

高活性纳米多金属还原剂

废水处理技术

简介

一、技术背景

20 世纪 70 年代，苏联科研人员首先把铁屑和焦炭混合成微电解填料应用于印染废水的处理。该技术在上世纪 80 年代引入我国，近 30 年来，由于该技术具有工艺简单、处理成本低、脱色效果好等特点，被应用于印染、化工、电镀、制药、油田等领域的废水处理中，尤其对于高盐度、高 COD、高色度废水的处理较其他工艺具有明显的优势。

对于传统的铁炭微电解技术，铁炭填料在运行中表面会形成钝化膜，影响反应的进行，一般在 1-3 个月后，处理效率急剧下降，填料的寿命很短，限制了技术的应用和推广。而且传统的铁炭填料易结块、出现沟流等现象，减少了填料与废水的有效接触面积，也是传统技术处理效率低（COD 去除率为 15-30%）的一个重要原因。传统的铁炭填料还会产生大量废弃铁泥，影响周边环境，也影响了技术的推广。最重要的是传统的铁炭微电解受应用环境影响较大，一般要求进行调酸处理，且对相当多的毒害有机物处理效果不明显。

基于传统铁炭微电解技术存在的诸多问题，以及对废水处理中

对还原的大量需要（如印染废水、制药废水、化工废水、农药废水中的污染物往往抗氧化能力强，而抗还原能力弱，这些废水中污染物通过还原技术处理发生初步分解后，废水的可生化性可以大幅度提高，有利于提升废水生化处理的效率）。90 年代以来美国的科研人员开展了纳米级多金属废水还原处理技术的研究工作，在电镀废水除铬、地下水除有机氯化物、化工废水预处理、制药废水和化工废水深度处理、印染废水深度处理等方面取得了大量科研成果。山东安纳科技开发有限公司依托美国阳光生物科技有限公司在此基础上成功研发出填料和配套装备，填补了国内技术空白。

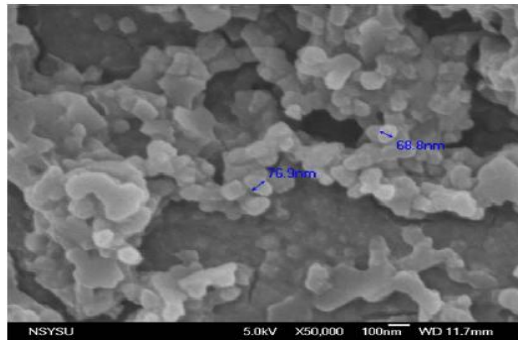
二、技术基本原理

该废水处理用高活性纳米多金属填料是由多种金属和非金属经纳米化处理，并添加了生物还原酶组成的一种高效还原剂。其活性比国内出售的高效铁碳微电解填料高 6-10 倍。而且，该填料可以采用美国阳光公司生产的活性恢复装置进行活性再生，极大的降低了运行成本。

在废水处理设备方面，可采用曝气流化床，使填料在运行过程减缓了钝化膜的形成，也可根据实际情况采用不同的布水方式固定床模式，而且填料不会出现结块、沟流等不良现象。



各种规格的高活性多金属还原剂填料



高活性多金属还原剂填料的微观图像

高活性纳米多金属还原剂基本原理

目前，在难降解工业废水处理中，其中的毒害物质有机物有一定的共性，如大都含有硝基芳香烃类，偶氮类，高氯烃和芳香烃类化合物，它们含有的双键、**碳双键**、强拉电子基团、偶氮键、苯环类物质不容易被化学氧化，但通过研究表明，它们却较容易化学还原，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。

我们通过仔细研究电化学还原经过大量的测试和研究，成功找到了一种对毒害有机物进行还原处理的办法，既通过多金属组合，结合成到给电子能力很强的物质，造成一个还原环境，使其还原毒害有机物，将其转化为无毒无害的有机物。提出通过使用纳米级金属来代

改善阳极，极大的增加了电位差，我们通过测试表明，碳+铁的电位是 120mv，碳+纳米多金属的电位是-500mv 到-800mv，这样其还原能力大为增强。在此基础上，我们又增加了一个阴极，建立了双金属体制，测试表明，新增加的阴极不仅可以极可以进一步增强阳极的还原能力，同时，在新增阴极表面还可同时进行还原反应，在这样的还原环境下，还原能力有了质的飞跃。

常规微电解的机理

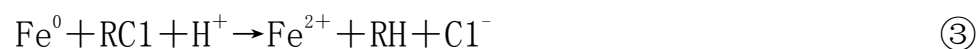
常规微电解其基本模式是铁碳电解法，部分机构通过添加催化剂来提高还原能力，但基本机理还是基于电化学中的原电池原理：

零价铁还原脱氯降解有机氯化物的机理：

(1) 金属直接发生反应。零价铁表面的电子转移到有机氯化物使之脱氯。

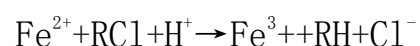


所以总的反应式为

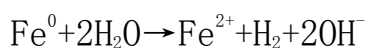
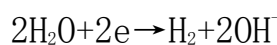


对于反应①，其标准电极电位为 $E^0 = -0.144\text{V}$ ，而对于反应②，其标准电极电位在中性条件下范围为 $+0.5 \sim +1.5\text{V}$ ，所以反应③是完全可以发生的。

(2) 铁腐蚀的直接产物 Fe^{2+} ， Fe^{2+} 具有还原能力，它可使得一部分氯化烃脱氯，不过这一反应进行得很慢。

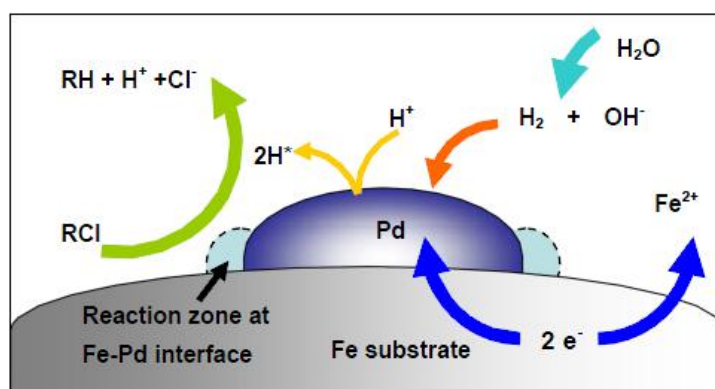


(3) 氢气可使有机氯化物还原，在厌氧状态下， H_2O 可作为电子接受体，存在下面反应



零价金属具有较强的还原作用，加速了多氯联苯的分解。

下图为高活性纳米多金属填料分解有机氯化污染物时的过程原理。



国内外已有大得利用零价金属的还原性来去除氯代污染物质和硫分合物报道。据报道用金属还原法处理含 $CHCl_3$ 和 $CHBr_3$ 废水，可使其含量从 242mg/L 降至 5mg/L 以下， C_2HCl_3 、 C_2Cl_4 、 $C_2H_3Cl_3$ 可以从 250mg/L 降至 5mg/L，而氯苯因去除了氯原子而形成了毒性较小的环己醇。

高效纳米金属还原剂的基本机理

高效金属还原剂的基本原理依然是电化学原理，我们使用了低

电位的纳米级金属来改善铁作为还原剂（电化学反应中的阳极），同时增加了一个高电位金属阴极，通过扩大两极电位差，所构造出来的原电池的还原环境有了质的飞跃，由于阴阳极的改善，使得电位差明显加大，加速了阳极的氧化，因此，作为电子受体的有机物比例大大增加，极大的增强了还原效果。其基本理论主要基于以下几点

1、 热力学机理

作为阴极材料的金属平衡电位越高，腐蚀电流就越大，废水中的有机物被还原就越多。

2、 动力学机理

动力学参数是交换电流密度 I 和塔菲尔系数 β ，前者反映电极反应的难易程度，后者反映改变双电层中电场强度对于反应速率的影响。两者共同作用的结果可用过电位 η 表示。根据塔菲尔公式： $\eta = a + b \cdot \log|i|$ 。

I 越大， η 越小； β 越大， η 越大。

也就是说过电位与电流密度的对数呈线性关系。为直观反映 η 的大小，我们采用循环伏安法在相同的反应物浓度，相同的扫描速率下来得到还原峰（初始过电位），根据还原峰大小和出现的早晚来判断这些有机物在电化学反应下还原反应的难易程度。

根据我们一系列的委托和自行测试，发现硝基类，卤代类，偶氮染料等毒害有机物在常规微电解中无还原峰或初始电位很大，而在我们的电解反应中，均有还原峰且初始电位较小。

酸性大红在常规微电解中在酸性条件下，在阴极（碳电极）有一

个还原峰，而在中性和碱性条件下无还原峰，但在我们的电解反应中，在阴极有明显还原峰，同时在碱性条件下，在-0.26V 和-0.67V 处也出现了还原峰，同时在酸性条件下峰电位负移，表明其在碱性条件下更容易还原。其还原产物为苯和萘的相关衍生物。

硝基苯在常规微电解中没有发现还原峰，在我们的电解反应中，在-0.58V 和-1.32V 处均出现了还原峰，同时在最后出现了水的还原峰，表明硝基苯优先得到电子被还原，经过测试还原过程为硝基苯还原为羟基苯胺的过程。

六价铬在常规微电解中没有出现还原峰，在我们的电解反应中出现还原峰，同时比水电解的析氢反应提前。

水中氯代物的测试还发现，氯代程度越高，其还原脱氯反应越容易，既四氯化碳 > 氯仿 > 二氯甲烷 > 一氯甲烷等。

3、 微电池盒双金属原电池共同作用

在阳极由于采用的合金有一定杂质，这些杂质与阳极金属形成了许多短路的为微电池系统，加速了阳极的氧化来释放电子，在电极区产生的电解产物使废水中的毒害有机物可发生断链反应（被还原），同时由于阴极增加了金属阴极，在与废水接触时刻产生电偶，进一步加快了阳极腐蚀，有机物还原反应进一步加强。另一方面，阴极金属为有机物（如硝基芳香族化合物）的还原提供了反应界面，有机物还可在其表面直接得到电子被还原。

多金属纳米零价铁微电解方法通过构成原电池，在阴极催化下，加速阳极金属的氧化，且避免被分子氧的氧化。因此，作为电子受体

的有机物比例大大增加，增强了还原效果。与铁碳法不同的是，称之为催化铁内电解法的铁与其他金属组成的双金属方法，发挥阴极金属的电催化作用。在传统的铁碳法中，碳作为阴极。该方法并没有明确单质铁对毒害有机物的还原作用，对阴极对有机物的电催化作用也没有进行深入的研究。

多金属纳米零价铁微电解方法将其他金属作为阴极，其依据是它的电催化作用。废水中的活性偶氮染料不易用混凝方法去除，生化处理又难以降解，是色度较大、危害较强的显色有机物；硝基苯类化合物是精细化工废水中常出现的，对微生物强烈抑制和毒害作用的有机污染物，化学氧化方法难以降解；废水中的六价铬是典型的重金属污染，通常使用还原方法降低其毒性，并通过化学沉淀反应使其从水中去除。

含毒害有机物废水的处理已成为目前水污染控制领域的难点。传统好氧生物处理技术及高级化学氧化技术等废水处理方法都是将有机污染物氧化，使之彻底降解为 CO_2 和 H_2O 。但许多毒害有机污染物由于含有强拉电子基团，其电负性很强，难以被氧化；且这些有机物大多对微生物有毒性和抑制作用，采用生物氧化法降解这些有机物具有很大局限性。对高级化学氧化方法已进行了大量的机理研究，但由于氧化剂和催化剂价格昂贵，难以得到大规模生产应用，大多还只是处于实验室研究阶段。相反，使用还原方法较容易改变这类毒害有机物的分子结构，降低其对微生物的毒性，提高有机物的可生化性。如利用还原铁处理有毒难降解污染物的实验研究：多种偶氮染料废水的

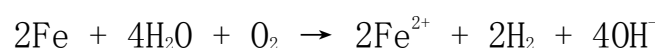
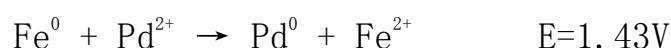
脱色，胺甲萘农药的还原降解，三氯乙烯的还原脱氯等，都取得了良好的处理效果。事实证明，许多毒害有机物可以通过还原处理转化，使之转化为易好氧生化处理，但关键是找到合适的还原剂和还原工艺条件，便于生产性应用。我们发明的多金属纳米零价铁微电解方法就是合适的还原剂，已在生产中应用，取得了明显的效果。

以上三种反应共同作用下，还原反应得以质的飞跃。

4、 氢的还原作用

由于电解能力增强，其对水的电解能力也大为增强，导致新生态【H】的数量迅速增加，其还原能力同时增加。

氢分子可分解成具有很强活性能的活性氢原子，促进了污染物的加氢分解。



5、 阳极离子的混凝作用

在反应过程中同时应该还存在阳极离子的络合作用、电子传递作用以及物理吸附作用等，不再一一具体赘述。阳极离子不仅可去除 COD，同时对后续生化处理的活性污泥的沉降性能和微生物挂膜能力都有提升。

三、高活性纳米多金属还原剂的主要特点

1.) 反应速率快，一般工业废水只需要数分钟至数十分钟；处理水量大，料水比为 1: 1.5。

2.) 具有良好的混凝效果，COD 去除率高，COD 去除率一般在 50%—70%；并且对色度的去除更佳。

3.) 运行成本低，一般不超过 0.15 元/吨；

4.) 作用有机污染物质范围广，如：含有偶氟、碳双键、硝基、卤代基结构的难降解有机物质；

5.) 适用 PH 范围宽，酸性、中性、碱性条件都有良好的效果；

6.) 运行管理方便，不钝化，不沟流；

7.) 该方法既可以作为单独的处理方法，又可作为生物法的预处理工艺，除废水的生化性得到提高外，如做为预处理，可直接与后续好氧生物法耦合，富余的铁离子有利于磷的去除和提高活性污泥的沉降性能或生物膜法的挂膜能力。

8.) 该方法可以达到化学沉淀除磷的效果，还可以通过还原除重金属；

我们的微电解料与原来的微料电解的比较

项目	我们的微电解料	原来的微料电解
成分	碳+纳米多金属	碳+铁
活性	COD 降解率 70%	COD 降解率 20%
再生	可以	不可以

结块	不结块	结块
寿命	3 年	3 个月

四、高活性纳米多金属还原剂的适用范围

. 难生化，含有双键、强拉电子基团、偶氮键、苯环的物质容易被还原。

染料、印染废水；焦化废水；石油化工、一般化工废水；

-----上述废水在脱色的同时，处理水中的 BOD/COD 值显著提高。

石油废水；皮革废水；造纸废水、医药废水、木材加工废水；

-----上述废水处理水后的 BOD/COD 值大幅度提高。

电镀废水；印刷废水；采矿废水；. 其他含有重金属的废水；

-----可以从上述废水中去除重金属。

. 有机磷农业废水；有机氯农业废水；

-----大大提高上述废水的可生化性，且可除磷，除硫化物。

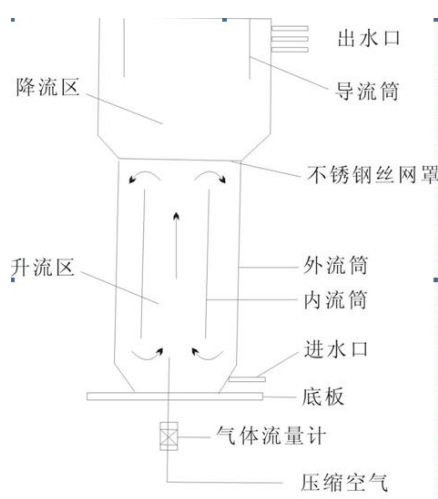
五、曝气流化床反应器

本设备底部设计有高活性纳米多金属填料的多孔支撑板，反应器中间设置有一下部开孔的隔板将床体内部分为两个腔，这两个腔的底部设计为斗形结构。有两根压缩风管分别从床体外通入这两个腔的底部，压缩风的吹扫使沉降于反应器底部的填料颗粒处于流化状态，不致板结，并能与废水进一步发生氧化还原反应，直到填料被全部反应

消耗掉（该技术不会产生铁泥）。上层填料在气流的作用下产生流化磨擦，充分与废水接触，同时也去除了附着在填料上的固态物，提高了填料的使用寿命。

反应器采用曝气流化的运行方式，与机械搅拌和转筒流化相比，减少了用电量，大大降低了运行成本。由于氧的供入提供了有氧环境，加速了铁的氧化，可提高反应的速率。

该曝气流化床反应器进水口和出水口设计有专用滤网，阻隔和防止纤维等杂质进入设备，也避免了填料的流失。



曝气流化床运行原理图



曝气流化床



填料再生装置

六、高活性纳米多金属还原还原剂填料的技术经济分析

高活性纳米多金属填料对污染物的去除效果比市售高效铁炭微电解填料约高 2-3 倍。同时，因为吨水处理能力比高效微电解高 3-6 倍，吨水反应时间缩短了 1/2-1/4,所以吨水建设成本和运行成本大为降低。总体处理效率为常规微电解的 6-7 倍。

与常规微电解比较

	高活性纳米金属还原剂	常规铁碳
反应时间	30 分钟	60 分钟
处理比例	1: 1.5	1:1
反应环境	任意 PH 条件	需调酸
使用成本	小于 0.15 元每吨	小于 0.15 元每吨
是否板结	否	是
COD 去除效率	50%-70%	20%-40%

独特优势	尤其针对高浓度、有毒、中碱性废水，使其可生化性增强。同时材料可活性再生	不可行
去除氨氮、磷、和重金属效果	亦有较好效果	不详

结论：总体效率是常规微电解的 5-6 倍，价格约为 2 倍。

根据客户需求和废水的种类，可提供 YG1 型、YG2 型两种高活性纳米多金属填料，其中 YG1 型是成型料，废水效果稍差但应用简单，补充量小；YG2 型是粉状料，效果较好。

根据废水的种类及 COD 不同，每 10 天需要对高活性纳米多金属填料进行活性恢复一次，活性恢复率为 80%。再生运行、操作非常方便。活性恢复一般需要 1-3 小时左右。

填料在流化床反应器中的填充率为 75%，废水在反应器中的停留时间为 0.5-1 小时，气水比 3:1-5:1。根据进水 COD 大小，填料补充有所变化。YG1 型填料补充量约为每年 15%，废水处理成本约 0.15 元/吨。YG2 型填料补充量约为每年 20%，废水处理运行成本约 0.2 元/吨。

七、技术的应用案例分析

1、高活性纳米多金属填料在腈纶废水深度后处理中的应用情况

指 标	CODcr (mg/l)	BOD ₅ (mg/l)	总氮 (mg/l)
进水水质	208	13	65
出水水质	112	43	55

说明：水力停留时间 0.5h，气水比 3:1

2、高活性纳米多金属填料在生物制药废水深度后处理中的应用情况

指 标	CODcr (mg/l)	BOD ₅ (mg/l)	色度 (倍)
进水水质	326	25	400
出水水质	152	62	50

3、高活性纳米多金属填料在化工园区废水预处理中的应用情况

指 标	CODcr (mg/l)	BOD ₅ (mg/l)	色度 (倍)
进水水质	636	5.0	280
出水水质	198	11.5	50

4、高活性纳米多金属填料在焦化废水深度处理中的应用情况

指 标	CODcr (mg/l)	BOD ₅ (mg/l)	色度 (倍)
进水水质	3216	819	500
出水水质	1508	576	50

八、合作模式

由于本技术核心是还原原理，因此可以完美的和目前通用的各类污水处理氧化技术结合起来。在污水改造工程或新建工程中作为预处理或后处理段均可，废水通过高活性纳米多金属填料预处理后提高可生化性，降低后期运行成本；在深度处理中可对难生物降解污染物进行还原分解，提高废水达标排放率。也可以提供整套设备和提供废水达标排放或回用的整体处理方案。