

DOI:10.13205/j.hjgc.202410008

高静思,韩慧丽,陈纳,等. 铁碳微电解处理典型工业废水研究进展[J]. 环境工程,2024,42(10):56-64.

铁碳微电解处理典型工业废水研究进展

高静思¹ 韩慧丽² 陈纳³ 聂锦旭³ 朱佳¹ 周建峰^{1*}

(1. 深圳职业技术大学,广东深圳 518055; 2. 深圳市龙岗排水有限公司,广东深圳 518172;

3. 广东工业大学,广州 510006)

摘要:在众多工业废水处理工艺中,铁碳微电解技术具有不耗电、运营成本低、适用废水种类多、处理效率高、设备简单且易维护等特点,已被应用于处理印染废水、制药废水、焦化废水和电镀废水等领域。综述了铁碳微电解的作用原理等方面的研究进展,初始pH值、反应时间、铁碳比、曝气量、温度等对废水处理效果有显著影响的工艺条件的优化研究,以及铁碳微电解技术在印染、制药、焦化、造纸废水等典型工业废水处理中的应用现状,并探讨了铁碳微电解技术在应用过程中存在的瓶颈问题,以及相应的突破方向。

关键词:铁碳微电解;工艺条件;工业废水;优化

A REVIEW OF IRON-CARBON MICRO-ELECTROLYSIS IN TYPICAL INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT

GAO Jingsi¹, HAN Huili², CHEN Na³, NIE Jinxu³, ZHU Jia¹, ZHOU Jianfeng^{1*}

(1. Shenzhen Polytechnic University, Shenzhen 518055, China; 2. Shenzhen Longgang Drainage Co., Ltd., Shenzhen 518172, China;

3. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Among many industrial wastewater treatment technologies, iron-carbon micro-electrolysis technology has the characteristics of no extra power supply, low operating consumption, capability for many kinds of wastewater, high treatment efficiency, simple equipment and easy maintenance. The research progress on the mechanism of iron carbon micro electrolysis, the research results on the optimization of influencing factors, such as initial pH, reaction time, iron carbon ratio, aeration rate and temperature, as well as the application research status of iron carbon micro electrolysis technology in the treatment of typical industrial wastewater such as printing and dyeing, pharmaceutical, coking and papermaking wastewater are reviewed. The bottleneck problems in the application of iron carbon micro electrolysis technology and the corresponding breakthrough direction are also discussed.

Keywords: iron-carbon micro-electrolysis; operation condition; industrial wastewater; optimization

0 引言

随着工业化和城市化的快速推进,工业废水的排放量显著增加,水体污染问题日益严重。生产工艺和工业品类复杂,导致工业废水污染物种类繁多,且浓度波动大,部分废水具有较强的“三致”毒性。因此,亟需开发价廉高效、适应性强的废水处理工艺,以满足复杂环境条件下的废水高效处理的需求。目前,混

凝沉淀法、化学沉淀法、Fenton法、生物法等技术相对成熟,是应用范围较广的工业废水处理工艺^[1-4],但存在处理效率低或运行成本过高的问题。相比而言,铁碳微电解技术的独特之处在于其无需额外电力驱动,可利用废铁屑作为原材料,运行成本低,且处理设备简单易维护。

近年来,铁碳微电解技术处理效果的影响因素逐

收稿日期:2023-09-27

第一作者:高静思(1984-),女,博士,副教授,主要研究方向城市水污染控制及供排水管理。gaojingsi@szpu.edu.cn

*通信作者:周建峰(1992-),男,博士,主要研究方向为水污染控制及环境功能材料。zhoujianfeng@szpu.edu.cn

渐被明确,包括初始 pH 值、反应时间、铁碳比、曝气量和温度等。此外,铁碳微电解工艺具备氧化还原、絮凝沉淀、电场富集和吸附作用等多种复杂机理,能够高效处理多种类型的废水,如印染废水、制药废水、焦化废水和电镀废水等。特别是在酸性条件下,铁碳微电解可以显著提高反应速率和污染物去除率^[5-7]。然而,铁碳微电解技术在实际应用中也面临一些挑战,例如填料的钝化问题、板结现象以及在偏酸性条件下的处理局限等。因此,深入研究铁碳微电解的作用原理,优化工艺条件,开发新型材料和设备,扩大其 pH 适应范围,是推动该技术应用的重要方向。

本文综述了铁碳微电解的作用原理,探讨了其处理效果的影响因素,介绍了铁碳微电解在几种典型工业废水中的研究、应用现状,分析了现阶段铁碳微电解在推广阶段面临的瓶颈和以后可能的突破方向,以期铁碳微电解相关领域的深度研究提供参考。

1 铁碳微电解的作用原理

铁碳微电解法建立在铁的电化学腐蚀基础上,将铁和碳等置于废水中形成原电池,通过氧化、絮凝、吸附以及沉淀等联合作用去除废水中的污染物,反应机理如图 1 所示。

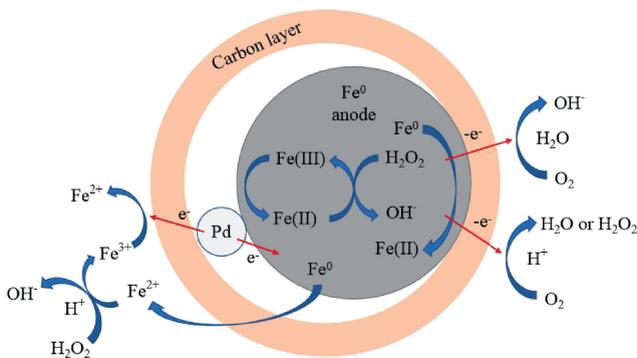
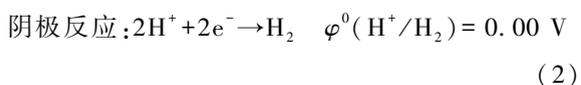
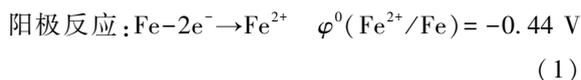


图 1 铁碳微电解基本原理

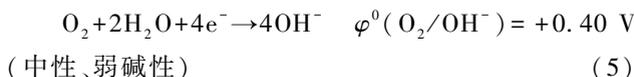
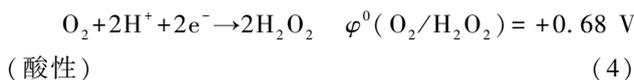
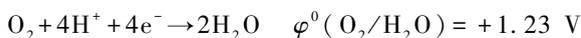
Figure 1 Basic principle of iron-carbon micro-electrolysis process

1.1 原电池反应

铁、碳间存在 1.2 V 的标准电极电势差,两者共存于废水中会形成大量的微小原电池。其中,铁和碳分别充当阳极和阴极,可形成如下反应[式(1)、(2)]^[8,9]:



曝气条件下,阴极反应见式(3)~(5):



综上,在酸性、曝气的环境中,阴极反应电势分别为 1.23 V 和 0.68 V,在中性或者弱碱性的环境中则只有 0.40 V,所以酸性、曝气条件下原电池反应进行得更快。

1.2 氧化还原反应

在原电池反应中,阳极产生 Fe^{2+} ,阴极产生 H_2O_2 ,从而产生新生态、活性强的新生态 $[\text{H}]$,进而与废水中的污染物发生氧化还原作用。有研究表明: Fe^{2+} 可以将较难降解的硝基— NO_2 和亚硝基— NO 有机物,还原成更容易降解的氨基— NH_2 有机物^[10]。新生态 $[\text{H}]$ 能对长链或有苯环的有机物发生断链、开环作用,使废水生物毒性大大降低,提高废水可生化性^[11,12]。因此,铁碳微电解可作为废水预处理工艺,可后续生化反应提升适宜条件。

1.3 絮凝沉淀作用

随着微电解反应的进行,废水 pH 值逐渐升高,阳极产生的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 在碱性条件下生成具有较强絮凝能力的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体物质,能更有效地吸附废水中的污染物^[13,14]。且 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 在螯合作用下,能与废水中的芳香族大分子聚合物形成螯合物,形成沉淀而被去除^[15]。

1.4 电场富集和吸附作用

铁碳微电极在废水中存在电势差,形成电场,在电场的作用下,废水中的带电胶体和极性物质富集在电极附近,并通过沉淀去除^[16]。另外,铁碳微电解填料所具有的大比表面积和多孔结构,使其具有吸附废水中污染物的能力^[17]。

2 铁碳微电解的影响因素

2.1 pH 值

废水 pH 值是影响铁碳微电解处理效果的重要因素之一。通常,铁碳微电解在酸性条件下阴极的反应电势更高,反应进行得更快,而废水 pH 值过低会导致铁电极大量析出 Fe^{2+} ,进而导致污泥产生量增加。

Song 等^[18]在利用纳米零价铁和活性炭微电解去除硝酸盐的实验中发现:pH 值是影响铁碳微电解最重要的参数:当废水初始 pH 值从 2.0 增加到 7.0,硝

酸盐的去除率从 78.1% 降低到 41.7%; pH 值从 7.0 上升到 9.0, 硝酸盐去除率呈现更加急剧下降, 原因在于酸性条件下高浓度 H^+ 使得腐蚀效率更高, 释放出了更多的电子。陈坤等^[20]在探究铁碳微电解耦合 Fenton 工艺预处理抗生素制药废水时发现, COD 去除率随 pH 值的升高而降低, 最佳 pH 值为 2.5。而 Zhang 等^[19]在垃圾渗滤液降解研究中发现, 在初始 pH 值为 7 时, 使用过硫酸盐活化铁碳微电解能使反应达到最佳处理效果, 原因是当系统初始 pH 值为 7 更适合于 Fe^{2+} 和氢氧化物的组合平衡, 更有利于铁碳微电解系统中过硫酸盐的活化产生 $SO_4^{\cdot-}$ 。Zhu 等^[21]发现最佳初始 pH 值为 6, pH 值影响了铁和碳电极之间的微观电池反应, 酸性条件下更有利于反应进行, COD 的去除率更高。Liu 等^[22]在不同初始 pH 值条件下进行测试时发现, 在 pH 值为 3 时, 硝酸盐去除率最高, 达到 93.76%; 随着 pH 值增加到 11, 去除率下降到 61.39%。Hu 等^[23]在 pH 为 5、7 和 9 时进行实验, 发现在酸性条件下 (pH = 5), 铁碳微电解系统的硝酸盐氮去除率最高, 达到 79.2%, 在中性 (pH = 7)、碱性条件 (pH = 9) 下, NO_3-N 的去除率分别为 57.9% 与 39%, 酸性条件下的脱氮效率显著高于中性和碱性条件。

结合已有研究, 铁碳微电解最佳 pH 值条件在 2.5~7.0。当 pH 值过高时, 微电解的原电池反应较弱, 体系内的电子总量少, 氧化还原作用不强烈。氧的标准电极电位在酸性条件下较高。随着 pH 值降低, 原电池电位差逐渐提高, 电极反应快速发生, 作为原电池阳极的铁大量失去电子生成 Fe^{2+} , 废水中会发生强烈的氧化还原作用。但是当 pH 值降至 2 以下时, 阳极铁会优先与 H^+ 发生置换反应产生 H_2 , 阻碍铁和碳的接触, 反而削弱电极反应。同时, 初始反应 pH 值过低, 使得反应结束时 pH 值 < 7, 较难形成氢氧化铁胶体, 降低混凝作用和污染物去除率。

2.2 反应时间

反应时间决定反应体系的完成状态, 对时间的准确控制可以提高处理能力, 减少占地, 降低工程项目建设投资成本。

储祺等^[24]利用铁碳微电解处理化学原料制药废水时发现, 在初始 pH = 5.60, 铁碳投加量 750 g/L, 初始 COD 为 73100 mg/L 的条件下, 反应时间为 30 min 时, COD 去除率为 12.22%, 反应时间增加到 120 min 时, COD 去除率提高到 39.72%。马嘉敏等^[25]在利

用铁碳微电解降解磺胺甲恶唑和卡马西平的研究中发现, 酸性条件下的铁碳微电解系统中, 磺胺甲恶唑在反应前 60 min 的降解速率逐渐加快, 随后逐渐降低, 反应 90 min 时污染物完全降解; 而卡马西平的降解速率随时间的增加逐渐加快, 90 min 时为 80% 左右。曹美玲^[26]在利用铁碳微电解和 Fenton 反应体系处理难降解有机物的研究中发现, 在 pH = 4, 铁碳投加量 35 g 条件下处理 100 mL 废水, 铁碳微电解的最佳反应时间为 120 min, 当反应时间超过 120 min 时处理效果逐渐变差。Zhu 等^[21]的实验中发现, 在处理时间 90 min 时, COD 去除率达到 77.5%。

铁碳微电解的最佳反应时间为 30~180 min。不同性质的废水具有不同的最佳反应时间。根据化学反应动力学可知: 反应时间越长, 污染物降解效果越好, 污染物被氧化还原、吸附和絮凝作用去除。但是反应一段时间后, 即使延长反应时间, 剩余的污染物也很难被微电解除去。这是因为随着反应时间的增加, 阴极不断产生 OH^- , 溶液 pH 逐渐升高, 且铁的表面出现钝化反应, 污染物降解速度逐渐降低, 不再显著增加。

2.3 铁碳比

铁和碳分别作为微电解原电池的阴极和阳极, 铁碳比 (质量比) 主要影响的废水中微电池的数量, 对于实现最佳的处理效果有着重要作用。

Yang 等^[27]研究铁碳微电解技术用于处理偶氮染料日落黄时, 考察了铁碳比为 2:1、1.5:1、1:1、1:1.5 和 1:2 对日落黄降解效果的影响, 在反应前 15 min, 日落黄降解率随铁碳比的增加而增加。高铁碳比有利于加速日落黄分子结构的破坏, 反应 30 min 后, 各实验组的降解效率几无差异。Guan 等^[28]利用铁碳微电解技术处理页岩油干馏废水时, 考察了铁碳比为 5:1、5:2、5:3、1:1、5:8、1:2、1:3 对 COD 去除率的影响, 结果表明铁碳比为 5:8 时, COD 去除率达到峰值 78.29%。蔡峰等^[29]研究铁碳微电解预处理垃圾渗滤液, 发现最佳铁碳比为 1:3, 在反应时间为 140 min, 反应 pH 为 5 时, COD 去除率为 64%, 氨氮去除率为 50%。

Liu 等^[22]研究了铁碳微电解对硝酸盐的去除性能, 发现最佳铁碳比为 3:1, 此时硝酸盐的去除率最高, 达到 88.22%。Zhu 等^[30]研究了铁碳比对三氯乙烯 (TCE) 降解的影响, 发现当铁碳比为 1:2 时, TCE 的降解率最高, 达到 97.4%; 铁碳比对反应速率常数

的影响表明,随着碳含量的增加,TCE 的降解率提高,而过多的铁会导致环境偏碱性,不利于微生物的生长,影响 TCE 的降解。Hu 等^[23]研究发现,随着 Fe-C 用量的增加,总氮(TN)和 NO_3-N 的浓度逐渐减少。当 Fe-C 投加量 10% 时, NO_3-N 的去除率达到 50.2%,去除效果最佳;当 Fe-C 投加量超过 10% 时,去除率反而下降,这表明过高的 Fe-C 用量会抑制微电解反应,不利于 NO_3-N 的去除。Sun 等^[31]发现:酸性条件更有利于污染物去除;当 pH 为 3.0 时,TOC 和色度去除率最佳,这是由于在酸性条件下,电子传递增强, Fe^{2+} 溶解和 $[\text{H}]/\cdot\text{OH}$ 生成加快,从而促进污染物的降解反应。

已有研究认为最佳铁碳比在 1:3~5:1。在铁碳比较小时,与碳构成原电池的阳极铁不足,体系内原电池数量较少,电极反应较弱,产生的氢原子与 Fe^{2+} 较少,不利于有机物降解,同时会使微电解的有效反应时间增大,降低处理效率;当铁碳比较大时,原电池的数量较少,电极反应较弱;单质 Fe 除了作为原电池的阳极,还会与废水中 H^+ 直接发生置换反应。而氢气的产生不仅会阻碍电极反应的进行,还会使废水的 pH 快速上升,导致电极反应的强度变弱,均会降低微电解反应效率。此外, Fe^{2+} 浓度过高对出水也有不利影响。

2.4 曝气量

在有氧条件下,微电解阴极反应电势更大,反应作用更加强烈,同时曝气时对废水产生振荡、搅拌等效果,加速微电解的反应进程,并避免铁碳微电解填料出现板结现象。

朱小东等^[32]在铁碳微电解法预处理酯化废水的研究中考察了曝气对酯化废水 COD 降解率的影响,发现曝气 5 min 时 COD 的降解率可达到 40% 以上,高于无曝气实验组的 25%;但反应时间超过 120 min 后,曝气对 COD 降解率的影响越来越小,主要原因是 DO 和 H^+ 浓度随着反应的进行逐渐降低,使得反应的最佳条件遭到破坏。刘春早等^[33]在医药废水降解红霉素实验中发现,曝气强度对铁碳微电解系统有显著影响:曝气量从 40 L/h 提高到 60 L/h 时,废水的 COD 去除率逐渐上升至最大值 78.36%,而继续提高到 100 L/h 时,COD 去除率反而下降,原因是过大的曝气强度影响了絮凝沉淀。

适度增大曝气量可以促进有机物氧化还原,同时及时清除铁碳填料表面的钝化膜,增强处理效果;但

超过一定范围后继续增大曝气强度,会造成铁碳填料被气泡包裹,减少填料与废水的接触反应时间,致使污染物去除率降低。

2.5 温度

反应温度影响反应体系内的活化分子的数量,选择反应的最佳温度,可以提高降解率和反应速度,缩短反应时间。

Li 等^[34]研究了反应温度对铁碳微电解降解甲基橙的效果,25 °C 下铁碳微电解系统中的甲基橙去除率为 76.03%,升温至 65 °C 时,去除率降至 8.0%,表明较高的反应温度会对微电解反应产生不利影响,高温将加速氢在碳阴极上的析出,减小微观原电池反应的有效面积。而张利等^[35]在考察铁碳微电解处理偶氮染料废水的研究中发现,随着温度从 30 °C 升高到 60 °C,COD 和色度去除率呈现出先增大后减小的趋势,当反应温度为 40 °C 时,两者去除最高,分别为 49.24% 和 80%。孟丹^[36]在使用铁碳微电解法预处理镀铬废水时发现,总铬去除率随着反应温度的升高呈现先升高后降低的趋势,55 °C 下总铬去除率最大。Liu 等^[22]发现温度对硝酸盐去除的影响较小,在 10~50 °C 内,硝酸盐去除率均稳定在 88.98%~90.26%。

铁碳微电解反应的适宜温度在 25~55 °C,提高反应温度会促进分子间的热运动,反应速率加大;但温度过高时,铁表面更容易被氧化而发生钝化,阻碍电极反应进行。同时,较高的温度可能会抑制微电解系统中的电子迁移和絮凝作用。但出于成本考虑,实际应用中一般选择在室温下进行。

3 铁碳微电解在典型工业废水中的应用现状

3.1 印染废水

随着我国印染工业的蓬勃发展,各种新型染料和助剂被大量开发和使用,印染产生的废水量巨大,含有难生物降解的有机物、染料色素以及少量的有毒物质,水体的酸碱度和 pH 值波动较大,加大了印染废水的处理和利用难度^[37]。部分铁碳微电解处理印染废水的研究见表 1。

在处理印染废水的实际应用中,铁碳微电解的主要作用是降低色度和 COD。贾艳萍等^[38]使用铁碳微电解技术处理某毛纺厂的印染废水,发现在初始 pH 值为 3.53,铁碳投加量为 83.92 g/L,铁碳比为 0.82 的条件下反应 78.48 min,COD 去除率为 75.48%,且 BOD_5/COD 从 0.151 升至 0.416,印染废水生物毒性得以降低。Yang 等^[39]将铁碳微电解与 H_2O_2 联用处

表1 铁碳微电解在印染废水中的应用

Table 1 Application cases of iron-carbon micro-electrolysis in dyeing wastewater treatment

废水种类	处理条件	处理效果
某毛纺厂印染废水 ^[33]	pH=3.53, 铁碳比 0.82:1, 反应时间 78.48 min	COD 去除率 75.48%
偶氮染料直接蓝 15 ^[34]	pH=3, 铁碳比 2:1, 反应时间 60 min	TOC 去除率 40%, 染料脱色率 98%
酸性红 18 ^[35]	pH=7, 填料 10 g/L, 反应时间 60 min	酸性红 18 降解率 98.98%

理偶氮染料直接蓝 15, 在最佳降解条件下(铁碳比为 2:1, pH 值为 3, H₂O₂ 浓度为 2 mL/L, 直接蓝 15 初始浓度 300 mg/L) 反应 60 min, 总有机碳(TOC) 去除率和染料脱色率分别达到 40% 和 98%。Malakootian 等^[40] 发现, 铁碳微电解和超声波的结合使用使得微电解中的 Fe²⁺ 与超声产生的 ·OH、H₂O₂ 结合, 从而提高分解和去除的速率, 铁碳微电解与超声波联用处理酸性红 18, 在 pH=7, 填料投加量 10 g/L 的条件处理浓度为 25 mg/L 的酸性红 18, 反应时间 60 min, 其降解率可达 98.98%。Sun 等^[31] 研究了不同废铁作为阳极材料在铁碳微电解系统对实际纺织废水降解的效果, 发现不同废铁的物理化学性质对 TOC 的去除率有显著影响。利用废铁和活性炭(AC) 构建的微电解系统在处理实际纺织废水中染料、脂肪酸和纺织助剂等显示出较高的稳定性和优异的可重复使用性, 同时具有较低的成本。

赵爽^[41] 分析了河北省某印染厂的铁碳微电解-曝气膜生物反应器组合工艺, 铁碳微电解工艺在在铁碳比 3:1, pH 为 5, 曝气反应时间 4 h 的优化条件下, COD、色度的去除率分别为 55%、75%。陆凯^[42] 分析了某印染厂处理生产废水的铁碳微电解-Fenton 氧化-复合式厌氧流化床反应器(UBF) 复合工艺, 发现铁碳微电解工艺能够将 COD、色度分别降低到 3000 mg/L 和 800 倍以下, 铁碳-Fenton 预处理能够将印染废水 B/C 从 0.1 提高到 0.35, 提高 UBF 生化池去除 COD 效果。和传统的生化处理相比, 生化阶段前置铁碳微电解工艺可以有效降低污染负荷, 同时提高废水可生化性。

在制药废水处理中, 铁碳微电解技术主要用于去除难降解的有机化合物, 如抗生素、激素等。目前, 该技术主要处于试验和小规模应用阶段, 实际工程应用案例较少, 通常作为深度处理手段与其他技术结合使用。主要原因为面对高浓度有机污染物时, 铁碳微电解的处理效率可能不如预期, 需要较长的反应时间, 限制了其大规模推广应用。

3.2 制药废水

制药废水根据工艺流程可分为生产废水和洗涤

废水, 根据药物类型可分为抗生素生产废水、合成药物生产废水和中药生产废水, 其含生物毒性组分且有机物组分比例不稳定, 可生化性差^[43]。铁碳微电解在制药废水的处理中已经有实际应用, 主要是作为预氧化工艺, 并与 Fenton、类 Fenton 氧化工艺相结合, 降低部分 COD, 并提高制药废水的可生化性, 为后续的生化工艺提供持续运行条件。

Cui 等^[44] 以废渣、黏土和零价铁颗粒为主要原料制备了新型催化微电解填料(CMEF), 在烧结温度为 1050 ℃, 废渣、黏土和铁粉的质量比为 3:2:2 的最佳条件下制备的 CMEF 微电解填料对四环素具有很高的降解能力, 2.5 h 内的去除率高达 99.9%。Malakootian 等^[45] 使用铁碳微电解流化床处理甲硝唑, 在最佳条件 pH=7, 铁碳比 1:1, 曝气量 6 L/min, 水力停留时间 70 min 的条件下, 对 10 mg/L 的甲硝唑去除率为 90%。李胜海等^[46] 在探究吡啶模拟废水和实际制药废水在铁碳微电解系统中的降解率时发现, 初始 pH 值=5, 铁碳材料平均直径 2.5~3.5 cm, 气水比为 10, 固液比为 1:1, 反应 180 min, 吡啶降解速率达到 71.9%, 而对于初始 COD 为 150000 mg/L 的实际制药废水的 COD 去除率为 29.6%, B/C 由原来的 0.21 提高到 0.55, 吡啶分解产物为乙酸和乙酰胺等低毒化合物。

赵振辉^[47] 等分析了浙江省某中药公司的生产车间的废水处理实际工程, 该工程采用了滚筒筛网-铁碳微电解-Fenton-A/O 生化联合工艺, 其中铁碳微电解工艺段对具有较好的脱色效果, 色度从 128~256 倍降低至 32~64 倍, COD 降解率为 27%~29%, B/C 由 0.18 提高到 0.40。黄都都^[48] 介绍了采用铁碳微电解-Fenton-联合生化工艺处理制药废水的实际案例, 铁碳微电解工艺对 COD 的降解率为 41.7%, 氨氮去除率为 89.3%, B/C 由进水的 0.24 提高到 0.37。以上工程案例证明了铁碳微电解预处理单元有效地提高了废水的可生化性, 有利于后续的生化工艺稳定运行, 同时, 铁碳微电解产生的 Fe²⁺ 可作为后续 Fenton 反应的催化剂, 减少药剂的使用。

目前, 铁碳微电解技术在印染废水处理中已有一

定的应用,主要用于脱色和去除有机污染物,脱色效果明显。然而,目前该技术更多作为一种预处理手段,结合生化处理或其他物理化学方法进行综合治理。我们需要关注所产污泥所含污染物及存在的二次污染风险可能需进一步处理。

3.3 焦化废水

焦化废水是煤的高温碳化,煤气的净化和精制工艺中产生的。焦化废水含有几十种无机物和数百个有机化合物,无机物包括氮、硫氰酸盐、氰化物等,而有机物则主要包括单环或多环芳烃化合物,及含 N、S、O 的杂环化合物等^[49]。目前,铁碳微电解应用于处理焦化废水的实际工程较少见诸报道。焦化废水的处理回用大多数采用反渗透膜或者纳滤膜等膜处理工艺,焦化废水高浓度、含大分子有机物的特点使得运行过程中经常出现堵塞严重、使用寿命较短的问题。

李思敏等^[50]采用铁碳微电解联合工艺处理焦化废水,在初始 pH 值为 2,反应时间为 90 min,铁炭投加量为 80 g/L,铁炭质量比为 3:1 的条件下,COD 去除率为 51.9%,色度去除率在 90% 以上。Xie 等^[51]开发了一种新设计的电辅助微电解过滤器(E-ME),在铁碳微电解反应器的基础上外加电场,提高了酚类化合物的降解率,发现酚类化合物被降解为可生物降解的有机物。在 E-ME 系统中反应条件为 0.75 L/min,初始 pH 值为 6.4 和水力停留时间为 2 h,施加电压 1 V 时,COD 的降解率达到 70%。Zhu 等^[30]利用铁碳微电解增强生物电化学系统(BES)中的三氯乙烯(TCE)降解,发现通过在 BES 阴极室中加入铁

碳混合物,将铁碳微电解与生物电化学系统结合能够显著提高 TCE 的降解效率。此类组合技术综合了微生物降解和铁碳微电解的优点,为未来在挥发性氯化烃污染场地修复中的应用提供了可能方案。

而铁碳微电解工艺可以有效地降低污染负荷,将大分子有机物转化为小分子,有效地缓解以上问题。例如吴永志^[52]分析了河北某钢铁公司处理经生化处理后的焦化废水,采用铁碳微电解-中和曝气池-竖流沉淀池-电催化氧化-多介质过滤器-陶瓷膜超滤-反渗透的深度处理工艺流程,发现微电解反应器-中和曝气池对 COD、挥发酚和氰化物的去除率分别为 33.5%、61.6% 和 22.3%,缓解了膜污染严重、膜通量下降快、化学清洗频繁等问题。

目前,铁碳微电解技术在焦化废水处理中的应用较为有限,主要用于处理高浓度难降解有机物(如酚类化合物和氰化物等)的废水。由于不同焦化废水的水质差异较大,通用性不强,需要针对不同水质进行工艺调整,导致铁碳微电解的处理效率不稳定,对操作人员的技术经验要求高。尽管该技术已在实验室研究和小规模中试阶段取得了一定的成效,但在大规模工程应用中较少见。

3.4 电镀废水

电镀废水水量大且水质复杂,成分极难控制,除含有重金属,如铬、铜、镍、镉、锌、金、银等,以及氰化物等毒性成分外,电镀废水中还含有表面活性剂、光亮剂和稳定剂等难降解有机物^[53]。COD 一般为 600~1200 mg/L,属于中高浓度的有机废水,且难以被微生物降解。

表 2 铁碳微电解在电镀废水中的应用

Table 2 Application cases of iron-carbon micro-electrolysis in electro-plating wastewater treatment

废水种类	处理条件	处理效果
电镀清洗废水 ^[54]	pH=2.5,铁碳投加量 15 g/L,反应时间 30 min	COD 去除率 78.6%
某印制线路板厂的化学镀铜废水 ^[55]	pH=4.0,铁碳比 3:2,反应时间 30 min	Cu ²⁺ 去除率 99.5%,COD 去除率 70.1%
含铬电镀废水 ^[56]	pH=3,铁碳比 1:1,反应时间 6 h	COD 去除率 86%

陈君丽等^[54]使用硫铁矿烧渣为主要材料制备了球形铁碳填料用于处理电镀清洗废水,在初始 pH 值为 2.5,铁碳填料投加量 15 g/L 下反应 30 min,COD 去除率 78.6%,氨氮去除率 15%。正交试验结果表明,废水初始 pH 值是决定 COD 降解率的最主要影响因素。陈川等^[55]研究采用铁碳微电解工艺处理某印制线路板厂的化学镀铜废水,在废水初始 pH = 4.0,铁炭质量比为 3:2,铁炭投加量 25 g/L,曝气量 1.6 L/min 的条件下反应 30 min,Cu²⁺ 和 COD 去除率

分别为 99.5% 和 70.1%。刘淑蓉等^[56]采用铁炭微电解-Fenton 氧化-生化法处理含铬电镀废水,在进水 pH 约为 3,铁炭质量比 1:1,水力停留时间 30 min,Fenton 氧化反应时间 90 min,生化水力停留时间为 4 h 时,出水中 COD 浓度为 50 mg/L,去除率为 86%。Gao 等^[57]研究了铁碳微电解预处理电镀废水,并结合厌氧-缺氧-好氧(A²/O)生物处理工艺,发现预处理能够显著降低废水中难降解有机物的毒性,提高废水的可生化性;随着经预处理电镀废水比例的增加,

COD 去除率从最初的 88.5% 下降到 73.6%, 但即使在较高比例的电镀废水(50%)下, 出水水质仍符合排放标准。

Kang 等^[58]发现铁碳微电解对 Cr(VI) 的去除效果显著, 基于铁碳微电解的人工湿地(constructed wetlands, CWs)的 Cr(VI) 去除率可达 65.1%, 总铬去除率为 49.2%。此系统通过产生 Fe(II) 和 [H] 作为电子供体, 有效地促进了 Cr(VI) 的还原; 此外, Cr 的去除还通过絮凝沉淀和氧化还原反应进行。在铁碳微电解系统中, 电活性微生物(如 Geobacter 和 Desulfovibrio) 和功能酶的相互作用增强了 Fe 循环和 Cr(VI) 的去除。与对照系统相比, Fe-C 系统中这些微生物和基因的相对丰度显著增加, 表明微生物在重金属去除过程中发挥了重要作用。

铁碳微电解在处理电镀废水的实际工程应用中, 可作为去除电镀废水中重金属离子的优良工艺, 并同时可将 EDTA 降解为小分子酸, 可在后续的生化工艺作为有效碳源被微生物利用。许入义等^[59]在湖北省某电镀工业园区废水处理工艺改造中发现, 使用铁碳微电解技术耦合 Fenton 技术对铜镍铬废水进行处理, 具有极强的破络效果, 总镍和总铜的降解率分别达到 99.7% 和 97.5%。

目前, 铁碳微电解技术在电镀废水处理中得到了较为广泛的应用, 特别是中小型电镀企业, 在去除重金属离子(如镍、铬、锌等)和有毒有害有机物方面效果显著。目前主要的技术瓶颈包括电极材料腐蚀与额外生成的污泥所增加的处理成本。

3.5 造纸废水

造纸废水成分复杂, 可生化性差, 主要含有木质素和挥发性有机酸等难降解有机物, 松香酸等毒性物质, 以及半纤维素、甲醇酸等^[60]。

王森等^[61]在过硫酸盐强化铁碳微电解处理造纸废水的研究中发现, 在 pH=5, 铁碳比 2:3, 铁碳总投加量为 0.15 g, 过硫酸钠投加量为 7.5 mmol/L 的条件下反应 150 min, COD 和色度的去除率最佳, 分别为 63% 和 95%, 出水水质达到 GB 3544—2008《制浆造纸工业水污染物排放标准》要求。莫立焕等^[62]在最佳实验条件(初始 pH 值为 2.37, 填料添加量为 32.67 g/L, 反应时间为 92.49 min, 曝气流量为 0.3 m³/h)下, COD 去除率可达 69.23%, 新型规整化球型铁碳填料对废水中的共轭双键、羰基具有较好的降解效果, 对芳香族类有机物具有良好的去除和转化

能力。

目前铁碳微电解在造纸废水的实际工程应用尚未见诸报道, 大规模应用在造纸废水上的处理技术主要是混凝沉淀、吸附和生化工艺, 主要原因是其具有更加低廉的成本, 技术成熟。随着铁碳微电解技术的逐渐发展, 可利用废弃铁屑作为原材进一步降低处理成本, 未来可有可能出现在造纸废水的实际应用工程中。

4 讨论与展望

铁碳微电解技术的优点是不需耗电、运行成本不高、处理废水种类多、处理效率高、设备简单易维护等特点, 应用前景良好。但在推广应用过程中, 铁碳微电解技术依然面临着一些问题亟待解决:

- 1) 铁屑长期浸泡在溶液中其表面将发生钝化, 微电解效果会逐渐衰减;
- 2) 铁碳微电解颗粒经过长期运行之后可能发生结块, 且有可能出现沟流现象;
- 3) 大部分铁碳微电解目前只能在偏酸性条件下才能取得良好的处理效果, 填料中的铁与酸反应会产生大量铁离子, 增加了后续处理的难度。

针对以上问题, 为拓展铁碳微电解技术的应用范围, 建议后续研究可从以下 3 方面展开:

- 1) 铁碳微电解具有氧化还原反应、吸附、絮凝沉淀、电场效应等复杂原理, 但其间的关系尚无定量研究, 不同污染物在铁碳微电解中的降解路径和反应机制也尚未完全清楚。因此, 有必要深入探究铁碳微电解的作用原理, 特别是针对不同类型污染物的去除效果, 明确其不同条件下的作用原理, 可为其推广应用积累基础数据。
- 2) 铁碳填料易发生板结和钝化, 导致处理效率下降和运行维护成本增加。因此, 加快新型铁碳材料的研发是未来的重要方向。应关注开发具有更高耐腐蚀性和抗钝化性的材料, 延长填料的使用寿命。此外, 新型装备的设计也是关键, 通过优化反应器结构和流体力学特性, 可有效减少板结现象, 提高反应效率。
- 3) 铁碳微电解通常在偏酸性条件下进行, 限制了其在某些废水处理中的应用范围。未来研究应考虑如何增强铁碳微电解对宽幅 pH 条件的适应性。一种可能的方向是通过材料改性, 如在铁碳材料表面添加催化剂或涂层, 提高其不同 pH 下的反应活性; 另一种方法是引入外加电场, 通过调控电场强度和方向, 改善电解过程中的电化学环境, 增强铁碳微电解在中性或碱性条件下的处理效果。

参考文献

- [1] AMIN A, Al B G, ABDEL-Fatah M A. Experimental study and mathematical model of coagulation/sedimentation units for treatment of food processing wastewater [J]. *Ain Shams Engineering Journal*, 2021, 12(1): 195-203.
- [2] KARTIC D N, NARAYANA B C A, ARIVAZHAGAN M. Removal of high concentration of sulfate from pigment industry effluent by chemical precipitation using barium chloride: RSM and ANN modeling approach [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 206(15): 69-76.
- [3] 王哨兵, 阮慧娟, 陆芊岑. Fenton 氧化-耐盐菌联合处理环氧树脂生产废水[J]. *工业水处理*, 2019, 39(6): 65-67.
- [4] 高天号, 陆雪梅, 徐炎华. 臭氧氧化-A²/O 工艺处理含吡啶有机废水的研究[J]. *工业水处理*, 2017, 37(5): 38-41.
- [5] YING D, XU X, LI K, et al. Design of a novel sequencing batch internal micro-electrolysis reactor for treating mature landfill leachate[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90(12): 2278-2286.
- [6] ZHU Q, GUO S, GUO C, et al. Stability of Fe-C micro-electrolysis and biological process in treating ultra-high concentration organic wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255: 535-540.
- [7] WANG D, MA W, HAN H, et al. Enhanced anaerobic degradation of Fischer-Tropsch wastewater by integrated UASB system with Fe-C micro-electrolysis assisted [J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 14-24.
- [8] LI P, LIU Z, WANG X, et al. Enhanced decolorization of methyl orange in aqueous solution using iron-carbon micro-electrolysis activation of sodium persulfate [J]. *Chemosphere*, 2017, 180: 100-107.
- [9] 王毅博, 冯民权, 刘永红, 等. 铁碳微电解技术在难治理废水中的研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(8): 3188-3196.
- [10] 王毅博. 难降解工业废水的微电解及生物处理技术研究[D]. 西安:西安理工大学, 2018.
- [11] HAN Y, LI H, LIU M, et al. Purification treatment of dyes wastewater with a novel micro-electrolysis reactor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 170: 241-247.
- [12] RUEDA-MARQUEZ J J, LEVCHUK I, MANZANO M, et al. Toxicity reduction of industrial and municipal wastewater by advanced oxidation processes (photo-Fenton, UVC/H₂O₂, electro-Fenton and galvanic Fenton): a review[J]. *Catalysts*, 2020, 10(6): 612.
- [13] CHENG H, XU W, LIU J, et al. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1/2): 385-392.
- [14] 欧阳玉祝. 铁屑微电解法预处理工业废水的研究[D]. 长沙:湖南大学, 2002.
- [15] 曹宁. 含铁(Ⅲ)模拟废水的沉淀浮选净化研究[D]. 郑州:郑州大学, 2018.
- [16] 王永广, 杨剑锋. 微电解技术在工业废水处理中的研究与应用[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002(4): 69-73.
- [17] 常邦, 胡伟武, 李文奇, 等. 新型铁碳微电解填料去除农村生活污水中的磷[J]. *水处理技术*, 2017, 43(5): 48-51.
- [18] SONG N, XU J, CAO Y, et al. Chemical removal and selectivity reduction of nitrate from water by (nano) zero-valent iron/activated carbon micro-electrolysis[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 125986.
- [19] ZHANG W, LI X, YANG Q, et al. Pretreatment of landfill leachate in near-neutral pH condition by persulfate activated Fe-C micro-electrolysis system [J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 749-756.
- [20] 陈坤, 杨德敏. 铁碳微电解耦合 H₂O₂ 工艺预处理抗生素制药废水试验研究[J]. *工业用水与废水*, 2020, 51(5): 14-18.
- [21] ZHU X, CHEN X, YANG Z, et al. Investigating the influences of electrode material property on degradation behavior of organic wastewaters by iron-carbon micro-electrolysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 46-54.
- [22] LIU H, LI X, ZHANG X, et al. Study on nitrate removal from wastewater by micro-electrolysis and construction of iron-carbon micro-electrolysis reactor (ICMER) [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 280: 119038.
- [23] LUO T, LI Q. Remediation of low C/N wastewater by iron-carbon micro-electrolysis coupled with biological denitrification: performance, mechanisms, and application[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 48: 102899.
- [24] 储祺, 牛晓青, 张青灵, 等. 化学原料制药废水生化前处理试验研究[J]. *工业水处理*, 2020, 40(12): 34-38, 44.
- [25] 马嘉敏, 宋伟, 张小磊, 等. 铁碳微电解降解磺胺甲恶唑和卡马西平[J]. *环境化学*, 2019, 38(5): 985-990.
- [26] 曹美玲. 铁碳微电解-芬顿氧化及其组合工艺提高难降解有机废水可生化性的对比研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2020.
- [27] YANG Z, MA Y, LIU Y, et al. Degradation of organic pollutants in near-neutral pH solution by Fe-C micro-electrolysis system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 403-414.
- [28] GUAN X, XU X, LU M, et al. Pretreatment of oil shale retort wastewater by acidification and ferric-carbon micro-electrolysis[J]. *Energy Procedia*, 2012, 17: 1655-1661.
- [29] 蔡峰, 王慧平. 铁碳微电解预处理垃圾渗滤液的研究[J]. *广东化工*, 2020, 47(9): 163, 148.
- [30] ZHU K, WANG K, WU F, et al. The enhanced degradation of trichloroethylene in the bioelectrochemical system integrated with iron-carbon micro-electrolysis [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 66: 105971.
- [31] SUN Z, XU Z, ZHOU Y, et al. Effects of different scrap iron as anode in Fe-C micro-electrolysis system for textile wastewater degradation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 26869-26882.
- [32] 朱小冬, 负延滨, 马青青, 等. 化学絮凝法和微电解法预处理酯化废水研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(增刊1): 373-377.

- [33] 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(增刊1): 209-213.
- [34] LI P, LIU Z, WANG X, et al. Enhanced decolorization of methyl orange in aqueous solution using iron-carbon micro-electrolysis activation of sodium persulfate [J]. Chemosphere, 2017, 180: 100-107.
- [35] 张利, 刘松, 胡耀笛, 等. 铁碳微电解预处理直接黄11废水试验研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(2): 130-134.
- [36] 孟丹. 基于铁碳微电解法预处理镀铬废水的研究[D]. 绵阳: 绵阳师范学院, 2018.
- [37] 张兵. 生物技术处理印染废水研究进展[J]. 印染助剂, 2019, 36(4): 10-12.
- [38] 贾艳萍, 张真, 毕朕豪, 等. 铁碳微电解处理印染废水的效能及生物毒性变化[J]. 化工进展, 2020, 39(2): 790-797.
- [39] YANG B, GAO Y, YAN D, et al. Degradation characteristics of color index direct blue 15 dye using iron-carbon micro-electrolysis coupled with H_2O_2 [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(7): 1523.
- [40] MALAKOOTIAN M, MAHDIZADEH H, KHAVARI M, et al. Efficiency of novel Fe/charcoal/ultrasonic micro-electrolysis strategy in the removal of Acid Red 18 from aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(2): 103553.
- [41] 赵爽. 铁碳微电解-曝气膜生物反应器处理印染废水[J]. 水处理技术, 2019, 45(3): 35-37, 42.
- [42] 陆凯. 铁碳微电解-芬顿氧化-UBF复合工艺处理印染废水运行效果研究[J]. 环保科技, 2016, 22(6): 16-19.
- [43] 张岩. 制药废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2018, 38(5): 5-9.
- [44] CUI X, LI N, CHEN G, et al. Sludge based micro-electrolysis filler for removing tetracycline from solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 534: 490-498.
- [45] MALAKOOTIAN M, KANNAN K, GHARAGHANI M A, et al. Removal of metronidazole from wastewater by Fe/charcoal micro electrolysis fluidized bed reactor [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(6): 103457.
- [46] 李胜海, 程谣, 许晓毅, 等. 铁碳微电解预处理含吡啶的有机废水[J]. 水处理技术, 2017, 43(2): 98-101.
- [47] 赵振辉, 伯绍毅, 章陆陆, 等. 中药生产废水处理工程实例[J]. 工业水处理, 2020, 40(11): 111-113.
- [48] 黄都都. Fe/C+ H_2O_2 +联合生化工艺处理制药废水[J]. 工业水处理, 2020, 40(6): 102-104.
- [49] 孙怡, 于亮, 黄浩斌, 等. 高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势与实用化进展[J]. 化工学报, 2017, 68(5): 1743-1756.
- [50] 李思敏, 刘建胜, 徐明, 等. 铁炭微电解-Fenton组合工艺深度处理焦化废水[J]. 工业用水与废水, 2016, 47(3): 22-27.
- [51] XIE R, WU M, QU G, et al. Treatment of coking wastewater by a novel electric assisted micro-electrolysis filter [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 66: 165-172.
- [52] 吴永志. 一种焦化废水深度处理工艺的设计及工程应用[J]. 给水排水, 2017, 53(12): 62-66.
- [53] 邱敬贤, 刘君, 黄献. 电化学法处理电镀废水的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(10): 17-21.
- [54] 陈君丽, 李明. 铁碳填料对电镀清洗废水的微电解性能[J]. 电镀与环保, 2020, 40(2): 81-84.
- [55] 陈川, 周元祥, 范晨晨, 等. 微电解法处理化学镀铜废水[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(3): 159-163.
- [56] 刘淑蓉. 铁碳微电解-Fenton氧化-生化法联合处理含铬电镀废水[J]. 广东化工, 2014, 41(13): 212-214.
- [57] GAO J, WANG H, YANG Y, et al. Identification of microbial communities and functional genes in an anaerobic-anoxic-oxic (A2O) process in responding to the iron-carbon micro-electrolysis (ICME) pre-treatment of electroplating wastewater based on high-throughput sequencing [J]. Colloids and Surfaces C: Environmental Aspects, 2023, 1: 100009.
- [58] KANG Y, SUN H, GAO B, et al. Enhanced reduction of Cr(VI) in iron-carbon micro-electrolysis constructed wetlands: mechanisms of iron cycle and microbial interactions[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135742.
- [59] 许入义, 李孟, 谭斌, 等. 电镀工业园区废水处理工艺改造[J]. 中国给水排水, 2019, 35(14): 101-104.
- [60] 周霞. 水污染控制技术[M]. 广州: 广东高等教育出版社, 2014.
- [61] 王森, 肖雪莉, 程赛鸽, 等. 铁碳微电解联合过硫酸盐深度处理造纸废水的研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(4): 71-75.
- [62] 莫立焕, 杨爽, 谈金强, 等. 规整化铁炭填料微电解深度处理制浆废水[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2018, 46(6): 130-136.