

张峰, 詹俊阁, 李学伟, 等. 电芬顿法去除化学镀镍废水中的镍、总磷和 COD[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2428-2435. ZHANG Feng, ZHAN Junge, LI Xuewei, et al. Removal of nickel, total phosphorus and COD from electroless nickel plating wastewater by electro-Fenton method[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2428-2435.

电芬顿法去除化学镀镍废水中的镍、总磷和 COD

张峰1,2, 詹俊阁1,2, 李学伟2, 乔梦2, 冒冉2, 王华1,*, 赵旭2

1.大连海洋大学水产与生命学院,大连 116023
 2.中国科学院生态环境研究中心,环境水质学国家重点实验室,北京 100085

第一作者:张峰(1994—),男,硕士研究生。研究方向:水环境化学。E-mail: 1262385814@qq.com *通信作者:王华(1973—),男,博士,教授。研究方向:水环境化学。E-mail: wanghua@dlou.edu.cn

摘 要采用电芬顿法处理化学镀镍废水,分别考察了电流密度、初始pH和H₂O₂投加量对镍离子、总磷和 COD 去除效果的影响。结果表明:随着电流密度的增大,镍离子和 COD 的去除率提高,总磷去除率也逐渐增加;当初始pH为3时,对镍离子、COD 和总磷的去除效果最好,随着 H₂O₂ 投加量的增加,镍离子去除率并没 有明显的提高,总磷和 COD 的去除率表现为先增大后减小。优化所得的最佳工艺参数:电流密度为 10 mA·cm⁻²、初始 pH 为 3、30% H₂O₂ 投加量为 6 mL·L⁻¹、反应 40 min,镍离子、总磷和 COD 的去除率分别达到 96.6%、91.5% 和 84.7%。此外,随着电化学反应的进行,反应体系不断升高的 pH 导致生成的正磷酸盐沉淀溶出,总磷 去除率降低。镍离子主要是通过电絮凝作用去除,总磷和 COD 主要通过芬顿氧化后吸附沉淀而被去除。以上 研究证明,采用电芬顿方法处理化学镀镍废水具有较好的应用前景。

关键词 化学镀镍废水;芬顿氧化;除磷;镍离子

化学镀镍是一种前沿的表面处理技术,具有镀层均匀、耐腐蚀、操作方便等优点,在汽车、 电子、石油等领域得到了广泛的应用^[1]。在化学镀镍的过程中,镍离子通过次磷酸盐、氨基硼烷、 硼氢化合物的还原作用沉积在金属的表面^[2]。随着反应的进行,溶液中的镍离子和次磷酸盐不断减 少,通常需要补充硫酸镍和次磷酸钠,但是积存的亚磷酸盐、硫酸盐、钠等物质降低了金属薄膜 的质量,因此,须更换镀液,更换镀液的过程中产生了大量的废槽液,再加上镀件表面的清洗流 程,化学镀镍活动会消耗大量的清洗水。

化学镀镍废水含有较高浓度的次亚磷酸钠、重金属镍,为提高镀层的质量、镀液的稳定性及 金属镍的沉积速度,在化学镀镍液中均须添加各种有机酸络合剂^[3],故在化学镍废水中也含有较高 的 COD。目前,化学镀镍废水的处理方法主要有化学沉淀法、离子交换法、膜分离及吸附法^[4]。 施银燕等^[5] 发现 H₂O₂、NaOH 和聚丙烯酰胺能够沉淀、回收化学镀镍废水中大部分的镍离子。白滢 等^[6] 以电镀废水为处理对象,研究了高分子重金属絮凝剂 PEX 对废水中重金属离子、浊度及有机污 染物的处理效果。虽然化学沉淀法能够有效去除废水中的重金属离子,但因其产生的污泥量大,

收稿日期: 2019-12-06; 录用日期: 2020-03-01

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07602-004);贵州省科技厅项目(黔科合J字[2013]2295号);贵州省科 技计划项目(黔科合J字[2013]2295号)

故处理污泥危废的成本较高,并且化学沉淀法难以协同去除废水中的次亚磷酸盐。LI等^[7]对化学 镀镍废液在电渗析回收过程中的2种阳离子交换膜的不同性能进行了测试,发现其能有效去除废 液中的有害金属离子(亚磷酸、硫酸盐和钠)。但是离子交换法、膜分离及吸附法存在操作难度 高、膜易受污染、离子交换剂饱和及再生等问题^[8]。

电化学方法是一种有效的环境友好的净水技术,其在水中发生电化学反应,经过絮凝、沉 淀、氧化和还原等组合作用,可在短时间内完成对多种污染物的去除^[9]。电絮凝技术已经广泛应用 于电镀废水处理中,可有效去除废水中的多种重金属污染物;电芬顿法处理电镀废水也已有报 道^[10-13]。研究针对化学镀镍废水中的镍离子、有机污染物和次亚磷酸盐,开展了电化学处理研究, 详细考察了电絮凝、双氧水强化电絮凝等对化学镀镍废水中的总磷、镍离子与COD的去除效果, 并分析了影响去除效果的主要因素与影响机制,可为电镀废水中的次亚磷酸盐、有机物和镍离子 的有效去除提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 实验用水水质

实验用水取自某电镀园区化学镀镍废水,呈浅绿色,废水中主要成分有硫酸镍、次磷酸氢钠、柠檬酸钠、氨水。该废水的 pH=5.6,镍离子浓度为 95 mg·L⁻¹,COD 为 2 250 mg·L⁻¹,总磷浓度 为 1 200 mg·L⁻¹,次亚磷酸盐的浓度为 1 194 mg·L⁻¹。

1.2 实验试剂与仪器

实验试剂为 30% H₂O₂、NaOH、H₂SO₄,均 为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限 公司。实验装置如图 1 所示,由 DH1765-1 型 直流稳压电源、反应容器、磁力搅拌器、极板 与阴阳极接线组成。阳极为铁板 2 块,尺寸均 为 100 mm×60 mm×2 mm; 阴极为不锈钢板 2 块, 尺寸均为 100 mm×60 mm×2 mm; 调节极板间距 为 10 mm,浸入水中高度 60 mm;在反应过程 中,阳极和阴极分别通过电极线与 DH1765-1 型 程控直流稳压稳流电源的相关输出端连接,使 电化学体系在恒定电流下发生反应。采用 Ms-(H)-Pro 数显型磁力搅拌器,以确保反应容器内 溶液混合均匀,转速为 600 r·min⁻¹。电化学系 统有效工作容积为 500 mL。





1.3 实验方法

用硫酸和氢氧化钠将水样初始 pH 调节为 3, 投加 6 mL·L⁻¹ 的 30% H₂O₂,调节不同电流密度分 别为 2、5、10、15 mA·cm⁻²,总反应时间为 40 min,取样时间分别为 0、5、10、20、30、40 min,并记录下每次取样时的 pH,考察电流密度对实验结果的影响。

用硫酸和氢氧化钠将水样初始 pH 分别调节为 2、3、4、5, 投加 6 mL·L⁻¹ 的 30% H₂O₂,固定电 流密度为 10 mA·cm⁻²,反应时间以及取样时间不变,并记录下取样时的 pH,考察初始 pH 对实验 结果的影响。

用硫酸和氢氧化钠将水样的初始 pH 调节为 3,固定电流密度为 10 mA·cm⁻²,H₂O₂ 投加量分别 设为 0、2、4、6、8 mL·L⁻¹,反应时间和取样时间不变,并记录下每次取样时的 pH,考察 H₂O₂ 投

加量对实验结果的影响。

1.4 分析方法

水样均用 0.45 μm 滤膜过滤,分析测定水中镍离子浓度、总磷、正磷和 COD。水样的 pH 用奥 立龙 720APLUS Benchtop 型 pH 计 (Thermo Orion Co. USA) 进行测定; COD 采用加热 消解比色法 (HACH DRB200 消解仪及 DR2800 型 COD 比色仪)^[14]测定; 镍离子浓度采用电感耦合等离子体 ICP-OES(710) 光谱仪 (AgilentTechnologies.USA)^[14]测定; 总磷以及正磷采用钼酸铵分光光度法 (GB 11893-1989)^[14]测定。

2 结果与讨论

2.1 电流密度对镍离子、总磷和 COD 去除率的影响

电流密度对镍离子、总磷和 COD 去除率的影响及反应过程中 pH 的变化情况见图 2。电流密度的大小决定了亚铁离子的溶出量和氢氧根的生成量,是较为重要的影响因素。由图 2(a)可知,随着电流密度的增大,镍离子的去除率有所升高。当电流密度为 15 mA·cm⁻²,在反应 40 min 时,镍离子的浓度从初始的 95 mg·L⁻¹降至 0.4 mg·L⁻¹,去除率达到了 99.6%。镍离子的去除原因可能归为 2 个方面:一方面,随着电流密度的增大,阳极铁板溶出大量的亚铁离子,Fe²⁺经双氧水催化生成 Fe³⁺,阴极析氢产生大量的 OH⁻,Fe²⁺和 Fe³⁺分别与 OH⁻反应,产生大量絮凝剂 Fe(OH)₂和 Fe(OH)₃, 镍离子与这些絮凝剂相互作用从而共沉淀^[15];另一方面,外加的 H₂O₂ 与阳极溶出的 Fe²⁺发生芬顿





反应,产生的羟基自由基氧化电位高达 2.8 eV^[16],可以破坏镍离子与废水中有机酸的络合形态,使 镍离子游离出来,进一步与 OH⁻相互作用,生成沉淀。由图 2(b) 可见,随着电流密度的增大,总 磷的去除率有所提高,这是由于亚铁离子溶出量增大,促进了电芬顿反应的效率,电芬顿反应生 成的羟基自由基可以将化学镀镍废水中次亚磷酸盐氧化为正磷酸盐,正磷酸盐再与 Fe³⁺相互作用生 成磷酸铁沉淀,具体反应如式 (1)~式 (5) 所示。

$$H_2PO_2^- + \cdot OH \to HPO_2^- \cdot + H_2O \tag{1}$$

$$HPO_2^- \cdot \to H_2PO_2^- \tag{2}$$

$$H_{2}PO_{3}^{-} + OH \rightarrow H_{2}PO_{3}^{-} + H_{2}O$$

$$H_{2}PO_{3}^{-} \rightarrow H_{2}PO_{4}^{-}$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$\operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{PO}_{4}^{3-} \to \operatorname{FePO}_{4} \downarrow \tag{5}$$

当电流密度为10 mA·cm⁻²,反应40 min 后,总磷去除率达到91.5%;然而在电流密度为15 mA·cm⁻²,反应20 min 时去除率为83.2%,在40 min 时总磷去除率仅有77.9%,总磷去除率出现了先升后降的趋势。由图2(c)可见,随着电流密度的增大,COD的去除率也有所升高。这可能是由于随着电流密度的增大,产生的羟基自由基数量增多,能够有效破坏有机物的络合形态,从而快速氧化污染物。由图2(d)可知,随着反应的进行,pH持续升高,并且随着电流密度的增大,pH的升高幅度越大,这是因为阴极极板上产生大量OH⁻,使溶液 pH 随着反应时间的延长不断升高。

由图 2 可知,增大电流密度能够在短时间内提高镍离子和 COD 的去除率,在反应 30 min 后,继续升高的电流密度对去除率的影响并不明显。并且过高的电流密度会引起 pH 的持续升高,这不利于正磷的沉淀。从经济的角度考虑,电流密度过大,也会增加用电成本和铁泥量。故确认 10 mA·cm⁻² 是一个比较合理的电流密度,在此条件下,反应 40 min 后,镍离子、总磷和 COD 的去除率分别达到 96.6%、91.5% 和 84.7%。

图 3 为电流密度分别为 10 mA·cm⁻² 和 15 mA·cm⁻²时,水样中次亚磷酸盐与正磷酸盐的浓度随 处理时间的变化特征。由图 3(a)可知,随着反应的进行,芬顿反应产生的羟基自由基将次亚磷酸 盐氧化成正磷酸盐,同时正磷酸根与 Fe³⁺离子反应,生成 FePO₄ 沉淀,总磷含量不断减少。同时, 由图 3(b)可知,在反应 30 mm 后,次亚磷酸盐已经完全被氧化成正磷酸盐,并且在随后的反应过 程中,正磷酸盐含量有所升高。正磷酸根能否与 Fe³⁺离子反应生成 FePO₄ 沉淀与反应溶液的 pH 有



图 3 电流密度为 10 mA·cm⁻² 和 15 mA·cm⁻² 时水样中次亚磷酸盐与正磷酸盐的浓度 Fig. 3 Concentrations of hypophosphite and orthophosphate in water samples at current densities of 10 mA·cm⁻² and 15 mA·cm⁻²

关^[17],结合图 2(d)可知,在电流密度为 15 mA·cm⁻²、反应时间为 30 min、溶液 pH=9.53 时,产生的 大量 OH-会与水解产生 Fe³⁺最先生成较难溶的 Fe(OH)₃ 沉淀,会抑制正磷酸盐与 Fe³⁺离子形成沉淀^[18], 导致正磷酸盐溶出,总磷浓度升高。这就解释了随着电流密度的增大,总磷去除率先增大后减小 的原因。

2.2 初始 pH 对镍离子、总磷和 COD 去除率的影响

芬顿反应一般要求溶液的 pH 较低 (pH≈3),这是因为高 pH 会导致 Fe²⁺和 Fe³⁺的沉淀,从而影响 芬顿反应的效率^[19]。在电芬顿反应过程中,随着反应的进行,溶液 pH 会不断地上升,所以反应溶 液的初始 pH 对电化学处理化学镀镍废水的效率会有影响。图 4 反映了初始 pH 对镍离子、总磷和 COD 的去除率的影响以及反应过程中 pH 的变化。由图 4(a) 可知,在前 10 min 内,初始 pH 越小, 对镍离子的去除效果越差,这可能是由于在酸性条件下,H⁺会与 OH 发生中和反应,抑制 OH⁻与 镍离子生成沉淀。随着反应的进行,OH 不断生成,导致 pH 上升,当初始 pH 分别为 3、4 和 5 时,镍离子去除率在 40 min 时趋于相同。由图 4(b) 可以看出,总磷去除率在初始 pH=3 时最好。 当初始 pH 为 4 或 5 时,芬顿反应的效率较低,在反应 30 min 时,pH 上升至 9 以上,过高的 pH 不 利于正磷的沉淀,总磷浓度反而上升,去除率下降。由图 4(c) 可知,当初始 pH 为 2 或 3 时, COD 的去除效果最好,在反应 40 min 时,COD 的去除率分别为 86.1% 和 84.7%。由此可见,在偏 酸性条件下,芬顿反应对污染物的氧化效率更高。





第9期

2.3 H₂O₂ 投加量对镍离子、总磷和 COD 去除率的影响

图 5 反映了 H_2O_2 投加量对镍离子、总磷、COD 的去除率的影响以及 pH 的变化。由图 5(a) 可知,当不投加 H_2O_2 时,为单独的电絮凝反应,在反应 40 min 时,镍离子去除率为 84.5%。当双氧 水投加量为 6 mL·L⁻¹ 时,去除效果最好,反应 40 min 时,去除率为 96.6%。由此可见,镍离子主要 是通过电絮凝反应去除。由图 5(b)可知,当不投加 H_2O_2 时,总磷含量几乎不发生变化,化学镀镍 废水中大量的次亚磷酸盐难以通过电絮凝方式去除,只有通过芬顿反应产生的羟基自由基将次亚 磷酸盐氧化成正磷酸盐,正磷酸根与铁离子反应生成 FePO₄ 沉淀方式去除。随着 H_2O_2 投加量的增加,总磷去除率先增大后减小。当 H_2O_2 投加量为 6 mL·L⁻¹ 时,总磷的去除效果最好,反应 40 min 后,总磷浓度为 102 mg·L⁻¹,去除率达到 91.5%。由图 5(c) 也可知,COD 的去除率也随着双氧水投加量的增加表现为先增大后减小,当 H_2O_2 投加量为 6 mL·L⁻¹ 时,COD 去除效果最好,反应 40 min 后,COD 含量为 344 mg·L⁻¹,去除率达到 84.7%。由图 5(d)可知,在单独的电絮凝过程中,pH 上升比较缓慢,当增加 H_2O_2 的投加量后,pH 上升较快,当 H_2O_2 投加量为 8 mL·L⁻¹ 时,反应 40 min 后,pH 上升至 10.02。



3 结论

1) 电流密度的大小决定了亚铁离子的溶出量和氢氧根的生成量, 镍离子和 COD 的去除率随着

电流密度的增大而增大。随着电流密度的持续增大,反应溶液 pH 不断上升,会导致原本沉淀的正磷酸盐溶出,致使总磷的去除率降低。

2) 较高的 pH 会降低芬顿反应的效率。当调节初始 pH 为 2~3 时,能够快速高效地去除镍离子、总磷和 COD。

3) 在不投加 H₂O₂ 的条件下,反应 40 min 时,镍离子去除率为 84.5%,所以镍离子主要通过电 絮凝作用去除。投加 H₂O₂ 后,H₂O₂ 与阳极溶出的 Fe²⁺发生芬顿反应,产生的羟基自由基能够迅速氧 化废水中的次亚磷酸盐和 COD,再通过一系列的吸附絮凝作用沉淀。

4) 采用电化学方法处理化学镀镍废水,芬顿氧化+电絮凝的处理过程能够高效同步去除水中镍 离子、总磷和 COD。最佳工艺参数为:电流密度为 10 mA·cm⁻²、初始 pH 为 3、30% H₂O₂ 投加量为 6 mL·L⁻¹、反应时间 40 min,镍离子、总磷和 COD 的去除率分别达到 96.6%、91.5% 和 84.7%。

参考文献

- [1] BULASARA V K, THAKURIA H, UPPALURI R, et al. Combinatorial performance characteristics of agitated nickel hypophosphite electroless plating baths[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2011, 211(9): 1488-1499.
- [2] HORIKAWA K, HIRASAWA I. Removal and recovery of nickel ion from wastewater of electroless plating by reduction crystallization[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2000, 17(6): 629-632.
- [3] LISSENS G, VERHAEGE M, PINOY L, et al. Electro-Fenton decomplexing and oxidation of organic (chelating) additives in effluents from surface treatment and metal finishing[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2003, 78(10): 1054-1060.
- [4] 戴文灿,周发庭.电镀含镍废水治理技术研究现状及展望[J].工业水处理, 2015, 35(7): 14-18.
- [5] 施银燕, 徐玉福, 胡献国. 化学沉淀法回收化学镀镍废水中镍的研究[J]. 电镀与环保, 2011, 31(5): 44-46.
- [6] 白滢,常青.高分子重金属絮凝剂PEX处理电镀废水研究[J].中国给水排水,2006,22(19):53-55.
- [7] LI C L, ZHAO H X, TSURU T, et al. Recovery of spent electroless nickel plating bath by electrodialysis[J]. Electroplating & Finishing, 2007, 157(2): 241-249.
- [8] 蔡艳. 离子交换树脂在废水处理中的综合应用[D]. 合肥: 安徽大学, 2010.
- [9] 曲久辉, 刘会娟. 水处理电化学原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [10] HUANG Y H, SU H T, LIN L W. Removal of citrate and hypophosphite binary components using Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(1): 35-40.
- [11] SHIH Y J, LIN C P, HUANG Y H. Application of Fered-Fenton and chemical precipitation process for the treatment of electroless nickel plating wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 104: 100-105.
- [12] ZHAO Z, LIU Z, WANG H, et al. Sequential application of Fenton and ozone-based oxidation process for the abatement of Ni-EDTA containing nickel plating effluents[J]. Chemosphere, 2018, 202: 238-245.
- [13] ZHAO X, ZHANG B, LIU H, et al. Transformation characteristics of refractory pollutants in plugboard wastewater by an optimal electrocoagulation and electro-Fenton process[J]. Chemosphere, 2012, 87(6): 631-636.
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] LAKSHMANAN D, CLIFFORD D A, SAMANTA G. Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation

and chemical coagulation[J]. Water Research, 2010, 44(19): 5641-5652.

[16] 雷乐成.水处理高级氧化技术[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2007.

[17] 毛岩鹏.水体中铁盐与磷酸盐的相互作用机理及其数学模型研究[D].济南:山东大学, 2012.

[18] 李婷. 亚铁强化去除水中磷酸盐的作用机制与效能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.

[19] ZHANG Y Q, ZHANG Q Z, ZUO S J, et al. A highly efficient flow-through electro-Fenton system enhanced with

nitrilotriacetic acid for phenol removal at neutral pH[J]. Science of the Total Environment, 2019, 697: 134173.

(本文编辑:曲娜,郑晓梅,张利田)

Removal of nickel, total phosphorus and COD from electroless nickel plating wastewater by electro-Fenton method

ZHANG Feng^{1,2}, ZHAN Junge^{1,2}, LI Xuewei², QIAO Meng², MAO Ran², WANG Hua^{1,*}, ZHAO Xu²

1. College of Fisheries and Life Science, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author, E-mail: wanghua@dlou.edu.cn

Abstract Electro-Fenton method was used to treat electroless plating nickel wastewater. The effects of current density, initial pH and dose of hydrogen peroxide (H_1O_2) on the removal of nickel ions, total phosphorus and COD were studied. The results showed that with the increase of current density, the removal rates of nickel ions and COD increased, and the removal rate of total phosphorus gradually increased. At initial pH of 3, the best removal effects of nickel ions, total phosphorus and COD occurred. With the increase of the dose of hydrogen peroxide, the removal rate of nickel ions did not significantly increase, and the removal rates of total phosphorus and COD first increased and then decreased. The optimal process parameters were following: the current density of 10 mA \cdot cm⁻², initial pH 3, H₂O₂ (30%) dose of 6 mL \cdot L⁻¹ and the reaction time of 40 min, at which the removal rates of nickel ions, total phosphorus and COD reached 96.6%, 91.5% and 84.7%, respectively. With the progress of the electro-Fenton reaction, the continuous increase of total phosphorus. The removal of nickel ions was mainly attributed to electric flocculation reaction, while the removal of total phosphorus and COD were mainly attributed to Fenton oxidation, adsorption and precipitation. The above research proves that the electro-Fenton method has good application prospects in the treatment of electroless nickel plating wastewater.

Keywords electroless nickel plating wastewater; Fenton oxidation; phosphorus removal; nickel ion