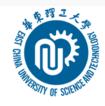
目 录



第1章 总论

- 1.1 天然水资源及其循环
- 1.2 水体污染
- 1.3 水体污染控制

第2章 水污染控制工程的理论基础

- 2.1 反应过程动力学
- 2.2 物料衡算
- 2.3 反应器及其选择

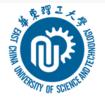
第3章 废(污)水物理处理过程

- 3.1 水量与水质的调节
- 3.2 隔滤与离心分离
- 3.3 沉降 (淀)
- 3.4 气浮
- 3.5 隔油

第4章 废 (污) 水化学处理过程

4.1 中和

4.1 中和-概述



▶酸性和碱性废水来源、类型及危害

酸性废水:

来源: 化工厂、化学纤维厂、金属酸洗或电镀车间等制酸或用

酸过程;

类型:<mark>无机酸</mark>如硫酸、盐酸,<mark>有机酸</mark>如醋酸。

碱性废水:

来源: 造纸厂、印染厂、化工厂、制革厂等制碱或用碱过程;

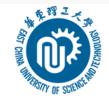
类型: 无机碱和有机碱;

<mark>危害:</mark>腐蚀渠道和构筑物,污染水体,危害水生动,植物生长。

≻中和过程

利用化学酸碱中和反应原理来去除废水中的酸碱物质。

4.1 中和-概述



➢酸性和碱性废水处理处置模式

高浓度酸性废水(含酸> $5\sim10\%$)和高浓度碱性废水(含碱>3%) \rightarrow **综合利用或回收利用**;

低浓度酸碱废水→酸碱废水互相中和(**以废治废**), 各自投加碱性或酸性药剂,通过中和滤料过滤。

≻中和反应器的选择

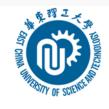
酸碱中和 → 混合均匀 → 完全混合式反应器或大长宽 比活塞流反应器;

投药中和 → 完全混合式反应器;

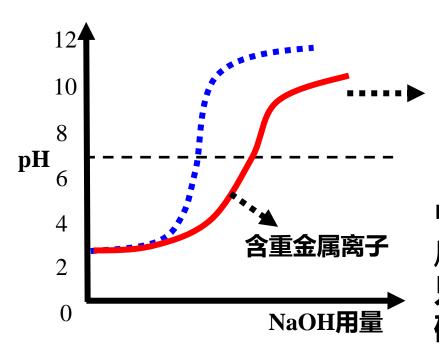
过滤中和 ──提高处理效率 ──沸腾床;

→耗能较低 → 固定式或流动式填充床。

4.1 中和-中和机理及其过程分析



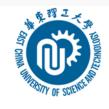
碱性中和药剂实际用量 = 理论用量+杂质 (重金属) 消耗量



水中Al³+、Cu²+等存在,碱性条件下,生成不溶性金属氢氧化物,使中和曲线向右移,用碱量比单纯的酸碱中和大得多。

中和反应为离子反应,反应速度很快,过程分析时, **只考虑流体力学的条件以** 确定过程所需时间。

中和-中和过程设计计算(酸碱废水中和)



一酸性水与碱性水相互中和时,废水的酸和碱当量数应相等。

 $Q_1 \cdot M_1 \cdot n_1 = Q_2 \cdot M_2 \cdot n_2$ n_1 : 酸的化合价 Q_2 : 碱性废水流量 中和反应等当点

 Q_1 : 酸性废水流量 M_1 : 酸性废水酸的摩尔浓度

M₂: 碱性废水碱的摩尔浓度

n₂: 碱的化合价

▶中和设备 → 连续流或间歇式中和池,集水井及混合槽。

连续流中和池:水质水量稳定或后续处理对pH要求不高;

间歇式中和池:水质水量不稳定,水量小,连续流无法保 证出水pH,且出水还有杂质及重金属离子等。

V_{有效}=(Q_酸+Q_碱)×(T)→污水排放周期(一班或一昼夜)

4.1 中和-中和过程设计计算(药剂中和)



一中和药剂种类

酸性**废水**:采用碱性药剂如**石灰、苛性钠、石灰石或白云石**;

碱性废水: 采用酸性药剂如普通的三酸, 即硫酸、盐酸和硝酸,

硫酸居多,或采用**烟道气**。

一中和药剂投量计算

$$G = \frac{KQ(C_1a_1 + C_2a_2)}{p}$$

Q: 酸性或碱性废水流量; p: 药剂有效成分百分含量;

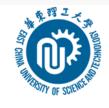
 C_1 : 废水中酸或碱浓度; C_2 : 废水中酸性盐或碱性盐浓度;

 a_1 : 中和1kg酸或碱所需药剂量;

a2: 中和1kg酸性盐或碱性盐所需药剂量;

K: 考虑反应不均匀或不完全的药剂过量系数。

4.1 中和-中和过程设计计算(药剂中和)



>药剂中和产生沉渣量

$$G' = G(\varphi + e) + Q(S - C - d)$$

〉 药剂中和运行方式

φ: 消耗单位药剂产生的盐量

e: 单位药剂中杂质含量

S: 废水中悬浮物浓度

C: 中和后溶于废水中的盐量

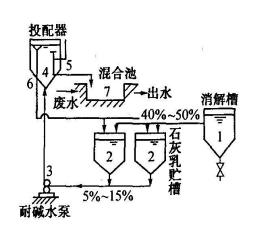
d: 中和后出水悬浮物浓度

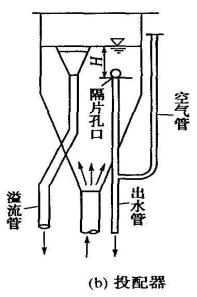
间歇式处理:废水量少或间断排出时,设置2-3个池子交替工作;

连续式处理:废水量大时,可采用多级串联方式。

药剂投加方式—石灰作中和剂中和酸性废水

干法: 设备简单,易投配,反应慢且不充分,费药剂(理论量1.4~1.5倍), 块状石灰不宜干投。





4.1 中和-中和过程设计计算(过滤中和)



》 概念

用**难溶中和剂**作滤料,酸性或碱性废水通过,完成中和。

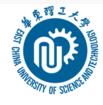
〉特点

较药剂中和法,操作方便、运行费低、劳动条件好...

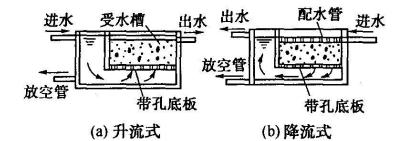
➢</mark>适用条件

- 1. 预处理SS、油脂等, 防堵塞;
- 2. 滤料直径不宜过大,失效的滤渣及时清理或更换;
- 3. 选择滤料要满足"中和产物溶解度较大"的条件,以防堵塞。
- ①盐酸/硝酸废水→大理石、石灰石、白云石粉碎后作滤料;
- ②碳酸废水→不选用含钙中和剂;
- ③硫酸废水→含镁的中和滤料,如白云石和含镁的废渣。

4.1 中和-中和过程设计计算(过滤中和)



普通中和滤池



升流式膨胀中和滤池

滤料间碰撞摩擦,表面难形成沉淀,可提高酸浓度;

滤料粒径小, **比表面积大**,接触面积 大,中和效果好。

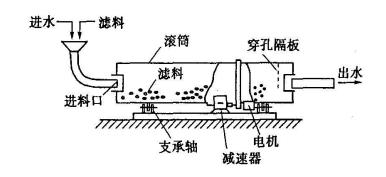
中间集水槽 2 2 反冲水 6

- 1. 环形集水槽; 2. 清水区;
- 3. 石灰石滤料;4. 卵石垫层;
- 5. 大阻力配水系统; 6. 放空管

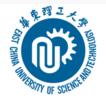
过滤中和滚筒

含酸浓度可提高; 滤料粒径不必破碎到很小;

构造复杂,动力费高,噪声大,负荷率低。



4.2 化学沉淀-概述



>化学沉淀过程

对废水中的**溶解性污染物**,在加入化学药剂后,按化学当量进行化学反应,生成**溶解度较小**的固体产物而从废水中析出。

><mark>化学沉淀去除的目标污染物</mark>

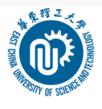
给水处理:去除水中的**钙、镁硬度**;

废水处理:去除**重金属离子**,如汞、镉、铅等。

><mark>化学沉淀工艺流程</mark>

- ①投加化学沉淀剂,与水中污染物反应,生成难溶沉淀物而析出;
- ②通过沉降、上浮、过滤、离心等方法进行固液分离;
- ③沉渣的处理和回收利用。

4.2 化学沉淀-机理及其过程分析



难溶化合物的沉淀 - 溶解平衡

$$xM^{y+} + yA^{x-} \longleftrightarrow M_x A_y$$
 溶度积常数
$$K_{sp} = (M^{y+})^x \cdot (A^{x-})^y$$
 溶解度小于100 mg/L

≥ <mark>溶度积K_{sp}大小的影响因素</mark>

盐效应:溶液中其他盐类存在将增加难溶化合物溶解度,沉淀物的离子电荷越高,盐效应越强。

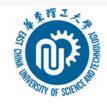
同离子效应:难溶化合物饱和溶液中,加入同离子的强电解质,

则沉淀 - 溶解平衡向着沉淀方向移动。

副反应伴生: 化学药剂与污染物发生络合、氧化-还原等副反应。

化合物本性、溶液pH值、温度...

4.2 化学沉淀-氢氧化物沉淀法设计计算



>氢氧化物沉淀法 {

<mark>对象</mark>:大多数金属离子

<mark>沉淀剂</mark>:石灰、碳酸钠、苛性钠、石灰石等

沉淀物的解离

$$M(OH)_n \Leftrightarrow M^{n+} + nOH^- \longrightarrow K_{sp} = [M^{n+}] \cdot [OH^-]^n$$

水的解离

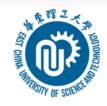
$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^ K_W = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

[Mⁿ⁺]相同,*K_{sp}越小*,则 析出M(OH)_n的pH值愈低;

同一金属离子,[Mⁿ⁺]越 大,析出沉淀pH值越低。

许多金属离子和氢氧根离子还可生成各种**可溶性羟基络 合物**,络合物的数量和比例都直接同pH**值**有关。

4.2 化学沉淀-硫化物沉淀法设计计算



>硫化物沉淀法

<mark>对象</mark>:溶解性金属离子

<mark>沉淀剂</mark>:H₂S、Na₂S、NaHS等

➢硫化物溶解平衡方程

$$MS \Leftrightarrow M^{2+} + S^{2-} \longrightarrow K_{sp} = [M^{2+}] \cdot [S^{2-}]$$

>硫化氢为沉淀剂的两步电离

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

$$K_1 = \frac{\begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} HS^-}{\begin{bmatrix} H_2S \end{bmatrix}} = 9.1 \times 10^{-8}$$

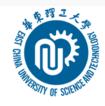
$$HS^{-} \Leftrightarrow H^{+} + S^{2^{-}}$$
 $K_{2} = \frac{[H^{+}]S^{2^{-}}]}{[HS^{-}]} = 1.2 \times 10^{-15}$

- 特点与适用范围
 - 1. 高效,分步沉淀,pH范围大;
- 2. 泥渣中金属品位高;
- 3. pH降低,产生毒性 H_2S ;
- 4. 有些MS颗粒小,分离困难→絮凝剂共沉淀。

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

pH升高, [M²⁺]减少。

4.2 化学沉淀-碳酸盐沉淀法设计计算



> 石灰软化法

适于原水非碳酸盐硬度较小情况; 投加**难溶碳酸盐**,生成碳酸盐沉淀。

>石灰 - 纯碱软化法

适于处理非碳酸盐硬度较高的水; 投加**可溶碳酸盐**,生成难溶碳酸盐; 去除重金属离子和非碳酸盐硬度。

>石灰 - 石膏软化法

可去除水中碳酸盐硬度;

软化反应 - 沉淀转化

$$Ca(OH)_{2} + CO_{2} = CaCO_{3} \downarrow + H_{2}O$$

$$Ca(OH)_{2} + Ca(HCO_{3})_{2} = 2CaCO_{3} \downarrow + 2H_{2}O$$

$$Ca(OH)_{2} + Mg(HCO_{3})_{2} = CaCO_{3} \downarrow + MgCO_{3} \downarrow + 2H_{2}O$$

$$Ca(OH)_{2} + MgCO_{3} = CaCO_{3} \downarrow + Mg(OH)_{2} \downarrow$$

纯碱软化反应

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + 2NaCl$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow MgCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

$$MgCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow MgCO_3 \downarrow + 2NaCl$$

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + Mg(OH)_2 \downarrow$$

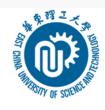
$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + 2NaOH$$

石膏软化反应

 $2NaHCO_3 + CaSO_4 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$

原水碱度大于硬度时,适于水中无非碳酸盐硬度,有NaHCO₃情况; 投加**石灰**,与水中碳酸盐硬度生成难溶碳酸钙和氢氧化镁。

4.2 化学沉淀-铁氧体沉淀法设计计算



投加铁盐→重金属离子+铁盐 → 铁氧体 ↓

铁氧体:铁族元素和其他一种或多种金属元素的复合氧化物,为

磁性介质,不溶于水/酸/碱/盐溶液,导磁率和电阻率高。

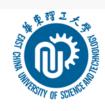
>铁氧体沉淀法特点

优点:工艺简单,适用面广,效果好;无二次污染,可制成有用材料;

可吸附,包夹除有机物、泥沙、生物及可溶无机盐,可磁分离。

缺点:不能单独回收有用金属,处理成本较高,出水硫酸盐含量高。

4.2 化学沉淀-卤盐和有机试剂沉淀法设计计算



▶卤盐沉淀法

$$AgCl(\Box)+Cl^-\Leftrightarrow AgCl_2^ K_{sp(AgCl)}=1.8\times10^{-10}$$
 $K_{sp(AgCl)}=1.8\times10^{-10}$ $Ca^{2+}+2F^-\Leftrightarrow CaF_2\downarrow(\Box)$ $PH\approx12$ $K_{sp(CaF_2)}=2.7\times10^{-11}$

>有机试剂沉淀法

含酚废水→甲醛将苯酚缩合成酚醛树脂而沉淀,酚回收率99.2%。

重金属废水→重金属废水+有机试剂→金属有机络合物

二甲胺原酸钠能与Ni和Cu络合沉淀析出

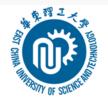
> 反应器类型及计算

混合均匀 — 完全混合式反应器

 $ar{V} = (Q_{ ext{Bu}} + Q_{ ext{沉淀剂}}) imes t_{ ext{停留}}$ $ar{f U}$ $ar{V} = Q_{ ext{Bu}} imes t_{ ext{停留}} + V_{ ext{Bu}}$

"沉淀反应并非全部瞬间完成。

 $t_{igstar} t_{igstar} > t_{igstar} t_{igstar} > t_{igstar} t_{igstar} = t_{igstar} t_{igstar} < t_{igstar} t_{igstar} = t_{igstar}$



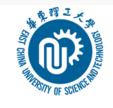
▶颗粒粒径大小与处理方法的对应关系

胶体 (1 nm~1 μm) , 需将其脱稳,聚集成大颗粒,再沉降或离心分离去除。

於体颗粒集聚的两个独立阶段

流体力学+颗粒运动学

- ①颗粒在水溶液中运动迁移,引起颗粒间的碰撞和接触。◆──
- ②胶体颗粒的脱稳,使接触颗粒附着在一起而集聚起来,合并成大颗粒。
- ➤<mark>凝聚或混凝Coagulation</mark>→①+② 胶体化学+表面化学
- **➢絮凝Flocculation**→②



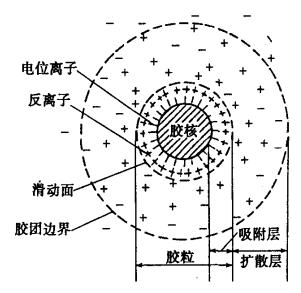
▶ 胶体稳定性: 稳定地分散在溶液中,

不出现连续下沉运动。

〉胶体稳定性的决定因素

布朗运动特性; 带有同号电荷;

水化作用(溶剂化)← 强烈吸附性能



>胶体的结构特性:

胶核(数十到数千个不溶水的分散相物质分子)

电位离子层 (胶核表面选择性吸附一层同号离子)

反离子层(电位离子层外吸附同电量异号离子)

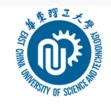
'吸附层:与电位离子组成固定层,随胶核而动。

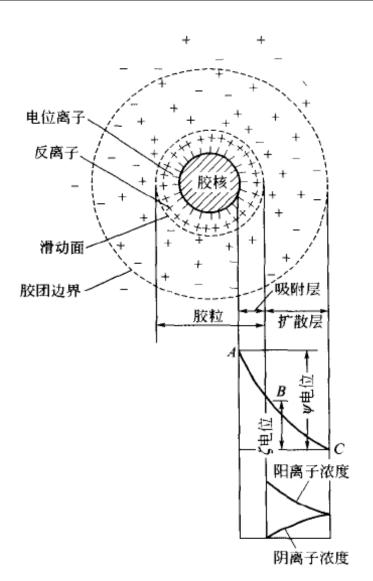
吸附层与扩散层之间交界面。

固定层外,不随胶核而动,向水中呈现扩散趋势。

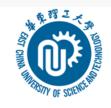
帯电

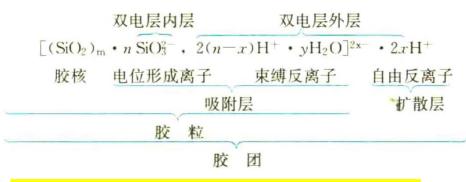
胶团电中性



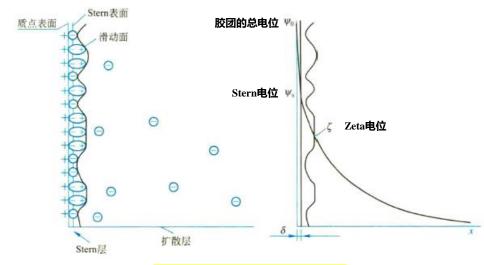


- 在胶团运动时,扩散层中的大部分反离子就会脱离胶团,向溶液扩散。
- 胶核与溶液主体间由于表面电荷的存在所产生的电位称为
- 而胶粒与溶液主体间由于胶粒剩余电荷的存在所产生的电位称为ζ电位。
- ψ电位对于某类胶体而言,是固定不变的,它无法测出,也不具备实用意义;
- 而ζ电位
 可通过电泳或电渗计算得出
 ,它随温度、pH值及溶液中反离子浓
 度等外部条件而变化,在水处理中具
 有重要的意义。



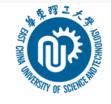


水中二氧化硅(黏土胶体颗粒)形成硅酸水溶胶的 胶团结构示意图

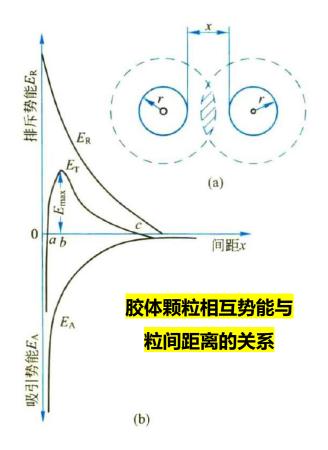


胶体双电层的Stern模型

- ▶ 反离子由于受到胶体表面电荷强烈的静电吸引而与胶体紧密吸附在一起,这一固定吸附层也称为 Stern层。
- ➤ Stern层内所有反离子**电性中心**构成一平面,称为 Stern平面。
- ➤ 在Stern层内,除了受静电吸引而紧密与胶体颗粒表面结合的反离子以外,还有一定数量的溶剂分子也与胶体颗粒表面紧密结合。
- ▶ 胶体颗粒在分散介质中移动时, Stern层随 胶体颗粒一起移动, 而扩散层中的大部分反 离子脱开胶粒不随胶粒移动, 在胶粒与扩散 层之间形成了一个滑动界面, 称为**滑动面**。
- ➤ 这个滑动面不可能在Stern平面上,而是在比Stern平面稍靠外的一个**波动面**上,波动面与Stern平面的距离由反离子和溶剂分子大小及多少决定。
- Stern平面上相对于溶液内部的电位差称为 ${f Stern}$ 电位,用 ${f arphi_s}$ 表示。
- 胶粒在移动时滑动面上相对于溶液内部的电位差称为Zeta电位,用ζ表示。



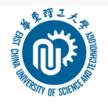
 次电位
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○
 ○



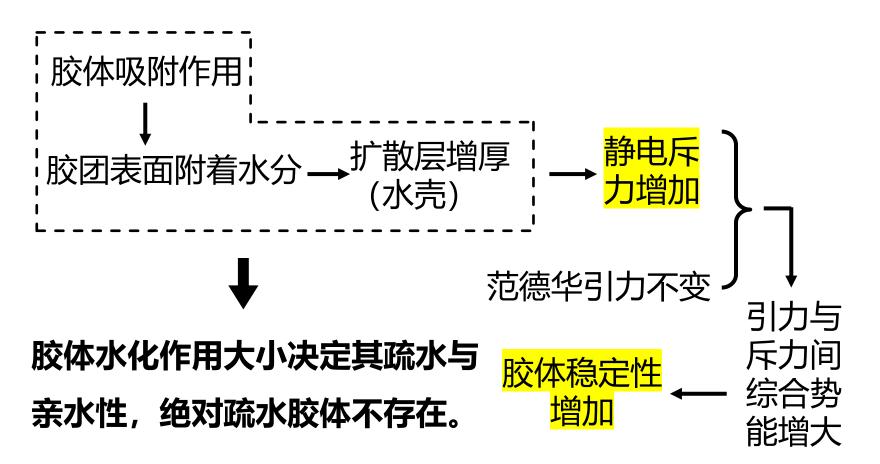
 $E_{\rm T}$ 为两个胶体颗粒的**总势能**;

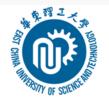
E_{max}为两个胶体颗粒的**最大总势能,即势垒,**若势垒足够高胶体颗粒的热运动无法克服势垒的阻碍,则胶体颗粒保持稳定,不能聚沉; x为两个胶体颗粒的**表面间距**。

离子强度一定时,引力势能与斥力势能与胶体颗粒表面间距呈负相关,达到一定距离后,两者平衡;引力与斥力综合势能越大,胶体越稳定。



水化作用 (溶剂化) 如何影响胶体稳定性





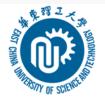
胶体稳定性分类 ← 胶体聚集作用快慢

稳定胶体:聚集十分缓慢, $t\to\infty$ 也无凝聚,如**肥皂、** 洗涤剂等。

暂时稳定胶体:较长时间,可看到凝聚,稍改变其稳定性后,可马上聚集,废水处理时,希望是此类胶体。

亚稳定胶体:过饱和而不凝聚,一旦胶体碰撞而聚集,可全部脱稳,**较少见**。

缓慢脱稳胶体:较长时间能自行脱稳,改变其稳定性后也能脱稳。



投加混凝剂去除胶体的途径

▶电性中和与双电层压缩

电解质凝聚剂,破坏胶粒间引力与斥力平衡使自身脱稳; 脱稳胶粒凝聚结合,胶粒与混凝剂结合双重作用去除胶体。

>凝聚物网捕 - 共沉淀作用

含金属离子凝聚剂,**胶体本身不一定脱稳**; 使胶体作为晶核析出,多孔凝聚物吸附网捕胶体而共沉淀。

▶桥连作用(架桥作用)

凝聚剂为链状高分子聚合物,**胶体本身不一定脱稳**; 胶体与凝聚剂活性基团受范德华力、氢键、配键作用吸附沉淀。

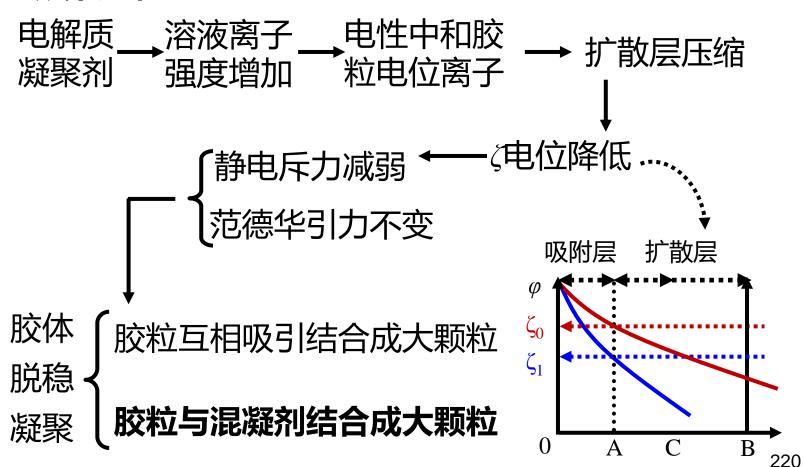
>去溶剂化作用

凝聚剂为电解质固体,除去水壳,进而压缩双电层使胶体脱稳;凝聚剂溶解于水,使胶粒靠近而挤出水分,破坏水壳。



电性中和与双电层压缩

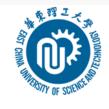
〉凝聚过程





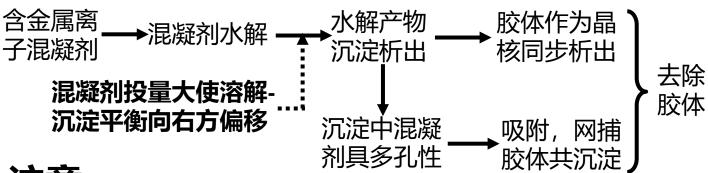
注意:

- > 电解质凝聚剂过量使胶粒电号反逆而再稳;
- ▶ 电解质离子价数高,则压缩双电层能力高;
 Na+, Ca²⁺, Al³⁺→带负电胶体,投量比1000:100:1
- ▶ 生活污水和工业废水中往往有胶体存在,如生活污水中的细菌和生产废水中的染料、表面活性剂等,当它们排人海洋时,由于海水中大量盐分的存在,则胶体得以脱稳而凝聚,因此海湾沉积物亦与凝聚作用有关。



凝聚物 (混凝剂) 网捕 - 共沉淀

〉凝聚过程



〉注意:

吸附、网捕过程中,**胶体自身不一定脱稳**。

废水中胶体多数带负电荷(胶体运动产生运动电位,静止胶体电中性),故凝聚剂或混凝剂带正电荷,尤能加快网捕速度。

去除的胶粒越多,网捕 - 共沉淀速度越快,故胶体量越大,金属 离子凝聚剂投量越少,**存在最佳凝聚剂投量值**。



桥 连 作 用 或 吸 附 架 桥 作

用

>凝聚过程

范德华力、氢键、配位键作用

链状高分子聚合 物化学活性基团

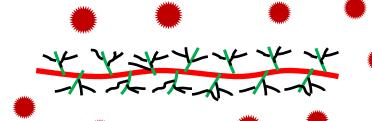
— 胶体表面某些电位

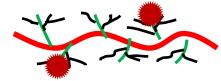
胶粒被聚合物活性基团吸附一

吸附胶粒的 聚合物沉淀

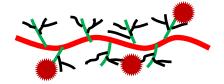
>投加凝聚剂浓度小时桥连作用

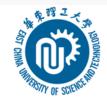
自由胶体与凝聚剂吸附结合





吸附胶体的凝聚剂分 子通过结合增大





投加凝聚剂浓度大时桥连作用



去溶剂化作用

架

桥

用

固态电解 质凝聚剂 ─── 固体溶解 ——→ 电

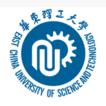
使两胶粒靠近→扩散层压缩

无机凝聚剂:压缩双电层,网捕 - 共沉淀,去溶剂化;

有机凝聚剂:压缩双电层,网捕-共沉淀,桥连作用,去溶剂化;

混凝剂:可通过电性中和降低ζ电位;助凝剂:不能降低ζ电位。

224



凝聚动力学

> 凝聚物形成3阶段:

水解反应: 瞬间完成 ……▶ 故温度影响小

金属凝聚剂 ——分子态的高分子聚合物

布朗运动引 6~10 s ······▶ 故温度影响小

起异向凝聚: 胶体微粒碰撞聚集

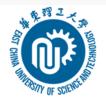
胶体微粒碰撞聚集→<u></u> 颗粒粒径10-6m

粒径变大扩散速度降低

液体运动引

起同向凝聚: 温度影响小,液体运动状态影响大

聚集速率与速度梯度成正比,与液体混合速率成正比。



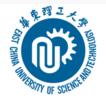
> 胶体凝聚类型

异向凝聚:

胶体颗粒间由**布朗运动**引起碰撞,促使颗粒间相互接触而凝聚,不能达到沉降。

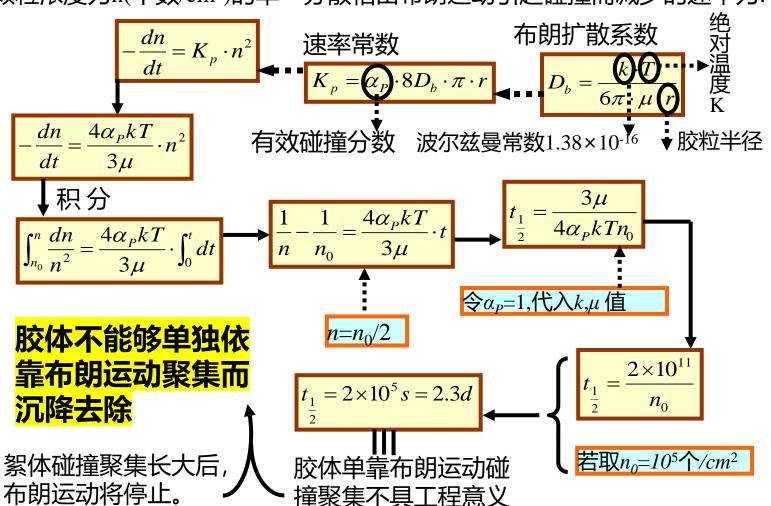
同向凝聚:

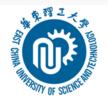
胶体颗粒间由**机械搅拌**而增加了碰撞机会,从而使颗粒聚集成大颗粒而产生凝聚,可达到沉降。



异向凝聚不能使胶体达到沉降?

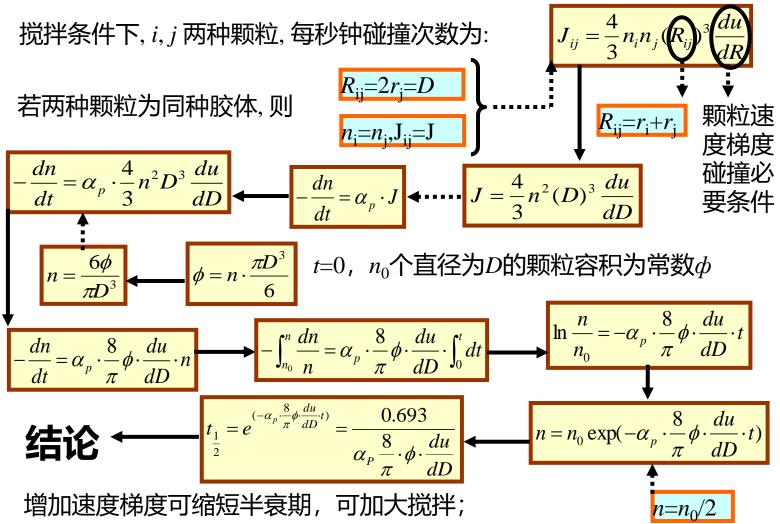
颗粒浓度为n(个数/cm²)的单一分散相由布朗运动引起碰撞而减少的速率为:





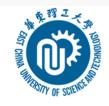
同向凝聚能够使胶体达到沉降?

数量相同, 粒径不同时, 粒径大的颗粒半衰期短,



228

缩短(D_大/D_小)³倍



混凝剂与助凝剂 (辅助混凝的药剂)

混凝剂	无机	低分子	铝盐	含Al ³⁺ 电解质		<mark>硫酸铝、氯化铝、明矾</mark>
			铁盐	含Fe³+和Fe²+电解质		氯化铁、硫酸铁、硫酸亚铁
		高分子	阳离子	碱化度,通式 [Al ₂ (OH) _m C [Al ₂ (OH) _n (S [Fe ₂ (OH) _m C	$\begin{bmatrix} \mathbf{l}_{6-\mathbf{m}} \end{bmatrix}_{\mathbf{n}}$	聚合氯化铝 聚合硫酸铝 聚合氯化铁 聚合硫酸铁
	有机	天然	非离子型	蛋白质或多糖类		<mark>淀粉</mark>
			两性型			<mark>动物胶、蛋白质</mark>
		人工	阳离子	-NH ₄ OH -NH ₃ OH -CONH ₃ OH		聚乙烯亚胺、 聚乙烯吡啶共聚物
			阴离子	-COOH -SO ₃ H -OSO ₃ H		聚丙烯酸钠、 水解聚丙烯酰胺
助 凝 剂	调整pH值		碱性物质		CaO、Ca(OH) ₂ 、Na ₂ CO ₃ 、NaHCO ₃ 等	
	改善絮体结构		高分子有机或无机物		聚丙烯酰胺、活性硅酸、活性炭、粘土	
	<mark>氧化剂</mark>		除有机物对混凝剂干扰; 将Fe ²⁺ 氧化为Fe ³⁺		Cl_2	



铝盐和铁盐的混凝过程及效能改进

水解反应 - 胶粒电性中和/压缩双电层

$$Al^{3+} + H_2O \implies [Al(OH)]^{2+} + H^+$$

$$Al^{3+}+6H_2O \longrightarrow [Al(OH)_6]^{3-}+6H^+$$

$$2Al^{3+} + 2H_2O \implies [Al_2(OH)_4]^{2+} + 2H^+$$

$$13Al^{3+} + 34H_2O \implies [Al_{13}(OH)_{34}]^{5+} + 34H^{+}$$

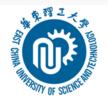
铁盐水解

$$Fe^{3+} + H_2O \longrightarrow [Fe(OH)]^{2+} + H^+$$

铝盐水解

$$Fe^{3+}+2H_2O \implies [Fe(OH)_2]^++2H^+$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O \implies Fe(OH)_3 \downarrow + 3H^+$$



铝盐和铁盐的混凝过程及效能改进

简单水解产物的羟基桥连反应

双核铝盐络合物

$$2[Al(H_2O)_4 < OH \atop H_2O]^{2+}$$
 \longrightarrow $[(H_2O)_4 Al < O \atop H$ $Al(H_2O)_4]^{4+} + H_2O$

多核铝盐络合物

$$n[\underset{OH}{\overset{H_2O}{\triangleright}} Al(H_2O)_4 \underset{OH}{\overset{H_2O}{\triangleright}}]^{2+} \longrightarrow [\dots \underset{H}{\overset{H}{\triangleright}} Al(H_2O)_n \underset{H}{\overset{H}{\triangleright}} \dots]_n^{2n+}$$

双核铁盐络合物

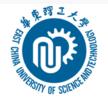
多核铁盐络合物

铁监络合物
$$n[Fe(OH)(H2O)5]2+ \longrightarrow [... < O H$$

$$Fe(H2O) < O H$$

$$H$$

正电荷不高,分子量大,<mark>粘结架桥能力强</mark>—聚合铝盐和聚合铁盐。



影响混凝效果的因素

≻水温

无机盐类混凝剂的水解吸热,要求温度为35~40°C;

水温低,粘度大,胶粒不易絮凝***。

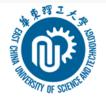
措施: 投加高分子助凝剂或用气浮代替沉淀

> pH值

硫酸铝: (除浊) pH=6.5~7.5, (除色) pH=4.5~5.0;

三价铁盐: pH=6.0~8.4;

有机高分子混凝剂受pH值影响较小



影响混凝效果的因素

▶混凝剂种类与投加量

胶体/电位高, 先投无机混凝剂脱稳, 再投高分子混

凝剂,助凝剂;

无机混凝剂与高分子混凝剂并用,可提高混凝效果;

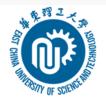
最佳投量:

(普通铁盐、铝盐) 10~30 mg/L;

(聚合盐) 普通盐的1/3~1/2;

(有机高分子混凝剂) I~5 mg/L; 投加过量,易

造成胶体再稳



影响混凝效果的因素

>水力条件

控制指标:搅拌强度(速度梯度G表示)和搅拌时间t

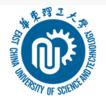
混合阶段:

混合均匀,剧烈搅拌(高分子混凝剂外),

 $G=500\sim1000 \text{ s}^{-1}$, $t=10\sim30 \text{ s}$;

反应阶段:**满足碰撞、吸附条件,防止打碎小絮体**,

 $G=20\sim70 \text{ s}^{-1}$, $t=15\sim30 \text{ min}$



化学混凝的设备

混凝剂配制和投加设备、混合和反应设备

>混凝剂配制设备 - 溶解池、溶液池

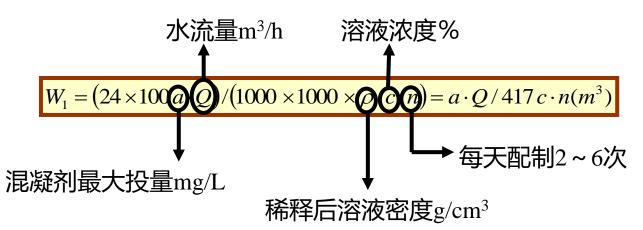
溶解池有机械搅拌,压缩空气搅拌,水泵搅拌等装置,以加速药剂溶解。

溶解池容积



溶液池容积

(将溶解溶液稀释到一定浓度备用)

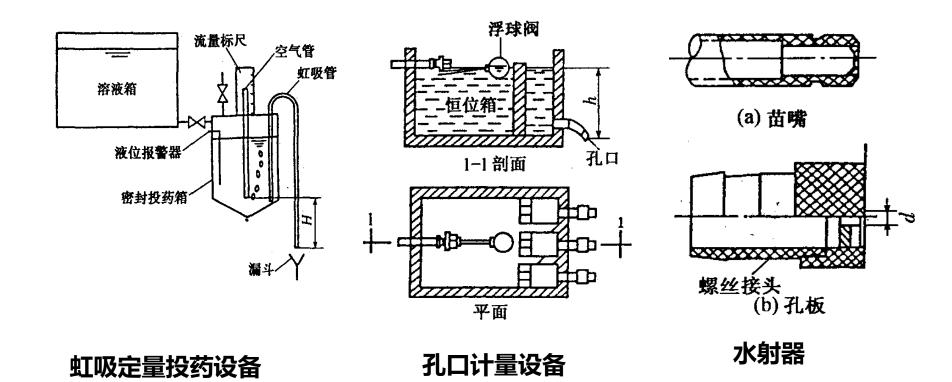




化学混凝的设备

>混凝剂投加设备

计量准确,调节灵活,设备简单。





化学混凝的设备

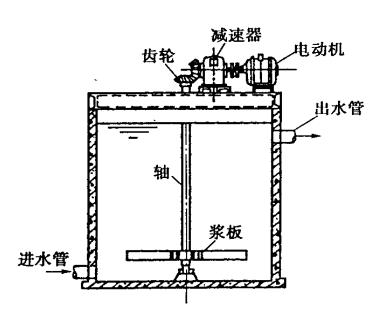
〉混合设备

机械搅拌:

水泵混合槽,机械搅拌混合槽等

水力混合:

管道式、穿孔板式、涡流式混合槽等



混凝剂与水均匀 混合,产生细小 絮体,未能沉降。



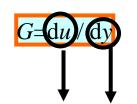
化学混凝的设备

▶反应设备 → 使小絮体逐渐增大而沉淀

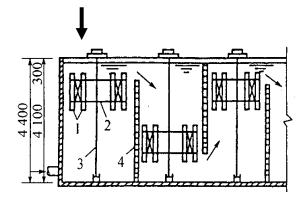
「水力搅拌:<mark>旋流</mark>反应池、<mark>涡流</mark>反应池、<mark>隔板</mark>反应池

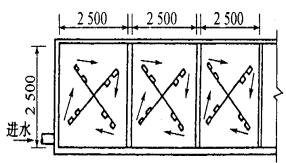
机械搅拌: 机械搅拌混合池

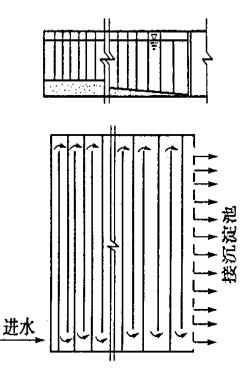
以速度梯度*G* 控制搅拌强度

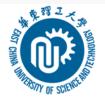


垂直水 垂直流方向 水流上的流 距离 速之差





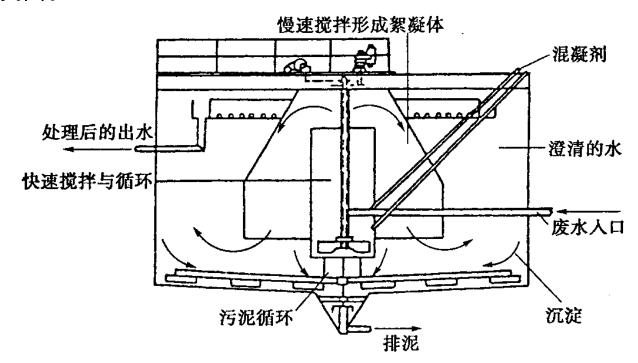


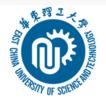


化学混凝的设备

>澄清池

能够同时实现混凝剂与原水的<mark>混合、反应</mark>和絮凝体<mark>沉降</mark>三种功能的设备。





>氧化还原除污染基本过程

目标底物:溶解性有害物,如难降解有机物、重金属离子、毒性化合物

处理目的: 利用底物氧化/还原特性, 将其变为无害或易分离气/固态物

>基本概念

氧化数:原子的价电子数或偏移电子数;升高→氧化,减少→还原。

·<mark>氧化还原电位</mark>:表征氧化剂氧化能力或还原剂还原能力,衡量指标: •标准电极电位*E*°,相关因素为物质特性及相对浓度。

标准状态: 25 ℃, 有关离子活度为1, 气体分压为1个大气压。

测定方法: 电对 $2H^+/H_2$ 的 $E^0=0$, 其他物质和此电对组成原电池时测得的电池电动势为该物质的标准电极电位。

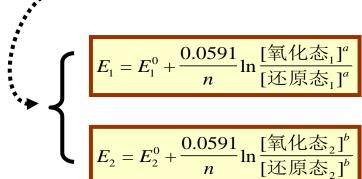
能斯特方程:

$$E = E^{0} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[氧化态]}{[还原态]}$$



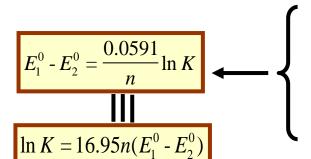
>基本理论

a氧化态₁+b还原态₂ \Longrightarrow a还原态₁+b氧化态₂



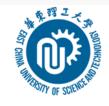
化学平衡时,

$$E_1=E_2=E^*$$
 (等当点电位)



$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0.0591}{n} \ln \frac{[氧化态_2]^b [还原态_1]^a}{[还原态_2]^b [氧化态_1]^a}$$

平衡常数 $K = \frac{[氧化态₂]^b[还原态₁]^a}{[还原态₂]^b[氧化态₁]^a}$



ightharpoonup 基本理论 \longrightarrow 关于等当点电位 $E^* = E_1 = E_2$ 讨论

两电极反应电子转移数相等

氧化态₁+还原态₂ ← 还原态₁+氧化态₂

$$\frac{[还原态_1]}{[氧化态_2]} = \frac{[氧化态_2]}{[还原态_2]} = K^{\frac{1}{2}}$$

两电极反应电子转移数不等

a氧化态₁+b还原态₂ \Longrightarrow a还原态₁+b氧化态₂

$$\frac{[还原态_1]}{[氧化态_2]} = \frac{[氧化态_2]}{[还原态_2]} = K^{\frac{1}{a+b}}$$

反应中有H+参与:

a氧化态₁+b还原态₂+f H⁺ \Longrightarrow a还原态₁+b氧化态₂

$$E^* = E_1 = E_2 = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} - \frac{0.0591 f}{n_1 + n_2} pH$$

氧化剂或还原剂活化能高,温度低,杂质存在,反应速度慢; **可用催化剂和升温加快反应**。



氧化除污染技术 - 湿式氧化法(Wet Air Oxidation)

> 基本原理

高温 (150~350 °C) 高压 (0.5~20 MPa) 条件下,在 液相中,用氧气或空气氧化水中呈溶解态或悬浮态有机 物或还原态无机物,终产物是二氧化碳和水。

运用条件及特点

小流量、高浓度废水; 设备材料要求耐高温高压、耐腐蚀; 对有机物如多氯联苯,小分子羧酸难以完全氧化; 过程中可能会产生毒性更强的中间产物。



≻步骤:

- ①空气中的氧从气相向液相传质过程;
- ②溶解氧与基质之间的化学反应。

高温 (T>150°C) 时,水中氧溶解度及传质系数随温度升高而增大

▶反应类型:

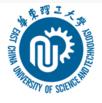
自由基反应,经历**诱导期、增殖期、退化期和结束期**4阶段。

诱导期:
$$RH + O_2 \longrightarrow R \cdot + HOO \cdot$$

 $2RH + O_2 \longrightarrow 2R \cdot + H_2O_2$
增殖期: $R \cdot + O_2 \longrightarrow ROO \cdot$
 $ROO \cdot + RH \longrightarrow ROOH + R \cdot$

诱导期和增殖期,分子态氧 参与了各种自由基的形成。 生成的自由基HO·、RO·、ROO·攻击有机物RH,引发系列链反应,生成低分子酸和二氧化碳。

退化期:ROOH
$$\longrightarrow$$
 RO· + HO·
ROOH \longrightarrow R· + RO· + H₂O
结束期:R· + R· \longrightarrow R - R
ROO· + R· \longrightarrow ROOR
ROO· + ROO· \longrightarrow ROH + R₁COR₂ + O₂ 244

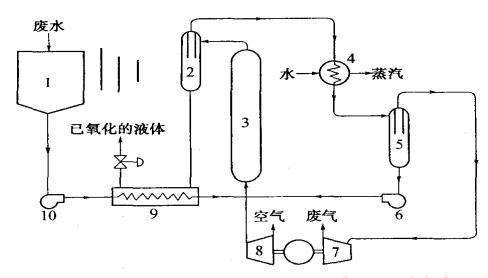


> 工艺流程

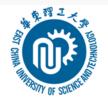
处理废水的同时,还能对能量进行**逐级利用**,减少了有效能量的 损失,能维持补充湿式氧化系统本身所需的能量

湿式氧化所需空气量

$$A = \frac{(COD_{\text{#}} - COD_{\text{#}}) \cdot V_{\text{ggs}}}{0.232 \, \rho_{\text{gg}}}$$



- 1. 贮存罐;2.5. 分离器;3. 反应器;4. 再沸器;6. 循环泵;
 - 7. 透平机;8. 空压机;9. 热交换器;10. 高压泵



> 湿式氧化法的应用

处理农药废水 (COD>5000 mg/L) : 生化预处理

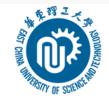
T=204~316 °C, 烃类有机物及其卤化物的分解率≥99%, 一般化学氧化难以处理的氯代物如多氯联苯 (PCB), DDT毒性降低99%。

处理染料废水 (COD>5000 mg/L) : 生化预处理

T=200°C, 总压6.0~6.3 MPa, COD=3280~4880 mg/L, 活性染料、酸性染料和直接耐晒黑染料废水COD去除率分别为83.6%、65%、50%。

处理含酚废水: 生化预处理或浓度低时终端处理

处理污泥: 高含固污泥热水解



氧化除污染技术 - 超临界水氧化法

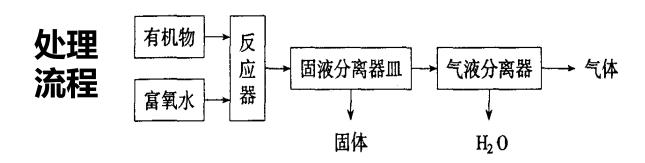
(Supercritical Water Oxidation)

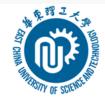
▶超临界水性质 水临界温度374.3 °C 临界压力22.05 MPa

超临界状态下,水的氢键几乎消失,成为非极性溶剂,具有很好的溶剂特性,能以**任意比例**溶解大多数有机物和氧气(空气),而无机盐在其中的离解常数与溶解度却较常温常压下小得多。

≻超临界水氧化原理

有机物中杂原子Cl、P、S+金属元素 \rightarrow 酸、盐、氧化物有机物中C、H元素 $+O_2\rightarrow CO_2$ + H_2O





▶超临界水氧化特点

分解效率高:

多数有机物<mark>分解率>99%</mark>,不产生二次污染。

反应速度快:

有机物在富氧相氧化,无相间传质阻力,只需几秒到几分钟。

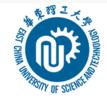
选择性好:

由温度与压力可改变水特性,改变有机物溶解性能,选择产物。

高效节能:

有机物氧化释放热,可维持自身反应所需温度,<mark>多余热能可回收</mark>。

	处理 方法	温度 (℃)	压力 (MPa)	催化剂	停留时 间(min)	去除率 (%)	自热	适用性	排出物	后续 处理
超临界水氧化 ←	SCWO	400 ~ 600	25 ~ 40	可不需	≤ 5	99.99	是	普适	无毒无色	不需
湿式氧化 ←	- WAO	150 ~ 350	2 ~ 20	需	15 ~ 20	75 ~ 90	是	受限制	有毒有色	要
が下する士の人	焚烧	2 000 ~ 3 000	常压	不需	> 10	99.99	否	普适	含 NO ₂ 等	要



氧化除污染技术 - 光化学氧化法

>光化学氧化基本概念

在光的作用下,有机物逐步氧化成低分子中间产物,最终生成二氧化碳、水及其他离子,如NO³-、PO₄³-、卤素等。

>光化学氧化类型

直接光降解:

有机物分子吸收光能后呈激发态,与周围环境中物质反应。

间接光降解:

某些物质吸收光能呈激发态,再诱导系列有机物反应。

'无催化剂:

臭氧和过氧化氢作氧化剂,紫外线照射下使污染物氧化分解。

有催化剂:

也称之为光催化氧化,一般可分为均相和非均相反应。

249



>光化学催化氧化原理

光照下TiO₂将水分解为H₂和O₂,即<mark>光解水制氢技术</mark>。 (始于**1972年**,日本东京大学Fujishima A和 Honda K首次发现)

光照下光催化剂TiO₂产生电子-孔穴对→表面羟基/水吸附后形成表面活性

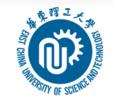
中心→表面活性中心吸附水中有机物→氢氧自由基形成有机物被氧化

$$TiO_2 + h_v \longrightarrow h_{vb}^+ + e^-$$

>光化学催化氧化不足及改进

$$TiO_2(h_{vb}^+) + H_2O \longrightarrow TiO_2 + \cdot OH + H^+$$
 $TiO_2(h_{vb}^+) + OH^- \longrightarrow TiO_2 + \cdot OH$
 $TiO_2(h_{vb}^+) + RH + OH^- \longrightarrow TiO_2 + R \cdot + H_2O$

吸收波长范围不足, 光能利用率低, 电子-孔穴复合率高, 量子产率较低。 纳米化光催化剂研制, **固定化技术研究**, 复合光催化材料研制, **高效光催化反应器研究。**



氧化除污染技术 - 药剂氧化法: **氯气氧化**

≻氯气氧化适用范围

氧化酸、胺、醇、醛、油类和硫化物,还可消毒,除色及除臭。

>氯气氧化基本原理

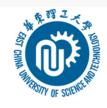
消毒效能:中性HClO分子,可扩散至细菌表面渗入细胞,破坏生物酶

化 NH_3+HCIO \longrightarrow NH_2CI+H_2O 合 $NH_3+2HCIO$ \longrightarrow $NHCI_2+2H_2O$ 氯 $NH_3+3HCIO$ \longrightarrow NCI_3+3H_2O 氯胺消毒还是依靠HCIO; 氯胺消毒比CI₂消毒慢; 但氯胺不易散失,为使管网 末端有余氯,水中无胺or 氨时,可加入氨,生成氯胺。

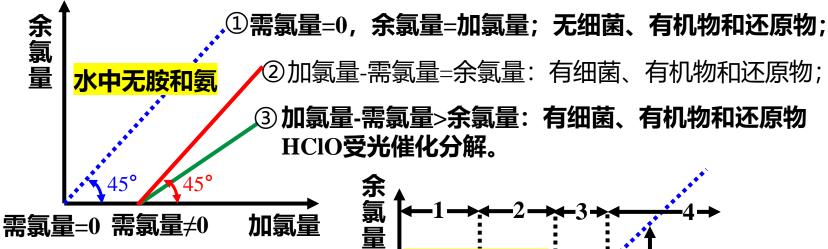
><mark>氯气消毒耗量</mark>

需氯量:细菌+有机物+可被氧化化合物需氯量

余氯量: 抑制残存细菌繁殖而残留的游离性氯量



≻<mark>折点加氯</mark>



第1区OA段:加氯量

b_i = 需氯量

全部用于消毒

a_i = 余氯量

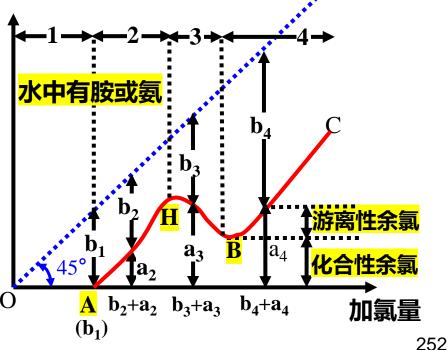
第2区AH段: 氯与氨化合产生氯胺,

余氯为化合性氯;

第3区HB段: 化合性余氯, 氯胺被

HCIO氧化为无消毒作用的 N_2O 、 N_2 等;

第4区BC段:消毒效果最好,B为折点。





次氯酸钠除氨氮

含氨氮的水溶液中加入次氯酸钠后,次氯酸、次氯酸根离子能够与水中的氨反应产生一氯胺(NH_2Cl)、二氯胺($NHCl_2$)和三氯胺(NCl_3)。

 NCl_3 在pH<5.5时才能稳定存在,而且在水中溶解度很低,只有 10^{-7} mol/L,所以调节pH值,可阻止 NCl_3 生成。

$$NaClO + H_2O \longrightarrow HClO + NaOH$$

$$NH_3 + HClO \longrightarrow NH_2Cl + H_2O$$

$$NH_2Cl + HClO \longrightarrow NHCl_2 + H_2O$$

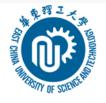


次氯酸钠除氨氮

NHCl₂ + H₂O
$$\longrightarrow$$
 NOH + 2Cl⁻ + 2H⁺
NHCl₂ + NOH \longrightarrow N₂ + HClO + H⁺ + Cl⁻
2NH₃ + 2NaClO \longrightarrow N₂ + 3H₂O + 3NaCl

只要提供足够的次氯酸钠剂量,水中的氨氮就可以通过 一系列反应转化成氮气去除。

按总反应式进行计算,将氨氮氧化成氮气,理论上有效 氯与氨氮的量比(Cl₂: N)应为1.5:1(质量比为7.6:1).实际应用中常因为酚类、氰化物、硫、锰等物质的存在,使氧化1 mg氨氮所需有效氯要远大于7.6 mg。



氧化除污染技术 - 药剂氧化法: 二氧化氯氧化

≻CIO₂分子结构特点:

ClO₂中有19个价电子,有1个未成对的价电子,在氯与两个氧原子之间 跳来跳去,其本身就像个游离基,这种特殊的分子结构决定了其**强氧化性**。

▶pH值对ClO₂氧化效能的影响:

酸性较强时, CIO₂分解并生成氯酸,放出氧,从而氧化/降解废水中带色基团与其他有机污染物;

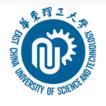
弱酸性时,CIO₂不易分解,而是直接与废水中的污染物发生作用并破坏有机物的结构。

≻<mark>ClO₂氧化适用范围</mark>:

有机物:酚、氯酚、硫醇、仲胺、叔胺等;

无机物: 氰化物、硫化物、铁、锰等

氯系消毒剂的理想换代产品 - 绿色消毒剂,还可用于除臭和去味。



≻CIO₂在水处理中的应用:

水的消毒:

pH值范围宽:

pH=6.5时, 0.25 mg/L的ClO₂和Cl₂对大肠杆菌1 min灭杀率相似;

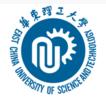
pH=8.5时, ClO₂灭杀率不变, 而Cl₂则需5倍时间。

稳定性高: 1 mg/L浓度经过21 d衰减,浓度仍为0.2mg/L。

对THM (三卤甲烷) 的控制:

 Cl_2 氧化THM前体(腐蚀物、灰黄霉素),并发生亲电取代反应,产生THMs;

ClO₂无氯化反应,且能氧化分解THM前体,故**可保持低浓度THM**。



CIO₂在水处理中的应用:

对水中酚类化合物的破坏

Cl2消毒含酚地表水时, 生成氯化酚, 产生异味;

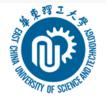
CIO2能有效破坏水中酚类,且不形成副产物。

氧化饮用水中的铁离子和锰离子 (我国北方地下水除铁、除锰)

pH>7.0时,CIO2能迅速氧化水中铁离子和锰离子,形成沉淀析出。

对藻类的控制 (水体富营养化的控制)

CIO。能够氧化叶绿素,使藻类新陈代谢终止,进而死亡。



>臭氧的特性:

O₃标准电极电位低于氟,高于O₂、Cl₂、ClO₂及KMnO₄;

臭氧反应生成物是氧气, 故臭氧是高效的无二次污染的氧化剂;

O3腐蚀性强,有毒,不稳定,故使用时须现场制备。

>臭氧氧化法的特点:

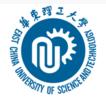
氧化能力强,处理彻底,难降解、难氧化物质亦能迅速氧化;

臭氧化产物无毒或可生物降解,此时废水BOD增高;

 $残存O_3$ 很快分解成 O_2 ,无毒且增加DO,处理水排入水体,会改善水质;

O3是高效杀菌剂,但分解迅速,消毒后水中无残余,不能抑制再生菌;

O3制备耗电量大,处理成本高。



▶不同处理物质的O₃投加量参考

消毒: 杀菌, 灭藻, 抑制病毒→ (给水) 0.25 mg/L; (废水) 3~5 mg/L; (废水) 3~5 mg/L; (废水) 0.2~0.5 mg/L; (废水) 3~5 mg/L; 除铁 (锰) → (废水) 0.7 (0.5) mg/L; 除酸→ (废水) 2.5 mg/L;

除硬洗涤剂→ (废水) 8 mg/L。

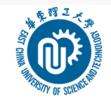
> 臭氧氧化在水处理中的应用

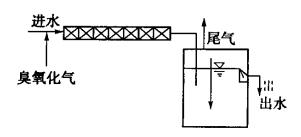
氧化无机物:氧化二价铁,二价锰为三价铁及高价锰,沉淀析出;

氧化有机物:蛋白质、氨基酸、有机胺、链型不饱和化合物、芳

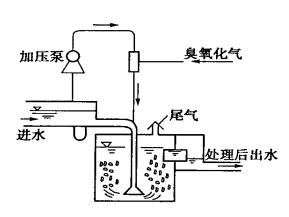
香族、木质素、腐殖质;

消毒: 杀菌、消灭病毒效果好。

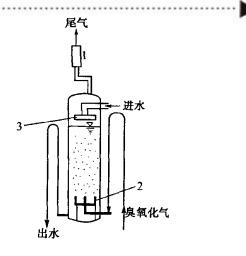




静态混合器

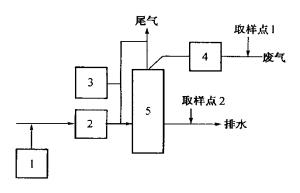


部分流量喷射接触器



1. 尾氧分解罐;2. 微孔扩散板;3. 布水器

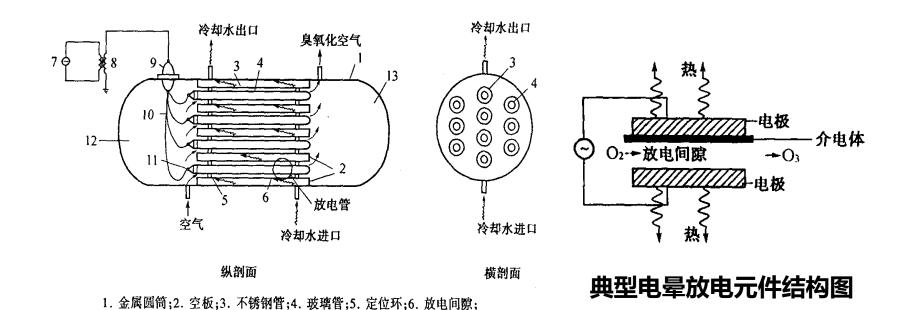
微孔扩散的板式鼓泡塔



- 1. 流量计;
- 2. 臭氧发生器;
- 3. 臭氧浓度测试仪;4. 沙滤器;
 - 5. 反应器

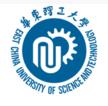
臭氧处理印染废水流程图





卧管式水冷臭氧发生器

7. 电源;8. 变压器;9. 绝缘瓷瓶;10. 导线;11. 接线柱; 12. 进气分配室;13. 臭氧化空气氧化室

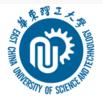


氧化除污染技术 - 药剂氧化法: 过氧化氢

>过氧化氢特点:

过氧化氢稀水溶液中性,在酸性溶液和碱性溶液中都是强氧化剂,只有遇到如高锰酸根等更强的氧化剂时,才起还原作用;

在酸性溶液中用过氧化氢进行的氧化反应,往往是极慢的;而在碱性溶液中氧化反应是快速的。



过氧化氢在水处理中的应用

Fenton试剂(亚铁离子和过氧化氢的组合)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-$$

$$Fe^{2+} + OH \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2 + H^+$$

$$HO_2 + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + H_2O + OH$$

$$RH + OH \longrightarrow \cdots \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \longrightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$$

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

使用要求: pH < 3.5, 自由基OH生成速率最大;

适用范围:除COD_{cr}、色度和泡沫;可单独处理有机废水,

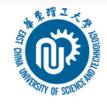
或与其他方法联用,如混凝沉降法、活性炭法、生物法、

光催化。

过氧化氢单独氧化

过氧化氢处理含硫化合物(特别是硫化物),酚类和氰化物工业废水

产品稳定;安全、无腐蚀性;与水混溶;无二次污染;氧化选择性高。



还原除污染技术 - 化学还原法

▶化学还原法处理对象

>常用的还原剂类型

某些电极电位较低的金属,

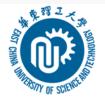
如铁屑、锌粉等,反应后Fe→Fe²⁺, Zn→Zn²⁺;

对某些带负电的离子,

如NaBH₄中的B⁵⁻,反应后BH₄⁻ \rightarrow BO²⁻,再如SO₃²⁻ \rightarrow SO₄²⁻; 某些带正电的离子,

如 FeSO₄或 FeCl₂中的 Fe²⁺, 反应后Fe²⁺→Fe³⁺;

利用废气中H2S、SO2和废水中氰化物等进行还原处理



>药剂还原法:

还原Cr⁶⁺为Cr³⁺的还原剂有亚硫酸钠,亚硫酸氢钠,硫酸亚 铁及二氧化硫等。

$$\begin{aligned} &H_2 Cr_2 O_7 + 3 Na_2 SO_3 + 3 H_2 SO_4 = Cr_2 (SO_4)_3 + 3 Na_2 SO_4 + 4 H_2 O \\ &2 H_2 Cr_2 O_7 + 6 Na HSO_3 + 3 H_2 SO_4 = 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 Na_2 SO_4 + 8 H_2 O \\ &H_2 Cr_2 O_7 + 6 H_2 SO_4 + 6 FeSO_4 = Cr_2 (SO_4)_3 + 3 Fe_2 (SO_4)_3 + 7 H_2 O \end{aligned}$$

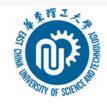
$$Cr_2 (SO_4)_3 + 6 Na OH = 2 Cr (OH)_3 \checkmark + 3 Na_2 SO_4$$

>金属还原法:

处理剧毒Hg²⁺的方法是将其还原为Hg,再分离和回收;

<mark>还原剂为比汞活泼的金属(铁屑、钢屑、锌粒、铝粉等)硼氢</mark> 化钠等;

有机汞常先用氧化剂(如氯)将其破坏,转化为无机汞后,再还原。



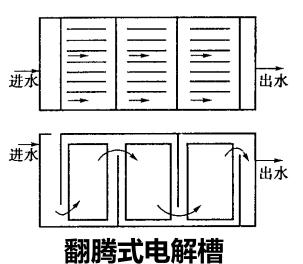
电化学氧化还原技术及原理

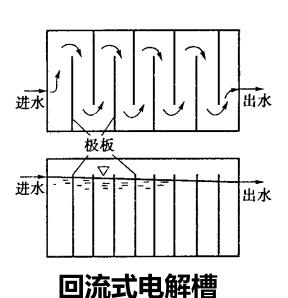
> 电化学氧化还原原理

直流电流作用下,电解质溶液<mark>阴极还原反应,阳极氧化反应</mark>。

▶适用范围:

- ①离子状态的污染物,如CN-、AsO2-、Cr6+、Pb2+、Hg2+等;
- ②无机和有机耗氧物质,如硫化物、氨、酚、油和有色物质等;
- ③致病微生物。





266



> 电解法在废水处理中的应用

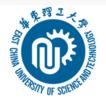
含铬废水的处理:

铁作为阳极, Cr⁶⁺以 Cr₂O₇²⁻和CrO₄²⁻形式存在

随着电解的进行,废水中的H+浓度减小,废水的碱性增强, 形成沉淀。

$$Fe^{3+} + 3OH^{-} \longrightarrow Fe(OH)_{3} \checkmark$$

 $Cr^{3+} + 3OH^{-} \longrightarrow Cr(OH)_{3} \checkmark$



> 电解法在废水处理中的应用

含氰废水的处理

电解石墨板做阳极, 普通钢板做阴极, 并用压缩空气搅拌。

电解时,CN-可在阳极直接被氧化:

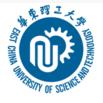
 $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$ **阴极**

为提高电流效率,添加食盐,不仅增加溶液导电性,且Cl-在阳极放电,产生氯氧化剂, 强化阳极氧化作用。

$$2Cl^{-} - 2e \longrightarrow 2(Cl)$$

 $CN^{-} + 2(Cl) + 2OH^{-} = CNO^{-} + 2Cl^{-} + H_{2}O$
 $2CNO^{-} + 6(Cl) + 4OH^{-} = 2CO_{2} \uparrow + N_{2} \uparrow + 6Cl^{-} + 2H_{2}O$

本章概要



- 1.对化学沉淀过程处理的效果主要受哪些因素的影响?
- 2.试从铝盐混凝剂的作用过程,简述混凝机理?
- 3.什么叫同向凝聚和异向凝聚?
- 4.在采用无机混凝剂处理废水时,搅拌速度需要如何控制?为什么?
- 5.影响混凝过程的主要因素有哪些?
- 6.化学氧化过程一般适用于何种废水的处理?
- 7.影响氧化还原速度的因素主要有哪些?
- 8.什么叫折点加氯?
- 9.用二氧化氯作为消毒剂消毒时,其主要优点是什么?
- 10.电化学氧化过程处理废水的原理是什么?