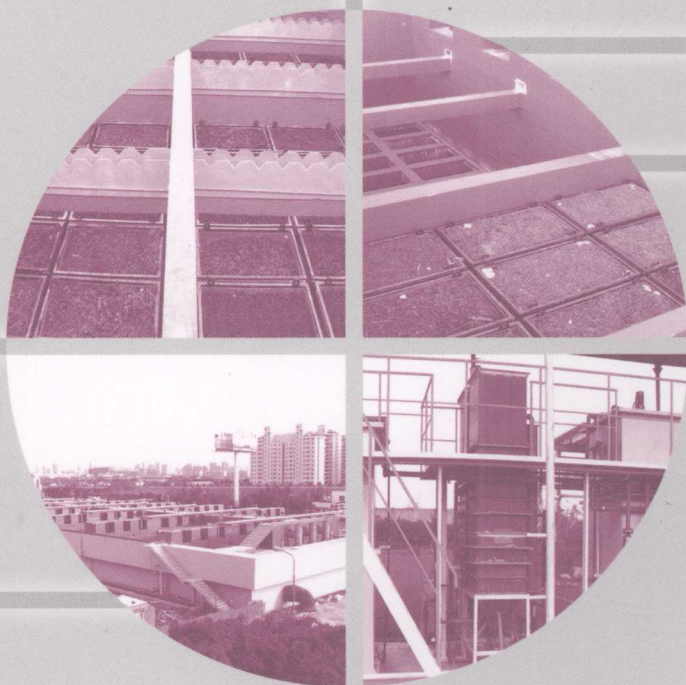


废水的催化还原处理技术 ——原理及应用

马鲁铭 著



科学出版社
www.sciencep.com

废水的催化还原处理技术 ——原理及应用

马鲁铭 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书从工业废水中毒害有机物难以被化学氧化却较易被化学还原的共性出发,从硝基芳香烃类、偶氮类、高氯代烃和芳香烃类化合物的难生物降解性入手,阐述了催化还原处理技术的原理、应用及最新发展状况,书中还给出了实际运行效果理想的工程应用实例。全书分为三篇:第1篇为基础篇,论述了催化内电解法还原转化毒害有机物的理论基础及原理,并以典型毒害有机物系列为对象,阐述催化内电解法电化学还原的可行性与还原转化规律。第2篇为工艺篇,论述了催化铁内电解法处理技术与工艺,介绍工艺的构成,处理化工、印染等行业废水的工艺流程,以及实际工程应用情况。第3篇为发展篇,论述了催化铁内电解法除还原作用以外的功能拓展,介绍了催化铁法与生物法耦合的两种脱氮除磷工艺、曝气催化铁混凝工艺以及利用催化铁其他特点处理废水的工艺;并利用镀阴极手段,描述了催化铁内电解反应电极表面微观变化,为工艺开发提供了理论依据;最后展望了催化铁内电解法的发展。

本书可作为水处理领域的科研人员、工程技术人员的参考读物,也可作为高等院校相关专业本科生、研究生教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

废水的催化还原处理技术:原理及应用/马鲁铭著. —北京:科学出版社, 2008

ISBN 978-7-03-022147-6

I. 废… II. 马… III. 废水处理 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 076560 号

责任编辑:朱 丽 王国华 / 责任校对:刘亚琦

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008 年 8 月第一次印刷 印张:21

印数:1—2 500 字数:406 000

定价:58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈明辉〉)

序

在废水治理领域,生物处理始终是主导工艺,废水中有机污染物的处理,除分离方法外只能依靠生物氧化或化学氧化使之彻底降解为无机物,因此氧化方法一直被人们所关注,但工业废水中的毒害有机物和难降解有机物,往往难以氧化,而大部分相对容易化学还原,并且还原产物对微生物的毒害作用降低、可生物降解性提高。城市污染控制国家工程研究中心在长期研究工业废水处理的过程中逐渐清晰了这一认识,特别是2002年课题获得国家“863计划”资助后,课题组对催化还原方法进行了全面系统的研究,更为可喜的是该方法在生产中得到了大规模的推广应用,为成为系列化、规范化的技术奠定了扎实的基础,初步形成了催化还原的技术体系和理论构架。

马鲁铭教授作为“863计划”课题的负责人,全面总结了课题组多年的研究成果,编写了该书,内容包括催化还原技术所依赖的电化学基础,若干催化内电解体系对多系列毒害有机物的转化,催化铁内电解工艺的构成及对典型工业废水的处理,催化铁内电解法的工程实践,以及由催化铁内电解拓展的混凝沉淀工艺、耦合的脱氮除磷工艺等。相信该书的这些内容,不仅会对排水工程界的工程技术人员有所帮助,而且对水污染控制的研究人员也有参考价值。当然,作为废水处理的新领域,尽管工程应用已取得了肯定的效果,但在研究工作中,特别是涉及基础的研究,尚有不完善和欠缺的部分,希望读者和同行专家给予批评指正。

高廷耀

2008年4月

前 言

在水污染控制领域的实践中,常见的棘手问题是难降解工业废水的处理。这不仅是个技术问题,而且涉及废水处理的总体规划,即工业废水从工厂污水处理站,到工业园区和城市污水处理厂重复使用生物处理方法的效果和合理性。人们不禁要问:含有难降解和毒害有机物的工业废水是否适宜生物法处理?这些污染物是否会“穿透”处理系统?由此,人们希望在工业废水处理方面能有与生物处理法在功能上相互弥补的技术。目前,对于水量大、水质复杂的工业废水(如化工园区废水),除化学混凝外,缺乏实用的物理化学处理方法。尽管研究成果表明,高级氧化方法对难降解和毒害有机物有良好的处理效果,但一般情况下该方法仅适用于小水量、高浓度的工业废水。因此,开发经济可行、能与生物方法互补与耦合的物理化学处理工艺,对工业废水处理具有重要的意义。

我一直从事生物处理工艺研究,接触到很多难降解工业废水处理难题,并逐渐认识到工业废水中毒害有机物的一些共性:如硝基芳香烃类、偶氮类、高氯烃和芳香烃类化合物,它们难以化学氧化,却较易化学还原,且还原转化后的产物对微生物的毒性和抑制性大大减弱,可生物降解性提高;同时发现内电解方法可以产生良好的电化学还原效果。2002年主持承担了国家“863计划”——高级催化还原技术与设备,由此开始了催化还原技术研究 with 开发的新阶段。

课题组研究工作最早是从催化铁内电解方法作为生物预处理工艺开始的,在处理化工区综合废水的过程中,发现该工艺不仅达到了转化工业废水中的毒害有机物、提高废水可生化性的目的,而且起到了化学除磷和强化生物脱氮的效果。随后,开展了催化还原方法还原转化毒害有机物(氯代有机物、硝基苯类、偶氮类等)的系列基础研究,并利用电化学工作站和X射线衍射等手段,尝试弄清有机物在电极表面的电化学反应。针对不同行业废水,开发出多种形式的催化内电解工艺,并尝试与生物处理方法结合,形成了催化铁与生物方法耦合的两种脱氮除磷工艺。利用催化铁工艺形成铁离子的特点,拓展应用范围,形成曝气催化铁、催化铁去除表面活性剂等多种工艺。最令我们欣慰的是:催化铁内电解法得到了大规模的工程运用,且实际运行效果十分理想。由此,形成了本书的基本内容和框架,即本书分为三篇:第1篇为基础篇,论述了催化内电解法还原转化毒害有机物的理论基础及原理,并以典型毒害有机物系列为对象,阐述催化内电解法电化学还原的可行性与还原转化规律。第2篇为工艺篇,论述了催化铁内电解法处理技术与工艺,介绍工艺的构成,处理化工、印染等行业废水的工艺流程,以及实际工程应用情况。第

3篇为发展篇,论述了催化铁内电解法除还原作用以外的功能拓展,介绍了催化铁与生物方法耦合的两种脱氮除磷工艺、曝气催化铁工艺以及利用催化铁其他特点处理废水的工艺;利用镀阴极手段,描述了催化铁内电解反应电极表面微观变化,为工艺开发提供了理论依据;最后展望了催化铁内电解法的发展。

本书所称催化还原处理技术指带有宏观阴极的内电解技术,由于传统的内电解技术没有强调还原作用对转化毒害有机物的贡献,忽视了阴极电极的电化学催化作用,所以采用本书名以区分。

本书内容是课题组全体师生辛勤劳动的成果,绝大部分来自课题组的研究生学位论文和博士后出站报告。作者对六年来各位研究生做出的创造性劳动表示由衷的感谢,他们是:吴德礼、王红武、樊金红、支霞辉、黄理辉、涂传青、葛利云、丁志刚、赖世华、刘剑、叶张荣、冯俊丽、肖华、刘剑平、罗亮、卢毅明、石晶、张艳、金璇、孙必鑫、闵乐、曾小勇。在执行国家“863计划”(项目编号2002AA601270)课题过程中,高廷耀先生给予了我们关键性的指导,徐文英、周荣丰、张善发、陈玲等老师也做出了重要的贡献,在此一并表示感谢。最后,还要感谢李国建老师对本书的校对和樊金红、王红武、吴德礼所做的文字工作。

课题组在催化还原领域继续进行着研究工作,目前除国家“863计划”外,还得到了教育部、上海市科学技术委员会、江苏省科技厅的资助,研究已取得了有价值的成果,如催化还原技术转化环境激素类物质、催化铁与水解酸化方法耦合等,由于篇幅所限,这些成果没能一一介绍。限于作者业务水平和精力的原因,本书肯定存在不少缺点和错误,恳请读者予以批评指正。

作 者

2008年4月

目 录

序 前言

第 1 篇 内电解还原转化毒害有机物基础研究

第 1 章 毒害有机物主要类别及内电解还原法	3
1.1 毒害有机物主要类别及还原方法	3
1.1.1 毒害有机物主要类别	3
1.1.2 同系有机物毒害和抑制性规律	5
1.1.3 毒害有机物还原产物及可生化性	7
1.1.4 毒害有机物的还原方法	12
1.2 内电解法处理污水的机理	17
1.2.1 内电解法的发展	17
1.2.2 阴极电化学催化作用的理论基础	18
1.2.3 铜电极催化效果的实验验证研究	20
1.2.4 催化内电解法与传统内电解法性能的比较	25
第 2 章 内电解反应还原有机物脱氯脱硝基	29
2.1 内电解法用于氯代有机物脱氯	29
2.1.1 金属催化还原体系的制备和表征	29
2.1.2 氯代有机物脱氯效果	31
2.1.3 氯代有机物的动力学方程	33
2.1.4 氯代有机物脱氯反应机理	36
2.1.5 脱氯规律	39
2.2 内电解法用于硝基苯类物质脱硝基	42
第 3 章 内电解反应还原染料有机物脱色	46
3.1 催化铁内电解对偶氮染料有机物转化的效果及电化学分析	46
3.2 酸性偶氮染料的降解研究	47
3.2.1 四种酸性偶氮染料的脱色降解	47
3.2.2 四种酸性偶氮染料的降解产物分析	49
3.3 活性染料的降解研究	51
3.3.1 三种活性偶氮染料的脱色降解	52

3.3.2	三种活性偶氮染料的降解产物分析	53
3.4	阳离子偶氮染料的降解研究	54
3.4.1	三种阳离子偶氮染料的脱色降解	55
3.4.2	三种阳离子偶氮染料的降解产物分析	55
3.5	其他类染料的降解研究	56
3.5.1	直接大红 4BS 的脱色效果	57
3.5.2	中性深黄 GL 的脱色效果	57
3.5.3	直接大红 4BS 和中性深黄 GL 的降解产物分析	57
3.6	12 种染料物质脱色效率与电化学特性比较	58
3.7	催化铁内电解对含有染料废水的脱色和 COD 去除效果	59
3.8	混凝与还原作用对染料废水脱色的贡献	60
3.9	催化铁内电解法对染料废水脱色效果的影响因素分析	62
3.9.1	试验方法	62
3.9.2	影响因素的正交试验设计	63
3.9.3	单因素试验	64
第 4 章	有机物还原特性及催化铁内电解反应影响因素	67
4.1	循环伏安分析法在废水内电解处理领域的应用	67
4.1.1	循环伏安分析法的原理	67
4.1.2	阴极材料对内电解法还原效果的影响	68
4.1.3	不同性质的偶氮染料在铜电极上的电还原特性	71
4.2	催化铁内电解材料的制备与表征	76
4.3	催化铁内电解反应的影响因素	79
4.3.1	多种催化铁内电解体系性能的对比	79
4.3.2	反应动力学研究与影响因素	80
4.4	催化铁内电解体系性能的稳定性	88
4.4.1	催化铁内电解体系反应性能	88
4.4.2	催化铁内电解体系的表面特征分析	89
4.4.3	溶液 pH 和溶解态铁浓度的变化	91
4.5	催化铁内电解还原反应机理	92
4.5.1	含 Fe(II) 化合物的还原作用	93
4.5.2	微观原电池的作用	95
4.5.3	双金属原电池的作用	95
第 5 章	毒害有机物电解还原法	99
5.1	偶氮染料物质的电解还原	99
5.1.1	直接电解法还原偶氮染料	99

5.1.2	分极室电解法还原偶氮染料	101
5.2	电解还原的影响因素	103
5.2.1	电流密度的影响	103
5.2.2	极水比的影响	104
5.2.3	极板间距的影响	105
5.2.4	电解质的影响	107
5.2.5	溶液 pH 的影响	108
5.3	电解还原反应的电流效率	109
5.3.1	有机物电解还原的电流效率	110
5.3.2	有机物电解还原的电流效率计算	110
5.4	电解还原降解硝基芳香族化合物的机理	114
5.4.1	阴极直接还原	114
5.4.2	阴极间接还原	116
第 6 章	催化铝内电解法	118
6.1	催化铝内电解反应影响因素	118
6.1.1	催化铝内电解实验体系	118
6.1.2	初始浓度	119
6.1.3	pH	119
6.1.4	反应温度	121
6.1.5	电解质浓度	122
6.1.6	Cu 与 Al 质量比	122
6.1.7	溶解氧	123
6.2	催化铝内电解法处理活性艳红废水机理研究	124
6.2.1	电化学还原	124
6.2.2	铝离子的絮凝作用	126
6.2.3	单质铝的直接还原作用	127
6.2.4	还原反应与反应产物	127
6.2.5	絮凝作用与还原作用的关系	128
6.2.6	反应过程中 Al 在溶液中的存在形式及其消耗量	129
6.3	催化铝内电解法处理活性艳红废水时钝化现象的研究	132
6.3.1	不同 pH 条件下催化铝内电解系统批次运行效果	132
6.3.2	钝化机理	133
6.3.3	催化铝内电解系统的活化	136
6.4	用催化铝内电解系统处理实际印染废水	137
6.4.1	催化铝内电解方法转化染料效果	137

6.4.2 催化铝内电解处理印染废水	138
--------------------------	-----

第2篇 催化铁内电解法处理技术与工艺

第7章 催化铁内电解生物预处理方法	143
7.1 上海市某化学工业区污水水质概况	144
7.2 试验工艺的设计	144
7.2.1 预处理段	144
7.2.2 生化段	145
7.3 连续流试验结果及其分析	145
7.3.1 COD和BOD的去除	145
7.3.2 预处理工艺对pH的影响	146
7.3.3 生物脱氮效果及氨氮的去除	147
7.4 中试结果及其分析	148
7.4.1 中试有机碳(COD、BOD)的去除	149
7.4.2 生物脱氮效果及氨氮的去除	149
7.5 其他污染指标的去除及运行中重要的影响因素	150
7.5.1 预处理降低色度效果	150
7.5.2 预处理工艺对磷、硝基苯的去除	150
7.5.3 铁离子的作用	151
第8章 化工区综合化工废水生物预处理工程	152
8.1 上海某工业区污水处理厂工艺概述	152
8.2 催化铁内电解预处理生产性试验	154
8.3 废水中氨氮对催化材料铜消耗的影响	158
8.4 催化铁内电解法工程实践及生产运行效果	161
8.4.1 基本情况	161
8.4.2 处理效果的现场测试研究	163
8.4.3 工程投入运行后长期处理效果	164
8.4.4 运行情况总评	165
第9章 印染废水的脱色及生物预处理工艺	168
9.1 概况	168
9.2 催化铁内电解法连续流小试研究	168
9.2.1 催化铁内电解工艺无氧运行方式研究	169
9.2.2 催化铁内电解工艺有氧运行方式研究	170
9.3 催化铁内电解工艺预处理中试试验研究	172
9.3.1 试验内容	173

9.3.2	试验结果	174
9.3.3	试验结果分析	175
第 10 章	生物法/催化铁内电解法处理精细化工废水	177
10.1	催化铁内电解预处理工艺	177
10.2	生物法/催化铁内电解法	183
10.2.1	工艺流程的改进与开发	183
10.2.2	悬浮填料段污泥中的铁含量	184
10.2.3	催化铁内电解段对 COD 的去除效果	184
10.2.4	催化铁内电解对色度的去除效果	185
10.2.5	催化铁内电解处理后 pH 的变化情况	185
10.3	两工艺流程运行效果对比	186
10.3.1	COD 和 BOD ₅ 去除效果的对比	186
10.3.2	氨氮去除效果的对比	186
10.3.3	色度去除效果的对比	187
10.3.4	问题与讨论	187
第 3 篇 催化铁内电解方法拓展		
第 11 章	催化铁法与生物法耦合短程脱氮硝化反硝化工艺	191
11.1	耦合短程脱氮工艺影响因素的控制研究	191
11.1.1	耦合生物反应器启动	191
11.1.2	生物耦合短程脱氮的影响因素	193
11.2	耦合反应器中污泥生物学特性	209
11.2.1	生物铁活性污泥微生物量	209
11.2.2	生物耦合工艺改善污泥沉降和压缩性能	209
11.3	污泥生物学形态的研究	210
11.3.1	硝化菌与亚硝化菌种的鉴定	210
11.3.2	扫描电镜图片	211
11.4	单质铁对脱氮的影响	212
11.4.1	单质铁与氨氮直接发生化学反应的可能性	212
11.4.2	不同 pH 条件下还原铁粉和铁刨花对硝酸盐的去除	212
11.5	耦合反应器同时反硝化	213
第 12 章	催化铁内电解法去除废水中阴离子表面活性剂	215
12.1	LAS 废水处理技术研究现状	215
12.2	催化铁内电解法处理 LAS 废水可行性研究	217
12.2.1	催化铁内电解法处理 LAS 效果研究	218

12.2.2	催化铁内电解法机理研究	218
12.3	铁离子对 LAS 混凝去除过程	220
12.3.1	Fe^{3+} 的凝聚作用和 LAS 溶液胶团化过程	220
12.3.2	铁盐对 LAS 的去除	221
12.3.3	催化铁系统对 LAS 的去除作用	224
12.4	催化铁内电解法处理 LAS 影响因素研究	226
12.4.1	LAS 浓度的影响	226
12.4.2	溶液初始 pH 的影响	227
12.5	催化铁内电解法处理多种表面活性剂	229
第 13 章	催化铁预处理各类其他工业废水的可行性	233
13.1	制药类综合工业废水	233
13.1.1	中试废水来源和性质	233
13.1.2	连续流试验流程和研究内容	234
13.1.3	催化铁预处理段处理效果	235
13.1.4	预处理对后续生物处理的效果	236
13.2	含铬废水	238
13.2.1	试验材料及方法	238
13.2.2	序批式试验结果	238
13.2.3	连续流试验结果	239
13.3	多种工业废水的预处理试验	239
13.3.1	石化混合废水	239
13.3.2	炼油废水	239
13.3.3	煤气废水	239
13.3.4	钢铁厂焦化废水	240
13.3.5	造纸厂白液废水	240
13.3.6	印刷废水	240
13.3.7	染色针织废水	240
第 14 章	曝气催化铁混凝工艺	242
14.1	曝气催化铁法的发展	242
14.2	曝气催化铁预处理实际工业废水	242
14.2.1	有机物去除机理	243
14.2.2	磷酸盐去除	245
14.2.3	pH 变化情况	246
14.2.4	处理效率的影响因素	248
14.2.5	反应动力学	250

14.2.6 铁消耗的影响因素	251
14.2.7 反应器中污泥的积累量	252
14.3 曝气催化铁法处理低浓度城市废水	253
14.3.1 曝气催化铁工艺的可行性研究	253
14.3.2 中试试验装置	254
14.3.3 中试结果与讨论	255
14.3.4 曝气催化铁工艺的影响因素研究	258
第 15 章 镀阴极内电解法及其固定床反应器的研究	260
15.1 Cu/Fe 内电解法反应表面的研究	260
15.1.1 试验原理与方法	260
15.1.2 铜丝/铁双金属体系反应表面的研究	261
15.1.3 铁镀铜双金属体系反应表面的研究	264
15.2 镀铜催化铁内电解法应用研究	265
15.2.1 镀铜电极最佳镀铜率的选择	266
15.2.2 三种还原体系脱色效果比较	273
15.2.3 共存离子对镀铜双金属体系的影响研究	279
15.3 新型固定反应床的开发	282
15.3.1 新型固定反应床的设计	282
15.3.2 序批试验	283
15.3.3 连续流试验	285
15.3.4 两种催化铁体系的效果对比	289
15.4 化学置换镀铜的研究	295
15.4.1 镀铜基础配方的改进	295
15.4.2 镀铜改进配方的遴选	298
15.4.3 最佳镀铜时间的确定	299
第 16 章 有关催化铁内电解法的相关研究与发展展望	301
16.1 替代阴极内电解法	301
16.1.1 材料及镀铜主要工艺步骤	301
16.1.2 塑料镀铜阴极内电解法处理效果	302
16.2 催化铁内电解法对生物处理胞外聚合物的影响	302
16.2.1 催化铁内电解法作为生物预处理对活性污泥 ESP 的影响	303
16.2.2 催化铁内电解法与生物法直接耦合反应器中微生物 ESP	304
16.2.3 铁内电解与短程硝化反硝化 SBR 工艺耦合对 EPS 的影响	306
16.3 水体修复中催化铁除磷固磷方法的研究	310
16.3.1 催化铁除磷方法影响因素的研究	311

16.3.2	催化铁方法在水体中的实施形式	311
16.3.3	催化铁固磷技术及应用	312
16.4	催化 Cu/Fe、Pd/Fe 组合体系去除水源水微量有害有机物的研究	312
16.4.1	组合催化铁体系电化学反应影响因素的研究	313
16.4.2	催化 Cu/Fe、Pd/Fe 组合体系配方及工艺形式	314
16.4.3	组合体系单质铁消耗与铁在水中形态的研究	314
16.4.4	组合体系的钝化和中毒问题及其控制的研究	314
参考文献		316

第 1 篇 内电解还原转化毒害 有机物基础研究

第1章 毒害有机物主要类别及内电解还原法

1.1 毒害有机物主要类别及还原方法

1.1.1 毒害有机物主要类别

随着工业的发展,人类生产与生活中使用和产生的化学污染物数量迅速增加,污染物质通过各种途径进入水体,危害人体健康,尤其是部分人工合成有机物的危害更大。据检测,在世界饮用水中发现 765 种有机物,其中 117 种被认为或者怀疑为具有“三致”(致癌、致畸、致突变)作用。鉴于此,美国、欧盟(EU)、世界卫生组织(WHO)、日本和中国先后提出了水(体)中“优先控制污染物名单”。

1977 年美国环境保护署根据有机物的毒性、生物降解性以及在水体中出现的概率等因素,从 7 万种污染物中筛选出 65 类 129 种优先控制的污染物(US preferred controlled pollutant in water),其中有机化合物有 114 种,占 88.4%。这些优先控制的污染物包括 21 种杀虫剂、26 种卤代脂肪烃、8 种多氯联苯、11 种酚、7 种亚硝酸及其他化合物。

1989 年 4 月我国国家环境保护局提出了适合中国国情的“水中优先控制污染物”(China preferred controlled pollutant in water)名单,俗称“黑名单”(black list),包括 14 类 68 种有毒化学污染物,其中 58 种有机毒物,主要为挥发性氯代烃、苯系物、氯代苯类、酚类、硝基苯类、苯胺类、多环芳烃类、酞酸酯类、农药类等。

毒害有机物具有共同特性:难降解、毒性大、残留时间长(Smith et al., 2002; 王连生, 2004),能够通过食物链富集,产生“三致”作用,对人类健康产生长远的危害。目前研究较多的主要有以下几类:

1. 有机氯农药

有机氯农药(OCPs)是一类广谱、高效的低毒类农药,化学性质稳定,一般不溶于脂肪、脂类或有机溶剂。分为两大类:一类为氯代苯及其衍生物,如六六六(HCH)、滴滴涕(DDT)等;另一类为氯化脂环类(萘、茛)制剂,如狄氏剂、艾氏剂、异狄氏剂、氯丹、七氯、毒杀芬等。有机氯农药的化学结构和毒性大小虽各不相同,但理化性质基本相似,如挥发性低、化学性质稳定、不易分解、残留期长。DDT、艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵和毒杀芬 8 种农药被列入持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约名单。HCH 属于美国环境保护署确定的 129 种优先控