《水污染控制工程》

沈耀良

Ph.D/Professor

苏州科技大学

University of Science and technology of Suzhou(USTS)

《水污染控制工程》

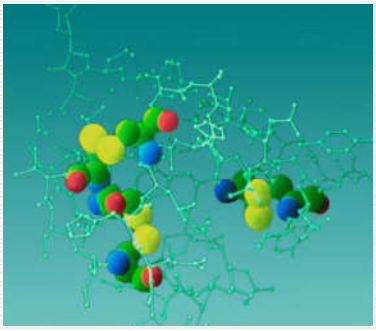
第2篇

物理、化学及物理化学处理工艺原理

第8章　离子交换

主要内容

- 8.1 概述
- 8.2 离子交换剂及其特性
- 8.3 离子交换的原理
- 8.4 离子交换装置及运行
- 8.5 离子交换的应用



推荐几本参考书

- 顾夏声、黄铭荣等编著，《水处理工程》，北京：清华大学出版社，1985年（第一版）
- 许保玖等，当代给水与废水处理原理，北京：高等教学出版社，2000（第二版）
- 张自杰主编，排水工程（下册），第四版，北京：中国建筑工业出版社，2000
- 尹士君编著，水处理构筑物设计与计算，北京：化学工业出版社，2004
- C.P.Leslie Grady,Jr.,et al., Biological Wastewater Treatment, Marcel Dekker, Inc., New York, 1999
- 张自杰主编，废水处理理论与设计，北京：中国建筑工业出版社，2003
- 崔玉川等编，城市污水回用深度处理设施设计计算，北京：化学工业出版社，2003

8.1 概述（Brief Intruduction）

- 8.1.1 离子交换的处理对象与功能
- 8.1.2 离子交换的实质
- 8.1.3 离子交换的过程

8.1.1 离子交换的处理对象与功能

处理对象

- 水处理中，用于**软化**（去除水中能引起结垢的钙、镁离子）和**除盐**（去除水中所有阴、阳离子）。
- 废水处理中，用于去除金属离子。

功能

- 满足更高的用水水质要求;
- 实现水或废水的深度处理，利于回用。

8.1.1 离子交换的处理对象与功能

The following ions are widely found in raw waters

Cations	Anions
Calcium (Ca^{2+})	Chloride (Cl^-)
Magnesium (Mg^{2+})	Bicarbonate ($HCO3^-$)
Sodium (Na^+)	Nitrate ($NO3^-$)
Potassium (K^+)	Carbonate ($CO3^{2-}$)
Iron (Fe^{2+})	Sulfate ($SO4^{2-}$)

8.1.2 离子交换的实质

- 利用不溶性离子化合物（即离子交换剂）上的可交换离子与废水中的其它同性离子所具有的交换能力，将废水中有害离子去除的交换反应过程。
- 是一种特殊的可逆化学吸附过程。
- 离子交换剂是实现此过程的执行者。

Ion exchange is a reversible chemical reaction wherein an ion from solution is exchanged for a similarly charged ion attached to an immobile solid particle. These solid ion exchange particles are either naturally occurring inorganic zeolites or synthetically produced organic resins. The synthetic organic resins are the predominant type used today because their characteristics can be tailored to specific applications.

8.1.3 离子交换的过程

$$RH + M^+ \rightleftharpoons RM + H^+$$

交换树脂　水中离子　　饱和树脂　可交换离子

$$\frac{[RM][H^+]}{[RH][M^+]} = K$$

- ▲ Movement of the ions from bulk of solution
- ▲ Diffusion of the ions through the laminar film
- ▲ Diffusion of the ions through the pores
- ▲ Ion exchange
- ▲ Diffusion of the exchanged ions outward
- ▲ Diffusion of the exchanged ions through laminar layer
- ▲ Movement of exchanged ion into bulk of solution

Ion exchange is a reversible chemical reaction in which one type of ion (electrically charged atoms or molecules) is exchanged for another.

During the process, a solution containing the ionic materials to be separated is exposed to an insoluble solid. When contact is made, an exchange of ions takes place.

8.2 离子交换剂及其特性

- 8.2.1 离子交换剂—树脂（Resin）
- 8.2.2 离子交换树脂的特性

8.2.1 离子交换剂—树脂

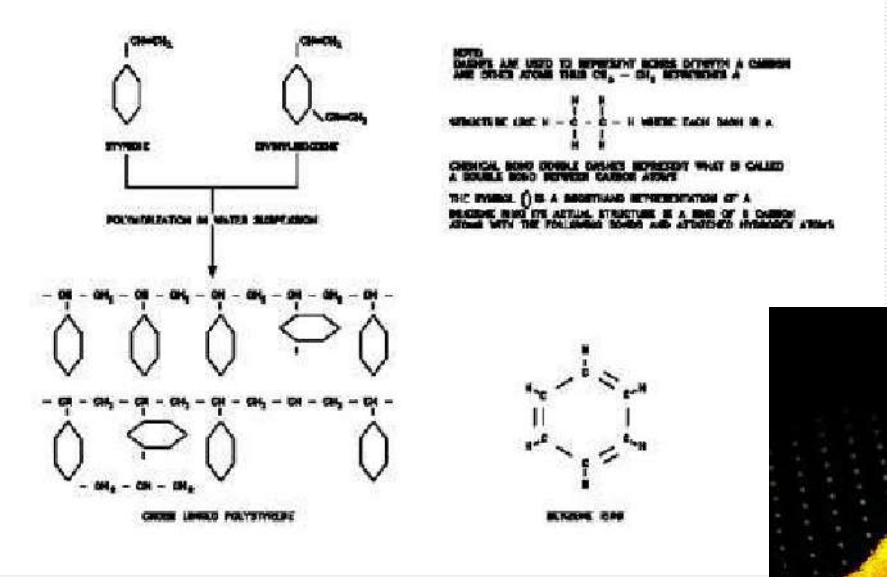
□ 离子交换剂种类

- 磺化煤（天然煤+磺化处理）
- 离子交换树脂（人工合成）

□ 离子交换树脂

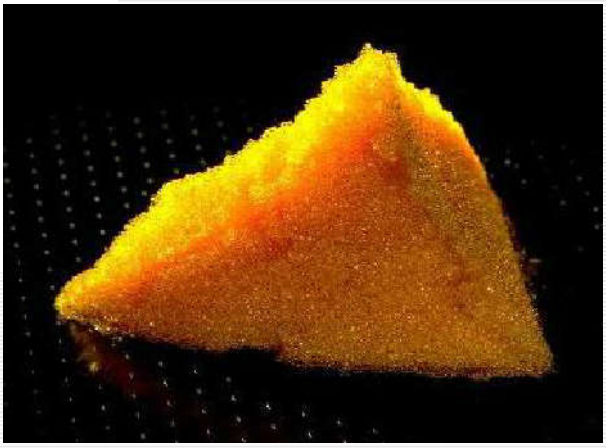
树脂
- 母体或骨架
- 交换基团
  - 固定离子
  - 交换离子（活性离子）

8.2.1 离子交换剂—树脂



聚苯乙烯的共聚反应

树脂外观



8.2.1 离子交换剂—树脂

母体或骨（R）

↓ 磺化

引入磺酸基团（交换基团）（—SO_3H）

固定离子　　可交换离子

↓

R-SO_3H 或简写为RH

阳离子交换树脂
(cation ion exchanger)

母体或骨（R）

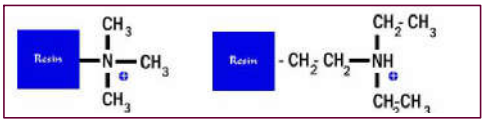
↓ 氯甲基化、胺化、转型

引入胺基团（交换基团）（—NH_nOH）

固定离子　　可交换离子

↓

R- NH_nOH 或简写为ROH



阴离子交换树脂
(anion ion exchanger)

8.2.1 离子交换剂—树脂

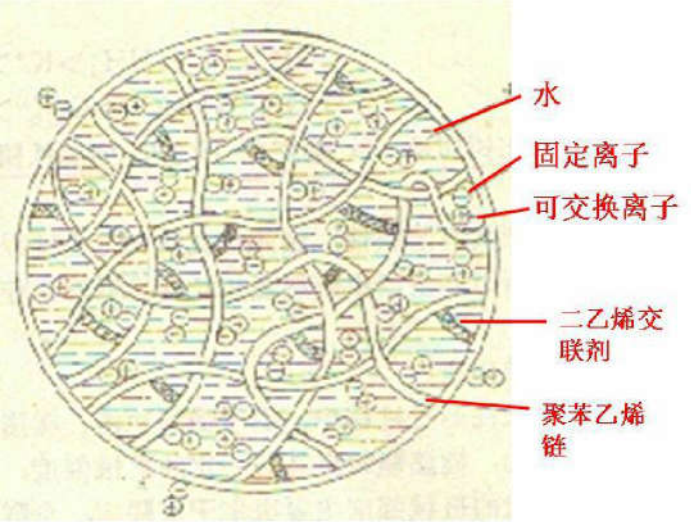
- 外观呈球状颗粒。阳离子树脂色深而阴离子交换树脂色较浅。
- 按结构分：凝胶型、大孔型、大孔凝胶型、巨孔型、超巨孔型。
- 按交换基团分：阳离子型（R-SO_3H强酸、RCOOH弱酸）、阴离子型（ROH强碱、RNHOH弱碱）。

大粒径树脂	中粒径树脂	小粒径树脂
0.6~1.2mm	0.3~0.6mm	0.02~0.1mm

8.2.1 离子交换剂—树脂

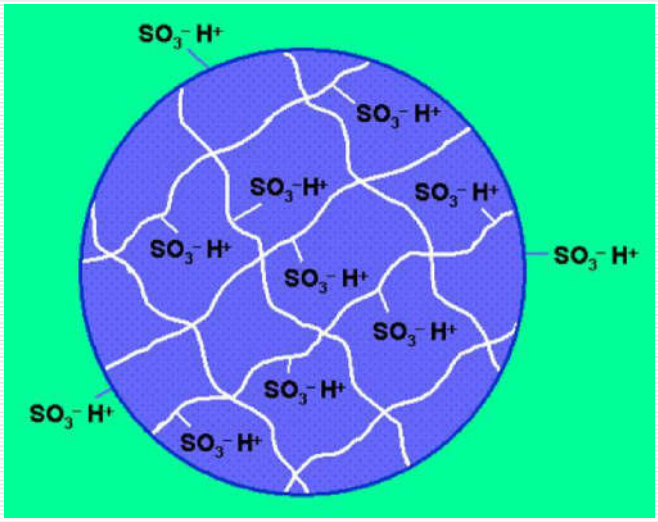
- Ion-exchange materials(resin) are generally water insoluble polymers containing cationic or anionic groups.
- Cation exchange matrices have anionic functional groups such as $-SO_3^-$, $-OPO_3^-$ and $-COO^-$.
- Anion exchange matrices usually contain the cationic tertiary and quaternary ammonium groups, with general formulae $-NHR^{2+}$ and $-NR^{3+}$.

8.2.1 离子交换剂—树脂



离子交换树脂的结构

Structure of ion exchange resin



8.2.2 离子交换树脂的特性

□ 有效pH范围

不同树脂的有效pH范围

树脂类型	强酸性树脂	强碱性树脂	弱酸性树脂	弱碱性树脂
有效pH范围	1~14	1~12	5~14	0~7

□ 交联度

- 树脂母体合成时所使用的交联剂（二乙烯苯）与树脂的总重量之比。越低，则空隙率大，含水率高，但强度差，易破碎；越高，则结构紧密、强度大，但可交换基团之数量将下降。一般占树脂重量的7~10%。

8.2.2 离子交换树脂的特性

□ 交换容量

- □ 为树脂的重要性能指标，定量地表示其交换能力的大小（mol/kg干或湿树脂）。
- □ 分理论（全）交换容量和工作交换容量两种。

■ **理论(全)交换容量**

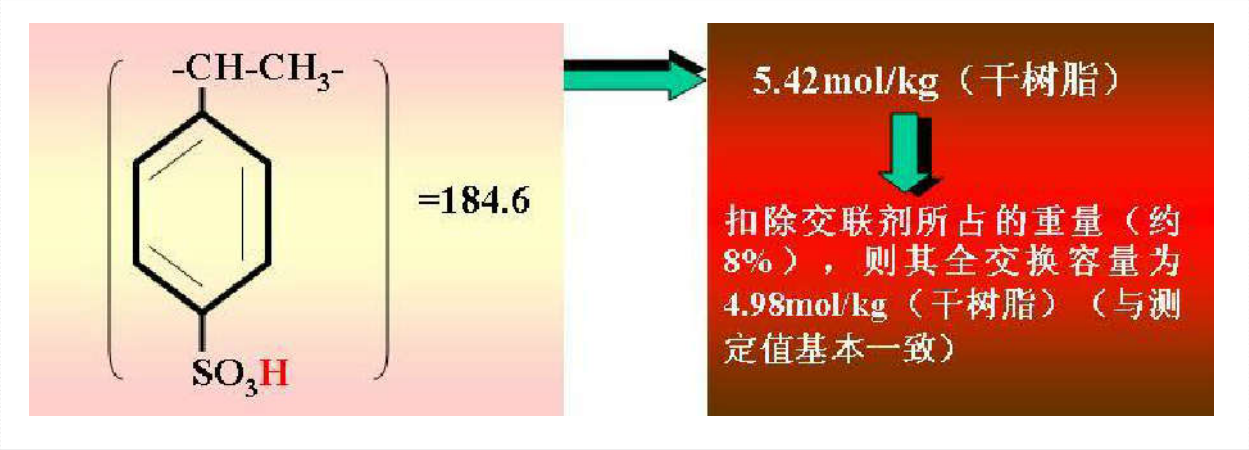
- □ 一定量的树脂所具有的活性基团或可交换离子的总数量。由滴定法测定。一般由生产厂家给出。
- □ 可根据树脂的结构式粗略估算。

■ **工作(实际)交换容量**

- □ 在给定工作条件下的实际交换能力。
- □ 一般为理论交换容量的60~70%。受再生程度、进、出离子浓度、水流速度等的影响。

8.2.2 离子交换树脂的特性

- 理论（全）交换容量的确定（以苯乙烯型强酸阳离子交换树脂为例）：



理论（全）交换容量的确定

8.2.2 离子交换树脂的特性

□ 交换势（选择性）

- 离子交换树脂优先交换溶液中某种离子的现象。
- 水中离子所带电荷越多（原子价越高），愈易被树脂交换。

强酸型 $Th^{4+}>Fe^{3+}>Al^{3+}>Ca^{2+}>\ldots>Na^{+}>H^{+}>Li^{+}$

强碱型 $PO_4^{3-}>SO_4^{2-}>Cl^{-}$

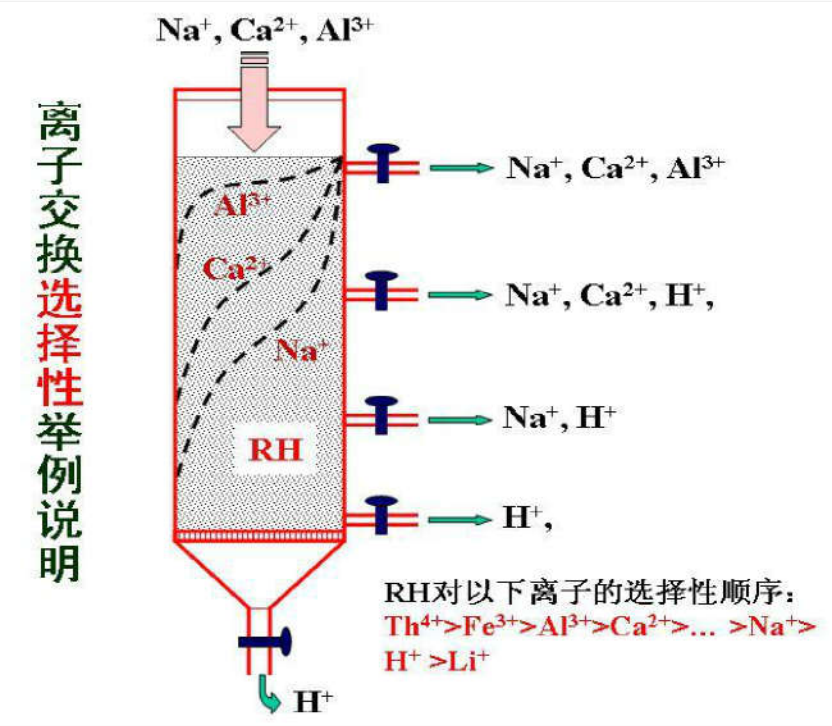
- 水中离子所带电荷相同时，原子序数越大（即离子水合半径越大）则越易被交换。

强酸型 $Fe^{3+}>Al^{3+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^{+}\approx NH_4^{+}>\ldots>Na^{+}>H^{+}>Li^{+}$

强碱型 $NO_3^{-}>Cl^{-}>HCO_3^{-}>HSiO_3^{-}$

8.2.2 离子交换树脂的特性

- 不同类型的交换剂具有不同的交换选择性（如强酸与弱酸、强碱与弱碱）
- 一般为常温常压条件下



8.2.2 离子交换树脂的特性

含水率

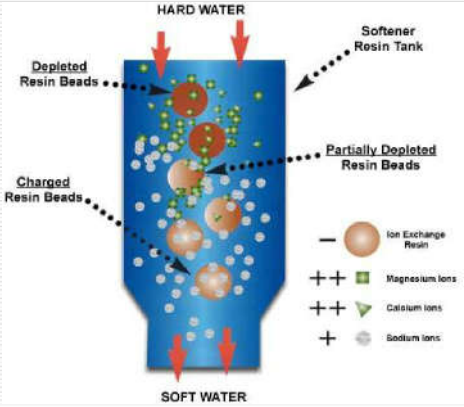
- 在水中充分膨胀后的湿树脂中的含水率（%）。
- 反映树脂的交联度和孔隙率。与交联度成反比。
- 一般为40%左右。冬季贮存时，应注意防冻。

外观

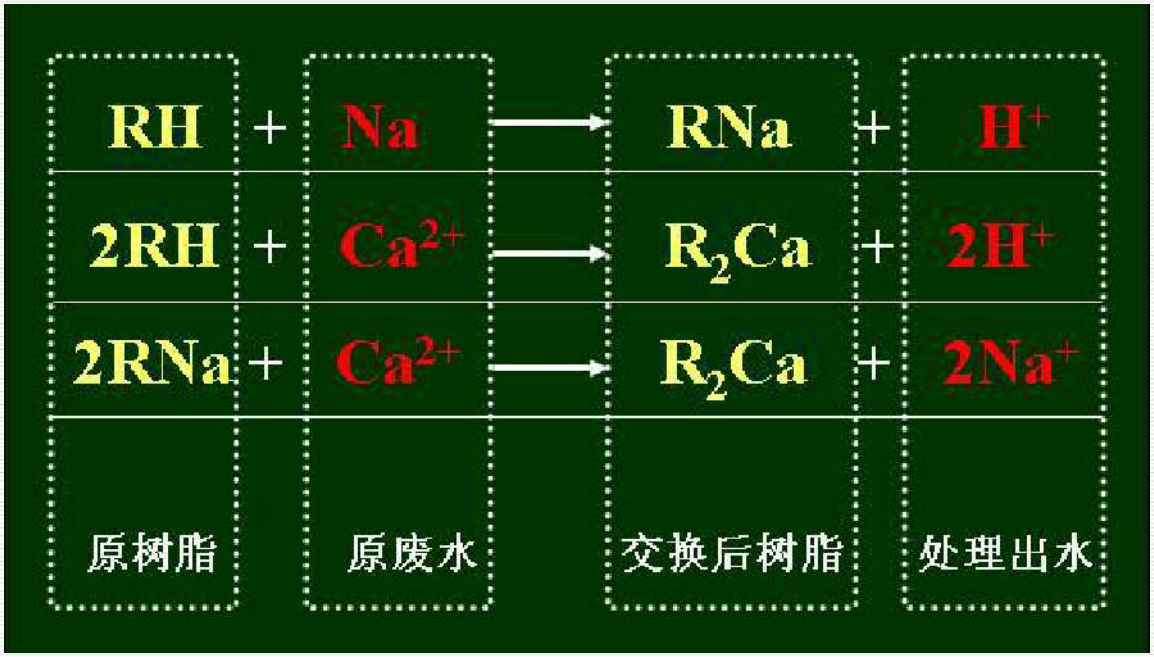
- **颜色** 苯乙烯系骨架树脂为黄色，其它有赤褐色和黑色；凝胶型树脂呈透明或半透明；大孔型树脂不透明。
- **形状** 一般为球形。均一系数一般近于1，粒径通常为0.3~1.2mm，球形率为90%以上。

8.3 离子交换的原理

- 8.3.1 离子交换反应过程(Process)
- 8.3.2 离子交换平衡(equilibrium)
- 8.3.3 离子交换速度(Rate,Kinetics)
- 8.3.4 固定床离子交换原理

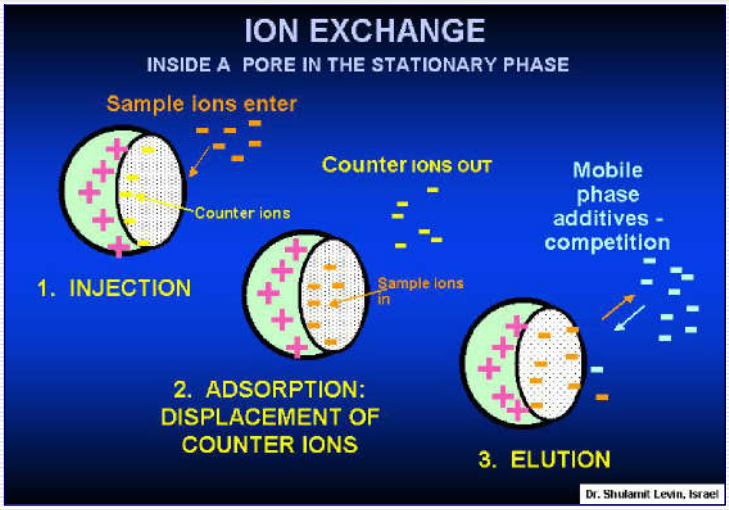


8.3.1 离子交换反应过程



离子交换反应过程

8.3.1 离子交换反应过程



离子交换反应过程

8.3.2 离子交换平衡

□ 离子交换平衡之涵义

- 在一定温度下、经一定时间后，离子交换体系中的树脂相和液相间的离子交换反应达到平衡。
- 服从等当量交换原则和选择性原则

离子交换反应：$RA + B^+ \rightleftharpoons RB + A^+$

离子交换平衡：$K_A^B = \dfrac{[RB][A^+]}{[RA][B^+]}$

[RA]，[RB]——平衡时树脂中A^+、B^+的浓度；

$[A^+]$，$[B^+]$——平衡时液相中A^+、B^+的浓度；

K_A^B——A型树脂对B的选择性系数。

8.3.2 离子交换平衡

□ 以强酸型Na型阳树脂交换水中Ca^{2+}为例：

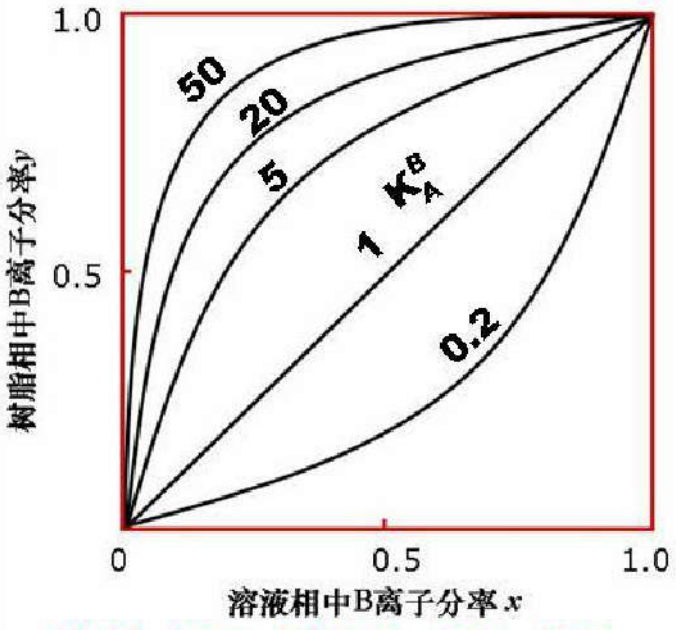
离子交换反应：$2RNa + Ca^{2+} \rightleftharpoons R_2Ca + Na^{+}$

$2RA + B^{2+} \rightleftharpoons R_2B + A^{+}$

离子交换平衡：$$K_{Na}^{Ca} = \frac{[R_2Ca][Na^{+}]^2}{[RNa]^2[Ca^{2+}]}$$

选择性系数：$$K_{A}^{B} = \frac{y\ (1-x)^2}{(1-y)^2\ x}$$

8.3.2 离子交换平衡



等价离子交换的平衡曲线

由平衡曲线可见:

树脂中B的离子分率y相同时，A型树脂对其的选择性愈大，则液相中B的离子分率x愈低，交换效果愈好!

8.3.2 离子交换平衡

Chelating Cation Resin Selectivities for Metal ions

Metal	$K_{M/Ca}$
Hg^{2+}	2,800
Cu^{2+}	2,300
Pb^{2+}	1,200
Ni^{2+}	57
Zn^{2+}	17
Cd^{2+}	15
Co^{2+}	6.7
Fe^{2+}	4.7
Mn^{2+}	1.2
Ca^{2+}	1

a Selectivity coefficient for the metal over calcium ions at a pH of 4.

Selectivity of ion Exchange Resins in Order of Decreasing Preference

Strong acid cation exchanger	Strong base anion exchanger
Barium	Iodide
Lead	Nitrate
Calcium	Bisulfite
Nickel	Chloride
Cadmium	Cyanide
Copper	Bicarbonate
Zinc	Hydroxide
Magnesium	Fluoride
Potassium	Sulfate
Ammonia Sodium	
Hydrogen	

8.3.3 离子交换速度

□ 离子交换的历程（7步）

- Movement of the ions from bulk o olution(1)
- Diffusion of the ions through the inar film(2)
- Diffusion of the ions through the es(3)
- **Ion exchange** (4)
- Diffusion of the exchanged ions o ard(5)
- Diffusion of the exchanged ions t ugh(6) laminar layer
- Movement of exchanged ion into k of solution(7)

8.3.3 离子交换速度

□ 离子交换速度

$$\frac{dE}{dT} = D^0 B(C_1 - C_2)\frac{1-p}{\Phi\delta}$$

dE/dT——单位时间内单位体积树脂的离子交换量；

D^0——总扩散系数；

B——与粒度均匀程度有关的系数；

C_1，C_2——同一种离子在液相和树脂相中的浓度；

p——树脂的空隙度；

Φ——树脂颗粒粒径；

δ——扩散距离。

8.3.3 离子交换速度

□ 影响交换速度的因素

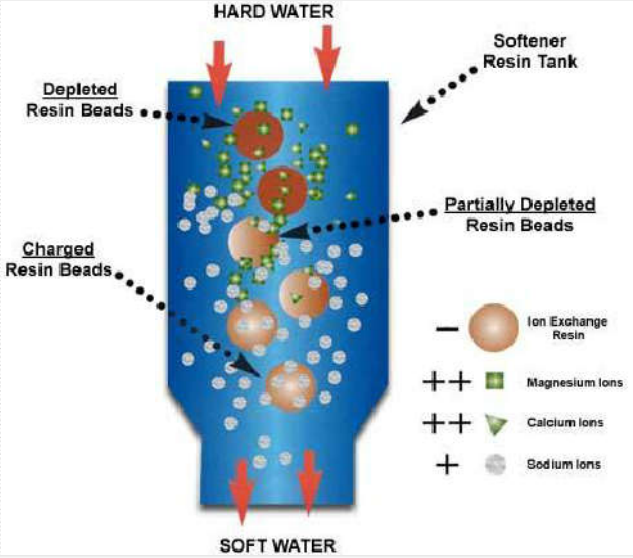
- 树脂交联度
- 树脂的粒径
- 树脂的空隙度
- 水中离子浓度

  当液相中离子浓度在0.1mmol/L以上时，离子在水膜中具有较快的扩散速度，交换速度受树脂孔道扩散的影响；若液相中离子浓度在0.003mmol/L以下时，离子在水膜中的扩散速度很慢，交换速度受液膜扩散的影响
- 液相的流动速度
- 液相的温度

8.3.4 固定床离子交换原理

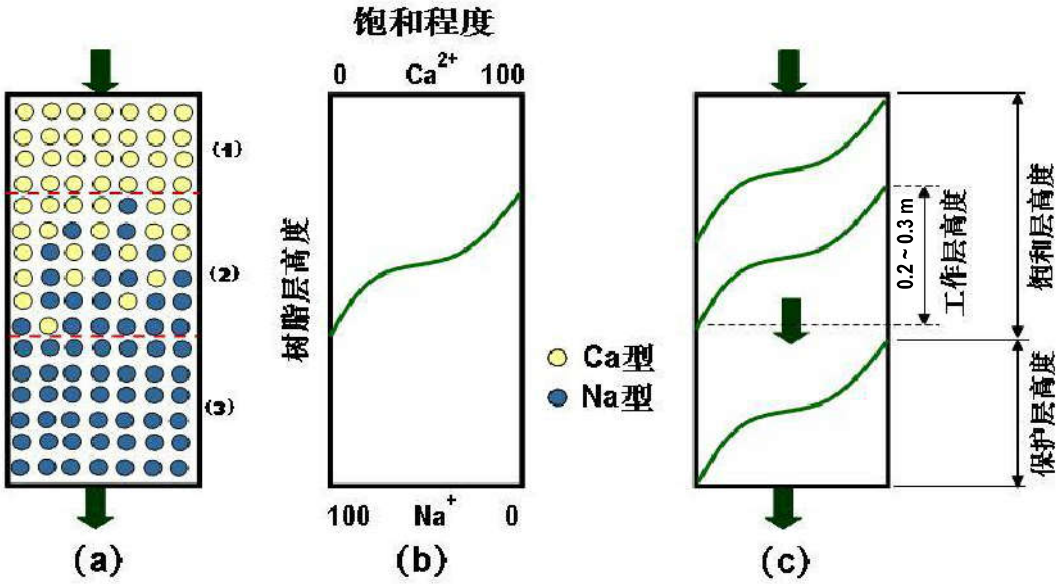
□ 固定床的构造及运行过程

典型的固定床离子交换柱



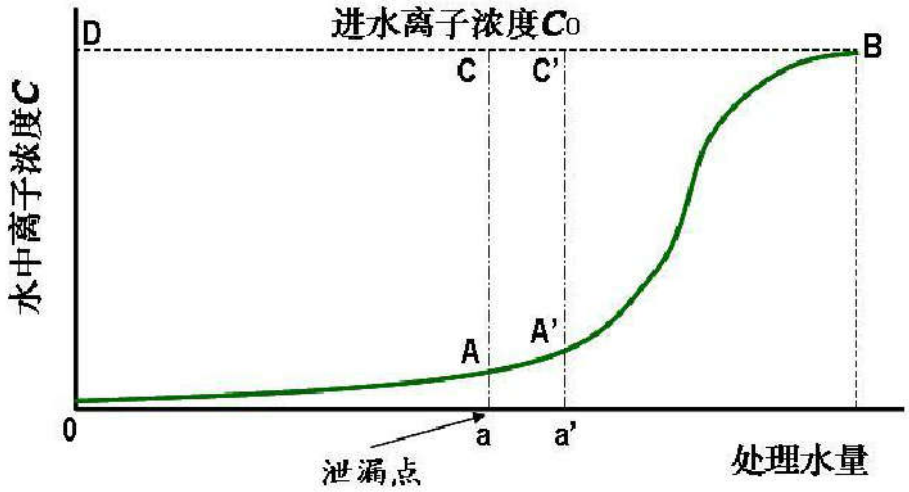
离子交换的原理

8.3.4 固定床离子交换原理



固定床树脂层离子交换过程示意

8.3.4 固定床离子交换原理



树脂工作交换容量与离子泄漏量的关系

分析:

(1)泄漏点与工作交换容量之关系

(2)影响工作交换容量的因素(水中离子种类与浓度、水流速度及运行方式等)

8.4 离子交换装置及运行

- 8.4.1 固定床离子交换器
- 8.4.2 移动床离子交换器
- 8.4.3 流动床离子交换器

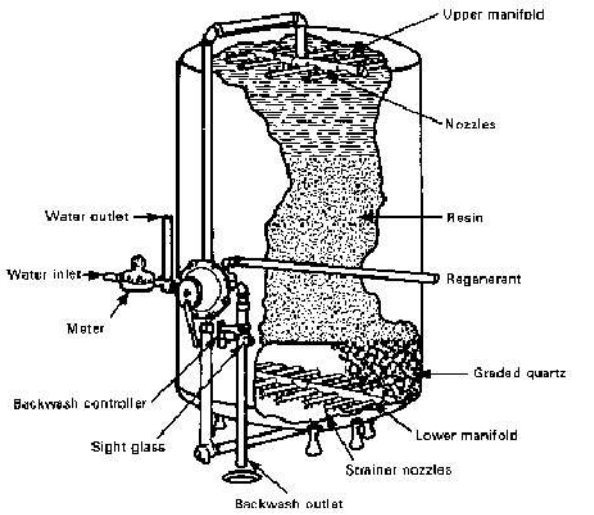
8.4.1 固定床离子交换器

□ 固定床离子交换器

- 离子交换剂在一个设备中完成交换（产水）、再生等过程的装置。

□ 类型

- 按液流方向——顺流再生式、逆流再生式等
- 按树脂状态——单层床、双层床、混合床等
- 按功能——阳离子床和阴离子床、复床



SOURCE: Kunin, R. "Ion Exchange for the Metal Products Finishers." (3 pts.). *Products Finishing*. Apr.-May-June 1969.

固定床离子交换的构造

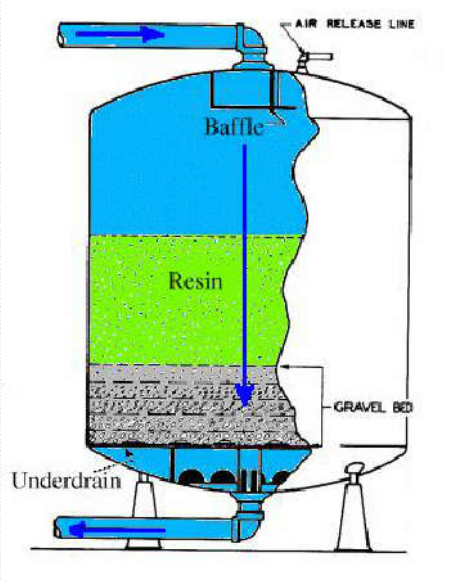
8.4.1 固定床离子交换器

□ 固定床离子交换器

- 离子交换剂在一个设备中完成交换（产水）、再生等过程的装置。

□ 类型

- 按液流方向——顺流再生式、逆流再生式等
- 按树脂状态——单层床、双层床、混合床等
- 按功能——阳离子床和阴离子床、复床



固定床离子交换的构造

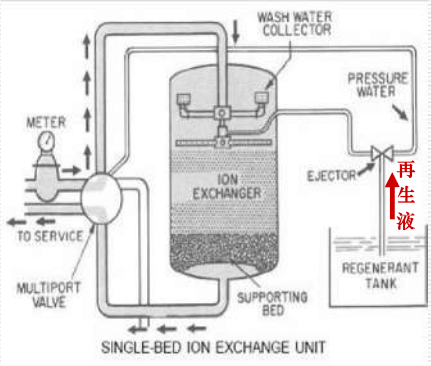
8.4.1 固定床离子交换器

□ 运行过程

固定床离子交换装置的运行过程

交换： 进水→布水管→离子交换树脂床→集水管→出水

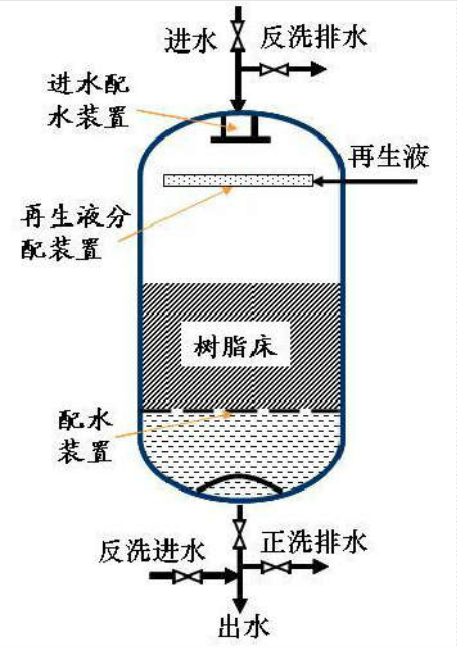
再生： 使用一定浓度的再生剂（盐液）对失效树脂浸泡，恢复其交换能力



8.4.1 固定床离子交换器

□ 顺流再生交换器的运行

- 最早应用之间歇运行床型。
- 运行（ion exchange）时，水流自上而下通过resin层；再生（regeneration）时，再生液的流向与交换时水流向相同（故名顺流，co-current）。
- 其运行有五个阶段（一个运行周期）：反洗—进再生液—置换—正洗—制水（离子交换）。



顺流再生交换器

8.4.1 固定床离子交换器

□ 顺流再生交换器的再生过程

- **反洗**

  用清水自下而上进行短时间强烈反冲洗。以松动树脂层、清除其中的SS等杂质。一般需10~15min，至不排浑水为止。

- **进再生液**

  将反洗后交换器内的水放至树脂层上10~20cm处，将一定浓度的再生液以一定流速（4~8m/h）自上而下流过树脂层。

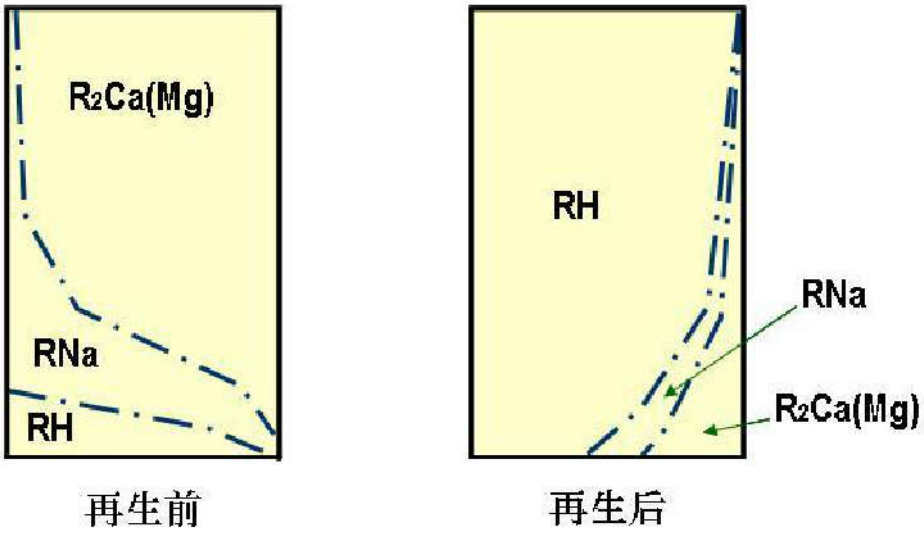
- **置换**

  以清水按再生液的流想和流速通过树脂层，以提高再生液的利用率。

- **正洗**

  以6~10m/h的流速，用清水自上而下清洗树脂层，直至出水合格（如出水硬度不超过0.05mgN/L）。

8.4.1 固定床离子交换器



顺流再生RH型固定离子交换器再生前后树脂的变化

请同学自学逆流再生交换器的再生过程及其与顺流再生交换器特点的比较。

8.4.1 固定床离子交换器

再生剂及其用量

再生剂

- 根据树脂类型，分别采用。再生剂浓度过高，导致树脂基团过分压缩，而影响再生效果。
- Na型（RNa）树脂：5~10%的NaCl溶液;
- H型树脂（强酸RH）：HCl（5~10%）；H_2SO_4（1~2%）。
- OH型树脂（强碱ROH）：NaOH（5~10%）。

用量

- Na型（RNa）树脂一般为理论值得的2~3.5倍;
- H型树脂（强酸RH）一般为理论值的2~5倍。

8.4.1 固定床离子交换器

□ 工艺设计

根据离子交换过程中的物料衡算原理，有：

$$AhE=q_v(C_0-C_e)T$$

式中：A—离子交换柱截面积（m^2）；

h—树脂层高度（m,一般为1.5~2.0m）；

E—树脂的工作交换容量（mmol/L）。 为全交换容量的60~70%；

q_V—处理水量（m^3/h）；

C_0—进水离子浓度（mmol/L）；

C_e—出水离子浓度（mmol/L）；

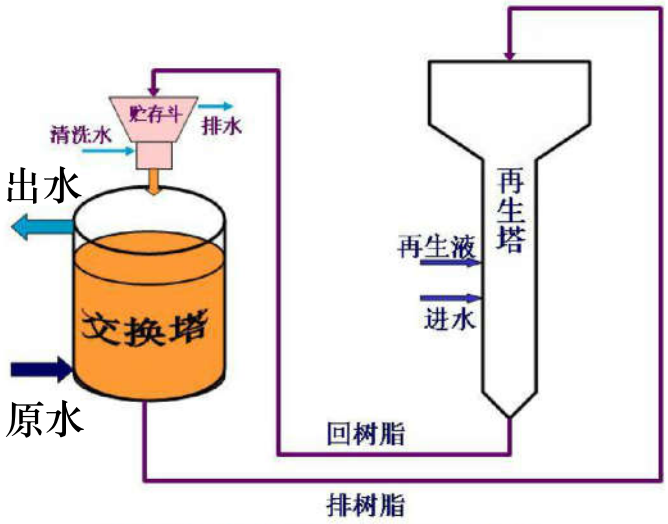
T—交换周期（h,一般为8~10h）。

交换运行时水流速度通常为（v）15~20m/h！

8.4.2 移动床离子交换器

□ 移动床离子交换器的运行

- 交换器中的树脂在运行中周期性地移动至再生装置进行再生，即其交换和再生分别在不同的设备中同时进行。半连续运行。
- 由交换塔、再生塔和清洗装置组成。
- 有单塔、二塔和三塔系统。

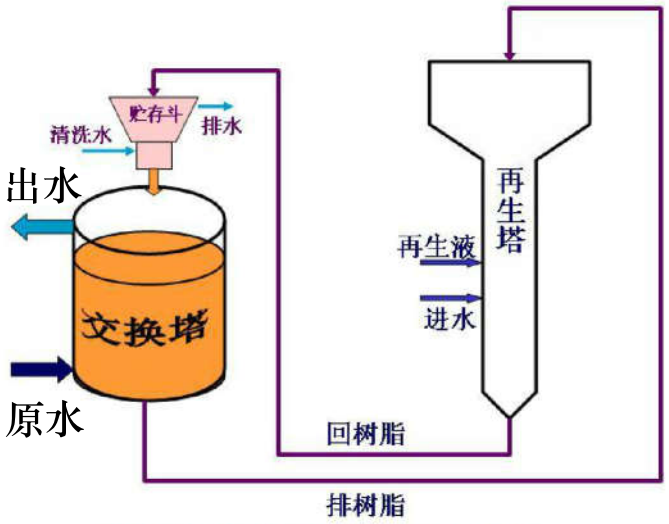


双塔式移动床系统及其运行

8.4.2 移动床离子交换器

□ 移动床离子交换器的运行

- 运行初期，原水从底部进入交换塔，将配水装置以上树脂托起（成床）。
- 运行一段时间后，停止进水，并排水使塔中压力下降，树脂下沉（落床）。此间完成再生树脂的补充和失效树脂的排出。两次落床间的运行时间为一个大周期。
- 失效树脂在再生塔再生。经贮存漏斗并清洗后返回交换塔。再生塔两次排出再生树脂的时间间隔为一个小周期。

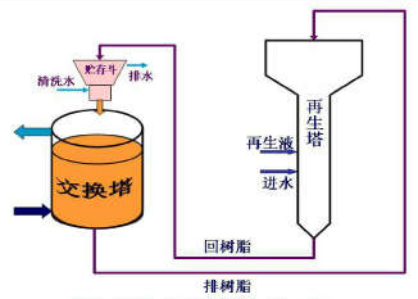


双塔式移动床系统及其运行

8.4.2 移动床离子交换器

□ 移动床离子交换器的运行特点

- 优点
  - ★运行流速高，树脂利用率高
  - ★占地面积小
  - ★可基本连续制（供）水
- 缺点
  - ★树脂移动频繁而损耗大
  - ★操作复杂易出故障
  - ★对水质水量适应性较差
  - ★再生剂比耗高

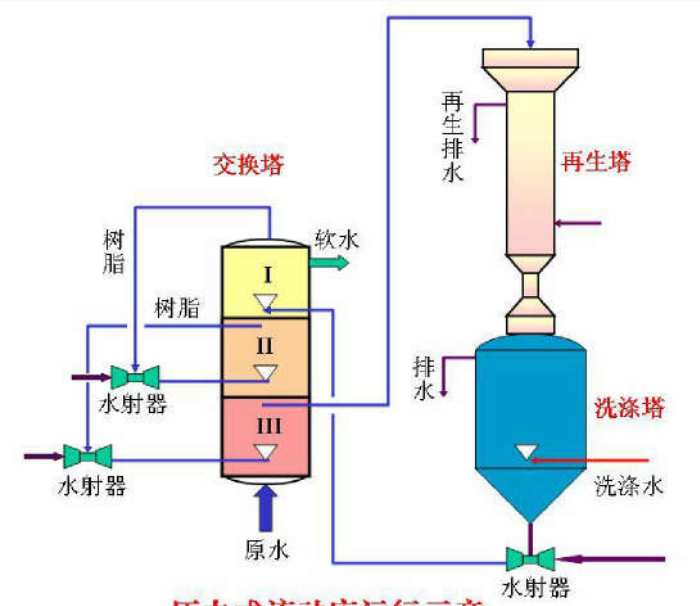


双塔式移动床系统及其运行

8.4.3 流动床离子交换器

□ 流动床离子交换器的运行

- 完全连续运行
- 有压力式和重力式
- 由交换塔、再生塔及（清洗塔）组成
- 其特点基本与移动床相同，但树脂的磨损更大；运行为完全连续。



压力式流动床运行示意

8.5 离子交换的应用

- 8.5.1 水的软化处理
- 8.5.2 水的除盐处理
- 8.5.3 金属离子的处理

8.5.1 水的软化处理

□ 软化的目的

- 去除水中的硬度离子（Ca^{2+}，Mg^{2+}等阳离子）
- 防止用水（管道、锅炉、供热系统等）结垢
- 符合精密仪器生产和使用要求

□ 应用场合

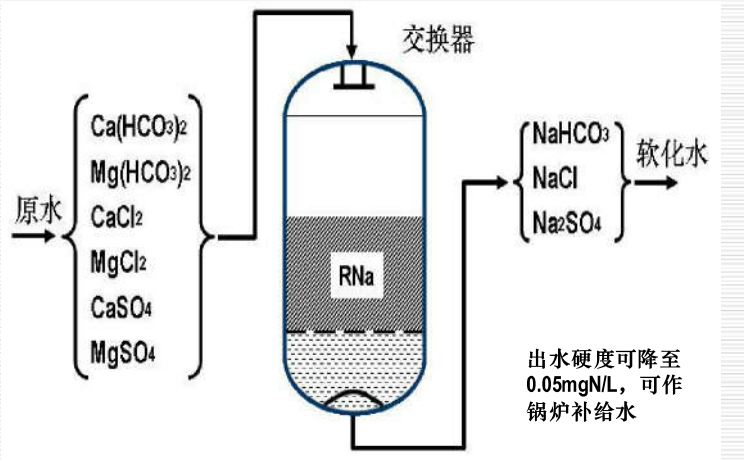
- 地下水处理
- 北方地区地表水
- 工业用水
- 水回用

□ 工艺类型

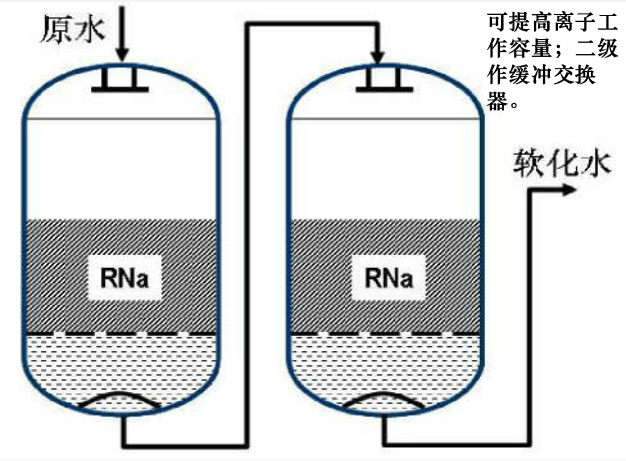
- Na离子交换软化系统、H离子交换软化系统、 H-Na离子交换软化系统

8.5.1 水的软化处理

□ Na离子交换软化系统



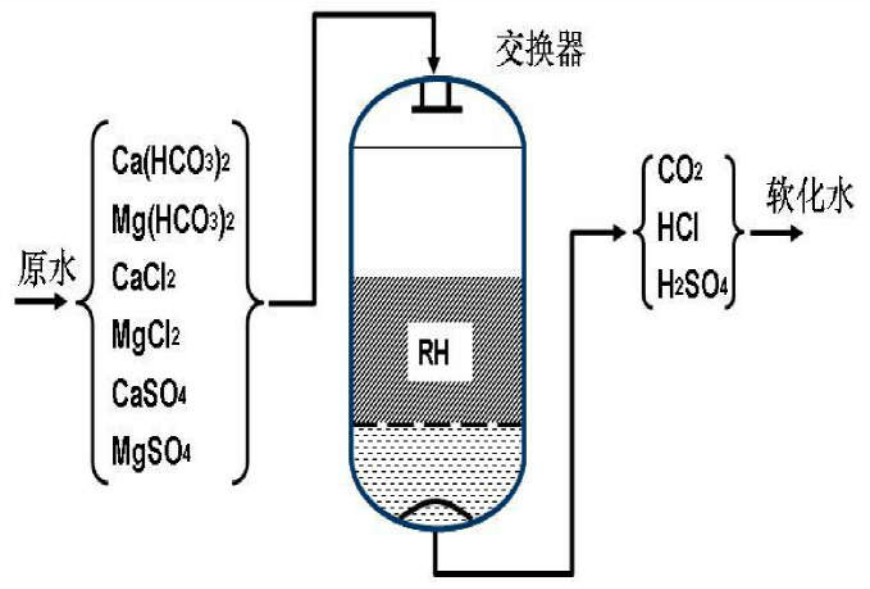
单级Na离子交换软化系统



两级Na离子交换软化系统

8.5.1 水的软化处理

□ H离子交换软化系统



思考:

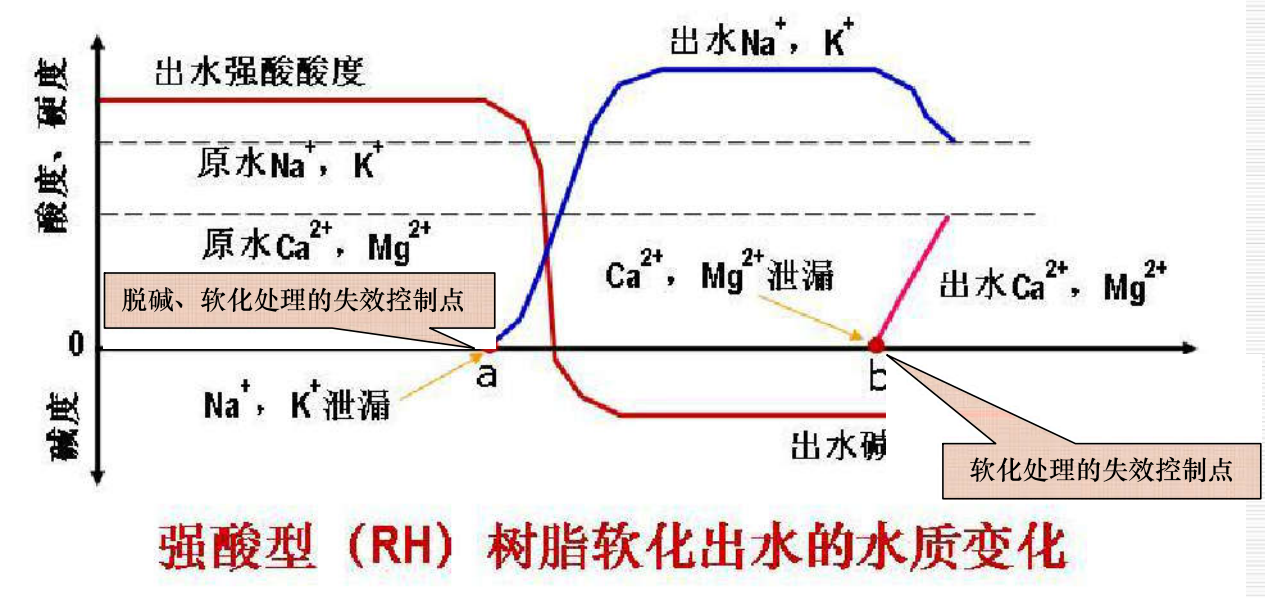
（1）如何控制以脱碱软化和软化为处理目标的失效点?

（2）RH交换软化处理的特点?

（3）$R\text{-}SO_3H$（强酸型）和R-COOH（弱酸型）交换的特点?

8.5.1 水的软化处理

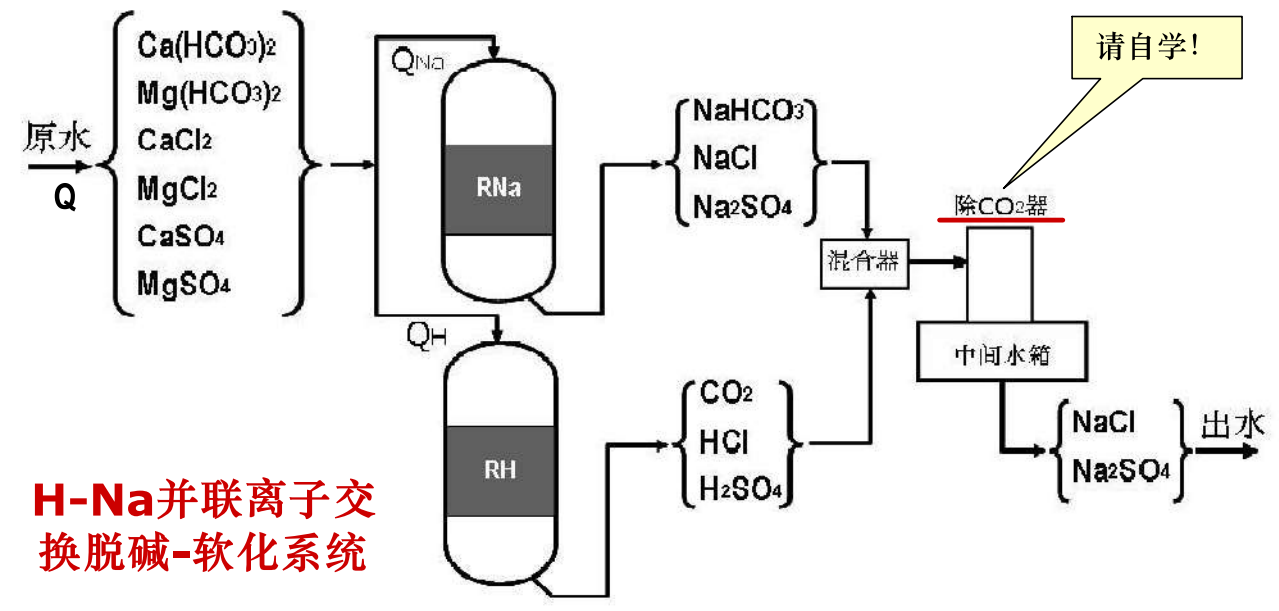
□ H离子交换软化系统



强酸型（RH）树脂软化出水的水质变化

8.5.1 水的软化处理

□ H-Na离子交换脱碱-软化系统



H-Na并联离子交换脱碱-软化系统

8.5.1 水的软化处理

□ H-Na并联离子交换脱碱-软化系统

- 为使处理出水不呈酸性，不能使酸和碱正好达到终点，应使中和后出水中保留一定的碱度0.5mmol/L左右。由此可推算RH和RNa软化之水占中水量的%。适用于碱度比较高的场合。
- 设：总水量为Q，H代表RH软化的水占Q的%，N代表RNa软化的水占Q的%。A_j代表原水的碱度（mgN/L），A_h代表混合水中残留的碱度（mgN/L），S代表进水中SO_4^{2-}和Cl^-的含量之和（mgN/L）。
- 当RH交换器以Na^+泄漏为运行终点时，有：

$$H = \frac{A_j - A_h}{A_j + S} \times 100(\%) \qquad N = \frac{A_h + S}{A_j + S} \times 100(\%)$$

8.5.1 水的软化处理

□ H-Na并联离子交换系统计算例题

- 例：软化水量60m³/h。水质量分析资料表明：HCO_3^-为4mgN/L，SO_4^{2-}为0.7mgN/L，Cl^-为0.3mgN/L。软化后要求HCO_3^-为0.3mgN/L。采用H-Na并联工艺。试分别计算RH和RNa的软化水量。
- 解：

$$H = \frac{A_j - A_h}{A_j + S} \times 100\ (\%) = \frac{4 - 0.3}{4 + 1} \times 100 = 74\ \%$$

$$N = 100 - H = 26\%$$

$Q_{Na}=60\times74\%=44.4m^3/h$

$Q_H=60\times26\%=15.6m^3/h$

8.5.1 水的软化处理

□ H-Na边联离子交换脱碱-软化系统

- 当RH只是用于软化时，其以硬度离子的泄漏为运行终点时，有：

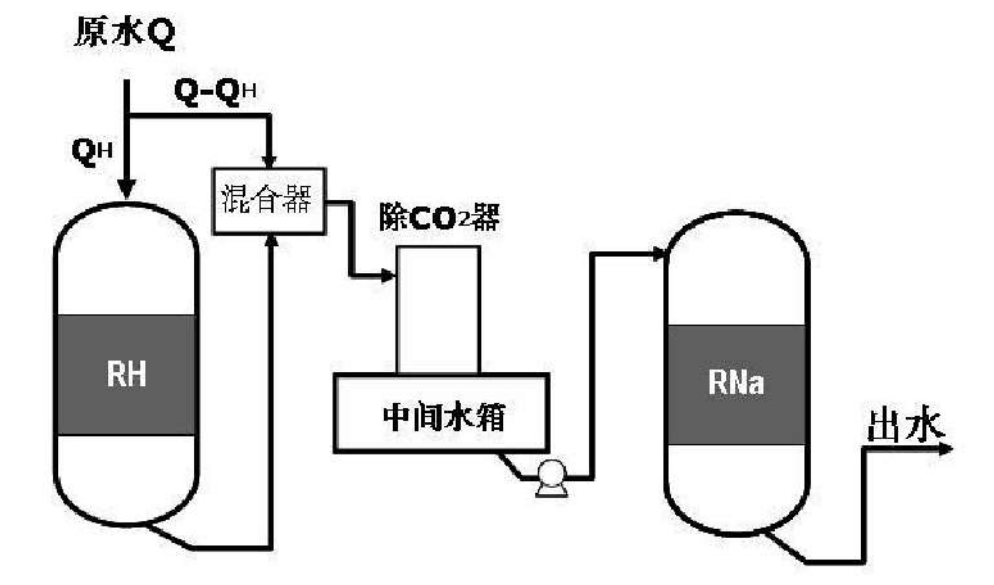
$$H = \frac{A_j - A_h}{A_j + H_f} \times 100(\%)$$

$$N = \frac{H_f + A_h}{A_j + H_f} \times 100(\%)$$

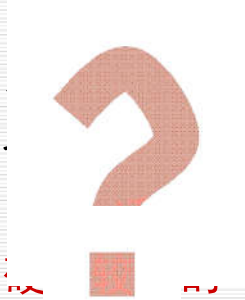
H_f——原水中的非碳酸盐硬度（mgN/L）

8.5.1 水的软化处理

□ H-Na串联离子交换脱碱-软化系统



H-Na串联离子交换脱碱-软化系统



8.5.2 水的除盐处理

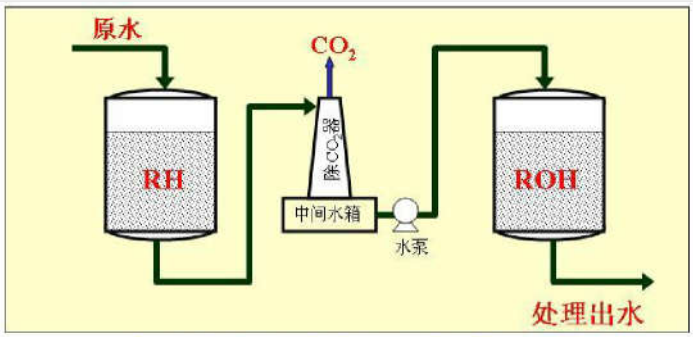
□ 复床系统

- 系统组成（RH+ROH）
- 除盐原理
- 交换反应

●以处理出水中$HSiO_2^-$（即SiO_2）的含量作为泄漏终点。

●要求：进水经良好的预处理，SS→0，浊度＜2~5NTU，游离氯含量0.1mg/L，Fe＜0.3mg/L。

●RH和ROH均可为双层床。

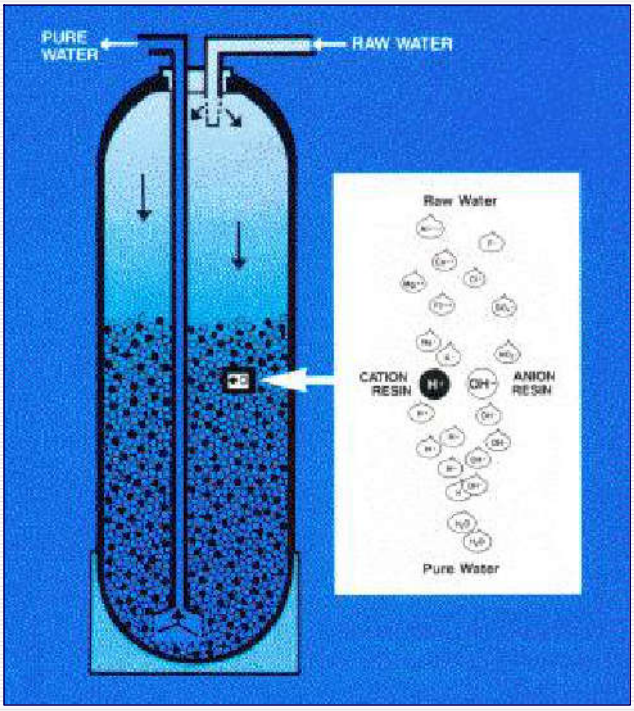


一级复床除盐系统及其交换过程

8.5.2 水的除盐处理

□ 混床系统

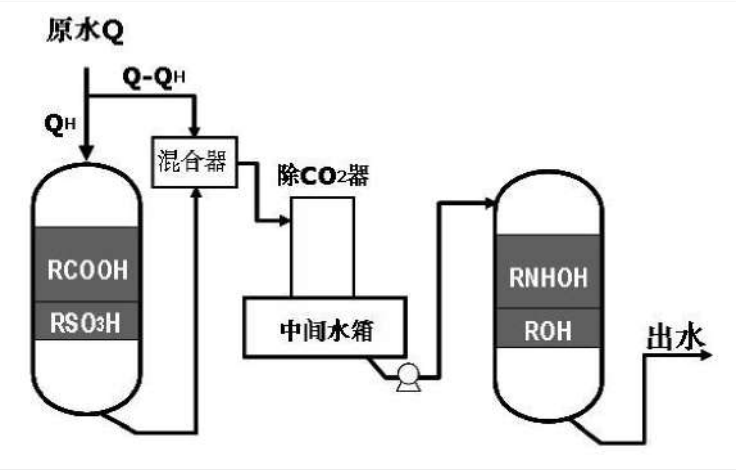
- 将阴、阳树脂按一定比例（2:1）均匀混合装在一个交换器内，完成多级交换过程（相当于无数个复床）。
- 流速较高（40~60m/h）。
- 出水水质好且稳定；设备较少。
- 树脂交换容量利用率较低；损耗较大；再生剂用量较多。



8.5.2 水的除盐处理

□ 双层床-复床系统

- 在一个交换器中装填两种同性不同型树脂，构成双层床。
- 有阴、阳离子双层床两种。
- 选择两种湿真比重差异较大的树脂。
- 两者的体积比应通过试验确定。
- 处理出水水质更好。



8.5.3 金属离子的处理

□ 工业废水水质的影响

- SS和油类的影响（堵塞、裹协）
- 溶解盐类的影响（竞争）
- pH值的影响（基团离解、离子存在形态）
- 温度的影响（温度高：促进扩散，但引起树脂分解）
- 高价金属离子的影响（“中毒”，再生困难）
- 氧化剂和高分子有机物的影响（树脂氧化破坏、有机污染）

8.5.3 金属离子的处理

□ 在金属离子处理中的应用

■ 含铬废水的处理

含铬废水是一种非常广泛产生的工业废水。主要含以CrO_4^-和$Cr_2O_7^-$形态存在的六价铬以及及少量的Cr_2O_3三价铬。

铬酸回收

阴树脂洗脱液再经一级RH型离子交换进行脱钠，可回收铬酸。

$$4RH+2Na_2CrO_4 \longrightarrow 4RNa+H_2CrO_4+H_2O$$

上述除铬和回收铬酸的方法已有成熟工艺，并应用于工程实际，并有定型的处理和回收装置。

8.5.3 金属离子的处理

□ 在金属离子处理中的应用

■ 含锌废水的处理

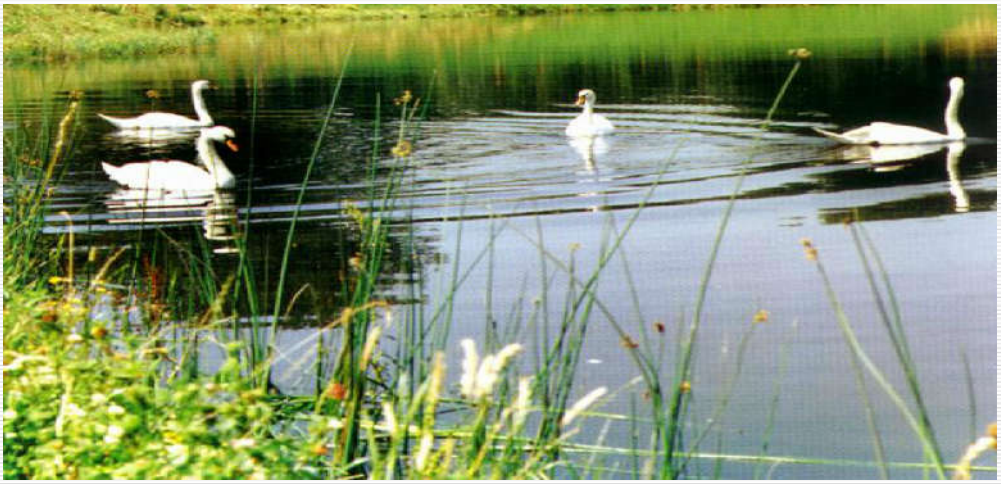
化纤厂纺丝车间的酸性废水主要含有$ZnSO_4$、H_2SO_4和Na_2SO_4等。可用强酸Na型阳树脂交换其中的Zn^{2+}。用芒硝再生失效的树脂，可得到$ZnSO_4$的浓缩液。

$$2RNa+ZnSO_4 \xrightarrow{交换} R_2Zn+Na_2SO_4$$

$$R_2Zn+Na_2SO_4 \xrightarrow{再生} 2RNa+ZnSO_4$$

上述采用离子交换法处理含锌废水亦成熟的工艺，不仅可回收$ZnSO_4$的浓缩液，处理过程中产生的较浓的硫酸和硫酸钠还可作为软化设备的再生剂。

致 谢



THANKS

for your keeping the water quality after you use it.