

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.05.007

三维电解处理含镍废水的研究

吴志宇, 李杏清*, 旷玉丹, 黎建平

(深圳市世清环保科技有限公司, 广东 深圳 518105)

摘要: 以含镍废水为研究对象, 石墨极板为阴阳极, 负载氧化性的活性炭为填料, 底部连接曝气装置, 构建三维电解体系。利用单因素分析的方法和正交实验的分析方法分别对三维电解体系的电压、初始 pH 以及电解时间进行了考察。通过计算化学需氧量(COD)的降解率, 研究了体系在不同条件下的作用效果, 分析了活性炭在该三维电解体系的稳定性。结果表明, 该三维电解体系的最佳工艺参数为: 电压 17.5 V、初始 pH 7、电解时间 3 h, 在此条件下 COD 的去除率达到 94.02%; 三个因素对三维电解体系的影响顺序为: 电压 > pH > 电解时间, 同时证明活性炭在该体系中有非常好的稳定性, 可以重复利用。

关键词: 含镍废水; 三维电解; 化学需氧量; 降解率; 稳定性

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

Study on the Treatment of Nickel-Containing Wastewater by Three-Dimensional Electrolysis

WU Zhiyu, LI Xingqing*, KUANG Yudan, LI Jianping

(Shenzhen S-King Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shenzhen 518105, China)

Abstract: In this paper, nickel-containing wastewater is used as the research object, the graphite plate is the cathode and anode, the oxidizing activated carbon is the filler, and the bottom is connected with an aeration device to construct a three-dimensional electrolysis system. Single factor analysis and the orthogonal experiment analysis were used to investigate the voltage, initial pH value and electrolysis time of the three-dimensional electrolysis system. By calculating the degradation rate of chemical oxygen demand (COD), the effect of the system under different conditions was studied; and the stability of activated carbon in the three-dimensional electrolysis system was investigated. The results show that the optimal process parameters of the three-dimensional electrolysis system are voltage 17.5 V, initial pH 7 and electrolysis time 3 h. Under these conditions, the removal rate of COD reaches 94.02%. The influence order of three factors on three-dimensional electrolysis system is: voltage > pH > electrolysis time. At the same time, it is proved that activated carbon has very good stability in the system and can be re-used.

Keywords: nickel-containing wastewater; three-dimensional electrolysis; chemical oxygen demand; degradation rate; stability

随着越来越多的电子产品的面世, 电路板行业 的发展也越来越迅猛, 导致该行业产生的含镍废水

收稿日期: 2021-06-06

修回日期: 2021-10-28

作者简介: 吴志宇(1988—), 男, 硕士, 中级工程师, email: 605459434@qq.com

通信作者: 李杏清, email: 1968548710@qq.com

也越来越多,所以对含镍废水的处理成为当前解决或减少环境污染的研究热点之一。

含镍废水中含大量的镍、磷、化学需氧量、氨氮等污染因子,直接或处理未达标就排放到自然环境中会损害人类及其他生物。如:1)镍在自然环境中会通过食物链积聚在人体内,超过人体内的含量0.01 g,血液中浓度0.11 mg/L,就会约束ATP酶,引发肺部出血^[1]等症状;2)当镍离子在水中的浓度 ≥ 0.07 mg/L时,会对水体中的生物造成伤害^[2];3)水中磷含量过高会造成水华现象^[3],导致水体中的溶解氧减少,约束水中其他生物的生命活动等。因此,含镍废水的排放处理问题已变得越来越严峻。

目前处理含镍废水的方法大致分为以下几种:1)化学处理法:化学药剂与水中污染因子产生化学反应,生成没有毒性的物质,以实现污染物的去除。该法设备结构简单、易掌握、易实现自动化管理、而且能有效地去除高含量污染物废水中的多种污染物^[4],对低浓度污染物废水也有很好的处理作用^[5],但是该方法产生污泥量大,出水含盐量高。2)生物处理法^[6]:微生物在废水中进行生命代谢,对其中的污染因子进行利用或降解,从而降低废水中的污染因子浓度,来达到净化的效果。其优点是高效、低能耗、低经费、易掌握以及不会对环境造成再次污染。缺点是处理后的水体中含有许多微生物,使得处理后的水没法在生产上实现重复使用。3)物理法:去除污染因子的机理是改变污染因子的物理特性,使其转换成不溶解的状态后进行固液分离。该方法容易掌握,但是只能视为一种辅助技术,仅靠该技术不能使成分复杂多样的含镍废水达到排放所要求的标准。4)综合处理法:通过两种或两种以上的方法联合使用,来使废水达到出水标准的目的。如王亮用“芬顿预破络+中和沉淀法+硫化物沉淀法^[7]”处理含镍废水后,能够使出水的总镍达到排放要求标准(≤ 0.1 mg/L)。为寻求一种更高效、经济的处理技术以及为三维电解工艺在工业上的实际应用提供理论参考依据,本文以福建省厦门市某线路板公司所产生的含镍废水为实验对象,COD降解率为考察指标,探讨了三维电解技术在处理含镍废水的可行性。

1 实验

1.1 实验材料、试剂及仪器

试验废液取自福建省厦门市某线路板公司所产

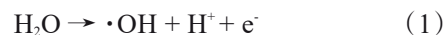
生的含镍废水:镍92.1 mg/L、总磷500.8 mg/L、COD 986.768 mg/L、氨氮为63.51 mg/L,pH为5.451。

负载氧化性的活性炭;分析纯试剂;高压旋涡气泵(HG-120B);实验室移动两路输出电源;酸度计(雷磁PHSJ-4F);紫外分光光度计(普析TU-1900)。

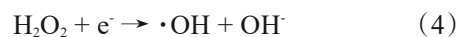
1.2 实验原理

三维电解是在二维电解的阴、阳两极之间填入粒子物质,在施加电压条件下,填入的物质带电,形成阴阳两极外的第三极(粒子电极)。本研究中使用孔隙结构发达的负载氧化性的活性炭为填料,所以形成的吸附位点较多,污染物容易被大量吸附。施加电压后,活性炭表面形成高电位,产生活性位点,在其作用下附着的污染因子发生氧化反应,变成二氧化碳和水等物质,即活性炭具有双重作用——吸附作用与电解作用^[8-9]。三维电解反应是阴、阳两极和粒子电极都产生电化学反应,使得废水中的污染物得到降解^[10]。

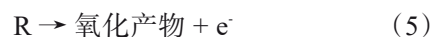
阳极反应:



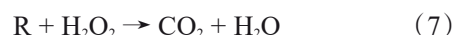
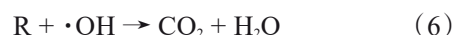
阴极反应:



有机物(R)在阳极上被直接氧化:



有机物被体系产生的强氧化性物质间接氧化:



1.3 实验装置及方法

实验所用电解槽规格为16 cm×8 cm×32 cm,阴极、阳极均为石墨板,内部填充负载氧化性的活性炭作为粒子电极,反应器底部连接高压旋涡气泵,进行曝气。往电解槽中加入用自来水清洗过、沥干水后的活性炭,加入1.5 L已经调好pH的水样(注:文中调节pH所用酸均为50%硫酸,所用碱均为400 g/L氢氧化钠溶液)。在电解槽阴阳两极通过直流电源施加恒定电压,电解开始。计时,定时从槽中取出适量水样,过滤,滤液采用紫外分光光度计(普析TU-1900)测定吸光度,计算COD含量。

1.4 分析方法

COD采用快速消解分光光度法^[11]测定:试样中加入一定量的重铬酸钾溶液进行氧化处理,在强硫

酸条件下,以 Ag_2SO_4 为催化剂,高温消解后,重铬酸钾被还原生成三价铬。用紫外分光光度法在波长 610 nm 下测定吸光度。吸光度与三价铬浓度呈正比,将三价铬浓度换算成 COD 浓度即可。以 COD 的降解率为考量指标,考察不同作用时间的效果。

$$\text{降解率} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (8)$$

式中: A_0 为反应前溶液 COD 浓度; A 为反应不同时间后的溶液 COD 浓度。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验分析

2.1.1 电压对三维电解体系的影响

取 1.5 L 含镍废水,用酸或碱调节水样 pH 调至 7,电解槽填充负载氧化性的活性炭,反应器底部连接曝气处理装置,以电压为变量,设置不同的电压 (10.0、12.5、15.0、17.5、20.0、25.0 和 30.0 V) 对含镍废水进行三维电解处理 1 h 后,测定废水中 COD 的含量,计算 COD 降解率,以考察电压对该三维电解体系的影响,实验结果如图 1 所示。

由图 1 可知,电压在 10.0 ~ 17.5 V 之间时, COD 的降解率随着电压的增大而升高,在 17.5 V 时去除率最高,达到 85.69%; 17.5 V 后,随着电压的增大 COD 的降解率反而呈现下降的趋势。电压是进行三维电解不可或缺的条件,升高电压使得电场强度增强,从而使得负载氧化性的活性炭复极化的越多,即第三极上发生的反应越多,所以电压在 10.0 ~ 17.5 V 时, COD 降解率随电压的增大而增大。另一方面,电压过高,体系又会产生过多的氧气、氢气,抑制主反应的进行,从而影响 COD 的去除。所以 17.5 V 后,随着电压的增大, COD 的降解率呈现下降的趋势。并且,处于安全考虑及能耗方面的考量,电压也不宜过高。所以,最佳电压条件参数应为 17.5 V。

2.1.2 初始 pH 对三维电解体系的影响

取 1.5 L 含镍废水,以溶液初始 pH 为变量,用酸或碱调节水样 pH (3、5、7、9 和 11),电解槽填充负载氧化性的活性炭,曝气,设置体系电压为 17.5 V,进行三维电解 1 h 后,测定废水中 COD 的含量,计算 COD 降解率,以考察 pH 对该三维电解体系的影响,实验结果如图 2 所示。

由图 2 可知, pH 为 3~7 时, COD 降解率随着 pH

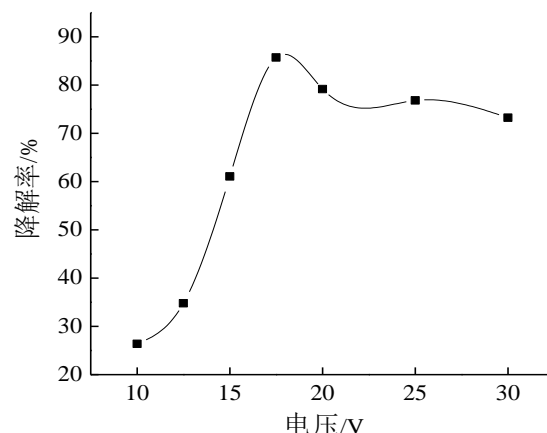


图1 电压对 COD 降解率的影响

Fig.1 Effect of voltage on the COD degradation rate

的升高而增大,达到 85.69%;继续增大 pH, COD 降解率呈下降趋势。这是因为一方面根据能斯特方程的原理可知,阴、阳电极间的反应速率会随着 H^+ 浓度的升高而加快;另一方面,酸性条件下,体系更容易产生强氧化性物质,使得污染物被更多地氧化,所以 $\text{pH} < 7$ 时, COD 降解率与 pH 呈正相关。但是,由于羟基自由基的氧化电位随着 pH 的升高而呈下降的趋势,不利于氧化含镍废水中络合能力强的污染物,所以继续增大 pH, COD 降解率反而下降。并且出水 pH 过酸或者过碱都不能直接排放,需要进行中和处理,增加了企业处理成本。因此,综合考虑,应该选择 pH 为 7。

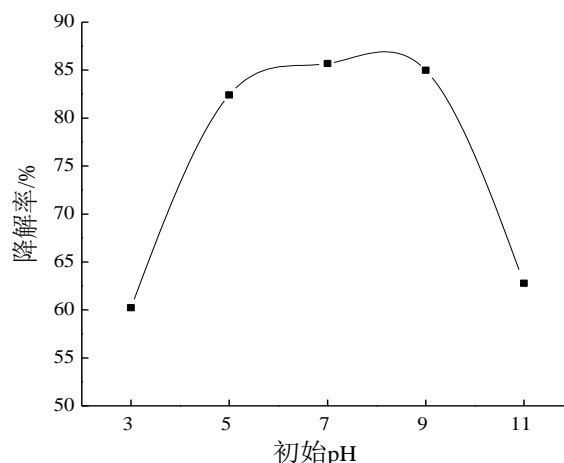


图2 初始 pH 对 COD 降解率的影响

Fig.2 Effect of initial pH on the COD degradation rate

2.1.3 电解时间对三维电解体系的影响

取 1.5 L 含镍废水,用酸或碱调节水样 pH 为 7,电解槽填充负载氧化性的活性炭,反应器底部进行

曝气处理,设置体系电压为17.5 V,进行三维电解不同时间(1、2、3、4、5、6和7 h),测定废水中COD的含量,计算COD降解率,以考察电解时间对该三维电解体系的影响,实验结果如图3所示。

由图3可知,COD降解率随着电解作用时间的延长而增大,电解3 h时,COD去除率达到94.02%,继续电解,降解率上升幅度不大。一方面,这是因为随着三维电解时间的延长体系的强氧化性物质浓度增大,使得反应的氧化能力得到加强,从而提升了COD降解速率;另一方面,由于在刚开始的一段时间里,反应器内COD含量比较多,可以较迅速地分散到各个电极的表面,继而被氧化、降解,所以前3 h内COD降解率升高的幅度比较大。随着电解时间的继续延长,COD含量降低,一定时间里分散到电极表面的COD就减少,所以降解率增大得比较缓慢。所以,综合能耗、成本以及效果考虑,电解的时间不应该过长,本试验最佳电解时间参数选择3 h。

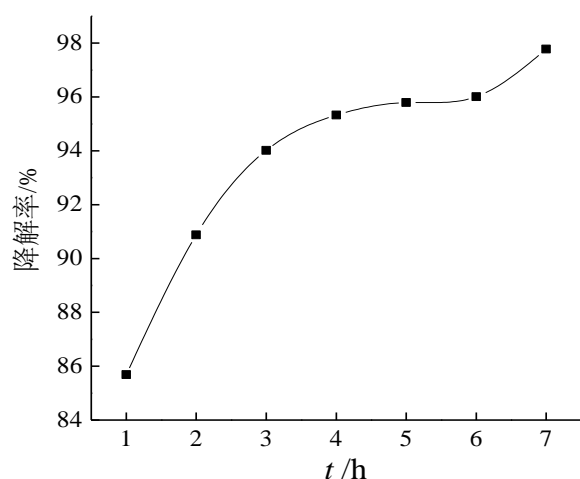


图3 电解时间对COD降解率的影响

Fig.3 Effect of electrolysis time on the COD degradation rate

2.2 正交实验分析

电压无需太高就可产生羟基自由基等强氧化性物质,所以正交实验电压水平选择15.0、17.5和20.0 V;依据单因素实验得出的最佳初始pH以及反应原理酸性条件下更利于双氧水等具有氧化性物质的产生,正交pH水平选择3、5和7;由于反应时间越短,处理能力越强,电解时间水平选择1、2和3 h。正交实验是一种研究多水平、多因素的实验方法,该方法快速、高效,极大的减少了工作量,在多个不同的范

畴发挥作用^[12]。

平均值越大,表明该因素对应的水平试验中COD的降解效果越好。由表1可知电压因素COD降解率的平均值最大值是80.53%,pH因素COD降解率的平均值最大值是79.65%,电解时间因素COD降解率的平均值最大值是73.24%,分别对应的最佳条件是电压17.5 V、pH 7、电解时间3 h。因素对试验的作用越明显,其极差就越大。由表1可知,电压极差>pH极差>电解时间极差,即三个因素对三维电解体系的影响顺序为:电压>pH>电解时间。

表1 正交实验结果

Tab.1 Orthogonal experiment results

序号	电压/V	pH	电解时间/h	COD降解率/%
1	15.0	3	1	35.78
2	15.0	5	2	59.22
3	15.0	7	3	68.01
4	17.5	3	2	65.45
5	17.5	5	3	90.45
6	17.5	7	1	85.69
7	20.0	3	3	61.27
8	20.0	5	1	75.77
9	20.0	7	2	85.26
平均值1	54.33	54.17	65.75	-
平均值2	80.53	75.15	69.98	-
平均值3	74.10	79.65	73.24	-
极差	26.20	25.48	7.49	-

3 考察活性炭在三维电解体系的稳定性

为了探究负载氧化性的活性炭在三维电解体系中的稳定性,研究该活性炭是否具有重复利用价值,设置电压为17.5 V,初始pH为7,电解3 h,经过多次反复实验,对COD的降解率进行分析,实验结果如图4所示。

由图4可知,随着实验次数的增加,COD的降解率稳定在91.03%~94.02%之间,说明负载氧化性的活性炭在该三维电解体系中有较好的稳定性,使用寿命长,可重复利用。这是由于活性炭循环往复地进行着吸附—电化学反应—解吸的过程,使得其表面一直保持新的吸附形态,粒子电极一直获得重生。

4 实际应用

福建省厦门市某线路板公司利用该工艺每天运

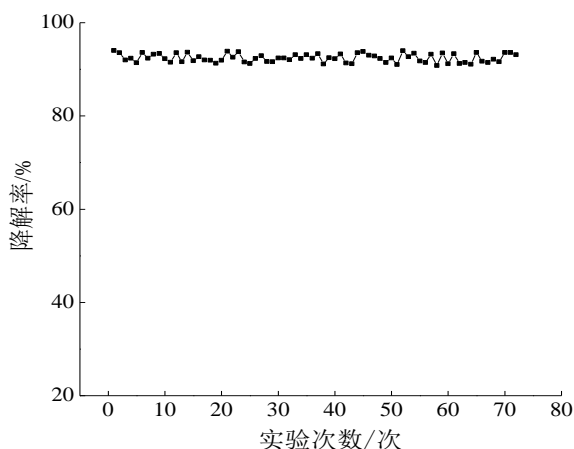


图 4 实验次数对 COD 降解率的影响

Fig.4 Effect of the experimental times on COD degradation rate

行 20 h,处理含镍废水 30 t,处理量为 1.5 t/h。截止目前已运行 2 年多(电解所用填料理论上 5 年更换一次)。该工艺稳定运行后,定期取样,测试处理后水样的 COD 含量。数据如表 2 所示。由数据可知,三维电解技术在实际应用仍然能高效地降解 COD。

表 2 不同运行天数 COD 的降解率

Tab.2 COD degradation rate in different operation days

运行时间/d	COD 降解率/%
10	85.31
20	86.27
30	84.02
60	85.11

5 结论

(1)三维电解技术能有效降解含镍废水中的化学需氧量(COD)。

(2)通过单因素实验得出三维电解技术在处理含镍废水的最佳工艺条件参数为:电压 17.5 V、初始 pH 7、电解时间 3 h,此条件下 COD 降解率达到 94.02%。

(3)正交实验结果表明,对三维电解体系产生影响最大的是电压,其次是初始 pH,最后是电解时间。

(4)经过 72 次重复实验,COD 降解率稳定在 91.03%~94.02%,说明了负载氧化性的活性炭在该

三维电解体系中具有良好的稳定性,能够重复使用。

(5)三维电解技术处理废水无需添加化学药剂,绿色环保;不产生污泥,不会对环境造成二次污染;设备简单、占地面积小,便于管控。

参考文献

- [1] 严永华, 杜鹃, 吴晓琴. 羰基镍中毒[J]. 职业卫生与应急救援, 2002, 20(4): 221-223.
- [2] 邵刚. 含镍废水处理与回收技术[J]. 重庆环境保护, 1985(4): 37-39, 36.
- [3] 苏宏智. 水体富营养化及其防治[J]. 文摘版: 工程技术, 2015(11): 160.
- [4] Mergili M, muller J P, Schneider J F. Spatio-temporal development of high-mountain lakes in the headwaters of the Amu Darya River(Central Asia)[J]. Global and Planetary Change, 2013, 107: 13-24.
- [5] Kure S, Jang S, Ohara N, et al. Hydrologic impact of regional climate change for the snow-fed and glacier-fed river basins in the Republic of Tajikistan : statistical down-scaling of global climate model projections[J]. Hydrological Processes, 2013, 27(26): 4071-4090.
- [6] Bijmans M F M, Helvoort P J V, Dar S A, et al. Selective recovery of nickel over iron from a nickel-iron solution using microbial sulfate reduction in a gas-lift bioreactor [J]. Water Research, 2009, 43(3): 853-861.
- [7] 王亮. 电镀铜镍废水化学处理工艺的优化研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [8] 陈武. 三维电极处理几种模拟有机废水研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [9] Polcaro A M, Palmas S, Renoldi F, et al. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants[J]. Electrochimica Acta, 2000, 46 (14): 389-394.
- [10] Geng M, Zhou Z. Progress on treatment of cyanide wastewater[J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 121 (Pt):483-499.
- [11] 国家环境保护总局. HJ/T 399—2007水质化学需氧量的测定快速消解分光光度计法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [12] 刘瑞江, 张业旺, 闻崇伟, 等. 正交试验设计和分析方法研究[J]. 实验技术与管理, 2010, 27(9): 52-55.