

专论与综述

内电解技术处理有毒有害工业废水的应用进展

孙 亮,王 灿,季 民

(天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072)

[摘要] 介绍了内电解技术的基本原理和特点, 详细阐述了内电解技术处理印染、制药等多种有毒有害工业废水的应用进展, 总结了内电解技术目前存在的主要问题和在工艺优化、新型材料和反应器形式开发三个方面的改进措施, 展望了内电解技术未来的发展趋势和研究方向。

[关键词] 内电解; 有毒工业废水; 工艺优化; 填料; 反应器; 废水处理

[中图分类号] X 703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2010)04-0306-05

Application Progresses of Internal Electrolysis Technology in Treatment of Toxic and Harmful Industrial Wastewaters

Sun Liang, Wang Can, Ji Min

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract The mechanism and characteristics of internal electrolysis technology are introduced, and its application in treatment of several kinds of toxic and harmful industrial wastewaters, such as printing and dyeing wastewater and pharmaceutical wastewater, are expounded in detail. The main problems of internal electrolysis technology and the improvement solutions on process optimization, new material development and reactor development are summarized. Furthermore, the trends for future research are prospected.

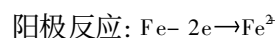
Key words internal electrolysis; toxic and harmful industrial wastewater; process optimization; packing material; reactor; wastewater treatment

内电解技术又称微电解法、铁炭法、腐蚀电池法、铁屑过滤法、零价铁法, 具有适用范围广、处理效果好、成本低廉、占地面积小、材料简便易得、装置易于定型化和工业化等优点^[1-2]。该技术始于 20 世纪 70 年代, 最初在美、日等国家引起广泛重视, 目前已有一定的工程实践经验, 我国从 20 世纪 80 年代开始这一领域的研究。近几年来, 应用内电解技术处理印染废水、电镀废水、石油化工废水、制药废水等的报道越来越多。另外, 由于该技术利用废铁屑、焦炭等为原料, 消耗少量电力资源, 具有“以废治废”的意义。

本文介绍了内电解技术的基本原理和特点, 并对内电解技术处理印染、制药等多种有毒有害工业废水的应用进展和存在问题进行了总结和剖析, 同时在工艺优化、新型材料和反应器形式开发三个方面提出了改进措施, 为内电解技术的开发提供了新的思路。

1 内电解技术的基本原理

因废水的性质不同, 内电解技术所应用的原理亦不同, 但一般说来可以概述为以下基本原理。就反应器的填料而言, 无论是铁刨花还是铸铁屑或者其他混合填料, 都涉及 Fe 和 C, 低电位的 Fe 与高电位的 C 在废水中产生电位差, 具有一定导电性的废水充当电解质, 形成无数的微小原电池, 产生了电极反应和由此引发的一系列反应^[3]:

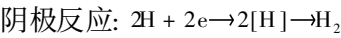


[收稿日期] 2009-12-07 [修订日期] 2010-02-20

[作者简介] 孙亮 (1982-), 男, 山东省淄博市人, 博士生, 主要研究方向为有毒难降解废水物化处理。电话 13512942846 电邮 sunliangphd@tju.edu.cn

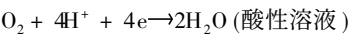
[基金项目] 国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目 (2008ZX07314-001)。

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{ V}$$

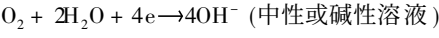


$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{ V}$$

当有 O_2 时,



$$E^0(\text{O}_2) = 1.23\text{ V}$$



$$E^0(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.40\text{ V}$$

式中: E^0 为电极电势, V。

当然, 阴极过程也可以是污染物的还原降解反应。电池所产生的原生态 $[\text{H}]$ 和 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 等均与废水中的许多组分发生反应, 实现去除污染物的目的。在碱性溶液中, Fe 离子形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 进一步水解成 Fe 的单核络合物沉淀, 这种络合物能有效吸附废水中污染物, 达到净化废水的目的。

2 内电解技术的应用现状

2.1 内电解技术处理印染废水

内电解技术被广泛应用于印染与染料废水的处理, 内电解技术处理印染废水的实例见表 1。

由表 1 可见, 内电解技术的处理效果主要是去除废水中的 COD 和色度。这是因为偶氮型染料的发色基团 ($-\text{N}=\text{N}-$) 会被溶液中的 Fe^{2+} 还原降解为低分子无色物质, 同时, 活性炭或焦炭容易吸附含磺酸基、羧基的染料分子, 从而降低废水中的色度。

表 1 内电解技术处理印染废水的实例

废水类型	工艺	内电解工艺条件	处理效果
酸性品红废水 ^[4]	Fe-Cu-C 内电解	pH = 4 10 V (Fe): V (Cu): V (C) = 1: 1: 2 HRT 300 min	酸性品红去除率可达 96%
蒽醌染料废水 ^[5]	A-C 内电解	m (Al): m (C) = 1: 2 进水 pH 为 5 HRT 2.0~4.5 h	COD 和色度的去除率分别为 80% 和 90%
邢台印染厂染料废水 ^[6]	曝气催化铁内电解	m (Fe): m (Cu) = 6: 1 HRT 为 2 h	COD 和色度的去除率分别达 51% 和 78%
含有染料和染料中间体的印染废水 ^[7]	Fe-C 内电解	进水 pH 为 1 左右、反应时间为 30 min	COD 的去除率在 40% ~ 60%, 色度的去除率在 90% 以上
染料化工生产废水 ^[8]	内电解—Fenton	pH = 2 V (Fe): V (C) = 1: 1, 反应时间 60 min	内电解处理后 COD 去除率达 75%, BOD ₅ /COD 由 0.08 提高到 0.30

2.2 内电解技术处理制药废水

制药废水是一种较难处理的工业废水, 尤其是生物制药、化学合成医药原料的工业废水, 该类废水成分复杂、难降解有机物含量高、毒性大、可生化

性差。一些研究者利用内电解技术处理该类废水, 显著提高了废水的可生化性, 降低了废水中有毒有害污染物对后续生物系统中微生物的毒害作用, 内电解技术处理制药废水的实例见表 2。

表 2 内电解技术处理制药废水的实例

废水类型	工艺	工艺条件	处理效果
维生素和抗生素生产废水 ^[9]	内电解—MBR	V (Fe): V (C) = 2: 1, pH 3~9 HRT 大于 1 h	内电解处理后 COD 去除率约为 40%
维生素 B1 生产废水 ^[10]	动态混合曝气内电解	进水 pH 为 5 曝气时间 2 h, V (Fe): V (C) = 1: 2 气水比为 200	TOC (原水 52.120 mg/L) 和色度 (原水为 1 000 倍) 去除率分别达到 35% 和 44%
嘧啶废水 ^[11]	曝气内电解—絮凝	进水 pH 为 3 HRT 为 4~7 h	内电解工艺对 COD 去除率达 70% 以上, BOD ₅ /COD 由 0.09 提高到 0.32 左右
广灭灵及丙草胺废水 ^[12]	铁炭微电解—Fenton	反应时间 4 h, 曝气量 0.25 m ³ /h, 废水 pH 2.0, 铁炭质量比 4.5: 1	铁炭微电解对 COD 的去除率可达 60.6%
安普霉素废水 ^[13]	铁炭内电解	V (Fe): V (C) = 1: 1, HRT 为 1 h, pH 为 6.15~7.18	COD 和安普霉素去除率均达 50%, BOD ₅ /COD 从 0.26 提高到 0.45

2.3 内电解技术处理其他有毒有害工业废水

内电解技术还可用于垃圾渗滤液、焦化废水等有毒有害工业废水的处理。朱凡等^[14]利用铁炭内电解法降低了垃圾渗滤液的生物毒性,水样的耗氧呼吸速率常数较原水提高了 279%,有机物的去除率也达到 54%。赖鹏等^[15]应用铁炭内电解法处理焦化废水,出水 COD 去除率为 30% ~ 40%, BOD₅ / COD 由 0.08 增加到 0.53。上述研究结果表明,内电解技术对多种工业废水取得了较好的处理效果。

3 内电解技术存在的问题

尽管内电解技术对工业废水有良好的处理效果,但在实际应用中还存在一些问题。

3.1 钝化现象

内电解法进行废水处理时,在铁屑表面会形成一层钝化膜。在处理中性废水时尤其明显。这层膜阻断了水中的有毒有害物质与铁屑的接触,从而对处理效果有影响。

3.2 铁屑板结和填料床沟流

用铁炭床处理废水时,铁炭床会板结成为一个整体,从而出现沟流现象,影响处理效果,且内电解塔高时,底部的铁屑压实作用过大,易结块,需要定期反冲洗。

3.3 废渣处理

铁屑处理废水通常是在酸性条件下进行的,但在酸性条件下,Fe 的溶出量大,加碱中和时产生沉淀物多,增加了脱水工段的负担,而废渣的最终处理也成了问题。目前在中性条件下的废水处理还有待于进一步研究。

3.4 填料补充与更换问题

目前采用的填料主要是粒状混合填料。该填料的比表面积大,但在定期的补充与更换过程中存在着诸多不便。

4 内电解技术的改进措施

为解决内电解技术的上述问题,一些研究者采取了多种措施,这些措施主要包括工艺优化、填料创新和新型反应器开发三个方面。

4.1 工艺优化

在内电解工艺中增加曝气和反冲洗工序,以延缓填料层的板结。在曝气过程中,由于空气的剪切作用使生成的致板结物质从填料表面脱离,从而一定程度上延缓了板结的发生。另一个措施是反冲洗,利用强大水流(或气流)冲洗填料层,水流(或气

流)对填料产生的剪切作用使生成的致板结物质脱离,从而减少板结。为了加强反冲洗的效果,有时会向冲洗水中加入一些化学物质(如稀酸),使填料层附着物溶解后随反冲洗水一同从填料层流出。虽然曝气和反冲洗能有效延缓内电解填料层的板结,但并没有从根本上解决板结问题。

4.2 新型内电解材料的开发

张春永等^[16]提出了内电解规整填料的概念,并设计出一种新颖的丝棒内电解填料,将细铁丝以螺旋状均匀绕制在碳棒上,利用铁丝两端将碳棒封闭卡紧,该填料对染料废水具有良好的脱色效果,且能有效避免常规填料的板结问题。邹昊辰等^[17]开发出一种由黏土、Fe 和 C 三者共同组成的球形微电解新型填料。李超等^[18]在高温干馏条件下将炼焦用煤、铁屑和黏结剂制成块状内电解材料。这些规整化的填料被证明显著地提高了内电解填料层的抗板结能力。

4.3 新型内电解反应器的开发

传统内电解反应器一般采用固定床形式,该类型反应器的填料层板结现象较突出。近年来,国内外已开始研究一些新型的反应器。目前已见报道的新型内电解反应器见表 3。

表 3 新型内电解反应器

反应器形式	反应器特点
流化床式 ^[19]	铁炭填料处于流化状态
转筒式 ^[20]	铁炭填料随装置的转动而相互摩擦,铁、炭表面不断更新,无需反冲
转鼓式 ^[21]	转鼓带动铁炭转动,使铁屑和炭之间的空间位置和微电场发生双重位移

5 内电解技术的发展前景及研究方向

近几年来,内电解技术得到了较快的发展。从研究方向看,内电解技术除了应在材料和反应器形式方面展开进一步研究外,在扩大内电解的应用范围、开发以内电解为基础的组合工艺和阐述内电解对后续处理工艺的影响等方面有着非常广阔的研究空间。

5.1 内电解技术作为去毒技术的研究

目前,已有的研究主要集中在内电解技术对废水 COD 的去除和提高废水的可生化性方面。而有研究^[22~24]指出, COD 的去除并不意味着工业废水对生态环境和人体健康风险的降低,一些目标污染

物在处理过程中可能会产生更具毒性的中间产物。因此, 将内电解技术作为一种去毒技术, 考察其对有毒有害工业废水生物毒性的削弱效果, 具有重要的意义。另外, 目前内电解技术的相关研究还缺乏对反应过程中间产物和降解机理的分析。因此, 探索有毒有害工业废水在内电解过程中的生物毒性变化规律及其发生机理是一个重要的研究方向。

5.2 内电解技术与其他物化技术的结合

由于内电解技术中产生了大量的铁离子, 一些研究者将内电解和高级氧化技术结合起来, 在内电解工艺末端投加 H_2O_2 , 形成 Fenton 试剂氧化体系。这种组合工艺在处理多种有毒有害工业废水上都取得较好的效果。Yang 等^[25]利用内电解-接触氧化联合工艺处理几丁质废水, 取得了长时间稳定的处理效果。另外, 内电解技术还与高压脉冲放电技术结合^[26], 在处理 4-氯酚废水方面取得了很好的效果, 目标污染物的去除率均达到了 90% 以上。有研究将微波无极紫外光催化-内电解技术协同降解活性艳红 X-3B, 色度去除率达 100%, TOC 和可吸附有机卤化物的去除率分别为 69.5% 和 81.8%^[27]。

5.3 内电解技术对生物系统的影响机理

生物技术仍然是工业废水处理的主体技术。对于含有难降解和有毒有害物质的工业废水, 往往需要采取必要的预处理措施。其中, 内电解技术已经被证明可以显著提高工业废水的可生化性, 但其对生物系统的影响并不十分清楚。Fan 等^[28]采用 Fe-Cu 内电解 (CASS) 工艺处理工业废水时发现, 铁离子可以促进 CASS 中微生物的生长和酶的活性, 从而提高对废水中氨氮和总氮的去除效果。Fan 等^[29]应用内电解技术处理溴胺酸废水时发现, 铁离子的存在使微生物固定在曝气生物滤池的载体上并形成球状物。Xia 等^[30]利用曝气内电解-好氧生物处理工艺处理工业废水中的 2,2',5,5'-四氯联苯胺 (TCB), 出水的 COD、TCB 和氨氮的去除率分别为 98.9%, 98%, 88.8%。迟娟等^[9]的研究则显示, 内电解预处理可以延长后续生物处理工艺的稳定运行时间。上述研究表明, 内电解技术对生物处理系统的影响具有综合性、复杂性的特点。因此, 深入研究内电解技术对生物系统的影响机理, 对于进一步了解工业废水的生物处理过程和优化生物系统具有重要意义。

6 结语

综上所述, 内电解技术是一种高效率、低成本

的处理工艺, 具有广阔的应用前景。针对不同来源的工业废水, 开发新型的内电解填料和反应器形式, 解决填料层的板结问题是今后该技术应用的重要目标。同时, 从毒性控制这一角度来考察内电解技术处理工业废水的生物毒性变化规律, 以及探讨内电解技术与其他处理技术最佳的组合方式是未来重要的研究方向。

参 考 文 献

- 1 于军, 秦霄鹏, 高磊等. 内电解技术处理有机废水的应用进展. 中国给水排水, 2009, 25(12): 12~15
- 2 程刚, 郭倩, 王志远等. 催化内电解法处理废水用镀覆电极的研究进展. 化工环保, 2008, 28(6): 514~517
- 3 苏莹, 单明军, 沈雪等. 短程硝化-铁炭微电解工艺处理焦化废水. 化工环保, 2009, 29(1): 47~50
- 4 梁少晖, 张美婷, 朱江等. Fe-Cu-C 三元固定床微电解法处理酸性品红染料废水. 应用化工, 2007, 36(9): 941~943
- 5 蒋雨希, 杨健, 董璟琦等. 铝炭微电解法对印染废水的处理. 工业水处理, 2007, 27(9): 53~55
- 6 张海臣, 刘藏者, 赵建国. 曝气催化铁内电解法对印染废水预处理的试验. 工业水处理, 2007, 27(6): 35~37
- 7 罗旌生, 曾抗美, 左晶莹等. 铁炭微电解法处理染料生产废水. 水处理技术, 2005, 31(11): 67~70
- 8 祁佩时, 陈战利, 李辉等. 微电解-Fenton 工艺预处理难降解染料废水研究. 中国矿业大学学报, 2008, 37(5): 686~689
- 9 迟娟, 黄全辉, 李敏哲等. 内电解-MBR 工艺处理制药废水的研究. 工业水处理, 2006, 26(1): 27~29
- 10 谢琴, 孙力平, 于静洁等. 动态混合曝气-微电解预处理维生素 B1 生产废水. 环境工程学报, 2008, 2(9): 1185~1188
- 11 王丽娟, 林年丰, 齐翀等. 曝气微电解-絮凝工艺预处理嘧啶废水. 吉林大学学报(工学版), 2008, 38(6): 1501~1504
- 12 矫彩山, 王中伟, 彭美媛等. 铁炭微电解-Fenton 试剂氧化法预处理广灭灵及丙草胺废水. 化工环保, 2007, 27(4): 349~352
- 13 鲍立新, 李建政, 刘莹等. 铁炭内电解法预处理安普霉素生产废水. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(16): 883~886
- 14 朱凡, 李平, 吴锦华等. 铁炭微电解法削减老龄垃圾渗滤液的毒性研究. 中国给水排水, 2006, 22(11): 83~86
- 15 赖鹏, 赵华章, 王超等. 铁炭微电解深度处理焦化废水的研究. 环境工程学报, 2007, 1(3): 15~20
- 16 张春永, 迅伟, 徐飞高等. 一种新型微电解材料组合的性能研究. 水处理技术, 2005, 31(1): 32~34
- 17 邹昊辰, 张思相, 栗占彬等. 废水处理用微电解规整化填

- 料的制备. 化工环保, 2008, 28(6): 546~ 548
- 18 李超, 吴刚, 谢辉等. 一种块状微电解调料及其制备工艺. 中国, CN101486509A. 2009
 - 19 张键, 季俊杰, 徐乃东等. 铁、炭流化床预处理染料废水研究. 中国给水排水, 2001, 17(8): 6~ 9
 - 20 叶亚平, 唐牧, 王丽华等. 动态强化微电解装置处理染料废水. 中国给水排水, 2004, 20(6): 50~ 52
 - 21 刘海宁, 曲久辉, 李国亭等. 转鼓式内电解装置处理水中酸性橙 II 染料. 环境科学, 2007, 22(9): 1425~ 1430
 - 22 Wang Can, Xi Jinying, Hu Hongying. Chemical identification and acute biotoxicity assessment of gaseous chlorobenzene photodegradation products. Chemosphere, 2008, 73(8): 1167~ 1171
 - 23 Woo O T, Chung W K, Wong K H, et al. Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Intermediates identification and toxicity testing. J Hazard Mater, 2009, 168: 1192~ 1199
 - 24 Nihal Oturan, Snezana Trajkovska, Mehmet Oturan, et al. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton". Chemosphere, 2008, 73: 1550~ 1556
 - 25 Yang Yueping, Xu Xinhua, Chen Haifeng. Treatment of chitin-producing wastewater by micro-electrolysis-contact oxidation. J Zhejiang Univ Sci, 2004, 5(4): 436~ 440
 - 26 Yin Xiangli, Bian Wenjuan, Shi Junwen. 4-Chlorophenol degradation by pulsed high voltage discharge coupling internal electrolysis. J Hazard Mater, 2009, 166: 1474~ 1479
 - 27 成功, 雷蕾, 徐迪等. 微波无极紫外光催化-内电解协同降解活性艳红 X-3B. 化工环保, 2009, 29(3): 207~ 211
 - 28 Fan Jinhong, Ma Luming. The pretreatment by the Fe-Cu process for enhancing biological degradability of the mixed wastewater. J Hazard Mater, 2009, 164: 1392~ 1397
 - 29 Fan Lijun, Ni Jintan, Wu Yanjun, et al. Treatment of bromoacetic acid wastewater using combined process of micro-electrolysis and biological aerobic filter. J Hazard Mater, 2009, 162: 1204~ 1210
 - 30 Xia Shubin, Tang Bin, Xia Shuichun, et al. Combined treatment of 2,2',5,5'-tetrabromobenzidine (TCB) industrial wastewater. Biochem Eng J, 2008, 40: 249~ 252

(编辑 张艳霞)

《石油化工》(月刊)征订启事

国内刊号: CN 11-2361/TQ 国际刊号: ISSN 1000-8144

国内邮发代号: 2-401 定价: 15元/册 全年 180元

《石油化工》为技术性期刊,由中国石化集团资产管理有限公司北京化工研究院和中国化工学会石油化工专业委员会联合主办,公开发刊,月刊,每月15日出版。报道我国石油化工领域的科技成果,介绍石油化工的新技术、新进展及科技、生产动态,并承办国内外广告业务。本刊由北京报刊发行局发行,可在当地邮局订阅。

本刊主要栏目包括:特约述评、研究与开发、精细化工、工业技术、环境与化工、石油化工新材料、分析测试、进展与述评、技术动态和最新专利文摘等。

《石油化工》是中文核心期刊,是美国化学文摘(CA)、美国Scopus数据库、中国期刊网、万方数字化期刊群等数据库的来源期刊,曾荣获“第二届国家期刊奖提名奖”和“中国石化集团公司科技期刊评比一等奖”。被评为“中国精品科技期刊”和“RCCSE中国权威学术期刊”。欢迎大专院校的师生、企事业单位的科研与工程技术人员投稿、订阅。

欢迎订阅! 欢迎投稿! 欢迎刊登广告!

《石油化工》编辑部地址:北京市北三环东路14号北京化工研究院内

通讯地址:北京1442信箱《石油化工》编辑部 邮政编码:100013

电话:010-64295032 传真:010-64295032 电邮: syhg@brici.ac.cn