

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.23.017

电催化氧化处理化学镀镍高氨氮废水

李 明, 唐益洲, 汪鑫龙

(广东海瑞环保科技有限公司, 广东 东莞 523808)

摘 要: 以电路板行业化学镀镍高氨氮废水为研究对象,采用电催化氧化法对其进行处理,考察 pH 值、氯化钠投加量、电流密度对废水中氨氮和镍去除效果的影响,并分析反应过程中 pH 值的变化。结果表明,恒定 pH 值为 8 时处理效果最好,氨氮的氧化降解和镍的去除是 pH 值下降的主要原因;氯化钠投加量越大,氨氮降解速度越快;过高的电流密度反而会造成反应体系中电流效率下降、能耗升高;镍的去除滞后于氨氮的降解,且在氨氮浓度下降后会有一个加速去除的过程;经电催化氧化处理后,废水中的氨氮和镍浓度远低于《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)表 3 中的限值,经计算降解 1 kg 氨氮的能耗仅为 38.74 kW·h。

关键词: 电催化氧化; 化学镀镍; 氨氮; 能耗

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)23-0101-05

Treatment of Electroless Nickel Plating Wastewater with High Ammonia Nitrogen by Electrocatalytic Oxidation

LI Ming, TANG Yi-zhou, WANG Xin-long

(Guangdong Hai Rui Environmental Protection Technology Co. Ltd., Dongguan 523808, China)

Abstract: Electrocatalytic oxidation was applied to treat electroless nickel plating wastewater with high ammonia nitrogen from the printed circuit board industry. Effects of pH, NaCl dosage and current density on removal efficiency of ammonia nitrogen and nickel from the wastewater were investigated, and the change of pH in the reaction process was analyzed. The best treatment performance was obtained when pH was maintained constantly at 8, and degradation of ammonia nitrogen and removal of nickel were the main reasons for pH decrease. The degradation rate of ammonia nitrogen increased with higher dosage of NaCl. Too high current density would decrease the current efficiency of the reaction system and increase the energy consumption. The removal of nickel lagged behind the degradation of ammonia nitrogen, and there was an accelerated removal process after ammonia nitrogen decreased. After electrocatalytic oxidation treatment, the ammonia nitrogen and nickel concentration in the effluent were lower than the limitations in table 3 specified in *Emission Standard of Pollutants for Electroplating* (GB 21900-2008), and the energy consumption to degrade 1 kg of $\text{NH}_3\text{-N}$ was only 38.74 kW·h.

Key words: electrocatalytic oxidation; electroless nickel plating; ammonia nitrogen; energy consumption

电路板生产过程中,焊垫部分需要采用化学镀镍的方法先沉积上一层镍,再用化学镀金的方法沉积一层金,以提高耐磨性、降低接触电阻,从而利于

电子元器件的焊接^[1]。漂洗水是化学镀镍产生的主要废水,其污染物以氨氮和镍为主,具有氨氮含量高、镍离子处于络合状态的特点。镍属于第一类污

染物,氨氮是水体富营养化的主要原因,如果处理不当,化学镀镍漂洗废水将造成严重的环境污染问题。根据《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)表2的要求,氨氮和镍的排放浓度分别为15 mg/L和0.5 mg/L,广东省珠三角地区甚至要求达到表3的要求,氨氮和镍的排放浓度分别需要提标至8 mg/L和0.1 mg/L,氨氮和镍已成为电路板企业最难达标的污染物指标^[2]。

目前,化学镀镍污染治理主要集中于浓废液处置,而对漂洗废水的研究较少,处理方法也主要集中于传统的化学沉淀法和化学氧化法^[3-4]。电催化氧化是一种高级氧化技术,可以在常温常压下以电子为主要反应对象对废水进行处理,是一种公认的绿色工艺^[5-6],而采用电催化氧化处理氨氮废水更是环保领域的研究热点,但电催化氧化应用于化学镀镍高氨氮废水的处理却鲜见报道。

针对深圳市某电路板企业产生的化学镀镍高氨氮废水,笔者采用电催化氧化法对其进行处理,研究了pH值、氯化钠投加量和电流密度对处理效果的影响,并对反应过程中pH值的变化和能耗进行了详细分析,旨在为此类废水的处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

电催化氧化处理化学镀镍高浓度氨氮废水在自制循环式无隔膜反应槽中进行,实验装置由直流电源、反应槽、电极板、循环槽、循环泵和pH控制系统等6部分组成,实验装置见图1。反应槽和循环槽由聚丙烯材料制成,反应槽的内部尺寸为150 mm × 100 mm × 100 mm,有效容积为1 500 mL;循环槽的内部尺寸为100 mm × 50 mm × 100 mm,有效容积为500 mL;阳极为Ti/RuO₂-IrO₂钛基电极,阴极为钛板电极,电极尺寸为100 mm × 95 mm × 1.0 mm。

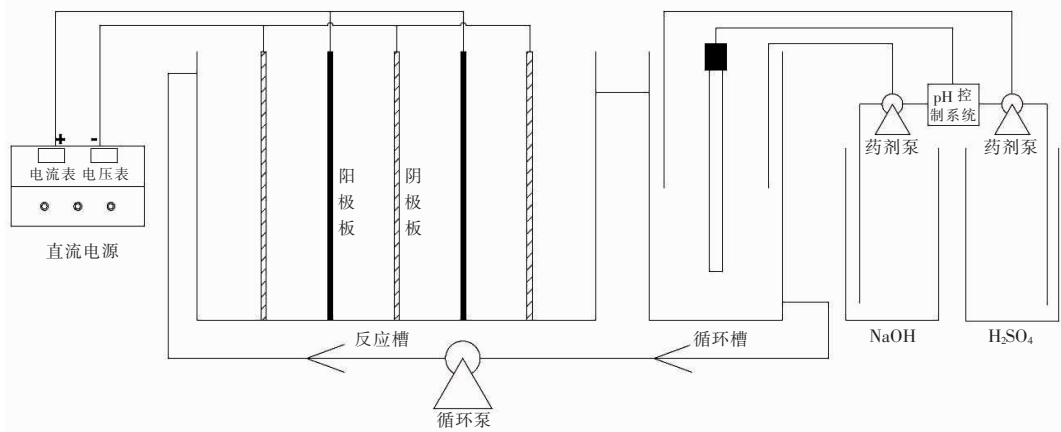


图1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

实验用水为深圳市某电路板企业化学镀镍漂洗废水,废水中氨氮浓度为4 201.04 mg/L,镍浓度为145.35 mg/L,pH值为9.70,颜色为淡蓝色。

1.2 实验方法

每次用水量为2 000 mL,首先按设定投加量加入氯化钠,然后采用稀硫酸和氢氧化钠溶液调节废水pH值至设定值,将调节好的水样加入反应器中,采用循环处理方式进行实验,每隔一定时间从循环槽取样,测定样品中氨氮和镍的浓度。氨氮采用水杨酸分光光度法(HJ 536—2009)测定,镍采用丁二酮肟分光光度法(GB/T 11910—1989)测定。

本实验以氨氮的氧化降解情况核算反应过程的电流效率和能耗。电流效率 η 按式(1)计算,能耗

W 按式(2)计算。

$$\eta = \frac{3 \times F \times V \times (C_0 - C_t)}{14 \times I \times t} \quad (1)$$

$$W = \frac{U \times I \times t}{3\,600 \times (C_0 - C_t) \times V} \quad (2)$$

式中: η 为电流效率,%; C_0 为氨氮初始浓度,g/L; C_t 为电催化氧化 t 时刻的氨氮浓度,g/L; F 为法拉第常数,96 485 C/mol; I 为电流强度,A; U 为操作电压,V; t 为反应时间,s; W 为降解氨氮的能耗,kW·h/kg。

将式(1)代入式(2),得到式(3)。

$$W = \frac{5.74U}{\eta} \quad (3)$$

由式(3)可知,降低电催化氧化处理氨氮废水的能耗可以有以下两种方法:①降低操作电压,在实际操作中可以通过提高废水电导率或降低极板间距实现;②提高电流效率,可以通过采用高催化活性电极或增加氯化钠投加量来实现。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

2.1.1 pH 值对氨氮降解和镍去除效果的影响

当氯化钠投加量为 10 g/L、电流密度为 30 mA/cm² 时,考察 pH 值对处理效果的影响,结果见图 2。从图 2(a)可知,当 pH 值为 8 时对氨氮的降解效果最好,反应 6 h 后出水氨氮浓度为 1.34 mg/L,远低于《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)表 3 中的限值。当 pH 值为 6 和 10 时氨氮的降解效果也较好,均能将氨氮浓度降至限值以下,但是效率低、耗时长,所以最适宜的 pH 值为 8。

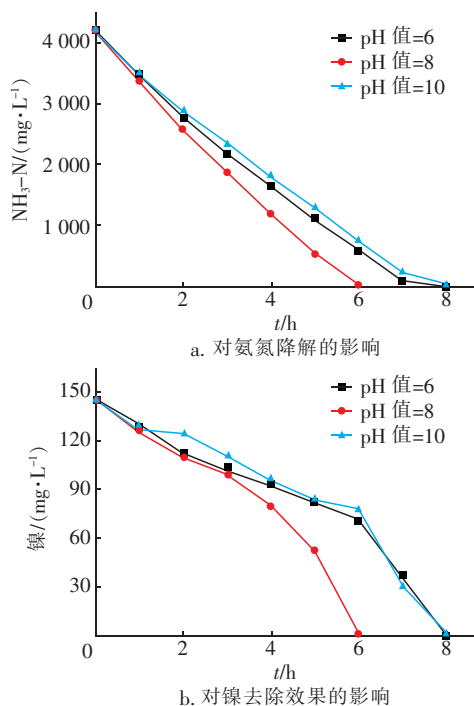
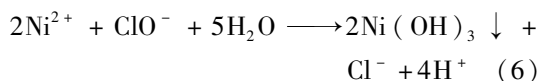
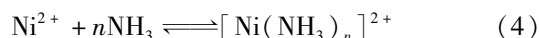


图2 pH 值对氨氮降解和镍去除效果的影响

Fig. 2 Effect of pH on ammonia nitrogen degradation and nickel removal

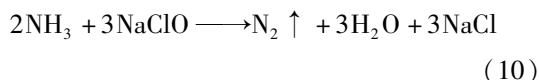
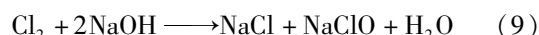
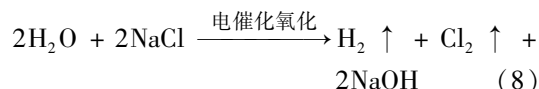
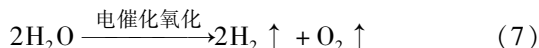
从图 2(b)可以看出,对镍的去除可以分为两个阶段,前期去除速度缓慢,后期有一个明显的加速过程。结合氨氮含量的变化可知,镍去除速度的加快与氨氮含量下降存在关联,见式(4)~(6)。实验用水属于高氨氮含镍废水,废水中的镍基本上以镍氨络合状态存在,见式(4),随着氨氮的降解,式(4)平

衡过程向左移动,镍离子会逐渐游离出来。此外,氨氮降解后,次氯酸根会逐渐富余,多余的次氯酸根能将二价镍离子氧化为三价,见式(6),而三价镍离子的沉淀 pH 值更低、沉淀更彻底。所以,镍的去除会延迟于氨氮的降解,且出现明显的加速过程。当 pH 值为 8 时,出水镍浓度为 0.08 mg/L,低于《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)表 3 中的限值。

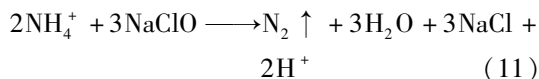


2.1.2 反应过程中 pH 值的变化

实验中发现,随着废水中氨氮的降解,pH 值不断下降,为了恒定反应过程的 pH 值,需要不断向废水中投加氢氧化钠溶液。电催化氧化体系下的主要电极反应见式(7)和(8)。无隔膜电解槽内,阳极产生的氯气会很快与氢氧根发生反应,生成次氯酸根,见式(9)。次氯酸根氧化降解氨氮是电催化氧化条件下氨氮的主要降解途径^[7],见式(10)。



式(7)~(10)并未显示反应过程中 pH 值变化的原因,分析认为,应该与氨氮在废水中的存在状态有关,在本实验的 pH 值条件下,大部分氨氮以铵根离子(NH₄⁺)形式存在^[8],因此氨氮的降解反应见式(11),NH₄⁺的 H⁺ 在氨氮降解后会游离出来,应该是电催化氧化过程中 pH 值下降的主要原因。



此外,若废水中的金属离子在阴极发生电解还原,会降低阴极析氢反应,造成 H⁺ 累积,且金属离子的氢氧化物沉淀也会消耗废水中的氢氧根,见式(5)和(6),所以废水中金属离子的去除也会造成 pH 值的下降。

2.2 氯化钠投加量的影响

当电流密度为 30 mA/cm²、恒定反应过程中 pH 值为 8 时,考察氯化钠投加量对处理效果的影响,结

果如图3所示。从图3(a)可以看出两个明显的现象:一是不同氯化钠投加量下,氨氮含量与反应时间近似成反比关系;二是随着氯化钠投加量的增加,氨氮的降解速度加快。这两个现象说明,固定条件下氨氮降解的电流效率变化不大,且氯化钠投加量的增加能够提高电流效率,这也证实了在电催化氧化体系下氨氮主要通过间接氧化的方式降解^[7]。

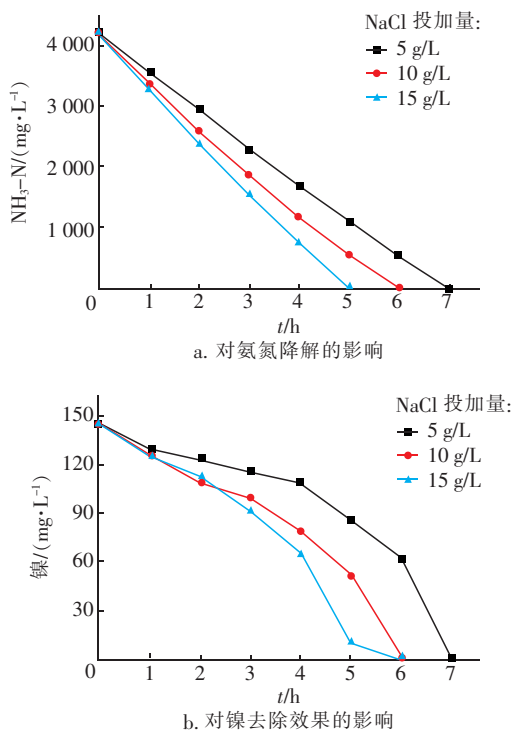


图3 氯化钠投加量对氨氮降解和镍去除效果的影响

Fig. 3 Effect of NaCl dosage on ammonia nitrogen degradation and nickel removal

如2.1节所述,镍氨络合体系破除和镍离子氧化沉淀是去除镍离子的两个重要步骤,因此,镍离子的去除会滞后于氨氮的降解,且当绝大部分氨氮降解后,镍离子的去除会有一个加速过程,故氯化钠投加量越大,氨氮降解越快,从而镍离子的去除速度越快,见图3(b)。

2.3 电流密度的影响

当氯化钠投加量为10 g/L、恒定反应过程中pH值为8时,考察电流密度对处理效果的影响,结果见图4。可以看出,电流密度越高,氨氮的降解速度越快。在电流密度为40 mA/cm²的条件下,5 h即可使出水氨氮浓度降为1.04 mg/L;而当电流密度为20 mA/cm²时,需反应8.5 h才能使出水氨氮浓度降至1.02 mg/L。

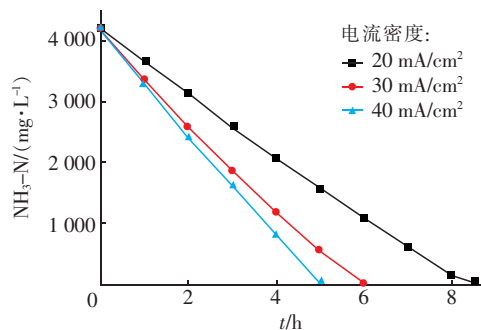


图4 电流密度对氨氮降解的影响

Fig. 4 Effect of current density on ammonia nitrogen degradation

经计算,当电流密度为20、30、40 mA/cm²时,相应的电流效率分别为70.60%、66.68%、50.00%。可见,电流密度越小,电流效率越高,这与相关文献报道一致^[9-10]。当电流密度为40 mA/cm²时,反应过程中可以明显观察到废水的温度急剧升高,说明有一部分电能消耗在加热废水方面,但是电流密度太小会延长反应时间,对于极板面积一定的设备,电流密度低则会降低设备的处理能力。所以,实际操作中要综合分析能耗和处理能力,以确定合适的电流密度,本实验确定的最适电流密度为30 mA/cm²。

镍的去除过程与前面实验观察到的现象基本一致,故在此不再赘述,具体浓度随时间的变化如图5所示。

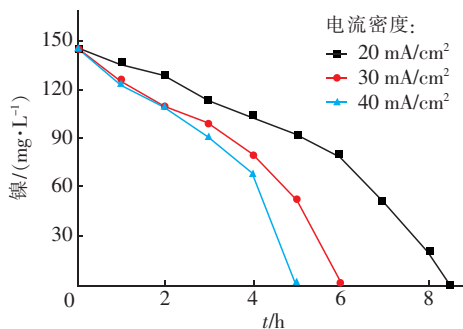


图5 电流密度对镍去除效果的影响

Fig. 5 Effect of current density on nickel removal

2.4 能耗分析

在初始氨氮浓度为4201.04 mg/L、反应时间为6 h、操作电压为4.5 V、恒定pH值为8、氯化钠投加量为10 g/L、电流密度为30 mA/cm²条件下,出水氨氮浓度为1.34 mg/L,电流效率为66.68%,降解1 kg氨氮的能耗为38.74 kW·h。

3 结论

采用电催化氧化法处理化学镀镍高氨氮废水,其最优 pH 值为 8,反应过程中 pH 值下降的主要原因是氨氮降解和镍离子去除;氯化钠投加量越大,氨氮降解速度越快;过高的电流密度会造成电流效率下降、能耗升高;镍的去除滞后于氨氮的降解。在最优实验条件下进行反应后,出水氨氮 ≤ 8 mg/L、镍 ≤ 0.1 mg/L,可以稳定达到《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)表 3 的要求,并提出了实际操作中降低能耗的可行方法,本实验中降解 1 kg 氨氮的能耗为 38.74 kW·h。

参考文献:

- [1] LIN J H, WANG C, WANG S C, *et al.* Initiation electroless nickel plating by atomic hydrogen for PCB final finishing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306:117–123.
- [2] 贾晓玲,柯水洲,朱佳. 次氯酸钠氧化脱除化学镀镍废水中的氨氮[J]. *环境工程*, 2019, 37(1):93–97.
JIA Xiaoling, KE Shuizhou, ZHU Jia. Research on removal of ammonia nitrogen in electroless nickel plating wastewater by NaClO oxidation[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(1):93–97(in Chinese).
- [3] 李皎,杨春平,陈宏,等. 破络合剂对化学镀镍废水处理的影响[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(8):35–39.
LI Jiao, YANG Chunping, CHEN Hong, *et al.* Effects of complex-breaking agents on treatment of wastewater from electroless nickel plating[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(8):35–39(in Chinese).
- [4] 彭人勇,姚建霞. 铁氧体法处理高浓度化学镀镍废水的研究[J]. *工业水处理*, 2011, 31(7):67–70.
PENG Renyong, YAO Jianxia. Study on the treatment of highly concentrated electroless nickel plating wastewater by ferrite process[J]. *Industrial Water Treatment*, 2011, 31(7):67–70(in Chinese).
- [5] LI M, ZHAO F P, SILLANPÄÄ M. Electrochemical degradation of 2-diethylamino-6-methyl-4-hydroxypyrimidine using three-dimensional electrodes reactor with ceramic particle electrodes[J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 156:588–595.
- [6] POURZAMANI H, MENGELIZADEH N, HAJIZADEH Y, *et al.* Electrochemical degradation of diclofenac using three-dimensional electrode reactor with multi-walled carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2018, 25(25):24746–24763.
- [7] 李明,潘珍,梁雪梅,等. 氨氮与 2-氨基吡啶在三维电催化氧化降解中的竞争[J]. *化工进展*, 2015, 34(1):273–277.
LI Ming, PAN Zhen, LIANG Xuemei, *et al.* Competition of ammonia and 2-aminopyridine in three-dimensional electrocatalytic oxidation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(1):273–277(in Chinese).
- [8] 岳培恒,安洪光,宋学平,等. 处理高氨氮废水吹脱塔的设计与运行[J]. *化工技术与开发*, 2013, 42(7):57–58.
YUE Peiheng, AN Hongguang, SONG Xueping, *et al.* Design and application of ammonia stripping tower for treatment of high ammonia-nitrogen wastewater[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2013, 42(7):57–58(in Chinese).
- [9] 曾次元,李亮,赵心越,等. 电化学氧化法除氨氮的影响因素[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2006, 45(3):348–352.
ZENG Ciyuan, LI Liang, ZHAO Xinyue, *et al.* The factors affecting the removal of ammonia nitrogen by electrochemical oxidation[J]. *Journal of Fudan University(Natural Science)*, 2006, 45(3):348–352(in Chinese).
- [10] 徐丽丽,施汉昌,陈金鑫. Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂ 电极电解氧化含氨氮废水[J]. *环境科学*, 2007, 28(9):2009–2013.
XU Lili, SHI Hanchang, CHEN Jinlun. Electrochemical oxidation of ammonia nitrogen wastewater using Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂ electrode[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(9):2009–2013(in Chinese).

作者简介:李明(1987—),男,湖南常德人,博士,工程师,主要研究方向为废水处理与水资源循环利用技术。

E-mail:lm6313@163.com

收稿日期:2020-06-03

修回日期:2020-06-23

(编辑:任莹莹)