

催化铁内电解—悬浮填料 CASS 工艺处理化工废水

樊金红, 马鲁铭, 高廷耀

(同济大学城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

[摘要] 混合化工废水含有难降解和对生物有抑制性的有机物, $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TP 浓度高、水质变化大, 因此较难处理。作者采用催化铁内电解预处理以及悬浮填料强化生物处理的技术路线对原污水处理工艺进行了改造方案的中试研究。结果表明, 改造后的工艺对 COD_Cr 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TP 的去除效果显著, 具有工艺流程简单、运行费用低等优点。

[关键词] 催化铁内电解; 悬浮填料; 生物反应器; 废水处理

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2008)02-0023-03

Catalyzed iron internal electrolysis - suspended carrier CASS process for chemical wastewater treatment

Fan Jinhong, Ma Luming, Gao Tingyao

(National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China)

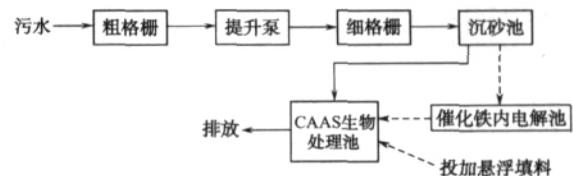
Abstract: The mixed chemical wastewater is difficult to be treated due to containing refractory biodegradable and inhibiting biological organism, highly concentrated $\text{NH}_3\text{-N}$ and TP, as well as the great change in water quality. Therefore, a pilot-scale study has been made by using catalyzed iron internal electrolysis pretreatment combined with enhanced biological treatment process by suspended carrier to reconstruct the biological wastewater treatment process. The results indicate that the reformed process has remarkable removal rates of COD_Cr , $\text{NH}_3\text{-N}$ and TP, simple process flow and low running expense.

Key words: catalyzed iron internal electrolysis; suspended carrier; bioreactor; wastewater treatment

彭州市污水处理厂原设计是以处理生活污水为主, 但实际运营时, 由于工业污水的量大大增加, 超过设计时的规定, 造成处理工艺不能符合实际需求, COD_Cr 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TP 超标严重, 其工艺改造势在必行。同时, 为了模拟污水厂将来所面临的水质情况, 改造方案的中试原水由工业废水和生活污水调配而成。调配比例为 $V(\text{生活污水}) : V(\text{工业废水}) = 4 : 6$, 其中, 工业废水的配制比例为, $V(\text{联邦制药废水}) : V(\text{川药制药废水}) : V(\text{机械废水}) : V(\text{化工废水}) : V(\text{再生纸废水}) : V(\text{洗染废水}) = 30 : 10 : 12 : 8 : 20 : 20$ 。由于工业废水经过了各企业的预处理, 其可生物降解物质已被基本去除, 因此, 中试原水中含有抑制微生物生长的抗生素和其他大量难降解的有机物, 且 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TP 浓度较高, 水质变化较大。

为发挥现有构筑物的作用, 减少土建结构的拆建, 节约改造投资, 笔者选用了催化铁内电解^[1-4]预

处理以及悬浮填料^[5-7]强化生物处理的技术路线对原污水处理工艺进行改造, 并对改造方案中的工艺进行了现场中试, 对运行费用进行了估算。污水处理厂原工艺及改造方案见图 1。



虚线代表所需改造的处理单元

图 1 污水处理厂原工艺和改造方案

1 试验部分

1.1 原水水质

调配后原水的水质见表 1。

[基金项目] 上海市科委科研计划资助项目(06DZ22002); 光大环保创新基金(0402253007)

表 1 原水水质

项目	范围	平均值
pH	7.63~8.25	7.83
COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	386~751	541
BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	58~98	82
NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	99.8~146.0	121.4
TP/(mg·L ⁻¹)	5.3~15.7	9.6

1.2 试验材料与方法

试验工艺流程见图 2。

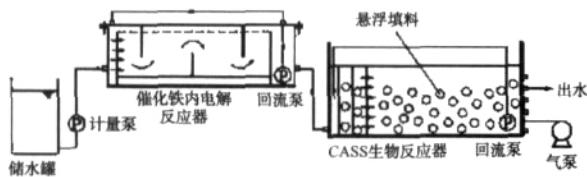


图 2 试验工艺流程

试验所用催化铁内电解反应器为推流式，采用 PVC 板制作，尺寸为 80 cm x 20 cm x 25 cm，有效容积是 20 L。沿水流方向设有上、下过流挡板，可强制水流呈波浪式流动，避免产生水流死区。在排泥区下方均匀铺设了一组曝气管，可根据试验情况进行反应器的反冲洗。

将铁屑与铜按 m(铁屑) : m(铜) = 10 : 1~6 : 1 的比例充分混合后放入反应器中组成滤床，并确保滤床高出水面，避免短流；反应器加盖，但不需密封；为强化固液界面的传质，按 2~5 的回流比回流预处理出水。催化铁内电解反应器连续运行了 3 个月，水力停留时间为 1 h。

周期性循环活性污泥反应器(CASS)也采用 PVC 板制成，尺寸为 83 cm x 34 cm x 40 cm，有效水深为 25 cm，总有效容积为 70 L。缺氧区沿水流方向设有左、右过流挡板。好氧区设置多个排水口，可根据需要排出不同量的经处理并澄清后的上清液，并设置排泥口以控制泥龄。

悬浮填料为聚丙烯材质，外形尺寸为 D 25 mm x 25 mm，比表面积 224 m²/m³，密度为 0.96~0.99 g/cm³，投加体积分数为 30%。水力停留时间 20 h，污泥回流比 100%。运行周期为 8 h，其中，进水曝气 5.5 h(非限制性曝气，进水 2.0 h，采用微孔曝气)，沉淀 1.5 h，排水 1.0 h，每周期进水、排水均为 28 L，即体积分数为 40%。运行程序为自动控制。

待工艺稳定运行后，测得生物反应器中的生物量为 2.5 g/L，平均 COD_{Cr} 有机负荷为 0.32 g/(g·d)，

溶解氧保持在 4 mg/L 左右。

1.3 分析方法

COD_{Cr}、BOD₅、NH₃-N、MLSS、TP 和总铁按文献 [8] 规定方法测定，pH 的测定采用 pH/ISE 酸度计，DO 的测定采用便携式溶氧仪。

2 试验结果与讨论

2.1 COD_{Cr} 的去除和 BOD₅/COD_{Cr} 的提高

稳定运行期间 COD_{Cr} 的去除情况和 BOD₅/COD_{Cr} 的提高见图 3、图 4。

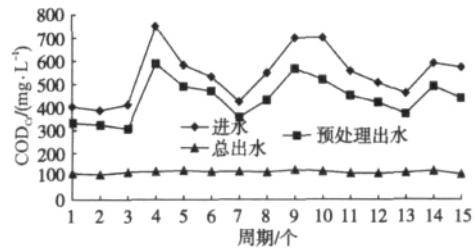


图 3 进、出水 COD_{Cr} 的变化

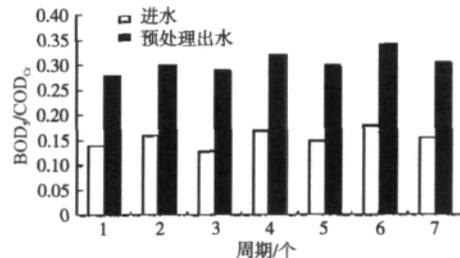


图 4 催化铁内电解对 BOD₅/COD_{Cr} 的提高

由图 3 可知，期间进水 COD_{Cr} 在 386~751 mg/L 范围内，出水 COD_{Cr} 平均 120 mg/L，总去除率为 80%，其中预处理段的去除率为 20%，生物处理段的去除率为 72.5%。在预处理段对 COD_{Cr} 的去除主要是通过 Fe²⁺所产生的新生态 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 的混凝作用，使废水中的悬浮、胶态和有机高分子物质去除。并且，Fe/Cu 滤床对悬浮物的截留和吸附也对 COD_{Cr} 的去除有一定贡献。此外，由于废水中含有的强拉电子基团的污染物在铜电极表面被直接还原，并与 Fe²⁺、H⁺ 一起同其他大分子有机化合物发生氧化还原反应，使大分子化合物分解成小分子的中间体。因此，催化铁内电解法的处理效果，并不仅仅体现在对 COD_{Cr} 的去除，更重要的是对可生化性的提高。

由图 4 可以看出，废水经过催化铁内电解预处理后，BOD₅/COD_{Cr} 比值由原来的 0.13~0.18 提高到 0.28~0.34，为后续生物处理创造了有利条件。

2.2 NH₃-N 的去除

稳定运行期间 NH₃-N 的去除情况见图 5。

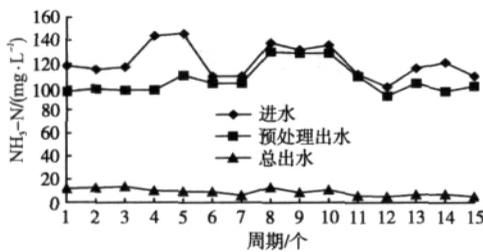


图 5 进、出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的变化曲线

由图 5 可知, 悬浮填料生物处理段的硝化效果很好, 期间进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在 99.8 ~ 146 mg/L 范围内, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均 9.0 mg/L, 总去除率为 92.6%。

虽然预处理段为缺氧环境, 其硝化效果不太显著, 但平行对比试验却表明, 采用催化铁内电解预处理后悬浮填料上的生物量增加了 87%。这主要是由于催化铁内电解工艺预先去除了部分对生物有抑制性的化学物质, 且铁腐蚀反应生成 Fe^{2+} 进入 CASS, 在生物氧化中起着电子传递作用, 对细菌繁殖和酶的分泌有着一定的促进作用, 增加了细菌的生物量。硝化细菌的大量增殖使装置的硝化能力显著增强, 此外, 硝化反应需要消耗碱度, 而预处理段出水 pH 的提高(平均增加 0.4)为生物处理段的硝化提供了充足的碱度。

2.3 TP 的去除

稳定运行期间 TP 的去除情况见图 6。

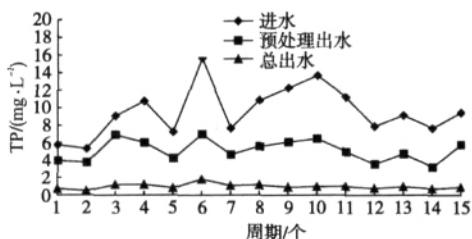


图 6 进、出水 TP 的变化曲线

预处理段增加了铁离子的含量并提高了废水的 pH, 使化学除磷和生物除磷有效地结合起来。进水 TP 在 5.3 ~ 15.7 mg/L 范围内, 出水 TP 平均 1.0 mg/L, 总去除率为 89.6%, 其中预处理段的去除率为 46.5%, 生物处理段的去除率为 80.9%。

2.4 经济分析

催化铁内电解法处理该混合废水, 效果稳定, 连续运行 3 个多月未见铁铜滤料板结、钝化和堵塞现象, 且滤料表面性状无太大变化, 仍然具有较好的金属性。该工艺上马后, 运行费用增加部分包括

材料、电耗等。耗材铁屑为机械厂废料, 价廉、来源广, 消耗量低, 每吨废水铁屑消耗量 < 0.05 kg。铁屑废料以 1000 元/t 计, 吨废水耗材费用仅为 0.05 元。电费以 0.5 元/(kW·h) 计, 则新增吨水电耗为 0.06 元。即废水处理直接费用增加 0.11 元/t。

另外为 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的达标排放, 建议在原 CASS 生物处理池中投加质量分数 30% 的悬浮填料, 投加后 $\text{NH}_3\text{-N}$ 可从 120 mg/L 降至 8 mg/L。整个改造工程简单易行, 且加入悬浮填料后不增加任何运行费用, 即生物处理段的运行费用与原 CASS 工艺相同。

3 结论

(1) 催化铁内电解工艺不仅对混合废水 COD_Cr 有一定的去除效果, 还可以提高废水的可生化性, 从而提高了废水的处理程度。

(2) 催化铁内电解与悬浮填料生物膜法耦合可提高生物量, 显著改善了生物脱氮效果。

(3) 催化铁内电解预处理段增加了铁离子的含量并提高了废水的 pH, 使化学除磷和生物除磷有效地结合起来, 可获得良好的除磷效果。

(4) 催化铁内电解工艺作为预处理方法以及投加悬浮填料强化生物脱氮技术路线对原有污水处理工艺进行改造, 具有工艺简单、流程短、运行费用低、效果好等优点。

[参考文献]

- [1] 徐文英, 周荣丰, 马鲁铭, 等. 催化铁内电解处理难降解废水的方法 [P]. CN 1382649, 2002-05.
- [2] Ma L, Ding Z, Gao T, et al. Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system [J]. *Chemosphere*, 2004, 55 (9): 1207-1212.
- [3] 樊金红, 徐文英, 高廷耀. Fe-Cu 微电池电解法预处理硝基苯废水 [J]. *同济大学学报*, 2005, 33(3): 334-338.
- [4] Xu W, Gao T, Fan J. Reduction of nitrobenzene by the catalyzed Fe-Cu process [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2005, 123(1-3): 232-241.
- [5] 周增炎, 高廷耀, 刘霞. 一种悬浮式生物载体 [P]. CN 2295748, 1997-06.
- [6] 夏四清, 高廷耀, 周增炎, 等. 悬浮填料生物反应器去除有机污染物和氨氮的中试研究 [J]. *给水排水*, 2000, 26(2): 42-45.
- [7] 夏四清, 徐斌, 高廷耀, 等. 悬浮填料床生物预处理黄浦江原水中试研究 [J]. *同济大学学报*, 2003, 31(8): 977-981.
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 105-212.

[作者简介] 樊金红(1978—), 2005 年毕业于同济大学环境科学与工程学院, 博士, 讲师。电话: 021-65981794, E-mail: jin-hongfan@mail.tongji.edu.cn.

[收稿日期] 2007-10-18