

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.11.006

热氧化法处理含镍电镀废水的工艺研究

彭彬, 孙超*

(潍坊科技学院 化工与环境学院, 山东 寿光 262700)

摘要: 本文研究了过硫酸钠热氧化法+化学沉淀法处理含镍电镀废水的工艺, 分析了反应温度、反应时间、过硫酸钠用量和氢氧化钠用量对镍离子浓度的影响, 利用 Design Expert 10.0 设计软件对影响因素进行响应面法设计, 拟合了实验模型方程, 并对模型进行了分析计算, 得出了最佳工艺: 废水量为 150 mL 时, 设置反应温度 70 °C, 反应时间 65 min, 过硫酸钠用量为 0.79 g, 30% 的氢氧化钠溶液用量为 0.5 mL, 净化后废水中镍离子的浓度为 0.0882 mg/L, 达到排放标准。

关键词: 含镍电镀废水; 过硫酸钠; 化学沉淀法; 优化

中图分类号: X703

文献标识码: A

Study on treatment of electroplating wastewater containing nickel by thermal oxidation

Peng Bin, Sun Chao*

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

Abstract: In this paper, the process of treating nickel-containing electroplating wastewater by sodium persulfate thermal oxidation-chemical precipitation method was studied, and the effects of reaction temperature, reaction time, dosage of sodium persulfate and sodium hydroxide on nickel ion concentration were analyzed. The response surface method was used to design and optimize the process conditions by Design Expert 10.0, and the experimental model equation was fitted. The model was analyzed and calculated, and the optimal process was obtained as follows: when the wastewater volume is 150 mL, the reaction temperature is 70 °C, the reaction time is 65 min, the dosage of sodium persulfate is 0.79 g, the dosage of 30% sodium hydroxide solution is 0.5 mL, and the nickel ion concentration of the wastewater after treatment is 0.0882 mg/L, which meets the discharge standard of wastewater nickel containing.

Keywords: nickel-containing electroplating wastewater; sodium persulfate; chemical precipitation method; optimization

近年来, 电镀行业飞速发展, 已成为我国轻工业体系的重要支柱, 但其工艺过程会产生大量的废

水^[1], 约占工业废水总量的十分之一^[2]。电镀废水成分复杂, 其中的镍、铜、铬等重金属离子难以净化, 对

收稿日期: 2023-01-12

修回日期: 2023-01-18

作者简介: 彭彬(1986—), 女, 硕士, 讲师, email: 963858051@qq.com

*通信作者: 孙超(1984—), email: kdsunchao@163.com

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2020CXGC011206), 潍坊科技学院校级课题(2022KJ06)

生态环境和人体健康造成了很大的危害^[3-5]。随着汽车、电子电器、精细仪表等行业的发展,电镀工艺得到了广泛的应用,但镍金属在环境中难降解,在生物体内易累积,且具有致癌性^[6-7],因此,电镀废水的净化成为了研究热点。

含镍废水的处理方法有离子交换法、物理吸附法、化学沉淀法、膜分离法、生物降解法等^[8],但其中的络合物影响了净化效率,需要对络合金属离子进行破络处理。当前,络合物的分解多采用高级氧化技术^[9-11],常用的氧化剂有过氧化氢溶液、 O_3 和过硫酸盐等,通过激发,臭氧和过氧化氢可以在废水中产生羟基自由基($\cdot OH$),羟基自由基与络合物作用,使络合物得以氧化分解,使镍离子变为游离态,处理效率较高^[12]。但是臭氧在水中的溶解度较低,臭氧需求量太大,工业过氧化氢的浓度一般为 20%,处理过程中废水量大,后处理能耗高^[13-14]。过硫酸盐的 $S_2O_8^{2-}$ 通过激发可以转化为硫酸根自由基($\cdot SO_4^-$), SO_4^{2-} 氧化性强于羟基自由基,可以更好的破除络合^[15-17]。

本文研究潍坊某工业园区镍含量约为 35 mg/L 的酸性电镀废水(pH 约为 3),废水中含有大量乙二胺四乙酸(EDTA)、酒石酸、丙二胺四乙酸(PDPA)等添加剂,它们可与镍形成稳定的水溶性络合物,加大了除镍过程的难度。为实现对镍离子的回收和电镀废水的达标排放,采用过硫酸钠热氧化法处理电镀含镍废水,处理后废水中镍离子的浓度可达到 0.088 mg/L,镍离子去除率在 99% 以上;分析了作用机理,探讨了过硫酸钠用量、反应温度、反应时间及氢氧化钠用量对废水中镍离子浓度的影响;利用响应面法对工艺进行了设计,得到了最佳的工艺路线,为工业化提供了理论依据。

1 实验

1.1 实验仪器及药品

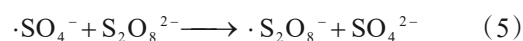
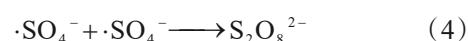
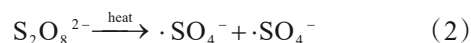
过硫酸钠(AR)天津大茂化学试剂有限公司提供,氢氧化钠(AR)由天津市科密欧化学试剂有限公司提供,超级恒温水浴(DC-1006)由杭州蓝天仪器有限公司提供,循环水式真空泵(SHZ-DIII)由上海予华仪器有限公司提供,等离子发射光谱仪(ICP900)由北京中和测通有限公司提供,pH 计(PH700)由上海默西科学仪器有限公司提供。

1.2 实验过程

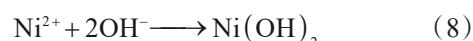
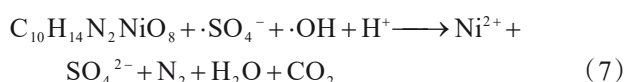
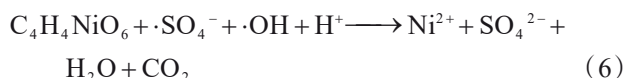
取一定量的电镀废水,经测量废水中镍离子的初始浓度为 35.24 mg/L,在三口烧瓶中加入 150 mL 的废水,设置恒温水浴的温度为 70 °C,开启搅拌,温度稳定后加入 0.8 g 过硫酸钠,控温搅拌反应 60 min,降温后加入质量分数为 30% 的氢氧化钠溶液 0.5 mL,搅拌反应 30 min,减压抽滤后,滤饼干燥后进入下一步处理,采用等离子发射光谱仪测量的滤液中的镍含量为 0.089 mg/L。

1.3 反应机理

在废水中加入过硫酸钠,过硫酸钠在水中会发生分解,产生硫酸根自由基($\cdot SO_4^-$)、 SO_4^{2-} 等,但是其分解速度缓慢,如下式(1)所示,在加热条件下,过硫酸根离子中的 O-O 键加速断裂,促进了 $\cdot SO_4^-$ 的生成(式 2), $\cdot SO_4^-$ 具有极强的氧化性,可以将络合物氧化分解,将重金属离子变为游离态,但过高的温度下会产生过多的 $\cdot SO_4^-$, $\cdot SO_4^-$ 之间会发生相互淬灭作用(式(4)和式(5)),活化基团减少导致分解效率降低。



废水中的酒石酸、乙二胺四乙酸等在 $\cdot SO_4^-$ 和 $\cdot OH$ 的氧化作用下,最终分解为二氧化碳、氮气和氨水(式(6)和式(7)),破除络合后的镍离子,经化学沉淀法脱除(式(8))。



2 单因素实验与分析

2.1 反应温度对镍离子浓度的影响

为探索反应温度对处理后废水中镍离子浓度的影响,烧瓶中加入 150 mL 废水,分别设置恒温水浴的温度为 50 °C、60 °C、70 °C 和 80 °C,过硫酸钠用量

为 0.8 g, 反应时间 60 min, 30% 的氢氧化钠溶液加入量为 0.5 mL, 真空抽滤后, 测定滤液中的镍离子浓度, 结果如图 1 所示

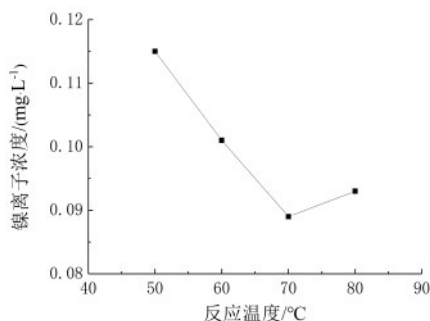


图 1 反应温度对镍离子浓度的影响

Fig.1 Effect of the reaction temperature on the nickel ion concentration

由图 1 可以看出, 废水中镍离子的浓度随着反应温度的升高而快速下降, 说明温度升高, 过硫酸根离子中 O-O 的断裂速度加快, $\cdot\text{SO}_4^-$ 的加速生成加大了与络合物的接触几率, 使其分解速度加快, 镍离子浓度快速降低, 在 70 °C 时达到最低值, 随着温度再上升, 镍离子的浓度出现了缓慢上升的趋势, 可能是由于过高的温度下, $\cdot\text{SO}_4^-$ 的含量变大, $\cdot\text{SO}_4^-$ 间发生相互淬灭, 导致氧化效率下降。因此最佳的反应温度在 70 °C 左右。

2.2 过硫酸钠用量对镍离子浓度的影响

为探索过硫酸钠用量对处理后废水中镍离子浓度的影响, 烧瓶中加入 150 mL 废水, 设置恒温水浴的温度为 70 °C, 分别加入过硫酸钠的量为 0.4 g、0.6 g、0.8 g 和 1.0 g, 反应时间 60 min, 30% 的氢氧化钠溶液加入量为 0.5 mL, 真空抽滤后, 测定滤液中的镍离子浓度, 如图 2 所示。

由图 2 得出, 废水中镍离子的浓度随过硫酸钠加入量的增大而迅速下降, 并趋于平缓, 在用量超过 0.8 g 后, 镍离子的浓度几乎不再变化, 说明最佳的过硫酸钠加入量为 0.8 g 左右。

2.3 反应时间对镍离子浓度的影响

为探索反应时间对处理后废水中镍离子浓度的影响, 烧瓶中加入 150 mL 废水, 设置恒温水浴的温度为 70 °C, 分别加入过硫酸钠的量为 0.8 g, 分别设置反应时间 40 min、50 min、60 min 和 70 min, 30% 的氢氧化钠溶液加入量为 0.5 mL, 真空抽滤后, 测定滤液中的镍离子浓度, 如图 3 所示。

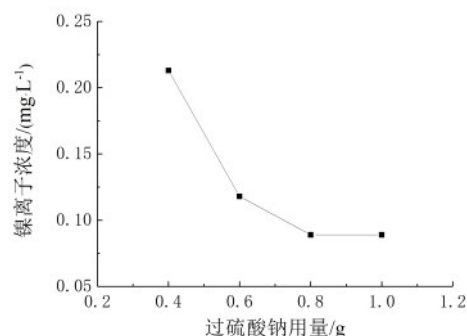


图 2 过硫酸钠用量对镍离子浓度的影响

Fig.2 Effect of the sodium persulfate dosage on the nickel ion concentration

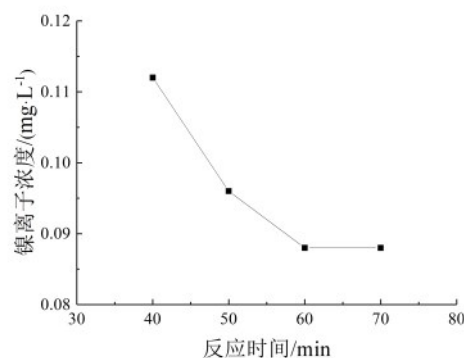


图 3 反应时间对镍离子浓度的影响

Fig. 3 Effect of the reaction time on the nickel ion concentration

由图 3 可知, 镍离子浓度随反应时间的增加呈现下降趋势, 当反应时间增加到 60 min 时, 废水中镍离子的浓度已经不再变化, 说明最佳的反应时间在 60 min 左右, 继续延长反应时间对镍离子的浓度影响微小。

2.4 氢氧化钠用量对镍离子浓度的影响

为探索氢氧化钠用量对处理后废水中镍离子浓度的影响, 烧瓶中加入 150 mL 废水, 设置恒温水浴的温度为 70 °C, 分别加入过硫酸钠的量为 0.8 g, 反应时间 60 min, 分别加入 30% 的氢氧化钠溶液的量分别为 0.3 mL、0.4 mL、0.5 mL 和 0.6 mL, 真空抽滤后, 测定滤液中的镍离子浓度, 如图 4 所示。

由图 4 可知, 镍离子浓度随着氢氧化钠溶液加入量的增大而降低, 当氢氧化钠溶液的用量超过 0.4 mL 后, 镍离子的变化趋于平缓, 超过 0.5 mL 后, 镍离子的浓度不再变化, 稳定在 0.088 mg/L 左右, 废水的 pH 值接近于 7, 继续增加氢氧化钠的用量会使

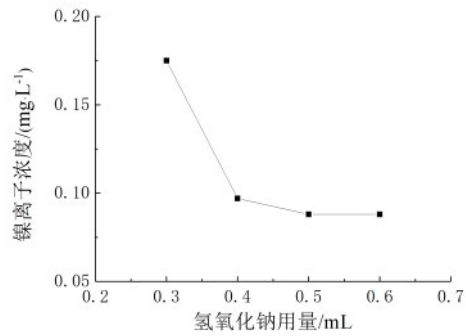


图 4 氢氧化钠用量对镍离子浓度的影响
Fig. 4 Effect of the sodium hydroxide dosage on the nickel ion concentration

废水的 pH 上升,所以最佳的氢氧化钠溶液用量为 0.5 mL。

3 响应面法设计与分析

3.1 实验设计及模型分析

在单因素实验的基础上,利用 Design Expert 10.0 软件对反应温度、反应时间和过硫酸钠用量三个因素进行了响应面设计^[18-19],并根据设计的因素组合进行了实验,并将实验结果列于表 1 中。对模型和各个影响因素进行了可信度分析,模型的方差、*F* 值等如表 2 所示,其中:*A* 表示反应温度;*B* 表示反应时间;*C* 表示 Na₂S₂O₈ 用量;*Y* 表示镍离子的浓度。

根据表 1 中的实验因素设计和实验结果,采用最小二乘法拟合出了本实验的模型方程:

$$Y=1.0761-0.0137A-0.0046B-0.8025C+4.25\times 10^{-5}AB-6.25\times 10^{-4}AC+6.25\times 10^{-4}BC+8.13\times 10^{-5}A^2+6.25\times 10^{-6}B^2+0.4531C^2$$

根据表 2 对模型方程的分析可知,*F* 值和 *P* 值可以衡量影响的显著程度,模型方程的 *F* 值为 48.08,对应的 *P* 值为 0.0003,说明设计的模型具有较高的显著度,在模型的各项因素中,*B*、*C*、*AB*、*A*² 和 *C*² 的 *P* 值小于 0.05,说明这 5 项自变量对模型因变量的影响显著^[20-21],同时,通过比较表 2 中的 *F* 值得出,影响因素 *C* 的 *F* 值(*F*=252.19)最大,其次是 *B* 反应时间,最后是 *A* 反应温度,说明在影响因素的设计范围内,过硫酸钠用量的变化对镍离子浓度的影响最大。

对比各因素的两两交互作用,模型中 *AB* 的 *P* 值小于 0.05, *AC* 和 *BC* 的 *P* 值都大于 0.05,说明 *AB* 的交互作用影响较为显著,而 *AC* 和 *BC* 的交互作用对

表 1 实验设计方案及结果

Tab.1 Experimental design and results

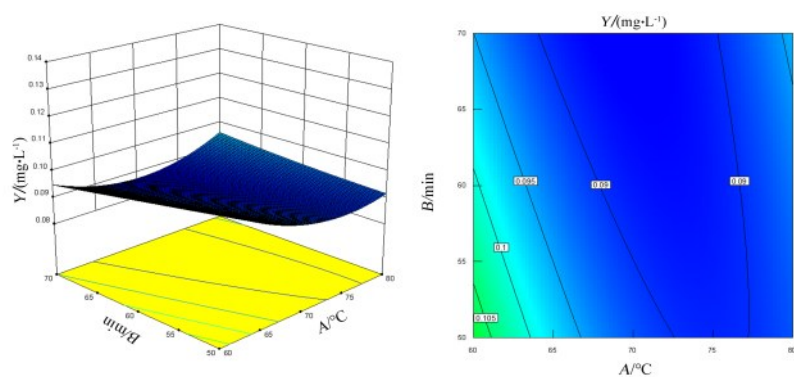
序号	<i>A</i> (反应温度)/°C	<i>B</i> (反应时间)/min	<i>C</i> (Na ₂ S ₂ O ₈ 用量)/g	<i>Y</i> (Ni ²⁺ 浓度)/(mg·L ⁻¹)
1	60	50	0.8	0.108
2	80	50	0.8	0.096
3	60	70	0.8	0.089
4	80	70	0.8	0.094
5	60	60	0.6	0.132
6	80	60	0.6	0.128
7	60	60	1.0	0.103
8	80	60	1.0	0.094
9	70	50	0.6	0.127
10	70	70	0.6	0.122
11	70	50	1.0	0.089
12	70	70	1.0	0.089
13	70	60	0.8	0.088
14	70	60	0.8	0.088
15	70	60	0.8	0.088

表 2 响应面设计模型分析

Tab. 2 Analysis of the response surface design model

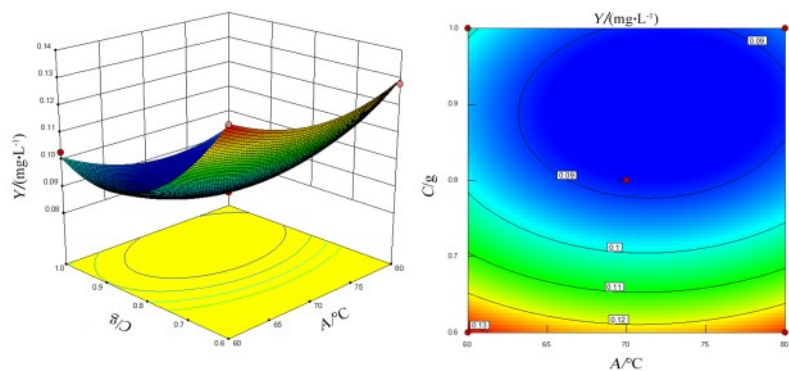
本源	方差和	因素	方差	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值
模型	3.85×10 ⁻³	9	4.28×10 ⁻⁴	48.08	0.0003
<i>A</i> /°C	5.00×10 ⁻⁵	1	5.00×10 ⁻⁵	5.62	0.0639
<i>B</i> /min	8.45×10 ⁻⁵	1	8.45×10 ⁻⁵	9.49	0.0274
<i>C</i> /g	2.25×10 ⁻³	1	2.25×10 ⁻³	252.19	< 0.0001
<i>AB</i>	7.23×10 ⁻⁵	1	7.23×10 ⁻⁵	8.12	0.0359
<i>AC</i>	6.25×10 ⁻⁶	1	6.25×10 ⁻⁶	0.7	0.4402
<i>BC</i>	6.25×10 ⁻⁶	1	6.25×10 ⁻⁶	0.7	0.4402
<i>A</i> ²	2.44×10 ⁻⁴	1	2.44×10 ⁻⁴	27.39	0.0034
<i>B</i> ²	1.44×10 ⁻⁶	1	1.44×10 ⁻⁶	0.16	0.7039
<i>C</i> ²	1.21×10 ⁻³	1	1.21×10 ⁻³	136.29	< 0.0001
残差	4.45×10 ⁻⁵	5	8.90×10 ⁻⁶	—	—
失拟项	4.45×10 ⁻⁵	3	1.48×10 ⁻⁵	—	—
净误差	0	2	0	—	—
校正项	3.90×10 ⁻³	14	—	—	—
<i>R</i> ² =0.9886, <i>R</i> ² _{Adj} =0.9680					

镍离子浓度的影响不显著,其交互作用的等高线图和响应面图列于图 5~图 7 中。由图 5(b)-7(b)可以看出,等高线为近似的椭圆形,在相应的响应面图中表现为凹型曲面,说明各影响因素的变化趋势与单因素实验一致,且在相应的方向上存在明显的极小值点,存在实验的最佳值。



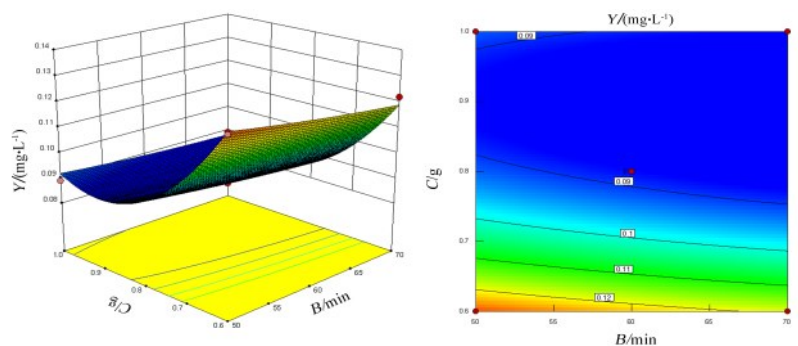
(a) 相应图面

(b) 等高线图

图5 反应温度 A 和反应时间 B 交互作用对镍离子浓度 Y 的影响Fig. 5 Effect of interaction of reaction temperature A and reaction time B on nickel ion concentration Y 

(a) 相应图面

(b) 等高线图

图6 反应温度 A 和过硫酸钠用量 C 交互作用对镍离子浓度 Y 的影响Fig. 6 Effect of reaction temperature A and sodium persulfate dosage C on nickel ion concentration Y 

(a) 相应图面

(b) 等高线图

图7 反应时间 B 和过硫酸钠用量 C 交互作用对镍离子浓度 Y 的影响Fig. 7 Interaction of reaction time B and sodium persulfate dosage C on nickel ion concentration Y

3.2 最优工艺条件及验证

工艺的理论最优条件可以通过求解模型方程得出,计算得 $A=70.24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $B=64.48\text{ min}$, $C=0.78\text{ g}$ 时,镍离子的浓度理论值 $Y=0.0879\text{ mg/L}$ 。为验证模型的准确度,设定 $A=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $B=65\text{ min}$, $C=0.79\text{ g}$,进行三次平行实验得出的镍离子的浓度为 0.0882 mg/L ,实验值与理论计算值的吻合度较高,说明模型具有很高的可信度。

4 结语

本文研究了过硫酸钠热氧化法处理电镀废水的工艺,采用加热法,促进了过硫酸钠中 O-O 键的断裂,加速了硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)的生成,使其进攻酒石酸、乙二胺四乙酸等络合剂,使镍离子在废水中以游离态存在,然后采用化学沉淀法脱除镍离子,达到了处理目的;利用单因素法考察了反应时间、反应温度、过硫酸钠用量和氢氧化钠用量的变化对废水中镍离子的影响,在此基础上进行了响应面法优化,得到了最佳的工艺条件:废水量为 150 mL 时,设置反应温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间 65 min ,过硫酸钠用量为 0.79 g ,30% 的氢氧化钠溶液用量 0.5 mL ,处理后废水的镍离子浓度为 0.0882 mg/L ,低于 0.1 mg/L ,符合 GB 21900—2008《电镀行业污染物国家排放标准》。

参考文献

- [1] 平安. 电镀企业人才质量评估体系构建-评《电镀企业现场管理与技术》[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(11): 48.
- [2] 曾祥婷, 许虹, 田尤, 等. 中国镍资源产业现状及可持续发展策略[J]. 资源与产业, 2015, 17(4): 94-99.
- [3] 张博, 李金花, 周保学, 等. 镀镍废水的资源化回收利用[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(10): 46-50.
- [4] 饶富, 马恩, 郑晓洪, 等. 硫化镍矿中镍提取技术研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(1): 495-507.
- [5] 伊洪丽, 包翠敏, 陈蕊, 等. 化学镀 Ni-P 及 Ni-W-P 镀膜组织及性能对比研究[J]. 材料保护, 2022, 55(9): 102-108.
- [6] 岑雨秋, 高文皓, 周建人. 电镀废水特征污染物的危害及处理方法研究进展[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(9): 31-34.
- [7] 刘刚. 镀镍废水处理技术的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [8] 李鹏, 黄凯, 刘俊友. 电镀废水处理方法进展[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(2): 15-19.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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: 208-216.
- [12] 张卫. 电镀含镍废水处理工艺优化研究[J]. 电镀与精饰, 2021, 41(10): 41-45.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 程计涛, 陈文汨, 张艳军. 过硫酸钠对合成拜耳液中苯甲酸钠的氧化研究[J]. 轻金属, 2022(3): 12-16.
- [16] 张兴俊. 基于硫酸根自由基的高级氧化技术处理双酚 A 废水的试验研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
- [17] 徐祥健. 基于羟基和硫酸根自由基的高级氧化技术降解有机污染物的研究[D]. 湖北: 武汉大学, 2019.
- [18] 唐维, 王全红, 刘永红, 等. 响应面法优化 TiO_2/ACF 光催化连续处理 ARB 废水研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(9): 79-86.
- [19] 庞红星, 王周福, 刘浩, 等. 基于响应面法的氧化物结合碳化硅材料制备工艺优化[J]. 武汉科技大学学报, 2022, 45(6): 438-445.
- [20] 李宝丰, 于鹏飞, 赵宗祺. 响应面法分析天然絮凝剂的污水处理效果[J]. 化学工程师, 2022, 36(8): 47-49.
- [21] 刘雨晴, 景炳年, 谢晓阳, 等. 响应面法优选川芎醇提工艺[J]. 中国药业, 2022, 31(18): 26-29.