

电力行业节水

新技术新方法 with 资源控制

实务全书

主 编：李 明



中国电力科学出版社

(2) 臭氧发生系统及装置

由于臭氧不稳定，通常在现场随制随用。以空气为原料制备臭氧，由于原料来源方便，采用较为普遍。图 4-14 为空气为原料的典型臭氧氧化处理闭路系统流程图。

(3) 臭氧在废水处理中的应用

用臭氧处理废水的过程为：臭氧先溶于水中，然后再与废水中所含有的污染物进行氧化反应。臭氧在水中的溶解度并不大，它与污染物的反应速率也受到限制，所以反应速率一般不是很快。

用臭氧处理废水，氧化产物的毒性降低，另外，臭氧在水中分解后得到氧，可使水中的溶解氧增加，而不会造成二次污染。臭氧主要用于废水的三级处理，其作用是：①降低废水中的 COD 和 BOD；②杀菌消毒；③增加水中的溶解氧；④脱色和脱臭味；⑤降低浊度。

臭氧的消毒能力比氯强。对脊髓灰质炎病毒，用氯消毒，保持 0.5~1.0mg/L 余氯量，需要 1.5~2.0h 的反应时间，而达到同样的消毒效果，用臭氧消毒，保持 0.045~0.45mg/L 的剩余臭氧，只需 2min。若初始臭氧浓度超过 1mg/L，经 1min 接触，病毒去除率可达到 99.99%。

如果臭氧氧化法和其他处理方法组合使用，对废水处理会发挥更好的经济效果，例如将混凝或活性污泥法与臭氧氧化法联合使用，可以有效地去除色度和难降解的有机物。

4. 湿式氧化法

湿式氧化法是在较高温度和压力下，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，故称为湿式氧化。与一般方法相比，

湿式氧化法具有适用范围广、处理效率高、二次污染低、氧化速度快、装置小、可回收能源和有用物料等优点，此法的缺点是需要高压设备，基建投资比较大。

湿式氧化法工艺最初由美国的 Zimmermann 研究提出，20 世纪 70 年代以前主要用于城市污水处理的污泥和造纸黑液的处理。20 世纪 70 年代以后，湿式氧化技术发展很快，应用范围也在不断扩大，装置数目和规模也日益增大，并开始了催化湿式氧化的研究和利用。20 世纪 80 年代中期以后，湿式氧化技术向三个方向发展，第一，继续开发适用于湿式氧化的高效催

化剂，使反应能在比较温和的条件下进行，并在较短的时间内完成；第二，将反应温度和压力进一步提高到水的临界点以上，进行超临界湿式氧化。第三，回收系统的能量和物料。图 4-15 为基本的湿式氧化处理系统。表 4-7 为湿式氧化对某些废水的处理结果。

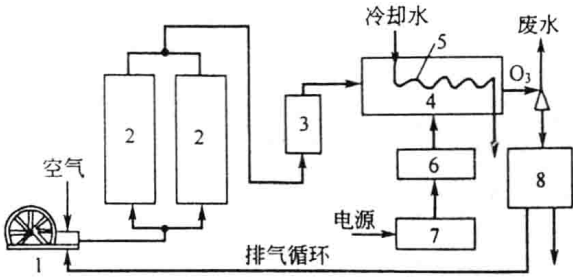


图 4-14 臭氧处理闭路系统
1—空气压缩机；2—净化装置；3—计量装置；
4—臭氧发生器；5—冷却系统；6—变压器；
7—配电装置；8—接触器

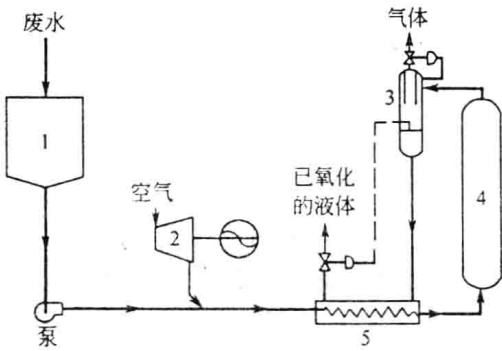


图 4-15 湿式氧化法基本流程图
1—贮存罐；2—空压机；3—分离器；
4—反应器；5—热交换器

表 4-7 湿式氧化对某些废水的处理结果

废水种类	反 应 条 件			处理前/(mg/L)		处理后/(mg/L)	去除率/%
	温度/℃	压力/MPa	空速/h ⁻¹				
焦化废水	280	8.0	1	COD _{Cr}	6305	32	99.5
				NH ₃ -N	3775	5	99.9
				B[a]P	29.4	0.7	97.6
石化废水	275	7.0	2	COD _{Cr}	320000	24000	92.5
炼油废水	260	6.0	2	COD _{Cr}	91274	8800	90.4
印染废水	280	8.0	2	COD _{Cr}	1293	65	95.0
农药废水	245	4.2	2	COD _{Cr}	14352	1245	91.3
化肥厂废水	220	3.0	2	COD _{Cr}	2452	262	89.3
				NH ₃ -N	1265	41	96.8
染料废水	250	5.0	2	COD _{Cr}	14735	1005	93.2
机械加工废水	250	5.0	2	COD _{Cr}	26082	915	96.5

二、电解法

1. 原理

电解是利用直流电进行氧化还原反应的过程。电解时，把电能转变为化学能的装置为电解槽。在电解槽中，与电源正极相连接的极称为阳极，与电源负极相连接的极称为阴极。当接通直流电源后，电解槽的阴极和阳极之间发生了电位差，驱使正离子移向阴极，在阴极取得电子，进行还原反应；负离子移向阳极，在阳极放出电子，进行氧化反应。从而使得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。目前对电解还没有统一的分类方法，一般按照污染物的净化机理可以分为电解氧化法、电解还原法、电解凝聚法和电解浮上法；也可以分为直接电解法和间接电解法。按照阳极材料的溶解特性可分为不溶性阳极电解法和可溶性阳极电极法。

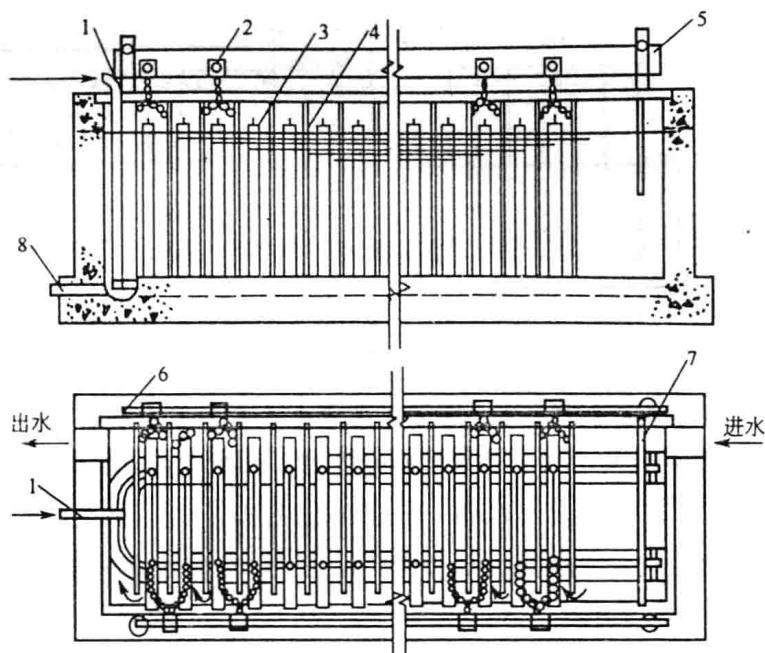
电解槽一般多为矩形。按废水的流动方式分为回流式和翻腾式。具体见图 4-16 所示。回流式水流流程长，离子易于向水中扩散，容积利用率高，但施工和检修比较困难。翻腾式的极板采用悬挂方式固定，极板与池壁不接触而减少了漏电的可能，更换极板也比较方便。

极板电路也有两种：单极板电路和双极板电路，具体见图 4-17 所示。生产上双极板电路应用比较普遍，因为双极板电路具有极板腐蚀均匀，相邻极板的接触机会少，即使接触也不致于发生电路短路而引起事故，因此双极板电路便于缩小极板间距，提高极板的有效利用率，从而减少投资和节省运行费用等。

2. 电解氧化还原

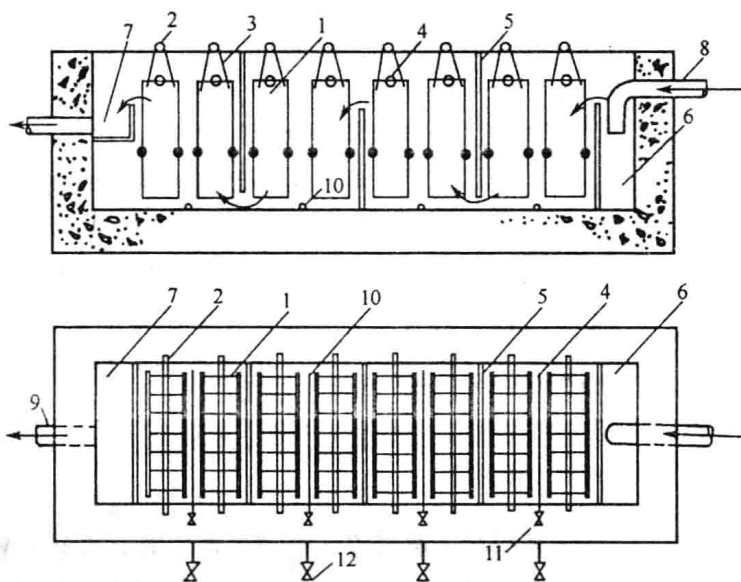
电解氧化是指废水中污染物在电解槽的阳极失去电子被氧化外，水中的 Cl^- 、 OH^- 等也可在阳极放电而生成 Cl_2 、氧而间接地氧化破坏污染物。实际上，为了强化阳极的氧化作用，减少电解槽的内阻，往往在废水电解槽中加一些氯化钠，进行所谓的电氯化， NaCl 投加后在阳极可生成氯和次氯酸根，对水中的无机和有机物也有较强的氧化作用。

电极还原主要用于处理阳离子污染物，如 Cr^{6+} 、 Hg^{2+} 等。目前在生产应用中，都是以铁板为电极，由于铁板溶解，金属离子在阳极还原沉积而回收除去。下面以电解含氰废水为例。



(a) 回流式电解槽

1—压缩气管；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

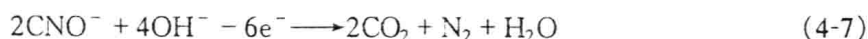
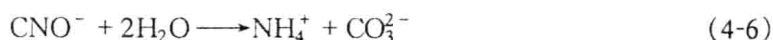
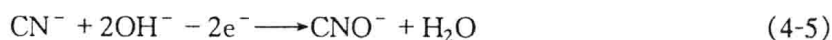


(b) 翻腾式电解槽

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

图 4-16 电解槽结构型式

在阳极上发生直接氧化反应：



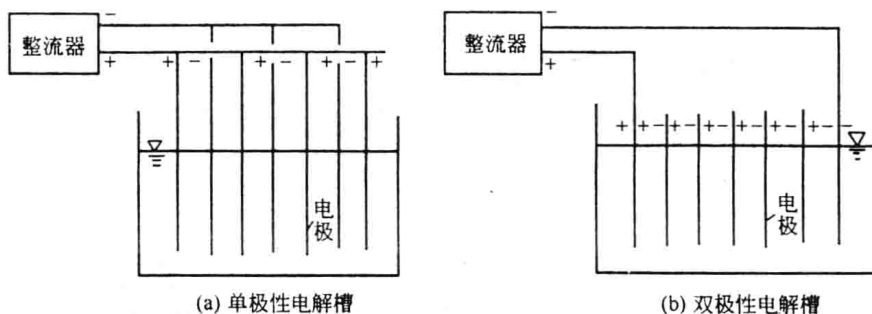
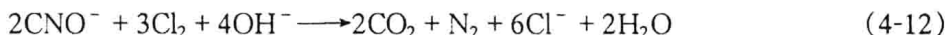
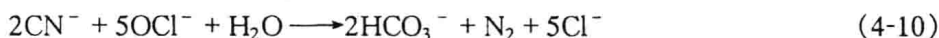
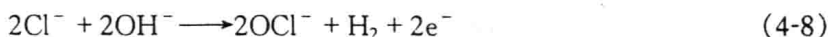


图 4-17 电解槽结构型式

间接氧化（以投加食盐为例）： Cl^- 在阳极放电产生 Cl_2 ， Cl_2 水解生成 HOCl ， OCl^- 氧化 CN^- 为 CNO^- ，最终为 N_2 和 CO_2 。若溶液碱性不强，将会生成中间态 CNCl 。



在阳极发生析出 H_2 和部分金属离子的还原反应：



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 ，且水质水量变化比较大的情况，反之，则采用连续式处理。连续式流程如图 4-18 所示。调节池和沉淀池停留时间各为 $1.5 \sim 2.0\text{h}$ ，在间歇式流程中，调节和沉淀也在电解槽中完成。

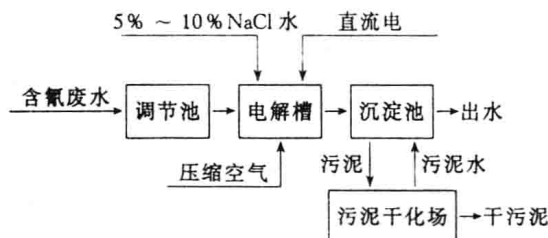


图 4-18 含氰废水连续式电解处理流程

3. 电解凝聚和电解气浮

电解凝聚上浮法的基本原理是将需处理的废水作为电解质溶液，在直流电源的作用下发生电化学反应，在电解过程中，一般可产生三

种效应，即电解氧化反应、电解絮凝和电解气浮，电解气浮主要是电解装置的阴极反应，有时也部分地出现于阳极反应。一般采用铁、铝作为阳极，下面以铁板为例。

采用可溶性铁极板的电极反应：铁失去电子变为二价铁离子进入废水中



二价铁离子进一步水解，形成氢氧化亚铁和氢氧化铁



而 Fe^{2+} 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 对废水中胶体起到凝聚作用。

阴极反应：氢离子在阴极上放电变为氢气逸出



逸出的氢气形成极小的气泡，将废水中的凝聚物浮上电解槽的液体表面。起到气浮的效果。与此同时，在阴极还发生氧化反应，使有机物分解氧化成无害成分；在阳极发生还原反应，使氧化型色素还原成无色。

利用电解凝聚和电解气浮，可以处理多种含有机物、重金属废水。表 4-8 列出了四种废水处理的工艺参数。

表 4-8 电解凝聚法对各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/dm ²)	电能消耗/ (kW·h/m ³)	电解电压 (单极式) /V	电极金属 消耗 /(g/m ³)	电极 材料	极距/mm	废水电解 时间/min
制革厂	8~10	0.3~0.8	0.5~1.0	1.5~3.0	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	1.0~1.5	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

制革废水与毛皮厂废水的悬浮物、COD，经电解凝聚处理后，分别降低 90% 和 50% 左右；肉类加工厂含油脂、悬浮物、COD 分别平均为 800、1100mg/L 和 960mg/L，经电解凝聚处理后，上述水质指标分别降低 90%~95%、70% 和 70%。电镀废水经过氧化、还原和中和处理后，再用电解凝聚补充处理，可使各项指标均达到排放与回收标准。

电解凝聚气浮法比起投加凝聚剂的化学凝聚来，具有一些独特的优点：可去除的污染物广泛，反应迅速（如阳极溶蚀产生 Al³⁺ 并形成絮凝体只需 15~45s），适用的 pH 值范围宽，所形成的沉渣密实，澄清效果好。

三、高级氧化技术

随着工业的不断发展，环境污染日益严重，高浓有毒有机污染物成为水处理过程中的难点，传统水处理工艺中的物理方法、生物方法往往不能得到满意的结果，近年来，随着人们环保意识的逐渐增强，水处理技术的发展已逐渐由物理过程转向化学过程，即通过化学反应使污染物破坏而实现无害化。高级氧化技术是在对传统水处理技术中经典化学氧化法改革的基础上应运而生的一种新技术。

高级氧化（Advanced Oxidation Process，即 AOP 或者 Advanced Oxidation Technology，即 AOT）的概念由 Glaze, W.H. 等人在 1987 年提出，是指利用羟基自由基 OH·有效破坏水相中污染物的化学反应。羟基自由基的产生方法一般采用加入氧化剂、催化剂或借助紫外光、超声波等。其特点如下。

- ① 羟基自由基具有极强的氧化性，氧化能力仅次于氟，对多种污染物能有效去除。
- ② 属于游离基反应，所以反应速率快。
- ③ 可操作性强，设备相对比较简单。
- ④ 对污染物的破坏程序能达到完全或接近完全。

产生活性羟基自由基的方式可分为均相、多相和有无照射作用等多种。目前被认为比较突出的高级氧化技术有：H₂O₂/Fe²⁺（Fenton 试剂法）；UV/TiO₂/O₂（多相光催化氧化）；UV/H₂O₂（过氧化氢加紫外光）；UV/TiO₂/H₂O₂（过氧化氢与多相光催化结合）。许多研究成果都显示了高级氧化法的突出优势。国外已将该技术用于地下水、有毒污泥和污染土壤的研究。中国从 20 世纪 90 年代初也相继开展了这方面的研究。结合中国国情和国民经济的实力，目前中国的研究方向重点在于多相光催化氧化技术，并着重于以太阳能为主以电光源为辅，将光催化氧化作为一项水处理过程中的单元技术，对现有的水处理工艺进行改革。

第四节 吸 附 法

一、吸附法基本原理

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用一般氧化法难于氧化的溶解性有机物,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、除莠剂、DDT等。当用活性炭等对这类废水进行处理时,它不但能够吸附这些难于分解的有机物,降低COD,还能使废水脱色、脱臭,把废水处理到可重复利用的程度。所以吸附法在废水深度处理中得到了广泛的应用。

吸附法是利用多孔性固体物质作为吸附剂,以吸附剂的表面吸附废水中的某种污染物的方法。常用的吸附剂有活性炭、硅藻土、铝矾土、磺化煤、矿渣以及吸附用的树脂等。其中以活性炭最为常用。

1. 吸附的原理

吸附法处理废水时,吸附过程发生在液-固两相界面上,由于吸附剂的表面力作用而产生吸附。目前对这种表面力的性质,认识得还很不充分。其中有一种理论是用表面能来解释,即认为:在表面积一定的情况下,吸附剂要使其表面能减少,只有通过表面张力的减少来达到。如果吸附剂在吸附某物质后能降低表面能,则该吸附剂便能吸附此种物质。所以吸附剂的表面只可以吸附那些能够降低它表面张力的物质。

吸附剂和被吸附物质之间的作用力有三种不同类型:分子间力、化学键力和静电引力。由于这三种不同作用力的作用,结果形成三种不同形式的吸附。即物理吸附、化学吸附和交换吸附。在废水处理中,主要是物理吸附,有时是几种吸附形式的综合作用。

物理吸附是由于固体的表面粒子(分子、原子)存在着剩余的吸引力所引起的。在固体内部,粒子间存在着吸引力,但粒子的位置不同,受力情况也不同。物理吸附的特点是没有选择性,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。

化学吸附是由于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配合物,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有密切的关系。被吸附的物质往往需要在很高的温度下才能被解吸,且所释出的物质已经起了化学变化,不再具有原来的性状,所以化学吸附是不可逆的。

在实际吸附过程中,物理吸附和化学吸附在一定条件下也是可以相互转化的。同一物质,可能在较低的温度下进行物理吸附,而在较高的温度下进行的往往是化学吸附,有时可能会同时发生两种吸附。

2. 吸附平衡

在吸附过程中,固、液两相经过充分的接触后,一方面吸附剂不断地吸附吸附质,另一方面吸附质由于热运动又不断地脱离吸附剂表面而解吸,最终将达到吸附与解吸的动态平衡。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,这种状态称为吸附

平衡。

在一定的温度下，吸附质在固相中的浓度与吸附质在液相的平衡浓度存在着某种函数关系，这种关系可以用吸附等温线来表示，根据试验，可将吸附等温线归纳为如图 4-19 所示的五种类型。

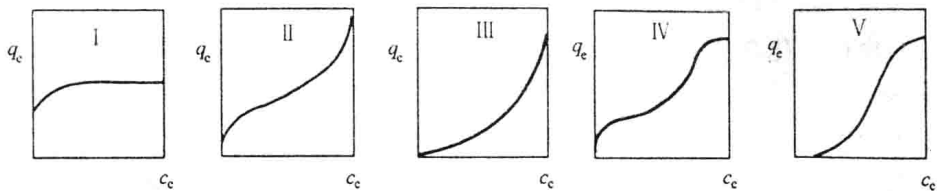


图 4-19 物理吸附的五种吸附等温线

描述吸附等温线的数学表达式称为吸附等温式。常用的有 Freundlich 等温式、Langmuir 等温式和 B.E.T. 等温式。在废水处理中，常用的等温式为前者，方程如下。

$$A = KC^{1/n} \tag{4-20}$$

式中， K 称为 Freundlich 吸附系数， n 为常数，通常大于 1。上式虽然为经验式，但与实际数据较为吻合。通常将该式绘制在双对数纸上以便于判断模型准确性并确定 K 值和 n 值，将上式两边取对数，得：

$$\lg A = \lg K + \frac{1}{n} \lg C \tag{4-21}$$

由实验数据按上式作图得一直线（见图 4-20），其斜率等于 $1/n$ ，截距等于 $\lg K$ 。一般认为 $1/n$ 值介于 $0.1 \sim 0.5$ ，则易于吸附， $1/n > 2$ 时难以吸附。利用 K 和 $1/n$ 两个常数，可以比较不同吸附剂的特性。由吸附等温线可以进行吸附剂的选择和吸附剂用量的估算。

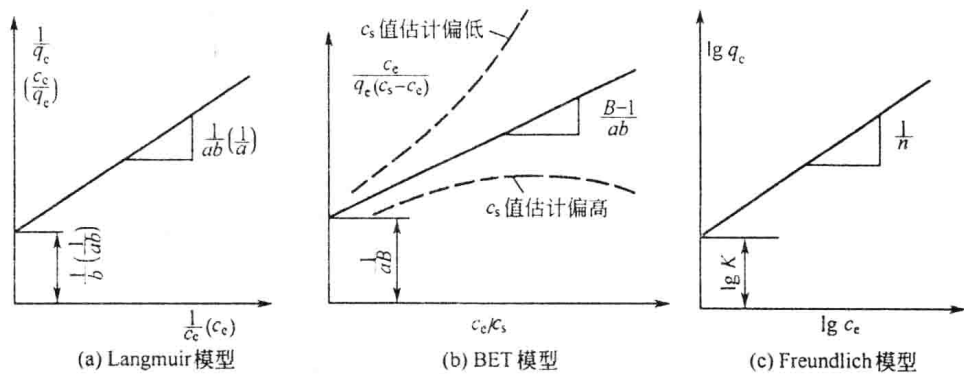


图 4-20 吸附等温式常数图解法（Freundlich 模型）

3. 吸附剂及其再生

一切固体物质都有吸附能力，但是只有多孔性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。吸附剂的选择还必须满足以下要求：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来源容易；⑧价格便宜。一般工业吸附剂难于同时满足这八个方面的要求，因此，应根据不同的场合选用。

目前常用的吸附剂很多，除人们熟悉的活性炭和硅胶外，还有活性炭、白土、硅藻土、活性氧化铝、焦炭、树脂吸附剂、腐殖酸，甚至那些弃之为废物的炉渣、木屑、煤灰及煤粉等。

吸附剂的吸附能力常用静活性来表示，即在一定的温度及平衡浓度的静态吸附条件下，单位质量或单位体积吸附剂所能吸附的最大吸附质量。

吸附过程的物料系统，包括废水（溶媒）、污染物质（溶质）及吸附质，因此吸附质是属于不同相间的传质过程，机理比较复杂，影响吸附过程的因素比较多，主要可以归纳为三方面的影响因素，即吸附剂的性质、污染物的性质以及吸附过程的条件。

吸附剂的物理及化学性质，对吸附效果有决定性的影响，而吸附剂的性质又与其制作时所使用的原料、加工方法及活性化的条件有关。活性炭作为废水处理中常用的吸附剂，其吸附效果决定于吸附性、比表面积、孔隙结构、孔径分布等。

吸附剂在达到饱和后，必须进行脱附再生，才能重复使用。脱附是吸附的逆过程，即在吸附剂结构不发生变化或变化极小的情况下，用某种方法将吸附剂从吸附剂孔隙中除去，恢复吸附剂的吸附功能。通过再生使用，可以大大降低废水的处理成本；可以减少废渣的排放量；同时可以回收有用的吸附质。目前吸附剂的再生方法主要有加热再生、药剂再生、化学氧化再生、湿式氧化再生、生物再生等。具体见表 4-9 所示。在选择再生方法时，主要考虑三方面的因素：①吸附质的物理性质；②吸附机理；③吸附质的回收使用价值。

表 4-9 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 水蒸气、燃烧气体、CO ₂
	高温加热再生	750~950℃	
	(炭化再生)	(400~500℃)	
药 剂 再 生	无机药剂	常温~80℃	HCl、H ₂ SO ₄ 、NaOH、氧化剂 有机溶剂(苯、丙酮、甲醇等)
	有机药剂(萃取)	常温~80℃	
生物再生		常温	好气菌、厌气菌
湿式氧化再生		180~220℃、加压	O ₂ 、空气、氧化剂
电解再生		常温	O ₂

二、吸附工艺及设备

在设计吸附工艺和装置时，应首先确定采用何种吸附剂，选择何种吸附和再生操作方法以及废水的预处理和后处理措施。一般需通过静态和动态试验来确定处理效果、吸附容量、设计参数和技术经济指标。

吸附操作分间歇和连续两种。前者是将吸附剂（多用粉状炭）投入废水中，不断搅拌，经一定时间达到吸附平衡后，用沉淀或过滤的方法进行固液分离。如果经过一次吸附，出水还达不到排放要求时，则需要增加吸附剂投加量和延长停留时间或者对一次吸附出水进行二次或多次吸附。间歇吸附工艺适用于规模小、间歇排放的废水处理。当处理规模比较大，需建较大的混合池和固液分离装置，粉状炭的再生工艺也比较复杂。故目前在生产上很少使用。

连续式吸附工艺是废水不断地流进吸附床，与吸附剂接触，当污染物浓度降至处理要求时，排出吸附柱。按照吸附剂的充填方式，又分为固定床、移动床和流化床三种。具体构造图见图 4-21、图 4-22 和图 4-23 所示。

吸附法除对含有机物废水有很好的去除作用外，据报道对某些金属及化合物也有很好的吸附效果。研究表明，活性炭对汞、镉、铋、锡、钴、镍、铬、铜、镉等都有很强的吸附能力。国内已应用活性炭吸附法处理电镀含铬、含氰废水，对于化工厂、炼油厂等排放的有机污染物的废水，在要求深度处理时，活性炭吸附法也已成为一种实用、可靠而且经济的方法。

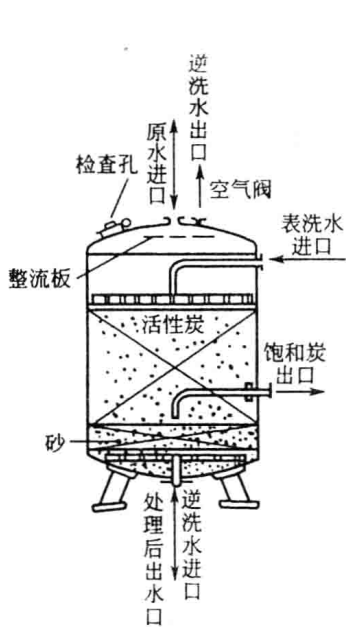


图 4-21 固定床吸附塔构造图

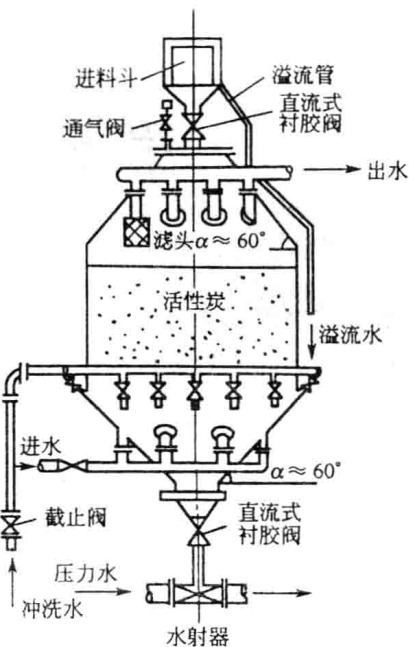


图 4-22 移动床吸附塔构造示意图

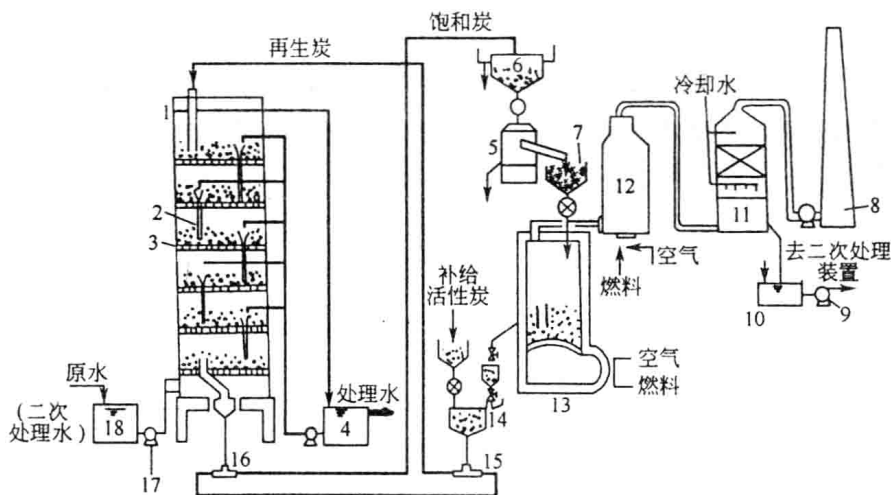


图 4-23 粉状炭流化床及再生系统

- 1—吸附塔；2—溢流管；3—穿孔管；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—气体冷却塔；12—脱臭塔；
13—再生炉；14—再生炭冷却槽；15、16—水射器；17—原水泵；18—原水槽

第五章 物理化学法

废水经过物理方法处理后，仍会含有某些细小的悬浮物以及溶解态有机物。为了进一步去除残存在水中的污染物，可以采用物理化学方法进行处理。常用的物理化学方法有离子交换法、膜分离、吹脱法和气提法等。

第一节 离子交换法

离子交换法是一种借助于离子交换剂上离子和水中离子进行交换反应而除去废水有害离子态物质的方法，在水的软化、纯水制备、贵重金属离子的回收及放射性废水、有机废水的处理中有着广泛的应用。

一、离子交换剂

1. 分类、组成及结构

离子交换剂根据其材料可分为无机离子交换剂和有机离子交换剂，根据其来源又可分为天然离子交换剂和人工合成离子交换剂，根据其交换能力可分为强碱性、弱碱性、强酸性、弱酸性等多种类型。具体见图 5-1。

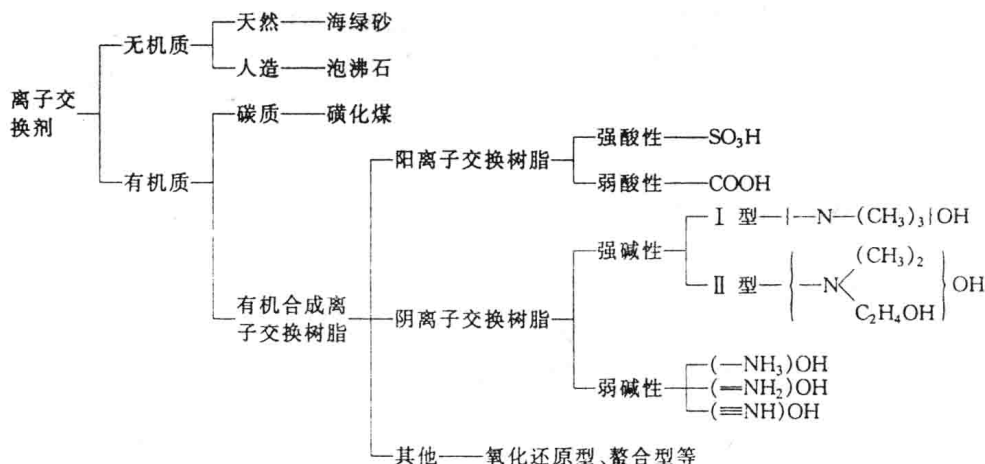


图 5-1 离子交换剂分类

离子交换树脂的化学结构由不溶性树脂母体和活性基团两部分组成，树脂母体是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，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 ($\text{R}_n\text{NH}_3\text{OH}$, $n = 1 \sim 3$) 四类。活性基团中的 H^+ 和 OH^- 分别可用 Na^+ 和 Cl^- 替换，因此阳

离子交换树脂又有钠型、氢型之分；阴离子交换树脂又有氢氧型和氯型之分，钠型和氯型又称为盐型。

2. 物理化学性质

因功能、用途的不同以及原材料性能的不同，树脂的物理化学性质也不同。常用凝胶树脂的主要物理性能如下。

(1) 外观及粒度

凝胶型阳树脂为半透明的棕色或淡黄色小球，阴树脂的颜色略深。粒度与均匀度影响树脂的性能，粒度越小，表面积越大。但粒度过细会使流体的阻力增加，机械强度降低。一般树脂小球的直径为 0.2~0.8mm。

(2) 树脂密度

① 湿真密度：指树脂在水中充分溶解后的质量与真体积的比。其一般值为 1.04~1.3g/mL，通常阳树脂的湿真密度比阴树脂大，强型的比弱型的大。

② 湿视密度：指树脂在水中溶解后的质量与堆体积的比，一般为 0.6~0.85g/mL。通常阳树脂的密度大于阴树脂。树脂在使用过程中，因基团脱落、骨架链的断裂等原因，其密度略有减小。

(3) 含水量

水中充分溶胀的湿树脂所含水的质量占湿树脂的百分数，含水量主要取决于交联度、活性基团的类型和数量等，一般在 50% 左右。

(4) 溶胀性

指树脂浸入水中，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，由于渗透压的增大，其溶胀率愈小。由于离子的水合半径不同，在树脂使用和转型时常会出现体积的变化。一般强酸性阳树脂由钠型转变为 H 型，强碱性阴树脂由 Cl 型转变为 OH 型，其体积均增大约 5%。

(5) 机械强度

指树脂保持完整颗粒性的能力。树脂在使用过程中由于受到冲击、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大于 3%~7%。树脂的机械强度主要取决于交联度和溶胀率，交联度越大、溶胀率越小，机械强度越高。

(6) 耐热性

各种树脂均有一定的工作温度。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。当温度低于 0℃ 时，树脂内水分冻结，使颗粒破裂。通常情况下树脂的使用和贮藏温度控制在 5~40℃。

(7) 孔结构

大孔树脂的交换容量、交换速度等性能与孔结构有关。目前使用的 D001×14~20 系列树脂，其平均孔径为 $(100\sim154)\times10^{-10}\text{m}$ ，孔容 0.09~0.21mL/g，比表面积 16~36.4m²/g，交换容量 1.79~1.96mmol/mL。

3. 主要的化学性能

(1) 离子交换反应的可逆性

(2) 酸碱性

H 型阳树脂和 OH 型阴树脂在水中电离出 H^+ 和 OH^- ，具有酸碱性。由于活性基团在水中电离能力的大小不同，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 值的影响小；弱酸或弱碱性树脂离解度小，受 pH 值的影响大。因此，弱酸或弱碱性树脂在使用时对 pH 值有严格的要求。

(3) 选择性

树脂对水中某种离子能优先交换的性能，是离子交换剂的一项重要性能指标。选择性的 大小可用选择性系数表示。选择性系数的大小与温度、离子性质、溶液的组成及树脂的结构等因素有关。在常温稀溶液中，一般有以下规律：离子价数越高，选择性越好；原子序数愈大、离子的水合半径愈大，选择性愈好。根据文献资料，常见离子交换的选择性顺序如下。

阳离子： $Th^{4+} > La^{3+} > Ni^{3+} > Co^{3+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ra^{2+} > Hg^{2+} > Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Tl^+ > Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$

当采用 RSO_3H 树脂时， Tl^+ 和 Ag^+ 的选择性顺序分别提前至 Pb^{2+} 左右。

阴离子： $C_6H_5O_7^- > Cr_2O_7^{2-} > SO_4^{2-} > C_2O_4^{2-} > C_4H_4O_6^{2-} > AsO_4^{3-} > PO_4^{3-} > MoO_4^{2-} > ClO_4^- > I^- > NO_3^- > CrO_4^{2-} > Br^- > SCN^- > CN^- > HSO_4^- > NO_2^- > Cl^- > HCOO^- > CH_3COO^- > F^- > HCO_3^- > HSiO_3^-$

H^+ 和 OH^- 的选择性决定于树脂活性基团的酸碱性强弱。对于强酸性阳树脂， H^+ 的选择性介于 Na^+ 和 Li^+ 之间。但对于弱酸性阴树脂， H^+ 的选择性是最强的。同样对于碱性阴树脂， OH^- 的选择性介于 CH_3COO^- 和 F^- 之间，但对于弱碱性阴树脂， OH^- 的选择性最强。

(4) 交换容量

用于定量表示树脂的交换能力，常用 E_v (mmol/mL 湿树脂) 表示，也可用 E_w (mmol/g 干树脂) 表示。这两种表示方法间的数量关系如下：

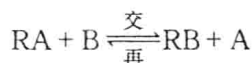
$$E_v = E_w \times (1 - \text{含水量}) \times \text{湿视密度}$$

市售交换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叫工作交换容量。由于树脂的再生程度、进水中离子的种类和浓度等许多因素的影响，实际的交换容量只有总交换容量的 60% ~ 70%。

二、离子交换的基本理论

1. 离子的交换平衡

离子的交换过程可用下式表示：



式中 RA ——含有 A 离子的固相树脂；

B ——溶液中的离子 B；

RB ——交换后带有 B 离子的固相树脂；

A ——进入溶液中的离子 A。

当交换反应处于平衡状态时，其平衡关系可用下式表示：

$$K_A^B = \frac{[RB][A]}{[RA][B]} \quad (5-1)$$

式中 K_A^B ——表示 A 型树脂对 B 离子的选择系数；

$[RA]$ ——固相树脂中 A 离子的浓度；

[RB]——固相树脂中 B 离子的浓度；

[A]——溶液中 A 离子的浓度；

[B]——溶液中 B 离子的浓度。

当含有 B 离子的溶液进入装有 RA 树脂的离子交换器后，树脂中的 A 离子能否与浓液中的 B 离子发生交换反应以及反应程度由树脂选择性决定，可用选择性系数 K_A^B 表示。

① 当 $K_A^B > 1$ 时，说明 RA 树脂对 B 离子的选择性较高，离子的交换反应可以进行。 K_A^B 远大于 1 时，表示 B 离子的选择性更高，交换过程可以进行得比较彻底。

② 当 $K_A^B < 1$ 时，说明 RA 型树脂对 A 离子的选择性要比对 B 离子的选择性要高，交换反应无法进行，说明 RA 型树脂不适于作为离子交换剂。

③ 当 $K_A^B = 1$ 时，说明 RA 型树脂对 A、B 两种离子的选择能力相同，因此无法分开两种离子。

由以上分析可知，只有在第一种情况下，离子的交过程才能正常进行。

2. 离子交换速度

离子交换过程可以分为四个连续的步骤。

① 离子从溶液的主体向颗粒表面扩散，穿过颗粒表面的液膜（液膜扩散）。

② 穿过液膜的离子继续在颗粒内的交换网孔中扩散，直至达到某一活性基团所处的位置。

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，总交换速度是由扩散过程控制的。

由 Fick 定律，扩散速度可写成

$$dq/dt = D^0(c_1 - c_2)/\delta \quad (5-2)$$

式中 c_1, c_2 ——分别表示扩散界面层两侧的离子浓度， $c_1 > c_2$ ；

δ ——界面层的厚度，相当于总扩散层的厚度；

D^0 ——总扩散系数。

单位时间、单位体积树脂内扩散的量是上述扩散速度与单位体积树脂表面积 S 的乘积，即

$$\frac{dq}{dt} = D^0(c_1 - c_2)S/\delta \quad (5-3)$$

式中 S 与树脂颗粒有效直径 ϕ 、孔隙率 ϵ 有关，

$$S = B \frac{1 - \epsilon}{\phi} \quad (5-4)$$

式中 B 是颗粒均匀程度有关的系数。由以上两式可得到

$$\frac{dq}{dt} = D^0 B (c_1 - c_2)(1 - \epsilon)/\phi \cdot \delta \quad (5-5)$$

可见，影响离子交换扩散速度的因素有以下几种。

① 树脂的交联度越大、网孔越小，扩散速度越慢。

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。

③ 溶液离子浓度越大，扩散速度越快。一般说来，在树脂再生时， $c_0 > 0.1M$ ，整个交换速度偏向受内孔扩散控制；而在交换制水时， $c_0 < 0.003M$ ，过程偏向于受液膜扩散控制。

④ 提高水温能使离子的动能增加，水的粘度减小，液膜变薄，有利于离子的扩散。

⑤ 交换过程中的搅拌或提高流速，可使液膜变薄，加快液膜的扩散，但不影响内孔的扩散。

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。

为了提高离子交换的速度，可采取以下的措施。

(1) 提高离子穿过膜层的速度

具体可采用以下办法：加快交换体系的交换速度或提高溶液的过流速度，以减小树脂表面的膜层厚度；提高溶液中的离子浓度；减小树脂的粒度，增大交换剂的表面积；提高交换体系的温度，加快扩散速度。

(2) 加快离子在树脂空隙内扩散速度的措施

具体有：降低凝胶树脂的交联度，增加大孔树脂的致孔剂，提高树脂的孔隙率、孔度和溶胀度，以有利于离子的扩散；提高交换体系的温度，加快扩散速度。

三、离子的交换过程

离子的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。间歇操作过程操作简单，效果可靠，但当处理量大时，需多套装置并联运行。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。

在交换过程中，当树脂上可交换的离子与溶液中的离子大部分或绝大部分进行了交换，或者当交换柱的出流液中，残存的离子浓度超过某一规定指标时，则可认为交换过程达到了平衡或树脂已达到了饱和状态，此时，要进行再生，为下一交换过程创造条件。

图 5-2 所示为固定床离子交换器间歇操作过程。离子交换树脂装填于塔或罐内，交换树脂层不动，构成固定床，溶液由上向下流过树脂层，进行离子交换，运行方式与过滤类似。现以树脂 RA 交换溶液中的 B 为例说明运行过程。

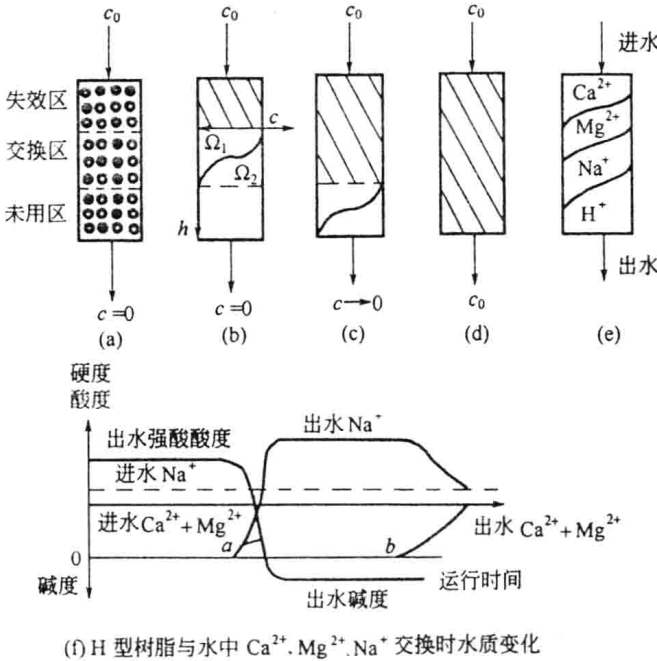


图 5-2 固定床离子交换工作过程

当含 B 浓度为 c_0 的原水自上而下通过 RA 树脂层时, 顶层树脂中的 A 首先和 B 进行交换, 达到交换平衡时, 这层树脂因饱和而失效, 此后进水中的 B 不再和失效树脂交换, 交换过程在下一层树脂中进行。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 , 因此流出交换柱的水中不含 B, 故交换区以下床层的树脂未发挥作用, 是新鲜树脂, 水质也没有发生变化。继续运行, 失效区逐渐扩大, 交换区向下移动, 未交换区逐步缩小。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, 此时全塔树脂饱和失效。

四、树脂的再生

树脂的再生, 一方面可恢复树脂的交换能力, 另一方面可回收有用物质。

1. 再生方式

固定床树脂有以下几种再生方式。

(1) 顺流再生

在交换柱中, 再生液与被处理溶液的流向相同, 即由交换柱的顶部进液, 底部排液。

(2) 逆流再生

在交换柱中, 再生液与被处理液的流向相反, 即从底部进液, 顶部排液。

(3) 分流再生

再生液从交换柱的顶部、底部同时进入, 从交换柱的中部排出。

(4) 串联再生

当两个或几个交换柱串联使用时, 被处理液由顶部流至底部, 再由底部串联接入下一个交换柱的顶部, 如此串联至最后, 从最后一交换柱的底部排出。相反, 再生液则由最后一个柱的顶部进入, 由底部接入下一个交换柱的顶部, 如此, 直至从第一个交换柱的顶部排出。

(5) 体外再生

在阴阳离子混合交换柱中, 树脂饱和后, 两种树脂全部或仅阴树脂移出交换柱进行再生, 再生后的树脂移回至混合交换柱中。

2. 再生剂用量

再生剂的用量与树脂再生效果、运行费用、再生方式、树脂类型及再生剂的种类均有关。理论上, 11eq 的再生剂可以恢复树脂 11eq 的交换用量, 但实际上再生剂的用量要比理论值大得多, 通常为 2~5 倍。通常情况下, 再生剂的用量越多, 再生效率越高, 但当再生剂用量增加到一定量后, 再生效率随再生剂用量增长不大。如用 2% NaOH 对交换了 Cr^{6+} 的强碱性树脂进行再生, 经试验, 以控制 95% 的再生效率较为合适。

3. 再生液浓度

再生液的浓度与树脂类型、再生方式有关。表 5-1 所示为推荐的再生液浓度。如用硫酸作再生液, 建议分三步逐次再生, 可以取得较好的再生效果。三步再生时, 每步再生液的用量、浓度及再生液的流速可参照表 5-2。

4. 再生液温度

在树脂允许的温度范围内, 再生液的温度越高, 再生效果就越好。但为了节省运行费用, 一般在常温下进行再生。有时为了除去树脂中一些有害物质或再生困难的离子, 再生液可加热到 35~40℃。

表 5-1 推荐的再生液浓度

再 生 方 式	强酸阳离子交换树脂		强碱阴离子交换树脂	混 合 床	
	钠型	氢型		强酸树脂	强碱树脂
再生液品种	食盐	盐酸	烧碱	盐酸	烧碱
顺流再生液浓度/%	5~10	3~4	2~3	5	4
逆流再生液浓度/%	3~5	1.5~3	1~3		

表 5-2 硫酸三步再生法再生液浓度

再 生 步 骤	再生剂用量(占总量)	浓 度/%	流 速/(m/s)
1	1/3	1.0	8~10
2	1/3	2.0~4.0	5~7
3	1/3	4.0~6.0	4~6

5. 再生液的流速

再生液的流速关系到再生液和树脂的接触时间，从而影响再生效果。在离子交换柱中，再生液的流速一般控制在 4~8m/s 左右。

6. 树脂再生后的清洗

树脂再生后，树脂上会残留一些再生剂，要用产品水或去离子水进行正洗或反洗，清洗用水量由计算决定。一般小型软化或纯水系统中，清洗水用量约占产品水量的 10%~20%。

五、离子交换系统与设备

完整的离子交换系统包括预处理单元、离子交换单元、再生单元和电控仪表系统等。

1. 离子交换单元的分类

根据离子交换柱的构造、用途及运行方式，可对离子交换单元作如图 5-3 的分类。

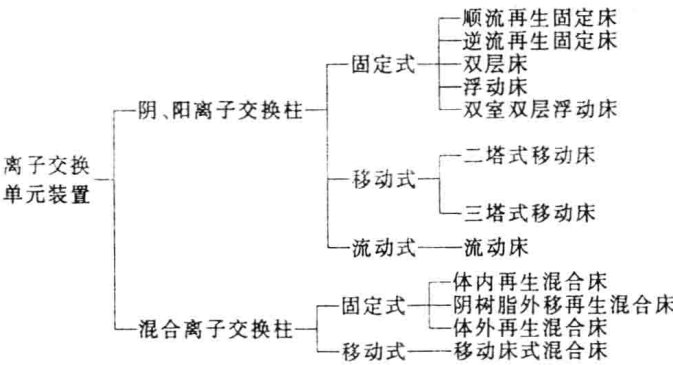


图 5-3 离子交换单元的分类

2. 离子交换固定床体系

离子交换固定床体系是指树脂的交换和再生在同一设备内，不同的时间内完成，其运行方式为间歇运行。

根据水流方向和使用要求的不同，固定床可分为以下几种形式。

(1) 单床和多床形式

在交换柱内只填装一种树脂，只用一个交换柱称为单床，如多个交换柱串联或并联使用，则称为多床。

(2) 复床形式

有的交换柱填充阳树脂，有的交换柱填充阴树脂，阴阳树脂的交换柱串联在一起使用的称为复床。