

第七章 气浮

7.1 气浮的基本原理及过程

7.1.1 气浮的原理

气浮是利用废水中的颗粒的疏水性，通过向废水中通入一定尺寸的气泡，使废水中的污染物吸附在气泡上，随气泡的上浮，污染物也随之浮到水面上而形成由气泡、水和污染物形成的三相泡沫层，收集泡沫层即可把污染物与水分离。

颗粒为什么会吸附到气泡上呢？气泡能否与悬浮颗粒发生有效附着主要取决于颗粒的表面性质。如果颗粒易被水润湿，则称该颗粒为亲水性的，如颗粒不易被水润湿，则是疏水性的。颗粒的润湿性程度常用气、液、固三相间互相接触时所形成的平衡接触角的大小来解释。在静止状态下，当气、液、固三相接触时，气—液界面张力线和固液界面张力线之间的夹角（包含液相的）称为平衡接触角，用 θ 表示，如图 7-1 所示。当 $\theta > 90^\circ$ 时（图 7-1 (a)），称固体为疏水的。 $\theta < 90^\circ$ 时，称固体为亲水的，（7-1 (b)）

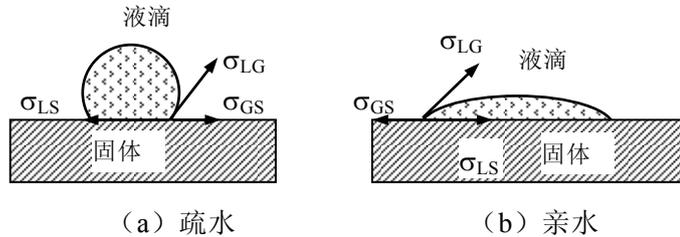


图 7-1 接触角示意图

从图中还可看出，不论物质的润湿性如何，当体系稳定时，在三相接触点上，三个界面张力总是处于平衡状态，如果分别用 σ_{LG} 、 σ_{LS} 和 σ_{GS} 表示液、气界面、液、固界面和气、固界面的界面张力，则有：

$$\sigma_{LS} + \sigma_{LG} \cos\theta = \sigma_{GS} \quad \text{式 7-1}$$

当气泡与颗粒共存于水中时，颗粒是否能附着在气泡上和附着的牢固程度，取决于附着前后界面能的变化。如果总能量降低，则能附着，且能量降低越多，附着越牢固；如果能量增加，则不能附着。在颗粒与气泡附着前，单位界面面积上的界面能 W_1 等于气、液界面能和液、固界面能之和，即 $W_1 = \sigma_{LS} + \sigma_{LG}$ 。附着后，由于附着部分没有了固液界面，所以单位附着面积上的界面能相应变为 $W_2 = \sigma_{GS}$ 。因此附着前后界面能变化的数值为：

$$\Delta W = W_2 - W_1 = \sigma_{GS} - \sigma_{LS} - \sigma_{LG} \quad \text{式 7-2}$$

将式 7-1 代入，整理得

$$\Delta W = \sigma_{LS} + \sigma_{LG} \cos\theta - \sigma_{LS} - \sigma_{LG} = \sigma_{LG} (\cos\theta - 1) \quad \text{式 7-3}$$

由式 7-3 可知：(a) 当颗粒能完全被水润湿时， $\theta = 0^\circ$ ， $\cos\theta = 1$ ， $\Delta W = 0$ ，颗粒不能与

气泡粘附，因此也就不能用气浮法处理；(b) 当颗粒完全不能被水润湿时， $\theta=180^\circ$ ， $\cos\theta=-1$ ， $\Delta W=-2\sigma_{LG}$ ，颗粒与气泡粘附的动力大，易于用气浮法处理；(c) 固体的接触角越大，越易于与气泡的粘附，对于 σ_{LG} 很小的体系，虽然有利于固体向气泡的粘附，但由于粘附动力较小，颗粒向气泡的粘附困难。

7. 1. 2 颗粒与气泡的作用形式

在气浮的过程中，悬浮物与气泡的作用形式是复杂的，但大致可以分为气泡与颗粒吸附、气泡顶托和絮凝体中裹挟气泡三种形式，其中气泡与颗粒吸附又可分为气体在颗粒表面析出和浮升气泡与颗粒碰撞两种形式，图 7-2 是各种作用形式的示意图。

当待气浮的污染物主要是疏水性颗粒时，颗粒与气泡相碰撞时就会吸附在颗粒上而随气泡一起浮到水面；还有一种情况是气体在颗粒表面析出，然后逐渐长大，随气泡体积的增加，上浮速度增加，同时把颗粒带到水面。

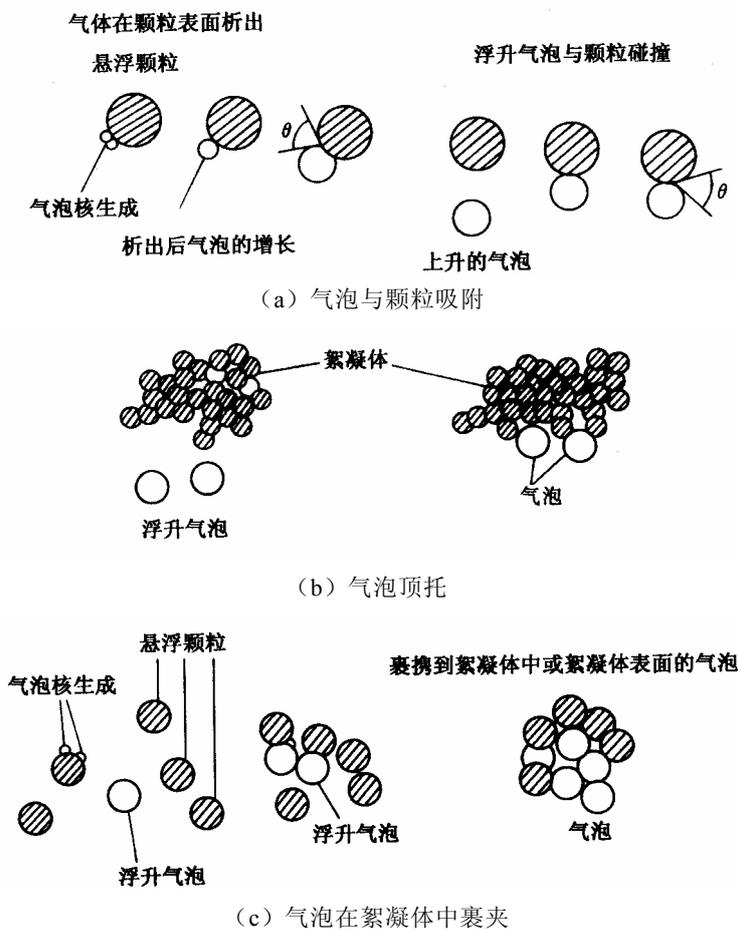


图 7-2 颗粒与气泡的作用形式示意图

当待气浮的污染物是以絮凝体形式存在时，还可能有另外两种作用形式发生，一是上升的气泡遇到絮凝体的阻挡，由于一般絮凝体的表观密度比较小，所以气泡可以把絮体颗

粒顶托到水面，如图 7-2 (b) 所示。还有可能在气泡上升的过程中进入到不规则的絮体内部，使絮凝体的表观密度小于水的密度而上浮，如图 7-2 (c) 所示。在气浮过程中往往是上述形式同时发生，只是在不同的条件下每种形式所占的比例不同而已。

7.2 气浮法的应用

气浮法也称为浮选法，主要用来处理废水中靠自然沉降或上浮难以去除的乳化油或相对密度接近于 1 的微小悬浮颗粒。气浮法广泛应用于含油废水处理。含油废水经隔油池处理，只能除去颗粒大于 30~50 μm 的油珠。小于这个粒径的油珠具有很大的稳定性，不易合并变大而上浮，称为乳化油。但由于油类物质大都是疏水的，因此乳化油易粘附于气泡上，随气泡一起上浮，增加其上浮速度，例如粒径为 1.5 μm 的油珠，上浮速度不大于 0.001 mm/s，粘附在气泡上后，上浮速度可达 0.9 mm/s。即上浮速度增加 900 倍。因此，在含油废水处理中常把气浮处理置于隔油池之后，作为进一步去除乳化油的措施。气浮法也广泛用于处理悬浮物以有机物为主的废水。因为有机物为主的悬浮物颗粒密度小，沉降速度低，用沉降法处理效率低。在废水处理中，气浮法主要应用于：(a) 分离地面水中的细小悬浮物、藻类及微絮体；(b) 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；(c) 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；(d) 分离回收含油废水中的悬浮油和乳化油；(e) 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。

气浮法具有以下特点：(a) 由于气浮池的表面负荷有可能高达 $12 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ，水在池中停留时间只需 10~20 min，而且池深只需 2 m 左右，故占地较少，节省基建投资；(b) 气浮池具有预曝气作用，出水和浮渣都含有一定量的氧，有利于后续处理或再用，泥渣也不易腐化；(c) 对那些很难用沉降法去除的低浊度含藻水，气浮法处理效率高，甚至还可去除原水中的浮游生物，出水水质好；(d) 浮渣含水率低，一般在 96% 以下，比沉淀池污泥体积少 2~10 倍，这对污泥的后续处理有利，而且表面刮渣也比池底排泥方便；(e) 可以回收利用有用物质；(f) 气浮法所需药剂比沉降法节省。但是气浮法也有缺点，主要是电耗较大，处理每吨废水比沉降法多耗电约 0.02~0.04 kWh；另外目前使用的溶气水减压释放器易堵塞；浮渣怕较大的风雨袭击。

7.3 气浮过程的调节

前面提到，污染物的颗粒是否与气泡粘附及粘附的牢固程度，与污染物的疏水性强弱有关。有时污染物的疏水性较弱，用气浮法处理时效率很低。为了增加废水中悬浮颗粒的疏水性，以提高气浮效果，需向废水中投加化学药剂，这些化学药剂称为浮选剂。根据其作用的不同浮选剂可分为捕收剂、起泡剂、调整剂等几种。

7.3.1 捕收剂

废水中的污染物是多种多样的，它们中许多颗粒表面亲水，不易或不好气浮，需要投加药剂与颗粒表面作用，改善颗粒与水界面、颗粒与空气界面的自由能，提高可浮性。这

种能够提高颗粒可浮性的药剂称为**捕收剂**。捕收剂一般是含有亲水性（极性）及疏水性（非极性）基团的有机物，如硬脂酸、脂肪酸及其盐类、胺类等。以硬脂酸 $C_{17}H_{35}COOH$ 为例，它的 $-C_{17}H_{35}$ 是疏水性基团， $-COOH$ 是亲水性基团。亲水性基团能够选择性地吸附在悬浮颗粒的表面上，而疏水性基团朝外，这样，亲水性的颗粒表面就转化成为疏水性的表面而粘附在空气泡上。因此，硬脂酸能降低颗粒表面的润湿性，增加悬浮颗粒的可浮性，提高它粘附在气泡表面的能力。

7.3.2 起泡剂

气浮过程要浮起大量悬浮颗粒或絮体，需要大量的气—液界面，即大量气泡。**起泡剂**的作用主要是降低液体表面自由能，产生大量微细且均匀的气泡，防止气泡相互兼并，形成相当稳定的泡沫层。起泡剂主要是作用在气—液界面上，用以分散空气，形成稳定的气泡。在一定程度上，起泡剂与捕收剂分子间的共吸附和相互作用，能加速颗粒在气泡上的附着。必须指出，起泡剂降低气、液界面自由能，也同时降低了颗粒与气泡粘附的动力，对气浮不利。因此，起泡剂的用量不可过多。

起泡剂大多是含有亲水性和疏水性基团的表面活性剂。根据其成分可分为帖烯类化合物、甲酚酸、重吡啶、脂肪醇类、合成洗涤剂。

7.3.3 调整剂

为了提高气浮过程的选择性，加强捕收剂的作用并改善气浮条件，在气浮过程中常使用**调整剂**。调整剂包括**抑制剂**、**活化剂**和**介质调整剂**三大类。

（1）抑制剂

废水中存在着许多物质，它们并非都是有毒物质或值得回收的物质。因此，往往需要从废水中优先气浮出一种或几种有毒或值得回收的物质，这就需要抑制其他物质的可浮性。这种能降低物质可浮性的药剂称为**抑制剂**。

（2）活化剂

为了达到排放标准规定的悬浮物指标，有时需进一步将这些被抑制的物质去除，这就需要投加一种药剂来消除原来的抑制作用，促进气浮的进行。这种能够消除抑制作用的药剂称为**活化剂**。

（3）介质调整剂

介质调整剂的主要作用是调整废水的 pH 值。

7.4 气浮法的分类及流程

气浮过程包括气泡的产生、气泡与颗粒的附着及上浮分离等连续步骤。废水处理中采用的气浮法，按水中气泡产生的方法可分为**溶气气浮法**、**布气气浮法**和**电解气浮法**三类。

7.4.1 溶气气浮法

溶气气浮法是使空气在一定压力下溶解于废水中，并达到过饱和状态，然后再突然使废水减到常压，使溶解于水中的空气以微小气泡的形式从水中逸出以进行气浮过程的方法。

溶气气浮形成的气泡直径很小，其初期粒度可能在 $80\ \mu\text{m}$ 左右。另外，在溶气气浮操作过程中，气泡与废水的接触时间，还可以人为地加以控制。因此，溶气气浮的净化效果较高，在废水处理中，特别是对含油废水的处理，得到了广泛的应用。

根据气泡在水中析出时的所处压力的不同，溶气气浮又可分为**加压溶气气浮**和**溶气真空空气浮**两种类型。前者是空气在加压条件下溶于水，而在常压下析出；后者是空气在常压或加压条件下溶于水，而在负压条件下析出。

(1) 加压溶气气浮法

加压溶气气浮法在国内外应用最为广泛。炼油厂几乎都采用这种方法来处理废水中的乳化油、并获得较好的处理效果。出水含油量可在 $10\sim 25\ \text{mg/L}$ 以下。

加压气浮法是在加压情况下，将空气溶解在废水中达饱和状态，然后突然减至常压，这时溶解在水中的空气就成了过饱和状态，以极微小的气泡释放出来，乳化油和悬浮颗粒就粘附于气泡周围而随其上浮，在水面上形成泡沫层，然后由刮泡器清除，使废水得到净化。

根据废水中所含悬浮物的种类、性质、处理水净化程度和加压方式的不同，基本流程有以下三种。

1) 全部废水溶气气浮法

全部废水溶气气浮法是将全部废水用水泵加压，在泵前或泵后注入空气。如图 7-3、图 7-4 所示。在溶气罐内空气溶解于废水中，然后通过减压阀将废水送入气浮池，废水中形成许多小气泡粘附废水中的乳化油或悬浮物而浮出水面，在水面上形成浮渣。用刮板将浮渣连续排入浮渣槽，经浮渣管排出池外，处理后的废水通过溢流堰和出水管排出。

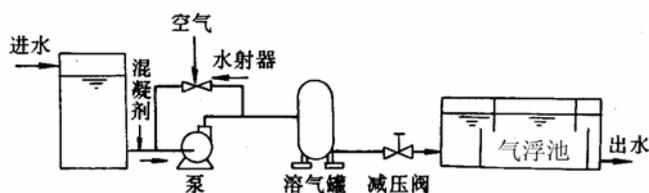


图 7-3 全部废水加压溶气气浮（泵前加气）

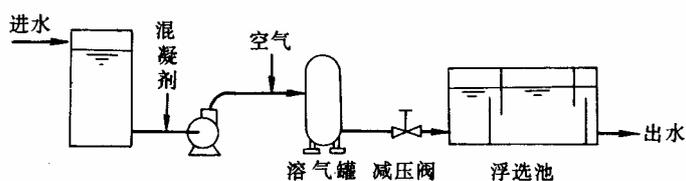


图 7-4 全部废水加压溶气气浮（泵后加气）

全流程溶气气浮法的优点是：(a) 溶气量大，增加了油粒或悬浮颗粒与气泡的接触机会；(b) 在处理水量相同的条件下，它较部分回流溶气气浮法所需的气浮池小，从而减少了基建投资。但由于全部废水经过压力泵，所以增加了含油废水的乳化程度，而且所需的

压力泵和溶罐均较其它两种流程大，因此投资和运转动力消耗较大。

2) 部分溶气气浮法

部分溶气气浮法是取部分废水加压和溶气，其余废水直接进入气浮池并在池中与溶气废水混合，如图 7-5 所示。其特点为：(a) 较全流程溶气气浮法所需的压力泵小，故动力消耗低；(b) 压力泵所造成的乳化油量较全部溶气法低；(c) 气浮池的大小与全部溶气法相同，但较部分回流溶气法小。

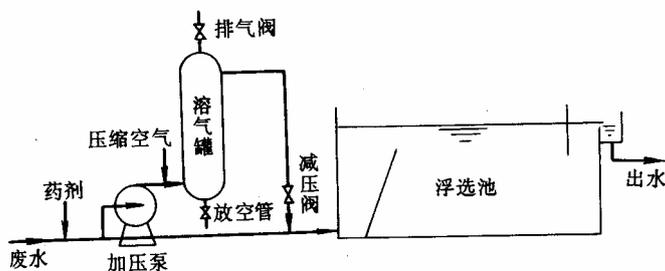


图 7-5 部分进水加压溶气气浮法流程

3) 部分回流溶气气浮法

部分回流溶气气浮法是取一部分除油后的出水回流进行加压和溶气，减压后直接进入气浮池，与来自絮凝池的含油废水混合后气浮，如图 7-6 所示。回流量一般为含油废水的 25%~50%。其特点为：(a) 加压的水量少，动力消耗省；(b) 气浮过程中不促进乳化；(c) 矾花形成好，后絮凝也少；(d) 缺点是气浮池的容积较前两种流程大。

为了提高气浮的处理效果，往往向废水中加入混凝剂或浮选剂，投加量因水质不同而异，一般由试验确定。

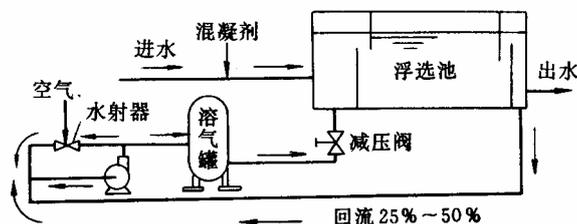


图 7-6 部分回流溶气气浮流程

(2) 溶气真空气浮法

溶气真空气浮法的主要特点是气浮池在负压（真空）状态下运行。至于空气的溶解，可在常压下进行，也可在加压下进行。

由于是负压（真空）条件下运行，因此，溶解在水中的空气易于呈现过饱和状态，从而以大量气泡的形式从水中析出，进行气浮。析出的空气量，取决于水中溶解的空气量和真空度。

溶气真空气浮池平面多为圆形，池面压力为 30~40 kPa，废水在池内停留时间为 5~20 min。

溶气真空气浮的主要优点是空气溶解所需压力比压力溶气为低，动力设备和电能消耗较少。但这种气浮方法的最大缺点是一切设备部件，如除泡沫的设备，都要密封在气浮池内，因此，气浮池的构造复杂，给运行与维护都带来很大困难。此外，这种方法只适用于处理污染物质量浓度不高的废水（不高于 300 mg/L），因此实际应用不多。

7. 4. 2 加压溶气气浮法的主要设备

(1) 进气方式

加压溶气法有两种进气方式，即泵前进气和泵后进气。

泵前进气，这是由水泵压水管引出一支管返回吸水管，在支管上安装水力喷射器，废水经过水力喷射器时造成负压，将空气吸入与废水混合后，经吸水管、水泵送入溶气罐。这种方式省去了空压机，比较简便，水气混合均匀，但水泵必须采用自吸式进水，而且要保持 1 m 以上的水头。此外，其最大吸气量不能大于水泵吸水量的 10%，否则，水泵工作不稳定，会产生气蚀现象。

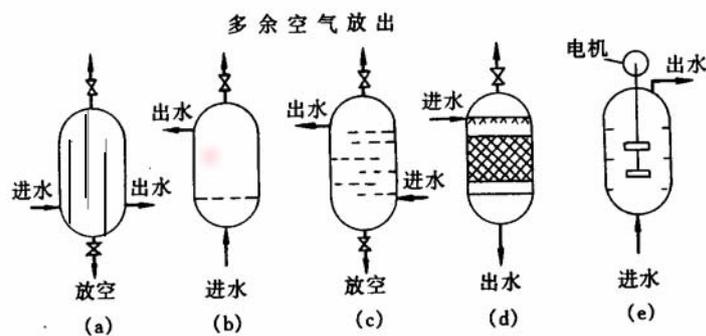
泵后进气，一般是在压水管上通入压缩空气。这种方法使水泵工作稳定，而且不要求在正压下工作，但需要由空气压缩机供给空气，为了保证良好的溶气效果，溶气罐的容积也比较大，一般需采用较复杂的填充式溶气罐。

(2) 溶气罐

溶气罐的作用是在一定的压力（一般 0.2~0.6 MPa）下，保证空气能充分地溶于废水中，并使水、气良好混合。混合时间一般为 1~3 min，混合时间与进气方式有关，即泵前进气混合时间可短些，泵后进气混合时间要长些。溶气罐的顶部设有排气阀，以便定期将积存在顶部未溶解的空气排掉，以免减少罐容，另外多余的空气如不排出，由于游离气泡的搅动，会影响气浮池的气浮效果。罐底设放空阀，以清洗时放空溶气罐。

为了防止溶气罐内短流，增大紊流程度，促进水气充分接触，加快气体扩散，常在罐内设隔套、挡板或填料。

溶气罐的形式可分为静态型和动态型两大类。静态型包括花板式、纵隔板式、横隔板式等，这种溶气罐多用于泵前进气。动态型分为填充式、涡轮式等，多用于泵后进气。图 7-7 所示为各种溶气罐型式。国内多采用花板式和填充式。



(a) 纵隔板式；(b) 花板式；(c) 横隔板式；(d) 填充式；(e) 涡轮式

图 7-7 溶气罐形式示意图

(3) 减压阀

减压阀的作用是保持溶气罐出口处的压力恒定，从而可以控制出罐后气泡的粒径和数量。也可用低压溶气释放器来代替减压阀，溶气水流经释放器时，由于形成强烈的搅动和涡流，便产生微细气泡。

(4) 气浮池

气浮池是气浮过程的主要设备，它的作用是废水中的空气以微小气泡形式逸出，气泡在上升过程中吸附乳化油和细小悬浮颗粒，上浮至水面形成浮渣，由刮渣机刮出而实现污染物与水的分离。加压溶气气浮池的种类较多，一般可分为平流式、竖流式两种，它们分别与平流式和竖流式沉淀池类似，如图 7-8、图 7-9 所示。此外，还有斜板式气浮池，这种气浮池类似于斜板隔油池，如图 7-10 所示。气浮室由斜板分隔成若干小室，每个小室均有进水管引入溶气水。泡沫由上部刮泡器排出，处理水和沉降污泥分别由与各小室相通的污泥管和处理水管排出。

废水在气浮池内的停留时间一般为 30~40 min。表面负荷为 $5\sim 10\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

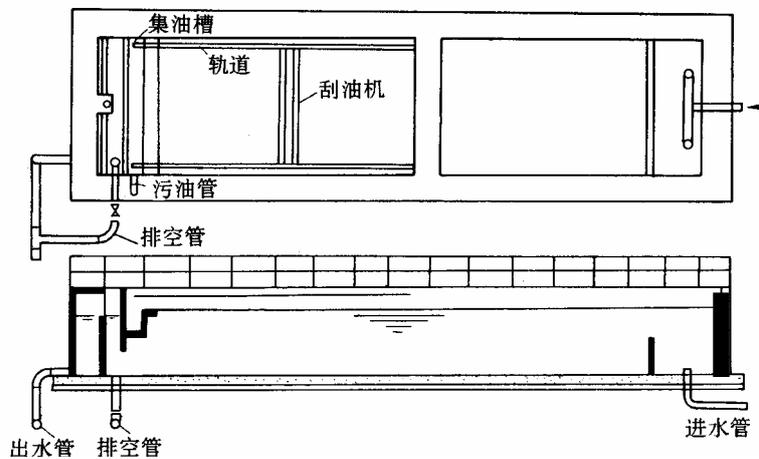


图 7-8 平流式气浮池

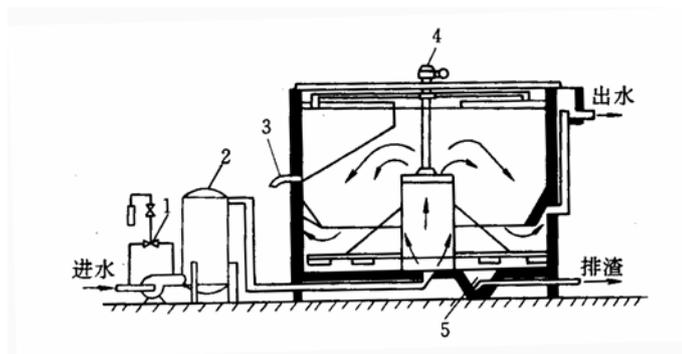


图 7-9 竖流式气浮池

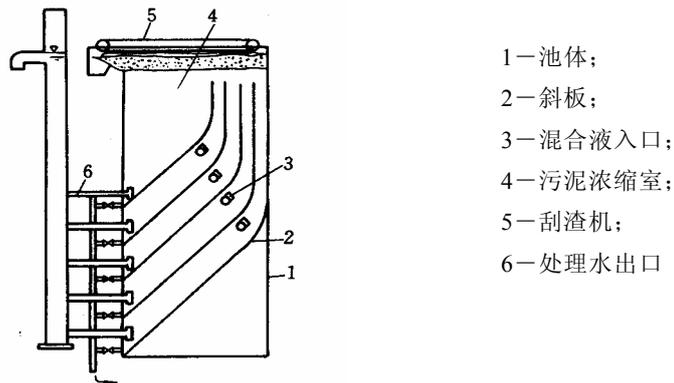


图 7-10 斜板式气浮池

7.4.3 布气气浮法

布气气浮是利用机械剪切力，将混合于水中的空气粉碎成细小的气泡，以进行气浮的方法。按粉碎气泡方法的不同，布气气浮又分为水泵水管吸气气浮、射流气浮、扩散曝气气浮以及叶轮气浮等四种。

(1) 水泵吸水管吸入空气气浮

这是最原始也是最简单的一种气浮方法。这种方法的优点是设备简单，其缺点主要是由于水泵工作特性的限制，吸入的空气量不能过多，一般不大于吸水体积的 10%，否则将破坏水泵吸水管的负压工作。此外，气泡在水泵内破碎的不够完全，粒径大，因此，气浮效果不好。这种方法用于处理通过除油池后的石油废水，除油效率一般在 50%~65%。

(2) 射流气浮

射流气浮采用通过射流器向废水中混入空气进行气浮的方法。射流器的构造如图 7-11 所示。由喷嘴射出的高速废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，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，然后进入气浮池中完成气浮过程。

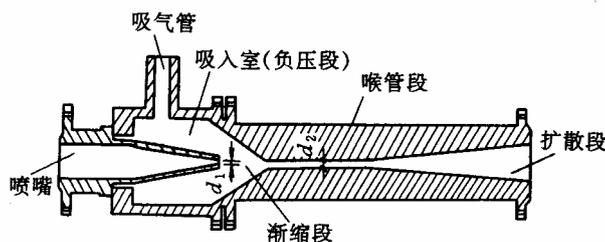


图 7-11 射流器构造示意图

(3) 扩散板曝气气浮

这是早期气浮池采用最为广泛的一种布气方法。压缩空气通过具有微孔的扩散板或微

孔管，使空气以细小气泡的形式进入水中，进行气浮过程。这种方法的优点是简单易行，但缺点较多，其中主要的是空气扩散装置的微孔易于堵塞，气泡较大，气浮效率不高。因此这种方法近年已很少使用。

(4) 叶轮气浮

叶轮气浮设备如图 7-12 所示。在气浮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，盖板上有小孔。当电动机带动叶轮高速旋转时，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，进行气浮。形成的泡沫不断地被刮板刮出槽外。这种气浮池是从矿物浮选中直接移植过来的。

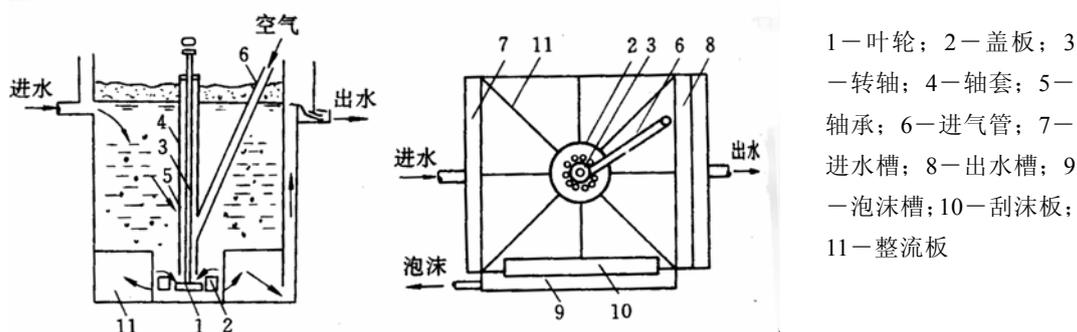


图 7-12 叶轮气浮设备构造示意图

这种气浮池为正方形，叶轮直径一般为 200~400 mm，最大不超过 600~700 mm，叶轮转速为 900~1 500 min。气浮池有效水深一般 1.5~2.0 m，最大不超过 3.0 m。这种气浮池适用于处理水量不大，污染物质量浓度较高的废水，除油效果可达 80%左右。

布气气浮的优点是设备简单，易于实现，其缺点是空气被粉碎的不够充分，形成的气泡粒径较大，一般不小于 1 000 μm ，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，这些因素都使布气气浮法去除效率较低。

7.4.4 电解气浮法

电解气浮法是对废水进行电解，这时在阴极产生大量的氢气泡，氢气泡的直径很小，仅有 20~100 μm 。废水中的悬浮颗粒粘附在氢气泡上，随其上浮，从而达到了净化废水的目的。与此同时，在阳极上电离形成的氢氧化物起着混凝剂的作用，有助于水中的污染物上浮或下沉。

电解气浮法的优点是能产生大量小气泡；在利用可溶性阳极时，气浮过程和混凝过程结合进行；装置构造简单，是一种新的废水净化方法。详细过程和原理在电解法处理废水部分介绍。

思考题

1. 如果浸入水中的疏水固体表面有一气泡，画出此时平衡接触角的示意图并推导气泡与固体接触前后能量变化的关系式。
2. 试分析气浮法的主要优缺点。
3. 你能用画示意图的方式表示捕收剂的作用吗？
4. 为什么说起泡剂能降低颗粒与气泡的粘附动力？
5. 比较全部废水加压溶气气浮、部分废水加压溶气气浮和部分回流溶气气浮流程的优缺点。

第八章 吸附与离子交换

8.1 吸附的基本理论

8.1.1 吸附过程及分类

吸附是指利用多孔性固体物质吸附废水中某种或几种污染物，以回收或去除某些污染物，从而使废水得到净化的方法。

吸附是一种界面现象，其作用发生在两个相的界面上。吸附发生的原因是固体表面的分子或原子因受力不均衡而具有剩余的表面能，当某些物质碰撞固体表面时，受到这些不平衡力的吸引而停留在固体表面上，这就是**吸附**。具有吸附能力的多孔性固体物质称为**吸附剂**。而废水中被吸附的物质称为**吸附质**。吸附的结果是吸附质在吸附剂上富集，吸附剂的表面能降低。例如活性炭与废水相接触，废水中的污染物会从水中转移到活性炭的表面上，这就是吸附作用。

吸附剂与吸附质之间的作用力是复杂的，除了分子之间的引力以外还有化学键力和静电引力。根据吸附剂与吸附质之间作用力的不同，吸附可分为**物理吸附**、**化学吸附**和**离子交换吸附**三种类型。

(1) 物理吸附

吸附剂和吸附质之间通过分子间力作用所发生的吸附为**物理吸附**。物理吸附是一种常见的吸附现象。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，而是多少能在界面范围内自由移动；主要发生在低温状态下，过程放热较小；吸附可以是单分子层或多分子层吸附；解吸容易。影响物理吸附的主要因素是吸附剂的表面积和细孔分布。

(2) 化学吸附

吸附剂和吸附质之间发生由化学键力引起的吸附称为**化学吸附**。特点是有选择性，即一种吸附剂只对某种或特定几种物质有吸附作用；一般为单分子吸附；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，通常需要一定的活化能，在低温时，吸附速度较小；吸附牢固，解吸困难。化学吸附的发生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。

(3) 离子交换吸附

吸附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的吸附为**离子交换吸附**。后面将要讲到离子交换属此范围。影响交换吸附的重要因素是离子的电荷数和水合半径的大小。

物理吸附、化学吸附和离子交换吸附这三种吸附形式并不是孤立的，往往是相伴发生的。在废水处理中，大部分的吸附过程是几种吸附综合作用的结果。由于吸附质、吸附剂及其他因素的影响，可能在一定条件下某种吸附是主要的，其它吸附是次要的。有的吸附在低温时主要是物理吸附，在高温时是化学吸附。

8.1.2 吸附平衡与吸附容量

如果吸附过程是可逆的，当废水和吸附剂充分接触后，一方面吸附质被吸附剂吸附，

另一方面一部分已被吸附的吸附质由于热运动的结果，能够脱离吸附剂的表面，又回到液相中去。前者称为**吸附过程**，后者称为**解吸过程**。当吸附速度和解吸速度相等时，即单位时间内吸附的数量等于解吸数量时，则吸附质在液相中和吸附剂表面上的质量浓度都不再改变，此时称为达到**吸附平衡**，此时吸附质在液相中的浓度称为**平衡浓度**。

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。所谓吸附容量是指单位质量的吸附剂所吸附的吸附质的质量。

吸附容量可由式 8-1 计算：

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{W} \quad \text{式 8-1}$$

式中：q—吸附容量，g/g；V—废水体积，L；W—吸附剂投加量，g；C₀—原水中吸附质浓度，g/L；C—吸附平衡浓度，g/L。

在温度一定的条件下，吸附容量随吸附质平衡浓度的提高而增加。

所谓吸附速度是指单位重量的吸附剂在单位时间内所吸附的吸附质量。吸附速度决定了废水和吸附剂的接触时间。吸附速度越快，接触时间越短，所需的吸附设备的容积也就越小。吸附速度取决于吸附剂和吸附质的性质，实际废水处理中，由于废水中的成分复杂，吸附速度由试验来确定。

8.1.3 吸附法处理废水的特点

利用吸附作用进行物质分离已有漫长的历史。在水处理领域，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、各种溶解性有机物和放射性元素等。在废水处理流程中，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。

利用吸附法进行水处理，具有适应范围广、处理效果好、可回收有用物料、吸附剂可重复使用等优点，其缺点是对进水预处理要求较高，运转费用较高，系统庞大，操作较麻烦。

8.1.4 吸附过程的影响因素

了解影响吸附过程的因素的目的是为了选择合适的吸附剂和控制合适的工作条件，达到最佳的吸附效果。影响吸附的因素很多，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。下面分别介绍各因素的影响。

(1) 吸附剂性质的影响

1) 比表面积

吸附剂的粒径越小，或是微孔越发达，其比表面积越大。吸附剂的比表面积越大，则吸附能力越强。图 8-1 是苯酚吸附量与吸附剂的比表面积的关系。可见吸附量与吸附剂的表面积成正比关系，而且斜率较大。当然，对于一定的吸附质，增大比表面的效果是有限的。对于大分子吸附质，比表面积增大的效果反而不好，微孔提供的表面积不起作用。

2) 孔结构

活性炭吸附剂的孔结构如图 8-2 所示。吸附剂内孔的大小和分布对其吸附性能影响很

大。孔径太大，比表面积小，吸附能力差，孔径太小，则不利于吸附质扩散，并对直径较大的分子起屏蔽作用。吸附剂的孔一般是不规则的，孔径范围为 $1 \times 10^{-4} \sim 0.1 \mu\text{m}$ ，通常将孔半径大于 $0.1 \mu\text{m}$ 的称为大孔； $2 \times 10^{-3} \sim 0.1 \mu\text{m}$ 的称为过渡孔；而小于 $2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ 的称为微孔。大孔的表面对吸附能力贡献不大，仅提供吸附质和溶剂的扩散通道。过渡孔吸附较大分子溶质，并帮助小分子溶质通向微孔。大部分吸附表面积由微孔提供。因此吸附量主要受微孔支配。采用不同的原料和活化工艺制备的吸附剂其孔径分布是不同的。另外吸附剂的再生情况也影响孔的结构。

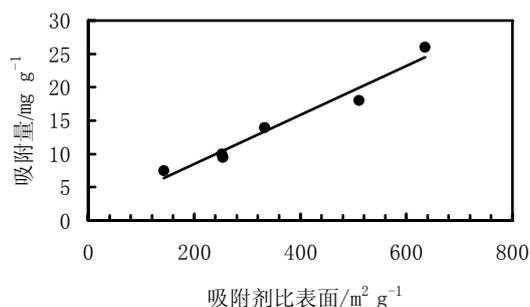


图 8-1 苯酚的吸附量与吸附剂比表面之间的关系

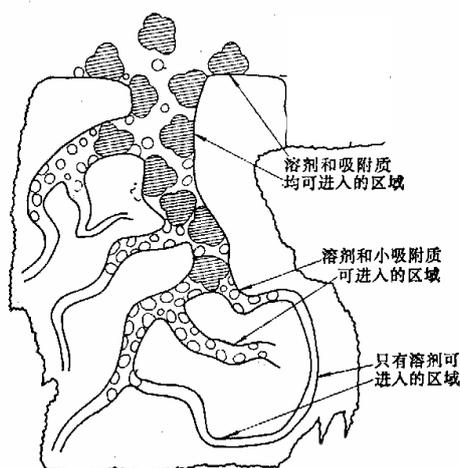


图 8-2 活性炭细孔分布及作用图

3) 表面化学性质

吸附剂在制造过程中会形成一定量的不均匀表面氧化物，其成分和数量随原料和活化工艺的不同而异。一般把表面氧化物分成酸性的和碱性的两大类，并按这种分类来解释其吸附作用。经常指的酸性氧化物基团有羧基、酚羟基、醌型羰基、正内酯基、荧光型内酯基、羧酸酐基及环式过氧基等。其中羧酸基、内酯基及酚羟基被多次报道为主要酸性氧化物，对碱金属氢氧化物有很好的吸附能力。酸性氧化物在低温（低于 500°C ）活化时形成。对于碱性氧化物的说法尚有分歧，有的认为是如氧萘的结构，有的则认为类似吡喃酮的结构。碱性氧化物在高温（ $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ ）活化时形成，在溶液中吸附酸性物质。

表面氧化物成为选择性的吸附中心，使吸附剂具有类似化学吸附的能力，一般说来，有助于极性分子的吸附，削弱对非极性分子的吸附。

(2) 吸附质的性质

对于一定的吸附剂，由于吸附质性质的差异，吸附效果也不一样。通常有机物在水中的溶解度随着链长的增长而减小，而活性炭的吸附容量却随着有机物在水中溶解度的减少而增加，也即吸附量随有机物分子量的增大而增加。如活性炭对有机酸的吸附量按甲酸<乙酸<丙酸<丁酸的次序而增加。

活性炭处理废水时，对芳香族化合物的吸附效果较脂肪族化合物好，不饱和链有机物较饱和链有机物好，非极性或极性小的吸附质较极性强的吸附质好。应当指出，实际体系的吸附质往往不是单一的，它们之间可以互相促进、干扰或互不相干。所以具体的吸附效果还要经过试验确定。

(3) 操作条件

吸附是放热过程，低温有利于吸附，升温有利于脱附。

溶液的 pH 值影响到溶质的存在状态（分子、离子、络合物），也影响到吸附剂表面的电荷特性和化学特性，进而影响到吸附效果，活性炭吸附 Cd—CN 络合物的试验结果如图 8-3 所示。可见，在 pH 值 7.5~9.5 的范围内，吸附去除率较高。

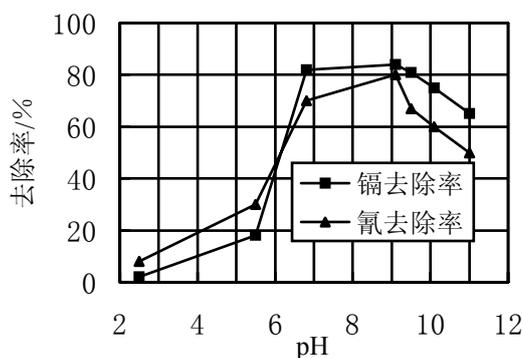


图 8-3 活性炭吸附镉氰络合物时去除率与 pH 值的关系

吸附剂与吸附质的接触时间也是影响吸附的重要因素。因此在吸附操作中，应保证吸附剂与吸附质有足够的接触时间。接触时间短，单位时间内处理的水量大，但吸附未达平衡，吸附量小；接触时间延长，虽能提高一些处理效果，但设备的生产能力减小，一般生产中接触时间为 0.5~1.0 h。另外，吸附剂的脱附再生、溶液的组成和浓度及其它因素也影响吸附效果。因此具体的吸附操作条件也要通过试验确定。

8.2 吸附剂及其再生

8.2.1 常用吸附剂简介

从广义而言，一切固体物质的表面都有吸附作用，但实际上，只有多孔物质或磨得极

细的物质，由于其具有很大的表面积，才有明显的吸附能力，也才能作为吸附剂。此外，工业吸附剂还必须满足下列要求：(a) 吸附能力强；(b) 吸附选择性好；(c) 吸附平衡浓度低；(d) 容易再生和再利用；(e) 机械强度高；(f) 化学性质稳定；(g) 来源广；(h) 价格低。一般工业吸附剂难于同时满足这八个方面的要求，应根据不同的场合选用。

废水处理过程中应用的吸附剂有活性炭、磺化煤、沸石，活性白土、硅藻土、焦炭、木炭、木屑、树脂等。下面介绍常用的几种：

(1) 活性炭

活性炭是一种非极性吸附剂，是由含炭为主的物质作原料，经高温炭化和活化制得的疏水性吸附剂。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。是目前应用最广泛的吸附剂。

活性炭具有巨大的比表面积和特别发达的微孔。通常活性炭的比表面积可达 500~1 700 m^2/g ，因而形成了强大的吸附能力。但是，比表面积相同的活性炭，其吸附容量并不一定相同，因为吸附容量不仅与活性炭的比表面有关，还与其中微孔结构和微孔分布及表面化学性质有关。

粒状活性炭的孔径（半径）大致分布如下：微孔的容积约为 0.15~0.9 mL/g ，表面积占总面积 95% 以上；过渡孔容积通常为 0.02~0.1 mL/g ，除采用特殊活化方法以外，它的表面积不超过总表面积的 5%。大孔容积为 0.2~0.5 mL/g ，而表面积仅为 0.2~0.5 m^2/g ，占总比表面积的很小一部分。在气相吸附中，吸附容量在很大程度上决定于微孔，而液相吸附中，过渡孔则起主要作用。

活性炭是目前废水处理中普遍采用的吸附剂，已用于炼油、含酚、印染、氯丁橡胶、腊纶、三硝基甲苯等废水处理以及城市污水的深度处理。

活性炭的吸附以物理吸附为主，但由于表面氧化物的存在，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，所以实际使用量最大。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。废水处理中常用的粒状炭参考性能如表 8-1 所示。

表 8-1 适用于废水处理用的粒状活性炭的参考性能

序号	项 目	数 值	序号	项 目	数 值
1	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	950~1500	5	空隙容积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.85
2	密度：	0.44 1.3~1.4 2.1	6	最小碘值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	900
	堆积密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		7	最大灰分/%	8
	颗粒密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		8	包装后最大含水率/%	2
3	真密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.8~0.9 1.5~1.7			
	粒径：				
	有效粒径/mm				
	平均粒径/mm				
4	均匀系数	≤ 1.9			

纤维状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、巨大的比表面积及众多的官能团，因此吸附性能达到或超过目前使用的活性炭。但目前其价格较高。

(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 800 m²/g。

按照基本结构分类，吸附树脂大体可分为非极性、中性、极性和强极性四种类型。

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。

如制造 TNT 炸药的废水毒性很大，使用活性炭能去除废水中 TNT，但再生困难。采用加热再生时容易引起爆炸。而用树脂吸附剂处理，效果很好。当原水含 TNT 34 mg/L 时，每个循环可处理 500 倍树脂体积的废水，用丙酮再生，TNT 回收率可达 80%。

树脂的吸附能力一般随吸附质亲油性的增强而增大。

(3) 腐植酸系吸附剂

腐植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。腐植酸的吸附性能是由其本身的性质和结构决定的。一般认为腐植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—、—CH₂—、—NH—等）、以及核上的活性基团所组成。据测定，腐植酸含有的活性基团有羟基、羧基、羰基、胺基、磺酸基、甲氧基等。这些基团决定了腐植酸对阳离子的吸附性能。

腐植酸对阳离子的吸附，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。

用作吸附剂的腐植酸类物质有两大类，一类是天然的富含腐植酸的风化煤、泥煤、褐煤等，直接作吸附剂用或经简单处理后作吸附剂用。另一类是把富含腐植酸的物质用适当的粘结剂制成腐植酸系树脂，造粒成型，以便用于管式或塔式吸附装置。

腐植酸类物质吸附重金属离子后，容易脱附再生，常用的再生剂有浓度为 1~2 mol/L 的 H₂SO₄、HCl 及 NaCl、CaCl₂ 等。

据报道，腐植酸类物质能吸附工业废水中的各种金属离子，如 Hg、Zn、Pb、Cu、Cd 等，其吸附率可达 90%~99%。存在形态不同，吸附效果也不同，对 Cr³⁺ 的吸附率大于 Cr⁶⁺。

8.2.2 吸附剂的解吸再生

吸附剂在达到吸附饱和后，必须进行**解吸再生**，才能重复使用。所谓解吸再生就是在保持吸附剂结构不发生或者稍微发生变化的情况下将吸附质由吸附剂的表面去除，以恢复其吸附性能的过程。所以解吸再生是吸附的逆过程。通过再生使用，可以降低处理成本，减少废渣排放，同时有可能回收吸附质。

目前，吸附剂的解吸再生方法有加热再生法、化学氧化再生法、药剂再生法、生物再生法等。在废水处理上，应用较多的是加热再生法。

(1) 加热再生法

加热再生即用外部加热的方法，改变吸附平衡关系，达到脱附或分解的目的。根据再生温度的不同，加热再生法分为低温和高温两种方法。低温适用于吸附了气体的饱和活性炭，通常加热到 100~200℃，被吸附的物质就可以脱附。高温再生用于吸附了固体的饱和活性炭，废水处理中活性炭的再生一般要加热到 800~1000℃，并需要加入活化气体（如水蒸气、二氧化碳等）才能完成再生。

高温加热再生活性炭一般分三步进行：(a) 干燥，把吸附饱和的活性炭加热到 100~150℃，目的是将吸附在其细孔中的水分（含水率约为 40%~50%）蒸发出来，同时部分低沸点的有机物也随着挥发出来。干燥过程所需热量约为再生总热量的 50%；(b) 炭化，水分蒸发后，继续加温到 700℃，这时，低沸点有机物全部挥发脱附。高沸点有机物由于热分解，一部分成为低沸点有机物挥发脱附，另一部分被炭化，残留在活性炭微孔中；(c) 活化，将炭化留在活性炭微孔中的残留炭通入活化气体（如水蒸汽、二氧化碳及氧）进行气化，达到重新造孔的目的。活化温度一般 700~1000℃。

活化过程中，还必须控制再生装置中氧的含量，一般控制在 1% 以下，以减少活性炭损失。再生后废气主要含 CO₂、H₂、CO 以及 SO₂、O₂ 等，视吸附物及活化气体的不同而异。

用于废水处理的活性炭，由于废水中污染物成分复杂，除含有机物外，还常常含有金属盐等无机物，这些金属化合物再生时大多仍残留在活性炭微孔中（除汞、铅、锌可气化外），使活性炭吸附性能降低，如将饱和炭先用稀盐酸处理，再生炭的性能可能恢复到新炭的水平。

高温加热再生法是目前废水处理中粒状活性炭再生的最普遍最有效的方法。影响再生的因素很多，如活性炭的物理及化学性质、吸附性质、吸附负荷、再生炉型、再生过程中操作条件等。再生后吸附剂性能的恢复率可达 95% 以上。

上述干燥、炭化和活化三步是在再生炉中进行的。再生炉的炉型很多，如回转炉、移动床炉、立式多段炉及流动床炉等。目前采用最广的是立式多段炉，其结构如图 8-4 所示。再生炉体为钢壳，内衬耐火材料，内部分隔成 4 到 9 段炉床。每段有 2 到 4 个搅拌耙，中心轴转动时带动搅拌耙旋转，使活性炭自上段向下段移动。图 8-4 所示再生炉为六段，第一、二段用于干燥，第三、四段用于炭化，第五、六段用于活化。

立式多段炉的特点是占地面积小，炉内有效面积大，炭在炉内停留时间短，再生质量均匀，再生损失一般为 7% 左右。但这种炉型结构复杂，操作要求严格，适合大规模活性炭再生。

从再生炉排出的气体含有甲烷、乙烷、乙烯、焦油蒸汽、二氧化硫、一氧化碳、氢以

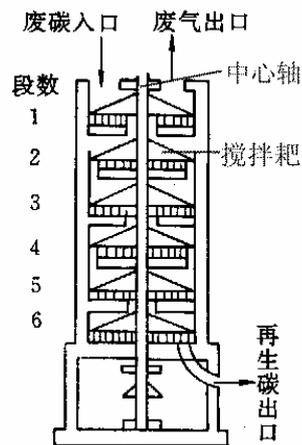


图 8-4 立式多段再生炉

及过剩的氧等。为了防止废气污染空气，可将废气先送入燃烧器燃烧脱臭，然后进入水洗涤塔除尘。

(2) 药剂再生

用某种化学药剂将被吸附的吸附质解吸下来的过程为**药剂解吸**。其过程是在饱和吸附剂中加入适当的溶剂，改变吸附剂与吸附质之间的分子引力，改变介质的介电常数。从而使原来的吸附破坏，吸附质离开吸附剂进入溶剂中，达到再生和回收的目的。

常用的有机溶剂有苯、丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、卤代烷等。树脂吸附剂从废水中吸附酚类后，一般采用丙酮或甲醇脱附。吸附了 TNT，采用丙酮脱附。吸附了 DDT 类物质，采用异丙醇脱附。

无机酸碱也是很好的再生剂，如吸附了苯酚的活性炭可以用热的 NaOH 溶液再生，生成的酚钠盐可回收利用。

对于能电离的物质最好以分子形式吸附，以离子形式脱附，即酸性物质宜在酸里吸附，在碱里脱附，碱性物质在碱里吸附，在酸里脱附。

溶剂及酸碱用量应尽量节省，控制 2~4 倍吸附剂体积为宜。脱附速度一般比吸附速度慢一倍以上。

药剂再生的优点是再生时吸附剂损失较小，再生可以在吸附塔中进行，无需另设再生装置，而且有利于回收有用物质。缺点是再生效率低，再生不易完全，在废水处理中应用较少。

经过反复再生的吸附剂，除了机械损失以外，其吸附容量也会有一定损失，因灰分堵塞小孔或杂质不能完全除去，使有效吸附表面积减小。

(3) 生物法再生活性炭

生物再生法主要用于吸附质为有机物的情况。利用微生物的作用，将被活性炭吸附的有机物氧化分解。如果再生周期较长、处理水量不大，可以将活性炭一次性卸出，然后放置在固定的容器内进行生物再生，待一段时间后活性炭内吸附的有机物基本上被氧化分解，炭的吸附性能基本恢复即可重新使用。另外也可以在活性炭吸附处理过程中，同时向炭床鼓入空气，以供炭粒上生长的微生物生长繁殖和分解有机物的需要。这样整个炭床就处在不断地由水中吸附有机物，又在不断氧化分解这些有机物的动平衡中。因此炭的饱和周期将成倍地延长，甚至在工程实例中一批炭可以连续使用五年以上。这也就是近年来使用越来越多的生物活性炭再生工艺。

活性炭再生后，炭本身及炭的吸附量都不可避免地会有损失。对加热再生法，再生后的活性炭微孔减少，过渡孔增加，比表面积和碘值均有所降低。对于主要靠微孔的吸附操作，再生次数对吸附有较重要的影响，因而做吸附试验时应采用再生后的活性炭，才能得到可靠的试验结果。对于主要利用过渡孔的吸附操作，则再生次数对吸附性能的影响不大。

8.3 吸附的操作及设备

8.3.1 吸附操作的分类

在废水处理中，按吸附操作过程中废水的流动状态，可把吸附操作分为静态吸附和动态吸附两种。

废水在不流动的条件下进行的吸附操作为**静态吸附操作**。其工艺过程是把一定量的吸附剂投入欲处理的废水中，不断地进行搅拌达到吸附平衡后，再用沉降或过滤的方法使废水与吸附剂分开，所以静态吸附操作是间歇式操作。如一次吸附后出水水质达不到要求，可以采用多次静态吸附操作。由于多次吸附操作麻烦，在废水处理中应用较少。静态吸附常用设备有水池、水桶等。

动态吸附操作废水在流动条件下进行的吸附操作。一般是废水连续通过一定厚度的活性炭床层，使废水中的污染物吸附在活性炭中，所以动态吸附操作是连续的过程。

从处理设备的类型上分，又可以分成**固定床方式**、**移动床方式**和**流化床方式**。

8.3.2 吸附操作设备

(1) 固定床

固定床是废水处理中常用的吸附装置，如图 8-5 所示。当废水连续地通过填充吸附剂的设备时，废水中的污染物便被吸附剂吸附，若吸附剂数量足够时，从吸附设备流出的废水中污染物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，当增加到一定数值时，应停止通水，将吸附剂再生。吸附和再生可在同一设备交替进行，也可以将失效的吸附剂排出，送到再生设备进行再生。因这种动态吸附设备中，吸附剂在操作过程中是固定的，所以叫固定床。

固定床根据水流方向又分为**升流式**和**降流式**两种。降流式固定床中，水流自上而下流动，出水水质较好，但经过吸附后的水头损失较大，特别是处理含悬浮物较高的废水时，为了防止悬浮物堵塞吸附层，需定期进行反冲洗。有时还需在吸附层上部设表面冲洗设备。在升流式固定床中，水流自下而上流动，当发现水头损失增大，可适当提高水的流速，使填充层稍有膨胀（上下层不要互相混合）就可以达到自清洗的目的。升流式固定床的优点

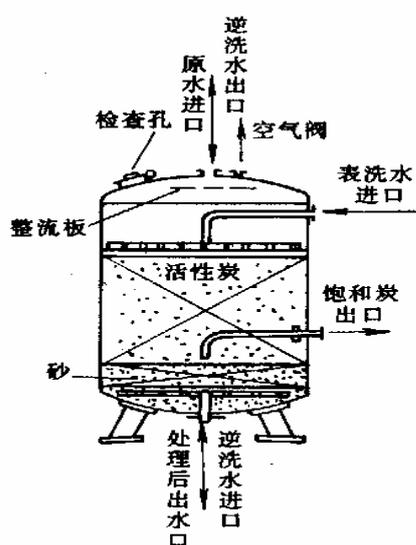


图 8-5 固定床吸附塔示意图

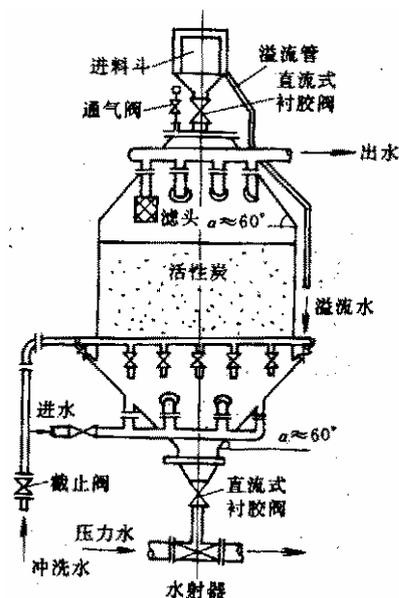


图 8-6 移动床吸附塔构造示意图

是由于层内水头损失增加较慢，所以运行时间较长。其缺点是对废水入口处吸附层的冲洗难于降流式，并且当流量增大或操作失误时会使吸附剂流失。

根据处理水量、原水的水质和处理要求，固定床可分为单床式、多床串联式和多床并联式三种。

(2) 移动床

移动床的运行操作方式是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排出，即吸附剂由上而下移动，所以称为移动床，如图 8-6 所示。排出的饱和吸附剂送专门的再生设备再生。按吸附剂排出的方式又分为间歇移动床和连续移动床，间歇移动床的吸附剂是定期地间断排出，而连续式移动床的吸附剂是连续排出的。

与固定床相比，移动床充分利用吸附剂的吸附容量，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。移动床适宜于处理各种浓度的有机废水，也可以用于处理含悬浮固体的废水。

(3) 流动床

流动床也叫做流化床。吸附剂在塔中处于膨胀状态，塔中吸附剂与废水逆向连续流动。流动床是一种较为先进的床型，流化床吸附塔的构造如图 8-7 所示。与固定床相比，可使用小颗粒的吸附剂，吸附剂一次投量较少，不需反洗，设备小，生产能力大，预处理要求低。但运转中操作要求高，不易控制，同时吸附剂的机械强度要求高。目前应用较少。

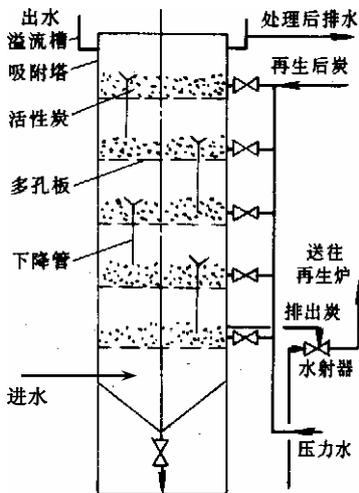


图 8-7 流化床吸附塔示意图

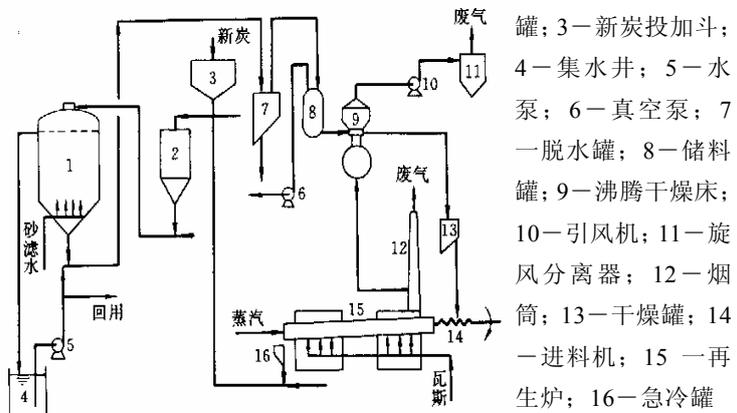


图 8-8 含油废水粒状活性炭吸附工艺流程图

8.4 吸附法在废水处理中的应用

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地应用。

我国早于 1976 年就已经建成了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 8-8 所示。

炼油废水经隔油、气浮、生化和砂滤后，由下而上流经吸附塔活性炭层，到集水井 4，由水泵 5 送到循环水池，部分水作为活性炭输送用水。处理后水中挥发酚 <0.01 mg/L、氰化物 <0.05 mg/L、油含量 <0.3 mg/L，主要指标达到和接近地面水标准。

吸附塔为移动床型 $\Phi 4\ 400\ \text{mm} \times 8\ 000\ \text{mm}$ ，4 台，每台处理量 150 t/h，再生炉为外热式回转再生炉。 $\Phi 700\ \text{mm} \times 15\ 700\ \text{mm}$ ，处理能力 100 kg/h。

某乙烯联合化工厂处理装置是由日本引进的，处理能力为 2 400 t/d，采用活性炭吸附作为三级处理。处理工艺流程为原废水经重力沉降处理后经生物处理，再经过快滤池过滤，然后用活性炭吸附法作为三级处理的手段。

活性炭吸附塔为圆形立式固定床，下向流，体积 $\Phi 5\ 000\ \text{mm} \times 4\ 400\ \text{mm}$ ，12 台（其中 1 塔再生，11 塔运转），炭层高 3 m。再生炉为 6 层内热立式多段炉。

废水处理，COD <40 mg/L，BOD₅ <10 mg/L，SS <10 mg/L，酚 <0.05 mg/L，油 <2 mg/L。

吸附法对含有有机物的废水有很好的去除作用，实践已证实，它对某些金属及其它化合物也有很强的吸附能力。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含铬电镀废水的处理。

8.5 离子交换

8.5.1 概述

离子交换法是借助于离子交换剂上的离子和废水中的离子进行交换反应而除去废水中有害离子的方法。离子交换过程也可以看成是一种特殊吸附过程，所以在许多方面都与吸附过程类同。但与吸附比较，离子交换过程的特点在于它主要吸附水中以离子状态存在的物质，并进行等当量的离子交换。在废水处理中，离子交换主要用于回收和去除废水中金、银、铜、镉、铬、锌等金属离子，对于净化放射性废水及有机废水也有应用。

在废水处理中，离子交换法优点是离子的去除效率高，设备较简单，操作容易控制。目前在应用中存在的主要问题是应用范围还受到离子交换剂品种、产量、成本的限制，对废水的预处理要求较高，另外，离子交换剂的再生及再生液的处理有时也是一个难以解决的问题。

8.5.2 离子交换剂的分类及组成

离子交换剂分为无机和有机两大类。无机的离子交换剂有天然沸石和人工合成沸石。沸石既可作阳离子交换剂，也能用作吸附剂。有机的离子交换剂有磺化煤和各种离子交换树脂。在废水处理中，应用较多的是离子交换树脂。

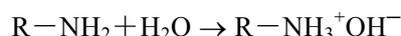
离子交换树脂是一类具有离子交换特性的有机高分子聚合电解质，是一种疏松的具有

多孔结构的固体球形颗粒，粒径一般为 0.3~1.2 mm，不溶于水，也不溶于电解质溶液。其结构由两部分组成，一部分是不溶性的树脂本体，另一部分是具有活性的交换基团（也叫活性基团）两部分。树脂本体是由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本体形成立体的网状结构。交换基团由起交换作用的离子和与树脂本体联结的离子组成。如磺酸型阳离子交换树脂的组成为 $R-SO_3^-H^+$ ，其中 R—为树脂本体， $SO_3^-H^+$ 为交换基团， H^+ 是可交换离子。季胺型阴离子交换树脂的组成为 $R-N^+OH^-$ ，R—为树脂本体， N^+OH^- 为交换基团。 OH^- 是可交换离子。

按离子交换的选择性，离子交换树脂分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。

阳离子交换树脂内的活性基团是酸性的，它能够与溶液中的阳离子进行交换。如 $R-SO_3^-H^+$ ，酸性基团上的 H^+ 可以电离，能与其他阳离子进行等当量的离子交换。

阴离子交换树脂内的活性基团是碱性的，它能够与溶液中的阴离子进行离子交换。如 $R-NH_2$ 活性基团水合后形成含有可离解的 OH^- 离子：



OH^- 离子可以和其他阴离子进行等当量的交换。

离子交换树脂按活性基团中酸碱的强弱分为：(a) 强酸性阳离子交换树脂，活性基团一般为 $-SO_3H$ ，故又称磺酸型阳离子交换树脂；(b) 弱酸性阳离子交换树脂，活性基团一般为 $-COOH$ ，故又称羧酸型阳离子交换树脂。其中活性基团中的 H^+ 可以被 Na^+ 代替，因此阳离子交换树脂又可分为氢型和钠型；(c) 强碱性阴离子交换树脂，活性基团一般为 $\equiv NOH$ ，故又称为季胺型阴离子交换树脂；(d) 弱碱性阴离子交换树脂，活性基团一般有一 NH_3OH 、 $=NH_2OH$ 和 $\equiv NHOH$ 之分，故分别又称伯胺型，仲胺型和叔胺型离子交换树脂。阴离子交换树脂中的氢氧根离子 OH^- 可以用氯离子 Cl^- 代替。因此，阴离子交换树脂又有氢氧型和氯型之分。

另外还有一些具有特殊活性的离子交换树脂。如氧化还原树脂（含巯基、氢醌基等）；两性树脂（同时含羧基和叔胺基）以及螯合树脂等。

根据离子交换树脂颗粒内部结构特点，又分为凝胶型和大孔型两类。两者的区别在于结构中空隙的大小。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。大孔树脂则无论在干态或湿态，用电子显微镜都能看到孔隙。目前使用的树脂多数为凝胶型离子交换树脂。

8.5.3 离子交换树脂的性能指标

离子交换树脂的性能对处理效率、再生周期及再生剂的耗量有很大的影响，判断离子交换性能的几个重要指标如下：

(1) 离子交换容量

交换容量是树脂交换能力大小的标准，可以用重量法和容积法两种方法表示。重量法是指单位重量的干树脂中离子交换基团的数量，用 $mmol/g$ 或 mol/g 来表示。容积法是指单位体积的湿树脂中离子交换基团的数量，用 $mmol/L$ 或 mol/m^3 树脂来表示。由于树脂一般在湿态下使用，因此常用的是容积法。离子交换容量又分为以下几种：全交换容量、工作交换容量和有效交换容量。全交换容量是指树脂中活性基团的总数；工作交换容量是指在给定的工作条件下，实际所发挥的交换容量，实际应用中由于受各种因素的影响，一般

工作交换容量只有总交换容量的 60%~70%；有效交换容量是指出水到达一定指标时交换树脂的交换容量。

(2) 含水率

由于离子交换树脂的亲水性，它总会有一定数量的水化水（或称化合水分），称为含水率。含水率通常以每克湿树脂（去除表面水分后）所含水分百分数来表示（一般在 5%左右），也可折算成相当每克干树脂的百分数表示。树脂中也有游离水或表面水，但这种非化合水能用离心法除去，与树脂性能无关。

(3) 相对密度

离子交换树脂的相对密度有三种表示方法：干真密度、湿真密度和湿视密度。干密度是指在 115℃真空干燥后的密度；湿真密度是指树脂在水中充分膨涨后的质量与树脂所占体积（不包括空隙）之比；湿视密度是指树脂在水中充分膨涨后单位体积树脂所具有的质量。

(4) 溶胀性

当树脂由一种离子型态转变为另一种离子型态时所发生的体积变化称为溶胀性或膨涨。树脂溶胀的程度用溶胀度来表示。如强酸阳离子交换树脂由钠型转变成氢型时，其体积溶胀度约为 5%~7%。

(5) 耐热性

各种树脂所能承受的温度都有一个高限，超过这个极限，就会发生比较严重的热分解现象，影响交换容量和使用寿命。

(6) 交联度

离子交换树脂是由不溶性的母体和活性基团两部分组成的，树脂的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网状结构。交联剂占单体质量的百分数称为交联度。交联度直接影响树脂的性能，交联度越高，树脂的机械强度就越大，对离子的选择性就越强，但交换速度就越慢。

(7) 选择性

离子交换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主要因素。

(8) 化学稳定性

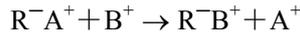
废水中的氧化剂，如氧、氯、铬酸、硝酸等，由于其氧化作用能使树脂网状结构破坏，活性基团的数量和性质也会发生变化。防止树脂因氧化而化学降解的办法有三种：一是采用高交联度的树脂；二是在废水中加入适量的还原剂；三是使交换柱内的 pH 值保持在 6 左右。

除上述几项指标外，还有树脂的外形、粘度、耐磨性、在水中的不溶性等。

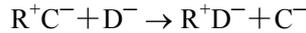
8.6 离子交换基本理论

8.6.1 离子交换过程

离子交换过程可以看作是固相的离子交换树脂与液相（废水）电解质之间的化学置换反应。其反应一般都是可逆的。阳离子交换过程可用下式表示：



阴离子交换过程可用下式表示：



式中：R 表示树脂本体；A、C 表示树脂上可被交换的离子；B、D 表示溶液中的交换离子。

实际离子交换过程通常分为五个阶段：(a) 交换离子从溶液中扩散到树脂颗粒表面；(b) 交换离子向树脂颗粒内部扩散；(c) 交换离子与结合在树脂活性基团上的可交换离子发生交换反应；(d) 被交换下来的离子在树脂颗粒内部扩散；(e) 被交换下来的离子在溶液中扩散。

实际上离子交换反应的速度是很快的，离子交换的总速度取决于扩散速度。

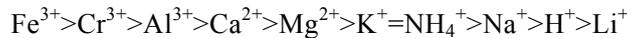
当离子交换树脂的吸附达到饱和时，通入某种高浓度电解质溶液，将被吸附的离子交换下来，使树脂得到再生。

8.6.2 离子交换树脂的选择性

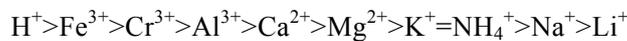
由于离子交换树脂对于水中各种离子吸附的能力并不相同，其中一些离子很容易被吸附而另一些离子却很难吸附；被树脂吸附的离子再生的时候，有的离子很容易被置换下来，而有的却很难被置换。离子交换树脂所具有的这种性能称为选择性。

采用离子交换法处理废水时，必须考虑树脂的选择性，特别是想要回收废水中的某种组分时。树脂对各种离子的交换能力是不同的，交换能力大小主要取决于各种离子对该树脂的亲合力（选择性），在常温和低浓度条件下，各种树脂对各种离子的选择性可大致归纳如下规律：

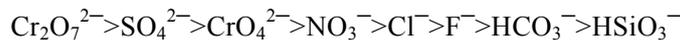
(1) 强酸性阳离子交换树脂的选择顺序为：



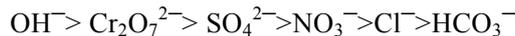
(2) 弱酸性阳离子交换树脂的选择顺序为：



(3) 强碱性阴离子交换树脂的选择性顺序为

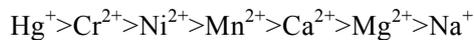


(4) 弱碱性阴离子树脂的选择性顺序为



(5) 螯合树脂的选择性顺序与树脂种类有关

螯合树脂在化学性质方面与弱酸阳离子树脂相似，但比弱酸树脂对重金属的选择性高。螯合树脂通常是 Na 型的，树脂内金属离子与树脂的活性基团相螯合。典型螯合树脂为亚氨基醋酸型，亚氨基醋酸型螯合树脂的选择性顺序为：



位于顺序前列的离子可以取代位于顺序后列的离子。

这里应强调的是，上面介绍的选择性顺序均为常温低浓度而言。在高温高浓度时，处于顺序后列的离子可以取代位于顺序前列的离子。这就是树脂再生的依据之一。另外树脂对离子的选择性还受许多其它因素的影响，因此不同条件下的选择性顺序会有差别，不同的研究者所得出的顺序也不完全相同，使用过程中应予以注意。

8.6.3 废水水质对离子交换树脂交换能力的影响

离子交换能力除受本身的性质影响外，在废水处理过程中，其使用效果还与废水的水质有关。具体要考虑以下几方面的影响：

(1) 悬浮物和油脂

废水中的悬浮物会堵塞树脂孔隙，油脂会包住树脂颗粒，都会使交换能力下降，因此当这些物质含量较多时，应进行预处理。预处理的方法有过滤、吸附等。

(2) 有机物

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大，一旦结合就很难进行再生，结果是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胺基团的结合力就很大，难于洗脱下来。为了减少树脂的有机污染，可选用低交联度的树脂，或者废水进行离子交换处理之前进行预处理。

(3) 高价金属离子

废水中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等高价金属离子能引起树脂中毒，当树脂受铁中毒时，会使树脂颜色变深，从阳离子树脂的选择性可看出，高价金属离子易为树脂吸附，再生时难于把它洗脱下来，结果会降低树脂的交换能力。为了恢复树脂的交换能力可用高浓度酸长时间浸泡。

(4) pH 值

离子交换树脂是由网状结构的高分子固体与附在本体上许多活性基团构成的不溶性高分子电解质。强酸和强碱树脂的活性基团的电离能力很强，交换能力基本上与 pH 值无关。但弱酸性树脂在 pH 值低时不电离或部分电离，因此，在碱性条件下，才能得到较高的交换能力。而弱碱性树脂在酸性溶液中才能得到较大的交换能力。螯合树脂对金属的结合与 pH 值有很大关系，每种金属都有适宜的 pH 值。

另外，离子在废水中存在的状态，有的与 pH 值有关，例如含铬废水中， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 CrO_4^{2-} 两种离子的比例与 pH 值有关。用阴离子树脂去除废水中六价铬，其交换能力在酸性条件下比在碱性条件下为高，因为同样交换一个二价阴离子， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 比 CrO_4^{2-} 多一个铬。

(5) 水温

水温高虽可加速离子交换的扩散，但各种离子交换树脂都有一定的允许使用温度范围，水温超过允许温度时，会使树脂交换基团分解破坏，从而降低树脂的交换能力。所以水温太高时，应进行降温处理。

(6) 氧化剂

废水中如果含有氧化剂（如 Cl_2 、 O_2 、 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等）时，会使树脂氧化分解。强碱性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本体，使树脂加速老化，结果使交换能力下降。为了减轻氧化剂对树脂影响，可选用交联度大的树脂或加入适当的还原剂。

另外，用离子交换树脂处理高浓度电解废水时，由于渗透压的作用也会使树脂发生破碎现象，处理这种废水一般选用交联度大的树脂。

8.7 离子交换的工艺流程

离子交换方式可分为静态交换与动态交换两种。静态交换是将废水与交换剂同置于一

耐腐蚀的容器内，使它们充分接触（可进行不断搅拌）直至交换反应达到平衡状态。此法适用于平衡良好的交换反应。动态交换是指废水与树脂发生相对移动，它又有塔式（柱式）与连续式之分。目前，在离子交换系统中多采用柱式交换法。

8.7.1 柱式交换法

(1) 工艺过程

国内常用的固定床式离子交换柱与吸附柱基本相同。树脂在柱内不移动，废水通过一定高度的树脂层进行交换，在一根柱内的交换相当于多次或无数次静交换。当树脂失去交换能力以时，或出水中某中离子的浓度超过一定数值时，需进行反洗和再生。柱式交换法的操作步骤如图 8-9 所示。

将离子交换树脂装于交换柱内，以类似粒状介质过滤的方式运行。交换时树脂不动，则构成固定床操作。交换时废水从上部进入，穿过交换树脂，废水中的离子与交换树脂上的可交换离子进行交换，位于顶层的树脂先进行交换，随着交换过程的进行，上层的树脂到达饱和，交换过程逐渐向下层树脂移动，运行到一定时间后，由于大部分树脂已饱和，出水中开始有离子出现，随时间的进一步延长，出水中的离子浓度逐渐增加，到一定程度时，交换过程完成，需要进行反洗和再生。

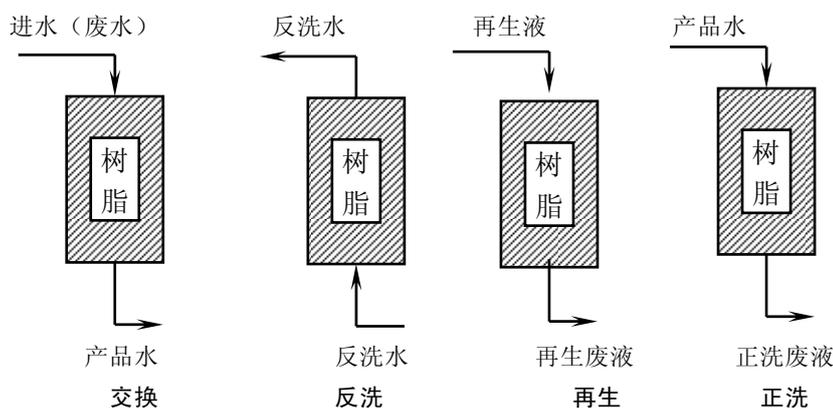


图 8-9 离子交换工艺过程示意图

反洗是用交换过的水从下向上以一定的流速通过树脂层，使树脂层松动，除去其中夹杂的固体悬浮物。为再生创造条件。

再生就是恢复树脂的再生能力。再生是交换的逆过程，再生一方面可恢复树脂的交换能力，另外也可以从排出的再生废液中回收有用成分，再生的时间一般要大于 30 min。再生完成以后还需要进行**正洗**，正洗的目的是除去残留在树脂中的再生液。正洗一般用交换时的产品水，要求高时需用去离子水正洗，一般要正洗到排出水的 pH 值达到或接近中性为止。正洗完成后可再进行交换，进入下一个循环。

柱式交换法的工作是周期性进行的。交换效果受树脂对离子的选择性、树脂的再生程度、树脂层的高度、废水的流速及离子浓度等因素影响。

(2) 装置类型

离子交换柱的装置根据不同的使用要求和交换柱内树脂的装填情况，可分为单床、多床、复床、混合床和联合床等几种，图 8-10 是不同装置的示意图。

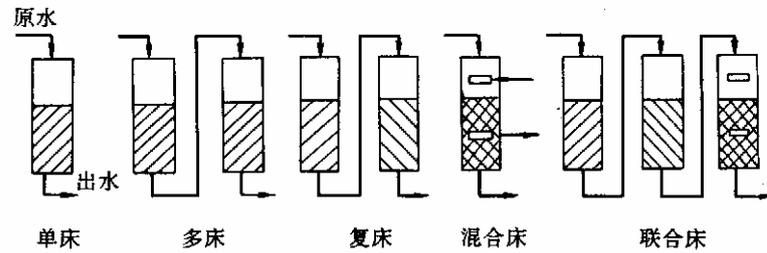


图 8-10 离子交换柱组合方式

(a) 单床离子交换器使用一种交换树脂；(b) 多床离子交换器也使用一种树脂，但由两个以上交换柱串联组成离子交换系统；(c) 复床离子交换器使用两种树脂，分别装填在两个交换柱内，然后串联组成交换系统；(d) 混合床离子交换器是在同一交换柱内装填阴、阳两种树脂；(e) 联合床离子交换器是将复床与混合床串联使用。

8.7.2 连续式交换法

连续式交换法的特点是交换、再生、清洗等操作在装置的不同部位同时进行，饱和的树脂连续进入再生柱，新生的树脂同时又连续进入交换柱。该法进行交换所需树脂量比柱式少，树脂利用率高，连续运行，效率高，但设备较复杂，树脂磨损大。连续式交换法使用的设备有移动床和流动床。图 8-11 是三塔式移动床系统示意图。

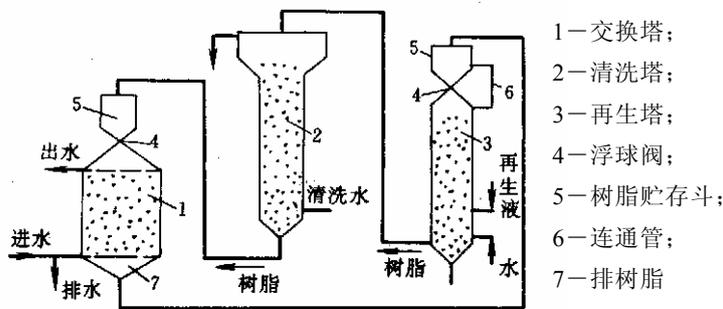


图 8-11 三塔移动床示意图

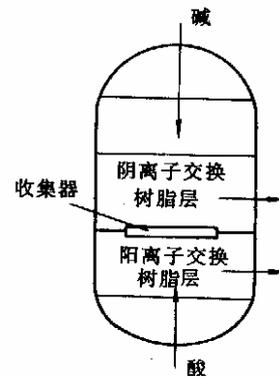


图 8-12 混合床离子交换树脂床的再生

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，当出水离子达到一定浓度时，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

意避免塔内树脂混层。每次落床时间很短（约 2 min）。完成上述过程后，关闭球阀，又重新进水，托起树脂层进行交换。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 1/3~1/2，但树脂磨损率大。移动床能连续出水，出水水质也较好，设备小，投资省。但对进水变化的适应性较差，自动化程度要求高。

8.8 离子交换树脂的再生

离子交换树脂在失去工作能力后，必须再生才能使用。离子交换与再生反应是一个可逆反应，树脂再生就是使离子交换反应逆向进行，以恢复树脂的离子交换性能。树脂再生常用的是化学药剂再生。

8.8.1 再生操作过程

再生的操作运行包括反洗（反冲或逆洗）、再生、正洗三个过程。反洗是在离子交换树脂失效后，逆向通入冲洗水和空气，以松动树脂层和达到清洗树脂层内的杂物或分离阴、阳离子交换树脂（对于混合床）的目的。经反洗后，便可进行再生。在单床和复合床情况下，将再生剂以一定流速流经各自交换柱内的树脂层进行再生。对于混合床则有柱内、柱外再生及阴离子交换树脂外移再生三种方法，具体运用应视具体情况而定。混合床再生前必须使树脂先分层，通常用水力反洗分层法，即借助于水力使树脂悬浮，利用阴阳离子交换树脂的密度及膨胀率不同，因而沉降速度不同而达到分层目的。由于阳离子交换树脂的密度总比阴离子交换树脂大，因此上层总是阴离子交换树脂，下层总是阳离子交换树脂，并有明显的分界面。分层后自上部注入再生液经阴离子交换树脂流出，下部注入再生液经阳离子交换树脂层流出，各自获得再生，如图 8-12 所示。再生后还必须用水正洗，洗去树脂中残余再生剂及再生反应物。有时再生后树脂类型与使用所需树脂型式不同，还需转型。

8.8.2 再生剂的选择

对于不同性质废水和不同类型的离子交换树脂，所采用的再生剂也是不同的。通常用于阳离子交换树脂的再生剂有 HCl、H₂SO₄ 等。用于阴离子交换树脂的再生剂有 NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃ 等。具体地说就是强酸性阳离子交换树脂可用 HCl 或 H₂SO₄ 等强酸及 NaCl、Na₂SO₄ 等再生。弱酸性阳离子交换树脂可以用 HCl、H₂SO₄ 等再生。强碱性阴离子交换树脂可用 NaOH 等强碱及 NaCl 再生，弱碱性阴离子交换树脂可以用 NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃ 等再生。

此外，再生剂的选择还应根据处理工艺、再生效果、经济性及再生剂的供应情况综合考虑。例如 HCl 与 H₂SO₄ 相比较，HCl 的再生效果好。据测定，同样用 4 倍理论用量的再生剂，同样的再生流速，用 HCl 比用 H₂SO₄ 再生可以提高树脂的交换率 42%~50%。同时，H₂SO₄ 是二元酸，虽然产生二级电离，但离解度小，酸的利用率低，还会产生“钙化”生成难溶的 CaSO₄ 沉积，吸附于树脂表面，阻塞树脂的孔隙，使树脂交换能力降低，从而也使再生效率降低。但是，H₂SO₄ 也有浓度高，价格便宜，腐蚀性相应较低的优点。而 HCl

也有浓度低、价格贵、腐蚀性强等缺点。

8.8.3 再生剂用量和再生率的控制

尽可能地减少再生剂用量，既可降低再生费用，又便于回收处理再生废液。为此尽量使用浓度较高的再生剂，采用顺流交换逆流再生的方法。再生时，一般不追求过高的再生率，把交换剂的交换能力恢复到原来的 80% 左右就可以了。这样不仅可以节约再生剂，缩短再生时间，而且提高了再生液中回收物质的浓度，有利于回收。

8.8.4 顺流再生与逆流再生

再生液的流向和交换时水流方向相同称为顺流再生。反之为逆流再生。

顺流再生优点是设备简单，操作方便，工作可靠。缺点是再生液用量多，获得的交换容量低，出水水质差。逆流再生时，再生液耗量少，交换剂获得的工作容量大，而且能保证出水质量，但逆流再生的设备较复杂，操作控制较严格。例如，用 33% 盐酸再生强酸性阳离子交换树脂，逆流再生可比顺流再生节约 50% 的盐酸用量。但采用这种方式，切忌搅乱树脂层，以免影响出水水质，所以要控制再生流速，一般要小于 1.5 m/h。一般为了提高再生流速，缩短再生时间，再生时可通入 0.03~0.05 MPa 压缩空气压住树脂层。

8.9 离子交换法的应用

离子交换法处理工业废水的重要用途是回收有用金属。从电镀清洗水中回收铬是其中一个成功的例子。代表性流程如图 8-13 所示。每升含铬质量浓度为数十至数百毫克的废水首先经过滤除去悬浮物，再经阳离子树脂 (RSO₃H) 交换器除去 Cr³⁺、Fe³⁺、Cu²⁺ 等金属离子，然后进入阴离子树脂 (ROH) 交换器，除去 Cr₂O₇²⁻ 和 CrO₄²⁻，出水含 Cr⁶⁺ < 0.5 mg/L，可再作为清洗水循环使用。阳树脂用浓度为 1 mol/L 的 HCl 再生，阴树脂用质量分数为 12% 的 NaOH 再生。阴树脂再生液含铬可达 17 g/L，将此再生液再经过一个 H 型阳离子交换器使 Na₂CrO₄ 转变成铬酸，再经蒸发浓缩 7~8 倍，即可返回电镀槽使用。

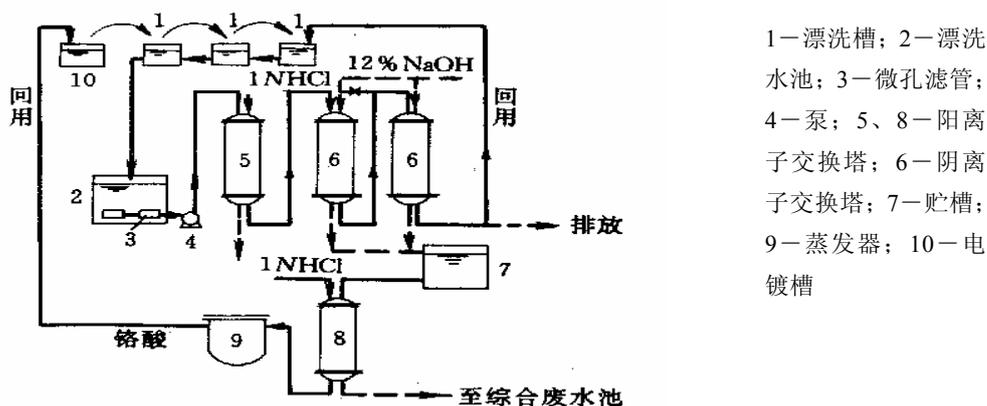


图 8-13 离子交换树脂回收铬酸

上述流程中第一个阳离子交换器的作用有两个：一是除去金属离子及杂质，减少对阴树脂的污染。因为重金属对树脂氧化分解可能起催化作用；二是降低废水的 pH 值，使 Cr^{6+} 以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在。阴树脂对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的选择性大于对 CrO_4^{2-} 和其他阴离子的选择性。而且交换一个 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 除去两个 Cr^{6+} ，而交换一个 CrO_4^{2-} 仅除去一个 Cr^{6+} 。但由于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 是强氧化剂，较易引起树脂的氧化破坏，因此要选用化学稳定性较好的强碱性树脂。

离子交换法处理其他工业废水的例子见表 8-2。

表 8-2 离子交换法的应用实例

废水种类	污染物	树脂类型	废水出路	再生剂	再生液出路
电镀废水	Cr^{3+} 、 Cu^{2+}	氢型强酸性树脂	循环使用	18%~20% H_2SO_4	蒸发浓缩后回用
含汞废水	Hg^{2+}	氯型强碱性 大孔树脂	中和后排放	HCl	回收汞
HCl 酸洗废水	Fe^{2+} 、 Fe^{3+}	氨型强碱性树脂	循环使用	水	中和后回收 $\text{Fe}(\text{OH})_3$
铜氨纤维废水	Cu^{2+}	强酸性树脂	排放	H_2SO_4	回用
粘胶纤维废水	Zn^{2+}	强酸性树脂	中和后排放	H_2SO_4	回用
放射性废水	放射性离子	强酸或强碱树脂	排放	H_2SO_4 、HCl、 NaOH	进一步处理
纸浆废水	木质素磺酸钠	强酸性树脂	进一步处理	H_2SO_3	回用
氯苯酚废水	氯苯酚	弱碱大孔树脂	排放	2%NaOH	回收

思考题

1. 比较物理吸附和化学吸附的区别。
2. 吸附剂的性质如何影响吸附效果？
3. 为什么活性炭是应用最广的吸附剂？
4. 分别说明吸附工艺中静态吸附与固定床操作、移动床与流动床的区别。
5. 为什么在升流式固定床吸附时水流的速度增大时要避免活性炭上下层的混合？
6. 画出固体床吸附三床串联吸附工艺的流程。
7. 详细描述混合床离子交换工艺的全过程。

第九章 电解与氧化

电解是利用直流电进行溶液氧化还原反应的过程。电解处理废水是指应用电解的基本原理，使废水中有害物质通过电解过程，在阴、阳两极上分别发生氧化或还原反应而转化为无害物质，实现废水净化的方法。

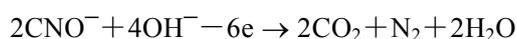
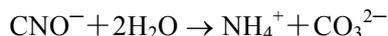
电解法是氧化还原、分解、混凝沉淀、气浮综合在一起的处理方法。该法适用于含油、氰、酚、重金属离子等废水及废水的脱色处理等。

9.1 电解原理

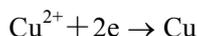
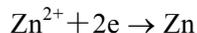
电解法处理废水的原理可以归纳为以下四种：

(1) 电极表面处理过程

电极表面处理过程是指污染物的处理是在电极的表面发生的。废水中的溶解性污染物通过阳极氧化或阴极还原后，生成不可溶的沉淀物或从有毒的化合物变成无毒的物质。如含氰废水在碱性条件下进入电解槽电解，在石墨阳极上发生电解氧化反应，首先是氰离子氧化为氰酸根离子，然后氰酸根离子水解生成氨与碳酸根离子，同时氰酸根离子继续电解，被氧化为二氧化碳和氮气。

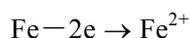


又如重金属离子可发生电解还原反应，在阴极上发生重金属沉积过程：



(2) 电解凝聚处理过程

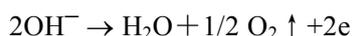
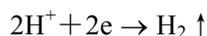
电解凝聚处理过程是指铁或铝制金属阳极由于电解反应，形成氢氧化铁或氢氧化铝等不溶于水的金属氢氧化物活性凝聚体。



氢氧化亚铁对废水中的污染物进行凝聚，使废水得到净化。

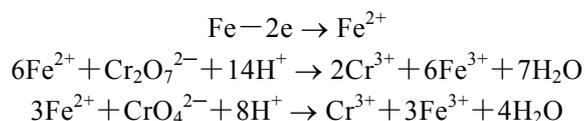
(3) 电解气浮过程

电解气浮过程是采用由不溶性材料组成的阴、阳电极对废水进行电解。当电压达到水的分解电压时，产生的初生态氧和氢对污染物能起氧化或还原作用，同时，在阳极处产生的氧气泡和阴极处产生的氢气泡吸附废水中絮凝物，发生上浮过程，使污染物得以去除。

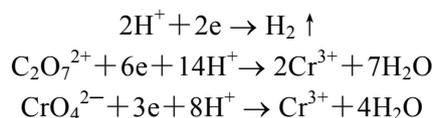


(4) 电解氧化还原过程

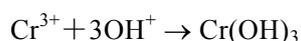
电解氧化还原过程是利用电极在电解过程中生成的氧化或还原产物，与废水中的污染物发生化学反应，产生沉淀物以去除污染物的过程。如利用铁板阳极对含六价铬化合物的废水进行处理时，铁板阳极在电解过程中产生亚铁离子，亚铁离子作为强还原剂，可将废水中的六价铬离子还原为三价铬。



同时在阴极上，除氢离子放电生成氢气外，六价铬离子直接还原为三价铬离子。



随着电解过程的进行，大量氢离子被消耗，使废水中剩下大量氢氧根离子，生成氢氧化铬等沉淀物。



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。

9.2 电解过程影响因素

(1) 电极材料

电极材料的选用甚为重要，选择不当会使电解效率降低，电能消耗增加。常用的电极材料有铁、铝、石墨等。电解气浮用的阳极可采用氧化钛、氧化铅等。电解凝聚用的溶解性阳极常选用铁。

(2) 槽电压

槽电压是指电解时两电极之间的电压。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 $1\ 200\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，对于导电性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，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，电解时间、槽电压和电耗都增加，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。

(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/dm^2 表示，所需的阳极电流密度随废水质量浓度而异。废水中污染物质量浓度大时，可适当提高电流密度；废水中污染物质量浓度小时，可适当降低电流密度。当废水质量浓度一定时，电流密度越大，则电压越高，处理速度加快，但电能耗量增加。电流密度过大，电压过高，将影响电极使用寿命。电流密度小时，电压降低，电耗量减少，但处理速度慢，所需电解槽容积增大。适宜的电流密度由试验确定，要选择 COD 去除率高而耗电量低的点作为运转时控制的指标。

(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，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。氰离子质量浓度越高，要求的 pH 值也越高。

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。

9.3 电解槽

用于废水处理的电解槽按槽内水流情况，可分为回流式和翻腾式两种。

图 9-1 所示为回流式电解槽，电极板与进水方向垂直，水流沿着极板往返流动，因此水流路线长，接触时间长，死角少，离子扩散与对流能力好，电解槽的利用率高，阳极钝化现象也较为缓慢，但更换极板比较困难。

图 9-2 为翻腾式电解槽，槽内水流方向与极板面平行，水流沿着极板作上下翻腾流动。

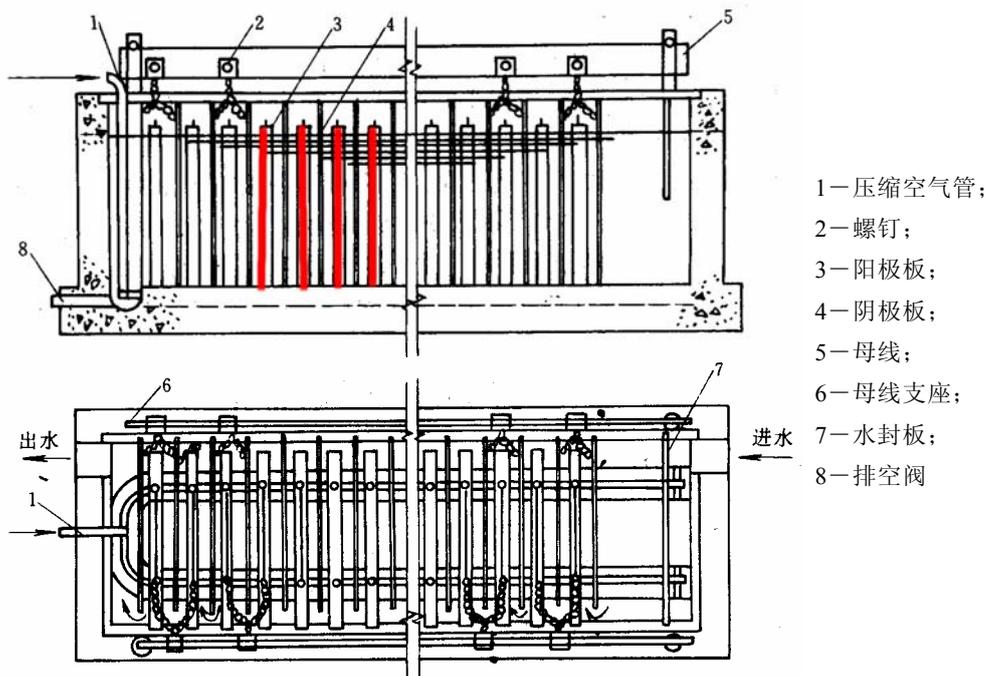


图 9-1 回流式电解槽

这种形式电极板利用率高，排空清洗、更换极板都很方便。极板分组悬挂于槽中，极板在电解消耗过程中不会引起变形，可避免极板与极板、极板与槽壁互相接触，从而减少了漏电。实际生产中采用这种电解槽较多。

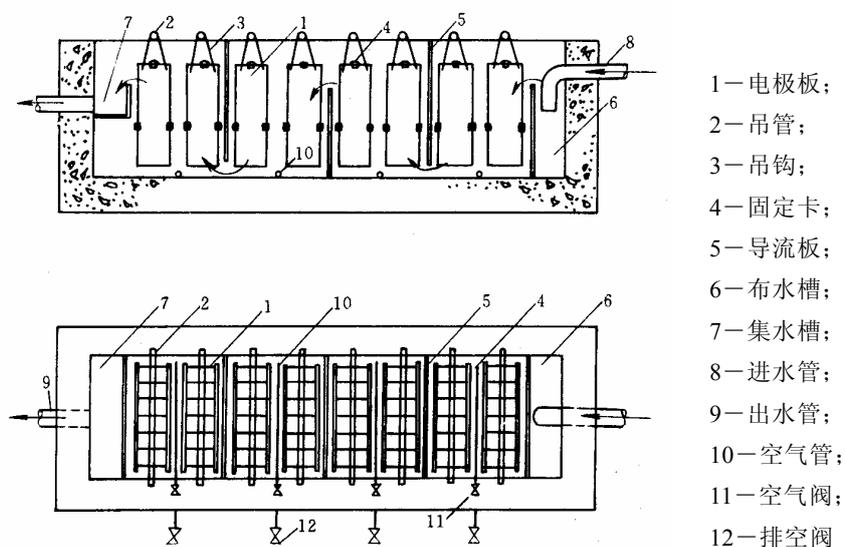


图 9-2 翻腾式电解槽

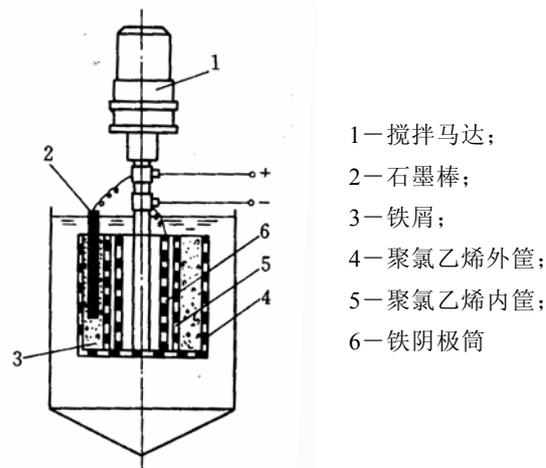


图 9-3 回转式电解槽示意图

当作为电解凝聚处理或具有凝聚作用时，可采用图 9-3 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。

9.4 电解法在废水处理中的应

利于电解法可处理以下废水：(a) 各种离子态的污染物，如 CN^- 、 AsO_4^{2-} 、 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^+ 等；(b) 各种无机和有机耗氧物质，如硫化物、氨、酚、油和有色物质等；(c) 致病微生物。

电解法还能够一次除去多种污染物，例如，氰化镀铜废水经过电解处理， CN^- 在阳极氧化的同时， Cu^{2+} 在阴极被还原沉积。

电解法的优点是占地面积小，节省一次性投资，易于实现自动化，药剂用量少，废液量少。通过调节槽电压和电流，可以适应较大幅度的水量与水质变化冲击。缺点是电耗高，可溶性阳极材料消耗大，副反应多，电极易钝化。

下面介绍电解法应用的具体实例：

(1) 染料废水的脱色处理

表 9-1 是不同染料废水电解脱色处理的工艺条件及效果

表 9-1 染料废水电解脱色效果

染料种类	质量浓度 /g·L ⁻¹	共存电解质及质量浓度/g·L ⁻¹	流速 /L·min ⁻¹	电解时间 /min	脱色率 /%
直接红 D39	0.6	Na ₂ SO ₄ 6.0; NaCl 6.0	0.8	10	93
酸性红 A11	0.6	NH ₄ Cl 1.8	0.8	10	67
碱性红 B13	0.6	CH ₃ COOH 0.3; Na ₂ SO ₄ 0.5 CH ₃ COONa 0.2; NH ₄ Cl 0.3	0.8	10	66
分散蓝	0.6	NaCl 5.0	0.8	10	99
还原红 R11	0.12	NaCl 5.0	0.8	10	80

(2) 含氰废水的电解处理

据国内一些实践经验，当采用翻腾式电解槽处理含氰废水时，极板净距为 18~20 mm，电解时间 20~30 min，阳极电流密度 0.31~1.65 A/dm²，投加食盐 2~3 g/L，直流电压 3.7~7.5 V 时，可使 CN^- 从 25~100 mg/L 降至 0.1 mg/L 以下。当废水含 CN^- 25 mg/L 时，电耗约 1~2 kWh/m³ 水，当 CN^- 为 100 mg/L 时，电耗约 5~10 kWh/m³。

表 9-2 电解凝聚法处理各类工业废水时的参数

污水来源	pH	电量消耗 A·h/L	电流密度 /A·min·L ⁻¹	电能消耗 /kWh·m ⁻³	电解电压 /V	电极金属消耗 /g·m ⁻³	电极材料	极距 /mm	电解时间 /min
制革厂	8~10	0.3~0.8	0.5~1	1.5~3.0	3~5	250~700	钢板	20	20~25
皮毛厂	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

(3) 电解凝聚法处理工业废水

利用电解凝聚法可以处理多种含有机物、重金属的废水。表 9-2 列出了四种废水处理参数，表 9-3 是制革废水和皮毛废水的处理结果。

表 9-3 电解凝聚法处理废水的质量指标

水质指标	制革厂		皮毛厂	
	原水	净化水	原水	净化水
悬浮物/mg·L ⁻¹	800~2500	100~200	300~1500	100~200
化学耗氧量/mg·L ⁻¹	600~1500	350~800	700~2600	500~1500
硫化物/mg·L ⁻¹	50~100	3~5	0.4~0.7	无
表面活性剂/mg·L ⁻¹	40~85	5~20	10~40	4~11
Cr ⁶⁺ /mg·L ⁻¹	0.5~10	无	0.5~10	0.2~2.0
Cr ³⁺ /mg·L ⁻¹	30~60	0.5~1.0		

9.5 化学氧化

化学氧化是指利用强氧化剂氧化分解废水中污染物以净化废水的一种方法。化学氧化是最终去除废水中污染物的有效方法之一。通过化学氧化，可以使废水中的有机物和无机物氧化分解，从而降低废水的 BOD 和 COD 值，或使废水中的有毒物质无害化。

氧化和还原是互为依存的，在化学反应中，原子或离子失去电子称为氧化，接受电子称为还原。得到电子的物质称为氧化剂，失去电子的物质称为还原剂。各种氧化剂的氧化能力是不同的。常用氧化剂的氧化能力从强到弱的顺序是： $F_2 > O_3 > H_2O_2 > MnO_4^- > HOCl > Cl_2 > NO_3^- > O_2$ 。

废水处理中使用较多的氧化剂有臭氧 (O₃)、次氯酸 (HOCl)、氯 (Cl₂) 和空气，这些氧化剂可在不同的情况下用于各种废水的氧化处理。当采用氯、臭氧等化学氧化时，还可以达到废水去嗅、去味、脱色、消毒的目的。化学氧化法一般是根据所用氧化剂的名称来命名的，可分为空气氧化、臭氧氧化、氯氧化、湿式氧化等。由于各方法的基本原理在有关的化学中都已学过，此处主要介绍其在废水处理中的应用和工艺。

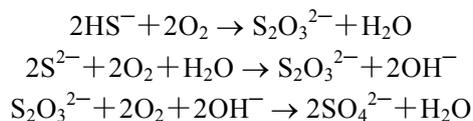
9.5.1 空气氧化

空气氧化就是把空气鼓入废水中，利用空气中的氧气来氧化废水中的有机物和还原性污染物的处理方法。有时为了提高氧化效果，氧化要在高温高压下进行，或使用催化剂。

从热力学上分析，空气氧化法有如下特点：(a) 电对 O₂/O²⁻ 的半反应式中有 H⁺ 或 OH⁻ 离子参加，因而氧化还原电位与 pH 值有关。在强碱性溶液中 (pH=14)，半反应式为 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ 。氧化还原电位为 -0.401V；在中性 (pH=7) 和强酸性 (pH=0) 溶液中，半反应式为 $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$ ，氧化还原电位分别为 -0.815 V 和 -1.229 V。由此可见，降低 pH 值有利于空气氧化；(b) 在常温常压和中性 pH 值条件下，分子氧的氧化能力较弱，故常用来处理易氧化的污染物，如 S²⁻、Fe²⁺、Mn²⁺ 等；(c) 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。因此都有利于反应的进行。

用空气氧化法可以处理含硫化物的废水，如硫化氢、硫醇、硫的钠盐和铵盐（NaHS、Na₂S、(NH₄)₂S）等。向废水中鼓入空气或蒸汽时，硫化物能被氧化成无毒或微毒的硫代硫酸盐或硫酸。



空气氧化法目前已用于石油炼制厂含硫废水的处理。基本流程如图 9-4 所示。废水经除油与除渣后与压缩空气和蒸汽混合，升温至 80~90℃后进入塔内，经喷嘴雾化，分四段进行氧化反应。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，不超过 300 mg/L 时，温度可适当降低，但不能低于 70℃。氧化过程中气水比（鼓入的空气体积与废水体积之比）应大于 15，增加气水比可使气液的接触面加大，有利于空气中的氧向水中扩散，随着气水比的提高，氧化速度相应增快。反应时间不应少于 1 h，一般采用 1.5~2.5h，随着反应时间的增加，废水中有害硫化物质量浓度相应降低。提高操作压力，可以增加氧在水中的溶解度，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 0.01~0.05 MPa 的低压。

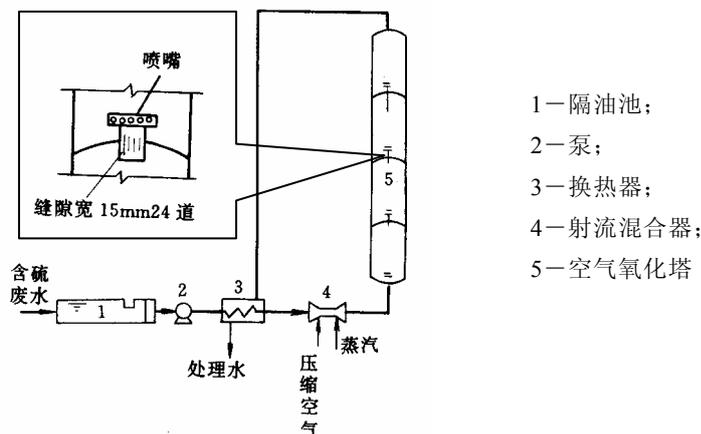


图 9-4 空气氧化法处理含硫废水工艺

生产实践表明，当操作温度为 90℃，废水含硫量 2 900 mg/L 时，脱硫效率达 98.3%，处理费用为 0.9 元每立方米废水。

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

9.5.2 臭氧氧化

臭氧（O₃）是氧的同素异构体。臭氧在水中的分解很快，能与废水中大多数有机物及微生物迅速作用，因此在废水处理中可用来除臭、脱色、杀菌，也可用于除酚、氰、铁、锰，降低 COD 和 BOD 等。剩余的臭氧很容易分解为氧，一般来说不产生二次污染。臭氧

氧化适用于废水的三级处理。

(1) 臭氧的性质

臭氧具有如下性质：

1) 不稳定性

臭氧不稳定，在常温下易于自行分解成为氧气并放出热量。在空气中分解的速度与温度和质量浓度有关，温度越高，质量浓度越大分解越快。臭氧在水中的分解速度比在气相中快得多，而且强烈地受羟离子催化，pH 越高，分解越快。

2) 溶解性

臭氧在水中的溶解度要比氧气高 25 倍。溶解度主要取决于温度和气相的分压。分压越大，溶解度越高。温度越高溶解度越低。

3) 毒性

高浓度臭氧是有毒的，对人的眼睛和呼吸器官有强烈的刺激作用。正常大气中臭氧的浓度是 $(1\sim4)\times 10^{-8}$ mol/L，当臭氧浓度达到 $(4\sim10)\times 10^{-8}$ mol/L 时可引起头痛、恶心等症状。我国《工业企业设计卫生标准 TJ36—79》中规定，车间空气中 O₃ 的最高容许质量浓度为 0.3 mg/m³。

4) 氧化性

臭氧是一种强氧化剂，其氧化还原电位与 pH 值有关。在酸性溶液中，氧化还原电位为 -2.07V，氧化性仅次于氟。在碱性溶液中，氧化还原电位为 -1.24 V，氧化能力略低于氟。研究指出，在 pH=6~9.8，水温 0~39℃ 范围内，臭氧的氧化效力不受影响。利用臭氧的强氧化性进行城市给水消毒已有近百年的历史。臭氧的杀菌力强，速度快，能杀灭氯所不能杀灭的病毒和芽孢，且出水无异味，但当投量不足时，也可能产生对人体有害的中间产物。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性。

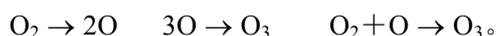
5) 腐蚀性

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。下面简单介绍其原理。

无声放电法生产臭氧的原理及装置如图 9-5 所示。在一对高压交流电极之间（间隙 1~3 mm）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：



上述反应为可逆反应，所以生成的臭氧又会分解为氧气，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。

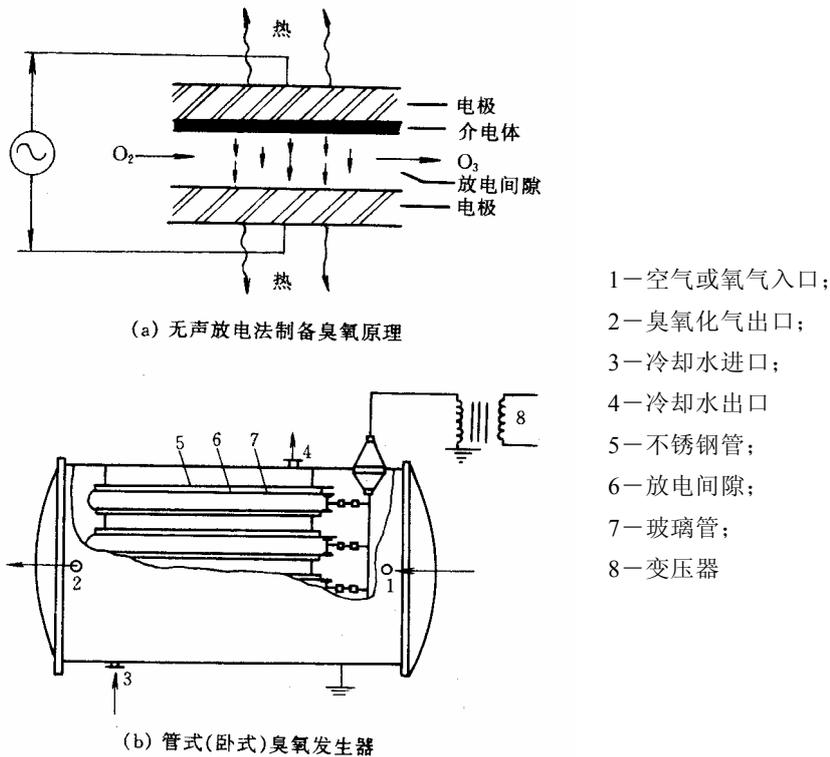


图 9-5 臭氧的制备原理与装置

用无声放电法制备臭氧的理论比电耗为 0.955 kWh/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分解，必须对电极进行冷却，常用水作为冷却剂。

(3) 臭氧发生系统及接触反应器

由于臭氧不稳定，因此通常在现场随制随用。以空气为原料制取臭氧，由于原料来源方便，所以采用比较普遍。典型臭氧处理闭路系统如图 9-6 所示。

空气经压缩机加压后，经过冷却及吸附装置除去杂质，得到的干燥净化的空气，再经计量进入臭氧发生器。要求进气露点在 -50°C 以下，温度不能高于 20°C 。

臭氧发生器有板式和管式两种。因板式发生器只能在低压下操作，所以目前多采用管式发生器，如图 9-5(b) 所示。其内部有几十根甚至上百根相同的放电管。放电管的两端固定在两块管板上，管外通冷却水。每根放电管均由两根同心圆管组成，外壳为金属管（不锈钢管或铝管），内管为玻璃管作介电体。内管一端封闭，管内壁镀有银膜或铝膜作电极。不锈钢管及玻璃管内膜与高压电源相联。内、外管之间留有 $1\sim 3 \text{ mm}$ 的环形放电间隙。管式发生器可承受 0.1 MPa （表）的压力，当以空气为原料，采用 50 Hz 的电源时，臭氧质量浓度可达 $15\sim 20 \text{ g/m}^3$ 。电能比耗为 $16\sim 18 \text{ kWh/kgO}_3$ 。

水的臭氧处理在接触反应器内进行。常用鼓泡塔、螺旋混合器、蜗轮注入器、射流器等。

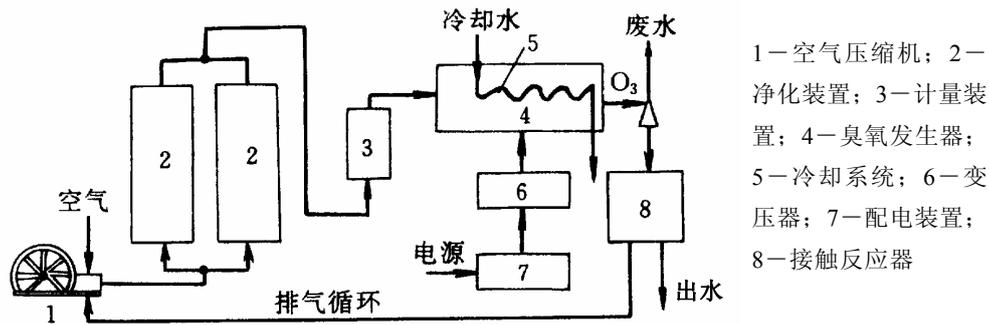


图 9-6 臭氧处理闭路系统

选择何种反应器取决于反应类型。当过程受传质速度控制时，如无机物氧化、消毒等，应选择传质效率高的螺旋反应器、蜗轮注入器、喷射器等；当过程受反应速度控制时，如有机物和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除，应选用鼓泡塔，以保持较大的液相容积和反应时间。

水中污染物种类和质量浓度、臭氧的质量浓度与投量、投加位置、接触方式和时间、气泡大小、水温与水压等因素对反应器性能和氧化效果都有影响。

(4) 臭氧在水处理中的应用

水经臭氧处理，可达到降低 COD、杀菌、增加溶解氧、脱色除臭、降低浊度等几个目的。

臭氧的消毒能力比氯更强。对脊髓灰质炎病毒，用氯消毒，保持 $0.5\sim 1\text{ mg/L}$ 余氯量，需 $1.5\sim 2\text{ h}$ ，而达到同样效果，用臭氧消毒，保持 $0.045\sim 0.45\text{ mg/L}$ 剩余 O_3 只需 2 min 。若初始 O_3 超过 1 mg/L ，经 1 min 接触，病毒去除率可达到 99.99% 。

某炼油厂利用 O_3 处理重油裂解废水，废水含酚 $4\sim 5\text{ mg/L}$ ， CN^- $4\sim 6\text{ mg/L}$ ， S^{2-} $4\sim 5\text{ mg/L}$ ，油 $15\sim 30\text{ mg/L}$ ，COD $400\sim 500\text{ mg/L}$ ，pH 11，水温 45°C 。投加 O_3 280 mg/L ，接触 12 min ，处理出水含酚 0.005 mg/L ； CN^- $0.1\sim 0.2\text{ mg/L}$ ； S^{2-} $0.3\sim 0.4\text{ mg/L}$ ；COD $90\sim 120\text{ mg/L}$ ；油 $2\sim 3\text{ mg/L}$ 。

将混凝或活性污泥法与臭氧法联合，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。

臭氧氧化处理废水具有很多优点：(a) 臭氧的氧化能力强，约为氯氧化能力的 2 倍，使一些比较复杂的氧化反应能够进行；(b) 反应速度快，因此反应时间短，设备尺寸小，设备费用低；(c) 臭氧制取只需空气或氧和电力，不需要原料的贮存和运输；(d) 臭氧在水中很快分解为氧，不会造成二次污染，只增加水中的溶解氧；(e) 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，它不会产生氯酚的气味；(f) 操作管理简便，只需调节电源的周波数和电压以及气体流量即可以控制臭氧的发生量。

其缺点是电耗大、处理成本高，因此臭氧氧化主要应用于废水深度处理。

9.5.3 湿式氧化

湿式氧化（又称湿式燃烧）是在液态和高温下，用空气中的氧来氧化溶于水或在水中

悬浮的有机物或还原性无机物的一种方法。可以看作是不发生火焰的燃烧。因氧化在液相中进行，故称湿式氧化。

湿式氧化法常规流程如图 9-7 所示。废水由贮槽 1 经高压泵加压后，与来自空压机的空气混合，经换热器加热升温后进入反应塔 6 进行氧化燃烧，反应后汽液混合液进入汽液分离器 7，分离出来的蒸汽和其他废气在洗涤器 9 内洗涤后，可用于轮机发电或其他动力，而分离出来的废水则进入固液分离器 11，进行固液分离后排放或作进一步处理。

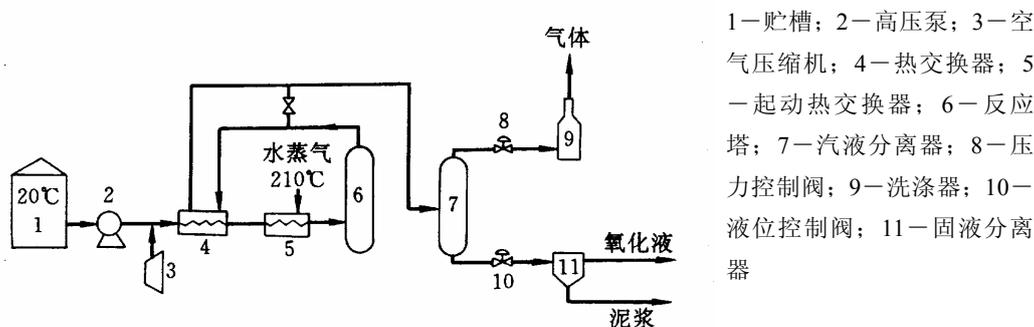


图 9-7 湿式氧化法流程

湿式氧化法的氧化程度取决于操作压力、温度、空气量等因素，操作温度一般控制在 100~370℃，操作压力为 1~28 MPa。

湿式氧化法的主要设备是反应塔，属于高温高压设备，除要求其耐压、防腐、保温和安全可靠以外，同时要求器内汽液接触充分，并有较高的反应速度。

湿式氧化法已广泛应用于炼焦、化工、石油、轻工等废水处理上，如有机农药、染料、合成纤维、还原性无机物（如 CN^- 、 SCN^- 、 S^{2-} 等）以及难于生物降解的高质量浓度废水的处理。湿式氧化法处理高质量浓度废水（如丙烯腈废水），COD 和氰化物去除率可接近 100%。

湿式氧化的处理效果取决于废水的性质和操作条件，包括温度、氧分压、时间、催化剂等。其中反应温度是最主要的影响因素，温度的影响有如下规律：(a) 温度愈高，时间愈长，去除率愈高。当温度高于 201℃，可达到较高的有机物去除率。当温度低于某个限值时，即使延长氧化时间，去除率也不会显著提高。一般认为，湿式氧化温度不宜低于 180℃；(b) 达到相同的去除率，温度愈高，所需时间愈短，相应地反应容器容积便愈小。(c) 湿式氧化过程大致可以分为二个速度段。前半小时，因反应物质量浓度高，氧化速度快，去除率增加快，此后，因反应物质量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。

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质量浓度。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。

湿式氧化的操作压力一般不低于 5.0~12.0 MPa，超临界湿式氧化操作压力已达 43.8 MPa。

不同的污染物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)在相对分子质量(M)中的比例或者碳元素含量(C)在相对分子质量(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，愈易氧化。研究指出，低分子量的有机酸(如乙酸)的氧化性较差。

催化剂的运用可大大提高湿式氧化的速度和程度。有关湿式氧化催化剂的研究，每年都有多项专利注册。对有机物湿式氧化，多种金属具有催化活性。其中贵金属系(如 Pd、Pt、Ru)催化剂的活性高，寿命长，适应广，但价格昂贵，应用受到限制。目前多致力于非贵金属催化剂的开发。已获得应用的主要是过渡金属和稀土元素(如 Cu、Mn、Co、Ce)的盐和氧化物。

湿式氧化可以作为完整的处理阶段，将污染物质量浓度一步处理到排放标准以下。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 42 000 mg/L 降至 1 300 mg/L，BOD 由 14 200 mg/L 降至 1 000 mg/L，氰化物由 270 mg/L 降至 1 mg/L，BOD₅/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 99.0%；BOD₅ 99.95%；氰化物 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。

目前湿式氧化技术向三个方向发展：第一，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；第二，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；第三，回收系统的能量和物料。

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质量浓度的适应性)、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。

湿式氧化和焚烧是两种不同形式的氧化方法。废水中有机物的热量大于 4 360 kJ/kg 时，可用喷雾燃烧法焚烧。而 COD 在 10~100 g/L 的有机废水，其热值约相当于 138~1 380 kJ/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。

9.5.4 焚烧

焚烧是在高温下用空气中的氧氧化处理废水的一种方法，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 CO₂ 和 H₂O，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。

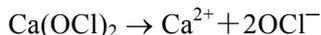
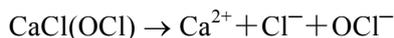
焚烧的缺点是燃料消耗大。如废水中可燃物质量浓度很高，发热量达 4 360 kJ/kg 以上时，则燃烧可自动进行，燃料消耗量较少，只需消耗少量燃料来预热焚烧室和点火。如废水中的可燃物质量浓度较低，燃料消耗则较大，甚至可达 250~300 kg/m³ 废水。对于低热值废水可以采用蒸发、蒸馏等方法预热处理后再行焚烧。也可借助于催化剂进行有效的焚烧处理。

丙烯腈废水毒性大、热值高，目前国内外大都采用焚烧法处理。

9.5.5 氯氧化

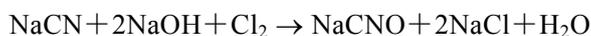
氯是最为普遍使用的氧化剂，而且氧化能力较强，可以氧化处理废水中的酚类、醛类、醇类以及洗涤剂、油类、氰化物等，还有脱色、除臭、杀菌等作用。在化学工业方面，它主要用于处理含氰、含酚、含硫化物的废水和染料废水。

氯氧化处理常用的药剂有：漂白粉、漂白精、液氯、次氯酸和次氯酸钠等。工业上最常用的是漂白粉（CaCl(OCl)）、漂白精（Ca(OCl)₂）、液氯。它们在水溶液中可电离生成次氯酸离子：

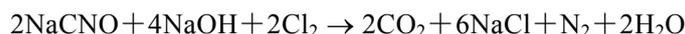


HOCl 和 OCl⁻ 具有很强的氧化能力。

用氯氧化法分解氰化物时，可以向废水中直接加入氯气和氢氧化钠，反应如下：



此反应在 pH 值大于 10 的条件下进行得完全而迅速，氧化时间为 0.5~2 h，反应过程中要连续搅拌。反应生成的氰酸盐的毒性比氰化物小得多，但为净化水质，可将氰酸盐进一步氧化为二氧化碳和氮，反应为：



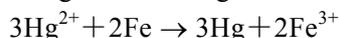
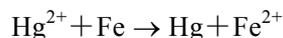
完成两段反应所需的总药剂量为：CN:Cl₂:NaOH=1:6.8:6.2。实际上，为使氰化物完全氧化，一般加入 8 倍的氯。

9.6 其他投药化学法

9.6.1 还原法

金属还原法是以固体金属为还原剂，用来还原废水中的污染物，特别是汞、镉、铬等重金属离子。如含汞废水可以用铁、锌、铜、镁等金属作为还原剂，把废水中的汞离子置换出来，其中效果较好、用得较多的是铁和锌。

铁屑还原法，含汞废水自下而上地通过铁屑滤床过滤器，滤床的结构与中和时所用的滤床相似，只是把中和滤料换为铁屑。铁屑一般采用旋屑和刨屑以使水流通畅，废水中的汞离子与铁屑进行如下反应：



析出的汞从过滤器底部收集。在用铁屑置换时，废水的 pH 值在 6~9 最好，能使单位重量的铁屑置换更多的汞。PH<6 时，铁的溶解度增大，铁屑损失加大；pH<5 时，有氢气析出，影响铁屑的有效表面积。

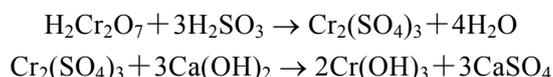
pH 值 9~11 的含汞废水可用锌粒还原处理。

还原法可用来还原除铬。电镀、冶炼、制革、化工等工业废水中常含有剧毒的 Cr⁶⁺，

以 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在。在酸性条件 ($\text{pH}<4.2$) 下, 只有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在, 在碱性条件 ($\text{pH}>7.6$) 下, 只有 CrO_4^{2-} 存在。

利用还原剂把 Cr^{6+} 还原成毒性较低的 Cr^{3+} , 是最早采用的一种治理方法。采用的还原剂有 SO_2 、 H_2SO_3 、 NaHSO_3 、 Na_2SO_3 、 FeSO_4 等。

还原除铬通常包括二步: 首先, 废水中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在酸性条件下 ($\text{pH}<4$ 为宜) 与还原剂反应生成 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, 再加碱 (石灰) 生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 在 $\text{pH}=8\sim 9$ 时, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的溶解度最小。亚硫酸—石灰法的反应式如下:



还原剂的用量与 pH 值有关。采用亚硫酸—石灰法, 在 $\text{pH}=3\sim 4$ 时, 反应进行完全, 药剂用量省, $\text{Cr}^{6+}:\text{S}=1:1.3\sim 1.5$; 在 $\text{pH}=6$ 时, 反应不完全, 药剂用量大, 当 $\text{pH}>7$ 时, 反应不能进行。

采用硫酸亚铁—石灰法除铬适用于含铬质量浓度变化大的场合, 且处理效果好, 费用较低。 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 $\text{Cr}^{6+}:\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}=1:16$ 。当废水中 Cr^{6+} 质量浓度大于 100 mg/L 时, 可按理论值投药。小于 100 mg/L 时, 药量要增加。石灰投量可按 $\text{pH}=7.5\sim 8.5$ 计算。

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 $\text{pH} 4\sim 5$) 进入充铁屑的滤柱, 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+} 反应生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。少量 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 后者具有凝聚作用, 将 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 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 1.5 m , 采用滤速 3 m/h 。

9.6.2 化学沉淀法

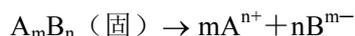
化学沉淀法是向水中投加某种化学药剂, 使之与水中溶解性物质发生化学反应, 生成难溶化合物, 然后通过沉淀或气浮加以分离的方法。这种方法可用于给水处理中去除钙、镁硬度, 废水处理中去除重金属 (如 Hg 、 Zn 、 Cd 、 Cr 、 Pb 、 Cu 等) 和某些非金属 (如 As 、 F 等) 离子态污染物。

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: (a) 化学沉淀剂的配制与添加; (b) 沉淀剂与原水混合、反应; (c) 固液分离, 设备有沉淀池、气浮池等; (d) 泥渣处理与利用。

(1) 基本原理

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性质, 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 $0.1\text{ g/kg H}_2\text{O}$ 的物质称为可溶性物质, 小于 $0.01\text{ g/kg H}_2\text{O}$ 的称为难溶性物质, 介于两者之间的, 称为微溶性物质。利用化学沉淀法处理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:



$$K_{sp}=[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n \quad \text{式 9-1}$$

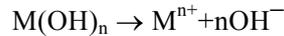
若 $[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n < K_{sp}$ ，溶液不饱和，难溶物质将继续溶解；当 $[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n = K_{sp}$ 时，溶液达到饱和，但无沉淀产生； $[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n > K_{sp}$ ，将产生沉淀，当沉淀完成后，溶液中所余的离子浓度仍保持 $[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n = K_{sp}$ 的关系。因此，根据溶度积，可以初步判断水中离子是否能用化学沉淀法来分离以及分离的程度。

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。

难溶化合物的溶度积可从化学手册中查到。一般来说金属硫化物、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。

(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：



$$\therefore K_{sp}=[M^{n+}][\text{OH}^-]^n \quad \text{式 9-2}$$

$$[M^{n+}] = K_{sp}/[\text{OH}^-]^n \quad \text{式 9-3}$$

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 pH 值条件下，可以存在的最大金属离子浓度。

因为水的离子积为： $K_w=[\text{H}^+][\text{OH}^-]=1 \times 10^{-14}$ ，将上式代入式 9-3 并取负对数可以得到：

$$-\lg[M^{n+}] = -\lg K_{sp} + n\lg K_w + npH = npH + pK_{sp} - 14n \quad \text{式 9-4}$$

由式 9-4 可见：(a) 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；(b) 同一金属离子，浓度愈大，开始析出沉淀的 pH 值愈低。

根据不同金属的 K_{sp} 数值，由式 9-4 可以计算出不同 pH 值时溶液中金属离子的饱和浓度。以 pH 值为横坐标， $-\lg[M^{n+}]$ 为纵坐标，即可绘出纯溶液中金属离子的饱和浓度与 pH 值的关系，如图 9-8 所示。

根据各种金属氢氧化物的 K_{sp} 值，由式 9-4 可计算出某一 pH 值时溶液中金属离子的饱和浓度，确定金属离子的沉淀条件。以 Cd^{2+} 为例，若 $[\text{Cd}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/L}$ ，则使 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 开始析出的 pH 值应为 7.7。若欲使溶液残余 $[\text{Cd}^{2+}]$ 降至 10^{-5} mol/L ，则沉淀终了的 pH 值应为 9.7。

需要注意的是，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络合物。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络合物，它们都将参与沉淀—溶解平衡。显然，各种金属羟基络合物在溶液中存在的数量和比例都直接与溶液 pH 值有关。所以用氢氧化物沉淀法处理某些金属离子时，并不是废水的 pH 值越高，沉淀越完全，而是有一个最佳的 pH 值范围，以 Zn^{2+} 为例，当 $\text{pH} < 10.2$ 时， $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{固})$ 的溶解度随 pH 值升高而降低；当 $\text{pH} > 10.2$

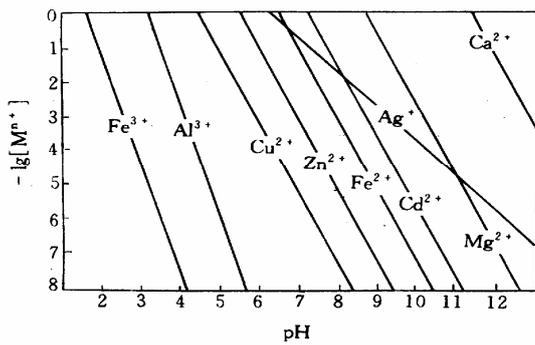


图 9-8 金属氢氧化物的溶解度与 pH 值的关系

以后， $Zn(OH)_2$ （固）的溶解度随 pH 的升高而增加，这是因为当 $pH > 10.2$ 时可以生产可溶性的 $Zn(OH)_3^-$ 和 $Zn(OH)_4^{2-}$ 。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，往往是多种离子共存，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 9-4 给出了某些金属氢氧化物沉淀析出的最佳 pH 值范围。由于实际废水中成分复杂，所以具体废水的最佳沉淀 pH 值最好通过试验确定。

表 9-4 某些金属氢氧化物沉淀析出的最佳 pH 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+}
沉淀的最佳 pH 值	6~12	5.5~8	8~9	>8	9~12	5~8	>9.5	9~9.5	>10.5	5~12
加碱溶解的 pH 值		>8.5	>9		>10.5			>9.5		>12.5

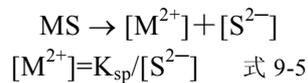
另外，当废水中存在 CN^- 、 NH_3 、 S^{2-} 及 Cl^- 等配位体时，能与金属离子结合成可溶性络合物，增大金属氢氧化物的溶解度，对沉淀法不利，应通过预处理除去。

用氢氧化物沉淀法去除废水中的重金属离子是比较有效的方法。其工艺简单，去除率高，操作容易。缺点是用石灰为沉淀剂时渣量大，脱水困难。

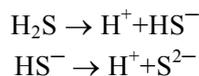
(3) 硫化物沉淀法

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废水中除去金属离子。通常采用的沉淀剂有硫化氢、硫化钠等。

金属硫化物的溶解平衡式为



硫化氢为沉淀剂时，硫化氢分两步电离，其电离方程式如下



电离常数分别为：

$$K_1=[H^+][HS^-]/[H_2S]=9.1 \times 10^{-8} \quad \text{式 9-6}$$

$$K_2=[H^+][S^{2-}]/[HS^-]=1.2 \times 10^{-15} \quad \text{式 9-7}$$

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

将式 9-7 代入式 9-5 得：

$$[S^{2-}]=1.1 \times 10^{-22}[H_2S]/[H^+]^2 \quad \text{式 9-8}$$

$$[M^{2+}]=K_{sp}[H^+]^2/(1.1 \times 10^{-22}[H_2S]) \quad \text{式 9-9}$$

在 0.1 MPa、25°C 的条件下，硫化氢在水中的饱和浓度为 0.1 mol/L ($pH \leq 6$)，因此：

$$[M^{2+}]=K_{sp}[H^+]^2/(1.1 \times 10^{-23}) \quad \text{式 9-10}$$

$$[S^{2-}]=1.1 \times 10^{-23}/[H^+]^2 \quad \text{式 9-11}$$

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 9-9 所示。

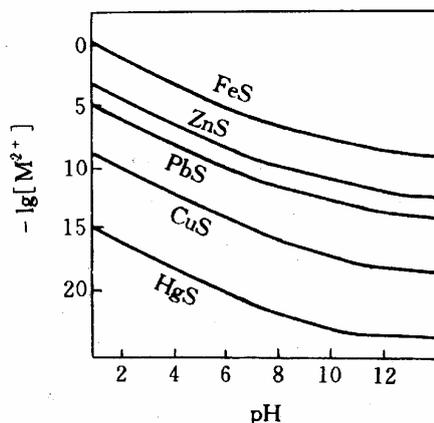


图 9-9 金属硫化物溶解度和 pH 值的关系

例如，向含镉废水中通入 H_2S 达到饱和，并调整 pH 值为 8.0，求出水中剩余的镉离子浓度。

$$\begin{aligned} Cd^{2+}+S^{2-} &\rightarrow CdS \quad K_{sp}=7.18 \times 10^{-27} \\ [Cd^{2+}] &= (7.9 \times 10^{-27}) (10^{-8})^2 / 1.1 \times 10^{-23} = 7.18 \times 10^{-20} \text{ (mol/L)} \\ &= 7.18 \times 10^{-20} \times 112.4 \times 10^3 = 8.07 \times 10^{-16} \text{ (mg/L)} \end{aligned}$$

采用硫化物沉淀法处理含重金属废水，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进行共沉淀。

硫化物沉淀法处理废水的例子很多，这里仅举一例。上海某化工厂采用硫化钠共沉淀法处理乙醛车间排出的含汞废水，废水含汞 5~10 mg/L， $pH=2\sim 4$ 。用石灰将原水 pH 值调到 8~10 后，先投加浓度为 6% 的 Na_2S 30 mg/L，与汞反应后再投加 7% 的 $FeSO_4$ 60 mg/L，处理后出水含汞降至 0.2 mg/L。

思考题

1. 简述电解过程除去污染物的机理。
2. 根据图 9-2 画出翻腾式电解槽的示意图，包括水流的方向、电极的布置和隔板的位置等。
3. 简述臭氧的特点和用臭氧氧化法处理废水的特点。
4. 湿式氧化的特点是什么？适合于处理什么性质的废水？

第十章 活性污泥法

10.1 废水的生物处理方法简介

废水的生物处理方法是利用生物的新陈代谢作用，对废水中的污染物质进行转化和稳定、使之无害化的处理方法。对污染物进行转化和稳定的主体是微生物。由于微生物具有来源广、易培养、繁殖快、对环境适应性强、易变异等特性，因此在使用中能较容易地采集菌种进行培养增殖，并在特定条件下进行驯化，使之适应有毒工业废水的水质条件，从而通过微生物的新陈代谢使有机物无机化，有毒物质无害化。微生物的生存条件温和，新陈代谢过程中不需高温高压，它是不需投加催化剂的催化反应。因此用生化法促使污染物的转化过程与一般化学法相比优越得多，其处理废水的费用低廉，运行管理较方便，所以生化处理是废水处理系统中最重要的过程之一，目前，这种方法已广泛用作生活污水及工业有机废水的二级处理。

生物处理的方法很多，从不同的角度有不同的分类方法。从微生物的代谢形式出发，可分为好氧处理和厌氧处理两大类型。好氧处理是在水中有溶解氧存在的条件下，利用好氧微生物和兼性微生物分解水中有机物的过程。厌氧处理是在水中没有溶解氧的条件下，利用厌氧微生物和兼性微生物分解水中有机物的过程。按微生物的生长方式，可分为悬浮生长型和固着生长型两类。此外，按照系统的运行方式可分为连续式和间歇式，按照主体设备中的水流状态，可分为推流式和完全混合式等类型。现大致归纳如下：

