

改性铁碳微电解耦合水解酸化-缺氧/好氧工艺处理印染废水

李超^{1,2}, 张凯琦^{1,2}, 操家顺^{1,2,*}

(1. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098; 2. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏南京 210098)

摘要: 针对印染废水成分复杂、可生化性差等挑战, 构建了改性铁碳微电解耦合水解酸化-缺氧/好氧(A/O)组合工艺。以零价铁、活性炭和高岭土为原料制备颗粒状填料, 通过电化学还原与吸附协同效应强化有机物降解, 提升水解酸化预处理效能。活性炭与高岭土的引入有效缓解了零价铁的团聚与钝化现象, 增强了填料的结构性稳定性。在此基础上, 通过金属锰改性进一步调控水解酸化阶段的微生物代谢路径。结果表明, 锰改性在维持污染物降解效率的同时, 显著降低了水解酸化过程的温室气体排放, 展现出一定的低碳减排潜力。在改性填料作用下, 水解酸化挥发性脂肪酸(VFAs)达 348.34 mg COD/L, 甲烷排放量为 21.32 g/m²·d。连续运行监测显示, 组合工艺具有良好的稳定性, 对 COD、NH₄⁺-N 及色度的去除率最高分别达到 93.3%、74.4% 和 65.0%。研究证实, 改性铁碳微电解耦合水解酸化-A/O 工艺在强化印染废水处理的同时, 协同实现减污降碳, 为印染行业践行“双碳”目标提供技术支撑。

关键词: 印染废水处理; 改性铁碳微电解; 金属锰改性; 水解酸化; 减污降碳

中图分类号: X703

文献标识码: A

Treatment of Textile Dyeing Wastewater by Modified Iron-Carbon Micro-Electrolysis Coupled with Hydrolysis Acidification and A/O Process

LI Chao^{1,2}, ZHANG Kaiqi^{1,2}, CAO Jiashun^{1,2,*}

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: A combined treatment process, consisting of modified iron-carbon micro-electrolysis coupled with hydrolytic acidification and followed by an anoxic/oxic biological system, was developed and evaluated to address the complex composition and low biodegradability of textile dyeing wastewater. Granular iron-carbon micro-electrolysis media were prepared using zero-valent iron (ZVI), activated carbon, and kaolin as the main raw materials. In an aqueous environment, the media formed a relatively stable micro-electrolysis system, in which ZVI acted as the anodic material, while activated carbon served as the cathodic material and adsorption carrier. Through the synergistic effects of electrochemical reactions and adsorption, the transformation and degradation of refractory organic pollutants were enhanced, thereby improving the pretreatment performance during the hydrolytic

收稿日期: 2026-01-19

修回日期: 2026-03-02

接受日期: 2026-03-05

DOI: 10.20078/j.eep.20260311

基金项目: 江苏省生态环境科研资助项目(2023010); 江苏省重点研发计划-社会发展-碳达峰碳中和科技创新专项资金资助项目(重大科技示范)(BE2022861)

第一作者: 李超(1984—), 男, 辽宁沈阳人, 副教授, 主要研究方向为水处理技术。E-mail: lichao0609@163.com

*通讯作者: 操家顺(1964—), 男, 浙江嵊州人, 教授, 主要研究方向为水处理技术。E-mail: caojiashun@163.com

acidification stage. The incorporation of activated carbon and kaolin effectively mitigated the aggregation and surface passivation of ZVI during operation and contributed to improved structural stability of the micro-electrolysis media. On this basis, the iron-carbon micro-electrolysis media were further modified with metallic manganese and applied in the hydrolytic acidification reactor to regulate microbial metabolic processes and carbon conversion pathways. Continuous-flow experiments were conducted to investigate organic matter transformation characteristics, volatile fatty acid production, and greenhouse gas emissions during the hydrolytic acidification stage. The results showed that the introduction of manganese did not reduce the pollutant degradation efficiency, while a decrease in greenhouse gas emissions from the hydrolytic acidification stage was observed. When the modified micro-electrolysis media were employed, the concentration of volatile fatty acids in the hydrolytic acidification effluent reached 348.34 mg COD/L, providing a readily biodegradable carbon source for subsequent biological treatment. Under the same operating conditions, the methane emission flux from the hydrolytic acidification reactor was measured at 21.32 g/(m²·d). During long-term continuous operation of the combined micro-electrolysis–hydrolytic acidification–anoxic–oxic process, the system exhibited stable performance and effective pollutant removal. The removal efficiencies for COD and NH₄⁺-N reached 93.3% and 74.4%, respectively, while the color removal efficiency was 65%. These results indicate that the combined process can effectively enhance dyeing wastewater treatment performance and reduce greenhouse gas emissions during the anaerobic pretreatment stage. However, certain limitations should be considered for practical engineering applications. In this study, simulated dyeing wastewater was used, whereas actual dyeing wastewater typically exhibits substantial fluctuations in water quality, which may affect pollutant removal efficiency and operational stability. In addition, the potential release of Mn²⁺ from manganese-modified micro-electrolysis media during long-term operation of the hydrolytic acidification reactor has not been fully clarified, and its possible impact on process performance requires further investigation. These issues need to be examined under more complex influent conditions and extended operational periods.

Keywords: Textile dyeing wastewater treatment; Modified iron-carbon micro-electrolysis; Manganese modification; Hydrolysis acidification; Pollution control and carbon reduction

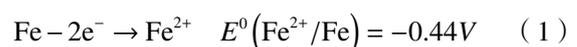
0 引 言

印染废水具有排放量大、有机污染物浓度高、碱性强及水质波动大的特点,已成为工业废水领域的重要组成部分^[1]。若未经有效处理直接排放,将导致水体富营养化、水质恶化及水生生态系统破坏等一系列环境问题^[2-3]。在碳达峰碳中和目标背景下,国家及地方相继提高了工业废水排放标准^[4],传统依赖高能耗、高药耗的处理工艺已难以满足当前绿色低碳发展的要求^[5]。因此,开发低碳、高效的印染废水处理技术具有重要的现实意义^[6]。

水解酸化–缺氧/好氧工艺因运行稳定、成本较低,在印染废水处理中得到广泛应用。其中,水解酸化单元可将大分子难降解有机物转化为易生化降解的小分子物质,为后续缺氧/好氧处理提供

有利条件。然而,受限于印染废水成分复杂、可生化性差等因素,单一水解酸化–缺氧/好氧工艺在有机污染物去除效率和系统抗冲击负荷能力方面仍存在不足^[7],故有必要引入强化手段以进一步提升其处理性能。近年来铁碳微电解材料是一种水处理领域应用较多新型水处理功能材料^[8-9]。铁碳微电解材料由铁和碳构成,当其与废水接触时,利用铁碳之间的电位差形成大量微原电池反应,铁作为阳极发生溶解反应,碳作为阴极发生还原反应,从而持续产生电子及还原性活性物质,促进水中污染物的转化与去除^[10]。其典型反应过程如下:

铁阳极氧化:



碳阴极还原:



在反应过程中,生成的 Fe^{2+} 和活性氢 $[\text{H}]$ 具有较强的化学活性,可有效断裂有机污染物分子结构^[11];同时,铁阳极还能将部分重金属高价态离子还原为低价态或单质形态,从而实现协同去除^[12]。此外,铁碳微电解体系中还伴随微电场、电富集效应、吸附、化学絮凝沉淀以及微生物附着与协同降解等多种作用机制,对化学需氧量(COD)、总氮(TN)和总磷(TP)的去除具有良好的促进作用^[13-15]。然而,在长期运行过程中,铁碳材料表面易发生钝化,导致反应效率下降,限制了其工程应用^[16]。

基于此,本研究制备了一种锰改性的铁碳微电解填料,将改性铁碳微电解材料与水解酸化-缺氧/好氧工艺相结合。以印染废水为研究对象,系统考察了制备条件对铁碳微电解填料性能的影响,探究了填料耦合水解酸化的性能以及改性填料耦合水解酸化-缺氧/好氧工艺性能,为构建一种高效、稳定、低碳的印染废水强化处理工艺提供技术与数据支持

1 材料与方法

1.1 实验进水

根据实际印染废水水质,模拟配置实验所用进水,具有COD高、水质波动大等特点。具体水质数据:COD为1 100~1 500 mg/L, NH_4^+ -N为40~50 mg/L, TP为6~9 mg/L。

待反应运行稳定后,定期测定水解酸化反应器的COD浓度、VFAs浓度、色度和碳排放(CH_4 、 CO_2 排放量),从缺氧/好氧反应器取样测定COD浓度、TP浓度、色度、 NH_4^+ -N浓度和 NO_3^- -N浓度。

1.2 实验装置及其运行

实验装置均由有机玻璃制作而成。水解酸化反应器的有效容积约为3.8 L,运行过程中温度为25℃,水解酸化反应器上层设置铁碳微电解填料床,顶部设置静态玻璃气箱,并连接气袋以平衡气压。缺氧/好氧反应器有效容积为5.4 L,后接沉淀池,沉淀池回流至缺氧池的回流比固定为200%,回流至水解酸化池的回流比为0~50%。反应器进水及回流通过控制蠕动泵实现,出水通过重力自流实现。

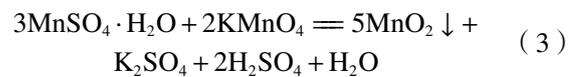
1.3 铁碳微电解填料的制备及改性

制备铁碳微电解填料主要包括混料、造粒、干燥和厌氧焙烧4个步骤。首先,将零价铁粉、活

性炭粉及高岭土等原料按一定比例混合,加入适量超纯水并充分搅拌,制得均匀的铁碳基混合物。随后对混合物进行造粒,控制填料球直径为约5~10 mm。成型后的填料置于烘箱中干燥,以去除内部水分,并剔除表面出现裂纹的样品。

干燥后的填料在管式炉中进行厌氧焙烧。通过抽真空并通入氮气以形成无氧环境,随后以恒定升温速率加热至高温条件并保温一段时间,焙烧结束后自然冷却至室温,筛分得到铁碳微电解填料。

在最佳制备条件下,采用化学共沉淀法对制备的铁碳微电解填料进行锰改性。将一定量铁碳微电解填料与锰盐溶液混合,搅拌反应数小时后,缓慢加入高锰酸盐溶液并继续反应。反应结束后,静置一段时间,弃去上清液,对固体进行冷冻干燥处理,得到锰改性铁碳微电解填料,最终密封保存备用。锰盐使用量由式(3)计算得出,使试剂完全溶解、反应物充分反应,最大化生成 MnO_2 并均匀负载在填料上,且无过量试剂残留引入杂质。



1.4 检测与分析方法

1.4.1 COD、 NH_4^+ -N与 NO_3^- -N的测定

COD采用《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)测定,在强酸性条件下,以重铬酸钾为氧化剂,将水样中的还原性物质氧化,通过消耗的重铬酸钾量计算COD。 NH_4^+ -N采用《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)测定,在碱性条件下,氨氮与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物,通过测定其在特征波长处的吸光度,并结合标准曲线计算氨氮浓度。硝态氮(NO_3^- -N)采用《水质 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法》(GB 7480—87)换算得到硝态氮浓度。

1.4.2 色度及色度去除率的测定

废水色度采用紫外分光光度计进行测定,以废水中染料的特征吸光度表征其色度大小。根据废水中主要染料的最大吸收波长,选取对应波长进行吸光度测定。色度去除率通过反应前后废水吸光度的变化进行计算,其计算公式^[17]:

$$(A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (4)$$

式中, A_0 为反应前废水在特征波长下的吸光度, A_t 为反应后废水的吸光度。

1.4.3 温室气体与 VFAs 的测定

温室气体 CH_4 和 CO_2 的排放量采用气相色谱仪进行测定^[18], 所用仪器为安捷伦 GC8890 和 GC7820A。气体样品通过气密注射器从反应体系顶部气相中采集, 并在规定时间内完成进样分析。VFAs 浓度同样采用气相色谱法测定。通过与标准物质峰面积进行对比, 定量分析各类 VFAs 的浓度变化, 从而反映反应体系中有有机物降解及中间产物的生成情况。

1.4.4 填料表面形貌的表征

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察改性前后填料的表面结构。样品在测试前经干燥处理, 并喷镀一层导电金属薄膜, 以增强其导电性和成像清晰度^[19]。通过不同放大倍数下的 SEM 图像, 对填料表面形貌、孔隙结构及粗糙程度进行对比分析, 从微观尺度上揭示填料改性前后结构变化特征, 为其在反应体系中的性能差异提供形貌学依据。

2 结果与讨论

2.1 铁碳微电解填料制备优化

为了探究不同零价铁粉/活性炭粉质量比、零价铁粉投加量对铁碳微电解填料还原 NO_3^- -N 的影响, 在 480 min 内进行了批次实验。由图 1 可知, 随着零价铁粉/活性炭粉质量比的提高, NO_3^- -N 浓度呈现先下降后缓慢上升的趋势。随着活性炭粉投加量的减少, 零价铁与活性炭之间形成的原电池数量增多或反应活性增强, 从而降低电化学反应能垒, 促进了微电解反应的发生。然而过量的零价铁粉并不能提升 NO_3^- -N 和 TN 的去除率, 当零价铁粉/活性炭粉从 3:1 升高至 4:1 时, 对 NO_3^- -N 和 TN 的去除率出现下降。

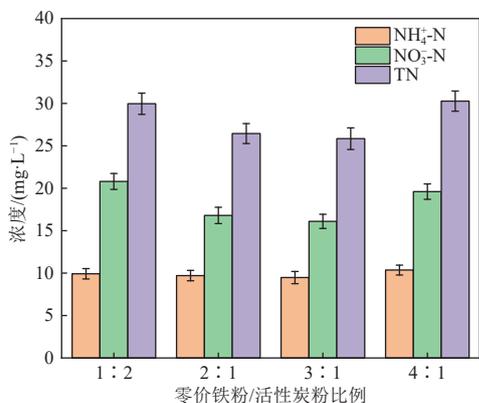


图 1 不同零价铁粉/活性炭粉下反应后的各污染物浓度
Fig. 1 Concentrations of various pollutants after reaction under different ZVI/activated carbon (AC) ratios

如图 2 所示, 零价铁粉的投加量与反应效果之间呈非线性关系, 随着零价铁粉投加量的增加, NO_3^- -N 浓度先下降后上升。当零价铁粉的投加量较低时, 体系中形成的原电池数量过少, 微电解作用较弱, 限制了 NO_3^- -N 的还原效率; 而当零价铁粉的投加量过高时, 可能诱发电极极化现象, 抑制铁离子溶出^[20]。此外, 若铁离子溶出过多, 可能会造成填料板结。当零价铁粉的投加量为 4 g/L 时, NO_3^- -N 剩余浓度最低, 脱氮效果最好。

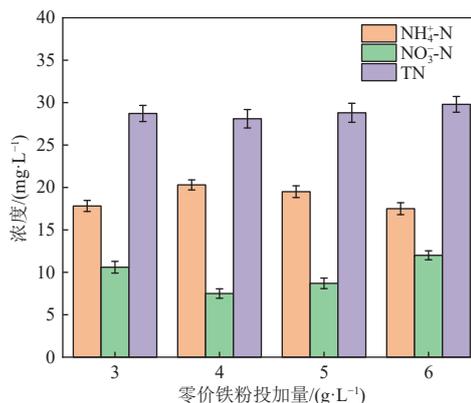


图 2 不同零价铁粉投加量下反应后的各污染物浓度
Fig. 2 Concentrations of various pollutants after reaction under different ZVI dosages

2.2 最佳制备条件下铁碳微电解填料表征

图 3 为最佳制备条件(零价铁粉/活性炭粉比例为 3:1, 零价铁粉投加量为 4 g/L)下制备的铁碳微电解填料实物图, 为了更加直观地了解铁碳微电解填料的微观结构, 借助 SEM 对其形貌结构进行分析。由图 4 可知, 铁碳微电解填料中高岭土主要呈现层状结构, 而活性炭表现出明显的表面间隙, 锰改性前后的表面形貌结构与之相似, 但其表面更粗糙不平。2 种填料表面孔隙结构均以

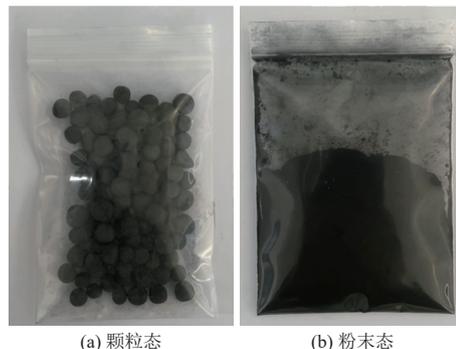


图 3 最佳制备条件下铁碳微电解填料
Fig. 3 Iron-carbon micro-electrolysis fillers prepared under optimal preparation conditions

大孔和贯穿孔居多,微孔、介孔形较少。零价铁颗粒分布均匀,分散性良好,表明活性炭发挥了积极作用。活性炭在减轻颗粒材料之间的团聚方面发挥至关重要的作用^[21]。此外,活性炭不仅改变了零价铁的分散性,其多孔的结构还为零价铁与二氧化锰提供了大量的负载点。图 3(b)可以看出,改性后的铁碳微电解填料表面颗粒更细碎,颗粒物质密集地覆盖在表面,说明了锰已成功负载于铁碳微电解填料。

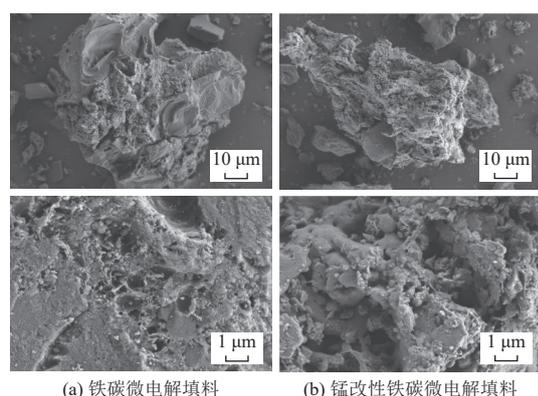


图 4 填料表面 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of filler surfaces

2.3 铁碳微电解填料耦合水解酸化性能研究

在相同实验条件下,分别考察纯污泥水解酸化、改性前填料耦合水解酸化填料与改性后填料耦合水解酸化的减污降碳能力,具体实验结果见表 1。由表可知填料的投加有利于水解反应,强化污染物的去除效果。COD 去除率由 60.33% 提高到 69.42% 与 64.80%,色度去除率由 46.87% 提高到 57.20% 与 72.42%。同时,水解酸化的 VFAs 产量从 298.27 mg COD/L 提高至 335.31 mg COD/L 与 348.34 mg COD/L。普通铁碳填料与锰改性铁碳填料的 CH₄ 产量均高于纯污泥,这可能是由于

表 1 填料耦合水解性能对比

Table 1 Comparison of filler-coupled hydrolysis performance

项目	纯污泥 水解酸化	改性前填料 耦合水解酸化	改性后填料 耦合水解酸化
COD去除率/%	60.33	69.42	64.80
色度去除率/%	46.87	57.20	72.42
VFAs产量/(mg COD·L ⁻¹)	298.27	335.31	348.34
CO ₂ 排放量/(g·m ⁻² ·d ⁻¹)	15.37	2.65	1.74
CH ₄ 排放量/(g·m ⁻² ·d ⁻¹)	16.11	45.87	21.32

填料较大的比表面积有利于微生物的附着,有利于电子输送,调节种间直接电子传递(DET)机制,促进厌氧消化的性能^[22-23]。锰改性铁碳微电解填料系统的 CH₄ 显著低于普通铁碳微电解填料,基于前期研究,这可能是由于锰元素的负载强化了金属驱动的甲烷厌氧氧化过程^[24-25]。基于以上实验结果,本研究制备的锰改性铁碳微电解填料能更好地降解印染废水中的污染物,同时降低碳排放量。

2.4 改性铁碳微电解耦合水解酸化-缺氧/好氧工艺运行分析

为了分析水解酸化-缺氧/好氧工艺的运行情况,每隔 1 天对水解酸化-缺氧/好氧工艺的进出水 COD、NH₄⁺-N、TP 进行检测,每 5 天对系统出水 NO₃⁻-N 进行检测。控制系统回流比为 35%,水力停留时间(HRT)为 36 h,并在运行过程中保持不变。该参数作为固定运行参数,用于保证水解酸化及后续生物反应过程具有充足的反应时间,从而有利于系统运行稳定性的考察。如图 5(a)所示,COD 进水浓度为 1 100~1 500 mg/L,去除率为 83.8%~93.3%,表明水解酸化-缺氧/好氧工艺对高浓度有机负荷有较高的去除效率。本实验前期 COD 去除率较高、随后下降波动再趋于稳定,这种趋势可能是活性污泥中的微生物在接种前主要依赖内源呼吸以维持生命活动,导致初期反应阶段 COD 下降较快,随后由于可降解底物浓度降低,去除速率短暂下降或波动。随着运行时间延长,微生物开始调动外源有机物降解途径,提高对底物的利用能力,同时群落结构逐步优化、功能性菌群富集,并增强相关降解酶的表达和活性,COD 去除速率逐渐提升。随着系统进入成熟稳定阶段,COD 去除效率达到较高水平并趋于稳定^[26]。并且,生物工艺在处理印染废水经常面临生物毒性、有机物难降解性等限制^[27],但在本系统中通过改性微电解填料耦合水解酸化预处理提高了废水可降解性,同时结合缺氧/好氧阶段的生物作用,有效提高了 COD 去除效果。

图 5(b)为 NH₄⁺-N 的去除效果,系统 NH₄⁺-N 进水浓度范围为 40~50 mg/L。NH₄⁺-N 去除率为 60.7%~74.4%。水解酸化阶段对 NH₄⁺-N 的去除效果较差,这主要是由于此阶段以水解酸化菌群为主,其主要功能在于将大分子有机质水解并向下游反应提供易降解的中间产物,而不是直接氧化或转化氨氮。经缺氧/好氧段处理后,NH₄⁺-N 去除

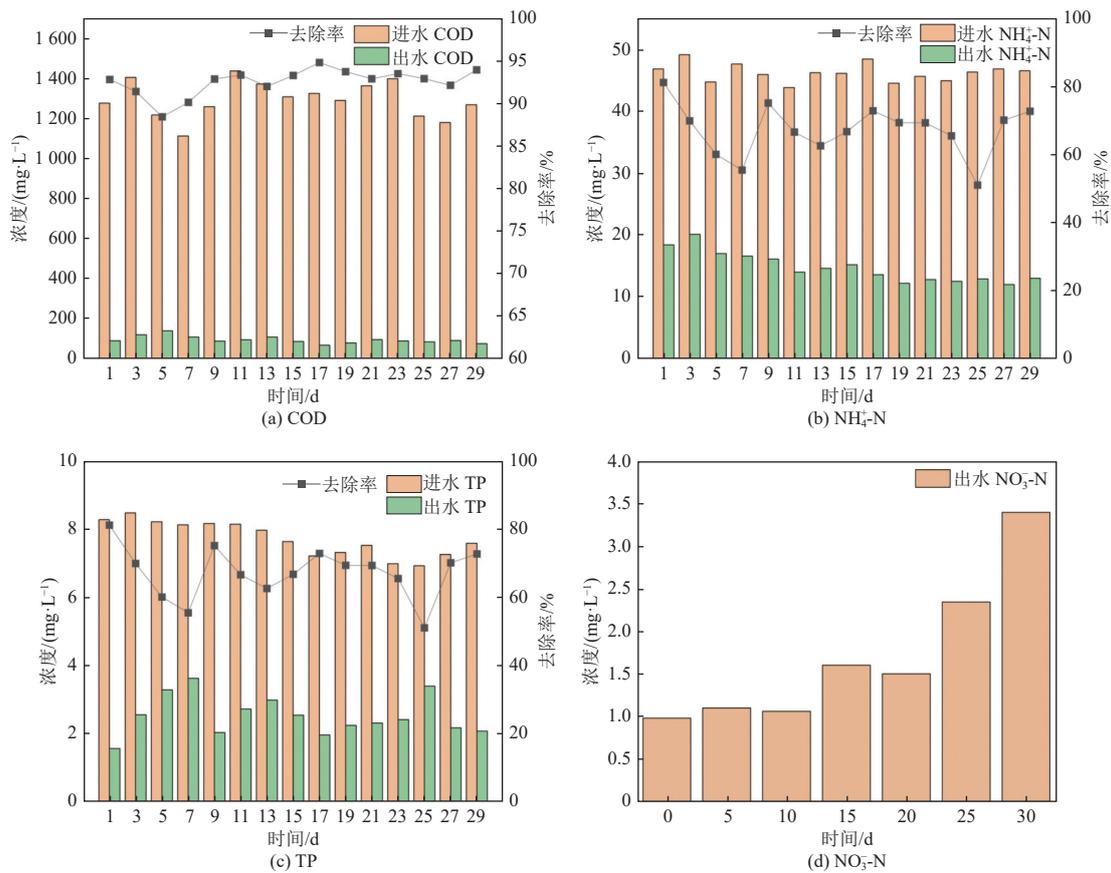


图 5 水解酸化-缺氧/好氧工艺运行分析

Fig. 5 Operational analysis of the hydrolysis-acidification-anaerobic/oxic process

率在 70% 左右。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除主要在缺氧/好氧阶段, 尤其是好氧池, 其中存在大量硝化菌群^[28], 这些好氧自养硝化菌通过催化 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的氧化, 将其逐步转化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 从而实现氨氮的去除^[29]。

图 5(c) 为系统对 TP 的去除效果。系统 TP 进水浓度范围为 6~9 mg/L, 出水浓度范围为 1.56~3.39 mg/L。TP 去除率为 51.01%~81.1%, 稳定在 70% 左右。实验结果表明, 该工艺具有较高效的总磷去除能力。

图 5(d) 为系统出水的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度, 初期系统出水的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度较低, 前 10 天稳定在 1 mg/L 左右, 说明此阶段系统内硝化作用尚未完全建立, 或已生成的硝酸盐被反硝化过程及时消耗, 从而使出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 表现为稳定的低值。随着系统的运行, 出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度开始升高, 造成该现象可能是废水中偶氮染料在还原断裂偶氮键的过程中, 往往会产生芳香胺等代谢中间体, 这类中间体具有较强生物毒性与抑制性, 容易对硝化、反硝化功能菌产生抑制^[30]。在锰改性铁碳微电解除氮体系中, 脱

氮过程由电化学作用、化学还原反应与生物反硝化过程协同主导。如图 6 所示, 铁、锰与碳材料在水环境中形成大量微尺度原电池, 其中铁、锰作为阳极发生氧化反应, 释放 $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 并产生电子, 而碳材料作为阴极促进还原反应的发生。同时, 铁和锰的溶出可在体系中充当电子中介体, 促进电子传递, 从而强化反硝化过程^[31]。此外, 锰铁碳复

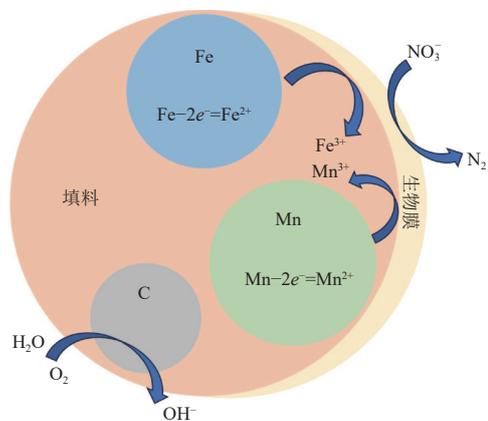


图 6 改性铁碳微电解填料脱氮机制

Fig. 6 Nitrogen removal mechanism of modified iron-carbon micro-electrolysis fillers

合填料通常具有较高的比表面积和表面活性,可作为微生物附着载体,促进反硝化功能菌的富集与生物膜形成。

偶氮染料的生物降解主要依靠微生物酶作用实现。偶氮还原酶和虫漆酶是偶氮染料降解的主要作用酶^[32]。活性染料分子属于杂环化合物,含有多环芳烃等大分子物质。水解酸化菌拥有丰富的水解酶和裂解酶,这就保证了在厌氧酸化水解过程中多环芳烃及杂环类化合物的开环裂解,使此类物质通过生物化学反应而得到有效降解。偶氮染料的降解是通过—N=N—的断裂实现。作为电子受体,偶氮键—N=N—断裂需要4个电子,先需要2个电子使偶氮键断裂为—N—N—,再需要2个电子使偶氮键完全断裂。

如图7所示,从启动期第5天开始,系统对色度的去除率逐步提高,最终稳定在65%左右。启动期色度去除率较低,分析认为是印染废水中含有一些难被生物降解的物质,例如偶氮类化合物,并且大分子物质厌氧水解后形成的小分子化合物也难以被继续降解,因此色度去除效果难以继续提高

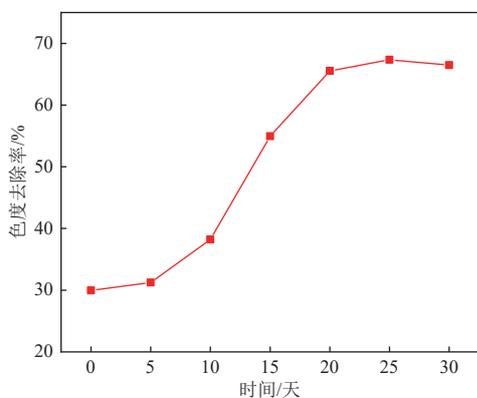


图7 水解酸化-缺氧/好氧工艺色度去除率

Fig. 7 Color removal efficiency of the hydrolysis-anaerobic/aerobic process

2.5 工艺实际运用局限性说明

本研究采用的是成分相对简化的模拟印染废水。真实印染废水通常水质波动较大,含盐量较高,且有机助剂种类复杂,并可能伴随重金属离子共存。这些因素可能通过竞争吸附、络合作用及离子强度变化等途径,对污染物去除效果及工艺运行稳定性产生影响。因此,基于模拟废水条件获得的实验结果在工程放大及实际应用方面仍具有一定局限性。尽管如此,采用模拟废水体系有助于在可控条件下明确工艺对目标污染物的去除

特性及其作用机理。

后续研究仍需结合真实印染废水,对该工艺的长期运行稳定性及抗冲击能力进行进一步验证,以更全面地评估其工程应用潜力。对于长期运行过程中可能发生的金属离子溶出问题,尤其是 Mn^{2+} 的释放行为,尚未开展定量监测。尽管在实验运行过程中体系处理性能保持稳定,且前有研究中表明锰改性材料在水处理体系中具有良好的化学稳定性,其金属离子释放量通常处于极低水平,远低于环境水质安全限值^[33]。然而在后续研究及实际工程应用中,有必要结合长期连续运行实验,对出水中 Mn^{2+} 及其他潜在重金属进行监测,以全面评估锰改性填料的稳定性及其二次污染风险。

3 结 论

综合实验结果表明,经高温烧制改性的铁碳微电解填料形成了结构稳定的多孔表面,有效改善了传统铁碳微电解填料在运行过程中易发生板结的问题,并显著提升了其比表面积及吸附能力。实验数据显示,在水解阶段投加改性填料后,COD去除率由60.33%提高至64.80%;色度去除率由46.87%提高至72.42%,表明改性填料对有机物及显色基团具有明显强化去除作用;VFAs产量由298.27 mg COD/L提升348.34 mg COD/L,说明改性填料有效促进了大分子有机物的断链与转化,提高了可生化性,为后续生化单元提供了更加充足且容易利用的碳源;同时,改性填料在水解池中对甲烷生成具有一定抑制作用,使甲烷排放量得到有效控制,在实现污染物削减的同时兼顾了温室气体减排。在此基础上,将改性铁碳微电解填料耦合水解酸化-缺氧/好氧工艺应用于印染废水处理,整体工艺对高有机负荷及含氮污染物表现出良好的去除能力,并在色度去除方面同样具有较高的去除效率。总体而言,通过对铁碳微电解填料进行金属改性,可进一步提升其在印染废水治理中的应用可行性与稳定性,改性铁碳微电解耦合水解酸化-缺氧/好氧工艺为构建高效、稳定且相对低碳的印染废水处理技术体系提供了有力的技术支撑。

参考文献 (References):

- [1] ESPINOSA M, AFONSO C, SARAIVA B, et al. Textile wastewater treatment by membrane and electrooxidation

- processes: A critical review[J]. *Clean Technologies*, 2026, 8(1): 9.
- [2] SUN Zhenfeng, ZHAO Xueyan, CHEN Zhengyan, et al. Facile synthesis of carbon nitride-doped cellulose aerogels with high selective adsorption of cationic dyes from wastewater[J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 221: 119384.
- [3] KALLAWAR G A, BHANVASE B A. A review on existing and emerging approaches for textile wastewater treatments: Challenges and future perspectives[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(2) : 1748–1789.
- [4] 张惠. 城镇污水处理行业低碳技术研究现状与发展趋势分析[J]. *净水技术*, 2024, 43(7): 1–9.
ZHANG Hui. Analysis on research status and development trend of low-carbon treatment and disposal technologies for urban sewage and sludge[J]. *Water Purification Technology*, 2024, 43(7): 1–9.
- [5] TAO Rufa, HUANG Yuling, HUI Erqing, et al. Efficiency improvement of wastewater treatment plants under the background of "double carbon": A case study in Jiujiang city, China[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2024, 12: 1331092.
- [6] MAO Jiaer, CHEN Haoyu, XU Xiangyang, et al. Assessing greenhouse gas emissions from the printing and dyeing wastewater treatment and reuse system: Potential pathways towards carbon neutrality[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 927: 172301.
- [7] XIE Xuehui, QIN Yiting, YANG Shanshan, et al. Effect of enhanced hydrolytic acidification process on the treatment of azo dye wastewater[J]. *Molecules*, 2023, 28(9): 3930.
- [8] ZHU Jiayan, ZHANG Lishan, LIU Junyong, et al. Enhancing trichloroethylene dechlorination capacity by utilizing granular ceramic material derived from Fe⁰-carbon-Kaolin nanocomposite as substrate filter[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112146.
- [9] LI Xiang, JIA Yan, QIN Yang, et al. Iron-carbon micro-electrolysis for wastewater remediation: Preparation, performance and interaction mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130483.
- [10] DENG Shihai, LI Desheng, YANG Xue, et al. Iron [Fe(0)]-rich substrate based on iron-carbon micro-electrolysis for phosphorus adsorption in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1486–1493.
- [11] WANG Yongqiang, LI Linlin, GUO Xiaochun, et al. A comprehensive review on iron-carbon microelectrolysis constructed wetlands: Efficiency, mechanism and prospects[J]. *Water Research*, 2025, 268: 122648.
- [12] WEN Kecheng, ZHANG Shijin, ZHANG Yanting, et al. Enhanced Fe-C micro-electrolytic reduction for Cu²⁺ removal, the important role of magnetic fields[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 344: 127245.
- [13] CHEN Guangyao, MA Limin, ZHANG Ru, et al. Enhancing infiltration system via iron-carbon micro-electrolysis combined with electrochemical intensification: Efficiency and mechanisms of nitrogen and phosphorus removal[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2024, 235(9): 606.
- [14] CHEN Zhuo, LI Jingxia, CHEN Tao, et al. Continuous treatment of chromium picolinate and efficient chromium removal without hexavalent chromium accumulation using the modified Fe-C micro-electrolysis process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 346: 127422.
- [15] SUN Shanshan, REN Xiaojiao, SHEN Jian, et al. Synergistic nitrogen and phosphorus elimination via iron-carbon micro-electrolysis in constructed wetlands treating low-pollution water[J]. *Water*, 2025, 17(21): 3139.
- [16] CHEN Zhihao, FENG Minquan, WANG Yibo, et al. Construction of a novel magnetic levitation iron-carbon micro-electrolysis treatment system for dye wastewater and its anti-passivation strategy[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2023, 9(8): 2076–2088.
- [17] GADEKAR M R, AHAMMED M M. Use of water treatment residuals for colour removal from real textile dye wastewater[J]. *Applied Water Science*, 2020, 10(7): 160.
- [18] ARIAS J N, BONMATÍ A, PRENAFETA BOLDÚ F X, et al. Determination of carbon dioxide by gas chromatography using an electron capture detector for the analysis of greenhouse gases: A comparison and validation with the standard method[J]. *Journal of Chromatography A*, 2025, 1745: 465750.
- [19] ZHAO Fengwen, HU Jianhua, LIU Taoying, et al. Study of the macro and micro characteristics of and their relationships in cemented backfill based on SEM[J]. *Materials*, 2023, 16(13): 4772.
- [20] HAN Yanhe, WU Chuantao, FU Xiaolu, et al. Sulfate removal mechanism by internal circulation iron-carbon micro-electrolysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 279: 119762.
- [21] GAO Feilong, LYU Honghong, AHMAD S, et al. Enhanced reductive degradation of tetrabromobisphenol A by biochar supported sulfidated nanoscale zero-valent iron: Selectivity and core reactivity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122246.
- [22] CHEN Jiaqi, ZHANG Pengshuai, ZHANG Jingxin, et al. Micro-nano magnetite-loaded biochar enhances interspecies electron transfer and viability of functional microorganisms in anaerobic digestion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(8): 2811–2821.
- [23] XU Xijun, YAN Jin, YUAN Qingkang, et al. Enhanced methane production in anaerobic digestion: A critical review on regulation based on electron transfer[J]. *Bioresour Technol*, 2022, 364: 128003.
- [24] ZHANG Ke, GAN Rui, LI Yangxingyue, et al. Effects of anaerobic oxidation of methane (AOM) driven by iron and

- manganese oxides on methane emissions in constructed wetlands and underlying mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495: 153539.
- [25] LI Chao, YUAN Quan, HAO Liangshan, et al. Synergistic reduction of pollution and carbon mitigation in constructed wetlands-microbial fuel cell using sludge-derived biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 939: 172979.
- [26] RUDSARI A K, MOUSAZADEHGAVAN M, JOUNEGHANI M S, et al. Evaluation of the long-term treatment performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor for phenolic wastewater treatment[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2025, 236(12): 766.
- [27] RATHOUR R K, SHARMA D, ULLAH S, et al. Bacterial-microalgal consortia for bioremediation of textile industry wastewater and resource recovery for circular economy[J]. *Biotechnology for the Environment*, 2024, 1(1): 6.
- [28] AHMAD H A, AHMAD S, GAO Linjie, et al. Energy-efficient and carbon neutral anammox-based nitrogen removal by coupling with nitrate reduction pathways: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 889: 164213.
- [29] KOZAK M, CIRIK K, BAŞAK S. Treatment of textile wastewater using combined anaerobic moving bed biofilm reactor and powdered activated carbon-aerobic membrane reactor[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105596.
- [30] FAN Yanyan, CHEN Xiaolei, YAO Zhangyi, et al. A novel inhibition mechanism of aniline on nitrification: Aniline degradation competes dissolved oxygen with nitrification[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 770: 145205.
- [31] WAN Qiong, LI Xiayin, WANG Feng, et al. Study on the transformation of nitrate nitrogen by manganese-catalyzed iron-carbon micro-electrolysis and microbial coupling[J]. *RSC Advances*, 2024, 14(16): 10905–10919.
- [32] SUBASHINI R, GEETHA K, JANASURUTHI A, et al. Eco-friendly approaches to azo dye removal: The role of microbial azo-reductases[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2025, 197(10): 6358–6376.
- [33] ZHU Pan, FENG Ru, LI Haizhu, et al. Synergistic catalytic ozonation of humic acid in water over activated alumina modified with cerium and manganese oxides[J]. *Scientific Reports*, 2025, 15: 36680.