

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.10.016

## 硫酸亚铁-过硫酸钾体系深度处理含镍废水

苗侨伟<sup>1,2</sup>, 王晓丽<sup>1,2</sup>, 刘军海<sup>1,2\*</sup>, 李鹏<sup>3</sup>, 邓利华<sup>3</sup>, 段欢<sup>3</sup>

(1. 陕西理工大学 化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723001; 2. 陕西理工大学 陕西省催化基础与应用重点实验室, 陕西 汉中 723001; 3. 汉中石门固体废物处置有限公司, 陕西 汉中 723001)

**摘要:** 为解决络合镍处置效率低、成本高的问题, 以高浓度含镍废水为研究对象, 以处理后水中镍的含量为判定标准, 采用 4 种不同的处置方法对比其处置效果。对所选用的硫酸亚铁-过硫酸钾氧化沉淀法进行进一步工艺优化。结果表明: 在 75 mL 的水样中, 调节溶液初始 pH 为 2, 硫酸亚铁-过硫酸钾投入质量比为 2 (硫酸亚铁 0.34 g), 搅拌反应 1 h, 调节溶液 pH 为 12, 加入絮凝剂 (PAC) 3 g, 沉淀静置 12 h, 在此条件下处理后的含镍废水中  $\text{Ni}^{2+}$  含量为  $0.830 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  去除率可达 99.51 %, 符合国家排放标准 ( $\text{Ni}^{2+} \leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 为工业级经济高效地处理含镍废水提供了可靠参考。

**关键词:** 含镍废水; 硫酸亚铁; 过硫酸钾; 氧化

中图分类号: X703

文献标识码: A

## Deep treatment of nickel-containing wastewater with ferrous sulfate-potassium persulfate system

Miao Qiaowei<sup>1,2</sup>, Wang Xiaoli<sup>1,2</sup>, Liu Junhai<sup>1,2\*</sup>, Li Peng<sup>3</sup>, Deng Lihua<sup>3</sup>, Duan Huan<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China; 2. Key Laboratory of Basic and Applied Catalysis, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China; 3. Hanzhong Shimen Solid Waste Disposal Co., Ltd., Hanzhong 723001, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of low efficiency and high cost of complexed nickel disposal, four different disposal methods were used to compare the disposal effect of high concentration nickel-containing wastewater with the content of nickel in treated water as the judgment standard. The selected ferrous sulfate-potassium persulfate oxidation precipitation method was further optimized. The results showed that in 75 mL water sample, the initial pH of the solution was adjusted to 2, the input mass ratio of ferrous sulfate-potassium persulfate was 2 (0.34 g of ferrous sulfate), the reaction was stirred for 1 h, the pH of the solution was adjusted to 12, 3 g of flocculant (PAC) was added, and the precipitation was left for 12 h. The  $\text{Ni}^{2+}$  content in the nickel-containing wastewater treated under this condition was  $0.830 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the  $\text{Ni}^{2+}$  removal rate could reach 99.51 %, which met the national emission standard ( $\text{Ni}^{2+} \leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) and improved the reliable reference for the economic and efficient treatment of nickel-containing wastewater at industrial level.

收稿日期: 2022-12-24

修回日期: 2023-03-23

作者简介: 苗侨伟 (2001—), 男, 在读研究生, email: 2650771349@qq.com

\*通信作者: 刘军海 (1972—), 男, 硕士, 副教授, email: 277279653@qq.com

基金项目: 2022 年度汉中市科技资金计划项目 (HZKJGG-13); 陕西省科技厅项目 (2021CGBX-27); 陕西理工大学研究生创新基金项目 (SLGYCX2306)

**Keywords:** nickel-containing wastewater; ferrous sulfate; potassium persulfate; oxidation

重金属镍因其独特的性质被广泛应用于电镀行业<sup>[1-2]</sup>,但其作为一种常见的致癌物质,其污染具有不可降解性和生物富集性,所以经济高效地处理含镍废水就变得尤为重要<sup>[3-5]</sup>。废水中游离的镍离子易与EDTA、柠檬酸、酒石酸等有机络合剂的配位体螯合形成稳定性极强的络合物<sup>[6-10]</sup>,制约了镍的进一步处理。络合镍需要先进行破络合处理使其变为游离的镍离子,然后通过絮凝沉淀进行处理<sup>[11-13]</sup>。

目前破络合的方法主要有电解法<sup>[14]</sup>、Fenton氧化法、臭氧氧化法<sup>[15-16]</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化法<sup>[17]</sup>等。相对于工业级应用较为成熟的Fenton氧化法,硫酸根自由基(·SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)氧化法因其氧化效率高、pH范围宽、半衰期长、选择性强的特点逐渐成为废水处理技术的研究热点<sup>[18-21]</sup>。本文以高浓度含镍废水为研究对象,在已有研究的基础上,对比直接沉淀法、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化沉淀法、Fenton氧化沉淀法和硫酸亚铁-过硫酸钾体系氧化沉淀法4种方法对镍的处理效果。并对硫酸亚铁-过硫酸钾体系氧化沉淀法做出工艺优化,该工艺为基于硫酸根自由基的高级氧化工艺的应用提供了一条绿色且有前景的途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 主要试剂

高浓度含镍废水(汉中石门固体废物处置有限公司);铬酸钾(AR,北京市红星化工厂);氯化钡(二水)(AR,成都市科隆化学品有限公司);氨水(AR,上海麦克林生化科技有限公司);氯化钠(AR,寿光市荣丰化工有限公司);硝酸银(AR,萍乡市白狮化学试剂有限责任公司);碳酸钙(AR,天津市天力化学试剂有限公司);无水硫酸钠(AR,天津市光复科技发展有限公司);单元素标准溶液(铁、锰、镍、铬、镉、铜、锌、铅);硫酸亚铁(AR,天津市大茂化学试剂厂);过氧化氢(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);过硫酸钾(AR,天津市盛奥化学试剂有限公司);聚氯化铝(AR,西安耀皇化工有限公司);聚丙烯酰胺(AR,上海市麦克林生化科技有限公司)

#### 1.1.2 主要仪器

S600型电感耦合等离子体发射光谱仪(南京博越分析仪器有限公司);LD5-10低速离心机(北京京立离心机有限公司);722型可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司);SZCL-T型数显智能控温磁力搅拌器(杭州瑞佳精密科学仪器有限公司);GW1030超声波清洗机型(深圳市冠博科技实业有限公司)

### 1.2 含镍废水成分分析

使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定配制好的金属离子标准液(浓度分别为0、5、10、15、20、25 mg·L<sup>-1</sup>),做出浓度与特征光谱吸收强度拟合曲线和线性回归方程。在不同波长下(Fe<sup>3+</sup>: 259.939 nm; Ni<sup>2+</sup>: 231.604 nm; Cd<sup>2+</sup>: 228.802 nm; Zn<sup>2+</sup>: 206.200 nm; Cu<sup>2+</sup>: 327.393 nm; Cr<sup>3+</sup>: 267.716 nm; Pb<sup>2+</sup>: 220.353 nm; Mn<sup>2+</sup>: 257.610 nm; Ca<sup>2+</sup>: 317.933 nm)测定含镍废水的特征光谱吸收强度,通过线性回归方程得出金属离子浓度。

### 1.3 镍的处置研究

#### 1.3.1 4种方法对含镍废水的处置效果对比

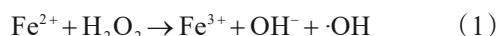
(1)直接沉淀法取75 mL水样,用氢氧化钠溶液调节溶液pH为12,加入絮凝剂PAC 3.0 g,静置沉淀12 h后测定Ni<sup>2+</sup>浓度,记为a组。

##### (2)氧化-沉淀法

取75 mL废水样品于烧杯中,用稀硫酸溶液调节溶液pH为3,加入过氧化氢0.1 mL,搅拌反应1 h,用氢氧化钠溶液调节溶液的pH为12,加入絮凝剂PAC 3.0 g,静置沉淀12 h后测定Ni<sup>2+</sup>浓度,记为b组。

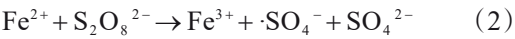
##### (3)Fenton氧化-沉淀法

取75 mL废水样品于烧杯中,用稀硫酸溶液调节溶液pH为3,向其中加入质量比为2的硫酸亚铁/过氧化氢(硫酸亚铁0.34 g),搅拌反应1 h,用氢氧化钠溶液调节溶液的pH为12,加入絮凝剂PAC 3.0 g,静置沉淀12 h后测定Ni<sup>2+</sup>浓度,记为c组。Fenton氧化沉淀法机理如下(式1):



(4)硫酸亚铁/过硫酸钾氧化沉淀法

取 75 mL 废水样品于烧杯中,用稀硫酸溶液调节溶液 pH 为 3,向其中加入质量比为 2 的硫酸亚铁/过硫酸钾(硫酸亚铁 0.34 g),搅拌反应 1 h,用氢氧化钠溶液调节至溶液的 pH 为 12,加入絮凝剂 PAC 3.0 g,静置沉淀 12 h 后测定 Ni<sup>2+</sup> 浓度,记为 d 组。硫酸亚铁-过硫酸钾氧化沉淀法机理如下(式 2):



1.3.2 硫酸亚铁-过硫酸钾氧化沉淀法工艺参数的优化

在 75 mL 的水样中,调节溶液初始 pH 为 2,硫酸亚铁-过硫酸钾投入质量比为 2(硫酸亚铁 0.34 g),搅拌反应 1 h,调节溶液 pH 为 12,加入絮凝剂(PAC) 3 g,沉淀静置 12 h,在此条件下,静置沉淀完成后,取上层清液测定 Ni<sup>2+</sup> 浓度。在上述工艺的研究基础上,分别改变絮凝剂种类、搅拌反应时间、投入硫酸亚铁-过硫酸钾质量比、初始 pH、沉淀 pH 进行进一步研究,优化各项工艺参数。

2 结果与讨论

2.1 含镍废水主要成分分析

表 1 为实际检测高浓度含镍废水样品中常见的污染物种类以及具体含量。由表 1 可知,含镍废水样品中含量最高的污染物为镍,其浓度为 1.52×10<sup>4</sup> mg·L<sup>-1</sup>。

表 1 含镍废水水质分析

Tab.1 Analysis of water quality of nickel-containing wastewater

污染物种类	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	119.3	113.4	34.7	3.48×10 <sup>3</sup>	1.52×10 <sup>4</sup>	15.9
污染物种类	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cr <sup>3+</sup>	其他
浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	571.0	390.9	7.32×10 <sup>3</sup>	27.28	1.91×10 <sup>3</sup>	—

2.2 4 种方法对含镍废水的处置结果分析

图 1 为根据 1.3.1 中实验方法及条件对含镍废水进行处理后 Ni<sup>2+</sup> 含量及 Ni<sup>2+</sup> 去除率。由图 1 可知,通过化学沉淀法处置后,含镍废水中镍的含量有所降低,说明还有部分镍以络合物的形式存在,简单的化学沉淀法达不到镍的处置要求。在对比 3 种氧化沉

淀方法时得出硫酸亚铁-过硫酸钾氧化沉淀法处置效果最佳,说明使用 pH 范围宽、选择性高、氧化性较强的硫酸根自由基效果最佳。

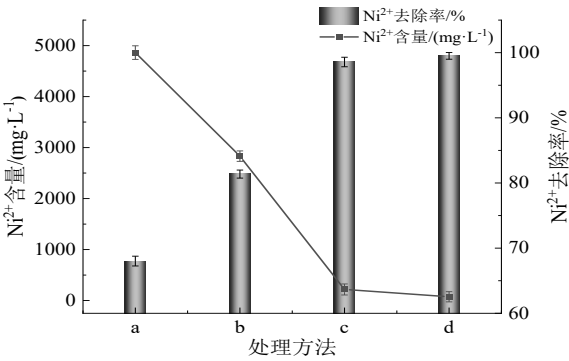


图 1 4 种处理方法对 Ni<sup>2+</sup> 的去除效果

Fig.1 Effect of four treatment methods on Ni<sup>2+</sup> removal

2.3 硫酸亚铁-过硫酸钾氧化沉淀法最佳工艺参数的探究

(1)分别取 2 份 75 mL 高盐废水于烧杯中,用稀硫酸调节溶液初始 pH 为 3,向其中投加质量比为 2 的硫酸亚铁/过硫酸钾(硫酸亚铁 0.34 g),搅拌反应 1 h 后,用氢氧化钠溶液调整溶液 pH 为 12,分别加入絮凝剂 PAC、PAM 3.0 g,静置沉淀 12 h。当反应结束,静置沉淀后,观察到当投入絮凝剂为 PAC 时,上层溶液近似透明,下层生成浅绿色沉淀。当投入絮凝剂为 PAM 时,静置沉淀后,溶液呈胶状,不利于废水排放。而且工业用絮凝剂 PAC 价格比 PAM 便宜,所以选择 PAC 为絮凝剂时,处理效果最优。

(2)分别取 5 份 75 mL 高盐废水于烧杯中,按照 1.3.2 中实验方法,改变静置沉淀时间,分别静置沉淀 4 h、8 h、12 h、18 h、24 h。最后测定 Ni<sup>2+</sup> 含量如图 2 所示。

由图 2 可知,当静置沉淀时间为 12 h 时,镍离子处置效果较优,在 12 h 后继续增加静置沉淀时间,镍离子浓度无明显变化,说明此时静置 12 h 时几乎完全沉淀。在应用于实际工业生产中,可用压滤机代替静置沉淀时间,提高生产效率。

(3)分别取 5 份 75 mL 高盐废水于烧杯中,按照 1.3.2 中实验方法,改变搅拌反应时间,分别搅拌 0.25 h、0.5 h、1.0 h、1.5 h、2.0 h,最后测定 Ni<sup>2+</sup> 含量如

图3所示。

由图3可知当搅拌反应时间为1 h时,镍离子处置效果较优,在1 h后增加静置时间,镍离子浓度无明显变化,说明此时反应已达平衡。综合考虑成本与效率,选择条件为搅拌反应1 h。

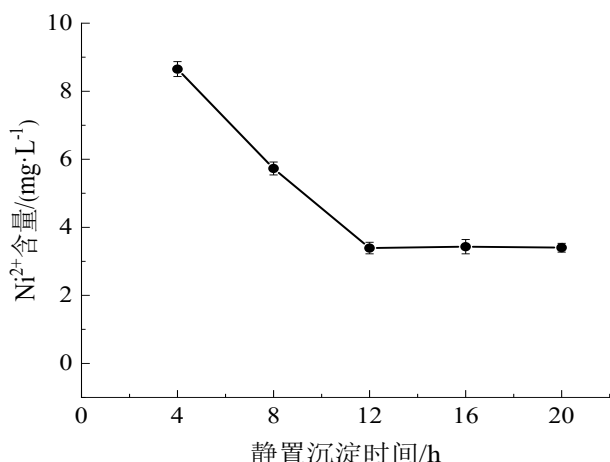


图2 静置沉淀时间对Ni<sup>2+</sup>去除效果的影响

Fig.2 Effect of sedimentation resting time on Ni<sup>2+</sup> removal effect

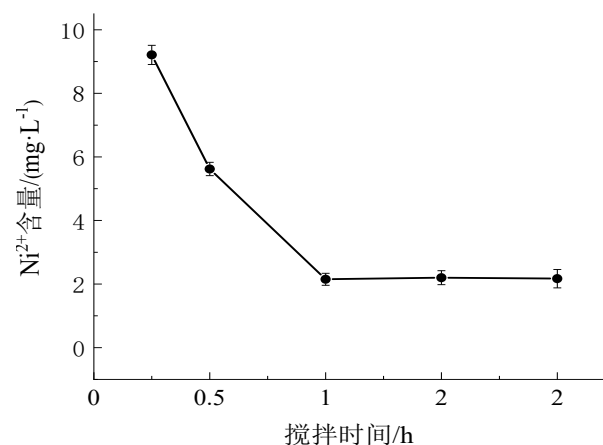


图3 搅拌反应时间对Ni<sup>2+</sup>去除效果的影响

Fig.3 Effect of stirring reaction time on Ni<sup>2+</sup> removal effect

(4)分别取5份75 mL高盐废水于烧杯中,按照1.3.2中实验方法,改变硫酸亚铁-过硫酸钾投入质量比,分别投入质量比为0.5、1、2、4、6的硫酸亚铁-过硫酸钾,最后测定Ni<sup>2+</sup>含量如图4所示。

由图4可知,当增加硫酸亚铁-过硫酸钾投入质量比时,溶液中Ni<sup>2+</sup>的含量呈现出先下降后略微提升的趋势,这是因为过硫酸钾的投入量增大虽然会

产生大量的 $\cdot\text{SO}_4^-$ ,发生自猝灭反应(式3),而 $\text{Fe}^{2+}$ 的投入量加大虽然能提高 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的浓度,但是过量的 $\text{Fe}^{2+}$ 会与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 发生氧化还原反应(式4)。当投入硫酸亚铁-过硫酸钾质量比为2时,镍离子处理效果较优。说明当投入硫酸亚铁的质量为过硫酸钾质量的2倍时,此时体系中产生的强氧化性硫酸根自由基数目较多,对络合镍的破络效果较优。

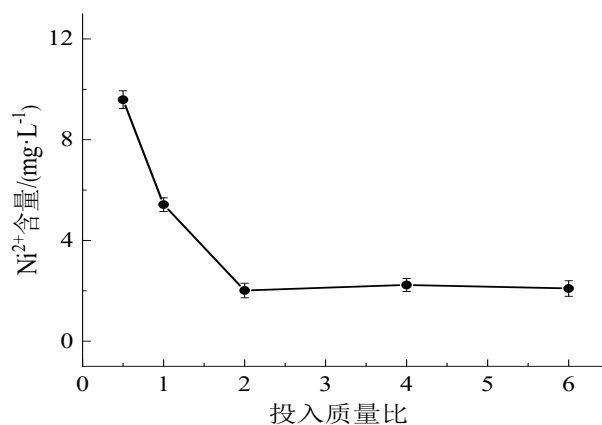
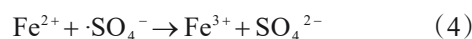


图4 投入质量比对Ni<sup>2+</sup>去除效果的影响

Fig.4 Effect of input mass ratio on Ni<sup>2+</sup> removal effect

(5)分别取5份75 mL高盐废水于烧杯中,按照1.3.2中实验方法,改变溶液初始pH,分别为1、2、3、4、5,最后测定Ni<sup>2+</sup>含量如图5所示。

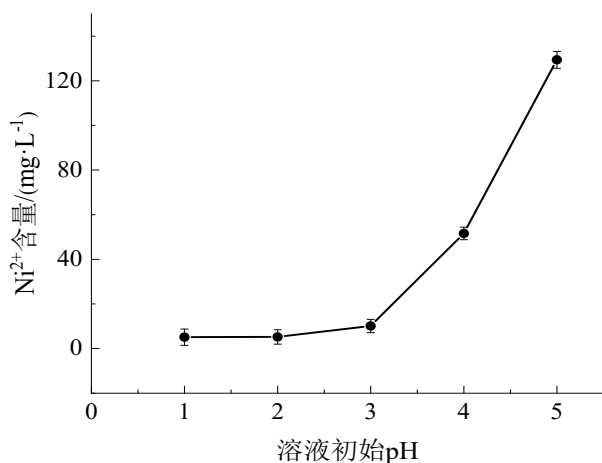


图5 初始pH对Ni<sup>2+</sup>去除效果的影响

Fig.5 Effect of initial pH on Ni<sup>2+</sup> removal effect

由图5可知,当溶液初始pH为1或者2时,镍离子处置效果较优,说明硫酸亚铁-过硫酸钾体系在酸



性条件下会使过硫酸根通过质子催化形成具有强氧化性的硫酸根自由基,考虑到成本问题,选择反应条件为溶液初始 pH 为 2。

(6)分别取 5 份 75 mL 高盐废水于烧杯中,按照 1.3.2 中实验方法,改变溶液的 pH,分别调节溶液 pH 为 10、11、12、13、14,最后测定  $\text{Ni}^{2+}$  含量如图 6 所示。

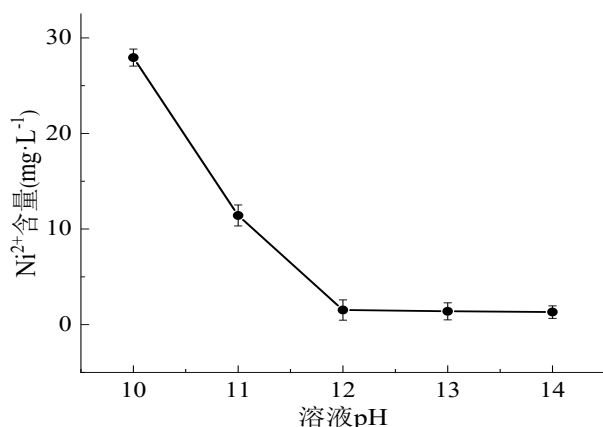


图 6 溶液 pH 对  $\text{Ni}^{2+}$  去除效果的影响

Fig.6 Effect of pH of solution on  $\text{Ni}^{2+}$  removal effect

表 2 含镍废水水质分析(处理后)

Tab.2 Analysis of water quality of nickel-containing wastewater (after treatment)

种类	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$
浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.019	0.105	ND	0.078	0.830	0.015	0.033	ND	0.793

### 3 结论

经过分析检测得出含镍废水样品中镍的含量,使用简单的化学沉淀法处理效果差,说明含镍废水中的镍多数以络合物形式存在。通过对比 4 种不同的处置方法得出,硫酸亚铁-过硫酸钾氧化沉淀法处理效果最佳,在此基础上进行硫酸亚铁-过硫酸钾氧化沉淀法的最佳工艺参数探究。得出结论:在 75 mL 高浓度含镍废水时,调节溶液初始 pH 为 2,向其中加入质量比为 2 的硫酸亚铁-过硫酸钾(硫酸亚铁 0.34 g),搅拌反应 1 h 后,调节溶液 pH 为 12,絮凝剂 PAC 的投入量为 3.0 g,沉淀静置时间为 12 h,在此条件下,含镍废水处理后的镍离子浓度为  $0.830 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (符合国家排放标准 GB 8978—1996:  $\text{Ni}^{2+} \leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),而且其他金属离子污染物的含量也下降明显。该研究结果可为实际工业生产提供理论参考。

由图 6 可知,当溶液 pH 为 12 时,镍离子处置效果较优,在溶液 pH 为 12 后继续增加溶液 pH,镍离子含量变化不明显,说明此时溶液中以离子形式存在的镍几乎全部沉淀,但是验证实验中发现当溶液 pH 为 12 时,溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$  浓度达不到排放标准,当溶液 pH 为 13 时,  $\text{Cd}^{2+}$  浓度下降至  $0.078 \text{ mg/L}$  (排放标准 GB 8978—1996:  $\text{Cd}^{2+} \leq 0.1 \text{ mg/L}$ ),综合考虑成本等条件选择沉淀 pH 为 13。

### 2.4 含镍废水中镍的处置最佳工艺验证实验

取 75 mL 含镍废水于烧杯中,用稀硫酸调节溶液初始 pH 为 2,向其中加入质量比为 2 的硫酸亚铁/过硫酸钾(硫酸亚铁 0.34 g),用磁力搅拌器搅拌反应 1 h,待反应结束后,用氢氧化钠溶液调整溶液 pH 为 13,加入絮凝剂 PAC 3.0 g,静置沉淀 12 h。取上层清液按照 1.2 中实验方法与条件对含镍废水水质进行分析,结果如表 2 所示,其中  $\text{Ni}^{2+}$  含量为  $0.830 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  的去除率达到 99.5%,符合排放标准(排放标准 GB 8978—1996:  $\text{Ni}^{2+} \leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

### 参考文献

- [1] 张欢,肖海丽,肖飞,等.刷镀镍修补化学镀镍层工艺及性能研究[J].电镀与精饰,2019,41(4): 42-46.
- [2] 刘明举,程纪华.化学镀镍镀层质量影响因素的分析[J].电镀与精饰,2020,42(12): 1-4.
- [3] 韩文静,张晓光.电镀污泥中镍的提取回收利用研究进展[J].电镀与精饰,2022,44(11): 100-106.
- [4] 侯超,杨鲁伟,蔺雪军,等.高盐废水蒸发结晶过程采用机械蒸汽再压缩(MVR)技术特性研究[J].现代化工: 1-8.
- [5] 高艳.高含盐工业废水处理技术研究进展[J].化学与粘合,2022,44(1): 72-75.
- [6] 邹可可.电感耦合等离子体质谱法在水环境重金属离子检测中的应用[J].中国金属通报,2021,(8): 198-199.
- [7] 屠振密,黎德育,李宁,等.化学镀镍废水处理的现状和进展[J].电镀与环保,2003(2): 1-5.
- [8] 王翔,陈三兵,周正伟,等.UV/Fenton法处理含镍高浓度有机废水的研究[J].山东化工,2021,50(21): 231-233.

- [9] 李俊虎, 周珉, 王乔, 等. 高盐废水处理工艺最新研究进展[J]. 环境科技, 2018, 31(4): 74-78.
- [10] 刘丹, 刘琼琼, 周滨, 等. 工业高盐废水零排放与资源化利用的研究进展[J]. 现代化工, 2021, 41(10): 19-22.
- [11] 王翔, 陈三兵, 周正伟, 等. UV/Fenton法处理含镍高浓度有机废水的研究[J]. 山东化工, 2021, 50(21): 231-233.
- [12] 甘雪慧, 彭志业. 离子交换法深度净化电镀含镍废水[J]. 山东化工, 2021, 50(23): 221-223, 230.
- [13] 熊正为, 陈齐玮, 王劲松, 等. 电解法处理电镀含镍浓缩废液的试验研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(8): 70-73, 104.
- [14] Rong H Y, Zhang C R, Sun Y Y, et al. Electrochemical degradation of Ni-EDTA complexes in electroless plating wastewater using  $\text{PbO}_2$ -Bi electrodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 431(3): 133230.
- [15] Nguyen M K, Tran V S, Pham T T, et al. Fenton/ozone-based oxidation and coagulation processes for removing metals (Cu, Ni)-EDTA from plating wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 39: 101836.
- [16] 吴志宇, 黎建平, 王怡璇, 等. 三维电解-微电解-电芬顿氧化处理阳极氧化染色废水工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(7): 14-18.
- [17] Li H Y, Li S W, Peng J H, et al. Ultrasound augmented leaching of nickel sulfate in sulfuric acid and hydrogen peroxide media[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 40: 1021-1030.
- [18] Jaimy S, Puthiya V N. Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2022, 36: 100830.
- [19] Brienza M, Katsoyiannis I A. Sulfate radical technologies as tertiary treatment for the removal of emerging contaminants from wastewater[J]. Sustainability, 2017, 9: 1604.
- [20] Carlos A, José R F, Marco S L, et al. Hydroxyl and sulfate radical advanced oxidation processes: Application to an agro-industrial wastewater[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 21: 101183.
- [21] 张盛汉, 谭德俊, 陈泉源. 硫酸亚铁/过硫酸钾体系深度处理印染废水[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2013, 39(6): 814-817, 829.