

赵鑫, 马桂敏, 尹娟, 等. 改性 Ti/SnO₂-Sb 电极降解 EDTA-Ni 电镀废水的试验及机理[J]. 净水技术, 2023, 42(s1): 183–188, 280.

ZHAO X, MA G M, YIN J, et al. Mechanism and experiment of degradation of EDTA-Ni electroplating wastewater by modified Ti/SnO₂-Sb electrode[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(s1): 183–188, 280.

改性 Ti/SnO₂-Sb 电极降解 EDTA-Ni 电镀废水的试验及机理

赵鑫^{1,2,*}, 马桂敏¹, 尹娟¹, 王正川¹, 李赫龙¹, 徐强¹

(1. 深圳市广汇源环境水务有限公司, 广东深圳 518011; 2. 广东省城市水环境与水务信息化工程技术研究中心, 广东深圳 518011)

摘要 乙二胺四乙酸络合镍(EDTA-Ni)是镀镍废水中常见的有机重金属污染物,传统的处理技术难以实现对 EDTA-Ni 的深度破络和彻底净化。文章重点考察了电催化法对 EDTA-Ni 的氧化破络和还原脱除规律,对比研究了 Ti/SnO₂-Sb、Ti/SnO₂-Sm-Sb、Ti/SnO₂-La-Sb 电极对 EDTA-Ni 废水中络合态 Ni 的去除能力,并通过阴极表面 Ni 的特征谱图,证实了 Ni 的电化学还原行为。研究表明,改性 Ti/SnO₂-Sb 电极的析氧电位直接制约着 EDTA-Ni 废水中络合态 Ni 的去除效率。具有较高析氧电位的 Ti/SnO₂-Sm-Sb、Ti/SnO₂-La-Sb 电极电解 30 min 即可去除 90% 以上的络合态 Ni,降解反应速率是 Ti/SnO₂-Sb 电极的 1.35、1.17 倍。EDTA-Ni 中的络合态 Ni 在电化学体系中能够被破络后阴极还原,并通过离子交换法及时从废水中分离回收。

关键词 电镀废水 锡锑电极 电催化 破络 析氧电位

中图分类号: TQ09 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)s1-0183-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.s1.030

Mechanism and Experiment of Degradation of EDTA-Ni Electroplating Wastewater by Modified Ti/SnO₂-Sb Electrode

ZHAO Xin^{1,2,*}, MA Guimin¹, YIN Juan¹, WANG Zhengchuan¹, LI Helong¹, XU Qiang¹

(1. Shenzhen Guanghuiyuan Environment Water Co., Ltd., Shenzhen 518011, China;

2. Guangdong Province Urban Water Environment and Water Information Engineering Technology Research Center, Shenzhen 518011, China)

Abstract EDTA-Ni is a common organic heavy metal pollutant in nickel plating wastewater. Traditional wastewater treatment technology is difficult to achieve deep breaking ability and thorough purification of EDTA-Ni. In this paper, oxidative breakdown and reduction removal of EDTA-Ni by electrocatalysis was considered and explored. The removal ability of Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sm-Sb, and Ti/SnO₂-La-Sb electrodes in EDTA-Ni wastewater were studied in comparison. Electrochemical reduction behavior of Ni was verified by the characteristic spectrum of Ni on the surface of the cathode. Results showed that the oxygen evolution potential of the modified Ti/SnO₂-Sb electrode directly restricts the removal efficiency of complexed Ni in EDTA-Ni wastewater. More than 90% of the complexed Ni could be removed by electrolysis of Ti/SnO₂-Sm-Sb and Ti/SnO₂-La-Sb electrodes with high oxygen evolution potential for 30 min. The degradation reaction rates are 1.35 times and 1.17 times that of Ti/SnO₂-Sb electrodes. The complexed state Ni in EDTA-Ni could be reduced by the cathode after breaking the network in the electrochemical system, and separated and recovered from the wastewater in time by ion exchange method.

Keywords electroplating wastewater Sn-Sb electrode electrocatalysis break the complex oxygen evolution potential

Ni 是一种昂贵的金属资源,因具有抗拉硬度、韧性及高极限弹性高等特点而被广泛使用,从航空航天到电子元器件等几乎所有工业制造领域都存

在着电镀 Ni 的应用^[1]。镀 Ni 加工量仅次于镀 Zn,在整个电镀行业中居第二位。

镀 Ni 废水来源于镀件清洗、镀液过滤、废镀液、渗漏和地面清洗等,其中镀件清洗水占 80% 以上。含 Ni 电镀废水中,多种有机物均可与 Ni²⁺ 结合形成稳定的螯合物,其中浓度最高的是乙二胺四乙酸络合镍(EDTA-Ni,化学结构式如图 1 所示)。EDTA-Ni 在

[收稿日期] 2022-10-24

[基金项目] 深圳市技术攻关面上项目(JSJG20201102171401006)

[通信作者] 赵鑫(1979—),男,工程师,博士,主要从事流域水污染治理方面工作, E-mail: zhaoxin@mail.bnu.edu.cn。

水体中不易形成氢氧化物或硫化物沉淀, 在多种环境因素影响下可稳定存在, 并易于迁移至多种环境介质中^[2]。研究^[3]表明, 长期暴露在含 Ni 环境中会致毒、致癌, 也可能通过 Ni 依赖真菌对人体的感染而影响人体健康, 当环境中 Ni 质量浓度达到 10 mg/m³ 就会对人的生命安全造成严重威胁^[4]。因此, 含有 EDTA-Ni 的电镀废水污染问题逐渐受到学术界和产业界的广泛关注。

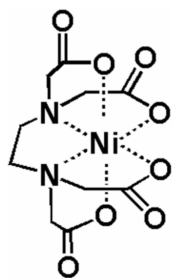


图1 EDTA-Ni 的化学结构式

Fig.1 Chemical Structural Formula of EDTA-Ni

常见的含 Ni 电镀废水处理方法可分为化学法

表1 不同 EDTA-Ni 废水的处理技术比较

Tab.1 Comparison of Treatment Technologies of Different EDTA-Ni Wastewater

典型技术	初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	试验条件	去除率	参考文献
共沉淀-吸附	50	斜发沸石质量为 10 g, 20 °C 反应 24 h	57.2%	[7]
吸附	100	氧化石墨烯/氧化锰投加量为 1.65 mg/mL	82.0%	[8]
吸附	20	粉煤灰投加量为 20 g/L, 反应 2 h	10.0%	[9]
膜分离	200	乳液膜	90.0%	[10]
芬顿氧化	50	零价铁投加量为 2.0 g/L, H ₂ O ₂ 投加量为 35.2 mmol/L, pH 值为 2.5	99%	[11]
电气浮	100	Ti/RuO ₂ 、Na ₂ SO ₄ 投加量为 1 g/L, 电流密度为 80 mA/cm ²	99%	[12]

去除 EDTA-Ni 废水中 Ni 污染的首要步骤是氧化破络。研究^[12]表明, 对于低浓度 EDTA-Ni 废水, 传统的氧化技术很难取得理想的破络效果, 而电化学氧化技术在处理废水的过程中, 具有无需投加药剂、设备简单、操作简便、二次污染少的优点, 相对于传统的臭氧氧化、芬顿氧化等技术, 具有突出的技术优势。随着电镀废水处理技术逐渐向分质分类处理的方向发展, 电化学氧化技术逐渐成为电镀废水深度处理的主流技术之一, 尤其是以钛基惰性电极为基础的 Ti/SnO₂-Sb、Ti/PbO₂、Ti/IrRu 电极等, 因具有在电化学处理过程中阳极性质稳定、不消耗阳极等优势, 逐渐得到广泛的关注。本研究拟采用 Ti/SnO₂-Sb、Ti/SnO₂-Sm-Sb、Ti/SnO₂-La-Sb 电极, 通过电化学氧化技术对低浓度 EDTA-Ni 废水进行处理, 考察不同电极对 EDTA-Ni 废水的破络和总 Ni 去除效

和物理法两大类: 化学法是当 Ni 浓度较低时, 可直接加入碱液, 将 pH 值调整到 11 左右, 此时 OH⁻与 Ni²⁺结合, 形成 Ni(OH)₂ 沉淀实现 Ni 的去除; 物理法则是采取吸附法、离子交换法、膜分离法等实现 Ni 与水中其他组分的分离。此外, 还可以通过电化学法、电渗析法等加速 Ni²⁺的迁移、实现 Ni²⁺形态的转变而加以去除(表 1)。但 Ni²⁺与 EDTA 形成的配体可以阻止 OH⁻与 Ni²⁺结合生成沉淀, 所以在实际的沉淀操作中, 很难将其质量浓度处理到 1 mg/L 以下。从健康因素考虑, 美国职业安全与健康管理局规定工作场所环境 Ni 质量浓度限值为 1 mg/m³, 推荐的质量浓度限值为 0.015 mg/m³^[5]。我国 2010 年颁布的《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)中, 规定废水中总 Ni 排放限值为 1 mg/m³, 而 2012 年更新的废水中总 Ni 排放限值为 0.5 mg/m³^[6]。因此, 上述技术还无法满足出水外排的要求, 处理深度还有待进一步提高。

果, 并对废水净化过程采取的工艺条件进行考察和优化, 总结和分析该过程中发生的具体反应机理。本研究所涉及的电化学处理技术, 对于电化学在高盐难降解工业废水深度处理领域的应用具有突出的创新价值, 而电解破络过程的研究也对电镀废水深度处理工艺的相关研究具有一定指导意义。

1 试验部分

1.1 废水来源

本研究所用 EDTA-Ni 废水取自深圳某电镀厂, 废水基本性质参数如表 2 所示。废水来源于电镀废水洗槽工艺, 其中所含主要有机污染物为 EDTA-Ni, 废水呈淡黄色, 有少量悬浮物, 在电催化氧化处理前以 0.45 μm 的微滤膜进行过滤, 确保进水澄清。

表 2 EDTA-Ni 废水基本性质参数

Tab.2 Basic Property Parameters of EDTA-Ni Wastewater

指标	数值
pH 值	7.65
电导率($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	3 300
$\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	325.4
$\text{Cl}^{-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	216.2
总 $\text{Ni}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	6.2

1.2 电极制备与表征

本研究中制备的电极均以 Ti 板为基板。首先选取几何尺寸为 $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ 的 Ti 板(纯度为 99%),以 200 目金刚砂将 Ti 板打磨去除 Ti 板表面氧化层,然后选用 800 目以上的细砂纸抛光。随后,将打磨好的 Ti 板置于质量分数为 5% 的 NaOH 溶液中煮沸 1 h,然后在质量分数为 5% 的草酸溶液中浸泡 2 h,去除表面氧化层,所得 Ti 板为亚光面,以 N_2 吹干后备用。

原始及改性 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电极均采用溶胶凝胶热分解法制备。称取乙二醇、柠檬酸、 SnCl_4 、 SbCl_3 、 SmCl_3 (LaCl_3) 物质的量之比为 140:30:9:1:0.7 作为溶胶前体物。首先将乙二醇加热至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,并投加相应比例的柠檬酸,二者充分搅拌 2 h 后,将溶胶温度升至 $90\text{ }^\circ\text{C}$,加入 SnCl_4 、 SbCl_3 、 SmCl_3 或 LaCl_3 ,再继续搅拌溶液 1 h,然后将溶液放入烘箱加热到 $80\text{ }^\circ\text{C}$,待冷却后形成棕红色凝胶。

以浸渍提拉法在干燥 Ti 板表面涂覆凝胶。首先在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 10 min,再转移至马弗炉中,继续在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 10 min,去离子水淬火冷却并清洗表面, N_2 吹干。依前述顺序操作 20 次,最后在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h,并在炉中自然退火使活性层固化。所得电极依据主要掺杂元素的不同,分别命名为 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sm-Sb}$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-La-Sb}$ 电极。

使用扫描电子显微镜(SEM, S4800, Hitachi, 日本)表征电极的表面形貌。电极的物相分析和晶相结构分析使用 X 射线衍射仪(XRD, Thermo ARL SCINTAG XTRA, 荷兰),Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线(45 kV , 40 mA),Ni 滤光片,扫描角度为 $20^\circ\sim 80^\circ$,扫描步长和扫描速度分别为 0.01° 和 $8^\circ/\text{min}$ 。

1.3 电催化破络及脱 Ni

电催化氧化降解反应在自制聚氯乙烯(PVC)电解槽中进行,电解槽的有效容积为 100 mL。电催化阳极为制备的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sm-Sb}$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-$

La-Sb 电极,电催化阴极为与阳极相同面积的 Ti 板。电化学处理过程采用恒电流模式,电流密度为 $20\text{ mA}/\text{cm}^2$,电解质为 10 mmol/L 的 Na_2SO_4 ,磁力搅拌速率为 $850\text{ r}/\text{min}$ 。试验考察不同阳极条件下,EDTA-Ni 废水电解过程中总 Ni、 COD_{Cr} 浓度的变化,并进一步评价电催化氧化对 EDTA-Ni 去除效果。

1.4 水质分析

采用电感耦合等离子光谱进行废水中总 Ni 的测定,参考《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 776—2015), Ni^{2+} 的检出限为 0.007 mg/L ,测量下限为 0.03 mg/L ,相对标准偏差为 2.7%。采用光度法快速测定仪检测水中 COD_{Cr} 浓度的变化,参考《COD 光度法快速测定仪技术要求及检测方法》(HJ 924—2017),仪器测量值为 $5\sim 1\,000\text{ mg/L}$,相对标准偏差为 5%。

2 结果与讨论

2.1 电极表征

本研究中制备所得的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sm-Sb}$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-La-Sb}$ 电极表面颜色均为深灰黑色,这可能是杂质元素掺杂量较少,不足以改变半导体吸光特性所致。3 种改性 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电极的 SEM 图片如图 2 所示,可以看出 Ti 基底被 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 薄膜均匀覆盖,电极表面的结晶结构较为致密,表面无裂纹。根据掺杂元素的不同,电极表面的形态,特别是晶粒的粒度大小稍有区别,但并无显著的形态差异。这种斑驳的表面结构能增大电极的比表面积,也更有利于增大电极的电化学活性面积,能够为目标污染物的降解提供更多的活性位点,同时也可能会提升电极的利用效率^[13]。

进一步的 XRD 图谱结果分析表明, $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sm-Sb}$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-La-Sb}$ 这 3 种电极表面均呈现类似的结晶形态(图 3)。通过与 XRD 标准卡片对比可知, $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sm-Sb}$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-La-Sb}$ 电极表面的 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 薄膜是四方相结构的多晶膜。3 种电极的图谱中均发现了较强的 SnO_2 晶体衍射峰,但并未出现 Sb 氧化物衍射峰,也未发现 Sm 和 La 的氧化物衍射峰。这表明 Sb、Sm、La 可能作为固溶体取代了 SnO_2 晶格中 Sn 元素的位置,形成了均匀稳定的掺杂结构。3 种电极的改性 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 薄膜在晶型(110)、(111)、(211) 方向取向明显,XRD 的衍射峰强度较高、宽度较窄,结晶结构完整。

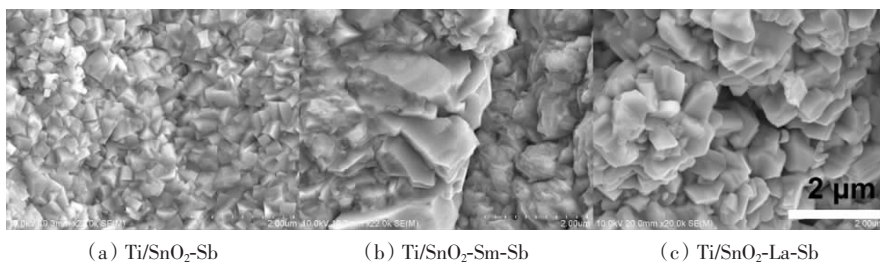
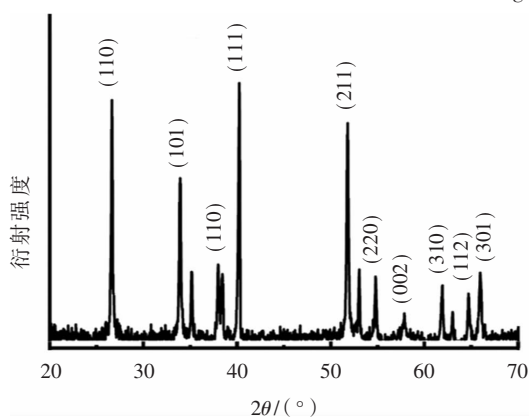


图 2 SEM 图

Fig.2 SEM Spectroc

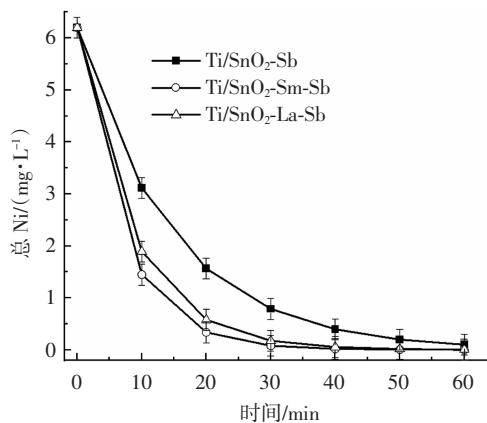
图 3 改性 Ti/SnO₂-Sb 的 XRD 图谱Fig.3 XRD Spectra of Modified Ti/SnO₂-Sb

2.2 总 Ni 去除动力学

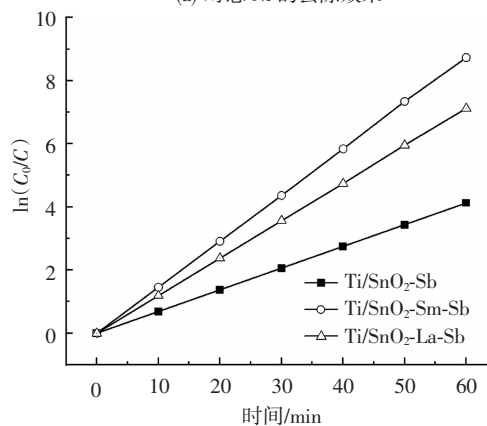
以 Ti/SnO₂-Sb、Ti/SnO₂-Sm-Sb、Ti/SnO₂-La-Sb 这 3 种电极为电催化阳极, 电解去除水中 Ni 的效率及伪一级反应动力学如图 4 所示。在 30 min 内, Ti/SnO₂-Sb、Ti/SnO₂-Sm-Sb、Ti/SnO₂-La-Sb 电极降解去除水中的络合态 Ni 的效率分别为 87.3%、98.7%、97.2%。其中 Ti/SnO₂-Sm-Sb 电极和 Ti/SnO₂-La-Sb 电极电解 30 min 时总 Ni 的去除率已经超过了 90.0%。Ti/SnO₂-Sb、Ti/SnO₂-Sm-Sb、Ti/SnO₂-La-Sb 这 3 种电极反应动力学的分析表明[图 4(b)], 3 种电极对应的反应动力学常数分别为 0.107、0.145、0.119 s⁻¹。其中 Ti/SnO₂-Sm-Sb 明显优于其他两种电极材料, 这可能是 Sm 氧化物由于其表面电子结构而具有固有的疏水性, 其最外层电子结构式为 5s2p6, 满 8 电子结构保护内层 4f 轨道, 很难与表面水分子形成氢键。

一般认为, 当废水中 EDTA-Ni 的浓度较低时, 电极能否迅速破坏 EDTA 与 Ni 的配位键取决于电极的析氧电位。根据前期研究中对电极析氧电位的研究结果, Ti/SnO₂-Sb、Ti/SnO₂-Sm-Sb、Ti/SnO₂-La-Sb 电极的析氧电位(相对于饱和甘汞电极)分别为 1.68、1.89、1.77 V, 因此, 具有较高析氧电位的 Ti/

SnO₂-Sm-Sb 电极和 Ti/SnO₂-La-Sb 电极能够迅速破坏 EDTA 与 Ni 之间的配位键, 使 Ni 的形态变为离子态, 进而通过阴极还原将 Ni²⁺还原去除。以上结果也与 3 种电极的反应动力学数据吻合, 表明其表面亲疏水性一定程度上调控了电极的析氧电位的变化。



(a) 对总 Ni 的去除效果



(b) 伪一级反应动力学

图 4 不同改性 Ti/SnO₂-Sb 电极对 EDTA-Ni 去除动力学的影响Fig.4 Effects of Different Modified Ti/SnO₂-Sb Electrodes on EDTA-Ni Removal Kinetics

此外, 如表 3 所示, Ti/SnO₂-Sb、Ti/SnO₂-Sm-Sb、Ti/SnO₂-La-Sb 这 3 种电极对 EDTA-Ni 废水的 COD_{Cr}

去除率均超过了 60.0%。这表明改性 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电极不仅能够有效去除废水中络合态 Ni, 而且可以有效净化水中的有机污染物, 当然这也是实现破络氧化的前提。其中, $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sm-Sb}$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-La-Sb}$ 电极电

解 30 min 即可去除 90% 以上的络合态 Ni, 降解反应速率是 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ 电极的 1.35、1.17 倍。

2.3 Ni^{2+} 去除效率

为了进一步考察络合态 Ni 在电解过程中的解

表 3 不同改性 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电极降解 EDTA-Ni 的降解率、矿化率以及动力学参数

Tab.3 Degradation Rate, Mineralization Rate and Kinetic Parameters of EDTA-Ni Degradation by Different Modified $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ Electrodes

电极	EDTA-Ni 去除率 (30 min)	COD_G 去除率(30 min)	pH 值	动力学常数/ s^{-1}	R^2
$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$	87.3%	67.4%	7.60~7.25	0.107	0.875
$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sm-Sb}$	98.7%	88.3%	7.60~7.12	0.145	0.908
$\text{Ti/SnO}_2\text{-La-Sb}$	97.2%	75.6%	7.60~7.22	0.119	0.951

离程度, 将每个取样时间点的样品通过阴离子交换法进行吸附, 观察溶液中 Ni^{2+} 浓度的变化。试验选择 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sm-Sb}$ 电极为工作电极, 控制电流密度为 20 mA/cm^2 , 槽电压为 6.83 V, 磁力搅拌速率为 850 r/min, 结果如图 5 所示。在电催化反应前, Ni^{2+} 质量浓度为 6.2 mg/L, 而阴离子交换法可进一步将其降低为 5.58 mg/L; 电解 10 min 后, 溶液中 Ni^{2+} 质量浓度降为 1.45 mg/L, 通过离子交换可以将其进一步降为 0.89 mg/L。结果表明, 溶液中 EDTA-Ni 的破络过程和 Ni^{2+} 的去除过程近似同步; EDTA-Ni 的去除过程中, Ni^{2+} 可被同时脱除; 当电解时间达到 30 min 后, 经过阴离子交换法后 Ni^{2+} 质量浓度已经降至 0.001 mg/L 以下, 这表明将电催化与离子交换相结合, 可实现 EDTA-Ni 废水的彻底净化。

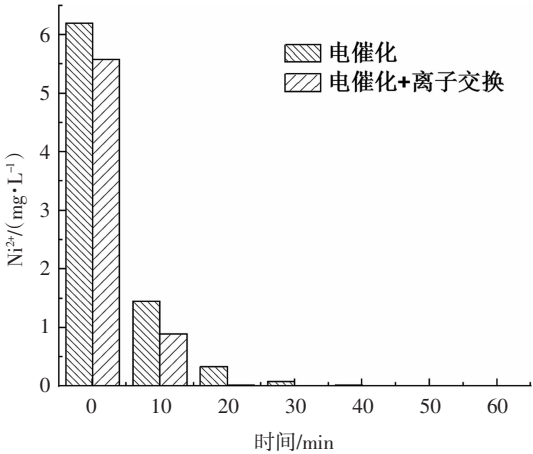


图 5 电催化及电催化+离子交换联用的 Ni^{2+} 浓度变化
Fig.5 Changes in Ni^{2+} Concentration in Electrocatalysis and Electrocatalysis + Ion Exchange Combined Technology

2.4 破络及还原反应机理

EDTA-Ni 是一种化学性质稳定性的络合物, 需

要较强的氧化剂才能实现 EDTA-Ni 的氧化破络, 这也是 Ni^{2+} 被有效释放的先决条件。而当 Ni^{2+} 被从 EDTA-Ni 中释放后, Ni^{2+} 能否有效去除的主要矛盾将转移至 Ni^{2+} 能否顺利地电催化阴极表面实现还原。根据 Ni^{2+} 标准电极电位可知, Ni^{2+} 还原需要的标准氧化还原电位为 0.246 V [式 (1)]^[14]。

$$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni} \quad (E_0 = 0.246 \text{ V}) \quad (1)$$

在标准电化学体系中, 阴极电势低于 0.246 V 时即可使 Ni^{2+} 发生还原反应。根据前述研究结果, 不同改性 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电极去除 EDTA-Ni 的试验条件为电流密度为 20 mA/cm^2 、槽电压为 6.83 V, 此时的电极电势应显著低于 Ni^{2+} 的还原电位。进一步通过能量色散光谱仪 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 对电催化反应后的阴极板进行检测, 发现阴极板上存在典型的 Ni 结构特征谱图, 这表明 EDTA-Ni 被氧化破络后, 在电化学体系中被阴极还原, 并附着于阴极上 (图 6)。

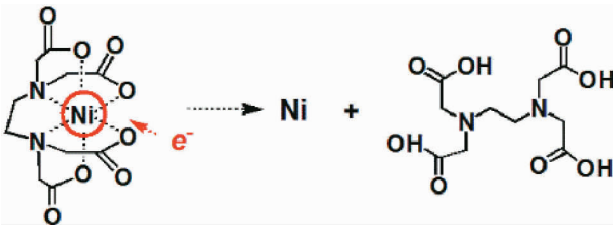


图 6 电化学还原络合态 Ni 的降解途径示意图
Fig.6 Schematic Diagram of the Degradation Pathway of Electrochemical Reduction Complexed Ni

此外, 试验过程中还发现, 随着电化学反应的进行, 溶液 pH 逐渐升高, 会有灰褐色沉淀不断析出, 根据 X 射线光电子能谱分析, 该沉淀应为 +2 和 +3 混合价态 Ni 氧化物。据此, 发现并验证了电化学生

系中 Ni-EDTA 的自催化降解机理:当溶液中仅含有少量 Cl⁻时,改性 Ti/SnO₂-Sb 阳极可产生具有较高氧化活性的吸附态和自由态羟基自由基($\cdot\text{OH}$),此时产生的 $\cdot\text{OH}$ 可直接攻击 Ni-EDTA,使其迅速分解为伯胺、仲胺等中间产物,并最终矿化成为 CO₂,在此过程中必然伴随着 Ni²⁺与 EDTA 的解离,以及 Ni²⁺的氧化;而当溶液中含有 Cl⁻时,改性 Ti/SnO₂-Sb 阳极产生的 $\cdot\text{OH}$ 迅速被 Cl⁻捕获,并生成活性氯($\cdot\text{Cl}$), $\cdot\text{Cl}$ 的氧化能力弱于 $\cdot\text{OH}$,但氯化取代能力更强, $\cdot\text{Cl}$ 可实现 Ni-EDTA 的氯化解离,生成小分子配体络合态 Ni,还能够氧化小分子配体络合态 Ni 生成高价 Ni 物种,形成 Ni 过氧化物,而这种过氧化物可以直接参与到 Ni-EDTA 的降解过程中,形成降解 Ni-EDTA 的自催化循环过程。

3 结论

文章对比研究了 Ti/SnO₂-Sb、Ti/SnO₂-Sm-Sb、Ti/SnO₂-La-Sb 电极对 EDTA-Ni 废水中络合态 Ni 的氧化破络和催化还原性能,考察了电氧化过程的动力学规律,并依据阴极表面检测到的 Ni 的特征谱图,推测了络合态 Ni 在电化学体系中的降解途径,具体结论如下。

(1) 经 Sm、La 元素掺杂后,改性 SnO₂-Sb 的表面结构和结晶形态并未发生显著变化,3 种电极在(110)、(111)、(211)晶面上有优势取向,XRD 的衍射峰强度较高、宽度较窄,结晶结构完整。

(2) 电极的析氧电位对 EDTA-Ni 废水中络合态 Ni 的氧化破络反应有显著影响。具有较高析氧电位(相对于饱和甘汞电极为 1.89 V)的 Ti/SnO₂-Sm-Sb 具有最高的 EDTA-Ni 去除动力学常数(0.145 s⁻¹),30 min 的总 Ni 去除率为 98.7%,COD_{Cr}去除率为 88.3%。

(3) 经电催化氧化破络后,Ni²⁺可在阴极实现高效还原,进一步地,当电解时间达到 30 min 后,再通过阴离子交换法处理后,Ni²⁺质量浓度可降至 0.001 mg/L 以下。

(4) 研究发现随着电化学反应进行,会生成+2 和+3 混合价态 Ni 氧化物,推断并验证了降解 Ni-EDTA 的自催化循环反应机理。

参考文献

[1] 吴志宇,旷玉丹,李杏清,等. 高效绿色氧化剂 SK-901 处理化学镀镍废水试验[J]. 净水技术, 2022, 41(11): 108-112, 136.

- WU Z Y, KUANG Y D, LI X Q, et al. Experimental on electroless nickel plating wastewater treatment with efficient green oxidant SK-901[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(11): 108-112, 136.
- [2] PENG J, MA Y M, HUANG X, et al. Decomplexation of Ni-EDTA by three-dimensional electro-Fenton[J]. Water, 2022, 14(9): 1420. DOI: 10.3390/w14091420.
- [3] MARIC D, BARALIC K, JAVORAC D, et al. Puzzling relationship between levels of toxic metals in blood and serum levels of reproductive hormones: Benchmark dose approach in cross-sectional study[J]. All Life, 2022, 15(1): 1052-1064.
- [4] CHEN M Y, ZHANG X H, JIANG P P, et al. Advances in heavy metals detoxification, tolerance, accumulation mechanisms, and properties enhancement of *Leersia hexandra* Swartz[J]. Journal of Plant Interactions, 2022, 17: 766-778. DOI: 10.1080/17429145.2022.2096266.
- [5] POHANISH R P. Sittig's handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens[M]. New York: William Andrew, 2008.
- [6] 中华人民共和国环境保护部. 铜、镍、钴工业污染物排放标准: GB 25467—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010. Ministry of Ecology and Environment, The People's Republic of China. Emission standard of pollutants for copper, nickel and cobalt industry: GB 25467—2010 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2010.
- [7] PAPADOPOULOS A, FATTA D, PARPERIS K, et al. Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 39(3): 181-188.
- [8] REN Y, YAN N, WEN Q, et al. Graphene/ δ -MnO₂ composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175: 1-7. DOI: 10.1016/j.cej.2010.08.010.
- [9] GUPTA V K, JAIN C K, ALI I, et al. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—A sugar industry waste[J]. Water Research, 2003, 37(16): 4038-4044. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00292-6.
- [10] LI L Q, WANG C, LI Y D. Separation of cobalt and nickel by emulsion liquid membrane with the use of EDTA as masking reagent[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 135(2): 173-177. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00178-6.
- [11] FU F, XIE L, TANG B, et al. Application of a novel strategy—Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 189/190: 283-287. DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.073.
- [12] KHELIFA A, AOUDJ S, MOULAY S, et al. A one-step electrochlorination/electroflotation process for the treatment of heavy metals wastewater in presence of EDTA[J]. Chemical

(下转第 280 页)

表 3 改造前后出厂水水质对比
Tab.3 Comparison of Water Quality before and after Reconstruction

水质指标	最高值		平均值		最小值	
	改造前	改造后	改造前	改造后	改造前	改造后
浑浊度/NTU	0.1	0.09	0.097	0.06	0.05	0.02
COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	1.45	0.85	1.28	0.46	0.94	0.32
氨氮/(mg·L ⁻¹)	0.24	0.3	0.26	0.24	0.12	0.11
三卤甲烷	0.58	0.12	0.26	0.03	0.25	0.01

降低至 0.46 mg/L，去除率由 44.8%提高至 80.1%，消毒副产物(三卤甲烷)由 0.26 降低至 0.03，下降了约 88.5%，铝质量浓度由 0.093 mg/L 降低至 0.015 mg/L。

8 结语

(1) 针对水厂现状用地紧张的难点，深度处理构筑物采用叠建、合建等形式，保障项目的顺利实施。

(2) 针对以长江原水为水源的水厂，深度处理工艺采用臭氧-生物活性炭，改造后出水水质较常规处理时有明显的改善和提高，尤其 COD_{Mn}、消毒副产物(三卤甲烷)、总铝等指标下降尤为明显。

(3) 改造工程和现有生产设施在水力流程上需合理衔接，并设置超越段，满足水厂常规处理和深度运行模式多样化的需求。

参考文献

[1] 沈恺乐, 邓慧萍, 沈冠杰. 浙江省某水厂臭氧活性炭深度处理工艺运行效果分析[J]. 给水排水, 2021, 47(7): 26–31.
SHEN K L, DENG H P, SHEN G J. Operation effect analysis of ozone biological activated carbon advanced treatment process in a water plant in Zhejiang Province[J]. Water & Wastewater

Engineering, 2021, 47(7): 26–31.
[2] 王柯, 杨忠莲, 朱永林, 等. 长江下游原水臭氧-生物活性炭深度处理效果及有机物特性变化[J]. 净水技术, 2020, 39(4): 45–53.
WANG K, YANG Z L, ZHU Y L, et al. Effect of ozone-bioactivated carbon advanced treatment on raw water in the lower reaches of the Yangtze River and changes of organics characteristics[J]. Water Purification Technology, 2020, 39(4): 45–53.
[3] 刘连清. 臭氧-生物活性炭工艺在江苏某水厂提标扩建中的应用[J]. 净水技术, 2020, 39(7): 18–23.
LIU L Q. Application of ozone-BAC process in upgrading and extension project of a WTP in Jiangsu Province[J]. Water Purification Technology, 2020, 39(7): 18–23.
[4] 徐伟忠, 殷祺, 徐庶伟, 等. 苏州庙港水厂深度处理工程(一期)设计[J]. 净水技术, 2020, 39(10): 20–23, 28.
XU W Z, YIN Q, XU S W, et al. Design of phase I advanced treatment project of Miaogang water treatment plant in Suzhou[J]. Water Purification Technology, 2020, 39(10): 20–23, 28.
[5] 王雄, 黄兴, 李国洪, 等. 水厂扩建与深度处理改造工程设计方案[J]. 净水技术, 2020, 39(9): 25–28, 39.
WANG X, HUANG X, LI G H, et al. Engineering design proposal of expansion and advanced treatment reconstruction projection of a WTP[J]. Water Purification Technology, 2020, 39(9): 25–28, 39.

(上接第 188 页)

Engineering and Processing: Process Intensification, 2013, 70: 110–116. DOI: 10.1016/j.cep.2013.04.013.
[13] 杨涯, 李亮, 杨俊豪, 等. PtAu 插层类水滑石对甲醇的电催化氧化[J]. 净水技术, 2020, 39(2): 129–133, 153.
YANG Y, LI L, YAGN J H, et al. Electrocatalytic oxidation of

methanol by PtAu intercalated hydrotalcite[J]. Water Purification Technology, 2020, 39(2): 129–133, 153.
[14] 张招贤. 钛电极工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
ZHANG Z X. Titanium electrode engineering[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003.