

# 电镀含磷废液处理技术探讨

王强, 朱海杰, 郭鹏飞, 王振宇

安徽浩悦生态科技有限责任公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2024年6月15日; 录用日期: 2024年7月15日; 发布日期: 2024年7月25日

## 摘要

本文针对电镀行业所产生的含次磷酸盐废水磷含量高、去除困难、处理效果不稳定等问题, 提出了臭氧-双氧水-硫酸亚铁工艺, 对次磷酸盐的氧化和总磷去除进行研究。首先添加臭氧和双氧水, 利用双氧水和臭氧反应生成羟基自由基, 对次磷酸盐进行氧化。待充分反应后再加入硫酸亚铁, 硫酸亚铁一方面促进臭氧生成羟基自由基, 另一方面和双氧水形成芬顿反应体系, 进而将次磷酸盐氧化成正磷酸盐, 最后加入氢氧化钙生成磷酸钙沉淀, 达到有效去除次磷酸盐的目的。

## 关键词

正磷酸盐, 次磷酸盐, 氧化, 羟基自由基

# Discussion on Treatment Technology of Electroplating Waste Liquid Containing Phosphorus

Qiang Wang, Haijie Zhu, Pengfei Guo, Zhenyu Wang

Anhui Haoyue Ecological Technology Co., Ltd., Hefei Anhui

Received: Jun. 15<sup>th</sup>, 2024; accepted: Jul. 15<sup>th</sup>, 2024; published: Jul. 25<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

In view of the problems of high phosphorus content, difficult removal and unstable treatment effect in wastewater containing hypophosphate produced by electroplating industry, ozone-hydrogen peroxide ferrous sulfate process was proposed to study the oxidation of hypophosphate and total phosphorus removal. First, ozone and hydrogen peroxide are added, and hydroxyl radical is formed by the reaction of hydrogen peroxide and ozone to oxidize hypophosphate. After the full

reaction, ferrous sulfate is added. On the one hand, ferrous sulfate promotes the formation of hydroxyl radical by ozone, on the other hand, it forms a Fenton reaction system with hydrogen peroxide, and then oxidizes hypophosphate into orthophosphate, and finally adds calcium hydroxide to generate calcium phosphate precipitation to achieve the purpose of effectively removing hypophosphate.

## Keywords

Orthophosphate, Hypophosphate, Oxidation, Hydroxyl Radical

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

水体富营养化已被公认为最严重的水污染问题之一[1], 主要是含有氮、磷等营养物质的大量废水进入水体造成的[2] [3]。在我国电镀行业不断发展的同时, 其生产过程中产生的废水也与日俱增, 废水中除了含有的铜、锌、镍等重金属离子和氧化物外, 还有磷、氮、有机物等。其中, 存在的磷不仅含量高, 而且其形态各异, 主要是正磷酸盐、焦磷酸盐、亚磷酸盐和次磷酸盐。焦磷酸盐主要来自焦磷酸镀铜废水, 充当主络合剂[4], 次、亚磷酸盐主要来自化学镀镍废水, 充当还原剂[5]。目前, 正磷酸盐和焦磷酸盐的去除工艺较为成熟, 针对含有次、亚磷酸盐的富磷废水研究较少, 而且处理工艺普遍存在停留时间长、调节 pH 费用高、产泥量大、处理效果难以得到保证等问题。本论文以此为出发点, 研究一种能够有效去除次、亚磷酸盐的处理工艺, 利用该工艺对这些含磷废水进行有效的处理后, 可以产生巨大的环境效益。

## 2. 实验部分

### 2.1. 含磷废液水质

某电镀企业在工业生产过程中, 对生产出来的含磷电镀废液进行抽样检测, 具体水质指标检测见下表 1。

Table 1. Summary of water quality of waste liquid containing phosphorus

表 1. 含磷废液水质情况汇总表

测试项目	酸价/mol/L	COD <sub>Cr</sub> /mg/L	总溶解固体/mg/L	总磷/mg/L
含磷废液	1.4	2300	20,000	3200

从上表 1 可知, 电镀含磷废液磷含量为 3200 mg/L, 简单加入氢氧化钙进行中和沉淀磷反应, 处置后磷含量约 1000 mg/L, 综合判断含磷废液可能含有次磷酸盐和亚磷酸盐。该企业在对废水除磷预处理过程中, 只利用化学药剂中和沉淀的方法进行处理, 处理后废水总磷仍然较高, 处理效果差, 同时, 对污水处理装置生化系统工段的稳定运行影响较大。因此, 本研究针对影响电镀含磷废液的去除因素的影响进行探究, 进而为相关行业处理处置该类废液提供技术参考。

## 2.2. 实验设备及试剂

试验过程所用到的主要设备和仪器如表 2 所示。

**Table 2.** The main equipment and instruments of the experiment  
**表 2.** 实验的主要设备和仪器

仪器设备名称	型号	生产单位
搅拌器	DF-101S	郑州卓成仪器科技有限公司
总磷测试仪器	TE-5104G	天尔仪器天津有限公司
台式 pH 计	PHS-3E	上海仪电科学仪器股份有限公司
双光束紫外分光光度计	TU-1901	北京普析通用仪器有限责任公司
臭氧发生器	NPF3W	山东绿邦光电设备有限公司
臭氧在线检测仪	LT-200BM	青岛朗科电子科技有限公司

## 2.3. 主要实验试剂

实验过程中使用的主要实验试剂如表 3 所示。

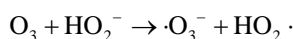
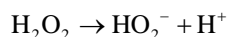
**Table 3.** The main experimental reagent of the experiment  
**表 3.** 实验的主要实验试剂

原材料及试剂	分子式	规格	来源
过氧化氢	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	AR	西陇科学
氢氧化钙	Ca(OH) <sub>2</sub>	AR	西陇科学
硫酸亚铁	FeSO <sub>4</sub>	AR	西陇科学

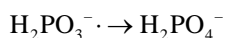
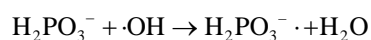
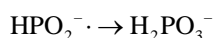
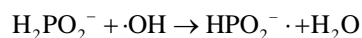
## 3. 结果与讨论

### 3.1. 实验原理及工艺流程

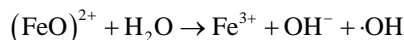
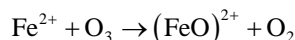
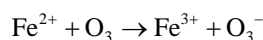
O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺一种比较成熟的臭氧高级氧化工艺, 利用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 引发臭氧分解产生·OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的存在使臭氧活性增大, 相互激发产生氧化能力极强的·OH [6] [7]。在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在的条件下, 臭氧活性增大, 易被激发产生氧化能力极强的自由基, 其反应原理如下:



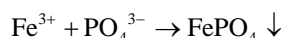
新生·O<sub>3</sub><sup>-</sup>和 HO<sub>2</sub>·能继续引发一系列的自由基链反应, 产生大量的·OH, 从而大幅改善氧化能力, 可以将次、亚磷酸盐氧化为正磷酸根, 其反应原理如下:



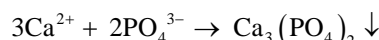
Fe<sup>2+</sup>的存在可以作为催化剂, 促进臭氧产生·OH, 从而使污染物质得到有效地去除, 其反应原理如下:



同时反应过程中  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ，正磷酸盐与  $\text{Fe}^{3+}$  反应生成磷酸铁沉淀，从而达到除磷目的，反应方程式如下：



加氢氧化钙调节 pH 值至 9.0，并进一步形成磷酸钙沉淀



臭氧 - 双氧水 - 硫酸亚铁工艺—中和沉淀法处理电镀含磷废液具体工艺流程见图 1。

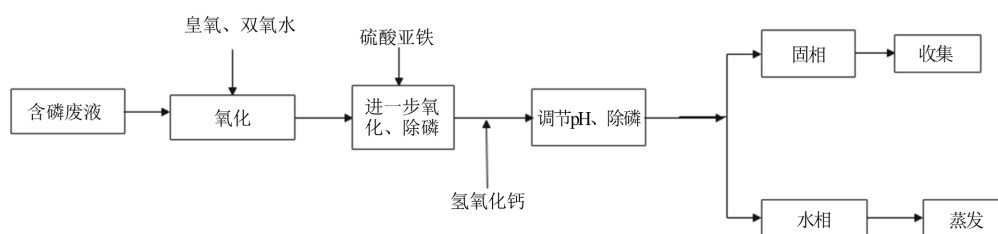


Figure 1. Process flow of phosphorus containing waste liquid treatment  
图 1. 含磷废液处理工艺流程

该工艺首先采用臭氧和双氧水反应形成羟基自由基，后加入硫酸亚铁，利用硫酸亚铁促进臭氧产生羟基自由基[8] [9]，且硫酸亚铁和双氧水可形成芬顿体系，产生的羟基自由基可以氧化废液中的亚磷和次磷酸根，使其生成正磷酸盐，三价铁可与正磷酸盐发生反应形成磷酸铁沉淀，后利用消石灰调节 pH 值，钙离子和磷酸进一步生成磷酸钙沉淀从而达到除磷的目的，出水经污水站深度处理后达标排放，滤渣交由具有资质企业处理。

## 3.2 实验方法

取 200 mL 含磷废液放置于 500 mL 烧杯中，利用磁力恒温搅拌器进行搅拌，并添加氢氧化钙对体系进行 pH 值调节，搅拌并反应一段时间后，向烧杯内通入臭氧，然后加入双氧水进行反应。反应一段时间后继续向烧杯内加入硫酸亚铁形成芬顿体系，引发羟基自由基的产生从而更进一步氧化反应，后利用氢氧化钙对体系 pH 调节至碱性，静置待体系稳定后过滤，分别对滤渣和滤液取样检测，滤液收集后经蒸发脱盐进入生化处理，滤渣交予有危险废物处置资质的单位处理。

## 4. 结果与讨论

### 4.1. 双氧水添加量对总磷去除的影响

取 200 mL 含磷废液放置于 500 mL 烧杯中，开启搅拌，添加氢氧化钙溶液调节废液 pH 值至 3.0，臭氧浓度 18 mg/L/h，分别向其中添加 30% 双氧水 2 mL，4 mL，8 mL，10 mL，20 mL，反应完全后，向其中加入硫酸亚铁 15 g。反应时间为 2 h，添加氢氧化钙调节 pH 至 9.0 左右，过滤后，取上清液进行分析检测。

**Table 4.** Effect of hydrogen peroxide dosage on phosphorus removal**表 4.** 双氧水用量对磷去除影响

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	2	4	8	10	20
总 P (mg/L)	50	10	0.2	3	5

从上表 4 可以看出随着双氧水剂量的增加, 总磷含量相应减少, 当加入量为 8 mL 时, 出水总磷含量降到最低, 为 0.2 mg/L, 但双氧水添加量大于 8 mL 时, 体系总磷含量反而上升。上述现象产生的原因可能为双氧水既会产生·OH, 同时也消耗·OH, 当体系内双氧水含量过高时, 体系内会消耗产生的·OH, 这样就会使氧化次磷酸盐的·OH 相应减少, 次磷酸盐的氧化也会得到相应的阻碍, 所以氧化效果随投加量增加先上升后下降。最佳双氧水用量为 8 mL。

#### 4.2. 硫酸亚铁添加量对总磷去除的影响

取 200 mL 含磷废液放置于 500 mL 烧杯中, 开启搅拌, 添加氢氧化钙溶液调节废液 pH 值至 3.0, 臭氧浓度 18 mg/L·h, 向其中添加 30% 双氧水 8 mL, 反应一段时间后, 分别向其中加入硫酸亚铁 1 g、5 g、10 g、15 g、20 g。反应时间为 2 h, 添加氢氧化钙调节 pH 至 9.0 左右, 分离后, 过滤后, 取上清液进行分析检测。

**Table 5.** Effect of dosage of ferrous sulfate on phosphorus removal**表 5.** 硫酸亚铁用量对磷的去除影响

硫酸亚铁(g)	1	5	10	15	20	25
总 P(mg/L)	70	50	12	0.2	5	10

从上表 5 可以看出, 随着硫酸亚铁量增加, 出水磷含量逐渐降低, 当加入量为 15 g 时, 总量含量最低。硫酸亚铁加入量在 10 g 之前, 出水磷含量较高, 当硫酸亚铁加入量较少时, Fe<sup>2+</sup>催化 O<sub>3</sub> 产生·OH 的能力受限, 仍有较多的亚磷酸盐未被充分氧化形成正磷酸盐, 从而使得总磷的去除效果变差。当硫酸亚铁加入量在大于 15 g 以后, 出水磷含量有所缓慢上升, 因为随着硫酸亚铁的继续增加, 当硫酸亚铁投加量较多时, Fe<sup>2+</sup>虽然可以催化 O<sub>3</sub> 产生·OH, 但其自身也会消耗·OH, 这就使得仍有较多的亚磷酸盐仍然不能被充分氧化形成正磷酸根, 从而使得总磷的去除效果变差。因此硫酸亚铁最佳加入量为 15 g。

#### 4.3. 反应体系 pH 的变化对总磷去除的影响

取 200 mL 含磷废液放置于 500 mL 烧杯中, 开启搅拌, 利用氢氧化钙溶液调节废液 pH 值分别至 1.0、3.0、4.0、5.0、8.0、9.0, 臭氧浓度 18 mg/L·h, 向其中添加 30% 双氧水 8 mL, 反应完全后, 向其中加入硫酸亚铁 15 g。反应时间为 2 h, 添加氢氧化钙调节 pH 至 9.0 左右, 过滤后, 取上清液进行分析检测。

**Table 6.** Effect of pH on phosphorus removal**表 6.** pH 值对磷去除影响

pH	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0	7.0	8.0
总 P (mg/L)	20	15	1.0	0.2	15	30	90

从上表 6 可以看出 pH 值在过低和过高条件下, 总磷含量去除效果都较差, 可能原因为碱性条件下芬顿效果较差, 未能产生足够的羟基自由基。在 pH 值过低的强酸性条件下, Fe<sup>3+</sup>不能被还原为 Fe<sup>2+</sup>, 催

化反应也会受到相应阻碍。当 pH 值在 4.0 时处置效果最优，出水总磷含量为 0.2 mg/L，总磷指标达到排放标准。

#### 4.4. 臭氧投加量对总磷去除的影响

取 200 mL 含磷废液放置于 500 mL 烧杯中，开启搅拌，添加氢氧化钙溶液调节废液 pH 值至 4.0，通入臭氧，浓度分别为 5 mg/L·h，10 mg/L·h，18 mg/L·h，25 mg/L·h，30 mg/L·h，向其中添加 30% 双氧水 8 mL，反应完全后，向其中加入硫酸亚铁 15 g。反应时间为 2 h，添加氢氧化钙调节 pH 至 9.0 左右，分离后，取上清液进行分析检测。

**Table 7.** The effect of ozone dosage

**表 7.** 臭氧投加量的影响

臭氧投加量(mg/L·h)	5	10	18	25	30
总 P (mg/L)	90	10	0.3	2	4

从表 7 可以看出随着臭氧投加量的增加，出水总磷含量不断减少，继续增加时出水磷含量缓慢上升，开始臭氧投加量增加时主要是通过  $O_3$  和  $H_2O_2$  相互作用产生  $\cdot OH$  进行氧化，促使其氧化更加充分，但随着臭氧继续增加时  $Fe^{2+}$  的催化氧化作用不能得到较好地发挥，降低了  $O_3$  利用率。通过以上分析，为了  $\cdot OH$  自由基被充分利用的同时减少  $O_3$  的用量，提高  $O_3$  利用率， $O_3$  最佳投加量是 18 mg/(L·h)。

#### 4.5. 优化条件下对总磷去除率的效果

根据以上实验结果，最终确认最优实验条件，取 200 mL 含磷废液放置于 500 mL 烧杯中，开启搅拌，添加氢氧化钙溶液调节废液 pH 值至 4.0，通入浓度为 18 mg/(L·h) 的臭氧，向其中添加 30% 双氧水 8 mL，反应完全后，向其中加入硫酸亚铁 15 g。反应时间为 2 h，添加氢氧化钙调节 pH 至 9.0 左右，过滤后，取上清液进行分析检测。

**Table 8.** The degradation rate of phosphorus was optimized

**表 8.** 优化条件下磷的降解率

pH	亚铁(g)	30% 双氧水(mL)	臭氧投加量 mg/(L·h)	处理前磷含量(mg/L)	处理后磷含量(mg/L)	去除率%
4.0	15	8	18	3200	0.2	>99.9

由表 8 看出：出水总磷浓度在 0.5 mg/L 以下，本实验对处置含磷废液有较大的参考意义，除磷效果最优，总磷可达到排放标准。

## 5. 结论

1) 本文使用臭氧 - 双氧水 - 硫酸亚铁工艺处置含磷废液，通过对次磷酸盐、亚磷酸盐氧化，并碱化沉淀使出水总磷含量  $< 0.5$  mg/L，使得出水总磷指标达到排放标准。

2) 臭氧 - 双氧水 - 硫酸亚铁工艺通过相互直接作用产生羟基自由基，具有强氧化性，使次磷酸盐、亚磷酸盐氧化为正磷酸盐。

3) 本文通过实验研究确定废液最佳处置条件为 pH 值为 4.0，硫酸亚铁加入量为 7.5%，双氧水加入量 4%，臭氧投加量为 18 mg/(L·h)，处置后磷含量  $< 0.5$  mg/L。

本文通过实验研究，得出类似相关企业产生的含磷废液最优处置方式，对含磷废液进行有效处理的同时更加经济可靠。

## 参考文献

- [1] Mino, T., van Loosdrecht, M.C.M. and Heijnen, J.J. (1998) Microbiology and Biochemistry of the Enhanced Biological Phosphate Removal Process. *Water Research*, **32**, 3193-3207. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(98\)00129-8](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(98)00129-8)
- [2] Smith, V.H., Tilman, G.D. and Nekola, J.C. (1999) Eutrophication: Impacts of Excess Nutrient Inputs on Freshwater, Marine, and Terrestrial Ecosystems. *Environmental Pollution*, **100**, 179-196. [https://doi.org/10.1016/s0269-7491\(99\)00091-3](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(99)00091-3)
- [3] Codd, G.A., Morrison, L.F. and Metcalf, J.S. (2005) Cyanobacterial Toxins: Risk Management for Health Protection. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **203**, 264-272. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2004.02.016>
- [4] 储荣邦, 关春丽, 储春娟. 焦磷酸盐镀铜生产工艺(I) [J]. 材料保护, 2006(10): 58-66+1.
- [5] 吴水清. 次亚磷酸盐在化学镀液中的应用研究[J]. 表面技术, 1991(5): 1-7.
- [6] Guedesmaniero, M., Maiabla, D. and Dezotti, M. (2008) Degradation and Estrogenic Activity Removal of 17 $\beta$ -Estradiol and 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol by Ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Science of the Total Environment*, **407**, 105-115. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.011>
- [7] Lucas, M.S., Peres, J.A. and Li Puma, G. (2010) Treatment of Winery Wastewater by Ozone-Based Advanced Oxidation Processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a Pilot-Scale Bubble Column Reactor and Process Economics. *Separation and Purification Technology*, **72**, 235-241. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.016>
- [8] Byvoet, P., Balis, J.U., Shelley, S.A., Montgomery, M.R. and Barber, M.J. (1995) Detection of Hydroxyl Radicals upon Interaction of Ozone with Aqueous Media or Extracellular Surfactant: The Role of Trace Iron. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **319**, 464-469. <https://doi.org/10.1006/abbi.1995.1318>
- [9] Hellman, T.M. and Hamilton, G.A. (1974) Mechanism of Alkane Oxidation by Ozone in the Presence and Absence of Iron(III) Chloride. *Journal of the American Chemical Society*, **96**, 1530-1535. <https://doi.org/10.1021/ja00812a042>