



# Fe-Cu 法预处理印染废水技术研究

黄理辉<sup>1</sup>, 马鲁铭<sup>1</sup>, 张波<sup>2</sup>, 毕学军<sup>3</sup>

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 山东省环境保护局, 山东 济南 250000;

3. 青岛理工大学市政与环境学院, 山东 青岛 266033)

[摘要] 为研究 Fe-Cu 法预处理印染废水的实际效果, 并深入探讨 Fe-Cu 双金属法的反应机理, 以印染厂调节池废水为研究对象进行了试验研究。试验结果表明, 当印染废水为碱性时, 铜片的加入能明显提高反应的速率, 厌氧运行方式对色度去除率和可生化性提高更具优势; Fe-Cu 法预处理再经后继生化处理后, 出水 COD 和色度分别为 296 mg/L、150 倍, 出水 pH 呈中性。

[关键词] 铁-铜法; 印染废水; 生物接触氧化

[中图分类号] X703.1; X791 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2006)04-0056-03

## Study on the pretreatment of printing and dyeing wastewater by using Fe-Cu method

Huang Lihui<sup>1</sup>, Ma Luming<sup>1</sup>, Zhang Bo<sup>2</sup>, Bi Xuejun<sup>3</sup>

(1. School of Environmental Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shandong Province Environmental Protection Bureau, Jinan 250000, China; 3. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China)

**Abstract:** The actual effect of Fe-Cu method on the treatment of dyeing and printing wastewater has been studied. The reaction mechanism of this method has been discussed. Aiming at the adjustive tank wastewater, tests have been carried on. The results show that when the wastewater is alkaline, the adding of Cu can improve the reaction speed obviously. The way of anaerobic operation can improve the removal rate of chroma and increase the biodegradation. It is important to mix Cu with Fe. Biochemical treatment takes place sequently after Fe-Cu pretreatment. The organism in the effluent water is 296 mg/L and its chroma is 150 times, and its pH is neutral.

**Key words:** ferrous-copper method; printing and dyeing wastewater; biological contact oxidation

印染废水具有高 COD、高色度、高 pH 的特点, 同时废水还含有 PVA 浆料、人造丝碱解物(主要是邻苯二甲酸类物质)、新型助剂等大量难生化降解有机物。废水可生化性差, 传统的生物处理效率很低。随着电化学技术在环境工程中的应用, 铁内电解法又称铁还原、铁碳法等, 已广泛应用于印染废水的治理中。该方法可使印染废水中的大分子有机物断链,

使难氧化物质被还原, 从而提高废水的可生化性。传统的铁内电解法存在以下缺点: (1) 处理废水的 pH 范围窄, 只适用于酸性废水; (2) 铁的消耗量大, 长期运行后, 铁易板结, 从而降低处理效率等。Fe-Cu 法是一种新型的处理废水方法, 在传统的铁内电解中加入催化材料铜, 强化反应电压, 提高了系统的反应效率, 扩大了处理废水的 pH 范围, 使大量有机物得

到还原,从而提高废水的可生化性。在整个过程中,作为阴极的铜并未发生变化,被消耗的是阳极的铁,废水中的难降解物质在阴极被还原。为研究 Fe-Cu 法处理印染废水的实际效果,确定该工艺合适的运行和设计参数,并进一步探讨 Fe-Cu 法预处理技术的反应机理,笔者以实际印染厂污水为处理对象,进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验装置

该试验装置由 2 个铁铜反应器和生物接触氧化池组成。

1.2 实验方法

2 个反应器内均填铁屑和铜片,其中 1 个为潜水泵循环,另 1 个为曝气方式,生物接触氧化池内放有圆柱状 PVC 悬浮填料。在印染厂调节池取水实验,考察催化材料铜片的作用、运行方式以及进水 pH 等对处理效果的影响。

1.3 实验水质

实验水质见表 1。

表 1 试验水质

| COD/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | BOD <sub>5</sub> /<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | pH      | 色度/倍      | TN/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | TP/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------|---------------------------------------------|---------|-----------|------------------------------|------------------------------|
| 1 100~1 210                   | ≤250                                        | 6.5~8.5 | 800~1 000 | 50                           | 9.6                          |

2 结果与讨论

运行工况见表 2。Fe-Cu 法预处理印染废水 COD、BOD<sub>5</sub>、pH 变化情况见表 3,Fe-Cu 法预处理印染废水色度、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、总铁变化见表 4。

表 2 运行工况

| 运行工况           | 工况 1  | 工况 2  | 工况 3  | 工况 4  |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| 铁-铜反应器水力停留时间/h | 2.0   | 2.0   | 4.0   | 4.0   |
| 生物池水力停留时间/h    | 18    | 18    | 18    | 18    |
| 运行方式           | 厌氧    | 曝气    | 厌氧    | 曝气    |
| 反应介质           | Fe-Cu | Fe-Cu | Fe-Cu | Fe-Cu |

表 3 Fe-Cu 法预处理印染废水 COD、BOD<sub>5</sub>、pH 变化

| 项 目  | COD/(mg·L <sup>-1</sup> ) |          |       | COD去除率/% | BOD <sub>5</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> ) |          |       | BOD <sub>5</sub> 去除率/% | pH  |          |       |
|------|---------------------------|----------|-------|----------|-----------------------------------------|----------|-------|------------------------|-----|----------|-------|
|      | 进水                        | 铁-铜反应器出水 | 生物池出水 |          | 进水                                      | 铁-铜反应器出水 | 生物池出水 |                        | 进水  | 铁-铜反应器出水 | 生物池出水 |
| 工况 1 | 1 113                     | 1 023    | 627   | 44       | 220                                     | 325      | 85    | 61                     | 8.1 | 7.5      | 7.2   |
| 工况 2 | 1 208                     | 859      | 550   | 55       | 215                                     | 158      | 76    | 65                     | 6.5 | 7.0      | 7.2   |
| 工况 3 | 1 200                     | 1 104    | 296   | 75       | 242                                     | 435      | 72    | 70                     | 8.5 | 8.0      | 7.5   |
| 工况 4 | 1 154                     | 754      | 425   | 63       | 220                                     | 148      | 50    | 77                     | 8.2 | 7.2      | 7.1   |

表 4 Fe-Cu 法预处理印染废水色度、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、总铁变化

| 项 目  | 色度/倍  |          |       | 脱色率/% | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> ) |          |       | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 去除率/% | 总铁/(mg·L <sup>-1</sup> ) |          |       |
|------|-------|----------|-------|-------|------------------------------------------------------|----------|-------|-------------------------------------|--------------------------|----------|-------|
|      | 进水    | 铁-铜反应器出水 | 生物池出水 |       | 进水                                                   | 铁-铜反应器出水 | 生物池出水 |                                     | 进水                       | 铁-铜反应器出水 | 生物池出水 |
| 工况 1 | 1 000 | 400      | 300   | 70    | 6.2                                                  | 5.6      | 2.1   | 66                                  | 0.5                      | 4.2      | 0.8   |
| 工况 2 | 1 000 | 200      | 200   | 80    | 5.8                                                  | 0.8      | 0.6   | 90                                  | 1.1                      | 2.5      | 0.4   |
| 工况 3 | 800   | 200      | 150   | 81.5  | 7.5                                                  | 7.2      | 0.2   | 97                                  | 0.1                      | 5.6      | 0.1   |
| 工况 4 | 1 000 | 600      | 400   | 60    | 6.3                                                  | 4.6      | 2.5   | 60.3                                | 0.8                      | 1.5      | 0.5   |

2.1 Cu 对处理效果的影响

催化材料 Cu 在反应器中的作用:(1)在反应过程中,Cu 在阳极是不消耗的,当把铜和铁混在一起,铁逐渐被消耗,但铜仍保持单质状态,从而克服了由于铁的消耗,产生板结的现象。由于废水和铁的接触面大,从而保证了单质铁和废水中可还原类物质发生反应的条件;(2)从反应机理上看,铁作为阴极不断被消耗,如果反应器中只有铁的话,难降解物质被还原的载体很难存在,势必降低反应的动力。当反应器内也填充铜片时,铜片不消耗,客观上

起到聚集难降解物质的作用,从而提高了还原反应的速率。Fe-Cu 法的降解机理是电化学反应,它受温度、传质条件等的影响,当上述条件基本维持不变时,废水在反应器内的停留时间会影响反应的效果。印染废水中含有大量难降解污染物,特别是本实验所处理对象为印染厂废水调节池内的污水,其 pH 大部分在 6.5~8.5 之间,难降解物质的还原或长链的显色大分子断链,需要获得电子,在酸性条件下,铁的腐蚀较快,因此反应时间较短,而在碱性环境下,铁的腐蚀较慢,在一定程度上减缓了还原反



应的速率,当停留时间由 2.0 h 提高至 4.0 h 时,废水的可生化性为 0.4。

由表 4 可知,工况 1、工况 3 中,随着反应器停留时间的增加,反应器出水中的总铁浓度也逐渐增加,Fe-Cu 法的总反应式:阳极  $\text{Fe}-2\text{e}^{-}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ ; 阴极难降解物质  $+ne^{-}\rightarrow$  还原产物,零价铁转变为离子铁的数量增加,意味着有更多的电子提供给难降解物质,以供其发生还原反应,可见铜片在整个反应中的作用,其一是与铁屑构成原电池,提供反应动力;其二铜片提供了难降解有机物发生还原反应的载体。

## 2.2 pH 对处理效果的影响

本实验进水取自调节池,其水质特点见表 1。生产中调节池废水 pH 的确定以不影响后继的生物处理为原则。因此在试验中,进水的 pH 大部分在 6.5~8.5 之间。由表 3 可知,在工况 2 中,进水 pH 偏酸性时,经过铁-铜反应器后,其 pH 会升高,主要原因是在反应器存在如下反应,阳极:  $\text{Fe}+2\text{H}^{+}\rightarrow\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2$  或  $\text{Fe}+2\text{H}^{+}\rightarrow\text{Fe}^{2+}+2[\text{H}]$ ; 阴极: 难降解物质  $+ne^{-}\rightarrow$  还原产物。可见阳极反应主要是置换反应,酸根被消耗, pH 因此会升高,呈中性或微碱性。铁氧化释放出的电子或活性氢使难降解有机物发生加氢反应,从而被还原。 $\text{Fe}^{2+}$  会继续失电子形成  $\text{Fe}^{3+}$ , 由于曝气,会发生如下反应:  $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^{-}\rightarrow4\text{OH}^{-}$ ;  $4\text{Fe}^{2+}-4\text{e}^{-}\rightarrow4\text{Fe}^{3+}$ 。其反应产物  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{OH}^{-}$  结合生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  是胶体凝聚剂,它比一般药剂水解法得到的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  吸附能力强,废水中的悬浮物以及由微电解作用产生的不溶物和构成色度的不溶性染料可被其吸附凝聚,从而提高了有机物的去除率,因此在工况 2 中,经过铁-铜反应器后,预处理出水的 COD 和色度去除率较高,明显好于厌氧运行方式。生物池中发生的是氧化反应,氧化过程的本质也是失去电子,加之生物池曝气是充分的。因此,生成  $\text{OH}^{-}$  的反应在实际中应该是过量的。所以出水中的 pH 会稍微升高一些。工况 4 中,采用曝气方式,进水虽然呈碱性,但加快了传质,铁的腐蚀仍较快,由于在铁反应器和生物接触池中不断曝气,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{OH}^{-}$  结合生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 因此出水的 pH 呈下降趋势。

在工况 1 和 3 中,进水 pH 分别为 8.1、8.5,呈碱性,印染废水经过预处理和生物处理后,仍能取得较好的效果。出水的 pH 随着反应的进行,呈逐渐下降趋势。其原因主要是在碱性条件下,催化铁-铜反应器反应式: 阳极  $\text{Fe}-2\text{e}^{-}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ ; 阴极 难降解物质 +

$ne^{-}\rightarrow$  还原产物。由于废水呈碱性,废水中含有较多  $\text{OH}^{-}$ , 因此在催化铁反应器中会发生如下反应:  $\text{Fe}^{2+}+2\text{OH}^{-}\rightarrow\text{Fe}(\text{OH})_2$ , 因此经预处理后,出水的 pH 会下降。再进入后继生化处理后,部分  $\text{Fe}^{2+}$  反应物会继续发生如下反应:  $\text{Fe}^{2+}-\text{e}^{-}\rightarrow\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}+\text{OH}^{-}\rightarrow\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{+}+\text{OH}^{-}\rightarrow\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。  $\text{OH}^{-}$  进一步被消耗, pH 因此降低。另外,生物氧化本身也是一个产酸过程,故废水经过生化处理后, pH 也会继续降低。

## 2.3 运行方式对处理效果的影响

工况 1、3 中,催化铁-铜反应器中采用回流方式来强化污染物与反应介质的传质,很少有氧参与其中,可视为厌氧运行,在工况 2、4 中采用了曝气方式。由表 3 可知,在 COD 去除率方面,虽然工况 2、4 中,铁-铜反应器出水的 COD 比其他 2 个工况都低,然而最终出水却较高,比较 4 个工况预处理出水的可生化性可知,工况 2、4 中预处理的 B/C 最低。在色度去除方面,厌氧运行方式明显具有优势,4 个工况的预处理色度去除率分别为 70%、80%、81.5%、60%,工况 4 的预处理色度去除率最低,工况 2 的色度去除率较高,主要因为进水为酸性,铁腐蚀较彻底,有足够的电子提供给难降解物质发生还原。试验中废水的 pH 大多在 7.0~8.5。结果表明,针对呈碱性的印染废水而言,铁-铜反应器厌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。当废水的 pH 呈酸性时,采用曝气方式,反应发生的速率较高。主要原因是,该过程的反应式: 阳极  $\text{Fe}+2\text{H}^{+}\rightarrow\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2$  或  $\text{Fe}+2\text{H}^{+}\rightarrow\text{Fe}^{2+}+2[\text{H}]$ ; 阴极 难降解物质  $+ne^{-}\rightarrow$  还原产物。这时反应的本质是与  $\text{O}_2$  无关的,曝气只起到了加快有机物传质和形成  $\text{OH}^{-}$  的作用。当进水 pH 较高,废水呈碱性时,反应式: 阳极  $\text{Fe}-2\text{e}^{-}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ ; 阴极 难降解物质  $+ne^{-}\rightarrow$  还原产物。可见铁离子的形成实质上是金属自身腐蚀的过程。当金属为阳极时才能失去电子被腐蚀,有机物才能在阴极得到电子被还原。因此当印染废水为碱性时,厌氧运行的预处理效果要明显好于好氧方式。试验中,工况 4 采用了曝气方式,其预处理出水的可生化性以及色度去除率明显于其他三个工况差,经过生物接触氧化池后,其出水的 COD、色度以及磷酸盐含量都比较高,分别为 425 mg/L、400 倍、2.5 mg/L,原因是当进水为碱性时,铁很难被腐蚀,因此有机物得电子还原能力被削弱,表现为出水色度高,可生化性差。



### [参考文献]

无论采用何种运行方式,在铁—铜反应器或后继生物接触氧化池中,经过曝气和充足的停留时间,会发生下列反应: $\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4 \downarrow$  (沉淀),因此最终生物池出水中的磷酸盐也会逐渐降低。

### 3 结论

(1) Fe—Cu 法处理碱性印染废水,反应器停留时间为 4.0 h,预处理出水可生化性明显提高,色度去除率高,铜片与铁屑组成原电池,不但能防止铁屑的板结,而且铜片可作为有机物聚集和还原的载体。

(2) 当印染废水为酸性时,反应速度快,处理过程中 pH 升高;进水为中性或偏碱性时,反应速率慢,处理过程中 pH 呈下降趋势。

(3) 以 Fe—Cu 法处理碱性印染废水,厌氧运行方式与曝气方式相比,在提高废水的可生化性以及色度去除率方面更具优势。

- [1] Gilham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. Ground Water, 1994, 32(6): 958-967.
- [2] 斯皮思 R E. 工业废水的厌氧生物技术[M]. 李亚新. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003: 75-110.
- [3] Schlimm C, Heitz E. Development of a wastewater treatment process: reductive dehalogenation of chlorinated hydrocarbons by metals[J]. Environmental Progress, 1996, 15(1): 38-47.
- [4] 徐文英, 周荣丰, 高廷耀, 等. 混合化工废水处理工艺的研究[J]. 给水排水, 2003, 29(5): 52-55.
- [5] 徐文英, 周荣丰, 高廷耀. 催化铁内电解法处理难降解有机废水[J]. 上海环境科学, 2003, 22(6): 402-405.

[作者简介] 黄理解(1974—), 同济大学在读博士生, 研究方向为水污染控制。电话: 021-65986123, 13963070421, E-mail: huanglihui9986@126.com。

[收稿日期] 2005-11-28 (修改稿)