

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019081205

徐文英, 高浩阳, 何群彪. 新配方镀铜铁屑处理印染废水提标排放的试验[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 2979-2987.

XU Wenying, GAO Haoyang, HE Qunbiao. Experiments on treatment of dye wastewater with new formula copper-coated iron scrap for standard raising discharge[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 2979-2987.

## 新配方镀铜铁屑处理印染废水提标排放的试验\*

徐文英\*\* 高浩阳 何群彪

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092)

**摘要** 本研究采用新配方镀铜铁屑催化铁内电解体系处理某印染厂二沉池出水提标排放, 并和传统置换法制备的镀铜铁屑的处理效果作了比较; 同时采用 SEM 分析对镀层的微观形态进行了表征. 水处理批量试验结果表明, 这两种铁屑都能有效去除废水 COD, 但新配方镀铜铁屑具有更高的去除效率, 这种优势在酸性条件下尤其显著, 这是因为新配方镀铜铁屑具有镀层与金属铁结合牢固和镀层抗氧化性好的特点. 采用新配方镀铜铁屑批量处理废水, 当水里溶解氧浓度控制在  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , COD 在 2 h 内从  $185 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  降到  $58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 去除率达到 69.5%. 铁用量很小, 仅为  $5.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 工艺运行成本低. 连续流试验结果表明, 与传统老配方比较, 新配方镀铜铁屑具有处理效率高、效果稳定的优势; 经新配方铁屑处理 2 h 后, COD 和色度的去除率分别达到 63% 和 80%. 出水可以排入总厂的污水处理车间经生物处理达标后排放.

**关键词** 印染废水, 提标排放, 催化铁内电解法, 镀铜铁屑, 镀层结合度.

## Experiments on treatment of dye wastewater with new formula copper-coated iron scrap for standard raising discharge

XU Wenying\*\* GAO Haoyang HE Qunbiao

(College of Environmental Science and Technology, State Key Laboratory for Pollution Control & Resource Reuse, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

**Abstract:** In this study, a catalytic iron internal electrolysis system filled with a new formula copper-coated iron scrap was used to treat the effluent discharged from the secondary sedimentation tank of a textile factory for standard raising discharge. The treatment effect was compared with that of copper-coated iron scrap prepared by traditional replacement method. Meanwhile, the microstructure of the coating was characterized by SEM analysis. The water treatment batch test results showed that the two kinds of iron scrap effectively removed COD in wastewater, but the new formula copper-coated iron scrap had higher removal efficiency, especially under acidic conditions, because the new formula copper-coated iron scrap had the characteristics of firm combination between the coating and iron and good oxidation resistance of the coating. The batch water treatment experiments with the new formula copper-coated iron scrap showed that under the conditions of wastewater dissolved oxygen of  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and reaction time of 2 h, COD was reduced from  $185 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  to  $58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the removal rate reached 69.5%, the iron consumption was very small, only  $5.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the process operation cost was low. The continuous flow test results showed that compared with the traditional

2019年8月25日收稿 (Received: August 25, 2019).

\* 催化铁内电解法处理印染废水的研究(kh0040020183321)资助.

**Supported by** Study on Treatment of Dye Wastewater with Catalytic Iron Internal Electrolysis Method(kh0040020183321).

\*\* 通讯联系人, Tel: 13764520958, E-mail: xuwy@tongji.edu.cn

**Corresponding author**, Tel: 13764520958, E-mail: xuwy@tongji.edu.cn

formula iron scrap, the new formula iron scrap had high treatment efficiency and stable effect. The COD and color removal rate of the effluent treated with the new formula iron scrap for 2 h reached 63% and 80% respectively. The effluent could be biologically treated in the sewage treatment workshop of the factory and discharged after reaching the effluent standard.

**Keywords:** textile dye wastewater, standard raising discharge, catalytic iron internal electrolysis process, copper-coated iron scrap, coating adhesion.

2013年初,纺织染整工业水污染物排放新标准开始实施<sup>[1]</sup>.新标准总体要求比原来的排放标准更为严格,对印染企业提出了更高的要求.印染企业采用先进的、有针对性的处理工艺应对提标排放的要求.

催化铁内电解法<sup>[2]</sup>常被用于处理难降解工业废水<sup>[3-6]</sup>.催化铁内电解法中的铁和铜用机械方法混合,铁铜之间的接触面积有限.科研人员采用镀铜铁还原降解有机物<sup>[7-9]</sup>,铁和铜之间的接触面积大大增加,进一步提高了电化学反应的效率,使许多难降解有机物能被化学镀铜铁快速还原降解.镀铜铁屑大大提高了催化铁内电解法的水处理效率.

采用传统配方制得的镀铜铁屑的镀铜层具有与铁基体结合不牢固的特点,镀层本身也比较粗糙.用力擦镀铜铁刨花的表面,可轻易抹去表面铜层,露出黑亮色的铁基体.这是因为置换反应速度快,瞬间形成空隙度大、颗粒大、结合力差的置换铜层.铁在酸性溶液中快速溶解使其表面累积大量电子引起电极电位强烈负移,从而产生较高的结晶过电位,使二维晶核在电极表面附近大量析出并长大,最终形成了与基体结合力很差的疏松置换铜层<sup>[10]</sup>.从化学反应的角度分析,在酸性介质中,铁与 $H^+$ 反应产生新生态氢原子 $H$ ,进一步合成 $H_2$ 分子吸附在铁的表面,使镀层中存在大量气孔;此外,新生态氢原子 $H$ 能将 $Cu^{2+}$ 还原成单质铜,产生结合力差的镀层<sup>[11]</sup>.

在水处理工程应用中,工矿企业及市政污水处理厂一般要求在反应池中一次性投加1—2年用量的镀铜铁刨花或镀铜铁屑,期间镀层脱落的风险很大,一旦镀层脱落,有机物处理效率将大大降低.因此,为了保证化学镀铜铁的水处理效率,必需提高铁与镀铜层的结合强度.

硫脲是化学镀中常用的稳定剂.Farid等<sup>[12]</sup>发现硫脲能起到稳定化学镀铜溶液的作用,而且能够使镀层更为致密、平整且抗氧化.硫脲分子中硫原子有配位作用,能在铁和溶液界面上形成吸附层,提高阴极极化作用,降低铜的沉积速度,进而细化镀层的结晶组织,达到平整、光亮、细致镀层的目的.王昕等<sup>[13]</sup>采用硫脲为预镀铜添加剂,大大提高了镀层对铁基体的附着力.Farndon等<sup>[14]</sup>发现,在镀铜液中加入少量硫脲,可以大幅度改善铜镀层的平整性、光洁性和抗氧化性.

本研究介绍了一种金属铁与镀层能够牢固结合的镀铜铁屑的制备方法,考察了采用该镀铜铁屑处理某印染厂二沉池出水提标排放的实际效果,确定了合适的反应参数,还对其处理效果及稳定性和传统老配方制得的镀铜铁屑作了比较,同时从微观结构对实验现象进行了分析.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 实验材料

试验用水为某印染厂染整车间二沉池出水,其平均水质指标为 $COD = 150—220 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $NH_4-N = 2—10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $BOD_5 = 5—15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $TP = 2—5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $pH = 7.8—8.5$ ,色度:250—310倍,浅红色或浅绿色,水量 $10000 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ .该车间现采用高铁酸盐处理废水,由于水质的变化,处理效果不够稳定,COD有时达标,有时不能达标,色度去除效果不理想.采用高铁酸盐每吨水的处理成本达到2.2元,业主觉得难以承受.

实验过程采用的试剂均为分析纯.铁屑为某机械加工厂废料,主要呈刨花状,表面含有机油.摇床为HY-5A恒速表回旋式振荡器.沪西分析仪器厂生产的HL-1B数显恒流泵被用作连续流试验的内循环水泵,可调速微型蠕动泵被用作进水泵.

### 1.2 排放标准和业主要求

该企业执行的排放标准为GB 4287—2012,具体排放限值见表1.实际排放要求更高,环保局规定出

水中  $\text{NH}_4\text{-N}$  必须低于  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。业主要求研发一种性价比高的水处理技术,插入现有的工艺链,从而解决提标排放的问题。综合考虑催化铁内电解工艺的运行成本、工程改造成本、场地和技术本身的局限性,课题组决定采用催化铁工艺处理染整车间二沉池出水,处理后水若能达标,就直接排放;部分达标的,排入总厂的污水处理车间经生物处理达标排放。

表 1 特别污染物排放限值( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 和色度除外)

Table 1 Special pollutants discharge limits ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , except pH and color)

	pH	COD	BOD <sub>5</sub>	NH <sub>4</sub> -N	TP	色度 Color
限值	6—9	60	15	8	0.5	30

### 1.3 镀铜铁屑的制备

采用新配方镀铜铁屑处理上述废水,其制备过程如下:1) 用 5% NaOH 热溶液浸泡铁刨花 15 min, 除去表面的油,再用清水洗净。2) 将经过除油清洁处理的铁刨花用稀硫酸浸泡 10 min 进行活化,之后用清水洗净。3) 滤干称量 100 g 洗净的铁屑放入 500 mL 玻璃广口瓶中压实,按照 5% 的镀铜率配制 500 mL 的硫酸铜溶液,溶液里加入少量硫脲和硫酸,硫脲的投加量一般控制在  $0.1\text{—}0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  镀铜液,硫酸投加量为  $1\text{—}4 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  镀铜液,将混合液加入反应瓶中。置于摇床中振荡反应  $10\text{—}20 \text{ min}$ ,摇床转速为  $80\text{—}100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,将反应瓶中溶液倒出并用清水充分清洗后备用。为了比较,采用传统老配方制备了镀铜铁屑用于水处理试验,制备方法的区别在于镀液里只投加了等量的硫酸铜,没有加酸和硫脲。

在化学镀铜过程中存在以下副反应,其反应式为<sup>[15]</sup>:



此外,主反应中生成新生态的单质铜,暴露在空气中也易被氧化成为铜的氧化物,表达式为:



上述反应会减小铁铜之间的电极电位差,进而降低有机物的降解效率。反应(1)可以通过降低镀铜液的 pH 避免其发生,反应(2)可以通过在镀铜液里加入少量添加剂减小其影响。新配方镀铜液较大幅度地避免了副反应的发生,制得的镀铜铁刨花具有镀层均匀、沉积铜的颗粒小、镀层与基底金属铁结合牢固的特点;镀层抗氧化性好,从镀铜溶液中取出后仍然能较长时间保持纯铜的色泽。

对制备的两种镀铜铁屑进行了一系列的性能鉴定,包括:高倍放大镜观察、采用冷热循环法定性检测镀层的结合力、弯曲试验、划痕试验<sup>[16]</sup>等。未在新配方镀铜铁屑的表面发现单独的铜的细小颗粒,也未发现气泡、麻点、起皮、脱落、斑点等缺陷,老配方镀铜铁屑表面发现气泡、麻点、起皮等缺陷。经 4 个冷热循环周期,新配方镀铜铁屑的镀层没有起皮,也没有裂开,镀层与铁刨花结合牢固;经弯曲试验,镀层没有起皮,也没有脱落;划痕试验,划线间的镀层没有翘起或剥离。老配方镀铜铁屑的镀层发生明显的起皮、脱落等现象。

### 1.4 水处理批量试验

分别往装有新配方和装有老配方镀铜铁屑的反应瓶中倒入 500 mL 试验用废水,然后往废水中曝气,使溶解氧浓度达到  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。把装有废水的反应瓶置于摇床中反应 2 h,摇床转速为  $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,每 0.5 h 取 20 mL 水样进行水质参数的分析。反应过程始终进行微曝气,使溶解氧浓度保持在  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.5 水处理连续流试验

采用两种镀铜铁屑连续处理废水,连续流试验反应器体积:约 2000 mL ( $d=12 \text{ cm}$ ,  $h=18 \text{ cm}$ ),反应器有效水深为 16 cm,新配方镀铜铁屑投加量 360 g,停留时间约 2 h(通过流速调整反应器内的停留时间),内循环回流比为约为 3,反应器内废水溶解氧浓度  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。试验前后分别取 50 mL 水样测 COD 和色度。每天连续运行 4—6 h,每周运行 5 d,连续运行 3 个星期。

### 1.6 分析项目及方法

采用称重法测定铁屑表面镀层的厚度,称重电子分析天平上进行。镀层厚度按下式计算:

$$d = \frac{(W_1 - W_2) \times 10^4}{S \times \rho} \quad (3)$$

式中, $d$  为镀层厚度,  $\mu\text{m}$ ;  $W_1$  和  $W_2$  为样品镀后和镀前质量,  $\text{g}$ ;  $S$  为样品面积,约  $5 \text{ cm}^2$ ;  $\rho$  为镀层密度,取

8.9 g·cm<sup>-3</sup>.

铁表面的含铜量采用溶液中 Cu<sup>2+</sup> 浓度减量法测量.铁表面含铜量  $\omega_{\text{Cu}}$  (mg·g<sup>-1</sup>) 计算公式:

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{(C_0 - C_t) \times 0.5}{100} \quad (4)$$

式中,  $C_0$  为镀铜液的初始 Cu<sup>2+</sup> 浓度;  $C_t$  为  $t$  时刻镀铜液里剩余的 Cu<sup>2+</sup> 浓度, mg·L<sup>-1</sup>; 0.5 为镀铜液体积, L. 100 为 100 g 铁屑镀铜. 镀铜液中 Cu<sup>2+</sup> 浓度用分光光度法检测.

水样在分析之前用中速定性滤纸过滤, 以除去溶液中沉淀物. COD 用标准重铬酸钾法测定, NH<sub>4</sub>-N 用纳氏试剂分光光度法测定, 磷采用钼酸铵分光光度法测定. BOD<sub>5</sub> 用 CY-II 型 BOD 仪测量, 测试原理: 测压法. 铁含量采用邻菲罗啉分子吸收光谱法测定, 溶解氧浓度用便携式溶氧仪测量, 色度采用稀释倍数法测定.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 镀铜铁屑的表面形貌分析

图 1 是采用新老配方制备的镀铜铁屑的 SEM 图. 新配方制备的镀铜铁屑表面产物呈鳞片状, 片状物的长度约为 0.2—2.6 μm, 厚约 0.1—0.2 μm; 小的片状物占绝大多数. 镀层表面有点粗糙, 结构疏松, 比表面积大, 因而具有较强的吸附能力(图 1(A)). 传统配方制备的镀铜铁屑表面产物呈鳞片状和细小针状, 片状物的长度约为 0.2—1.5 μm, 厚约 0.1 μm; 小的片状物占绝大多数. 这些片状物团聚成多个直径约为 0.8—3.0 μm 的“菜花”颗粒, 其中大颗粒占多数. 镀层表面颗粒分布不均匀, 有的区域表面附着颗粒, 有的区域表面没有颗粒, 因而露出铁的基体, 且在基体表面发现明显的裂缝(图 1(B)).

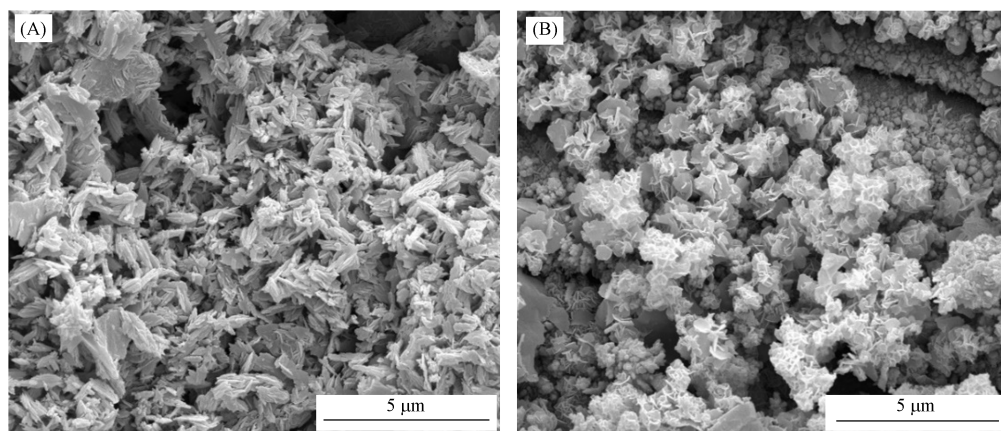


图 1 镀铜铁屑的 SEM 图:(A) 新配方铁屑, (B) 老配方铁屑

Fig.1 SEM images of (A) new formula iron scrap, (B) old formula iron scrap

施镀 20 min 后, 新配方镀层的平均厚度约为 3.5 μm, 老配方镀层的平均厚度约为 4.3 μm. 100 g 铁屑采用新配方镀液镀铜 10 min 和 20 min 后, 镀液里剩余的 Cu<sup>2+</sup> 浓度分别达到 411 mg·L<sup>-1</sup> 和 140 mg·L<sup>-1</sup>. 经计算, 镀铜 10 min 后和 20 min 后, 铁表面含铜量分别为 2.95 mg·g<sup>-1</sup> 和 4.31 mg·g<sup>-1</sup>; 100 g 铁刨花采用老配方镀液镀铜 20 min 后, 镀液里剩余的 Cu<sup>2+</sup> 浓度为 29.5 mg·L<sup>-1</sup>, 铁表面含铜量达到 4.86 mg·g<sup>-1</sup>. 从计算结果可以看出镀铜液中硫脲的加入影响了铜的沉积速度, 老配方的“快速沉积”变为新配方的“持续中速沉积”.

### 2.2 反应时间对 COD 去除效果的影响

反应时间的长短决定体系内氧化还原等反应进行的程度. 用制备好的两种镀铜铁屑处理废水, 研究其 COD 随反应时间的变化情况, 实验结果见图 2. 从图 2 可以看出, COD 的去除率随着反应时间的延长而增加, 同时 COD 的去除趋缓; 反应 1 h 后, COD 基本趋于稳定. 废水 COD 的降解主要发生在前 0.5 h, 此时新生态的铁的氢氧化物的絮凝与吸附起主要作用, 然后有机物被缓慢地还原降解. 放大镜观察被废

水浸泡过的两种配方的镀铜铁屑,均未发现镀层的脱落.新配方镀铜铁屑具有更强的 COD 去除能力,这主要是因为其表面的镀层具有较强的抗氧化能力,从而使阴阳两极的电极电位差保持不变( $E = 0.78 \text{ V}$ ),铁的腐蚀速度快,产生较多的氢氧化物,促进了絮凝作用;此外,有机物被迅速还原:一部分有机物被单质铁和新生态  $\text{Fe}^{2+}$  还原,还有一部分有机物在阴极铜的表面被直接还原<sup>[17-18]</sup>.传统老配方的镀铜铁屑在使用 1—2 次后,表面的镀层明显发黑,铜被氧化,电极电位差减小( $E = 0.5—0.6 \text{ V}$ ),铁的腐蚀速度减慢,有机物的还原速度也同时减慢.废水经新旧两种配方镀铜铁屑处理 2 h 后,COD 从  $205 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  分别降到  $67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

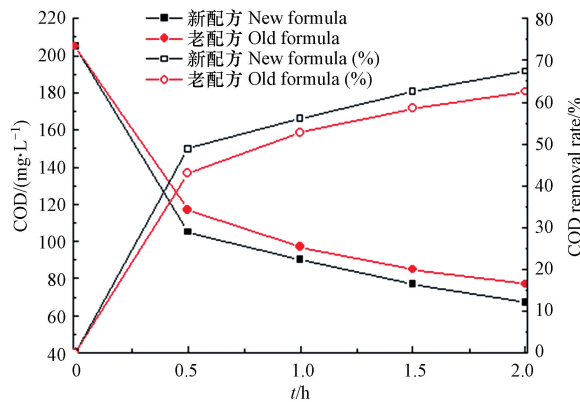


图 2 反应时间对 COD 去除效果的影响(处理用水未调 pH)

Fig.2 Effect of reaction time on COD removal rate (pH value of the water for treatment was not adjusted)

### 2.3 废水初始 pH 对 COD 去除效果的影响

pH 是影响内电解法处理染料废水的重要因素.从图 3 可以看出,酸性废水里 COD 的去除率高于中性废水和不调节 pH 时碱性废水的去除率.pH 对处理效果的影响不大,镀铜铁屑铁的腐蚀速度较快,在中性和弱碱性条件下就可以溶解出有机物还原反应所需的  $\text{Fe}^{2+}$  的量;部分有机物在弱碱性条件下在镀层表面被直接还原,进一步减弱了 pH 对处理效果的影响.

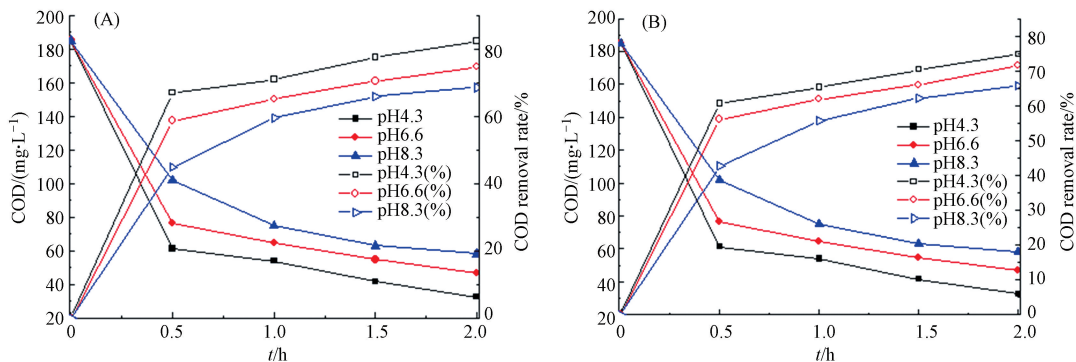


图 3 pH 对 COD 去除效果的影响:(A) 新配方铁屑,(B) 老配方铁屑

Fig.3 Effect of pH on COD removal rate obtained for (A) new formula iron scrap, (B) old formula iron scrap

新配方镀铜铁屑的处理效率较高,这种现象在酸性条件下尤其显著.用放大镜观察两种镀铜铁屑,发现被酸性废水浸泡过的传统老配方镀铜铁屑表面的镀层少量起皮、脱落.酸性废水接触到铁屑表面未覆盖镀层的区域,发生点腐蚀,镀层中产生氢气气泡,增大铁屑表面的粗糙度和空隙度,使该区域周围的镀层起皮,在酸性废水浸泡时间长的话,镀层脱落.新配方镀铜铁屑表面的镀层平整、结合牢固,提高了电化学反应的效率.被弱碱性和中性废水浸泡过的两种镀铜铁屑的镀层均未发生起皮或者脱落.

酸性体系内,pH 在反应初期迅速上升(图 4).中性和碱性体系内 pH 略微上升,反应瓶内絮体增多,絮凝吸附起主要作用.无论进水 pH 值如何波动,两种镀铜铁屑处理后的出水 pH 值总是维持在 6.5—9.0 之间( $t = 2 \text{ h}$ ),对进水 pH 值起到了较好的调节作用.酸性条件下,新配方镀铜铁屑体系里的 pH 上升的

幅度较大,而且较快达到平衡.这主要是因为铁的腐蚀速度加快,短时间内溶出较多的  $\text{Fe}^{2+}$ ,同时产生氢气,使溶液的 pH 值迅速升高.另外,由于反应  $4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$  的发生, pH 值降低.两种作用互相抵消,达到平衡.

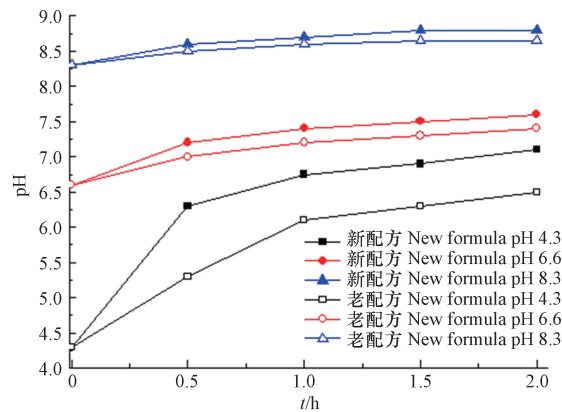


图 4 pH 随反应时间的变化

Fig.4 Variation of pH in reaction time

两种镀铜铁屑都对未调 pH 值的碱性废水具有良好的处理效率.采用新配方镀铜铁屑处理碱性废水,反应 0.5 h 时 COD 从  $185 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  降到  $102 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,反应 1 h COD 降到  $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,反应 2 h COD 降到  $58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,去除率达到 69.5%(图 3(A)),此时废水中总铁为  $5.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .铁的用量很小,工艺运行成本低,铁屑板结的几率也能得到极大缓解.采用老配方镀铜铁屑处理碱性废水,反应 2 h COD 降到  $69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,去除率达到 65.2%(图 3(B)),此时废水中总铁为  $5.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### 2.4 BOD 的去除

采用镀铜铁屑处理废水,反应过程中部分大分子有机物被还原降解成小分子有机物,可能会导致废水 BOD 的增加,使废水不能直接排放.为此考察了处理前后废水 BOD 和可生化性的变化情况.一般情况下采用 B/C 比评价废水的可生化性,B/C 比愈大,说明废水可生化性愈好,这将有利于可能的后续生物处理.处理前后废水的 B/C 比值列于表 2.

表 2 新配方镀铜铁屑处理前后废水 BOD 和可生化性的变化情况

Table 2 Change in wastewater BOD & biodegradability before and after the treatment

	COD/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	BOD <sub>5</sub> /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	B/C
二沉池出水	185	10.8	0.058
二沉池出水处理 0.5 h	102	11	0.108
二沉池出水处理 2 h	58	10.5	0.181

从表 2 可以看出,随着处理时间的延长,废水中部分 COD 被去除,BOD 基本保持不变,废水的 B/C 比值增大,说明部分难降解的大分子有机物被还原分解成易降解的小分子有机物.针对碱性的印染废水而言,催化铁反应器厌氧或者缺氧运行比好氧运行在提高废水的可生化性以及色度去除率方面更具优势<sup>[19]</sup>,此时有机物主要在铜的表面得电子还原.本研究采用微曝气处理,水中溶解氧浓度为  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,属于缺氧环境,通过新配方镀铜铁屑 2 h 的处理,废水的 B/C 比提高了 2.12 倍.

#### 2.5 新配方铁屑对 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的去除

催化铁内电解废水降解过程中,部分有机氮可能转化成氨氮;此外,该工艺还能把废水中的硝酸氮还原成氨氮,使氨氮浓度升高,从而导致废水不能达标排放.为此考察了新配方镀铜铁屑处理前后废水的氨氮变化情况.从图 5 可以看出,废水经过处理后,氨氮没有发生明显变化,一直在  $3.1\text{--}3.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  区间波动,这说明在废水处理过程中没有发生显著的有机氮和硝酸氮的转化;氨氮主要依靠生物硝化及反硝化作用去除,缺氧系统只是部分满足了硝化细菌的好氧条件;此外,由于废水在内电解处理器内的反应时间小于 2 h,而一般的硝化细菌所需的世代时间较长,在内电解反应器中较难生长<sup>[20]</sup>.

## 2.6 新配方铁屑对 TP 的去除

图 6 给出了废水中 TP 随反应时间的变化:反应 0.5 h, TP 从  $4.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  降到  $1.97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 1 h 降到  $1.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 2 h 降到  $0.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 低于新排放标准中的  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 从图 6 可以看出, 新配方镀铜铁屑对于污水中总磷的去除效果显著. 催化铁内电解法的除磷机理实际上就是用铁盐除磷, 系统中产生的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  均能与  $\text{PO}_4^{3-}$  生成沉淀. 铁盐不仅仅是通过生成沉淀除磷,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{OH}^-$  及  $\text{PO}_4^{3-}$  之间的强亲和力使溶液中可能会有  $\text{Fe}_{2.5}\text{PO}_4(\text{OH})_{4.5}$  及  $\text{Fe}_{1.6}\text{PO}_4(\text{OH})_3$  等难溶络合物生成, 这些络合物表面有很强的吸附作用, 可通过吸附作用除去更多的磷, 从而使总磷的去除率也得以提高<sup>[21]</sup>.

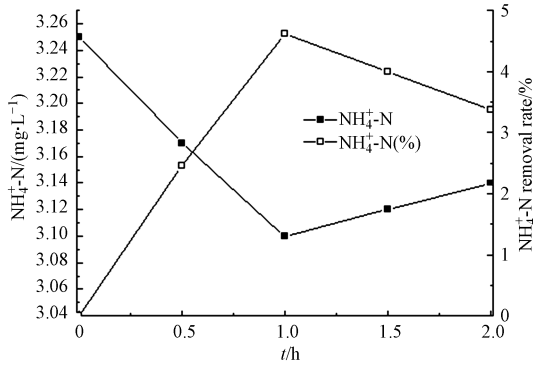


图 5 氨氮随反应时间的变化(处理用水未调 pH)

Fig.5 Variation of ammonia nitrogen in reaction time (pH of the water for treatment was not adjusted)

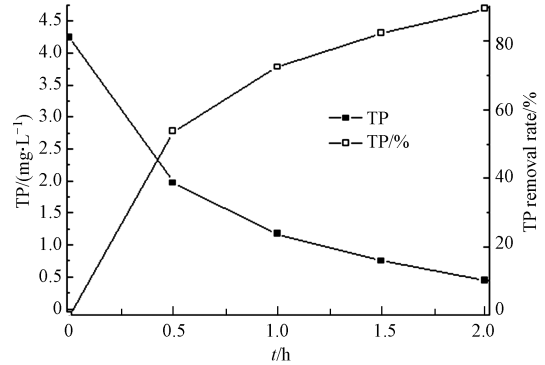


图 6 TP 随反应时间的变化(处理用水未调 pH)

Fig.6 Variation of TP in reaction time (pH of the water for treatment was not adjusted)

## 2.7 连续流试验

连续流试验研究表明, 新配方镀铜铁屑对于试验用印染废水具有较好的处理效率, 且具有处理效率稳定的优势. 采用新配方镀铜铁屑处理废水, COD 去除率始终保持在 60%—65% 之间; 采用老配方制得的镀铜铁屑处理废水, COD 去除率从开始的 63.7% 降低到 46.7% (图 7). 色度的变化具有类似的趋势: 新配方镀铜铁屑脱色效率稳定, 老配方镀铜铁屑脱色率随着运行天数的增加而降低 (图 8). 采用放大镜观察这两种被废水浸泡了 3 个星期的镀铜铁屑, 发现老配方镀铜铁屑表面的镀层部分脱落, 露出里面黑亮的铁, 而新配方镀铜铁屑没有发现上述现象.

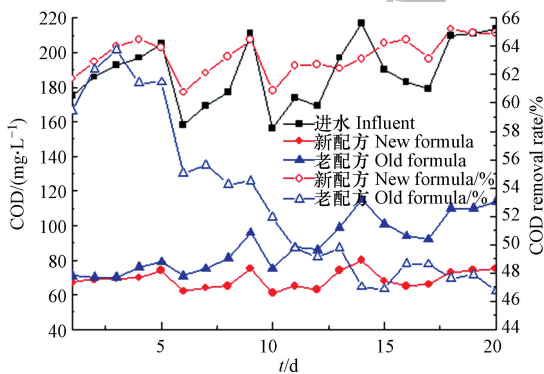


图 7 连续流试验 COD 的变化及其去除率 (处理用水未调 pH)

Fig.7 Change of COD and its removal rate in continuous flow test (pH of the water for treatment was not adjusted)

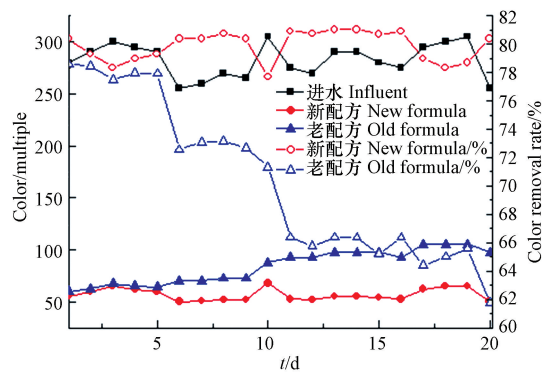


图 8 连续流试验色度的变化及其去除率 (处理用水未调 pH)

Fig.8 Change of color and its removal rate in continuous flow test (pH of the water for treatment was not adjusted)

连续流试验研究表明, 新配方镀铜铁屑处理后的出水 COD 为  $60\text{--}80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 色度为 50—65 倍, 没有达到表 1 所示排放标准,  $\text{NH}_4\text{-N}$  也没有达到环保局  $< 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的要求. 2.4 节的研究结果表明, 新配方镀铜铁屑处理后的废水可生化性提高了 2.12 倍, 其 B/C 比达到 0.181, 可生化性较差. 该水可以排入总

厂污水处理车间与生活污水等混合经生物处理后达标排放。

连续流试验后的新配方镀铜铁屑的表面覆盖着一层棕红色的铁锈,其主要成分为水合氧化铁混合物  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;当结构式中  $x=1$ ,该混合物的主要成分为  $\text{FeOOH}$ 。该镀铜铁屑表面产物呈针状和片状,针状物均匀且紧密地分布在铁屑表面,形成网状结构(图9)。针状物的长度约为  $0.1\text{—}0.25\ \mu\text{m}$ ;片状物的长度为  $0.1\text{—}0.8\ \mu\text{m}$ ,厚约  $0.1\ \mu\text{m}$ ,其中小的片状物占绝大多数。这些片状物有的嵌在网孔当中,有的附着在网孔表面,还有的小片状物团聚成直径为  $0.2\text{—}1.5\ \mu\text{m}$  的“菜花”颗粒附着在网孔表面。针状物为羟基氧化铁<sup>[22-23]</sup>,其具有比表面积大和吸附作用强的特点<sup>[23]</sup>;片状物及“菜花”颗粒为结晶铜。

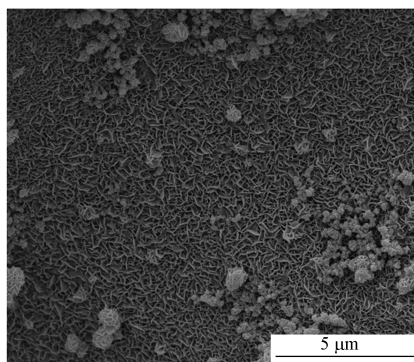


图9 连续流试验后的新配方镀铜铁屑的SEM图

Fig.9 SEM image of the new formula iron scrap after continuous flow tests

### 3 结论 (Conclusion)

制备了新、老两种配方镀铜铁屑用于批量处理印染厂二沉池出水提标排放。SEM分析表明,新配方镀层表面有点粗糙,结构疏松,比表面积大,因而具有较强的吸附能力。老配方镀层表面铜颗粒分布不均匀,且颗粒度较大,有的地方露出铁的基体,且出现明显的裂缝。水处理批量试验结果表明,这两种镀铜铁屑都能有效地降解废水中的有机物,但新配方镀铜铁屑对COD具有更高的去除效率,这种优势在酸性条件下更为显著。采用新配方镀铜铁屑处理废水,当溶解氧浓度维持在  $0.5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,其COD在反应2h后从  $185\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  降到  $58\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;B/C比从0.058升高到0.181,出水可生化性明显提高;TP降到  $0.45\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,氨氮浓度没有发生明显变化。处理过程铁用量少,仅为  $5.83\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,工艺运行成本低。

连续流试验研究表明,经新配方镀铜铁屑处理2h后出水COD为  $60\text{—}80\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,去除率约为63%;色度为50—65倍,去除率约为80%。工艺出水需排入总厂污水处理车间与生活污水等混合经生物处理后达标排放。

批量和连续流水处理试验结果表明,与老配方镀铜铁屑比较,新配方镀铜铁屑具有处理效率高和稳定的优势,镀层和基底金属铁结合牢固,且不易被氧化,从而使阴阳两极电位差不随反应的进行而降低。

#### 参考文献 (References)

- [1] GB 4287—2012, 纺织染整工业水污染物排放标准[S].  
GB 4287—2012, Discharge standard of water pollutants for textile dyeing and finishing industry[S] (in Chinese).
- [2] 徐文英,周荣丰,马鲁铭,等. 催化铁内电解处理难降解废水的方法;CN 1382649A[P]. [2002-12-04].  
XU W Y, ZHOU R F, MA L M, et al. Method for treating refractory wastewater by catalytic iron internal electrolysis; CN 1382649A[P]. [2002-12-04] (in Chinese).
- [3] 许海辉,赵贤广,刘志英,等. 催化铁内电解法处理印染废水的研究[J]. 工业水处理,2017,37(4):25-28.  
XU H H, ZHAO X G, LIU Z Y, et al. Study on the treatment of dyeing industrial wastewater by catalyzed iron inner electrolysis process [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(4): 25-28 (in Chinese).
- [4] 张俊琪,樊金红,马鲁铭,等. 催化铁内电解法处理酸性化工废水后混合印染废水进行混凝处理的研究[J]. 水处理技术,2012,38(9):88-92.  
ZHANG J Q, FAN J H, MA L M, et al. Coagulation treatment of printing and dyeing wastewater mixed with acid chemical wastewater after catalyzed iron internal electrolysis treatment[J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(9): 88-92 (in Chinese).



- [ 5 ] 赵梦君,樊金红,马鲁铭. 行业废水预处理前后两两混合 COD 的消减效应[J]. 环境工程学报,2011,5(3):499-502.  
ZHAO M J, FAN J H, MA L M. Reduction effect of in industrial wastewater 2-2 before and after pretreatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(3): 499-502 (in Chinese).
- [ 6 ] 张英,任国栋,唐秀华,等. 铁催化内电解法预处理染料中间体废水的研究[J]. 中国给水排水,2010,26(23):86-90.  
ZHANG Y, REN G D, TANG X H, et al. Iron catalyzed internal electrolysis for pretreatment of dyeing intermediate wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(23): 86-90 (in Chinese).
- [ 7 ] 吴德礼,马鲁铭,王红武. 表面改性催化铁还原脱氯处理水中含氯有机物的方法:CN 101085690A[P]. [2007-12-12].  
WU D L, MA L M, WANG H W. Dechlorination of chlorinated organics in water by surface modified catalyzed iron internal electrolysis method; CN 101085690A[P]. [2007-12-12] (in Chinese).
- [ 8 ] 陈孟林,宿程远,王剑,等. 增强型内电解-光催化处理活性艳兰染料废水研究[J]. 广西师范大学学报-自然科学版,2012,30(3):224-228.  
CHEN M L, SU C Y, WANG J, et al. Treatment of reactive brilliant blue K-3R dye waste water by improved inner electrolytic-photocatalytic[J]. Journal of Guangxi Normal University: Natural Science Edition, 2012, 30(3): 224-228 (in Chinese).
- [ 9 ] 刘霞,卢毅明,马鲁铭. 催化铁内电解反应床对水中酸性红 B 的脱色研究[J]. 环境工程学报,2009,3(1):98-102.  
LIU X, LU Y M, MA L M. Study on decolorization of acidic red B from water by catalyzed iron inner electrolysis reaction bed[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(1): 98-102 (in Chinese).
- [ 10 ] 刘烈炜,卢波兰,吴曲用,等. 化学置换镀铜研究进展[J]. 材料保护,2004,37(12):36-38.  
LIU L W, LU B L, WU Q Y, et al. Research progress of electroless replacement copper plating[J]. Materials Protection, 2004, 37(12): 36-38 (in Chinese).
- [ 11 ] 鞠传伟. 化学镀铜替代氰化镀铜新工艺[J]. 电镀与保护,2002,22(2):31-32.  
JU C W. New technology of electroless copper plating replacing cyanide copper plating[J]. Electroplating & Pollution Control, 2002, 22(2): 31-32 (in Chinese).
- [ 12 ] FARID H, HAMID Z A, ABDEL A. Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating[J]. Mater Lett, 2004, 58(1): 104-109.
- [ 13 ] 王昕,张春丽. 钢铁件酸性镀铜前的预镀工艺研究[J]. 当代化工,2003,32(1):15-17.  
WANG X, ZHANG C L. Investigation on preplating technology of acidic copper plating for iron and steel[J]. Contemporary Chemical Industry, 2003, 32(1): 15-17 (in Chinese).
- [ 14 ] FARNDON E, WALSH F C, CAMPBELL S A, et al. Effect of thiourea, benzotriazole and 4,5-dithiooctane-1,8-disulphonic acid on the kinetics of copper deposition from dilute acid sulphate solutions[J]. J Appl Electrochem, 1995, 25(6):574-583.
- [ 15 ] 吴臣,王建刚,朱毅毅,等. 经典铁置换铜反应的研究和工业应用[J]. 高等学校化学学报,1996,17(7):1093-1095.  
WU C, WANG J G, ZHU Y M, et al. A study and industry application of classical replacement reaction[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1996, 17(7): 1093-1095 (in Chinese).
- [ 16 ] GB/T 5270—2005/ISO 2819:1980,金属基体上的金属覆盖层 电沉积和化学沉积层附着强度试验方法评述[S].  
GB/T 5270—2005/ISO 2819:1980, Review of test methods for adhesion strength of metal coating electrodeposition and chemical deposition on metal substrates[S] (in Chinese).
- [ 17 ] 徐文英,高廷耀,周荣丰,等. 氯代烃在铜电极上的电还原特性和 pH 值的影响[J]. 环境化学,2005,24(3):318-321.  
XU W Y, GAO T Y, ZHOU R F, et al. The electrochemical reduction characteristics of chlorinated hydrocarbons at the copper electrode and the influence of pH[J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(3): 318-321 (in Chinese).
- [ 18 ] 徐文英,樊金红,高廷耀. 硝基苯类化合物在铜电极上的电还原特性和还原机理[J]. 环境化学,2005,24(1):17-21.  
XU W Y, FAN J H, GAO T Y. The electrochemical reduction characteristics and reduction mechanism of nitro-benzene compounds in the catalyzed Fe-Cu process[J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(1): 17-21 (in Chinese).
- [ 19 ] 黄礼辉,马鲁铭,张波,等. Fe-Cu 预处理印染废水技术研究[J]. 工业水处理,2006,26(4):56-58,90.  
HUANG L H, MA L M, ZHANG B, et al. Study on the pretreatment of printing and dyeing wastewater by using Fe-Cu method[J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26(4): 56-58, 90 (in Chinese).
- [ 20 ] 张海臣,刘藏者,赵建国. 曝气催化铁内电解法对印染废水预处理的试验[J]. 工业水处理,2007,27(6):35-37.  
ZHANG H C, LIU Z Z, ZHAO J G. Treating dyeing wastewater by catalytic iron inner electrolysis process with aeration[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(6): 35-37 (in Chinese).
- [ 21 ] 曾小勇,王红武,马鲁铭,等. 微曝气催化铁内电解法预处理化工废水[J]. 中国给水排水,2005,21(12):1-4.  
ZENG X Y, WANG H W, MA L M, et al. Pretreatment of chemical wastewater by micro-aeration catalyzed iron internal electrolysis process [J]. China Water & Wastewater, 2005, 21(12): 1-4 (in Chinese).
- [ 22 ] 王亭杰,金涌,汪展文,等. 针状羟基氧化铁的成核与生长过程[J]. 化工学报,1998,49(2):201-207.  
WANG T J, JIN Y, WANG Z W, et al. Nucleation and growth process of the needle-like goethite crystals[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1998, 49(2): 201-207 (in Chinese).
- [ 23 ] 程爱华,郑蕾. 生物铁修复 Cr(VI) 污染土壤的性能与机理[J]. 环境工程学报,2018,12(10):2892-2898.  
CHENG A H, ZHENG L. Performance and mechanism of Cr(VI) contaminated soil remediation by bio-iron[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(10): 2892-2898 (in Chinese).