

摘要

催化铁内电解法是一种全新的污水处理技术，通过在单质铁中加入铜单质组成双金属腐蚀电池，增强了铁基体的还原性能和反应速率，提高了电化学反应的效率，使更多的难降解有机物还原为可生物降解有机物。

对催化铁内电解法中铁表面腐蚀历程以及电化学还原过程进行了初步探索。采用琼脂固定电解质溶液并加入酚酞指示剂和铁氰化钾显色剂，直观地表征了 Cu/Fe 体系的腐蚀速度、铜的电化学还原以及铁表面何处腐蚀较强等问题。结果表明，铜的引入加快了铁腐蚀，铁铜接触点并非铁的腐蚀强点；有机物能在铁表面发生还原反应，也能在铜表面得到电子发生还原反应。

对催化铁内电解法中使用铁镀铜材料代替原铁铜体系进行了初步探索。以部分中性、还原染料作为脱色对象，考察了铁镀铜内电解法的脱色效果，并与原铁铜、单纯铁内电解法进行对比研究。通过研究铁表面镀铜率、进水 pH 值、共存离子等因素对染料脱色效果的影响，表明，铁镀铜内电解法对部分染料的脱色效果要优于原铁铜、单纯铁内电解法；建议铁表面镀铜率为 0.3%，铁镀铜内电解法比原铁铜内电解法节约成本约 0.91 万元/tFe。

为考察铁镀铜内电解法的连续流处理效果与镀铜层在运行过程中的稳定问题，首次开发了铁镀铜内电解反应床。考察了不同影响因素对脱色效果的影响，并与单纯铁内电解法进行比较。结果表明，铁镀铜体系对部分染料的脱色效果优于单纯铁体系；水力搅动是脱色效果的决定性因素，三倍回流对脱色效果提高的作用有限，微曝气能大幅度提高脱色效果；三个月内，单纯铁、铁镀铜体系消耗的铁分别为总铁量的 1.0%、3.0%，铜的脱落量为总镀铜量的 4.6%，

新镀铜配方能够提高镀铜层与铁基体结合力，镀铜层抗氧化性较强。与单一硫酸铜镀铜法相比，成本低约 30%，实验结果表明，采用新老两种配方镀铜的两套体系对中性枣红 GRL 的脱色效果基本相同。

关键词：催化铁内电解法；琼脂；新型反应床；化学置换镀铜

Abstract

The catalyzed iron inner electrolysis process is a new developed method for wastewater treatment. Zero-valent copper is adopted as cathode to form the galvanic cells with zero-valent iron, which make the reduction capacity of zero-valent iron and the efficiency of electro-chemical reaction improved. It is easier for the refractory organic pollutants to turn into biodegradable matters through this process.

The process of the surface corrosion in iron and electrochemical reduction was been studied. The characterization of the corrosion rate and electrochemical reduction of copper electrode as well as which place corrodes most on the surface of iron was characterized by the method of adding agar, phenolphthalein and potassium ferricyanide into electrolyte solutions. Results showed that the adoption of copper could accelerate the corrosion rate of iron, the contact position of copper and iron didn't always corrode most. Organic matter would be reduced on the surface of iron as well as the surface of copper.

In the catalyzed iron inner electrolysis process, the material of copper-plated iron was adopted to treat Neutral Bordeaux GRL and other dyes, which compared with the effect of primary Cu/Fe inner electrolysis and iron inner electrolysis process. The influencing factors such as catalyst dosage, DO, coexisted ions and temperature were studied to evaluate the effect on the reduction of Neutral Bordeaux GRL by these three processes, results showed that the removal rate of Neutral Bordeaux GRL by copper-plated iron system was higher than the other two processes. The optimal mass ration of catalyst and iron for Cu/Fe bimetal was about 0.2%-0.3%, which saved about 9,100 yuan/tFe than the primary Cu/Fe inner electrolysis.

In order to review the reductive degradation capacity of pollutant by the lab-scale continuous flow experiment of copper-plated iron inner electrolysis process and the stability of the copper-plated layer, a New-type Reaction Bed of copper-plated iron inner electrolysis process was designed. The Neutral Bordeaux GRL was regarded as the discoloring object, and the influence of various factors on the

decoloring effect of copper-plated iron inner electrolysis process was studied, which compared with the effect of iron inner electrolysis. The results showed that the hydraulic stirring was the decisive factor, increasing the circulatory flow had a little improvement on the decoloring effect. Micro-aeration could improve the decoloring effect by a large margin. Within 3 months, there was 4.6% of 19.4g plated copper falling off from iron. The wastage of copper-plated iron inner and iron inner electrolysis was 3.0%, 1.0% respectively.

The copper-plating layer of the new formula had the characteristic of good binding capacity, high resistance to oxidation, low cost. The cost of the new formula was 70% of the traditional formula, and the decoloring effect of copper-plated iron system which made by the new formula was similar to the traditional one.

Key word: Catalyzed Iron Inner Electrolysis Process; Agar; New-type Reaction Bed;
Copper plating of chemical displacement

同济大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

签名：李毅刚
2007 年 01 月 20 日

第1章 绪论

铁内电解法是近 20 年发展起来的颇为有效的废水处理方法，是利用金属铁为反应材料对废水中的污染物质进行还原处理而使其得到降解的水处理工艺。20 世纪 70 年代前苏联的科学工作者把铁屑用于印染废水的处理中，80 年代该方法被引入我国，并在印染废水、农药废水的处理方面发挥了一定的作用。但是传统的铁屑法或者铁碳法一般需要调节废水 pH 为酸性，导致铁消耗量过大，而且长期运行会发生板结、堵塞等问题，致使未能很好的推广应用。传统的铁碳法过分强调了混凝沉淀作用，而没有重视铁还原作用以及电化学还原作用。同济大学城市污染控制国家工程研究中心在多年的研究基础上提出了“高级催化还原技术”，其核心思想就是发挥铁的电化学还原作用，该技术已被列为国家高技术发展计划。从而拓展了铁还原技术以及铁屑法的应用和发展，近几年来，催化铁内电解法已经广泛地应用于硝基芳香族化合物、氯代有机物、偶氮染料、有机氯农药等有机污染物和 Cr(VI)、As(V)、U(VI)、NO₃⁻等无机污染物的治理研究中，并取得了较多研究成果。

1.1 铁内电解法处理废水的基本原理

1.1.1 内电解反应

铁内电解法是基于金属腐蚀溶解的电化学原理，即利用两种具有不同电极电位的金属或金属和非金属相互接近，浸没在导电性的溶液（废水）中形成原电池，并形成电场。借助电场作用，使废水中的胶体粒子和杂质通过电极沉积、凝聚和氧化还原的电化学反应，使废水得到净化。

一般来说，铸铁和碳钢中含有较多的杂质元素，其中的 Fe₃C、石墨等以极小的颗粒形式分散在铁基体中，与金属铁基体组成了腐蚀微电池。Fe₃C、石墨等为阴极，加速了金属铁的阳极氧化腐蚀而释放出更多的电子，促进了氧化性物质在阴极上的还原。当体系中加入其它惰性金属或活性碳等宏观阴极材料时，与金属铁基体形成宏观腐蚀电池，为还原反应提供了反应界面，进一步加速了金属铁的氧化腐蚀。其基本电极反应如下：

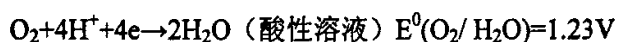
阳极反应: $\text{Fe}-2\text{e}^{-}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})=-0.44\text{V}$$

阴极反应: $2\text{H}^{+}+2\text{e}^{-}\rightarrow\text{H}_2$

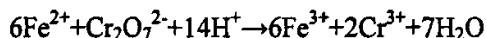
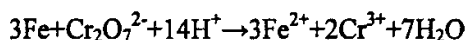
$$E^0(\text{H}^{+}/\text{H}_2)=0\text{V}$$

当有 O_2 存在时:



1.1.2 还原反应

由于金属铁是具有还原能力的活泼金属,在偏酸性水溶液中能够直接将偶氮染料还原成相对较易氧化分解的胺基有机物。在金属活动顺序表中排在元素铁后面的金属离子可能被铁置换出来并沉积在铁表面上,一些氧化性较强的离子或者化合物也会被铁或者 Fe^{2+} 还原成毒性相对较小的还原态。例如,在酸性条件下铁或亚铁离子能与 Cr(VI) 发生反应,转化成毒性较弱的 Cr(III) 还原态,反应方程式如下:



1.1.3 铁离子混凝作用

铁内电解法在处理废水过程中会产生大量的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ,由 Fe^{3+} 水解生成的氢氧化铁胶体表面带正电荷,是很好的混凝剂,能与废水中带相反电荷的一些物质或者电解质发生沉聚作用。在中性或者碱性条件下,生成氢氧化铁及氢氧化亚铁能有效的吸附废水中的大分子物质,两种离子开始沉淀和完全沉淀的 pH 值如下表所示:

表 1.1 铁的氢氧化物开始沉淀和完全沉淀的 pH 值 (设铁离子浓度为 0.01mol/l)

氢氧化物	开始沉淀时 pH 值	沉淀完全时 pH 值
Fe(OH)_2	7.5	9.7
Fe(OH)_3	2.3	4.1

由上表可知,当溶液 pH 值为 4.1 时,三价铁离子已经完全沉淀,可将废水中的悬浮物、部分高分子染料分子混凝除去。反应若在充氧的条件下进行,内电解反应生成的二价铁离子大部分会被氧化成三价铁离子,进而水解生成氢氧化铁,能充分发挥其混凝作用。

1.2 铁内电解法在废水处理中的应用

1.2.1 还原印染废水

染料废水具有水量大,色泽深,毒性大,生物降解性差等特点,是当前环保治理工作的一大难题^[1]。目前,国内对染料化工废水的处理一般采用传统的二级生物处理法,包括悬浮活性污泥法、接触氧化法等。废水经二级处理后,虽然能改善出水水质,但生物法对色度的去除效果较差^[2]。近年来,铁内电解法对染料的脱色引起国内外学者的广泛关注,并从不同方面进行大量的研究,取得了丰硕的科研成果。

Cao 等人^[3]的研究表明,染料脱色的速率与铁屑的表面积浓度($\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$)成线性关系,随着酸度和金属铁表面积的增加而显著增大。Sangkil 等人^[4]采用铁粉对九种偶氮染料进行脱色试验,试验结果表明该过程符合一级动力学方程,偶氮染料降解后生成苯胺类物质。试验中还对染料的起始浓度、振荡速率及染料分子结构等因素进行了研究。

Matis 等人的研究表明^[5],由于内电解过程中电极反应会生成新生态的氢,能与溶液中的许多组分发生氧化还原反应,破坏染料分子中的发色或助色基团,甚至断链,达到脱色的目的。

陈灿等人^[6]采用扫描电镜和 X 射线光电子能谱技术对铁屑法处理含染料废水中铁屑反应前后的表面进行了研究。结果表明,铁屑表面主要由 Fe, C, O, S, Si 以及其它构成铸铁的微量元素等组成,表面快速氧化是染料脱色的关键和前提步骤,表面羟基氧化物增多是铁屑失活的重要原因,超声方法是铁屑再生方法之一。

谭国民等人^[7]采用从自然界中采集,经分离、纯化,得到的对染料废水脱色效果较为明显的菌株,应用内电解法对染料废水进行预处理,提高其可生化性之后,进行活性染料染色废水的生物处理试验。试验结果表明,经过该工艺处

理,出水水质稳定,达到(GB8979-1996)国家一级排放标准。另外,铁内电解法对印染废水脱色过程中,会生成较多新生态的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 水解成相应的氢氧化物,同样能通过混凝作用去除大分子的染料。

1.2.2 还原硝基芳香族化合物

硝基芳香族化合物往往具有生物毒性大、难生物降解等特点。其上的硝基为拉电子基团,使苯环上的电子云密度下降,要对其进行氧化处理有一定困难。但由于硝基中的氮原子为+3价,可以作为电子受体被还原。当硝基苯被还原苯胺后,其毒性可降低50倍,B/C可升高到0.4左右,大大提高了废水的可生化性,减少了对后续生物处理的影响,同时降低了排入水体后对人类身体健康的影响。

Hung 等人^[8]研究了超声波与金属铁耦合还原硝基苯,试验结果表明,超声空化可以连续清洗、活化金属铁的表面,保持金属铁表面较为洁净,增强金属铁反应活性,加快反应物与金属铁表面的传质接触,加快了硝基苯还原速度。

赵德明等人^[9]用 Fe-C 内电解法+ H_2O_2 组合工艺处理对氯硝基苯废水,控制 pH 为 3.0,停留 2h 以后,对氯硝基苯的转化率达到 83% 左右,有效的降低了氯硝基苯对微生物的毒性,达到预处理的效果。

李宁林等人采用“微电解-UASB-PACT”工艺处理高浓度硝基苯类废水,试验结果说明微电解确实能提高工业废水的可生化性,废水处理后续其各项污染物指标 pH、SS、 COD_{Cr} 、色度日均浓度均达到 GB8978-1996《污水综合排放标准》中一级标准,处理效果好,出水水质稳定^[10]。

1.2.3 还原氯代有机物

有机氯化物广泛应用于化工、电子、医药、农药等工业,对环境和健康的影响日益引起全球的重视,但由于其作为溶剂和萃取剂的优良特征,在工业使用中还不能将其完全放弃。几乎所有的氯代芳烃及其衍生物都有毒性且难降解,进入环境后将对生态环境造成长期威胁,一部分氯代有机物被联合国环境规划署 UNEP 公布为持久性有机污染物 (POPs)^[11]。

氯代有机物尤其是多氯代污染物通常作为 Lewis 酸 (电子受体) 而难以采用高级氧化技术 (AOPs) 有效处理。有机氯化物的降解产物 Cl^- 的强腐蚀性,也

使得 SCWO 法对氯代有机物的处理受到了限制。近年来,利用金属铁及其化合物脱氯降解氯代有机物降低其生物毒性正成为研究的热点。

Gotpagar 等人^[12]利用金属铁还原三氯乙烯(TCE),试验结果表面,TCE 的还原量与溶液中溶解的金属铁浓度呈线性关系,减小颗粒粒度能提高反应速率。

另外,由于铁内电解法适用范围广、处理效果良好、运行成本低廉等优点,科研工作者们还利用铁内电解法对其他有机污染物及无机污染物的还原处理进行了研究,进一步拓宽了铁内电解法的应用范围。大量研究表明,铁内电解法能够还原处理诸如晴纶废水^[13]、含油废水^[14]、酯化废水^[15]等有机污染物,同样也能够还原处理多种无机污染物如:铬^[16-18](CrO_4^{2-})、砷^[19-22](As(III)As(V))、铜^[23](Cu^{2+})等。近年来,铁内电解法已经成为地表水、地下水、土壤治理的热门方法之一,地下水中污染物主要包括氯代烃、有机氯农药、铬、砷、铅等有毒有害物质,可采用金属铁渗透床技术处理如 PRB^[24]等实现将污染物降解、去除或固定的目的。吴双桃等人^[25]研究了零价铁对土壤中硝基苯的还原作用,结果表明,硝基苯类化合物转化为苯胺等化合物,对硝基苯和间二硝基苯在黏土中的还原率分别达到 91%和 90%。不同土壤物理化学性质与硝基苯类化合物的还原率有密切关系,中性偏酸的土壤有利于硝基苯类化合物的还原和降解,降解率随有机质含量升高而增高。

1.3 催化铁内电解法污水处理技术

目前,由于铁屑内电解法低廉的成本与良好的处理效果,已经广泛地应用于废水处理领域中。同时,在实际应用过程中铁屑内电解法也存在以下问题^[26-32]。

(1) 铁屑处理装置处理一段时间后,铁屑易结块、钝化,出现股流等现象,大大降低了处理效果。

(2) 铁屑内电解法通常在酸性条件下进水,但是在酸性条件下铁屑大量溶解,加碱中和产生沉淀多,增加了脱水工序的负担,废渣的最终处理成为问题。

针对以上问题,研究人员以铁碳内电解法作为发展载体,催生出许多改良、甚至全新的内电解污水处理技术,催化铁内电解法就是其中之一。该方法是在铁屑中加入惰性电极材料或非金属其构成双金属体系,以提高内电解反应的反应效率及对某些有机物的还原性能。赵丽辉等人^[33]利用 Cu/Zn、处理含 TNT、

RDX 的炸药废水, 试验结果表明双金属体系可将 TNT 和 RDX 去除 94% 以上, 出水 TNT、RDX 含量分别在 0.5mg/L、1.0mg/L 以下, B/C 值从 0.17 提高到 0.5 以上, 出水对鱼类无急性中毒现象。魏红等人^[34-35]考察了镍/铁双金属对莠去津的催化还原特性, 结果表明, 相对于铁粉, 镍/铁双金属体系对莠去津具有更好的脱氯性能。Kim^[36]等人采用金属铁、Ni/Fe、Pd/Fe、Pt/Fe 对五氯苯酚进行了还原脱氯研究, 分析反应产物时检测到四氯苯酚的存在, 说明了还原反应的存在。本课题在前人研究的基础上对催化铁内电解法的作用机理及其生产性功能拓展进行了一些研究。

第2章 研究背景、意义和内容

2.1 研究背景和意义

化工行业废水是工业废水的主要组成之一，其种类繁多、水质复杂，大多数含有有毒有害及难降解的物质，每年的排放量占全国工业废水排放总量的20%以上。对于化工废水的污染防治，国内外的研究和发展趋势，主要从推行清洁生产实现全过程治理，将化工企业向集中、联合发展以实现废水的末端集中治理。我国的化工企业中，中小企业比例高，大多数仍属于粗放型和技术水平相对薄弱的企业，废水排放达标率仍然很低，因此废水的末端治理仍然是今后相当长时间内的主要任务。在企业内部适当进行预处理后，将化工废水进行集中的深度处理已经成为受到广泛关注的研究与应用方向之一。

同济大学城市污染控制国家工程研究中心针对目前难生物降解废水处理的现状，经过长时间的机理分析研究，开发出“高级催化还原技术”，申请到国家“863”高新技术研究发展规划资助项目《高级催化还原技术与设备》（项目编号：2002AA601270）。该技术基本原理是利用金属铜作为惰性电极，金属铁为还原剂形成催化还原体系，还原处理水中含强拉电子基团的难降解有机物如硝基芳香族化合物、氯代有机物等，并能使更多种类的重金属离子在电极上得到还原，在铁碳法的基础上提高了还原效果。

催化铁还原技术还具有以下特点：适用水质范围广（pH3.0-11.0），不再仅仅局限于酸性废水。在氧化-还原反应进行的同时，生成的亚铁离子在微曝气的条件下被氧化成铁离子，水解生成氢氧化铁产生混凝作用，部分有机物被混凝去除，减少了后续生物处理的负荷量。催化材料金属铜在反应过程中几乎不消耗，不会发生催化剂中毒现象，工艺的运行费用较低。

目前催化铁还原技术在应用中多选择铜刨花、铜丝等作为阴极，由于铜市价不断走高，便于能更广泛的应用于生产实践，同时进一步考察单质铜在该方法中的作用机理，本论文主要研究直接在铁基体上镀铜替代铜丝作为阴极的可行性，通过对比其与铜丝作为电池阴极对部分染料脱色的效果，初步探讨电极材料的改变对催化铁还原技术的影响，并对传统钢铁件化学置换镀铜工艺参数进行调整，确立适合形成Cu/Fe双金属腐蚀体系的工艺参数。本课题还探讨了新型反应床的开发，将铁滤料做成新型化产品后进行镀铜，形成Cu/Fe双金属腐蚀

体系,通过批次连续流方式考察其对部分染料的脱色效果,有助于进一步了解催化铁还原技术的作用机理及反应历程,为催化铁还原技术的实际应用提供一些指导意义。

2.2 研究内容

本论文主要以中性枣红 GRL、阳离子兰、还原棕 GG 等作为脱色对象,以试验研究为主要手段,结合化学基础理论分析,研究镀铜替代铜丝作为阴极材料的可行性,主要包括以下几个方面的内容:

1、采用琼脂固定电解质溶液,即将铁体系与 Cu/Fe 双金属体系的腐蚀过程固定在某一范围内发生,初步表征两套体系的腐蚀速度及铁表面腐蚀弱点等问题。

2、催化铁内电解法中应用铁镀铜电极的研究

(1) 以铁刨花为主要原料,按照不同镀铜率进行镀铜,以染料作为脱色对象,在不同影响因素下,对比考察不同镀铜率下的铁刨花对染料的脱色率,确定在铁基体上镀铜最适宜的镀铜率。镀铜率是指镀在铁基体表面的铜单质与铁基体的质量之比。

(2) 以中性枣红 GRL 作为脱色对象,在不同影响因素下,对比单纯铁内电解、原铁铜内电解、铁镀铜内电解三套体系的脱色效果,通过对反应动力学研究,探讨了三套体系脱色的反应机理。

(3) 研究溶液中的共存离子 Cl^- 、 NH_4^+ 对染料脱色的影响效应。探讨共存离子对阳极铁与阴极铜的腐蚀和染料脱色过程的影响规律,为 Cu/Fe 双金属体系在实际应用中提供了理论指导。

3、新型反应床的开发。通过对比单纯铁内电解体系与铁镀铜内电解体系两套体系在不同影响因素下对酸性红 B 的脱色效果,初步确立了铁镀铜内电解体系新型反应床的工艺参数,并对阳极铁的腐蚀与阴极铜的脱落进行试验研究和理论分析。

4、通过对传统钢铁件化学置换镀铜工艺参数进行调整,优化了铁滤料镀铜的工艺参数,提高了铜层与铁基体结合力,降低了镀铜所需成本。

第3章 Cu/Fe 内电解法反应表面的研究

3.1 实验原理与方法

在铁基体上直接镀铜形成铁镀铜内电解材料, 由于铜铁接触点上铁的腐蚀可能较为厉害, 造成在较短的时间内出现铜单质大量脱落, 使得铁镀铜材料失效, 且电解质溶液中各种分子、离子扩散速度较快, 无法直接观测铁表面腐蚀过程。因此本章实验旨在通过添加药剂固定电解质溶液, 使腐蚀过程固定在某一范围内发生, 便于以直观的方法初步表征 Cu/Fe 双金属体系的腐蚀速度及铁表面腐蚀强点等微观问题, 作为后续铁镀铜实验研究的理论基础。

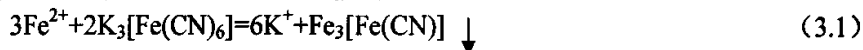
本章试验采用琼脂固定电解质溶液, 降低其中各种分子、离子的扩散速度, 将腐蚀过程固定在某一范围内发生。金属铁作为阳极, 腐蚀产生大量亚铁离子, 由于铁氰化钾能够与亚铁离子生成蓝色的滕氏蓝沉淀, 因此可以通过在溶液中添加铁氰化钾来表征阳极铁表面上腐蚀强点等问题; 金属铜作为阴极, 由于析氢腐蚀或吸氧腐蚀会导致阴极周围 pH 升高, 且酚酞指示剂遇碱变红, 可以采用在溶液中加入酚酞试剂来表征阴极铜上电子传递等问题, 具体实验步骤如下:

① 取一段铁基体, 将一段铜丝紧密缠绕在铁基体的某个部位 (或者中部镀铜), 用绳悬挂在 100ml 量筒中, 使铁基体与铜丝不碰到杯壁或杯底。

② 在一个烧杯中分别加入 100ml 蒸馏水、0.7g 琼脂, 在电炉上加热溶解。

③ 琼脂溶解后将烧杯从电炉上取下, 等待溶液温度低于 65℃ 后, 再在溶液中加入 2ml 0.1mol/l 铁氰化钾、2ml 酚酞指示剂。

④ 当上述溶液温度降至 50℃ 左右时, 将其倒入量筒中, 注意倒入时溶液不应接触到铁基体, 胶冻中不应留有气泡, 然后密封。完全冷却后, 铁基体与铜丝被固定于胶冻中。反应方程式如下:



3.2 铜丝/铁双金属体系反应表面的研究

3.2.1 实验材料

本研究以铁刨花 (35_CrMo) 或钢棒(高碳钢)作为阳极, 铜丝作为阴极, 并

做作对比试验。试验前将两根铁基体浸泡在盐酸中 20min，除去铁基体表面的锌或铁锈，然后用水洗去基体上的盐酸，晾干，再将铜丝紧密绕在其中一根铁刨花或者钢棒中部。为保持试验结果的准确性及重现性，对比试验中所使用的铁刨花或钢棒均出自同一材料。

3.2.2 结果与讨论

3.2.2.1 铜丝/铁刨花双金属体系反应表面的研究

采用 3.1 节中所述步骤进行试验，采用蒸馏水配置胶冻，观察对比铜对反应体系还原效果和反应历程的影响。图 3.1 是胶冻刚凝固时的图像，左图是单纯铁刨花，右图中的铁刨花中段缠绕一根铜丝，由于铁刨花在试验前用盐酸浸泡，铁刨花表面较干净，呈金属亮色。

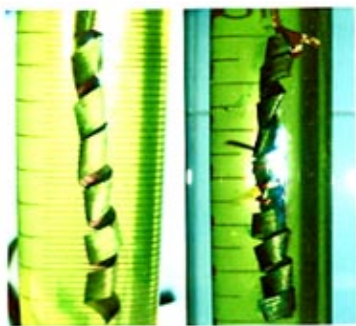


图 3.1 胶冻刚凝固时图像

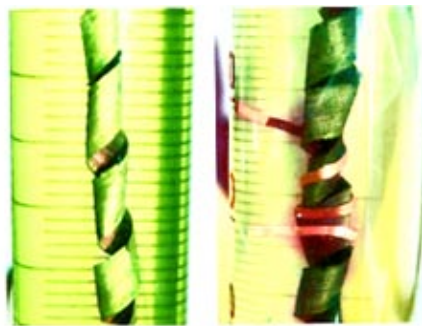


图 3.2 反应 10 分钟后局部放大图



图 3.3 反应 4 小时图像

反应开始 10 分钟, 图 3.2(左)中铁刨花周围几乎没有红色, 而在图 3.2(右)中铜丝周围产生少量红色, 说明铜能起到传递电子的作用。在铁体系中, 铜的引入增加了有效反应区域, 初步证明了阴极电化学反应的存在, 且起到很重要的作用。反应 4 小时后, 在图 3.3(右)中由于铜阴极上传递了大量的电子, 其周围溶液中的溶解氧或氢离子得到电子后生成大量氢氧根离子, 使得铜阴极周围 pH 升高, 酚酞溶液遇碱变红。由于图 3.3(右)中铁刨花周围的红色比图 3.3(左)图中的要深得多, 说明将铜引入铁体系, 加快了铁基体的腐蚀, 能在相同时间内还原更多的物质, 证明了在相同时间内 Cu/Fe 双金属体系的还原能力要高于单纯的铁体系, 这一结论符合金属铜作为电化学催化剂加速阳极铁腐蚀速度的理论。

3.2.2.2 铜丝/钢棒双金属体系反应表面的研究

① 胶冻中未加入有机试剂

由于铁刨花成卷曲状且表面高低不平, 采用其作为腐蚀阳极较难直接观测阳极铁表面腐蚀活化点、腐蚀程度及腐蚀历程, 本节试验中采用表面相对较均匀的钢棒作为腐蚀阳极, 便于直观观测阳极铁表面腐蚀活化点、腐蚀程度及腐蚀历程。按照 3.1 节中所述步骤进行试验, 使用蒸馏水配置胶冻。图 3.4 为试验开始前钢棒形态, 表面有少许暗色, 右边钢棒中间绕有一段铜丝。

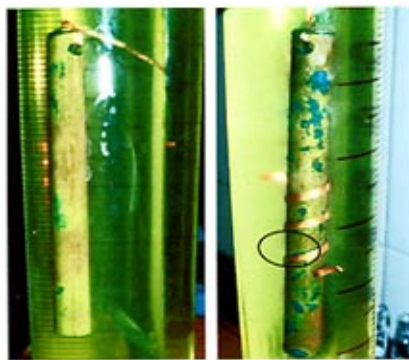
反应 4 小时后从图 3.5(右)中可知, 钢棒表面产生一些蓝色沉淀, 这是由于铁基体发生腐蚀反应产生亚铁离子, 与胶冻中的铁氰化钾生成的蓝色沉淀, 间接说明铜铁电偶腐蚀效应加速铁阳极的腐蚀。因为加铜后铁表面蓝色沉淀要远远多于不加铜的铁表面, 由此可说明铜的存在加速了阳极铁的腐蚀, 增加了铁释放电子的速度, 从而提高了有机物还原反应的速率。

此外, 从图 3.5(右)中圈中部分可发现铜铁接触点附近产生轻微的蓝色沉淀, 在两头附近生成较多的蓝色沉淀, 说明铜铁接触点上存在铁的腐蚀, 但腐蚀量相对较少。通过电导率仪测出胶冻电导率为 0.966ms/cm, 由于胶冻电导率较高, 使得阴阳两极间溶液的电阻小, 产生的欧姆压降较小, 使得 Cu/Fe 双金属体系产生的电偶电流可分散到离铁铜接触点较远的阳极铁表面上, 阳极铁所受的腐蚀相对较为均匀。铁表面存在显微级的变形或应力状态不同, 变形较大和应力集中的部位腐蚀电位更负, 首先被腐蚀, 例如在铁板弯曲处及铆钉头的地方发生腐蚀。因此, 铁表面腐蚀较强点应为两头或者表面突起等变形较大和应

力集中的部位，这些部位的腐蚀电位相对更负较易腐蚀，而铜铁接触点不一定是变形较大和应力集中的部位，因此出现由于离阴极较近的阳极快速腐蚀导致阴极铜大量脱落的现象可能较少，为铁镀铜内电解法的可行性提供了理论基础。



图 3.4 钢棒原始形态图



3.5 反应 4 小时图像

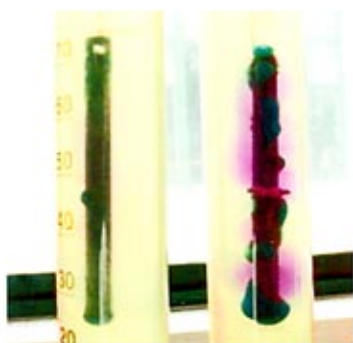


图 3.6 反应 3 小时图像



图 3.7 电子在铜上传递图像

② 胶冻中添加硝基苯溶液

以上试验均为采用蒸馏水配置胶冻，未添加任何试剂。由于硝基苯还原过程中会消耗氢离子使溶液呈碱性，相对于纯净水所配制的胶冻，在胶冻中加入硝基苯溶液能更明显地表征铁表面电化学腐蚀等问题。因此在本试验过程中，在琼脂溶液配置过程中加入硝基苯，使其在胶冻中浓度为 500mg/L。

从图 3.6 中可以看出，右边量筒中为中部系有铜丝的钢棒，其表面上蓝色沉淀及红色远远大于左边量筒中的钢棒，也远远大于图 3.5（右）中的 Cu/Fe 双金属体系；左边烧杯中钢棒上的沉淀及红色与图 3.5（左）中的几乎相同，仅有少

量蓝色沉淀。说明单纯铁体系还原硝基苯速度较慢，铜的引入加速了铁的腐蚀，且有机物也能明显促进双金属体系中铁腐蚀的反应速率。作为预处理环节，Cu/Fe 双金属体系比单纯铁体系具有更大的优势，能相对快速地还原难降解有机物。

由于图 3.6 中铜丝缠绕在铁刨花的中部，可能会影响得出“铜能起到电子传递的作用”这一结论的严谨性，故本试验中将铜丝的一端缠在铁基体的下部，另一端悬在铁基体下面。按照 3.1 节中所述步骤进行试验，钢棒下部局部放大图如图 3.7 所示。在图 3.7 中垂在铁基体下端的铜丝周围存在明显红色，说明该段铜丝周围 pH 值升高，即金属铜的确起到传递电子的作用，说明有机物不但能在铁表面发生还原反应，在铜电极表面也能得到电子发生还原反应，从而证明了反应体系的电化学还原过程和铜的电化学催化作用。

3.3 铁镀铜双金属体系反应表面的研究

3.3.1 实验材料

上述试验均采用铜丝作为腐蚀阴极，由于本篇论文需要考察的是铁镀铜材料上铁腐蚀点的问题，因此本节试验直观考察镀铜阴极对还原体系的影响，选用钢棒作为腐蚀阳极，试验前在盐酸中浸泡 1h，以除去其表面的锌或铁锈。然后用水洗去钢棒上的盐酸并晾干。在右边这根钢棒中部缓慢滴上 10 滴浓度为 10mg/L 的硫酸铜镀液，使钢棒中部存在一层镀铜层。

3.3.2 结果与讨论



图 3.8 钢棒初始图像

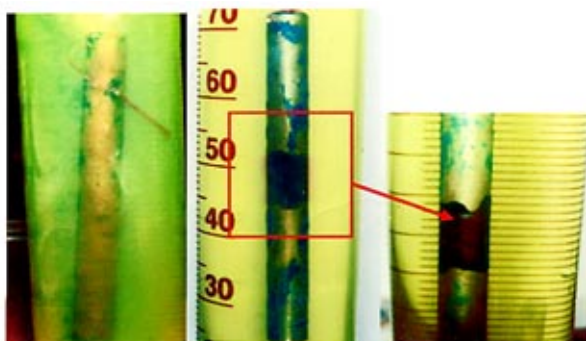


图 3.9 反应 4 小时的图像

图 3.8 为钢棒初始图像, 右边钢棒中间的深色部分为镀铜。反应 4 小时后从图 3.9 可知, 中间图中钢棒表面产生大量蓝色沉淀, 腐蚀比左图中单纯的钢棒要厉害。右图是中间图片的局部放大图, 可以看出镀铜边缘产生蓝色沉淀, 但与钢棒表面其他处相比, 生成量较少。由于该阴极铜是通过置换反应直接镀在阳极铁表面, 使得两极间距离极小因而电阻极小, 欧姆压降可以忽略, Cu/Fe 双金属体系产生的电偶电流可分散到离铁铜接触点更为远的阳极铁表面上。同样, 钢棒表面存在细小的变形、凹凸不平或者应力状态分布不均匀, 应力相对集中的点其腐蚀电位较负, 腐蚀在此处较为厉害, 如钢棒的两头或者表面突起等点腐蚀较为厉害。因此, 由于阳极铁基体表面上电偶电流分布相对较为均匀, 铁铜接触点不一定为变形较大或者应力集中点, 从而铜铁接触点上铁的腐蚀并非为腐蚀强点, 出现铜铁接触点上铁基体大量腐蚀而导致铜单质大量脱落的情况可能性较少, 再次证明 3.2.2.2 节试验中所得结论。

此外, 铁镀铜双金属体系中, 电偶电流可以分散到离铁铜接触点较远的阳极铁表面上, 即阳极铁表面上电偶电流分布相对较为均匀, 不会聚集在离阴极较近的阳极上, 减少了出现铁基体上局部某处腐蚀程度远远大于其他各处的可能性, 从而减少了由于成型滤料局部大量腐蚀生成大量沉淀阻塞水流通路而导致水力短流或结块的可能性。

3.4 本章小结

本章主要通过胶冻实验研究铁体系、Cu/Fe 双金属体系的腐蚀速度与腐蚀程度及铜单质的脱落问题。分别选择铁刨花、钢棒作为阳极, 铜丝、镀铜作为阴极, 考察了在蒸馏水、硝基苯溶液中的铁体系、Cu/Fe 双金属体系腐蚀情况, 得出主要结论如下:

1、在 Cu/Fe 双金属体系中, 有机物较先在铜上得到还原, 铜的引入增加了加快了铁阳极的腐蚀, 从而提高了 Cu/Fe 双金属体系的还原能力。有机物不但能在铁表面发生还原反应, 在铜电极表面也能得到电子发生还原反应, 从而证明了反应体系的电化学还原过程和铜的电化学催化作用。

2、Cu/Fe 双金属体系能够以较快的速度还原硝基苯, 而铁体系还原硝基苯的速度较慢, 说明金属铜作为电化学催化剂能够加速阳极铁腐蚀速度, 即加快对有机物的还原速度, 且有机物能明显促进双金属体系中铁腐蚀的反应速率。

3、在 Cu/Fe 双金属体系中，铁铜接触点上确实存在铁的腐蚀，该过程会导致少量铜单质的脱落。但铁铜接触点并非是腐蚀强点，变形较大和应力集中的部位腐蚀相对较为厉害，因此由离阴极较近的阳极快速腐蚀导致铜单质大量脱落的情况可能较少出现，证明了铁镀铜材料具有较长的使用寿命，为铁镀铜材料的实际应用提供了理论支持。

第4章 催化铁内电解法中铁镀铜材料的应用研究

金属铁与其它较不活泼金属相接触或金属铁中含有杂质而形成腐蚀电池，金属铁在电解质溶液中的腐蚀速度加快，相应地加快了阴极上的还原反应速率。在金属铁基体表面镀上少量铜，使铜铁接触更为紧密，两极间电阻较小，欧姆阻抗较低，能使铁基体腐蚀相对较为均匀。在铁基体镀铜还提高了 Cu/Fe 双金属体系的阴极面积，增加了有效反应区域，进一步提高双金属腐蚀的效率，大大加速了铁的氧化，使作为电子受体的有机物比例大大增加，有更多种类的重金属离子及有机污染物再电机上得到还原，提高了还原效果。而在前一章的试验中，得出铁镀铜材料具有较长的使用寿命，因此在本章试验中主要考察铁镀铜材料的脱色效果以及与原铁铜、单纯铁内电解法的脱色效果进行比较。

铁镀铜电极制备是通过化学置换镀铜法获得。化学置换镀铜是指没有外电流通过，采用化学置换反应的方法，将铜单质沉积在铁基体表面上，本章试验中采用单一硫酸铜对铁基体进行镀铜。

4.1 铁镀铜电极材料最佳镀铜率的选择

不同镀铜率的 Cu/Fe 双金属催化还原体系对染料脱色效果可能不同，本节将在不同脱色对象、不同影响因素下，考察对比不同镀铜率下铁刨花对染料脱色率的差别，确定最适宜的镀铜率。

4.1.1 铁镀铜电极材料的制备

本研究采用铁刨花作为阳极，为了保证在试验过程中还原剂材料的一致性，以便准确的对试验结果进行比较判断并维持试验的重现性，本课题使用的铁刨花材料出自同一型号钢材，选用合金钢 35CrMo。此种铁刨花均来自金属机械加工厂加工合金钢零件车床切削出的刨花状铁片，呈弯曲状，宽约 6mm，厚约 1mm，使用前将铁刨花除油清洗。该型号钢材的化学元素组成如表 4.1，铁刨花形态如图 4.1 所示。

表 4.1 铁刨花主要化学元素组成 (%)

C	Si	Mn	Cr	Mo
0.32~0.40	0.17~0.37	0.4~0.7	0.8~1.1	0.15~0.25



图 4.1 铁刨花形态

称取经过除油清洁处理的铁刨花 160g, 放入 500ml 的广口瓶中压实, 堆积密度为 0.32kg/L。按照一定的镀铜率配置 450ml 不同浓度的硫酸铜溶液, 加入反应瓶中。密封后置于摇床中振荡反应 2 小时, 摇床转速为 100r/min, 将反应瓶中溶液倒出并用水进行充分清洗后备用。

反应瓶中加入硫酸铜溶液, Cu^{2+} 与金属铁发生置换反应:



反应生成的铜沉积在铁刨花表面, 与其形成了 Cu/Fe 双金属体系。本试验中采用上述方法制备的 Cu/Fe 双金属体系的镀铜率分别为 0、0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1%, 镀液浓度及余液浓度如表 4.2 所示。从表中数据可以看出, 余液中铜的浓度已经很低, 说明铜基本沉积到了铁的表面, 所以镀铜率的计算假定铜全部镀在铁表面。

表 4.2 镀液及余液中铜离子浓度 (mg/L)

瓶号	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #
镀铜率	0%	0.1%	0.3%	0.5%	0.8%	1%
镀液浓度	0	356	1067	1778	2844	3556
余液浓度	0	0.33	0.49	0.16	0.18	0.27

4.1.2 对不同染料的脱色

染料的色度可以通过其吸光度进行表征, 测量波长的确定可通过紫外分光光度计进行全波段扫描, 吸光度最大的波长为测定染料的波长。试验前做好此

种染料的浓度-吸光度标准曲线，色度去除率可表示为：

$$\text{色度去除率}(\%) = (A_{\text{反应前}} - A_{\text{反应后}}) / A_{\text{反应前}} \times 100\%$$

式中： $A_{\text{反应前}}$ 、 $A_{\text{反应后}}$ 分别为反应前后染料的浓度。

此外，为保持每次试验初始条件相同，试验结束后使用1%硫酸分别浸泡六瓶铁刨花十分钟，去除其表面吸附物或沉淀，然后倒出并用水进行清洗，最后在瓶中装满水以防止其氧化，并且要密封存放。

4.1.2.1 对还原棕 GG 脱色效果的对比

选择还原棕 GG 作为脱色对象，分别在1#、2#、3#、4#、5#、6#广口瓶中加入450ml浓度为300mg/L的此种染料，溶液的初始pH为7.0，密封后置于摇床中进行反应。反应温度为25℃，摇床转速为100r/min，定时取样测定，结果如图4.2所示。

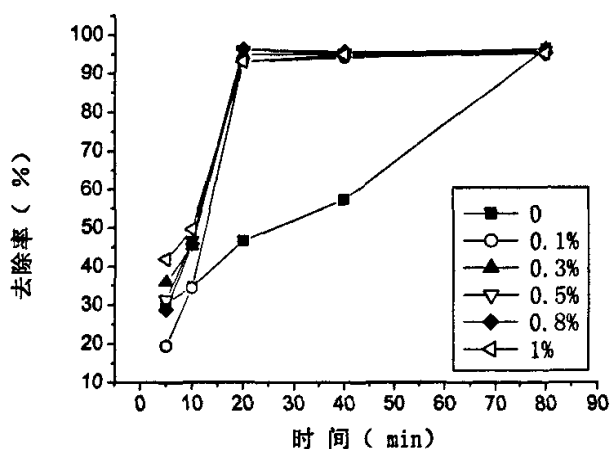


图 4.2 镀铜率对还原棕 GG 脱色效果的影响

由图4.2可知，反应开始20分钟后，各个比例铁镀铜内电解体系对还原棕GG的脱色率均可达到92%，此时单纯铁内电解体系的脱色率只有46.6%；直到反应进行到第80分钟，单纯铁内电解体系对还原棕GG的脱色率才达到95%。单纯铁内电解体系为合金钢，含有较多杂质元素，其中 Fe_3C 、石墨等以极小颗粒的形式分布在铁刨花中，与铁基体组成了腐蚀微电池，并作为内电解的阴极加速了阳极铁的腐蚀而释放出更多电子，因而促进单纯铁内电解体系对还原棕GG的去除。由铁刨花制成的Cu/Fe双金属中不仅存在由 Fe_3C 等杂质和金属铁

组成的腐蚀微电池, 沉积在铁刨花表面的金属铜还可成为附加阴极, 与金属铁基体形成电偶腐蚀, 加速金属铁的氧化腐蚀, 扩大阴阳两极的电极电位差, 增加了有效反应区域。另外, 由于还原棕 GG 是不溶性染料, 铁镀铜内电解法中铁腐蚀较快, 产生大量铁离子, 对还原棕 GG 有良好的混凝去除作用; 而单纯铁内电解法中铁的腐蚀速率相对较慢, 因而产生的铁离子对还原棕 GG 的混凝去除作用相对较少。本试验中, Fe^{3+} 在 pH 为 4.1 时沉淀完全, 且出水中可能带有极小颗粒的铁屑, 因此测定出水中总铁含量含量可能导致误差, 不能完全表征阳极铁的腐蚀速率。

4.1.2.2 对中性灰 2BL 脱色效果的对比

本试验中选择可溶性中性灰 2BL 作为脱色对象, 在 1#、2#、3#、4#、5#、6#广口瓶中加入 450ml 浓度为 400mg/L 的此种染料, 溶液的初始 pH 为 6.5, 密封后置于摇床中进行反应。反应温度为 25℃, 摇床转速为 100r/min, 定时取样测定, 结果如图 4.3 所示。

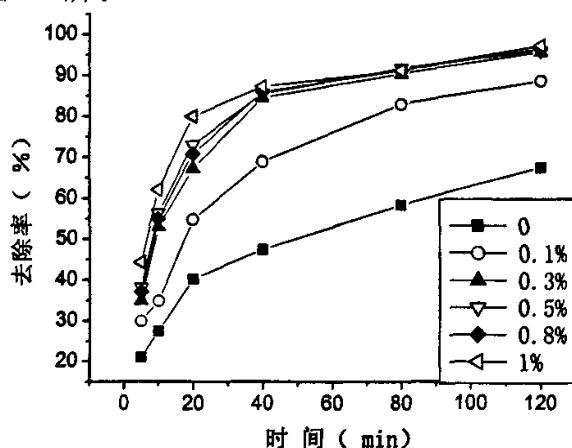


图 4.3 镀铜率对中性灰 2BL 脱色效果的影响

表 4.3 镀铜率对还原中性灰 2BL 表观反应速率常数的影响

镀铜率	R^2	K_{obs}/min^{-1}
0	0.9462	0.0072
0.1%	0.9789	0.0160
0.3%	0.9493	0.0218
0.5%	0.9447	0.0221
0.8%	0.9520	0.0231
1%	0.9321	0.0228

经拟合计算可知 $\ln C$ 与时间 t 之间存在较好的线性关系, 相关系数较 (R^2) 较高, 呈现出一级反应动力学反应特征。由于该体系属于多相体系, 涉及多种反应原理与反应过程, 因而该类反应动力学为表观一级反应, 即, 铁刨花和 Cu/Fe 双金属对中性灰 2BL 的脱色反应符合准一级反应动力学方程:

$$dC/dt = -K_{obs}C, \ln(C_0/C) = K_{obs}t \quad (4.2)$$

从图 4.3 可看出, 与单纯铁内电解体系相比, 在相同时间内镀铜 Cu/Fe 双金属体系对中性灰 2BL 脱色速率明显增大。反应 20 分钟后, 0.3% 镀铜率的铁刨花体系对中性灰 2BL 的脱色率已达到 67.2%, 仅比单纯铁内电解体系 120 分钟脱色率 67.4% 低 0.2%。当镀铜率再增大, 铁镀铜内电解体系对中性灰 2BL 脱色率的提高不太明显。

由表 4.3 可知, 当镀铜率从 0 增加到 0.3% 过程中, 表观反应速率常数 K_{obs} 明显增大, 从 0.007 增加到 0.022; 镀铜率继续增大, 表观反应速率常数 K_{obs} 几乎没有增加。由上述试验结果可知, 随着镀铜率的增加, 沉积在铁刨花表面的金属铜的数量增多, 与铁基体形成更多的电偶腐蚀电池, 生成更多铁离子加强混凝脱色作用, 进而使得还原体系的表观反应速率常数 K_{obs} 明显增大, 脱色效果增强。另外, 由于沉积在铁基体表面的铜单质是不均匀分布的, 形成了多个阴极, 此时加大有效阴极面积可能使中间阴极诸如 Fe_3C 等转化为阳极^[37], 加大了铁基体的利用率。

随着镀铜率继续增加, 阴极的有效面积并没有相应增加, 反应速率增强的趋势变得平缓, 当增大到一定程度后, 铁刨花表面被较多的金属铜包裹, 导致有效阳极面积较小, 减少了阳极铁与溶液中的染料分子的接触面积, 造成反应过程中传质困难, 脱色效果可能下降。

4.1.2.3 对中性枣红 GRL 脱色效果的对比

本试验中选择中性枣红 GRL 作为脱色对象, 分别在 1#、2#、3#、4#、5#、6# 广口瓶中加入 450ml 浓度为 400mg/L 的此种染料, 溶液的初始 pH 为 9.1, 密封后置于摇床中进行反应。反应温度为 25℃, 摇床转速为 100r/min, 定时取样测定, 结果如图 4.4 所示。

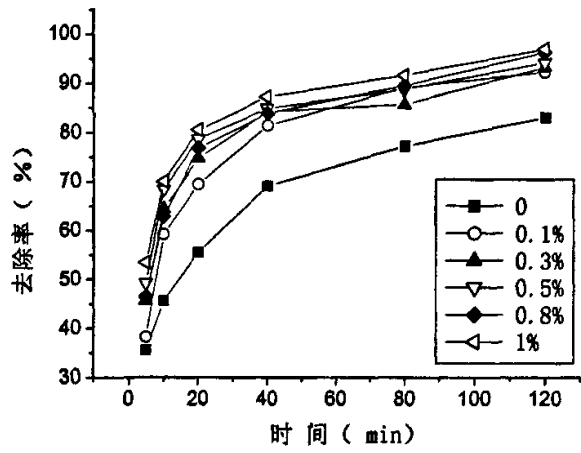


图 4.4 镀铜率对中性枣红 GRL 脱色效果的影响

表 4.4 镀铜率对还原中性枣红 GRL 表观反应速率常数的影响

镀铜率	R^2	K_{obs}/min^{-1}
0	0.9434	0.0111
0.1%	0.9185	0.0168
0.3%	0.8855	0.0153
0.5%	0.9039	0.0161
0.8%	0.9521	0.0205
1%	0.9483	0.0209

由图 4.4 和表 4.4 可知，铁镀铜内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色率随时间变化趋势基本一致，反应 40 分钟后，对中性枣红 GRL 的脱色率达到 80% 以上。反应 2 小时后，不同镀铜率的 Cu/Fe 双金属体系对中性枣红 GRL 的脱色率达 92% 以上，单纯铁内电解体系脱色率为 83.1%。随着镀铜率从 0 提高到 0.8%，表观反应速率常数 K_{obs} 从 0.0111 上升到 0.0205。再提高镀铜率，表观一级反应速率常熟 K_{obs} 基本保持不变，上述试验结果基本符合 4.1.2.2 节中试验所得结论。

4.1.3 影响因素对不同镀铜率体系脱色效果的影响

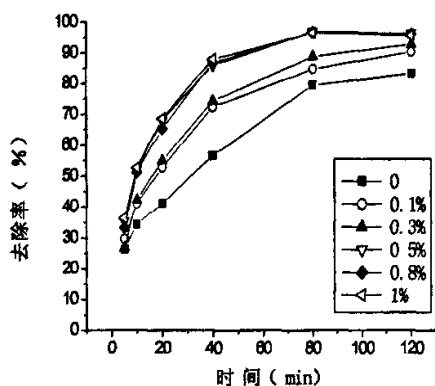
为进一步考察不同镀铜率下铁刨花对染料的脱色效果，选择影响因素中的溶液初始 pH 与浓度作为试验参数变量，对比在不同初始 pH、初始浓度下，不同镀铜率的铁刨花对染料的脱色效果。每次试验结束后使用 1% 硫酸分别浸泡六

瓶铁刨花十分钟，脱去其表面吸附物或沉淀，然后倒出并用水进行清洗，最后在瓶中装满离子水以防止其氧化，密封。

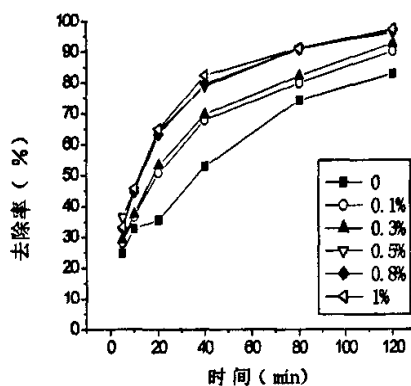
4.1.3.1 溶液 pH 值的影响

在 1#、2#、3#、4#、5#、6# 广口瓶中加入 450ml 浓度为 500mg/L 的中性枣红 GRL 染料，分别在溶液初始 pH 值为 3.0、6.5、9.5 和 12.0 的条件下进行试验，pH 值调节使用 H_2SO_4 、NaOH 溶液。密封后置于摇床中进行反应 2 小时，反应温度为 25℃，摇床转速为 100r/min，定时取样测定，结果如图 4.5 所示。

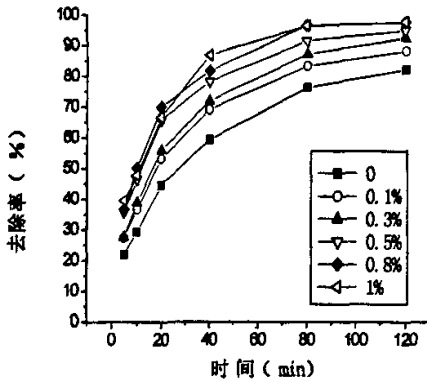
由图 4.5 和表 4.5 可知，在溶液 pH 值为 3.0 时，反应 80 分钟后，镀铜率为 0.5%、0.8%、1% 的铁刨花对中性枣红 GRL 脱色率均达到 96%，已达到反应终点。反应 2 小时后，由于试验误差，导致此三个体系对中性枣红 GRL 的脱色率下降，导致其相关系数和表观反应速率常数 K_{obs} 下降，若除去 2 小时脱色率这点，上述三者的表观反应速率常数 K_{obs} 均为 0.04，相关系数为 0.99。而 0.3% 镀铜率的铁刨花对中性枣红 GRL 的 2 小时脱色率略高于 0.1% 镀铜率的铁刨花，高出单纯铁内电解体系 10% 左右，其表观反应速率常数 K_{obs} 高出单纯铁内电解体系 50%；溶液 pH 值为 9.5 时，反应 2 小时后，镀铜率为 0.8%、1% 的铁刨花对中性枣红脱色效果最好达到 97.5%，单纯铁内电解体系的脱色率 82.2%；当溶液初始 pH 值为 12.0 时，反应 2 小时后，单纯铁内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色率仅为 21.8%。



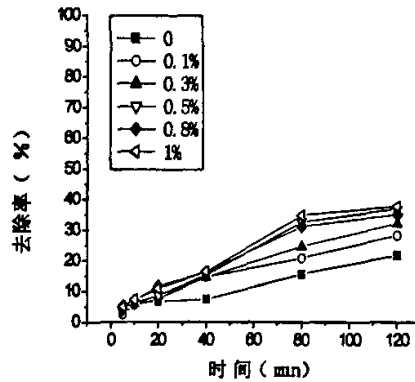
(a) 初始 pH=3.0



(b) 初始 pH=6.5



(c) 初始 pH=9.5



(d) 初始 pH=12.0

图 4.5 溶液初始 pH 值对铁刨花和 Cu/Fe 双金属脱色效果的影响

表 4.5 不同初始 pH 条件下的表观反应速率常数

pH	0		0.1%		0.3%		0.5%		0.8%		1%	
	K_{obs}	R^2	K_{obs}	R^2	K_{obs}	R^2	K_{obs}	R^2	K_{obs}	R^2	K_{obs}	R^2
3.0	0.014	0.969	0.017	0.974	0.021	0.972	0.027	0.856	0.027	0.878	0.026	0.856
6.5	0.013	0.993	0.017	0.989	0.019	0.99	0.025	0.992	0.027	0.992	0.028	0.985
9.5	0.013	0.971	0.016	0.964	0.020	0.981	0.022	0.971	0.03	0.952	0.03	0.951
12.0	0.002	0.969	0.003	0.987	0.003	0.998	0.004	0.969	0.004	0.971	0.004	0.957

由图表还可知，随着镀铜率的上升，铁刨花的表观反应速率常数 K_{obs} 也随之上升，对中性枣红 GRL 脱色效果有所增加，1% 镀铜率的铁刨花脱色率为 37.7%。由图可知，0.3% 镀铜率的铁刨花在酸性、中性和偏碱性条件下，2 小时对中性枣红 GRL 的脱色率为 90% 以上，在 pH 值为 12.0 时，脱色率仍能达到 30%。

以上说明，在 pH 小于 12 的条件下，铁镀铜内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色率均高于单纯铁内电解体系的脱色率。随着溶液 pH 值的增大，反应速率减小；在同一 pH 值条件下，随着镀铜率的增加，表观反应速率常数 K_{obs} 相应增加，但增加趋势逐渐减少，直至表观反应速率常数 K_{obs} 不再增加，甚至出现减少。在酸性、中性和偏碱性条件下，对中性枣红的脱色以金属铁的直接还原和电化学还原共同作用，当溶液 pH 值为碱性时，电偶腐蚀对中性枣红 GRL 的还原作用变得重要，因此 Cu/Fe 双金属比单纯铁内电解体系更能适应范围较宽的 pH 值，克服了普通铁屑法仅适宜于处理 pH 值较低的废水。

4.1.3.2 溶液初始浓度的影响

在1#、2#、3#、4#、5#、6#广口瓶中加入450ml初始pH值为9.5的中性枣红GRL染料，分别在初始染料浓度为500、800和1000mg/L的条件下进行试验。密封后置于摇床中进行反应2小时，反应温度为25℃，摇床转速为100r/min，定时取样测定，结果如图4.6所示。

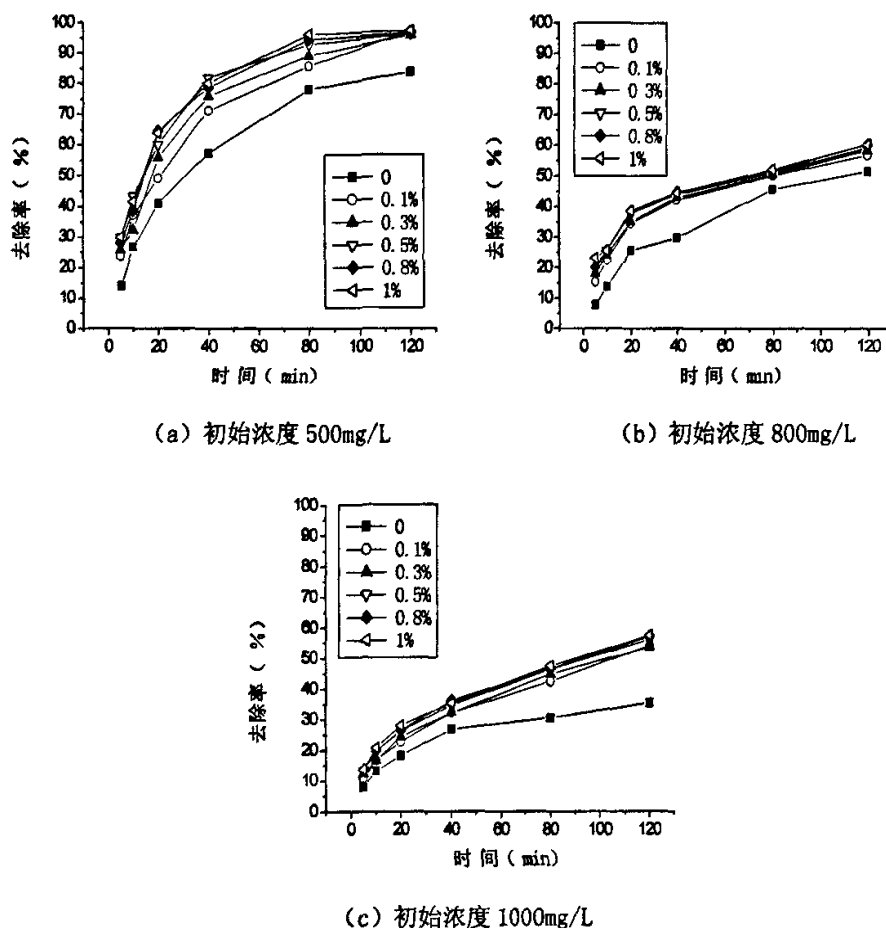


图4.6 溶液初始浓度对铁刨花和Cu/Fe双金属脱色效果的影响

由图4.6可知，在不同溶液初始浓度下，不同镀铜率的铁镀铜内电解体系对中性枣红GRL的脱色率随时间变化曲线基本一致，均高于单纯铁内电解体系的脱色率。随着溶液初始浓度的增大，相同时间内的去除率明显下降。溶液初始浓度为500mg/L时，各个铁镀铜内电解体系的对中性枣红的降解曲线基本相同，

均高于单纯铁内电解体系，反应2小时后，对中性枣红 GRL 的脱色率均达到 97%，高出单纯铁内电解体系 13%。当初始浓度为 1000mg/L 时，反应2小时后，单纯铁内电解体系对中性枣红 GRL 脱色率为 35.5%，且大部分脱色反应是在反应开始 40 分钟内进行，后 80 分钟脱色速率很慢。镀铜双金属体系的脱色率为 53% 以上，从 c 图中还可看出，各个铁镀铜内电解体系降解曲线有上升空间，仍有继续脱色中性枣红 GRL 的能力，单纯铁内电解体系降解曲线有趋于平缓的趋势，继续脱色能力低下。

4.1.4 批次试验

由第三章的试验结果可知，在试验过程中存在金属铜的脱落，为了初步确定短时间内铁镀铜的脱色效果，设计如下试验。

重新取六个广口瓶，压入 160g 的去油铁刨花，并按照 4.1.1 节试验中所述的镀铜率进行镀铜。分别在六个广口瓶中加入 450ml 浓度为 400mg/L 的中性灰 2BL 染料，溶液的初始 pH 为 6.5，密封后置于摇床中进行反应。反应温度为 25℃，摇床转速为 100r/min，定时取样测定。每次试验结束后均不酸洗，瓶中溶液不倒去，直接用水灌满广口瓶，连续反应十四天，结果如图 4.7 所示。

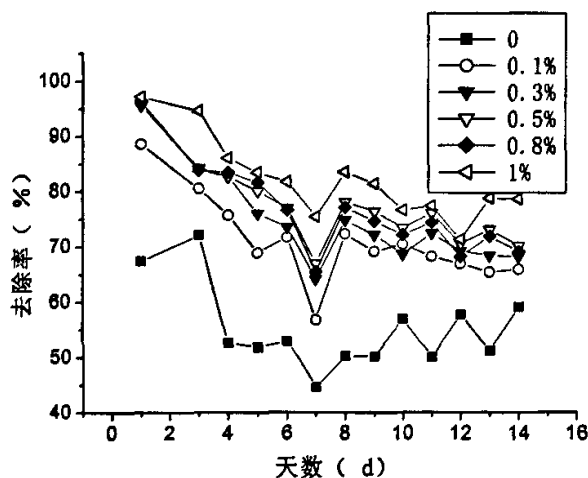


图 4.7 15 次批次试验 2 小时脱色率

从图上可以看出，随着镀铜率的提高，2 小时对中性灰 2BL 的脱色率也相应提高，镀铜率为 0、0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1% 的铁刨花对中性灰 15 天 2 小时平均脱色率分别为 58.3%、73.5%、76.2%、78.7%、77.9%、83%。随着试

验次数的增多, 试验过程中产生并附着在铁刨花表面的铁的氧化物或者氢氧化物增多, 对有机物传质过程产生一定影响, 所以从第1天试验到第7天试验出现了处理效率缓慢下降的趋势。相比第六天的脱色效果, 第7天各个反应体系对中性枣红 GRL 的脱色率均有 10% 左右的下降, 这可能是由于反应前配置中性枣红 GRL 溶液时出现误差, 从而产生脱色率同幅度下降的现象。从第8天试验开始, 各个体系 2 小时处理效率时有升降, 基本在一个确定的值附近上下振荡。

铁表面钝化膜的内层为磁铁矿 (Fe_3O_4), 是混合的 $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})$ 氧化物, 外层为磁赤铁矿 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 是 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物。磁铁矿是半导体^[38], 它的价态与导体的差别很小, 使它有类似于金属 Fe^0 的电导性, 因而形成磁铁矿并不影响铁表面电子传递过程; 相对于磁铁矿, 磁赤铁矿在结构、价态组成和导电性与金属 Fe 差别较大, 而认为它是 Fe 被水钝化的产物; 铁表面钝化可能引起反应点的饱和, 继而影响与浓度有关的反应速率。因此, 随着铁刨花表面磁赤铁矿的增多, 其对脱色反应的阻碍作用也随之增加。

综上所述, 随着镀铜率的提高, 铁镀铜内电解体系的铜阴极面积增大, 即有效反应面积增加, 在同一时间内能够还原更多有机物, 提高铁表面镀铜率还可以加快铁的腐蚀, 增强铁离子的混凝脱色作用。所以在上述试验中呈现出铁刨花的镀铜率越高脱色效果越好的现象, 但脱色效果的增加趋势却是降低的。由于阳极铁表面外层生成的磁赤铁矿与沉积在铁表面的大量的铁的氢氧化物会影响脱色反应的进行, 由于它们呈疏松的树状结构, 不会完全使反应中止, 而造成各反应体系的脱色效果下降到一定值后基本保持稳定。结合上述试验结果和试验过程中存在的铜单质脱落问题, 建议 Cu/Fe 双金属体系中铁表面镀铜率为 0.3%。

4.2 三种还原体系脱色效果比较

由于铁镀铜内电解体系增加了阴极铜的面积, 本节主要考察铁镀铜内电解体系与原铁铜内电解体系对染料的脱色还原效果, 进一步证明镀铜 Cu/Fe 双金属体系对染料的脱色效果要优于原铁铜内电解体系。选取五种影响因素作为试验变量, 对比在不同影响因素下单纯铁内电解体系、铁镀铜内电解体系、原铁铜内电解体系三个体系对染料的脱色效果。

取铜丝 (宽 3mm、厚 1mm) 27g 与 160 克去油铁刨花机械混合均匀, 压入

500ml 广口瓶, 形成原铁铜内电解体系, 即原铁铜内电解体系; 再分别取经过过去油处理的铁刨花 160g、铁镀铜内电解体系(镀铜率为 0.3%)160g 压入两个 500ml 的广口瓶中, 形成单纯铁内电解体系与铁镀铜内电解体系。试验选用高浓度中性枣红 GRL 作为脱色对象, 每次试验结束用 1%硫酸分别浸泡三瓶铁刨花十分钟, 去除其表面吸附物或沉积物, 然后倒出并用水进行清洗, 最后在瓶中装满离子水以防止其氧化。

4.2.1 试验温度的影响

在三个广口瓶中各加入 450ml 初始 pH 值为 9.5、浓度为 1000mg/L 的中性枣红 GRL 染料, 分别在反应温度为 35℃、45℃、60℃, 密封后置于摇床中进行反应 2 小时, 摇床转速为 100r/min, 定时取样测定, 结果如图 4.8 所示。

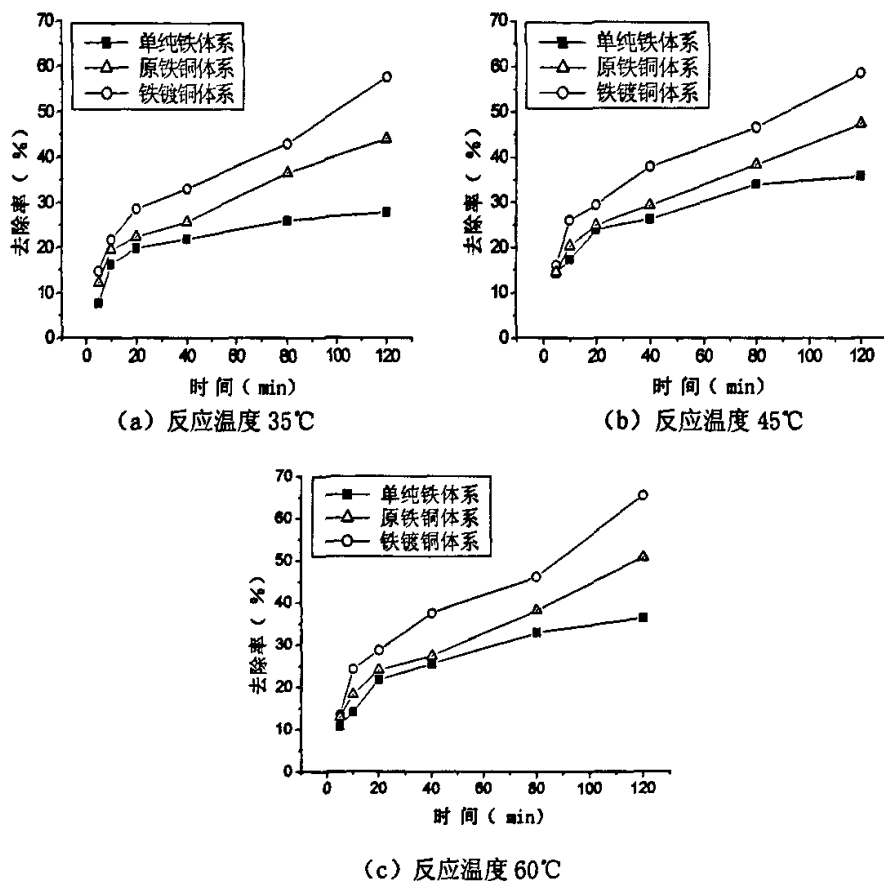


图 4.8 不同反应温度下三种体系脱色效果的比较

表 4.6 不同反应温度下的表观反应速率常数

反应温度 (°C)	单纯铁内电解体系		原铁铜内电解体系		铁镀铜内电解体系	
	$K_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2	$K_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2	$K_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2
35	0.0017	0.8071	0.0036	0.9761	0.0055	0.9748
45	0.0024	0.9037	0.0039	0.9828	0.0055	0.9737
60	0.0028	0.9124	0.0046	0.9833	0.0070	0.9602

由图 4.8 和表 4.6 可知, 反应温度为 35°C 时, 反应进行 2 小时, 单纯铁内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色率仅为 35.8%, 大部分脱色反应都在开始后 20 分钟内进行, 后 100 分钟内脱色速率较慢, 脱色能力十分有限, 而原铁铜内电解体系与铁镀铜内电解体系的表观反应速率常数 K_{obs} 分别为单纯铁内电解体系的 2 倍、3 倍, 对中性枣红 GRL 脱色率分别为 47.4%、58.5%。反应温度上升到 45°C 时, 三个体系 2 小时脱色率没有明显升高; 温度为 60°C 时, 反应进行 2 小时, 单纯铁内电解体系、铁镀铜内电解体系、原铁铜内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色率分别为 36.2%、65.4%、50.7%。

铁镀铜内电解体系具有大阴极小阳极的结构, 加快了阳极铁的腐蚀, 大大加快了阳极铁的腐蚀, 且大阴极为染料分子的还原提供更大的反应区域。原铁铜内电解体系中, 阴阳两极间仍然存在欧姆压降, 而铁镀铜内电解体系中, 两极间欧姆压降几乎可以忽略, 且在大面积阴极上腐蚀电流密度较低, 减弱了阴极极化效应, 因此铁镀铜内电解体系的电极电位差要高于原铁铜内电解体系。另外, 由于染料初始浓度较高, 单纯铁内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色速率较慢, 40 分钟后脱色反应几乎处于停滞状态, 其相关系数较低。根据阿累尼乌斯公式可知, 温度的上升能提高反应速率, 但温度为 35°C、45°C 时, 表观反应速率常数 K_{obs} 并没有太大改变, 说明温度变化对三个体系脱色效果的影响较弱。

4.2.2 初始 pH 的影响

在三个广口瓶中加入 450ml 浓度为 1000mg/L 的中性枣红 GRL 染料, 反应温度为 35°C, 分别在初始 pH 值为 3.0、6.5、9.5、12.0 下, 密封后置于摇床中进行反应 2 小时, 摇床转速为 100r/min, 定时取样测定, 结果如图 4.9 所示。

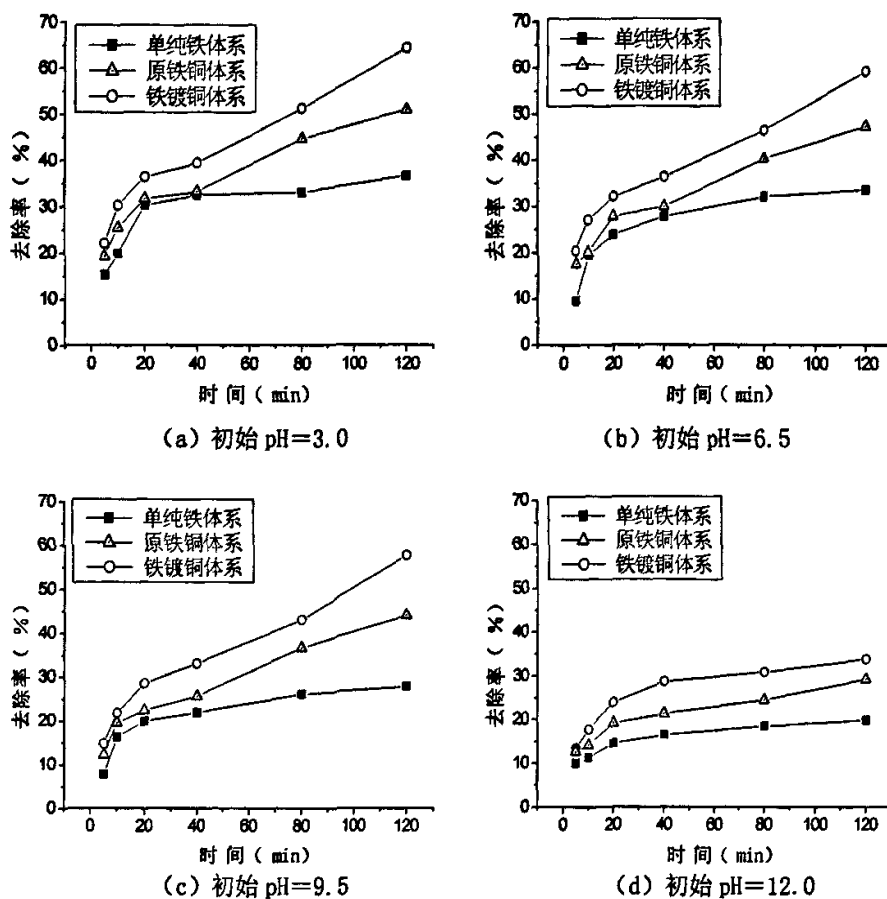


图 4.9 不同 pH 值下三种体系脱色效果的比较

表 4.7 不同 pH 值下的表观反应速率常数

溶液 pH 值	单纯铁内电解体系		原铁铜内电解体系		铁镀铜内电解体系	
	$K_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2	$K_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2	$K_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2
3	0.0021	0.8783	0.0040	0.9621	0.0061	0.9758
6.2	0.0022	0.8555	0.0037	0.9754	0.0053	0.9812
9.5	0.0017	0.8650	0.0036	0.9761	0.0055	0.9748
12	0.0009	0.8730	0.0017	0.9318	0.0021	0.9130

由图 4.9 和表 4.7 可知, 在各个初始 pH 条件下, 铁镀铜内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色效果均大于其他两个体系。在酸性、偏碱性条件下, 铁镀铜内电解体系、原铁铜内电解体系的表观反应速率常数 K_{obs} 分别为单纯铁内电解体系的 3 倍、2 倍。同样, 进水为高浓度中性枣红 GRL 时, 单纯铁内电解体系对

其脱色效果极其有限,在各个 pH 值下 2 小时脱色率最高为 36.6%,大部分脱色是在前 40 分钟内进行,后续时间脱色速率较慢,导致各个 pH 值下相关系数较低。在各个 pH 值下,铁镀铜内电解体系、原铁铜内电解体系 2 小时脱色率最高分别可达到 64.3%、50.9%。当 pH 值上升到 12 时,铁表面容易生成磁赤铁矿,其在结构、价态组成和导电性与金属 Fe 差别较大,被认为是钝化的产物,进而阻碍铁表面电子传递,进而影响反应的继续进行。

4.2.3 初始浓度的影响

在三个广口瓶中加入 450ml 初始 pH 为 9.5 的中性枣红 GRL 染料,反应温度为 35℃,分别在初始浓度为 500、800 和 1000mg/L 的条件下进行试验,密封后置于摇床中反应 2 小时,转速为 100r/min,定时取样测定,结果如图 4.10。

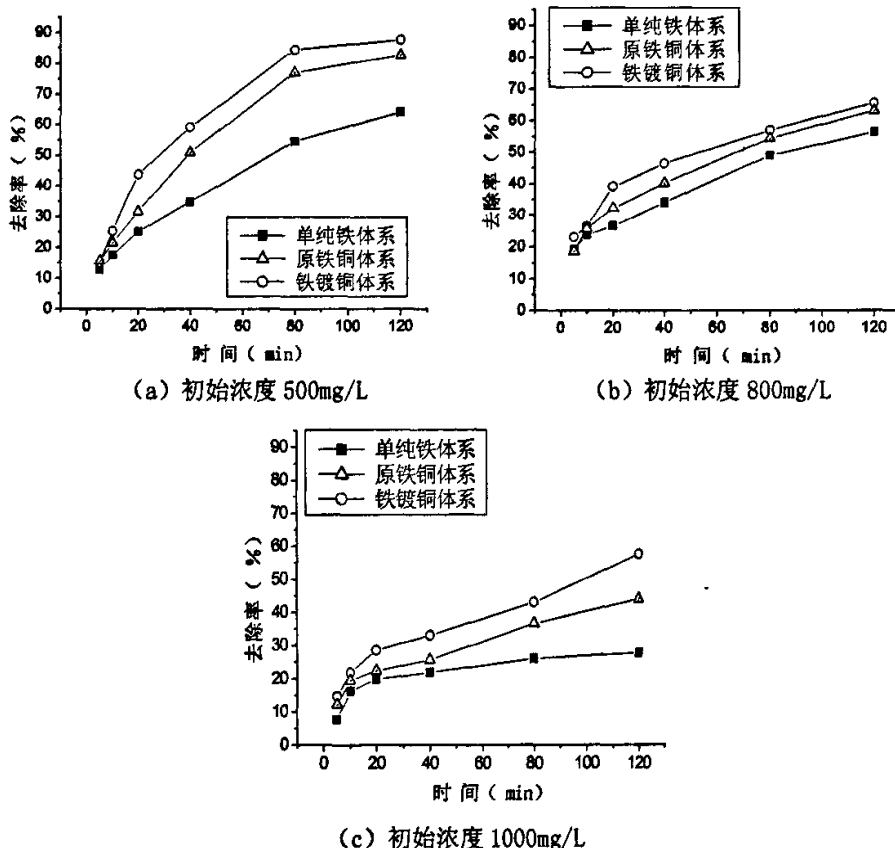
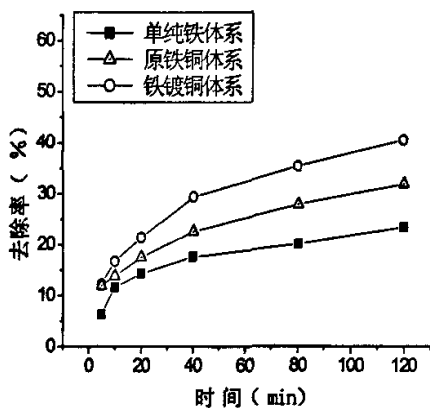


图 4.10 不同初始浓度下三种体系脱色效果的比较

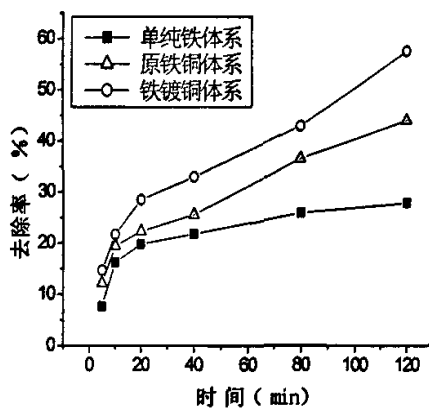
由图 4.10 可知,在初始浓度为 500、800mg/L 条件下,单纯铁内电解体系表现出较强的还原能力,反应 2 小时后,对中性枣红 GRL 脱色率分别为 64.2%、56.4%。初始浓度为 1000mg/L 时,单纯铁内电解体系脱色能力变差,后一个小时内对中性枣红的还原去除率只有不到 7%,后续脱色能力较差。在此浓度下,铁镀铜内电解体系与原铁铜内电解体系则表现出较好的脱色效果,分别为高出单纯铁内电解体系 30%、17%。由图可知,各个浓度下铁镀铜内电解体系对中性枣红 GRL 的 2 小时脱色率均高于其余两个体系,且随着中性枣红 GRL 初始浓度的提高,铁镀铜内电解体系对中性枣红 GRL 脱色效果的优势更加明显,说明铁镀铜内电解体系能更好的抗水质冲击。

4.2.4 初始溶解氧的影响

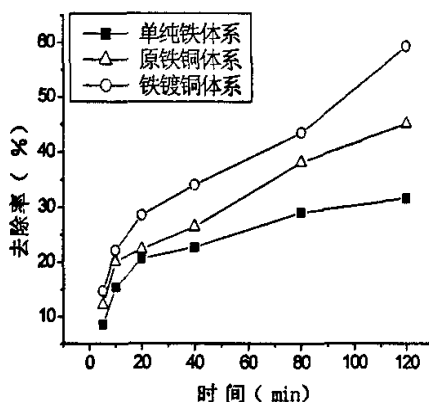
在三个广口瓶中各加入 450ml 浓度为 1000mg/L 的中性枣红 GRL 染料,反应温度为 35℃,初始 pH 值为 9.5,分别在初始溶解氧浓度为 0.49mg/L (反应前用氮气吹脱 30min)、3.56mg/L、4.78mg/L (反应前用空气曝气 30min) 条件下进行试验,密封后置于摇床中进行反应 2 小时,摇床转速为 100r/min,定时取样测定,结果如图 4.11 所示。



(a) 初始 DO=0.49 mg/L



(b) 初始 DO=3.56 mg/L



(c) 初始 DO=4.78 mg/L

图 4.11 不同初始溶解氧浓度下三种体系脱色效果的比较

表 4.8 不同初始溶解氧浓度下的表观反应速率常数

初始 DO (mg/L)	单纯铁内电解体系		原铁铜内电解体系		铁镀铜内电解体系	
	K_{obs}/min^{-1}	R^2	K_{obs}/min^{-1}	R^2	K_{obs}/min^{-1}	R^2
0.49	0.0015	0.8574	0.0022	0.9590	0.0032	0.939
3.56	0.0017	0.8650	0.0036	0.9761	0.0055	0.9748
4.78	0.0022	0.8582	0.0038	0.9747	0.0058	0.9726

由图 4.11 和表 4.8 可知, 当溶液溶解氧从 3.56mg/L 降为 0.49mg/L 时, 三个体系对中性枣红 GRL 的脱色率均存在明显下降, 铁镀铜体系下降最大为 20%, 但其 2 小时脱色率仍为最高, 原铁铜内电解体系体系为下降 15%, 单纯铁内电解体系下降 10%; 当溶解氧从 3.56mg/L 上升为 4.78mg/L, 三个体系对中性枣红 GRL 的脱色率、表观反应速率常数 K_{obs} 几乎没有增加。说明当溶解氧较低时, 增加溶液中的溶解氧浓度, 能加快铁的腐蚀, 进一步提高铁离子对染料分子的混凝沉淀作用, 提高了对染料的脱色率。当溶液中溶解氧浓度为 3.5mg/L 时, 此时铁的腐蚀速度成为控制步骤, 继续增加溶液中的溶解氧浓度, 并不能加快铁的腐蚀, 染料的脱色率也没有明显提高。

4.2.5 摇床转速的影响

在三个广口瓶中各加入 450ml 浓度为 1000mg/L 的中性枣红 GRL 染料, 反应温度为 35℃, 初始 pH 值为 9.5, 分别在摇床转速为 0r/min、50r/min、100r/min、

130r/min 条件下进行试验, 密封后置于摇床中进行反应 2 小时, 摇床转速为 100r/min, 定时取样测定, 结果如图 4.12 所示。

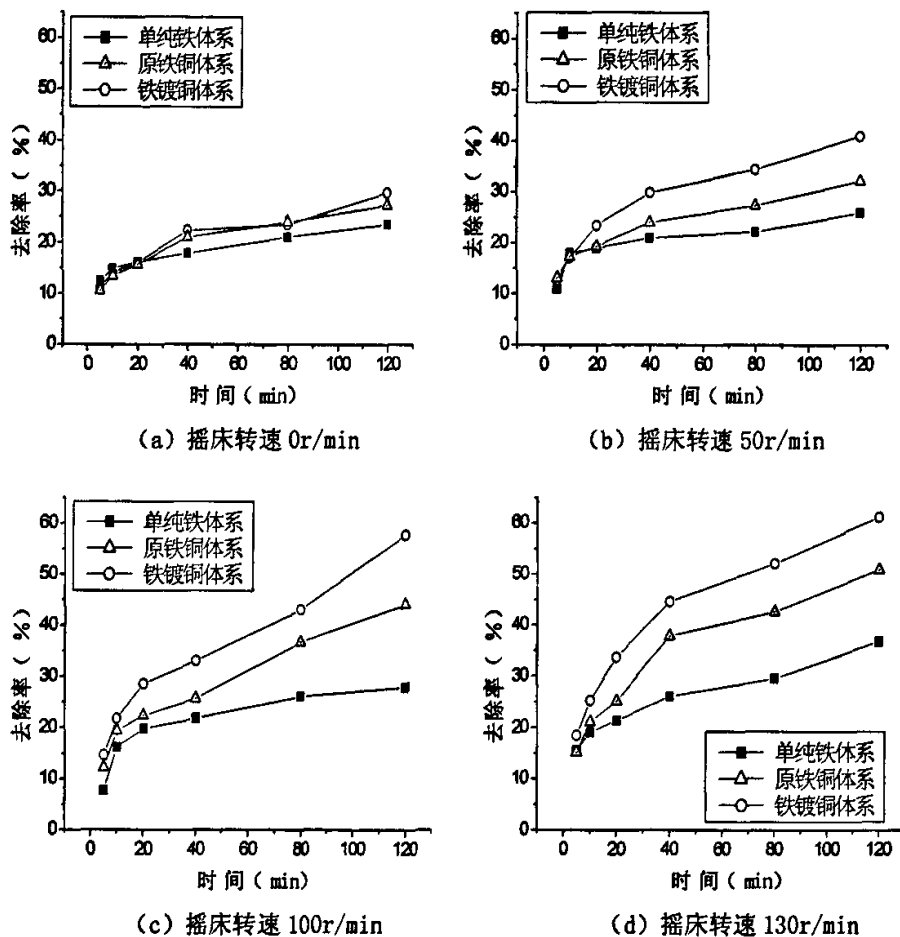


图 4.12 不同摇床转速三种体系脱色效果的比较

表 4.9 不同摇床转速的表观反应速率常数

摇床转速 (r/min)	单纯铁内电解体系		原铁铜内电解体系		铁镀铜内电解体系	
	K_{obs}/min^{-1}	R^2	K_{obs}/min^{-1}	R^2	K_{obs}/min^{-1}	R^2
0	0.0011	0.9589	0.0017	0.9219	0.0018	0.9234
50	0.0012	0.8561	0.0019	0.9418	0.0031	0.9272
100	0.0017	0.865	0.0036	0.9761	0.0055	0.9748
130	0.0023	0.9675	0.0045	0.9400	0.0061	0.9541

由图 4.12 和表 4.9 同样可知, 在各个摇床转速下, 铁镀铜内电解体系对中

性枣红的脱色效果均高于其他两个体系。当摇床转速分别为 0、50、100、130r/min 时, 单纯铁内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色率分别为 23.5%、25.9%、27.8%、36.8%, 原铁铜内电解体系的脱色率分别为 27.2%、32.2%、44%、50.9%, 铁镀铜内电解体系分别为 29.6%、47.9%、57.6%、61.2%。说明摇床转速对三个体系的处理效果影响显著, 当摇床转速低于 50r/min 时, 溶液中的染料分子与铜铁不能充分接触, 影响传质过程, 脱色率较低。随着摇床转速的提高, 加大溶液中染料分子与三个体系金属表面的传质速率, 在相同的时间内发生更加频繁的有效碰撞, 促进反应进行, 对中性枣红 GRL 的脱色率和表观反应速率常数 K_{obs} 均明显增大, 即说明传质控制因素逐渐减弱时更能表现出镀铜体系的还原能力。因此, 在实际工程中应尽可能提高传质速率, 加快反应进行。

对于原始铁铜内电解体系, 铜丝与铁刨花的质量比为 1: 6, 1t 铁刨花需要 166.7kg 的铜丝, 07 年 1 月 19 日铜的市价约为 5.5 万元/吨, 因此 1t 铁刨花所需要的铜的费用约为 0.92 万元; 对于铁镀铜内电解体系来说, 镀铜率为 0.3% 的 1t 铁刨花需要铜单质 3kg, 折合成水合硫酸铜为 11.7kg, 目前水合硫酸铜的价格约为 4000 元/吨, 因此 1t 铁刨花所需要的铜的费用为 46.8 元, 与原铁铜内电解法相比, 每吨铁节约成本约 0.91 万元。

4.3 共存离子对镀铜双金属体系的影响研究

4.3.1 氯离子的影响

铁镀铜双金属还原有机物过程中, 铁刨花表面生成的氧化物或氢氧化物影响传质速率, 导致还原速率下降。氯离子是金属铁发生孔蚀的激发剂, 当铁镀铜内电解体系在反应中处理效果下降, 可以使用氯化钠作为激活的添加剂。

称取铁刨花 160g, 清洗去油, 按照镀铜率 0.3% 进行镀铜, 压入 500ml 广口瓶中并压实。配制 2700ml 浓度为 500mg/L 的中性枣红 GRL 染料溶液, 初始 pH 值为 9.5, 每次取 450ml 至于广口瓶中。在氯离子投加量分别为 0、0.01、0.03、0.05、0.08、0.1mg/L 的条件下进行试验, 密封后置于摇床中进行反应 2 小时, 反应温度为 35℃, 摇床转速为 100r/min, 定时取样测定。每次试验结束用 1% 硫酸分别浸泡三瓶铁刨花十分钟, 去除其表面吸附物与沉积物, 然后倒出并用水进行清洗, 最后在瓶中装满离子水以防止其氧化, 结果如图 4.12 所示。

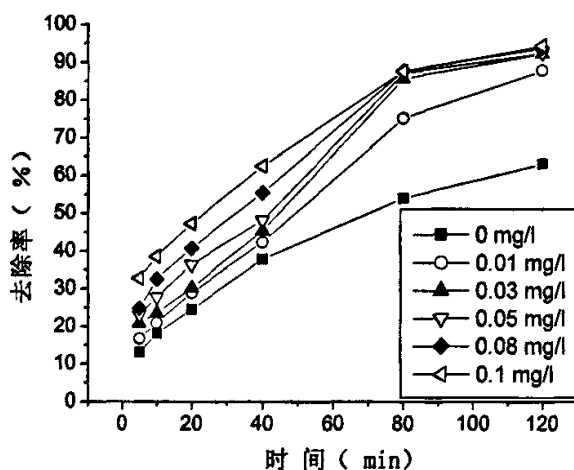


图 4.13 NaCl 对铁镀铜内电解体系脱色中性枣红 GRL 的影响

由图 4.13 可知, 随着溶液中氯离子浓度增大, 铁镀铜内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色速率显著增大。当溶液中未加入氯离子时, 反应 2 小时后, 铁镀铜内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色率为 63.1%; 当溶液中氯离子浓度增加到 0.03mg/L 时, 反应 80 分钟后, 铁镀铜内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色率达 85.6%; 反应 2 小时后, 对中性枣红 GRL 脱色率可达 92.3%; 继续再增大氯离子浓度对中性枣红 GRL 的还原处理效率的提高不太明显。

当溶液中存在氯离子时, 其会吸附在金属表面, 由于半径较小, 具有较强穿透性, 能将氧原子排挤掉, 与金属表面的阳离子结合成可溶性氯化物, 不再阻碍铁表面传质过程。因此, 氯离子对铁的点蚀活化铁表面, 使铁镀铜内电解体系对染料的脱色还原效率保持稳定。随着蚀孔内 Fe^{2+} 浓度不断增加, 氯离子从蚀孔外向孔内迁移以维持电中性, 导致孔内 Fe^{2+} 浓度升高发生水解, 反应方程式为:



Fe^{2+} 水解使得孔内氢离子浓度增加, 孔蚀内金属处于活化溶解状态。于是孔蚀外金属表面电位较正成为阴极, 孔蚀内外金属构成了微电偶腐蚀电池, 促使孔蚀内金属铁不断溶解, 点蚀便以自催化的方式发展下去^[39]。但在活化铁镀铜内电解体系中, 氯离子投加量不可过大, 否则强烈的点蚀可能造成铜单质的脱落, 建议投加量在 0.01~0.03mg/L 之间。

4.3.2 氨根离子的影响

在常见的废水处理中,氨氮的存在较为普遍,因而不能忽视其对催化材料可能产生的影响,长期使用过程中可能造成铜的消耗。高浓度的氨水会与铜表面的氧化铜、硫化铜、碱式碳酸铜,甚至铜基体发生反应,生成铜氨络合离子,致使阴极铜流失,并污染后续生物处理。配制 1800ml 浓度为 500mg/L 的中性枣红 GRL 染料溶液,初始 pH 值为 9.5,每次取 450ml 至于广口瓶中。在氨根离子投加量(使用硫酸铵)分别为 0、60、100、200mg/L 的条件下进行试验,密封后置于摇床中进行反应 2 小时,反应温度为 35℃,摇床转速为 100r/min,定时取样测定。每次试验结束用 1%硫酸分别浸泡三瓶铁刨花十分钟,去除其表面吸附物与沉积物,然后倒出并用水进行清洗,最后在瓶中装满离子水以防止其氧化,结果如图 4.14 所示。

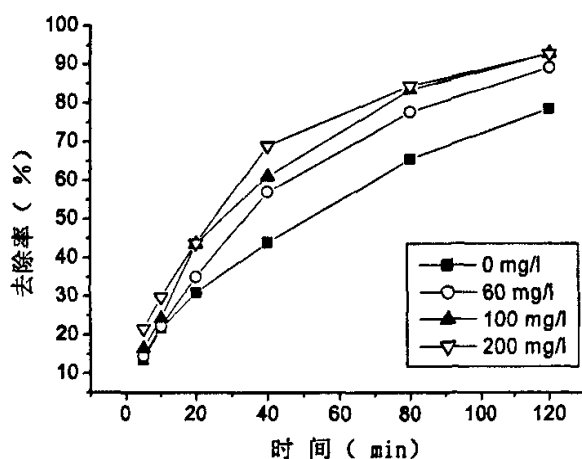


图 4.14 氨根离子对铁镀铜内电解体系脱色中性枣红 GRL 的影响

由图 4.14 可知,随着氨根离子浓度的增加,铁镀铜内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色率增大。溶液中未加入氨根离子时,反应 2 小时后,铁镀铜内电解体系对中性枣红 GRL 的脱色率为 78.5%。当氨根离子浓度为 60mg/L 时,反应 80 分钟后,脱色率已经达到 77.7%,2 小时脱色率为 89.2%。当氨根离子浓度增大到 100mg/L 时,再增大浓度对中性枣红 GRL 的脱色率的提高不太明显。由于亚铁离子会和氨根离子形成稳定的铁氨络合离子,使得铁表面铁离子、亚铁离子浓度下降,减少了铁表面生成氧化物钝化层,使铁刨花表面保持新鲜的活

性状态,从而提高了对中性枣红 GRL 的脱色率。随着氨根离子浓度增大,铁腐蚀速率慢慢成为控制步骤,因此脱色率提高幅度降低。

测定铜的标准法是采用络合物显色法,由于铜氨络合离子也是较为稳定的络合物,因此会对测定产生影响,导致测定结果产生误差。本试验中将采用原子吸收光谱仪测定,将以上四次反应后出水分别通入该仪器,得出四次出水中铜离子含量均低于最低检测限,即 0.04mg/L ,则可认为氨根离子浓度在 200mg/L 范围内,较难形成铜氨络合离子,阴极铜流失的可能性较小。

4.4 本章小结

本章对比研究了不同镀铜率下铁刨花对染料的脱色效果,并考察了不同影响因素下,单纯铁内电解体系、原铁铜内电解体系、铁镀铜内电解体系对中性枣红 GRL 脱色效果的对比,得到以下结论:

1、随着镀铜率的提高,镀铜双金属体系对部分染料的脱色速率、表观反应速率常数 K_{obs} 有明显增加。在相同初始条件下,镀铜率从 0 升高到 0.3%,内电解体系对中性灰 2BL 的两小时脱色率、表观反应速率常数 K_{obs} 分别从 67.4%、0.0072 上升到 95.6%、0.0218;镀铜率继续增加,造成有效阳极面积降低,对染料的脱色速率不再增加。考虑到试验中存在铜层脱落问题,建议镀铜率为 0.3%。

2、在各个影响因素下铁镀铜内电解法对中性枣红 GRL 的脱色效果要优于原铁铜内电解法、单纯铁内电解法的脱色效果。在相同初始条件下,铁镀铜内电解法、原铁铜内电解法、单纯铁内电解法对中性枣红 GRL 的两小时脱色率分别为 57.6%、44%、27.8%,铁镀铜内电解法比原始铁铜内电解法节约成本约 0.91 万元/tFe。

3、当铁镀铜内电解体系出现钝化,可以采用氯化钠作为激活的添加剂。氯离子对铁的点蚀能活化铁表面,使铁镀铜内电解体系对有机物的还原效率保持稳定状态,建议氯化钠投加量在 $0.01\sim 0.03\text{mg/L}$ 之间。

4、进水氨根离子与亚铁离子生成较为稳定的铁氨络合离子,使铁刨花表面保持新鲜的活性状态,提高了铁镀铜内电解体系对染料的脱色效率。当氨根离子浓度低于 200mg/L 时,较难与铜单质及各种铜化物形成铜氨络合离子,因而阴极铜流失的可能性较小。

5.1 新型反应床的设计

工程中便于运输、装卸。该种填料为镀铜率为 0.3% 的铁刨花，是将铁镀铜材料首次设计为反应床，并运用于连续流反应。该新型反应床为上流式反应床，底部进水，填料区下设有穿孔板保证水流均匀穿过填料，减少由于壁流而导致的水力短流。反应床由一大一小两个容器组成，总体积为 34.4L，共分为五个部分——贮泥区、进水区、填料区、出水区与回流区，体积分别为 2.5L、4.2L、16.8 L、4.8L、6.1L。在填料区放入两块事先压成型的铁刨花，如图 5.2(右) 所示，成型铁刨花内部空间相对均匀，因此水流分布较为均匀，出现水力短流的情况较少；底部的斜斗为贮泥区，反应过程中产生的沉淀在此处沉积，减少了沉淀大量堆积在填料区影响水流分布的可能，并在贮泥区上端设置穿孔曝气管。小容器为回流槽，大容器出水溢流进小容器，其中一部分由小容器底部的回流泵回流到进水管，其余排掉。该新型反应床建好后所需运行与维护费用较少，操作简单，易于管理。

此反应床共两套，如图 5.2 (左)，其中一套的填料为单纯铁内电解体系填料，另一套为铁镀铜内电解体系填料，两者平行试验，测定批次连续流情况下铁镀铜内电解体系填料处理效果的持续性。试验装置照片如下：

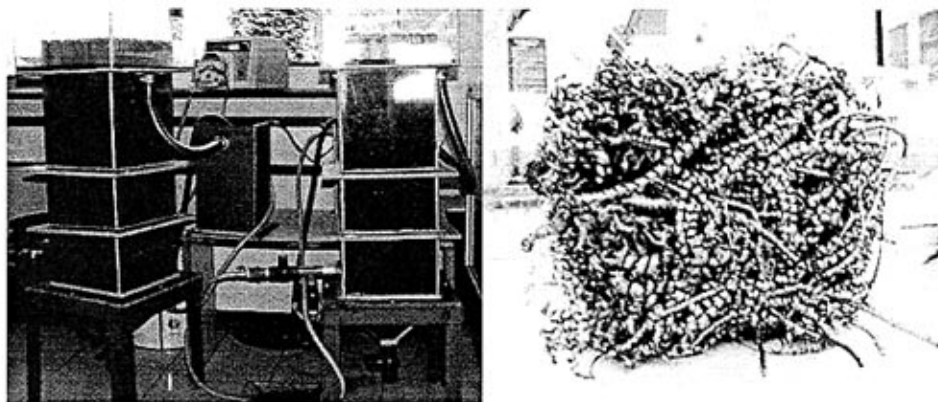


图 5.2 反应床与填料照片

根据前两章的试验结论，将 2 号（右边）反应床中的铁刨花填料的镀铜率定为 0.3%。先将洗衣粉加入到反应床中，开启回流，清洗铁表面油污，清洗完后将其排出，用自来水清洗。然后将配好的硫酸铜溶液倒入反应床中，以 336L/h 的流量在内部循环，循环 2 小时，具体参数如下：

铁刨花填料质量: 6.4Kg
 铜的质量: 19.2g
 水合硫酸铜的质量: 75g
 镀液浓度 (按离子铜计): 558mg/L
 余液浓度 (按铜离子计): 2.58mg/L

5.2 单次试验

5.2.1 对还原棕 GG 的脱色

根据课题组前期研究^[40-45], 铁内电解法脱色染料的停留时间一般为 1-2h, 本节试验采用自来水配制浓度为 400mg/L 的还原棕 GG 溶液, 设定进水流量为 16.8L/h, 回流流量为 336L/h, 回流比为 20, 曝气关闭, 停留时间为 1 小时。

表 5.1 两套反应床对还原棕 GG 的去除

	一小时脱色率 (%)	出水铁离子 (mg/L)	出水铜单质 (mg/L)
单纯铁体系	35.4	2.1	\
铁镀铜体系	52.1	1.9	0

从表中可以看出, 铁镀铜体系对还原棕 GG 的脱色率比未镀铜铁体系高出 18%。两套反应床对还原棕 GG 脱色效果均不高可能是由于停留时间较短, 或者铁刨花表面油污未洗净, 刚刚处于启动阶段。

5.2.2 对金黄 G 的脱色

本节试验采用自来水配制浓度为 300mg/L 的金黄 G 溶液, 进水流量为 8.4L/h, 回流流量为 336L/h, 回流比为 40, 曝气关闭, 停留时间为 2 小时。

表 5.2 两套反应床对金黄 G 的去除

	2 小时脱色率 (%)	出水铁离子 (mg/L)	出水铜单质 (mg/L)
单纯铁体系	45.8	3.2	\
铁镀铜体系	78.4	3.8	0

从上表可以看出, 铁镀铜体系对金黄 G 的脱色效果要比单纯铁内电解体系高出 30%, 说明铜的加入能提高对染料的处理效率, 缩短反应时间。此外, 由

于三价铁离子在 pH 为 4.1 的时候就已经沉淀完全，所以测出水中的铁离子浓度可能产生误差，试验计划运行一段时间后测定贮泥区内铁泥的浓度，确定两套反应床中铁的消耗量；第二套反应床中存在少量铜单质的脱落，出水中铜单质浓度低于最低检出限，试验计划运行一段时间后测定泥中铜单质的浓度，确定铜的脱落量。

5.2.3 对酸性红 B 的脱色

本节试验采用自来水配制浓度为 100mg/L 的酸性红 B 溶液，进水流量为 8.4L/h，进水 pH 为 7.2，回流流量为 336L/h，回流比为 40，曝气关闭，停留时间为 2 小时。

表 5.3 两套反应床对酸性红 B 的去除

	2 小时脱色率 (%)	出水铁离子 (mg/L)	出水铜单质 (mg/L)
单纯铁体系	45.9	8.52	\
铁镀铜体系	62.7	9.52	0

从上表可以看出反应一个周期，染料去除率铁镀铜要高出单纯铁内电解体系 15% 左右。运行三天后铁镀铜内电解体系填料区产生过量的氢氧化铁沉淀沉积覆盖在铁刨花表面，见下图：

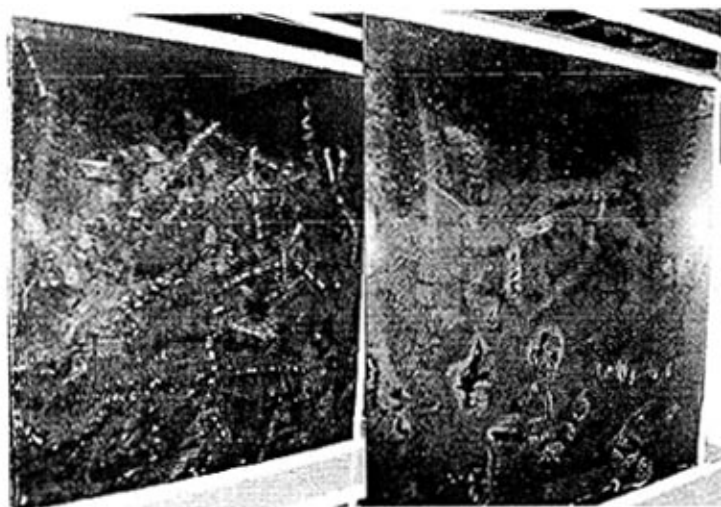


图 5.3 填料区图像

左图为单纯铁内电解体系反应床的填料区，右图为铁镀铜内电解体系反应床的填料区。明显看出，镀铜刨花表面覆盖了厚厚一层氢氧化铁沉淀，而单纯铁内电解体系表面则较为干净，呈金属亮色，证明铜的引入加快了铁的腐蚀。还可发现，右图中的铁刨花表面已腐蚀为黑色的铁的氧化物，左图中铁刨花表面是光亮的金属色，说明右图中的铁刨花已经大量腐蚀，再次证明上述结论。

5.3 连续试验

为考察两套反应床对染料脱色效果的持续性，以下试验均为连续流试验。采用自来水配置浓度为 100mg/L 的酸性红 B 作为脱色对象，白天连续进水 6-7h。

5.3.1 回流关闭条件下两套反应床脱色效果的对比

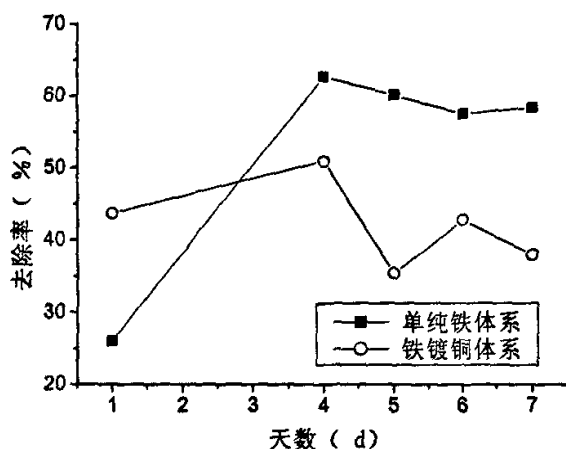


图 5.4 回流关闭条件下两套反应床对酸性红的脱色

表 5.4 回流关闭条件下出水总铁含量浓度 (mg/L)

	第一天	第五天	第七天
单纯铁内电解体系	1.33	3.41	2.88
铁镀铜内电解体系	2.11	4.45	4.52

本节试验的试验条件：根据 5.2 节试验中所得结果保持进水流量为 8.4L/h，进水 pH 为 7.2，进出水 DO 分别为 3.5、0.5mg/L，曝气关闭，回流关闭，水力停留时间为 2 小时。

第一天反应中单纯铁内电解体系铁对酸性红 B 的脱色效果较差，可能由于

铁表面较为干净, 缺少作为宏观阴极的物质。由于第二天、第三天没有进行试验, 单纯铁内电解体系表面产生腐蚀, 生成少量的铁的氧化物和氢氧化物, 此过程可能会降低单纯铁内电解体系阳极附近的氢氧根离子浓度, 使得阳极区趋向于酸化, 带负电荷的离子如氯化物或硫酸盐趋向于阳极迁移, 产生“点蚀效应”激活铁的腐蚀。此外, 当第四天反应重新开始, 沉积在单纯铁内电解体系表面的缝隙里或局部表面的沉淀物同样可能会引起一部分表面被遮蔽与溶液隔开, 阻碍了染料分子的通路, 而剩余的铁表面与大量染料分子相接触, 可能会形成“浓差电池”而相对加快铁的腐蚀^[46]。因此从第四天开始, 铁刨花的脱色效果显著提高。在 5.2.4 节试验中可知之前反应中已经生成的过量氢氧化铁沉淀覆盖在铁镀铜内电解体系表面, 严重阻碍了铁表面传质过程, 导致其 5 天平均脱色率仅为 42.2%。此外, 铁镀铜内电解体系出水铜单质含量低于最低检测限。

5.3.2 40 倍回流条件下两套反应床脱色效果的对比

5.3.1 节试验中铁镀铜内电解体系对酸性红 B 的脱色效果较差, 本节试验考虑采用大流量回流以加大液质传质速率, 提高两套反应床对酸性红 B 的脱色效果。本节试验的试验条件: 回流流量为 336L/h, 进水流量 8.4L/h, 回流比为 40, 进水 pH 为 7.2, 进出水 DO 分别为 3.5、0.5mg/L, 曝气关闭, 水力停留时间为 2 小时, 结果如下所示:

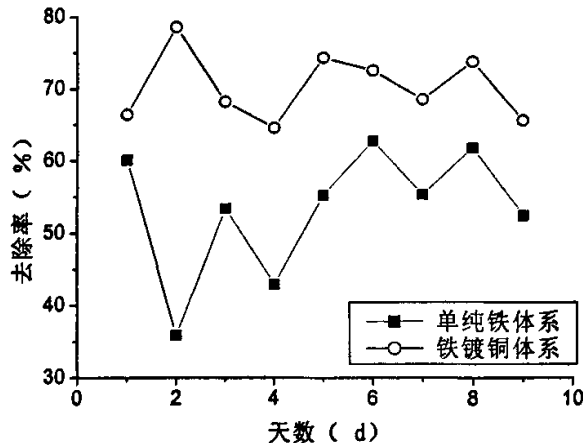


图 5.5 40 倍回流条件下两套反应床对酸性红的脱色

表 5.5 40 倍回流条件下出水总铁含量浓度 (mg/L)

	第一天	第三天	第五天	第七天	第九天
单纯铁体系	5.95	6.33	6.99	6.53	5.21
铁镀铜体系	9.33	8.56	8.87	8.89	8.99

从图中可以看出在大流量回流的条件下，铁镀铜内电解体系的脱色效果均高于铁刨花，平均去除率为 70.3%，比 5.3.1 节未开循环的铁镀铜内电解体系平均脱色率高约 30%。而铁刨花平均去除率为 53.3%，与 5.3.1 节未开循环的单纯铁内电解体系平均脱色率几乎相同，具体分析如下：

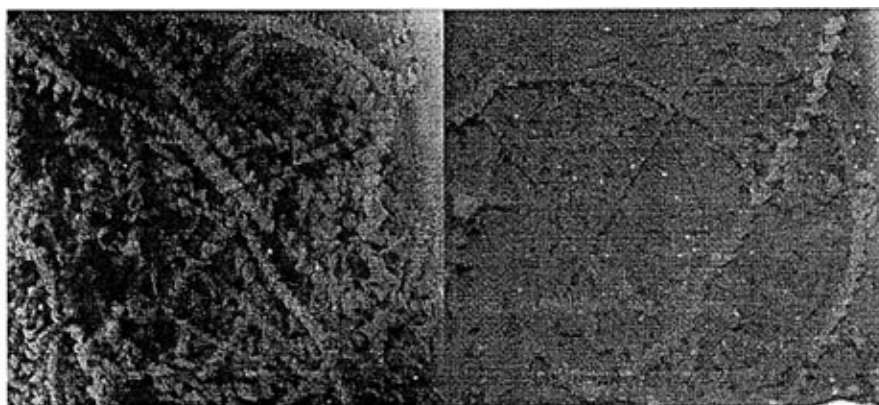


图 5.6 填料区表面图像

上图（左）为单纯铁内电解体系填料表面，可以看出铁刨花表面有只一层较薄的沉积物；右图为铁镀铜内电解体系填料表面，明显看出其表面有很厚的沉积物，几乎将铁刨花淹没。本节试验采用 40 倍的大流量回流，由于大流量回流会使得水流沿着容器壁直接而上，造成水力短流，脱色率下降；同时大流量回流能够减少扩散层厚度，使扩散层中流速从层流转为紊流，加快固液两相传质，且能带走部分沉积在铁刨花表面的沉淀，减少传质阻力。对于单纯铁内电解体系来说，上述两个过程相互平衡，使得大流量回流并不能提高其对酸性红 B 脱色效果。对于铁镀铜体系，由于铁镀铜填料表面已有一层很厚的沉积物，没有回流的情况下严重影响了固液界面的传质过程，使脱色效果低下；在大流量回流的条件下，尽管会造成部分水力短流，但从出水总铁含量可知回流带走了大量的沉淀物，减少了传质阻力，此时后一过程为主要过程，使铁镀铜体系对酸性红 B 的脱色效果明显提高。另外，铁镀铜内电解体系出水铜单质含量低于最低检测限。

5.3.3 落水排泥后两套反应床脱色效果的对比

由 5.3.1 节、5.3.2 节可知,铁镀铜内电解体系表面沉积的铁的氢氧化物严重影响铁表面传质过程,造成脱色效果严重下降。在一般情况下,沉淀物的形成并不是直接发生在金属表面上受腐蚀的阳极区,而是在溶液中—即从阳极区扩散过来的金属离子和从阴极区迁移来的氢氧根离子相遇的地方—形成的^[47],决定在本节试验前进行落水排泥,减少铁的氢氧化物对传质效果的影响,以 4.3L/min 的流量落水 8 分钟,具体数据参见 5.3.10.1 节,落水结束后填料区表面图像如图 5.7。可以看出,与图 5.6 相比较,图 5.7 中铁镀铜内电解反应床中铁镀铜填料表面只有极少部分氢氧化铁沉淀附着,大部分已经随水流脱落。由于落水流量较低仅为 4.3L/min,说明氢氧化铁并非吸附型沉淀,只是简单沉积在铁刨花表面,稍有轻微振动或水力搅动便会脱落。

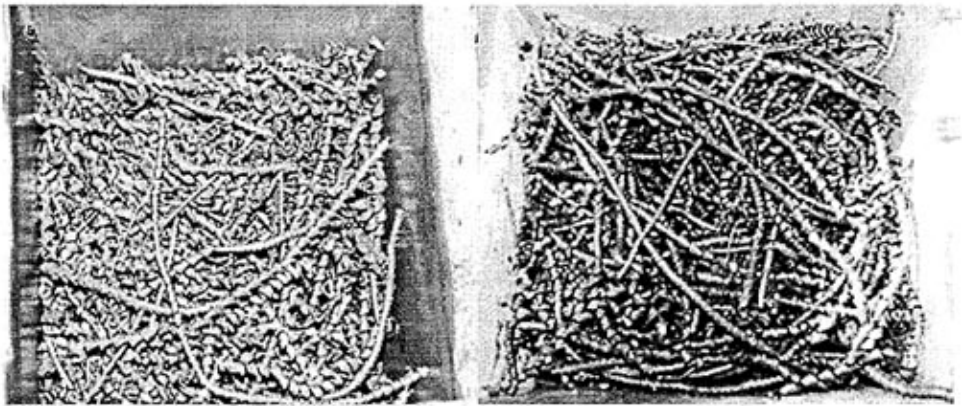


图 5.7 落水结束填料区表面图像



图 5.8 单根铁刨花图像

从上述两个反应床中各取出一根铁刨花，如图 5.8。左图的铁刨花是从单纯铁内电解体系反应床取出，可以看出其表面仍有金属光泽，基本没有氢氧化铁沉淀，腐蚀较为轻微；右图是从铁镀铜反应床中取出，表面同样基本没有黄色氢氧化铁沉淀，但是表面已变为黑色，说明腐蚀较为厉害。

本节试验的试验条件为：进水流量 8.4L/h，进水 pH 为 7.2，进出水 DO 分别为 3.5、0.5mg/L，回流关闭，曝气关闭，水力停留时间为 2 小时。

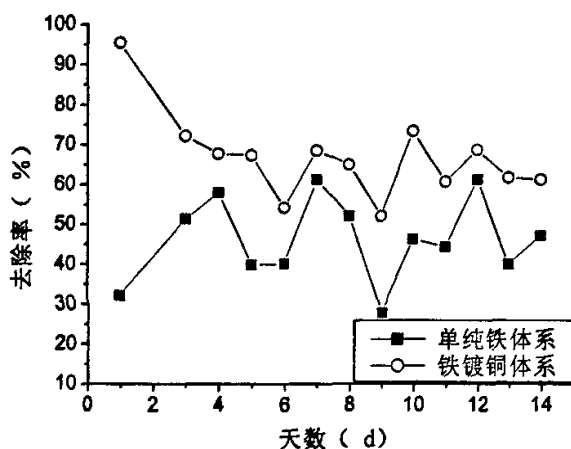


图 5.9 落水排泥后回流关闭条件下两套反应床对酸性红的脱色

表 5.6 落水排泥后回流关闭条件下出水总铁含量浓度 (mg/L)

	第一天	第三天	第五天	第七天	第十天	第十三天
单纯铁	1.13	2.64	1.63	4.48	2.89	2.13
铁镀铜	3.9	4.41	4.66	6.75	5.91	1.38

由图 5.9 可知，落水放泥后第一天反应，铁镀铜内电解体系脱色率达到 95.5%，说明在铁刨花表面有较少氢氧化铁沉淀附着时，铁镀铜内电解体系对酸性红 B 的脱色效果十分明显。由于表面较为干净的铁镀铜内电解体系在反应过程中会产生大量的铁的氢氧化物沉淀，阻碍了传质过程，导致第三天的脱色率比第一天的下降了约 20%，之后 11 天的脱色率均保持在 65% 左右，其 13 天平均脱色率达到 66.6%，比 5.3.1 节试验中铁镀铜内电解体系的平均脱色率高出 22%。单纯铁内电解体系的第一天脱色率小于 35%，经过第二天的闲置，第三天脱色率为 51.4%，再次说明对于表面干净的单纯铁内电解体系来说，反应过程中缺少宏观阴极，少量的氢氧化铁、氢氧化亚铁沉积在铁刨花表面，可能间接产生点蚀效应与浓差腐蚀电池，提高单纯铁内电解体系对酸性红 B 的脱色率。

此外,铁镀铜内电解体系出水铜单质含量低于最低检测限。

5.3.4 不同初始 pH 条件下两套反应床脱色效果的对比

本节试验主要考察在进水 pH 值不同的条件下,两套反应体系对酸性红 B 的脱色效果。

5.3.4.1 初始 pH 为 3.2

本节试验的试验条件为:进水流量 8.4L/h,进水 pH 为 3.2,进出水 DO 分别为 3.5、0.5mg/L,回流关闭,曝气关闭,水力停留时间为 2 小时。

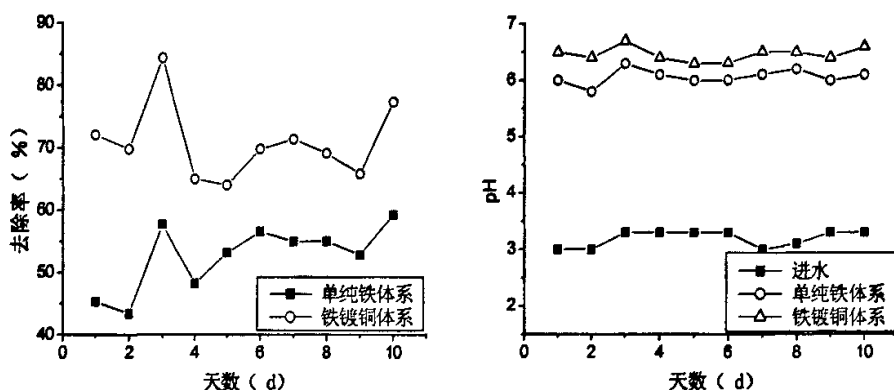


图 5.10 初始 pH 为 3.2 下两套反应床对酸性红的脱色及进出水 pH 值

表 5.7 初始 pH 为 3.2 下出水总铁含量浓度 (mg/L)

	第一天	第三天	第五天	第七天	第九天
单纯铁体系	3.97	2.98	4.21	1.79	2.25
铁镀铜体系	3.84	3.56	4.33	3.46	3.69

在进水 pH 为 3.2 的条件下,10 天单纯铁内电解体系对中性枣红 GRL 的平均脱色率为 52.6%,铁镀铜内电解体系的平均脱色率为 70.9%。说明在 pH 值较低的情况下,铁镀铜内电解体系具有更强的脱色能力。

5.3.4.2 初始 pH 为 9.9

本节试验的试验条件为:进水流量 8.4L/h,进水 pH 为 9.9,进出水 DO 分别为 3.5、0.5mg/L,回流关闭,曝气关闭,水力停留时间为 2 小时。

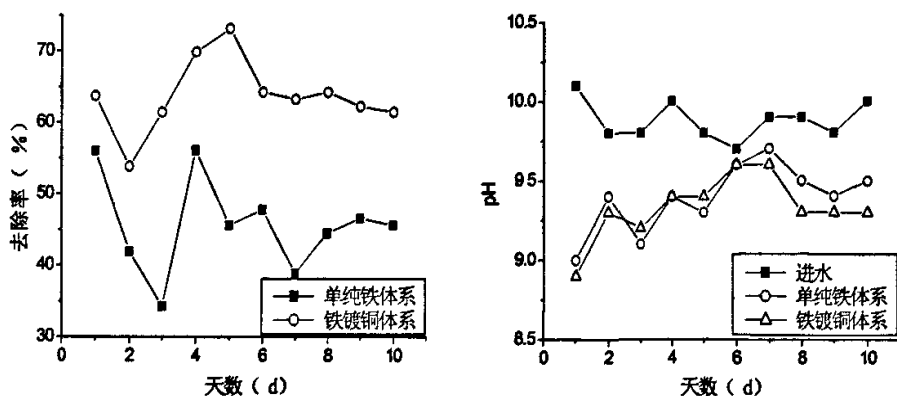


图 5.11 初始 pH 为 9.9 条件下两套反应床对酸性红的脱色及进出水 pH 值

表 5.8 初始 pH 为 9.9 条件下出水总铁含量浓度 (mg/L)

	第一天	第三天	第五天	第七天	第九天
单纯铁体系	5.8	3.24	2.36	1.96	4.33
铁镀铜体系	0.29	3.65	2.8	4.33	4.11

在碱性条件下,铁刨花脱色率下降,平均脱色率为 45.7%。而铁镀铜也有下降,平均脱色率为 63.8%,仍比铁刨花高出 18 个百分点。从以上两个试验可知,在酸性和碱性条件下,铁镀铜内电解体系对酸性红 B 的脱色效果均好于单纯铁内电解体系,更能适应进水水质波动,减少对后续生物处理的冲击。另外,铁镀铜内电解体系出水铜单质含量低于最低检测限。

5.3.5 300%回流条件下两套反应床脱色效果的对比

实际工程运行中,不可能采用如 5.3.2 节试验中那样的 40 倍大流量回流,本节试验考察在 300%回流的条件下,对比两套反应装置对酸性红 B 的脱色效果。试验条件为:进水流量为 8.4L/h,进水 pH 为 7.2,回流流量 25.8 L/h,回流比为 3,曝气关闭,水力停留时间为 2 小时。

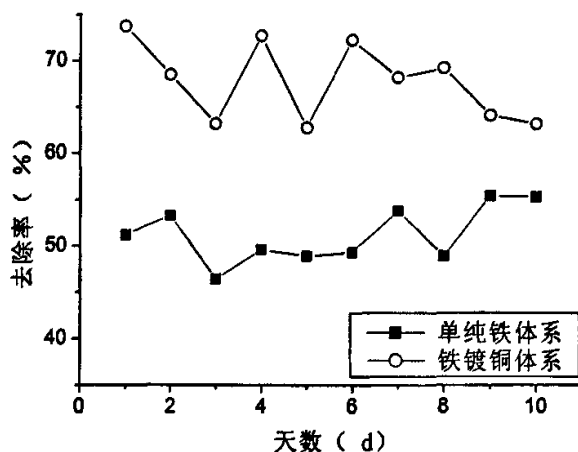


图 5.12 300%回流条件下两套反应床对酸性红的脱色

表 5.9 300%回流条件下出水总铁含量浓度 (mg/L)

	第一天	第三天	第五天	第七天	第九天
单纯铁体系	3.95	4.53	3.09	2.46	3.21
铁镀铜体系	4.36	5.69	2.98	2.65	4.22

由图可知, 单纯铁内电解体系对酸性红 B 平均脱色率为 51.2%, 比 5.3.3 节试验中未开循环的脱色率提高了约 5%; 铁镀铜的平均脱色率为 67.8%, 几乎与 5.3.3 节试验中未开循环的脱色率相同。虽然理论上开循环能加大铁表面水力紊动, 加速铁表面传质速率, 但由于进水上升流速为 0.058mm/s, 即使采用三倍循环水面上升速率也十分小, 并不能有效的降低扩散层厚度, 使扩散层内层流转化为紊流, 同时也不能搅动铁刨花表面沉积铁的氢氧化物层, 因而对传质的加强作用极小, 建议实际工况运行中不开循环。此外, 铁镀铜内电解体系出水铜单质含量低于最低检测限。

5.3.6 空气曝气条件下两套反应床脱色效果的对比

在 5.3.5 节试验中, 采用三倍循环并不能有效的提高两套反应装置对酸性红 B 的脱色效果, 本节试验考虑采用微曝气的形式, 实现对铁的氢氧化物实现两相反冲, 并加速阳极铁的腐蚀。试验条件为: 进水流量为 8.4L/h, 进水 pH 为 7.2, 回流关闭。采用空压机进行空气曝气, 通过转子流量计控制曝气气量在 0.06L/h 左右, 进出水 DO 分别为 3.5、1.5mg/L, 水力停留时间为 2 小时。

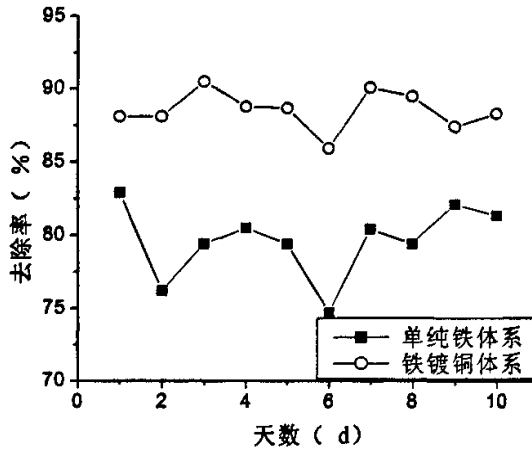


图 5.13 空气微曝气条件下两套反应床对酸性红的脱色

表 5.10 空气微曝气条件下出水总铁含量浓度 (mg/L)

	第一天	第三天	第五天	第七天	第九天
单纯铁体系	56.6	31.2	31.1	29.5	21.4
铁镀铜体系	183.5	119.4	99.2	87.4	61.2

从图上可知, 单纯铁内电解体系对酸性红 2 小时平均脱色率为 79.6%, 铁镀铜平均脱色率为 88.5%, 分别比 5.3.3 节试验中相应脱色率提高了 28.2%、21.9%。说明在有气泡搅动的情况下增加切向流速而使扩散层厚度减小, 加快了染料分子的传质, 同时也增加了氧的传质, 加快了铁的腐蚀, 并且气泡加大了对铁表面附着层的搅动, 使附着在铁表面的沉淀在小气泡的冲刷下脱落, 使得铁表面保持较为干净, 加强了铁表面有机物传质效率。

前几次出水总铁含量浓度较高, 是由于气泡搅动了沉积在铁表面的沉积物, 随水流一同溢出。随着曝气工况的继续运行, 铁的氢氧化物的附着、脱落趋于平衡, 出水总铁含量浓度逐渐减少, 最后稳定在一个值附近。镀铜刨花体系出水铜单质含量平均为 1.126mg/L, 十天出水铜单质总量为 0.32g, 可能是由于之前反应过程中铜单质脱落后简单沉积在铁刨花表面, 受到空气搅动后翻起被水流带出。

5.3.7 氮气曝气条件下两套反应床脱色效果的对比

为考察微曝气提高脱色率是由于增加氧含量加速铁的腐蚀而提高了脱色率，还是由于增加了搅动提高了传质速率而提高了脱色率。用氮气取代空气进行曝气，设计如下试验：进水流量为 8.4L/h，进水 pH 为 7.2，回流关闭，采用氮气曝气，通过转子流量计控制氮气曝气气量在 0.06L/h 左右，进出水 DO 分别为 3.5、0.1mg/L，水力停留时间为 2 小时，批次运行两天，所得数据见下表：

表 5.11 氮气微曝气条件下两套体系对酸性红 B 的脱色率及出水总铁含量浓度

	第一天脱色率 (%)	第二天脱色率 (%)	平均出水铁离子 (mg/L)
铁镀铜体系	81.2	80.9	11.2
单纯铁体系	73	73.1	17.2

由上表可知，铁镀铜内电解体系采用氮气曝气，平均脱色率比 5.3.3 节试验中未曝气的平均脱色率高 14%，比 5.3.6 节采用空气曝气的平均脱色率低 7.5%。单纯铁内电解体系采用氮气曝气平均脱色率高出 5.3.3 节试验中未曝气的平均脱色率 25%，比 5.3.6 节试验中采用空气曝气低 7%。说明微曝气主要是提高了水力搅动，减少了扩散层厚度，减少了附着在铁表面的氢氧化铁沉淀，增加了固液两相传质，使铁表面保持清洁，从而提高有机物的扩散与传质。在铁镀铜内电解体系中，两次出水铜单质含量均低于检测限，说明大部分简单附着在铁表面的已脱落铜单质在 5.3.6 节试验中随水流排出，其余的脱落铜单质较难被该强度气流搅动翻起随水流排出。

5.3.8 空气曝气条件下缩短停留时间对脱色效果的影响

由于采用微曝气能提高铁刨花体系对染料酸性红的脱色效果，故本节试验中考虑降低水力停留时间，在实际工程中便可减少初期投资成本。本节试验的试验条件为：进水流量为 17.2L/h，进水 pH 为 7.2，回流关闭，采用空压机进行空气曝气，通过转子流量计控制曝气气量在 0.06L/h 左右，水力停留时间 1 小时。

从图 5.14 可知，单纯铁内电解体系对酸性红 B 的平均脱色率为 55.4%，铁镀铜内电解体系对酸性红 B 的平均脱色率为 74%，比前者提高了约 19%，说明在减少停留时间的条件下，铁镀铜内电解体系仍能取得较好的脱色率。出水总铁含量均在 20mg/L 以下，铁消耗量较少，因此建议实际工况中采用微曝气工艺，并根据进水有机物性质相应较少水利停留时间。另外，铁镀铜内电解体系出水铜单质含量低于最低检测限。

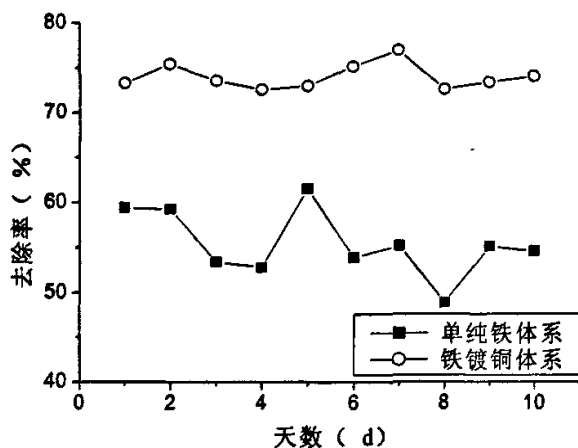


图 5.14 本试验中两套反应床对酸性红的脱色

表 5.12 本试验出水总铁含量浓度 (mg/L)

	第一天	第三天	第五天	第七天	第九天
单纯铁体系	10.3	11.3	9.9	11.9	1.4
铁镀铜体系	17.7	19.1	12.2	14.6	15.9

5.3.9 落水排泥

在对染料脱色试验开始之前,完成对 2 号反应床镀铜后,用自来水装满 2 号反应床,直接以 3.5L/min 的速度落水 8 分钟,在落水开始后第 2、4、6、8 分钟时取等体积落水污泥混合后测定铜单质含量,所得落水中铜单质总含量约为 0.018g,说明铜层中确实存在局部与铁基结合力较差,容易受水流影响而脱落。

5.3.9.1 第一次落水排泥

5.3.2 节试验结束后(运行 20 天)进行一次落水排泥,落水速度为 3.5L/min,落水时间 8 分钟,其中落水时分别在第 2、4、6、8 分钟时取等体积落水污泥混合后测定以下指标,具体数据如下表:

表 5.13 底泥参数

	底泥总体积 (L)	SS (g/L)	VSS/SS	铜单质浓度 (mg/L)
单纯铁体系	0.5	10.7	0.12	/
铁镀铜体系	0.9	36.7	0.15	6.97

表 5.14 落水污泥参数

	SS (g/L)	VSS/SS	铜单质浓度 (mg/L)
单纯铁体系	0.8	0.1	/
铁镀铜体系	4.8	0.1	15.4

从表 5.13 可知, 铁镀铜内电解体系的底泥总量 33.03g 要远大于单纯铁内电解体系的底泥总量 5.35g。从表 5.14 同样可以看出, 铁镀铜落水污泥中铁泥的浓度也远高于铁刨花, 说明铁镀铜内电解体系中铁阳极的腐蚀速率确实要快于单纯铁内电解体系。

从表 5.13 还可知, 在铁镀铜内电解体系中, 底泥中铜单质总量约为 0.0063g。表 5.14 中落水污泥铜单质总量约为 0.44g, 加上底泥中铜单质质量共约 0.45g, 这部分铜单质的脱落主要由于采用单一硫酸铜镀铜法, 外层铜单质与铁基结合不紧密, 在反应过程中脱落后随着氢氧化铁沉淀沉积在铁刨花表面。

5.3.9.2 第二次落水排泥

5.3.8 节试验结束后(运行三个月)再进行一次落水排泥, 落水速度为 3.5L/min, 落水时间 8 分钟, 其中落水时分别在第 2、4、6、8 分钟时取等体积落水污泥混合后测定以下指标, 具体数据如下表:

表 5.15 底泥参数

	底泥总体积 (L)	SS (g/L)	VSS/SS	铜单质浓度 (mg/L)
单纯铁体系	0.4	2.58	0.12	/
铁镀铜体系	0.5	39.64	0.15	9.96

表 5.16 落水污泥参数

	SS (g/L)	VSS/SS	铜单质浓度 (mg/L)
单纯铁体系	1.3	0.11	/
铁镀铜体系	0.916	0.06	3.56

由表 5.15、5.16 可知, 在第二次落水排泥中, 铁镀铜内电解体系的污泥总量为 45.74g 大于相应的单纯铁内电解体系的污泥总量 37.37g, 再次证明铜的引入加快阳极铁的腐蚀。由于底泥中氧含量较低, 而其他部位氧含量相对较高, 因此初步假定底泥中均为氢氧化亚铁, 沉积在铁表面的铁的氢氧化物均为氢氧化铁, 在之前八个工况中随出水排出的总铁含量均有测定。通过计算可得两套

新型反应床运行三个月，单纯铁、铁镀铜内电解法反应床消耗铁单质的量分别为 64.4g、190.0g，分别占总铁量的 1%、3%。

在铁镀铜内电解体系中，第二次落水排泥中铜单质总量为 0.105g，低于第一次落水排泥的铜单质总量 0.45g，加上 5.3.6 节中由于曝气搅动而随出水排出的铜单质，三个月内铜单质脱落总量为 0.875g，为镀铜总量的 4.6%。以上数据说明，试验开始后 20 天内铜单质脱落量相对较大为 0.45g，之后 70 天的试验过程中铜单质的脱落量相对较少为 0.105g，出现该现象是由于外层铜层中存在结合力较低的铜单质，试验开始后结合力较弱的铜单质脱落较快，之后试验过程中铜单质的脱落可能是由于铜铁接触点上铁基体的腐蚀所引起的。由第三章结论可知，在镀铜双金属体系中，由铜铁接触点上铁基体的腐蚀导致铜单质大量脱落的可能性较少，脱落量相对较低，完全脱落需要较长时间。

此外，第二次落水排泥中，底泥和落水污泥的 VSS/SS 都较低，表明两套反应装置中铁泥中微生物含量较低，由于进水有机物单一，营养不足，较难形成一级半工艺。

5.4 本章小结

本章通过在各种试验条件下，采用连续流方式，对比单纯铁内电解体系与铁镀铜内电解体系对酸性红 B 的脱色效果，得到以下结论：

1、水力搅动是铁镀铜体系脱色效果的决定性因素，三倍回流对提高铁镀铜体系脱色效果作用有限；微曝气能大幅度提高脱色效果，使铁镀铜体系、单纯铁体系对中性枣红 GRL 脱色率分别达到 88.5%、79.6%，未曝气时的脱色率分别为 66.6%、46.3%。

2、反应过程中产生铁的氢氧化物只是简单附着在铁表面，并非吸附型沉淀，定期落水便可将其除去。新型反应床运行三个月，铁镀铜、原铁铜反应床铁的消耗量为总量的 1.0%、3.0%。

3、铜单质脱落的主要原因：一是由于铜层与铁基体结合不紧密，反应初期会出现部分外层铜单质脱落，该过程导致铜单质的脱落量随时间减少；二是在长期反应过程中，铁基体的腐蚀造成铜单质的脱落。新型反应床运行三个月后，三个月的脱落量为总镀铜量的 4.6%。铜单质脱落后一般沉积在泥中，出水中铜单质与铜离子含量一般低于国标法最低检测限。

第6章 化学置换镀铜的研究

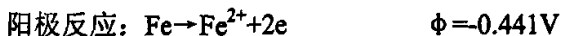
由第5章可知,采用硫酸铜直接镀铜,镀层分布相对较不均匀,局部铜层可能过厚,且外层铜层结合力相对不足,较易随水流脱落,以上两个方面均会导致铜单质的浪费。本章将考察采用新镀铜法加强铜层与铁基体结合力,在不完全覆盖铁刨花表面的条件下,使铜单质较为均匀的沉积在铁刨花表面上,减少产生镀铜层局部过厚的现象以降低硫酸铜的消耗量。

6.1 化学置换镀铜的研究现状

金属铁从铜盐中置换出铜是经典的金属置换反应,20世纪70年代这一反应引起电镀界的普遍关注^[48]。无氰镀铜体系直接镀铜存在镀层与铁基体结合力差的问题,这主要是由于Fe-Cu电位差较大,置换反应速度快,瞬间形成孔隙、结合力较为差的置换铜层,不能满足后续脱色或使用要求。但由于氰化镀铜及闪镀需使用剧毒化学品,给管理、操作、环境等造成了不良影响。目前,国内加快了对无氰镀工艺的研究步伐,对可能取代氰化镀铜的化学置换镀铜(浸镀铜)工艺的机理和工艺参数的研究取得了很大的进展。

6.2 化学置换镀铜机理

铁在酸性铜溶液中的置换反应通常由下列阳极反应:



电结晶的动力学过程认为^[49]:阴极的放电过程是分步进行的,第一步放电过程 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$,形成吸附原子,可在晶体的任何部位进行;第二步,吸收原子通过扩散进入晶格,由于扩散过程的迟缓性将引起电极的极化,产生结晶过电位 η 。随着过电位 η 的不同,可存在置换铜的3种电结晶历程:(1) η 比较低时,还原生成的吸附铜原子浓度也比较低,可通过扩散过程转移到铁表面的“生长点”或“生长线”上进入晶格;(2) η 比较高时,吸附原子依托铁基表面形成二维晶核,晶核的形成速度和临界尺寸均与 η 的大小有关,晶核形成后不断沿

电极平面铺展并形成镀层；(3) η 很高时，导致电极表面附近二维晶核大量形成和长大，甚至脱离电极表面形成疏松的沉积物。

铁在酸性硫酸铜溶液中的自我反应实质上是一类靠铁的阳极溶解来提供电子的特殊电沉积反应。由前所述，铁在酸性溶液中的快速溶解使电极表面积累的大量电子引起电极电位的强烈负移，导致了较高的结晶过电位，使得三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晶很差的疏松置换铜层。

置换反应的进行速度是很高的，在焊丝化学镀铜过程中，反应时间控制在 2s 左右，镀层的厚度约 $0.13\ \mu\text{m}$ ，根据法拉第定律，约相当于 $40\text{A}/\text{dm}^2$ 的电沉积速度。置换反应最初的反应速度比 2s 内的平均速度往往高出许多，武汉材料保护研究所^[50]在含阻化剂的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$ 浸铜液中测得 Fe-Cu 交换电流在 0.14s 达到最大值 132mA，2s 降至 58mA。依据上述理论分析，置换反应的沉积历程无疑将沿历程 (3) 进行^[51]。此外，反应过程中产生的氢气对铁、铜界面产生吸附，是镀层存在针孔的主要原因之一。

为了提高置换铜层的结合强度和表面质量，必须控制反应沿着历程 (2) 进行，应从以下三个方面进行考虑：

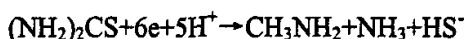
第一、降低反应速度，使 η 晶控制在形成二维晶核的范围之内，抑制三维晶核的形成；第二、选择吸附强度适当的、具有吸附可逆性的吸附剂。如某些能在金属表面形成膜的有机添加剂，不仅可以降低置换反应速度还可以抑止析氢反应，避免了钢铁表面活性丧失，降低镀层表面的孔隙率，提高镀层的抗蚀能力；第三、降低溶液中铜离子的反应活性，多采用添加配位常数适当的配位体。试验发现，在加入配位常数相当、用量相同的不同配位体时，所得镀层的结合力却有很大差别，这说明镀层结合力的好坏不仅受配位常数大小影响，还受配位体的分子结构即空间位阻的影响。另外，选择具有协同效应的配位体搭配使用也可以提高镀铜层性能^[52]。

6.3 钢铁件化学置换镀铜工艺

经验表明，一般 5~30s 内出现浸铜层为宜，考虑到初期投资成本，传统钢铁件镀铜选用如下两种工艺：

① H_2SO_4 (工业级)	70~100 g/L
CuSO_4 (工业级)	10~12 L
硫脲(CP级)	0.1~0.3 g/L
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (积累量)	小于 140g/L
温度	室温
时间	10 min

在化学浸镀铜液中加入硫酸的作用是降低铜离子的有效浓度,即随硫酸含量的增加,硫酸铜的溶解下降。且硫酸可以防止硫酸铜水解产生氧化亚铜,同时为化学置换反应提供能量,使浸铜镀层结晶变细;少量硫脲可以抑制酸液对基体的腐蚀,毒性小、成本低、所得浸铜层与钢铁基体结合良好,不仅能与 Cu^{2+} 配位降低其游离浓度,还能在钢铁零件表面均匀吸附,使置换反应在整个表面等速进行。在使用过程中常伴有下列反应:



还原产物 HS^- 有助于硫脲阳离子在金属表面的物理吸附,但如用量不当 HS^- 会促进腐蚀^[44]。

② 硫酸铜	40g/L
硫酸	40 g/L
氯化钠	30 g/L
添加剂	适量
温度	常温
时间	1~2 min

该配方去掉了传统工艺中所采用的对钢铁吸附很强的丙稀基硫脲或含氮杂环化合物,组合添加剂采用多元醇式醛类化合物、高分子化合物和十二烷基磺酸钠,它能在钢铁的表面产生特性吸附,降低铜铁之间置换反应速度,使镀层结晶细致、表面平整光滑^[53]。

6.4 化学置换镀铜基础配方的确定

根据铁内电解法对阳极铁的要求,镀铜层只能覆盖部分铁基体,使得铁基体能接触废水形成还原反应。因此,铁内电解新型滤料的镀铜要求与钢铁件的镀铜要求有所不同,不能完全按照上述配方进行镀铜,否则会出现滤料表面覆盖紧密铜层,隔绝铁基体与废水接触,导致腐蚀电池效应无法产生,应对配方进行调整,如:镀液中硫酸铜的量不能根据上述配方中的要求加入,否则会造

成铁基体表面瞬间生成致密的铜层，应减少镀液中硫酸铜的浓度。

6.4.1 镀铜配方的选择

6.4.1.1 材料与配方的选择

根据 6.3 节试验中所述的二种配方的参数进行调整，并加入少量其它添加剂，具体参数见下表。

表 6.1 化学浸镀铜基础配方选择表一

工艺规范	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5	配方 6
硫酸铜 (g/L)	1.77	1.77	1.77	1.77	1.77	1.77
无机酸 (ml/l)			10	50	200	10
添加剂一 (g/L)		0.1	0.1	0.1	0.1	
无机盐 (g/L)						10
添加剂二 (g/L)						适量
温度 (°C)	室温	室温	室温	室温	室温	室温

表 6.1 是根据上述要求进行镀铜参数的调整，本试验采用的铁基体为中碳钢钢棒，质量约为 15.1g，使用前用 5% 盐酸浸泡 5 分钟。在单一硫酸铜镀铜法中硫酸铜投加量的基础上确定新配方中配置硫酸铜的浓度，通过 0.3% 镀铜率计算出所需硫酸铜的质量为 0.177g，溶入水中，配置成体积为 100ml 浓度为 1.77g/L 的镀液。其中，无机酸是用于降低溶液中铜离子的浓度，加入添加剂一可以降低置换反应的速度，即降低反应时的过电位，得到较为均匀的铜层，添加剂二由多种高分子化合物组成。

6.4.1.2 结果与讨论

分别取六根钢棒，按表 6.1 中所列配比进行镀铜。镀铜 3 小时后，在图 6.1 中，从左至右依次为选用配方 1、2、3、4、5、6 镀铜的钢棒。可以看出，使用配方 1 的钢棒镀层粗糙，颜色发暗，光亮度差，表面已产生小突起；使用配方 2、3、4、5 的钢棒此时铜层较薄，光亮度好，由于镀液中铜离子含量较低，又选用降低镀速的添加剂一，使得其镀速较慢；使用配方 6 的钢棒颜色鲜红，表面出现小突起。



图 6.1 镀铜 3 小时

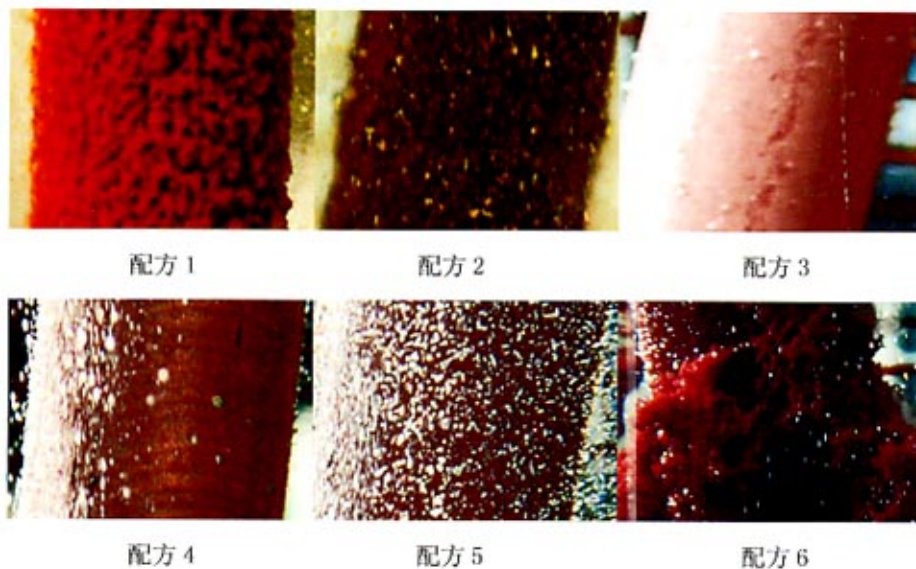


图 6.2 10 小时镀件局部放大图

当镀铜进行到第 10 小时，由图 6.2 可知使用配方 1 的钢棒表面为深红色，颗粒十分粗糙，铜层与铁基体结合极不紧密。使用配方 2 的钢棒表面已经生成黑色的铜的氧化物，表面颗粒也十分粗糙，突起明显。使用配方 3 的钢棒表面光滑，镀层均匀，光亮度高。配方 4 中无机酸加入量为配方 3 的 5 倍，因此表面有气泡产生，对铁基体腐蚀较为厉害，造成无机酸浪费。由于镀液中无机酸浓度过高，使得硫酸铜溶解速度下降，导致镀速更慢，此时铜层只有薄薄一层。

使用配方 5 的钢棒表面产生大量气泡，严重腐蚀铁基体，导致无机酸大量浪费。使用配方 6 的钢棒周围形成铜絮体，铜与铁基体结合力极为松散。



图 6.3 镀铜完成图

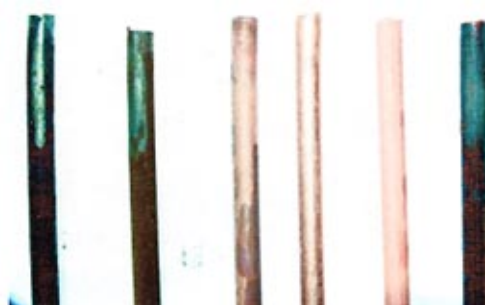


图 6.4 铜层脱落情况

图 6.3 为将钢棒从镀液中取出，从左至右依次为选用配方 1、2、3、4、5、6 镀铜的钢棒。使用配方 1、2、6 的钢棒其铜层抗氧化性差，从镀液中拿出后即被空气中的氧气氧化，可能会对双金属反应体系还原废水中的有机物产生影响。使用配方 3、4、5 的钢棒其铜层抗氧化性较强，仍保持原有颜色，但使用配方 5 的钢棒铜层光亮度下降，呈暗红色。

为初步考察铜层与铁基体结合力紧密度，见图 6.4，用力擦拭钢棒的上部，发现使用配方 1、2、6 的钢棒上铜层与铁基结合力低下，用力一擦，可抹去表面铜层，露出黑亮色铁基体。使用配方 3、4、5 的钢棒上铜层与铁基体结合力较好，没有出现铜层脱落的情况。

综上所述，由于硫酸铜浓度较低，使得镀速较低，无机酸、添加剂一的加入使得镀速进一步降低，导致镀铜时间过长。使用配方 1、2 镀铜所得铜层颗粒粗大，与基体结合不紧密，且铜层易脱落，抗氧化性差。在镀液中加入添加剂一与无机酸后，铜层与基体结合较为紧密，颗粒细小，铜层不易脱落，具有抗氧化性强等特点。但在配方 4、5 中无机酸投加量过大，导致镀速过慢，且大部分无机酸与铁基体发生反应，造成无机酸大量浪费。按配方 6 所得铜层的效果较差，可能是由于在添加剂二中没有添加所需的多元醇式醛类化合物或高分子化合物添加剂，造成铜层抗氧化性差，结合力差。

6.4.2 镀铜配方的改进

6.4.2.1 材料与配方的选择

根据 6.4.1 节试验中所得结论，在配方中稍增加硫酸铜含量，减少并细化无机酸的投加量，在节省镀铜时间的前提下达到成本最优化选择，硫酸投加量调整后配方如下。其中，本试验采用的铁基体为铁刨花(35-CrMo)，质量约为 31.4g，使用前用 5% 盐酸浸泡 10 分钟，配置 100ml 浓度为 4.0g/L 的镀液。

表 6.2 化学浸镀铜基础配方选择表二

工艺规范	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
硫酸铜 (g/L)	4.0	4.0	4.0	4.0
无机酸 (ml/l)		1	3	5
添加剂一 (g/L)		0.1	0.1	0.1
温度 (℃)	室温	室温	室温	室温

6.4.2.2 结果与讨论

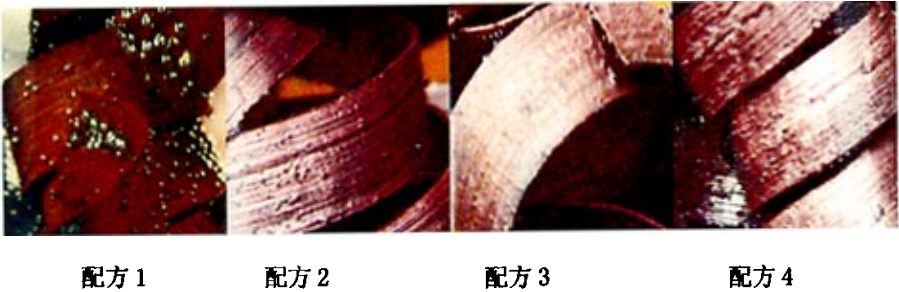


图 6.5 反应 30 分钟镀铜局部放大



图 6.6 镀铜完成图

图 6.5 为镀铜进行 30 分钟后的图象, 从左至右依次为选用配方 1、2、3、4 镀铜的铁刨花。采用配方 1 的铁刨花表面铜层为暗红色, 表面附着大颗氢气气泡, 铜层较厚呈深红色, 表面出现颗粒。由于减少了无机酸和添加剂一的用量, 增加了硫酸铜的浓度, 采用配方 2、3、4 镀铜的铁刨花上铜速度明显较快, 铜层明显更厚。采用配方 2 的铁刨花上铜速度要比后两者稍快, 其铜层颜色更深。

图 6.6 是从 4 个量筒中各取出一小段铁刨花, 从左至右依次为选用配方 1、2、3、4 镀铜的铁刨花。仅使用硫酸铜镀铜的铁刨花很快就被空气中的氧气氧化, 而其余三者都能保持光亮的铜色, 不易脱落。

综上所述, 使用单一硫酸铜法镀铜, 由于未添加任何药剂, 铜层与铁基体结合相对不紧密, 在水中长期浸泡外层铜层容易随水流脱落, 剩下内部部分结合紧密的铜层。配方 2 中大幅度降低了无机酸的使用量, 降低了镀液的配置成本, 并能取得较好的铜层, 因此确定配方二为镀铜的新配方。但实际滤料镀铜中仍不需要如图 6.6 般如此致密的铜层, 应相应减少镀铜时间, 减少铜层厚度。

6.4.2.3 镀铜时间的确定

在不同的镀铜时间下采用 6.4.2.2 节中确定的新配方进行镀铜, 对所得各镀铜双金属体系及采用 4.1.1 节试验中单一硫酸铜镀铜法(老配方)所得镀铜双金属体系的脱色效果进行对比。取 5 个广口瓶, 分别在 5 个广口瓶中加入去油处理后的铁刨花 160g, 压实。按新配方配制镀铜溶液 2500ml, 分别在 5 个广口瓶中各加入 450ml 镀液, 并按照表 6.3 中所示镀铜时间镀铜, 镀铜时间、相应原液及余液中铜离子浓度见下表。

表 6.3 不同镀铜时间下新配方的镀铜原液及余液中铜离子浓度

镀铜时间	5min	10min	20min	40min	60min
原液铜离子浓度 (mg/L)	1082.5	1082.5	1082.5	1082.5	1082.5
余液铜离子浓度 (mg/L)	684.5	421.1	145.9	63.2	30.1

再取一个广口瓶 (0#), 压入同样型号铁刨花 160g, 配制铜离子浓度为 1082.5mg/L 的溶液(老配方), 倒入广口瓶中, 静置 60min 后倒出, 余液铜离子浓度为 24.24mg/L。

在此六个广口瓶中分别加入 450ml、浓度为 800mg/L 的中性枣红 GRL 溶液, 密封后置于摇床中进行反应 2 小时, 摇床转速为 100r/min, 定时取样测定, 结果如图 7.7 所示。

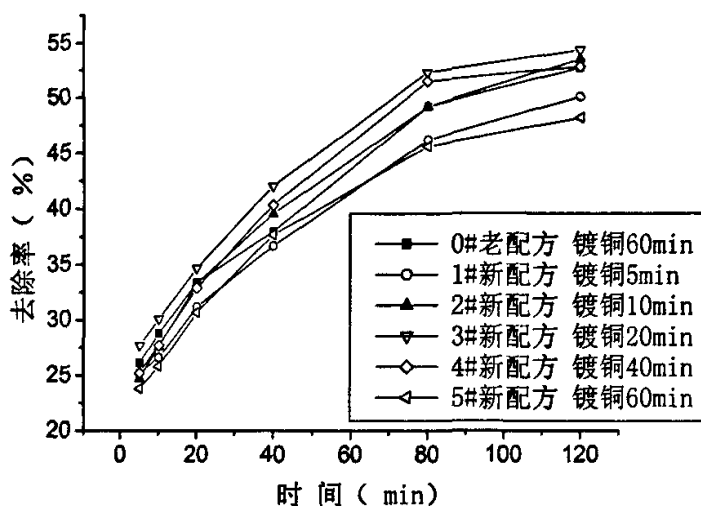


图 6.7 不同镀铜条件对双金属体系脱色中性枣红 GRL 的影响

从图 6.7 可知, 3# 瓶对中性枣红 GRL 的脱色效果最好, 2#、4# 瓶的脱色效果高于 0# 瓶, 而 1#、5# 瓶低于 0# 瓶。采用新配方镀铜, 当铁刨花表面沉积的铜单质的量相对较少时, 随着铜单质沉积量的增加, 镀铜双金属体系对中性枣红的脱色效果增加; 随着铁刨花表面沉积的铜单质的量继续增加, 由于采用新配方所得铜层会相对均匀地沉积在铁刨花表面, 阻碍了溶液中染料分子的传质过程, 导致脱色率下降。因此, 在实际镀铜过程中, 滤料的镀铜时间应控制在 10min 左右, 相比老配方节省硫酸铜试剂约 40%。

根据以上数据可知, 按新配方对 1t 铁刨花滤料进行镀铜所需药剂分别为硫酸铜 7.92kg、添加剂一少于 0.33kg、无机酸约 3.3l, 其工业级价格分别约为 4000 元/吨、9500 元/吨、550 元/吨, 共计费用约 36.6 元, 所需时间 10min; 按照老配方对 1t 铁刨花滤料进行镀铜所需硫酸铜 13.2g, 费用 52.8 元, 所需时间约 60min。由此可见, 相对于老配方, 新配方在不影响对中性枣红的脱色效果的基础上, 不仅减少镀铜药剂费用, 还减少了镀铜所需时间, 节约了成本。另外, 当铜层与铁基体结合力降低时, 应补加少许添加剂一; Fe_2SO_4 积累过多时 ($>140\text{mg/L}$), 应配置新槽液。

6.5 本章小结

本章主要对传统镀铜法的条件参数进行调整, 对比研究了不同参数下所得

镀铜层的性能。根据试验所得最佳镀铜配方，对比了采用新配方与老配方镀铜后 Cu/Fe 双金属体系对中性枣红 GRL 的脱色效果。得到以下结论：

1、采用单一硫酸铜配置镀铜溶液，所得铜层与铁基体结合力相对较弱，长期浸泡在水中外层铜层容易随水流脱落，抗氧化性较差，容易生成氧化铜或者氧化亚铜，对 Cu/Fe 双金属体系的还原能力产生影响；新配方为在老配方的基础上加入少量的添加剂—与无机酸，所得镀铜层与铁基体结合力相对较好，抗氧化性较强。

2、相对于老配方，采用新配方镀铜，配置镀液的成本降低约 30%，减少了新型反应床初期投资成本。采用新老两种配方进行镀铜的两套铁刨花体系，对中性枣红 GRL 的脱色效果基本相同。

第7章 结论与建议

7.1 结论

本论文采用新方法初步表征了阳极铁表面腐蚀强点及 Cu/Fe 双金属体系的还原能力,得到了阳极铁表面腐蚀的基本规律;本论文还对比研究了单纯铁体系、铁镀铜内电解体系与原铁铜内电解体系的腐蚀过程及对部分染料的脱色处理过程。设计了铁镀铜新型反应床,确立了其运行的最佳工况;在试验结果和理论分析的基础上,阐明了铁镀铜内电解体系中镀铜层脱落的原因,并在传统钢铁件镀铜工艺参数的基础上进行调整,确立了新型反应滤料镀铜的最佳工艺参数。研究成果对新型反应床的开发和应用提供了基础性资料,基于本论文的研究,得出以下主要结论:

1、铜的引入加快了铁阳极的腐蚀,但是铁铜接触点并非为铁的腐蚀强点,铁镀铜材料具有较长的使用寿命;有机物不但能在铁表面发生还原反应,在铜电极表面也能得到电子发生还原反应,从而证明了反应体系的电化学还原过程和铜的电化学催化作用。

2、通过研究进水 pH 值、进水浓度、进水温度、共存离子、溶解氧等因素对染料脱色效果的影响,表明铁镀铜内电解法对部分染料的脱色效果要优于原铁铜、单纯铁内电解法的脱色效果,建议镀铜率为 0.3%。铁镀铜内电解法与原始铁铜内电解法相比,节约成本约 0.91 万元/tFe。

3、氯化钠可以作为激活添加剂,氯离子的点蚀作用能使铁镀铜内电解体系对有机物的还原效率保持稳定状态,建议氯化钠投加量在 0.01~0.03mg/L 之间。氨根离子能够有效的提高双金属体系对有机物的还原作用,当浓度低于 200mg/L 时,铜流失的可能性较小。

4、铁镀铜反应床的对酸性红 B 的脱色效果要优于单纯铁床,水力搅动是脱色效果的决定性因素,三倍回流,对提高脱色率的作用有限,仅提高约 5%。曝气量为 0.06L/h 的工况大大能提高脱色率,使单纯铁、铁镀铜内电解体系对酸性红 B 脱色率分别增加了 28.2%、21.9%。新型反应床运行三个月,铁镀铜、原铁铜反应床中铁的消耗量为总量的 1.0%、3.0%。

5、铁基体上铜单质脱落的原因主要为：一是铜层与铁基体结合不紧密，反应初期会出现部分外层铜单质脱落，该过程导致铜单质的脱落量随着反应进行，逐渐减少；二是在长期反应过程中，铁铜接触点上铁基体的腐蚀导致铜单质的脱落。新型反应床运行三个月，铜单质脱落总量为 0.875g，占镀铜总量的 4.6%。

6、采用新配方镀铜，所得铜层抗氧化性好，结合力较强，成本比老配方镀铜法低 30%左右。采用新老两种配方对两套铁刨花体系进行镀铜，两套体系对中性枣红 GRL 的脱色效果基本相同。

7.2 建议

通过在新型铁滤料上镀铜形成 Cu/Fe 双金属腐蚀电池，能够更为有效的还原有机物，在实际应用中具有广阔的前景。总结本论文的研究成果和不足之处，建议以下内容有待进一步探讨：

1、采用多种先进的分析技术和研究方法，对铜单质在新型铁滤料上沉积的过程进行考察，定量分析镀铜层与铁基体结合力大小、镀铜层厚度，进一步明确沉积反应的历程。

2、本研究的试验均在实验室中进行，需要在现实的工程实践中长期考察新型反应床对有机物的还原性能，进一步探索适宜的工艺参数，为还原处理方法的工程应用提供更为详细的技术性资料。

致谢

硕士阶段的学习即将结束，值此之际，向所有帮助过我的人表示衷心的感谢！

感谢马鲁铭教授给予的精心指导和教诲！广博的专业知识、严谨的治学作风、勤奋的工作精神、务实的人生态度，这一切都将使我终身受益。在硕士期间取得的每一份成绩，都与马老师的精心指导息息相关。

在试验和论文的撰写过程中，曾多次得到同济大学城市污染控制国家工程研究中心吴德礼老师、周荣丰老师、王红武老师的指导和帮助。期间涂传青师兄、孙必鑫、石晶、金璇、张艳、魏思宇、马雷对研究结果进行讨论并提出有益的建议，在此谨向他们表示衷心的感谢！

衷心感谢我的父母多年来给予我生活上和精神上无私的支持和鼓励！

卢毅明

2007年1月于上海

参考文献

- [1] 李家珍.染料、染色工业废水处理[M].北京:化学工业出版社,1997
- [2] 贾省芬.厌氧好氧投菌法处理印染废水[J].环境科学,1992,13(5):20-24
- [3] Cao J, Wei L, Huang Q, Wang L et al., Reducing Degredation of Azo Dyes by Zero-valent Iron in Aqueous Solution[J]. Chemosphere,1999,38(3):565-571
- [4] Sangkil N, Paul G T. Reduction of Azo Dyes With Zero-valent Iron[J]. Water Res.,2000,34(6): 1837-1844
- [5] Matis K A. Treatment of industrial liquid waste by eletroflation[J]. Wat. Pollut. Control,1980, 19(2):16-18
- [6] 陈灿,施汉昌.铁屑法处理含染料废水中铁屑表面化学研究[J].环境化学,2004,23(1):90~95
- [7] 谭国民,柳荣展,李群等.内电解法白腐菌生物处理活性染料染色废水[J].环境工程,2004,22(3):7~9
- [8] Hui-ming Hung, et al., Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of Nitrobenzene by Elemental Iron in the presence of Ultrasound[J]. Environ. Sci. Technol,2000,34:1758~1763
- [9] 赵德明等.Fe-C 微电解法+H₂O₂ 组合工艺处理对氯硝基苯废水.城市环境与城市生态,2002,15(1):32~34
- [10] 李宁林,何文英,张永栋等.“微电解-UASB-PACT”工艺处理高浓度硝基苯类废水[J].环境工程,2002,20(3):23-24
- [11] 周文敏.环境优先污染物[M].北京:中国环境科学出版社,1989
- [12] Gotpagar J., Grulke E., Tsang T., et al. Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero-valent iron[J]. Environment Progress,1997,116(2):137-143.
- [13] 陆斌,韦鹤平.内电解强化处理腈纶废水的试验研究[J].同济大学报,2001,29(11): 1294-1298
- [14] 陈水平.铁屑内电解船舶含油废水的研究[J].水处理技术,1999,25(5):12-15
- [15] 曹微寰,周琪.酯化废水铁还原预处理的研究[J].化工环保,1999,19(4):195-199
- [16] Puls R.W., Paul C.J., Powell R.M. The application of in situ permeable reactive barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test[J]. Applied Geochemistry,1999,14:989-1000
- [17] Puls R.W., Paul C.j., Powsll R.M. The application of in situ permeable reactive barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater:a field test.Applied Geochemistry,1999,14:989-1000
- [18] Ozer A., Altundogan H.S., Erdem M., A study on the Cr removal from aqueous solutions by steel wool.Environmental pollution,1997,97(1):107-112
- [19] Melitas N., Wang H., Conklin M., et al. Understanding soluble Arsenae removal kinetics by

- zero valent iron media[J]. *Environmental Science and Technology*,2002,36(9):2074-2081
- [20] 谢立靖,丘丽君,娄涛等.硫酸生产废水中砷去除方法的研究[J].*化工环保*,1998,18(5):285-291
- [21] Su C., Puls R. Arsenate and arsenite removal by zero valent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation.*Environmental Science and Technology*,2001,35(7):1487-1492
- [22] Bose P., Sharma A. Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment.*Water Research*,2002,36:4916-4926
- [23] 李磊,邢志强,郑正.微电解处理酞菁绿废水中铜的研究[J].*工业用水与废水*,2004,35(1):35-38
- [24] Phillips D.H., Gu B., Watson D.B., et al. Performance evaluation of a zero valent iron reactive barrier: mineralogical characteristics[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 4(19):169-176
- [25] 吴双桃,陈少瑾,胡劲召等.零价铁对土壤中硝基苯类化合物的还原作用[J].*中国环境科学*,2005,25(2):188~191
- [26] 汤心虎,甘复兴,乔淑玉.铁屑腐蚀电池在工业废水治理中的应用[J].*工业水处理*,1998,18(6):4-6
- [27] 曹曼.铁屑固定床及其在废水处理中的应用[J].*上海环境科学*,1994,13(2):9
- [28] 韩洪军,刘彦忠,杜冰.铁屑-碳粒法处理防治印染废水[J].*工业水处理*,1997,17(6):15-17
- [29] 张天胜,陆海燕,陈欣等.铁屑内电解法处理含酚废水[J].*环境保护*,1997,8:17-20
- [30] 徐根良.微电解处理分散染料废水的研究[J].*水处理技术*,1999,25(4):235-238
- [31] 杨玉杰,孙剑辉.铁屑-碳粒法处理纺织印染废水.*化工环保*,1996,16(3):137-141
- [32] 周培国,傅大放.微点解工艺研究进展. *环境污染治理技术与设备*,2001,2(4):18-24
- [33] 赵丽辉,王菊思,唐桂春.金属对处理炸药废水中 TNT、RDX 的研究[J].*环境化学*,1985,4(3):40-45
- [34] 魏红,李克斌,童少平等.镍/铁二元金属对莠去津脱氯特性的影响[J].*环境科学*,2004,25(1):154-157
- [35] 魏红,童少平,刘维屏.泡沫镍/铁粉脱氯降解莠去津[J].*中国环境科学*,2005,25(1):92-95
- [36] Kim Y., Carraway E.R. Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons[J]. *Environmental Science and Technology*,2000,34(10):2014-2017
- [37] 魏宝明.金属腐蚀理论及应用[M].北京.化学工业出版社,35
- [38] Farrell. J,Kason M., Melitas N.,et al. Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene[J].*Environ. Sci. Technol*,2000,34:514-521
- [39] 魏宝明.金属腐蚀理论及应用[M].北京.化学工业出版社,90-91
- [40] 徐文英等.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.
- [41] 徐文英,樊金红,高廷耀.硝基苯类物质在铜电极上的电还原特性及 pH 的影响[J].*环境科学*,2005,26(2):102-107

- [42] 吴德礼,马鲁铭,周荣丰.水溶液中氯代烷烃的催化还原脱氯研究[J].环境化学,2004,23(6): 631-635
- [43] 周荣丰,肖华,卢亮等.催化铁内电解—生化法处理印染废水[J].环境科学研究,2005, 18(18):74-77
- [44] 樊金红,徐文英,高廷耀.催化铁内电解预处理硝基苯废水[J].水处理技术,2005,31(5):58-61
- [45] 刘剑,马鲁铭,赖世华.催化铁内电解/生物膜法处理化工废水[J].中国给水排水,2004, 20(11):55-57
- [46] 朱日彰等.金属腐蚀学[M].北京:冶金工业出版社,1989
- [47] 金属腐蚀学原理[M].北京:冶金工业出版社,202-203
- [48] 冯绍斌,董会超,夏同驰等.钢丝化学镀铜工艺研究和理论探讨[J].金属制品,1997,23(4): 12-15
- [49] 王鸿建.电镀工艺学[M].哈尔滨工业大学出版社,1984
- [50] 武汉材料保护研究所.无氰镀铜[J].材料保护,1973,6(1):1-5
- [51] 刘烈炜,卢波兰,吴曲勇等.化学置换镀铜研究进展[J].材料保护,2004,37 (12) :36-38
- [52] 吴双成.钢铁零件酸性光亮镀铜前预镀工艺的选择[J].材料保护, 1994,27(5):31-32
- [53] 肖鑫,龙有前,郭贤烙等.钢铁件快速化学浸铜工艺研究[J].腐蚀与保护, 2003(3):115-118

个人简历 在读期间发表的学术论文与研究成果

个人简历:

卢毅明, 男, 1982 年 11 月生。

2004 年 7 月毕业于南昌大学 环境工程(环境科学与工程)专业 获学士学位。

2004 年 9 月入同济大学读硕士研究生。

已发表论文:

- [1] 卢毅明,吴德礼,马鲁铭.硝基苯废水治理的最新研究进展[J].环境科学与管理,2006, 31(6):78-81