

“十二五”国家重点图书

# 高浓度有机工业废水 处理技术

任南琪 丁 杰 陈兆波 ● 编著

GAONONGDU YOUJI GONGYE FEISHUI  
CHULI JISHU



化学工业出版社

“十二五”国家重点图书

# 高浓度有机工业废水 处理技术

任南琪 丁 杰 陈兆波 ● 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是作者在高浓度有机工业废水处理技术相关研究和应用基础上编著而成，在系统介绍高浓度有机工业废水物化、生化处理技术的基础上，力图将理论与实践、基本原理与应用有机结合，论述了高浓度有机工业废水处理组合技术及应用、废水资源化及能源化技术及其应用、高浓度有机工业废水处理数值模拟与优化调控等，并结合多年的研究成果和工程实践经验，提出了一些新的理论与技术。

本书适合环境工程、市政工程等领域的科研人员和工程技术人员阅读，也可供高等学校相关专业的师生参考。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

高浓度有机工业废水处理技术/任南琪，丁杰，陈兆波编著. —北京：化学工业出版社，2012.9

ISBN 978-7-122-13070-9

I. 高… II. ①任…②丁…③陈… III. 高浓度废水：有机废水-工业废水处理 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 265770 号

---

责任编辑：刘兴春

文字编辑：汲永臻

责任校对：陈 静

装帧设计：关 飞

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 23½ 字数 608 千字 2012 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：98.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

高浓度有机工业废水的处理问题一直是环境科学与工程领域备受关注的话题，针对高浓度有机工业废水水质特征，结合废水生物处理理论采取高效的处理技术至关重要。研究者已经做了大量的研究、开发和工程实践，出现了更多的新技术和新工艺以及相关研究的新思路和新方法。

本书为作者和课题组多年来在有机工业废水处理技术方面研究成果的整理和提炼，并结合国内外相关领域的优秀成果，提出了很多新观点和新理论，尤其在高浓度有机工业废水处理数值模拟与优化调控等方面。既是对传统高浓度有机工业废水处理技术的有益补充，又是指导高浓度有机工业废水处理可操作性与可控制性提高的有效途径，可以有效地提升高浓度有机工业废水处理的水平与能力。

本书共分9章，第1章主要介绍高浓度有机工业废水来源与特性，工业废水调查及水质特征与危害，第2章论述了高浓度有机工业废水物化处理技术，第3、4章介绍了针对高浓度有机工业废水处理常用的及近年来发展起来的好氧、厌氧生物处理技术，第5章介绍了高浓度有机工业废水的污泥处理技术，第6章介绍了高浓度有机工业废水处理组合技术及其工程应用实例，第7章介绍了高浓度有机工业废水资源、能源化技术及应用，第8章介绍了工业废水处理数学模型及应用，污水处理过程模拟与仿真，第9章介绍了工业废水处理反应器流场数值模拟与优化。

本书的编著，力图做到理论与实践、基本原理与应用的有机结合，突出高浓度有机工业废水处理工程的实用性，选取一些成功运行的高浓度工业废水处理的工程实例进行介绍，注重指导工程设计及技术研发，适合从事水污染治理的科研人员和工程技术人员阅读，也可供高等学校相关专业的师生参考。

本书前7章由哈尔滨工业大学任南琪、丁杰、刘冰峰、尤世界编著，具体分工是任南琪、丁杰第4~6章，刘冰峰第1~3章，丁杰、尤世界第7章；第8章由哈尔滨工程大学陈兆波编著，第9章由中科院生态环境研究中心王旭编著。

在本书完成之际，作者诚挚地感谢李建政、王爱杰、周雪飞、施悦、邢德峰、郭婉茜等的研究工作，还要感谢许多学生对有关资料的收集和整理。

限于编著者水平和时间，书中难免有疏漏和不足之处，请有关专家和广大读者批评指正。

编著者

2012年3月



# 目 录

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| <b>第 1 章 高浓度有机工业废水来源与特性 / 1</b>   |    |
| ■ 1.1 有机工业废水的来源与分类                | 2  |
| 1.1.1 工业废水的污染状况                   | 2  |
| 1.1.2 有机工业废水的分类                   | 3  |
| ■ 1.2 工业废水调查                      | 5  |
| 1.2.1 废水特性                        | 6  |
| 1.2.2 测量废水的毒性                     | 13 |
| ■ 1.3 高浓度有机工业的水质特征及环境危害           | 17 |
| 1.3.1 概述                          | 17 |
| 1.3.2 制药废水                        | 18 |
| 1.3.3 印染废水                        | 19 |
| 1.3.4 制革废水                        | 20 |
| 1.3.5 电镀废水                        | 21 |
| 1.3.6 造纸废水                        | 22 |
| ■ 1.4 工厂废水的控制和再利用                 | 23 |
| 1.4.1 废水的减量化                      | 23 |
| 1.4.2 废水的再利用                      | 24 |
| ■ 参考文献                            | 26 |
| <b>第 2 章 高浓度有机工业废水物化处理技术 / 27</b> |    |
| ■ 2.1 常规物化处理技术                    | 28 |
| 2.1.1 调节                          | 28 |
| 2.1.2 混凝                          | 30 |
| 2.1.3 沉淀                          | 36 |
| 2.1.4 气浮                          | 42 |
| 2.1.5 除油                          | 46 |
| 2.1.6 过滤                          | 47 |
| ■ 2.2 其他物化处理技术                    | 50 |
| 2.2.1 中和                          | 50 |
| 2.2.2 空气氧化                        | 54 |

|       |            |    |
|-------|------------|----|
| 2.2.3 | 吹脱法 .....  | 55 |
| 2.2.4 | 吸附 .....   | 57 |
| 2.2.5 | 离子交换 ..... | 61 |

■ 2.3 高级氧化技术 ..... 63

|       |                  |    |
|-------|------------------|----|
| 2.3.1 | 湿式氧化法 .....      | 63 |
| 2.3.2 | 催化湿式氧化法 .....    | 65 |
| 2.3.3 | 超临界水氧化技术 .....   | 67 |
| 2.3.4 | 臭氧氧化法 .....      | 68 |
| 2.3.5 | 氯氧化法 .....       | 69 |
| 2.3.6 | 二氧化氯催化氧化技术 ..... | 71 |
| 2.3.7 | 光化学氧化法 .....     | 71 |

■ 2.4 物化处理新技术 ..... 72

|       |              |    |
|-------|--------------|----|
| 2.4.1 | 多效蒸发 .....   | 72 |
| 2.4.2 | 铁碳微电解法 ..... | 76 |

■ 参考文献 ..... 77

第3章 高浓度有机工业废水好氧生物处理技术 / 79

■ 3.1 好氧生物处理技术的发展 ..... 80

|       |                   |    |
|-------|-------------------|----|
| 3.1.1 | 好氧生物处理原理 .....    | 80 |
| 3.1.2 | 好氧生物处理工艺的发展 ..... | 82 |

■ 3.2 好氧悬浮生长处理工艺 ..... 83

|       |                  |    |
|-------|------------------|----|
| 3.2.1 | AB 法 .....       | 83 |
| 3.2.2 | 完全混合式活性污泥法 ..... | 84 |
| 3.2.3 | SBR 法 .....      | 85 |
| 3.2.4 | 氧化沟法 .....       | 88 |

■ 3.3 好氧附着生长处理工艺 ..... 90

|       |               |    |
|-------|---------------|----|
| 3.3.1 | 生物滤池 .....    | 91 |
| 3.3.2 | 生物转盘 .....    | 93 |
| 3.3.3 | 生物接触氧化法 ..... | 94 |
| 3.3.4 | 生物流化床 .....   | 96 |

■ 3.4 其他好氧生物处理工艺 ..... 99

|       |                      |     |
|-------|----------------------|-----|
| 3.4.1 | 复合式生物膜工艺 .....       | 99  |
| 3.4.2 | 生物膜/悬浮生长联合处理工艺 ..... | 99  |
| 3.4.3 | 膜生物反应器 .....         | 101 |

■ 参考文献 ..... 105

第4章 高浓度有机工业废水厌氧生物处理技术/ 106

■ 4.1 厌氧生物处理技术的发展 ..... 107

|       |                  |     |
|-------|------------------|-----|
| 4.1.1 | 厌氧生物处理理论发展 ..... | 107 |
| 4.1.2 | 厌氧生物处理工艺发展 ..... | 112 |

■ 4.2 悬浮生长厌氧处理工艺及反应器 ..... 114

|       |                   |     |
|-------|-------------------|-----|
| 4.2.1 | 升流式厌氧污泥床反应器 ..... | 114 |
|-------|-------------------|-----|

|       |                          |     |
|-------|--------------------------|-----|
| 4.2.2 | 内循环 (IC) 反应器 .....       | 117 |
| 4.2.3 | 膨胀颗粒污泥床 (EGSB) 反应器 ..... | 119 |
| 4.2.4 | 序批间歇式厌氧反应器 (ASBR) .....  | 121 |
| 4.2.5 | 移动式厌氧污泥床反应器 (AMBR) ..... | 124 |
| ■ 4.3 | 固定生长厌氧处理工艺及反应器 .....     | 127 |
| 4.3.1 | 厌氧生物滤池 .....             | 127 |
| 4.3.2 | 厌氧膨胀床及流化床 .....          | 128 |
| 4.3.3 | 厌氧生物转盘 .....             | 130 |
| ■ 4.4 | 复合厌氧处理工艺技术 .....         | 131 |
| 4.4.1 | 折流式厌氧反应器 .....           | 131 |
| 4.4.2 | 升流式厌氧污泥过滤器 .....         | 133 |
| ■     | 参考文献 .....               | 134 |

第5章 高浓度有机工业废水污泥处理技术 / 136

|       |                    |     |
|-------|--------------------|-----|
| ■ 5.1 | 污泥处理与处置技术概述 .....  | 137 |
| ■ 5.2 | 污泥处理工艺的应用与发展 ..... | 137 |
| 5.2.1 | 污泥减量化技术 .....      | 138 |
| 5.2.2 | 污泥稳定化技术 .....      | 144 |
| 5.2.3 | 污泥焚烧 .....         | 148 |
| 5.2.4 | 污泥资源化 .....        | 150 |
| 5.2.5 | 污泥消毒 .....         | 154 |
| ■     | 参考文献 .....         | 155 |

第6章 高浓度有机工业废水处理组合工艺及工程应用 / 157

|       |                           |     |
|-------|---------------------------|-----|
| ■ 6.1 | 高浓度有机工业废水处理技术的选择 .....    | 158 |
| 6.1.1 | 选择原则 .....                | 158 |
| 6.1.2 | 不同类型废水处理技术的选择 .....       | 158 |
| 6.1.3 | 废水处理反应器选择 .....           | 160 |
| ■ 6.2 | 水解酸化-好氧组合工艺及应用 .....      | 161 |
| 6.2.1 | 工艺原理 .....                | 161 |
| 6.2.2 | 工艺研究现状 .....              | 162 |
| 6.2.3 | 工艺应用实例——还原性染料废水处理 .....   | 164 |
| 6.2.4 | 工艺应用实例——造纸废水处理 .....      | 168 |
| ■ 6.3 | 两相厌氧-好氧生物处理组合工艺 .....     | 172 |
| 6.3.1 | 工艺原理 .....                | 172 |
| 6.3.2 | 工艺研究现状 .....              | 172 |
| 6.3.3 | 工艺应用实例——高浓度精细化工废水处理 ..... | 175 |
| 6.3.4 | 工艺应用实例——高浓度中药废水处理 .....   | 177 |
| 6.3.5 | 工艺应用实例——高浓度硫酸盐废水处理 .....  | 180 |
| ■ 6.4 | 物化-生化组合工艺及应用 .....        | 184 |
| 6.4.1 | 工艺原理 .....                | 184 |
| 6.4.2 | 工艺研究现状 .....              | 185 |

|       |                            |     |
|-------|----------------------------|-----|
| 6.4.3 | 工艺应用实例——印染废水物化-生化处理 .....  | 186 |
| 6.4.4 | 工艺应用实例——纺织印染废水高级氧化处理 ..... | 190 |

|              |     |
|--------------|-----|
| ■ 参考文献 ..... | 195 |
|--------------|-----|

## 第7章 高浓度有机工业废水资源、能源化技术及应用 / 198

|       |                          |     |
|-------|--------------------------|-----|
| ■ 7.1 | 高浓度有机废水回用技术 .....        | 199 |
| 7.1.1 | 概述 .....                 | 199 |
| 7.1.2 | 废水回用处理工艺 .....           | 201 |
| ■ 7.2 | 高浓度有机废水资源回收技术 .....      | 202 |
| 7.2.1 | 氮磷组分的提取回收技术 .....        | 202 |
| 7.2.2 | 碳源物质回收与利用技术 .....        | 206 |
| 7.2.3 | 硫的转化与提取回收 .....          | 207 |
| 7.2.4 | 废水中生物质资源回收技术 .....       | 209 |
| ■ 7.3 | 有机废水发酵法生物制氢技术 .....      | 210 |
| 7.3.1 | 发酵法生物制氢理论研究 .....        | 210 |
| 7.3.2 | 发酵法生物制氢反应器 .....         | 217 |
| 7.3.3 | 发酵制氢技术生产性示范工程 .....      | 220 |
| 7.3.4 | 有机废水梯级利用能源化技术 .....      | 224 |
| ■ 7.4 | 有机废水生产微生物絮凝剂 .....       | 227 |
| 7.4.1 | 微生物絮凝剂的研究进展 .....        | 227 |
| 7.4.2 | 利用有机废水生产生物絮凝剂 .....      | 229 |
| 7.4.3 | 微生物絮凝剂在废水处理中的应用 .....    | 230 |
| ■ 7.5 | 有机废水处理与同步产电技术 .....      | 233 |
| 7.5.1 | 概述 .....                 | 233 |
| 7.5.2 | MFC 的基本原理、评价和反应器设计 ..... | 233 |
| 7.5.3 | 阳极效能 .....               | 235 |
| 7.5.4 | 阴极性能 .....               | 238 |
| 7.5.5 | 分隔材料 .....               | 238 |
| 7.5.6 | MFC 在有机废水处理中的应用 .....    | 239 |

|              |     |
|--------------|-----|
| ■ 参考文献 ..... | 243 |
|--------------|-----|

## 第8章 工业废水处理数学模型及仿真 / 248

|       |                           |     |
|-------|---------------------------|-----|
| ■ 8.1 | 活性污泥数学模型及应用 .....         | 249 |
| 8.1.1 | 活性污泥基本动力学模型 .....         | 249 |
| 8.1.2 | 活性污泥营养物质去除模型 .....        | 254 |
| 8.1.3 | 活性污泥数学模型 .....            | 262 |
| ■ 8.2 | 厌氧生物处理反应器数学模型及应用 .....    | 281 |
| 8.2.1 | 厌氧活性污泥法静态数学模型 .....       | 281 |
| 8.2.2 | 厌氧生物膜法静态数学模型 .....        | 285 |
| 8.2.3 | 厌氧消化过程 (ADM) 动态数学模型 ..... | 288 |
| 8.2.4 | 污水厌氧生物处理数学模型应用实例 .....    | 307 |
| ■ 8.3 | 污水处理过程模拟与仿真应用 .....       | 313 |



8.3.1 基于 EFOR 等软件的污水处理厂模拟与仿真 ..... 313

8.3.2 基于人工神经网络的污水处理模拟与仿真 ..... 314

■ 参考文献 ..... 320

**第 9 章 工业废水处理反应器流场数值模拟与优化 / 322**

■ 9.1 工业废水处理反应器流场研究现状 ..... 323

■ 9.2 反应器流场模拟技术 ..... 324

9.2.1 计算流体力学的新进展 ..... 324

9.2.2 计算流体力学模拟软件 ..... 324

9.2.3 基于计算流体力学的数值模拟过程 ..... 326

9.2.4 计算流体力学在反应器设计与优化中的优势 ..... 327

■ 9.3 反应器流场测量技术 ..... 328

9.3.1 实验流体力学测量技术在流场研究中的作用 ..... 328

9.3.2 流场实验测量技术发展 ..... 329

9.3.3 流场实验测量的方法 ..... 330

■ 9.4 反应器流场数值模拟与优化应用 ..... 333

9.4.1 CSTR 生物制氢反应器流场分析与运行优化 ..... 334

9.4.2 EGSB 生物制氢反应器流场分析与控制参数优选 ..... 356

■ 参考文献 ..... 365

# **第 1 章**

## **高浓度有机工业废水 来源与特性**

# 1.1 有机工业废水的来源与分类

## 1.1.1 工业废水的污染状况

各工业行业生产过程中排出的废水，统称工业废水，其中包括生产工艺排水、机械设备冷却水、烟气洗涤水、设备和场地清洗水等。工业废水的成分复杂、性质各异，它们所含有的有机需氧物质、化学毒物、无机固体悬浮物、重金属离子、酸、碱、热、病原体、植物营养物等均可对环境造成污染。

水环境的有机污染是一个全球性的问题，其严重程度、性质和危害是随着工业的发展而不断发展和变化的。20 世纪以来，化学工业的发展使人工合成的有机物种类与数量与日俱增。据资料介绍，1880 年，人们知道的有机物有 1.2 万种，1910 年达 40 万种，1978 年剧增至 500 万种，目前已知的有机物种类约为 700 多万种，并仍以每年数以千计的速度在增加。

食品、制药、皮革、造纸、纺织、印染、农药等工业废水是有机工业废水的主要来源。以食品工业为例，2009 年全国酒精产量达 585 万吨以上，以每生产 1t 酒精约排放 12~15m<sup>3</sup> 废水计，年排放废水总量达 7.0 亿立方米以上，COD 浓度高达 50000~70000mg/L，年排放 COD 约 44 万吨，BOD 约 23 万吨<sup>[1]</sup>。2010 年年产味精达 256 万吨，以每生产 1t 味精产生 15~20m<sup>3</sup> 高浓度有机废水计，COD 浓度为 30000~70000mg/L，BOD 浓度为 20000~42000mg/L，年排放高浓度有机废水总量约为 4480 万吨，年排放 COD 130 万~304 万吨，BOD 87 万~174 万吨<sup>[2]</sup>。

2009 年，全国化学需氧量排放总量 1277.5 万吨，比上年下降 3.27%；二氧化硫排放总量 2214.4 万吨，比上年下降 4.60%，继续保持了双下降的良好态势。与 2005 年相比，化学需氧量和二氧化硫排放总量分别下降 9.66%和 13.14%，二氧化硫减排进度已超过“十一五”减排目标要求<sup>[1]</sup>。

2010 年，全国废水排放总量为 617.3 亿吨，比上年增加了 4.8%，化学需氧量排放量为 1238.1 万吨，比上年下降 3.1%；氨氮排放量为 120.3 万吨，比上年下降 1.9%<sup>[2]</sup>。全国废水和主要污染物排放量年际变化见表 1.1。

表 1.1 全国废水和主要污染物排放量年际变化<sup>[2]</sup>

| 年度   | 废水排放量/亿吨 |       |       | 化学需氧量排放量/万吨 |       |       | 氨氮排放量/万吨 |      |      |
|------|----------|-------|-------|-------------|-------|-------|----------|------|------|
|      | 合计       | 工业    | 生活    | 合计          | 工业    | 生活    | 合计       | 工业   | 生活   |
| 2006 | 536.8    | 240.2 | 296.6 | 1428.2      | 541.5 | 886.7 | 141.3    | 42.5 | 98.8 |
| 2007 | 556.8    | 246.6 | 310.2 | 1381.8      | 511.1 | 870.8 | 132.3    | 34.1 | 98.3 |
| 2008 | 572.0    | 241.9 | 330.1 | 1320.7      | 457.6 | 863.1 | 127.0    | 29.7 | 97.3 |
| 2009 | 589.2    | 234.4 | 354.8 | 1277.5      | 439.7 | 837.8 | 122.6    | 27.3 | 95.3 |
| 2010 | 617.3    | 237.5 | 379.8 | 1238.1      | 434.8 | 803.3 | 120.3    | 27.3 | 93.0 |

2009 年全国共监测了 3486 家废水国控企业，平均排放达标率为 78%。其中，全年监测全部达标的企业占监测企业总数的 64%，部分测次超标的占 24%，全部超标的占 12%；对

废水国控企业监测中，化学需氧量全年排放超标有 74 家，76 个排放口。

工业废水是造成环境污染的主要污染源，尤其是有机工业废水，不仅数量大、分布面广，而且由于大量有机物及有毒物质的存在，给环境带来了严重的污染和危害。

由于行业的不同，有机废水中污染物的成分、形态、性质和浓度相差很大。有机废水中往往含有大量的悬浮物、胶体态和溶解态的有机物质及其他杂质，许多有机废水（如医院废水和屠宰废水）还带有致病微生物。

## 1.1.2 有机工业废水的分类

有机工业废水是指石油化学工业、染料化学工业、食品加工工业、发酵工业、纺织工业和制革工业等各工业部门生产过程排放的含有一定浓度的有机污染物的工业废水。对于有机工业废水，目前尚无严格的统一分类方法，通常是根据废水中的有机污染物浓度、有机污染物的生物降解性能和污染物组分，或根据工业部门、行业来进行分类。主要有下述三种分类方法。

### 1.1.2.1 按废水中有机污染物浓度分类

按废水中有机物（ $BOD_5$ 、 $COD$ ）浓度，可分为低浓度有机工业废水和高浓度有机工业废水两种。

#### （1）低浓度有机工业废水

通常将  $BOD_5$  浓度为几百毫克每升的有机工业废水称为低浓度有机工业废水。如制浆造纸工业的中段废水的  $BOD_5$  约为  $200\sim600\text{mg/L}$ 、 $COD$  约为  $400\sim2000\text{mg/L}$ ，印染废水的  $BOD_5$  约为  $150\sim300\text{mg/L}$ 、 $COD$  约为  $500\sim2000\text{mg/L}$ ，食品加工工业中肉类加工废水的  $BOD_5$  约为  $300\sim800\text{mg/L}$ 、 $COD$  约为  $600\sim1700\text{mg/L}$ ，属低浓度有机工业废水。

#### （2）高浓度有机工业废水

高浓度有机工业废水是指  $BOD_5$  几千至几万毫克每升及以上的工业废水。如粮食酒精废水的  $BOD_5$  约为  $15000\sim40000\text{mg/L}$ 、 $COD$  约为  $30000\sim60000\text{mg/L}$ ，味精废水的  $BOD_5$  约为  $23000\sim40000\text{mg/L}$ 、 $COD$  约为  $35000\sim65000\text{mg/L}$ ，属高浓度有机工业废水。这类废水主要来源于发酵工业、有机化学工业如味精废水、酶制剂工业废水、糖蜜酒精废水、粮食酒精废水、柠檬酸废水、制药废水、甲醇生产废水和脂肪酸废水等。

这种分类方法主要是用于生物处理工艺的比选。当废水所含有机物容易被微生物降解，可以不经特殊的预处理直接选用好氧生物法或厌氧生物处理时，常用这种方法分类。前者一般考虑采用好氧生物处理，后者多用厌氧生物处理。

### 1.1.2.2 按废水中有机污染物的生物降解性能和污染物组分分类

#### （1）易降解有机工业废水

这类废水中所含的有机污染物，是一些长期存在于自然界中的天然有机物，对微生物没有毒性，如碳水化合物、脂肪和蛋白质等，他们在自然界或废水生物处理构筑物中易于在较短时间内被微生物分解与利用，转化为二氧化碳、水和氨氮等无机物和合成新细胞。易降解有机废水可以采用普通的生物处理工艺（好氧法或厌氧法）进行处理。啤酒废水、水产加工废水、粮食酒精废水和肉类加工废水等属于易生物降解有机工业废水。

#### （2）可降解有机工业废水

① 某些废水含有易生物降解有机污染物，可采用生物法处理，但还含有某些对微生物无毒性，难被好氧微生物降解的有机物（或降解速率很慢），如木质素、纤维素、聚乙烯醇等。这类废水采用好氧生物法处理， $BOD_5$  去除率很高，但  $COD$  去除率不高，出水  $COD$  往

往不能达标。因此,采用好氧生物法处理时,需经过物化法(如混凝沉淀、混凝气浮)、生物法(如厌氧水解酸化)进行预处理,或经过后处理(如混凝沉淀、混凝气浮、活性炭吸附)才能使 COD 达标。制浆造纸工业中段废水(含木质素、纤维素)、印染废水(含聚乙烯醇、染料)属可生物降解有机工业废水。

② 某些废水中的有机物对微生物有毒性作用,但可被微生物降解,因此,经适当预处理或对微生物进行驯化后可采用生物法处理。如甲醛废水、苯酚废水和硝基化合物废水属可生物降解有机工业废水。

### (3) 难降解有机工业废水

这类废水中的有机污染物,主要是有机合成化学工业生产过程排放的产品或中间产物,如氯代芳香族化合物(如五氯酚)、有机磷农药(如甲基对硫磷)、有机氯农药(如六六六)、喹啉、吡啶、对氯联苯、偶氮染料等均属于人工合成的难生物降解有机物。由于这些有机物分子上的基团和结构复杂多样,使其难以被自然界固有的微生物分解转化,它们进入自然界后长期(几个月甚至几年)不被微生物降解转化,在生物处理构筑物中经历很长时间(几天)也不易被降解,因此,难在传统的生物处理工艺中被去除。通常,需经预处理(如资源回收、化学氧化、化学水解、生物水解酸化)后才能进行生物处理,或需采用特殊的生物技术(如固定化技术、基因工程技术)来处理。有机磷农药废水、染料工业废水等属难生物降解有机工业废水。

### (4) 含有毒有害污染物的有机工业废水

根据废水中有毒有害污染物的性质,这类废水又可分为三种。

① 废水中有机污染物本身有毒有害、难生物降解。有机磷农药生产废水中的甲胺磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷和有机氯农药废水中的六六六、氯丹等都属于毒性大、难生物降解有机污染物。这类废水属前述难降解有机工业废水。

② 废水中有机污染物本身有毒有害,但可被微生物降解。例如,甲醇生产以及用甲醇为溶剂或原料的化学工业中常见排放甲醇废水,废水中的甲醇的毒性较大,但其生物降解性能好,易于被天然微生物利用作为碳源和能源。这类废水经适当预处理后即可采用生物法处理。

③ 有机物本身无毒性、易降解,但含其他无机的有毒有害污染物。如糖蜜酒精废水主要含糖类、蛋白质、氨基酸等有机物质,易于被微生物降解,但废水的 pH 值很低(4~5 左右),还含有高浓度的硫酸盐(几千至几万毫克每升)和有机氮(几百至几千毫克每升)。发酵工业中的味精废水、柠檬酸废水、赖氨酸废水、酵母废水,制药工业中的土霉素废水、麦迪霉素废水、庆大霉素废水、酶制剂废水以及脂肪酸废水等都属于这类废水。这些废水属高浓度易降解有机废水( $BOD_5$  浓度在几万毫克每升以上),但由于废水中还含高浓度硫酸盐(几千至几万毫克每升),使其不能直接采用厌氧法进行处理。

这种分类方法常用于生物处理前的预处理技术和废水处理工艺的研究和比选。例如,对于易生物降解有机废水通常不需要有预处理措施,而对难降解有机废水或含有毒有害污染物的有机废水,需根据污染物的性质选择或研究预处理技术。

#### 1.1.2.3 按工业生产的行业或产品分类

这种分类方法也常使用,如焦化废水、制药工业废水、石油化工废水和粮食加工废水等是按行业分类,此外,由于每个行业的产品种类很多,生产各产品所产生的废水性质各不相同,有时还以产品名称来区分同一行业中的各种废水,如土霉素废水、麦迪霉素废水、味精废水和柠檬酸废水。这种分类方法主要用于对各工业部门、各行业的工业废水污染防治进行研究和管理工作。



# 1.2 工业废水调查<sup>[3]</sup>

工业废水调查涉及制定一个利用水和产生废水全过程中物流平衡的设计过程，调查的结果使水的平衡和再利用成为可能，并最终能揭示废水处理中的流量和强度的变化。针对特定操作过程以及整个工厂操作程序的废水特征变化进行监测。

通常需要设计人员到现场收集必要的信息，一般可归纳为以下内容。

① 通过对工厂的工程师的咨询和各种操作程序的调研，绘制出污水管道图，并应标出可能的样品站和预测流量的大致数量级。最好查明工厂在所有操作条件（正常及高负荷）下的水平衡状况；记下所有用水工序，并编制每个工序的水平衡明细表。

② 从各排水工序和总排水口取水样进行水质分析，制订测样和分析时间表。一般来说，流量加权的连续混合样是最理想的，但实际情况往往因条件不具备或者取样人员不能总是在现场而难以做到。取样周期和频率要按照研究对象的性质来确定。一些连续过程的样品以小时为单位测得，并取 8h、12h 甚至 24h 的混合样。如果水样显示较大的波动性，可能需要取 1h 或 2h 的混合样来分析。在分批排放时应编排分批取样过程。

③ 制订物流平衡图。在调研后，根据收集数据及分析样品的结果，可获得废水排放源的物流平衡图。关键问题是如何使个别源的累加值接近测量的总污染物量，以评价调研结果的正确性。

④ 建立废水特征统计变化表，确定排放标准。某些废水特征的变化情况对废水处理厂的设计具有重要意义，根据已获得的数据可画出概率图，表明其出现的频率。特别要明确哪些工段是主要污染源；有无可能将需要处理的废水和不需处理就可排放的废水进行分流；能否通过改进工艺和设备减少废水量和浓度；能否使某工段的废水不经处理就可用于其他工段；有无回收有用物质的可能性。

流量测定方法通常取决于被测对象的物理位置。当废水通过污水管时，通常可以测得水的流速和深度，并通过连续性方程计算流量。流量等于过水断面面积乘以流速，而部分充满圆形管的过水断面面积可通过水的深度求得，但此法仅适用于部分充满截面为常数的污水管。水的平均流速可用两个人孔间浮标法测定的表面流速的 0.8 倍来计算。流量还可以用流量计来直接测定，其值相对误差较小。对于沟渠，可通过测定明渠中深度和流速按照上述方法估算出流量。在利用水泵连续抽水的情况下，流量可通过泵速和时间算得。还有些情况下，日废水量是通过记录工厂水的日消耗量来估算的。

对样品的分析控制取决于两个方面，即样品的特征和分析的最终目的。对某些水力停留时间较短的生物处理设计，确定 BOD 负荷变化需要取 8h 或更短时间的混合样。而对停留时间为数天的完全混合条件下的曝气塘，则 24h 的混合样就足以满足要求。在需要确定生物处理营养需求而进行氮、磷等成分测定时，由于生物处理系统具有一定的缓冲能力，因此取 24h 混合样进行测定即可满足要求。而对于存在毒性排放物的情况，由于少量毒物会完全破坏生物处理过程，因此如果已知毒物的存在，连续监测样品是必要的。显然，此类物质的存在，在废水处理设计中需分开考虑。废水处理过程需要对取样方案进行类似考虑。

工业废水调查所得的数据往往易变，因此通常采用统计分析。例如，按出现废水的某个特性数值的时间可能性不超过 10%、50%、90% 三种情况来计算，BOD 的 50% 概率接近等于中值。在这个方法中，可变数据的线性相关性显示如图 1.1 所示。

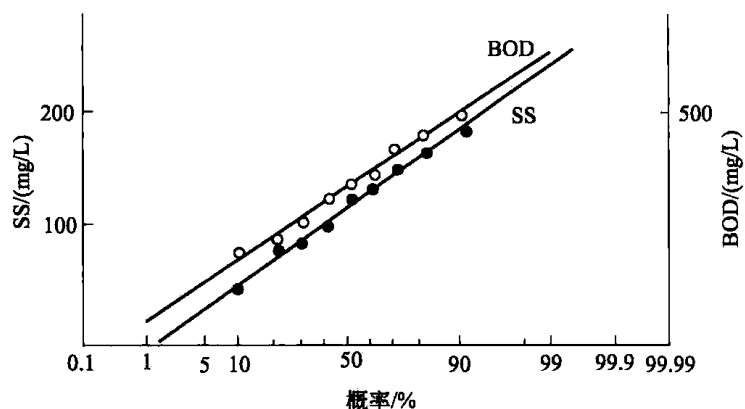


图 1.1  
未处理废水 BOD 与 SS 出现概率

按递增的方式分别整理 SS 和 BOD 的值。设  $n$  为测量 BOD 或 SS 的总次数， $m$  为递增数值顺序号 ( $1 \sim n$ )，横坐标  $m/(n+1)$  相当于出现的百分数。在概率纸上，以实际值对出现概率作图如图 1.1 所示，用目视的办法，画出最接近这些点的平滑变化趋势曲线（必要时可通过标准统计程序算得）。任何值（如流量、BOD 或 SS）出现的概率可通过作得的概率图求得，同时也可通过标准计算机程序求得。

此外，还要考虑到工业废水调查结果外推到将来生产上的应用，弄清废水流量和负荷与生产时间表的关系。由于产生的废水不直接地随生产量的增加或减少而变化，因此外推时并不总是遵循线性关系。例如，图 1.2 表示某一罐头工厂操作的实际情况，在 6 个程序操作中其废水流量的变化取决于操作中的清洗和清洗设备。

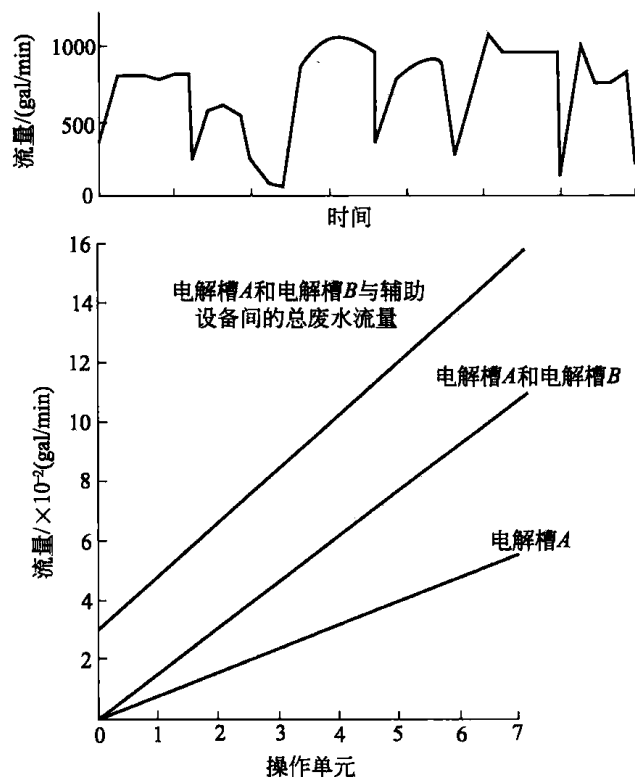


图 1.2 不同废水厂中流量随操作单元的变化  
(注:  $\text{gal}/\text{min} = 3.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$ )

## 1.2.1 废水特性

工业废水中有机质含量需特别考虑。废水的有机质含量一般通过 BOD、COD、TOC

(总有机碳) 或 TOD (总需氧量) 来评估。评估结果时应特别注意以下几点。

① COD 测试可测量除某些芳香烃 (如在反应中不完全被氧化的苯) 以外的总有机碳。COD 测试是一个氧化还原过程。这样, 一些还原物质如硫化物、亚硫酸盐和亚铁离子将被氧化, 并记作 COD, 而  $\text{NH}_3\text{-N}$  在 COD 的测试中不被氧化。

②  $\text{BOD}_5$  测试可测量生物易降解有机碳和在一定条件下废水中存在的可氧化氮。这实际上通常是抑制了氮的硝化作用, 仅有碳的氧化物, 以  $\text{CBOD}_5$  的形式记录。

③ TOC 测试可测量所有可被氧化为  $\text{CO}_2$  的总有机碳。如果在废水中存在无机碳 ( $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$  等), 必须在分析前除去, 或在计算时校正。

④ TOD 测试可测量有机碳和不氧化的氮或硫。

由于废水的特性直接影响到生物处理系统的设计以及运行, 下面介绍一些研究者对于各指标参数的讨论。

### 1.2.1.1 废水 COD 指标

由于高浓度废水通常采用厌氧技术处理, 这里讨论主要针对厌氧处理过程来说。

#### (1) 可生物降解 COD

组成废水的有机物可能是容易降解的、难降解的或不可能降解的。其中, 容易降解的有机物可以被各类厌氧污泥 (驯化的或没有驯化的) 迅速降解; 难降解的有机物则不能被未驯化的污泥所降解, 但可以通过驯化污泥后在一定程度上降解, 而污泥对有机物驯化所需时间的长短反映了使驯化前细菌产生诱导酶以降解这些复杂有机物所需的时间或增殖能利用这类有机物的特殊细菌所需的时间。

厌氧条件下能被厌氧菌消耗的 COD 称作 “可生物降解的 COD”, 也可以说是在厌氧过程中能够作为底物被细菌加以利用的 COD, 记作  $\text{COD}_{\text{BD}}$ 。其在全部 COD 中所占的百分比称作废水的 “生物可降解性”, 即

$$\text{COD}_{\text{BD}}(\%) = \frac{\text{COD}_{\text{BD}}}{\text{COD}} \times 100\% \quad (1.1)$$

#### (2) 可酸化 COD

从厌氧处理技术原理可知 (详见第 4 章), 厌氧过程分成两个阶段, 即产酸阶段和产甲烷阶段。在第一阶段中起作用的主要是水解和/或发酵细菌, 第二阶段中起作用的则主要是产甲烷细菌。 $\text{COD}_{\text{BD}}$  实际上是指可被发酵细菌 (即水解菌与酸化菌) 利用的底物, 在未酸化废水中, 并非全部  $\text{COD}_{\text{BD}}$  可被甲烷菌利用。首先被发酵菌转化为细胞物质、氢气和大量挥发性脂肪酸 (VFA), 其中转化为细胞物质的 COD 不能被甲烷菌利用, 其余部分才是甲烷菌利用的底物 COD, 称为 “可酸化 COD”, 记作  $\text{COD}_{\text{acid}}$ , 其在废水总 COD 中的百分比为

$$\text{COD}_{\text{acid}}(\%) = \frac{\text{COD}_{\text{CH}_4} + \text{COD}_{\text{VFA}}}{\text{COD}} \times 100\% \quad (1.2)$$

式中,  $\text{COD}_{\text{CH}_4}$  为转化为甲烷的 COD;  $\text{COD}_{\text{VFA}}$  为尚未转化为甲烷而以 VFA 存在的 COD。图 1.3 为未酸化底物的  $\text{COD}_{\text{BD}}$ 、 $\text{COD}_{\text{acid}}$  和  $\text{COD}_{\text{CH}_4}$  的关系, 在糖液中  $\text{COD}_{\text{acid}}$  一般等于  $\text{COD}_{\text{BD}}$  的 80%, 而最大的  $\text{COD}_{\text{CH}_4}$  约为  $\text{COD}_{\text{BD}}$  的 78%。图 1.4 为已酸化的废水中  $\text{COD}_{\text{BD}}$ 、 $\text{COD}_{\text{acid}}$  和  $\text{COD}_{\text{CH}_4}$  的关系示意。其中  $\text{COD}_{\text{acid}}$  等于全部  $\text{COD}_{\text{BD}}$ , 也是全部的 COD;  $\text{COD}_{\text{CH}_4}$  最大值可等于  $\text{COD}_{\text{BD}}$  的 97%。可以看到, 废水中的  $\text{COD}_{\text{acid}}$  约等于  $\text{COD}_{\text{CH}_4}$ , 所以可以认为一种废水中 COD 的甲烷转化率大体上等于 COD 的酸化率。

#### (3) 生物抗性 COD

废水 COD 中含有不能生物发酵的有机化合物称为 “生物抗性 COD”, 记作  $\text{COD}_{\text{res}}$ 。包

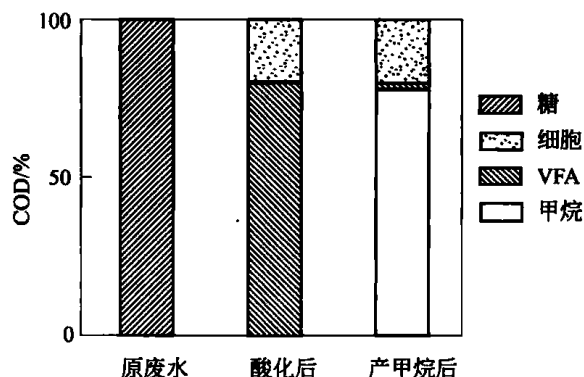


图 1.3 未酸化废水中可降解 COD 分类示意

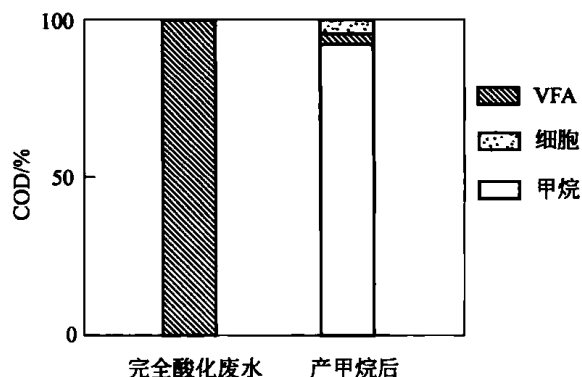


图 1.4 完全酸化废水中 COD 分类示意

括那些在测试过程中污泥来不及驯化因而未能降解的有机物以及不可能降解的“惰性有机物”。

#### (4) 可水解 COD

废水 COD 中的某些有机化合物是不溶解的，此外由溶解性的  $COD_{BD}$  所产生的细胞也不溶解，因此对厌氧处理来说 COD 的溶解性是一个重要参数。

某些废水含有聚合物底物，这些底物在被发酵前必须被水解为单体或二聚体。能被水解的聚合物 COD 成为“可水解 COD”，而在厌氧过程的某一阶段以非聚合物形式存在的（包括由聚合物水解而来的）COD 称为“已水解 COD”，记作  $COD_{hydr}$ 。

一些情况下，聚合物以不溶性的悬浮物或胶体形式存在，不溶性的聚合物可以经由水解被转化为溶解性的化合物，这一过程称为“液化”。若聚合物均为不溶解的，则液化等于水解，不溶解 COD 在厌氧过程中的水解百分率为

$$COD_{hydr}(\%) = \frac{COD_{sol} + COD_{cells} + COD_{CH_4}}{COD_{insol}} \times 100\% \quad (1.3)$$

式中， $COD_{sol}$  为由  $COD_{insol}$  转化而来的溶解性 COD（包括 VFA）； $COD_{cells}$  为转化为细胞的  $COD_{insol}$ ； $COD_{CH_4}$  为转化为甲烷的  $COD_{insol}$ ； $COD_{insol}$  为不溶解性 COD。

#### 1.2.1.2 废水 BOD 指标

为解释在工业废水中求得的  $BOD_5$ ，必须考虑一些重要的因素。如图 1.5 所示，BOD 测试得到的需氧量是以下各量的总和。

① 废水中有机物用于合成新的微生物细胞所需要的氧量。

② 微生物细胞的内源呼吸需氧量，由图 1.5 看出：时段 1 的氧利用率是时段 2 的 10~20 倍。在多数情况下底物很易分解，时段 1 需 14~36h 完成。

废水中含有可氧化的物质如糖类，可作为底物被迅速利用，第一天有很高的需氧量，在其后连续培养的几天内需氧速率减慢，超过 5 天后，这些数据用一级反应曲线拟合。由于曲线一开始斜率很高，故  $k$  值很大。相

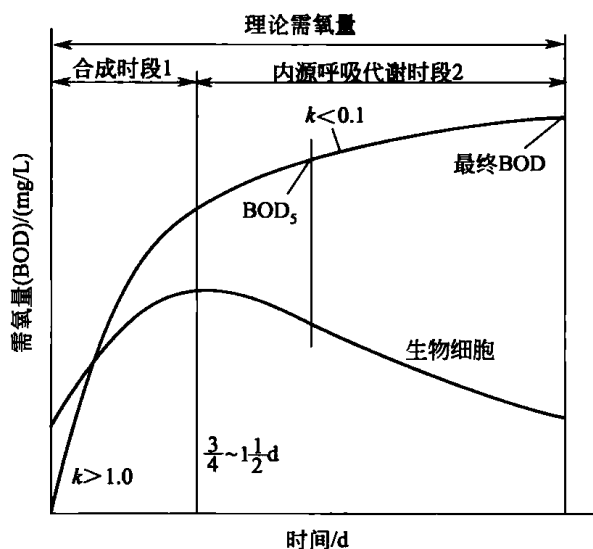


图 1.5 在 BOD 瓶中发生的反应