

一种含氨清洗废液中氨氮的去除研究

孙庆丰, 朱海杰, 郭鹏飞, 王振宇, 孙龙飞

安徽浩悦环境科技股份有限公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2024年6月8日; 录用日期: 2024年7月8日; 发布日期: 2024年7月18日

摘要

本文对印刷电路板蚀刻过程中产生的含氨清洗废液进行安全处置研究, 探究了沉淀法对含氨清洗废液中重金属的去除, 去除后再利用次氯酸钠同废液中的氨氮、双氧水反应来实现含氨清洗废液的安全高效处理, 研究了次氯酸钠用量、加药速度以及反应时间对除氨氮的影响, 确认最佳处置条件。

关键词

含氨清洗废液, 氨氮, 沉淀法, 次氯酸钠

Study on Removal of Ammonia Nitrogen from Cleaning Waste Liquid Containing Ammonia

Qingfeng Sun, Haijie Zhu, Pengfei Guo, Zhenyu Wang, Longfei Sun

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

Received: Jun. 8th, 2024; accepted: Jul. 8th, 2024; published: Jul. 18th, 2024

Abstract

This paper conducted a study on the safe disposal of ammonia-containing cleaning waste liquid produced during the etching process of printed circuit board, explored the removal of heavy metals in ammonia-containing cleaning waste liquid by precipitation method, and then reacted sodium hypochlorite with ammonia nitrogen and hydrogen peroxide in the waste liquid to achieve safe and efficient treatment of ammonia-containing cleaning waste liquid. The influence of sodium hypochlorite dosage, dosage rate and reaction time on the removal of ammonia nitrogen was studied. Identify optimal disposal conditions.

Keywords

Ammonia Cleaning Waste, Ammonia Nitrogen, Method of Precipitation, Sodium Hypochlorite

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. 引言

随着工农业生产的发展和人民生活水平的提高,含氮化合物的排放量急剧增加,已经成为环境的主要污染源,引起了各界的关注。现在,针对氨氮废水处理来解析当今环境工作者所面临的重大课题[1]。氨氮废水一般是由氨水和无机氮共同存在所造成的,废水中氨氮的构成主要有两种,一种是氨水形成的氨氮,另外一种是无机氮形成的氨氮,主要是硫酸铵、氯化铵等。氨氮废水主要来自化工、冶金、化肥、煤气、炼焦、味精、肉类加工和养殖等行业排放的废水以及垃圾渗滤液等[2]。氨氮含量过高会导致水体富营养化[3]。水体富营养化是由于工农业及生活产生的各类废水向环境中排放的水量增大,导致水体中氮、磷等无机物质的含量不断增加,促使藻类和浮游生物大量繁殖,降低水体中溶解氧含量,对水生生物的生长和繁殖产生负面影响。

印刷线路板(PCB)的蚀刻工序中的含氨蚀刻,需要使用大量碱性蚀刻液或酸性蚀刻液处理印刷线路板,蚀刻后需使用氨水和双氧水按照氨水:双氧水:水 = 1:1:50 的配比清洗板材表面酸液[4] [5]。经特性分析,此类废液为酸性清洗废液,废液氨氮约 1500~2500 mg/L, COD < 5000 mg/L, 铜离子含量约为 1200~3000 mg/L, 若不对这些清洗废液进行处理,将对环境造成污染。

由于此类废液含高浓度氨氮,并含有氧化剂双氧水,直接中和处理时,出现大量泡沫且有刺激性气体逸出。因此,需要研究新的处理技术以解决此类清洗废液的处理难题。目前对含氨废液的处置方法有空气吹脱法[6]、化学沉淀法[7]、折点氯化法[8] [9]、离子交换法[10]等。本文采用沉淀法对含氨清洗废液中重金属的去除,去除后再利用次氯酸钠同废液中的氨氮、双氧水反应来实现含氨清洗废液的安全高效处理,按照此工艺可实现含氨清洗废液的安全环保高效处理。工艺流程如图 1 所示:

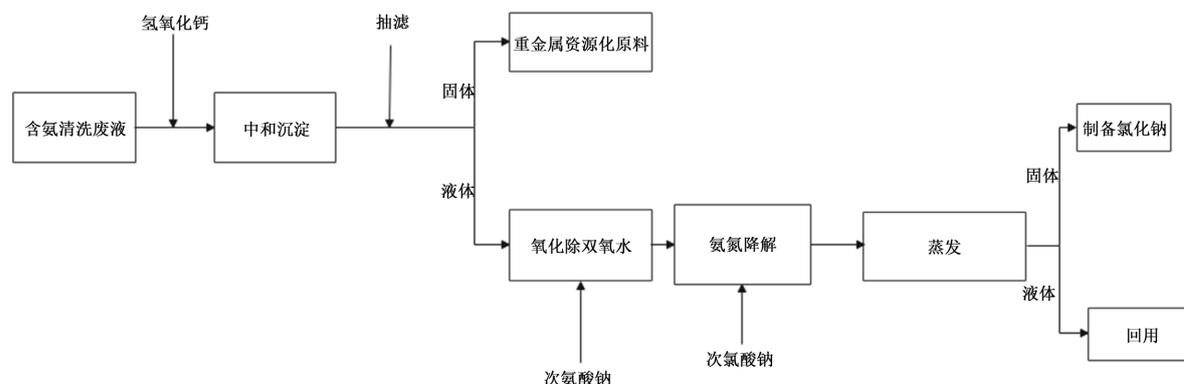


Figure 1. Ammonia nitrogen removal flow chart of ammonia-containing cleaning waste liquid

图 1. 含氨清洗废液氨氮去除流程图

如上述图 1 所示,本文通过研究次氯酸钠的用量、次氯酸钠加药速度以及反应时间对氨氮去除的影

响, 确认了最佳处置条件。反应完全后的废液通过蒸发实现无害化处置, 蒸发后的固体可资源化制备氯化钠, 液体可进行回用。

2. 实验仪器和实验方法

2.1. 主要实验仪器

实验过程中用到的主要设备和仪器如表 1 所示。

Table 1. The main equipment and instruments for experiments

表 1. 实验的主要设备和仪器

设备仪器名称	规格	生产厂家
电子天平	FA2104A	北京普析通用仪器有限责任公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海精密科学仪器有限公司
pH 计	PHS-3C	上海精密科学仪器有限公司
原子吸收分光光度计	Zeenit-700	德国耶拿分析仪器股份公司

2.2. 主要实验试剂

实验过程中用到的主要实验试剂如表 2 所示。

Table 2. The main experimental reagent of the experiment

表 2. 实验的主要实验试剂

原材料及试剂	分子式	规格	来源
氢氧化钙	Ca(OH) ₂	500 g	国药集团
次氯酸钠	NaClO	500 mL	国药集团

2.3. 实验方法

2.3.1. 研究对象

本文采用某企业产生的含氨清洗废液作为研究对象, 具体废液水质指标如下表 3 所示。

Table 3. Water quality index of cleaning waste liquid containing ammonia

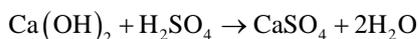
表 3. 含氨清洗废液水质指标

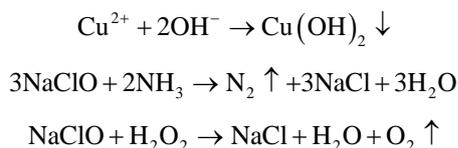
	酸度/mol/L	COD _{Cr} /mg/L	氨氮/mg/L	铜/mg/L
含氨清洗废液	0.1	≤1000	2100	1600

2.3.2. 实验方法

取 500 mL 含氨清洗废液加入 2 L 烧杯中, 缓慢向其中加入氢氧化钙, 通过 pH 显示计控制 pH 值在 9.0 左右, 抽滤, 滤渣可作为重金属资源化原料, 滤液加入至烧杯中, 然后在常温条件下缓慢加入一定反应理论量的次氯酸钠溶液(有效氯 10%)反应一段时间后, 检测反应液中氨氮、铜离子的含量。反应完全后, 滤液可资源化制备氯化钠。实验过程中主要考察次氯酸钠用量、次氯酸钠加药速度、反应时间对溶液中氨氮去除效果的影响。找出一个最优工艺条件, 为车间实际应用提供理论依据。

2.3.3. 实验原理





3. 结果与讨论

3.1. 次氯酸钠用量对氨氮去除效率的影响

取 500 mL 含氨清洗废液加入 2L 烧杯中, 缓慢向其中加入氢氧化钙, 通过 pH 显示计控制 pH 值在 9.0 左右, 抽滤, 滤液加入至烧杯中, 然后在常温条件下缓慢加入 NaClO-Cl:NH₃-N (物质的量比) 为 1、1.5、2、2.5、3、4 的次氯酸钠用量, 反应时间为 30 min。结束后, 检测反应液中氨氮的含量。实验结果见图 2 以及表 4 所示。

从图 2 以及表 4 可知当次氯酸钠加入量为氨氮的 2 倍时, 氨氮降解率为 89%, 当加入量为氨氮的 3 倍时, 可以将废液中的氨氮全部去除。由于当次氯酸钠量加入量不足时, 部分次氯酸钠和双氧水发生反应, 导致次氯酸钠氧化氨氮量不足, 从而氨氮含量未被完全降解。

Table 4. Effect of sodium hypochlorite dosage on removal of ammonia nitrogen

表 4. 次氯酸钠用量对氨氮去除影响

n (NaClO-Cl)/NH ₃ -N	0	1	1.5	2	2.5	3	4
NH ₃ -N (mg/L)	2100	1200	740	230	60	0	0

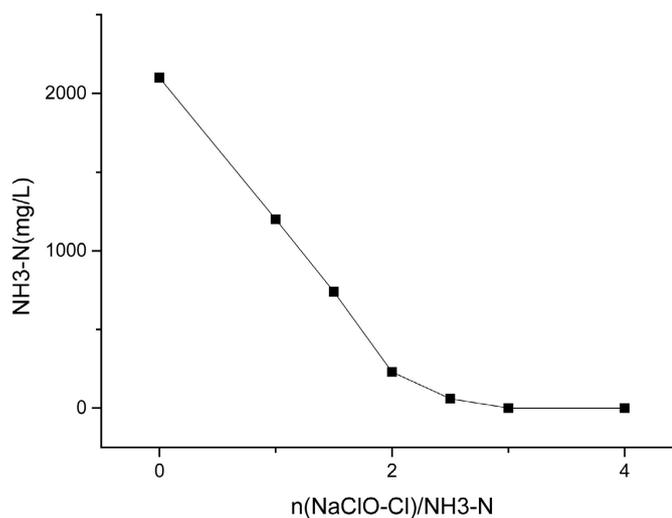


Figure 2. Effect of sodium hypochlorite dosage on removal of ammonia nitrogen

图 2. 次氯酸钠用量对氨氮去除影响

3.2. 次氯酸钠加入速度对氨氮去除效率的影响

取 500 mL 含氨清洗废液加入 2 L 烧杯中, 缓慢向其中加入氢氧化钙, 通过 pH 显示计控制 pH 值在 9.0 左右, 抽滤, 滤液加入至烧杯中, 然后在常温条件下控制加药速度分别为 1.2 g/min、3.4 g/min、5.2 g/min、6.3 g/min 下加入 3 倍理论量的次氯酸钠溶液, 反应时间为 30 min。结束后, 检测反应液中氨氮的含量。实验结果如表 5 所示。

Table 5. Effect of sodium hypochlorite addition rate on removal efficiency of ammonia nitrogen**表 5.** 次氯酸钠加入速度对氨氮去除效率的影响

加药速度(g/min)	1.2	3.4	5.2	6.3
NH ₃ -N (mg/L)	0.05	0.08	0	0.04

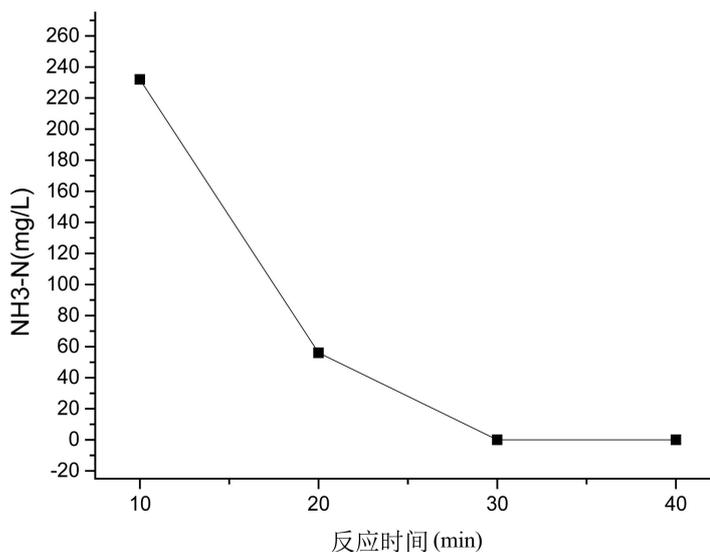
从表 5 可知次氯酸钠加药时间对氨氮去除效率的影响不大, 无规律可循, 只能知道加药速度为 5.2 g/min, 去除效果最佳, 氨氮含量未检出。

3.3. 反应时间对氨氮去除效率的影响

取 500 mL 含氨清洗废液加入 2L 烧杯中, 缓慢向其中加入氢氧化钙, 通过 pH 显示计控制 pH 值在 9.0 左右, 抽滤, 滤液加入至烧杯中, 然后缓慢加入 NaClO-Cl:NH₃-N (物质的量比)为 3 的次氯酸钠用量, 控制反应时间为 10 min、20 min、30 min、40 min、80 min。结束后, 检测反应液中氨氮的含量。实验结果见图 3 以及表 6 所示。

Table 6. Effect of reaction time on removal efficiency of ammonia nitrogen**表 6.** 反应时间对氨氮去除效率的影响

反应时间(min)	10	20	30	40	80
NH ₃ -N (mg/L)	232	56	0	0	0

**Figure 3.** The effect of reaction time**图 3.** 反应时间的影响

从图 3 以及表 6 可知, 反应时间对氨氮降解影响较大, 反应时间从 0~10 min, 氨氮从 2100 mg/L 降至 232 mg/L, 当反应时间为 30 min 时, 氨氮全部反应完, 所以随着时间继续延长基本无意义。最佳反应时间为 30 min。

3.4. 重复性实验验证

根据最佳反应条件, 取 500 mL 含氨清洗废液加入 2 L 烧杯中, 缓慢向其中加入氢氧化钙, 通过 pH 显示计控制 pH 值在 9.0 左右, 抽滤, 滤液加入至烧杯中, 然后在常温条件下缓慢加入 NaClO-Cl:NH₃-N (物

质的量比计)为3的次氯酸钠用量,控制反应时间为30 min。结束后,检测反应液中氨氮、铜离子的含量。进行多次重复性实验,验证结果,实验结果如下表7所示。

Table 7. Repeatability test result
表 7. 重复性实验结果

实验次数	1	2	3	4	5
NH ₃ -N (mg/L)	0.04	0.08	0	0.09	0
Cu ²⁺ (mg/L)	0.2	0.4	<0.5	0	<0.5

由表7看出:5次重复性试验后,废水中氨氮质量浓度均在0.1 mg/L以下,铜离子质量浓度均<0.5 mg/L,氨氮去除效果好;说明此法较为稳定,除氨氮后的废水可达标排放。

4. 结论

1) 对于氨氮清洗废液,由于废液中含有双氧水,需加入较多的次氯酸钠降解双氧水,加入NaClO-Cl:NH₃-N(物质的量比计)为3的次氯酸钠用量可将氨氮降解完全。

2) 氨氮清洗废液中的重金属铜离子可通过调节pH值完全去除。

3) 次氯酸钠加药速度对氨氮降解率基本无影响。

4) 本文通过实验研究确认NaClO-Cl:NH₃-N(物质的量比计)为3的次氯酸钠用量,控制反应时间为30 min,可将氨氮全部降解,为车间生产确认最佳处置条件。

本文通过沉淀法去除废液中的重金属,得到的固体沉淀可作为重金属资源化原料。使用次氯酸钠去除废液中的氨氮、重金属,反应完全后的废液通过蒸发制备氯化钠,废水循环使用。反应过程中无次废产生,实现了绿色低碳循环发展经济。

参考文献

- [1] Rahimi, S., Modin, O. and Mijakovic, I. (2020) Technologies for Biological Removal and Recovery of Nitrogen from Wastewater. *Biotechnology Advances*, **43**, Article 107570. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107570>
- [2] 王泽斌, 马云, 王强. 含氮废水生物处理技术研究现状及发展趋势[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(9): 108-112.
- [3] 聂发辉, 张伟. 富营养化水体藻类成因、危害及治理技术[J]. 湖南城市学院学报: 自然科学版, 2006, 15(2): 69-72.
- [4] 刘远彬, 左玉辉, 程志光. 循环经济与PCB行业废弃物循环利用[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(6): 121-122.
- [5] 何书葵, 高立轩. 从废刻蚀液中回收铜[J]. 广西化工, 1999, 28(2): 58-60.
- [6] Chhasatiya, P., Patel, M.M., Sharma, S., et al. (2018) Removal of Ammonical Nitrogen from Industrial Effluent. *International Journal of Advance Research, Ideas and Innovations in Technology*, **4**, 1108-1110.
- [7] Chu, H., Huang, T., Li, X.Y., Wang, G.J. and Wang, S.Z. (2013) Removal of NH₃-N from Wastewater Solid Propellant Production by Chemical Precipitation. *Advanced Materials Research*, **726**, 2572-2575. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.726-731.2572>
- [8] Münch, E.V., Lant, P. and Keller, J. (1996) Simultaneous Nitrification and Denitrification in Bench-Scale Sequencing Batch Reactors. *Water Research*, **30**, 277-284. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00174-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00174-3)
- [9] Xiang, S., Liu, Y., Zhang, G., Ruan, R., Wang, Y., Wu, X., et al. (2020) New Progress of Ammonia Recovery during Ammonia Nitrogen Removal from Various Wastewaters. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **36**, Article No. 144. <https://doi.org/10.1007/s11274-020-02921-3>
- [10] Luo, X.-P., Lai, H., Li, J.C. and Yan, Q. (2011) Notice of Retraction: Experimental Study on Different Modified Zeolites Absorption of NH₄⁺-N. *Proceedings of International Conference on Electric Technology & Civil Engineering*, Lushan, 22-24 April 2011.