内容涉及废水处理的物理、化学、生物及物化等方法，分单元过程逐一进行叙述。包括水的性质，悬浮物的沉降特性，胶体脱稳，悬浮颗粒沉降分离、气浮分离及过滤去除，溶解态组分的吸附以及化学沉淀、离子交换、生物过程、活性污泥过程、好氧生物滤池、气液传质、厌氧过程、稳定塘、污泥处理与处置、消毒等单元操作。

本书可供大专院校水处理专业师生参阅，也可供水处理工程技术人员及厂矿企业环保工作者阅读。

目 录

1 水的性质	1
1.1 水的化学性质	1
1.1.1 水分子结构	1
1.1.2 溶质浓度	2
1.1.3 有机物浓度	3
1.1.4 化学反应	4
1.1.5 碳酸平衡	5
1.2 水的物理性质	7
1.2.1 粘度	7
1.2.2 表面张力	7
1.2.3 蒸气压	8
1.2.4 密度	9
1.2.5 扩散性	10
1.2.6 水中颗粒物	11
1.3 气-液界面	14
1.3.1 气体的性质	14
1.3.2 气体在水中的溶解	15
2 悬浮颗粒沉降特征	17
2.1 引言	17
2.2 离散颗粒自由沉降	17
2.3 离散颗粒拥挤沉淀	19
2.4 絮状物质分层沉淀	21
2.5 沉降速率分布	23
2.6 悬浮固体种类	24
3 胶体脱稳	26
3.1 引言	26
3.2 混凝	27

3.3	铝盐与铁盐的混凝	29
3.4	聚电解质的作用	31
3.5	混凝剂剂量确定	32
3.5.1	絮凝	33
3.5.2	絮凝中速度梯度的作用	33
3.5.3	混合技术及絮体生成	34
3.6	温度对絮凝的影响	37
4	悬浮颗粒沉降分离	38
4.1	理想液槽离散颗粒沉降	38
4.2	停留时间分布	40
4.3	湍流的影响	41
4.4	沉淀颗粒的冲刷作用	42
4.5	流动稳定性	43
4.6	沉砂池	44
4.7	初沉池	45
4.8	二沉池	47
4.9	澄清池	48
4.10	斜板及斜管沉淀池	49
4.11	设计参考	50
5	悬浮颗粒气浮分离	53
5.1	引言	53
5.2	悬浮固体的气浮	53
5.3	气固化设计	54
5.4	溶气方法	55
5.5	气浮系统设计	56
6	悬浮颗粒过滤去除	58
6.1	引言	58
6.2	滤池特征	58
6.3	工作原理	59
6.4	压头损失	64
6.5	快滤池工艺原理	66
6.6	快滤池悬浮固体去除动力学	67
6.7	滤料选择	68

6.8	反冲洗	70
6.9	滤池个数	70
6.10	过滤控制	71
6.11	膜过滤	72
7	溶解态组分	75
7.1	引言	75
7.2	无机态	75
7.3	有机态	75
7.3.1	有机物降解	78
7.3.2	洗涤剂	80
7.4	危险物质	81
8	吸附	83
8.1	引言	83
8.2	活性炭	84
8.3	吸附过程	85
8.4	吸附平衡	86
8.5	吸附系统的设计	87
8.5.1	PAC 过程设计	87
8.5.2	GAC 过程设计	88
9	化学沉淀	90
9.1	引言	90
9.2	沉淀过程	91
9.2.1	Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 的沉淀	92
9.2.2	从废水中除磷	93
9.2.3	Cr^{6+} 的还原与沉淀	94
9.3	化学稳定	95
10	离子交换	97
10.1	引言	97
10.2	交换平衡	98
10.3	选择性与容量	99
10.4	离子交换的应用	100
11	生物过程	103
11.1	引言	103

11.2	影响微生物生长的因素	103
11.2.1	能量及细胞合成	103
11.2.2	营养物需求	105
11.2.3	温度的影响	106
11.2.4	pH 的影响	107
11.2.5	氧与微生物生长	108
11.3	微生物生长动力学	108
11.4	生物反应器	111
11.5	完全混合反应器	112
11.6	推流反应器	114
12	活性污泥法	116
12.1	引言	116
12.2	过程设计	118
12.3	氧需	119
12.4	污泥生长	121
12.5	活性污泥物理性质	122
12.5.1	沉降性能	122
12.5.2	准备池	123
12.6	固液分离与污泥回流	124
12.7	脱氮	125
12.7.1	硝化作用	125
12.7.2	反硝化	127
12.7.3	反硝化系统的设计	129
12.8	生物除磷	132
12.9	工艺选择	134
13	好氧生物滤池	136
13.1	引言	136
13.2	工作原理	136
13.3	膜的生态	138
13.4	温度影响	138
13.5	工艺设计	139
13.6	设备设计	141
13.6.1	进水	141

13.6.2	布水系统	141
13.6.3	池体结构	142
13.6.4	通风	142
13.6.5	滤床介质	143
13.7	与活性污泥过程的比较	144
13.8	硝化	144
13.9	污泥产生	145
13.10	生物转盘	145
14	气液传质	147
14.1	引言	147
14.2	气体溶解度	147
14.3	气液传质机理和速率	148
14.4	氧的传质	150
14.5	温度对氧传输的影响	151
14.6	活性污泥法曝气系统	152
14.6.1	空气扩散曝气系统	152
14.6.2	机械表面曝气系统	153
14.7	充氧能力的实验测量	154
14.8	能耗和充氧速率	156
14.9	气提	157
14.9.1	二氧化碳去除	157
14.9.2	硫化氢去除	157
14.9.3	曝气除氨	158
14.10	填料塔气液传质	158
15	厌氧过程	160
15.1	引言	160
15.2	过程微生物学	160
15.3	环境对消化过程的影响	161
15.4	过程动力学	162
15.5	过程工艺	164
15.6	工艺设计	165
15.7	消化产气	168
15.8	潜在用途	169

16 稳定塘	170
16.1 引言	170
16.2 好氧塘	170
16.3 兼性塘	172
16.4 厌氧塘	175
16.5 曝气塘	177
17 污泥处理和处置	184
17.1 引言	184
17.2 污泥种类	184
17.3 污泥处理与处置	186
17.3.1 概述	186
17.3.2 污泥调理	189
17.3.3 污泥浓缩	189
17.3.4 污泥脱水	193
17.4 污泥稳定	195
17.4.1 厌氧消化	195
17.4.2 好氧消化	196
17.4.3 化学稳定	197
17.5 污泥处置	197
18 消毒	198
18.1 引言	198
18.2 化学消毒	198
18.3 紫外光消毒	199
18.4 加热消毒	200
18.5 分离消毒	201
18.6 氯气消毒	201
18.6.1 化学反应	201
18.6.2 氯的化合物	204
18.6.3 三卤甲烷	204
18.6.4 给水的氯化处理	205
18.7 臭氧消毒	207

1 水的性质

1.1 水的化学性质

1.1.1 水分子结构

水由氢元素和氧元素组成，分解后可生成 2 体积氢气和 1 体积氧气，由此得出水的分子式是 H_2O ，水的分子量为 18。

许多天然水体含有同位素水，但含量不超过 0.3%。目前已知有 3 种氢同位素， ^1H 、 ^2H （重氢）、 ^3H （超重氢），6 种氧同位素，即 ^{14}O 、 ^{15}O 、 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O 和 ^{19}O 。超重氢是放射性元素，半衰期是 12.5 年；同位素 ^{14}O 、 ^{18}O 和 ^{19}O 也是放射性元素，但他们的半衰期极短，在水体中不易检测出。

水分子有 4 对核外电子，6 个来自氧原子，2 个来自氢原子。水分子包含 4 个电子轨道，呈 4 面体结构，其中 2 个电子轨道用于形成 O—H 共价键，另 2 个为自由轨道，由氧的孤对电子占

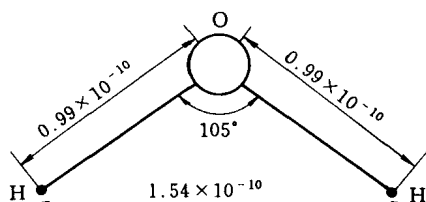


图 1-1 水的分子结构示意图

用，氧原子位于水分子 4 面体的中心。这种电子结构使得水分子的正负电荷中心不重合。水本身不带电，但水分子是一个电偶极子，如图 1-1 所示，在电场中会定向排列。偶极距可用分子中正负电荷中心的间距来定义。由于分子间的相互影响，液相中水分子偶极距会比气相中水分子偶极距稍大。

由于水分子中存在偶极距，因此水分子中带负电性的氧原子可从孤对电子轨道的方向，通过静电作用吸引其他水分子中电性相反的氢原子，产生氢键，形成固态冰。因为存在氢键，冰的结构呈网

格状有序排列，每个氧原子被 4 个其他氧原子以四面体状包围；在任 2 个氧原子之间有 1 个氢原子，他们之间以氢键相连。这种水分子通过氢键相连的结构内部会出现间隙，使一些未通过氢键相连的水分子可以存在于这些间隙中。

在液态水中，冰的这种有序分子结构会部分存在，氢键和游离的水分子可同时存在于水分子簇的四面体框架中，游离的水分子会通过氢键与其他水分子产生新的连接，而水分子间的原有的氢键也会断裂产生新的游离水分子。氢键比 O—H 键弱，他的键能为 4.5kcal/mol (18.81kJ/mol)，而 O—H 键的键能为 510kcal/mol (2131.8kJ/mol)，因此氢键较易断裂。

水分子可离解形成 H^+ 和 OH^- 。水分子的极性，以及水中的 H^+ 与 OH^- ，使水成为一种很好的溶剂。这是出现大量城市污水及工业废水并造成水环境污染的基本原因。

1.1.2 溶质浓度

溶解于水中的物质可以分子或离子的形式存在于水中。这些物质的浓度可以用不同的单位表达（见表 1-1）。

表 1-1 水溶液的常用浓度单位

浓度名称	单 位	浓度名称	单 位
质量/体积	mg/L, kg/m ³	摩尔/质量	mol/kg
质量/质量	mg/kg, ppm	当量/体积	eq/L
摩尔/体积	mol/L		

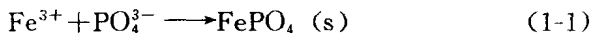
许多废水的密度和纯水的密度（在工程计算中取 1000kg/m³，精确值可见表 1-3）相似，可以用 mg/L、ppm、或 mg/kg 表示水中溶质的浓度。

mg/L 是废水中污染物浓度常用的计量单位；kg/kg 常用于计量污泥或悬浮物的浓度。

液相化学反应中的溶质浓度宜以摩尔浓度单位表示，1 摩尔浓度溶液指每升溶液中含有 1 摩尔溶质。1 摩尔物质的质量克数与其分子量相同，如 1 摩尔氧的质量为 32 克。

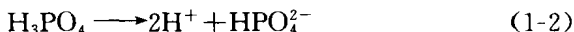
当量浓度适用于表示水溶液中一般离子反应、伴有 H^+ 和 OH^- 转移的酸碱反应、及伴有电子转移的氧化还原反应中反应物的浓度。一种物质的当量是指它的分子量除以某一数值，该数值与溶液中的反应状况有关。在 SI 单位制中，当量浓度已不允许使用。

对于一般离子反应中的物质，例如：



铁离子带 3 个正电荷，因此它的当量质量是其分子量的 $1/3$ ，即 $55.8/3 = 18.6\text{g}$ 。如果溶液中离子浓度是 50mg/L ，则其当量浓度为 $50 \times 10^{-3} / 18.6 = 2.69 \times 10^{-3} \text{eq/L} = 2.69 \text{meq/L}$ 。

对于酸、碱反应中的物质，如磷酸，在溶液中发生解离：



H_3PO_4 电离出两个氢离子，其当量质量为 $98/2 = 49\text{g}$ 。如 H_3PO_4 在溶液中的浓度是 50mg/L ，则其当量浓度为 $50 \times 10^{-3} / 49 = 1.02 \times 10^{-3} \text{eq/L} = 1.02 \text{meq/L}$ 。

对于氧化还原反应，如亚铁离子被氧化成铁离子：



反应释放出一个电子，因此亚铁当量质量等于它的原子量。如果亚铁离子浓度是 50mg/L ，则其当量浓度为 $50 \times 10^{-3} / 55.8 = 0.9 \times 10^{-3} \text{eq/L} = 0.9 \text{meq/L}$ 。

1.1.3 有机物浓度

废水中有机物的浓度通常用氧需表示，即将这些有机物氧化成 CO_2 所需的氧量或氧当量。

(1) 生化需氧量 (BOD_5) 在水样中加入一定量微生物，在避光和 25°C 下培养 5 天，期间微生物通过胞外酶或胞内酶的作用，使水中可生物降解有机物被溶解氧化，产生二氧化碳及较小分子有机物。该过程所消耗的溶解氧量即为 BOD_5 。

(2) 化学需氧量 (COD_{Cr}) 在一定体积水样中加入一定量重铬酸钾对有机物进行氧化，然后用硫酸亚铁铵回滴过量的重铬酸钾。根据对空白水样的平行研究，可知硫酸亚铁铵回滴量的差值。该差值的当量数等于水中有机物所消耗的重铬酸钾的当量数。如以氧代替

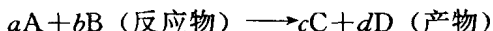
重铬酸钾，也可知水中有机物所消耗的氧的当量数，换算成氧的质量，即可知水样的 COD_{Cr} 值。

(3) 总有机碳量 (TOC) 废水处理中有机物浓度另一重要指标。将水样中的总碳及无机碳分别氧化成二氧化碳，然后分别测量二氧化碳的量，两个 CO_2 值相减即为 TOC。

1.1.4 化学反应

许多废水处理工艺采用化学反应的方法。例如可使用混凝剂去除水的色度和浊度，可通过投加石灰沉淀钙镁离子来软化硬水，可通过生成沉淀来去除废水中的重金属离子。在开发废水处理工艺时，需注意化学反应的速率及处理后水中残留的悬浮物含量。这两点可通过研究该化学反应的动力学和平衡状态来确定。

化学反应动力学研究反应进行的速率和影响反应速率的因素。一般来讲，化学反应的速率与反应物的浓度有关，例如，对于不可逆反应：



反应速率方程为：

$$d[A]/dt = -K[A]^a[B]^b[C]^c[D]^d \quad (1-4)$$

式中， $[]$ 为反应物或产物的摩尔浓度， K 是反应速率常数， a 、 b 、 c 、 d 是经验常数。 K 的数值随温度上升而增大，可根据半经验的 Arrhenius 关系式计算：

$$K = Ae^{-(E_a/RT)} \quad (1-5)$$

式中， A 是反应常数， E_a 是反应活化能（对既定反应为一常数）， R 是理想气体常数， T 是绝对温度 (K)。

催化剂可加快化学反应的速率。催化剂不直接参与反应，反应中催化剂的浓度不变。氢离子 (H^+) 和氢氧根离子 (OH^-) 是水溶液反应中常用的催化剂，许多反应的速率受到 pH 值影响。废水生物处理中，需测定曝气系统的充氧能力，可利用 SO_3^{2-} 与溶解氧反应生成 SO_4^{2-} 来脱氧，钴离子的存在可加快这一反应。

反应后溶液中残留固体量与反应速率及反应物或产物的溶解度有关。物质在水中的溶解度为该物质溶于水后形成的饱和溶液的平

衡浓度。平衡是一种动态状况，即正反方向的反应速率达到平衡。对于可逆反应：



正反应速率： $v_t = K_1 [A]^a [B]^b$ (1-6)

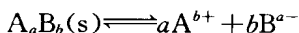
逆反应速率： $v_r = K_2 [C]^c [D]^d$ (1-7)

平衡时正逆反应速率相等， $v_t = v_r$ ，因此有：

$$[C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b = K_1 / K_2 = K \quad (1-8)$$

此处 K 是平衡常数。

对于沉淀反应，平衡常数通常叫溶度积。以沉淀物 AB 和它的离子平衡关系为例：



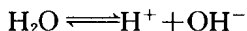
平衡时： $[A^{b+}]^a [B^{a-}]^b / [A_aB_b(s)] = K$ (1-9)

令 $[A_aB_b(s)] = 1$ ，则 K 即为溶度积 K_{so} ，

$$K_{so} = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b \quad (1-10)$$

废水处理中重要化合物的溶度积数值可见表 3-2。

水中还存在着一个重要的平衡，即水分子可离解生成 H^+ 和 OH^- ：



该反应的速率很高，能迅速达到平衡：

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (1-11)$$

氢离子浓度习惯上用它的摩尔浓度的负对数或 pH 表示。化学反应的平衡常数通常也用其负对数表示，记为 pK 。

电荷平衡是另一个溶液中重要的平衡关系。例如，若溶液中的离子为 H^+ 、 OH^- 、 M^{x+} 、 A^{y-} ，则该溶液中的正负电荷平衡式为：

$$[H^+] + x[M^{x+}] = [OH^-] + y[A^{y-}] \quad (1-12)$$

当化学反应在高浓度溶液中进行时，溶质的摩尔浓度须用活度系数校正，以补偿高浓度离子对反应速率和反应平衡的影响。不过在废水处理中，溶质的浓度一般均较低。

1.1.5 碳酸平衡

水溶液中的碳酸含量对于水体的 pH 值、缓冲能力及腐蚀作用

有重要影响。水溶液的碳酸平衡涉及：

游离二氧化碳 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 碳酸氢根离子 HCO_3^-

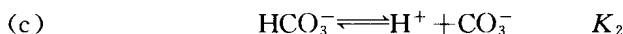
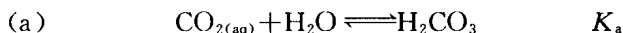
碳酸 H_2CO_3 碳酸根离子 CO_3^{2-}

CO_2 可通过大气进入水中。大气中的 CO_2 溶于水后，其平衡浓度可由下式计算：

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_h P_{\text{CO}_2}$$

式中， $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ 为溶液中游离 CO_2 的摩尔浓度， K_h 是亨利常数（见表 1-2）， P_{CO_2} 是大气中 CO_2 分压（Pa）。

水中碳酸反应和相关的平衡常数如下：



因为仅有 0.16% 的游离 CO_2 形成碳酸，为计算方便将 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 和 H_2CO_3 合并处理，记为 H_2CO_3^* ：

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$

反应 (b) 可写成：



碳酸根可通过 CaCO_3 沉淀从溶液中除去：



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

表 1-2 给出了 5~60℃ 较常用的碳酸平衡常数 ($K_1 \approx K_a \cdot K_b$)。

表 1-2 碳酸平衡常数

平衡常数	温度/℃						
	5	10	15	20	25	40	60
$\text{p}K_h$	1.20	1.27	1.34	1.41	1.47	1.64	1.80
$\text{p}K_1$	6.52	6.46	6.42	6.38	6.35	6.30	6.30
$\text{p}K_2$	10.56	10.49	10.43	10.38	10.33	10.22	10.14
$\text{p}K_{\text{sp}}$	8.09	8.15	8.22	8.28	8.34	8.51	9.74