

# 铁铝微电解催化预处理在印染废水中的应用研究

段凤君<sup>1</sup>, 汪周园<sup>2</sup>, 赵起超<sup>2</sup>

<sup>1</sup>武汉三镇实业控股股份有限公司, 湖北 武汉

<sup>2</sup>长江水利委员会水文局, 湖北 武汉

收稿日期: 2021年7月12日; 录用日期: 2021年8月12日; 发布日期: 2021年8月23日

## 摘要

针对高浓度印染废水成分复杂、水质变化大、可生化性差等特点, 作为强化处理后的新型预处理工艺。绍兴市某工业园区污水处理厂进水主要为印染废水以及少量生活污水, 以此开展催化铁铝微电解法预处理印染化工废水的研究, 结果表明, 预处理进水COD为800~900 mg/L的印染废水, 反应2 h后COD可降至300 mg/L左右, 去除率达60%以上, 远高于不曝气的传统预处理工艺段, 且色度去除效果较好, 同时提高了化工废水的B/C, 降低了水体中难降解污染物对水处理生化系统的不利影响。

## 关键词

印染废水, 铁铝催化, 预处理

# Application of Fe and Al Micro Electrolysis Pretreatment in Printing and Dyeing Wastewater

Fengjun Duan<sup>1</sup>, Zhouyuan Wang<sup>2</sup>, Qichao Zhao<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Wuhan Sanzhen Industry Holding Co. Ltd., Wuhan Hubei

<sup>2</sup>Hydrology Bureau of Yangtze River Water Resources Commission, Wuhan Hubei

Received: Jul. 12<sup>th</sup>, 2021; accepted: Aug. 12<sup>th</sup>, 2021; published: Aug. 23<sup>rd</sup>, 2021

## Abstract

Aiming at the characteristics of high concentration printing and dyeing wastewater, such as complex composition, large change of water quality and poor biodegradability, it is used as a new pretreatment process after enhanced treatment. The influent of a sewage treatment plant in an industrial park in Shaoxing is mainly printing and dyeing wastewater and a small amount of domestic sewage. Based on the influent conditions of sewage plant, we carry out the research about pretreatment of printing and dyeing chemical wastewater by Fe and Al micro electrolysis. The results show that when the COD of the pretreatment influent of printing and dyeing wastewater is 800~900 mg/L, it can be reduced to about 300 mg/L after 2 hours of reaction, and the removal rate is more than 60%, which is much higher than the traditional pretreatment process, and the chroma removal effect is good, the B/C of chemical wastewater is improved, and the adverse impact of refractory pollutants in water on the biochemical system of water treatment is reduced.

## Keywords

Printing and Dyeing Wastewater, Fe and Al Catalyst, Pretreatment

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

微电解法是利用金属腐蚀原理形成原电池来对废水进行处理的良好工艺[1], 近年来成为水处理的研究热点[2]。20 世纪 70 年代科研人员开始把铁屑用于处理印染废水, 之后此法引入我国[3] [4]。作为一种新的污水处理技术, 催化铁内电解法的原理是在铁碳内电解法的基础上加入其它催化材料(如铜)的优化升级处理[5], 通过强化铁的氧化还原作用来去除污染物[6] [7] [8]。国内外科学工作者对铁铜催化法和铝铜催化法处理印染废水及其他废水进行研究多还处于实验和中试阶段[9] [10]。蒋雨希[11]等人用铝炭代替铁炭对印染废水进行微电解处理, 但 COD<sub>Cr</sub> 的去除率并未有显著提高, 寻找成本低且效果好的微电解工艺成为解决印染废水处理的重要新思路。

铝曝气法方法能显著降低印染废水中 COD 和色度[12], 是通过将印染废水中难降解的污染物在阴极生成的还原态[H]和阳极产生的 Al<sup>3+</sup>的作用下发生氧化还原, 使基团间的化学键发生断裂, 一些难降解的大分子污染物被分解成易生物降解的小分子物质, 提高废水可生化性, 从而达到降低废水 COD 的目的。但关于采用铁、铝内电解催化对印染废水进行处理的试验研究并不多见。

针对印染废水水质波动大、色度高、可生化性差的问题, 主要研究催化铁内电解体系受废水 pH 以及 COD、BOD 和可生化性的影响[13] [14]。试验通过采用铁铝微电解法预处理印染化工废水, 利用一定浓度铁离子提高生化段处理效果, 以达到提高综合预处理能力, 减少生化段负荷的目的。

## 2. 实验部分

### 2.1. 废水来源

试验水样取自绍兴滨海工业区某污水处理厂二期稳流池出水。

印染废水水质: COD 为 800~1200 mg/L、pH 为 6.50~7.5, 色度 150~250 倍。SS 浓度为 200~350 mg/L。

## 2.2. 试验材料及仪器

催化铁铝微电解法所用铝片为薄片, 碎片状备用, 铁刨花(38CrMoAl)为机械加工工厂废料。试验采用仪器主要包括: 雷磁 PHS-2F 型 pH 计; TU1810 紫外可见分光光度计; 5B-3C 型 COD 测定仪; 电子天平 (PM400, Mettler); 溶氧仪。

所用药品主要包括: 硫酸、NaOH、盐酸、盐酸羟胺、重铬酸钾、硫酸汞、硫酸亚铁铵、硫酸银、邻菲罗啉、冰乙酸等, 均为分析纯。

## 2.3. 试验方法

准备一组广口试剂瓶作为实验瓶, 备好标签。将上述铝片和铁刨花碎片分别分层铺于瓶内, 按一定比例混合均匀, 即使用不同的堆积密度置于 1000 mL 广口试剂瓶中。取印染废水污水水样分别加入试剂瓶中(约 1000 mL)至满后加盖封闭, 确保完全混合反应。以转速 120 r/s、恒温 25℃于摇床中充分反应若干小时后, 静置沉淀, 取上清液水样测定, 测定指标包括: pH、COD、BOD<sub>5</sub>、Fe<sup>2+</sup>、总 Fe、色度等。

水样的采集、保存与测定均按照国家标准实施[15]。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. Fe/Al 内电解处理印染废水结果

#### 3.1.1. Fe/Al 质量比的影响

分别取铁、铝刨花, 按不同质量比混合后, 加入约 1000 mL 印染废水至满, 加盖封闭, 于后摇床中充分反应后取上清液水样测定。摇床参数设定为: 转速 120 r/s、恒温 25℃, 反应时间 12 小时。

由图 1 可知, Fe/Al 质量比对处理效果有较大的影响。随着 Fe/Al 比的增加, COD 去除率开始出现峰值, 随后在处于较低水平, 但是超过一定值后, 处理效果呈上升趋势。由此可见, 对于一定量的铁刨花, 当铝量太少时, 溶液形成的微电池数目不够, 处理效果不佳, 而在一定范围内, 处理效果虽然受铝量增加而波动, 但由于此时铝的条件限制, 处理效果均处于较低水平, 之后随着铝量的增加, 铝的电解占主导, 微电池的数目随之增加, 处理效果随之改善。结果显示, 催化铁铝内电解处理印染废水时, 铁铜质量比在 3:2 左右时, 效果最好。

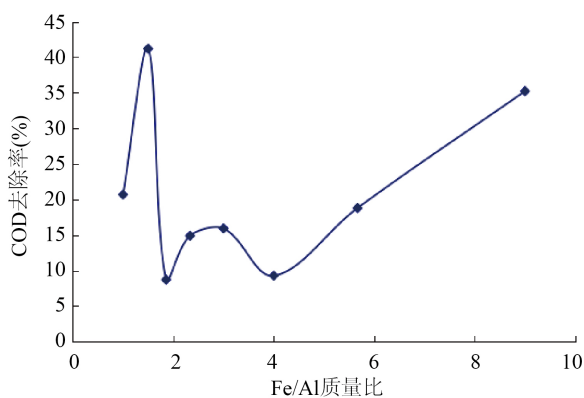


Figure 1. Influence relation between the mass ratio of Fe/Al and the removal rate of COD

图 1. Fe/Al 质量比对 COD 去除率的影响关系

由图 2 可知印染废水处理 pH 值的波动也有类似的影响, 且发现铁铝催化内电解后的印染废水 pH 较高, 对后期混凝有利。如图 3 所示, 质量比对微电解反应中  $\text{Fe}^{2+}$  和总 Fe 的浓度产生一定影响。根据本实验结果, 选择铁铝比为 3:2 为该实验条件下的最佳参数。

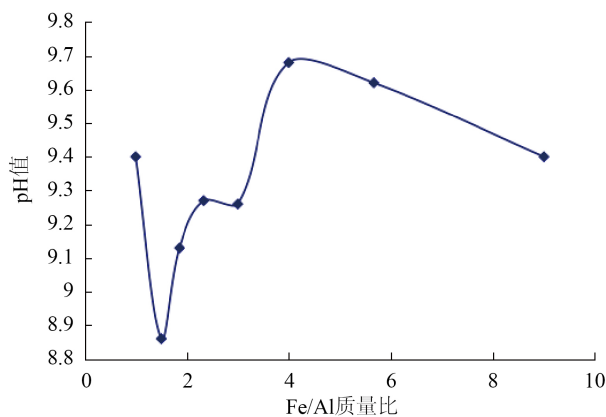


Figure 2. Variation of pH by the mass ratio of Fe/Al

图 2. 不同 Fe/Al 质量比下 pH 值的变化

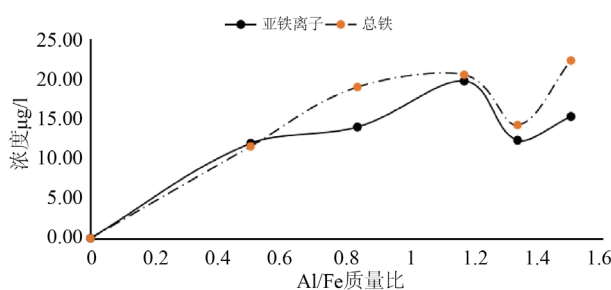


Figure 3. Changes of concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  and total Fe by the mass ratio of Fe/Al

图 3. 不同 Fe/Al 质量比下  $\text{Fe}^{2+}$  和总 Fe 的浓度变化

### 3.1.2. 进水初始 pH 的影响

因二期预处理进水 pH 在 7~8, 取二期预处理进水, 将经催化铁处理一定时间后的印染废水取 1 L, 加入一定量的液碱分别调整印染废水 pH 为 7.5、8、8.5、9、9.5、10。对试验混合废水进行 100 r/s 慢速搅拌, 充分混凝沉淀反应后, 取上清液测定出水 COD 等指标。混凝时间 30 min, 静置时间 30 min。

由图 4 可知, 初始 pH 值在 8~9.5 之间处理效果较好, 当 pH = 10 时,  $\text{Al}^{3+}$  的电化学腐蚀占主导,  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度较低, COD 去除效果降低。

## 3.2. Fe/Al 内电解处理印染废水连续性试验结果

试验水样取自绍兴滨海工业区某污水处理厂一期预处理进水。进水水质: COD 700~1100 mg/L、pH 6.80~8.6, 色度 250~350 倍。以一定量的 Fe/Al 质量比(3:2)以及填料比(0.1 kg/L)的装置中, 设置曝气装置, 使污水在铁铝催化曝气池内停留时间约 1.5 h, 沉淀时间约 2 h。在上述条件下, 进行铁铝内电解曝气催化预处理印染废水中试约 1 个月。

### 3.2.1. COD 去除情况

如图 5 所示, 根据装置连续性试验结果显示, 30 天内污水进水在 COD 为 600~1000 mg/L 时, 出水

COD 为 150~500 mg/L, COD 的去除呈现一定的变化规律, 可达到较好的预处理效果。

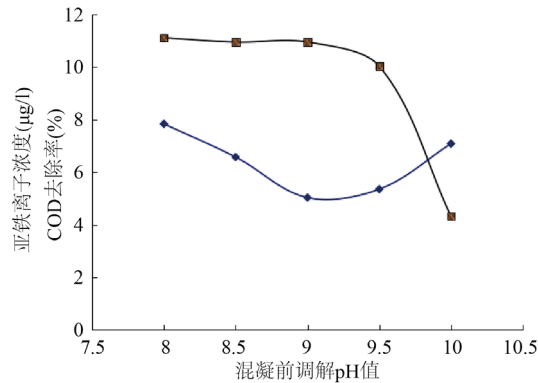


Figure 4. Influence relation between pH and coagulate effect

图 4. 进水 pH 值对混凝效果的影响

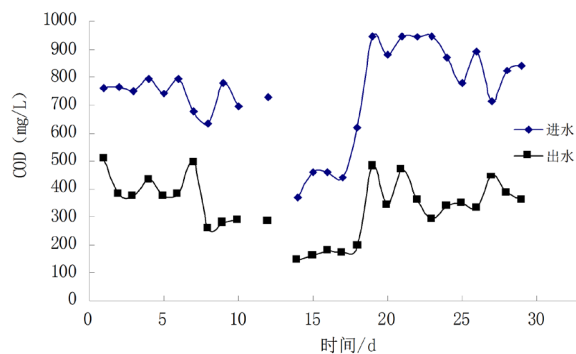


Figure 5. Variation of COD in continuous operation

图 5. 连续运行下 COD 的变化

### 3.2.2. 对 COD 的去除率以及对 B/C 值的影响

从连续 1 个月的试验结果来看, 当 COD 进水 800~900 mg/L 时, 出水 COD 可降至 300 mg/L 左右, COD 去除率 60%~70%, 且呈现良好的变化。同时, B/C 值均提高到 0.3 以上, 最高可达 0.45, 污水的可生化性得到了明显的提高, 如图 6 及表 1 所示。

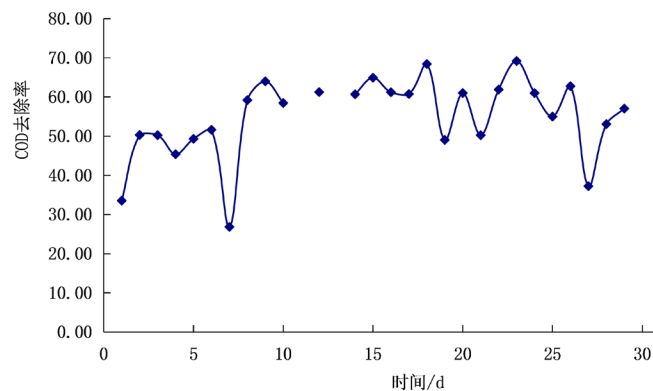


Figure 6. Variation of the removal rate of COD in continuous operation of one month

图 6. 连续 1 个月 COD 的去除率变化

**Table 1.** Variation of the valuable of B/C in continuous operation of one month**表 1.** 连续 1 个月 B/C 值的变化

B/C 值	进水	出水
1	0.274	0.369
2	0.295	0.320
3	0.306	0.450
4	0.328	0.335
5	0.315	0.362

#### 4. 结论

针对高浓度印染废水,铁铝曝气微电解催化预处理工艺是在铁催化/铝催化的研究基础上的新型预处理工艺。在处理印染废水时,COD 的去除主要是铁离子水解形成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  与有机物的混凝作用,结果显示去除率受反应 pH 影响明显,pH 较高对后期混凝有利,因为 pH 的调节主要是通过酸与铁的腐蚀作用以及铁铝在曝气条件下发生的电化学反应。COD 去除效果随着 Fe/Al 比的增加呈现一定趋势变化,即当铝量太少时,溶液中构成的微电池的数目不够,处理效果不佳,之后随着铝量的增加,铝的电解占主导,微电池的数目随之增加,处理效果随之改善。针对绍兴某工业园污水厂印染废水,采用催化铁铝内电解处理时,铁铝质量比在 3:2 左右时,效果最好。

相较于常规的催化铁或催化铝内电解体系,本工艺可提高印染化工废水预处理段 COD 去除率、降低预处理段调节 pH 时常规碱的用量,节约运营成本,同时强化了废水的 B/C,增加了后续生化处理系统的稳定性及可生化性。

#### 参考文献

- [1] 汪丹,朱剑峰.微电解技术在工业废水处理中的应用研究进展[J].中国资源综合利用,2021(5):84-86.
- [2] 周培国,傅大放.微电解工艺研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2001,2(4):18-24.
- [3] 杨虹燕,齐高相,王建辉,高旭,周月明,申渝.废水中难降解污染物电化学处理技术研究进展[J].应用化工,2020,49(3):159-164.
- [4] 刘雨知,高嘉聪,隋振英,李芳依,霍然,邹东雷.微电解技术在工业废水处理中的应用进展[J].化工环保,2017,37(2):14-18.
- [5] 付丽霞,李瑞贤,李洪瑞,郝彦龙,唐行鹏,李瑞杰.改进型铁碳微电解设备预处理络合铜废水[J].工业水处理,2019,39(1):53-57.
- [6] 常晓亮,苏赛赛,李轲,李尧.铁碳微电解法处理高 COD 废水的实验研究[J].山西化工,2021(3):22-24.
- [7] 吴秋萍,邢明敏,谢文杰.铁碳微电解法处理含吡啶废水工艺研究[J].广东化工,2020,47(11):175-177.
- [8] 李水秋.铁碳微电解技术处理难降解废水的研究进展[J].广东化工,2017,44(12):202,212-213.
- [9] 李想,吴雅琴,张高旗,朱圆圆,杨波,张林.含铜废水治理及资源化利用技术新进展[J].环境科学与技术,2018,41(8):40-46,92.
- [10] 徐文英,高廷耀,周荣丰,马鲁铭.氯代烃在铜电极上的电还原特性和还原机理[J].环境科学,2005,26(4):51-54.
- [11] 蒋雨希,杨健,董璟琦,等.铝炭微电解法对印染废水的处理[J].工业水处理,2007,27(9):58-60.
- [12] 刘海龙,吉力,张忠民.铁、铝催化过氧化氢氧化有机物特征[J].环境化学,2018,37(9):61-70.
- [13] 储祺,牛晓青,张青灵,苑梦晗,李锋民.化学原料制药废水生化前处理试验研究[J].工业水处理,2020(12):42-46,52.
- [14] 曾明,孟繁欣,韩爱龙,张延岭,朱碧馨.微电解-芬顿-AAO-臭氧催化氧化-活性炭吸附工艺处理化工园区综合

废水的中试研究[J]. 给水排水, 2021(4): 92-97.

- [15] 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水分析监测方法[M]. 第 4 版(增补版), 北京: 中国环境科学出版社, 2002.