

问题探讨

铁碳微电解法在制药废水预处理中的 研究进展

陈云云

(上海环保工程成套有限公司,上海 200070)

摘要: 制药废水含有大量的难生物降解有机物或是有毒物质,具有浓度高、毒性大、可生化性差等特点,已成为我国目前废水处理行业亟待解决的难题之一。铁碳微电解法是集氧化、絮凝、吸附、沉淀等作用于一体的综合型废水处理技术,能够有效的去除难生物降解物质,并可通过改变有机污染物形态和结构,提高废水生化性,加上后续生化处理能够对制药废水的达标排放提供有效保证。

关键词: 铁碳微电解;制药废水;预处理;可生化性

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2015)02-0051-03

STATUS OF FE-C MICRO-ELECTROLYSIS FOR THE TREATMENT OF PHARMACERTICAL WASTEWATER

CHEN Yun-yun

(Shanghai Environmental Protection Complete Engineering Co., Ltd, Shanghai 200070, China)

Abstract: Pharmaceutical wastewater has become one of the most serious problems of water pollution in our country, due to its high concentration of pollutants, strong toxicity, and poor biochemical purification ability. Fe-C micro-electrolysis is a combination technology for the wastewater treatment by using oxidation, flocculation, absorption, and sediment. It can be used for the removing and oxidation of organic pollutants, improving the biochemical purification ability. Combined with biochemical system, it can be used to satisfy the demand of pharmaceutical wastewater treatment.

Key words: Fe-C micro-electrolysis;Pharmaceutical wastewater;Pretreatment; bioavailability

1 前言

制药行业在生产过程中会产生含有大量的难生物降解物质或者是有毒物质的有机废水,已成为公认的严重环境污染源之一。随着我国经济的快速发展和社会卫生条件的不断提高,近年来制药行业飞速发展,制药废水的排放量日渐增加。如果不能很好的解决制药废水的污染问题,制药行业的发展也将受到制约。同时,我国作为世界上最大

的原料药生产基地,最大的问题即是资源消耗高、环境污染重,制药企业面对的环境污染治理压力与日俱增。

由于制药企业在使用过程中使用了多种原料和溶剂,使得制药废水的组成和成份十分复杂。目前,制药废水的处理方法主要包括物化处理、化学处理、生化处理以及多种方法的组合等^[1]。但是制药废水具有难生物降解的特性,单一的处理方法往往难以满足排放要求,需要先进行预处理,降低废水中的 COD,提高其可生化性,并加以后续生物处理^[2]。

收稿日期:2014-12-12

作者简介:陈云云(1982-),女,工程师,主要从事环保工程和新能源项目的开发与建设。

近年来出现的铁碳微电解法 (Fe-C Micro-electrolysis) 具有适用范围广、工艺简单、处理效果好等优点, 尤其适用于高盐度、高浓度的难生物降解工业废水的处理。难生物降解的有机废水经铁碳微电解法处理后 B/C 大大提高, 有利于后续生物处理。目前, 国内外一般将该工艺用于废水的预处理, 与其他工艺联合以达到去除有机污染物的目的。

2 铁碳微电解法的介绍

铁碳微电解又称为内电解、铁还原、零价铁法^[3]、铁碳法^[4]等。铁碳微电解一般采用铸铁屑和活性炭或者焦炭为电解材料。铁碳微电解去除水中污染物的作用机制包括原电池反应、铁离子的混凝作用、铁离子的沉淀作用、富集与吸附作用。原电池反应: 铸铁中含有微量的碳化铁, 碳化铁和纯铁存在明显的氧化还原电势差, 在铸铁屑内部就形成了许多细微的原电池, 纯铁作为原电池的阳极, 碳化铁作为原电池的阴极。此外, 铸铁屑和其周围的炭粉又形成了较大的原电池, 因此利用微电解进行废水处理的过程实际上是内部和外部双重电解的过程, 或者称之为存在微观和宏观的原电池反应^[5]。电极反应生成的产物(如新生态的 H^+) 具有很高的活性, 能够跟废水中多种有机组分发生氧化还原反应, 改变废水中有机物的结构和特性, 使之发生断链、开环等作用, 许多难生物降解和有毒的物质都能够被有效地降解。此外, 金属铁能够和废水中金属活动顺序排在铁之后的重金属离子发生置换反应^[6]。经铁碳微电解处理后的废水中含有大量的 Fe^{2+} , 将废水调至中性曝气之后则生成絮凝性极强的 $Fe(OH)_3$, 能够有效吸附废水中的悬浮物及重金属离子如 Cr^{3+} ^[7], 其吸附性能远远高于一般的 $Fe(OH)_3$ 絮凝剂^[8]。

由此可以看出, 铁碳微电解技术是集氧化、絮凝、吸附、沉淀等作用于一体的综合型废水处理技术, 可通过部分的改变有机污染物形态和结构, 能够有效去除难生物降解物质, 并提高废水生化性。因此, 铁碳微电解已被广泛用于处理染料、制药、电镀、石油化工等行业产生的难生物处理废水的处理^[9-11]。

铁碳微电解技术的优点主要包括^[12]: ①电解原料多为废料再利用, 相当于以废治废, 因此运行费用低廉; ②电解产生高化学活性物质, 氧化性强, 适用面广; ③工艺简单、操作方便、经济高效; ④能显著提高废水的 B/C 比值, 为后续的生化处

理提供了条件。

铁碳微电解技术的缺点主要包括: ①一方面微电解需要酸性条件, 另一方面在酸性条件下会产生大量亚铁离子(Fe^{2+})或三价铁离子(Fe^{3+}), 后续添加碱会出现铁泥问题; ②增加曝气充氧装置能够提高处理效果, 同时也提高了运行成本; ③铁碳运行一段时间后处理效果会下降, 活性需要再生。

铁碳微电解处理效果的影响因素主要包括废水 pH 值、反应时间、铁碳比、铁碳投加量、铁碳粒径等^[13]。①pH 值: pH 值较低, 大量的 H^+ 会与铁反应, 增加铁的消耗, 同时也增加了后续铁泥的处理成本和难度; 在中性或碱性条件下, 有利于 $Fe(OH)_3$ 的生成, 但是氧化效果不理想; 许多研究表明, 进水 pH 值应选择偏酸性, 可控制为 3~6.5; ②反应时间: 太短会导致反应不充分, 太长则会使得铁消耗量增加、出现返色现象; ③铁碳比: 铁碳的投加比一般在 0.5~30:1 之间; ④铁碳投加量; ⑤铁碳粒径: 粒径越小, 颗粒的比表面积越大, 形成的原电池数量越多, 微电解的作用就越强, 对废水的处理效果就越好; 当粒径过小时, 在实际工程中往往容易造成铁碳填料层堵塞和板结, 增加运行成本和处理难度; 一般选用粒径在 10~20 目左右即可。

3 铁碳微电解在制药废水预处理中的研究进展

虽然铁碳微电解在废水处理中能取得一定的处理效果, 但是往往达不到废水排放标准, 因此越来越多的是作为预处理, 与其他方法组成连用工艺以保证废水达标排放。

哈尔滨工业大学鲍立新^[14]等的研究表明, 铁碳内电解法对安普霉素生产废水的预处理效果十分显著。铁碳体积比 1:1, 水力停留时间 1 h 和不调节进水 pH 的条件下, COD 和安普霉素的去除率均可达 50% 以上, 对 NH_3-N 的去除率可达 70% 以上, B/C 值从处理前的 0.26 提高到了处理后的 0.45, 后续出水完全可以采用厌氧生物处理达标排放。

韩锋^[15]研究了铁碳微电解技术预处理国内某药厂的制药废水, 结果表明, 在 pH 4.0、铁屑投加量 200 g/L、铁碳比 10:1、反应时间 2 h 的条件下, 铁碳微电解对制药废水具有较好的处理效果, COD 去除率在 45% 左右, 原废水的 B/C 值由 0.16 左右升高到 0.45 左右, 提高了废水的可生化性,

出水可满足后续生化要求。王晓阳^[16]等的研究表明,原水 COD 为 98 000 mg/L,通过铁碳微电解处理,反应时间为 100 min,铁碳比为 1:1,pH 4.0,固液比为 15%,COD 去除率接近 60%,B/C 值由不足 0.10 提高到 0.43,达到了后续生化处理的进水要求。于洪锋^[17]研究了某药厂制药废水的铁碳微电解处理的可行性,结果表明,当反应时间为 80 min,铁碳比为 2:1,pH 4.0 时,废水 COD 从 7 600 mg/L 下降至 2 432 mg/L,COD 最高去除率达到 68%,可见利用微电解法预处理制药废水是可行的。

铁碳微电解不仅能有效的去除废水中的有机污染物,由于在反应过程中还能够生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 产生絮凝吸附作用,因此也能够用于处理含高浓度重金属离子的废水^[18-20]。Chen 等研究了采用铁碳微电解技术处理含 Cu-EDTA 的高浓度有机废水。在微电解过程中酸性厌氧条件下产生的氢氧自由基氧化有机污染物,促进了有机污染物化学键的断裂,同时由于氢氧化铁的作用是铜离子得到去除,氢氧自由基也能够促进 EDTA 的氧化分解。结果表明,在反应条件 pH 2.0,温度 25 度,Fe/C 比为 0.02,反应时间 60 min 时,TOC 能够从 200 mg/L 降低到 40.66 mg/L,铜离子浓度则从 60 mg/L 降低到 1.718 mg/L^[21]。

Zhu 等采用“铁碳微电解-水解酸化-生物接触氧化”工艺处理超高浓度的有机废水(COD_{Cr} 达到 150 000 mg/L 以上)。采用超高浓度的有机废水与低浓度的工业废水和生活污水混合。研究结果表明,随着超高浓度有机废水比例的升高,10 天后铁碳微电解池的处理功能有所下降,当超高浓度有机废水的比例占到 30% 时,COD 的处理效果还能从 150 000 mg/L 降低到 500 mg/L^[22]。

此外,近年来出现了“铁碳微电解-Fenton 组合工艺”^[23]。其原理是,在铁碳微电解反应的后续工艺加入适量的 H_2O_2 ,与铁碳微电解反应产生的 Fe^{2+} 形成 Fenton 反应。这种工艺不仅能提高 COD_{Cr} 的去除率,而且能充分利用铁碳微电解反应产生的 Fe^{2+} ,同时可有效节约 Fenton 反应中的 Fe^{2+} 药剂的投加量。

4 结论和建议

铁碳微电解法具有以废治废、操作简单、处理费用低等特点。与单纯的铁屑微电解相比,它能够

有效的防止填料板结、堵塞。铁碳微电解法能够集氧化还原、絮凝吸附、催化氧化、络合作用以及电沉积等多种作用,将其应用于制药废水的预处理,除了能有效降低制药废水的生物毒性,还能够去除 COD,大大提高废水的 B/C 比值即可生化性,加上后续的生化处理为达标排放提供了可靠保证,因此具有良好的应用前景。

近年来,为了提高对目标污染物的去除效率,越来越多的学者把研究重点转向了对于铁碳材料的改性、提高铁碳的混合度以及原电池反应的强化等方面。铁碳微电解法虽然已经有了在废水处理过程中的应用并不断完善,但是其具体的机理及其动力学理论仍需进一步研究。此外,铁碳微电解反应器的结构设计也是一个重要的研究方向。

参考文献

- [1] 林禾. 浅谈药企废水处理技术[J]. 环境科学, 2007, 38(11): 18-22.
- [2] 姜兴华, 刘勇健. 铁碳微电解法在废水处理中的研究进展及应用现状[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(1): 26-28.
- [3] Bergendahl J. A., Thies T. P., Fenton, S. Oxidation of MTBE with zero-valent iron[J]. Water Research, 2004, 38(2): 327-334.
- [4] 张卓, 李芬芳, 吴爱明. 铁屑微电解法在化工废水处理中的研究与应用[J]. 杭州化工, 2006, 36(4): 18-20.
- [5] 任拥政, 章北平, 张晓显, 等. 铁碳微电解对造纸黑液的脱色处理[J]. 水处理技术, 2006, 32(4): 68-70.
- [6] 汤贵兰, 蓝伟光, 张焯, 等. 焦炭和废铁屑微电解预处理垃圾渗滤液的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(11): 121-123.
- [7] 蒋蓉, 孙振亚, 吴吉权. 氢氧化铁在水处理及环境修复中的应用研究[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(8): 70-74.
- [8] 王敏欣, 朱书全, 李发生, 等. 微电解法用于模拟废水脱色的研究[J]. 黑龙江科技学院学报, 2001, 11(1): 6-10.
- [9] Yin X. L., Bian W. J., Shi J. W. 4-chlorophenol degradation by pulsed high voltage discharge coupling internal electrolysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2): 1474-1479.
- [10] 鞠峰, 胡勇有. 铁屑内电解技术的强化方式及改进措施研究进展[J]. 环境科学学报, 2011, 31(12): 2585-2594.
- [11] 耿树平, 刘宏菊, 罗威, 等. 铁碳微电解工艺处理采油废水的研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1): 242-245.
- [12] 赵炯. 铁碳微电解预处理头孢类抗生素类制药废水的试验研究[D]. 太原理工大学, 2012.
- [13] 任立清. 铁碳微电解-Fenton 法预处理某制药废水的实验研究[D]. 重庆大学硕士学位论文. 2014.
- [14] 鲍立新, 李建政, 刘莹, 等. 铁碳内电解法预处理安普霉素生产废水[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(6): 883-886.
- [15] 韩锋. 铁碳内电解预处理高浓度制药废水试验研究[J]. 山西建筑, 2014, 40(12): 143-145.
- [16] 王晓阳, 费学宁, 周立峰. 铁碳微电解降解高浓度制药废水[J].

根据周边矿区及阳煤集团高位抽采的经验, 矿井井田内 15 号煤层开采后裂隙带高度在 20–50 m 范围内, 在 150112 工作面顶板 20–25 m 范围(即工作面开采后顶板裂隙带)布置高抽巷,对综放工作面采空区和邻近层的瓦斯进行抽采。

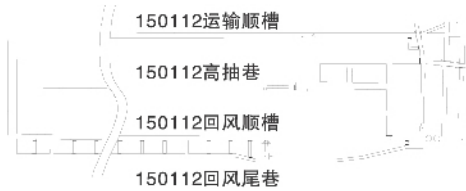


图 3-1 150112 综放工作面高抽巷示意图

4 试验效果考察

为考察高抽巷对瓦斯抽采的有效性, 通过对该工作面 3 月份正常回采期间, 高抽巷瓦斯抽采浓度和瓦斯抽采纯量, 工作面回风巷瓦斯浓度以及工作面上隅角瓦斯浓度等参数进行统计分析, 图示和主要结论如下。

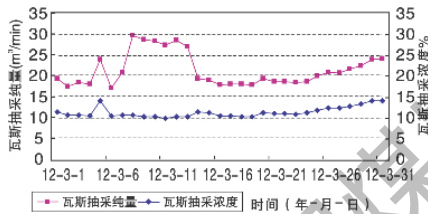


图 4-1 150112 工作面高抽巷瓦斯抽采浓度和抽采纯量示意图

从图 4-1 分析可知, 150112 综放工作面高抽巷 3 月份最小瓦斯抽采浓度 9.7%, 最大瓦斯抽采浓度 14%, 平均瓦斯抽采浓度 11.2%; 最小瓦斯抽采纯量 16.93 m³/min, 最大瓦斯抽采纯量 29.59 m³/min, 平均瓦斯抽采纯量 21.31 m³/min。

从图 4-2 分析可知, 150112 综放工作面 3 月份回风巷最大瓦斯浓度 0.48%, 平均瓦斯浓度 0.37%; 从图 4-3 分析可知, 150112 综放工作面 3 月份上隅角最大瓦斯浓度 0.74%, 平均瓦斯浓度

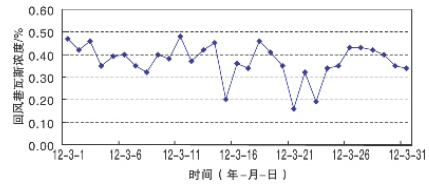


图 4-2 150112 工作面回风巷瓦斯浓度示意图

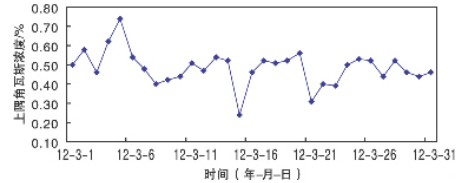


图 4-3 150112 工作面上隅角瓦斯浓度示意图

0.48%, 均低于《煤矿安全规程》规定的瓦斯浓度安全管理标准。

5 结语

通过在李阳煤业 15 号煤层开采期间, 150112 综采放顶煤工作面高抽巷瓦斯抽采的实践可知: 对于开采规模较大、推进速度较快的综采放顶煤工作面, 高抽巷能有效的抽采工作面采空区内瓦斯和由于采动卸压影响的邻近层瓦斯, 保证了工作面的正常回采。

参考文献

- [1]王兆丰,刘军.我国煤矿瓦斯抽放存在的问题及对策探讨[J].煤矿安全,2005,36(3):29-32,44.
- [2]李计祥.高抽巷在 15 号煤层中的应用分析[J].煤,2010,19(10):25-29.
- [3]刘新德,姚海飞,马超,等.张集北矿首采工作面瓦斯涌出规律分析[J].矿业安全与环保,2012,39(1):49-54.
- [4]张修玉,张义平,池恩安,等.采空区坚硬顶板大面积冒落时巷道空气冲击波的计算[J].矿业研究与开发,2010,30(5):68-69.
- [5]梁坤.影响塔山矿综放工作面顶板高抽巷内瓦斯浓度的因素分析[J].煤炭工程,2011,(3):55-56.
- [6]何吉春.邻近层卸压瓦斯的涌出与治理[J].煤矿安全,2005,36(6):7-9.

(上接第 53 页)

环境科学与管理, 2011, 36(5): 100-105.

[17] 于洪锋. 铁炭微电解处理制药废水的初探 [J]. 能源环境保护, 2013, 27(5): 49-51.

[18] Qu J. H., Liu H. J. Principle and Technology of electrochemical water treatment [M]. Beijing: Science Press, 2007: 216-438. (in Chinese)

[19] Zha Q. X. Introduction to electrode kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2002: 192-197. (in Chinese)

[20] Deng W. H. Degradation of organic wastewater containing ED-

TA by fenton & ferrite process [D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2004 (in Chinese)

[21] Chen R. H., Chai L. Y., Wang Y. Y., et al. Degradation of organic wastewater containing Cu-EDTA by Fe-C micro-electrolysis [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012, 22, 983-990.

[22] Zhu Q. S., Guo S. H., Guo C. M., et al. Stability of Fe-C micro-electrolysis and biological process in treating ultra-high concentration organic wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 255, 535-540.

[23] 张乐观, 朱新锋. 铁炭微电解/Fenton 试剂预处理土霉素废水的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(5): 608-609.