

铁炭微电解工艺对高硝态氮制药废水的脱氮效能

周 健, 陈 博, 陈 垚, 龙腾锐, 胡 斌
(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘 要: 以高硝态氮、难降解的有机制药废水为处理对象,探讨了铁炭微电解工艺对其脱氮效能及影响因素。结果表明:填料粒径、pH 值、铁炭比、气水比、停留时间等因素均对铁炭微电解系统的脱氮效能有显著影响;在铁屑和活性炭粒径均为 35 目、pH 值为 3、Fe/C 值为 3:1(体积比)、气水比为 5:1、停留时间为 1.5 h 的最佳条件下,当进水 TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的平均浓度分别为 823.30 和 793 mg/L, BOD_5/COD 值为 0.1 时,铁炭微电解系统对 TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的平均去除率分别可达到 51.5%、70% 和 50.94%。

关键词: 铁炭微电解; 制药废水; 硝态氮; 脱氮效能

中图分类号: X703 文献标识码: C 文章编号: 1000-4602(2011)09-0078-04

Study on Nitrogen Removal Efficiency of Ferric-carbon Micro-electrolysis Process in Treatment of High Nitrate Nitrogen Pharmaceutical Wastewater

ZHOU Jian, CHEN Bo, CHEN Yao, LONG Teng-rui, HU Bin

(Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: The nitrogen removal efficiency and influence factors of ferric-carbon micro-electrolysis process in treatment of high nitrate nitrogen and refractory organic pharmaceutical wastewater were investigated. The results show that media size, pH, Fe/C ratio, air-water ratio, reaction time and so on have significant effect on the nitrogen removal efficiency of ferric-carbon micro-electrolysis system. Under the optimal conditions of iron and carbon sizes of 35 mesh, pH of 3, Fe/C ratio of 3:1, air-water ratio of 5:1 and retention time of 1.5 h, the removal rates of TN, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ are 51.5%, 70% and 50.94% respectively, when the influent TN, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and BOD_5/COD are 823 mg/L, 30 mg/L, 793 mg/L and 0.1 respectively.

Key words: ferric-carbon micro-electrolysis; pharmaceutical wastewater; nitrate nitrogen; nitrogen removal efficiency

麻醉原料药的制药废水有机物浓度高、可生化性差,并含有高浓度的硝态氮,由于高浓度的难降解有机物不能作为生物反硝化的碳源,常规生物方法难于对其进行脱氮处理^[1,2]。近年来,针对低碳源

污水生物脱氮研发出了厌氧氨氧化和自养脱氮等新技术,但其主要针对中低浓度氨氮污水,并且存在处理成本高、运行管理较复杂等问题^[3,4]。铁炭微电解工艺能有效去除废水中的难降解有机物,并改善

废水的可生化性,同时可去除部分硝态氮^[5,6]。针对麻醉原料药制药废水的水质特征,笔者拟采用铁炭微电解工艺对其进行处理,重点考察了该工艺的脱氮效能及其影响因素。

1 试验材料与方法

1.1 试验水质

试验废水取自某麻醉原料药制药厂,其 COD 和 BOD₅ 分别为(20 000~22 500)、(2 000~2 925) mg/L, TN、NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 分别为(779~885)、(29~35)和(748~851) mg/L, pH 值为 9.02。

1.2 试验装置

试验装置见图 1。曝气铁炭微电解池的直径为 75 mm、高为 1 000 mm,有效容积为 3.8 L。铁炭填充率为 80%,填充体积为 3.0 L。

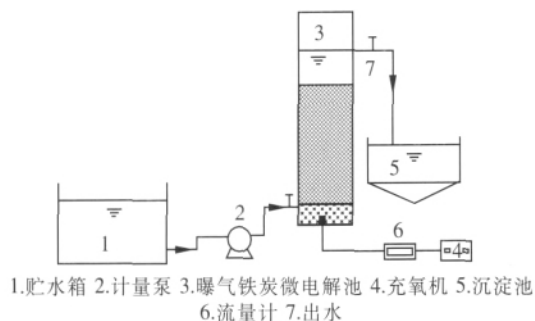


图 1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

1.3 试验方法

在水温为 20℃、负荷为 192 kgCOD/(m³铁炭·d)的条件下,分别控制不同的填料粒径、进水 pH 值、铁炭比、气水比和停留时间进行试验,试验结束后,调节出水 pH 值至 9,并静沉 30 min,取上清液测定 NO₃⁻-N 和 NH₄⁺-N 浓度,考察上述因素对铁炭微电解工艺脱氮效能的影响。

2 试验结果与分析

2.1 填料粒径对脱氮效能的影响

保持 Fe/C 值为 1:1(体积比,下同)、进水 pH 值为 3、气水比为 10:1、停留时间为 2 h 不变,在活性炭粒径为 16 目的条件下,控制铁屑粒径分别为 8、16 和 35 目,考察铁屑粒径对系统脱氮效能的影响。结果表明,随铁屑粒径的减小,对 NO₃⁻-N 的去除率逐渐增加;当铁屑粒径分别为 8、16 和 35 目时,对硝态氮的去除率分别为 19.47%、28.08%、34.76%。分析认为,铁在硝态氮的还原过程中起着重要的作用,铁屑粒径越小,则比表面积越大,与废

水中的 NO₃⁻-N 接触越充分,氧化还原反应进行得越彻底;同时,由于在微电解作用下产生的 Fe²⁺ 和新生态的氢 [H] 都是电子供体,具有很强的还原性,而粒径小的铁屑在废水中所形成的微电池多,提供的电子供体也就更多,从而更能促进硝态氮的还原。

另外,在铁屑粒径为 16 目的条件下,控制活性炭粒径分别为 8、16、35、60 和 100 目,考察活性炭粒径对系统脱氮效能的影响。结果表明,当活性炭粒径由 8 目降至 35 目时,对 NO₃⁻-N 的去除率由 21.04% 增至 39.35%;当活性炭粒径由 35 目降至 100 目时,对 NO₃⁻-N 的去除率由 39.35% 略降至 37.45%。分析认为,活性炭粒径越小则其比表面积越大,与铁屑的接触面积也就越大,产生的原电池就越多,从而提高了微电解作用对硝态氮的去除效果。但若活性炭粒径太小,会将一部分铁屑包裹起来,同时也容易产生堵塞等不利影响,导致微电解效果下降。因此,当活性炭和铁屑粒径均为 35 目时脱氮效能较好。

2.2 pH 值对脱氮效能的影响

在活性炭和铁屑粒径均为 35 目、Fe/C 值为 1:1、气水比 10:1、停留时间为 2 h 的条件下,调节进水 pH 值分别为 1、2、3、4、5、6 和 7,考察进水 pH 值对系统脱氮效能的影响。结果表明,随着进水 pH 值的升高,对 NO₃⁻-N 的去除率逐渐下降;当进水 pH 值分别为 1、2、3、4、5、6 和 7 时,对 NO₃⁻-N 的去除率分别为 45.53%、42.67%、38.95%、35.67%、29.36%、20.08% 和 16.27%,对 NO₃⁻-N 的去除速率分别为 213、206、192、174、139、100 和 78 mg/(L·h)。分析认为,零价铁与硝态氮的反应为酸促反应, pH 值越低,越有利于反应的进行,微电解作用越明显。酸性条件下,氢离子浓度越高,阴极电位越正,此时体系中产生的原电池的电动势越大,生成的 Fe²⁺ 和 [H] 的数目也就越多,对 NO₃⁻-N 的去除率相应随之升高。因此,保持适宜的酸性条件对还原降解硝态氮是必要的,但是在工程中要将进水 pH 值调至酸性需要耗费大量的酸,综合考虑,进水 pH 值适宜为 3。

2.3 铁炭比对脱氮效能的影响

在活性炭和铁屑粒径均为 35 目、气水比为 10:1、进水 pH 值为 3、停留时间为 2 h 的条件下,控制 Fe/C 值分别为(1:5)、(1:4)、(1:3)、(1:2)、(1

: 1)、(2:1)、(3:1)、(4:1)和(5:1),考察铁炭比对系统脱氮效能的影响。结果表明,随着Fe/C值由1:5增至3:1,系统对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率由17.35%逐渐增至47.23%;当Fe/C值由3:1进一步增至5:1时,对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率略有下降。分析认为,零价铁与微电解作用共同承担了对硝态氮的还原降解。铁含量越大,则有更多的零价铁参与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的还原反应,对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果也就越好;同时,阳极铁屑与阴极活性炭所构建的原电池对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的还原也起着作用,Fe/C值偏大或偏小,都会导致铁屑与活性炭的接触面积减小,进而使得原电池数目减少,最终造成对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果下降。因此,适当的铁炭比能更大限度地发挥零价铁与微电解的还原作用,试验条件下较适宜的Fe/C值为3:1。

2.4 气水比对脱氮效能的影响

在活性炭和铁屑粒径均为35目、Fe/C值为3:1、进水pH值为3、停留时间为2h的条件下,控制气水比分别为0、(1:1)、(5:1)、(10:1)、(15:1)、(20:1)、(50:1)、(100:1),考察气水比对系统脱氮效能的影响。结果表明,当气水比由零逐渐增至5:1时,对硝态氮的去除率由46.83%逐渐增至54.56%;而当气水比由5:1逐渐增至100:1时,对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率由54.56%逐渐降至29.57%。分析认为,适宜的曝气量能促进阳极反应的进行,使得高位差的原电池增多,微电解发挥的作用更大,对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除也更有利;但是,当曝气量过大时,体系中的溶解氧等电子受体将与同为电子受体的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 产生竞争,从而会降低零价铁对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果。而且,由于氧的电位在酸性条件下比中性条件下要高,溶解氧与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 争夺电子的效应在酸性条件下表现得更为明显。因此,在试验条件下适宜的气水比为5:1。

2.5 停留时间对脱氮效能的影响

在活性炭和铁屑粒径均为35目、Fe/C值为3:1、进水pH值为3、气水比为5:1的条件下,控制停留时间分别为0.5、1、1.5、2、2.5、3和4h,考察停留时间对系统脱氮效能的影响。结果表明,当停留时间从0.5h增至1.5h时,对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率由25.67%增至47.84%;当停留时间继续增至4h时,对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率仅增至54.07%,增长趋势

变缓。分析认为:在酸性条件下,当停留时间为1.5h时,Fe及其在微电解系统中产生的 Fe^{2+} 和 $[\text{H}]$ 可以通过较强的供电子能力迅速地还原 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,但随着停留时间的继续延长, Fe^{2+} 在系统中不断增多,将发生部分逆反应,使得对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率增幅逐渐变小。因此,去除硝态氮的适宜停留时间为1.5h。另外,当停留时间从0.5h增至1.5h时,系统对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率由67%增至70%;当停留时间继续增至4h时,对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率增至73%,增幅也逐渐变小。分析认为:当停留时间为0.5h时,对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除主要依靠填料的吸附混凝作用,反应较快;随着停留时间的延长,则以铁炭微电解氧化还原 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为主导,但反应相对较慢,并最终达到化学平衡,导致对氨氮的去除率维持在一定水平;同时,在 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的还原过程中将产生 OH^- [7],使pH值有所升高,从而也减弱了氧化还原对氨氮的去除作用。

2.6 最佳工况下系统的脱氮效能

在活性炭和铁屑粒径均为35目、Fe/C值为3:1、进水pH值为3、气水比为5:1、停留时间为1.5h的最佳条件下,考察了铁炭微电解系统的脱氮效能。结果表明,在最佳条件下,铁炭微电解系统的脱氮效果较好,当进水TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 分别为(779~885)、(29~35)和(748~851)mg/L(均值分别为823、30和793mg/L)时,系统对三者的去除率分别为48.4%~53.1%(均值为51.5%)、66.7%~76%(均值为70%)、50.6%~52%(均值为50.94%)。此外,该制药废水中未检测到亚硝态氮,系统出水中的亚硝态氮均值为1mg/L。

以上结果表明,在铁炭微电解系统中,被还原的硝态氮并没有转变为氨氮和亚硝态氮。铁炭微电解系统对硝态氮有着较好的还原降解效果,铁单质与微电解的协同作用是去除硝态氮的主要原因。在 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的氧化还原过程中,除了作为电子供体的Fe以外,微电解系统在酸性条件下产生的新生态 Fe^{2+} 、 $[\text{H}]$ 同样能作为电子供体与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 发生还原反应,使 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原成氮气。

3 结论

在铁炭微电解系统中,填料粒径、进水pH值、铁炭比、气水比、停留时间等因素对其脱氮效能均有显著影响。在铁屑和活性炭粒径均为35目、进水(下转第84页)

稳定在25%左右。经计算,FMC动态吸附铁容量在3.35 mg/g以上。

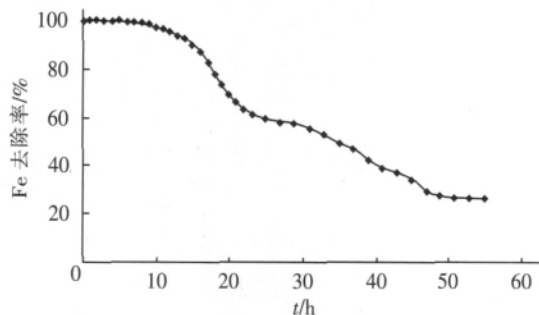


图2 柱吸附试验的除铁效果

Fig.2 Column experiment results of iron removal

2.6 FMC材料的再生效果

当FMC除铁材料达到动态穿透除铁容量时,需进行再生处理以恢复其除铁能力。试验采用2%的KMnO₄溶液对吸附饱和的FMC进行再生,研究其再生后的除铁效果。对FMC材料进行5个周期的再生,结果表明,经KMnO₄溶液的再生处理后,FMC可几乎完全恢复其吸附铁的能力,而且其对铁的去除率随着再生次数的增加并无降低的趋势,5次的再生率均超过99%。这表明FMC的再生效果非常好,其使用寿命较长。

3 结论

采用铁、锰盐浸泡改性粘土材料而制得新型的除铁材料FMC,其对铁离子的选择性强、吸附速率快。FMC对铁的吸附过程符合典型的Langmuir模

型,为化学吸附,其对铁的饱和吸附容量高达9.28 mg/g;FMC吸附铁的最适pH值为4~8,且当水中共存的阴离子浓度<250 mg/L时,无机阴离子对吸附过程干扰较小。另外,采用2%的KMnO₄溶液对达到吸附饱和的FMC进行再生,可几乎完全恢复其除铁性能,再生率>99%。

参考文献:

- [1] 薛罡,何圣兵,王欣泽.生物法去除地下水中铁锰的影响因素[J].环境科学,2006,27(1):95-100.
- [2] 盛力,马军,高乃云,等.改性滤料除锰效能及影响因素研究[J].中国给水排水,2007,23(13):41-44.
- [3] 赵良元,胡波,朱迟,等.Na型斜发沸石去除水中铁锰及其再生方法研究[J].环境科学与管理,2008,33(1):65-69.
- [4] Tahir S S, Rauf N. Removal of Fe(II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay[J]. J Environ Manage, 2004, 73(4):285-292.
- [5] bin Jusoh A, Cheng W H, Low W M, et al. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon[J]. Desalination, 2005, 182(1/3):347-353.
- [6] 尹奋平,何玉凤,王荣民,等.粘土矿物在废水处理中的应用[J].水处理技术,2005,31(5):1-6.

E-mail:sunhongxia1984@163.com

收稿日期:2010-10-11

(上接第80页)

pH值为3、铁炭比为3:1、气水比为5:1、停留时间为1.5 h的条件下,对于TN、NH₄⁺-N和NO₃⁻-N值分别为823、30、793 mg/L,BOD₅/COD值为0.1的高硝态氮、难降解有机制药废水,铁炭微电解系统对其TN、NH₄⁺-N和NO₃⁻-N的去除率分别可达51.5%、70%和50.94%。

参考文献:

- [1] 张艺,李义勇,李瑞萍,等.微生物降解麻醉药品生产废水的实验研究[J].环境工程学报,2008,2(6):780-784.
- [2] 郑兴灿,李亚新.污水除磷脱氮技术[M].北京:中国建筑工业出版社,1998.
- [3] 杜馨,张可方,方茜,等.碳源对SBR工艺同步硝化反硝化的影响[J].中国给水排水,2007,23(11):47-

51.

- [4] 付乐,李树苑,钱望新,等.低碳源城市污水的强化脱氮除磷工艺研究[J].中国给水排水,2009,25(1):26-29.
- [5] 罗旌生,曾抗美,左晶莹,等.铁炭微电解法处理染料生产废水[J].水处理技术,2005,31(11):67-70.
- [6] 石金晔,王三反,高晓东.铁炭微电解法预处理炸药生产废水[J].中国给水排水,2009,25(7):59-61.
- [7] Liao C H, Kang S F, Hsu Y W. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide[J]. Water Res, 2003, 37(17):4109-4118.

电话:13983940137

E-mail:zhoujiantt@126.com

收稿日期:2010-10-23