



化工园区废水强化处理 技术及工程应用

任洪强 著



科学出版社

化工园区废水强化处理 技术及工程应用

任洪强 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以技术与工程实际相结合,全面、系统地阐述了化工园区废水强化处理技术及工程应用。全书共7章,分别介绍了化工园区废水处理生物强化组合技术及其工程应用,精细化工园区、印染工业园区和制药工业园区废水综合治理成套技术与工程应用,维生素C废水深度处理关键技术与应用工程示范,化工园区废水长效稳定运营机制与智能化控制技术,是本项目组十多年从事化工园区废水处理研究的大量成果与工程实践的系统总结。

本书可供从事环境工程的科研人员、设计人员、工程技术人员以及大专院校环境保护专业的教师及学生阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工园区废水强化处理技术及工程应用/任洪强著. —北京:科学出版社,2017.11

ISBN 978-7-03-052389-1

I. ①化… II. ①任… III. ①化学工业-工业园区-工业废水处理 IV. ①X780.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第056528号

责任编辑:周 炜 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:肖 兴 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年11月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2017年11月第一次印刷 印张:17 1/2

字数:350 000

定价:120.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

化工园区内企业排放的废水经厂内预处理达到接管标准后排入化工园区污水处理厂进行集中处理,这是目前所提倡的工业废水集中处理方法。生物处理技术因其高效、低耗、工艺操作管理方便、无二次污染等显著优点,一直以来是国内外化工园区混合废水集中处理中的主流技术,然而,化工园区废水常含有有毒有害物质或生物活性抑制因子,使得常规的生物处理工艺难以有效发挥其效能。因此开发针对性的生物强化处理技术,以支撑园区企业内部的生物预处理系统和园区污水处理厂的生物集中处理系统的高效、稳定化运行是成功实现化工园区废水稳定达标排放的关键。

通过实施化工园区工业废水处理技术应用及工程示范研究,可最大限度地获取影响化工园区工业废水处理效能的多种关键参数,加速该领域的技术成果应用研究进程,开发出系列化、标准化具有中国特色技术优势的废水处理关键装备,最终实现化工园区废水处理技术高产能集成和关键成套设备的产业化,支撑化工园区废水处理技术的产业化推广应用。

本书重视技术与工程实际结合,首先介绍化工园区废水处理生物强化组合技术及其工程应用,接着分别介绍精细化工园区、印染工业园区和制药工业园区废水综合治理成套技术与工程应用,并深入介绍维生素 C 废水深度处理关键技术与应用工程示范,最后阐述化工园区废水长效稳定运营机制与智能化控制技术研究。本书是本研究项目组历时十多年辛勤研究的结晶,每章的基础内容都来源于一些直接参与研究开发和工程应用的研究生的相关论文。衷心感谢直接参与项目研究的研究生,以及参与本书撰写的博士、硕士研究生和课题组老师。

本书基于作者从事化工园区废水处理研究的大量成果与工程实践,内容新颖,实用性强,对化工园区废水的综合治理及提标排放、废水处理技术的工程应用、化工行业的健康可持续发展与大幅度提高生态效益和环境效益等方面,具有较好的指导作用。

由于本书涉及的内容较多,加之作者知识面和水平所限,尽管作者力图在本书中注重系统性、实践性和前沿性,鉴于研究范围和水平所限,书中难免存在疏漏和不足之处,敬请读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 化工园区废水处理概况及新技术需求	1
1.2 化工园区废水强化处理技术研究	1
1.2.1 化学法	1
1.2.2 物理法	5
1.2.3 生物处理法	9
参考文献	12
第 2 章 化工园区废水处理生物强化组合技术研究	14
2.1 UASB-MBBR 絮凝沉淀组合工艺处理甲胺磷废水	14
2.1.1 UASB-MBBR 组合工艺的启动及运行过程	14
2.1.2 二级絮凝沉淀调试及运行分析	16
2.2 EGSB-MBBR 组合工艺处理高强高模 PVA 纤维废水	17
2.2.1 工艺 A(维生素 C 颗粒污泥)处理丁烯醛、聚酯混合废水研究	17
2.2.2 工艺 B(柠檬酸颗粒污泥)处理丁烯醛、聚酯混合废水研究	20
2.3 A-A-O-MBBR 组合工艺处理焦化废水	24
2.3.1 A_1 - A_2 -O-MBBR 工艺的启动	25
2.3.2 A-A-O-MBBR 工艺处理焦化废水的工艺参数研究	33
2.3.3 系统稳定运行实验	45
2.3.4 A-A-O-MBBR 工艺处理过程中特征污染物变化研究	46
参考文献	51
第 3 章 精细化工园区废水综合治理成套技术与工程应用	53
3.1 项目背景和工艺选择	53
3.1.1 江苏扬子江国际化工园概况	53
3.1.2 主要研究内容	54
3.2 点源废水计算机网络动态监控系统	54
3.2.1 点源废水信息调查及水质分类	54
3.2.2 点源废水 Bayesian 收费机制研究	56
3.2.3 化工园废水排放在线监控计算机系统	59
3.3 精细化工园区工业废水预处理优化技术	66

3.3.1	电解氧化法预处理染料废水	66
3.3.2	化学絮凝法预处理染料废水	71
3.3.3	臭氧氧化法预处理染料废水	74
3.3.4	水解法预处理染料废水	75
3.4	精细化工园区工业废水生物强化处理技术	79
3.4.1	高效生物流动床	80
3.4.2	间歇式曝气生物颗粒床	83
3.5	精细化工园区工业废水尾水处理技术	85
3.5.1	工艺流程及尾水水质	86
3.5.2	土地渗滤系统处理化工园区工业尾水	86
3.6	工程运行及经济技术分析	87
3.6.1	张家港保税区废水处理系统的运行结果	87
3.6.2	经济技术分析	88
	参考文献	89
第4章	印染工业园区废水综合治理成套技术与应用工程示范	90
4.1	项目背景和方案选择	90
4.1.1	项目背景	90
4.1.2	水质情况	90
4.1.3	工艺特征和原理	93
4.2	多重循环协同强化工艺	96
4.2.1	调节池	97
4.2.2	厌氧池	97
4.2.3	缺氧池	97
4.2.4	好氧池	97
4.2.5	二沉池	98
4.2.6	折板絮凝池	98
4.2.7	物化沉淀池	98
4.2.8	污泥池	98
4.3	集中处理的调节作用	98
4.4	厌氧反应器的处理性能研究	100
4.4.1	厌氧反应器处理废水性能的研究	100
4.4.2	厌氧反应器处理性能影响因素	105
4.4.3	内回流对厌氧反应器污泥性状的影响	111
4.5	缺氧/好氧反应器的处理性能研究	116
4.5.1	缺氧/好氧反应器处理有机物性能的研究	116

4.5.2 好氧生物处理过程控制及污泥性能	119
4.6 混凝沉淀处理生化出水	121
4.7 工程运行及经济技术分析	123
4.7.1 生产运行情况	123
4.7.2 经济技术分析	124
参考文献	127
第5章 制药工业园区废水综合治理成套技术与应用工程示范	129
5.1 项目背景和方案选择	129
5.1.1 项目背景	129
5.1.2 水质情况	129
5.1.3 工艺流程	130
5.2 废水水质的不确定性研究	132
5.2.1 确定原始序列的概率分布	133
5.2.2 马氏链的模拟	133
5.2.3 模拟序列的确定	134
5.3 水解酸化预处理技术	134
5.4 MBBR 生物强化处理	138
5.5 水解酸化-MBBR-氧化沟组合工艺	141
5.5.1 工艺运行情况	141
5.5.2 种群多样性分析	144
5.6 经济技术分析	147
参考文献	147
第6章 维生素C废水深度处理关键技术与应用工程示范	149
6.1 项目背景和方案选择	149
6.1.1 项目背景	149
6.1.2 水质情况	149
6.1.3 方案选择	152
6.2 维生素C废水电解氧化预处理研究	152
6.2.1 实验材料和方法	152
6.2.2 实验结果	154
6.2.3 小结	157
6.3 维生素C废水 UBF-MBBR 生物强化一体化反应器深度处理研究	158
6.3.1 实验材料和方法	158
6.3.2 结果与讨论	160
6.3.3 小结	172

6.4 维生素 C 废水深度处理工业化示范装置研究	174
6.4.1 材料及方法	174
6.4.2 结果及讨论	177
6.4.3 小结	182
参考文献	182
第 7 章 化工园区废水长效稳定运营机制与智能化控制技术研究	184
7.1 概述	184
7.2 工业废水处理工艺设计专家系统的构建	184
7.2.1 工业废水处理系统数据库的构建	184
7.2.2 信息获取与工艺初选	187
7.2.3 带权邻接矩阵与工艺评估	193
7.2.4 工业废水处理工程图输出	199
7.2.5 系统的设计与实现	202
7.2.6 小结	210
7.3 基于不确定原理的工业园区废水系统处理技术研究	210
7.3.1 工业园区废水水质的不确定性研究	210
7.3.2 工业园区废水处理工艺选择与优化的不确定性研究	216
7.3.3 工业园区排污收费模型及不确定性研究	234
7.3.4 工业园区污水处理厂综合评价模型的不确定性研究	243
7.3.5 工业园区废水处理智能化管理系统的构建	251
7.3.6 小结	269
参考文献	269

第 1 章 绪 论

1.1 化工园区废水处理概况及新技术需求

目前,化学工业园区(简称化工园区)建设是我国化工产业集群发展的新模式,随着化工园区的大力发展,由此带来的水污染和水资源问题已经成为制约其长足发展的障碍。化工园区企业排放的废水水质复杂,大多具有高酸度、高色度、高氨氮、高盐度、有毒物质含量高、水质水量变化大、可生化性差等特点,属典型的有毒难降解工业废水。园区内企业排放的废水经厂内预处理达到接管标准后排入化工园区污水处理厂进行集中处理,这是目前所提倡的工业废水集中处理方法。由于化工园区废水来源不同、水质差异较大,同时含有数量多、种类复杂的有毒有害物质,常规的物化和生化处理一般效果较差,难以达到排放要求,因此,研究和开发有效、经济的预处理及集中处理技术是实现化工园区废水稳定达标排放的关键。

1.2 化工园区废水强化处理技术研究

对于化工园区废水,国内外已研究和采用多种强化治理技术,主要从预处理、生物处理及尾水处理三方面进行强化,处理方法可分为化学法、物理法和生物处理法三类。

1.2.1 化学法

废水的化学处理法是利用化学反应的作用来分离、回收废水中各种形态的污染物质,有化学氧化法、絮凝沉淀法、电化学法、光催化氧化法等。

1. 化学氧化法

常见的化学氧化法包括臭氧氧化法、芬顿试剂氧化法、高温深度氧化法等。化学氧化法是解决化工园区废水脱色问题的有效方法之一,其原理是利用各种氧化手段将废水中的发色基团破坏而达到明显的脱色效果,一般用于处理高浓度、高色度的印染废水、造纸废水、发酵废水、焦化废水和电镀废水等。

1) 臭氧氧化法

由于废水排放标准提高,国内外对采用臭氧氧化法进行废水脱色都很重视。臭氧的氧化能力很强,其在水中的氧化还原电位为 2.07V,氧化能力仅次于氟,比

氯高 1 倍。由于臭氧的强氧化作用,其在脱色、杀菌、脱臭等方面具有显著的效果。臭氧即使在低浓度下也能瞬时完成氧化反应,并且无永久性残余、无二次污染(邓南圣,1995)。臭氧氧化法具有不产生污泥和二次污染、臭氧发生器简单紧凑、占地少、容易实现自动化控制等优点,但也存在臭氧发生的设备费及处理废水成本高、不适合大流量废水处理等缺点。

2) 芬顿试剂氧化法

在高色度化工园区废水的脱色处理中, H_2O_2 是经常使用的氧化剂,但单独使用 H_2O_2 时,其氧化能力较弱,当 Fe^{2+} 存在时, H_2O_2 的氧化能力增强。由 Fe^{2+} 与 H_2O_2 组成的体系称为芬顿试剂,其脱色机理是 H_2O_2 与 Fe^{2+} 反应产生强氧化性羟基自由基($\cdot\text{OH}$),使染料分子断键而脱色,而且 Fe^{2+} 又具有混凝作用,因此芬顿试剂处理易溶解的印染废水是国内外研究的热点。研究表明,采用铁屑- H_2O_2 氧化处理印染废水,在 pH 为 1~2 时,可使硝基酚类、蒽醌类印染废水脱色率达 99% 以上(崔淑兰等,1990);利用小剂量的芬顿试剂处理含酚废水(张彭义,1996),可使废水中的有机污染物聚合,从而改变其水溶性,有利于絮凝脱色;用芬顿试剂处理偶氮、蒽醌、酞菁和次甲基等染料废水(Kuo,1992),发现在 pH<3 的条件下,色度平均去除率大于 97%,化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)平均去除率约 90%,并发现温度对去除速率有很大影响,温度越低,去除速率越慢。

除此之外,采用芬顿试剂氧化法处理难生物降解的有毒、有害污染物可以将其直接矿化或通过氧化提高其可生化性。有研究采用芬顿氧化法预处理焦化废水时发现,焦化废水经芬顿氧化预处理不仅能取得较高的 COD、挥发酚类物质去除率,而且能将其其中难降解有机污染物氧化为较易生物降解的醇、醛、酮及有机酸等中间产物,有利于后续生物处理过程。

3) 高温深度氧化法

当前废水的高温深度氧化法主要包括湿式空气氧化法、超临界水氧化法及焚烧法。

湿式空气氧化法是指在 125~350℃,压力保持 0.5~20.67MPa,通入空气,使溶解或悬浮于废水中的有机化合物和无机还原物质,在液相中被氧化成一氧化碳和水的一种高浓度有机废水的处理方法。研究表明,采用湿式空气氧化法对香港工厂实际排放的印染废水[COD 10 000~40 000mg/L,生物耗氧量(biological oxygen demand, BOD_5) 在 5000~10 000mg/L]进行处理,在催化剂的存在下, COD、TOC 的去除率达 80%~90%(Lecheng,2000)。如何降低反应温度和压力,以及缩短处理时间是该方法的研究趋势。

超临界水氧化法是利用超临界水(温度>374℃、压力>22.1MPa)作为介质来氧化分解有机物,是一种能彻底破坏有机物结构的高温深度氧化法。所谓超临界流体是指温度和压力分别高于其所固有的临界温度和临界压力时,热膨胀引起密

度减小,而压力的升高又使气相密度变大,当温度和压力达到某一点时,气液两相的相界面消失,成为一均相体系,这一点就是临界点。超临界流体不仅具有类似液体的密度、溶解能力和良好的流动性的特点,同时又具有类似气体的扩散系数和低黏度的特点,该流体无论在多大的压力下压缩都不能发生液化,大多数有机化合物和氧都能溶解在超临界水中,形成一个有机物氧化的良好环境。有资料报道,采用此法对苯酚的氧化,可获得接近 100% 的转化率。

尽管该方法有许多优点,并且展现出良好的工业应用前景,但还有一些实际的技术问题需要解决,如反应条件较为苛刻(高温、高压)、对设备材质要求高等。在超临界水中,由于无机盐溶解度小,因此在氧化过程中会有盐的沉淀,引起反应器和管路的堵塞。

焚烧法是指将含高浓度有机物的废水在高温下进行氧化分解,使有机物转化为无害的二氧化碳和水。它是废水高温深度氧化处理的最有效方法,也最容易实现工业化。一般对于 $\text{COD} > 10\text{g/L}$ 、热值 $> 1.05 \times 10^4 \text{kJ/kg}$ 的高浓度废水用焚烧技术处理要比用其他技术更合理、更经济。高浓度有机废水焚烧时,其中的有机物经氧化最终分解为二氧化碳和水,而无机物生成盐和水。其反应式如下:



焚烧技术处理废水的基本流程如下:废水→预处理→蒸发浓缩→高温焚烧→废热回收→烟气处理→烟气排放。

预处理和蒸发浓缩的目的是去除废水中的悬浮物及提高废水中的有机物浓度以确保焚烧完全,废热回收和烟气处理是回收燃烧释放的热量以降低运行成本及避免二次污染。高温焚烧是流程中的关键工序,而焚烧炉又是焚烧技术的关键设备。自 20 世纪 80 年代以来提出了多种焚烧炉,近年来应用高科技出现了如熔融盐焚烧炉等新型焚烧炉,但目前常用的炉型有液体喷射焚烧炉、回转窑焚烧炉和流化床焚烧炉等(Lecheng, 2000)。

2. 絮凝沉淀法

絮凝沉淀法是指向废水中添加一定的化学物质,通过物理或化学的作用,使原先溶于废水中呈细微状态,不易沉降、过滤的污染物,集结成较大颗粒以便分离的方法。所使用的添加剂既有无机化合物,也有有机化合物和高分子化合物,混凝剂选择适当,可使印染废水大幅度脱色, COD 值和 BOD 值大幅度降低,提高被处理后废水的可生化性。难降解染料及助剂的应用,相应引起废水生化性能下降,因此,混凝工艺一般被作为生化处理的前处理或强化处理的首选组合技术手段,在高浓度化工园区废水处理中得到广泛应用。

在化工园区废水处理中经常选用的无机絮凝剂主要包括铝盐和铁盐两大系

列,此外还有镁盐。铝盐絮凝剂主要有硫酸铝(PAS)、聚合氯化铝(PAC)、明矾、聚合硅酸铝等。卢俊瑞(1999)用聚铝型絮凝剂处理溴氨酸活性染料生产废水,脱色率和COD去除率均在90%以上;苏玉萍等(1999)对上海某一丝绸印染厂的印染废水采用混凝法进行处理,脱色率可达93%,且PAC比其他絮凝剂所产生的矾花大,沉降速率快;洪金德等(1999)用聚合硫酸铝对直接、硫化、分散染料处理的结果表明,在pH 5~7、用量 $>300\text{mg/L}$ 时脱色率可达90%以上。

除了传统的絮凝剂,目前,有机絮凝剂、复合絮凝剂及微生物絮凝剂也是研究热点。有机高分子絮凝剂大体可分为人工合成类有机高分子絮凝剂和天然改性类有机高分子絮凝剂两大类。人工合成类有机高分子絮凝剂是利用高分子有机物分子质量大、分子链官能团多的结构特点,经化学合成的一类有机絮凝剂。絮凝法的主要优点是一次性投资较低,操作管理技术要求不高,针对不同水质选用合适的絮凝剂,其处理效果和处理成本均可控制在适当的水平。缺点为:对于某些废水,可能存在加药量大或絮凝剂昂贵的情况,导致运行成本偏高;适用范围窄,对可溶性的有色污染物质脱色效果差;产生大量化学污泥,对污泥的处理和处置进一步增加了运行成本和操作管理的难度,且容易造成二次污染;占地面积较大。

3. 电化学法

电化学法是处理化工园区废水的有效方法,广泛应用于各种工业废水的处理中。对可溶性电极在印染废水处理中电化学的研究表明,废水在直流电的作用下,污染物质颗粒被极化、电泳,同时在两极发生强氧化和强还原作用,使水溶性污染物被氧化或还原成低毒或无毒物质;还原型(或氧化型)色素被氧化(或还原)成无色。此外,在阴、阳两极还能发生凝聚、吸附、电气浮和氢的间接还原等净化废水作用。各类染料在电解处理时其去除率的大小顺序为硫化染料、还原染料 $>$ 酸性染料、活性染料 $>$ 中性染料、直接染料 $>$ 阳离子染料。Simonsson(1997)采用高析氧电位电极(Sb/SnO_2 、 Ti/RuO_2 、 Ti/Pt)进行印染废水处理实验,结果表明,印染废水的COD去除率为80%~90%,且脱色效果良好。李长海(1999)以圆桶型铁板作为电极,用导流电法处理染料废水,脱色率可达96%,COD去除率达90%。电化学法处理印染废水具有设备小、占地少、运行管理简单、COD去除率高和脱色效果好等优点,但也有沉淀生成量大及电极材料消耗量大、运行费用较高等缺点(Simonsson, 1997)。

4. 光催化氧化法

利用光催化氧化法处理印染废水是一种新颖而有前途的方法。原理是利用氧化剂 H_2O_2 和 O_3 在化学氧化和紫外线(UV)辐射的共同作用下,使系统的氧化能力和反应速率大大加快,从而加快废水处理速率,达到预期的处理要求。但是,在紫外线的作用下进行反应时,由于有机废水中污染物自身的特性,反应选择性差,

而且在很多竞争反应中会产生有毒性物质。同时,废水有机物的光解也常受其他竞争反应的干扰。其常用方法有 TiO_2/UV 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 、 O_3/UV 等。张桂兰等(1999)在旋转式光催化反应器中用 UV/TiO_2 法降解染料废水取得很好的脱色效果。在优化条件下采用悬浮态 TiO_2 时,偶氮染料的脱色率为 98%;采用 TiO_2 器壁固定时,偶氮染料的脱色率为 78.5%~91.5%。吴海宝等采用开放式悬浮型光催化反应器,以太阳能中紫外线代替紫外灯,经过 2h 太阳能辐射后,阳离子蓝 X-GRRL 染料废水的脱色率为 80%~90%。陈菲力等(1997)采用 TiO_2 薄层的平板式光催化反应器进行光催化降解废水中罗丹明染料的实验,结果表明,废水中罗丹明染料由 10mg/L 降低到 0.01mg/L。该技术具有低能耗、易操作、无二次污染、可完全矿化有机物等突出的优点,同时也存在反应时间长、费用高、催化剂效率低且不易回收、紫外灯的寿命较短和效率较低的缺点。光催化氧化技术对高浓度废水处理效果不太理想,但是光催化氧化工艺与混凝、生物处理技术相结合处理染料废水则可优势互补(陈菲力等,1997)。

1.2.2 物理法

废水的物理处理法是指利用物理作用分离废水中主要呈悬浮固体状态的污染物质,在处理过程中不改变其化学性质,常用的物理处理法有吸附法、气浮法、过滤法、微波法、膜分离法和新型物理处理技术等。

1. 吸附法

吸附法是指利用多孔性的固体物质,使废水中的一种或多种物质被吸附在固体表面而除去污染物的方法。废水吸附处理技术是废水物理、化学处理法之一,分为物理吸附和化学吸附。前者没有选择性,是放热过程,温度降低利于吸附;后者具有选择性,系吸热过程,温度升高利于吸附。吸附剂包括可再生吸附剂(如活性炭、离子交换树脂或纤维等)和不可再生吸附剂[如各种天然矿物(膨润土、硅藻土)、工业废料(粉煤灰)及天然废料(锯木屑)等]。影响吸附的条件主要有温度、接触时间和 pH 等。

目前在废水处理中使用的吸附剂主要有以下几种。

1) 天然矿物

目前常用作吸附剂的天然矿物主要有膨润土、蒙脱石、海泡石、海绵铁、凹凸棒土等。天然矿物的晶格置换面可以产生静电吸附、表面络合等专性吸附,以及离子交换吸附的综合作用。由于各类矿石具有较高的吸附性能,被广泛地应用于化工废水的处理。天然矿物资源丰富,全球储藏量大,吸附速率快并且处理效果好,但是用天然矿物作吸附剂成本较高,而且吸附后解吸困难,易造成二次污染。

2) 活性炭

活性炭是最早应用也是迄今为止最优良的吸附剂之一,一般由木炭等含碳物

质经高温炭化和活化而成,其表面及内部都有细孔,呈相互连通的网状空间结构,具有很大的比表面积。活性炭的吸附作用主要分为物理吸附和化学吸附。物理吸附是指由于活性炭内部分子在各个方向都承受着同等大小的力,而在表面的分子则受到不平衡的力,使得被吸附物质吸附在其表面上;化学吸附是指活性炭与被吸附物质发生化学反应而产生的吸附。通常情况下,活性炭吸附是物理吸附与化学吸附的综合作用。活性炭吸附性能优良,但由于活性炭再生困难,成本较高,应用于工业废水处理具有较大的局限性。

3) 树脂

大孔吸附树脂是一种人工合成的具有多孔立体结构的聚合物吸附剂,是在离子交换剂和其他吸附剂应用基础上发展起来的一类新型树脂,它主要依靠被吸附分子(吸附质)之间的范德瓦耳斯力,通过巨大的比表面进行物理吸附而工作的,在实际应用中,对一些与其骨架结构相近的分子,如芳香族环状化合物等具有很强的吸附能力。大孔吸附树脂不溶于酸、碱及有机溶剂,化学性质稳定,并可通过分子间的作用力,从水溶液中富集、分离和回收有机物质,与活性炭相比,大孔吸附树脂具有孔分布窄、实用范围广、不受废水中无机盐的影响、吸附效果好、机械强度高、容易脱附再生等优点。树脂吸附法可用于处理含酚、苯胺、有机酸、硝基物、农药、染料中间体等废水。但是树脂吸附剂价格昂贵、用量大、处理成本高,而且树脂吸附剂对工艺条件要求苛刻,操作和管理困难。

4) 固体废弃物

价格低廉、吸附容量大的煤渣、炉渣和粉煤灰也可以用作吸附剂,这些固体废弃物广泛存在于自然界中,成本低廉,并且长期堆置容易造成固体废弃物污染,如果对其加以利用,可实现固体废弃物资源化和达到保护环境的目的。由于其多孔结构,且具有较大的比表面积和较高活性的特点,尤其是其内部生长的微生物具有自身氧化的特性及不产生污泥沉淀等优点,被认为具有良好的应用前景,但此方法存在着泥渣的产生量大,且难以处理的缺点。

蔗糖、甲壳素、蛋白质等废弃的天然高分子物质,经过适当的化学改性后,它们可用于废水中污染物的吸附去除。由于废弃的天然高分子物质原料来源广泛,经改性后对污染物的吸附能力大幅度提高,因此不仅运行成本低,而且还可实现以废治废的目的。水解蛋白由鸡毛、鸭毛、蹄趾等中的蛋白质或蚕丝脱胶废水中的丝胶经水解后得到。水解蛋白不仅自身具有较好的吸附能力,而且可以通过化学改性来提高蛋白质对离子染料或非离子染料的吸附能力。壳聚糖是一种可以直接从虾、蟹壳及柠檬酸发酵的菌体等多种原料中分离得到的天然碱性高分子多糖。壳聚糖因其原料丰富、廉价、无毒无味、可生物降解、无二次污染等优点,已逐渐被广泛使用。壳聚糖分子内的羟基、氨基使其具有良好的吸附、螯合作用,因此壳聚糖可作为良好的重金属离子螯合剂,与大多数过渡金属离子形成稳定的螯合物。

5) 生物吸附剂

生物吸附剂是包括细菌、藻类、酵母、霉菌等在内的生物体及其衍生物。生物吸附剂利用生物体体内特有的化学成分和结构特征来吸附重金属离子,因具有品种多、来源广泛、价格便宜、操作简单、吸附量大、选择性好、效率高以及可降解,不会造成二次污染等优点逐渐成为研究热点。生物吸附剂因其细胞壁及细胞壁上的官能团和酶,可吸附废水中的重金属离子。

2. 气浮法

气浮法是常用的工艺净水方法之一。傅炎初等(1992)以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作捕集剂进行浮选印染水中的活性染料,结果发现其脱色率可高达80%~90%。张宏伟等(2001)采用混凝—旋流反应—竖流气浮—双层快滤设备处理天津某纺织厂废水,结果发现COD去除率达70%~80%、BOD去除率达89.6%、脱色达90%以上。

3. 过滤法

原水不经沉淀而直接进入滤池过滤称为直接过滤。直接过滤包含两种方式:微絮凝过滤与接触过滤。滤池前设一简易微絮凝池,原水在加药混合后经微絮凝池形成微絮粒后即刻进入滤池称为微絮凝过滤;原水经加药后直接进入滤池,滤前不设任何絮凝设备称为接触过滤。前者污染物被滤料截留的效果较好;而后者絮凝剂和污染物进入滤床深部的效果较好,有利于中和滤料的表面电荷并充分利用滤床的所有纳污能力。

4. 微波法

微波是一种电磁波。微波包括的波长范围没有明确的界限,一般是指分米波、厘米波和毫米波三个波段,频率为300~30 000MHz。由于微波的频率很高,也称为超高频电磁波。微波进入物料后,物料吸收微波能并将其转变为热能,而微波的场强和功率被不断地衰减,即微波透入物料后将进入衰减状态。不同的物料对微波能的吸收能力不同,随物料的介电特性而定。经过十多年的研究,发现微波法具有高效、节能,以及热源与加热材料不直接接触等特点,可进行选择性加热,便于控制,设备体积小且无二次污染。所以微波加热技术逐渐被应用到污染土壤修复、废物处理和活性炭再生等领域。

5. 膜分离法

膜分离法是以外界能力或化学位差作为推动力,对溶剂和溶质进行分离、富集及提纯的方法。根据溶质或溶剂透过膜的推动力的不同,膜分离法可以分为三类:

①以电动势为推动力的有电渗析和电渗透;②以浓度差为推动力的有扩散渗析和自然渗透;③以压力为推动力的有压渗析和反渗透、超滤、微孔过滤。其中最常用的是超滤、反渗透和电渗析。

1) 超滤

超滤技术是滤除孔径为 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 的杂质,技术原理就是净化—分离—浓缩,同时依据膜孔径大小把工业废水中不同固体杂质分离开。这种技术主要使用在医药、食品及工业等各种污水的处理中,如卷式超滤膜。应用这种技术能消灭污水中的细菌与藻类等各种微生物,还能减小进水浑浊度。

2) 反渗透

反渗透技术是将水作为溶剂,把污水中的离子或一些小分子物质截留,采用选择性的渗透方式把污水中的混合体分离出来,同时膜两侧静压给出一个推动力,将污水分离出来。该技术在咸水淡化中应用比较广泛,特别是在食品工业、冶金、造纸等各种工业污水的处理中。反渗透主要分为渗透—反渗透—渗透平衡几个步骤:其一渗透,就是运用半透膜把纯水与盐水分隔开来,将纯水朝着咸水方向开始渗透,这样就能淡化盐水浓度;其二反渗透,就是用半透膜把纯水与盐水分隔开来,咸水就会朝着纯水渗透;其三渗透平衡,半透膜把纯水与盐水分隔开来,让纯水与咸水进行双向渗透。

3) 电渗析

电渗析技术是采用膜分离设备,运用分离膜的选择性透水及外加的直流电场作用,产生阴离子与阳离子,通过交换膜控制这两种离子的通过情况,使一边的离子渗透进入另外的污水中,淡化污水中的浓度。该技术被广泛应用在放射性及重金属工业污水处理中,处理效果较好。在实际操作中让原水先通过调节池及细格栅,再使用毛发过滤器、加压泵及消毒系统等反洗排水,之后采用膜处理系统处理污水。

6. 新型物理处理技术

工业废水的新型物理处理技术主要有磁分离及高等物理法等技术。近年来有研究者开始用 γ 辐射和电子束等手段对有机污水进行处理,尤其是对水中复杂有机物进行降解处理。废水先经过曝气,再经 γ 射线辐射,可以大大提高阳离子染料去除率。高能物理法处理印染废水的特点是:有机物去除率高,设备占地面积小,操作简单。但因其产生高能粒子的装置昂贵、技术要求高、能耗较大,如要真正投入实际运行还需进行大量的工作。磁分离技术是近年来发展的一种新型的水处理技术,该技术是将水体中的微量粒子磁化后再分离。在国外,高梯度磁分离技术已从实验室走向应用。该技术一般采用过滤-反冲洗的工作方式,主要用于分离 $< 50 \mu\text{m}$ 铁磁性物质,其过滤快、占地少。有研究者采用高压脉冲放电产生的非平衡

离子体对印染废水进行处理,在起始 pH 为 9 时,对染料直接蓝 2B 处理 30s,水样的 COD 降低了 42.6%(李胜利等,1996)。

1.2.3 生物处理法

废水的生物处理法是利用微生物的代谢作用,使废水中呈溶解和胶体状态的有机污染物转化为稳定无害的物质。生物处理技术作为已成功在世界大范围应用的主要水处理技术之一,是最具前景的废水处理技术之一,因其具备相对低廉的投资费用和运行成本使其在发展中国家具有较强的应用优势。生物处理法的主流技术包括活性污泥、颗粒污泥、生物膜法、氧化塘及土地处理系统等。按照微生物和处理条件的不同,可分为好氧处理和厌氧处理两大类。好氧生物处理法又可分为活性污泥法、生物膜法、氧化塘等,广泛应用于处理市政污水和低浓度有机废水;厌氧生物处理法则多用于处理高浓度有机废水和污水处理过程中产生的污泥。

1. 好氧生物处理法

常用的好氧生物处理法主要有活性污泥法和生物膜法。活性污泥既能分解大量的有机物质,又能去除部分色素,还可以小量调节 pH,运转效率高而费用低,出水水质较好,因而被广泛采用。活性污泥法对 BOD_5 的去除率一般可以达到 80%~95%,对 COD 的去除率一般可以达到 40%~60%。活性污泥法大多数采用完全混合式,也就是待处理的废水先进入系统中的曝气池与池内原先的混合液进行充分混合,使池内空间各点水质基本均匀,以最大限度地承受进 waters 水质的变化。在这种完全混合状态下,微生物处于它的生长曲线对数生长期的后期,比较适合化工废水有机物浓度高的特征,处理效果比较理想。但是,活性污泥法去除 COD 不完全,还有污泥膨胀现象发生,引起出水水质波动,甚至系统运转中断。

生物膜法是使细菌一类的微生物,以及原生动物、后生动物一类的微型动物在滤料或某些载体上生长繁殖,形成膜状生物——生物膜,通过与废水的接触,生物膜上的微生物摄取废水中的有机污染物作为营养,从而使污水得到净化。其形成和发展大致经历以下几个过程(图 1.1):①大分子(主要是蛋白质和多糖)在填料表面的初始黏附;②浮游细胞移至填料表面;③细胞发生表面吸附;④可逆吸附细胞的解吸;⑤细菌细胞不可逆吸附于表面;⑥细胞-细胞信号分子的产生;⑦底物输送至生物膜;⑧生物膜“绑定”的细胞进行底物代谢和代谢产物移出,同时细胞增殖及产生胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS);⑨生物膜的剥离或脱落。也可归于黏附(阶段 I,过程①~⑤)、发展(阶段 II,过程⑥~⑧)和成熟(阶段 III,过程⑧、⑨)三个阶段。生物膜法避免了活性污泥法容易引起污泥膨胀,导致净化后水质不稳定的缺点。生物膜法的食物链比活性污泥法长,生物相也比活性污泥法更丰富。其中,大量的丝状菌对碳源要求较高,反应灵敏,具有较强的吸