

# 微电解处理工艺及传统填料 存在问题与改进措施

秦树林<sup>1</sup>, 赵岳阳<sup>2</sup>, 王忠泉<sup>1</sup>

(1. 煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 浙江杭州 311201;

2. 杭州市萧山区环境保护局, 浙江杭州 311201)

**摘要:**微电解工艺通过电化学、氧化、还原、吸附及絮凝等协同作用, 实现脱色、去除有机污染、降低毒性、改善可生化性等目的, 具有适用范围广、处理效果好、成本低、工程可操作性强、低碳环保等优点, 是目前处理难降解有机废水的一种较为理想的工艺, 但传统微电解填料存在诸多制约其工程应用的瓶颈问题, 本文将通过对微电解工艺原理、传统微电解填料存在问题等具体分析, 提出解决传统铁炭微电解填料存在板结、堵塞等关键问题的方法及措施, 为今后新型高效微电解填料的制备及拓展微电解工艺应用范围提供参考。

**关键词:**微电解工艺; 传统填料; 可生化性

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2013)05-0008-03

## EXISTING PROBLEMS AND IMPROVEMENT MEASURES OF MICRO-ELECTROLYSIS PROCESS AND CONVENTIONAL FILLER

QIN Shu-lin<sup>1</sup>, ZHAO Yue-yang<sup>2</sup>, WANG Zhong-quan<sup>1</sup>

(1. Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Research Institute, Hangzhou 311201, China; 2. Environmental Protection Bureau of Xiaoshan District, Hangzhou 311201, China)

**Abstract:** Micro-electrolytic process is an ideal technology currently by treatment of refractory organic wastewater. Bleaching, removal of organic pollution, reduced toxicity, biodegradability improvement are achieved by synergy of electrochemistry, oxidation, reduction, adsorption and flocculation and so on. The technology has a wide range of application, effective, low cost, strong operability, low carbon environmental protection advantages. And conventional micro-electrolysis filter packed bottleneck of restricting its application. This article analyzes the micro-electrolysis technology and packing problems of conventional filler. The solution to the key issues and measures of compaction, blockage is provided for reference of new micro-electrolytic preparation of fillers in the future and expand the scope of application

**Keywords:** micro-electrolysis; conventional filler; biodegradability

收稿日期: 2013-06-05

基金项目: 中国煤炭科工集团技术创新项目(2013MS016), 浙江省科技厅社会公益性技术应用研究计划项目(2010C33G3040004)

第一作者简介: 秦树林(1971~), 男, 学士, 高级工程师, 主要从事高浓度难降解毒性有机废水处理技术研究及工程应用工作。

## 1 概述

微电解技术<sup>[1,2]</sup>,又称内电解、铁还原、铁炭法、零价铁法、铁屑过滤法等技术。微电解工艺技术的研究始于 20 世纪 60 年代,主要应用金属腐蚀原理组成的原电池对废水进行处理(联邦德国、前苏联等国相继申请了专利)。20 世纪 70 年代,前苏联的科学工作者把铁屑用于印染废水的处理,20 世纪 80 年代此法引入我国<sup>[3]</sup>。生物难降解有机废水,如染料、印染、农药、制药、化工等工业废水的处理可以用微电解作为预处理手段,从而实现大分子有机物的断链、发色与助色基团的脱色,提高废水的可生化性。

微电解过程中,反应的 pH 低、酸度大时,氧的电极电位提高,微电池的电位差加大,促进了电极反应的进行<sup>[4-8]</sup>在酸性溶液中,电极反应所产生的新生态[H],能与废水中的许多组分发生氧化还原反应,破坏发色和助色基团,达到脱色目的;同时铁是活泼金属,它的还原能力可使某些氧化基团组分被还原为还原态物质,废水的可生化性大大提高;铁-碳原电池中,阴极发生的一系列中间反应产物,如  $O^{2-}$ 、 $H_2O_2$ ,这些中间产物具有极强的氧化性<sup>[9]</sup>。因此微电解技术集电化学、氧化-还原、物理吸附以及絮凝沉淀等功能于一体,在处理高盐度、高浓度有机废水时,表现出良好的氧化难降解有机物、脱色、强化絮凝、改善可生化性等优势。本文将通过对微电解工艺原理、传统微电解填料存在问题等详细分析,提出解决传统铁炭微电解填料存在板结、堵塞等制约其大规模应用瓶颈的方法及措施,为今后新型高效微电解填料的制备及拓展微电解工艺应用范围提供参考。

## 2 微电解工艺作用机理

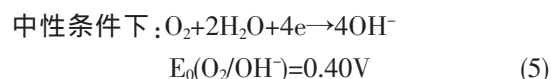
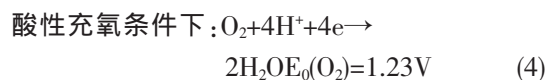
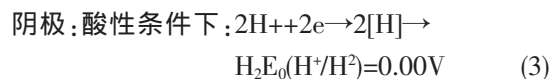
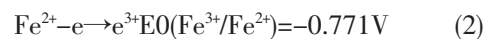
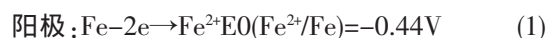
从目前的研究看,微电解的机理主要在以下几个方面<sup>[18]</sup>:

### 2.1 电化学反应

就微电解反应填料而言,传统填料主要包括铁刨花、铸铁屑或者其它混合填料,反应主体都 Fe 和 C,酸性条件下低电位的 Fe 与高电位的 C 在具有一定导电性的废水中将产生 0.44~1.67V 的电位差,废水充当电解质,形成无数的原电池,产生电化学反应。废水中的高分子有机物等在这些反应作用下发生相应的反应,改变废水污染物

的性质,从而使废水得到净化处理。

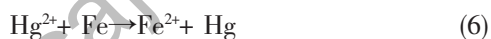
电极反应主要有:



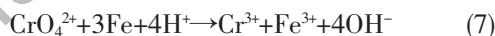
原电池所产生的新生态[H]和 $[\text{Fe}^{2+}]$ 及 $\text{Fe}^{3+}$ 等均具与废水中的许多组分发生反应,实现 COD 降低和提高废水可生化降解性的目的。

### 2.2 氧化还原反应

铁是活泼金属,在酸性废水中,当水中存在氧化剂时, $\text{Fe}^{2+}$ 可氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,同时,铁可与某些重金属发生置换反应,以 Hg 为例,铁能将 $\text{Hg}^{2+}$ 还原成单质 $\text{Hg}^{[10]}$ 。



还可将高价态的氧化剂还原为低价态的物质,如:



可与偶氮类染料发生脱色反应:



还可将硝基还原成胺基:



电化学反应产的新生态氢具有较大的活性,能与废水中的许多组分发生氧化还原反应,破坏发色、助色基团的结构,使偶氮键断裂,大分子分解为小分子,硝基化合物还原为胺基化合物,达到脱色和改善可生化性目的。

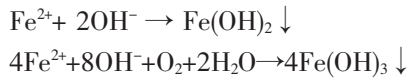
### 2.3 物理及电化吸附

铁屑作为传统微电解填料之一,在弱酸性废水中,铁屑具有较大的比表面积,能吸附多种金属离子,促进金属的去除;同时,铁屑能吸附废水中的有机污染物,强化氧化还原反应效果。另外,在以 Fe 和 C 形成大量的微原电池周围将会产生微电场,废水中分散的胶体颗粒、极性分子、细小的污染物分子等在电场的作用下可形成电泳、电场作用等,向相反的电荷电极方向运动,聚集在电极上,形成大颗粒沉淀,降低有机物含量和重金属的含量<sup>[10]</sup>。

### 2.4 强化混凝作用

在酸性条件下,用铁屑处理废水时,会产生大

量新生态的  $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{3+}$ 。 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  是中和混凝反应中良好的絮凝剂,在中性或弱碱性且有  $\text{O}_2$  存在时,将形成高活性的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  絮体,强化混凝作用,其反应式如下:



生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  是胶体絮凝剂,它的吸附能力高于一般药剂水解得到的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  吸附能力;废水中原有的悬浮物,通过微电池反应产生的不溶物和构成色度的不溶性染料均可被其吸附凝聚。另外,铁离子可与某些有毒物络和形成络合和沉淀物,从而减少后继生化系统的毒害,达到降毒作用,如硫化染料、硫化有机物中的  $\text{S}^-$ 、 $-\text{CN}$  等将生成  $\text{FeS}$ 、 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  等沉淀去除。

### 2.5 电子传递及生化强化

在生化处理系统中能够直接投加以提高生物菌胶团活性,防止细菌流失的药剂目前主要有铁盐和活性炭,其他絮凝剂对生物氧化系统将造成毒害作用。铁是氧化酶中细胞色素的重要组成部分,通过  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  之间的氧化还原反应进行电子传递。而微电解中新生态铁离子能够参与这种电子传递,对生化反应起到强化作用,提高细菌和生化反应速度,保证生化系统稳定运行。

## 3 传统微电解填料存在问题

微电解技术虽是目前处理难降解有机废水的一种较为理想的工艺,它是在不通电的情况下,利用填充在废水中的微电解填料自身产生 0.44~1.67V 电位差对废水进行电化学腐蚀(微电解反应),并通过氧化、还原、吸附及絮凝等共同作用,以达到脱色、去除有机污染、降低生物毒性、改善可生化性等目的。该方法具有适用范围广、处理效果好、成本低、工程可操作性强、维护方便,无需消耗电能(能电电解)等优点。

目前微电解工艺实验研究的比较多,但实际应用的相对较少,试验中所用的传统微电解填料在工程应用中存在如下关键问题:

(1)传统微电解填料(铁炭)容易造成电极分离,处理效率不稳定。

传统微电解工艺所采用的微电解填料一般为铁屑和颗粒炭的简单混合,铁炭多使用机床产生的铁刨花,通过机械方法切割成一定尺寸的细铁屑,在使用前通常要加酸活化,然后铁屑与颗粒炭

机械拌和在一起,就成为铁炭填料,也就是传统的微电解填料,或者称为第一代铁炭微电解填料,此时的铁与炭电极之间仅仅为物理表面接触,铁屑与炭颗粒间容易形成隔离层,使微电解不能持续进行而逐渐失去作用,导致处理后期效果不稳定,甚至失效。

(2)采用传统微电解填料的反应器容易钝化、板结和形成沟流,最后失效。

微电解反应器中因使用机械拌后的铁炭填料,在使用过程中,铁逐渐被消耗,粒度逐渐变小,并向下挤压或压实,而消耗后的微小铁屑颗粒与大颗粒之间很容易接触,粘连,加之反应过程中产生的铁泥没及时带走,而造成铁颗粒间的粘接、板结,最后变成死的铁床层,废水经微电解层后出现单边出水,形成沟流现象。

(3)微电解反应器设计上存在缺陷,防板结措施不得力,加速微电解填料的失效进程。

由于传统微电解填料本身存在主要问题,加上反应器设计存在缺陷,如传统的微电解反应器多采用单层曝气系统,对填料层中上部区域(瞬时)搅拌强度不够,加之操作与日常管理不到位,导致微电解过程产生的铁泥没能及时带出水反应器,久而久之,铁泥与铁屑、颗粒炭之间形成粘连,造成填料间的通水孔、通气孔的堵塞、填料板结、堵塞,最终导致死池现象;为维持处理效果,用户不得不频繁地更换微电解填料,不但工作量大、成本高还影响废水的处理效果、效率和使用寿命,这成为制约我国微电解工艺的大规模利用和推广的瓶颈,也是今后微电解技术需进一步研究的重点。

## 4 解决措施及建议

传统微电解填料存在电极分离、板结、堵塞等工程应用难题,需从三个方面进行。

(1)重点解决微电解工艺的硬件问题,即微电解填料-材料问题,这是关键,如前所述,可采用粉末冶金工艺将铁、炭等组分通过固相烧结成的多元合金结构,即多元微电解填料,有效避免了铁、炭电极间形成隔离层,造成电极分离而影响效率下降,铁、炭烧结一体后,在微电解过程中,铁电极消耗以新生态的亚铁离子进入反应溶液中,而炭则以粉末活性炭形式再次吸附污染物后随水流出反应体系,进入中和絮凝系统,微电解过程将不会出现累积、板结情

(下转第23页)



设置喷嘴,以避免炉膛负荷低时,旋风分离器内温度过低,影响脱硝反应的进行。

### 2.3 瑞平电厂

瑞平电厂 2×13.5 万 kw 热电联产机组由平顶山煤业集团与河南省天瑞集团合资建设,配套 2 台 480 t/h 超高压循环流化床锅炉,燃煤来源为平煤集团洗煤厂洗中煤(洗矸),入炉煤质挥发分及灰分都较高,高于设计煤种,煤质较差,对炉膛燃烧控制要求较高。烟气采用炉内喷钙脱硫方式,配置两台双室四电场除尘器,根据实测数据,NO<sub>x</sub> 排放浓度在 193~234 mg/m<sup>3</sup>。氮氧化物排放浓度较低,超标倍数低,以低氮燃烧技术改造为主,可进一步开发锅炉本体低氮燃烧方式。如果考虑外加烟气脱硝设施,首选 SNCR 技术,原因如下:(1)炉膛温度适用;(2)SNCR 脱硝效率即可达标;(3)投资小,施工期短。

### 3 结语

通过对现有脱硝技术的应用条件研究,结合对集团三家电厂锅炉、燃煤、现有尾气处理情况分析,可以得出以下结论:

(1)能信电厂选用 SCR 技术,以达到较高的脱硝效率。

(2)坑口电厂采用 SNCR 法改造,既能达到要求的脱硝效率,又降低投资和运行成本。

(3)瑞平电厂采用低氮燃烧技术改造+SNCR

(上接第 10 页)

况,同时填料经高温烧结,具有较好的机械强度,即使填料腐蚀后变小,但其强度基本不变,填料层不会出现逐渐密实、坍塌情况的出现。

(2)反应器设计方向,优化设计微电解反应器结构,采取一系列防板结措施,在必要时起到保安作用,确保微电解系统稳定运行。

(3)管理方面,即加强日常操作与管理,控制微电解进水水质(pH 值),定期进行大气量的曝气清池等,只有这样,才能保证系统长期稳定运行。

### 参考文献

[1]王永广,杨剑锋.微电解技术在工业废水处理中的应用[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(4):70-73.  
[2]周培国,傅大放.微电解工艺研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2001,2(4):18-24.  
[3]Chin-Pao Huang,Huang-Wen Wang,Pei-Chun Chin.Nitrater e-duction by metallic iron[J].Wat.Res,1998,32(8):2257-2264.

法。

随着国家氮氧化物减排压力的逐步增大,电厂脱硝势在必行,本论文先期开展集团内火电厂锅炉烟气脱硝技术应用研究,以应对即将到来的烟气排放限值,对“十二五”期间脱硝工程的实施具有重要指导作用。

### 参考文献

[1]李敬,王振国,陈楠.燃煤电厂脱硝技术研究[J].内蒙古科技与经济,2011,5(10):109-110.  
[2]蒋文举.烟气脱硫脱硝技术手册[M].北京:化学工业出版社,2006.388-392.  
[3]HJ 563-2010,火电厂烟气脱硝工程技术规范选择性非催化还原法[S].  
[4]魏清高.“低氮燃烧+SNCR”工艺在燃煤锅炉烟气脱硝处理工程中的应用[J].广东化工,2011,7(38):274-274.  
[5]马东祝,张玲,李树山,尹迪.燃煤电厂 SCR 脱硝技术的应用及发展[J].煤炭技术,2011,3:5-7.  
[6]刘慷,肖志均,谭效德,陈梦春.选择性催化还原烟气脱硝技术应用[J].中国电力,2009,8:75-79.  
[7]赵宗让.电厂锅炉 SCR 烟气脱硝系统设计优化[J].中国电力,2005,11:69-74.  
[8]Hans Jensen-Holm,Nan-Yu Tops e, 崔建华.选择催化还原(SCR)脱硝技术在中国燃煤锅炉上的应用(上)[J].热力发电,2007,8:13-18.  
[9]丁朋果,张育婵.燃煤电厂 SCR 脱硝还原剂种类及其工程应用[J].能源与环境,2011,2:96-97.  
[10]HJ 562-2010,火电厂烟气脱硝工程技术规范选择性催化还原法[S].  
[4]汤心虎,甘复兴,乔淑玉.铁屑腐蚀电池在工业废水治理中的应用[J].工业水处理,1998,18(6):4-6.  
[5]杨凤林,全燮,高桂英等.铁屑过滤法处理染料废水的研究[J].化工环保,1988,8(6):330-333.  
[6]祁梦兰,张晶,刘华成.铁屑电化学反应-絮凝沉淀-砂滤组合工艺处理镜片染色废水[J].化工环保,1994,14(z):20-23,51.  
[7]郝瑞霞,程水源,黄群贤.铁屑过滤法预处理可生化性差的印染废水[J].化工环保,1999,19(3):135-139.  
Hao Rui-xia,Cheng Shui-yuan, Huang Qun-xian.Pretreatment of Less-Bio degradable Printing and Dyeing Waste water by Iron Chipping-Filtration Process.Environmental Protection of Chemical Industry,1999,19(3):135-139  
[8]张天胜,孙又山,陈欣,等.铁屑内电解法处理含酚废水[J].环境保护,1997,(8):17-20.  
[9]蒋金勤,张佩芳,高满同.金属腐蚀学[M].北京:国防工业出版社,1986.  
[10]张思相.新型微电解填料的开发及其在废水处理中的应用[D].吉林大学硕士学位论文.2008.