工厂废水处理站工艺原理与维护管理

张振家 郭晓燕 周长波 编

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

ISBN 7-5025-4361-9/X·250　定价：60.00元

X703
Z311

工厂废水处理站工艺原理与维护管理

张振家　郭晓燕　周长波　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

工厂废水处理站工艺原理与维护管理/张振家，郭晓燕，周长波编．—北京：化学工业出版社，2003.1

ISBN 7-5025-4361-9

Ⅰ．工… Ⅱ．①张…②郭…③周… Ⅲ．工业废水-废水处理 Ⅳ．X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2002）第 106563 号

工厂废水处理站工艺原理与维护管理

张振家　郭晓燕　周长波　编

责任编辑：管德存

文字编辑：林　媛　赵媛媛　徐雪华

责任校对：凌亚男

封面设计：张　昊

*

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心　出版发行

（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 787 毫米×1092 毫米 1/16　印张 27¾　字数 694 千字

2003 年 2 月第 1 版　2003 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4361-9/X·250

定　价：60.00 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

工厂废水水质和排放特征均与生活污水不同。它所含有的污染物浓度往往比生活污水的浓度大许多倍。比如，年产量为1.5万吨的淀粉质原料发酵法酒精生产厂所产生的高浓度有机废水量为750m^3/d，废水的COD_{Cr}浓度为50000mg/L以上，如果以每人所产生的生活污水量为0.2m^3/d，其COD_{Cr}浓度为500mg/L来计算，则这样一家酒精厂的COD_{Cr}产生量便与37.5万人所产生的生活污水的COD_{Cr}量相当。因此，特别是在一些人口较少而市政污水处理厂不完备的小城市和村镇，工厂废水的达标处理，将对于当地的环境保护起到非常重要的作用。

工厂废水的特征是水质复杂、水质水量变化大。因此其处理工艺往往比较复杂，无论是从事设计还是管理，所需要的技术知识都比较多。为了普及这方面的知识，我们编写了这本既有废水处理的一般工艺原理，又有相关维护管理知识的书。

本书在编写上力求理论和实用性并举，可以作为有关工程技术人员和工厂废水处理站操作管理人员的参考书，也可以供大专院校的师生参考。

本书是在上海交通大学环境科学与工程学院教授张振家博士（兼南开大学环境科学与工程学院教授、南开大学泰达膜分离技术研究开发中心主任）的策划和指导下，由就读于南开大学环境科学与工程学院的博士研究生郭晓燕和周长波两位同学完成的。其中，张振家负责编写了第1章，郭晓燕负责编写了第3、第4、第7章，周长波负责编写了第2、第5、第6章，全书由张振家审阅和修改。另外，上海交通大学环境科学与工程学院讲师王欣泽博士参加了本书的校阅工作，在此表示感谢。

在书中引用了许多作者的论著，在此表示感谢。

由于编者水平所限，书中缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2002年11月20日

内 容 提 要

工厂废水处理站的建设和正常运行对于环境保护将起到非常重要的作用。本书既有废水处理的一般工艺原理，又有相关维护管理知识。主要内容包括工厂废水处理的物理方法、化学方法、物理化学方法、生物方法以及实验室操作方法等工厂废水处理领域通用的各种技术和单元操作。本书还列举了多项工厂废水处理的应用实例、常用废水水质分析方法以及各种标准。

本书实用性强，可以作为工厂废水处理站操作管理人员的参考书，也可以供有关工程技术人员和大专院校师生参考。

目　　录

第 1 章　概述 …… 1
1.1　什么是废水 …… 1
1.2　废水对环境和健康的危害 …… 1
1.3　废水处理的目的 …… 1
1.4　废水处理后的排放标准 …… 1
1.5　废水处理工艺的设计方法 …… 2
1.6　水处理系统运转管理内容 …… 2
1.7　本书的构成 …… 2
第 2 章　物理处理 …… 4
2.1　格栅与筛网 …… 4
2.1.1　格栅 …… 4
2.1.2　筛网 …… 6
2.2　沉淀 …… 7
2.2.1　概述 …… 7
2.2.2　沉砂池 …… 9
2.2.3　沉淀池 …… 13
2.2.4　综合调度 …… 21
2.2.5　隔油池 …… 22
2.3　集中调节池 …… 24
2.3.1　功能与原理 …… 24
2.3.2　常见类型 …… 24
2.3.3　运转方法 …… 24
2.3.4　维护管理 …… 25
2.3.5　注意事项 …… 25
2.4　过滤池 …… 25
2.4.1　功能与原理 …… 25
2.4.2　常见类型 …… 26
2.4.3　运转方法 …… 29
2.4.4　维护管理 …… 33
第 3 章　化学处理 …… 35
3.1　中和 …… 35
3.1.1　功能 …… 35
3.1.2　原理 …… 35
3.1.3　处理设施及其运行维护 …… 36
3.1.4　工程应用 …… 42

3.2 化学氧化还原…… 44
3.2.1 功能…… 44
3.2.2 原理…… 44
3.2.3 实施手段…… 55
3.2.4 工程应用…… 64
3.3 化学沉淀…… 67
3.3.1 功能…… 67
3.3.2 原理…… 67
3.3.3 实施手段…… 74
3.3.4 工程应用…… 74
3.4 电解…… 76
3.4.1 功能…… 76
3.4.2 原理…… 77
3.4.3 实施手段…… 80
3.4.4 工程应用…… 81
3.5 消毒…… 84
3.5.1 功能…… 84
3.5.2 基本原理…… 84
3.5.3 实施手段…… 96
3.5.4 工程应用 …… 100
参考文献…… 101
第 4 章 物理化学处理…… 102
4.1 混凝 …… 102
4.1.1 功能 …… 102
4.1.2 原理 …… 102
4.1.3 实施手段 …… 107
4.1.4 工程应用 …… 119
4.2 气浮 …… 120
4.2.1 功能 …… 120
4.2.2 原理 …… 120
4.2.3 实施手段 …… 124
4.2.4 工程应用 …… 130
4.3 吸附 …… 132
4.3.1 功能 …… 132
4.3.2 原理 …… 133
4.3.3 实施手段 …… 138
4.3.4 工程应用 …… 142
4.4 离子交换 …… 144
4.4.1 功能 …… 144
4.4.2 原理 …… 144

4.4.3 处理设施及其运行维护 …… 150
4.4.4 工程应用 …… 156
4.5 萃取 …… 157
4.5.1 功能 …… 157
4.5.2 原理 …… 157
4.5.3 实施手段 …… 160
4.5.4 工程应用 …… 161
4.6 吹脱与汽提 …… 162
4.6.1 功能 …… 162
4.6.2 原理 …… 163
4.6.3 实施手段 …… 163
4.6.4 工程应用 …… 167
4.7 蒸发与结晶 …… 169
4.7.1 功能 …… 169
4.7.2 基本原理 …… 170
4.7.3 实施手段 …… 172
4.7.4 工程应用 …… 174
4.8 膜分离 …… 177
4.8.1 电渗析 …… 178
4.8.2 反渗透 …… 192
4.8.3 超滤 …… 207
4.8.4 微滤 …… 217
参考文献 …… 223
第5章 生物化学处理 …… 224
5.1 生化处理方法介绍 …… 224
5.1.1 生化处理方法的发展与完善 …… 224
5.1.2 生化处理的基本原理 …… 227
5.1.3 废水处理中微生物种类 …… 231
5.1.4 生物处理的环境影响因素 …… 235
5.1.5 微生物的生长规律 …… 239
5.2 好氧生化处理——活性污泥法 …… 240
5.2.1 基本原理 …… 240
5.2.2 活性污泥法的发展与变化 …… 242
5.2.3 运转方法 …… 245
5.2.4 维护管理 …… 268
5.2.5 实例介绍——桂林漓泉有限公司废水处理站运行管理 …… 270
5.3 好氧生化处理——生物膜法 …… 277
5.3.1 基本原理 …… 277
5.3.2 常见类型 …… 280
5.3.3 运转方法 …… 280

5.3.4 维护管理 …… 286
5.3.5 实例分析 …… 287
5.4 厌氧生物处理 …… 299
5.4.1 概述 …… 299
5.4.2 常见设备 …… 300
5.4.3 厌氧设备的运转 …… 304
5.4.4 维护管理 …… 311
5.4.5 注意事项 …… 313
5.4.6 实例介绍——UASB反应器的启动与运行 …… 314
第6章 污泥处理 …… 323
6.1 污泥的分类及特性 …… 323
6.2 污泥性质指标 …… 323
6.3 污泥处理的一般工艺 …… 325
6.4 污泥的调理 …… 326
6.5 污泥浓缩 …… 326
6.5.1 污泥中水分的结合状态 …… 327
6.5.2 重力浓缩法 …… 327
6.5.3 气浮浓缩法 …… 333
6.5.4 离心浓缩法 …… 336
6.6 污泥的消化处理 …… 336
6.6.1 工艺原理 …… 337
6.6.2 类型、构造及运行方式 …… 337
6.6.3 消化池的运转 …… 339
6.6.4 分析测量项目 …… 343
6.6.5 消化池的维护与管理 …… 344
6.7 污泥脱水与干化 …… 344
6.7.1 概述 …… 344
6.7.2 污泥脱水方法的基本原理 …… 345
6.7.3 污泥的机械脱水 …… 345
6.7.4 污泥的自然干化 …… 351
6.8 污泥的干燥与焚烧 …… 352
6.8.1 污泥的干燥 …… 352
6.8.2 污泥焚烧 …… 352
6.9 污泥的最终处置 …… 353
第7章 实验 …… 354
7.1 混凝实验 …… 354
7.1.1 概述 …… 354
7.1.2 实验装置和设备 …… 354
7.1.3 实验步骤 …… 355
7.1.4 实验结果整理 …… 356

7.1.5 实验结果讨论 …… 357
7.2 过滤实验 …… 357
7.2.1 概述 …… 357
7.2.2 实验装置与设备 …… 359
7.2.3 实验步骤 …… 360
7.2.4 实验结果整理 …… 360
7.2.5 实验结果讨论 …… 362
7.3 压力溶气气浮实验 …… 362
7.3.1 概述 …… 362
7.3.2 实验装置及设备 …… 363
7.3.3 实验步骤 …… 365
7.3.4 实验结果整理 …… 366
7.3.5 实验结果讨论 …… 366
7.4 活性炭吸附实验 …… 367
7.4.1 概述 …… 367
7.4.2 实验装置与设备 …… 368
7.4.3 实验步骤 …… 368
7.4.4 实验结果整理 …… 369
7.4.5 实验结果讨论 …… 370
7.5 离子交换实验 …… 370
7.5.1 概述 …… 370
7.5.2 实验装置与设备 …… 371
7.5.3 实验步骤 …… 373
7.5.4 实验结果整理 …… 374
7.5.5 实验结果讨论 …… 376
7.6 活性污泥生物相观察 …… 376
7.6.1 设备和材料 …… 376
7.6.2 实验步骤 …… 376
7.6.3 结果 …… 377
7.7 活性污泥耗氧速率、废水可生化性及毒性的测定 …… 377
7.7.1 设备材料 …… 377
7.7.2 试验方法 …… 377
7.7.3 缓冲液的配制 …… 379
参考文献 …… 379
附录 …… 380
附录 1 pH 的测定——玻璃电极法（GB 6920—86） …… 380
附录 2 悬浮物的测定——重量法（GB 11901—89） …… 383
附录 3 易沉固体的测定——体积法（CJ 26.3—91） …… 385
附录 4 总固体的测定——重量法（CJ 26.4—91） …… 386
附录 5 五日生化需氧量（BOD_5）的测定——稀释与接种法（GB 7488—87） …… 387

附录 6　化学需氧量的测定——重铬酸盐法（GB 11914—89）…… 391
附录 7　油的测定——重量法（CJ 26.7—91）…… 395
附录 8　氨氮的测定（CJ 26.25—91）…… 396
附录 9　总氮的测定——蒸馏后滴定法（CJ 26.27—91）…… 400
附录 10　总磷的测定——钼酸铵分光光度法（GB 11893—89）…… 402
附录 11　总有机碳的测定——非色散红外线吸收法（GB 13193—91）…… 405
附录 12　色度的测定（GB 11903—89）…… 408
附录 13　污水排入城市下水道水质标准（CJ 3082—1999）…… 411
附录 14　地表水环境质量标准（GHZB 1—1999）…… 412
附录 15　污水综合排放标准（GB 8978—96）…… 417
附录 16　纺织染整工业水污染物排放标准（GB 4287—92）…… 427
附录 17　钢铁工业水污染物排放标准（GB 13456—92）…… 428
附录 18　肉类加工工业水污染物排放标准（GB 13457—92）…… 431
附录 19　造纸工业水污染物排放标准（GWPB 2—1999）…… 432

第1章 概 述

1.1 什么是废水

废水习惯上是指由工业生产过程中所产生出来含有危害环境和健康的物质的水，特指由工厂排放出来的污水。它是一种液体废弃物。

废水从工业生产的角度讲，是指水质不满足生产工艺要求的水，而站在环境保护的角度讲，则是指含有污染物质的水。

污水一词最简单的理解是“肮脏的水”、“不卫生的水”。在新修订的《中华人民共和国污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 中，污水一词用来指所有含有污染物质的水。

1.2 废水对环境和健康的危害

废水对于环境和健康所造成的危害，是由其中所含有的污染物质引起的。

废水中所含有的污染物质可分为无机性的和有机性的两大类。

无机性的污染物通常包含氰化物、汞、有机磷、镉、铅、铬（6价）、砷、铁、铜、锌、锰、氟，硫酸、盐酸、烧碱，以及泥砂类物质等。有机性的污染物则包含了水中存在的所有各种有机化合物。

这些物质对于环境的危害，主要体现在其破坏了环境所拥有的自然功能和经济、社会价值。如环境的自然生态功能、人们利用其从事经济和社会活动的价值等等。比如说，当这些物质排入江河湖泊或水库后，将可能会导致在此生息的鱼类等生物的死亡或变质，对渔业经济造成危害；同时，因为水质的恶化可能使这里的水丧失作为人类饮用水水源和旅游观光地的价值。

至今以来，由于废水不经过处理而排放对人体健康造成伤害的事件以日本的记载为最多也最为严重。如1878～1907年由日本栃木县足尾铜矿山废水造成浪良濑川河水受到铜污染问题所引发的一系列轰动全日本的事件、1922年日本富山县神通川流域发生的奇病事件、1956年确认的由于日本熊本县新日本窒素株式会社水俣工厂废水排放引起海湾水质污染所导致的汞中毒病，即“水俣奇病”或“水俣病”事件等等。这些事件给人们带来的伤害和痛苦实在是太多了，因此世界各国都在严格执行将废水进行认真处理后再实施排放的制度。

1.3 废水处理的目的

通常，废水处理的目的是为了达标排放。近年来，随着我国部分地区缺水问题的严重，废水处理的目的有时是为了水的重复利用。但是，无论出于哪种目的，废水处理目的的实质乃是去除废水中的有危害物质成分，使水质符合某种要求。

1.4 废水处理后的排放标准

废水经过处理后应当满足的排放标准一般执行《中华人民共和国污水综合排放标准》(GB 8978—1996)。对于特殊情况，如排放水体具有水源、养殖、观光等用途时，其排放标

准要按照相应的标准执行。有时，排放标准需要执行地方的或国家规定的行业标准。

本书的附录中转载了有关的废水排放标准，可供查阅和参考。

1.5 废水处理工艺的设计方法

废水中所含有的污染物，就其存在的形态可分为溶解性的和不溶解性的两大类。溶解性的污染物又可分为分子态、离子态的和胶体态的两种；不溶解性的污染物又可分为漂浮在水中的大颗粒物质、悬浮在水中的容易沉降下来的物质和悬浮在水中而不容易沉降的物质。这些形态不同的污染物质在去除时的难易程度相差较大，并且所采用的方法也不相同。比如，漂浮在水中的大颗粒物质最容易被去除，通常采用简单的格栅或格网过滤就能够完成；而分子态的溶解性污染物质最难被去除，它往往需要通过化学或生物化学反应、或物理化学反应才能被去除。在设计废水处理工艺时，通常采取由易到难的顺序，依次将不同形态的污染物质进行去除。一种形态的污染物质通常需要一种去除方法来完成，能够完成一种去除功能的装置在整个处理工艺中被称作处理单元。废水处理工艺流程通常是由多个处理单元按照下列步骤串联起来的。

第一步　去除漂浮在水中的大颗粒物质。

第二步　去除悬浮在水中的容易沉降下来的物质。

第三步　去除悬浮在水中而不容易沉降的物质。

第四步　去除水中的胶体态污染物质。

第五步　去除水中的分子态、离子态污染物质。

关于以上各种形态污染物质的去除技术和处理单元，将在本书中给予较为详细的介绍。

许多情况下，在设计废水的处理工艺时需要对废水的水质进行化验分析，甚至需要进行一定的处理试验。关于这一点，本书最后列出了一些常用的水质分析方法和试验方法，可供查阅和参考。

1.6 水处理系统运转管理内容

废水处理系统的工艺有时往往比该工厂的生产工艺还复杂。废水处理系统运转管理水平的好坏，往往决定着废水处理的效果。如果管理水平达不到要求，那么再好的设计也不能发挥效果。为了强调运转管理的重要性，常常以“三分设计，七分管理”的语言来告诫工厂的管理者重视管理。要让工厂的管理者明白，不要以为设计的好就能有好的处理效果，更不要将发生处理效果不好时的原因简单地推向“设计”。

废水处理系统的运转管理分为两项内容：一是进水水质的管理，二是使各处理单元能够正常发挥设计功能的管理。前者是对全厂废水排放车间的管理，杜绝或防止违章排水事故的发生；后者是对废水处理设施和设备的管理，保证设施和设备正常发挥其功能。有关这些内容本书将在相应的章节加以介绍。

1.7 本书的构成

本书按照废水处理工艺流程中处理单元的排列顺序介绍其处理的工艺原理和相应的维护管理知识。全书共分为七章，各章所要介绍的内容如下所述。

第 1 章为概述，简要介绍了有关废水及其处理目的、意义等知识，是本书的开篇。

从第 2 章开始到第 6 章，是本书的主要内容，分别比较详细地介绍了废水的物理处理、

化学处理、物理化学处理、生化处理以及废水处理过程中所产生的污泥的处理技术和处理单元的原理及维护管理知识。

第 7 章介绍了废水处理常用的实验方法，可以供废水处理工艺设计和维护管理者参考。

附录部分介绍了常用的废水水质分析方法和各种标准，属于资料性的内容可作为一个小手册来使用。

第2章 物理处理

2.1 格栅与筛网

2.1.1 格栅

2.1.1.1 功能与原理

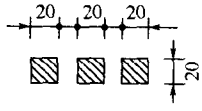
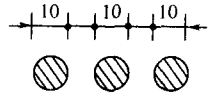
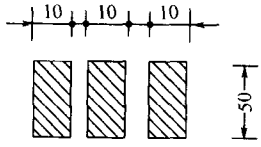
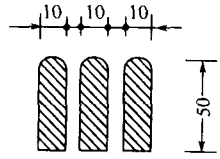
工业废水大都含有大量的漂浮物和悬浮物质，不同的行业废水，悬浮物质的含量变化幅度很大，从几十到几千 mg/L，甚至达数万 mg/L。

格栅多用于废水的前处理，一般安装在污水渠道、泵房集水井的进口处。设置格栅有两个作用，一是用以截留较大的悬浮物或漂浮物，如纤维、碎皮、毛发、木屑、果皮、蔬菜、塑料制品等，以防止水泵、排水管以及后续处理构筑物的堵塞，保证处理设施和设备的正常运转；二是为了处理污水，人们往往忽视格栅的处理作用，其实格栅每天截留的固体物质量占污水中悬浮固体质量的 1/10 左右。

2.1.1.2 常见类型

格栅是由金属棒或栅条按一定间距平行排列而成。栅条形状有圆形、矩形、方形等，其中圆形栅条的水力阻力小，矩形栅条因刚度好而常被采用。格栅栅条断面形式及尺寸见表 2-1。

表 2-1 格栅栅条断面形式及尺寸/mm

栅条断面形式	尺寸	栅条断面形式	尺寸
正方形		圆形	
矩形		带半圆的矩形	

格栅按形状，可分为平面格栅和曲面格栅两种。平面格栅由栅条与框架组成，曲面格栅可分为固定曲面格栅与旋转鼓筒式格栅两种。固定曲面格栅，利用渠道水流推动除渣浆板；旋转鼓筒式格栅，污水向鼓筒外流动，被格除的栅渣，由冲洗管冲入渣槽内排出。

按格栅栅条的间隙，可分为粗格栅（50～100mm）、中格栅（10～40mm）、细格栅（3～10mm）三种。为了更好地拦截废水中的颗粒物，有时采用粗、中两道格栅，甚至采用粗、中、细三道格栅。

清渣方式，有人工清渣和机械清渣。人工清除的格栅用于小型的处理站，所需截留的污染物较少，应不大于 $0.2m^3/d$。图 2-1 为人工清除格栅示意。

对处理含有截留的污染物较多的废水的处理站，宜采用机械清渣的格栅，以减轻人工劳

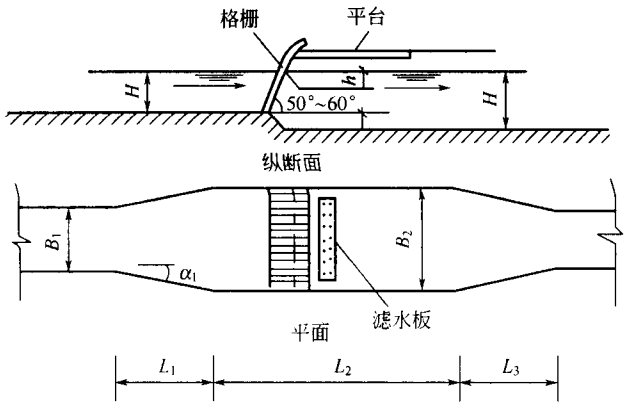


图 2-1　人工清除格栅示意

动。我国常用机械格栅有圆周回转式、钢丝绳牵引式、移动式、链条式等几种。圆周回转式的构造简单，动作可靠，容易检修，但占地面积较大，钢丝绳牵引式机械格栅的适用范围广泛，但钢丝绳易腐蚀，宜采用不锈钢丝绳。

2.1.1.3　*运转方法*

栅距、过栅流速和水头损失是格栅三个重要的工艺参数。这三个参数在设计及运行管理中是非常重要的。

（1）栅距的选择　行业不同，废水水质及所含栅渣的大小组成也不同，栅距的选择可根据工厂废水中污物的组成、含砂量等实际水质情况而定。运行人员可在实际运行管理中，根据所测数据及管理经验摸索出适合本单位废水处理的栅距。

（2）过栅流速的控制　污水在栅前渠道流速一般应控制在 0.4～0.8m/s，过栅流速应控制在 0.6～1.0m/s。过栅流速太大，则容易把需要截留下来的软性格渣冲走；过栅流速太小，污水中粒径较大的粒状物质有可能在栅前渠道内沉积。运行人员在操作过程中可根据实际情况对过栅流速进行控制。

栅前流速和过栅流速可以按下列公式估算：

栅前流速
$$v_1=\frac{Q_{\max}}{Bh_1} \tag{2-1}$$

过栅流速
$$v_2=\frac{Q_{\max}}{(n+1)b\delta h_2} \tag{2-2}$$

式中，Q 为入流污水量；B 为栅前渠道的宽度；n 为格栅栅条数量；h_1 为栅前渠道的水深；h_2 为格栅的工作水深；δ 为格栅的栅距。

当过栅流速过高时，通过增加投入工作的格栅台数，使过栅流速降低到所要求的范围内；当过栅流速低于本厂所要求的最低值时，应减少投入工作的格栅台数。同时要经常检查并调节栅前的流量调节阀门或闸门，保证过栅流量的均匀分配。

（3）水头损失的控制——栅渣清除　所谓过栅水头损失，就是格栅前后水位差，与过栅流速有关，一般在 0.2～0.5m 之间。若过栅水头损失增大，说明污水过栅流速增大，此时有可能是过栅水量增加，更有可能是格栅局部被堵死；若过栅水头损失减小，则说明过栅流速降低，此时很可能由于较大颗粒物质在栅前渠道内的沉积，需要及时清除。

要保证过栅流速在合理的范围内，就需要及时清除栅渣。可以通过利用过栅水头损失来自动控制清污，更主要的还是需要人工清污。值班人员要经常到现场巡检，及时清除格栅上

的附着物，同时定期检查渠道内的沉砂情况，及时清砂并排除集砂故障。

（4）测量与记录　对每天截留的栅渣量进行测量，一般用容量表示。运行人员可根据栅渣量的变化，凭借经验间接地判断格栅的拦截效率。

（5）格栅与后续单元的联动　格栅的截污效率将直接影响到后续处理过程的运转，运行人员要对格栅的运转引起足够的重视。格栅的运转不良，将会对后续处理单元产生一系列的问题，运行人员在忙于解决各个单元的堵塞问题、积砂问题、大量浮渣问题、设备磨损问题时，应考虑到产生这些问题的根源所在，从预处理单元找原因。当格栅出现问题时，将会对后续处理单元产生如下影响。

① 从格栅流走的栅渣太多，将使初沉池浮渣量增多，难以清除，挂在出水堰板上影响出水均匀，不美观，并增加恶臭；如采用链条式刮泥机，丝状物将在链条上缠绕，增大阻力，损坏设备。

② 栅渣进入曝气池会在表曝机或水下搅拌设备桨板上缠绕，增大阻力；它进入二沉池将使浮渣增加，挂在出水堰板上影响出水的均匀；它进入生物滤池会堵塞配水管，进入生物转盘将在转盘上缠绕。

③ 极易从格栅流走的是一些破布条，塑料袋等杂物，这些杂物进入浓缩池后将在浓缩机栅条上缠绕，增加阻力，并影响浓缩效果；将在上清液出流堰板上缠绕，影响出流均匀；还将堵塞排泥管路或排泥泵。这些杂物进入消化池，极易堵塞的是热交换器，而堵塞以后清理又是非常困难的，另外还可能堵塞排泥管路和堵塞排泥泵。这些杂物如进入离心脱水机，会使转鼓失去平衡，从而产生振动或严重的噪音，一些破布片、毛发有时会塞满转鼓与蜗壳之间的空间，使设备过载。

2.1.1.4　维护管理

（1）日常管理　每天要对栅条、除渣耙、栅渣箱和前后水渠等进行清扫，及时清运栅渣，保持格栅通畅。

（2）定期检查维修　格栅应定期油漆保养，一般每两年油漆一次。

对于需要机械除渣的单位，格栅除污机的维护管理是很重要的一部分。格栅除污机系污水处理站最易发生故障的设备之一。不同的格栅除污机其维护管理也不同，但有些共同问题应加以注意。日常巡检时，应注意有无异常声音，认真检查格栅各个部分的运行状况并记录在案。检查内容包括：电动机的绝缘检查；轴承、齿轮的发热检查；传动件的张紧程度、磨损程度检查；主体构件的变形、磨损、振动检查；钢丝绳的损伤程度检查等等。出现故障时，应及时查清原因，及时处理，做到定时加油，及时调换，及时调整。

2.1.1.5　注意事项

（1）除污机的齿耙或链条倾斜或搁煞时，不要强行开机，以免机器损坏。

（2）污水在输送过程中腐化，特别在夏季，会产生一些恶臭有毒气体，将会在格栅间大量释放出来，不仅严重恶化周围环境，而且会损坏值班人员的身体健康。因此在格栅间应采取通风措施。

（3）栅渣要及时运走处理掉，栅渣堆放处应经常清洗，以防止腐败产生恶臭。

2.1.2　筛网

2.1.2.1　功能与原理

一些工业废水含有较细小的悬浮物，尤其是废水中的纤维类悬浮物和食品工业的动植物残体碎屑，它们不能被格栅截留，也难以用沉淀法去除。为了去除这类污染物，工业上常用

筛网。筛网用金属丝或纤维丝编织而成。选择不同尺寸的筛网，能去除和回收不同类型和大小的悬浮物，如纤维、纸浆、藻类等。用筛网分离，具有简单、高效、运行费用低廉等优点。

用于污水处理时，其去除 BOD 的效率约相当于初次沉淀池。一般用于处理水量不太大的废水处理。

2.1.2.2 常见类型

筛网过滤装置有很多种，如振动筛网、水力筛网、转鼓式筛网、转盘式筛网、微滤机等，下面主要介绍前两种。

(1) 振动筛网由振动筛和固定筛组成。污水通过振动筛时，悬浮物等杂质被留在振动筛上，并通过振动卸到固定筛网上，以进一步脱水。

(2) 水力筛网是由运动筛网和固定筛网组成。运动筛网水平放置，呈截顶圆锥形。进水端在运动筛网小端，废水在从小端到大端流动过程中，纤维等杂质被筛网截留，并沿倾斜面卸到固定筛以进一步脱水。水力筛网的动力来自进水水流的冲击力和重力作用。因此水力筛网的进水端要保持一定压力，且一般采用不透水的材料制成。

2.1.2.3 运转方法

可参考格栅有关方法。

2.1.2.4 维护管理

使用中应给筛网定期冲洗以保证正常运行（参照格栅部分）。

2.1.2.5 注意事项

收集的筛余物运至处置区填埋或与城市垃圾一起处理。当有回收利用价值时，可送至粉碎机或破碎机被磨碎后再用（参考格栅部分）。

2.2 沉　　淀

2.2.1 概述

沉淀是利用水中悬浮物质与水的密度差进行分离的基本方法。当悬浮物的密度大于水时，在重力作用下，悬浮物下沉形成沉淀物；当悬浮物的密度小于水时，则上浮至水面形成浮渣（油）。通过收集沉淀物和浮渣使水体得到净化。这是一种物理过程，简单易行，分离效果好，是水处理的重要工艺，在每一种水处理过程中几乎都不可缺少。

2.2.1.1 沉淀类型

根据水中悬浮物的密度、浓度及凝聚性的不同，沉淀可分为如下四种类型。

(1) 自由沉淀　当悬浮物浓度不高且无絮凝性时，在沉淀过程中，颗粒之间互不碰撞，呈离散状态，形状、尺寸、密度均不改变，各自独立地完成沉淀过程。

自由沉淀过程可用 Stokes 公式描述（假设颗粒为球形）

$$u = \frac{(\rho_g - \rho_y)8gd^2}{18\mu} \tag{2-3}$$

式中　u——颗粒沉速，m/s；

ρ_g——颗粒的密度，kg/m^3；

ρ_y——液体的密度，kg/m^3；

d——颗粒直径，m；

μ——液体黏度，Pa·s；

g——重力加速度，m/s^2。

从式中可知：①颗粒沉速的决定因素（$\rho_g-\rho_y$），当 $\rho_g<\rho_y$ 时，u 呈负值，颗粒上浮；当 $\rho_g>\rho_y$ 时，颗粒下沉；$\rho_g=\rho_y$ 时，$u=0$，颗粒在水中不沉不浮。②颗粒沉速 u 与颗粒直径 d^2 成正比，所以增大颗粒直径 d，可大大提高沉淀（或上浮）效果。一般讲，沉淀只能去除 $d>20\mu m$ 的颗粒。通过混凝处理可以增大颗粒粒径。③u 与 μ 成反比，水的黏度 μ 越小，沉速愈快。黏度与水温成反比，提高水温有利于加速沉淀。

自由沉淀典型的例子：砂粒在沉砂池中的沉淀；悬浮物浓度较低的污水在初次沉淀池中的沉淀过程。

（2）絮凝沉淀（干涉沉淀） 当悬浮物浓度约为 50～500mg/L 时，在沉淀过程中，颗粒与颗粒之间可能互相碰撞，产生凝聚作用，形成更大的絮凝体（颗粒粒径与质量逐渐加大），沉淀速度随深度而不断加快。絮凝沉淀的沉速很难用理论公式计算，主要靠实验测定。

絮凝沉淀的典型例子：投加混凝剂后悬浮物沉淀；活性污泥在二沉池中的沉淀。

（3）拥挤沉淀（区域沉淀，成层沉淀，集团沉淀） 当悬浮物浓度大于 500mg/L 时，在沉淀过程中，相邻颗粒之间互相妨碍、干扰，大颗粒的沉速减慢，小颗粒的沉速上升，这样沉速大的颗粒也无法超越沉速小的颗粒，各自维持相对位置不变。在聚合力的作用下，颗粒群结合成一个整体向下沉淀与澄清水之间形成清晰的液-固界面，沉淀显示为界面下沉。

拥挤沉淀的典型例子：二次沉淀池下部的沉淀过程及污泥浓缩池中的初期情况。

（4）压缩沉淀 拥挤沉淀的继续，即形成压缩，随着沉淀时间的延长，颗粒间相互支撑，上层颗粒在重力作用下挤进下层颗粒的间隙，使污泥得以浓缩，这时，沉淀层和过滤层消失，只剩下清水层和压缩层。

典型例子：活性污泥在二沉池的污泥中及清水池中浓缩过程。

2.2.1.2 *沉淀的作用*

在各种水处理系统中，基于悬浮物的浓度、性质及絮凝性能的不同，沉淀的作用有所不同，沉淀的作用可大致分为如下几个方面：

（1）作为化学处理与生物处理的预处理；

（2）用于化学处理或生物处理后，分离化学沉淀物，分离活性污泥或生物膜；

（3）污泥的浓缩脱水；

（4）灌溉农田前作灌前处理。

2.2.1.3 *理想沉淀池的工作原理*

上述四种类型的沉淀理论与沉淀池实际的运行规律及工程应用还有差距。为了便于说明沉淀池的工作原理及理解水中悬浮物颗粒在沉淀池内运动的一般规律，应用“理想沉淀池”这一概念加以分析。对于理想的沉淀池，做以下假设条件：

（1）池内水流在水平方向上作等速流动，进出水均匀分布到各个横断面；

（2）悬浮固体颗粒在沉淀区以等速下沉；

（3）在沉淀过程中，悬浮物的水平分速度等于水平速度，水流是稳定的；

（4）颗粒流到池底，则认为被去除。

以平流理想沉淀池为例，介绍其原理，如图 2-2。

理想沉淀池分为流入区、流出区、沉淀区和污泥区。有效长、宽、深分别为 L、B 和 H。

从点 A 进入的颗粒的速度是水平流速 v 和颗粒沉速 u 的矢量和。其轨迹是向下倾斜的

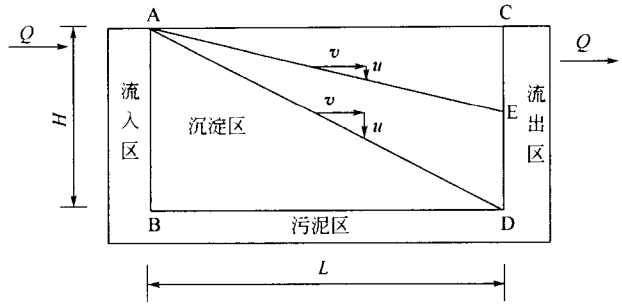


图 2-2　理想沉淀池示意

直线。这些颗粒中，存在沉速为 u_0 的某一颗粒。在给定的沉淀时间 t_0 内，刚巧能沉淀到池底。故可以得到如下关系式：

$$\frac{H}{u_0}=\frac{L}{v} \qquad u_0=\frac{vH}{L} \tag{2-4}$$

当颗粒的沉降速度，$u>u_0$ 时，都可在 C 点前沉淀；

当颗粒的沉降速度，$u<u_0$ 时，若颗粒靠近水面处，则不能被去除；若处在靠近池底的位置，就能沉于池底被去除。

设处理水量为 $Q(m^3/s)$，水面面积为 $A(m^2)$，沉淀池容积为 $V(m^3)$，则存在下列各项关系式

$$A=B\cdot L \tag{2-5}$$

$$t=\frac{L}{v}=\frac{H}{u_0} \tag{2-6}$$

$$V=Qt=HBL \qquad Q=\frac{V}{t}=\frac{HBL}{t}=Au_0 \tag{2-7}$$

$$\frac{Q}{A}=u_0=q$$

Q/A 的物理意义是：单位表面积单位时间所处理的水量，一般称为表面负荷和过滤率。用符号 q 表示。它与颗粒沉速 u_0 数值相等，但单位不同。需要去除的颗粒的沉速 u_0 确定后，则沉淀池的表面负荷 q 同时被确定。

实际运行的沉淀池与理论沉淀池是有区别的。由于池进口及出口构造的局限，使水流在整个横断面上分布不均匀；水面变化及悬浮物浓度的变化，进水在池内有可能形成股流；池内水流往往很难达到层流状态，由于紊流扩散与脉动，使颗粒的沉淀受到干扰。此外，水流与池壁之间的摩擦，使实际沉淀池效果低于理想沉淀池。

2.2.2　沉砂池

2.2.2.1　功能与原理

废水中有时存在一些密度较大，易沉淀分离下来的颗粒物质，主要包括无机性的砂粒、砾石、炉灰渣、煤屑和少量较重的有机性颗粒。这些颗粒表面还附着一些黏性的有机物质。这些黏性的有机物质极易腐败。沉砂池是利用物理原理（重力分离，自由沉淀类型）将砂从废水中分离出来的一个预处理单元。在沉砂池内，一般把水流速度控制到只能使密度大的无机颗粒沉淀，而有机颗粒可随水流流出的程度。沉砂池一般设在泵站、沉淀池之前，以防砂粒在后续处理单元或渠道内沉积，同时保护设备和管道免受磨损，使沉淀池中的污泥具有良

好的流动性，且使无机颗粒和有机颗粒分离，易于分离处理和处置。

2.2.2.2 常见类型

根据物理原理或结构形式的差别，沉砂池可分为平流沉砂池、竖流沉砂池、曝气沉砂池、涡流沉砂池。

（1）平流沉砂池 其是一个狭长的矩形池子，废水经过消能或整流后进入池子，两端有闸门，以控制水流，池底设 1～2 个贮砂斗，利用重力排砂，也可用射流泵或螺旋泵排砂。此类型沉砂池结构简单，处理效果较好，过去的沉砂池大都是平流沉砂池。

（2）曝气沉砂池 在沉砂池侧墙上设置一排空气扩散器，使污水产生横向流动，沉砂池这一特殊流态有以下作用：①使有机悬浮物保持悬浮状态，不随砂粒下沉；②砂粒与污水产生旋转摩擦，砂粒表面附着的黏性有机物被冲洗到污水中，沉砂不易腐败；③气浮油脂到水面形成浮渣被去除，并吹脱一些挥发性物质；④预曝气充氧，氧化部分有机物。曝气沉砂池除砂效率稳定，受流量变化影响小。目前新建的处理厂以曝气沉砂池为主。

（3）涡流沉砂池 其为圆形，池中心设有一台可调速的旋转桨板，进水渠道在圆池的切向位置，出水渠道对应圆池中心。中心旋转桨板下部设有积砂斗。污水切线进入，受挡板作用流向池底，继而在向心力和旋转桨板的推动下，形成复杂涡流态，污水在池壁向下至中心转而向上，密度小的有机物在池中心随污水排出，砂被推向池底中心砂排出。涡流沉砂池通过合理地调节旋转板的转速，可以有效地去除其他形式沉砂池难以去除的细砂，如 0.1mm 以下的砂粒。近年来，涡流沉砂池在我国有增多的趋势。

（4）竖流沉砂池 由于处理效果差，已不采用。

2.2.2.3 运转方法

（1）平流沉砂池 运行操作主要是控制污水在池内的水平流速的 v 和停留时间 t_0 运行时，采用的主要参数如下：

① 池内水平流速一般控制在 0.14～0.30m/s；

② 在池内停留时间一般为 30～60s；

③ 有效水深不应大于 1.2m。

水流流速的具体控制取决于沉砂粒径的大小。若沉砂组成以大砂粒为主，水平流速应大些，使有机物沉淀最少；反之必须放慢流速才可以使砂粒沉淀下来，这时大量有机物也随即一起沉淀下来。具体到每个单位沉砂池流速的最佳范围，运行人员应根据除砂率和有机物沉淀情况在运行实践中摸索出。

① 水平流速的控制 水平流速可用式（2-8）进行估算

$$v=\frac{Q}{BHn} \tag{2-8}$$

式中 Q——污水流量，m^3/s；

B——沉砂池的宽度，m；

H——沉砂池的有效水深，m；

n——投入运转的池数。

当流量变化时，首先应调整溢流堰来改变有效水深 H，如仍不满足要求，再改变投入运转的池数。

② 水力停留时间的估算

水力停留时间可用式（2-9）估算 $$T=\frac{BHLn}{Q}=\frac{L}{v} \tag{2-9}$$

式中　L——沉砂池长，m；

B、H、n、Q 意义同（2-8）。

水力停留时间决定能沉下来的砂粒的沉淀效率。如停留时间不足，则本应沉淀下来的砂粒会随水流走。反之，有机物将沉淀下来。停留时间一般应控制在 30s 以上。

（2）曝气沉砂池　曝气沉砂池的运行操作主要是控制污水在池中的旋转流速和旋转圈数。一般运行参数采用如下：曝气沉砂池的水流在池内停留时间为 1～3min；空气量应保证池中水的旋转速度在 0.3m/s 左右；所需的空气量为 2～3m^3/(m^2·h)。旋转速度与砂粒粒径相关，粒径越小，需要的旋转速度越大；旋转速度也不能太大，否则沉下的砂粒会重新泛起。旋转速度与沉砂池的几何尺寸、扩散器的安装位置和曝气强度等因素有关。旋转圈数与曝气强度及污水在池内的水平流速有关，曝气强度越大，旋转圈数越多，沉砂效率越高；反之沉砂效率降低。旋转速度和旋转圈数这两个参数在正常运行中不易测量。这就需要运行人员根据入流污水中砂粒的主要粒径分布及沉砂池的具体运行情况，摸索出曝气强度和处理效果的关系，以方便运行管理。一般采用单位池容的曝气量作为曝气强度指标。

（3）排砂除渣　不同行业的进水水质不同，废水含砂量不同和变化规律也不同，运行人员应总结本厂砂量的变化规律，合理地安排排砂次数，保证及时排砂。

排砂间隙过长，会堵塞排砂管、砂泵、堵卡刮砂机械。排砂间隙过短会使排砂量增大，含水率增高，使后续处理难度增大。用重力排砂时，排砂管堵塞，可用气泵反冲洗，疏通排砂管。

沉砂池上的浮渣应定期清除。机械无法去除的，运转人员可人工清除掉。对曝气沉砂池，运行人员若发现情况异常（如曝气变弱），应停车排空检查。特别是震动式扩散器的运行情况，检查是否被浮渣缠绕或堵塞。清理完毕重新投运，先通气后进水（防止砂粒进入扩散器）。

沉淀池运行人员每天或定期对某些指标进行测量和分析。见表 2-2。

表 2-2　沉砂池运行记录表格

日期　　年　　月　　日

指标名称	数据记录			测量频率	分析与评价
除砂量				1 次/日	
曝气量				1 次/日	
初沉池排泥含砂量/%				定期	
沉砂池排砂有机分含量/%				定期	
洗砂设备排砂有机分含量/%				定期	
溶解池排砂筛分/%	0.10mm	0.15mm	0.20mm	定期	
初沉池排砂筛分/%	0.10mm	0.15mm	0.20mm		
日总结评价	（是否正常，异常情况及原因）				
阶段总结评价	（除砂效果，洗砂效果）				

值班人员：_____

2.2.2.4 沉砂池与后续单元的联动

与格栅一样，沉砂池的除砂效果如何将直接影响到后续处理过程的运转。从沉砂池流走砂粒太多，砂粒有可能在初沉池配水渠道内沉积，影响配水均匀；砂粒进入初沉池内将使污泥刮板过度磨损，缩短更换周期；进入泥斗后将会干扰正常排泥或堵塞排泥管路；进入泥泵后将使污泥泵过度磨损，使其降低使用寿命。

在一些不设初沉池或部分污水跨越初沉池的处理厂，砂粒将直接进入曝气池，在池底沉积，减少有效容积，有时还会堵塞微孔扩散器；它进入生物转盘也会在池内沉积，减少有效容积。

大量沉砂进入浓缩池将可能堵塞排泥管路，使排泥泵过度磨损，进入消化池将减少有效容积，缩短排泥周期；如大量砂粒进入离心脱水机，将严重磨蚀进泥管的喷嘴处以及螺旋外缘和转鼓，增加更换次数；砂进入带式压滤脱水机将大大降低污泥成饼率，并使滤布过度磨损。

2.2.2.5 维护管理

对一些沉砂量较多的单位，需要机械除砂。除砂机的种类很多，主要有抓斗式和链斗式。具体操作可参考有关资料。

沉砂池的管理和操作应注意以下几点。

(1) 在沉砂池的前部，一般都设有细格栅，细格栅上的垃圾应及时清捞，格栅内外的水位差应大于20cm，如果垃圾不及时清捞，栅前水位可能升高到漫流的程度。为防止此类事故，在栅前应装水位警报器。不准用格栅上部开小孔的方法来防止漫流，此类小孔能让大块垃圾溜入构筑物，从而影响后续处理的正常运行。

(2) 在一些平流沉砂池上常设有浮渣挡板，挡板前浮渣应每天捞清。

(3) 在沉砂池的最重要操作是及时排砂。对于用砂斗重力排砂的沉砂池，一般每天排砂一次。排砂时，应关闭进出水闸门，逐一打开排砂闸门，把沉砂池排空。若池底仍有杂粒，可微微打开进水闸门用污水冲清池底沉砂。排砂机械应经常运转，以免积砂过多引起超负荷。排砂机械的运转间隔时间根据砂量及机械的能力而定。

(4) 曝气沉砂池的空气量应每天检查和调节一次，调节的依据是空气量仪表。如果没有空气仪表，可测表面流速。曝气沉砂池的旋流速度是很难测定的，但其表面流速可用浮标测得，旋流速度比表面流速略小些。

(5) 每周至少一次对进、出水闸门及排渣闸门加油、清洁保养。每年定期油漆大保养。对装有设备的设施，每次交接班时要检查性能，保证随时都能正常运转。操作电动闸门时，操作人员不得离开现场，要密切注意电动闸门的运行情况。如有异常现象，应立即关闭电源，查明原因，排除故障，才能继续运行。

(6) 沉渣应定期取样化验。主要项目有含水率及灰分。沉渣量也应每天记录。

(7) 各种刮砂机操作保养方法不同，但有几个共同点应注意：

① 经常检查和加油；

② 减速器连续运行一段时间后彻底换油；

③ 运行时注意紧固状态、温升、振动和噪音情况；

④ 及时油漆防锈；

⑤ 由于某些原因，数天未开刮砂机，一旦要重新启动时，必须探明沉砂淤积情况。如淤积过多，超过刮砂机的承受能力，必须设法排除淤积沉砂后再开刮砂机。

(8) 沉渣的处理问题　刚排出的沉渣含水率很高，因此一般在沉砂池下面或旁边应设集

砂池。集砂池墙上从上到下有箅水空或缝，用竹箅或带孔塑料板挡住，水分通过小孔或缝流走，沉渣的含水率可降到60%～70%。沉渣用于填注或放于空地。

2.2.2.6 注意事项

沉砂池由于截留大量易腐败的有机物质，恶臭污染相当严重，特别是夏季，恶臭强度很高，操作人员一定要注意，不要在池上工作或停留时间太长，以防中毒。堆砂处应用次氯酸钠溶液或双氧水定期清洗。

2.2.3 沉淀池

沉淀池按工艺布置的不同，可分为初次沉淀池和二次沉淀池。

2.2.3.1 功能与原理

(1) 初次沉淀池 初次沉淀池一般作为废水处理站的预处理单元，设在生物处理构筑物的前面。主要去除污水中的悬浮物质(可去除悬浮固体SS的50%～60%)，同时去除部分BOD_5(主要是悬浮性BOD_5，可降低25%～35%)，去除漂浮物质，以改善后续生物处理构筑物的运行条件并降低其BOD_5负荷，另外，沉淀池还能起到均和池的作用，使入流污水水质水量的波动不至于给后续生物处理单元造成大的冲击。

固体物质在污水中以三种状态存在：溶解态、胶体态和悬浮态，在污水水质分析中，一般把以各种状态存在的固体综合称为总固体TS。在沉淀工艺中，人们又把总固体TS分为可沉固体、可漂浮固体物质和不可沉漂浮物质。初沉池一般情况下，主要去除TS中的可沉固体物质，去除率可达90%以上，在沉淀过程中，不可沉漂浮物质的一小部分会黏附到絮体上一起沉淀下去。可漂浮物质经过简单浮选措施浮到污水表面。

在初沉池内发生的沉淀，初期为自由沉淀，但历时很短，絮体之间很快相互黏结，形成另外一种沉淀类型——絮凝沉淀。

(2) 二次沉淀池 二次沉淀池是生物处理的重要组成部分，设在生物处理构筑物(活性污泥法或生物膜法)的后面，用于沉淀去除活性污泥或腐殖污泥(指生物膜法脱落的生物膜)。

二次沉淀池的结构和操作类似于初沉池，两者主要区别在于它们在整个工艺的位置，沉淀污泥的密度和浮渣的体积。二沉池污泥通常较初沉池污泥轻，浮渣也较少。

二沉池的主要作用是维持前道生化处理所产生的废水水质，排除剩余污泥和回流污泥。为达到这一目的，需防止二沉池污泥成厌氧，不然会使固体物升至表面，增加出水的BOD和SS，降低了出水水质。此外，需从二沉池中连续或至少以较短的时间间隔排走污泥，以保证二沉池具有正常的生物活性。

活性污泥在二沉池内的沉淀初期属于絮凝沉淀，中期过渡到成层沉淀类型，在沉淀后期，颗粒之间相互拥挤更加紧密，沉淀类型变成了压缩沉淀。

2.2.3.2 常见类型

沉淀池就其流态及结构形式可分为平流沉淀池、竖流沉淀池、辐流沉淀池和斜板沉淀池。

对沉淀池池型的选择，应考虑诸多因素，如废水量的大小；悬浮物质的沉降性能与泥渣性能；地区地质条件；池造价高低及施工难易；运行管理的复杂程度等等。各种沉淀池的特点可见表2-3。

2.2.3.3 运转方法

(1) 初沉池

① 工艺参数

表 2-3 各种沉淀池的特点

类 型	范 围	优 点	缺 点	适用条件
平流式	可作为初沉池或二沉池，作初沉池时，一般采用机械排泥；二沉池时，一般采用单口扫描泵排泥	处理水量可大可小；有效沉淀区大，沉淀效果好；对废水（水质水量）变化适应性强；造价低，施工方便，平面布置紧凑	占地面积大；排泥困难（人工排泥），工作繁杂；机械刮泥，易锈蚀	地下水流高，施工困难地区；适用于流动性差，比重大的污泥，不能用水静压力排泥；废水量不限
竖流式	可用作为初沉池或二沉池，但较易于处理絮凝性能的污泥	占地面积小；排泥方便，操作简单，适用于絮凝性能胶体沉淀	池深度大，施工困难，造价高；抗水量冲击负荷和水温变化能力不强	适于小水量处理、用地紧张地区
辐流式	可用作为初沉池和二沉池，有普通辐流式和向心辐流式沉淀池之分	处理大水量较为经济，排泥设备已定型系列化	排泥设备复杂，需要具有较高地运行管理水平；施工要求较为严格	适用于处理大废水量、地下水位较高的地区
斜板式	一般用作为初沉池，不宜作为二沉池	生产能力大，去除率高；停留时间短，占地面积小	构造复杂，斜板斜管造价高，须定期更换，易堵塞；耐冲击能力较差	适于小水量处理，一般在单位需要扩大废水处理能力、污水站占地面积紧张有限时

a. 水力表面负荷　在初沉池内发生的沉淀，虽然前期为自由沉淀，但总的沉淀效果则决定于后期的絮凝沉淀。对絮凝沉淀来说，决定沉淀效果的工艺参数主要是水力表面负荷[$m^3/(m^2 \cdot h)$]，而不是水平流速。水力表面负荷越小，所能去除的颗粒就越多，沉淀效率就越高。

平流式沉淀池的水力表面负荷可用下式计算：

$$q = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{BL} \tag{2-10}$$

辐流式沉淀池的水力表面负荷可用下式计算：

$$q = \frac{Q}{A} = \frac{4Q}{\pi D^2}$$

式中　Q——初沉池入流污水量，m^3/h；

B——平流池池宽；

L——平流池池长；

D——辐流沉淀池的直径。

当初沉池后续处理工艺为活性污泥法时，常采用 $q = 1.3 \sim 1.7 m^3/(m^2 \cdot h)$；

当后续处理工艺为活性污泥法时，常采用 $q = 0.85 \sim 1.2 m^3/(m^2 \cdot h)$。

b. 水力停留时间　水力停留时间是初沉池的另一个重要参数，只有足够的停留时间，才能保证良好的絮凝效果。

平流式初沉池的水力停留时间可用下式计算：

$$T = \frac{V}{Q} = \frac{BLH}{Q} \tag{2-11}$$

辐流沉淀池的水力停留时间可用下式计算：

$$T = \frac{V}{Q} = \frac{\pi D^2 H}{4Q} \tag{2-12}$$

式中 Q——入流污水量，m^2/h；

B——平流式初沉池的宽度，m；

L——平流式初沉池的长度，m；

H——平流式初沉池的有效水深，m；

D——辐流式初沉池的直径，m。

在初沉池，水力停留时间一般控制在1.5～2.0h之间。

c. 水平流速 前两个参数确定后，初沉池内的水平推进流速对初沉池效果影响不大，但应注意不得超过冲刷速度（50mm/s）。

d. 出水堰板的溢流负荷 出水堰板的溢流负荷为单位堰板长度在单位时间内所能溢流的污水量，它能控制污水在池内，特别是在出水端能保持一个均匀而稳定的流速，防止污泥及浮渣的流失。

堰板溢流负荷可用下式计算：

$$q' = \frac{Q}{L} \tag{2-13}$$

式中 Q——总溢流污水量，m^3/h；

L——堰板总长度。

初沉池一般控制堰板溢流负荷小于$10m^3/(m \cdot h)$。

② 影响沉淀效果的其他因素 除上述工艺参数决定初沉效果外，入流污水特征、温度和风力等因素也影响沉淀效果。

a. 废水性质

ⓐ 新鲜程度 新鲜的污水沉淀后去除率高。废水新鲜程度又取决于管道的长短、泵站级数等；此外缺氧的高浓度废水也可能影响新鲜程度。

ⓑ 固体物颗粒大小、形状和密度 废水中固体物颗粒大、形状规则、密度大时沉降快。

ⓒ 温度 废水温度降低，水中悬浮物黏滞度增加，例如悬浮物在27℃时比10℃时沉降快50%。然而水温高也会加速污水的腐败、厌氧发酵，从而降低悬浮物的沉降性能。故应综合这两个因素并结合污水网管系统具体状况一起分析。

b. 操作因素 前道工序格栅或沉砂池的运行状况可直接影响初沉池的运行。若前道工序运行不好会加重初沉池的负荷，并降低去除效果。在二沉池污泥和污泥消化池的消化污泥进入初沉池的处理系统中，应特别注意使污泥均匀、稳定地进入，切忌间隙、冲击式投加，这样会使初沉池超负荷运行，负荷污泥数量亦大大增加，影响固体的去除，并对环境产生不良影响。

③ 工艺控制 一般来说，由于各单位具体工艺的原因，排放废水的水量、水温及入流SS负荷都不是恒定的，而时时刻刻都在变化着，从而使初沉池的SS去除率也不断变化。为了使初沉池SS的去除率基本保持稳定，应采取一定的控制措施应付入流污水的这些变化。

a. 控制流量 当废水量在短期（几个小时）内变化，可利用上游的排水渠道进行短期贮存，以保证初沉池稳定的供给量。

b. 投加絮凝剂 在经常发生水量水质波动，而其他措施无法采用的情况下，可在配水渠道内设置投药系统，或人工投药，或机械投药，视废水量的大小而定，如果废水量很大，那就得考虑机械投药，不论哪种方式，都必须保证渠道内配药均匀有效。

c. 增减初沉池数量　一般废水处理站都设有备用初沉池，当水量发生较大的变化时，可通过增减投入运行的初沉池数量来使各工艺参数控制在要求的范围内。各工艺参数可用下式计算。

$$q=\frac{Q}{nBL}\qquad T=\frac{BLHn}{Q} \tag{2-14}$$

$$v=\frac{Q}{BHn}\qquad q'=\frac{Q}{L'n} \tag{2-15}$$

式中　Q——污水入流量，m^3/h；

n——投运池数；

B，L——分别为池的长度、宽度，m；

H——有效水深，m；

T——水力停留时间；

q'——堰板溢流负荷；

L——池子上的三角堰板总长度，m。

任何一个参数超出范围，一般都应进行工艺调节，在实际运行中，运行人员应把各种措施结合使用，使初沉池正常运行。

④ 排泥除渣　初沉池的类型不同，所用刮泥设备及其操作方式亦不同，刮泥有连续刮泥和间歇刮泥两种操作方式。刮泥周期长短取决于泥量和泥质，当泥量较大时，周期应缩短，当污水和污泥腐败时，也应缩短刮泥周期，刮泥机的速度不能超过 3m/min，以免池周边污泥浮起。

排泥是初沉池运行中最重要也是最难控制的一个操作，有连续排泥和间歇排泥两种操作方式，每次排泥时间长短取决于污泥量、排泥泵的容量和浓缩池的进泥浓度要求。对污水处理量小的处理站，可采用人工排泥，大污水处理站一般采用自动排泥。人工排泥是从排泥管取样口连续取样分析其含固量，在含固量变为零时，停止排泥。先进的自动排泥方式可通过排泥管路上的浓度计和密度计进行控制。

机械排渣一般用刮泥机的刮板收集浮渣并将其推送到浮渣槽，操作时应注意刮板和浮渣槽的配合问题，浮渣难以进入浮渣槽时，应进行调整，浮渣槽内的浮渣应及时水冲至浮渣井。

(2) 二沉池　二沉池一般都布置在生化处理的后面，二沉池污泥较初沉池轻，浮渣较少，其工艺参数与初沉池有一定的差别。表 2-4 为二沉池运行的一些工艺参数。

表 2-4　二沉池运行工艺参数表

二沉池前道生化单元	表面负荷 $q/[m^3/(m^2\cdot h)]$	水力停留时间 t/h	堰口负荷 $q/[m^3/(L\cdot s)]$
活性污泥法	1.0~1.5	1.5~2.0	1.5~2.0
生物膜法	1.0~2.0	1.5~2.5	1.5~2.0

有关二沉池的工艺控制可参考初沉池的工艺控制。

2.2.3.4　维护管理

(1) 初沉池

① 观察初沉污泥的一般特征，指导初沉池的运行管理（表 2-5）。

表 2-5　初沉池污泥的性质

参　数	特征描述	特征异常及可能原因
外形	不均匀、团块状	
色泽	棕褐色略带灰色	工业水中染料可使之带色；若腐败可呈深褐色或黑色
浓度	平均固体含量占 3%～8%	浓缩得好，平均固体含量占 5%～7%
气味	令人讨厌的臭味	废水中含有金属盐时，臭味降低或无味
挥发物	占总固体干重的 70%～80%	
pH 值	5.5～7.5，多为 6.5	污泥腐败 pH 值一般较低；受工业废水成分影响
总碱度	范围 300～1000mg/L，常为 500～800mg/L	
盐类或非挥发物	占固体总质量 30%左右	含砂时＞30%
腐败性	通常不腐败	原水腐败；污泥在池中搁置过久；污泥消化液中上清液引起
污泥体积	5.2～52L/m^3 废水	体积过多，有可能是污泥太稀或有工业垃圾；体积过少有可能是废水太淡；初沉池效率差；污泥沉积于池中
消化性能	易消化	不易消化表明污泥中含铁盐或铝盐等金属盐类或纤维物的存在
油脂量	10～20mg/L	过高因工业废物，如脂肪、蜡、矿物油、钙镁皂，废油或羊毛洗涤废水所致

② 异常问题的分析及排除（表 2-6）

表 2-6　初沉池运行中异常问题及其解决对策

序　号	异常现象症状	分析与诊断	解决对策
1	污泥上浮（浮渣异常增多）	由于原先可下沉的污泥解体而浮至表面，有时可因废水在进入初沉池前停留时间过长发生腐败所致	应加强去除浮渣的撇渣器的工作，使它更完全、更经常地去除浮渣
		二沉池污泥回流至初沉池的处理系统中，有时二沉池污泥消化程度较高，进入初沉池后，缺氧时可使硝酸盐反消化，还原成 N_2 气附于污泥中，使之上浮	可控制后面的生化处理系统，使污泥的泥龄减少，降低污泥的消化程度；亦可加大回流污泥量，使之停留时间减少
2	黑色或恶臭污泥	废水腐败或进入初沉池的消化池污泥及其上清液浓度过高	1.切断已发生腐败的污水管道；2.减少或暂时停止高浓度的废水的进入；3.对高浓度废水进行预曝气；4.改进污水管道系统的水力条件，以减少固体物的淤积；5.必要时，可在污水管线中加氯，以减少或延迟废水的腐败，在管线不长或温度高时尤为有效
3	浮渣溢流	浮渣去除装置位置不当或去除频率过低	1.加快除渣频率；2.浮渣距离出水堰更远；3.集渣器运行频率更快
4	悬浮物去除率差	水力负荷过大、短流、活性污泥或消化污泥回流量过大	1.使水力负荷平衡进入，最好在前面设调节池；2.加絮凝剂以改善沉淀；3.具有多个初沉池的处理系统中，若仅一个池过负荷，说明因进口处堵塞或溢流堰口不平导致流量分配不均衡所致；4.防止短流。废水水温不一产生的密度流、出水堰安置不平、进水的动能皆可引起短流，为证实短流的存在，可用染料或其他示踪物试验之；5.正确控制二沉池污泥回流量和消化污泥投加量；6.某些工业废水如高碳水化合物和油脂废水难以沉降，应减少它的进入量

③ 日常巡检

a. 出水三角堰板是否有堰口被浮渣堵死，如有，应及时清除。三角堰每个堰口出流是否均匀，如不均匀，应及时通过调节装置调整堰板的水平度，保证出流均匀。应注意观察各池上的溢流量是否相同，如有差别，可调节初沉池的进水闸门，使进入每池的流量分配均匀。

b. 经常从排泥管上的取样口取样观察污泥的颜色。当颜色变暗或黑色，说明污泥已腐败，应加速排泥。当池内液面冒泡时，说明腐败已很严重。

c. 刮风时，应观察风力对初沉池的影响，特别是大型的辐流池。如果受风力影响使部分堰板不出水，可先核算仍在出水的那部分堰板是否超负荷。如超负荷，可投运多余的池子；如果没有备用的池子，可设移动式风障。

d. 应勤听设备是否有异声，是否有部件松动，如有则应及时处理。

④ 设备维护

a. 没有投运的池子应将污水放空，如有条件，用二级出水串满，否则应每天开动一次刮泥机。池子应轮流交替投运，每池停运不要超过一个月。

b. 排泥管路应每月冲洗一次，防止油脂在管内或阀门处积累。冬季冲洗次数应增加。

c. 初沉池每年应排空一次，彻底检查清理。检查内容有：水下部件的锈蚀程度是否需要重新做防腐；池底是否有沉砂；池内是否有死区；刮板与池底是否密合；排泥斗及排泥管内是否有积砂；池壁或池底的混凝土抹面是否有脱落等。

⑤ 指标测量与数据分析　运行管理人员每天应对一些指标进行测量、分析，摸出本单位废水处理设施的规律，以更好地对处理设施进行操作管理。对初沉池而言，应对以下指标进行测量，记录并分析，见表 2-7。

表 2-7　初沉池运行记录表

年　月　日

初沉	指标	SS				pH值			T			BOD_5	TS	TVS
		每天一次				每班一次			每班一次			二天一次	每班一次	每班一次
池进出水	进水	1	2	3	均	1	2	3	1	2	3			
	出水	1	2	3	均	1	2	3	1	2	3			
	去除率													
	备注	各指标的测量频率视该企业的具体而作相应的改动												

初沉池排泥	排泥的含固量	VS							pH值					
	每天一次	每天数次均值							每天数次					
		1	2	3	4	5	6	均	1	2	3	4	5	6

初沉池运转记录	班次	1		2		3	
	排泥次数及时间						
	排浮渣次数及浮渣量						
	刮泥机及泥泵的运转						
	工艺调控记录						

续表

初沉	指　标	SS	pH值	T	BOD_5	TS	TVS
		每天一次	每班一次	每班一次	二天一次	每班一次	每班一次
数据计算	出泥量						
	水力表面负荷						
	停留时间						
	堰板溢流负荷						
备注							

⑥ 联动（初沉池与其他处理单元的综合运行调度）　初沉池在整个处理系统中处于核心位置，与上游单元和后续单元的关系非常密切。因此，在运行管理中应注意初沉池运转与其他处理单元的协同调度。

a. 当格栅或沉砂池运行不正常时，应注意砂在初沉池内的沉积，采取措施防止砂或渣堵塞泥管。

b. 当浓缩池或消化池运行不正常时，泥区分离液的含固量会增多，应相应增大初沉池的排泥量。它有时还会导致初沉池内污泥或污水腐败。

c. 当发现初沉池排泥中颜色或气味异常，应注意检查是否含有有毒物质。如果发现废水中带入有毒物质，应将污泥跨越消化池直接脱水，以免消化池内的微生物中毒，造成消化池运行失败。

d. 当初沉池 SS 去除率下降时，二级处理的负荷会增大。应注意增大回流或增加曝气量。另外，油脂类物质形成的浮渣如进入曝气池，会使曝气效率降低。

e. 当初沉池泄空时，大量易腐败污泥进入污水提升泵房的集水池，会产生硫化氢等有害气体。泵房应适当增加抽升量，将排空水抽走。

f. 如果二沉池发生污泥膨胀，应暂停向初沉池排放剩余污泥；如果二级处理系统处于消化状态，也最好不向初沉池排放剩余污泥，否则会导致初沉池污泥上浮，SS 去除率下降，并反过来影响二级处理的运行。

g. 不管是泥区的分离液，还是二级处理的剩余污泥，都应注意均匀稳定地排放。突发性地间断排放将使初沉池形成严重的密度流，SS 去除率下降。

（2）二沉池

① 日常操作管理

a. 配水　在有多个二沉池时，将悬浮液平均分配于各池可使二沉池沉降更有效。在平均分配流量时，若发现各池间效率有明显差异时，可不平均地分配流量，以使整个系统出水的 SS 和 BOD 减少。

b. 巡视　操作者每班需定时巡视二沉池数次，检查污泥去除装置、撇渣器、泵等运行状况。从观察二沉池泥面高度、出水是否清澈、是否带泥中可知活性污泥系统的运行状况及污泥的性状，具体方法详见活性污泥系统的运行管理。

c. 去浮渣　撇浮渣过多会使随同浮渣带走的浮泥过多。撇浮渣不足会使浮渣散布在挡板周围或积在挡板下随出水带走。

d. 出水堰　出水堰应保持清洁。堰口须保持水平，以使整个池各相同部位流量相等、

流速相等，必要时可在沉淀池进口处安装控制孔或挡板以使流量分布更均匀。

e. 污泥回流　应使进出二沉池的污泥保持平衡，若出池污泥＞进池污泥，则抽走污泥中水分过多；若出池污泥＜进池污泥，则二沉池会积泥。二沉池污泥存积应越少越好。活性污泥系统二沉池污泥约有85%～95%被回流至曝气池前端，以增加生化反应的微生物浓度，余下的5%～15%被送至初沉池及浓缩池或消化池以进一步处置。在延迟曝气活性污泥系统中，二沉池污泥100%回流至曝气池。

② 设备维护　列出清单、维修周期表；出水堰保持水平，防止短流；清除积累在进水挡板和出水堰上的漂浮物和藻类；经常清洗并调整浮渣去除装置；金属部件应油漆，以防锈蚀，水面下部件须定期放空水后检查，若有损坏须及时更换。

③ 指标的测定与记录（表2-8）

a. 固体浓度　出水固体浓度对出水水质有很大的影响，通过测定进出二沉池的固体浓度即可得知二沉池的效率。

b. DO　定期采样测定进出二沉池液体的DO，若二沉池出水中DO显著下降，表明二沉池污泥仍具有高的需氧量，水质处理不完全，仍未稳定化；若DO下降少说明污泥稳定状态是可以接受的。

c. pH值　二沉池中pH值下降，同时有小气泡表明污泥存在腐败条件。

d. 温度　温度会影响污泥的沉淀性能。温度低时二沉池的水力停留时间需延长。由于温度下降后出水的BOD升高，可使浮渣增多。

e. BOD、COD　测定BOD、COD值可得知处理系统的负荷及处理效率。若将出水中BOD_5/COD同进水值相比较，比值大大地下降，表明可以被生物氧化分解的有机物已基本上被去除。

表2-8　二沉池指标测量和记录

年　月　日

指标 / 对象	TS/(mg/L)			溶解氧/(mg/L)			pH值			温度/℃		
取样班次	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
初沉池进水												
初沉池出水												
初沉池去除率												
运行状况分析												
备　注												

④ 异常问题及其解决对策（表2-9）

表2-9　二沉池运行中异常问题及其解决对策

序号	异常问题	产生原因	解决对策
1	出水带有细小悬浮污泥	1.因短流而减少了停留时间，以致絮体在沉降前即出水；2.活性污泥过曝气；3.水力超负荷；4.因操作或水质关系产生针状絮体	1.减少水力负荷；2.调整出水堰的水平，以防止产生短流；3.投加化学絮凝剂；4.调节曝气池中运行的工艺，以改善污泥的性质，例如缺营养时应加营养、如泥龄过长则应使之缩短

续表

序号	异常问题	产生原因	解决对策
2	污泥上浮	污泥结块、堆积并引起污泥解絮，泥升至表面	1.更经常、更频繁地从沉淀池排走污泥；2.更换损坏的刮泥板；3.将黏附在二沉池内壁及部件上的污泥用刮板刮去
3	出水堰脏	因固体物（主要是污泥）积累、黏附或藻类长在堰上	1.经常和彻底地擦洗与废水接触的所有表面；2.先加氯再清洗
4	污泥管道堵塞	管道中流速低；重物含量高	1.疏通沉积的物质；2.用水、气等反冲堵塞的管线；3.较经常地泵污泥；4.改进污泥管线
5	短流	1.水力超负荷；2.出水堰不平；3.设备失去功能；4.污泥或砾石过多地积累，因此减少了停留时间；风的影响	1.减少流量；2.调整出水堰水平；3.修理或更换损坏的进泥和刮泥装置；4.避免风的影响；5.去除沉积的过量固体物
6	刮泥器力矩过大	刮泥器上承受负荷过高所致	1.定期放空水并检查是否有工具、砖、石和松动的零件卡住刮泥板；2.及时更换损坏的链环、刮泥板等部件；3.当二沉池表面结冰时应破冰；4.减慢刮泥器的转速

2.2.4 综合调度

在整个污水处理站的正常运转中，各个处理单元是息息相关的，前处理单元出现问题将会影响到后续处理单元的正常运转，后续单元出现问题，不应仅仅在后续单元找原因，也应考虑到前处理单元的运行情况。

下面就对前处理、初级处理、二级处理和污泥处理之间的相互影响关系进行简要的介绍，可供运行人员综合调度时参考。

（1）前处理　从格栅流走的栅渣太多，将使初沉池浮渣增多，难以清除，挂在出水堰板上影响出水均匀，不美观，并增加恶臭；如采用链条式刮泥机，丝状物将在链条上缠绕，增大阻力，损坏设备。

从沉砂池流走的砂粒太多，砂粒有可能在初沉池配水渠道内沉积，影响配水均匀；砂粒进入初沉池内将使污泥刮板过度磨损，缩短更换周期；进入泥斗后将会干扰正常排泥或堵塞排泥管路；进入泥泵后将使污泥泵过度磨损，使其降低使用寿命。

（2）二级处理的影响　栅渣进入曝气池会在表曝机或下水搅拌设备桨板上缠绕，增大阻力；它进入二沉池将使浮渣增加，挂在出水堰板上影响出水的均匀；它进入生物滤池会堵塞配水管，进入生物转盘将在转盘上缠绕。

在一些不设初沉池或部分污水跨越初沉池的处理厂，砂粒将直接进入曝气池，在池底沉积，减少有效容积，有时还会堵塞微孔扩散器；它进入生物转盘也会在池内沉积，减少有效容积。

（3）污泥处理的影响　极易从格栅流走的是一些破布条、塑料袋等杂物，这些杂物进入浓缩池后将在浓缩机栅条上缠绕，增加阻力，并影响浓缩效果，其还可能在上清液出流堰板上缠绕，影响出流均匀，还将堵塞排泥管或排泥泵。这些杂物进入消化池，极易堵塞的是热交换器，而堵塞以后清理又是非常困难的，另外还可能堵塞排泥管路，堵塞排泥泵；这些杂物如进入离心脱水机，会使转鼓失去平衡，从而产生振动或严重的噪音，一些破布片、毛发

有时会塞满转鼓与蜗壳之间的空间，使设备过载。

大量沉砂进入浓缩池将可能堵塞排泥管路，使排泥泵过度磨损，进入消化池将减少有效容积，缩短排泥周期；如大量砂粒进入离心脱水机，将严重磨蚀进泥管的喷嘴处以及螺旋外缘，增加更换次数；砂进入带式压滤脱水机将大大降低污泥成饼率，并将使滤布被过度磨损。

2.2.5 隔油池

2.2.5.1 功能与原理

在石油开采、炼制和石油化学工业的生产过程中，会排出大量的含油废水。毛纺工业和屠宰场排出的废水中也含有大量油脂、焦化油。煤气厂废水中含有焦油。

废水中含有焦油时（主要是焦化厂及煤气厂废水），由于重焦油的相对密度可达 1.1，加之废水汇总可能存在一部分煤灰渣以及少量相对密度大于 1 的轻油，可通过重力沉淀进行分离，有时可专门设焦油沉淀池。

除重质焦油相对密度大于 1 以外，废水中所含油类物质的相对密度系数大都小于 1。这类废水中的油品在废水中一般有三种存在形态。

① 浮油　浮油是废水中含油量的主要部分。浮油在废水中分散颗粒较大，粒径大于 100μm，易于从废水中分离出来，上浮于水面而被撇除。

② 乳化油　这种油品分散的粒径很小，呈乳化状态存在，不易从废水中上浮而去除。

③ 溶解油　小部分油品呈溶解状态，称为溶解油，溶解度约为 5～15mg/L。含油废水处理主要是去除浮油和乳化油。浮油易于上浮，可以通过隔油池回收利用；乳化油比较稳定，不易上浮，常用浮选、过滤、粗粒化等方法去除。

隔油池是用以去除废水中可浮油的处理设备。隔油池的原理如前面所述的沉淀原理，可用式（2-16）表示：

$$u = \frac{(\rho_g - \rho_r)8gd^2}{18\mu} \tag{2-16}$$

在隔油池中，相对密度小于 1 的油品上浮至池面，而相对密度大于 1 的悬浮物杂质则下沉到池底部，所以隔油池同时有沉淀作用，但主要起隔油作用。

2.2.5.2 常用类型

隔油池的种类很多。目前常采用的是普通平流式隔油池和斜板隔油池。

（1）平流式隔油池　普通平流式隔油池与沉淀池相似，废水从池的一端进入，从另一端流出，池内水平流速很小，进水中的轻油滴在浮力作用下上浮，并且聚积在池的表面，通过设在池面的集油管和刮油机收集浮油，浮油一般可以回用。相对密度大于 1 的油粒随悬浮物下沉。图 2-3 为平流式隔油池示意。

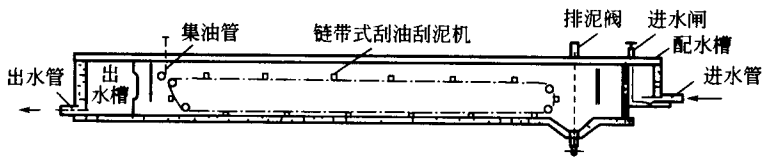


图 2-3　平流式隔油池示意

隔油池表面用盖板覆盖，以防火、防雨并保温。寒冷地区在池内设有加温管。由于刮泥机跨度规格的限制，隔油池每个格间宽度一般为 6.0m，4.5m，3.0m，2.5m 和 2.0m。采用人工清除浮油时，每个格间的宽度不要超过 3.0m。

平流式隔油池的优点：构造简单，便于运行管理，除油效果稳定。其缺点是池体较大，占地面积大。这种隔油池可去除粒径在150μm以上的油珠，但对于更小的油珠，很难去除。

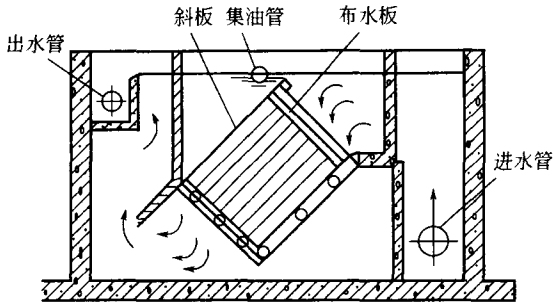


图 2-4　斜板式隔油池示意

（2）斜板式隔油池　为了提高单位池容积的处理能力，近年来，根据浅池理论设计了一种波纹斜板式隔油池，其构造如图2-4所示。

池内放置聚酯玻璃钢玻璃波纹板，倾斜角度不小于45°，板间距为20～50mm，斜板采用异向流形式，废水自上而下流入斜板里，油粒沿斜板上浮。

在波纹板内分离出来的油粒沿波纹板的峰顶上浮，而泥渣则沿峰底滑落到池底。实践证明，斜板隔油池可分离的最小油珠粒径可达到60μm。

斜板沉淀池由于设置斜板，提高了单位池容积的分离表面，斜板间水流呈层流状态，所以油水分离效果好，废水在池内停留时间为平流隔油池的¼～½，一般为30min，因此大大减少了隔油池的容积。

运行中的实际停留时间可按下式计算：

$$t=\frac{V}{Q}=\frac{Lbhn}{Q} \tag{2-17}$$

式中　t——废水在隔油池内的停留时间，h；

Q——废水流量，m^3/h；

V——隔油池总有效面积，m^3；

L——隔油池有效长度，m；

b——隔油池每个格间的宽度，m；

h——隔油池的工作水深，m；

n——隔油池格间数。

废水水流流速 V（mm/s）可由下式计算：

$$V=\frac{Q}{3.6A}=\frac{Q}{3.6bhn} \tag{2-18}$$

式中　Q——废水体积流量，m^3/h；

A——隔油池的过水断面积，m^2。

对平流式隔油池来说，池内流速一般为2～5mm/s，停留时间一般控制为1.5～2.0h。

对斜板式隔油池来说，池内废水停留时间为15～30min；板间流速0.7～0.8mm/s，表面负荷为0.6～0.8$m^3/(m^2\cdot h)$。

运行过程中，可通过控制流量 Q 和工作水深来实现对水平流速和水力停留时间 t 的控制。

2.2.5.3　维护管理

为保证隔油池的正常运行，池表面应加盖，以防火防雨、保温及防止油气散发污染大气。在寒冷地区，为了增大油的流动性，隔油池内应采取加温措施，在池内每隔一定距离架设蒸汽管，提高废水温度。

斜板隔油池的运行中常有挂油现象，为防止油类物质附着在斜板上，应选用疏油材料做斜板。由于实行操作过程，很难保证斜板不挂油，所以应定期用蒸汽冲洗，防止斜板间堵塞。根据废水中含油量的多少，采用合适的板间距，如含油量大时，采用较大的板间距。

2.3 集中调节池

2.3.1 功能与原理

一般工业企业排出的废水，水质、水量、酸碱度或温度等水质指标随排水时间大幅度波动，中小型工厂的水质水量的波动更大。为了保证后续处理构筑物或设备的正常运行，需对废水的水量和水质进行调节。一般来说，调节池具有下列作用：

① 减少或防止冲击负荷对处理设备的不利影响；

② 使酸性废水和碱性废水得到中和，使处理过程中的 pH 值保持稳定；

③ 调节水温；

④ 当处理设备发生故障时，可起到临时的事故贮水池的作用；

⑤ 集水作用，调节来水量和抽水量之间的不平衡，避免水泵启动过分频繁。

调节池是后续处理单元稳定运行的一个重要因素，对某些企业而言，未设调节池或调节池容积太小，将会严重影响后序处理构筑物及其设备的正常运行。

2.3.2 常见类型

调节池的形状可为圆形、方形、多边形，可建在地下或地上，根据地区和企业具体地形而定。按功能分为水量调节池、水质调节池和同时兼具部分预处理作用的调节池。

(1) 水量调节池一般要求只是调节水量，只需设置简单的水池，保持必要的调节池容积并使出水均匀即可。进水为重力流，出水用泵抽升，池中最高水位不高于进水管的设计水位，有效水深一般为 2～3m，最低水位一般为死水位。

(2) 水质调节池　因为要使废水水质能达到均衡，调节池在构造上和功能上采取了达到水质均和的措施，如下所述。

① 穿孔导流槽式调节池　同时进入调节池的废水，由于流程长短不同，使前后进入调节池的废水相混合，以此来均和水质。

② 增加搅拌设备，可在调节池内增设空气搅拌、机械搅拌、水力搅拌等。

a. 空气搅拌，在池底或池一侧装设空气曝气管，起混合作用以及防止悬浮物下沉，还有预除臭作用以及一定程度上的生化作用。

b. 机械搅拌，在池内安装机械搅拌设备，如搅拌机，其优点是混合效果好，占地小，但动力消耗大。

c. 水力搅拌，在调节池底设穿孔管，穿孔管与水泵压水管相连，用压力进行搅拌，优点是简单易行，但动力消耗较多。

一般说来，将调节池设置在一级处理之后二级处理之前可能是适宜的，这样污泥和浮渣的问题就会少一些。当将调节池设置在一级处理之前，在设计中就必须考虑足够的混合设备以防止悬浮物沉淀和废水浓度的变化，有时还应曝气以防止产生气味。

2.3.3 运转方法

调节池中的废水需要经污水提升泵提升到后续单元所要求的高度，使其实现重力自流。集水调节池主要解决泵组的运行调度。运行人员操作时，应考虑以下几项原则。

(1) 保证来水量与抽水量一致，即来多少抽走多少。如来水量大于抽水量，上游又没有

及时采取溢流措施，则可能淹泡格栅间；反之，如来水量小于抽升量，则有可能使水泵处于干运转状态，损坏设备。

（2）应保持集水池高水位运行，这样可降低泵的扬程，在保证抽升量的前提下降低能耗。

（3）水泵的开停次数不可过于频繁，否则易损坏电机并降低其使用寿命。

（4）泵组内每台水泵的投运次数及时间应基本均匀。因为每台泵的吸水口都对应着集水池内的一部分容积，如果某台泵长时间不投运，集水池内对应的部分将成为死区，沉砂沉积。

2.3.4 维护管理

污水进入调节池后，一些泥砂可能沉积下来，使有效容积减小，影响水泵的正常工作。为了保护水泵叶轮不受损坏，污水管道和构筑物不遭堵塞，同时为了减少因垃圾过多造成的阻力增加、流量减少等问题，除了及时捞清格栅垃圾外，一般要对集水池进行定期彻底清洗。集水池的彻底清洗次数视各种条件而定，有的数周清洗一次，有的可数年不清洗。有条件的集水池可安装空气管曝气，从而减少沉降物，同时减少清洗集水池的次数。集水池四周及格栅平台应保持清洁。有些泵站集水池平台常被污水淹没，就需要经常用自来水冲洗平台。

2.3.5 注意事项

腐败的废水会带入有毒气体，在池内沉积的污泥也会厌氧分解产生出有毒气体，因此清池工作一定要注意人身安全问题。清池时一般按如下步骤进行：把集水池的进水闸门关闭，把集水池中的剩水抽空，并采取强制通风，使有毒气体散发。在通风最不利处点燃有毒气体（如硫化氢）进行含量测定。在确认达到安全要求（如硫化氢含量在 40mg/m^3 以下）时，操作工人穿好下水橡皮衣，带好防毒用具，系好安全带下到集水池底部，把集水池中的垃圾清除。一般下池操作每人不超过 15～30min。在整个洗池过程中要有专人作安全监护，并有救急车辆在场。操作工人工作完毕必须用药皂或消毒水洗脸和洗手，必要时洗澡。清出的垃圾必须妥善处置。

2.4 过 滤 池

2.4.1 功能与原理

将污水均匀而缓慢地通过一层或几层滤料，去除其中悬浮物和胶体而使水获得澄清的工艺过程，称之为过滤。在污水深度处理系统中，过滤工艺一般设在生物处理工艺及混凝沉淀工艺后面以进一步去除污染物，作为高级处理的前处理或水回用前的处理；在饮用水处理中，过滤池可作为保护设备用于活性炭吸附或离子交换之前。二级出水也可以不经过混凝沉淀而进行直接过滤，称之为直接过滤工艺。一般混凝沉淀出水经过过滤后，可获得以下水质：SS≤5mg/L；BOD_5≤8mg/L；COD≤20～35mg/L；NH_3-N≤15～30mg/L；TP≤0.2mg/L；浊度≤0.1～0.4 度。具体地说，过滤池能起到如下作用。

① 进一步去除前处理单元（化学澄清和生物过程）未能去除的微细颗粒和胶体颗粒，进一步降低浊度，并去除磷、BOD、COD、重金属、细菌、病毒，提高出水水质。

② 由于提高了悬浮物和其他干扰物质的去除率，降低了消毒剂的用量，消毒效果也得到加强。

③ 作为后续离子交换、吸附、膜过程等处理装置的保护设备，过滤池可使它们免于堵塞，并提高它们的处理效率。

污水经过滤料，其中污染颗粒被去除，其净水原理如下。

① 机械隔滤　滤料是由大小不同的砂粒组成的，砂粒之间的空隙就像一个筛子。当废

水自上而下流过粒状滤料层时，粒径较大的悬浮颗粒首先被截留，在表层滤料的空隙中，随着滤料间空隙越来越小，截污能力也变得越来越大，逐渐形成一层主要由被截留的固体颗粒构成的滤膜并由它起重要的过滤作用。这种作用属于机械隔滤或筛滤作用。

② 沉淀作用　可以把滤料看成是一个层层叠起来的沉淀池，废水通过滤料层时，众多滤料表面提供了巨大的沉降面积，污水中的部分颗粒会沉淀到滤料颗粒的表面上而被去除。滤料越小，沉降面积越大；滤速越小，则水流越平稳，这些都有利于悬浮物的沉降。

③ 接触吸附作用　滤料由于具有巨大的表面积必然存在着较强的吸附能力，对悬浮物具有明显的物理吸附作用。污水在滤层弯弯曲曲的空隙中流动时，杂质颗粒与滤料接触频繁，从而被吸附到滤料颗粒表面。此外砂粒在水中常带有电荷，能吸附带有相反电荷的胶体，从而在滤料表面形成带相反电荷的薄膜，并进而再吸附带电荷胶体，在滤料上发生接触絮凝。滤料颗粒越小，吸附和接触絮凝的效果也越好。

在过滤过程中，污染物颗粒被去除的过程实际上是多种作用的综合结果（除以上三种作用外，还包括扩散作用等其他作用）。

过滤过程：当废水经过滤料层时，较大的悬浮颗粒首先被截留下来，而细微悬浮物通过与滤料颗粒或已被吸附的悬浮颗粒接触，由于吸附作用而被截留下来。被吸附的杂质颗粒一部分可能由于吸附不牢而被水流作用剥离，但它马上会被下层的滤料所吸附截留。随着过滤时间的延长，滤料颗粒表面的吸附量越来越大，空隙变得越来越小，从而使水流速度增加，在水流的冲刷下，被截留物也能被带到下一层。当滤层深处被截留的物质也变多时，甚至随水被带出滤层，这时出水水质变坏。

2.4.2　常见类型

(1) 类型与比较　滤池的形式多种多样，以石英砂为滤料的普通快滤池使用历史最久。由于废水悬浮物浓度高，为了延长过滤周期，提高滤池的截污量可采用上向流、粗滤料、双层或三层滤料滤池；为了适应滤池频繁冲洗要求，可采用连续过滤池和脉冲过滤滤池；对含悬浮物浓度低的废水可采用给水处理中常用的压力滤池、移动冲洗罩滤池和无（单）阀滤池。

滤池可有不同的分类方法，下面就各式各样的滤池进行分类并对其特点进行介绍。按滤速大小可分为慢滤池、快滤池，慢滤池的滤速一般在 0.1～0.2m/h 之间，虽然其出水水质好，但其处理能力太小，实际中很少采用，目前实际采用的都是快滤池。

按滤料的分层结构可分为单层滤料滤池、双层滤料滤池和三层滤料滤池。

① 单层滤料滤池，如前面提到的普通快滤池，当用于处理给水和较清洁的工业废水时，滤料一般用细粒石英砂；当处理生物膜硝化废水和脱氮系统出水时，滤料一般用粗粒石英砂和均质陶粒。这种滤池一般单池面积较大，可以用降速过滤，出水水质较好，目前已具有了成熟的运行经验，缺点是滤池阀门多，易损坏，而且必须配备成套反冲洗设备。

② 双层滤料滤池滤料上层可采用无烟煤，下层可采用石英砂；其他形式的滤层还有陶粒-石英砂、纤维球-石英砂、活性炭-石英砂、树脂-石英砂、树脂-无烟煤等。双层滤料滤池一般用于大中型给水处理和二级处理出水，其滤速可达到 4.8～24m/h，可采用减速过滤，出水水质较好，方便旧池改造，单滤料选择要求高，冲洗困难，容易积泥。

③ 在双层滤料滤池的双层滤料的下面再加一层密度更大更细的石榴石或磁铁矿石，便构成了三层滤料滤池，三层滤料滤池一般用于中型给水和二级处理出水，这种滤池的截污能力大，可采用降速过滤，出水水质较好。

按水流过滤层的方向可分为上向流、下向流、双向流等。一般的单层滤料滤池，经水力

反冲洗会使砂层的粒径分布随水流自上而下逐渐增大，因为粒径的细滤料均被浮选至最上层，这样污水经过滤料时，污染物颗粒基本被截留在最上层，使下部滤料不能发挥过滤作用，因而工作周期必然缩短。采用上向流滤池，可以使滤池的截污能力强，水头损失小。污水先通过粗粒滤层，再通过细粒滤层，这样能较充分地发挥滤层的作用，可以延长滤池的运行周期，配水均匀，易于观察出水水质，但污物被截留在滤池下部，滤料不易冲洗干净。这种池型较适于中小型给水和工业废水处理。

按作用水头分，可分为重力式滤池和压力式滤池。压力式滤池滤料单层、双层、三层都有。压力式滤池有立式和卧式两类，其一般有如下特点：允许水头损失高，重力式滤池允许水头损失一般为2m，而压力式滤池可达6～7m；各滤池的出水管可连接起来，可互为冲洗水，从而省去了反冲洗罐和水泵；由于池体密封，可防止有害气体从废水中逸出；但清砂不是很方便。压力式滤池一般用于小型给水厂或工业废水处理。

按进出水及反冲洗水的控制方式可分为普通快滤池、虹吸滤池、无阀滤池和冲洗罩滤池。普通快滤池在前面已做叙述。虹吸滤池、无阀滤池、冲洗罩滤池一般用于给水处理，不宜用于废水过滤。

近年来，塑料或纤维球等轻质材料作为滤料的滤池在污水深度处理中日益受到重视。这种滤池具有滤速高（可达20～30m/h）、水质损失小、过滤周期长、冲洗水耗量低等优点。但滤料价格昂贵，其广泛应用在一定程度上受到限制。

（2）普通快滤池　滤池的种类虽然很多，但其基本构造是相似的。在废水深度处理中适用的各种滤池都是在普通快滤池的基础上加以改进而来的。原则上讲，各种滤池均适于污水的深度处理，但由于普通快滤池构造简单，操作简便，因此在实际中应用广泛。

快滤池一般为矩形钢筋混凝土的池子。其构造剖视图如图2-5所示：

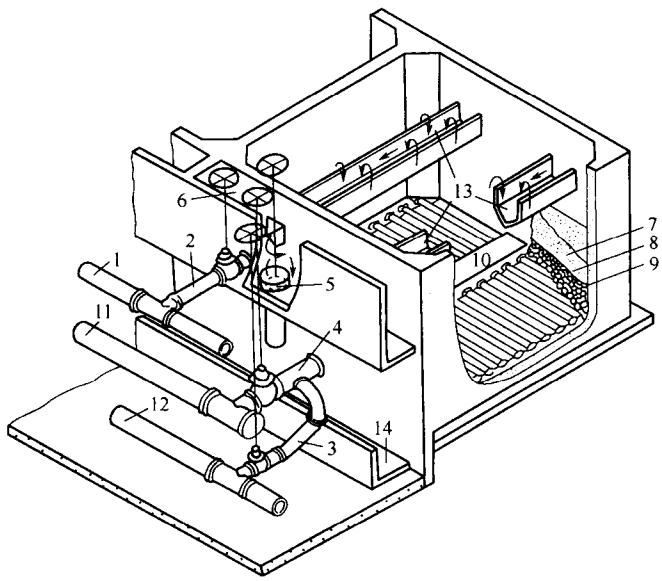


图2-5　普通快滤池构造剖视（箭头表示冲洗时水流方向）

1—进水总管；2—进水支管；3—清水支管；4—冲洗水支管；5—排水阀；6—浑水渠；7—滤料层；8—承托层；9—配水支管；10—配水干管；11—冲洗水总管；12—清水总管；13—排水槽；14—废水渠

滤池外部由滤池体、进水管、出水管、冲洗水排出管等管道及附件组成；滤池内部由冲洗水排出槽、进水渠、滤料层、垫料层、排水系统（配水系统）组成。

① 滤料层　滤料层是滤池的核心部分。单层滤料滤池多以石英砂、无烟煤、陶粒为滤料。滤料粒径、滤层高度和滤速是滤池的主要参数，见表 2-10。

表 2-10　单层滤料滤池设计及运行参数

滤料类型		滤料粒径/m	滤料层高度/m	滤速/m
物理处理后	粗滤料滤池	2～3	2	10
	大滤料滤池	1～2	1.5～2.0	7～10
	中滤料滤池	0.6～0.8	1.0～1.2	5～7
	细滤料滤池	0.4～1.2	1	5
生物处理后大滤料滤池		1～2	1.0～1.5	5～7

滤池的反冲洗水可以用滤后水，也可以用原废水，冲洗强度为 16～18L/(m^2·s)，延时 6～8min。

根据废水本身的特点，滤料一般要求具有足够的机械强度，化学稳定性好，能够提供较大的比表面积和空隙率，价廉易得。滤池中滤料的粒径，级配和质量直接影响到滤池的正常运行。如果滤料粒径过大，会降低滤池出水水质；如果粒径过小，则滤料层容易堵塞，同时易增大滤池的水头损失，缩短滤池的工作周期。滤料的级配，一般指滤料中不同的颗粒所占的比例，常用 K_{80}表示。

$$K_{80} = d_{80}/d_{10} \tag{2-19}$$

式中　K_{80}——滤料的不均匀系数；

d_{80}，d_{10}——分别为筛分滤料时，通过滤料质量的 80% 和 10% 的筛分直径。

滤料的粒径越均匀越好。K_{80}越大，则表示滤料粗细之间差别越大，滤层孔隙率越小，不利于滤速。一般对低悬浮物的废水适用石英砂滤料，采用 $K_{80}=2.0\sim2.2$。

② 承托层　承托层的作用主要是承托滤料，防止滤料进入底部配水系统造成流失，同时保证反冲洗配水均匀。对承托层的材料一般有两个基本要求，一是机械强度高，不被反冲洗水冲动；二是空隙要尽量均匀以便布水均匀。承托层一般采用卵石或砾石。

③ 配水系统　排水系统的作用是均匀收集滤后水，更重要的是均匀分配反冲洗水，后者是滤池正常工作的关键。工程上采用如下两类配水系统。

a. 大阻力配水系统　由穿孔的主干管及其两侧一系列支管以及卵石承托层组成，每根支管上钻有若干个布水孔眼。此配水系统配水均匀，工作可靠，基建费用低，但反冲洗水水头大，动力消耗大，在快滤池中被广泛采用。

b. 小阻力配水系统　在滤池底部设较大的配水室，在其上面铺设阻力较小的多孔滤板、格栅、滤头等。此种配水系统反冲洗水头小，但配水不够均匀，一般适用于反冲洗水头有限的虹吸滤池和压力式无阀滤池等。

④ 冲洗系统　滤池工作一段时间后，滤料截留的污染物质趋于最大容量，这时就要对滤池进行定期清洗，以恢复滤料层的工作能力。反冲洗是快滤池冲洗的主要办法，从滤料层底部进水，逆工作时的水流对滤料进行冲洗。在很多情况下，反冲洗不能保证足够的冲洗效果，可以辅以表面冲洗，一般在滤料上层表面设置喷头，对膨胀起来的表层滤料进行强制冲洗。粗滤料的滤池，由于滤料粒径普遍较大或污水中有机物与滤料黏附较紧，对其反冲洗时，常辅以空气冲洗，这样不仅增强冲洗效果，而且会大大减少冲洗用水量，缩短反冲洗时间。

2.4.3 运转方法

快滤池的运转就是除搞好日常操作和必要的水质分析外，还有定期进行滤速、冲洗强度、冲洗层膨胀率及滤层泥球百分率的测定，从而实现对滤速、工作周期、冲洗强度及冲洗历时等重要工艺参数的控制。

（1）滤速的测定与控制　滤速是滤池单位面积在单位时间内的滤水量，也即滤池液面的下降速度，可用式（2-20）计算。

$$v = \frac{Q}{A} \tag{2-20}$$

式中　Q——过滤水量，m^3/h；

A——滤池的过滤面积，m^2。

每个滤池都有适合的最佳滤速。滤速的过大过小都会影响滤池的正常工作能力。当滤速过大时，一方面会使出水质量下降，另一方面会使滤池穿透加快，工作周期缩短，冲洗水量增大；滤速过小，会使处理能力降低，截污作用主要发生在表层，深层滤料未能发挥作用。在滤料粒径与级配一定的条件下，最佳滤速与入流水质有关，当入流污水水质恶化，污染物升高时，需降低滤速以保证出水水质。

所谓最佳滤速，就是在滤料、入流污水水质及滤料深度一定的条件下，在保证出水要求前提下的最大滤速。在实际运行中确定最佳滤速方法是：先以低滤速运行，此时出水水质好，然后逐步提高滤速，出水水质降低，当出水水质靠近或等于要求的水质时，对应的滤速为最佳滤速。

在滤池试运行或大修后投运前，一般都要对滤速进行实际测定，确定出滤池的实际过水能力，以便于运行调度或作为确定最佳滤速的基础。滤速可用以下近似方法进行测定：关闭进水阀后，立即从某一水位位置开始记录时间，直至滤池水位下降到正常液位时，按下秒表，记录下降所用时间，并测量水位下降高度。按式（2-21）计算出滤速近似值。

$$V = \frac{H}{t} \tag{2-21}$$

式中　V——滤速，m/h；

H——滤池水位下降高度，m；

t——滤池水位下降 H 高度时所用的时间，s。

在实际运行中，一般采用等速过滤和变速过滤两种控制方式。采用变速过滤，其工作周期和出水水质均优于等速过滤。变速过滤要时刻注意单个滤池的滤水量变化和总进水量之间的平衡，因此运行调度较为麻烦。在等速过滤中，必须不断提高滤层上的水位，以克服滤层阻力的增加，保持滤速的恒定。等速过滤一般用于给水处理滤池，如虹吸滤池和无阀滤池。

确定出最佳滤速，可由 $Q = v \cdot A$ 计算出最佳污水处理量，用以运行调度。

（2）工作周期的控制　滤池工作周期系指开始过滤至需要冲洗所持续的时间。滤池经一定时间的运行后，运行人员基本会摸出其合适的工作周期。一般情况下，按确定的工作周期运行。但是当滤池水头损失增至最高允许值或出水水质低于最低允许值时，应提前对滤池进行冲洗。

在滤速一定的条件下，过滤周期的长短受水温影响较大。冬季水温低，水的黏度较大，杂质不易与水分离，易穿透滤层，周期短，这将会使反冲洗频繁，应降低滤速。夏季水温高，周期长，但滤料空隙间的有机物易产生厌氧分解，应适当提高滤速，缩短工作周期。

(3) 冲洗强度和冲洗历时的控制

① 冲洗强度　就是单位时间内单位滤池面积所消耗的冲洗水量，常用 q 表示。一般用下式进行计算：

$$q=\frac{Q}{A} \tag{2-22}$$

式中　q——冲洗强度，L/(m²·s)；

Q——冲洗水量，L/s；

A——滤料的表面积，m²。

反冲洗强度的测定方法如下。反冲洗水一般采用滤池正常工作时的出水，供水方式有塔式供水和泵式供水两种。采用塔式进行反冲洗时，开启反冲洗阀门后，当滤池内水位升到与排水槽口平时，开始记录时间，直至反冲洗完毕并记下水塔水位下降高度。可用式 2-23 计算：

$$q=\frac{A'H}{At} \tag{2-23}$$

式中　q——反冲洗强度，L/(m²·s)；

A'——水塔面积，m²；

A——滤池面积，m²；

H——水塔水位下降高度，m；

t——反冲洗时间，s。

采用泵式供水反冲洗时，一般将滤池内水流降到滤料面以上 10～20cm 后，开启反冲洗泵与阀门，待反冲洗水上升滤速稳定后，测定水流上升高度和所用时间，然后用下式计算：

$$q=\frac{1000H}{t} \tag{2-24}$$

式中　q——反冲洗强度，L/(m²·s)；

H——滤池水位上升高度，m；

t——水位上升 H 高度所用的时间，s。

② 冲洗历时与冲洗频率　所谓冲洗历时就是从反冲洗开始到反冲洗结束时的时间间隔，即冲洗所用的时间。冲洗频率决定于滤池的过滤周期与水质及滤料等因素。当冲洗强度、冲洗历时、冲洗频率确定后，总冲洗水量也就随之确定。对于污水深度处理来说，反冲洗水量一般占过滤处理水量的 3%～6%，当超过此范围，应寻找原因。

③ 滤层膨胀率　所谓滤层膨胀率是指反冲洗时，滤层膨胀后所增加的厚度与膨胀前滤层厚度之比。常用 e 表示。

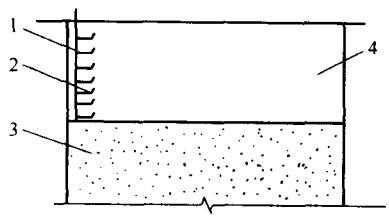


图 2-6　滤池膨胀率测定示意

1—测棒；2—小方盘；3—滤料；4—滤池

$$e=\frac{H}{H_0} \tag{2-25}$$

式中　e——滤料的膨胀率；

H——滤料层的膨胀高度，m；

H_0——滤料层高度，m。

其测定方法为，在测膨胀率之前，先做一测定工具。用宽 10cm，长 2m 以上的木板一块，从距底部 10cm 的地方开始，每隔 2cm 设置铁皮小斗一只，交错排列，共 20 只，如图 2-6 所示。

冲洗滤池将测量木板直立于滤池表面并加以固正，冲洗滤池完毕，检查小斗内遗留下来的砂粒，从发现滤料的最高滤斗至冲洗前砂面的高度，即为滤料层膨胀高度 H。从而计算

出滤层的膨胀率。

膨胀率 e 与反冲洗强度及滤料的种类和粒径有关，对某一特定的滤料来说，e 与 q 成正比。一般要求：冲洗水要有足够的冲洗强度和水头，使砂层达到一定的膨胀率；一定的冲洗时间；冲洗的排水要迅速排除。根据石英砂滤料快滤池的经验表明，冲洗时滤层的膨胀率为40%～50%，冲洗历时为5～6min，冲洗强度以12～14L/(m^2·s)较为合适。但在污水的深度处理中，过高的膨胀率不一定有较好的冲洗效果，有些活性生物体有机物与滤料吸附较紧，较高的膨胀率能导致紧紧黏附在滤料表面的有机物与滤料一起膨胀下降，不能起到冲洗效果。相反在微膨胀状态，可以使滤料颗粒之间增加相互摩擦的机会，有利于黏附有机物的去除。当采用气水同时反冲洗时，冲洗强度及冲洗历时一般为：

气体：$q=10\sim20$L/(m^2·s)

水：$q=5\sim10$L/(m^2·s)

历时5～10min

④ 最佳工艺参数的测定与选择　对于某一确定的滤池来说，存在着最佳冲洗强度和合理的冲洗历时。冲洗强度太小，滤料膨胀不起来，起不到冲洗效果；冲洗强度过大，将会使滤层过渡分级或将表层的滤料冲走，并浪费冲洗水。冲洗历时也应合理，历时太短，冲洗不彻底；历时太长，则会浪费冲洗水。最佳滤速和最佳历时需要在试运行中实验测定，以利于以后的运行管理。

最佳反冲洗强度和历时可按下述方法测定。a. 在过滤周期完结后，在设计值范围内选定一个冲洗强度进行反冲洗。在冲洗过程中连续测定水的浊度等水质指标；b. 冲洗开始的2min内，如果冲洗水的浊度无明显升高，则说明强度不足，此时，可增大冲洗强度，直至2min内浊度有明显升高，此时的强度为最佳冲洗强度；c. 按上述实测冲洗强度进行冲洗，自冲洗开始至冲洗水的浊度不再降低时经历的时间，为最佳反冲洗历时。d. 气、水联合的反冲洗强度和历时，可参照上述方法测定。

（4）快滤池运行异常问题及其分析对策（见表2-11）

表2-11　快滤池运行异常问题及其分析对策

序号	异常问题	现象及其危害	原因及分析	解决对策
1	气阻现象	反冲洗时有大量气泡自液面冒出。气阻可使滤池水头损失增加过快，工作周期缩短；也可能使滤层产生裂缝，产生水流短路，降低出水质量或导致漏砂	工作周期过长，水头损失过大，使砂面上的作用水头小于滤料损失水头，从而产生负水头，使水中逸出空气存于滤料中	应及时调整工作周期，提高滤层上部水位
			滤池运行周期过长，滤层内发生厌氧分解，产生气体	缩短过滤周期，必要时采用预加氯杀藻
			滤池发生滤干，未经反冲排气又再过滤使空气进入滤层，反冲洗水塔内存水用完，空气随水进入滤层	用清水倒滤排除滤层空气后再进水过滤，反冲洗后过滤前应使滤料处于淹没状态 控制塔内水位，水塔中贮存的水量要比一次反冲洗量多一些

续表

序号	异常问题	现象及其危害	原因及分析	解决对策
2	结泥球	由于长时期冲洗不净，滤料结泥球，泥球会阻塞砂层，或产生裂缝，并进而使出水水质恶化；泥球往往腐蚀发酵，直接影响滤池的正常运转	反冲洗效果不好或反洗污水未排净	应提高反冲洗强度和历时，有条件时可另加表面冲洗装置或压缩空气辅助冲洗
			冲洗系统配水不匀，滤料表层不平或存在裂缝	应检修配水系统，看承托层有无移动，配水系统有无堵塞
			原水中污物浓度过高，尤其是油质、黏性污染物过高，使滤池负担过重	应加强前处理，降低沉淀池出口浊度
			滤速太慢，菌藻孳生	应适当提高滤速和进行预氯化（滤池反冲洗后暂停使用），然后保留滤料面上水深 20～30cm，加氯浸泡 12h，以后再进行反冲洗。加氯量：漂白粉 1kg/m² 池面积，液氯 0.3kg/m² 池面积
			泥球生成速度与滤料粒径的 3 次方成反比，细滤料越多，表面易结泥球	可辅以压力水进行表面冲洗，结泥球严重时应更换滤料
3	喷口	滤料表层不平，并出现喷口现象。这种现象会导致过滤不均匀，使出水水质降低	滤料凸起时，可能是由于承托层或配水系统堵塞	应及时停池检查并予以疏通
			滤料凹下，可能由于承托层局部塌陷所致	应及时检查并修复
4	跑砂漏砂	滤池出水中携带砂粒，并由于砂的流失影响正常运行	冲洗强度过大，膨胀率过大或滤料级配不当	应降低冲洗强度。由于滤料级配不当，应更换滤料
			反冲洗水配水不均匀，使承托层松动，可导致漏砂	及时停池检修
			气阻现象导致漏砂	消除气阻，见 1
5	滤速逐渐降低，周期减短	影响滤池正常生产	冲洗不良，滤层积泥或藻类孳生	改善冲洗条件；用预加氯砂杀藻
			滤料强度差，颗粒破碎	刮除表层滤砂，换上符合要求的滤砂
6	出水水质下降	前述 1、2、3、4 现象都可导致出水水质下降	进水污染物浓度太高	加强前级工艺的处理效果
			滤速太大	降低滤速
			滤层内产生裂缝，使污水发生短路	停池检修
			滤料太粗，滤料太薄	更换或加厚滤料
			入流污水的可滤性太差	可在滤池前添加混凝剂，进行接触过滤，必要时应进行专题研究

（5）快滤池运行指标测量、记录和计算（表 2-12）

表 2-12　指标测量、记录和计算表格

年　月　日

指　标	进　水			出　水		
班　次	1	2	3	1	2	3
入流温度/℃						
入流污水量/(m^3/h)						
滤速(计算)/(m/s)						
浊度						
SS						
BOD_5(混合样)						
COD(混合样)						
TP(混合样)						
工作周期				冲洗强度		
冲洗历时				冲洗流量		
冲洗水量占滤池处理量的比例						
分析评价						
备　注						

2.4.4　维护管理

（1）定期放空滤池进行全面检查。如检查过滤及反冲洗后滤层表面是否平坦、是否有裂缝、滤层四周是否有脱离池壁现象，并设法检查承托层是否松动。

（2）表层滤料应定期大强度表面冲洗，或更换。

（3）各种闸、阀应经常维护，保证开启正常。喷头应经常检查是否堵塞。

（4）应时刻保持滤池池壁及排水槽清洁，并及时清除生长的藻类。

（5）出现以下情况时，应停池大修：

① 滤池含泥量显著增多，泥球过多并且靠改善冲洗已无法解决；

② 砂面裂缝太多，甚至已脱离池壁；

③ 冲洗后砂面凹凸不平，砂层逐渐降低，出水中携带大量砂粒；

④ 配水系统堵塞或管道损坏，造成严重冲洗不匀；

⑤ 滤池已连续运行 10 年以上。

滤池的大修包括以下内容：

① 将滤料去除清洗，并将部分予以更换；

② 将承托层取出清洗，损坏部分予以更换；

③ 对滤池的各部分进行彻底清洗；

④ 对所有管路系统进行完全的检查修理，水下部分予以防腐处理。

（6）将滤料清洗或更换后，重新铺装时应注意以下问题。

① 应遵循分层铺装的原则，每铺完一层后，首先检查是否达到要求的高度，然后铺平

刮匀，再进行下一层铺装。

② 如有条件，应尽量采用水中撒料的方式装填滤料。装填完毕之后，将水放干，将表层的极细砂或杂物清除刮掉。

③ 对于双层滤料，装完底层滤料后，应先进行冲洗，刮除表层的极细颗粒及杂物，再进行上层滤料的装填。

④ 滤层实际铺装高度应比设计高度高出 50cm。

⑤ 对于无烟煤滤料，投入滤池后，应在水中浸泡 24h 以上，再将水排干进行冲洗刮平。

⑥ 更换完的滤料，初次进水时，应尽量从底部进水，并浸泡 8h 以上，方可正式投入运行。

第3章 化学处理

3.1 中 和

3.1.1 功能

对于某些工厂排出的酸性或碱性废水，采用中和方法使其 pH 值达到中性左右，不仅可以减少对管道的腐蚀，而且能够适宜于下一步处理或外排的要求，即减少对生物处理系统正常运行的破坏作用和对农作物和渔业生产的危害等。

3.1.2 原理

中和是指用化学法去除废水中过量的酸或碱，使其 pH 值达到中性或接近中性的处理过程。处理含酸废水时通常以碱和碱性氧化物为中和剂，主要有石灰、石灰石、白云石、电石渣、苏打、苛性钠等。处理碱性废水则以酸或酸性氧化物作中和剂，通常采用硫酸、盐酸、烟道气等，或者采用酸、碱废水相互中和。

3.1.2.1 酸性废水中和法

(1) 碱性废水中和 当工厂有条件利用碱性废水或碱性废渣时应优先考虑，这样不仅可以以废治废，而且可节省处理费用。

利用碱性废水中和酸性废水时，应进行中和能力的计算。中和时两种废水的酸和碱的当量数应相等，即按当量定律来计算，公式如下：

$$Q_1 c_1 = Q_2 c_2 \tag{3-1}$$

式中 Q_1——酸性废水流量，L/h；

c_1——酸性废水酸的物质的量浓度，mol/L；

Q_2——碱性废水流量，L/h；

c_2——碱性废水酸的物质的量浓度，mol/L。

中和池的容积可按下式计算：

$$V = (Q_1 + Q_2)t \tag{3-2}$$

式中 Q_1，Q_2——酸性、碱性废水设计流量，L/h；

t——中和时间，一般取 1～2h。

(2) 碱性废渣中和 当有碱性废渣可利用时，如电石渣中含有一定量 $Ca(OH)_2$，锅炉灰中含有 2%～20% 的 CaO。把这些废渣投入废水中，或者利用酸性废水喷淋灰渣，均可获得一定的中和效果。

(3) 药剂中和 药剂中和法能处理各种浓度、各种性质的酸性废水，且处理过程容易调节。最常用的中和剂是石灰，其来源广泛，价格便宜。用石灰中和酸的反应如下：

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4\downarrow + 2H_2O$$

$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$2HCl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$

当废水中含有其他金属盐类例如铁、铅、锌、铜等时，也能生成沉淀：

$$ZnSO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Zn(OH)_2\downarrow + CaSO_4\downarrow$$

$$FeCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_2\downarrow + CaCl_2$$

$$PbCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Pb(OH)_2\downarrow + CaCl_2$$

计算中和药剂的投量时，应增加与重金属化合产生沉淀的药量。

（4）过滤中和　过滤中和是指酸性废水通过碱性滤料而得到的中和处理。常用的碱性滤料有石灰石、白云石、大理石等，例如石灰石与酸的反应：

$$2HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$H_2SO_4 + CaCO_3 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$2HNO_3 + CaCO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

当滤料使用到一定期限，滤料中的无效成分积累过多时，可逐渐降低滤速，以最大限度地消耗掉滤料。在生产实践中，一般都是根据运行经验，总结出每处理一定的水量补充一定量的滤料。同时，按照每消耗一定量的滤料，进行一次清渣。

3.1.2.2　*碱性废水中和法*

（1）酸性废水中和　如果工厂有酸性废水存在时，可用于碱性废水的中和处理。

（2）酸性废气中和　烟道气中含有 CO_2 和 SO_2，溶于水中形成 H_2CO_3 和 H_2SO_3，能够用于中和碱性废水。其方法有两种，一是将碱性废水作为湿式除尘器的喷淋水，另一种是使烟道气通过碱性废水。

（3）药剂中和　在采用酸性药剂中和碱性废水时，通常多使用 93%～96% 的工业浓硫酸，有时也使用盐酸中和的。在投加酸之前，一般先将酸稀释成 10% 左右，然后按设计要求的投量经计量泵计量后加到中和池。

3.1.3　处理设施及其运行维护

3.1.3.1　*酸碱废水互相中和的设施及其运行维护*

（1）设施

① 简易中和设备　当水质水量变化较小，或废水缓冲能力较大，或后续构筑物对 pH 值要求范围较宽时，可在集中井（或管道、曲径混合槽）内进行连续流式混合反应。

② 连续流式中和池　当水质水量变化不大，废水也有一定缓冲能力，但为了使出水 pH 值更有保证时，应单设连续流式中和池。

③ 间歇流式中和池　当水质水量变化较大，且水量较小时，连续流式中和池无法保证出水 pH 值的要求，或出水水质要求较高，或废水中还含有其他杂质或重金属离子时，较稳妥可靠的做法是采取间歇流式中和池。该池的有效容积可按废水排放周期（如一班或一昼夜）中的废水量计算。池一般至少设两座，以交替使用。

（2）运行维护　在运行维护方面，要建立所有设施定期检查记录表，根据记录表（见表 3-1）进行运行维护。

① 正常时的管理　测试如下项目：

a. 酸性废水流量 Q_1，L/h；

b. 酸性废水酸的物质的量浓度 c_1，mol/L；

c. 碱性废水流量 Q_2，L/h；

d. 碱性废水碱的物质的量浓度 c_2，mol/L；

e. 中和池出水的 pH 值。

表 3-1　酸碱废水相互中和运行维护记录表

日期	酸性废水流量	酸性废水物质的量浓度	碱性废水流量	碱性废水物质的量浓度	出水 pH 值

② 异常时的对策　当运行中有异常事故发生时，要根据现象确认原因，采取必要的处理措施。在酸碱废水相互中和时主要的事故内容、原因和对策见表 3-2。

表 3-2　事故内容、原因和对策

	事故的内容	原　因	对　策
中和池	pH 值升高	碱性废水流量增多 碱性废水浓度升高 酸性废水流量减少 酸性废水浓度降低	适当投加一定量的酸性药剂
	pH 值降低	碱性废水流量减少 碱性废水浓度降低 酸性废水流量增多 酸性废水浓度升高	适当投加一定量的碱性药剂

3.1.3.2　药剂中和处理设施及其运行维护

(1) 设施　投药中和的一般流程如图 3-1 所示。

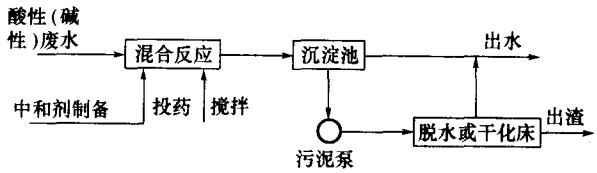


图 3-1　药剂中和流程示意

① 投药设施　投药有干投、湿投两种方法。石灰干投法示意如图 3-2 所示。干投法是根据废水的含酸量将石灰直接投入废水中去。为了保证石灰能均匀地投入渠道，一般装设石灰振荡设备。在废水渠道内经过隔板反应槽（或其他混合设备）混合 0.5～1.0min 后，进入沉淀池将沉渣和杂质沉淀分离。干投法设备简单，但反应不易彻底，而且较慢，投量需为理论值的 1.4～1.5 倍，石灰还需经破碎、筛分，因而劳动强度大，环境条件差。

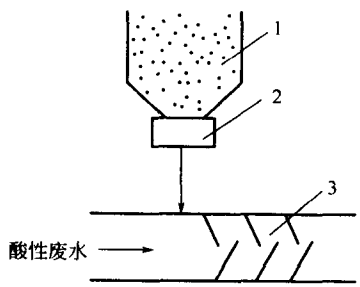


图 3-2　石灰干投示意

1—石灰粉贮斗；2—电磁振荡设备；3—隔板反应槽

石灰湿投法示意如图 3-3 所示。

首先将生石灰在消解槽内消解成 40%～50%（质量分数）后，流入乳液槽，经搅拌均匀，配制成 5%～10% 的 $Ca(OH)_2$ 乳化液后，用泵送至投配槽，经投加器送至所需设备。要求送至投配槽的石灰乳量大于投加量，有部分回流，使投配槽液面保持不变。当短时间内不需投加石灰乳时，因石灰乳在设备中是连续循环的，所以不易堵塞。石灰消解槽及乳液槽不宜采用压缩空气搅拌，因石灰乳与空气中的 CO_2 会生成 $CaCO_3$，既浪费中和剂，

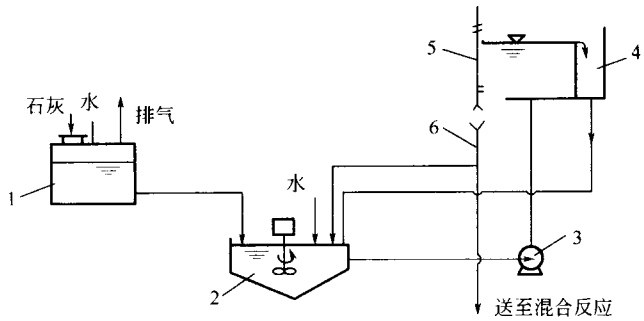


图 3-3　湿投法示意

1—石灰消解槽；2—乳液槽；3—泵；
4—投配槽；5—提板闸；6—投加器

又易引起堵塞，一般采用机械搅拌。与干投法相比湿投法的设备多，但用湿投法中和时反应迅速、彻底，投加量较少，投量为理论值的 1.01～1.1 倍即可。

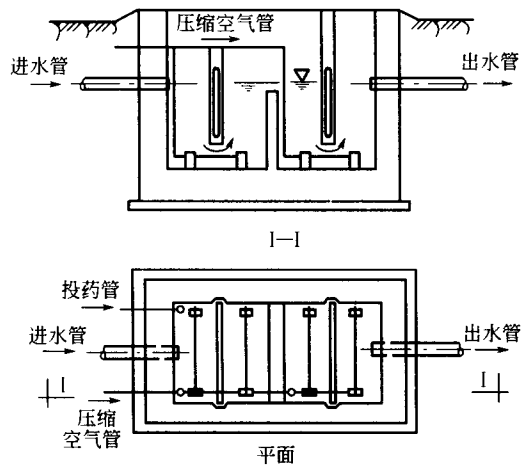


图 3-4　四室隔板混合反应池

② 混合反应设施　用石灰中和酸性废水时，混合反应时间一般采用 1～2min，但当废水中含重金属盐或其他毒物时，应考虑去除重金属及其他毒物的要求。

当废水量和浓度较小，且不产生大量沉渣时，中和剂可投加在水泵集中井中，在管道中反应，可不设混合反应池，但需满足混合反应时间。

当废水量较大时，一般需设单独的混合池。

图 3-4 为四室隔板混合反应池，池内采用压缩空气和机械搅拌。

③ 沉淀设施　以石灰中和主要含硫酸的混合酸性废水为例，一般沉淀时间为 1～2h，污泥体积一般为处理废水体积的 3%～5%，但个别情况也有污泥量占到废水体积的 10%以上的。污泥含水率一般为 95%左右。

中和反应一般都设沉淀池，沉淀时间为 1～1.5h。

(2) 运行维护

① 投药中和法正常运行的关键——合理投加酸、碱药剂量　中和药剂的理论计算用量可以根据化学反应式及等物质的量规则求得，然后考虑所用药剂产品或工业废料的纯度及反应效率，综合确定实际投加量。

如果酸性废水中只含某一类酸时，中和药剂的消耗量可按下式计算：

$$G = Q\rho aK/(1000\alpha) \tag{3-3}$$

式中　G——中和药剂的消耗量，kg/h；

Q——废水流量，m^3/h；

ρ——废水内酸的质量浓度，mg/L；

a——中和剂的比耗量，由表 3-3 查得；

K——反应不均匀系数（反应效率的倒数），一般采用1.1～1.2。但以石灰中和硫酸时，干投采用1.4～1.5，湿投采用1.05～1.10；中和盐酸、硝酸时采用1.05；

α——药品纯度，以%计。一般生石灰中含有效CaO为60%～80%，熟石灰中含$Ca(OH)_2$为65%～75%。

表3-3 碱性中和剂的比耗量

酸的分子式	中和1g酸所需碱性物质的质量/g				
	CaO	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$
H_2SO_4	0.57	1.02	0.86	0.755	0.946
HCl	0.77	1.38	1.15	1.01	1.27
HNO_3	0.445	0.795	0.668	0.590	0.735
CH_3COOH	0.466	0.840	0.702	0.616	—

在实际情况下，工业废水中所含酸的成分可能比较复杂，并不只是单纯一种，不能直接应用化学反应计算。这时需要测定废水的酸度，然后根据等物质的量原理进行计算。最好是对废水进行中和滴定，结合pH值求得中和曲线，掌握中和达到各pH值时所需药剂用量。

中和曲线是pH值随中和剂投加量而变化的关系曲线。在理想状态下的中和曲线可按物质的量关系计算。但是，实际废水的成分比较复杂，干扰因素很多，理论中和曲线和实际情况有较大差异。因此，实际中和曲线应通过实验测定。

当废水的水量和水质在一天内变化较大时，设调节池或采用自动调节投加药量的设备，一般都是以废水的pH值作为调节参数，连续调节投药量以保证中和池的出水pH值达到一定范围。当某些工厂或车间废水的pH值波动较大，即中和处理前的原废水pH值的变化较大时，为取得良好中和处理，应通过pH值检测仪或人工用pH值试纸测试及时调整碱液（或碱性中和剂）的投加量。某些操作人员往往按每日平均投加碱量投加，而不是根据原废水的实际pH值随时调整投碱量，导致处理后水的pH值不符合要求。

在采用工业液碱（其含碱一般在30%左右）作中和剂时，应在溶液槽中把液碱适当稀释成工作液，一般使含碱为5%～15%的工作液再投加到废水中，否则会因混合不匀而未充分发挥中和效果，并造成碱液的浪费。

碱性废水中和药剂的计算方法和操作情况与酸性废水相同。酸性中和剂的比耗量见表3-4。

表3-4 酸性中和剂的比耗量

碱的分子式	中和1g碱所需酸性物质的质量/g					
	H_2SO_4		HCl		HNO_3	
	100%	98%	100%	36%	100%	65%
NaOH	1.22	1.24	0.91	2.53	1.37	2.42
KOH	0.88	0.90	0.65	1.80	1.13	1.74
$Ca(OH)_2$	1.32	1.34	0.99	2.74	1.70	2.62
NH_3	2.88	2.93	2.12	5.90	3.71	5.70

② 投药中和过程中形成的沉渣问题及解决对策　中和过程中形成的各种沉渣（如石膏

和铁矾等）未及时分离与去除，往往引起管道堵塞，因此，在设计或运行操作过程中，应使中和处理产生的沉渣能及时分离与排除。分离设备通常采用沉淀池，清除沉渣可用砂泵或利用静水压力。常需 1～1.5m 的静水压头，若含水率低于 95%时，静水压力还应增大。沉渣可在干化场自然脱水，也可采用机械脱水。

3.1.3.3 过滤中和的设施及其运行维护

（1）设施

① 普通中和滤池　普通中和滤池为重力式，由于滤速低（小于 1.4mm/s），滤料粒径大（3～8cm），当进水硫酸浓度较大时，极易在滤料表面结垢而且不易冲掉，阻碍中和反应进程。实践表明这种滤料的中和效果差，目前已很少采用。

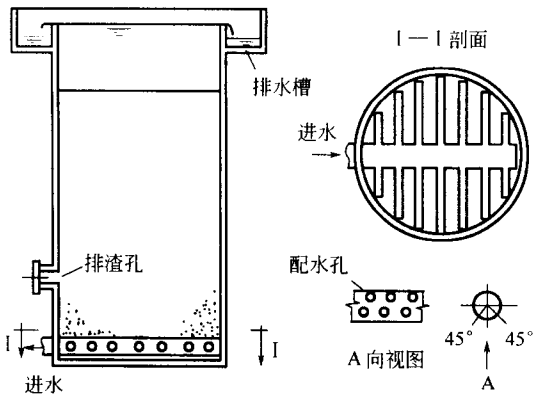


图 3-5　等速升流膨胀中和滤池

② 等速升流膨胀式滤池　升流膨胀式滤池采用高流速（8.3～19.4mm/s），小粒径（0.5～3mm，平均约 1.5mm），水流采用从下到上流动，加上产生的 CO_2 气体的作用，使滤料互相碰撞摩擦，表面不断更新，所以效果良好。这种滤池的构造如图 3-5 所示。

滤池分为四部分：底部为进水装置，可采用大阻力和小阻力进水系统；滤料层下部为卵石垫层，卵石粒径 20～40mm，厚度为 0.15～0.2m，上部为石灰石滤料，粒径为 0.5～3mm，滤层厚 1.0～1.2m，最终换料时为 2m，滤料膨胀率为 50%，滤料的分布是由下向上粒径逐渐减小；滤料上设高为 0.5m 的清水区，使水和滤料分离，在此区内水流速度逐渐减慢；出水槽均匀地汇集出流水。滤池的出水中由于含有大量溶解 CO_2，使出水 pH 值为 4.2～5.0。可以用甲基橙来判断滤料的效能。滤池在运行中，滤料有所消耗，应定期补充。运行中应防止高浓度硫酸废水进入滤池，否则会使滤料表面结垢而失去作用。滤池运行一定时期后，由于沉淀物积累过多导致中和效果下降，应进行倒床，更换新滤料。

如果将装填滤料部分的圆筒做成圆锥状，则成为变流膨胀式中和滤池（图 3-6）。这种池子底部滤速较大，上部滤速较小。具有等断面的筒体成为等速膨胀式中和滤池，与等速滤池相比，变速滤池具有滤料反应更完全、能防止小滤料被水冲走、滤料表面不易结垢等优点。

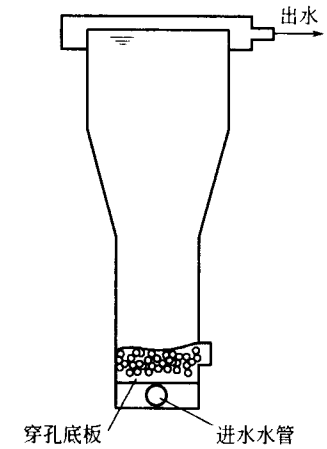


图 3-6　变速升流膨胀中和滤池

废水通过变速升流膨胀中和滤池时，底部流速较大，可以使大颗粒滤料处于悬浮状态；上部滤速放小，保持未被作用的微小滤料不致流失，从而既可防止池内滤料表面形成硫酸钙覆盖层，又可以提高滤料的利用率，还可以提高进水的含酸浓度，同时不产生堵塞现象。实践表明，采用锥型中和滤池时，其过滤速度可大大提高，下部滤速可达 130～150m/h，上部滤速可达 40～60m/h，当进入的硫酸浓度达 2800mg/L 时，仍能正常工作。

滤池的出水中含有大量的 CO_2，一般在过滤中和后设脱气池加以去除，去除方法一般有

空气曝气、出水落差自然曝气、经板条填料淋水脱气等。

升流式中和滤池与普通中和滤池相比，粒径小，滤速高，中和效果好。在升流式中和滤池中，废水自下向上运动，由于流速高，滤料呈悬浮状态，滤层膨胀，类似于流化床，滤料间不断发生碰撞摩擦，使沉淀难以在滤料表面形成，因而进水含酸浓度可以适当提高，生成的 CO_2 也容易排出，不会使滤床堵塞；此外，由于滤料粒径小，比表面大，相应接触面积也大，使中和效果得到改善。升流式中和滤池要求布水均匀，因此池子直径不能太大，并常采用大阻力配水系统和比较均匀的集水系统。

③ 滚筒式中和滤池　滚筒式中和滤池如图 3-7 所示，用钢板制成，内衬防腐层。筒为卧式，长度为直径的 6～7 倍。装料体积占筒体体积的一半，筒内壁设有挡板，带动滤料一起翻滚，使沉淀物外壳难以形成，并加快反应速度。为避免滤料流失，在滚筒出水处设有穿孔板。滚筒式中和滤池能处理的废水含硫酸浓度可大大提高，而且滤料也不必破碎到很小的粒径。但是它构造复杂，动力费用高，设备噪声大，负荷率低［约为 $36m^3/(m^2 \cdot h)$］。

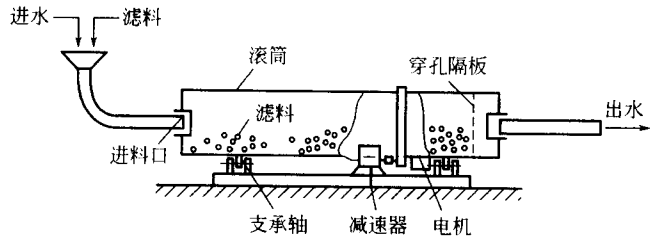


图 3-7　滚筒式中和滤池

（2）运行维护　当运行中有异常事故发生时，要根据现象确认原因，采取必要的处理措施。

采用碱性滤料的中和塔，随着运行时间增加，出现中和效果下降的现象，其可能原因与相应的对策见表 3-5。

表 3-5　事故的原因和对策

名称	事故内容	原因		对策
碱性滤料中和塔	中和效果下降	处理硫酸废水时，因在滤料表面形成不溶性物（如 $CaSO_4$）的硬壳，而阻碍中和反应的继续进行		适当增加过滤速度与水温，以消除硬壳，并控制进水的硫酸浓度，以实现能正常操作运行
		由于碱性的滤料不断与废水中酸性物质进行化学反应，虽未发现在滤料表面形成硬壳，但发现处理后水 pH 值低于正常控制值，出现此问题的原因是没有及时补充滤料。此外是滤料中惰性杂质，随着中和过滤时间的延长，其相对含量越来越多，必然引起滤料层的不断塌陷		随时补加滤料，并且经多次补加滤料后，当出水符合要求，滤料层的高度达到滤池的允许装料高度时，就必须进行倒床换料
		当采用碳酸盐作中和滤料时，因 CO_2 气体产生，它能附着在滤料表面，形成气体薄膜，阻碍中和反应的进行，影响出水水质	酸的浓度过大，其浓度越大，产生的 CO_2 气体就越多	控制酸的浓度
			过滤速度过小，不能把反应生成的气体及时随水流带出	加大过滤速度；采用升流过滤方式

3.1.4 工程应用

3.1.4.1 应用范围

中和法主要用于处理含酸、碱废水。酸性废水来源于化工、冶金、化纤、炼油、金属酸洗、电镀等工业的生产过程，常含有硫酸、硝酸、盐酸等无机强酸和乙酸等弱酸，pH 值在 1～2 左右，甚至含酸高达 5%～10%以上。碱性废水来源于造纸、皮革、化工、印染等工业的生产过程，常含有苛性钠、碳酸钠等强碱或氨水和有机弱碱，pH 值较高。酸碱废水直接排放将会对排水管道造成腐蚀和堵塞，并且污染环境和水体。对含量较高的酸性废水（含量大于 4%～5%）和碱性废水（含量大于 2%～3%），一般都首先考虑回收和综合利用，可制成硫酸亚铁、硫铵、石膏、硫化钠等各种产品。回收后的剩余废水或浓度较低、不易回收的酸性废水和碱性废水可进行中和处理，达到中性后才能排放。

3.1.4.2 实例介绍

（1）利用钢铁酸洗废液处理印染废水　钢铁酸洗废液可以中和碱性的印染废水，亚铁离子可以去除印染废水中的硫离子，同时亚铁离子也是良好的絮凝剂，因此，利用钢铁酸洗废液处理印染废水是十分有利的。

利用钢铁酸洗废液处理印染废水的反应速度快，沉降速率高。因此，可采用以涡流反应、沉淀分离为主的工艺流程，如图 3-8 所示。

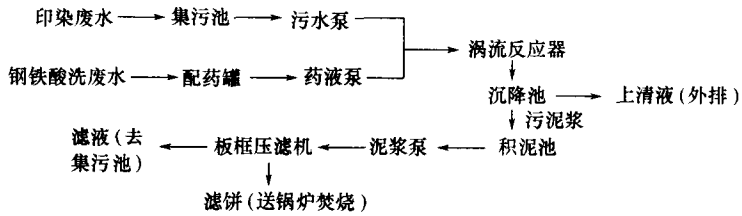


图 3-8　印染废水处理工艺流程

车间废水汇集于 150m^3 集污池中，用污水泵以 20m^3/h 的流量泵入涡流反应器，同时用药液泵将钢铁酸洗废液以 90L/h 的流量泵入涡流反应器。经混凝反应后的混凝废水通过导流筒进入沉降池下部，进行沉降分层，上清液通过溢流堰排入下水道，下层污泥浆则靠液位压力每 2h 排放一次，排入污泥池。泥浆再经泥浆泵送入板框压滤机，滤液回至集污池，滤饼送锅炉房作燃料。

用钢铁酸洗废液与用聚合氯化铝或聚合氯化铝铁处理印染废水进行对比，结果见表 3-6。由表可知，用钢铁酸洗废液处理印染废水比用聚合氯化铝或聚合氯化铝铁处理同样的印染废水具有沉降时间短、脱色率高、处理费用低等优点。

表 3-6　处理效果对比

处理方法	印染废水体积/mL	药剂投加量/mL	沉降时间/min	脱色率/%	处理费用/(元/t 废水)
钢铁酸洗废液法	500	2.5	2	98.5	0.35
聚合氯化铝法	500	2.5	35	89.0	0.58
聚合氯化铝铁法	500	2.5	26	93.0	0.69

（2）石灰中和法处理酸性重金属废水　某冶炼厂外排废水中主要含 Zn、Pb、Cd、Cu、As 等有害物质，其中 Zn、Pb、Cd、Cu 等均能生成氢氧化物沉淀，As 虽不能生成氢氧化物

沉淀，但能生成砷酸钙、偏亚砷酸钙沉淀。而且由于其含量不高（一般是2～3mg/L），可以与其他金属氢氧化物共沉淀，达到去除的目的。石灰中和沉淀法处理过程中，主要生成$Zn(OH)_2$、$Pb(OH)_2$、$Cd(OH)_2$和$Cu(OH)_2$沉淀。

石灰中和法处理冶炼工业废水的整个流程包括：沉砂、均化、反应、沉淀、浓缩、过滤、干燥、收尘和石灰乳制备等几个部分，具体流程如图3-9所示。

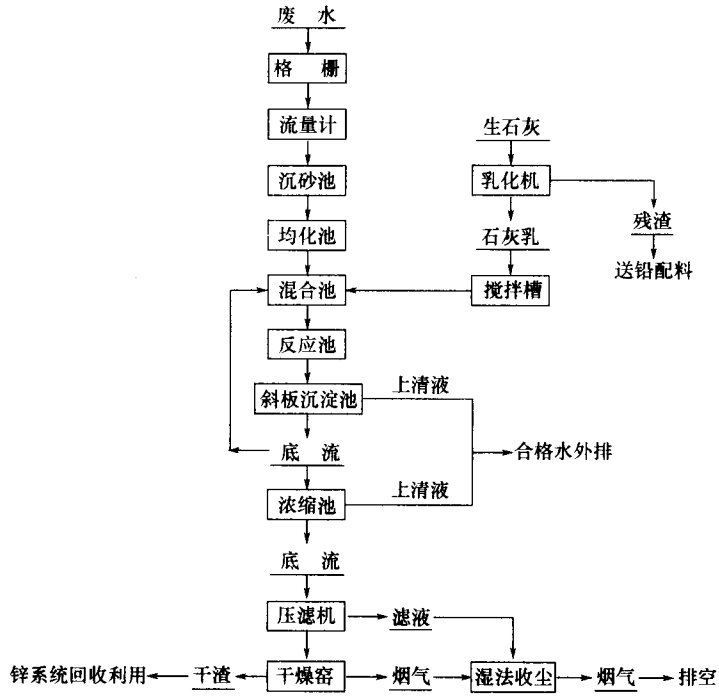


图3-9　冶炼厂废水处理流程

进入处理站的废水，先经格栅除去其中的大块悬浮物，而后通过微电脑明渠流量计自动计量，进入平流式沉砂池，除去废水中大颗粒泥砂，再进入均化池中，使废水水质、水量得到一定的均化、稳定，以保证下段处理工艺的正常工作，同时能容纳一定水量的冲击负荷。废水经泵提升后进入机械混合池，与同时加入的石灰乳和回流渣混合进行中和反应，再进入速度递减变化的机械反应池，使反应生成的颗粒逐渐长大，然后进斜板沉淀池进行固液分离，沉淀池采用自然重力式排泥。上清水达标后排放，沉渣进入竖流式浓缩池，提高浓度后通过泥浆泵送入自动板框式压滤机压滤。滤饼经给料机送入干燥窑脱水，得到的中和渣送锌冶炼系统回收锌等有价金属，干燥窑烟气经湿法收尘后排空。石灰乳制备过程产生的石灰残渣送铅系统配料。

采用上述流程的主要污染物的脱除率见表3-7。

表3-7　主要污染物的脱除率

成　分	Zn	Pb	Cd	Cu	As
脱除率/%	96～99	87～93	94～98	80～93	86～97

该废水处理过程从1985年运行至今，已经过近10年的正常运行，实践证明，该处理工艺是成功的。它具有工艺简单合理、操作过程易于控制、设备不过于复杂、处理成本低等优

点，并且可回收利用处理过程后产生的中和渣，达到既减轻污染，又提高资源利用率的目的，在有色行业有推广价值。

3.2 化学氧化还原

3.2.1 功能

化学氧化还原是转化废水中污染物的有效方法。废水中呈溶解状态的无机物和有机物，通过化学反应被氧化或还原为微毒、无毒的物质，或者转化成容易与水分离的形态，从而达到处理的目的。

与生物氧化法相比，化学氧化还原法需较高的运行费用。因此，目前化学氧化还原法仅用于饮用水处理、特种工业用水处理、有毒工业废水处理和以回收利用为目的的废水深度处理等有限场合。

3.2.2 原理

3.2.2.1 氧化还原法的实质

氧化还原法的实质是：在氧化还原反应中，参加化学反应的原子或离子有电子的得失，因而引起化合价的升高或降低。失去原子的过程叫氧化，得到电子的过程叫还原。在氧化还原反应中，若有得到电子的物质就必然有失去电子的物质，因而氧化还原总是同时发生的。得到电子的物质称氧化剂，因为它使另一物质失去电子受到氧化。失去电子的物质称还原剂，因为它使另一物质得到电子受到还原。

氧化还原反应是一种可逆反应，其过程可写成下列通式：

$$\underset{(\text{氧化态}_1)}{\text{氧化剂}} + \underset{(\text{还原态}_2)}{\text{还原剂}} \rightleftharpoons \underset{(\text{还原态}_1)}{\text{还原剂}} + \underset{(\text{氧化态}_2)}{\text{氧化剂}}$$

某种物质能否表现出氧化剂或还原剂的作用，主要由反应双方的氧化还原能力的对比情况来决定。氧化还原能力就是指某种物质失去或取得电子的难易程度，可以统一用氧化还原电位作为指标。某物质的标准氧化还原电位，是该物质的氧化态和还原态的浓度都是1.0mol/L时所测得的值，以 E^0 表示。氧化还原反应总是朝着使电位值较大的一方得到电子，而使电位值较小的一方失去电子的方向进行。当溶液中氧化态和还原态物质的浓度并不是1.0mol/L时，该体系的氧化还原电位 E(V) 可用能斯特（Nernst）方程式来计算：

$$E = E^0 + (0.0591/n)\lg(\text{氧化态})/(\text{还原态}) \tag{3-4}$$

式中，n 为反应中转移的电子数。

对于有机物的化学氧化或还原过程，往往难于用电子的转移来分析判断。因为碳原子经常是以共价键与其他原子相结合的，其价键数保持为4。一般实际上常可将加氧或去氢的反应称为氧化，或者将有机物与强氧化剂相作用生成 CO_2、H_2O 等的反应判定为氧化反应；加氢或去氧的反应称为还原反应。

各类有机物的可氧化性是不同的。经验表明：酚类、醛类、芳胺类和某些有机硫化物（如硫醇、硫醚）等易于氧化；醇类、酸类、酯类、烷基取代的芳烃化合物（如“三苯”）、硝基取代的芳烃化合物（如硝基苯）、不饱和烃类、碳水化合物等在一定条件（强酸、强碱或催化剂）下可以氧化，而饱和烃类、卤代烃类、合成高分子聚合物等难以氧化。

从理论上说，按照氧化还原反应电位序列，每种物质都可相对地成为另一种物质的氧化剂或还原剂。但在废水处理实践中，应当考虑下列诸因素来选择适宜的氧化剂或还原剂：

① 对水中希望去除的污染物质有良好的氧化还原作用；

② 反应后的生成物应当无害，避免造成二次污染；

③ 价格便宜，来源可靠；

① 常温下能有较快的反应速度，尽量避免加热；

⑤ 反应时所需 pH 值最好不要太高或太低。

3.2.2.2 氧化剂和还原剂

常用的氧化剂有：

① 在接受电子后还原成负离子的中性分子，如气态的 Cl_2、O_2、O_3 等；

② 带正电荷的离子，接受电子后还原成负离子，如漂白粉的次氯酸根中的 Cl^+ 变为 Cl^-，次氯酸钠也如此；

③ 带正电荷的离子，接受电子后还原成带较低正电荷的离子，如 MnO_4 中的 Mn^{7+} 变为 Mn^{2+}，Fe^{3+} 变为 Fe^{2+} 等。

常用的还原剂有：

① 在给出电子后氧化成带正电荷离子的中性原子，例如铁屑、锌粉等；

② 带负电荷的离子，在给出电子后氧化成带正电荷的离子，例如硼氢化钠中的 BH_4^-，其中的硼为负五价，在碱性条件下可以将汞离子还原成金属汞，同时自身被氧化成正三价；

③ 金属或非金属的带正电荷的离子，给出电子后氧化成带有较高正电荷的离子，例如 $FeSO_4$、$FeCl_2$ 中的 Fe^{2+}，给出一个电子后，氧化成 Fe^{3+}；SO_2 和亚硫酸盐（$NaHSO_3$、Na_2SO_3）中的 S^{4+}，给出两个电子后，氧化成 S^{6+}，形成 SO_4^{2-}。

3.2.2.3 氧化法

向废水中投加氧化剂，氧化废水中的有害物质，使其转变为无毒无害或毒性小的新物质的方法称为氧化法。氧化法又分为氯氧化法、空气氧化法、臭氧氧化法、光氧化法等。

(1) 氯氧化法　氯氧化法广泛用于废水处理中，主要用于氰化物、硫化物、酚、醛、醇、油类的氧化去除，及脱色、脱臭、杀菌、防腐等，常用的药剂有液氯、漂白粉、次氯酸钠、二氧化氯等。

① 含氰废水处理　氧化反应分为两个阶段进行。第一阶段，CN^- 氧化成 CNO^-，用漂白粉除氰的反应如下：

$$2CaOCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HClO + Ca(OH)_2 + CaCl_2$$

$$HClO \rightleftharpoons H^+ + ClO^-$$

$$CN^- + ClO^- + H_2O \longrightarrow CNCl + 2OH^-$$

$$CNCl + 2OH^- \longrightarrow CNO^- + Cl^- + H_2O$$

如采用液氯，也首先形成次氯酸：

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HClO + HCl$$

由于中间产物 CNCl 是与 CN^- 毒性相当的挥发性物质，在酸性条件下稳定，在 pH＜9.5 时其进一步反应不完全，且需几小时以上。在 pH 值等于 10～11 时，此反应只需 5min，通常控制在 10～15min。当用 Cl_2 作氧化剂时，要不断加碱，以维持必要的碱度；若采用 NaClO，由于水解呈碱性，只要反应开始时调整好 pH 值，以后可不再加碱。

虽然 CNO^- 的毒性只有 CN^- 的 1/1000 左右，但从保证水体安全出发，应进行第二阶段处理以破坏碳—氮键，即将 CNO^- 完全氧化为 N_2（pH＝8～8.5），反应可在 1h 之内完成。反应式如下：

$$2CNO^- + 3ClO^- \longrightarrow CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 3Cl^- + CO_3^{2-}$$

完全氧化工艺的关键在于控制反应的 pH 值。pH 值大于 12，则反应停止，pH 值也不能太低，否则氰酸根会水解生成氨并与次氯酸生成有毒的氯胺。

氧化剂的用量一般为局部氧化法的 1.1～1.2 倍。氧化法处理含氰酸水，药剂应分两次投加，以保证有效地破坏氰酸盐。适当的搅拌可加速反应进行。

用漂白粉或液氯处理络氰化物，例如络氰化铜离子时，反应为：

$$2Cu(CN)_4^{2-} + 9ClO^- + 2OH^- + H_2O = 8CNO^- + 9Cl^- + 2Cu(OH)_2\downarrow$$

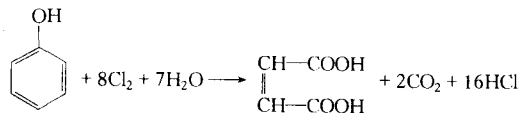
理论用量为 CN:NaClO=1:3.22。

#废水中含氰量与完成以上两个阶段反应所需的总氯及 NaOH 的量之比，理论值为 CN$^-$:Cl_2:NaOH=1:6.8:6.2，实际上，为使 CN^- 完全氧化，常控制 CN^-:Cl_2=1:8 左右。

处理设备主要是反应池及沉淀池。反应池常采用压缩空气搅拌或用水泵循环搅拌。小水量时，可采用间歇操作。设两池，交替反应与沉淀。

② 含酚废水的处理　采用氯氧化除酚，理论投氯量与酚量之比为 6:1 时，即可将酚完全破坏，但由于废水中存在其他化合物也与氯作用，实际投氯量必须过量数倍，一般要超出 10 倍左右。如果投氯量不够，酚氧化不充分，而且生成具有强烈臭味的氯酚。当氯化过程在碱性条件下进行时，也会产生氯酚。

反应式为：



③ 废水脱色　氯能氧化破坏有机物的发色官能团，使废水色度消除，将氯化法用于印染废水的深度处理可进一步降低废水色度与 COD 值。因此氯可用于印染废水、TNT 废水脱色，脱色效果与 pH 值以及投氯方式有关，在碱性条件下效果更好。在 pH 值相同时，用次氯酸钠比氯更加有效，操作也更为安全。若辅加紫外线照射，可大大提高氯氧化效果，从而降低氯用量，其作用原理是次氯酸分子吸收光的时候，从分子里放出电子，进行分子内部的氧化还原反应，有效地产生初生态氧，因而反应非常迅速。

(2) 空气氧化法　空气氧化法，就是利用空气中的氧作为氧化剂来氧化分解废水中有害物质的一种方法。从热力学分析，它具有以下特点：

① 电对 O_2/O^{2-} 的反应式中有 H^+ 或 OH^- 离子参加，因而氧化还原电位与 pH 值有关，降低 pH 值，有利于空气氧化；

② 在常温常压和中性 pH 值条件下，分子氧 O_2 为弱氧化剂，反应性很低，故常用来处理易氧化的污染物，如 S^{2-}、Fe^{2+}、Mn^{2+} 等；

③ 提高温度和氧分压，可以增大电极电位；添加催化剂，可以降低反应活化能，都利于氧化反应的进行。

因空气氧化能力较弱，主要用于含还原性较强物质的废水处理，如硫化氢、硫醇、硫的钠盐和铵盐[NaHS、Na_2S、$(NH_4)_2S$]等。

① 空气氧化法除铁　地下水及某些工业废水中往往含有溶解性的 Fe^{2+}，可以通过曝气的方法，利用空气中的氧将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}，而 Fe^{3+} 很容易与水中的碱作用形成 $Fe(OH)_3$ 沉淀，于是可以得到去除。

总反应式为：

$$4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 8CO_2$$

Fe^{2+}的氧化速度对OH^-浓度为二级反应，所以采用空气氧化法除铁工艺时，除了必须供给充足的氧气外，适当提高反应pH值对加快反应速度也是十分必要的。根据经验，空气氧化法除铁中pH值至少应保证高于6.5才有利。当含铁废水同时含有大量的SO_4^{2-}时，由于强酸所组成铁盐（$FeSO_4$）的水解产物为H_2SO_4，因此必须配合使用石灰碱化法与曝气同时进行处理，否则空气氧化法不能单独进行。

② 空气氧化法除硫　含硫废水多来源于石油炼厂和某些化工厂。含硫废水浓度高时应回收利用，低浓度的含硫废水可用空气氧化法处理。

石油炼厂的含硫废水中，硫化物一般以钠盐或铵盐形式存在［NaHS、Na_2S、NH_4HS、$(NH_4)_2S$］，当含硫量不大（1000mg/L以下），无回收价值时，可采用空气氧化法脱硫。同时向废水中注入空气和蒸汽，硫化物即被氧化成无毒的硫代硫酸盐或硫酸盐。

$$2HS^- + 2O_2 \longrightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O$$

$$2S^{2-} + 2O_2 + H_2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 2OH^-$$

$$S_2O_3^{2-} + 2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O$$

理论上氧化1kg硫化物生成硫代硫酸盐约需氧1kg，相当于需3.7m^3空气，但由于少部分硫代硫酸盐会进一步氧化成硫酸盐，所以空气用量要增加，一般为理论值的2～3倍。注入蒸汽的目的是加快反应速度，一般将水温提高到80～90℃。反应时间为1.5h，废水中的HS^-和S^{2-}约有90%被氧化成$S_2O_3^{2-}$，其中约有10%的$S_2O_3^{2-}$能进一步被氧化为SO_4^{2-}，如果向废水中投加少量的氯化铜或氯化钴作催化剂，则几乎全部的$S_2O_3^{2-}$被氧化为SO_4^{2-}。空气氧化脱硫过程一般在密闭的塔内进行。

（3）湿式氧化　湿式氧化（WAO）是在较高的温度和压力下，用空气中的氧来氧化废水中溶解和悬浮的有机物和还原性无机物的一种方法。因氧化过程在液相中进行，故称湿式氧化。与一般方法相比，湿式氧化法具有适用范围广（包括对污染物种类和浓度的适应性）、处理效率高、二次污染低、氧化速度快、装置小、可回收能量和有用物料等优点。

湿式氧化工艺最初由美国的Zimmermann研究提出，自20世纪80年代中期以后，湿式氧化技术向三个方向发展：①继续开发适于湿式氧化的高效催化剂，使反应能在比较温和的条件下，在更短的时间内完成；②将反应温度和压力进一步提高至水的临界点以上，进行超临界湿式氧化；③回收系统的能量和物料。

目前湿式氧化法在国外已广泛用于各类高浓度废水及污泥处理，尤其是毒性大，难以用生化方法处理的农药废水、染料废水、制药废水、煤气洗涤废水、造纸废水、合成纤维废水及其他有机合成工业废水的处理，也用于还原性无机物（如CN^-、SCN^-、S^{2-}）和放射性废物的处理。

湿式氧化的处理效果取决于废水性质和操作条件（温度、氧分压、时间、催化剂等），其中反应温度是最主要的影响因素。一般认为，湿式氧化温度不宜低于180℃。湿式氧化过程大致可以分为两个速度段：前半小时，因反应物浓度高，氧化速度快，去除率增加快，此后，因反应物浓度降低或中间产物更难以氧化，致使氧化速度趋缓，去除率增加不多。因此，若将湿式氧化作为生物氧化的预处理，则以控制湿式氧化时间为半小时为宜。温度升高有助于增加溶氧量及氧气的传质速度，减小液体的黏度，有利于氧化反应的进行，但过高的

温度又是不经济的，一般控制在150～280℃。

气相氧分压对过程有一定影响，因为氧分压决定了液相溶解氧浓度。实验表明，氧化速度与氧分压成0.3～1.0次方关系，但总压影响不显著。控制一定总压的目的是保证呈液相反应。总压的低限为该温度下水的饱和蒸气压。如果总压过低，大量的反应热就会消耗在水的汽化上，当进水量低于汽化量时，反应器就会被蒸干。湿式氧化的操作压力一般不低于5.0～12.0MPa，超临界湿式氧化的操作压力已达43.8MPa。通常供气过量10%。

不同的污染物，其湿式氧化的难易程度是不同的。对于有机物，其可氧化性与有机物中氧元素含量（O）在分子量（M）中的比例或者碳元素含量（C）在分子量（M）中的比例具有较好的线性关系，即O/M值愈小，C/M值愈大，氧化愈易。研究指出，氰化物、脂肪族和卤代脂肪族化合物、芳烃、芳香族和含非卤代基团的卤代芳香族化合物易氧化，不含非卤代基团的卤代芳香族化合物（如氯苯和多氯联苯）难氧化，低分子量的有机酸（如乙酸）的氧化性较差。

湿式氧化可以作为完整的处理阶段，将污染物浓度一步处理到排放标准值以下。但是为了降低处理成本，也可以作为其他方法的预处理或辅助处理。常见的组合流程是湿式氧化后进行生物氧化。国外多家工厂采用此两步法流程处理丙烯腈生产废水。经湿式氧化处理，COD由42000mg/L降至1300mg/L，BOD_5由14200mg/L降至1000mg/L，氰化物由270mg/L降至1mg/L，BOD_5/COD比值由0.2提高至0.76以上。再经活性污泥法处理，总去除率达到COD为99%；BOD_5为99.9%；氰化物为99.6%。

与活性污泥法相比，处理同一种废水，湿式氧化法的投资高约1/3，但运转费用却低得多。若利用湿式氧化系统的废热产生低压蒸汽，产蒸汽收益可以抵偿75%的运转费，则净运转费只占活性污泥法的15%。若能从湿式氧化系统回收有用物料，其处理成本将更低。

湿式氧化和焚烧是两种不同形式的氧化方法。废水中有机物的热值大于4360kJ/kg时，可用喷雾燃烧法焚烧。而COD在10～100g/L的有机废水，其热值约相当于138～1380kJ/kg，在空气中燃烧就要补充大量燃料，这类废水最适于用湿式氧化法处理。湿式氧化法的运行费用低，约为焚烧法的1/3。

（4）焚烧　焚烧是在高温下用空气氧化处理废水的一种比较有效的方法，也是废水最后处理的手段之一。当有机废水不能用其他方法有效处理时，常采用焚烧的方法。

焚烧就是使废水呈雾状喷入高温（>800℃）燃烧炉中，使水雾完全汽化，让废水中的有机物在炉内氧化、分解成完全燃烧产物CO_2和H_2O，而废水中的矿物质、无机盐则生成固体或熔融的粒子，可以收集。因此，焚烧的实质是对废水进行高温空气氧化。

废水的焚烧处理用的设备是焚烧炉。焚烧炉型式很多，常用旋风式焚烧炉。

焚烧的缺点是燃料消耗大。如废水中可燃物浓度很高，发热量达4360kJ/kg以上时，则燃烧可自动进行，燃料消耗量较少，只需消耗少量燃料来预热焚烧室和点火。如废水中的可燃物浓度较低、燃料油消耗则较大，其值可达250～300kg/m^3废水。对于低热值废水可以采用蒸发、蒸馏等方法预热处理后再行焚烧，也可借助于催化剂进行有效的焚烧处理。

丙烯腈废水毒性大、燃值高，目前国内外大都采用焚烧法处理。

（5）臭氧氧化法　臭氧是一种强氧化剂，其氧化能力仅次于氟，比氧、氯及高锰酸盐等常用的氧化剂都高，目前研究认为，其强氧化性一方面是分解时产生初生态氧，更主要的原因是臭氧分子中的氧原子本身就是强烈亲电子或亲质子的，因此具有很强的氧化性。在水处理中可用于除臭、脱色、杀菌、除铁、除氰化物、除有机物等。

① 臭氧的性质

a. 不稳定性　臭氧不稳定，在常温下容易自行分解成为氧气并放出热量。MnO_2、PbO_2、Pt、C 等催化剂的存在或经紫外辐射都会促使臭氧分解。臭氧在空气中的分解速度与臭氧浓度和温度有关。

b. 溶解性　臭氧在水中溶解度要比纯氧高 10 倍，比空气高 25 倍。溶解度主要取决于温度和气相分压，也受气相总压影响。在常压下，20℃时臭氧在水中的浓度和在气相中的平衡浓度之比为 0.285。

c. 毒性　高浓度臭氧是有毒气体，对眼及呼吸器官有强烈的刺激作用。

d. 氧化性　臭氧是一种强氧化剂，其氧化还原电位与 pH 值有关。在工业废水处理中，可用臭氧氧化多种有机物和无机物，如酚、氰化物、有机硫化物、不饱和脂肪族及芳香族化合物等。臭氧之所以表现出强氧化性，是因为分子中的氧原子具有强烈的亲电子或亲质子性，臭氧分解产生的新生态氧原子也具有很高的氧化活性。

臭氧氧化有机物的机理大致包括三类：

ⓐ 夺取氢原子，并使链烃羰基化，生成醛、酮、醇或酸，芳香化合物先被氧化为酚，再氧化为酸；

ⓑ 打开双键，发生加成反应；

ⓒ 氧原子进入芳香环发生取代反应。

e. 腐蚀性　臭氧具有强腐蚀性，因此与之接触的容器、管路等均应采用耐腐蚀材料或作防腐处理。耐腐蚀材料可用不锈钢或塑料。

② 臭氧的制备　制备臭氧的方法较多，有化学法、电解法、紫外光法、无声放电法等。工业上一般采用无声放电法制取。

无声放电法生产臭氧的原理及装置如图 3-10所示。（废水处理工程 96）在一对高压交流电极之间（间隙 1～3mm）形成放电电场，由于介电体的阻碍，只有极小的电流通过电场，即在介电体表面的凸点上发生局部放电，因不能形成电弧，故称之为无声放电。当氧气或空气通过此间隙时，在高速电子流的轰击下，一部分氧分子转变为臭氧，其反应如下：

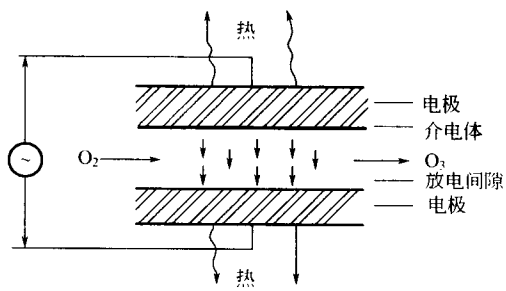


图 3-10　无声放电法制备臭氧原理

$$O_2 + e^- \rightleftharpoons 2O + e^-$$

$$3O \rightleftharpoons O_3$$

$$O_2 + O \rightleftharpoons O_3$$

上述可逆反应表示生成的臭氧又会分解为氧气，分解反应也可能按下式进行：

$$O_3 + O \longrightarrow 2O_2$$

分解速度随臭氧浓度增大和温度提高而加快。在一定浓度和温度下，生成和分解达到动态平衡。

理论上，以空气为原料时臭氧的平衡浓度为 3%～4%（质量分数），以纯氧为原料时，可达到 6%～8%。从经济上考虑，一般以空气为原料时控制臭氧含量不高于 1%～2%，以

氧气为原料时则不高于1.7%～4%，这种含臭氧的空气称为臭氧化气。

用无声放电法制备臭氧的理论比电耗为0.95kW·h/kgO_3，而实际电耗大得多。单位电耗的臭氧产率，实际值仅为理论值的10%左右，其余能量均变为热量，使电极温度升高。为了保证臭氧发生器正常工作和抑制臭氧热分解，必须对电极进行冷却，常用水作为冷却剂。

③ 臭氧在废水处理中的应用

a. 印染废水处理　臭氧氧化法处理印染废水，主要用来脱色。一般认为，染料的颜色是由于染料分子中有不饱和原子团存在，能吸收一部分可见光的缘故。这些不饱和的原子团称为发色基团。它们都有不饱和键，臭氧能将不饱和键打开，最后生成有机酸和醛类等分子较小的物质，使之失去显色能力。采用臭氧氧化法脱色，能将含活性染料、阳离子染料、酸性染料、直接染料等水溶性染料的废水几乎完全脱色，对不溶于水的分散染料也能获得良好的脱色效果，但对硫化、还原、涂料等不溶于水的染料，脱色效果差。

b. 含氰废水处理　在电镀铜、锌、镉过程中会排出含氰废水。氰与臭氧的反应为：

$$2KCN + 3O_3 \longrightarrow 2KCNO + 2O_2\uparrow$$

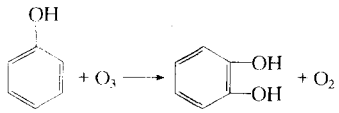
$$2KCNO + H_2O + 3O_3 \longrightarrow 2KHCO_3 + N_2\uparrow + 3O_2\uparrow$$

按上述反应，处理到第一阶段，每去除1mgCN^-需臭氧1.84mg，生成的CNO^-的毒性为CN^-的1%。

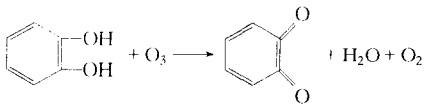
氧化到第二阶段的无害状态时，每去除1mgCN^-需臭氧4.61g。应用臭氧、活性炭同时处理含氰废水，活性炭能催化臭氧的氧化，可降低臭氧消耗量。向废水中投加微量的铜离子，也能促进氰的分解。

臭氧用于含氰废水处理，不加入其他化学物质，所以处理后的水质好，操作简单，但由于臭氧发生器电耗较高，设备投资较大等原因，目前应用很少。但有人认为，从总体的综合经济效益上讲，臭氧氧化法优于碱性氯化法。

c. 含酚废水处理　臭氧对酚的氧化作用与氯和二氧化氯相同，但臭氧的氧化能力为氯的两倍，且不产生氯酚。苯酚易被臭氧氧化分解，首先被氧化成邻苯二酚：



接着被氧化成邻苯醌：



若臭氧足够，能够将酚完全氧化为二氧化碳，但是不经济。通常只氧化到邻苯醌为止。将水中的酚和邻苯二酚氧化到邻苯醌时，氧化1mol酚理论需臭氧为2mol，即酚与臭氧的质量比约为1:1。实际上，处理含酚废水所需的臭氧量工厂种类不同而有很大差别，一般为1:(1.5～2.0)。在化工和石油炼制工厂，一般为1.1～1.4。臭氧处理含酚废水pH值为12最适宜，pH值越高，臭氧消耗量越少。

d. 紫外光照射下废水处理　对臭氧处理机理的研究证明，游离基型链式反应进行的臭氧化反应具有更强的氧化降解能力，使某些极难被臭氧单独氧化处理的化合物在紫外光存在时能被氧化，而紫外辐射下的臭氧处理则是保证游离基反应的最佳条件。

在紫外光照射下，臭氧水溶液的光化学反应首先是 HO·游离基的生成：

$$O_3 \xrightarrow{hr} O\cdot + O_2$$

$$O\cdot + H_2O \longrightarrow 2HO\cdot$$

也有人认为首先生成的是 H_2O_2：

$$O_3 + H_2O \xrightarrow{hr} O_2 + H_2O_2$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{hr} 2HO\cdot$$

以后的游离基反应如下式：

$$RH + HO\cdot \longrightarrow R\cdot + H_2O$$

$$R\cdot + \cdot OH \longrightarrow ROH$$

如果 ROH 为甲醇，则以后的反应可用下式表示：

$$CH_3OH \rightarrow HCHO \rightarrow HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

紫外光配合下的臭氧处理，由于其特别强的氧化能力，对含难分解物质较多的工业废水更为适用。但是目前这种方法费用较高，工艺也较复杂，只适于处理量不大的场合。

④ 尾气处理　臭氧是有毒气体，吸入人体后将对健康产生不同程度的影响。当臭氧体积分数大于 0.1×10^{-6}时，人们就能嗅到异常的臭味，体积分数超过 1×10^{-6}就无法忍受了。而从臭氧接触反应器排出的尾气体积分数一般为 $500\times10^{-6}\sim3000\times10^{-6}$。因此尾气直接排放将对周围环境造成污染，不仅危害人民健康，还会影响植物生长，甚至使树木和庄稼枯萎。尾气处理方法有：活性炭法、药剂法和燃烧法。

a. 活性炭法　活性炭能吸附臭氧并和臭氧进行反应，使臭氧分解，反应如下：

$$2C + O_3 \longrightarrow CO_2 + CO + (293\sim335)\ \ kJ/mol$$

活性炭对臭氧的吸附容量为（4～6）gO_2/gC，一般设计时采用 $2gO_2/gC$。本法设备简单，比较经济。但在反应过程中产生大量的热，易使塑料制的尾气塔变形。另外，使用周期短，活性炭吸附饱和后需要更换或再生。

b. 药剂法　药剂法分为还原法和分解法，前者使臭氧还原，后者使臭氧分解。还原法可采用亚铁盐、亚硫酸钠、硫代硫酸钠等。分解法可采用氢氧化钠等。药剂法比较简单，但费用较高。

c. 燃烧法　燃烧法一般是将尾气送入燃烧炉内燃烧。臭氧在 3000℃以上的高温下会立即分解，因此此法比其他方法经济。

⑤ 臭氧氧化法的影响因素及优缺点　影响臭氧氧化的因素，主要是废水中污染物种类和浓度、pH 值、水温与水压、臭氧的浓度和用量、臭氧的投加方式和投加位置、气泡大小、接触方式和时间等。

将混凝或活性污泥法与臭氧化联合，可以有效地去除色度和难降解的有机物。紫外线照射可以激活 O_3 分子和污染物分子，加快反应速度，增强氧化能力，降低臭氧消耗量。

臭氧氧化的主要优点：①氧化能力强，约为氯氧化能力的 2 倍，对除臭、脱色、杀菌、去除有机物和无机物都有显著的效果；②反应速度快，因此反应时间短，设备尺寸小；③处理后废水中的臭氧易自行分解，一般不产生二次污染，并且能增加水中溶解氧；④制备臭氧用的空气和电不必贮存和运输，操作管理也较方便；⑤臭氧的氧化或部分氧化产物的毒性较低，与用氯氧化含酚废水相比，不会产生氯酚的气味；⑥处理过程中一般不产生污泥。

臭氧氧化的缺点是臭氧造价高导致处理成本较高，并且由于臭氧的毒性，工作的环境必须有良好的通风设施等。

（6）光氧化法　光氧化法是一种化学氧化法，它同时使用光和氧化剂产生很强的综合氧化作用来分解废水中的有机物和无机物。氧化剂有臭氧、氯、次氯酸盐、过氧化氢及空气加上催化剂等，一般常用为氯气。在一般情况下，光源多用紫外光，但它对不同的污染物有不同的差异，某些特定波长的光对某些污染物特别有效。光对氧化剂的分解和污染物的氧化分解起着催化剂的作用。下边介绍以氯气为氧化剂光氧化的反应过程。

氯气和水作用生成次氯酸吸收紫外光后，被分解为初生态氧［O］，这种初生态氧不稳定且具有很强的氧化能力。初生态氧在光照射下，能把含碳的有机物氧化成二氧化碳和水。简化后反应如下：

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl$$

$$HClO \xrightarrow{光} HCl + [O]$$

$$[H—C] + [O] \xrightarrow{光} H_2O + CO_2$$

式中，［H—C］代表含碳有机物。

实践证明，光氧化能力比只用氯氧化高 10 倍以上，处理过程一般不产生沉淀物，不仅可用于处理有机物，而且可以处理能被氧化的无机物。此法作为废水深度处理时，COD、BOD 可处理到接近 0。光氧化法除对分散染料的一小部分外，其脱色率可达 90% 以上。对含有表面活性剂的废水具有很强的分解能力，如对含有阴离子系的代表洗涤剂十二苯磺酸钠等废水均有效。光氧化法还可用于除微量油、水的消毒和除臭味等。

（7）高锰酸盐氧化　高锰酸盐也是一种强氧化剂，能与水中的 Fe^{2+}、Mn^{2+}、S^{2-}、CN^-、酚及其他致臭致味有机物很好地反应，选择适当投量，它能杀死很多藻类和微生物，与臭氧处理一样，出水无异味，其投加与监测均很方便。

国内研究用高锰酸钾去除地面水中的有机物。试验发现，在中性 pH 值条件下，对有机物和致突变物质的去除率均很高，明显优于在酸性和碱性条件下的效果。反应过程中产生的新生态水合 MnO_2 具有催化氧化和吸附作用。用高锰酸钾作为氯氧化的预处理，可以有效地控制氯酚与氯仿的形成。

高锰酸钾对无机物的氧化速度比一般有机物的氧化快得多，铜离子对氧化反应具有明显的催化作用。

（8）过氧化氢氧化　过氧化氢与催化剂 Fe^{2+} 构成的氧化体系通常称为 Fenton 试剂。在 Fe^{2+} 催化下，H_2O_2 能产生两种活泼的氢氧自由基，从而引发和传播自由基链反应，加快有机物和还原性物质的氧化。

Fenton 试剂氧化一般在 pH 值为 3.5 下进行，在该 pH 值时其自由基生成速率最大。

在 H_2O_2 过量，Fe^{2+} 50mg/L，接触 24h 条件下，过氧化氢氧化硫化物和部分有机物的氧化效果见表 3-8 和表 3-9。过氧化氢与紫外光合并使用可氧化卤代脂肪烃、乙酸盐、有机酸以及炸药等。

表 3-8　过氧化氢氧化硫化物

反应条件	反应时间	反应条件	反应时间	反应条件	反应时间
酸性或中性	15～45min	Fe^{2+}，pH 值 6.0～7.5	几秒	碱性	15min

表 3-9　部分有机物的氧化结果

化　合　物	初始浓度/(mg/L)	出水浓度/(mg/L)	COD 去除率/%	TOC 去除率/%
硝基苯	615.5	<2	72.40	37.25
苯甲酸	610.5	<1	75.77	48.36
苯　胺	465.5	<1	76.49	43.37
酚	470.6	<2	76.06	44.14
甲　酚	540.5	<2	71.82～74.96	38.24～55.64
氯　酚	624.8	<2	75～75.69	21.74～47.87
二氯酚	815.0	<1～3	61.07～74.24	32.51～52.63
二硝基酚	920.6	<1	72.52～80.07	50.65～51.0

通过投加低剂量氧化剂来控制氧化程度，使废水中的有机物发生部分氧化、偶合或聚合，形成分子量不太大的中间产物，从而改变它们的可生物降解性、溶解性及混凝沉淀性，然后通过生化法或混凝沉淀法去除。该法与深度氧化相比，可大大节约氧化剂用量，降低处理成本。

3.2.2.4　还原法

向废水中投加还原剂，使废水中的有毒有害物质转变为无毒的或毒性小的新物质的方法称为还原法。主要用于含铬、含汞等废水的处理。

(1) 含铬废水还原法处理　含铬废水多来源于电镀厂、制革厂和某些化工厂。电镀含铬废水主要来自镀铬漂洗水、各种铬钝化漂洗水、塑料电镀粗化工艺漂洗水等。含六价铬废水的还原法的基本原理是在酸性条件下，利用化学还原剂将六价铬还原成三价铬，然后用碱使三价铬成为氢氧化铬沉淀而被去除。

电镀废水中的六价铬主要以铬酸根 CrO_4^{2-} 和重铬酸根 $Cr_2O_7^{2-}$ 两种形式存在，在酸性条件下 (pH<4.2)，只有 $Cr_2O_7^{2-}$ 存在，在碱性条件下 (pH>7.6)，只有 CrO_4^{2-} 存在。随着废水 pH 值的不同，两种形式之间存在着转换平衡：

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

从上式可以看出，在酸性条件下，六价铬主要以 $Cr_2O_7^{2-}$ 形式存在，在碱性条件下，则以 CrO_4^{2-} 形式存在。电镀含铬漂洗废水 Cr^{6+} 的浓度一般为 20～100mg/L，废水的 pH 值一般在 5 以上。

在酸性条件下六价铬的还原反应很快，一般要求 pH<3。

常用的还原剂有：亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠、硫酸亚铁、二氧化硫、水和肼、铁屑、铁粉等。

① 亚硫酸盐还原法　目前常用亚硫酸钠和亚硫酸氢钠为还原剂，也有用焦亚硫酸钠的。实际上，焦亚硫酸钠溶于水后，便水解为亚硫酸氢钠，反应如下：

$$Na_2S_2O_5 + H_2O = 2NaHSO_4$$

六价铬与亚硫酸氢钠的反应：

$$2H_2Cr_2O_7 + 6NaHSO_3 + 3H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$

六价铬与亚硫酸钠的反应：

$$H_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$$

还原后的 Cr^{3+}，以 $Cr(OH)_3$ 沉淀的最佳 pH 值为 7～9。所以铬还原后，废水应进行中和，常用的中和剂有 NaOH、石灰。

还原后用 NaOH 中和至 pH=7～8，使 Cr^{3+} 生成 $Cr(OH)_3$ 沉淀，然后过滤回收铬污泥。

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Cr(OH)_3 + 3Na_2SO_4$$

采用 NaOH 中和生成的 $Cr(OH)_3$，纯度较高，可以综合利用。也可用石灰进行中和沉淀，费用较低，但操作不便，增加化石灰工序，反应速度慢，生成的污泥量大，且难于综合利用。

采用亚硫酸-石灰法，在 pH=3～4 时，反应进行完全，药剂用量省，Cr^{6+}∶S=1∶(1.3～1.5)；在 pH=6 时，反应不完全，药剂较费，Cr^{6+}∶S=1∶(2～3)；pH>7 时，反应不能进行。

亚硫酸盐还原法的工艺设计参数如下：

a. 废水六价铬浓度一般控制在 100～1000mg/L 范围内；

b. 废水 pH 值为 2.5～3，如果 CrO_3 浓度大于 0.5g/L，还原要求 pH=1，还原反应后要求 pH 值保持在 3 左右；

c. 还原剂用量与 Cr^{6+} 浓度和还原剂种类有关。电镀废水在通常的 Cr^{6+} 的浓度范围内，还原剂理论用量（质量比）六价铬为 1 时，亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠分别为 4、4、3。投量不宜过大，否则既浪费药剂，又能生成 $[Cr_2(OH)_2SO_3]^{2-}$，沉淀不下来；

d. 还原反应时间约 30min；

e. 氢氧化铬沉淀 pH 值控制在 7～8 范围内；

f. 沉淀剂可用 NaOH、石灰、碳酸钠，根据实际情况选用。一般常用 20% 的 NaOH。

② 硫酸亚铁还原法　硫酸亚铁还原法处理含铬废水是一种成熟的方法。由于药剂来源容易，若用钢铁酸洗废液的硫酸亚铁时，成本较低，除铬效果也较好，至今有些小企业还在采用。

在硫酸亚铁中主要是亚铁离子起还原作用。在酸性条件下，pH=2～3，此时废水中六价铬主要以重铬酸根离子形式存在。其还原反应为：

$$H_2Cr_2O_7 + 6H_2SO_4 + 6FeSO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

硫酸亚铁还原六价铬，最终废水中同时有 Cr^{3+} 和 Fe^{3+}，所以中和沉淀时，Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 一起沉淀，沉淀的污泥是铬氢氧化物和铁氢氧化物的混合物。因氢氧化铬在水中溶解度与 pH 值有关，当 pH=7.5～9.0 时在水中溶解度最小，所以可向水中投加石灰。若用石灰乳进行中和沉淀，污泥中还含 $CaSO_4$ 沉淀：

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 \longrightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CaSO_4\downarrow$$

此法又称为硫酸亚铁-石灰法。生成的污泥量比亚硫酸盐还原法大 3 倍以上，基本上没有回收利用价值，需要妥善处理，以防止二次污染，这是本法的最大缺点。

硫酸亚铁-石灰法的主要工艺设计参数为：

a. 废水六价铬浓度 50～100mg/L；

b. 还原时废水 pH=1～3；

c. 还原剂用量 Cr^{6+}∶$FeSO_4 \cdot 7H_2O$=1∶(25～30)；

d. 反应时间不小于 30min；

e. 中和沉淀 pH=7～9。

采用硫酸亚铁-石灰流程除铬适用于含铬浓度变化大的场合，且处理效果好，费用较低。当 $FeSO_4$ 投量较高时，可不加硫酸，因 $FeSO_4$ 水解呈酸性，能降低溶液的 pH 值，也可降低第二步反应的加碱量。但泥渣量大，出水色度较高。采用此法处理，理论药剂用量为 Cr^{6+}：$FeSO_4 \cdot 7H_2O = 1:16$。当废水中 Cr^{6+} 浓度大于 100mg/L 时，可按理论值投药，小于 100mg/L 时、投药量要增加。石灰投量可按 pH=7.5～8.5 计算。

③ 水合肼还原法　水合肼 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 在中性或微碱性条件下，能迅速地还原六价铬并生成氢氧化铬沉淀，反应为：

$$4CrO_3 + 3N_2H_4 \longrightarrow 4Cr(OH)_3 + 3N_2\uparrow$$

这种方法可处理镀铬生产线第二回收槽带出的含铬废水，也可处理铬酸盐钝化工艺中产生的含铬漂洗水。

还原除铬反应器一般采用耐酸陶瓷或塑料制造，当用 SO_2 还原时，要求设备的密封性好。

工业上也采用铁屑(或锌屑）过滤除铬。含铬的酸性废水（控制进水 pH=4～5）进入充填铁屑的滤柱，铁放出电子，产生 Fe^{2+}，将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+}，随着反应的不断进行，水中消耗了大量的 H^+，使 OH^- 离子浓度增高，当其达到一定浓度时，与 Cr^{3+} 应生成 $Cr(OH)_3$，少量 Fe^{3+} 生成 $Fe(OH)_3$，后者具有凝聚作用，将 $Cr(OH)_3$ 吸附凝聚在一起，并截留在铁屑孔隙中。通常滤柱内装铁屑高 1.5m，采用滤速 3m/h。

（2）含汞废水还原法处理　氯碱、炸药、制药、仪表等工业废水中常含有剧毒的 Hg^{2+}。处理方法是将 Hg^{2+} 还原为 Hg，加以分离和回收。采用的还原剂为比汞活泼的金属（铁屑、锌粒、铜屑、铝粉、钢屑等）、硼氢化钠和醛类等。废水中的有机汞先氧化为无机汞，再行还原。

采用金属还原除汞，通常在滤柱内进行。反应速度与接触面积、温度、pH 值、金属纯净度等因素有关。通常将金属破碎成 2～4mm 的碎屑，并去掉表面污物。控制反应温度 20～80℃。温度太高，虽反应速度快，但会有汞蒸气逸出。

① 铁屑还原法　采用铁屑过滤时，pH=6～9 较好，耗铁量最省；pH<6，则铁因溶解而耗量增大；pH<5，因铁的电极电位比氢的电极电位低，废水中的氢离子也将还原为 H_2 析出，吸附于铁屑表面，阻碍反应进行，并且消耗铁屑，因此应先调节 pH 值再进行处理。据国内某厂试验，用工业铁粉去除酸性废水中的 Hg^{2+}，在 50～60℃，混合 1～1.5h，经过滤分离，废水除汞 90%以上。

$$Hg^{2+} + Fe \longrightarrow Hg\downarrow + Fe^{2+}$$

$$3Hg^{2+} + 2Fe \longrightarrow 3Hg\downarrow + 2Fe^{3+}$$

② 锌粒还原法　采用锌粒还原时，pH 值最好在 9～11。虽然 Zn 能在较弱的碱液中还原汞，但损失量大增。反应后将游离出的汞与锌结合成锌汞齐，通过干馏，可回收汞蒸气。

③ 铜屑还原法　用时，pH 值在 1～10 均可，此法一般应用在废水含酸含量较大的场合。如蒽醌磺化法制蒽醌双磺酸，用 $HgSO_4$ 作催化剂，废酸含量达 30%，含汞 600～700mg/L。采用铜屑过滤法除汞，接触时间不低于 40min，出水含汞量小于 10mg/L。

3.2.3　实施手段

3.2.3.1　氯氧化法设备和工艺

氯气是一种有毒的刺激性气体。当空气中氯气浓度达 40～60mg/L 时，呼吸 0.5～1h 即有危险。因此氯的运输、贮存及使用应特别谨慎小心，确保安全。加氯设备的安装位置应尽

量地靠近加氯点。加氯设备应结构坚固，防冻保温，通风良好，并备有校修及抢救设备。

氯气一般加压成液氯，用钢瓶装运，干燥的氯气或液氯对铁、钢、铅、铜都没有腐蚀性，但氯溶液对一般金属腐蚀性很大，因此使用液氯瓶时，要严防水通过加氯设备进入氯瓶。当氯瓶出现泄漏不能制止时，应将氯瓶投入到水或碱液中。液氯瓶的运输贮存和加氯间的设计还有许多方面的规定，设计中必须按标准规范要求进行。

由液氯蒸发产生的氯气，可通过扩散器直接投加（压力投加法）或真空投加。在真空下投加，可以减少泄氯危险。国产的加氯机种类很多，使用前应仔细阅读说明书。

对漂白粉等固体药剂需先制成溶液（含量 1%～2%）再投加。投加方法与混凝剂的相同。

目前使用的加氯机种类较多。具体内容参见消毒一章。

处理工艺如图 3-11 所示。该工艺过程如下：随着污水不断流入，投氯池水位不断升高。当水位上升到预定高度时，真空泵开始工作，抽去虹吸管中的空气，也可用水力抽气，产生虹吸作用。污水由投氯池流入接触池，氧化一定时间之后，达到了预定的处理效果，再排放。当投氯池水位降低到预定位置，空气进入虹吸管，真空泵停，虹吸作用破坏，此时水电磁阀和氯电磁阀自动开启，加氯机开始工作。当加氯到预定时间时，时间继电器自动指示，先后关闭氯、水电磁阀。如此往复工作，可以实现按污水流量成比例加氯。每次加氯量可以由加氯机调节，也可以通过时间继电器改变电磁阀的开启时间来调节。加氯量是否适当，可由处理效果和余氯量指标评定。

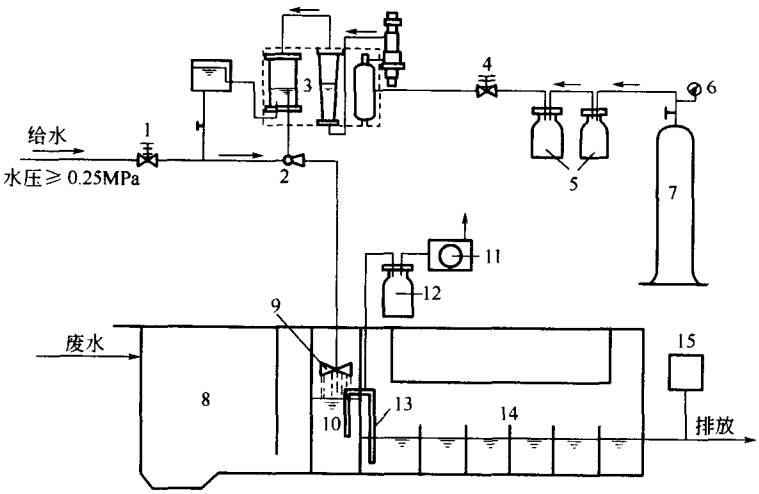


图 3-11　氯氧化系统

1—水电磁阀；2—水射器；3—加氯机；4—氯电磁阀；5—缓冲瓶；6—压力表；7—氯瓶；8—沉淀池；9—投氯花管；10—投氯池；11—真空泵；12—隔水瓶；13—虹吸管；14—接触池；15—余氯测试仪

当采用氯氧化法处理含氰废水时，可以同时采用间歇式处理或连续式处理两种形式。

当含氰废水量较小，浓度变化较大，要求处理程度较高时，一般采用间歇式处理法。这种方法多数设两个反应池，交替进行间歇处理。

当水量较大，含氰浓度变化较小时，采用连续处理法，其流程如图 3-12 所示。调节池用以调节水量和浓度，流程中沉淀池和干化场的设置与否根据反应生成污泥量的多少而定。

当采用漂白粉或液氯加石灰时，应设置沉淀池和污泥干化场。如果用液氯和氢氧化钠可不设沉淀池。

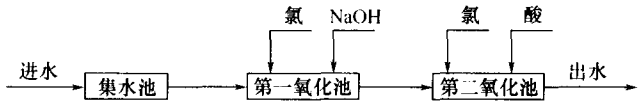


图 3-12　含氰电镀废水碱性氯化法处理流程

3.2.3.2　空气氧化法设备和设施

当采用空气氧化法处理含硫废水时，空气氧化脱硫设备多采用脱硫塔。脱硫的工艺流程如图 3-13 所示。除油和除渣后的废水、空气及蒸汽经射流混合器混合后，送至空气氧化脱硫塔，混入蒸汽的目的是为了提高温度（80～90℃），加快反应速度。氧化脱硫塔塔径一般不大于 2.5m，脱硫塔用拱板分为数段，拱板上安装喷嘴。当废水和空气以较高的速度冲出喷嘴时，空气被雾化为细小的气泡，以增大气液两相的接触面积，有利于空气中的氧向水中扩散，使氧化速度加快，在气液并流上升的过程中，气泡的上升速度较快，并不断产生破裂与合并，当气泡上升到段顶板时，就会产生气液分离现象。喷嘴底部缝隙的作用是使气体能够再度均匀地分布在废水中，然后经过喷嘴进一步混合，这样就消除了气阻现象，使塔内压力稳定。氧化速度随反应温度升高而显著上升，当废水中含硫量较低，不高于 300mg/L 时，温度可适当降低，但不能低于 70℃。氧化过程中气水比应大于 15，增加气水比例则气液的接触面加大，有利于空气中氧向水中扩散。随着气水比的提高，氧化速度相应增快。反应时间不宜少于 1h，一般采用 1.5～2.5h，随着反应时间的增加，废水中有害硫化物相应降低，提高操作压力，可以增加氧在水中的溶解量，有利于氧化反应的进行，但不显著，因此塔顶压力采用常压或 0.01～0.05MPa 的低压。

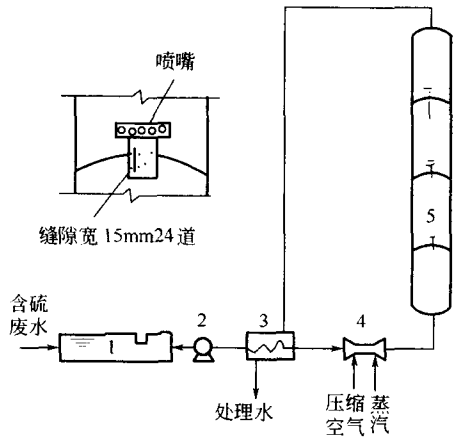


图 3-13　空气氧化法处理含硫废水
1—隔油池；2—泵；3—换热器；
4—射流混合器；5—空气氧化塔

空气氧化采用的设备是空气氧化塔，其直径不大于 2.5m，塔体为 4～5 段、每段高不小于 3m，塔内总压降 0.2～0.25MPa，喷嘴气流速度大于 13m/s，喷嘴水流速度大于 1.5m/s。

3.2.3.3　湿式氧化工艺和设备

图 3-14 为基本的湿式氧化系统。

废水和空气分别由高压泵和压缩机打入热交换器，与已氧化液体换热，使温度上升到接近反应温度。进入反应器后，废水中有机物与空气中氧气反应，反应热使温度升高，并维持在较高的温度下反应。反应后，液相和气相经分离器分离，液相进热交换器预热进料，废气排放。在反应器中维持液相是该工艺的特征，因此需要控制合适的操作压力。在装置初开车或需要附加热量的情况下，直接用蒸气或燃油作热源。从基本流程出发，可得多种改进流程，以回收反应尾气的热能和压力能。用于处理高浓度废液（浓度≥10%），并回收能量的湿式氧化流程如图 3-15 所示。图 3-15 与图 3-14 不同在于对反应用气的能量进行二次回收。

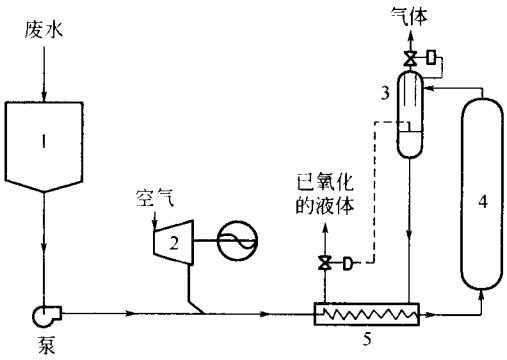


图 3-14　湿式氧化法基本流程

1—贮存罐；2—空压机；3—分离器；4—反应区；5—热交换器

首先由废热锅炉回收尾气的热能产生蒸气或经热交换器预热锅炉进水，尾气冷凝水由第二分离器分离后送回反应器以维持反应器中液相平衡，以防止浓废液氧化时释放的大量反应热将水分蒸干。第二分离器后的尾气送入透平机产生机械能和电能。该系统对能量实行逐级利用，减少了有效能损失。

湿式氧化系统的主体设备是反应器，除了要求其耐压、防腐、保温和安全可靠以外，同时要求器内气液接触充分，并有较高的反应速度，通常采用不锈钢鼓泡塔。反应器的尺寸及材质要取决于废水性质、流量、反应温度、压力及时间。

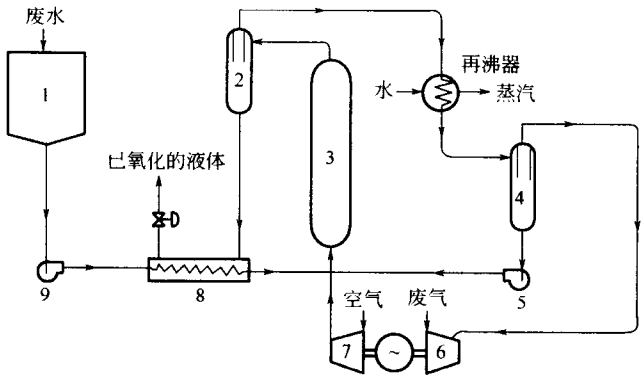


图 3-15　湿式氧化法处理浓废液流程

1—贮存罐；2，4—分离器；3—反应区；5—循环泵；6—透平机；7—空压机；8—热交换器；9—高压泵

3.2.3.4　臭氧氧化法设备和设施

臭氧处理工艺流程有两种：①以空气或富氧空气为原料气的开路系统；②以纯氧或富氧空气为原料的闭路系统。

开路系统的特点是将用过的废气放掉。闭路系统与开路系统相反，处理过的废气回到臭氧制取设备，这样可提高原料的含氧率，降低成本。但在废气循环过程中，氮含量越来越高，可用压力转换氮分离器来降低含氮量。在分离器内装分子筛，高压时吸附氮气，低压时放氮气。分离器设两个，一个吸附，另一个再生，交替使用。

(1) 臭氧发生器　工业上利用无声放电法制备臭氧的臭氧发生器，按其电极构造可分为板式和管式两大类。管式的又有单管、多管、立管式和卧管式等，板式的有奥托板式和劳泽板式两种。臭氧发生过程中，电能大部分转化为热能，所以必须冷却电极。通常采用水冷和空气冷却两种方式，管式发生器常用水冷，劳泽板式发生器常用空气冷却。

卧管式臭氧发生器的构造如图 3-16 所示。

在金属圆筒 1 内的两端各焊有一块孔板 2，每孔焊上一根不锈钢管 3，不锈钢管内安装内涂石墨的玻璃管 4，并用定位环 5 使玻璃管外壁与不锈钢管内壁保持一定的放电间隙 6。

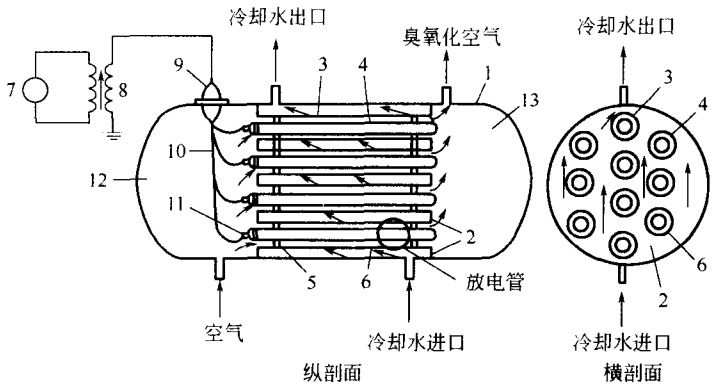


图 3-16　卧式臭氧发生器构造

1—金属圆筒；2—孔板；3—不锈钢管；4—玻璃管；5—定位环；6—放电间隙；
7—交流电源；8—变压器；9—绝缘瓷瓶；10—导线；11—接线柱；
12—进气分配室；13—臭氧化空气收集室

整个金属圆筒内形成两个通道：两块孔板和不锈钢外壁之间为冷却水通道；两块孔板与圆筒端盖的交间，一作为进气分配室 12，另一作臭氧化空气收集室 13，并通放电间隙。交流电源 7 经变压器 8 升压后，高压端通过绝缘瓷瓶 9，导线 10，接线柱 11 及熔丝等电器元件接到玻璃管壁内的石墨层上，低压端，通过金属圆筒外壳、孔板和不锈钢管连接。当石墨层和不锈钢管间加上高压电流时，从进气分配室进入放电间隙的空气在高速电子流轰击下形成臭氧化空气，经臭氧化空气收集室送出。同时冷却水带走放电过程中产生的热量。

影响臭氧发生的影响因素为以下几种。

① 据研究，臭氧的产量与电压的二次方成正比，增加电压可提高臭氧的产量，但电压过高，耗电量大，介电体容易被击穿，元件的绝缘性要求也高，一般采用 10～15kV 左右电压。提高交流电的频率，可增加放电次数，从而可提高臭氧的产量，但需增加调频设备，国内仍采用 50～60Hz 的电源。

② 放电间隙越小，越容易放电，产生无声放电所需的电压越小，耗电量越小，但间隙过小，介电体或电极表面要求越高，管式（水冷）一般采用 2～3.5mm。

③ 理想的介电体应具有良好的绝缘和导热性能。玻璃、云母和塑料具有良好的绝缘性能，为了取得良好的散热性能，应尽可能减少介电体的厚度。据研究，玻璃管的厚度增加 1mm，臭氧产量将减少一半左右。但过薄易被高压电击穿，生产上管式臭氧发生器硼硅玻璃管厚度常采用 2.1～3mm。

④ 原料气体的含氧量高，制备臭氧所需的动力则少，用空气和用氧气制备同样数量的臭氧所消耗的动力相比，前者要高出后者一倍左右。原料选用空气或氧气，需作经济比较决定。

（2）空气的净化　原料气中的水分和尘粒对过程不利，当以空气为原料时，在进入臭氧发生器之前必须进行净化，除去空气中的杂质和水分。图 3-17 为空气净化流程及设备的示意。为了防止润滑油污染空气，堵塞干燥剂，宜采用无油润滑的空压机。从空压机出来的空气，经 $CaCl_2$ 盐水冷冻液预冷，使空气温度降至 5～10℃，减少含湿量，然后经旋风分离器除去大颗粒杂质及一部分水分，再经瓷环过滤器去除细小杂质和水分，然后经硅胶干燥器及分子筛干燥器，进一步去除水分，达到一定的干燥度。由于硅胶和分子筛会产生一定的粉

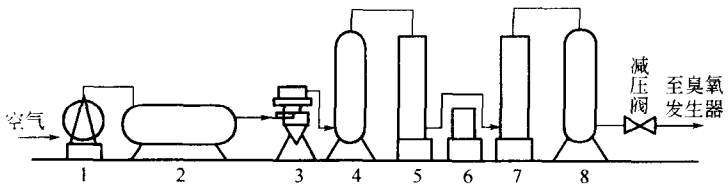


图 3-17　空气净化流程及设备示意

1—无油润滑空压机；2—空气冷凝器；3—旋风分离器；4—瓷环过滤器；5—硅胶干燥器；6—加热器；7—分子筛干燥器；8—脱脂棉过滤器

尘，空气经过干燥后，需再次进行过滤。空气过滤器的填料，除瓷环和脱脂棉外，也可以采用纱布、毛毡、活性炭和泡沫塑料等。干燥剂还可用活性氧化铝等。

干燥剂吸湿饱和后，必须活化再生，将吸附的水分解吸，如图 3-17 所示，在硅胶和分子筛干燥器旁设有电炉加热器，这是以往常用的电加热活化再生法。再生时，把从过滤器出来的已经除尘的空气通过电炉加热，经加热后送入待再生的干燥器内，在器内热空气将吸附在干燥剂上的水分解吸带出器外放掉。再生完毕后，再用已经净化和干燥的冷空气冷却。硅胶干燥器一般运行 120h 需再生一次，每次需 6h，进气温度为 150℃，出气温度为 130℃左右。分子筛干燥器一般 160h 再生一次，每次需 6h，进气温度 400℃，出气温度 350℃。此法设备复杂、操作麻烦、能耗大、干燥剂受热易老化，但再生效果好，适用于大型的水处理站。对小型水处理站，干燥剂的再生可采用吸附再生法。这种方法是使湿空气中的水分在一定压力下被干燥剂吸附，吸附饱和后减压（常压或负压），使干燥剂解吸再生。解吸过程所需的热量，由吸附剂本身保持的吸附热和再生冲洗气解吸下来的水分散发出来的热量供给，不需外加热量，所以又称无热再生法。无热再生法一般多用于一级干燥，设备布置成双塔式，其工艺流程如图 3-18 所示，两个干燥塔交替工作和再生。当 A 塔工作时，经该塔干燥后 70％的空气经止回阀送到后道过滤器进行过滤，另外 30％的干燥空气经孔板或阀门 C 减压后送到 B 塔，用于再生 B 塔的干燥剂，最后由塔底排出。A 塔吸附饱和后，将四通阀旋转 90°，B 塔开始工作，A 塔进行再生。四通阀可采用电磁阀自动控制。此法的优点是，设备和管道布置简单，操作管理方便，容易实现自动化，干燥剂在常温下工作不易受热老化。缺点是，由于干燥剂承受的压力经常改变，容易破损，使干燥空气中的粉尘增多；再生后吸附容量小，吸附周期短，一般为 5～10min，因此再生空气用量大；另外四通阀动作频繁，易损坏。

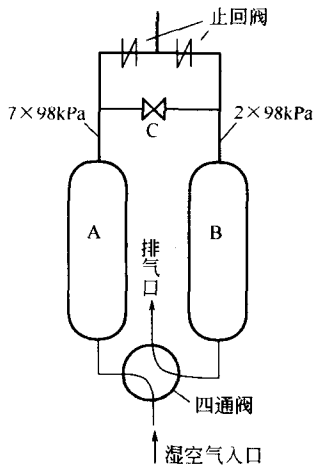


图 3-18　无热再生法工艺流程

（3）臭氧接触方式　设计时，应根据臭氧分子在水中的扩散速度和与污染物的反应速度来选择接触反应设备的型式。臭氧加入水中后，水为吸收剂，臭氧为吸收质，在气液两相间进行传质，同时臭氧与水中的杂质进行氧化反应，因此属于化学吸收，它不仅和相间的传质速率有关，还和化学反应速度有关。臭氧与水中杂质的化学反应有快有慢。水中的杂质，如酚、氰、亲水性染料、细菌、铁、锰、硫化氢、亚硝酸盐等与臭氧的化学反应很快，这时吸收速率受传质速率控制；水中杂质，如 COD、BOD、饱和脂肪族化合物、合成表面活性剂（ABS）、氨氮等与臭氧的反应很慢，则其吸收速率受化学反应速率控制，因此，应根据臭氧

处理的对象，选用不同的接触反应设备。

臭氧处理系统中最主要的设备是混合反应器。其作用为：促进气水扩散混合；使气水充分接触，加快反应。

① 气泡式臭氧接触反应器　是一种用于受化学反应控制的气-液接触反应设备，是我国目前水处理中应用最多的一种。实践表明，气泡越小，气-液的接触面积越大，但对液体的搅动越小。因此，应通过试验确定最佳的气泡尺寸。

根据在气泡式反应器内安装的产生气泡装置的不同，气泡式反应器可分为多孔扩散式、机械表面曝气式及塔板式3种。

a. 多孔扩散式反应器　臭氧化空气通道设在反应器底部的多孔扩散装置分散成微小气泡后进入水中。多孔扩散装置有穿孔管、穿孔板和微孔滤板等。根据气和水的流动方向不同又可分为同向流和异向流两种。

同向流反应器如图3-19所示，是最早应用的一种反应器。其缺点是底部臭氧浓度大，原水杂质的浓度也大，大部分臭氧被易于氧化的杂质消耗掉，而上部臭氧浓度小，此处的杂质较难氧化，低浓度的臭氧往往对它无能为力。因此，臭氧利用率较低，一般为75%。当臭氧用于消毒时，宜采用同向流反应器，这样可使大量臭氧早与细菌接触，以免大部分臭氧氧化其他杂质而影响消毒效果。

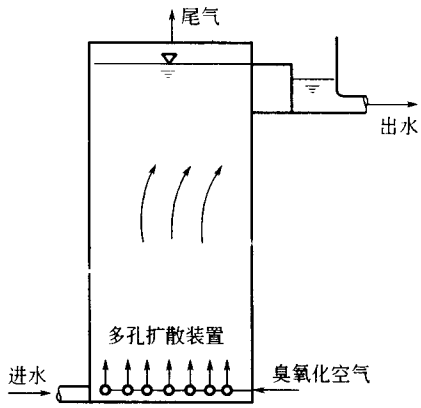


图3-19　同向流反应器

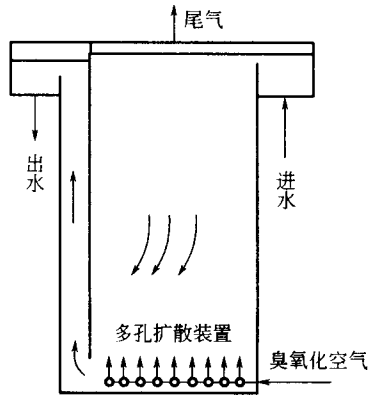


图3-20　异向流反应器

图3-20为异向流反应器，使低浓度的臭氧与杂质浓度大的水相接触，臭氧的利用率可达80%。目前我国多采用这种反应器。

上述两种反应器，均可设多隔串联，以提高臭氧的利用率。

图3-21为承压式异向流臭氧接触器。反应器增设了降流和升流管，反应器底部压力增大，可提高臭氧在水中的溶解度，从而提高臭氧的利用率。反应器第一隔设布气管，第二隔不设布气管，利用从第一隔出水中的臭氧进行反应。和水充分接触后的剩余溶解臭氧聚集在两隔互相连通空间的水面上，达到一定压力后引到降流管中，对原水进行预处理，进一步提高臭氧的利用率。降流管的有效水深为10～12m，流速应小于159mm/s。各隔有效水深为2m，流速为13mm/s，接触时间为2.5min，臭氧利用率可达90%以上。

b. 表面曝气式反应器　在反应器内安装曝气叶轮，如图3-22所示。臭氧化空气沿液面流动，高速旋转的叶轮，在其周围形成水跃，使水剧烈搅动，卷入臭氧化空气，气液界面不断更新，使臭氧溶于水中。这种反应器适用于臭氧投量低的场合，缺点为能耗大。

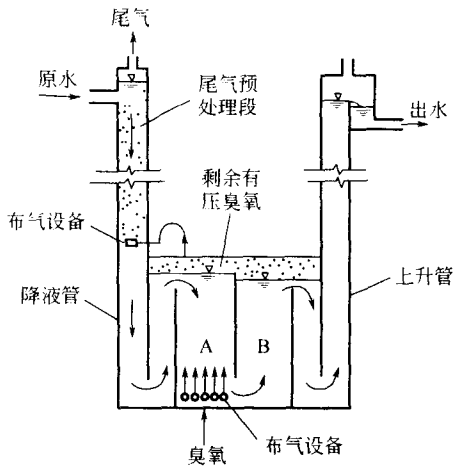


图 3-21　承压式异向流臭氧接触器

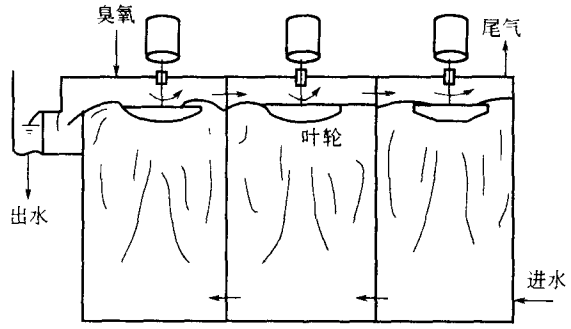


图 3-22　表面曝气式反应器

c. 塔板式反应器　塔板式反应器有筛板塔和泡罩塔。塔内设多层塔板，每层塔板上设溢流堰和降液管，水在塔板上翻过溢流堰，经降液管流到下层塔板。在塔板上开许多筛孔的称筛板塔。上升的气流通过筛孔，被分散成细小的股流，在板上的水层中形成的气泡与水接触后逸出液面，然后再与上层液体接触。板上的溢流堰使板上的水层维持一定深度，将降液管出口淹没在液层中形成水封，防止气流沿降液管上升。运行时应维持一定的气流压力，以阻止废水经筛板下漏。泡罩塔内装有多层水平板。板上有若干个供气通过的升气管，其上各覆盖底缘有齿缝和小槽的泡罩。工作时，气流经升气管进入泡罩，然后通过泡罩上的缝或孔，分散成细小的气泡进入液层。运行时应控制气流压力，使泡罩形成水封，防止气流从泡罩下沿逸出。泡罩塔不易发生液漏现象，气液负荷变化大时，也能保持稳定的吸收效率，但构造复杂、造价高。

② 水膜式臭氧接触反应器　填料塔是一种常用的水膜式反应器。塔内装拉西环或鞍状填料。废水经配水装置分布到填料上，形成水膜沿填料表面向下流动，上升气流从填料间通过与废水逆向接触。这种反应器主要用于受传质控制的反应。填料塔不论处理规模大小以及反应快慢都能适应，但废水悬浮物高时易堵塞。

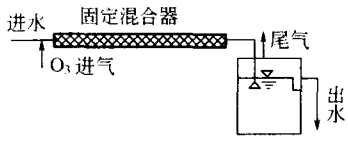
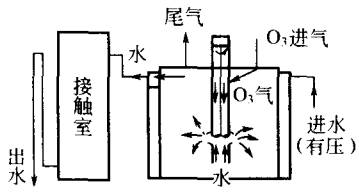
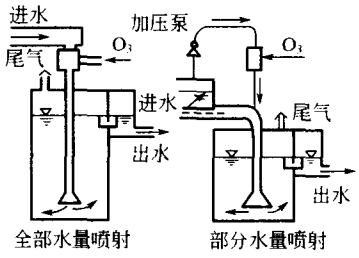
③ 水滴式臭氧接触反应器　喷雾塔是水滴式反应器的一种。废水由喷雾头分散成细小水珠，水珠在下落过程中，同上升的臭氧化空气接触，在塔底聚集流出，尾气从塔顶排出。这种设备简单、造价低，但对臭氧的吸收能力也低，另外喷头易堵塞，预处理要求高，适用于受传质速率控制的反应。

设计时应根据不同的水质及处理目标所决定的反应类型来选择适宜的混合装置。当反应速度较慢，完全反应所需的时间较长（反应控制过程）时，混合器的型式相对不重要，这时应主要选择臭氧利用率较高的投配混合装置。当反应完成速度很快，臭氧能否更快地溶解扩散到水中成为制约的因素（传质控制过程）时，则应着重考虑选用扩散速度较快的混合装置，例如固定混合器和涡流注入器等。目前，使用最多的还是微孔扩散气泡反应器。在这种反应器中，废水一般由上向下流动，臭氧则由塔底的微孔扩散板喷出，在塔内气、水成逆向流接触，这样既有利于反应进行彻底，又有利于提高臭氧的利用率。微孔材料以前曾较多使用烧结微孔塑料板（管），但近年来多为粉末冶金制成的微孔钛板所代替。当处理水量较大

时，为了节省投资和占地，可以参考上述反应塔的原理用钢筋混凝土建造反应池，这在合成洗涤剂废水处理中已有成功的使用实例。

另外几种臭氧接触方式见表 3-10。

表 3-10　部分臭氧接触方式

类　型	图示(见附图)	运行方式	传质能力	优　缺　点	适用反应方式
固定混合器		气水强制混合，可顺流或逆流连续进行，水量大，可部分投加	传质能力极强	优点：1. 设备体积小；2. 接触时间短；3. 处理效果稳定；4. 易操作，管理方便；5. 无噪声，无泄漏；6. 用料省，价格低 缺点：1. 流量不能显著变化；2. 耗能	传质速度控制的水处理过程
涡轮注入器		气水强制混合，多用于部分投加，淹没深度＜2m	传质能力强	优点：1. 水头损失小，臭氧向水中转移压力大；2. 混合效果好；3. 接触时间短；4. 体积较小 缺点：1. 流量不能显著变化；2. 耗能较多；3. 有噪声	
喷射器		气水强制或抽吸通过孔道，可部分投加或全部投加	传质能力较强及界面面积较高	优点：1. 混合好；2. 接触时间短；3. 设备小 缺点：1. 流量不能显著变化；2. 耗能较多	传质速度控制的各种水处理过程

臭氧具有强腐蚀性，因此设备管路及反应池中与臭氧接触的部分均应采用耐腐蚀材料或做防腐处理。

3.2.3.5　光氧化法工艺和设施

光氧化法的处理流程如图 3-23 所示。废水经过过滤器去除悬浮物后进入光氧化池。废水在反应池内停留时间随水质而异，一般为 0.5～2.0h。

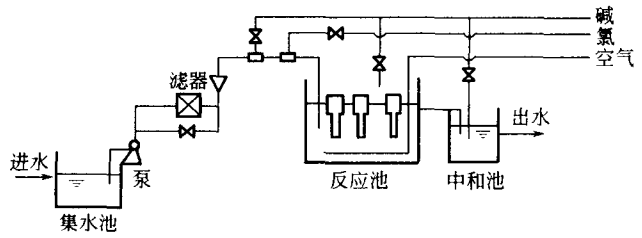


图 3-23　光氧化法工艺流程

3.2.3.6 金属还原法设备

铁屑过滤还原法除汞的处理装置如图 3-24 所示。池中填以铁屑，废水以一定的速度自下而上通过铁屑滤池，经一定的接触时间后从滤池流出。铁屑还原产生的铁汞渣可定期排放。铁汞渣可用焙烧炉加热回收金属汞。

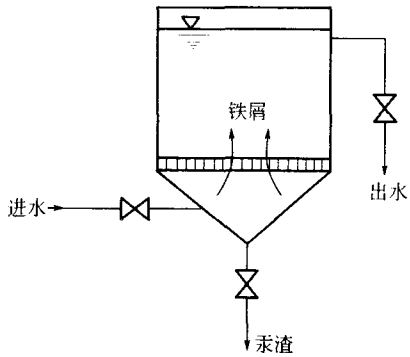


图 3-24 铁屑过滤池

3.2.3.7 硫酸亚铁-石灰法工艺和设备

采用硫酸亚铁-石灰法处理含铬废水，处理构筑物有间歇式和连续式两种。其工艺流程如图 3-25 所示。间歇式适用于含铬浓度变化大、水量小、排放要求严格的含铬废水。连续式适用于浓度变化小、水量较大的含铬废水。反应池一般为矩形，当采用连续式处理时，反应池分为酸性反应和碱性反应两部分，反应池中应设搅拌设备。

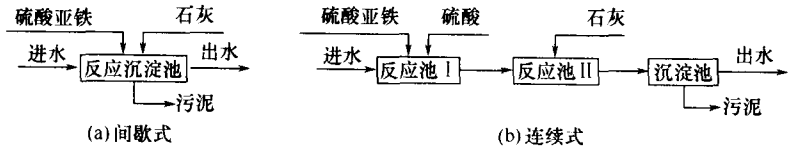


图 3-25 硫酸亚铁-石灰法处理含铬废水流程示意

3.2.4 工程应用

(1) 二氧化氯在印染废水处理中的应用 印染废水色泽深，成分复杂，含有染料、浆料、助剂、纤维、果胶、蜡质、无机盐等多种物质，江苏某染织实业公司利用混凝沉淀-二氧化氯氧化法处理印染废水，其工艺流程如图 3-26 所示。

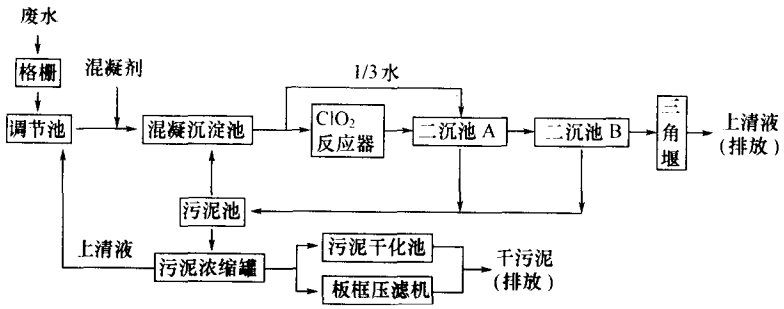


图 3-26 混凝沉淀-二氧化氯氧化法处理印染废水工艺流程

来自车间的各种废水经格栅除去较大的悬浮物后进入调节池，经泵房进入混凝池，同时加入碱式氯化铝液体（pH 值为 3～4），投加量为 1～1.5L/m^3，调 pH 值为 8～9，流速控制在 0.3mm/s，停留 4h 后上清液进入二氧化氯反应器，在反应器中二氧化氯投加量为 50～60g/m^3，反应 3～4min 后出水进入二沉池 A 和二沉池 B，与直接从混凝沉淀池来的 1/3 水混合、反应、沉淀，停留 3～4h 后上清液外排。混凝沉淀池、二沉池 A、二沉池 B 的污泥经污泥池进入浓缩罐，其上清液排入调节池，污泥送干化池和板框压滤机干化后排放。

由表3-11可见，经混凝沉淀——二氧化氯氧化法处理后水质、pH值、色度、BOD_5、

表 3-11　混凝沉淀——二氧化氯氧化法废水处理装置运行数据

监测项目	pH 值	色度	COD 浓度/(mg/L)	BOD_5 浓度/(mg/L)	S^{2-} 浓度/(mg/L)	ClO_2 浓度/(mg/L)
废水	11.0～14.0	1000	724	183	55.8	
混凝沉淀池出水	8.0	500	440	152	30.6	
ClO_2 反应池出水	4.0	20	104	4	0.63	17.5
二沉池出水	7.0	50	127	6	0.96	2.14
去除率/%		95	82.5	96.6	98.3	

S^{2-} 均能达到排放标准，但 COD_{Cr}略超 GB 8287—92 排放标准。另外，出水中二氧化氯含量略超标，但在排入市政统排工程与其他废水混合后会进一步消耗，因而不会构成危害。

（2）臭氧氧化法在废水处理中的应用

① 印染废水处理　某印染厂废水处理工艺流程如图 3-27 所示。

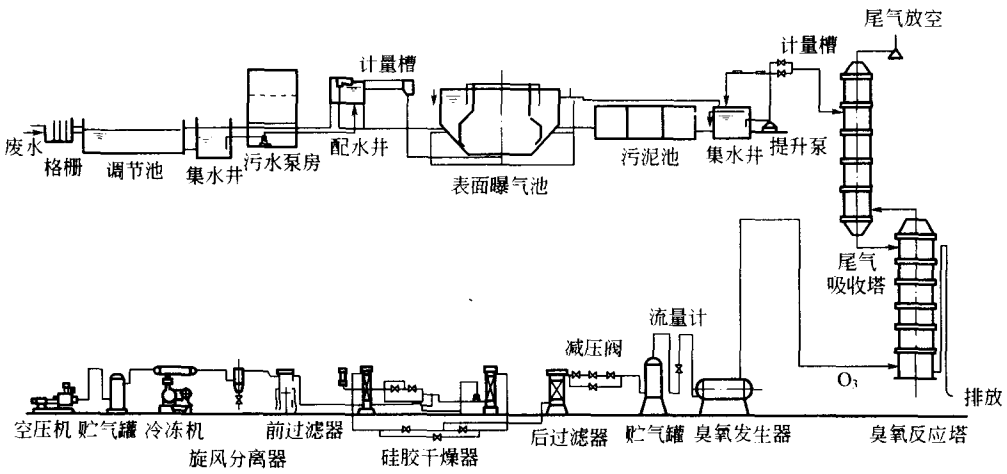


图 3-27　某印染厂废水处理工艺流程

该厂使用的染料主要是活性、分散、还原、可溶性还原染料和涂料。其中，活性染料占 40%，分散染料占 15%。废水主要来源于退浆、煮炼、染色、印花和整理工段。废水经生物处理后进行臭氧氧化法脱色处理。脱色处理水量为 $600m^3/d$。

臭氧发生器选二台，臭氧总产量 2kg/h，电压 15kV，变压器容量 50kW。反应塔两座，填聚丙烯波纹板，填料层高 5m，底部进气，顶部进水，水力停留时间 20min，臭气投加量 $50g/m^3$ 水，塔径 ϕ1.5m，高 6.2m，采用硬聚氯乙烯板制成。尾气吸收塔两座，ϕ1.0m，高 6.8m，硬聚氯乙烯板制，内装聚丙烯波纹板填料，层高 4m，活性炭层高 1m。进水 pH 值为 6.9，COD201.5mg/L，色度 66.2（倍）、悬浮物 157.9mg/L，经臭氧氧化处理后 COD、色度、悬浮物的去除率分别为 13.6%、80.9% 和 33.9%。印染废水的色度，特别是水活性染料，用一般方法难于脱色，采用臭氧氧化法可得到较高的脱色率，设备虽复杂，但废水处理后没有二次有害物质产生。

② 炼油废水处理　我国已把臭氧处理用于炼油废水深度处理中，并取得了良好的效果。某炼油厂采用的废水深度处理流程如图 3-28 所示。采用 QD 型管式臭氧发生器，外形尺寸为 ϕ900mm×2300mm，每台发生器装有放电管 91 根，每台可生产臭氧 350g/h，臭氧化气的臭氧含量为 1%，产生 1kg 臭氧，耗电 14～15kW·h。该厂共设有直径 1.8m，高 10m 的

臭氧接触塔四座，每塔有效容积 $15m^3$。

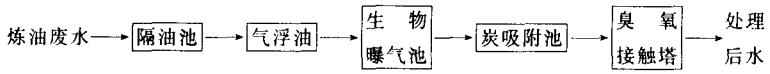


图 3-28　某炼油厂废水深度处理流程

上述炼油厂采用的臭氧接触塔，塔内用硬聚氯乙烯衬里防腐，塔下部采用微孔钛板布气，废水进入塔顶部向下喷淋，臭氧从塔下部送入与废水逆流接触，臭氧与废水在塔内接触时间为 10min。当臭氧接触塔进水含酚 0.1～0.3mg/L、油 5～10mg/L、投加臭氧量为 25～30mg/L 时，废水经深度处理后的水质可达到地面水水质标准，满足了该厂使处理后水重复利用的要求。

（3）光氧化法在废水处理中的应用　某印染厂的废水来自印花、漂炼、染色等生产车间，该厂排出印染废水 $8000m^3/d$，废水经过染料回收后，其中主要污染指标为：pH = 10，$BOD_5$250mg/L，COD_{Cr}500mg/L，色度 200 倍。染色污水经过染料回收车间回收染料后，与漂炼污水、印花污水混合，经格栅进入表面曝气池，出水进入平流式沉淀池，该池分为两格，其中一格前部装有斜板。沉淀池出水加入液氯后进入紫外光氧化池，利用紫外线光和氯氧化剂，同时产生强烈氧化作用，以氧化废水中的有机污染物和无机污染物，光氧化池出水即外排废水经生化及光氧化后，出水的色度平均值为 30 倍，COD_{Cr}平均为 75mg/L，BOD_5 为 17.5～45mg/L；上述污染指标的平均去除率分别为 85%，85% 和 82%～93%，出水 pH 值为 7～9，达到国家排放标准。

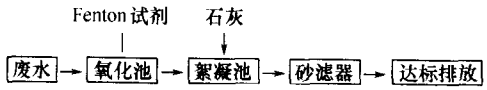


图 3-29　淀粉厂废水处理流程

（4）过氧化氢氧化法在废水处理中的应用　某淀粉厂平均每天外排废水 50t，废水中 COD 含量为 2100mg/L，pH 值为 5.5，悬浮物为 530mg/L，工业化流程如图 3-29 所示。

由表 3-12 可知，用 Fenton 试剂处理该废水是可行的，处理每吨废水需 0.2L、30% 的 H_2O_2、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 2kg，加上能耗及设备折旧、工人工资等，综合成本不超过 1.2 元，每年以 300 生产日计，共需费用 1.8 万元。同时废水达标排放，也使企业减少了约 2 万元排污费。

表 3-12　废水处理实际效果

监测指标	处理前废水	处理后废水	标　准	去除率/%
COD/(mg/L)	2100	94	150	95.5
SS/(mg/L)	530	72	100	86.4
pH 值	5.5	8	6～9	

（5）焚烧法处理含酚废水　某厂在生产铸造黏结剂时排放高浓度有机废水，废水中 COD_{Cr}浓度为 178500mg/L，BOD_5 浓度为 78000mg/L，其中苯酚含量约为 6%（质量分数比），折算 COD_{Cr} 浓度约为 130000mg/L。该厂采用焚烧方法进行处理，其工艺流程如图 3-30 所示。

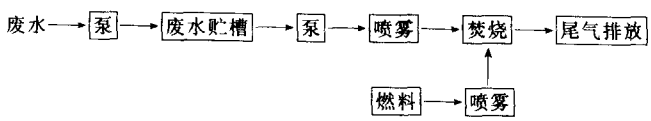


图 3-30　焚烧法处理含酚废水工艺流程

该厂采用卧式焚烧炉，柴油为燃料，焚烧温度 800～1000℃。结果表明：焚烧尾气中 NO、苯酚、甲醛等排放浓度均低于国家排放标准，并且可以产生热水，处理费用大约为每吨 200 元。

（6）还原法在废水处理中的应用　图 3-31 是某电化厂用还原-吸附法处理含汞废水的工艺流程。

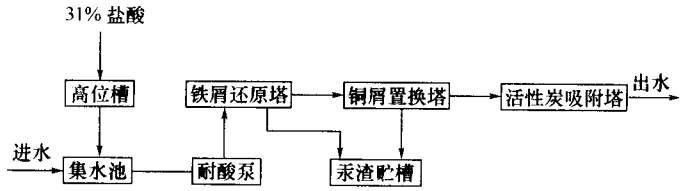


图 3-31　还原吸附法处理含汞废水流程

含汞废水进入集水池，用泵抽取上层清液，由计量装置加入盐酸调节 pH 值至 3～6 后先进入铁屑还原塔，然后再进入铜屑置换塔处理，最后经活性炭吸附塔处理后排入下水道。还原塔和置换塔底部汞沉渣定期排入汞渣贮槽，送至汞渣处理工序处理。含汞废水经还原处理后出水的汞浓度接近排放标准，再经吸附处理，排水中汞浓度可降至 0.05mg/L 以下，去除率达 99.5%。

3.3　化学沉淀

3.3.1　功能

向水中投加某些化学药剂，使之与水中某些溶解性物质发生化学反应，生成难溶化合物，然后通过沉淀或气浮除去水中污染物。这种方法经常用于处理含汞、铅、铜、锌、六价铬、硫、氰、氟、砷等有毒化合物的废水及废水除磷。

3.3.2　原理

物质在水中的溶解能力可用溶解度表示。溶解度的大小主要取决于物质和溶剂的本性，也与温度、盐效应、晶体结构和大小等有关。习惯上把溶解度大于 1g/100gH_2O 的物质列为可溶物，小于 0.1g/100gH_2O 的，列为难溶物，介于两者之间的，列于微溶物。利用化学沉淀法处理水所形成的化合物都是难溶物。

在一定温度下，难溶化合物的饱和溶液中，各离子浓度的乘积称为溶度积，它是一个化学平衡常数，以 K_{sp}表示。难溶物的溶解平衡可用下列通式表达

$$AmBn\ (固) \underset{结晶}{\overset{溶解}{\rightleftharpoons}} mA^{n+} + nB^{m-}$$

$$K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \tag{3-5}$$

若$[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n < K_{sp}$，溶液不饱和，难溶物将继续溶解；$[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n = K_{sp}$，溶液达饱和，但无沉淀产生；$[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n > K_{sp}$，将产生沉淀，当沉淀完后，溶液中所余的离子浓度仍保持$[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n = K_{sp}$关系。因此，根据溶度积，可以初步判断水中离子是否能用化学沉淀法来分离以及分离的程度。

若欲降低水中某种有害离子 A，①可向水中投加沉淀剂离子 C，以形成溶度积很小的化合物 AC，而从水中分离出来；②利用同离子效应向水中投加同离子 B，使 A 与 B 的离子积大于其溶度积，此时式（3-5）表达的平衡向左移动。

若溶液中有数种离子共存，加入沉淀剂时，必定是离子积先达到溶度积的优先沉淀，这种现象称为分步沉淀。显然，各种离子分步沉淀的次序取决于溶度积和有关离子的浓度。

某种无机化合物的离子能否采用化学沉淀法与废水分离，主要取决于能否找到合适的沉淀剂。沉淀剂的选择可参考化学手册中的溶度积表。其中，金属硫化物、氢氧化物或碳酸盐的溶度积均很小，因此，可向水中投加硫化物（一般常用 Na_2S）、氢氧化物（一般常用石灰乳）或碳酸钠等药剂来产生化学沉淀，以降低水中金属离子的含量。

从式（3-5）可以看出，为了最大限度地使 $[A^{n+}]^m$ 值降低，也就是使 A^{n+} 离子更完全地被去除，可以考虑增大 $[B^{m-}]^n$ 值，也就是增大沉淀剂的用量，但是沉淀剂的用量也不宜加的过多，否则会导致相反的作用，一般不超过理论用量的 20%～50%。

根据使用沉淀剂的不同，化学沉淀法可分为碳酸盐法、氢氧化物法、硫化物法、钡盐法等。

（1）碳酸盐法　此法是通过向水中投加某种沉淀剂，使其与金属离子生成碳酸盐沉淀物。对于不同的处理对象，碳酸盐法有三种不同的应用方式：①投加可溶性碳酸盐（如碳酸钠），使水中金属离子生成难溶碳酸盐而沉淀析出，这种方式可除去水中重金属离子和非碳酸盐硬度；②投加难溶碳酸盐（如碳酸钙），利用沉淀转化原理，使水中重金属离子（Pb，Cd，Zn，Ni 等离子）生成溶解度更小的碳酸盐而析出沉淀；③投加石灰，使之与水中碳酸盐硬度，如 $Ca(HCO_3)_2$、$Mg(HCO_3)_2$，生成难溶的碳酸钙和氢氧化镁而沉淀析出。此方式可去除水中的碳酸盐硬度。

金属离子的碳酸盐的溶度积很小，对于高浓度的重金属废水，可以用投加碳酸钠的方法加以回收。

① 含锌废水　某些化工厂排出的废水中含锌离子，若不进行处理将污染环境，用碳酸钠与之反应，生成碳酸锌沉淀。沉淀用清水漂洗后，再经真空抽滤筒回收，可以回收或回用生产。反应式如下：

$$ZnSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow ZnCO_3 + Na_2SO_4$$

② 含铜废水　某些含铜工业废水也可以采用碳酸盐沉淀法回收，对于其沉淀下来的铜，一般还应进一步回收利用，反应式如下：

$$2Cu^{2+} + CO_3^{2-} + 2(OH)^- \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow$$

③ 含铅废水　对于某些含铅工业废水利用碳酸盐沉淀法处理，对于沉淀下来的废渣，应该送固体废物处理中心或在本单位进行无公害化处理，以保证不对环境造成二次污染。反应式如下：

$$Pd^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow PdCO_3\downarrow$$

（2）氢氧化物沉淀法　水中金属离子很容易生成各种氢氧化物，其中包括氢氧化物沉淀及各种羟基络合物，显然，它们的生成条件和存在状态与溶液 pH 值有直接关系。如果金属离子以 M^{n+} 表示，则其氢氧化物的溶解平衡为

$$\begin{gathered} M(OH)_n \rightleftharpoons M^{n+} + nOH^- \\ K_{sp} = [M^{n+}][OH^-]^n \\ [M^{n+}] = K_{sp}/[OH^-]^n \end{gathered} \tag{3-6}$$

这是与氢氧化物沉淀共存的饱和溶液中的金属离子浓度，也就是溶液在任一存在的最大金属离子浓度。

因为水的离子积为

$$K_W = [H^+][OH^-] = 1\times10^{-14}(25℃)$$

所以 $$[M^{n+}] = K_{sp}/(K_W/[H^+])^n$$

将上式取负对数可以得到

$$-\lg[M^{n+}] = -\lg K_{sp} + n\lg K_W + n\,pH = n\,pH + pK_{sp} - 14n \tag{3-7}$$

由式（3-7）可见：①金属离子浓度相同时，溶度积 K_{sp} 愈小，则开始析出氢氧化物沉淀的 pH 值愈低；②同一金属离子，浓度愈大，开始析出沉淀的 pH 值愈低。

根据各种金属氢氧化物的 K_{sp} 值，由式（3-7）可计算出某一 pH 值时溶液中金属离子的饱和浓度。以 pH 值为横坐标，以 $-\lg[M^{n+}]$ 为纵坐标，即可绘制纯溶液中金属离子的饱和浓度与 pH 值的关系图（图 3-32）。根据关系图可确定各金属离子沉淀的条件。以 Cd^{2+} 为例，若 $[Cd^{2+}]=0.1mol/L$，则由图可查出，使 $Cd(OH)_2$ 开始析出的 pH 值应为 7.7；若欲使溶液残余 $[Cd^{2+}]$ 降至 $10^{-5}mol/L$，则沉淀终了的 pH 值应为 9.7。

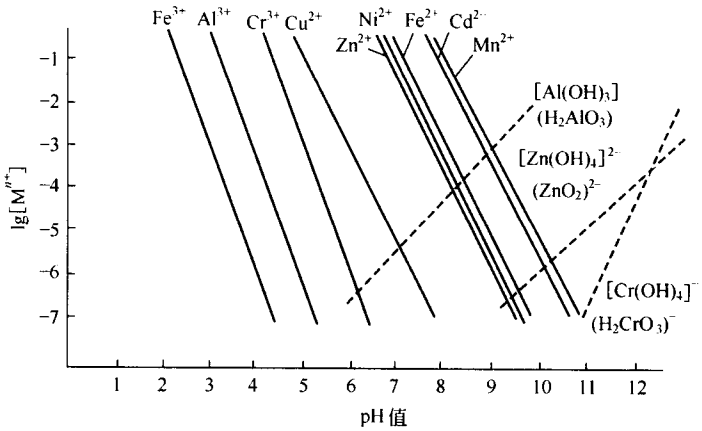


图 3-32　重金属离子溶解度与 pH 值的关系

许多金属离子和氢氧根离子不仅可以生成氢氧化物沉淀，而且还可以生成各种可溶性羟基配位化合物。在与金属氢氧化物呈平衡的饱和溶液中，不仅有游离的金属离子，而且有配位数不同的各种羟基配位化合物，它们都将参与沉淀-溶解平衡。显然，各种金属羟基配位化合物在溶液中存在的数量和比例都直接同溶液 pH 值有关。根据各种平衡关系可以进行综合计算。

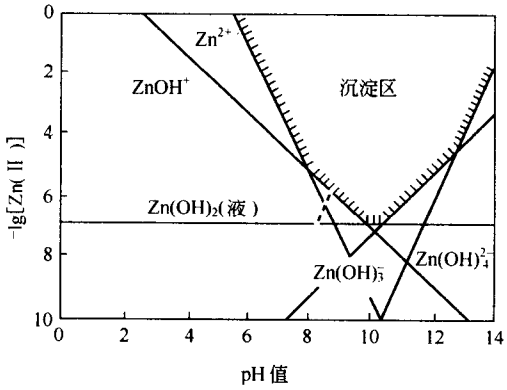


图 3-33　氢氧化锌溶解平衡区域示意

金属氢氧化物的生成条件和存在状态与溶液的 pH 值有直接关系。如 $-\lg[Zn(Ⅱ)]$ 与 pH 值关系如图 3-33 所示。图中阴影线所围的区域代表生成固体 $Zn(OH)_2$ 沉淀的区域。由图可见，当 pH＜10.2 时，$Zn(OH)_2$（固）的溶解度随 pH 值升高而降低；当 pH＞10.2 以后，$Zn(OH)_2$（固）的溶解度随 pH 值升高而增大。其他可生成两性氢氧化物的金属也具有类似的性质。如 Cr^{3+}、Al^{3+}、Fe^{3+}、Fe^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+} 等。

实际废水处理中，共存离子体系十分复杂，影响氢氧化物沉淀的因素很多，必须控制pH值使其保持在最优沉淀区域内。表3-13给出了某些金属氢氧化物沉淀析出的最佳pH值范围，对具体废水，由于干扰因素较多，理论计算可能和实际结果有出入，最好通过试验确定，但理论计算值仍有一定的参考价值。

表3-13是某些氢氧化物沉淀析出的最佳pH值范围。采用氢氧化物沉淀法处理废水中的金属离子时，调节pH值是操作的重要条件，pH值过高或过低都会使操作失败。

表3-13　某些金属氢氧化物沉淀析出的最佳pH值范围

金属离子	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}
沉淀的最佳pH值	6～12	5.5～8	8～9	>8	9～10	5～8	>9.5	9～9.5	>10.5	5～12	10～14
加碱溶解的pH值		>8.5	>9		>10.5			>9.5		>12.5	

综上所述，用氢氧化物法分离废水中的重金属时，废水的pH值是操作的一个重要条件。例如处理含锌废水时，投加石灰控制pH值在9～11范围内，使其生成氢氧化物沉淀。据资料介绍，当原水不含其他金属时，经此法处理后，出水中锌的浓度为2～2.5mg/L；当原水中含有铁、铜等金属时，出水中锌的浓度在1mg/L以下。

当废水中存在CN^-、NH_3、S^{2+}及Cl^-等配位体时，能与金属离子结合成可溶性配位化合物，增大金属氢氧化物的溶解度，对沉淀法不利，应通过预处理除去。

采用氢氧化物沉淀法去除金属离子时，沉淀剂为各种碱性物料，常用石灰、碳酸钠、氢氧化钠、石灰石、白云石、电石渣等。可根据金属离子的种类、废水性质、pH值、处理水量等因素来选用。石灰沉淀法的优点是经济、简便、药剂来源广，因而应用较多，但石灰品质不稳定，管道易结垢（$CaSO_4$、CaF_2）及被腐蚀，沉渣量大且多为胶体状态，含水率高达95%～98%，极难脱水。当处理水量小时，采用氢氧化钠可以减少沉渣量。用碳酸钠生成的碳酸盐比氢氧化物沉渣易脱水。

采用此法最经济的化学药剂是石灰，一般适用于不准备回收的低浓度废水处理。

（3）硫化物沉淀法　金属硫化物比氢氧化物的溶度积更小，所以在废水处理中也常用生成硫化物的方法，从水中除去金属离子，此法通常可使金属离子得到更彻底的去除。通常采用的沉淀剂有H_2S、Na_2S、NaHS、$(NH_4)_2S$、MnS、FeS等。

金属硫化物的溶解平衡式为

$$MS \rightleftharpoons [M^{2+}] + [S^{2-}]$$

$$[M^{2+}] = K_{sp}/[S^{2-}] \tag{3-8}$$

各种金属硫化物的溶度积K_{sp}见表3-14。

表3-14　金属硫化物的溶度积

离　子	电离反应	pK_{sp}	离　子	电离反应	pK_{sp}
Mn^{2+}	$MnS=Mn^{2+}+S^{2-}$	16	Cd^{2+}	$CdS=Cd^{2+}+S^{2-}$	28
Fe^{2+}	$FeS=Fe^{2+}+S^{2-}$	18.8	Cu^{2+}	$CuS=Cu^{2+}+S^{2-}$	36.3
Ni^{2+}	$NiS=Ni^{2+}+S^{2-}$	21	Hg^{2+}	$HgS=Hg^{2+}+S^{2-}$	52.6
Zn^{2+}	$ZnS=Zn^{2+}+S^{2-}$	24	Hg^{+}	$Hg_2S=2Hg^{+}+S^{2-}$	45
Pb^{2+}	$PbS=Pb^{2+}+S^{2-}$	27.8	Ag^{+}	$Ag_2S=2Ag^{+}+S^{2-}$	49

以硫化氢为沉淀剂时，硫化氢分两步电离，其电离方程式如下

$$H_2S \rightleftharpoons H^- + HS^-$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \tag{3-9}$$

电离常数分别为：

$$K_1 = [H^+][HS^-]/[H_2S] = 9.1 \times 10^{-8}$$

$$K_2 = [H^+][S^{2-}]/[HS^-] = 1.2 \times 10^{-15}$$

由以上两式得

$$[H^+]^2[S^{2-}]/[H_2S] = 1.1 \times 10^{-22}$$

$$[S^{2-}] = 1.1 \times 10^{-22}[H_2S]/[H^+]^2$$

将上式代入溶解平衡式得

$$[M^{2+}] = K_{sp}[H^+]^2/1.1 \times 10^{-22}[H_2S]$$

在 0.1MPa、25℃ 的条件下，硫化氢在水中的饱和浓度为 0.1mol/L(pH≤6)，因此有

$$[M^{2+}] = K_{sp}[H^+]^2/1.1 \times 10^{-23}$$

$$[S^{2-}] = 1.1 \times 10^{-23}/[H^+]^2$$

由上式可以计算在一定 pH 值下溶液中金属离子的饱和浓度，如图 3-34 所示。

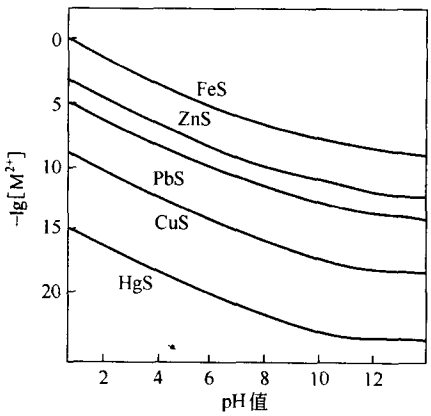


图 3-34　金属硫化物溶解度和 pH 值的关系

采用硫化物沉淀法处理重金属废水，去除率高，可分步沉淀，泥渣中金属品位高，便于回收利用，适用 pH 值范围大。但过量 S^{2-} 可使处理水 COD 增加；当 pH 值降低时，可产生有毒的 H_2S。有时金属硫化物的颗粒很小，分离困难，此时可投加适量絮凝剂（如聚丙烯酰胺）进行共沉。

虽然硫化物法可以更完全地去除金属离子，但它的处理费用较高，硫化物沉淀困难，常常需要加入絮凝剂以加强去除效果，因此应用的并不广泛，有时仅作为氢氧化物沉淀法的补充方法使用，而且在使用过程中还应注意硫化物的二次污染。

（4）钡盐沉淀法　这种方法主要用于处理含六价铬的废水，采用的沉淀剂有碳酸钡、氯化钡、硝酸钡、氢氧化钡等。以碳酸钡为例，它与废水中的铬酸根进行反应，生成难溶的铬酸钡沉淀：

$$BaCO_3\downarrow + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons BaCrO_4\downarrow + CO_3^{2-}$$

碳酸钡也是一种难溶盐，它的溶度积（$L_{BaCO_3} = 8.0 \times 10^{-9}$）比铬酸钡的溶度积（$L_{BaCrO_4} = 2.3 \times 10^{-10}$）要大。在碳酸钡的饱和溶液中，钡离子的浓度比铬酸钡饱和溶液中的钡离子的浓度约大 6 倍。就是说，对于 $BaCO_3$ 为饱和溶液的钡离子浓度对于 $BaCrO_4$ 已经成为过饱和了。因此，向含有 CrO_4^{2-} 离子的废水中投加 $BaCO_3$，Ba^{2+} 就会和 CrO_4^{2-} 生成 $BaCrO_4$ 沉淀，从而使 $[Ba^{2+}]$ 和 $[CrO_4^{2-}]$ 下降，$BaCO_3$ 溶液未被饱和，$BaCO_3$ 就会逐渐溶解，这样直到 CrO_4^{2-} 离子完全沉淀。这种由一种沉淀转化为另一种沉淀的过程称为沉淀的转化。由于 $BaCO_3$ 是难溶盐，反应速度很慢，通常需数天才能进行到底。为了加快反应速度，提高除铬效果，应投加过量的碳酸钡，理论 $BaCO_3$ 投量是为六价铬量的 3.8 倍，工

程上实际投加 10～15 倍。在采用空气搅拌的情况下，反应在 15min 就可完成。

钡盐法形成的沉渣中，主要含铬酸钡，最好回收利用。可向泥渣中投加硝酸和硫酸，反应产物有硫酸钡和铬酸，铬酸比例约为沉渣∶硝酸∶硫酸＝1∶0.3∶0.08。

采用钡盐法处理含铬废水，应注意下列几点。

① 投加过量的碳酸钡会使出水中含有一定数量的残钡。在把这种水回用前，需要去除其中的残钡。残钡可用石膏法去除，进一步反应只需 1～2min。

$$CaSO_4 + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + Ca^{2+}$$

② 要准确掌握废水 pH 值，应控制 pH 值在 4.5～5 之间为好，因 pH 值太低，铬酸钡溶解度大，对除铬不利；而 pH 值过高，CO_2 气体难以析出，不利于除铬反应的进行。

③ 调整废水的 pH 值时，宜采用硫酸或乙酸，而不采用盐酸，原因是残氯对镀件质量有影响。

钡盐法的优点是处理后水清澈透明，可用于生产。缺点是碳酸钡来源少，且引进二次污染物 Ba^{2+}，此外，处理过程控制要求严格。

（5）卤化物沉淀法

① 钙盐沉淀法除氟　含氟废水的处理方法有离子交换法、电凝聚法、钙盐沉淀法等。当废水中杂质多、含氟浓度高、水量较大时，以采用钙盐沉淀法为宜。通常采用石灰作沉淀剂处理含氟废水，石灰中钙离子与水中氟离子生成氟化钙沉淀，其溶度积为 2.7×10^{-11}（18℃）。若废水中还含其他金属离子，如 Mg^{2+}、Fe^{3+} 等，加石灰后调 pH 值至 9～11，除形成氟化钙外，还形成金属氢氧化物沉淀，因后者的吸附物具有沉淀作用，可使废水中含氟浓度降到 8mg/L 以下。若在投加石灰的同时，加入磷酸盐（如过磷酸钙、磷酸氢二钠），则水中氟形成难溶的磷灰石沉淀，当石灰投量为理论投量的 1.3 倍，过磷酸钙投量为理论投量的 2～2.5 倍时，可使含氟浓度降到 2mg/L 左右。钙盐沉淀法处理含氟废水的工艺过程，包括投加可溶性钙盐、调整 pH 值、加磷酸盐或混凝剂、固液分离、沉渣处理等环节。

② 氯化物沉淀法除银　在镀银和照相工艺中产生含银废水，常采用氯化物沉淀法处理。可采用氯化钠作沉淀剂，它可与废水中银离子反应生成氯化银沉淀，从而达到从废水中除银的目的。

采用氯化物沉淀法时，应注意以下几点。

a. 当废水中原始含银量很高时，例如氰化镀银槽中含银浓度高达 13～45g/L，一般先用电解法回收废水中的银，把银浓度降至 100～500mg/L，然后再用氯化物沉淀法，使银浓度降至几毫克/升。若在碱性条件下与其他金属氢氧化物共沉，可使银浓度进一步降至 0.1 mg/L。

b. 投加沉淀剂的数量不能过量太多，否则，氯离子会和沉淀出的固体氯化银产生络合反应（$AgCl_2^-$），使固体氯化银又重新溶解一些，这对处理不利。适宜的沉淀剂投加量，宜通过试验确定。

c. 当处理电镀含银废水时，因废水中含氰，它和银离子形成 $[Ag(CN)_2]$ 络合离子，对处理不利。一般先采用氯化法氧化氰，放出的氯离子又可与银离子生成沉淀。

d. 当废水中含有多种金属离子时，调 pH 值到碱性，同时添加氯化物，则其他金属形成氢氧化物沉淀，银形成氯化银沉淀，用酸洗沉淀，将氢氧化物沉淀溶解，仅剩下氯化银沉淀，从而实现分离和回收银。

（6）铁氧体沉淀法　铁氧体是一类具有一定晶体结构的复合氧化物，它不溶于水，也不

溶于酸、碱、盐溶液，具有高的导磁率和高的电阻率，是一种重要的磁性介质。其化学组成主要是由二价金属氧化物与三价金属氧化物构成。铁氧体沉淀法，就是采用适宜的处理工艺，使废水中各种金属离子形成不溶性的铁氧体晶粒而沉淀析出，从而使废水中金属离子得以去除。

铁氧体法的处理工艺过程包括投加亚铁盐、调整 pH 值、充氧加热、固液分离、沉渣处理等五个环节。

① 投加亚铁盐的作用　a. 补充 Fe^{2+}；b. 通过氧化，补充 Fe^{3+}；c. 若废水中有六价铬，则 Fe^{2+} 能使其还原为 Cr^{3+}，作为铁氧体的原料之一。

② 调整 pH 值　一般调整废水的 pH 值为 8～9，以使大多数金属氢氧化物能沉淀析出。含重金属的废水常呈酸性，投加亚铁盐后，由于水解使 pH 值进一步下降，应用 NaOH 调整 pH 值，但不可用石灰调 pH 值，因石灰的溶解度小且杂质多，未溶解的颗粒及杂质混入沉淀中，会影响铁氧体的质量。

③ 充氧加热　通常向废水中通入空气，使二价铁转化为三价铁，此外加热可促使反应的进行，同时使氢氧化物胶体破坏和脱水分解，加速形成铁氧体。加热温度 60～80℃，时间 20min，比较合适。充氧加热的方式有两种：一是对全部废水加热充氧；二是先充氧，然后将组成调整好的氢氧化物沉淀分离出来，再对沉淀物加热。

④ 固液分离　可采用沉淀法或离心分离法使之与废水分离。因铁氧体带有磁性，也可采用磁力分离法使之分离。

⑤ 沉渣处理　按沉渣的组成、性能及用途的不同，处理方式各异。若废水的成分单纯，浓度稳定，则沉渣可作铁淦氧磁体的原料，此时，沉渣应进行水洗，除去硫酸钠等杂质。若废水成分复杂，则沉渣可供制耐蚀瓷器或暂时堆置贮存。

铁氧体法的优点是：可同时去除废水中存在的多种金属离子；出水水质好；对水质适应性强；沉渣易分离；设备较简单。缺点是：不能单独回收有用金属；需耗亚铁、碱与热能，处理成本较高；出水中硫酸铁含量高。

值得指出的是，此法对于处理电镀混合废水比较适宜。试验研究表明，此法也可在常温下进行，但反应时间比加热条件下所需时间要长得多。

(7) 磷酸盐沉淀法　含可溶性磷酸盐的废水可以通过加入铁盐和铅盐生成不溶性的磷酸盐沉淀除去。加入铁盐除去磷酸盐时会伴随如下过程发生：① 铁的磷酸盐 $[Fe(PO_4)_x(OH)_{3-x}]$ 沉淀；②在部分胶体状的氧化铁或氢氧化物表面上磷酸盐被吸附；③多核氢氧化铁（Ⅲ）悬浮体的凝聚作用，生成不溶于水的金属聚合物。

利用加入 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$、$FeCl_3 + Ca(OH)_2$、$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 来处理含磷酸盐废水已经被研究并应用于实际生产。

沉淀剂的加入量根据亚磷酸的总量来调整，即以亚磷酸对铁或对铝的化学比为基础。如果加入的 $FeCl_3$ 或 $AlCl_3$ 水合物的化学计量比为 1.5，则可去除 90% 以上的磷酸盐，加入 2 倍化学计量的 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 也可以得到同样的结果。利用 $FeCl_3 + Ca(OH)_2$ 组成的混合沉淀剂，用 0.8 倍化学计量的铁与 100mg/L $Ca(OH)_2$，可将废水中磷酸盐除去 90% 以上，此种沉淀法的沉淀物可用作肥料。

pH 值对沉淀剂有影响，当用铁盐来沉淀磷酸盐时，最好的反应 pH 值是 5；当用铝盐作沉淀剂时，pH 值为 6；而用石灰时，pH 值在 10 以上。这些 pH 值也与相应的纯磷酸盐的最小溶解度一致。

除上述几类沉淀剂外也可以采用其他一些盐作沉淀剂。工业上采用连续沉淀工艺，可使废水中残留磷酸盐达到4μg/L。

3.3.3 实施手段

采用化学沉淀法处理工业废水时，由于产生的沉淀物经常为不带电荷的胶体，因此沉淀过程将变得简单，一般采用普通平流式沉淀池或竖流式沉淀池即可。具体的停留时间由实验获得，一般情况下要比生活污水和有机废水处理中的沉淀时间要短。

当用于不同的处理目标时，所需的投药及反应装置也不相同。比如有些药剂采用干式加入，而另一些处理中则可能先将药剂溶解并稀释到一定浓度，然后按比例投加。对于这两种方法，可参考采用普通污水处理中所用的投药设备，同时应注意设备的防腐问题。

化学沉淀法的工艺流程和设备与混凝法相类似，主要步骤包括：

① 化学沉淀剂的配制与投加；

② 沉淀剂与原水混合、反应；

③ 固液分离设备有沉淀池、气浮池等；

④ 泥渣处理与利用。

具体可参见混凝一章。

3.3.4 工程应用

3.3.4.1 氢氧化物沉淀法在废水处理中的应用

（1）矿山废水处理　某矿山废水含铜83.4g/L，总铁1260mg/L，二价铁10mg/L，pH值为2.23，沉淀剂采用石灰乳，其工艺流程如图3-35所示。一级化学沉淀控制pH值3.47，使铁先沉淀，铁渣含铁32.84%，含铜0.148%。第二级化学沉淀控制pH值在7.5～8.5范围，使铜沉淀，铜渣含铜3.06%，含铁1.38%。废水经二级化学沉淀后，出水可达到排放标准，铁渣和铜渣可回收利用。

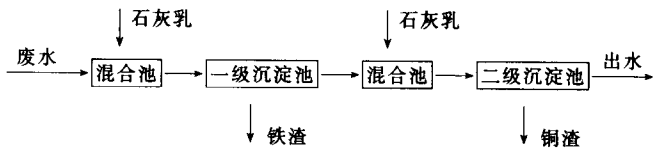


图3-35　矿山废水处理工艺流程

（2）铅锌冶炼厂废水处理　某厂在铅锌冶炼过程中排出大量的含铅、锌、镉、汞、砷、氰等多种有害物质的废水。采用石灰乳为沉淀剂去除金属离子，采用漂白粉氧化法除氰。废水量400m^3/h，其工艺流程如图3-36所示。废水经泵提升送入第一沉淀池，初步分离悬浮固体后，进入反应池，向反应池投加石灰乳和漂白粉溶液，反应池控制pH值在9.5～10.5范围内，然后送到第二沉淀池进行沉淀，上清液再送到第三沉淀池进一步沉淀，出水基本达到排放标准，水质见表3-15。各沉淀池沉渣送烧结系统利用。每年可从废水中回收铅锌约384t，回收价值基本与废水处理费用持平。

表3-15　铅锌冶炼厂废水处理水质

项　目	Pb	Zn	Cd	As	CN	pH值
处理前/(mg/L)	1.06～19.68	83.48～2.02	1.68～10.23	0.55	0.73～2.20	6.4～7.8
处理后/(mg/L)	<0.6	1.79	<0.09	<0.1	<0.022	9.9～11.0

（3）含F^-、Ni^{2+}酸性废水处理　某铝型材厂生产铝合金型材过程中产生大量酸洗废

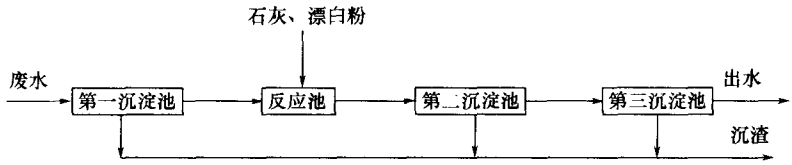


图 3-36　铅锌冶炼厂废水处理工艺流程

水，其中两种主要污染物 F^- 及 Ni^{2+} 的含量分别为 12mg/L 和 16.2mg/L。该厂采用的废水处理装置见图 3-37。

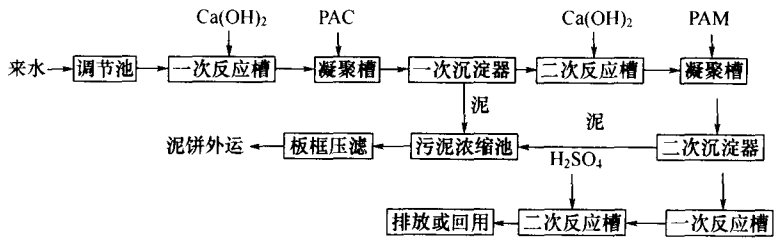


图 3-37　含氟、含镍酸性废水处理工艺流程

系统运行后，进行检测。检查一个月的运行记录，排放水中各有害成分均达到设计指标，其中 pH 值为 6～9；SS 去除率达到 98%以上；COD 去除率在 80%以上；F^- 去除率在 33%以上；Ni^{2+} 去除率在 99%以上。

用传统石灰沉淀法处理铝合金加工业低浓度含 F^-、Ni^{2+} 酸性废水，技术可靠，运行稳定；流程简单，操作方便；药剂来源广泛，价格便宜；投资小，运行成本低，出水达标率高。但运行中应注意以下几个问题：①控制好药剂浓度，即石灰乳浓度、混凝剂、絮凝剂浓度；②调整好溶液的 pH 值；③反应槽及凝聚槽要有足够的搅拌时间，以使反应更加彻底。另外，由于石灰易受潮，故对石灰的运输和储存要加强管理。

3.3.4.2　*硫化物沉淀法在含汞工业废水处理中的应用*

在碱性条件下（pH 值为 8～10），向废水中投加硫化钠，使其与废水中的汞离子或亚汞离子进行反应：

$$2Hg^+ + S^{2-} \rightleftharpoons Hg_2S \rightleftharpoons HgS\downarrow + Hg\downarrow$$

$$Hg^{2+} + S^2 \rightleftharpoons HgS\downarrow$$

Hg_2S 不稳定，易分解为 HgS 和 Hg。

用此法处理低浓度含汞废水时，由于生成的硫化汞颗粒很小，沉淀物分离困难，为了提高除汞效果，常投加适量的凝聚剂（如 $FeSO_4$ 等），进行共沉。这种方法称为硫化物共沉法。操作时，先投加稍微过量的硫化钠，待其与废水中的汞离子反应生成 HgS 和 Hg 沉淀后，再投加适量的硫酸亚铁，反应如下：

$$FeSO_4 + S^{2-} \rightleftharpoons FeS\downarrow + SO_4^{2-}$$

部分 Fe^{2+} 离子也能生成 $Fe(OH)_2$ 沉淀。

上述反应生成的 FeS 和 $Fe(OH)_2$ 可作为 HgS 的载体。细小的 HgS 吸附在载体表面上，与载体共同沉淀。

为了更好地去除汞离子，在工艺上要求先生成 HgS 沉淀，然后再生成 FeS 沉淀。

某化工厂采用硫化钠共沉法处理乙醛车间排出的含汞废水。废水量为 200m³/d，汞浓度为 5mg/L，pH 值为 2～4。原水用石灰将 pH 值调至 8～10 后，投硫化钠 30mg/L，硫酸亚铁 60mg/L，处理后废水含汞浓度为 0.2mg/L。处理后生成的硫化汞本身虽然毒性不大，但通过缓慢的甲基化作用，仍会污染环境，因此必须对含汞污泥进行处理，处理方法有电解法等。

图 3-38 为某厂用硫化物沉淀法处理含汞废水的流程。废水在立式沉淀池中与加入的 Na_2S（投加量为废水含汞量的 1.5～2.0 倍）在空气搅拌（搅拌时间为 5min）的作用下充分混合反应，然后静止沉淀 1～2h，经砂滤柱过滤，为了进一步减少废水中硫化物含量，砂滤后废水再经铁屑滤柱过滤。经处理后的水含汞量低于 0.01mg/L，可以直接排放。

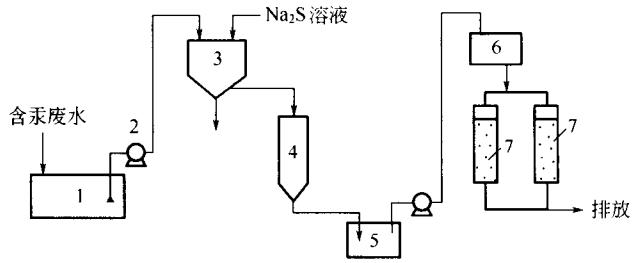


图 3-38　硫化法处理含汞废水流程

1—废水池；2—水泵；3—立式沉淀池；4—砂滤柱；5—中间水池；6—高位水池；7—铁屑滤柱

3.3.4.3　铁氧体法处理电镀废水

采用铁氧体法去除废水中铬、汞及其他金属，效果均很显著。此法在电镀含铬废水处理、钝化和电镀废水混合处理、含汞废水处理中已获得应用。现以含铬电镀废水为例简介如下。

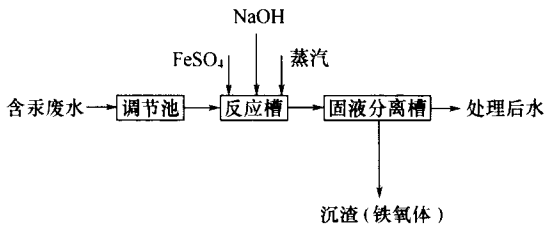


图 3-39　铁氧体沉淀法处理含铬废水流程

图 3-39 为铁氧体沉淀法处理含铬废水的流程。废水中主要含铁离子和六价铬离子，pH 值为 3～5。废水由调节池进入反应槽，按 $FeSO_4 \cdot 7H_2O : CrO_3 = 16 : 1$（质量）投加硫酸亚铁。经搅拌使进行氧化还原反应，生成 Cr^{3+} 与 Fe^{3+} 离子。随后用氢氧化钠调整 pH 值至 7～9，产生氢氧化物沉淀，呈墨绿色，加热至 60～80℃，通空气 20min，当沉淀呈黑褐色时停止通气。然后进行固液分离，处理水排放，形成的铁氧体沉渣经洗去钠盐后送去利用。

某电镀厂废水中含 CrO_3 浓度为 190～2800mg/L，pH 值为 3～5 时，采用铁氧体法处理后，出水中含六价铬低于 0.1mg/L，pH 值为 6～7。获得的沉渣具有良好的磁性，不溶于水，也不溶于酸或碱中。

3.4　电　　解

3.4.1　功能

电解是利用直流电进行溶液氧化还原反应的过程。废水中的污染物在阳极被氧化，在阴

极被还原，或者与电极反应产物作用，转化为无害成分被分离除去。

利用电解可以处理：（1）各种离子状态的污染物，如 CN^-、AsO_2^-、Cr^{6+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Hg^{2+}等；（2）各种无机和有机的耗氧物质，如硫化物、氨、酚、油和有色物质；（3）致病微生物。

3.4.2 原理

电解质溶液在电流的作用下，发生电化学反应的过程称为电解。与电源负极相连的电极从电源接受电子，称为电解槽的阴极，与电源正极相连的电极把电子转给电源，称为电解槽的阳极。在电解过程中，阴极放出电子，使废水中某些阳离子因得到电子而被还原，阴极起还原剂的作用；阳极得到电子，使废水中某些阴离子因失去电子而被氧化，阳极起氧化剂的作用。废水进行电解反应时，废水中的有毒物质在阳极和阴极分别进行氧化还原反应，结果产生新物质。这些新物质在电解过程中或沉积于电极表面或沉淀下来或生成气体从水中逸出，从而降低了废水中有毒物质的浓度。

3.4.2.1 基本原理

（1）法拉第电解定律　电解过程的耗电量可用法拉第电解定律计算。实验表明，电解时在电极上析出的或溶解的物质质量与通过的电量成正比，并且每通过 96487C 的电量，在电极上发生任一电极反应而变化的物质质量均为 1mol，这一定律称为法拉第电解定律，可用下式表示：

$$G = EQ/F \text{ 或 } G = EIt/F \tag{3-10}$$

式中　G——析出的或溶解的物质质量，g；

E——物质的化学物质的量，G/mol；

Q——通过的电量，C；

I——电流强度，A；

t——电解时间，s；

F——法拉第常数，$F = 96487C/mol$。

在实际电解过程中，由于发生某些副反应，所以实际消耗的电量往往比理论值大得多。

（2）分解电压　电解过程中所需要的最小外加电压与很多因素有关。通常，通过逐渐增加两极的外加电压来研究电流的变化。当外加电压很小时，几乎没有电流通过。电压继续增加，电流略有增加。当电压增到某一数值时，电流随电压的增加几乎呈直线关系急剧上升，这时在两极上才明显地有物质析出。能使电解正常进行时所需的最小外加电压称为分解电压。

产生分解电压的原因有以下几方面。首先，电解槽本身就是某种原电池。由原电池产生的电动势同外加电压的方向正好相反，称为反电动势。那么是否外加电压超过反电动势就开始电解呢？实际上分解电压常大于原电池的电动势。这种分解电压超过原电池电动势的现象称为极化现象。电极的极化作用上要有以下几点。

① 浓差极化　由于电解时离子的扩散运动不能立即完成，靠近电极表面溶液薄层内的离子浓度与溶液内部的离子浓度不同，结果产生一种浓差电池，其电位差也同外加电压方向相反。这种现象称为浓差极化。浓差极化可以采用加强搅拌的方法使之减少，但由于存在电极表面扩散层，不可能完全把它消除。

② 化学极化　由于在进行电解时两极析出的产物构成了原电池，此电池电位差也和此外加电压方向相反。这种现象称为化学极化。

实际上，分解电压还与电极的性质、废水性质、电流密度（单位电极面积上流过的电流，A/cm^2）及温度等因素有关。

电流效率是反映电解过程特征的重要指标。电流效率愈高，表示电流的损失愈小。电解槽的处理能力取决于通入的电量和电流效率。两个尺寸大小不同的电解槽同时通入相等的电流，如果电流效率相同，则它们处理同一废水的能力也是相同的。影响电流效率的因素很多。以石墨阳极电解食盐水产生 NaClO 过程来分析。除了 $Cl^- \rightarrow Cl_2$ 的主过程以外，还伴随着下列次要过程和副反应：a. 阳极 OH^- 放电析出 O_2；b. 因存在浓差极化现象，阳极表面因 H^+ 积累受到侵蚀，$[O]+C \rightarrow CO_2$；c. OCl^- 变为 ClO_3^-；d. OCl^- 被还原为 Cl^-；f. Cl_2 逸出；e. 盐水中 SO_4^{2-} 放电析出 O_2；h. 电化学腐蚀等。这些过程的存在均使电流效率降低。实际运行表明，电流效率随 Cl_2 中 CO_2 含量和溶液 pH 值的增加而下降，随电流密度和极水比（阳极面积与电解液体积之比）增加而提高。

（3）电解过程影响因素

① 电极材料　电极材料的选用甚为重要，选择不当能使电解效率降低，电能消耗增加。常用的电极材料有铁、铝、石墨、碳等。作为电浮选用的阳极可采用氧化钛、氧化铅等。电凝聚用溶解性阳极常选用铁。

② 槽电压　电能消耗与电压有关，槽电压取决于废水的电阻率和极板间距。一般废水电阻率控制在 1200Ω·cm 以下，对于导电性能差的废水要投加食盐，以改善其导电性能。投加食盐后，电压降低，使电能消耗减少。

极板间距影响电能耗量和电解时间。间距过大，增加电解时间、槽电压和电耗，影响处理效果。电极间距缩小，使电能耗量降低，电解时间缩短。但间距太小时，电极的组数过多，安装、管理和维修都比较困难。所以极板间距应综合考虑各种因素后确定，一般约为 30～40mm。

③ 电流密度　电流密度即单位极板面积上通过的电流数量，以 A/cm^2 表示，所需的阳极电流密度随废水浓度而异。废水中污染物浓度大时，可适当提高电流密度；废水中污染物浓度小时，可适当降低电流密度。当废水浓度一定时，电流密度越大，则电压越高，处理速度加快，但电能耗量增加。适宜的电流密度由实验确定，选择化学需氧量去除率高而耗电量低的点作为运转控制的指标。

④ pH 值　废水的 pH 值对于电解过程操作很重要。含铬废水电解处理时，pH 值低，则处理速度快，电耗少，这是因为废水被强烈酸化可促使阴极保持经常活化状态，而且由于强酸的作用，电极发生较剧烈的化学溶解，缩短了六价铬还原为三价铬所需的时间。但 pH 值低，不利于三价铬的沉淀。因此，需要控制合适的 pH 值范围（4～6.5）。含氰废水电解处理则要求在碱性条件下进行，以防止有毒气体氰化氢的挥发。氰离子浓度越高，要求 pH 值越大。

在采用电凝聚过程时，要使金属阳极溶解，产生活性凝聚体，需控制进水 pH 值在 5～6。进水 pH 值过高易使阳极发生钝化，放电不均匀，并停止金属溶解过程。

⑤ 搅拌作用　搅拌的作用是促进离子对流与扩散，减少电极附近浓差极化现象，并能起清洁电极表面的作用，防止沉淀物在电解槽中沉降。搅拌对于电解历时和电能消耗影响较大，通常采用压缩空气搅拌。

3.4.2.2　电解法处理工艺

（1）电化学氧化还原处理工艺　电化学氧化法是利用阳极的直接电极反应（如 CN^- 的

阳极氧化）与某些阳极反应产物（如 Cl_2，ClO^-，O_2 等）间接地氧化作用（如阳极产物 Cl_2 除氰脱色）来使废水中污染物氧化破坏。实际上，为了强化阳极的氧化作用，通常投加一定量的食盐，进行所谓电氯化，这时阳极的直接氧化作用和间接氧化作用往往同时起作用。电化学氧化法主要用于去除水中氰、酚以及 COD，S^{2-} 等。

电化学还原法是电解槽的阴极可以给出电子，相当于还原剂，可使废水中的重金属离子还原出来，沉积于阴极，予以回收利用。还可把六价铬（CrO_4^{2-} 或 CrO_7^{2-}）及五价砷（AsO_3^- 或 AsO_4^{3-}）分别还原为 Cr^{3+} 及 AsH_3，予以去除或回收。

电解过程的特点是利用电能变成化学能以进行化学处理。一般在常温、常压条件下进行。

（2）电絮凝和电气浮处理工艺　电絮凝或电气浮是近年来出现在水处理方面的新工艺。其原理是将废水作为可电解的介质，通过正负电极导以电流进行电解，这时可能将产生三方面的作用：第一，当采用铁板或铝板作为阳极时，则铁或铝失去电子后将逐步溶解在水中成为铁或铝离子，并与水中的氢氧根结合起到混凝的作用，有效地去除水中的悬浮物和胶体物质；第二，在电解过程中，阴极和阳极还会不断产生氢气和氧气，有时还会产生其他气体（例如电解法处理含氰废水时会产生二氧化碳和氮气），这些气体以微小气泡形式逸出，可以起到类似气浮中溶气作用，使废水中的微粒杂质附着在气泡上浮至水面，而后成为较易去除的浮渣得以去除；第三，重金属离子及其他一些污染物将直接被电解氧化还原成重金属或其他一些无害的或沉淀的物质得到去除。大多数情况下，使用电絮凝或电气浮工艺会同时产生以上三种效应。

在实际使用中，可以根据处理的废水水质和希望去除的主要污染物目标而人为地强化以上三种效应中的一种和两种。例如某些印染废水处理工程中，希望加强混凝作用时，这时采用铝板和铁板作阳极比较好；而当希望加强气浮作用时，则应选用惰性材料电极，如石墨、不锈钢、钛电极等。

利用电解凝聚和电气浮，可以处理多种含有机物、重金属废水。表 3-16 列出了四类废水处理的工艺参数。

表 3-16　电解凝聚法对四类废水处理的工艺参数

污水来源	pH 值	电量消耗 /(A·h/L)	电流密度 /(A·min/dm²)	电能消耗 /(kW·h/m³)	电解电压（单极式）/V	电极金属消耗 /(g/m³)	电极材料	极距 /mm	废水电解时间 /min
制革厂	8～10	0.3～0.8	0.5～1	1.5～3	3～5	250～700	钢板	20	20～25
毛皮厂	8～10	0.1～0.3	1～2	0.6～1.0	3～5	150～200	钢板	20	20
肉类加工厂	8～9	0.08～0.12	1.5～2.0	1～1.5	8～12	70～110	钢板	20	40
电镀厂	9～10.5	0.03～0.15	0.3～0.5	0.4～2.5	9～12	45～150	钢板	10	20～30

电絮凝处理法的优点是不需外加混凝剂，而且电解生成的絮凝剂具有很强的吸附能力，能有效地去除废水中的胶体和悬浮物。该法一般用于含油及表面活性物质废水、含重金属离子废水、造纸制浆废水的处理，对染色废水也有较好的处理效果，能使 BOD、COD 及色度大大降低。

电气浮法具有去除的污染物范围广、泥渣量少、工艺简单、设备小等优点；主要缺点是电耗大。据研究，若采用脉冲电流，电耗可大大降低。与其他方法配合使用，则比较经济。

电凝聚法的优点：装置紧凑，占地面积小，可去除的污染物广泛，反应迅速，适用的 pH 值范围宽，形成的沉渣密实。缺点是极板需消耗大量金属，电耗也较高。

3.4.3 实施手段

设备和装置包括电解槽和极板电路。一般工业废水连续处理的电解槽形式多采用矩形。按水流方式可分为回流式和翻腾式两种，如图 3-40 和图 3-41 所示。回流式电极板与进水方向垂直，水力沿极板往返流动，水流的路程长，离子能充分地向水中扩散，接触时间长，死角少，离子扩散对流能力好，电解槽容积利用率高，阳极钝化现象较为缓慢，但更换极板比较困难，施工和检修困难。翻腾式的极板采取悬挂方式固定，在电解消耗过程中阳极板不会变形，能防止极板与池壁接触，可减少漏电现象，电极利用率高，排空清洗和更换极板都很方便，也便于施工维修，实际生产中多采用此种槽型。

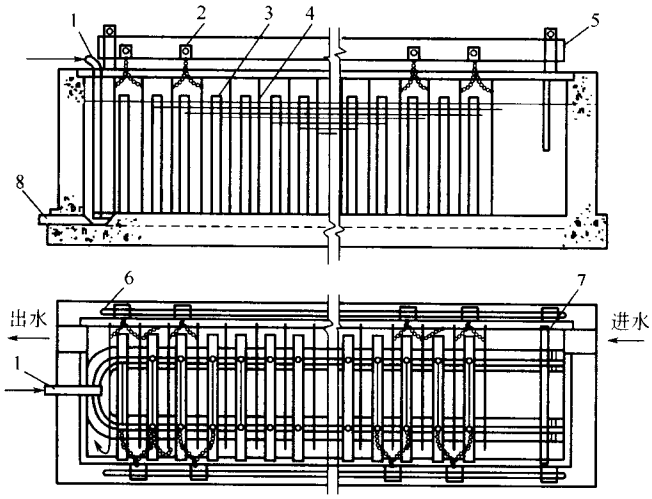


图 3-40 回流式电解槽

1—压缩空气管；2—螺钉；3—阳极板；4—阴极板；5—母线；6—母线支座；7—水封板；8—排空阀

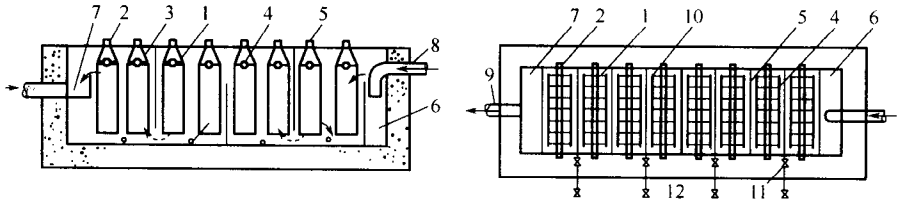


图 3-41 翻腾式电解槽

1—电极板；2—吊管；3—吊钩；4—固定卡；5—导流板；6—布水槽；7—集水槽；8—进水管；9—出水管；10—空气管；11—空气阀；12—排空阀

当作为电解凝聚处理或具有凝聚作用时，采用图 3-42 所示的回转式电解槽，将废铁屑或铝屑加入聚氯乙烯槽框中，并插入石墨棒作阳极，中心的铁管作阴极。在两极上施加直流电压，进行电解。送电后，阳极旋转，废水流动状态好，易于排出浮渣。另外由于搅拌作用，促进了凝聚体的凝聚。这种电解槽特点是利用废铁屑处理废水，以废治废，缺点是电极结构复杂，耗电量大。

电解法采用直流电源。电源的整流设备应根据电解所需的总电流和总电压进行选择。电解所需的电压和电流，既取决于电解反应，也取决于电极与电源的连接方式。

目前国内采用的电解槽，根据电路分单极性电解槽和双极性电解槽两种。对单极式电解槽，当电极被串联后，也可用高电压、小电流的电源设备，若电极并联，则要用低电压，大电流的电源设备。采用双极式电解槽仅两端的极板为单电板，与电源相连。中间的极板都是感应双电极，即极板的一面为阳极，另一面为阴极。双极式电解槽的槽电压决定于相邻两单电极的电位差和电极对的数目。电流强度决定于电流密度以及一个单电极（阴极或阳极）的表面积，与双电极的数目无关。因此，可采用高电压、小电流的电源设备，投资少。另外，在单极式电解槽中，有可能由于极板腐蚀不均匀等原因造成相邻两极板接触，引起短路事故。而在双极式电解槽中极板腐蚀较均匀，即使相邻极板发生接触，则变为一个双电极，也不会发生短路现象。因此采用双极式电极可缩小板间距，提高极板的有效利用率，降低造价和运行费用。由于双极性电解槽具有这些优点，所以国内采用的比较普遍。

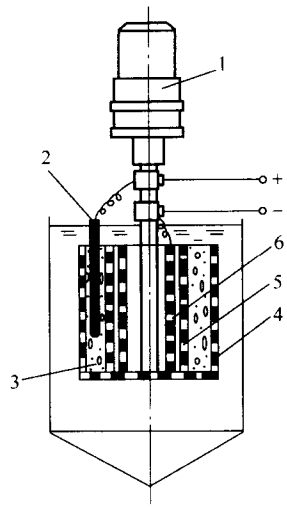


图 3-42　回转式电解槽示意
1—搅拌马达；2—石墨棒；3—铁屑；4—聚氯乙烯外筐；5—聚氯乙烯内筐；6—铁阴极筒

3.4.4　工程应用

3.4.4.1　电解法在废水处理中的应用

（1）含铬废水的处理　采用电解法处理电镀废水中的金属离子及氰化物的工程实例很多，其中含铬电镀废水的电解法最为成熟。其基本原理如下所述。在电解槽中一般放置铁电极，在电解过程中铁板阳极溶解产生亚铁离子；亚铁离子是强还原剂，在酸性条件下，可将废水中的六价铬还原为三价铬，其离子反应方程如下：

$$Fe - 2e \longrightarrow Fe^{2+}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

$$CrO_4^{2-} + 3Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+} + 4H_2O$$

从以上反应式可知，还原一个六价铬离子需要三个亚铁离子，阳极铁板的消耗，理论上应是被处理六价铬离子的 3.22 倍（质量比）。若忽略电解过程中副反应消耗的电量和阴极的直接还原作用，从理论上可算出，1 安培小时的电量可还原 0.3235g 铬。

在阴极除氢离子获得电子生成氢外，废水中的六价铬直接还原为三价铬。离子反应方程式为：

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\uparrow$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$CrO_4^{2-} + 3e + 8H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$$

从上述反应可知，随着电解过程的进行，废水中的氢离子浓度将逐渐减少，结果使废水碱性增强。在碱性条件下，可将上述反应得到的三价铬和三价铁以氢氧化铬和氢氧化铁的形

式沉淀下来，其反应方程为：

$$Cr^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Cr(OH)_3\downarrow$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$

实验证明，电解时阳极溶解产生的亚铁离子是六价铬还原为三价铬的主要因素，而阴极直接将六价铬还原为三价铬是次要的。这可从铁阳极腐蚀严重的现象中得到证明。因此，为了提高电解效率，采用铁阳极并在酸性条件下进行电解是有利的。

应该指出的是，铁阳极在产生亚铁离子的同时，出于阳极区氢离子的消耗和氢氧根离子浓度的增加，引起氢氧根离子在铁阳极上放出电子，结果生成铁的氧化物，其反应式如下：

$$4OH^- - 4e \longrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$$

$$3Fe + 2O_2 \longrightarrow FeO + Fe_2O_3$$

将上述两个反应相加得：

$$8OH^- + 3Fe - 8e \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot FeO + 4H_2O$$

随着 $Fe_2O_3 \cdot FeO$ 的生成，使铁板阳极表面生成一层不溶性的钝化膜。这种钝化膜只有吸附能力，往往使阳极表面黏附着一层棕褐色的吸附物（主要是氢氧化铁）。这种物质阻碍亚铁离子进入废水中去，从而影响处理效果。为了保证阳极的正常工作，应尽量减少阳极的钝化。减少阳极钝化的方法大致有以下 3 种。

① 定期用钢丝刷清洗极板。这种方法劳动强度大。

② 定期将阴、阳极交换使用，利用电解时阴极上产生氢气的撕裂和还原作用，将极板上的钝化膜除掉，其反应为：

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\uparrow$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \longrightarrow 2Fe + 3H_2O$$

$$FeO + H_2 \longrightarrow Fe + H_2O$$

电极换向时间与废水含铬浓度有关，一般由实验确定。

③ 投加食盐电解质。由 NaCl 生成的氯离子能起活化剂的作用。因为氯离子容易吸附在已钝化的电极表面，接着氯离子取代膜中的氧离子，结果生成可溶性铁的氯化物而导致钝化膜的溶解。投加食盐不仅为了除去钝化膜，也可增加废水的导电能力，减少电能的消耗。食盐的投加量与废水中铬的浓度等因素有关，可用实验确定。

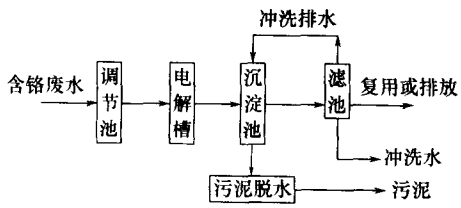


图 3-43　含铬废水电解处理工艺流程

电解法宜用于处理生产过程中所产生的各种含铬废水。用电解法处理的含铬废水，六价铬离子含量不宜大于 100mg/L，pH 值宜为 4.0～6.5。

电解法除铬的工艺有间歇式和连续式两种。一般多采用连续式工艺，其工艺流程如图 3-43 所示。从车间排出的含铬废水汇集于调节池内，然后送入电解槽，经电解处理后流入沉淀池。沉淀后的废水再经滤池处理，符合排放标准后可重复使用或直接排放。调节池的作用是调节含铬废水的水量和浓度，使进入电解槽的废水量和浓度比较均匀，以保证电解处理效果。调节池设计成两

格，容积应根据水量和浓度的变化情况确定，如无资料时可按 2～4h 平均流量设计。沉淀池的作用是使在电解过程中生成的氢氧化铬和氢氧化铁从水中分离出来。当废水中六价铬离子含量为 50～100mg/L 时，沉淀时间宜为 2h，污泥体积可按处理废水体积的 5%～10%估算。当废水中六价铬离子含量为 100mg/L 时，处理每 m^3 废水所产生的污泥干重可按 1kg/m^3 计算。在沉淀池沉淀下来的污泥送入污泥脱水设备，经脱水后运走进行处置。滤池的作用是去除未被沉淀池除去的氢氧化铬和氢氧化铁。滤池可采用重力式或压力式滤池。滤池反冲洗水排入沉淀池处理。

利用电解法氧化还原上述废水，效果稳定可靠，操作管理简单，但需要消耗电能和钢材，运转费用较高。

（2）含氰废水的处理　电镀等行业排出的含氰和重金属废水，按浓度不同大致分为三类：①低氰废水，含 CN^- 低于 200mg/L；②高氰废水，含 CN^- 200～1000mg/L；③老化液，含 CN^- 1000～10000mg/L。

电解除氰一般采用电解石墨板做阳极，普通钢板做阴极，并用压缩空气搅拌。当不加食盐电解质时，氰化物在阳极上发生氧化反应，产生二氧化碳和氮气，其反应式如下：

$$CN^- + 2OH^- - 2e = CNO^- + H_2O$$

$$CNO^- + 2H_2O = NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

$$2CNO^- + 4OH^- - 6e = 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 2H_2O$$

当电解槽投加食盐后，Cl^- 在阳极放出电子成为游离氯 [Cl]，并促进阳极附近的 CN^- 分解，而后又形成 Cl^-，继续放出电子再去氧化其他 CN^-，其反应式如下：

$$2Cl^- - 2e = 2[Cl]$$

$$CN^- + 2[Cl] + 2OH^- = CNO^- + 2Cl^- + H_2O$$

$$2CNO^- + 6[Cl] + 4OH^- = 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 6Cl^- + 2H_2O$$

电解除氰有间歇式和连续式流程，前者适用于废水量小，含氰浓度大于 100mg/L，且水质水量变化较大的情况，反之，则采用连续式处理。连续流程如图 3-44 所示。调节池和沉淀池停留时间各为 1.5～2.0h，在间歇流程中，调节和沉淀也在电解槽中完成。

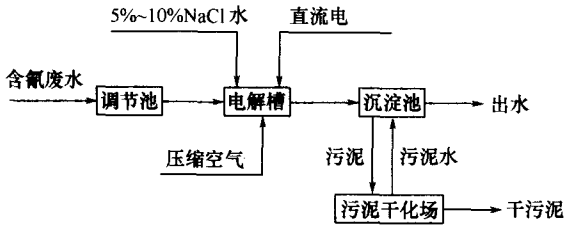


图 3-44　连续式电解处理含氰废水流程

据国内一些实践经验，当采用翻腾式电解槽处理含氰废水，极板净距为 18～20mm，极水比为 2.5dm^2/L，电解时间 20～30min，阳极电流密度 0.31～1.65A/dm^2，投加食盐 2～3g/L，直流电压 3.7～7.5V 时，可使 CN^- 从 25～100mg/L 降至 0.1mg/L 以下。当废水含 CN^- 为 25mg/L 时，电耗约 1～2kW·h/m^3 水，当 CN^- 为 100mg/L 时，电耗约 5～10kW·h/

m^3 水。

3.4.4.2 电絮凝处理工艺的应用

含银废水多采用脉冲电解法处理，与普通直流电解法相比，可减少浓差极化，提高电流效率 20%～30%，电解时间缩短 30%～40%，节省电能 30%～40%，提高银回收纯度。

传统电解法采用直流电源，由于镀银废水中所含银离子浓度低而且杂质多，回收银的纯度达不到回用镀银的要求，而且电流效率较低由此开发了脉冲电解法。普通直流电解法主要存在浓差极化问题。脉冲电解法减少浓差极化的原理是使用直流电，时而接通，时而关断。而且脉冲电源的频率很高。在关断的时间间隔内，出于浓度差，使电解槽内废水中的金属离子向阴极扩散，可减少浓差极化，降低槽电压，提高了电流效率，缩短了电解时间。电源关断时，因废水中的杂质和氢从阴极向废水中扩散，不容易在阴极沉积，所以可提高回收银的纯度。另外，由于脉冲峰值电流大大高于平均电流可促使金属晶体加速形成，而在电源关断的时间内又阻碍晶体的长大，结果晶种形成速度远远大于晶体长大速度，这样在阴极沉积的金属结晶细化，排列紧密，孔隙减少，电阻率下降。工艺流程如图 3-45 所示。

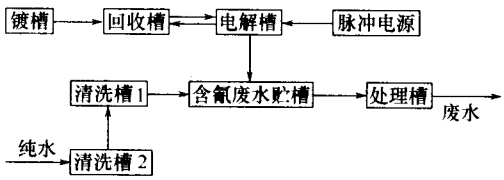


图 3-45 脉冲电解法处理含银废水处理流程

主要设计参数为：①电解槽电极电路宜采用单极性电路，便于从阴极板剥取银，电解槽最好连续运行；②阴阳极材料可用不锈钢板，阳极板厚度不小于 1.2mm，间距 20mm 左右，不宜过小，否则银箔脱落会造成短路；③废水含银浓度为 1～5g/L 时，平均电流密度采用 0.1～0.2A/dm^2；④还原 1g 银所用电量 0.25A·h/g；⑤每小时平方分米极板面积（两面）可回收银 0.5g 左右。

运行时应注意的问题：①电解槽的运行最好是连续的，在电解过程中，阴极析出银快，而阳极氧化氰较慢，一旦停电，阴极析出的银会反溶到溶液中去；②阴极银厚度在 0.5mm 以上时剥银，阴极剥下银箔后，先用稀硝酸洗，再用蒸馏水冲洗；③回收槽内需用蒸馏水或低纯水，以减少杂质干扰；④阳极板亦需定期清洗除去极板上的钝化膜，清洗方法与阴极板同；⑤清洗槽含氰废水处理后，因有余氯及盐类不能重复使用。

3.5 消　　毒

3.5.1 功能

消毒作用主要是用物理和化学方法杀死废水中绝大多数病原微生物，防止水致传染病危害。

生活污水、医院污水和某些工业废水如屠宰工业、生物制药等中不但存在大量细菌，而且含有较多病毒，采用一般的废水处理一般不能被灭绝（活性污泥法去除约 90%～95%，生物膜法去除约 80%～90%，自然沉淀法去除约 25%～75%），为了防止疾病的传播，这类废水必须进行消毒处理。在废水生物处理中为了控制污泥膨胀和滤料堵塞，也可采用杀菌的办法。

3.5.2 基本原理

3.5.2.1 水的微生物污染和消毒要求

废水中常见的病原体见表 3-17。

表 3-17　废水中常见的病原体

病　原　体	疾　　病	附　　注
蛔虫属，蛲虫属	线虫	用废水和干污泥作肥料时，对人会造成危害
炭疽杆菌	炭疽	废水中可发现，处理废水时不能破坏孢子
布鲁氏杆菌属	布鲁氏杆菌病，使人发波状热，使羊、山羊和牛传染性流产	一般通过感染的牛奶或接触传染，怀疑废水也能传染
痢疾变形虫	痢疾	通过使用被污染的水和作肥料的污泥传播，通常在夏季传播
出血性黄疸钩端螺旋体	钩端螺旋体病	排水管中的老鼠携带病原
结核杆菌	结核病	将废水和污染的水隔离，废水是可能的传染途径，必须注意从疗养院排出的废水和污泥
副伤寒沙门氏菌	副伤寒	伤寒流行期间，在废水和处理厂排水中常可发现
伤寒沙门氏菌	伤寒	伤寒流行期间，在废水和处理厂排水中常可发现
沙门氏菌属	食物中毒	在废水和排水中发现
血吸虫属	血吸虫病	通过有效的污水处理手段，可能将其杀死
志贺氏菌属	菌痢	主要传染源是被污染的水
绦虫属	绦虫病	卵很难破坏，存在于废水污泥和处理厂出水中，对于在用废水灌溉或用污泥作肥料的土地上活动的家畜有危险
霍乱弧菌	霍乱	通过废水和污染的水传染
病毒	脊髓灰质炎，肝炎	尚不知确切传染途径，在生物废水处理厂的出水中可发现

生活饮用水消毒后应达到：①细菌总数≤100cfu/mL（大肠菌群数≤3cfu/L）；②出水保持一定的余氯量，即在加氯接触 30min 后，水中游离性余氯≥0.3mg/L，在管网末梢≥0.05mg/L。对于只经过加氯消毒即供生活饮用的水源水，要求大肠菌平均≤1000cfu/L；对于经过净化处理后再消毒的水源水，要求大肠菌平均≤10000cfu/L。

医院污水经处理与消毒后要求达到：①连续 3 次各取样 500mL 进行检验，不得检出肠道致病菌和结核杆菌；②总大肠菌群数≤500cfu/L。综合医院污水及含肠道致病菌的污水，消毒接触时间≥1h；总余氯量 4～5mg/L，含结核菌的污水，接触时间≥1.5h；总余氯量 6～8mg/L。

3.5.2.2　*消毒方法和消毒剂*

（1）消毒方法　消毒方法有化学法和物理法。物理法有加热法、冷冻法、机械过滤、紫外线法、超声波、辐射法等。化学法是利用各种化学药剂包括氯及其化合物、各种卤素、臭氧、重金属离子、阳离子表面活性剂及其他杀生剂进行消毒。氯价格便宜，消毒效果可靠又有成熟的经验，应用最广。近年来，由于发现氯化消毒会产生有机氯化合物，水中病毒对氯化消毒有较大的抗性，因此采用其他消毒方法引起了很大重视。几种消毒方法的比较见表 3-18。

表 3-18　几种消毒方法的比较

项　　目	液　氯	臭　氧	紫外线照射	加　热	卤素(Br_2、I_2)	金属离子（银、汞、铜等）
使用剂量/(mg/L)	10.0	10.0	—	—	—	—
接触时间/min	10～30	5～10	短	10～20	10～30	120
效率						
对细菌	有效	有效	有效	有效	有效	有效

续表

项　目	液　氯	臭　氧	紫外线照射	加　热	卤素(Br_2、I_2)	金属离子(银、汞、铜等)
对病毒 对芽孢	部分有效 无效	有效 有效	部分有效 无效	有效 无效	部分有效 无效	无效 无效
优点	便宜、成熟有后续消毒作用	除色、嗅、味、效果好,现场发生溶解氧增加,无毒	快速、无化学药剂	简单	同氯,对眼睛影响较小	有长期后续消毒作用
缺点	对某些病毒、芽孢无效,残毒,产生臭味	比氯贵,无后续作用	无后续作用,无大规模应用,对浊度要求高	加热慢、价格贵、能耗高	慢、比氯贵	慢、贵、受胺及其他污染物干扰
用途	常用方法	应用日益广泛,与氯结合生产高质量水	试验室及小规模应用	适用于家庭消毒	适用游泳池	除藻及工业用水消毒

(2) 消毒过程影响因素

① 投加量和时间　消毒过程是不可逆的，可用下式表示：

$$D + M \longrightarrow DM \tag{3-11}$$

式中的D代表消毒剂，M为微生物，DM为杀死的微生物。研究指出，消毒反应速度与微生物浓度和消毒剂浓度分别呈1次方和 n 次方关系，因此速度方程可以表示为：

$$-\frac{d[M]}{dt} = k[D]^n \cdot [M] \tag{3-12}$$

在消毒过程中，消毒剂相对于微生物是大量的，因此，[D] 可视为常数。积分上式得：

$$\ln \frac{[M]_t}{[M]_0} = -k[D]^n \cdot t \tag{3-13}$$

式中，$[M]_0$、$[M]_t$ 分别为起始和 t 时刻的微生物浓度。由式 (3-13) 可知，在一定的消毒效率下，$[D]^n \cdot t = c$ (常数)，根据不同消毒剂浓度下的实验数据，可用下式确定浓度指数 n：

$$n = \lg \frac{t_2}{t_1} / \lg \frac{[D]_1}{[D]_2} \tag{3-14}$$

n 值的大小表征消毒剂的特性。$n>1$，表示浓度的增减对消毒效率有很大影响；$n<1$，表示接触时间比消毒剂的投量影响更大。

消毒剂的投加量和时间是影响消毒效果的最重要因素。对于某种废水进行消毒处理时，加入较大剂量的消毒剂无疑将得到更好的效果，但这样也必然造成运行费用增加。因此需要选择确定一个适宜的投药量，以达到既能满足消毒灭菌的指标要求，同时又保证较低的运行费用。在有条件的情况下，可以通过实验的方法确定消毒剂的投加量。但在大多数情况下，一般是根据经验数据来确定消毒剂的投加量和反应接触时间，到工程投入运行后，还可以通过控制投药量的增加或减少对设计参数进行实际修正。

② 微生物特性　一般而言，病毒对消毒剂的抵抗力较强；有芽孢的比无芽孢的耐力强；寄生虫卵较易杀死，但原生动物中的痢疾内变形虫的胞囊却很难被杀死；单个细菌易杀死，成团细菌（如葡萄球菌）的内部菌体却难于被杀死。

③ 温度　温度通过两个途径对消毒产生影响。第一，温度过高或过低都会抑制微生物的生长活动，直接影响杀菌效率。第二，影响传质和反应速率。一般而言，较高温度对过程有利。

④ pH 值　pH 值决定了氯系消毒剂的存在形态。低 pH 值时，HClO 或 $NHCl_2$ 的量较大，杀菌能力强。

有些微生物的表面电荷特性随 pH 值变化，而表面电荷可能阻碍带电消毒剂的进入，从而影响消毒效果。另外，pH 值升高，在相同的加氯量下，三卤甲烷的形成量增加。适宜的 pH 值为 6.5～7.5。

⑤ 水中杂质　水中的悬浮物能掩蔽菌体，使之不受消毒剂的作用，但是若氯与污水的混合充分，存在悬浮固体，甚至是那些呈块团和絮状存在的悬浮固体，对消毒效率的影响则很小，甚至不产生影响；还原性物质和有机物消耗氧化剂，并生成有害的氯代烃、氯酚等；氨与 HClO 作用生成氯胺。

⑥ 消毒剂与微生物的混合接触状况　对以传质控制的消毒过程有较大影响。研究表明，把氯投入激烈紊动的混合反应器（管式反应器）中的杀菌率比急骤混合器中的杀灭率大两个因次之多。因此，快速的起始混合是污水氯化消毒的一个主要影响因素，应进行研究以确定加氯点的最佳紊动程度。加药点应能高度紊流，快速完成混合。

⑦ 处理工艺的影响　一级处理出水比二级或三级处理出水难消毒，因为前者有较高的需氯量，它夺去氯的杀菌能力，在一定程度上降低了氯杀菌效率。

（3）消毒剂

① 氯消毒　药剂的氧化能力用有效氯含量表示。氧化价＞－1 的那部分氯具有氧化能力，称之为有效氯。作为比较基准，取液氯的有效氯含量为 100%，其他含氯药剂的有效氯含量见表 3-19。

表 3-19　其他含氯化合物的有效氯含量

化　学　式	相对分子质量	氯当量/[mol(Cl_2)/mol]	含氯量(W/W)/%	有效氯(W/W)/%
液氯 Cl_2	71		100	100
漂白粉 CaCl(ClO)	127	1	56	56
次氯酸钠 NaClO	74.5	1	47.7	95.4
次氯酸钙 $Ca(ClO)_2$	143	2	49.6	99.2
一氯胺 NH_2Cl	51.5	1	69	138
亚氯酸钠 $NaClO_2$	90.5	2(酸性)	39.2	156.8
氧化二氯 Cl_2O	87	2	81.7	163.4
二氯胺 $NHCl_2$	86	2	82.5	165
三氯胺 NCl_3	120.5	3	88.5	177
二氧化氯 ClO_2	67.5	2.5(酸性)	52.5	262.5

常用的氯消毒方式的优缺点见表 3-20。

表 3-20　常用的氯消毒方式及优缺点

消　毒　剂	优　缺　点	适 用 条 件
液氯 Cl_2	优点：具有余氯的持续消毒作用；药剂易得，成本较低；操作简单，投量准确；不需要庞大的设备 缺点：原水有机物高时会产生有机氯化物，尤其在水源受有机污染而采用折点投氯时；处理水有氯或氯酚味；氯气有毒，需注意安全操作	液氯供应方便的地点
漂白粉 $CaOCl_2$ 漂粉精 $Ca(ClO)_2$	优点：具有持续消毒作用；投加设备简单；价格低廉；漂粉精含有效氯达 60%～70%；使用方便 缺点：将产生有机氯化物和氯酚味；易受光、热、潮气作用而分解失效，需注意贮存；漂白粉的溶解及调制不便；漂白粉含氯量只有 20%～30%，因而用量大，设备容积大；渣多	漂白粉仅适用于生产能力较小的水厂；漂粉精使用方便，一般在水质突然变坏时临时投加
次氯酸钠 NaClO	优点：具有余氯的持续消毒作用；操作简单，比投加液氯安全、方便；使用成本虽较液氯高，但较漂白粉低 缺点：不能贮存，必须现场制取使用；目前设备尚小，产气量少，使用受限制；必须耗用一定电能及食盐	适用于小型处理厂
氯胺 NH_2Cl 和 $NHCl_2$	优点：能减低三氯甲烷和氯酚的产生；能保持管网中的余氯量，不需管网中途补氯；防止管网中细菌的繁殖；可降低加氯量，减轻氯和氯酚味 缺点：消毒作用比液氯和漂白粉慢，需较长接触时间；需增加加氨设备，操作管理较麻烦	原水中有机物多以及输配水管线较长时适用

a．液氯消毒

ⓐ 消毒剂的性质和作用原理

Ⅰ．氯气是一种黄色气体，有刺激性，密度 3.2kg/m^3（0℃，0.1MPa），极易被压缩成琥珀色的液氯。液氯密度 1460kg/m^3（0℃，0.1MPa）。在常温常压条件下，液氯极易气化，沸点为 -34.5℃，1kg 液氯可气化成 0.31m^3 氯气。

氯气与水接触，发生歧化反应，生成次氯酸和盐酸：

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl$$

次氯酸是弱酸，能在水中发生离解：

$$HClO \rightleftharpoons H^+ + ClO^-$$

一方面 HClO 比 ClO^- 氧化能力强得多。另一方面，HClO 是中性分子，而 ClO^- 带有负电，难以靠近带负电荷的细菌，虽有氧化能力，但难起消毒作用。因此氯氧化法在酸性溶液中较为有利。

Ⅱ．漂白粉和漂粉精

在水中生成 ClO^-，其消毒作用同液氯。

$$CaCl(OCl) \longrightarrow OCl^- + Ca^{2+} + Cl^-$$

$$Ca(OCl)_2 \longrightarrow 2OCl^- + Ca^{2+}$$

使用时先制成含量为 1%～2%（有效氯为 0.2%～0.5%）的澄清液，再通过计量设备注入水中。市售漂白粉含有有效氯 25%～30%，贮存时会部分受潮失效，故设计时一般按 20%～25% 计算。每日配制次数＜3 次。配制与投加方式同混凝剂。

Ⅲ．氯胺消毒

$$NH_3 + HClO \rightleftharpoons NH_2Cl + H_2O \text{（一氯胺）}$$

$$NH_2Cl + HClO \rightleftharpoons NHCl_2 + H_2O \text{（二氯胺）}$$

$$NHCl_2 + HClO \rightleftharpoons NCl_3 + H_2O \text{（三氯胺）}$$

一般条件下，NCl_3 的含量极微。在 pH＜4.5 时产生，但极不稳定，几乎立刻分解：

$$NCl_3 + 3H_2O \longrightarrow 2HClO + NO + HCl + 3H^+$$

研究表明，$NHCl_2$ 的杀菌力比 NH_2Cl 强，如对 E.histolytica 孢子，$NHCl_2$ 的杀菌能力约为 HClO 的 60%，而 NH_2Cl 只为 22%。氯胺消毒可以认为还是依靠 HClO，当水中 HClO 消耗后，上式反应向左进行，释出 HClO，因而氯胺消毒比 HClO 慢。但 HClO 在水中停留时间太长后会容易散失，当管线很长时，管网末梢就不容易达到余氯标准，氯胺消毒能逐渐释放出 HClO 来，可保持较长时间，容易保证整个管网的余氯要求。此外，游离性余氯容易产生较重的氯臭味，更会产生具有恶臭的氯酚。氯胺是逐渐放出 HClO 的，氯臭味就轻一些。

为了解次余氯散失和氯臭的问题，当水中不含氨或含量甚少时，可人工加氨，使之形成氯胺。根据实际资料，出厂余氯为 0.4mg/L 时，用氯胺消毒在 11 公里处仍然保持 0.1mg/L 余氯，但用氯消毒时，余氯为 0.1mg/L 的最长距离只有 8 公里。

人工投加的氨可以是液氨、硫酸铵或氯化铵等。硫酸铵和氯化铵需先配成溶液，然后再投加到水中。液氨的投加方法与液氯相同。

采用氯胺法消毒水质，一般先加氨，充分混合后再加氯，这样可以防止产生氯臭。特别当水中含酚时，如先加氨再加氯，氯便主要与氨结合，不致生成氯酚。有时也可先加氯后加氨，这主要是为了使管网末梢的余氯得到保证。

氯胺消毒的接触时间应不少于 1～2h。

ⓑ 加氯量确定

加氯量应包括需氯量和余氯量两部分。需氯量指用于杀死细菌和氧化还原性物质（H_2S、SO_3^-、NO_2^-、Fe^{2+}、Mn^{2+}、NH_4^+、CN^- 和胺等）及有机物所需要的氯量。测定某种原水的需氯量时，取一组水样，加入不同剂量的氯或漂白粉，搅拌，经过一定接触时间后测定水中大肠菌群数（发酵法或滤膜法）和余氯含量，选择既满足所要求的大肠菌群去除率，又同时满足游离性余氯量要求的最小加氯量。所需余氯的性质、种类与数量、水温和接触时间等依据实际情况决定。当水中余氯为游离性余氯时，消毒过程迅速，并能同时除臭和脱色，但有氯味；当余氯为化合性余氯时，消毒作用缓慢但持久，氯味较轻。

Ⅰ．一般加氯量计算　设计加氯量应根据试验或相似条件下水厂的运行经验，按最大用量确定，余氯量应符合《生活饮用水卫生标准》的规定。投加量取决于氯化的目的，并随水中的氯氨比、pH 值、水温和接触时间等变化。一般水源的滤前加氯为 1～2.5mg/L；滤后或地下水加氯为 0.5～1.5mg/L。氯与水接触时间≥30min。

加氯量 W（kg/h）按下式计算

$$W = 0.001aQ_1 \tag{3-15}$$

式中　a——最大加氯量，mg/L；

Q_1——需消毒的水量，m^3/h。

漂白粉用量 W_1（kg/h）按下式计算

$$W_1 = 0.1aQ_1/c \tag{3-16}$$

式中　c——漂白粉有效氯含量，%，一般采用 20%～25%。

Ⅱ．折点加氯　当水中氨氮等含量较高时，可采用折点加氯。

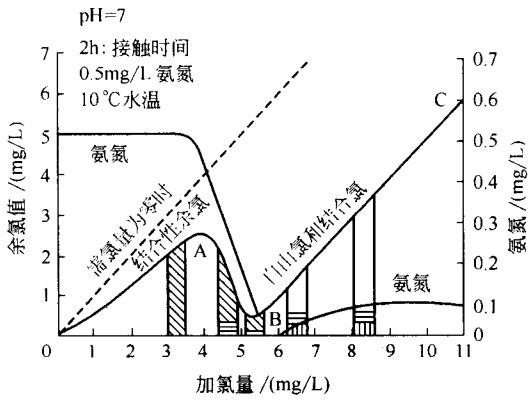


图 3-46　氨氮与氯之间的关系

ⅰ．水中只含无机氮（氨、亚硝酸盐、硝酸盐）时，氨氮与氯的关系见图 3-46。

ⅱ．水中含有机氮（氨基酸、蛋白质等）时，水中的氯化反应极为复杂，将生成各种有机氯化物，如使余氯值稳定需要很长时间，并取决于水中有机氮的复杂程度和其浓度，将不会出现图所示折点 B，而变成平缓段，如图 3-47 所示。图中虚线（该线与坐标轴成 45°交角）表示水中无杂质时加氯量与余氯量间的关系。这时，需氯量为 0，余氯量等于加氯量。实线表示氯与杂质化合后的情况，虚线与实线之间的纵坐标 b 值即为需氯量。需氯量代表一些被氧化的杂质，如细菌、有机物等，氧化后产物不是次氯酸和氯胺，不能为余氯所反映，a 代表余氯量，$a+b$ 即加氯量。通常可把实线分为 4 个区：在 1 区原点（附近）内，氯先与水中所含的还原性物质反应，而被还原为不起消毒作用的氯离子，一般余氯测定不能反映出，这时的余氯量为 0，在此过程中虽然也会杀死一些细菌，但消毒效果不可靠。在 2 区（A 点前）内，氯与氨开始化合，产生氯胺，有余氯存在，但余氯是化合性氯，有一定的消毒效果。3 区（AB 段）内仍然是化合性余氯，但由于加氯量增加了，开始下列反应：

$$2NH_2Cl + HOCl \rightleftharpoons N_2\uparrow + 3HCl + H_2O$$

反应结果使氯胺被氧化为一些不起消毒作用的化合物，并且由于余氯测定不能反映 HCl 中的氯，所以余氯反而逐渐减少，最后到最低的折点 B。折点 B 以后进入底 4 区（B 点后），这时余氯又上升，从 B 点起所增加的投氯量完全以游离性余氯存在。这部分余氯线同虚线相互平行。这一区的消毒效果最好。余氯曲线的形状和试验时间有关。接触时间长，折点 B 的余氯量会接近于 0，使 4 区内几乎全是游离性余氯，消毒能力也最强。

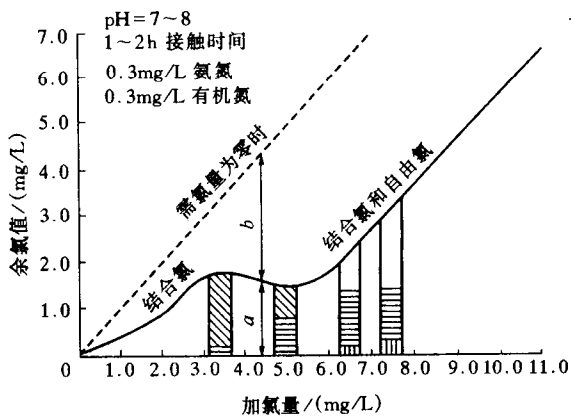


图 3-47　氨氮、有机氮与氯之间关系

Ⅲ．城市污水经二级处理，排入受纳水体之前，进行加氯消毒并保持一定的余氯浓度，一般加氯量 10～15mg/L；初级处理出水需加氯 20～30mg/L。当不需要保持余氯浓度时，二级出水加氯量一般在 5～10mg/L，初级出水为 15～25mg/L。

Ⅳ．深度处理出水加氯量　深度处理中，除要求达到一定的消毒效果，即保证一定的大肠菌群的去除率外，还要求回用水管网末梢保持一定的余氯量。

Ⅴ．循环冷却水系统杀菌一般采用间歇投氯，1～3 次/d，每次 2～4h，氯含量 0.4～

1mg/L。

Ⅵ. 在活性污泥系统发生丝状菌膨胀时可临时加氯杀菌，加氯量 W_2(kg/L)一般按污泥量计算

$$W_2 = KM_T \tag{3-17}$$

式中 K——污泥需氯量 [Cl_2/(ss·d)]，常用 9～10kg/1000kg；

M_T——系统内污泥总量包括曝气池、二沉池以及回流系统内的污泥量，kg。

一般控制加氯点浓度＜35mg/L；活性污泥的杀伤频率 f＞3。杀伤频率即某股污泥每天经过加氯点的次数，可用下式计算：

$$f = (1 + R)Q/(V_a + V_c) \tag{3-18}$$

式中 R——污泥回流比；

Q——污水流量，m^3/d；

V_a，V_c——分别是曝气池和二沉池容积，m^3。

Ⅶ. 用氯胺消毒必须保持正确的氨与氯比例，一般按纯品计的质量比为氯∶氨＝(1∶3)～(1∶6)。采用硫酸铵时，理论含氨 27%，计算时一般按 25%纯氨计，设备和计算同漂白粉。

ⓒ 加氯点　加氯点主要从加氯效果、卫生要求以及设备保护来确定，大致情况如下。

Ⅰ. 多数情况是在过滤后的清水中加氯，加氯点是在过滤水到清水池的管道上或清水池的进口处，以保证氯与水的充分混合，这样加氯量少，效果也好。

Ⅱ. 过滤之前加氯或与混凝剂同时加氯，这样可以氧化水中的有机物。对污染严重的水或色度较高的水，能提高混凝效果，降低色度和去除铁锰等杂质。尤其在用硫酸亚铁作混凝剂时，利用加氯，促使亚铁氧化为三价铁。还可改善处理构筑物的工作条件，防止沉淀池底部的污泥腐败发臭；防止滋长青苔；防止微生物在滤料层中生长繁殖，延长滤池的工作周期。对于污染严重的水，加氯点在滤池前为好，也可以采用二次加氯，滤前 1 次，滤后 1 次。

Ⅲ. 在管网很长的情况下，要在管网中途补加氯，这样既能保证管网末梢的余氯，又不致使水厂附近的余氯过高。加氯点设在中途加压水泵站内。

Ⅳ. 循环冷却水系统的加氯点通常有两处，一是循环水泵的吸入口；二是冷却塔水池底部，由于冷却塔水池是微生物重要的滋长地，此处加氯，杀生的效果最好。

Ⅴ. 一般在投氯点后可安装静态混合器，使氯与水均匀混合，提高杀菌效果，并节省氯量。同时应加强余氯的连续检测。有条件时，投氯地点宜设置余氯连续测定仪。

b. 二氧化氯消毒

ⓐ 二氧化氯的主要物理性能

Ⅰ. 二氧化氯是深绿色的气体，具有与氯一样的臭味，比氯更刺激、更毒，相对密度为 2.4。

Ⅱ. 二氧化氯易溶于水，不与水发生化学反应；二氧化氯在水中的溶解度是氯的 5 倍。

Ⅲ. 二氧化氯在常温条件下既能压缩成液体，又很易挥发，在光线照射下将发生光化学分解。贮存在敞开容器中的二氧化氯水溶液，其 ClO_2 浓度很易下降。

Ⅳ. 二氧化氯很容易爆炸，温度提高、暴露在光线下或与某些有机物接触摩擦，都可能引起爆炸；液体二氧化氯比气体更易爆炸。空气中 ClO_2 含量＞10%或水中 ClO_2 含量＞30%时都将发生爆炸。所以工业上采用空气或惰性气体来冲淡二氧化氯气体，使其含量小于 8%～10%，将这种二氧化氯气体溶于水时，水中的 ClO_2 浓度为 6～8mg/L。

Ⅴ. 由于二氧化氯具有易挥发、易爆炸的特性，故不宜贮存，应采取现场制取和使用。

ⓑ 二氧化氯的消毒氧化作用

Ⅰ．二氧化氯不与某些耗氯物质反应（如氨氮、含氮化合物等），如果二氧化氯合成时不出现自由氯，那么二氧化氯加入水中将不会产生有机氯化物。

Ⅱ．因为二氧化氯不与氨氮等化合物作用而被消耗，故具有较高的余氯，杀菌消毒作用比氯更强。当 pH=6.5 时，氯的灭菌效率比二氧化氯高，随着 pH 值的提高，二氧化氯的灭菌效率很快地超过氯。

Ⅲ．在较广泛的 pH 值范围内具有氧化能力，氧化能力为自由氯的 2 倍。能比氯更快地氧化锰、铁，除去氯酚、藻类等引起的臭味，具有强烈的漂白能力，可去除色度等。

ⓒ 设计要点

Ⅰ．二氧化氯的投加量与原水水质和投加用途有关，约为 0.1～1.5mg/L。当仅作为消毒时，一般投加 0.1～0.3mg/L；当兼用作除臭时，一般投加 0.6～1.3mg/L；当兼用作于前处理、氧化有机物和锰、铁时，投加量约为 1～1.5mg/L。投加量必须保证管网末端能有 0.05mg/L 的剩余氯。

Ⅱ．投加浓度必须控制在防爆浓度以下，二氧化氯水溶液浓度可采用 6～8mg/L。

Ⅲ．必须设置安全防爆措施。制取设备要能自动地校正氯水溶液的适当 pH 值，使二氧化氯产量最大。而氯和亚氯酸离子的残留量最小；制取设备需能调节产量的变化，适应供水量的变化和投加量的改变；凡与氧化剂接触处应使用惰性材料；对每种药剂应设置单独的房间，在房间内设置监测和报警装置，并要有排除和容纳溢流或渗漏药剂的措施；要求有从 ClO_2 制取过程中析出气体的收集和中和的措施；在工作区内要有通风装置和空气的传感、报警装置；在药剂贮藏室的门外应设置防护用具；要有冲洗药剂贮存池和混合池的措施。为了观察反应作用，需在反应器上设置透明的玻璃窗口；在进出管线上设置流量监测设备；要用软化后的水，以免钙积聚在设备上；要经常检测药剂溶液的浓度，要有现场测试设备；要定期地停止运转，并仔细地检查系统中各部件；避免制成的 ClO_2 溶液与空气接触，以防在空气中达到爆炸浓度。

ⓓ 二氧化氯的制取

Ⅰ．二氧化氯的制取方法很多，工业上常用氯酸钠制取：

将氯酸钠、氯化钠和硫酸在反应器中生成 ClO_2

$$NaClO_3 + NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow ClO_2 + \frac{1}{2}Cl_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

电解氯酸钠和氯化钠

$$2NaCl + 2NaClO_3 + 2H_2O \xrightarrow{\text{2 法拉第}} 2ClO_2 + 2NaCl + 2NaOH + H_2\uparrow$$

Ⅱ．在净水处理中常用亚氯酸钠合成二氧化氯。

ⅰ．用氯气和亚氯酸钠合成　合成是二阶段反应，实质上是次氯酸与亚氯酸钠的作用

$$\begin{cases} Cl_2 + H_2O \longrightarrow HClO + HCl \\ HClO + HCl + 2NaClO_2 \longrightarrow 2ClO_2 + 2NaCl + H_2O \end{cases}$$

$$Cl_2 + 2NaClO_2 \longrightarrow 2ClO_2 + 2NaCl$$

按化学反应方程，氯与亚氯酸钠的质量比是 1∶2，但实际应用时，为了加快反应必须投加过量的氯，采用的氯与亚氯酸钠质量比为 1∶1，因此用此种方法合成 ClO_2 时往往含有自

由氯。且过量自由氯又可能被 ClO_2 氧化成氯酸离子而消耗 ClO_2，降低了消毒作用。

$$HClO + ClO_2 \rightleftharpoons ClO_3^- + HCl$$

ⅱ．用酸（盐酸或硫酸）和亚氯酸钠合成

$$5NaClO_2 + 4HCl \longrightarrow 4ClO_2 + 5NaCl + 2H_2O$$

$$10NaClO_2 + 5H_2SO_4 \longrightarrow 8ClO_2 + 5Na_2SO_4 + 4H_2O + 2HCl$$

当用硫酸合成时只能使用亚氯酸钠溶液，因为硫酸与固体的亚氯酸钠接触要爆炸。

ⅲ．用次氯酸钠酸化和亚氯酸钠合成

$$NaClO + HCl \longrightarrow NaCl + HClO$$

$$HCl + HClO + 2NaClO_2 \longrightarrow 2ClO_2 + 2NaCl + H_2O$$

由于亚氯酸钠较贵，且 ClO_2 生产出来即须使用，不能贮存，所以，只有水源污染严重（尤其是氨或酚的含量达几个 mg/L），而一般氯消毒有困难时，才采用 ClO_2 消毒。

② 臭氧消毒　臭氧比氧气易溶于水，1%～4%含量的臭氧，在水中可溶解 5～20mg/L。由于臭氧容易分解为氧气，故不能用瓶装贮存和运输，必须在现场用臭氧发生器制备。臭氧消毒的效率高，速度快，几乎对所有的细菌、病毒、芽孢都是有效的。同时能有效地降解水中残留有机物、色、味等。pH 值、温度对消毒效果影响很小。

臭氧由 3 个氧原子组成，在常温常压下为无色气体，有特臭。臭氧极不稳定，分解时产生初生态氧。

$$O_3 = O_2 + [O]$$

[O] 具有极强的氧化能力，是氟以外的最活泼的氧化剂，对具有顽强抵抗力的微生物如病毒、芽孢等都有强大的杀伤力。[O] 除具有强的杀伤力外，还具有很强的渗入细胞壁的能力，从而破坏细菌有机体链状结构导致细菌的死亡。

臭氧在水中的溶解度仅十几 mg/L，因此通入污水中的臭氧往往不可能全部被利用，为了提高臭氧的利用率，接触反应池最好建成水深为 5～6m 的深水池或建成封闭的几格串联的接触池、设管式或板式微孔扩散器散布臭氧。扩散器用陶瓷或聚氯乙烯微孔塑料或不锈钢制成。臭氧消毒迅速，接触时间可采用 15min，能够维持的剩余臭氧量为 0.4mg/L。接触池排出的剩余臭氧，具有腐蚀性，因此需作消除处理。臭氧不能贮存，需现场边发生边使用。

臭氧消毒法的缺点是设备投资大，电耗大，成本高，设备管理较复杂，适用于出水水质较好，排入水体卫生条件要求高的污水处理场合。

近年来，通过大量研究表明：含有机物污染的水经臭氧处理后，有可能将致突变物或 THM_s 的前体物如腐殖酸等大分子有机物分解成分子较小的有可能致突变物；水中含有氨氮时，在臭氧投量有限的情况下，臭氧不可能去除氨氮，有可能把有机氨氮氧化为氨氮，致使水中氨氮含量增高。因此，在使用臭氧时，应注意解决可能产生的问题。

③ 紫外光消毒　汞灯发出的紫外光，能穿透细胞壁并与细胞质反应而达到消毒的目的。紫外光波长为 250～360nm 的杀菌能力最强。因为紫外光需照透水层才能起消毒作用，故污水中的悬浮物、浊度，有机物和氨氮都会干扰紫外光的传播，因此处理水水质越好，光传播系数越高，紫外线消毒的效果也越好。

紫外线光源是高压石英汞灯，杀菌设备主要有两种：浸水式和水面式。浸水式是把石英灯管置于水中，此法的特点是紫外线利用率较高，杀菌效能好，但设备的构造较复杂。水面

式的构造简单，但由于反光罩吸收紫外光线以及光线散射，杀菌效果不如前者。

紫外线消毒与液氯消毒比较，具有如下优点：a. 消毒速度快，效率高，据试验结果证实，经紫外线照射几十秒钟即能杀菌，一般大肠杆菌的平均去除率可达 98%，细菌总数的平均去除率为 96.6%，此外还能去除液氯法难以杀死的芽孢与病毒；b. 不影响水的物理性质和化学成分，不增加水的臭和味；c. 操作简单，便于管理，易于实现自动化。主要缺点是：要求预处理程度高，处理水的水层薄，耗电量大，成本高，没有持续的消毒作用，不能解决消毒后在管网中再污染问题。

紫外线消毒一般仅用于特殊情况下的小水量处理厂。

④ 加热消毒　这是通过加热来实现消毒目的的一种方法。是一种有效而实用的饮用水消毒方法，但是若是把此法应用于污水消毒处理，则费用高。曾对医院污水进行过不同消毒方法的费用比较，按每日处理污水量为 400m³ 的建造费与运行费计算，消毒处理的费用，在所采用的消毒方法中，以液氯法、次氯酸钠法为最低，臭氧法、紫外线法次之，加热消毒法（采用蒸汽加热）为最高。它们的费用比值大致为 1:4:20。可见对于污水而言，加热消毒虽然有效，但很不经济，因此，这种消毒方法仅适用于特殊场合很少量水的消毒处理。

⑤ 辐射消毒　辐射是利用高能射线（电子射线、γ 射线、χ 射线、β 射线等）来实现对微生物的灭菌消毒。由于射线有较强的穿透能力，可瞬时完成灭菌作用，一般情况下不受温度、压力和 pH 值等因素的影响。可以认为，采用辐射法对污水灭菌消毒是有效的，控制照射剂量，可以任意程度地杀死微生物，而且效果稳定。但是一次投资大，还必须获得辐照源以及安全防护设施。目前此法在污水或废水消毒处理过程中，还未见有应用。

3.5.2.3　消毒工艺流程

(1) 污水消毒流程　见图 3-48。该工艺过程如下：随着污水不断流入，投氯池水位不断升高。当水位上升到预定高度时，真空系统开始工作，抽去虹吸管中的空气，也可用水力抽气，产生虹吸作用。污水由投氯池流入接触池，氧化一定时间之后，达到了预定的处理效

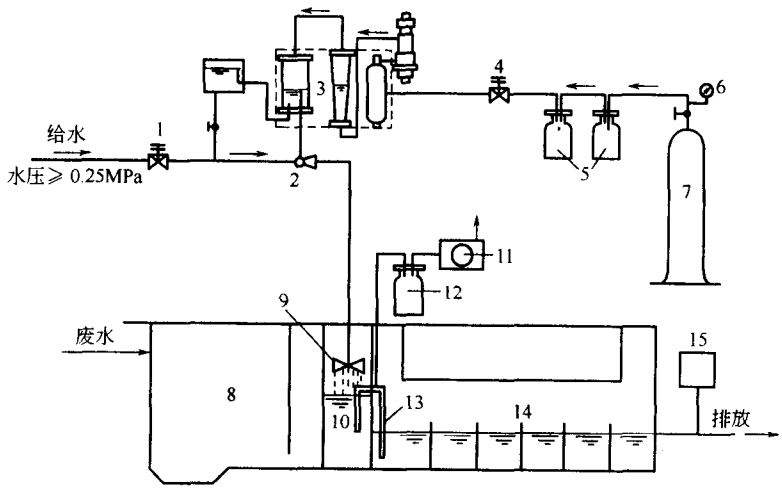


图 3-48　氯氧化系统

1—水电磁阀；2—水射器；3—加氯机；4—氯电磁阀；5—缓冲瓶；6—压力表；7—氯瓶；8—沉淀池；9—投氯花管；10—投氯池；11—真空泵；12—隔水瓶；13—虹吸管；14—接触池；15—余氯测试仪

果，再排放。当投氯池水位降低到预定位置、空气进入虹吸管，真空泵停，虹吸作用破坏，此时水电磁阀和氯电磁阀自动开启，加氯机开始工作。当加氯到预定时间时，时间继电器自动指示，先后关闭氯、水电磁阀。如此往复工作，可以实现按污水流量成比例加氯。每次加氯量可以由加氯机调节，也可以通过时间继电器改变电磁阀的开启时间来调节。加氯量是否适当，可由处理效果和余氯量指标评定。

(2) 脱氯　脱氯通常是指去除氯化后存在于水中的总化合性余氯，以降低处理水对后序处理系统的危害或对受纳水体生物区系的毒性。

① 活性炭脱氯　利用活性炭脱氯，可以完全去除化合性余氯和游离性余氯，其反应如下。

与氯进行的反应：

$$C + 2Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HCl + CO_2$$

与氯胺进行的反应：

$$C + 2NH_2Cl + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2Cl^-$$

$$C + 4NHCl_2 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2N_2 + 8H^+ + 8Cl^-$$

粒状活性炭既可用于重力滤床，亦可用于压力滤床。如果活性炭仅用于脱氯，则在活性炭处理之前必须去除其他一些易被活性炭去除的组分。利用粒状活性炭去除有机物的一些处理厂，为了脱氯，不论是利用去除有机物的滤床，还是设置单独的滤床，其再生均很方便。

粒状活性炭柱的应用已被证明十分有效和可靠，但是，这种方法成本十分昂贵，所以最好用于以脱氯为主要目的，同时还需考虑去除大量有机物的情况。

② 二氧化硫脱氯　用二氧化硫气体可有效地去除游离氯、一氯胺、二氯胺、三氯化氮和多氯-n-化合物。当将二氧化硫投加到废水中时，产生下列反应。

与氯进行的反应为：

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow HSO_3^- + H^+$$

$$HClO + HSO_3^- \longrightarrow Cl^- + SO_4^{2-} + 2H^+$$

$$SO_2 + HClO + H_2O \longrightarrow Cl^- + SO_4^{2-} + 3H^+$$

与氯胺进行的反应为：

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow HSO_3^- + H^+$$

$$NH_2Cl + HSO_3^- + H_2O \longrightarrow Cl^- + SO_4^{2-} + NH_4^+ + H^+$$

$$SO_2 + NH_2Cl + 2H_2O \longrightarrow Cl^- + SO_4^{2-} + NH_4^+ + 2H^+$$

对于二氧化硫与氯之间的总反应，二氧化硫对氯的化学计算质量比为 0.9∶1。实际上，去除 1.0mg/L 的余氯（以 Cl_2 计）需二氧化硫约 1.0mg/L。由于二氧化硫与氯和氯胺的反应几乎是瞬时作用，所以接触时间一般不是反应的一个因素，而且也不需要接触池。但是，在投氯点进行迅速的、强制性的混合却是绝对需要的。

脱氯前的游离氯与总化合性余氯的比值，确定了脱氯过程是部分进行还是进行到底。当该比值小于 85% 时表明有大量有机氯存在，它对游离氯的处理有干扰。

假如化合性余氯的监测装置有足够的精确性，则在多数情况下，二氧化硫脱氯在废水处理中是一个非常可靠的单元过程。应避免投加过量的二氧化硫，这不仅是因为消耗化学药

剂，而且还因为过量的二氧化硫将消耗氧。过量的二氧化硫和溶解氧之间的反应较为缓慢，其表达式如下

$$HSO_3^- + 0.5O_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + H^+$$

反应的结果使废水中溶解氧减少，被测的生化需氧量和化学需氧量相应增加，pH 值可能下降。而通过正确地控制脱氯系统，这些影响即可完全消除。

二氧化硫脱氯系统与加氯系统相类似，二氧化硫设备与加氯设备可以互换。二氧化硫脱氯过程的关键性控制参数为：①以准确的监测化合性余氯（电流法）为基础确定恰当的投加量；②在二氧化硫投加点进行充分的混合。

此外，用于脱氯的还原剂还有 Na_2SO_3、$Na_2S_2O_5$、$Na_2S_2O_3$、$NaHSO_3$ 等。

3.5.3 实施手段

3.5.3.1 设备、设施的介绍

（1）加氯设备

① 加氯机　加氯装置的种类很多，有转子加氯机、真空加氯机、水射器加氯机等。

国内常用 ZJ 型转子加氯机，如图 3-49 所示。其工作原理是：来自氯瓶的氯气首先进入旋风分离器 3，再通过弹簧膜阀 1 和控制阀 2 进入转子流量计 4 和中转玻璃罩 5，经水射器 7 与压力水混合，溶解于水中被送至加氯点。各部分作用如下：a. 弹簧膜阀保证氯瓶内安全压力＞0.1MPa，如小于此压力，该阀即自动关闭；b. 控制阀和转子流量计用来控制和测定加氯量；c. 旋风分离器用于分离氯气中可能存在的悬浮杂质，如铁锈、油污等，其底部有旋塞可定期打开以清除杂质；d. 中转玻璃罩用以观察加氯机的工作情况。同时起稳定加氯量，防止压力水倒流和当水源中断时破坏罩内真空的作用；e. 平衡水箱可以补充和稳定中转玻璃罩内水量，当水流中断时自动暴露单向阀口，吸入空气使中转玻璃罩真空破坏；f. 水射器从中转玻璃罩内抽吸所需的氯，并使其与水混合，使氯气溶解，同时使玻璃罩内保持负压状态。

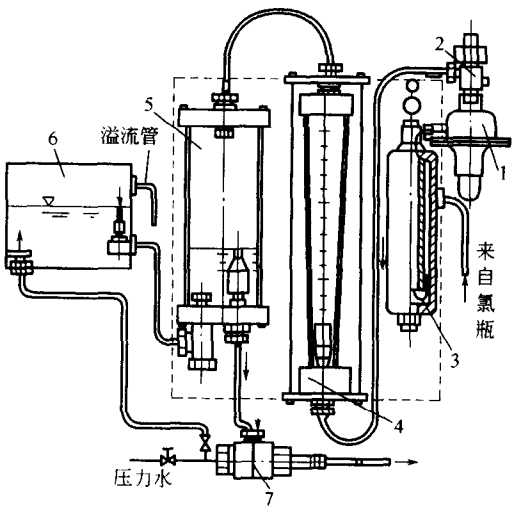


图 3-49　ZJ 型转子加氯机

1—弹簧膜阀；2—控制阀；3—旋风分离器；4—转子流量计；5—中转玻璃罩；6—平衡水箱；7—水射器

转子投氯机开始使用时，应先开启压力水阀门，使水射器开始工作。待中转玻璃罩有气泡翻腾后，开启平衡水箱进水阀门，使水箱适当有少量水从溢水管溢走，最后才开启氯瓶出氯阀和投氯机控制阀并调节加氯量。停止使用时，应先关氯瓶出氯阀，待转子跌落到零点后，关闭加氯机控制阀，然后再关闭平衡水箱进水阀门，待中转玻璃罩翻泡逐渐无色后再关闭压力水阀门。

ZJ 型加氯机主要参数：a. 水射器进水压力≥0.3MPa，Ⅱ型耗水量 2.5～3m^3/h，Ⅰ型耗水量 4.5～5m^3/h，所喷出的氯气水溶液含量＞1%；b. 氯瓶压力＞0.3MPa，c. 氯瓶至加氯机连接一般采用钢管，Ⅰ型管径＞10mm，Ⅱ型管径＞12mm；d. 出水端须有 2～3m 的直线管段，以减少阻力，加注点不宜取在有压力的水管内。

② 液氯蒸发器　液氯蒸发器是提高出氯量，并保证加氯系统均衡投加的辅助装置。LDS-100 型液氯蒸发器由水室、蒸发室及电热器等几个主要部分组成，如图 3-50 所示，适用于加氯量＞10kg/h。

来自氯瓶的液氯进入蒸发室（设计压力 2MPa），通过室壁吸收水室的热量，使液氯蒸发气化，水室的水由浸入式电热器（功率 10kW）加温，并由温度调节器进行自控，也可利用余热，直接以热水作为热源。安装系统如图 3-51 所示。

加氯管材的一般要求为：氯气管使用紫铜管或无缝钢管；配制成一定浓度的氯水投加管使用橡胶管或塑料管。投加氨的方法与加氯相同，亦可使用各种加氯机。氨水对铜及铜合金有腐蚀，故投加管道及配件不能采用钢质材料。

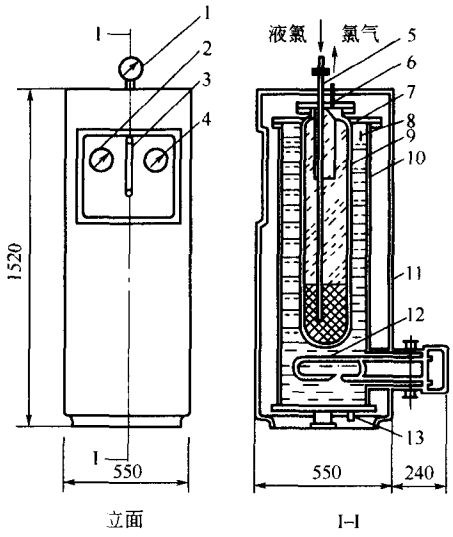


图 3-50　液氯蒸发器

1—氯压表；2—氯温表；3—水位计；4—水温表；5—液氯管；6—氯管；7—过热折流筒；8—溢水管；9—蒸发室；10—水室；11—外罩；12—电热器；13—进水管、放空管

③ 次氯酸钠发生器　次氯酸钠发生器，是利用钛阳极电解食盐水产生次氯酸钠。该装置由电解槽、整流器、贮液箱及盐水供应系统、冷却水循环系统及自控系统组成；大部分设备为连续生产。

由发生器生产的次氯酸钠为淡黄色透明状液体；pH＝9.3～10；含有效氯 6～11mg/mL。每生产 1kg 有效氯，耗食盐量为 3～4.5kg，耗电量为 5～10kW·h，其成本较用漂白粉消毒低。电解时的盐水含量以 3%～3.5% 为宜。盐水含量高，可降低电解槽电压，减少耗电量，并能延长阳极的使用寿命，但是食盐的利用率低，会使费用增加。次氯酸不宜久贮，夏天应当天生产、当天用完；冬天贮存时间不得超过 7 天，并须采取避光贮存（气温低于 25℃，每天损失有效氯 0.1～0.15mg/L；气温超过 30℃，每天损失有效氯 0.3～0.7mg/L）。

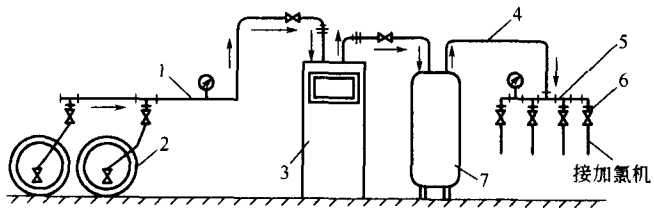


图 3-51　系统安装

1—液氯管；2—氯瓶；3—蒸发器；4—氯气管；5—分配器；6—闸阀；7—贮气罐

采用次氯酸钠发生器可以达到设备化连续进行，同时也能实现自动计量投配，处理效果稳定，缺点是消耗盐和电而造成的运行成本偏高及设备易发生腐蚀。

（2）臭氧消毒设备　见臭氧氧化节。

3.5.3.2　设备、设施的运行管理

（1）安全问题

① 氯瓶的安全使用

a. 液氯装运应注意以下事项：装运人员应充分了解氯瓶的安全装运常识，氯瓶内一般只装 80%左右液氯，余下 20%为气态氯空间，即防止因意外而爆炸，又便于取用氯气；运输车辆必须是经公安部门验收合格的化学危险品专用车辆；氯瓶应轻装轻卸，严禁滑动、抛滚或撞击，并严禁堆放，按规定期限进行氯瓶的检查和试压，严格执行使用安全规程；氯瓶不得与氢、氧、乙炔、氨及其他液化气体同车装运；套在氯瓶上的安全帽应当旋紧，不可随意去掉，吊运及上下车操作都要小心轻放；遵守安全部门的其他规定。

b. 液氯贮存应注意以下事项：贮存间应符合消防部门关于危险品库房的规定，一般应设在水厂主导风向的下方；氯瓶入库前应检查是否漏氯，并作必要的外观检查，方法是用 10%的氨水对准可能漏氯部位数分钟，如漏氯会在周围形成白色烟雾（氯与氨生成氯化铵晶体颗粒）；氯瓶存放应按照先入先用的顺序，防止某些氯瓶存放过久；每班应检查库房内是否泄漏。

c. 氯瓶使用应注意以下事项。ⓐ开启前应先检查放置位置是否正确（卧式瓶 2 个出氯口连线应垂直于水平面），然后试开氯瓶总阀。开氯瓶总阀时，应先缓慢开半圈，随即用 10%氨水检查是否漏气。如发现阀芯过紧，难以开启时，不允许用榔头敲击，也不能用长扳手硬扳，以免扭断阀颈。ⓑ氯瓶与加氯机连接紧密，使用中应检查是否泄漏。ⓒ氯瓶外应安装淋水装置，以供给液氯气化时的热量，防止结霜。ⓓ氯瓶不能在烈日下暴晒，不能靠近炉火或其他热源。氯瓶上装有低熔点（70℃左右）安全塞，一旦超温自行熔化，氯气从瓶内逸出不致引起钢瓶爆炸。ⓔ氯瓶周围冬季要有适当的保温措施，以防瓶内结冰。ⓕ如发现加氯机的氯气管有堵塞，需用钢丝疏通，再用打气筒吹掉杂物，切不可用水冲洗。ⓖ使用液氯瓶时，要严防水通过加氯设备进入氯瓶内而腐蚀氯瓶。ⓗ液氯瓶在使用时不要把氯气全部用完，要留 10～15kg 余量，更不能抽成真空以免水倒回引起腐蚀。套在氯瓶阀上的安全帽应当旋紧，不可随意去掉。ⓘ在液氯瓶与加氯机之间要设置中间缓冲槽，可使氯气中的杂质沉落在缓冲槽中。缓冲槽还可以起到保护作用，防止水回到氯瓶中。ⓙ加氯过程中水射器的水压应保持在 2.5kg/cm^2，若水射器的压力突然中断时应立即关闭氯瓶的总阀，防止意外事故发生。ⓚ在污水处理站旁边建造一个事故处理池，以备急用。ⓛ操作人员和检修人员必须经过培训，并建立健全岗位责任、操作规程、安全、监督检查等规章制度。

② 加氯间的安全措施　加氯间应靠近加氯点，间距宜＜30m。加氯间属危险品建筑，应与其他工作间隔开，建筑结构应坚固、防火、耐冻保温、通风良好、大门外开。通风设备的排气孔应在房墙下端，进气孔在高处，通风设备可按换气 12 次/h 设计。

加氯间出入处应备有检修工具、防毒面具和抢救设备等。照明和通风设备的开关应设在室外。通向加筑间的压力水管道应保证不间断供水，并保持水压稳定。加氯间内应设置碱液池，并时刻保证碱液有效。一旦发现氯瓶严重泄漏时，应先带好防毒面具，然后将氯瓶移入碱液池中。

③ 氯中毒的紧急处理措施　在操作现场，一般将氯浓度限制在 0.006mg/L 以下，高于此值时，人体会有不同程度的反应。长期在低氯环境中工作会导致慢性中毒，表现为：流泪、咳嗽、慢性支气管炎、牙龈炎、口腔炎、慢性胃肠炎、皮肤发痒、痤疮样皮疹等症状。短时间暴露在高氯环境中，会导致急性中毒。轻度急性中毒表现为喉干胸闷、脉搏加快等轻微症状。重度急性中毒表现为支气管痉挛及水肿、昏迷或休克等。

在现场处理严重急性中毒事故时应注意以下事项：ⓐ设法迅速将中毒者转移至新鲜空气处；ⓑ对于呼吸困难者，严禁进行人工呼吸，应让其吸氧；ⓒ如有条件，也可雾化吸入 5%

的碳酸氢钠溶液；ⓓ用2%的碳酸氢钠或生理盐水为其洗眼、鼻和口；ⓔ严重中毒者，可注射强心针。

（2）ZJ型加氯机的维护　ZJ型加氯机，由于它具有价格便宜、使用方便，且积累了一定的使用经验，所以在目前乃至今后一段时间内仍将被广泛采用，为此建设部和原化工部分别以部颁标准形式颁布了该加氯机的使用维护规程。然而目前仍有不少企业由于对其使用维护不当，造成生产运行的不稳定和不安全，投加量波动、转子流量计回水和氯泄漏等故障，危及生产及人体健康，因此对加氯机的使用维护工作必须引起足够的重视。

在加氯生产中应注意加氯机的以下几点。

① 弹簧膜阀启闭压力应正常　弹簧膜阀是加氯机的重要部件，其作用是不让氯瓶内氯抽完，使瓶内保持一定的正压，以防加氯机内水可能进入氯瓶，引起氯瓶腐蚀。当氯瓶内压力降至0.05MPa时此阀自动关闭，氯瓶停止出氯。它的启闭值正确与否对氯瓶安全是至关重要的，生产中对该阀定期检查清洗并将压力调整至规定值。

弹簧膜阀调整方法如下：a. 开启氯瓶阀门；b. 开启加氯机控制阀；c. 拆除膜阀拉杆螺帽；d. 松开锁紧螺帽；e. 将调节杆右旋（调高压力）或左旋（调低压力）直至压力合格为止；f. 上紧锁紧螺帽；g. 装上拉杆螺帽。

② 单向阀止逆应严密　ZJ型加氯机有两个单向阀（或称安全阀），分别置于平衡水箱和中转玻璃罩出口管内，以防止介质倒流。当平衡水箱进水量不足时，箱内水位下降，单向阀口便露出水面，空气经阀进入中转玻璃罩，破坏罩内真空，防止罩内的水向氯系统回流；而当压力水中断时水射器不再产生抽力，罩内由负压变成正压，此时平衡水箱内单向阀阻止了罩内氯气经平衡水箱逸出；中转玻璃罩内单向阀可以防止在突然断水开始瞬间，水射器停止工作，罩内仍为负压的情况下，加氯机出口管中氯水有可能回流至罩内甚至氯系统时起到阻挡作用。

单向阀在加氯机中的作用是非常明显的，它既可在发生故障时防止水进入氯系统保护加氯机，又防止氯气外逸污染环境影响安全。因此我们对它必须十分重视，定期维护检查，厂家规定：中转玻璃罩与平衡水箱中单向阀应严格密闭，其渗漏量不超过1L/h。

③ 中转玻璃罩出口管应正常　中转玻璃罩出口管（水射器吸入管）系由塑性材料制作，由于长期处于负压状态，管子会逐渐变形、变扁扭曲，使过流断面减少，阻力增加，从而影响罩内真空度，影响正常加氯，因此中转罩出口管外形应正常，变形后应及时更换，以确保过流断面积。

④ 更换氯瓶必须抽净输氯管内氯气　加氯操作中更换氯瓶为日常工作，为防止氯泄漏应先将输氯管中氯抽净再行换瓶，操作方法如下：a. 关闭氯瓶总阀，切断氯源；b. 旋下弹簧膜阀下端拉杆螺帽；c. 将专用工具嵌入拉杆螺帽内；d. 下压专用工具使弹簧膜阀打开1min以上；e. 待氯瓶至弹簧膜阀间管内氯气被抽净后（此时旋风分离器上压力表读数降至0），松开专用工具，使弹簧膜阀自动复位；f. 停止加氯机运行；g. 进行氯瓶更换工作。

⑤ 输氯铜管应进行退火处理　加氯机进气管——氯瓶至加氯机输氯管一般均采用紫铜管，为使管子更加柔软便于换瓶时连接，应对其进行严格的退火处理。

（3）加氯系统的运行维护　由于氯气是一种危险性气体，所以在日常工作中要对易损部件经常检查，应注意检查加氯系统中以下重点部位。①系统内的过滤器、过滤网及蒸发器内胆和真空气路各部件应定期清洗、除垢。②自控系统内的压力表、电动阀及控制器应每天巡视，保证线路畅通，电机正常工作。③水射器进口水压应维持恒定，保证加氯量稳定。④投

氯口应没入水中（水深 1/3 以下），防止腐蚀管道。

3.5.4 工程应用

3.5.4.1 氯化消毒——医院污水的氯化消毒处理

医院污水主要来自门诊部与住院部的化验室、手术室、解剖室、药剂室、放射室、研究室、厕所、洗衣房、浴室、实验室、动物房等。医院污水中含有较多病原微生物和需氧有机物、放射性物质、重金属等。

我国医院污水常用处理流程可归纳为两种类型：一种类型处理流程是由一级处理与消毒组成；另一种类型的处理流程是由一级处理、二级处理（生物处理）与消毒单元组成。当医院污水排入生活饮用水源上游、渔贝类繁殖场、游览水体之前，应采用含有二级处理的污水处理流程。

在医院污水二级处理中采用的生物处理方法主要是生物接触氧化法、生物转盘法、塔式滤池法。这几种生物处理方法均已用于医院污水处理实践中。

属于氯系消毒剂的液氯、次氯酸钠都已在不同医院的污水处理中被采用。

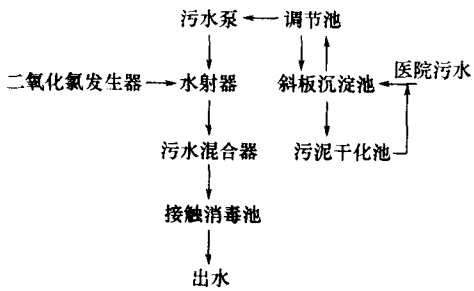


图 3-52 医院污水处理流程

某医院采用二氧化氯对污水进行消毒，处理工艺流程如图 3-52 所示。所采用的 BL 型二氧化氯复合消毒剂发生器由电解槽、直流电源、滤盐箱及配套管路组成。该设备每小时产生二氧化氯复合消毒剂气体 300g，是以二氧化氯为主的伴有氯气、臭氧、过氧化氢等强氧化性的消毒气体，耗盐量 1.6g/g 气，处理医院污水量 15m^3/h。

运行中的问题：①由于二氧化氯在水中溶解度很大，其水溶液不稳定，对光敏感，易分解，因此，必须保持电解槽避光密封，且现制现用；②电解时由于阴室、阳室之间有隔膜的隔离，设备刚启动电源时，需要 10min 左右的活化时间才能正常电解产生 ClO_2 气体，所以处理污水前先启动发生器 5min 左右，再开污水泵；③设备运行过程中，电解槽温度升高较快，对 ClO_2 影响较大，故设备开启后，需要不断加水冷却降温；④产生的 ClO_2 消毒气体必须通过高压水射器产生一定的负压才能将消毒气体吸入与污水混合进入消毒池。

3.5.4.2 臭氧消毒

对某医院污水（总出水口污水）进行动态连续处理试验的流程如图 3-53 所示。曾分别对两种臭氧接触设备（即微气泡接触器和涡轮接触器）的消毒效果作了考察，投加聚合氯化铝 100mg/L，聚丙烯酰胺 1mg/L，沉淀 1h，投加臭氧 20～30mg/L，结果表明两者在接触时间为 20～30min 条件下，均可迅速杀灭大肠杆菌、草分枝杆菌、枯草杆菌芽孢等菌。表 3-21 为沉淀后医院污水采用涡轮接触器进行消毒处理的结果。

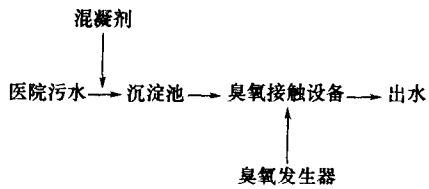


图 3-53 臭氧处理医院污水流程

表 3-21　某医院污水臭氧处理前后的水质

名　称	总固体	悬浮物	溶解氧	氨氮	COD_{Cr}
原污水	412	104		16.8	140.2
沉淀后污水	390	94	3.2	15.9	129.6
臭氧消毒后污水	327	28	7.8	12.9	82.8

注：表中单位均为 mg/L。

该医院污水经臭氧处理后，水质显著改善，外观清澈而无臭味，污水的 COD 值、悬浮物含量可进一步降低，溶解氧含量大大增加。据称，臭氧发生器生产 1kg 臭氧耗电18kW·h。

参 考 文 献

1　三废处理工程技术手册．废水卷，化学工业出版社，2000
2　唐受印，汪大翚等编．废水处理工程．化学工业出版社，1998
3　张自杰主编．排水工程（下）．第四版．中国建筑工业出版社，2000
4　中国化工防治污染技术协会编写．化工废水处理技术．化学工业出版社，2000
5　顾夏声，黄铭荣，王占生等编．水处理工程．清华大学出版社，1985
6　上海市环境保护局编．废水物化处理．同济大学出版社，1999
7　佟玉衡编．实用废水处理技术．化学工业出版社，1998
8　唐受印，戴友芝等编．水处理工程师手册．化学工业出版社，2000
9　Wesley.W. 著，姚重华．苏克曼译．工业水污染控制．华东化工学院出版社，1991
10　朱亦仁．环境污染治理技术．中国环境科学出版社，1996
11　雷乐成，汪大翚著．水处理高级氧化技术．化学工业出版社，2001
12　马淑兰，阎立荣．利用钢铁酸洗废液处理印染废水．化工环保 .15（1995），228～231
13　来志．石灰中和法处理酸性重金属废水的理论和实践．株冶科技 .23（1995），2，58～62
14　文伟，高亚岳．焚烧法处理含酚废水．工业用水与废水 .31（2000），4，28～29
15　护林．石灰法处理含 F^-、Ni^{2+} 酸性废水．河南化工 .5，2000，32～33
16　树仑，何子民，张照白．医院污水站氯气泄漏事故处理及预防．煤矿环境保护，13（1999），3，44～45
17　赵宇．水厂加氯系统的运行与维护．公用科技 .14（1998），2，18～21
18　薛庚生，金厚刚．浅谈 ZJ 型加氯机及其使用维护．化工设备与防腐蚀 .11（1999），5，33～35
19　杨春伟．二氧化氯在医院污水处理中的运用与探讨．云南环境科学，15（1996），1，49～51

第4章　物理化学处理

4.1　混　　凝

4.1.1　功能

混凝就是在废水中预先投加化学药剂来破坏胶体的稳定性，使废水中的胶体和细小悬浮物聚集成具有可分离性的絮凝体，再加以分离除去的过程。

混凝法可用于各种工业废水（如造纸、钢铁、纺织、煤炭、选矿、化工、食品等工业废水）的预处理、中间处理或最终处理及城市污水的二级处理和污泥处理。它用于去除废水中的悬浮物和胶体物质、某些重金属物（汞、镉、铅等）、放射性物质，除油和脱色，此外，还能改善污泥的脱水性能。

4.1.2　原理

4.1.2.1　基本原理

各种废水都是以液体为分散介质的分散系。按分散相粒度的大小，可将废水分为：粗分散系（浊液），分散相粒度大于100nm；胶体分散系（胶体溶液），分散相粒度1～100nm；分子-离子分散系（真溶液），分散相粒度为0.1～1nm。粒度在100μm以上的浊液可采用自然重力沉淀或过滤处理，粒度0.1～1nm的真溶液可采用吸附法处理，1nm～100μm的部分浊液和胶体可采用混凝处理法。

废水中的胶体物质可能是憎水的或亲水的。憎水性胶体物质（如黏土等）对液体介质没有亲和力，在有电解质存在时缺乏稳定性，对混凝很敏感。亲水性胶体物质（如蛋白质等）对水有明显的亲和力，吸收上去的水会阻止絮凝，一般需作特殊处理才能有效地产生混凝反应。

胶体颗粒带有电性，能产生斥力避免集结和沉淀。胶体物质内部的固定层带有电荷，其性质随所吸附的离子的价数和数目不同而异。稳定离子被紧紧吸附其上，该层之外是靠静电力吸引相反离子而形成的外部扩散层。胶体界面与溶液之间的电位叫做 ψ 电位，滑动表面与溶液之间的电位叫做 ζ 电位。ζ 电位与颗粒电荷及双电层厚度有关。因为胶体颗粒的稳定主要由于静电力的作用，所以为了产生絮凝和沉降，就必须中和这种电荷。ψ 电位不能量度，但 ζ 电位却可以测定，测定 ζ 电位可确定电荷大小以及稳定程度。ζ 电位是用显微镜观察胶体颗粒穿过测试小室的迁移率来测定的，市场上有多种类型的仪器可供选用。水和废水的 ζ 电位大小平均为 $-16\sim-22$mV，变化范围在 $-12\sim-40$mV 之间。pH 值为 5.5～9.5 时，ζ 电位不受 pH 值影响。

当 ζ 电位为零时，凝聚效果最佳，称作等电点。一般 ζ 电位在 ±0.5mV 的范围内，都能有效地发生凝聚反应。ζ 电位可以通过下列途径降低：

① 降低决定电位的粒子浓度；

② 投加相反电荷的离子；

③ 增加溶液中离子浓度，压缩双电层中的扩散层。

由于工业废水中的胶体物质颗粒大多数都带有负电荷，所以加入高阶阳离子可以降低 ζ

电位并导致产生凝聚作用。

凝聚是两种基本机制的结果：一是异向凝聚或叫做电动凝聚，即通过投加相反电荷的离子或胶体使 ζ 电位降至小于范德华引力的程度；二是同向凝聚，即胶态分子集结成团而聚合成胶体颗粒。投加高价阳离子可以减小颗粒电荷和双电层的有效距离，因此可以降低 ζ 电位。混凝剂溶解后，其中的阳离子就与胶体颗粒带有的负电荷中和。这一过程发生在可见的絮凝体形成之前。这时候快速搅拌，对去除胶体外之包裹物很有效。接着就形成无数微小絮凝体。若在酸性介质中，这些微小絮凝体就吸附 H^+，从而带有正电荷，它也能中和并包裹胶体粒子。同向凝聚往往又简称絮凝。絮凝是使絮状胶体集结起来的过程。在这个阶段，表面吸附也起作用，起初未被吸附的胶体物质，此时被裹挟入絮团中。

4.1.2.2 混凝剂和助凝剂

(1) 混凝剂　用于水处理的混凝剂要求　混凝效果好、对人类健康无害、价廉易得、使用方便。目前常用的混凝剂按化学组成有无机盐类和有机高分子类。下面介绍主要的几种。

① 无机盐类　目前应用最广的是铁系和铝系金属盐。可分为普通铁、铝盐和碱化聚合物。其他还有碳酸镁、活性硅酸、高岭土、膨润土等。

a. 三氯化铁　三氯化铁有无水物、结晶水物和液体，其中常用的是三氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）。它是黑褐色的结晶体，有强烈吸水性，极易溶于水，其溶解度随温度上升而增加，形成的矾花，沉淀性好，处理低温水或低浊水效果比铝盐的好（适宜的 pH 值范围较宽，但处理后的水的色度比铝盐的高）。三氯化铁液体、晶体物或受潮的无水物腐蚀性极大，调制和加药设备必须考虑用耐腐蚀材料。

b. 硫酸亚铁　硫酸亚铁 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 是半透明绿色晶体，易溶于水，在水温 20℃ 时溶解度为 21 克/100 克水。硫酸亚铁离解出的 Fe^{2+} 只能生成最简单的单核络合物，因此，不如三价铁盐那样有良好的混凝效果。残留在水中的 Fe^{2+} 会使处理后的水带色，Fe^{2+} 与水中的某些有色物质作用后，会生成颜色更深的溶解物。因此，使用硫酸亚铁时应将二价铁先氧化为三价铁，然后再起混凝作用。

c. 硫酸铝　硫酸铝是世界上水和废水处理中使用最多的混凝剂。常用的硫酸铝含 18 个结晶水，其产品有精制和粗制两种。精制硫酸铝是白色结晶体。粗制硫酸铝的 Al_2O_3 含量不少于 14.5%～16.5%，不溶杂质含量不大于 24%～30%，价格较低，但质量不稳定，因含不溶杂质较多，增加了药液配制和排除废渣等方面的困难。硫酸铝易溶于水，水溶液呈酸性，室温时溶解度大致是 50 克/100 克水，pH 值在 2.5 以下。沸水中溶解度提高至 90% 以上。

硫酸铝使用便利，混凝效果较好，不会给处理后的水质带来不良影响。当水温低时硫酸铝水解困难，形成的絮体较松散。

硫酸铝可分干式或湿式投加。湿式投加时一般采用 10%～20% 的浓度（按商品固体质量计算）。硫酸铝使用时水的有效 pH 值范围较窄，跟原水硬度有关，对于软水，pH 值在 5.7～6.6；中等硬度的水为 6.6～7.2；硬度较高的水则为 7.2～7.8。因此在投加硫酸铝时应考虑上述特性，以免加入过量硫酸铝，会使水的 pH 值降至其适宜的 pH 值以下，既浪费了药剂，又使处理后的水发浑。

明矾是硫酸铝和硫酸钾的复盐 $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$，其中 Al_2O_3 含量约为 10.6%，是天然物，其作用机理与硫酸铝相同。

d. 聚合氯化铝　聚合氯化铝作为一种高分子混凝剂于 20 世纪 60 年代在日本首先进入

使用阶段。其化学式可写为 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$，式中 n 可取 1 到 5 中间的任何整数，m 为不大于 10 的整数。这个化学式实际指 m 个 $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$（称羧基氯化铝）单体的聚合物。

聚合氯化铝中 OH 与 Al 的比值对混凝效果有很大关系，一般可用碱化度 B 表示：

$$B=\frac{[OH]}{3[Al]}\times 100\% \tag{4-1}$$

例如，$n=4$ 时，碱化度 $B=66.7\%$，一般要求 B 为 40%～60%。

聚合氯化铝与其他混凝剂相比，具有下列优点：ⓐ应用范围广，对各种废水都可以达到好的混凝效果；ⓑ易快速形成大的矾花，沉淀性能好，投药量一般比硫酸铝低，过量投加时也不会像硫酸铝那样造成水浑浊；ⓒ适宜的 pH 值范围较宽（在 5～9 间），且处理后水的 pH 值和碱度下降较小；ⓓ水温低时，仍可保持稳定的混凝效果；ⓔ其碱化度比其他铝盐、铁盐高，因此药液对设备的侵蚀作用小。

继聚合氯化铝之后，日本还研制了聚合硫酸铝及聚合氯化铝与聚合硫酸铝的混合物，在推广使用中。

e. 活化硅酸　活化硅酸是在 20 世纪 30 年代后期作为混凝剂开始在水处理中得到应用的。由于呈真溶液状态的活化硅酸在通常 pH 值条件下组分带有负电荷，对胶体的混凝是通过吸附架桥使粒子粘连而完成的，因而常被称为絮凝剂或助凝剂。活化硅酸一般无商品出售，需在水处理现场制备，其原因是活化硅酸在储存时易析出硅胶而失去絮凝功能。活化硅酸实质上是硅酸钠在加酸条件下水解聚合反应进行到一定程度的中间产物，其组分特征，如电荷、大小、结构，取决于水解反应起始的硅浓度、反应时间（从酸化到稀释）和反应时的 pH 值。

f. 聚合硫酸铁　聚合硫酸铁的化学式为 $[Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2}]_m$。它与聚合铝盐都是具有一定碱化度的无机高分子聚合物，且作用机理也颇为相似。适宜水温 10～50℃，pH 值 5.0～8.5，但在 pH 值 4.0～11 范围内仍可使用。与普通铁铝盐相比，它具有投加剂量少、絮体生成快、对水质的适应范围广以及水解时消耗水中碱度少等一系列优点，因而在废水处理中的应用越来越广泛。

② 有机高分子类混凝剂　高分子混凝剂分为天然和人工两种，其中天然高分子混凝剂的应用远不如人工的广泛，主要原因是电荷密度小，分子量较低，且容易发生降解而失去活性。高分子混凝剂一般为链状结构，各单体间以共价键结合。单体的总数称为聚合度，高分子混凝剂的聚合度约为 1000～5000，甚至更高。高分子混凝剂溶于水中，将生成大量的线型高分子。

根据高分子聚合物所带基团能否离解及离解后所带离子的电性，有机高分子混凝剂可分为阴离子型、阳离子型和非离子型。阴离子型主要是含有—COOM（M 为 H^+ 或金属离子）或—O_3H 的聚合物，如部分水解聚丙烯酰胺（HPAM）和聚苯乙烯磺酸钠（PSS）等。阳离子型主要是含有 NH_3^+、NH_2^+ 和 N^+R_4 的聚合物，如聚二甲基氨甲基丙烯酰胺（APAM）等。非离子型是所含基团不发生离解的聚合物，如聚丙烯酰胺（PAM）和聚氧化乙烯（PEO）等。高分子混凝剂中，以聚丙烯酰胺应用最为普遍，其产量占高分子混凝剂总产量的 80%。按性状，聚丙烯酰胺产品有胶状（含量 5%～10%）、片状（含量 20%～30%）和粉状（含量 90%～95%），其聚合度可高达 $2\times10^4\sim9\times10^4$，相应的相对分子质量高达 $1.5\times10^6\sim6\times10^6$。聚丙烯酰胺常作为助凝剂与其他混凝剂一起使用，可产生较好的混凝效

果。聚丙烯酰胺的投加次序与废水水质有关。当废水浊度低时，宜先投加其他混凝剂，再投加聚丙烯酰胺，使胶体颗粒先脱稳到一定程度为聚丙烯酰胺的絮凝作用创造有利条件；当废水浊度高时，应先投加聚丙烯酰胺，再投加其他混凝剂，以让聚丙烯酰胺先在高浊度水中充分发挥作用，吸附部分胶粒，使浊度下降，其余胶粒由其他混凝剂脱稳，再由聚丙烯酰胺吸附，这样可降低其他混凝剂的用量。

在一般情况下，不论混凝剂为何种离子型，对不同电性的胶体和细微悬浮物都是有效的。但如为离子型，且电性与胶粒电性相反，就能起降低 ζ 电位和吸附架桥双重作用，可明显提高絮凝效果。而且，离子型高分子混凝剂由于带同号电荷，产生的静电斥力会使线型分子延伸开来，增大捕捉范围，活性基团也得到充分暴露，有利于更好地发挥架桥作用。因此，离子型高分子混凝剂是今后的发展重点。

(2) 助凝剂　助凝剂是指与混凝剂一起使用，以促进水的混凝过程的辅助药剂。助凝剂本身可以起混凝作用，也可不起混凝作用。按其功能，助凝剂可分为三种。

① pH 值调整剂　在废水 pH 值不符合工艺要求时，或在投加混凝剂后 pH 值有较大变化时，需投加 pH 值调整剂。常用的 pH 值调整剂包括石灰、硫酸、氢氧化钠等。

② 絮体结构改良剂　当生成絮体小、松散且易碎时，可投加絮体结构改良剂以改善絮体的结构，增加其粒径、密度和强度。如活性硅酸、黏土等。

③ 氧化剂　当废水中有机物含量高时，易起泡沫，使絮凝体不易沉降，此时可投加氯气、次氯酸钠、臭氧等氧化剂来破坏有机物，以提高混凝效果。

常用的助凝剂有氯、生石灰、活化硅酸、活化水玻璃、泡花碱等。

4.1.2.3　*混凝的影响因素和操作程序*

(1) 混凝的影响因素

① 废水性质的影响　废水的胶体杂质浓度、pH 值、水温及共存杂质等都会不同程度地影响混凝效果。

a. 胶体杂质浓度　过高或过低都不利于混凝。用无机金属盐作混凝剂时，胶体浓度不同，所需脱稳的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的用量亦不同。

b. pH 值　pH 值也是影响混凝的重要因素。采用某种混凝剂对任一废水的混凝，都有一个相对最佳 pH 值存在，使混凝反应速度最快，絮体溶解度最小，混凝作用最大，一般通过试验得到最佳的 pH 值。往往需要加酸或碱来调整 pH 值，通常加碱的较多。

c. 水温　水温的高低对混凝也有一定的影响。水温高时，黏度降低，布朗运动加快，碰撞的机会增多，从而提高混凝效果，缩短混凝沉淀时间。因此一般冬天混凝剂用量比夏天多。但温度过高，超过 90℃ 时，易使高分子絮凝剂老化生成不溶性物质，反而降低絮凝效果。

d. 共存杂质的种类和浓度

ⓐ 有利于絮凝的物质　除硫、磷化合物以外的其他各种无机金属盐，它们均能压缩胶体粒子的扩散层厚度，促进胶体粒子凝聚。离子浓度越高，促进能力越强，并可使混凝范围扩大。二价金属离子 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等对阴离子型高分子絮凝剂凝聚带负电的胶体粒子有很大促进作用，表现在能压缩胶体粒子的扩散层，降低微粒间的排斥力，并能降低絮凝剂和微粒间的斥力，使它们表面彼此接触。

ⓑ 不利于混凝的物质　磷酸离子、亚硫酸离子、高级有机酸离子等阻碍高分子絮凝作用。另外，氯、螯合物、水溶性高分子物质和表面活性物质都不利于混凝。

② 混凝剂的影响

a. 混凝剂种类　混凝剂的选择主要取决于胶体和细微悬浮物的性质、浓度。如水中污染物主要呈胶体状态，且ζ电位较高，则应先投加无机混凝剂使其脱稳凝聚，如絮体细小，还需投加高分子混凝剂或配合使用活性硅酸等助凝剂。很多情况下，将无机混凝剂与高分子混凝剂并用，可明显提高混凝效果，扩大应用范围。对于高分子混凝剂而言，链状分子上所带电荷量越大，电荷密度越高，链状分子越能充分延伸，吸附架桥的空间范围也就越大，絮凝作用就越好。

b. 混凝剂投加量　投加量除与水中微粒种类、性质、浓度有关外，还与混凝剂品种、投加方式及介质条件有关。对任何废水的混凝处理，都存在最佳混凝剂和最佳投药量的问题，应通过试验确定。一般的投加量范围是：普通铁盐、铝盐为10～30mg/L；聚合盐为普通盐的$\frac{1}{2}$～$\frac{1}{3}$；有机高分子混凝剂通常只需1～5mg/L，且投加量过量，很容易造成胶体的再稳。

c. 混凝剂投加顺序　当使用多种混凝剂时，其最佳投加顺序可通过试验来确定。一般而言，当无机混凝剂与有机混凝剂并用时，先投加无机混凝剂，再投加有机混凝剂。但当处理的胶粒在50μm以上时，常先投加有机混凝剂吸附架桥，再加无机混凝剂压缩扩散层而使胶体脱稳。

③ 水力条件的影响　水力条件对混凝效果有重要影响。两个主要的控制指标是搅拌强度和搅拌时间。搅拌强度常用速度梯度G来表示。在混合阶段，要求混凝剂与废水迅速均匀的混合，为此要求G在500～10000s^{-1}，搅拌时间t应在10～30s。而到了反应阶段，既要创造足够的碰撞机会和良好的吸附条件让絮体有足够的成长机会，又要防止生成的小絮体被打碎，因此搅拌强度要逐渐减小，而反应时间要长，相应G和t值分别应在20～70s^{-1}和15～30min。

为确定最佳的工艺条件，一般情况下，可以用烧杯搅拌法进行混凝的模拟试验。试验方法分为单因素试验和多因素试验。一般应在单因素试验的基础上采用正交设计等数理统计法进行多因素重复试验。

(2) 混凝的操作程序　里特迪克（Riddick）制定出一套行之有效的混凝操作程序。必要时应先提高碱度（投加重碳酸盐具有增加碱度和不提高pH值的优点），其次投加铝盐或高铁盐，Al^{3+}或Fe^{3+}包围胶体粒子，使微小絮凝体带有正电荷。最后投加活化硅酸和聚合电解质之类的助凝剂，以便增大絮凝体并控制ζ电位。在投加碱和混凝剂后建议快速搅拌1～3min，随后投加助凝剂搅拌20～30min，以促进絮凝。也可以投加阳离子聚合物实现脱稳，它可使达到等电点而不使pH值发生变化。虽然聚合物混凝剂的效力相当于铝盐的10～15倍，但价格很贵。

4.1.2.4　混凝剂的选择

针对处理某种特定的废水选择适应的混凝剂时，通常由综合以下几个方面的考虑来确定。

(1) 处理效果好，对希望去除的污染物有较高的去除率，能满足设计要求。为了达到这一目标，有时需要两种或多种混凝剂及助凝剂同时配合使用。

(2) 混凝剂及助凝剂的价格应适当便宜，需要的投加量适中，以防止由于药剂价格昂贵造成处理运行费用过高。

（3）混凝剂的来源应当可靠，产品性能比较稳定，并应宜于贮存和投加方便。

（4）所有混凝剂都不应对处理出水产生二次污染。当处理出水有回用要求时，要适当考虑水中混凝剂的残余量或造成轻微色度等影响（例如采用铁盐作混凝剂时）。

结合以上因素的考虑，通常采用实际废水水样由实验室烧杯试验，对宜于采用的混凝剂及投加量来进行初步筛选确定。在有条件的情况下，一般还应对初步确定的结果进行扩大的动态连续实验，以求取得可靠的设计数据。

4.1.3 实施手段

4.1.3.1 设备、设施的介绍

整个混凝工艺过程包括混凝剂的配制与投加、混合、反应、澄清几个步骤，其示意流程图如图 4-1 所示。

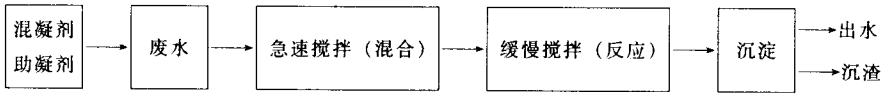


图 4-1 混凝沉淀示意

混凝沉淀分为混合、反应、沉淀三个阶段。混合阶段的作用主要是将药剂迅速、均匀地分配到废水中的各个部分，以压缩废水中的胶体颗粒的双电层，降低或消除胶粒的稳定性，使这些微粒能互相聚集成较大的微粒——绒粒。混合阶段需要剧烈短促的搅拌，作用时间要短，以获得瞬时混合时最好的效果。

反应阶段的作用是促使失去稳定的胶体粒子碰撞结大，成为可见的矾花绒粒，所以反应阶段需要较长的时间，而且只需缓慢地搅拌。在反应阶段，由聚集作用所生成的微粒与废水中原有的悬浮微粒之间或各自之间，由于碰撞、吸附、黏着、架桥作用生成较大的绒体，然后送入沉淀池进行沉淀分离。

（1）混凝剂的配制与投加　混凝剂的投配分干法和湿法。干法即把经过破碎易于溶解的药剂直接投放到被处理的水中。其优点是占地少，缺点是对药剂的粒度要求较高，投配量较难控制，对机械设备要求较高，同时劳动条件也差。用得较多的是湿法，即先把药剂配制成一定浓度的溶液，然后按处理水量大小定量投入到被处理水中，整个投加过程如图 4-2 所示。

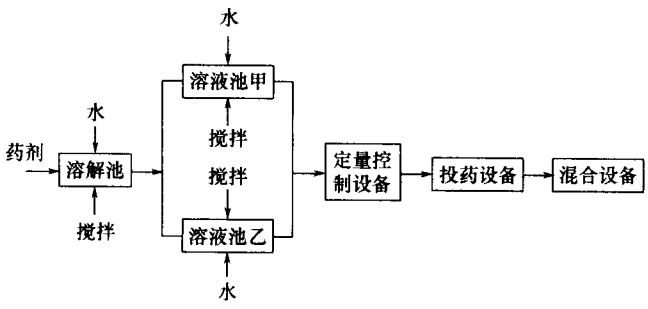


图 4-2 药剂溶解和投加过程

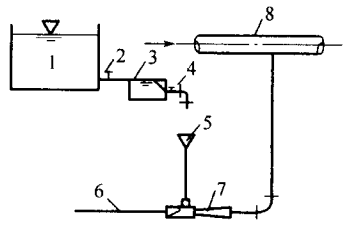


图 4-3 水射器投药

1—溶液池；2，4—阀门；3—投药箱；5—漏斗；6—高压水管；7—水射器；8—原水管

溶药池是把固体药剂溶解成浓溶液。其搅拌可采用水力、机械或压缩空气等方式，视用

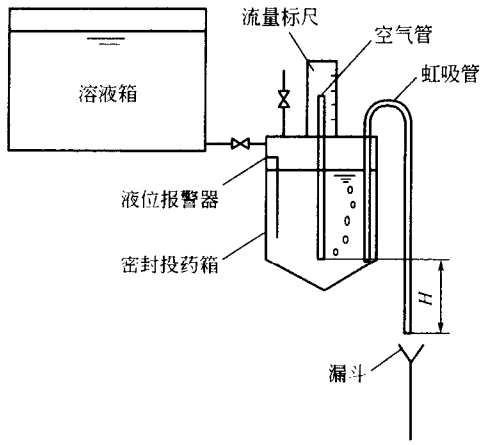


图 4-4　虹吸定量投药设备

药量大小和药剂的性质而定，一般药量小时用水力搅拌，药量大时用机械搅拌。溶药池体积一般为溶液池的 0.2～0.3 倍。

药液的投配要求是计量准确、调节灵活、设备简单。目前较常用的有计量泵、水射器、虹吸定量投药设备和孔口计量设备。其中计量泵最简单可靠，生产型号也较多。水射器（图 4-3）主要用于向压力管内投加药液，使用方便。虹吸定量投药设备（图 4-4）是利用空气管末端与虹吸管出口间的水位差不变，因而投药量恒定而设计的投配设备。而孔口计量设备主要用于重力投加系统（图 4-5）溶液液位由浮子保持恒定，溶液由孔口经软管流出，只要孔上的水头不变，投药量就恒定，可通过调节孔口大小来调节加药量。

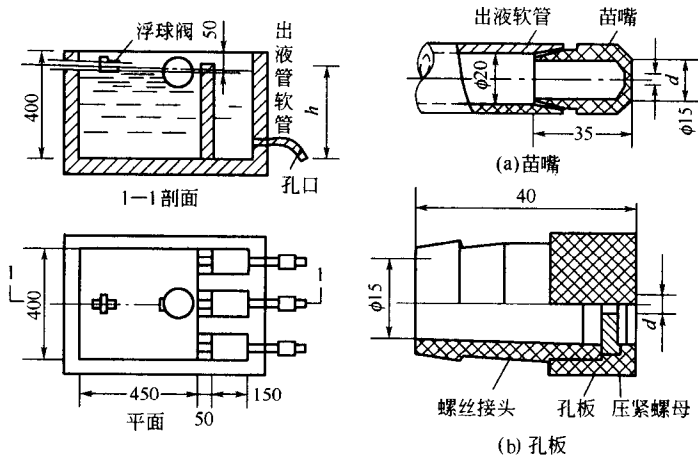


图 4-5　孔口计量投药设备

（2）混合设备　当药剂投入到废水中后在水中发生反应并产生异电荷胶体，与水中胶体和悬浮物接触，形成细小的矾花，这一过程就是混合，大约在 10～30s 内完成，一般不应超过 2min。对混合的要求是快速而均匀。快速是因混凝剂在废水中发生水解反应的速度很快，需要尽量造成急速扰动以生成大量细小胶体，并不要求生成大颗粒；均匀是为了使化学反应能在废水中各部分得到均衡发展。

混合有两种混合形式：一种是借水泵的吸水管或压水管混合；另一种是在混合槽内进行混合。借水泵吸水管混合时，药剂可通过水泵叶轮转动进行混合，因此混合效果好、设备简单、不易消耗动力，缺点是吸水管多时，投药设备增多、安装管理麻烦。借水泵压水管混合时，混合效果较差。

混合槽混合常用的有机械混合槽、分流隔板式混合槽、多孔隔板式混合槽。

① 机械混合槽　机械混合槽多为钢筋混凝土制，通过桨板转动搅拌达到混合的目的，特别适合于多种药剂处理废水的情况，处理效果比较好。

② 分流隔板式混合槽　其结构如图 4-6 所示。槽为钢筋混凝土或钢制，槽内设隔板，

药剂于隔板前投入，水在隔板通道间流动过程中与药剂达到充分的混合。混合效果比较好，但占地面积大，压头损失也大。

③ 多孔隔板式混合槽　其结构如图 4-7 所示，槽为钢筋混凝土或钢制，槽内设若干穿孔隔板，水流经小孔时作旋流运动，保证迅速、充分地得到混合。当流量变化时，可调整淹没孔口数目，以适应流量变化。缺点是压头损失较大。

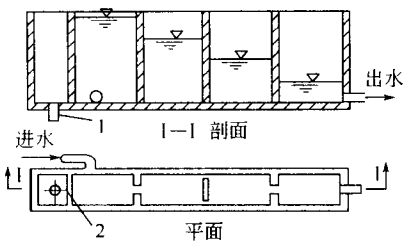


图 4-6　分流隔板式混合槽

1—溢流管；2—溢流堰

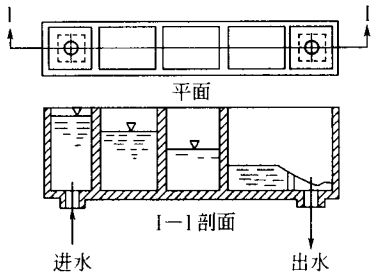


图 4-7　多孔隔板式混合槽

(3) 反应设备　混合完成后，水中已经产生细小絮体，但还未达到自然沉降的粒度，反应设备的任务就是使小絮体逐渐絮凝成大絮体而便于沉淀。反应设备应有一定的停留时间和适当的搅拌强度，以让小絮体能相互碰撞，并防止生成的大絮体沉淀。但搅拌强度太大，则会使生成的絮体破碎，且絮体越大，越易破碎，因此在反应设备中，沿着水流方向搅拌强度应越来越小。

反应池的型式有隔板反应池、旋流反应池、涡流式反应池等。

① 隔板反应池　隔板反应池有平流式、竖流式和回转式三种。适用于水量变化不大的场合。

a. 平流式隔板反应池，其结构如图 4-8 所示。多为矩形钢筋混凝土池子，池内设木质或水泥隔板，水流沿廊道回转流动，可形成很好的絮凝体。一般进口流速 0.5～0.6m/s，出口流速 0.15～0.2m/s，反应时间一般为 20～30min。其优点是反应效果好，构造简单，施工方便，管理维护简单。缺点是池容大，水头损失大。

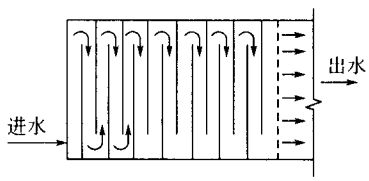


图 4-8　平流式隔板反应池

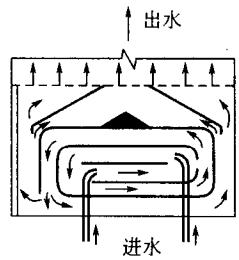


图 4-9　回转式隔板反应池

b. 竖流式隔板反应池与平流式隔板反应池的原理相同。

c. 回转式隔板反应池，其结构如图 4-9 所示，是平流式隔板反应池的一种改进形式，常和平流式沉淀池合建如图 4-10 所示。其优点是反应效果好，压头损失小。适用于处理水量大并水量变化小的情况。

② 旋流反应池　旋流反应池见图 4-11。容积小，水头损失较小，制作简单，管理方便，适用于水量 200～3000m^3/d 的场合。缺点是池子较深，地下水位高处施工困难，反应效果一般。

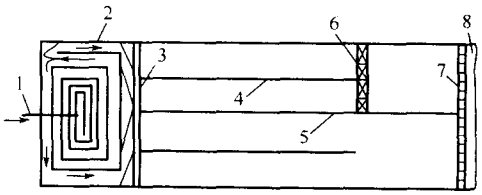


图 4-10　带回转式隔板反应池的平流沉淀池
1—进水管；2—回转式隔板反应池；3—穿孔配水槽；4—导流墙；5—隔墙；6—吸泥机桁架；7—上部穿孔出水墙；8—出水井

③ 涡流式反应池　涡流式反应池的结构如图 4-12 所示。下半部为圆锥形，水从锥底部流入，形成涡流扩散后缓慢上升，随锥体截面积变大，反应液流速也由大变小，流速变化的结果，有利于絮凝体形成。涡流式反应池的优点是反应时间短，容积小，布置容易，造价低。缺点是池子较深，锥底施工困难。

(4) 澄清池　澄清池是能够同时实现混凝剂与原水的混合、反应和絮体沉降三种功能的设备。它利用的是接触凝聚原理，即为了强化混凝过程，在池中让已经生成的絮凝体悬浮在水中成为悬浮泥渣层（接触凝聚区），当投加混凝剂的水通过它时，废水中新生成的微絮粒被迅速吸附在悬浮泥渣上，从而能够达到良好的去除效果。所以澄清池的关键部分是接触凝聚区。保持泥渣处于悬浮、浓度均匀稳定的工作条件已成为所有澄清池的共同特点。

澄清池能在一个池内完成混合、反应、沉淀分离等过程，因此它占地面积少，同时它还有处理效果好、生产效率高、药剂用量节约等优点。它的缺点是设备结构复杂，管理比较复杂，出水水质不够稳定，尤其是当进水水质水量或水温波动时，对处理效果有影响。

根据泥渣与废水接触方式的不同，澄清池可分为两大类：一类是悬浮泥渣型，它的泥渣悬浮状态是通过上升水流的能量在池内形成的，当水流从下向上通过泥渣层时，截留水中夹带的小絮体，主要型式有悬浮澄清池、脉冲澄清池等；另一类是泥渣循环型，即让泥渣在竖直方向上不断循环，通过该循环运动捕集水中的微小絮粒，并在分离区加以分离，主要型式有机械加速澄清池和水力循环加速澄清池。在废水处理中，应用最广泛的是机械加速澄清池。

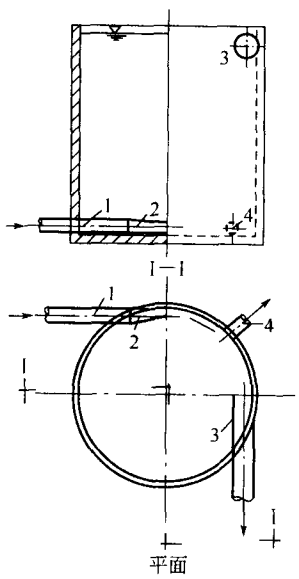


图 4-11　旋流式反应池
1—进水管；2—喷嘴；3—出水管；4—排泥管

① 机械加速澄清池　机械加速澄清池，多为圆形钢筋混凝土结构，小型的池子有时也采用钢板结构。主要组成部分有混合室、反应室、导流室和分离室，混合室周围被伞形罩包围，在混合室上部设有涡轮搅拌桨，由变速电机带动涡轮转动，如图 4-13 所示。此外还有进水系统、加药系统、排泥系统、机械搅拌提升系统等。

其工作过程为：废水从进水管进入环形配水三角槽，混凝剂通过投药管加在配水三角槽中，再一起流入混合反应区，在此进行水与药剂和回流污泥的混合。由于涡轮的提升作用，混合后的泥水被提升到反应区，继续进行混凝反应，并溢流到导流区。导流区中有导流板，其作用在于消除反应区过来的环形运动，使废水平稳地沿伞形罩进入分离区，分离区中设有

排气管，作用是将废水中带入的空气排出，减少对泥水分离的干扰。分离区面积较大，由于过水面积的突然增大，流速下降，泥渣便靠重力自然下沉，清液由集水槽和出水管流出池外。泥渣少部分进入泥渣浓缩室。定期由排泥管排出，大部分则在涡轮提升作用下通过回流缝回流到混合区。泥渣浓缩室根据水质和水量可设一个或几个。为改善分离区的泥水分离条件，可在分离区内增设斜板或斜管来提高分离效果。另外，池底还有排泥放空管，供排除池底积聚的泥渣和池子放空时用。

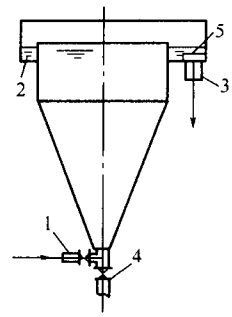


图 4-12　涡流式反应池
1—进水管；2—圆周集水槽；3—出水管；4—放水阀；5—格栅

澄清池处理效果影响因素有以下三点。

a. 搅拌速度　为使泥渣和水中小絮体充分混合，并防止搅拌不均引起部分泥渣沉积，要求加快搅拌速度。但速度若太快，反而会打碎已形成絮体，影响澄清效果。搅拌速度根据污泥浓度决定，污泥浓度通过沉降比的测定可知。污泥浓度低，搅拌速度小；污泥浓度高，就要增大搅拌速度。

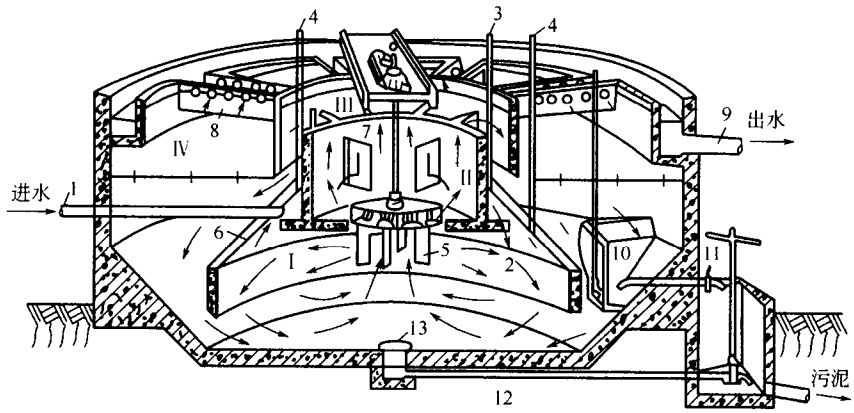


图 4-13　机械加速澄清池结构
Ⅰ—混合反应区；Ⅱ—二反应区；Ⅲ—导流区；Ⅳ—分离区；
1—进水管；2—三角配水槽；3—排气管；4—投药管；5—搅拌桨；6—伞形罩；7—导流板；
8—集水槽；9—出水管；10—泥渣浓缩室；11—排泥管；12—排空管；13—排空阀

b. 泥渣回流量及浓度　一般回流量大反应效果好，但回流量太大，会导致反应区流出的泥水流速过大，从而影响分离区的稳定，一般控制回流量为水量的 3～5 倍。泥渣浓度越高越容易接触凝聚废水中悬浮颗粒，但泥渣浓度越高，澄清水分离越困难，以至于会使部分泥渣被带出，影响出水水质。因此，在不影响分离区工作的前提下，尽量提高泥渣浓度。泥渣浓度可通过排泥来控制。

c. 选择加药点很重要，最好能使药剂和水在短时间内迅速得到混合。

② 水力循环澄清池　水力循环澄清池是利用原水的动能，在水射器的作用下，将池中的活性泥渣吸入和原水充分混合，从而加强了水中固体颗粒间的接触和吸附作用，形成良好的絮凝体，加速沉淀速度，使水得到澄清。

水力循环澄清池的构造如图 4-14 所示。

水力循环澄清池的工作原理：已投加混凝剂的废水经水泵加压后，由池子底部中心进入

池内，经喷嘴喷出来。喷嘴的上面为混合室、喉管和第一反应室。喷嘴和混合室组成一个水射器，喷嘴高速水流把池子锥形底部含有大量矾花的水吸进混合室内与进水掺合后，经第一反应室喇叭口溢流出来进入第二反应室。吸进去的流量称为回流量，一般为废水进口流量的2～4倍。第一反应室和第二反应室构成一个悬浮层区，其中矾花发挥了接触凝聚的作用，去除了进水中的细小悬浮物。第二反应室出水进入分离室，由于分离室过水断面的突然扩大，流速降低，泥渣便沉淀下来，其中一部分泥渣进入泥渣浓缩斗定期予以排出，而大部分泥渣被吸入喉管进行回流，清水上升由集水槽流出。

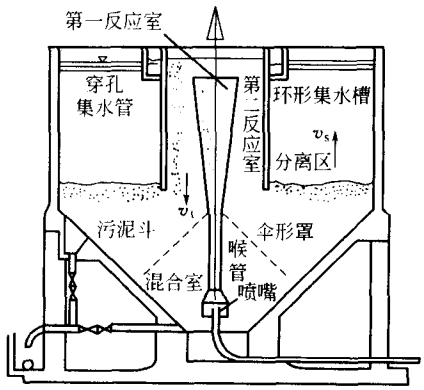


图 4-14　水力循环澄清池

③ 脉冲澄清池　脉冲澄清池是一种悬浮泥渣层澄清池，它是间歇性进水的。当进水时上升流速增大，悬浮泥渣层就上升，在不进水或少进水时，悬浮泥渣层就下降。因此，使悬浮泥渣处于脉冲式的升降状态，废水流经悬浮泥渣层时，废水中的悬浮物便被截留在泥渣层中，使水得到澄清。这种澄清池称为脉冲澄清池。

脉冲澄清池由两部分组成，上部是产生脉冲水流的发生器，下部是一个澄清池，脉冲澄清池的关键部分是脉冲发生器。脉冲发生器的型式很多，有虹吸式、真空式、钟罩式、皮膜切门式及浮筒切门式等。其中钟罩式脉冲发生器结构最简单、应用较普遍。钟罩式脉冲澄清池的结构如图 4-15 所示，主要由两部分组成：上部为进水室和脉冲发生器，下部为澄清池池体，由配水区、澄清区、集水系统和排泥系统等组成。

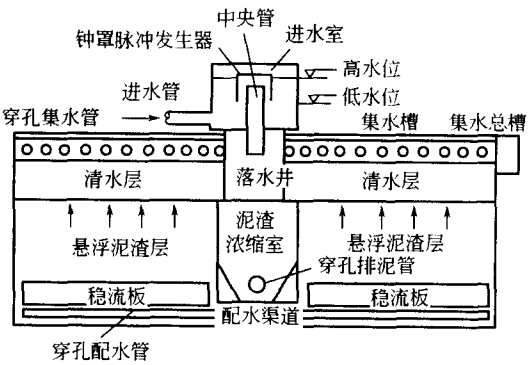


图 4-15　钟罩式脉冲澄清池

钟罩式脉冲澄清池的工作原理：已投加混凝剂的原水由进水管进入进水室，使室内水位逐步上升，并压缩钟罩内的空气，当钟罩内水位超过中心管后，则溢流入落水井内，由于溢流作用，将压缩在钟罩顶部的空气带走，由排气管排出。于是钟罩内形成真空，产生虹吸作用，进水室内的水迅速通过钟罩，中心管进入下面的落水井内，再流进支管配水系统。当进水室水位下降到虹吸破坏管的管口时（即脉冲发生器的低水位），由于空气进入了钟罩，使虹吸破坏，水流停止，进水室内水位又开始上升，到高水位后虹吸又发生。如此循环不已，产生脉冲。

由此可知，脉冲澄清池的工作过程可分为两个阶段，从进水室水位开始上升到虹吸作用开始称为充水阶段，由虹吸作用开始到虹吸作用破坏称为放水阶段。

在充水阶段，原水进入钟罩内的进水室。在放水阶段，进水室内的水通过钟罩，从中央管、落水井进入配水渠道，然后进入带有穿孔的配水渠道，再进入带有穿孔的配水管（配水管的斜下方钻有成排小孔）。水从小孔高速喷出（一般流速为 2～4m/s），在每个穿孔配水管的上面装有稳流板，它的作用是让水流均匀平稳的上升，在上升水流的作用下将已沉下来的泥渣悬浮起来，水流从悬浮泥渣层通过。随着进水室水位下降，悬浮泥渣层的上升流速逐渐

减小，当进水室水位降到一定高度时，虹吸破坏，进水室又出现真空，充水阶段又重新开始。充水时悬浮泥渣层往下降，就这样周期性地循环工作。通过悬浮泥渣层后的清水经穿孔集水管到渠水槽，最后汇集起来送出池外。在悬浮泥渣层上升和下降的过程中，到达泥渣浓缩室边缘高度的部分泥渣就进入浓缩室，经浓缩后由排泥管定期排出。

从上面的工作过程可以看出，当进水室充水时，澄清池内没有进水，池内水上升流速接近于零，悬浮泥渣层下降。而在放水阶段，池内水上升流速很大，泥渣又被冲起在这脉冲水流作用下，具有一定吸附作用的悬浮泥渣层有规律的上下运动，时而膨胀时而静止沉淀，有利于矾花颗粒碰撞、接触和进一步凝聚。

脉冲澄清池两次充水相隔时间称为脉冲周期，约 20～40s，其中充水时间约为 25～30s，放水时间约为 5～10s。

脉冲澄清池底部的穿孔配水管及其上面的稳流板组成了配水系统，其作用是将进水均匀分布到池底部，并使水与混凝剂以极短的时间进行充分混合反应。作用过程如下：当虹吸开始时，水流从配水管的孔口以很高的速度喷向池底，然后折射到稳流板，在池底和稳流板间发生激烈的紊动，混凝剂和原水得到充分快速搅拌，水流经稳流板阻挡和消能以后起到稳流作用，以缓慢速度上升，水流的紊动状态已经消失，不会搅动悬浮层。混凝剂和原水经过澄清池底部混合后，在稳流板缝隙出口附近，就可形成细微的矾花，原水从稳流板缝隙出来，分布到澄清池的整个断面上，把静止的悬浮层慢慢地冲起，水流和悬浮层共同上升，这种刚刚形成的矾花立即进入悬浮层，具有很高的凝聚性能，很容易被截留下来。

④ 悬浮澄清池　如图 4-16 所示为悬浮澄清池的工艺流程。加药后的原水经气水分离器 6 从穿孔配水管 1 流入澄清室，水自下而上通过泥渣悬浮层 2 后，水中杂质被泥渣层截留，清水从穿孔集水槽 3 流出。悬浮层中不断增加的泥渣，在自行扩散和强制出水管 4 的作用下，由排泥窗口 5 进入泥渣浓缩室，经浓缩后定期排除。强制出水管收集泥渣浓缩室内的上清液，并在排泥窗口两侧造成水位差，以使澄清室内的泥渣流入浓缩室。气水分离器的作用是使水中空气在其中分离出去，以免进入澄清室后扰动悬浮层。

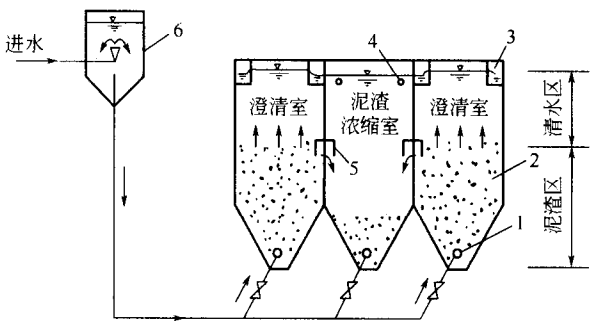


图 4-16　悬浮澄清池

1—穿孔配水管；2—泥渣悬浮层；3—穿孔集水槽；4—强制出水管；5—排泥窗口；6—气水分离器

4.1.3.2　运行与管理

(1) 工艺运行管理

① 混凝剂的选择与投加　在运行准备工作中，首先是选择使用何种混凝剂。选择混凝剂时应考虑以下四个方面：通过试验确定出适合本厂水质的混凝剂种类；该种混凝剂操作使用是否方便；该种混凝剂当地是否生产，质量是否可靠；采用该种混凝剂在经济上是否合理。

总的说来，选择混凝剂要立足于当地产品。一般情况下可选硫酸铝。在北方地区，冬季温度较低，可考虑选用氯化铁或硫酸亚铁。在有条件的处理厂或二级水中碱度不足的处理厂，可考虑选用聚合氯化铝等无机高分子混凝剂。

混凝剂的配制一般在溶解池和溶液池内进行。首先将混凝剂倒入溶解池中，加入少量水，用机械、水力或压缩空气使混凝剂分散溶解。然后将溶解好的药液送入溶液池中，稀释成规定的浓度，在这个过程中应继续搅拌。在实际配制过程中，应提前按规定浓度计算好混凝剂投加量，可用下式计算：

$$M = c \cdot V \times 1000 \tag{4-2}$$

式中，V 为要配制的药液的容积量，m^3；c 为要配制的药液的质量浓度，指单位体积的药液中含有的混凝剂质量，一般用百分比表示。

所配制的溶液浓度大小关系到药效的发挥和每日的调制次数。浓度太高，药效不易发挥；浓度太低，则每班配制次数太多。药液合适的配制质量浓度一般在5%～10%的范围内。处理规模较小时，配制质量浓度可降低到2%；处理规模较大时，配制质量浓度可提高到15%。配制好的药液不能放置时间太长，否则会降低药效，因而应准时配制。另外应特别注意准确配制出所要求的药液浓度。如果配制质量浓度存在1%的误差，投药量的误差就是10%～20%，这样再准确的计量设施也不会保证投药量的准确。

在混凝过程中，有些厂需根据情况投加一些助剂或活化剂，这些药品也均应按规定的质量浓度加以配制。

混凝剂药液投加方法取决于所采用的混合方式。当采用水泵混合时，应在泵前加药，加药点最好在水泵吸水管喇叭口处或45°弯头处。应特别注意的是，如果泵房与絮凝池之间的距离太远，则应改为泵后管道加药，否则容易在管内结矾花，到达絮凝池内矾花又被打碎，被打碎的矾花则不易下沉。当采用泵后管道混合时，加药点应选在离絮凝池50～100m的范围内，太近混合不充分，太远又会形成矾花。另外，在管道内加药时，加药出口应保持与水流方向一致，插入深度以¼～⅓管径为宜。

② 加药量的确定　影响混凝效果的因素很多，对于某一特定的混凝系统来说，主要有以下因素：二级出水水质及其变化规律；混凝剂的种类及其投加顺序；混凝过程中污水的温度；混凝过程中的pH值；混凝过程中的搅拌强度和反应时间。

对于某一混凝系统来说，以上因素有些是可调的，有些是不可控制的。可调的因素应将其调至最佳，对于不可调的，可以通过加药量的调节予以弥补，以确保稳定的混凝效果。混凝剂的投量视胶体性质而定。一般污水中主要以疏液胶体为主，这种胶体的微粒与水分子不发生水化作用。因此对加入混凝剂非常敏感，只需投加少量的混凝剂就能达到破坏胶体的稳定性使之絮凝。但在工业污水中，存在一些亲液胶体，它的微粒与水分子发生强烈的水化作用，对加入的混凝剂非常迟钝，要加大量电解质才能破坏胶体的稳定，使之絮凝。此外，污水水质复杂又含有较多有机物质和盐类，它们对混凝效果都有影响。调节加药量时，加药量并不是越多越好。加药量太多，一方面造成浪费，另一方面还能使混凝效果下降。因此，实际运行中应选择确定最佳加药量。最佳加药量是指达到既定混凝效果的最小加药量。一般用烧杯搅拌实验确定。

烧杯搅拌试验除可确定最佳投药量外，尚可用于絮凝剂种类的选择。另外，当碱度不足时，还可利用烧杯搅拌试验确定最佳投碱量。但应注意，烧杯搅拌试验只是模拟实际运行单元，试验结果用于运行之后，还应结合实际情况进行必要的调整，使投药量逼近真正的最佳值。

在一定的运行状态下，矾花特征与投药量之间具有一定的相关性。在日常运行管理中，应注意观察矾花特征的变化，以便及时发现投药量是否合适。一般说来，投药量适当时，矾

花具有以下特征：絮凝池中所形成的矾花颗粒清晰，水与颗粒之间的界限明确；絮凝池末端泥水分离清晰而透明，进入沉淀池即开始分离。当投药量过大时，矾花表现以下特征：在絮凝池的末端即发生泥水分离；在沉淀池前端有泥水分离，但出水却携带大量矾花；矾花呈乳白色；出水浊度升高。当投药量不足时，矾花表现以下特征：絮凝池内矾花细小；污水呈浑浊模糊状；沉淀池前部无泥水分离发生。

③ pH 值及碱度控制　pH 值对混凝效果影响很大。这是因为每一种混凝剂只有在要求的 pH 值范围内，才能形成氢氧化物，以胶体态存在，从而发挥其混凝作用。硫酸铝要求的最佳 pH 值范围为 6.5～7.5，硫酸亚铁要求的最佳 pH 值范围为 8.1～9.6，氯化铁要求的最佳 pH 值范围为 6.4～8.4。无机高分子混凝剂对 pH 值的适应范围都很宽，这是因为在混凝剂的生产工艺中，其发挥絮凝作用的胶状分子已经形成，例如聚合氯化铝允许的 pH 值为 5～9 之间。

混凝剂被投入污水中以后，会发生水解作用，产生大量的氢离子。如果污水中存在足够的碱度，这些氢离子会被中和掉，不致使 pH 值下降。反之，如果污水中碱度不足，则会导致 pH 值下降，从而超出混凝剂所要求的 pH 值范围，使其不能正常发挥混凝作用，使混凝效果下降。此时应向污水中补充碱源，常用是石灰。

如果投加石灰时，最好采用石灰粉。石灰粉一般有生石灰和熟石灰粉两种，使用时各有利弊。用生石灰粉配制的石灰乳分散性好，有利于化学反应的进行和提高石灰的利用率，且费用较低。另外，生石灰粉是碱性的，在贮存时必须采取安全措施。熟石灰粉主要成分为氢氧化钙，其溶解度随温度升高而降低，熟石灰粉在贮存和输送过程中，应避免与空气接触，防止其再炭化而失去活性。熟石灰粉的优点是纯度高、使用方便、操作强度小以及不易堵塞设备等。

④ 混合强度的控制　不论采用哪种混合方式，其混合效果可由两个参数进行控制，一个是速度梯度 G，另一个是混合时间 t。从宏观上理解，G 就是搅拌强度的一种量化，搅拌强度越大，G 值也越大；从微观上理解，G 是相邻两水层中两个颗粒运动的速度之差。正是由于这个速度差，才引起相邻两个颗粒的碰撞接触，从而实现混合。G 值越大，颗粒之间的速度差也越大，速度快的颗粒越容易赶上速度慢的颗粒，混合效果也就越好。

一般说来，G 值较小时，可以延长混合时间来弥补，但实际中应保证混合时间不超过 2min，否则絮凝反应可能提前在混合阶段发生，产生的矾花被打碎，最后在沉淀池不能较好地沉淀分离。如果将混合时间控制在 2min 以内，则 G 值一般应控制在 $500～1000s^{-1}$ 之间。

⑤ 絮凝反应条件的控制　不论采用哪种絮凝池形式，要保证絮凝反应的顺利进行、形成可沉性能良好的矾花，必须满足两个条件：一是保证适度的搅拌混合；二是保证足够的反应时间。搅拌混合强度用速度梯度 G 衡量，反应时间即污水在絮凝池内的水力停留时间 t。另外，还常用 Gt 作为絮凝反应条件的一个综合参数。Gt 值系速度梯度 G 与反应时间 t 之积。Gt 值的含义可理解为衡量整个絮凝反应时间 t 内，颗粒总碰撞次数的一个间接指标。Gt 值越大，颗粒碰撞次数越多，反应效果越好。在 G 值较低时，可以延长反应时间 t，以保证絮凝条件，亦即保证 Gt 值不变。在二级出水混凝工艺中，平均速度梯度 G 宜控制在 $10～75s^{-1}$，t 控制在 10～30min，Gt 值控制在 $10^4～10^5$ 范围内。G，t，Gt 可根据本厂的具体水质以及反应池形式确定。以上所述参数系指整个反应池的平均值。实际上在反应池中，沿水流方向，G 和 Gt 值应逐步递减。

(2) 日常维护管理

混凝沉淀系统的日常维护管理包括以下几个内容。

① 每班均应观察并记录矾花生成情况，并将之与历史资料比较。如发现异常应及时分析原因，并采取相应对策。

② 沉淀池排泥要及时且准确。排泥间隔太长或一次性排泥太大，都将影响正常运行。

③ 应定期清洗加药设备，保持清洁卫生；定期清扫池壁，防止藻类滋生。

④ 定期取样分析水质，并定期核算混合区和絮凝池的搅拌速度梯度 G 和 Gt 值。

⑤ 定期巡检设备的运行情况，如有故障，则及时排除。

⑥ 当采用氯化铁作混凝剂时，应注意检查设备的腐蚀情况，及时进行防腐处理。

⑦ 加药计算设施应定期标定，保证计量准确。

⑧ 定期进行沉降试验和烧杯搅拌试验，检查是否为最佳投药量。

⑨ 连续或定期检测水温、pH 值、浊度、SS、COD 等水质指标。

⑩ 加强对库存药剂的检查，防止药剂变质失效。对于硫酸亚铁尤应注意。用药应贯彻“先存先用”原则。

⑪ 配药时严格执行卫生安全制度，必须带胶皮手套以及采取其他劳动保护措施。

(3) 澄清池的运行管理

① 机械加速澄清池的运行

a. 运行前，应检查池内机械设备的空池运行情况；电气控制系统是否操作安全，动作灵活；进行原水的烧杯实验以确定最佳混凝剂和最佳投药量。

b. 在澄清池初次运行时，应尽快形成活性泥渣。加速澄清池运行时，需要形成一定浓度的泥渣，在活性泥渣形成期间应使进水量小于设计水量，把叶轮开启度减小，引入其他池子的多余泥渣，并适当投加药剂，逐步加快搅拌速度，用以增加絮体碰撞机会，加快活性泥渣形成。如泥渣松散、絮粒较小或水温、进水浊度低时，可适当投加黏土或石灰以促进泥渣的形成。适当提高叶轮的开启度和降低搅拌速度直至找出最佳值。

c. 在形成泥渣的过程中，应经常取样测定池内各部位的泥渣沉降比，若第一反应区及池子底部泥渣沉降比开始逐步提高，则表明泥渣在形成（一般 1～2h 后泥渣可形成），此时运行已趋正常。

d. 泥渣形成后，出水浊度达到设计要求时，可逐步降低加药量至正常加药量，然后逐步增大进水量。每次增加水量不应超过设计水量的 20%，水量增加间隔不小于 1h，待水量增至设计负荷后，应稳定运行 48h 以上。

e. 当泥渣面高度接近导流筒出口时开始排泥，用排泥来控制泥渣面在导流筒出口以下。一般第二反应区 5min，泥渣沉降比在 10%～20%左右。

f. 调整回流量和搅拌速度。在一定的进水量和投药量范围内可以调整回流量和搅拌速度，使出水的水质良好。

g. 当加速澄清池停止进水时，搅拌机不能长期停顿，否则泥渣被压实，活性消失。可采用继续搅拌方法，并在恢复进水的半小时先投药以增加泥渣活性。若停止运转 8～24h 后重新运转时，宜先开启底部放空管阀门，排出赤地少量泥渣，并控制较大的进水量和加大投药量，使底部泥渣松动，然后调整到正常水量的 2/3 左右运转，待出水稳定后，再逐渐降低加药量，增大进水量。

h. 夏天气温比较高，池子表面可能会有大粒矾花上浮，但矾花间的水仍然很清，这时

可增加助凝剂用量，以加大矾花自身的质量使其沉淀下来，并增加排泥次数。

i. 常观察，勤分析。对出水槽的水质、反应室的泥渣浓度、清水区高度等要经常观察。

j. 异常情况及处理方法

ⓐ 当出现下列情况，一般是由于投药量不足和原水碱度过低：分离区清水层中出现细小絮粒上升，出水水质浑浊；从第一反应区取样观察，发现絮粒细小；反应区的泥渣浓度越来越低。

ⓑ 当出现下列情况，通常是排泥量不够，必须缩短排泥周期和加长排泥历时：污泥浓缩斗排出的泥渣含水量很低，泥渣沉降比已超过 80%；反应区泥渣浓度增高较快，泥渣沉降比达 25%以上；分离区泥渣层逐渐升高，出水水质变坏。

ⓒ 当池面水体有大的絮粒普遍上浮，但颗粒间水色仍透亮时，可能是投药量过大，可适当降低投药量，观察效果。

ⓓ 在正常温度下，清水区有大量气泡出现，可能是投加碱量过多，或由于池内泥渣回流不畅，沉积池底，日久腐化发酵，形成大块松散腐殖物，并夹带气体上漂池面。

ⓔ 清水区絮粒明显上升，甚至引起翻池，可能由于以下原因：进水水温高于澄清池内水温 1℃以上，降低了混凝效果，同时局部的上升流速比设计的上升流速大为增加；强烈日光的偏晒，造成池水对流；进水流量超过时间流量过多或三角配水槽堵塞，使配水不均而短流；投药中断，排泥不适或其他因素。

ⓕ 混合室泥渣浓度低，絮体细小，细小絮体也会带到清水层里，使出水浑浊，此时应增加投药量，或降低搅拌速度。

② 水力循环澄清池　水力循环澄清池运行前需检查喉管的升降装置，应保持升降灵活，并做好提升高度的标志。初次运行时应先调整喉管与喷口间距离，一般可先按 2 倍喷嘴直径调节。池子开始出水后，细心观察出水水质及泥渣形成状况，并调节喉管与喷口间距离，观察泥渣回流状况，以确定最佳的喉管位置。运行中要注意调整加药量。如果药剂过量，将出现清水区内颗粒矾花普遍上浮，出水透明；如果药剂不足，则将产生清水区内细小矾花上浮，出水浑浊，第二反应室矾花细小，第一反应室泥渣层浓度越来越低。为了保持池内泥渣的平衡，要定期进行排泥，控制反应室泥渣浓度和泥渣浓缩斗排泥浓度。第一反应室和第二反应室内泥渣沉降比，一般控制在 15%～20%范围内，泥渣浓缩斗排泥沉降比不超过 80%，如果浓度过高，将出现清水区泥渣层逐渐上升，出水水质变坏的情况。排泥时间不可过长，以免泥渣排出太多，影响池子的正常运行。

在第一反应室和第二反应室内，水流速度和停留时间有一定要求，以确保澄清池稳定运行。当第二反应室出来的矾花大量带入分离室并在清水区大量出现上浮，称为翻池现象。翻池现象是水力循环澄清池一个常见的问题，其原因可能由于：池内泥渣回流不畅；积泥日久发酵，放出气泡等现象；进水温度过高造成池水对流；进水量过大，上升流速过高；加药中断或排泥不及时等。遇到翻池现象时，要针对具体问题采取相应措施。

③ 脉冲澄清池

a. 初次运行时，调整进水量到设计流量，记录充水和放水时间、高低水位差及孔口最大自由水头等；测定悬浮层 5min 沉降比（通常为 10%～15%），用来指导加矾和排泥。

b. 开进水阀，调整好进水量，测定脉冲发生器工况，并使处于良好状态。钟罩式虹吸发生器的正常工况参数：从进水低位到高水位的时间一般为 25～30s（或称充水时间）；虹

吸发生，进水室放空，从高水位放至低水位时间为5～10s（或称放水时间），充水时间与放水时间之比（称充放比）一般为4:1或3:1。

c. 为提高脉冲澄清池的去除效果，可投加混凝剂，混凝剂种类和投加量由试验确定。在开车初期悬浮泥渣层未形成，投药量要适当增加，待形成悬浮泥渣层后，再适当降低加药量。

d. 调整好脉冲周期，稳定进水量（水量变化不应超过20%），否则会造成悬浮泥渣层的混乱波动，破坏脉冲效果。需要增加负荷时，要在半小时前加大药量（最好停止脉冲动作，以悬浮方式运行2～4h，待水量稳定之后，再开始脉冲，这样不致因水量大增，引起悬浮层过量膨胀而进入清水区）。

e. 如有少量细小矾花进入清水区，可以暂停脉冲，不必排泥，使悬浮层稳定之后，再进行脉冲。

f. 及时排泥，定期检测。当悬浮层高度大于2m时，应立即排泥；如排泥斗的污泥上浮，或出现排泥5min的沉降比超过80%，应立即开大排泥操作。并根据进水SS变化情况，调整排泥周期和排泥时间。

g. 最好连续运行，如果需要间歇运行时，停池前应先将泥渣浓缩区泥渣排泄，以防止停池太久泥渣结硬造成排泥困难。如停池超过3d，最好将池体存泥放空，以免泥渣变质，影响下次运行的出水水质。

h. 由于原水水质变坏，加矾量不够或断矾，长时间不排泥（泥渣浓缩室满泥），充放比例失调，排气不畅，空气窜入悬浮层把泥渣带入清水区，都会引起脉冲澄清池翻混，此时应迅速查明原因，及时采取相应措施，如迅速排泥、增加矾量、减少水量以及调整充放时间等措施。

④ 悬浮澄清池运行

a. 空池启动运行时，应采用较小的上升流速（进水量可控制为设计水量的½～⅓）及较大的混凝剂投量（为正常投药量的1.5～2.0倍），必要时可适当投加黏土以促进泥渣形成。当出水悬浮物含量降至20mg/L以下，同时悬浮泥渣层到达排渣筒进口下0.3m时，即表明悬浮层已经形成。这时可将水量逐渐加大，使上升流速逐渐提高到设计值，然后降低投药量至正常投加量。

b. 悬浮澄清池一般不宜间歇运转。长期停运后重新启动时，在开始几分钟宜高负荷运转，即以较大的上升流速（1.6～2.0mm/s）冲动悬浮层泥渣以消除压实的泥渣积聚在澄清池底部的情况。当悬浮层达到设计高度后暂停进水，待其下沉到距进口0.8m左右，即以正常流速投入运转，一般在1h作用可出清水。当澄清池在未充满水的情况下启动，水流开始上升时，出水非常浑浊，这时应把最初的水排入下水道。

c. 悬浮澄清池启动后的初期或出水量急剧增加，应加大进入泥渣浓缩区的泥水量；当澄清池运行达到稳定后，要减少并调整进入泥渣浓缩区的泥水量。

d. 在运转中改变水量不应过于频繁，一般在短时间内（20～30min），出水量的变化不宜超过10%～20%。

e. 处理低浊度水时，为加速悬浮层形成或保证悬浮层浓度，除适当增加混凝剂投量外，还可用泥渣回流的方法，将底部泥渣回流至空气分离器中。

f. 当原水悬浮物含量在500mg/L以下时，可考虑开启底部排泥管，并进行连续排泥。

g. 穿孔排泥管排泥不净时，可在泥渣室加设压力水洗设备。冲洗水压力为 0.3～0.4MPa，冲洗管设有与垂直线成 45°角向下排列的孔眼，一般冲洗一次约 2min 左右，这样可使排泥获得较好的效果。

（4）异常现象、原因及对策

异常现象	原因及对策
絮凝反应池末端颗粒状况良好，水的浊度低，沉淀池中矾花颗粒细小，出水携带矾花	1. 絮凝池末端有大量积泥，堵塞了进水穿孔墙上的部分孔口，使孔口流速过大，打碎矾花，使之不易沉降，此时应停池清泥 2. 沉淀池内有淤泥，降低了有效池容，使沉淀池内流速过大，此时应停池清泥
絮凝反应池末端矾花状况良好，水的浊度低，但沉淀池出水携带矾花	1. 沉淀池超负荷，此时应增加沉淀池投运数量，降低沉淀池的水力表面负荷 2. 沉淀池内存在短流。如果短流系由堰板不平整所致，则应调平堰板。如果系由温度变化引起的密度流所致，则应在沉淀池进水口采取有效的整流措施
絮凝池末端矾花颗粒细水，水体浑浊，且沉淀池出水浊度升高	1. 混凝剂投加量不足。加药量不足，使污水中胶体颗粒不能凝聚成较大的矾花。此时应增加投药量 2. 进水碱度不足。进水碱度不足时，混凝剂水解会使 pH 值下降，使混凝效果不能正常发挥。此时应投加石灰，补充碱度不足 3. 水温降低。当采用硫酸铝作混凝剂时，污水温度降低会影响混凝效果。此时可改用氯化铁或无机高分子混凝剂等受水温影响较小的混凝剂，也可采用加助凝剂的方法。助凝剂可采用水玻璃，加注量可通过实验确定 4. 混凝强度不足。采用管道混合或静态混合器混合时，由于流量减少，流速降低，会导致混合强度不足。对于其他类型非机械混合方式，也有类似情况。此时应加强运行的合理调度，尽量保证混合区内有充足的流速 5. 絮凝条件改变。絮凝池内大量积泥，使池内流速增加，并缩短反应时间，可导致混凝效果下降。另外，当流量减少时，速度梯度和混合时间会远低于正常值，同样也降低效果。此时应排除积泥，加强运行调度，保证正常的絮凝反应条件
沉淀池末端矾花大而松散，沉淀池出水异常清澈，但出水中携带大量矾花	混凝剂投加过量。投药过量，会使矾花出水异常清澈，但不密实，不易沉淀。此时应降低投药量
絮凝池末端絮体碎小，水体浑浊，沉淀池出水浊度偏高	混凝剂投加大大超量。超量加药，会使脱稳的胶体颗粒重新处于稳定状态，不能进行凝聚。此时应大大降低投药量

4.1.4 工程应用

（1）混凝沉淀-气浮处理印染废水　营口市某印染厂废水排放量 500t/d，废水主要来源于退浆、染色两道工序，废水中主要污染物有浆料、染料、悬浮物、助剂等，主要来自纤维物质和染整过程中使用的染料和化学助剂。该厂的废水水质为：COD_{Cr} 800～1200mg/L，BOD_5 400～500mg/L，pH 值 9～11，色度 700～900 倍。该厂采用的处理工艺流程如图 4-17 所示。

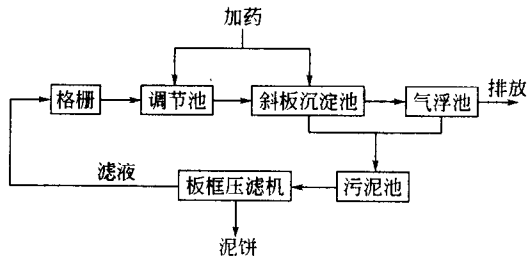


图 4-17　污水处理工艺流程图

污水经格栅自流入调节池，在调节池内均质、均量，调节池废水用泵提升至混凝沉淀池，并调节污水 pH 值为 10～11，后投加入 $FeSO_4$ 混凝剂，使其在混凝沉淀池内净化脱色并初步去除 COD 及密度较大的悬浮物。

混凝沉淀池可选用斜板形式，不仅提高了工作效率，同时也减省了占地面积。混凝沉淀池出水自流进入气浮池，气浮采用部分回流式压力溶气气浮，投加聚铝为混凝剂，深度削减COD_{Cr}，且可以去除混凝沉淀工艺没有去除掉的密度较轻的杂质。气浮出水即可达标排放。混凝沉淀池底部的污泥靠静水压力送入污泥池，气浮池的污泥由刮泥机刮入污泥池，污泥在污泥池内初步脱水后泵入板框压滤机脱水，泥饼外运填埋，滤液回流至调节池。

经过该工艺处理，气浮池出水为：pH 值 7.52～7.61，COD_{Cr} 134～146mg/L，BOD_5 51.9～53.4mg/L，色度 48～53mg/L，SS 39.7～41.6mg/L，色度进一步去除后达标排放。

（2）滚珠轴承制造厂含乳化油废水处理　废水含有清洗液用的肥皂和洗涤剂、水溶性研磨油、切削油、磷酸清洗剂以及溶剂等。乳化油是由水和微小的油珠组成，油球大小约 0.01μm，被所吸附的离子稳定化。乳化剂包括肥皂和阴离子活性剂等。乳化可通过加入 $CaCl_2$等盐类予以破除，也可通过降低废水的 pH 值予以破除，破乳后进行混凝处理。该厂原水 pH 值 10.3、悬浮物 544mg/L、油脂 302mg/L、Fe 17.9mg/L、PO_4^{3-} 222mg/L。投加 800mg/L 的硫酸铝、450mg/L 的 H_2SO_4 和 45mg/L 的聚合电解质，可得到有效的处理。出水 pH 值 7.1，悬浮物 40mg/L，油脂 28mg/L，Fe 1.6mg/L，PO_4^{3-} 8.5mg/L。

4.2 气　　浮

4.2.1 功能

气浮法是利用高度分散的微小气泡作为载体去粘附废水中的污染物，使其密度小于水而上浮到水面以实现固液或液液分离的过程。在水处理中，气浮法广泛应用于：①处理含有细小悬浮物、藻类及微絮体等密度接近或低于水、很难利用沉淀法实现固液分离的各种污水；②回收工业废水中的有用物质，如造纸厂废水中的纸浆纤维及填料等；③代替二次沉淀池，分离和浓缩剩余活性污泥，特别适用于那些易于产生污泥膨胀的生化处理工艺中；④分离回收含油废水中的悬浮油和乳化油；⑤分离回收以分子或离子状态存在的目的物，如表面活性物质和金属离子。

4.2.2 原理

气浮过程包括气泡产生、气泡与颗粒（固体或液滴）附着以及上浮分离等连续步骤。实现气浮法分离的必要条件是：第一，必须向水中提供足够数量的微细气泡，气泡理想尺寸为 15～30μm；第二，必须使目的物呈悬浮状态或具有疏水性质，从而附着于气泡上浮升。

产生微气泡的方法主要有电解、分散空气和溶解空气再释放三种。

（1）电解气浮　向水中通入 5～10V 的直流电，废水电解产生 H_2、O_2 和 CO_2 等，气泡微细，密度小，直径约 10～60μm，浮升过程中不会引起水流紊动，浮载能力大，特别适用于脆弱絮凝体的分离。如采用铝板或钢板作阳极，则电解溶蚀产生的 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 离子经过水解、聚合及氧化，生成具有凝聚、吸附及共沉作用的多核羟基络合物和胶状氢氧化物，有利于水中悬浮物的去除。电解法对有机废水除能够降低 BOD 外，还有氧化、脱色和杀菌的作用，其流程对废水负荷的适应性强，而且生成污泥量少，占地少而不产生噪音。但由于存在电耗较高、电极板易结垢等问题，目前该法主要用于中小规模的工业废水处理。

（2）散气气浮　分散空气的方法和设备很多。

① 扩散板曝气气浮法　通过由粉末冶金、素烧陶瓷或塑料制成的微孔板（管），将压缩空气分散为小气泡。这种方法简单易行，但产生的气泡较大（直径 1～10mm）、气浮效果不高、微孔板（管）易堵塞。

② 叶轮气浮　将空气引入一个高速旋转的叶轮附近，通过叶轮的高速剪切运动，将空气吸入并分散为小气泡（直径 1mm 左右）。叶轮气浮设备如图 4-18 所示。在气浮池底部设有叶轮 1，叶轮直径多为 200～600mm，叶轮通过转轴 3 由池顶的电机驱动，转速多用900～1500r/min，叶轮上面装有带导向叶片 6 的固定盖板 2。叶轮与导向叶片间距 5～8mm。盖板与叶轮间距 10mm（空气吸入口），盖板上开孔 12～18 个，孔径 20～30mm，作循环进水孔。叶轮气浮池一般采用正方形，边长不超过叶轮直径的 6 倍。当处理规模较大时，可在一个气浮池中设多个叶轮。气浮池的工作水深一般为 2.5～4m，气浮时间 15～20min。

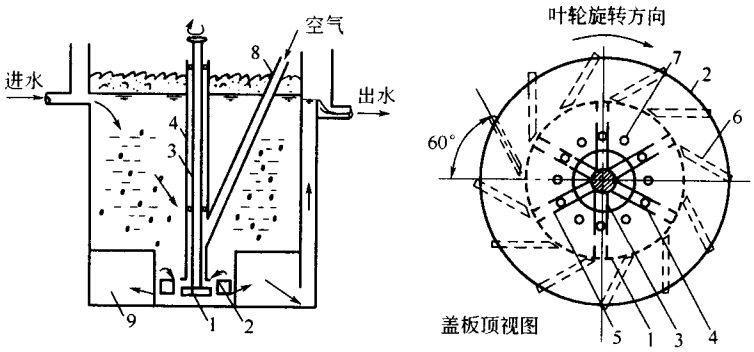


图 4-18　叶轮气浮装置

1—叶轮；2—盖板；3—转轴；4—轴套；5—叶轮叶片；6—导向叶片；7—循环进水孔；8—进气管；9—整流板

叶轮气浮适用于处理水量不大、悬浮物浓度高的废水，如用于洗煤废水及含油脂、羊毛等废水的处理，也用于含表面活性剂的废水泡沫浮上分离，除油效果一般可达 80% 左右，且设备不易堵塞。其缺点是空气被粉碎的不够充分，形成的气泡黏度较大，一般不小于 1000μm。这样，在供气量一定的情况下，气泡的表面积小，而且由于气泡直径大，运动速度快，气泡与被去除污染物质的接触时间短促，这些因素都使散气浮选达不到高度的去除效果。

③ 利用射流器或水泵吸入和分散空气，这类方法设备简单，但受设备工作特性的限制，气量不大，一般不超过进水量的 10%（体积分数）。

（3）溶气气浮　溶气气浮是使空气在一定压力下溶于水中并呈饱和状态，然后使废水压力骤然降低，这时溶解的空气便以微小的气泡从水中析出并进行气浮。用这种方法产生的气泡直径约为 20～100μm，并且可人为地控制气泡与废水的接触时间，因而净化效果比分散空气法好，应用广泛。

根据气泡从水中析出时所处的压力不同，溶气气浮又可分为两种方式：一种是空气在常压或加压下溶于水中，在负压下析出，称为溶气真空气浮；另一种是空气在加压下溶入水中，在常压下析出，称为加压溶气气浮。后者广泛用于含油废水的处理，通常作为隔油后的补充处理和生化处理前的预处理。

① 溶气真空气浮　溶气真空气浮的主要特点是：气浮池是在负压（真空）状态下运行的。而空气的溶解，可在常压下进行，也可以在加压下进行。溶气真空气浮池如图 4-19 所示。

由于在负压（真空）条件下运行，因此，溶解在水中的空气，易于呈过饱和状态，从而

大量地以气泡形式从水中析出，进行气浮。析出的空气数量，取决于水中溶解空气量和真空度。

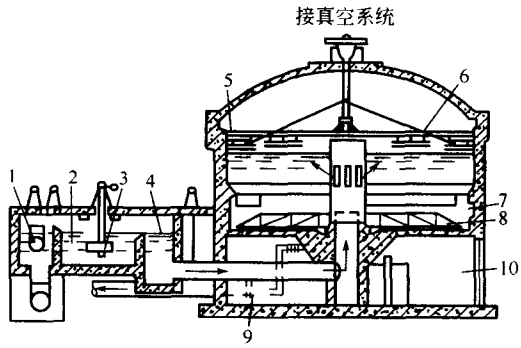


图 4-19　真空气浮流程示意图

1—入流调节器；2—曝气器；3—消气井；4—分离区；5—环形出水槽；6—刮渣板；7—集渣槽；8—池底刮泥板；9—出渣室；10—操作室(包括抽真空设备)

溶气真空气浮的主要优点是：空气溶解所需压力比溶气压力低，动力设备和电能消耗较少。但是，这种气浮方法的最大缺点是：气浮在负压条件下运行，一切设备部件，如除泡沫的设备，都要密封在气浮池内。这就使气浮池的构造复杂，给运行维护和维修都带来很大困难。另外一个缺点是在水中的溶气量有限，不适用于含有质量浓度大于 250～300mg/L 悬浮物的废水，因此在生产中使用的不多。

溶气真空气浮池平面多为圆形，池面压力多取 29.9～39.9kPa，废水在池内的停留时间为 5～20min。

② 加压溶气气浮　加压溶气气浮法是目前应用最广泛的一种气浮方法。空气在加压条件下溶于水中，再使压力降至常压，把溶解的过饱和空气以微气泡的形式释放出来。

a. 加压溶气气浮法工艺流程　加压溶气气浮工艺由空气饱和设备、空气释放设备和气浮池等组成，其基本工艺流程有全溶气流程、部分溶气流程和回流加压溶气流程三种。三种流程比较见表 4-1。

表 4-1　三种溶气气浮流程比较

项　目	全部废水加压溶气流程	部分废水加压溶气流程	部分回流废水加压溶气流程
溶气水量	100%	30%～50%	30%～50%
设备容量(溶气罐、机泵)	大	小	小
电解消耗	大	小	小
废水乳化	加重	加重	较轻
空气消耗	大	较大	小
加药量(硫酸铝)/(mg·L^{-1})	60～80	60～80	30～40
(聚合铝)/(mg·L^{-1})	20～40	20～40	15～25
絮凝效果	差	差	好
释放器堵塞	严重	严重	少
气浮池容积	小	较大	较大
操作流程	简单	较复杂	较复杂
出水含油量/(mg·L^{-1})	30 左右	30 左右	20 左右

ⓐ 全溶气流程　该流程如图 4-20 所示，是将全部废水进行加压溶气，再经减压释放装置进入气浮池进行固液分离。与其他两流程相比，其电耗高，但因不另加溶气水，所以气浮池容积小。至于泵前投混凝剂形成的絮凝体是否会在加压及减压释放过程中产生不利影响，目前尚无定论。从分离效果来看并无明显区别，其原因是气浮法对混凝反应的要求与沉淀法不一样，气浮并不要求将絮体结大，只要求混凝剂与水充分混合。

ⓑ 部分溶气流程　如图 4-21 所示。该流程是将部分废水进行加压溶气，其余废水直接送入气浮池。该流程比全溶气流程省电，另外因部分废水经溶气罐，所以溶气罐的容积比较

小。但因部分废水加压溶气所能提供的空气量较少，因此，若想提供同样的空气量，必须加大溶气罐的压力。

ⓒ 回流加压溶气流程　如图 4-22 所示。该流程将部分出水进行回流加压，废水直接送入气浮池。该法通用于含悬浮物浓度高的废水的固液分离，但气浮池的容积较前两者大。

在部分进水溶气和部分处理水溶气两种流程中，用于加压溶气的水量只分别占总水量的 30%～35%和 10%～20%。因此，在相同能耗的情况下，溶气压力可大大提高，形成的气泡更小、更均匀，也不破坏絮凝体。

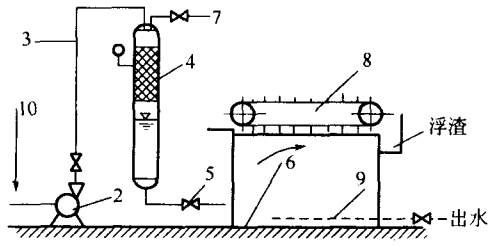


图 4-20　全溶气方式加压溶气浮上法流程

1—原水进入；2—加压泵；3—空气加入；4—压力溶气罐(含填料层)；5—减压阀；6—气浮池；7—放气阀；8—刮渣机；9—集水系统；10—加化学药剂

无论何种流程，其主要设备有加压泵、溶气罐和气浮池。溶气量、析出气泡的大小及均匀性与压力、温度、溶气时间、溶气罐及释放器构造等因素有关。

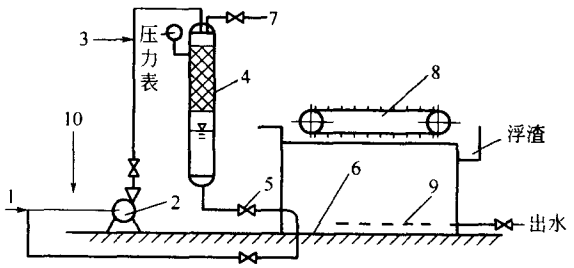


图 4-21　部分溶气方式上浮流程图

1—原水进入；2—加压泵；3—空气进入；4—压力溶气罐(含填料层)；5—减压阀；6—气浮池；7—放气阀；8—刮渣机；9—集水系统；10—加化学药剂

空气在水中的溶解速度与空气和水的混合接触程度、水中空气溶解的不饱和程度等因素有关。在静止或缓慢流动的水流中，空气的扩散溶解相当缓慢。生产上溶气时间一般采用2～4min。

空气从水中析出的过程大致可分为两个步骤，即气泡核的形成过程与气泡的增长过程。其中第一个步骤起决定性作用。能否形成稳定分散的气泡取决于废水的表面张力。因为形成气泡，意味着增大水气界面积，所以表面张力愈小，愈容易形成稳定的气泡，气泡直径也愈小。溶气释放气泡的大小可由下式计算

$$r = 2\sigma_{LG} / (p_1 - p_2) \qquad (4\text{-}3)$$

式中　r——析出气泡的最小半径，cm；

p_1，p_2——分别为溶气水释放前后的压力，10^{-5}N/cm^2；

σ_{LG}——水气界面张力，10^{-5}N/cm。

b. 加压溶气气浮法的特点　加压溶气气浮法与电解气浮法和散气气浮法相比具有以下的特点：水中的空气溶解度大，能提供足够的微气泡，可满足不同要求的固液分离，确保去除效果；经减压释放后产生的气泡粒径小（20～100μm）、粒径均匀，微气泡在气浮池中上升速度很慢、对池扰动较小，特别适用于絮体松

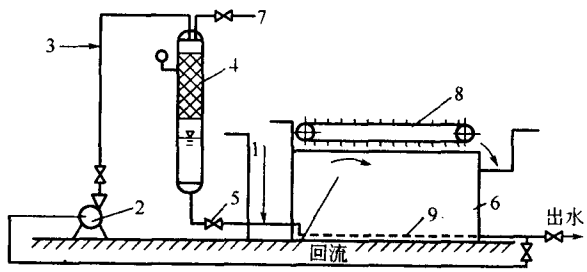


图 4-22　回流加压溶气方式流程示意图

1—原水进入；2—加压泵；3—空气进入；4—压力溶气罐(含填料层)；5—减压阀；6—气浮池；7—放气阀；8—刮渣机；9—集水管及回流清水管

散、细小的固体分离；设备和流程都比较简单，维护管理方便。

4.2.3 实施手段

4.2.3.1 设备和装置

（1）溶气水的减压释放设备　其作用是将压力溶气水减压后迅速将溶于水中的空气以极为细小的气泡形式释放出来，要求微气泡的直径在 20～100μm。微气泡的直径大小和数量对气浮效果有很大影响。目前生产中采用的减压释放设备分两类：一种是减压阀；一种是释放器。

① 减压阀　利用现成的截止阀，其缺点是：多个阀门相互间的开启度不一致，其最佳开启度难于调节控制，因而从每个阀门的出流量各异，且释放出的气泡尺寸大小不一致；阀门安装在气浮池外，减压后经过一段管道才送入气浮池，如果此段管道较长，则气泡合并现象严重，从而影响气浮效果；另外，在压力溶气水昼夜冲击下，阀芯与阀杆螺栓易松动，造成流量改变，使运行不稳定。

② 专用释放器　根据溶气释放规律制造。在国外，有英国水研究中心的 WRC 喷嘴、针形阀等。在国内有 TS 型、TJ 型和 TV 等。

目前国内最常用的释放器是 TS 型释放器及其改良型 TJ 型溶气释放器和 TV 型溶气释放器。其示意图如图 4-23 所示。其主要特点是：释气完全，在 0.2MPa 以上时，即能释放溶气量的 99%左右；能在较低压力下工作，在 0.2MPa 以上时，即能取得良好的净水效果，减少电耗；释出的气泡微细，气泡平均直径为 20～40μm，气泡密集，附着性能好。

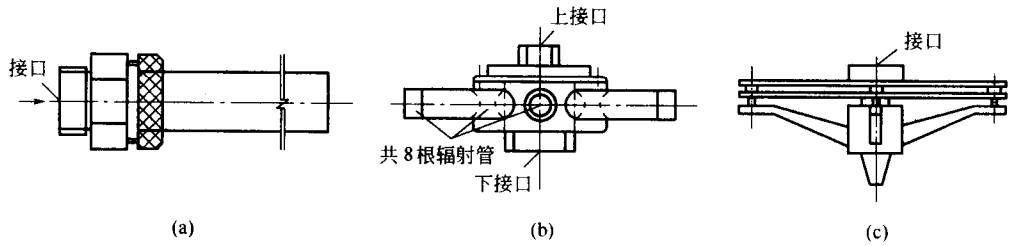


图 4-23　溶气释放器

(a) TS 型；(b) TJ 型；(c) TV 型

TS 型溶气释放器的工作原理如图 4-24 所示。

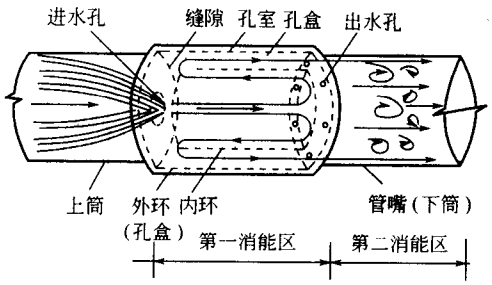


图 4-24　TS 型溶气释放器工作原理

当压力溶气水通过孔盒时，溶气水反复经过收缩、扩散、撞击、返流、挤压、辐射、旋涡等流态，在 0.1s 内，就使压力损失 95%左右，溶解的空气迅速释放出来。其优点是减压消能彻底，一次性释气效率可高达 99%以上，几乎将溶于水的气体全部释放出来；消能释气瞬时完成。0.3MPa 的溶气水经释放器后，气泡平均直径为 20～30μm，将无用的气泡控制在最低限度内；能较好地控制释放器出口的流速，消除水流冲碎絮凝体的危害；防止出现气泡沿途合并的可能性，提高气浮效果。其缺点是释放器中水流量小，有时因压力溶气水中含有悬浮物而堵塞。TJ 溶气释放器是根据 TS 型溶气释放器的原理，为了扩大单个释放器出流量及作用范围，以及克服 TS 型释放器较易被水中

杂质所堵塞的缺点而设计的。该释放器在堵塞时，可以从上接口抽真空，提起器内的舌簧，以清除杂质。TV 型溶气释放器是为了克服上面两种释放器布水不均匀及需要水射器才能使舌簧提起等缺点而设计。当该释放器堵塞时，接通压缩空气即可使下盘下移，增大水流通道而使堵塞物排出，另外，为了防止释放器在废水中的腐蚀，采用了不锈钢材质。

（2）压力溶气罐　溶气罐的作用是实施水和空气的充分接触，加速空气的溶解。目前常用的压力溶气罐有多种形式，如图 4-25 所示。

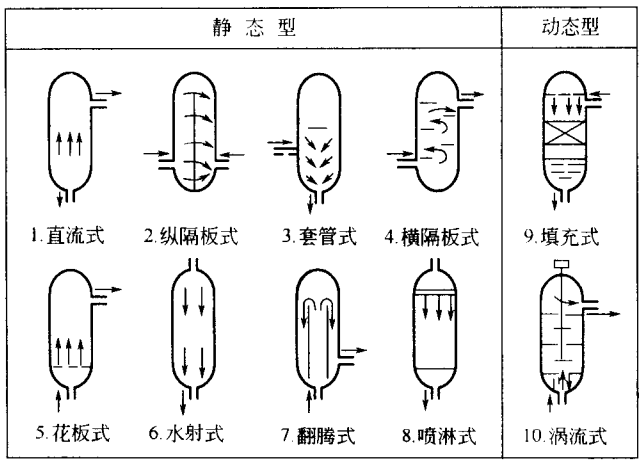


图 4-25　常用溶气罐形式

其中填充式溶气罐效率高，故一般都采用。因装有填料可以加剧紊动程度，提高液相的分散程度，不断更新液相与气相的界面，从而提高了溶气效率。推荐采用能耗低、溶气效率高的空压机供气的喷淋式填料罐。其构造如图 4-26，其特点如下。

① 该种压力溶气罐用普通钢板卷焊而成。但因属压力容器范畴，故其设计、制作应按一类压力容器要求考虑。

② 该种压力溶气罐的溶气效率与不加填料的溶气罐相比，约高 30％。在水温 20～30℃范围内，释气量约为理论饱和溶气量的 90％～99％。

③ 可应用的填料种类很多，如瓷质拉西环、塑料斜交错淋水板、不锈钢圈填料、塑料阶梯环等。由于阶梯环具有较高的溶气效率，约为 90％，故可优先考虑，拉西环次之，波纹片卷最低。不同直径的溶气罐，需配置不同尺寸的填料，其填料的充填高度一般取 1m 左右即可。当溶气罐直径超过 500mm 时，考虑到布水均匀性，可适当添加填料高度。

④ 由于布气方式、气流流向变化等因素对填料罐溶气效率几乎无影响，因此，进气的位置及形式一般无需多加考虑。

⑤ 为自动控制罐内最佳液位，采用了浮球液位传感器，当液位达到了浮球传感器下限时，即指令关闭进气管上的电磁阀；反之，当液位到达上限时，指令开启电磁阀。

⑥ 溶气水的过流密度（溶气水流量与罐的截面积之比），有一个优化的范围。

关于溶气罐中填料堵塞问题，按表面负荷来说，远远超过生物滤池的表面负荷 $10m^3/(m^2 \cdot d)$，似乎不会发生堵塞。但对于较大的溶气罐，由于布水不均匀，在某些部位可能发生堵塞，特别是对含悬浮物浓度高的废水，应考虑堵塞问题。关于空气和水在填料内的流向问题，研究结果表明，应取从溶气罐顶部进气和进水为佳。由于空气从罐顶进入，可防止因

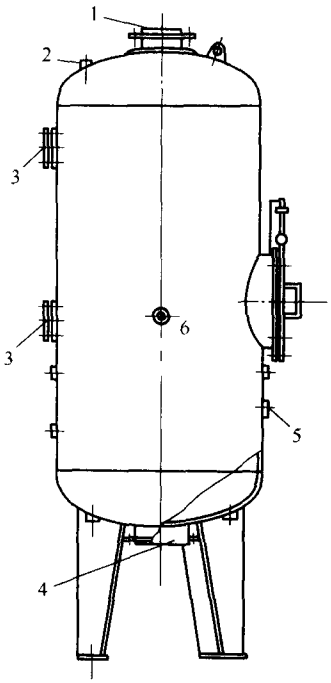


图 4-26　喷淋式填料塔

1—进水窗；2—进气管；3—观察窗（进出料孔）；4—出水管；5—液位传感器；6—放气管

操作不慎，可能使压力水倒流入空压机以及排出的溶气水中夹带较大气泡的可能性。为防止从溶气水中夹带出不溶的气泡进入气浮池，其供气部分的最低位置应在溶气罐中有效水深 1.0m 以上。

（3）刮渣机　如果大量浮渣得不到及时的清除，或者刮渣时对渣层的扰动过剧，刮渣时液位及刮渣程序控制不当、刮渣机运行速度与浮渣的黏滞性不协调等，都将影响气浮净水的效果。

目前，对矩形气浮池均采用桥式刮渣机，如图 4-27 所示。这种类型的刮渣机适用范围一般在跨度 10m 以下，出渣槽的位置可设置在池的一端或两端。

对圆形气浮池，大多采用行星式刮渣机，如图 4-28 所示。其适用范围在直径 2～8m，出渣槽位置可在圆池径向的任意位置。

此外，还有一些用于特殊情况的刮渣机，如小型链条式刮渣机等。

（4）气浮池　根据废水的水质、处理程度及其他具体情况，目前已开发了各种形式的气浮池。应用比较广泛的有平流式气浮池和竖流式气浮池两种。如图 4-29 和图 4-30 所示。平流式气浮池是目前应用最多的一种。废水从池下部进入气浮接触区，保证气泡与废水有一定的接触时间，废水经隔板进入气浮分离区进行分离后，从池底集水管排出。浮在水面上的浮渣用刮渣设备刮入集渣槽后排出。这种形式的优点是池身浅、造价低、构造简单，管理方便。缺点是与后续处理构筑物在高程上配合较困难，分离区容积利用率不高。竖流式气浮池也是常用的一种形式。这种形式的优点是接触区在池中央，水流向四周扩散，水力条件比平流式好，便于与后续构筑物配合。缺点是与反应池较难衔接，容积利用率低，构造比较复杂。

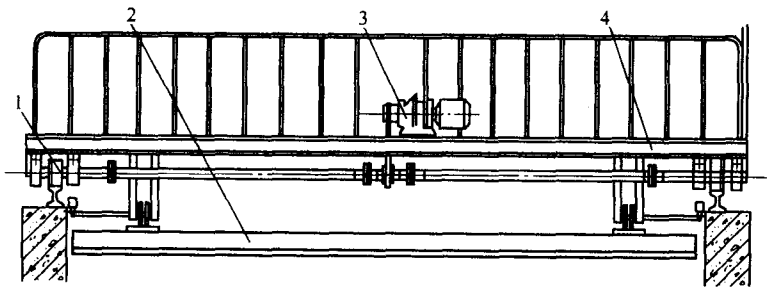


图 4-27　桥式刮渣机

1—行走部分；2—刮板；3—驱动机构；4—桁架

除上述两种基本形式外，还有各种组合式一体化气浮池。组合式气浮池有反应-气浮、反应-气浮-沉淀和反应-气浮-过滤一体化气浮设备。

（5）射流器　射流器的构造如图 4-31 所示。由喷嘴射出的高速度水使吸入室形成负压，并从吸气管吸入空气，在水气混合体进入喉管段后进行激烈的能量交换，空气被粉碎成微小

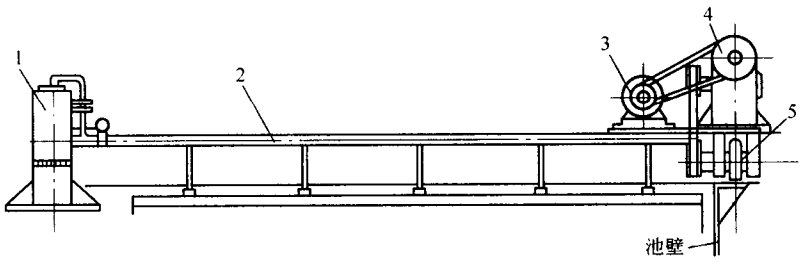


图 4-28　行星式刮渣机

1—中心管柱；2—行星臂；3—电机；4—传动部分；5—行走轮

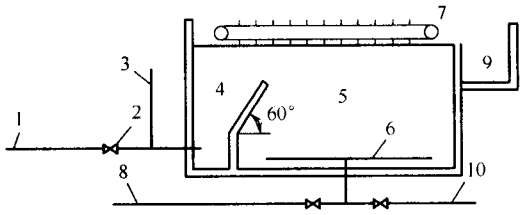


图 4-29　有回流的平流式气浮池

1—溶气水管；2—减压释放及混合设备；3—原水管；4—接触区；5—分离区；6—集水管；7—刮渣设备；8—回流管；9—集渣槽；10—出水管

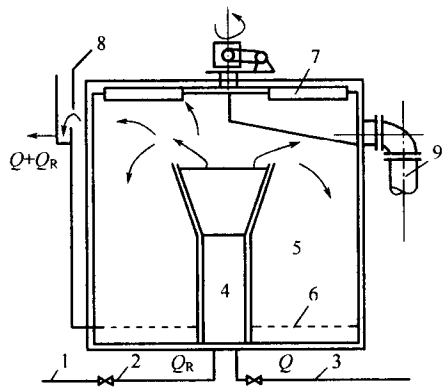


图 4-30　有回流的竖流式气浮池

1—溶气水管；2—减压释放器；3—原水管；4—接触区；5—分离区；6—集水管；7—刮渣机；8—水位调节器；9—排渣管

气泡、然后进入扩压段（扩散段），动能转化为势能，进一步压缩气泡，增大了空气在水中的溶解度，然后进入浮选池中进行气水分离，亦即浮选过程。

(6) 叶轮浮选设备　叶轮浮选设备如图 4-18 所示。在浮选池底部设有旋转叶轮，在叶轮的上部装着带有导向叶片的固定盖板，盖板上有孔洞。当电动机带动叶轮旋转时，在盖板下形成负压，从空气管吸入空气，废水由盖板上的小孔进入，在叶轮的搅动下，空气被粉碎成细小的气泡，并与水充分混合成为水气混合体，甩出导向叶片之外，导向叶片使水流阻力减小，又经整流板稳流后，在池体内平稳地垂直上升，进行浮选。形成的泡沫不断地被刮板刮出槽外。

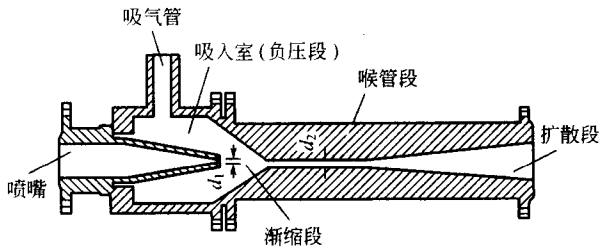


图 4-31　射流器构造示意

4.2.3.2　运行与管理

(1) 气浮的影响因素及控制　影响气浮分离技术性能的因素很多，其中主要有以下几方面。

① 接触区是实现释气水中微气泡群与絮凝水中絮凝体混合、碰撞、黏附的场所，它能

否造成具有良好上浮性、脱水性与稳定性的带气絮粒，将直接影响气浮净水的效果。

② 分离区是将带气絮粒与清水进行分离的场所。带气絮料向上浮，清水向下流，两者相对运动，使浮渣与清水得到分离。

气浮池出水水质的好坏是最终评定整个气浮工艺水平的标准。气浮池的主要工艺参数如下。

接触区的上升流速 10～20mm/s，特殊情况下可达 40mm/s。

分离区的向下流速 1～4mm/s（常用 1.5～2.5mm/s）。

回流比 5%～50%（一般污水 5%～50%，工业废水 20%～30%）。

刮渣机行车速度不大于 5m/min。

上述工艺参数是互相制约的，选择时不宜单独考虑，应综合分析。

废水中的污染物质由于受到水中各种离子的两亲分子的作用，产生吸附现象，从而使污染物质表面带有电荷，形成稳定的乳化体系。从废水处理的要求看，乳化是不利的，我们应当防止乳化的产生，最简单的办法是防止表面活性物质及砂土之类的固体颗粒混入含油废水中。例如石油碱渣、含碱废水这一类脂肪酸钠盐等物质应当在车间内部进行回收处理。

脱稳和破乳可以采取下列措施。

① 向废水中投加电解质，以压缩双电层，使其达到电中和而促使油珠互相凝聚，例如加酸性废水的 pH 值降到 3～4，即可产生强烈的凝聚现象。

② 投加混凝剂，如硫酸铝、二氯化铁、三氯化铁等（废水中硫化物含量多时，不宜采用铁盐，否则生成硫化铁），即可压缩油珠的双电层，又能够吸附污水中的固体粉末，使其凝聚。投量视废水性质而异，根据试验确定。估算时可采用以下数值：

$Al_2(SO_4)_3$	25mg/L	$FeCl_2$	50mg/L
SiO_2	5mg/L	$FeCl_3$	5～10mg/L

③ 向废水中投加石灰，使两亲分子的钠皂转化成疏水性的皂，以促使油珠的互相兼并。

④ 使废水通过由疏水性滤料所充填的滤床，乳化油粒黏附在滤粒表面，并逐渐聚成为较大的油珠而上浮，即所谓粗粒化附聚法。

(2) 运行维护

① 气浮系统的调试

a. 调试前工作　彻底清扫气浮装置的各个部分；检查进水泵、回流水泵、空压机的完好程度，包括水泵的润滑加油、填料的松紧、底阀的密封性、空压机的加注机油等；检查电源、线路，并作短暂的空载运转，以判断泵与空压机的转向是否正确、有无杂声及发热现象；检查刮渣机的传动部分及刮板，并作空车运行，查看行车速度是否符合要求、刮板翻动是否灵活、行车的返回及电线的收放是否正常；按要求配置混凝剂，控制好浓度，并根据小样试验，初步确定药剂投加量；对各部分的闸门进行启、闭，并按要求分别置于“开”或“关”的位置；拆下所有释放器，如用 TS 型释放器，应将装好的孔盒暂时拆下，以免冲洗时堵塞，待冲净后再装上，TJ 型释放器可不拆下，若有堵塞，可用抽真空的办法，使阀盖提起后，用压力水冲走堵物；检查连接溶气罐和空压机间管路上的单向阀的水流方向是否指向溶气罐；按照回流泵最大压力再加 29.4kPa，调整好空压机的最低压力限位开关，以保证溶气罐的水不致进入空压机的气包。

b. 调试步骤

ⓐ 将清水注入气浮池，以检查池各部分有无渗漏情况。

ⓑ 对回流水泵潜水排气，待启动后，逐渐打开压水管闸门，直至全部开足。

ⓒ 待溶气罐内水位上升，压力达到水泵所能提供的最大值时，突然打开溶气罐出水闸门，以高压水冲洗溶气管，如此反复几次。接着启动空压机，待溶气罐内气压达490kPa时，同样，突然打开溶气罐出水闸门，以急速的气流再次冲洗溶气管道，并重复几次。最后，仍以高压水冲洗几次。这样多次操作，直至溶气管道冲净，然后关闭回流水泵和空压机。

ⓓ 打开接触室及反应池的放空闸门，使水位下降至一定高度或放空。

ⓔ 逐个装上释放器的孔盒及垫圈，并用手旋紧（不必用扳手拧紧）。

ⓕ 重新开启回流水泵和空压机，待空压机的压力超过水泵的压力时，稍稍打开闸阀，使气、水同时进入溶气罐溶气。注意不能将气阀开得过大，以免空压机压力急剧下降而产生水倒灌现象。

ⓖ 当观察到溶气罐水位指示管有一米左右水深时，应全部打开溶气罐出水闸门，并在接触室观察溶气水的释气情况及效果。

ⓗ 用闸阀调控空压机的供气量，直至溶气罐的水位基本稳定在0.6～1.0m范围内（既不淹没填料，也不能过低），少量的水位升降可用微启溶气罐放气阀予以调整。将进出水阀门完全打开，防止出水阀门处截留，气泡提前释出。

ⓘ 待溶气与释气系统完全正常后，对进水泵灌水或抽真空，开启进水泵，同时投加稍过量的混凝剂。

ⓙ 控制进水泵出水闸门，以限制进水量在设计水量范围内。

ⓚ 异常现象及解决方法：接触区浮渣面不平，局部冒出大气泡或水流不稳定，应取下释放器排除堵塞；分离区浮渣面不平，池面常见大气泡破裂，则表明气泡与絮粒黏附不好，应检查并对混凝系统进行调整；不合格出水返回集水井，合格出水进入后续处理系统。

① 控制气浮池出水调节管或可动堰板，将气浮池水位稳定在集渣槽口以下5～10cm。待水位稳定后，用流量计、水表等设备量测处理水量，并用进出水闸门进行调节，直至达到设计流量为止。

ⓜ 在运转初期要不断检验主要水质指标。不合格的出水，应通过超越管直接排入下水系统，或仍回至集水井。合格后，才进入后续处理构筑物或回用。如处理水质过好，可逐渐减少药剂投加量，直到正常。

ⓝ 通过池面及观察窗检查气浮池带气絮粒的上浮情况及浮渣的积厚情况。待浮渣积至5～8cm时，开动刮渣机进行刮渣。检查能否刮清浮渣，集渣槽溢流是否均匀，渣的流动是否有困难，刮渣机行车速度是否适当，出水水质有否受到影响等等。

② 日常维护及管理

a. 定期检查空压机与水泵的填料及润滑系统，经常加油。

b. 根据反应池的絮凝、气浮区浮渣及出水水质，注意调节混凝剂的投加量等参数，特别要防止加药管的堵塞。

c. 经常观察气浮池池面情况，如果发现接触区浮渣面不平，局部冒出大气泡，则多半是释放器受到堵塞；如果分离区浮渣面不平，池面上经常有大气泡破裂，则表明气泡与絮粒黏附不好，应采取适当措施（如投加表面活性剂等）。

d. 掌握浮渣积累规律，选择最佳的浮渣含水率，以及按最大限度地不影响出水水质的

要求进行刮渣，并建立每隔几小时刮渣一次的制度。

e. 经常观察溶气罐的水位指示管，使其控制在一定的范围内（一般在 60～100cm 内），以保证溶气效果。避免因溶气罐水位脱空，导致大量空气窜入气浮池而破坏净水效果与浮渣层。对已装有溶气罐液位自动控制装置的，则需注意设备的维护保养。

f. 做好日常的运行记录，包括处理水量、投药量、溶气水量、溶气罐压力、水温、耗电量、进出水水质、刮渣周期、泥渣含水率等。

g. 在冬季水温过低时期，由于絮凝效果差，除通常需增加投药量外，有时需相应地增加回流水量或溶气压力，让更多的微气泡黏附絮粒，以弥补因水流黏度的增加而影响带气絮粒的上浮性能，从而保证出水水质正常。

4.2.4 工程应用

4.2.4.1 对印染废水的处理

印染行业在我国十分普遍，印染废水中 COD、BOD 及色度都很高。以往国内、外由染料所形成的絮粒疏松，用沉淀法去除 COD、BOD 的效率很低，因此，大都采用生化法处理，但生化法去色及去除 COD 的效果并不高。采用气浮法，由于硫化、分散、士林等染料的絮凝性能良好，气浮易于去除，故去色率高，特别是溶于水中的过饱和溶解氧提高了 COD 的去除率，而废水中原有的表面活性剂也促成了气浮效果的提高。

4.2.4.2 对电镀（或酸洗）废水的处理

电镀废水中存在着大量的重金属离子，如铬、镉、镍、铜、锌等，曾采用离子交换等多种方法予以处理，但都存在着处理成本高、再生困难等不足之处。其中用投加硫酸亚铁及液碱使废水中的重金属离子生成金属氢氧化物的共凝聚法是一种较为简单和常用的方法。但由于生成的絮粒数量多、含水率高，因此在进行固液分离时，必须选用很大的沉淀池，且泥渣脱水困难，易造成二次污染。采用气浮法不仅可使处理设备大为缩小，浮渣含水率大幅度降低，而且由于微气泡的充氧，加速了不溶性高价氢氧化铁的形成，使净化效果更趋提高。

4.2.4.3 对造纸废水的处理

造纸废水主要含短小纤维、硫酸铝、松香、滑石粉等物质，通称为“白水”。采用气浮法，使轻飘絮粒的上浮分离速率及净水效率很高，浮渣含水率低，为固体物料与水的回用创造了良好的条件。特别是当废水中的硫酸铝数量足够供纤维絮凝时，气浮净水可不必再投药剂，而仅耗少量电能就行了，经济效益就更大。

造纸机白水封闭循环技术，国内外已有许多成功的经验，目前广泛采用的有气浮法、沉淀法和机械过滤法 3 种方法。

（1）气浮法的优点　气浮法与其他方法比较有下列的优点。

① 气浮时间短，一般只需 15min 左右。去除率高，用于处理造纸机白水时，悬浮物去除率为 90％以上，COD 去除率为 80％左右，浮渣浓度在 5％以上。处理后的白水不经过滤，即可直接送到造纸机循环使用。

② 对去除废水中纤维物质特别有效，有利于提高资源利用率，效益好。

③ 工艺流程和设备结构比较简单，运行管理方便，占地少，投资省。

④ 应用范围广。适用于牛皮纸、水泥袋纸、凸版纸、书写纸、卷烟纸、电容器纸、板纸及油毡原纸等品种的白水处理，而且去除效果都很显著。

（2）工艺流程　目前国内采用的气浮法有 3 种典型工艺流程：采用空气压缩机、射流器和泵前插管的工艺流程。图 4-32 为某造纸厂处理白水量为 3000m^3/d，采用射流气浮法白水

回收工艺流程。

(3) 气浮法的关键技术

① 加压溶气产生大量符合气浮要求的微气泡，气泡直径为 50～100μm。

② 投加絮凝剂，改变悬浮物的亲水性质，使细小的悬浮物结成大颗粒，并黏附大量的微气泡。

4.2.4.4 染色废水处理

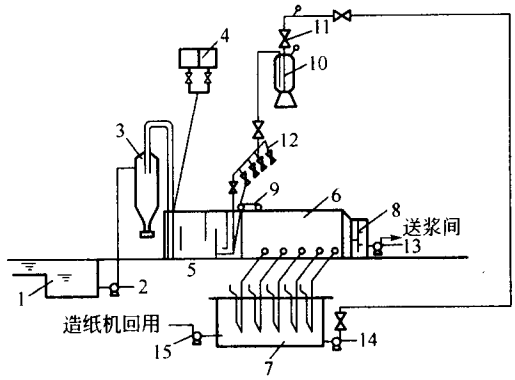


图 4-32 射流气浮法白水回收工艺流程图

1—白水池；2—白水泵；3—低压除渣器；4—凝聚剂贮槽；5—反应池；6—气浮池；7—清水池；8—贮浆池；9—刮板机；10—溶气罐；11—射流泵；12—释放系统；13—浆泵；14—射流泵；15—清水泵

气浮法处理染色废水中的合成洗涤剂和密度较小难于沉淀的絮凝体效果较好。处理水量在 1000m³/d 以上时可采用部分加压溶气气浮法。水量小于 1000m³/d 时，为操作管理方便，多采用全部进水加压溶气法。部分回流气浮池的回流水量一般为 25%～50%。

设计参数：溶气罐溶气水停留时间 3～5min，反应室停留时间 5～10min（包括回流水），分离室停留时间 30～160min（包括回流水），气固比 30～40L/kg，矩形气浮池水平流速 1～2mm/s，表面负荷率 3～5m³/（m²·h），矩形气浮池有效水深 1.5～2m，保护高度 0.4～0.5m。

某厂的生产废水主要由染纱、半成品染色、印花等工序产生。废水水质为 COD300～500mg/L，$BOD_5$150～200mg/L，pH 值 9～11，色度 400～1000 倍。

该厂采用射流曝气-气浮分离工艺处理 2000t/d 生产废水（图 4-33）。

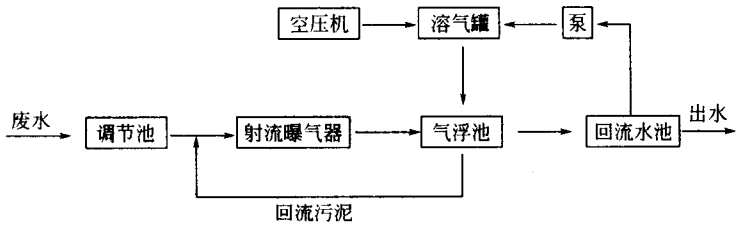


图 4-33 生物射流曝气-气浮法处理毛巾废水工艺流程

考虑气浮法代替沉淀法的原因是由于射流曝气与沉淀法结合处理印染废水，经过多年的实践，发现存在活性污泥细碎、难于沉降的缺点。污泥指数经常在 200～300，甚至高达 400。尤其当印染废水中氮、磷营养不足时更甚。曝气时间越短，BOD 负荷越高，活性污泥指数越高，因而使沉淀池处理能力降低，甚至达不到设计处理水量。气浮法则不然，利用活性污泥密度小、易于上浮的特点，反而可以提高泥水分离效率。气浮池水力负荷为沉淀池 3～5 倍，而且平流式气浮池池深二米多，比竖流式沉淀池节省容积，相应节省投资。不仅如此，气浮法还有以下优点：①气浮污泥浓度高，可达 3%以上，剩余污泥可直接混凝脱水，因此可省掉污泥浓缩池。②由于污泥浓度高，减少了回流污泥量。采用二沉池时，污泥回流比为 100%，气浮污泥回流比即使以 30%～50%计（为不堵塞管道，有时掺溢流水），吸气池可节省容积 16.7%～27%。由于曝气池出流混合液减少，相应也降低了气浮池负荷。

③气浮池出水溶解氧含量可达2～4mg/L，排入水体有利于水体自净作用。④在二沉池运行管理中，会发生污泥膨胀上浮或厌气上浮，而气浮均可浮上回收，不会产生污泥流失而导致运行失败的不良后果。

该项工程于1984年4月投入运行。据运行数据看，进水COD在300～400mg/L时，平均去除率58%，进水COD在400～800mg/L时，平均去除率为73.8%。

4.2.4.5 炼油废水处理

炼油企业外排废水量较大，废水中污染物浓度较高，主要污染物包括悬浮物、油类、苯酚等。炼油废水的可生化性较低，且有机负荷较高，如果直接采用生化法，不易取得稳定良好的处理效果，还必须因进行长时间的曝气而消耗大量能源，同时炼油废水排放量大，必须严格限制出水水中污染物的浓度才能较好地控制污染物的总量。

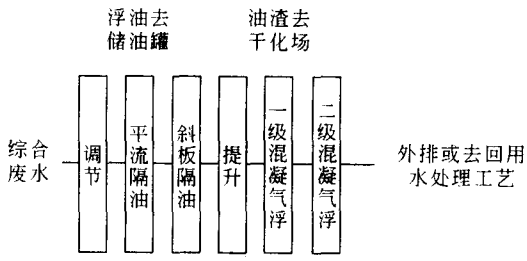


图4-34 炼油废水高效物化处理工艺

某炼油厂排放废水中，pH值5～9，油类质量浓度300～500mg/L，COD质量浓度600～800mg/L，悬浮物质量浓度在200mg/L左右。该厂采用组合式（容平流式与斜板式为一体）隔油与两级混凝气浮相串联的物化处理工艺，工艺流程如图4-34所示。

该工艺采用两级气浮池串联，两套气浮池组成相同，均包括气浮池、溶气罐、回流泵、空压机、稳压罐和加药装置。气浮系统建于室内，其目的是防止风吹雨淋，也便于保温。因为气浮阶段不再设加热装置，即使严寒气候条件下，也可依靠隔油池出水的余热进行有效气浮。气浮池为平流式的，由钢板制成。气浮池顶设刮油装置，可将浮油刮入到渣油槽，最终输送到干化场进行干化。气浮池底设多孔管收集清水，一级气浮池的出水依靠水位差自动流到二级气浮池，每级气浮池出水的一部分又通过回流泵进入溶气罐，即为部分溶气气浮。溶气罐的进水与进气分别由回流水泵和空压机提供。为了增加溶气效果，罐内装有瓷环填料以增加气水接触面积，进而提高溶气量。

气浮系统的操作如下。①气浮池必须定期刮除浮渣以保证气浮效果。一级气浮池每班刮油2次以上。二级气浮池油渣少些，每班刮油渣一次即可。②溶气罐内的工作压力应保持在294～392kPa，水的充满度应保持在⅔～¾之间，以保证最佳溶气效果。可通过调节回流水泵的出水阀及空压机的出气阀的开度来实现。③两级气浮池进水中都必须投加聚合氯化铝混凝剂，并保持适宜的投加量。根据经验，一级气浮池的加药量应控制在80～160mg/L，二级气浮池的加药量应控制在60～100mg/L。④观察释放器的工作状态，是否存在堵塞现象或气泡大小不合适，必要时，应拆卸清堵。⑤如果气浮池出水浑浊不清或浮油渣易碎不稳定，应调节加药量，检查溶气罐的工作压力与充满度，检查释放器的释放效果。

两级气浮池的出水油类去除率分别为53.1%～59.2%和66.7%～60%，COD去除率分别为36.4%～43.3%和35.7%～35.3%，总油类和总COD去除率分别为98.2%～98.5%和92.0%～93.0%。

4.3 吸　　附

4.3.1 功能

吸附法主要用以脱除水中的微量污染物，应用范围包括脱色，除臭味，脱除重金属、各

种溶解性有机物、放射性元素等。在处理流程中，吸附法可作为离子交换、膜分离等方法的预处理，以去除有机物、胶体物及余氯等；也可以作为二级处理后的深度处理手段，以保证回用水的质量。

4.3.2 原理

4.3.2.1 吸附的机理及类型

溶质从水中移向固体颗粒表面，发生吸附，是水、溶质和固体颗粒三者相互作用的结果。引起吸附的主要原因在于溶质对水的疏水特性和溶质对固体颗粒的高度亲和力。溶质的溶解程度是确定第一种原因的重要因素。溶质的溶解度越大，则向表面运动的可能性越小。相反，溶质的憎水性越大，向吸附界面移动的可能性越大。吸附作用的第二种原因主要由溶质与吸附剂之间的静电引力、范德华引力或化学键力所引起。与此相对应，可将吸附分为三种基本类型。

（1）交换吸附　指溶质的离子由于静电引力作用聚集在吸附剂表面的带电点上，并置换出原先固定在这些带电点上的其他离子。通常离子交换属此范围。影响交换吸附势的重要因素是离子电荷数和水合半径的大小。

（2）物理吸附　指溶质与吸附剂之间由于分子间力（范德华力）而产生的吸附。其特点是没有选择性，吸附质并不固定在吸附剂表面的特定位置上，而多少能在界面范围内自由移动，因而其吸附的牢固程度不如化学吸附。物理吸附主要发生在低温状态下，过程放热较小，约 42kJ/mol 或更少，可以是单分子层或多分子层吸附。影响物理吸附的主要因素是吸附剂的比表面积和细孔分布。

（3）化学吸附　指溶质与吸附剂发生化学反应，形成牢固的吸附化学键和表面络合物，吸附质分子不能在表面自由移动。吸附时放热量较大，与化学反应的反应热相近，约 84～420kJ/mol。化学吸附有选择性，即一种吸附剂只对某种或特定几种物质有吸附作用，一般为单分子层吸附。通常需要一定的活化能，在低温时，吸附速度较小。这种吸附与吸附剂的表面化学性质和吸附质的化学性质有密切的关系。

物理吸附后再生容易，且能回收吸附质。化学吸附因结合牢固，再生较困难，必须在高温下才能脱附，脱附下来的可能还是原吸附质，也可能是新的物质。利用化学吸附处理毒性很强的污染物更安全。

在实际的吸附过程中，上述几类吸附往往同时存在，难于明确区分。例如某些物质分子在物理吸附后，其化学键被拉长，甚至拉长到改变这个分子的化学性质。物理吸附和化学吸附在一定条件下也是可以互相转化的。同一物质，可能在较低温度下进行物理吸附，而在较高温度下所经历的往往又是化学吸附。

4.3.2.2 吸附平衡与吸附等温式

吸附过程中，固、液两相经过充分的接触后，最终将达到吸附与脱附的动态平衡。达到平衡时，单位吸附剂所吸附的物质的数量称为平衡吸附量，常用 q_e（mg/g）表示。对一定的吸附体系，平衡吸附量是吸附质浓度和温度的函数。平衡吸附量越大，单位吸附剂处理的水量越大，吸附周期越长，运转管理费用越少。

将平衡吸附量 q_e 与相应的平衡浓度 c_e 作图，得吸附等温线。

根据试验，可将吸附等温线归纳为如图 4-35 所示的五种类型。Ⅰ型的特征是吸附量有一极限值。可以理解为吸附剂的所有表面都发生单分子层吸附，达到饱和时，吸附量趋于定值。Ⅱ型是非常普通的物理吸附，相当于多分子层吸附，吸附质的极限值对应于物质的溶解

度。Ⅲ型相当少见，其特征是吸附热等于或小于纯吸附质的溶解热。Ⅳ型及Ⅴ型反映了毛细管冷凝现象和孔容的限制，由于在达到饱和浓度之前吸附就达到平衡，因而显出滞后效应。

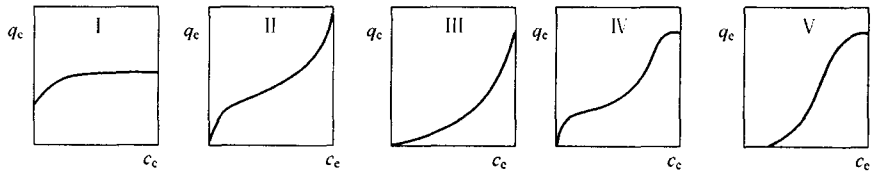


图 4-35　吸附等温线五种类型

4.3.2.3　吸附速度

吸附剂对吸附质的吸附效果，一般用吸附容量和吸附速度来衡量。所谓吸附速度是指单位质量的吸附剂在单位时间内所吸附的物质量。吸附速度决定了废水和吸附剂的接触时间。吸附速度越快，接触时间就越短，所需的吸附设备容积也就越小。吸附速度决定于吸附剂对吸附质的吸附过程。水中多孔的吸附剂对吸附质的吸附过程可分为 3 个阶段。

第 1 阶段称为颗粒外部扩散（又称膜扩散）阶段。在吸附剂颗粒周围存在着一层固定的溶剂薄膜。当溶液与吸附剂作相对运动时，这层溶剂薄膜不随溶液一同移动，吸附质首先通过这个膜才能到达吸附剂的外表面，所以吸附速度与液膜扩散速度有关。

第 2 阶段称为颗粒内部扩散阶段，经液膜扩散到吸附剂表面的吸附质向细孔深处扩散。

第 3 阶段称为吸附反应阶段。在此阶段，吸附质被吸在细孔内表面上。

吸附速度与上述 3 个阶段进行的快慢有关。在一般情况下，由于第 3 阶段进行的吸附反应速度很快，因此，吸附速度主要由液膜扩散速度和颗粒内部扩散速度来控制。

根据试验得知，颗粒外部扩散速度与溶液浓度成正比，溶液浓度越高，吸附速度越快。

对一定质量的吸附剂，外部扩散速度还与吸附剂的外表面积（即膜表面积）的大小成正比。因表面积与颗粒直径成反比，所以颗粒直径越小，扩散速度就越大。另外，外部扩散速度还与搅动程度有关。增加溶液和颗粒之间的相对速度，会使液膜变薄，可提高外部扩散速度。颗粒内部扩散比较复杂，扩散速度与吸附剂细孔的大小、构造、吸附质颗粒大小、构造等因素有关。颗粒大小对内部扩散的影响比外部扩散要大些。可见吸附剂颗粒的大小对内部扩散和外部扩散都有很大影响。颗粒越小，吸附速度就越快。因此，从提高吸附速度来看，颗粒直径越小越好。采用粉状吸附剂比粒状吸附剂有利，它不需要很长的接触时间，因此吸附设备的容积小。对连续式粒状吸附剂的吸附设备，如外部扩散控制吸附速度，则通过提高流速、增加颗粒周围液体的搅动程度，可提高吸附速度。也就是说，在保证同样出水水质的前提下，采用较高的流速、缩短接触时间可减小吸附设备的容积。

4.3.2.4　影响吸附的因素

了解影响吸附因素的目的是为了选择合适的吸附剂和控制合适的操作条件。影响吸附的因素很多，其中主要有吸附剂的性质、吸附质的性质和吸附过程的操作条件等。

（1）吸附剂的性质　由于吸附现象是发生在吸附剂表面上，所以吸附剂的比表面积越大，吸附能力就越强。

吸附剂的种类不同，吸附效果也就不同。一般是极性分子（或离子）型的吸附剂易吸附极性分子（或离子）型的吸附质，非极性分子型的吸附剂易于吸附非极性的吸附质。另外，吸附剂的颗粒大小、细孔的构造和分布情况以及表面化学性质等对吸附也有很大影响。

(2) 吸附质的性质

① 溶解度　吸附质在废水中的溶解度对吸附有较大的影响。一般吸附质的溶解度越低，越容易被吸附。

② 表面自由能　能够使液体表面自由能降低的越多的吸附质，也越容易被吸附，例如活性炭自水溶液中吸附脂肪酸，由于含碳越多的脂肪酸分子可使炭液界面自由能降低的越多，所以吸附量也越大。

③ 极性　如上所述，极性的吸附剂易吸附极性的吸附质，非极性的吸附剂则易于吸附非极性的吸附质。如填充活性炭的吸附柱先进水使之达到吸附饱和，再通苯和水的混合液，则原先被活性炭吸附的水逐渐为苯所置换而解吸出来，这是因为活性炭为非极性吸附剂，它对非极性的苯的吸附能力比对极性的水为大，故优先吸附苯。

④ 吸附质分子的大小和不饱和度　吸附质分子的大小和不饱和度对吸附也有影响。例如活性炭与沸石相比，前者易吸附分子直径较大的饱和化合物，而合成沸石易吸附分子直径小的不饱和的（ $\diagdown\!\!\diagup C{=}C\diagdown\!\!\diagup$ ， $-C{\equiv}C-$ ）化合物。应该指出的是活性炭对同族有机化合物的吸附能力虽然随有机化合物的分子量的增大而增加，但分子量过大，会影响扩散速度，所以当有机物分子量超过 1000 时，需进行预处理，将其分解为小分子量后再用活性炭进行处理。

⑤ 吸附质的浓度　吸附质的浓度对吸附也有影响。浓度比较低时，由于吸附剂表面大部分是空着的，因此提高吸附质浓度会增加吸附量，但浓度提高到一定程度后，再行提高浓度时，吸附量虽仍有增加，但速度减慢。这说明吸附表面已大部分被吸附质所占据。当全部吸附表面被吸附质占据时，吸附量就达到极限状态，以后吸附量就不再随吸附质的浓度的提高而增加了。

(3) 废水的 pH 值　废水的 pH 值与吸附剂及吸附质的性质有关。活性炭一般在酸性溶液中比在碱性溶液中有较高的吸附率。

另外，pH 值对吸附质在水中存在的状态（分子、离子、络合物等）及溶解度有时也有影响，从而对吸附效果也有影响。

(4) 共存物质　物理吸附，吸附剂可吸附多种吸附质。一般共存多种吸附质时，吸附剂对某种吸附质的吸附能力比只含该种吸附质时的吸附能力差。

(5) 温度　因为物理吸附过程是放热过程，温度升高吸附量减少，反之吸附量增加。温度对气相吸附影响较大，但对液相吸附影响较小。

(6) 接触时间　在进行吸附时，应保证吸附质与吸附剂有一定的接触时间，使吸附接近平衡，充分利用吸附能力。吸附平衡所需时间取决于吸附速度。吸附速度越快，达到吸附平衡所需的时间就越短。

4.3.2.5　吸附剂及其再生

(1) 吸附剂　广义而言，一切固体物质都有吸附能力，但是只有多孔物质或磨得极细的物质由于具有很大的表面积，才能作为吸附剂。工业吸附剂还必须满足下列要求：①吸附能力强；②吸附选择性好；③吸附平衡浓度低；④容易再生和再利用；⑤机械强度好；⑥化学性质稳定；⑦来源广；⑧价廉。一般工业吸附剂难于同时满足这 8 个方面的要求，因此，应根据不同的场合选用。

目前在废水处理中应用的吸附剂有：活性炭、活化煤、白土、硅藻土、活性氧化铝、焦炭、树脂吸附剂、炉渣、木屑、煤灰、腐殖酸等。

① 活性炭　活性炭是一种非极性吸附剂。外观为暗黑色，有粒状和粉状两种，目前工业上大量采用的是粒状活性炭。活性炭主要成分除碳以外，还含有少量的氧、氢、硫等元素，以及水分、灰分。它具有良好的吸附性能和稳定的化学性质，可以耐强酸、强碱，能经受水浸、高温、高压作用，不易破碎。

活性炭可用动植物（如木材、锯木屑、木炭、椰子壳、脱脂牛骨）、煤（如泥煤、褐煤、沥青煤、无烟煤）、石油（石油残渣、石油焦）、纸浆废液、废合成树脂及其他有机残物等作原料制作。原料经粉碎及加黏合剂成型后，经加热脱水（120～130℃）、炭化（170～600℃）、活化（700～900℃）而制得。

活性炭种类很多，可以根据原料、活化方法、形状及用途来分类和选择。

与其他吸附剂相比，活性炭具有巨大的比表面和特别发达的微孔。通常活性炭的比表面积高达 500～1700m^2/g，这是活性炭吸附能力强、吸附容量大的主要原因。当然，比表面积相同的炭，对同一物质的吸附容量有时也不同，这与活性炭的内孔结构和分布以及表面化学性质有关。一般活性炭的微孔容积约为 0.15～0.9mL/g，表面积占总表面积的 95%以上；过渡孔容积约为 0.02～0.1mL/g，除特殊活化方法外，表面积不超过总表面积的 5%，大孔容积约为 0.2～0.5mL/g，而表面积仅为 0.2～0.5m^2/g。在液相吸附时，吸附质分子直径较大，如着色成分的分子直径多在 3×10^{-9}m 以上，这时微孔几乎不起作用，吸附容量主要取决于过渡孔。

活性炭的吸附以物理吸附为主，但由于表面氧化物存在，也进行一些化学选择性吸附。如果在活性炭中渗入一些具有催化作用的金属离子（如渗银）可以改善处理效果。

活性炭是目前废水处理中普遍采用的吸附剂。其中粒状炭因工艺简单，操作方便、用量最大。国外使用的粒状炭多为煤质或果壳质无定型炭，国内多用柱状煤质炭。废水处理适用的活性炭参考性能如表 4-2 所示。

表 4-2　废水处理适用活性炭参考性能

项　目	数　值	项　目	数　值
比表面积/(m^2/g)	950～1500	空隙容积/(cm^3/g)	0.85
密度		碘值(最小)/(mg/g)	900
堆积密度/(g/cm^3)	0.44	磨损值(最小)/%	70
颗粒密度/(g/cm^3)	1.3～1.4	灰分(最大)/%	8
真密度/(g/cm^3)	2.1	包装后含水率(最大)/%	2
粒径		筛径(美国标准)	
有效粒径/mm	0.8～0.9	大于 8 号(最大)/%	8
平均粒径/mm	1.5～1.7	小于 30 号(最大)/%	5
均匀系数	≤1.9		

纤维活性炭是一种新型高效吸附材料。它是有机碳纤维经活化处理后形成的。具有发达的微孔结构，巨大的比表面积，以及众多的官能团。因此，吸附性能大大超过目前普遍的活性炭。

② 树脂吸附剂　树脂吸附剂也叫做吸附树脂，是一种新型有机吸附剂。具有立体网状结构，呈多孔海绵状，加热不熔化，可在 150℃下使用，不溶于一般溶剂及酸、碱，比表面积可达 800m^2/g。

按照基本结构分类，吸附树脂大体可分为非极性、中极性、极性和强极性 4 种类型。

树脂吸附剂的结构容易人为控制，因而它具有适应性大、应用范围广、吸附选择性特殊、稳定性高等优点，并且再生简单，多数为溶剂再生。在应用上它介于活性炭等吸附剂与离子交换树脂之间，而兼具它们的优点，既具有类似于活性炭的吸附能力，又比离子交换剂更易再生。树脂吸附剂最适宜于吸附处理废水中微溶于水，极易溶于甲醇、丙酮等有机溶剂，分子量略大和带极性的有机物，如脱酚、除油、脱色等。

树脂的吸附能力一般随吸附质亲油性的增强而增大。

③ 腐殖酸系吸附剂　腐殖酸类物质可用于处理工业废水，尤其是重金属废水及放射性废水，除去其中的离子。腐殖酸的吸附性能，是由其本身的性质和结构决定的。一般认为腐殖酸是一组芳香结构的、性质相似的酸性物质的复合混合物。它的大分子约由 10 个分子大小的微结构单元组成，每个结构单元由核（主要由五元环或六元环组成）、联结核的桥键（如—O—、$—CH_2—$、—NH—等）以及核上的活性基团所组成。据测定，腐殖酸含的活性基团有羟基、羧基、羰基、氨基、磺酸基、甲氧基等。这些基团决定了腐殖酸对阳离子的吸附性能。

腐殖酸对阳离子的吸附，包括离子交换、螯合、表面吸附、凝聚等作用。既有化学吸附，又有物理吸附。当金属离子浓度低时，以螯合作用为主，当金属离子浓度高时，离子交换占主导地位。

用作吸附剂的腐殖酸类物质有两大类，一类是天然的富含腐殖酸的风化煤、泥煤、褐煤等，直接作吸附剂用或经简单处理后作吸附剂用。另一类是把富含腐殖酸的物质用适当的黏结剂作成腐殖酸系树脂，造粒成型，以便用于管式或塔式吸附装置。

腐殖酸类物质吸附重金属离子后，容易脱附再生，常用的再生剂有 1～2mol/L 的 HCl、NaCl 以及 0.5～1mol/L 的 H_2SO_4、$CaCl_2$ 等。

（2）吸附剂再生　吸附剂在达到饱和吸附后，必须进行脱附再生才能重复使用。脱附是吸附的逆过程，在吸附剂结构不变化或者变化极小的情况下，用某种方法将吸附质从吸附剂孔隙中除去，恢复它的吸附能力。通过再生使用，可以降低处理成本，减少废渣排放，同时回收吸附质。

目前吸附剂的再生方法有加热再生、药剂再生、化学氧化再生、湿式氧化再生、生物再生等。重要方法的分类如表 4-3 所示。

表 4-3　吸附剂再生方法分类

种　　类		处　理　温　度	主　要　条　件
加热再生	加热脱附	100～200℃	水蒸气、惰性气体
	高温加热再生(炭化再生)	750～950℃(400～500℃)	水蒸气、燃烧气体、CO_2
药剂再生	无机药剂	常温～80℃	HCl、H_2SO_4、NaOH、氧化剂
	有机药剂(萃取)	常温～80℃	有机溶剂(苯、丙酮、甲醇等)
生物再生		常温	好气菌、厌气菌
湿式氧化分解		180～220℃、加压	O_2、空气、氧化剂
电解氧化		常温	O_2

在选择再生方法时，主要考虑三方面的因素：①吸附质的理化性质；②吸附机理；②吸附质的回收价值。

4.3.2.6 吸附操作方式

在废水处理中，吸附操作分静态和动态两种。

在废水不流动的条件下，进行的吸附操作称为静态吸附操作。静态吸附操作的工艺过程是，把一定数量的吸附剂投加入预处理的废水中，不断地进行搅拌，达到吸附平衡后，再用沉淀或过滤的方法使废水和吸附剂分开。如经一次吸附后，出水的水质达不到要求时，往往需要增加吸附剂投量和延长停留时间或采取多次静态吸附操作。静态操作适合于小规模、应急性处理，当处理规模大时，需建较大的混合池和固液分离装置，粉状炭再生工艺也较复杂，操作较麻烦，所以在废水处理中采用较少。静态吸附常用的处理设备有水池和反应槽等。

动态吸附是在废水流动条件下进行的吸附操作。废水处理中采用的动态吸附设备有固定床、移动床和流化床三种形式。

4.3.3 实施手段

4.3.3.1 设备和装置

(1) 固定床 这是水处理工艺中最常用的一种方式。当废水连续通过填充吸附剂的吸附设备（吸附塔或吸附池）时，废水中的吸附质便被吸附剂吸附。若吸附剂数量足够时，从吸附设备流出的废水中吸附质的浓度可以降低到零。吸附剂使用一段时间后，出水中的吸附质的浓度逐渐增加，当增加到某一数值时，应停止通水，将吸附剂进行再生，吸附和再生可在同一设备内交替进行，也可将失效的吸附剂卸出，送到再生设备进行再生。因为这种动态吸附设备中吸附剂在操作中是固定的，所以叫固定床。

根据水流方向可分为升流式和降流式两种。降流式固定床如图 4-36 所示。采用降流式固定床吸附，出水水质较好，但水头损失较大，特别在处理含悬浮物较多的污水时，为防止炭层堵塞，需定期进行反冲洗，有时还需在吸附剂层上部设表面冲洗设备。在升流式固定床中，水流由下而上流动。这种床型水头损失增加较慢，运行时间较降流式长。当水头损失增大后，可适当提高进水流速，使充填层稍有膨胀（上下层不能互相混合），就可以达到自清的目的。但当进水流量波动较大或操作不当时，易流失吸附剂，处理效果也不好，并且对废水入口处（底层）吸附层的冲洗难于降流式。

根据处理水量、原水水质及处理要求，固定床可分为单床和多床系统（如图 4-37），一般单床使用较少，仅在处理规模很小时采用。多床又有并联与串联两种，前者适于大规模处理，出水要求较低，后者适于处理流量较小、出水要求较高的场合。

(2) 移动床 移动床的运行操作方式如下：原水从吸附塔底部流入和吸附剂进行逆流接触，处理后的水从塔顶流出，再生后的吸附剂从塔顶加入，接近吸附饱和的吸附剂从塔底间歇地排出。这种方式较固定床能充分利用吸附剂的吸附容量，并且水头损失小。由于采用升流式，废水从塔底流入，从塔顶流出，被截留的悬浮物随饱和的吸附剂间歇地从塔底排出，所以不需要反冲洗设备。但这种操作方式要求塔内吸附剂上下层不能互相混合，操作管理要求高。如图 4-38 所示。

移动床一次卸出的炭量一般为总填充量的 5%～20%，在卸料的同时投加等量的再生炭或新炭。卸炭和投炭的频率与处理的水量和水质有关，从数小时到一周。移动床进水的悬浮物质量浓度不大于 30mg/L。移动床高度可达 5～10m。移动床占地面积小、设备简单、操作管理方便、出水水质好、对原水预处理要求较低，目前较大规模的废水处理多采用这种操作方式。

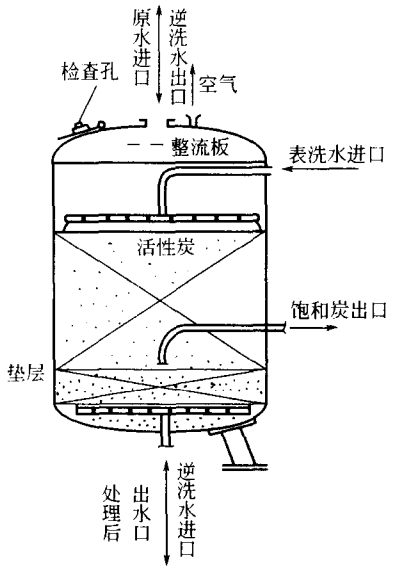


图 4-36　降流式固定床型吸附塔示意图

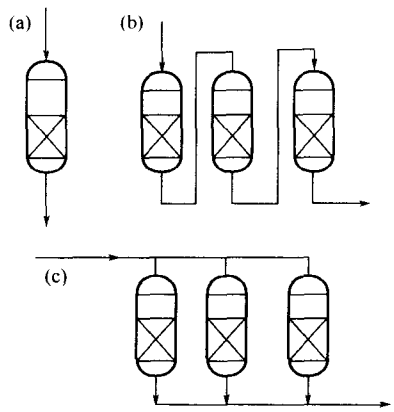


图 4-37　固定床吸附操作示意图

(a) 单床式；(b) 多床串连式；(c) 多床并联式

(3) 流化床　流化床构造示意如图 4-39 所示。原水由底部升流式通过床层，吸附剂由上部向下移动。由于吸附剂保持膨胀状态或流化状态，与水的接触面积增大，因此设备小而生产能力大，基建费用低。与固定床相比，可使用粒度均匀的小颗粒吸附剂，对原水的预处理要求低。流化床一般连续卸炭和投炭，空塔气速要求上下不混层，保持炭层成层状向下移动，因此对操作控制要求高。为了防止吸附剂全塔混层，以充分利用其吸附容量并保证处理效果，塔内吸附剂采用分层流化。所需层数根据吸附剂的静活性、原水水质水量、出水要求等来决定。分隔每层的多孔板的孔径、孔分布形式、孔数及下降管的大小等，都是影响多层流化床运转的因素。这种操作适于处理含悬浮物较多的废水，不需要进行冲洗。

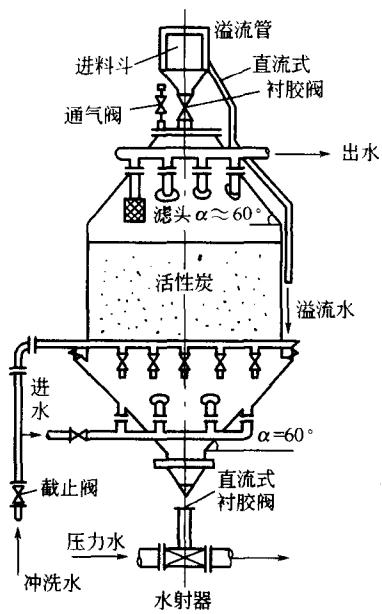


图 4-38　移动床示意图

(4) 再生炉　活性炭再生炉形式有立式多段炉、转炉、盘式炉、立式移动床炉、流化床炉及电加热炉等。

① 立式多段炉　饱和炭的干燥、炭化及活化 3 个步骤在炉内完成。

炉外壳用钢板焊成圆筒型，内衬耐火砖，炉膛分多段（层），一般为 4～9 层。如图 4-40 所示。

炉腔中心装有竖轴，由电机及减速装置带动旋转，从竖轴向每层炉腔伸出搅拌耙臂 2～4 条，臂上带有多个耙齿。在活化段的几层分别设火嘴和蒸汽注入口，再生炭由炉顶进料斗进入第一层，单数层炉盘的落下孔在盘中央，双数层炉盘的落下孔在炉盘边缘，用耙齿将再生炭耙到下层，由最底层的出料口卸出。六段再生炉第一、二段用于干燥，第三、四段用于

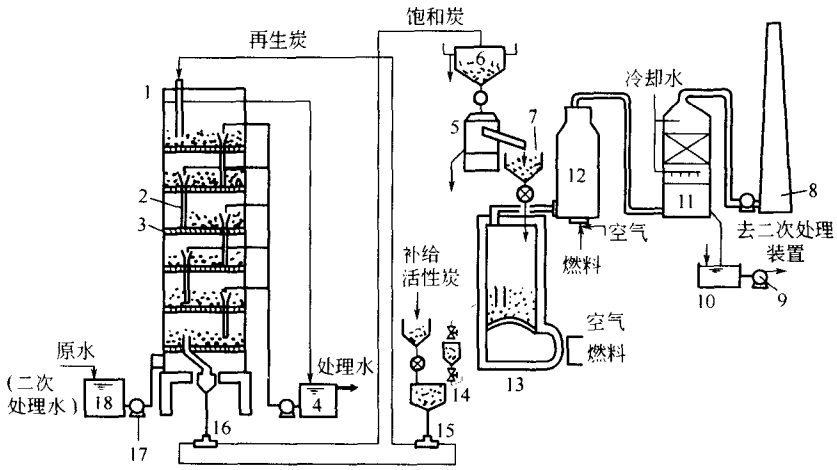


图 4-39　粉状炭流化床及再生系统

1—吸附塔；2—溢流管；3—穿孔板；4—处理水槽；5—脱水机；6—饱和炭贮槽；7—饱和炭供给槽；8—烟囱；9—排水泵；10—废水槽；11—气体冷却器；12—脱臭炉；13—再生炉；14—再生炭冷却槽；15，16—水射器；17，18—原水泵

炭化，第五、六段为活化。为防止尾气对大气的污染，将其送入燃烧器燃烧后，再进入水洗塔除尘及除去有臭味物质。

② 转炉　转炉有内热式、外热式和内外联合式 3 种形式。

外热式转炉如图 4-41 所示。转炉为一卧式转筒，炉体略有倾斜，炭在炉内停留时间靠倾斜度及炉体转速来控制。在炉体活化段设蒸汽入口，炉体进料端设有燃料烟道气排出门。炉管直径 700mm，长 15.7m，炉体用不锈钢板卷焊制成，炉体转速 1～2r/min。活化温度 750℃，停留时间 20～30min，再生能力 100kg/h，再生炭性能恢复率在 95% 以上。

转炉具有设备简单、操作容易等优点，但占地面积大、热效率低，适用于小规模再生使用。

③ 移动床炉　外热式移动床炉如图 4-42 所示。燃烧室为圆筒形，再生套筒由两层不锈钢制成。活性炭由内筒与外筒中间从上向下移动，进行干燥、炭化和活化，产生的气体经从外筒上的通气孔送入燃烧室作燃料，活化的空气从内筒供应，再生后的活性炭从底部卸出，卸炭量由出料盘的转速控制。

这种炉由于间接加热，所以再生活性炭的损失率较低，约为 3%～4%。再生过程产生的尾气送到燃烧室减少污染，操作管理较简单，占地面积小，适用于小规模再生时采用。

4.3.3.2　*活性炭吸附操作的运行与管理*

(1) 吸附装置内微生物的繁殖　在活性炭层内生长好氧微生物和细菌时，可以延长活性炭的使用寿命，改善出水水质。但用活性炭处理某些废水时，在固定床或移动床吸附塔内常有厌氧微生物的繁殖生长，使炭层堵塞，出水水质恶化，并带有 H_2S 臭味，给活性炭吸附塔的正常运转带来困难。发生这种现象与以下因素有关：进水中溶解氧含量过低；进水中 BOD 含量过高，使吸附塔的有机负荷过高；进水中硫酸盐含量过高；气温或水温较高；废水在炭层内停留时间过长，水流速度较小等。

为了防止出水中 H_2S 臭味的产生，在设计吸附装置时，应采取必要的措施和设置必要的设备及构筑物，如：在活性炭吸附装置前采用生化处理，降低进水中 BOD 的含量；在活

性炭吸附装置前采用适当的预处理，如混凝、过滤方法，降低进水中悬浮物的含量，防止炭层的堵塞，以保持适当的水流速度；在活性炭吸附装置前设置预曝气装置，提高进水中溶解氧的含量；设置投加硝酸钠溶液的投药装置，在夏季高温季节，炭层内厌氧微生物繁殖较快，出水水质恶化时，可临时投加硝酸钠（$NaNO_3$），利用 NO_3^- 中的氧作为氧源，增加水中溶解氧的含量，抑制厌氧菌的生长。

在实际使用中，由于废水水质不同，影响 H_2S 产生的因素也不同，所以需根据具体情况而定，有时需将几种措施配合使用。

炼油废水因水温较高 30～35℃，pH 值 7～8，氨氮质量浓度 10～40mg/L，SO_4^{2-} 质量浓度 50～150mg/L，经二级处理后出水中 BOD 仍有 10～20mg/L，因此为厌氧微生物的生长提供了条件，在进水中溶解氧含量较低（1mg/L 以下）时，炭层内硫酸盐还原菌的作用，使硫酸盐还原成 H_2S，出水发臭。

用活性炭处理石油化工废水时，开始出水清澈透明，水质很好，但随着运转时间的加长，出水有白浊化和发臭现象。有人认为这种白浊化和出水发臭是出于厌氧菌作用的结果：

$$SO_4^{2-} \xrightarrow{\text{厌氧菌}} H_2S \xrightarrow{\text{氧化}} \text{胶体状的 S（水质白浊化）}$$

如果再用曝气方法处理出水，白浊化即消失：

$$\text{胶体状 S} \xrightarrow{\text{曝气}} SO_4^{2-} \text{ 或 } S_2O_3^{2-}$$

有人研究了 H_2S 产生的机理及各种控制方法，认为要防止 H_2S 的产生，首先应当消除产生 H_2S 的主要因素及条件。在必要时再采取投药等方法控制 H_2S 的产生。

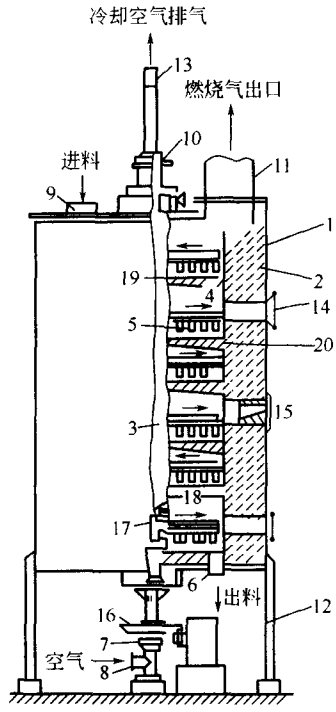


图 4-40　立式多段再生炉

1—炉外壳；2—耐火材料；3—竖轴；4—耙臂；5—耙齿；6—出料口；7，10—轴承；8—冷却空气；9—进料口；11—烟道气出口；12—支架；13—冷却空气出口；14—炉门；15—火嘴；16—减速齿轮；17—竖轴内通道；18—耙臂内层；19—单层炉盘落下孔；20—双层炉盘落下孔

（2）活性炭的投加、排除及输送

① 粉状活性炭　粉状活性炭用于水处理时，首先将粉状炭配制成一定浓度的悬浮液。一般以 5%～10% 的质量浓度，贮存在具有搅拌设备的容器中，待使用时根据水质情况用螺旋齿轮输送泵投加到混合反应池或曝气池中。由于粉状炭的

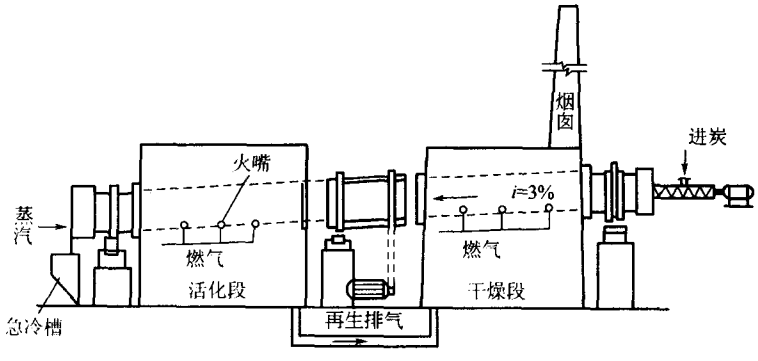


图 4-41　外热式转炉构造示意图

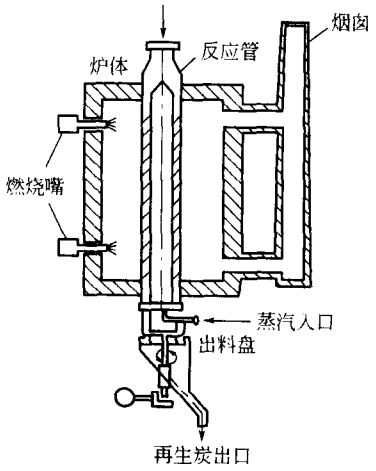


图 4-42　外热式移动床再生炉

密度小，因此要采取特殊的措施防止泄漏。在粉状活性炭投加室，要设有空气除尘及过滤装置，防止对空气的污染。

粉状炭在使用后以浆状排出，采用加热再生时，首先应进行炭水分离，采用过滤或压滤机械进行脱水，滤饼送至再生炉进行再生。

粉状炭的炭浆一般用泵输送。

② 粒状活性炭　粒状活性炭投加到吸附装置前，一般经过一定容积的贮炭槽（或罐）。其容量根据处理水量和吸附装置的形式及大小而变动。当需向吸附装置补充新炭或再生炭时，借水的流动将粒状炭带出。

饱和炭同样以炭浆形式或用压力水或压缩空气（气罐、离心泵、喷射器或隔膜泵）等输送。用泵输送时，泵的转速不应超过 800～900r/min，为了防止磨损，建议采用橡胶或陶瓷衬里的叶轮型离心泵。从移动床吸附装置卸出的饱和炭较多采用水力喷射器输送，这种设备操作简单、不太需要维修，但流量调节能力较小，因此设计时必须按最大输送量设计，低炭量输进时用水浪费。

粒状活性炭水力输送的水:炭（质量比），一般为 9:1。炭浆在管道内的流速最高不得超过 2.5m/s，防止管道的腐蚀及炭的磨损。

粒状活性炭的炭浆可以成功地用滤网、分离器，或采用使水澄清的重力分离法等来完成机械脱水。采用振动筛脱水也能使炭浆的含水率降到 50%～60%。

③ 吸附装置的材质与腐蚀　干炭和炭浆是没有腐蚀性的，炭浆采用重力排水在约 10～15min 的时间内，含水率约降到 40%。在没有强制通风或加热的正常贮存条件下，这一含水率可维持几周。这些部分脱水的炭与钢板焊制的吸附塔塔壁较长时间接触，由于电化学腐蚀作用，以每年 6mm 厚的速度，在未经防腐蚀的塔壁表面上产生大小不等的凹坑。

因此，采用钢板、钢材制造的吸附塔、输炭管道、贮炭罐等的内表面都应采取防腐蚀措施。一般采用煤焦油环氧涂料防腐，最少 3 层，使总厚度为 0.25～0.6mm。涂料防腐过程要严格控制，要防腐的表面必须首先进行除锈处理，表面清洗干净后再进行涂料防腐，涂料要均匀连续。

目前在实际使用的工程中，推荐使用煤焦油环氧涂料防腐的低碳钢来作接触塔、脱水槽、洗炭罐和急冷槽等设备，用不锈钢作螺旋进料机和活性炭系统中的滤网，用黑钢管作炭浆管道。对于炭浆输送系统的弯头，为防止炭对设备磨损，最好在流向变化处使用长半径的配件或加厚弯头、三通等。

④ 运转管理中的其他问题　活性炭水处理型系统多半为连续操作，因此处理系统的控制方法，应尽量采用自动化或半自动化，控制系统应集中在控制间，便于管理与测试，如水量、水温、水位、炉温、炉压、再生尾气分析等。

4.3.4　工程应用

在废水处理中，吸附法处理的主要对象是废水中用生化法难于降解的有机物或一般氧化法难于氧化的溶解性有机物。这些难分解的有机物包括木质素、氯或硝基取代的芳烃化合物、杂环化合物、洗涤剂合成染料、杀虫剂、DDT 等。当采用粒状活性炭对这类废水进行

处理时，不但能够吸附这些难分解的有机物、降低 COD，还能使废水脱色、脱臭，把废水处理到可以回用的程度。所以吸附法在废水的深度处理中得到广泛的应用。

吸附法除对含有机物废水有很好的去除作用外，实践已证实，它对某些金属及其他化合物有很强的吸附能力，如对锑、铋、锡、汞、钴、铅、镍、六价铬等都有良好的吸附能力。国内活性炭吸附已用于电镀含铬废水的处理。活性炭吸附法多和其他方法配合使用，置于二级处理后面，作为废水的深度处理。

将活性炭的吸附处理与其他处理方法结合起来净化废水可以取得更好的处理效果，臭氧氧化-生物活性炭法就是其中的一种。该法是 1969 年由德国不来梅供水公司首次采用。它是在活性炭滤池之前投加臭氧，使水中微量有机污染物氧化降解，其中一部分变成 H_2O 和 CO_2 除去，其余的降解为易吸附或易生物降解的物质，从而减轻了活性炭滤床的有机负荷，改善了活性炭滤床的吸附性能。另外，水中的剩余臭氧和充分的氧，使滤床处于富氧状态，导致好氧微生物在活性炭颗粒表面繁殖生长形成生物膜，通过生物吸附氧化作用，提高了活性炭去除有机污染物的能力，延长了使用寿命。

我国于 1976 年建成第一套大型的炼油废水活性炭吸附处理的工业装置，其工艺流程如图 4-43 所示。

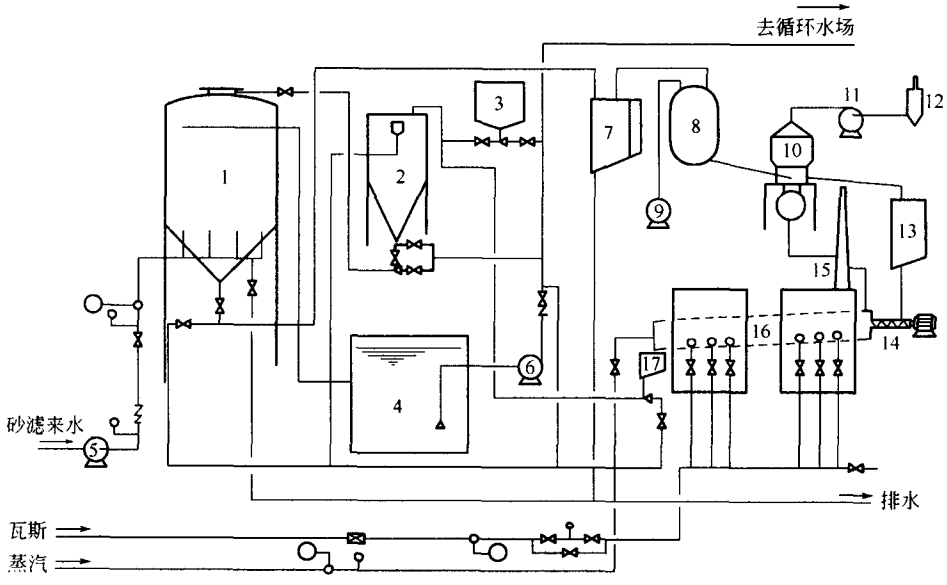


图 4-43　活性炭吸附流程示意图

1—吸附塔；2—冲洗罐；3—新炭投加斗；4—集水井；5，6—泵；7—脱水罐；8—储料罐；9—真空泵；10—沸腾干燥炉；11—引风机；12—旋风分离器；13—干燥罐；14—进料机；15—烟筒；16—再生炉；17—急冷罐

炼油废水经隔油、气浮、生化、砂滤后，由下而上流经吸附塔活性炭层，到集水井 4，出水泵 6 送到循环水场，部分水作为活性炭输送用水。进水 COD 80～120mg/L，挥发酚 0.4mg/L，油含量 40mg/L 以下，处理后 COD 30～70mg/L，挥发酚 0.05mg/L，油含量 4～6mg/L，主要指标达到或接近地面水标准。

吸附塔 4 台，ϕ4.4m×8m，每台处理水量 150m^3/h，塔下部为 45°的圆锥，内涂漆防腐，进水采用 6 根滤筒配水，出水采用穿孔管集水，出口外装有箱式粉炭过滤器。为了避免

塔内下炭不匀，塔下部锥体装有直径 1.9m 的带孔塑料圆盘挡料板。每塔内装 ϕ1.5mm×（2～4）mm 的柱状炭 42t，炭层高 5m，空塔流速 10m/h，水炭比 6000∶1，全负荷每天每塔卸炭 600kg。

吸附塔为移动床型，塔内炭自上而下脉冲式定时排出，用 DN65 水射器水力输送至脱水罐 7，脱水后用真空泵吸入储料罐 8，然后进入沸腾干燥炉 10，干炭进入干燥罐 13，再由螺旋输送器定量加入回转式再生炉 16，再生后的活性炭落入急冷罐，再用 DN33 水射器送到冲洗罐 2，洗去粉炭后，再用 DN65 水射器送回吸附塔循环使用。部分新炭由 3 经 DN32 水射器补入系统，再生炉废气，送入烟囱内氧化后排放。

再生炉为外热式回转炉，ϕ0.7m×15.7m，由 1Cr18Ni9Ti 钢板（δ=12）卷焊而成，转速 1～2r/min，再生温度（活化段）750℃，活化段停留时间 20～30mm，处理能力100kg/h，再生后炭值恢复率 95%，炭再生损失率（包括输送等机械磨损）为 6%左右。

国内某染料厂也采用活性炭吸附法处理二硝基氯苯废水，其流程如图 4-44。生产废水经冷却结晶后仍含二硝基氯苯 700mg/L，流量 8t/h，送活性炭吸附塔。吸附塔 3 台，ϕ0.99m×5m，两塔串联，一塔切换再生。空塔流速 14～15m/h，停留时间 0.25h。处理后出水含二硝基氯苯在 5mg/L 以下，经中和后排放。吸附饱和后，用氯苯脱附、蒸汽吹扫再生。氯苯经预热至 90～95℃后，用泵抽入吸附塔，氯苯与活性炭的质量比为 10，氯苯流量 2t/h。脱附后用蒸汽吹扫 10h，蒸汽温度 250℃，流量 500kg/h，蒸汽量与活性炭的质量比为 5。

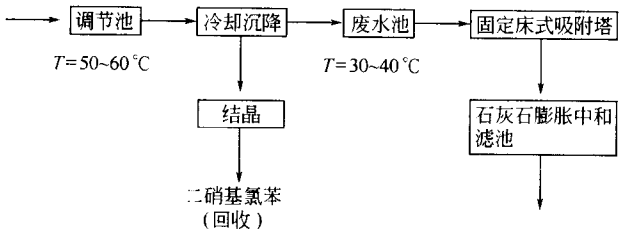


图 4-44　二硝基氯苯废水处理工艺流程

某乙烯联合化工厂处理装置是由日本引进的，处理能力为 2400t/d，采用活性炭吸附作为三级处理。处理工艺流程如图 4-45。

活性炭吸附塔为圆形立式固定床下向流 ϕ5000mm×4400mm×3000mm，12 台（其中 1 塔再生，11 塔运转），炭层高 3m。再生炉为 6 层内热立式多段炉。

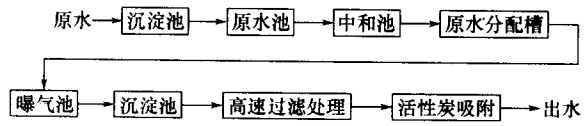


图 4-45　活性炭吸附三级处理工艺流程图

废水处理后，COD < 40mg/L，BOD_5 < 10mg/L，SS < 10mg/L，酚 < 0.05mg/L，油 < 2mg/L。

4.4　离子交换

4.4.1　功能

在废水处理中，离子交换可去除水中某些有害物质，回收有价值化学品、重金属和稀有元素，也用于放射性废水和有机废水的处理。

4.4.2　原理

离子交换是靠交换剂自身所带的能自由移动的离子与被处理的溶液中的离子通过离子扩

散来实现的。推动离子交换的动力是离子间的浓度差和交换剂上的功能基对离子的亲和能力。

4.4.2.1 基本理论

(1) 离子交换平衡　离子交换平衡是离子交换的基本规律之一。根据该平衡规律可判断交换反应进行的方向和大致程度以及估算去除一定量离子所需的树脂量。

对于交换反应 RA + B ⟷ RB + A，式 (4-4) 表示了其平衡关系。

$$K_A^B = \frac{[RB](A)}{[RA](B)} \tag{4-4}$$

在稀溶液中，各种离子的活度系数接近于 1，(A)、(B) 均可用各自的物质的量浓度表示。若将树脂内液相中离子的活度系数的影响也归并入选择性系数 K 中，则式 (4-4) 可写为：

$$K = \frac{[RB][A]}{[RA][B]} \tag{4-5}$$

设反应开始时，树脂中的可交换离子全部为 A，[A] 等于树脂总交换容量 q_0 (mmol/g 干树脂)，[RB] = 0，水中 [B] = c_0 (初始浓度，mmol/L)，[A] = 0；当交换反应达到平衡时，水中 [B] 减小到 c_B，树脂上交换了 q_B 的 B，即 [RB] = q_B，则树脂上的 [RA] = $q_0 - q_B$，水中的 [A] = $c_0 - c_B$。由式 (4-5) 可得到：

$$\frac{q_B/q_0}{1 - q_B/q_0} = K \frac{c_B/c_0}{1 - c_B/c_0} \tag{4-6}$$

式中，q_B/q_0 称为树脂的失效度；c_B/c_0 为溶液中离子残留率。若以 q_B/q_0 为纵坐标，c_B/c_0 为横坐标，作图可得某一 K 值下的等价离子交换理论等温平衡线，如图 4-46 所示。

在图 4-46 中，D 点表示初始状态，若 K 为 0.5，则体系达到平衡时，D 点应移动到 K 为 0.5 的平衡线上。根据树脂和溶液量的不同，平衡点应处在 D_s 和 D_R 两点之间，如 D' 点。移动结果，c_B/c_0 减小，q_B/q_0 增大，反应 RA + B ⟷ RB + A 向右进行。如果初始点为 D''，平衡时也移动到 D' 点，则 q_B/q_0 减小，c_B/c_0 增大，反应向左进行 (再生)。

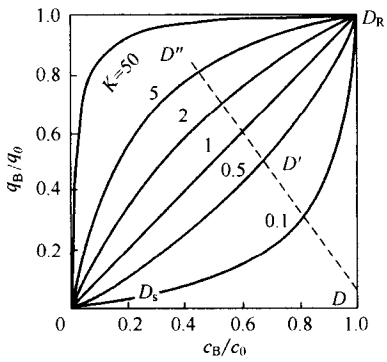


图 4-46　等价离子交换的理论等温平衡线

由图 4-46 可见，当 q_B/q_0 相同时，K 值愈大，c_B/c_0 愈小，即水中目的离子浓度愈低，交换效果愈好。当 $K > 1$ 时，平衡线上的 $q_B/q_0 > c_B/c_0$，说明目的离子 B 易于交换到树脂上去，树脂对 B 有选择性，此种平衡称有利平衡；反之，当 $K < 1$ 时，平衡线上的 $q_B/q_0 < c_B/c_0$，称不利平衡；当 $K = 1$ 时，称线性平衡。

(2) 离子交换速度　离子交换过程可以分为 4 个连续的步骤。

① 离子从溶液主体向颗粒表面扩散，穿过颗粒表面液膜 (液膜扩散)；

② 穿过液膜的离子继续在颗粒内交联网孔中扩散，直至达到某一活性基团位置；

③ 目的离子和活性基团中的可交换离子发生交换反应；

④ 被交换下来的离子沿着与目的离子运动相反的方向扩散，最后被主体水流带走。

上述几步中，交换反应速率与扩散相比要快得多，因此总交换速度由扩散过程控制。判

断速度控制步骤的目的是为工程上寻求强化传质的措施提供指导。影响离子交换扩散速度的因素如下。

① 树脂的交联度越大、网孔越小、孔隙度越小，则内扩散越慢。大孔树脂的内孔扩散速度比凝胶树脂快得多。

② 树脂颗粒越小，由于内扩散距离缩短和液膜扩散的表面积增大，使扩散速度越快。研究指出，液膜扩散速度与粒径成反比，内孔扩散速度与粒径的高次方成反比。但颗粒不宜太小，否则会增加水流阻力，且在反洗时易流失。

③ 溶液离子浓度是影响扩散速度的重要因素，浓度越大，扩散速度越快。一般来说，在树脂再生时，$c_0>0.1$mol/L，整个交换速度偏向受内孔扩散控制；而在交换制水时，$c_0<0.003$mol/L，过程偏向受膜扩散控制。

④ 提高水温能使离子的动能增加、水的黏度减小、液膜变薄，这些都有利于离子扩散。

⑤ 交换过程中的搅拌或流速提高，使液膜变薄，能加快液膜扩散，但不影响内孔扩散。

⑥ 被交换离子的电荷数和水合离子的半径越大，内孔扩散速度越慢。实验证明：阳离子每增加一个电荷，其扩散速度就减慢到约为原来的1/10。

4.4.2.2 离子交换剂

(1) 离子交换剂的分类、组成及结构 按母体材质不同，离子交换剂可分为无机和有机两大类。

无机离子交换剂包括天然沸石和合成沸石，是一类硅质的阳离子交换剂，成本低，但不能在酸性条件下使用。

有机离子交换剂包括磺化煤和各种离子交换树脂。磺化煤是烟煤或褐煤经发烟硫酸磺化处理后制成的阳离子交换剂，成本适中，但交换容量低、机械强度和化学稳定性较差。目前在水处理中广泛使用的是离子交换树脂，其交换容量高（是沸石和磺化煤的8倍以上）、交换速度快（球形颗粒，水流阻力小）、机械强度和化学稳定性都好，但成本较高。

离子交换树脂的化学结构可分为不溶性树脂母体和活性基团两部分。树脂母体为有机化合物和交联剂组成的高分子共聚物。交联剂的作用是使树脂母体形成主体的网状结构。交联剂与单体的质量比的百分数称为交联度。活性基团由起交换作用的离子和与树脂母体联结的固定离子组成。

阳离子交换树脂内的活性基团是酸性的，而阴离子交换树脂内的活性基团是碱性的。根据其酸碱性的强弱，可将树脂分为强酸（RSO_3H）、弱酸（RCOOH）、强碱（R_4NOH）、弱碱（R_nNH_3OH，$n=1\sim3$）四类。活性基团中的H^+和OH^-可分别用Na^+和Cl^-替换，因此，阳离子交换树脂又有氢型和钠型之分；阴离子交换树脂又有氢氧型和氯型之分。有时也把钠型和氯型称为盐型。

此外，还有一些具有特殊活性基团的离子交换树脂。如氧化还原树脂，含硫基、氢醌基；两性树脂，同时含羧酸基和叔氨基；螯合树脂，含酰胺基等。

离子交换树脂具有立体网状结构，按其孔隙特征，可分凝胶型和大孔型。两者的区别在于结构中孔隙的大小。凝胶型树脂不具有物理孔隙，只有在浸入水中时才显示其分子链间的网状孔隙，而大孔树脂无论在干态或湿态，用电子显微镜都能看到孔隙，其孔径为$(200\sim10000)\times10^{-10}$m，而凝胶型孔径仅$(20\sim40)\times10^{-10}$m。因此，大孔树脂吸附能力大、交换速度快、溶胀性小。

(2) 离子交换树脂的性能

① 物理性能

a. 外观　常用凝胶型阳离子交换树脂为半透明的棕色或淡黄色的珠体，阴离子交换树脂颜色略深。大孔树脂为乳白色或不透明珠体。优良的树脂圆球率高，无裂纹，颜色均匀，无杂质。

b. 粒度　树脂粒度对交换速度、水流阻力和反洗有很大影响。粒度大，交换速度慢，交换容量低；粒度小，水流阻力大。因此粒度大小要适当，分布要合理。一般树脂粒径0.3～1.2mm，有效粒径（d_{10}）0.36～0.61，均一系数（d_{40}/d_{90}）为1.22～1.66，均一系数的含义是筛上体积为40%的筛孔孔径与筛上体积为90%的筛孔孔径之比。该比值一般大于等于1，愈接近于1，说明粒度愈均匀。

c. 密度　树脂密度是设计交换柱、确定反冲洗强度的重要指标，也是影响树脂分层的重要因素。

ⓐ 湿真密度　是树脂在水中充分溶解后的质量与真体积（不包括颗粒孔隙体积）之比。其值一般为1.04～1.38g/mL。通常阳离子交换树脂的湿真密度比阴离子交换树脂大，强型的比弱型的大。

ⓑ 湿视密度　是树脂在水中溶解后的质量与堆积体积之比。此值一般为0.60～0.858g/mL。一般阳离子交换树脂的密度大于阴离子交换树脂。树脂在使用过程中，因基团脱落，骨架中链的断裂，其密度略有减小。

d. 含水量　是指在水中充分溶胀的湿树脂所含溶胀水质量占湿树脂质量的百分数。含水量主要取决于树脂的交联度、活性基团的类型和数量等。一般在50%左右。

e. 溶胀性　指干树脂浸入水中，由于活性基团的水合作用使交联网孔增大，体积膨胀的现象。溶胀程度常用溶胀率（溶胀前后的体积差/溶胀前的体积）表示。树脂的交联度愈小，活性基团数量愈多，愈易离解，可交换离子水合半径愈大，其溶胀率愈大。水中电解质浓度愈高，由于渗透压增大，其溶胀率愈小。

f. 机械强度　反映树脂保持颗粒完整性的能力。树脂在使用中由于受到冲击、碰撞、摩擦以及胀缩作用，会发生破碎。因此，树脂应具有足够的机械强度，以保证每年树脂的损耗量不超过3%～7%。树脂的机械强度主要取决于交联度和溶胀率。交联度愈大，溶胀率愈小，则机械强度越高。

g. 耐热性　各种树脂均有一定的工作温度范围。盐型树脂比酸型、碱型都稳定。操作温度过高，易使活性基团分解，从而影响交换容量和使用寿命。如温度低至0℃，树脂内水分冻结，使颗粒破裂。

h. 孔结构　大孔树脂的交换容量、交换速度等性能均与孔结构有关。目前使用的D001×14～20系列树脂。其平均孔径为（100～154）$\times 10^{-10}$m，孔容0.09～0.21mL/g，比表面积15～36.4m^2/g，交换容量1.79～1.96mmol/mL。

② 化学性能

a. 离子交换反应的可逆性　交换的逆反应即为再生。

b. 酸碱性　H型阳离子交换树脂和OH型阴离子交换树脂在水中电离出H^+和OH^-，表现出酸碱性。根据活性基团在水中离解能力的大小，树脂的酸碱性也有强弱之分。强酸或强碱性树脂在水中离解度大，受pH值影响小；弱酸或弱碱性树脂离解度小，受pH值影响大。因此弱酸或弱碱性树脂在使用时对pH值要求很严，各种树脂在使用时都有适当的pH值范围。

c. 化学稳定性

ⓐ 耐酸碱性能　一般无机离子交换剂是不耐酸碱的，只能在 pH=6～7 条件下使用。有机合成强酸、强碱性树脂可在 pH=1～14 中使用。弱酸阳离子交换树脂可在 pH≥4 时使用，弱碱阴离子交换树脂应在 pH≤9 时使用。一般树脂的抗酸性优于抗碱性。无论是阳离子交换树脂还是阴离子交换树脂，当在碱的浓度超过 1mol/L 时，都会发生分解。

ⓑ 抗氧化性能　各种氧化剂如氯、次氯酸、双氧水、氧、臭氧等会对树脂有不同程度的破坏作用，在使用前需要除去。不同类型的树脂，受到损坏的程度不同。就其抗氧化的能力来讲，交联度高的树脂优于交联度低的树脂；聚苯乙烯树脂优于酚醛类树脂；钠型树脂优于氢型树脂；氯型树脂优于氢氧型树脂；大孔树脂优于凝胶树脂。

d. 选择性　树脂对水中某种离子能优先交换的性能称为选择性，它是决定离子交换法处理效率的一个重要因素，本质上取决于交换离子与活性基团中固定离子的亲和力。选择性大小用选择性系数来表征。选择性系数与化学平衡常数不同，除了与温度有关外，还与离子性质、溶液组成及树脂的结构等因素有关。在常温和稀溶液中，大致有如下规律。

ⓐ 离子价数越高，选择性越好。

ⓑ 原子序数越大，即离子的水合半径越小，选择性越好。

ⓒ H^+ 和 OH^- 的选择性决定于树脂活性基团的酸碱性强弱。对强酸性阳离子交换树脂，H^+ 的选择性介于 Na^+ 和 Li^+ 之间。但对弱酸性阳离子交换树脂，H^+ 的选择性最强。同样，对强碱性阴离子交换树脂，OH^- 的选择性介于 CH_3COO^- 与 F^- 之间，但对弱碱性阴离子交换树脂，OH^- 的选择性最强。

离子的选择性，除上述同它本身及树脂的性质有关外，还与温度、浓度及 pH 值等因素有关。

e. 交换容量　定量表示树脂的交换能力。通常用 Ev（mmol/mL 湿树脂）表示，也可用 Ew（mmol/g 干树脂）表示。这两种表示方法之间的数量关系如下：

$$E\text{v}=E\text{w}\times(1-\text{含水量})\times\text{湿视密度}$$

市售商品树脂所标的交换容量是总交换容量，即活性基团的总数。树脂在给定的工作条件下实际所发挥的交换能力称为工作交换容量。因受再生程度、进水中离子的种类和浓度、树脂层高度、水流速度、交换终点的控制指标等许多因素影响，一般工作交换容量只有总交换容量的 60%～70%。

4.4.2.3　离子交换过程

离子交换过程包括交换和再生两个步骤。若这两个步骤在同一设备中交替进行，则为间歇过程，即当树脂交换饱和后，停止进原水，通再生液再生，再生完成后，重新进原水交换。如果交换和再生分别在两个设备中连续进行，树脂不断在交换和再生设备中循环，则构成连续过程。

（1）固定床离子交换器间歇工作过程

① 交换　将离子交换树脂装于塔或罐内，以类似过滤的方式运行。交换时树脂不动，则构成固定床操作。现以树脂（RA）交换水中 B 为例来讨论。

当含 B 浓度为 c_0 的原水自上而下通过 RA 树脂层时，顶层树脂中 A 首先和 B 交换，达到交换平衡时，这层树脂被 B 饱和而失效。此后进水中的 B 不再和失效树脂交换，交换作用移至下一树脂层。在交换区内，每个树脂颗粒均交换部分 B，因上层树脂接触的 B 浓度高，故树脂的交换量大于下层树脂。经过交换区，B 自 c_e 降至接近于 0。c_e 是与饱和树脂中

B浓度呈平衡的液相B浓度，可视同 c_0。因流出交换区的水流中不含B，故交换区以下的床层未发挥作用，是新鲜树脂。水质也不发生变化。继续运行时，失效区逐渐扩大，交换区向下移动，未用区逐渐缩小。当交换区下缘到达树脂层底部时，出水中开始有B漏出，此时称为树脂层穿透。再继续运行，出水中B浓度迅速增加，直至与进水 c_0 相同，此时，全塔树脂饱和。

从交换开始到穿透为止，树脂所达到的交换容量称为工作交换容量，其值一般为树脂总交换容量的60%～70%。

② 再生　在树脂失效后，必须再生才能再使用。通过树脂再生，一方面可恢复树脂的交换能力，另一方面可回收有用物质。化学再生是交换的逆过程。根据离子交换平衡式：$RA + B \longleftrightarrow RB + A$，如果显著增加A离子浓度，在浓差作用下，大量A离子向树脂内扩散，而树脂内的B则向溶液扩散。反应向左进行，从而达到树脂再生的目的。

下述因素对再生效果和处理费用有很大影响。

a. 再生剂的种类　对于不同性质的原水和不同类型的树脂，应采用不同的再生剂。选择的再生剂既要有利于再生液的回收利用，又要求再生效率高、洗脱速度快、价廉易得。

b. 再生剂用量　树脂的交换和再生均按等物质的量进行。理论上，1mol的再生剂可以恢复树脂1mol的交换容量，但实际上再生剂的用量要比理论值大很多，通常为2～5倍。实验证明，再生剂用量越多，再生效率越高。但当再生剂用量增加到一定值后，再生效率随再生剂用量增长不大。因此再生剂用量过高既不经济也无必要。

当再生剂用量一定时，适当增加再生剂浓度，可以提高再生效率。但再生剂浓度太高，会缩短再生液与树脂的接触时间，反而降低再生效率，因此存在最佳浓度值。如用NaCl再生Na型树脂，最佳盐浓度范围在10%左右。一般顺流再生时，酸液浓度以3%～4%、碱液浓度以2%～3%为宜。

c. 再生方式　根据固定床原水与再生液的流动方向，又可分为两种形式：原水与再生液分别从上而下以同一方向流经离子交换器的，称为顺流再生固定床；原水与再生液流向相反的，称为逆流再生固定床。

(2) 连续式离子交换器工作过程　固定床离子交换器内树脂不能边饱和边再生，因树脂层厚度比交换区厚度大得多，故树脂和容器利用率都很低；树脂层的交换能力使用不当，上层的饱和程度高，下层低，而且生产不连续，再生和冲洗时必须停止交换。为了克服上述缺陷，发展了连续式离子交换设备，包括移动床和流动床。

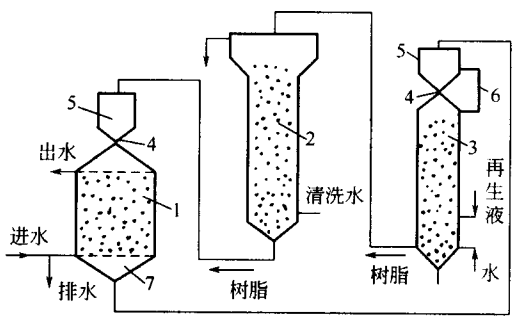


图4-47　三塔移动床

1—交换塔；2—清洗塔；3—再生塔；4—浮球阀；5—贮树脂斗；6—连通管；7—排树脂部分

图4-47为三塔式移动床系统，由交换塔、再生塔和清洗塔组成。运行时，原水由交换塔下部配水系统流入塔内，向上快速流动，把整个树脂层承托起来并与之交换离子。经过一段时间以后，当出水离子开始穿透时，立即停止进水，并由塔下排水。排水时树脂层下降（称为落床），由塔底排出部分已饱和的树脂，同时浮球阀自动打开，放入等量已再生好的树脂。注意避免塔内树脂双层。每次落床时间很短（约2min）。之后又重新进水，托

起树脂层，关闭浮球阀。失效树脂由水流输送至再生塔。再生塔的结构及运行与交换塔大体相同。

经验表明，移动床的树脂用量比固定床少，在相同产水量时，约为后者的⅓～½，但树脂磨损率大。能连续产水，出水水质也较好，但对进水变化的适应性较差，设备小、投资省，但自动化程度要求高。

移动床操作，有一段落床时间，并不是完全的连续过程。若让饱和树脂连续流出交换塔，由塔顶连续补充再生好的树脂，同时连续产水，则构成流动床处理系统。流动床内树脂和水流方向与移动床相同，树脂循环可用压力输送或重力输送。为了防止交换塔内树脂混层，通常设置2～3块多孔隔板，将流化树脂层分成几个区，也起均匀配水作用。

流动床是一种较为先进的床型，树脂层的理论厚度就等于交换区厚度，因此树脂用量少、设备小、生产能力大，而且对原水预处理要求低。但由于操作复杂，目前运用不多。

4.4.3 处理设施及其运行维护

4.4.3.1 离子交换系统和设备

(1) 离子交换固定床体系

所谓固定床体系是指树脂的交换和再生是在同一设备内，在不同时间内进行。因此再生时，交换程序就要停止运行。

固定床依据不同要求和水力流向，又分为以下几种形式。

① 单床和多床形式　是指在交换柱内，只装填一种树脂。如用于水质软化只填充阳离子交换树脂。只需一个交换柱为单床，多个这样的交换柱串联或并联在一起称为多床。

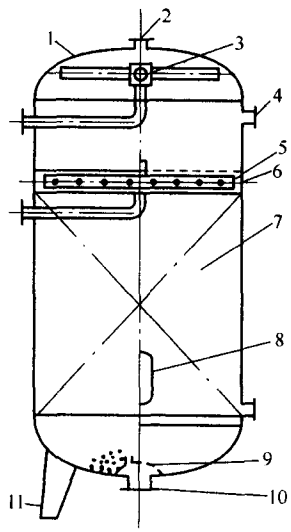


图4-48　逆流再生固定床结构
1—壳体；2—排气管；3—上布水装置；4—交换剂装卸口；5—压脂层；6—中排液管；7—离子交换剂层；8—视镜；9—下布水装置；10—出水管；11—底脚

② 复床形式　有的交换柱要填充阳离子交换树脂，有的交换柱要填充阴离子交换树脂，将两种交换柱串联在一起使用称为复床。

③ 浮动床形式　被处理水自下而上，依靠水流的作用力将树脂层托浮起来成为悬浮状态，故称浮动床。

④ 双床层形式　在逆流再生固定床内，依据一定配比装填强、弱两种树脂，使密度小、粒度细的弱型树脂在上层，密度大、颗粒粗的强型树脂在下层。这种形式组成的装置称为双层床。有阳层床、阴层床。

固定床离子交换器包括筒体、进水装置、排水装置，再生液分布装置及体外有关管道和阀门，如图4-48所示。

① 筒体　固定床一般是一立式圆柱形压力容器，大多用金属制成，内壁需配防腐材料，如衬胶。小直径的交换器也可用塑料或有机玻璃制造。筒体上的附件有进、出水管、排气管、树脂装卸口、视镜、人孔等，均根据工艺操作的需要布置。

② 进水装置　进水装置的作用是分配进水和收集反洗排水。常用的型式有漏斗型、喷头型、十字穿孔管型和多孔板水帽型。见图4-49。

a. 漏斗型　结构简单，制作方便，适用于小型交换器。漏斗的角度一般为60°或90°，漏斗的顶部距交换器的上封头约200mm，漏斗口直径为进水管的1.5～3倍。安装时要防止

倾斜，操作主要防止反洗流失树脂。

b. 喷头型　结构也较简单，有开孔式外包滤网和开细缝隙两种形式。进水管内流速为1.5m/s左右，缝隙或小孔流速取1～1.5m/s。

c. 十字管型　管上开有小孔或缝隙，布水较前两种均匀，设计选用的流速同前。

d. 多孔板水帽型　布水均匀性最佳，但结构复杂，有多种帽型，一般适用于小型交换器。

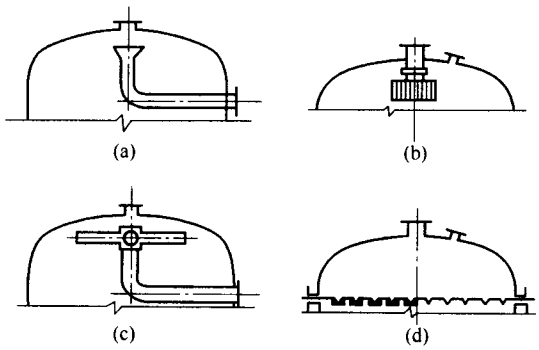


图 4-49　进水装置的常用型式
(a) 漏斗型；(b) 喷头型；(c) 十字管型；
(d) 多孔板水帽型

③ 底部排水装置　其作用是收集出水和分配反洗水。应保证水流分布均匀和不漏树脂。常用的有多孔板排水帽式和石英砂垫层式两种。前者均匀性好，但结构复杂，一般用于中小型交换器。后者要求石英砂中SiO_2含量在99%以上，使用前用10%～20%HCl浸泡12～14h，以免在运行中释放杂质。砂的级配和层高根据交换器直径有一定要求，达到既能均匀集水，也不会在反洗时浮动的目的。在砂层和排水门间设穹形穿孔支撑板。

在较大内径的顺流再生固定床中，树脂层面以上150～200mm处设有再生液分布装置，常用的有辐射型、圆环型、母管支管型等几种。对小直径固定床，再生液通过上部进水装置分布，不另设再生液分布装置。

在逆流再生固定床中，再生液自底部排水装置进入，不需设再生液分布装置，但需在树脂层面设一中排液装置，用来排放再生液。在小反洗时，兼作反洗水进水分配管。中排装置的设计应保证再生液分配均匀，树脂层不扰动、不流失。常用的有母管支管式和支管式两种。前者适用于大中型交换器，后者适用于ϕ600mm以下的固定床，支管1～3根。上述两种支管上有细缝或开孔外包滤网。

(2) 连续式离子交换系统　连续式离子交换体系，是把交换与再生过程在不同设备内同时进行，因而制水过程基本上是连续不断的，故称作连续式交换体系。

连续式离子交换体系可分为流动床和移动床。流动床内的交换树脂在装置内连续循环流动，失效树脂在流动过程中，经再生、清洗设备后恢复交换能力，连续定量补充到交换柱的出水端，以达到不断地制水。移动床则是装置内的树脂呈周期性移动，失效树脂在移动过程中，经再生、清洗设备后恢复交换能力，定期定量补充到交换柱出水端。除在补入树脂时有短暂停水外，基本上连续供水。

连续式离子交换体系中，常见的多为移动床，如两塔式移动床，其工艺流程见图4-50。

4.4.3.2　运行维护

(1) 运行前的准备

① 离子交换器应严格验收。对防腐层应进行电火花检验。往往有些产品的橡胶衬里局部鼓泡甚至大面积脱落，接触酸性介质发生腐蚀。即使针眼大的小孔，酸性介质也会使钢体腐蚀穿孔泄漏，对离子交换器底部焊缝等也应进行认真检查，对交换器底部水帽则更应谨慎地检查安装质量，以免发生因水帽脱落或破裂造成树脂泄漏。

② 严格把好离子交换树脂质量关，保证出水的质量。

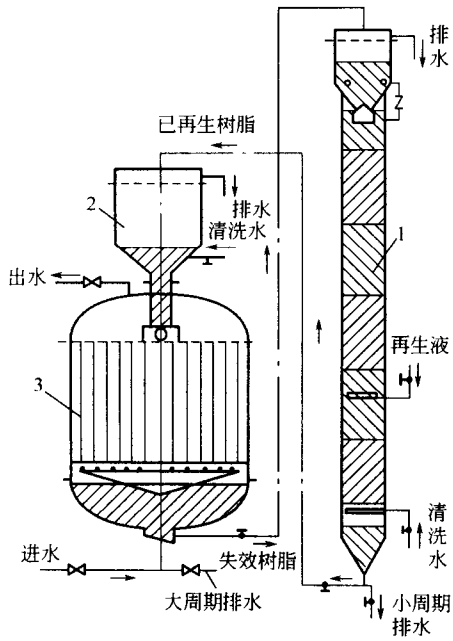


图 4-50　两塔多周期移动床工艺

1—再生清洗塔；2—树脂贮存斗；3—交换柱

③ 树脂的贮存　一些阳离子交换树脂必须湿保存，即应贮存在充满水的容器内。如容器为铁桶或铝桶，桶内壁必须衬以塑料袋，否则树脂与铁或铝接触后将会降低工作交换容量。容器内浸泡树脂的水，要经常更换，以防树脂发霉长青苔。如发现树脂因失水而干燥，切不可直接向内倒水。干燥后立即倒水，树脂骤然膨胀会使树脂破碎。破碎后颗粒变小的树脂，在操作的反洗过程中，会大量流失；另一方面，交换器内小颗粒树脂会增加水流阻力，影响出水量。所以在发现贮存树脂容器内的树脂比较干燥时，应当将树脂取出，用饱和食盐水浸泡 8h 以上，然后逐渐稀释食盐溶液至 15% 进行贮存。如树脂长青苔发霉，可采用 2 倍于树脂体积的 1% 甲醛溶液（福尔马林）浸泡数小时，然后，用水冲洗至无甲醛气味为止。树脂的贮存时间不应过长，以不超过 1 年为宜。并应存放于阳光不直接照射、环境温度 5～40℃ 的地方，不要低于 0℃，否则树脂内的水分会冻结而使树脂胀裂。

④ 新树脂的处理　因为新树脂中常含有一些生产中期留的过剩溶剂和反应不完全的低分子聚合物，还可能吸着某种重金属，所以新树脂在使用前应进行预处理。对于一般小型钠离子交换器内的新树脂，可在使用前用大量清水进行清洗，直到排出的水为无色、无味和无泡沫时为止，然后再进行再生，方可投入运行。

⑤ 装填树脂时，阴、阳床两种树脂应严格分开存放，装填时派专人负责监督，以免混杂而影响出水水质。

⑥ 对酸、碱等化学药品进行测试，控制质量标准，防止因酸、碱质量差而影响再生效果。

（2）运行过程　离子交换系统有多种运行方式，现以无顶压逆流再生离子交换器为例，介绍其运行过程。

运行周期包括：运行→小反洗→放水→再生→逆洗→正洗→重新投入运行。

运行过程中应测试项目如表 4-4 所示。

表 4-4　无顶压逆流再生离子交换器运行维护记录表

日期	原水硬度	残余硬度	周期制水	再生一次耗盐量	再生一次时间　　盐比耗

（3）运行异常时的对策　当运行中有异常事故发生时，要根据现象确认原因，采取必要的处理措施。离子交换中主要的问题、原因及对策如表 4-5 所示。

表 4-5　问题、原因和对策

问题		原因	对策
阴床出水水质不合格	电导率合格，出水含硅不合格	由于氢氧化钠质量太差，再生液温度太低，再生系统有故障	选用好的氢氧化钠、采取再生液加温等措施
	电导率合格，pH>9	氢氧化钠漏入除盐系统，强酸阳树脂混入阴床；阳床树脂太少；阳床没有再生好	消除缺陷，混入阴床的阳树脂应彻底分离去除
	电导率合格，pH<4	酸再生液或除碳器出水漏入除盐水系统，再生剂量不足，操作不当使酸性水漏过，强碱阴树脂受有机物等杂质污染	尽快消除缺陷，污染的树脂应进行复苏
除盐设备出水能力降低	阳床制水量下降	强酸阳树脂漏失；强酸阳树脂劣化、氧化降解；设备故障；再生剂质量差	消除故障，补充或更换树脂
	阴床周期制水量低	除碳器除二氧化碳效率差；强碱阴树脂漏失、污染，再生剂质量差；再生液温度低	重新调整除碳器效率；对强碱阴树脂再生，再生液加温
	进水含盐量增加	更换水源	
再生剂比耗高		树脂劣化；再生剂质量差；树脂漏失；再生液分配装置损坏；再生操作不当；水质含盐量升高	更换树脂、消除故障
树脂的氧化与降解	强酸阳树脂	水中活性氯所引起	用活性炭过滤去除活性氯
	强碱阴树脂	氧化剂是再生液中所含的 ClO_3^-，FeO_4^- 及水中的溶解氧	选用好的再生剂；加强设备的防腐，减少氢氧化钠中的 FeO_4^-；采用真空除气器代替鼓风式除碳器，以在去除二氧化碳的同时去除水中的溶解氧；控制再生液温度不要太高；以氯型树脂保存
强酸阳树脂的硫酸钙污染堵塞		当用硫酸再生强酸阳树脂时，可能会产生硫酸钙沉淀，堵塞树脂孔道。在运行时又会释放出钙离子	改用盐酸作再生剂。若仍用硫酸作再生剂，则再生时硫酸溶液可先低浓度、高流速，后高浓度、低流速的方式进行
树脂的铁污染	强酸阳树脂	水中含铁、铁盐水处理剂处理水后过剩的铁、再生剂工业盐酸中的铁等	改善办法是控制铁盐加药量，水源中的铁则可采用曝气法等方法去除
	强碱阴树脂	再生剂氢氧化钠中的铁、各种铁容器与管道中的腐蚀产物高铁酸等	阴树脂的铁污染不易复苏，应加强铁容器管道的防腐蚀措施，选用质量好的工业氢氧化钠
树脂的油污染		来自水源和机械设备润滑油的滴漏。油会覆盖树脂颗粒表面、堵塞树脂孔道	采取有效措施堵住油源。已被油污染的树脂则可用碱、石油醚、溶剂、表面活性剂等清洗
树脂的硅污染		逆流再生，尤其是阴双层床再生时，若氢氧化钠再生液浓度太高，则硅酸呈胶状析出，覆盖在树脂颗粒表面和孔道中，运行时释放出硅，使出水水质不合格	阴床失效后应及时再生；再生液浓度应先低后高，适当提高再生流速
树脂的有机物污染		天然水中的腐殖酸、富里酸以及工业、生活废水中的有机物是主要的污染源。树脂污染后周期制水量下降；出水水质恶化	对原水加氯处理，通过混凝、活性炭过滤、有机物清除器等措施去除有机物。已污染的树脂则可复苏

续表

问　题	原　因	对　策
阴床过度失效	一般是监督失误，出水水质迅速恶化	加强监督
混床出水水质差	再生剂量不够；再生偏流，阴、阳树脂分层不好而发生交叉污染	采用三层混床，或将中间交叉污染的树脂取出
树脂破碎	树脂质量差，运输与保存时受冰冻；长期存放时干燥失水；失效、再生过频；运行流速太高	选择质量好的树脂，低温运输，保存时应保温、保湿

（4）运行管理方面的注意事项　由于工业废水水质复杂，在废水处理的要求方面，不只是去除某些离子，有些场合，要求对废水中有回收价值的物质予以回收利用。因此，在使用离子交换处理时，在操作管理与维护方面应注意下列事项。

① 当废水中存在悬浮物质与油类物质时，会堵塞树脂孔隙，降低树脂交换能力，严重时会使树脂产生结块现象，产生偏流，造成部分树脂的交换能力未被利用，使周期制水量减少。应在废水进入交换柱之前进行预处理，例如采用砂滤等措施，把悬浮物与油类等物质预先除去；其次，还应做好交换器的反洗工作，必要时送入压缩空气，对树脂层进行空气擦洗。交换器进水装置不能因担心在反洗时跑树脂而加网套，这会使陆续进入交换器的悬浮物无法在反洗时除掉。

② 当废水中溶解盐含量过高时，将会大大缩短树脂工作周期。当溶解盐含量大于1000～2000mg/L时，不宜采用离子交换法处理。

③ 工业废水常呈酸性或碱性，这对离子交换有两方面的影响：一是影响某些离子在废水中的存在状态（或形成络合离子或胶体）。例如含铬废水当pH值很高时，六价铬主要以铬酸根（CrO_4^{2-}）形态存在，而在pH值低的条件下，则以重铬酸根（$Cr_2O_7^{2-}$）形态存在。因此，用阴树脂去除六价铬时，在酸性废水中比在碱性废水中的去除效率高，因为同样交换一个二价络合阴离子，$Cr_2O_7^{2-}$ 比 CrO_4^{2-} 多一个铬离子。二是影响树脂交换基团的离解，如强酸、强碱性树脂交换基团的离解不受pH值的限制，它们可以应用在各种pH值的废水处理中；而弱酸、弱碱树脂的交换基团的离解与pH值关系很大，如羧酸型（—COOH）阳树脂，只有在pH＞4时才显示其交换能力，且pH值越大，交换能力越强。同样，弱碱性阴树脂只有在pH值较低条件下，才能得到较好的交换效果。因此，针对具体的处理情况，应采取适当措施，例如选择适宜树脂、调整废水pH值、选择处理流程等。

④ 工业废水的温度一般都较高，这虽可提高离子扩散速度、加速离子交换反应速度，但温度过高，就可能引起树脂的分解，从而降低或破坏树脂的交换能力。因此，水温不得超过树脂耐热性能的要求。各种类型树脂的耐热性能或极限允许温度是不同的，可查阅有关资料或产品说明书。若水温度过高，应在进入交换树脂柱之前采取降温措施，或者选用耐高（或较高）温的树脂。

⑤ 高价金属离子与树脂交换基团的固定离子的结合力强，可优先交换，因此在只要求去除这些离子的情况下，可采用较大的流速而不影响交换效果，但再生洗脱比较困难，容易引起树脂中毒，降低交换容量。为了恢复其交换能力，必须采用高浓度的酸浸泡洗涤。

铝、铬、铁污染可能发生在软化树脂的阳树脂，也可能发生在除盐系统的阴树脂。其原因是因为管道锈蚀，胶态或悬浮态金属氧化物将树脂表面包围起来。再生用碱中如含有金属

氧化物也会污染阴树脂。被污染的树脂外观颜色变深，工作交换容量下降。当预处理系统中用铝盐做混凝剂，加药量过大时，也会使树脂遭受铝的污染，其后果与铁类似。避免铁污染的主要措施是防止水站管道和设备的锈蚀，降低进水铁的含量。当采用含铁量高水源时，应采取除铁措施。清除树脂中铁的化合物的方法是用高浓度的盐酸（10%～15%）浸泡几小时，用柠檬酸、EDTA 等络合剂进行处理也有较好的效果。

⑥ 废水中含有较多氧化剂，如 Cl_2，O_2，$H_2Cr_2O_7$、HNO_3 等，会破坏树脂的网状结构和改变交换基团的性质和数量，使树脂发生化学降解。强碱阴树脂容易被氧化剂氧化，使交换基团变成非碱性物质，可能完全丧失交换能力。氧化作用也会影响交换树脂的母体，使树脂加速老化，结果交换能力下降。为了减轻氧化剂对树脂的影响，可选用交联度大的树脂或加入适当的还原剂。

⑦ 废水中某些高分子有机物与树脂活性基团的固定离子结合力很强，一旦结合就很难再生，结果降低树脂的再生率和交换能力。例如高分子有机酸与强碱性季铵基团的结合力就很大，难于洗脱。有机物主要来自于进水中有机物，阳树脂的裂解产物也会造成阴树脂污染。树脂被有机物污染的机理比较复杂，有分子间的作用力，有离子交换作用，也有大分子堵塞离子交换通道的作用。树脂吸附了有机物后，在再生过程中不能将它们洗脱下来，以致在树脂内越积越多。阳树脂污染后表现为工作交换能力下降，正洗水量增加。防止有机物污染的措施有以下几点。

a. 采用抗有机物污染的大孔树脂和丙烯酸系列碱阴树脂，这些树脂之所以能抗有机物污染是因为它们吸附的有机物易在再生时解吸。

b. 采用弱、强树脂组合系统，弱阴树脂的吸附有机物能力虽不如强阴树脂，但很容易洗脱，因此保护了强阴树脂不受或少受污染。

c. 加强除盐系统的预处理，如在除盐系统前加设活性炭装置或大孔吸附剂，降低进水的有机物含量。

d. 采用复苏的办法，将有机物清洗出离子交换树脂，恢复其物理化学性能。最常用的方法为用 NaOH（1%～4%）和 NaCl（5%～12%）的混合溶液浸泡树脂层 24h。如果将碱液加热到 40℃效果会更好。另外，在盐碱液中加入少许表面活性剂可增加复苏的效果，表面活性剂的作用是增加树脂颗粒表面的亲水性，使复苏液的作用更有效。

e. 可以采用特殊的再生操作，如再生时加入适量的氧化剂，将被交换的有机物氧比分解成结合力比较小的产物洗脱出来，但要注意氧化剂的加入量不宜过大，以防止树脂受到氧化破坏。

另外，用离子交换树脂处理高浓度电解质废水时，由于渗透压的作用也会使树脂发生破碎现象，处理这种废水，一般可选交联度大的树脂。

f. 尽量不要采用浸泡再生法，因为浸泡过程中，树脂和盐水中的钙、镁离子形成一个动态平衡，并不能完全去除树脂中的钙、镁离子，最好采用流动再生法。流动再生法中，要使树脂与再生液接触时间保持在 15～30min，冬天由于温度低，应适当延长接触时间。废再生液不能向其中加入一定新盐后重复使用。

g. 对交换器进行停运再生最好不要以一定时间为依据，以防止此时交换器仍具有交换能力或出水超标，应该对出水水质进行检验来决定是否进行再生。对于根据运行时间来控制停运再生的自动控制交换器，应考虑水质检验平均数据来设定运行时间，并在不同的情况下，做出相应的调整。

4.4.4 工程应用

4.4.4.1 应用范围

采用离子交换法处理含铬废水、含镍废水、含铜废水及含金废水在电镀行业得到广泛应用。

采用离子交换法处理某一种清洗废水时，不应混入其他镀种或地面散水等废水。当离子交换树脂的洗脱回收液要求回用于镀槽时，则虽属同一镀种，但镀液配方不同的清洗废水也不应混入。进入离子交换柱的电镀清洗废水的悬浮物含量不应超过 15mg/L，当超过时应进行预处理。清洗废水的调节池和循环水池的设计，可根据电镀生产情况、废水处理流程和现场条件等具体情况确定。

4.4.4.2 实例介绍

(1) 离子交换法处理含铬废水　用离子交换法处理的镀铬清洗废水，六价铬离子质量浓度不宜大于 200mg/L。废水处理后必须做到水的循环利用和铬酸的回收利用，并宜做到铬酸回用于镀槽。离子交换法不宜用于处理镀黑铬和镀含氟铬的清洗废水。

用离子交换法处理镀铬清洗废水，宜采用三阴柱串连、全饱和及除盐水循环的基本工艺流程，见图 4-51。

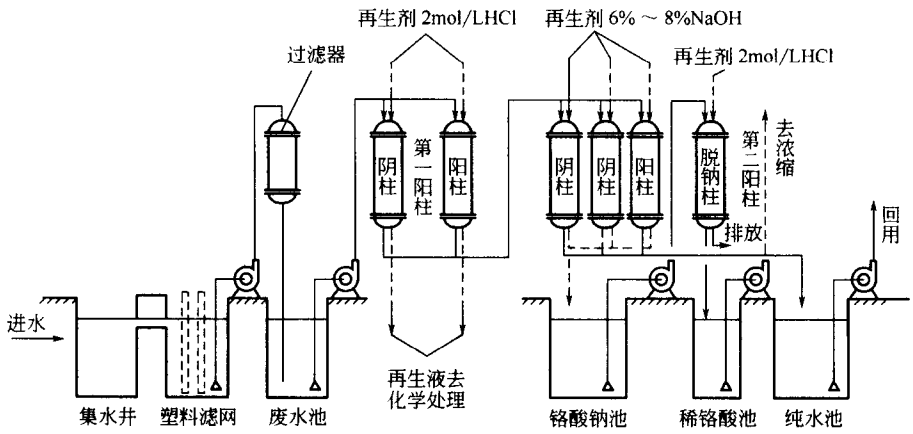


图 4-51　镀铬漂洗水三阴柱全饱和流程示意图

含铬废水主要含有以铬酸根离子（CrO_4^{2-}）和重铬酸根离子（$Cr_2O_7^{2-}$）形式存在的六价铬。废水经过滤柱预处理后，经阳柱去除废水中的阳离子（M^{n+}），其反应如下：

$$nR^-H^+ + M^{n+} \rightleftharpoons R_n^-M^{n+} + nH^+$$

经上述反应后，废水呈酸性，使 pH 值下降。当 pH 值降到 5 以下时，废水中的六价铬大部分以 $Cr_2O_7^{2-}$ 的形式存在。接着废水进入阴柱去除铬酸根离子和重铬酸根离子，其反应如下：

$$2ROH + Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons R_2Cr_2O_7 + 2OH^-$$

$$2ROH + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons R_2CrO_4 + 2OH^-$$

当Ⅰ阴柱出水六价铬达到规定浓度时，此时树脂层内树脂带有的 OH^- 基本上为废水中的 $Cr_2O_7^{2-}$、CrO_4^{2-}、SO_4^{2-} 与 Cl^- 所取代。树脂层中的阴离子按它们选择性的大小，从上到下分层，显然下层没有完全为 $Cr_2O_7^{-2}$ 所饱和，如果此时进行再生，则洗脱液中 SO_4^{2-} 及 Cl^- 的浓度较高，铬酸浓度较低。为了提高铬酸的浓度和纯度，将Ⅱ柱串联在Ⅰ柱后，这时

继续向Ⅰ柱通水，则Ⅰ柱内 $Cr_2O_7^{2-}$ 含量逐渐增加，而 SO_4^{2-} 及 Cl^- 含量逐渐下降，最后当Ⅰ柱出水中六价铬浓度与进水中的几乎全部为 $Cr_2O_7^{2-}$ 所饱和时，才使Ⅰ柱停止工作进行再生。这种流程称为双阴柱全酸性全饱和流程。

经阳柱和阴柱后，原水中金属阳离子和六价铬转到树脂上，树脂上的 H^+ 和 OH^- 被置换下来结合成水，所以可得到纯度较高的水。

阳柱树脂失效后，可用一定浓度的 HCl 溶液进行再生，其反应如下：

$$R_n^- M^{n+} + n\,HCl \rightleftharpoons n\,R^- H^+ + M^{n+} Cl_n^{-1}$$

阴柱树脂失效后用较高浓度的 NaOH 进行再生，得到含六价铬浓度较高的 Na_2CrO_4 再生洗脱液，反应如下：

$$R_2Cr_2O_7 + 4NaOH \rightleftharpoons 2ROH + 2Na_2CrO_4 + H_2O$$

为了回收铬酸，可把再生阴树脂得到的再生洗脱液，通过氢型阳树脂进行脱钠可得到 $H_2Cr_2O_7$，反应式如下：

$$4RH + 2Na_2CrO_4 \rightleftharpoons 4RNa + H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

脱钠柱树脂失效后用 HCl 再生，反应如下：

$$RNa + HCl \rightleftharpoons RH + NaCl$$

离子交换树脂再生时的淋浴水，含六价铬离子部分应返回调节池；含酸、碱和重金属离子部分应经处理达到符合排放标准后排放。

（2）离子交换法处理含镍废水　本节适用于处理镀液成分以硫酸镍、氯化镍为主的镀镍和镀光亮镍等的清洗废水。用离子交换法处理的镀镍清洗废水中的镍离子质量浓度不宜大于 200mg/L。废水处理后必须做到水的循环利用，回收的硫酸镍应回用于镀镍。循环水宜定期更换新水以连续补充部分新水，更换或补充的新水均应用除盐水。

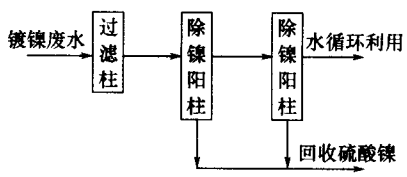


图 4-52　镀镍废水处理工艺流程

含镍废水处理基本工艺流程：用离子交换法处理镀镍清洗废水，宜采用双阳柱串联、全饱和及除盐水循环的工艺流程，见图 4-52。

4.5 萃　　取

4.5.1 功能

萃取法目前适用于含酚、含胺、含醋酸等为数不多的几种有机废水和个别重金属废水的处理，主要原因是：①含有共沸点或沸点非常接近的混合物的废水，这类废水难以用蒸馏法方法分离；②含热敏性物质的废水在蒸发和蒸馏的高温条件下，易发生化学变化或易燃易爆；③含难挥发性物质（如醋酸、苯甲酸和多元酚）的废水用蒸发法处理需消耗大量热能或需用高真空蒸馏。

4.5.2 原理

4.5.2.1 基本原理

为了回收废水中的溶解物质，向废水中投加一种与水互不相溶，但能良好溶解污染物的溶剂，使其与废水充分混合接触。由于污染物在该溶剂中的溶解度大于在水中的溶解度，因而大部分污染物转移到溶剂相。然后分离废水和溶剂，即可使废水得到净化。若再将溶剂与

其中的污染物分离，即可使溶剂再生，而分离的污染物可回收利用。这种分离工艺称为萃取。所用的溶剂称为萃取剂，萃取后的溶剂称为萃取液（相），废水称为萃余液（相）。

萃取过程达到平衡时，污染物在萃取相中的浓度 c_s 与在萃余相中的浓度 c_e 之比称为分配系数 E_x，即

$$E_x = c_s / c_e \tag{4-7}$$

实验表明，分配系数不是常数，随物系、温度和浓度的变化而异。对于实际废水，分配系数具有如下曲线形式：

$$E_x = c_s / c_e^{\,n} \tag{4-8}$$

某些溶剂萃取含酚废水的分配系数如表 4-6 所示。

表 4-6　溶剂萃取脱酚的分配系数 E_x（20℃）

废 水	苯	重苯	醋酸丁酯	磷酸三丁酯	N-503	803#液体石蜡
苯酚废水①	2.29	2.44	50	64.11	122.1	593
甲酚废水②	32.23	34.23	—	744.85	686.58	1942

① 废水中含苯酚 23.0g/L。

② 废水中含甲酚 1.6g/L。

液-液萃取的传质速度式为：

$$G = KA\Delta c \tag{4-9}$$

式中　G——单位时间的传质量；

K——传质系数；

A——传质面积；

Δc——传质浓度差。

过程的推动力是实际浓度与平衡浓度之差。由速度式可见，要提高萃取速度和设备生产能力，其途径有以下几条。

① 增大两相接触界面积。通常使萃取剂以小液滴的形式分散到废水中去，分散相液滴越小，传质表面积越大。但要防止溶剂分散过度而出现乳化现象，给后续分离萃取带来困难。对于界面张力不太大的物系，仅依靠密度差推动液相通过筛板或填料，即可获得适当的分散度；但对于界面张力较大的物系，需通过搅拌或脉冲装置来达到适当分散的目的。

② 增大传质系数。在萃取设备中，通过分散相的液滴反复地破碎和聚集，或强化液相的湍动程度，使传质系数增大。但是表面活性物质和某些固体杂质的存在，增加了在相界面上的传质阻力，将显著降低传质系数，因而应预先除去。

③ 增大传质推动力。采用逆流操作，整个萃取系统可维持较大的推动力，既能提高萃取相中溶质浓度，又可降低萃余相中的溶质浓度。逆流萃取时的过程推动力是一个变值，其平均推动力可取废水进口处推动力和出口处推动力的对数平均值。

4.5.2.2　萃取剂

萃取的效果和所需的费用主要取决于所用的萃取剂。选择萃取剂时主要考虑以下几点。

① 萃取能力大，即分配系数要大。

② 分离性能好，萃取过程中不乳化、不随水流失，要求萃取剂黏度小，与废水的密度差大，表面张力适中。

③ 化学稳定性好，难燃爆、毒性小、腐蚀性低、闪点高、凝固点低、蒸气压小，便于

室温下贮存和使用。

④ 来源较广，价格便宜。

⑤ 容易再生和回收溶质。将萃取相分离，可同时回收溶剂和溶质，具有重大的经济意义。萃取剂的用量往往很大，有时达到和废水量相等，如不能将其再生回用，有可能完全丧失其处理废水的经济合理性；另一方面，萃取相中的溶质量也很大，如不回收，则造成极大浪费和二次污染。

某种萃取剂往往不能同时满足上述要求，应根据具体情况，抓住主要因素加以选择。

萃取剂再生的方法有两类。

① 物理法（蒸馏或蒸发） 当萃取相中各组分沸点相差较大时，最宜采用蒸馏法分离。例如，用乙酸丁酯萃取废水中的单酚时，溶剂沸点为116℃，而单酚沸点为181～202.5℃，相差较大，可用蒸馏法分离。

② 化学法 投加某种化学药剂使其与溶质形成不溶于溶剂的盐类。例如，用碱液反萃取萃取相中的酚，形成酚钠盐结晶析出，从而达到二者分离的目的。

废水处理中常用的萃取剂有以下几种。

① 合氧萃取剂，如仲辛醇；

② 含磷萃取剂，如磷酸三丁酯（TBP），主要用于处理含重金属离子废水；

③ 含氮萃取剂，如三烷基胺，在酸性条件下能有效地萃取染料中间体废水中的苯、萘与蒽醌系带磺酸基的染料中间体，有较高的脱色效果；

④ 其他，如苯（萃取橡胶加工废水中的噻唑类化合物）、甲苯、轻油（处理含酚废水）等。

在国内，萃取法多应用于含酚废水的处理。对于脱酚的萃取剂比较多，常用的有煤油、洗涤油、重苯、N-503、粗苯、N-503＋煤油混合液等，国外有乙酰苯、醋酸丁酯、磷酸二甲酯、异丙基醚等，它们均具有脱酚效率高、分配系数大、不易乳化等优点。

4.5.2.3 萃取操作流程

在废水处理中，萃取操作主要包括三个步骤：①使废水与萃取剂充分接触，使杂质从废水中传递到萃取剂中；②使萃取剂与废水进行分离；③将萃取剂进行再生。

萃取操作方式可分为间歇萃取和连续萃取两种。

（1）间歇萃取 间歇萃取一般采用多段逆流方式（图4-53）。废水首先与接近饱和的萃取剂相遇，新鲜的萃取剂与经 n 段萃取后的低浓度废水相遇，这样可增大传质过程的推动力 Δc。一般在萃取罐内设有搅拌器来增加两相的接触面积和传质系数。废水和萃取剂在萃取罐内搅拌一定时间后把它们排到分离罐进行静置分离。

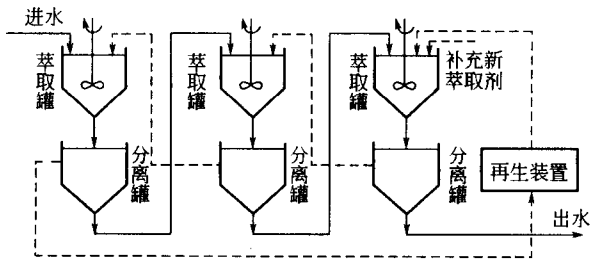


图4-53 三段逆流间歇萃取流程示意图

由于间歇式萃取操作麻烦、设备笨重，因此只适用少量废水的处理。

（2）连续萃取 连续萃取多采用塔式逆流方式。塔式逆流方式是将废水和萃取剂同时通入一个塔中，密度大的从塔顶流入，从塔底排出。密度小的从塔底流入，从塔顶流出，萃取剂与废水在塔内逆流相对流动，完成萃取过程。由于逆流操作，所以萃取剂进入塔后先遇到

低浓度的废水，离塔前遇到高浓度的废水，这样可使萃取剂溶解更多的溶质。这种操作方式效率高，目前生产上多采用此法。

4.5.3 实施手段

萃取装置可分为罐式（箱式）、塔式和离心式三大类。不论哪种萃取装置，都必须完成两相的混合与分离两个任务。

根据萃取剂与废水的接触方式不同，萃取操作有间歇式和连续式两种。其中间歇萃取工艺及计算与间歇吸附相同（参见吸附节）。连续逆流萃取设备常用的有填料塔、筛板塔、脉冲塔、转盘塔和离心萃取机。

（1）混合澄清器　混合澄清器又称复级萃取器，它是由一系列萃取梯段所组成，每一梯段由机械搅拌混合器和沉降分离器组成。在运转操作中，两相首先接触混合，然后进行沉降分离。其主要优点是精确掌握萃取级数，它的级效率几乎是100%；相比可变化，产量伸缩性大。它的缺点是占地面积大，且当两相的密度差较小时难于分离。但由于这种装置简单、适应性强，故广为使用。箱式水平萃取槽即属此类。

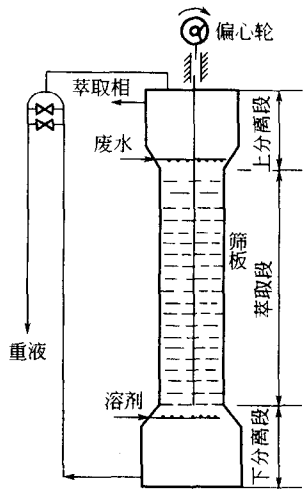


图 4-54　往复筛板萃取塔

（2）填料塔　填料塔是一种有效的萃取设备。塔中装有填料，常用的填料有瓷环、塑料或钢质球、木栅板等。填料的作用是使萃取剂的液滴能不断地分散和合并，不断地产生新的液面，增加传质速率，同时可避免萃取剂形成大的液滴和液流，影响传质效率。

这种塔的优点是设备简单、造价低、操作容易，可以处理带腐蚀性的废水。缺点是处理能力较低，效率不高，填料容易堵塞。

（3）往复叶片式脉冲筛板塔　往复叶片式脉冲筛板塔分为三段（见图4-54）。废水与萃取剂在塔中逆流接触。在萃取段内有一纵轴，轴上装有若干块钻有圆孔的圆盘型筛板，纵轴由塔顶的偏心轮装置带动，做上下往复运动。既强化了传质，又防止了返混。上下两分离段断面较大，轻、重两液相靠密度差在此段平稳分层，轻液（萃取相）由塔顶流出，重液（萃余相）则由塔底经∩形管流出，∩型管上部与塔顶空间相连，以维持塔内一定的液面。

筛板脉动强度是影响萃取效率的主要因素，其值等于脉动幅度和频率乘积的两倍。脉动强度太小，两相混合不良；脉动强度太大，搅拌过于剧烈，萃取剂被打得粉碎，易造成乳化和液泛。根据试验，脉动幅度以4～8mm，频率125～500次/min为宜，这样可获得3000～5000mm/min的脉冲强度。筛板间距一般采用150～600mm，筛孔5～15mm，开孔率10%～25%，筛板与塔壁的间距5～10mm。筛板数、塔径、塔高多根据试验或生产实践资料选定。筛板一般为15～20块，由筛板数和板间距可推算萃取段高度。萃取段塔径决定于空塔流速（塔面负荷），当用重苯萃取酚时，空塔流速取14～18m/h较好。分离段可按分离时间20～30min计算。

脉冲筛板塔的优点是设备简单、传质效率高、流动阻力较小，生产能力比其他类型有搅拌的塔为大，所以近年来在国内应用较为普遍。

（4）转盘萃取塔　转盘萃取塔的构造示意图见图4-55。在中部萃取段的塔壁上安装有一组等间距的固定环形挡板，构成多个萃取单元。在每一对环形挡板的中间位置，均有一块

固定在中心旋转轴上的圆盘。废水和萃取剂分别从塔上、下部切线引入，逆流接触。在圆盘的转动作用下，液体被剪切分散，其液滴的大小同圆盘直径与转速有关。调速转速，可以得到最佳的萃取条件。为了消除旋转液流对上下分离段的扰动，在萃取段两端各设一整流格子板。这种塔在重液相与轻液相引入塔内时不需任何分布装置，但有的塔将进料口装在塔身的切线方向。

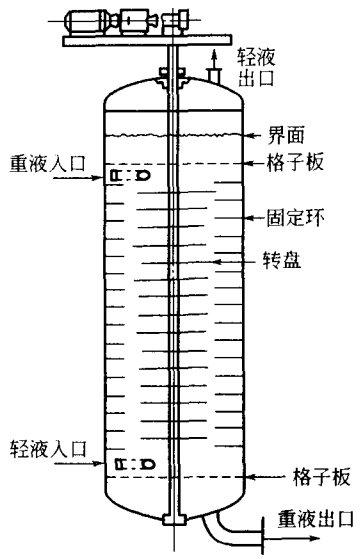


图 4-55　转盘萃取塔

转盘塔的主要效率参数为：塔径与盘径之比为 1.3～1.6；塔径与环形板内径之比为 1.3～1.6；塔径与盘间距之比为 2～8。

转盘塔的生产能力大。一般认为，凡是溶质不是难于萃取的，在萃取要求不太高而处理量又较大的情况下，采用转盘塔是有利的。但由于塔高轴大，对材料要求高，加工困难，限制了它的应用。

（5）离心萃取机　离心萃取机的外形为圆形卧式转鼓（见图 4-56），转鼓内有许多层同心圆筒，每层都有许多孔口相通。轻液由外层的同心圆筒进入，重液由内层的圆筒进入。转鼓高速旋转（1500～5000r/min）产生离心力，使重液由里向外，轻液由外向里流动，进行连续的逆流接触，最后由外层排出萃余相，由内层排出萃取相。萃取剂的再生（反萃）也同样可用离心萃取机完成。

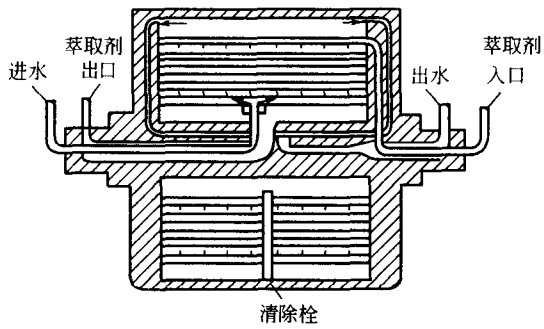


图 4-56　离心萃取机

据国外资料介绍，工业用的离心萃取机转鼓直径为 0.9m，宽 1m，生产能力高达 60m^3/h。国产的离心萃取机的转鼓直径为 500mm，最大处理量 10m^3/h。据报道，用轻油萃取含酚废水，当油水比为 1.3 时，经萃取机处理可使酚的质量浓度由 3000mg/L 降至 35mg/L。应用离心萃取机再生萃取相，当碱液与萃取相之比为 1.25 时，可使酚钠液中的酚的含量达 36%。

离心萃取机的结构紧凑、分离效率高、停留时间短，特别适用于密度较小、易产生乳化及变质的物系分离，但缺点是构造复杂、制造困难、电耗大。

4.5.4　工程应用

（1）萃取法处理含酚废水　焦化厂、煤气厂、石油化工厂排出的废水中常含有较高浓度的酚（1000～3000mg/L）。为了回收酚，常采用萃取法处理这类废水。

某焦化厂产生的废水含酚 1000～1500mg/L，含氰离子 20mg/L，油小于 300mg/L，采用图 4-57 所示流程进行生化处理前预处理。萃取剂采用 N-503 煤油。

该厂各种高浓度含酚废水流入氨水池均化，池底的焦化类物质定期抽出。高浓度含酚废水经焦炭过滤器除油，使出水符合进生化处理装置的要求。吸附油的焦炭定期用蒸汽吹脱。除油后的含酚废水经冷却器冷却至 55～65℃进入萃取塔上部。萃取剂由循环油泵打入萃取

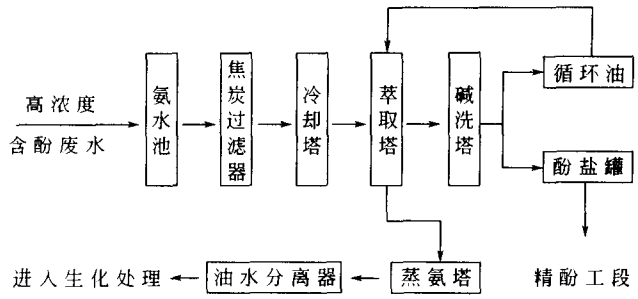


图 4-57　萃取脱酚处理工艺流程

塔底部。溶剂油与高浓度含酚废水在萃取塔中逆流接触，绝大部分酚转移至溶剂油中，溶剂油由萃取塔顶溢流进入碱洗塔与碱接触生成酚盐。溶剂油经碱洗后进入中间油槽，循环使用。萃取后的含酚废水由萃取塔排出，经蒸氨脱除部分氨，再与其他废水混合，进入隔油池除油，然后经过调节池调节水质水量后，进入生化处理流程。

使用该流程，脱酚率大于 80%，氰去除率为 50%。

（2）萃取法处理含重金属废水　某铜矿采选废水含铜 230～1500mg/L，含铁 4500～5400mg/L，含砷 10.3～300mg/L，pH=0.1～3。该废水用 N-510 作络合萃取剂，以磺化煤油作稀释剂。煤油中 N-510 质量浓度为 162.5g/L。在涡流搅拌池中进行六级逆流萃取，每级混合时间 7min。总萃取率在 90%以上。含铜萃取相用 1.5mol/L 的 H_2SO_4 反萃取，相比为 2.5，混合 10min，分离 20min。当 H_2SO_4 质量浓度超过 130g/L 时，铜的三级反萃取率在 90%以上。反萃所得 $CuSO_4$ 溶液送去电解沉积，得到高纯电解铜。废电解液回用于反萃工序。脱除铜的萃取剂回用于萃取工序，萃取剂的耗损约 6g/m^3 废水。萃余相用氨水（NH_3/Fe=0.5）除铁，在 90～95℃反应 2h，除铁率达 90%。若通气氧化，并加晶种，除铁率会更高。所得黄铵铁矾，在 800℃下煅烧 2h，可得品位为 95.8%的铁红（Fe_2O_3）。除铁后的废水酸度较大，可投加石灰、石灰石中和后排放。

（3）萃取法处理含汞废水　某厂采用水银电解法制氯碱的过程中产生含汞废水，其中汞呈氯化汞形态存在。该厂采用萃取法处理该废水，选用的萃取剂是三异辛基冷胺。在 pH 值低的条件下，分配系数可达 2000 左右，萃取速度很快，经 15min 处理，萃取率可达 99%。把含汞 10mg/L 的废水进行两级逆流萃取，残留于废水中的 Hg^{2+} 质量浓度可降至 0.001mg/L以下。萃取相用 2.5%的乙烯二胺两级逆流反萃取，反萃液中汞质量浓度达 25g/L,相当于 2500 倍的浓缩比，随后从反萃液中回收汞。

4.6　吹脱与汽提

4.6.1　功能

吹脱和汽提法用于脱除水中溶解气体和某些挥发性物质，也可脱除化学转化而形成的溶解气体。水和废水中有时会含有溶解气体。例如用石灰石中和含硫酸废水时产生大量 CO_2；水在软化脱盐过程中经过氢离子交换器，产生大量 CO_2；某些工业废水中含有 H_2S，HCN、NH_3、CS_2 及挥发性有机物等。这些物质可能对系统产生侵蚀，或者本身有害，或对后续处理不利，因此，必须分离除去。产生的废气根据其浓度高低，可直接排放、送锅炉燃烧或回收利用。

4.6.2 原理

吹脱和汽提都属于气-液相转移分离法。即将气体（载气）通入废水中，使之相互充分接触，使废水中的溶解气体和易挥发的溶质穿过气液界面，向气相转移，从而达到脱除污染物的目的。常用空气或水蒸气作载气，习惯上把前者称为吹脱法，后者称为汽提法。

将空气通入水中，除了吹脱作用以外，还伴随充氧和化学氧化作用。

（1）吹脱法　吹脱法的基本原理是气液平衡和传质速度理论。在气液两相系统中，溶质气体在气相中的分压与该气体在液相中的浓度成正比。当该组分的气相分压低于其溶液中该组分浓度对应的气相平衡分压时，就会发生溶质组分从液相向气相的传质。传质速度取决于组分平衡分压和气相分压的差值。气液相平衡关系和传质速度随物系、温度和两相接触状况而异。对给定的物系，通过提高水温，使用新鲜空气或负压操作，增大气液接触面积和时间，减少传质阻力，可以达到降低水中溶质浓度、增大传质速度的目的。

在吹脱设备中，使废水和空气接触，并不断地排出气体，以改变气相中的浓度，始终保持实际浓度小于该条件下的平衡浓度，这样废水中溶解的气体就不断地转入气相，使废水得到处理。溶解于水中的气体，如 H_2S、CS_2、CO_2、NH_3、HCN、丙烯腈等一类物质可用吹脱法加以去除。

（2）汽提法　把水蒸气通入废水中，当废水的蒸气压超过外界压力时，废水就开始沸腾。这样就加速了挥发物质从液相转入气相的过程。另外当水蒸气以气泡形式穿过水层时，水与气泡之间形成自由表面，这时液体就不断地向气泡内蒸发扩散。当气泡上升到液面时就破裂而放出其中挥发性物质。这种用蒸汽进行蒸馏的方法称为汽提法。

汽提法用以脱除废水中的挥发性溶解物质，如挥发酚、甲醛、苯胺、硫化氢、氨等。

吹脱和汽提的区别见表 4-7。

表 4-7　吹脱法和汽提法的主要区别

方法	主要脱除对象	手　段	操作条件
吹脱法	溶解性气体与易挥发性物质	空气吹脱	可在常温下于吹脱池或塔中进行
汽提法	挥发性污染物	蒸汽蒸馏或蒸汽直接加热	在较高温度下在密闭的塔内进行

4.6.3 实施手段

4.6.3.1 吹脱设备

吹脱设备一般包括吹脱池（也称曝气池）和吹脱塔。前者占地面积较大，而且易污染大气，对有毒气体常用塔式设备。

（1）吹脱池　依靠池面液体与空气自然接触而脱除溶解气体的吹脱池称自然吹脱池，它适用于溶解气体极易挥发，水温较高，风速较大，有开阔地段和不产生二次污染的场合。此类吹脱池也兼作贮水池，其吹脱效果按下式计算：

$$0.43\lg\frac{c_1}{c_2}=D\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 t-0.207 \tag{4-10}$$

式中　t——废水停留（吹脱）时间，min；

c_1、c_2——分别为气体初始质量浓度和经过 t 后的剩余质量浓度，mg/L；

h——水层深度，mm；

D——气体在水中的扩散系数，cm^2/min。

O_2、H_2S、CO_2 和 Cl_2 的扩散系数分别为 $1.1\times10^{-3}cm^2/min$，$8.6\times10^{-4}cm^2/min$，

$9.2\times10^{-4}cm^2/min$ 和 $7.6\times10^{-4}cm^2/min$。

由上式可知，欲获得较低的 c_2，除延长贮存时间外，还应当尽量减小水层深度，或增大表面积。

为强化吹脱过程，通常向池内鼓入空气或在池面以上安装喷水管，构成强化吹脱池。其吹脱效果按下式计算：

$$\lg\frac{c_1}{c_2}=0.43\beta t\,\frac{S}{V} \tag{4-11}$$

式中 S——气液接触面积，m^2；

V——废水体积，m^3；

β——吹脱系数，其值随温度升高而增大。

25℃时，H_2S、SO_2、NH_3、CO_2、O_2 和 H_2 的吹脱系数分别为 0.07、0.055、0.015、0.17、1 和 1。

喷水管安装高度离水面 1.2～1.5m。池子小时，还可建在建筑物顶上，高度达 2～3m。为防止风吹损失，四周应加挡板或百叶窗。喷水强度可采用 $12m^3/(m^2\cdot h)$。

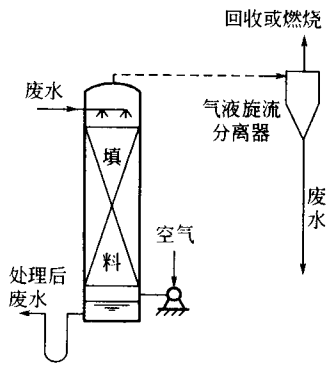


图 4-58 填料吹脱塔

(2) 吹脱塔 为提高吹脱效率、回收有用气体、防止二次污染，常采用填料塔、板式塔等高效气液分离设备。

填料塔的主要特征是在塔内装置一定高度的填料层，废水从塔顶喷下，沿填料表面呈薄膜状向下流动。空气由塔底鼓入，呈连续相由下而上同废水逆流接触，废水吹脱后从塔底经水封管排出，塔顶排出的气体可进行回收或进一步处理。塔内气相和水相组成沿塔高连续变化，系统如图 4-58 所示。填料塔的缺点是塔体大、传质效率不如筛板塔高，当废水中悬浮物高时，易发生堵塞现象。

板式塔的主要特征是在塔内装置一定数量的塔板，废水水平流过塔板，经降液管流入下一层塔板。空气以鼓泡或喷射方式穿过板上水层，相互接触传质。塔内气相和水相组成沿塔高呈阶梯变化。泡罩塔和浮阀塔的构造示意见图 4-59。

从废水中吹脱出来的挥发性物质，可用下述方法回收。

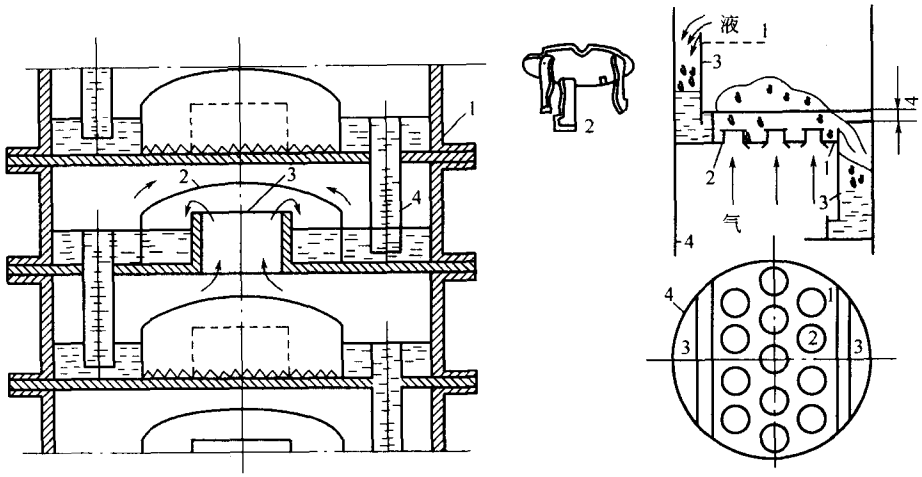
① 用碱性溶液吸收含挥发性物质的气体。例如用 NaOH 溶液吸收 HCN，产生 NaCN；吸收 H_2S，生成 Na_2S，然后将饱和溶液蒸发结晶。用此法回收时，要注意气体中杂质或水分的含量，以免影响回收产品的纯度或浓度，例如当吹脱塔出来的气体中含有较大量的 CO_2，则在用碱液回收过程中会产生碳酸钠，影响纯度；气体中水分夹带较多时，回收的产品需要较长的蒸发、结晶过程，增加了回收的困难及成本。

② 用活性炭吸附含挥发性物质的气体，饱和后用溶剂解吸。例如活性炭吸附 H_2S，饱和后用亚氨基硫化物的溶液浸洗 1h，进行解吸，反复浸洗几次后，往活性炭中通进水蒸气清洗。饱和的溶剂经过蒸发后可回收硫。根据运行资料的经济核算说明，当废水中 H_2S 含量大于 500mg/L 时，用此法从 H_2S 中回收硫，可达收支平衡。

③ 对挥发性气体如 H_2S 进行燃烧，制取 H_2SO_4。

4.6.3.2 汽提设备

汽提操作一般都在封闭的塔内进行。采用的汽提塔可分为填料塔与板式塔两大类。



(a) 泡罩塔的塔板构造　　(b) 浮阀塔示意图

1—塔板；2—泡罩；3—蒸汽通道；4—降液管　　1—塔板；2—浮阀；3—降液管；4—塔体

图 4-59　泡罩塔和浮阀塔的构造示意图

(1) 填料塔　在塔内装有填料，废水送入塔顶喷淋而下，流经填料由塔底部集水槽收集后排出。蒸汽从塔底部送入，从塔顶排出，由下而上与废水逆流接触进行传质。填料可采用瓷环、木栅、金属螺丝圈、塑料板等，也有因地制宜采用蚌壳的。由于通入蒸汽，塔内温度高，在选择塔体材料以及填料时，除考虑经济、技术一般原则外，还应特别注意耐腐蚀性的问题。

与板式塔相比，填料塔的构造较简单，便于采用耐蚀材料，动力损失较小。但传质效率较低、塔体较庞大。

(2) 板式塔　塔板是塔的关键部件，按照塔板结构的不同，可分为泡罩塔、浮阀塔、筛板塔等。

① 泡罩塔　塔内设若干层塔板，每层板一侧装有降液管，运行时每层塔板上形成一定水层形成水封。废水经上层降流管流入下层塔板后，沿水平方向由一侧流向另一侧，并由该层降液管流向更下一层塔板。废水由塔顶供入，如此逐层流下，最后从塔底排出，每层塔板上的中部没有短管（蒸汽通道），其上覆以钟形泡罩，其底缘浸没于塔板上的液层中，形成水封。蒸汽由塔底供入，由蒸汽通道上升，从泡罩底缘的齿缝或小槽分散成细小气泡冲入液内，以气泡形式逸出液面。如此通过各层塔板，由塔顶排出。

当气流速度适合时，一部分蒸汽分散于液内，形成泡沫，同时把液体质点分散成雾滴，挟带出液面。充满板间空间的雾滴和气流构成了主要的传质接触面积。

泡罩塔的优点是操作稳定，塔板效率高，能避免脏污和阻塞。其缺点是气流阻力大，布气不够均匀，泡罩结构复杂，造价高等。

② 浮阀塔　构造和泡罩塔基本相同，区别仅是用浮阀代替泡罩和升气管。操作时气流自下而上吹起浮阀，从浮阀周边水平地吹入塔板上的液层，进行两相接触。阀片的开启度随吹入塔内的蒸汽流量变化而异，可保证在较大的蒸汽流量范围内均获得较高的传质效率。

浮阀塔的塔板数，一般通过实验确定。气流经过每块塔板的阻力约为 6.7～9.3kPa。初步试验时，可选用 10～15 块（用于解吸时）或 20 块及更多（用于吸收时）。

浮阀塔的构造已有标准，塔体尺寸与相配的浮阀型号有关。浮阀塔是一种高效传质装置，由于具有生产能力高、构造比泡罩塔简单、造价较低、操作弹性大等优点，因而得到比

较广泛的应用。

③ 筛板塔　塔内设若干块筛板（筛孔直径一般为 3～8mm，开孔率采用 5%～15%），流体的流动方向同其他板式塔。废水由上而下，而蒸汽由下而上，经筛孔分散鼓泡通过筛板上液层，进行传质。

筛板塔的正常工作范围是介于漏液终点与液泛开始之间。所谓漏液终点，是指塔内气速为漏液终点速度（塔板上筛孔漏液终止时的气流速度）时的工作状态。

筛板塔的优点是结构简单、制造方便、成本低，造价约为泡罩塔的 60%，为浮阀塔的 80%左右，而且压降小，处理量比泡罩塔大 20%，板效率高 15%。主要缺点是操作弹性小，筛孔容易堵塞。

4.6.3.3　运行中注意的问题

（1）吹脱操作中注意的问题　在吹脱过程中，影响因素很多，主要有以下几点。

① 温度　在一定压力下，气体在水中的溶解度随温度升高而降低，因此，升温对吹脱有利。

② 气水比　空气量过小，气液两相接触不够；空气量过大，不仅不经济，还会发生液泛，使废水被气流带走，破坏操作。最好使气液比接近液泛极限（超过此极限的气流量将产生液泛），这时气液相在充分湍流条件下，传质效率最高。工程上常采用液泛时的极限气水比的 80%作为设计气水比。

③ pH 值　在不同 pH 值条件下，气体的存在状态不同。废水中游离 H_2S 和 HCN 的含量与 pH 值的关系如表 4-8 所示。因为只有以游离的气体形式存在才能被吹脱，所以对含 S^{2-} 和 CN^- 的废水应在酸性条件下进行吹脱。

表 4-8　游离 H_2S、HCN 与 pH 值关系

pH 值	5	6	7	8	9	10
游离 H_2S，含量/%	100	95	64	15	2	0
游离 HCN，含量/%		99.7	99.3	93.3	58.1	12.2

④ 油性物质　废水中如含有油类物质，会阻碍挥发性物质向大气中扩散，而且会堵塞填料，影响吹脱，所以，应在预处理中除去油类物质。

⑤ 表面活性剂　当废水中含有表面活性物质时，在吹脱过程中会产生大量泡沫，当采用吹脱池时，会给操作运转和环境卫生带来不良影响，同时也影响吹脱效率。因此，应尽量从生产工艺上解决，改变生产中所投药剂的性质，或在吹脱前采取措施消除泡沫，如用高压水冲射泡沫，或投入一定量的机油除沫。

（2）采用汽提法时注意的问题

① 汽提法回收废水中的酚，适用于废水中的酚主要是挥发性的苯酚与甲酚（如煤气厂、焦化厂）。

② 对于页岩炼油厂、煤气发生站等产生的含不挥发酚较多的含酚废水，则不宜用汽提法，而可采用萃取法等回收废水中的酚类物质。

③ 原废水含酚质量浓度在 1g/L 左右时，采用汽提法脱酚，可基本上做到经济上收支平衡；含酚质量浓度大于 2g/L 时，略有盈余。当废水含酚浓度小于 1g/L 时，不宜用汽提法回收酚。

④ 汽提塔的填料以及塔体（特别是再生段，因用热碱液喷淋，腐蚀性强），应采用耐腐蚀材料或考虑防腐措施。

⑤ 当废水中含有游离油和含油固体时，首先油往往会黏附在金属表面上，充当悬浮固体的黏结剂。会降低进料/出料换热器的传热功能，增加能耗。并且可能降低装置处理量。其次，含油固体会在低速区域沉降，堵塞汽提塔塔盘或填料。由于含油固体对汽提装置操作性能的影响，所以应加强废水预处理。堵塞的塔盘和填料将导致分馏效率降低，使得排放水中的空气污染物含量提高。

⑥ 进入汽提装置的某些废水中或许含有较多的溶解氧。在汽提全部排出废水的场合尤其会出现这种情况。在汽提装置操作温度下，溶解氧具有很强的腐蚀性，氧腐蚀可以相当普遍地出现在进料/出料换热器的进料侧，甚至到达汽提塔入口处。如果氧腐蚀比较严重，可以加入亚硫酸钠来除去残余氧，以防止腐蚀。除氧剂需在距离出现腐蚀区足够远的上游加入，以确保混合的均匀并给予所需的反应停留时间（通常仅为几秒钟）。氧引起的另一个问题在于硫的沉积。已经发现这些系统中的硫沉积物形成了污垢，这类沉积物是由洗涤原料气中的 H_2S 的废碱液产生的，硫与氧反应而生成的。使用原先为油田开发的硫分散剂能有助于减轻硫沉积问题所造成的危害。

4.6.4 工程应用

4.6.4.1 吹脱法在废水处理中的应用

我国某维尼纶厂的酸性废水经石灰石滤料中和后，废水中产生大量的游离 CO_2，pH值 4.2～4.5，不能满足生物处理的要求，因此，中和滤池的出水经预沉淀后，进行吹脱处理。吹脱池为一矩形水池，见图4-60，水深 1.5m，曝气强度为 25～30m^2/(m^2·h)，气水体积比为 5，吹脱时间为30～40min。空气用塑料穿孔管由池底送入，孔径 10mm，孔距 5cm。吹脱后，游离 CO_2 由 700mg/L 降到 120～140mg/L，出水 pH 值达6～6.5。存在问题是布气孔易被中和产物 $CaSO_4$ 堵塞，当废水中含有大量表面活性物质时，易产生泡沫，影响操作和环境。可用高压水喷射或加消泡剂除泡。

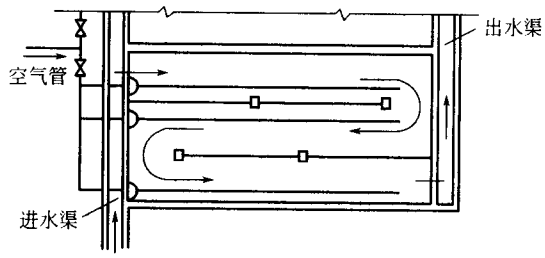


图 4-60 吹脱池

某炼油厂从冷凝器排出的废水中，含有大量石油及腐蚀性强的硫化氢，为了脱除废水中硫化氢，使废水加热后，先酸化至 pH≤5，以 100% 游离的 H_2S 存在，再用吹脱塔使其脱除。加热废水可强化吹脱效率。图 4-61 为从含油废水中脱除硫化氢气体的流程图。从吹脱塔排出的解吸气体，送该厂硫酸车间回收硫化氢，处理后循环使用。

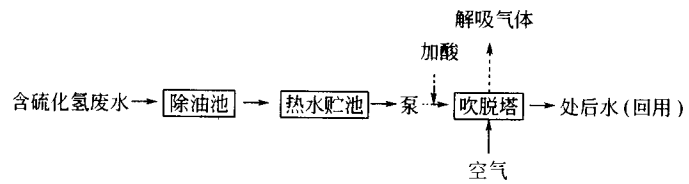


图 4-61 某厂从含油废水中脱除硫化氢的流程

所用吹脱塔是填有拉西环（25mm×25mm×3mm）的填料塔，淋水强度为 50m^3/(m^2·h)，

空气用量每立方米水 6～12m^3。

在选矿废水中，氰化物主要以氰化钠形式存在，它是一种强碱弱酸盐，在水溶液中易水解为氰化氢，加酸可促进水解反应的进行。生成的氰化氢用吹脱法脱除后，再用 NaOH 碱液吸收，可回收氰化钠，重新用于生产。如采用真空闭路循环系统，可使输送氰化氢气体的管路处于负压下，可防止漏气中毒，还可避免新鲜空气中所含 CO_2 对碱液的消耗。

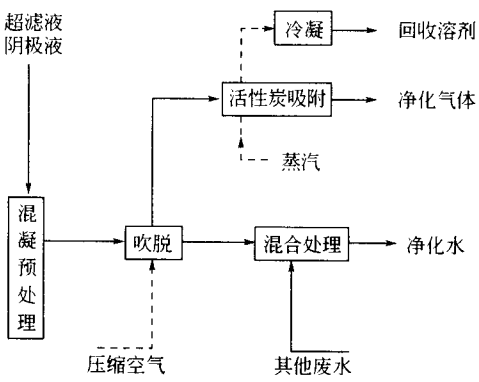


图 4-62　吹脱吸附法处理流程

吹脱塔的操作参数一般采用：淋水密度 7.5～10m^3/(m^2·h)，水温 50～55℃，气水比 25～35，pH 值 2～3。

汽车涂装工艺产生的阴极液、超滤液为含有机溶剂的高浓度废水，可生化性低。采用压缩空气吹脱法可去除其中定量低沸点有机溶剂，从而大大降低废水的有机物浓度。吹脱后的溶剂蒸气易被活性炭选择性吸附，再用低压蒸汽解吸冷凝回用。其处理工艺流程如图 4-62 所示。

吹脱法可在气水比为 45 及 104 时，使 COD=2.76×10^4mg/L 的阴极液、超滤液的 COD 去除率分别达到 72.6%和 49.8%。

4.6.4.2　*汽提法在废水处理中的应用*

（1）含酚废水处理　汽提法最早用于从含酚废水中回收挥发酚，其典型流程如图 4-63 所示。汽提塔分上下两段，上段叫汽提段，通过逆流接触方式用蒸汽脱除废水中的酚；下段叫再生段，同样通过逆流接触，用碱液从蒸汽中吸收酚。其工作过程如下：废水经换热器预热至 100℃后，由汽提塔的顶部淋下，在汽提段内与上升的 105℃蒸汽逆流接触，在填料层中或塔板上进行传质。净化的废水通过预热器排走。含酚蒸汽用鼓风机送到再生段，相继与循环碱液和新碱液（含 NaOH 10%）接触，经化学吸收生成酚钠盐回收其中的酚，净化后的蒸汽进入汽提段循环使用。碱液循环在于提高酚钠盐的浓度，待饱和后排出，用离心法分离酚钠盐晶体，加以回收。为了补充热量的损失，需不断补充新鲜蒸汽。

汽提脱酚工艺简单，对处理高浓度（含酚 1g/L 以上）废水，可以达到经济上收支平衡，且不会产生二次污染。但是，经汽提后的废水中一般仍含有较高浓度（约 400mg/L）的残余酚，必须进一步处理。另外，由于再生段内喷淋热碱液的腐蚀性很强，必须采取防腐措施。

（2）含硫废水处理　石油炼厂的含硫废水（又称酸性水）中含有大量 H_2S（高达 10g/L）、NH_3（高达 5g/L），还含有酚类、氰化物、氯化铵等。一般先用汽提回收处理，然后再用其他方法进行处理。处理流程如图 4-64 所示。含硫废水经隔油、预热后从顶部进入汽提塔，蒸汽则从底部进入。在蒸汽上升过程中，不断带走 H_2S 和 NH_3。脱硫后的废水，利用其余热预热进水，然后送出进行后续处理。从塔顶排出的含 H_2S 及 NH_3 的蒸汽，经冷凝后回流至汽提塔中，不冷凝的 H_2S 和 NH_3，进入回收系统，制取硫磺或硫化钠，并可副产氨水。

国外某公司采用两段汽提法处理含硫废水，工艺流程如图 4-65 所示。酸性废水经脱气（除去溶解的氢、甲烷及其他轻质烃）后进行预热，送入 H_2S 汽提塔，塔内温度约 38℃，压力 0.68MPa（表）。H_2S 从塔顶汽提出来，水和氨从塔底排出。塔顶气相仅含 $NH_3$50mg/L，

可直接作为生产硫或硫酸的原料。水和氨进入氨汽提塔，塔内温度 94℃，压力 0.34MPa（表）。氨从塔顶蒸出，进入氨精制段，除去少量的 H_2S 和水，在 38℃、1.36MPa 下压缩，冷凝下来的 NH_3 含 H_2O 小于 1g/L，含 H_2S 小于 5mg/L，可作为液氨出售。氨汽提塔底排出的水可重复利用。

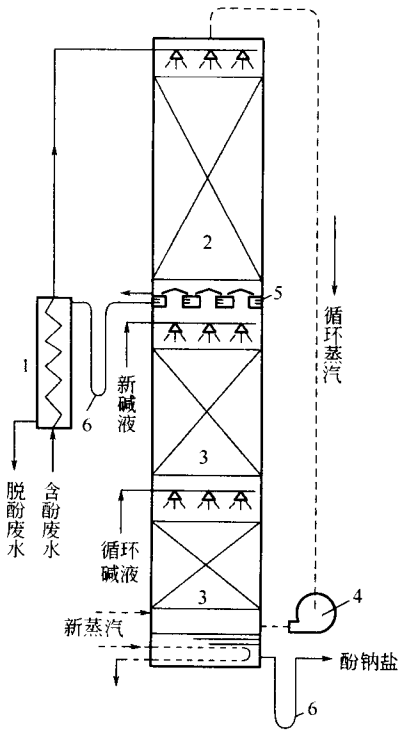


图 4-63　汽提法脱酚处理

1—预热器；2—汽提段；3—再生段；4—鼓风机；5—集水槽；6—水封

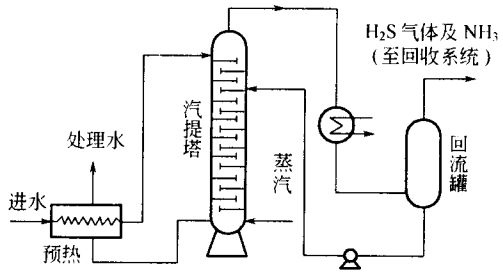


图 4-64　蒸汽单塔汽提法流程

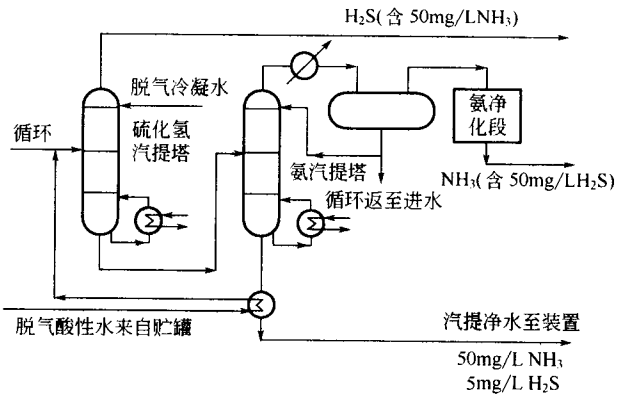


图 4-65　双塔汽提法废水处理（WWT 法）流程

据报道，该公司用此流程处理含硫废水，流量 45.6m^3/h，每天可回收 H_2S 72.6t，NH_3 36.3t，2.3 年可回收全部投资。

国内也有多家炼油厂采用类似的双塔汽提流程处理含硫废水，将含 H_2S 290～2170 mg/L，含 NH_3 365～1300mg/L 的原废水净化至含 H_2S 0.95～12mg/L，含 NH_3 44～55mg/L。运转表明，该系统操作方便、能耗低。

除了用水蒸气汽提以外，也可用烟道气汽提处理炼油酸性含硫废水。

4.7　蒸发与结晶

4.7.1　功能

蒸发是依靠加热废水，使水分子汽化逸出，从而达到浓缩废水中溶质的目的。这是由于在蒸发过程中，溶解于废水中的溶质并不气化，随着水的蒸发而使溶质的浓度增高。这样，可使废水体积大为减少，便于从其中分离与回收有用溶质。

结晶法用以分离废水中具有结晶性能的固体溶质。其实质是通过蒸发浓缩或降温冷却，使溶液达到饱和，让多余的溶质结晶析出，加以回收利用。

4.7.2 基本原理

4.7.2.1 蒸发

(1) 原理 蒸发法处理废水的实质是加热废水，使水分子大量汽化，得到浓缩的废液以便进一步回收利用；水蒸气冷凝后又可获得纯水。

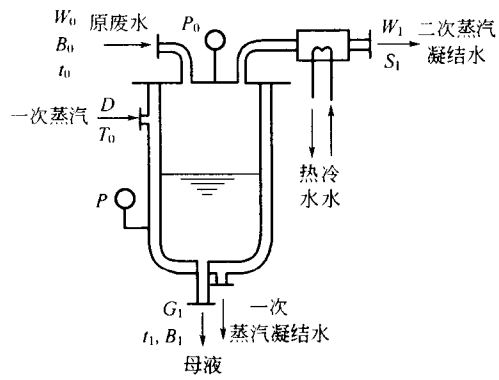


图 4-66 蒸发过程物料衡算图

废水进行蒸发处理时，既有传热过程，又有传质过程。根据蒸发前后的物料和热量衡算原理，可以推算出有关蒸发操作的基本关系式。

图 4-66 为蒸发过程物料衡算图。图中采用蒸汽夹套加热废水，使之沸腾蒸发。加热用的蒸汽通常叫做一次蒸汽，设流量为 D_0（kg/h），温度为 T_0（℃），废水流量为 W_0（kg/h），其中溶质质量分数为 B_0（%），温度为 t_0（℃）。废水蒸发产生的蒸汽叫做二次蒸汽，经冷凝后变成水，其量为 W_1（kg/h），含溶质 S_1（%），浓缩液量为 $G_1 = W_0 - W_1$，其中含溶质 B_1（%），温度为 t_1（℃）。根据蒸发前后溶质总量不变的物料衡算原理，得如下关系式：

$$W_0B_0 = W_1S_1 + G_1B_1 = W_1S_1 + (W_0 - W_1)B_1 \tag{4-12}$$

由此得浓缩液的溶质质量分数为

$$B_1 = (W_0B_0 - W_1S_1)/(W_0 - W_1) \tag{4-13}$$

对于含非挥发溶质的废水，S_1 很小，可忽略，故有

$$B_1 = W_0B_0/(W_0 - W_1) = \alpha B_0 \tag{4-14}$$

式中，α 为原废水量与浓缩液量之比，称为浓缩倍数。由上式知，浓缩倍数愈大，浓缩液的浓度愈高。欲获得质量分数为 B_1 的浓缩液，需蒸发的水量为

$$W_1 = (B_1 - B_0)/(B_1 - S_1)W_0 = (B_1 - B_0)W_0/B_1 = W_0(1 - 1/\alpha) \tag{4-15}$$

根据热流体放出的热量等于冷流体吸收的热量的热量衡算原理，得

$$D_0r' = W_0c_p(t_b - t_0) + W_1r \tag{4-16}$$

式中 r'——一次加热蒸汽的冷凝热，kJ/kg；

c_p——废水的比热容，kJ/(kg·K)；

t_b——废水的沸点，K；

r——二次蒸汽凝结水的汽化热，kJ/kg。

废水在进入蒸发器前，如将其加热到沸点，即 $t_b = t_0$。则

$$D_0r' = W_1r \text{ 或 } D_0/W_1 = r/r' \tag{4-17}$$

式中，D_0/W 为蒸发 1kg 水所需的一次蒸汽量，其值与 r 和 r' 有关。当一次蒸汽的压力为 0.31MPa（绝），r' = 2165.7kJ/kg；若二次蒸汽的绝对压力维持 0.05MPa 和 0.103MPa，则其汽化热分别为 2301.5 kJ/kg 和 2256.8kJ/kg。由此得两种情况下的 D_0/W 值分别为 1.063 和 1.023。

(2) 蒸发处理工艺

① 单效蒸发工艺系统 在单效蒸发系统中，废水只通过一个蒸发器，而且作为热源的

加热蒸汽，在蒸发过程中产生的二次蒸汽经冷凝后排出，不再利用。这种系统的流程简单，但单位蒸汽耗量大。若以蒸发 1kg 水所需的加热蒸汽相比较，则单效、双效、三效蒸发系统的单位蒸汽耗量依次为 1.1kg、0.57kg、0.40kg。

蒸发系统可在常压条件下运行，也可在负压下运行。但大多采用在负压下运行，其优点是操作温度低、热损失小、可采用低压蒸汽、设备腐蚀问题容易解决。其缺点是需设置真空泵与冷凝器，此外因负压操作排出浓缩液较困难，通常需要把蒸汽室安装在高处。

② 多效蒸发工艺系统　多效蒸发就是多次利用二次蒸汽进行蒸发的工艺。例如，把几个蒸发器串联起来，第一级的二次蒸汽通入第二级蒸发器作为热源；第二级的二次蒸汽又通入第三级作为热源，依次类推。通常把每一蒸发器称为一效，第一个蒸发器称为第一效，第二个蒸发器称为第二效，依次类推。由于前一效的二次蒸汽用于加热后一效的废水，因而前一效的二次蒸汽温度（或蒸汽压强）必须等于后一效的废水沸腾温度（或蒸汽压强），否则，后一效的沸腾蒸发就无法实现。因此，工程上大多采用真空操作系统。

在多效蒸发系统中，由于热量多次重复利用，可大大降低蒸汽耗量。效数越多，单位蒸汽耗量越少，但设备费用也随之增多。因此工程上常用双效或三效蒸发系统。

多效蒸发有并联式、顺流串联式和逆流串联式三种运行系统。

a. 并联式系统　废水分别加到每一效蒸发器中，浓缩液也分别引出。对于有结晶析出的废水，最适宜采用这种方式。

b. 顺流串联式系统　废水由前向后依次通过每一个蒸发器，并从最后一效排出。在此系统中，各效的压强由前到后逐级降低，废水浓度则逐级增大，而温度却逐级降低。因此最后一级的流动条件往往不好，特别是黏度大的废水更难通畅流动。

c. 逆流串联式系统　废水由最后一级送入，由后向前流动，从第一效蒸发器排出。这种蒸发系统可避免黏度大的废水传输流动的困难；此外，浓度大的废水在较高温度下蒸发，可避免因沸点上升而造成温差减少和效率不高的缺点。

4.7.2.2　结晶

结晶和溶解是两个相反的过程。任何固体物质与它的溶液接触时，如溶液未饱和，固体就会溶解，如溶液过饱和，则溶质就会结晶析出。所以，要使溶液中的固体溶质结晶析出，必须设法使溶液呈过饱和状态。

固体与其溶液间的相平衡关系，通常以固体在溶剂中的溶解度表示。物质的溶解度与它的化学性质、溶剂性质与温度有关。一定物质在一定溶剂中的溶解度主要随温度而变化，压力及该物质的颗粒大小对其影响很小。各种物质的溶解度数据都是用实验方法求出的，通常将其绘成与温度相关的曲线，如图 4-67 所示。

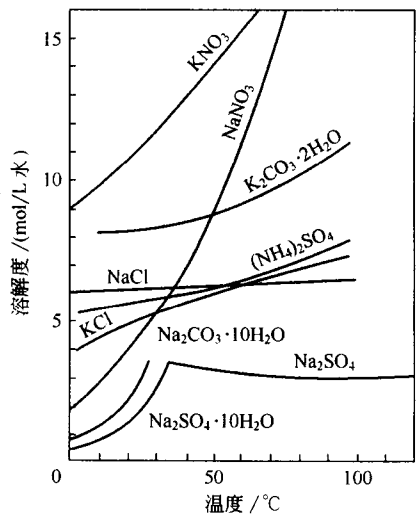


图 4-67　几种物质的溶解度曲线

由图可见，大多数物质的溶解度随温度的升高而显著增大，如 $NaNO_3$、KNO_3 等；有些物质的溶解度曲线有折点，这表明物质的组成有所改变，如$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 转变为 Na_2SO_4；有些物质如 Na_2SO_4 和钙盐等的溶解度随温度升高反而减小；有些物质的溶解度受温度影响很小，

如 NaCl。

根据溶解度曲线，通过改变溶液温度或移除一部分溶剂来破坏相平衡，而使溶液呈过饱和状态，析出晶体。通常在结晶过程终了时，母液浓度即相当于在最终温度下该物质的溶解度，若已知溶液的初始浓度和最终温度，即可计算结晶量。

结晶过程包括形成晶核和晶体成长两个连续阶段。过饱和溶液中的溶质首先形成极细微的单元晶体，或称晶核，然后这些晶核再成长为一定形状的晶体。结晶条件不同，析出的晶粒大小不同。对于由同一溶液中析出相等的结晶量，若结晶过程中晶核的形成速率远大于晶体的成长速率，则产品中晶粒小而多。反之，晶粒大而少。晶粒大小将影响产品的纯度和加工。粒度大的晶体易干燥、沉淀、过滤、洗涤，处理后含水量较小，产品得率较高，但粒径较大的晶体往往容易堆垒成集合体（叫晶簇），使在颗粒晶体之间包含母液，洗涤困难，影响产品纯度。当晶体颗粒多而粒度小时，洗涤后产品纯度高，但洗涤损失较大，得率较低。所以，在生产上，必须控制晶体的粒度。

在结晶过程中，为了较容易控制晶体的数目和大小，往往在结晶将要开始之前，于溶液中加入溶质的微细晶粒，作为晶种。这样，晶核可以在较低的过饱和程度下形成。作为晶种，并不限于溶质本身，其他物质，如果其晶格与溶质的相似，都可作为晶种。

4.7.3 实施手段

（1）蒸发设备

① 列管式蒸发器　列管式蒸发器由加热室和蒸发室构成。根据废水循环流动时作用水头的不同，分自然循环式和强制循环式两种。

图 4-68 为自然循环竖管式蒸发器。加热室内有一组直立加热管（DN25～75，长 0.6～2m），管内为废水，管外为加热蒸汽。加热室中央有一根很粗的循环管，其截面积为加热管束截面积的 40%～100%。经加热沸腾的水汽混合液上升到蒸发室后便进行水汽分离。蒸汽经捕沫器截留液滴后，从蒸发室的顶部引出。废水则沿中央循环管下降，再流入加热管，不断沸腾蒸发。待达到要求的浓度后，从底部排出。其总传热系数范围为（2.10～10.5）$\times 10^3$kJ/(m·h·℃)。

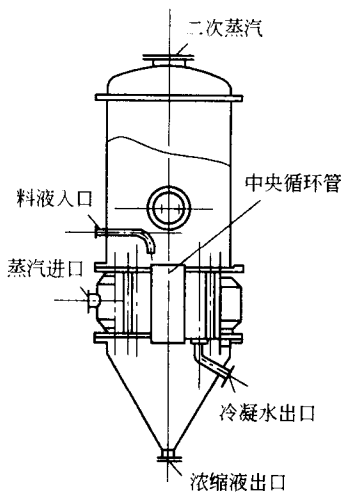


图 4-68　自然循环竖管式蒸发器

自然循环竖管式蒸发器的优点是构造简单，传热面积较大，清洗修理较简便。缺点是循环速度小，生产率低。适用于处理黏度较大及易结垢的废水。

为了加大循环速度，提高传热系数，可将蒸发室的液体抽出再用泵送入加热室，构成强制循环蒸发器。因管内强制流速较大，对水垢有一定冲刷作用，故该蒸发器适于蒸发结垢性废水，但能耗较大。

② 薄膜式蒸发器　薄膜式蒸发器有长管式、旋流式和旋片式三种类型。其特点是废水仅通过加热管一次，不作循环，废水在加热管壁上形成一层很薄的水膜。蒸发速度快，传热效率高。薄膜蒸发器适于热敏性物料蒸发，处理黏度较大、容易产生泡沫废水的效果也较好。

长管式薄膜蒸发器按水流方向又可分为升膜、降膜和升-降膜式三种。加热室内有一组 5～8m 长的加热管，废水从管端进入，沿管程汽化，然后进入分离室，分离二次蒸汽和浓缩液。

旋流式薄膜蒸发器构造与旋风分离器类似。废水从顶部的四个进口沿切线方向流进，由于速度很高，离心力很大，因而形成均匀的螺旋形薄膜，紧贴器壁流下。在内壁外层蒸汽夹套的加热下，液膜迅速沸腾汽化。蒸发残液由锥底排出，二次蒸汽由顶部的中心管排出。其特点是结构简单、传热效率高、蒸发速度快，适于蒸发结晶，但因传热面较小，设备能力不大。

如果用高速旋转叶片带动废水旋转，产生离心力，将废水甩向器壁形成水膜，再经蒸汽夹套加热器蒸发废水，则构成旋片式薄膜蒸发器。

③ 浸没燃烧蒸发器　浸没燃烧蒸发器是热气与废水直接接触式蒸发器，热源为高温烟气。图 4-69 为其构造示意图。燃料（煤气或油）和空气在混合室 1 混合后，进入燃烧室 2 中点火燃烧。产生的高温烟气（约 1200℃），从浸没于废水中的喷嘴喷出，加热和搅拌废水，二次蒸汽和燃烧尾气由器顶出口排出，浓缩液由器底用空气喷射泵抽出。

浸没式燃烧蒸发器具有传热效率高、废水沸点较低、构造简单等优点，适于蒸发强腐蚀性和易结垢的废液，但不适于热敏性物料和能被烟气污染的物料蒸发。

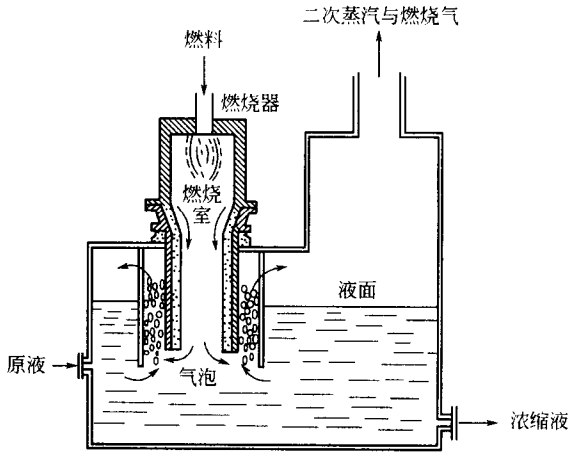


图 4-69　浸没燃烧蒸发器

（2）结晶设备　结晶的方法主要分为两大类：移除一部分溶剂的结晶和不移除溶剂的结晶。在第一类方法中，溶液的过饱和状态可通过溶剂在沸点时的蒸发或在低于沸点时的汽化而获得，它适用于溶解度随温度降低而变化不大的物质结晶，如 NaCl、KBr 等，结晶器有蒸发式、真空蒸发式和汽化式几种。在第二法中，溶液的过饱和状态用冷却的方法获得，适用于溶解度随温度的降低而显著降低的物质结晶，如 KNO_3，$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$等，结晶器主要有水冷却式和冰冻盐水冷却式。此外，按操作情况，结晶还有间歇式和连续式，搅拌式和不搅拌式之分。

① 结晶槽　结晶槽是汽化式结晶器冷却、浓缩而达到过饱和，由一敞槽构成。由于溶剂汽化，槽中溶液得以冷却、浓缩而达到饱和。在结晶槽中，对结晶过程一般不加任何控制，因结晶时间较长，所得晶体较大，但由于包含母液，以致影响产品纯度。

② 蒸发结晶器　蒸发结晶器的构造及操作与一般的蒸发器完全一样，各种用于浓缩具有晶体的溶液的蒸发器都可作结晶器，成为蒸发结晶器。有时也这样操作，即先在蒸发器中使溶液浓缩，而后将浓缩液倾注于另一结晶器中，以完成结晶过程。

③ 真空结晶器　真空结晶器可以间歇操作，也可以连续操作。真空的产生和维持一般利用蒸汽喷射泵实现。图 4-70 为一连续式真空结晶器。溶液自进料口连续加入，晶体与一部分母液用泵连续排出。泵 3 迫使溶液沿循环管 4 循环，促进溶液的均匀混合，以维持有利的结晶条件。蒸发后的水蒸气自器顶逸出，至冷凝器中用水冷凝。双级式蒸汽喷射泵的作用在于保持结晶器处于真空状态。真空结晶器中的操作温度通常都很低，若所产生的溶剂蒸汽不能在冷凝器中冷凝，则可装置蒸汽喷射泵 7，将溶剂蒸汽压缩，以提高其冷

凝温度。

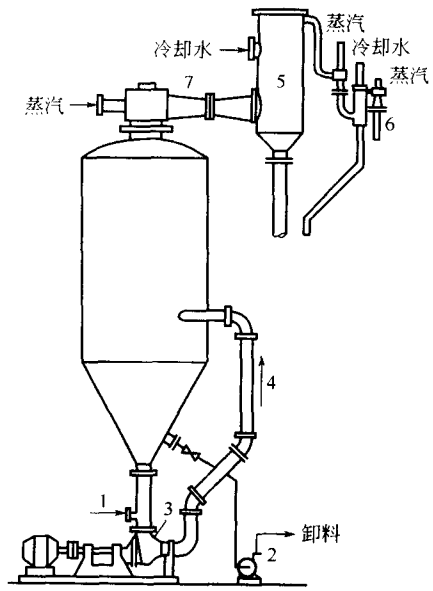


图 4-70　连续式真空结晶器

1—进料口；2，3—泵；4—循环管；5—冷凝器；6—双级式蒸汽喷射泵；7—蒸汽喷射泵

连续式真空结晶器可采用多级操作，将几个结晶器串联，在每一器中保持不同的真空度和温度，其操作原理与多效蒸发相同。

真空结晶器构造简单，制造时使用耐腐蚀材料，可用于含腐蚀物质的废水处理，生产能力大，操作控制较易。缺点是操作费用和能耗较高。

④ 连续式敞口搅拌结晶器　这是一种广泛使用的结晶器，生产能力较大。设备主体是一敞开的长槽，底部呈圆形。槽宽 600mm，每一单元的长度为 3m，全槽常由 3 个单元组成。槽外装有水夹套，槽内则装有低速带式搅拌器。热而浓的溶液由结晶器的一端进入，并沿槽流动，夹套中的冷却水与之作逆流流动。由于冷却作用，若控制得当，溶液在进口处附近即开始产生晶核，这些晶核随着溶液流动而成长为晶体，最后由槽的另一端流出。由于搅拌，晶体不易在冷却面上聚结，常悬浮在溶液中，粒度细小，但大小匀称而且完整。

⑤ 循环式结晶器　如图 4-71 所示，饱和溶液由进料管 1 进入后，经循环管通过冷却器 3 变为过饱和而达介稳状态。此饱和溶液再沿管 4 进入结晶器 5 的底部，由此往上流动，与众多的悬浮晶粒接触，进行结晶。所得晶体与溶液一同循环，直至其沉淀速度大于循环液的上升速度为止，而后降落器底，自排出口 8 取出。这样，在结晶器 5 中即可按晶体大小将其分类。通过改变溶液的循环速度和在冷却器 3 中取出热量的速度来调节晶体的大小。浮至液面上的极微细晶体，则由分离器 7 排出，这样可增大所得产品的晶粒。

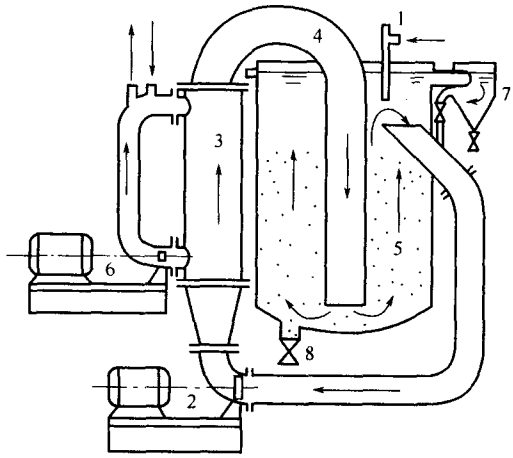


图 4-71　循环式结晶器

1—溶液加入管；2—溶液循环泵；3—冷却器；4—循环管；5—槽；6—冷却水循环泵；7—分离器；8—晶体排出口

4.7.4　工程应用

4.7.4.1　蒸发法在废水处理中的应用

（1）浓缩高浓度有机废水　造纸黑液、酒精废液等高浓度有机废水可用蒸发法浓缩。例如，采用酸法制浆的纸浆厂，将亚硫酸盐纤维素废液蒸发浓缩后，用作道路黏结剂、砂模减水剂、鞣剂和生产杀虫剂，也可将浓缩液进一步焚化或干燥。

碱法造纸黑液中含有大量有机物和钠盐，将这种碱液蒸发浓缩，然后在高温炉中焚烧，有机钠盐即氧化分解为 Na_2O，再与 CO_2 反应生成 Na_2CO_3。产物存在于焚烧后的灰烬中，用水浸渍灰烬，并经石灰处理可回收 NaOH。蒸发工艺还可采用喷雾干燥技术，即在喷雾塔

顶将废水喷成雾滴，与热气直接接触，蒸发水分。从塔底可回收有用物质。

在酿酒工业中，蒸馏后的残液中含有浓度很高的有机物，这种废水经过蒸发浓缩，并用烟道气干化后，固体物质可作饲料或肥料。

某甘蔗化工厂产生的酒精废液含有 COD_{Cr} 40～70g/L，BOD_5 为 20～40g/L，采用板式降膜蒸发器蒸发浓缩废液，可以把废液浓度从 11% 蒸发浓缩至 60% 以上。其在蒸发浓缩时注意到：要控制蒸发温度，使产生的结垢疏松易脱落，脱落的结垢要及时清除，以免影响蒸发过程的进行，定期采用高压冲洗水冲洗分布室、过滤器和加热板。

（2）浓缩废碱、废酸　纺织、造纸、化工等工业部门都排出大量含碱废水，其中高浓度废碱液经蒸发浓缩后，可回用于生产工序。例如，上海某印染厂采用顺流串联三效蒸发工艺浓缩丝光机废碱液（含碱 40～60g/L）。第一效加压（18kPa）蒸发，沸点 115℃；第二效减压（负压 67kPa）蒸发，沸点 80℃；第三效减压（负压 93kPa）蒸发，沸点 60℃。蒸发器有倾斜外加热器，采用自然循环方式运行。共有加热面积 168m^2，蒸发强度为 89.3kg/(m^2·h)，蒸发总量 13.1m^3/h，浓缩液中的含碱量 300g/L，其他杂质很少，直接回用于生产。

酸洗废液可用浸没燃烧法进行浓缩和回收。例如，图 4-72 为某钢厂采用的处理工艺流程，其中的主要设备是浸没燃烧蒸发器，其燃烧室温度高达 1250℃。由于废酸在高温下腐蚀性很大，蒸发器需采取防腐蚀措施。燃烧所产生的气体、水蒸气以及酸雾一起进入烟道，经酸雾净化器用碱液洗涤使之净化，然后排入大气。

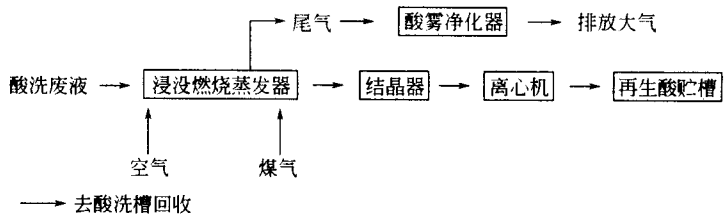


图 4-72　浸没燃烧法处理酸洗废液的工艺流程

原废酸液中含 H_2SO_4 100～110g/L，$FeSO_4$ 220～250g/L，经浸没燃烧蒸发浓缩后，母液含 H_2SO_4 增至 600g/L，而 $FeSO_4$ 量减至 60g/L。采用煤气作燃料，煤气与空气之比为 1∶1.2～1∶1.5。热利用率达 90%～85%。该工艺的优点是蒸发效率高，占地小，投资省。但高温蒸发、设备腐蚀问题较难解决，且尾气酸雾对大气有污染。

（3）钴锰分离液的回收　钴锰分离液是指对精对苯二甲酸生产所用催化剂进行回收而产生的废水，其中主要含有少量碳酸钠及大量有机酸钠和部分水。其回收工艺见图 4-73，主要包括中和、蒸发、冷却、结晶、固液分离、溶解精制等步骤。

蒸发工序的主要目的是对前步中和液进行浓缩，蒸出其中一定量的水分，然后进行自然冷却，使其中溶解的醋酸钠和苯甲酸钠等盐类尽量析出，以便于下道分离工序的操作。

蒸发工艺的具体操作方法是：首先将中和液泵入带蒸汽夹套的不锈钢蒸发器，开动搅拌器进行连续搅拌，并通入 0.3MPa 的低压蒸汽加热至沸腾状态。为了防止蒸出的二次气相产生雾沫夹带，此时应适当减小加热蒸汽的流量，维持适宜的蒸发速度。同时，在向蒸发器内加料时应特别注意，液位不能太满。蒸出的二次蒸汽，可作为低品位的加热蒸汽循环使用，也可经冷凝冷却后将温度较高的冷凝液收集起来，用于中和槽、蒸发器等设备的清洗，可相应减少装置的洗涤用水量，减轻下游污水处理负荷。

蒸发器出料完毕暂时不用时，应及时用适量的60℃以上的蒸汽凝液或热水进行洗涤（洗涤液返回原料槽），以防止少量的浓缩液遗留在蒸发器底部，或留在某些管道、阀门及弯头的低点处，结晶后引起堵塞。

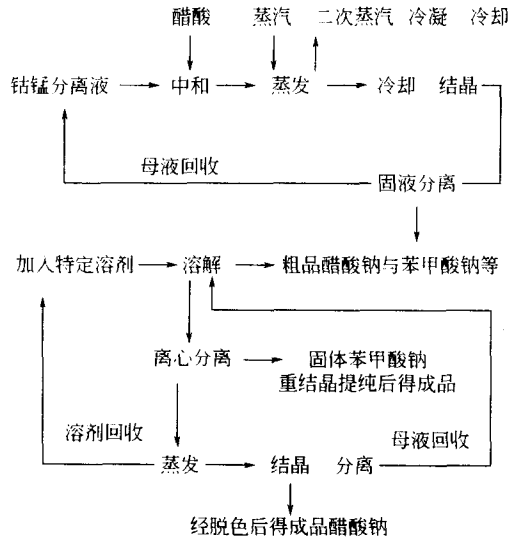


图 4-73　钴锰分离液的回收利用工艺流程图

4.7.4.2　结晶法在废水处理中的应用

（1）从废酸洗液中回收硫酸亚铁　金属进行各类热加工时，表面会形成一层氧化铁皮。它对金属的强度及后加工（如轧制和电镀等）都有不良影响，必须加以清除。采用的方法是用稀酸将其溶解掉。黑色金属主要用硫酸浸洗。浸洗金属的硫酸，以质量分数为20%、温度为45～80℃最好。在浸酸过程中，由于硫酸亚铁不断生成，使硫酸浓度不断降低，待到10%以下时，酸洗效果降低，需要将其更换，此时废酸洗液中含硫酸亚铁约17%。

各种温度下，硫酸亚铁在硫酸溶液中的溶解度如图4-74所示。由图可知，硫酸质量分数为10%时，如温度为80℃，则其溶解度约为21.1克/100克水，多余溶质析出的晶体为$FeSO_4 \cdot H_2O$；如温为20℃，则其溶解度为16.2克/100克水，析出的晶体为$FeSO_4 \cdot 7H_2O$。

图4-75为蒸汽喷射真空结晶法流程。废酸液先在蒸发器进行蒸发浓缩。为了提高废酸浓度，以利于水分的蒸发，在蒸发器内还投加了浓硫酸，然后在Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ三级结晶器内连续进行真空蒸发和结晶。从结晶器排出的浓浆液，在离心机中进行固液分离，晶体（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）被回收，母液（含H_2SO_4 25%，$FeSO_4$ 6.6%）回用于酸洗过程。

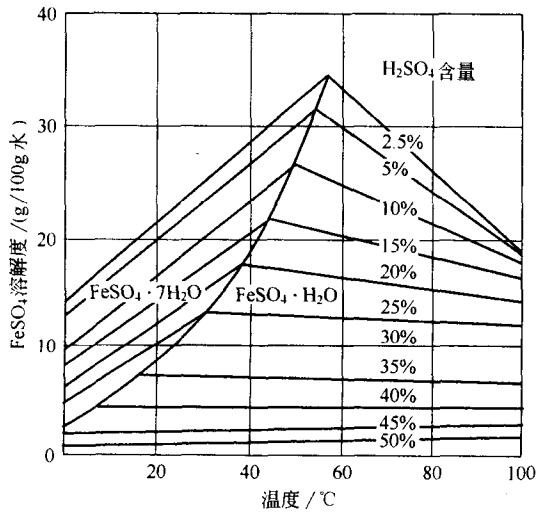


图 4-74　硫酸亚铁的溶解度与结晶的形成关系

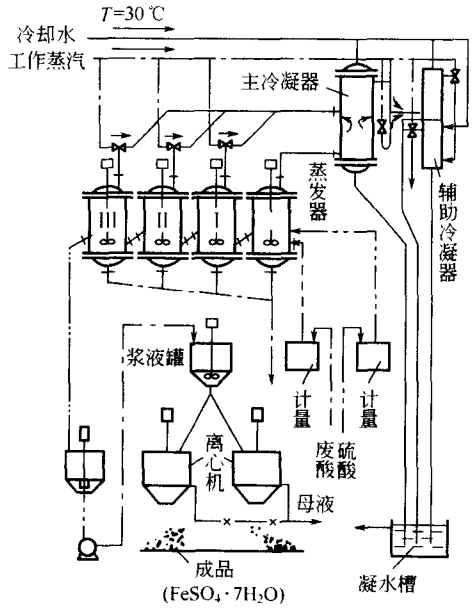


图 4-75　蒸汽喷射真空结晶法流程

某钢厂采用真空冷冻结晶法的处理工艺，其处理流程如图 4-76 所示。这是利用真空减压以降低酸洗废液的沸点，使水分蒸发，废液得到浓缩；随后在冷冻结晶器内降低浓缩液的温度，硫酸亚铁在溶液中呈过饱和状态而从废液中在真空蒸发器中析出，得到的是 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$。

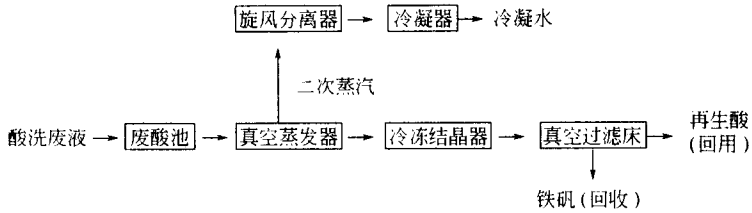


图 4-76　真空蒸发冷冻结晶法处理流程

在真空蒸发器中，利用余热蒸汽（0.15MPa）加热废液到 40～50℃，溶液沸腾蒸发。经过约 1.5～2h，把浓缩的废液送入冷冻结晶器。结晶器用盐水作冷冻剂，盐水循环使用，当溶液温度降到 3℃左右时，硫酸亚铁晶体即从溶液中析出，结晶时间约 3h。为加速冷冻结晶的速度，用搅拌机（其转速为 20r/min）搅拌。随后用真空过滤床（滤层为羊毛毡）使硫酸亚铁晶体与再生酸分离。再生酸送入贮槽供酸洗工段使用。所用的真空蒸发器与真空过滤床，均采用真空泵抽吸方式使上述设备处于负压真空状态。

（2）从含氰废水中回收黄血盐　焦化厂、煤气厂的含氰废水（即终冷废水），含氰化物高达 150～300mg/L，对于这种废水的处理，是先从中回收黄血盐，使废水氰化物质量浓度降到 30～50mg/L 后，再把脱氰后废水送生化处理池进行净化，达到排放标准后外排放。图 4-77 用结晶法从煤气终冷废水中回收黄血盐的处理流程。

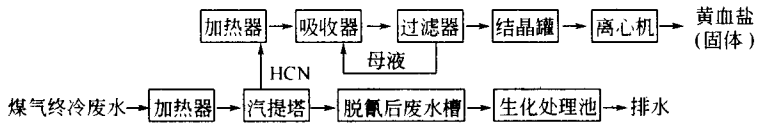


图 4-77　用结晶法从煤气终冷水中回收黄血盐处理流程

废水首先加热到 103℃后进入汽提塔，使废水中氰化物以游离氰化氢形式挥发逸出，解吸率约 90%。该气体在加热器中被蒸汽加热到 150℃左右，进入吸收塔，与塔内铁刨花以及由塔顶淋下的 Na_2CO_3 碱液（其质量分数为 10%～12%，温度 105～110℃）作用生成黄血盐，由过滤器及离心分离后即得到固体黄血盐钠，即 $Na_4Fe(CN)_6$，母液循环使用。

（3）从化工废水中回收大苏打　当废水中存在几种都有结晶性质的溶质时，则按照它们不同的溶解度以及温度控制，使先后达到过饱和结晶的物质分别析出与分离。

某化工厂的废液中含氯化钠、硫酸钠和硫代硫酸钠（大苏打）。这三种物质溶解度随温度变化的规律不同，利用此特性，可把废液蒸发浓缩，使 NaCl 与 Na_2SO_4 达到过饱和而结晶，并把它们分离出来。然后冷却废液，降低硫代硫酸钠的溶解度，在缓慢搅拌下，使其结晶，从而进一步回收硫代硫酸钠。

4.8　膜　分　离

膜分离过程是利用一种特殊的半透膜将溶液隔开，使溶液中的某种溶质或溶剂（水）渗

透出来，从而达到分离溶质的目的。近年来膜分离技术在水和废水处理、化工、医疗、轻工、生化等领域得到大量应用。

膜分离技术有以下共同特点：①在膜分离过程中，不发生相变化，能量的转化效率高；②一般不需要投加其他物质，这可节省原材料和化学药品；③膜分离过程中，分离和浓缩同时进行，这样能回收有价值的物质；④根据膜的选择透过性和膜孔径的大小，可将不同粒径的物质分开，这使物质得到纯化而又不改变其原有的属性；⑤膜分离过程，不会破坏对热敏感和对热不稳定的物质，可在常温下得到分离；⑥膜分离法适应性强，操作及维护方便，易于实现自动化控制。

最常用的水处理膜分离法有电渗析、反渗透、超滤和微孔膜过滤等。

4.8.1 电渗析

电渗析是在直流电场的作用下，利用阴、阳离子交换膜对溶液中阴、阳离子的选择透过性（即阳膜只允许阳离子通过，阴膜只允许阴离子通过），而使溶液中的溶质与水分离的一种物理化学过程。

4.8.1.1 适用范围

电渗析大量用于水的除盐，如海水淡化、苦咸水淡化、淡水除盐等。电渗析除盐的过程中同时去除水中的硬度和碱度。电渗析还可以用于去除水中的氟化物、硝酸盐和砷化物。

电渗析在治理废水方面的应用可归纳为以下三个方面。

（1）作为离子交换工艺的预除盐处理，可大大降低离子交换的除盐负荷，扩展离子交换对原水的适应范围，大幅度减少离子交换再生时废酸、废碱或废盐的排放量，一般可减少90%，甚至更多。

（2）将废水中有用的电解质进行回收，并再利用。如电镀含镍废水的回收与再利用等。

（3）改革原有工艺，采用电渗析技术，实现清洁生产。如采用离子交换膜扩散渗析法，从钢铁清洗废液中回收酸等。

采用电渗析处理废水目前处于探索应用阶段。在采用电渗析法处理废水时，应注意根据废水的性质选择合适的离子交换膜和电渗析器的结构，同时应对进入电渗析器的废水进行必要的预处理。

4.8.1.2 原理

（1）电渗析原理与过程　电渗析系统由一系列阴、阳膜交替排列于两电极之间组成许多由膜隔开的小水室，如图4-78所示。当原水进入这些小室时，在直流电场的作用下，溶液中的离子作定向迁移，阳离子向阴极迁移，阴离子向阳极迁移。但由于离子交换膜具有选择透过性，结果使一些小室离子浓度降低而成为淡水室，与淡水室相邻的小室则因富集了大量离子而成为浓水室。从淡水室和浓水室分别得到淡水和浓水，原水中的离子得到了分离和浓缩，水便得到了净化。

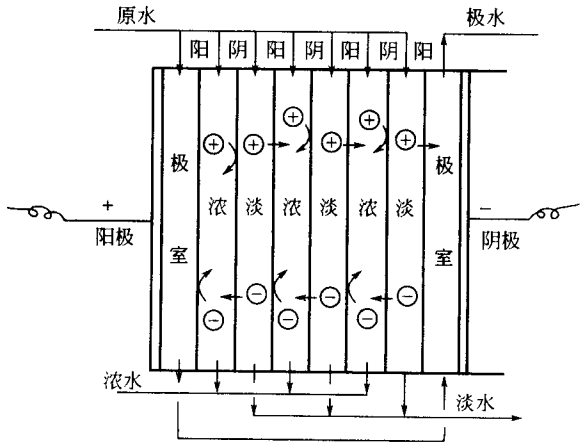


图4-78　电渗析分离原理

在电渗析过程中，除了上述离子电迁移和电极反应两种主要过程外，同时

还发生一系列次要过程，如下所述。

① 反离子的迁移　因为离子交换膜的选择性不可能达到100%，所以也有少量与离子交换膜解离离子电荷相反的离子透过膜，即阴离子透过阳膜，阳离子透过阴膜。当膜的选择性固定后，随着浓室盐浓度增加，这种反离子迁移影响加大。

② 电解质浓差扩散　由于膜两侧溶液浓度不同，在浓度差作用下，电解质由浓室向淡室扩散，扩散速度随浓度差的增高而增长。

③ 水的渗透　由于浓、淡水室存在浓度差，又是由半透膜隔开，在水的渗透压作用下，水由淡水室向浓水室渗透。浓度差愈大，水的渗透量也愈大。

④ 水的电渗透　溶液中离子实际上都是以水合离子形式存在，在其电迁移过程中必然携带一定数量的水分子迁移，这就是水的电渗透。随着溶液浓度的降低，水的电渗透量急剧增加。

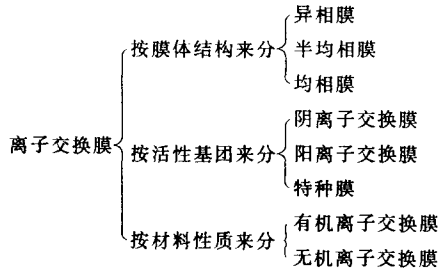
⑤ 水的压渗　当浓室和淡室存在着压力差时，水由压力高的一侧向压力低的一侧渗漏。

⑥ 水的电离　在不利的操作条件下，由于电流密度与液体流速不匹配，电解质离子未能及时地补充到膜的表面，而造成膜的淡水侧发生水的电离，生成H^+和OH^-离子，以补充淡水侧离子之不足。

综上所述，电渗析器在运行时，同时发生着多种复杂过程。主要过程是电渗析处理所希望的，而次要过程却对处理不利。例如，反离子迁移和电解质浓差扩散将降低除盐效果；水的渗透、电渗和压渗会降低淡水产量和浓缩效果：水的电离会使耗电量增加，导致浓水室极化结垢等。因此，在电渗析器的设计和操作中，必须设法消除或改善这些次要过程的不利影响。

（2）离子交换膜

① 离子交换膜的分类　离子交换膜的品种繁多，通常按结构、活性基团和成膜材料来分类。



② 离子交换膜的性能　离子交换膜是电渗析器的关键部件，良好的电渗析膜应具有高的离子选择透过性和交换容量、低的电阻和渗水性以及足够的化学和机械稳定性。反映离子交换膜性能的指标主要有以下几项。

a. 交换容量　膜的交换容量是表示在一定量的膜样品中所含活性基团数，通常以单位面积、单位体积或单位干重膜所含的可交换离子的毫摩尔浓度表示。膜的选择透过性和电阻都受交换容量的影响。一般膜的交换容量约每克干膜1～3毫摩尔。

b. 含水量　它表示湿膜中所含水的百分数（可以单位质量干膜或湿膜计）。含水量受膜内活性基团数量、交联度、平衡溶液的浓度和溶液内离子种类的影响。离子交换膜的含水量一般为30%～50%。

c. 破裂强度　破裂强度是衡量膜的机械强度的重要指标之一。表示膜在实际应用时所

能承受的垂直方向的最大压力。在电渗析操作中，膜两侧所受的流体压力不可能相等，故膜必须有足够的机械强度，以免因膜的破裂而使浓室和淡室连通，造成无法运行。国产膜的破裂强度为 0.3～1.0MPa。

d. 厚度　膜厚度与膜电阻和机械强度有关。在不影响膜的机械强度的情况下，膜越薄越好，以减少电阻。一般异相膜的厚度约 1mm，均相膜的厚度约 0.2～0.6mm，最薄的为 0.015mm。

e. 导电性　完全干燥的膜几乎是不导电的，含水的膜才能导电。这说明膜是依靠（或主要依靠）含在其中的电解质溶液而导电。膜的导电性可用电阻率、电导率或面电阻来表示，面电阻表示单位膜面积的电阻（$\Omega \cdot cm^{-2}$），整个膜的电阻为膜的面电阻乘以膜的总面积。

膜的导电性与平衡溶液的浓度、溶液中的离子、膜中的离子、温度及膜本身的特性有关，所以其数值的测定要在规定的条件下进行。

f. 选择透过性与膜电位　膜对离子选择透过性的优劣，往往用离子在膜中的迁移数和膜的选择透过度来表示。

在直流电场中，电解质溶液中阳、阴离子定向迁移共同传递电量，而在膜中只允许一种离子透过来传递电量。通常把某种离子传递的电量与总电量之比称为该离子的迁移数（t_i）。显然，离子在膜中的迁移数（$\bar{t}_i$）大于在溶液中的迁移数（t_i）。如在 NaCl 稀溶液中，$t_{Na^+} \approx 0.4$，$t_{Cl^-} \approx 0.6$，而在阳膜中，$\bar{t}_{Na^+} \to 1$，$\bar{t}_{Cl^-} \to 0$。

膜的选择透过度 P_i 定义为 i 离子在膜中迁移数的增加值与该离子在理想膜中的迁移数的增加值之比，即

$$P_i = \frac{\bar{t}_i - t_i}{\bar{t}_i^{\,0} - t_i} \tag{4-18}$$

式中，$\bar{t}_i^{\,0}$是 i 离子在理想膜中的迁移数，$\bar{t}_i^{\,0} = 1$。t_i 取膜两侧溶液平均浓度下的迁移数，可查物理化学手册得到。$\bar{t}_i$可通过测定膜电位，由下式估算得到

$$\bar{t}_i = \frac{E_m + E_m^0}{2E_m^0} \tag{4-19}$$

式中，E_m 即为实际测定的膜电位，而 E_m^0 是在测定 E_m 的条件下理想膜的膜电位。如在 25℃，用 0.1mol/L KCl 溶液测定膜电位时，E_m^0 约为 1.61mV。

在电渗析运行过程中，在膜的两侧分别富集了电位不同的两种电荷，由此产生一个电位差即膜电位。以阳膜为例，由于阳离子透过膜使得在膜的浓侧富集了高电位的阳离子，而在淡侧富集了低电位的阴离子，此电位差即膜电位，膜电位的极性与外加电位的极性相反。对阴膜亦然。

4.8.1.3　设备与工艺

（1）电渗析器的组成　电渗析器由膜堆、极区和夹紧装置三部分组成。膜堆包括若干个膜对，膜对是电渗析的基本单元。1 张阳膜、1 张浓（或淡）室隔板、1 张阴膜、1 张淡（浓）室隔板组成一个膜对。极区包括电极、极水框和保护室。夹紧装置由盖板和螺杆组成。

一台性能良好的电渗析器应能长期稳定运行，结构上应不易产生结垢、沉淀，即使生成了也便于清除。耗电要小，应尽可能减少漏电，防止漏水，膜相水溶液的电阻要小，以提高电流效率。装置还应便于检查、拆卸和换膜。

① 电渗析器的主要部件

a. 离子交换膜　有关膜的内容前面已有介绍，这里只强调组装前对膜的处理。首先将

膜放在操作溶液中浸泡 24～48h，使之与膜外溶液平衡，然后剪裁打孔。膜的尺寸大小应比隔板周边小 1mm，应比隔板水孔大 1mm。电渗析停运时，应在电渗析器中充满溶液，以防膜发霉变质，或膜因干燥收缩变形甚至破裂。

b. 隔板　隔板放在阳、阴膜之间，其作用一是作为膜的支撑体，使两层膜之间保持一段距离；二是作为水流通道，使两层膜之间的流体均匀分布，同时依靠水流的涡动作用，减薄膜表面的滞流层，以提高净化效果和减少耗电量。隔板上有进出水孔、配水槽及过水道，其结构如图 4-79 所示。

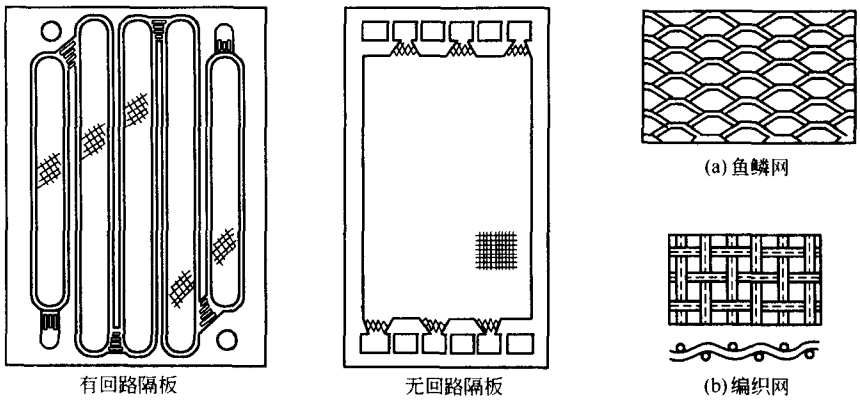


图 4-79　隔板和隔网

为了支撑膜和加强搅拌作用，使液体产生紊流，在大部分隔板的流道中，均粘贴或热压上一定形式的隔网。常用的隔网类型有：鱼鳞网、编织网、冲膜网、挤塑网、离子交换导电隔网等。常用的隔板材料有聚氯乙烯、聚丙烯、合成橡胶等。隔板厚度一般 0.5～2.0mm，且均匀平整。

按水流方式的不同，隔板可分为有回路隔板和无回路隔板两种（见图 4-79）。前者依靠弯曲而细长的通道，达到以较小流量提高平均流速的效果，除盐率高；后者是使液流沿整个膜面流过，流程短，产水量大。

按隔板的作用不同，又可将隔板分为浓、淡室隔板，极框和倒向隔板三种。浓室隔板和淡室隔板结构完全一样，只是在组装时放置的方向不同，使进出水孔位置不一样。极框是供极水流通的隔板，放在电极和膜之间。由于电极反应产生气体和沉淀物，必须尽快地排除，避免阻挡水流和增大电阻，所以极框应做到流程短、厚度大。倒向隔板形状与浓、淡室隔板相同，只是缺少一个过水孔，其作用是截断水流迫使水流改变方向，以增加处理流程长度、提高废水脱盐率。

隔板应有尽可能大的通电面积（即有效的除盐面积）。隔板材料应当有良好的化学稳定性，耐酸碱和氧化剂的腐蚀，耐一定温度，绝缘性能好，并且有一定刚度和弹性，不易变形。如用以制取生活饮用水、食品及医药用水时，材质应无毒性。一般常用的隔板规格有 400mm×800mm，800mm×800mm，400mm×1600mm，800mm×1600mm 等。每张隔板的厚薄差≤±15%，长度差≤±2mm。

c. 电极　电极设在膜堆两端，连接直流电源，提高电渗析的推动力。通电后在电极处会发生电极反应，阳极处产生初生态氧和氯，溶液呈酸性；阴极处产生氢，溶液呈碱性，并易产生污垢。电极要求电极化学和电化学稳定性好；耐腐蚀；导电性能好，过电位低，分解

电压小；机械强度高；价格适宜。我国常用的电极材料有 4 种：钛涂钌、石墨、不锈钢和铅，既可作阳极又可作阴极。钛涂钌或钛镀铂电极可加工成丝（ϕ2mm）、网或板，有好的导电性和耐腐蚀性能，允许电流密度最高 20mA/cm^2。石墨电极应选用经石蜡或树脂浸渍处理过的相对密度为 1.8 以上的致密石墨，宜采用厚度为 10～20mm 的板，在苦咸水和海水淡化中，使用寿命较长。不锈钢电极应选用 1Cr18Ni9Ti，适用于 Cl^- 质量浓度小于 100mg/L 的重碳酸盐或硫酸盐型水质，一般宜采用板状，厚度不小于 20mm。铅电极一般用于含盐量低或硫酸盐型水的除盐。但极水排水中可能含有 Pb^{2+}，不宜用于制饮用水。

d. 夹紧装置　其作用是把极区和膜堆组成不漏水的电渗析器整体。压紧装置常用的有两种：一是钢板和槽钢组合形，用螺栓锁紧；另一种是铸铁压板用螺杆或液压锁紧。压紧时受力应确保均匀。

e. 其他部件及附属设备　为防止极室电极反应产物对膜的腐蚀和污染，常在极室与膜堆之间加设一保护室。它由一保护膜（一般用阳膜）和一块保护框组成。另外，膜堆两侧还应配备导水板，多采用电极框兼作，将浓淡水和极水引入和导出电渗析器。

直流电可通过整流器或直流电机供应，国内大都用整流器。考虑到原水水质的变化和调整的灵活性，整流器应选用从 0V 起的无级调压硅整流器或可控硅整流器。选用可控硅整流器时，其额定电压和电流宜比电渗析器的工作电流和电压大 1 倍左右。多级并联供电时，总电压应选取最大的计算极间电压值；多级串联组装的电渗析器，最好每级由各自的整流器分别供电，以便可随时调整设备的工作参数，使之在最佳状态下工作。

附属设备还包括水泵、水箱、电流表、电压表、压力表、流量计、电导仪等。

② 电渗析器的种类及组装　目前流行的电渗析器有两种，即紧固型和水槽型电渗析器。前者主要是由隔板与膜交替排列组成电渗析的浓、淡隔室及两旁的电极室，并用夹紧装置锁紧组装而成。而后者是由单位槽和隔板交替排列配合而组装起来的，它的构造比紧固型要简单些。目前应用最多的是紧固型电渗析器。常用电渗析器分类如下：

电渗析器
- 紧固型（压滤型）
  - 垂直型——无回路型
  - 水平型
    - 有回路型
    - 无回路型
- 水槽型

a. 紧固型电渗析器　根据离子交换膜的安放位置，紧固型电渗析器可分为垂直型和水平型两种。

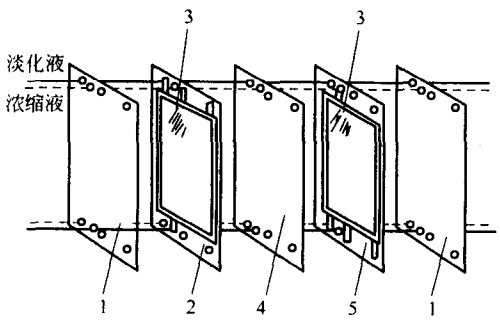


图 4-80　电渗析器内部结构

1—阴离子交换膜；2—淡室隔板；3—隔板网；4—阳离子交换膜；5—浓室隔板框

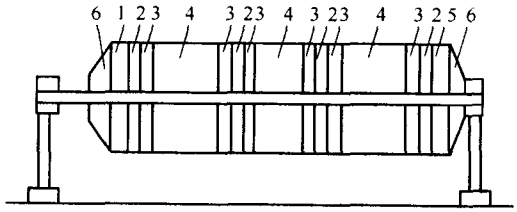


图 4-81　压滤型电渗析垂直组装示意图

1—阳极室；2—供液框；3—压紧框；4—离子交换膜堆；5—阴极室；6—压力机

紧固型（压滤型）电渗析器是将离子交换膜与隔板相互交错地重叠在一起，构成淡化室与浓缩室，并把电极设在两端，从两端锁紧固定而成的。其内部构造如图 4-80 所示。在膜与膜之间夹有隔板和隔网，既能避免膜之间的相互接触，又能防止浓度极化。压滤型电渗析器的垂直型组装如图 4-81 所示。水平式组装的电渗析器构造如图 4-82 所示。

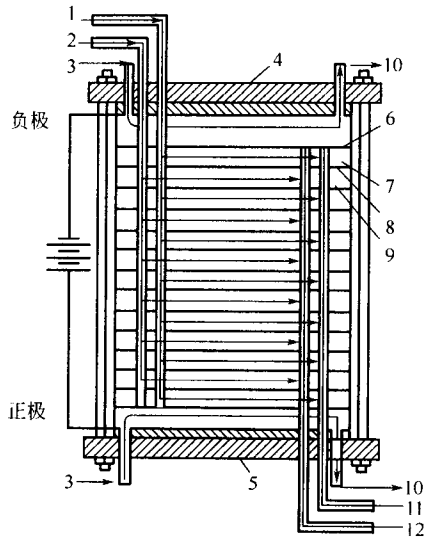


图 4-82　水平式组装的电渗析器

1—原水入口；2—浓水入口；3—极水入口；4—上顶板；5—下顶板；6—阳膜；7—淡室隔板；8—阴膜；9—浓室入口；10—极水入口；11—淡水出口；12—浓水出口

立式的电渗析器具有水流流动和压力都比较均匀、容易排除隔板中气体等优点。但卧式组装方便、占地面积小，对于高含盐量来说电流密度比立式安装要低些。对于高矿化度的水则应采用立式安装，水流方向自下而上，以便于排气，防止设备停止运行时内部形成负压，应在适当位置安装真空破坏装置。

b. 水槽型电渗析器　把许多单室（所谓单室就是将两种膜的周围用黏合剂直接或间接粘在一起而形成的袋状电渗析槽）排列在聚氯乙烯或木制的水槽中，并在水槽两端设置极室，就构成水槽型电渗析器。图 4-83 为单室剖面示意图，图 4-84 为槽内排列着单室结构的示意图。

在水槽型电渗析槽中，原水在流经单室之间的过程中，通过直流电场作用使离子浓缩于袋中，而被浓缩的盐水则通过设在各室的浓水出口排出。这种水槽型电渗析的浓缩液不能循环，所以被用于除盐为目的是不合适的。压滤型和水槽型两种电渗析器的特征见表 4-9。

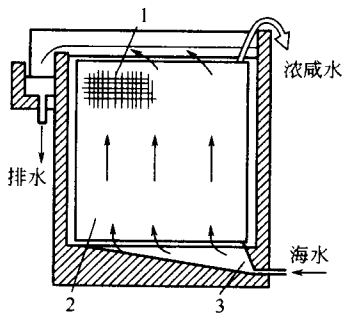


图 4-83　水槽型电渗析器的单室构造

1—隔网；2—浓缩室；3—整流构造

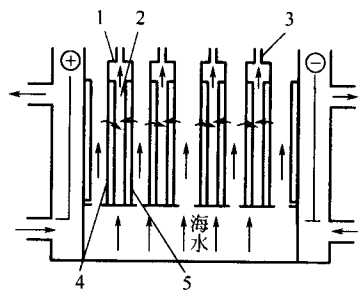


图 4-84　联合水槽型电渗析槽

1—单室；2—浓缩室；3—浓咸水出口；4—阳离子交换膜；5—阴离子交换膜

表 4-9　压滤型和水槽型电渗析器的特征

项　目	压　滤　型	水　槽　型
使用场合	除盐和浓缩	浓缩
构造	全部装置可紧凑地组装在一定空间内，能设置很多隔板	构造简单，组装容易
浓缩度	一般较低，但必要时可提高	高
膜的更换和检修	比较困难	比较容易
膜间距	0.75～1.00mm	比压滤型稍大些

电渗析器的组装方式有几种，如图 4-85 所示。一对正、负电极之间的膜堆称为一级，具有同一水流方向的并联膜堆称为一段。一台电渗析器分为几级的原因在于降低两个电极间的电压，分为几段的原因是为了使几个段串联起来，加长水的流程长度。对多段串联的电渗析系统，又可分为等电流密度或等水流速度两种组装形式。前者各段隔板数不同，沿淡水流动方向，隔板数按极限电流密度公式规律递减，而后者的每段隔板数相同。

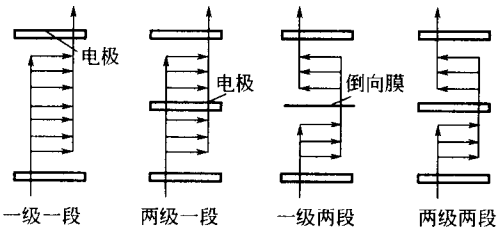


图 4-85　电渗析器的级与段

（2）电渗析的运行与维护

① 电渗析运行工艺参数

a. 极限电流密度及其测定　在电渗析除盐过程中，对一定含盐量的水而言，电渗析器中流过的电流密度有一个最高值。当电流超过此值时，就会发生极化，此时的电流密度称为极限电流密度。

根据菲克（Fick）扩散定律，在单位面积上，反离子在膜中的迁移量等于离子在溶液中的电迁移量与浓差扩散迁移量之和。在极化临界状态时，可得如下公式：

$$J_{\lim}=\frac{FDc}{(\bar{\tau}-\tau)\delta} \tag{4-20}$$

式中　$\bar{\tau}$——反离子在膜中的迁移数；

τ——离子在溶液中迁移数；

$J_{\lim}$——极限电流密度，A/cm^2；

c——除盐室溶液的主体质量浓度，mg/L；

δ——浓差扩散层的厚度，mm；

D——扩散系数，cm^2/s；

F——法拉第常数，96500C/mol。

由上式看出，极限电流密度 $J_{\lim}$与除盐室溶液的主体浓度 c 成正比，而与浓差扩散层的厚度 δ 成反比。这是极限电流密度的最基本公式。

最终极限电流密度表达式（威尔逊公式）为：

$$J_{\lim}=Kv^m c^n \tag{4-21}$$

式中　v——淡水室中水的线速度，cm/s；

K——试验常数需由试验确定；

m——流速指数，由试验确定。

威尔逊公式表示了极限电流密度与流速、浓度之间的关系。由此可知，当水质条件不变时，即 c 值不变时，如果淡化室流速改变，极限电流密度应随之作正向变化；当处理水量不变时，即 v 不变时，如果净化水质变化，工作电流密度也应随之调整；对一台多级串联电渗析器，当处理水量一定时，各级净水的浓度依次降低，各级的极限电流密度也是依次降低的；当其他条件不变时，不能靠提高工作电流密度或降低水流速度来提高水质，否则，必然使工作电流密度超过极限电流密度，电渗析出现极化。

极限电流密度是电渗析器工作电流密度的上限。在实际操作中，工作电流密度还有一个下限。因为实际使用的膜，不能完全防止浓水层中离子向淡水层反电渗析方向扩散，离子的

这种扩散量，随浓水层及淡水层浓差的增大而增加。因此，电渗析所消耗的电能，实际有一部分是消耗于补偿这种扩散造成的损失，假如实际工作电流密度小到仅能补偿这种损失，电渗析作用即停止了。这个电流密度就是最小电流密度，其值随浓、淡水层浓差的增大而增大。电渗析的工作电流密度只能在极限电流密度和最小电流密度之间选择，取电流效率最高的电流密度做工作电流密度，一般为极限电流密度的70%～90%。

b. 电渗析的浓度极化与结垢　电渗析运行过程中，常会出现效率下降，其原因主要是浓度极化。

ⓐ 离子交换膜的极化与结垢　电渗析除盐时，由于离子在膜内的迁移数与溶液中的迁移数有较大的差异，就会引起浓差极化，当膜表面附有某些盐类沉淀或受水污染而附着一些杂质时，又会引起和加剧膜的极化。由极化引起膜堆电阻急剧上升，电耗增加，设备内部结垢甚至堵塞，从而使淡水水质下降，甚至会造成电渗析无法运行。因此研究膜的极化现象对保证淡水水质，降低电耗和维持电渗析器的正常运行，延长使用寿命都具有很重要的意义。

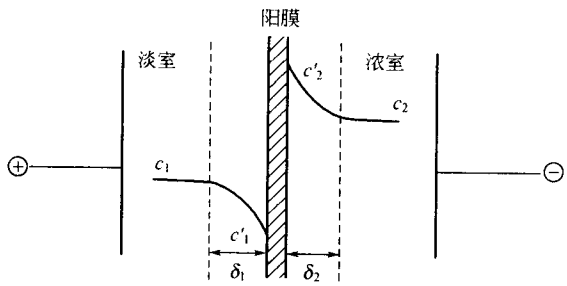


图 4-86　阳膜极化现象

c_1、c_2—膜两侧溶液中阳离子浓度；c'_1、c'_2—膜两侧界面上阳离子浓度；δ_1、δ_2—淡、浓室界面层厚度

现以阳膜为例，分析极化发生的过程，图4-86表示阳膜两侧的极化现象。设阳膜两侧淡室和浓室中某阳离子浓度分别为 c_1 和 c_2，当有电流通过时，膜左侧阳离子从淡室向右侧浓室中迁移。由于阳离子在阳膜处迁移数大于它在溶液中的迁移数，因此该阳离子在溶液中的迁移不足以补充它在膜中的迁移，造成膜左侧界面层 δ_1 内阳离子浓度比溶液中低，即 $c'_1 < c_1$。同时，膜右侧界面层 δ_2 内阳离子浓度比溶液中高，即 $c'_2 > c_2$。它们的差值随电流的增高而增大，当电流继续升高到某一极限值时，使 c'_1 的浓度降低到趋近于零，此时的 c_1 与 c'_1 的浓度差达到最大，扩散速度亦增至最大，仍满足不了操作电流的需要，界面层电阻急剧升高，于是外加电场迫使 H_2O 电离生成 H^+ 和 OH^- 离子，由 H^+ 离子透过膜代替承担传递电流任务。同理，当电流增加到一定值时，阴膜的淡室界面层内阴离子浓度趋近于零，水离解产生的 OH 离子开始透过膜大量迁移，这种现象就称为浓度极化，此时的电流密度称为极限电流密度。

当发生极化现象时，在阳膜淡室一侧，由于 H^+ 离子穿过膜迁移到浓室，而使淡室 pH 值开始上升，当 pH 值达到 8.2～8.4 左右时，它与水中的重碳酸根离子及钙离子反应生成碳酸钙沉淀而沉积在膜表面，即：

$$OH^- + HCO_3^- + Ca^{2+} \xlongequal{} CaCO_3\downarrow + H_2O$$

当 pH 值达到 9～10 时，则有游离的 OH^- 离子与镁离子生成氢氧化镁沉积在膜表面，即：

$$2OH^- + Mg^{2+} \xlongequal{} Mg(OH)_2\downarrow$$

同样，在极化时阴膜的浓室一侧由于 OH^- 离子的迁入，而使 pH 值上升，也会出现类似的结垢现象。

结垢的另一个原因是，当电渗析器通电时，浓室两侧阴、阳膜的扩散界面层内，阴、阳离子的浓度都分别明显升高，当界面层内某些阴、阳离子的浓度积大于其溶度积时，则会析

出盐类，沉积在膜表面。如往往在阴膜的浓室一侧表面上形成硫酸钙、硫酸钡和硫酸锶等结垢物，而这类垢即使在酸中也不易溶解。

ⓑ 电极的极化与结垢　电极的浓差极化，是由于电极反应放电时，放电离子在电极表面层的浓度低于电极液中的浓度。在电极表面层同样存在着一个扩散界面层 δ。以阴极为例，如图 4-87 所示，H^+ 离子在阴极得到电子，生成氢气析出，使阴极表面 H^+ 离子浓度降低，而 OH^- 离子浓度增加，由于浓度差原因，迫使 H^+ 离子向阴极表面扩散，而 OH^- 离子向溶液中扩散，致使阴极溶液的 pH 值上升，因此同样会发生碳酸钙（$CaCO_3$）和氢氧化镁［$Mg(OH)_2$］沉积在电极表面，形成结垢。阳极浓差极化则与此相反，当 OH^- 离子在阳极失去电子，生成氧气，而 H^+ 向电极液扩散，使电极液的 pH 值下降，一般不会产生沉淀和结垢现象。但由于 pH 值降低，会使阳极产生腐蚀。

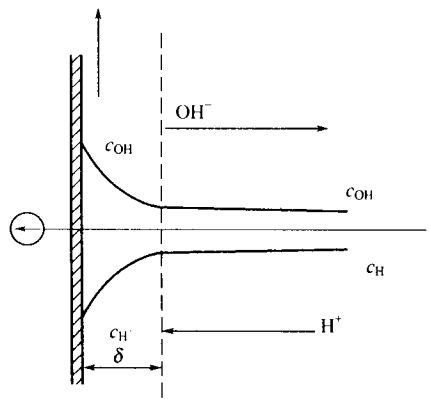


图 4-87　阴极浓差极化现象

ⓒ 极化结垢的危害及防止　发生浓度极化时会产生沉淀结垢，附着在离子交换膜的表面，甚至渗入到膜内部，容易堵塞水流通道，既增大电阻又减少了膜的有效面积，是十分不利的。极化时使一部分电流消耗在迁移 H^+ 和 OH^- 离子上，使电流效率下降，由于 H^+ 离子使水的 pH 值变化而生成沉淀，都会影响电渗析的正常运行。因此必须减少和防止极化现象。

防止极化现象产生的主要措施是选择合适的工作电流密度。通常应选在极限电流密度以下运行。另一种措施是采用倒换电极法来防止沉淀结垢。随着直流电源正、负极的倒换，原来浓水室阴膜表面的沉积物，则可在新的脱盐室中溶解。还有在浓水系统中加酸，使 pH 值为 3.5～4.5。或加隐蔽剂如六偏磷酸钠等，以防止硫酸钙沉淀。对于膜堆的保养，目前多采用定期酸洗（HCl 1%～2%），以防止和除去有害物。为了防止阴极室结垢，最好选用软水或酸性水（pH 值 2～3)作阴极水，可以有效地防止结垢现象。

c. 流速与压力的确定　电渗析器都有自身的额定流量，流量过大进水压力过高，设备容易产生漏水和变形。流量过小时，达不到正常流速，会使水中微量的悬浮物沉积在膜上，使水流压力上升。同时电渗析器会由于流速太低达不到稳流状态，造成滞留层过厚，这样很容易产生极化结垢，而使电渗析脱盐率下降。流速过低还容易造成隔板室内水流不均匀，也容易造成极化结垢，这些都会影响电渗析器的正常运行。因此一台电渗析器，不但要有流量的上限，也要有流量的下限，以保证合适的流速，目前一般隔室中的流速宜控制在 5～25cm/s，进水压力一般不超过 0.3MPa 为宜。

d. 对进、出水水质的要求　电渗析除盐就是将水中的溶解盐类除去的过程。即经过电渗析处理后的水，剩余含盐量较少，所以将这种处理过程称之为“除盐”过程。

一般除盐水可分为以下几类，即：初级除盐水，含盐量在 5～50mg/L；除盐水（普通蒸馏水），含盐量在 1～5mg/L，电阻率为 $(0.1\sim1.0)\times10^6\Omega\cdot cm$；纯水（去离子水），含盐量在 0.1～1.0mg/L，电阻率为 $(1\sim10)\times10^6\Omega\cdot cm$；高纯水，含盐量在 0.1mg/L 以下，电阻率为 $10\times10^6\Omega\cdot cm$ 以上。

电渗析水处理技术，一般作为制取除盐水或作为制备纯水及高纯水的前处理（或称预处理）较为经济。电渗析是无法直接制取纯水和高纯水的，因为这样是不经济的，而用填充床

电渗析，则可直接制取高纯水。

电渗析目前用于水处理的除盐范围在各国不尽相同，我国通过近年来的实践经验，提出电渗析的除盐范围见表 4-10。

表 4-10　电渗析除盐范围

处理对象	水的用途	水质含盐量/(mg/L)	
		原　水	处理水
海水	生活用水	25000～35000	500～1000
苦咸水	生活用水	3000～10000	500～1000
地表或地下水	工业用水	500～2000	300～500
淡水	锅炉用水	100～500	5～50

另外，原水在进入电渗析之前，还要进行过滤，以除去水中的悬浮物和胶体杂质，除铁、锰及有机物等，以保证电渗析水处理过程能稳定运行。一般进入电渗析的原水水质应达到：浊度小于 1NFU（0.5～0.9mm 厚隔板），最大不超过 3mg/L（1.5～2mm 厚隔板）；耗氧量小于 30mg/L（用高锰酸钾法测定，以 O_2 计）；游离性余氯小于 0.3mg/L；含铁量小于 0.3mg/L，含锰量小于 0.1mg/L；水温 5～40℃。

e. 浓水循环的浓缩倍数　应用电渗析器淡化水时，要排掉一部分浓水和极水，如果浓水和极水全部由原水供给，就会增加前处理设备的负担和水处理费用，并且浪费原水。一般采取减少浓水流量，浓水另作他用，从浓水中再回收淡水和浓水循环等方法来提高原水的利用率。浓水循环有动力消耗小、耗电量少等优点，但设备增加，操作管理麻烦，尤其是随着浓缩程度的提高，会带来结垢增加、电流效率降低等问题。采取浓水循环时必须注意以下几点。

ⓐ 硫酸钙沉淀　硫酸钙沉淀不易清除，所以采用的浓缩倍数不应使浓水中硫酸钙的离子积超过其溶度积所确定的数值。超过此值时，则应降低其浓缩倍数或投加隐蔽剂如六偏磷酸钠等。

ⓑ 水垢沉淀　浓水循环使得浓水的离子浓度大为增高，从而增加碳酸盐水垢沉淀的可能性。为了防止这种沉淀，通常采用在浓水系统中加酸的办法使沉淀物溶解，国内一般加盐酸，使浓水的 pH 值维持在 3.0～4.0 之间，pH 值小于 3 电流效率会明显降低。国外在浓水循环系统中经常加硫酸，使浓水的 pH 值维持在 4～6 之间。

ⓒ 浓缩倍数　浓水循环工艺的关键是正确控制浓缩倍数，即浓水浓度与原水浓度之比。随着浓水浓度的增高，浓水和淡水之间的浓度差增大，膜的选择透过性降低，盐的反扩散和水的电渗透增加，导致电流效率下降，除盐率降低，甚至会造成沉淀。影响浓缩倍数的因素很多，如原水含盐量，水的离子组分，pH 值以及离子交换膜的性能等。含盐量高，硬度、碱度较高的原水，浓缩倍数要控制得低一些，国内有些厂通常控制浓缩倍数为 5～10。对不同原水水质和不同的离子交换膜，应当通过试验确定最佳浓缩倍数。

② 电渗析器的运行与维护

a. 电渗析器的运行

ⓐ 电渗析器的运行准备　电渗析器的运行准备有下列几点：检查各水路系统、电路系统是否接对，各接头处是否连接牢固；检查各水池是否有硬质杂物落入，以免进入电渗析器

内堵塞流水道；开泵前须先检查水泵转向是否正确，是否有漏气、漏水现象；设备起动时，应先以较大流速通水，并持续一定时间，将内部空气尽可能排走。

ⓑ 电渗析器的运行　电渗析器的运行分下列几步。

Ⅰ. 运行时应先通水后通电，停车时应先停电后停水，防止停水不停电，引起极化与结垢。

Ⅱ. 在流量及压力稳定的情况下，开启整流器，使电渗析器投入正常运行。运行中随时观察水压、流量、电流、电压值，若有波动，要及时进行调节。在正常运行情况下，每隔一定时间要做一次全面运行记录，其记录格式见表 4-11。

表 4-11　电渗析运行记录

日期	时间	压力/MPa			流量/(m^3/h)			操作电压/V	操作电流/A	原水电导率/($\mu S \cdot cm^{-1}$)	淡水电导率/($\mu S \cdot cm^{-1}$)	备注
		浓	淡	极	浓	淡	极					

Ⅲ. 运行期间要经常检查预处理设备出水水质是否达到进入电渗析器的要求，水质下降时要及时反冲清洗，以保证电渗析器的正常稳定运行。

b. 电渗析器的维护　电渗析器在长期运行中，由于局部发生极化，内部产生结垢，逐步积累，造成电渗析过程恶化，因此电渗析运行中的维护保养是非常重要的。目前采用的维护措施主要有下列几点。

ⓐ 控制进水水质。含悬浮物杂质的水进入电渗析器，杂质就会沉积在膜上，导致水流阻力增大，使各室水流分布不均匀，从而造成流量小的隔室发生极化，产生沉淀结垢。

ⓑ 控制工作电流。电渗析器的工作电流应控制在极限电流密度以下运行，这样可以有效地防止浓差极化，从而减少沉淀和结垢。

ⓒ 定期倒换电极。实践证明，定期倒换电极的极性，是防止和消除电渗析器内部结垢的有效措施。目前已成为电渗析运行的例行操作。一般手动倒换电极时其周期在 2～24h，采取自动控制时，其周期可以大大缩短，实现频繁倒换电极极性。倒换电极时要注意不要使浓水进入淡水箱而污染水质，应先将淡水出口切换入浓水箱或排放，然后将电压降低至 0，切换极向，再缓慢升高电压，待淡水水质符合要求后切换入淡水箱。

ⓓ 定期酸洗。电渗析运行一定时间后，总会有少量的沉淀水垢产生，累积到一定程度后，即使用倒换电极法也不能有效地除去，此时一般可用酸和碱进行清洗。

膜上大部分结垢物是碳酸钙和氢氧化镁，通常可用酸洗溶解清除。硫酸盐结垢($CaSO_4$)，应采用盐酸清洗，盐酸的体积分数一般以 1%～3%为宜，酸洗方式一般用耐酸泵进行循环清洗。

对于受有机物污染的膜，可先用 10%NaCl 和 2%NaOH 循环清洗，再酸洗。

ⓔ 其他防止和消除极化和结垢的措施。在电渗析处理苦咸水时，还可采用向浓水中加酸或其他隐蔽剂的方法，采用施加直流脉冲电流等方法，来防止和消除极化和结垢。

向浓水和极水中加入少量的酸，使 pH 值降至 3.5～4.8 左右或更低，可有效地防止电渗析过程中膜的结垢。向浓水和阴极水中加入隐蔽剂，例如六偏磷酸钠和羧甲基纤维素等，它能与 Ca^{2+}、Mg^{2+} 络合而隐蔽起来，提高硫酸盐的过饱和浓度，防止形成结垢物。加酸或

加化学隐蔽剂都应结合水质进行试验，以确定最佳投量。

c. 电渗析常见故障及其消除方法　电渗析运行中往往会产生一些故障，如不及时处理会影响电渗析器的正常运行。因此必须随时注意发现故障并消除，电渗析器常见的故障及其消除方法见表 4-12。

表 4-12　电渗析器常见的故障及其消除方法

故障现象	产生原因	消除方法
开泵供水，水中带有大量气泡	水泵或泵前管路漏水、漏气，本体中有气泡未排出	检修水泵，管道堵漏，本体排气
流量与压力同时急剧降低至零，水泵空转	(1) 水泵进水中被杂物堵塞 (2) 吸水管阀门的闸板脱落	(1) 检查除杂物，进水口采取过滤措施 (2) 检修阀门
隔板边框内凹或外凸，引起漏水或电流效率下降	(1) 运行时开启进水阀或水泵太快的冲击 (2) 停机时关闭阀门太快引起虹吸使设备内产生真空	(1) 严重时需拆开重新组装，变形的隔板更换 (2) 夹紧放松，将膜堆推整齐再锁紧 (3) 注意开启、关闭缓慢进行
配水管漏水或破损，压力和流量下降	(1) 接口法兰螺栓未拧紧 (2) 塑料管材发生裂纹 (3) 管内有空气未排出或产生水锤造成管破裂	(1) 一步拧紧螺栓或拆开重装 (2) 补焊或更换管子 (3) 管上安装排气阀，打开排气阀排气
漏水，流量提不高。酸洗时漏酸腐蚀压板及基础	(1) 隔板及膜厚薄不均匀，或隔板与隔网匹配不当，无法压紧 (2) 隔板边框处有杂物或隔板破裂 (3) 总膜堆太厚，或两极间膜堆太厚不易压紧 (4) 压紧装置的紧固螺杆未拧紧，通水后隔板及膜移动	(1) 拆开重装，挑选厚度均匀的隔板，或在薄处加垫片，切忌硬压 (2) 用石棉绳或棉丝嵌堵，拆开重装，消除杂物，将已破隔板换掉 (3) 减少总膜堆厚度或增加级数，采用分级组装压紧法 (4) 进一步拧紧螺杆或松开重新紧固
电渗析器变形	(1) 锁紧螺杆时，用力不均匀使膜堆偏移 (2) 隔板网收缩变形 (3) 突然升压或降压，产生的冲击作用，使隔板外凸或膜堆内凹 (4) 因蒸发、失水、虹吸等产生真空 (5) 隔板边框因压得太紧或用力不均产生弯曲	(1) 拆开重装 (2) 更换隔板(隔板网可加热预缩使其稳定) (3) 开关阀门不要过猛，使其压力徐徐升降，停泵时先关阀门后停泵 (4) 在出水管最高处装破坏虹吸真空装置 (5) 适当松一下紧固螺杆，以不漏水为原则
水流阻力增加或水压过高，流量过低或有压力，不出水	(1) 水中机械杂质带入电渗析器内 (2) 过滤设备滤料流失或滤布破损带出杂质流 (3) 过滤设备本身堵塞 (4) 电渗析器内有水垢或沉淀物 (5) 电渗析器组装时隔板和膜的进出水口未对准 (6) 部分隔板框网收缩变形 (7) 膜发生胀缩挡住配水孔和水槽 (8) 级段间水流倒向时，进出水孔堵塞	(1) 增加预处理和精密过滤设备 (2) 加强检查与维修，更换滤料滤布 (3) 按时排污及反冲洗或解体洗修 (4) 酸洗或拆修 (5) 拆开重装 (6) 将收缩变形的隔板换掉 (7) 防止膜胀缩，组装前将阳膜放在浓盐水中，将阴膜放在除盐水中浸泡 1～2d，待充分胀缩后再使用 (8) 拆开重装
极水压力升高，流量下降，极水管道排出乳白色沉淀物	极室沉淀结垢严重，影响极水的流畅	拆修除垢，改进极室流水道使其流畅

续表

故障现象	产生原因	消除方法
电流反常，除盐率偏低	(1) 浓、淡室隔板或部分阴、阳膜装错 (2) 交换膜破裂 (3) 进水、循环水混淆或装错	(1) 拆开重装 (2) 去除已损坏的膜 (3) 拆框检查，重新组装
电流偏低，除盐率降低	(1) 电源线路系统接触不良 (2) 离子交换膜受污染，中毒或局部极化使膜性能下降 (3) 电极板腐蚀剥落或电极丝折断	(1) 检查电路，保持各接点处接触良好 (2) 用酸液或酸碱液进行清洗，或拆开进行处理 (3) 更换极板或改进电极丝加工工艺
除盐率降低，压力未升高	(1) 膜破裂，造成浓淡水互漏 (2) 膜老化 (3) 器外浓淡水切向阀门互漏	(1) 检查换向阀门 (2) 拆框检修 (3) 更换破裂膜或污染严重发脆膜
膜堆发热出现烟雾或焦灼味	(1) 断水时继续通电，引起极化结垢而发热 (2) 水流分布不均，甚至部分隔室无水通过 (3) 膜堆与螺杆相碰	(1) 用点温计测量膜堆温度，严格监视电压和电流的突然变化 (2) 检查原因，拆开重装或酌情减少膜对数 (3) 排除膜堆与异物等相碰
膜面有沉淀物，黏状物等，阴膜呈棕褐色；阳膜呈棕黄色(拆框所见)，拆框前运行已不正常	(1) 极化沉淀 (2) 胶体、有机大分子污染膜或使膜中毒 (3) 高价铁、锰使膜中毒	(1) 将流水道的变色膜和隔板框压到处的膜进行膜性能分析，从结果决定是否换膜 (2) 增加预处理措施 (3) 加强洗涤处理膜
淡水出水水质不高或反常	(1) 浓、淡水隔板或阴、阳膜装错 (2) 多级多段的倒向孔连接错	(1) 拆开检查重装 (2) 拆开倒一下方向重新连接

4.8.1.4 工程应用

(1) 电镀废水处理 电镀废水中含有铜、锌、铬、镍、镉等重金属及氰化物，不经处理即排放，既造成浪费又会严重污染环境。用电渗析法处理电镀废水已取得较好的效果。例如镀镍制品漂洗水，经电渗析处理后，浓缩液可返回电镀槽再用，脱盐水可以再用作漂洗水，既回收了大部分镍盐，又可提高漂洗效果。

某日本电镀工厂中利用电渗析法和反渗透法处理漂洗水形成的闭路循环系统如图 4-88 所示。电渗析脱盐水再进一步用反渗透脱盐，经深度处理后可作为锅炉给水，其处理装置规格见表 4-13。

表 4-13 电镀废水深度处理装置规格

项目		规格
电渗析装置	电渗析器	$10dm^3$ 330 对
	离子交换膜	CSS-ACH 45J
运转方式		定电流连续式
脱盐		10 吨/月(以 Na_2SO_4 计)
反渗透装置	型式	中空纤维式
	造水能力	$50m^3/d$

处理水是 NaCl、Na_2SO_4 的混合溶液，因含有 Zn^{2+}、Fe^{2+}、Ca^{2+} 等结垢成分，所以使

用 1 价阳离子选择透过膜，防止 Zn^{2+}、Fe^{2+} 氢氧化物的黏附。膜每两周左右清洗一次。

（2）造纸工业废水处理　利用电渗析法处理造纸工业的亚硫酸废液已得到应用。美国用电渗析法处理纸浆废液中的盐基离子，去除率至少 30%，使该废液中的游离木质磺酸盐具有充分的浓度，然后把该废液浓缩，使其固体成分为 20%～40%，最后加热至 100～250℃，使该废液中的木质磺酸盐聚合，从而提高分子量和稠度。国外一些研究者把蒸发、电渗析、反渗透、超滤等技术结合起来，处理亚硫酸纸浆废液及洗浆废水，从中回收化学药品，推荐的处理方案如图 4-89 所示。

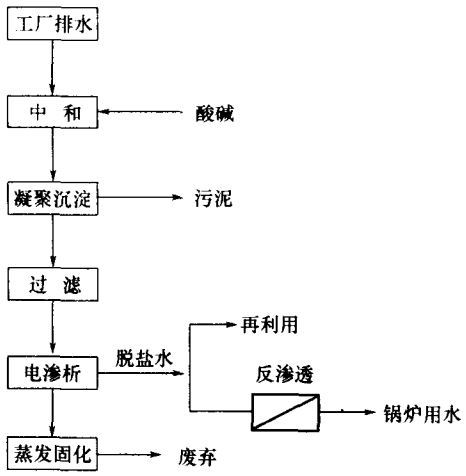


图 4-88　电镀废水的闭路循环系统

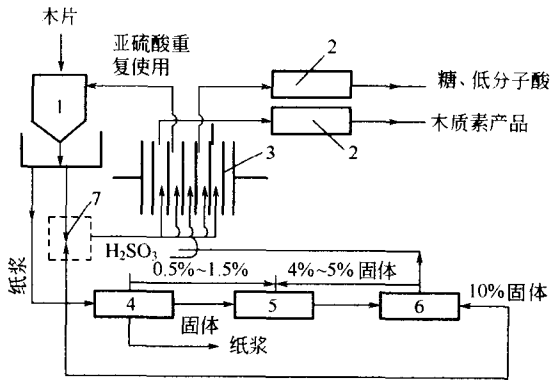


图 4-89　用电渗析法和反渗透法处理亚硫酸纸浆废液流程图
1—蒸煮器；2—蒸发器；3—电渗析器；4—纸浆废水；
5—低压反渗透；6—高压反渗透；7—亚硫酸纸浆
废液槽（10%固体）

（3）重金属废水处理　通过电渗析法从酸洗废液中回收重金属和酸已在工业上应用。它可以与离子交换法相结合，废液先进入离子交换系统，除去重金属离子，如 Cu^{2+}、Zn^{2+}，离子交换柱饱和后进行再生，再生废液中富集的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子，可用电渗析法进一步浓缩，回收其中的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+}，其工艺流程如图 4-90 所示。

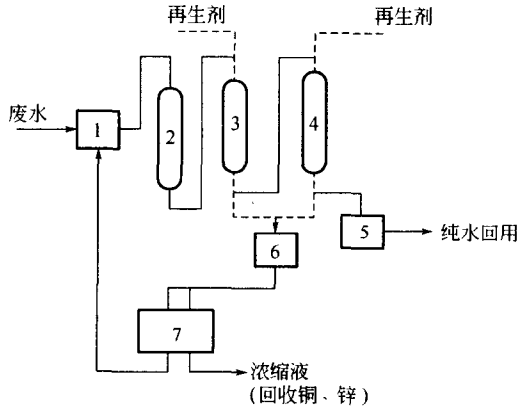


图 4-90　电渗析法处理含铜、锌离子废水流程
1—废水槽；2—过滤器；3—阳柱；4—阴柱；
5—纯水池；6—再生废液槽；7—电渗析器

我国 1986 年在浙江省邮电印刷厂安装了一套电渗析和离子交换联合设备，用以处理含铜废水，经处理后的含铜废水，含铜浓度从 100mg/L 降至 1mg/L，pH 值为 6～7，达到废水排放标准，而且经处理后水的水质得到净化和软化。该厂已将其作为冲洗用水来代替自来水使用，其电耗为 $5kW \cdot h/m^3$，运行费用为 0.73 元/m^3，并可从浓水中用铁屑置换法回收海绵铜（其纯度达 98%以上）。一个年产 $5 \times 10^4 m^2$ 电路板工厂，每年净收益超过

5000 万元。

电渗析处理含锌废水可使原水中的锌离子质量浓度由 120mg/L 降至 2mg/L 以下，可使含 $ZnCl_2$5213mg/L 和 43003mg/L 的原水分别浓缩到 14595mg/L 和 91219mg/L，控制条件还可以实现闭路循环，既可浓缩回收锌盐，使水回用，又消除了污染源。

4.8.2 反渗透

4.8.2.1 功能

反渗透技术（RO）是以压力为驱动力的膜法分离技术。其应用领域从早期的脱盐，扩展到化工、医药、食品及电子行业的溶液分离浓缩、纯水制备、废水处理与回用等，成为重要的化工操作单元。当处理压力为 1.5～10MPa、温度为 25℃ 时，Na^+、K^+、NH_4^+、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Al^{3+}、Cr^{6+}、CN^-、SO_4^{2-} 等离子去除率可达 96%以上。反渗透法处理溶解性有机物如葡萄糖、蔗糖、染料、可溶性淀粉、蛋白质、细菌与病毒等，可获得 100%的分离效率，达到净化水与回收有用物质的双重目的。

4.8.2.2 原理

（1）分离原理　反渗透是用足够的压力使溶液中的水通过反渗透膜而分离出来，因为它和自然渗透方向相反，所以称为反渗透，见图 4-91。

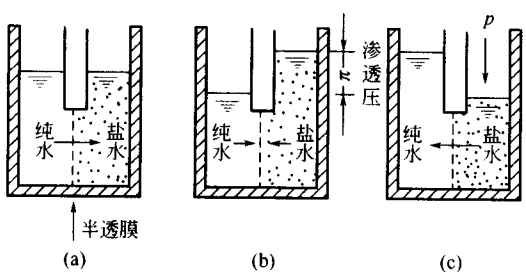


图 4-91　反渗透分离原理图

（a）渗透；（b）渗透平衡；（c）反渗透

图 4-91（a）表示当盐水和纯水被一张半透膜隔开时，纯水透过半透膜向盐水侧扩散渗透。图 4-91（b）表示扩散渗透使盐水侧溶液液面增高，直至达到动态平衡。此时，半透膜两侧溶液的液位差被称为渗透压（π）。图 4-91（c）表示在盐水侧施加一个外部压力，随着压力增加，盐水侧的水分子逐渐渗透到纯水，盐水侧液位下降，纯水侧液位提高。当施加于盐水侧的压力等于渗透压 π 时，两侧液位相等，并保持其动态平衡。如果继续向盐水侧施加压力，当 $p>\pi$ 时，盐水侧液位继续下降，纯水侧液位提高，这种现象称为反渗透，海水及苦咸水淡化就是根据这一原理实现的。

在反渗透设计中，渗透压是一个重要参数，渗透压的大小与溶液中离子的种类及浓度有关，表 4-14 列出几种常见溶液的渗透压。

表 4-14　几种水溶液的渗透压(25℃)

组 分	浓度/(mg/L)	渗透压/MPa	组 分	浓度/(mg/L)	渗透压/MPa
NaCl	1000	0.078	Na_2SO_4	1000	0.043
NaCl	2000	0.16	$MgSO_4$	1000	0.028
NaCl	35000	2.8	$MgCl_2$	1000	0.071
海水	32000(NaCl)	2.4	$CaCl_2$	1000	0.057
苦咸水	2～5000(NaCl)	0.105～0.28	蔗糖	1000	0.007
$NaHCO_3$	1000	0.092	葡萄糖	1000	0.014

反渗透膜的分离机理见图 4-92。在反渗透膜的表皮层布满了许多极细的微孔孔径（8～

20)×10 $^{-10}$m，当盐的水溶液与膜表面接触时，在膜的溶液界面上选择吸附一层水分子，在反渗透压力的作用下，通过膜的毛细管作用连续地流出纯水，盐类溶质则被膜排斥，大分子有机物和微生物因其比膜孔大而被筛除。

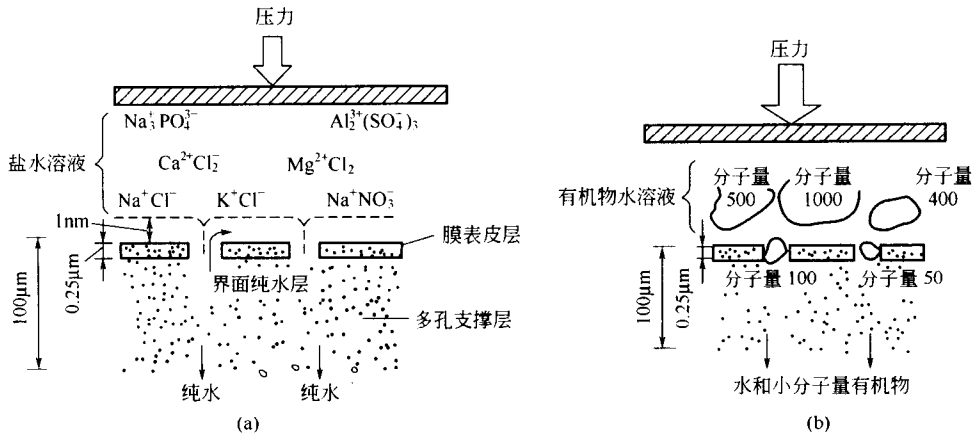


图 4-92　反渗透膜的分离机理示意图

反渗透分离过程必须具备两个条件：一是必须有一种高选择性和高渗透性（一般指透水性）的选择性半透膜；其二是操作压力必须高于溶液的渗透压。

（2）反渗透膜

① 反渗透膜的性能参数　反渗透膜是实现反渗透过程的关键，因此要求反渗透膜具有较好的分离透过性和物化稳定性。反渗透膜的物化稳定性主要是指膜的允许使用最高温度、压力、适用的 pH 值范围和膜的耐氯、耐氧化及耐有机溶剂性能等。反渗透的分离透过性主要是通过溶质分离率、溶剂透过流速以及流量衰减系数来表示。

反渗透膜溶质分离率以下式表示：

$$R=\left(1-\frac{c_p}{c_f}\right)\times 100\% \tag{4-22}$$

式中　R——溶质分离率，%；

c_f——主体溶液质量浓度，mg/L；

c_p——透过液质量浓度，mg/L。

溶剂透过速度又称水通量，以下式表示：

$$J_w=\frac{V}{St} \tag{4-23}$$

式中　J_w——单位膜面积在单位时间内透过的溶剂量或水通量，L/(m^2·d)；

S——反渗透膜的有效膜面积，m^2；

t——运行时间，d；

V——透过液容积，L。

② 反渗透膜　反渗透膜的品种很多，以成膜材料分主要有纤维素酯类膜和非纤维素酯类膜两大类，少数是用无机材料制成的。

a. 二醋酸纤维素膜　由乙酰基含量为 39.8% 或置换度 2.46 的醋酸纤维素材料作骨架制成的膜，称为二醋酸纤维素膜（简称 CA 膜）。CA 膜是目前国内外广泛使用的膜品种，具有

透水速度快、脱盐率高、耐氯性好、价格便宜等优点。缺点是易受微生物侵蚀、易水解和对某些有机物分离率低。CA 膜适用的 pH 值范围为 3～8，工作温度应低于 35℃。表 4-15 列出了 CA 膜对一些常见离子和有机物的去除率范围。

表 4-15　CA 膜对某些离子和有机物的去除率范围

名　称	去除率/%	名　称	去除率/%	名　称	去除率/%
Mn^{4+}、Mn^{6+}	约 100	SO_4^{2-}	90～99	DDT	97
Fe^{2+}、Fe^{3+}	约 100	CO_3^{2-}	80～99	可溶淀粉	91
Al^{3+}	95～99	HCO_3^-	80～98	葡萄糖	99
Ca^{2+}	92～99	F^-	80～97	蛋白质	98～100
Si^{4+}	85～95	Cl^-	85～95	染料	100
Na^+	75～93	NO_3^-	58～86	蔗糖	98～99
NH_4^+	70～90	油酸钠	99.5		
PO_4^{3-}	约 100	硬脂酸钙	99.5		

b. 醋酸纤维素复合膜及中空纤维膜　已经商品化的最主要的醋酸纤维素复合膜是美国 UOP 公司的三醋酸纤维素（CTA）复合膜。该膜用于卷式组件进行海水脱盐，在操作压力 5.3MPa 时，水通量为 0.11m^3/(m^2·d)；在 8.0MPa 时，水通量为 0.21m^3/(m^2·d)，分离率为 99%。

我国采用熔融纺丝法制作的低压 CTA 中空纤维反渗透膜，可应用于低盐度苦咸水淡化和电子工业超纯水制备。在 1.5MPa 压力下，对 3000mg/LNaCl 水溶液可获得 85% 的分离率和 0.12m^3/(m^2·d) 的水通量。

c. 芳香族聚酰胺膜　目前广泛使用的芳香族聚酰胺是美国杜邦公司的“B-9”、“B-10”中空纤维组件。“B-9”适用于 10000mg/L 以下的苦咸水淡化，使用温度 0～35℃，pH 值4～11。“B-10”适于海水一级脱盐，对 3000mg/LNaCl 水溶液，在 5.5MPa，25℃时，脱盐率＞98.5%，同时能在 5.5～7MPa，0～35℃，pH 值 4～9 范围内使用。

d. 聚苯并咪唑酮（PBIL）膜　PBIL 膜是近年国际公认的、具有优良化学稳定性和热稳定性的膜之一。膜使用 pH 值范围为 1～12。在 10～70℃内，溶质分离率几乎不变。对 35000mg/L 的 NaCl 水溶液，在操作压力为 8MPa 时，膜脱盐率＞98%，水通量为 0.36m^3/(m^2·d)。PBIL 膜主要应用于碱性或酸性废水的处理及电镀废水的处理。

e. PEC-1000 复合膜　PEC-1000 复合膜具有极高的脱盐率和耐温性，膜的 pH 值适用范围为 1～13，同其他反渗透复合膜一样，PEC-1000 复合膜对有机溶剂有优良的分离性能。

f. NS-100 复合膜　NS-100 复合膜的超薄脱盐致密层是由聚乙烯亚胺（PEI）和 2，4-二异氰酸甲代亚苯基（TDI）进行界面缩合交联制作。NS-100 复合膜对 3.5% 的合成海水，在 10MPa 下，能获得 99.52% 的脱盐率和 0.673m^3/(m^2·d) 的水通量。NS-100 复合膜最高使用温度为 55℃，pH 值使用范围为 0.5～13，对有机溶剂有很好的分离特性和很好的耐微生物侵蚀性。

4.8.2.3　设备和工艺

(1) 反渗透器

工业上应用的反渗透膜组件主要有板式、管式、螺旋卷式及中空纤维式 4 种。

① 板式（板框式） 板式由几十块承压板、微孔透水板和膜重叠组成，承压板外两侧盖透水板，再贴膜，每2张膜四周用聚氨酯胶和透水板外环黏合，外环用“O”形密封圈支撑，用长螺栓固定，如图4-93。高压水由上而下折流通过每块板，净化水由每块膜中透水板引出。

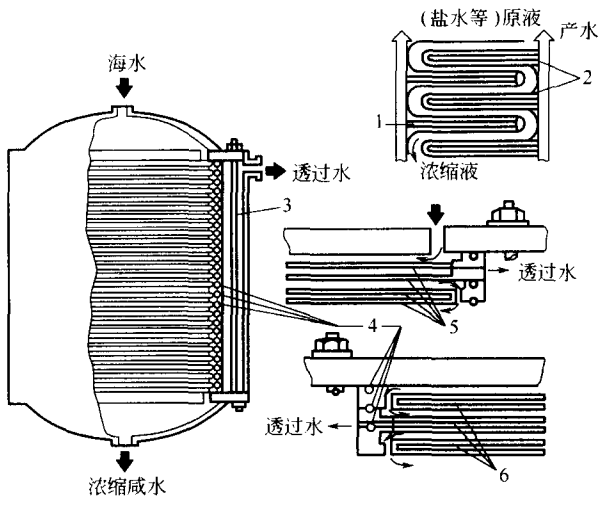


图4-93 耐压板框构造型膜组件
1—承压板；2—膜；3—紧固螺栓；
4—环形垫圈；5—膜；6—多孔板

板框式反渗透装置具有下列缺点：安装和维护费用高（劳动力和固定安装费用高）；进料分布不均匀；流槽窄；多级膜装卸复杂；单位体积中膜的比表面积低，因此产水量小。

近年制成的聚苯醚薄型承压板，强度极高，采用复合膜，膜间距仅6mm，装置紧凑，产水量大，除盐率高。

② 管式 管式把膜衬在耐压微孔管内壁或将制膜浆液直接涂刷在管外壁。有单管式和管束式、内压式和外压式多种。耐压管径一般为0.6～2.5cm，常用多孔性玻璃纤维环氧树脂增强管、陶瓷管、不锈钢管等。管式水力条件好，但单位体积中膜面积小。图4-94为内压管式反渗透器除盐示意图。

其主要优缺点可以归纳如下。

优点：能够处理含悬浮固体的溶液；合适的流动状态就可以防止浓差极化和膜污染等，并容易调整。

缺点：设备端部用膜较多，装置制造和安装费用较昂贵；单位体积中膜的比表面积小；必须把管子外部包围起来；使用支撑材料。

③ 卷式 在2层膜中间衬1层透水隔网，把这2层膜的3边用黏合剂密封，将另一开口边与一根多孔集水管密封连接。再在下面铺1层多孔透水隔网供原水通过，最后以集水管为轴将膜叶螺旋卷紧而成。见图4-95。膜叶越多，卷式组件的直径越大。普通卷式组件是从组件顶端进水，原水流动方向与中心管平行。而渗透物在多孔支撑层中按螺旋形式流进收集管。

螺旋式反渗透装置使用中应注意以下问题：中心管主要折褶处的泄漏；膜及支撑材料在粘结线上发生皱纹；胶线太厚可能会产生张力或压力的不均匀；支撑材料的移动会使膜的支撑不合适，导致平衡线移动；膜上有小孔洞，这是由于膜的质量不合格所致。以上几点都会导致膜组件破裂而发生泄漏。由此可见，螺旋式结构反渗透装置主要是选择合适的支撑材料及膜的边缘与多孔支撑材料的黏结密封。

螺旋式组件的主要优缺点如下。

优点：单位体积中膜的表面积比率大；压力导管的设计简单，具有挠性，安装和更换容易，结构可以紧密放在一起。

缺点：料液含悬浮固体时不适宜；料液流动路线短；压力消耗高；再循环浓缩困难。

④ 中空纤维式 中空纤维式膜是一种细如发丝的空心纤维管，外径50～100μm，内径

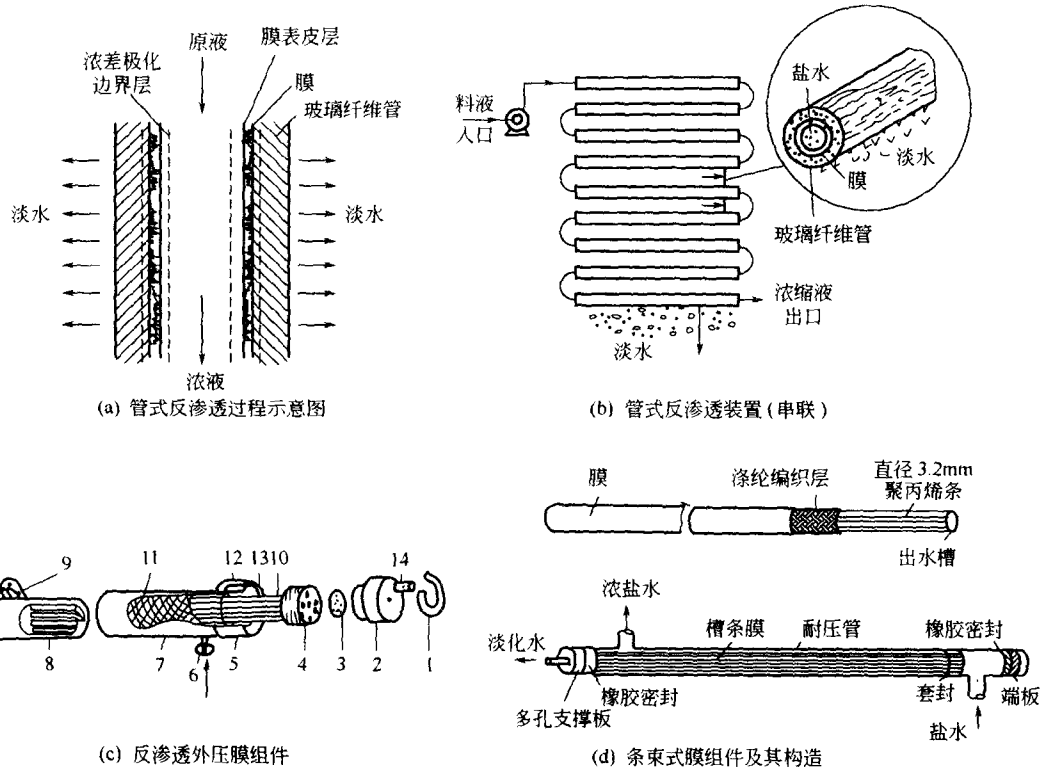


图 4-94　管式反渗透装置

1—孔用挡圈；2—集水密封杯；3—聚氯乙烯烧结板；4—锥形多孔橡胶塞；5—密封管接头；6—进水口；7—壳体；8—橡胶笔胆；9—出水口；10—膜元件；11—网套；12—“O”型密封圈；13—挡圈槽；14—淡水出口

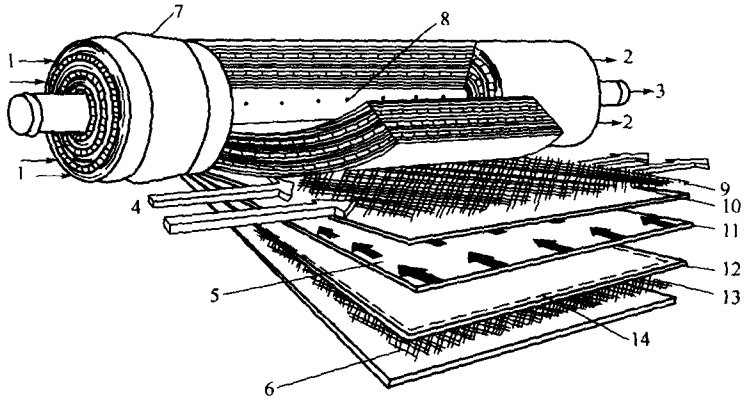


图 4-95　螺旋卷组件

1—原水；2—废弃液；3—渗透水出口；4—原水流向；5—渗透水流向；6—保护层；7—组件与外壳间的密封；8—收集渗透水的多孔管；9—隔网；10—膜；11—渗透水的收集系统；12—膜；13—隔网；14—连结两层膜的缝线

25～42μm。将几十万根这种中空纤维弯成U形装入耐压容器中，纤维开口端固定在圆板上用环氧树脂密封，就成中空纤维式反渗透器。中空纤维组件根据料液流动方向，有轴流式、

放射流式和纤维卷筒式。轴流式料液流动方向与筒内中空纤维方向平行，放射流式料液从组件中心多孔配水管流出，沿半径的方向从中心向外呈放射流动。目前商品化的中空组件多是这种形式，其结构见图 4-96。

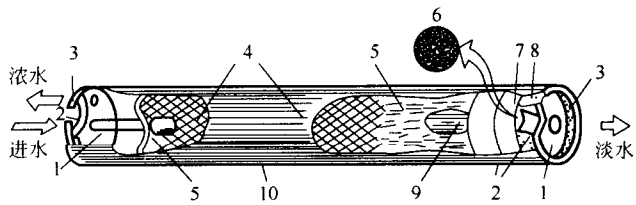


图 4-96　中空纤维式模件结构示意图

1—端板；2—“O”型密封环；3—弹簧（咬紧）夹环；4—导流网；5—中空纤维膜；6—中空纤维断面放大；7—环氧树脂管板；8—多孔支撑板；9—进水分配多孔管；10—外壳

中空纤维式反渗透装置的主要优缺点如下。

优点：单位体积中膜的表面积比率高，一般可达 16000～30000m^2/m^3，因此组件可以小型化，膜不需支撑材料，中空纤维本身可以受压而不破裂。

缺点：膜面去污困难，料液需经严格预处理，中空纤维膜一旦损坏无法更换。

（2）高压泵

反渗透膜分离推动力是压力差，而这种压力是由高压泵来提供的，因此选择泵时首先要考虑它的扬程，其次才是它的流量。目前主要使用的泵有以下几种。

① 活塞泵（往复泵）　活塞泵是依靠活塞的往复运动，将机械能以静压力的形式直接传给液体，由于活塞连杆按简谐运动方式变化，故液体的体积流量会随时间作周期性起伏变化，为了使这种起伏变化小，柱塞泵往往做成双柱塞或三柱塞式的。柱塞泵一般流量较小且不均匀，扬程很高且与流量无关。效率最高可达 87%，而且扬程流量变化时，仍能保持高效。这种泵构造复杂，零件多，检修麻烦，一般在泵出口加缓冲器，以减少流量的波动，目前广泛地用于实验室。

② 离心泵　离心泵结构简单，安装方便，体积小，质量轻，易于维修操作，效率在 70%左右，流量连续均匀，而且可用阀门连续调节。

这类泵属于大流量、低扬程泵，对反渗透来说，国外目前多采用不锈钢多级离心泵，流量在几至几十 m^3/h，扬程约 3MPa 左右。

③ 单螺杆泵（莫诺泵）　单螺杆泵主要工作机构是一个用弹性衬套构成的定子和一个由金属螺杆构成的转子，由于定子内螺旋表面与转子外螺旋表面间形成一个密封腔，随着转子的行星运动，密封腔逐渐沿轴向移动，从而实现抽吸和排送。

它的特点是流量连续均匀，脉动小，工作平稳，自吸能力强，效率一般为 50%～60%，缺点是制造工艺复杂，加工幅度要求高。

④ 高速泵　高速泵是近十几年来出现的一种高扬程、小流量、高转速的新型泵，扬程可达 1800m，转速最高可达 30000r/min。

该泵具有体积小，质量轻，结构紧凑，占地面积小，流量连续均匀，维修方便等特点。缺点是制造工艺复杂，精度要求高，效率一般为 40%，流量低时效率更低。我国目前尚未生产这种泵，已有进口配套产品。

（3）反渗透工艺流程

在整个反渗透处理系统中，除了反渗透器和高压泵等主体设备外，为了保证膜性能稳定，防止膜表面结垢和水流道堵塞等，除了设置合适的预处理装置外，还需配置必要的附加设备如 pH 值调节、消毒和微孔过滤等。一级反渗透工艺基本流程见图 4-97。

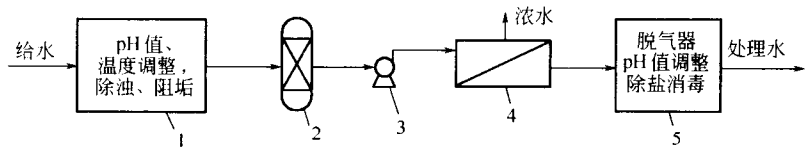


图 4-97　反渗透工艺基本流程

1—预处理；2—保安过滤器；3—高压泵；4—反渗透装置；5—后处理

① 预处理工艺　预处理过程是指被处理的料液在进入膜分离过程前需采取的预先处理措施。预处理过程包括物理处理、化学处理和光化学处理。在预处理过程中可使用各种单元操作，也可以将几种方法组合使用。预处理过程的好坏是反渗透膜分离过程成败的关键，因此必须严格认真地做好预处理工作。目前流行的方法主要有下列几种。

a. 物理法　物理方法包括以下几种：沉淀法或气浮分离法；砂过滤、预涂层（助滤剂）过滤、滤筒过滤、精过滤等；活性炭吸附法；冷却或加热。

b. 化学法　化学预处理包括以下几种：氧化法，利用臭氧、空气、氧、氯等氧化剂进行氧化；还原法；pH 值调节法。

c. 光化学法　光化学预处理方法主要指紫外线照射。

究竟采用哪一种预处理方法，这不仅取决于料液的物理、化学和生物学性质，而且还要根据在膜分离过程中所用组件的类型构造作出判断。实际运行中的故障，一是来源于膜面上的分离所带来的直接污染；另一个是与膜组件本身的构造有关。料液流道构造越复杂的膜组件，其预处理深度一般要求愈高些。例如中空纤维膜组件、螺旋式膜组件就要求有更严格的预处理。这类膜组件的膜间距较小，或在膜之间加入了隔网，因此料液中的污染物很容易附着在上面。或者在其中含有微生物的料液通过时，就可在此繁殖起来，上述污染物将阻碍料液的流动，增大其压力损失，降低料液的流速，结果导致膜面处发生浓差极化现象，加重膜面污染程度。严重时会使正常反渗透过程无法进行。

运行时一般根据下列要点进行预处理。

ⓐ 根据反渗透膜允许使用的温度和 pH 值范围，调整和控制 pH 值及进水温度。调 pH 值一般是加 H_2SO_4 或 HCl。

ⓑ 用混凝沉淀和精密过滤相结合工艺，去除水中 0.3～1μm 以上的悬浮固体及胶体。用 5～25μm 过滤介质，去除水中悬浮固体。注意凝聚剂应与反渗透系统所加入的阻垢剂相容，以免生成沉淀污染膜。

ⓒ 采用氯或次氯酸钠氧化可有效地去除可溶性、胶体状和悬浮性有机物，也可根据有机物种类采用活性炭去除。

ⓓ 在反渗透分离过程中，可溶性无机物同时被浓缩。当可溶性无机物的浓度超出了它们的溶解区范围后，就会在水中沉淀并被截留在膜表面形成硬垢，因此，要控制水的回收率。同时可将进水 pH 值调整在 5～6，以控制水中碳酸钙及磷酸钙的形成。亦可采用石灰法去除水中的钙盐，可借助投加六偏磷酸钠防止硫酸钙沉淀。

ⓔ 细菌、藻类、微生物易使膜表面产生软垢，可采用消毒法抑制其生长。

ⓕ 超滤也可作为反渗透的预处理法以去除水中的油、胶体、微生物等物质。

ⓖ 注意加入药品的兼容性，防止其在反渗透装置中起反应而生成沉淀，引起膜的污染。

针对不同的情况，采用的反渗透预处理方法见表 4-16。

表 4-16 反渗透预处理方法概要

问 题	初级(二级)预处理	作 用	表 现
(1) Ca-Mg 重碳酸盐	a. 碱交换软化(多价螯合剂)	由 Na^+ 置换 Ca^{2+}、Mg^{2+} 生成可溶性重碳酸盐溶液(延缓出现沉淀)	引起 TDS 上升 最高达 2000mg/L，对产量 150m³/d 以上的工厂来说太浪费
	b. 石灰软化	以碳酸盐和氢氧化镁形式去除(预防后沉淀)	石灰法对生产量小于 2000m³/d 的工厂不合适
	c. 加酸(多价螯合剂)	用大量溶解性氯化物或硫酸盐置换重碳酸盐(如果酸按量下降时作补充)	酸的来源困难，并且浪费
	d. 加多价螯合剂	调节延缓形成和改变沉淀特性	
(2) 硫酸钙	a. 碱交换软化 b. 多价螯合剂	参见(1)a 参见(1)d	
(3) 硅垢	a. 升温 b. 石灰软化 c. 降低水回收率	稳定、增加溶解度去除，硅与 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 一起下沉 降低二氧化硅浓缩倍率，防止形成难溶的硅聚体而生成沉淀	浪费热量 对生产量小于 2000m³/d 的工厂不适宜
(4) 铁沉淀	a. 氧化(充气)过滤(加酸)	去除，以氢氧化铁形式沉淀的铁，用过滤容易除去(防止进一步沉淀)	用其他可氧化材料加入 H_2S
	b. 排除用空气和 Cl_2 作氧化剂(加酸)	稳定，保持铁在溶液中的二价状态(增加溶解度)	
	c. 加酸	保持铁在溶液中的稳定性	耗酸量大
(5) 胶体	a. 混凝和过滤(一些混凝要求加酸)	去除，使胶体形成大颗粒而逸出(防止大颗粒沉淀)	
	b. 碱交换软化	稳定，阻止混凝使溶液浓缩，而胶体进入 RO 的浓缩液	不适合高 TDS 的水，由于软化剂引起软化水中总硬度增加 5mg/L 以上
(6) 细菌	消毒(加 Cl_2 和过滤) a. 加入亚硫酸钠 b. 活性炭过滤	去除 Cl_2 以免对膜的损失	
(7) H_2S	a. 除气和加 Cl_2	去除，大部分 H_2S 以气体形式去除。剩余氧化成硫酸盐	硬水在脱气塔前加酸以防脱气塔填料结垢
	b. 排出用空气和 Cl_2 作氧化剂	稳定，保持溶液形式	
(8) Cl_2	a. 加入 $NaHSO_4$(维持到第二次投加)	去除，化学破坏 Cl_2	如投加少会引起事故
	b. 活性炭过滤	去除	如投加量少会引起细菌繁殖增长

② 反渗透工艺

反渗透工艺常用如下组合方式。

a. 一级多段式（图 4-98、图 4-99） 以第一段的浓水作为第二段的进水，目的是提高水的回收率。适用于原水含盐量不太高的场合。设计时应使最后一段的进水含盐量不影响产水量与产水水质，因为随进水含盐量增加，膜的透水量降低，透盐量增加。

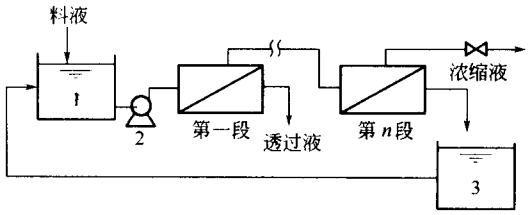


图 4-98 一级多段循环式

1—料液贮槽；2—高压泵；3—贮槽

b. 多级多段式（图 4-100） 以第一级的淡水作为第二级的进水；后一级的浓水回收作为前一级的进水，目的是提高出水质量。一般需设中间贮水箱和高压水泵。

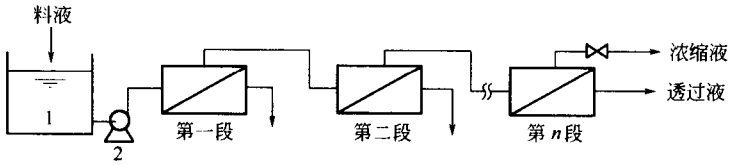


图 4-99 一级多段连续式

1—料液贮槽；2—高压泵

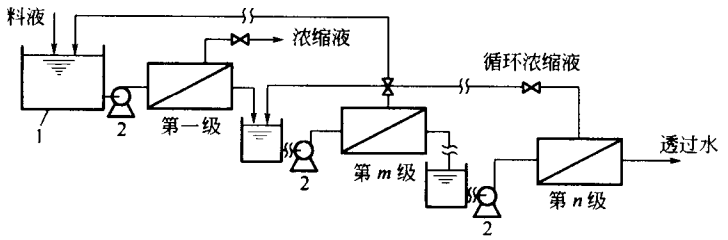


图 4-100 多级多段循环式

1—料液贮槽；2—高压泵

c. 多段反渗透-离子交换组合（图 4-101） 对第一段的浓水用离子交换软化，防止第二段膜面结垢，第二、三段用高压膜组件，以满足对高浓度水除盐的反渗透压力需要。该组合适用于水源缺乏，即使原水含盐量较高，也要求较高的水回收率的场合。

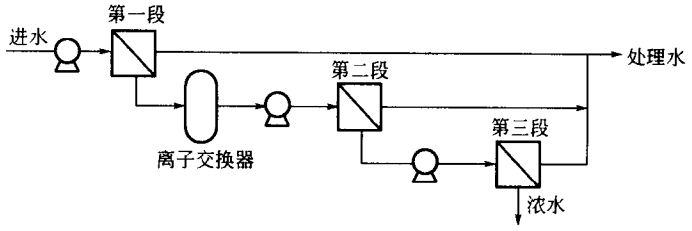


图 4-101 多段反渗透-离子交换组合

③ 后处理工艺

经反渗透处理后的水质有三个特点：阴离子多于阳离子；形成以 Na^+、Cl^-、HCO_3^- 离子为主要成分的水；具有腐蚀倾向。鉴此，通常设除气塔脱除 CO_2 或加碱调整 pH 值，采用

混床或复床-混床组合除盐。

a. 对膜透过水的后处理　膜透过水又称淡水，即加压后透过反渗透膜的出水。由于膜不可能100%的截留所有的无机物和有机物，因此透过水中必然还有一些离子和气体，如Na^+，HCO_3^-，CO_2等。如用于高纯水还应进一步采用离子交换、脱气塔等工艺作为透过水的后处理。

b. 对浓缩液的后处理　反渗透的浓缩液常常作为有用物质加以回收或回用。在回收与回用之前，仍需对浓缩液进行处理与调整。例如用反渗透法对电镀废水中有价值物质进行浓缩回收，在浓缩液中既浓缩了有用的金属离子和其他化学物质，又浓缩了其他有害的金属离子（如铁离子，锌离子等），这在回用前应设法去除或定期在镀槽中去除，另外由于膜对废水中成分选择透过性不同，致使浓缩液的组分与进入镀槽液的组分配比不同，因此需对浓缩液的组分配比进行调整，这些均属后处理工艺。

（4）运行和管理

① 进水水质要求　见表4-17。

表4-17　反渗透进水水质要求

项　目	卷式(CA膜)	卷式(FT-30复合膜)	中空纤维膜(芳香聚酰胺)
水温/℃	15～35	＜45	15～35
pH值	5～6	2～11	3～11
高锰酸钾指数/(mg/L)	＜1.5	＜1.5	＜1.5
游离氯(以Cl_2计)/(mg/L)	0.2～1	＜0.1	＜0.1
含铁量(以Fe计)/(mg/L)	＜0.05	＜0.05	＜0.05

此外，进水中不允许含有油、脂类。

② 运行注意事项

a. 过量的进水流量将使膜组件提前劣化，因此进水流量不能超过设计值。浓水的流量应避免小于设计值，否则会使反渗透装置的压力容器内发生不均匀流动及过分浓缩而在膜组件上析出结垢。

b. 高压泵即使有极短的时间中断运转都可能发生故障。

c. 进口压力要保持适当的裕度，否则由于没有适当的压实，除盐率会降低。

d. 停止运行时应用低压给水置换装置内的水，以防止SiO_2析出（在冬季由于水温下降引起）。

e. 当装置进出口压差超过标准时，说明膜面已受污染或者进水流量过大。如调整流量尚不能解决压差问题，则应对膜进行清洗。

③ 膜组件清洗　膜清洗频率与预处理措施的完善程度是紧密相关的。预处理越完善，清洗间隔越长；反之，预处理越简单，清洗频率越高。一般膜清洗是遵循“10%法则”，即当校正过的淡水流量与最初200h运行（压紧发生之后）的流量相比，降低了10%和（或）观察到压差上升了10%～20%就需进行清洗。尽可能在脱盐率下降显示出来以前采取措施。

膜的清洗工艺分为物理法、化学法和溶剂清洗。

物理法适用于膜面污染初期，包括水力清洗、水气混合冲洗、逆流清洗及海绵球清洗。水力清洗主要采用减压后高流速的水力冲洗以去除膜面污染物。水气混合冲洗是借助气液与

膜面发生剪切作用而使消除极化层。逆流清洗是在卷式或中空纤维式组件中，将反向压力施加于支撑层，引起膜透过液的反向流动，以松动和去除膜进料侧活化层表面污染物。海绵球清洗是依靠水力冲击使直径稍大于管径的海绵球流经膜面，以去除膜表面的污染物，但此法仅限于在内压管式组件中使用。

化学清洗法是将化学药剂配成溶液连续冲洗膜表面。常用的化学药剂如下。

a. 柠檬酸　将其配成1%～2%水溶液，清洗氢氧化铁对膜的污染有很好效果。

b. 柠檬酸胺　将其水溶液加入HCl调pH值4～5，清洗无机盐垢有较好效果。

c. 加酶洗涤剂　用于清洗有机物，特别对蛋白质、多糖类、油脂是很有效的。

d. 过硼酸钠　其水溶液用于清洗膜孔径被胶体物质堵塞，能将胶体从堵塞处溶解或被清除。

e. 浓盐水　可以清除胶体对膜表面的严重污染，因为高浓度的电解质盐，能使胶体相互作用减弱，从而形成胶团，从膜表面脱落下来。

溶剂清洗方法，多用于清洗有机料液的污染。有机料液可以在膜面沉积一层很厚的凝聚层，不仅影响膜的去除率，同时还直接影响了水通量，针对料液的性质，选用合适的溶剂把沉积层从膜面上溶解下来。选用的有机溶剂应不损害膜，没有毒害作用，同时还能够回收再使用。

④ 不良情况的原因和对策　见表4-18。

表4-18　反渗透装置故障及对策

问　题	原　因	对　策
产水量下降	膜组件数量减少	按照设计的膜组件数量运行
	低压力运转	按照设计的基准压力运行
	膜组件压密	更换膜组件
	运转温度降低	安装设计温度(25℃)运行
	在较高的回收率下运转	必须按设计回收率运转。随浓缩倍率上升,进水渗透压上升,透水量下降
	膜污染	每天进行低压冲洗,定期进行化学清洗
	压差上升	化学清洗
	油分的混入	油绝对不能混入进水中,更换膜组件
产水质量下降	原水水质变差	加强预处理,使之达到进水要求
	低压力运转	按照设计的基准压力运行
	膜组件破损	更换膜组件
	O型密封圈泄漏	更换O型圈
	回收率升高	按设计回收率运行
	膜组件安装时插反方向	重装
	进水余氯过高	膜被氧化,脱氯
	溶剂的混入	苯、甲苯等物质会溶解膜,不能混入进水中

⑤ 反渗透系统的污染和清洗　反渗透膜的污染问题，在反渗透装置运行中具有很重要的作用，关系到能否使反渗透装置长期正常的运行，因此，应给予足够的重视。

a. 反渗透膜的水解及微生物对膜的侵蚀　对于醋酸纤维素（CA）膜，水解趋势不可避

免。但控制反渗透进水水温和 pH 值使之在合适的范围内可使膜的水解速度最小。一般 pH 值控制在 4～6（最佳 5.7），进水温度 25℃，且其他运行参数控制适当，膜的寿命可望达到或超过膜厂商提供的商业使用年限。应当注意：膜水解速度随进水温度的提高而加快。因此，在运行管理中，对进水温度和 pH 值要予以重视，尤其要注意防止进水 pH 值失控而带来的膜的加速水解。

醋酸纤维素膜的另一大弱点是惧怕微生物的侵蚀。因为醋酸纤维素是微生物的良好食物源。微生物在膜内繁殖，轻则其代谢产物产生的黏状胶体堵塞膜表面，造成系统产水量降低，清洗频繁；重则造成膜表面大面积被微生物吞食，导致反渗透膜报废。避免微生物对膜侵蚀的根本方法是在反渗透进水中加入强氧化剂（如液氯、次氯酸钠等），来杀死微生物。一般控制反渗透进水余氯量 0.2～0.5mg/kg（最大不超过 1.0mg/kg），即可有效地避免膜被微生物侵蚀。

b. 反渗透膜表面垢类生成　由于进水中含有各种盐类，因此有可能在膜表面生成 $CaCO_3$、$CaSO_4$、SiO_2、$SrSO_4$、$BaSO_4$、CaF_2 等垢类。膜结垢是由于给水中的微溶盐在给水转变为浓水时超过了微溶盐的溶度积的缘故。因此，要避免膜表面的垢类生成，首先应分析进水中各盐类构成及含量，并通过计算来确定垢类及其生成趋势，然后采取相应的措施。

确定是否会生成 $CaCO_3$ 垢，可通过计算浓水中 $CaCO_3$ 的 LSI 值（即朗格利尔饱和指数）来判断。若 LSI＜0，则不结垢；若 LSI＞0，系统结垢。有结垢趋势时，反渗透系统应加入阻垢剂［如$(NaPO_3)_6$］防垢。加入阻垢剂后的浓水 LSI＜1 即不会在系统内结垢。

对于 $CaSO_4$、$SrSO_4$、$BaSO_4$ 垢类生成的判据是浓水中盐类的离子积（IP_b）是否超过其溶度积（K_{sp}）。若 $IP_b < K_{sp}$（保险起见，常取 $IP_b < 0.8K_{sp}$将不会结垢；若 $IP_b > 0.8K_{sp}$应加入阻垢剂防垢。

虽然膜表面结 CaF_2 的先例很少，但若 $IP_b > 4.0 \times 10^{-11}$，仍需在系统中加入阻垢剂，以防沉淀发生。

SiO_2 在膜表面积累后，很难彻底清除。因此对该垢类应特别谨慎。确定系统是否结 SiO_2 垢，可根据由文献中查得的 SiO_2 溶解度 SiO_{2LIT}与浓水流中 SiO_{2B}进行比较。若 $SiO_{2B} < SiO_{2LIT}$则不会结垢。若系统有结 SiO_2 垢的趋势，可采取以下措施来避免：降低系统回收率，使 $SiO_{2B} < SiO_{2LIT}$；降低系统回收率并适当提高进水温度；澄清过程中加入氯化铁或铝酸钠；进水 SiO_2 含量高时，前处理采用石灰软化以降低 SiO_2。

c. 金属氧化物对膜的污染　原水中的铁、铝盐类，在反渗透系统中可能会生成氢氧化铁、氢氧化铝而污染反渗透膜。为避免该类污染，应注意采取下列措施：用含铁量小的盐酸调整 pH 值；防止管系及容器漏铁二次污染反渗透进水；澄清池采用铝混凝剂凝聚时，pH 值宜控制在 6.5～6.7，同时反渗透进水应监控 Al^{3+} 在 0.05mg/L 以下。

d. 反渗透膜组件的污染及清洗　反渗透及其预处理系统设计合理，运行管理手段完善，可减小反渗透膜组件的污染程度，但要完全消除膜的污染是不可能的。反渗透膜组件受污染的一般特征见表 4-19。

表 4-19　反渗透膜组件污染的一般特征

污染原因	一般特征		
	盐透过率	组件的压损	产水量
金属氧化物（Fe、Mn、Al、Ni、Cu）	增加速度快①≥2 倍	增加速度快①≥2 倍	急速降低①20%～25%

续表

污染原因	一般特征		
	盐透过率	组件的压损	产水量
钙沉淀物（$CaCO_3$、$CaSO_4$）	增加 10%～25%	增加 10%～25%	稍微减少＜10%
胶状物质（如胶硅等）	缓慢增加②≥2 倍	缓慢增加②≥2 倍	缓慢减少②≥50%
混合胶体（Fe、有机物等）	增加速度快①2～4 倍	缓慢增加②≥2 倍	缓慢减少②≥50%
细菌③	增加≥2 倍	增加≥2 倍	减少≥50%

① 24h 内发生。

② 2～3 周以上发生。

③ 在无甲醛保护液情况下。

一旦膜组件发生污染，应立即对反渗透系统实施清洗。系统清洗方案应根据污染物的种类和污染程度来确定。一般地，对于醋酸纤维素膜可采取表 4-20 所列的工艺和配方来清洗。

表 4-20　反渗透组件污染及清洗方法

污染原因	清洗配方	清洗工艺
金属氧化物	柠檬酸 2% TRITON X-100 0.1% RO 水 97.9%	使用膜组件允许的最高温度和流速 循环时间 45min 用氨水将 pH 值调至 2.5～3
钙垢	1. 盐酸 pH=4 2. 柠檬酸 pH=4	压力 392kPa，流量 15L/min，循环 2h(采用盐酸) 最后保持 980kPa，冲洗 30min
有机物胶体	磷酸三钠 2% EDTA 0.8% TRITON X-100 0.1% RO 水 97.1%	用 HCl 或 H_2SO_4 调 pH=7，温度 25～40℃ 膜所给定的最大清洗流速，清洗 45min
SiO_2	二氟化铵 2% RO 水 98%	组件允许最高温度，流速 清洗时间 45min
细菌	甲醛溶液 1% RO 水 99%	压力 392kPa，流量 15L/min，循环 2h 最后保持 980kPa，冲洗 30min

e. 系统其他组件的清洗

ⓐ 多介质过滤器　多介质过滤器清洗比较频繁，一般配有清洗系统，如果过滤器内壁采用衬胶，滤料为精制石英砂，其中最上层为 5# 石英砂（0.45～0.84mm），厚度 500mm（最好在 700～800mm），滤速在 4～5.5m/h，当压差大于 0.1MPa，开始反冲洗。

ⓑ 活性炭系统的杀菌　在停机时，用 80℃的热水循环清洗活性炭 30min，可以阻止细菌的生长，恢复活性炭的吸附性能，并延长其使用寿命。

ⓒ 保安过滤器　在使用一段时间后，如压降大于 100kPa，应采取措施，更换滤芯，或化学清洗，药剂一般采用 MA10，也可用 NaClO 溶液浸泡 60min，清洗干净后，保安过滤器的压降保持在 20kPa 为正常。

ⓓ 原水罐和纯水罐的细菌滋生问题　在系统设计时应考虑原水罐的微生物生长问题，在实际生产中发现纯水罐也有微生物生长现象，可以调整以下条件：罐内应避光，研究表明由于系统中主要存在好氧性细菌，光线是细菌生存的重要条件；隔离空气，空气中的飘浮细菌是系统被感染的主要来源。如果发生细菌生长，可用 NaClO 溶液浸泡 30min 清洗，也可

采用臭氧/紫外杀菌器控制细菌，水中臭氧的加入量应保持在0.05～0.2mg/L。

⑥ 反渗透装置的保养　当反渗透设备停运时间超过48h的情况下，则需对反渗透膜进行保养，防止因细菌、微生物的生长对膜造成破坏。通常采用的保养液有两种：亚硫酸氢钠或甲醛溶液。

a. 用亚硫酸氢钠溶液保养　停运时间低于5d时，取亚硫酸氢钠的质量分数为0.5%即可，直接在运行中由加药泵加入。当反渗透完成“运行后冲洗”步骤后关闭所有进、出水阀门；若停运时间高于5d，则应在清洗箱中配药，亚硫酸钠的质量分数为2%～3%。配好后利用清洗泵将药液慢慢循环注满反渗透容器内，然后关闭所有进、出水阀门。

b. 用甲醛溶液保养　一般地，取甲醛溶液的质量分数为0.5%～3.0%。甲醛的杀菌效果比亚硫酸氢钠佳，且不易被氧气分解，但操作应特别小心（怀疑甲醛有致癌作用），在实际中用亚硫酸氢钠更为方便些。

c. 保养时应注意的事项　保养期间应每周检测一次溶液的pH值，当pH≤3时，应更换溶液；每月至少应更换一次溶液；温度不能超过45℃。

4.8.2.4　工程应用

（1）电镀废水的处理　20世纪70年代初期开始用反渗透法处理镀银漂洗水，此后又用于镀铬、镀铜、镀锌、镀金、镀银以及混合电镀废水的处理。由于这项技术比较成熟，且具有较好的经济效益，因此得到普遍应用。目前最大的装置已达2300m^3/d的规模，据我国北京、上海、沈阳及苏州等地的经验，1～3年内即可回收全部投资，是一项很有发展前途的处理方法。

用反渗透法处理电镀漂洗水，可以按镀槽电镀液成分进行浓缩，浓缩液可以返回镀槽重复使用，而产水可以重新用作漂洗水，这样可以实现电镀工艺的密闭循环，减少环境污染。在电镀废水中，由于电镀水质相当复杂，有强酸、强碱、强氧化性物质，也有有机和无机络合剂、光亮剂甚至还有少量胶体，因此正确地选择处理工艺也是反渗透法处理电镀废水成败的关键。用反渗透法处理电镀废水的工艺如图4-102所示。

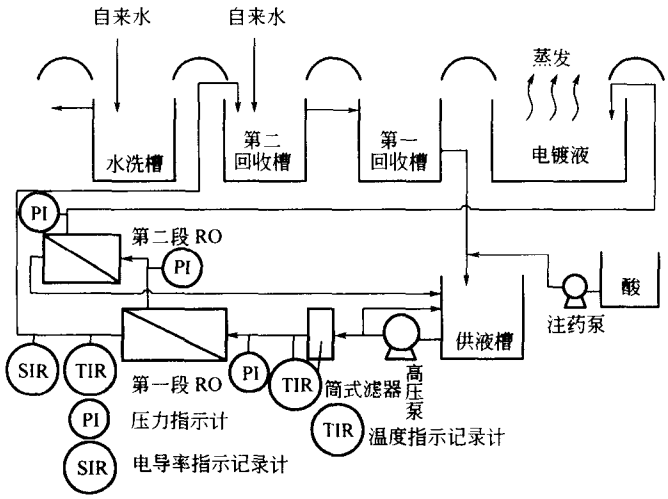


图4-102　反渗透法处理电镀废水工艺流程

表4-21列出了部分处理结果。

（2）纸浆和造纸工业废水处理　纸浆工业中每生产1t纸浆约用水100～400m^3，其中高

浓度废水含固体物质量分数为8%～15%的纸浆废水及漂白排水约占80%。前者可用蒸发浓缩加以回收，而后者浓度稀但水量大，因此它的处理是个大问题。目前这类废水多用生物处理或混凝沉淀法处理。以纸浆洗涤水为例，废水中固体物占造纸过程中必须去除杂质的15%～20%，所以无论用生物法还是混凝沉淀法，处理如此大量的废物，负荷都是很大的。用反渗透法处理这类废水，一方面可回收有用物质；另一方面从大量废水中回收清水，技术上是可行的，它可以使75%以上的水重复利用。用超滤法和反渗透法处理亚硫酸纸浆废水的工艺流程如图4-103所示。

表4-21　中空纤维反渗透器处理电镀废水试验结果

废水名称	废水浓度		操作条件			水通量/(L/min)	去除率/%	
	溶解固体/%	废液质量分数/%	压力/10^5Pa	温度/℃	pH值		总溶解固体	离子
焦磷酸铜	0.18～5.22	0.55～16	27.5	28～31	6.8	10.9～5.07	92～99	Cu^{2+} 99 $P_2O_7^{4-}$ 98～99
铜的氰化物	0.57～3.71	1.6～10	27.5	26	11.8～12.5	6.89～0	97～98	Cu^{2+} 99 CN^- 98～99
罗谢尔铜氯化物	0.13～3.30	1～23	27.5	25～28	9.8～10.6	9.46～6.06	99	Cu^{2+} 98～99 CN^- 94～98
镉的氰化物	0.57～3.12	1～12	27.5	27～28	11.5～12.5	7.95～0.91	89～98	Cd^{2+} 99 CN^- 83～97
锌的氰化物	0.47～4.05	4～36	27.5	27	12.3～12.7	6.81～0.79	97～70	Zn^{2+} 98～99 CN^- 85～99
锌的氯化物	0.16～4.19	0.8～21	27.5	27～29	6.1～5.3	7.8～0.42	96～84	Zn^{2+} 98～99 Cl^- 52～90

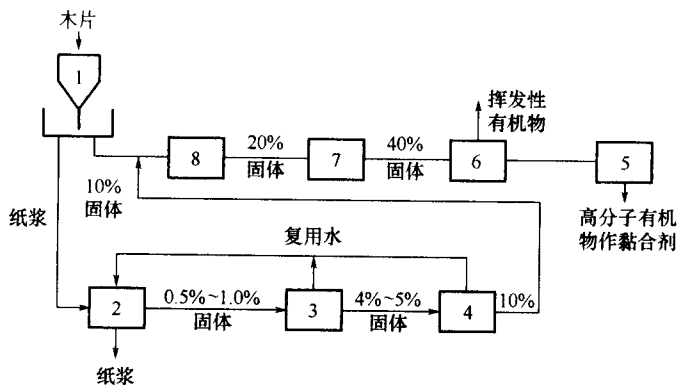


图4-103　用超滤和反渗透法处理亚硫酸纸浆废水

1—蒸发器；2—纸浆洗涤；3—低压RO；4—高压RO；5—喷雾干燥器；6—蒸发器；7—UF Ⅱ；8—UF Ⅰ

亚硫酸纸浆废液中50%左右的固体成分是有用物质，其中半数以上是木质素，它以木

素磺酸盐形式存在于废液中，其次是木质中的糖类，用反渗透法将0.5%～1.0%的固体物浓缩至10%，送至超滤再浓缩，其质量分数可增至40%，再蒸发、干燥即可作黏合剂使用，渗透水可以复用。

4.8.3 超滤

4.8.3.1 功能

超滤技术在废水处理领域中的应用对象主要是石油、化工、机械加工、纺织、食品加工及城市污水处理等COD、BOD值高的各类废水。

4.8.3.2 原理

（1）分离原理　超滤膜主要用于溶液中大分子、胶体、蛋白、微粒的分离和浓缩。超滤膜对大分子溶质的分离过程主要是：①在膜表面及微孔内吸附（一次吸附）；②在孔中停留而被去除（堵塞）；③在膜面的机械截留（筛分）。

一般认为超滤是一种筛分过程，其基本原理如图4-104所示。

超滤过程在对料液施加一定的压力后，高分子物质、胶体等被半透膜所截留，而溶剂和低分子物质、无机盐透过膜。超滤膜具有选择性表面层的主要作用是形成具有一定大小和形状的孔，它的分离机理主要是靠物理的筛分作用。

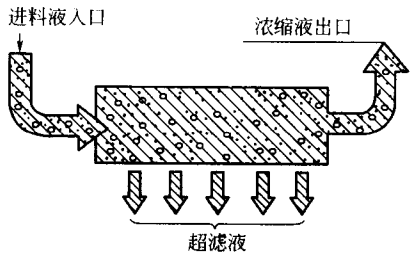


图4-104　超滤分离原理示意图
。高分子物质　·低分子物质及无机盐
≤溶剂和水

（2）超滤膜特性

① 超滤膜分离特性　超滤膜多数为不对称膜，实际上可分为两层，一层是超薄活化层，约0.25μm厚，孔径为5.0～20.0nm，对溶液的分离起主要作用；另一层是多孔层，约75～125μm厚，孔径约0.4μm，具有很高的透水性，它只起支撑作用。超滤膜基本性能主要包括膜的分离性能和物化稳定性。膜的物化稳定性主要指膜的耐压实性、耐高温性、耐溶剂清洗、耐pH值及耐生物降解等性能。表征超滤膜分离性能的参数主要包括膜的分离率、切割分子量和膜的纯水渗透率。

分离率是指对一定相对分子质量物质的分离性能，其定义为：

$$R=\left(1-\frac{c_p}{c_f}\right)\times 100\% \tag{4-24}$$

式中，R为溶质分离率，%；c_f和c_p分别为主体溶液和透过液溶质的物质的量浓度。

通过测定具有相同化学性质的不同相对分子质量的一系列化合物的分离率所得的曲线称为分离相对分子质量曲线，根据该曲线求得截留率大于90%的相对分子质量即为切割相对分子质量。分离率越高，切割相对分子质量范围越窄越好。测定膜分离率常用的试剂为蛋白质、聚乙二醇类等。同时，由于分子结构以及膜和被分离组分间的相互作用都会产生影响，所以不应将切割相对分子质量看做是表征膜分离特性的绝对尺度，只是在为解决具体的分离内容进行膜选择时的参考数据。

超滤膜透水速率为：

$$J_w=\frac{Q}{At} \tag{4-25}$$

式中　Q——t时间内透过水量，cm^3；

A——透过水的有效膜面积，cm^2；

t——过滤时间，s。

超滤膜的纯水透过率一般在0.1～0.3MPa压力下测定。同时，超滤膜的分离特性与膜的孔结构有关。膜孔结构的测试方法和所用仪器不同，所得结果差异很大。因此，应该在提出数据时说明测试条件。

在纯水和大分子稀溶液中，膜透过量与压差 Δp 成正比，可用下式表示：

$$J_w = \frac{\Delta p}{R_m} \tag{4-26}$$

式中 J_w——透过膜的纯水通量，$cm^3/(cm^2 \cdot s)$；

Δp——膜两侧压力差，MPa；

R_m——膜阻力，$s \cdot MPa/cm$。

在高分子体系中，由于形成了膜面到主体溶液间的浓度差，溶液的透过量由下式表示：

$$J_w = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_m}{c_f} = k \ln \frac{c_m}{c_f} \tag{4-27}$$

式中 D——溶质扩散系数，cm^3/s；

k——传质系数，$k = D/\delta$；

δ——膜边界层（极化层）厚度，cm；

c_m——膜面溶液质量浓度，mg/cm^3；

c_f——主体溶液质量浓度，mg/cm^3。

上述公式虽然没有直接表达出压力与各变量之间的关系，但增加 Δp，势必提高水通量，膜面浓度（c_m）亦随之提高，同时促使反向扩散通量增加。在稳定状态下，J_w 与 c_m 之间保持该公式所表达的关系式。如果继续增大压差，当 c_m 值增大到某一浓度值 c_g 后，在膜面形成凝胶层，上式可表达为：

$$J_w = k \ln \frac{c_g}{c_f} \tag{4-28}$$

该式表示，在给定条件下，凝胶层形成后，凝胶层浓度（c_g）值不再变化，膜水通量（J_w）不再因压差（Δp）的增加而增长，达到了一极限值。如果进一步增加压差（Δp），膜水通量（J_w）经过一短瞬间的增长，又恢复至稳定状态。在达到临界压力值后，膜水通量不再随 Δp 的增加而增长。

在实际超滤工艺中，临界压力作为一个重要设计参数，需要通过试验确定体系的临界压力值，并控制实际运行压力低于临界压力值，或通过提高膜表面流速以提高体系临界压力。

② 超滤膜　目前商品化的超滤膜主要有二醋酸纤维素膜（CA）、三醋酸纤维素膜（CTA）、氰乙基醋酸纤维素膜（CN-CA）、聚砜膜（PS）、磺化聚砜膜（SPS）、聚砜酰胺膜（PSA）、芳香聚酰胺膜、聚丙烯腈膜（PAN）、聚偏氟乙烯膜（PVDF）、聚醚砜膜（PES）等。

醋酸纤维素超滤膜的特点是可以通过改变制膜工艺条件，制得切割相对分子质量为1000～50000的变化范围较大的各种醋酸纤维素超滤膜。聚砜膜是目前国内使用较多的超滤膜材料。聚砜分子中的砜基使聚合物具有优良的抗氧化性和稳定性，分子中所有的键都不易水解，使聚合物可耐酸、耐碱。芳香聚酰胺具有较高的水通量、低的切割相对分子质量、良好的机械强度和热稳定性；其缺点是耐氯性差，有时耐污性较差。聚偏氟乙烯膜（PVDF）

具有良好的溶剂相容性；聚醚砜膜（PES）的孔径分布谱图比聚砜要狭窄；聚丙烯腈膜（PAN）有较好的亲水性和耐污性。

③ 过滤特性　超滤过程是一种动态过程。在超滤进行时，由泵提供推动力，在膜表面产生两个分力：一个是垂直于膜面的法向力，使水分子透过膜面，另一个是与膜面平行的切向力，把膜面截留物冲掉。因此，在超滤膜表面不易产生浓差极化和结垢，透水速率衰减较慢，运行周期相对较长。一般当超滤膜透水速率下降时，只要减低膜面的法向应力，增加切向流速，进行短时间冲洗（3～5min），即可恢复。

④ 浓差极化及其防止　在超滤工艺中，由于高分子的低扩散性和水的高渗透性，溶质会在膜表面积聚并形成从膜面到主体溶液之间的浓度梯度，这种现象称为膜的浓差极化。在超滤过程中，浓差极化是一个比在反渗透中影响更大的因素，因为在膜面上截留的大分子的扩散系数比常见的盐类的扩散系数小得多。但如前所述，这种浓差极化倾向是可逆的。防止浓差极化的途径除了选择合适的膜材料外，主要是控制运行条件。常用方法有以下几个。①加快平行于膜面的水流速度。②提高操作温度，高温下运行有利于降低黏度，提高凝胶物质的再扩散速度，还能提高积聚物的临界凝胶浓度。工作温度自15℃提高到25℃，水通量几乎增大1倍。操作温度视材质而定，纤维素质膜的最高工作温度范围为50～60℃，非纤维素质膜的最高工作温度可达100℃以上。③选择适当的pH值，特别对蛋白质溶液的分离，pH值在等电点以上时，用带负电的聚砜膜，吸附少；而在等电点以下时，膜的吸附大大加强。

（3）影响超滤过程的因素

① 超滤透过通量　超滤在操作压力为0.1～0.6MPa、温度为60℃以下时，其透过通量应在100～500L/(m^2·h) 为宜，实际中比它要小得多，一般为1～100L/(m^2·h)。当超滤透过通量低于1L/(m^2·h) 时，过程缺乏经济效益，其原因是浓差极化在膜面上形成的边界层（或凝胶层），使流体阻力增加，因此必须相应采取一些措施来解决。

a. 料液流速　提高料液流速对防止浓差极化、提高设备处理能力有利。但增大压力使工艺过程耗能增加，结果导致费用增大。一般湍流体系中流速为1～3m/s，在层流体系中通常流速小于1m/s。

在螺旋式组件体系中，常在层流区操作，可在液流通道上设湍流促进材料，或采用振动的膜支撑物，在流道上产生压力波等方法，以改善流动状态，控制浓差极化，从而保证超滤组件的正常运行。

b. 操作压力　超滤膜透过通量与操作压力的关系决定于膜和边界层的性质。在实际超滤过程中往往后者控制着超滤透过通量。在用渗透压模型时，膜透过通量与压力成正比，而用凝胶化模型时，膜透过通量与压力无关。此时的透过通量称为临界透过通量。实际中超滤操作应在临界透过通量附近进行，此时操作压力约为0.5～0.6MPa，除了克服透过膜的阻力外，还要克服通过膜表面的流体压力损失。

c. 温度　操作温度主要决定于所处理料液的化学、物理性质和生物稳定性，应在膜设备和处理物质允许的最高温度下进行操作，因为高温可以减少料液的黏度，从而增加传质效率、提高透过通量。例如，酶最高温度为25℃，电涂料为30℃，蛋白质为55℃，制奶工业为50～55℃，纺织工业脱浆废水中回收PVA时为85℃。

d. 操作时间　随着超滤过程的进行，浓差极化在膜表面上形成了浓缩的凝胶层，使超滤透过通量下降。其透过通量随时间的衰减情况，与膜组件的水力特性、料液的性质和膜的

特性有关。当超滤运行一段时间后，就需要进行清洗，这段时间称为一个运行周期，当然运行周期的变化还与清洗情况有关。

e. 进料浓度　随着超滤过程的进行，料液（主体液流）的浓度在增高，此时黏度变小，边界层厚度扩大，这对超滤来说无论从技术上还是经济上都是不利的。因此对超滤过程主体液流的浓度应有一个限制，即最高允许浓度。不同料液时超滤的最高允许浓度见表 4-22。

表 4-22　不同超滤应用中允许达到的最高浓度

应　用　类　别	允许最高质量分数/%	应　用　类　别	允许最高质量分数/%
颜料和分散染料	30～50	植物、动物、细胞	5～10
油水乳状液	50～70	蛋白和缩多氨酸	10～20
聚合物乳胶和分散体	30～60	多糖和低聚糖	1～10
胶体、非金属、氧化物、盐	不定	多元酚类	5～10
尘泥、固体、泥土	10～50	合成的水溶性聚合物	5～15
低分子有机物	1～5		

f. 料液的预处理　为了提高膜的透过通量，保证超滤膜的正常稳定运行，在超滤前需对料液进行预处理，虽然超滤的预处理过程不像反渗透过程那样严格，但这种预处理也是保证实现超滤过程正常运行的关键。通常采用的预处理方法有：过滤，化学絮凝，pH 值调节；消毒；活性炭吸附。上述预处理方法可以根据料液的性质和需要进行选用。

此外，经超滤回收的水，在使用前还需进行再处理，如脱除 CO_2、pH 值调节、过滤、消毒等。

② 膜的寿命　膜的寿命是根据生产厂提出的膜在正常使用条件下可以保证使用的最短时间，一般在规定的料液和压力下，在 pH 值允许的范围内，温度不超过 60℃时，超滤膜可使用 12～18 个月。当然超过规定的条件时，会使膜的寿命缩短。

③ 膜的清洗和消毒　膜必须进行定期清洗，以保持一定的膜透过通量，并延长膜的寿命。清洗方法一般根据膜的性质和处理料液的性质来确定。通常和反渗透膜相类似，即先以水力清洗，而后根据情况采用不同的化学洗涤剂进行清洗，例如对电涂材料可以选用含离子的增溶剂，对水溶性有机涂料可以用“桥键”型溶剂。食品工业中蛋白质沉淀可以用朊酶溶剂或磷酸盐、硅酸盐为基础的碱性去垢剂。膜表面由无机盐形成的沉淀可用 EDTA 之类的整合剂或酸、碱加以溶解。对于不同的膜组件，可以选用不同的清洗方法，如管式组件可以用海绵球进行机械清洗，中空纤维式组件可以用反向冲洗等。对于食品工业用膜还需进行消毒处理。

4.8.3.3　设备和工艺

(1) 超滤组件　膜组件的主要类型有管式、板框式、螺旋卷式、毛细管式、中空纤维及条槽式等。现简要介绍主要的几种。

① 板框式组件　板框式组件是最先应用的大规模超滤和反渗透系统，这种设计起源于常规的过滤概念。膜、多孔膜支撑材料以及形成料液流道的空间的两个端重叠压紧在一起，料液是由料液边空间引入膜面，这种膜组件如图 4-105 所示。所有板框式组件应在单位体积中提供大的膜面积，通常这种组件与管式组件相比控制浓差极化比较困难。特别是溶液中含大量悬浮固体时，可能会使料液流道堵塞。在板框式组件中通常要拆开或机械清洗膜，而且比管式组件需要更多的次数。但是，板框式组件的投资费用和运行费用都比管式组件低。

② 管式膜组件　虽然管式膜组件首先用于反渗透系统，但在反渗透系统中，管式膜已在很大程度上被中空纤维式和螺旋式组件所代替，这是因它的投资和运行费用都高。但是在超滤系统，管式组件一直在使用着，这主要是由于管式系统对料液中的悬浮物具有一定承受能力，它很容易用海绵球清洗而无需拆开设备。管式膜组件如图 4-106 所示。管式膜组件的主要优点是能有效地控制浓差极化，大范围地调节料液的流速，膜生成污垢后容易清洗。其缺点是投资和运行费用都高，单位体积内膜的比表面积较低。

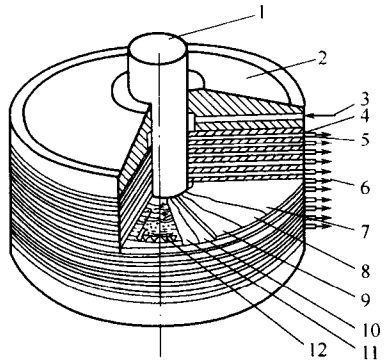


图 4-105　板框式超滤组件

1—中心轴；2—盖板；3—料液；4，12—垫片；5—膜支撑板；6—过滤液；7，11—膜；8，10—滤纸；9—膜支撑体

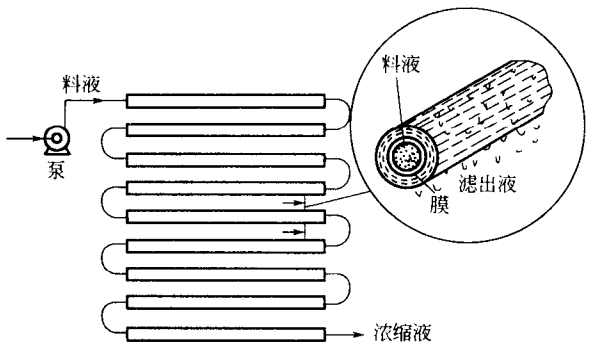


图 4-106　管式膜超滤组件示意图

③ 螺旋式组件　螺旋式（又称卷式）组件已广泛地用于反渗透系统。大体上它也是一种卷起的板式系统，基本结构如图 4-107 所示。

料液流道在膜和多孔膜支撑材料之间卷起来放入外部压力管中，过滤液汇集到卷的中心管。根据料液和滤出液的流道，可设计成几个螺旋式组件连接起来。这样单位体积中膜的比表面积高，而且投资和运行费用低。但这种装置难以有效地控制浓差极化，甚至在溶液中只含有中等浓度的悬浮固体时，也会发生严重的结垢。因此，超滤系统中螺旋式组件的使用受到了限制。近年来根据不同的物料来选择膜组件的隔网，控制流道间距，已能解决上述问题。

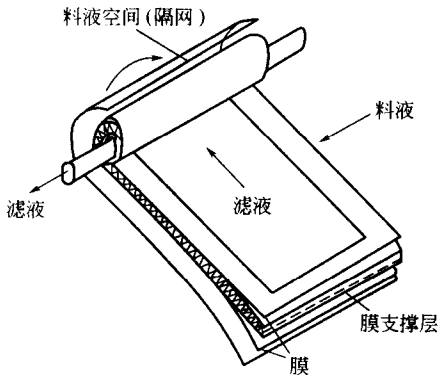


图 4-107　螺旋式超滤组件示意图

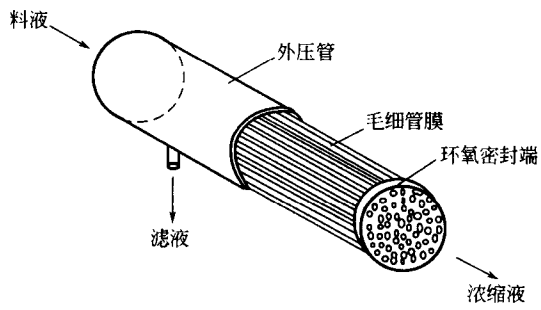


图 4-108　毛细管 UF 膜组件示意图

④ 毛细管式组件　毛细管式膜组件系统由具有直径 0.5～1.5mm 的大量毛细管膜组成。

料液通过毛细管中心，滤出液沿毛细管壁下降。由于这种膜是用纤维纺纱工艺，毛细管没有支撑材料，因此其投资费用较低。该系统也提供了良好的供料控制条件，且单位体积中膜的比表面积较大。但是操作压力受到限制，而且系统对操作出现的错误比较敏感。当毛细管的内径非常小时，毛细管的堵塞可能也是个问题。总之，料液必须进行有效的预过滤处理，这是很重要的。毛细管膜组件示意如图 4-108 所示。

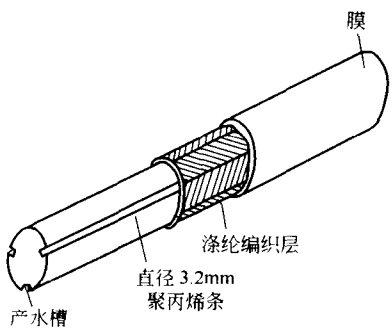


图 4-109　条槽式 UF 膜组件示意图

⑤ 条槽式膜组件　这种条槽式膜组件与反渗透系统中的中空纤维式组件相类似，但这种膜不是由一种薄的中空纤维组成，而且由棒上开槽用非对称膜浇铸在外表。将这种棒束装入一个承压外管中，料液在棒外边流动。这种膜组件如图 4-109 所示。这种系统也提供了单位体积中膜的比表面积较高的一种组件，但是料液流速控制不如管式或毛细管式好。

⑥ 中空纤维式组件　中空纤维式超滤组件与中空纤维式反渗透组件相似，只是孔径大小不同而已。中空纤维式超滤组件如图 4-110 所示。

几种超滤组件的综合比较见表 4-23。应用中要根据料液的情况加以选择，各种超滤膜组件都有其成功的应用领域。

表 4-23　几种超滤膜组件比较

组件型式	膜比表面积/(m^2/m^3)	投资费用	运行费用	流速控制	就地清洗情况
管式	25～50	高	高	好	好
板框式	400～600	高	低	中等	差
螺旋式	800～1000	最低	低	差	差
毛细管式	600～1200	低	低	好	中等
条槽式	200～300	低	低	差	中等

(2) 操作流程、组件排列组合　超滤基本操作流程有三种，分别是间歇式操作、连续式操作和重过滤。

① 操作流程

a. 间歇操作　间歇操作适用于小规模生产，超滤工艺中工业废水处理及其溶液的浓缩分离过程多采用间歇工艺。间歇操作的主要特点是膜可以保持在一个最佳的浓度范围内运行，在低浓度时，可以得到最佳的膜水通量。图 4-111 为间歇式超滤操作示意图。

b. 连续式操作　连续式操作常用作大规模生产。其工艺流程见图 4-112。但当超滤工艺一般要求浓缩倍数较高时，终端浓缩液流量较小。当该流量不能满足组件为控制浓差极化所需要最小流量时，可在组件内采用

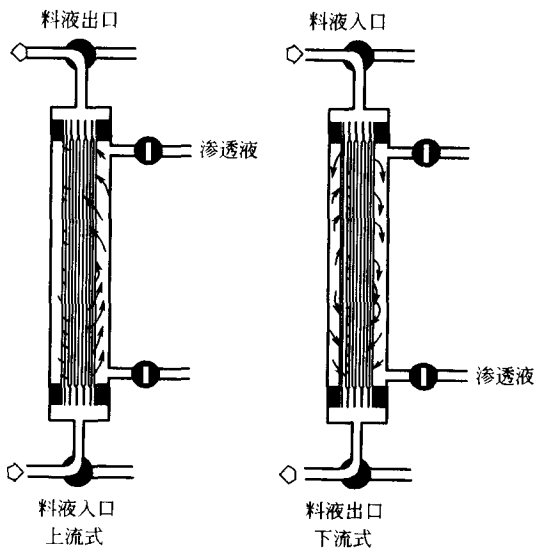


图 4-110　中空纤维式超滤组件示意图

分循环法以提高组件进料流量和保证膜表面流速。操作流程见图 4-113。当采用组件内部循环法时，由于增加循环泵易发生滞留物的反混现象，同时增加能耗。如果进料液的流量足够，尽量不采用。

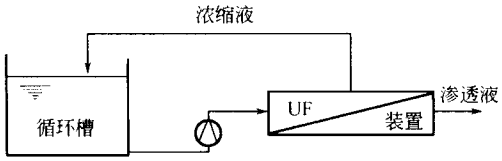


图 4-111　间歇式超滤操作示意图

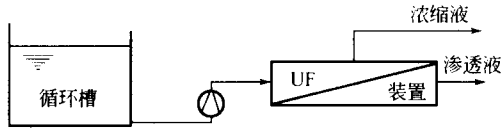


图 4-112　连续式超滤操作示意图

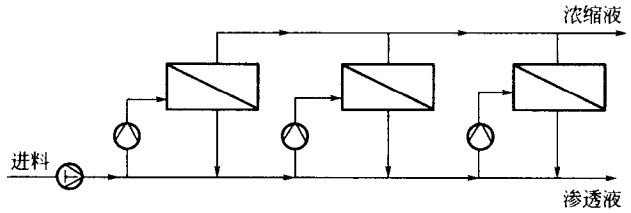


图 4-113　组件内再循环连续式超滤操作示意图

c. 重过滤　重过滤用于大分子和小分子的分离。在料液中含有各种大小分子溶质的混合物，如果不断加入纯溶剂（水）以补充滤出液的体积，低分子组分就会逐渐被清洗出去从而实现大小分子的分离。超滤重过滤工艺流程可分间歇式重分离和连续式重分离，工艺流程见图 4-114。

② 组件排列组合　在确定超滤工艺是间歇操作、连续操作或重过滤操作的前提下，根据超滤处理规模和膜组件的数量，设计组件的排列组合方式。组件的组合方式有一级和多级，在各个级别中又分为一段和多段。一般来讲，可将组件串联或者并联连接。在多个组件的情况下，可以将串联连接方式和并联方式结合起来。在串联连接的情况下，所有的进料液体依次流经全部膜组件，而并联组合的膜组件则要对原料流体进行分配。膜组件的基本连接法见图 4-115，超滤工艺常采用的排列组合方式可参照反渗透排列组合图。

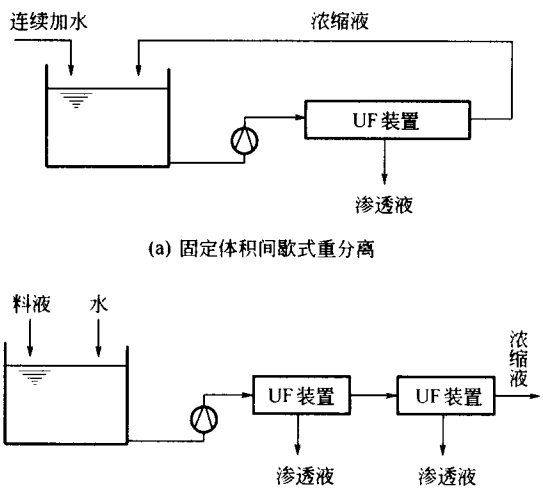


图 4-114　超滤重过滤工艺流程

③ 膜清洗工艺及膜的后处理　与反渗透工艺一样，膜的清洗工艺是膜法分离工艺的最重要环节之一。膜必须进行定期清洗，以保证一定的膜水通量和延长膜的使用寿命。目前超滤膜的清洗方法主要有物理清洗和化学清洗两大类。

a. 物理清洗　指利用物理力（如水力）的作用，去除膜表面和膜孔中的污染物。

ⓐ 水清洗　以泵为动力，纯水为清洗液，全开超滤器浓缩出口阀，采用低压湍流或脉冲清洗。一次清洗时间一般控制在 30min 以内，可适当提高水温至 40℃ 左右。透水通量较难恢复时，可采用较长时间浸泡的方法，往往可以取得很好的效果。

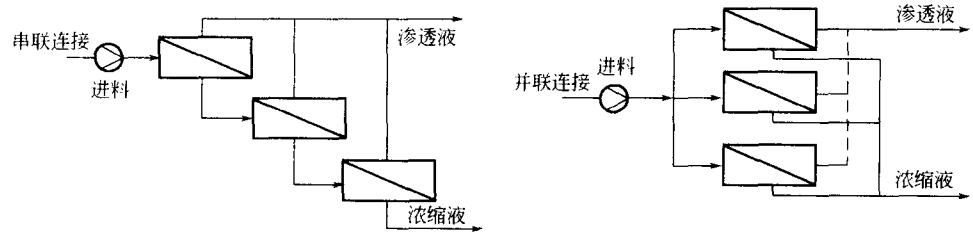


图 4-115　膜组件基本连接法

ⓑ 反冲洗　以泵为动力，使水从超滤澄清端进入超滤装置，从浓缩端回到清洗槽。为了防止超滤膜机械损伤，反洗压力一般控制在 0.1MPa，清洗时间 30min。这种方法一般适用于中空纤维超滤装置，清洗效果比较明显。

ⓒ 手工清洗　对于污染较为严重的超滤膜，凝胶层厚而结实，这时可拆开超滤装置，取下膜管，在水中用海绵擦洗膜面污染物，这种方法对清洗管状膜的表面污染较为有效，但要注意防止超滤膜在装拆和清洗过程中的机械损伤。

b. 化学清洗　当物理清洗不能使通量恢复时，常结合化学药剂清洗。化学清洗是利用化学物质与污染物发生化学反应，达到清洗目的。

ⓐ 酸碱清洗　无机离子如 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等在膜表面形成沉淀层，可采取降低 pH 值促进沉淀溶解，再加上 EDTA 钠盐等络合物使沉淀被去除；用稀 NaOH 溶液清洗超滤膜，可以较有效地水解蛋白质、果胶等污染物，取得良好的清洗效果。采用调节 pH 值与加热相结合的方法，可以提高水解速度，缩短清洗时间，因而在生物、食品工业得到广泛应用。

ⓑ 表面活性剂　表面活性剂如 SDS、吐温 80、Triton、X-100（一种非离子型表面活性剂）等具有增溶作用，在许多场合有很好的清洗效果，可根据实际情况加以选择。但有些阴离子和非离子型的表面活性剂能同膜结合造成新的污染，在选用时须加以注意。

ⓒ 氧化剂　氢氧化钠或表面活性剂不起作用时，可以用氯进行清洗，其用量为 200～400mg/L 活性氯（相当于 400～800mg/L NaClO），其最适 pH 值为 10～11。在工业酶制剂的超滤浓缩过程中，污染膜多采用漂白粉溶液清洗，经济实用。除此之外，双氧水、高锰酸钾在部分场合也表现出较好的清洗作用。

ⓓ 酶清洗　由醋酸纤维等材料制成的有机膜，由于不能耐高温和极端 pH 值，在膜通量难以恢复时，可采用含酶清洗剂清洗。但使用酶清洗剂不当会造成新的污染。国外报道采用固定化酶形式，把酶固定在载体上，效果很好。目前，常用的酶制剂有果胶酶和蛋白酶，国外有专门生产用于超滤膜清洗的酶制剂，国内已有出售。

最终，膜分离过程还需要进行后处理。它是根据透过液和浓缩液的使用要求进行的进一步处理。

4.8.3.4　工程应用

超滤在工业废水处理方面的应用是十分广泛的，特别是在汽车、仪表工业的涂漆废水、金属加工业的漂洗水以及食品工业废水中回收蛋白质、淀粉等方面是十分有效的，而且具有

很高的经济效益，国外早已大规模用于生产实际中。超滤在工业废水处理方面的主要应用见表 4-24。

表 4-24　超滤法处理工业废水

工　业	废　液	废液组成	质量分数/%	回收物质	去除物质
汽车仪表	涂漆过程漂洗水	电泳漆	0.5～2	电泳涂漆、水	
金属加工	加工金属漂洗水	乳化油	0.2～1	乳化油、水	
金属加工	金属清洗槽漂洗水	洗涤剂、油等	1.0	水	洗涤剂、油
纺织加工	脱浆过程漂洗水	聚乙烯醇	0.2～2.0	聚乙烯醇	水
牛奶	清洗水	蛋白质、乳糖等	0.5～1	蛋白质	水
饮料	清洗水	蛋白质	0.5～1	蛋白质	水
淀粉	加工水	淀粉	0.5～5	淀粉	水
酵母	加工水	酵母	0.5～2	酵母	水
羊毛加工	洗涤水	羊毛脂	0.5～1	羊毛脂	水、洗涤剂
纸浆工业	漂白过程的洗涤水	磺化木质素	0.5～1	磺化木质素	水

（1）电泳涂漆废水处理　在汽车、仪表、家具等行业中，电泳涂漆过程中，涂料的胶体液带正电荷，以涂件为负极，涂料以电泳方式在涂件表面移动，使电荷中和形成不溶的均匀涂漆膜。然后在清洗过程中将黏附在涂件上的漆料洗掉，形成电泳涂漆废水。这种清洗液用超滤法处理后，可将涂料回收利用，膜透过液可返回再作喷淋水加以利用。为了避免清洗水中盐分或其他杂质升高，滤液必须有一部分得到更新。国外汽车制造厂大都使用超滤法处理电泳涂漆废水，所用超滤组件大都是醋酸纤维素管式组件，膜寿命可超过两年。对任何电泳涂漆废水，都必须采用 50μm 的过滤器进行过滤。我国汽车行业也已采用超滤法处理电泳涂漆废水。电泳涂漆废水超滤法处理流程如图 4-116 所示。

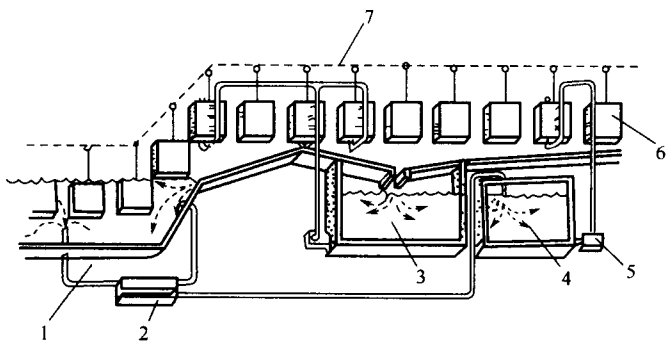


图 4-116　电泳涂漆废水超滤处理流程

1—电泳涂漆槽；2—超滤装置；3—循环洗涤槽；4—渗透液槽；5—泵；6—涂料；7—生产流水线

（2）含油废水处理　含油废水来自钢铁、机械、石油精制和油的使用过程中。含油废水存在状态分三种：浮油、分散油和乳化油。前两种比较容易处理，机械分离、凝聚沉淀、活性炭吸附等处理后，油分可降至几毫克每升以下。而乳化油含有表面活性剂和起同样作用的有机物，油分以微米级大小的粒子存在于水中，重力分离和粗粒化法都比较困难。超滤膜的

孔径是几纳米，它可以使油分浓缩，使水和低分子有机物透过膜，从而实现油水分离。膜法进行油水分离的特征如下。

① 纯粹的物理分离，不需要加入沉淀剂。

② 不产生含油污泥，浓缩液可烧却处理。

③ 虽然废水中油分浓度变化幅度大，但透过流量和水质基本不变，便于操作。

④ 膜法只需要压力循环废水，设备费用和运行费用低，特别适合于油分质量浓度为几千毫克每升以上的废水处理。

⑤ 乳化油废水中混有易于凝固的油分粒子时，应先进行预处理以除去固态油粒子。

⑥ 长期运行膜面会产生污染，需要定期杀菌清洗，通常1～6个月一次。乳化油含有表面活性剂，膜面污染较少，有利于长期运行。

超滤法可将含乳化油0.8%～1.0%的废水浓缩至10%，必要时超滤法还可将乳化油浓缩至50%～60%，大规模使用的膜组件有管式、毛细管式和板框式。使用的膜有CA膜、聚酰胺膜、聚砜膜或其他膜。

从钢铁轧制工序排出的轧轨研磨排水、烧结输送机含油废水、压缩机冷凝废水等含油废水，是动物性油脂和矿物性油脂的混合物，其排水组成是：pH值8～12，COD 1000～5000mg/L，SS 10000～50000mg/L，正己烷萃取物5000～30000mg/L，温度20～45℃，这类含油废水可以采用图4-117所示的超滤过程有效地加以处理。目前我国宝山钢铁总厂已采用超滤法处理含乳化油废水。

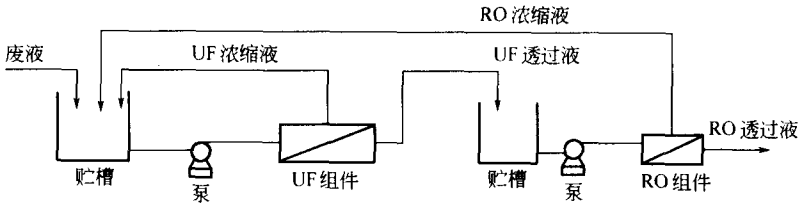


图4-117　超滤法和反渗透法联合处理含油废水流程

（3）颜料和染色废水处理　染料废水中含有有机合成染料，色度极高，排入水体会引起水体严重污染。用超滤法处理可以将染料回收，返回染缸再用。我国近年来对染色废水采用超滤法处理，从还原性染料和分散性染料废水中回收染料，取得较好的效果。中科院环化所与北京光华染织品厂合作用三台并联的3.6m^{2}聚砜外压管式超滤器，对还原染料废水进行处理，超滤器进口压力为0.22～0.24MPa，出口压力为0.20～0.22MPa，经2000多小时间歇运转，累计处理染色废水6173m^3，回收染料1036kg，透水速度一般为20～30L/(m^2·h)，脱色率为90%～95%，COD去除率为60%～90%，染料回收率大于95%，回收染料返回再用时对布的色泽及牢固程度均无明显影响，具有较高的经济效益和环境效益。

光华染织厂处理染色废水，回收染料的工艺流程如图4-118所示。染料由1号轧染机排出的深色还原染料，其中含染料1～3g/L，烧碱3～6g/L，温度90℃以上，废液中每天大约有5kg还原染料。由于聚砜膜耐酸、碱性能好，废液不必中和，每处理1t染色废水可节省HCl 17kg。

（4）纸浆废水处理　在造纸工业中，每生产1t纸浆约需100～400m^{3}的水，其中80%是用作洗净和漂白过程，由于造纸原料和工艺的不同，造纸废水的成分也相差较大。因此造纸废水的处理，至今尚属一大难题。用膜法处理造纸废水，主要是对某些成分进行浓缩并回

收，而透过水又重新返回工艺中使用。主要回收的物质是磺化木质素，它可以再返回纸浆中被再利用，这是具有很大的环境效益和经济效益的。为了防止废水中胶体粒子、大分子量的木质纤维、悬浮物以及钙盐在膜面的附着析出，造成浓差极化，要求水在膜表面具有较高的流速，一般要求在1m/s以上。当膜表面被污染时，可用间歇降压运行、海绵球冲洗、酶洗涤剂及EDTA络合剂清洗。

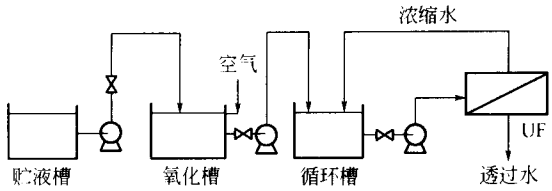


图 4-118　聚砜超滤装置处理染料废水流程

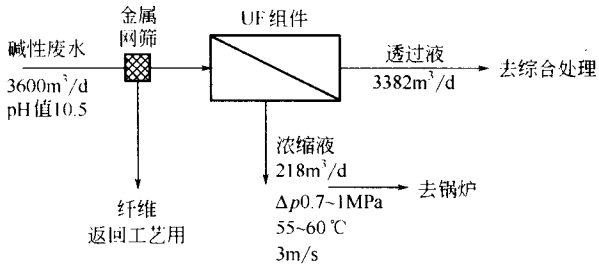


图 4-119　牛皮纸浆漂白工序排水处理系统

利用超滤法处理牛皮纸浆漂白工序产生的碱性废水。排水量4000m³/d，超滤装置采用管式膜KTU-3508-P18LP系列，内径11mm，切割相对分子质量8000，单元组成1～4级为56根/单元，5～6级为49根/单元的双系列，组件总数为644根，管式膜SS的允许浓度为3000mg/L。处理系统如图4-119所示。

该系统的特点是：①不产生污泥；②浓缩液中固体物为3%～5%；③不产生恶臭；④维修方便；⑤COD去除率为80%；⑥色度去除率为95%；⑦运行费用低（比以往方法省1/2）；⑧装置小型化，设备费用少。

4.8.4　微滤

4.8.4.1　功能

微孔过滤（MF，简称微滤）属压力驱动型膜分离技术，所分离的组分直径为0.05～15μm，主要除去微粒、亚微粒和细粒物质。微孔过滤多用于半导体工业超纯水的终端处理；反渗透的首端预处理；在啤酒与其他酒类的酿造中，用以除去微生物与异味杂质等。其过滤对象还有细菌、酵母、血球等微粒。

4.8.4.2　原理

（1）微孔过滤原理　微孔过滤是以静压差为推动力，利用筛网状过滤介质膜的“筛分”作用进行分离的膜过程，其原理与普通过滤相类似，但过滤的微粒在0.05～15μm，因此又称其为精密过滤，是过滤技术的最新发展。

微孔滤膜具有比较整齐、均匀的多孔结构，它是深层过滤技术的发展，使过滤从一般只有比较粗糙的相对性质过渡到精密的绝对性质。在静压差作用下，小于膜孔的粒子通过滤膜，比膜孔大的粒子则被截留在膜面上，使大小不同的组分得以分离，操作压力为0.7～7kPa。

（2）微孔滤膜的截留机理　微孔滤膜的截留作用大体可分为以下几种。

① 机械截留作用　指膜具有截留比它孔径大或与孔径相当的微粒等杂质的作用，即筛分作用。

② 物理作用或吸附截留作用　包括吸附和电性能等影响因素。

③ 架桥作用　通过电镜可以观察到，在孔的入口处，微粒因为架桥作用也同样可以被

截留。

④ 网络型膜的网络内部截留作用　这种截留是将微粒截留在膜的内部而不是在膜的表面。

微孔膜各种截留作用如图 4-120 所示。

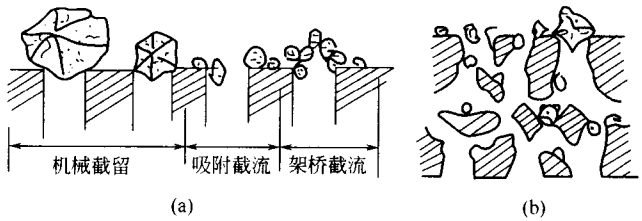


图 4-120　微孔膜各种截留作用示意图

(a) 在膜的表面层截留；(b) 在膜内部的网络中截留

由此可见，对滤膜的截留作用来说，机械作用固然重要，但微粒等杂质与孔壁之间的相互作用有时较其孔径大小显得也很重要。

(3) 微孔滤膜

① 微孔滤膜的特性　微孔滤膜具有形态整齐的多孔结构，过滤时近似于过筛机理，使所有比网孔大的粒子全部拦截在膜表面上，其特点如下。

a. 微孔过滤膜常用纤维素酯或工程塑料制成，膜内孔径是比较均匀的贯穿孔，孔隙率占总体积的 70%～80%，能将液体中大于额定孔径的微粒全部阻拦，过滤速度较快。

b. 微孔滤膜是均一的连续的高分子多孔体，过滤中不会遇到滤材污染滤液的问题，也不会因压力升高，导致大于孔径的微粒穿过滤膜，即使压力波动，也不会影响过滤效率。膜的质地薄，吸附滤液或滤液中有效成分少，故可减少滤液中贵重物质的损失。

c. 微孔滤膜近似于一种多层叠置筛网，阻留作用限制在膜的表面，极易被少量与孔径大小相仿的微粒或胶体粒子堵塞。因此，在许多场合中，必须以深层过滤为预过滤，才能充分发挥其作用，并延长膜的使用寿命。

d. 微孔膜的形态结构可分为三种：通孔型如核孔膜；网络型，这种膜的微观结构与开孔型的泡沫海绵相类似，膜结构属于对称的；非对称型，可分为海绵型与指孔型两种，这是应用较多的膜品种之一。

② 微孔滤膜的种类和应用范围　由于微孔滤膜的材质不同，微孔滤膜的品种较多，膜体孔径特异，现简介如下。

a. 硝酸纤维滤膜（CN 膜）　这种膜成本低，亲水性好，耐热温度为 75℃，可以热压灭菌（120℃，30min），但由于易燃，使生产运输不安全。主要用于纯水制备，药品针剂水过滤，临床输液，果汁、酒类饮料过滤，还用于环境尘粒、饮料、油类的检验分析等。

b. 醋酸纤维素膜（CA 膜）　这种膜强度高，成本较低；亲水性好，生产安全，耐低级醇类，热稳定性较好，使用温度为 75℃，耐热压灭菌（180℃，30min），主要用于除去微粒、无菌过滤及检验分析等。适用于烃类过滤、酒类和低级醇类过滤，医疗临床及无菌分析等。

c. 混合纤维膜（CN-CA 膜）　膜性能较好，成本低，亲水性好，正常使用温度为 75℃，可热压灭菌（120℃，30min）。适用于烃类过滤，能够代替硝酸纤维素应用于制药工业及电

子工业液体过滤，也用于生物化学、微生物学、临床医疗诊断以及水质、酒类、油料的检验分析等。

d. 聚酰胺滤膜　膜性能好，成本较高。可在一般室温下使用。能耐碱，在酮、酯、醚及高分子量醇类中不易被侵蚀，但不耐酸。可用于过滤弱酸、碱和一般有机溶剂。也可用于电子工业抗蚀剂的过滤。

e. 聚氯乙烯疏水性滤膜　这种膜原材料较便宜，但制膜溶剂较贵，故生产成本较高。适用于强酸和碱性液体的过滤。可用于化学工业的一般溶剂过滤。但不耐温，不便消毒。

f. 再生纤维滤膜　这种膜强度高，耐溶剂性好，适用于非水溶剂的澄清或除菌过滤。主要用于过滤各种有机溶剂。可用蒸汽热压法或干热消毒。

g. 聚四氟乙烯强憎水性滤膜　这种膜热稳定性高（－180～250℃），化学稳定性高。耐强酸强碱和各种有机溶剂。能用于蒸汽、各种有机溶剂、强酸、强碱及各种腐蚀性液体的过滤，适用面很广，但价格昂贵。

近年来，采用无机微孔陶瓷膜进行水质处理的研究比较多，由于其在工业上应用还比较少，这里就不讲述了，但应指出，由于其优良的耐污染能力，在工业上会有越来越多的应用。

常见的 MF 滤芯长 245mm，外径 70mm，内径 25mm，滤膜呈折叠状。这种形式的滤器与其他滤材的滤器（如滤纸、滤布、砂棒及烧结的多孔材料滤器）相比，具有体积小、孔隙率大、过滤面积大、滤速快、强度高、滤孔分布均匀、使用寿命长等特点。过滤时介质不会脱落、没有杂质溶出、无毒、使用和更换方便，适合用于过滤悬浮的微粒和微生物。MF 滤膜去除微粒及微生物的效率见表 4-25。

表 4-25　MF 滤除微粒及微生物的效率

测试微粒	球形 SiO_2	球形聚苯乙烯		细　菌	热　源
直径/μm	0.21	0.038	0.085	0.1～0.4	0.001
去除率/%	>99.99	>99.99	100	100	>99.997

4.8.4.3　微孔过滤装置

(1) 微孔过滤装置

① 小型吸滤器　最简单的微孔过滤装置和实验室普通吸滤装置相同，滤筒上、下两部分用夹子夹紧，或借螺纹旋紧，滤膜夹在中间。这时处理液与滤液同方向流动，由于被截留物不断向膜表面沉陷，而且越积越厚，很快将膜孔堵住使滤速下降，所以这种装置只能在小规模间歇使用。

② 板框式过滤装置　和反渗透、超滤一样，微孔过滤的组件也有板框式、管式、螺旋式和中空纤维式等多种结构形式。

在进行微孔过滤时，如果处理量比较大，微滤装置必须采用具有错流设计的形式。所谓错流是指处理液的流动方向与滤液的流动方向成交叉状态（成直角）。

工业上应用的微孔膜过滤设备主要有筒式和板框式两种，一种多层板框式微孔滤器如图 4-121 所示，一种筒式大容量微孔滤器如图 4-122 所示，它们大都是仿效普通过滤器的概念设计的。板框式滤器常使用多层板式，大型筒式过滤器常用几十根管子组成，在使用一定时间后，滤膜被堵塞就要把整个内芯换掉。

③ 微孔 PE 管过滤机　PE 微孔管是由烧结陶瓷、塑料及不锈钢等材质制成的，其孔径

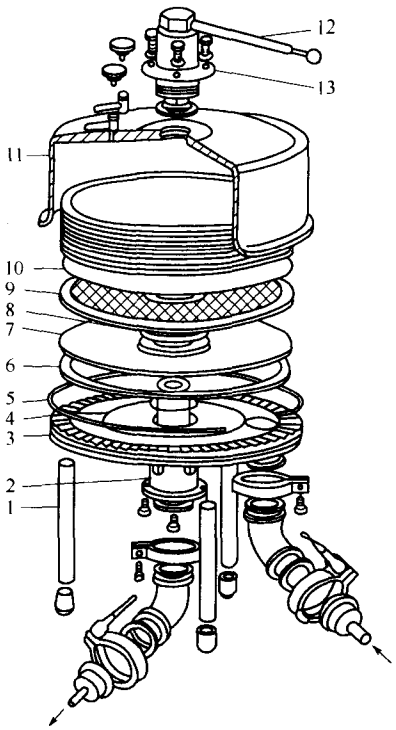


图 4-121　多层板框式微孔膜滤器

1—支座；2—中心轴；3—底座；4—中心轴O型密封圈；5—底座O型密封圈；6—大垫圈；7—支撑板；8—小垫圈；9—支撑网；10—过滤膜；11—外壳；12—手柄；13—制动圈

可根据需要而制成系列产品，用于不同的分离场合，这也是一种精密过滤装置，已得到广泛应用。其缺点是微孔易堵塞，使用中需定期水洗或空气反吹，或用酸、碱或其他溶液进行再生。这类产品也有用于反渗透和超滤的前端预处理。

（2）操作要求

① 滤膜的支撑和滤器的密封　微孔滤膜过滤是一种严密的过滤操作，除必须保持清洁的环境外，对滤器内滤膜前后的密封要求较高，一方面需防止高压差下滤膜前后发生短路和泄漏，另一方面还需避免负压操作时由于外界空气吸入而引起的污染。因为滤膜很薄（仅100～200μm），基本上没有压缩的余地，设计时除应考虑使用软垫密封外，对过滤面积大的滤器的加工要十分精确。由于滤膜的强度很差，需有特制的支撑体。支撑体与滤器边缘接口处必须平整密合，防止滤膜在该处受剪切力而破裂。支撑体本身在压力下需有一定的刚性，保持平整，表面应有细而密的小孔。普通钻孔板的孔大，滤膜易压破，并且有效面积小而影响膜面的利用率，所以效果很差。多孔烧结板（金属、玻璃、塑料）孔细而密，比较理想，但板孔中总会存有微粒杂质，对澄清过滤操作不太适用。金属细网作为支撑体虽好，但刚性差，用于稍大的滤器即会凹陷，四周密封也较难达到。光刻的细孔板容易清洗，但刚性也较差。还有一种设计是表面刻有细槽的多孔板，加工较困难，只宜于用塑料压制成较小的支撑板。

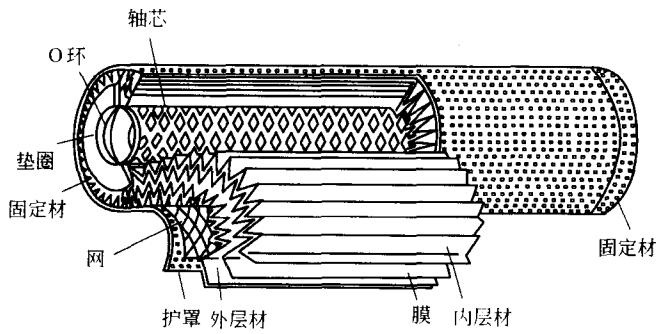


图 4-122　简式大容量微孔膜滤器

过滤器中微孔滤膜的密封很重要，除一些小滤器外，都设计有软垫密封，主要是O形密封圈，常用的有硅橡胶、特氟隆等。要注意制造O形圈的材料是否能适应过滤液体而不溶解。

② 滤膜的润湿　商品微孔滤膜中常含有甘油、表面活性剂等添加剂，能溶于水中。取

用滤膜前，应先用纯水洗净。可将滤膜漂洗后装入滤器，也可将滤膜装入滤器后用水冲洗。微孔滤膜的润湿性对使用效果也有一定影响，未完全润湿的滤膜将影响其过滤有效面积。

含有表面活性剂或甘油的滤膜较易润湿，对于不易润湿的滤膜可试用温水来降低其表面张力，还可试将滤膜平放在水面上，让滤膜内空气向上排出，这样也较易润湿。对于一些疏水性的滤膜，则可用水溶性的有机溶剂（如乙醇）先予浸润，然后浸入水中以除去醇。

③ 过滤速度　对纯净的溶液来说，微孔滤膜的过滤阻力比同样截留能力的其他过滤介质要小得多，过滤速度比较快。但是它属筛网型滤膜，又极易堵塞，特别是大小与孔径相仿的粒子或胶体物质最易堵塞膜孔，所以对污物的容纳量远较深层过滤介质为少，因此除非过滤量少或过滤溶液中固体含量极少外，一般都应先经预滤或其他预处理。较为常用的是经过树脂处理的超细玻璃纤维纸。料液可在另一个滤器中用此类滤纸先行过滤，也可以在微孔滤膜的同一滤器上增加一层这种预滤层。但要注意在装入同一滤器时应使用小于滤器O形密封圈的预滤材料，使它不夹入O形圈与微孔滤膜之间，以免影响密封。

影响过滤速度的因素有：滤膜的有效面积、膜两侧的压力差、孔径大小、孔的均匀性、孔隙率、黏度、温度等。各种微孔滤膜对净水过滤的速度可由产品性能表中查到。水在20℃时黏度为1mPa·s，滤速与黏度成反比，因此其他液体可根据黏度来估计计算。升高温度可以降低黏度，对高黏度液体如葡萄糖溶液、润滑油等可采用较高的温度进行过滤。

过滤时可采用正压或负压，但使用正压可得到更大的压差，因而能提高滤速和设备利用率，而且还有利于防止外界空气中的细菌和杂质进入滤出液中而造成污染。

④ 过滤系统的清洗　过滤系统的清洗是一个十分重要的步骤，因为即使不锈钢材料也会受腐蚀。被腐蚀的粗糙表面、螺纹、构槽等处正是黏附杂质和细菌的部位，因此凡是与过滤液接触之处都应仔细清洗，尚需将所有接头全部拆下。清洗时还应注意防止擦毛磨光的表面和划破某些有涂层的表面（例如涂有氟塑料的细孔板等）。滤器后段所接的管道应尽量缩短，少用或不用弯头、接头和阀门（用球形阀）等。这些都是滤液再污染的来源，必须十分注意。

⑤ 过滤系统的消毒　由于在使用过程中的细菌污染，膜必须进行消毒处理。纤维素酯及大多数微孔滤膜（除聚氯乙烯、聚酰胺外）可耐热压消毒。消毒前将所有部件清洗净，并经干燥后将微孔滤膜装入。大滤器的出入口及小滤器（整个）用牛皮纸包裹后放到高压消毒釜以蒸汽消毒（121℃，101325Pa，30min）。大滤器的消毒时间应适当延长。除小滤器外（直径50mm以下），如果滤器中没有反压保护设施时，滤器、受器、接管等在消毒前的干燥十分重要，因为剩余水分汽化后将可能压破滤膜。在平板式过滤器消毒时，不要旋紧滤器上的紧固旋钮，等消毒后冷却至常温时再旋紧，以免受热膨胀而损坏。在管道间安装的滤器可使用流通蒸汽消毒。如果滤膜已被润湿，则蒸汽压力应超过气泡点，但是要防止因局部冷却所造成的负压使滤膜压破。

除热压消毒外，对于一些醋酸纤维素和再生纤维素滤膜还可以用干热180℃、2h的方法消毒。对不宜或不便加热的滤器和滤膜也可用环氧乙烷气体进行消毒（例如90%环氧乙烷加10%二氧化碳，800g/m^3，4h），也可用2%～3%的甲醛水溶液或0.1%硫柳汞浸渍24h进行消毒。

4.8.4.4　工程应用

（1）油田含油污水的处理

油田含油污水量较大，大约占油田总水量的2/3左右，且成分复杂，各油区含油污水的

成分也不尽相同。主要成分如下。

① 原油　油田含油污水中原油含量不稳定，且多以微小油滴和乳化状态两种形式存在，特别是乳化油，传统的处理方法很难将其彻底除去。

② 矿化度　主要为 K^+、Na^+、Cl^-，每升含量从几千毫克到几万毫克。

③ 化学药剂　主要是水站原有的处理中加入的破乳剂、絮凝剂、杀菌剂等。

采用聚丙烯中空纤维微孔滤膜处理油田含油污水的实验流程如图 4-123 所示。

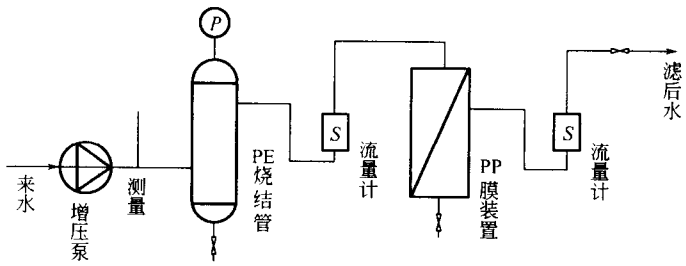


图 4-123　处理含油污水工艺流程示意图

结果表明：当原水悬浮固体含量≤3mg/L 时，经聚丙烯中空纤维过滤后，可达到滤后水悬浮固体含量≤1mg/L，悬浮固体颗粒粒径≤1μm，含油量≤1mg/L，能满足低渗透、特低渗透油层注水的要求。将其用于油田注水，节约清水的费用为经营费用的 1.23 倍。

（2）含油污水的处理　以中转和贮存动、植物油（棕榈油）为主的某公司厂区排放的废水主要由两部分组成：一部分是生产经营过程中产生的凝固程度高的油脂废水（包括装车台地面冲洗水、油泵房冲洗水、储油罐冲洗水及罐区地面初期雨水），其水质水量变化大，含油浓度高。由于在冲洗过程中大量使用洗涤剂，使废水乳化程度高，呈乳白黏稠状；另一部分是综合楼排放的日常生活污水，其水质、水量较为稳定，污染程度较轻。

废水处理工艺流程见图 4-124。

废水首先流经格栅以去除其中的大颗粒污染物，再汇入调节池进行酸化预处理以提高可生化性，减轻后续处理设施的负荷。经酸化预处理的废水由污水泵提升至 TS 型破乳装置，进行 pH 值自动调节及加药破乳反应。而后顺流至 YF-Ⅲ型无动力油水分离器。分离后的污油进入废油收集桶，出水则流入微孔膜生物反应器与其中的微生物进行充分接触，水中的有机污染物被吸附、氧化、分解，同时由微滤膜组件替代沉淀池实现泥水分离。通过生物降解与微孔膜分离的共同作用使水中的污染物浓度大大降低（可达到污水排放标准）。破乳装置、油水分离器及微孔膜生物反应器所排出的污泥，经管道汇至污泥脱水干化器进行浓缩、干化后外运至锅炉作焚烧处理。

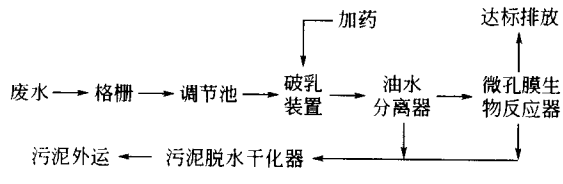


图 4-124　废水处理工业流程

在实际运行中，大部分 COD 是在生物反应器中去除的，而膜的分离截留对系统出水水质的稳定起决定性作用。在运行期间膜通量基本保持在 0.15m^3/(m^2·h)，设计运行周期为 30d，每一工作周期结束后采用高压水冲洗膜面（视膜面污染情况历时为 30～40min/次）和化学药剂清洗（采用 5% 的 NaOH 溶液在线反洗 30～50min）相结合的方式，可使膜通量得

到有效恢复。同时，为保持膜系统的长期稳定运行，可采取下达措施：①保持反应器内良好的水力条件，加强膜周围水体的循环和空气对膜面的剪切作用；②加强废水的预处理，将部分溶解性有机物或微细胶体转化成固相可以充分发挥膜分离的作用，而混凝法和添加 PAC（粉末活性炭）均可有效去除部分有机物；③保持稳定的运行条件，控制反应器内污泥的停留时间和定期、适量排泥都有利于提高反应器内的生物活性。

该公司的运行结果表明：微孔膜生物反应器用微孔膜组件替代沉淀池实现泥水分离，使反应池内充氧条件好，单位容积微生物量大，具有容积负荷高、不存在污泥膨胀、出水效果稳定、占地面积少、维护管理方便等优点。

参 考 文 献

1 佟玉衡．实用废水处理技术．北京：化学工业出版社，1998
2 三废处理工程技术手册．废水卷．北京：化学工业出版社，2000
3 张自杰．排水过程（下）．第 4 版．北京：中国建筑工业出版社，2000
4 铁道部专业设计标准处等．污水处理的基本方法及应用．北京：中国铁道出版社，1997
5 王洪臣．城市污水处理厂运行与维护管理．北京：科学出版社，1997
6 唐受印，戴友芝等．水处理工程师手册．北京：化学工业出版社，2000
7 中国化工防治污染技术协会实用水处理技术丛书．化工废水处理技术．北京：化学工业出版社，2000
8 陈翼孙，胡斌．气浮净水技术的研究与应用．上海：上海科学技术出版社，1985
9 陈翼孙，胡斌．环境工程治理技术丛书．气浮净水技术．北京：中国环境科学出版社，1991
10 淑澄．环境工程治理技术丛书．活性炭水处理技术．北京：中国环境科学出版社，1991
11 唐受印，汪大翚等．废水处理工程．北京：化学工业出版社，1998
12 朱亦仁．环境污染治理技术．北京：中国环境科学出版社，1996
13 上海市环境保护局编．废水物化处理．上海：同济大学出版社，1999
14 顾夏声，黄铭荣，王占生等．水处理工程．北京：清华大学出版社，1985
15 邵刚．膜法水处理技术（第 2 版）．北京：冶金工业出版社，2000
16 刘国信，刘录声．膜法分离技术及其应用．北京：中国环境科学出版社，1991
17 冯逸仙，杨世纯．反渗透水处理工程．北京：中国电力出版社，2000
18 黄策，夏其昌．微孔滤膜及其应用．上海：上海科学技术文献出版社，1980
19 吕鉴，贾燕兵．焦化废水预处理．工业用水与废水，2000，31（3）：23～24
20 车振宇，魏晓波．混凝沉淀——气浮工艺处理印染废水中的应用．辽宁城乡环境科技，2001，21（2）：50～51
21 耿士锁等．炼油废水高效处理的工艺流程和操作方法．环境科学与技术，2000，89（2）：29～32
22 朱兴宝．水处理系统调试与运行中可能出现的问题与对策．净水技术，1994，49（3）：26～28
23 张善道．阳离子交换器在设置和运行中问题的探讨．工业锅炉，1997，51（3）：34～38
24 林生等．吹脱吸附法处理汽车涂装工艺废水．中国给水排水，1999（12）：47～49
25 S.P.Frayne 著；汪道明译．炼油厂废水汽提装置的常见问题．石化译文，1995，(3)：53～57
26 黄又明．钴锰分离液的回收利用．合成技术及应用，15（3）：39～41
27 黄伟添，陈乐军．用板式降膜蒸发器蒸发浓缩酒精废液的探索和实践．轻工环保，1997（1）：18～20
28 张文虎．电厂反渗透系统预处理工艺探讨．电力建设，1999（10）：37～38
29 温权谋．反渗透水处理设备的运行管理．广东电力，2001，14（1）：36～38
30 苗伟．电站大型反渗透装置运行管理初探．河南电力，1993，(2)：14～18
31 杨昆，王宇彤．反渗透系统的结垢污染与清洗维护．膜科学与技术，2001，21（4）：61～64
32 赵达玉，左勇．超滤膜的污染与清洗保养．四川省食品与发酵，2001，(2)：11～14
33 王生春等．聚丙烯中空纤维微孔滤膜在油田含油污水处理中的应用．膜科学与技术，1998，18（2）：28～32
34 鲍建国，王建功．微孔膜生物反应器处理含油废水．中国给水排水，2002，18（2）：74～76

第 5 章　生物化学处理

5.1　生化处理方法介绍

一般提及有机废水处理方法时，总会立即联想到采用生物处理法。从微生物的代谢形式出发，生化处理方法主要可分为好氧处理和厌氧处理两大类型。按照微生物的生长方式，可分为悬浮生长型和固着生长型两类。好氧处理工艺是利用好氧性微生物，在外源能量提供游离状态溶解氧作为受氢体的条件下，使废水中的可被生物氧化的有机物，经氧化分解成为二氧化碳和水，达到无机化目的。厌氧处理则是利用厌氧性微生物的代谢特性，在无氧的条件下，以被还原有机物作为受氢体，同时产生有能源价值的沼气。由于好氧和厌氧工艺所利用的微生物有本质上的差别，其生态特性、代谢途径、能量获得方式、代谢产物都不相同，在实际工程上采取的工艺流程与构筑物也有所不同。

好氧处理与厌氧处理的区别具体如下。

① 利用的微生物群的不同。好氧处理是由好氧微生物和兼性微生物起作用的；而厌氧处理是两大类群的微生物起作用，先是厌氧菌和兼性菌，后是另一类厌氧菌。

② 反应速率不同。好氧处理由于有氧作为受氢体，有机物分解比较彻底，释放的能量多，故有机物转化速率快，处理设备内停留时间短，设备体积小。厌氧处理有机物氧化不彻底，释放的能量少，所以有机物转化速率慢，需要时间长。

③ 代谢产物不同。好氧处理中，有机物被转化为 CO_2、NO_2、NH_3 或 NO_2^-、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_4^{2-} 等，且基本无害，处理后废水无异臭。厌氧处理中，有机物被转化为 CH_4、NH_3、胺化物或氮气、H_2S 等，产物复杂，出水有异臭。

④ 对环境条件要求不同。好氧处理要求充分供氧，对环境条件要求不太严格。厌氧处理要求绝对厌氧的环境，对环境条件要求甚严。

5.1.1　生化处理方法的发展与完善

5.1.1.1　好氧生化法的发展与完善

好氧生物处理法主要有活性污泥法和生物膜法两大类。活性污泥法是水体自净过程的人工强化方法，是一种依靠在曝气池内呈悬浮、流动状态的微生物群体的凝聚、吸附、氧化分解等作用来去除废水中有机物的方法；生物膜法则是土壤自净的人工强化方法，是一种使微生物群体附着于某些载体的表面上呈膜状，通过与废水接触，生物膜上的微生物摄取废水中的有机物作为营养并加以代谢，从而使废水得到净化的方法。

(1) 活性污泥法的发展和完善　活性污泥法是一种应用最广泛的好氧生化处理技术，于 1914 年首先在英国被应用。在该法出现的初期，由于受到理论水平和运行、管理等技术条件的限制，使其应用和推广工作进展缓慢。近三十多年来，随着对其生物反应和净化机理的广泛深入的研究，以及该法在生产应用技术上的不断改进和完善，使它得到了迅速发展，在长期的工程实践过程中，又发展成为多种运行方式和池型，如按运行方式可以分为普通曝气法、渐减曝气法、阶段曝气法、吸附再生法、高速率曝气法等；按池型可分为推流式曝气池、完全混合曝气池；此外按池深及曝气方式及氧源等又有深水曝气池、深井曝气池、射流

曝气池、纯氧（富氧）曝气池等。该法的应用范围逐渐扩大，处理效果不断提高，工艺设计和运行管理更加科学化。目前活性污泥法已成为城市废水、有机工业废水的有效处理方法和废水生物处理的主流方法。

几十年来，为了提高进水有机物浓度的承受能力，提高废水处理的效能，强化和扩大活性污泥法的净化功能，人们开展了脱氮、除磷等方面的研究与实践；同时，对采用化学法与活性污泥法相结合的处理方法、净化含难降解有机物废水等方面也进行了探索。目前，活性污泥法正在朝着快速、高效、低耗等多功能方面发展。

（2）生物膜法的发展和完善　生物膜法是与活性污泥法并列的一种好氧生物处理技术。19 世纪末，在研究土壤净化废水的过滤田的基础上，第一个生物膜法处理设施（生物滤池）在英国实验成功，1900 年后开始付诸废水处理实践，并迅速在欧洲和北美得到广泛应用。早期出现的生物滤池（普通生物滤池）与其后出现的活性污泥法相比，虽然处理废水效果较好，前者体积负荷和 BOD 去除率都较低，环境卫生条件也较差，处理构筑物易堵，于是在 20 世纪 40～60 年代有逐渐被活性污泥法代替的趋势。但到 20 世纪 60 年代，由于新型合成材料的大量生产和环境保护对水质要求的进一步提高，生物膜法又获得了新的发展。近年来，属于生物膜法的塔式生物滤池、生物转盘、生物接触氧化法和生物流化床得到了较多的研究和应用。这些新工艺与原有的以碎石为填料的生物滤池相比，具有供氧充分、传质条件好的优点。另外，还具有采用轻质塑料填料后构筑物轻巧、填料比表面积大，设备处理能力大、处理效果好，不生长滤池蝇、气味小、卫生条件好等优点。

20 世纪 50 年代，德国建造了塔式生物滤池，这种滤池高度大，具有通风良好、净化效能高、占地面积小等优点，其水力负荷和有机物负荷比高负荷生物滤池分别高 2～10 倍和 2～3 倍，是一种高效能的生物处理设备。

生物转盘出现于 20 世纪 60 年代。由于它具有净化功能好、效果稳定、能耗低等优点，因此在国际上得到了广泛应用，在构造形式、计算理论等方面均得到了较大发展。近年来，人们开发了采用空气驱动的生物转盘、藻类转盘等，在工艺形式上进行了生物转盘与沉淀池或曝气池等优化组合的研究。

20 世纪 70 年代初期，一些国家将化工领域中的流化床技术应用到废水生物处理中，出现了生物流化床。生物流化床主要有两相流化床和三相流化床。多年来的研究和运行结果表明，生物流化床具有 BOD 容积负荷大、处理效率高、占地面积小、投资省等特点，其缺点是运行不够稳定，操作困难。

生物活性炭法是近年来发展起来的一种新型水处理工艺，已在世界上许多国家采用，尤其在西欧更为广泛。该工艺的研究在我国已有十多年的历史，目前已进入使用阶段。应用实践证实，生物活性炭的吸附容量与单纯活性炭吸附容量对比，前者比后者提高 2～30 倍，说明生物活性炭具有微生物和活性炭的叠加和协同作用。该工艺对城市废水的深度处理安全实用，对难生物降解而可吸附性好的污染物，亦有很好的去除效果。

近年来出现的生物接触氧化法、投料活性污泥法，均是兼有活性污泥法和生物膜法特点的生物处理法，由于它们具有许多优点，因此也受到人们的重视。

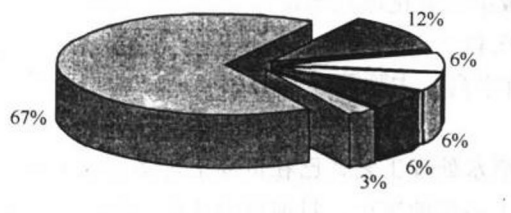
5.1.1.2　厌氧生化法的发展和完善

厌氧生物处理法，是在无氧的条件下由兼性厌氧菌和专性厌氧菌来降解有机污染物的处理方法，该法的应用已有一百多年的历史。1819 年英国出现了第一座用于处理生活废水的厌氧消化池，所产生的沼气用于街道照明。至 1914 年，美国有 14 座城市建立了厌氧消化

池。二战结束后，厌氧处理技术的发展又掀起了一个高潮。20 世纪 40 年代在澳大利亚出现了连续搅拌的厌氧消化池，改善了厌氧污泥与废水的混合，提高了处理效率。但在本质上，反应器中的微生物与废水或废料是完全混合在一起的（即 SRT = HRT），因此污泥在反应器里浓度较低，处理效果差。此时厌氧处理技术主要用于污泥与粪肥的消化，尚不能经济地用于工业废水的处理。

20 世纪 50 年代中期出现了厌氧接触反应器。这种反应器是在连续搅拌的基础上于出水沉淀池中增设了污泥回流装置，从而增大了反应器中厌氧污泥的浓度，使厌氧污泥在反应器中的停留时间第一次大于水力停留时间，其处理负荷与效率显著提高。这是厌氧处理技术的一个重要发展。但由于其与好氧法相比，存在着处理时间长、出水水质差、对低浓度有机废水处理效率低等缺点，从而使其应用受到限制，发展缓慢。

由于能源危机与能源价格猛涨，近十多年是厌氧发酵技术发展的第二高潮，废水处理逐渐向节能和实现能源化方向发展。厌氧处理最大的特点是既节能又产能，对缓和废水处理厂“建得起，养不起”的矛盾有较好的客观效果。20 世纪 60 年代末，美国的 Mc Carty 发展了厌氧过滤器技术（Anaerobic Filter）。20 世纪 70 年代以来，厌氧处理的最大突破是荷兰农业大学 Lettinga 等发展的上流式厌氧污泥床（Up-flow Anaerobic Sludge Bed）。UASB 反应器发明后，引起了广泛注意，目前已成为应用最为广泛的厌氧处理方法。AF 与 UASB 的发明，推动了以微生物固定化和提高污泥和废水混合效率为基础的一系列新的高速厌氧反应器的研究和发展。例如厌氧流化床（AFB）、膨胀颗粒污泥床（EGSB）以及在此基础上改良的反应器类型。高速厌氧反应器的发展大大提高了厌氧反应器的负荷和处理效率，污泥停留时间的延长与污泥浓度的提高使厌氧系统更具有稳定性，有效增强了对不良因素的适应性。这些新的厌氧处理工艺或设备相继出现，使厌氧生物处理法所具有的能耗小并可回收能源、剩余污泥量少、生成的污泥稳定易处理、对高浓度有机废水处理效率高等优点得到充分的体现。近 20 年来，厌氧废水处理技术得以很快推广，成为水污染防治领域里一项有效的新技术。目前厌氧生物处理法不但可用于处理高浓度和中等浓度的有机废水及好氧处理过程所产生的剩余有机污泥，还可以用于低浓度有机废水的处理。



UASB	67%
普通厌氧消化池 + 厌氧接触工艺	12%
氧化塘 + 厌氧生物转盘等	6%
厌氧滤池	6%
EGSB	6%
流化床 + 复合型	3%

图 5-1　世界范围内采用厌氧工艺类型统计

（到 1997 年 3 月共统计了 973 个项目）

目前，从世界范围内采用厌氧工艺的统计看（见图 5-1），不同形式的反应器所占比例不同，其中绝大多数采用 UASB 反应器。UASB 工艺被最为广泛地应用在生产性的装置上，并且一般非常成功。结构简单便于放大、运行管理简单是其最大的优点。而流化床（包括膨胀床）和厌氧滤池加起来占 15%，这两者和接触工艺一样是另一类重要的处理构筑物。为了使厌氧反应器中进水和污泥之间的接触更加充分，导致了第三代厌氧反应器的开发和应用。EGSB 反应器实际上是改进的 UASB 反应器，运行中维持高的上升速度，使颗粒污泥处于悬浮状态，同

时也可以采用较高的反应器或采用出水回流以获得高的搅拌强度，从而保证进水与污泥颗粒的充分接触。EGSB 虽然是近年来刚刚开发的工艺，但应用速度很快，目前已占 6%。

5.1.1.3 好氧与厌氧法的组合工艺

工业废水经综合利用后，废水的 COD 仍较高，还要进一步处理才能达标排放。20 世纪 80 年代国内主要采用好氧法，传统的活性污泥法和生物膜法具有工艺技术成熟、易启动等优点，但占地面积大，曝气耗能、运行费用高，许多厂家经济上难以承受。活性污泥法还具有产泥量大，易产生污泥膨胀等缺点。同时对于好氧曝气处理方法来说，当进水 BOD_5 质量浓度大于 1000mg/L 时，常因为浓度过高而导致水中缺氧，最终将影响好氧过程的进行。另外从能源角度来看，处理 1kgCOD 耗电 1.318～1.8kW·h，而从回收能量方面看，好氧处理毫无能量回收。在当今能源矛盾比较尖锐的情况下，在废水处理工艺的选择中，能耗是重要的考察因素之一，所以节能甚至可回收能量的废水处理新技术成为人们选择的方向。一般地认为，当原废水 COD_{Cr} 质量浓度在 2000mg/L 时，厌氧与好氧处理费用相当，当废水中 COD_{Cr} 达到 4000mg/L 时，采用厌氧处理就会有能量剩余，能量的剩余程度将随着原废水中有机物浓度的提高而上升，而且当采用高效厌氧反应器时，容积负荷可高达 15～100kgCOD/(m^3·d)，厌氧法是处理高浓度有机废水的一种切实有效的方法。但是从微生物学和化学角度来看，采用厌氧处理仅仅提供了一种预处理，它一般需要后处理以除去水中残余的有机物。

厌氧处理技术既是消除有机污染的有效方法又是一种省能产能途径，因此，在选择废水处理方法时，要尽可能使环境目标与能源目标能够统一。鉴于厌氧处理本身的局限性，采用厌氧-好氧串联处理工艺是非常必要的。采用厌氧-好氧串联处理工艺综合了厌氧和好氧处理工艺的优点，克服了各自的缺点，使两种工艺的优点相得益彰。

传统的生化处理方法主要着眼于去除 BOD、COD 和 SS，而对氮、磷等营养物质的去除率很低。由于水体富营养化问题加剧，20 世纪 60 年代以来，生物脱氮除磷工艺受到重视，先后开发了厌氧-好氧（A_1-O）和缺氧-好氧（A_2-O）组合工艺，在去除有机物的同时，前者可去除废水中的磷，后者可脱除废水中的氮。继而又将上述两工艺优化组合，构成可以脱氮除磷并处理有机物的 A_1-A_2-O 流程（或 A^2/O）。该组合工艺处理效率高，经简单预处理的废水，依次经过厌氧、缺氧和好氧三段处理，可达到三级处理出水标准，对难生物降解的有机物也有较高的去除效果。而且，污泥沉淀性能好，电耗和药耗少，运行费用低。

随着研究和应用的深入，废水生化处理的方法、设备和流程不断发展与革新，与传统方法相比，在适用的污染物种类、浓度、负荷、规模以及处理效果、费用和稳定性等方面都大大改善了。酶制剂及纯种微生物的应用，酶和细胞的固定化技术等又会将现有的生化处理水平提高到一个新的高度。

5.1.2 生化处理的基本原理

5.1.2.1 好氧处理的作用原理

废水的好氧生物处理是一种在提供游离氧的前提下，以好氧微生物为主，使有机物降解、稳定的无害化处理方法。废水中存在的各种有机物，主要以胶体状、溶解体的有机物为主，作为微生物的营养源，这些高能位的有机物质经过一系列的生化反应，逐级释放能量，最终以低能位的无机物稳定下来，达到无害化的要求，以便进一步回到自然环境和妥善处置。

好氧生物处理时，一部分被微生物吸收的有机物氧化分解成简单无机物（如有机物中的碳被氧化成二氧化碳，氢与氧化合成水，氮被氧化成氨、亚硝酸盐和硝酸盐，磷被氧化成磷

酸盐，硫被氧化成硫酸盐等），同时释放出能量，作为微生物自身生命活动的能源。另一部分有机物则作为其生长繁殖所需要的构造物质，合成新的原生质，即废水生物处理中的活性污泥或生物膜的增长部分，通常称剩余活性污泥或生物膜，在废水处理过程中，应予以排出及进一步处置。这种氧化分解和同化合成过程可以用下列生化反应式表示。

有机物的氧化分解（有氧呼吸）：

$$C_xH_yO_z + (x + 1/4y - 1/2z)O_2 \longrightarrow xCO_2 + 1/2yH_2O + 能量$$

原生质的同化合成（以氨为氮源）：

$$n(C_xH_yO_z) + NH_3 + (nx + n/4y - n/2z - 5)O_2 \longrightarrow$$
$$C_5H_7NO_2 + (nx - 5)CO_2 + 1/2(ny - 4)H_2O$$

原生质的氧化分解（内源呼吸）：

$$C_5H_7NO_2 + 5O_2 \longrightarrow 5CO_2 + 2H_2O + NH_3 + 能量$$

由此可以看出，当废水中营养物质充足，即微生物既能获得足够的能量，又能大量合成新的原生质时，微生物就不断增长；当废水中营养物质缺乏时，微生物只能依靠分解细胞内贮藏的物质，甚至把原生质也作为营养物质利用，以获得生命活动所需要的最低限度的能量。这种情况下，微生物无论质量还是数量都是不断减少的。

在好氧处理过程中，有机物用于氧化与合成的比例，随废水中有机物性质而异。对于生活废水和与之类似的工业废水，BOD_5 有 50%～60% 转化为新的细胞物质。好氧生物处理时，有机物的转化过程见图 5-2。

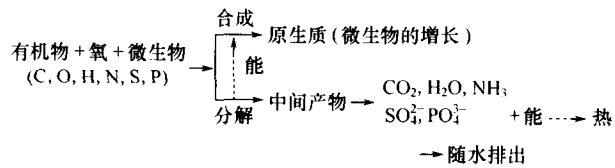


图 5-2　废水好氧生物处理过程示意

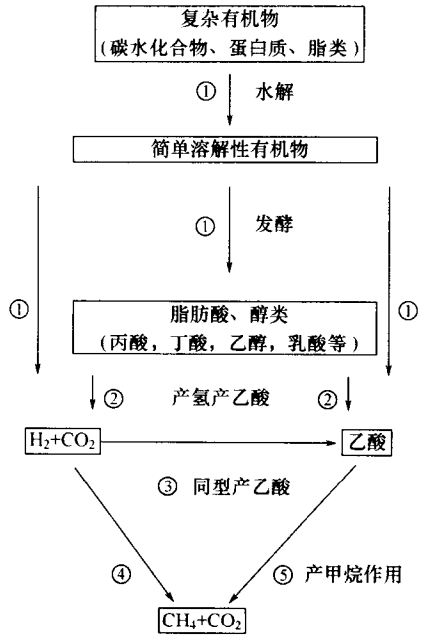
在水处理过程中，微生物是以活性污泥和生物膜的形式存在并起作用的。所谓活性污泥，就是由细菌、原生动物等微生物与悬浮物质、胶体物质混杂在一起形成的具有很强吸附分解有机物能力的絮状体颗粒。生物膜其实就是附着在填料上呈薄膜状的活性污泥。

5.1.2.2　废水厌氧生物处理的作用原理

废水的厌氧生物处理是指在没有游离氧的情况下，以厌氧微生物为主对有机物进行降解、稳定的一种无害化处理方法。在厌氧生物处理过程中，复杂的有机化合物被降解，转化为简单、稳定的化合物，同时释放能量。其中，大部分能量以甲烷形式出现，这是一种可燃气体，可回收利用。同时，仅少量有机物被转化而合成为新的细胞组成部分，故厌氧法相对好氧法来讲，污泥增长率小得多。

有机物的厌氧分解是涉及到多种微生物生理类群的生物化学反应。依据微生物生理类群的代谢差异，可把有机物厌氧分解（或称厌氧消化）的全过程分为三个阶段。第一阶段为水解发酵阶段（也称酸化），在此阶段，通过兼性水解发酵细菌（即产酸菌）的代谢活动，将复杂有机物——碳水化合物、蛋白质和脂类等发酵成为有机酸、醇类、CO_2、H_2、NH_3 和 H_2S 等。第二阶段为产氢产乙酸阶段，通过专性厌氧的产氢产乙酸细菌的生理活动，将第一阶段细菌的代谢产物——丙酸及其他脂肪酸、醇类和某些芳香酸转化为乙酸、CO_2 和 H_2。

第三阶段为产甲烷阶段，由产甲烷菌利用第一阶段和第二阶段产生的乙酸、CO_2 和 H_2 为主要基质（还有甲酸、甲醇及甲胺）最终转化为甲烷和 CO_2。产甲烷菌包括两种特异性很强的细菌：一群产甲烷菌主要利用 H_2 把 CO_2 还原为 CH_4；另一群产甲烷菌主要以乙酸为基质（也可利用甲醇和甲胺），把它分解为 CH_4 和 CO_2。在这一阶段中，据研究还有一种同型产乙酸菌可把 CO_2 和 H_2 合成为乙酸。



①—发酵性细菌；②—产氢产乙酸细菌；③—同型产乙酸菌；④—利用 CO_2+H_2 的产甲烷菌；⑤—分解乙酸的产甲烷菌

废水的生物处理工艺，由于不需要另加氧源，故运转费用低、可回收利用生物能（甲烷）并且剩余污泥量亦少得多，这些都是厌氧生物处理工艺的优点。其缺点是由于厌氧生化反应速度较慢，故反应时间长、反应器容积较大，而且，要保持较快的反应速度，就要保持较高的温度，消耗能源亦较多。总的说来，对有机污泥的消化以及高浓度（一般 $BOD_5 \geqslant 2000mg/L$）的有机废水，均可采用厌氧生物处理法予以无害化及回收沼气。

下面是某些有机物厌氧消化的主要代谢过程。

（1）碳水化合物　碳水化合物包括纤维素、半纤维素和淀粉等，属多糖类，通式以 $(C_6H_{10}O_5)_x$ 表示。这类有机物在生活废水和某些工业废水很常见，其消化过程如下。

第一阶段
$$(C_6H_{10}O_5)_x + (x-2)H_2O \longrightarrow xC_6H_{10}O_6$$
$$xC_6H_{10}O_6 \longrightarrow \text{有机酸} + \text{醇类}$$

第二阶段
$$\left.\begin{matrix}\text{有机酸}\\ \text{醇　类}\end{matrix}\right] \longrightarrow CH_3COOH + H_2$$

以上两阶段综合反应为：
$$C_6H_{10}O_6 + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH + 4H_2 + 2CO_2$$

第三阶段 $2CH_3COOH \longrightarrow 2CH_4 + 2CO_2$

$4H_2 + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$

净反应 $C_6H_{10}O_6 \longrightarrow 3CH_4 + 3CO_2$

由以上反应可见，由乙酸分解产生的甲烷约占甲烷总产量的 2/3。

（2）脂类　脂类包括脂肪和油类，这类有机物在生活废水和某些工业废水也很常见，其消化过程如下。

第一阶段　脂肪（油类）$+ H_2O \longrightarrow R—CH_2COOH + CH_2OHCHOHCH_2OH$

第二阶段　脂肪酸（$R—CH_2COOH$）通过 β- 氧化途径转化为乙酸和 H_2。以 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ 为例。

$$CH_3(CH_2)_{16}COOH + 16H_2O \longrightarrow 9CH_3COOH + 16H_2$$

第三阶段 $9CH_3COOH \longrightarrow 9CH_4 + 9CO_2$

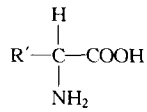
$16H_2 + 4CO_2 \longrightarrow 4CH_4 + 8H_2O$

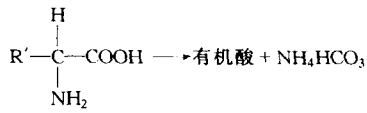
净反应 $CH_3(CH_2)_{16}COOH + H_2O \longrightarrow 13CH_4 + 5H_2O$

（3）蛋白质　蛋白质是由若干个氨基酸分子组成的高分子化合物，其消化过程如下。

第一阶段　蛋白质 $+ H_2O \longrightarrow$ 氨基酸（R）

其中氨基酸（R）通式为





第二阶段 有机酸 $\longrightarrow CH_3COOH + H_2$

第二阶段 $CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$

$4H_2 + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$

蛋白质水解发酵所释放的 NH_3，与水及 CO_2 反应而生成 NH_4HCO_3，可增加厌氧池中消化液的碱度并提高 pH 值。据蛋白质一般化学组成计算，消化气体中的 CH_4 含量约为 73%，其中 72% 是通过乙酸分解产生的。有些含硫氨基酸，如胱氨酸、蛋白酸等，在消化过程中还会产生 H_2S，故厌氧消化气体具有臭味和一定的腐蚀性。

废水厌氧生物处理过程如图 5-3 所示。

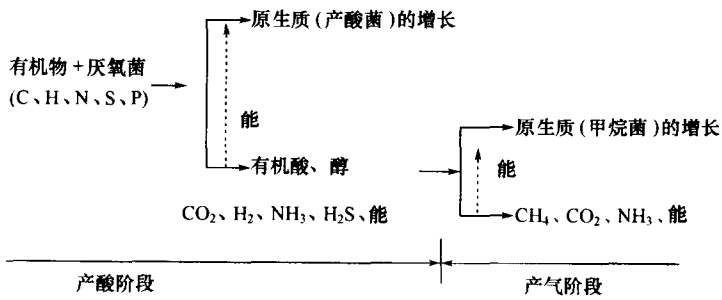


图 5-3　废水厌氧生物处理过程示意

5.1.3 废水处理中微生物种类

在废水生化处理中，不管采用何种处理形式的构筑物及何种工艺流程，都是通过处理系统中活性污泥或生物膜微生物的代谢活动，将废水中的有机物氧化分解为无机物，从而得到净化的。处理后出水水质的好坏都与组成活性污泥或生物膜微生物的种类、数量及其代谢活力有关。

为了提高废水生化处理的效果，处理运行过程中出现的问题，如二沉池漂泥、活性污泥的膨胀等，必须对构成活性污泥的主要生物类群、它们在生化处理中的作用、环境对微生物的影响等等有一定的认识，以掌握其规律性，研究出预防解决问题的办法，从而去指导活性污泥法及其他方法处理废水的工作。

微生物主要包括细菌、放线菌、藻类、真菌、立克次氏体、衣原体、枝原体以及原生动物和后生动物等类群，其中与废水处理关系密切的是细菌、藻类、放线菌、原生动物和后生动物的某些种类。

活性污泥中主要有菌胶团细菌及丝状菌，它们构成了活性污泥的骨架。微型动物附着生长于其上或遨游于其间。细菌、微型动物与其他的微生物加上废水中的悬浮物等类杂质混杂在一起，形成了具有很强吸附、分解有机物能力的絮状体——活性污泥。

(1) 菌胶团细菌　细菌是单细胞生物，有球形、杆状和螺旋状三种。细菌虽小，只有1个细胞组成，但细菌细胞内的内容却非常丰富。细菌细胞由细胞壁、细胞膜、细胞质和核质等部分组成。细胞壁是细胞最外面的一层薄膜，具有较强的坚韧性，主要由纤维素组成，可起到保护细胞的作用。细胞膜是一层紧贴着细胞壁而包围着细胞质的薄膜，其主要化学组成是脂类、蛋白质和糖类。细胞膜具有选择性吸收的半渗透性，该膜能根据细胞的需要，决定哪些物质可以穿过细胞膜进入细胞内，哪些物质不能穿过，细胞质是一种无色透明而黏稠的胶体，其主要成分是水、蛋白质、核酸和脂类等物质。细菌的新陈代谢活动是在细胞质内进行的。在废水处理的过程中，有机污染物质就是穿入到细菌体内的细胞质中被分解代谢的。核质主要是由一些核酸组成，核酸是生物遗传物质，决定细菌的种类。内含物或称为颗粒是细菌新陈代谢的产物，其中一部分为细菌在体内储备起来的营养物质。有些细菌在一定的营养条件下，能够向细胞壁的表面分泌出一层黏液（称之为荚膜）。荚膜中90%为水分，其余为一些多糖或多肽类聚合物。黏性的荚膜能把许多细菌黏合在一起，形成团状，称之为菌胶团。能够形成菌胶团的细菌称之为菌胶团细菌。在处理废水的过程中，具有很强吸附能力的菌胶团把废水中的载质和游离细菌等吸附在其上，形成了活性污泥的絮凝体。这样，菌胶团构成了活性污泥絮体的骨架，在废水处理过程中起着重要作用。

菌胶团细菌在营养上对碳源和氮源都有一定要求，并具有较高的好气性。当细菌处在碳氮比高的营养条件下，菌胶团可以形成荚膜，絮凝体的结构就较好；但污泥处于碳氮比低或高温、营养不足的环境中时，菌胶团细菌还可以将荚膜物质重新吸入细胞内作为营养物质，从而使污泥解絮。这在运行管理中应予以密切注意。

(2) 丝状菌　丝状菌是一大类菌体细胞相连而形成丝状的微生物的总称。这不是微生物中的一个严格的分类，而是废水处理界出于实用的一种通称。丝状菌，或称为丝状微生物，包括丝状细菌、丝状真菌和丝状藻类等微生物类群。废水处理过程中的丝状细菌主要有球衣细菌，丝状硫磺细菌和放线菌。球衣细菌一般是很多细菌被包在一个圆筒状的黏性皮鞘内，形成树枝状丝体。丝状硫磺细菌，即丝硫菌，是一种不分枝的丝状细菌，可固着在其他物体上生长。球衣菌和丝状菌等丝状微生物在活性污泥工艺中过度繁殖，可产生污泥膨胀，使污

泥沉降性能恶化。

放线菌是一种有细长分枝的单细胞菌丝体，菌丝可长达数百微米，而直径只有0.5～1μm，属细长型丝体。放线菌在适宜条件下，通过一些特殊的生理活动可形成空间网状丝体。例如，诺卡氏菌（放线菌的一个属类）既能形成空间网状丝体，又由于其菌体细胞的细胞壁为蜡质，具有疏水性，极易漂至水面，形成泡沫。在活性污泥工艺中，若诺卡氏菌增殖，在曝气池内形成大量生物泡沫，会严重影响干扰正常运行。

(3) 微型动物　在处理生活废水的活性污泥中，存在着大量的原生动物和部分微型后生动物，其质量可占污泥总生物量的5%～10%。在处理工业废水的活性污泥中，它们的种类和数量往往少得多，有些工业废水处理系统中，甚至看不到这些微型动物。

污泥中的动物有的代谢方式似细菌，可以通过体表吸收溶解性有机物，然后使之氧化分解；另一些可吞噬废水中的细小的有机物颗粒或游离细菌。因此，皆起到了净化废水的作用。

污泥中的动物的种类、营养特性与净化程度之间存在的一定关系，运行人员可由此来判断系统运行的状况。在水质突变或污泥中毒时，即可根据生物相的变化，及时发现问题，采取必要的措施。

活性污泥中，能见到的原生动物有228种，其中以纤毛虫占优势。在污泥发生变化或污泥培养初期可看到大量鞭毛虫、变形虫。在系统正常运行期可见固着型纤毛虫占优势。此外，还可以见到匍匐型纤毛虫及轮虫等后生动物。

① 原生动物　原生动物是最低等的单细胞动物，个体很小，长度一般在100～300μm之间，用普通光学显微镜可清楚地观察到其形态。与废水处理工艺有关的原生动物主要有三类：肉足类、鞭毛类和纤毛类。大多肉足类能任意改变形状，一般称之为变形虫。鞭毛类原生动物一般都长有一根或几根鞭毛，因此常称之为鞭毛虫。纤毛类原生动物的特点是周身表面或部分表面长有纤毛，作为行动或捕食的工具，因此称之为纤毛虫。纤毛虫有自由游动型和固着型两种，前者能自由游动，也称自由游动型纤毛虫。固着型纤毛虫一般固着在其他的物体上生活，常见的为钟虫，因外形像钟而得名。大部分钟虫都带有一个柄形的尾巴，因此也称之为柄纤毛虫。原生动物在活性污泥中发挥着重要作用，它们既能捕食游离的细菌，进一步提高沉降效果，又能起到指示性作用。据动物的运行方式及营养方式的不同，将污泥中的微型动物化分成下列几大类。

a. 植鞭毛虫类　借鞭毛运动，体内有色素，可像植物一样进行光合作用，往往由废水带入。长期生活在活性污泥中光照条件差的情况下，体内色素可丧失，如杆囊虫等。

b. 动鞭毛虫类　虫体不含色素，借鞭毛运动。由于鞭毛数量少，每个个体仅1～2根，运动时不协调往往呈抖动或滑动，在显微镜下很易将它与其他种类原生动物区别开来。它生长在有机质丰富的水域中，异养生活；培菌初期和处理效果差时可大量出现。活性污泥中常见的有波多虫属和滴虫属等。

c. 变形虫类　依靠伪足运动和捕食，细胞分成外质和内质。外质可流动，形成伪足向前运动，并可包围有机物颗粒而摄食。活性污泥中常见的有表壳虫、大变形虫、辐射变形虫等。与鞭毛虫一样，它们都在处理效果差或培菌初期大量出现。

d. 游动型纤毛虫类　借助排列于虫体周围的纤毛而在污泥中自由游动。由于纤毛数量极多，运动时节律性强，纤毛摆动极其协调，使它运动时前后、左右进退自如，可根据这一运动特性而将其与鞭毛虫相区别。在培菌初期，常看到它在游离细菌及鞭毛虫之后大量出现，随着培菌的进行，BOD浓度不断降低，游离细菌及鞭毛虫数量不断减少，使游动纤毛

虫的食物也不断减少，其数量亦相应减少。在正常运行时期，可少量见之。在污泥因缺乏营养而老化、解絮，处理效果转差时，往往见其数量增多。污泥中常见的有草履虫、肾形虫、豆形虫、漫游虫和裂口虫等。

e. 匍匐型纤毛虫类　纤毛成束黏合成棘毛，排列于虫体“腹面”支撑虫体，用以在污泥絮体表面爬行或游动。其以游离细菌或污泥散屑为食，在正常运行时期可少量出现。活性污泥中常见的有 J 纤虫、尖毛虫、棘尾虫和游仆虫等。

f. 固着型纤毛虫类　主要指钟虫类原生动物。在活性污泥中是数量最多、最为常见的一类微型动物。虫体似倒挂的钟，前端有一个多数纤毛构成的纤毛带，由外向内呈螺旋状，纤毛带向一个方向波动使水形成漩涡，废水中的有机物小颗粒被水流集中沉积至“口”处进入体内，并形成食物胞，这种取食方式称为沉渣取食，其可起到清道夫的作用，使出水更为澄清。体内还有较大的空泡称为伸缩泡，钟虫靠伸缩泡的收缩把吞入体内的多余水分不断排出体外，以维持体内水分的平衡。在正常情况下，伸缩泡就处于舒张状态，不活动；故可通过观察伸缩泡的状况来间接推测水中溶解氧的含量。

根据钟虫类中尾柄的有无、营群体或个体生活、尾柄中肌丝的有无及是否相连可将污泥中固着型纤毛虫分成数种。常见的有沟钟虫、大口钟虫、小口钟虫、累枝虫、盖纤虫、独缩虫、聚缩虫和无柄钟虫等。

g. 吸管虫类　具有吸管，以柄固着于污泥絮粒上生活。游动型纤毛虫与吸管相接触时就会被粘住，并进而被通过吸管注入的消化液所消化，消化后汁液亦通过吸管虫作为营养吮吸。它在污泥培养成熟期后期可见到。常见的种类有吸管虫、壳吸管虫和锤吸管虫等。

② 后生动物　后生动物由多个细胞组成，种类很多。在废水处理中常见的是轮虫、线虫和颤体虫。

轮虫前端有两个纤毛环，纤毛摆动时犹如滚动的轮子。左右两个纤毛环相对方向拨动，形成向中间的水流，游离细菌、有机物颗粒或污泥碎屑即随水流进入两纤毛环之间的口部进入体内。轮虫因其纤毛环摆动时像旋转的轮盘而得名。轮虫在系统正常运行时期、有机物含量较低、出水水质良好时才会出现，故轮虫的存在说明处理效果较好。然而有时处理系统因泥龄较长、负荷较低，污泥因缺乏营养而老化解絮，这时轮虫可因污泥碎屑增多而大量增殖，1mL 中数量可多至近万个。这是污泥老化解絮的标志。污泥中常见的有玫瑰旋轮虫和猪吻轮虫。

线虫身体圆形，似打足气的轮胎，可吞噬细小的污泥絮粒，在膜生长较厚的生物膜处理系统中常会大量出现。

颤体虫是污泥中体形最大、分化较高级的一种多细胞动物。身体分节，节间有刚毛伸出，以污泥碎屑、有机物颗粒为食料。在废水处理厂出水水质良好时出现。

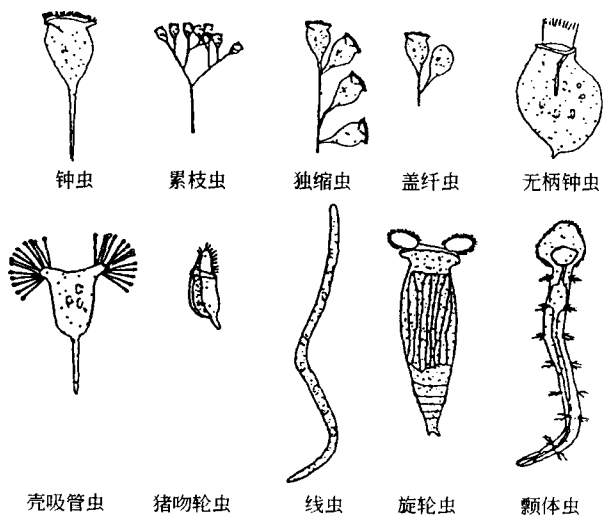


图 5-4　活性污泥中常见的微型动物（一）

轮虫、线虫和颤体虫的存在，往

往指示处理效果较好。

具体微型动物见图 5-4，图 5-5。

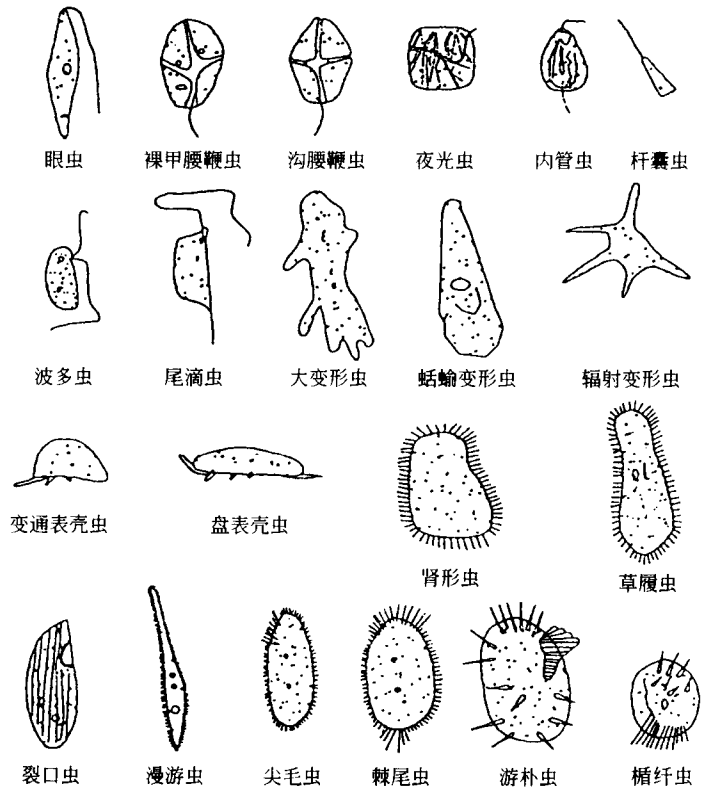


图 5-5　活性污泥中常见的微型动物（二）

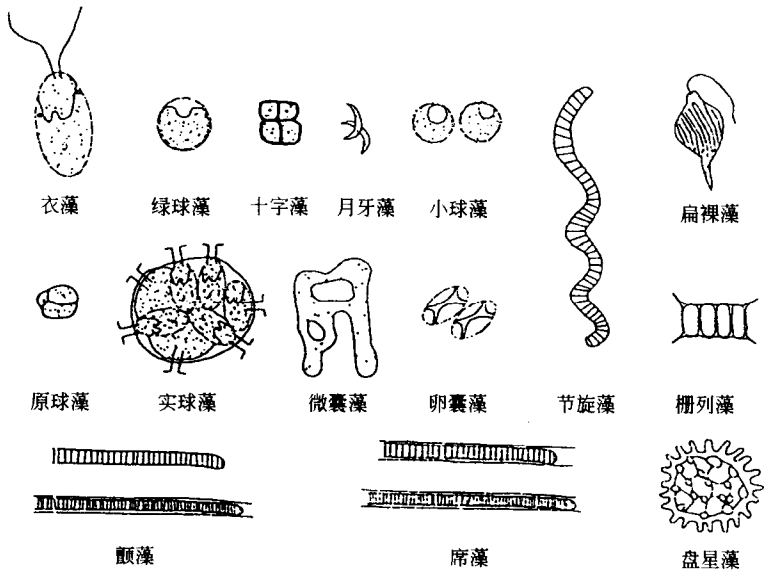


图 5-6　活性污泥中常见的微型藻类

（4）藻类　藻类是一种低等植物，有单细胞，也有多细胞。按照色素组成，主要有绿

藻、蓝藻、硅藻和褐藻等。藻类一般含有光合色素，能在光照下进行光合作用，利用无机的CO_2和氮、磷盐来合成藻体（有机物），在活性污泥中数量和种类较少，大多为单细胞种类，沉淀池边缘、出水槽等阳光暴露处较多见。藻类在生物稳定塘处理工艺中发挥着重要作用。

具体微型藻类见图 5-6。

5.1.4 生物处理的环境影响因素

5.1.4.1 厌氧生物处理环境影响因素

厌氧法对环境条件的要求比好氧法严格。一般认为，控制厌氧处理效率的基本因素有两类：一类是基础因素，包括微生物量（污泥浓度）、营养比、混合接触情况、有机负荷等；另一类是环境因素，如温度、pH 值、氧化还原电位、有毒物质等。由厌氧的基本原理可知，厌氧过程要通过多种生理上不同的微生物类群联合作用来完成。如果把产甲烷阶段以前的所有微生物统称为不产甲烷菌，则它包括厌氧细菌和兼性细菌，尤以兼性细菌居多。与产甲烷菌相比，不产甲烷菌对 pH 值、温度、厌氧条件等外界因素的变化具有较强的适应性，且其增殖速度快。而产甲烷菌是一群非常特殊的、严格厌氧的细菌，它们对生长环境条件的要求比不产甲烷菌更严格，而且其繁殖的世代期更长。因此，产甲烷细菌是决定厌氧消化效率和成败的主要微生物，产甲烷阶段是厌氧过程速率的限制步骤。正因为此，在讨论厌氧过程的影响因素时，多以产甲烷菌的生理、生态特征来说明。

（1）温度条件　温度是影响微生物生存及生物化学反应最重要的因素之一。各类微生物适宜的温度范围是不同的，一般认为，产甲烷菌的温度范围为 5～60℃，在 35℃和 53℃上下可以分别获得较高的消化效率，温度为 40～45℃时，厌氧消化效率较低。因此，各种产甲烷菌的适宜温度区域不一致，而且最适宜范围较小。根据产甲烷菌适宜温度条件的不同，厌氧法可分为常温消化、中温消化和高温消化三种类型。

温度的急剧变化和上下波动不利于厌氧消化作用。短时间内温度升降 5℃，沼气产量明显下降，波动的幅度过大时，甚至停止产气。温度的波动，不仅影响沼气产量，还影响沼气中的甲烷含量，尤其高温消化对温度变化更为敏感。因此在设计消化器时常采取一定的控温措施，尽可能使消化器在恒温下运行，温度变化幅度不超过 2～3℃/h。然而，温度的暂时性突然降低不会使厌氧消化系统遭受根本性的破坏，温度一经恢复到原来水平时，处理效率和产气量也随之恢复，只是温度降低持续的时间较长时，恢复所需时间也相应延长。

（2）pH 值　每种微生物可在一定的 pH 值范围内活动，产酸细菌对酸碱度不及甲烷菌敏感，其适宜的 pH 值范围较广，在 4.5～8.0 之间。产甲烷菌要求环境介质 pH 值在中性附近，最适 pH 值为 7.0～7.2，pH 值为 6.6～7.4 较为适宜。pH 值对产甲烷菌活性的影响见图 5-7。在厌氧法处理废水的应用中，由于产酸和产甲烷大多在同一构筑物内进行，故为了维持平衡，避免过多的酸积累，常保持反应器内的 pH 值在 6.5～7.2 的范围内。

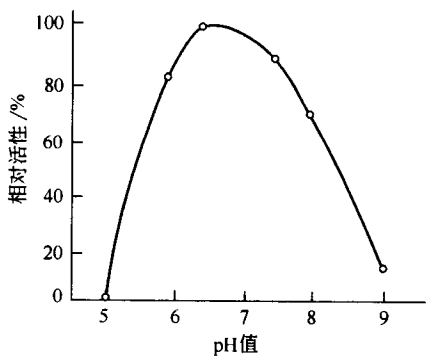


图 5-7　pH 值对产甲烷菌活性的影响

pH 值条件失常首先使产氢产乙酸作用和产甲烷作用受抑制，使产酸过程形成的有机酸不能被正常地代谢降解，从而使整个消化过程的各阶段间的协调平衡丧失。若 pH 值降到 5 以下，对产甲烷菌毒性较大，同时产酸作用本身受到抑制，整个厌氧消化过程即停滞。即使 pH 值恢复到

7.0 左右，厌氧装置的处理能力仍不易恢复；而在稍高 pH 值时，只要恢复中性，产甲烷菌能较快地恢复活性。所以厌氧装置适宜在中性或稍偏碱性的状态下运行。

在厌氧消化过程中，pH 值的升降变化除了外界因素的影响之外，还取决于有机物代谢过程中某些产物的增减。产酸作用产物有机酸的增加，会使 pH 值下降；含氮有机物分解产物氨的增加，会引起 pH 值升高。

在 pH 值为 6～8 范围内，控制消化液 pH 值的主要化学系统是二氧化碳-重碳酸盐缓冲系统。它们通过下列平衡式而影响消化液的 pH 值：

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

在厌氧反应器中，pH 值、碳酸氢盐碱度及 CO_2 体积分数之间的关系如图 5-8 所示。

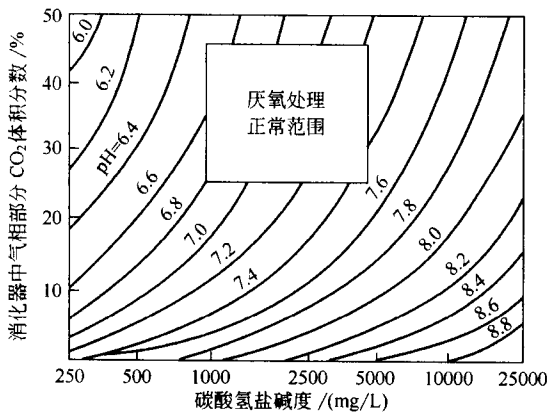


图 5-8　pH 值与碳酸氢盐碱度及 CO_2 体积分数之间的关系

从以上可以看出，在厌氧处理中，pH 值除受进水的 pH 值影响外，主要取决于代谢过程中自然建立的缓冲平衡，取决于挥发酸、碱度、CO_2、氨氮、氢之间的平衡。

由于消化液中存在氢氧化铵、碳酸氢盐等缓冲物质。pH 值难以判断消化液中的挥发酸积累程度，一旦挥发酸的积累量足以引起消化液 pH 值的下降时，系统中碱度的缓冲能力已经丧失，系统工作已经相当紊乱。所以在生产运转中常把挥发酸浓度及碱度作为管理指标。

（3）氧化还原电位　无氧环境是严格厌氧的产甲烷菌繁殖的最基本条件之一。产甲烷菌对氧和氧化剂非常敏感，这是因为它不像好氧菌那样具有过氧化氢酶。对于厌氧反应器介质中的氧浓度可根据浓度与电位的关系判断，即由氧化还原电位表达。研究表明，产甲烷菌初始繁殖的环境条件是氧化还原电位不能高于 -330mV，产甲烷菌对介质中分子态氧极为敏感。

在厌氧消化全过程中，不产甲烷阶段可在兼氧条件下完成，氧化还原电位为 +0.1～-0.1V；而在产甲烷阶段，氧化还原电位需控制为 -0.3～-0.35V（中温消化）与 -0.56～-0.6V（高温消化），常温消化与中温相近。产甲烷阶段氧化还原电位的临界值为 -0.2V。

氧是影响厌氧反应器中氧化还原电位条件的重要因素，但不是惟一因素。挥发性有机酸的增减、pH 值的升降以及铵离子浓度的高低等因素均影响系统的还原强度。如 pH 值低，氧化还原电位高；pH 值高，氧化还原电位低。

（4）有机负荷　在厌氧法中，有机负荷通常指容积有机负荷，简称容积负荷，即消化器单位有效容积每天接受的有机物量［kgCOD/(m^3·d)］。对悬浮生长工艺，也有用污泥负荷表达的，即 kgCOD/(kg 污泥·d)；在污泥消化中，有机负荷习惯上以投配率或进料率表达，即每天所投加的湿污泥体积占消化器有效容积的百分数。由于各种湿污泥的含水率、挥发组分不尽一致，投配率不能反映实际的有机负荷，为此，又引入反应器单位有效容积每天接受的挥发性固体质量这一参数，即 kgMLVSS/(m^3·d)。

有机负荷是影响厌氧消化效率的一个重要因素，直接影响产气量和处理效率。在一定范围内，随着有机负荷的提高，产气率即单位质量物料的产气量趋向下降，而消化器的容积产

气量增多，反之亦然。对于具体应用场合，进料的有机物浓度是一定的，有机负荷或投配率的提高意味着停留时间缩短，则有机物分解率将下降，势必使单位质量物料的产气量减少。但因反应器相对的处理量增多了，单位容积的产气量将提高。

如前所述，厌氧处理系统正常运转取决于产酸与产甲烷反应速率的相对平衡。一般产酸速度大于产甲烷速度，若有机负荷过高，则产酸率将大于用酸（产甲烷）率，挥发酸将累积而使 pH 值下降、破坏产甲烷阶段的正常进行，严重时产甲烷作用停顿，系统失败，并难以调整复苏。此外，有机负荷过高，则过高的水力负荷还会使消化系统中污泥的流失速率大于增长速率而降低消化效率。这种影响在常规厌氧消化工艺中更加突出。相反若有机负荷过低，物料产气率或有机物去除率虽可提高，但容积产气率降低，反应器容积将增大，使消化设备的利用效率、投资和运行费用提高。

有机负荷值因工艺类型、运行条件以及废水废物的种类及其浓度而异。在通常的情况下，常规厌氧消化工艺中温处理高浓度工业废水的有机负荷为 2～3kgCOD/(m^3·d)。上流式厌氧污泥床反应器、厌氧滤池、厌氧流化床等新型厌氧工艺的有机负荷在中温下为 5～15kgCOD/(m^3·d)，可高达 30kgCOD/(m^3·d)。在处理具体废水时，最好通过试验来确定其最适宜的有机负荷。

(5) 厌氧活性污泥　厌氧活性污泥主要由厌氧微生物及其代谢的和吸附的有机物、无机物组成。厌氧活性污泥的浓度和性状与消化的效能有密切的关系。性状良好的污泥是厌氧消化效率的基础保证。厌氧活性污泥的性质主要表现为它的作用效能与沉淀性能，前者主要取决于活微生物的比例及其对底物的适应性和活微生物中生长率低的产甲烷菌的数量是否达到与不产甲烷菌数量相适应的水平。活性污泥的沉淀性能是指污泥混合液在静止状态下的沉降速度，它与污泥的凝聚性有关。与好氧处理一样，厌氧活性污泥的沉淀性能也以 SVI 衡量。G·Lettinga 认为在上流式厌氧污泥床反应器中，当活性污泥的 SVI 为 15～20mL/g 时，污泥具有良好的沉淀性能。

厌氧处理时，废水中的有机物主要靠活性污泥中的微生物分解去除，故在一定的范围内，活性污泥浓度愈高，厌氧消化的效率也愈高。但至一定程度后，效率的提高不再明显。这主要因为：①厌氧污泥的生长率低、增长速度慢，积累时间过长后，污泥中无机成分比例增高，活性降低；②污泥浓度过高有时易于引起堵塞而影响正常运行。

(6) 搅拌和混合　混合搅拌也是提高消化效率的工艺条件之一。没有搅拌的厌氧消化池，池内料液常有分层现象。通过搅拌可消除池内梯度，增加食料与微生物之间的接触，避免产生分层，促进沼气分离。在连续投料的消化池中，还使进料迅速与池中原有料液相混匀。

采用搅拌措施能显著地提高消化的效率，故在传统厌氧消化工艺中，也将有搅拌的消化器称为高效消化器。但是对于混合搅拌程度与强度，尚有不同的观点，如对于混合搅拌与产气量的关系，有资料说明，适当搅拌优于频频搅拌，也有资料说明，频频搅拌为好。一般认为，产甲烷菌的生长需要相对较宁静的环境，巴斯韦尔曾指出：消化池的每次搅拌时间不应超过 1h。也有的学者认为消化器内的物质移动速度不宜超过 0.5m/s，因为这是微生物生命活动的临界速度。搅拌的作用还与污水废物的性状有关。当含不溶性物质较多时，因易于生成浮渣，搅拌的功效更加显著；对可溶性废物或易消化悬浮物固体的污水，搅拌的功效也相对小些。

搅拌的方法有：①机械搅拌器搅拌法；②消化液循环搅拌法；③沼气循环搅拌法等。其

中沼气循环搅拌，还有利于使沼气中的 CO_2 作为产甲烷的底物被细菌利用，提高甲烷的产量。厌氧滤池和上流式厌氧污泥床等新型厌氧消化设备，虽没有专设搅拌装置，但以上流的方式连续投入料液，通过液流及其扩散作用，也起到一定程度的搅拌作用。

（7）废水的营养比　厌氧微生物的生长繁殖需按一定的比例摄取碳、氮、磷以及其他微量元素。工程上主要控制进料的碳、氮、磷比例，因为其他营养元素不足的情况较少见。不同的微生物在不同的环境条件下所需的碳、氮、磷比例不完全一致。一般认为，厌氧中碳∶氮∶磷为（200～300）∶5∶1 为宜。此比值大于好氧法中的 100∶5∶1，这与厌氧微生物对碳素养分的利用率较好氧微生物低有关。在碳、氮、磷比例中，碳源比例对厌氧消化的影响更为重要。研究表明，合适的碳氮比为（10～18）∶1。

在厌氧处理时提供氮源，除满足合成菌体所需之外，还有利于提高反应器的缓冲能力。若氮源不足，即碳氮比太高，则不仅厌氧菌增殖缓慢，而且消化液的缓冲能力降低，pH 值容易下降。相反，若氮源过剩，即碳氮比太低，氮不能被充分利用，将导致系统中氮的过分积累，pH 值上升至 8.0 以上，而抑制产甲烷菌的生长繁殖，使消化效率降低。

（8）有毒物质　厌氧系统中的有毒物质会不同程度地对过程产生抑制作用，这些物质可能是进水中所含成分，或是厌氧菌代谢的副产物，通常包括有毒有机物、重金属离子和一些阴离子等。对有机物来说，带醛基、双键、氯取代基、苯环等结构，往往具有抑制性。五氯苯酚和半纤维素衍生物，主要抑制产乙酸和产甲烷细菌的活动。重金属被认为是使反应器失效的最普通及最重要的因素，它通过与微生物酶中的氢基、氨基、羧基等相结合，而使酶失活，或者通过金属氢氧化物凝聚作用使酶沉淀。据资料，金属离子对产甲烷菌的影响按 Cr＞Cu＞Zn＞Cd＞Ni 的顺序减少。氨是厌氧过程中的营养物和缓冲剂，但高浓度时也产生抑制作用，其机理与重金属不同，是由 NH_4^+ 浓度增高和 pH 值上升两方面所产生的，主要影响产甲烷阶段，抑制作用可逆。据资料，当 NH_3-N 质量浓度在 1500～3000mg/L 时，在碱性 pH 值下有抑制，当质量浓度超过 3000mg/L 时，则不论 pH 值如何，铵离子都有毒。过量的硫化物存在也会对厌氧过程产生强烈的抑制。首先，由硫酸盐等还原为硫化物的反硫化过程与产甲烷过程争夺有机物氧化脱下来的氢。其次，当介质中可溶性硫化物积累后，会对细菌细胞的功能产生直接抑制，使产甲烷菌的种群减少。但当与重金属离子共存时，因将形成硫化物沉淀而使毒性减轻。据资料介绍，当硫含量在 100mg/L 时，对产甲烷过程有抑制，超过 200mg/L，抑制作用十分明显。硫的其他形式化合物（如 SO_2、SO_4^{2-} 等）对厌氧过程也有抑制。

有毒物质的最高容许浓度与处理系统的运行方式、污泥驯化程度、废水特性、操作控制条件等因素有关。

5.1.4.2　好氧生物处理环境影响因素及条件控制

和厌氧工艺一样，对好氧工艺来讲，对活性污泥微生物影响较大的环境因子同样有温度、酸碱度、营养物质、毒物浓度，因为是好氧处理，还有个溶解氧的问题。因此在这里，对前面讲过的就不再一一累述，着重讲一下环境因子在厌氧和好氧工艺中差异的方面。

（1）温度　活性污泥是一个由多种细菌组成的混杂的群体。各种细菌的最适生长温度范围和最低、最高生长温度点都不一致，在水温随季节逐月缓慢变化时，存在着一个天然的驯化或淘汰的过程，与变化的水温相适宜的细菌逐渐繁殖并不断增多。当水温在 15～35℃范围内运行时，对系统的去除效果影响并不大。但水温低于 13℃，生物处理效果开始迅速降低，在 4℃以下，几乎无处理效果。因此在北方地区，冬季应注意保温，有条件的可采用余

热加温。但在由最适生长温度向最高生长温度过渡的温度范围，细菌的代谢速率甚高，可使胶体基质作为呼吸基质而消耗，使污泥结构松散或解絮，吸附能力降低，反而使出水水质变差。温度升高还会使水体饱和溶解氧降低，在供氧不足时，容易引起污泥腐化而影响处理效果，故对水温高的废水应予以降温。日常管理，应注意防止水温突变。

（2）酸碱度　废水的酸碱度对活性污泥中细菌的代谢活力有很大的影响。废水生化处理实践表明，废水酸碱度以 pH 值保持在 6.0～9.0 之间较为适宜。活性污泥中的细菌经驯化后对酸碱度的适应范围可进一步提高。废水的 pH 值过高或过低时，需预先用酸、碱加以调整。有条件的可用邻厂的废酸、废碱液，注意不要带入有毒物质。

（3）营养物质　活性污泥中的微生物的生长、繁殖及其代谢活动都离不开营养。所谓的营养物质指的是废水中那些为污泥中微生物所氧化、分解、利用的那些物质，也就是废水中的各类有机物。废水中的有机物以其浓度的不同，对活性污泥中细菌的影响可能出现如下关系：①充当营养物质；②成为抑菌剂；③成为杀菌剂。具体可参考厌氧工艺一节。

（4）毒物　凡在废水中存在的对活性污泥中的细菌具有抑制或杀害作用的物质都称毒物。某些废水中的重金属离子，废水中的某些化学物质超过一定限度时，对细菌都有较强的害作用。细菌经过驯化后，会大大提高对某些有毒化学物质的忍受能力，但绝不能超过一定的限度。在处理过程中应防止有毒物质的进入，必要时必须采用适当的预处理。

（5）溶解氧　不同细菌对氧有不同的反应。根据细菌与氧的关系，可以把细菌分为好氧性细菌、厌氧性细菌和兼性厌氧性细菌。

好氧性细菌进行有氧呼吸，以分子氧作为生物氧化过程的电子受体，因此只有在有氧情况下才能生长和繁殖。在好氧生化处理系统中正是利用这类细菌来氧化分解废水中的有机物。经试验，在环境溶解氧水平大于 0.3mg/L 时，不致因缺氧而影响好氧性细菌的呼吸速率。但由于活性污泥的絮粒有一定的大小，絮体中心的细菌所处微环境的溶解氧同其周围悬浮液中的溶解氧水平有较大的差异。例如对絮体直径约 500μm 的活性污泥，当周围环境的 DO 为 2.0mg/L 时，絮粒中心的 DO 已降至 0.1mg/L。因此在生长中实际控制的 DO 水平远远高于 0.3mg/L 这一标准。

厌氧性细菌的生长不需要分子氧，在有氧的情况下，生长反而受到抑制，甚至死亡。兼性厌氧细菌是在有氧、无氧条件下都能生长的细菌。生物脱氮的 A/O 系统中大量存在的反硝化细菌即是这类细菌的典型代表。

5.1.5　微生物的生长规律

废水的生物处理过程实际上可看做是一种微生物的连续培养过程，即不断给微生物补充食物，使微生物数量不断增加。在微生物学中，对纯菌种培养的生长规律已有大量研究，而在废水生物处理中，活性污泥或生物膜是一个混合菌的群体，亦有它们的生长规律。

微生物的生长规律可用微生物的生长曲线来反映，此曲线表示了微生物在不同培养环境下的生长情况及微生物的整个生长过程。按微生物生长速度不同，生长曲线可划分为四个生长时期。见图 5-9。

（1）适应期（停滞期）　这是微生物培养的最初阶段。在这个时期，微生物刚接入新鲜培养液中，对新的环境有一个适应过程，所以在此时期微生物的数量基本不增加，生长速度接近于零。

在废水生物处理过程中，这一时期一般在微生物的培养驯化时或处理水质突然发生变化后出现，能适应的微生物则能够生存，不能适应的微生物则被淘汰，此时微生物的数量有可

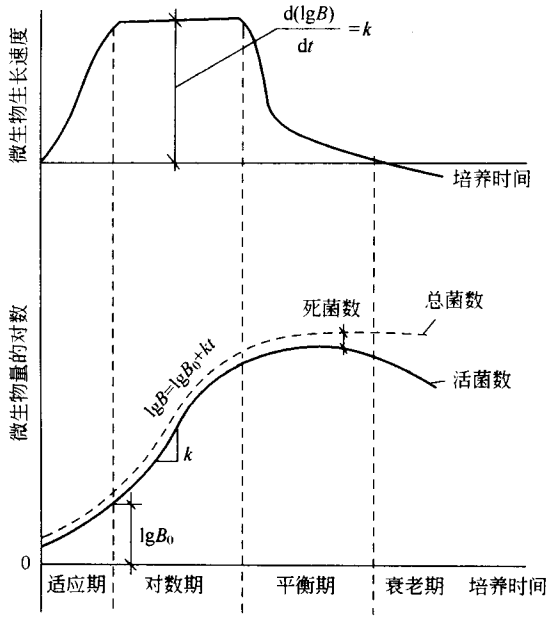


图 5-9 微生物的生长曲线

能减少。

(2) 对数期 微生物的代谢活动经调整，适应了新的培养环境后，在营养物质较丰富的条件下，微生物的生长繁殖不受底物浓度的限制，微生物的生长速度达到最大，菌体数量以几何级数的速度增加，菌体数量的对数值与培养时间成直线关系，故有时亦称对数期为等速生长期。增长速度的大小取决于微生物本身的世代时间及利用底物的能力，即取决于微生物自身的生理机能。

在这一时期微生物具有繁殖快、活性大、对底物分解速率快的特点。但是，为了维持微生物在对数期生长，必须提供充分的食料，使微生物处于食料过剩的环境中，微生物的生长不受底物的限制。在这种情况下，微生物体内能量高，絮凝性和沉降性能均较差，出水中有机物浓度也很高，也就是说，在废水生物处理过程中，如果控制生物处于对数增长期，虽然反应速率快，但想取得稳定的出水以及较高的处理效果是比较困难的。

(3) 平衡期 在微生物经过对数期大量繁殖后，培养液中的底物逐渐被消耗，再加上代谢产物的不断积累，从而造成了不利于微生物生长繁殖的食物条件和环境条件，致使微生物的增长速度逐渐减慢，死亡速度逐渐加快，微生物数量趋于稳定。

(4) 衰老期（内源代谢期） 在平衡期后，培养液中的底物近乎被耗尽，微生物只能利用菌体内贮存的物质或以死菌体作为养料，进行内源呼吸，维持生命。在此时期，由内源代谢造成的菌体细胞死亡速率超过新细胞的增长速率，使微生物数量急剧减少，生长曲线显著下降，故衰老期也称为内源代谢期。在细菌形态方面，此时是退化型较多，有些细菌在这个时期也往往产生芽孢。

必须指出，上面所述的生长曲线并不是细菌细胞的基本性质，只是反映了微生物的生长与底物之间的依赖关系，并且曲线的形状还受供氧情况、温度、pH 值、毒物浓度等环境条件的影响。在废水生物处理中，可以通过控制底物（F）与微生物（M）的比值 F/M（此值称为生物负荷率），使微生物处于不同的生长状况，从而控制微生物的活性和处理效果。一般在废水处理中常控制 F/M 在较低范围内，利用平衡期或内源代谢初期的微生物的生长活动，使废水中的有机物稳定化，以取得较好的处理效果。

5.2 好氧生化处理——活性污泥法

5.2.1 基本原理

5.2.1.1 原理

有机废水经过一段时间的曝气后，水中会产生一种以好氧菌为主体的茶褐色絮凝体，其中含有大量的活性微生物，这种污泥絮体就是活性污泥。活性污泥是以细菌、原生动物和后

生动物所组成的活性微生物为主体，此外还有一些无机物、未被微生物分解的有机物和微生物自身代谢的残留物。活性污泥结构疏松、表面积很大，对有机污染物有着强烈的吸附凝聚和氧化分解能力。在条件适当的时候，活性污泥还具有良好的自身凝聚和沉降性能，大部分絮凝体在0.02～0.2mm范围内。从废水处理角度来看，这些特点都是十分可贵的。

活性污泥法就是以含于废水中的有机污染物为培养基，在有溶解氧的条件下，连续地培养活性污泥，再利用其吸附凝聚和氧化分解作用净化废水中有机污染物。

活性污泥净化废水包括下述三个主要过程。

（1）吸附　废水与活性污泥微生物充分接触，形成悬浊混合液，废水中的污染物被比表面积巨大且表面上含有多糖类黏性物质的微生物吸附和粘连。呈胶态的大分子有机物被吸附后，首先在水解酶作用下，分解为小分子物质，然后这些小分子与溶解性有机物一道在透膜酶的作用下或在浓差推动下选择性渗入细胞体。

初期吸附过程进行得十分迅速，在这一过程中，对于含悬浮状态和胶态有机物较多的废水，有机物的去除率是相当高的，往往在10～40min内，BOD可下降80%～90%。此后，下降速度迅速减缓。也有人发现，胶体的和溶解性的混合有机物被活性污泥吸附后，有再扩散且使BOD回升的现象。

（2）微生物的代谢　微生物的代谢过程可见5.1节所述。吸收进入细胞体内的污染物通过微生物的代谢反应而被降解，一部分经过一系列中间状态氧化为最终产物CO_2和H_2O等，另一部分则转化为新的有机体，使细胞增殖。一般地说，自然界中的有机物都可以被某些微生物所分解，多数合成有机物也可以被经过驯化的微生物分解。不同的微生物对不同的有机物的代谢途径各不相同，对同一种有机物也可能有几条代谢途径。活性污泥法是多底物多菌种的混合培养系统，其中存在错综复杂的代谢方式和途径，它们相互联系，相互影响。

（3）凝聚与沉淀　絮凝体是活性污泥的基本结构，它能够防止微型动物对游离细菌的吞噬，并承受曝气等外界不利因素的影响，更有利于与处理水分离。水中含有很多能形成絮凝体的微生物，它们可以形成大块的菌胶团。

凝聚的原因主要是：细菌体内积累的聚β-羟基丁酸释放到液相，促使细菌间相互凝聚，结成绒粒；微生物摄食过程释放的黏性物质促进凝聚；在不同的条件下，细菌内部的能量不同，当外界营养不足时，细菌内部能量降低，表面电荷减少，细菌颗粒间的结合力大于排斥力，形成绒粒；而当营养物充足（废水与活性污泥混合初期，F/M较大）时，细菌内部能量大，表面电荷增大，形成的绒粒重新分散。

沉淀是混合液中固相活性污泥颗粒同废水分离的过程。固液分离的好坏，直接影响出水水质。如果处理水挟带生物体，出水BOD和SS将增大。所以，活性污泥法的处理效率，同其他生物处理方法一样，应包括二沉池的效率，即用曝气池及二沉池的总效率表示。除了重力沉淀外，也可用气浮法进行固液分离。

5.2.1.2　组成

普通活性污泥法处理系统由以下几部分组成，如图5-10所示。

（1）曝气池　在池中使废水中的有机污染物质与活性污泥充分接触，并吸附和氧化分解有机污染物质。

（2）曝气系统　曝气系统供给曝气池生物反应所必需的氧气，并起混合搅拌作用。

（3）二次沉淀池　二次沉淀池用以分离曝气池出水中的活性污泥，它是相对初沉池而言的，初沉池设于曝气池之前，用以去除废水中粗大的原生悬浮物。悬浮物少时可以不设。

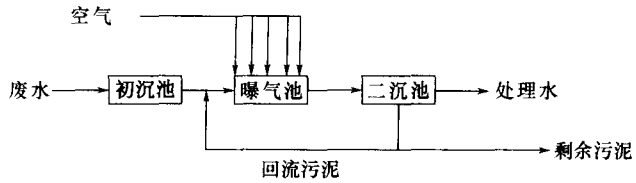


图 5-10　普通活性污泥法处理系统

（4）污泥回流系统　这个系统把二次沉淀池中的一部分沉淀污泥再回流到曝气池，以供应曝气池赖以进行生化反应的微生物。

（5）剩余污泥排放系统　曝气池内污泥不断增殖，增殖的污泥作为剩余污泥从剩余污泥排放系统排出。

活性污泥法净化废水的能力强、效率高、占地面积少、臭味轻微，但产生剩余污泥量大、对水质水量的变化比较敏感、缓冲能力弱。

5.2.2　活性污泥法的发展与变化

传统的活性污泥法多采用几何尺寸较狭长的曝气池，空气扩散器安装在池底均匀布置。传统活性污泥法运行结果表明，在曝气池入口处，污水与回流污泥汇合，需氧量超过曝气系统的供应能力，而在出口处供氧量又过剩，不能使冲击负荷均匀地扩散，而是集中在入口处。经过长期的研究和实践，在以下几方面得到了改进和发展：曝气池的混合反应型式；进水点的位置；污泥负荷率；曝气技术。根据这些改进，出现了许多新的类型，现概述如下。

5.2.2.1　曝气池混合型式

曝气池混合型式有推流式和完全混合式两大类。推流式为长方形的曝气池，废水从一端流入，以旋流式推进经与气体混合并流经整个曝气池后，至池末端流出。它有如下特点：沿曝气池的长度方向上微生物的生活环境不断发生变化，亦即废水在流经曝气池的过程中，由于有机营养物被微生物所摄取，因而不断减少，甚至在池尾达到微生物内源呼吸的营养水平；在曝气池废水入端，氧的利用速率很高，而流出端氧的利用速率很低；由于高负荷集中在废水入端，因而对水质、水量、浓度等变化适应性较弱；水质、水量等比较稳定时，可获得质量较好的处理水。

完全混合式（简称全混式）是废水与回流污泥一起进入曝气池后，就立即与曝气池其他混合液均匀混合，使有机物浓度因稀释而立即降低。它具有以下特点：整个曝气池的环境条件一定，可有效地进行处理；整个曝气池氧利用速度一定，供入氧气可以得到有效的溶解和利用；对入流水质、水量、浓度等变化有较强的缓冲能力，所以对 BOD 浓度较高的废水，也能获得稳定的处理效果；和推流式比较，发生短流的可能性较大；受曝气池型式和曝气方法的限制，池子不能太大。

5.2.2.2　各种活性污泥法系统

（1）普通（或标准）活性污泥法　普通活性污泥法是以推流式曝气池为核心的，其流程见图 5-10。

经初次沉淀池去除粗大悬浮物的废水，在曝气池内与污泥混合，呈推流式从池首向池尾流动，活性污泥微生物在此过程中连续完成吸附和代谢过程。曝气池混合液在二沉池去除活性污泥悬浮固体后，澄清液作为净化水流出。沉淀的污泥一部分以回流形式返回曝气池，再起净化作用；另一部分作为剩余污泥排出。普通活性污泥法的 BOD 负荷是 0.2～0.4kg/

(kg·d)，一般在0.3kg/(kg·d) 左右。净化效果和沉降性能均甚好。污泥回流率一般为 10%～30%，剩余污泥量约为入流废水量的 1.5%。入流的 BOD 含量越高，则剩余污泥量亦越多。

(2) 渐减曝气法系统和逐步曝气法系统　普通活性污泥法的需氧率沿池长逐渐降低，而氧气却沿池长均匀供给，造成了浪费。由此产生了沿池长渐减的供气方式，以达到供氧与需氧的均衡，这就是渐减曝气法。

针对普通活性污泥法的 BOD 负荷在池首过高的缺点，将废水沿曝气池长分数处注入，即形成逐渐曝气法。这种方法除了能平衡曝气池供气量外，还能使微生物营养供应均匀；另一个特点是污泥浓度沿池长是变化的，池子前端污泥浓度高于平均浓度，后段低于平均浓度，曝气池出流混合液浓度降低，对二沉池工作有利。

和普通活性污泥法相比，在相同的 BOD 负荷条件下，逐步曝气法的 BOD 容积负荷可明显增大，去除一定量的 BOD，曝气池容积仅为普通法的一半。但逐步曝气法的平均污泥浓度是有一定限度的，分散进水的点数一般为 3～4 处，若再增加，污泥浓度并不能按比例增加。

(3) 吸附再生法系统　普通活性污泥法把活性污泥对基质的吸附凝聚和氧化分解混在同一曝气池内进行，适于处理溶解的 BOD。对含有大量胶体的和悬浮性的混合基质的废水，因初期吸附量大，以及吸附的有机固体物在生物霉的作用下变成可溶性物质再向水中扩散，遂产生了把吸附凝聚和氧化分解分别在两个曝气池中进行的构想，从而出现了吸附再生法或称接触稳定法。实践证明，良好的活性污泥完成吸附时间相当短，所以合理控制吸附时间十分重要。

吸附再生法流程，有分建与合建两种形式。废水先进入吸附池，将基质吸附于活性污泥，再进入二沉池。分离出的活性污泥上附着有大量有机物，其中的回流部分送入再生池继续曝气，使其恢复活性，然后再返回吸附池。

由于再生池仅对回流污泥进行曝气（剩余污泥不必再生），故节约空气量，且可缩小池容。经过再生的活性污泥处于营养不足状态，因而吸附活性高。再则，再生池的污泥微生物很快在池末端遇到营养不足环境，丝状菌不适应这样的空曝环境，所以其繁殖受到限制，有利于防止污泥膨胀。在使用上，吸附再生法具有很大的灵活性。

吸附再生法一般用推流式鼓风曝气，但也可用叶轮曝气。

(4) 完全混合法处理系统　完全混合法中的入流废水进入曝气池后，即与池内废水完全混合，曝气池内营养和需氧率都是均匀的，微生物接触的是浓度与出水浓度一样的废水，故可承受一定的冲击负荷。

完全混合法的曝气池与沉淀池有分建与合建两种类型。完全混合法的工作点可以处于微生物对数增长期，也可处于衰减增长期或内源呼吸期。

(5) 延时曝气系统和氧化沟　延时曝气法属于长时间曝气法，其特点是负荷低、停留时间长（16～24h），不但能去除废水中的有机污染物，而且还能氧化分解转移到污泥中的有机物质和合成的细胞物质，它的处理效果稳定、出水水质好、剩余污泥量少。

氧化沟污水处理技术是延时曝气法的一种。一般而言，氧化沟的有机负荷为 0.05～0.15kg (BOD_5)/kg (MLVSS)·d；有机容积负荷为 0.2～0.4kg/(m^3·d)；水力停留时间为 10～30h；污泥平均停留时间为 10～30d；混合液 SS 质量浓度为 2000～6000mg/L；沟中流速为 0.3～0.5m/s；混合所需动力为 25W/(m^3·h)；出水水质：BOD_5 为 10～15mg/L，SS 为 10～20mg/L，NH_3-N 为 1～3mg/L。

氧化沟的型式目前主要有普通氧化沟和卡鲁塞尔氧化沟。普通氧化沟采用横轴转刷曝

气，推动水流，能耗小，沟中水深 1～1.5m，循环流量为设计流量的 30～60 倍，循环周期为 5～20min。卡鲁塞尔氧化沟采用竖轴表面叶轮曝气，曝气叶轮安装在池的一端，除起曝气作用外，同时使槽中产生紊流，使污泥悬浮。

氧化沟一般不设初沉池，或同时不设二沉池，因而简化了流程。废水在氧化沟内与混合液的混合特征就整体看，既具有完全混合式的特征，又具有推流式的某些特征，因而抗冲击负荷能力和降解能力都强。

（6）短时高效曝气法　短时高效曝气法分两种：一是采用低污泥浓度、短曝气时间，使微生物维持在对数增长期，以 BOD 的高速去除为特征，去除效率低，约在 70%～80%之间；二是采用高污泥浓度、短曝气时间，使微生物维持在衰减增长期，一般去除率在 80%～90%之间。

近年来，有综合上两种方法的特点，探求高污泥浓度、高负荷和短时间曝气的高效法。其污泥负荷 $L_s=1\sim5kg/(kg\cdot d)$，容积负荷 $L_v=10\sim20kg/(m^3\cdot d)$。污泥平均停留时间短，菌体增长在对数期，故增殖显著。由于增殖缓慢的丝状菌被排除在体系以外，在一定程度上可控制污泥膨胀。由于曝气时间短（1～1.5h），故曝气池容积小。其缺点是有机物去除不充分（70%～80%），增殖污泥量大（α 约为 0.7），对水质水量变化适应性差。由于氧的利用速率大，因而氧的供应成了控制因素。

为了克服上述问题，产生了将生物处理与凝聚沉淀组合在一起的方法，从而改善了出水水质。

（7）AB 法　AB 法即吸附生物降解法。A 段污泥负荷达 2～6kg/(kg·d)，约为普通法的 10～20 倍，污泥平均停留时间短（0.3～0.5d），水力停留时间约为 30min。A 段的活性污泥全部是繁殖快、世代时间短的细菌，以控制溶解氧含量（一般为 0.2～0.7mg/L），使其按好氧或兼性方式运行，所以污泥产率高。B 段负荷为 0.15～0.3kg/(kg·d)，污泥平均停留时间为 15～20d，水力停留时间为 2～3h，溶解氧含量为 1～2mg/L。

AB 法的基本特点是：微生物群体完全分开为两段系统，A 段负荷高，抗冲击负荷能力强，经 A 段后使 B 段可生化提高，因而取得更佳更稳定的效果；废水连续直接流入 A 段，带入了繁殖能力强、抗环境变化的短世代原核微生物，使工艺稳定性提高；A 段去除率一般为 40%～70%，除磷效果较好，且为 B 段硝化作用创造了条件。各种活性污泥法操作条件归纳为表 5-1。

表 5-1　活性污泥法运行条件综合

处理方式	操作条件			
	BOD 负荷			
	BOD-SS 负荷 L_s /[kg/(kg·d)]	BOD 容积负荷 L_v /[kg/(m³·d)]	混合渣悬浮固体浓度 MLSS/(mg/L)	污泥平均停留时间/d
普通活性污泥法	0.2～0.4	0.3～0.8	1500～2000	2～4
逐步曝气法	0.2～0.4	0.4～1.4	2000～3000	2～4
吸附再生法	0.2	0.8～1.4	2000～8000	4
延时曝气法	0.03～0.05	0.15～0.25	3000～6000	15～30
氧化沟	0.05～0.15	0.2～0.4	2000～6000	15～30
高速曝气法	1.5～3.0	0.6～2.4	400～800	0.3～0.5
加速曝气法	0.2～0.4	0.6～2.4	3000～6000	2～4

续表

处理方式	操作条件					
	送气量 /(m^3/m^3)	曝气时间/h	回流比/%	污泥指数 /(mL/g)	BOD 去除率/%	剩余污泥生成率/%
普通活性污泥法	3～7	6～8	20～50	60～120	95	1～2
逐步曝气法	3～7	3～6	20～30	100～200	95	1～2
吸附再生法	12 以上	5 以上	50～100	50～100	90	1～2
延时曝气法	1 以上	16～24	50～150	40～60	75～90	0.25
氧化沟		24～48	50～150		90～95	0.25
高速曝气法	2～4	2～3	5～15	50	70	1～2
加速曝气法	5～8	2～3	50～150		90	1～2

5.2.3 运转方法

5.2.3.1 活性污泥性能指标

活性污泥法处理的关键在于具有足够数量和性能良好的活性污泥。活性污泥的数量通常用污泥浓度表示，活性污泥的性能主要表现在絮凝性和沉淀性上。絮凝性良好的活性污泥具有较大的吸附表面，废水的处理效率较高；沉淀性能好的污泥能很好地进行固液分离，二沉池出水挟带的污泥量少，回流的污泥浓度较高。

试衡量活性污泥数量和性能的指标主要有以下几项。

（1）污泥浓度（MLSS） 污泥浓度指 1L 混合液内所含的悬浮固体（常表示为 MLSS）或挥发性悬浮固体（MLVSS）的质量，单位为 g/L 或 mg/L。MLSS 的大小间接反映了混合液中所含微生物的量，有时也以混合液中挥发性悬浮物（MLVSS）来表示污泥浓度，这样可避免污泥中惰性物质的影响，更能反映污泥的活性。对某一特性的废水和处理系统，活性污泥中微生物在悬浮物中所占的比例相对稳定，因此可认为用 MLSS 浓度的方法与用 MLVSS 浓度的方法具有同样的价值。

在生产实践中，人们根据曝气池中混合液的污泥浓度来控制系统的运行，若 MLSS 和 MLVSS 不断增高，表明污泥增长过快，排泥量过少。适当维持高的污泥浓度，可减少曝气时间，有利于提高净化效率，尤其在处理有毒、难以生物降解或负荷变化大的废水时，可使系统正常而稳定地运行。但污泥浓度过高时，会改变混合液的黏滞度，由于扩散阻力的原因，氧的吸收率会下降。试验表明，污泥浓度每增加 1g/L，污泥氧吸收率下降 3%～4%，结果使污泥需氧量增加，能耗上升。污泥浓度高，还会增加二沉池的负担，如不能适应，将会造成跑泥现象。对浓度低的废水，污泥浓度高会造成负荷过低，使微生物生长不良，处理效果反而受到影响。

一般来说，MLSS 一般控制在 3000～6000mg/L，多为 3000～4000mg/L，很少超过 8000mg/L。在一般情况下，MLVSS/MLSS 的比值较固定，一般在 0.5～0.75。

（2）污泥沉降体积（SV_{30}） 污泥沉降比是指曝气池混合液在 1000mL 量筒中，静置 30min 后，沉淀污泥与混合液之体积比（%），SV 可以反映曝气池正常运行时的污泥量。SV_{30}可以反映曝气池正常运行时的污泥量，可用于控制剩余污泥的排放，它还能及时反映出污泥膨胀等异常情况，便于及早查明原因，采取措施。污泥沉降比测定简单，并能说明许多

问题，因此成为曝气池管理中每天必须做的测定项目。通常曝气池混合液的沉降比正常范围为 15%～30%。

有的学者建议采用 SV_5，即 5min 的污泥沉降体积来判断污泥的沉降性能，因在 5min 时，沉降性能不同的污泥，其体积差异最大，且可节省测定时间。SV 值与污泥浓度、污泥絮体颗粒大小、污泥絮粒性状等因素有关。丝状细菌数量与污泥沉降性能为国内外学者所重视，大量的事实证明污泥中丝状菌数量越多，其沉降性能越差，絮粒外部的无数“触手”阻碍了絮粒间的压缩，使污泥 SV 值升高，严重时，SV_{30}接近 100%，最终导致污泥膨胀。在管理中，应注意丝状菌数量的动态变化，一旦其达到一定数量并有继续增多的趋势，必须采取措施予以克服。

（3）污泥体积指数（SVI） SVI 系指曝气池中活性污泥混合液经 30min 沉降后，1g 干污泥所占的污泥层体积（以 mL 计）。

$$SVI=\frac{SV\times 100\times 10}{MLSS} \tag{5-1}$$

式中，MLSS 的单位为 g/L。

在 SVI 的概念中排除了污泥浓度对沉降体积的影响，反映了活性污泥的松散程度，是判断污泥沉降浓缩性能的一个常用参数。一般认为 SVI 小于 100 时，污泥沉降良好；SVI 大于 200 时，污泥膨胀，沉降性能差。

一般常控制 SVI 在 50～150 之间为宜，但根据废水性质不同，这个指标也有所差异。如废水溶解性有机物含量高时，正常的 SVI 值可能较高；相反，废水中含无机性悬浮物较多时，正常的 SVI 值可能较低。

（4）生物相指标 活性污泥生物相是指活性污泥中微生物的种类、数量、优势度及其代谢活力等状况的概貌。生物相能在一定程度上反映出曝气系统的处理质量及运行状况。当环境条件（如进水浓度及营养、pH 值、有毒物质、溶氧、温度等）变化时，在生物相上也会有所反映。可通过活性污泥中微生物的这些变化，及时发现异常现象或存在的问题，并以此来指导运行管理。因此，对生物相的观察，已日益受到人们的重视。

一般来说，在运行正常的处理系统的活性污泥中，污泥絮粒大、边缘清晰、结构紧密、具有良好的吸附及沉降性能。絮粒以菌胶团细菌为骨架，穿插生长着一些丝状菌，但其数量远少于菌胶团细菌。微型动物中以固着类纤毛虫为主，如钟虫、盖纤虫、累枝虫等，还可见到部分丁纤虫在絮粒上爬动，偶尔还可以看到少量的游动纤毛虫等，在出水水质良好时，轮虫生长活跃。下面是几种生物相对活性污泥状况的指标，如表 5-2 所示。

表 5-2 几种生物相对活性污泥状况的指标

活性污泥良好时出现的生物(活性污泥生物)	钟虫属、褶累枝虫、盖虫属、聚缩虫属、独缩虫属，各种微小后生动物和吸管虫类，这些生物是固着性或匍匐类
活性污泥状态坏时出现的生物(非活性污泥生物)	波豆虫属有尾波豆虫。侧滴虫属、豆形虫属、草履虫属等生物是快速游泳性种类。在情况相当恶劣时，可观测到波豆形虫属；如果情况极端恶化，原生动物和后生动物完全不出现
活性污泥由恶化到恢复时出现的生物(中间污泥性生物)	漫游虫属、斜叶虫属、管叶虫属、斜管虫属、尖毛虫属、游仆虫属等是慢游泳性匍匐类生物。可以观察到这样的生物在 1 个月左右时间内持续占优势种类

续表

活性污泥分散、解体时出现的生物	辐射变形虫等肉足虫类。如果这些生物出现数万个以上，菌胶团小，出流水变混浊。由于形成这种情况是相当慢的，所以，这些微生物急剧增加，可使回流污泥量和送气量变小。这种解体现象在某种程度上是可以抑制的
膨胀时出现的生物	球衣菌属、丝硫菌属、各种霉等丝状微生物是造成膨胀的生物。在SVI为200以上的场合，发现存在像线头一样的丝状微生物。在膨胀的污泥中所出现的微型动物一般比正常污泥的个数少
溶解氧不足时出现的生物	贝氏硫细菌、扭头纤虫属、新态虫属、草履虫属等是喜欢在溶解氧低的时候出现的生物。如果这样的生物出现，此时活性污泥呈现黑色发生腐败变臭
曝气过剩时出现的生物	如果进行长时间连续地过剩曝气，各种变形虫类和轮虫类成为优势种类
BOD负荷低时出现的生物	出现表壳虫属、鲜壳虫属、轮虫类、寡毛类等占优势。当这样的生物多时，称为进行硝化的指标
阻害物质流入时出现的生物	由于原生动物与细菌相比对外界环境变化的感受性是很高的，所以，通过观察原生动物可以推定阻害物质对活性污泥的影响。因为活性污泥生物中感受性最高的是楯纤虫属骤减的场合，证明环境急剧变化或有非常少量的阻害物质流入。当大部分生物趋于死亡时，认为活性污泥已破坏，亟待进行恢复

5.2.3.2 *活性污泥法工艺参数*

(1) 污泥负荷　在活性污泥法中，一般将有机底物与活性污泥的质量比值（F/M），也即单位质量活性污泥（kgMLSS）或单位体积曝气池（m^3）在单位时间（d）内所承受的有机物量（kgBOD），即入流污水 BOD_5 的量（食料）和活性污泥量（微生物）比值称为活性污泥的污泥负荷，常用 L 表示。

$$L=\frac{QS_o}{XV} \tag{5-2}$$

式中 Q、S_o 和 V 分别代表废水流量、BOD浓度和曝气池容积，X 代表活性污泥浓度。

污泥负荷对于处理效果、污泥增长和需氧量影响很大，必须注意掌握。实践表明，在一定的污泥负荷范围内，随着污泥负荷的升高，处理效率将下降，处理水的底物浓度将升高。一般来说，污泥负荷在0.2～0.5kg（BOD_5）/(kgMLSS·d)之间时，BOD_5 去除率可达90%以上。常用值掌握在0.3kg(BOD_5)/(kgMLSS·d)左右。

调节污泥负荷的主要手段是控制曝气池MLSS，增加MLSS可降低污泥负荷，减少MLSS则提高污泥负荷，增加或减少MLSS一般通过增加或减少排泥来实现。

(2) 污泥龄（t_s）　污泥龄是指活性污泥在曝气池中的平均停留时间，单位是日（d）可用下式表示：

污泥龄＝曝气池内活性污泥微生物总量/每天从系统中排出的活性污泥微生物量

$$t_s=\frac{VS_a}{Q_w(S_r-S_e)+QS_e} \tag{5-3}$$

式中，V（m^3）为曝气区容积；S_a（kgMLSS/m^3）为曝气池混合液悬浮固体质量浓度；

Q（m^3/d）为废水流量；Q_w（m^3/d）为剩余污泥排出量；S_r（mg/L）为回流污泥浓度；S_e（mg/L）为净化水的 MLSS 浓度。

由于 S_e 很小，$S_r \gg S_e$，$Q_w S_r \gg Q S_e$，所以

$$t_s = \frac{VS_a}{Q_w S_r} \tag{5-4}$$

可以用污泥龄控制剩余污泥量。污泥龄还有助于说明微生物的组成，世代时间比污泥龄长的微生物在系统中将被逐渐淘汰。所以要达到预期的处理效果，必须使污泥龄适当，使活性污泥中净化微生物得到充分的增殖。

5.2.3.3 *活性污泥的培养和驯化*

（1）培菌前的准备工作

① 阅读设计单位及建造厂商的说明书、管理手册等。

② 检查整个系统的装备，熟悉管线、各装置功用、泵及设备的位置。

③ 在管线上表明流动方向。

④ 检查灯光、仪表、指示器、记录仪等。

⑤ 清除施工时遗留在池内的碎石、电焊条、水泥等杂物。

⑥ 池子渗漏性检验，加注清水后观察有无渗漏；为节省清水可用泵抽取河水等代替，有渗漏应立即修补。

⑦ 调试及联动试车，在无渗漏后，可将各装置在清水中试运行，例如检查阀门、曝气系统、管道等，沉淀池出水堰水平调节。

（2）培菌方法　为活性污泥的微生物提供一定的生长繁殖条件（营养物质、溶解氧、适宜的温度和酸碱度等），经过一段时间，就会有活性污泥形成，并在数量上逐渐增长，并最后达到处理废水所需的污泥浓度。

好氧工艺活性污泥的培菌过程较为简单，可以在温暖季节，先使曝气池充满污水，闷曝（即曝气而不进污水）数小时后即可连续进水。进水量从小到大逐渐增加，连续运行数天后即可见活性污泥开始出现并逐渐增多。为了加快这一进程，还可以适当增加培菌初期所需营养物的浓度（如一些浓质粪便等）。培菌时期（尤其初期），由于污泥尚未大量形成，污泥浓度较低，故应控制曝气量。对一些含有有毒物质的工业废水，可以投加一定量的经筛选所得的菌种和废水流过的下水道里捞来的污泥，以利于以后的驯化。由于工业废水的水质及营养等原因，工业废水处理系统的培菌往往较困难。在实践中，人们成功采用过以下几种方式。

① 数级扩大培菌　仿照发酵工业中的菌种→种子罐→发酵罐数级扩大培养的工艺，因地制宜，寻找合适的容器，分级扩大培菌。先在容积相对较小的混合检测池中培菌，可以投加一些浓质粪便以增加废水的浓度和营养，随后以工业水充满并按上述方法培菌。生成的污泥先贮存于曝气池中的一条廊道中，然后加以扩大，最后又用同样的方式将污泥再次扩大至整个曝气池。此法适合较大规模的处理系统。

② 干污泥培菌　取水质类型相同、已正常运行的处理系统中脱水后的干污泥作为菌种源进行培菌。将占曝气池总体积 1% 左右的干污泥，加少量水捣碎，然后再添加工业水和适量浓质粪便，按上法培菌，污泥很快形成并增长至所需浓度。干污泥易运输，此法适合无生化处理系统的偏僻地区。

③ 工业废水直接培菌　发酵工业废水营养成分一般较全，这类废水可直接用于培菌。对一些营养成分尚全、但浓度不足的废水，培菌周期往往较长，对这类废水可以适当增补些

营养（如废淀粉浆料、食堂的米泔水、面汤水和尿素、硫氨等营养），以加快培菌的进程。

④ 有毒或难生物降解的工业废水培菌　先以生活污水培菌，然后再用工业废水驯化。

（3）培菌过程中生物相的演替　在培菌过程中，随着环境条件的变化，其中主要是BOD（营养物浓度）的不断降低，系统中微生物的种类和数量相应地起着变化。

由于细菌和鞭毛虫类能通过细胞膜的渗透作用，将溶解的有机物质吸收到体内作为营养，因此它们能在高浓度污染的、未经处理的水域中大量繁殖。变形虫类能吞噬固体有机物碎屑以摄取营养，因此亦必须生存于有机物丰富、污染程度较高的水域中。

在培菌初期，水中有机物（BOD）浓度很高，污泥尚未形成，还没有明显的处理效果，这时曝气池中可见大量的游离细菌，接着出现的是植鞭毛虫的杆囊虫和动鞭毛虫的波多虫等。此外，还能看到一定数量的变形虫，但不久就出现了掠食细菌能力更强的纤毛虫类原生动物。先是小型的掠食小型纤毛虫的漫游虫、裂口虫和草履虫等，随着培菌的进展，水中有机营养逐渐被消耗，异养细菌的数量下降，游动型纤毛虫逐步让位给固着型纤毛虫，它们以尾固着在污泥絮体上生长。因此钟虫类纤毛虫的出现和增长就标志着活性污泥的逐步形成和增长。与此同时，匍匐型纤毛虫如丁纤毛虫等也出现于污泥间，它们以有机残渣和死的生物体为食。随着污泥日趋成熟，处理效果也越来越高，水中有机物减少到极低时，便相继出现了吞噬散落污泥的轮虫，故轮虫的出现是污泥成熟及净化程度高的标志。

（4）污泥的驯化　在工业废水处理系统的培菌阶段后期，将生活污水和外加营养量逐渐减少，工业废水比例逐渐增加，最后全部受纳工业废水，这个过程称为驯化。

在驯化过程中，污泥中的微生物发生着两个变化。其一是能利用该废水中有机污染物的微生物数量逐渐增长，不能利用的逐渐死亡、淘汰；其二是能适应该废水的微生物在废水有机物的诱发下，产生能分解利用该物质的诱导酶。

在驯化时，需注意使工业废水比例逐渐增加，生活污水或添加营养物逐渐减少。每变化一次配比时，需保持数天，待运行稳定后（指污泥浓度未减少，处理效果亦正常），才可再次变动配比，直到驯化结束。对有毒成分少、营养较全的工业废水，也可以同时进行培菌和驯化，即在培菌一开始即投加一定数量的工业废水，随着污泥的增长，工业废水数量及比例也逐渐增加。

（5）注意问题

① 为提高培养速度，缩短培养时间，应在进水中增加营养。小型处理厂可投入足量的粪便，大型处理厂可让污水跨越初沉池，直接进入曝气池。

② 温度对培养速度影响很大。温度越高，培养越快。因此，污水处理站一般应避免在冬季培养污泥，但实际中也应视具体情况。如污水处理站恰在冬季完工，具备培养条件，也可以开始培养，以便尽早发挥环境效益。

③ 污泥培养初期，由于污泥尚未大量形成，产生的污泥也处于离散状态，因而曝气量一定不能太大，一般控制在设计正常曝气池的1/2即可。否则，污泥絮体不易形成。

④ 培养过程中应随时观察生物相，并测量SV、MLSS等指标，以便根据情况对培养过程做随时调整。

⑤ 并不是培养出了污泥或MLSS达到设计值，就完成了培养工作，而应该至出水水质达到设计要求，排泥量、回流量、泥龄等指标全部在要求的范围内。

5.2.3.4　*试运行*

活性污泥培驯成熟后，就开始试运行。试运行的目的是为了确定最佳的运行条件。在活

性污泥系统的运行中，作为变数考虑的因素有混合液污泥浓度（MLSS）、空气量、污水注入的方式等；如采用生物吸附法，则还有污泥再生时间和吸附时间比值；如采用曝气沉淀池，还有回流窗孔开启高度；如工业废水养料不足，还有氮、磷的用量等。将这些变数组合成几种运行条件分阶段进行试验，观察各种条件的处理效果，并确定最佳的运行条件，这就是试运行的任务。

活性污泥法要求在曝气池内保持适宜的营养物与微生物的比值；供给所需要的氧，使微生物很好地和有机物相接触；气体均匀地保持适当的接触时间等。如前所述，营养物与微生物的比值一般用污泥负荷率加以控制，其中营养物数量由流入污水量和浓度所定，因此应通过控制活性污泥的数量来维持适宜的污泥负荷率。不同的运行方式有不同的污泥负荷率，运行时的混合液污泥浓度就是以其运行方式的适宜污泥负荷率作为基础规定的，并在试运行过程中获得最佳条件下 MLSS 值。

MLSS 值最好每人都能够测定，如 SVI 值较稳定时，也可用污泥沉降比暂时代替 MLSS 值的测定。根据测定的 MLSS 值或污泥沉降比，便可控制污泥回流量和剩余污泥量，并获得这方面的运行规律。此外，剩余污泥量也可以通过相应的污泥龄加以控制。

关于空气量，应满足供氧和搅拌这两者的要求。供氧上应使最高负荷时混合液溶解氧含量保持在 1～2mg/L 左右。搅拌的作用是使污水和污泥充分混合，因此搅拌程度应通过测定曝气池表面、中间和池底各点的污泥浓度是否均匀而定。

活性污泥系统的进水方式，一般设计得比较灵活，既可以按传统法，也可以按阶段曝气法或生物吸附法运行。在这种情况下，必须通过试运行加以比较观察，然后得出最佳效果的运行方式。

5.2.3.5 *活性污泥法处理系统运行效果的检测*

试运行确定最佳条件后，即可转入正常运行。为了经常保持良好的处理效果，积累经验，需要对处理情况定期进行检测。检测项目如下。

（1）反映处理效果的项目：进出水总的和溶解性的 BOD、COD，进出水总的和挥发性的 SS，进出水总的有毒物质。

（2）反映污泥情况的项目：污泥沉降比（SV）、MLSS、MLVSS、SVI、DO、微生物相等。

（3）反映污泥营养和环境条件的项目：氮、磷、pH 值、水温等。

一般 SV 和 DO 最好 2～4h 测定一次，至少每班一次，以便及时调节回流污泥量和空气量。微生物观察最好每班一次，以预示污泥异常现象。除氮、磷、MLSS、MLVSS、SVI 可定期测定外，其他各项应每天测定一次。水样除溶解氧外，均取混合水样。

此外，每天要记录进水量、回流污泥量和剩余污泥量，还要记录剩余污泥的排放规律、曝气设备的工作情况以及空气量和电耗等。剩余污泥（或回流污泥）浓度也要定期测定。

5.2.3.6 *活性污泥系统的观察与评价*

（1）现场观察——感官指标　操作管理人员每班数次定时登上处理装置作一观察，了解系统运行的状况。主要观察内容如下。

① 色、嗅　正常运行的活性污泥一般呈黄褐色。在曝气池溶解氧不足时，厌氧微生物会相应滋生，含硫有机物在厌氧时分解释放出 H_2S，污泥发黑、发臭。当曝气池溶解氧过高或进水过淡、负荷过低时，污泥中微生物可因缺乏营养而自身氧化，污泥色泽转淡。良好的新鲜活性污泥略带有泥土味。

② 二沉池观察与污泥性状　活性污泥性状的好坏可从二沉池及后面述及的曝气池的运行状况中显示出来，因此，管理中应加强对现场的巡视，定时对活性污泥处理系统的“脸色”进行观察。二沉池的液面状态与整个系统的运行正常与否有密切关系，在巡视二沉池时，应注意观察二沉池泥面的高低、上清液透明程度、漂泥的有无、漂泥泥粒的大小等。

上清液清澈透明	运行正常，污泥形状良好
上清液混沌	负荷过高，污泥对有机物氧化、分解不彻底
泥面上升，SVI 高	污泥膨胀，污泥沉降性差
污泥成层上浮	污泥中毒
大块污泥上浮	沉淀池局部厌氧，导致该处污泥腐败
细小污泥漂泥	水温过高、C/N 不适、营养不足等原因导致污泥解絮

③ 曝气池观察与污泥性状　在巡视曝气池时，应注意观察曝气池液面翻腾情况，曝气池中间若有成团气泡上升，即表示液面下曝气管道或气孔有堵塞，应予以清洁或更换；若液面翻腾不均匀，说明有死角，尤应注意四角有无积泥。此外，还应注意气泡的形状。

a. 气泡量的多少　在污泥负荷适当、运行正常时，泡沫量较少，泡沫外观呈新鲜的乳白色。污泥负荷过高、水质变化时，泡沫量往往增多，如污泥泥龄过短或废水中含多量洗涤剂时，即会出现大量泡沫。

b. 泡沫的色泽

ⓐ 泡沫呈白色且泡沫量增多，说明水中洗涤量较多；

ⓑ 泡沫呈茶色、灰色，这是因为污泥泥龄太长或污泥被打碎而吸附在气泡上所致，这时应增加排泥量；

ⓒ 气泡出现其他颜色时，则往往因为是吸附了废水中染料等类发色物质的结果。

c. 气泡的黏性

用手沾一些气泡，检查是否容易破碎。在负荷过高、有机物分解不完全时，气泡较黏，不易破碎。

(2) 生物相观测——镜检指标　活性污泥生物相是指活性污泥中微生物的种类、数量、优势度及其代谢活力等状况的概貌。生物相能在一定程度上反映出曝气系统的处理质量及运行状况。当环境条件（如进水浓度及营养、pH 值、有毒物质、溶氧、温度等）变化时，在生物相上也会有所反映。可通过活性污泥中微生物的这些变化，及时发现异常现象或存在的问题，并以此来指导运行管理。因此，对生物相的观察，已日益受到人们的重视。

一般地，在运行正常的处理系统的活性污泥中，污泥絮粒大、边缘清晰、结构紧密、具有良好的吸附及沉降性能。絮粒以菌胶团细菌为骨架，穿插生长着一些丝状菌，但其数量远少于菌胶团细菌。微型动物中以固着类纤毛虫为主，如钟虫、盖纤虫、累枝虫等，还可见到部分 J 纤虫在絮粒上爬动，偶尔还可以看到少量的游动纤毛虫等，在出水水质良好时，轮虫生长活跃。下面是几种生物相对活性污泥状况的指标。

① 钟虫不活跃或呆滞，往往表明曝气池供氧不足。如果出现钟虫等原生动物死亡，则说明曝气池内有有毒物进入，如有毒工业废水流入等。

② 当发现没有钟虫，却有大量的游动纤毛虫如各种数量较多的草履虫、漫游虫、豆形虫、波豆虫等，而细菌则以游离细菌为主，此时表明水中有机物还很多，处理效果很低。

如果原来水质良好，突然出现固定纤毛虫减少，游动纤毛虫增加的现象，预示水质要变

差。相反，原来水质极差，逐渐出现游动纤毛虫为主，则水质变得良好。通常，固定纤毛虫大于游动纤毛虫＋轮虫，出水 BOD_5 约在 5～10mg/L；固定纤毛虫等于游动纤毛虫，出水 BOD_5 约在 10～20mg/L。

③ 镜检中如发现积硫较多的硫丝细菌、游动细菌（球菌、杆菌、螺旋菌和较多的变形虫、豆形虫）时，往往是曝气时间不足，空气量不够，流量过大，或水温较低，处理效果差。

④ 在大量钟虫存在的情况下，植纤虫数量多而且越来越活跃，这对曝气池工作并不有利。要注意，可能污泥会变得松散，如果钟虫量递减，植纤虫递增，则潜伏着污泥膨胀的可能。

⑤ 镜检中各类原生动物极少，球衣细菌或丝硫细菌很多时，污泥已发生膨胀。

⑥ 当发现等枝虫成对出现、并不活跃，肉眼能见污泥中有小白点，同时发现贝氏硫菌和丝硫细菌积硫点十分明显，则表明曝气池溶解氧很低，一般仅 0.5mg/L 左右。

⑦ 如果发现单个钟虫活跃，其体内的食物泡都能清晰的观察到时，说明污水处理程度高，溶解氧充足。

⑧ 二沉池的出水中有许多水蚤（俗称鱼虫），其体内血红素低，说明溶解氧高；水蚤的颜色很红时，则说明出水几乎无溶解氧。

以上所述是人们长期观察而得到的经验，但由于各地各厂水质差异较大，在其他处理系统中可能有不完全相同的规律。

（3）理化分析指标

① 混合液悬浮物浓度（MLSS），混合液挥发性悬浮物浓度（MLVSS） MLSS 的大小间接反映了混合液中所含微生物的量。除 MLSS 外，有时也以混合液中挥发性悬浮物（MLVSS）来表示污泥浓度，这样可避免污泥中惰性物质的影响，更能反映污泥的活性。对某一特性的废水和处理系统，活性污泥中微生物在悬浮物中所占的比例相对稳定，因此可认为用 MLSS 浓度的方法与用 MLVSS 浓度的方法具有同样的价值。

② 污泥沉降体积（SV_{30}） 污泥沉降比是指曝气池混合液在 1000mL 量筒中，静置 30min 后，沉淀污泥与混合液之体积比（%）。SV 可以反映曝气池正常运行时的污泥量，可用于控制剩余污泥的排放，它还能及时反映出污泥膨胀等异常情况，便于及早查明原因、采取措施。污泥沉降比测定简单，并能说明许多问题，因此成为曝气池管理中每天必须做的测定项目。

有的学者建议采用 SV_5，即 5min 的污泥沉降体积来判断污泥的沉降性能，因在 5min 时，沉降性能不同的污泥，其体积差异最大，且可节省测定时间。SV 值与污泥浓度、污泥絮体颗粒大小、污泥絮粒性状等因素有关。丝状细菌数量与污泥沉降性能为国内外学者所重视，大量的事实证明污泥中丝状菌数量越多，其沉降性能越差，絮粒外部的无数“触手”阻碍了絮粒间的压缩，使污泥 SV 值升高，严重时，SV_{30}接近 100%，最终导致污泥膨胀。在管理中，应足以丝状菌数量的动态变化，一旦其数量达到一定数量并有继续增多的趋势，必须采取措施予以克服。

③ 污泥体积指数 SVI SVI 系指曝气池中活性污泥混合液经 30min 沉降后，1g 干污泥所占的污泥层体积（以 mL 计）。在 SVI 的概念中排除了污泥浓度对沉降体积的影响，反映了活性污泥的松散程度，是判断污泥沉降浓缩性能的一个常用参数。一般认为 SVI 小于 100 时，污泥沉降良好；SVI 大于 200 时，污泥膨胀，沉降性能差。污泥絮粒的大小与污泥的形

状能影响 SVI 值，此外，污泥负荷（F/M)对 SVI 也往往有较大的影响。图 5-11 是有关F/M对 SVI 的影响曲线。

④ 出水悬浮物（ESS） ESS 值的大小是活性污泥系统运行状况及污泥性状的一个重要的指标。每 1mg/L ESS 表现出的 BOD 在 0.54～0.69mg/L 之间，平均为 0.61mg/LBOD。可见出水 ESS 越高，出水 BOD 值也越高。出水 BOD 与出水 ESS 的关系大致可有方程 BOD＝8.8＋0.61ESS。

ESS 的多少与污泥絮粒大小、丝状菌数量等有关。此外，ESS 偏高还同管理上的不善导致污泥性状恶化有关，如溶解氧不足、进水 pH 值及有毒物质超标、回流污泥过量等。当 ESS 大于 30mg/L 时，表明悬浮物流失过多，这时应寻找原因、采取对策、加以纠正。

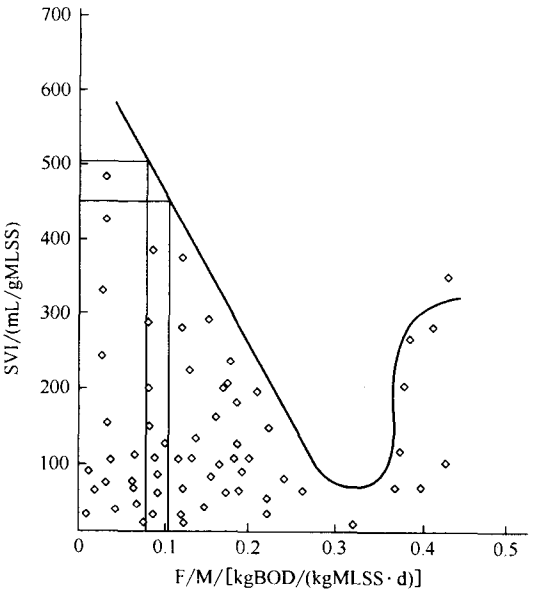


图 5-11 F/M 对 SVI 的影响曲线

⑤ 污泥负荷 入流污水 BOD_5 的量（食料）和活性污泥量（微生物）比值称为活性污泥的污泥负荷。污泥负荷对于处理效果、污泥增长和需要量影响很大，必须注意掌握。一般来说，污泥负荷在 0.2～0.5kg(BOD_5)/(kgMLSS·d)之间时，BOD_5 去除率可达 90％以上。常用值掌握在 0.3kg (BOD_5)/(kgMLSS·d)左右。

调节污泥负荷的主要手段是控制曝气池 MLSS，增加 MLSS 可降低污泥负荷，减少 MLSS，则提高污泥负荷，增加或减少 MLSS 一般通过增加或减少排泥来实现。

⑥ 污泥的可滤性 污泥的可滤性是指污泥混合液在滤纸上的过滤性能。凡结构紧密、沉降性能好的污泥，滤速快。凡解絮的、老化的污泥，滤速甚慢。

⑦ 污泥的耗氧速率（OUR） OUR 是指单位质量的活性污泥在单位时间内的好氧量，其单位为 mg/(g·h) 或 mgO_2/(gMLVSS·h)。OUR 的数值与污泥的泥龄及基质的生物氧化难易程度有关。活性污泥 OUR 值的测定在废水生物处理中可用于以下几个方面。

a. 控制排放污泥的数量 在正常运行时，只要废水水量和浓度亦即污泥的负荷无大的变动，OUR 值亦应稳定。若排泥数量过多，可导致泥龄过短，结果 OUR 上升，可根据此来控制剩余污泥的合理排放量。

b. 防止污泥中毒 当活性污泥系统中毒物浓度突然增加时，污泥的微生物即受抑制，OUR 迅速下降，可据此用于系统的自动报警装置。

活性污泥的 OUR 一般 8～20mgO_2/(gMLVSS·h)。当 OUR＞20mgO_2/(gMLVSS·h)时，往往是污泥的 F/M 过高或排泥量过多；当 OUR＜8mgO_2/(gMLVSS·h) 时，则为 F/M 过低或污泥中毒。

(4) 水质化学测定指标

① 进、出水的 BOD/COD 比值 就可生物降解性而言，可将废水中的 COD 组分分成两部分，即可生物降解 COD 组分（COD_B）和不可生物降解 COD_{NB}组分。如上所述，废水经生物法处理后，COD_B 组分大都得以去除，而 COD_{NB}除少量被活性污泥吸附以外，大多数未能

去除，因此，在废水生物法处理中，COD 的去除率总是低于 BOD 的去除率，结果使出水的 B/C 比值有较大幅度的下降，B/C 比值往往小于 0.10（视废水中 COD_B 组分在 COD 中所占比例而定）。因此，我们可以通过测定进、出水的 BOD 和 COD 来判断生物处理系统运行的状况，若进、出水的 B/C 比值变化不大，出水的 BOD 值亦较高，表明该系统运行不正常；反之，出水的 B/C 比值与进水 B/C 比值相比下降较快，说明系统运行正常。

② 进、出二沉池混合液、上清液的 BOD（或 COD） 在废水生物处理的工艺流程中，曝气池主要的功能是氧化分解有机物，而二沉池的功能是使上述流出曝气池的活性污泥混合液泥水相分离，分离后，上清液即作为出水外排，污泥则通过回流重新进入曝气池与新鲜废水相混并继续氧化废水中的有机物（部分作为剩余污泥进入后续的污泥处置工艺）。因此，在正常的情况下，进、出二沉池的泥水混合液、上清液的 BOD（或 COD）浓度不会有太大的变化。

当处理系统负荷过高，或废水在曝气池内停留时间过短，混合液内的有机物尚未完全降解（即未完全被稳定化）即被送入二沉池，这时，污泥微生物可利用残留的溶氧继续氧化分解残留的有机物，造成进、出二沉池上清液中 BOD（或 COD）有较大的下降，可借此来判断曝气池中生化作用进行得是否完全和彻底。如发现进入二沉池的混合液尚不稳定，可通过减小进水流量、延长曝气时间、增加污泥浓度、减水污泥负荷等措施加以调整。

③ 进、出二沉池混合液中的溶解氧（DO） 进出二沉池混合液的 DO 在正常情况下不应有太大的变化，当发现 DO 有较大的下降时，说明活性污泥混合液进入二沉池后的后继生物降解作用耗氧所致，是系统负荷过高、尚未达到稳定化的标志，可采取与上述相同的方法予以调整。

④ 曝气池中溶解氧（DO）的变化 从监测曝气池各点 DO 的轮廓中，可以了解整个系统的运行状况，并可以根据给定的处理要求和目标进行适当的调整。

当翼轮转速或供氧气量不变而曝气池 DO 有较大的波动时，除了及时调整 DO 水平外，尚需查明其原因。人们发现进水 pH 值突变或毒物浓度突然增加时，可使污泥耗氧速率（OUR）急剧下降，从而使 DO 增高，这是污泥中毒的最早的症状。若曝气池 DO 长期偏低，同时污泥的 OUR 偏高，则可能为泥龄过短或污泥负荷过高，应根据实际情况予以调整。

⑤ 曝气池中 pH 值的变化 有机物经微生物的作用后，pH 值会发生变化，在废水生物处理中，pH 值也会发生同样的变化，人们可以根据本厂长期累积的运行资料进行分析，得出废水经生物处理后的变化规律，用于指导生产。

(5) 计算指标 通过以上直接测量指标，应计算出计算指标。这些指标包括污泥负荷 F/M、回流比 R、泥龄 SRT、水力停留时间 t，二沉池的水力表面负荷和固体表面负荷 q，即堰板负荷。

5.2.3.7 工艺的控制与调节

为了使废水生物处理系统能长期稳定地达标排放，必须对系统中的“泥、水、气”进行调节，即通过排泥和回流维持系统中合适的微生物量，改善污泥的沉降性能，通过人工曝气控制曝气池中合适的溶解氧，使废水均衡地进入系统并具有合适的营养比例。

(1) 曝气池的供氧——气的调节 废水好氧生物处理就是在好氧条件下，将污水中的有机物氧化、分解，转化成无机物，从而达到稳定化，并提高净化作用的速率。溶解氧水平的高低会直接影响到好氧微生物的代谢活性。为了在尽可能小的曝气池中以最短的时间净化更多的有机污染物、提高处理系统的效率，必须向处理系统内提供足够的溶解氧。充氧时，曝

气池内产生的紊流还可使废水与污泥充分混合，并使污泥在到达二沉池以前不会沉淀下来；经处理后排放的出水中带有一定的溶解氧，还具有后处理作用，使残存的有机物在天然水体中继续氧化分解。

① 活性污泥系统中合适的溶解氧水平　就好氧微生物而言，环境溶氧大于 0.3mg/L 时，对其正常代谢活动即已足够。活性污泥以絮体形式存在于曝气池中，经测定直径为 500μm 的活性污泥絮粒，当周围的悬浮液溶氧为 2.0mg/L 时，絮粒中心的溶氧已降至 0.1mg/L，已处于微氧和缺氧的状况。因此溶氧过低必然会影响曝气池进水端或絮粒内部细菌的代谢速率。

溶氧过高过低都会影响出水的水质。当溶氧过低时，菌胶团细菌胞外多聚物的产生受到抑制，从而导致污泥解絮；同时溶氧过低使吞食游离细菌的微型动物数量减少。当溶氧过高，除了能耗增加外，曝气翼轮高速转动或强烈的空气搅拌还会使絮粒打碎，并易使污泥老化，这些也会使 ESS 增高而影响出水水质。一般认为，曝气池出口处溶解氧控制在 2mg/L 左右较为适宜，基本上可满足污泥中绝大多数好氧微生物对溶氧的需要。

② 溶解氧的调节　在鼓风曝气系统中，可控制进气量的大小来调节溶氧的高低。以曝气翼轮作充氧的处理系统，改变翼轮的转速或它的浸没深度来调节溶氧的高低，翼轮浸深超过它的最佳充氧浸没深度后，充氧能力减少，搅拌（使泥水混合）能力增加，在培菌初期或污泥负荷过低时，即可采用这种方式运行。

曝气池溶氧长期偏低时，可能有两种原因：其一是活性污泥负荷过高，这时需增大曝气池中活性污泥的浓度或增加曝气池的容积，适当降低污泥负荷。其二是供氧设施功率过小或效率过低，这时，应设法改善之。由于氧的转移效率是气、液间接触表面及接触时间的函数，故喷气口应使释放的气泡尽量小，如采用氧转移高的微孔曝气器等；有时还可加机械搅拌来打碎气泡，以增加气体的转移效率。

③ 鼓风曝气系统的控制　传统活性污泥工艺采用的是好氧过程，因而必须供给活性污泥充足的溶解氧。这些溶解氧应既能满足活性污泥在曝气池内分解有机污染物的需要，也能满足活性污泥在二沉池及回流系统内的需要。另外，曝气系统还应充分起到混合搅拌的作用，保证活性污泥絮体与污水中的有机污染物充分混合接触，并保持悬浮状态。不同种类的曝气系统控制方式不同。

a. 鼓风曝气系统的控制　鼓风曝气系统的控制参数是曝气池污泥混合液的溶解氧 DO 值，控制变量是鼓入曝气池内的空气量 Q_a。Q_a 越大，即曝气量越多，混合液的 DO 值也越高。传统活性污泥工艺的 DO 值一般控制在 2mg/L 左右。DO 控制在多少，与污泥浓度 MLVSS 以及 F/M 有关。一般说，F/M 较小时，MLVSS 较高，DO 值也应适当提高。一些处理厂控制曝气池出口混合液的 DO 值大于 3mg/L，以防止污泥在二沉池内厌氧上浮。DO 是通过单纯的扩散进入微生物体内的，DO 从混合液扩散进入污泥絮体，再扩散进入微生物体内，每个过程都需要推动力，因而保持较高的 DO 值对于保证微生物获得充足的氧也是有好处的。但 DO 值不能太高。对于同样的供氧量来说，要保持较高的 DO 值，则需要较多的曝气量，从而使曝气效率降低，浪费能源。当维持 DO 值不变时，曝气量 Q_a 的变化主要取决于入流污水的 BOD_5，BOD_5 越高，Q_a 越大，反之越小。一般通过人工调节单台风机的风量来实现。在实际运行控制中，可用下式估算实际曝气量：

$$Q_a = f_0(BOD_i - BOD_e)Q/300E_a \tag{5-5}$$

式中，BOD_i、BOD_e 分别为曝气池入出流污水的 BOD_5，mg/L；Q 为入流污水量，m^3/d；

f_0 为耗氧系数，指单位 BOD 被去除所消耗的氧量，与 F/M 有关，当 F/M 在 0.2～0.5kgBOD/(kgMLVSS·d) 时，f_0 可取 1.0，当 F/M 小于 0.15kgBOD/(kgMLVSS·d) 时，f_0 可取 1.1～1.2；E_a 为曝气效率，E_a 值与扩散器的种类、曝气池水深、入流水质、混合液的 DO 值、温度等因素有关系。

对于微孔扩散系统，E_a 一般在 7%～15% 之间。曝气池水越深，E_a 越大。当入流污染物质，特别是一些油脂类、合成洗涤剂类物质浓度越高，E_a 越小。DO 值越高，E_a 也越小。E_a 可以用废气分析方法测定，也可以利用处理站运行数据反算。运行人员应摸索出本厂的实际 f_0 值和 E_a 值，以方便曝气系统的控制。曝气池前段曝气量主要取决于微生物分解有机物需氧，只要满足这部分需氧，一般也能满足混合要求。但在曝气池后段特别是末端，曝气量主要取决于混合要求，微生物需氧已很少。有时虽然 DO 值维持不变，但曝气量不能满足混合需要，造成污泥沉积。为满足混合要求，使活性污泥保持悬浮状态，每平方米曝气池曝气量一般应大于 2.2m^3/h，实际运行中应注意核算。

b. 表面曝气系统的控制　表面曝气系统是通过调节转速和叶轮淹没深度调节曝气池混合液的 DO 值。具体调节规律因设备而异。同鼓风机系统相比，表曝系统的曝气效率受入水水质、温度等因素的影响较小。为满足混合要求，应控制输入每立方米混合液中的搅拌功率大于 10W，否则极易造成污泥沉积。

(2) 匀质匀量地进水及合适的营养——水的调节

① 设置前处理单元　为了使废水均衡地进入处理系统，避免冲击负荷对后续构筑物的影响，在前处理设置调节池。因工业废水的种类复杂多样，水量、水质情况千差万别，故设置调节池时，应协同考虑水量、水质的调蓄作用。

② 废水处理的营养问题　废水处理系统中的微生物同其他生物一样，都需食物，需要营养。废水营养比例失调最终会影响到生化处理单元的效果，为此，需对活性污泥所需外加营养及其合理比例进行研究。据调查，有不少工业废水的营养成分单一，在采用生物法处理时，需投加某些必需的但在工业废水中缺乏的营养成分。

在对废水投加营养的同时，应注意污泥中的微生物所需营养的合理比例。在处理营养不足的工业废水时，某些工厂往往投加营养过量，这样一方面增加了处理成本，过剩的营养又会随出水排放造成受纳水体的富营养化。一般说来，去除 100 份 C 所需的营养配比为 BOD_5:N:P=100:5:1。此外，Fe 的需求量应为 10～20mg/L。对厌氧处理来说，为了维持高速率的厌氧处理，还需要 Co 硫氨和 V_{B12}。表 5-3 为某些工业废水生物处理时污泥所需营养比例。

表 5-3　某些工业废水生物处理时污泥所需营养比例

废水类型	污泥所需营养比例 BOD:N:P	投加营养种类
啤酒	100:4.2:1.04	
柠檬酸	100:5:1	液氮
甲醛	100:5.0:0.67	无水氨，$(NH_4)_2HPO_4$
大豆	100:4:1	
醋	100:8.2:2.66	NH_4Cl，$(NH_4)_2HPO_4$
牛奶	100:10:1	$(NH_4)_2HPO_4$
菠萝	100:5:3	NH_4HCO_3，$NaHPO_4$，KH_2PO_4

为了降低处理成本，建议 N、P 源可分别选用液氨、尿素及磷酸氢二钠，此外，还可以

因地制宜选用邻近地区 N、P 量高的工业废水，在 N 源不足时，还可投加腐化污泥及其上清液。

(3) 改善污泥的质量，维持系统中污泥合适的数量——泥的调节　在活性污泥工艺系统中，污水处理是由活性污泥完成的。因而，工艺控制的主要目标也就是活性污泥本身、它的数量和它的质量。如果采取控制措施，将系统内的活性污泥保持稳定而合理的数量，以及稳定而高效的质量，则必然得到稳定而高效的处理效果。

活性污泥的数量指标有混合液污泥浓度 MLSS 和有机负荷 F/M，通过 F/M 可确定需要多少 MLVSS。质量指标有反映污泥老化程度的污泥龄 SRT，反映沉降性能的 SVI、SV 等，以及反映生物活性的耗氧速率 SOUR。F/M 本身也是一个重要的污泥质量指标。影响以上数量和质量指标的因素很多，主要包括进水水质水量的变化、温度等外界因素变化。工艺控制的主要任务就是采取控制措施，克服这些因素对活性污泥的影响，持续稳定地发挥处理作用。常用的控制措施从三方面实施：曝气系统的控制，污泥回流系统的控制，剩余污泥排放系统的控制（曝气系统的控制前已叙述）。

① 污泥回流系统的控制　回流系统的控制有三种方式：保持回流比 R 恒定；定期或随时调节回流量 Q_r 及回流比 R，使系统状态处于最佳。每种方式适合于不同的情况。

目前，有相当多的废水处理单位运行中保持回流量 Q_r 不变，但应认识到这只适应于入流污水量 Q 相对恒定或波动不大的情况。如 Q 变化较大，会出现一系列的问题，因为 Q 的变化会导致活性污泥量在曝气池和二沉池内的重新分配。当 Q 增大时，部分曝气池的活性污泥会转移到二沉池，使曝气池内 MLSS 降低，而实际此时曝气池内需要更多的 MLSS 去处理增加了的污水，MLSS 的不足会严重影响处理效果。另一方面，二沉池内污泥增加导致泥位上升，造成污泥流失，同时，Q 增加导致二沉池水力负荷增加，进一步增大了污泥流失的可能性。Q 减小时，部分活性污泥会从二沉池转移到曝气池，使曝气池 MLSS 升高，但此时曝气池实际上并不需要太多的 MLSS，因为入流污水量减少，进入曝气池的有机物也减少了。保持回流量 Q_r 恒定，能允许入流污水量在多大范围内变化，取决于很多实际因素。如入流 BOD_5、二沉池与曝气池容积之比及污泥的沉降性能。运行人员应摸索出本厂允许的入流污水量的波动幅度，在允许范围内尽量不调节回流量。

如果保持回流比 R 恒定，在剩余污泥排放量基本不变的情况下，可保持 MLSS、F/M 以及二沉池内泥位 L_s 基本恒定，不随入流污水量 Q 的变化而变化，从而保证相对稳定的处理效果。

第三种方式是定期或随时调节回流比和回流量，保持系统始终处于最佳状态。这种方式是稳定运行所必需的，但操作量较大，一些处理站实施困难。

不管采取哪种控制方式，都需要确定合适的回流量或回流比。即使基本上不控制的第一种方式，也需要确定一个较合理的回流量。回流量及回流比的确定或控制调节有以下几种方法。

a. 按照二沉池的泥位调节回流比

首先，应根据具体情况选择一个合适的泥位 L_s，亦即选择一个合适的污泥层厚度 H_s。泥层厚度一般应控制在 0.3～0.9m 之间，且不超过泥位 L_s 的 1/3，然后调节回流泥量，使泥位 L_s 稳定在所选定的合理值。一般情况下，增大回流量 Q_R，可增大泥层厚度。应注意调节幅度每次不要太大，如调回流比，每次不要超过 5%，如调回流量，则每次不要超过原来值的 10%。具体每次调多少，多长时间以后再调节下一次，应根据本厂实际情况

而定。

一般情况下，入流污水量 1d 之内总在变化，泥位也在波动，为稳妥起见，应在每天的流量高峰，即泥位最高时，测量泥位，并以此作为调节回流比的依据。

b. 按照沉降比调节回流比或回流量

若用 100mL 量筒进行的沉降试验基本上与二沉池内的沉降一致，则由测得的 SV_{30} 值可以计算回流比，用于指导回流比的调节。回流比与沉降比之间存在以下关系：

$$R = \frac{SV_{30}}{100 - SV_{30}} \tag{5-6}$$

为了使 SV 充分接近二沉池内的实际状态，SV_{30} 尽量采用 SSV_{30}，即搅拌状态下的沉降比，提高回流比控制的准确性。

c. 按照回流污泥及混合液的浓度调节回流比

可用回流污泥浓度 RSS 和混合液污泥浓度 MLSS 指导回流比 R 的调节。R 与 RSS 及 MLSS 的关系如下：

$$R = \frac{MLSS}{RSS - MLSS} \tag{5-7}$$

该法只适用于低负荷工艺，即入流 SS 不高的情况下，否则会造成误差。

d. 依据污泥沉降曲线调节回流比

沉降性能不同的污泥具有不同的沉降曲线。易沉污泥达到最大浓度所需时间短，沉降性能差的污泥达到最大浓度则需要较长的时间。回流比的大小，直接决定污泥在二沉池内的沉降浓缩时间。对于某种特定的污泥，如果调节回流比使污泥在二沉池内的停留时间恰好等于该种污泥通过沉降达到最大浓度所需要的时间，则此时回流污泥浓度最高，且回流比最小。沉降曲线的拐点处对应的沉降比，即为该种污泥的最小沉降比，用 SV_M 表示。根据由 SV_M 确定的回流比 R 运行，可使污泥在池内停留时间较短，同时污泥浓度较高。回流比 R 与 SV_M 的关系如下：

$$R = \frac{SV_M}{100 - SV_M} \tag{5-8}$$

e. 四种回流比调节方法的比较

上述四种调节方法，各有其优缺点。根据泥位调节回流比，不易造成由于泥位升高而使污泥流失，出水 SS 较稳定，但回流污泥浓度 RSS 不稳定。按照 SV_{30} 调节回流比，操作非常方便，但当污泥沉降性能不佳时，不易得到高浓度的 RSS，使回流比 R 比实际需要值偏大。按照 RSS 和 MLSS 调节回流比，由于要分析 RSS 和 MLSS，比较麻烦，一般可作为回流比的一种校核方法。用沉降曲线调节回流比，简单易行，可获得高 RSS，同时使污泥在二沉池内停留时间最短；该法尤其适于硝化工艺及除磷工艺。

在运行管理中，上述几种方法可以并用。例如，按照沉降曲线确定回流比，并经常用 MLSS 和 RSS 校验，另外还应经常观测泥位，防止泥位太高，造成污泥流失。

② 剩余污泥排放系统的控制　活性污泥系统每天都要产生一部分活性污泥，使系统内总的污泥量增多。要使总的污泥量基本保持平衡，就必须定期排放一部分剩余活性污泥。事实上，排泥是活性污泥工艺控制中最重要的一项操作，它比其他任何操作对系统的影响都大。通过排泥量的调节，可以改变活性污泥中微生物种类和增长速度，可以改变需氧量，可以改善污泥的沉降性能，因而可以改变系统的性能。

目前，有相当多的一部分处理厂并不有意识地调节排泥量。但应认识到，这只适应于入流水质水量及环境因素变化不大的情况。当入流水质水量及环境因素发生波动，活性污泥的工艺状态也将随之变化，因而处理效果不稳定。通过排泥量调节，可以克服以上的波动或变化，保持处理效果的稳定。有以下几种排泥方法。

a. 用 MLSS 控制排泥　用 MLSS 控制排泥系统指在维持曝气池混合液污泥浓度恒定的情况下，确定排泥量。首先根据实际工艺状况确定一个合适的 MLSS 浓度值。传统活性污泥工艺的 MLSS 一般在 1500～3000mg/L 之间。当实际 MLSS 比要控制的 MLSS 值高时，应通过排泥降低 MLSS 值。排泥量可用下式计算：

$$V_w = \frac{(\mathrm{MLSS} - \mathrm{MLSS}_0)\,V_a}{\mathrm{RSS}} \tag{5-9}$$

式中，MLSS 为实测值；MLSS_0 为要维持的浓度值。

一般说来，活性污泥工艺是一个渐进过程，在控制总的排泥量前提下，每次尽量少排勤排，如有可能，应连续排泥。

这种排泥方法比较直观，易于理解，实际上很多处理厂都用这种方法，但该法仅适于进水水质水量变化不大的情况。有时，这种方法容易导致误操作。例如，当入流 BOD_5 增加 50%时，MLSS 必然上升，此时如果仍通过排泥保持恒定的 MLSS 值，则实际上使污泥负荷增加了一倍，会导致出水质量严重下降。

b. 用 F/M 控制排泥　F/M 中的 F 是入流污水中的有机污染物负荷，一般无法人为地控制，因此只能控制 M，即曝气池中的微生物量。如果不改变曝气池投运数量，则问题就变成控制曝气池中的污泥浓度。但这种方法不是单纯将污泥浓度保持恒定，而是通过改变污泥浓度，使 F/M 基本保持恒定。排泥量可由下式计算：

$$V_w = \frac{\mathrm{MLSS}\cdot V_a - \dfrac{\mathrm{BOD}_i \cdot Q}{\dfrac{\mathrm{F}}{\mathrm{M}}}}{\mathrm{RSS}} \tag{5-10}$$

式中，V_w 为要排放的剩余污泥体积；MLVSS 为曝气池内的污泥浓度；V_a 为曝气池容积；BOD_i 为入流污水的 BOD_5；Q 为入流污水量；F/M 为要控制的有机负荷；RSS 为回流污泥浓度。

当入流污水水质波动较大时，该法也可使用。因此，工业废水含量较大的处理厂，应尽量采用这种排泥方法。使用这种方法的关键是根据本厂的特点，确定合适的 F/M 值。F/M 值可根据污水的温度做适当调整，当水温高时，F/M 值可高些，反之可低些。当入流工业废水中难降解物质较多时，F/M 应低一些，反之可高些。实际运行控制中，一般是控制在一段时间内，可根据情况做些小的调整。如在某一天，负荷增加，可在前一天适当少排泥。

计算 F/M 时，要用到入流的 BOD_5，而 BOD_5 需要 5d 才能测出，实际上难以采用。因此应根据情况，采用一些快速测定法，例如，用 COD，TOC 等指标快速估算 BOD_5 或采用 27℃时 1d 的生化需氧量 BOD_1。总之，采用该法排泥时，应能快速测得入流污水的有机负荷。

另外，计算 F/M 时，必须用 MLVSS 值。MLVSS 值测定较麻烦，可以利用 MLSS 和 MLVSS 之间的相互关系，用 MLSS 估算 MLVSS 值。

c. 用 SRT 控制排泥　用 SRT 控制排泥，被认为是一种最可靠最准确的排泥方法，很多处理厂正在改用这种方法。这种方法的关键是正确选择 SRT 和准确地计算系统内的污泥总

量 M_T。

应根据处理要求、环境因素和运行实践综合比较分析，选择合适的泥龄 SRT 作为控制排泥的目标。应充分利用污泥的沉降试验、呼吸试验、生物相观测等手段，随时调整 SRT，使之更加合理。一般来说，处理效率要求越高，出水水质要求越严格，SRT 应控制大一些。反之，可小些。在满足要求的处理效果前提下，温度较高时，SRT 可小些，反之则应大一些。当污泥的可沉性能较差时，有可能是由于泥龄太小。SRT 越大，利用呼吸试验测得的耗氧速率 SOUR 越小，反之则越大。通过生物相观察，会发现不同的 SRT 对应着不同的优势指示生物。

严格地讲，系统中的污泥总量应包括曝气池内的污泥量 M_a，二沉池内的污泥量 M_c 和回流系统内的污泥量 M_R，即

$$M_T = M_a + M_c + M_R \tag{5-11}$$

实际上，很多处理厂在用 SRT 控制排泥时，仅考虑曝气池内的污泥量，即 $M_T = M_a$，此时

$$\mathrm{SRT} = \frac{M_a}{M_w + M_e} \tag{5-12}$$

式中，M_w 为每天排放的干污泥量。如果从回流系统排泥，则

$$MW = \mathrm{RSS} \cdot Q_w \tag{5-13}$$

式中，Q_w 为每天排放的污泥体积流量；RSS 为回流污泥浓度；M_e 为二沉池出水每天带走的干污泥量，$M_e = \mathrm{SS_e} \cdot Q$；$\mathrm{SS_e}$ 为二沉池出水的悬浮固体浓度；Q 为入流污水量。

综合以上各式，每天的污泥排放量应为：

$$Q_w = \frac{\mathrm{MLSS}}{\mathrm{RSS}} \cdot \frac{V_a}{\mathrm{SRT}} - \frac{\mathrm{SS_e}}{\mathrm{RSS}} \cdot Q \tag{5-14}$$

一些处理厂经常不考虑二沉池出水带走的污泥量 M_e，实际上，这部分污泥量占排泥量的比例不容忽视。尤其当出水 SS 超标时，更不能忽略 M_e。

用 SRT 控制排泥的实际操作中，可以采用一周或一月内 SRT 的平均值。保持一周或一月内 SRT 的平均值基本等于在要控制的 SRT 值的前提下，可在一周或一个月内作些微调。

当通过排泥改变 SRT 时，应逐渐缓慢地进行，一般每次不要超过总调节量的 10%。

d. 用 SW_{30}控制排泥　SW_{30}在一定程度上，既反映污泥的沉降浓缩性能，又反映污泥浓度的大小。当沉降浓度性能较好时，SW_{30}较小，反之较高。当污泥浓度较高时，SW_{30}较大，反之则较小。当测得污泥 SW_{30}较高时，可能是污泥浓度增大，也可能是沉降性能恶化，不管是哪种原因，都应及时排泥，降低 SW_{30}值。采用该法排泥时，也应逐渐缓慢地进行，一次排泥不能太多。如通过排泥要将 SW_{30}由 50% 降至 30% 时，可利用一周的时间逐渐实现，每天少排一部分泥，使 SW_{30}下降，逐渐逼近 30%。

e. 各种排泥方法的综合使用　上述几种仅是常用的，另外还有很多不同的排泥方法。应该认识到，每一种方法都各有利弊，都有其特殊的适应条件。实际运行中，可根据本厂的实际情况选择以一种方法为主，但不排除兼用其他方法。例如，采用 SRT 控制排泥时，也应经常核算 F/M，经常测定 SV 值。当采用 F/M 控制排泥时，也应经常核算 SRT 值。

③ 活性污泥系统的运行调度　在运行管理中，经常要进行运行调度，对一定水质水量的污水，确定投运几条曝气池、几座二沉池、几台鼓风机以及多大的回流能力，每天要排放多少污泥。运行调度方案可按以下程序编制。

a. 确定水量和水质，即准确测定污水流量 Q，入流污水的 BOD_5 及有机污染物的大体组成。

b. 确定有机负荷 F/M。应结合本厂的运行实践，借助一些试验手段，选择最佳的 F/M 值。一般来说，污水温度较高时，F/M 可高些，反之，温度较低时，F/M 应低些。对出水水质要求较高时，F/M 应低些，反之，可高些。当污水中工业废水成分较多，有机污染物较难降解时，F/M 应低一些，反之，可高一些。传统活性污泥工艺的 F/M 一般在 0.2～0.5kgBOD/(kgMLVSS·d) 范围内。

c. 确定混合液污泥浓度 MLVSS。MLVSS 值取决于曝气系统的供氧能力，以及二沉池的泥水分离能力。从降解污染物质的角度来看，MLVSS 应尽量高一些，但当 MLVSS 太高时，要求混合液的 DO 值也就越高，前已述及，在同样的供氧能力时，维持较高的 DO 值需要较多的空气量，而一些处理厂的曝气系统难以达到要求。另外，当 MLVSS 太高时，要求二沉池有较强的泥水分离能力。因此，应根据处理厂的实际情况，确定一个最大 MLVSS 值，以其作为运行调度的基础。传统活性污泥工艺的 MLVSS 值一般在 1200～2600mg/L 之间，而 MLSS 值一般在 1500～3000mg/L 之间，当 MLVSS 或 MLSS 超过以上范围时，处理厂必须有充足的供氧能力和泥水分离能力。

d. 确定曝气池投运的数量。可用下式计算：

$$n = \frac{Q \cdot \mathrm{BOD_i}}{\mathrm{F/M} \cdot \mathrm{MLVSS} \cdot V_a} \tag{5-15}$$

式中，V_a 为每条曝气池的有效容积。从式中可看出，有机负荷 F/M 越低，投运曝气池的数量就越多。同样，MLVSS 越低，需要投运曝气池数也越多。

e. 核算曝气时间 t_a。曝气时间，即污水在曝气池内的名义停留时间，不能太短，否则，难以保证处理效果。对于一定水质水量的污水，当控制 F/M 在某一定值时，采用较高的 MLVSS 运行，往往会出现 t_a 太短的现象。如 t_a 太短，即污水没有充分的曝气时间，污水中的污染物没有充足的时间被活性污泥吸附降解，即使 F/M 很低，MLVSS 很高，也不会得到很好的处理效果。因此，运行中应核算 t_a 值，使其大于允许的最小值。当然，t_a 一般情况下也没有必要太大。传统活性污泥工艺一般控制 t_a 在 6～9h 之间，最低不能小于 5h。t_a 用下式计算：

$$t_a = \frac{V_a n}{Q} \tag{5-16}$$

式中，n 为投运曝气池的数量。

当 t_a 太小时，可以降低 MLVSS 值，增加投运池数。

f. 确定鼓风机投运台数，可用下式计算：

$$n = \frac{f_o Q \mathrm{BOD}_i}{300 E_a Q_o} \tag{5-17}$$

式中，Q_a 为单台鼓风机的日供风量。BOD_i 为曝气池入流污水的 BOD_5，mg/L；Q 为入流污水量，m^3/d，f_o 为耗氧系数，指单位 BOD 被去除所消耗的氧量，与 F/M 有关，当 F/M 在 0.2～0.5kgBOD/(kgMLVSS·d) 时，f_o 可取 1.0，当 F/M＜0.15kgBOD/(kgMLVSS·d) 时，f_o 可取 1.1～1.2；E_a 为曝气效率，E_a 值与扩散器的种类、曝气池水深、入流水质、混合液的 DO 值、温度等因素有关系。

g. 确定二沉池的水力表面负荷 q_h。q_h 越小，泥水分离效果越好，一般控制 q_h 不大于

$15m^3/(m^2 \cdot h)$。

h. 确定二沉池投运数量，可用下式计算：

$$n = \frac{Q}{q_h A_c} \tag{5-18}$$

式中，A_c 为单座二沉池的表面积。

i. 确定回流比 R。回流比 R 是运行过程中的一个调节参数，前已述及，R 应在运行过程中根据需要加以调节，但 R 的最大值受二沉池泥水分离能力的限制，另外，R 太大，会增大二沉池的底流流速，干扰沉降。在运行调度中，应确定一个最大回流比 R，一次作为调度的基础。传统活性污泥工艺的最大回流比可按 100% 考虑。

j. 核算二沉池的固体表面负荷 q_s。每座二沉池的 q_s 可按下式计算：

$$q_s = \frac{(1+R)Q \cdot MLSS}{n \cdot A_c} \tag{5-19}$$

式中，n 为二沉池投运数量。

在运行中，当固体表面负荷超过最大允许值时，将会使二沉池泥水分离困难，也难以得到较好的浓缩效果。传统活性污泥工艺一般控制 q_s 不大于 $100kg/(m^2 \cdot d)$，否则应降低回流比 R，或降低 MLSS，也可以增加投运底二沉池数量。

k. 核算二沉池出水堰板溢流负荷 q_w，可用下式计算：

$$q_w = \frac{Q}{L_w n} \tag{5-20}$$

式中，n 为二沉池投运数量；L_w 为每座二沉池出水堰板底总长度。

当传统活性污泥工艺的二沉池采用三角堰板出水时，一般控制 q_w 不大于 $10m^3/(m \cdot h)$。否则，应增加二沉池投运数量。对于辐流式二沉池来说，在控制 q_h 满足要求的前提下，二沉池直径较大时，q_s 往往成为运行的限制因素。相反，当二沉池直径较小时，q_w 一般都远小于 $10m^3/(m \cdot h)$。

④ 控制周期问题　处理厂入流污水的水质水量及环境因素时时刻刻都处于动态变化之中，要使出水水质一直保持稳定，就必须时时刻刻对活性污泥系统进行调控，但这在实际运行中是很难做到的。那么每隔多长时间就应对工艺进行调整一次呢？也就是说，工艺控制周期应该是多长？

首先讨论曝气系统的调节。对曝气系统可以进行所谓的实时控制，使曝气池混合液的 DO 值时时刻刻维持在所要求的数值。很多处理厂一般都没有 DO 自动控制系统，一旦 DO 偏离设定值，通过调节曝气量，可在几分或几十分之内使 DO 恢复到设定值。对曝气系统进行实时控制是必要的，因为 DO 太高，将使能耗增加，DO 太低将抑制微生物的活性，降低处理效果。通过实时控制，可使活性污泥时刻处于好氧状态，并且不使 DO 成为限制性因素。

回流的作用是补充曝气池流出的活性污泥。当入流水质水量变化时，自然也希望能随时调整回流比。但污水在活性污泥系统中一般要停留 8h 以上，对回流比进行某种调节之后，其效果可能要几小时之后才能发挥出来。因此，通过回流比调节，无法控制污水水质水量的实时变化。一般情况下，每月之内可保持恒定的回流比。在运行管理中，回流比作为应付突发情况的一种暂时手段是很有用的。例如当发现二沉池泥水界面突然升至很高时，可迅速增大回流比，将泥水界面降下来，保证不造成污泥流失。然后再分析原因，寻找其他措施，待

问题解决之后，再将回流比调回原值。回流比虽可长期保持恒定，但必须每天检查其是否合理，如不合理，可随时做调整。

排泥操作对活性污泥系统的功能及处理效果很大，但这种影响很慢。例如，通过调节排泥量控制活性污泥中丝状微生物的过度繁殖，其效果一般要经过 2～3 倍的泥龄之后才能看出来。也就是说，当泥龄为 5d 时，要经 10～15d 之后才能观察到调节排泥量所带来的控制效果。因此，也无法通过排泥操作来控制入流水质水量的日变化，当排泥调节见效时，发生变化的那股污水早已流出系统，但排泥量的多少，应利用 F/M 或 SRT 值每天进行核算。

综上所述，正常运行时曝气系统应时时刻刻进行控制，即实时控制；回流比可在较长的时段内维持恒定，但应每天检查核算；排泥量亦可在较长的时段内维持恒定，但应每天核算。当进入污水流量发生变化或水质突变时，应随时采取控制对策，或重新进行运行调度。

5.2.3.8 异常问题及其解决方法

(1) 污泥性状异常、污泥膨胀及其异常　出水中悬浮固体（ESS）的多少会极大地影响到处理的效果。由于进水中 SS 大部分已通过格栅、沉砂、初沉等预处理工艺而被去除，残留的少量 SS 在进入曝气池后被活性污泥所吸附并构成了污泥的组成部分，因此 ESS 实际上系由外漂的污泥所组成，ESS 的多寡与活性污泥的沉降凝聚性能以及二沉池的运行工况有关。对正常的处理系统，ESS 应小于 30mg/L 或仅占活性污泥浓度的 0.5% 以下，即曝气池中污泥质量浓度为 2～4g/L 时，ESS 应为 10～20mg/L。若超过这一限度，即说明污泥性状不良，其往往是因大块或小颗粒污泥上浮及污泥膨胀所致。

① 大块污泥上浮　沉淀池断断续续见有拳头大小污泥上浮。引起大块污泥上浮有两种情况。

a. 反硝化污泥　上浮污泥色泽较淡，有时带铁锈色。造成原因是曝气池内硝化程度较高，含氮化合物经氨化作用及硝化作用被转化成硝酸盐，NO_3^--N 浓度较高，此时若沉淀池因回流比过小或回流不畅等原因使泥面升高，污泥长期得不到更新，沉淀池底部污泥可因缺氧而使硝酸盐反硝化，产生的氮气呈小气泡集结于污泥上，最终污泥大块上浮。

改进办法是：加大回流比，使沉淀池污泥更新并降低污泥池泥层；减少泥龄，多排泥以降低污泥浓度；还可适当降低曝气池的 DO 水平。上述措施可降低硝化作用，以减少硝酸盐的来源。

b. 腐化污泥　腐化污泥与反硝化污泥的不同之处在于污泥色黑，并有强烈恶臭。产生原因为二沉池有死角，造成积泥，时间长后，即厌氧腐化，产生 H_2S，CO_2，H_2 等气体，最终使污泥向上浮。

解决办法为消除死角区的积泥，例如经常用压缩空气在死角区充气，增加污泥回流等。对容易积泥的区域，应在设计中设法予以改进。

② 小颗粒污泥上浮　小颗粒污泥不断随出水带出，俗称漂泥。引起漂泥的原因大致可有如下几种。

a. 进水水质，如 pH 值、毒物等突变，使污泥无法适应或中毒，造成解絮。

b. 污泥因缺乏营养或充氧过度造成老化。

c. 进水氨氮过高、C/N 过低，使污泥胶体基质解体而解絮。

d. 池温过高，往往超过 40℃。

e. 机械曝气翼轮转速过高，使絮粒破碎。

解决办法为弄清原因，分别对待。在污泥中毒时，应停止有毒废水的进入；对缺乏营养、污泥老化和解絮污泥，需适当投加营养，采取复壮措施。

③ 污泥膨胀　在活性污泥系统中，有时污泥的沉降性能转差、密度减轻、SVI 值上升，污泥在二沉池沉降困难、泥面上升，严重时污泥外溢、流失，处理效果急剧下降，这一现象称为污泥膨胀。它是活性污泥法工艺中最为棘手的问题。

a. 丝状细菌的生理特点　比表面积大、沉降压缩性能差；耐低营养；耐低氧；适合于高 C/N 的废水；某些丝状菌对环境有特殊的要求，如贝氏细菌、发硫细菌必须在废水含有还原性硫化物时才能大量生长。

b. 控制丝状菌污泥膨胀的方法

ⓐ 采用化学药剂杀灭丝状菌　丝状菌因与环境接触表面积大，故对药物较为敏感，在加药剂量合适时，可做到既杀灭丝状细菌，又不至于过多地损伤菌胶团细菌，在丝状菌明显受到抑制后，即可停止加药，并投加营养，采取适当复壮措施。

常用的药物及剂量如下：

漂白粉量按有效氯为 MLSS 的 0.5%～0.8%投加；

投加液氯或漂白粉，使余氯为 1mg/L 时球衣菌经 30min 死亡；余氯为 5mg/L 时，球衣菌经 120min 死亡；

加废碱液，使曝气池 pH 值上升至 8.5～9.0，维持一段时间后，镜检可见丝状菌萎缩、断裂。

上述方法在生产中应用时，最好先通过小样试验，以确定合适的投加量。由于微生物具有较强的变异能力，在多次使用同一药物后，丝状菌往往会产生适应性，并导致方法的失败。

ⓑ 改变进水方式及流态　完全混合式活性污泥法（CMAS）处理废水容易引起污泥膨胀。经研究，采用推流式（PFR）或序批式（SBR）活性污泥法对抑制污泥膨胀有良好的效果。

ⓒ 控制曝气池的 DO　采用推流式（PFR）或序批式（SBR）活性污泥法，使污泥交替经过厌氧、好氧状态。菌胶团细菌能在厌氧、好氧交替的条件下摄取、转化和贮藏基质，从而竞争性地排斥了这一条件下该能力差的丝状菌。

ⓓ 调节废水的营养配比　对因缺乏 N、P 而引起 SVI 值上升、造成污泥膨胀的处理系统，需在进水中追加 N/P。

综合上述，在污泥发生膨胀时，应及时改变曝气池中微生物所处的环境条件，在有两大类微生物——菌胶团细菌和丝状菌共存并相互竞争的污泥体系中，创造适合于菌胶团细菌生长的环境条件，使丝状菌得不到优势生长，以达到改善污泥沉降压缩性能、控制或预防污泥膨胀的目的。表 5-4 为污泥性状异常及分析。

（2）生物泡沫及其控制　泡沫是活性污泥法运行中常见的现象。泡沫可分为两种，一种是化学泡沫，另一种是生物泡沫。化学泡沫是由污水中的洗涤剂以及一些工业用表面活性物质在曝气的搅拌和吹脱作用下形成的。在活性污泥培养初期，化学泡沫较多，有时在曝气池表面会形成高达几米的泡沫山。这主要是因为初期活性污泥尚未形成，所有产生泡沫的物质在曝气作用下都形成了泡沫。随着活性污泥的增多，大量洗涤剂或表面物质会被微生物吸收分解掉，泡沫也会逐渐消失。正常运行的活性污泥系统中，由于某种原因造成污泥大量流失，导致 F/M 剧增，也会产生化学泡沫。化学泡沫处理较容易，可以用水冲消泡，也可以

表 5-4 污泥性状异常及分析

异常现象症状	分析及诊断	解决对策
曝气池有臭味	曝气池供氧不足，DO 值低，出水氨氮有时较高	增加供氧，使曝气池 DO 质量浓度高于 2mg/L
污泥发黑	曝气池 DO 过低，有机物厌氧分解释放出 H_2S，其与 Fe 作用生成 FeS	增加供氧或加大回流污泥量
污泥变白	丝状菌或固着型纤毛虫大量繁殖	如有污泥膨胀，其他症状参照膨胀对策
	进水 pH 值过低，曝气池 pH<6，丝状霉菌大量生成	提高进水 pH 值
沉淀池有大块黑色污泥上浮	沉淀池局部积泥厌氧，产生甲烷、CO_2，气泡附于泥粒使之上浮	防止沉淀池有死角，排泥后在死角区用压缩空气冲和清洗
二沉池泥面升高，初期出水特别清澈，流量大时污泥成层外溢	SV > 90%，SVI > 200mL/g，污泥中丝状菌占优势，污泥膨胀	投加液氯、次氯酸钠、提高 pH 值等化学法杀死丝状菌；投加颗粒炭、黏土、硝化污泥等活性污泥“重量剂”提高 DO；间隙进水
二沉池泥面过高	丝状菌未过量生长，MLSS 值过高	增加排泥
二沉池表面积累一层解絮污泥	微型动物死亡，污泥解絮，出水水质恶化，COD、BOD 上升，OUR 远低于 $8mgO_2/(gVSS\cdot h)$，进水中有毒物浓度过高或 pH 值异常	停止进水，排泥后投加营养，有可能引进生活污水复壮或引进新污泥菌种
二沉池有细小污泥不断外飘	污泥缺乏营养，使之瘦水；进水中氨氮浓度高，C/N 不合适；池温超过 40℃；翼轮转速过高使絮粒破碎	投加营养物质或引进高 BOD 的废水，使 F/M>0.1，停开一个曝气池
二沉池上清液浑浊，出水水质差	污泥负荷高，有机物氧化不完全	减少进水流量，减少排泥
曝气池表面出现浮渣似厚粥覆盖于表面	浮渣中见诺卡氏菌或纤毛菌过量生长或进水中洗涤剂含量过高	清除浮渣，避免浮渣继续留在系统内循环，增加排泥
污泥未成熟，絮粒瘦小，出水浑浊，水质差；游动性小型鞭毛虫多	水质成分及浓度变化过大，废水中营养不平衡或不足；废水中含毒物或 pH 值不适	使废水的成分、浓度和营养均衡化，并适当补充所缺营养
污泥过滤困难	污泥解絮	按不同情况分别处置
污泥脱水后泥饼松	有机物腐败	及时处置污泥
	凝聚剂加量不足	增加剂量
曝气池泡沫过多，色白	进水中洗涤剂过多	滴加消泡剂
曝气池泡沫不易破碎、发黏	进水负荷过高，有机物分解不全	降低负荷
曝气池泡沫茶色或灰色	污泥老化，泥龄过长，解絮污泥附于泡沫上	增加排泥

加消泡剂。较难处理的是生物泡沫，它是由称作诺卡氏菌的一类丝状菌形成的。化学泡沫呈乳白色，而生物泡沫呈褐色，可在曝气池上堆积很高，并进入二沉池随水流走，产生一系列

问题。首先，生物泡沫蔓延至走道板上，使操作人员无法正常维护。另外，生物泡沫在冬天能结冰，清理起来异常困难。夏天生物泡沫会随风飘荡，形成不良气味。诺卡氏菌极有可能成为人类的病原菌。如果采用表曝设备，生物泡沫还能阻止正常的曝气充氧，使混合液 DO 降低。生物泡沫还能随排泥进入泥区，干扰浓缩池及消化池的运行。用水冲无法冲散生物泡沫，消泡剂作用也不大。因为诺卡氏菌产生于活性污泥絮体内部，尝试用氯解决，不能从根本上解决问题。增大排泥，降低 SRT，有时稍有效果，但只能去除世代期长的那部分诺卡氏菌。生物泡沫控制的根本措施是从根源上入手，以防为主。

① 生物泡沫的产生条件　诺卡氏菌是形成生物泡沫的主要原因。这种丝状菌为树枝状丝体，其细胞中蜡质的类脂化合物含量高达 11%，细胞质和细胞壁中都含有大量类脂物质，具有极强的疏水性，密度小。诺卡氏菌在温度较高（高于 20℃）、富油脂类物质的环境中易大量繁殖。含油及脂类物质较多或初沉池浮渣去除不彻底的入流污水，易产生生物泡沫。夏天比冬天易产生生物泡沫。大部分诺卡氏菌世代期都在 9d 以上，故超低负荷的活性污泥系统中更易产生生物泡沫。

② 泡沫问题的诊断和控制　与污泥膨胀一样，当出现泡沫时，应认真观察分析，确认泡沫种类及产生原因，对症下药，否则起不到控制泡沫的作用。

a. 现象一　在曝气池表面产生白色的、黏稠的空气泡沫，有时出现较大的浪花。

诊断程序如下。

ⓐ 如果在污泥培养过程中出现这种现象，则系正常情况，不必注意。随着污泥的增多，泡沫会自然消失。在正常运行的活性污泥中，如果出现上述现象，应首先检查 MLVSS 是否降低了。如果由于二沉池出水造成污泥流失，导致 MLVSS 降低，则应分析流失原因并予以处理。如果由于排泥过量导致 MLVSS 降低，则应减少排泥。如果 MLVSS 未降低，则进行下述步骤。

ⓑ 检查污泥的耗氧速率 SOUR。如果 SOUR 降低了，则说明污泥中毒，应分析中毒原因并采取处理措施。

ⓒ 如果某些曝气池中有泡沫而其余池子没有，则应检查各池之间的配水是否均匀，进入各池的回流污泥分配是否均匀。如果某一曝气池进入的污水多，而分配进去的回流污泥少，则该池易出泡沫。

b. 现象二　在曝气池表面形成细微的暗褐色泡沫。

诊断程序如下。

检查系统的负荷是否太低，泥龄是否太长，排泥是否不足。该种泡沫一般系由污泥过氧化所致，一般不会发展到特别严重的程度，只有适当增大排泥，泡沫即可消失。

c. 现象三　脂状，暗褐色泡沫异常强烈，并随混合液进入二沉池。

诊断程序如下。

检查混合液种是否有丝状菌。如果存在，即可认为系由诺卡氏菌导致的生物泡沫。如果有条件，也可进一步辨认诺卡氏菌。此时，可以对产生的泡沫进行简单的清理，但主要精力应放在根源上。首先对上游油脂类废水的排放要加强管理，其次要加强初沉池浮渣的清除，特别是乳状浮渣。初沉池除去 SS 的功能以外，去除油脂类漂浮物质的功能应予以强化。另外，还应重视沉砂池的除油功能，适当调节曝气量，以利于油水分离。

（3）设备运行异常及分析一览表（见表 5-5）

（4）水质测定结果异常及其分析一览表（见表 5-6）

表 5-5　设备运行异常及分析

异常现象	分析及诊断	解决对策
电动机噪声大	轴承损坏，轴承润滑不好，泵堵	拆卸检修
风机振动大	轴承损坏，轴承润滑不好，传动带松动	拆卸检修，更换传动带
电动机过热	轴承损坏，轴承润滑不好，电动机超负荷	拆卸检修
泵渗漏	密封不良，受腐蚀	
表曝机翼轮堵塞	提升差，使曝气池沉积，MLSS极低	清洗取走杂物
表曝机脱水	表曝机浸没过深，MLSS正常，DO低	调整翼轮位置
表曝机翼轮水跃变小，翼轮浸没过深，MLSS正常，DO低，扩散空气曝气系统中气泡翻腾不均匀，有成团气泡上升	布气管道，曝气器堵塞或开裂	修复清洗布气管和曝气器

表 5-6　水质测定结果异常及其分析

异常现象症状	分析及诊断	解决对策
出水 pH 值下降	厌氧处理负荷过高，有机酸积累	降低负荷
	好氧处理中负荷过低，氨氮硝化	增加负荷
ESS 升高	二沉池表有一层浮泥，污泥中毒；污泥膨胀	污泥复壮
	排泥不足，MLSS 过高	见膨胀对策
	二沉池积泥，发生反硝化或腐败	增加排泥量
出水浑浊	负荷过低，污泥凝聚性差，污泥解絮	增加营养
	污泥中毒	停止进水，污泥复壮
	后继快滤池过滤介质受污染，活性炭和负荷过高	增加反冲
	有机物分解不完全	降低负荷
出水色度上升	污泥解絮，进水色度高	改善污泥形状
SV 上升	污泥膨胀，或排泥不足	参照膨胀对策
MLSS 下降	回流泵堵或翼轮堵塞，污泥膨胀或中毒；污泥大量流失	按实际情况而采取相应措施
污泥灰分高，大于 50%	沉砂池、初沉池运行不佳；进水中泥砂过多，或盐分过高	改善沉砂池、除尘运行状况
曝气池 DO 低	进水过浓，负荷过高；进水中无机性还原物质过多	减少负荷
	曝气器堵塞	拆卸修复

续表

异常现象症状	分析及诊断	解决对策
出水 BOD 或 COD 升高	污泥中毒	污泥复壮
	进水过浓	提高 MLSS
	进水中无机还原物过高	增加曝气强度
	COD 测定受 Cl^- 干扰	排除干扰
厌氧产气量下降	污泥中毒	引进新污泥菌种
	负荷过高，有机酸积累	减少负荷，加碱使 pH 值为 7.3～7.6
	传动装置失效	维修

5.2.4 维护管理

5.2.4.1 微孔曝气系统的维护管理

污水处理厂采用的曝气设备多种多样，但绝大多数处理厂尤其新建厂主要采用三类：陶瓷微孔扩散器、橡胶膜片微孔扩散器和曝气转刷。前两类为鼓风曝气设备，也称为曝气头。曝气转刷为表曝设备，主要用于氧化沟工艺。橡胶膜片扩散器一般选用三元乙丙合成橡胶膜片穿孔制成，气体通过时孔开张，停气时闭合，以防止混合液进入扩散器内部。因此，这种膜片能防止外堵，尤其适用于 SBR 工艺。另外当扩散器处于工作状态时，膜片处于震动状态，使生物垢不易沉积。橡胶膜片扩散器耐酸耐碱，但耐油性能非常差，工作介质中含油分较多时，大量油类会吸附到膜片上，使之产生软化，降低使用寿命或直接导致撕裂，这是该类扩散器的一大缺点。陶瓷扩散器一般用硅石（二氧化硅）或钢玉（氧化铝）为主要材料烧结制成，因而该类扩散器耐酸碱及耐油性能较好，寿命一般都在 15 年之上。由于陶瓷扩散器内部结构为空间网状结构，通道大小不均，因而极易堵塞，需定期清洗，这是该类扩散器的一大缺点。下面主要介绍陶瓷扩散器的堵塞问题及清洗技术。

（1）微孔扩散器的堵塞问题及其判断　对于扩散器的堵塞，有时被误解为扩散器不出气，曝气池表面看不到气泡。实际上，这种情况一般不可能出现。扩散器堵塞系指一些颗粒物质干扰气体穿过扩散器而造成的氧转移性能的下降。美国提出一个衡量堵塞程度的指标，叫做堵塞系数，用 F 表示。F 系指扩散器运行一年之后实际氧转移效率与运行初始的氧转移效率之比。无堵塞的扩散器的 F 值应为 1.0，堵塞的扩散器的 F 值小于 1.0，但经过有效清洗之后，F 值可恢复到 1.0。若陶瓷扩散器的 F 小于 0.7，即运行一年之后扩散器充氧性能指标降为原来的 70%，则视为较为严重堵塞；F 值在 0.7～0.9 之间则为中等程度堵塞；F 大于 0.9 为轻度堵塞。按照堵塞原因，堵塞又可分为两类：内堵和外堵。内堵，也称为气相堵塞，堵塞物主要来源于过滤空气中遗留的砂尘、鼓风机泄漏的油污、空气干管的锈蚀物、池内空气支管破裂后进入的固体物质。外堵，也称为液相堵塞，堵塞物质主要来源于污水中悬浮固体在扩散器上沉积，微生物附着在扩散器表面生长，形成生物垢，以及微生物生长过程中包埋的一些无机物质。另外，生物除磷工艺中加铁盐也极易导致扩散器堵塞。

大多数堵塞是日积月累形成的，因此应经常观察，根据堵塞程度及时安排清洗计划。观察与判断堵塞的方法有以下几种。

① 定期核算能耗并测量混合液的 DO 值。如果设有 DO 控制系统，在 DO 恒定的条件

下，能耗升高，则说明扩散器已堵塞。如果没有 DO 自控系统，在曝气量不变的条件下，DO 降低，说明扩散器已堵塞。

② 定期观测曝气池表面逸出的气泡的大小。如果发现逸出气泡尺寸增大或气泡结群，说明扩散器已经堵塞。因此，在运行初始，应详细观测各池及池内各段的气泡尺寸、形状及分布情况，做好记录。

③ 在曝气池最易发生扩散器堵塞的位置设置可移动式扩散器，使其工况与正常扩散器完全一致，定期取出检查测试是否堵塞。

④ 在现场最易堵塞的扩散器上设压力计，在线测试扩散器本身的压力损失，也称之为湿式压力，DWP 增大，说明扩散器已堵塞。

（2）微孔扩散器的清洗方法　扩散器堵塞以后，应及时安排清洗计划，根据堵塞程度确定清洗方法。清洗方法有三类。一类是在清洗车间进行清洗，包括回炉活化、磷硅酸盐冲洗、酸洗、洗涤剂冲洗、高压水冲洗等方法。第二类方法是停止运行，但不拆扩散器，在池内清洗，包括酸洗、碱洗、水冲、气冲、氯冲、汽油冲、超声波清洗等方法。第三类方法是不拆扩散器，也不停止运行，在工作状态下清洗，包括向供气管道内注入酸气或酸液、增压冲吹等方法。第一类方法主要用于堵塞严重的扩散器的清洗，工作量较大。第三类方法主要用于解决内堵问题。第二类是最常用的方法。

在第二类方法中，美国常采用先水冲后酸洗的方法。首先将曝气池停水并泄空，用 415kPa 以上的水压喷射冲洗，然后用 10%～22% 的盐酸在扩散器上均匀喷洒酸雾，半小时后，再用水冲洗。大量实践证明，该种方法能有效解决扩散器的外堵问题，使扩散器充氧性能恢复如初。在美国的处理厂中，这种方法被称为标准清洗方法。

由于扩散器数量非常多，不管是酸洗、碱洗还是水冲，工作量都较大，因而国外有的处理厂采用超声波清洗。首先将曝气池放空，然后注入部分清水，深度至淹没扩散器即可。向清水中均匀加入洗涤剂，再用 25kHz 的超声波发生器激励，以便充分洗涤污物。

解决内堵主要采用空气管内注入酸液或酸气的方法。可采用盐酸，也可采用羧酸类的甲酸或乙酸。该方法能有效去除 $Fe(OH)_3$、$CaCO_3$、$MgCO_3$ 等气相堵塞物，但对灰尘的去除效果不大。解决灰尘堵塞的根本方法是对空气进行有效的过滤。一般要求空气中 1μm 以上的颗粒去除 90% 或 101μm 以上去除 95%。

（3）冷凝水的排放　应定期排放空气管线内的积水，否则会增大空气管路的阻力，使能耗升高。有的处理厂还发现，空气管内积水，形成湍动，是造成陶瓷曝气头破裂和橡胶曝气头撕裂的主要原因。因此，在运行中应特别注意及时排水。空气管路系统内的积水主要是鼓风机送出的热空气遇冷形成的凝水，因此不同季节形成的冷凝水量是不同的。冬季水量较多，应增加排放次数。排除的冷凝水应是清洁的，如发现有油花，应立即检查鼓风机是否漏油；如发现有污浊，应立即检查池内管线是否破裂导致混合液进入管路系统。

5.2.4.2　其他维护管理问题

（1）曝气池的日常管理维护

① 要经常检查与调整曝气池配水系统和回流污泥的分配系统，确保进入各系列或各池之间的污水和污泥均匀。

② 曝气池的边角一般仍会漂浮部分浮渣，应及时清除。

③ 定期观测曝气池的泡沫发生情况以及扩散器堵塞情况，以便及时处理。

④ 曝气池一般在地下较深，如果地下水位较高，当池子放空时，应注意先降水再放空，

以免漂池。

⑤ 曝气池一般较深，应注意及时修复或更换损坏的栏杆，以免出现安全问题。

(2) 二沉池的日常维护

① 应经常检查与调整二沉池的配水系统，使进水各池的混合液均匀。

② 应经常检查与调整出水堰板的平整度，保持堰板平整，防止短流。应保持堰板与池壁之间密合，不漏水。

③ 及时排除浮渣并经常用水冲洗浮渣斗。挂在堰板上的浮渣也应及时人工清除。

④ 出水槽上的生物膜应及时清除。没有除磷功能的处理厂，在阳光充足的季节生物膜生长会异常旺盛。国外有的处理厂在出水渠上部设遮阳棚，防止生物膜繁殖。

⑤ 地下水位较高时，如果放空二沉池，应注意先降水后排空，防止漂池。

⑥ 一般每年应将二沉池放空一次，彻底检查水下状况，如刮泥机部件是否脱落，混凝土抹面是否脱落，管线是否堵塞，回转式刮泥机的中心集电装置是否密封良好等。

5.2.4.3 日常管理

活性污泥系统的操作管理，核心在于维持系统中微生物、营养、供氧三者的平衡，即维持曝气池内污泥浓度、进水浓度及流量和供氧量的平衡。当其中任一项出现变动（通常是进水量和水质变化），应相应调整另外二项；当出现异常情况或故障时，应判明原因并采取相应的对策，使系统处于最佳状态。

对不同的废水和处理系统，日常管理的内容不尽相同。一般包括设备（污水泵、回流泵、刮泥机、鼓风机、曝气机、污泥脱水机等）的管理，药剂管理、构筑物（曝气池、沉淀池、调节池、集水池、污泥池等）的管理。

5.2.5 实例介绍——桂林漓泉有限公司废水处理站运行管理

5.2.5.1 污水处理操作工职责

(1) 遵守现场劳动纪律；

(2) 做好交接班的工作；

(3) 按本手册要求精心操作和维护系统的设备，确保处理过的水达标排放；

(4) 在工作中，发现问题应及时处理，不能处理时，应及时汇报；

(5) 搞好现场卫生；

(6) 防止跑、冒、滴、漏，做好节能降耗工作；

(7) 做好运行记录和工作记录。

5.2.5.2 现场管理

(1) 现场劳动纪律管理：按公司《管理手册》严格执行；

(2) 交接班的管理。

① 交接班制度

a. 必须严格认真按交接班的内容和要求进行交接班；

b. 交班人员没按交班应达到的要求进行交班时，接班人员可拒绝接班，如接班，一切责任由接班班组负责；

c. 严格认真地做好交接班记录。

② 交接班的内容及要求

a. 生产（投料、灌酒等）情况；

b. 所有设备（开、停）的状况是否良好；

c. 所有控制指标是否满足要求；

d. 现场卫生是否达标；

e. 做好交接班记录。

③ 考核　根据（附一）岗位考核细则进行考核。

(3) 现场卫生（场地卫生和设备）管理

① 现场卫生的要求

a. 地面平整、干净、见底色、无油腻和杂物；

b. 现场摆设的东西要整洁有序，不准摆放与工作无关的东西；

c. 窗户明亮、无灰尘；

d. 水沟见底，水流畅通；

e. 设备表面见底色、无油渍和灰尘；

f. 设备无跑、冒、滴、漏情况；

g. 设备基础干净无油印、泥印；

h. 天面和墙面无蜘蛛网和异物；

i. 仪器仪表及灯管表面干净无灰尘。

② 现场卫生负责人

③ 考核标准　现场卫生的好坏分不达标、达标、优秀三等，每星期由车间组织检查一次，卫生标牌上的责任检查人可随时检查，如检查发现不达标，每发现一次，按（附一）岗位考核细则中的考核扣分一次，如车间连续四次检查都是优秀的责任区（且在这段时间内责任检查人的检查也达到优秀），那么该责任区的责任人每人将获得车间 200 元和 200 元以下的奖励，且记入车间档案。

责任人	责任设备
	1#、2#、3#提升泵、加药装置及附属设备
	1#、2#、3#鼓风机及附属设备
	4#鼓风机及附属设备和配电房
	1#、2#加药罐；1#、2#加药泵；1#、2#加压泵；空压机；输送带及附属设备
	化验室仪器、设备及地面、走廊卫生
	带式压榨机、混合罐及附属设备
	SBR 池，贮泥池、脱水间及 SBR 池西边地面卫生
	UASB 池及 SBR 池北边、东边地面卫生
备注	更衣室卫生由当班人员负责

④ 冒、滴、漏的管理

操作工应随时检查系统的跑、冒、滴、漏情况，并及时进行处理，不能处理时应及时汇报，入接班 1h 后仍有冒、滴、漏现象，且没处理或汇报，发现一次，按（附一）岗位考核细则中的考核办法扣分一次。

5.2.5.3　作业管理

(1) 各类水泵

① 提升泵

a. 概况　该组设备主要用于对废水的抽取与提升，泵型号为 4PN，流量为 160m³/h，扬程为 25.5m，轴功率 18kW，配电机功率为 30kW，数量 3 台。

b. 操作　开泵时先给真空罐灌水，把其中空气排净，再依次关排气阀和自来阀，在确保出水阀关闭的情况下，启动电机，待电机运转正常且泵无异常后方可逐步打开出水阀，调节抽水量的大小；停泵时先关出水阀后再停电机，日常根据油位给予加油，确保泵在油位正常情况下运转，产生故障和消除方法见表 5-7。

表 5-7　泵产生故障和消除方法

故　障	发生原因	采取措施
轴功率过大	泵内产生摩擦	
扬程不够	叶轮磨损严重	
轴承过热	缺乏润滑油或轴承进入杂质	
发生振动	轴承已损坏	换新轴承
	叶轮磨损后失去平衡	重找平衡或换新叶轮
	泵内进入大量气体	检查管路是否漏气
泵抽不起水	排气不完全	重新排气
	泵损坏或被堵	换损坏部件或拆检清除异物

② 低浓度废水泵　该组设备主要用于抽取低浓废水池废水，以供锅炉除尘用水。泵型号为 4PW，流量 100m³/h，扬程 11m 水柱，配带功率 7.5kW，数量 2 台。开泵前先用回流水灌满水，关出水阀后再启动电机，根据用水量适当地打开出水阀。

③ 地磅泵　该组设备主要用于回用冷冻超低浓度的排水，以供带式压榨过滤机冲洗滤布用水及补给锅炉除尘用水。泵型号 IS80-65-160，流量 50m³/h，扬程 32m，配套功率 7.5kW。开泵前先用自来水灌满水，关自来水阀和该泵出水阀后，方可启动电机，该泵能在开带式压滤机及锅炉除尘用水紧缺时才开。

（2）水力筛　水力筛主要为去除绝大部分固体悬浮物，为后续处理减轻负荷。其筛网间隔小，只有 1.0mm 或 0.5mm，需经常清理，否则漏水严重、回流水过大。数量共 3 台（1.0mm 2 台，0.5mm 1 台），清理工作由当班者负责（包括水力筛下面沉渣中的沉渣，保证沉渣池回流水畅通不溢流）。

（3）UASB 池操作与监测　布水系统由三台（两用一备）提升泵（自动控制）及多组布水管道组成，此处需经常巡视，保证其正常运行，出水槽需经常洗刷（现规定为一周大清洗一次，由捞渣工负责），保持其出水畅通。沼气利用系统装置遵循谁使用谁负责的原则，现暂由饲料公司看管，需监测指标有进出水的 pH 值、温度、COD 等，另外，根据实际运行情况，需投加纯碱（若 pH≤6.5，依据实际情况每班至少加碱一包）。

（4）SBR 池　SBR 池是整个污水站的核心部位，为好氧处理阶段，共三个池，每个池子长宽高分别为 38.4m×16.0m×5.4m，容积为 3400m³/个，一般排水 600～1000m³/次，排水深度为 1.0～1.6m，池上有布水管道，池中有布气管道、三螺旋曝气器、滗水器（现已停用）、污泥浓缩池、污泥泵及排水系统等。下面为具体操作。

① 进水　由电动阀控制，开关阀时可听到电机转动声。开阀先打开电源，后按绿色按钮，开到底后关电。关阀时先打开电源按红色钮，关足后关电，但若多池同时进水时，则用开关电源调节阀门开启程度。

② 调气　主要为调节气量平衡，调气原则是水位高、阀开足；水位低、阀开小。初始曝气的SBR池相对曝气大些，因为气量调节有一缓冲时间，所以宜逐级缓慢调节，曝气大小对水位高低非常敏感，所以应勤于调气，以杜绝某个池子（本该曝气）曝气太小甚至不曝的情况发生，另外，不能弄错池号，把不该曝气池子的阀开启，其基本操作如下。

a. 阀开足　开电，按开阀按钮（出现明显电机声）足够时间后关电。

b. 关阀　开电、按关阀按钮，足够时间后关电。

c. 中间状态　开电，按开或关按钮，气量平衡后关电。另外，开关阀调气亦可考虑用手动。

③ 超越管排水　根据污泥沉降性能的好坏（即MLSS的大小）进行排水，基本原则是先开上超越管，后开下超越管，排完水后注意关阀，但一切以不带泥、排水清澈为准则。

④ 污泥泵　主要用于污泥回流和剩余污泥的排放，根据污泥浓度多少而间歇运行。操作是开泵先开电，后按钮启动；停泵关电便行。

⑤ 化验员工作　每天每池应做的指标出水有COD、pH值、温度等，污泥有DO（前、中、后）、MLSS、SV、pH、温度及对其生物相进行镜检。

(5) R36系列罗茨鼓风机

① 概况　现污水站有4台R363型鼓风机，功率75kW，流量56m^3/min，出口静压49kPa。

② 使用条件

a. 进气温度不高于40℃。

b. 介质中微粒杂质含量不大于150mg/m^3，微粒最大尺寸不超过最小工作间隙的一半。

c. 滚动轴承温度不高于95℃，润滑油温度不高于65℃。

d. 使用压力不得超过鼓风机铭牌上的压力值。

③ 工作原理　罗茨鼓风机是一种定容积、回转式气体动力机械，气缸由机壳和两端墙板包容而成，一对相互“齿合”（因为有间隙两叶轮并不直接接触）的叶轮在气缸中作等速反向旋转，在旋转过程中，进气口不断被叶轮推移到排气口，从而达到强制排气的目的。

④ 密封与冷却

a. 密封　四个轴端密封均采用橡胶骨架油封密封，当介质为SO_2、煤气时采用氟橡胶骨架油封。

b. 冷却　气缸全部为风冷，当升压低于29.4kPa时齿轮箱一般不通冷却水，当升压高于29.4kPa时齿轮箱应通冷却水。冷却水进口温度低于30℃，水压约196kPa，水量10～13L/min，现规定开机时即通冷却水，停机后10min停冷却水。

⑤ 操作

a. 准备　彻底清除风机及管道内灰尘和杂物；检查各连接部位是否有未紧固的地方，管架是否完整；将润滑油加注到油位指标线；按旋转方向手动盘车，检查有无异常现象。

b. 运转　开冷水；确保联通阀打开；启动电机，电机运转正常（红灯亮）后，方可逐级升压并同时打开出气阀。

c. 停车　开联通阀并同时关出气阀，做到逐级卸压减载；停电机；10min后关冷却水。

d. 注意事项　开机前确保油位正常，联通阀全开，并通冷却水；停电机前确保联通阀全开，停机后不得马上停冷却水；当班员工随时都得保证油位正常，$MoS_2$3#复合锂基润滑脂应定期加注；启动后如有异常声音或不正常振动及发热等应立即停车；运转中要检查轴承

湿度、润滑油温度、电流指示等，但不得注油，另电流、总风压需每小时记录一次。

e. 润滑与保养

ⓐ 润滑　前轴承 E3516 和四个轴端密封均采用润滑脂润滑，用注油枪添加（建议用 $MoS_2$3#复合锂基润滑油）一般情况使用 200h 添加一次，2000h 后清洗一次并更换新润滑脂；后轴承 E1235 和齿轮采用稀油润滑，齿轮箱内设有甩油盘，一般情况下，使用 200h 后第一次更换润滑油，以后每 1000～1500h 换油一次，注意换油时将齿轮箱清洗干净，现暂用 N68#机械油，日常根据油位及时添加，确保油位在油位标线位置，规定润滑油脂每月至少充分添加一次。

ⓑ 保养

Ⅰ. 日常保养　在日常工作中要注意温度、振动及声音等，以便出现异常时能立即判断出原因，同时注意转子与转子、转子与机壳间是否有接触（方法：用听音棒对着听即可判明）。

Ⅱ. 定期检查和记录　每日检查油位，轴承湿度，进、排压力，电动机负荷，半年检查鼓风机的管架、更换驱动侧轴承座内的润滑脂及齿轮箱内的润滑油，一年时检查油封，将吸入侧配管拆掉，检查转子与机壳内壁，并检查间隙，另拆卸齿轮箱，检查齿轮。需记录的指标有开机机台的电流、风压及设备是否正常和故障情况等。

⑥ 故障检修（见表 5-8）

表 5-8　产生故障及处理措施

故　障	原　因	处 理 措 施
风量不足	过滤器网眼堵塞	更换或清洗过滤器
	间隙增大	校对间隙
电动机过载	更换或清洗过滤器	更换或清洗过滤器
	管路压力损失增大(排气压力在增大)	校对进出口压力差
	转子与墙板接触	增大侧隙
敲击	同步齿轮与转子位置失调	按规定位置校正
	装配不良	重新装置
	不正常的压力上升	检查压力上升的原因
	因超载或润滑不良造成齿轮损伤	更换齿轮
过热	齿轮箱内润滑油过多或过少	检查油面指示计
	油质不好润滑不良	换新油
	压力比增大	检查进出口压力
	转子与墙板接触	增大侧隙
轴损坏	超负荷	换轴
轴承齿轮损坏	润滑不好	更换润滑油
	润滑油量不足	添加润滑油(脂)

(6) 带式压榨过滤机

① 概述

a. 技术参数　型号 DYQ2000-XB；其带宽 2000mm；主动功率 4.0kW；付动功率 1.5kW；冲网水压≥0.5MPa，耗水量 10.0m^3/h，压缩空气耗气量 0.3m^3/min，压力 0.7MPa。

b. 结构

污泥混合罐：由混合罐、搅拌器和结料斗等组成。

张紧装置：上、下张紧辊和张紧气缸，调压表阀等。

转动装置：采用无级减速器，进行手动控制调速。

调偏装置：由调偏辊和校正气缸、调压表及滤带校正电控阀等组成。

过滤压榨装置：由上、下滤带，重力脱水段，“楔”压榨段，“S”形压榨段等组成。

冲洗装置：由喷嘴、清洗阀及手轮、排水箱等组成。

卸料装置：由刮刀，卸料辊，压紧弹簧组成。

机架：由各种型钢焊接而成，外刷防腐漆。

c. 脱泥原理　浓缩后的污泥经投加絮凝剂、在混合罐内进行充分混合反应、产生“超絮凝体”的湿泥后流入重力脱水段滤带上。重力脱水段分为两层，第一层和第二层之间有翻转机构，污泥经翻转后，促使污泥脱水，之后便进入“S”形压榨段挤压脱水，“S”形压榨段由若干个不同直径脱水辊组成，在滤带张紧力作用下，做“S”形包绕挤压，滚筒直径由大到小形成压强梯度，使泥受到压强由小变大的压榨过程，而获得较低含水率的泥饼。

② 操作

a. 打泥　根据化验结果和工艺要求把剩余污泥从3个SBR池中的浓缩池里打出进入脱水间上的贮泥池；

b. 排水　根据沉淀效果，把贮泥中的上清液排走（不得带泥，以排水清澈为准）；

c. 配药　一般配成质量分数为0.1%的药液，即每立方米水中加药1.0kg，每个药罐容积为2m^3，应加药2kg。方法是先加1/3罐水，开启搅拌器，再均匀撒入药粉，同时把水加满，搅拌0.5h即可用（绝对不允许大把加入，这样絮凝剂凝成块，溶解将非常困难）；

d. 检查　检查上下走偏阀，前后行程开关及滤网的情况和油位是否正常；

e. 开机　开空压机（开机前注意升压排水），调好上网压力（1.5～2.0kg）、下网压力（1.0～1.5kg）、走偏压力（约为4.0kg），并打开上下滤带手拉阀，张紧滤带走速。待一切正常后，打开相应阀门，启动冲洗水泵，在出泥前启动皮带输送机。打开进药管道相应的阀门，启动药泵，调好加药速度。打开进料阀门（从小到大逐步地调），开启泥药混合搅拌器。观察泥与絮凝剂反应效果，不断调节进药速度和进药阀门，使带滤机在最佳状况下运转（出泥效果好且用药最小，特别注意：运行过程中滤带两侧不得有泥泄出，如发现此等情况将按有关规定处罚）。

f. 停机　关进料阀门和加药泵，停混合罐搅拌器及皮带输送机。待滤带冲洗干净后，关冲洗水泵（一定记得冲洗干净，包括上下滤带）。使带机减速到零，关闭其电源，停下带滤机。放松滤带（一定要记住停下带滤机）。搞好卫生进一步检查后方可离开。

③ 维护与保养

a. 观察和检查气动控制系统，如分水滤气器（水位超过水位阀时应及时将水放干）、油雾器（油位保持二分之一以上）。

b. 润滑　轴承16×2=32个，用4#钙基润滑脂，加油周期3个月；滑轮2个，用4#钙基润滑脂，加油周期一周；减速器、变速器、链条用5#汽油机润滑油或90#机械油，日常根据油位而定，一般5000h或1年更换新油一次。

④ 配套设备

a. 运输机　电机、链条应加强维护与保养，日常油位常加。

表 5-9　桂林漓泉股份有限公司 ISO 9002 质量体系文件(时间:____)

污水处理站化验单

指标 / 对象		取样时间	温度/℃	pH 值	沉降比/%	污泥浓度/(mg/L)	溶解氧/(mg/L)			化学需氧量/(mg/L)	悬浮物/(mg/L)
							初	中	后		
污泥	1	8:43	24.0		93	7370	0.28	0.31	0.68		
	2	8:47	23.0		97	6792	2.68	1.53	1.28		
	3	11:22	23.1		95	6922	0.20	0.39	0.69		
出水	1	11:30	24.6	7.0						25.89	2
	2	14:50	24.8	6.8						23.90	2
	3	8:15	24.2	6.2						20.00	2
原水	早	8:25	34.6	6.5						541.82	
	中	11:15	35.1	6.8							
	晚	16:45	25.5	6.8							
SBR 进水	早	8:20	25.0	6.5						175.29	
	中	11:10		6.8							
	晚	16:40		6.8							

冲灰水池(早中晚 pH 值)	早	中	晚
	9	5.8	8.8

原始记录			
镜检记录〈1#、2#、3#〉	1#	污泥结构密厚,原生物有钟虫、游行虫	均有丝状菌
	2#	污泥结构可以,原生物有少量钟虫、斜管虫	
	3#	污泥结构较好,原生物中有钟虫、斜管虫、轮虫	
备　注			

b. 加药泵　加药泵日常注意维护与保养。

c. 空压机　每日排水，日常根据油位定期加油。

d. 药罐　日常加强维护与保养。

(7) 其他各项工作

① 各种完善维护和保养工作　好的工艺，应有一定可行性，更应有适合于它的硬件配套设施和便于操作的特点，废水处理站人员应根据实际情况，配合各部门对原有结构、设备进行逐步地改善，以更利于当前高效处理废水的需要。除此之外，日常维护保养工作非常重要，需加强巡检，发现问题及时解决，并定期对设备等进行检修、保养，让其充分发挥它们应有的作用。

② 参数控制　参数的控制，主要根据化验结果来操作，化验需监测的指标有：反映原水的 COD、pH 值、温度；反映出水效果的有 COD、温度、pH 值；反映污泥活性的有 MLSS、SV、温度、DO、生物相等。方法步骤参见污水监测岗位手册。

③ 工艺调节　根据监测资料，进行分析和总结，加上一些经验性、季节性变化的参数，对工艺进行必要的调整，让其能稳定高效地运行。

各员工应严格按工艺要求和各设备的操作规程办事，在操作过程中，发生的各种情况均要记录在运行本上，做到心中有数。尽最大努力降低成本。

5.2.5.4　过程记录

(1) 污水处理站运行记录见表 5-9。

表 5-9 桂林漓泉有限公司废水处理站运行记录表格。

(2) 交接班记录见表 5-10。

表 5-10　交接班记录表

年　月　日

班次	交接情况	备　注	交 接 人
1			
2			
3			
4			

5.3　好氧生化处理——生物膜法

5.3.1　基本原理

生物膜法处理废水就是使废水与生物膜接触，进行固、液相的物质交换，利用膜内微生物将有机物氧化，使废水获得净化，同时，生物膜内微生物不断生长与繁殖。生物膜在载体上的生长过程是这样的：当有机废水或由活性污泥悬浮液培养而成的接种液流过载体时，水中的悬浮物及微生物被吸附于固相表面上，其中的微生物利用有机底物而生长繁殖，逐渐在载体表面形成一层黏液状的生物膜。这层生物膜具有生物化学活性，有进一步吸附、分解废水中呈悬浮、胶体和溶解状态的污染物。

为了保持好气性生物膜的活性，除了提供废水营养物外，还应创造一个良好的好氧条件，亦即向生物膜供氧。在填充式生物膜法设备中常采用自然通风或强制自然通风供氧。氧

透入生物膜的深度取决于它在膜中的扩散系数、固-液界面处氧的浓度和膜内微生物的氧利用率。对给定的废水流量和浓度，好气层的厚度是一定的。增大废水浓度将减小好气层的厚度，而增大废水流量则将增大好气层的厚度。

5.3.1.1 生物膜的构造及其对有机物的降解

废水与滤料或某种载体流动接触，经过一段时间后，后者的表面将会为一种膜状污泥——生物膜所覆盖，生物膜逐渐成熟，其标志是：生物膜沿水流方向的分布、在其上由细菌及各种微生物组成的生态系以及其对有机物的降解功能都达到了平衡和稳定的状态。从开始形成到成熟，生物膜要经历潜伏和生长两个阶段。图 5-12 为生物滤池滤料上生物膜的构造。

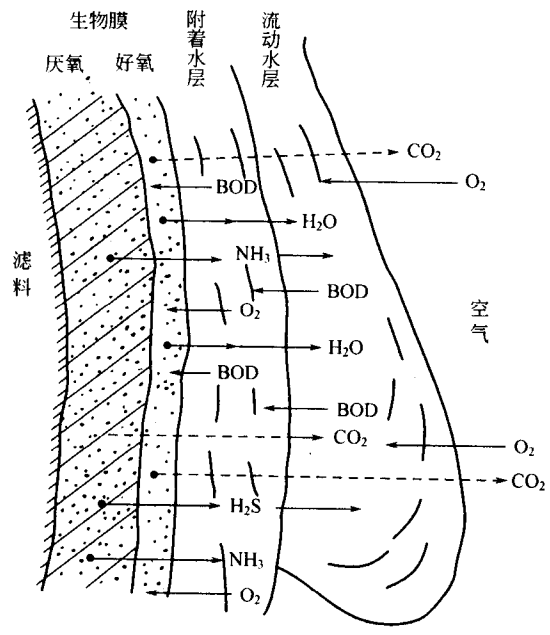


图 5-12 生物滤池滤料上生物膜的构造示意图

生物膜是高度亲水的物质，在废水不断在其表面更新的条件下，在其外侧总是存在着一层附着水层。生物膜又是微生物高度密集的物质，在膜的表面和一定深度的内部生长繁殖着大量的各种类型的微生物和微型动物，并形成有机污染物-细菌-原生动物（后生动物）的食物链。

生物膜在其形成与成熟后，由于微生物不断增殖，生物膜的厚度不断增加，在增厚到一定程度后，在氧不能透入的里侧深部即将转变为厌氧状态，形成厌氧性膜。这样，生物膜便由好氧和厌氧两层组成。好氧层的厚度一般为 2mm 左右，有机物的降解主要是在好氧层内进行。

在生物膜内/外，生物膜与水层之间进行着多种物质的传递过程。空气中的氧溶解于流动水层中，从那里通过附着水层传递给生物膜，供微生物用于呼吸；废水中的有机污染物则由流动水层传递给附着水层，然后进入生物膜，并通过细菌的代谢活动而被降解。这样就使废水在其流动过程中逐步得到净化。微生物的代谢产物如 H_2O 等则通过附着水层进入流动水层，并随其排走，而 CO_2 及厌氧层分解产物如 H_2S、NH_3 以及 CH_4 等气态代谢产物则从水层逸出进入空气中。

当厌氧层还不厚时，它与好氧层保持着一定的平衡与稳定关系，好氧层能够维持正常的净化功能。当厌氧层逐渐加厚，并达到一定的程度后，其代谢产物也逐渐增多，这些产物向外侧逸出，必然要透过好氧层，使好氧层的生态系统的稳定状态遭到破坏，从而失去了这两种膜层之间的平衡关系。又因气态代谢产物的不断逸出，减弱了生物膜净化功能，而且使之易于脱落。生物膜脱落后生成新的生物膜，新生生物膜必须在经过一段时间后才能充分发挥其净化功能。比较理想的情况是：减缓生物膜的老化进程，不使厌氧层过分增长，加快好氧膜的更新，并且尽量使生物膜不集中脱落。

5.3.1.2 生物膜法的特点

生物膜法和活性污泥法一样，同属好氧生物处理方法。但活性污泥是依靠曝气池中悬浮

流动着的活性污泥来分解有机物的，而生物膜法则主要依靠固着于载体表面的微生物膜来净化有机物。

与活性污泥法相比，生物膜法具有以下特点。

（1）微生物相方面的特征

① 参与净化反应微生物多样化，丝状微生物数量较多，厌氧和兼性厌氧菌的比例高　生物膜处理法的各种工艺，都具有适于微生物生长栖息、繁衍的安静稳定环境，生物膜上的微生物勿需像活性污泥那样承受强烈的搅拌冲击，宜于生长增殖。生物膜固着在滤料或填料上，其生物固体平均停留时间（污泥龄）较长，因此在生物膜上能够生长世代时间较长、比增殖速度很小的微生物，如硝化菌等。在生物膜上还可能大量出现丝状菌，而且没有污泥膨胀之虞。线虫类、轮虫类以及寡毛虫类的微型动物出现的频率也较高。在日光照射到的部位能够出现藻类，在生物滤池上，能够出现滤池蝇这样的昆虫类生物。整个生物膜具有兼性的特性，膜外表层为好气，中间是兼性好气，与滤料接触的内层则呈厌气状态。综上所述，在生物膜上生长繁育的生物类型广泛，种属繁多。

② 生物的食物链长　在生物膜上生长繁育的生物中，动物性营养一类所占比例较大，微型动物的存活率亦高。这就是说，在生物膜上能够栖息高次营养水平的生物，在捕食性纤毛虫、轮虫类、线虫类之上还栖息着寡毛类和昆虫，因此，在生物膜上形成的食物链要长于活性污泥上的食物链。正是这个原因，在生物膜处理系统内产生的污泥量也少于活性污泥处理系统。

污泥产量低是生物膜处理法各种工艺的共同特征，并已为大量的实际数据所证实。一般说来，生物膜处理法产生的污泥量较活性污泥处理系统少 1/4 左右。

③ 能够存活世代时间较长的微生物　硝化菌和亚硝化菌的世代时间都比较长，比增殖速度较小，如亚硝化单胞菌属、硝化杆菌属的比增殖速度分别为 $0.21d^{-1}$和 $1.12d^{-1}$。在一般生物固体平均停留时间较短的活性污泥法处理系统中，这类细菌是难以存活的。在生物膜处理法中，生物污泥的生物固体平均停留时间与废水的停留时间无关。因此，硝化菌和亚硝化菌也得以繁衍、增殖。因此，生物膜处理法的各项处理工艺都具有一定的硝化功能，采取适当的运行方式，还可能具有反硝化脱氮的功能。

④ 分段运行与优占种属　生物膜处理法多分段进行，在正常运行的条件下，每段都繁衍与进入本段废水水质相适应的微生物，并形成优占种属，这种现象非常有利于微生物新陈代谢功能的充分发挥和有机污染物的降解。

⑤ 成层分布现象　生物的种类和数量的分布，常与进水 BOD 负荷有密切关系。一般说来，不同的生物出现在其所要求的狭窄的 BOD（或 COD）范围，即最合适的营养范围内。如球衣菌生长在 COD_{Mn}为 30～60mg/L 的范围内。生物滤池的上层或生物转盘的进水端，水质最浓，微生物所承受的有机负荷最高，此处以耐高负荷的菌胶团占优势。而且因营养丰富、繁殖率快，生物膜也最厚。以下的层次随着水中有机物浓度的下降，可能会有丝状菌大量生长，并开始出现鞭毛虫类、变形虫类和游动型纤毛虫类等原生动物。生物的种类虽增多，但个体数量减少。到滤池的最下层或转盘的出水端，进水浓度已大大下降，菌胶团细菌生长减弱，生物膜更薄，出现大量钟虫类固着纤毛虫和轮虫、线虫等多细胞后生动物。总的状况是，生物的种类和数量呈反比，呈现两个正反三角形的关系，见图 5-13。

当进水浓度增高时，可看到原有的特征性层次出现下移的现象，即原先在上层的生物可在下层出现，据此可以推断废水浓度和有机负荷的变化情况。

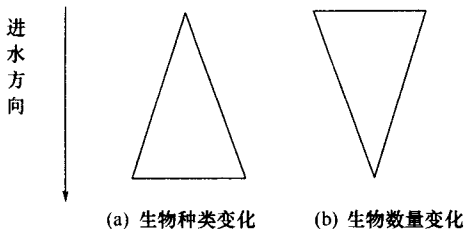


图 5-13 生物种类与数量分布

(2) 处理工艺方面的特征

① 对水质、水量变动有较强的适应性 生物膜处理法的各种工艺，对流入废水水质、水量的变化都具有较强的适应性，这种现象已为多数运行的实际设备所证实，即或有一段时间中断进水，对生物膜的净化功能也不会造成致命的影响，通水后能够较快地得到恢复。

② 污泥沉降性能良好，宜于固液分离 由生物膜上脱落下来的生物污泥，所含动物成分较多，密度较大，而且污泥颗粒个体较大，沉降性能良好，宜于固液分离。但是，如果生物膜内部形成的厌氧层过厚，在其脱落后，将有大量的非活性的细小悬浮物分散于水中，使处理水的澄清度降低。

③ 能够处理低浓度的废水 活性污泥处理系统，不适宜处理低浓度的废水，如原废水的 BOD 值长期低于 50～60mg/L，将影响活性污泥絮凝体的形成和增长，净化功能降低，处理水水质低下。但是，生物膜处理法对低浓度废水也能够取得较好的处理效果，运行正常可使废水 BOD_5 从 20～30mg/L 降至 5～10mg/L。

④ 易于维护运行、节能 与活性污泥系统相比较，生物膜处理法中的各种工艺都是比较易于维护管理的，而且像生物滤池、生物转盘等工艺，还都是节省能源的，动力费用较低。去除单位质量 BOD 的耗电量较少。

⑤ 处理效果较活性污泥法差 由于载体材料的比表面积小，故设备容积负荷有限，空间效率较低。国外的运行经验表明，生物滤池处理厂的处理效率比活性污泥法处理厂低。50%的活性污泥法处理厂 BOD_5 去除率高于 91%，50%的生物滤池处理厂 BOD_5 去除率为 83%，相应的出水 BOD_5 分别为 14mg/L 和 28mg/L。

5.3.2 常见类型

生物膜法设备类型很多，按生物膜与废水的接触方式不同，可分为填充式和浸渍式两类。在填充式生物膜法中，废水和空气沿固定的填料或转动的盘片表面流过，与其上生长的生物膜接触，典型设备有生物滤池和生物转盘。在浸渍式生物膜法中，生物膜载体完全浸渍在水中，通过鼓风曝气供氧。如载体固定，称为接触氧化法；如载体流化则称为生物流化床。目前所采用的生物膜法多数是好氧装置，少数是厌氧形式，如厌氧滤池和厌氧流化床等。这里只讨论好氧生物膜法。

5.3.3 运转方法

5.3.3.1 影响生物膜反应器运行的主要因素

无论是单一的或者是复合式生物膜反应器，其净化有机污染物的过程都是或者部分是由附着生长在载体表面的微生物来完成的，而这些微生物又都生活在各自形成的特定环境中，因而与环境条件极为密切。环境条件的改变势必影响到生物膜反应器的运行并因此对净化功能产生影响。在各种影响因素中，其中最主要的有生物膜反应器的进水底物浓度、营养物质、水力停留时间、生物膜周围的水力剪切力、溶解氧水平、pH 值、温度和某些污染物对微生物的抑制与毒性作用。在生物膜反应器去除废水中有机污染物的工程实际中，需要设法创造微生物适宜的生活环境。了解影响生物膜反应器运行的主要因素，可以使生物膜反应器达到较佳的运行状态，使处理后的出水达到令人满意的效果。

(1) 进水底物浓度 在生物膜反应器处理废水过程中，由于废水中有机物组分是生物膜

微生物食物与能量的主要来源，因而废水流量及其中的有机物含量就是影响反应器性能的重要因素之一。废水中有机物浓度在长时间或短时间内的改变均可导致微生物生长形式的改变，结果必然会影响到处理水的水质和反应器的处理效率以及剩余污泥的产生量。导致废水流量、浓度及组成改变的原因主要有季节性变化、工业废水的冲击负荷、污泥处理回流水流量及渗滤水等。对于工业废水排入的情况，进入反应器中的废水浓度及组分主要取决于工业废水的类别；对于渗滤水，主要取决于雨水径流，尽管雨水能起到稀释废水中有机物的作用，但由于水力负荷增加会对后续沉淀池造成负面的影响，从而影响到最后处理水的水质。虽然生物膜反应器具有一定的抗冲击负荷的能力，但亦会因此而造成反应器的失效。

一般说来，废水中含有的大部分有机物和部分无机物都可作为微生物的营养源而加以利用，这些可被微生物利用并在酶的催化作用下而进行生物化学转化的物质均称之为底物。若废水生物处理过程用来去除其中的有机污染物，则底物就是可生物降解的有机物的量；而在用以去除氮的硝化反应工艺过程中，则底物就是可为微生物降解和利用的氨氮的量。

（2）营养物质　生物膜上的微生物与悬浮生长的活性污泥一样，在其新陈代谢过程中需不断地从外界环境中汲取营养物质并获得能量以合成新的细胞物质。因此，生物膜微生物所赖以生长的环境中所含营养物质的多寡及其相互之间的比例就决定了微生物细胞的合成、生长及繁殖，也就影响到生物膜反应器的处理效能。

前面部分已经叙述，细菌对营养物质的要求主要是碳源（在量上以 BOD_5 表示）和氮源，还有作为无机营养物质的磷源。在废水的好氧生物处理工艺中，各主要营养物质的比例一般取 $BOD_5:N:P=100:5:1$，而厌氧生物处理工艺中其比例一般取 $BOD_5:N:P=(200\sim300):5:1$。

在采用生物膜反应器处理废水时，生物膜微生物是以废水中所含的物质作为营养物的，为使生物膜反应器正常运行，废水中所含的营养物质应比例适当。一般来讲，生活废水中含有丰富的碳源，含有淀粉、纤维素、糖、有机酸、酚等有机物的工业废水亦含有大量的碳源，因而在大多数情况下碳源不是营养物质的限制因素。废水中含有的各种含氮化合物，如有机态的蛋白质、蛋白胨、氨基酸和尿素与无机态的气态氮、铵盐和硝酸盐等，均可作为微生物的氮源，不过不同种类微生物对以上氮素的要求也不同，营养配比中的氮以氨氮来计算。生活废水因混入粪便，一般含磷量较高，能够满足微生物对磷源的要求。然而有些情况下，若废水中营养物质不能满足上面所提的要求时，应向废水中投加补充相应的碳源、氮源或磷源。例如，有些含碳量低工业废水在进行处理时，可另加生活废水、米泔水或淀粉浆料等使 BOD_5 不低于 100mg/L；再如在反硝化过程中投加甲醇、醋酸盐等外加碳源；有些含氮量低的工业废水在进行处理时，可添加尿素、硫酸铵或氨水等；有些工业废水缺乏磷源时，则应另外投加过磷酸钙或磷酸等。

有机工业废水因其来源不同，可能缺乏三者之一（生活污水的营养物质必将是丰富和齐全的，采用生物膜反应器处理时，一般不需要额外投加碳源、氮源或磷源），好氧处理时应按一定的比例投加相应的营养物质。

（3）水力停留时间　水力停留时间指的是待处理废水在反应器内的平均逗留时间，也就是废水与生物反应器内微生物作用的平均反应时间，多以下式表示：

$$\theta = V/Q \tag{5-21}$$

式中　V——生物反应器的容积，m^3；

Q——废水的平均日流量，m^3/d；

θ——平均水力停留时间，d。

在废水生物处理工程中所采用的各种生物反应器，若按操作方法来分通常有间歇式反应器（序批式）和连续流式反应器两类；而按物料的流态则可分为完全混合反应器和推流反应器。结合上述两种分类方法，则废水生物处理工程中有以下几类基本反应器类型：完全混合间歇反应器、完全混合连续反应器、完全混合连续串联反应器和推流反应器，此外还有介于理想的完全混合和推流之间的扩散推流反应器。不论对哪一种生物反应器，对于一定的反应器容积和进水底物浓度来讲，延长水力停留时间，该反应物在出流中的浓度都将降低，亦即反应器对该反应物的去除率提高。但在工程实际中，不能无限制地延长水力停留时间，对于一定流量的废水来讲，延长水流停留时间无疑就是在增加反应器的容积，反应器的容积加大，会增加基建投资。

在生物膜反应器的运行中，还经常用到另外一个重要参数，即负荷率，它将进水量（或进水底物浓度）与反应器的特性关联在一起，因而是影响生物膜反应器净化功能的另一综合评判因素。

负荷率常采用两种表达方式，即水力负荷率和有机负荷率。水力负荷率多指的是在保证处理水水质要求的前提下，单位反应器容积在每天内所接受的水量 [$m^3/(m^3 \cdot d)$]，在数值上等于 θ 的倒数。对于生物滤池或生物转盘来讲，水力负荷率通常还分别指单位面积滤池或单位盘片表面积在每天内所接受的并使反应器达到预期处理效果的水量 [$m^3/(m^2 \cdot d)$]。有机负荷率多指的是保证处理水水质要求的前提下，单位反应器容积在每天内所承受的有机底物的量 [$gBOD_5/(m^3 \cdot d)$]。对于生物滤池或生物转盘来讲，有机负荷率通常还分别指单位体积滤料或单位盘片表面积在每天内所接受的并使反应器达到预期处理效果的有机底物的量。

由以上关于负荷率的定义可见，负荷率与水力停留时间 θ 密切相关，对于一定的进水底物浓度来讲，负荷率越低，则水力停留时间越长，因而反应器出流中的有机物浓度就越低，反之则越高，即有机物的去除率下降。

应该指出的是，作为生物膜反应器的主要优点之一是抗冲击负荷。所谓的冲击负荷指的是在短时间内因反应器接受的水量的突然增大和/或有机底物浓度的骤然提高使反应器的运行超出正常的负荷率范围。与悬浮生长的活性污泥相比，生物膜反应器一般能够在一定程度上承受这样的变化。

（4）水力剪切力　在废水处理的生物膜反应器中，生物膜一经形成，就发挥着去除废水中有机污染物的作用，然而生物膜量不是一成不变的，这主要表现在生物膜脱落而造成生物膜量的减少。除了生物膜上微生物进行内源呼吸而使生物量减少外，生物膜脱落的原因主要有：生物膜内部厌氧层发生厌氧分解产生 CO_2、H_2S、CH_4、NH_3 等气体逸出时，减弱生物膜在载体表面的附着力；生物膜上线虫等后生动物蠕动会使生物膜松动；作用于生物膜上的水力剪切力对生物膜的冲刷作用亦使生物膜脱落，等等。尽管造成生物膜脱落的这些因素能在一定程度上起着更新生物膜的作用，但其对生物膜的损失作用不容低估，特别是作用于生物膜上的水力剪切力直接决定了生物膜厚度与生物量，从而也就影响了生物膜反应器的运行效果。

赵庆良（1998）在研究不同构型的复合式活性污泥、生物膜反应器处理合成废水和啤酒加工废水时亦曾分析了水力剪切力及机械搅拌桨引起的剪切力对生物膜量的影响，认为剪切力是影响生物膜厚度及生物膜量的主要原因之一。

（5）溶解氧　根据有无氧气的参与，废水处理生物膜反应器可分为好氧和厌氧两大类，

溶解氧对于任何一种生物膜反应器来讲，都是影响其运行的主要因素之一。

对于好氧生物膜反应器来讲，起净化作用的主要是专性好氧微生物及兼性微生物，它们生长在氧化还原电位较高的有氧环境中。为使反应器内有足够的溶解氧供好氧微生物所需，必须设法从外部供给氧气。如果溶解氧不足，轻则好氧微生物的活性受到影响，新陈代谢能力降低，重则微生物的生长规律遭到影响甚至破坏。在溶解氧不足的条件下，对溶解氧要求较低的微生物将滋生繁殖，这样正常的生化反应过程将会受到影响，废水中有机物的氧化不能彻底进行，出水中有机物浓度将升高，反应器处理效果下降。若在溶解氧严重不足的条件下，厌氧微生物将大量繁殖，好氧微生物受到抑制而大量死亡，这时反应器中的生物膜将恶化变质，发黑发臭，处理水水质显著下降。

因此，对于好氧反应器来讲，应确保有足够的溶解氧，一般以 2～4mg/L 为宜。氧的供应量过高亦不足取，因为这不仅造成能源浪费或经济上不合理，而且也会因微生物代谢活动增强、营养供应不足而使生物膜自身发生氧化。

（6）pH 值　尽管生物膜反应器具有较强的耐冲击负荷的能力，但如果 pH 值在大幅度内变化，则会影响反应器的效率，甚至对微生物造成毒性而使反应器失效，这主要归因于 pH 值的改变可能引起细胞膜电荷的变化，进而影响微生物对营养物质的吸收和微生物代谢过程中酶的活性。为此，在采用生物膜反应器对废水进行处理时，亦应设法使微生物在其最适 pH 值范围的环境下生长与繁殖，以使生物膜反应器正常运转。

当待处理废水的 pH 值过高或过低时，应根据选择的生物膜反应器的型式适当投加酸或碱调整 pH 值到一个合适的范围；当待处理废水 pH 值变化幅度较大时，这时可考虑在生物膜反应器前设置调节池以均衡水质。

（7）温度　温度对生物膜反应器的影响是多方面的，温度改变，参与净化的微生物（主要是细菌）的种属与活性以及生化反应速率都将随之而变化。对好氧生物膜反应器来讲，气体转移速率也将随温度的变化而变化。由此可见，温度是影响生物膜反应器处理效果的又一重要因素。

温度影响细菌的生长与繁殖，影响生化反应速率，同时对好氧生物处理工艺中氧的传递产生较大影响。为保证生物膜反应器的处理效果，温度的选择应根据反应器的具体操作方式而定。

（8）抑制及毒性作用　在生物膜反应器处理废水的工艺过程中，抑制及毒性作用主要归因于废水中含有过量的复杂有机化合物、重金属、杀虫剂、无机盐、氨和诸如氯气的消毒剂，特别是当有工业废水混入时，这些物质就更容易被检测出来。对微生物的生理功能产生毒害作用（如抑制其增殖或对其灭活）的物质统称为毒性物质。这些毒性物质，有时即使是很少量，也能使微生物失去活性。如果生物膜反应器内发生了微生物的失活，将会发生膜大量脱落现象，以 COD 去除率表示的工艺效率就会随之而降低。尽管生物膜微生物具有被逐步驯化和慢慢适应的能力，但如果高毒物负荷持续较长时间使毒性物质完全穿透生物膜，生物膜反应器的性能必然会受到较大的影响。

毒性物质对微生物的抑制与毒性作用主要表现在以下几个方面：直接杀死微生物使细胞壁变性或分裂；使酶变性和失活，如一些含氮、含硫的化合物与酶争夺辅酶所需的微量金属，汞和铜离子能与酶及其他代谢产物形成配位化合物，一些化学物质可能与酶的活性基结合进而阻碍中间产物的形成或阻碍中间产物的进一步分解；一些具有杀菌作用的物质阻碍微生物的能量代谢、核酸的代谢及蛋白质的合成等等；化学结构与代谢物质类似的有机物“竞

争”酶的活性中心与酶相结合，从而抑制中间产物的形成，使酶的催化反应速度降低。

为此，在废水生物处理过程中应严加控制这些毒性物质，从量的概念上说，应控制毒性物质的浓度在生物处理极限允许浓度范围之内，亦即存在于废水中的毒性物质不影响生物处理构筑物的正常工作。极限允许浓度因生物处理工艺、操作条件、水质成分及环境因素的不同而不同，目前还很难找到统一的严格的标准，需通过试验不断完善来确定生物处理对水中毒性物质的极限允许浓度。有关废水生物处理时的某些毒性物质的极限允许浓度，供研究和运行时参考。应当指出，表 5-11 中所列的数字并非是绝对不可逾越的临界值，如果缓缓提高毒物浓度，使微生物得以驯化，反应器便可承受更高一些的浓度。

表 5-11　废水生物处理中毒性物质的极限允许浓度/(mg/L)

毒物名称	元素极限允许浓度		毒物名称	元素极限允许浓度	
三价铬	10				
铜	1	5～20	苯	300	100
锌	5	5～20	甲苯	200	
镍	2		氯苯酚	10	100
铅	1	1	甲醛	1000	100
锑	0.2		丙酮	800,200	100～150
砷	0.2		油脂		9000
氰	60,100	5～20	苯胺	100	30～50
氨		100～1000	二乙胺	50	
游离氯		0.1～1	嘧啶	400	
铬酸盐		5～20	巴豆醛	250	
砷酸盐		20	二氯甲烷	250	
亚砷酸盐		5	氯仿	50	
硝酸根		5000	四氯化碳	50	
硫酸根		5000	丙烯醛	50	
醋酸根		100～150	苯甲酸	150	
氯化钠	10000		柠檬酸	1250	
氯化钙	20000		丁酸	500	
硫酸钠	3000		硬脂酸	300	
硫酸镁	10000		丁醇	420	
硫化物	40	10～30	乙酸乙烯酯	100	
氯化汞	0.01				
文献来源	郑远景等(1983)	秦鳞源(1989)	文献来源	郑远景等(1983)	秦鳞源(1989)

5.3.3.2　生物膜的培养与驯化

生物膜的培养常称为挂膜。挂膜菌种大多数采用生活粪便废水或生活粪便水和活性污泥的混合液。由于生物膜中微生物固着生长，适宜于特殊菌种的生存，所以，挂膜有时也可采用纯培养的特异菌种菌液。特异菌种可单独使用，也可以同活性污泥混合使用，由于所用的特异菌种比一般自然筛选的微生物更适宜于废水环境，因此，在与活性污泥混合使用时，仍可保持特异菌种在生物相的优势。

挂膜过程必须使微生物吸附在固体支撑物上，同时，还应不断供给营养物，使附着的微生物能在载体上繁殖，不被水流冲走。单纯的菌液或活性污泥混合液接种，即使固相支撑物上吸附有微生物，但还是不牢固，因此，在挂膜时应将菌液和营养液同时投加。

挂膜方法一般有两种，一种是闭路循环法，即将菌液和营养液从设备的一端流入（或从顶部喷淋下来），从另一端流出，将流出液收集在一水槽内，槽内不断曝气，使菌与污泥处于悬浮状态。曝气一段时间后，进入分离池进行沉淀（0.5～1h），去掉上清液，适当添加营养物或菌液，再回流入生物膜反应设备，如此形成一个闭路系统。直到发现载体上长有黏状污泥，即开始连续进入废水。这种挂膜方法需要菌种及污泥数量大，而且由于营养物缺乏，代谢产物积累，因而成膜时间较长，一般需要 10d。另一种挂膜法是连续法，即在菌液和污泥循环 1～2 次后即连续进水，并使进水量逐步增大。这种挂膜法由于营养物供应良好，只要控制挂膜液的流速（在转盘中控制转速），就能保证微生物的吸附。在塔式滤池中挂膜时的水力负荷可采用 4～7$m^3/(m^3 \cdot d)$，约为正常运行的 50%～70%。待挂膜后再逐步提高水力负荷至满负荷。

为了尽可能缩短挂膜时间，应保证挂膜营养液及污泥量具有适宜细菌生长 pH 值、温度、营养比等。

挂膜后应对生物膜进行驯化，使之适应所处理工业废水的环境。

在挂膜过程中，应经常采样进行显微镜检测，观察生物相的变化。

挂膜驯化后，系统即可进入试运转，测定生物膜反应设备的最佳工作运行条件，并在最佳条件转入正常运行。

5.3.3.3 生物膜系统运行中应特别注意的问题

（1）防止生物膜过厚　生物滤池负荷过高，使生物膜增长过多过厚，内部厌氧层随之增厚，可发生硫酸盐还原，污泥发黑发臭，使微生物活性降低，大块黏厚的生物膜脱落，并使滤料局部堵塞，造成布水不均，不堵的部位流量及负荷偏高，出水水质下降。

解决办法一般有以下两种。

① 增大回流量，借助水力冲脱过厚的生物膜。

② 二级滤池串联，交替进水。

滤池中生物膜的厚度呈倒三角形，即上部进水端因营养浓度高、有机负荷高，微生物生长快，膜较厚，而下部正相反。有的学者（Mulder）认为，当两个生物滤池串联运行时，先由甲池作第一级滤池，承受较高负荷，其膜增长率类似于单池系统。运行一段时间后改由乙池进水，甲池作第二级，这时，甲池生物膜接受的营养不能满足需要，生物膜量会减少，虽然总趋势仍是膜厚度随时间而增长，但增长速度已大大降低。图 5-14 表示交替进水对生物膜增长速率的影响。

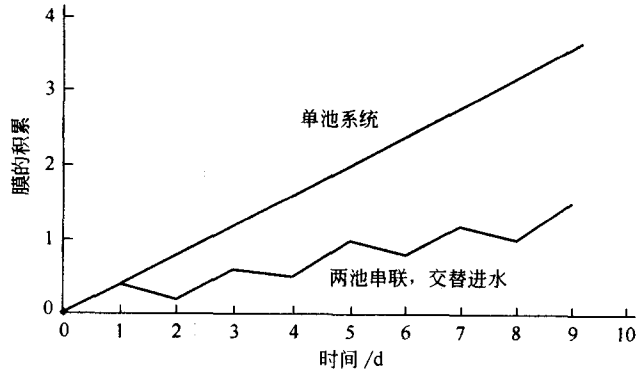


图 5-14　交替进水对生物膜增长速率的影响

③ 低频加水，使布水器转速减慢　Mulder 认为，生物滤池的布水器转得慢，受水部位一次接受的水量多，使滤池接受到相当量的有机物，生物膜厚度较均匀。如当布水器转速为 $\frac{1}{15}$r/min 时，在滤池的 0.3m，0.91m，1.52m 等不同深度，都分布有相当数量的有机物，膜上下较均衡。由于布水器转速慢，不受水间隔时间较长，致使膜量下降。相反，如果以 $\frac{2}{3}$ r/min 的频率加水，会使滤池上层收纳营养过多，膜增长过快、过厚。

(2) 维持较高的 DO　已建生物膜运行资料的回归分析表明，曝气的氧化池内溶氧 (DO) 水平在小于 4mg/L 时处理效率有较大幅度下降，也就是说，生物膜系统内的 DO 值控制以高于悬浮活性污泥为好。这是因为适当地提高生物膜系统内的 DO，可减少生物膜中厌氧层的厚度，增大好氧层在生物膜中所占的比例，提高生物膜内氧化分解有机物的好氧微生物的活性。此外，加大曝气量后气流上升所产生的剪切力有助于老化的生物膜脱落，使生物膜厚度不致过厚，并防止因此而产生的堵塞弊病。加大气量后，还有助于废水在氧化池内的扩散，改善生物膜系统内传质条件比活性污泥系统差的缺点。但若无限制地加大曝气量，除了增加曝气时所用的电耗外，在空气释放口处的冲击力可使附近生物膜过量脱落，并因此而带来负面影响。

(3) 减少 ESS　生物膜系统在正常运行时，生物膜中微生物会不断增长繁殖，使膜逐渐增厚，并最终脱落，随出水进入二沉池。这些脱落的生物膜与活性污泥的不同之处在于絮体大小不一，大者可长达数厘米，小者仅数微米。生物膜内层是厌氧层，脱落后结构亦十分松散，似解絮的活性污泥。此外，脱落生物膜中丝状微生物所占的比例往往也较高，并因此而影响到处理效果。为了解决这些问题，在设计生物膜系统的二沉池时，参数选取应适当保守一些，表面负荷小一些，在必要时，还可投加低剂量的絮凝剂，以减少 ESS，提高处理效果。

5.3.4　维护管理

生物膜法操作简单，一般只要控制好进水流量、浓度及所需投加的营养 (N、P) 等，处理效果一般比较稳定，微生物生长情况良好。在水质水量变化时，出水水质会恶化，但当冲击消除后，很快就能恢复正常。

生物滤池运行中应注意检查布水装置及滤料是否堵塞。布水装置堵塞往往由于管道锈蚀或废水吸附物沉积所致。滤层堵塞是由于膜的增长量超过排出量。膜的厚度一般与水温、水力负荷、有机负荷和通风量有关，水力负荷应与有机负荷相配合，使老化生物膜及时冲刷下来。当发现滤池堵塞时应采用高压水表面冲洗，或停用一段时间，让其干燥脱落。有时也可以加入少量氯剂 (5mg/L，数小时) 杀菌。对于有水封墙和可以封住排水渠的滤池，可以淹没滤池 1d 以上。

生物转盘一般不会堵塞，可以调整转速来控制膜厚度。生物接触氧化池可能堵塞，应降低进水中悬浮物浓度，堵塞时可增大曝气强度，或采用出水回流以增大水流循环速度、冲刷生物膜。

在正常运转时，除了应进行有关物理、化学参数测定外，还应对不同层厚、级数的生物膜进行微生物镜检，观察生物分层及分级情况。

生物膜设备检修或停产期间，应保持膜的活性。对生物滤池，只需要保持自然通风，或打开各层的观测窗 (门)；对生物转盘，可以将氧化槽放空，或用人工营养液循环。停产后，膜内水分大量蒸发，一旦重新开车，可能有大量膜质脱落，因此，开始恢复运转时，水量应

逐步增加，防止干化生物膜脱落过多。

生物转盘的机械传动装置应能保证转盘的正常运转。在运转时，应经常注意维修保养，例如：易磨损的部件应经常加润滑油；发现故障要及时排除；易损坏的零件要有备品等。当转盘暂时停止运转时，应将废水处理槽中的废水排空，否则，浸没在废水中的生物膜吸附大量的水分，而敞露在大气中的生物膜水分很快干涸，造成质量不均。当转盘重新运转时，往往造成质量偏心，使机械传动装置易于损坏，甚至造成电动机超载而烧坏。

5.3.5 实例分析

5.3.5.1 生物滤池的运行及管理

(1) 生物滤池法的特征

① 特征　生物滤池法是在砂滤池的基础上发展起来的一种生物膜处理方法，它利用滤料表面形成的一层生物膜来净化废水。在滤池内，废水由于重力作用自上而下地连续流经滤料，滤料表面的微生物借助酶的作用，使被吸附和吸收的有机物在氧气的参与下进行氧化分解，同时微生物又以有机物为营养进行自身繁殖。老化的微生物附着力差，在废水的冲刷下会不断脱落，脱落后随水流出滤池，同时新的生物膜不断生长，因而处理可连续进行。由此可见，生物滤池处理过程是一个复杂的物理化学、生物化学和水动力学的综合过程。它含有液体的紊流，附着水膜和流动水膜之间的混合稀释，氧的扩散和吸收，微生物的新陈代谢，有机物的分解与利用等过程。

生物滤池法与活性污泥法相比，近年来有稍稍衰退的趋势，但它具有污泥生成量少，对进水水质、水量负荷的冲击有较强的适应能力等优点，故仍在广泛使用。在我国，石油化工、焦化、化纤、造纸、冶金等行业的废水处理中亦得到应用。

② 典型构造　生物滤池主要由池壁、池底、滤料、布水器等部分组成。

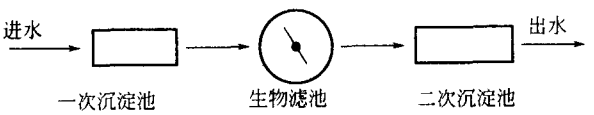


图 5-15　普通生物滤池

滤料即组成滤层的过滤材料。常以花岗石、安山岩、闪绿岩等较硬的岩石以及无烟煤等材料制成。因为它们对外部物理、化学作用有较强的抵抗性。除上述这些材料之外，有时也用人工滤料，以便选用质轻、赋予一定形状和大小的材料，但成本较高。选择滤料的一般原则是，滤料应对废水的物理、化学作用有较强的抵抗性；滤料应当具有较大的表面积、空隙率、单位空隙容积；成本低。

布水器是将废水散布于滤层表面的装置，使用较多的是旋转式布水器，其次是固定喷嘴式布水器。不管哪种布水器，都必须能均匀地在滤层表面布水，并在水滴到达滤层表面前与空气充分接触。为防止布水管的堵塞，有时还应在布水管末端安装能够开启的机构。

过滤后的废水经倾斜排水渠排走。排水渠的坡度一般为 2% 左右，流速应在 0.6m/s 以上。排水沟兼作通风用。

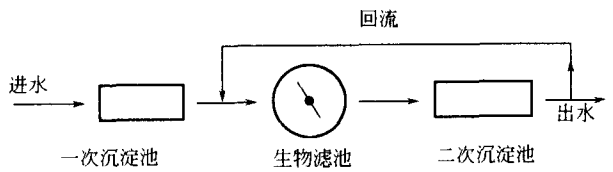


图 5-16　高率生物滤池

(2) 生物滤池的类型

① 普通生物滤池　普通生物滤池由一次沉淀池、生物滤池、二次沉淀池组成。如图 5-15 所示。

② 高率生物滤池　高率生物滤池是一种高负荷生物滤池（图 5-16）。它的 BOD 负荷约为 0.7～2.4kg/(m^3·d)，池身也比较浅，约为 0.915～1.22m。

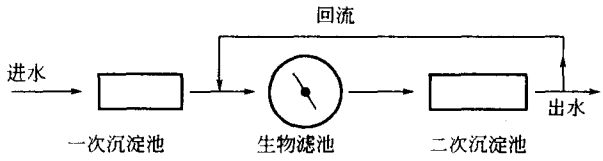


图 5-17 加速生物滤池

③ 加速生物滤池 加速生物滤池的特点是滤后又回流到滤池前（图 5-17）。池深较深，在 1.83m 左右。也是一种高负荷滤池。

④ 通气滤池 通气滤池也是一种高负荷滤池。它池深达 2.4m 左右，布水器上带分支管，布水呈雨滴式。

⑤ 塔式滤池 又称生物滤塔，呈塔形，高 4～22m，BOD 负荷高，净化率也较高。但它处理水量大，氧化能力高，占地面积小；由于它分层的特点，可提高进入滤池的有毒物质的允许浓度；它一次投资较大，但经常运转费用较低。其负荷与降解率见表 5-12。

表 5-12 塔式滤池 BOD 负荷与降解率

BOD_5 降解率/%	流入水 BOD/(mg/L)	
	200～250	300～400
	BOD 负荷量/[kg/(m^3·d)]	
60	5	6
70	4.3	5
80	3.6	4
90	3	3

上述各种滤池，除第一种外，其余都是高负荷滤池。普通生物滤池和高负荷生物滤池的比较见表 5-13。

表 5-13 普通生物滤池与高负荷生物滤池

项 目	普通生物滤池	高负荷生物滤池
表面负荷/[m^3/(m^2·d)]	<3.8	9～30
BOD 负荷/[kg/(m^2·d)]	<0.24	>0.5
二次污泥	一般为黑色，氧化良好	一般为褐色，氧化不充分
滤后水回流	一般不回流	回流，例外的不回流
处理程度	中级～高级	中级

(3) 影响生物滤池处理效果的因素

① 生物膜的生长 生物膜中的微生物利用废水中的有机物及营养物质，通过同化作用，合成新的细胞，使膜不断生长。对缺乏营养的工业废水系统，为了使膜生长良好，需外加营养，其投加量等与活性污泥系统相类似。厚度薄的生物膜，耗氧速率高，活性强。生长过厚的膜，大部分处于厌氧环境下，有机物分解速率慢，分解代谢产物仍为有机酸、醇等低分子有机化合物，同时还有臭气；脱落后有可能造成局部堵塞，影响通气及处理效果。

② 生物相

a. 滤池表面生物类型及个数

ⓐ 生物膜生物 一般以菌胶团为主要成分，厚度可达 2～3mm，每平方米滤料上生物膜干质量大致有 40g 左右，很难用个体数表示。

ⓑ 生物膜面生物 生物膜面生物多由纤毛虫类、根足虫类及鞭毛虫类组成，又分生物膜面型生物、中间型生物和非生物膜面生物三类。生物膜面生物健康生长，繁殖时净化速度

高，处理效果好。

ⓒ 滤池扫除生物　由线虫、沙毛虫类的沙蚕等组成，具有去除滤池内污泥、防止污泥积聚堵塞滤池的功能。但它们大量繁殖亦会伤害生物膜。

b. 生物沿滤池深度的分布　生物在滤池内的分布，和其所在位置的净化作用密切相关。如表层的 BOD 降解量高，生物很多。表 5-14 和表 5-15 分别列出一个 1.8m 深的普通滤池和一个 1.2m 深的高负荷滤池的生物分布状况。

表 5-14　普通生物滤池的生物深度分布/(个/mg 污泥)

生物相	滤池深			
	表层	2/4	3/4	4/4
生物膜生物	2400	600	1400	400
生物膜面生物	12600	2000	1200	1600
滤池扫除生物	3600	600	200	1000
合　计	18600	3200	2800	3000

表 5-15　高负荷生物滤池的生物深度分布/(mL 污泥/100cm²)

季节	深度/m		
	0.06	0.6	1.2
夏季	12.78	6.24	4.49
冬季	27.54	6.65	5.31

对于不同的工业废水、不同的工作条件和滤池的不同深度，生物膜上微生物的种类和数量很不相同，生物膜的颜色也不相同，有的呈灰褐色，也有呈淡黄色。通过观察发现，塔式滤池挂膜开始时，塔内生物相不分层，整个塔未发现原生动物，以后原生动物逐渐增加，发现有大量线虫、肾形虫，生物相分层明显。随着进水浓度的增长，特别是负荷和运转条件的改变（温度、通风条件等），生物相也相应发生改变。有些变化不影响处理效果，而有些变化往往伴随着效果下降，归纳起来分为正常运转生物相和异常运转生物相。

正常运转生物相的特点是膜薄、透明、分层清楚，上面生物种类少，下面生物种类多，游离菌少，原生动物活跃，特别是钟虫、等枝虫、肾形虫、豆形虫活跃，生物膜黏质多，能在滤料下部形成条形。

异常运转生物相的特点是膜厚，里层发黑，分层不清；原生动物不活跃或出现盖纤虫、变形虫；菌胶团折光性差，丝状菌萎缩，多糖类黏物质减少，膜黏性差，在滤料下面看不到成条的生物膜，出现腐败臭味和硫细菌，发现原生动物大量死亡和出现游离菌，若不采取措施，处理效果就会大幅度下降。

③ 废水的性质　由于废水与生物膜接触时间较短，生物滤池一般适宜于处理分子量小的或较易生物降解的有机废水，对难降解的有机废水，可以增加滤池的级数，或在工艺中采取出水回流等措施。

④ BOD 负荷对降解率的影响　生物滤池的 BOD 降解率可由下式求出：

$$E=\frac{100}{1+0.014\sqrt{\frac{L}{F}}} \tag{5-22}$$

式中　E——BOD 降解率，%；

L——BOD 负荷量，g/m^3；

F——回流系数，$F=\dfrac{1+R}{(1+\dfrac{R}{10})^2}$；

R——回流比，$R=(Q'-Q)/Q$；

$Q'-Q$——回流水量；

Q'——通过滤池的全部水量；

Q——流入废水量。

BOD 负荷是决定降解率的主要因素，但其适用范围只是 100～200mg/L。

⑤ 接触时间的影响　接触时间是影响污染物降解的又一个重要因素。废水中污染物质必须和滤池中的生物膜充分接触，才能取得较好的去除效果。在深度相同的条件下，废水滤层中的停留时间虽然也受生物膜发育状况的影响，但主要还是由布水量决定。

考虑到滤料种类、池深和水量等因素，平均停留时间可由下式求出：

$$\frac{t}{D}=C'\frac{A_v^m}{Q^n} \tag{5-23}$$

式中　t——平均停留时间；

D——滤池深度；

A_v——滤料的比表面积；

Q——水量负荷；

C'——与滤料有关的系数，对于球体、碎石和塑料等没有生物膜的滤料，$C'=0.7$，$m=0.75$；

n——取 2/3（因停留时间与水量的 2/3 次方成正比，这是经验数据）。

⑥ 氧　生物膜中的氧从滤料间隙之间的空气中获得。生物膜的耗氧则受 BOD 负荷、生物的数量、温度等的影响。为了提高滤池的效果，需注意改进滤料的形状，使之既具有一定的强度，又具有尽可能大的空隙率。必要时，可采用强制通风。

⑦ 温度的影响　气温和水温对 BOD 降解率的影响非常显著。由下式可以看出温度对降解常数的影响：

$$K_T=K_{20}\times 1.047^{T-20} \tag{5-24}$$

式中　K_T——温度为 T（℃）时的降解常数；

K_{20}——20℃时的降解常数。

降解常数的意义可由下式看出：

$$L_D/L=10^{-KD} \tag{5-25}$$

式中　L——可能降解的全部 BOD；

L_D——在深度 D 残留的 BOD；

K——降解常数；

D——深度。

有人根据实测数据，列出了 29℃时的 K 值和 L 值，见表 5-16。

与活性污泥系统相似，生物滤池生化反应速率也受温度的影响，在微生物适宜的温度范围内，温度降低，生物的活性和耗氧速率也降低。由于滤池采用自然通风充氧，受气温影响较大，温度系数 θ 为 1.02～1.14，故冬季处理效果极差。

表 5-16　29℃时 K、L 数值

生物滤池类型	K	L
高负荷滤池	0.1505	0.784
普通滤池	0.175	0.900

⑧ pH 值和毒物　与活性污泥法相比，滤池可抗击负荷和有较强的缓冲能力；同时膜具有一定的厚度及生物成层分布，在受冲击后恢复亦较快，但有一定的限度。废水 pH 值合适范围为 5.5～9.0，以 6.5～8.5 较佳。pH 值的急剧变化与毒物的冲击都可使生物膜大片死亡、脱落，引起滤池堵塞和处理效果急剧下降。

(4) 生物滤池的运行

① 挂膜

a. 挂膜的方法　挂膜，从微生物学的角度来讲，就是接种。它是依靠滤料的吸附作用来完成的。一般常用的方法有 2 种（参考前面论述）。

b. 污泥驯化与特效菌的筛选及培养　生物滤池挂膜所需的驯化污泥有以下几个来源：用生活废水曝气培养，或用粪便加水稀释后再曝气培养，然后再以待处理废水驯化；直接取废水排水沟污泥，用生产废水加营养扩大培养；对于毒性较大的工业废水，需筛选特效菌种，或单独使用，或与活性污泥混合使用。这些特效菌，往往取自废水的排水沟。

② 供氧

a. 供氧方法　自然通风供氧的生物滤池是在池底设置通风孔，废水的流向自上而下，气流则靠拔风作用自下而上运动。这种方法会使废水中易挥发有毒物质随气流带出池外，污染空气，所以有的处理厂在池顶增设水喷淋吸收设施，吸收液再送回池内处理。

机械抽风供氧的生物滤池的抽风方式分顺抽风和倒抽风两种方式。这时可用风机把排出的气体通过管子导入水浸式吸收罐或吸收塔，再送回滤池处理或直接在塔内做生物过滤处理。

b. 生物膜的可能耗氧量和供氧量　生物膜的耗氧量（O_{req}）是指膜在单位时间、单位体积上所消耗的氧气量，其单位为 kg/(m^2·d)。其数值在 0.028～0.0434 之间，可由下式求出：

$$O_{req} = aBOD_{5-rem} + bP_f \tag{5-26}$$

式中　P_f——活动生物量，此处所表示的是活性生物量，kg/m^3 滤料；

BOD_{5-rem}——去除的 BOD_5 值，mg/L；

a——系数，多数有机废水的 a 值约为 1.46；

b——与单位质量活性生物膜需氧量有关的系数，其值约为 0.18kg/(kgP_f·d)。

在没有实测数据时，可按下式大体上求出废水的需氧量：

$$O_{req} = 1.46 + bBOD_{5-rem} + 0.18P_f \ [kg/(m^3 \cdot d)] \tag{5-27}$$

式中　P_f——活性生物膜量，kg/m^3 滤料。

c. 回流　生物滤池的滤水回流在高负荷生物滤池中相当盛行。如果运行得当，能够取得良好的处理效果。但必须注意以下几点。

ⓐ 一般说来，浅池的回流效果好，深池的效果较差。

ⓑ 如果回流比过大，单位面积水量负荷增大，净化能力就要降低。

ⓒ 在寒冷季节，因气温较低，采用回流措施时处理效果较差。

③ 在处理过程中要定时分析水质及观测生物相（一般应分析下列几个项目）。

a. 温度，包括水温、气温、塔温；

b. 进出水的 pH 值；

c. BOD、COD、溶解氧；

d. 氨氮、总氮、有机碳、磷、硝酸盐、亚硝酸盐；

e. 其他有毒物质；

f. 微生物相的观察；

g. 其他如色度等。

通过上述项目的测定，就可经常了解废水处理的情况，及时调整运行条件，提高处理效果。

(5) 生物滤池的管理

① 布水系统　布水系统的喷嘴需定期检查，清除喷口的污物，防止堵塞。冬天停水时，不可使水存积在布水管中以防管道冻裂。旋转式布水器的轴承需定期加油。

② 滤料　滤池底部滤料应硬而结实，卵石滤料大小应均一，剔除小的石块可增加空隙率，并防止堵塞。滤池表面的落叶等杂物应及时清除，以免堵塞和影响通风，并可使布水更均匀。

长期以来，生物滤池都采用碎石、卵石、炉渣、焦炭等作滤料。近年来，开始应用塑料滤料，它的表面积和空隙率都比一般滤料大大增加，质轻，有利于膜的脱落和通风，耐腐蚀性好，为提高滤池的负荷和采用塔式滤池创造了有利条件。缺点是价格较昂贵。

③ 排水系统　排水系统应定期检查，以确保不被过量生物物质所堵塞，堵塞处应冲洗。新建滤池有时会有小的滤料石块冲下，这时应将其冲净，但不应排入二沉池，否则会引起管道堵塞或减少池子有效容积，可将它与砂粒一起处理。

④ 运转方式　根据废水的水质水量及不同处理要求，可以采用不同的运转方式和工艺流程。

a. 回流　回流就是将生物滤池的一部分出水回流到滤池前与进水混合。当进入滤池的废水流量不大而有机物浓度较高时，容易造成滤料空隙被生物膜堵塞的现象，严重时，甚至会使生物滤池的工作不能正常运行，这时常采用回流的运转方式。其作用如下：

ⓐ 降低进水的浓度；

ⓑ 增加水力负荷，使容易脱膜，避免生物膜过厚；

ⓒ 减少滤池蝇滋生的机会；

ⓓ 在进水流量小时，可减少废水在初沉池中的停留时间，以减少气味；

ⓔ 回流液中挟带的微生物使滤池中有用的微生物的浓度增加。

回流方式及回流水量如下。

ⓐ 连续回流；

ⓑ 在原水流量小时回流，以免生物膜干结或结冰；

ⓒ 仅为保证足够水力负荷为目标；

ⓓ 原水流量小时，回流至初沉池，防止原水在初沉池中因停留时间过长而发生腐败。

回流水量大小的选定应预先经过试验，根据动力消耗及处理深度的需要做出选择，但试验周期需几个星期才可改变一个参数，以免影响结论的准确性。

b. 二级滤池　在出水水质要求高时，可采用两个滤池串联起来运行，这样，BOD 去除

率往往可达90%以上，出水净化深度较高，常能达硝化阶段。此外，二级滤池的运行也较灵活，如若废水水量增加，也可将两个滤池并联运行，当然，出水水质会相应下降。为了防止一级滤池膜过厚，也可将串联的两个滤池交替地用作第一级滤池或第二级滤池。

⑤ 滤池蝇　滤池蝇是一种小型昆虫，幼虫在滤池的生物膜上滋生，成体蝇在滤池周围飞翔，可飞越普通的窗纱，进入人体的眼、耳、口、鼻等处，它的飞翔能力仅为方圆数百英尺，但可随风飞得更远。滤池蝇的生长周期随气温上升而缩短，从15℃的22d到29℃的7d不等。在环境干湿交替条件下发生最频。滤池蝇的害处主要是影响环境卫生。

防治方法如下。

a. 使滤池连续进水，不可间断；

b. 除去过剩的生物膜；

c. 隔1～2周淹没滤池24h；

d. 彻底冲淋滤池暴露部分的内壁，如可延长布水横管，使废水能洒于壁上，若池壁保持潮湿，则滤池蝇不能生存；

e. 在厂区内铲除滤池蝇的避难场所；

f. 在进水中加氯，使余氯为0.5～1.0mg/L，加药周期为1～2周，以避免滤池蝇完成生命周期；

g. 在滤池壁表面施杀虫剂，以杀死欲进入滤池的成蝇，加药周期约4～6周，蝇即可控制，在施药前应考虑杀虫剂对受水水体的影响。

⑥ 气味　滤池是好氧的，一般不会有严重臭味，若有臭皮蛋味，表明有厌气条件存在。

防治方法如下。

a. 整个系统应维持好氧条件，包括沉淀池和废水管线；

b. 减少污泥和生物膜的累积；

c. 在进水中短期加氯，最好在流量小时进行，可节省加药量；

d. 出水回流；

e. 整个厂很好地保养；

f. 疏通出水渠道中所有死角；

g. 清洗所有通气口；

h. 在排水系统中鼓风，以增加流通性；

i. 避免高负荷冲击，如避免高浓度牛奶加工废水、罐头废水的进入，因它可引起污泥的积累。

⑦ 滤池泥穴　在滤池表面形成一个个由污泥堆积成的凹坑，称其为滤池泥穴。泥穴的产生会影响到布水的均匀程度，并因此而影响处理效果。

a. 产生原因

ⓐ 石块或其他滤料太小或大小不均匀；

ⓑ 石块或其他滤料因恶劣气候条件而破碎，引起堵塞；

ⓒ 初沉池运行不良，使大量悬浮物进入。

b. 防治方法

ⓐ 在进水中加氯，剂量为游离氯5mg/L，或隔几周加氯数小时，最好在流量小时进行以减少用氯量，1mg/L氯即会抑制真菌的生长；

ⓑ 使滤池停止运行1天至数天，使膜干；

ⓒ 使滤池至少淹没 24h（当滤池壁坚固、不漏水，出水道也能堵塞时）；

ⓓ 当上述方法失效时，只能重新铺滤料，用新的滤料往往比用老的滤料经冲干净后再铺更经济。

⑧ 滤料表面结冻　冬天不仅处理效率降低，有时还可以结冰，使滤池完全失效。

防治方法如下。

a. 减小出水回流倍数，有时可完全不回流，直到气候暖和；

b. 当采用二级滤池时，可使它并联运行，回流小或无回流，直到气候转暖；

c. 调节喷嘴，使之能均匀布水；

d. 滤池上风头设挡风；

e. 经常破冰，并将冰去除。

⑨ 布水管及喷嘴堵塞　布水管及喷嘴的堵塞使废水在滤料上分配不均，结果受水面积减小，效率降低，严重时，大部分喷嘴堵塞，会使布水器内压力增高而爆裂。

防治方法如下。

a. 清洗所有喷嘴，有时还需要清洗布水器管道；

b. 提高初沉池对油脂和悬浮物的去除率；

c. 维持足够的水力负荷；

d. 按设备说明书润滑布水器。

⑩ 防止滋生蜗牛、苔藓和蟑螂　蜗牛、苔藓、蟑螂常见于南方地区，可引起滤池泥穴或其他操作问题。蜗牛本身无害，但其繁殖快，可在短期内迅速增多，死亡后，蜗牛壳可堵塞布水器或泵。

防治方法如下。

a. 在进水中加氯，剂量为余氯 0.5～1.0mg/L，维持数小时；

b. 用最大回流比的水冲淋滤池。

5.3.5.2　*生物转盘的运行管理*

（1）生物转盘的特点、构造及工作原理

① 特点　生物转盘是一种通过盘面转动，交替与废水和空气接触从而使废水净化的一种处理方法。它是在生物过滤法基础上发展起来一种高效处理新技术，也是生物膜法之一，具有运行简便、可根据不同的要求调节接触时间、耗电少等优点，很适于小规模的废水处理。国内已经在印染，含酚、含氰废水，丙烯腈废水及生活废水处理中应用。

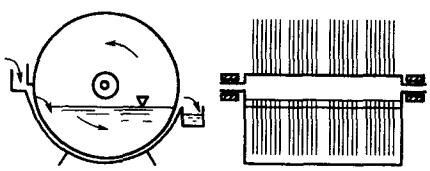


图 5-18　生物转盘模式

② 构造　生物转盘是由氧化槽支撑和水平轴固定的一系列间距很近的圆盘所组成。盘片由合成树脂（聚氯乙烯、玻璃钢）、金属（铅、钢）或竹材制成。盘片厚 1～15mm，直径 1～3m，盘间距 15～60mm。氧化槽一般是与圆盘外形基本吻合的半圆形，由钢筋混凝土或钢板制成，最大容量是 $5m^3/(m^3 \cdot d)$，一般是 $1m^3/(m^3 \cdot d)$。盘边缘与槽面的间距为 20～25mm。如图 5-18 所示，盘片有 40%～50%浸在氧化槽中，其余部分则露出水面。由电动机和变速装置带动水平轴使盘片缓缓转动，转轴底部与氧化槽液面距离不得小于 15～25mm。多数场合，生物转盘是多级运行，也有的是多轴多级运行。图 5-18 为生物转盘模式。

③ 工作原理　转盘用人工方法或自然方法挂膜后，转盘表面就形成了类似生物滤池滤

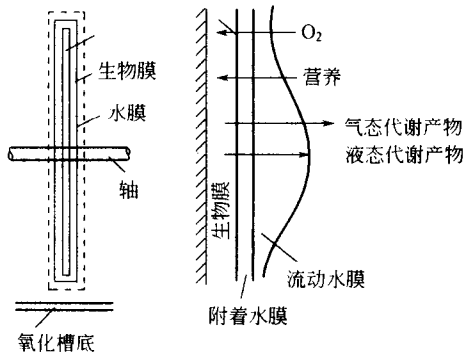


图 5-19　转盘盘片表面物质的交换情况

料那样的生物膜。转盘旋转时，浸入废水的部分，其上的生物膜吸附有机污染物，并吸收生物膜外水膜中的溶解氧，在生物酶的催化作用下，分解有机物，排出代谢产物，微生物在这一过程中以有机污染物为营养进行自身繁殖。转盘露出水面的部分，空气不断地溶解到水膜中取，增加其溶解氧量。生物膜交替地与废水和空气接触，形成一个连续的吸附-吸氧-氧化分解过程，使废水得到净化。其物质交换情况见图 5-19。

（2）影响去除效果的参数

① 表面负荷与氧化能力、处理效果的关系

生物转盘处理废水主要靠盘片上的生物膜来进行，生物膜的数量取决于盘片面积的大小。单位时间、单位盘片面积所能承受的废水量或有机污染物负荷即是生物转盘的表面负荷。水力负荷的单位是 $m^3/(m^2\cdot d)$，有机污染物负荷的单位是 gBOD（或 COD）$/(m^2\cdot d)$。

以 BOD 负荷而言，当它在 $30g/(m^2\cdot d)$ 以下时，$BOD_{rem}=1.146\times L_{BOD}^{0.9043}$　　(5-28)

当 BOD 负荷在 30～$80g/(m^2\cdot d)$ 时，$BOD_{rem}=5.37\times L_{BOD}^{0.446}$　　(5-29)

式中　BOD——降解的 BOD，$g/(m^2\cdot d)$；

L_{BOD}——BOD 负荷量，$g/(m^2\cdot d)$。

表 5-17 列出了 BOD 表面负荷与降解率的若干数据。

表 5-17　BOD 表面负荷与降解率的若干数据

$L_{BOD}/[g/(m^2\cdot d)]$	6	10	25	30	60
$E_{BOD}/\%$	93	92	90	81	60

从上表可以看出，随着 BOD 负荷的提高，BOD 的降解率降低了。但生物转盘的氧化能力提高了，这可从表 5-18 所列的用转盘处理氯丁橡胶废水的数据得到证明。因此，为了保证出水水质，应选择最佳的表面负荷范围。

表 5-18　用生物转盘处理氯丁橡胶废水时表面负荷和氧化能力与处理效果的关系

进水浓度 (BOD_5) /(mg/L)	水力负荷 /[m^3 /($m^2\cdot d$)]	有机负荷 /[$gBOD_5$ /($m^2\cdot d$)]	氧化能力 /[$gBOD_5$ /($m^2\cdot d$)]	出水浓度 /[$mgBOD_5$ /($m^2\cdot d$)]	处理效率 /%	停留时间 /min
127	0.075	9.5	8.4	14.6	88.5	80
	0.10	12.7	10.7	19.7	84.3	60
	0.15	19.1	15.3	25.2	80.2	40
	0.20	25.4	19.2	31.1	75.5	30
	0.30	38.1	24.5	45.5	64.3	20
232	0.075	17.4	16.3	14.4	93.8	80
	0.10	23.2	20.3	29.2	87.4	60
	0.15	38.4	26.3	57.0	68.5	40
	0.20	46.4	32.3	70.7	69.5	30
	0.30	69.6	40.1	98.2	57.5	20

② 停留时间与处理效果的关系　一般说来，在一定的限度内，停留时间越长，有机物与生物膜接触的机会越多，有利于处理效果的提高，这从表 5-18 中也可以看出。氯丁橡胶生产废水的转盘处理试验还表明，当进水 BOD_5 浓度为 182mg/L 时，停留时间从 15min 延长到 120min，BOD 的降解率可从 44.2% 提高到 95.8%。停留时间亦非越长越好，太长也降低 BOD 负荷。为既保证停留时间又不使 BOD 负荷低于设计要求，可适当加大氧化槽容积或加大盘片的间距。

③ 转盘的级数与处理效果的关系　转盘的多级设置，可避免水流短路，改进停留时间的分配。因此，级数增多，处理效果亦相应提高。

在同一水力负荷下，增加级数可提高处理效果，但有机污染物主要是在一、二级去除的，级数越高，有机物浓度越低，氧化速度减慢，处理效果的增加越低。

④ 转盘转速对处理效果的影响　加大转速可增加生物膜与空气接触的机会，加强氧化槽中水的搅动，增加混合液中的溶解氧，因而有利于对有机物的氧化。

⑤ 进水方式对处理效果的影响　一般来说，多级串联容易造成第一级负荷过高而出现厌氧状态，若能把前几级改为并联底部进水，负荷分配趋向均匀，提高了盘面利用率，从而提高了处理效果。

(3) 生物转盘的日常运行及管理

① 预处理　生物转盘同其他生物处理法一样，需对废水进行预处理或以初沉池去除悬浮物、砂粒和大的有机物颗粒；若不除去这些，它们可沉积在氧化槽底部，减少了槽的有效容积，沉积的固体将变成厌氧状态，腐败后会产生臭气，使水中溶解性 BOD 上升。初沉池去除率不足、氧化槽底部固体物积累过多的证据是：沉淀池表面见有气泡释放；废水通过初沉池后 pH 值下降。

由于所有生物处理对毒物的耐受都有一定的限度，故对毒物的预处理与其他工艺相同。

② 培养和驯化生物膜　生物转盘的生物膜培养、驯化和挂膜方法，基本同生物滤池。对于某些有毒污染物，亦可筛选特效菌。

③ 转盘分级　转盘分级可以改进废水在氧化槽内逗留时间的分配，防止短路，从而提高处理的效果，而且在废水净化程度逐级提高过程中，每级可以培养出相应的微生物，以适应不同浓度和不同处理程度的要求。

然而转盘分级过多对提高处理效果并不显著，如处理生活污泥时，三级转盘 BOD 去除率可达 75%～90%，四级以后增加很少。级数过多，不仅要增加设备，加大投资，而且容易造成前几级实际负荷过高、严重缺氧、处理效果反而不好的现象。考虑到负荷的影响，转盘级数以 2～4 级为妥。当出水标准高时取上限，当欲增加负荷及提高去除有机物绝对量时可取下限。

④ 流量和负荷的波动　一般盘片上的生物量极高，可达 50kg/L 左右，短期内流量和负荷的波动对处理效果影响并不大，但长时间的超负荷运行可使多级转盘系统中的第一级超负荷，造成生物膜过厚、厌氧发黑、BOD 去除率下降，且脱落的生物膜沉降性能差，给后处理带来困难。

⑤ 进水方向　进水方向与转盘方向并不重要，因为与废水流速相比，转盘的转速和局部紊流速度极大，混合极完全，进水方向对流量的分配影响不大。

⑥ 覆盖物　转盘应予以覆盖，其原因如下：

a. 由于转盘受气温的影响最大，在冬季低温时可防止热量的散失；

b. 防止藻类生长，防止晒太阳，防止受雨水冲淋而影响生物膜的正常生长及处理效果的下降。

⑦ 二沉池　从盘片上脱落下来的生物膜呈大块絮状，它们在氧化槽中受旋转盘片的带动而悬浮，部分随出水带出，故必须处理之，处理方法与传统二沉池相同。由于二沉池中污泥不回流，应定期排除二沉池中的污泥，通常每隔 4h 排一次，使之不发生腐化。排泥频率过高，泥过稀，会加重后道处置工艺的压力。

⑧ 溶解氧　氧化槽中混合液的溶氧值在不同级上有所变化。用来去除 BOD 的转盘，第一级 DO 为 0.5～1.0mg/L，后几级可增高至 1.0～3.0mg/L，常为 2.0～3.0mg/L，最后一级达 4.0～8.0mg/L。此外，混合液 DO 值随水质浓度和水力负荷而相应变化。

⑨ 出水悬浮物　生物转盘中出水悬浮物主要是脱落的生物膜，亦即增长的生物量。对仅去除 BOD 的转盘，出水悬浮物浓度为进水 BOD 的 1/2 左右；对硝化转盘，出水悬浮物浓度为进水 BOD 的 1/3 左右。

⑩ 停产时的管理　短时间停产几天，可仍维持转盘正常运转。长时间停产，可放空氧化槽中的水，使生物膜干化。开车后逐渐提高水量，干膜可慢慢恢复活力，3d 后即可正常运转。

⑪ 设备维修　为保证生物转盘正常运行，应对所有设备定期进行检查维修，如转轴的轴承、电机是否发热；有无不正常的杂音，传动皮带或链条的松紧程度；减速器、轴承、链条的润滑情况；盘片的变形程度等等。还应及时更换损坏的零部件。

(4) 生物转盘生物相的特点　多级生物转盘处理废水时，由于废水中有机物浓度和组分的变化，每一级转盘上的生物膜，均有较大的差异。由于第一级转盘接触的有机物浓度较高，因此生物膜较厚（即微生物数量较多），而生物种类较少。生物相以耐毒能力较强的细菌和菌胶团为主。第二级或第三级，由于有机物浓度逐渐降低，组分减少，因此生物膜减薄（即微生物数量少），而生物种类逐级、逐盘增多。此时生物相以较活跃的原生动物、球衣菌为主。

生物相的逐级、逐盘的分层现象是生物转盘处理废水的重要特点之一。如果生物相分层现象不明显，则处理效果一定较差，此时应分析原因。若是由于进入转盘的有机负荷过高而引起处理效率较差，则应适当降低有机负荷或增加圆盘面积。这样数天后，处理效率就会上升，生物相分层现象亦相应改善。若是由于进入转盘的有机物无法被微生物所分解而引起的，则应筛选能够分解该有机物的微生物。由于自然界微生物品种繁多，一般总可以找到一二种分解有机物能力较强的微生物。当生物相分层明显，处理效果较好时，绝大部分有机物是在前面几级转盘所分解的，而后面几级转盘的作用不明显，此时可采用分级进水。这样，在总处理效率不变的情况下，处理的总有机负荷可以提高，亦即处理量可以增加。同时，后面几级转盘的生物相亦因营养源较丰富而随之改善。

生物转盘处理废水是利用圆盘表面的生物膜。因此，当受冲击负荷时，毒害最严重的仅仅是生物膜的表面微生物，而内部的微生物受毒害较少，因此较易恢复。这是生物转盘处理废水的优点之一。但是，要提高处理负荷时，只好增加圆盘的表面积，特别是处理那些含有较难分解毒物的废水时，所需的圆盘就相当可观。

根据生物转盘的处理特点，从理论上分析，生物转盘还可做以下改进。当用多级串联生物转盘处理废水时，最后几级在阳光充足时可以生长藻类。这些藻类可以进一步分解氨氮和磷酸盐，使废水处理更加完善。另外，亦可根据各级转盘废水的特点将实验室筛选的特殊菌

种接种在各级转盘表面。虽然目前对于纯菌种处理废水还存在一些尚待解决的问题，但生物转盘的出现，无疑为纯菌种处理废水提供了许多有利的条件。用纯菌种多级转盘处理废水时，为了减少前一级菌种对后一级的影响，可在各级转盘设置中间沉淀池，以增强特殊菌种在各级转盘上的生长。

正常的生物膜较薄，厚度约 1.5mm 左右，外观粗糙、黏性，呈灰褐色。盘片上过剩生物膜不时脱落，这是正常的更替，随后即被新膜覆盖。用于硝化的转盘，其生物膜薄得多，外观较光滑，呈金黄色。

(5) 异常问题及其解决对策　一般来说，生物转盘是生化处理中工艺控制最为简单的一种处理方法，只要设备运行正常，往往有令人满意的效果。但是，若水质、水量、气候大幅度变化，加上操作管理不慎，也会严重影响或破坏生物膜的正常工作，并导致处理效果下降，常见的异常现象有如下几种。

① 生物膜严重脱落　在生物转盘启动后的 2 周内，盘面上生物膜大量脱落是正常的，若转盘采用其他水质的活性污泥来接种，脱落现象更为严重。但在正常运行阶段，膜大量脱落可给运行带来困难。产生这种情况的主要原因如下。

进水中含有过量毒物或抑制生物生长的物质，例如重金属、氯或其他有机毒物。这时，应首先查明引起中毒的物质和它的浓度，立即将氧化槽内的水排空，以其他废水稀释。长远的解决办法是防止毒物进入，但这往往难以办到，这时，应设法缓冲高峰负荷，使毒物在容许范围内均匀进入，如可设调节池使毒物稀释后均衡进入。

pH 值突变。当进水 pH 值在 6.0～8.5 范围时，运行正常，膜不会大量脱落。但若进水 pH 值急剧变化，在 pH＜5 或 pH＞10.5 时，将引起生物量的减少。这时，应投加化学药剂予以中和，使其保持在正常范围内。

② 产生白色生物膜　当进水已发生腐败或含有高浓度的含硫化合物（如 H_2S，Na_2S，亚硫酸钠等）或负荷过高使氧化槽混合液缺氧时，生物膜中硫细菌（如贝氏硫细菌和发硫细菌）会大量产生，并占优势生长。有时，除上述条件外，进水偏酸性，使膜中丝状真菌大量繁殖。这时，盘面会呈白色，处理效果大大下降。

解决方法如下。

a. 对原水进行预曝气，或在氧化槽增设曝气装置；

b. 投加氧化剂，以提高废水的氧化还原电位，如可投加 H_2O_2，$NaNO_3$ 等；

c. 从废水中脱硫；

d. 消除超负荷状况，增加第一级转盘的面积，将一、二级串联运行改为并联运行以降低第一级转盘的负荷。

③ 处理效率降低　凡存在不利于生物的环境条件，皆会影响处理效果，主要有以下几个方面。

a. 废水温度下降　当废水温度低于 13℃时，生物活性减弱，有机物去除率降低。

b. 流量或有机负荷的突变　短时间的超负荷对转盘影响不大，持续超负荷会使 BOD 去除率降低。大多数情况下，当有机负荷冲击小于全日平均值的 2 倍时，出水效果下降不多。在采取措施前，必须先了解存在问题的确切程度，如进水流量、停留时间、有机物去除率等；如属昼夜瞬时冲击，则很易人工调整排放废水时间或设调节池予以解决；若长时期流量或负荷偏高，则必须从整个布局上加以调整。

c. pH 值　氧化槽内 pH 值必须保持在 6.5～8.5范围内，进水 pH 值一般要求调整在 6～

9 范围内，经长期驯化后，范围略可扩大，超过这一范围处理，效率明显下降。

d. 硝化转盘对 pH 值和碱度的要求比较严格　硝化时，pH 值应尽可能控制在 8.4 左右，进水碱度至少应为进水 NH_3-N 浓度的 7.1 倍，以使反应完全进行而不影响微生物的活性。

④ 固体的积累　沉砂池或初沉池固体物去除率不佳，会使悬浮固体在氧化槽内积累并堵塞废水进入的通道。挥发性悬浮物（主要是脱落的生物膜）在氧化槽中大量积累也会产生腐败，发出臭气，并影响系统的运行。

在氧化槽中积累的固体物数量上升时，应用泵将它们抽去，并检验固体物的类型，以针对产生的原因解决之。

5.3.5.3　接触氧化法

（1）接触氧化法的特点和构造　接触氧化法是在接触滤池和生物滤池的基础上发展起来的处理方法，具有介于生物滤池或活性污泥法的特征。即在不透水的池内，填充填料，下侧曝气。在生物膜固定和废水流动方面和生物滤池相同，以废水充满池内、用人工进行曝气而言，又和活性污泥法相似。又称接触曝气或淹没式生物滤池、固定式活性污泥法。

接触氧化池的中心构筑物是生物池。接触池的构造是在较大的池中设置一定的间隔，间隔中装填所选用的滤料，如碎石、焦炭、木料、板条上散堆的软木或木料、铝波纹板或混凝土块或石棉水泥板等。空气能自下而上，夹带待处理废水，自由透过滤料部分，到达池面。空气逸走后，废水则在滤料间隔以外向下返回池底。于是，空气和废水就自动地通过接触单元设备，不断循环，废水反复透过滤层而得到净化。

（2）接触氧化法的处理效果　接触曝气法可根据出水水质指标，规定生物池容积负荷及辅助曝气的要求。一般说来，出水水质指标高，对它们的要求相应增加。表 5-19 为接触氧化法的几个数据。

表 5-19　接触氧化法的几个数据

出水要求/(mg/L)	生物池容积负荷/[gBOD_5/(m^3 滤料·d)]	辅助曝气/h
BOD_5 = 20～30 SS[①] = 20～30	1200～2000	不用
BOD_5 = 10 SS = 10	2800～4000	1.5
BOD_5 = 5 SS = 5	2400～5600	1～4

① SS 为悬浮固体。

5.4　厌氧生物处理

5.4.1　概述

废水厌氧生物处理是环境工程与能源工程中的一项重要技术，是有机废水强有力的处理方法之一。过去，它多用于城市污水处理厂的污泥、有机废料以及部分高浓度有机废水的处理，在构筑物形式上主要采用普通消化池。由于存在水力停留时间长、有机负荷低等缺点，较长时期限制了它在废水处理中的应用。20 世纪 70 年代以来，世界能源短缺日益突出，能

产生能源的废水厌氧处理技术受到重视，研究与实践不断深入，开发了各种新型工艺和设备，大幅度地提高了厌氧反应器内活性污泥的滞留量，使处理时间大大缩短，效率提高。目前，厌氧生化法不仅可用于处理有机污泥和高浓度有机废水，也用于处理中、低浓度有机废水，包括城市污水。

厌氧生化法与好氧生化法相比，具有下列优点。

（1）应用范围广　好氧法因供氧限制一般只适用于中、低浓度有机废水的处理，而厌氧法既适用于高浓度有机废水，又适用于中、低浓度有机废水。有些有机物对好氧生物处理法来说是难降解的，但对厌氧生物处理是可降解的，如固体有机物、着色剂蒽醌和某些偶氮染料等。

（2）能耗低　好氧法需要消耗大量能量供氧，曝气费用随着有机物浓度的增加而增大，而厌氧法不需要充氧，而且产生的沼气可作为能源。废水有机物达一定浓度后，沼气能量可以抵偿消耗能量。当原水 BOD_5 达到 1500mg/L 时，采用厌氧处理即有能量剩余。有机物浓度愈高，剩余能量愈多。一般厌氧法的动力消耗约为活性污泥法的 1/10。

（3）负荷高　通常好氧法的有机容积负荷为 2～4kgBOD/(m^3·d)，而厌氧法为 2～10kgCOD/(m^3·d)，高的可达 50kgCOD/(m^3·d)。

（4）剩余污泥量少，且其浓缩性、脱水性良好　好氧法每去除 1kgCOD 将产生 0.4～0.6kg 生物量，而厌氧法去除 1kgCOD 只产生 0.02～0.1kg 生物量，其剩余污泥量只有好氧法的 5%～20%。同时，消化污泥在卫生学上和化学上都是很稳定的。因此，剩余污泥处理和处置简单、运行费用低，甚至可作为肥料、饲料或饵料利用。

（5）氮、磷营养需要量较少　好氧法一般要求 BOD∶N∶P 为 100∶5∶1，而厌氧法的 BOD∶N∶P 为100∶2.5∶0.5，对氮、磷缺乏的工业废水所需投加的营养盐较少。

（6）厌氧处理过程有一定的杀菌作用，可以杀死废水和污泥中的寄生虫卵、病毒等。

（7）厌氧活性污泥可以长期贮存，厌氧反应器可以季节性或间歇性运转。与好氧反应器相比，在停止运行一段时间后，能较迅速启动。

但是，厌氧生物处理法也存在下列缺点。

① 厌氧微生物增殖缓慢，因而厌氧设备启动和处理时间比好氧设备长。

② 出水往往达不到排放标准，需要进一步处理，故一般在厌氧处理后串联好氧处理。

③ 厌氧处理系统操作控制因素较为复杂。

5.4.2　常见设备

厌氧消化工艺有多种分类方法。按微生物生长状态分为厌氧活性污泥法和厌氧生物膜法；按投料、出料及运行方式分为分批式、连续式和半连续式；根据厌氧消化中物质转化反应的总过程是否在同一反应器中并在同一工艺条件下完成，又可分为一步厌氧消化与两步厌氧消化等。

厌氧活性污泥法包括普通消化池、厌氧接触工艺、上流式厌氧污泥床反应器等。厌氧生物膜法包括厌氧生物滤池、厌氧流化床、厌氧生物转盘等。

（1）普通厌氧消化池　普通消化池又称传统或常规消化池，已有百余年的历史。消化池常用密闭的圆柱形池，图 5-20、图 5-21 分别为螺旋桨搅拌的消化池和循环消化液搅拌式消化池示意图。

普通消化池一般的负荷，中温为 2～3kgCOD/(m^3·d)，高温为 5～6kgCOD/(m^3·d)。

普通消化池的特点是可以直接处理悬浮固体含量较高或颗粒较大的料液。厌氧消化反应

与固液分离在同一个池内实现，结构较简单。但缺乏持留或补充厌氧活性污泥的特殊装置，消化器中难以保持大量的微生物细胞；对无搅拌的消化器，还存在料液的分层现象严重、微生物不能与料液均匀接触、温度不均匀、消化效率低等缺点。

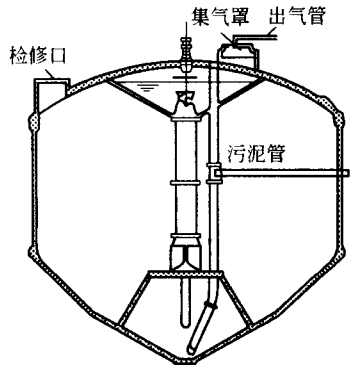


图 5-20　螺旋桨搅拌的消化池

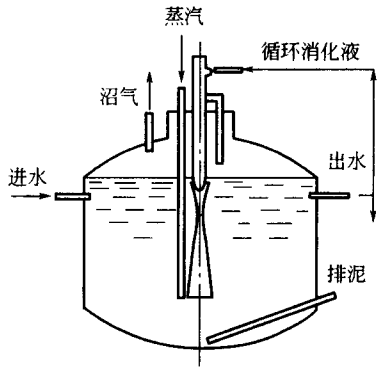


图 5-21　循环消化液搅拌式消化池

（2）厌氧接触法　为了克服普通消化池不能持留或补充厌氧活性污泥的缺点，在消化池后设沉淀池，将沉淀污泥流至消化池，形成了厌氧接触法，其工艺流程如图 5-22 所示。该系统即使污泥不流失、出水水质稳定，又可提高消化池内污泥浓度，从而提高设备的有机负荷和处理效率。然而，从消化池排出的混合液在沉淀池中进行固液分离有一定的困难。

厌氧接触法的特点是：①通过污泥回流，保持消化池内污泥质量浓度较高，一般为10～15g/L，耐冲击能力强；②消化池的容积负荷较普通消化池高，中温消化时，一般为 2～10kgCOD/(m^3·d)，水力停留时间比普通消化池大大缩短，如常温下，普通消化池为 15～30d，而接触法小于 10d；③可以直接处理悬浮固体含量较高或颗粒较大的料液，不存在堵塞问题；④混合液经沉淀后，出水水质好，但需增加沉淀池、污泥回流和脱气等设备。厌氧接触法还存在混合液难于在沉淀池中进行固液分离的缺点。

（3）上流式厌氧污泥床反应器　上流式厌氧污泥床反应器，简称 UASB 反应器，是由荷兰的 G·Lettinga 等人在 20 世纪 70 年代初研制开发的。污泥床反应器内没有载体，是一种悬浮生长型的消化器。其构造见图 5-23 所示。

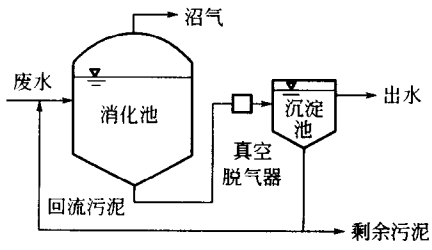


图 5-22　厌氧接触法的工艺流程

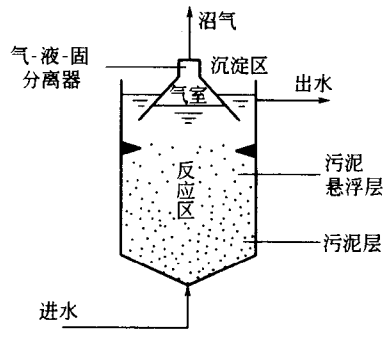


图 5-23　UASB 反应器示意

由反应区、沉淀区和气室三部分组成。在反应器的底部是浓度较高的污泥层，称污泥床，在污泥床上部是浓度较低的悬浮污泥层，通常把污泥层和悬浮层统称为反应区，在反应

区上部设有气、液、固三相分离器。废水从污泥床底部进入，与污泥床中的污泥进行混合接触，微生物分解废水中的有机物产生沼气，微小沼气泡在上升过程中，不断合并逐渐形成较大的气泡。由于气泡上升产生较强烈的搅动，在污泥床上部形成悬浮污泥层。气、水、泥的混合液上升至三相分离器内，沼气气泡碰到分离器下部的反射板时，折向气室而被有效地分离排出；污泥和水则经孔道进入三相分离器的沉淀区，在重力作用下，水和泥分离，上清液从沉淀区上部排出，沉淀区下部的污泥沿着斜壁返回到反应区。在一定的水力负荷下，绝大部分污泥颗粒能保留在反应区内，使反应区具有足够的污泥量。

上流式厌氧污泥床反应器的优点是：①反应器内污泥浓度高，一般平均污泥质量浓度为30～40g/L，其中底部污泥床污泥质量浓度60～80g/L，污泥悬浮层质量浓度5～7g/L；②有机负荷高，水力停留时间短，中温消化，COD容积负荷一般为10～20kgCOD/(m^3·d)；③反应器内设三相分离器，被沉淀区分离的污泥能自动回流到反应区，一般无污泥回流设备；④污泥床内不填载体，节省造价及避免堵塞问题。但反应器内有短流现象，影响处理能力；进水中的悬浮物应比普通消化池低得多，特别是难消化的有机物固体不宜太高，以免对污泥颗粒化不利或减少反应区的有效容积，甚至引起堵塞；运行启动时间长，对水质和负荷变化比较敏感。

（4）厌氧滤池　厌氧滤池又称厌氧固定膜反应器，是20世纪60年代末开发的新型高效厌氧处理装置，其工艺见图5-24、图5-25所示。滤池呈圆柱形，池内装放填料，池底和池顶密封。厌氧微生物附着于填料的表面生长，当废水通过填料层时，在填料表面的厌氧生物膜作用下，废水中的有机物被降解，并产生沼气，沼气从池顶部排出。滤池中的生物膜不断地进行新陈代谢，脱落的生物膜随出水流出池外。废水从池底进入，从池上部排出，称升流式厌氧滤池；废水从池上部进入，以降流的形式流过填料层，从池底部排出，称降流式厌氧滤池。

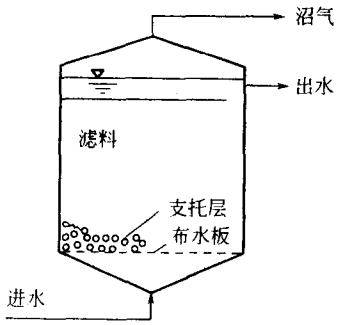


图5-24　升流式厌氧生物滤池结构示意

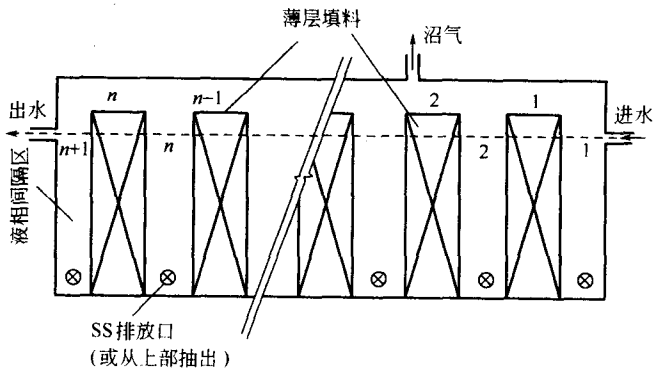


图5-25　平流式厌氧滤池的结构示意

厌氧生物滤池的特点是：①由于填料为微生物附着生长提供了较大的表面积，滤池中的微生物量较高，又生物膜停留时间长，平均停留时间长达100d左右，因而可承受的有机容积负荷高，COD容积负荷为2～16kgCOD/(m^3·d)，且耐冲击负荷能力强；②废水与生物膜两相接触面大，强化了传质过程，因而有机物去除速度快；③微生物固着生长为主，不易流失，因此不需污泥回流和搅拌设备；④启动或停止运行后再启动比前述厌氧工艺法时间短。但该工艺也存在一些问题：处理含悬浮物浓度高的有机废水，易发生堵塞，尤以进水部位更严重。滤池的清洗也还没有简单有效的方法。

(5) 厌氧流化床　厌氧流化床工艺是借鉴流态化技术的一种生物反应装置，它以小粒径载体为流化粒料，废水作为流化介质，当废水以升流式通过床体时，与床中附着于载体上的厌氧微生物膜不断接触反应，达到厌氧生物降解目的，产生沼气，于床顶部排出。厌氧流化床工艺流程见图 5-26。

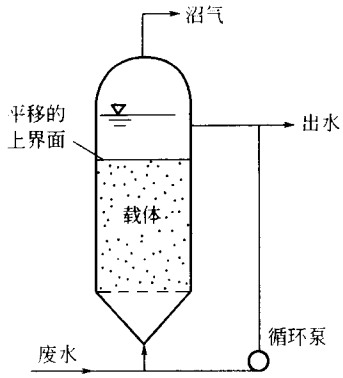


图 5-26　厌氧流化床工艺流程

厌氧流化床特点：①载体颗粒细，比表面积大，可高达 2000～3000m^2/m^3 左右，使床内具有很高的微生物浓度，因此有机物容积负荷大，一般为 10～40kgCOD/(m^3·d)，水力停留时间短，具有较强的耐冲击负荷能力，运行稳定；②载体处于流化状态，无床层堵塞现象，对高、中、低浓度废水均表现出较好的效能；③载体流化时，废水与微生物之间接触面大，同时两者相对运动速度快，强化了传质过程，从而具有较高的有机物净化速度；④床内生物膜停留时间较长，剩余污泥量少；⑤结构紧凑、占地少以及基建投资省等。但载体流化耗能较大，且对系统的管理技术要求较高。

(6) 厌氧转盘和挡板反应器　厌氧生物转盘的构造与好氧生物转盘相似，不同之处在于盘片大部分（70%以上）或全部浸没在废水中，为保证厌氧条件和收集沼气，整个生物转盘设在一个密闭的容器内。厌氧生物转盘由盘片、密封的反应槽、转轴及驱动装置等组成，其构造见图 5-27、图 5-28 所示。

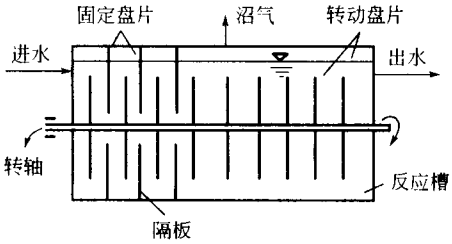


图 5-27　厌氧生物转盘构造

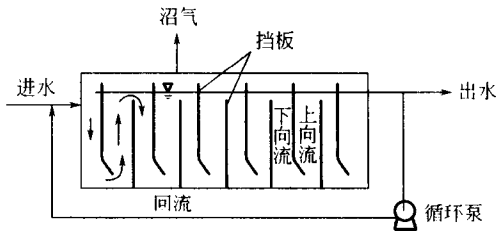


图 5-28　厌氧挡板反应器构造

厌氧生物转盘的特点：①厌氧生物转盘内微生物浓度高，因此有机物容积负荷高，水力停留时间短；②无堵塞问题，可处理较高浓度的有机废水；③一般不需回流，所以动力消耗低；④耐冲击能力强，运行稳定，运转管理方便。但盘片造价高。

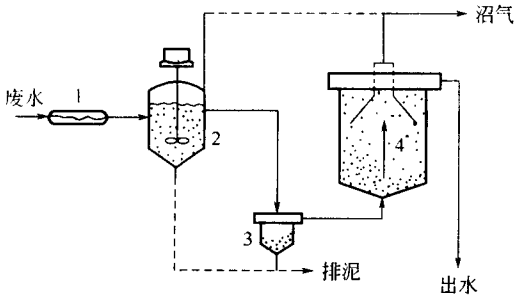


图 5-29　接触消化法——上流式污泥床两步消化工艺流程

1—热交换器；2—水解产酸；3—沉淀分离；4—产甲烷

厌氧挡板反应器是从研究厌氧生物转盘发展而来的，生物转盘不转动即变成厌氧挡板反应器。挡板反应器与生物转盘相比，可减少盘的片数和省去转动装置。其工艺流程如图 5-29 所示。在反应器内垂直于水流方向设多块挡板来维持较高的污泥浓度。挡板把反应器分为若干上向流和下向流室，上向流室比下向流室宽，便于污泥的聚集。通往上向流的挡板下部边缘处加 50°的导流板，便于

将水送至上向流室的中心，使泥水充分混合。因而无需混合搅拌装置，避免了厌氧滤池和厌氧流化床的堵塞问题和能耗较大的缺点，启动期比上流式厌氧污泥床短。

（7）两步厌氧法和复合厌氧法　两步厌氧消化法是一种由上述厌氧反应器组合的工艺系统。厌氧消化反应分别在两个独立的反应器中进行，每一反应器完成一个阶段的反应，比如一为产酸阶段，另一为产甲烷阶段，故又称两段式厌氧消化法。按照所处理的废水水质情况，两步可以采用同类型或不同类型的消化反应器。如对悬浮固体含量多的高浓度有机废水，第一步反应器可选不易堵塞、效率稍低的反应装置，经水解产酸阶段后的上清液中悬浮固体浓度降低，第二步反应器可采用新型高效反应器，流程如图 5-29 所示。

根据不产甲烷菌与产甲烷菌代谢特性及适应环境条件不同，第一步反应器可采用简易非密闭装置，在常温、较宽 pH 值范围条件下运行；第二步反应器则要求严格密封、严格控制温度和 pH 值范围。因此，两步厌氧法具有如下特点：①耐冲击负荷能力强，运行稳定，避免了一步法不耐高有机酸浓度的缺陷；②两阶段反应不在同一反应器中进行，互相影响小，可更好地控制工艺条件；③消化效率高，尤其适于处理含悬浮固体多、难消化降解的高浓度有机废水。但两步法设备较多，流程和操作复杂。

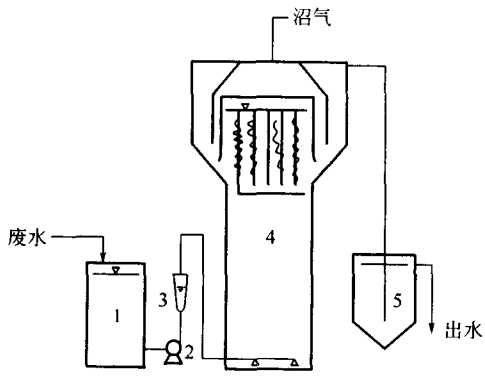


图 5-30　纤维填料厌氧滤池——上流式厌氧污泥床复合法工艺流程

1—废水箱；2—进水泵；3—流量计；4—复合厌氧反应器；5—沉淀池

复合厌氧法是在一个反应器内由两种厌氧组合而成。而两步厌氧法是由两个独立的反应器串联组合而成。图 5-30 为上流式厌氧污泥床与厌氧滤池组成的复合厌氧法。

设备的上部为厌氧滤池，下部为上流式厌氧污泥床，可以集中两者优点于一体。反应器下部即进水部位，由于不装填料，可以减少堵塞，上部装设固定填料，充分发挥滤层填料的有效截留污泥的能力，提高反应器内的生物量，对水质和负荷突然变化和短流现象起缓冲和调节作用，使反应器具有良好的工作特性。

5.4.3　厌氧设备的运转

5.4.3.1　厌氧设备的启动

厌氧反应器在试车之前，应检查施工、安装质量，确保池体不漏水、不漏气，一切附属设施完好。在投料前，应向池内灌满清水，并增压至 29.4kPa，如 24h 之内压力下降小于 10%，即可认为池体密封性符合要求。否则应立即采取补救措施，再按上述方法检验，直至合格为止。

与反应器配套的所有管道、阀门均应根据其各自的运行压力，分别按照工业管路检验标准用清水进行承压检验。

对于污泥、水、蒸汽、沼气的压力表，流量计、液面、电气、温度、pH 值等计量仪表，加热器、搅拌器、电机、水泵等设备，均应按各自的产品质量检验标准和设计要求，进行单机调试和联动试运行，以保证其安全、可靠、灵活和准确。这是非常重要的基础工作，否则待运行后若再发现上述先天性的缺陷，维修的工作量很大，且难以进行。厌氧设备在进入正常运行之前应进行气密性试验后，以氮气吹扫，然后进行厌氧污泥的培养和驯化。

（1）接种物　由于厌氧微生物生长缓慢，为加速厌氧反应器的启动过程，需投加含有各

种厌氧微生物的种污泥（即接种物），应尽量选择含甲烷菌多的污泥作为接种物，如城市污水厂污泥消化池与各种厌氧消化池的污泥和排出液，好氧活性污泥，经过脱水的厌氧、好氧污泥，农村沼气池排出物，堆沤的猪粪、牛粪等，以及长期贮存、排放废水的阴沟、水塘污泥、藕塘污泥等。在选择接种物时，尽量采用与所处理废水的特征有机物相似的污泥作为接种物，以就近、易得为宜。若有条件，可对选择的种污泥进行产气试验。

（2）接种污泥的处理　应尽量避免粗大物质与惰性物质进入反应器，对过稠的接种物，可用水稀释、过筛、沉淀。对经脱水的干污泥应尽快将其浸渍水中，并将块状物打碎，去除粗大物质及沉于底部的砂、石、土等无机物质，经处理后的接种物挥发分（VSS）应大于60%。

（3）接种物的驯化与反应器启动　在启动过程中，控制升温为1℃/h，达到要求温度即保持恒温并搅拌；注意保持pH值在6.8～7.8之间；此外，有机负荷常常成为影响启动成功的关键性因素。

启动的初始有机负荷因工艺类型、废水性质、温度等工艺条件以及接种污泥的性质而异。常取较低的初始负荷，继而通过逐步增加负荷而完成启动。有的工艺对负荷的要求格外严格，例如厌氧污泥床反应器启动时，初始负荷仅为0.1～0.2kgCOD/(kgVSS·d)（相应的容积负荷则依污泥的浓度而异），至可降解的COD去除率达到80%，或者反应器出水中挥发性有机酸的质量浓度已较低（低于1000mg/L）的时候，再以每一步按原负荷的50%递增幅度增加负荷。如果出水中挥发性有机酸浓度较高，则不宜再提高负荷，甚至应酌情降低。其他厌氧消化器对初始负荷以及随后负荷递增过程的要求，不如厌氧污泥反应器拘谨，故启动所需的时间往往较短些。此外，当废水的缓冲性能较佳时（如猪粪液类），可取较高的负荷下完成启动，如1.2～1.5kgCOD/(kgVSS·d)，这种启动方式时间较短，但对含碳水化合物较多、缺乏缓冲性物质的料液，需添加一些缓冲物质，才能高负荷启动，否则，易使系统酸坏、启动难以成功。

正常的成熟污泥呈深灰到黑色，带焦油气，无硫化氢臭，pH值在7.0～7.5之间，污泥易脱水和干化。当进水量达到要求、取得较高的去除效率、产气量大、含甲烷成分高时，可认为启动基本结束。

正常的厌氧消化系统指标见表5-20。在污泥培养过程中，应对这些指标进行连续检测，并随时调整至最佳范围。

表5-20　消化污泥培养正常时的指标及参数

项　目	允许范围	最佳范围	项　目	允许范围	最佳范围
pH值	6.4～7.8	6.5～7.5	VFA/ALK	0.1～0.5	0.1～0.3
氧化还原电位ORP/mV	－490～－550	－520～－530	沼气中CH_4含量(体积比)/%	>55	>60
挥发性VFA(以乙酸计)/(mg/L)	50～2500	50～500	沼气中CO_2含量(体积比)/%	<40	<35
碱度ALK(以$CaCO_3$计)/(mg/L)	1000～5000	1500～3000			

5.4.3.2　主要控制条件

在工程上，如何控制厌氧反应器，根据有关报道及研究实践，可以归纳出以下应该考虑的因素：①发酵液的pH值、温度；②发酵液的氧化还原电位；③发酵液的碱度；④发酵原

料的碳、氮比例；⑤厌氧处理的有机负荷（包括固体物质含量）；⑥单位基质的甲烷产气率；⑦基质的去除率，特别要注意难降解有机物质及固体有机物质的降解程度；⑧厌氧反应器的水力条件，包括搅拌、循环百分比（回流量）等；⑨反应器的挥发酸分布及组成；⑩发酵气体（沼气）的组分；⑪反应器的容积和个数，并联、串联运行方式；⑫接种污泥的性质与接种量；⑬厌氧处理系统中，流出损失的微生物浓度；⑭厌氧处理出水中的残存有机酸浓度；⑮厌氧反应器污泥的产甲烷活性及主要微生物类群；⑯控制各种有毒物质的进入量。

厌氧处理装置在实际运行中，主要控制进水水质、负荷、温度、pH 值、挥发酸、氮磷营养、沼气组分、有毒物质等。根据装置的发酵进程与反应器的缓冲能力控制投料负荷。

（1）温度的选择与控制　根据微生物的最宜生存条件将它们分成低温菌、中温菌、高温菌三类，各类菌的温度范围如表 5-21 所示。

表 5-21　各类厌氧菌的温度范围

细 菌 种 类	生长的温度范围/℃	最适温度/℃
低温菌	10～30	约 20
中温菌	30～40	35～38
高温菌	50～60	51～53

尽管产甲烷菌可按生存的温度范围分为三类菌群，但大多数产甲烷菌的最适温度是在 35～40℃之间。

厌氧处理工艺一般分为常温（10～34℃）、中温（35～40℃）、高温（50～55℃）3 种。由于中温（特别是产甲烷菌）种类多、易于培养驯化、活性高，因此厌氧处理常采用中温消化。高温有利于纤维素的分解与对病毒、病菌的灭活作用，对于处理高温工业废水是有利的。

对于一个反应器来说，其操作温度以稳定为宜，波动范围一般 1d 不宜超过 ±2℃。水温对微生物的影响很大，对微生物和群体的组成、微生物细胞的增殖，内源代谢过程和污泥的沉降性能都有影响。但是温度对微生物的影响是缓慢的，在操作运行中，人们发现反应器温度突然下降，然后又恢复到原来水平，并不妨碍反应器恢复正常处理效率。对于中温厌氧反应器应该避免温度超过 42℃，因为在这种温度下微生物的衰退速度过大，从而大大降低污泥的活性。此外，在反应器温度偏低时，可根据运行情况及时调整负荷与停留时间，反应器运行仍可稳定，但这时则不能充分发挥反应器的处理能力，而且需要较高的管理水平，否则，可能导致反应器不能正常运行。

（2）pH 值、碱度、挥发酸的影响

① 反应器消化液中的 pH 值　在厌氧消化中，产甲烷菌的最适 pH 值随甲烷菌种类的不同而略有差异。适应范围大致是 6.6～7.5。pH 值的变化将直接影响产甲烷菌的生存与活动。一般来说，反应器的 pH 值应维持在 6.5～7.8 范围，最佳范围在 6.8～7.2 左右。

在反应器正常运行时，进水 pH 值一般在 6.0 以上。在处理因含有有机酸而使 pH 值偏低的废水时，正常运行时 pH 值可略低，如 4～5 左右；若处理含无机酸而使 pH 值低的废水，应将进水 pH 值调到 6 以上。具体控制要根据反应器的缓冲能力决定。

② 碱度　在日常操作运行中，一般通过测反应器的碱度来判断消化液的缓冲能力，合理的厌氧反应器的碱度一般在 2000～4000mg/L 范围，正常范围为 1000～5000mg/L。关于碱度，Yencko 和 Backmeyer 等（1955）指出，总碱度为 2000～3500mg/L 是正常厌氧消化的数值。

在厌氧反应器中，pH 值、碳酸氢盐碱度及 CO_2 之间存在一定的关系，具体见图 5-8。

一个厌氧反应器最佳运行的 pH 值、酸碱度、CO_2 含量尚由废水中的有机物而定。如果反应器中碱度及缓冲力不够的话，厌氧消化过程中所产生的有机酸将会使反应器消化液的碱度和 pH 值下降到抑制产甲烷反应的程度。因此对缓冲能力很低的反应器适当添加重碳酸钠，有提高沼气产量、控制 pH 值、碱度、沉淀有毒金属、提高污泥的沉淀性能与处理等作用。

③ 测定挥发酸的必要性　由于消化液中存生氢氧化铵、碳酸氢盐等缓冲物质。pH 值难以判断消化液中的挥发酸积累程度，故及时分析 VFA 是很有必要的。Bus Well 经过多年研究，认为把挥发酸（以乙酸计）的安全浓度控制在 2000mg/L 以内。当 VFA 小于 200mg/L 时，一般是最好的。VFA 积累过多，将会抑制产甲烷菌的活性。一个反应器所能允许的 VFA 浓度，是由许多因素决定的，也与反应器的类型有关。对上流式厌氧污泥床来说，其出水的 VFA 一般都在 200mg/L 以下。在处理未经酸化的有机废水时，在反应器底部存在一定的酸化段。其酸化段的 pH 值略低（5～6 左右），VFA 含量可达 1000～4000mg/L。反应效率越高，其缓冲能力就愈大，所能允许的挥发酸浓度也越高。

在厌氧处理中，除控制进水的 pH 值外，主要取决于代谢过程中自然建立的缓冲平衡，取决于 VFA、碱度、CO_2、氨氮、氢之间的平衡。在实际操作中就是控制进入的有机负荷。由于反应器具有一定的缓冲能力。在正常运行时，进水 pH 值可以略低。例如在处理酒精废水时，进水 pH 值为 3.9～4.5；处理醋酸生产废水时，进水 pH 值为 4.5～5 左右。

（3）沼气的产量及组分与厌氧消化的关系　厌氧处理运行中，沼气的产量及组分直接反映厌氧消化的状态。在沼气中一般测不出氢气，含有氢气意味着反应器运行不正常。

在反应器稳定运行时，沼气中的甲烷、二氧化碳含量是基本稳定的，此时甲烷含量最高、CO_2 含量最低。去除有机物的产气率也是稳定的，若反应器进水浓度、水量较稳定，则反应器所产生的沼气量及其组分也是基本不变的。反之，当反应器受到某种冲击时，其沼气组分就会变化，甲烷含量低、CO_2 含量增加、产气量减少。在工程中，沼气计量可以直接读出，沼气中的甲烷、二氧化碳分析也较容易。因此，监测反应器的沼气产量与组分是控制反应器运行的一种简单易行的方法。其敏感程度常常优于 pH 值的变化。

（4）基质的碳、氮、磷比例及微量元素　厌氧废水处理过程是由细菌完成的，因此细菌必须维持在良好的生长状态，否则细菌最终会从反应器中洗出。为此废水中必须含有足够的细菌用以合成自身细胞物质的化合物。营养物质的确定，主要是依据组成细胞的化学成分，甲烷菌的化学组成列于表 5-22。

表 5-22　甲烷菌的化学组成

元素	含量	元素	含量	元素	含量	元素	含量
氮	65	镍	0.1	钙	4	锰	0.02
磷	15	钴	0.075	镁	3	铜	0.01
钾	10	钼	0.06	铁	1.8	—	—
硫	10	锌	0.06				

由表 5-22 可以看出主要营养物为氮、磷、钾和硫等以及其他的生长必需的少量或微量元素。研究表明，碳∶氮∶磷控制为（200～300）∶5∶1 为宜（其中碳以 COD 表示，氮、磷以元素含量计）。在装置启动时，稍微增加氮、磷，有利于微生物的增殖，有利于提高反应器的缓冲能力。所需要的营养物的浓度也可以根据废水的可生物降解的 COD 浓度和它的酸化度来估算。其中酸化程度影响到细胞的产率。估算厌氧过程所需要最小营养物浓度的公式如下：

$$\rho = COD_{BD} \cdot Y \cdot \rho_{cell} \cdot 1.14 \quad (5\text{-}30)$$

式中 ρ——所需最低的营养元素的浓度，mg/L；

COD_{BD}——进液中可生物降解的 COD 浓度，mg/L；

Y——细胞产率，gVSS/gCOD_{BD}；

ρ_{cell}——该元素在细胞中的含量，mg/g 干细胞。

对于尚未酸化的废水，Y 值可取 0.15，对于完全酸化的废水，Y 值仅取 0.03。Tavai 与 Kamura 研究表明，添加 NH_3-N 因提高消化液的氧化还原电位而使甲烷产率降低，所以氮素以加有机氮与 NH_4^+-N 营养物为宜。

虽然细菌需要的微量元素非常少，但微量元素的缺乏能够导致细菌活力的下降，在日常运行，特别在反应器启动期间，应加适量的微量元素。某些工业废水生物处理时污泥所需营养比例如表 5-23 所示。

表 5-23 某些工业废水生物处理时污泥所需营养比例

废水类型	污泥所需营养比例 BOD:N:P	投加营养种类	废水类型	污泥所需营养比例 BOD:N:P	投加营养种类
啤酒	100:4.2:1.04		醋	100:8.2:2.66	NH_4Cl,$(NH_4)_2HPO_4$
柠檬酸	100:5:1	液氮	牛奶	100:10:1	$(NH_4)_2HPO_4$
甲醛	100:5.0:0.67	无水氨,$(NH_4)_2HPO_4$	菠萝	100:5:3	NH_4HCO_3,$NaHPO_4$,KH_2PO_4
大豆	100:4:1				

(5) 厌氧处理的抑制物质及允许浓度 和任何生物系统一样，厌氧处理系统应当避免进入有毒物质，因为微生物对各种基质的影响很敏感。

① 碱金属和碱土金属的影响 适量的碱金属和碱土金属有助于厌氧微生物的生命活动，可刺激微生物的活动。但含量过多，则会抑制微生物的生长。表 5-24 为部分常见阳离子对甲烷发酵速率的影响。

表 5-24 碱金属和碱土金属的刺激浓度和抑制浓度/(mg/L)

种类	刺激浓度	中等抑制浓度	强抑制浓度	种类	刺激浓度	中等抑制浓度	强抑制浓度
钠	100～200	3500～5500	8000	钙	100～200	2500～4500	8000
钾	200～400	2500～4500	12000	镁	75～150	1000～1500	3000

此外，若钙、镁含量过大，不仅抑制微生物生长，还容易形成碳酸钙、磷酸镁等不溶的盐类。重金属的毒性在这里不述。

② 氨氮的影响 和碱金属与碱土金属一样，氨氮亦有刺激浓度和抑制浓度之分。氨氮浓度在 50～200mg/L 时，对厌氧反应器消化液中的微生物有刺激作用，在 1500～3000mg/L 则有明显的抑制作用。值得注意的是消化液的 pH 值决定了水中氨和铵离子间的分配百分比。当 pH 值较高时，对甲烷菌有毒性的游离氨的比例也会相应提高。表 5-25 为 McCarty 归纳的氨对厌氧微生物的影响情况。

表 5-25 氨对甲烷发酵的影响

观察到的影响	氨浓度(以 N 计)/(mg/L)
有益	50～200
没有不利影响	200～1000
在高 pH 值时有抑制作用	1500～3000

③ 硫酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐的影响　研究表明，厌氧处理有机废水时生物氧化的顺序是：反硝化、反硫化、酸性发酵、甲烷发酵等。只有在前一种反应条件不具备时才进行后一种反应。在沼气发酵过程中，始终存在着硝化细菌、反硝化细菌、反硫化细菌，虽然硝化细菌为专性好氧菌，但它能在厌氧环境中存活下来，硝化作用能够发生在氧浓度低达6μmol/L的环境中。因此，必须严格控制厌氧反应器进水中的SO_4^{2-}、NO_3^-、NO_2^-含量，才能使反应器保持有利于甲烷发酵的运行状态。

据有关报道，硫酸盐在厌氧消化中不应大于5000mg/L，运行中应控制在$COD/SO_4^{2-}>10g/g$。这时所产生的沼气可将还原出的H_2S气提出消化液，使消化液中的H_2S维持在100mg/L水平。因为SO_4^{2-}还原产物，特别是未离解的H_2S的毒性很大，硫化物为100mg/L浓度也有抑制作用。厌氧进水中的NO_3^-、NO_2^-在厌氧反应器中，首先进行反硝化反应，从而降低了产甲烷菌的活性，并使沼气中的氮含量增加。有资料报道，NO_3^-对产甲烷菌产生抑制的质量浓度为40～70mg/L。

④ 有毒有机物的影响　对有机化合物来说，化合物的结构影响其对微生物的抑制作用。例如醛基、双键、氯取代基、苯环等结构，可增加化合物对微生物的抑制作用。

⑤ 能促进有机物分解并提高甲烷产率的物质　在厌氧处理中，有些物质在低浓度时对厌氧微生物有刺激作用，能促进有机物分解并提高甲烷产率，除前面所提到的碱和碱土金属外，还有如下物质：活性炭粉、甲醛、醋酸钠、吐温等。

5.4.3.3　运行异常问题分析与排除

(1) 现象一　VFA/ALK升高，此时说明系统已出现异常，应立即分析原因。如果VFA/ALK大于0.3，则应立即采取控制措施。其原因及控制对策如下。

① 水力超负荷　水力超负荷一般系由于进泥量太大，消化时间缩短，对消化液中的甲烷菌和碱度过度冲刷，导致VFA/ALK升高，如不立即采取控制措施，可进而导致产气量降低和沼气中甲烷的含量降低。首先应将投泥量降至正常值，并减少排泥量；如果条件许可，还可将消化池部分污泥回流至一级消化池，初充甲烷菌和碱度的损失。

② 有机物投配超负荷　进泥量增大或泥量不变，而含固率或有机物浓度升高时，可导致有机物投配超负荷。大量的有机物进入消化液，使VFA升高，而ALK却基本不变，VFA/ALK会升高。控制措施是减少投泥量或回流部分二消污泥；当有机物超负荷系由于进水中有机物增加所致时（如大量化粪池污水或污泥进入），应加强上游污染源管理。

③ 搅拌效果不好　搅拌系统出现故障、未及时排除、搅拌效果不佳，会导致局部VFA积累，使VFA/ALK升高。

④ 温度波动太大　温度波动太大，可降低甲烷菌分解VFA的速率，导致VFA积累，使VFA/ALK升高。温度波动，如进泥量突变所致，则应增加进泥次数，减少每次进泥量，使进泥均匀。如因加热量控制不当所致，则应加强加热系统的控制调节。有时搅拌不均匀，使热量在池内分布不均匀，也会影响甲烷菌的活性，使VFA/ALK升高。

⑤ 存在毒物　甲烷菌中毒以后，分解VFA速率下降，导致VFA/ALK积累，使VFA升高。此时应首先明确毒物的种类，如为重金属类中毒，可加入Na_2S降低毒物浓度；如为S^{2-}类中毒，可加入铁盐降低S^{2-}浓度。解决毒物问题的根本措施是加强上游污染源的管理。

(2) 现象二　沼气中的CO_2含量升高，但沼气仍能燃烧。该现象是现象一的继续，其原因及控制措施同现象一。现象一系VFA/ALK刚超过0.3，在一定的时间内，还不至于

pH 值下降，还有时间进行原因分析及控制。但现象二系 CO_2 已经开始升高，此时 VFA/ALK 往往已经超过了 0.5，如果原因分析及控制措施不及时，很快导致 pH 值下降，抑制甲烷菌的活性。如果已确认 VFA/ALK 大于 0.5，应立即加入部分氮源，保持混合液的碱度，为寻找原因并采取控制措施提供时间。

（3）现象三　消化液的 pH 值开始下降。该现象是现象二的继续。出现现象二，但没有予以控制或措施不当时，会导致 pH 值下降。其原因及控制对策与现象一和现象二完全一样。当 pH 值开始下降时，VFA/ALK 往往大于 0.8，沼气中甲烷含量往往在 42%～45%之间，此时沼气已不能燃烧。该现象出现时，首先应立即向消化液内投入碱源，补充碱度，控制住 pH 值的下降并使之回升；否则如果 pH 值降至 6.0 以下，甲烷菌将全部失去活性，则需放空消化池重新培养消化污泥。其次，应尽快分析产生该现象的原因并采取相应的控制对策，待异常排除之后，可停止加碱。

（4）现象四　产气量降低。其原因及解决对策如下。

① 有机物投配负荷太低。在其他条件正常时，沼气产量与投入的有机物呈正比，投入有机物越多，沼气产量越多；反之，投入有机物减少，则沼气产量也越少。出现此种情况，往往是由于浓缩池运行不佳，浓缩效果不好，大量有机固体从浓缩池上清液流失，导致进入消化池的有机物降低。此时可加强对污泥浓缩工艺控制，保证要求的浓缩效果。

② 甲烷菌活性降低。由于某种原因导致甲烷菌活性降低，分解 VFA 速率降低，因而沼气产量也降低。水力超负荷、有机物投配超负荷、温度波动太大、搅拌效果不均匀、存在毒物等因素，均可使甲烷菌活性降低，因而应具体分析原因，采取相应的对策。

（5）现象五　消化池气相出现负压，空气自真空安全阀进入消化池。其原因及控制对策如下。

① 排泥量大于进泥量，使消化池液位降低，产生真空。此时应加强进排泥量的控制，使进排泥量严格相等，溢流排泥一般不会出现该现象。

② 用于沼气搅拌的压缩机的出气管路出现泄漏时，也可导致消化池气相出现真空状态，应及时修复管道泄漏处。

③ 加入 $Ca(OH)_2$、NH_4OH、NaOH 等药剂补充碱度，控制 pH 值时，如果投加过量，也可导致气相出现真空状态，此时应加强抽气与产气量的调度平衡。

④ 一些处理厂用风机或压缩机抽送沼气至较远的使用点，如果抽气量大于产气量，也可导致气相出现真空状态，此时应加强抽气与产气量的调度平衡。

（6）现象六　消化池气相压力增大，自压力安全阀逸入大气。其原因及控制对策如下。

① 产气量大于用气量，而剩余的沼气又无畅通的去向时，可导致消化池气相压力增大，此时应加强运行调度，增大用气量。

② 由于某种原因（如水封罐液位太高或不及时排放冷凝水）导致沼气管路阻力增大时，可使消化池压力增大。此时应分析沼气管阻力增大的原因，并及时予以排除。

③ 进泥量大于排泥量，而溢流管又被堵塞，导致消化池液位升高时，可使气相压力增大，此时应加强进排泥量的控制，保持消化池工作液位的稳定。

（7）现象七　消化池排放的上清液含固量升高，水质下降，同时还使排泥浓度降低。其原因及控制对策如下。

① 上清液排放量太大，可导致含固量升高。上清液排放量一般应是相应每次进泥量 1/4 以下；如果排放太多，则由于排放的不是上清液，而是污泥，因而含固量升高。

② 上清液排放太快时，由于排放管内的流速太大，会携带大量的固体颗粒被一起排走，因而含固量升高，所以应缓慢地排放上清液，且排放量不宜太大。

③ 如果上清液排放口与进泥口距离太近，则进入的污泥会发生短路，不经泥水分离直接排走，因而含固量升高。对于这种情况，应进行改造，使上清液排放口远离进泥口。

(8) 现象八　消化液的温度下降，消化效果降低。其原因及控制对策如下。

① 蒸汽或热水量供应不足，导致消化池温度也随之下降。

② 投泥次数太少，一次投泥量太大时，可使加热系统超负荷，因加热量不足而导致温度降低，此时缩短投泥周期，减少每次投泥量。

③ 混合不均匀时，会使污泥局部过热，局部由于热量不足而导致温度降低，此时应加强搅拌混合。

5.4.3.4　分析测量与记录

(1) 分析测量项目

① 流量　包括投泥量、排泥量和上清液排放量，应测量记录每一运行周期内的以上各值。

② pH 值　包括进泥、消化液排泥和上清液的 pH 值，每天至少测两次。

③ 含固量（%）　包括进泥、排泥和上清液的含固量，每天至少分析一次。

④ 有机分（%）　包括进泥、排泥和上清液干固体种的有机分，每天至少分析一次。

⑤ 碱度（mg/L）　包括测定进泥、排泥、消化液和上清液中的碱度，每天至少一次，小的污水处理站可只测消化液中的 ALK。

⑥ VFA（mg/L）　测定进泥、排泥、消化液和上清液中的 VFA 值，每天至少一次，小的污水处理站可只测消化液中的 VFA。

⑦ BOD_5（mg/L）　只测上清液中的 BOD_5 值，每两天一次。

⑧ SS（mg/L）　只测上清液中的 SS 值，每两天一次。

⑨ NH_3-N（mg/L）　包括进泥、排泥、消化液和上清液中的 NH_3-N 值，每天一次。

⑩ TKN（mg/L）　包括进泥、排泥、消化液和上清液中的 TKN 值，每天一次。

⑪ TP（mg/L）　只测上清液中的 TP 值，每天一次。

⑫ 大肠菌群　测进泥和排泥的大肠菌群，每周一次。

⑬ 蛔虫卵　测进泥和排泥的蛔虫卵数，每周一次。

⑭ 沼气成分分析　应分析沼气中的 CH_4、CO_2、H_2S 三种气体的含量，每天一次。

⑮ 沼气流量　应尽量连续测量并记录沼气产量。

(2) 通过以上分析数据，计算并记录以下指标

① 有机物分解率　η（即污泥的稳定化程度），%。

② 分解单位质量有机物的产气量　q_a，m^3/kgVSS。

③ 有机物投配负荷　F_V，kgVSS/(m^3·d)。

④ 消化时间　t，d。

⑤ 消化温度　T，℃。

另外，还应记录每个工作周期的操作顺序及每一操作的历时。

5.4.4　维护管理

启动后，厌氧消化系统的操作与管理主要是通过对产气量、气体成分、池内碱度、pH 值、有机物去除率等进行检测和监督，调节和控制好各项工艺条件，保持厌氧消化作用的平

衡性，使系统符合设计的效率指标稳定运作。

（1）定期取样分析检测，并根据情况随时进行工艺控制。与活性污泥系统相比，厌氧系统对工艺条件及环境因素的变化，反应更敏感。因此对厌氧系统的运行控制需要更多细心和严格。

（2）运行一段时间后，一般应将厌氧池停用并泄空，进行清砂和清渣。池底积砂太多，一方面会造成排泥困难，另一方面还会缩小有效池容，影响消化效果。池顶部面如积累浮渣太多，则会阻碍沼气自液相向气相的转移。一般来说，连续运行 5 年以后应进行清砂。如果运行时间不长，积砂积渣就很多，则应检查沉砂池和格栅除污的效果，加强对预处理的工艺控制和维护管理。一些处理厂在消化池底部设有专门的排砂管，用泵定期强制排砂，一般每周排砂一次，从而避免了消化池积砂。实际上，用厌氧池的放空管定期排砂。

（3）搅拌系统应予以定期维护。沼气搅拌立管常有被污泥及污物堵塞的现象，可以将其他立管关闭，大气量冲洗被堵塞的立管。机械搅拌桨有污物缠绕，一些处理厂的机械搅拌可以反转，定期反转可摔掉缠绕的污物。另外，应定期检查搅拌轴穿顶板处的气密性。

（4）加热系统亦应定期检查维护。蒸汽加热管常有被污泥和污物堵塞现象，可用大气量冲吹。当采用池外热水循环加热时，泥水热交换器常发生堵塞，可用大水量冲洗或拆开清洗。套管式和管壳式热交换器易堵塞，螺旋板式一般不发生堵塞，可在热交换器前后设置压力表，观测堵塞程度。如压差增大，则说明被堵塞，如果堵塞特别频繁，则应从污水的预处理寻找原因，加强预处理系统的运行控制与维护管理。

（5）消化过程的特点，使系统内极易结垢。原因是进泥中的硬度（Mg^{2+}）以及磷酸根离子（PO_4^{3-}）在消化液中会与产生的大量 NH_4^+ 离子结合，生成磷酸铵镁沉淀，反应式如下：

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} \longrightarrow MgNH_4PO_4 \downarrow$$

如果在管道内结垢，将增大管道阻力；如果热交换器结垢，则降低热交换效率。在管路上设置活动清洗口，经常用高压水清洗管道，可有效防止垢的增厚。当结垢严重时，最基本的方法是用酸清洗。

（6）厌氧池使用一段时间后，应停止运行，进行全面的防腐防渗检查与处理。厌氧池内的腐蚀现象很严重，既有电化学腐蚀也有生物腐蚀。电化学腐蚀主要是消化过程产生的 H_2S 在液相形成氢硫酸导致的腐蚀。生物腐蚀常不被引起重视，而实际腐蚀程度很严重，用于提高气密性和水密性的一些有机防渗防水涂料，经一段时间常被微生物分解掉，而失去防水防渗效果。厌氧池停运放空之后，应根据腐蚀程度，对所有金属部件进行重新防腐处理，对池壁应进行防渗处理。另外，放空厌氧池以后，应检查池体结构变化，是否有裂缝，是否为通缝，并进行专门处理。重新投运宜进行满水试验和气密性试验。

（7）一些厌氧池有时会产生大量泡沫，呈半液半固状，严重时可充满气相空间并带入沼气管路系统，导致沼气利用系统的运行困难。当产生泡沫时，一般说明消化系统运行不稳定，因为泡沫主要是由于 CO_2 产量太大形成的，当温度波动太大，或进泥量发生突变等，均可导致消化系统运行不稳定，CO_2 产量增加，导致泡沫的产生。如果将运行不稳定因素排除，则泡沫也一般会随之消失。在培养厌氧污泥过程中的某个阶段，由于 CO_2 产量大，甲烷产量少，因此也会存在大量泡沫。随着甲烷菌的培养成熟，CO_2 产量降低，泡沫也会逐渐消失。厌氧池的泡沫有时是由于污水处理系统产生的诺卡氏菌引起的，此时曝气池也必然存在大量生物泡沫，对于这种泡沫控制措施之一是暂不向厌氧池投放剩余活性污泥，但根本的

措施是控制污水处理系统内的生物泡沫。

（8）消化系统内的许多管路和阀门为间歇运行，因而冬季应注意防冻，应定期检查厌氧池及加热管路系统的保温效果；如果不佳，应更换保温材料。因为如果不能有效保温，冬季加热的耗热量会增至很大。很多处理厂由于保温效果不好，热损失很大，导致需热量超过了加热系统的负荷，不能保证要求的消化温度，最终造成消化效果的大大降低。

（9）安全运行。沼气中的甲烷系易燃易爆气体，因而在消化系统运行中，尤应注意防爆问题。首先所有电气设备均应采用防爆型，其次严禁人为制造明火，例如吸烟、带钉鞋与混凝土地面的摩擦、铁器工具相互撞击、电气焊均可产生明火，导致爆炸危险。经常对系统进行有效的维护，使沼气不泄露是防止爆炸的根本措施。另外，沼气中含有的 H_2S 能导致中毒，沼气含量大的空间含氧必然少，容易导致窒息。因此在一些值班或操作位置应设置甲烷浓度超标及氧亏报警装置。

5.4.5 注意事项

在污水厌氧处理过程中所产生的沼气，可作为燃料加以利用。在沼气生产和使用中要十分注意安全，严格遵守各项安全生产的规章制度。

沼气是易燃易爆气体，沼气中的一些成分还具有毒性。沼气中含有少量硫化氢气体，具有臭鸡蛋气味，所以当发现有臭鸡蛋气味时，就说明有泄漏。应当在一些点上设置甲烷检测仪器，及时检测室内空气的甲烷含量。

5.4.5.1 *在安全生产方面，对下列各点应认真执行*

（1）在沼气产区、沼气发电室等处，禁止放置易燃、易爆物品，严禁烟火，并必须备有消防设备。在沼气生产区内动火，必须有安全措施，并办理动火证手续，有监护人员到场，才可动火。

沼气使用装置，均应有防止回火装置（阻火器），并要保持良好状态。

（2）发酵池、贮气柜、沼气管道、有关设备等沼气系统，不允许有漏气，要经常检查，如发现漏气，要立即修理。此时不准点火，以防止燃烧和爆炸。进行检查前，关闭沼气管上的阀门，打开门窗进行通风，检查漏气原因，立即修好，才能再次使用沼气。最好是配备可燃性气体多点监测报警器。

（3）发酵池、贮气柜、沼气管道、有关设备等沼气系统，必须保持正压，不得形成常压，严禁形成负压。发现沼气压力比规定值下降时，应立即采取措施，关小或停止用气。

（4）沼气生产、贮存区内的电机，一律使用防爆电机。设备、管道应有接地装置，接地电阻不大于 10Ω。

（5）多余沼气应导致锅炉或安全地区烧掉，设置放空火柜。

（6）反应器的贮气部分必须密闭良好，装有放空口、备用放空口、水柱压力计等检测安全附件。

（7）离气柜、发酵池控制室等设备 15m 距离内严禁烟火。气柜的制造、安装、试漏等均应符合有关规程的要求。

（8）沼气管道应沿顺流向有倾斜度，管内有可能积存冷凝水的部分，应在管道底部设排水器。沼气管道尽可能直接焊接，少装法兰。管道安装好后，应进行严格的验收。

（9）设有沼气仪表的控制间，必须设有通风机，换气次数每小时为 8～12 次，室内不得设有易于产生热量和火花的照明与电力开关设备，如设置时，需加防爆措施。电力线不许明铺，通风机的电动机应外移或密封。

(10) 污水处理厂应有专人负责安全生产。建立安全生产操作和沼气安全使用的规章制度，并监督这些规章制度的实施。

(11) 当发生沼气中毒时，应将中毒者立即抬放至空气流通处，并尽快通知医务人员处理。

5.4.5.2 维修与安全

厌氧反应器所有附属机械设备、计量仪表和电器都应分别制订检修周期，除临时维修外，还应按规定周期主动进行，不应等到设备损坏或出现故障再突击修理，否则会使运行操作不稳定，发酵过程一旦出现异常，需较长恢复时间。

厌氧反应器每隔5～15年有计划地清扫检修一次，事先应做好存放消化污泥的池子，以便检修后放回发酵池内，以缩短检修所需的时间。检修时应将污水、污泥、浮渣和底部泥沙清扫干净，进行防腐、防渗、防漏处理，最后按厌氧装置试漏规定验收合格后，才能重新装入消化污泥继续运行。

检修时应特别注意安全。

(1) 检修人员进池之前，必须打开所有的孔口，用鼓风机连续吹入新鲜空气24h以上，测定池内空气甲烷、硫化氢、二氧化碳和氧气含量，合格后方可进入。

(2) 检测人员进池必须戴防毒面具、戴好安全帽、系上安全带，池外必须有监护，整个检修期间不得停止鼓风。

(3) 池内所用照明用具和电动工具必须防爆。如需明火作业，必须符合公安部门的防火要求，同时要有应急措施。

(4) 有条件时，应当配备便携式或袋装式有毒有害气体及可燃性气体监测器，以保证人身绝对安全。

5.4.6 实例介绍——UASB反应器的启动与运行

5.4.6.1 污泥颗粒化的意义

厌氧反应器内颗粒污泥形成的过程称之为颗粒污泥化，颗粒污泥化是大多数UASB反应器启动的目标和启动成功的标志。污泥的颗粒化可以使UASB反应器允许有更高的有机物容积负荷和水力负荷。一般絮状污泥的UASB负荷在10kgCOD/(m^3·d)以下，而颗粒污泥UASB反应器负荷甚至可高达30～50kgCOD/(m^3·d)。

据Hulshoff Pol，颗粒污泥化还具有如下的优点。

(1) 细菌形成颗粒状的聚集体是一个微生态系统，其中不同类型的种群组成了共生或互生体系，有利于形成细菌生长的生理生化条件并有利于有机物的降解。

(2) 颗粒的形成有利于其中的细菌对营养的吸收。

(3) 颗粒使发酵菌的中间产物的扩散距离大大缩短，这对复杂有机物的降解是很重要的。

(4) 在废水突然变化时（例如pH值、毒性物的浓度等），颗粒污泥能维持一个相对稳定的微环境，使代谢过程继续进行。

5.4.6.2 UASB反应器的初次启动

初次启动是对一个新建的UASB系统以未经驯化的非颗粒污泥接种，使反应器达到设计负荷和有机物去除效率的过程，通常这一过程伴随着颗粒化的完成。厌氧微生物，特别是甲烷菌增殖很慢，厌氧反应器的启动需要较长时间，这被认为是高速厌氧反应器的一个不足之处。但一旦启动完成，在停止运行后的再次启动可以迅速完成。关于厌氧污泥的颗粒化和UASB的初次启动有很多深入的研究，表5-26是Hulshoff Pol和Lettinga对第一次启动的若

干要点的总结。

表 5-26　UASB 反应器初次启动的若干认识

种　泥	1. 可供细菌附着的载体物质微粒对刺激和发动细胞的聚集是有益的 2. 种泥的产甲烷活性对启动的影响不大。尽管质量浓度大于 60kgTSS/L 的稠消化污泥的产甲烷活性小于较稀的消化污泥，前者却有利于 UASB 的初次启动 3. 添加部分颗粒污泥或破碎的颗粒污泥，也可提高颗粒化过程
启动过程的操作模式	启动中必须相当充分地洗出接种污泥中较轻的污泥，保存较重的污泥，以推动颗粒污泥在其中形成，要点如下 1. 洗出的污泥不再返回反应器 2. 当进液 COD 质量浓度大于 5000mg/L 时采用出水循环或稀释进液 3. 逐步增加有机负荷。有机负荷的增加应当在可降解 COD 能被去除 80% 后再进行 4. 保持乙酸质量浓度始终低于 1000mg/L 5. 启动时稠型污泥的接种量为大约 10～15kgVSS/m^3；质量浓度小于 40kgVSS/L 的稀消化污泥接种量可以略小些
废水特征	1. 废水浓度　低浓度有利于颗粒化的快速形成，但浓度也应当足够维持良好的细菌生长条件。最小的 COD 质量浓度应为 1000mg/L 2. 污染物性质　过量的悬浮物阻碍颗粒化的形成 3. 废水成分　溶解性碳水化合物为主要底物的废水比以 VFA 为主的废水颗粒化过程会快。当废水含有蛋白质时，应使蛋白质尽可能降解 4. 高的离子浓度（例如 Ca^{2+}、Mg^{2+}）能引起化学沉淀（$CaCO_3$、$CaHPO_4$、$MgNH_4PO_4$），由此导致形成灰分含量高的颗粒污泥
环境因素	1. 在中温范围，最佳温度为 38～40℃；高温范围为 50～60℃ 2. 反应器内的 pH 值应始终保持在 6.2 以上 3. N、P、S 等营养物质和微量元素（例如 Fe、Ni、Co）应当满足微生物的需要 4. 毒性化合物应当低于抑制浓度或应给予污泥足够的驯化时间

（1）接种　接种的过程是相当简单的，由于水中的溶解氧会很快被种泥中的兼性厌氧菌消耗并形成严格的厌氧条件，所以启动时不需要严格的厌氧条件。

当没有现成的颗粒污泥时，应用最多的种泥是污水处理厂消化池的消化污泥。稠的消化污泥对于颗粒化的形成有利，从而可加快初次启动的速度。除了消化污泥之外，可用作接种的物料很多，例如牛粪和各类粪肥，下水道污泥等。一些污水沟沉淀物和富微生物的河泥也可以被用于接种，但不应当有太多砂子。污泥的接种质量浓度至少不低于 10kgVSS/m^3 反应器容积。接种污泥的填充量应不超过反应器容积的 60%。

“载体物质”对启动初期细胞聚集体形成是有益的，但加入任何形式的填料是不需要的。这里的“载体物质”仅指细胞最初形成聚集体时的内核，这种内核可以是任何有机和无机的物质，也可以是细胞本身的菌胶团物质，因此这种载体物质会自然存在于各种种泥中。Hulshoff Pol 在其博士论文中讨论了少量 Ca^{2+} 对初次启动的作用，认为它对颗粒化的发展是有促进作用的，原因是 Ca^{2+} 的沉淀会形成这种载体内核。但 Ca^{2+} 的添加也不是必须的。一旦颗粒污泥形成，部分破裂的颗粒污泥碎片会成为新生的颗粒污泥的载体。

当用非颗粒污泥接种时，则应当注意反应器的操作。如前所述，为避免絮状污泥在反应器里大量生长从而妨碍颗粒污泥的形成，必须将絮状污泥和分散的细小污泥由反应器“洗出”，这是反应器完成颗粒化的先决条件。但是洗出应当是缓慢的和逐步进行的过程，过度

的洗出会使反应器内污泥量减少太多而导致启动失败。表 5-27 为不同温度下操作 6m 高的生产性 UASB 反应器所得到的污泥停留时间范围。

表 5-27　不同温度下操作 6m 高的生产性 UASB 反应器所得到的污泥停留时间范围

温度/℃	最大污泥活性/[kg COD/(kgVSS·d)]	最小 SRT/d	最　高 STR/d	温度/℃	最大污泥活性/[kg COD/(kgVSS·d)]	最小 SRT/d	最　高 STR/d
10	0.21	100	300	33	3.58	5.8	17
15	0.47	43.5	131	37	3.74	5.5	17
25	1.98	10.5	32	40	3.66	5.6	17
30	2.80	7.4	22				

（2）启动的阶段　一般把 UASB 的初次启动和颗粒化过程分为三个阶段，分别为启动与提高污泥活性阶段、形成颗粒污泥阶段、逐渐形成颗粒污泥床阶段。

① 阶段 1　启动的初始阶段。这一阶段是指反应器负荷低于 2kgCOD/(m^3·d) 的阶段。这一阶段反应器由 0.5～1.5kgCOD/(m^3·d) 或污泥负荷 0.05～0.1kgCOD/(kgVSS·d) 开始。这一阶段洗出的污泥仅限于种泥中非常细小的分散污泥，洗出的原因主要是水的上流速度和逐渐产生的少量沼气。

② 阶段 2　反应器负荷上升至 2～5kgCOD/(m^3·d) 的启动阶段。在这一阶段污泥的洗出量增大，其中大多为絮状的污泥。洗出的原因是产气和上流速度的增加引起的污泥床的膨胀。大量污泥洗出的结果是在留下的污泥中开始产生颗粒状污泥。一般在从开始启动到 40d 左右，可以在反应器底部观察到颗粒污泥。在这一阶段污泥负荷的增加较快，这是因为污泥对废水的驯化过程基本完成，污泥的比活性增加。这一阶段末期，污泥的洗出由于颗粒污泥的形成而减少，颗粒污泥的良好沉淀性能使其保留在反应器内。这一阶段里，反应器内的污泥浓度由于絮状污泥的洗出降低到最低的程度。而实际上，在反应器里对较重的颗粒污泥和分散的、絮状的污泥进行了选择。

③ 阶段 3　这一阶段指反应器负荷超过 5kgCOD/(m^3·d)。在这一阶段里，絮状污泥变得迅速减少，而颗粒污泥加速形成，直到反应器内不再有絮状污泥存在。在这一阶段反应器负荷可以增加到很高，当反应器大部分被颗粒污泥充满时，其最大负荷可以超过 50kgCOD/(m^3·d)。

（3）启动前应了解的废水特征　废水特征对厌氧反应器的操作有重要影响。因此必须对废水特征有明确了解。工业废水的种类是非常多的。即使同一类工业废水，其性质也会因其工艺的不同区别很大。因此对一种废水在启动前，首先了解废水特征。

① 首先要知道废水的有机物浓度　过低浓度的废水可能并不适合于传统的 UASB 的应用。Lettinga 等人曾认为低于 1000mgCOD/L 的废水不宜于使用 UASB，或者说在此浓度下 UASB 的使用不能充分表现其优越性。近年来由于 EGSB 反应器的发展和 UASB 上流速度的有效提高，因此又提出了低于 100mgCOD/L 的废水不宜于使用 UASB 的说法。而在较高的浓度下废水则可能需要稀释或回流。

② 废水的厌氧可降解性　由废水的可降解性可以预测出 UASB 反应器出水的质量或 COD 的去除效率。

③ 废水的 pH 值缓冲能力　碱度是衡量缓冲能力的一个参数，对碱度特别小的废水，可以加入 Na_2CO_3 提高其碱度，具体看前面所述。另一个实用的检查废水缓冲能力的方法是向废水中加入相当于其 COD 浓度 40% 的乙酸（COD 浓度计），假如废水 pH 值仍维持 6.5 以

上，则其缓冲能力是没有问题的。假如 pH 值在加乙酸后低于 6.5，则说明废水的缓冲能力不是非常强，在操作中应小心控制，后一种情况下，在废水处理中产生的 NH_3 也能提高其缓冲能力。

④ 废水中维持细菌生长必需的营养　厌氧菌需要的营养较少，粗略地讲，N 和 P 的需求大约为 COD_{BD}:N:P≈(350～500):5:1。但由于发酵产酸菌的生长速率大大高于甲烷菌，因此，较为精确的估算应当是 COD_{BD}:N:P:S 约为(50/Y):5:1:1。其中 Y 为细胞产率，对于发酵产酸菌，$Y=0.15$；对于甲烷菌，$Y=0.03$。典型地，对完全未酸化的废水，取 $Y=0.15$；对于一个完全酸化的废水，取 $Y=0.03$。此外，甲烷菌细胞组成中有较高浓度的铁、镍和钴。在以冷凝液为主的废水中，有时在例如玉米、土豆加工废水中，这些元素可能非常少，在此情况下应当加入这些微量元素，有时也添加锌和钼。

⑤ 废水中悬浮物的含量　废水中悬浮物的含量如果太高，则可能不大适宜于 UASB 处理。当废水悬浮物质量浓度超过 3000mg/L，并且它们不能生物降解而且能滞留在反应器内，就会引起较大麻烦。但如果这些悬浮物能够生物降解，或者它们不在反应器内滞留，则不会引起任何问题。悬浮物能否在反应器内滞留取决于悬浮物和污泥的颗粒大小与密度，当反应器形成颗粒污泥，则悬浮物不容易停留在反应器内。对于可以降解的悬浮物，应当知道它降解的速率以便计算悬浮物在反应器里的保留量。

⑥ 了解废水中是否含有有毒化合物或在厌氧过程中转化为有毒的化合物　一般情况下，应当了解总氮（凯氏氮）和氨氮、硫酸盐或亚硫酸盐的浓度，并要了解在废水产生的工厂里是否使用了杀菌剂、消毒剂等。

(4) 初次启动过程的一些要点　UASB 的反应器启动的过程实质上是对菌种驯化、选择、增殖的过程。因此在启动阶段应有一定的目标和遵循某些基本规则。

初次启动是一个需要熟练技艺和经验的过程，尽管许多人已成功完成过各类 UASB 的启动，但不同规模、不同设计和处理不同废水的 UASB 的启动模式和启动花费的时间有时相当不同，因此从根本上了解启动的一些要点比一个启动模式更有用。下面将叙述一下一般承认的要点和注意事项。

① 对启动初期的目标应明确　在 UASB 启动初期，特别是第一阶段，不能够片面追求反应器的处理效率、产气率的改进和出水的质量等。因为初期的目标是反应器逐渐进入“工作”状态，从微生物角度看，它实质上是使菌种由休眠状态恢复即活化的过程，在这一过程中，理所当然有一个停滞期存在。当菌种从休眠中恢复到营养细胞的状态后，它们还要经历对废水性质的适应。在整个颗粒化过程中，选择、驯化、增殖过程都在进行，而原种泥中可能浓度较低的甲烷菌增长速度相对于产酸菌要慢得多。因此在颗粒污泥出现前的这一段时间可能相对较长，这一阶段里不可能有较大的反应器负荷。

② 进液的浓度　一般废水质量浓度低于 5000mgCOD/L 时，一般不需要稀释可直接进液，除非废水中含有高浓度的有毒物质。当废水浓度过高时，最好将废水稀释到大约 5000mgCOD/L。在没有低浓度的其他稀释水时，可以简单地采用反应器出水的循环。但出水循环在启动阶段也应谨慎从事，因为启动阶段的出水有时仍会有相当浓度的未降解的 COD，以这种出水不能有效稀释进水有时反而会引起过负荷。在这种情况下如果负荷的因素更重要时，则不必采用出水的循环。当采用出水循环时，可以参照表 5-28 给出的要点。

③ 负荷增加的操作方法　启动的最初负荷可以从 0.5～1.5kgCOD/(m^3·d) 开始，当可生物降解的 COD 去除率达到 80% 后再逐步增大负荷。

表 5-28　UASB 出水循环的应用要点

当废水 COD 质量浓度低于 5000mg/L 时，不需要出水循环；但当亚硫酸盐质量浓度大于 200mg/L，则应采用循环使进液亚硫酸盐质量浓度低于 100mg/L
当废水 COD 质量浓度在 5000～20000mg/L 时，采用出水循环启动，使进液浓度在 5000mg/L 左右
废水 COD 质量浓度超过 20000mg/L 时，在启动阶段可以采用其他稀释水。高浓度废水常常含有高的盐浓度，这使得甲烷产率增加很慢。因此，以其他含盐少的水或清水稀释有利于菌的增殖，最后直接稀释到 5000mg/L。如果不能稀释至 5000mg/L，则至少稀释到 20000mg/L，并同时采用出水循环
当增加负荷时，必须记住出水 COD 浓度会有短暂的增加阶段，此时采用循环时可以通过计算得出反应器的真正负荷或进液浓度。真正进入反应器的混合水浓度为：$(c_{in}+fc_{off})/(1+f)$，其中 f 为循环比；c_{in} 为原水进液浓度；c_{off} 为出水浓度

注：这些原则一般也适用于启动后的正常操作。

为保险起见，反应器开始负荷不应太高，只要容积负荷略高于 0.2kgCOD/(m^3·d) 即可，水力保留时间大于 24h。反应器开始操作，在最低的负荷下连续运转直到有气体产生，5d 后，检查产气是否达到略高于 0.1m^3/(m^3·d)。如果 5d 后反应器的产气量仍未达到这一数值，可以停止进液 3d 后再恢复进液，直到产气量增加。如果产气量已达到 0.1m^3/(m^3·d)，则下一步是检查出水的 VFA 浓度了。出水 VFA 浓度是非常重要的参数，出水 VFA 浓度过高，意味着甲烷菌活力还不够高或环境因素使甲烷菌活力下降而导致 VFA 利用不充分。启动阶段，当环境因素例如 pH 值、温度等正常时，出水 VFA 过高则表明反应器负荷相对于当时的菌种活力偏高。出水 VFA 若高于 8mmol/L，则应当停止进液，直到反应器内 VFA 低于 3mmol/L 后，再继续以原浓度、原负荷进液。如果出水 VFA 低于 3mmol/L，说明反应器运行状态良好，反应器可以仍以原负荷继续运行。这一阶段需要运行很长时间而不改变负荷，运行时间可能有 1 个月之久。由于上流速度和产气量很小，基本上没有污泥洗出。出水 VFA 需至少每两天测一次，直到连续进液多日，出水 VFA 始终保持在 3mmol/L 以下后，再采用增加负荷的措施。

增加负荷可以通过增大进液量或者降低进液稀释比的方法进行。负荷每次可增加 30%。如果废水经过很大程度的稀释，则可以把稀释比降低 30%，仍维持 HRT 不变，则负荷也就增加了 30%。负荷的增加必须使出水 VFA 比原先略有上升，当出水 VFA 高于 8mmol/L，此时不停止进液但要观察反应器内 pH 值的变化防止“酸化”的发生。增大负荷后的短时间内，产气量也有可能降低，这是因为细小的甲烷菌微粒被洗出。几天后产气量会重新上升，出水 VFA 浓度也会下降。但是如果出水 VFA 增大到 15mmol/L，则必须把负荷降至原来的水平，并保证反应器内 pH 值不低于 6.5，万一 pH 值下降至 6.5 以下，有必要加入碱调节 pH 值。待一切恢复正常后，可以把负荷提高的幅度降至 20%。

以上负荷增加的步骤可以重复进行直到负荷达到 2.0kgCOD/(m^3·d)，也就是说，负荷增大的步骤可能重复 8～10 次。每次操作所需时间可能长短不一，有时可能长达两周，有时仅有几天。

当负荷达 2.0kgCOD/(m^3·d) 以上时，每次负荷可增加 20%，增加负荷的时机（出水浓度小于 3mmol/L）及方式如前所述。负荷达到 5.0kgCOD/(m^3·d) 后，除了依照前面所述的方法操作外，也应当每周再检查一次反应器中污泥的活性和污泥沿反应器高度的浓度变化。颗粒化很可能在负荷达到 5kgCOD/(m^3·d) 前后很快形成，其后反应器的负荷可以较快地增加。表 5-29 给出了一些促进颗粒化形成的操作要点。

表 5-29　当负荷上升至 2.0kgCOD/(m^3·d)后促进颗粒化形成的启动操作要点

出水 VFA 一旦低于 3mmol/L 即增加反应器负荷
使细小分散的污泥洗出，不使这些洗出的污泥返回反应器
使反应器保持最佳的细菌生长条件。一般地，pH=6.8～7.5；温度 30～38℃(中温范围)或 53～58℃(高温范围)；保证微生物生长所需的营养与微量元素
为防止过负荷，在每次增加负荷时应总是小于 50%
启动 6 周后，以显微镜和放大镜作污泥的镜检，在 400～1000 放大倍数下应当看到污泥中的丝状物
当 HRT 达到大约 5d 时，开始降低稀释用水的量；在 HRT 小于 20h 时，对于 COD 质量浓度小于 15g/L 的废水，稀释不再是必需的；如果废水质量浓度大于 15g/L，则需要出水的循环

5.4.6.3　UASB 反应器的二次启动

UASB 反应器的二次启动是相对于初次启动说的。所谓初次启动是指用颗粒污泥以外的其他污泥作为种泥启动一个 UASB 反应器的过程。而二次启动是指使用颗粒污泥作为种泥对 UASB 反应器的启动。颗粒污泥是 UASB 启动的理想的种泥，使用颗粒污泥的二次启动大大缩短了启动时间，即使对于性质不同的废水，颗粒污泥也能很快适应。

使用颗粒污泥接种允许有较大的接种量，较大的接种量可缩短启动的时间。启动时间的长短很大程度上取决于颗粒污泥的来源，即颗粒污泥在原反应器中的培养条件（温度、pH 值等）以及原来处理的废水种类。新启动的反应器在选择种泥时，应尽量地选用与所处理水种类相近的废水种类，废水种类与性质越近，所需驯化的时间越少。同时应尽量采用同一温度范围的种泥，例如采用高温种泥不利于中温反应器的启动，而中温的种泥启动高温反应也较慢。

二次启动采用较大的接种量，颗粒污泥的活性比其他种泥高得多，二次启动的初始反应器负荷可以较高，有关报道推荐初始的反应器负荷可为 3kgCOD/(m^3·d)。二次启动进液浓度在开始时一般与初次启动相当，但可以相对迅速地增大进液浓度。负荷和浓度增加的模式与初次启动类似，但相对容易。产气、出水 VFA 等仍是重要的控制参数，COD 去除率、pH 值等也是重要的监测指标。

二次启动在原则上如上所述，但启动中可能遇到某些意外的问题或现象，这些问题如果处理得当，会有利于新的颗粒化污泥的形成和加快启动过程。表 5-30 是关于 UASB 反应器的二次启动过程可能出现的问题及解决办法。

5.4.6.4　UASB 反应器启动后的运行

UASB 反应器的运行是在高负荷下的生物化学过程，这一过程由厌氧微生物的生命过程完成。因此反应器的运行从根本上讲必须满足微生物对环境条件的需求，这些环境条件应尽量接近微生物的最佳生长条件，同时也应力求避免大的波动。具体的环境条件和有关废水特征的影响因素可参考前面所述。

在实际运行中，进出液的 COD 浓度、进液流量，进水与出水的 pH 值、反应器内的 pH 值，产气量及其组成，出水的 VFA 浓度及其组成，反应器内的温度都是被监测的指标。

(1) 出水 VFA 浓度与组成　出水的 VFA 浓度在反应器控制中被认为是最重要的参数，这是因为 VFA 的除去程度可以直接反映出反应器运行状况，同时也因为 VFA 浓度的分析较为快速和灵敏地反映出反应器行为的微小变化。在正常情况下，底物由酸化菌转化为 VFA，VFA 可以被甲烷菌转化为甲烷。因此甲烷菌活跃时，出水 VFA 浓度较低。当出水 VFA 质

量浓度低于200mg乙酸/L）时，反应器的运行状态最为良好。任何不利于甲烷菌生长的因素都会导致出水VFA浓度的上升，这是因为甲烷菌活性降低使VFA积累所致。温度的突然降低或过高、毒性物质浓度的增加、pH值的波动、负荷的突然加大等都会由出水VFA的升高反映出来。进水状态稳定时，出水pH值的下降也能反映出VFA的升高，但是pH值的变化要比VFA的变化迟缓，有时VFA可升高数倍而pH值尚没有明显改变。因此从监测出水VFA浓度可快速反映出反应器运行的状况，并因此有利于操作过程的及时调节。过负荷常是出水VFA升高的原因。因此当出水VFA的升高而环境因素（温度、进水pH值、出水水质等）没有明显变化时，出水VFA的升高可由降低反应器负荷来调节，过负荷可能由进水COD浓度或进水量的升高引起，也会由反应器内污泥过多流失引起。

出水VFA浓度的上升直接影响废水处理的效果，过高的出水VFA浓度表明反应器内大量的VFA积累，因此是反应器pH值下降或导致“酸化”的前期讯号。一般认为，当VFA的质量浓度超过800mgCOD/L时，反应器即面临酸化危险，应立即降低负荷或暂停进液，并检查环境因素有无改变。在正常运行中，应保持出水VFA浓度在400mgCOD/L以下，而以200mgCOD/L以下为最佳。

出水VFA的组成也是反应器运行中监测的指标之一。正常运行中，VFA浓度较低，出水VFA以乙酸为主，占VFA总量90%以上，只有少量丙酸与丁酸。当乙酸不能很好被甲烷菌利用时，底物会转化为较多的丙酸与丁酸。因此出水VFA的组成也能反映反应器的运行状况。

（2）pH值　在UASB反应器运行过程中，反应器内的pH值应保持在6.5～7.8范围之内，并且应尽量减少波动。pH值在6.5以下，甲烷菌即已受到抑制，pH值低于6.0时，甲烷菌已严重抑制，反应器内产酸菌呈现优势生长。此时反应器已严重酸化，恢复十分困难。

VFA浓度增高是pH值下降的主要原因，虽然pH值的检测非常方便，但它的变化比VFA浓度的变化要滞后许多。当甲烷菌活性降低，或因过负荷导致VFA开始积累时，由于废水的缓冲能力，pH值尚没有明显变化，从pH值的监测上尚反映不出潜在的问题。当VFA积累至一定程度时，pH值才会有明确变化。因此测定VFA是控制反应器pH值降低的有效措施。

当pH值降低较多时，应立即采取措施，减少或停止进液是常采用的应急措施。在pH值和VFA恢复正常后，反应器在较低的负荷下运行。进行pH值的降低可能是反应器内pH值下降的原因，因此如果反应器内pH值降低，应立即检查进液pH值有无改变。

（3）产气量与组成　产气量也是非常重要的监测指标。首先，产气量能够迅速反映出反应器运行状态；其次，产气量可以从进入反应器的COD总量、COD的去除率等数据估算出来，实际产气量应当与估算接近并维持稳定。当产气量突然减少，而反应器负荷没有变化时，说明运行不正常导致甲烷菌活性降低。pH值的变化，温度的降低，有毒物质等均可能是产气突然下降的原因。在稳定的UASB反应器中，当废水组成变化时，产气量也会发生迅速的变化。产气的组成也能反映出反应器的运行状态。当正常运行时，甲烷在产气中约占60%～80%，这一比例与废液成分有关。当运行中产气甲烷比例明显下降，可能是甲烷菌活力下降造成。当反应器内产酸菌优势生长，VFA积累导致pH值降低以及影响甲烷菌生长的其他环境因素都会导致产气中甲烷比例下降。

（4）污泥的洗出　另外一个监测的指标是运行过程中污泥的洗出。在反应器的启动阶段相当多的污泥从反应器中洗出，这是正常的。在启动后的运行中，也会有一定量的污泥从反

应器中洗出。但是污泥在运行阶段被洗出的量应当有其限度，这一限度即洗出的污泥量不应大于同期产生的污泥量，否则反应器内污泥量大量流失，反应器将不能维持较高的负荷。因此在运行中应通过测出水悬浮物的量来估计污泥洗出量。污泥的洗出原因与限制污泥大量流失的办法可参见表 5-30。

表 5-30　UASB 反应器的二次启动过程可能出现的问题及解决办法

问题与现象	原　因	解决办法
1. 污泥生长过于缓慢	营养与微量元素不足	增加进液营养与微量元素浓度
	进液预酸化程度过高	减少预酸化程度
	污泥负荷过低	增加反应器负荷
	颗粒污泥洗出(4,5 条)	
	颗粒污泥的分裂(6 条)	
2. 反应器过负荷	反应器中污泥量不足	降低负荷;提高污泥量增加种泥量或促进污泥生长;适当减少污泥洗出
	污泥产甲烷活性不足	减少污泥负荷,增加污泥活性(3 条)
3. 污泥产甲烷活性不足	营养或微量元素缺乏	添加营养或微量元素
	产酸菌生长过于旺盛	增加废水预酸化程度降低反应器负荷
	有机悬浮物在反应器中积累	降低悬浮物的浓度
	反应器中温度降低	增加温度
	废水中存在有毒物质或形成抑制活性的环境条件(6 条)	
	无机物例如 Ca^{2+} 等引起沉淀	减少进液中 Ca^{2+} 浓度;在 UASB 前采用沉淀池
4. 颗粒污泥洗出	气体聚集于空的颗粒中,在低温、低负荷、低进液浓度下易形成大而空的颗粒污泥	增大污泥负荷,采用内部水循环以增大水对颗粒的剪切力,使颗粒尺寸减小
	由于颗粒形成分层结构,产酸菌在颗粒污泥外大量覆盖使产气聚集在颗粒内	应用更稳定的工艺条件,增加废水预酸化的程度
	颗粒污泥因废水中含大量蛋白质和脂肪而有上浮趋势	采用预酸化(沉淀或化学絮凝)去除蛋白与脂肪
5. 絮状的污泥或表面松散“起毛”的颗粒污泥形成并洗出	由于进液中的悬浮的产酸菌的作用颗粒污泥聚集在一起	从进液中去除悬浮物,减少预酸化程度
	在颗粒表面或以悬浮状态大量地生长产酸菌	增加预酸化程度,加强废水与污泥混合的强度
	表面“起毛”的颗粒形成,产酸菌大量附着于颗粒表面	增加预酸化程度,降低污泥负荷
6. 颗粒污泥破裂分散	负荷或进液浓度的突然变化	采用更稳定的工艺
	预酸化程度突然增加,使产酸菌呈“饥饿”状态	应用更稳定的预酸化条件
	有毒物质存在于废水中	废水脱毒预处理;延长驯化时间;稀释进液
	过强的机械力作用	降低负荷和上流速度,以降低水流的剪切力
	由于选择压力过小而形成絮状污泥	采用出水循环增大选择压力,使絮状污泥洗出

(5) 反应器运行的其他监测指标

在相对稳定的操作条件下（温度、进液 pH 值、进液的 COD 浓度与组成，进液流率等相对稳定），通过以上参数的监测即可确认反应器是否稳定运行。在实际操作中，为了了解反应器的运行效率和分析问题出现的原因，则往往可能测试更多的参数。这些参数的测定有些是必须经常进行的，有些根据需要偶尔进行。现分述如下。

① 对于进液和出液要测定以下参数：

a. COD 浓度；BOD 浓度或可生物降解的 COD 浓度；

b. VFA 浓度与组成；

c. 温度；

d. pH 值和碳酸氢盐碱度；

e. 流量；

f. TSS 和 VSS 浓度，悬浮物的沉降性能；

g. 废水中的氮、磷等营养物质；

h. SO_4^{2-}、SO_3^{2-}、S^{2-} 的浓度；

i. 有毒物和抑制物质的存在。

由进液和出液的测定，可以做以下计算：

a. BOD 与 COD 的浓度比；

b. 反应器的 COD 或 BOD 负荷；

c. 各种参数的波动；

d. COD 和 BOD 的去除率；

e. TSS 的去除率；

f. SO_4^{2-} 和 SO_3^{2-} 的去除率；

g. 有机氮转化为氨氮的转化率。

② 关于产气量和组成可以测定以下参数：

a. 产气量（m^3/h）；

b. 产气组成，包括 CH_4 含量、CO_2 含量、H_2S 含量、H_2 含量、N_2 含量等。

以上测量可以计算出 COD 转化为 CH_4 的转化率。

③ 为了监测反应器内污泥床的变化，可测定以下参数：

a. 污泥浓度沿反应器高度的分布曲线；

b. 随上流速度的变化污泥床的膨胀率；

c. 污泥的产甲烷活性；

d. 污泥颗粒的形状、大小、强度、沉降性能等；

e. 污泥的灰分与 VSS 百分比，如有必要测定污泥中以 S^{2-}、$CaCO_3$、$CaHPO_4$、$MgNH_4PO_4$ 等形式存在的沉淀物；

f. 污泥中 N、P 和 S 含量。

由污泥测量中可以计算出：

a. 反应器中的污泥总量；

b. 反应器具有的最大负荷潜力，安全的运行负荷应保证始终低于其最大负荷潜力；

c. 反应器剩余污泥产量。

第6章　污泥处理

污泥是废水处理过程中的产物，包括沉淀物和漂浮物。有的是从废水中直接分离出来的，如沉砂池中的沉渣、初次沉淀池中的沉淀物、隔油池和浮选池中的油渣等；有的是在处理过程中产生的，如酸性废水石灰中和产生的化学污泥、废水混凝处理产生的沉淀物、废水生物处理产生的剩余生物污泥。这些污泥必须及时处理与处置，才能保证各个单位污水处理装置的正常运行和处理效果，消除二次污染，保护环境。

任何一个污水处理厂，都会产生一定量数量的污泥。一般来说，污泥处理费用约占水、泥全部处理费用的20%～50%，因此，对污泥的处理必须予以充分的重视。

6.1　污泥的分类及特性

按含有的主要成分的不同，污泥可分为有机污泥和无机污泥两大类。

无机污泥主要以无机物为主要成分，亦称泥渣，如废水利用石灰中和沉淀、混凝沉淀和化学沉淀的沉淀物等，主要成分是金属化合物（包括重金属化合物）。这种污泥密度大，固相颗粒大，易于沉淀、压密和脱水，颗粒持水能力差，含水率低，污泥稳定性好，不腐化，但流动性差，不宜用管道输送，有时可能出现重金属离子再溶出。

有机污泥主要含有有机物，典型的有机污泥是剩余生物污泥，如活性污泥和生物膜、厌氧消化处理后的消化污泥等，此外还有油泥及废水固相有机污染物沉淀后形成的污泥。有机污泥的特点是污泥颗粒细小，往往呈絮凝体状态，密度小，持水能力强，含水率高，不易下沉，压密、脱水困难。同时，有机污泥稳定性差，容易腐败和产生恶臭。有机污泥中还含有病原体微生物和丰富的氮、磷等养分。有机污泥流动性好，便于管道输送。

按产生的来源，污泥可分为初次沉淀污泥、化学污泥和生物污泥等。

初次沉淀污泥来自初次沉淀池，其性质随废水的成分而定；生物污泥来自废水生物处理过程由二次沉淀池排出的活性污泥或生物膜；化学污泥由中和、混凝等方法处理废水所产生的污泥。

此外，由于污泥在消化处理前后其性质有较大的不同，因此，还有生污泥与熟污泥之分。

初次沉淀污泥、生物污泥经消化出来后，即成为熟污泥或消化污泥；生污泥是未经消化处理的污泥。

在某些行业中，工业废水污泥具有特殊的毒性，常对后续处理有明显不良影响，所以需要特殊处理。在生物处理有机物为主的工业废水时生成的污泥与生物处理生活污水产生的污泥在成分上没有什么大的区别。

6.2　污泥性质指标

（1）含水率　污泥含水率即为单位质量污泥中所含水分的百分数。污泥含水率的大小，对污泥的运输、抽升、处理和利用都有很大影响。所以污泥含水率是污泥物理性质的一个重要指标。

污泥含水率 P_w 可由下式计算：

$$P_w = \frac{W}{W+S} \tag{6-1}$$

式中 W——污泥中水分的质量，g；

S——污泥中总固体的质量，g。

污泥的含水率一般都很高，相对密度接近于1。污泥的体积、质量及污泥所含固体物质浓度之间的关系，可用下式表示：

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{W_1}{W_2} = \frac{1-P_2}{1-P_1} = \frac{C_1}{C_2} \tag{6-2}$$

式中 V_1、W_1、C_1——含水率为 P_1 时的污泥体积、质量、固体浓度（以污泥中干固体所占质量百分比计）；

V_2、W_2、C_2——含水率为 P_2 时的污泥体积、质量、固体浓度（以污泥中干固体所占质量百分比计）。

如：污泥含水率从97.5%降低到95%时，求污泥体积。

则 $$V_2 = \frac{V_1(1-P_1)}{1-P_2} = \frac{V_1(1-97.5\%)}{1-95\%} = \frac{1}{2}V_1$$

即污泥体积减少一半。

由此可知，废水污泥的处理，应首先减少污泥的含水率，提高污泥固体浓度，以减小污泥体积，为进一步处理和利用污泥提供方便。

一般地说，污泥含水率在85%以上时，湿污泥保持流体的特性，可以用泥浆及管道输送；含水率为70%～75%的污泥，呈柔软状态；含水率为60%～65%时，肉眼所见的污泥几乎是固体状态；含水率为35%～40%时，污泥可离散；当含水率降至10%～15%时，污泥呈粉末状。

（2）挥发性固体和灰分　挥发性固体能近似地表示污泥中的有机物含量，又称灼烧减量。灰分则表示污泥中的无机物含量，又称灼烧残渣。

（3）污泥的可消化程度　污泥的可消化程度是表示污泥中挥发性固体被消化分解的百分比。污泥中的挥发性固体，有一部分是能被消化分解的，另一部分是不易或不能被消化分解的，如纤维素等。

（4）污泥的肥分　污泥的肥分是指污泥中含有氮、磷、钾和植物生长所必需的其他微量元素。污泥中的有机腐殖质是良好的土壤改良剂，可改善土壤的结构性能，提高保水能力。

（5）污泥的燃烧值　废水污泥尤其是剩余活性污泥、油泥等，含有大量可燃烧成分，燃烧时会释放一定热量。热值一般用每千克干污泥燃烧时所能放出的热量表示（kJ/kg）。污泥热值越高，越有利于焚化处理。

一般有机污泥的热值相当于（或稍差于）劣质煤，因此，采用高热值的污泥焚烧时，一般可不外加燃料。

（6）污泥的流动性　污泥在管道内流动的情况和水流大不相同，污泥的流动阻力随其流速大小而变化。在层流状态时，污泥黏滞性大，悬浮物又易于在管道中沉降，因此污泥流动的阻力比水流大。当流速提高到紊流时，由于污泥的黏滞性越大，上述状态就越明显；含水率越高，污泥黏滞性越小，其流动状态就越接近于水流。根据污泥流动的特性，污泥在管道中应具有较大的流速，使污泥处于紊流状态。

输泥管道采用重力输泥时，一般采用 0.01～0.02 的坡度；采用压力输泥应使流速大于最小设计流速，但不宜大于 1.5～2.5m/s。

6.3 污泥处理的一般工艺

污泥根据其性质不同，所采用的处理方法和流程也不同。但就总体来说，由于污泥含水率高，所以污泥处理总是从浓缩及脱水开始，当污泥浓度提高到一定值后，再作进一步处理，如作农肥、建材、回填、焚烧及回收有用物质等。图 6-1 为工业废水污泥处置的一般方法与流程。

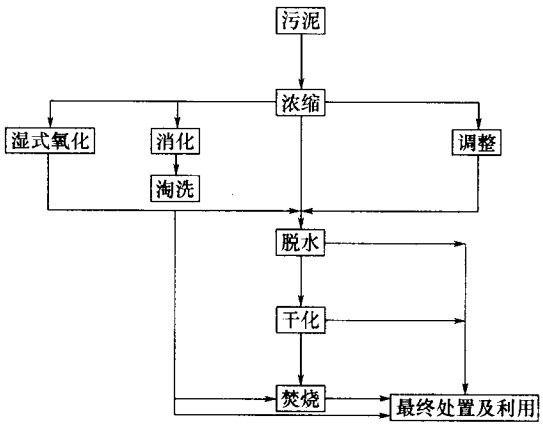


图 6-1 工业废水污泥处置一般方法与流程

一般来说，典型污泥处理工艺流程包括四个处理或处置阶段。第一阶段为污泥浓缩阶段。主要目的是使污泥初步减容，缩小后续处理构筑物的容积或设备容量；第二阶段为污泥消化阶段，使污泥中的有机物分解；第三阶段为污泥脱水阶段，使污泥进一步减容；第四阶段为污泥处置阶段，采用某种途径将最终的污泥予以消纳。以上各阶段产生的上清液或滤液中仍含有大量的污泥物质，因而应送回到污水处理系统中加以处理。图 6-2 是典型污泥处理工艺流程，可使污泥经处理后，实现“四化”的目的。

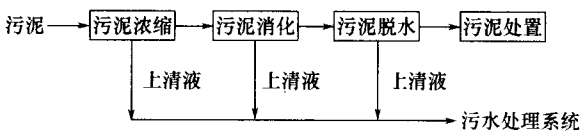


图 6-2 典型污泥处理工艺流程

（1）减量化 由于污泥含水量很高，体积很大，且呈流动性，经以上流程处理后，污泥体积减至原来的十几分之一，且由液态转化成固态，便于运输和消纳。

（2）稳定化 污泥中有机物含量很高，极易腐败并产生恶臭，经消化阶段处理以后，易腐败的部分有机物被分解转化，不易腐败，恶臭大大降低，方便运输及处置。

（3）无害化 污泥中，尤其是初沉污泥中，含有大量病原菌、寄生虫卵及病毒，易造成传染病大面积传播。经过以上流程中的消化阶段，可以杀灭大部分的蛔虫卵、病原菌和病毒，大大提高污泥的卫生指标。

（4）资源化 污泥是一种资源，其中含有很多热量，其热值在 10000～15000kJ/kg（干泥）之间，另外，污泥中还含有丰富的氮、磷、钾，是具有较高肥效的有机肥料。通过以上流程中的消化阶段，可以将有机物转化成沼气，使其中的热量得以利用，同时还可进一步提高其肥效。

污泥浓缩常采用的工艺有重力浓缩、离心浓缩和气浮浓缩等。污泥消化可分为厌氧消化和好氧消化两大类。污泥脱水可分为自然干化和机械脱水两大类。常用的机械脱水工艺有带式压滤脱水、离心脱水等。污泥处置的途径很多，主要有农林使用、卫生填埋、焚烧和生产建筑材料等。

由于各种工业废水污泥的性质不同，以及各个企业具体情况也不同，污泥处理工艺流程可以有所简化。

有条件的企业对污泥处理可采用自然干化方法脱水，采用如下流程

污泥 → 污泥浓缩 → 干化场 → 处置

也可以进一步简化为

污泥 → 干化场 → 处置

还可以采用如下工艺

污泥 → 污泥浓缩 → 污泥消化 → 农用

污泥 → 污泥浓缩 → 处置

污泥 → 污泥浓缩 → 脱水 → 焚烧

具体工艺流程可根据本单位实际情况而定。

6.4 污泥的调理

影响污泥的浓缩和脱水性能的因素主要是颗粒的大小、表面电荷水合的程度以及颗粒间的相互作用。其中污泥颗粒的大小是影响污泥脱水性的最主要的因素，因为污泥颗粒越小，颗粒的比表面积将越大（按指数规律增大），这意味着更高的水合程度和对过滤（脱水）的更大阻力及改变污泥脱水性能要更多的化学药剂。

污泥中颗粒大多数是相互排斥而不是相互吸引的，首先是由于水合作用，有一层或几层水附于颗粒表面而阻碍了颗粒相互结合。其次，污泥颗粒一般都带有负电荷，相互之间表现为排斥，造成了稳定的分散状态。

污泥调理就是要克服水合作用和电性排斥作用，增大污泥颗粒的尺寸，使污泥易于过滤或浓缩。其途径有二，第一是脱稳、凝聚。脱稳依靠在污泥中加入合成有机聚合物、无机盐等混凝剂，使颗粒的表面性质改变并凝聚起来。由于要投加化学药剂，从而增加了运行费用；第二是改善污泥颗粒间的结构，减少过滤阻力，使其不堵塞过滤介质（滤布）。无机沉淀物或一定的填充料可以起这方面的作用。

污泥经调理能增大颗粒的尺寸、中和电性，能使吸附水释放出来，这些都有助于污泥浓缩和改善脱水性能。此外，经调理后的污泥，使浓缩颗粒流失减少，并可以使固体负荷率提高。最常用的调理方法有化学调理和热处理。此外还有冷冻法和辐射法等。为减少调理的化学药品用量，还可采用物理洗涤——淘洗法。具体内容请参照本章污泥的机械脱水一节。

6.5 污泥浓缩

污泥浓缩的目的是降低污泥含水率，减少污泥体积，以利于后续处理与利用。

污泥浓缩是通过污泥增稠来降低污泥的含水率和减小污泥的体积。经浓缩后的污泥仍然保持流体的特性。废水处理过程中产生的污泥，其含水率很高，一般为 96%～99.8%，体积很大，对污泥的处理、利用和运输造成很大困难，必须先进行浓缩，然后进行后续处理。当污泥的含水率由 99%降到 96%时，其体积可减小到原来的 1/4。对于污泥消化来说，这意味着可以减少消化池的容积和加温污泥所需要的热量；对于污泥的机械脱水，则可以减少混凝剂投加量与脱水设备的数量，提高脱水设备的效率。

污泥浓缩的方法主要有重力浓缩、离心浓缩和气浮浓缩三种。这三种污泥浓缩方法各有优缺点，应根据具体情况与要求予以选择。具体如表 6-1 所示。工业上主要采用后两种，中小型规模装置多采用重力浓缩。

表 6-1　各种污泥浓缩方法的优缺点

方　法	优　点	缺　点
重力浓缩	1. 贮存污泥的能力高 2. 操作要求不高 3. 运行费用少，尤其是电耗低	1. 占地面积大 2. 会产生臭气 3. 对于某些污泥工作不稳定
气浮浓缩	1. 浓缩后污泥含水率较低 2. 比重力浓缩法所需土地少，臭气问题少 3. 可使砂砾不混于浓缩污泥中 4. 能去除油脂	1. 运行费用较高 2. 占地比离心浓缩法大 3. 污泥贮存能力小 4. 操作要求比重力浓缩法高
离心机浓缩	1. 占地面积小 2. 没有或几乎没有臭气问题	1. 要求专用的离心机 2. 电耗大 3. 对操作人员要求高

6.5.1　污泥中水分的结合状态

污泥的脱水一般是比较困难的，特别是微生物、藻类等有机物或难以沉淀的胶体颗粒成为污泥的主要成分时，更是这样。为了有效地分离污泥中的水分，有必要了解污泥中水分存在的状态。图 6-3 为污泥中粒子和水分的结合状态示意图。

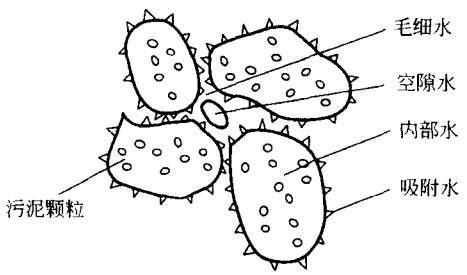


图 6-3　污泥中粒子和水分的结合状态示意

除去自由水分外，污泥中水分和固体颗粒的结合状态有以下四种。

（1）空隙水　被污泥颗粒包围起来的水分，并不与污泥颗粒直接结合，一般占水分的 70% 左右，这部分水可以通过重力沉淀（浓缩压密）而分离。

（2）毛细结合水　简称毛细水。它是在高度密集的细小污泥颗粒周围的水，由于毛细管现象而形成的。毛细水约占总水分的 20%。要脱除毛细水，必须向污泥施加外力，如施加离心力、负压力（真空过滤）等，以破坏毛细管表面张力和凝聚力的作用。

（3）表面吸附水　在污泥颗粒表面附着的水分，其附着力较强，这部分水在胶体状颗粒、生物污泥等固体表面上常出现。这部分水的脱除比较困难，要使胶体颗粒与水分离，必须采用混凝方法，通过胶体颗粒的相互絮凝，排除附着表面的水分。

（4）内部水　这是污泥颗粒内部结合的水分，如生物污泥中细胞内部水分，污泥中金属化合物所带的结晶水等。这部分水是不能用机械方法分离的，可以通过生物分解或热力方法除去。

表面吸附水和内部水约占污泥总水分的 10% 左右。

6.5.2　重力浓缩法

6.5.2.1　工作原理

重力浓缩是一种重力沉降过程，依靠污泥中的固体物质的重力作用进行沉降与压密，本

质上是一种沉淀工艺，属于压缩沉淀。浓缩前由于污泥浓度很高，颗粒之间彼此接触支撑。浓缩开始后，在上层颗粒的重力作用下，下层颗粒间隙中的水被挤出界面，颗粒之间相互拥挤得更加紧密。通过这种拥挤和压缩过程，污泥浓度进一步提高，从而实现污泥浓缩。

6.5.2.2 常见类型

重力浓缩是在浓缩池内进行的，它的操作与一般沉淀池相似。根据运行情况，污泥浓缩池可分为间歇式和连续式两种。

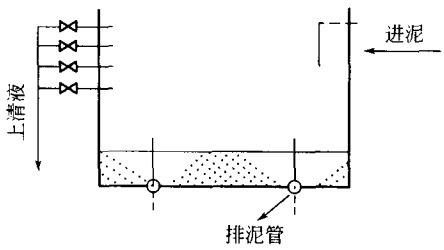


图 6-4 间歇式污泥浓缩池

间歇式污泥浓缩池是一种圆形水池，底部有污泥斗。工作时，先将污泥充满全池，经静止沉降，浓缩压密，池内形成上清液区、沉降区和污泥层。定期从侧面分层排出上清液，浓缩后的污泥从底部泥斗排出。间歇式浓缩池主要用于污泥量小的处理系统，浓缩池一般不少于两座，一个工作，另一个进入污泥，两池交替使用。图 6-4 为间歇式污泥浓缩池。

连续式污泥浓缩池与沉淀池构造相类似，可分为竖流式和辐流式两种。

6.5.2.3 适合重力浓缩的污泥

重力浓缩的主要优点是运行费用低，是脱除污泥中空隙水的最经济的方法。缺点是浓缩池体积大，浓缩时间较长，可能引起污泥的腐化而降低干化脱水性能；上清液的浓度较高（常可达 1000mg/L 以上），如回流到污水处理构筑物中处理时，将增加其 BOD 负荷。

浓缩池的运行经验表明，不同的污泥经过浓缩后，上清液的 BOD 浓度及浓缩前后污泥的比阻的变化情况是不同的。所谓比阻，即单位过滤面积上，滤饼单位干固体重量所受到的阻力，单位是 m/kg。可用下式表示：

$$r=\frac{2PA^2b}{uw} \tag{6-3}$$

式中 P——过滤压力，N/m^2；

A——过滤面积，m^2；

b——斜率，s/m^6；

u——滤液动力黏滞度，$N\cdot s/m^2$；

w——单位体积滤液所产生的滤饼干固体质量，kg/m^3。

腐殖污泥浓缩后，比阻将增加，进一步脱水相当困难，高负荷腐殖污泥更是如此。在浓缩过程中，上清液 BOD 也有明显变化。因此高负荷腐殖污泥不适宜采用浓缩池脱水。

活性污泥，特别是延时曝气法与传统曝气法的活性污泥，在浓缩的过程中，上清液 BOD 浓度变化很少，浓缩前后的比阻值变化也很少，脱水性能比较稳定。延时曝气法的污泥，浓缩后进行脱水时，可不必投加混凝剂。

初次沉淀污泥与活性污泥的混合污泥，经浓缩后，比阻稳定，不影响污泥的进一步脱水。

消化污泥中所含的硝酸盐浓度较高，因此脱水前也应用混凝剂调节或其他预处理。

总之，高负荷污泥，随着贮藏时间的延长，所需调节的费用迅速上升，也说明它不适宜于采用浓缩法脱水。而其他种类的污泥（消化污泥、初次沉淀污泥与活性污泥的混合污泥，延时曝气活性污泥以及低负荷腐殖污泥）都适宜于采用浓缩法脱水。

6.5.2.4 重力浓缩池的运转

重力浓缩池的运行，要求上清液比较清，无污泥颗粒随水流出。浓缩后污泥含水率较低，希望降到95%。但是浓缩的效果往往受污泥的沉淀性能、污泥中固体浓度、污泥自身的性质与来源所影响，一般在运行管理中需注意以下几点。

（1）恰当控制浓缩池污泥量负荷与停留时间

① 进泥量的控制　按设计要求进入污泥量，进泥量存在一个最佳控制范围。进泥量太大，超过了浓缩能力时，会导致上清液浓度太高，排泥浓度太低，起不到应有的浓缩效果；进泥量太低时，不但降低处理量，浪费池容，还可导致污泥上浮，从而使浓缩不能顺利进行下去。

对初沉池污泥来说，固体表面负荷一般控制在90～150kg/(m^2·d) 的范围内。活性污泥的浓缩性较差，一般控制在10～30kg/(m^2·d) 之间。运行人员在实践过程中应摸索出适合本厂的最佳控制范围。

② 水力停留时间的控制　污泥在浓缩池中会发生厌气分解。污泥在池中停留时间过长，首先会发生水解酸化，密度减轻，导致浓缩困难，停留时间继续延长还会导致厌氧分解和反硝化，导致污泥上浮。

水力停留时间一般控制在12～30h范围内。温度较低时，允许停留时间稍长些；温度较高时，不应停留时间太长，以防止污泥上浮。

③ 温度的影响与调节　温度对浓缩效果的影响体现在两个相反的方面：当温度较高时，一方面污水容易溶解酸化（腐败），使浓缩效果降低；但另一方面，温度升高会使污泥的黏度降低，使颗粒中的空隙水易于分离出来，从而提高浓缩效果。一般来说，当温度在15～20℃时，效果最佳。具体情况可参考上述水力停留时间的调节。

④ 排泥控制　对于连续式浓缩池，能够使污泥层保持稳定，对浓缩效果比较有利。无法连续运行的浓缩池应“勤进勤排”使运行趋于连续，但一次排泥也不能过量，否则排泥速度会超过浓缩速度，使排泥变稀，并破坏污泥层。

（2）运行效果的检测评价

① 浓缩效果的评价　在浓缩池的运行管理中，应经常对浓缩效果进行评价，并随时予以调节。浓缩效果常用浓缩比、分离率和固体回收率三个指标进行综合评价。浓缩比系浓缩池排泥浓度与入泥浓度比，用 f 表示。

$$f=\frac{C_u}{C_i} \tag{6-4}$$

式中，C_i 为入流污泥浓度（kg/m^3）；C_u 为排泥浓度（kg/m^3）。

固体回收率指被浓缩到排泥中的固体占入流总固体的百分比，用 η 表示。

$$\eta=\frac{Q_u\cdot C_u}{Q_i\cdot C_i} \tag{6-5}$$

式中，Q_u 为浓缩池排泥量（m^3/d）；Q_i 为入流污泥量（m^3/d）。

分离率指浓缩池上清液量占入流污泥量的百分比，用 F 表示。计算如下：

$$F=\frac{Q_e}{Q_i}=1-\frac{\eta}{f} \tag{6-6}$$

式中，Q_e 为浓缩池上清液流量（m^3/d）。

f 表示污泥经浓缩后被浓缩了多少倍；η 表示经浓缩之后，有多少干污泥被浓缩出来；F 表示经浓缩之后，有多少水分被分离出来。三个指标相辅相成，可衡量出实际浓缩效果。一

般来讲，浓缩初沉污泥时，f 应大于 2.0，η 应大于 90%。如果某一指标低于以上数值，应分析原因，检查进泥量是否合适，负荷是否合理，浓缩效果是否受到了温度等因素的影响。

② 污泥体积指数 SVI 及其与运行的关系　运行中遇到的问题包括：初次沉淀池或初次沉淀污泥与剩余活性污泥混合时的厌气发酵问题；剩余活性污泥浓缩的膨胀问题。这些问题与曝气池的运行有密切关系，应经常测定污泥体积指数 SVI。

污泥体积指数 SVI 的高低反映出活性污泥的质量。一般说，SVI 值高，活性强，吸附有机物的性能好；SVI 值低，活性弱，污泥中所含无机物多，沉降性能好。由于 SVI 值的测定简便，可及时反映活性污泥的质量。

但在活性污泥处理系统中，SVI 的高低与混合固体浓度、混合液固体 BOD 负荷有密切关系，如图 6-5 所示。

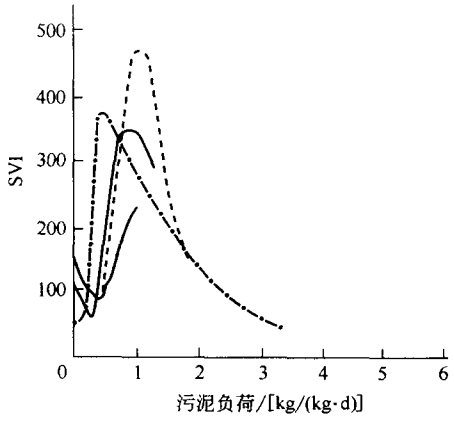


图 6-5　污泥负荷与 SVI 的关系

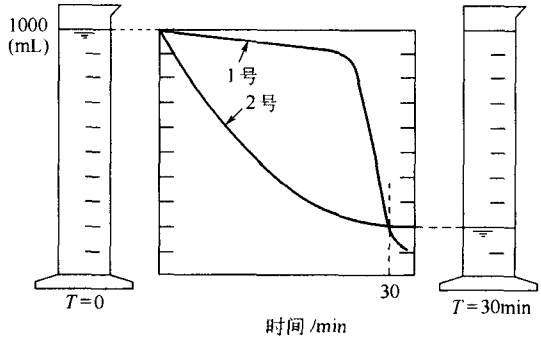


图 6-6　沉降特性完全不同但 SVI 相同

图 6-5 反映了混合液固体 BOD 负荷与 SVI 的关系。不同性质的污泥，有不同的 SVI 适宜值。有些应控制在 100 以内，有些不得超过 300。因此各处理厂，应根据本厂的污泥特征，总结出合适的 SVI 值，作为管理浓缩池的合理指标之一。

SVI 作为管理指标，往往会造成一些错觉，这是必须注意的。例如两种完全不同的污泥，其 SVI 值可能相同，但它们的浓缩过程可以完全不同。见图 6-6 所示。

图 6-6 中两种污泥的 SVI 值完全相等，但是浓缩过程完全不同。

可见仅用沉降曲线上的某个点评论浓缩的全过程是不妥当的。此外 SVI 与入流污泥的固体浓度也有密切关系。见图 6-7。

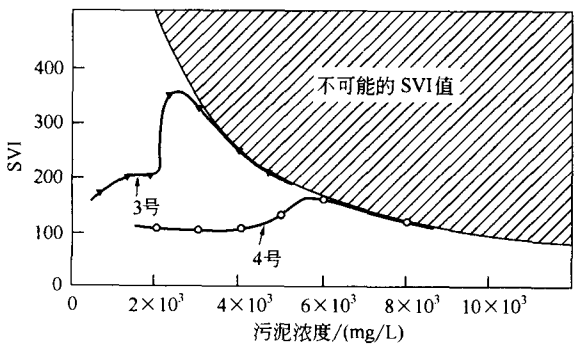


图 6-7　SVI 与入流污泥浓度的关系

当污泥的起始浓度为 10000mg/L，沉降 30min 后，污泥体积仍然是 100mL，SVI＝100 从 SVI 来看，这种污泥是可以沉降的，但实际上，这种污泥不再浓缩。

因此在浓缩池运行中，除经常分析 SVI 值外，还需注意污泥的性质的变化情况。

(3) 异常问题的分析及排除（污泥膨胀、上浮的原因及解决办法） 活性污泥很多时，污泥膨胀是一个很麻烦的问题。由于污泥膨胀，往往无法重力浓缩而使得固体物大量流失，污染出流。膨胀严重时，甚至不得不把池内的污泥全部放空，冲洗后重新投入运行。

污泥膨胀主要是在活性污泥处理系统中造成，而给浓缩池的运行带来困难。

膨胀问题的解决宜在活性污泥法处理系统中进行。如浓缩池中出现污泥膨胀时，一般解决办法有生物法、化学法、物理法等。

① 生物法 生物法是解决浓缩池中污泥膨胀的根本方法。主要是协调细菌的营养，当碳氮比失调时，可在入流污泥中投加氮源（如尿素、碳酸氨、氯化铵或消化池的上清液）。

下表说明了不同碳氮比下细菌体内的碳水化合物不同，活菌数也不同。因此改变碳氮比是解决膨胀的有效方法之一。

碳氮比/(C/N)	MLSS/(mg/L)	碳水化合物(干重)/%	活菌数/个	碳氮比/(C/N)	MLSS/(mg/L)	碳水化合物(干重)/%	活菌数/个
3	1251	3.1	5.2×10^7	20	1124	6.1	3.5×10^7
10	1324	3.3	4.7×10^7	40	900	6.2	2.5×10^7

② 化学法 化学法主要是用化学药剂来抑制丝状菌的疯长或改善污泥的沉降性能。如加入有选择性的杀菌剂——氯，氯对丝状菌的毒性大而对菌胶团的毒性小，因此加氯可以抑制丝状菌的繁殖。加氯量以 0.3～0.6 为宜（以干固体的重量百分数计），不能过量。

投加过氧化氢，对于丝状菌有持续的抑制作用，以便控制 SVI 值。H_2O_2 的投加量需控制在 20～400mg/L 的范围内，低于 20mg/L，不起作用，高于 400mg/L 时，会使污泥氧化解体。

污泥存在的低浓度重金属离子对丝状菌有抑制作用。如在铜 1mg/L，镍 2mg/L，锌 5mg/L，铬 10mg/L 的范围内，活性污泥是可以忍受的。有低浓度重金属离子存在的污泥，一般不易造成丝状菌膨胀，但绝不能采用投加重金属离子的方法来抑制活性污泥膨胀，以免额外增加重金属离子的污染。

化学法不是根本解决膨胀的方法，只能作为临时措施。

③ 物理法 物理法的作用是提高活性污泥的沉降性能。如投加黏土、活性炭、石灰、消化污泥、初次沉淀污泥等惰性固体，或加入混凝剂如明矾、铁矾，高分子混凝剂和石灰等。另外，还可采用污泥焚烧的方法。

实践证明，浓缩剩余活性污泥时，如加入 20% 的初次沉淀污泥，可以提高浓缩效果。

解决膨胀的方法，除决定于引起膨胀的原因外，还应结合污泥的进一步处理利用的方法来考虑。例如作机械脱水，则投加混凝剂将是合理的方法。

浓缩池中，活性污泥的上浮不同于污泥的膨胀。上浮不是污泥的变质，而膨胀则属于污泥的变质，两者性质不同，不能混淆。污泥的上浮基本上有两种原因，一是由于浓缩池停留时间过长，硝酸盐发生反硝化作用，分解出的氮气在污泥颗粒中累积成微小气泡，降低了污泥的比重而上升。

$$N_2 \longleftrightarrow NH_3 \longleftrightarrow HNO_2 \longleftrightarrow HNO_3$$

亚硝酸是氨氮硝化时的中间产物。发生反硝化时，硝酸盐可被分解为亚硝酸盐，继而分解为氨和氮；二是由于产生厌气分解，造成污泥腐化，产生 CH_4、CO_2 和 H_2S，这些气体释

放并上浮时，挟带污泥上浮。

$$CR\cdot COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2 + \text{不溶性腐殖质}$$

$$SH_2S + \text{有机硫化物}$$

污泥的上浮可通过加大底流流量（加大排泥量），缩短停留时间（加大入流污泥量）的方法来解决。表 6-2 为浓缩池运行时的异常问题、产生原因及解决对策。

表 6-2　浓缩池运行时的异常问题、产生原因及解决对策

现　象	产生原因	解决对策
污泥上浮。液面有小气泡逸出，且浮渣量增多	集泥不及时	可适当提高浓缩机的转速，从而加大污泥收集速度
	排泥不及时	排泥量太小，或排泥历时太短。应加强运行调度，做到及时排泥
	进泥量太小，污泥在池内停留时间太长，导致污泥厌氧上浮	解决措施之一是加 Cl_2、O_3 等氧化剂，抑制微生物活动；措施之二是尽量减少投运池数，增加每池的进泥量，缩短停留时间
	由于初沉池排泥不及时，污泥在初沉池内已经腐败	此时应加强初沉池的排泥操作
排泥浓度太低，浓缩比太小	进泥量太大，使固体表面负荷增大，超过了浓缩池的浓缩能力	应降低入流污泥量
	排泥太快	当排泥量太大或一次性排泥太多时，排泥速率会超过浓缩速率，导致排泥中含有一些未完全浓缩的污泥，应降低排泥速率
	浓缩池内发生短流即溢流堰板不平整使污泥从堰板较低处短路流失，未经过浓缩	此时应对堰板予以调节
	进泥口深度不合适，入流挡板或导流筒脱落，也可导致短流	此时可予以改造或修复
	温度的突变、入流污泥含固量的突变或冲击式进泥，均可导致短流	应根据不同的原因，予以处理

6.5.2.5　分析测量与记录

分析项目：含水率（浓缩池进泥和排泥）；BOD_5（浓缩池上清液）；SS（浓缩池上清液）。

测量项目：温度（进泥及池内污泥）；流量（进泥量与排泥量）。

6.5.2.6　日常维护管理

浓缩池的日常维护管理，包括以下内容。

① 由浮渣刮板刮至浮渣槽内的浮渣应及时清除。无浮渣刮板时，可用水冲方法，将浮渣冲至池边，然后清除。

② 初沉污泥与活性污泥混合浓缩时，应保证两种污泥混合均匀，否则进入浓缩池会由于密度流扰动污泥层，降低浓度效果。

③ 温度较高，极易产生污泥厌氧上浮。当污水生化处理系统中产生污泥膨胀时，丝状菌会随活性污泥进入浓缩池，使污泥继续处于膨胀状态，致使无法进行浓缩。对于以上情况，可向浓缩池入流污泥中加入 Cl_2、$KMnO_4$、O_3、H_2O_2 等氧化剂，抑制微生物的活动，保证浓缩效果。同时，还应从污水处理系统中寻找膨胀原因，并予以排除。

④ 在浓缩池入流污泥中加入部分二沉池出水，可以防止污泥厌氧上浮，提高浓缩效果，同时还能适当降低恶臭程度。

⑤ 浓缩池较长时间没排泥时，应先排空清池，严禁直接开启污泥浓缩机。

⑥ 由于浓缩池容积小，热容量小，在寒冷地区的冬季浓缩池液面会出现结冰现象，此时，应先破冰并使之溶化后，再开启污泥浓缩池。

⑦ 应定期检查上清液溢流堰的平整度，如不平整应予以调节，否则导致池内流态不均匀，产生短路现象，降低浓缩效果。

⑧ 浓缩池是恶臭很严重的一个处理单元，因而应对池壁，浮渣槽，出水堰等部位定期清刷，尽量使恶臭降低。

⑨ 应定期（每隔半年）排空彻底检查是否积泥或积砂，并对水下部件予以防腐处理。

6.5.3 气浮浓缩法

6.5.3.1 工艺原理

气浮浓缩与重力浓缩相反，它是依靠大量微小气泡附着在污水颗粒的周围，通过减小颗粒的比重，形成上浮污泥层，撇除浓缩污泥层到污泥槽。并用浮渣泵把污泥槽污泥送到下一段污泥处理设施，气浮池下层液体回流到废水处理装置。通常使用混凝剂作为浮选助剂，以提高气浮性能，能产生一层较厚的污泥层。

初沉污泥的相对密度平均为 1.02～1.03，污泥颗粒本身的相对密度约为 1.3～1.5，因而初沉污泥易于实现重力浓缩。活性污泥的相对密度约在 1.0～1.005 之间，活性污泥絮体本身的相对密度约在 1.0～1.01，泥龄越长，其相对密度越接近于 1.0。当处于膨胀状态时，其相对密度甚至会小于 1.0，因而活性污泥一般不易实现重力浓缩。针对活性污泥絮体不易沉淀的特点，可顺其自然，气体产生的大量微小气泡附着在污泥絮体的周围，使其相对密度小于 1.0，从而使污泥絮体强制上浮，更好地实现了污泥的浓缩。常用的气浮工艺为加压溶气气浮系统，其流程见图 6-8。

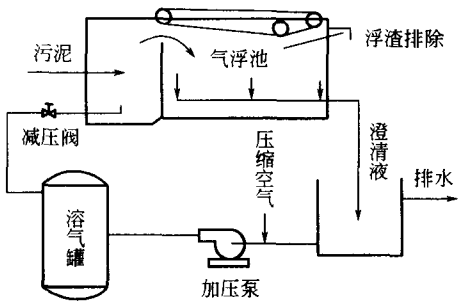


图 6-8　加压溶气气浮浓缩工艺流程

气浮浓缩池分离出的上清液（实际为下清液）进入贮存池，部分清液排至污水处理系统进行处理，另外一部分被加压泵抽取加压。加压后的污水在管路内与空压机压入的空气混合之后，进入溶气罐。在溶气罐内，空气将大部分溶入污水中。溶气后的污水与进入的污泥在管道内混合后进入气浮池。入池后，由于压力骤减，溶气会形成大量的细微气泡，这些气泡将附着在污泥絮体上，使絮体随之一起上升。升至液面的絮体大量积累后形成浓缩污泥，从而实现了污泥的浓缩。常用链条式刮泥机将污泥刮至积泥槽，然后进入脱气池搅拌脱气。脱气的目的是将污泥中的溶气全部释放出来，否则会干扰后续的厌氧消化或脱水。气浮池有矩形和圆形两种，泥量较少时常采用矩形池，泥量较大时常采用圆形辐流气流池。对于含固量在 0.5%左右的活性污泥，经气浮浓缩后含固量可超过 4%。由于气浮池中的污泥含有溶解氧，因而其恶臭要较重力浓缩低得多。另外，好氧消化后的污泥重力浓缩性很差，也可用气浮浓缩工艺进行泥水分离，对于采用氧化或硝化等大泥龄工艺所产生的剩余活性污泥，气浮浓缩的优势将更加突出。因此气浮浓缩法适用于比重接近于 1 的污泥，如活性污泥、好氧消化污泥、接触稳定污泥、不经初沉的延时曝气污泥等。

6.5.3.2 结构、类型及特点

气浮浓缩法是近年来发展起来的一种主要用于剩余活性污泥的浓缩方法。国内也研究把气浮浓缩池用于代替活性污泥法后的二次沉淀池。气浮池一般采用水密性钢筋混凝土建造。气浮池的池型，一般取决于污泥的处理量，当处理的污泥量为 $100m^3/h$ 时，多采用矩形池，长宽比一般为 8:1～4:1，深度与宽度之比不小于 0.3，有效水深为 3～4m。

气浮浓缩法可分为加压溶气气浮法与真空气浮法两种。目前，对前者的研究与应用较多，最常用的是出水部分回流加压溶气气浮工艺。该工艺的优点是可减少对絮状污泥的剪切作用，避免加压泵、压力容器、减压阀的阻塞。而对后者，由于设备较为复杂，而且是在真空容器中进行气浮，因此对连续运行与浓缩排泥的排除，都存在一定困难。

采用上述工艺流程，将污泥浓缩到含水率为 94%～96%是可能的，但如不用化学絮凝剂，只靠重力浓缩，只能获得浓缩后的污泥含水率为 97%～98%的浓缩效果。

气浮浓缩由于停留时间较重力浓缩为短，因此容积小。同时，由于通入压缩空气与提高压力，可以进一步满足活性污泥的生化需氧量的要求，可避免污泥的腐化发臭和脱氮上浮。但气浮浓缩的运行费用较重力浓缩高约 2～3 倍，管理较复杂。目前国内外的研究表明，由于气浮浓缩的特点与优点，已普遍受到重视，是一种有前途的活性污泥的浓缩方法。

6.5.3.3 气浮浓缩池的运转

(1) 影响因素　用气浮浓缩法浓缩活性污泥时，受如下几个方面的影响因素，应在运行管理中注意掌握。

① 混凝剂投加与否的问题　活性污泥是絮绒体，在絮凝时能捕获与吸附气泡，达到气浮的目的。在溶气比、固体负荷、水力负荷、停留时间相同的条件下，投加混凝剂与不投加混凝剂，对浓缩污泥的固体浓度、固体回收率并无明显差别。因此，气浮浓缩不一定要投加混凝剂。

② 污泥体积指数 SVI 的影响　气浮浓缩活性污泥时，同样也存在着污泥的膨胀问题。运行时，应经常测定 SVI 值，以指导气浮池的运行。污泥膨胀无助于气浮浓缩，因此当发现 SVI 值不在正常范围内时，可采用前述的物理法、化学法或生物法来解决。

③ 刮泥周期的影响　一般情况下，刮泥周期越长，上浮污泥的固体浓度将增加。上浮后的浓缩污泥，是非常稳定的污泥层，如绒毯一样，即使停止进入溶气水或者在受到机械力(如刮风、下雨)的作用下，也不会破碎或下沉。

气浮浓缩污泥应及时刮除。每次刮泥不宜太多，太多则可使污泥层底部的污泥带着水分上翻到表面，影响浓缩效果。

(2) 工艺控制与技术参数

① 进泥量控制　在运行管理中，必须控制进泥量。如果进泥量太大，超过气浮浓缩系统的浓缩能力，则排泥浓度将降低；反之如果进泥量太小，则造成浓缩能力的浪费。当浓缩活性污泥时，一般在 50～120kg/(m^2·d) 范围内，其值与活性污泥的 SVI 值等性质有关系。q_s 值可在运行实践中得出适合本厂污泥的负荷值。

② 水力表面负荷的控制　确定了进泥量、空气量及加压水量之后，还应对气浮池进行水力表面负荷的核算。对活性污泥，水力表面负荷一般应控制在 $120m^3/(m^2·d)$ 以内，如果太高，会使上清液的固体浓度明显升高。另外，污泥在气浮池内的停留时间也影响浓缩效果。对活性污泥，要得到较好的气浮浓缩效果，一般应控制 $T \geqslant 20min$。

以上两项取决于污泥的类型和是否投加气浮助剂，可参考表 6-3。

表 6-3 气浮浓缩池主要技术参数

污泥种类	混凝剂	水力负荷/[$m^3/(m^2 \cdot h)$]	固体负荷/[$kg/(m^2 \cdot h)$]	浮选后含水率/%
剩余活性污泥	不投	1～3.6	1.8～5.0	95～97
	投聚合电解质	1.5～7.2	2.7～8.0	94～96
生物滤池污泥	不投		3～4	
	投聚合电解质		最大值为 8	

③ 加压水量控制 加压水量应控制在合适的范围内。水量太少，溶不进气体，不能起到气浮效果；水量太多，不仅能耗升高，也可能影响细气泡的形成。

④ 气量的控制 气量控制直接影响排泥浓度的高低。一般来说，溶入的气量越大，排泥浓度也越高，但能耗也相应增高。

对于活性污泥，A/S 一般在 0.01～0.04 之间。(A/S 为气浮浓缩的气固比，系指单位质量的干污泥量在气浮浓缩过程中所需要的空气质量)。A/S 值与污泥的性质关系很大，当活性污泥的 SVI＞350 时，即使 A/S＞0.06，也不可能使排砂含固量超过 2%。当 SVI 在 100 左右时，污泥的气浮浓缩效果最好。

⑤ 回流比 是指加压溶气所用水量与需要浓缩的污泥量之比，以体积百分比计，一般为 25%～35%。

⑥ 溶气罐 加压水在溶气罐内停留时间一般为 1～3min，绝对压力一般为 0.3～0.5MPa，罐高与直径之比常为 2～4。

⑦ 回流水加压泵 要求泵的出口压力不低于溶气罐的压力。对此，在操作上应特别注意，否则可能导致回流水压不进溶气罐或罐体的上部大量积聚空气，罐内液位下降，影响浓缩效果。加压泵的压力，一般采用 0.3～0.5MPa。

表 6-4 异常问题的分析及排除

现 象	产 生 原 因	解 决 对 策
气浮污泥的含固量太低	刮泥周期太短，刮泥太勤，不能形成良好的污泥层	应降低刮泥频率，延长刮泥周期
	溶气量不足，导致气固比降低，因此气浮污泥的浓度也降低	应增大空压机的供气量
	入流污泥量太大或浓度太高，超过了气浮浓缩能力	应降低进泥量
	入流污泥 SVI 值太高。SVI 值为 100 左右时，气浮效果最好，这一点与重力浓缩是一致的；当 SVI 值大于 200 时，浓缩效果将降低	此时应采取的措施之一是向入流污泥中投入适量混凝剂，暂时保证浓缩效果；措施之二是从污水处理系统中寻找 SVI 值升高的原因，针对原因予以排除
气浮分离清液含固量升高。正常运行时，分离液的 SS 应	入流污泥量太多或含固量太高，超过了系统浓缩能力	应适当降低入流污泥量
	刮泥周期太长。如果长时间不刮泥，使气浮污泥层过厚，也将影响浓缩效果，导致分离液 SS 升高	此时应立即刮泥
	溶气量不足，气固比太低	应增大溶入的气量
在 500mg/L 之下，当超过 500mg/L 时，即属不正常	池底积泥，腐败酸化。池底的排泥常常得不到重视。池底积泥时间太长，会影响浓缩效果直接导致分离液 SS 升高	应加强池底积泥的排除

⑧ 泥渣的刮除　在气浮池出口处设置可调节高度的堰，通过调节堰板在池中的高、低位置，以控制适宜的浮渣层厚度，一般控制为0.15～0.3m。

浮渣的刮除一般采用刮渣机，其刮板的移动速度控制在0.5m/min左右为宜。

（3）异常问题的分析及排除（见表6-4）

6.5.3.4　分析测量与记录

分析项目：含水率（含固量）；BOD_5（分离清液）；SS（分离清液）。

测量项目：温度（环境温度和污泥温度）；流量（溶入每池的空气流量、加压水量、进泥量与排泥量）。

6.5.4　离心浓缩法

离心浓缩工艺最早始于20世纪20年代初，当时采用的是最原始的筐式离心机，现在普遍采用的为卧螺式离心机。离心机浓缩活性污泥时，一般不需加入絮凝剂调质。如果要求浓缩污泥含固量大于6%，则可适量加入部分絮凝剂，以提高含固量。切忌加药过量，否则易造成浓缩污泥泵送困难。

重力浓缩的动力是污泥颗粒的重力，气浮浓缩的动力是气泡强制施加到污泥颗粒上的浮力，而离心浓缩的动力是离心力。由于离心力是重力的500～3000倍，因而在很大的重力浓缩池内要经十几小时才能达到的浓缩效果，在很小的离心机内就可以完成，且只需十几分钟。对于不易重力浓缩的活性污泥，离心机可借其强大的离心力，使之浓缩。活性污泥的含固量在0.5%左右时，经离心浓缩，可增至6%。离心浓缩过程封闭在离心机内进行，因而一般不会产生恶臭。

用于污泥浓缩的离心装置（或设备）有转盘式离心机、螺旋式离心机和筐式离心机等几种。离心浓缩装置具有工作场地卫生条件好、占地面积小、浓缩后污泥含水率较低等优点。但离心浓缩装置的电耗高、设备维修工作量大。此外，由于离心设备在运行时产生振动和噪声。因此要装设在坚实防震的底座上，而且在使用时要考虑防止噪声的措施。

离心浓缩机在操作上应注意以下几点。

① 转盘式离心装置要求污泥先进行预筛滤，以防止该离心装置排放嘴的堵塞。

② 当停止、中断离心装置进料或进料量减少到最低值以下时，应及时用压力水冲洗，以防排出孔堵塞。转盘装置的转动部件，每两周必须进行人工冲洗。

③ 对于螺旋式离心机装置，磨损是一个严重的问题，应注意及时清洗设备。

④ 离心滤液会有相当多的悬浮物固体，应回流到处理装置。

6.6　污泥的消化处理

污泥消化处理可分为好氧消化和厌氧消化两类，其目的是为了稳定初次沉淀池污泥和剩余活性污泥，以利于污泥的后续处理。

（1）污泥好氧消化　好氧消化池不加热，污泥靠延时曝气达到稳定。好氧消化的优点是初期投资较少，最终产物无臭，上清液BOD浓度较低及运行简单。但由于需要输入动力，因此运行费用高于厌氧消化，冬季低温时处理效果较低。

好氧消化的微生物是好氧菌和兼性菌。它们利用曝气鼓入的氧气，分解生物可降解有机物及细胞原生质，并从中获得能量。消化池内微生物处于内源呼吸状态，污泥经氧化后，产生挥发性物质（CO_2、NH_3等），使污泥量大大减少。

污泥好氧消化工艺流程见图 6-9。

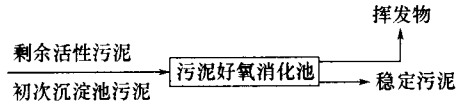


图 6-9　污泥好氧消化工艺流程

污泥好氧消化需供应足够的空气，消化池内的溶解氧含量至少保持在 1～2mg/L，并有足够的强度进行搅拌，使污泥颗粒处于悬浮状态。

污泥好氧消化适用于中、小型污水生物处理厂的污泥处理。加入好氧消化池的污泥可以是剩余活性污泥、腐殖污泥、初次沉淀池污泥，或上述三者中任意两者的混合污泥。好氧消化不适用于处理高泥龄下运行的活性污泥法所产生的剩余污泥，因为这种污泥的活性物质已极少，继续进行好氧消化效果不显著。此外，初次沉淀池污泥有机物含量高，单独使用好氧消化，需氧量大，消化时间长，也不适合于好氧消化处理。

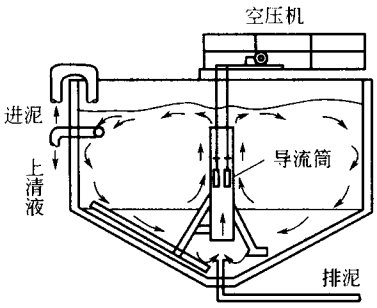


图 6-10　间歇式好氧消化池

好氧消化池的构造与曝气池基本相同，有曝气设备，可分为间歇式好氧消化池和连续流好氧消化池，见图 6-10 和图 6-11。

（2）污泥厌氧消化　生物污泥一般都含有大量有机物，通常采用厌氧消化法，即在无氧的条件下，借兼性菌及专性厌氧细菌降解污泥中的有机污染物，分解的主要产物是以甲烷为主的沼气。

在污泥消化池中，通过产酸细菌和甲烷菌的联合作用，有机物被作为食料分解掉约为 40％～50％，使生污泥变成了熟污泥，污泥性质起了如下变化。

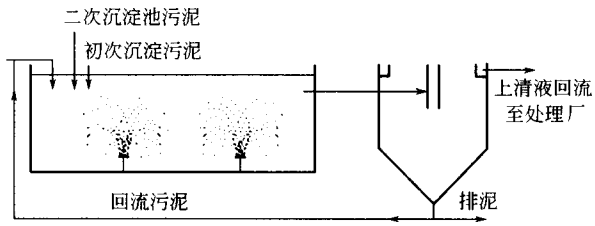


图 6-11　连续流好氧消化池

① 污泥结构变化了，许多胶体物质被分解了。污泥微粒黏稠状的结构变成了颗粒状的结构，污泥比较容易脱水了；

② 有机物被厌氧消化分解，可使污泥稳定化，使之不易腐败发臭；

③ 随着污泥被稳定化，将产生大量高热值的沼气作为能源利用，使污泥资源化；

④ 许多含氮有机物转化为氨氮，提高了肥料利用价值；

⑤ 病菌和部分寄生虫卵被杀死，但中温消化不能灭除全部寄生虫卵；

⑥ 通过消化，一部分固体变成了水分，通过撇除上清液，污泥体积有所减少。

由于污泥和某些高浓度有机废水，其有机物含量相当高，不宜采用好氧法处理，一般都采用厌氧消化法，在本节中主要介绍厌氧消化工艺。

6.6.1　工艺原理

污泥厌氧消化的机理与废水厌氧消化相同，这里不再赘述。

消化后的污泥称熟污泥或消化污泥，这种污泥易于脱水，所含固体物数量减少，不会腐化，氨氮浓度增高，污泥中的致病菌和寄生虫卵大为减少。一般消化后的污泥其体积可减少 60％～70％，质量可减少 40％左右。消化污泥可进一步进行干化处理或用作肥料。

6.6.2　类型、构造及运行方式

消化池的形式有固定盖式和浮动盖式两种。固定盖式亦称定容式，即消化池的容积是一

定的。这样消化池由于构造简单，造价低，运行管理比较方便，因此，得到非常广泛地应用。浮动盖式亦称动容式，即消化池的容积是可变的，这种消化池的池盖用钢板焊制，可随着消化池内沼气压力的增减或污泥面的升降而升降，运行较安全，但其构造复杂，造价高，运行管理麻烦，尚未得到普遍应用。

（1）普通污泥厌氧消化池　普通消化池又称传统或常规消化池，已有百余年的历史。消化池常为密闭的圆柱形，其池径从几米至三四十米，柱体部分的高度约为直径的1/2，池底呈圆锥形，以利排泥。池顶一般都有盖子，以保证厌氧条件，保持池内温度，进行沼气收集并减少池面的蒸发。为了使进料和厌氧污泥充分接触，以及使所产生的沼气气泡及时逸出而设有搅拌装置。常用搅拌方式有三种：①池内机械搅拌；②沼气搅拌，即用压缩机将沼气从池顶抽出，再从池底冲入，循环沼气进行搅拌；③循环消化液搅拌，即池内设有射流器，由池外水泵压送的循环消化液经射流器喷射，在喉管处造成真空，吸进一部分池中的消化液，形成较强烈的搅拌，如下图示。一般情况下每隔2～4h搅拌一次。在排放消化液时，通常停止搅拌，经沉淀分离后排出上清液。

此外，进行中温和高温消化时，常需对消化液进行加热。常用加热方式有三种：①废水在消化池外先经热交换器预热到预定温度后再进入消化池；②用热蒸汽直接在消化器内加热；③在消化池内部安装热交换管。

普通消化池的COD负荷，通常中温法为2～3kg/(m^3·d)，高温为4～6kg/(m^3·d)。

普通消化池的特点是可以直接处理悬浮固体含量较高或颗粒较大的料液，而且厌氧消化反应与固液分离在同一个池内进行，结构较简单。但普通消化池缺乏持留或补充厌氧活性污泥的特殊装置，池中难以保持大量的厌氧污泥。无搅拌的消化器还存在料液分层现象严重，厌氧污泥与料液混合接触不良，温度分布不均匀，消化效率低等缺点。

（2）消化池的运行方式　消化池的运行方式主要有一级消化、二级消化（多级消化）、厌氧接触消化三种。

① 一级消化　一级消化是指一般消化，常常是将几个同样的消化池并联起来，每个消化池各自独立完成全部消化过程。一级消化比较完整的工艺流程见图6-12。

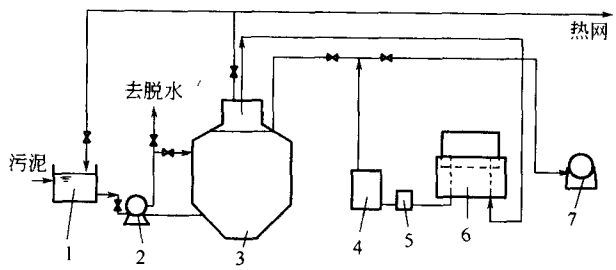


图6-12　一级消化流程

1—投配污泥池；2—污泥泵；3—消化池；4—稳压灌；5—沼气压缩机；6—贮气柜；7—锅炉

② 二级消化　由于污泥中温消化时有机物分解程度为45%～55%，消化后污泥还不够稳定，在排入干化场或机械脱水时，有机物将继续分解，使沼气逸入大气，既污染了大气又损失了热量。此外，熟污泥的含水率将高于新鲜污泥，从而增加了干化场或脱水机械设备的负荷。为了解决上述问题，可将消化过程一分为二，使污泥先在第一消化池中消化到一定程度后，再转入第二消化池，以便利用余热进一步分解有机物。这种运行方式叫做二级消化。

③ 厌氧接触消化　由于消化时间受甲烷细菌分解消化速度的控制，因此，如采用回流熟污泥的方法，可以增加消化池内甲烷细菌的数量与停留时间，从而加快有机物的分解速度。这种运行方式叫做厌氧接触消化，其工艺流程如图 6-13 所示。

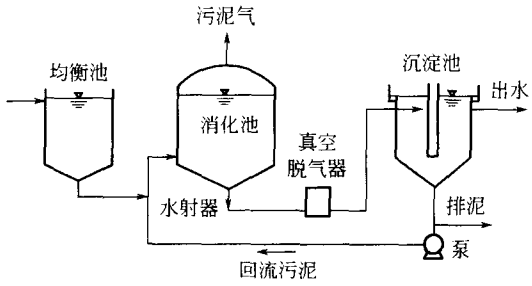


图 6-13　厌氧接触消化流程

新鲜污泥经均衡池连续地投配到消化池，消化污泥从池底排出，经脱气器进入沉淀池，沉淀池的上清液排出，浓缩污泥用泵回流到消化池进行搅拌，多余的排掉。回流量为投配污泥的 1～3 倍。采用这种运行方式，由于消化池中甲烷细菌数量增多，从而加速了有机物的分解速度，消化时间可大大缩短。

6.6.3　消化池的运转

（1）影响因素及控制条件　为使厌氧消化系统高效与安全运行，操作人员掌握好影响厌氧消化的主要因素是十分必要的。

① 温度　温度是影响消化过程的主要因素。细菌的活动与温度有关，温度不仅影响厌氧消化的速度，而且影响消化的深度。即温度的高低决定消化的快慢，同时影响沼气产量。高温消化可以提高产气量，而且几乎可杀死污泥中全部病原细菌和寄生虫卵；但高温消化操作复杂，加热费用高，所以一般采用中温消化。

中温消化控制温度为 33～35℃，其消化时间一般为 25～30d。当采用二段消化时，两段停留的天数的比值可采用 1∶1，2∶1 或 3∶2，一般采用 2∶1 的比值。应该指出，消化池内的甲烷菌，在一定温度内被驯化后，温度波动 2℃ 就破坏消化作用。为此，在厌氧消化系统运行操作过程中，应严格执行操作规程，供给充足的热源，维护与保养加热系统与设备。

② 投配率　投配率是每天投入消化池内新鲜污泥量占消化池有效容积的百分率。新鲜污泥单独地进行消化，需时间很长，因此在工程上经常采用的方式是每日定量地将新鲜污泥投配到消化池中，并与熟化污泥进行混合消化，这样既能使甲烷菌迅速接种，又能利用消化液的缓冲能力，使混合污泥维持在弱碱性的 pH 值范围内，从而使甲烷菌在最佳条件下工作。

应该指出，投配率的大小应适中。投配率小，污泥消化速度快，程度高，产气量也高，但消化池容积必然增大；投配率大，消化速率减慢，造成中间产物有机酸的积累，使 pH 值下降，容易影响消化正常进行。对于中温消化，投配率以 5%～8% 为宜。

③ pH 值　厌氧消化过程包括两个不同的有机物转化反应阶段。第一阶段为酸性消化阶段，由产酸细菌使有机物水解和液化，产生有机酸，使系统 pH 值降低。第二阶段是碱性消化阶段，由甲烷细菌将第一阶段产物分解为以甲烷、二氧化碳为主的污泥气，并产生一些重碳酸盐等。

甲烷细菌对环境条件非常敏感，除对温度的适应性很弱外，对 pH 值的适应范围也很窄，适宜的 pH 范围是 6.6～7.8 之间。在连续消化过程中，上述两阶段是同时进行的，并一旦被 pH 值、温度、有机负荷、可溶盐的过量浓度等外加因素所破坏，则碱性消化阶段（甲烷消化）往往即行停止，其结果将导致厌氧消化进度的失常。因而在厌氧消化操作过程中，要求小心控制温度、有机负荷（投配比），控制 pH 值在 6～8 的范围，并保持系统有一

定的缓冲能力，使 pH 值保持稳定。如投加石灰等碱性物质，则应注意石灰等碱剂吸收系统中的 CO_2 后，可使系统内压力降低，甚至出现局部真空；在 pH 值超过 6.3 时，石灰还与重碳酸盐碱度反应生成不溶性的碳酸钙，引起结垢、结壳现象。此外，投加碳酸钠时，还应注意过量的钠离子浓度对厌氧菌的抑制作用，因此要防止超过和达到致毒浓度。

④ 搅拌　投入的生污泥与池内熟污泥的充分混合，造成全池各部分的物料和工作条件均匀一致，可加速消化过程，提高产气量。没有搅拌设备的消化池，消化时间约需 30～60d；有搅拌设备的消化池，消化时间约 10～15d，且产气量增加 30% 左右。

⑤ 碳氮比（C/N）　污泥中有机物质的碳氮比，对消化过程有很大影响。碳氮比高，即氮量低，则组成细菌的氮量不足，消化液中的 HCO_3（以 NH_4HCO_3 形式存在）浓度低，缓冲能力差，pH 值易下降。反之，碳氮比太低，也就是氮含量过高，胺盐过度积累，pH 值上升到 8.0 以上，也会抑制甲烷细菌的生长。试验表明，被分解物质的碳氮比为 12～16 时，厌氧菌最活跃，繁殖的新细胞也越多。活性污泥的碳氮比约 4.8，不宜单独进行消化，如与初次沉淀污泥混合，可提高碳氮比，对消化有利。

⑥ 有毒物质　主要有毒物质是重金属离子及某些阴离子，因此，必须严格控制污泥中重金属离子的含量。表 6-5 为污泥消化中有害物质的最大容许浓度，可供参考。

表 6-5　污泥消化中有害物质的最大容许浓度

有害物质名称	最大容许浓度/(mg/L)	有害物质名称	最大容许浓度/(mg/L)	有害物质名称	最大容许浓度/(mg/L)
硫酸铝	5	硫化物	150	三硝基甲苯	60
Cu^{2+}	25	丙酮	800	合成洗涤剂	100～200
Ni^{2+}	500	苯	200	NH_4-N	1000
Pb^{2+}	50	甲苯	200	SO_4^{2-}	5000
Cr^{3+}	25	戊酸	100		
Cr^{6+}	3	甲醇	5000		

(2) 消化池的运行管理

① 消化池的验收　欲使消化池发挥效益，除了有正确的设计外，尚需有良好的施工、严格的验收及科学的管理，否则很难达到预期的效果。消化池在竣工后需进行如下的验收工作。

a. 按图纸校对各部位尺寸及管线布置与设计相符合。

b. 试漏，包括试水与试气两项工作，可参照煤气贮气罐试漏方法进行，或按经验办法。首先将水转入消化池至正常液面位置，关闭各种闸门，24 小时后液面不下降，或下降不超过 20 毫米。如液面下降很多则说明漏水，应对池本体及各种闸门进行检查，直至液面不降为止。在试水的基础上，将消化池的污泥气管道闸门关闭，用泵往池中加水压缩消化池的空气，进行气密试验。

c. 对消化池的各种管道、搅拌装置、排冷凝水罐、防爆罐以及其他附属设备进行验收。

d. 对各种仪表，包括温度计、pH 计、液面计、污泥及污泥气流量计分别进行校正。

e. 对隐蔽工程进行验收。

经过上述各项验收合格后，消化池才能交付使用。

② 甲烷细菌的培养与驯化　污泥厌氧消化的甲烷细菌，最好利用已有的正在运行的消化池中的消化污泥直接进行接种，接种量最好能达到消化池有效容积的 90% 以上。如无此条件，则需自行培养。培养方法有逐步培养法和一步培养法。

a. 逐步培养法　将每日产生的新鲜污泥投入消化池，待池内的污泥量达到一定数量时，通入蒸汽，并控制升温速度在1℃/h，当池内温度升到预定温度时，减少蒸汽量，保持温度不变，然后再逐日投加一定量的新鲜污泥，直至达到设计液面时停止加泥，一直维持恒温，成熟时间约需要30～40d。污泥成熟后，即可投配新鲜污泥并转入正式运行。

b. 一步培养法　将池塘中的陈腐污泥投入消化池内，投加量应占消化池有效容积的10%。再加入新鲜污泥至设计液面，然后通入蒸汽加温，升温速度控制在1℃/h，直至达到消化温度。如污泥呈酸性，可人工加碱（如石灰水）调整pH值为6.5～7.5。维持消化温度，稳定一段时间（3～5d）后，污泥即可成熟，再投入新鲜污泥并转入正式运行。此法适用于小型消化池。

高温消化的甲烷菌不能由中温消化的熟污泥直接接种，但可逐渐驯化。

③ 运行管理

a. 消化池的启运转　污泥发酵产生沼气必须培养大量的甲烷菌。甲烷菌可以用引进和自行培养两种方法获得。引进培养可以从已有消化池的处理厂运取熟污泥，也可从自然界的污水池塘、明渠、下水道等处挖取熟污泥。一般引进5%～10%的消化池体积的接种污泥，引进接种污泥后，一般逐日加入1%的生污泥进行培养。

自行培养是将新鲜污泥一次或分多次加入消化池，至设计液位后，加温使池温升至33～35℃。在第一个20天里，投配率可掌握在设计投配率的1/10左右，以后再适当加大。经过数十天自行培养，污泥的pH值升至7以上，氨氮大于400mg/L，脂肪酸小于10mg/L，总碱度大于50mg当量/L。污泥呈黑色，无酸臭气味，产生气体中甲烷含量达到50%左右，这时认为污泥培养过程完成，进入正常运转。

b. 运转时注意事项　沼气是一种易燃易爆气体，当空气中含有沼气5%～15%时遇火种即爆炸。因此，在消化池和贮气柜启运转时，要特别注意采取防爆措施。因为刚产生出来的沼气与原池中的空气混合，总有一个时期沼气含量是5%～15%。为了避开这一爆炸的范围，确保万无一失，在消化池启运转时，可对消化池和贮气柜换气，用压缩氮气把消化池和贮气柜中的空气赶掉。换气前应将水或泥装至消化池最高水位，并将贮气柜降低到最低位置，使消化池和贮气柜中的含空气空间为最小，以节约送入的氮气量。换气需反复进行多次，直到池内（柜内）气体中含氧量小于2%，愈小愈好。在没有换气条件时，启运转应特别注意防火防爆。

c. 消化池正常运行的分析检验指标及控制指标　正常运行的分析检验指标：污水含水率94%～96%；污泥有机物含量60%～70%；有机物分解程度45%～55%；pH=6.5～7.5；脂肪酸（以乙酸计）约为2000mg/L；总碱度（以重碳酸盐计）大于2000mg/L；氨氮500～1000mg/L。

消化池运转时，必须经常检测分析污泥和气体的若干指标，以掌握消化池工况，并采取必要的调度手段。

d. 投泥（即污泥投配）　消化池中投配污泥一般用污泥泵。投入的污泥的含水率宜介于92%～96%之间，过大的含水率将影响消化速度。由于二沉池剩余污泥含水率达99.2%～99.5%，因此，一般在消化池前设有浓缩池。

投入的污泥量必须在允许的投配率以下。投配率指每天投加的污泥量占池中污泥量的百分率：$P = V_S/V_t$（V_S——每天投加的污泥量，m^3/d；V_t——消化池有效容积，m^3）。投配率一般为3%～5%。投配率太高，引起超负荷，影响有机物分解率，甚至引起酸性发酵，

破坏正常消化过程。投配率低，有利于彻底消化，但需要的消化池容积过大。运转中，消化池容积已定，只能根据污泥量和已定容积选择合理的和最大允许的投配率。

投配污泥前，检查消化池有没有空余容积，为此，一般进泥操作总是在排泥之后或撇水之后，否则会引起溢流。

投配污泥可每天一次，也可每天2～3次。多次投泥当然比单次投泥更好，但能否做到要视各厂的条件而定。

应严格控制消化池正常运行的控制指标，如新鲜污泥投配率、消化温度。

e. 搅拌　消化池中搅拌的目的是使生污泥和熟污泥完全混合，使甲烷菌与全池污泥接触，促进消化进程。同时还可使全池污泥温度均匀，此外还可打碎浮渣，增加产气量。

搅拌的方法主要有三种，即水力提升器搅拌，螺旋桨搅拌和沼气搅拌。搅拌应有足够的时间。一般在进泥后应立即搅拌使与熟污泥均匀接触。平时，每班都应搅拌，搅拌的时间长些对消化没有什么坏处，具体时间需由压缩机大小、消化池大小、搅拌装置等各方面的因素决定。

采用沼气循环搅拌或螺旋桨搅拌时可全日工作。采用水射流器搅拌，每日搅拌量可为消化池容积的2倍，间歇进行，停歇时间为工作时间的3～4倍（如搅拌0.5h，停歇1.5～2h）。

f. 加温　温度对消化进程的影响很大，中温消化应维持在32～35℃之间。一般消化池都需要加温，目前更多地采用池外加热系统。池外加热主要有两种方法。一种是生污泥在污泥池内用蒸汽或盘管加热至50～60℃，然后投入消化池，使消化池温度维持到35℃；另外一种是消化池污泥或生污泥通过热交换器，吸收热水的热量后再进入消化池。

消化池排出的污泥其温度也有32～35℃，为充分利用这部分热量，可令排泥与生污泥经过热交换器，把熟污泥的热量传给生污泥。

g. 撇水　污泥消化后，一部分有机固体被分解，污泥中固体物质减少了。分解的产物中，有一部分是水，因此消化污泥的含水率均大于新鲜污泥的含水率。污泥通过消化可减少体积，但不撇水，体积减少是极其微小的，通过撇水才能大量减少体积。

所谓撇水就是排除消化池的上层清液，通过排除上层清液，才能使消化池含水率降下来。撇水的多少取决于消化池内污泥含水率，可根据池内含水率和要求的含水率计算撇水量，但一般接近每日进泥量体积的一半，即能基本稳定消化池内污泥含水率。

撇水时要千万注意贮气柜高度。只有在贮气柜有足够气量补充撇水容积时，才能进行撇水操作。否则可能使沼气系统产生负压，甚至把气柜压“瘪”。

撇出的水BOD_5很高，常达1000mg/L以上，必须回到处理厂头部与入流污水一起进行处理，不得随意排放。

h. 沼气压力　消化池正常工作时产生的沼气压力是稳定的，为400～1000Pa。沼气压力过大或过低说明池组工作不正常，或沼气管网有故障，应从系统及污泥成分来找原因。

i. 排泥　经消化后的污泥应及时排出，才能腾出容积送进生污泥。排泥时应注意如下方面。

经搅拌后才排泥。如果不搅拌就排泥会把沉在底部的浓泥排走，会大大增加消化池的含水率。

消化池有上清液排除装置时，应先排上清液后排泥。也可采用中、低位管混合排泥，以保持消化污泥浓度不小于30g/L，否则消化很难进行。

排泥量应妥善掌握。排泥量不等于进泥量，排泥量加撇水量才等于进泥量。

因此一般排泥的操作顺序应该是撇水→搅拌→排泥→进泥→搅拌。

排泥量约是进泥量的3/5左右，撇水量约是进泥量的2/5左右。但是该比例各厂应通过摸索总结。

排泥时也必须注意贮气柜高度。只有在贮气柜有足够气量来补充排泥容积时，才能进行排泥。否则可能造成沼气系统产生负压，甚至把气柜顶压“瘪”。

(3) 异常问题及对策

① 产气量低或者不产气　使消化池的产气量低甚至不产气的因素很多，如漏气、污泥过热、新鲜污泥含水率高、有毒物质含量高、消化温度降低或突然降低、投配率太大而加热量供应不上等等。具体来说，如中温消化温度超过38℃，甲烷细菌大量死亡，产气量可降低到正常时的1/3～1/4；蒸汽竖管直接加热，若搅拌配合不上，造成局部过热（温度最高处可达60～70℃），破坏蛋白质及脂肪，使甲烷细菌养料不足，产气量也会降低；当新鲜污泥含水率超过98%时，产气量仅为含水率95%时的40%。

视具体情况，一般可采用停止投配、加温、加碱调节pH值、提高缓冲能力等办法解决。

② 消化池内出现负压　池内正常气压为392～980Pa。若排泥量大于产气量；搅拌时排泥管闸门未关严；污泥从溢流管中溢出；消化池或污泥管道破裂；污泥气综合利用时，由于鼓风机或压缩机抽送造成排气量大于产气量等情况的发生，都可造成负压，使池内真空度达到980～1960Pa。因而空气大量渗入池内，破坏消化工况，造成污泥气不纯。为避免出现负压，操作应特别认真，在排泥时可由贮气罐回供污泥气或缓慢排泥。

③ 污泥气燃烧不着或经常熄火　污泥气中甲烷含量低于30%时，不易燃烧。此外，污泥气气压低于392Pa时，燃烧不稳定。出现以上情况时，可采取改善消化进程办法解决。

6.6.4 分析测量项目

消化系统正常运行的分析测量项目如下。

① 流量　包括投泥量、排泥量和上清液排放量，应测量并记录每一运行周期内的以上各值。

② pH值　包括进泥、消化液排泥和上清液的pH值，每天至少测两次。

③ 含固量（%）　包括进泥、排泥和上清液的pH值，每天至少分析一次。

④ 有机分（%）　包括进泥、排泥和上清液干固体的有机分，每天至少分析一次。

⑤ 碱度（mg/L）　包括测定进泥、排泥、消化液和上清液中的碱度，每天至少一次。

⑥ VFA（mg/L）　包括测定进泥、排泥、消化液和上清液中的VFA，每天至少一次。

⑦ BOD_5（mg/L）　只测上清液中的BOD_5值，每两天一次。

⑧ SS（mg/L）　只测上清液中的SS值，每两天一次。

⑨ NH_3-N（mg/L）　包括进泥、排泥、消化液和上清液中的NH_3-N值，每天一次。

⑩ TKN（mg/L）　包括进泥、排泥、消化液和上清液的TKN值，每天一次。

⑪ TP（mg/L）　只测上清液中的TP，每天一次。

⑫ 大肠菌群　测进泥和排泥的大肠菌群，每周一次。

⑬ 蛔虫卵　测进泥和排泥的蛔虫卵数，每周一次。

⑭ 沼气成分分析　应分析沼气中的CH_4、CO_2、H_2S三种气体的含量，每天一次。

⑮ 沼气流量　应尽量连续测量并记录沼气产量。

通过所测数据，记录并计算以下指标：

① 有机物分解率（%）；

② 分解单位重量有机物的产气量（m^3/kgVSS）；

③ 有机物投配负荷［kgVSS/(m^3·d]；

④ 消化时间（d）；

⑤ 消化温度（℃）。

6.6.5 消化池的维护与管理

① 消化区内严禁吸烟，严禁使用电炉，动火操作必须采取安全措施。

② 消化池应密闭，不得漏入空气，以保证甲烷细菌的正常生长。

③ 定期清除低位槽（集泥井）的沉砂，可以大大减少消化池中的积砂，以提高消化池容积利用率（单位池容产气量）。

④ 消化池中的浮渣和沉砂池应定期清除，最长 3～5 年清除一次。

⑤ 沼气输送管道上设置的凝结水罐，应及时或定期排除凝结水。

⑥ 沼气、污泥及蒸汽管线都应采取保温措施，溢流管、防爆装置的水封在冬季应加入食盐以降低冰点，防止因结冰而失灵。

⑦ 当采用蒸汽竖管直接加热，在清炉时气压下降，消化池内污泥往往会充满灼热的蒸汽竖管，并很快结成污泥壳，可能堵死蒸汽管道，应采用人工疏通或用大于 39.24 牛顿/厘米^2（4kg/cm^2）蒸汽冲刷。

⑧ 污泥气为易燃易爆气体，甲烷在空气中含量达到 5%～16%时，遇明火即可爆炸，故在消化池及控制室周围应严禁明火、电气火花。检修消化池时，应排除池内污泥气，以免中毒或爆炸。

⑨ 消化系统运转中，千万注意不能使沼气系统负压，以防空气漏入而产生易爆气体。室内的沼气管道不得漏气，漏气多了也可能形成易爆气体。消化池和贮气柜输出的沼气管上必须有防逆火器，以防回火。贮气柜的水位必须经常观察，并有不断补充蒸发损失的措施。

在运行中必须充分注意安全问题，因为甲烷为易燃易爆气体，故消化池、贮气罐、沼气管道等部位必须绝对密闭，周围严禁明火或电器火花。检修消化池时，必须完全排除消化池内的消化气。消化池的所有仪表（压力表、真空表、温度表、pH 计等）应定期检查，保证完好。

6.7 污泥脱水与干化

6.7.1 概述

污泥经浓缩后，尚有 95%～97%的含水率，体积很大，可用管道输送。为了综合利用和进一步处置，必须对污泥进行脱水处理。经脱水后的污泥，其含水率为 65%～85%，从而失去流动特性，形成泥饼，体积减小。污泥脱水方法有自然干化和机械脱水两种。

污泥脱水去除的是毛细管结合水和表面附着水。在选择污泥的浓缩、脱水、干化等处理方法时，不仅考虑各法的特点与技术参数，还应对污泥的类型、可利用的场地条件以及采用的预处理方法和最终处理方法等因素进行综合考虑与技术经济比较。例如，有充分的土地可利用时，对于污泥处理量不大的废水处理厂，则常采用污泥干化场和污泥贮留池；相反，土地受到限制的地方，一般就选用机械脱水。某些污泥，特别是厌氧污泥，不适用机械脱水时，采用砂滤床脱水，可以获得良好的效果。对于工业废水来说，一般多采用机械脱水，它

所要求的预处理，按照污泥特性而定。对于有机工业废水，它与城市污泥采用的脱水方法大致相同。

6.7.2 污泥脱水方法的基本原理

污泥机械脱水的方法有真空吸滤法、压滤法和离心法等。不论采用何种方法脱水，其基本原理是相同的，都是以过滤介质（多孔性材质）两面的压力差作为推动力，使污泥中的水分强制通过过滤介质（称滤液），固体颗粒被截留在介质上（称滤饼），从而达到脱水目的。

造成压力差推动力的方法有四种：依靠污泥自身厚度的静压力（如污泥干化场的渗透脱水）；在过滤介质的一面造成负压（如真空吸滤脱水）；加压污泥把水分压过过滤介质（如压滤脱水）；通过离心作用使固液分离（如离心机脱水）。

影响污泥脱水性能的因素有污泥性质、污泥浓度、污泥过滤液的黏滞度、混凝剂的种类及投加量等。

6.7.3 污泥的机械脱水

6.7.3.1 机械脱水前的预处理——污泥的调理

污泥浓缩一般最多只能使含水率降低到85%左右，若要进一步降低含水率，就要把污泥中结合水分离出来。这就要使这些水对固体颗粒的附着力减弱，使颗粒脱稳以便脱水。此外，为了能在浓缩脱水过程中，尽量减少上清液中的固体颗粒，从而减轻上清液的有机负荷。这就要改善污泥的脱水性能，进一步提高机械设备生产颗粒的水合作用和电性排斥作用，使污泥颗粒脱稳，凝聚颗粒增大，易于脱水；此外，就是改善污泥颗粒间的结构，减少过滤阻力，使不致堵塞过滤介质（如滤布）。污泥的调节，又称为机械脱水的前处理。在污泥脱水前，为了改进其脱水性能，降低比阻，提高各种脱水方法的效率，常需要对污泥进行调理。调理的方法有化学法、加热法、淘洗法等。

（1）化学调节法　向污泥中投加化学调节剂（如混凝剂、助凝剂）使污泥凝聚，提高脱水性能，这是目前污泥调节常用的主要方法。采用的混凝剂有无机混凝剂与高分子聚合电解质。前者一般是石灰、三氯化铁等，后者包括有机合成高分子聚合电解质（如聚丙烯酰胺、PAM等），无机高分子混凝剂（如聚合硫酸铁、聚合铝等）。通常采用石灰调节pH值，并且由于石灰和水中的重碳酸盐生成碳酸钙，改变了污泥的颗粒结构，增加了污泥的空隙率，减少了过滤阻力。

化学调节剂的投加量，可用占污泥干固体重量的百分比计算，无机混凝剂约为7%～20%，高分子聚合电解质投量在1%以下。高分子凝聚剂的投加量要比无机的凝聚剂少得多，且投加方法简单，效果好，贮运方便，但价格昂贵。

高分子凝聚剂在使用时要注意是否有金属阳离子影响其性能。高分子凝聚剂应妥善贮存，一般应放在塑料容器内而不用金属桶直接装运。放置时要求密闭防潮，温度不能太高。对低浓度凝胶状的高分子凝聚剂，一般应及时使用，避免因长期不用使其变质。

高分子凝聚剂溶解时应用清洁的自来水，水温在40℃时，可加快它的溶解。在配置过程中要缓慢地不断搅拌，强度不能太大。药剂要随配随用，药剂与污泥的混合方式有管道内混合或由泵输送混合。注意混合的距离越短越好，时间也不宜太长。

（2）加热调理　热调理使污泥在一定压力（1～1.5MPa）下短时间加热（160～200℃）。这种调理方法使固体凝结，破坏凝胶体结构，降低污泥固体和水的亲和力。而且污泥也被消毒，臭味几乎被消除，并易于在真空或压力过滤机中过滤。热调理法可用以调节各种混合的有机废水污泥，包括难以处置的剩余活性污泥，最适宜于生物污泥，未曾发现工业废物对污

泥热调理有影响。热调理的缺点是能耗较高，操作技术水平要求高，有臭气放出，且调理后的污泥在过滤后所得滤液有机物浓度很高。

热调理与湿式氧化并不相同，在湿式氧化中要加入空气以使污泥在高温下有比较深的氧化程度；热调理则不让污泥中的有机物氧化。

(3) 淘洗调节法　化学调节法所消耗的混凝剂，是消耗在污泥固相组分与液相组分上。以投加铁盐为例，与污泥中重碳酸盐作用，产生氢氧化铁絮凝体而下沉。污泥中的重碳酸盐碱度越高，则消耗的混凝剂也越多。所谓淘洗法就是用河水或处理水洗涤污泥，降低污泥中的碱度，以节省混凝剂用量，一般可节省 50%～80%，所以淘洗法一般仅使用于消化污泥。

但由于淘洗法需增设淘洗池等构筑物，使得造价提高，与节约的混凝剂费用比较后，两者差不多抵消，故淘洗法在实际上很少采用。

除上述的化学调节法、淘洗调节法、热处理法以外，还有冷冻法，因为成本太高，设备复杂，国内还没有应用实例。此外，还有投加惰性物质（如煤灰、锯末、纤维等）的，可结合工厂具体条件试验采用。

6.7.3.2　机械脱水的方法简介

(1) 真空过滤脱水　真空过滤是使用较为广泛的一种污泥机械脱水方法，使用的机械或设备是真空过滤机，俗称真空转鼓。目前主要用于初次沉淀污泥、消化污泥以及化学沉淀污泥的脱水。其特点是能够连续操作，运行平稳，可以自动控制；缺点是附属设备较多，工序较复杂，运行费用也较高。

真空过滤的主要影响因素包括工艺因素和机械因素两方面。

① 工艺因素

a. 污泥种类与调节情况的影响　污泥种类和调节情况对过滤性能的影响最大。原污泥的干固体浓度高，过滤产率也高，两者成正比。但污泥干固体浓度最好不超过 8%～10%，否则流动性差，输送困难。

b. 污泥贮存时间的影响　污泥在真空过滤前的预处理及存放时间，应该尽量短。贮存时间越长，脱水性能也越差。脱水性能可用比阻或毛细吸水时间来表示，即脱水性能变差表现为比阻增大或毛细吸水时间增长。

② 机械因素

a. 真空度的影响　真空度是真空过滤的推动力，直接关系到过滤产率及运行费用，影响比较复杂。一般说来真空度越高，滤饼厚度越大，含水率越低。但由于滤饼加厚，过滤速度的提高并不明显，特别是对可压缩性的污泥更是如此。另外真空度过高，滤布容易被堵塞与损坏，动力消耗与运行费用增加。根据污泥的性质，真空度一般在 5.32～7.98kPa 之间比较合适。其中滤饼形成区 5.32～7.98kPa，吸干区约 6.65～7.98kPa。

b. 转鼓浸深的影响　浸得深，滤饼形成区及吸干区的范围广，滤饼形成区时间在整个过滤周期中占的比率大，过滤产率高，但滤饼含水率也高；浸得浅，转数与污泥槽内的污泥接触时间短，滤饼较薄，含水率也较低。

c. 转鼓转速的影响　转速快，周期短，滤饼含水率高，过滤产率也高，滤布磨口加剧；转速慢，滤饼含水率低，产率也低。因此转速过快或过慢都不好。转鼓转速主要取决于污泥性质、脱水要求以及转鼓直径。

d. 滤布性能的影响　滤布的孔目大小决定于污泥颗粒的大小及性质。网眼太小，容易堵塞，阻力大，固体回收率高，产率低；网眼过大，阻力小，固体回收率低，滤液浑浊。滤

布阻力的大小还与其编织方法、材料、孔眼形状、水泡后的膨胀率及破损比等因素有关。

(2) 压滤脱水　压滤是一种常用的机械脱水方法，它的推动力是由正压和大气压之差造成的。常用的机械主要有两种，即板框压滤机和带式压滤机。压滤机的脱水工艺，是在高压下使水从污泥中挤出。

① 板框压滤机　板框压滤机的构造简单，推动力大，适用于各种性质的污泥，而且滤饼的固体含量较高，滤液清澈，化学药品消耗量较少，但操作较麻烦，不能连续工作，产率也较低，板框压滤机的工作原理如下。

板框压滤机由板和框相间排列而成。在滤板两面覆有滤布，用压紧装置把板与框压紧，这样，在板与板之间构成压滤室。在板与框的上端相同部位开有小孔，压紧后，各孔连成一条通道。用0.4～0.8MPa的压力，把经化学调理的污泥由该通道压入，并由每一块滤框上的支路孔道进入各个压滤室。滤板的表面刻有沟槽，下端钻有供滤液排出的孔道。滤液在压力作用下通过滤布，在表面上形成滤饼。当滤饼完全填满压滤室时，滤液出流实际上接近于零，脱水过程就告结束，此时应停止向压滤机送入污泥。接着，打开压滤机，依次抽出各块滤板，并清洗滤布。滤板的抽出可以人工手动，也可以自动。当所有滤板抽出并且滤饼卸落后，再把成套的板与框进行闭合、压紧。随后向压滤机进泥，开始下一个污泥脱水周期。污泥注入、压水、滤饼除去、介质冲洗和滤机闭合等步骤所需的时间，为一个污泥周期。滤液流出系统后，一般回到废水处理流程的进口处，作进一步处理。

板框压滤机脱水的工艺流程如图6-14所示。

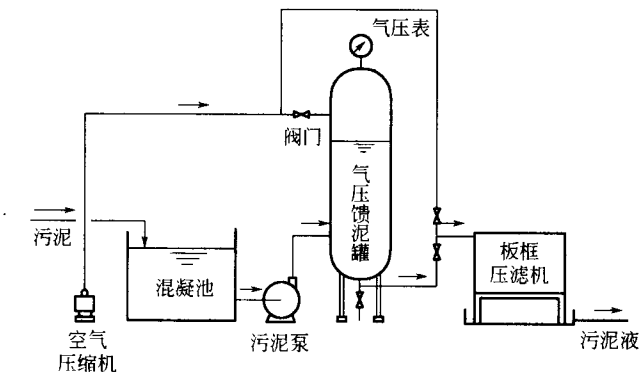


图6-14　板框压滤脱水机脱水的工艺流程

板框压滤机可分为人工板框压滤机和自动板框压滤机两种。人工板框压滤机在卸料时需将滤板和滤框一块块地人工卸下、剥离泥饼并清洗滤布，卸料结束后再一块块地装上，劳动强度大、效率低。自动板框压滤机自动进行上述操作，因此效率高、劳动强度低。此种方法脱水费用主要用于化学调理以及维修和更换滤布。

② 带式压滤机　带式压滤机结构示意图见图6-15。

它是由许多不同规格的辊排列起来，相邻辊之间有滤带穿过而构成的。此外，系统中还有污泥混合筒、驱动装置、滤带张紧装置、滤带调偏装置、滤带冲洗装置、滤饼剥离及排水设备等。带式压滤机的特点是把压力施加在滤带上，用滤带的压力或张力使污泥脱水，而不需要真空或加压设备。进行污泥脱水时，首先将加入了絮凝剂的污泥送入污泥混合筒，进行充分混合，促其絮凝，然后进入带式压滤机的重力脱水段，依靠重力脱掉污泥中的游离水，使污泥失去流动性，便于后面的挤压。加长重力脱水段长度，可以提高重力脱水效率。污泥

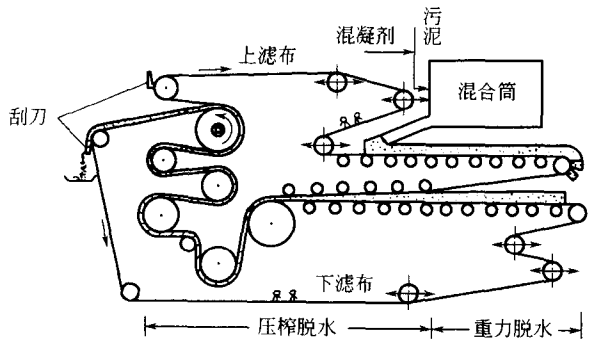


图 6-15　带式压滤机结构示意

经重力脱水，在经翻转部分后，落入上、下滤带之间，进入“楔形”压榨段，之后进入“S 形”压榨段，施加压力进行脱水。滤液穿过滤带进入排水系统流走。最好，上、下滤带分开，滤饼经刮刀剥落下来，粘在滤带上的污泥经过冲洗后，随滤液排走，滤带冲洗干净后又转入下一个循环。带式压滤机就这样周而复始地进行工作。

带式压滤机的压榨方式一般有两种，即相对压榨式和水平滚压式。相对压榨的滚压辊处于上下垂直的位置，压榨时间几乎是瞬间，接触时间短，压力等于每个滚压辊施加的压力之和，因此压力大。水平滚压式，滚压辊施加的压力对滤带产生张力，从而起压榨作用。张力由于受滤带强度的限制，产生的压力相对比压榨要小，但其滚压时间长，并且由于滚压辊对两层滤带的旋转半径不同，滚压时两层滤带间产生一个错位，因此对污泥产生了一个剪切力，可促进污泥脱水。

影响带式压滤脱水的主要因素如下。

① 助滤剂的种类和用量　化学调节预处理是带式压滤脱水的关键步骤。通常多采用高分子混凝剂进行化学调节，使污泥充分絮凝。

② 滤带行走速度（带速）　对于不同的污泥有不同的最佳带速。带速过快，则压榨时间短，滤饼含水率高；带速过慢，又会降低生产能力，因此应选择合适的带速。

③ 压榨压力　压榨压力直接影响滤饼的含水率。

④ 滤带冲洗水　正常运行时，滤带冲洗水应达到或高于设计压力，水量充足，冲洗水管喷头无堵塞。否则将影响冲洗效果，降低重力脱水的效率。

上述影响因素与滤饼的含水率及滤饼生成的关系可通过试验确定最佳工艺参数，以指导实际运行。

（3）离心机　离心脱水使用的设备是离心机。转筒式离心机的构造如图 6-16 所示。

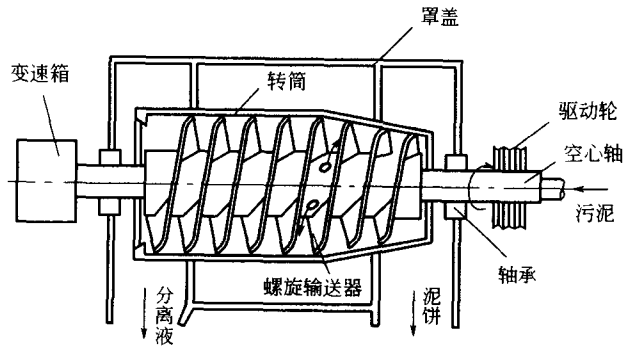


图 6-16　转筒式离心机结构示意

它主要由转筒、螺旋输送器及空心轴所组成。螺旋输送器与转筒由驱动装置传动，沿同一个方向转动，但两者之间有一个小的速差，依靠这个速差的作用，使输送器能够缓慢地输

送浓缩的污泥。

污泥由空心轴送入转筒后，在高速旋转产生的离心力作用下，密度较大的污泥颗粒浓集于转筒的内壁，密度较小的液体汇集在浓集污泥的表面层，形成液相层-水层，进行固液分离。分离液从筒体的末端流出，浓集的污泥在螺旋输送器的缓慢推动力作用下，由锥体的末端排出，并在刮下到出口的过程中，继续进行固液分离和压实固体。离心脱水可以连续进行，操作方便，可自动控制，卫生条件好，但污泥的预处理要求较高，通常需使用有机高分子混凝剂聚丙烯酰胺进行化学调节。

6.7.3.3 *各种方法的运转*

用于污泥脱水的机械有真空滤机、带式压滤机、板框压滤机、离心机等。其中带式压滤机较为常用。下面主要介绍带式压滤机的日常维护与管理。

(1) 工艺控制　在实际运行中，应根据进泥泥质的变化，随时调整脱水机的工作状态，主要包括带速的调节、带张力的调节以及调质效果的控制。

① 带速的控制　带速的行走速度控制着污泥在每一工作区的脱水时间，对出泥泥饼的含固量、泥饼厚度及泥饼剥离的难易程度都有影响。带速越低，泥饼含固量越高，泥饼越厚，越易从滤带上剥离；反之，带速越高，泥饼含固量越低，泥饼越薄，越不易剥离。因此，从泥饼质量上看，带速越低越好。但带速的高低直接影响到脱水机的处理能力，带速越低，其处理能力越小。带速一般控制在2～5m/min。

② 滤带张力的控制　一般来说，滤带张力越大，泥饼含固量越高。但当张力太大时，会将污泥在低压区或高压区挤压出滤带，导致跑料，或压进滤带造成堵塞。一般将张力控制在0.3～0.7MPa，常在0.5MPa。

③ 调质的控制　污泥调质效果，直接影响脱水效果。带式压滤脱水机对调质的依赖性更强。如果加药量不足，调质效果不佳时，污泥中的毛细水不能转化成游离水在重力区被脱去，无法挤压。反之，如果加药量太大，一是增大处理成本，更重要的是由于污泥黏性增大，极易造成滤带被堵塞。表6-6是各种污泥进行带式压滤脱水的性能参考数据。

表6-6　各种污泥进行带式压滤脱水的性能参考数据

污泥种类		进泥含固量/%	进泥固体负荷/[kg/(m·h)]	PAM加药量/(kg/t)	泥饼含固量/%
生污泥	初沉污泥	3～10	360～680	1～5	28～44
	活性污泥	0.5～4	45～230	1～10	20～35
	混合污泥	3～6	180～590	1～10	20～35
厌氧消化污泥	初沉污泥	3～10	360～590	1～5	25～36
	活性污泥	3～4	40～135	2～10	12～22
	混合污泥	3～9	180～680	2～8	18～44
好氧污泥	混合污泥	1～3	90～230	2～8	12～20

注：进泥量系指每米带宽在单位时间内所能处理的湿污泥量；进泥固体负荷系指每米带宽在单位时间内所能处理的总干污泥量。

(2) 异常问题的分析及解决对策

异常问题的分析原因及解决对策见表6-7。

表 6-7 异常问题的分析原因及解决对策

现 象	分 析 原 因	解 决 对 策
泥饼含固量下降	调质效果不好。一般是由于加药量不足。当进泥泥质发生变化，脱水性能下降时，应重新试验，确定出合适的干污泥投药量。有时是由于配药量不合适，配药浓度过高，絮凝剂不易充分溶解，虽然药量足够，但调质效果不好。也有时是由于加药点位置不合理，导致絮凝时间太长和太短	应进行试验并予以调整
	带速太大。带速太大，泥饼变薄，导致含固量下降，应及时地降低带速	一般应保证泥饼厚度为 5～10mm
	滤带张力太小。此时不能保证足够的压榨力和剪切力，使含固量降低	应适当增大张力
	滤带堵塞。滤带堵塞后，不能将水分滤出，使含固量降低	应停止运行，冲洗滤带
固体回收率降低	带速太大，导致挤压区跑料	应适当降低带速
	张力太大，导致挤压区跑料，并使部分污泥压过过滤带，随滤液流失	应减小张力
滤带打滑	进泥超负荷	应降低进泥量
	滤带张力太小	应增加张力
	滚压筒损坏	应及时修复或更换
滤带时常跑偏	进泥不均匀，在滤带上摊布不均匀	应调整进泥口或更换平泥装置
	滚压筒之间相对位置不平衡	应检查调整
	滚压筒局部损坏或过度磨损	应予以检查更换
	纠偏装置不灵敏	应检查修复
滤带堵塞严重	每次冲洗不彻底，滤带张力太大，应适当减小张力	应增加冲洗时间或冲洗水压力
	加药过量。PAM 加药过量，黏度增加，常堵塞滤布，另外因为充分容积的 PAM 也易堵塞滤带	适当减少药剂用量
	进泥中含砂量太大，也易堵塞滤布	应加强污水预处理系统的运行控制

(3) 带式压滤机的日常维护与管理

① 注意时常观测滤带的损坏情况，并及时更换新滤带。滤带的使用寿命一般在 3000～10000h 之间，如果滤带过早被损坏，应分析原因。滤带的损坏常表现为撕裂、腐蚀或老化。滤带的材质或尺寸不合理、滤带的接缝不合理、滚压筒不整齐、张力不均匀、纠偏系统不灵敏会导致滤带被损坏，应予以排除。

② 每天应保证足够的滤布冲洗时间。脱水机停止工作后，必须立即冲洗滤带，不能过后冲洗。另外，还应定期对脱水机周身及内部进行彻底清洗，以保证清洁，降低恶臭。

③ 按照脱水机的要求，定期进行机械检修维护，例如按时加润滑油，及时更换易损件等等。

④ 脱水机房内的恶臭气体，除影响身体健康外，还腐蚀设备。因此脱水机易腐蚀部分

应定期进行防腐处理，加强室内通风。增大换气次数，也能有效地降低腐蚀程度。如有条件，应对恶臭气体封闭收集，并进行处理。

⑤ 应定期分析滤液的水质，有时通过滤液水质的变化，能判断出脱水效果是否降低。正常情况下，滤液水质应在以下范围：

$$SS = 200 \sim 1000 mg/L；\ BOD_5 = 200 \sim 800 mg/L。$$

如果水质恶化，则说明脱水效果降低，应分析原因。

（4）分析测量及记录　每班应监测分析以下指标：进泥的流量及含固量；泥饼的产量及含固量；滤液的流量及水质（SS、BOD_5、TN、TP 可每天一次）；絮凝剂的投加量；冲洗水水量及冲洗后水质、冲洗次数和每次冲洗历时。还应计算或测量以下指标：滤带张力、带速；固体回收率；干污泥投药量；进泥固体负荷。

6.7.4　污泥的自然干化

自然干化可分为晒砂场和干化场两种方式。晒砂场用于沉砂池沉渣的脱水，干化场用于初次沉淀污泥、腐殖污泥、消化污泥、化学污泥及混合污泥的脱水。干化后的污泥饼含水率一般为 75%～80%，污泥体积可缩小到 1/20～1/10。

（1）晒砂场　晒砂场一般做成矩形，混凝土底板，四周有围堤或围墙。底板上设有排水管及一层厚 800mm，粒径 50～60mm 的砾石滤水层。渗出水由排水管集中回流到沉砂池前与污水合并处理。

（2）干化场　污泥干化场是污泥进行自然干化的主要构筑物。干化场可分为自然滤层和人工滤层干化场两种。前者用于自然土质渗透性良好，地下水位低的地区。人工滤层干化场的滤层是人工铺设的，又可分为敞开式干化场与有盖式干化场两种。人工滤层干化场一般由不透水底层、排水系统、滤水层、输泥管、隔墙及围堤等部分组成。

6.7.4.1　影响污泥在干化场上脱水的因素

（1）气候条件　其中包括降雨量、蒸发量、相对湿度、风速及年冰冻期等。

（2）污泥性质　这对干化效果影响很大。例如消化污泥在消化池中，承受着比大气压高的压力，并含有很多消化气泡，排到干化场后，压力降低，体积膨胀，气体迅速释出，把固体颗粒挟带到泥层表面，降低水的渗透阻力，提高了渗透性能。对比阻较大、不含气体的污泥，水分不易从稠密的污泥层中渗透过去，往往会形成沉淀，分离出上清液。这种污泥，主要依靠蒸发进行脱水，并可在围堤或围墙的一定高度上开设撇水窗，撇除上清液，以加速脱水过程。对雨量多的地区，也可利用撇水窗，排除污泥面上的雨水。

在好的天气，使用良好消化的生活污泥或混合污泥，在两周至六周内可以获得含 40%～45%干固体的污泥饼。采用化学药剂，脱水时间可缩短 50%或更多。如把污泥放在铺砂滤床上，可以获得 85%～90%含量的干固体，但需要时间很长。此工艺对操作人员的技能要求较低。

利用污泥干化场使污泥自然干化，一般只使用于良好消化或稳定的污泥。未经稳定的污泥，有臭味，并招引昆虫，有碍卫生，而且当污泥以合理厚度铺放时，不能满意地干化。应该注意，油和脂能堵塞干化场砂滤层的孔隙，因而严重地阻滞渗水。此外，干化场占地大，它受气候条件、污泥特性、地价和离居民区的距离等因素的影响。冰冻期和雨季较长的地区，操作受到严重的限制。

6.7.4.2　污泥干化场的操作控制

（1）工作周期　从向场地灌入污泥、脱水到清除污泥，构成一个工作周期。周期长短视

污泥性质而定。

（2）每次灌泥深度　一般为 20cm，每平方米有效场地每年可接纳污泥 1.2～2m^3。

（3）污泥的暂贮存　污泥干化场工作周期的长短，主要决定于污泥脱水所需要的时间。影响工作周期的因素甚多，尤其是受气候条件的影响很大。当气候恶劣时，污泥干化场的工作周期拉得很长，会出现场地不空，从而出现来泥需暂时贮存的情况，一般常在消化池中提供贮泥容积，或另设贮泥池。这需操作人员把握好天气变化及干化场污泥脱水情况，以便及时做好来泥暂存操作。

此外还有污泥贮留池及污泥贮留塘等。

6.8　污泥的干燥与焚烧

脱水后的污泥，体积与重量仍很大，如需进一步降低它的含水率，可进行干燥处理或加以焚烧。干燥法的脱水对象是毛细管水、吸附水和颗粒内部水。经过干燥处理后，污泥含水率可降至 10%～20%，便于运输，还可以作为农田和园艺的肥料使用。这种方法同时也是污泥最终处置的一种有效方法。燃烧可使污泥成为灰尘，处理的对象是吸附水、颗粒内部水及有机物，使含水率降至零值，从而使污泥体积与重量最大限度地减少，卫生条件大为提高。

6.8.1　污泥的干燥

经常使用的污泥干燥过程有以下几种。

（1）回转圆筒式干燥器　由一圆筒稍微倾斜，并以约 5～8r/min 的转速旋转。在干燥器内装刮板或在搅拌轴上装设破碎拌翼片，以便破碎污泥。加热方式是采用热空气，将污泥的水分蒸发，使含水率减少到 10%左右。在加热干燥之前，污泥中的水分，应利用机械脱水的方法，尽可能地减少，以降低干燥处理费用。

（2）急骤干燥　将污泥导入热气流中，使水分从固体中瞬时蒸发。

（3）喷雾干燥器　喷雾干燥器使用高速离心转筒，液体污泥加入转筒内，离心力使其雾化成细粒，喷入干化室的顶部，在干化室内，水被均匀地转移到热气体中。热气体夹带的尘粒，经旋风除尘器除去后，废气排往大气。喷雾干燥器的离心转筒有并流式、逆流式、并逆流式三种。

除上述介绍的三种污泥干燥装置（系统）之外，还有真空干燥器、多层炉干燥器、移动层干燥器等多种形式的干燥器。

6.8.2　污泥焚烧

污泥经浓缩和脱水后，含水率约在 60%～80%之间，可经过干燥进一步脱水，使含水率降至 20%左右。有机污泥可以焚烧，在焚烧过程中，一方面去除水分，同时还可以氧化污泥中的有机物。

焚烧是目前最终处置含有毒物质的有机污泥最有效的方法。因为这些污泥不能用作肥料，同时本身又不稳定，而且具有较高的热值。

污泥焚烧时，水分蒸发需消耗大量能量，为了减少能量消耗，应尽可能在焚烧前减少污泥的含水率。一般的焚烧装置同污泥的干化过程是合为一体的。焚烧过程大致可分为以下四个阶段：

（1）首先将污泥加热到 80～100℃，使除了内部结合水之外的全部水分蒸发掉；

（2）继续升温至 180℃，进一步蒸发内部结合水；

(3) 再加热到 300～400℃，干化的污泥分解，析出可燃气体，开始燃烧；

(4) 最终加热到 800～1200℃，使可燃固体成分完全燃烧。

一般有机污泥的燃烧，应保证燃烧温度在 815℃左右。为了不造成二次污染，一些有机物的燃烧温度应高于污泥燃烧温度，而且还需对焚烧产生的烟气进行处理，如用碱液进行湿式洗涤处理。

污泥焚烧炉主要有回转炉、立式炉、立式多段炉及流化床炉等。

6.9 污泥的最终处置

污泥经过一系列处理后成为泥饼或灰渣，除了焚烧处理后污泥含水率几乎为零外，其他方法处理后的污泥都不同程度含有水分。因此，堆放不当时仍可能造成二次污染。

污泥的合理处置与利用是最终消除污泥造成环境污染的重要措施。

(1) 有机污泥用于农业　把有机污泥用作肥料和土壤改良剂是污泥最终处置的重要方法之一。对一些没有毒性的生物污泥，尤其是经消化处理后的污泥含有各种肥分，施用后可增加农作物产量，增大土地肥力。但是一些工业废水处理产生的污泥含有重金属和其他有害物质，一般不能用作农田肥料。所以有机污泥用于农业应按规定要求，合理使用。

(2) 污泥固化　污泥固化是通过物理和化学方法如采用固化剂固定废物，使之不再扩散到环境中去的一种处置方法。所使用的固化剂有水泥、石灰、热塑性物质、有机聚合物等。这种方法主要适用于有毒无机物（如重金属）的污泥。

(3) 污泥填埋　在建有废物填埋的城市，可将脱水的泥饼及污泥焚烧处理后的灰渣送去填埋处置。这种废物填埋场底部铺有衬层，可防止浸出液渗漏入土壤污染地下水。浸出液经管道收集后，送废水处理装置进行处理。

(4) 污泥中有用物质的回收　利用化学沉淀法去除废水中重金属而产生的污泥，可通过酸化处理回收金属盐。

第7章 实　　验

7.1 混凝实验

7.1.1 概述

分散在水中的胶体颗粒带有电荷，同时在布朗运动及其表面水化膜作用下，长期处于稳定的分散状态，不能用自然沉淀法去除。向这种水中投加混凝剂后，可以使分散颗粒相互结合聚集增长，从水中分离出来。

由于各种原水有很大的差别，混凝效果不尽相同。混凝剂的混凝效果，不仅取决于混凝剂投加量，同时还取决于水的pH值、水流速度梯度等因素。

混凝实验，系在实验室内以电动搅拌装置对水样进行试验。虽然实验装置和实验过程与生产实际不尽相同，但实验结果可供生产和设计参考。故在水处理厂生产运行中，搅拌试验常常被用来取得最佳混凝条件，以指导生产运行。

通过本实验，希望达到下述目的：

① 学会求得关于废水与用水的最佳混凝条件（包括投药量、pH值）的基本方法；

② 加深对混凝机理的理解。

7.1.2 实验装置和设备

7.1.2.1 实验装置

混凝实验装置主要是实验搅拌机，如图7-1所示。搅拌机上装有电机的调速设备，电源采用稳压电源。

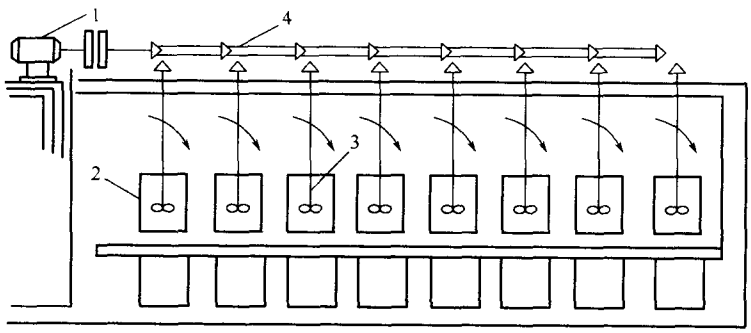


图7-1 实验搅拌机示意

1—电机；2—烧杯；3—搅拌桨；4—传动齿轮

7.1.2.2 实验设备及仪表

① 电子交流稳压器　614-C型　1台

② 接触变压器　TDGCl-1/0.5型　1台

③ 光电式浊度仪　GDS-3型　1台

④ 酸度计　pH-3型　1台

⑤ 磁力搅拌器　1台

⑥ 烧杯　1000mL　8个；200mL　8个

⑦ 量筒　1000mL　1个

⑧ 移液管　1，2.5，10mL　各2支

⑨ 注射针筒、温度计、秒表等。

7.1.3　实验步骤

混凝实验分为最佳混凝剂投量、最佳pH值、最佳水流速度梯度三部分。在进行最佳投药量实验时，先选定一种搅拌速度变化方式和pH值，求出最佳投药量。然后按最佳投药量、最佳pH值，求出最佳的速度梯度。

在混凝实验中所用的实验药剂可参考下列浓度进行配制。

① 精制硫酸铝 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$　浓度10g/L

② 三氯化铁 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$　浓度10g/L

③ 聚合氯化铝 $[Al_2(OH)_mCl_{6-m}]_n$　浓度10g/L

④ 化学纯盐酸 HCl　浓度10%

⑤ 化学纯氢氧化钠 NaOH　浓度10%

7.1.3.1　最佳投药量实验步骤

① 用8个1000mL的烧杯，分别放入1000mL原水，置实验搅拌机平台上。

② 确定原水特征，即测定原水浑浊度、pH值、温度。如有条件，还可测定胶体颗粒的Zeta电位。

③ 确定形成矾花所用的最小混凝剂量，其方法是通过慢速搅拌烧杯中200mg/L原水，并每次增加1mL混凝剂投加量，直到出现矾花为止。这时的混凝剂量作为形成矾花的最小投加量。

④ 确定实验时的混凝剂投加量，其方法是根据步骤3得出的形成矾花最小混凝剂投加量，取其1/4作为1号烧杯的混凝剂投加量，取其2倍作为8号烧杯的混凝剂的投加量，用依次等量增加混凝剂投加的方法，求出2～7号烧杯混凝剂量，把混凝剂分别加入1～8号烧杯中。

⑤ 启动搅拌机，快速搅拌0.5min，转速约300r/min；中速搅拌10min，转速约100r/min；慢速搅拌10min，转速约50r/min。

如果用污水进行混凝试验，污水胶体颗粒比较脆弱，搅拌速度可适当放慢。

⑥ 关闭搅拌机，静置沉淀10～15min，用50mL注射针筒抽出烧杯中的上清液（共三次，约100mL）放入200mL烧杯内，立即用浊度仪测定浊度（每杯水样测定三次），记入表7-1中。

7.1.3.2　最佳pH值实验步骤

① 取8个1000mL烧杯，分别放入1000mL原水，置于实验搅拌机平台上。

② 确定原水特征，即测定原水浊度、pH值、温度等。本实验所用原水与最佳投药量实验相同。

③ 调整原水pH值，用移液管依次向1号、2号、3号、4号装有水样的烧杯中，分别加入2.5mL，1.5mL，1.2mL，0.7mL10%浓度的盐酸；依次向6号、7号、8号装有水样的烧杯中分别加入0.2mL，0.7mL，1.2mL10%浓度的氢氧化钠溶液。

该步骤也可采用变化pH值的方法，即调整1号烧杯水样使其pH值等于3，其他水样的pH值（从1号烧杯开始）依次增加一个pH值单位。

④ 启动搅拌机，快速搅拌0.5min，转速约300r/min；随后从各烧杯中分别取出50mL

水样放入三角烧杯，用 pH 仪测定各水样的 pH 值记入表 7-2 中。

⑤ 用移液管向各烧杯中加入相同剂量的混凝剂（投加剂量按最佳投药量实验中得出的最佳投药量而确定）。

⑥ 启动搅拌机，快速搅拌 0.5min，转速约 300r/min；接着，中速搅拌 10min，转速 100r/min；随后，慢速搅拌 10min，转速 50r/min。

⑦ 关闭搅拌机，静置 10min，用 50mL 注射针筒抽出烧杯中的上清液（共抽三次，约 100mL）放入 200mL 烧杯中，立即用浊度仪测定浊度（每杯水样测定三次），记入表 7-2 中。

7.1.3.3 注意事项

① 在最佳投药量、最佳 pH 值实验中，向各烧杯投加药剂时，希望同时投加，避免因时间间隔较长，各水样加药后反应时间长短相差太大，混凝效果悬殊。

② 在最佳 pH 值实验中，用来测定 pH 值的水样，仍倒入原烧杯中。

③ 在测定水的浊度，用注射针筒抽吸上清液时，不要扰动底部沉淀物。同时，各烧杯抽吸的时间间隔尽量减小。

7.1.4 实验结果整理

7.1.4.1 最佳投药量实验结果整理

（1）把原水特征、混凝剂投加情况、沉淀后的剩余浊度记入表 7-1 中。

表 7-1 最佳投药量实验记录

第_____小组 姓名_____ 实验日期_____

原水水温_____℃ 浊度_____mg/L pH 值_____

原水胶体颗粒 Zeta 电位_____mV 使用混凝剂种类、浓度_____

水样编号		1	2	3	4	5	6	7	8
混凝剂加注量/(mg/L)									
矾花形成时间/min									
沉淀水浊度/(mg/L)	1								
	2								
	3								
	平均								
备注	1	快速搅拌		min		转速/(r/min)			
	2	中速搅拌		min		转速/(r/min)			
	3	慢速搅拌		min		转速/(r/min)			
	4	沉淀时间		min					
	5	人工配水情况							

（2）以沉淀水浊度为纵坐标，混凝剂加注量为横坐标，绘出浊度与药剂投加量的关系曲系，并从图上求出最佳混凝剂投加量。

7.1.4.2 最佳 pH 值实验结果整理

（1）把原水特征、混凝剂加注量、酸碱加注情况、沉淀水浊度等记入表 7-2 中。

表 7-2　最佳 pH 值实验记录

第_____小组　姓名_____　实验日期_____

原水水温_____℃　原水浊度_____mg/L

原水胶体颗粒 Zeta 电位_____mV　使用混凝剂种类、浓度_____

水样编号		1	2	3	4	5	6	7	8
HCl 投加量/(mg/L)									
NaOH 投加量/(mg/L)									
pH 值									
混凝剂加注量/(mg/L)									
沉淀水浊度/(mg/L)	1								
	2								
	3								
	平均								
备　注	1	快速搅拌		min		转速/(r/min)			
	2	中速搅拌		min		转速/(r/min)			
	3	慢速搅拌		min		转速/(r/min)			
	4	沉淀时间		min					

(2) 以沉淀水浊度为纵坐标，以水样 pH 值为横坐标，绘出浊度与 pH 值关系曲线，从图上求出所投加混凝剂的混凝最佳 pH 值及其适用范围。

7.1.5　实验结果讨论

① 根据最佳投药量实验曲线，分析沉淀水浊度与混凝剂加注量的关系。

② 本实验与水处理实际情况有哪些差别？如何改进？

7.2　过滤实验

7.2.1　概述

过滤是具有孔隙的物料层截留水中杂质从而使水得到澄清的工艺过程。常用的过滤方式有砂滤、硅藻土涂膜过滤、烧结管微孔过滤、金属丝编织物过滤等。过滤不仅可以去除水中细小悬浮颗粒杂质，而且细菌病毒及有机物也会随浊度降低而被去除。为了取得良好的过滤效果，滤料应具有一定级配，滤料级配是指将不同大小粒径的滤料按一定比例加以组合。滤料是带棱角的颗粒，其粒径是指把滤料颗粒包围在内的球体直径（这是一个假想直径）。

在生产中，简单的筛分方法是用一套不同孔径的筛子筛分滤料试样，选取合适的粒径级配。我国现行规范是以筛孔孔径 0.5mm 及 1.2mm 两种规格的筛子过筛，取其中段。这虽然简便易行，但不能反映滤料粒径的均匀程度，因此还应考虑级配情况。

能反映级配状况的指标是通过筛分级配曲线求得的有效粒径 d_{10}，以及 d_{80}和不均匀系数 K_{80}。d_{10}是表示通过滤料重量 10%的筛孔孔径，它反映滤料中细颗粒尺寸，即产生水头损失的“有效”部分尺寸；d_{80}系指通过滤料重量 80%的筛孔孔径，它反映粗颗粒尺寸；

K_{80}为 d_{80}与 d_{10}之比，即 $K_{80}=d_{80}/d_{10}$。K_{80}越大表示粗细颗粒尺寸相差越大，滤料粒径越不均匀，这样的滤料对过滤及反冲均不利。尤其是反冲时，为了满足滤料粗颗粒的膨胀要求就会使细颗粒因过大的反冲强度而被冲走；反之，若为满足细颗粒不被冲走的要求而减小反冲强度，粗颗粒可能因冲不起来而得不到充分清洗。故滤料需经过筛分以求得适宜的级配。

在研究过滤过程的有关问题时，常常涉及到孔隙度的概念，其计算方法为

$$m=\frac{V_n}{V}=\frac{V-V_e}{V}=1-\frac{V_e}{V}=1-\frac{G}{V\gamma} \tag{7-1}$$

式中 m——滤料孔隙（率）度，%；

V_n——滤料层孔隙体积，cm^3；

V——滤料层体积，cm^3；

V_e——滤料层中滤料所占体积，cm^3；

C——滤料重量（在105℃下烘干），g；

γ——滤料重度，g/cm^3。

滤层截污量增加后，滤层孔隙度 m 减小，水流穿过砂层缝隙流速增大，于是水头损失增大。

为了保证滤后水质和过滤滤速，当过滤一段时间后，需要对滤层进行反冲洗，使滤料层在短时间内恢复工作能力。反冲洗的方式有多种多样，其原理是一致的。反冲洗开始时，承托层、滤料层未完全膨胀，相当于滤池处于反向过滤状态，当反冲洗速度增大后，滤料层完全膨胀，处于流态化状态。根据滤料层膨胀前后的厚度便可求出膨胀度（率）：

$$e=\frac{L-L_0}{L_0}\times 100\% \tag{7-2}$$

式中 L——砂层膨胀后厚度，cm；

L_0——砂层膨胀前厚度，cm。

膨胀度 e 值的大小直接影响了反冲洗效果，而反冲洗的强度大小决定了滤料层的膨胀度。反冲洗强度可按下列公式计算：

$$q=100\frac{d_e^{1.31}}{\mu^{0.54}}\cdot\frac{(e+m_0)^{2.31}}{(1+e)^{1.77}(1-m_0)^{0.54}} \tag{7-3}$$

式中 q——冲洗强度，$L/s\cdot m^2$；

d_e——滤料的当量粒径，cm；

μ——动力黏度，Pa·s；

e——膨胀率，用小数表示；

m_0——滤层原来的孔隙率，%。

滤料的当量粒径 d_e 可用下式计算：

$$d_e=\frac{1}{\sum_{i=1}^{n}\frac{p_i}{d_i}}=\frac{1}{\sum_{i=1}^{n}\frac{p_i}{\frac{d_{i1}+d_{i2}}{2}}} \tag{7-4}$$

式中 d_{i1}，d_{i2}——相邻两层滤料粒径，cm；

p_i/d_i——粒径的滤料占全部滤料的比例。

例如，以滤料粒径 d 为横坐标，以所占的比例为纵坐标作累计曲线，把此累计曲线分

成 n 段，每段曲线所对应的粒径为 d_{i1} 和 d_{i2}，对应的纵坐标为 p_{i1}，p_{i2}。则 $d_i=(d_{i1}+d_{i2})/2$，$p_i=p_{i2}-p_{i1}$。把几个 p_i/d_i 相加，便求出 d_e 值。

对清洁砂层过滤时水头损失及反冲洗滤层时水头损失的计算方法，可参考有关专业书。

当滤速不高时，清洁滤层中水流属层流时，水头损失与滤速成正比，即二者成直线关系；当滤速较高时，水头损失增长超过滤速增长率。

本实验按照实际滤池的构造情况，内装石英砂滤料或陶瓷滤料，利用自来水进行清洁砂层过滤和反冲洗实验。

通过实验希望达到如下目的：

① 了解滤料级配方法；

② 熟识过滤实验设备的过滤、冲洗过程；

③ 观察过滤滤速、过滤水头损失、水质与工作时间关系，加深对过滤基本规律的理解；

④ 通过实验，证明洁净砂层水头损失与滤速成正比。

7.2.2 实验装置与设备

7.2.2.1 实验装置

本实验采用如图 7-2 所示的实验装置。过滤和反冲洗水来自高位水箱。高位水箱的尺寸（图中未注出）为 2m×1.5m×1.5m，高出地面 10m。

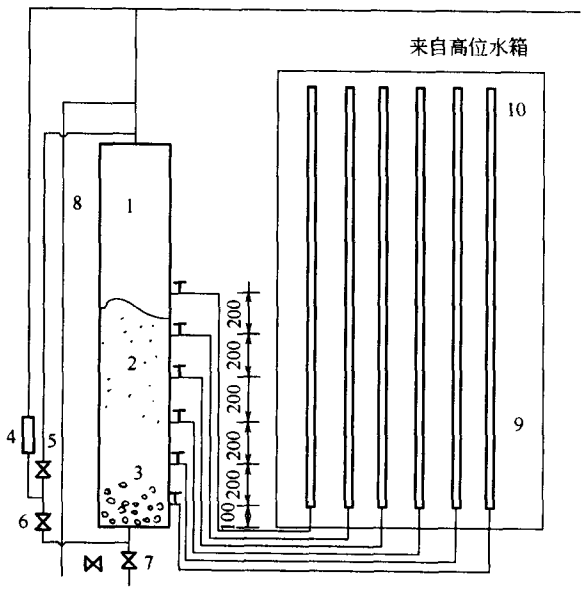


图 7-2 过滤实验装置示意

1—过滤柱；2—滤料层；3—承托层；4—转子流量计；5—过滤进水阀门；6—反冲洗进水阀门；7—过滤出水阀门；8—反冲洗出水管；9—测压板；10—测压管

7.2.2.2 实验设备及仪器仪表

① 过滤柱　有机玻璃　$d=100$mm　$L=2000$mm　1 根

② 转子流量计　LZB-25 型　1 个

③ 测压板　长×宽　3500mm×500mm　1 块

④ 测压管　玻璃管　ϕ10mm×1000mm　6 根

⑤ 筛子　孔径 0.2～2mm，中间不少于 4 档　1 组

⑥ 量筒　1000mL，100mL　　各 1 个

⑦ 容量瓶、比重瓶、干燥器、钢尺、温度计等。

7.2.3 实验步骤

7.2.3.1 滤料筛分和孔隙度测定步骤

① 称取滤料砂 500g，洗净后于 105℃恒温箱中烘干 1h，放在干燥器内，待冷却后称取 300g。

② 用孔径为 0.2～2.0mm 的一组筛子过筛，称出留在各筛号上的砂重。

③ 分别称取孔径为 0.5，0.8，1.2mm 筛号上的砂子各 20g 置于 105℃恒温箱中烘干 1h，放干燥器内冷却。

④ 称取上述滤料各 10g，用 100mL 量筒测出堆体积 V。

⑤ 用带有刻度的容量瓶测出各滤料体积 V_e。

7.2.3.2 清洁砂层过滤水头损失实验步骤

① 开启阀门 6 冲洗滤层 1min。

② 关闭阀门 6，开启阀门 5、7，快滤 5min，使砂面保持稳定。

③ 调节阀门 5、7，使出水流量约 8～10mL/s（即相当于 $d=100$mm 过滤柱中滤速约 4m/h），待测压管中水位稳定后，记下滤柱最高最低两根测压管中水位值。

④ 增大过滤水量、使过滤流量依次为 13，17，21，26mL/s 左右，最后一次流量控制在 60～70mL/s，分别测出滤柱最高最低两根测压管中水位值，记入表 7-5 中。

⑤ 量出滤层厚度 L。

7.2.3.3 滤层反冲洗实验步骤

① 量出滤层厚度 L_0，慢慢开启反冲洗进水阀门 6，使滤料刚好膨胀起来，待滤层表面稳定后，记录反冲洗流量和滤层膨胀后的厚度 L。

开大反冲洗阀门 6，变化反冲洗流量。按步骤 1 测出反冲洗流量和滤层膨胀后的厚度 L。

② 改变反冲洗流量 6～8 次，直至最后一次砂层膨胀率达 100% 为止。测出反冲洗流量和滤层膨胀后的厚度 L，记入表 7-6 中。

7.2.3.4 注意事项

① 用筛子筛分滤料时不要用力拍打筛子，只在过筛结束时轻轻拍打一次，筛孔中的滤料即会脱离筛孔。

② 反冲洗滤柱中的滤料时，不要使进水阀门开启度过大，应缓慢打开以防滤料冲出柱外。

③ 在过滤实验前，滤层中应保持一定水位，不要把水放空以免过滤实验时测压管中积存空气。

④ 反冲洗时，为了准确地量出砂层厚度，一定要在砂面稳定后再测量，并在每一个反冲洗流量下连续测量三次。

7.2.4 实验结果整理

7.2.4.1 滤料筛分和孔隙测定实验结果整理

① 根据砂滤料筛分情况建议按表 7-3 进行记录。

② 根据表 7-3 所列数据，取 $d_{10}=0.4$，$d_{80}=1.2$，绘出滤料筛分曲线，并求出原滤料砂筛除的百分比。

③ 根据粒径 0.5mm，0.8mm，1.2mm 滤料质量、体积、密度分别求出它们的孔隙度 m 值。

表 7-3　滤料筛分记录表

实验日期___年___月___日

筛孔/mm	留在筛上的砂量		通过该筛号的砂量	
	质量/g	%	质量/g	%

7.2.4.2　清洁砂层过滤水头损失实验结果整理

（1）按照滤柱内所装滤料情况填入表 7-4。

表 7-4　滤料粒径计算表

平均粒径 d_i/cm	d_i/%	d_i^2/cm^2	p_i/d_i	p_i/d_i^2	备注

（2）将过滤时所测流量、测压管水头填入表 7-5。

表 7-5　清洁砂层水头损失实验记录表

序号	测定次数	流量 Q /(mL/s)	滤速		实测水头损失			水头损失理论计算值 H /cm	误差$(h-H)/h$ /%	备注
			Q/W /(cm/s)	$36Q/W$ /(m/h)	测压管水头 /cm		$h=h_b-h_a$ /cm			
					h_b	h_a				
1	1									
	2									
	3									
	平均									
⋮	⋮									

注：h_b=最高测压管水位值；h_a=最低测压管水位值。

（3）根据表 7-5 中第 5 列和第 8 列数据绘出水头损失 H 与流速 v 关系曲线。

7.2.4.3　滤层反冲洗实验结果整理

（1）按照反冲洗流量变化情况，将膨胀后砂层厚度填入表 7-6 中。

表 7-6　滤层反冲洗实验记录

测定次数	反冲洗流量/(mL/s)	反冲洗强度/(cm/s)	膨胀后砂层厚度 L /cm	砂层膨胀度 $e=\frac{L-L_0}{L_0}$ /%	砂层膨胀度理论计算值 e'	误差 $\frac{e-e'}{e'}$/%
1						
2						
3						
平均						
⋮						

注：反冲洗前滤层厚度 L_0=　cm。

（2）按照式（7-3）求出滤层膨胀度 e' 记入表 7-6。

（3）根据实测砂层膨胀度 e 和理论计算值 e'，计算出膨胀度误差。

7.2.5 实验结果讨论

① 滤层内有空气泡时，对过滤、冲洗有何影响？

② 冲洗强度为何不宜过大？

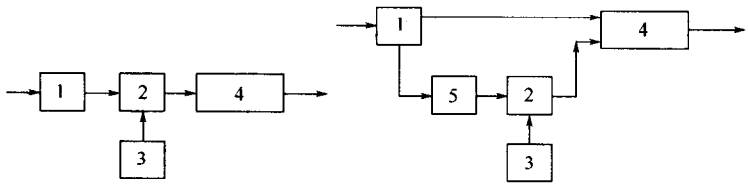
③ 实验中是否发现异常现象，你是如何解决的？

7.3 压力溶气气浮实验

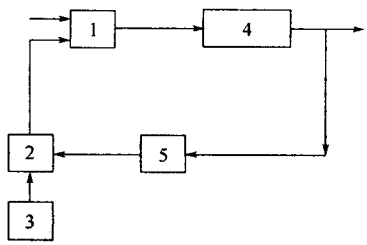
7.3.1 概述

在水污染控制工程中，固液分离是一种很重要的水质净化单元过程。气浮法是进行固液分离的一种方法，它常被用来分离密度小于或接近于“1”、难以用重力自然沉降法去除的悬浮颗粒。例如，从天然水中去除藻、细小的胶体杂质，从工业废水中分离短纤维、石油微滴等。有时还用以去除溶解性污染物，如表面活性物质、放射性物质等。由于悬浮颗粒的性质和浓度、微气泡的数量和直径等多种因素都对气浮效率有影响，因此，气浮处理系统的设计和运行参数常通过试验确定。

压力溶气气浮法的工艺流程如图 7-3 所示，目前以部分回流式应用最广［图 7-3（c）］。



(a) 全部废水加压溶气气浮　　(b) 部分废水加压溶气气浮



(c) 部分处理过的废水回流加压溶气气浮

图 7-3　压力溶气气浮的三种型式

1—进水泵；2—溶气罐；3—压缩空气机；4—气浮池；5—溶气水加压

进行气浮时，用水泵将废水抽送到压力为 2～4 个大气压的溶气罐中，同时注入加压空气。空气在罐内溶解于加压的废水中，然后使经过溶气的水通过减压阀进入气浮池，此时由于压力突然降低，溶解于废水中的空气便以微气泡形式从水中释放出来。微细的气泡在上升的过程中附着于悬浮颗粒上，使颗粒密度减小，上浮到气浮池表面与液体分离。

由斯托克斯公式 $V=\frac{g}{18\mu}(\rho_{水}-\rho_{颗})d^2$ 可以知道，黏附于悬浮颗粒上气泡越多，颗粒与水的密度差（$\rho_{水}-\rho_{颗}$）就越大，悬浮颗粒的特征直径也越大，两者都使悬浮颗粒上浮速度

增快，提高固液分离的效果。水中悬浮颗粒浓度越高，气浮时需要的微细气泡数量越多，通常以气固比表示单位重量悬浮颗粒需要的空气量。

气固比与操作压力、悬浮固体的浓度、性质有关。对活性污泥进行气浮时，气∶固＝0.005～0.06，变化范围较大。气固比可按下式计算。

$$\frac{A}{S}=\frac{1.3S_a(fP-1)Q_r}{QS_i} \tag{7-5}$$

式中 A/S——气固比（可释放的空气/可悬浮固体）；

S_i——入流中的悬浮固体浓度，mg/L；

Q_r——加压水回流量，L/d；

Q——废水流量，L/d；

S_a——某一温度时的空气溶解度（可查下表得到）。

P——表压，kPa；

f——压力为 P 时水中的空气溶解系数，通常采用0.5；

1.3——1mL空气的重量，mg。

温度/℃	0	10	20	30
S_a/(mg/L)	29.2	22.8	18.7	15.7

出流水中的悬浮固体浓度和浮渣中的固体浓度与气固比的关系如图7-4所示。由图7-4可以看到，在一定范围内，气浮效果是随气固比的增大而增大的，即气固比越大，出水悬浮固体浓度越低，浮渣的固体浓度越高。

通过实验希望达到下述目的：

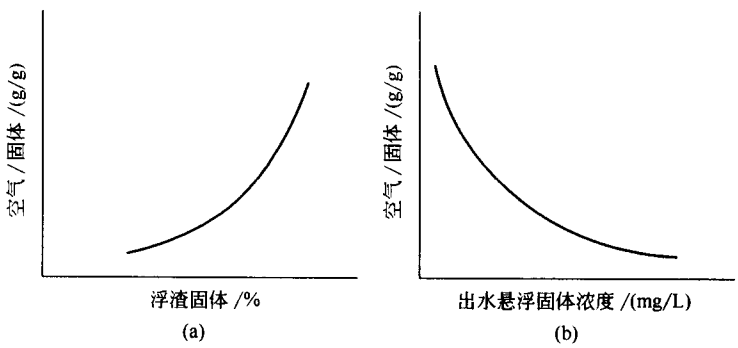


图7-4 气固比对浮渣固体浓度和出水悬浮固体浓度的影响

① 掌握压力溶气气浮实验方法和释气量测定方法；

② 了解悬浮颗粒浓度、操作压力、气固比、澄清分离效率之间的关系，加深对基本概念的理解。

7.3.2 实验装置及设备

7.3.2.1 测定气固比的实验装置及设备

(1) 实验装置 测定气固比的实验装置由吸水池、水泵、空气压缩机、溶气罐、溶气释放器、气浮池等部分组成，如图7-5所示。

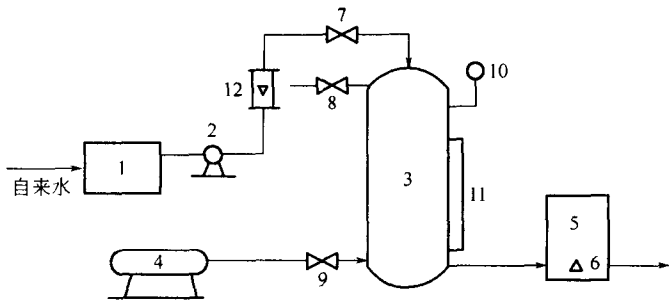


图 7-5　压力溶气气浮实验装置

1—吸水池；2—水泵；3—溶气罐；4—空气压缩机；5—气浮池；6—溶气释放器；
7—进水阀；8—调压阀；9—进气阀；10—压力表；11—水位计；12—玻璃转子流量计

溶气罐是个内径 300mm、高 2.2m、装有水位计的钢制压力罐。罐顶有调压阀，实验时用调压阀排去未溶空气和控制罐内压力。进气阀用以调节来自空压机的压缩空气量。水位计用以观察压力罐内水位，以便调节调压阀，使溶气罐内液位在实验期间基本保持稳定。

（2）实验设备和仪器仪表

① 吸水池　硬塑料制　1 个　0.7m×0.7m×0.7m

② 水泵 2BA-6　1 台　流量 10～30m^3/h　扬程 34.5～24m

③ 溶气罐　钢制　1 台　高度 H=2.2m　直径 D=300mm

④ 精密压力表　0.59MPa　1 个

⑤ 空气压缩机　Z-0.025/6　1 台　风量 0.025m^3/min　额定压力 0.59MPa

⑥ 释放器　TS-1 型　1 个

⑦ 气浮池　有机玻璃制　1 个　高×宽×长=0.55m×0.2m×0.2m

⑧ 玻璃转子流量计　LZB-40　1 个

⑨ 烘箱　1 台

⑩ 分析天平　1 台

⑪ 量筒　100mL　10 个

⑫ 三角烧杯　200mL　10 个

⑬ 称量瓶　10 个

⑭ 温度计　1 支

7.3.2.2　测定释气量的实验装置与设备

（1）实验装置　测定释气量的实验装置由释气瓶、量筒、量气管、水准瓶等组成，如图 7-6 所示。释气瓶用 2500mL 抽滤瓶改装，瓶口橡皮塞宜加工成适于排尽瓶中空气的形状。

（2）实验设备和仪器仪表

① 水准瓶（可用大漏斗代替）　1 个

② 量气管　100mL　1 个

③ 抽滤瓶（释放瓶）　2500mL　1 个

④ 量筒　1000mL　1 个

⑤ 三通阀　1 个

⑥ 释放器　TS-1 型　1 个

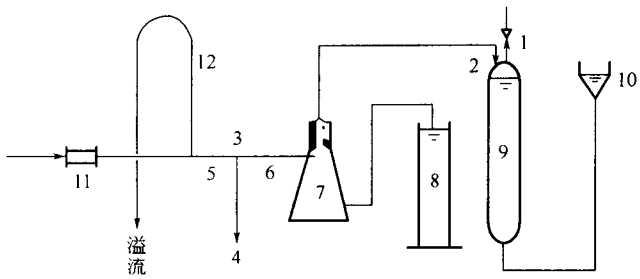


图 7-6　释气量测定装置示意

1，2—旋塞；3—三通阀；4，5，6—连接管；7—释气瓶；8—量筒；9—量气管；10—水准瓶；11—释放器；12—溢流管

⑦ 秒表　1 块

7.3.3　实验步骤

本实验是在压力溶气气浮装置中，用城市污水处理厂的活性污泥混合液测定气固比对气浮效率的影响，用自来水测定气浮装置的释气量，分别叙述如下。

7.3.3.1　气固比的测定

① 启动空气压缩机。

② 启动水泵将自来水打入溶气罐。

③ 开启溶气罐进气阀门，并通过调节调压阀和进水阀门使溶气罐内的压力与液体基本稳定（建议溶气罐的操作压力为 0.29MPa）。

④ 按气浮池容积和回流比（0.4），计算应加入气浮池的活性污泥混合液的体积和溶气水的体积。

⑤ 按实验步骤 4 的计算结果将活性污泥混合液加入气浮池，同时取 200mL 混合液测定 MLSS（每个样品取 100mL，做两个平行样品）。

⑥ 将释放器放入气浮池底部，按实验步骤 4 的计算结果注入溶气水。

⑦ 取出释放器后静置 5～6min，从气浮池的底部取澄清水 200mL，测定出流的悬浮固体浓度（每个样品取 100mL，做两个平行样品）。

⑧ 在工作压力、活性污泥浓度不变的条件下，改变回流比，使其为 0.6，0.7，0.8，1.0，按实验步骤 4～7 继续进行试验。

7.3.3.2　释气量的测定

① 按图 7-6 组装试验装置。

② 将三通阀 3 置于连通管 4 和 5 相通的位置。

③ 调节溢流管的管顶标高，使分流到管 4 的流量为 0.75～1.0L/min。

④ 用自来水充满整个实验装置。

⑤ 关闭旋塞 1，打开旋塞 2，降低水准瓶，以排除释放瓶中的空气泡，待空气泡排完后关闭旋塞 2，倒掉量筒中的水。

⑥ 将三通阀 3 切换到管 5 和管 6 相通的位置，此时，溶气水流入释气瓶，瓶中原有的水被挤出，流入空量筒内，当量筒中水到 1L 刻度时，立即将三通阀 3 切换至测定前的位置（即连通管 4 与 5 相通的位置）。

⑦ 打开旋塞2，等释气瓶中没有气泡后，降低水准瓶，使释气瓶中水位上升，直到瓶中的气体全部被挤到量气管后关闭旋塞2。

⑧ 使水准瓶和量气管的液位相同（用调节水准瓶高度的方法），从量气管刻度读取气体体积。此体积为每升溶气水减压至1个大气压时所释出的气体体积（mL/L）。

7.3.3.3 注意事项

① 进行气固比测定时，回流比的取值与活性污泥混合液浓度有关。当活性污泥浓度为2g/L左右时，按回流比0.2，0.4，0.6，0.8，1.0进行试验；当活性污泥浓度为4g/L左右时，回流比可按0.4，0.6，0.7，0.8，1.0进行试验。

② 实验选用的回流比数至少要有五个，以保证能较正确地绘制出气固比与出水悬浮固体浓度关系曲线。

③ 实验装置中所列的水泵、吸水池和空压机可供8组学生同时进行实验。

7.3.4 实验结果整理

（1）记录实验条件

实验日期：_____年_____月_____日

活性污泥采样地点：_____

气温：_____℃　空气的容重：_____mg/L

水温：_____℃　空气溶解度：_____mg/L

溶气罐的工作压力：_____帕（Pa）

（2）测定气固比实验记录可参考表7-7进行。

表7-7　气固比实验数据记录

回流比 $R(=Q_r/Q)$	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	MLSS/(mg/100mL)
称量瓶序号						
后读数/g						
前读数/g						
差值/g						

（3）将表7-7实验数据整理列入表7-8。

（4）根据表7-8数据绘制气固比与出水悬浮固体浓度之间关系曲线（参考图7-4）。

（5）若实验时测定了浮渣固体浓度，可根据实验结果绘制出气固比与浮渣固体浓度的关系曲线。

表7-8　气固比实验数据整理

回流比 R						
出水悬浮固体浓度/(mg/L)						
气固比						
去除率/%						

7.3.5 实验结果讨论

① 应用已掌握的知识分析你取得的释气量测定结果的正确性。

② 试述工作压力对溶气效率的影响。

③ 拟定一个测定气固比与工作压力之间关系的试验方案。

7.4 活性炭吸附实验

7.4.1 概述

活性炭处理工艺是运用吸附的方法来去除异味、某些离子以及难进行生物降解的有机污染物。在吸附过程中，活性炭比表面积起着主要作用。同时，被吸附物质在溶剂中的溶解度也直接影响吸附的速度。此外，pH 值的高低、温度的变化和被吸附物质的分散程度也对吸附速度有一定影响。

活性炭对水中所含杂质的吸附既有物理吸附现象，也有化学吸着作用。当活性炭对水中所含杂质吸附时，水中的溶解性杂质在活性炭表面积聚而被吸附，同时也有一些被吸附物质由于分子的运动而离开活性炭表面，重新进入水中即同时发生解吸现象。当吸附和解吸处于动态平衡状态时，称为吸附平衡。这时活性炭和水（即固相和液相）之间的溶质浓度，具有一定的分布比值。如果在一定压力和温度条件下，用 m 克活性炭吸附溶液中的溶质，被吸附的溶质的质量为 x（mg），则单位重量的活性炭吸附溶质的数量为 q_e，即吸附容量，可按下式计算：

$$q_e = \frac{x}{m} \quad (\text{mg/g}) \tag{7-6}$$

在水和废水处理中通常用弗兰德利希（Fruendlich）吸附等温式描述吸附容量 q_e 与吸附平衡时溶液浓度 c 的关系，来比较不同温度和不同溶液浓度时的活性炭的吸附容量，即

$$q_e = Kc^{\frac{1}{n}} \tag{7-7}$$

式中 q_e——吸附容量，mg/g；

K——与吸附比表面积、温度有关的系数；

n——与温度有关的常数，$n>1$；

c——吸附平衡时的溶液浓度，mg/L。

这是一个经验公式，通常用图解方法求出 K，n 的值。为了方便易解，往往将上式变换成线性对数关系式：

$$\lg q_e = \lg \frac{c_0 - c}{m} = \lg K + \frac{1}{n}\lg c \tag{7-8}$$

式中 c_0——水中被吸附物质原始浓度，mg/L；

c——被吸附物质的平衡浓度，mg/L；

m——活性炭投加量，g/L。

连续流活性炭的吸附过程同间歇性吸附有所不同，这主要是因为前者被吸附的杂质来不及达到平衡浓度 c，因此不能直接应用上述公式。这时应对吸附柱进行被吸附杂质泄漏和活性炭耗竭过程实验，也可简单地采用 Bohart-Adams 关系式：

$$T = \frac{N_0}{c_0 v}\left[D - \frac{v}{KN_0}\ln\left(\frac{c_0}{c_B} - 1\right)\right] \tag{7-9}$$

式中 T——工作时间，h；

v——吸附柱中流速，m/h；

D——活性炭层厚度，m；

K——流速常数，$m^3/g \cdot h$；

N_0——吸附容量，g/m^3；

c_0——入流溶质浓度，mg/L；

c_B——容许出流溶质浓度，mg/L。

根据入流、出流溶质浓度，可用下式估算活性炭柱吸附层的临界厚度，即保持出流溶质浓度不超过 c_B 的炭层理论厚度：

$$D_0 = \frac{v}{KN_0}\ln\left(\frac{c_0}{c_B} - 1\right) \tag{7-10}$$

式中，D_0 为临界厚度，其余符号意义同前。

在实验时，如果原水样溶质浓度为 c_{01}，用三个活性炭柱串联，则第一个活性炭柱的出流浓度 c_{B1} 即为第二个活性炭柱的入流浓度 c_{02}，第二个活性炭柱的出流浓度 c_{B2} 即为第三个活性炭柱的入流浓度 c_{03}。由各活性炭柱不同的入流、出流浓度 c_0，c_B 便可求出流速常数 K 值。

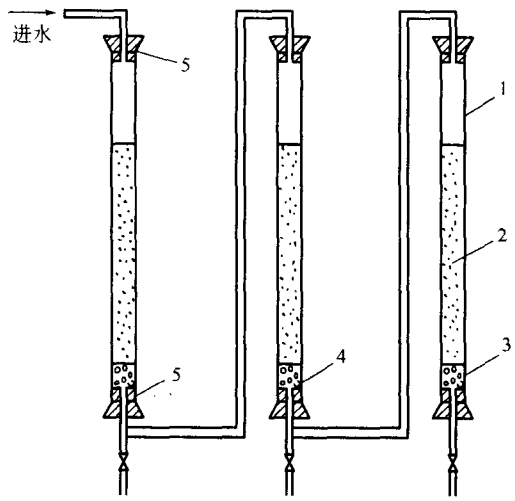


图 7-7 活性炭连续流吸附实验装置示意

1—有机玻璃管；2—活性炭层；3—承托层；4—隔板隔网；5—单孔橡胶塞

本实验采用活性炭间歇和连续吸附的方法通过本实验确定活性炭对水中所含某些杂质的吸附能力。希望达到下述目的：

① 加深理解吸附的基本原理；

② 掌握活性炭吸附公式中常数的确定方法。

7.4.2 实验装置与设备

7.4.2.1 实验装置

本实验间歇性吸附是采用三角烧杯内装入活性炭和水样进行振荡的方法，连续流式采用有机玻璃柱内装活性炭、水流自上而下连续进出的方法。图 7-7 是连续流吸附实验装置示意图。

7.4.2.2 实验设备及仪器仪表

① 振荡器　THZ-82 型　1 台

② pH 计　pH-S 型　1 台

③ 活性炭柱　d25mm×1000mm 有机玻璃管　3 根

④ 活性炭　上海 15 号　2kg

⑤ 水样调配箱　硬塑料焊制　1 个　长×宽×高　0.5m×0.5m×0.6m

⑥ 恒位箱　硬塑料焊制　1 个　长×宽×高　0.3m×0.3m×0.4m

⑦ 测 COD 仪器　1 套

⑧ 温度计　刻度 0～100℃　1 支

⑨ 水泵　CHB_3　1 台

7.4.3 实验步骤

7.4.3.1 间歇式吸附实验步骤

① 取活性炭 2000mg 放在蒸馏水中浸 24h，然后放在 103℃ 烘箱内烘干 24h，再将烘干

的活性炭研碎成 0.1mm 以下的粉状。

② 配制水样 1L，使其 COD_{Mn}浓度为 20～50mg/L。

③ 取 100mL 水样，测定原水的 COD_{Mn}。

④ 在 5 个三角烧杯中分别放入 100，200，300，400，500mg 粉状活性炭，加入 150mL 水样，放入振荡器振荡 30min。

⑤ 过滤各三角烧杯中水样，并测定 COD_{Mn}值。

⑥ 测出原水样 pH 值及温度，记入表 7-9。

7.4.3.2 连续流吸附实验步骤

① 配制水样 20L，使其 COD_{Mn}浓度为 50～100mg/L。

② 取水样 20mL 稀释 10 倍，测出水样的 COD_{Mn}浓度。

③ 在活性炭吸附柱中，各装入炭层厚 500mm 活性炭。

④ 启动水泵，将配制好的水样连续不断地送入高位恒位水箱。

⑤ 打开活性炭吸附柱进水阀门，使原水进入活性炭柱，并控制流量为 100mL/min 左右。

⑥ 运行稳定 5min 后测定并记录各活性炭柱出水 COD_{Mn}值。

⑦ 连续运行 2～3h，并每隔 60min 取样测定并记录各活性炭柱出水 COD_{Mn}值一次。

⑧ 停泵，关闭活性炭柱进出水阀门。

7.4.3.3 注意事项

① 间歇吸附实验所求得的 q_e，如果出现负值，则说明活性炭明显地吸附了溶剂，此时应调换活性炭或调换水样。

② 连续流吸附实验时，如果第一个活性炭柱出水中 COD_{Mn}值很小（<20mg/L），则可增大进水流量或停止第二、三个活性炭柱进水，只用一个炭柱。反之，如果第一个炭柱进出水 COD_{Mn}浓度相差无几，则可减小进水量。

③ 进入吸附炭柱的水中浑浊度较高时，应进行过滤去除杂质。

7.4.4 实验结果整理

7.4.4.1 间歇式吸附实验结果整理

(1) 记录实验操作基本参数

实验日期_____年_____月_____日

水样 COD_{Mn}含量_____mg/L　pH 值_____　温度_____℃

振荡时间_____min　水样体积_____mL

(2) 各三角烧杯中水样过滤后 COD_{Mn}测定结果，建议按表 7-9 填写。

表 7-9 间歇式吸附实验记录表

杯号	水样体积/mL	原水样 COD_{Mn}浓度 C_0/(mg/L)	吸附平衡后 COD_{Mn}浓度 C/(mg/L)	$\lg C$	活性炭投加量 m/(g/L)	$\frac{C_0-C}{m}$/(mg/g)	$\lg\frac{C_0-C}{m}$

(3) 以 $\lg\frac{C_0-C}{m}$为纵坐标，以 $\lg C$ 为横坐标，绘出弗兰德利希吸附等温线。

(4) 从吸附等温线上求出 K 和 n 值，代入式 (7-7)，求出弗兰德利希吸附等温式。

7.4.4.2 连续流吸附实验结果整理

（1）实验测定结果建议按表 7-10 填写。

表 7-10 连续流吸附实验记录

实验日期_____年_____月_____日

原水 COD 浓度_____mL/L 水温_____℃

pH 值_____活性炭吸附容量 q_e _____mg/L

工作时间 T /h	1 号柱			2 号柱			3 号柱			出水浓度 c_B /(mg/L)
	c_{01} /(mL/L)	D_1 /m	v_1 /(m/h)	c_{02} /(mL/L)	D_2 /m	v_2 /(m/h)	c_{03} /(mL/L)	D_3 /m	v_3 /(m/h)	

（2）根据实验所测得的数据代入式（7-9）求出流速常数 K 值（其中，N_0 采用 q_e 进行换算，活性炭密度 $r=0.7g/cm^3$ 左右）。

（3）如果出流 COD_{Mn} 浓度为 10mg/L，求出活性炭柱炭层的临界厚度 D_0。

7.4.5 实验结果讨论

① 间歇吸附与连续流吸附相比，吸附容量 q_e 和 N_0 是否相等？怎样通过实验求出 N_0 值？

② 通过本实验，你对活性炭吸附有什么结论性意见？本实验如何进一步改进？

7.5 离子交换实验

7.5.1 概述

离子交换法是一种常用于重金属废水回收处理的方法，如电镀废水、含汞废水等的回收处理。此法也是医药、化工等工业用水处理的普遍方法。它可以去除或交换水中溶解的无机盐，去除水中硬度、碱度和制取无离子水。

在应用离子交换法进行水处理时，需要根据离子交换树脂的性能设计离子交换设备，决定交换设备的运行周期和再生处理。这既有理论计算问题又有实验问题。本实验通过离子交换设备运转，进行离子交换脱碱软化、除盐，无疑是理论与实际相结合的问题。

通过本实验希望达到下述目的：

① 加深对离子交换基本理论的理解；

② 学会离子交换树脂交换容量的测定；

③ 学会交换设备操作方法。

7.5.1.1 离子交换树脂的交换容量

离子交换树脂的交换容量表示离子交换剂中可交换离子量的多少，是交换树脂的重要技

术指标。由于各种离子交换树脂可以以不同形态存在，所以，为了正确地比较各树脂性能，常常在测定性能以前先将其转变成某种固定的形态。一般阳离子交换树脂以 H 型为标准，强碱性阴离子树脂以 CL 型为标准，弱碱性阴离子树脂以 OH 型为标准。各种树脂在实验前应进行必要的处理，洗去树脂的杂质。

树脂性能的测定目前尚无统一规定，可根据需要对其物理性状和化学性状进行测定。在应用中，决定树脂交换能力大小的指标是树脂交换容量，它又分为以下几种。

（1）全交换容量（E） 全交换容量指交换树脂中所有活性基团全部再生成可交换的离子总量。其计算方法见本实验中的实验结果整理。

（2）平衡交换容量（m） 平衡交换容量指交换树脂和水溶液作用达到平衡时的交换容量。例如，一种 H 型离子交换树脂和含有 Na 离子的溶液相作用，当达到平衡时，交换树脂中含 Na 量为 m_{Na}mmol/g，平衡交换容量为 m_{Na}，此时交换剂中残留的 H 离子为 m_H mmol/g，则全交换容量 $E = m_{Na} + m_H$。当 m_{Na}很多，而 $m_H \approx 0$ 时，$E = m_{Na}$。

（3）工作交换容量（E_0） 工作交换容量指在交换过程中，实际起到交换作用的可交换离子总量。

上述平衡交换容量与全交换容量有关，全交换容量是平衡交换容量的最大值。工作交换容量与实际运行条件有密切关系，原水中所含杂质的性质、浓度、交换树脂层厚度、进水温度、pH 值、再生程度等均影响交换树脂的工作交换容量。全交换容量对于同一种离子交换树脂来说是一个常数，常用酸碱滴定法确定其值。

7.5.1.2 离子交换脱碱软化

含有 Ca^{2+}、Mg^{2+}等杂质的原水流经交换树脂层，水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+}首先与树脂上的可交换离子进行交换，最上层的树脂首先失效，变成了 Ca、Mg 型树脂。水流通过该层后水质没有变化，故这一层称为饱和层或失效层。在它下面的树脂层称为工作层，又与水中 Ca^{2+}、Mg^{2+}进行交换，直至它们达到平衡。实际上，天然水中不会只有单一种阳离子，而常含有多种阴、阳离子，所以离子的交换过程就比较复杂。就软化而言，当水流过交换层后，各阳离子按其被交换剂吸着能力的大小，自上而下地分布在交换层中，它们是 Fe^{3+}、Al^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+、Na^+……。如果采用 Na 型交换树脂，出水中就不可避免地有 $NaHCO_3$ 存在，因而使碱度增加。生产上常采用 H-Na 型交换树脂并联的形式。

为了方便起见，在水分析时，假定水中只有 $K^+(Na^+)$、Ca^{2+}、Mg^{2+}、HCO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^-等主要离子，这样碱度仅为碳酸盐碱度，总硬度与总碱度之差即为 $SO_4^{2-} + Cl^-$的含量。

7.5.1.3 离子交换除盐

利用阴阳树脂共同工作是目前制取纯水的基本方法之一。水中各种无机盐类电离生成的阴、阳离子，经过 H 型离子交换树脂时，水中阳离子被 H^+所取代，经过 OH 型离子交换树脂时，水中阴离子被 OH^-所取代。进入水中的 H^+和 OH^-组成 H_2O，从而取得了去除无机盐的效果。水中所含阴、阳离子的多少，直接影响了溶液的导电性能，经过离子交换树脂处理过的水中，因离子很少，电导率很小，电阻值很大。生产上常以水的电导率控制离子交换后的水质。

7.5.2 实验装置与设备

7.5.2.1 实验装置

离子交换脱碱软化装置如图 7-8 所示，交换柱用有机玻璃制成，尺寸为 $D100 \times 2000$mm，内装树脂 1200mm 厚。离子交换除盐实验装置如图 7-9 所示。结构尺寸同离子交换脱碱软化实验装置，内装树脂 1200mm 厚。

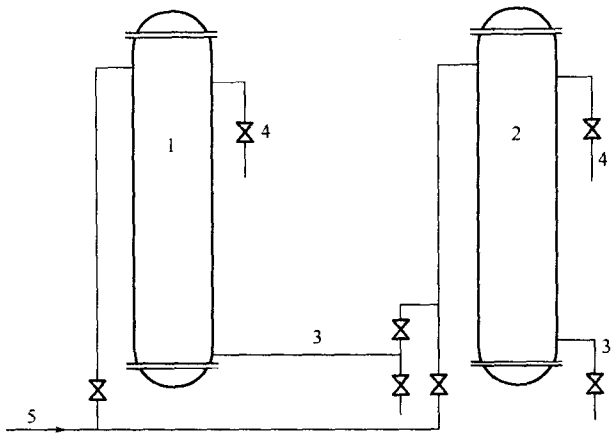


图 7-8　离子交换脱碱软化实验装置示意

1—H 型交换柱；2—Na 型交换柱；3—出水管；4—再生液进水管；5—进水管

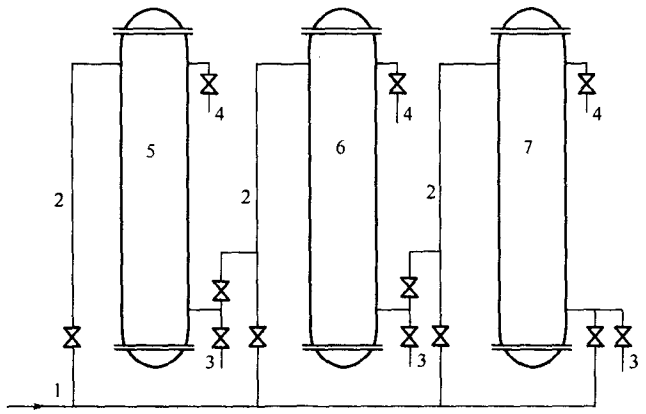


图 7-9　离子交换除盐实验装置示意

1—自来水管；2—进水管；3—出水管；4—再生液进水管；5—阳离子交换柱；6—阴离子交换柱；7—阴阳离子混合柱

7.5.2.2　实验设备及仪器仪表

① 天平　1 台

② 酸度计　pH-S 型　1 台

③ 电导仪　DDS-11 型　1 台

④ 强酸阳树脂　25kg

⑤ 强碱阴树脂　10kg

⑥ 有机玻璃柱　D100mm×2000mm　5 根

⑦ 真空抽吸装置　1 套

⑧ 三角烧瓶　250mL 10 个

⑨ 移液管　10mL，25mL，50mL　各 2 支

⑩ 滴定管　50mL　1 支

⑪ 量筒　100mL，1000mL　各 1 个

⑫ 容量瓶　500mL　1 个

⑬ 试剂瓶　250mL　1 个

⑭ 烧杯　500mL　3 个；150mL　2 个

7.5.3　实验步骤

7.5.3.1　离子交换树脂全交换容量测定步骤

(1) 强酸性阳树脂

① 称取树脂样品 1g（精确至 1mg），置烘箱内 105℃烘干 45min，冷却后称重，求出含水率。

② 另称取树脂样品 1g(精确至 1mg)，放入 250mL 三角烧杯中，加入 1mol/L(1N)NaCl 溶液 50～100mL，摇动 5min，放置 2h。

③ 在上述溶液中加入 1%酚酞指示剂 3 滴，用 0.1moL/L（0.1N）NaOH 标准溶液滴定到呈微红色 15s 不退。记录所用 NaOH 标准液体积。

(2) 弱酸性阳树脂

① 称取树脂样品 1g，测定含水率。

② 另称取树脂样品 1g（精确至 1mg）放在 250mL 三角烧瓶中，加入 0.2mol/L（0.2N）NaOH 标准溶液 50mL，盖紧玻璃塞，放置 24h（并轻微摇动数次）。

③ 吸取上清液 25mg 放在另一烧杯中。以酚酞为指示剂，用 0.1mol/L(0.1N)HCl 标准溶液滴定至不显红色为止。记录 HCl 标准液用量。

(3) 强碱性阴树脂

① 称取树脂样品 1g，测定含水率。

② 另称取树脂样品 1g（精确至 1mg）放在 250mL 三角烧瓶中，加入 1mol/L(1N) Na_2SO_4 溶液 50～100mL，摇动 5min，放置 2h。

③ 在上述溶液中加入 10%铬酸钾指示剂 5 滴，以 0.1mol/L（0.1N）$AgNO_3$ 标准溶液滴定至红色 15s 不退，记录 $AgNO_3$ 标准溶液用量。

(4) 弱碱性阴树脂

① 称取树脂样品 1g，测定其含水率。

② 另称取树脂样品 1g（精确至 1mg），放在 250mL 三角烧瓶中，加入 0.1mol/L(0.1N) HCl 溶液 100mL（含 3%NaCl），摇动 5min，放置 20h。

③ 用移液管吸取上清液 20mL 放入另一三角烧瓶中，加入 1%酚酞指示剂 3 滴。以 0.1mol/L（0.1N）NaOH 标准溶液滴定，至呈微红色 15s 不退。同时另做一空白试验。记录两次 NaOH 标准溶液用量。

7.5.3.2　离子交换脱碱软化实验步骤

① 取进入交换柱前的自来水水样 100mL，置于 250mL 锥形瓶中，测出总碱度。

② 取上述水样 50mL 置于 250mL 锥形瓶中测出总硬度。

③ 根据原水中总硬度和总碱度指标，利用 H、Na 交换柱流量分配比例关系式确定进入 H、Na 型交换柱各流量比例。

④ 取 H 型交换柱流速为 15m/h 时的 Na 型交换柱流速。

⑤ 打开各柱进出水阀门，调整进水流量。

⑥ 交换 10min 后，测定 H、Na 交换柱出水 pH 值、硬度、碱度和混合水碱度、pH 值。

⑦ 改变上述交换柱流速，分别取 20m/h，25m/h，…，重复步骤 5 和步骤 6。

⑧ 关闭各进出水阀门。

7.5.3.3 离子交换除盐实验步骤

① 测定原水 pH 值、电导率记入表中。

② 排出阴、阳离子交换柱中的废液。

③ 用自来水正洗各交换柱 5min，正洗流速 15m/h，测定正洗水出水 pH 值。若 pH 值不呈中性，则延长正洗时间。

④ 开启阳离子交换柱进水阀门和出水阀门，调整交换柱内流速到 12m/h 左右。

⑤ 关闭阳离子出水阀门，开启阴离子交换柱进水阀门及混合离子交换柱进、出水阀门。

⑥ 交换 10min 后，测定各离子交换柱出水电导率、pH 值。

⑦ 依次取交换速度为 15m/h，20m/h，25m/h…，进行交换测定各离子交换柱出水电导率、pH 值。

⑧ 交换结束后，阴、阳离子交换柱分别用 15m/h 自来水反洗 2min，并分别通入 5% HCl，4% NaOH 至淹没交换层 10cm。混合离子交换柱以 10m/h 的反洗速度反洗，待分层后再洗 2min，然后移出阴树脂至 4% NaOH 溶液中，移出阳树脂至 5% HCl 溶液中，浸泡 40min。

⑨ 移出再生液，用纯水浸泡树脂。

⑩ 关闭所有进出水阀门，切断各仪器电源。

7.5.3.4 注意事项

① 在脱碱软化实验时，如果原水中碱度偏低，可取剩余碱度 Ar 小于 0.5mol/L。

② 离子交换脱碱软化、除盐实验所用原水系一般自来水，如果碱度、硬度偏低，可自行另调配水样。

③ 本实验分三部分，学生可以选择地做一部分，其中的硬度和碱度测定可由实验人员事先测定或学生部分测定。

7.5.4 实验结果整理

7.5.4.1 离子交换树脂全交换容量测定实验结果整理

离子交换树脂全交换容量分别按下列各式进行计算：

(1) 强酸阳离子树脂全交换容量为

$$E=\frac{NV}{W(1-\text{含水率})}\quad(\text{mmol/g}) \tag{7-11}$$

式中 N——氢氧化钠标准溶液浓度，mmol/mL；

V——氢氧化钠标准溶液用量，mL；

W——样品树脂重量，g。

(2) 弱酸阳离子树脂全交换容量

$$E=\frac{NV-2N_1V_1}{W(1-\text{含水率})}\quad(\text{mmol/g}) \tag{7-12}$$

式中 N_1——盐酸标准溶液浓度，mmol/mL；

V_1——盐酸标准溶液用量，mL。

其他符号意义同前。

(3) 强碱阴离子树脂全交换容量

$$E=\frac{N_2V_2}{W(1-\text{含水率})}\quad(\text{mmol/g}) \tag{7-13}$$

式中 N_2——硝酸银标准溶液的浓度，mmol/mL；

V_2——硝酸银标准溶液用量，mL。

其他符号意义同前。

(4) 弱碱阴离子交换树脂全交换容量

$$E=\frac{5(V_2-V_1)N}{W(1-\text{含水率})}\quad(\text{mmol/g}) \tag{7-14}$$

式中 V_1——样品测定的氢氧化钠用量，mL；

V_2——空白测定的氢氧化钠用量，mL。

其他符号意义同前。

7.5.4.2 离子交换脱碱软化实验结果整理

(1) 实验所测各数据建议按照表 7-11 填写。

表 7-11 离子交换脱碱软化实验记录表

实验日期_____年_____月_____日

原水样总硬度_____mmol/L 碱度_____mmol/L pH 值_____

编号	交换柱类型	交换速度/(m/h)	总硬度/(mmol/L)	碱度/(mmol/L)	碳酸盐硬度/(mmol/L)	非碳酸盐硬度/(mmol/L)	pH 值	混合后水质	
								碱度/(mmol/L)	pH 值
1	H								
	Na								
2	H								
	Na								
⋮									

(2) 将上表数据代入流量分配关系式，求出剩余碱度。绘出 H 型交换柱流速与 pH 值关系曲线和 Na 型交换柱流速与碱度关系曲线。

7.5.4.3 离子交换除盐实验结果整理

(1) 把实验所测数据填入表 7-12。

表 7-12 离子交换除盐实验记录表

实验日期_____年_____月_____日

原水温度_____℃ 硬度_____mmol/L pH 值_____ 电导率_____S/cm

出水水质 / 交换柱水流速度/(m/h)	阳离子交换柱			阴离子交换柱		阴阳离子混合柱		备注
	硬度/(mmol/L)	pH	电导率/(S/cm)	pH	电导率/(S/cm)	pH	电导率/(S/cm)	

（2）绘出各交换柱交换水流速度与电导率关系曲线。

7.5.5 实验结果讨论

① 根据实验结果，对离子交换脱碱软化系统可以得出什么结论？尚存在哪些问题？

② 离子交换除盐实验中，pH 值是怎样变化的？对电导率有什么影响？

③ 做完本实验，感到有什么不足？有何进一步设想？

7.6 活性污泥生物相观察

活性污泥和生物膜是生物法处理废水的主体，污泥中微生物生长、繁殖和代谢活动，以及它们之间的演替情况，往往直接反映了处理的状况。所以，我们在操作管理中，除了利用物理、化学手段来测定活性污泥的性质外，还可借助于显微镜观察微生物的状态来监视废水处理的运行状况，以便及早发现异常情况，及时采取适当的对策，保证稳定运转，提高处理效果。为了判断微型动物演替变化状况，还需要定时进行计数。

7.6.1 设备和材料

①显微镜；②载玻片；③盖玻片；④微型动物计数板；⑤活性污泥（或生物膜）样品。

7.6.2 实验步骤

7.6.2.1 压片标本的制备

（1）取活性污泥法曝气池混合液一小滴，放在洁净的载玻片中央（如混合液中污泥较少，可待其沉淀后，取沉淀的活性污泥一小滴加到载玻片上；如混合液中污泥较多，则应稀释后进行观察）。

（2）盖上盖玻片，即制成活性污泥压片标本。在加盖玻片时要先使盖玻片的一边接触水滴，然后轻轻放下，否则会形成气泡，影响观察。

（3）在制作生物膜标本时，可用镊子从填料上刮取一小块生物膜，用蒸馏水稀释，制成菌液。以下步骤与活性污泥标本的制备方法相同。

7.6.2.2 显微镜观察

（1）低倍镜观察　观察生物相的全貌，要注意观察污泥絮粒的大小、污泥结构的松紧程度、菌胶团和丝状菌的比例及其生长状况，加以记录和作必要的描述。观察微型动物的种类、活动状况。对主要种类进行计数。

（2）高倍镜观察　用高倍镜观察，可进一步看清微型动物的结构特征，要注意原生动物的外形和内部结构，如钟虫体内是否存在食物胞、纤毛环的摆动情况等。观察菌胶团时，则应注意胶质的厚薄和色泽，以及新生菌胶团出现的比例。观察丝状菌菌体内是否有类脂类物质和硫粒积累，以及丝状菌生长、细胞的排列和运动特征，以判断丝状菌的种类，并进行记录。

（3）油镜观察　观察染色的涂片，以分辨细菌的种类，鉴别丝状菌的特征则需要使用油镜。这时，可注意观察丝状菌是否存在假分支和衣鞘、菌体在衣鞘内的空缺情况、菌体内有无贮藏物质的积累和贮藏物质的种类等，并进行记录。

7.6.2.3 微型动物的计数

（1）取活性污泥法曝气池混合液于烧杯内，用玻璃棒轻轻搅匀。如混合液较浓，则可稀释成 1:1 的液体，以便于观察。

（2）取洗净的滴管一支（滴管每滴水的体积应预先标定，一般每滴水的体积约为 0.05mL），吸取搅匀的混合液，加一滴到计数板的中央方格内，然后加上一块洁净的大号盖

玻片使其四周正好搁在计数板四周凸起的边框上。

（3）用低倍镜进行计数。注意所滴加的液体不一定布满整个 100 格小方格，在显微镜下计数时，只要把充有污泥混合液的小方格依着次序依次计数即可。同时需记录各种动物的活动能力、状态等。若是群体，则需将群体上的个体分别计数。

（4）计算。设在一滴水中测得钟虫 50 只，每滴样品的体积经 1:1 稀释，则每毫升混合液中含钟虫数应为：$50\times20\times2=2000$ 只。

7.6.3 结果

（1）污泥絮体的形态、结构及生物相概貌，包括絮粒形状、絮粒大小、结构松紧、菌胶团与丝状菌多少、游离细菌多少、微型动物主要类群及多少。

（2）微型动物计数结果。

将观察结果记录于表 7-13 中。

表 7-13 微型动物计数结果

动物名称	每滴混合液的个体数	每毫升混合液中的个体数	状态描述

7.7 活性污泥耗氧速率、废水可生化性及毒性的测定

活性污泥的耗氧速率（OUR）是评价污泥代谢活性的一个重要指标。在日常运行中，污泥 OUR 值的大小及其变化趋势可指示出处理系统负荷的变化情况，并可以此来控制剩余污泥的排放。在受毒物冲击而污泥中毒时，OUR 的急剧下降是最灵敏的早期警报。我们还可通过对 OUR 的测定来判断不同废水的可生化性及废水毒性的极限浓度。

7.7.1 设备材料

①电极式溶氧测定仪；②电磁搅拌器；③恒温室或恒温水浴；④充气泵、离心器、离心管；⑤BOD 测定瓶（300mL 左右）、烧杯、橡皮滴管；⑥0.025mol/L，pH 值为 7 的磷酸盐缓冲液。

7.7.2 试验方法

7.7.2.1 测定活性污泥的耗氧速率

（1）取曝气池活性污泥混合液置于烧杯中，调节温度在 20℃ 并充氧至饱和。

（2）将上述 20℃ 饱和溶氧的污泥混合液倒满内装搅拌棒的 BOD 测定瓶中，并塞上安有溶氧仪电极探头的橡皮塞，注意瓶内不应产生气泡。

（3）在 20℃ 的恒温室（或将 BOD 测定瓶置于 20℃ 恒温水浴中）中，开动电磁搅拌器，待稳定后即可读数并记录溶氧值，整个装置见图 7-10 所示。一般每隔 1min 读数一次。

（4）待 DO 降至 1mg/L 时即停止整个试验。注意所使用的污泥浓度以控制耗氧速率为 5～40mg/(L·h) 为宜。耗氧速率过高，可将污泥适当稀释后测定，这样，测定周期大约为 10～30min。测定时间过长、过短都不利。

（5）测定瓶内污泥的 MLVSS（或 MLSS）。

（6）计算

$$OUR = \frac{(DO_0 - DO_t)(mg/L)}{T(h) \times MLVSS(g/L)} \tag{7-15}$$

式中 DO_0——开始时 DO 值；

DO_t——测定结束 t 时的 DO 值。

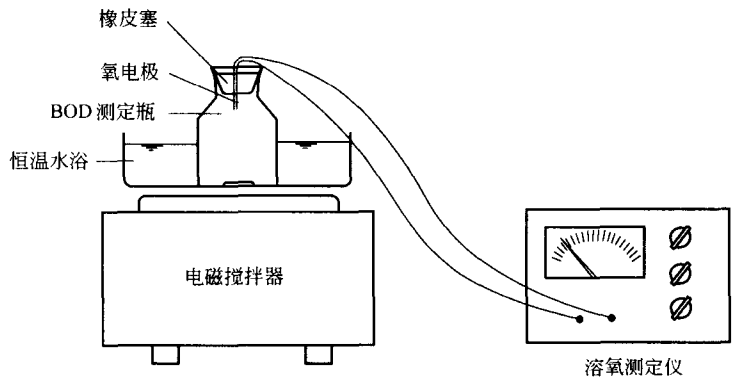


图 7-10 活性污泥耗氧速率测定装置示意

7.7.2.2 废水可生化性及毒性的测定

（1）取城市污水厂活性污泥以待测废水驯化 15～60d，对难降解或有毒废水驯化时间往往取上限。

（2）取驯化后的活性污泥在离心机中以 3000r/min 转速离心 10min，弃去上清液。

（3）在离心管中加入 0.025mol/L，pH 值为 7 的磷酸盐缓冲液，用滴管反复搅拌并抽吸污泥，使污泥洗涤后再离心。

（4）重复步骤 3，洗涤污泥 2 次。

（5）将洗涤后的污泥移入 BOD 测定瓶中，再以 0.025mol/L，pH 值为 7 的磷酸盐缓冲液充满，按以上耗氧速率测定法测定污泥的内源呼吸速率。

（6）按步骤 1～4，将洗涤后污泥以充氧至饱和的待测废水作为基质，按步骤 5，测定污泥对废水的耗氧速率。将污泥对废水耗氧速率同污泥的内源呼吸耗氧速率相比较，数值越高，该废水的可生化性越好。

（7）对有毒废水（或有毒物质）可稀释成不同浓度，按步骤 1～6 测定污泥在不同废水浓度下的耗氧速率，并按相对耗氧速率曲线（图 7-11）分析废水的毒性情况及其极限浓度。

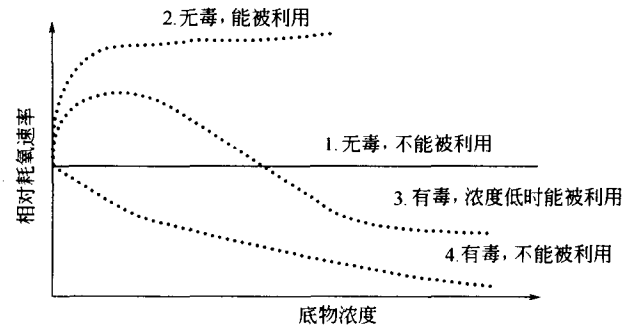


图 7-11 相对耗氧速率曲线

7.7.3 缓冲液的配制

称取 KH_2PO_4 2.65g，Na_2HPO_4 9.59g，溶于 1L 蒸馏水中，即成 0.500mol/L，pH 值为 7 的磷酸盐缓冲液，备用。

使用前，将上述 0.500mol/L，pH 值为 7 的磷酸盐缓冲液以蒸馏水稀释 20 倍即成 0.025mol/L，pH 值为 7 的磷酸盐缓冲液。

参 考 文 献

1 上海市环境保护局编. 废水物化处理. 同济大学出版社，1999，267～314

2 上海市环境保护局编. 废水生化处理. 同济大学出版社，1999，298～306

附　录

附录 1　pH 的测定——玻璃电极法（GB 6920—86）

1　适用范围

1.1　本法适用于饮用水、地面水及工业废水 pH 值的测定。

1.2　水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及高含盐量均不干扰测定；但在 pH＜1的强酸性溶液中，会有所谓酸误差，可按酸度测定；在 pH＞10 的碱性溶液中，因有大量钠离子存在，产生误差，使读数偏低，通常称为钠差。消除钠差的方法，除了使用特制的低钠差电极外，还可以选用与被测溶液的 pH 值相近似的标准缓冲溶液对仪器进行校正。

温度影响电极的电位和水的电离平衡。需注意调节仪器的补偿装置与溶液的温度一致，并使被测样品与校正仪器用的标准缓冲溶液温度误差在 ±1℃ 之内。

2　定义

pH 是从操作上定义的。对于溶液 X，测出伽伐尼电池

$$\text{参比电极}\,|\,\text{KCl 浓溶液}\,\|\,\text{溶液 X}\,|\,H_2\,|\,Pt$$

的电动势 E_X。将未知 pH（X）的溶液 X 换成标准 pH 溶液 S，同样测出电池的电动势 E_S，则

$$pH(X) = pH(S) + (Es - Ex)F/(RT\ln 10)$$

因此，所定义的 pH 是无量纲的量。

pH 没有理论上的意义，其定义为一种实用定义。但是在物质的量浓度小于 0.1mol/L 的稀薄水溶液有限范围，既非强酸性又非强碱性（2＜pH＜12）时，则根据定义有

$$pH = -\lg[c(H^+)y/(\text{mol}\cdot L^{-1})] \pm 0.02$$

式中，$c(H^+)$ 代表氢离子 H^+ 的物质的量浓度，y 代表溶液中典型 1-1 价电解质的活度系数。

3　原理

pH 值由测量电池的电动势而得。该电池通常由饱和甘汞电极（参比电极）和玻璃电极（指示电极）组成。在 25℃，溶液中每变化 1 个 pH 单位，电位差改变为 59.16mV，据此在仪器上直接以 pH 的读数表示。温度差异在仪器上有补偿装置。

4　试剂

4.1　标准缓冲溶液（简称标准溶液）的配制方法

4.1.1　试剂和蒸馏水的质量

4.1.1.1　在分析中，除非另作说明，均要求使用分析纯或优级纯试剂。购买经中国计量科学研究院检定合格的袋装 pH 标准物质时，可参照说明书使用。

4.1.1.2　配制标准溶液所用的蒸馏水应符合下列要求：煮沸并冷却，电导率小于 2×10^{-6}S/cm 的蒸馏水，其 pH 以 6.7～7.3 之间为宜。

4.1.2　测量 pH 时，按水样呈酸性、中性和碱性三种可能，常配制以下三种标准溶液：

4.1.2.1　pH 标准溶液甲（pH4.008，25℃）

称取先在 110～130℃ 干燥 2～3h 的邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$）10.12g，溶于水并在

容量瓶中稀释至1L。

4.1.2.2 pH标准溶液乙（pH6.865，25℃）

分别称取先在110～130℃干燥2～3h的磷酸二氢钾（KH_2PO_4）3.388g和磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）3.533g，溶于水并在容量瓶中稀释至1L。

4.1.2.3 pH标准溶液丙（pH9.180，25℃）

为了使晶体具有一定的组成，应称取与饱和溴化钠（或氯化钠加蔗糖）溶液（室温）共同放置在干燥器中平衡两昼夜的硼砂（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）3.80g，溶于水并在容量瓶中稀释至1L。

4.2 当被测样品pH值过高或过低时，应参考表1配制与其pH值相近似的标准溶液校正仪器。

表1 pH标准溶液的制备

标准溶液中溶质的质量mol浓度/(mol/kg)	25℃的pH	每1000mL25℃水溶液所需药品重量
基本标准酒石酸氢钾(25℃饱和)	3.557	6.4g$KHC_4H_4O_8$①
0.05柠檬酸二氢钾	3.776	11.4g$KH_2C_6H_5O_7$
0.05邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12g$KHC_8H_4O_4$
0.025磷酸二氢钾+0.025磷酸氢二钠	6.865	3.388gKH_2PO_4+3.533g$Na_2HPO_4$②③
0.008695磷酸二氢钾+0.03043磷酸氢二钠	7.413	1.179gKH_2PO_4+4.302g$Na_2HPO_4$②③
0.01硼砂	9.180	3.80g$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$③
0.025碳酸氢钠+0.025碳酸钠	10.012	2.092g$NaHCO_3$+2.640gNa_3CO_3
辅助标准0.05四草酸钾	1.679	12.61g$KH_3C_4O_8 \cdot 2H_2O$④
氢氧化钙(25℃饱和)	12.454	1.5g$Ca(OH)_2$①

① 大约溶解度；

② 在110～130℃烘2～3h；

③ 必须用新煮沸并冷却的蒸馏水（不含CO_2）配制；

④ 别名草酸三氢钾，使用前在（54±3)℃干燥4～5h。

4.3 标准溶液的保存

4.3.1 标准溶液要在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中密闭保存。

4.3.2 在室温条件下标准溶液一般以保存1～2个月为宜，当发现有浑浊、发霉或沉淀现象时，不能继续使用。

4.3.3 在4℃冰箱内存放，且用过的标准溶液不允许再倒回去，这样可延长使用期限。

4.4 标准溶液的pH值随温度变化而稍有差异。一些常用标准溶液的pH(S)值见表2。

表2 五种标准溶液的pH(S)值

T/℃	A	B	C	D	E
0		4.003	6.984	7.534	9.464
5		3.999	6.951	7.500	9.395
10		3.998	6.923	7.472	9.332
15		3.999	6.900	7.448	9.276
20		4.002	6.881	7.429	9.225
25	3.557	4.008	6.865	7.413	9.180
30	3.552	4.015	6.853	7.400	9.139

续表

35	3.548	4.024	6.844	7.389	9.102
38	3.548	4.030	6.840	7.384	9.081
40	3.547	4.035	6.838	7.380	9.068
45	3.547	4.047	6.834	7.373	9.038
50	3.549	4.060	6.833	7.367	9.011
55	3.554	4.075	6.834		8.985
60	3.560	4.091	6.836		8.962
70	3.580	4.126	6.845		8.921
80	3.609	4.164	6.859		8.885
90	3.650	4.205	6.877		8.850
95	3.674	4.227	6.886		8.833

这些标准溶液的组成如下。

A：酒石酸氢钾（25℃饱和）；

B：邻苯二甲酸氢钾，0.05mol/kg；

C：磷酸二氢钾，0.025mol/kg；
磷酸氢二钠，0.025mol/kg；

D：磷酸二氢钾，0.008695mol/kg；
磷酸氢二钠，0.03043mol/kg；

E：硼砂，0.01mol/kg；

这里的溶剂是水。

5 仪器

5.1 酸度计或离子浓度计。常规检验使用的仪器，至少应当精确到0.1pH单位，pH范围为0～14。如有特殊需要，应使用精度更高的仪器。

5.2 玻璃电极与甘汞电极。

6 样品保存

最好现场测定。否则，应在采样后把样品保持在0～4℃，并在采样后6h之内进行测定。

7 步骤

7.1 仪器校准：操作程序按仪器使用说明书进行。先将水样与标准溶液调到同一温度，记录测定温度，并将仪器温度补偿旋钮调至该温度上。

用标准溶液校正仪器，该标准溶液与水样pH相差不超过2个pH单位。从标准溶液中取出电极，彻底冲洗并用滤纸吸干。再将电极浸入第二个标准溶液中，其pH大约与第一个标准溶液相差3个pH单位，如果仪器响应的示值与第二个标准溶液的pH（S）值之差大于0.1pH单位，就要检查仪器、电极或标准溶液是否存在问题。当三者均正常时，方可用于测定样品。

7.2 样品测定

测定样品时，先用蒸馏水认真冲洗电极，再用水样冲洗，然后将电极浸入样品中，小心摇动或进行搅拌使其均匀，静置，待读数稳定时记下pH值。

8 精密度（见表3）

9 注释

9.1 玻璃电极在使用前先放入蒸馏水中浸泡24h以上。

9.2 测定pH时，玻璃电极的球泡应全部浸入溶液中，并使其稍高于甘汞电极的陶瓷

芯端，以免搅拌时碰坏。

表 3　pH 标准溶液的精密度

pH 值	允许差(pH 单位)	
	重复性①	再现性②
6	±0.1	±0.3
6～9	±0.1	±0.2
9	±0.2	±0.5

① 根据一个试验室中对 pH 值在 2.21～13.23 范围内的生活饮用水，轻度、中度、重度污染的地面水及部分类型工业废水样品进行重复测定的结果而定。

② 根据北京地区 10 个试验室共使用十种不同型号的酸度计，四种不同型号的电极用本法对 pH 值在 1.41～11.66 范围内的 7 个人工合成水样及 1 个地面水样的测定结果而定。

9.3　必须注意玻璃电极的内电极与球泡之间、甘汞电极的内电极和陶瓷芯之间不得有气泡，以防断路。

9.4　甘汞电极中的饱和氯化钾溶液的液面必须高出汞体，在室温下应有少许氯化钾晶体存在，以保证氯化钾溶液的饱和，但需注意氯化钾晶体不可过多，以防止堵塞与被测溶液的通路。

9.5　测定 pH 时，为减少空气和水样中二氧化碳的溶入或挥发，在测水样之前，不应提前打开水样瓶。

9.6　玻璃电极表面受到污染时，需进行处理。如果系附着无机盐结垢，可用温稀盐酸溶解；对钙镁等难溶性结垢，可用 EDTA 二钠溶液溶解；沾有油污时，可用丙酮清洗。电极按上述方法处理后，应在蒸馏水中浸泡一昼夜再使用。注意忌用无水乙醇、脱水性洗涤剂处理电极。

10　试验报告

试验报告应包括下列内容：

a. 取样日期、时间和地点；

b. 样品的保存方法；

c. 测定样品的日期和时间；

d. 测定时样品的温度；

e. 测定的结果（pH 值应取最接近于 0.1pH 单位，如有特殊要求时，可根据需要及仪器的精确度确定结果的有效数字位数）；

f. 其他需说明的情况。

附加说明：

本标准由国家环境保护局提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责制订。

本标准主要起草人董淑英。

本标准由国家环境保护局负责解释。

附录 2　悬浮物的测定——重量法（GB 11901—89）

1　主题内容和适用范围

本标准规定了水中悬浮物的测定。

本标准适用于地面水、地下水，也适用于生活污水和工业废水中悬浮物测定。

2 定义

水质中的悬浮物是指水样通过孔径为0.45μm的滤膜，截留在滤膜上并于103～105℃烘干至恒重的固体物质。

3 试剂

蒸馏水或同等纯度的水。

4 仪器

4.1 常用实验室仪器和以下仪器。

4.2 全玻璃微孔滤膜过滤器。

4.3 CN-CA滤膜、孔径0.45μm、直径60mm。

4.4 吸滤瓶、真空泵。

4.5 无齿扁嘴镊子。

5 采样及样品贮存

5.1 采样

所用聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶要用洗涤剂洗净。再依次用自来水和蒸馏水冲洗干净。在采样之前，再用即将采集的水样清洗三次。然后，采集具有代表性的水样500～1000mL，盖严瓶塞。

注：漂浮或浸没的不均匀固体物质不属于悬浮物质，应从水样中除去。

5.2 样品贮存

采集的水样应尽快分析测定。如需放置，应贮存在4℃冷藏箱中，但最长不得超过7d。

注：不能加入任何保护剂，以防破坏物质在固、液间的分配平衡。

6 步骤

6.1 滤膜准备

用扁嘴无齿镊子夹取微孔滤膜放于事先恒重的称量瓶里，移入烘箱中于103～105℃烘干0.5h后取出置于干燥器内冷却至室温，称其重量。反复烘干、冷却、称量，直至两次称量的重量差≤0.2mg。将恒重的微孔滤膜正确地放在滤膜过滤器（4.1）的滤膜托盘上，加盖配套的漏斗，并用夹子固定好。以蒸馏水湿润滤膜，并不断吸滤。

6.2 测定

量取充分混合均匀的试样100mL抽吸过滤。使水分全部通过滤膜。再以每次10mL蒸馏水连续洗涤三次，继续吸滤以除去痕量水分。停止吸滤后，仔细取出载有悬浮物的滤膜放在原恒重的称量瓶里，移入烘箱中于103～105℃下烘干1h后移入干燥器中，使冷却到室温，称其重量。反复烘干、冷却、称量，直至两次称量的重量差≤0.4mg为止。

注：滤膜上截留过多的悬浮物可能夹带过多的水分，除延长干燥时间外，还可能造成过滤困难，遇此情况，可酌情少取试样。滤膜上悬浮物过少，则会增大称量误差，影响测定精度，必要时，可增大试样体积。一般以5～100mg悬浮物量作为量取试样体积的实用范围。

7 结果的表示

悬浮物含量c(mg/L)按下式计算：

$$c=\frac{(A-B)\times 10^6}{V}$$

式中 c——水中悬浮物浓度，mg/L；

A——悬浮物＋滤膜＋称量瓶重量，g；

B——滤膜+称量瓶重量，g；

V——试样体积，mL。

附加说明：

本标准由国家环保局标准处技术提出。

本标准由烟台市环境监测中心站负责起草。

本标准主要起草人李长海、王文法。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

附录3　易沉固体的测定——体积法（CJ 26.3—91）

1　主题内容与适用范围

本标准规定了用体积法测定城市污水中的易沉固体。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中易沉固体的测定。

2　方法原理

将样品在英霍夫锥形管（Imhoff Cone）中放置15min后直接读出易沉固体的体积。

3　仪器

英霍夫锥形管，如图1所示。

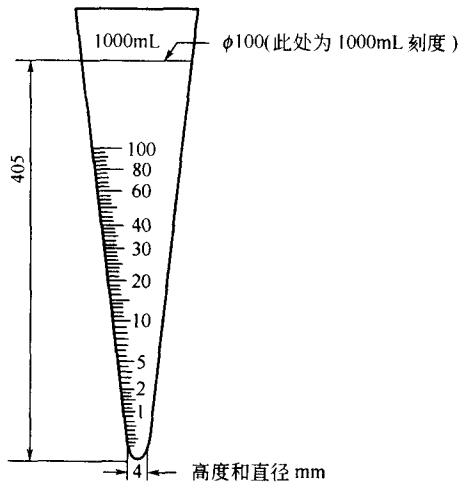


图1　英霍夫锥形管

4　样品

测定易沉固体的样品要特别注意代表性。

5　分析步骤

将充分摇匀的样品倾入英霍夫锥形管至1000mL标线，待沉降10min后用玻璃棒触及管壁，使停留在管壁上的沉降物下沉，待继续静置沉降5min后，记录易沉固体所占的体积。当易沉固体与上浮物分离时，不要把上浮物作为易沉固体。

6　分析结果的表述

易沉固体的测定单位是mL/(L·15min)，数值在英霍夫锥形管上直接读得。

附加说明：

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人：李允中、卢瑞仁。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。

附录4　总固体的测定——重量法（CJ 26.4—91）

1　主题内容与适用范围

本标准规定了用重量法测定城市污水中的总固体。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中总固体的测定。

2　方法提要

将样品混合均匀，移入已恒重的蒸发皿于水浴上蒸干，放在103～105℃干燥箱内烘至恒重，增加的质量为总固体。

3　仪器

3.1　瓷蒸发皿：直径90mm，容量100mL。

3.2　电热恒温水浴锅。

3.3　干燥箱。

3.4　分析天平，感量0.1mg。

4　样品

测定总固体的样品要特别注意样品的代表性。

5　分析步骤

5.1　将瓷蒸发皿在103～105℃烘1h后，于干燥器内冷却至室温，称量。再次烘30min，冷却，称量至恒重（两次称量相差不超过0.5mg）。

5.2　将样品充分摇匀，立即取出（50±0.5）mL全部移入已恒重的瓷蒸发皿（若总固体量小于2.5mg，取100mL±0.5mL试料），置水浴上蒸干（水浴面不可接触皿底），按5.1条烘干、冷却和称量，直至恒重。

6　分析结果的表述

总固体的浓度 c（mg/L）用下式计算：

$$c=\frac{m_2-m_1}{V}\times 1000\times 1000$$

式中　m_1——蒸发皿质量，g；

m_2——蒸发皿与总固体的质量，g；

V——试料体积，mL。

附加说明：

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人：卢瑞仁。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。

附录5　五日生化需氧量（BOD_5）的测定——稀释与接种法（GB 7488—87）

本标准参照采用国际标准 ISO 5815—1983，本国家标准规定采用稀释与接种法作为测定水中生化需氧量的标准方法，这是一种经验性的常规方法。

1　适用范围

本方法适用于 BOD_5 大于或等于 2mg/L 并且不超过 6000mg/L 的水样。BOD_5 大于 6000mg/L 的水样仍可用本方法，但由于稀释会造成误差，有必要要求对测定结果做慎重的说明。

本试验得到的结果是生物化学和化学作用共同产生的结果，它们不像单一的、有明确定义的化学过程那样具有严格和明确的特性，但是它能提供用于评价各种水样质量的指标。

本试验的结果可能会被水中存在的某些物质所干扰，那些对微生物有毒的物质，如杀菌剂、有毒金属或游离氯等，会抑制生化作用。水中的藻类或硝化微生物也可能造成虚假的偏高结果。

2　定义

生物化学需氧量（BOD）：在规定条件下，水中有机物和无机物在生物氧化作用下所消耗的溶解氧（以质量浓度表示）。

3　原理

将水样注满培养瓶，塞好后应不透气，将瓶置于恒温条件下培养 5d。培养前后分别测定溶解氧浓度，由两者的差值可算出每升水消耗掉氧的质量，即 BOD_5 值。

由于多数水样中含有较多的需氧物质，其需氧量往往超过水中可利用的溶解氧（DO）量，因此在培养前需对水样进行稀释，使培养后剩余的溶解氧（DO）符合规定。

一般水质检验所测 BOD_5 只包括含碳物质的耗氧量和无机还原性物质的耗氧量。有时需要分别测定含碳物质耗氧量和硝化作用的耗氧量。常用的区别含碳和氮的硝化耗氧的方法是向培养瓶中投加硝化抑制剂，加入适量硝化抑制剂后，所测出的耗氧量即为含碳物质的耗氧量。在 5d 培养时间内，硝化作用的耗氧量取决于是否存在足够数量的能进行此种氧化作用的微生物，原污水或初级处理的出水中这种微生物的数量不足，不能氧化显著量的还原性氮，而许多二级生化处理的出水和受污染较久的水体中，往往含有大量硝化微生物，因此测定这种水样时应抑制其硝化反应。

在测定 BOD_5 的同时，需用葡萄糖和谷氨酸标准溶液完成验证试验。

4　试剂

分析时，只采用公认的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水（在全玻璃装置中蒸馏的水或去离子水），水中含铜不应高于 0.01mg/L，并不应有氯，氯胺、苛性碱、有机物和酸类。

4.1　接种水

如试验样品本身不含有足够的合适性微生物，应采用下述方法之一，以获得接种水。

a. 城市废水，取自污水管或取自没有明显工业污染的住宅区污水管。这种水在使用前，应倾出上清液备用。

b. 在 1L 水中加入 100g 花园土壤，混合并静置 10min。取 10mL 上清液用水稀释至 1L。

c. 含有城市污水的河水或湖水。

d. 污水处理厂出水。

e. 当待分析水样为含难降解物质的工业废水时，取自待分析水排放口下游约 3～8km 的水或所含微生物适宜于待分析水并经实验室培养过的水。

4.2 盐溶液

下述溶液至少可稳定一个月，应贮存在玻璃瓶内，置于暗处。一旦发现有生物滋长迹象，则应弃去不用。

4.2.1 磷酸盐：缓冲溶液。

将 8.5g 磷酸二氢钾（KH_2PO_4）、21.75g 磷酸氢二钾（K_2HPO_4）、33.4g 七水磷酸氢二钠（$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$）和 1.7g 氯化铵（NH_4Cl）溶于约 500mL 水中，稀释至 1000mL 并混合均匀。

此缓冲溶液的 pH 应为 7.2。

4.2.2 七水硫酸镁：22.5g/L 溶液。

将 22.5g 的七水硫酸镁（$MgSO_4 \cdot 7H_2O$）溶于水中，稀释至 1000mL 并混合均匀。

4.2.3 氯化钙：27.5g/L 溶液。

将 27.5g 的无水氯化钙（$CaCl_2$）（若用水合氯化钙，要取相当的量）溶于水，稀释至 1000mL 并混合均匀。

4.2.4 六水氯化铁（Ⅲ）：0.25g/L 溶液。

将 0.25g 六水氯化铁（Ⅲ）（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）溶解于水中，稀释至 1000mL 并混合均匀。

4.3 稀释水

取每种盐溶液（4.2.1、4.2.2、4.2.3 和 4.2.4）各 1mL 加入约 500mL 水中，然后稀释至 1000mL 并混合均匀，将此溶液置于 20℃下恒温，曝气 1h 以上，采取各种措施，使其不受污染，特别是不被有机物质，氧化或还原性物质或金属污染*，确保溶解氧浓度不低于 8mg/L。

* 建议采用压缩空气瓶或采用空气不与任何润滑油接触的压缩机（隔膜泵压缩机）。空气在用前应过滤和洗涤。

此溶液的 5 日生化需氧量不得超过 0.2mg/L。

此溶液应在 8h 内使用。

4.4 接种的稀释水

根据需要和接种水的来源，向每升稀释水（4.3）中加 1.0～5.0mL 接种水（4.1）将已接种的稀释水在约 20℃下保存，8h 后尽早应用。

已接种的稀释水的 5d（20℃）耗氧量应在每升 0.3～1.0mg 之间。

4.5 盐酸（HCl）溶液：0.5mol/L。

4.6 氢氧化钠（NaOH）溶液：20g/L。

4.7 亚硫酸钠（Na_2SO_3）溶液：1.575g/L，此溶液不稳定，需每天配制。

4.8 葡萄糖-谷氨酸标准溶液。

将一些无水葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$）和一些谷氨酸（$HOOC—CH_2—CH_2—CHNH_2—COOH$）在 103℃下干燥 1h，每种称量（150±1）mg，溶于蒸馏水中，稀释至 1000mL 并混合均匀。

此溶液于临用前配制。

5 仪器

使用的玻璃器皿要认真清洗，不能吸有毒的或生物可降解的化合物，并防止沾污。

常用的实验室设备如下。

5.1 培养瓶：细口瓶的容量在250～300mL之间，带有磨口玻璃塞，并具有供水封用的钟形口，最好是直肩的。

5.2 培养箱：能控制在（20±1)℃。

5.3 测定溶解氧仪器*。

* 溶解氧的测定可采用碘量法（GB 7489—87)。

5.4 用于样品运输和贮藏的冷藏手段（0～4℃)。

5.5 稀释容器：带塞玻璃瓶，刻度精确到毫升，其容积大小取决于使用稀释样品的体积。

6 样品的贮存

样品需充满并密封于瓶中，置于2～5℃保存到进行分析时。一般应在采样后6h之内进行检验。若需远距离转运，在任何情况下贮存皆不得超过24h。

样品也可以深度冷冻贮存。

7 操作步骤

7.1 样品预处理

7.1.1 样品的中和

如果样品的pH不在6～8之间，先做单独试验，确定需要用的盐酸溶液（4.5）或氢氧化钠溶液（4.6）的体积；再中和样品，不管有无沉淀形成。

7.1.2 含游离氯或结合氯的样品

加入所需体积的亚硫酸钠溶液（4.7)，使样品中自由氯和结合氯失效，注意避免加过量。

7.2 试验水样的准备

将试验样品温度升至约20℃，然后在半充满的容器内摇动样品，以便消除可能存在的过饱和氧。

将已知体积样品置于稀释容器（5.5）中，用稀释水（4.3）或接种稀释水（4.4）稀释，轻轻地混合，避免夹杂空气泡。稀释倍数可参考表1。

表1 测定BOD_5时建议稀释的倍数

预期BOD_5值/(mg/L)	稀释比	结果取整到	适用的水样
2～6	1～2之间	0.5	R
4～12	2	0.5	R,E
10～30	5	0.5	R,E
20～60	10	1	E
40～120	20	2	S
100～300	50	5	S,C
200～600	100	10	S,C
400～1200	200	20	I,C
1000～3000	500	50	I
2000～6000	1000	100	I

注：R—河水；E—生物净化过的污水；S—澄清过的污水或轻度污染的工业废水；C—原污水；I—严重污染的工业废水。

若采用的稀释比大于 100，将分两步或几步进行稀释。若需要抑制硝化作用，则加入 ATU 或 TCMP 试剂。

若只需要测定有机物降解的耗氧，必须抑制硝化微生物以避免氮的硝化过程，为此目的，在每升稀释样品中加入 2mL 浓度为 500mg/L 的烯丙基硫脲（ATU）（$C_4H_8N_2S$）溶液或一定量的固定在氯化钠（NaCl）上的 2-氯代-6-三氯甲基吡啶（TCMP）（$Cl—C_5H_3N—CCl_3$），使 TCMP 在稀释样品中浓度大约为 0.5mg/L。

恰当的稀释比应使培养后剩余溶解氧至少有 1mg/L 和消耗的溶解氧至少 2mg/L。

当难于确定恰当的稀释比时，可先测定水样的总有机碳（TOC）或重铬酸盐法化学需氧量（COD），根据 TOC 或 COD 估计 BOD_5 可能值，再围绕预期的 BOD_5 值，做几种不同的稀释比，最后从所得测定结果中选取合乎要求条件者。

7.3 空白试验

用接种稀释水（4.4）进行平行空白实验测定。

7.4 测定

按采用的稀释比（见 7.2）用虹吸管充满两个培养瓶至稍溢出。

将所有附着在瓶壁上的空气泡赶掉，盖上瓶盖，小心避免夹空气泡。

将瓶子分为二组，每组都含有一瓶选定稀释比的稀释水样和一瓶空白溶液（见 7.3）。

放一组瓶于培养箱（5.2）中，并在暗中放置 5d。

在计时起点时，测量另一组瓶的稀释水样和空白溶液中的溶解氧浓度。

达到需要培养的 5d 时间时，测定放在培养箱中那组稀释水样和空白溶液的溶解氧浓度。

7.5 验证试验

为了检验接种稀释水、接种水和分析人员的技术，需进行验证试验。将 20mL 葡萄糖-谷氨酸标准溶液（4.8）用接种稀释水（4.4）稀释至 1000mL，并且按照 7.4 的步骤进行测定。

得到的 BOD_5 应在 180～230mg/L 之间，否则，应检查接种水。如果必要，还应检查分析人员的技术。

本试验同试验样品同时进行。

8 结果的表示

8.1 被测定溶液若满足以下条件，则能获得可靠的测定结果。

培养 5d 后：

剩余 DO≥1mg/L；

消耗 DO≥2mg/L。

若不能满足以上条件，一般应舍掉该组结果。

8.2 五日生化需氧量（BOD_5）以每升消耗氧的毫克数表示，由下式算出：

$$BOD_5 = \left[(c_1 - c_2) - \frac{V_t - V_e}{V_t}(c_3 - c_4) \right] \frac{V_t}{V_e}$$

式中 c_1——在初始计时一种试验水样的溶解氧浓度，mg/L；

c_2——培养 5d 时同一种水样的溶解氧浓度，mg/L；

c_3——在初始计时空白溶液的溶解氧浓度，mg/L；

c_4——培养 5d 时空白溶液的溶解氧浓度，mg/L；

V_e——制备该试验水样用去的样品体积，mL；

V_t——该试验水样的总体积，mL。

若有几种稀释比所得数据皆符合附录1所要求的条件，则几种稀释比所得结果皆有效，以其平均值表示检测结果。

9 试验报告

试验报告包括下列内容：

a. 参考了本国家标准；

b. 取样的日期和时间；

c. 样品的贮存方法；

d. 开始测定的日期和时间；

e. 所用接种水的类型；

f. 如果需要，指出已抑制氮的硝化作用的细节；

g. 结果及所用计算方法；

h. 测定期间可能观察到的特殊细节；

i. 本国家标准中没有规定的或考虑可任选的操作细节。

附加说明：

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京市建筑工程学院负责起草。

本标准主要起草人李献文。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

附录6 化学需氧量的测定——重铬酸盐法（GB 11914—89）

1 主题内容与应用范围

本标准规定了水中化学需氧量的测定方法。

本标准适用于各种类型的含COD值大于30mg/L的水样，对未经稀释的水样的测定上限为700mg/L。

本标准不适用于含氯化物浓度大于1000mg/L（稀释后）的含盐水。

2 定义

在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度。

3 原理

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，并在强酸介质下以银盐作催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。

在酸性重铬酸钾条件下，芳烃及吡啶难以被氧化，其氧化率较低。在硫酸银催化作用下，直链脂肪族化合物可有效地被氧化。

4 试剂

除非另有说明，实验时所用试剂均为符合国家标准的分析纯试剂，试验用水均为蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 硫酸银（Ag_2SO_4），化学纯。

4.2 硫酸汞（$HgSO_4$），化学纯。

4.3 硫酸（H_2SO_4），$\rho=1.84g/mL$。

4.4 硫酸银-硫酸试剂：向 1L 硫酸（4.3）中加入 10g 硫酸银（4.1），放置 1～2d 使之溶解，并混匀，使用前小心摇动。

4.5 重铬酸钾标准溶液

4.5.1 浓度为 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.250mol/L$ 的重铬酸钾标准溶液：将 12.258g 在 105℃ 干燥 2h 后的重铬酸钾溶于水中，稀释至 1000mL。

4.5.2 浓度为 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.0250mol/L$ 的重铬酸钾标准溶液：将 4.5.1 条的溶液稀释 10 倍而成。

4.6 硫酸亚铁铵标准滴定溶液

4.6.1 深度为 c [$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot6H_2O$] $\approx0.10mol/L$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液；溶解 39g 硫酸亚铁铵 [$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot6H_2O$] 于水中，加入 20mL 硫酸（4.3），待其溶液冷却后稀释至 1000mL。

4.6.2 每日临用前，必须用重铬酸钾标准溶液（4.5.1）准确标定此溶液（4.6.1）的浓度。

取 10.00mL 重铬酸钾标准溶液（4.5.1）置于锥形瓶中，用水稀释至约 100mL，加入 30mL 硫酸（4.3），混匀，冷却后，加 3 滴（约 0.15mL）试亚铁灵指示剂（4.7），用硫酸亚铁铵（4.6.1）滴定溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色，即为终点。记录下硫酸亚铁铵的消耗量（mL）。

4.6.3 硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度的计算：

$$c\left[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot6H_2O\right]=\frac{10.00\times0.250}{V}=\frac{2.50}{V}$$

式中 V——滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的毫升数。

4.6.4 浓度为 $c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot6H_2O]\approx0.010mol/L$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液：将 4.6.1 条的溶液稀释 10 倍，用重铬酸钾标准溶液（4.5.2）标定，其滴定步骤及浓度计算分别与 4.6.2 及 4.6.3 类同。

4.7 邻苯二甲酸氢钾标准溶液，$c(KC_6H_5O_4)=2.0824mmol/L$：称取 105℃ 时干燥 2h 的邻苯二甲酸氢钾（$HOOCC_6H_4COOK$）0.4251g 溶于水，并稀释至 1000mL，混匀。以重铬酸钾为氧化剂，将邻苯二甲酸氢钾完全氧化的 COD 值为 1.176g 氧/克（指 1g 邻苯二甲酸氢钾耗氧 1.176g）故该标准溶液的理论 COD 值为 500mg/L。

4.8 1,10-菲绕啉(1,10-phenanathroline monohy drate)指示剂溶液：溶解 0.7g 七水合硫酸亚铁（$FeSO_4\cdot7H_2O$）于 50mL 的水中，加入 1.5g 1,10-菲绕啉，搅动至溶解，加水稀释至 100mL。

4.9 防爆沸玻璃珠。

5 仪器

常用实验室仪器和下列仪器。

5.1 回流装置：带有 24 号标准磨口的 250mL 锥形瓶的全玻璃回流装置。回流冷凝管长度为 300～500mm。若取样量在 30mL 以上，可采用带 500mL 锥形瓶的全玻璃回流装置。

5.2 加热装置。

5.3 25mL 或 50mL 酸式滴定管。

6 采样和样品

6.1 采样

水样要采集于玻璃瓶中，应尽快分析。如不能立即分析时，应加入硫酸（4.3）至 pH<2，置 4℃下保存。但保存时间不多于 5d。采集水样的体积不得少于 100mL。

6.2 试料的准备

将试样充分摇匀，取出 20.0mL 作为试料。

7 步骤

7.1 对于 COD 值小于 50mg/L 的水样，应采用低浓度的重铬酸钾标准溶液（4.5.2）氧化，加热回流以后，采用低浓度的硫酸亚铁铵标准溶液（4.6.4）回滴。

7.2 该方法对未经稀释的水样其测定上限为 700mg/L，超过此限时必须经稀释后测定。

7.3 对于污染严重的水样。可选取所需体积 1/10 的试料和 1/10 的试剂，放入 10mm×150mm 硬质玻璃管中，摇匀后，用酒精灯加热至沸数分钟，观察溶液是否变成蓝绿色。如呈蓝绿色，应再适当少取试料，重复以上试验，直至溶液不变蓝绿色为止。从而确定待测水样适当的稀释倍数。

7.4 取试料（6.2）于锥形瓶中，或取适量试料加水至 20.0mL。

7.5 空白试验：按相同步骤以 20.0mL 水代替试料进行空白试验，其余试剂和试料测定（7.8）相同，记录下空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数 V_1。

7.6 校核试验：按测定试料（7.8）提供的方法分析 20.0mL 邻苯二甲酸氢钾标准溶液（4.7）的 COD 值，用以检验操作技术及试剂纯度。

该溶液的理论 COD 值为 500mg/L，如果校核试验的结果大于该值的 96%，即可认为实验步骤基本上是适宜的，否则，必须寻找失败的原因，重复实验，使之达到要求。

7.7 去干扰试验：无机还原性物质如亚硝酸盐、硫化物及二价铁盐将使结果增加，将其需氧量作为水样 COD 值的一部分是可以接受的。

该实验的主要干扰物为氯化物，可加入硫酸汞（4.2）部分地除去，经回流后，氯离子可与硫酸汞结合成可溶性的氯汞络合物。

当氯离子含量超过 1000mg/L 时，COD 的最低允许值为 250mg/L，低于此值结果的准确度就不可靠。

7.8 水样的测定：于试料（7.4）中加入 10.0mL 重铬酸钾标准溶液（4.5.1）和几颗防爆沸玻璃珠（4.9），摇匀。

将锥形瓶接到回流装置（5.1）冷凝管下端，接通冷凝水。从冷凝管上端缓慢加入 30mL 硫酸银-硫酸试剂（4.4），以防止低沸点有机物的逸出，不断旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起回流 2h。

冷却后，用 20～30mL 水自冷凝管上端冲洗冷凝管后，取下锥形瓶，再用水稀释至 140mL 左右。

溶液冷却至室温后，加入 3 滴 1,10-菲绕啉指示剂溶液（4.8），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（4.6）滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗毫升数 V_2。

7.9 在特殊情况下，需要测定的试料在 10.0～50.0mL 之间，试剂的体积或重量要按表 1 做相应的调整。

表 1　不同取样量采用的试剂用量

样品量/mL	0.250N $K_2Cr_2O_7$/mL	Ag_2SO_4-H_2SO_4/mL	$HgSO_4$/g	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$/(mol/L)	滴定前体积/mL
10.0	5.0	15	0.2	0.05	70
20.0	10.0	30	0.4	0.10	140
30.0	15.0	45	0.6	0.15	210
40.0	20.0	60	0.8	0.20	200
50.0	25.0	75	1.0	0.25	350

8　结果的表示

8.1　计算方法

以 mg/L 计的水样化学需氧量，计算公式如下：

$$COD(mg/L) = \frac{c(V_1 - V_2) \times 8000}{V_0}$$

式中　c——硫酸亚铁铵标准滴定溶液（4.6）的浓度，mol/L；

V_1——空白试验（7.4）所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

V_2——试料测定（7.8）所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

8000——1/4O_2 的摩尔质量以 mg/L 为单位的换算值；

V_0——试料的体积，mL。

测定结果一般保留三位有效数字，对 COD 值小的水样（7.1），当计算出 COD 值小于 10mg/L 时，应表示为“COD＜10mg/L”。

8.2　精密度

8.2.1　标准溶液测定的精密度

40 个不同的实验室测定 COD 值为 500mg/L 的邻苯二甲酸氢钾（4.7）标准溶液，其标准偏差为 20mg/L，相对标准偏差为 4.0%。

8.2.2　工业废水测定的精密度（见表 2）。

表 2　工业废水 COD 测定的精密度

工业废水类型	参加验证的实验室个数	COD 均值/(mg/L)	实验室内相对标准偏差/%	实验室间相对标准偏差/%	实验室间总相对标准偏差/%
有机废水	5	70.1	3.0	8.0	8.5
石化废水	8	398	1.8	3.8	4.2
染料废水	6	603	0.7	2.3	2.4
印染废水	8	284	1.3	1.8	2.3
制药废水	6	517	0.9	3.2	3.3
皮革废水	9	691	1.5	3.0	3.4

附加说明：

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由北京市化工研究院负责起草。

本标准的主要起草人尹洧。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

附录 7　油的测定——重量法（CJ 26.7—91）

1　主题内容与适用范围

本标准规定了用重量法测定城市污水中的油。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中油的测定。

本方法适用于测定含油在 5mg/L 以上的样品。不受油的品种限制，所测定的油不能区分矿物油，动、植物油。

2　方法提要

以硫酸酸化样品，用石油醚从样品提取油类，蒸发去除石油醚，再称其重量，此方法测定的是水中可被石油醚提取的物质的总量。

3　试剂和材料

均用分析纯试剂。

3.1　石油醚，沸程 30～60℃。

3.2　无水乙醇。

3.3　无水硫酸钠。

3.4　50%（V/V）硫酸溶液。

将硫酸（H_2SO_4，$\rho=1.84g/mL$），缓慢倒入等体积水中。

4　仪器

4.1　分析天平。

4.2　干燥箱。

4.3　电热恒温水浴锅。

5　样品

定量采集 100～500mL 样品于清洁干燥的玻璃瓶内，此瓶用洗涤剂清洗，勿用肥皂水洗，为了保存样品，采样前，可向瓶里加入硫酸（每 1000mL 样品加 2.5mL 硫酸）使 pH 小于 2，低于 4℃保存，常温下，样品可保存 24h。

6　分析步骤

6.1　将采集的样品全部作为试料倒入 500mL 或 1000mL 分液漏斗中，加硫酸溶液（3.4 条）5mL，用 25mL 石油醚洗采样瓶后，倾入分液漏斗中，充分振摇 2min，并注意打开活塞放气，静置分层。水相用石油醚重复提取 2 次，每次用量 25mL，合并 3 次石油醚（有机相）提取液于锥形瓶中。

6.2　向石油醚提取液中，加入无水硫酸钠（3.3 条）脱水，轻轻摇动，至不结块为止。加盖，放置 0.5～2h。

6.3　用预先以石油醚洗涤过的滤纸过滤，收集滤液于经烘干恒重的 1000mL 蒸发皿中。

6.4　将蒸发皿置于（65±1）℃水浴上蒸发至近干。将蒸发皿外壁水珠擦干，置于烘箱中，在 65℃烘 1h，放干燥器内冷却 30min，称量，直至恒重。

7　分析结果的表述

油的含量 c（mg/L）按下式计算：

$$c=\frac{m_1-m_2}{V}\times 1000\times 1000$$

式中　m_1——蒸发皿和油的总质量，g；

m_2——蒸发皿的质量，g；

V——试料体积，mL。

8 其他

8.1 石油醚必须纯净，取100mL蒸干，残渣不得大于0.2g，否则需要重蒸馏。

8.2 分液漏斗活塞切勿涂任何油脂。

8.3 发现分层不好，可加少量无水乙醇。

8.4 确定矿物油可用紫外分光法。

附录8 氨氮的测定（CJ 26.25—91）

第一篇 纳氏试剂比色法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用纳氏试剂比色法测定城市污水中的氨氮。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中氨氮的测定。

1.1 测定范围。

本方法测定氨氮浓度范围以氮计为0.050～0.30mg/L。

1.2 干扰。

酮、醛、醇、胺等有机物可产生浊度或颜色，使结果偏高。

2 方法原理

氨氮是指以游离态的氨或铵离子形式存在的氮。氨氮与纳氏试剂反应生成黄棕色的络合物，在400～500nm波长范围内与光吸收成正比，可用分光光度法进行测定。

3 试剂和材料

均使用分析纯试剂及无氨蒸馏水。

3.1 无氨蒸馏水。

在每升蒸馏水中加0.1mL浓硫酸进行重蒸馏。或用离子交换法，蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱来制取。无氨水贮存在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内，每升中加10g强酸性阳离子交换树脂（氢型），以利保存。

3.2 硫酸铝溶液。

称取18g硫酸铝[$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$]溶于100mL水。

3.3 50%（m/V）氢氧化钠溶液。

称取25g氢氧化钠（NaOH），溶于50mL水中。

3.4 酒石酸钾钠溶液。

称取50g酒石酸钾钠（$KNaC_4H_6O_6 \cdot 4H_2O$）溶于100mL水中，加热煮沸驱氨，待冷却后用水稀释至100mL。

3.5 纳氏试剂。

称取80g氢氧化钾（KOH），溶于60mL水中。

称取20g碘化钾（KI）溶于60mL水中。

称取8.7g氯化汞（$HgCl_2$），加热溶于125mL水中，然后趁热将该溶液缓慢地加到碘化钾溶液中，边加边搅拌，直到红色沉淀不再溶解为止。

在搅拌下，将冷却的氢氧化钾溶液缓慢地加到上述混合液中，并稀释至400mL，于暗

处静置 24h，倾出上清液，贮于棕色瓶内，用橡皮塞塞紧，存放在暗处，此试剂至少稳定一个月。

3.6 磷酸盐缓冲溶液。

称取 7.15g 无水磷酸二氢钾（KH_2PO_4）及 45.08g 磷酸氢二钾（$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$）溶于 500mL 水中。

3.7 2%（m/V）硼酸溶液。

称取 20g 硼酸（H_3BO_3），溶于 1000mL 水中。

3.8 氨氮贮备溶液：1000mg/L。

称取 3.819 ± 0.004g 氯化铵（NH_4Cl，在 100～105℃ 干燥 2h），溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至标线。此溶液可稳定一个月以上。

3.9 氨氮标准溶液：10mg/L。

吸取 10.00mL 氨氮贮备溶液（3.8 条）于 1000mL 容量瓶中，稀释至标线，用时现配。

4 仪器

4.1 500mL 全玻璃蒸馏器。

4.2 分光光度计。

5 样品

样品采集后应尽快分析，如不能及时分析，每升样品中应加 1mL 浓硫酸，并在 4℃ 下贮存，用酸保存的样品，测定时用氢氧化钠将 pH 值调至 7 左右。

6 分析步骤

6.1 空白试验。

用 50mL 无氨蒸馏水，按 6.2 和 6.3.1 条进行操作。用所得吸光度查得空白值，若空白值超出置信区间时应检查原因（空白值置信区间的确定见附录 B）。

6.2 预处理。

6.2.1 取 100mL 样品，加入 1mL 硫酸铝溶液（3.2 条）及 2～3 滴氢氧化钠溶液（3.3 条）调节 pH 约为 10.5，经混匀沉淀后，上清液用于测定。

6.2.2 若采用上述方法（6.2.1 条）后，样品仍浑浊或有色，影响直接比色测定，应采用蒸馏法预处理，取 50mL 样品，用氢氧化钠（1mol/L）或硫酸（1mol/L）调至中性，然后加入 10mL 磷酸盐缓冲溶液（3.6 条）进行蒸馏。用 5mL 硼酸溶液（3.7 条）吸收，收集 50mL 馏出液进行测定。

6.3 测定。

6.3.1 取适量经 6.2 条处理后的样品作为试料，转入 50mL 比色管，不到 50mL 定容到 50mL，浓度稍大时可进行稀释，使氨氮含量控制在测定的线性范围内，加入 0.5mL 酒石酸钾钠溶液（3.4 条），摇匀，再加 1mL 纳氏试剂（3.5 条），摇匀、放置 10min 后，在 420nm 波长处，用 20mm 比色皿，以水作参比，测定吸光度。

6.3.2 确定氨氮含量。

将试料吸光度扣除空白试验的吸光度，从工作曲线上查得氨氮含量。

6.4 工作曲线的绘制。

在 8 个 50mL 的比色管中，分别加入 0，0.50mL，1.00mL，2.00mL，3.00mL，5.00mL，7.00mL，10.00mL 氨氮的标准溶液（3.9 条），再稀释至标线，以下按 6.2.1 或 6.2.2 和 6.3.1 条操作。

从测得的吸光度减去零标准的吸光度，然后绘制吸光度对氨氮含量的工作曲线。

7 分析结果的表述

氨氮的浓度 c_N（mg/L），用下式计算：

$$c_N = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (1)$$

式中 m——从工作曲线上查得的氨氮含量，mg；

V——测定时试料的体积，mL。

8 精密度

将氯化铵溶液加入生活污水中，测其加标回收率。沉淀后用纳氏比色法，测定 30 次，回收率为 95%～106%，相对标准偏差为 3.23%，蒸馏预处理后用纳氏比色法测定 16 次，加标回收率为 93%～106%，相对标准偏差为 4.11%。

第二篇 容 量 法

9 主题内容与适用范围

本标准规定了用容量法测定城市污水中的氨氮。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中氨氮的测定。

本方法测定氨氮的检测限为 0.2mg/L。

10 方法原理

样品经磷酸盐缓冲液调节后进行蒸馏，蒸馏释放出的氨用硼酸溶液吸收，再以甲基红亚甲蓝混合溶液作指示剂，用标准硫酸溶液滴定。

11 试剂

均用分析纯试剂和无氨蒸馏水。

11.1 硫酸标准滴定液 $c(1/2H_2SO_4)=0.1mol/L$。

稀释浓硫酸用碳酸钠进行标定（见附录 A）。

11.2 硫酸标准滴定液 $c(1/2H_2SO_4)=0.02mol/L$。

稀释硫酸标准滴定液（11.1 条）使用。

11.3 混合指示剂。

称取 0.1g 甲基红及 0.05g 亚甲蓝，溶于 100mL 乙醇中。

11.4 碳酸钠。

12 分析步骤

12.1 空白试验。

用 250mL 水代替样品，按 12.3～12.4 条操作。

12.2 试料。

如果已知样品中氨氮的大致含量，可按表 1 选择试料体积。

表 1

氨氮浓度/(mg/L)	试料体积/mL	氨氮浓度/(mg/L)	试料体积/mL
<10	250	20～50	50
10～20	100	50～100	25

12.3 蒸馏。

量取试料于 500mL 蒸馏瓶中，如果溶液非中性，可用氢氧化钠（1mol/L）和硫酸（1mol/L）调节至中性，然后加水至 300mL，放入玻璃珠数粒，加 10mL 磷酸盐缓冲溶液（3.6 条）。吸收瓶内加入 50mL 硼酸溶液（3.7 条）并滴加 2 滴混合指示剂（11.3 条）。导液管插到吸收液液面下。加热蒸馏，馏出液约 200mL 时停止蒸馏。

12.4 滴定。

用硫酸标准滴定液（11.2 条）或（11.1 条）滴定吸收液，滴到溶液由绿色刚转至紫色为止。紫色的深浅与滴定空白作对照。

13 分析结果的表述

氨氮的含量c_N(mg/L)用下式计算：

$$c_N = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c \times 14.01 \times 1000 \qquad (2)$$

式中 V_0——试料的体积，mL；

V_1——滴定试料时所消耗的硫酸标准滴定的体积，mL；

V_2——空白滴定时所消耗的硫酸标准滴定液的体积，mL；

c——硫酸的标准浓度，mol/L；

14.01——氮原子的摩尔质量，g/mol。

附录 A 硫酸标准滴定液的配制和标定

（补充件）

浓度：$c(1/2H_2SO_4)=0.1$mol/L。

配制：每升水中加入 2.8mL 浓硫酸。

标定：在锥形瓶中用 50mL 水溶解约 0.1g 精确至 0.002g 经 180℃烘干 1h 的无水碳酸钠（Na_2CO_3）（11.4 条），摇匀，加入 3～4 滴甲基橙指示剂。在 25mL 滴定管中加入待标定的硫酸溶液，用该溶液滴定锥形瓶中的碳酸钠溶液，直至溶液由黄色转至橙红色为止，记下读数。同时用 50mL 水做空白。

被标定的硫酸浓度按下式计算：

$$c = \frac{m \times 1000}{53 \times (V_1 - V_0)}$$

式中 m——无水碳酸钠的质量，g；

V_1——滴定无水碳酸钠溶液时所消耗硫酸的体积，mL；

V_0——滴定空白时所消耗硫酸的体积，mL；

53——1mol 无水碳酸钠（$1/2Na_2CO_3$）的质量，g/mol。

附录 B 纳氏比色法空白值的估算和控制

（补充件）

为了保证测定浓度接近检出限时的结果，必须控制空白值。按照分析步骤（6 条）要求，每天测定两个空白试验平行样，共测五天。用测得的 10 个空白试验值，计算出标准偏差，然后用下列公式计算出置信区间（C_1）：

$$C_1 = x \pm S \cdot t / n^{1/2}$$

式中 x——空白值的平均值；

S——标准偏差；

n——测定次数；

t——根据置信水平与自由度 f 由 t 分布的双侧分位数 t_a 表可查化学工业出版社出版的《环境水质监测质量保证手册》（一般置信水平取 95% 即 α 取 0.05，$f=n-1$）。

在测定样品时，同时做空白试验，其结果应在置信区间 C_1 以内，如果结果明显大于 $x+S\cdot t/n^{1/2}$ 则应检查所用试剂，试验用水，器量及容器的玷污情况，淘汰含氨量太高的试剂，如果空白值超出上限（或显著低于 $x-S\cdot t/n^{1/2}$）则应重新确定置信区间并推算出检出限。

附加说明：

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人：李允中、刘卫国。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。

附录 9　总氮的测定——蒸馏后滴定法（CJ 26.27—91）

1　主题内容与适用范围

本标准规定了用蒸馏后滴定法测定城市污水中的总氮。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中总氮的测定。

本方法的最低检出浓度为总氮 0.2mg/L。

当硝酸盐和亚硝酸盐氮含量为 10mg/L 时回收率为 69%～83%，大于 10mg/L 时，本方法误差较大，可改用分别测定凯氏氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮，计算总氮。

总氮浓度较低时，可取蒸馏液作纳氏比色法测定。

2　方法原理

总氮包括有机氮、氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮。样品中的硝酸盐和亚硝酸盐氮用锌硫酸还原成硫酸铵；有机氮以硫酸铜作催化剂经硫酸消解后，转变成硫酸铵。在碱性条件下蒸馏释放出氨，吸收于硼酸溶液中，最后用标准硫酸溶液滴定。

3　试剂和材料

均使用分析纯试剂及无氨蒸馏水。

3.1　无氨蒸馏水。每升蒸馏水中加 0.1mL 浓硫酸进行重蒸馏，或用离子交换法，蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱来制取。无氨水贮存在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内，每升中加 10g 强酸性阳离子交换树脂（氢型）以利保存。

3.2　锌粉。

3.3　锌粒。

3.4　硫酸（H_2SO_4，$\rho=1.84g/mL$）。

3.5　硫酸铜-硫酸钠混合溶液。

称取 4g 硫酸铜（$CuSO_4\cdot5H_2O$）及 20g 硫酸钠（Na_2SO_4），溶于 100mL 水中。

3.6　2%（m/V）硼酸溶液。

称取 20g 硼酸（H_3BO_3），溶于 1000mL 水中。

3.7　50%（m/V）氢氧化钠溶液。

称取 400g 氢氧化钠（NaOH）溶于 800mL 水中。

3.8　硫酸标准滴定液：$c(1/2H_2SO_4)=0.10mol/L$。

稀释硫酸（3.4 条），用碳酸钠进行标定（见附录 A）。

3.9　硫酸标准滴定液 $c(1/2H_2SO_4)=0.02mol/L$。

将硫酸标准滴定液（3.8 条）稀释使用。

3.10　混合指示剂。

称取 0.1g 甲基红及 0.05g 亚甲蓝，溶于 100mL 酒精中。

4　仪器

4.1　500mL 凯氏烧瓶和 500W 电炉。

4.2　1000mL 全玻璃蒸馏器和 300W 电炉（见图 1）。

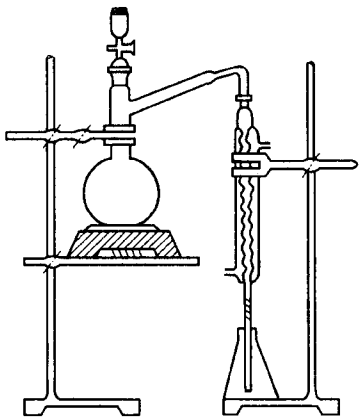


图 1　蒸馏装置

5　样品

样品在采集后应及时测定。如不能立即测定，应于每升样品中加入 1mL 硫酸（3.4 条），4℃下贮存。

6　分析步骤

6.1　空白试验。

用 100mL 水，按第 6.3～6.4 条操作。

6.2　试料体积的选择。

如果已知样品中氮的大致含量，可按下表选择试料体积。

总氮浓度 c_N/(mg/L)	试料体积/mL	总氮浓度 c_N/(mg/L)	试料体积/mL
＜10	250	20～50	50
10～20	100	50～100	25

6.3　量取试料于 500mL 凯氏烧瓶内，若试料不足 100mL，用水稀释至 100mL，加 1g 锌粉（3.2 条），5mL 硫酸铜硫酸钠混合液（3.5 条）及 10mL 浓硫酸（3.4 条），待锌粉反应完（约 10min），加热消解至消解液透明呈蓝绿色，继续消解 20～30min。待消解液冷却后，将其转移至蒸馏烧瓶中，加水使溶液体积为 200mL 左右，另在 150mL 锥形瓶中加入 50mL 硼酸溶液（3.6 条），并滴加 2 滴混合指示剂（3.10 条），用来吸收馏出液，导液管插至吸收液面下。再往蒸馏瓶中投入 2 粒锌粒（3.3 条），立即通过分液漏斗加入 40mL 氢氧化钠溶液（3.7 条），并用洗瓶吹洗分液漏斗，关闭活塞加热蒸馏。待吸收液变色后继续蒸 20～30min。

6.4 用硫酸标准滴定液（3.9条）或（3.8条）滴定吸收液，滴到溶液由绿色刚转至紫色为止，紫色的深浅与滴定的空白作对照。

7 分析结果的表述

总氮的含量 c_N（mg/L）用下式计算：

$$c_N = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c \times 14.01 \times 1000$$

式中 V_0——试料的体积；

V_1——滴定试料时所消耗的硫酸标准滴定液的体积，mL；

V_2——滴定空白时所消耗的硫酸标准滴定液的体积，mL；

c——滴定用的硫酸标准滴定液的精确浓度，mol/L；

14.01——氮原子的摩尔质量，g/mol。

附录A 硫酸标准滴定液的配制和标定

（补充件）

浓度：$c(1/2H_2SO_4)=0.1$mol/L。

配制：每升水中加入2.8mL浓硫酸。

标定：在锥形瓶中用50mL水溶解约0.1g精确至0.002g经180℃烘干1h的无水碳酸钠（Na_2CO_3）（11.4条），摇匀，加入3～4滴甲基橙指示剂。在25mL滴定管中加入待标定的硫酸溶液，用该溶液滴定锥形瓶中的碳酸钠溶液，直至溶液由黄色转至橙红色为止，记下读数。同时用50mL水做空白。

被标定的硫酸浓度按下式计算：

$$c = \frac{m \times 1000}{53 \times (V_1 - V_0)}$$

式中 m——无水碳酸钠的质量，g；

V_1——滴定无水碳酸钠溶液时所消耗硫酸的体积，mL；

V_0——滴定空白时所消耗硫酸的体积，mL；

53——1mol无水碳酸钠（$1/2Na_2CO_3$）的质量，g/mol。

附加说明：

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人：刘卫国。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。

附录10 总磷的测定——钼酸铵分光光度法（GB 11893—89）

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用过硫酸钾（或硝酸-高氯酸）为氧化剂，将未经过滤的水样消解，用钼酸铵分光光度测定总磷的方法。

总磷包括溶解的、颗粒的、有机的和无机磷。

本标准适用于地面水、污水和工业废水。

取25mL试料，本标准的最低检出浓度为0.01mg/L，测定上限为0.6mg/L。

在酸性条件下，砷、铬、硫干扰测定。

2 原理

在中性条件下用过硫酸钾（或硝酸-高氯酸）使试样消解，将所含磷全部氧化为正磷酸盐。在酸性介质中，正磷酸盐与钼酸铵反应，在锑盐存在下生成磷钼杂多酸后，立即被抗坏血酸还原，生成蓝色的络合物。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均应使用符合国家标准或专业标准的分析试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硫酸（H_2SO_4），密度为 1.84g/mL。

3.2 硝酸（HNO_3），密度为 1.4g/mL。

3.3 高氯酸（$HClO_4$），优级纯，密度为 1.68g/mL。

3.4 硫酸（H_2SO_4），1+1。

3.5 硫酸，约 $c(1/2H_2SO_4)=1mol/L$：将 27mL 硫酸（3.1）加入到 973mL 水中。

3.6 氢氧化钠（NaOH），1mol/L 溶液：将 40g 氢氧化钠溶于水并稀释至 1000mL。

3.7 氢氧化钠（NaOH），6mol/L 溶液：将 240g 氢氧化钠溶于水并稀释至 1000mL。

3.8 过硫酸钾，50g/L 溶液：将 5g 过硫酸钾（$K_2S_2O_8$）溶解于水，并稀释至 100mL。

3.9 抗坏血酸，100g/L 溶液：溶解 10g 抗坏血酸（$C_6H_8O_6$）于水中，并稀释至 100mL。

此溶液贮于棕色的试剂瓶中，在冷处可稳定几周。如不变色可长时间使用。

3.10 钼酸盐溶液：溶解 13g 钼酸铵［$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$］于 100mL 水中。溶解 0.35g 酒石酸锑钾［$KSbC_4H_4O_7\cdot 1/2H_2O$］于 100mL 水中。在不断搅拌下把钼酸铵溶液徐徐加到 300mL 硫酸（3.4）中，加酒石酸锑钾溶液并且混合均匀。

此溶液贮存于棕色试剂瓶中，在冷处可保存两个月。

3.11 浊度-色度补偿液：混合两个体积硫酸（3.4）和一个体积抗坏血酸溶液（3.9）。使用当天配制。

3.12 磷标准贮备溶液：称取(0.2197±0.001)g 于 110℃干燥 2h 在干燥器中放冷的磷酸二氢钾（KH_2PO_4），用水溶解后转移至 1000mL 容量瓶中，加入大约 800mL 水、加 5mL 硫酸（3.4）用水稀释至标线并混匀。1.00mL 此标准溶液含 50.0μg 磷。

本溶液在玻璃瓶中可贮存至少 6 个月。

3.13 磷标准使用溶液：将 10.0mL 的磷标准溶液（3.12）转移至 250mL 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。1.00mL 此标准溶液含 2.0μg 磷。

使用当天配制。

3.14 酚酞，10g/L 溶液：0.5g 酚酞溶于 50mL95%乙醇中。

4 仪器

实验室常用仪器设备和下列仪器。

4.1 医用手提式蒸汽消毒器或一般压力锅（1.1～1.4kgf/cm²）。

4.2 50mL 具塞（磨口）刻度管。

4.3 分光光度计。

注：所有玻璃器皿均应用稀盐酸或稀硝酸浸泡。

5 采样和样品

5.1 采取 500mL 水样后加入 1mL 硫酸（3.1）调节样品的 pH 值，使之低于或等于 1，或不加任何试剂于冷处保存。

注：含磷量较少的水样，不要用塑料瓶采样，因磷酸盐易吸附在塑料瓶壁上。

5.2 试样的制备

取 25mL 样品（5.1）于具塞刻度管中（4.2）。取时应仔细摇匀，以得到溶解部分和悬浮部分均具有代表性的试样。如样品中含磷浓度较高，试样体积可以减少。

6 分析步骤

6.1 空白试样

按（6.2）的规定进行空白试验，用水代替试样，并加入与测定时相同体积的试剂。

6.2 测定

6.2.1 消解

6.2.1.1 过硫酸钾消解：向（5.2）试样中加 4mL 过硫酸钾（3.8），将具塞刻度管的盖塞紧后，用一小块布和线将玻璃塞扎紧（或用其他方法固定），放在大烧杯中置于高压蒸汽消毒器（4.1）中加热，待压力达 1.1kgf/cm^2，相应温度为 120℃时，保持 30min 后停止加热。待压力表读数降至零后，取出放冷。然后用水稀释至标线。

注：如用硫酸保存水样。当用过硫酸钾消解时，需先将试样调至中性。

6.2.1.2 硝酸-高氯酸消解：取 25mL 试样（5.1）于锥形瓶中，加数粒玻璃珠，加 2mL 硝酸（3.2）在电热板上加热浓缩至 10mL。冷后加 5mL 硝酸（3.2），再加热浓缩至 10mL，放冷。加 3mL 高氯酸（3.3），加热至高氯酸冒白烟，此时可在锥形瓶上加小漏斗或调节电热板温度，使消解液在锥形瓶内壁保持回流状态，直至剩下 3～4mL，放冷。

加水 10mL，加 1 滴酚酞指示剂（3.14）。滴加氢氧化钠溶液（3.6 或 3.7）至刚呈微红色，再滴加硫酸溶液（3.5）使微红刚好退去，充分混匀。移至具塞刻度管中（4.2），用水稀释至标线。

注：① 用硝酸-高氯酸消解需要在通风橱中进行。高氯酸和有机物的混合物经加热易发生危险，需将试样先用硝酸消解，然后再加入硝酸-高氯酸进行消解。

② 绝不可把消解的试样蒸干。

③ 如消解后有残渣时，用滤纸过滤于具塞刻度管中，并用水充分清洗锥形瓶及滤纸，一并移到具塞刻度管中。

④ 水中的有机物用过硫酸钾氧化不能完全破坏时，可用此法消解。

6.2.2 发色

分别向各份消解液中加入 1mL 抗坏血酸溶液（3.9）混匀，30s 后加 2mL 钼酸盐溶液（3.10）充分混匀。

注：① 如试样中含有浊度或色度时，需配制一个空白试样（消解后用水稀释至标线）然后向试料中加入 3mL 浊度-色度补偿液（3.11），但不加抗坏血酸溶液和钼酸盐溶液。然后从试料的吸光度中扣除空白试料的吸光度。

② 砷大于 2mg/L 干扰测定，用硫代硫酸钠去除。硫化物大于 2mg/L 干扰测定，通氮气去除。铬大于 50mg/L 干扰测定，用亚硫酸钠去除。

6.2.3 分光光度测量

室温下放置 15min 后，使用光程为 30mm 比色皿，在 700nm 波长下，以水做参比，测定吸光度。扣除空白试验的吸光度后，从工作曲线（6.2.4）上查得磷的含量。

注：如显色时室温低于 13℃，可在 20～30℃水花上显色 15min 即可。

6.2.4 工作曲线的绘制

取7支具塞刻度管（4.2）分别加入0.0mL，0.50mL，1.00mL，3.00mL，5.00mL，10.0mL，15.0mL磷酸盐标准溶液（3.14）。加水至25mL。然后按测定步骤（6.2）进行处理。以水做参比，测定吸光度。扣除空白试验的吸光度后，和对应的磷的含量绘制工作曲线。

7 结果的表示

总磷含量以c(mg/L)表示，按下式计算：

$$c = \frac{m}{V}$$

式中 m——试样测得含磷量，μg；

V——测定用试样体积，mL。

8 精密度与准确度

8.1 13个实验室测定（采用6.2.1.1消解）含磷2.06mg/L的统一样品。

8.1.1 重复性

实验室内相对标准偏差为0.75%。

8.1.2 再现性

实验室间相对标准偏差为1.5%。

8.1.3 准确度

相对误差为+1.9%。

8.2 6个实验室测定（采用6.2.1.2消解）含磷量2.06mg/L的统一样品。

8.2.1 重复性

实验室内相对标准偏差为1.4%。

8.2.2 再现性

实验室间相对标准偏差为1.4%。

8.2.3 准确度

相对误差为1.9%。

质控样品主要成分是乙氨酸（NH_2CH_2COOH）和甘油磷酸钠（$C_3H_7Na_2O_6P \cdot 5\frac{1}{2}H_2O$）。

附加说明：

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由北京市环保监测中心和上海市环境监测中心负责起草。

本标准主要起草人袁玉璐、姚元。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

附录11 总有机碳的测定——非色散红外线吸收法（GB 13193—91）

本标准参照采用国际标准ISO 8245—1987《水质——总有机碳(TOC)的测定——导则》。

1 主题内容和适用范围

1.1 本标准规定了测定地面水中总有机碳的非色散红外线吸收法。

1.2 测定范围

本标准适用于地面水中总有机碳的测定，测定浓度范围为0.5～60mg/L，检测下限为0.5mg/L。

1.3 干扰

地面水中常见共存离子超过下列含量（mg/L）时，对测定有干扰，应作适当的前处理，以消除对测定的干扰影响：SO_4^{2-} 400；Cl^- 400；NO_3^- 100；PO_4^{3-} 100；S^{2-} 100。水样含大颗粒悬浮物时，由于受水样注射器针孔的限制，测定结果往往不包括全部颗粒态有机碳。

2 原理

2.1 差减法测定总有机碳

将试样连同净化空气（干燥并除去二氧化碳）分别导入高温燃烧管（900℃）和低温反应管（160℃）中，经高温燃烧管的水样受高温催化氧化，使有机化合物和无机碳酸盐均转化成为二氧化碳，经低温反应管的水样受酸化而使无机碳酸盐分解成二氧化碳。其所生成的二氧化碳依次引入非色散红外线检测器。由于一定波长的红外线被二氧化碳选择吸收，在一定浓度范围内二氧化碳对红外线吸收的强度与二氧化碳的浓度成正比，故可对水样总碳（TC）、无机碳（IC）进行定量测定。

总碳与无机碳的差值，即为总有机碳。

2.2 直接法测定总有机碳

将水样酸化后曝气，将无机碳酸盐分解生成二氧化碳驱除、再注入高温燃烧管中，可直接测定总有机碳。

3 试剂

除另有说明外，均为分析纯试剂，所用水均为无二氧化碳蒸馏水。

3.1 无二氧化碳蒸馏水：将重蒸馏水在烧杯中煮沸蒸发（蒸发量10%）稍冷，装入插有碱石灰管的下口瓶中备用。

3.2 邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$）：优质纯。

3.3 无水碳酸钠（Na_2CO_3）：优质纯。

3.4 碳酸氢钠（$NaHCO_3$）：优质纯，存放于干燥器中。

3.5 有机碳标准贮备溶液：$c=400mg/L$。

称取邻苯二甲酸氢钾（3.2）（预先在110～120℃干燥2h，置于干燥器中冷却至室温）0.8500g，溶解于水（3.1）中，移入1000mL容量瓶内，用水（3.1）稀释至标线，混匀，在低温（4℃）冷藏条件下可保存48d。

3.6 有机碳标准溶液：$c=80mg/L$。准确吸取10.00mL有机碳标准溶液（3.5），置于50mL容量瓶内，用水（3.1）稀释至标线混匀。此溶液用时现配。

3.7 无机碳标准贮备溶液：$c=400mg/L$。称取碳酸氢钠（3.4）（预先在干燥器中干燥）1.400g和无水碳酸钠（3.3）（预先在105℃干燥2h，置于干燥器中，冷却至室温）1.770g，溶解于水（3.1）中，转入1000mL容量瓶内，用水（3.1）稀释至标线，混匀。

3.8 无机碳标准溶液：$c=80mg/L$。

准确吸取10.00mL无机碳标准贮备溶液（3.7），置于50mL容量瓶中，用水（3.1）稀释至标线，混匀。此溶液用时现配。

4 仪器

一般实验室仪器及以下仪器。

4.1 非色散红外吸收TOC分析仪。工作条件：

4.1.1 环境温度：5～35℃。

4.1.2 工作电压：仪器额定电压，交流电。

4.1.3 总碳燃烧管温度选定：900℃；无机碳反应管温度控制：(160±5)℃。

4.1.4 载气流量：180mL/min。

4.2 单笔记录仪：与仪器匹配。工作条件：

4.2.1 工作电压：仪器额定电压，直流电。

4.2.2 记录纸速：2.5mm/min。

4.3 微量注射器：50.00μL。

4.4 具塞比色管：10mL。

5 采样及样品

水样采集后，必须贮存于棕色玻璃瓶中。

常温下水样可保存 24h，如不能及时分析，水样可加硫酸将其 pH 调至≤2，于 4℃冷藏，可保存 7d。

6 操作步骤

6.1 仪器的调试

按说明书调试 TOC 分析仪（4.1）及记录仪（4.2）；选择好灵敏度、测量范围档、总碳燃烧管温度及载气流量，仪器通电预热 2h，至红外线分析仪的输出，记录仪上的基线趋于稳定。

6.2 干扰的排除

水样中常见共存离子含量超过干扰允许值（1.3）时，会影响红外线的吸收。这种情况下，必须用无二氧化碳蒸馏水（3.1）稀释水样，至诸共存离子含量低于其干扰允许浓度（1.3）后，再行分析。

6.3 进样

6.3.1 差减测定法

经酸化的水样，在测定前应以氢氧化钠溶液中和至中性，用 50.00μL 微量注射器（4.3）分别准确吸取混匀的水样 20.9μg，依次注入总碳燃烧管和无机碳反应管，测定记录仪上出现的相应的吸收峰峰高。

6.3.2 直接测定法 将已酸化的约 25mL 水样移入 50mL 烧杯中，在磁力搅拌器上剧烈搅拌几分钟或向烧杯中通入无二氧化碳的氮气，以除去无机碳。吸取 20μL 经除去无机碳的水样注入总碳燃烧管，测量记录仪上出现的吸收峰峰高。

6.4 空白试验

按 6.3 条所述步骤进行空白试验，用 20.0μL 水（3.1）代替试样。

6.5 校准

校准曲线的绘制：

在一组 7 个 10mL 具塞比色管中，分别加入 0.00mL，0.50mL，1.50mL，3.00mL，4.50mL，6.00mL 及 7.50mL 有机碳标准溶液（3.6）、无机碳标准溶液（3.8），用蒸馏水（3.1）稀释至标线，混匀。配制成 0.0mg/L，4.0mg/L，12.0mg/L，24.0mg/L，36.0mg/L，48.0mg/L 及 60.0mg/L 的有机碳和无机碳标准系列溶液。然后按 6.3 叙述的步骤操作。从测得的标准系列溶液吸收峰峰高，减去空白试验吸收峰峰高，得校正吸收峰峰高，由标准系列溶液浓度与对应的校正吸收峰峰高绘制有机碳和无机碳校准曲线。亦可按线性回归方程的方法，计算出校准曲线的直线回归方程。

7 分析结果表述

7.1 计算方法

7.1.1 差减测定法

根据所测试样吸收峰峰高，减去空白试验吸收峰峰高的校正值，从校准曲线上查得或由校准曲线回归方程算得总碳（TC，mg/L）和无机碳（IC，mg/L）值，总碳与无机碳之差值，即为样品总有机碳（TOC，mg/L）的浓度：

$$TOC(mg/L) = TC(mg/L) - IC(mg/L)$$

7.1.2 直接测定法

根据所测试样吸收峰峰高，减去空白试验吸收峰峰高的校正值，从校准曲线上查得或由校准曲线回归方程算得总碳（TC，mg/L）值，即为样品总有机碳（TOC，mg/L）的浓度：

$$TOC(mg/L) = TC(mg/L)$$

进样体积为20.0μL，其结果以一位小数表示。

7.2 精密度和准确度

7.2.1 取平行双样测定结果（相对偏差小于10%）的算术平均值为测定结果。

7.2.2 四个实验室测定含TOC10.8mg/L的统一分发标准溶液按6.3条步骤测定结果如下。

7.2.2.1 重复性：实验室内相对标准偏差为2.1%。

7.2.2.2 再现性：实验室间相对标准偏差为2.9%。

7.2.2.3 准确度：相对误差为1.9%。

7.2.3 四个实验室测定含TOC 39.8mg/L的统一分发标准溶液按6.3条步骤测定结果如下。

7.2.3.1 重复性：实验室内相对标准偏差为0.8%。

7.2.3.2 再现性：实验空间相对标准偏差为0.8%。

7.2.3.3 准确度：相对误差为4.3%。

附录A 本标准一般说明（参考件）

A1 按仪器厂家说明书规定，定期更换二氧化碳吸收剂，高温燃烧管中的催化剂和低温反应管中的分解剂等。

A2 根据文献报道，当地面水中无机碳含量远高于总有机碳时，会影响有机碳的测定精度。从对含无机碳和有机碳的合成样品（其中无机碳与总有机碳的倍数关系与我国南北方的某些地面水中的倍数关系相接近。一般为几倍）进行的回收结果（95.9%～103.6%）表明，用差减法测定地面水中总有机碳，对测定精度的影响是可以接受的。

A3 直接测定总有机碳的方法即将水样酸化（pH<4）后曝气，使各种碳酸盐分解生成二氧化碳而驱除后，再注入高温燃烧管中，可直接测定总有机碳。但由于在曝气过程中会造成水样中挥发性有机物的损失而产生测定误差。因此其测定结果只是不可吹出的有机碳。

附加说明：

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由武汉市环境监测中心站负责起草。

本标准主要起草人饶春熙。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

附录12 色度的测定（GB 11903—89）

1 主题内容与适用范围

本标准规定了两种测定颜色的方法。本标准测定经15min澄清后样品的颜色。pH值对

颜色有较大影响，在测定颜色时应同时测定 pH 值。

1.1 铂钴比色法参照采用国际标准 ISO 7887—1985《水质 颜色的检验和测定》。铂钴比色法适用于清洁水、轻度污染并略带黄色调的水，比较清洁的地面水、地下水和饮用水等。

1.2 稀释倍数法适用于污染较严重的地面水和工业废水。

两种方法应独立使用，一般没有可比性。

样品和标准溶液的颜色色调不一致时，本标准不适用。

2 定义

本标准定义取自国际照明委员会第 17 号出版物(CIE publication No.17)，采用下述几条。

2.1 水的颜色

改变透射可见光光谱组成的光学性质。

2.2 水的表观颜色

由溶解物质及不溶解性悬浮物产生的颜色，用未经过滤或离心分离的原始样品测定。

2.3 水的真实颜色

仅由溶解物质产生的颜色。用经 0.45μm 滤膜过滤器过滤的样品测定。

2.4 色度的标准单位，度：在每升溶液中含有 2mg 六水合氯化钴（Ⅱ）和 1mg 铂［以六氯铂（Ⅳ）酸的形式］时产生的颜色为 1 度。

3 铂钴比色法

3.1 原理

用氯铂酸钾和氯化钴配制颜色标准溶液，与被测样品进行目视比较，以测定样品的颜色强度，即色度。

样品的色度以与之相当的色度标准溶液（3.2.3）的度值表示。

注：此标准单位导出的标准度有时称为“Hazen 标”或“Pt-Co 标”［GB 3143《液体化学产品颜色测定法（Hazen 单位——铂-钴色号）》］或毫克铂/升。

3.2 试剂

除另有说明外，测定中仅使用光学纯水（3.2.1）及分析纯试剂。

3.2.1 光学纯水：将 0.2μm，滤膜（细菌学研究中所采用的）在 100mL 蒸馏水或去离子水中浸泡 1h，用它过滤 250mL 蒸馏水或去离子水，弃去最初的 250mL，以后用这种水配制全部标准溶液并作为稀释水。

3.2.2 色度标准储备液，相当于 500 度：将（1.245 ± 0.001）g 六氯铂（Ⅳ）酸钾（K_2PtCl_6）及（1.000 ± 0.001）g 六水氯化钴（Ⅳ）（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$）溶于约 500mL 水（4.1）中，加（100 ± 1）mL 盐酸（$\rho = 1.18g/mL$）并在 1000mL 的容量瓶内用水稀释下标线。

将溶液放在密封的玻璃瓶中，存放在暗处，温度不能超过 30℃。水溶液至少能稳定 6 个月。

3.2.3 色度标准溶液：在一组 250mL 的容量瓶中，用移液管分别加入 2.50mL，5.00mL，7.50mL，10.00mL，12.50mL，15.00mL，17.50mL，20.00mL，30.00mL 及 35.00mL 储备液（3.2.2），并用水（3.2.1）稀释至标线。溶液色度分别为：5 度，10 度，15 度，20 度，25 度，30 度，35 度，40 度，50 度，60 度和 70 度。

溶液放在严密封好的玻璃瓶中，存放于暗处。温度不能超过 30℃。这些溶液至少可稳定 1 个月。

3.3 仪器

3.3.1 常用实验室仪器和以下仪器。

3.3.2 具塞比色管，50mL。规格一致，光学透明玻璃底部无阴影。

3.3.3 pH 计，精度±0.1pH 单位。

3.3.4 容量瓶，250mL。

3.4 采样和样品

所用与样品接触的玻璃器皿都要用盐酸或表面活性剂溶液加以清洗，最后用蒸馏水或去离子水洗净、沥干。

将样品采集在容积至少为 1L 的玻璃瓶内，在采样后要尽早进行测定。如果必须贮存，则将样品贮于暗处。在有些情况下还要避免样品与空气接触。同时要避免温度的变化。

3.5 步骤

3.5.1 试料

将样品倒入 250mL（或更大）量筒中，静置 15min，倾取上层液体作为试料进行测定。

3.5.2 测定

将一组具塞比色管（3.3.2）用色度标准溶液（3.2.3）充至标线。将另一组具塞比色管用试料（3.5.1）充至标线。

将具塞比色管放在白色表面上，比色管与该表面应呈合适的角度，使光线被反射自具塞比色管底部向上通过液柱。

垂直向下观察液柱，找出与试料色度最接近的标准溶液。

如色度≥70 度，用光学纯水（3.2.1）将试料适当稀释后，使色度落入标准溶液范围之中再行测定。

另取试料测定 pH 值。

3.6 结果的表示

以色度的标准单位（3）报告与试料最接近的标准溶液的值，在 0～40 度（不包括 40 度）的范围内，准确到 5 度。40～70 度范围内，准确到 10 度。

在报告样品色度的同时报告 pH 值。

稀释过的样品色度（A_0），以度计，用下式计算：

$$A_0 = \frac{V_1}{V_0} A_1$$

式中 V_1——样品稀释后的体积，mL；

V_0——样品稀释前的体积，mL；

A_1——稀释样品色度的观察值，度。

4 稀释倍数法

4.1 原理

将样品用光学纯水（3.2.1）稀释至用目视比较与光学纯水相比刚好看不见颜色时的稀释倍数作为表达颜色的强度，单位为倍。

同时用目视观察样品，检验颜色性质：颜色的深浅（无色，浅色或深色），色调（红、橙、黄、绿、蓝和紫等），如果可能包括样品的透明度（透明、混浊或不透明）。用文字予以描述。

结果以稀释倍数值和文字描述相结合表达。

4.2 试剂

4.2.1 光学纯水（3.2.1）。

4.3 仪器

4.3.1 实验室常用仪器及具塞比色管（3.3.1）、pH计（3.3.3）。

4.4 采样和样品

同3.4条。

4.5 步骤

4.5.1 试料

同第3.5.1条。

4.5.2 测定

分别取试料（4.5.1）和光学纯水（4.2.1）于具塞比色管中，充至标线，将具塞比色管放在白色表面上，具塞比色管与该表面应呈合适的角度，使光线被反射自具塞比色管底部向上通过液柱。垂直向下观察液柱，比较样品和光学纯水，描述样品呈现的色度和色调，如果可能包括透明度

将试料用光学纯水逐级稀释成不同倍数，分别置于具塞比色管并充至标线。将具塞比色管放在白色表面上，用上述相同的方法与光学纯水进行比较。将试料稀释至刚好与光学纯水无法区别为止，记下此时的稀释倍数值。

稀释的方法：试料的色度在50倍以上时，用移液管计量吸取试料于容量瓶中，用光学纯水稀至标线，每次取大的稀释比，使稀释后色度在50倍之内。

试料的色度在50倍以下时，在具塞比色管中取试料25mL，用光学纯水稀至标线，每次稀释倍数为2。

试料或试料经稀释至色度很低时，应自具塞比色管倒至量筒适量试料并计量，然后用光学纯水稀至标线，每次稀释倍数小于2。记下各次稀释倍数值。

另取试料测定pH值。

5 结果的表示

将逐级稀释的各次倍数相乘，所得之积取整数值，以此表达样品的色度。

同时用文字描述样品的颜色深浅、色调，如果可能，包括透明度。

在报告样品色度的同时，报告pH值。

附加说明：

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由中国纺织大学负责起草。

本标准主要起草人奚旦立、陈季华。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

附录13 污水排入城市下水道水质标准（CJ 3082—1999）

序号	项目名称	单 位	最高允许值	序号	项目名称	单 位	最高允许值
1	pH值		6.0～9.0	6	苯系物	mg/L	2.5
2	悬浮物	mL/(L·15min)	150(400)	7	氰化物	mg/L	0.5
3	易沉固体	mg/L	10	8	硫化物	mg/L	1.0
4	油脂	mg/L	100	9	挥发性酚	mg/L	1.0
5	矿物油类	mg/L	20.0	10	温度	℃	35

续表

序号	项目名称	单位	最高允许值	序号	项目名称	单位	最高允许值
11	生化需氧量(BOD_5)	mg/L	100(300)	24	总铁	mg/L	10.0
12	化学需氧量(COD_{Cr})	mg/L	150(500)	25	总锑	mg/L	1.0
13	溶解性固体	mg/L	2000	26	六价铬	mg/L	0.5
14	有机磷	mg/L	0.5	27	总铬	mg/L	1.5
15	苯胺	mg/L	5.0	28	总硒	mg/L	2.0
16	氟化物	mg/L	20.0	29	总砷	mg/L	0.5
17	总汞	mg/L	0.05	30	硫酸盐	mg/L	600
18	总镉	mg/L	0.1	31	硝基苯类	mg/L	5.0
19	总铅	mg/L	1.0	32	阴离子表面活性剂(LAS)	mg/L	10.0(20.0)
20	总铜	mg/L	2.0	33	氨氮	mg/L	25.0(35.0)
21	总锌	mg/L	5.0	34	磷酸盐(以P计)	mg/L	1.0(8.0)
22	总镍	mg/L	1.0	35	色度	倍	80
23	总锰	mg/L	2.0(5.0)				

注：括号内数值适用于有城市污水处理厂的城市下水道系统。

附录14　地表水环境质量标准（GHZB 1—1999）

1　主题内容与适用范围

1.1　主题内容

本标准按照地表水五类使用功能，规定了水质项目及标准值、水质评价、水质项目的分析方法以及标准的实施与监督。

1.2　适用范围

本标准适用于中华人民共和国领域内江河、湖泊、运河、渠道、水库等具有使用功能的地表水域。

2　引用标准

本标准表4和表5所列分析方法、标准和规范与本标准同效。当上述标准和规范被修订时，应使用其最新版本。

3　水域功能分类

依据地表水水域使用目的和保护目标将其划分为五类：

Ⅰ　主要适用于源头水、国家自然保护区；

Ⅱ　主要适用于集中式生活饮用水水源地一级保护区、珍贵鱼类保护区、鱼虾产卵场等；

Ⅲ　主要适用于集中式生活饮用水水源地二级保护区、一般鱼类保护区及游泳区；

Ⅳ　主要适用于一般工业用水区及人体非直接接触的娱乐用水区；

Ⅴ　主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

同一水域兼有多类别的，依最高类别功能划分。

4　标准值

本标准规定了基本项目和特定项目不同功能水域的标准值。

4.1　满足地表水各类使用功能和生态环境质量要求的基本项目按表1执行。

4.2 控制湖泊水库富营养化的特定项目按表 2 执行。控制地表水Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ类水域有机化学物质的特定项目按表 3 执行。

5 水质评价

5.1 地表水环境质量评价应选取单项指标，分项进行达标率评价。

5.2 对于丰、平、枯水期特征明显的水体，应分水期进行达标率评价，所使用数据不应是瞬时一次监测值和全年平均监测值，每一水期数据不少于两个。

5.3 溶解氧、化学需氧量、挥发酚、氨氮、氰化物、总汞、砷、铅、六价铬、镉十项指标丰、平、枯水期水质达标率均应达到 100%。

5.4 其他各项指标丰、平、枯水期水质达标率应达到 80%。

表 1 地表水环境质量标准基本项目标准值/(mg/L)

序号	标准分类 / 项目	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
	基本要求	所有水体不应有非自然原因导致的下述物质： 能形成令人感观不快的沉淀物的物质 令人感官不快的漂浮物，诸如碎片、浮渣、油类等 产生令人不快的色、臭、味或浑浊度的物质 对人类、动植物有毒、有害或带来不良生理反应的物质 易滋生令人不快的水生生物的物质				
1	水温/℃	人为造成的环境水温变化应限制在： 周平均最大温升≤1 周平均最大温降≤2				
2	pH 值	6.5～8.5				6～9
3	硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)≤	250 以下	250	250	250	250
4	氯化物(以 Cl^- 计) ≤	250 以下	250	250	250	250
5	溶解性铁 ≤	0.3 以下	0.3	0.5	0.5	1.0
6	总锰 ≤	0.1 以下	0.1	0.1	0.5	1.0
7	总铜 ≤	0.01 以下	1.0(渔 0.01)	1.0(渔 0.01)	1.0	1.0
8	总锌 ≤	0.05	1.0(渔 0.1)	1.0(渔 0.1)	2.0	2.0
9	硝酸盐(以 N 计) ≤	10 以下	10	20	20	25
10	亚硝酸盐(以 N 计)≤	0.06	0.1	0.15	1.0	1.0
11	非离子氨 ≤	0.02	0.02	0.02	0.2	0.2
12	凯氏氮 ≤	0.5	0.5(渔 0.05)	1(渔 0.05)	2	3
13	总磷(以 P 计) ≤	0.02	0.1	0.1	0.2	0.2
14	高锰酸盐指数 ≤	2	4	8	10	15
15	溶解氧 ≥	饱和率 90%	6	5	3	2
16	化学需氧量(COD_{Cr})≤	15 以下	15	20	30	40
17	生化需氧量(BOD_5)≤	3 以下	3	4	6	10
18	氟化物(以 F^- 计) ≤	1.0 以下	1.0	1.0	1.5	1.5
19	硒(四价) ≤	0.01 以下	0.01	0.01	0.02	0.02

续表

序号	标准 / 分类 / 项目		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
20	总砷	≤	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
21	总汞	≤	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001
22	总镉	≤	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
23	铬(六价)	≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
24	总铅	≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
25	总氰化物	≤	0.005	0.05(渔 0.005)	0.2(渔 0.005)	0.2	0.2
26	挥发酚	≤	0.002	0.002	0.002	0.01	0.1
27	石油类	≤	0.05	0.05	0.05	0.5	1.0
28	阴离子表面活性剂	≤	0.2 以下	0.2	0.2	0.3	0.3
29	粪大肠菌群/(个/L)	≤	200	1000	2000	5000	10000
30	氨氮	≤	0.5	0.5	0.5	1.0	1.5
31	硫化物	≤	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0

表 2　湖泊水库特定项目标准值　　mg/L

序号	项目		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
1	总磷(以 P 计)	≤	0.002	0.01	0.025	0.06	0.12
2	总氮	≤	0.04	0.15	0.3	0.7	1.2
3	叶绿素 a	≤	0.001	0.004	0.01	0.03	0.065
4	透明度(*m*)	≥	15	4	2.5	1.5	0.5

表 3　地表水Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ类水域有机化学物质特定项目标准值　　mg/L

序号	项目	标准值	序号	项目	标准值
1	苯并[*a*]芘	2.8×10^{-6}	21	六氯苯	0.05
2	甲基汞	1.0×10^{-6}	22	多氯联苯	8.0×10^{-6}
3	三氯化甲烷	0.06	23	2,4-二氯苯酚	0.093
4	四氯化碳	0.003	24	2,4,6-三氯苯酚	0.0012
5	三氯乙烯	0.005	25	五氯酚	0.00028
6	四氯乙烯	0.005	26	硝基苯	0.017
7	三溴甲烷	0.04	27	2,4-二硝基甲苯	0.0003
8	二氯甲烷	0.005	28	酞酸二丁酯	0.003
9	1,2-二氯乙烷	0.005	29	丙烯腈	0.000058
10	1,1,2-三氯乙烷	0.003	30	联苯胺	0.0002
11	1,1-二氯乙烯	0.007	31	滴滴涕	0.001
12	氯乙烯	0.002	32	六六六	0.005
13	六氯丁二烯	0.0006	33	林丹	0.000019
14	苯	0.005	34	对硫磷	0.003
15	甲苯	0.1	35	甲基对硫磷	0.0005
16	乙苯	0.01	36	马拉硫磷	0.005
17	二甲苯	0.5	37	乐果	0.0001
18	氯苯	0.03	38	敌敌畏	0.0001
19	1,2-二氯苯	0.085	39	敌百虫	0.0001
20	1,4-二氯苯	0.005	40	阿特拉津	0.003

6 标准的实施与监督

6.1 本标准由各级人民政府环境保护行政主管部门统一监督实施。特定项目由县级以上人民政府环境保护行政主管部门根据当地水环境质量确定，作为基本项目的补充指标。

6.2 各级人民政府环境保护行政主管部门会同城建、水利、卫生、农业等有关部门，根据流域或水系整体规划，结合水域使用功能要求，提出所辖水域水环境功能类别分方案，划分功能类别，按规定的程序批准后，按相应的标准值管理。

6.3 排污口所在水域划定的混合区，不得影响鱼类回游通道及混合区外水域使用功能。

6.4 省、自治区、直辖市人民政府可以对国家《地表水环境质量标准》中未规定的项目，制订地方补充标准，并报国家环境保护总局备案。

7 水质监测

7.1 监测项目的采样布点及监测频率应符合国家环境监测技术规范的要求。

7.2 本标准基本项目的检测分析方法按表 4 执行，特定项目的检测分析方法按表 5 执行。

表 4 地表水环境质量标准基本项目分析方法

序号	基本项目	分析方法		测定下限/(mg/L)	方法来源
1	水温	温度计法			GB 13195—91
2	pH	玻璃电极法			GB 6920—86
3	硫酸盐	重量法		10	GB 11899—89
		火焰原子吸收分光光度法		0.4	GB 13196—91
		铬酸钡光度法		8	1)
4	氯化物	硝酸银滴定法		10	GB 11896—89
		硝酸汞滴定法		2.5	1)
5	溶解性铁	火焰原子吸收分光光度法		0.03	GB 11911—89
		邻菲啰啉分光光度法		0.03	1)
6	总锰	高碘酸钾分光光度法		0.02	GB 11906—89
		火焰原子吸收分光光度法		0.01	GB 11911—89
		甲醛肟光度法		0.01	1)
7	总铜	原子吸收分光光度法	直接法	0.05	GB 7475—87
			螯合萃取法	0.001	
		二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法		0.010	GB 7474—87
		2,9-二甲基-1,10-二氮杂菲分光光度法		0.06	GB 7473—87
8	总锌	双硫腙分光光度法		0.005	GB 7472—87
		原子吸收分光光度法		0.05	GB 7475—87
9	硝酸盐	酚二磺酸分光光度法		0.02	GB 7480—87
		紫外分光光度法		0.08	1)
		离子色谱法		0.1	1)
10	亚硝酸盐	分光光度法		0.001	GB 7493—87
11	非离子氨	纳氏试剂比色法		0.05	GB 7479—87
		水杨酸分光光度法		0.01	GB 7481—87
12	凯氏氮			0.2	GB 11891—89
13	总磷	钼酸铵分光光度法		0.01	GB 11893—89
14	高锰酸盐指数			0.5	GB 11892—89
15	溶解氧	碘量法		0.2	GB 7489—89
		电化学探头法			GB 11913—89

续表

序号	基本项目	分析方法		测定下限/(mg/L)	方法来源
16	化学需氧量	重铬酸盐法		5	GB 11914—89
		库仑法		2	1)
17	化学需氧量(BOD_5)	稀释与接种法		2	GB 7488—87
18	氟化物	氟试剂分光光度法		0.05	GB 7484—87
		离子选择电极法		0.05	1)
		离子色谱法		0.02	GB 11902—89
19	硒(四价)	2,3-二氨基萘荧光法		0.00025	GB 7485—87
20	总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法		0.007	GB 7468—87
21	总　汞	冷原子吸收分光光度法		0.00005	GB 7469—87
		高锰酸钾－过硫酸钾消解法双硫腙分光光度法		0.002	
		冷原子荧光法		0.00005	1)
22	总镉	原子吸收分光光度法(螯合萃取法)		0.001	GB 7475—87
		双硫腙分光光度法		0.001	GB 7471—87
23	铬(六价)	二苯碳酰二肼分光光度法		0.004	GB 7467—87
24	总铅	原子吸收分光光度法	直接法	0.2	GB 7475—87
			螯合萃取法	0.01	
		双硫腙分光光度法		0.01	
25	总氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法		0.004	GB 7486—87
		吡啶-巴比妥酸比色法		0.002	
26	挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法		0.002	GB 7490—87
27	石油类	红外分光光度法		0.01	GB/T 16488—1996
		非分散红外光度法		0.02	
28	阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法		0.05	GB 7479—87
29	粪大肠菌群	多管发酵法、滤膜法			1)
30	氨氮	纳氏试剂比色法		0.05	GB 7479—87
		水杨酸分光光度法		0.01	GB 7481—87
31	硫化物	亚甲基蓝分光光度法		0.005	GB/T16489—1996
		直接显色分光光度法		0.004	GB/T17133—1997

表 5　地表水环境质量标准特定项目分析方法

序号	特定项目	分析方法	测定下限/(mg/L)	方法来源
1	总磷	钼酸铵分光光度法	0.01	2)
2	总氮	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	0.05	GB 11894—89
3	叶绿素 a	分光光度法		2)
4	透明度	塞氏圆盘法	0.05cm	1)
5	苯并[a]芘	乙酰化滤纸层析荧光分光光度法	4×10^{-6}	GB 11895—89
		高效液相色谱法	1×10^{-6}	GB 13198—91
6	甲基汞	气相色谱法	1×10^{-8}	GB/T 17132—1997
7	三氯甲烷	顶空气相色谱法	0.0003	GB/T 17130—1997
8	四氯化碳	顶空气相色谱法	0.00005	GB/T 17130—1997
9	三氯乙烯	顶空气相色谱法	0.0005	GB/T 17130—1997
10	四氯乙烯	顶空气相色谱法	0.0002	GB/T 17130—1997
11	三溴四烷	顶空气相色谱法	0.001	GB/T 17130—1997
12	二氯甲烷	吹除及捕集法		3)

续表

序号	特定项目	分析方法	测定下限/(mg/L)	方法来源
13	1,2-二氯乙烷	吹除及捕集法		3)
14	1,1,2-三氯乙烷	吹除及捕集法		3)
15	1,1-二氯乙烯	吹除及捕集法		3)
16	氯乙烯	吹除及捕集法		3)
17	六氯丁二烯	吹除及捕集法		3)
18	苯	气相色谱法	0.005	GB 11890—89
		二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
19	甲苯	顶空气相色谱法	0.005	GB 11890—89
		二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
20	乙苯	顶空气相色谱法	0.005	GB 11890—89
		二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
21	二甲苯	顶空气相色谱法	0.005	GB 11890—89
		二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
22	氯苯	气相色谱法		待颁布
23	1,2-二氯苯	气相色谱法	0.002	GB/T 17131—1997
24	1,4-二氯苯	气相色谱法	0.005	GB/T 17131—1997
25	六氯苯	气相色谱法	0.05	1)
26	多氯联苯	气相色谱法		3)
27	2,4-二氯苯酚	气相色谱法		待颁布
28	2,4,6-三氯苯酚	气相色谱法		待颁布
29	五氯酚	气相色谱法	0.0004	GB 8972—88
30	硝基苯	气相色谱法	0.0002	GB 13194—94
31	2,4-二硝基甲苯	气相色谱法	0.0003	GB 13194—94
32	酞酸二丁酯	气相、液相色谱法		待颁布
33	丙烯腈	气相色谱法		待颁布
34	联苯胺	气相色谱法	0.0002	3)
35	滴滴涕	气相色谱法	0.0002	GB 7492—87
36	六六六	气相色谱法		GB 7492—87
37	林丹	气相色谱法	4×10^{-6}	GB 7492—87
38	对硫磷	气相色谱法	0.00054	GB 13192—91
39	甲基参硫磷	气相色谱法	0.00042	GB 13192—91
40	马拉硫磷	气相色谱法	0.00064	GB 13192—91
41	乐果	气相色谱法	0.00057	GB 13192—91
42	敌敌畏	气相色谱法	6.0×10^{-5}	GB 13192—91
43	敌百虫	气相色谱法	5.1×10^{-5}	GB 13192—91
44	阿特拉津	气相色谱法		3)

1)《水和废水监测分析方法（第三版）》中国环境科学出版社，1989年。

2)《湖泊富营养化调查规范（第二版）》中国环境科学出版社，1990年。

3)《水和废水标准检验法（第15版）》中国建筑工业出版社，1985年。

注：暂采用下列方法，待国家方法标准发布后，执行国家标准。

附录15　污水综合排放标准（GB 8978—96）

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，控制水污染，保护江河、湖泊、运河、渠道、水库和海洋等地面

水以及地下水水质的良好状态，保障人体健康，维护生态平衡，促进国民经济和城乡建设的发展，特制定本标准。

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准按照污水排放去向，分年限规定了69种水污染物最高允许排放浓度及部分行业最高允许排水量。

1.2 适用范围

标准适用于现有单位水污染物的排放管理，以及建设项目的环境影响评价、建设项目环境保护设施设计、竣工验收及其投产后的排放管理。

按照国家综合排放标准与国家行业排放标准不交叉执行的原则，造纸工业执行《造纸工业水污染物排放标准（GB 3544—92）》，船舶执行《船舶污染物排放标准（GB 3552—83）》，船舶工业执行《船舶工业污染物排放标准（GB 4286—84）》，海洋石油开发工业执行《海洋石油开发工业含油污水排放标准（GB 4914—85）》，纺织染整工业执行《纺织染整工业水污染物排放标准（GB 4287—92）》，肉类加工工业执行《肉类加工工业水污染物排放标准（GB 13457—92）》，合成氨工业执行《合成氨工业水污染物排放标准（GB 13458—92）》，钢铁工业执行《钢铁工业水污染物排放标准（GB 13456—92）》，航天推进剂使用执行《航天推进剂水污染物排放标准（GB 14374—93）》，兵器工业执行《兵器工业水污染物排放标准（GB 14470.1～14470.3—93和GB 4274～4279—84）》，磷肥工业执行《磷肥工业水污染物排放标准（GB 15580—95）》，烧碱、聚氯乙烯工业执行《烧碱、聚氯乙烯工业水污染物排放标准（GB 15581—95）》，其他水污染物排放均执行本标准。

1.3 本标准颁布后，新增加国家行业水污染物排放标准的行业，按其适用范围执行相应的国家水污染物行业标准，不再执行本标准。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。

GB 3097—82 海水水质标准

GB 3838—88 地面水环境质量标准

GB 8703—88 地面水环境质量标准

GB 8703—88 辐射防护规定

3 定义

3.1 污水：指在生产与生活活动中排放的水的总称。

3.2 排水量：指在生产过程中直接用于工艺生产的水的排放量。不包括间接冷却水、厂区锅炉、电站排水。

3.3 一切排污单位：指本标准适用范围所包括的一切排污单位。

3.4 其他排污单位：指在某一控制项目中，除所列行业外的一切排污单位。

4 技术内容

4.1 标准分级

4.1.1 排入GB 3838 Ⅲ类水域（划定的保护区和游泳区除外）和排入GB 3097中二类海域的污水，执行一级标准。

4.1.2 排入GB 3838中Ⅳ、Ⅴ类水域和排入GB 3097中三类海域的污水，执行二级标准。

4.1.3 排入设置二级污水处理厂的城镇排水系统的污水，执行三级标准。

4.1.4 排入未设置二级污水处理厂的城镇排水系统的污水，必须根据排水系统出水受纳水域的功能要求，分别执行 4.1.1 和 4.1.2 的规定。

4.1.5 GB 3838 中Ⅰ、Ⅱ类水域和Ⅲ类水域中划定的保护区，GB 3097 中一类海域，禁止新建排污口，现有排污口应按水体功能要求，实行污染物总量控制，以保证受纳水体水质符合规定用途的水质标准。

4.2 标准值

4.2.1 本标准将排放的污染物按其性质及控制方式分为二类。

4.2.1.1 第一类污染物，不分行业和污水排放方式，也不分受纳水体的功能类别，一律在车间或车间处理设施排放口采样，其最高允许排放浓度必须达到本标准要求（采矿行业的尾矿坝出水口不得视为车间排放口）。

4.2.1.2 第二类污染物，在排污单位排放口采样，其最高允许排放浓度必须达到本标准要求。

4.2.2 本标准按年限规定了第一类污染物和第二类污染物最高允许排放浓度及部分行业最高允许排水量，分别为：

4.2.2.1 1997 年 12 月 31 日之前建设（包括改、扩建）的单位，水污染物的排放必须同时执行表 1、表 2、表 3 的规定。

4.2.2.2 1998 年 1 月 1 日起建设（包括改、扩建）的单位，水污染物的排放必须同时执行表 1、表 4、表 5 的规定。

4.2.2.3 建设（包括改、扩建）单位的建设时间，以环境影响评价报告书（表）批准日期为准划分。

4.3 其他规定

4.3.1 同一排放口排放两种或两种以上不同类别的污水，且每种污水的排放标准又不同时，其混合污水的排放标准按附录 A 计算。

4.3.2 工业污水污染物的最高允许排放负荷量按附录 B 计算。

4.3.3 污染物最高允许年排放总量按附录 C 计算。

4.3.4 对于排放含有放射性物质的污水，除执行本标准外，还需符合 GB 8703—88《辐射防护规定》。

表 1 第一类污染物最高允许排放浓度 mg/L

序号	污染物	最高允许排放浓度	序号	污染物	最高允许排放浓度
1	总汞	0.05	8	总镍	1.0
2	烷基汞	不得检出	9	苯并［a］芘	0.00003
3	总镉	0.1	10	总铍	0.005
4	总铬	1.5	11	总银	0.5
5	六价铬	0.5	12	总 α 放射性	1 Bq/L
6	总砷	0.5	13	总 β 放射性	10 Bq/L
7	总铅	1.0			

表 2　第二类污染物最高允许排放浓度

（1997 年 12 月 31 日之前建设的单位）　　mg/L

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
1	pH	一切排污单位	6～9	6～9	6～9
2	色度（稀释倍数）	染料工业	50	180	—
		其他排污单位	50	80	—
3	悬浮物(SS)	采矿、选矿、选煤工业	100	300	—
		脉金选矿	100	500	—
		边远地区砂金选矿	100	800	—
		城镇二级污水处理厂	20	30	—
		其他排污单位	70	200	400
4	五日生化需氧量（BOD_5）	甘蔗制糖、苎麻脱胶、湿法纤维板工业	30	100	600
		甜菜制糖、酒精、味精、皮革、化纤浆粕工业	30	150	600
		城镇二级污水处理厂	20	30	—
		其他排污单位	30	60	300
5	化学需氧量（COD）	甜菜制糖、焦化、合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药工业	100	200	1000
		味精、酒精、医药原料药、生物制药、苎麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	100	300	1000
		石油化工工业（包括石油炼制）	100	150	500
		城镇二级污水处理厂	60	120	—
		其他排污单位	100	150	500
6	石油类	一切排污单位	10	10	30
7	动植物油	一切排污单位	20	20	100
8	挥发酚	一切排污单位	0.5	0.5	2.0
9	总氰化合物	电影洗片（铁氰化合物）	0.5	5.0	5.0
		其他排污单位	0.5	0.5	1.0
10	硫化物	一切排污单位	1.0	1.0	2.0
11	氨氮	医药原料药、染料、石油化工工业	15	50	—
		其他排污单位	15	25	—
12	氟化物	黄磷工业	10	20	20
		低氟地区（水体含氟量＜0.5mg/L）	10	20	30
		其他排污单位	10	10	20
13	磷酸盐（以 P 计）	一切排污单位	0.5	1.0	—
14	甲醛	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
15	苯胺类	一切排污单位	1.0	2.0	5.0

续表

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
16	硝基苯类	一切排污单位	2.0	3.0	5.0
17	阴离子表面活性剂(LAS)	合成洗涤剂工业	5.0	15	20
		其他排污单位	5.0	10	20
18	总　铜	一切排污单位	0.5	1.0	2.0
19	总　锌	一切排污单位	2.0	5.0	5.0
20	总　锰	合成脂肪酸工业	2.0	5.0	5.0
		其他排污单位	2.0	2.0	5.0
21	彩色显影剂	电影洗片	2.0	3.0	5.0
22	显影剂及氧化物总量	电影洗片	3.0	6.0	6.0
23	元素磷	一切排污单位	0.1	0.3	0.3
24	有机磷农药(以P计)	一切排污单位	不得检出	0.5	0.5
25	粪大肠菌群数	医院①、兽医院及医疗机构含病原体污水	500个/L	1000个/L	5000个/L
		传染病、结核病医院污水	100个/L	500个/L	1000个/L
26	总余氯(采用氯化消毒的医院污水)	医院①、兽医院及医疗机构含病原体污水	<0.5②	>3(接触时间≥1h)	>2(接触时间≥1h)
		传染病、结核病医院污水	<0.5②	>6.5(接触时间≥1.5h)	>5(接触时间≥1.5h)

① 指50个床位以上的医院。

② 加氯消毒后需进行脱氯处理,达到本标准。

表3　部分行业最高允许排水量

(1997年12月31日之前建设的单位)

序号	行业类别			最高允许排水量或最低允许水重复利用率
1	矿山工业	有色金属系统选矿		水重复利用率75%
		其他矿山工业采矿、选矿、选煤等		水重复利用率90%(选煤)
		脉金选矿	重选	16.0 m^3/t(矿石)
			浮选	9.0 m^3/t(矿石)
			氰化	8.0 m^3/t(矿石)
			碳浆	8.0 m^3/t(矿石)
2	焦化企业(煤气厂)			1.2 m^3/t(焦炭)
3	有色金属冶炼及金属加工			水重复利用率80%
4	石油炼制工业(不包括直排水炼油厂) 加工深度分类: A. 燃料型炼油厂 B. 燃料+润滑油型炼油厂 C. 燃料+润滑油型+炼油化工型炼油厂(包括加工高含硫原油页岩油和石油添加剂生产基地的炼油厂)			A	>500万t,1.0 m^3/t(原油) 250万~500万t,1.2 m^3/t(原油) <250万t,1.5 m^3/t(原油)
				B	>500万t,1.5 m^3/t(原油) 250万~500万t,2.0 m^3/t(原油) <250万t,2.0 m^3/t(原油)
				C	>500万t,2.0 m^3/t(原油) 250万~500万t,2.5 m^3/t(原油) <250万t,2.5 m^3/t(原油)

续表

序号	行业类别			最高允许排水量或 最低允许水重复利用率
5	合成洗涤剂工业	氯化法生产烷基苯		200.0 m^3/t(烷基苯)
		裂解法生产烷基苯		70.0 m^3/t(烷基苯)
		烷基苯生产合成洗涤剂		10.0 m^3/t(产品)
6	合成脂肪酸工业			200.0 m^3/t(产品)
7	湿法生产纤维板工业			30.0 m^3/t(板)
8	制糖工业	甘蔗制糖		10.0 m^3/t(甘蔗)
		甜菜制糖		4.0 m^3/t(甜菜)
9	皮革工业	猪盐湿皮		60.0 m^3/t(原皮)
		牛干皮		100.0 m^3/t(原皮)
		羊干皮		150.0 m^3/t(原皮)
10	发酵酿造工业	酒精工业	以玉米为原料	150.0 m^3/t(酒精)
			以薯类为原料	100 m^3/t(酒精)
			以糖蜜为原料	80.0m^3/t(酒)
		味精工业		600.0 m^3/t(味精)
		啤酒工业(排水量不包括麦芽水部分)		16.0 m^3/t(啤酒)
11	铬盐工业			5.0 m^3/t(产品)
12	硫酸工业(水洗法)			15.0 m^3/t(硫酸)
13	苎麻脱胶工业			500 m^3/t(原麻)或 750 m^3/t(精干麻)
14	化纤浆粕			本色：150 m^3/t(浆) 漂白：240 m^3/t(浆)
15	黏胶纤维工业(单纯纤维)	短纤维(棉型中长纤维、毛型中长纤维)		300 m^3/t(纤维)
		长纤维		800 m^3/t(纤维)
16	铁路货车洗刷			5.0 m^3/辆
17	电影洗片			5 m^3/1000m(35 mm 的胶片)
18	石油沥青工业			冷却池的水循环利用率 95%

表 4　第二类污染物最高允许排放浓度

(1998 年 1 月 1 日后建设的单位)　　mg/L

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
1	pH	一切排污单位	6～9	6～9	6～9
2	色度 (稀释倍数)	一切排污单位	50	80	—
3	悬浮物(SS)	采矿、选矿、选煤工业	70	300	—
		脉金选矿	70	400	—
		边远地区砂金选矿	70	800	—
		城镇二级污水处理厂	20	30	—
		其他排污单位	70	150	400

续表

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
4	五日生化需氧量(BOD_5)	甘蔗制糖、苎麻脱胶、湿法纤维板、染料、洗毛工业	20	60	600
		甜菜制糖、酒精、味精、皮革、化纤浆粕工业	20	100	600
		城镇二级污水处理厂	20	30	—
		其他排污单位	20	30	300
5	化学需氧量(COD)	甜菜制糖、合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药工业	100	200	1000
		味精、酒精、医药原料药、生物制药、苎麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	100	300	1000
		石油化工工业(包括石油炼制)	60	120	—
		城镇二级污水处理厂	60	120	500
		其他排污单位	100	150	500
6	石油类	一切排污单位	5	10	20
7	动植物油	一切排污单位	10	15	100
8	挥发酚	一切排污单位	0.5	0.5	2.0
9	总氰化合物	一切排污单位	0.5	0.5	1.0
10	硫化物	一切排污单位	1.0	1.0	1.0
11	氨　氮	医药原料药、染料、石油化工工业	15	50	—
		其他排污单位	15	25	—
12	氟化物	黄磷工业	10	15	20
		低氟地区(水体含氟量<0.5mg/L)	10	20	30
		其他排污单位	10	10	20
13	磷酸盐(以P计)	一切排污单位	0.5	1.0	—
14	甲醛	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
15	苯胺类	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
16	硝基苯类	一切排污单位	2.0	3.0	5.0
17	阴离子表面活性剂　(LAS)	一切排污单位	5.0	10	20
18	总铜	一切排污单位	0.5	1.0	2.0
19	总锌	一切排污单位	2.0	5.0	5.0
20	总锰	合成脂肪酸工业	2.0	5.0	5.0
		其他排污单位	2.0	2.0	5.0
21	彩色显影剂	电影洗片	1.0	2.0	3.0
22	显影剂及氧化物总量	电影洗片	3.0	3.0	6.0
23	元素磷	一切排污单位	0.1	0.1	0.3

续表

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
24	有机磷农药(以P计)	一切排污单位	不得检出	0.5	0.5
25	乐果	一切排污单位	不得检出	1.0	2.0
26	对硫磷	一切排污单位	不得检出	1.0	2.0
27	甲基对硫磷	一切排污单位	不得检出	1.0	2.0
28	马拉硫磷	一切排污单位	不得检出	5.0	10
29	五氯酚及五氯酚钠(以五氯酚计)	一切排污单位	5.0	8.0	10
30	可吸附有机卤化物(AOX)(以Cl计)	一切排污单位	1.0	5.0	8.0
31	三氯甲烷	一切排污单位	0.3	0.6	1.0
32	四氯化碳	一切排污单位	0.03	0.06	0.5
33	三氯乙烯	一切排污单位	0.3	0.6	1.0
34	四氯乙烯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
35	苯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
36	甲苯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
37	乙苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
38	邻二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
39	对二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
40	间二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
41	氯苯	一切排污单位	0.2	0.4	1.0
42	邻二氯苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
43	对二氯苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
44	对硝基氯苯	一切排污单位	0.5	1.0	5.0
45	2,4-二硝基氯苯	一切排污单位	0.5	1.0	5.0
46	苯酚	一切排污单位	0.3	0.4	1.0
47	间甲酚	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
48	2,4-二氯酚	一切排污单位	0.6	0.8	1.0
49	2,4,6-三氯酚	一切排污单位	0.6	0.8	1.0
50	邻苯二甲酸二丁脂	一切排污单位	0.2	0.4	2.0
51	邻苯二甲酸二辛脂	一切排污单位	0.3	0.6	2.0
52	丙烯腈	一切排污单位	2.0	5.0	5.0
53	总　硒	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
54	粪大肠菌群数	医院①、兽医院及医疗机构含病原体污水	500个/L	1000个/L	5000个/L
		传染病、结核病医院污水	100个/L	500个/L	1000个/L
55	总余氯(采用氯化消毒的医院污水)	医院①、兽医院及医疗机构含病原体污水	<0.5②	>3(接触时间≥1h)	>2(接触时间≥1h)
		传染病、结核病医院污水	<0.5②	>6.5(接触时间≥1.5h)	>5(接触时间≥1.5h)

续表

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
56	总有机碳(TOC)	合成脂肪酸工业	20	40	—
		苎麻脱胶工业	20	60	—
		其他排污单位	20	30	—

① 指50个床位以上的医院。

② 加氯消毒后须进行脱氯处理,达到本标准。

注：其他排污单位指除在该控制项目中所列行业以外的一切排污单位。

表5 部分行业最高允许排水量

(1998年1月1日后建设的单位)

序号	行业类别			最高允许排水量或最低允许排水重复利用率	
1	矿山工业	有色金属系统选矿		水重复利用率75%	
		其他矿山工业采矿、选矿、选煤等		水重复利用率90%(选煤)	
		脉金选矿	重选	16.0 m^3/t(矿石)	
			浮选	9.0 m^3/t(矿石)	
			氰化	8.0 m^3/t(矿石)	
			碳浆	8.0 m^3/t(矿石)	
2	焦化企业(煤气厂)			1.2 m^3/t(焦炭)	
3	有色金属冶炼及金属加工			水重复利用率80%	
4	石油炼制工业(不包括直排水炼油厂) 加工深度分类： A. 燃料型炼油厂 B. 燃料+润滑油型炼油厂 C. 燃料+润滑油型+炼油化工型炼油厂(包括加工高含硫原油页岩油和石油添加剂生产基地的炼油厂)			A	>500万t,1.0 m^3/t(原油) 250～500万t,1.2 m^3/t(原油) <250万t,1.5 m^3/t(原油)
				B	>500万t,1.5 m^3/t(原油) 250～500万t,2.0 m^3/t(原油) <250万t,2.0 m^3/t(原油)
				C	>500万t,2.0 m^3/t(原油) 250～500万t,2.5 m^3/t(原油) <250万t,2.5 m^3/t(原油)
5	合成洗涤剂工业	氯化法生产烷基苯		200.0 m^3/t(烷基苯)	
		裂解法生产烷基苯		70.0 m^3/t(烷基苯)	
		烷基苯生产合成洗涤剂		10.0 m^3/t(产品)	
6	合成脂肪酸工业			200.0 m^3/t(产品)	
7	湿法生产纤维板工业			30.0 m^3/t(板)	
8	制糖工业	甘蔗制糖		10.0 m^3/t	
		甜菜制糖		4.0 m^3/t	
9	皮革工业	猪盐湿皮		60.0 m^3/t	
		牛干皮		100.0 m^3/t	
		羊干皮		150.0 m^3/t	

续表

序号	行业类别			最高允许排水量或 最低允许排水重复利用率
10	发酵、酿造工业	酒精工业	以玉米为原料	100.0 m^3/t
			以薯类为原料	80.0 m^3/t
			以糖蜜为原料	70.0 m^3/t
		味精工业		600.0 m^3/t
		啤酒行业(排水量不包括麦芽水部分)		16.0 m^3/t
11	铬盐工业			5.0 m^3/t(产品)
12	硫酸工业(水洗法)			15.0 m^3/t(硫酸)
13	苎麻脱胶工业			500m^3/t(原麻)
				750m^3/t(精干麻)
14	黏胶纤维工业单纯纤维	短纤维(棉型中长纤维、毛型中长纤维)		300 m^3/t(纤维)
		长纤维		800.0 m^3/t(纤维)
15	化纤浆粕			本色：150 m^3/t(浆) 漂白：240 m^3/t(浆)
16	制药工业医药原料药	青霉素		4700 m^3/t(青霉素)
		链霉素		1450 m^3/t(链霉素)
		土霉素		1300 m^3/t(土霉素)
		四环素		1900 m^3/t(四环素)
		洁霉素		9200 m^3/t(洁霉素)
		金霉素		3000 m^3/t(金霉素)
		庆大霉素		20400 m^3/t(庆大霉素)
		维生素 C		1200 m^3/t(维生素 C)
		氯霉素		2700 m^3/t(氯霉素)
		新诺明		2000 m^3/t(新诺明)
		维生素 B_1		3400 m^3/t(维生素 B_1)
		安乃近		180 m^3/t(安乃近)
		非那西汀		750 m^3/t(非那西汀)
		呋喃唑酮		2400 m^3/t(呋喃唑酮)
		咖啡因		1200 m^3/t(咖啡因)
17	有机磷农药工业	乐果②		700 m^3/t(产品)
		甲基对硫磷(水相法)②		300 m^3/t(产品)
		对硫磷(P_2S_5 法)②		500 m^3/t(产品)
		对硫磷($PSCl_3$ 法)②		550 m^3/t(产品)
		敌敌畏(敌百虫碱解法)		200 m^3/t(产品)
		敌百虫		40 m^3/t(产品)(不包括三氯乙醛生产废水)
		马拉硫磷		700 m^3/t(产品)

续表

序号	行业类别		最高允许排水量或最低允许排水重复利用率
18	除草剂工业	除草醚	5 m^3/t(产品)
		五氯酚钠	2 m^3/t(产品)
		五氯酚	4 m^3/t(产品)
		2甲4氯	14 m^3/t(产品)
		2,4-D	4 m^3/t(产品)
		丁草胺	4.5 m^3/t(产品)
		绿麦隆(以 Fe 粉还原)	2 m^3/t(产品)
		绿麦隆(以 Na_2S 还原)	3 m^3/t(产品)
19	火力发电工业		3.5m^3/(MW·h)
20	铁路货车洗刷		5.0 m^3/辆
21	电影洗片		5 m^3/1000 m(35mm 胶片)
22	石油沥青工业		冷却池的水循环利用率 95%

① 产品按 100% 浓度计。

② 不包括 P_2S_5、$PSCl_3$、PCl_3 原料生产废水。

附录 16 纺织染整工业水污染物排放标准（GB 4287—92）

本标准适用于纺织染整工业企业的排放管理，以及建设项目的环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后的排放管理。

本标准不适用于洗毛、麻脱胶、煮茧和化纤原料蒸煮等工序所产生的废水。

本标准分三级：排入 GB 3838 中Ⅲ类水域（水体保护区除外），GB 3097 中二类海域的废水，执行一级标准；排入 GB 3838 中Ⅳ、Ⅴ类水域，GB 3097 中三类海域的废水，执行二级标准；排入设置二级污水处理厂的城镇下水道的废水，执行三级标准。排入未设置二级污水处理厂的城镇下水道的废水，必须根据下水道出水受纳水域的功能要求，分别执行一级和二级的规定。GB 3838 中Ⅰ、Ⅱ类水域和Ⅲ类水域中的水体保护区，GB 3097 中一类海域，禁止新建排污口，扩建、改建项目不得增加排污量。

本标准按照不同年限分别规定了纺织染整工业水污染物最高允许排放浓度和最高允许排水量。

1989 年 1 月 1 日之前立项的纺织染整工业建设项目及其建成后投产的企业按表 1 执行。

表 1

分级	最高允许排水量/(m^3/百米布)	最高允许排放浓度/(mg/L)									
		生化需氧量(BOD_5)	化学需氧量(COD_{Cr})	色度(稀释倍数)	pH 值	悬浮物	氨氮	硫化物	六价铬	铜	苯胺类
一级	2.5	60	180	80	6～9	100	25	1.0	0.5	0.5	2.0
二级		80	240	160	6～9	150	40	2.0	0.5	1.0	3.0
三级		300	500	—	6～9	400	—	2.0	0.5	2.0	5.0

1998年1月1日至1992年6月30日之间立项的纺织染整工业建设项目及其建成后投产的企业按表2执行。

表2

分级	最高允许排水量/(m^3/百米布)	最高允许排放浓度/(mg/L)									
		生化需氧量(BOD_5)	化学需氧量(COD_{Cr})	色度(稀释倍数)	pH值	悬浮物	氨氮	硫化物	六价铬	铜	苯胺类
一级	2.5	30	100	50	6~9	70	15	1.0	0.5	0.5	1.0
二级		60	180	100	6~9	150	25	1.0	0.5	1.0	2.0
三级		300	500	—	6~9	400	—	2.0	0.5	2.0	5.0

1992年7月1日起立项的纺织染整工业建设项目及其建成后投产的企业按表3执行。

表3

分级	最高允许排水量/(m^3/百米布)①		最高允许排放浓度/(mg/L)										
	缺水区	丰水区②	生化需氧量(BOD_5)	化学需氧量(COD_{Cr})	色度(稀释倍数)	pH值	悬浮物	氨氮	硫化物	六价铬	铜	苯胺类	二氧化氯
一级	—	—	25	100	40	6~9	70	15	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5
二级	2.2	2.5	40	180	80	6~9	100	25	1.0	0.5	1.0	2.0	0.5
三级	—	—	300	500	—	6~9	400	—	2.0	0.5	2.0	5.0	0.5

① 百米布排水量的布幅以914mm计；宽幅布按比例折算。

② 水源取自长江、黄河、珠江、湘江、松花江等大江、大河为丰水区；取用水库、地下水及国家水资源行政主管部门确定为缺水区的地区为缺水区。

附录17 钢铁工业水污染物排放标准（GB 13456—92）

本标准按照生产工艺和废水排放去向，分年限规定了钢铁企业的吨产品废水排放量和主要污染物最高允许排放浓度。本标准适用于钢铁工业的企业排放管理，以及建设项目的环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后的排放管理。

本标准按钢铁工业生产工业，并结合生产产品分以下8类15种。

a. 选矿：重选和磁选（不包括浮选厂）；

b. 烧结：烧结和球团；

c. 焦化：包括化工产品在内的焦化厂；

d. 炼铁：炼铁厂（指普铁）；

e. 炼钢：转炉炼钢和电炉炼钢；

f. 连铸：连铸厂（车间）；

g. 轧钢：钢坯、型钢、线材、热轧板带、钢管和冷轧板带；

h. 钢铁联合企业：指烧结、焦化、炼铁、炼钢和轧钢等的基本平衡的钢铁企业。

本标准分级规定与 GB 4287—92 相同。本标准按照不同年限公别规定了钢铁工业废水最低允许循环利用率、吨产品最高允许排水量、水污染物最高允许排放浓度。

1989 年 1 月 1 日之前立项的钢铁工业建设项目及其建成后投产的企业按表 1 执行。

表 1

行业类别	分级	最低允许水循环利用率	污染物最高允许排放浓度/(mg/L)							
			pH 值	悬浮物	挥发酚	氰化物	化学需氧量(COD_{Cr})	油类	六价铬	总硝基化合物
冶金系统选矿	一级	大、中(75%)小(60%)	6～9	150	1.0	0.5	150	15		
	二级			400	1.0	0.5	200	20		3.0
	三级				2.0	1.0	500	30		5.0
钢铁、铁合金、钢铁联合企业(不包括选矿厂)①	一级	缺水区②(85%)丰水区②(60%)	6～9	150	1.0	0.5	150	15	0.5	
	二级			300	1.0	0.5	200	20	0.5	
	三级			400	2.0	1.0	500	30		

① 包括以单独工艺生产并设有自己单独外排口的企业。

② 丰水区：水源取自长江、黄河、珠江、湘江、松花江等大江、大河为丰水区。缺水区：水源取自水库、地下水及国家水资源行政主管部门确定为缺水的地区为缺水区。

1989 年 1 月 1 日至 1992 年 6 月 30 日之间立项的钢铁工业建设项目及建成后投产的企业按表 2 执行。

表 2

行业类别	分级	最低允许水循环利用率	污染物最高允许排放浓度/(mg/L)								
			pH 值	悬浮物	挥发酚	氰化物	化学需氧量(COD_{Cr})	油类	六价铬	锌	氨氮②
冶金系统选矿	一级	90%	6～9	70	0.5	0.5	100	10		2.0	
	二级			300	0.5	0.5	150	10		4.0	
	三级			400	2.0	1.0	500	30		5.0	
钢铁、铁合金、钢铁联合企业(不包括选矿厂)①	一级	缺水区③(85%)丰水区③(60%)	6～9	70	0.5	0.5	100	10	0.5	2.0	15.0
	二级			200	0.5	0.5	150	10	0.5	4.0	40.0
	三级			400	2.0	1.0	500	30			

① 包括以单独工艺生产并设有自己单独外排口的企业。

② 焦化的氨氮指标，1994 年 1 月 1 日执行。

③ 丰水区，水源取自长江、黄河、珠江、湘江、松花江等大江、大河为丰水区；缺水区，水源取自水库、地下水及国家水资源行政主管部门确定为缺水的地区为缺水区。

1992 年 7 月 1 日起立项的钢铁工业建设项目及建成后投产的企业按表 3 执行。

表 3

生产工艺	分类	分级	排水量①/(m^3/t 产品)②		pH 值	悬浮物/(mg/L)	挥发酚/(mg/L)	氰化物/(mg/L)	化学需氧量(COD_{Cr})/(mg/L)	油类/(mg/L)	六价铬/(mg/L)	氨氮/(mg/L)	锌/(mg/L)
			缺水区③	丰水区③									
a 选矿	重、磁选	一级	0.7	0.7	6～9	70							
		二级				300							
		三级				400							

续表

生产工艺	分类	分级	排水量[1]/(m³/t产品)[2]		pH值	悬浮物/(mg/L)	挥发酚/(mg/L)	氰化物/(mg/L)	化学需氧量(COD_{Cr})/(mg/L)	油类/(mg/L)	六价铬/(mg/L)	氨氮/(mg/L)	锌/(mg/L)
			缺水区[3]	丰水区[3]									
b烧结	烧结	一级	0.01	0.01	6~9	70							
		二级				150							
		三级				400							
	球团	一级	0.005	0.005	6~9	70							
		二级				150							
		三级				400							
c焦化	焦化[4]	一级	3.0(7)	4.0(7)	6~9	70	0.5	0.5	100	8		15	
		二级				150	0.5	0.5	150	10		25	
		三级				400	2.0	1.0	500	30		40	
d炼铁	炼铁	一级	3.0	10.0	6~9	70							2.0
		二级				150							4.0
		三级				400							5.0
e炼钢	转炉	一级	1.5	5.0	6~9	70							
		二级				150							
		三级				400							
	电炉	一级	1.2	5.0	6~9	70							
		二级				150							
		三级				400							
f连铸	连铸	一级	1.0	2.0	6~9	70							
		二级				150							
		三级				400							
g轧钢	钢坯	一级	1.5	3.0	6~9	70				8			
		二级				150				10			
		三级				400				30			
	型钢	一级	3.0	6.0	6~9	70				8			
		二级				150				10			
		三级				400				30			
	线材	一级	2.5	4.5	6~9	70				8			
		二级				150				10			
		三级				400				30			
	热轧板带	一级	4.0	8.0	6~9	70				8			
		二级				150				10			
		三级				400				30			
	钢管	一级	4.0	10.0	6~9	70				8			
		二级				150				10			
		三级				400				30			
	冷轧板带	一级	3.0	6.8	6~9	70				8	0.5		
		二级				150				10	0.5		
		三级				400				30	1.0		
h联合企业	钢铁联合企业	一级	10	20	6~9	70	0.5	0.5	100	8	0.5	10	2.0
		二级				150	0.5	0.5	150	10	0.5	25	4.0
		三级				400	2.0	1.0	500	30	1.0	40	

① 由于农业灌溉需要，允许多排放的水量，不计算在执法的指标之内。

② 选矿为原矿、烧结为烧结矿、焦化为焦炭、炼铁为生铁、炼钢为粗钢、连铸为钢坯、轧钢为钢材、钢铁联合企业为粗钢。

③ 丰水区：水源取自长江、黄河、珠江、湘江、松花江等大江、大河为丰水区。缺水区：水源取自水库、地下水及国家水资源行政主管部门确定为缺水的地区为缺水区。

④ 使用地下水作冷却介质，排水指标均为 $7m^3/t$ 产品（不采用冷冻水）。焦化的氨氮指标 1994 年 1 月 1 日执行（表格空白栏没有数据）。

附录 18　肉类加工工业水污染物排放标准（GB 13457—92）

本标准按废水排放去向，分年限规定了肉类加工企业水污染物最高允许排放浓度和排水量等指标。本标准适用于肉类加工工业的企业排放管理，以及建设项目的环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后排放管理。

本标准分级规定与 GB 4287—92 相同。

本标准按照不同年限分别规定了肉类加工企业的排水量和水污染物最高允许排放浓度等指标，标准值分别规定为：

1989 年 1 月 1 日之前立项的建设项目及其建成后投产的企业按表 1 执行。

1989 年 1 月 1 日至 1992 年 6 月 30 日之间立项的建设项目及其建成后投产的企业按表 2 执行。

1989 年 7 月 1 日起立项的建设项目及其建成后投产的企业按表 3 执行。

表 1

项目	悬浮物			生化需氧量（BOD_5）			化学需氧量（COD_{Cr}）			动植物油			氨氮			pH 值			大肠菌群数/（个/L）			排水量/(m^3/t)（活屠重），(m^3/t)（原料肉）		
	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级
排放浓度/(mg/L)	100	250	400	60	80	300	120	160	500	30	40	100	25	40	—	6～9			5000	—	—	7.2		

表 2

项目	悬浮物			生化需氧量（BOD_5）			化学需氧量（COD_{Cr}）			动植物油			氨氮			pH 值			大肠菌群数/（个/L）			排水量/(m^3/t)（活屠重），(m^3/t)（原料肉）		
	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级
排放浓度/(mg/L)	70	200	400	30	60	300	100	120	500	20	20	100	15	25	—	6～9			5000	—	—	6.5		

表 3

项目		畜类屠宰加工		肉制品加工		禽类屠宰价格	
		排放浓度/(mg/L)	排放总量/(kg/t 活宰量)	排放浓度/(mg/L)	排放总量/(kg/t 活宰量)	排放浓度/(mg/L)	排放总量/(kg/t 活宰量)
悬浮物	一级	60	0.4	60	0.35	60	1.1
	二级	120	0.8	100	0.6	100	1.8
	三级	400	2.6	350	2.0	300	5.4

续表

项目		畜类屠宰加工		肉制品加工		禽类屠宰价格	
		排放浓度/(mg/L)	排放总量/(kg/t活宰量)	排放浓度/(mg/L)	排放总量/(kg/t活宰量)	排放浓度/(mg/L)	排放总量/(kg/t活宰量)
生化需氧量(BOD_5)	一级	30	0.2	25	0.15	25	0.45
	二级	60	0.4	50	0.3	40	0.72
	三级	300	2.0	300	1.7	250	4.5
化学需氧量(COD_{Cr})	一级	80	0.5	80	0.45	70	1.2
	二级	120	0.8	120	0.7	100	1.8
	三级	500	3.3	500	2.9	500	9.0
动植物油	一级	15	0.1	15	0.09	15	0.27
	二级	20	0.13	20	0.12	20	0.36
	三级	60	0.4	60	0.35	50	0.9
氨氮	一级	15	0.1	15	0.09	15	0.27
	二级	25	0.16	20	0.12	20	0.36
	三级	—	—	—	—	—	—
pH值	一级	6.0～8.5		6.0～8.5		6.0～8.5	
	二级						
	三级						
大肠菌群数/(个/L)	一级	5000		5000		5000	
	二级	10000		10000		10000	
	三级	—		—		—	
排水量(m^3/t活屠重),(m^3/t原料肉)	一级	6.5		5.8		18.0	
	二级						
	三级						
工艺参数指标	油脂回收率/%	>75		>75		>75	
	血液回收率/%	>80		—		>80	
	肠胃内容物回收率/%	>60		—		>50	
	毛羽回收率/%	>90		—		>90	
	废水回收率/%	>15		>15		>15	

附录19　造纸工业水污染物排放标准（GWPB 2—1999）

本标准按生产工艺规定造纸工业吨产品日均最高允许排水量，日均最高允许排放浓度和吨产品最高允许水污染物排放量。本标准适用于造纸工业的制浆、造纸和制浆造纸联合企业的废水排放管理，以及造纸工业建设项目环境影响评价、建设项目环境保护设施设计、竣工验收及其投产后的废水排放管理。

2001年1月1日起，造纸工业的水污染物排放均执行表1规定的标准值。

废纸制浆企业的废水排放按有、无脱墨工艺分别执行漂白木浆和本色木浆标准。化学机械制浆企业的废水排放按有、无漂白工艺分别执行漂白木浆和本色木浆标准。

表 1　造纸工业水污染物排放标准值

项　　目			排水量③	生化需氧量（BOD_5）		化学需氧量（COD_{Cr}）		悬浮物（SS）		可吸附有机卤化物（AOX）④		pH 值
			m^3/t	kg/t	mg/L	kg/t	mg/L	kg/t	mg/L	kg/t	mg/L	
制浆、制浆造纸①	木浆	本色	150	10.5	70	52.5	350	15	100			6～9
		漂白	220	15.4	70	88	400	22	100	2.64	12	6～9
	非木浆	本色	100	10	100	40	400	10	100			6～9
		漂白	300	30	100	135	450	30	100	2.7	9	6～9
造纸②	一般机制纸、纸板		60	3.6	60	6	100	6	100			6～9

① 制浆、制浆造纸：单纯制浆或浆纸产量平衡的生产。

② 造纸：单纯造纸或纸产量大于浆产量的造纸生产。

③ 排水量为生产工艺参考指标。

④ AOX（可吸附有机卤化物）为参考指标。