

分类号\_\_\_\_\_ 密级\_\_\_\_\_

UDC\_\_\_\_\_

## 学 位 论 文

### 苯氨基乙腈生产废水处理技术研究

作者姓名 李超伟

指导导师姓名 徐新阳 教授

东北大学 资源与土木工程学院

郭书海 研究员

中国科学院沈阳应用生态研究所

申请学位级别 硕 士 学 科 类 别 工 学

学科专业名称 环境工程

论文提交日期 2005年12月 论文答辩日期 \_\_\_\_\_

学位授予日期 \_\_\_\_\_ 答辩委员会主席 \_\_\_\_\_

评 阅 人 \_\_\_\_\_

东 北 大 学

2005年12月

A Master's Thesis in Environmental Engineering

# Research on N-phenylglycinenitrile Factory Wastewater Treatment Technology

by Li Chaowei

Supervisor: Professor Xu Xinyang  
Professor Guo Shuhai

Northeastern University  
December 2005

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是在导师的指导下完成的。论文中取得的研究成果除加以标注和致谢的地方外，不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包括本人为获得其他学位而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：

日 期：

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者和指导教师完全了解东北大学有关保留、使用学位论文的规定：即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人同意东北大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索、交流。

学位论文作者签名：

日 期：

另外，如作者和导师不同意网上交流，请在下方签名；否则视为同意。

学位论文作者签名：

签字日期：

导师签名：

签字日期：

## 苯胺基乙腈生产废水处理技术研究

### 摘 要

随着我国经济的快速发展,人口的增加,水资源的消耗量不断增大,由此造成的水污染也越来越严重。在各类水污染中,高浓度有机废水危害巨大,尤其是染料化工废水,有毒有害物质浓度高,可生化性差,一般处理方法难以奏效,引起了各国学者的重视。本文在实验室条件下对苯胺基乙腈生产废水的处理技术进行了系统研究。

苯胺基乙腈是一种染料中间体,其最终产品靛蓝粉主要用于牛仔布染色。在苯胺基乙腈生产过程中产生含苯胺基乙腈、苯胺、氰化物等高浓度高毒性高氨氮有机废水,可生化性较差。通过气质谱定性分析得知废水中含有大量结构中带有苯环的物质,如苯胺基乙腈、苯胺、苯胺基脲等,这些物质对微生物都有很大的毒性。若要通过微生物降解法处理该废水,必须对废水进行至少十倍以上的稀释,这造成处理构筑物和设备的基建投资增大,经济上不合适。因此,本文设计了以萃取、吸附、氨吹脱为主的物理化学预处理方法,大幅度消减废水中的有毒有害物质,提高废水的可生化性,然后再以生化法处理使之达到了排放标准。

在分析废水中的有机物组成和性质的基础上,选择了以甲苯为萃取剂,三级逆流萃取处理该废水。废水中的主要污染物苯胺和 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率分别为92%和52%。并以稀硫酸为反萃剂,比较成功地再生了甲苯,再生后的甲苯对苯胺的萃取能力为新鲜甲苯的99.4%。为了废水处理后可以回用,进行了活性炭吸附试验。实验结果显示,活性炭对苯胺和COD的吸附规律可以以Freundlich等温方程式和Langmuir等温方程式来描述。吸附后的废水经小试实验表明可以回用。高浓度的氨氮会限制微生物的活性,本文利用吹脱法进行脱氨实验,实验结果显示在 $\text{pH}>12$ ,温度高于 $40^{\circ}\text{C}$ 条件下,在较短的时间里,氨氮的脱除率可达90%以上。在后续的生物处理实验中,本文采用适合水质波动较大、处理水量较小的序批式活性污泥法(SBR),在进水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 浓度低于 $1600\text{mg/L}$ 时,SBR系统表现出优良的处理性能,反应器出水经泥水分离后可以达到国家综合废水二级排放标准。

在实验的基础上,本文对此废水做了简单的工艺设计。

**关键词: 苯胺基乙腈 萃取 吸附 吹脱 SBR**

## Research on N-phenylglycinenitrile Factory Wastewater Treatment Technology

# ABSTRACT

With the economy developing in nearly twenty years, water was more and more consumed, and the large quantity of wastewater had been yield. In all kinds of wastewater, the high concentration of organic wastewater has the worst influence, specially the dye chemical wastewater, which contains toxic substance and difficult to be biodegraded. In the fallowing will be introduced in this thesis one kind of chemical industry wastewater treatment technology.

N-phenylglycinenitril is a semifinished product of indigotine powder which is mainly used for jeans dyeing. In the producing process, large quantity of high toxic and ammonia nitrogen wastewater is yield, which contains N-phenylglycinenitril, aniline, cyanide, etc. A large number of substances which contain benzene ring in their structure have been identified by using mass spectrogram. And these substances are toxic to microbe. If you want to use micro-biological degradation directionally, dilute the wastewater ten times, thus not economic. So after analyzing their physicochemical property, a method is chose which combine physicochemical and micro-biological methods. Extraction, adsorption and stripping are used for removal most of toxic substances and improving the ability of biodegradation, then using micro-biological method to make the outlet to meet national wastewater effluent standards.

Analyzing the component and their property, toluene was chose to act as extracting agent. After three countercurrent extraction stages, the removal efficiency of aniline and  $COD_{Cr}$  more than 92% and 52%, respectively. Toluene can be successful regenerated by diluted sulfuric acid. In order to reuse the wastewater, adsorption by activated carbon is needed. The sorption experiment result indicates that aniline and COD regularity of adsorption accords with isothermal of adsorption model of Freundlich and Langmuir. After being adsorbed the effluent can be reused in producing. High concentration ammonia will limit the microbial activity, under the conditions of  $pH > 12$  and the temperature high than  $40^{\circ}C$ , 90% ammonia is removed by stripping. After pretreatment, the left contaminants concentration is lower, and can be biodegraded easily by Sequencing Batch Reactor. When the influent  $COD_{Cr} < 1600$  mg/L, the reactor expresses

---

good performance and the COD removal efficiency is more than 85% in average after solid-liquid separation.

On the basis of experiments, treatment process is simply designed.

Key words: N-phenylglycinenitrile Aniline Extraction  
Adsorption Stripping Sequencing Batch Reactor

# 目 录

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 摘 要 .....                  | I  |
| ABSTRACT .....             | II |
| 第一章 引言 .....               | 1  |
| 1.1 水资源危机 .....            | 1  |
| 1.1.1 世界水资源危机 .....        | 1  |
| 1.1.2 中国水资源危机 .....        | 1  |
| 1.2 水污染现状 .....            | 2  |
| 1.3 高浓度有机废水处理方法 .....      | 3  |
| 1.3.1 物化法 .....            | 3  |
| 1.3.2 生物法 .....            | 17 |
| 第二章 废水性质与实验方法 .....        | 22 |
| 2.1 废水来源与性质 .....          | 22 |
| 2.1.1 废水来源 .....           | 22 |
| 2.1.2 废水中主要污染物成分分析 .....   | 22 |
| 2.1.3 主要污染物的理化性质 .....     | 24 |
| 2.1.4 废水的主要污染指标与含量分析 ..... | 25 |
| 2.2 废水中特定组分的处理方法 .....     | 26 |
| 2.2.1 苯胺基乙腈生产废水处理方法 .....  | 26 |
| 2.2.2 苯胺废水的处理方法 .....      | 27 |
| 2.2.3 羟基乙腈废水处理方法 .....     | 32 |
| 2.2.4 废水中氨氮的去除方法 .....     | 32 |
| 2.2.5 含氰废水的处理方法 .....      | 33 |
| 第三章 废水处理实验研究 .....         | 34 |
| 3.1 萃取法 .....              | 34 |
| 3.1.1 溶剂萃取中的基本概念 .....     | 34 |
| 3.1.2 单级萃取试验 .....         | 35 |
| 3.1.3 多级萃取实验 .....         | 40 |

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 3.1.4 甲苯的再生试验 .....       | 46 |
| 3.2 氧化法 .....             | 48 |
| 3.2.1 Fenton试剂法简介 .....   | 48 |
| 3.2.2 Fenton试剂法氧化实验 ..... | 49 |
| 3.3 吸附法 .....             | 51 |
| 3.3.1 基本理论 .....          | 51 |
| 3.3.2 静态吸附实验 .....        | 53 |
| 3.3.3 动态吸附实验 .....        | 59 |
| 3.3.4 吸附对其他指标的去除效果 .....  | 61 |
| 3.3.5 活性炭的再生 .....        | 62 |
| 3.3.6 吸附后废水回用实验 .....     | 63 |
| 3.4 吹脱法 .....             | 64 |
| 3.4.1 温度对吹脱效率的影响 .....    | 65 |
| 3.4.2 吹脱时间的影响 .....       | 66 |
| 3.5 生物处理 .....            | 66 |
| 3.5.1 实验设计 .....          | 66 |
| 3.5.2 反应器的处理效果 .....      | 67 |
| 3.6 本章小结 .....            | 70 |
| 第四章 废水处理工艺设计 .....        | 73 |
| 4.1 处理工艺方案设计 .....        | 73 |
| 4.2 各主要处理单元设计参数 .....     | 73 |
| 4.2.1 萃取单元 .....          | 73 |
| 4.2.2 吸附单元 .....          | 74 |
| 4.2.3 吹脱单元 .....          | 75 |
| 4.2.4 生物处理单元 .....        | 76 |
| 4.2.5 附属构筑物与设备 .....      | 76 |
| 4.3 本章小结 .....            | 77 |
| 第五章 结论 .....              | 78 |
| 参考文献 .....                | 80 |
| 致谢 .....                  | 92 |

# 第一章 引言

## 1.1 水资源危机

### 1.1.1 世界水资源危机

国际分析家预测, 21世纪是水的世纪。水资源危机早已成为世界各国所关注的一个重要问题。早在1977年联合国水事会议就已提出警告: “石油危机以后的下一个危机就是水的危机。” 1987年联合国发表了《世界水资源综合评估报告》, 向全世界发出了淡水资源短缺的警报, 指出“缺水问题将严重制约下个世纪的经济和社会发展, 并导致国家间的冲突, 甚至爆发战争。” 这些警告或警报今天看来决不是危言耸听。

世界的水危机已严重制约人类的可持续发展。如今, 全世界目前有15亿人未能喝上安全的饮用水, 24亿人缺乏充足的用水卫生设施。联合国警告, 到2025年世界将有近一半人口生活在缺水地区, 北非和西亚尤为严重。自1970年以来, 由于全世界人口的激增, 世界人均供水量已经减少了1/3。自1980年以来, 全球用水量增长了3倍多, 估计目前年用水量已经达到4340亿立方米。总之, 水资源日益匮乏使得各国争夺越演越烈, 其争端势必越来越频繁。

### 1.1.2 中国水资源危机

#### 1.1.2.1 水量危机

中国的水危机早已敲响了警钟。我国是一个水资源贫乏的国家, 水资源总量居世界第6位, 2002年人均水资源量2180立方米约为世界人均的1/4, 排在世界第121位, 是世界13个贫水国家之一。在全国669个城市中, 缺水城市达400多个, 其中严重缺水的城市114个, 日缺水1600万吨, 每年因缺水造成的直接经济损失达2000亿元, 全国每年因缺水少产粮食700-800亿吨。据专家分析, 到2010年, 我国将进入严重缺水期; 到2030年, 我国人均用水量将下降到1760立方米, 临近国际公认的警戒线, 全国缺水将达400-500亿立方米。如今, 我国水资源供需矛盾进一步加剧并达到白热化, 水资源危机已成为所有资源问题中最为严重的问题之一, 前景令人十分担忧!

#### 1.1.2.2 水质危机

水资源是量与质的高度统一, 21世纪我国不光面临着水量的危机, 同时水质危机更加严重, 甚至因水质问题所导致的水资源危机大于水量危机。目前, 无论是

地表水还是地下水，我国的水质污染非常严重。根据全国2003年对全国109700公里河流进行的评价，符合《地面水环境质量标准》（GB3838-2002）的Ⅰ、Ⅱ类标准只占29.4%，符合Ⅲ类标准的占33.0%，属于Ⅳ、Ⅴ类标准的占20.3%，超Ⅴ类标准的占16.9%。如果将Ⅲ类标准作为污染统计，则我国河流长度有70.6%被污染，约占监测河流长度的2/3以上，可见我国地表水资源污染非常严重。

我国地下水资源污染也不容乐观。“八五”期间水利部组织有关部门完成了《中国水资源质量评价》，其结果表明，我国北方五省区和海河流域地下水资源，无论是农村（包括牧区）还是城市，浅层水或深层水均遭到不同程度的污染，局部地区（主要是城市周围、排污河两侧及污水灌区）和部分城市的地下水污染比较严重，污染呈上升趋势。具体而言，根据北方五省区（新疆、甘肃、青海、宁夏、内蒙古）1995年地下水监测井点的水质资料，在69个城市中，Ⅰ类水质的城市不存在，Ⅱ类水质的城市只有10个，只占14.5%，Ⅲ类水质城市有22个，占31.9%，Ⅳ、Ⅵ类水质的城市有37个，占评价城市总数的53.6%，即1/2以上城市的城市地下水污染严重。

进入21世纪，虽然随着我国环境治理力度加大，水质恶化的势头有所控制，但从总体上来判断，水质恶化的趋势不可避免，从空间上，将由大陆向海洋，从城市到农村扩展，如果不采取有利的措施，一些城市、地区或流域甚至全国可能发生水质危机，可以说，水质危机危害远远超过水量危机。

## 1.2 水污染现状

我国水污染主要来源于工业及城市废水的排放，农业施用化肥、农药、有机肥的流失以及固体废料的淋溶。2002年全国废污水排放总量631亿吨（不包括火电直流冷却水），其中工业废水占61.5%，生活污水占38.5%。

废水中的污染物种类根据对环境造成污染危害的不同，大致可分为固体污染物、需氧污染物、营养性污染物、酸碱污染物、有毒污染物、油类污染物、生物污染物、感官性污染物、热污染等。目前，来自化学、石化、造纸、食品、制革和纺织工业以及未经处理的生活污水中的有机污染物，是河流和其它水体点源污染的主要来源。水体中有机污染物是指以碳水化合物、蛋白质、脂肪、氨基酸等形式存在的天然有机物质及某些人工合成的有机物质。有机污染物进入水体后，使水体中的物质组成发生了变化，破坏了原有的物质平衡状态。在有氧即溶解氧水平较高的情况下，排入水体的有机污染物质，通过物理、化学、物理化学和生物化学反应，而被分离和分解，使水体基本或完全恢复到原来的平衡状态。但是，如果排入到水体中的有机污染物质含量较高，大量消耗了水中的溶解氧，超过了

水体自我净化能力，这时有机污染物便转入厌氧腐败状态，产生 $H_2S$ 、甲烷气等还原性气体，使水中动植物大量死亡，水体变黑变混，发生恶臭，严重污染地球生态环境。化学需氧量（COD）是表示水体中有机污染物相对含量的重要指标之一。通常根据水体中的 $COD_{Cr}$ 大小把污水分为低浓度有机废水（ $COD_{Cr} \leq 500mg/L$ ）、中等浓度有机废水（ $500mg/L \leq COD_{Cr} \leq 2000mg/L$ ）、高浓度有机废水（ $COD_{Cr} > 2000mg/L$ ）。其中高浓度有机废水对环境的危害最大。高浓度有机废水具有污染物含量高、危害严重、处理工艺复杂、投资运行费用高等特点。由于采用常规的废水处理方法难以净化或无法满足净化处理的技术和经济要求，使得这类高浓度有机废水成为现阶段国内外环境保护技术领域亟待解决的一个难题<sup>[1]</sup>。

### 1.3 高浓度有机废水处理方法

对于高浓度有机废水处理，应根据有机污染物的物理化学性质、生物可降解性等来选择有效的处理方法。根据有机物是否具有生物毒性，以及是否被微生物降解，通常可以分为以下几类：（1）无生物毒性，易降解的，包括大多数有机物；（2）无生物毒性，难降解的，有木质素、纤维素、烷基苯磺酸钠、聚乙烯醇等；（3）有生物毒性，可生物降解的，有邻氯酚、甲醛、苯酚、硝基化合物等；（4）有生物毒性，难生物降解的，有多氯联苯、吡啶等。对于易生物降解高浓度有机废水（淀粉加工废水、酿造废水、屠宰废水等）一般采用高效厌氧反应器来生物降解，如上流式厌氧污泥床（UASB）、厌氧折流板反应器（ABR）、膨胀颗粒污泥床（EGSB）、内循环反应器（IC）等；对于有生物毒性可降解的有机物大多采用驯化后的微生物进行生物降解；对于有生物毒性又难于降解的一般是采取物理化学方法直接降解或去除，或者采用物理化学法提高废水的可生物降解性，然后再利用微生物降解法。目前，主要应用的是物化法去除废水中的难降解有机物或提高有机污染物的可生化性，然后再利用厌氧、好氧或厌氧+好氧的方法进一步消减水体中的有机污染物。

#### 1.3.1 物化法

物化法在化工废水、制药废水、焦化废水、纺织印染废水处理等领域应用广泛，这些废水普遍可生化性不高，难以直接利用生物处理法，一般采用物化法进行处理或作为预处理方法。物化法主要可分为：（1）针对不溶态污染物的分离技术：如重力沉降法、混凝澄清法、气浮法等；（2）针对溶解态有机物的物理化学转化技术：如中和法、化学沉淀法、氧化还原法、化学消毒法、吸附法、离子交换法、膜分离法、吹脱法、溶剂萃取法、蒸发浓缩法、结晶法等。在处理高浓度有机废

水领域工业化应用的主要有混凝澄清法、吹脱法、溶剂萃取法、吸附法、氧化法、焚烧法、膜分离法等。

### 1.3.1.1 混凝澄清法

混凝澄清法主要通过向废水中投加有机、无机絮凝剂、凝聚剂等，利用药剂的压缩双电层、电性中和、吸附架桥和网罗卷带作用，使废水中的胶体和细微颗粒悬浮物形成可分离性絮凝体的过程。混凝澄清法既可以用来降低废水的色度、浊度等感官指标，又可以去除有毒有害污染物，可以作为预处理、中间处理和最终处理措施。混凝澄清法一般无法去除废水中的溶解态有机物。

### 1.3.1.2 吹脱法

将空气通入废水中，改变有毒有害气体溶解于水中所建立的气液平衡关系，使这些挥发物质由液相转为气相，然后予以收集或扩散到大气中去。吹脱属于传质过程，其推动力为废水中挥发物质的浓度与大气中该物质的浓度差。吹脱法主要应用在化工废水、垃圾渗滤液等废水处理方面。张林生等研究采用吹脱吸附法处理汽车涂装工艺废水，用压缩空气进行吹脱使废水中的醇、醚类有机溶剂进入以活性炭为吸附剂的多级串联吸附柱中，再以低压蒸汽进行解吸再生，使有机溶剂回收率达到46.7%~47.3%，即有效降低了废水的COD（气水比为48，去除率为72.6%），又回收了有机溶剂，产生一定的经济效益<sup>[2]</sup>。张新力等做了吹脱工艺处理纺织浆料废水的研究，利用浆料废水中的聚乙烯醇、淀粉混合高分子表面活性剂的特性进行吹脱处理，刮除产生的泡沫，有效地降低了废水中的COD和SS，去除率分别为28%~49%和70%~80%，并研究了水温对吹脱效果的影响<sup>[3]</sup>。喻庆华等研究利用吹脱—冷凝—吸收工艺处理了正丁胺废水及混合含氨废水，经过调节废水的pH值和温度，使混合废水氨氮去除率达到99.01%，COD去除率达到98.59%，出水COD<sub>Cr</sub>269.8 mg/L达到国家石油化工有限公司二级排放标准，通过30%硫酸回收的正丁胺完全可以回用<sup>[4]</sup>。刘俊良等做了吹脱方法回收废水中的氰化物的正交试验，得出温度、吹脱时间是影响吹脱效果的显著因素，建立了相关关系数学模型，并得出原样CN<sup>-</sup>浓度和残留CN<sup>-</sup>浓度无关的结论<sup>[5]</sup>。席建等研究利用吹脱法去除雷三气田废水中的挥发性有机物，研究了通气强度、吹脱时间的影响，经过25min吹脱，COD去除率达到28%，吹脱出的有机物经凝析后回收利用，然后再用臭氧氧化废水，出水可以达标排放<sup>[6]</sup>。石璐等对经过厌氧处理后的酱油废水中的挥发性脂肪酸（VFA）进行了吹脱处理，经过24小时吹脱处理，VFA去除率大于40%，COD去除率在90%左右，在经过好氧、吸附处理废水可达标排放<sup>[7]</sup>。

目前，吹脱法还广泛用于高氨氮废水的处理，调节废水的酸碱度使pH>10，然后通入空气吹脱，使氨气进入大气或用酸液吸收回收氨氮。吴东雷等研究利用

沉淀法、吹脱法去除高浓度味精废水中的氨氮，试验表明混凝沉淀及化学沉淀效率低于吹脱法，并得出在温度高于 $50^{\circ}\text{C}$ 时，吹脱时间大于6小时，氨氮去除率大于50%，且用于调节pH值的CaO使废水中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 大大降低，为后续生化处理提供良好的条件<sup>[8]</sup>。王文斌等研究了在水温 $25^{\circ}\text{C}$ 时，用CaO调节pH值在10.5左右，气液比在3000~3800之间，吹脱去处垃圾渗滤液中的氨氮效率高达90%，同时对COD的去除率在10%左右<sup>[9]</sup>。胡继峰等对氮肥厂的废水脱氮作了研究，得出要使氨氮的脱除效率大于90%，需要用热空气吹脱，并且pH值大于12，作者没有对吹脱时间对脱除效率的影响进行试验<sup>[10]</sup>。庄镇民研究利用生石灰调节浓赖氨酸废水的pH值，经过吹脱后，氨氮去除率大于98%， $\text{SO}_4^{2-}$ 去除率在94%左右，COD去除率达30%以上，此废水经过厌氧处理后，在经过吹脱处理后，好氧出水氨氮达到国家综合废水二级排放标准，二级吹脱出的氨气用稀硫酸作吸收剂，总氮回收效率在85%左右，经济效益显著<sup>[11]</sup>。王有乐等研究了利用超声波吹脱技术处理高浓度氨氮废水，试验结果表明，利用超声波进行吹脱比常规吹脱处理在相同条件下处理效率高17%~164%，并得出最佳工艺条件：pH>11，超声吹脱时间40分钟，气水比为1000，经过处理后，废水中COD也有相应降低<sup>[12]</sup>。Tohren C. G. Kibbey等研究利用筛网—浅盘吹脱器去除废水中的表面活性剂，研究了温度、进气量、泡沫的影响，利用并和吹脱塔作了比较，得出筛网—浅盘吹脱器可以应用于表面活性剂废水的治理，利用修正的亨利定律可以准确预测在吹脱表面活性剂系统中吹脱器的应用效果<sup>[13]</sup>。

### 1.3.1.3 溶剂萃取法

当某一种溶质溶解在两个互不相溶的溶剂中时，若溶质在两相中的分子态相同，在一定温度下，溶质在两相中平衡浓度的比值为—常数，这种关系称为分配定律。利用这一原理，用一种与水不互溶，而对废水中某种污染物溶解度大的有机溶剂，从废水中分离去除该污染物的方法，称为萃取法。溶剂萃取法广泛应用于石油、化工、湿法冶金、制药等行业。溶剂萃取法应根据有机物的物理化学性质来选择合适的萃取剂和流程。溶剂萃取法通常都在常温或较低温度下进行，能耗比较低，易实现连续化操作。

溶剂萃取一般分为物理萃取和化学萃取两大类。物理萃取是基本上不涉及化学反应的物质传递过程，它利用溶质在两种互不相溶的液体中不同的分配关系将其分离开来。依据“相似相溶”规则，在不形成化合物的条件下，溶质与溶剂的分子大小与组成结构愈相似，它们之间的相互溶解度就越大。物理萃取过程一般适用于回收和处理亲油性较强的溶质体系。与物理萃取方法不同，许多液—液萃取体系多伴有化学反应，这种有化学反应的过程称为化学萃取。20世纪80年代初，

C.J.King等提出了基于可逆络合反应的分离方法。在基于可逆络合反应的萃取工艺中，溶液中待分离组分与含有络合剂的萃取溶液接触，络合剂与待分离组分反应生成络合物，并使其转移到萃取相内，达到分离的目的。第二步是逆向操作，使萃取剂再生，溶质回收<sup>[14]</sup>。

在废水处理领域溶剂萃取法广泛应用于化工、农药废水的治理，在含重金属的废水治理领域也有应用。迟春娟等研究利用溶剂萃取法处理高浓度农药厂废水，废水中含有苯肼、苯唑醇、乙基氯化物等高氯有机化合物，以三辛胺作为萃取剂，正丁醇作为稀释剂，四级逆流萃取后，再经絮凝处理， $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 总去除率达到89.8%， $\text{Cl}^-$ 总去除率达到83.2%， $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 由0.02上升到0.34，可生化性大大提高<sup>[15]</sup>。戴猷元等研究了利用溶剂萃取法作为预处理方法来处理乙草胺废水，实验中以二甲苯为萃取剂，使 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 由0提高到0.476，且不需反萃操作，当乙草胺浓度大于500 mg/L时，萃取置换法在投资和净现值方面优于生物法<sup>[16]</sup>。冯旭东等研究了敌百虫废水的亲油性，以碱性络合萃取剂做了萃取对比试验，得出分配系数的大小与络合剂和稀释剂的种类、络合剂的浓度有关，并利用易生物降解的有机溶剂萃取废水中的难降解有机物显著地提高了废水的可生化性<sup>[17]</sup>。鲁军等人研究利用 $\text{N}_{235}$ 作为络合萃取剂，煤油为稀释剂，络合萃取废水中的磺酸型有机化合物4，4-二硝基-2，2-二磺酸-对苯乙烯（DSD），当pH在1左右时，按废水：络合剂：稀释剂=100：10：25比例进行二级萃取试验，结果磺酸型化合物总去除率大于99%，COD总去除率在94%以上<sup>[18]</sup>。吴方宁等研究了络合萃取法对含胺类有机废水的处理技术，并进行了中试试验，试验结果表明利用络合萃取技术进行含胺类废水的处理工艺简单、设备投资少、运行费用低，出水各项指标达到了试验要求<sup>[19]</sup>。

#### 1.3.1.4 吸附法

指利用固体吸附剂的物理吸附和化学吸附性能去除废水中的多种污染物的过程。根据固体表面吸附力的不同，吸附可分为物理吸附、化学吸附、离子交换吸附三种类型。

目前，废水处理中应用的吸附剂主要有活性炭、吸附树脂、膨润土、硅藻土、煤灰等。活性炭的比表面积达800~2000 $\text{m}^2/\text{g}$ ，具有很高的吸附能力。活性炭的吸附能力与孔隙的构造和分布情况有关。它的孔隙分为三类：小孔—孔径在20Å以下；过渡孔—孔径为20Å~1000Å；大孔—孔径为1000Å以上。活性炭小孔比表面积占总比表面积的95%以上，对吸附量影响最大；过渡孔不仅为吸附质提供扩散通道，而且当吸附质的分子直径较大时，主要靠它们来完成吸附；大孔的比表面积所占比例很小，主要为吸附质扩散提供通道。

活性炭已有上百年的应用历史，工业上最早应用活性炭是用来精制蔗糖。在1927年，活性炭开始应用于废水治理方面<sup>[20]</sup>。目前在废水治理领域，活性炭广泛应用在废水中难生物降解物质的吸附、染料废水的脱色、废水的高级处理等方面。罗明亮等研究了以活性炭为吸附剂处理苯乙酸工艺废水中的甲苯，试验结果表明活性炭对甲苯有较好的吸附能力，试验中对甲苯的吸附去除率为94.2%，对COD<sub>Cr</sub>的去除率为94.9%，以碱-醇溶液再生后，吸附能力稍有下降，可以以活性炭吸附来作为废水处理工艺<sup>[21]</sup>。闫光绪等对原苯乙烯废水活性炭吸附装置进行了改进，首先絮凝去除废水中的大量悬浮物，然后再利用活性炭吸附去除水中的溶解态有机物，大大延长了活性炭的再生周期，提高了废水的出水水质，使之远低于排放标准<sup>[22]</sup>。焦莉莉等研究了柠檬酸发酵液的活性炭吸附处理法，发酵液中的蛋白质、色素等严重影响工艺中的萃取操作，使用活性炭吸附后消除了上述现象，并探讨了温度、通量、停留时间、再生碱液浓度对活性炭吸附的影响<sup>[23]</sup>。郝存江等以沉淀-吸附处理双氯灭痛高浓度有机废水，针对废水中的有机污染物，调节pH在4左右沉淀过滤后再以炉渣-活性炭吸附，出水可以达到制药行业二级排放标准<sup>[24]</sup>。张一先等研究了米斯菲林废水的处理方法，经过对比以蒸馏-活性炭吸附法处理效率最高，COD<sub>Cr</sub>的去除率达95%以上，CN<sup>-</sup>去除率99.9%以上，并可回收部分有用物质<sup>[25]</sup>。A. Wießner, M. Remmler等研究了以活性炭和活性焦炭处理沉积褐煤高温分解废水，得出拥有大量大孔和中孔的活性焦炭的吸附处理能力优于活性炭的结论<sup>[26]</sup>。Sanja Papić等研究了以铝剂絮凝和活性炭吸附联合处理印染废水，对pH值、絮凝剂量、活性炭量的影响做了研究，废水经处理后COD去除率大于90%，TOC去除率大于99%，且减少了渣量<sup>[27]</sup>。Giovanni Bergna等研究了用颗粒活性炭对二级出水吸附处理以用于回用，试验中颗粒活性炭对二级出水+砂滤出水中的COD、色度有较大的吸附能力，但对二级出水+砂滤+臭氧氧化出水中的COD、色度吸附能力很低，活性炭进水前絮凝处理有利于获得更高的活性炭出水水质<sup>[28]</sup>。Fawzi Banat等研究了用活性炭+超滤一体化工艺处理印染废水，研究中试验了3种活性炭+超滤和独立的超滤系统，得出单独的超滤系统对亚甲蓝没有阻截能力，而当废水中亚甲蓝浓度为90mg/L粉末活性炭浓度为800mg/L时系统对亚甲蓝的阻截率大于85%，阻截率和废水中的活性炭浓度成正比，透水率和操作压力呈直线关系，并发现试验中的粉末活性炭效果好于颗粒活性炭<sup>[29]</sup>。Nagarethinam Kannan等研究了使用不同物质制造的吸附剂（椰壳、竹灰、花生壳、稻壳、稻草等）对亚甲蓝印染废水的对比试验，实验中发现亚甲蓝被强烈吸附在碳表面，大约35min吸附达到平衡，孔内扩散更为重要，吸附行为被描述为单层Langmuir型等温线，一些土地上生长的植物制造的活性炭可以用来代替较贵的商品活性炭来处理废

水，且尤其是用来对亚甲蓝废水的处理<sup>[30]</sup>。

吸附树脂是一种具有立体结构的多孔海绵状物，可在150℃以下使用，不溶于酸、碱及一般溶剂，比表面积可达1000m<sup>2</sup>/g。根据其结构特性，树脂吸附剂可分为非极性、弱极性、极性、强极性四类。吸附能力接近活性炭，比活性炭容易再生。此外，还有稳定性高、选择性强、应用广泛等优点。树脂吸附法主要用来处理有机化工废水、制药废水中芳香类难降解有机污染物，如苯酚、苯胺、氯代苯、硝基化合物等。许月卿等研究了用大孔树脂吸附处理含磺胺废水的研究，试验结果表明：DRH树脂对磺胺有较好的吸附解吸能力，废水中的COD去除率约为86%，磺胺去除率约为88.2%，树脂解吸率为97.5%，磺胺回收率为86.6%，不但处理了废水，还回收了资源<sup>[31]</sup>。赵仁兴等研究了利用RH大孔吸附树脂处理炼油厂碱渣废水，进水中酚含量为8000mg/L左右，出水酚含量控制在100mg/L左右，树脂解吸后可重复使用，酚回收率在90%以上<sup>[32]</sup>。肖芳等研究了利用树脂吸附法处理吐氏酸生产废水，采用两柱串联XDX-1大孔吸附树脂吸附处理，处理条件为室温、pH<7，流速1BV/h，树脂对有机污染物和COD的吸附效率分别达98%和88%，吸附量达到140mg/mL，用90%的碱性甲醇水溶液在55℃解吸，解吸效率98%<sup>[33]</sup>。陆朝阳等研究了用NDH-9大孔吸附树脂吸附处理分散蓝NKF生产过程中产生的脱磺母液废水，废水经吸附处理后COD去除率大于90%，树脂用8%的NaOH溶液脱附，脱附率达98%，吸附出水再经Fenton试剂氧化后可达标排放<sup>[34]</sup>。张晓等研究了用NDA-404吸附树脂处理1,4-二羟基蒽醌生产废水，结果表明树脂对废水有较好的吸附脱附效果，原废水邻苯二甲酸浓度为4700~12000 mg/L，COD<sub>Cr</sub>为6800~24000mg/L，树脂吸附后，邻苯二甲酸吸附率>99.5%，COD去除率>99.5，树脂脱附率为100%，邻苯二甲酸回收率>80%，实现了废水的资源化利用<sup>[35]</sup>。王槐三等研究了用树脂吸附法处理2,4-D丁酯氯化含酚废水，对吸附条件进行了研究，在温度35~45℃、流率每小时3~6倍树脂床体积，流过装填有XDH-2型吸附树脂的吸附柱,即可达到99%以上的脱酚效率。用温度65~80℃、5%的NaOH溶液进行解吸，解吸率达98%，解吸液直接返回生产车间，其中浓度大约4%的氯代苯酚、苯酚和过量的NaOH均得到回收利用，具有良好的环境效益和经济效益<sup>[36]</sup>。Qinglin Zhang, Karl T. Chuang研究了用活性炭和NKA301树脂对牛皮纸制浆废水进行吸附处理，研究表明不论是活性炭还是树脂对废水的吸附等温线都较好的符合Freundlich方程，pH值对活性炭吸附容量和对色度、有机污染物的选择性吸附能力的影响要大于对树脂吸附能力的影响；树脂对色度的去除能力要大于活性炭，去除1kg水中95%的色度需要6g树脂或者30g活性炭，且树脂可以完全脱附<sup>[37]</sup>。Maria Cristina Annesini等研究了合成树脂XAD4对methyl-tert-butyl ether (MTBE) 和

tert-butyl alcohol (TBA)固定床吸附动力学, 研究发现树脂适合吸附处理含MTBE和TBA的单一溶液, 在低浓度情况下, 对MTBE的吸附效果好于TBA; 在混合溶液中, 由于MTBE的竞争吸附导致对TBA的吸附效果很差; 从单一溶液的固定床得到的数据可得以物质从液相到树脂表面的传质系数来表示吸附去除率, MTBE的吸附速度大于TBA; 含两种物质的混合溶液的穿透曲线受竞争吸附的影响很大, 当MTBE穿透曲线为S形时, TBA曲线上显示最大浓度, TBA的穿透曲线控制着混合溶液的吸附过程尽管TBA的浓度远低于MTBE的浓度<sup>[38]</sup>。

活性炭纤维是七十年代国外研究的一种新型吸附材料, 是有机化学纤维经过炭化、活化而成。活性炭纤维直径在 $10\ \mu\text{m}$ 左右, 具有较大的比表面积( $>1000\ \text{m}^2/\text{g}$ ), 高度发达的微孔隙结构, 吸附容量高、易脱附, 耐酸碱, 耐高、低温, 易于加工成毡、布等, 且不易粉化。广泛应用于溶剂回收、饮水净化、有机废水治理等领域。赵光等研究了利用活性炭纤维吸附处理十三吗啉农药废水, 结果显示经碳纤维吸附处理后废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 由 $2462\text{mg/L}$ 降至 $150\text{mg/L}$ 以下, 活性炭纤维经酸性脱附剂脱附后吸附能力没有减弱, 并可回收部分产品<sup>[39]</sup>。Catherine Brasquet 等研究了四种活性炭纤维对不同有机物的吸附效果, 如甲苯、苯酚、苯甲酸、苯胺、硝基苯酚、香草醛、腐植酸、腐殖质等, 研究发现活性炭纤维有较强的吸附能力, 且对微小污染物有选择性的吸附这和碳纤维的高微孔结构有关, 对分子量较大的物质如腐植酸的吸附行为类似分子筛<sup>[40]</sup>。Hélène Métivier-Pignon等研究了活性炭纤维布对22种染料的吸附机理并联合超滤处理印染废水, 实验发现: 被吸附质的大小对吸附速度有很大的影响, 当吸附质的大小达到某一值时它的初始动力系数会较低; 对偶氮染料的吸附能力和染料的分子结构有关(原子类型、苯环取代位置); 活性炭纤维联合超滤处理工业带色的废水在实验室规模下效果很好<sup>[41]</sup>。

由于商用活性炭和聚合树脂价格昂贵, 一些学者研究利用一些价廉的膨润土、泥炭、改性粘土或废品等充当吸附剂来处理废水。宣晓梅等研究了利用粉煤灰吸附处理有机高浓度实验室废水, 试验结果表明在 $\text{pH}$ 为7左右时, 以水灰比5:1, 接触时间60min, 使 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 为 $2944\text{mg/L}$ 的废水去除59.9%, 可以作为废水的预处理方案, 达到了以废治废的目的<sup>[42]</sup>。夏文林等研究了以煤灰吸附一两级好氧生物处理制药废水, 废水经粉煤灰吸附后 $\text{COD}$ 减低,  $\text{BOD}/\text{COD}$ 提高, 为后续生物处理减轻了负荷<sup>[43]</sup>。T.viraraghavan等做了利用泥炭、飞灰、膨润土作吸附剂吸附酚的研究, 研究表明: 在 $\text{pH}$ 为4~5之间, 酚较容易被泥炭、飞灰、膨润土吸附; 吸附平衡分别需要16h、5h和16.5h, 酚的去除率在40%~45%; 酚在泥炭、膨润土上的吸附可以用Freundlich等温线方程来描述, 在飞灰上的吸附则较好的符合Langmuir等温线方程<sup>[44]</sup>。S. Rengaraj 等研究了利用棕榈籽壳制造的活性炭来处理废水中的酚,

在不同的实验条件下如接触时间、酚的浓度、吸附剂量和pH值观察吸附效果，试验结果表明：在酚浓度为10—60mg/L时，3h达到吸附平衡；平衡数据很好的符合Freundlich等温线方程；用棕榈籽壳制造的活性炭对酚的吸附能力为商用活性炭的两倍，对废水中的酚是一种良好的吸附材料<sup>[45]</sup>。V.K. Gupta等研究了利用电厂底灰吸附去除废水中的孔雀绿，作者研究了pH值、接触时间、吸附剂量、被吸附质浓度、温度的影响，试验结果表明：在较低浓度废水中孔雀绿被完全地吸附，在较高浓度通过热动力学揭示吸附是通过微粒扩散进行；脱附可通过丙酮洗涤来完成；底灰要比商业应用的吸附剂更经济<sup>[46]</sup>。V.K. Gupta等研究了利用电厂底灰、豆渣、农业垃圾来吸附处理含喹啉黄的废水，研究了pH值、接触时间、吸附剂量、被吸附质浓度、温度的影响，结果表明：动力学研究发现吸附是薄膜扩散过程，固定床吸附柱可以以NaOH溶液洗脱来再生，脱附率在90%~99%之间<sup>[47]</sup>。Sudipta Chatterjee等研究了利用壳聚糖微粒吸附去除水中的阴离子染料曙红，并对吸附动力学和等温线进行了研究，研究结果表明：温度对吸附过程有重要的影响；吸附过程很好地符合Langmuir模型；1g壳聚糖微粒可以吸附至少76mg染料，且可以通过改变溶液的pH值使壳聚糖恢复吸附能力<sup>[48]</sup>。

### 1.3.1.5 氧化法

氧化法包括药剂氧化、电解氧化、湿式氧化、催化湿式氧化、超临界氧化等。通过药剂与污染物发生氧化反应，使污染物变为低毒或无毒的物质。此种方法称之为药剂氧化法。废水处理中最常采用的氧化剂有空气、臭氧、氯气、次氯酸钠等。张宝贵等研究了利用次氯酸钠氧化处理硫化物恶臭污水，实验表明在室温条件下，pH值为7左右，按废水：药剂为10投加次氯酸钠，出水可达到无色无味<sup>[49]</sup>。陈云华等研究利用O<sub>3</sub>来处理染料废水，对废水的脱色效果较好，对COD的去除效果不明显，采用O<sub>3</sub>+混凝处理可使废水COD去除率大于80%，脱色率可达95%<sup>[50]</sup>。缪脯等研究了利用臭氧氧化处理抗肿瘤抗生素生产废水，在中性条件下，控制气液比大于20，废水经处理后可以进行生化处理<sup>[51]</sup>。

对一些难生物降解的复杂有机物一些学者利用氧化能力很强的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )来有效地分解有机物。羟基自由基的氧化能力很强，仅次于氟，在水中与有机物的反应速率常数在 $10^8\sim 10^{10}\text{mol/s}$ 之间，而臭氧则为 $10^5\sim 10^6\text{mol/s}$ 。羟基自由基的主要产生途径有以下几种：Fenton试剂法、臭氧氧化法、臭氧—双氧水组合法、半导体光催化氧化法等。魏凤玉等利用Fenton试剂处理氨基J酸工业废水，在溶液pH=1~3， $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}=10:1$ （摩尔比）， $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}_{\text{Cr}}=2\text{g}:1\text{g}$ ，J酸废水COD去除率达66.7%，废水的可生化性明显提高，Fenton试剂法可以作为此废水的预处理方法<sup>[52]</sup>。王春平等研究了Fenton法处理青霉素废水，原废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 为

3000mg/L左右, 在操作条件pH为6.0、 $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)投加量为0.6%(体积分数)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为0.2%(质量分数)、反应时间为1h, 此条件下废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的去除率可达70%<sup>[53]</sup>。彭璜研究了气浮-Fenton法处理含松香和乙醇的高浓度有机废水, 原废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 在27000mg/L左右, 废水在破乳后加入Fenton试剂, 在pH=3.5左右,  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{COD}_{\text{Cr}} = 2.2$ , 反应时间1h,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率高达99.65%, 达到国家一级排放标准<sup>[54]</sup>。肖羽堂等研究了利用Fenton试剂预处理难降解的二硝基氯化苯废水, 在pH=1.3左右,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 按0.8%的废水体积加入, 处理时间30min, 出水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 平均去除率70%左右, 脱色率达92.5%, 废水的可生化性由0.068提高到0.875, 达到了预处理的目的<sup>[55]</sup>。近年来, 一些学者发现紫外光、 $\text{O}_2$ 等可以显著地提高Fenton试剂的氧化能力, 降低 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的用量, 降低处理成本。徐新华等研究了紫外光助Fenton试剂法对印染废水的处理, 通过对比试验表明在紫外光照射下Fenton试剂的处理效果提高5%左右<sup>[56]</sup>。Montserrat Pérez等研究了Fenton试剂法、类Fenton试剂法和光助Fenton试剂法对纺织废水的处理, 得出Fenton试剂法可以有效地处理纺织废水, 温度是影响反应速率的主要因素; 在加入低剂量Fenton试剂情况下, 长时间的光照可以有效地提高处理效果, 阳光的照射处理效果更高一些<sup>[57]</sup>。P.Maletzky等以光助Fenton试剂法处理含氮有机污染物(4-甲基氨酚、对氨基酚、吡咯、嘧啶、三甲基氨、三乙醇基氨等), 在pH=3左右, 反应时间150min, 同样条件下环状有机氨类的降解率大于70%, 高于脂肪族的50%降解率; 以4-甲基氨酚为处理研究代表, 硫酸亚铁的处理效果优于氯化亚铁; 有机物中的氮经氧化后主要变成氨, 而不是硝酸盐<sup>[58]</sup>。Antonio Eduardo da Hora Machado等研究了以太阳光助Fenton试剂法处理芯片生产废水, 废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 在2000~4000mg/L之间, 反应温度40℃, pH低于3, 试验结果显示: 由于降解的条件不同, COD去除率在60%~100%; 在去除有机物反应中, 混合 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 的铁盐试剂发挥了有效地作用; 在温度40℃左右, 增加紫外光强累积400kJm<sup>-2</sup>, 反应效率最大, 能保证最优的 $\cdot\text{OH}$ 的生成和消耗; HPLC检测显示有机物以被有效地降解<sup>[59]</sup>。

电解氧化是高级氧化工艺(Advanced Oxidation Processes)的一种。电解质溶液在直流电流作用下, 在两电极上分别发生氧化反应和还原反应的过程叫做电解。直接或间接地利用电解槽中的电化学反应, 可以对废水进行氧化处理、还原处理、凝聚处理及浮上处理。电化学反应的“药剂”就是电子, 其氧化能力和还原能力随电极电位而变化, 是一种使用范围很宽的氧化剂或还原剂。吴星五等研究了电解法处理有机废水, 通过比较用石墨等5种电极对苯酚等10种代表性的模拟废水进行降解实验的结果, 筛选出Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钛基氧化物修饰电极, 实验中得出阳极电氧化有机物的关键在于提高析氧电位和加大氧化反应传递系数 $\beta$ 值; 掺杂适当的

贵金属氧化物可提高电极的寿命；电流密度*i*越高COD去除率越高，但电流效率 $\eta$ 越低；对浓度1000mg/L的有机废水电解2h，COD<sub>Cr</sub>降至40mg/L以下，偶氮染料脱色率达100%<sup>[60]</sup>。曹宏斌等研究了电解-生物耦合技术处理酸性红A染料，采用甲醇为共代谢基质，水力停留时间为7h，当外加电流为300mA时，水中酸性红和COD去除率分别达到79%和84%，高于没有外加电流作用的59%和76%；当甲醇浓度增大时，由微生物去除的有机物比例增大，生物膜耐电性增强；当溶液中的氯离子浓度增大时，微生物作用受到限制<sup>[61]</sup>。A.G.Vlyssides等研究了电解处理甜菜发酵产生的酒糟废水，废水COD<sub>Cr</sub>高达70000~120000mg/L，总氮7340mg/L，在废水中加入4%的NaCl，反应温度42℃，pH在9.5左右，废水流量为30ml/min，经电解处理后出水COD<sub>Cr</sub>为8000mg/L，并得出处理效果决定于阳极电极催化活性、废水的pH、COD负荷率；使用电解法处理酒糟废水是有效可行的<sup>[62]</sup>。D.Rajkumar等研究了电解法处理酚醛树脂生产废水、炼油废水、制药废水，固定电流密度5.4A/dm<sup>2</sup>，以Ti/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>为电极材料，这三种废水中，对制药废水的降解效率最高，加入氯化物提高了酚醛树脂废水中的COD去除率并降低了能量消耗，对炼化废水电解法处理效果不好；在反应开始时，氯化物浓度增加，反应一段时间后浓度降低，因此在电化学处理结束后用活性炭来处理出水<sup>[63]</sup>。

湿式空气氧化(Wet Air Oxidation, 简称WAO) 工艺是1958年由Zimmermann首次将其应用于污水处理的。其工艺是将待处理的物料置于密闭的容器中，在高温高压条件下通入空气或纯度较高的氧作为氧化剂，按湿式燃烧原理使污水中有机物降解。在此之后，日本、欧共体、美国等陆续将该技术运用于造纸废水、化工废水等含高浓度有机物的废水处理中。在70年代早期，WAO用于处理化学工艺和废水处理产生的粉末活性炭的再生，从1960年在不同的操作温度和压力下开始用于城市污泥的处理。随着环境标准的提高，从80年代开始用于有毒废水的处理。湿式氧化通常采用温度在200~325℃，压力为5~17.5MPa，COD<sub>Cr</sub>负荷为10000~80000mg/L<sup>[64]</sup>。高温可以提高O<sub>2</sub>在液相中的溶解性能，高压的目的是抑制水的蒸发以维持液相，而液相的水可以作为催化剂，使氧化反应在较低的温度下进行。杨琦等研究了湿式氧化处理香料废水，原水COD<sub>Cr</sub>65111mg/L，在160℃、2.8MPa条件下，处理30min后，COD去除率高于50%，色度去除率大于96%，可生化性明显提高，BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>由0.195提高到0.419<sup>[65]</sup>。曾新平等研究了湿式氧化处理机械加工乳化废水，原水COD<sub>Cr</sub>为53570~74110mg/L，TOC为15620~20700 mg/L，对影响反应的各个因素作了探索研究，得出反应温度220℃为宜，TOC去除率在73.2%~82.1%；供氧不足湿式氧化受到显著限制，供氧量以1.0~1.25倍理论需氧量为宜<sup>[66]</sup>。雷乐成等研究了湿式氧化法处理高活性染料废水，试验结果表明：湿式双氧水氧

化工艺对染料废水有较高的TOC、色度去除率，处理效果受温度、双氧水加入量和pH值的影响较大；双氧水的加入量和TOC去除率成正比关系，在150℃、理论双氧水加入量、不调pH值操作条件下，TOC去除80%以上，色度去除90%以上<sup>[67]</sup>。

由于湿式氧化的操作条件较苛刻，设备费用较高，限制了它的使用。一些学者发现加入一些催化剂可以使反应更温和、更短的时间内完成。催化湿式氧化（Catalytic Wet Air Oxidation，简称CWAO）近年来倍受关注。杨民等研究了催化湿式氧化法处理机械加工废水，原水COD<sub>Cr</sub>为2800 mg/L左右，在反应温度240~260℃，反应压力6.6MPa，空速2.0h<sup>-1</sup>，pH为3条件下，COD<sub>Cr</sub>去除率为90.2%<sup>[68]</sup>。唐受印等研究了催化湿式氧化法处理三环唑生产废水，对不同的催化剂进行了对比研究，得出在反应温度200℃、反应压力6MPa、进水pH为8.2、进水COD<sub>Cr</sub>为21500mg/L条件下，Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>催化剂效果最好，COD<sub>Cr</sub>去除率高达80.4%<sup>[69]</sup>。方宗堂等研究了利用多相催化湿式氧化处理饲料抗氧化剂合成废水，考察了温度、压力等影响因素，得出最佳反应条件在220℃、8MPa下，COD、TOC、TN和色度的去除率分别达到77%、66.1%、70.2%和91%<sup>[70]</sup>。Albin Pintar等研究了催化湿式氧化法处理酸性和碱性牛皮纸漂白生产废水，原废水的TOC分别为665 mg/L和1380 mg/L，以二氧化钛或氧化锆为催化剂，在200℃、5.5MPa下，两种废水的TOC去除率分别达到88%和79%；并发现TOC去除率和催化剂的本质、结构及表面的酸碱性都没有关系，和催化剂的表面积有很大关系；当沉积金属钌在催化剂表面时，TOC去除率大大提高(>99.7%)；以ICP-AES法检测出水中没有发现钛、锆和钌<sup>[71]</sup>。Shengli Cao等研究了催化湿式氧化处理含氨和酚的有机废水，试验贵金属在活性炭和金属氧化物上同时去除氨和有机物的催化活性，研究结果表明：贵金属在活性炭上的活性高于在金属上的活性；Pt/AC对氨的去除率、pH敏感性和稳定性优于Ru/AC，Pt在活性炭上活性优于在TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MCM-41的活性；最好的处理催化剂Pt条件是300℃下煅烧6h，600℃下H<sub>2</sub>活化；在pH为5.6和12的情况下，200℃，以Pt/AC为催化剂，氨的去除率分别达到52%和88%；对含氨>1500mg/L和COD>8000mg/L的高浓度有机废水，对氨的去除率大于50%，对酚的去除率约为100%<sup>[72]</sup>。

### 1.3.1.6 焚烧法

利用污染物的热值，喷入一定的助燃剂，使之在炉膛内高温氧化分解成二氧化碳和水等无害物质，这种去除或减少污染物的危害的方法称之为焚烧法。在环境保护领域焚烧法广泛应用于生活垃圾处理、危险废弃物处置和污泥的无害化处理等方面。焚烧法处理废弃物不仅可以彻底解决污染问题，还可以回收一部分热能，实现有害物质的减量化、无害化、资源化。用于焚烧有机废水的焚烧炉主要

有三种形式：液体喷射炉、回转炉、流化床焚烧炉。

近来一些学者研究了焚烧法在处理一些难生物降解处理的、高毒性的超高浓度有机废水方面的应用。李方文等研究了利用焚烧法处理环己酮生产中的皂化液，皂化液低位热值 $1500\text{kJ/kg}$ ， $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 约为 $6.5 \times 10^5\text{mg/L}$ ，以重油为助燃燃料和皂化液一同喷入焚烧炉内，停留时间 $0.6 \sim 1\text{s}$ ，焚烧温度 $1100^\circ\text{C}$ ，回收了大量的烧碱和蒸汽，每处理1吨废液可获利 $100 \sim 200$ 元，具有很好的经济和环境效益<sup>[73]</sup>。黎阳等研究了利用焚烧法处理制药高浓度有机废水，废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 约为 $3.3 \times 10^5\text{mg/L}$ ，经焚烧处理后，烟尘经喷淋洗涤，无臭味气体排放，焚烧运行费用约为 $165$ 元/吨，大大低于生物法<sup>[74]</sup>。胡加茂等研究了焚烧法处理甲基多巴制药废水，废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 约为 $1.5 \times 10^5 \sim 2.8 \times 10^5\text{mg/L}$ ，以轻柴油为助燃燃料，控制炉内压强 $-1000 \sim -3000\text{Pa}$ ，停留时间大于 $1\text{s}$ ，产生的烟尘经水冷式集尘器收尘后再经碱液洗涤塔洗涤后可达标排放，运行费用 $123.7$ 元/吨<sup>[75]</sup>。王水金等研究了用滚筒焚烧炉焚烧处理异VC钠生产废水，废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 在 $4 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5\text{mg/L}$ 之间，低位热值为 $85 \sim 105 \times 10^4\text{kcal/m}^3$ ，以煤为燃烧助剂，控制空气过量系数在 $2.2$ 左右，运行费用 $49.0$ 元/吨废水<sup>[76]</sup>。卞华松等研究了用燃煤锅炉焚烧处理高浓度有机废水，以废水直接喷入炉膛内雾化燃烧，研究发现喷入废水对锅炉效率影响慎微<sup>[77]</sup>。别如山等研究了含氯有机废水焚烧时 $\text{HCl}$ 的生成及控制，以含三氯甲烷的废水在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 温度下在流化床焚烧炉内进行焚烧试验，得出 $\text{HCl}$ 的生成随温度的升高而增多，当加入 $\text{CaO}$ 时温度升高， $\text{HCl}$ 去除率下降的结论，并指出反应生成的 $\text{CaCl}_2$ 体积大于 $\text{CaO}$ ， $\text{CaO}$ 内的孔隙被 $\text{CaCl}_2$ 填满，从而阻止反应进一步进行<sup>[78]</sup>。王勇剖析了浓缩燃烧法处理高浓度有机废水的技术关键、技术难点，介绍了最新研制的“酒精废醪液浓缩燃烧处理系统”在该技术领域的突破及成功的运行结果<sup>[79]</sup>。S.N.Kaul等研究了利用浓缩—焚烧技术处理H酸生产废水，原废水水量 $18\text{m}^3/\text{t}$ 产品， $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 约为 $1.2 \times 10^5\text{mg/L}$ ， $\text{BOD}/\text{COD}$ 约为 $0.09$ ，低位热值为 $1800 \sim 2000\text{kcal/kg}$ ，经过四效蒸发浓缩后，水量 $3.72\text{m}^3/\text{t}$ 产品， $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 约为 $2.2 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5\text{mg/L}$ ，经燃油助燃，在 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 焚烧，回收了废水中的硫酸钠和生成的石膏，并使废水达到零排放，整个浓缩—焚烧系统花费 $2000$ 万卢布，年运行费用 $2250$ 万卢布<sup>[80]</sup>。

### 1.3.1.7 膜分离法

以外界能量或化学位差作推动力，对双组分或多组分溶质和溶剂进行分离、分级、富集和提纯的方法统称为膜分离法。膜是把两相分开的一薄层物质，可以是固态或液态的，它具有渗透性和半渗透性。液膜分离技术是以液—液相间呈乳化状态，利用被分离组分在两液相间的分配关系，通过分散相液滴的界面实现传质的过程。但是由于某些关键技术尚待研究，尚难推广使用。

目前, 水处理中主要应用的几种膜分离技术为电渗析(ED)、反渗透(RO)与超滤(UF)技术。它们具有共同特点, 分离过程中无相变、节能、经济、装置简单、操作方便、常温运行等。电渗析应用离子交换膜, 其物质分离推动力为电位差, 可选择性地传递水中的电解质离子。在水处理工业中主要应用于海水淡化、脱盐、高纯水的制备等目的。反渗透技术应用选择性非对称膜或复合膜, 其推动力为压力差, 可以截留分子量小于500的低分子与离子态溶质。反渗透在水处理工程中主要用于海水、苦咸水淡化、脱盐、纯水制备, 电镀废水的处理, 放射性废水的处理等。超滤技术应用非对称微孔膜, 推动力为压力差, 其分离机制介于反渗透与微孔过滤之间, 可以截留水中粒径大于2~10nm, 分子量大于500的大分子溶质及胶体颗粒。这种技术是低压膜分离技术, 已应用多种工业有机废水及城市污水的处理中<sup>[81]</sup>。

对高浓度有机废水的处理反渗透技术可以有效地浓缩废液或回收某些有价值溶质。王淑琴等研究了以卷式反渗透装置处理土霉素结晶母液, 原母液COD<sub>Cr</sub>高达 $1.6 \times 10^4$ mg/L, SS为200mg/L, 母液水经预滤后, 调节pH=2.15, 操作压力1.2~1.5MPa, 经处理后出水COD去除率高达99.04%, SS去除率为98.95%, 母液经浓缩后可回收土霉素<sup>[82]</sup>。胡跃华等研究了以膜分离技术在己内酰胺生产废水, 废水先经超滤去除水中的悬浮物和胶体颗粒后, 再经反渗透膜处理, 在回收率50%~70%条件下, 电导率去除率大于98%, NH<sub>3</sub>-N的去除率大于97%, COD<sub>Cr</sub>去除率也在95%以上, 出水可以用于锅炉补充水<sup>[83]</sup>。方军等利用了聚丙烯酸/聚砒交联复合膜反渗透分离有机醇、胺、醛、酸的水溶液, 进水有机物浓度都为1000mg/L, 对直链有机醇、胺、醛的水溶液有良好的分离性能, 随碳原子数增加分离性能提高; 对有机酸分离性能较差<sup>[84]</sup>。Ildikó Galambos等利用纳滤和反渗透膜对比研究了处理两种不同浓度食品工业废水的效果, 废水初始COD<sub>Cr</sub>浓度分别为9500mg/L和1160mg/L, 在30℃条件下, 循环水流量为300L/h, 纳滤操作压力分别为5、10和15bar, 反渗透操作压力为10、20和30bar, 结果发现反渗透处理两种废水出水都可以达到直接排放的标准, 纳滤出水需要进一步的处理<sup>[85]</sup>。A. Bódalo-Santoyo等研究了利用螺旋卷式反渗透系统处理化工废水, 废水中含有丙烯腈(50mg/L)、硫酸氨(700mg/L)和氰根(100mg/L)等污染物, 操作温度为30℃, 压力为3.92MPa, 流量为 $278 \times 10^{-7}$ m<sup>3</sup>/s, 实验结果显示: 在任何pH值条件下硫酸盐都有很高的截留率; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和CN<sup>-</sup>的截留率受pH值的影响很大, 在pH=11时CN<sup>-</sup>截留率很高; 在任何条件下, 反渗透对丙烯腈的截留率都很低, 本文建议氧化改变它的分子结构后再以反渗透膜处理<sup>[86]</sup>。

超滤技术应用于含高浓度有机物废水的资源回收, 国内外有很多实例。董声雄

等研究了以中空纤维超滤膜处理PVA退浆废水，研究料液运行时间、膜两侧压差、料液温度、主流液循环流量等条件对渗透通量及截留率的影响，研究表明：运行时间5min内，渗透通量衰减率最大，30min后膜表面凝胶层形成，通量稳定；操作压力增大，通量增大，截留率基本不变；温度升高通量增大，截留率稍有下降；进料流速增大，渗透通量增大，截留率基本不变<sup>[87]</sup>。王焕章等研究了以截留分子量为1万的PS/PDC共聚超滤膜处理味精废水，废水中含有大量的菌体蛋白和悬浮物，经研究在50℃、0.25~0.30MPa操作压力下，浓缩倍数控制在5倍左右，废水经处理后，悬浮物去除率大于99%，COD<sub>Cr</sub>去除率在30%~40%，使下一步生化处理更易进行<sup>[88]</sup>。彭跃莲等研究了以胶团强化超滤法处理废水中的二氯乙烷，废水用非离子型表面活性剂增溶强化后，再以截留分子量为3000的超滤膜分离，透水率为 $1.96 \times 10^{-3} \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ，二氯乙烷的总截留率可达90.5%<sup>[89]</sup>。段亚峰等研究了一聚砜中空纤维超滤膜处理丝绸废水，回收废水中的丝胶蛋白质，实验中考察了pH值、温度、膜工作压力对丝胶蛋白质回收率的影响，实验结果显示在pH值为6、工作温度45℃、操作压力0.08MPa情况下，处理效果最好，出水COD<sub>Cr</sub>可低于80mg/L<sup>[90]</sup>。Maria Diná Afonso等研究了以无机超滤膜处理鱼类加工废水并回收废水中的蛋白质，采用的单管式无机超滤膜的截留分子量为15000，操作条件为原始温度、4bar、错流速度为4m/s，废水先经微滤膜去除大的悬浮固体和油脂，对混合废水和真实废水的研究表明：渗透通量分别为进水的52%和70%；对蛋白质的截留率很低（3%~39%），需要更小的孔径的膜或采用纳滤膜处理；膜污染可以采用碱液（5%的NaOH溶液）来清洗，并可恢复到初始状态<sup>[91]</sup>。Toraj Mohammadi等研究了超滤膜处理蔬菜油废水，对影响透过流量、流量下降、堵塞阻力的因素如废水浓度、温度、pH值、操作压力、切应力、错流速度等作了研究，研究表明最好的操作条件是操作压力大于3bar、温度30℃、pH值大于9、较高的错流速度，在此条件下对COD、TSS的去除率分别达到91%和100%<sup>[92]</sup>。A.L.Ahmad等研究了以陶瓷管式超滤膜（切割分子量为10000）中试处理棕榈油生产废水，废水经混凝、吸附、乳化、隔油预处理后以减轻膜的污染，经研究发现：操作压力和错流速度对过流通量有直接的影响；堵塞层的形成可以根据随过滤时间流量的减少来判定，当堵塞层形成后，过流通量趋于稳定，增加操作压力和错流速度可以使过流通量稳定增加；增加操作压力和错流速度对悬浮物的去除率没有影响，悬浮物的去除率一直高于96%，但是错流速度对有机污染物的去除率有明显的影响，低错流速度对有机物有较高的去除率，这可能是由于堵塞层的存在作用像另外一层膜；利用超滤膜处理此废水比传统方法有较高的去除率，但若达到排放标准还需要进一步的处理，如纳滤或反渗透<sup>[93]</sup>。

### 1.3.2 生物法

废水生物处理是通过微生物的新陈代谢作用,将废水中的有机物的一部分转化为微生物的细胞物质,另一部分转化为比较稳定的化学物质(无机物或简单有机物)的方法。生物处理按照氧的存在与否可以分为好氧生物处理和厌氧生物处理。对于生化性较好的高浓度有机废水( $BOD_5/COD_{Cr}>0.4$ ),厌氧生物处理比好氧生物处理具有较大的优势:处理成本低,产生能量(沼气),剩余污泥少,设备负荷高占地少,营养物需求量少,菌种保留活性时间长,厌氧系统规模灵活等。但也有其缺点:需要后续处理,对有毒物质敏感,初次启动过程缓慢,操作控制因素比较复杂等。相对于厌氧反应器的缺点它的优点更值得推广。经过一个多世纪的发展,厌氧技术已广泛应用于高浓度有机工业废水,如食品工业废水、酒精工业废水、发酵工业废水、造纸废水、制药废水、屠宰废水等,并取得良好的效果。近来,厌氧技术又被人们研究用来处理城市污水,结果表明新一代高效厌氧反应器完全能够应用于城市污水处理。目前应用的厌氧反应器主要可分为:第一代厌氧处理工艺:普通厌氧消化池、厌氧接触工艺;第二代厌氧处理工艺:上流式厌氧污泥床(UASB)、厌氧滤池(AF)、厌氧流化床、厌氧混合反应器、厌氧折流反应器(ABR)等;第三代厌氧处理工艺:厌氧膨胀颗粒污泥床反应器(EGSB)、厌氧复合床反应器(AF+UASB)、内循环反应器(IC)等<sup>[94]</sup>。这些反应器中最为典型的有AF、UASB、ABR和EGSB。

#### 1.3.2.1 厌氧生物滤池

厌氧生物滤池(Anaerobic Biological Filtration Process,简称AF)采用生物固定化技术,将污泥在反应器中的停留时间大大延长,减少水力停留时间,从而减少反应器容积。其工作过程为:有机废水通过挂有生物膜的滤料时,废水中的有机物扩散到生物膜表面,并被生物膜中的微生物降解转化为生物气,净化后的废水通过排水装置排出池外,所产生的生物气被收集。

张敏等研究了以AF+SBR工艺处理植物油生产废水,废水原始 $COD_{Cr}$ 在4000~5000mg/L,经隔油、气浮处理后, $COD_{Cr}$ 在2600mg/L左右,从底部多点进入厌氧生物滤池,有机负荷为 $2kgCOD/(m^3\cdot d)$ ,水力停留时间 $HRT=52h$ ,出水 $COD_{Cr}$ 在600mg/L,再经SBR处理后出水可达到国家二级废水排放标准<sup>[95]</sup>。Francisco Omil等研究了以厌氧生物滤池处理牛奶加工废水,利用高效小试装置在经过几周驯化后,有机负荷可达 $20kgCOD/(m^3\cdot d)$ ,没有看到限制因素,只有当进水浓度10倍于平时进水浓度时,处理效率下降;经过2年多的中试试验,表明在中等有机负荷( $5\sim 6kgCOD/(m^3\cdot d)$ )条件下, $COD$ 去除率超过90%;没有观察到污泥上浮,这可能是

生物体被滤料拦截和脂肪被生物降解的原因,只有当温度降低和碱剂没有补充时,处理效率下降;在运行期间不需要排放污泥,良好的水力循环保持了反应器中的污泥浓度<sup>[96]</sup>。Tarek A.Elmitwalli等研究了在低温(13℃)水力停留时间为4h条件下,厌氧生物滤池和厌氧混合反应器对生活污水的去除率,利用垂直放置的网状聚亚胺酯球形泡沫作为滤料,试验结果表明厌氧生物滤池对COD和SS的去除率(82%和55%)分别高于厌氧混合反应器的去除率(53%和34%);厌氧生物滤池的水解率、酸化率和产甲烷率分别为12%、21%和23%,高于厌氧混合反应器的12%、17%和16%;厌氧混合反应器产生的剩余活性污泥具有更高的稳定性和沉降性能;两种反应器产生的剩余污泥都需要稳定化,厌氧生物滤池在低温条件下更适合用来生活污水的预处理<sup>[97]</sup>。

### 1.3.2.2 上流式厌氧污泥床

上流式厌氧污泥床(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)是1974年由荷兰农业大学环境系Lettinga等人发明,它能保持大量的活性污泥和足够长的污泥龄,又可保持废水和污泥之间的充分接触。其工作过程为:废水尽可能地均匀的进入反应器底部,向上通过包括颗粒污泥或絮状污泥的污泥床,厌氧反应发生在废水和污泥接触过程中,在厌氧状态下产生的甲烷和二氧化碳引起内部的循环,产生的气体附着颗粒上升反应器顶部碰到气体发射板底部后三相分离,气体进入集气室,颗粒污泥进入沉淀区。

UASB已广泛应用于屠宰废水、啤酒废水、制糖废水、化工废水的治理等领域。韩洪军等研究了以UASB反应器处理啤酒废水,系统稳定运行后,水力停留时间为12h,当进水COD<sub>Cr</sub>在2800~3200mg/L,温度保持在30~34℃,COD去除率可达70%~75%,容积负荷为6.0~6.5kgCOD/(m<sup>3</sup>·d);采用接种污泥低负荷高去除率启动方法,操作条件容易控制,污泥很容易实现颗粒化,减少启动期时间,颗粒污泥主要分布在污泥床区,絮状污泥主要分布在污泥悬浮区<sup>[98]</sup>。陆正禹等研究了二级UASB-好氧处理柠檬酸生产废水,进水COD<sub>Cr</sub>高达20000~30000mg/L,一级UASBCOD去除率为64%~92%,二级UASBCOD去除率为40%~79%,好氧部分COD去除率在85%~92%之间,整个系统的COD去除率保持在98%~99%<sup>[99]</sup>。刘林等研究了以UASB-好氧接触工艺处理果汁加工废水,进水COD<sub>Cr</sub>浓度在5000mg/L左右,稳定运行UASB容积负荷为6.5kgCOD/(m<sup>3</sup>·d),HRT为18h,COD<sub>Cr</sub>去除率85%以上,经后续好氧工艺处理后,出水BOD<sub>5</sub>≤60mg/L,COD<sub>Cr</sub>≤150mg/L,SS≤150mg/L<sup>[100]</sup>。徐幼平等研究了UASB反应器处理染化废水,投加啤酒废水为外加碳源,维持染料COD<sub>Cr</sub>在800mg/L,水力停留时间为3d,经两个月驯化运行后,COD去除率保持在80%~88%,色度去除率基本保持在82%~86%<sup>[101]</sup>。W.Parawira等研究了利

用容积为 $500\text{m}^3$ 的UASB反应器处理混浊啤酒酿造废水, 停留时间大约为 $24\text{h}$ , 平均COD去除率为 $57\%$ , 总固和可沉淀固体去除率分别为 $50\%$ 和 $90\%$ , 出水中含有的正磷酸盐和氮浓度高于进水中的浓度, 这导致营养物质在系统中积累<sup>[102]</sup>。H.N.Gavala等研究了以UASB反应器处理奶制品加工废水, 反应器容积为 $10\text{L}$ , 试验研究发现: 当有机负荷OLR为 $6.2\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ , 水力停留时间HRT= $6\text{d}$ , 进水COD浓度为 $37000\text{mg}/\text{L}$ 时, COD去除率高达 $98\%$ ; 增加有机负荷OLR= $7.5\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ , COD去除率为 $85\%\sim 90\%$ ; 对没有经过稀释的废水需要增加停留时间来保证去除率<sup>[103]</sup>。Sesus Rodriguez Martinez等研究了以UASB反应器处理土豆—玉米加工废水, 反应器有效容积为 $1.8\text{L}$ , 在 $35^\circ\text{C}$ 条件下, 实验结果表明: 利用UASB反应器处理土豆—玉米生产废水是可行的, 当有机负荷OLR= $13\sim 14\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时, COD去除率超过 $75\%$ ; 对于高负荷下产生的泡沫和污泥上浮, 可以通过缩短停留时间来冲刷出积累的成分或降低有机负荷; 处理预澄清后的废水, 反应器的处理效率更高; UASB反应器对负荷的急剧改变有较好的适应能力<sup>[104]</sup>。

### 1.3.2.3 厌氧折流板反应器

厌氧折流板反应器 (Anaerobic Baffled Reactor) 是1982年美国Mc Carty年在总结各种第二代厌氧反应器处理工艺特点的基础上研制的。它的最大特点就是在反应器中架设很多隔板, 使反应器内水流多次上下折流, 提高了污泥微生物体与被处理废水间的混合接触, 处理效果稳定, 促进颗粒污泥的形成与生长, 反应器的微生物相有明显的种群搭配和良好的沿程分布。

沈耀良等研究了以ABR反应器处理高浓度淀粉废水, 实验研究发现; ABR对高浓度淀粉制品加工废水具有稳定高效的处理效果, 在中温( $35\pm 1.5^\circ\text{C}$ ), 进水COD负荷为 $10\sim 20\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ , HRT= $12\sim 24\text{h}$ 时, COD去除率均高于 $90\%$ ; HRT =  $8\text{h}$ 时, 进水COD负荷为 $7.10\sim 12\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ , COD去除率稳定在 $91\%$ ; HRT= $6\text{h}$ , 进水COD负荷为 $6.5\sim 15\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时, COD去除率可稳定在 $75\%$ ; ABR反应器具有两种十分独特的混合现象, 这种混合为污泥筛选、颗粒化、表面更新等提供了有利的条件; ABR反应器具有明显和良好的相分离特性, 反应器各隔室中VFA及pH随OLR的响应变化对ABR反应器的稳定运行起到了极为重要的作用<sup>[105]</sup>。罗峰等研究了以ABR—SBR联合工艺处理纤维板生产有毒废水, 废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 在 $5000\text{mg}/\text{L}$ 左右, 经过几个月的试运行, 使 $\text{BOD}_5$ 、COD、SS和甲醛去除率分别高达 $99.1\%$ 、 $98.2\%$ 、 $99.0\%$ 和 $96.2\%$ , 其运行成本低于同类废水其他处理方法<sup>[106]</sup>。武桐等研究了ABR—SBR法处理草浆造纸中段废水, 试验研究表明: 单独运行SBR, COD去除率平均为 $65\%$ , 最佳停留时间为 $8\text{h}$ ; 单独运行ABR, COD去除率在 $25\%$ 左右, 最佳停留时间为 $6\text{h}$ , 可生化性大大提高; ABR—SBR联合工艺对COD、 $\text{BOD}_5$ 有较高去除率, 均可达 $90$

%<sup>[107]</sup>。Alette A.M.Langenhoff等研究了ABR反应器处理溶解态和胶体态有机物,实验结果显示:在35℃条件下,低基质浓度(COD=500mg/L)、较低的停留时间(HRT=2.85h),反应器显示出对两种废水有较高的COD去除效率;溶解态和胶体态有机物被降解为甲烷,胶体态有机物有更快的水解性能;反应器中流体可以用两相扩散或完全混合模型来解释<sup>[108]</sup>。Suganee Nachaiyasit等研究了在保持停留时间不变的条件下,剧烈改变有机负荷对ABR反应器去除率的影响,实验结果表明:停留时间保持在20h不变,有机负荷为4.8kgCOD/(m<sup>3</sup>·d)时,COD去除率可达98%;增加有机负荷OLR=9.6kgCOD/(m<sup>3</sup>·d)时,COD去除率没有降低;增加有机负荷OLR=15kgCOD/(m<sup>3</sup>·d)时,COD去除率减少到90%,显示出ABR有较好的抗冲击负荷能力<sup>[109]</sup>。S. Uyanik等研究了添加填料对ABR处理冰激淋生产废水的影响,实验结果表明:ABR对废水有较高的去除率,OLR=15kgCOD/(m<sup>3</sup>·d),COD去除率可达99%;添加填料的反应器的沼气产率高于没加的,形成的颗粒污泥的时间较早,颗粒更大更紧密;反应器的第一部分功能像缓冲区,使第二部分产生的颗粒污泥多、甲烷产量高<sup>[110]</sup>。

#### 1.3.2.4 膨胀颗粒污泥床

膨胀颗粒污泥床(Expanded Granular Sludge Bed)也是由荷兰的Lettinga发明,它结构与UASB类似,具有较大的高径比,较高的上流速度,传质更均匀,循环水流量也较大,工作过程和UASB类似,是UASB的一种改良,克服了UASB在低温条件下采用低负荷工艺时的短流效应,被誉为第三代厌氧反应器的杰出代表。

EGSB反应器的出现,引起全世界的广泛关注,在新建工程中所占比例越来越大,但我国实际应用的工程项目较少,主要用来处理酿酒废水、屠宰废水等。石宪奎等研究了以UASB污泥作种泥启动EGSB处理玉米淀粉的研究,研究表明当进水COD<sub>Cr</sub>在3500~6500mg/L,上流速度在1~3.5m/h,反应器的COD去除效率保持在85%以上<sup>[111]</sup>。颜智勇等研究了EGSB-稳定塘系统处理木薯淀粉废水,EGSB有机负荷为10 kg COD/(m<sup>3</sup>·d),停留时间为38.4h,COD去除率大于92%<sup>[112]</sup>。任立人等做了中温条件下EGSB处理链霉素生产废水,进水COD浓度为7000~13000 mg/L,上流速度为4.3~4.7m/h,有机负荷OLR=10.3kgCOD/(m<sup>3</sup>·d),COD去除率稳定在75%以上,通过好氧出水回流,有效控制硫酸盐对消化的影响,硫酸盐去除率高于60%<sup>[113]</sup>。L.A.Núñez等研究了EGSB反应器处理生活废水,污泥采用酿酒废水污泥接种,在中温条件下,经过40天驯化后,增加有机负荷最大达到15kg COD/(m<sup>3</sup>·d),COD去除率和水力停留时间相关,平均去除率在65%~80%之间;由于污泥和进水悬浮物接触良好,悬浮物降解较好;脂肪的积累不明显;颗粒污泥在反应器中的颗粒较大,产甲烷活性很高<sup>[114]</sup>。George R.zoutberg等对EGSB处理

化工废水和酿酒废水作了生产性处理研究, 化工废水中含有甲醛 ( $\leq 10\text{g/L}$ ) 和甲醇 ( $\leq 20\text{g/L}$ ), 反应器容积为 $275\text{m}^3$ , 进水量为 $5\text{m}^3/\text{h}$ , 循环水量为 $150\text{m}^3/\text{h}$ , 表面上流速度为 $9.4\text{m/h}$ , 水力停留时间为 $1.8\text{h}$ , COD去除率可稳定在98%以上; 酿酒废水进水COD浓度为 $2100\text{mg/L}$ , 流量为 $7200\text{m}^3/\text{d}$ , 有机负荷为 $30\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ , COD去除量为 $10.404\text{kg/d}$ <sup>[115]</sup>。D.Jeison等做了EGSB和UASB处理高浓度废水和低浓度废水的对比研究, 研究发现两种反应器都可较高的有机负荷, 对低浓度乙醇废水处理EGSB的去除效率稍高于UASB (5%~10%); 对高浓度的咖啡生产废水, 两种反应器处理效率没有明显差别, 这可能是废水的复杂性限制了降解<sup>[116]</sup>。

厌氧高效反应器对高浓度生化性较好的废水有较高的处理效率, 一般可达60%~98%, 但出水往往不能达到直接排放或回用的标准, 出水中含氮、磷等营养物质、还原性物质、病原微生物等, 需要进一步的处理。后续处理工艺常选用活性污泥法、稳定塘、氧化沟和物化法。本文在这里不作介绍。

对高浓度废水的处理不论是物化法还是生物法都有其缺点和优点, 选用时关键要有针对性, 扬长避短, 综合考虑。

吹脱法适用于可以通过调节水温、pH值等改变有害物质在水中的溶解度的废水处理, 如含有一些低沸点、低分子量物质的化工废水。溶剂萃取法适用于在水和有机溶剂中分配系数差别较大的污染物质的去除, 这种方法一般不涉及到相变化, 耗能较少, 但是存在着溶剂的流失及回收、二次污染等问题。吸附法对一般的难降解物质有较好的处理效果, 设备投资较少, 管理也方便, 但是不论是活性炭还是吸附树脂都存在吸附剂价格较高、再生麻烦等问题。氧化法对那些难于生物降解的物质可以彻底去除, 但是也都有缺点, 如药剂氧化法费用较高, 电解法耗能较高、电极较贵, 湿式氧化设备昂贵等。焚烧法对超高浓度有机废水是一种彻底的解决方案, 但运行费用较高, 存在焚烧引起的空气污染等问题。膜分离法可以回收废水中的有价值物质, 但是一般膜分离都是压力驱动的, 比较耗能, 膜的污染也是难以避免的, 再者膜设备大多较昂贵, 操作要求严格。生物处理法相对物理化学法费用较低, 但它只适合生化性较好的废水, 一般需要预处理调节废水对微生物的冲击, 且调试驯化周期较长, 操作条件相对严格。

对于高浓度有机废水的处理, 合适的处理方法不仅要能有效地去除污染物, 还要尽量做到: 资源回收与综合利用, 建设投资省, 设备运行费用低, 操作管理方便, 不造成二次污染等方面。对于一种具体的废水, 首先要分析废水中污染物的组成, 对主要污染物的物理化学性质要充分了解, 然后选择合适的处理方法。

## 第二章 废水性质与实验方法

### 2.1 废水来源与性质

#### 2.1.1 废水来源

盘锦某化工厂生产染料中间体—苯胺基乙腈，年产4000吨，是以苯胺和羟基乙腈的水溶液为原料，加热共聚而成。在生产过程中产生的高浓度有毒有机废水，如果不加处理直接排放会对当地生态环境和人们身体健康带来极大危害。按照当地环保部门的要求，该废水经处理后排放须达到国家综合废水二级排放标准（GB8978—1996），即 $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 200\text{mg/L}$ ，苯胺 $\leq 2\text{mg/L}$ ，总氰化物 $\leq 0.5\text{mg/L}$ 。



该废水来自于生产过程中的离心脱水工艺，日排放量约为 $15\text{m}^3$ 。根据厂方提供的资料显示废水中主要含有苯胺、羟基乙腈、苯胺基乙腈等。废水的毒性极大， $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 大于 $2.5 \times 10^4\text{mg/L}$ ，呈微酸性，悬浮物少，外观呈淡黄色，有刺激性气味。废水采自山东某生产厂家（工艺相同），盛在聚氯乙烯桶中，放在冰箱里 $4^\circ\text{C}$ 保存。

#### 2.1.2 废水中主要污染物成分分析

由于厂方提供的资料不甚准确，作者对此废水中的成分作了定性气相质谱分析。

取放置在聚氯乙烯瓶中的废水200ml置于500ml分液漏斗中，用三氯甲烷100ml萃取两次，合并三氯甲烷相，弃去水相。得到的三氯甲烷相用旋转蒸发器浓缩至1ml，然后利用气质联用仪进行分析。

**实验药品与仪器：**三氯甲烷（色谱纯）、500ml分液漏斗、EYEIA—旋转蒸发器（东京理化）、Thermo Finnigan气质联用仪（美国菲尼根质谱公司）。

**实验条件：**

离子源：EI+

柱温： $80^\circ\text{C}$

汽化室温度： $250^\circ\text{C}$

检测室温度： $250^\circ\text{C}$

载气流量： $20\text{ml/min}$

**实验结果：**如图2.1所示。

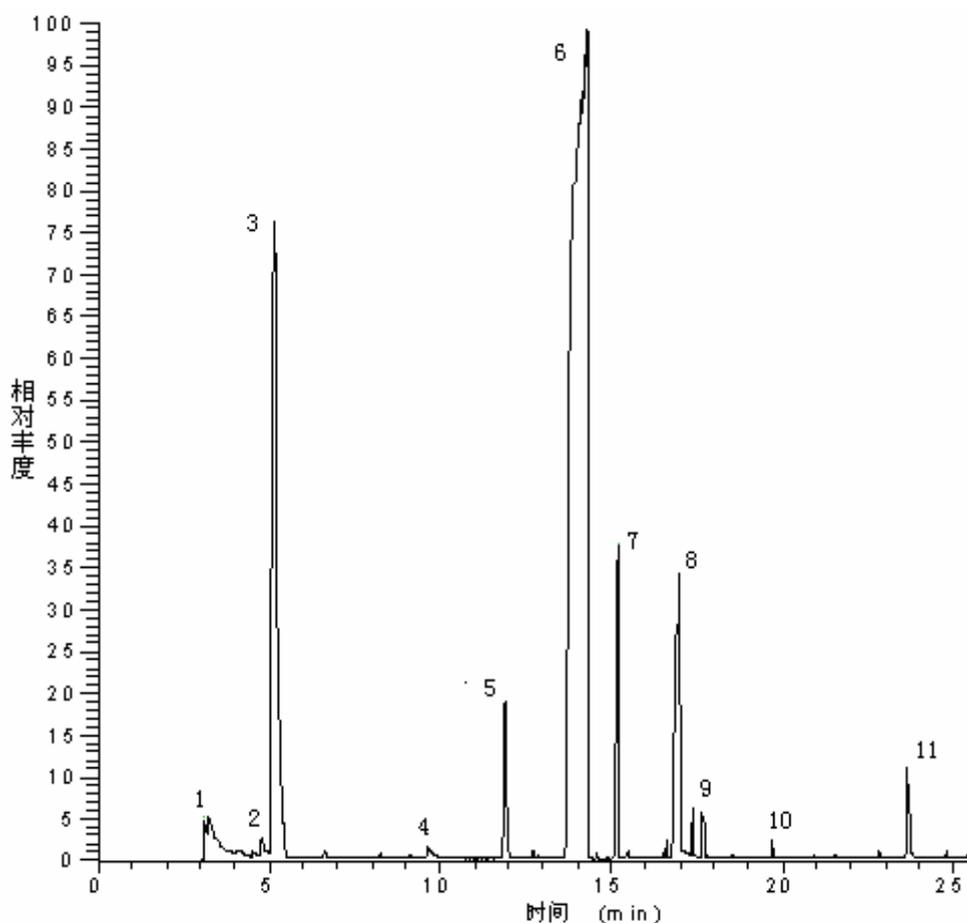


图2.1 废水中的污染物谱图

Fig.2.1 The mass spectrogram of contaminants in the wastewater

可鉴别的物质主要有：1—三氯甲烷，2—一缩二乙二醇，3—苯胺或联苯胺，4—亚氨基二乙脒，5—甲酰基苯胺，6—苯胺基乙脒，7—3-苯胺基丙脒，8—4-苯胺基脒等。

从谱图上得到的信息可知废水中所含有的物质较为复杂，不仅有苯胺、苯胺基乙脒，还含有反应得到的副产物、羟基乙脒的缩合物等。在这些检测出的物质中，从谱图的面积上可知，废水中苯胺基乙脒含量最高，占60%左右，其次是苯胺，再次就是4-苯胺基脒。因此此废水的处理不能仅仅着眼于苯胺的去除，还要分析废水中其它物质的去除率，但是对苯胺基乙脒的分析方法目前在各类文献中还没有报道，所以以后的实验中会以苯胺和 $COD_{Cr}$ 为主要去除指标。

羟基乙脒没有被检测到主要原因是由于羟基乙脒易聚合、易水解，在和苯胺的反应过程中，大部分被消耗，剩余的发生了聚合，废水中已经没有羟基乙基分子存。

### 2.1.3 主要污染物的理化性质

#### (1) 苯胺

苯胺又名氨基苯、阿尼林、阿尼林油、苯胺油，英文名称：Aniline, Minobenzene, Aminophen, Blue oil, Phenylamine, Cyanol, Benzamine, Aniline oil等。有特殊臭味，无色油状液体，接触空气和光线后变黑；易溶于乙醇、苯、乙醚、氯仿等；呈弱碱性，可腐蚀铜和铜合金；遇热、明火可燃；与氧化物发生剧烈反应，不能与硝酸、硝基苯、甘油、发烟硫酸、臭氧、过氯酸、甲醛、过氧化钾、过氧化钠等许多物质共存。广泛应用于印染、染料制造、硫化橡胶、照相显影剂、溶剂、生产树脂、制药等工业。

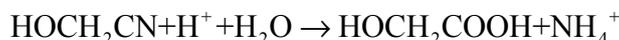
表2.1 废水中主要组份的物理化学性质

Table2.1 Properties of the main pollutants

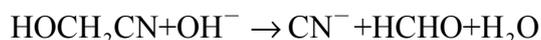
| 物质                   | 苯胺                   | 羟基乙腈                 | 苯胺基乙腈                     |
|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|
| CAS No               | 62-53-3              | 107-16-4             | 3009-97-0                 |
| 外观                   | 无色油状液体               | 无色油状液体               | 土黄色固体                     |
| 分子式                  | C6H7N                | C2H3NO               | C8H8N2                    |
| 分子量                  | 93.12                | 57.05                | 132.16                    |
| 密度 kg/m <sup>3</sup> | 1.02×10 <sup>3</sup> | 1.10×10 <sup>3</sup> | 1.05~1.20×10 <sup>3</sup> |
| 熔点 °C                | -6                   | -67                  | 46                        |
| 沸点 °C                | 184.4                | 183                  |                           |
| 闪点 °C                | 70                   | 56                   |                           |
| 蒸汽压1mmHg             | 34.8°C               | 36.7°C               |                           |
| 水中溶解性                | 3.4%                 | 易                    | 不溶                        |

#### (2) 羟基乙腈

羟基乙腈又名乙醇腈、羟基乙醇、甲醛氰醇、氰基甲醇。英文名称：Glycolonitrile, Glycolic nitrile, Formaldehyde cyanohydrin, Hydroxyacetonitrile, Cyanomethanol, Glycolic acid nitrile solution。无色液体，有弱氢氰酸气味，可燃，不能与酸、碱、氧化剂共存，遇碱易聚合，受热分解出氢氰酸和氮氧化物。广泛应用于医药、电镀、选矿、表面活性剂等行业，可作为生产甘氨酸、丙二腈、靛蓝染料的中间体。羟基乙腈在酸性条件下可分解为羟基乙酸和氨根离子，化学反应方程式如下：



在碱性条件下可分解释放出甲醛和氰根离子，反应方程式如下：



### (3) 苯胺基乙腈

苯胺基乙腈英文名称: Anilinoacetonitrile, N-phenylglycinenitrile。土黄色或黄褐色固体, 不溶于水, 易溶于丙酮。广泛应用于牛仔布染色。

#### 2.1.4 废水的主要污染指标与含量分析

由于水中含有羟基乙腈、苯胺、氰根离子等剧毒物质, 必须对废水中各种有毒物质做定量分析。

废水的综合指标包括理化指标、无机阴离子、营养盐及有机污染物、金属及其化合物等。理化指标主要有: 水温、色度、臭、浊度、透明度、pH值、残渣、矿化度、电导率、氧化还原电位、酸度、碱度、二氧化碳等。无机阴离子主要有: 硫化物、氰化物、硫酸盐、硼、游离氯和总氯、氯化物、氟化物、碘化物等。营养盐及有机污染综合指数包括: 溶解氧、化学需氧量、高锰酸盐指数、生化需氧量、总有机碳、元素磷、磷、凯氏氮、总氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮等。金属及其化合物包括: 银、铝、砷、钴、钡、铋、镉、铜、汞、铁、锰、镍、铅、钙、镁等。

根据水样的初步分析本文确定该废水中的主要污染指标为营养盐和有机污染物。具体污染指标为: 化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)、生物需氧量(BOD<sub>5</sub>)、苯胺、总氰化物和氨氮。每个水样测2次取平均值, 以下同。

废水的理化指标:

pH=6.11, SS=13mg/L, 色度60倍, 有刺激性气味。

##### 2.1.3.1 分析方法

###### (1) 化学需氧量

**重铬酸钾法** 在强酸性条件下, 用一定量的重铬酸钾氧化水中的还原性物质, 过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂, 用硫酸亚铁铵溶液回滴。根据硫酸亚铁铵的用量算出水样中还原性物质消耗氧的量。

###### (2) 生物需氧量

**稀释接种法** 生化需氧量是在规定的条件下, 微生物分解存在水中的某些可氧化物质, 特别是有机物所进行的生物化学过程中消耗的溶解氧的量。此生物氧化全过程进行的时间很长, 如在20℃培养时, 完成此过程需100天。目前国内普遍规定20℃±1℃培养5d, 分别测定样品培养前后的溶解氧, 二者之差即为BOD<sub>5</sub>值, 以氧的毫克/升表示。

###### (3) 苯胺

**N-(1-萘基)乙二胺偶氮光度法** 苯胺类化合物在酸性条件下与亚硝酸盐重

氮化，再与盐酸萘乙二胺偶合，生成紫红色染料，根据波长在545nm处的吸收进行定量分析。本方法适用于测定受芳香伯胺类化合物污染的地表水，染料、制药等行业的工业废水。

(4) 总氰化物

**硝酸银滴定法** 在水样中加入磷酸和Na<sub>2</sub>-EDTA，在pH<2条件下，加热蒸馏，利用金属离子与EDTA络合能力比氰离子络合能力强的特点，使氰化物离解出氰离子，并以氰化氢的形式被蒸馏出来，并用氢氧化钠溶液吸收。然后以硝酸银标准溶液滴定，氰离子与硝酸银作用形成可溶性的银氰络合离子，过量的银离子与试银灵指示液反应，溶液由黄色变为橙红色即为终点。

(5) 氨氮

**蒸馏滴定法** 滴定法仅适用于已进行蒸馏预处理的水样。调节水样至pH6.0~7.4范围，加入氧化镁使呈微碱性。加热蒸馏，释出的氨被硼酸溶液吸收，以甲基红-亚甲蓝为指示剂，用酸标准溶液滴定馏出液中的铵。

2.1.3.2 分析结果

分析结果如表2.2所示。

表2.2 废水水质分析结果

Table2.2 Result of water quality analysis

| 指标           | COD <sub>Cr</sub>    | BOD <sub>5</sub>     | 苯胺                   | 总氰化物   | NH <sub>3</sub> -N   |
|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|----------------------|
| 测试方法         | 重铬酸钾法                | 稀释接种法                | N-(1-萘基)乙二胺偶氮光度法     | 硝酸银滴定法 | 蒸馏滴定法                |
| 浓度<br>(mg/L) | 2.42×10 <sup>4</sup> | 6.25×10 <sup>3</sup> | 1.11×10 <sup>3</sup> | 560    | 1.15×10 <sup>3</sup> |

从表2.2分析所得的数据可知，该废水有机物浓度很高，毒性较大，不仅含有高浓度苯胺类物质，还含有较高浓度的总氰化物（560mg/L）；废水的可生化性差（BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>=0.23左右），但也不是不可生化法处理，需要对微生物进行较长时间的驯化。废水中的氨氮含量较高，高浓度氨氮和苯胺对微生物的活性都有较大的限制，因此直接利用生物法进行处理存在很多不利因素，如需大量的稀释水、长时间曝气等。

2.2 废水中特定组分的处理方法

2.2.1 苯胺基乙腈生产废水处理办法

苯胺基乙腈是生产靛蓝粉的染料中间体，国内需求量较大，主要用于牛仔布染色，专门生产此产品的厂家为数不多，年产量大约2万吨左右。生产每吨产品大约

产生2~3吨废水（母液水），废水中含有大量有毒物质如苯胺、羟基乙腈、氰化物等。对于此类废水的处理国内外鲜有报道。重庆大学的何强、何孟狄等人对此废水做过研究，他们对静置结晶后的废水进行10~15倍的稀释，稀释后废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 在2000~3000mg/L之间，然后以兼性—好氧生物法处理，出水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 在278~354mg/L之间，氨氮在176~252mg/L之间，废水经氨吹脱后再以活性炭吸附后出水用于工艺冷却水<sup>[117, 118, 119]</sup>。由于他们的研究中需要大量的稀释水，这无疑增加了构筑物的体积和机械设备的能耗，使投资运行费用增加。

## 2.2.2 苯胺废水的处理方法

苯胺是一种广泛应用的化工原料，主要被用来制造异氰酸盐（isocyanates）、杀虫剂、合成染料中间体、橡胶稳定剂、抗氧化剂等。它还被少量用于制造药品、摄影化学品、清漆、合成树脂、炸药等。苯胺暴露在一些工作场合，可向空气、水、土地和地下水中泄漏。当人们呼吸被污染的空气、食用被污染的水和食品时可进入人体，它还可以通过皮肤接触被人体吸收，但它不会在人体内积累。

由于苯胺被怀疑是一种“三致”物质，以及对生态环境的危害，已经被列入“中国环境优先污染物黑名单”。我国允许排放废水中苯胺的最高浓度不得超过5mg/L，为因此一些学者对此类废水研究的比较多。对苯胺的处理方法主要有：吸附法、萃取法、氧化法、微生物降解法等。

### 2.2.2.1 吸附法

由于苯胺的分子结构中含有苯环，极性不高，容易被一些非极性吸附剂所吸附。吸附废水中的苯胺所用的吸附剂也是多种多样，主要有活性炭、沸石、膨润土、吸附树脂等。

Daniela M.Nevskaia等研究了碳系列吸附剂对废水中芳香类化合物（苯酚、氯酚、苯胺、硝基苯及混合物）的吸附性能，对单一化合物吸附主要影响因素为物质的分子结构和吸附剂的微孔大小，吸附剂的表面积、表面氧化物也有影响<sup>[120]</sup>。张富韬等研究了用200目活性炭对垃圾渗滤液中甲醛、苯酚和苯胺的吸附，研究表明活性炭对这些物质的吸附符合Freundlich吸附等温线方程，pH值对苯胺的吸附影响较大，温度升高吸附量下降，饱和吸附量达1.14mg/g<sup>[121]</sup>。对苯胺的吸附处理活性炭应用最为广泛，但由于其价格昂贵，一些研究者研究了沸石、炭黑、改性膨润土对苯胺的吸附。

陶红等研究了以13X沸石吸附水中的苯胺，考察不同条件下的吸附效果，发现13X沸石对苯胺有良好的吸附能力，吸附规律较好地符合Freundlich方程，同时对实际废水中的SS、油等也有良好的吸附效果<sup>[122]</sup>。曹艳芳等研究以改性沸石处理

废水中的苯胺, 研究发现酸性条件下, 吸附时间120min, 改性沸石对苯胺有较好的吸附性能, 吸附规律符合Freundlich方程<sup>[123]</sup>。孙家寿等做了CTMAB交联累托石对苯胺废水的吸附研究, 在pH=3条件下, 吸附时间为60min, 对废水中COD去除率可达76.3%<sup>[124]</sup>。陈国树等研究了CTS改性瓷土对水中苯胺的吸附, 研究发现CTS改性陶土对苯胺有较高的吸附去除率, 出水可达标排放, 且此法操作简单, 成本低<sup>[125]</sup>。任广军等研究了无机-有机柱撑膨润土对水中苯胺的吸附行为, 由Al<sup>3+</sup>与碱液制备出Keggin离子, 并由此制备出了无机、无机有机柱撑膨润土, 其层间距被明显撑开, 对苯胺的吸附能力明显高于钠基土, 吸附动力学行为遵循Bangham方程和Langmuir方程所描述的规律<sup>[126]</sup>。郑红等研究了有机膨润土对垃圾渗滤液中苯胺的吸附行为, 试验研究表明pH值和活化土用量是影响吸附效果的主要因素, 对苯胺的吸附作用用Freundlich、Langmuir和线性方程均可模拟<sup>[127]</sup>。徐洪秋等研究了废炭黑对二苯胺废水中苯胺的吸附, 实验研究表明废炭黑的吸附处理效果优于活性炭, 废炭黑再生采用加热蒸发法为好, 可回收苯胺<sup>[128]</sup>。

吸附树脂具有吸附表面积大、稳定性高、选择性强、再生容易等优点。一些学者研究了利用树脂对废水中苯胺的吸附处理效果。裘兆荣等研究H103大孔吸附树脂吸附处理废水中的苯胺, 研究结果表明树脂对苯胺的吸附行为用Freundlich方程表达更合适, 设计以传质模型法更符合实际<sup>[129]</sup>。占新民等研究了NKA-Ⅱ大孔吸附树脂吸附高浓度苯胺废水, 实验研究表明: NKA-Ⅱ大孔吸附树脂吸附苯胺是可行的; 吸附速度很快, 吸附为放热反应; 对苯胺的吸附主要是外表面吸附; Freundlich方程能够很好地表示吸附等温线<sup>[130]</sup>。王瑞芳等研究了胺基化超高交联吸附树脂对苯酚和苯胺吸附行为, 研究结果发现: 在超高交联聚苯乙烯树脂上引入胺基后树脂的选择性明显提高; 胺基树脂对苯酚、苯胺等吸附质的吸附包括树脂表面的范德华吸附、氢键吸附、离子-偶极吸附、化学吸附等多种机理; 胺基的存在使树脂在水体系中和非极性体系中都具有良好的吸附性能<sup>[131]</sup>。

### 2.2.2.2 萃取法

对于高浓度的含苯胺类废水, 应用萃取法可以回收废水中的有用物质, 然后再以蒸馏、酸洗、碱洗等方法再生有机溶剂。使用的萃取剂主要有: 甲苯、N,N-二(1-甲基庚基)乙酰胺(N<sub>503</sub>)、络合萃取剂P<sub>204</sub>、磷酸三丁酯等。

王晶等研究了以甲苯萃取硫化橡胶促进剂生产废水中的苯胺, 以油水比1:4, 进行二级萃取后, 苯胺去除率高达95.5%, COD去除率可达88%以上, 萃取后的甲苯可以精馏再生<sup>[132]</sup>。邹和锋等以甲苯萃取苯胺生产过程中产生的废水, 油水比为1:4, 经三级萃取后苯胺去除率达90%以上, 可以进行后续生化处理, 甲苯常压蒸馏再生后循环使用<sup>[133]</sup>。黎凤姣等研究了以N,N-二(1-甲基庚基)乙酰胺

胺( $N_{503}$ )为萃取剂萃取高浓度苯胺废水, 常温下油水比为1:4, 废水经三级萃取后, 苯胺去除率高达99.76%,  $N_{503}$ 减压蒸馏再生循环利用<sup>[134]</sup>。冯旭东等研究了苯、甲苯、络合萃取剂 $P_{204}$ 对苯胺溶液的萃取效果, 实验研究表明苯、甲苯对苯胺有较好的物理萃取效果, 络合萃取剂 $P_{204}$ 对苯胺有更好的萃取能力, 经过络合萃取后, 废水可直接生化处理<sup>[135]</sup>。杨义燕等用TsH-1络合萃取剂三级错流萃取废水中的苯胺, 油水比为1:1, 苯胺去除率大于99.9%, 萃取剂然后以稀盐酸反萃后循环使用<sup>[136]</sup>。马晓龙等以体积分数70%的磷酸三丁酯-30%煤油为萃取剂, 萃取处理废水中的苯胺, 常温下, 油水比为1:10, 三级错流萃取后, 苯胺去除率高达99.84%, 废水再经少量氧化剂氧化后可直接排放<sup>[137]</sup>。陆嘉昂等以20%三烷基胺-8%0%的加氢煤油为络合萃取剂处理苯胺-硝基苯废水, 废水经四级萃取后COD去除率可达96%<sup>[138]</sup>。

### 2.2.2.3 氧化法

苯胺是一种易于氧化的物质, 一些研究者采用多种氧化方法处理含苯胺的废水, 如: 药剂氧化、电解氧化、湿式氧化、超临界氧化、光催化氧化、超声波等。氧化产物一般为二氧化碳和氮氧化物。

药剂氧化法采用的氧化剂主要有: 二氧化氯、Fenton试剂等。于德爽等人采用二氧化氯氧化染料废水中的苯胺, 研究表明: 当苯胺浓度低于50mg/L时, 二氧化氯投加量为160mg/L, 反应时间为30min, 苯胺去除率可达85%~95%<sup>[139]</sup>。范志云等采用二氧化氯氧化水中的苯胺, 并作了动力学研究, 研究结果发现: 二氧化氯氧化苯胺为一级反应; 在酸性和碱性条件下的反应速率均大于中性条件下的反应; 反应的主要中间产物为对氨基酚和偶氮苯<sup>[140]</sup>。李明玉、田依林等人采用Fenton试剂法氧化处理含苯胺废水, 苯胺初始浓度为800mg/L, 在pH=3.5,  $H_2O_2$ 和 $Fe^{2+}$ 投加量分别为28mmol/L和2.8mmol/L, 苯胺去除率大于98%, COD去除率大于76%, 废水的可生化性显著提高<sup>[141, 142]</sup>。张乃东等人采用UV-vis/草酸铁络合物/ $H_2O_2$ 法氧化处理苯胺类物质, 在pH=3.0~4.0,  $Fe^{2+}:H_2O_2:C_2O_4^{2-}=1:4\sim5:10\sim12$  (mmol/L), 反应16min, 苯胺类物质去除率均超过95%<sup>[143]</sup>。夏庆余等人采用解法制备水处理剂高铁酸盐, 电解150min, 得到浓度为27.1mmol/L的 $FeO_4^{2-}$ ; 以其氧化降解模拟废水中的苯胺, 在pH为5, 高铁酸盐相对苯胺过量的条件下, 苯胺的去除率接近100%, COD去除率达80%以上; 高铁酸盐与苯胺的反应符合一级动力学规律<sup>[144]</sup>。

王玉玲等研究了以 $SnO_2/Ti$ 为阳极降解苯胺的电化学降解特性, 实验结果表明: 同Pt电极比较掺F的 $SnO_2/Ti$ 电极对苯胺的降解表现了明显的效果; 苯胺在 $SnO_2/Ti$ 电极上氧化降解速率主要决定于其中间产物的阳极溶解行为; 当溶液pH为9时, 电

流密度控制在膜的溶解速度附近,可获得最佳的电流效率和苯胺去除率<sup>[145]</sup>。居明等采用电化学法处理苯胺废水,系统的氧化电极以恒电位法聚合制成高导电聚苯胺并压制成颗粒填料分多级填充在塔中形成固定床式电极,实验研究了不同的电位扫描速度、苯胺浓度及温度对电化学氧化还原反应的影响,实验表明:采用导电聚苯胺作为处理苯胺废水的氧化电极,可以有效地降低电化学反应的电解电位,提高氧化电流和反应速度,它是采用铂电极处理苯胺废水消耗电能的1/2.78<sup>[146]</sup>。杨松等做了采用三维三相流化床电极处理苯胺的实验研究,研究结果表明:用三维三相流化床电极在气量40L/h,电压为5V,电介质浓度为1g/L,原水pH值为9,反应时间100min,苯胺去除率可达70%以上<sup>[147]</sup>。

漆新华等研究了超临界氧化法处理苯胺废水,在500℃、25MPa、K=1.1试验条件下,停留间约为35s,TOC去除率即可达到99%以上;在苯胺的氧化过程中,氧化剂H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的最佳加入量为K=1.1;停留时间是影响苯胺废水超临界氧化的主要因素,不论在何种反应条件下,随着停留时间的增长,TOC去除率总是不断提高,直到反应完全;温度也是影响苯胺废水超临界水氧化的主要因素,在本试验的温度范围内,随着反应温度的高,苯胺废水TOC的去除率提高比较明;在较低温度时,压力的较大幅度增加对TOC的去除率有一定促进作用,而在较高温度下压力的升高对TOC去除率的影响减弱;在超临界水氧化中,苯胺废水的TOC去除率随起始TOC值的增加而提高<sup>[148]</sup>。

利用半导体材料光催化氧化法处理有毒污染物日益受到重视,很多有机物能被无机化,或者转化为毒性较小的化合物。由于这种反应只需光、催化剂和空气,处理成本相对较低,已成为一种较有前途的废水处理新方法。胡春等研究ZnO催化剂对苯胺的光降解,研究发现光催化降解苯胺属准一级动力学反应;在碱性条件下降解速率大大高于酸性和中性条件下的降解速率;氧气的存在明显可提高光催化反应速率<sup>[149]</sup>。倪珺等研究2种不同晶型的TiO<sub>2</sub>光电协同催化降解苯胺,研究表明:对苯胺的降解锐钛型活性明显高于金红石型<sup>[150]</sup>。

超声波降解有机废水技术具有降解速度快、适用范围广等特点,近年来发展迅速。工作机理是当声能足够高时,在疏松的半周期内,液相分子间的吸引力被破坏,形成空化核,空化核的寿命约为0.1μs,它在爆炸的瞬间可以产生大约4000K和100MPa的局部高温高压,这使空化气泡内的污染物降解。高宇等研究了超声波协同电化学氧化降解苯胺,研究发现:在超声波协同下苯胺的降解速度大大高于单独的电化学氧化,不论苯胺起始浓度高低,30min可完全降解;在中性条件下降解效果不如在碱性条件下降解效果好<sup>[151]</sup>。顾浩飞等研究了超声光催化降解苯胺及其衍生物,研究结果发现:超声光催化降解苯胺及其衍生物具有良好的效果,

超声对光催化有一定的增强作用<sup>[152]</sup>。

#### 2.2.2.4 微生物降解法

由于微生物降解法具有其它物理化学方法不可比拟的成本优势,一些学者研究了苯胺的可生物降解性并筛选出了苯胺的高效生物降解菌。

古杏红等采用厌氧水解—接触氧化法处理苯胺类工业废水,在生物接触氧化池中引入苯胺特效降解菌—STRNITRO,研究表明:该工艺厌氧段能增强系统耐冲击负荷能力,并有效地提高废水的可生化性;STRNITRO菌能有效地去除废水中的苯胺;当进水COD平均617.5mg/L, NH<sub>3</sub>-N45mg/L, 苯胺25.8mg/L的条件下,出水COD平均达87.2mg/L, NH<sub>3</sub>-N9.9mg/L, 苯胺0.56mg/L<sup>[153]</sup>。王连生等从受污环境中经富集、分离筛选出能降解高浓度苯胺的复合菌株NKS-1和NKS-2,研究显示:菌株接种量不同时将明显影响菌株对苯胺的降解效率,接种量为2%时,培养16h,可使初使浓度为2200mg/L的苯胺降解97.4%;初始菌浓度确定时,苯胺去除率随曝气时间的增长而增大,曝气时间确定时,初始菌浓度越小即苯胺浓度越高越有利于降解;优势菌经长期驯化能形成性能稳定的含菌泥体系,菌泥的形成可使反应时间由12h缩短至7h,因而大幅度降低废水处理工程投资和运行成本;对于进水苯胺浓度为280~510mg/L, COD为500~1000mg/L的废水,采用优势菌—活性污泥组合工艺,可使处理出水达到国家污水二级排放标准<sup>[154]</sup>。王中麟等研究了HSB微生物法处理高浓度苯胺废水,由UASB式厌氧池和SBR式曝气池组成生化处理系统,投加HSB微生物,当进水苯胺的质量浓度为768~2475mg/L, COD为4033~8107mg/L时,出水苯胺的质量浓度<1mg/L, COD<100mg/L, 去除率分别在99.9%和97.8%以上<sup>[155]</sup>。章健等从长期受苯胺污染的土壤中筛选到2株对苯胺降解能力很强的细菌,分别为假单胞杆菌(*Pseudomonassp.ZD-13*)和芽孢杆菌(*Bacillussp.SA-9*),它们最适生长温度为30℃,最适生长pH为7.0,在含低浓度苯胺培养基中生长比高浓度的好;在选定的最适条件下测定了2株细菌的生长及其对苯胺的降解能力:在含200mg/L、500mg/L苯胺的培养基中,28℃下振荡培养48h,苯胺降解率均为100%;而在含1000mg/L、1500mg/L、2000mg/L苯胺的培养基中,28℃下振荡培养48h,苯胺降解率分别大于80%、60%和40%<sup>[156]</sup>。周军等以苯胺为目标有机物,利用经过驯化的活性污泥,通过测定其生物降解动力学参数值计算得到了其生物降解极限质量浓度为0.025mg/L,并通过摇床试验对极限浓度进行了验证,研究表明:作为微生物生长的唯一碳源和能源,有机物生物降解存在极限浓度<sup>[157]</sup>。Shabbir H.Gheewala等运用经过驯化的活性污泥研究苯胺的生物降解性,研究发现:苯胺被高效地降解了,以苯胺为唯一碳源,当进水中苯胺浓度为350mg/L,出水苯胺浓度小于4mg/L;当污泥停留时间达12d时,氨氮的硝化率达到

20~115mgNH<sub>4</sub>N/l/d; 一批实验表明苯胺浓度低于4mg/L时, 对硝化细菌没有限制; 当进水苯胺浓度为100mg/L时, 硝化率很快地增加直到苯胺浓度低于4mg/L; 但当进水苯胺含量为250mg/L、425mg/L时, 硝化率没有快速增长直到苯胺浓度低于4mg/L<sup>[158]</sup>。Hyung-Yeel Kahng等筛选出了在好氧和厌氧条件下都能降解苯胺的HY99, 这种菌从生理上类似*Delftia acidovorans*, 分析16SrDNA和*D. acidovorans* 97%相同; 在好氧条件下30h内可使1mM苯胺降解到10μM, 在厌氧条件下, 完全降解1mM苯胺则需要七天时间<sup>[159]</sup>。Giti Emtiazil等从活性污泥中富集出10种真菌, 其中有*Fusarium* 和 *Rhizopus*是可以以苯胺作为唯一碳源和氮源的真菌, 这两种真菌降解二氯苯胺和三氯苯胺在葡萄糖存在下只能作为氮源, 降解产物有儿茶酚、退冰热<sup>[160]</sup>。

### 2.2.3 羟基乙腈废水处理方法

对含有羟基乙腈的废水处理方法研究的文章尚未见报道, 由于羟基乙腈结构式上含有一OH和-CN两个基团, 化学性质十分活泼, 易于与其它物质反应。在酸性条件下水解, 产生乙醇酸和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; 在碱性条件下发生聚合。因此, 废水在放置一段时间后, 其中的羟基乙腈基本不会以羟基乙腈分子态存在, 而是发生了水解、聚合或其他反应。从对水质的分析可知, 废水呈弱酸性, 废水中的大量氨氮一部分应该是由羟基乙腈水解而成的。羟基乙腈水解后产生的羟基乙酸为生物易降解物质, 通过好氧或厌氧生物法可完全降解成水和二氧化碳。

### 2.2.4 废水中氨氮的去除方法

废水中氨氮的去除方法可分为生物法和物理化学法。生物法是指在各种微生物作用下, 通过硝化、反硝化等一系列反应, 使氨态氮最终转化为氮气。物理化学法包括: 吹脱法、化学沉淀法、折点氯化法、吸附法、离子交换法等。对于高浓度氨氮的废水主要采用吹脱法, 然后再以生物法处理(如文献9、10、11、12)。

化学沉淀法是在一定pH值条件下, 向含有NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的废水中投加Mg<sup>2+</sup>和PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 可以生成MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>沉淀以此去除NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。李才辉等研究了MAP法处理氨氮废水的最佳条件, 实验结果表明: 在pH=8.5, 反应时间为3h, 最佳投料比为Mg<sup>2+</sup>: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>=1.3: 1.0: 1.1<sup>[161]</sup>。黄稳水等研究了化学沉淀法预处理高氨氮废水, 以Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>和MgSO<sub>4</sub>为沉淀剂, 实验结果表明: 最佳pH值为9.5, 投料比Mg: N: P=1.2: 1.0: 1.04, 反应时间10min, 氨氮去除率可达95%以上<sup>[162]</sup>。化学沉淀法一般有较高的氨氮去除效率, 但是需要投加的镁盐和磷酸盐量较大, 费用较高, 且生成的磷酸氨镁出路还呈问题, 以此在工程上应用的很少。

生物法脱氮针对的是生化性较好、碳氮比合适的生活污水的处理。杜红等研究了A/O法脱氮的工艺控制,以人工合成污水为考察对象,重点研究了曝气、过渡区、内循环回流和外碳源投加4个中时速控制变量,研究表明:通过DO串级控制或过渡区控制可有效控制出水 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 浓度;而通过控制内循环回流量或外碳源投加量可以充分利用缺氧区反硝化潜力,提高系统反硝化效率,降低出水 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 浓度<sup>[163]</sup>。何连生等做了养猪场废水SBR法脱氮的研究,利用SBR法来去除集约化猪场废水高浓度的氨氮和磷时,废水初始氨氮为1680mg/L,  $\text{PO}_4^{3-}$ 为185mg/L,氨氮的去除率达到94.3%, P的去除率达到96.5%<sup>[164]</sup>。

### 2.2.5 含氰废水的处理方法

含氰废水的处理方法主要有:酸化法、氧化法、溶剂萃取法、离子交换法和生物法。

侯桂秋做了焦亚硫酸钠/空气法处理金矿废水的研究,废水经处理后可达标排放<sup>[165]</sup>。邱廷省等研究了以活性炭为非均相载体,  $\text{Cu}^{2+}$ 为催化剂,加入 $\text{Na}_2\text{S}$ 处理含氰废水,一级处理效率可达93%<sup>[166]</sup>。韦朝海等研究了活性炭处理含氰废水,氰根离子在活性炭上的吸附存在多种形式,在酸性介质中以氢键形式吸附为主,碱性条件下主要为静电吸附,  $\text{Cu}^{2+}$ 在吸附过程中起催化作用,炭表面的含氧基团是催化活性点,活性炭表面富集的溶解氧是催化氧化的控制因素<sup>[167]</sup>。李志富等采用“硫酸亚铁+曝气”初级化学处理和 $\text{ClO}_2$ 二级深度氧化处理相结合的处理模式处理医院含氰废水,出水可以达到国家一级标准<sup>[168]</sup>。张红波等研究了流态化电极电解法处理含氰废水,研究结果表明:在pH在9~10,液体流速为42~45L/h,槽电流为2~3A, NaCl加入量为1.5~3g/L,废水经处理可达标排放<sup>[169]</sup>。

## 第三章 废水处理实验研究

由于此废水有机物浓度高，可生化性较差，高毒性、高氨氮，主要污染物分子结构中带有苯环，故采取物化法去除废水中有毒物质，提高废水的可生化性，然后再以生化法降解有机物，使废水可以达标排放或可以达到回用的标准。根据废水中主要污染物的性质确定采用以下物化方法进行试验：萃取法、氧化法、吹脱法和吸附法。

### 3.1 萃取法

#### 3.1.1 溶剂萃取中的基本概念

1891年Nernst提出了有名的分配定律：当某一溶质溶解在两个互不相溶的溶剂中时，若溶质在两相中的分子态相同，在给定的温度下，当两相接触达到平衡后，溶质在两相中的平衡浓度的比值为—常数，且不随溶质的浓度的变化而变化。这一平衡浓度可用下式表示：

$$\Lambda = \frac{[A]_{(o)}}{[A]_{(w)}} \quad (3.1)$$

式中， $\Lambda$ 为Nernst分配常数； $[A]_{(o)}$ ， $[A]_{(w)}$ 分别表示被萃取组分A在一相和另一相中达到平衡时的浓度。实际上，在复杂的体系内，被萃取物质很难在两相中的保持存在状态相同，且浓度相当高，分配常数不再是一个常数，而随浓度的变化而变化。为此，人们又引入分配系数来表征被萃取组分在两相间的平衡分配关系。分配系数D表示被萃取物质在萃取相(o)中总浓度与在料液相(w)中的总浓度之比。

$$D = \frac{(\sum [A]_{(o)})}{(\sum [A]_{(w)})} \quad (3.2)$$

在一般情况下 $\Lambda \neq D$ 。分配系数受被萃取物质的浓度、料液相的酸度、料液相其它物质的存在、萃取剂的浓度、萃取温度等条件因素的影响。萃取平衡关系随萃取剂组成或外界条件的改变而发生变化的规律称为萃取的“摆动效应”。利用萃取的摆动效应可以控制一定的条件使被萃取物质尽可能多地从料液相进入萃取相，实现萃取过程。反之也可进行反萃，实现有价值物质的分离、富集和萃取剂的再生。

萃取操作效果一般用萃取率( $\rho$ )来表示，它代表萃取分离的完全程度。

$$\rho = \frac{\text{萃取相中被萃取物质的量}}{\text{原始料液相中被萃取物质的总量}} \times 100\% \quad (3.3)$$

对于间歇操作过程，萃取相体积（V）和料液相体积（L）之比称为相比；对于连续萃取过程，萃取相体积流量和料液相体积流量之比也称为相比。相比用R表示：

$$R = \frac{V}{L} \quad (3.4)$$

为了计算的方便，通常将分配系数D和相比R的乘积定义为萃取因子ε：

$$\varepsilon = DR = D \frac{V}{L} \quad (3.5)$$

萃取因子表示被萃取物质在两相达到平衡时在萃取相中的量和在料液中的量之比。

### 3.1.2 单级萃取试验

有机废水萃取处理得实施关键在于针对不同的废水体系选择合适的萃取剂，正确选择有机物的回收和溶剂的再生方法。萃取废水中的苯胺，萃取剂可以是物理萃取剂也可以是络合萃取剂。物理萃取剂常用到苯和甲苯。下表为苯和甲苯的物性参数：

表3.1 苯和甲苯的物性参数

Table3.1 Physical characteristics of benzene and toluene

| 物质 | 结构式   | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 沸点<br>(°C) | 闪点<br>(°C) | 粘度<br>(10 <sup>-3</sup> Pa·s) | 表面张力<br>(10 <sup>-3</sup> N/m) | 水中溶解度<br>(25°C) |
|----|---|----------------------------|------------|------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| 苯  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                 | 0.87368                    | 80.103     | -10.7      | 0.6028                        | 28.78                          | 0.180g/100g     |
| 甲苯 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | 0.86231                    | 110.623    | 4.4        | 0.5516                        | 28.53                          | 0.627g/L        |

本试验采用甲苯作为物理萃取剂，主要原因：甲苯相对苯安全低毒；萃取容量大、稳定性强；选择性相对较高、易于回收；溶剂损失少、易生物降解；比较经济。

由于废水中的物质结构中带有苯环的占有很大比例，不仅仅是苯胺，还有苯胺基乙腈、苯胺基脲等，选择合适的络合萃取剂不太容易，为此实验中仅采用甲苯为萃取剂。

从表3.1数据可看出甲苯在水中的溶解度比较低，所以本实验忽略溶剂互溶造成的影响。

以下实验研究相比、pH值和萃取级数对苯胺和COD的萃取处理效果。

取调节pH值后的适量废水于分液漏斗中，按照相比加入不同量的甲苯，手动震荡10min，静置15min后分离，测萃取水相中苯胺浓度和COD<sub>Cr</sub>。测试方法同上。

### 3.1.2.1 相对萃取效率的影响

利用相似相溶原理，以甲苯为萃取剂对废水进行试验，在室温条件下，考察不同pH值、相比和萃取级数对苯胺和COD去除效率的影响。

原水相关数据：pH=6.11；苯胺含量为 $1.11 \times 10^3$  mg/L；COD<sub>Cr</sub>= $2.42 \times 10^4$  mg/L。实验结果见表3.2。

表3.2 相对对苯胺和COD去除率的影响

Table 3.2 Effect of phase ratio on aniline and COD removal efficiency

| 相比 R | 苯胺 (mg/L) | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | 苯胺萃取率 | COD <sub>Cr</sub> 去除率 | 分配系数 | 萃取因子 |
|------|-----------|--------------------------|-------|-----------------------|------|------|
| 2.00 | 114       | $1.24 \times 10^4$       | 89.7% | 48.8%                 | 4.37 | 8.74 |
| 1.00 | 182       | $1.27 \times 10^4$       | 83.6% | 47.7%                 | 5.10 | 5.10 |
| 0.50 | 280       | $1.36 \times 10^4$       | 74.8% | 44.0%                 | 5.93 | 2.96 |
| 0.33 | 340       | $1.37 \times 10^4$       | 69.4% | 43.3%                 | 6.86 | 2.26 |
| 0.25 | 412       | $1.40 \times 10^4$       | 62.9% | 42.2%                 | 6.77 | 1.69 |
| 0.20 | 441       | $1.40 \times 10^4$       | 60.3% | 42.2%                 | 7.59 | 1.52 |

#### (1) 相对对苯胺萃取率的影响

从表3.2实验数据可知，单级萃取后苯胺的浓度在114mg/L~441mg/L之间，萃取率在60%~90%之间，相对对苯胺的萃取率有较大的影响，且随相比的增加而升高，在相比为2时，苯胺去除率接近90%。如图3.1所示：

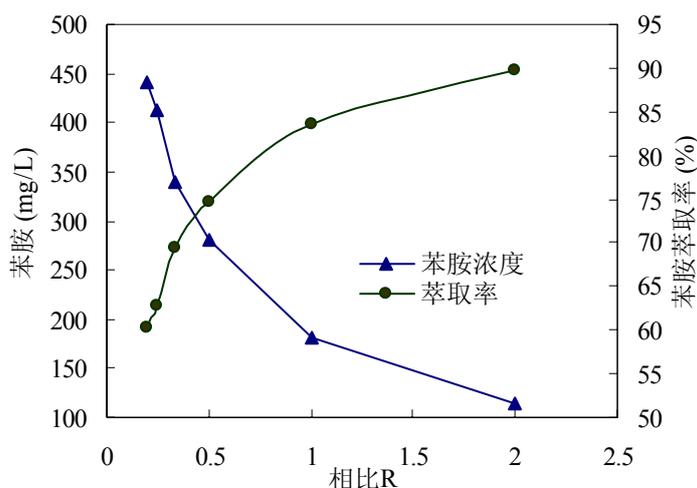


图3.1 相对对萃取苯胺的影响

Fig.3.1 Effect of phase ratio on aniline extraction rate

在室温条件下，保持原水pH值不变，在一定浓度范围内，甲苯对苯胺的萃取

率和相比呈对数关系，以 $y$ 表示苯胺的萃取率 $\rho$ ， $x$ 表示相比 $R$ ，可得式3.6：

$$y = 0.1302\text{Ln}(x) + 0.8234 \quad (3.6)$$

相关系数： $r=0.991$

由此可见，相比对以甲苯为萃取剂对此废水中的苯胺的萃取率影响较大，萃取率随相比的增大成对数关系升高。

### (2) 相比对COD去除的影响

相比对COD的去除率影响没有对苯胺萃取率的影响那么明显，基本保持在42%~48%之间，这可能与苯胺基乙腈的含量有关，更确切地说与结构式中带有苯环可萃取物对COD的贡献有关，见图3.2。

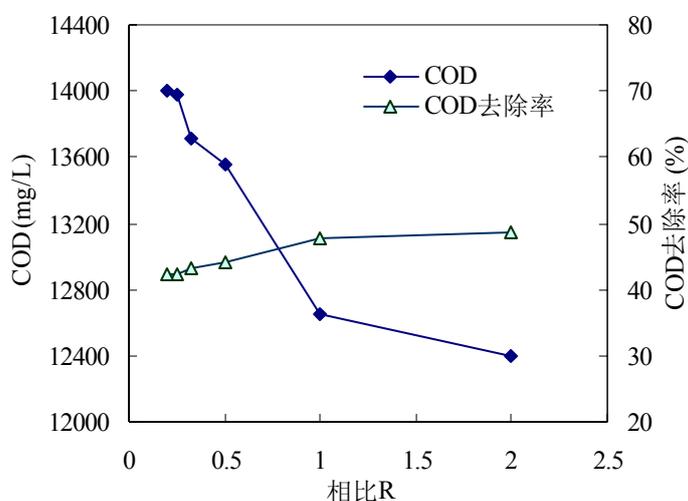


图3.2 相比对COD去除率的影响

Fig.3.2 Effect of phase ratio on COD removal efficiency

虽然相比对COD去除率的影响不像苯胺那么明显，但利用甲苯作萃取剂对此废水进行萃取处理的效果还是比较明显的。当相比为0.33时，出水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 在 $1.40 \times 10^4$  mg/L左右；相比为2时，出水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 在 $1.27 \times 10^4$  mg/L左右。在原始pH值条件下单级萃取处理废水，COD有大幅的削减，萃取法可以作为处理此废水的预处理方法之一。

### (3) 相比和分配系数D及萃取因子 $\epsilon$ 的影响

分配系数D值的大小既与被萃取物质与萃取剂相结合而进入萃取相的能力强弱有关，又与建立分配平衡时的外部条件有关。在室温下，保持废水的原始pH值，相比影响了分配系数D的大小。从表3.2计算出的数据可知，分配系数随相比的增大而呈减小的趋势，图3.3更明显的反映出这种趋势。

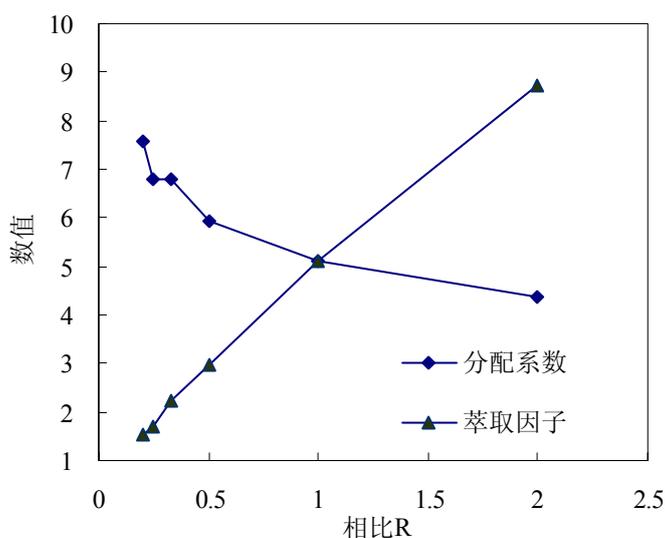


图3.3 相比和分配系数及萃取因子之间的关系

Fig.3.3 The relationship between phase ratio and distribution ratio and extraction factor

从上图3.3相比对分配系数的影响可看出，相比和分配系数呈对数关系，以y表示分配系数D，x表示相比R，可得式3.7：

$$y = -1.3379\ln(x) + 5.1761 \quad (3.7)$$

相关系数： $r=0.986$

从表3.2看出相比对萃取因子的影响和对分配系数的影响完全相反，萃取因子随相比的增大而增大，这是因为萃取因子反映的是被萃取物质在两相间达到平衡时在萃取相中的量与在料液中的量之比，是对质量分配关系的反映。见图3.3。

从图3.3可看出相比和分配因子呈直线关系，以y为萃取因子，x为相比，可得式3.8：

$$y = 4.0061x + 0.851 \quad (3.8)$$

相关系数： $r=0.998$

### 3.1.2.2 pH值的摆动效应

固定相比R=0.33不变，以硫酸和氢氧化钠调节废水的pH值，研究pH值对苯胺萃取效率的影响。

废水原始数据：pH=6.11；苯胺含量为 $1.11 \times 10^3$  mg/L； $COD_{Cr}=2.42 \times 10^4$  mg/L，实验结果见表3.3。

#### (1) pH值对苯胺萃取率的影响

从表3.3的数据可以看出：在室温条件下，固定相比R=0.33，pH值对苯胺的萃取率有较大的影响，在pH=2.33~10.44，萃余相中苯胺浓度在273mg/L~987 mg/L之间。在酸性条件下，苯胺的萃取率大大低于中性或碱性条件下苯胺的萃取率，

酸性越大，萃取率越小；中性偏碱性条件下（pH=7~9），苯胺的萃取率最高，可达75%；在强碱性条件下（pH>9.5），苯胺的萃取率基本保持不变，但也保持较高的萃取率，大于70%；只要pH值保持在6以上，苯胺的萃取率均可保持在70%以上。因此，以甲苯作为萃取剂萃取此废水中的苯胺，最佳pH值保持在7.5左右，单级萃取效率接近75%。如图3.4示。

表3.3 pH值对苯胺和COD去除率的影响

Table 3.3 Effect of pH value on aniline and COD removal efficiency

| pH    | 苯胺(mg/L) | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | 苯胺萃取率 | COD 去除率 | 分配系数 D |
|-------|----------|--------------------------|-------|---------|--------|
| 2.33  | 987      | 1.57×10 <sup>4</sup>     | 11.1% | 35.1%   | 0.28   |
| 4.98  | 501      | 1.42×10 <sup>4</sup>     | 54.9% | 41.1%   | 3.47   |
| 6.11  | 311      | 1.36×10 <sup>4</sup>     | 72.0% | 43.7%   | 7.42   |
| 7.35  | 273      | 1.36×10 <sup>4</sup>     | 75.4% | 43.6%   | 8.87   |
| 9.00  | 274      | 1.37×10 <sup>4</sup>     | 75.3% | 43.5%   | 8.82   |
| 9.35  | 309      | 1.36×10 <sup>4</sup>     | 72.2% | 43.9%   | 7.49   |
| 10.44 | 310      | 1.41×10 <sup>4</sup>     | 72.1% | 41.7%   | 7.45   |

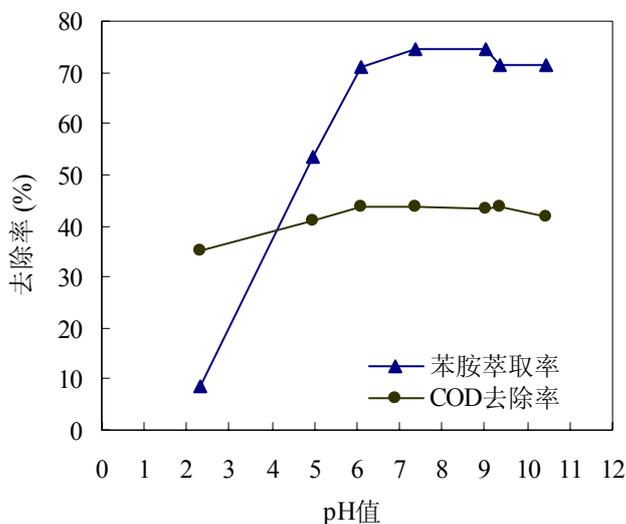


图3.4 pH值对苯胺萃取率和COD去除率的影响

Fig.3.4 Effect of pH value on aniline extraction yield and COD removal efficiency

(2) pH值对COD去除率的影响

从表3.3可看出：固定相比R=0.33，pH值对COD的去除率有相当大的影响，当pH=2.33~10.44，萃余相中COD浓度在1.36×10<sup>4</sup>~1.57×10<sup>4</sup>mg/L之间；酸性条件下，COD的去除率较低，在中性条件下（pH=6~9），对COD有较高的去除率，在43%左右；强碱性条件下，COD去除率有所降低，也在40%以上，这和苯胺的萃取率

有相关性。

(3) 苯胺的萃取率和COD去除率之间的相关性

在保持相比 $R=0.33$ 不变的情况下，苯胺的去除率和COD的去除率呈现出相关性，见图3.4。从图3.4中可看出，苯胺的萃取率和COD去除率的趋势基本保持一致，这和相比造成的影响有所不同，这说明pH值影响了废水中物质的存在状态。苯胺在酸性条件下以盐的状态存在，苯胺基乙腈也会发生水解，使废水中的一些物质的极性增强，不易被甲苯萃取。在碱性条件下，一些物质发生了乳化，使其在废水中的溶解度增大，造成萃取率下降。因此，此废水萃取处理最佳pH值是在7.5附近。

(4) pH值对分配系数的影响

从表3.3反映的数据可得：在相比保持不变的情况下，pH值对苯胺的分配系数和苯胺萃取率的影响趋势基本保持一致，这和理论分析所得的结果相同。见下图3.5。在 $pH < 5$ 条件下，分配系数小于6；当 $pH > 6$ 时，分配系数均高于7；在中性偏碱条件（ $7.5 < pH < 9$ ）下，分配系数可以达到8.8以上。因此，最佳萃取条件是在中性偏碱的条件下。

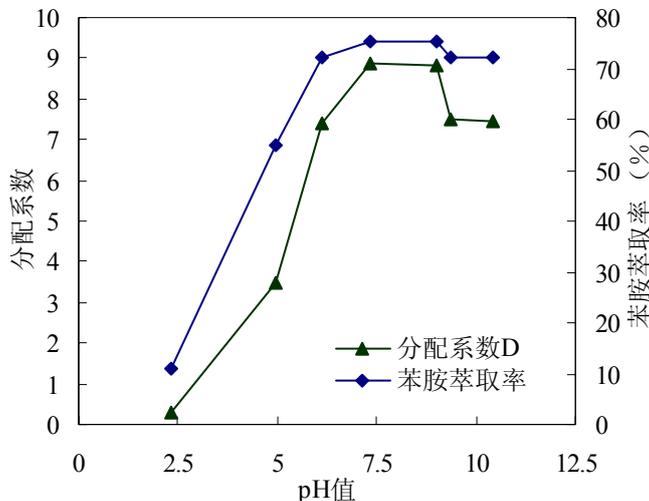


图3.5 pH值对分配系数的影响

Fig.3.5 Effect of pH value on the distribution ratio

### 3.1.3 多级萃取实验

实现萃取过程的两相经充分混合接触而达到平衡后分相，即为一次接触平衡，也可以称之为单级萃取过程。一般情况下单级萃取的效率比较低，要达到较高的萃取效率需要采用二级或多级萃取过程。多级萃取分为“错流”和“逆流”两种

形式。

错流萃取是将一次萃取后的萃余水相再次和新鲜萃取剂接触进行萃取，萃取流程图如图3.6所示：

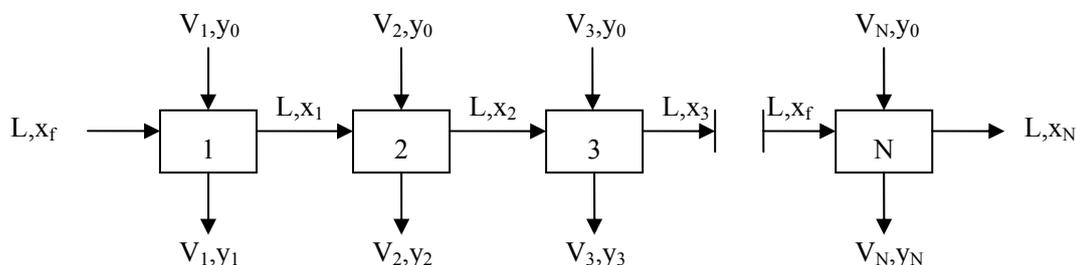


图3.6 多级错流萃取流程示意图

Fig.3.6 A sketch map of multiple cross flow stages

图中每一个方框表示一次接触平衡，L表示料液体积，x表示进料液中被萃取物质浓度，V表示萃取剂体积，y表示萃取剂中被萃取物质浓度，x、y下标表示从该级流出，x<sub>f</sub>表示原始料液中被萃取组分浓度，y<sub>0</sub>表示新鲜有机相中被萃取组分浓度。假定各级分配系数D为定值，各级新鲜萃取剂体积相同，对第一级作物料衡算，可得：

$$Lx_f + Vy_0 = Lx_1 + Vy_1$$

新鲜有机相中不含被萃取成分，即y<sub>0</sub>=0，则得：

$$x_f = x_1 + \frac{V}{L} y_1$$

$$y_1 = Dx_1$$

可得：

$$x_1 = \frac{x_f}{1 + \epsilon}$$

同理可推出：

$$x_2 = \frac{x_1}{1 + \epsilon} = \frac{x_f}{(1 + \epsilon)^2}$$

$$x_N = \frac{x_f}{(1 + \epsilon)^N} \tag{3.9}$$

对整个流程作物料衡算可得：

$$N = \frac{-\log(1 - \rho)}{\log(1 + \epsilon)} \tag{3.10}$$

已知ρ和ε，即可求出N。

逆流萃取过程不同于错流萃取过程，逆流萃取过程是将多次萃取操作串联起来，实现水相与有机相的逆流操作。见图3.7：

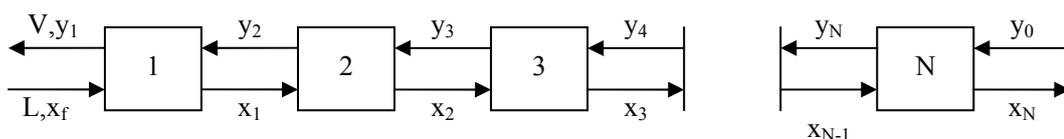


图3.7 多级逆流萃取流程示意图

Fig.3.7 A sketch map of multiple reverse flow stages

对第一级作物料衡算可得：

$$x_1 = x_f + \frac{V}{L}(y_2 - y_1)$$

$$x_1 = \frac{x_f + Ry_2}{1 + \epsilon_1}$$

第二级可类推出：

$$x_2 = \frac{x_f + Ry_3(1 + \epsilon_1)}{1 + \epsilon_1 + \epsilon_1\epsilon_2}$$

第N级可类推出：

$$x_N = \frac{x_f + Ry_0(1 + \epsilon_1 + \epsilon_1\epsilon_2 + \dots + \epsilon_1\epsilon_2 \dots \epsilon_N)}{1 + \epsilon_1 + \epsilon_1\epsilon_2 + \dots + \epsilon_1\epsilon_2 \dots \epsilon_N} \quad (3.11)$$

当 $y_0=0$ 时，

$$x_N = \frac{x_f}{1 + \epsilon_1 + \epsilon_1\epsilon_2 + \dots + \epsilon_1\epsilon_2 \dots \epsilon_N}$$

$$\rho = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_1\epsilon_2 + \dots + \epsilon_1\epsilon_2 \dots \epsilon_N}{1 + \epsilon_1 + \epsilon_1\epsilon_2 + \dots + \epsilon_1\epsilon_2 \dots \epsilon_N} \quad (3.12)$$

利用单级萃取过程，以甲苯为萃取剂，在 $pH=6.11$ 时（原始值），相比为 $0.333$ ，苯胺萃取率 $\rho=69\% \sim 72\%$ ，萃余相苯胺含量在 $310\text{mg/L} \sim 340\text{mg/L}$ 之间，浓度偏高，实验研究三级萃取的效果。

### 3.1.3.1 三级错流萃取的效果

室温条件下，保持原水 $pH$ 值不变，相比 $R=0.333$ ，以甲苯为萃取剂，对废水进行二级错流萃取实验，分析萃余水相中苯胺和 $COD$ 浓度。

废水原始数据为 $pH=6.11$ ；苯胺含量为 $1.11 \times 10^3 \text{mg/L}$ ； $COD_{Cr}=2.42 \times 10^4 \text{mg/L}$ ，实验结果见表3.4。

从表3.4可以看出三级错流萃取后废水中苯胺浓度低于 $80\text{mg/L}$ ，总萃取率为 $92.9\%$ ；各单级萃取率有较大差异，进水浓度越高，萃取率越高，萃取率随浓度下降而下降；三级萃取后， $COD$ 浓度有较大幅度降低，总去除率高于 $55\%$ ，出水 $COD$ 在 $1.08 \times 10^4 \text{mg/L}$ 左右。

表3.4 三级错流萃取废水效果

Table.3.4 Effect of three cross flow stages on aniline and COD removal efficiency

| 级数 | 苯胺含量(mg/L) | CODCr (mg/L)       | 单级苯胺<br>萃取率 | 苯胺<br>总萃取率 | COD<br>总去除率 |
|----|------------|--------------------|-------------|------------|-------------|
| 一级 | 338        | $1.36 \times 10^4$ | 69.5%       | 69.5%      | 43.8%       |
| 二级 | 120        | $1.18 \times 10^4$ | 64.4%       | 89.2%      | 51.2%       |
| 三级 | 78.1       | $1.08 \times 10^4$ | 34.9%       | 92.9%      | 55.4%       |

### 3.1.3.2 三级逆流萃取的效果

室温条件下，保持原水pH值不变，相比 $R=0.333$ ，以甲苯为萃取剂，对废水进行二级逆流萃取实验，分析萃余水相中苯胺和COD浓度。

废水原始数据为 $pH=6.11$ ；苯胺含量为 $1.11 \times 10^3$  mg/L； $COD_{Cr}=2.42 \times 10^4$  mg/L。

串级模拟实验采用3支250ml分液漏斗进行，如图3.8所示，每一个圆圈代表一个分液漏斗，数字1、2、3代表漏斗编号，L为原水加入量（150ml），V为甲苯加入量（50ml），两相走向按图箭头所示。先向分液漏斗①中加入150ml废水，按相比加入50ml甲苯，振荡10min静置15min后分相，水相转入②，有机相弃去。在②中加入新鲜甲苯50ml，振荡静置后分相，水相转入③，有机相转入①。在③中加入新鲜甲苯50ml，①中加入150废水，同时振荡，静置后分相，①中水相转入②，有机相弃去，③中有机相转入②，水相排出测量苯胺和COD。然后振荡②，平衡后分相，按图中箭头方向继续振荡、静置、分相。从理论上讲，要经过无限多排实验后，才能达到真正的稳态值，但是大量实验表明，一般做到级数的三倍以上，就达到了稳定的浓度值（相邻两级水相萃余液中物质浓度基本不变）。本次实验测量8排数据。实验结果见表3.5。

从表3.5实验所得的数据可知，以甲苯为萃取剂，保持原水pH值不变，室温条件下，相比 $R=0.333$ ，废水经过三级逆流萃取后苯胺浓度低于96mg/L，和三级错流出水相比，高于二级错流出水苯胺浓度，低于三级错流出水苯胺浓度。苯胺萃取率均高于91%，出水中苯胺浓度比较接近，可以认为经过8排次萃取实验后，苯胺浓度达到稳态值，即三级逆流萃取萃余水相中苯胺浓度在94mg/L左右，见图3.9。三级逆流萃取后出水 $COD_{Cr}$ 低于 $1.20 \times 10^4$  mg/L，去除率平均为52%，可以说三级逆流萃取操作是一种比较有效的预处理措施。

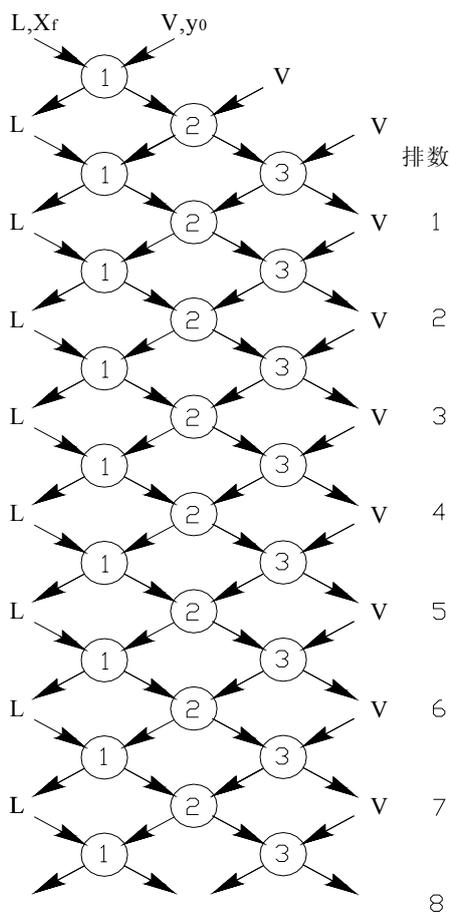


图3.8 采用三支分液漏斗模拟三级逆流萃取实验

Fig.3.8 Simulating countercurrent extraction experiment by three separatory funnels

表3.5 三级逆流模拟实验结果

Table.3.5 Result of three stages countercurrent extraction experiment

| 排数 | 苯胺(mg/L) | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | 苯胺萃取率 | COD去除率 |
|----|----------|--------------------------|-------|--------|
| 1  | 81.0     | 1.09×10 <sup>4</sup>     | 92.4% | 55.0%  |
| 2  | 84.5     | 1.12×10 <sup>4</sup>     | 92.1% | 53.7%  |
| 3  | 87.8     | 1.17×10 <sup>4</sup>     | 91.8% | 51.7%  |
| 4  | 93.2     | 1.12×10 <sup>4</sup>     | 91.3% | 53.7%  |
| 5  | 90.5     | 1.13×10 <sup>4</sup>     | 91.6% | 53.3%  |
| 6  | 95.2     | 1.15×10 <sup>4</sup>     | 91.1% | 52.5%  |
| 7  | 95.9     | 1.20×10 <sup>4</sup>     | 91.0% | 50.4%  |
| 8  | 89.8     | 1.18×10 <sup>4</sup>     | 91.6% | 51.2%  |

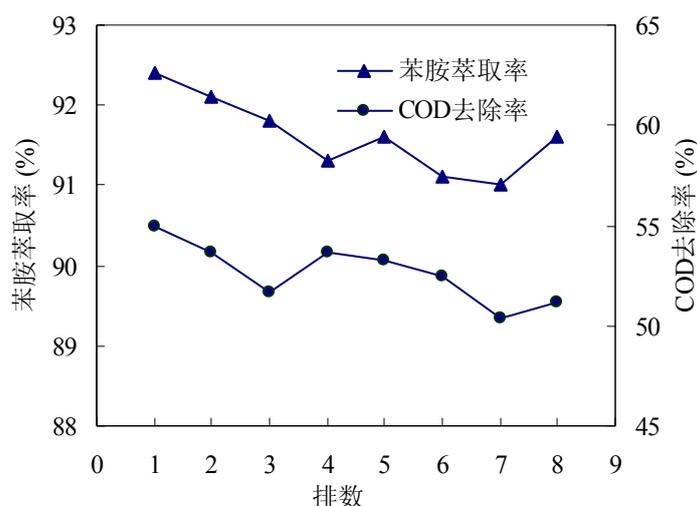


图3.9 各排次苯胺萃取率和COD去除率变化趋势

Fig.3.9 Trend of aniline extraction rate and COD removal efficiency

由图3.9可以看出，经过8排次的实验以后，萃取基本达到平衡，即苯胺浓度和COD<sub>Cr</sub>基本达到稳态值。苯胺的萃取率和COD去除率变化趋势基本保持一致，这说明废水中的可萃取物质（分子结构中带有苯环的物质）对COD的贡献较大；但是从COD的去除率来看，去除率低于55%，大于50%，因此废水中含有其他甲苯不能萃取出物质，且这些物质（一种或几种）含量相当高，对COD的贡献也较大。如果想进一步萃取出废水中的芳香类化合物，只有改变萃取操作的外部条件，如提高废水的pH值至7.5附近，增加相比和萃取级数等。

### 3.1.3.3 不同萃取方式的比较

在相同条件下，比较不同萃取方式对废水萃取处理的效果，以苯胺为考察指标。实验结果见表3.6。

表3.6 不同萃取方式的比较

Table3.6 Comparion of some kinds of extraction

| 萃取方式 | 苯胺(mg/L) | 苯胺萃取率 | 萃取剂用量 |
|------|----------|-------|-------|
| 单级萃取 | 338      | 69.5% | V     |
| 三级错流 | 78.1     | 92.9% | 3V    |
| 三级逆流 | 96       | 91%   | V     |

上表中V为相比为0.333时甲苯的用量。

从表3.6的数据可看出单级萃取效率较低，三级错流萃取效率最高，可达92.9%，三级逆流萃取效率稍低于三级错流，萃取效率为91%。虽然三级错流的效率最高，但有机相中苯胺浓度确是最低，耗费的溶剂量最大，由于耗费的溶剂需要再生，因此三级错流萃取不经济。三级逆流萃取效果接近三级错流萃取效果，且耗费的

溶剂只和单级萃取需要的溶剂相当，因此，三级逆流萃取操作可以作为预处理工艺。

### 3.1.3.4 萃取对废水中其它污染物去除效果

以上实验主要考查萃取对废水中的苯胺和 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的去除率，对废水中的其他污染指标如氨氮、总氰和 $\text{BOD}_5$ 没有加以详细分析。在室温条件下，保持废水的pH值不变，相比为0.333，取萃取所得的萃余水相进行分析，主要检测指标有：氨氮、总氰和 $\text{BOD}_5$ 。原水氨氮含量为 $1.15 \times 10^3 \text{ mg/L}$ ，总氰化物为 $561 \text{ mg/L}$ 。实验结果见表3.7。

表3.7 萃取操作对其他污染物的去除效果

Table3.7 Effect of extraction on other pollutants

| 萃取方式 | 氨氮<br>(mg/L) | 总氰化物<br>(mg/L) | 氨氮<br>去除率 | 总氰化物<br>去除率 | $\text{BOD}_5(\text{mg/L})$ | $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ |
|------|--------------|----------------|-----------|-------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 单级萃取 | 691          | 104            | 39.9%     | 81.5%       | $3.25 \times 10^3$          | 0.24                                  |
| 三级错流 | 652          | 34.6           | 43.3%     | 93.8%       | $3.07 \times 10^3$          | 0.29                                  |
| 三级逆流 | 657          | 38.4           | 42.9%     | 93.1%       | $3.11 \times 10^3$          | 0.27                                  |

从表3.7所得的数据可知，单级萃取对氨氮有较高的去除率，接近40%；三级错流和三级逆流萃取相对单级萃取效率没有太大的提高。这可能是单级萃取把废水中易转化为氨氮的物质萃取出来了，如苯胺基脲等。萃取后氨氮含量稳定在 $650 \text{ mg/L}$ 左右，需要进一步脱氮处理。

单级萃取操作对废水中的总氰化物有较高的去除效率，可达81.5%；三级错流萃取和三级逆流萃取可进一步降低废水中的总氰化物，萃取效率分别达到93.8%和93.1%。因此，可以说甲苯对总氰化物有较好的萃取效果，废水中的氰化物应是以苯胺基乙腈等形式存在，不应存在游离的 $\text{CN}^-$ 。但是单纯依靠萃取操作无法彻底去除废水中的总氰化物，需要采取其他的方法。

单级萃取操作使废水的 $\text{BOD}_5$ 与 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的比值由0.23提高到0.24；三级错流和三级逆流操作使废水的可生化性有较大提高，基本接近生化处理的底线（ $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}=0.3$ ），因此废水经驯化后可以采用生物处理法。

### 3.1.4 甲苯的再生试验

由于在酸性条件下，甲苯对废水的萃取处理效果很差（见表3.3），因此可考虑利用pH值的摆动效应反萃再生甲苯。对沸点较低的有机溶剂传统的再生方法是蒸馏。因此采用这两种再生方式进行再生实验比较。

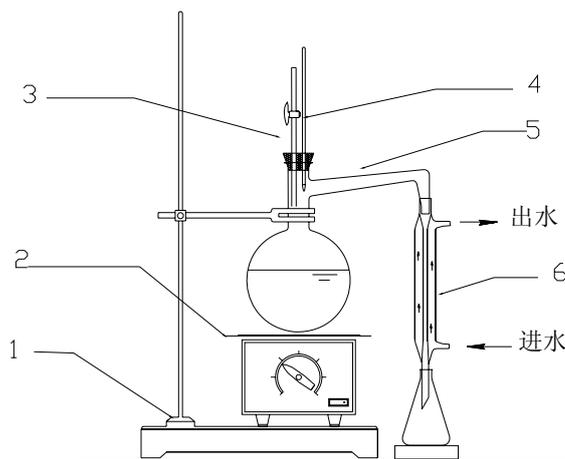
#### 3.1.4.1 酸洗再生

取150ml三级逆流萃取产生的萃余甲苯放入250ml分液漏斗中，加入5%的

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>20ml, 手动振荡10min, 静置15min后分相。观察油相的颜色变化, 若油相颜色变为无色, 则反萃结束; 否则进行下一级反萃, 直至油相变为无色透明。反萃所得的水相呈淡黄色, 油相略带黄色, 二级反萃取后, 油相变为无色。

### 2.1.4.2 蒸馏再生

按装置示意图(图3.10)连接, 取150ml三级逆流萃取产生的萃余甲苯放入250ml蒸馏烧瓶中, 放入数粒碎瓷片(防止暴沸), 打开冷凝水, 以可调电炉加热再生。



1-铁架台 2-可调电炉 3-压力开关 4-温度计 5-蒸馏烧瓶 6-冷凝管

图3.10 甲苯蒸馏装置示意图

Fig.3.10 The sketch map of toluene regenerating by distillation

在蒸馏结束后, 发现烧瓶底部有黑色油状物质产生, 可溶解于酸中, 经检测为苯胺类物质。

### 3.1.4.3 再生甲苯萃取性能比较

分别取甲苯、酸洗再生甲苯和蒸馏再生甲苯对废水进行萃取试验, 以对苯胺的萃取率为指标进行再生效果评价。在室温条件下, 不改变原水的pH值, 相比为0.333, 对废水进行单级萃取试验, 实验方法同上。

实验结果与讨论:

表3.8 再生甲苯萃取性能比较

Table3.8 Comparison of extraction ability of regenerated toluene

| 萃取剂    | 苯胺 (mg/L) | 萃取率   |
|--------|-----------|-------|
| 新鲜甲苯   | 312       | 71.8% |
| 酸洗再生甲苯 | 317       | 71.4% |
| 蒸馏再生甲苯 | 309       | 72.1% |

从表3.8所得的数据可以看出, 再生甲苯和新鲜甲苯对苯胺的萃取能力没有太大差距。酸洗再生甲苯对苯胺的萃取能力相当于新鲜甲苯的99.4%, 而蒸馏再生甲

苯的萃取能力超过了新鲜甲苯。因此，酸洗再生和蒸馏再生皆可作为萃余油相的再生方法。蒸馏再生的效果好于酸洗再生，但要增加蒸馏设施的投资费用，且耗费大量的热能；酸洗再生可以回收部分苯胺，但也增加了废酸液的处理部分费用。因此，本文推荐采用酸洗再生加蒸馏再生联合处理方式，即酸洗再生方法循环10~20次后（具体次数依据生产中数据而定），采用一次蒸馏再生。

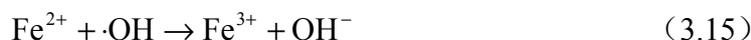
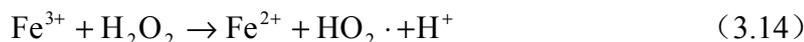
## 3.2 氧化法

采用Fenton试剂氧化处理废水，研究pH值、加药量对废水处理效果的影响。

### 3.2.1 Fenton试剂法简介

Fenton试剂法是由Fenton在1881年首次提出的，其反应机理在于产生了羟基自由基，羟基自由基的氧化能力很强，仅次于氟，因而能有效地分解难降解有机物。经过100多年的研究，提出了许多反应机理模式，下面是比较典型的一种。

在含有 $Fe^{2+}$ 离子的酸性溶液中投加 $H_2O_2$ 会发生以下反应：



式3.13是快速反应，尽管反应速率会由于条件不同而产生一些差异，但 $H_2O_2$ 的消耗是很快的。式3.14中 $Fe^{3+}$ 被还原为 $Fe^{2+}$ ，又迅速与 $H_2O_2$ 反应生成 $\cdot OH$ 。 $Fe^{2+}$ 在反应中起激发及传递作用，使链反应能持续进行，直至 $H_2O_2$ 耗尽。

整个体系反应十分复杂，链反应平衡关系可简化如下表示：

$$K = \frac{[Fe^{3+}][OH^-][\cdot OH]}{[Fe^{2+}][H_2O_2]} \quad (3.20)$$

式中K为反应平衡常数。

从上式3.20可以看出， $\cdot OH$ 浓度与 $[Fe^{2+}][H_2O_2]$ 成正比，与 $[Fe^{3+}][OH^-]$ 成反比。因此影响反应的主要因素有：pH值、 $Fe^{2+}$ 投加量和 $H_2O_2$ 投加量。

文献资料 [141、142、170、171] 显示反应的最佳pH值在3~5左右，反应温度为60~90℃，反应时间为1~2h， $[Fe^{2+}] : [H_2O_2] = 1 : 8 \sim 10$ （摩尔比）为宜， $[H_2O_2] : COD_{Cr} = 2 \sim 1 : 1$ （质量比）处理效果最好。

### 3.2.2 Fenton试剂法氧化实验

取1000ml废水于烧杯中，利用6mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和6mol/L的NaOH调节废水的pH值至3附近，分别取100ml于200ml烧杯中，按摩尔比[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] : [Fe<sup>2+</sup>]=10 : 1先后加入10%FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O溶液和双氧水，搅拌2h后，以6mol/L的NaOH中和废水pH值至8.5附近，澄清后取上清液测COD<sub>Cr</sub>，实验结果见表3.9。

表3.9 加药量对COD去除率的影响

Table3.9 Effect of dose of oxidation reagent on COD removal efficiency

| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/L) | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | COD <sub>Cr</sub> 去除率 |
|--|--------------------------|-----------------------|
| 4.41                                   | 1.58×10 <sup>4</sup>     | 40.5%                 |
| 8.82                                   | 1.39×10 <sup>4</sup>     | 47.5%                 |
| 17.6                                   | 8.97×10 <sup>3</sup>     | 66.1%                 |
| 26.5                                   | 7.33×10 <sup>3</sup>     | 72.3%                 |
| 35.3                                   | 6.66×10 <sup>3</sup>     | 74.9%                 |
| 52.9                                   | 5.48×10 <sup>3</sup>     | 79.3%                 |
| 70.6                                   | 4.40×10 <sup>3</sup>     | 83.4%                 |
| 88.2                                   | 2.13×10 <sup>3</sup>     | 92.0%                 |

对上表的数据可看出，当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为4.41 mmol/L时，COD去除率为40.5%；当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为88.2mmol/L时，COD去除率高达92%。下面对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量与COD去除率之间的关系进行分析，如图3.11所示。

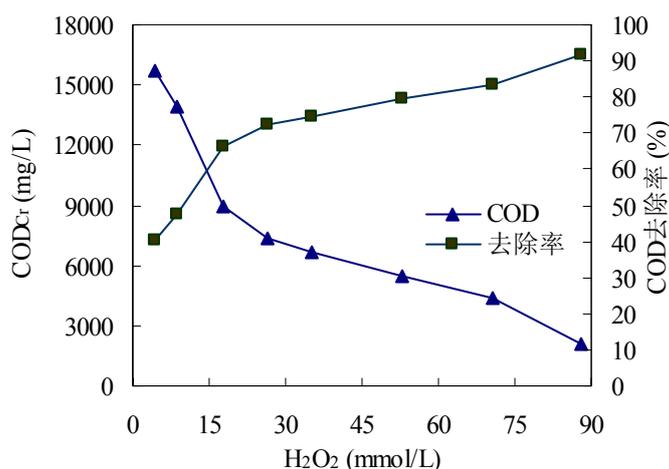


图3.11 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对COD去除率的影响

Fig.3.11 Effect of dose of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on COD removal efficiency

从图3.11可以看出，初始H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的投加量小于15mmol/L时，COD有很高的去除

率，这可能是由于废水中的有机物部分被氧化，废水中和后，氢氧化铁絮体比较容易吸附氧化生成的中间体，形成微细黑色颗粒物，过滤得以去除；当 $H_2O_2$ 的投加量大于 $15\text{mmol/L}$ 时，COD的去除率升高的缓慢，这是因为随着加药量的增加，废水中的有机物慢慢被氧化，生成的氧化产物不易被氢氧化铁絮体吸附，氢氧化铁的絮凝作用变小。

对经氧化后的废水进行气质谱分析，分析条件同上，结果如图3.12所示：

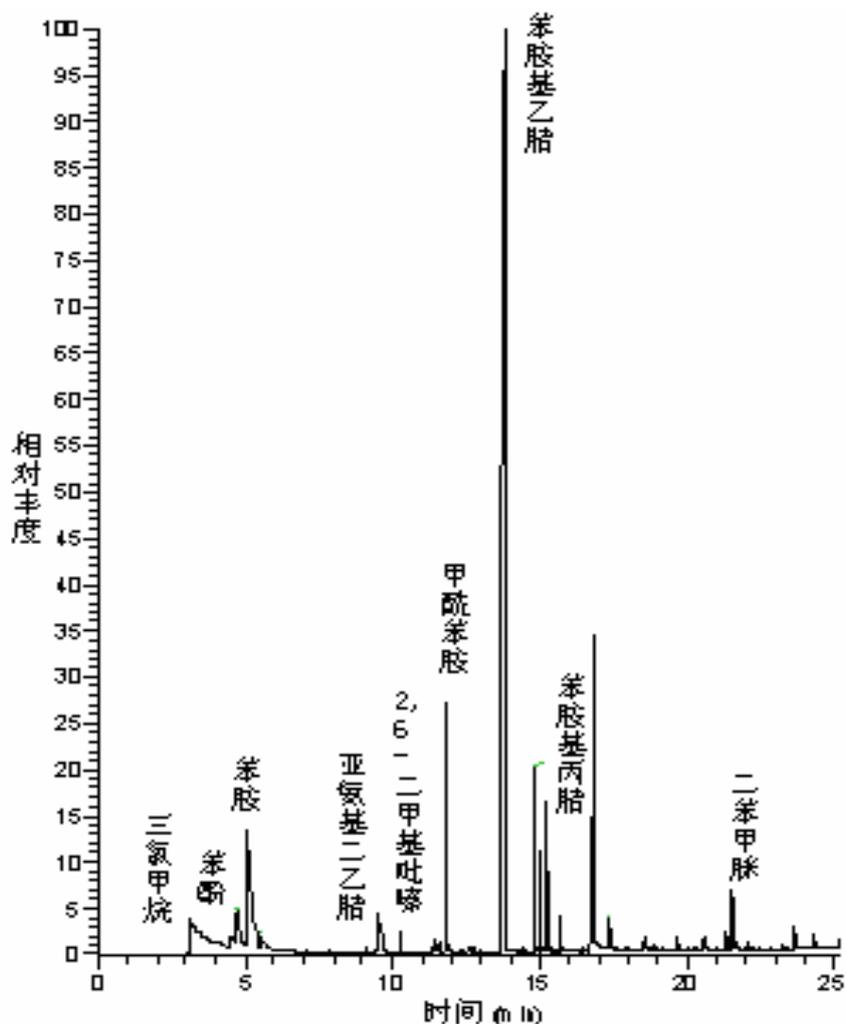


图3.12 氧化产物的气质图谱

Fig.3.12 The mass spectrogram of resultants by oxidation

从图3.12可以看出，废水经Fenton试剂氧化后，产物复杂，可以鉴别的物质中不仅含有苯胺、苯胺基乙腈、苯胺基丙腈等原水中的物质，还含有苯酚、亚氨基二乙腈、2,6-二甲基吡啶、乙酰苯胺、二苯甲脒等氧化产物。单从图谱上就可以看出，氧化后的产物种类大大多于原水中的物质（见图2.1）。这增加了氧化后废水处理的难度。

利用Fenton试剂法氧化处理此废水，在室温条件下， $\text{pH}=3.0$ 左右， $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{H}_2\text{O}_2]$

=1:10, 反应时间为2h, 当 $H_2O_2$ 投加量为17.6mmol/L时, 出水 $COD_{Cr}$ <9000mg/L, 效果显著。但是氧化后形成的悬浮体系存在分离难的问题, 只有增加加药量, 才能使此问题得以消除, 这又使处理成本大大增加。因此, 采用Fenton试剂法氧化此废水不是理想的处理手段, 主要是双氧水价格昂贵, 处理成本太高, 研究其它可以减少 $H_2O_2$ 投加量、提高 $H_2O_2$ 利用率的方法势在必行, 如光Fenton法和电Fenton法。

### 3.3 吸附法

采用颗粒活性炭为吸附剂, 研究活性炭吸附法对废水中苯胺和COD的去除效果。

#### 3.3.1 基本理论

固体吸附剂吸附能力的大小可用吸附量来衡量。吸附量 $q_e$ 的测定方法如下: 在一定体积 $V$  (L) 和一定浓度 $C_0$  (mg/L) 的废水中, 投加一定量的吸附剂 $m$  (mg), 经搅拌混合, 直到废水的浓度 $C_e$  (mg/L)不再变化, 即吸附达到平衡为止。可按式(3.21)计算吸附量 $q_e$ :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.21)$$

在温度固定的条件下, 吸附量与溶液浓度之间的关系, 称之为等温吸附规律。根据这种关系绘制出的曲线图, 称为吸附等温线。人们已经提出了几种等温吸附理论来描述吸附规律, 其中主要有以下三种。

##### (1) 弗兰德里希吸附等温线

Freundlich通过实验得出平衡吸附量 $q_e$ 与平衡浓度 $C_e$ 关系曲线的经验方程:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3.22)$$

式中 $n$ 、 $K_f$ 为在一定浓度范围内表达吸附过程的经验常数。

将上式改写为对数式:

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (3.23)$$

以 $\lg q_e$ 和 $\lg C_e$ 为坐标, 即可绘出直线形式的吸附等温线, 其斜率等于 $1/n$ , 截距等于 $\lg K_f$ 。 $1/n$ 称为吸附指数, 一般介于0.1~0.5之间, 则容易吸附, 而 $1/n > 2$ 的物质则难以吸附。

Freundlich方程在实际中得到广泛应用, 但是只适用于中等浓度的溶液。

##### (2) 朗格缪尔吸附等温式

Langmuir认为固体表面由大量的吸附活性中心点构成, 吸附只能在这些活性中心点上发生, 活性中心的吸附作用范围大致为分子大小, 每个活性中心只能吸附一个分子, 当表面被全部占满时, 吸附量达到饱和值, 在吸附剂表面上分布被吸附物质的单分子层。根据上述假设, 推导出吸附等温式如式3.24:

$$q_e = q_e^0 \frac{C_e}{a + C_e} \quad (3.24)$$

式中 $q_e$ —达到任一平衡状态时的吸附量;

$q_e^0$ —达到饱和时的极限吸附量;

$a$ —与吸附能有关的常数;

$C_e$ —溶液的平衡浓度。

Langmuir吸附等温线是一条双曲线, 其渐进线为 $q_e = q_e^0$ 。图3.13中 $C_s$ 可近似认为是饱和浓度,  $q_e^0$ 为饱和吸附量。当溶液浓度很大时, 即 $C_e \gg a$ 时,  $a$ 可忽略不计, 这时可有:

$$q_e = q_e^0$$

当溶液浓度很小, 则上式分母中的 $C_e$ 可忽略不计, 这时便有:

$$q_e = \frac{q_e^0}{a} C_e$$

式中 $\frac{q_e^0}{a}$ 为一常数, 这说明此时平衡吸附量与平衡浓度成正比, 在等温线上为直线

区段。当溶液浓度 $C_e = a$ 时, 则有 $q_e = 1/2 q_e^0$ , 此式说明常数 $a$ 等于溶液的平衡浓度时, 平衡吸附量即达到极限吸附量的一半。

如将Langmuir式改为直线式, 通过实验数据可求得 $a$ 与 $q_e^0$ 。

根据单分子层推导出的Langmuir吸附等温式, 其特点适用于各种浓度条件, 得到广泛应用。

### (3) BET吸附等温式

BET多分子层吸附理论是在Langmuir单分子层吸附理论的基础上发展起来的。该理论认为: 固体表面均匀分布着大量吸附活性中心点, 可以吸附溶质分子, 并且被吸附的第一层分子本身又可以成为吸附中心点, 再吸附第二层分子, 第二层分子又可以吸附第三层, ……从而形成多分子层吸附。他们还认为不一定要第一层吸附满后才吸附第二层。这样, 总的吸附量等于各层吸附量之和。根据这种理论可推导出如下BET吸附等温式:

$$q_e = \frac{BC_e q_e^0}{(C_s - C_e)[1 + (B-1)(C_e/C_s)]} \quad (3.25)$$

式中 $q_e^0$ —单分子层饱和吸附量；

B—与表面作用相关的常数。

BET多分子层吸附等温式包括朗格缪尔单分子层吸附等温式。当第一层吸附为主时， $C_e \ll C_s$ ，且令 $B = C_s / a$  则BET式可化为朗格缪尔式。在图3.14吸附等温线中，S形曲线拐点A以前的部分相当于单分子层吸附平衡区段。因此，可以认为BET吸附等温线可以适应更广泛的吸附现象。

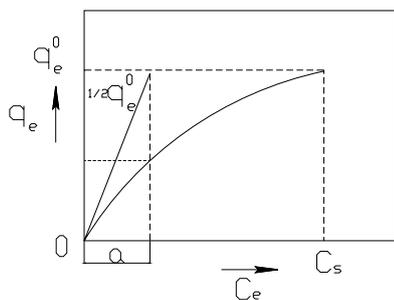


图3.13 朗格缪尔吸附等温线

Fig.3.13 Langmuir adsorption isothermal line

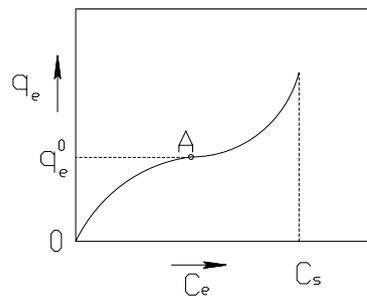


图3.14 BET吸附等温线

Fig.3.14 BET adsorption isothermal line

### 3.3.2 静态吸附实验

研究活性炭对废水中苯胺和COD的吸附去除规律，绘制吸附等温线，考察活性炭吸附法处理此废水的可行性。本实验采用的活性炭为沈阳正信高科技研究所剂部生产的颗粒活性炭。主要指标见表3.10。

实验前对活性炭进行预处理：取100g活性炭放入1000ml大烧杯中，注入蒸馏水浸泡24h后，再以蒸馏水冲洗3遍，取出放入烘箱内于105℃烘3h，冷却后放入干燥器内备用。

表3.10 活性炭主要指标

Table3.10 Characters of the activated carbon

| 指标                      | 数值   | 指标        | 数值     |
|-------------------------|------|-----------|--------|
| 粒度 (目)                  | 8~30 | 灼烧残渣      | 2%     |
| 表面积 (m <sup>2</sup> /g) | 1130 | 氯化物       | 0.025% |
| 吸附碘值 (mg/g)             | 1200 | 硫化合物      | 0.1%   |
| 干燥失重                    | 10%  | 铁         | 0.02%  |
| 酸中溶解物                   | 0.8% | 锌         | 0.05%  |
| 醇中溶解物                   | 0.2% | 重金属 (以Pb) | 0.005% |

#### 3.3.2.1 吸附等温平衡曲线

在室温条件下，保持原废水pH值不变，取稀释不同倍数的50ml废水于150ml

锥形瓶中，放入经预处理后1.00g活性炭，固定在摇床上，振荡2h（150r/min），以快速滤纸过滤后测苯胺和COD<sub>Cr</sub>。

废水原始数据：pH=6.11；苯胺含量为 $1.28 \times 10^3$  mg/L；COD<sub>Cr</sub>= $2.18 \times 10^4$  mg/L，实验结果见表3.11。

表3.11 静态吸附出水数值

Table3.11 Result of adsorption by static mode

| 稀释倍数 | 苯胺C <sub>e</sub><br>(mg/L) | COD <sub>Cr</sub><br>(mg/L) | 苯胺吸附量<br>(mg/g) | COD吸附量<br>(mg/g) |
|------|----------------------------|-----------------------------|-----------------|------------------|
| 1    | 342                        | $1.07 \times 10^4$          | 46.9            | 557              |
| 5    | 4.23                       | $1.90 \times 10^3$          | 12.6            | 123              |
| 10   | 0.699                      | 869                         | 6.37            | 65.6             |
| 20   | 0.194                      | 613                         | 3.19            | 23.9             |
| 30   | 0.099                      | 297                         | 2.13            | 21.4             |
| 40   | 0.082                      | 232                         | 1.60            | 15.6             |
| 50   | 0.027                      | 214                         | 1.28            | 11.1             |

利用上表的数据进行Freundlich吸附等温方程式和Langmuir吸附等温方程式数据拟合，研究活性炭对苯胺和COD的吸附是否符合规律。

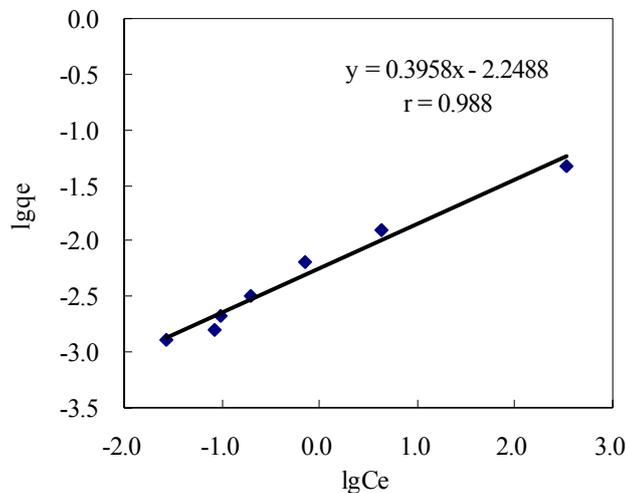


图3.15 活性炭对苯胺的Freundlich吸附等温线

Fig.3.15 Freundlich sorption isotherm of aniline

### (1) Freundlich吸附等温线

利用表3.11活性炭对苯胺的吸附实验数据，以式3.23进行数据处理，以lgq<sub>e</sub>为纵坐标，以lgC<sub>e</sub>为横坐标，绘制出图3.15。从图3.15可以看出，对苯胺的吸附实验所得的数据较好的符合Freundlich等温方程式，相关系数r为0.988。吸附指数1/n为0.3958，小于0.5，说明苯胺在活性炭上比较容易被吸附。

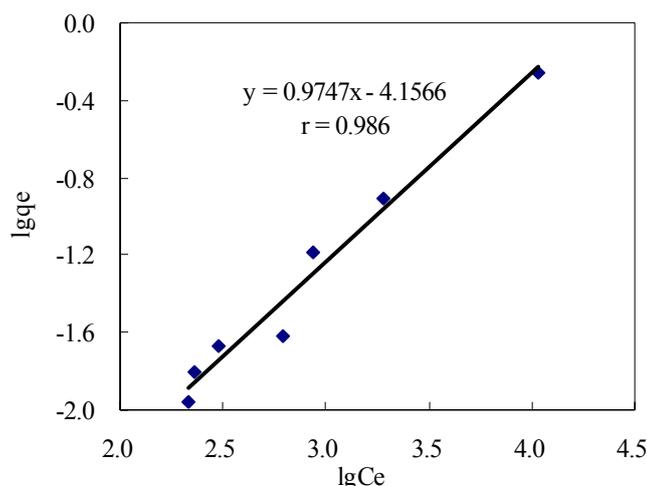


图3.16 活性炭对COD的Freundlich吸附等温线

Fig.3.16 Freundlich sorption isotherm of COD

利用表3.11活性炭对COD的吸附实验数据，以式3.23进行数据处理，以 $lgq_e$ 为纵坐标，以 $lgC_e$ 为横坐标，绘制出图3.15。对COD的吸附数据经处理后也较好地符合Freundlich等温方程式，相关系数 $r$ 为0.986。吸附指数 $1/n$ 为0.9747，大于0.5，但小于2，因此可以说COD可以被活性炭吸附。

(2) Langmuir吸附等温线

利用Langmuir吸附等温式对表3.11的数据进行拟合。由于废水不经稀释，吸附平衡所得的平衡浓度 $C_e$ 过大，既 $C_e \gg a$ ，这时则有 $q_e = q_e^0$ 。如图3.17(a、b)所示。在废水经稀释10倍以上时，吸附后的平衡浓度很低，所得的数据较好地符合朗格缪尔等温方程式，如图3.17(c)所示。

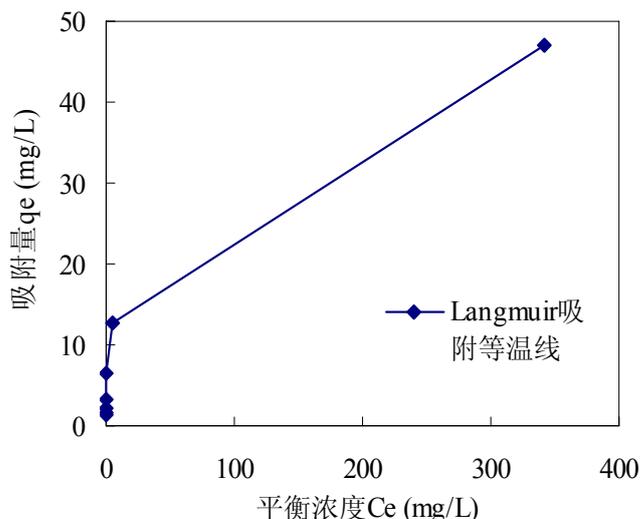


图3.17 (a) 苯胺的朗格缪尔吸附等温线

Fig.3.17 (a) Langmuir sorption isotherm of aniline

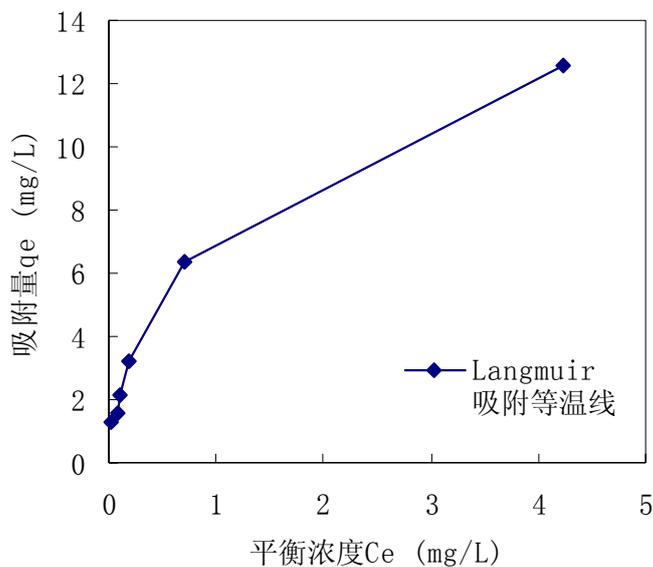


图3.17 (b) 苯胺的朗格缪尔吸附等温线

Fig.3.17 (b) Langmuir sorption isotherm of aniline

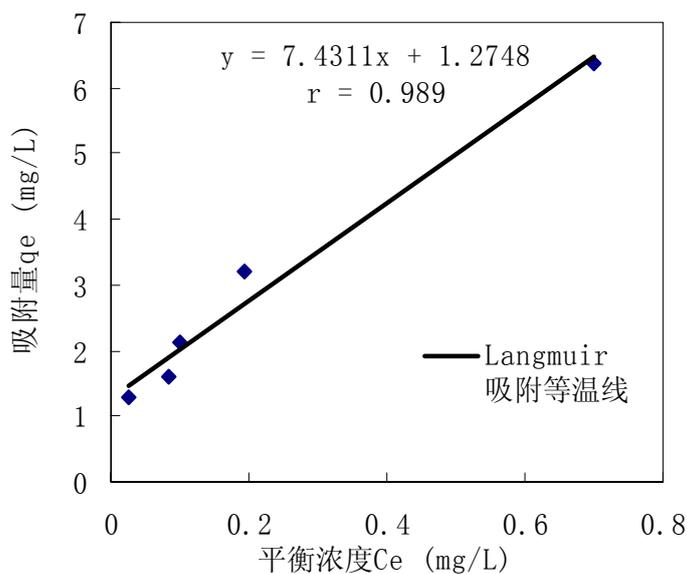


图3.17 (c) 苯胺的朗格缪尔吸附等温线

Fig.3.17 (c) Langmuir sorption isotherm of aniline

### 3.3.2.2 活性炭投加量对吸附的影响

在室温条件下，各取50ml废水放入8个150ml三角瓶中，分别加入不同量的活性炭，使废水中的活性炭投加量达到10g/L、20g/L、…、140g/L，振荡2h，过滤测苯胺和 $COD_{Cr}$ 。实验结果如表3.12。

表3.12 活性炭投加量对苯胺和COD的影响

Table.3.12 Effect of dose of activated carbon on aniline and COD removal efficiency

| 活性炭 (g / L) | 苯胺 (mg/L) | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | 苯胺吸附率 | COD吸附率 |
|-------------|-----------|--------------------------|-------|--------|
| 10          | 874       | 1.54×10 <sup>4</sup>     | 37.6% | 40.7%  |
| 20          | 480       | 1.22×10 <sup>4</sup>     | 65.7% | 53.2%  |
| 40          | 72.0      | 9.33×10 <sup>3</sup>     | 94.9% | 64.1%  |
| 60          | 24.0      | 1.14×10 <sup>3</sup>     | 98.3% | 56.3%  |
| 80          | 5.70      | 8.93×10 <sup>3</sup>     | 99.6% | 65.7%  |
| 100         | 4.00      | 7.42×10 <sup>3</sup>     | 99.7% | 71.5%  |
| 120         | 3.20      | 7.10×10 <sup>3</sup>     | 99.8% | 72.7%  |
| 140         | 2.38      | 6.09×10 <sup>3</sup>     | 99.8% | 76.6%  |

从上表可以看出，随着活性炭的增加，吸附出水苯胺和COD含量逐步降低。当废水中活性炭投加量达到100g/L以上时，出水苯胺含量低于5mg/L，苯胺去除率达到99.6%以上，出水苯胺含量可以达到国家三级标准；出水COD<sub>Cr</sub>在7000mg/L左右，去除率高于70%，见图3.18。

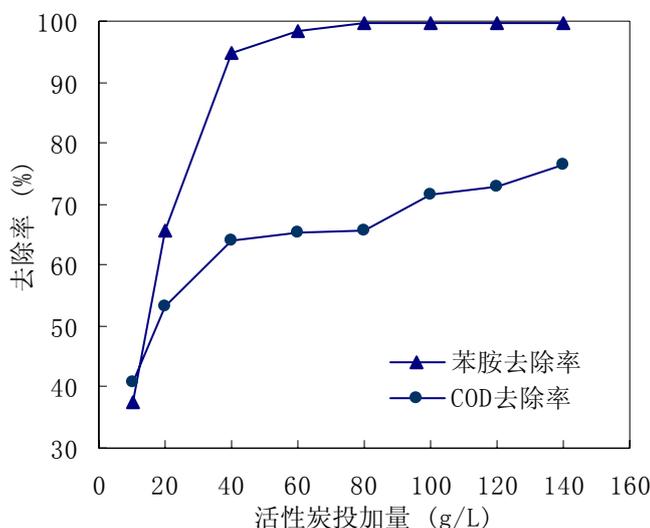


图3.18 苯胺和COD去除率随活性炭投加量的变化趋势

Fig.3.18 Effect of dose of activated carbon on aniline and COD removal efficiency

### 3.3.2.3 pH值对吸附的影响

调节废水的pH值，考查pH值对吸附的影响。实验结果如表3.13。

表3.13 pH值对活性炭吸附量的影响

Table3.13 Effect of pH value on activated carbon adsorption field

| pH    | 苯胺 (mg/L)             | 吸附量 (mg/g) | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | 苯胺去除率 | COD去除率 |
|-------|-----------------------|------------|--------------------------|-------|--------|
| 0.87  | 1.16×10 <sup>3</sup>  | 12.1       | 1.25×10 <sup>4</sup>     | 17.3% | 52.1%  |
| 3.42  | 0.894×10 <sup>3</sup> | 25.3       | 1.15×10 <sup>4</sup>     | 36.1% | 55.7%  |
| 6.09  | 0.409×10 <sup>3</sup> | 49.5       | 1.08×10 <sup>4</sup>     | 70.8% | 58.3%  |
| 7.34  | 0.410×10 <sup>3</sup> | 49.5       | 1.09×10 <sup>4</sup>     | 70.7% | 58.2%  |
| 9.76  | 0.443×10 <sup>3</sup> | 47.8       | 1.10×10 <sup>4</sup>     | 68.3% | 57.9%  |
| 13.24 | 0.445×10 <sup>3</sup> | 47.7       | 1.11×10 <sup>4</sup>     | 68.2% | 57.5%  |

从上表的数据可以看出，pH值对活性炭的吸附量有较大的影响。在中性条件下，吸附量最大；在酸性条件下，吸附量最小；碱性条件下吸附量稍低于中性条件下的吸附量。因此，吸附操作宜在中性条件下进行。从图3.19可以很明显地看出，pH值对活性炭吸附苯胺有很大的影响。酸性条件的吸附效果远远低于中性或碱性条件下的效果。这是因为，在酸性条件下苯胺以离子态存在，水对苯胺离子的作用力大于活性炭上功能集团的吸附力。由于活性炭上的羧基在中性条件下可发挥最大的吸附作用，因此在此条件下苯胺的吸附去除率最大；在碱性条件下，废水中带有苯环结构物质发生了乳化现象，或者是在碱性条件下，活性炭上的功能基团吸附性能变弱，造成碱性条件下，吸附去除率略有下降。对COD的吸附去除率基本上和苯胺的趋势相同，但在酸性条件下的影响没有那么明显，这是因为仅仅由苯胺贡献的COD值不大，或者说废水中的其他带有苯环结构的物质在活性炭上的吸附受pH值的影响不大。

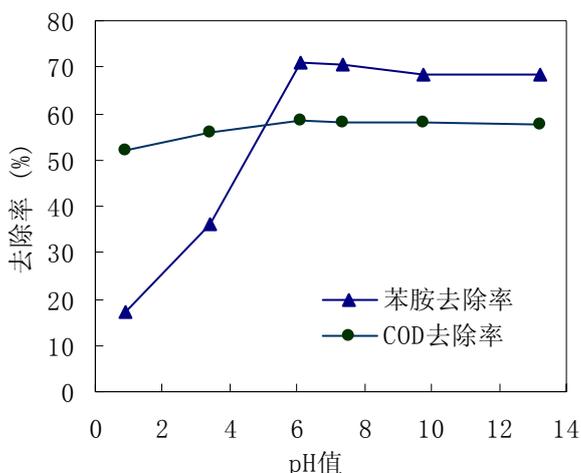


图3.19 pH值对活性炭吸附的影响

Fig.3.19 Effect of the pH value on activated carbon

### 3.3.3 动态吸附实验

通过静态实验我们可以得出这样的结论，苯胺在活性炭上是比较容易被吸附的，可以采用活性炭吸附法处理此废水。下面通过动态实验研究对活性炭吸附处理法作进一步的了解，并计算活性炭的吸附量。

取经过预处理的活性炭30g，以蒸馏水浸泡10h后带水装入吸附柱内（自制，玻璃，内径20mm，长800mm，出口带有阀，为防止活性炭流失，在出口端放4层纱布），装填高度为31cm，再以蒸馏水连续从上而下通过吸附柱30min。然后按图3.20连接过滤装置。调节泵的流量使之成为50ml/min左右，接触时间在2.0min左右，以50ml量筒接过滤液，连续测量筒内的苯胺浓度和COD<sub>Cr</sub>。

对所得的实验数据进行分析，以苯胺和COD<sub>Cr</sub>为纵坐标，50ml量筒数为横坐标，分别绘制苯胺和COD<sub>Cr</sub>的变化趋势图。

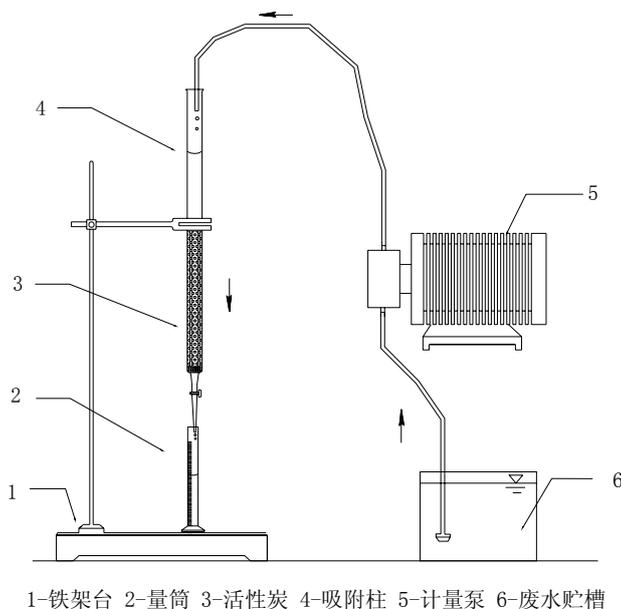


图3.20 动态吸附装置示意图

Fig.3.20 The sketch map of kinetic model of sorption

#### 3.3.3.1 对原水的动态吸附

##### (1) 对苯胺的吸附变化规律

从图3.21可以看出：在75min之前，利用分光光度法没有在出水中检测到苯胺；在85min内，吸附出水苯胺浓度达到3.79mg/L，已经超过国家二级标准，但低于三级标准（5mg/L）；在85min之后，苯胺的浓度急剧上升，95min内苯胺含量达到576mg/L，因此可以以第85min作为吸附穿透点。由此可计算出活性炭对苯胺的饱和吸附量q为181mg/g。

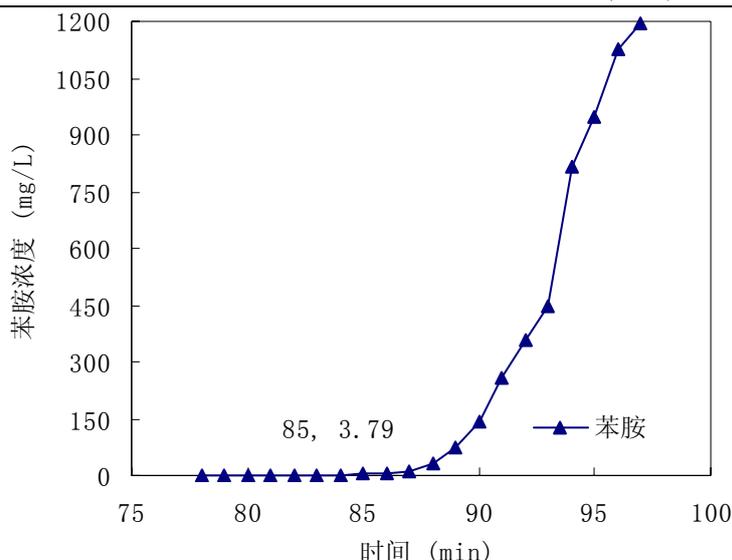


图3.21 苯胺的穿透曲线

Fig.3.21 Through curve of aniline

(2) 对COD的吸附变化趋势

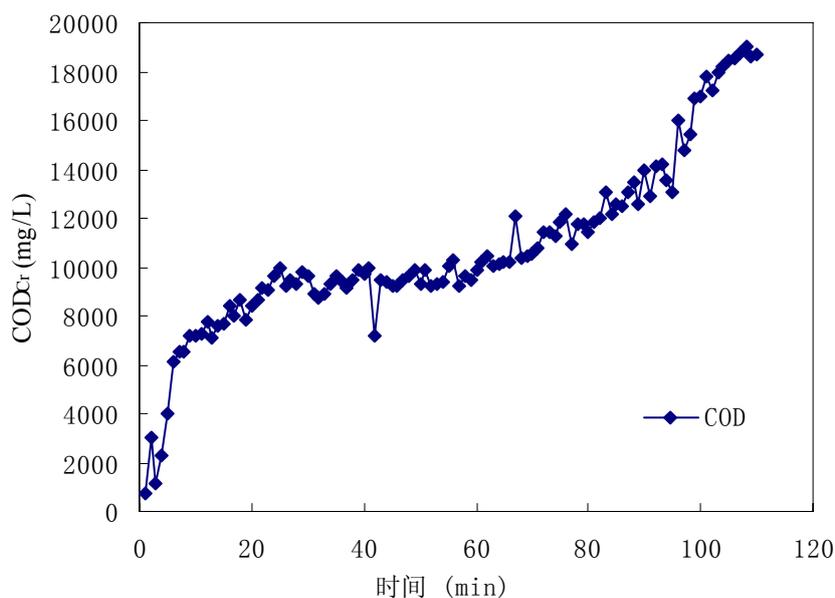


图3.22 吸附出水COD<sub>Cr</sub>变化趋势

Fig.3.22 Trend of COD<sub>Cr</sub> by sorption

从图3.22可以看出COD的变化趋势：在初始阶段（ $t < 10\text{min}$ ），COD上升的较快，第10min时COD<sub>Cr</sub>达到 $7.10 \times 10^3\text{mg/L}$ 左右；在10~30min，COD<sub>Cr</sub>保持上升趋势，从 $7.00 \times 10^3\text{mg/L}$ 上升到 $9.50 \times 10^3\text{mg/L}$ 左右；在30~70min，COD<sub>Cr</sub>保持在 $9.50 \times 10^3\text{mg/L} \sim 1.05 \times 10^4\text{mg/L}$ 之间，可说是稳定态阶段；在80min以后，COD<sub>Cr</sub>上升的较快，从 $1.15 \times 10^4\text{mg/L}$ 上升到 $1.85 \times 10^4\text{mg/L}$ 左右，可以以80min作为COD<sub>Cr</sub>的穿透点，在110min内，COD<sub>Cr</sub>达到 $1.87 \times 10^4\text{mg/L}$ ，这和达到了苯胺的吸附穿透点法有

关。

### 3.3.3.2 对三级逆流萃取后废水的动态吸附试验

实验方法同对原水的动态吸附试验，只是以250ml量筒代替50ml量筒，相当于检测频率降低。

对实验数据进行分析，以管数为横坐标，出水浓度为纵坐标绘制苯胺和COD的穿透曲线图，结果如图3.23所示。

从图3.23可以看出对三级逆流萃取后的出水进行动态吸附所绘制出的苯胺和COD穿透曲线和原水的穿透曲线形状基本一致，都有上升阶段、平稳阶段和穿透点。但是从图3.22也可以看出萃取后吸附出水的稳定态值保持在 $6.50 \times 10^3 \sim 8.50 \times 10^3 \text{mg/L}$ 之间，而原水的吸附稳定态值为 $9.50 \times 10^3 \sim 1.05 \times 10^4 \text{mg/L}$ 之间。这可能是萃取操作大大减少了苯环类物质的含量，活性炭吸附的物质和萃取所去除的物质不相同，或者说废水中的某些物质可以被很好地被萃取出来但活性炭对它们吸附能力较差。

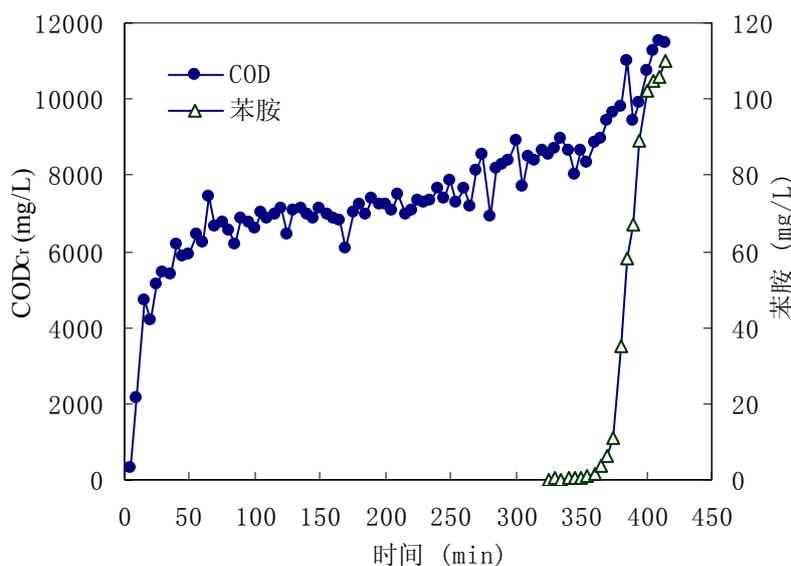


图3.23 苯胺和 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的穿透曲线图

Fig.3.23 The through curve of aniline and  $\text{COD}_{\text{Cr}}$

### 3.3.4 吸附对其他指标的去除效果

对静态吸附和动态吸附出水进行总氰化物和氨氮含量的检测。静态吸附出水取自活性炭投加量对吸附效果的影响实验；动态吸附出水为三级逆流萃取后动态吸附实验。检测结果如表3.14。

表3.14 吸附法对总氰化物和氨氮的去除效果

Table3.14 Result of sorption on ammonia and cyanides

| 活性炭吸附 | 氨氮(mg/L) | 总氰化物(mg/L) |
|-------|----------|------------|
| 静态吸附  | 20       | 604        |
| (g/L) | 40       | 602        |
| 动态吸附  | 稳态值      | 600        |
|       |          | 0          |

从上表的数据可以看出：静态吸附活性炭量对出水氨氮含量基本没有变化，这说明游离态的氨氮含量在600mg/L左右，活性炭对氨氮的吸附能力较差；对总氰化物的吸附活性炭表现出较高的吸附能力，这可能与总氰化物存在的状态有关，应该结构中带有苯环，这和萃取得到的推论一致。

活性炭动态吸附后氨氮值基本保持在600mg/L左右，总氰化物的含量没有检出。

### 3.3.5 活性炭的再生

由于活性炭价格较贵，如不再生使用，不仅造成运行费用高，还会引起资源的极大浪费，这与环境保护的目的背道而驰。

吸附，是一个放热过程，由于被吸附质、活性炭和溶剂这三者之间的亲和力的不同而形成吸附平衡关系。为了使被吸附物质解吸，可考虑下列方法：

- (1) 改变被吸附物质的化学性质；
- (2) 用对被吸附物质亲和力强的溶剂萃取；
- (3) 用对活性炭的亲和力比被吸附质更大的物质置换；
- (4) 用从外部加热以提高温度等方法使平衡关系本身变化；
- (5) 用降低溶剂中溶质的浓度（压力）进行解吸；
- (6) 使被吸附质分解或者氧化除去的方法。

方法（1）对吸附量随溶液pH值变化很大被溶质是有效的，如工业上吸附苯酚的活性炭，以氢氧化钠溶液再生。方法（2）广泛用于吸附树脂的再生。方法（3）还要考虑到解吸方法。方法（4）广泛应用于气体吸附活性炭的再生，一般以高温水蒸汽进行再生。对水处理中的活性炭的再生，由于吸附的一般是多种有机物，通常采用（6）法再生。作为氧化分解的方法，主要由以下几种：高温氧化性气体氧化；微生物的氧化降解；液相氧化剂氧化等。

对于苯胺基乙腈的生产废水，针对其废水中主要被吸附的苯胺、苯胺基乙腈等吸附质的理化性质，在pH值对吸附的影响实验基础上，本文拟采用酸洗+高温水蒸汽联合再生的方法。

取吸附饱和的活性炭50g放入200ml的烧杯中，加入150ml10% $H_2SO_4$ ，浸泡10h

后过滤，再以蒸馏水浸泡1h，反复冲洗后晾干。然后放入马弗炉内高温再生，控制温度200℃30min，400℃10min，取出以蒸馏水骤冷（由于没有高温水蒸汽产生设备，本文采用马弗炉干热再生）。

分别取再生后的活性炭和新炭对废水进行静态吸附实验，以对苯胺和COD的吸附量为指标进行再生性能评价。实验结果见表3.15。

表3.15 再生活性炭的吸附性能

Table.3.15 Adsorption yield of regenerated activated carbon

| 活性炭种类 | 苯胺吸附量(mg/g) | COD <sub>Cr</sub> 吸附量(mg/g) |
|-------|-------------|-----------------------------|
| 新活性炭  | 48.1        | 592                         |
| 再生活性炭 | 43.2        | 473                         |

从上表的数据可以看出不论是对苯胺还是对COD再生活性炭的吸附量和新炭相比都有不同比例的下降，分别为新炭吸附量的89.8%和79.9%。因此，酸洗联合干热再生法可以用来再生活性炭，但作者推荐采用酸洗+高温水蒸汽再生的方法。

### 3.3.6 吸附后废水回用实验

研究经活性炭吸附后的废水回用于生产的可行性。

#### (1) 实验药品与仪器

活性炭、50%羟基乙腈水溶液（抚顺化工厂）、苯胺（99.5%，吉林化工厂）、蒸馏水、生产废水（母液）、恒温水浴锅、搅拌器、吸附柱（自制，玻璃，长L=50cm，直径D=4cm），离心机（厂方生产设备），物理天平

#### (2) 实验方法与步骤

取经过吸附柱吸附过的废水 275g 于 1000ml 烧杯中，放入水浴锅内，加热至 40℃，开始搅拌，称取 120g 苯胺慢慢倒入烧杯中，加热至 45℃后，分三次缓慢加入 144g 羟基乙腈水溶液，加热至 75℃。待混合液升温至 75℃，保温 2h 后，继续加热至 98℃，而后保温 4h，取出烧杯冷却至 30℃，期间一直搅拌，并控制搅拌速度，待结晶体出现后，以三层纱布过滤后离心脱水 10min，称重。

实验现象：

放入苯胺后，溶液变为乳白色；加入羟基乙腈，温度升至75℃后，颜色慢慢变黄，继续加热至98℃，颜色加深至深棕色；离心后，产品为土黄色，颗粒均匀透亮，从外观看质量较生产中为好。

#### (3) 实验结果与讨论

经称重后得到产品W=157g，含水率以 $\alpha$ 计，则可计算产品产率P：

$$P = \frac{W_n \times (1 - \alpha)}{W_g \times 50\%} \times 100\% \times \frac{M_n}{M_g}$$

公式中：P—苯胺基乙腈的产率

$W_g$ —羟基乙腈的加入量

$M_g$ —羟基乙腈的分子量 57.05

$W_n$ —苯胺基乙腈的产出量

$M_n$ —苯胺基乙腈的分子量

取  $\alpha = 5\%$ ，可以计算出  $P = 89.53\%$

从实验现象中可得，母液水经过处理后可以用于回用，虽然产率低于规模生产中的产率，但生产中出现的现象（结晶不好，颜色变深，颗粒粒径小等）可以通过改变某些参数（如降温速度、搅拌速度）来改变，在此就不作进一步讨论。

### 3.4 吹脱法

经过萃取和吸附试验发现废水中的氨氮含量很高，萃取和吸附法对游离态氨氮的去除效果较差。由于化学沉淀法的药剂费用较高，实验采用工程中应用较多的吹脱法去除氨氮。

在碱性条件下 ( $\text{pH} > 10.5$ )，废水中的氨氮主要以  $\text{NH}_3$  的形式存在（见图3.24）。为了有效地脱除废水中的氨，实验中调节  $\text{pH} > 12$ ，研究温度对吹脱效率的影响。

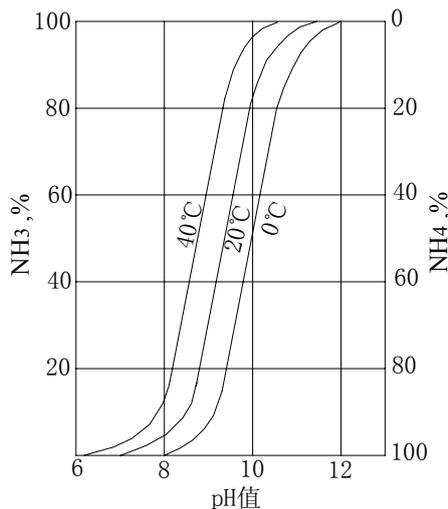


图3.24 pH值及温度对氨和铵离子在水中分布的影响

Fig.3.24 Effect of the pH value on ammonia

#### (1) 实验仪器与药品

水泵（山本—X6500）、秒表、恒温水浴锅（）、PHS-25型pH计（上海雷磁仪

器厂)、NaOH (AR)

(2) 实验步骤

取500ml经过活性炭吸附后的废水于1000ml烧杯中, 利用质量浓度为10%的氢氧化钠调节pH>12, 把烧杯放入水浴锅内升温, 到指定温度后开始计时曝气, 取不同时刻废水测NH<sub>3</sub>-N。

3.4.1 温度对吹脱效率的影响

固定吹脱时间为3min, 测试不同温度下的氨氮吹脱效率。

从图3.25可以看出在较低的吹脱时间里, 温度对吹脱效率有很大的影响。在20℃条件下, 吹脱3min, 氨氮去除率仅为24.1%; 当温度为40℃左右时, 氨氮的去除率升到了81.2%; 升到60℃以后, 氨氮的去除率都在90%以上。

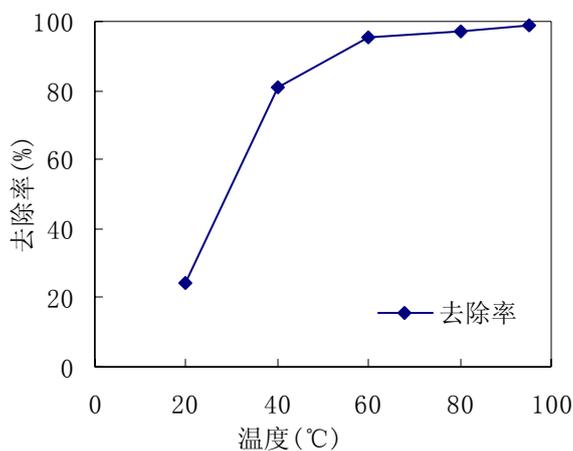


图3.25 温度对吹脱效率的影响

Fig.3.25 Effect of temperature on stripping efficiency

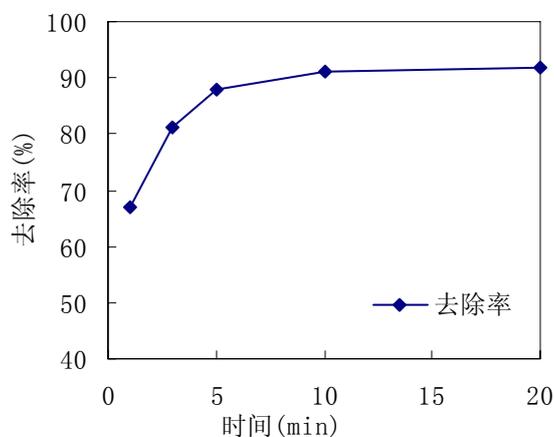


图3.26 吹脱时间对效率的影响

Fig.3.26 Effect of time on stripping efficiency

### 3.4.2 吹脱时间的影响

在40℃条件下，测试吹脱时间对氨氮去除率的影响。

从图3.26可以看出，在40℃条件下，氨氮的去除率在最初的5min内上升很快，随后的时间里吹脱效率没有太大的增长，基本保持在92%左右，这与此条件下氨氮的溶解度有关。

## 3.5 生物处理

在废水经过各种预处理实验后，废水中有毒有害物质被大幅度地消减，废水的可生化性有较大的提高，但是废水中还含有较高浓度的COD和氨氮，必须采用生物法予以降解去除，以达到排放的标准。

废水经三级逆流萃取、活性炭吸附、氨吹脱后，水质如3.16所示。从表上得到的数据可知，在吹脱后废水COD<sub>Cr</sub>为7.5×10<sup>3</sup>mg/L，苯胺和总氰化物含量没有检出，氨氮含量为60mg/L左右，废水的可生化性有较大的提高，可以采用生化法作进一步处理，以达到排放的要求。

表3.16 各级处理出水水质

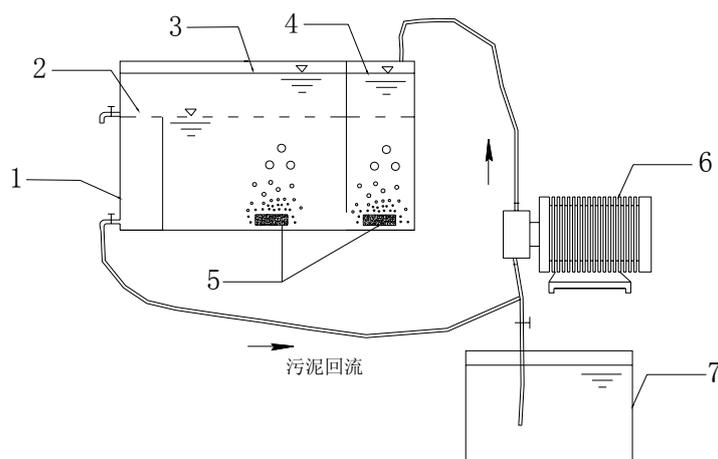
Table.3.16 Quality of the outflow by every stage treatment

| 处理方法   | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | 苯胺<br>(mg/L)         | 总氰化物<br>(mg/L) | 氨氮<br>(mg/L)         | BOD <sub>5</sub> /<br>COD <sub>Cr</sub> |
|--------|--------------------------|----------------------|----------------|----------------------|---|
| 原水     | 2.45×10 <sup>4</sup>     | 1.20×10 <sup>3</sup> | 560            | 1.15×10 <sup>3</sup> | 0.23                                    |
| 三级逆流萃取 | 1.15×10 <sup>4</sup>     | 90                   | 38             | 650                  | 0.27                                    |
| 活性炭吸附  | 8.0×10 <sup>3</sup>      | 0                    | 0              | 600                  | 0.31                                    |
| 吹脱     | 7.5×10 <sup>3</sup>      | 0                    | 0              | 60                   | 0.33                                    |

### 3.5.1 实验设计

本实验的目的是考察此废水经过预处理后生物处理的可行性，并取得相关的数据和经验，为以后的工程工艺设计提供参考。

由于废水的有机物浓度较高，可生化性一般，通常采用厌氧生物处理法，如利用一些高效厌氧反应器UASB、ABR、EGSB等，但这些反应器污泥的培养、驯化需要很长时间，且温度、进水溶解氧等工艺条件控制比较严格，在较短的时间里不易试验成功，为此本文采用好氧生物处理法来观察废水生物降解过程。实验装置见图3.27。



1-反应器 2-沉淀区 3-反应区 4-缓冲区 5-曝气头 6-计量泵 7-配水贮槽

图3.27 反应器实验装置示意图

Fig.3.27 The sketch map of the experiment reactor

实验装置中，SBR反应器由有机玻璃制作，尺寸为350mm×200mm×200mm，总有效容积为12L，利用隔板和挡板按功能分成三部分；沉淀区，排水挡板高为145mm，使曝气使悬浮的污泥沉淀，然后以泵回流到缓冲区，沉淀区长60mm；主反应区中以曝气头代替搅拌器，微生物降解过程在此完成，长200mm；为防止瞬时进水对反应区的冲击设置了缓冲区，通过隔板下部与主反应区相通，缓冲区长为80mm；反应器内曝气兼有供氧和搅拌的功能；为准确计量废水流量给水采用计量泵，兼有回流污泥循环泵的作用；配水贮槽容积为20L。

实验中采用序批式活性污泥法（Sequencing Batch Reactor，简称SBR）是因为SBR反应器比较易于控制，工艺操作比较简单。SBR工艺一个周期一般分为进水、曝气、沉淀、排水排泥和闲置五个阶段。本文在实验中采用一个周期为24h，其中进水0.5h，曝气6h（边进水边曝气），沉淀3h，排水0.5h，闲置14h。

### 3.5.2 反应器的处理效果

#### 3.5.2.1 反应器的启动

实验中采用的接种污泥取自沈阳某污水处理厂二沉池回流污泥，污泥含水率为99%，MLSS为9.15g/L，接种量为4L，以自来水注满反应器，连续曝气3d后开始进水。以经过预处理的废水配制进料液，并向废水中投加磷酸盐缓冲溶液、氯化钙、硫酸亚铁等营养盐，保持废水的pH值在7.2左右。启动期每次进水为4L， $COD_{Cr}$ 保持在750mg/L~850mg/L之间，氨氮为30mg/L左右，曝气时反应器中的溶解氧在6mg/L左右，测试出水 $COD_{Cr}$ 。等出水 $COD_{Cr}$ 去除率大于80%，且稳定运行一周后，启动期结束。以后逐渐增加进水浓度至1000mg/L、1300mg/L、1600mg/L和

2000mg/L, 检测出水的COD<sub>Cr</sub>和氨氮。在反应器运行期间, 水温在15~22℃之间。

### 3.5.2.2 实验结果

实验结果如表3.17所示。

表3.17 反应器运行状况

Fig.3.17 Run data of the reactor

| 时间 (d) | 进水<br>COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | 出水<br>COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | 混凝后<br>COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | COD去除<br>率 (%) |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------|
| 1      | 1.24×10 <sup>3</sup>           | 975                            | 917                             | 25.8           |
| 3      | 1041                           | 705                            | 644                             | 38.1           |
| 5      | 751                            | 438                            | 405                             | 46.1           |
| 7      | 730                            | 411                            | 382                             | 47.7           |
| 9      | 834                            | 342                            | 307                             | 63.2           |
| 11     | 867                            | 311                            | 266                             | 69.3           |
| 13     | 804                            | 261                            | 232                             | 71.1           |
| 15     | 816                            | 253                            | 217                             | 73.4           |
| 17     | 891                            | 237                            | 165                             | 81.5           |
| 19     | 913                            | 231                            | 151                             | 83.5           |
| 21     | 924                            | 197                            | 134                             | 85.5           |
| 23     | 956                            | 166                            | 88                              | 90.8           |
| 25     | 944                            | 174                            | 97                              | 89.7           |
| 27     | 934                            | 131                            | 29                              | 96.9           |
| 29     | 1.03×10 <sup>3</sup>           | 231                            | 166                             | 83.9           |
| 31     | 1.06×10 <sup>3</sup>           | 226                            | 133                             | 87.4           |
| 33     | 1.03×10 <sup>3</sup>           | 215                            | 107                             | 89.7           |
| 35     | 1.25×10 <sup>3</sup>           | 256                            | 187                             | 85.1           |
| 37     | 1.25×10 <sup>3</sup>           | 245                            | 193                             | 84.5           |
| 39     | 1.25×10 <sup>3</sup>           | 240                            | 184                             | 85.3           |
| 41     | 1.59×10 <sup>3</sup>           | 298                            | 194                             | 87.8           |
| 43     | 1.58×10 <sup>3</sup>           | 286                            | 191                             | 88.0           |
| 45     | 1.59×10 <sup>3</sup>           | 288                            | 197                             | 87.8           |
| 47     | 2.06×10 <sup>3</sup>           | 413                            | 417                             | 79.7           |
| 49     | 2.05×10 <sup>3</sup>           | 389                            | 321                             | 84.3           |
| 51     | 2.09×10 <sup>3</sup>           | 497                            | 433                             | 79.3           |
| 53     | 3.12×10 <sup>3</sup>           | 1.60×10 <sup>3</sup>           | 1.46×10 <sup>3</sup>            | 53.3           |
| 55     | 3.14×10 <sup>3</sup>           | 2.29×10 <sup>3</sup>           | 1.97×10 <sup>3</sup>            | 37.3           |

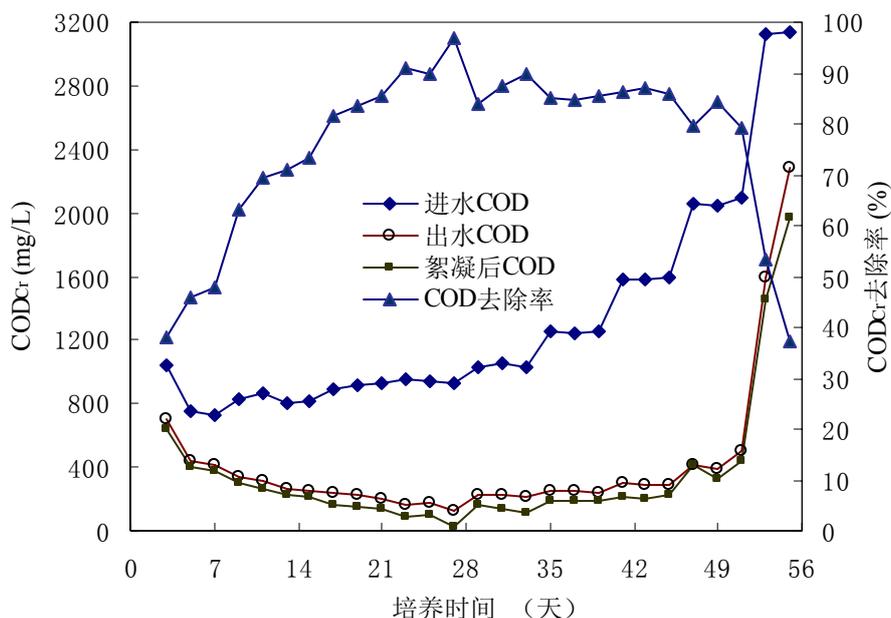


图3.28 反应器出水状况

Fig.3.28 Outflow quality of the reactor

在开始进水的第一周，发现有少量污泥上浮，且伴有一些泡沫， $COD_{Cr}$  的去除率低于40%，出水中悬浮物含量很高，达到110mg/L。这是由于微生物不适应此废水中的有机物的缘故造成的，镜检显示废水中的含有大量的绿藻和硅藻（见图3.29），原生动物很少，本文在此期间没有调整污染物的负荷，容积负荷保持在 $0.27kgCOD_{Cr}/m^3 \cdot d$ 。

在进水的第二周和第三周，污泥由黑色逐渐变为黄褐色，泡沫消失， $COD_{Cr}$  的去除率逐渐升高，最高可达88%（絮凝后），出水中悬浮物较低，在37mg/L左右。镜检显示，废水中的藻类大大减少，菌类增多，并发现游动迅速的原生动物（可能为跳虫），这是培养成功的表现。

在第四周至第七周，逐渐增大进水浓度，反应器容积负荷由 $0.27kgCOD_{Cr}/m^3 \cdot d$ 增加到 $0.7kgCOD_{Cr}/m^3 \cdot d$ ， $COD_{Cr}$  的去除率基本保持在85%左右，出水中悬浮物较低，并明显感觉到出水中粘稠性物质，这可能是为微生物分泌的多糖类物质，是微生物生长较好的表现。镜检显示，废水中含有大量游动迅速的原生动物，并观察到少数鞭毛类微生物。见图3.29。

在第七周以后，增加进水 $COD_{Cr}$ 至3100mg/L左右，反应器出水急剧恶化，出现大量污泥上浮现象。反应器停止进水，实验结束。



图3.29 SBR反应器中微生物的显微镜照片

Fig.3.29 Microphotographs of microbe living in the SBR reactor

### 3.6 本章小结

从以上萃取、氧化、吸附、吹脱和生物实验可以得出如下结论：

(1) 在保持其它条件不变的情况下，相比对废水萃取效果有较大的影响，相比越大，苯胺萃取率越高，COD去除率也越高，相比与苯胺萃取率成对数关系，当相比为2时，单级苯胺萃取率可达89%以上。

(2) 保持其他条件不变，相比为0.333，pH值对废水萃取效果有较大的影响。在酸性条件下，苯胺的萃取率随pH值减小而大幅度下降，COD去除率趋势基本和苯胺萃取率趋势保持一致；在中性偏碱条件下（ $7.5 < \text{pH} < 9.5$ ），单级苯胺的萃取率最大，可达75%以上，COD的去除率大于43.5%；在强碱性条件下，苯胺萃取率有所下降，但下降幅度较小，基本保持平稳，苯胺萃取率也可在72%以上；在原始pH值条件下，单级苯胺萃取率在70%左右，COD去除率可43.7%。苯胺萃取率和COD去除率随pH值变化的原因可能是苯胺类物质的存在状态发生了改变，在酸性条件下，苯胺和酸生成苯胺盐类，溶解度大大增加，不容易被萃取出来；在碱性条件下，亲油性物质发生了乳化（苯胺、苯胺基乙腈，甲苯），也使萃取率下降。

(3) 保持废水原始pH值不变，相比为0.333，多级萃取效果显著。三级错流萃取苯胺总萃取率可达92.9%，COD去除率达55.4%；三级逆流萃取苯胺萃取率在91%以上，COD去除率大于50%，萃取效果接近三级错流萃取。但是三级错流需要的萃取剂量为三级逆流操作的三倍，因此，对此废水的萃取处理，应采用三级逆流萃取操作方式。

(4) 萃取操作对废水中的其它污染指标也有较高的去除效率。三级逆流萃取可以去除废水中42%以上的氨氮和93%以上的总氰化物,且可以提高废水的可生化性,使 $BOD_5/COD_{Cr}$ 由0.23提高到0.27。

(5) 从萃取操作所得的数据分析可得到废水中芳香化物含量很高,对COD贡献大于50%;废水中的氨氮一部分是由羟基乙腈水解得到,另一部分则是苯胺基脲等物质提供;总氰化物主要是苯胺基乙腈,游离的氰根离子很少。

(6) 在室温条件下,保持废水的原始pH值不变,相比为0.333,废水经三级逆流萃取处理后,萃余水相中COD去除率高于50%, $COD_{Cr}$ 在 $1.17 \times 10^4$ mg/L左右;苯胺萃取率高于91%,其浓度低于96mg/L;氨氮去除率大于42%,含量在660mg/L左右;总氰化物去除率高于93%,出水浓度低于40mg/L。萃取法可以作为一种有效地废水预处理方法。

(7) 萃取后的甲苯可以采用酸洗+蒸馏联合的方式再生,具体依据厂方的实际情况而定。

(8) 利用Fenton试剂法氧化处理此废水,在室温条件下,pH=3.0左右, $[Fe^{2+}]$ : $[H_2O_2]=1:10$ ,反应时间为2h,当 $H_2O_2$ 投加量为17.6mmol/L时,出水 $COD_{Cr} < 9000$ mg/L,效果显著。但是氧化后形成的悬浮体系存在分离难的问题,只有增加药量,才能使此问题得以消除,这又使处理成本大大增加。因此,采用Fenton试剂法氧化此废水不是理想的处理手段,主要是双氧水价格昂贵,处理成本太高。

(9) 室温条件下,活性炭对苯胺和COD的吸附规律可以以Freundlich等温方程式和Langmuir等温方程式来描述。活性炭对苯胺的饱和吸附量为181mg/g。

(10) 动态吸附的穿透点可以以出水苯胺的浓度变化来确定。对原水和三级逆流萃取后废水的动态吸附稳定值分别在 $1.05 \times 10^4$ mg/L和 $8.0 \times 10^3$ mg/L左右。两者的差值可能是由于废水中的某些组分可以被萃取除去但活性炭吸附去除较难。

(11) 对废水中的总氰化物和氨氮指标进行检测,可得出活性炭对游离态氨氮的吸附效果较差,对总氰化物吸附效果较好。

(12) 对活性炭的再生实验表明,酸洗结合干热再生的方法是可行的。但推荐采用酸洗+水蒸汽再生的方法。

(13) 废水经活性炭吸附处理后,经小试实验可以回用于生产。

(14) 单纯使用活性炭吸附方法虽然设备装置简单、效果较好,但运行费用较高,本文推荐采用三级逆流萃取后再吸附的方法,以大大延长活性炭的再生周期,降低运行费用。

(15) 在pH>12的条件下,在比较短的时间里(3min),温度对吹脱去除氨氮有较大的影响。当温度保持在40℃以上时,氨氮的去除率可保持在90%以上,吹脱

后废水中的氨氮低于50mg/L,中和后可以进一步降低氨氮的含量。

(16) 在40℃时,短时间的吹脱去除率上升的很快,5min内可以去除90%以上的氨氮,吹脱时间再增长对去除率没有太大的影响,这和此温度下的氨的溶解度有关。氨被吹脱出后可排入大气或以硫酸吸收。

(17) 对经过预处理后的废水以SBR反应器进行好氧生物处理,在18~25℃条件下,以污水处理厂的剩余污泥培养三周后,反应器即可达到稳定运行。当进水 $\text{COD}_{\text{Cr}} < 1600\text{mg/L}$ 时,出水经混凝后 $\text{COD}_{\text{Cr}} < 200\text{mg/L}$ ,可以达到国家综合废水二级排放标准。

## 第四章 废水处理工艺设计

废水处理工艺的设计原则主要有以下几个方面：首先要对污染物有较高的去除效率，达到国家或地方的排放标准；其次要低成本，包括基建、设备和运行维护费用；第三工艺操作简单，运行稳定可靠，有足够的经验以资借鉴；第四尽量不要产生二次污染。

### 4.1 处理工艺方案设计

从废水的分析、实验处理我们可以得出这样的结论：废水经过三级逆流萃取、活性炭吸附、吹脱脱氨、好氧生化处理可以达到国家二级排放标准。因此，对此废水的处理工艺方案应根据实验取得的成果来进行设计。

根据废水的水质分析和实验数据，本文设计如下处理工艺：

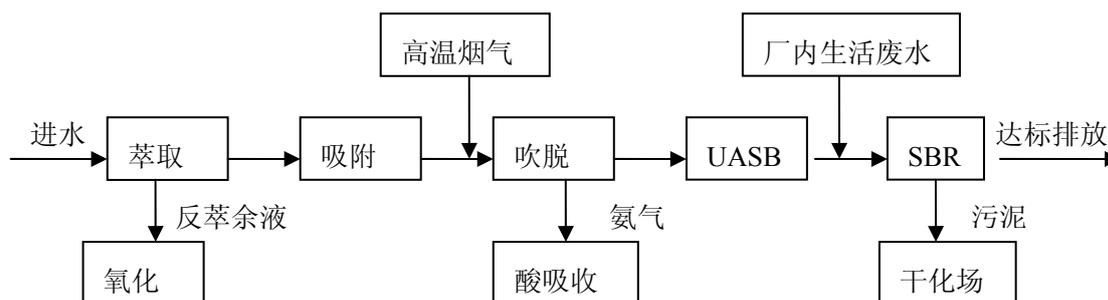


图4.1 废水处理工艺流程

Fig.4.1 The process flow diagram of wastewater treatment

### 4.2 各主要处理单元设计参数

设计处理水量为 $15\text{m}^3/\text{d}$ ，经处理后一部分后用于回用（ $5\text{m}^3/\text{d}$ ），其余的达到国家综合废水二级排放标准（GB8978-1996）后排放。

#### 4.2.1 萃取单元

工业上应用的萃取设备主要有混合澄清槽、无机械搅拌萃取柱、脉冲筛板柱、转盘柱、离心萃取器等几种设备。设计中采用结构简单、操作方便的混合澄清槽作为萃取设备。设计三级逆流萃取出水苯胺浓度低于 $90\text{mg/L}$ ， $\text{COD}_{\text{Cr}} < 1.1 \times 10^4 \text{mg/L}$ 。

萃取工艺参数：

废水流量： $2.25\text{m}^3/\text{h}$ ；

萃取剂：甲苯；

pH=7.0~8.5;

设计操作温度: 25℃;

相比R: 0.333;

萃取级数: 三级逆流萃取;

萃取设备:

箱式混合澄清槽, 4台(1台用于反萃), 机械搅拌, 两相在混合槽内接触时间为20min, 混合室有效体积为1m<sup>3</sup>, 尺寸为1m×1m×1.1m(长×宽×有效高度); 澄清停留时间为30min, 澄清室体积为6m<sup>3</sup>, 尺寸为3m×1m×2m, 4mm钢板焊接而成。混合澄清槽之间管道连接, 各级之间有0.5m高程差, 依靠自流完成级间液体流动。结构示意图如图4.2所示:

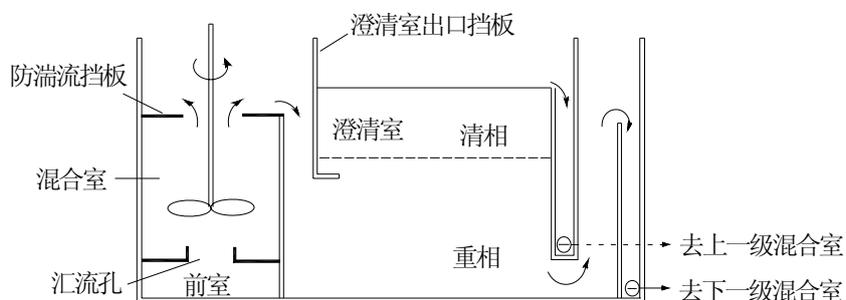


图4.2 混合澄清槽结构示意图

Fig.4.2 Structure of the mixer-settler

#### 4.2.2 吸附单元

吸附装置的形式一般有固定床、移动床、流动床和搅拌槽等几种形式。设计中采用下降流式固定床吸附塔。吸附采用颗粒状活性炭, 粒径为8×30目。设计出水苯胺含量低于3mg/L, COD<sub>Cr</sub><8×10<sup>3</sup>mg/L。吸附后的废水一部分回用于工艺生产中, 具体量由生产情况而定。

吸附工艺参数:

废水流量: 2.25m<sup>3</sup>/h;

接触时间为15min;

线速度为3m/h;

活性炭层高: 5m;

吸附塔内径: 1.3m。

吸附塔为钢板焊接而成, 2座并联。活性炭的再生采用酸洗后高温水蒸汽(190℃)联合再生, 或者由活性炭生产厂家再生, 采取何种方式由厂方决定。

### 4.2.3 吹脱单元

经常使用的吹脱设备多为鼓泡池和吹脱塔。设计采用吹脱效率较高的吹脱塔。填料为规整填料，材质为不锈钢。如果产生填料堵塞问题，可以撤出调料，改为喷淋塔。由于工厂有生产用5吨燃煤锅炉一台，产生大量的高温烟气，烟气中不仅含有大量的灰尘，SO<sub>2</sub>也严重超标，因此设计中采用此烟气来进行吹脱，不仅利用了烟气的余热吹脱除去氨氮，还减轻的烟气对周围环境的污染。设计中取氨的吹脱去除率为90%。

吹脱塔结构示意图如图4.3所示：

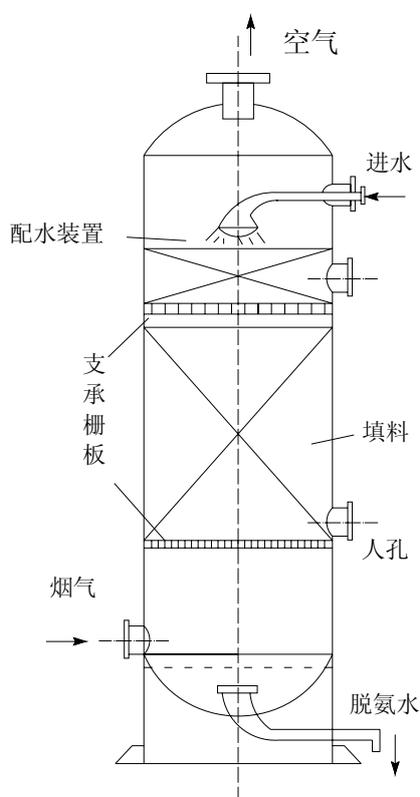


图4.3 吹脱塔示意图

Fig.4.3 The diagrammatic sketch of the stripping tower

吹脱工艺参数：

废水流量：2.25m<sup>3</sup>/h；

pH>12，以生石灰调节废水的pH值；

气水比为：4000~6000；

吹脱塔内径1m，高6m，填料层高2m，钢板焊接而成。

废水经吹脱除氨后，以硫酸中和后进入生物处理单元。

#### 4.2.4 生物处理单元

废水经过以上单元预处理后，废水的 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 大约在 $7.5 \times 10^3 \text{mg/L}$ 左右，氨氮为 $60 \text{mg/L}$ 左右，苯胺和总氰化物在 $1 \text{mg/L}$ 左右， $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 在 $0.33$ 左右。此废水需要作进一步的处理以达到排放要求。

根据文献资料 [117, 118, 119] 可知，此废水可以采用兼性+SBR生化处理法降解废水中的有机物。因此，作者在做好氧生物处理实验的基础上，采用厌氧、好氧联合处理此废水。厌氧法采用高效厌氧反应器—上流式厌氧污泥床反应器（UASB），好氧法采用序批式生物反应器（SBR），UASB和SBR都是技术比较先进的反应器系统。

UASB工艺设计参数：

进水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ： $7.5 \times 10^3 \text{mg/L}$ ；

进水流量为： $1 \text{m}^3/\text{h}$

反应温度： $30^\circ\text{C}$

水力停留时间： $24 \text{h}$

污泥停留时间： $30 \text{d}$

容积负荷： $3.8 \text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$

上流速度： $0.5 \sim 1 \text{m/h}$

回流比： $100\%$

反应器为矩形，有效容积 $48 \text{m}^3$ ，分2格，长宽都为 $2.0 \text{m}$ ，有效高度为 $6.0 \text{m}$ ，总高度为 $7.0 \text{m}$ ，钢混结构，外部有保温层，保温层材质为岩棉毡，厚度为 $10 \text{cm}$ 。

SBR工艺设计参数：

进水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ： $1.2 \times 10^3 \text{mg/L}$ ；

设计处理量： $50 \text{m}^3/\text{d}$ ；

SBR系统运行每周期为 $12 \text{h}$ ，进水 $0.5 \text{h}$ ，曝气 $6 \text{h}$ ，沉淀 $3 \text{h}$ ，排水 $0.5 \text{h}$ ，闲置 $2 \text{h}$ 。钢混结构，有效容积 $75 \text{m}^3$ ，外部尺寸为 $7 \text{m} \times 3.5 \text{m} \times 3.8 \text{m}$ 。

#### 4.2.5 附属构筑物与设备

- (1) 废水储池，有效容积为 $150 \text{m}^3$ ，尺寸为 $8 \text{m} \times 7 \text{m} \times 3.5 \text{m}$ ，分两格，砖混结构；
- (2) 调节池，1座，有效容积为 $50 \text{m}^3$ ，尺寸为 $5 \text{m} \times 4 \text{m} \times 3 \text{m}$ ，钢混结构；
- (3) 集水池，2座，有效容积 $6 \text{m}^3$ ，尺寸为 $2 \text{m} \times 2 \text{m} \times 2 \text{m}$ ，钢混结构；
- (3) 配药池，2座，酸、碱配药池各一座，容积为 $2 \text{m}^3$ ，调节废水的pH值；
- (4) 加药泵，3台，2用1备，流量为 $10 \sim 20 \text{L/h}$ ；加药泵（甲苯），3台，2用1备；

(5) 提升泵，6台，4用2备，流量为 $3\text{m}^3/\text{h}$ ；

(6) 风机，2台，风量为分别为 $50\text{m}^3/\text{min}$ 和 $10\text{m}^3/\text{min}$ 左右，一台用于氨吹脱，另一台用于SBR曝气系统；

(7) 管道，阀门若干。

### 4.3 本章小结

对此废水的处理工艺本文采用物化处理联合生物降解的方法，具体为以三级逆流萃取去除废水中的大部分苯胺基乙腈、苯胺和其它结构中带有苯环的物质，大幅度消减废水的COD，降低废水的毒性；然后以活性炭进一步去除结构中带有苯环的物质，回用一部分废水，提高需进一步处理废水的可生化性；为防止对生物处理的冲击，再以氨吹脱法去除废水中的大量氨氮，保证生物处理系统的稳定运行；出水以上流式厌氧污泥床反应器去除剩余的大部分有机物，混合厂内的生活污水后，最后再以序批式反应器保证处理出水可以达标排放。

## 第五章 结论

苯胺基乙腈生产过程中产生高浓度高毒性高氨氮有机废水，废水中不仅含有苯胺、苯胺基乙腈等有生物毒性物质，还含有氰化物等剧毒物质，此外高浓度的氨氮也限制微生物的降解活动。作者通过对废水的定性定量检测，分析废水中主要污染物的理化性质，设计了以物化预处理提高废水的可生化性耦合生物降解的方法成功地在实验中使废水可以达标排放。

通过气质谱定性分析得知废水中含有大量结构中带有苯环的物质，如苯胺基乙腈、苯胺、苯胺基脒等，这些物质对微生物都有很大的毒性。若要通过微生物降解法处理该废水，必须对废水进行至少十倍以上的稀释，这造成处理构筑物和设备的基础投资增大，且最终污染物排放总量也必然增大。因此，作者设计了以萃取、吸附、氨吹脱为主的物理化学处理方法，大幅度消减废水中的有毒有害物质，提高废水的可生化性，然后再以生物降解法使废水可以达标排放。通过实验得到如下结论：

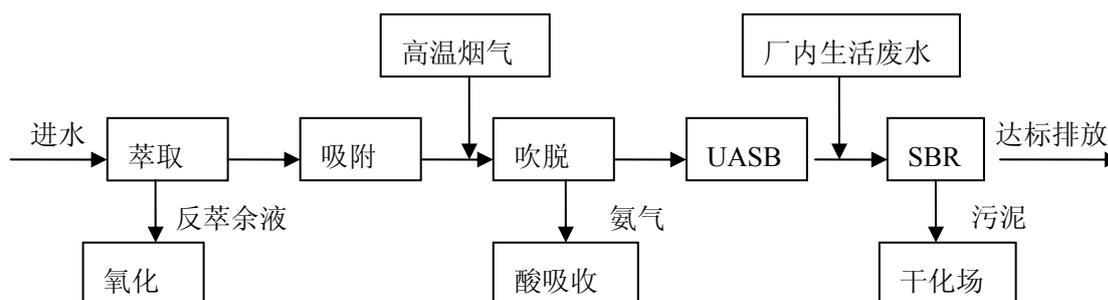
(1) 在分析了废水中的有机物组成和性质的基础上，选择了以甲苯为萃取剂，在中性条件下，相比为0.333，三级逆流萃取法处理该废水。实验结果表明以该法处理后，废水中的苯胺萃取率大于91%，总氰化物去除率大于93%，氨氮去除率大于42%， $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率大于52%， $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 由0.23提高到0.27。对于萃取后的甲苯再生，利用了pH值的摆动效应（酸性条件下萃取效果差），以稀硫酸为反萃剂，再生后的甲苯对苯胺的萃取能力为新鲜甲苯的99.4%。酸洗再生甲苯所得到的萃余液可以采用氧化剂去除。蒸馏法再生甲苯的试验结果表明：蒸馏再生的甲苯萃取能力和新鲜甲苯相当。因此，建议当酸洗反萃再生甲苯的萃取能力降为新鲜甲苯萃取能力的85%时，以蒸馏法再生一次，以保证甲苯的持续利用。

(2) 为了进一步去除废水中结构中带有苯环的污染物质，并使一部分废水可以回用，对废水进行了活性炭吸附试验。吸附试验结果表明：活性炭对苯胺和COD的吸附规律可以以Freundlich等温方程式和Langmuir等温方程式来描述；在中性条件下，活性炭对苯胺和COD的吸附能力最强；对原水和三级逆流萃取后废水的动态吸附稳定值分别在 $1.05 \times 10^4 \text{mg/L}$ 和 $7.5 \times 10^3 \text{mg/L}$ 左右，两者的差值可能是由于废水中的某些组分可以被萃取除去但活性炭吸附去除较难的原因造成；吸附后的废水经小试实验表明可以回用于生产。对于活性炭的再生方法推荐采用酸洗加水蒸汽联合再生的方式。

(3) 废水经过三级逆流萃取和活性炭吸附后，氨氮含量还是高达600mg/L，实验中采用吹脱法进行处理。依照氨的状态和溶解度受pH值及温度的影响关系，在pH>12，温度高于40℃条件下，在较短的时间里，氨氮的脱除率可达90%以上。在设计中采用吹脱塔来处理，并利用生产产生的高温烟气来提高去除效率，不仅脱除了氨氮和二氧化硫，还可以充分利用余热，以减少直接废水加热增加的能耗。

(4) 在废水经过三级逆流萃取、活性炭吸附、氨吹脱后，废水中的有机物质被大幅度消减，废水的可生化性大大提高，为生物处理系统的良好运行提供了条件。在后续的生物处理实验中，序批式活性污泥法（SBR）表现出优良的性能，在进水与生活污水混和后COD<sub>Cr</sub>浓度为1600mg/L以下时，反应器出水经泥水分离后可以达到国家综合废水二级排放标准。

(6) 在实验室实验的基础上，推荐如下处理工艺流程：



## 参考文献

- [1] 王绍文, 罗志腾, 钱雷. 高浓度有机废水处理技术与工程应用 [M], 北京: 冶金工业出版社, 2003, 1
- [2] 张林生, 黄璞, 顾勇渔. 吹脱吸附法处理汽车涂装工艺废水 [J], 中国给水排水, 1999, 15 (12): 47-49
- [3] 张新力, 肖学德, 刘玲. 吹脱工艺处理纺织浆料废水的研究 [J], 环境保护, 2004.7: 27-30
- [4] 喻庆华, 张华廷, 王朝峰等. 含正丁胺的废液处理工艺研究 [J], 矿冶工程, 2001.9, 21 (3): 32-35
- [5] 刘俊良, 马孟光. 氰化物吹脱回收试验研究 [J], 哈尔滨建筑大学学报, 1998.6, 31 (3): 50-56
- [6] 席建, 张庆鸿. 吹脱-臭氧化处理气田水 [J], 天然气工业, 1994.3, 14 (2): 73-76
- [7] 石璐, 唐受印, 刘忠义. 厌氧-吹脱-好氧-吸附法处理酱油废水 [J], 环境污染与防治, 2003.10, 23 (5): 316~318
- [8] 吴东雷, 许文峰, 殷峻. 沉淀法、吹脱法处理高浓度味精废水试验研究 [J], 重庆环境科学, 2002.2, 24 (1): 43-45
- [9] 王文斌, 董有, 刘士度. 吹脱法去除垃圾渗滤液中的氨氮研究 [J], 环境污染治理技术与设备, 2004.6, 5 (6): 51-53
- [10] 胡继峰, 刘怀. 含氨废水处理技术及工艺设计方案 [J], 水处理技术, 2003.8, 29 (4): 244-246
- [11] 庄镇民. 赖氨酸废水的处理和氨回收 [J], 化工环保, 2001, 21 (5): 258-263
- [12] 王有乐, 翟均, 谢刚. 超声波吹脱处理高浓度氨氮废水的试验研究 [J], 环境污染治理技术与设备, 2001.4, 2 (2): 59-63
- [13] Tohren C. G. Kibbey, Kurt D. Pennell, Kim F. Hayes. Application of Sieve-Tray Air Strippers to the Treatment of Surfactant-Containing Wastewaters [J], AIChE Journal, 2001.6, 47 (6): 1461-1470
- [14] 戴猷元, 张瑾. 有机废水萃取处理技术 [M], 北京: 化学工业出版社, 2003, 6-7
- [15] 迟春娟, 张嗣炯. 液-液萃取处理高氯难降解有机废水 [J], 环境污染治理

- 技术与设备, 2001.12, 2 (6) : 50—56
- [16] 戴猷元, 杨义燕, 瞿福平等. 难降解有机废水的萃取置换法预处理 [J], 环境科学, 1998.11, 6: 52—55
- [17] 冯旭东, 杨义燕, 瞿福平等. 敌白虫萃取分离的研究 [J], 环境化学, 1999.3, 18 (2) : 141—145
- [18] 鲁军, 周洪德, 魏兴义. 用络合萃取法对磺酸型有机废水进行预处理的研究 [J], 化工环保, 1994.2: 67—71
- [19] 吴方宁, 张全英. 络合萃取法对含胺类有机废水的处理 [J], 化工中间体, 2005, 7: 10—12
- [20] [日]炭素材料学会. 活性炭基础与应用 [M], 北京: 中国林业出版社, 1984.6, 210—212
- [21] 罗明亮, 杨庆良. 活性炭吸附法处理苯乙酸工艺废水中甲苯的模拟研究 [J], 化工研究与应用, 2000, 12 (16) : 635—637
- [22] 闫光绪, 张洪林. 苯乙烯废水活性炭吸附装置的评价及改进研究 [J], 化工环保, 1996, 16 (5) : 263—268
- [23] 焦莉莉, 周建中, 黄顺德. 柠檬酸发酵液的活性炭吸附处理法 [J], 华东理工大学学报, 1995.10, 12 (5) : 552—556
- [24] 郝存江, 陈静, 栗洪斌等. 沉淀—吸附处理双氯灭痛高浓度有机废水的工艺研究 [J], 环境污染与防治, 2000.6, 22 (3) : 24—26
- [25] 张一先, 张俊强, 张哲如等. 米斯菲林废水的试验探索 [J], 上海环境科学, 1994.2, 13 (2) : 37—40
- [26] A. Wießner, M. Remmler, P. Kusch, Stottmeister. The treatment of a deposited lignite pyrolysis wastewater by adsorption using activated carbon and activated coke [J], Colloids and Surfaces, 1998, 91 - 97
- [27] Sanja Papić, Natalija Koprivanac, Ana Lončarić Božić, Azra Meteš. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation / carbon adsorption process [J], Dyes and Pigments, 2004, 62: 291 - 298
- [28] Giovanni Bergna, Roberto Bianchi, Francesca Malpei. GAC Adsorption of Ozonated Secondary Textile Effluents for Industrial Water Reuse [J], Wat.Sci.Tech, 1999, 40 (4) : 435—442
- [29] Fawzi Banat, Nader AI-Bastaki. Treating dye wastewater by an integrated process of adsorption using activated carbon and ultrafiltration [J], Desalination, 2004, 170: 69—75

- [30] Nagarethinam Kannan, Mariappan Meenakshi Sundaram. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study [J], *Dyes and Pigments*, 2001, 51: 25—40
- [31] 许月卿, 赵仁兴, 白大雄等. 大孔吸附树脂处理含磺胺废水的研究 [J], *离子交换与吸附*, 2003, 19 (2): 163—169
- [32] 赵仁兴, 杜静, 阎西奎等. RH大孔吸附树脂处理炼油厂碱渣废水的研究 [J], *化工环保*, 1995, 15: 12—17
- [33] 肖芳, 王槐三, 吴铁恒等. 树脂吸附法处理吐氏酸生产废水 [J], *四川大学学报*, 2004.3, 36 (2): 51—53
- [34] 陆朝阳, 王学江, 张全兴等. 树脂吸附法处理分散蓝NKF脱磺母液 [J], *化工环保*, 2002.12, 22 (6): 342—346
- [35] 张晓, 张全兴, 陈金龙. 树脂吸附法处理1,4—二羟基蒽醌生产废水的研究 [J], *离子交换与吸附*, 2000, 16 (2): 140—146
- [36] 王槐三, 寇晓康, 刘玉鑫等. 树脂吸附法处理2,4—D丁酯氯化含酚废水 [J], *石油化工*, 2002, 31 (6): 468—471
- [37] Qinglin Zhang, Karl T. Chuang. Adsorption of organic pollutants from effluents of a kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin [J], *Advances in Environmental Research*, 2001, 3: 251—258
- [38] Maria Cristina Annesini, Fausto Giront, Barbara Monticelli. Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resin: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds [J], *Wat. Res.*, 2000, 34 (11): 2989—2996
- [39] 赵光, 肖月竹. 用活性炭纤维吸附处理十三吗啉农药废水的研究 [J], *化工环保*, 1994, 3: 131—135
- [40] Catherine Brasquet, Etienne Subrenat, Pierre Le Cloirec. Selective adsorption on fibrous activated carbon of organics from aqueous solution: correlation between adsorption and molecular structure [J], *Wat. Sci. Tech*, 1997, 35 (7): 251—259
- [41] H el ene M etivier-Pignon, Catherine Faur-Brasquet, Pierre Le Cloirec. Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters [J], *Separation and Purification Technology*, 2003, 31: 3—11
- [42] 宣晓梅, 金朝晖, 孙雁等. 粉煤灰吸附高浓度有机实验室废水 [J], *城市环境与城市生态*, 2005.6, 18 (3): 7—8

- [43] 夏文林, 李武. 煤灰吸附—两级好氧生物工艺处理制药废水 [J], 环境工程, 1994.4, 17 (2) : 13—15
- [44] T.viraraghavan, Flor de Maria Alfaro. Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite [J], Journal of Hazardous Materials, 1998, 57: 59—70
- [45] S. Rengaraj, Seung-Hyeon Moon, R. Sivabalan等. Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon [J], Waste Management, 2002, 22: 543 - 548
- [46] V.K. Gupta, Alok Mittal, Lisha Krishnan 等. Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash [J], Separation and Purification Technology, 2004, 40: 87 - 96
- [47] V.K. Gupta, Alok Mittal, Vibha Gajbe. Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials [J], Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 284: 89 - 98
- [48] Sudipta Chatterjee, Sandipan Chatterjee, Bishnu P. Chatterjee等. Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads [J], Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 288: 30 - 35
- [49] 张宝贵, 韩梅, 翟惟东等. 次氯酸钠法处理硫化物恶臭污水 [J], 城市环境与城市生态, 1995, 8 (2) : 8—9
- [50] 陈云华, 吴玲, 楼台芳等. O<sub>3</sub>氧化处理染料废水的试验研究 [J], 重庆环境科学, 1996.6, 18 (2) : 25—27
- [51] 缪脯, 沈江. 臭氧氧化处理抗肿瘤抗生素生产废水在工程中的应用 [J], 医药工程设计, 1995, 4: 39—43
- [52] 魏凤玉, 彭书传, 邓传芳等. Fe<sup>2+</sup>—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化法处理氨基J酸工业废水的研究 [J], 1998.8, 20 (4) : 20—23
- [53] 王春平, 马子川. Fenton试剂处理青霉素废水实验研究 [J], 重庆环境科学, 2003.12, 25 (2) : 25—27
- [54] 彭瑛. 用破乳—Fenton氧化联合处理高浓度有机废水的研究 [J], 环境污染治理技术与设备, 2002.10, 3 (10) : 47—49
- [55] 肖羽堂, 许建华. 利用芬顿试剂预处理难降解的二硝基氯化苯废水 [J], 1997.12, 19 (6) : 33—36
- [56] 徐新华, 陈调庆, 杨雪涛. 活性染料染色废水的光助Fenton处理试验研究 [J], 污染防治技术, 1999.12, 12 (4) : 228—230

- [57] Montserrat Pérez, Francesc Torrades, Xavier Domènech 等. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents [J], *Water Research*, 2002, 36: 2703 - 2710
- [58] P. Maletzky, R. Bauer. The photo-Fenton method degradation of nitrogen containing organic compounds [J], *Chemosphere*, 1998, 37 (5): 899-909
- [59] Antonio Eduardo da Hora Machado, Thiago Padovani Xavier, Danilo Rodrigues de Souza 等. Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water [J], *Solar Energy*, 2004, 77: 583-589
- [60] 吴星五, 赵国华, 高廷耀. 电化学法水处理新技术—降解有机废水 [J], *环境科学学报*, 2000.9, 20: 80-84
- [61] 曹宏斌, 李玉平, 陈燕丽等. 电解—生物耦合技术处理酸性红A染料废水 [J], *过程工程学报*, 2003.12, 3 (6): 570-575
- [62] A.G. Vlyssides, C.J. Israilides, M. Loizidou. Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses [J], *Wat. Sci. Tech.*, 1997, 36 (2-3): 271-278
- [63] D. Rajkumar, K. Palanivelu. Electrochemical treatment of industrial wastewater [J], *Journal of Hazardous Materials*, 2004, B113: 123-129
- [64] Hubert Debellefontaine, Jean Noël Foussard. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe [J], *Waste Management*, 2000, 20: 15-25
- [65] 杨琦, 钱易, 陆雍森等. 湿式氧化处理香料废水 [J], *给水排水*, 1998, 24 (11): 1-3
- [66] 曾新平, 唐文伟, 赵建夫. 湿式氧化处理高浓度难降解有机废水研究 [J], *环境科学学报*, 2004.11, 24 (6): 945-949
- [67] 雷乐成, 汪大辉. 湿式氧化法处理高浓度活性染料废水 [J], *中国环境科学*, 1999, 19 (1): 42-46
- [68] 杨民, 孙颖, 王全义等. 催化湿式氧化处理机械加工工业废水的研究 [J], *环境污染与防治*, 2003.12, 25 (5): 274-276
- [69] 唐受印, 汪大晕, 谭天恩. 催化湿式氧化法处理三环唑生产废水 [J], *化工环保*, 1996, 16: 70-74
- [70] 方宗堂, 王宏, 葛玮等. 多相催化湿式氧化法处理高浓度难降解有机废水的研究 [J], 2005, 25 (1): 8-11
- [71] Albin Pintar, Michèle Besson, Pierre Gallezot. Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium

- [J] , *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 30: 123—139
- [72] Shengli Cao, Guohua Chen, Xijun Hu等. Catalytic wet air oxidation of wastewater containing ammonia and phenol over activated carbon supported Pt catalysts [J] , *Catalysis Today*, 2003, 88: 37—47
- [73] 李方文, 马淞江. 焚烧法处理环己酮生产中的皂化液 [J] , *环境污染治理技术与设备*, 2005.1, 6 (1) : 81—83
- [74] 黎阳, 孙世栋. 焚烧法处理高浓度有机废水 [J] , *化学工程师*, 2003.2, 94 (1) : 55—56
- [75] 胡加茂, 余志龙. 焚烧法处理高浓度有机废水 [J] , *工业用水与废水*, 2005.6, 36 (3) : 81—82
- [76] 王水金, 丁园. 用滚筒焚烧工艺处理高浓度有机废水 [J] , *福建环境*, 2003, 20(4): 54—56
- [77] 卞华松, 施强孙. 焚烧法处理高浓度有机废水 [J] , *上海环境科学*, 1994.9, 13 (9) : 31—33
- [78] 别如山, 李鑫, 杨励丹等. 含氯有机废水在流化床中焚烧HCl 生成与控制的实验研究 [J] , *环境科学学报*, 2001.7, 21 (4) : 394—399
- [79] 王勇. 利用浓缩燃烧法处理高浓度有机废水技术的新进展 [J] , *广西轻工业*, 2002, 3: 20—25
- [80] S.N.Kaul, T.Nandy, C.V.Deshpande. Application of full-scale evaporation-incineration technology for hazardous wastewater [J] , *Wat.Sci.Tech.* 1998, 38 (4—5) : 363—372
- [81] 钱易, 汤鸿霄, 文湘华等. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理 (下卷) [M] , 北京, 中国环境科学出版社, 2000, 89
- [82] 王淑琴, 李十中. 反渗透法处理土霉素结晶母液的研究 [J] , *城市环境与城市生态*, 1999.2, 12 (1) : 25—26
- [83] 胡跃华, 于萍, 朱泽华等. 膜分离技术在己内酰胺生产废水中的应用研究 [J] , *化工进展*, 2004, 23 (10) : 1134—1137
- [84] 方军, 黄继才, 郭群晖等. 聚丙烯酸/聚砜交联复合膜的反渗透分离性能的研究II.对有机醇、胺、醛、酸水溶液的分离规律 [J] , *高分子材料科学与工程*, 2001.9, 17 (5) : 149—152
- [85] Ildikó Galambos, Jesús Mora Molina, Péter Járny等. High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration [J], *Desalination* , 2004, 162: 117—120

- [86] A. Bódalo-Santoyo, J.L. Gómez-Carrasco, E. Gómez-Gómez等. Spiral-wound membrane reverse osmosis and the treatment of industrial effluents [J] , Desalination , 2004, 160: 151—158
- [87] 董声雄, 龚琦, 赵素英等. 超滤法分离PVA退浆水的研究 [J] , 纺织学报, 2004.4, 25 (2) : 73—75
- [88] 王焕章, 赵亮等. 膜分离技术在味精行业废水治理中的应用 [J] , 膜科学与技术, 2004.8, 20 (4) : 62—64
- [89] 彭跃莲, 赵树兰, 武耀峰. 胶团强化超滤法处理废水中二氯乙烷的研究 [J] , 水处理技术, 2005.5, 31 (5) : 66—68
- [90] 段亚峰, 沈耀明, 冀勇斌. 丝绸废水的膜法处理与丝胶蛋白质回收技术 [J] , 纺织学报, 2005.4, 26 (2) : 24—26
- [91] Maria Diná Afonso, Rodrigo Bórquez. Review of the treatment of seafood processing wastewaters and recovery of proteins therein by membrane separation processes - prospects of the ultrafiltration of wastewaters from the fish meal industry [J] , Desalination, 2002, 142: 29—45
- [92] Toraj Mohammadi, Ashkan Esmaelifar. Wastewater treatment using ultrafiltration at a vegetable oil factory [J] , Desalination, 2004, 166 : 329—337
- [93] A.L.Ahmad, S. Ismail, S.Bhatia. Ultrafiltration behavior in the treatment of agro-industry effluent:Pilot scale studies[J], Chemical Engineering Science, 2005, 60: 5385—5394
- [94] 王绍文, 罗志腾, 钱雷. 高浓度有机废水处理技术与工程应用 [M] , 北京: 冶金工业出版社, 2003, 123—135
- [95] 张敏, 包南, 刘和义. AF—SBR工艺处理植物油废水 [J] , 给水排水, 2002, 28 (10) : 39—41
- [96] Francisco Omil, Juan M. Garrido, Belén Arrojo等. Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale [J] , Water Research, 2003, 37: 4099—4108
- [97] Tarek A.Elmitwalli, Vladimir Sklyar, Grietje Zeeman等. Low temperature pre-treatment of domestic sewage in an anaerobic hybrid or an anaerobic filter reactor [J] , Bioresource Technology, 2002, 82: 233—239
- [98] 韩洪军, 徐春艳. 升流式厌氧污泥床处理啤酒废水的试验研究 [J] , 哈尔滨工业大学学报, 2004.4, 36 (4) : 440—442
- [99] 陆正禹, 吴静, 盛飞. 两级UASB—好氧工艺处理柠檬酸废水 [J] , 给水排

- 水, 2000, 26 (11): 46—49
- [100]刘林, 苏玉民, 胡玉秀. 斜板三相分离器UASB—生物接触氧化工艺处理果汁生产废水 [J], 环境工程, 2003.2, 21 (1): 15—18
- [101]徐幼平, 徐向阳, 俞秀娥等. UASB反应器处理染化废水的初步研究 [J], 浙江农业大学学报, 1997, 23 (3): 293—296
- [102] W.Parawira, I.Kudita, M.G.Nyandoroh等. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge [J], Process Biochemistry, 2005, 40: 593—599
- [103] H.N.Gavala, H.Kopsinis, I.V.Skiadas等. Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor [J], J. Agric. Engng Res., 1999, 73: 59—63
- [104] Sergey Kalyuzhnyi, Lorenzo Estrada de los Santos, Jesus Rodriguez Martinez. Anaerobic treatment of raw and preclarified potato-maize wastewaters in a UASB reactor [J], Bioresources Technology, 1998, 66: 195—199
- [105]沈耀良, 赵丹, 王惠民等. ABR处理高浓度淀粉制品加工废水运行特性的研究 [J], 给水排水, 2002, 28 (9): 33—37
- [106]罗峰, 陈万志, 熊忠等. ABR-SBR工艺处理高浓度纤维板有机有毒废水 [J], 环境污染治理技术与设备, 2003.7, 4 (7): 56—59
- [107]武桐, 付军, 刘翔. ABR—SBR法处理草浆造纸中段废水试验研究 [J], 环境污染治理技术与设备, 2004.1, 5 (1): 72—76
- [108] Alette A.M.Langenhoff, Narisara Intrachandra, David C.Stuckey. Treatment of dilute soluble and colloidal wastewater using an anaerobic baffled reactor: influence of hydraulic retention time [J], Wat. Res. 2000, 34 (4): 1307—1317
- [109] Suganee Nachaiyasit, David.C.Stuckey. The effect of shock loads on the performance of an anaerobic baffled reactor (ABR) .1.step changes in feed concentration an constant retention time [J], Wat. Res. 1997, 34 (11): 2737—2746
- [110] S.Uyanik, P.J. Sallis, G.K. Anderson. The effect of polymer addition on granulation in an anaerobic baffled reactor (ABR). Part I: process performance [J], Water Research, 2002, 36: 933—943
- [111]石宪奎, 倪文, 王凯军. EGSB处理玉米淀粉生产废水中试研究 [J], 环境工程, 2005.2, 23 (1): 17—20

- [112] 颜智勇, 胡勇有, 田静等. 厌氧颗粒污泥膨胀床(EGSB)-稳定塘工艺处理木薯淀粉废水 [J], 给水排水, 2004, 30 (1): 53-55
- [113] 任立人, 赵秀梅, 张天兵等. 膨胀颗粒污泥床(EGSB)反应器高效处理链霉素有机废水试验研究 [J], 给水排水, 2003, 29 (7): 38-41
- [114] L.A.Núñez, B Martínez. Anaerobic treatment of slaughter wastewater in an expanded granular sludge bed reactor [J], Wat.Sci.Tech, 1999, 40 (8): 99-106
- [115] George R.zoutberg, Rob Frankin. Anaerobic treatment of chemical and brewery wastewater with a new type of anaerobic reactor; the Biobed EGSB reactor [J], Wat.Sci.Tech, 1996, 34 (5-6): 375-381
- [116] D.Jeison, R Chamy. Comparison of the behaviour expanded granular sludge bed (EGSB) and upflow anaerobic sludge blanket reactors in dilute and concentrated wastewater treatment [J], Wat.Sci.Tech, 1999, 40 (8): 91-97
- [117] 何强, 何孟狄, 吉方英等. 兼性-好氧工艺处理苯胺基乙腈废水试验研究 [J], 重庆建筑大学学报, 2002.8, 24 (4): 49-52
- [118] 何强, 李健, 李惠鹏等. 兼性-好氧工艺处理苯胺基乙腈废水 [J], 中国给水排水, 2004, 20 (2): 79-80
- [119] 何孟狄, 占宏. 物化+生化法处理工业废水的试验研究初探 [J], 西南给排水, 2004, 26 (5): 26-28
- [120] Daniela M.Nevskaia, Eva Castillejos-Lopez, Vicenta Munoz等. Adsorption of Aromatic Compounds from Water by Treated Carbon Materials [J], Environ. Sci. Technol, 2004, 38: 5786-5796
- [121] 张富韬, 方少明, 松全元. 活性炭对垃圾渗滤液中甲醛、苯酚和苯胺吸附规律的研究 [J], 安全与环境学报, 2003.8, 3 (4): 69-72
- [122] 陶红, 高廷耀, 刘军等. 13X沸石吸附处理水中苯胺的性能及应用 [J], 工业水处理, 2002.10, 22 (10): 22-25
- [123] 曹艳芳, 卢晓岩, 梁莹. 改性沸石吸附废水中苯胺的实验研究 [J], 兰州交通大学学报, 2005.2, 24 (1): 74-76
- [124] 孙家寿, 张泽强, 刘羽等. CTMAB交联累托石吸附苯胺废水的研究 [J], 离子交换与吸附, 2002, 18 (3): 223-231
- [125] 陈国树, 阳小燕. CTS改性瓷土吸附水中苯胺的研究 [J], 江西科学, 2000.9, 18 (3): 158-161
- [126] 任广军, 翟玉春, 宋恩军等. 无机-有机柱撑膨润土对水中苯胺的吸附行为

- 研究 [J] , 硅酸盐学报, 2004.8, 32 (8) : 988—991
- [127]郑红, 鲁安怀, 韩丽荣等. 有机膨润土对苯胺的吸附性能及应用研究 [J] , 环境化学, 2001.9, 20 (5) : 466—469
- [128]洪秋, 王思仁, 汪平等. 用废炭黑吸附处理二苯胺生产废水 [J] , 化工环保, 1997, 6: 323—327
- [129]王车礼, 承民联等. H103树脂吸附废水中的苯胺 [J] , 高效化学工程学报, 199.6, 13 (3) : 277—280
- [130]占新民, 王建龙, 文湘华等. NKA—II大孔吸附树脂吸附高浓度苯胺溶液的试验研究 [J] , 环境化学, 1999.7, 18 (4) : 359—365
- [131]王瑞芳, 史作清, 施荣富等. 胺基化超高交联吸附树脂对苯酚和苯胺吸附行为的研究 [J] , 高分子学报, 2005.6, 3: 339—344
- [132]王晶, 王利卿, 蔺岩. 萃取法处理苯胺废水的实验研究 [J] , 辽宁化工, 2004.5, 33 (5) : 252—254
- [133]邹和锋. 苯胺生产过程中的废水处理方法 [J] , 东北林业大学学报, 1997.5, 25 (3) : 93—94
- [134]黎凤姣, 赵海军, 王尚德. 工业苯胺废水的处理 [J] , 精细化工中间体, 2002.2, 32 (1) : 42—44
- [135]冯旭东, 林屹, 瞿福平等. 处理苯胺类稀溶液的萃取置换技术 [J] , 环境科学, 22 (1) : 71—74
- [136]杨义燕, 苏海佳, 秦炜等. 络合萃取法处理苯胺工业废水 [J] , 化工进展, 1995.3, 2: 24—28
- [137]马晓龙, 伍明霞. 络合萃取法处理含苯胺工业废水 [J] , 江苏化工, 2001.2, 29 (1) : 42—44
- [138]陆嘉昂, 管国锋, 姚虎卿. 络合萃取技术在苯胺—硝基苯废水处理中的应用研究 [J] , 江苏环境科学, 2004.6, 17 (2) : 16—17
- [139]于德爽, 彭永臻, 李梅. 二氧化氯氧化法去除染料废水中苯胺类物质的生产性实验研究 [J] , 哈尔滨商业大学学报, 2001.9, 17 (3) : 19—21
- [140]范志云, 黄君礼, 王鹏等. 二氧化氯氧化水中苯胺的反应动力学及机理研究 [J] , 环境科学, 2004, 25 (1) : 96—99
- [141]田依林, 李明玉, 刘佩红等. 催化氧化法预处理苯胺类废水 [J] , 城市环境与城市生态, 2003.4, 16 (2) : 31—33
- [142]李明玉, 熊林, 尚微等. Fenton反应催化降解苯胺及影响因素研究 [J] , 给水排水, 2005, 31 (7) : 58—61

- [143]张乃东, 黄君礼, 郑威等. UV-vis/草酸铁络合物/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法处理苯胺类研究[J], 哈尔滨建筑大学学报, 2002.8, 35 (4): 50—52
- [144]夏庆余, 王丽琼, 陈力勤等. 电解制备高铁酸盐及其处理苯胺废水的研究[J], 化工环保, 2005, 25 (2): 88—92
- [145]王玉玲, 蔡乃才, 霍耀东等. 苯胺在SnO<sub>2</sub>/Ti电极上的电化学氧化 [J], 物理化学学报, 2001, 17 (7): 609—613
- [146]居明, 李晓宣. 处理苯胺废水的电化学研究 [J], 环境污染治理技术与设备, 2002.9, 3 (9): 28—30
- [147]杨松, 李玉明, 周集体等. 三维三相流化床电极处理苯胺实验研究 [J], 环境污染治理技术与设备, 2004.6, 5 (6): 43—47
- [148]漆新华, 庄源益, 袁有才等. 超临界水氧化法处理苯胺废水 [J], 环境污染与防治, 2001.4, 23 (2): 56—58
- [149]胡春, 刘星娟, 李爽. ZnO催化剂对苯胺光降解的研究 [J], 环境科学学报, 1998.1, 18 (1): 81—84
- [150]倪琚, 冷文华, 施晶莹等. 光电协同催化降解水杨酸和苯胺:二氧化钛晶型的影响 [J], 环境科学学报, 2005, 25 (6): 756—760
- [151]高宇, 傅敏, 黄俊. 超声波协同电化学氧化降解苯胺的研究 [J], 化工环保, 2003.2, 23 (6): 318—322
- [152]顾浩飞, 安太成, 文晟等. 超声光催化降解苯胺及其衍生物研究 [J], 环境科学学报, 2003.9, 23 (5): 593—597
- [153]古杏红, 耿书良, 李峰. 厌氧水解—生物接触氧化法处理苯胺类化工废水[J], 给水排水, 2002, 28 (1): 69—71
- [154]王连生, 张金鸿, 佟树敏等. 优势菌处理高浓度苯胺工业废水的研究 [J], 城市环境与城市生态, 1999.12, 12 (6): 13—15
- [155]王中麟, 黄京生. 高质量浓度苯胺工业废水的治理 [J], 东北林业大学学报, 2005.3, 33 (2): 112—113
- [156]章健, 刘庆都. 苯胺的微生物降解 [J], 安徽农业大学学报, 1997, 24 (3): 283—286
- [157]周军, 赵庆祥, 金雪标. 苯胺生物降解极限的研究 [J], 环境污染与防治, 2004.12, 26 (6): 401—405
- [158] Shabbir H.Gheewala, Ajit P.Annachnatre. Biodegradation of aniline [J], Wat.Sci.Tech, 1997, 36 (10): 53—63
- [159] Hyung-Yeel Kahng, Jerome J. Kukor, Kye-Heon Oh. Characterization of strain

- HY99, a novel microorganism capable of aerobic and anaerobic degradation of aniline [J], FEMS Microbiology Letters, 2000, 190: 215—221
- [160] Giti Emtiazil, Mohamad SatarII, Fatemeh Mazaherion. The utilization of aniline chlorinated aniline and aniline blue as the only source of nitrogen by fungi in water [J], Wat. Res, 2001, 35 (5): 1219—1224
- [161]李才辉, 冯晓西, 乌锡康. MAP法处理氨氮废水最佳条件的研究 [J], 上海环境科学, 2003, 22 (6): 389—392
- [162]黄稳水, 王继辉, 刘小澜等. 化学沉淀法预处理高浓度氨氮废水的研究 [J], 湖南大学学报, 2003.6, 30 (3): 96—98
- [163]杜红, 马勇, 彭永臻等. A/O脱氮工艺实时控制对策的试验研究 [J], 环境科学, 2005.7, 26 (4): 100—105
- [164]何连生, 朱迎波, 席北斗等. 集约化猪场废水SBR法脱氮除磷的研究 [J], 中国环境科学, 2004, 24 (2): 224—228
- [165]侯桂秋. 焦亚硫酸钠/空气法处理含氰废水 [J], 环境污染与防治, 1994.8, 16 (4): 11—12
- [166]邱廷省, 郝志伟, 邱廷省. 矿山含氰废水催化氧化处理试验研究 [J], 矿产综合利用, 2004.8, 4: 27—30
- [167]韦朝海, 孙寿家, 余健. 活性炭吸附处理含氰废水机理研究 [J], 华南理工大学学报, 1994.10, 22 (5): 1—4
- [168]李志富, 许宁, 孟庆建等. ClO<sub>2</sub>对医院高浓度含氰废水处理的试验研究 [J], 环境污染治理技术与设备, 2005, 6 (1): 58—62
- [169]张红波, 徐仲榆, 莫孝文. 流态化电极电解法处理含氰废水 [J], 化工环保, 1995, 15: 224—227
- [170]闵怀, 傅亮, 陈泽军. Fenton法及其在废水处理中的应用研究 [J], 环境污染与防治, 2004.2, 26 (1): 28—30
- [171]陈传好, 谢波, 任源等. Fenton试剂处理废水中各影响因子的作用机制 [J], 环境科学, 2000.5, 21: 93—96

## 致谢

在实验和撰写论文期间得到了导师徐新阳教授和中国科学院沈阳应用生态研究所郭书海研究员的悉心指导，他们为我的实验研究付出了极大的心血，没有他们不辞辛劳的指导，此文不可能按时保质完成。我在此衷心地应该说一声：“谢谢老师！”，也许此刻文字的表达已显得柔弱无力，只能以后有所成就来回报两位导师。两位导师学识渊博，看问题一针见血，在实验过程中发现的问题他们都给予了合理的解释，使我受益匪浅。徐老师对论文进行了仔细的审稿，指出很多差错之处，并提出很多宝贵的修改意见，使我很受启发，最终得以使论文完稿。两位老师不仅对我的学习给予指点，还在生活上给予很大的支持，特别是郭书海老师，本文作者在中国科学院沈阳应用生态研究所实习期间，郭老师特别关注我的学习、生活状况，并让我参与了很多科研项目，使我的各方面的能力有所提高，我感到无限感激！

在东北大学学习环境工程专业知识期间，余仁焕教授、胡筱敏教授、黄戊生副教授、郝文阁副教授、姜彬慧副教授、林国梁副教授等传授我了很多专业知识，使我对环境工程学科有了系统的了解，为以后的工作和学习打下了坚实的基础，在此向各位尊敬的老师表示衷心的感谢和美好的祝愿！

我的实验是在中国科学院沈阳应用生态研究所完成的，研究所里的老师们给予了很大的帮助，特别是张春桂老师、李凤梅老师和冷延慧老师，在此向她们表示感谢！读研期间的各位同学也从各方面给予了支持，在此向他们表示感谢！

在读研究生期间，父母给予的关怀和支持是我前进的最大动力，世界上最报不了的恩情是父母的养育之恩！仅希望将来能有所作为！