

电化学氧化工艺在难降解制药废水中的应用

刘 放

广西博世科环境科技有限公司 广西 南宁 530000

摘 要：安徽某工业园区化工制药过程中每天产生约150m³难降解废水。此难降解废水通过气浮+电化学氧化预处理后进入后续生化处理系统和废水深度处理系统。电化学氧化作为预处理系统的一部分，要求COD的去除率达到25%，且COD不大于15000mg/l。应用结果表明，在保证制药废水在序批式运行时间2h以上情况下，废水通过电化学氧化成套设备COD的去除率能满足要求。

关键词：电化学氧化；难降解制药废水；BDD电极

引言

电化学氧化作为高级氧化的一种，早期在国内的应用发展缓慢，主要是其投资成本高，消耗的电能多。随着我国基础电力的完善，和对环保投入的重视，电化学氧化工艺也逐渐在国内一些难降解废水领域推广开来。

1 电化学氧化介绍

1.1 电化学氧化原理介绍

电化学氧化工艺就是利用电极材料的高氧化还原电位，在直流电流的作用下，使水中的污染物得到氧化分解，以气体的形式逸出。电化学氧化原理是：有机物的某些官能团具有电化学活性，通过电场的强制作用，官能团结构发生变化，从而改变了有机物的化学性质，使其毒性减弱以至消失，增强了生物可降解性。

电化学氧化分为两种：直接氧化和间接氧化。直接氧化是指污染物在电极表面直接被氧化。间接氧化是指通过电化学反应生成具有强氧化性的中间产物，来间接氧化降解污染物。

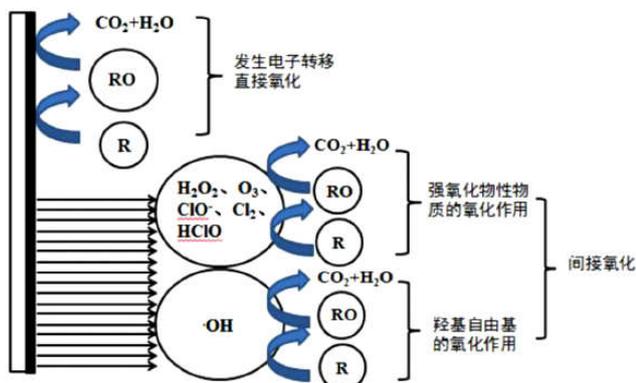


图1 电化学氧化机理示意图

1.2 电化学氧化工艺的优缺点

第一作者：刘放(1988-)，男，湖北洪湖人，工程师，研究方向：环境工程

电化学氧化工艺具有简单和高效的特点。尤其是选择合适的电极材料后，使其具有极高的氧化还原电位，比臭氧等的氧化能力更强，降解效率更高。对设备的要求也没有化学法那么高，操作简单。电化学氧化缺点是能耗高，电极昂贵，另外在运行过程中会产生氢气。

1.3 BDD电极介绍

有机物的电催化氧化反应在电极/溶液界面进行，电极材料直接影响有机物矿化过程的效率和选择性，开发能够经济高效降解有机废水的阳极材料一直是电催化领域的研究重点。

在各类衬底表面沉积掺硼金刚石（boron-doped diamond, BDD）涂层所制备的阳极电极，是电化学氧化处理难生化降解有机废水理想的阳极材料^[1]。电化学窗口越大、阳极析氧过电位越高，对于在高电位下发生的氧化反应和合成具有强氧化性的中间体更有利，可较高效率的产生强氧化性物质；极低的背景电流有利于分析检测氧化还原反应，可以提高检测的重现性和灵敏度，且可得到大大高于其它常规电极的信噪比^[2]。

2 工艺方案

2.1 水质水量情况

安徽某工业园区以精细化工制药为主，每天产生难降解的废水量约为150m³，园区内建设有配套的废水处理系统，电化学氧化做为废水中部分难降解废水的预处理，目的是为了去除部分难降解的COD，以及降低废水毒性，增加废水的可生化性为后续的废水生化处理做准备。进入电化学氧化设备其COD ≤ 15000mg/l，SS ≤ 100mg/l，油含量 ≤ 50mg/l，出水满足COD ≤ 10000mg/l且去除率大于35%。

2.2 工艺流程

150m³/d化工制药产生的难降解废水进入到废水处理系统中的接收池，接收池起着主要用于接收废水，接收

池的废水泵送至气浮，气浮初步去除废水中的悬浮物，气浮出水进入调节池，调节池起到调节废水的水质水量的作用，调节池出水到电化学氧化成套设备，电化学氧化成套设备是序批式运行的，每个周期约为2个小时，一天约为10个周期。电化学氧化成套设备中废水先进入到原水罐，原水罐的水泵送至袋式过滤器，去除废水中的杂质，经过袋式过滤器的废水进入到电化学氧化装置，电化学氧化装置在直流电源下发生氧化还原反应，此反应会产生大量固体沉淀物和少量氢气。电化学氧化装置

出水进入到脱气罐，脱气罐主要作用是去除电化学反应中产生的少量氢气，避免影响后续气浮的效果。脱气罐出水进入到气浮装置，向气浮中投加PAC和PAM，此气浮装置主要用于去除电化学氧化中产生的悬浮物，气浮出水进入到中间水罐，中间水罐内的废水通过泵送至板式换热器，因在电解过程中废水的温度会升高，需进行换热降温后进入到前端的原水罐，废水如此循环2h后，将废水排入后续的废水处理系统。

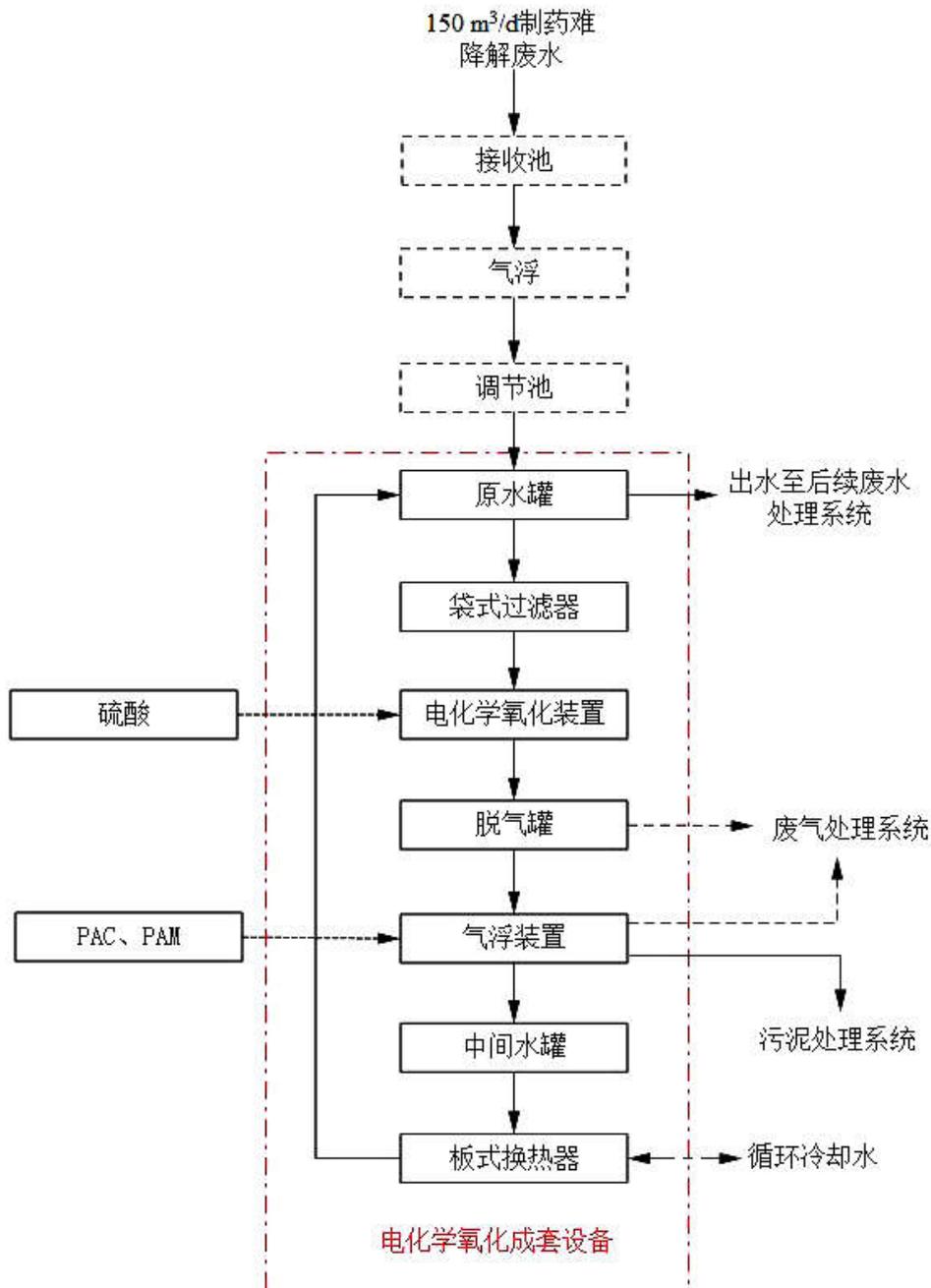


图2 工艺流程框图

2.3 主要配套设备清单

表1 主要配套设备清单

序号	名称	型号规格	数量	单位	备注
1	原水罐	立式罐, Ø2500×2400mm, 有效容积7.5m, 罐底泥斗高1m	4	套	
2	废水提升泵	氟塑料泵, Q = 67m³/h, H = 35m, N = 18kW	8	台	四用四备
3	袋式过滤器	Q = 67m³/h, 过滤精度100目	2	台	
4	BDD电催化氧化装置	双模组, 装置集成36个模组, 含高频整流电源	2	套	
5	脱气罐	Q = 67m³/h, Ø400×1700mm	2	台	
6	气浮装置	平流式气浮, 处理量67m³/h, 溶气水泵, N = 15kW	2	套	
7	中间水罐	立式罐, Ø2400×2100mm, 有效容积7.5m	2	套	
8	中间水泵	氟塑料泵, Q = 67m³/h, H = 20m, N = 11kW	4	台	两用两备
9	板式换热器	冷却水量67m³/h, 设计压力1.0MPa	2	台	
10	污泥排出泵	Q = 8m³/h, H = 30m, N = 2.2kW	2	台	
11	酸洗槽	立式罐, Ø1800×2300mm, 有效容积5m	1	套	
12	酸洗泵	Q = 5m³/h, H = 20m, N = 1.5kW	2	台	
13	PAC加药系统	储罐2m³, 计量泵2台	1	套	
14	PAM加药系统	储罐2m³, 计量泵2台	1	套	

3 运行效果及分析

电催化氧化设备完成安装和调试后, 对每天的进出水的COD进行了检测。选取15的数据, 结果如图3所示。

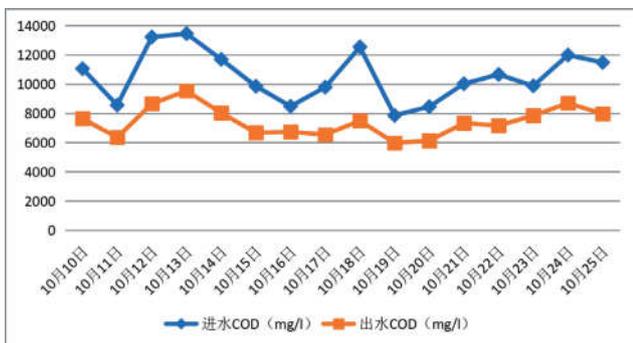


图3 电催化氧化系统COD进出水水质参数

运营数据结果表明, 电催化氧化能有效去除制药废水中的部分COD。

4 设计及运行时注意要点

(1) 电催化氧化成套设备是序批式运行的, 运行过程中需根据废水特性调整循环量, 运行时间保证在2-4h之间。

(2) 废水进入电催化氧化之前, 需控制SS小于100mg/l, 不然前端需设计混凝沉淀池, 否则影响电催化氧化的运行效果。

(3) 废水进入到电催化氧化之前需控制PH在6-7之

间, 防止电极板结垢。

(4) 电催化氧化过程中温度会升高, 需配套设计冷却系统, 并控制温度不高于50°C, 不然温度过高气浮的运行效果不佳。

(5) 电催化氧化反应会产生氢气, 氢气的爆炸极限范围为4%-75.6%, 需控制氢气浓度不得高于2%, 设计时需考虑相应的废气处置措施, 防止氢气堆积在某处, 配套的废气收集系统需设计合理的风量, 必要的时候需鼓入空气来稀释废气。

(6) 电催化氧化可根据运行的进出水水质以及电压变化情况来判断是否需要反洗, 制药废水的反洗频率1-2月反洗一次, 反洗可利用10%浓度稀盐酸。

5 结论

通过本工程中对电催化氧化系统的设计和运行, 结果表明其在制药废水预处理中能起到明显降低废水中COD浓度的作用。

参考文献

[1]张翼,张荣庆,马静,等.BDD电极电化学高级氧化技术用于有机废水的处理[J].中国给水排水,2006,22(24):15-18
 [2]石艳玲,姚迎迎,黄思远. BDD电极在难降解废水处理中的应用研究进展[J].工业水处理,2016,37(11):11-16