

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.10.008

电镀含镍废水处理工艺优化研究

张卫*

(潍坊科技学院 农学与化工技术学院, 山东 寿光 262700)

摘要: 采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}+\text{Na}_2\text{S}$ 沉淀法处理含镍废水, 考察了 H_2O_2 加入量、破络反应时间、体系 pH 和 Na_2S 加入量等因素对废水中镍离子浓度的影响, 利用 Design Expert 8.0 中 Box-Behnken 法进行响应面分析优化。最佳工艺条件为: H_2O_2 加入量 21.5 mL/L, 破络反应时间 26.2 min, pH=9.7, Na_2S 加入量为 67 mg/L。在该条件下, 处理后的废水镍离子浓度达到 0.0897 mg/L, 满足排放标准。

关键词: 含镍废水; 响应面; 优化

中图分类号: X703

文献标识码: A

Study on Treatment Process and Optimization of Nickel-Containing Electroplating Wastewater

ZHANG Wei*

(School of Agronomy and Chemical Technology, Weifang College of Science and Technology, Shouguang 262700, China)

Abstract: The nickel-containing wastewater was treated by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} + \text{Na}_2\text{S}$ precipitation method in this paper. The effects of H_2O_2 addition amount, detoxification reaction time, pH and Na_2S addition amount on the concentration of nickel ion in wastewater were investigated. And the response surface analysis was optimized by Box-Behnken method in Design Expert 8.0. The optimum technological conditions were as follows: H_2O_2 dosage 21.5 mL/L, reaction time 26.2 min, pH 9.7 and Na_2S dosage 67 mg/L. Under these conditions, the concentration of nickel ion in the treated wastewater was about 0.0897 mg/L, which met the discharge standard.

Keywords: nickel-containing wastewater; response surface; optimization

金属镍以其优良的耐腐蚀、可焊接等特性, 广泛应用于汽车、机械等领域^[1], 但在镍的使用过程中会产生含镍废水。镍作为一种重金属, 具有致癌性, 且不能被环境中生物所降解, 环境污染的同时对人类健康也产生影响^[2-5], 因此含镍废水在排放前必须达到国家标准。含镍废水常用的处理方法分为化学沉淀、吸附、生化处理、混凝和电解等, 其中化学沉淀法具有过程简单, 易于操作的特点, 但其处理效率不

高; 混凝对设备的要求较高, 结构复杂, 运行成本高; 电解法不易处理低浓度含镍废水; 吸附法中的吸附剂容易吸附至饱和, 吸附剂更换和再生成本高^[6-8]。

本论文主要针对山东某电镀厂的废水进行研究, 其电镀工艺过程中加入了大量络合剂, 在废水中形成了稳定的含镍络合物, 含镍量 36 mg/L 左右, 废水 pH 为 3 左右, 为实现电镀含镍废水的达标排放, 采用 H_2O_2 氧化沉淀法处理电镀含镍废水, 探讨 H_2O_2

收稿日期: 2020-11-09

修回日期: 2021-01-18

通信作者: 张卫(1984—), 女, 硕士, 讲师, 从事环境保护、水处理方面的研究。email: wkzhangwei10@163.com

基金项目: 山东省高等学校科研创新平台课题项目(2018YY035)

加入量、破络时间、pH、 Na_2S 加入量等因素对废水中镍离子浓度的影响。

1 实验

1.1 仪器与药品

实验中采用的药品及仪器见表1所示。

表1 药品及仪器

Tab.1 Experimental drugs and instruments

药品仪器名称	型号	厂家
20 %双氧水	分析纯	山东金泰双氧水有限公司
Na_2S	分析纯	青岛捷隆化工有限公司
氢氧化钠	分析纯	青岛捷隆化工有限公司
等离子发射光谱仪	ICP900	北京中和测通有限公司
磁力搅拌器	JJ-1	常州博远实验分析仪器厂
pH计	pHS-3C	上海三本环保科技有限公司
离子计	PXSJ-226	上海仪电科学仪器股份有限公司
紫外灯	ENF-260C	北京斯贝克检测设备有限公司

1.2 反应原理

在废水中加入 H_2O_2 ,紫外光(UV)照射,生成强氧化性的羟基自由基,破除络合,使镍离子游离到废水中,后通过加入 Na_2S ,反应生成溶度积较小的硫化镍沉淀,脱除其中的镍离子等重金属离子。

1.3 实验方法

量取200 mL的废水,置于500 mL的烧杯中,加入适量的 H_2O_2 ,开启紫外光照射,搅拌一定时间破除络合,后加入NaOH调节溶液的pH,然后加入适量 Na_2S ,磁力搅拌反应,过程中采用滴加NaOH的方式调节pH,抑制 Na_2S 的水解,反应完成后抽滤,滤液利用等离子发射光谱仪测定其中的镍含量。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 H_2O_2 加入量对镍离子浓度的影响

分别取200 mL的废水,加入到4个500 mL的烧杯中, H_2O_2 溶液(20 %)加入量为10、15、20、25 mL/L,开启紫外光照射,搅拌破络20 min,滴加NaOH调节废水的pH为9, Na_2S 固体加入量50 mg/L,搅拌反应20 min后,抽滤,测定滤液中的镍含量,如图1所示。由图1可以看出,废水中镍离子的浓度随着 H_2O_2 加入量的增大而减少,加入量超过15 mL/L后,镍离子的浓度变化趋于平缓。

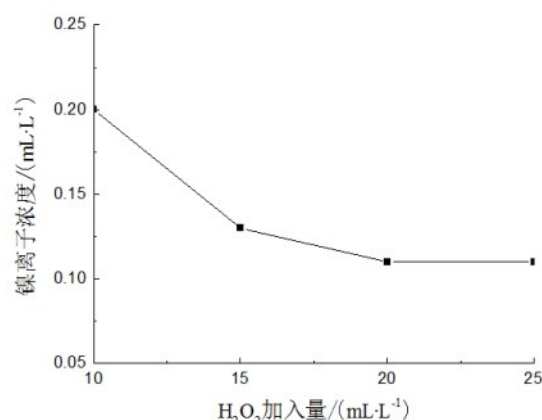


图1 H_2O_2 加入量对镍离子浓度的影响

Fig.1 Effect of H_2O_2 addition on nickel ion concentration

2.1.2 破络时间对镍离子浓度的影响

分别取200 mL的废水,加入到4个500 mL的烧杯中, H_2O_2 溶液(20 %)加入量为20 mL/L,开启紫外光照射,搅拌破络15、20、25、30 min,滴加NaOH调节废水的pH为9, Na_2S 固体加入量50 mg/L,搅拌反应20 min后,抽滤,测定滤液中的镍含量,如图2所示。可以看出,随着反应时间的递增,废水中镍离子浓度缓慢下降,25 min后镍离子在0.1 mg/L左右,继续增大破络时间镍离子的浓度基本稳定。

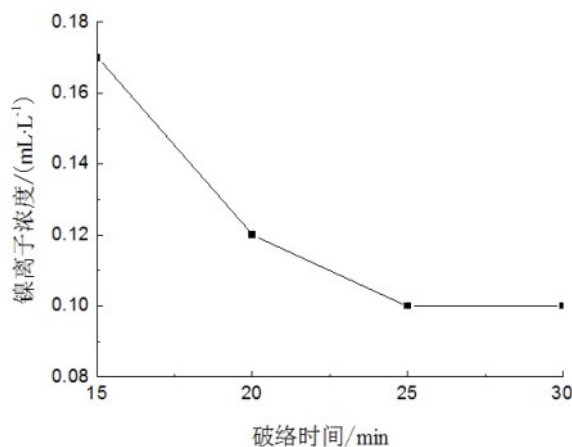


图2 破络时间对镍离子浓度的影响

Fig.2 Effect of breaking time on nickel ion concentration

2.1.3 pH对镍离子浓度的影响

分别取200 mL的废水,加入到4个500 mL的烧杯中, H_2O_2 溶液(20 %)加入量20 mL/L,开启紫外光照射,搅拌破络25 min,滴加NaOH调节废水的pH为8、9、10、11, Na_2S 固体加入量50 mg/L,搅拌反应20 min后,抽滤,测定滤液中的镍含量,如图3所

示。随着 pH 的递增,在 8~9 之间镍离子浓度明显下降,在 pH 超过 9 之后镍离子浓度下降缓慢,超过 10 后,趋于稳定,说明 pH 在低于 10 时,Na₂S 仍然存在水解,S²⁻不能高效的与 Ni²⁺结合,导致镍离子浓度较高,pH 大于 10 后,水解反应得到抑制,Ni²⁺得以沉淀脱离。

2.1.4 Na₂S 加入量对镍离子浓度的影响

分别取 200 mL 的废水,加入到 4 个 500 mL 的烧杯中,加入 H₂O₂ 溶液(20%)20 mL/L,开启紫外光照射,搅拌破络 20 min,滴加 NaOH 调节废水的 pH 为 10,Na₂S 固体加入量分别为 40、50、60、70 mg/L,搅拌反应 20 min 后,抽滤,测定滤液中的镍含量,如图 4 所示。

可以看出,反应初期,镍离子浓度随着 Na₂S 加入量的增大而迅速下降,当 Na₂S 的加入量超过 60 mg/L 后,镍离子浓度趋于平缓,说明随着反应的进行,镍离子浓度下降,其与 Na₂S 的接触几率下降,反应平缓。

2.2 响应面法实验

在单因素实验基础上,通过软件 Design Expert 8.0 中 Box-Behnken 法进行响应面实验设计,设计四因素三水平的实验方案,因素变量为 H₂O₂ 加入量(A)、破络时间(B)、pH(C)和 Na₂S 加入量(D),响应量为镍离子浓度。响应面法设计方案及结果见表 2 所示。响应面方程方差分析见表 3 所示。拟合方程为:

表 2 响应面法设计方案及结果

Tab.2 Experimental design and results of RSM

序号	H ₂ O ₂ 加入量/ (mL·L ⁻¹)	破络时间/min	pH	Na ₂ S 加入量/ (mg·L ⁻¹)	镍离子浓度/(mg·L ⁻¹)
1	15	15	10	60	0.17
2	25	15	10	60	0.15
3	15	25	10	60	0.13
4	25	25	10	60	0.09
5	20	20	9	50	0.12
6	20	20	11	50	0.12
7	20	20	9	70	0.13
8	20	20	11	70	0.09
9	15	20	10	50	0.14
10	25	20	10	50	0.12
11	15	20	10	70	0.14
12	25	20	10	70	0.09
13	20	15	9	60	0.17
14	20	25	9	60	0.13
15	20	15	11	60	0.17
16	20	25	11	60	0.09
17	15	20	9	60	0.14
18	25	20	9	60	0.13
19	15	20	11	60	0.14
20	25	20	11	60	0.09
21	20	15	10	50	0.17
22	20	25	10	50	0.12
23	20	15	10	70	0.17
24	20	25	10	70	0.09
25	20	20	10	60	0.09
26	20	20	10	60	0.09
27	20	20	10	60	0.09

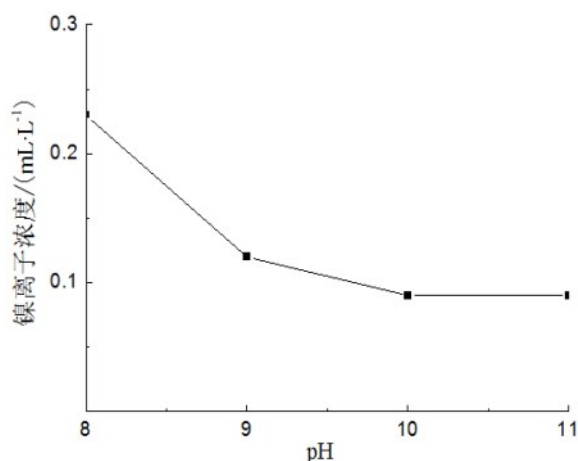
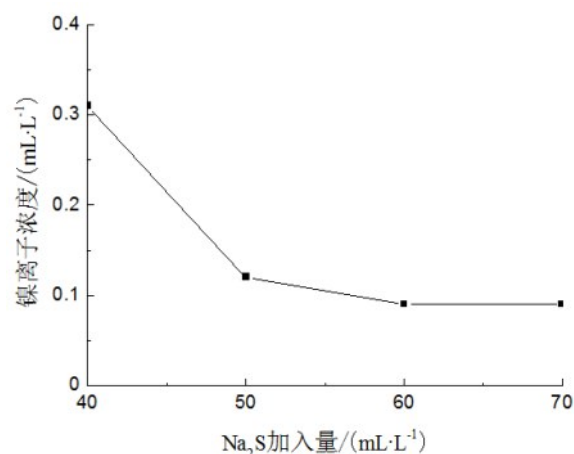


图3 pH对镍离子浓度的影响

Fig.3 Effect of pH on nickel ion concentration

图4 Na₂S加入量对镍离子浓度的影响Fig. 4 Effect of Na₂S addition on nickel ion concentration

$$Y=1.42+0.0125A-0.024B-0.187C-0.003D-0.001AB-0.01AC-0.00375AD-0.002BC-0.00075BD-0.005CD+0.017A^2+0.00128B^2+0.016C^2+$$

0.003D², 方程的方差 0.9843, 调整后的方差为 0.9661, 说明此模型与实验拟合较好, 因此可用于对实验结果进行分析。

表3 响应面方程方差分析

Tab.3 Variance analysis of the quadratic regression equation

项目	方差和	因素	方差	F值	p值
模型	0.023	14	1.61×10^{-3}	53.86	< 0.0001
A	3.01×10^{-3}	1	3.01×10^{-3}	100.74	< 0.0001
B	0.01	1	0.01	341.86	< 0.0001
C	1.20×10^{-3}	1	1.20×10^{-3}	40.19	< 0.0001
D	5.33×10^{-4}	1	5.33×10^{-4}	17.86	0.0012
AB	1.00×10^{-4}	1	1.00×10^{-4}	3.35	0.0922
AC	4.00×10^{-4}	1	4.00×10^{-4}	13.4	0.0033
AD	2.25×10^{-4}	1	2.25×10^{-4}	7.53	0.0178
BC	4.00×10^{-4}	1	4.00×10^{-4}	13.4	0.0033
BD	2.25×10^{-4}	1	2.25×10^{-4}	7.53	0.0178
CD	4.00×10^{-4}	1	4.00×10^{-4}	13.4	0.0033
A ²	1.56×10^{-3}	1	1.56×10^{-3}	52.12	< 0.0001
B ²	5.49×10^{-3}	1	5.49×10^{-3}	183.84	< 0.0001
C ²	1.34×10^{-3}	1	1.34×10^{-3}	44.78	< 0.0001
D ²	9.48×10^{-4}	1	9.48×10^{-4}	31.75	0.0001
残差	3.58×10^{-4}	12	2.99×10^{-5}	—	—
失拟度	3.58×10^{-4}	10	3.58×10^{-5}	12.11	0.0064
误差	接近 0	2	接近 0	—	—
合计	0.023	26	—	—	—

为得到最优工艺条件,对拟合方程取一阶偏导,偏导等于零的点,即为极值点,计算得到 $A=4.3$, $B=26.2$, $C=9.7$, $D=13.4$, 得到 $Y=0.0885$ 。对回归分析结果进行了实验验证,采取三组平行实验,实验条件

为: 200 mL 废水, H₂O₂ 溶液 (20 %) 加入量 21.5 mL/L, 搅拌破络 26.2 min, 废水的 pH 为 9.7, Na₂S 固体加入量 67 mg/L, 搅拌反应 20 min 后。3 次实验结果滤液中的镍含量分别为 0.0892、0.0897、

0.0901 mg/L, 其结果均与预测结果基本吻合, 表明优化结果与拟合方程合理, 能够较准确反映 H_2O_2 加入量、破络时间、pH 和 Na_2S 加入量对沉淀镍离子浓度的影响情况。

3 结 论

采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}+\text{Na}_2\text{S}$ 沉淀法处理电镀含镍废水时, 当 H_2O_2 加入量 21.5 mL/L、破络反应时间 26.2 min、体系 pH=9.7 和 Na_2S 加入量为 67 mg/L 时, 处理后的废水镍离子浓度达到 0.0897 mg/L 左右, 低于 GB 21900-2008 中含镍废水排放标准 0.1 mg/L。

参考文献

- [1] 赵盈利, 谢洪勇, 陈卫东. 硫化钠沉淀法处理含镍废水[J]. 中国粉体技术, 2017, 23(4): 94-97.
Zhao Y L, Xie H Y, Chen W D. Experimental study on treatment of nickel wastewater with sodium sulfide [J]. China Powder Science and Technology, 2017, 23(4): 94-97 (in Chinese).
- [2] 李小花, 郭崇武, 吴梅娟. 基于沉淀法的化学镀镍废水处理工艺[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(24): 1151-1154.
Li X H, Guo C W, Wu M J. Process for treatment of the wastewater discharged from electroless nickel plating production based on chelating precipitation[J]. Electroplating & Finishing, 2018, 37(24): 1151-1154 (in Chinese).
- [3] 聂发辉, 刘荣荣, 张慧敏, 等. 工业废水中镍的去除与回收技术及相关研究进展[J]. 水处理技术, 2015, 41(11): 7-14.
Nie F H, Liu R R, Zhang H M, et al. Research advances of nickel removal and recycling from industrial wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(11): 7-14 (in Chinese).
- [4] Bulasarav 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.
- [5] 张厚, 施力匀, 杨春. 电镀废水处理技术研究进展[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(2): 36-41.
Zhang H, Shi L Y, Yang C. Research progress of electroplating wastewater treatment technology[J]. Plating & Finishing, 2018, 40(2): 36-41 (in Chinese).
- [6] Gorokhovskiy A, Vikulova M, Escalante-Garcia J, et al. Utilization of nickel-electroplating wastewaters in manufacturing of photocatalysts for water purification[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 134(C): 208-216.
- [7] 张崇华. 电镀废水治理技术综述[M]. 北京中国环境科学出版社, 1992: 1-98.
- [8] 于志达. 电镀废水零排放技术的应用[J]. 中国新技术新产品, 2019, (13): 106-107.
Yu Z D. Application of zero discharge technology of electroplating wastewater[J]. New Technology New Products of China, 2019, (13): 106-107 (in Chinese).