

铁碳微电解预处理高盐腌制废水的运行方式研究

王昌稳¹, 雷泽远¹, 李 军², 王 翔³, 赵 欣¹, 张 莹¹

(1. 临沂大学 资源环境学院, 山东 临沂 276000; 2. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100124; 3. 临沂万水润环保工程有限公司, 山东 临沂 276715)

摘 要: 采用烧杯试验、铁碳微电解柱试验以及不同处理方式对比试验,考察了铁碳微电解技术对高盐腌制废水的预处理效能,并分析了铁碳微电解柱运行方式对处理效果的影响。结果表明,铁碳微电解法对高盐腌制废水的 COD 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 具有良好的去除效果,去除率分别为 28% 和 100%,但对 NH_4^+-N 没有去除效果,且原水与铁碳填料的接触振荡时间为 120 min 即可。同时,铁碳微电解法显著提高了高盐腌制废水的可生化性,活性污泥对经过铁碳微电解处理后的废水 COD 比降解速率从 0.285 6 gCOD/(gVSS · h) 提高到 0.430 7 gCOD/(gVSS · h)。铁碳微电解柱内水流紊动性是影响处理效果的关键因素,上向流连续运行模式下,铁碳填料几乎没有发挥作用,采用序批式运行设置微曝气能够提高水流紊动性,从而确保铁碳填料的预处理效果。经铁碳微电解预处理后,生物接触氧化单元对高盐腌制废水 COD 的去除率提高了 13.7%。

关键词: 铁碳微电解; 高盐腌制废水; 运行方式; 可生化性

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)15-0095-05

Operation Mode of Iron-carbon Microelectrolysis Pretreating High Salinity Pickle Wastewater

WANG Chang-wen¹, LEI Ze-yuan¹, LI Jun², WANG Xiang³, ZHAO Xin¹, ZHANG Ying¹

(1. College of Resources and Environment, Linyi University, Linyi 276000, China; 2. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. Linyi Wanshuirun Environmental Protection Engineering Co. Ltd., Linyi 276715, China)

Abstract: Pretreatment efficiency of high salinity pickle wastewater by iron-carbon microelectrolysis technology was investigated through beaker test, iron-carbon microelectrolysis column test and comparative test of different treatment methods. Moreover, the influences of iron-carbon microelectrolysis column operation mode on the treatment effect were discussed. The results showed that the iron-carbon microelectrolysis had a good removal effect on COD and $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ of the high salinity pickle wastewater when vibration contact time of raw water and iron-carbon filler was as short as 120 min, and the removal rates were 28% and 100% respectively, but there was no removal effect on NH_4^+-N . Meanwhile, biodegradability of the high salinity pickle wastewater was improved significantly by the iron-carbon microelectrolysis, and the specific COD degradation rate of the effluent from iron-carbon microelectrolysis by activated sludge was increased from 0.285 6 gCOD/(gVSS · h) to 0.430 7 gCOD/(gVSS · h). Water turbulence in the

基金项目: 山东省自然科学基金博士基金资助项目(ZR2016EEB09); 临沂大学博士科研启动基金资助项目(LYDX2016BS015)

iron-carbon microelectrolysis column was the key factor which influenced the treatment efficiency. The iron-carbon fillers hardly worked under upflow continuous operation mode, while micro-aeration with sequencing batch operation could improve the flow turbulence and ensured the pretreatment effect of iron carbon filler. The COD removal rate of the high salinity pickle wastewater in biological contact oxidation unit was increased by 13.7% after the iron-carbon microelectrolysis pretreatment.

Key words: iron-carbon microelectrolysis; high salinity pickle wastewater; operation mode; biodegradability

铁碳微电解技术利用微电解填料产生“原电池”效应对废水进行处理,具有适用范围广、处理效果好、成本低廉、处理时间短、操作维护方便、电力消耗低等优点。目前,该技术在电镀废水、制药废水、化工废水等诸多典型难降解废水的处理中具有广泛应用^[1~3]。然而由于只是应用于预处理阶段,因此需要与生化处理技术联用才能够使出水水质达标^[4,5]。一般先用烧杯试验确定填料投加量、水力停留时间和最适 pH 值等,然后与生化处理单元联用处理污水,因此忽视了对铁碳微电解技术的基础研究。另外,根据烧杯试验确定的参数在实际工程中是否适用,铁碳微电解技术对废水可生化性的改善作用是否达到了最大程度,都缺乏相关研究。

笔者以烧杯试验和微电解柱试验考察了铁碳微电解技术对高盐腌制废水可生化性的提高效果,分析了铁碳微电解柱运行方式等对处理效果的影响,旨在为铁碳微电解反应器设计及应用提供参考。

1 材料和方法

1.1 试验材料

铁碳填料为球形烧结铁碳,直径为 14~18 mm,铁碳质量比为 1:1。高盐腌制废水取自临沂市兰陵县某酱菜腌制加工厂的排放废水,该废水具有盐度、有机物及氨氮浓度高等特点。具体水质如下:pH 值为 6.5~7.2,盐度为 (21.4 ± 3.35) g/L, COD、氨氮、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 分别为 $(1\,550.8 \pm 191.1)$ 、 (79.34 ± 11.34) 和 (9.91 ± 2.57) mg/L。

1.2 试验方法

1.2.1 烧杯试验

向烧杯中加入体积为 500 mL 的铁碳填料,然后加入废水至 500 mL 刻度线,铁碳填料可淹没在水面以下。将烧杯置于恒温振荡摇床中,在 20℃、100 r/min 条件下振荡,定时取样测定相关水质指标。

1.2.2 微电解柱试验

采用内径为 8 cm、高为 100 cm 的有机玻璃柱作

为铁碳微电解池,铁碳填料填充至 80 cm 处。反应器的运行方式:连续运行,利用蠕动泵从原水池抽取腌制废水,从 SBR 反应器底部进水,上向流经铁碳填料,在 80 cm 刻度线处的出水阀流出;序批式运行,从上部向反应器中注入废水至 80 cm 刻度线处,使铁碳填料淹没在水面以下,柱底放置砂盘曝气头,通过微曝气使废水与填料充分混合。

1.2.3 不同处理方式对比试验

采用内径为 8 cm、高为 100 cm 的有机玻璃柱作为生物接触氧化池,有效容积为 4 L,内部悬挂一根组合填料。采用序批式操作:5 min 进水,890 min 曝气,50 min 沉淀,15 min 排水。排水比为 60%。将反应器放在水浴槽内保持水温为 15~18℃。试验采用两种方式运行:单独接触氧化,通过逐步降低高盐腌制废水稀释倍数的方式启动反应器,直至完全注入原水,进入稳定运行阶段后,检测 10 个周期的进出水水质;铁碳微电解+生物接触氧化,先采用铁碳微电解柱预处理高盐腌制废水,然后进入生物接触氧化池。对比两种方式对高盐腌制废水的处理效能。

1.2.4 水质分析方法

COD、 NH_4^+-N 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 、MLSS 和 MLVSS 等水质指标采用《水和废水监测分析方法》(第 4 版)进行测定。

2 结果与讨论

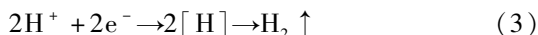
2.1 振荡时间的选择

试验过程中,由于原水呈弱酸性,所以在铁碳微电解填料中发生的电极反应见式(1)~(3)。

阳极反应:



阴极反应:



试验过程中产生的 $[\text{H}]$ 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 等能与废

水中的多种组分发生氧化还原反应,使难降解有机物断链成小分子有机物,改善了废水的可生化性,并降解了部分有机物^[6,7]。图1为烧杯试验中COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的浓度变化。

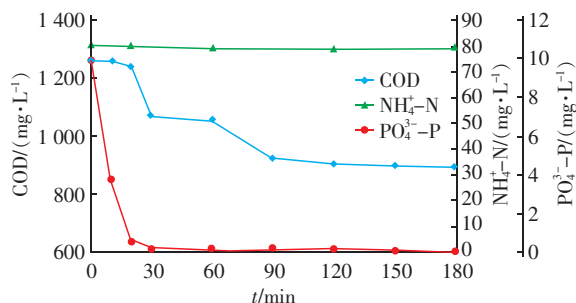


图1 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的变化

Fig. 1 Change of COD, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$

由图1可知,COD浓度呈先下降后趋于稳定的变化趋势。振荡120 min后,COD从1 260.4 mg/L下降至907.3 mg/L,去除率为28%。另外,可以看出铁碳微电解过程对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 具有较好的去除能力,振荡30 min后, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 从9.92 mg/L降低至0.17 mg/L,此后降低缓慢,直至低于检出限。李舒渊等采用铁板作为阳极、白钛网板作为阴极的电凝聚方法对活性污泥混合液中磷的去除率高达95%以上。铁碳微电解过程中产生的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,首先形成 $\text{Fe}(\text{OH})_n$,然后 $\text{Fe}(\text{OH})_n$ 通过化学键与 H_2PO_4^- 结合实现对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除。可见,这提供了一种基于铁碳微电解的高磷废水除磷及磷回收途径。通过铁碳微电解预处理,不仅能够改善原水的可生化性,还可实现对磷酸盐的去除,减轻了后续生化处理单元同步脱氮除磷的压力,以及低C/N值废水同步脱氮除磷对有机碳源利用的矛盾^[8,9]。从图1还可以看出,反应过程中不存在曝气吹脱和生物硝化作用,因此水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 基本保持不变。综上所述,废水与铁碳微电解填料的接触振荡时间为120 min即可。

2.2 可生化性分析

试验分析了经过铁碳微电解处理后高盐腌制废水的可生化性,结果如图2所示。可知,经过一段时间的驯化后,SBR中的污泥对高盐度有了一定适应性,经过铁碳微电解处理的废水与未经铁碳微电解处理的废水的COD降解过程均呈现先快速降低后趋于稳定的过程。30 min内,未经铁碳微电解处理的原水COD比降解速率为0.285 6 gCOD/(gVSS ·

h)。邹小玲等测定的厌氧絮状污泥处理模拟废水的最大COD比降解速率为0.093 3 gCOD/(gSS · h),而厌氧颗粒污泥则高达0.507 1 gCOD/(gSS · h)^[10]。可见,即使经过驯化,腌制废水高达 (21.4 ± 3.35) g/L的盐度仍然对污泥中微生物的活性产生了显著抑制作用。活性污泥微生物生长需要适宜的环境,盐度过高,会破坏微生物的细胞膜和菌体内的酶,致使污泥活性下降。Li等认为,采用活性污泥法处理有机废水时氯化钠浓度不能超过10 g/L。但也有一些研究认为,通过驯化的方法可以提高含盐环境中的污泥活性,使高盐度废水中的有机物得到有效去除。

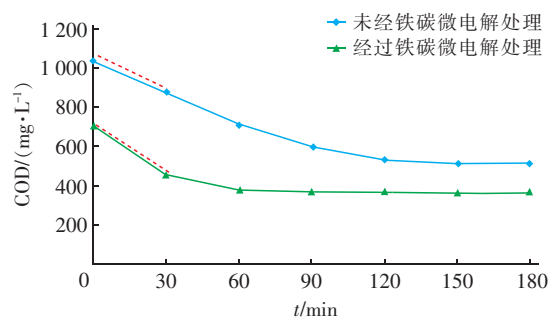


图2 高盐腌制废水COD的降解过程

Fig. 2 COD degradation process of high salinity pickle wastewater

处理高盐腌制废水过程中,一方面盐度限制了活性污泥微生物的活性,另一方面蔬菜腌制过程中细胞破碎溶出的部分色素和纤维素属于难降解成分,也造成了该类废水较难处理。本试验过程中,高盐腌制废水经过铁碳微电解处理后,COD比降解速率为0.430 7 gCOD/(gVSS · h),可生化性提高了50.8%,表明铁碳微电解预处理对高盐腌制废水可生化性具有显著的改善作用。

2.3 反应器运行方式的影响

图3为微电解柱的运行方式对高盐腌制废水处理效果的影响。采用连续运行方式时,0~180 min处于充水阶段,180 min以后连续出水。由图3可知,采用连续运行方式时出水COD与进水相当,表明铁碳填料没有对废水中的有机物产生降解作用。而采用序批式运行时,COD的变化趋势与烧杯试验类似,原水进入微电解柱后即与铁碳填料发生反应,COD浓度在0~180 min内迅速降低,此后趋于稳定,说明反应结束。连续运行模式下,水流自下而上流经铁碳填料,水流紊动性较差,因此无法与铁碳填

料充分接触甚至进入填料内部;而序批式运行模式下,微曝气增加了水流的紊动性,促进了废水与铁碳填料的充分接触。可见,设计铁碳微电解柱时应注意废水的流态,只有使废水与铁碳填料充分接触并进入填料内部才能发挥作用。

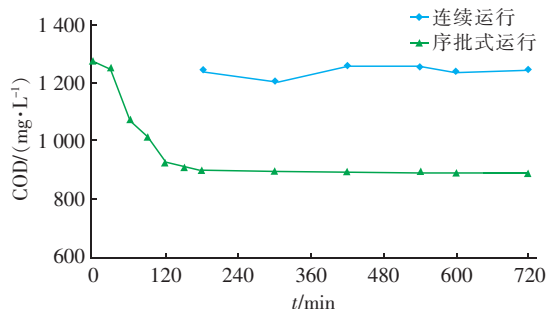
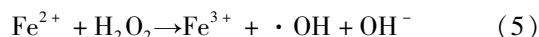
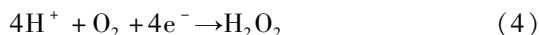


图3 微电解柱运行方式对高盐腌制废水处理效果的影响

Fig. 3 Effect of microelectrolysis column operation mode on pretreatment efficiency of high salinity pickle wastewater

由于原水呈弱酸性,微曝气又提供了富氧环境,因此铁碳填料可发生如下反应:



$\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 、 OH^- 等能与废水中的多种组分发生氧化还原反应,从而提高了铁碳微电解的处理效果^[11]。目前,曝气铁碳微电解技术已应用在各种废水的处理中,但多处于烧杯试验和小试阶段^[12]。铁碳微电解柱设置微曝气不仅能增加水流的混合紊动,而且能够提高处理效果,因此在设计铁碳微电解柱时应予以考虑。

2.4 不同处理方式对高盐腌制废水的处理效果

对比单独生物接触氧化与铁碳微电解+生物接触氧化对原水COD的去除效果,结果如图4所示。

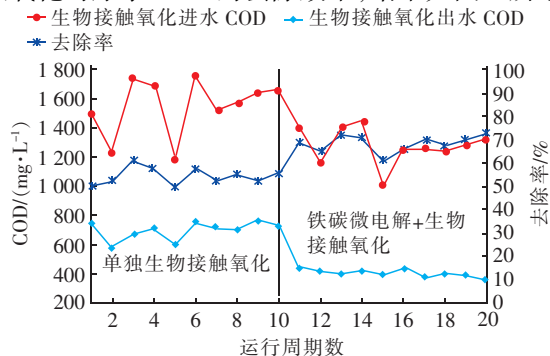


图4 不同处理方式对高盐腌制废水处理效果的影响

Fig. 4 Effect of different treatment methods on COD removal efficiency of high salinity pickle wastewater

由图4可知,经过驯化后,单独生物接触氧化工艺对高盐腌制废水的处理效果较差,COD平均去除率为54.4%,出水COD高于500 mg/L。而原水经铁碳微电解预处理后,生物接触氧化池进水COD有所降低,且对COD的去除效果明显改善,平均去除率为68.1%,出水COD平均为403.4 mg/L。可见,铁碳微电解技术明显改善了高盐腌制废水的可生化性。

3 结论

① 铁碳微电解技术对高盐腌制废水COD的去除率可达28%,对 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 的去除率为100%,而对 NH_4^+-N 没有去除效果,原水与铁碳微电解填料的接触振荡时间为120 min即可。

② 活性污泥对经过铁碳微电解处理后的废水COD比降解速率从0.285 6 gCOD/(gVSS·h)提高到0.430 7 gCOD/(gVSS·h),可生化性提高了50.8%。可见,铁碳微电解预处理对高盐腌制废水的可生化性具有显著改善作用。

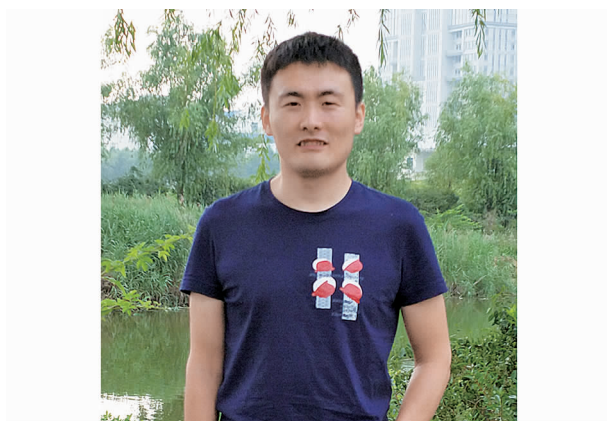
③ 上向流连续运行模式下,铁碳填料几乎没有发挥作用,而采用序批式运行并设置微曝气能够提高水流紊动性,从而确保铁碳填料对废水的处理效果。

④ 原水经铁碳微电解预处理后,生物接触氧化池进水COD有所降低,且出水水质显著改善,COD平均去除率为68.1%,比单独生物接触氧化提高了13.7%。

参考文献:

- [1] 彭人勇,程宝珍. Fe/C微电解-絮凝沉淀法处理电镀废水中铜的研究[J]. 环境工程学报,2012,6(2): 501-504.
Peng Renyong, Cheng Baozhen. Treatment of copper from electroplating wastewater by Fe/C micro-electrolysis-flocculation-deposition process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(2): 501-504 (in Chinese).
- [2] 陈威,黄燕萍,袁书保. 铁碳微电解在合成制药废水中的应用[J]. 给水排水,2016,42(3): 58-63.
Chen Wei, Huang Yanping, Yuan Shubao. Application of iron carbon micro electrolysis to treat pharmacy wastewater[J]. Water & Wastewater Engineering, 2016, 42(3): 58-63 (in Chinese).
- [3] 李乐卓,王三反,孙三祥,等. 采用铁碳催化微电解处

- 理 PAN 基纤维生产废水[J]. 中国给水排水,2016,32(24):116-117,121.
- Li Lezhuo, Wang Sanfan, Sun Sanxiang, *et al.* Treatment of wastewater from PAN fiber production by catalytic iron-carbon micro-electrolysis [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(24):116-117, 121 (in Chinese).
- [4] 郑鹏. 铁碳微电解—A/O 组合工艺处理精细化工废水[J]. 给水排水,2012,38(4):59-61.
- Zheng Peng. Study on treatment of fine chemical wastewater by the combination of the ferric-carbon micro-electrolysis and the A/O process [J]. Water & Wastewater Engineering, 2012, 38(4):59-61 (in Chinese).
- [5] 王赞,付强,周武勇,等. 铁碳微电解/生物接触氧化工艺处理甲萘胺废水[J]. 中国给水排水,2016,32(12):128-131.
- Wang Yun, Fu Qiang, Zhou Wuyong, *et al.* Iron-carbon microelectrolysis/contact oxidation process for treatment of 1-naphthylamine wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(12):128-131 (in Chinese).
- [6] 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):26-27,18.
- Jiang Xinghua, Liu Yongjian. Research progress and application status of iron-carbon micro-electrolysis in wastewater treatment[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2009, 35(1):26-27, 18 (in Chinese).
- [7] 刘维,刘素琴,王春志,等. 己内酰胺生产废水的铁碳微电解深度处理与机理研究[J]. 环境工程,2011,29(S1):13-16.
- Liu Wei, Liu Suqin, Wang Chunzhi, *et al.* Study on the process and mechanism advanced treatment of wastewater from caprolactam production by Fe-C micro-electrolysis [J]. Environmental Engineering, 2011, 29(S1):13-16 (in Chinese).
- [8] 张朝升,林峰,荣宏伟,等. C/N 对 Carrousel 2000 氧化沟同步脱氮除磷的影响研究[J]. 环境工程学报,2009,3(3):451-454.
- Zhang Chaosheng, Lin Feng, Rong Hongwei, *et al.* Effect of C/N on simultaneous nitrogen and phosphorus removal in Carrousel 2000 oxidation ditch [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(3):451-454 (in Chinese).
- [9] 彭永臻,马斌. 低 C/N 比条件下高效生物脱氮策略分析[J]. 环境科学学报,2009,29(2):225-230.
- Peng Yongzhen, Ma Bin. Review of biological nitrogen removal enhancement technologies and processes under low C/N ratio [J]. Acta Scientiae Circumstantia, 2009, 29(2):225-230 (in Chinese).
- [10] 邹小玲,许柯,丁丽丽,等. NaCl 和 KCl 对厌氧污泥抑制的动力学研究[J]. 化工环保,2009,29(5):394-397.
- Zou Xiaoling, Xu Ke, Ding Lili, *et al.* Kinetics study of inhibiting action of NaCl and KCl on anaerobic sludge [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2009, 29(5):394-397 (in Chinese).
- [11] 余丽胜,焦伟洲,刘有智,等. 超声强化铁碳微电解—Fenton 法降解硝基苯废水[J]. 化工学报,2017,68(1):297-304.
- Yu Lisheng, Jiao Weizhou, Liu Youzhi, *et al.* Degradation of nitrobenzene wastewater under Fe⁰/GAC-Fenton enhanced by ultrasound [J]. CIESC Journal, 2017, 68(1):297-304 (in Chinese).
- [12] 刘春早,乔瑞平,杨晨,等. 铁碳曝气微电解深度处理红霉素医药废水的研究[J]. 环境工程,2015,33(S1):209-213.
- Liu Chunzao, Qiao Ruiping, Yang Chen, *et al.* Advanced treatment of erythromycin pharmaceutical wastewater by aeration iron-carbon micro-electrolysis [J]. Environmental Engineering, 2015, 33(S1):209-213 (in Chinese).



作者简介:王昌稳(1987-),男,山东临沂人,博士,讲师,主要研究方向为污水处理与资源化理论与技术。

E-mail: wangchangwen@lyu.edu.cn

收稿日期:2018-01-29