

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.01.008

臭氧法处理电镀含镍废水工艺研究

王延梅

(潍坊科技学院 山东半岛卤水资源高值化绿色化综合利用工程技术研发中心, 山东 寿光 262700)

摘要: 本论文采用 $O_3+UV+Ca(OH)_2$ 法处理含镍废水, 对氢氧化钙加入量、臭氧流量、反应时间、pH 和紫外灯功率等影响因素进行了分析, 利用 Design Expert 8.0 中 Box-Behnken 法进行了响应面设计, 并对实验数据进行了优化。结果表明, 最佳废水处理的工艺条件为: 紫外灯功率 30 W, 氢氧化钙加入量 59.5 mg, 臭氧流量 $98.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应时间 29.3 min, pH 7.9。在此条件下处理后的废水中镍离子浓度为 $0.0865 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到排放标准。

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 of Electroplating Wastewater Containing Nickel by Ozone

WANG Yanmei

(Shandong Peninsula Engineering Research Center of Comprehensive Brine Utilization, Weifang College of Science and Technology, Shouguang 262700, China)

Abstract: In this paper, the $O_3+UV+Ca(OH)_2$ precipitation method was used to treat nickel-containing wastewater. The influencing factors, such as calcium hydroxide dosage, ozone flow rate, reaction time and pH, were analyzed. The box Behnken method in design expert 8.0 was used to carry out response surface design and the experimental data were optimized. The results show that the optimum process conditions for wastewater treatment are as follows: UV power is 30 W, calcium hydroxide dosage is 59.5 mg, ozone flow rate is $98.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, the reaction time is 29.3 min and pH is 7.9. Under these conditions, the concentration of nickel ion in the treated wastewater is $0.0865 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which reaches the discharge standard.

Keywords: nickel-containing waste water; response surface; optimization

在电镀生产过程中,会产生大量的含有重金属镍离子和铬离子的废水,处理不达标的废水排放后会对环境和人类健康带来危害^[1-3],对废水中Ni(II)等重金属离子的处理,传统的方法主要有化学沉淀以及活性炭吸附等,随着工艺的发展,新型的电镀废水处理方法有氧化法、超声波法和微波法等^[4-6]。工

业中应用较广的是氧化法,目前采用的氧化剂有过氧化氢和臭氧等,过氧化氢成本较高,氧化效率不高,相比之下,臭氧氧化法具有经济性好、处理效率高、可明显降低重金属含量等优点^[7-10]。

本论文主要对山东潍坊某化工园区电镀厂的废水进行研究,该厂电镀过程中加入了络合剂,与镍结

收稿日期: 2021-07-04

修回日期: 2021-09-08

作者简介: 王延梅(1976—),女,硕士,副教授, email: wkwangyanmei@163.com

基金项目: 潍坊科技学院“十三五”山东省高等学校科技类科研平台(2018LS011); 潍坊科技学院2021年校级教学改革资助项目(202106)

合后产生了大量的含镍络合物,导致废水处理困难,废水中含镍量 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, pH 约为 3。为保护环境,达标排放含镍废水,并对其中镍进行回收,实现资源的循环利用,本文采用臭氧氧化法处理该电镀含镍废水,探讨了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入量、臭氧流量、反应时间和 pH 值等因素的影响,并利用响应面法进行了设计优化,确定了最佳的工艺条件。

1 实验

1.1 实验仪器及药品

氢氧化钙(AR)、氢氧化钠(AR)由青岛捷隆化

工有限公司提供,硫酸二甲酯(CP)由山东道可化学有限公司提供。等离子发射光谱仪(ICP900)由北京中和测通有限公司提供,紫外灯由北京斯贝克检测设备有限公司提供, pH 计由上海三本环保科技有限公司提供。

1.2 实验过程

1.2.1 实验装置

本实验装置由臭氧发生器、流量计、管道反应器、紫外灯以及反应釜组成,装置图如图 1 所示,管道反应器的材质为透明聚四氟乙烯,内径为 10 mm,长度为 3 m。

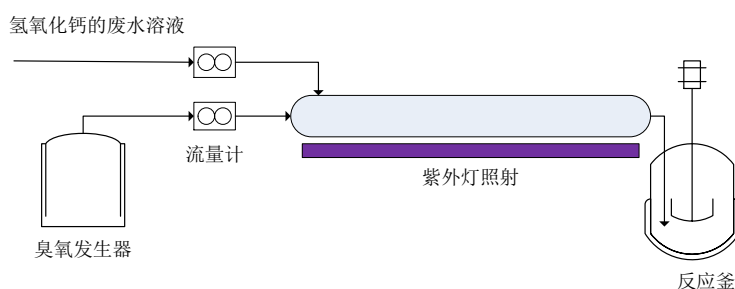


图 1 实验装置图

Fig.1 Diagram of experimental device

1.2.2 实验方法

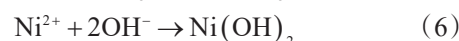
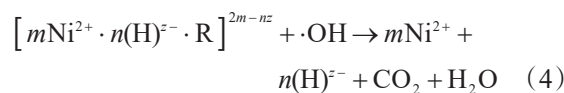
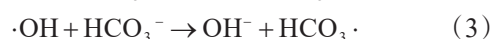
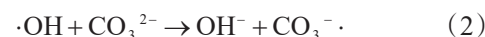
称取 60 mg 氢氧化钙,加入 200 mL 废水中,混合后的废水经流量计设置流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,臭氧流量设置为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进入管道反应器混合反应,开启紫外光照射,紫外灯功率为 30 W,在紫外光照射下,溶于废水中的臭氧迅速生成羟基自由基,并部分参与络合物的破除,混合反应液由管道反应器进入反应釜,滴加氢氧化钠溶液调节反应液 pH 为 8 左右,继续搅拌反应 30 min,反应完成后抽滤反应混合液,滤液利用等离子发射光谱仪测定镍含量。

2 实验分析及讨论

2.1 实验原理

在废水中通入臭氧,紫外光(UV)照射,可以生成氧化性极强的羟基自由基,氧化分解络合物,使镍离子游离到废水中,之后加入氢氧化钙,氢氧化钙除了能中和过量的酸之外,还与镍离子反应生成溶度积较小的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,脱除其中的镍离子等重金属离子,同时在废水处理过程中,羟基自由基氧化有机物会产生大量的 CO_2 ,会使溶液中累计大量 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- ,会与羟基自由基反应导致羟基自由基的消

耗,导致氧化效率降低,加入氢氧化钙后,其中的钙离子起到消除其中 CO_3^{2-} 的目的,使羟基自由基更多的参与络合物的氧化分解过程中,使氧化处理效果更高,其作用机理如式(1)~(6)所示:



2.2 单因素实验

2.2.1 氢氧化钙加入量对镍离子浓度的影响

分别称取 40、60、80 和 100 mg 氢氧化钙,加入 200 mL 废水中,混合后的废水经流量计设置流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,臭氧流量设置为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进入管道反应器混合反应,开启紫外光照射,混合反应液由管道反应器进入反应釜,继续搅拌反应 30 min,反应过程中滴加氢氧化钠溶液调节 pH 为 8 左右,反应完成后抽滤,测定滤液中的镍含量,如下图 2 所示。

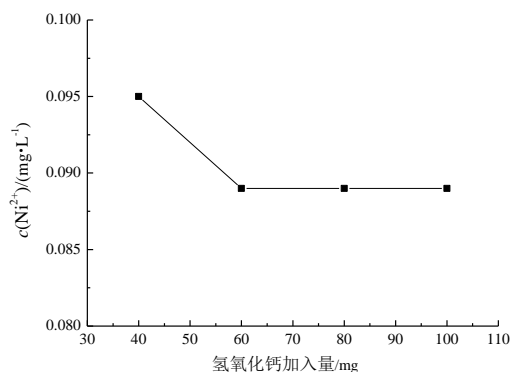


图2 氢氧化钙加入量对镍离子浓度的影响

Fig.2 Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition on nickel ion concentration

由图2可以看出,反应初期,镍离子浓度随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入量的增大而迅速下降,当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的加入量超过60 mg后,镍离子浓度趋于平缓,说明随着反应的进行,钙离子对碳酸根等羟基自由基消耗基团的处理已经趋于完全,氧化效率不再受到影响。

2.2.2 臭氧流量对镍离子浓度的影响

称取60 mg 氢氧化钙,加入200 mL 废水中,混合后的废水经流量计设置流量为 $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,臭氧流量分别设置为60、80、100和 $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进入管道反应器混合反应,开启紫外光照射,混合反应液由管道反应器进入反应釜,继续搅拌反应30 min,反应过程中滴加氢氧化钠溶液调节反应液pH为8左右,结束反应,抽滤混合液,测定滤液中的镍含量,如图3所示。

由图3可以看出,废水中镍离子的浓度随着臭氧流量的增大而减少,加入量超过 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 后,镍离子的浓度不再发生变化,说明废水中的络合物

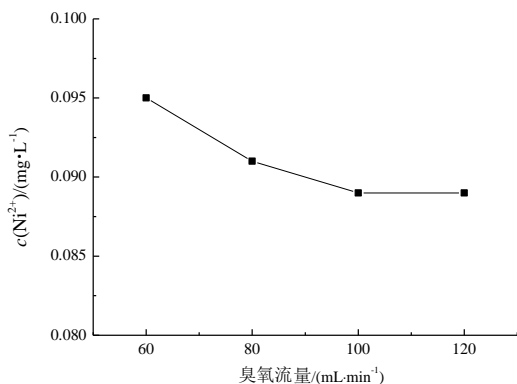


图3 臭氧流量对镍离子浓度的影响

Fig.3 Effect of ozone flow rate on nickel ion concentration

已经破除完全,继续增大流量会造成臭氧的浪费,加大尾气的处理难度。

2.2.3 反应时间对镍离子浓度的影响

称取60 mg 氢氧化钙,加入200 mL 废水中,混合后的废水经流量计设置流量为 $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,臭氧流量设置为 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进入管道反应器混合反应,开启紫外光照射,混合反应液由管道反应器进入反应釜,继续搅拌分别反应20、30和40 min,反应过程中滴加氢氧化钠溶液调节反应液pH为8左右,结束反应,抽滤混合液,测定滤液中的镍含量。

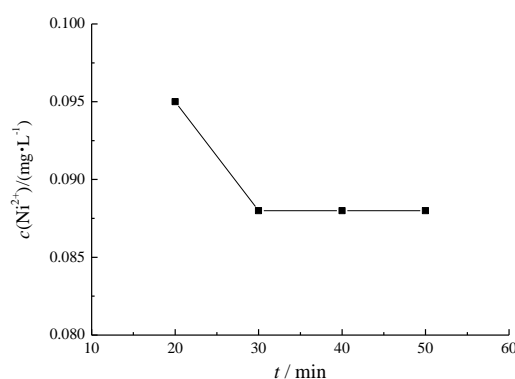


图4 反应时间对镍离子浓度的影响

Fig.4 Effect of reaction time on nickel ion concentration

由图4可以看出,在反应初期,镍离子浓度随着反应时间的递增而缓慢下降,30 min后镍离子稳定在 $0.088 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,说明30 min内,游离态镍离子沉淀完全。

2.2.4 pH值对镍离子浓度的影响

称取60 mg 氢氧化钙,加入200 mL 废水中,混合后的废水与经流量计设置流量为 $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,臭氧流量设置为 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进入管道反应器混合反应,开启紫外光照射,混合反应液由管道反应器进入反应釜,继续搅拌反应30 min,反应过程中滴加氢氧化钠溶液调节反应液pH分别为6、7、8和9,结束反应,抽滤混合液,测定滤液中的镍含量。

由图5得知,随着pH的递增,镍离子浓度呈现下降趋势,当pH超过8后,镍离子浓度变化趋于稳定,说明pH较低时,一方面原因是 OH^- 离子浓度不够,镍离子未完全沉淀,其次使得碳酸钙分解,溶液中碳酸根离子增加,降低了氧化效率,从而使得废水中的镍离子浓度较高,当废水中的pH达到8后,溶液显碱性,镍离子沉淀完全。

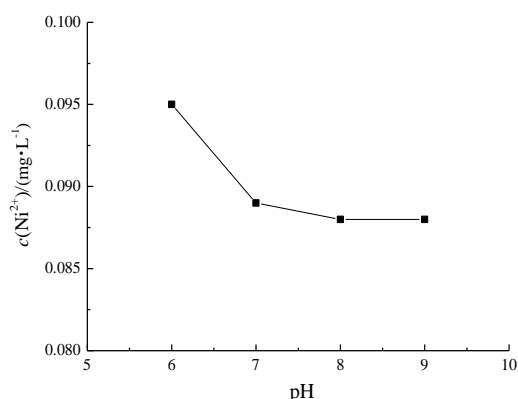


图5 pH值对镍离子浓度的影响

Fig.5 Effect of pH effect on nickel ion concentration

2.2.5 紫外灯功率对镍离子浓度的影响

称取 60 mg 氢氧化钙,加入 200 mL 废水中,混合后的废水与经流量计设置流量为 $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,臭氧流量设置为 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进入管道反应器混合反应,开启紫外光照射,紫外灯功率分别为 18、24、30 和 36 W,混合反应液由管道反应器进入反应釜,继续搅拌反应 30 min,反应过程中滴加氢氧化钠溶液调节反应液 pH 为 8 左右,结束反应,抽滤混合液,测定滤液中的镍含量。

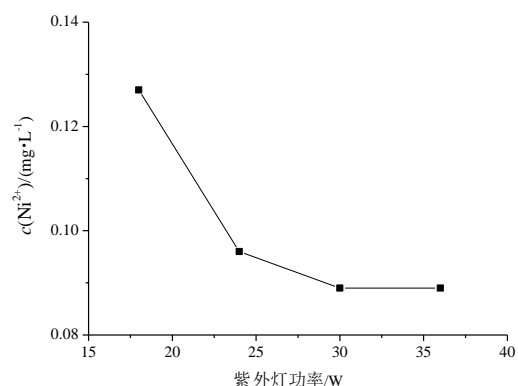


图6 紫外灯功率对镍离子浓度的影响

Fig.6 Effect of Ultraviolet lamp power on nickel ion concentration

由图6得知,随着紫外灯功率的增加,镍离子浓度呈现下降趋势,当功率超过 30 W 后,镍离子浓度变化趋于稳定,说明紫外灯功率较低时,激发臭氧不够充分,部分臭氧随尾气排出,导致羟基自由基浓度不足,使得废水中的镍离子浓度较高,当功率超过 30 W 后,臭氧分解效率增加,羟基自由基数量增大,完全氧化分解了络合物,镍离子沉淀完全。

2.3 响应面法实验

为得到工艺最优条件,在单因素实验基础上,设置紫外灯功率为 30 W,通过软件 Design Expert 8.0 中 Box-Behnken 法进行响应面设计四因素三水平的实验方案,影响因素变量为氢氧化钙加入量(A)、臭氧流量(B)、反应时间(C)和 pH(D),响应值为废水中镍离子浓度(Y),根据设计进行了实验,实验结果如下表1所示。

表1 响应面法设计方案及实验结果

Tab.1 Experimental design and results of RSM

| 序号 | A 氢氧化钙加入量/mg | B 臭氧流量/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) | C 反应时间/ min | D pH | Y 镍离子浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) |
|----|-----------------|---|-------------------|---------|--|
| 1 | 40.00 | 120.00 | 30.00 | 8.00 | 0.126 |
| 2 | 80.00 | 100.00 | 20.00 | 8.00 | 0.114 |
| 3 | 60.00 | 100.00 | 40.00 | 7.00 | 0.121 |
| 4 | 60.00 | 100.00 | 30.00 | 8.00 | 0.086 |
| 5 | 60.00 | 120.00 | 30.00 | 7.00 | 0.121 |
| 6 | 60.00 | 80.00 | 30.00 | 7.00 | 0.126 |
| 7 | 60.00 | 120.00 | 30.00 | 9.00 | 0.087 |
| 8 | 60.00 | 100.00 | 30.00 | 8.00 | 0.086 |
| 9 | 40.00 | 80.00 | 30.00 | 8.00 | 0.122 |
| 10 | 40.00 | 100.00 | 40.00 | 8.00 | 0.125 |
| 11 | 40.00 | 100.00 | 20.00 | 8.00 | 0.129 |
| 12 | 80.00 | 100.00 | 30.00 | 9.00 | 0.087 |
| 13 | 60.00 | 100.00 | 40.00 | 9.00 | 0.087 |
| 14 | 60.00 | 100.00 | 30.00 | 8.00 | 0.086 |
| 15 | 60.00 | 100.00 | 20.00 | 7.00 | 0.128 |
| 16 | 80.00 | 100.00 | 30.00 | 7.00 | 0.124 |
| 17 | 40.00 | 100.00 | 30.00 | 9.00 | 0.127 |
| 18 | 80.00 | 120.00 | 30.00 | 8.00 | 0.088 |
| 19 | 40.00 | 100.00 | 30.00 | 7.00 | 0.123 |
| 20 | 80.00 | 80.00 | 30.00 | 8.00 | 0.117 |
| 21 | 60.00 | 120.00 | 20.00 | 8.00 | 0.125 |
| 22 | 60.00 | 80.00 | 40.00 | 8.00 | 0.118 |
| 23 | 60.00 | 120.00 | 40.00 | 8.00 | 0.086 |
| 24 | 80.00 | 100.00 | 40.00 | 8.00 | 0.086 |
| 25 | 60.00 | 80.00 | 20.00 | 8.00 | 0.127 |
| 26 | 60.00 | 100.00 | 20.00 | 9.00 | 0.123 |
| 27 | 60.00 | 80.00 | 30.00 | 9.00 | 0.113 |

根据实验数据拟合的方程为:

$$Y=0.828-0.0022A-0.0023B+0.0017C-0.157D-0.000021AB-0.00003AC-0.00051AD-0.0000375BC-0.0002625BD-0.000725CD+0.0000356A^2+0.0000318$$

表 2 响应面方程方差分析

Tab.2 Response surface equation analysis of variance

| 本源 | 方差和 | 因素 | 方差 | F 值 | p 值 |
|--|------------------------|----|------------------------|--------|----------|
| 模型 | 8.106×10^{-3} | 14 | 5.790×10^{-4} | 60.12 | < 0.0001 |
| A-A 氢氧化钙加入量 | 1.541×10^{-3} | 1 | 1.541×10^{-3} | 160.02 | < 0.0001 |
| B-B 臭氧流量 | 6.750×10^{-4} | 1 | 6.750×10^{-4} | 70.08 | < 0.0001 |
| C-C 反应时间 | 1.261×10^{-3} | 1 | 1.261×10^{-3} | 130.89 | < 0.0001 |
| D-DpH | 1.180×10^{-3} | 1 | 1.180×10^{-3} | 122.52 | < 0.0001 |
| AB | 2.722×10^{-4} | 1 | 2.722×10^{-4} | 28.27 | 0.0002 |
| AC | 1.440×10^{-4} | 1 | 1.440×10^{-4} | 14.95 | 0.0022 |
| AD | 4.203×10^{-4} | 1 | 4.203×10^{-4} | 43.63 | < 0.0001 |
| BC | 2.250×10^{-4} | 1 | 2.250×10^{-4} | 23.36 | 0.0004 |
| BD | 1.102×10^{-4} | 1 | 1.102×10^{-4} | 11.45 | 0.0054 |
| CD | 2.102×10^{-4} | 1 | 2.102×10^{-4} | 21.83 | 0.0005 |
| A ² | 1.083×10^{-3} | 1 | 1.083×10^{-3} | 112.44 | < 0.0001 |
| B ² | 8.670×10^{-4} | 1 | 8.670×10^{-4} | 90.01 | < 0.0001 |
| C ² | 1.102×10^{-3} | 1 | 1.102×10^{-3} | 114.42 | < 0.0001 |
| D ² | 1.064×10^{-3} | 1 | 1.064×10^{-3} | 110.47 | < 0.0001 |
| Residual | 1.156×10^{-4} | 12 | 9.632×10^{-6} | | |
| Lack of Fit | 1.156×10^{-4} | 10 | 1.156×10^{-5} | | |
| Pure Error | 0.000 | 2 | 0.000 | | |
| Cor Total | 8.222×10^{-3} | 26 | | | |
| R-Squared=0.9859, Adj R-Squared=0.9695 | | | | | |

$$B^2 + 0.000144C^2 + 0.014125D^2$$

方程的 $R\text{-Squared}=0.9859$, $\text{Adj } R\text{-Squared}=0.9695$, 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。

为得到最优工艺条件, 对拟合方程进行计算得到 $A=59.5$, $B=98.7$, $C=29.3$, $D=7.9$, 得到 $Y=0.0865$ 。设置相应的实验条件进行三组平行实验, 三次实验结果分别为 0.0862、0.0867 和 0.0866, 实验结果均与预测结果基本吻合。

3 结论

本论文采用 $O_3 + UV + Ca(OH)_2$ 法处理含镍废水, 对影响因素氢氧化钙加入量、臭氧流量、反应时间、pH 和紫外灯功率进行了分析, 并利用 Design Expert 8.0 中 Box-Behnken 法进行响应面设计, 等离子发射光谱等方法对镍离子含量进行测定, 结果表明, 氢氧化钙加入量为 59.5 mg, 臭氧流量为 98.7 mL·min⁻¹, 反应时间为 29.3 min, pH 为 7.9 时, 处理后废水中镍离子浓度达到 0.0865 mg·L⁻¹, 达到 GB21900—2008《电镀行业污染物国家排放标准》排放标准。

参考文献

- [1] 梅光泉. 重金属废水的危害及治理[J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(4): 54-56.
Mei G Q. Harmfulness and treatment of heavy metal waste water[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2004, 21(4): 54-56 (in Chinese).
- [2] 王文星. 电镀废水处理技术研究现状及趋势[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(5): 42-46.
Wang W X. Advances and trends of treatment techniques for electroplating wastewater[J]. Plating and Finishing, 2011, 33(5): 42-46 (in Chinese).
- [3] 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.
- [4] 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]. Electropating and Finishing, 2018, 37(24): 1151-1154 (in Chinese).
- [5] 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.
- [6] 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, et al. Research progress of electroplating wastewater treatment technology[J]. Plating and Finishing, 2018, 40(2): 36-41 (in Chinese).
- [7] 李昊, 周律, 李涛, 等. 臭氧氧化法深度处理印染废水生化处理出水[J]. 化工环保, 2012, 32(1): 30-34.
Li H, Zhou L, Li T, et al. Advanced treatment of bio-treated dyeing wastewater by ozone oxidation process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2012, 32(1): 30-34 (in Chinese).
- [8] 程雯, 全学军, 赵清华, 等. $O_3\text{-Ca(OH)}_2$ 体系处理苯酚废水[J]. 化工环保, 2018, 38(3): 282-287.
Cheng W, Quan X J, Zhao Q H, et al. Treatment of phenol wastewater in $O_3\text{-Ca(OH)}_2$ system[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2018, 38(3): 282-287 (in Chinese).
- [9] Quan X, Luo D, Wu J, et al. Ozonation of acid red 18 wastewater using $O_3/Ca(OH)_2$ system in a micro bubble gas-liquid reactor[J]. Journal of Environmental Chemical, 2017, 5(1): 283-291.