

铁碳微电解技术在水处理中的应用

杜歌力, 贾锈玮, 杨丽丽, 陈玉鸿, 王昌稳*

枣庄学院城市与建筑工程学院, 枣庄市城乡水环境污染控制与生态修复重点实验室, 山东 枣庄
Email: *wchw434934032@126.com

收稿日期: 2020年10月1日; 录用日期: 2020年10月21日; 发布日期: 2020年10月28日

摘要

铁碳微电解水处理技术基于原电池反应, 对污染物的去除由原电池反应、絮凝沉淀、氧化还原、电化学富集、物理吸附等过程协同完成, 具有适用范围广、处理效果好、使用寿命长、成本低廉及操作维护方便等诸多优点。本文回顾了铁碳微电解技术发展过程, 介绍了技术原理, 分析了在工业废水、饮用水及人工湿地等领域的研究及应用进展, 展望了在水处理中的应用发展趋势。

关键词

水处理, 铁碳微电解, 工业废水, 饮用水处理, 人工湿地

Application of Iron-Carbon Micro-Electrolysis Technology in Water Treatment

Geli Du, Xiuwei Jia, Lili Yang, Yuhong Chen, Changwen Wang*

Institute of Architectural Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang Key Laboratory of Urban-Rural Water Environment Pollution Control and Ecological Restoration, Zaozhuang Shandong
Email: *wchw434934032@126.com

Received: Oct. 1st, 2020; accepted: Oct. 21st, 2020; published: Oct. 28th, 2020

Abstract

Based on primary battery reaction, the pollutants removal mechanism of Iron-Carbon Micro-Electrolysis technology is completed by primary battery reaction, flocculation sedimentation, oxidation reduction, electrochemical enrichment, physical adsorption and other processes, which has many advantages, such as wide application range, good treatment effect, long service life, low cost and convenient operation and maintenance. This paper reviews the development process of

*通讯作者。

Iron-Carbon Micro-Electrolysis technology, introduces the technical principle, analyzes the research and application progress in the fields of industrial wastewater, drinking water and constructed wetland, and looks forward to the research and development trend in water treatment.

Keywords

Water Treatment, Iron-Carbon Micro-Electrolysis, Industrial Wastewater, Drinking Water Treatment, Constructed Wetland

Copyright © 2020 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/>



1. 发展过程与技术原理

1.1. 发展过程

铁碳微电解法是不通电的情况下，通过铁屑和焦炭混合材料或者铁碳复合材料在电解质溶液中形成“原电池”而处理废水，对污染物的去除由原电池反应、絮凝沉淀、氧化还原、电化学富集、物理吸附等过程协同完成(如图 1 所示)。

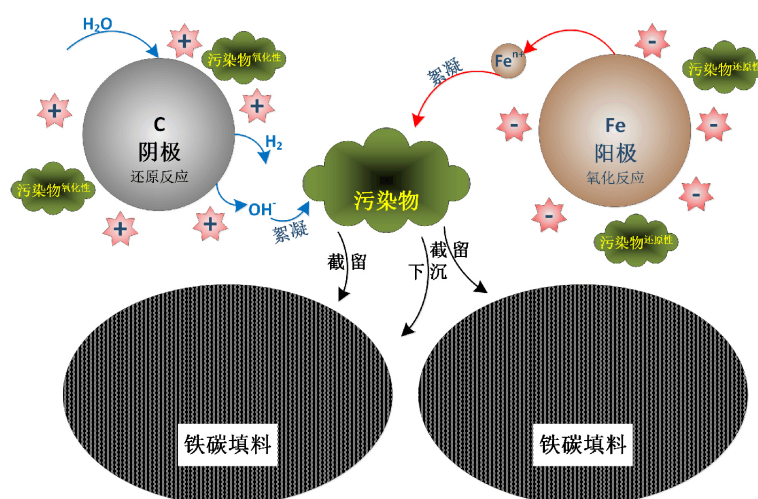


Figure 1. Schematic diagram of iron carbon micro electrolysis technology
图 1. 铁碳微电解技术原理示意图

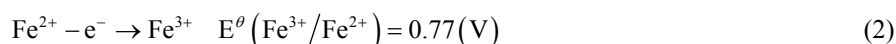
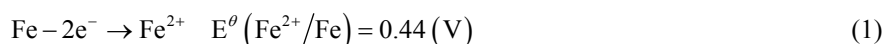
从 20 世纪 60 年代起，在美、日、苏等国被初步研究实践并工程应用，近年来在石油化工、印染、电镀以及含砷含氰方面迅速发展[1] [2]。由于此法具有适用范围广、处理效果好、使用寿命长、成本低廉及操作维护方便等诸多优点，并使用废铁屑为原料，也不需消耗电力资源，具有“以废治废”的意义[1] [2]。

1.2. 技术原理

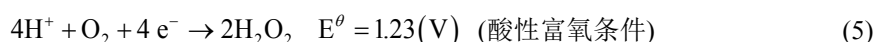
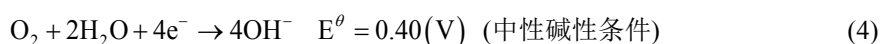
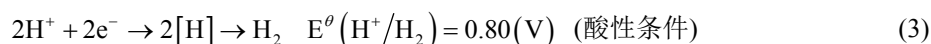
铁碳微电解技术对污染物的去除是各种机理协同完成的，目前公认的主要机理有原电池反应、絮凝-沉淀、氧化还原、电化学富集、物理吸附等[1]，微观机理如图 1 所示。

在铁碳微电解填料中发生的主要电极反应为：

阳极反应(Fe):



阴极反应(C):



生成的 H_2O_2 可与水中的 Fe^{2+} 反应生成氧化能力极强的羟基自由基($\bullet\text{OH}$):



上述过程中产生的新生态 $\bullet\text{OH}$ 、 $[\text{H}]$ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等能与废水中的许多组分发生氧化还原反应,比如能破坏有色废水中的有色物质的发色基团或助色基团,甚至断链,达到降解脱色的作用;生成的 Fe^{2+} 进一步氧化成 Fe^{3+} , 水合物具有较强的吸附-絮凝活性。

2. 在工业废水处理中的应用

铁碳微电解技术在工业废水处理中的应用表现出诸多优势:环境友好、运行成本低、操作管理方便、应用广泛、可提高废水可生化性。在工业废水,尤其难生物降解工业废水的处理中应用广泛(如表 1 所示)。

Table 1. Application of iron carbon micro electrolysis in industrial wastewater treatment

表 1. 铁碳微电解在工业废水处理中的应用

废水类型	主要工艺	主要参数	处理效果	参考文献
焦化废水	铁碳微电解协同催化氧化	铁碳微电解反应时间为 2.5 h、进水 pH 值为 3.0、气水比为 3:1, 催化氧化反应时间为 0.5h、双氧水添加量为 0.1%、进水 pH 为 3.5	COD _{Cr} 、氨氮、挥发酚类物质的去除率分别达到 30%、20%、50%以上, B/C 比由 0.26 提高到 0.45 以上	[3]
	铁碳微电解、Fenton 试剂联合氧化	铁碳质量比为 4:1, 废水用量分别为 300 mg/L 和 75 mg/L、 H_2O_2 为 1000 mg/L、pH 值为 3, 反应时间为 20 min	COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、CN-和色度的去除率分别为 61.2%、74%、56.2%和 74.3%; B/C 由 0.189 提高到 0.387	[4]
电镀废水	新型超重力电化学反应器	初始 pH 值为 11、外加电流密度为 10 mA/cm ² 、装置转速为 200 r/min	Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 去除率分别为 99.54%、97.85%、98.37%	[5]
	铁碳微电解耦合 Fenton	pH 值 3.0、铁碳质量比为 2:1、反应时间 60 min、气水比 20:1	COD _{Cr} 去除率达 95%	[6]
医药废水	铁碳微电解预处理红霉素生产废水生化处理二级出水	铁碳微电解填料为 Poten-ICME05、初始 pH 为 3.02、投加量为 100 g/L、曝气量为 60 L/h、反应时间为 90 min	COD _{Cr} 、浊度和色度去除率分别达到 78.36%、90.23%和 95.01, B/C 比由初始 0.095 提高到 0.367	[7]
	铁碳微电解耦合 Fenton	原水 COD _{Cr} 约为 15,000 mg/L、pH 值为 4.0、填料与废水体积比为 1:1、气水比为 10:1、反应时间为 180 min	COD _{Cr} 去除率为 31.8%, B/C 比提高了 1.7 倍, Fe^{2+} 浓度为 458.5 mg/L, 满足后续 Fenton 反应要求	[8]
印染废水	铁碳微电解	接触时间为 0.5 h、进水 pH 值为 1.0	色度去除率高于 94%, COD _{Cr} 去除率为 60%左右	[9]
	铁碳微电解	铁碳体积比为 1:1、pH 为 3.0 左右、反应时间 20~30 min	色度的去除率能够达到 95%以上, 同时 COD 的去除率也能达到 60%~70%	[10]
	铁、碳流化床反应器	原水色度为 1500 倍、COD _{Cr} 为 3750 mg/L	两者去除率分别达到 90%和 77%	[11]

针对成分复杂、浓度高、可生化性差的焦化废水,铁碳微电解协同 Fenton、类 Fenton 等高级氧化工艺,可大幅度提高污染物去除效能、提高废水可生化性。铁碳微电解对电镀废水中的 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子可通过氧化还原、絮凝-沉淀、物理吸附等途径进行去除。铁碳微电解对电镀废水表现出高效的处理能力,并且操作简单、无二次污染。铁碳微电解对医药废水处理效果良好,尤其含有硝基苯类化合物、抗生素类化合物等的医药废水,可显著改善可生化性,降低生化反应单元处理负荷。铁碳微电解可有效降低印染废水的色度、降低有机物含量、提高可生化性。

3. 饮用水处理

与废水处理领域的广泛研究和应用相比,铁碳微电解技术在饮用水处理领域的研究还较为缺乏。目前,仅在饮用水除 Cr^{6+} 、苯、硝酸盐等方面开展了一些研究(如表 2 所示)。

铁碳微电解技术具有很好的除磷效果,王昌稳等研究发现铁碳微电解法对高盐腌制废水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率为 100% [12] 并通过小试研究发现除磷的主要机理为 Fe^{3+} 与废水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 形成难溶性的 FePO_4 [13]。孔桂萍等 [14] 采用铁炭法对自来水厂进水突发性磷污染的去除进行研究,结果表明: $m(\text{Fe})/m(\text{C})$ 为 3:2, 反应时间为 60 min 时, TP 去除率为 97%; 动态连续试验(流量为 330 ml/h, $\rho(\text{TP}) < 1.0 \text{ mg/L}$) 出水 $\rho(\text{TP})$ 为 0.15~0.20 mg/L, 满足饮用水源水标准。李海利等 [15] 在曝气量为 $12 \text{ m}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$ 、铁碳比为 3:1、铁碳投加量为 100 g/L、水力停留时间为 4 h 的最优试验条件组合下,混合液通过 0.5~1.0 mm 石英砂滤柱后,污水中 TP 浓度由 5 mg/L 降至 0.33 mg/L,铁碳更换周期 ≥ 12 月/次,可有效降低运维成本,适合农村粗放的管理。

铁碳微电解对饮用水中硝酸盐、 Cr^{6+} 的去除主要通过氧化还原反应。水中 NO_3^- 、 NO_2^- 在微电解环境下可与 H^+ 发生反应生成 NH_4^+ 或 N_2 [16]。 $\text{Cr}(\text{VI})$ 在水中的主要存在形式 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与零价铁接触发生氧化还原反应生成 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} , 并且反应过程中溶出的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 水解形成的具有良好絮凝作用的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体,能将废水中不能电化学去除的溶解态离子吸附在其表面上,最后通过絮凝沉淀而被去除 [17]。

Table 2. Application of iron carbon micro electrolysis in water treatment

表 2. 铁碳微电解在饮用水处理中的应用

指标	主要参数	处理效果	参考文献
磷	$m(\text{Fe})/m(\text{C})$ 为 3:2, 反应时间为 60 min	TP 去除率为 97%; 连续运行出水 $\rho(\text{TP})$ 为 0.15~0.20 mg/L	[14]
	曝气量为 $12 \text{ m}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$ 、铁碳比为 3:1、铁碳投加量为 100 g/L、HRT 为 4 h、0.5~1.0 mm 石英砂滤柱	污水中 TP 浓度由 5 mg/L 降至 0.33 mg/L。	[15]
硝酸盐	铁碳质量比为 3:1、HRT 为 60 min、进水 $\text{NO}_3^-:\text{H} = 1:5$	初始硝酸盐浓度为 30 mg/L 时, 稳定阶段出水硝酸盐平均浓度为 2.60 mg/L	[16]
Cr^{6+}	铁碳质量比 7:3、固液比 14:100 (g: mL)、反应时间 40 min、温度 $25^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$	95%以上	[17]
	铁炭投加量为 $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 超声强化	95%以上	[18]

4. 铁碳基质人工湿地

依托铁碳微电解填料内部丰富的氧化还原微环境,废水中大分子有机物可转化为小分子,从而提高废水反硝化脱氮效果;铁碳微电解反应产物 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的絮凝沉淀作用可有效提高除磷效能,铁碳基质人工湿地克服了传统人工湿地存在的一些技术缺陷。近期的一些研究和工程实践中,将铁碳微电解基质与普通人工湿地基质相混合,实现了铁碳微电解技术与人工湿地技术的耦合,展现出良好的应用前景。

陈欣等 [19] 对比研究了铁碳微电解强化湿地和普通人工湿地对废水中氨氮、硝态氮、总磷和化学需氧

量的去除效果, 研究表明: 当 HRT 为 6 d 时, 铁碳微电解强化人工湿地比氨氮、硝态氮、总磷和化学需氧量的去除率分别为 96.00%、97.44%、97.46%和 86.12%, 分别比普通人工湿地高 5.21%、3.35%、13.59%和 22.96%, 添加铁碳微电解材料可以提高人工湿地对氨氮、硝态氮、总磷和化学需氧量的去除率。Jia 等[20]构建了铁碳微电解强化型人工湿地技术, 通过铁碳微电解填料中的电子传递作用显著提升了自养反硝化过程, 地下水中硝酸盐去除率最高可达 87%; 同时利用生物炭的吸附功能及金属离子的絮凝、沉淀作用, 实现了地下水中重金属(Cr 和 Pb)的高效去除(75%~97%)。田开放[21]对比了传统人工湿地和铁碳微电解耦合人工湿地对不同浓度硫丹废水的处理效果, 表明铁碳微电解耦合人工湿地系统能够有效适应高浓度硫丹的冲击, 铁碳填料能够减轻硫丹对人工湿地微生物的不利影响, 同时激活功能微生物活性。

反硝化脱氮是人工湿地脱氮的主要方式, 尾水中可利用碳源不足限制了反硝化作用的进行, 影响湿地系统的脱氮效率[22], 且冬季低温污染物去除效率低[23]这些是限制人工湿地进一步推广应用的重要原因之一。郑晓英等[24]构建了能够形成良好的好氧/缺氧环境的垂直流人工湿地(ICIE-VFCW), 研究表明 ICIE-VFCW 全年、暖季、寒季 TN 平均去除率较普通垂直流人工湿地分别提高 13.72%、12.90%、16.17%, 湿地基质掺杂铁炭可促进尾水中大分子有机物转化为小分子, 为微生物提供更多可利用碳源, 从而提高脱氮效果。

铁碳基质人工湿地具有较好的脱氮除磷效能、较低的运行费用、简单的管理维护等特点, 非常适用于分散式的农村污水处理。随着农村水环境整治的大力推进, 加快研究和应用铁碳基质人工湿地具有十分重要的社会效益。

5. 在水处理中的应用发展趋势

近年来随着我国废水处理标准的日渐提高, 铁碳微电解技术多反应机理协同作用、以废弃工业材料为原料的优点逐渐得到重视, 尤其以废治废、环保友好的特点使其具有广阔的应用空间, 结合工艺特点及最新研究, 我们认为铁碳微电解在水处理中的应用发展趋势主要有以下几个方面:

5.1. 除磷

铁碳微电解电极反应过程产生的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 及其水解产物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 都具有良好的除磷效果, 一些最新研究也证实了铁碳微电解处理的有效性和可靠性[12] [13] [14] [15]。探究如何与现有主流城市污水处理工艺相结合, 有助于进一步拓展铁碳微电解除磷的应用。

5.2. 铁碳基质人工湿地

铁碳微电解填料内部丰富的氧化还原微环境、提高废水可生化性改善脱氮效果、电解反应产物 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的絮凝沉淀除磷作用等优势可有效克服传统人工湿地存在的一些技术缺陷[19] [20] [21] [24]。将铁碳微电解基质与普通人工湿地基质有机结合, 实现了铁碳微电解技术与人工湿地技术的耦合, 展现出良好的应用前景。另外低维护、低运行费用的特点可有效降低运维成本, 适合农村粗放的管理。

5.3. 填料性能改进及运行工艺优化

传统的铁碳微电解技术存在许多缺陷, 目前对该技术的研究和发展主要集中在填料性能的改进和运行工艺的优化。通过改性、添加外加剂等方式获得的新型铁碳填料被开发出来, 应用于工业废水处理, 展现出出色的处理能力[25] [26] [27]。将传统的固定床运行改为流化床、内循环填料床[11] [28] [29]。

6. 结语

铁碳微电解水处理技术非常符合当下对环境友好可持续水处理技术的需求。随着对铁碳填料的改进、

运行工艺的优化等研究的持续深入, 铁碳微电解技术正逐渐形成完善的技术理论体系、工艺规范标准, 该技术的工程化应用也必将越来越广泛, 从而在水污染控制、水环境修复领域发挥重要作用。

参考文献

- [1] 姜兴华, 刘勇健. 铁碳微电解法在废水处理中的研究进展及应用现状[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(1): 26-27.
- [2] 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]. 环境工程学报, 2002, 3(4): 69-73.
- [3] 杨慧贤, 田京雷, 王兵, 等. 高含碳金属化球团制备及对焦化废水的处理[J]. 环境工程学报, 2018, 12(4): 999-1006.
- [4] 陈芳艳, 钟宇, 何军, 等. 铁屑/焦炭/H₂O₂法预处理焦化废水的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(8): 90-92.
- [5] Wang, J.D., Chen, X.L., Yao, J.C., *et al.* (2015) Decomplexation of Electroplating Wastewater in a Higece Electrochemical Reactor with Rotating Mesh-Disc Electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, **10**, 5726-5736.
- [6] 李诗瑶, 姚创, 罗晓栋, 等. Fe/C 微电解联合 Fenton 法处理综合电镀废水[J]. 广东化工, 2016, 43(10): 150-151.
- [7] 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(s1): 209-213.
- [8] Xu, X., Cheng, Y., Zhang, T., *et al.* (2016) Treatment of Pharmaceutical Wastewater Using Interior Micro-Electrolysis/Fenton Oxidation-Coagulation and Biological Degradation. *Chemosphere*, **152**, 23-30. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.100>
- [9] 罗旌生, 曾抗美, 左晶莹, 等. 铁碳微电解法处理染料生产废水[J]. 水处理技术, 2005, 31(11): 67-70.
- [10] 梁耀开, 王汉道, 秦文淑. 铁碳微电解法处理印染废水的试验研究[J]. 广东轻工职业技术学院学报, 2003(3): 19-21.
- [11] 张键, 季俊杰, 徐乃东, 等. 铁、炭流化床预处理染料废水研究[J]. 中国给水排水, 2001, 17(8): 6-9.
- [12] 王昌稳, 雷泽远, 李军, 等. 铁碳微电解预处理高盐腌制废水反应器运行方式研究[J]. 中国给水排水, 2018, 34(15): 95-100.
- [13] 姜云鹏, 王昌稳, 耿征颜, 等. 铁碳微电解除磷机理及影响因素[J]. 环境科技, 2019, 32(6): 8-11.
- [14] 孔桂萍, 罗建中, 娄继琛, 等. 基于铁炭法的自来水厂进水突发性磷污染控制技术研究[J]. 环境工程, 2016, 34(11): 40-44.
- [15] 李海利, 黄帆, 章婷婷. 铁碳-砂滤的深度除磷工艺在农村生活污水处理中的应用[J]. 净水技术, 2020(7): 139-144.
- [16] 张懿文, 罗建中, 张喻翔, 等. 精确 pH 条件下微电解法去除饮用水中硝酸盐的研究[J]. 环境工程, 2015, 33(12): 35-38.
- [17] 李春霞, 罗建中, 邓俊强, 等. 铁碳微电解处理饮用水源中 Cr(VI)污染[J]. 环境工程学报, 2016, 10(5): 2471-2477.
- [18] 郭雪娥, 罗建中, 何潇, 等. 电解/超声强化铁炭法处理饮用水源中的 Cr(VI) [J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2150-2156.
- [19] 陈欣, 祝惠, 阎百兴, 等. 铁碳微电解基质强化人工湿地污染物去除率的室内模拟实验[J]. 湿地科学, 2018, 16(5): 684-689.
- [20] Jia, L.X., Liu, H., Kong, Q., *et al.* (2020) Interactions of High-Rate Nitrate Reduction and Heavy Metal Mitigation in Iron-Carbon-Based Constructed Wetlands for Purifying Contaminated Groundwater. *Water Research*, **169**, Article ID: 115285. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115285>
- [21] 田开放, 张漓杉, 张静, 等. 铁碳微电耦合人工湿地系统处理硫丹废水研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(6): 25-31.
- [22] Fan, J., Zhang, B., Zhang, J., *et al.* (2013) Intermittent Aeration Strategy to Enhance Organics and Nitrogen Removal in Subsurface Flow Constructed Wetlands. *Bioresource Technology*, **141**, 117-122. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.077>
- [23] Fan, J., Zhang, J., Ngo, H.H., *et al.* (2016) Improving Low-Temperature Performance of Surface Flow Constructed Wetlands Using *Potamogeton crispus* L. Plant. *Bioresource Technology*, **218**, 1257-1260. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.110>
- [24] 郑晓英, 朱星, 周翔, 等. 铁炭内电解垂直流人工湿地对污水厂尾水深度脱氮效果[J]. 环境科学, 2017, 38(6): 2412-2418.

- [25] 刘啸乾, 李剑超, 刘琰, 等. 新型铁碳复合材料合成及其对染料废水脱色性能的试验研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(8): 43-46.
- [26] 周璇, 王灿, 季民, 等. 新型水处理铁炭微电解材料的制备及应用[J]. 工业水处理, 2012, 32(3): 23-26.
- [27] Zhang, Y., Yi, Z., Wei, L., *et al.* (2018) Modified Iron Phosphate/Polyvinyl Alcohol Composite Film for Controlled-Release Fertilisers. *RSC Advances*, **8**, 18146-18152. <https://doi.org/10.1039/C8RA01843J>
- [28] Han, Y., Li, H., Liu, M., *et al.* (2016) Purification Treatment of Dyes Wastewater with a Novel Micro-Electrolysis Reactor. *Separation & Purification Technology*, **170**, 241-247. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.058>
- [29] Ruan, X.C., Liu, M.Y., Zeng, Q.F., *et al.* (2010) Degradation and Decolorization of Reactive Red X-3B Aqueous Solution by Ozone Integrated with Internal Micro-Electrolysis. *Separation & Purification Technology*, **74**, 195-201. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.06.005>