

Fenton 氧化-混凝沉淀处理电镀废水中重金属镍的研究^①

蔡文良, 谢艳云

(重庆水利电力职业技术学院, 重庆 402160)

摘要: 以某电镀厂含镍废水为处理对象, 探究 Fenton 氧化-混凝沉淀工艺对重金属镍的去除效果。结果表明, Fenton 氧化的最佳条件为: H_2O_2 投加量 2 mmol/L、 $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比 0.6、初始 pH 值 5、反应时间 80 min; 混凝沉淀的最佳条件为: pH 值 9、PAC 用量 12 mg/L、混凝时间 12 min、助凝剂用量 6 mg/L、沉降时间 60 min; 在此最佳条件下, Fenton 氧化-混凝沉淀工艺处理含镍电镀废水, 镍去除率可达 99.8%, 出水总镍含量低至 0.029 mg/L, 处理后的出水水质满足《电镀污染物排放标准》(GB21900—2008) 表 III 要求。

关键词: 废水处理; 电镀废水; 镍; Fenton 氧化; 混凝沉淀; 助凝剂

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.04.027

文章编号: 0253-6099(2020)04-0106-04

Treatment of Heavy Metal Nickel in Electroplating Wastewater with Fenton Oxidation and Coagulation Precipitation

CAI Wen-liang, XIE Yan-yun

(Chongqing Water Resources and Electric Engineering College, Chongqing 402160, China)

Abstract: The nickel-containing wastewater of an electroplating plant was treated in an experiment by adopting Fenton oxidation and coagulation precipitation process, for studying the removal effect of heavy metal nickel. The results show that under the following optimum conditions, the Fenton oxidation with H_2O_2 dosage of 2 mmol/L, $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ molar ratio of 0.6, an initial pH of 5, the reaction time of 80 min, followed by the coagulation and precipitation process with pH of 9, PAC dosage of 12 mg/L, reaction time of 12 min, coagulant dosage of 6 mg/L and settling time of 60 min, can lead to the nickel removal rate up to 99.8% and the total nickel content in the effluent as low as 0.029 mg/L. It is shown that the quality of the effluent after the treatment has met the requirements stated in Table III of Electroplating Pollutant Discharge Standard (GB21900—2008).

Key words: wastewater treatment; electroplating wastewater; nickel; Fenton oxidation; coagulation precipitation; coagulant

我国电镀企业规模小、数量多、废水排放量大^[1-3]。由于镍质地坚硬且具有耐腐蚀等优点, 在电镀行业中被广泛使用; 电镀废水中重金属镍和有机物浓度都较高, 去除困难^[4-6]。Fenton 氧化是一项广泛使用的氧化技术, 反应迅速、操作过程简单, 无二次污染物质产生^[7-9]; 混凝沉淀法可使水中胶体颗粒混凝进而沉淀去除^[10]。本文以某电镀厂废水处理站原水为对象, 利用 Fenton 氧化除镍后再利用混凝沉淀进行深度处理, 研究了各工艺条件对废水处理效果的影响。

1 实验材料及方法

1.1 实验用水

实验用废水为某电镀厂废水处理站的原水, 废水水质如表 1 所示。

表 1 某电镀厂废水水质

污染物	pH 值	COD/(mg · L ⁻¹)	总镍含量/(mg · L ⁻¹)
镍	2~3	1 230.5	18~24

① 收稿日期: 2020-02-28

基金项目: 重庆市教委科学技术项目(KJ1735448); 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN201803801); 重庆市教委科学技术项目(KJQN201803811); 重庆水利电力职业技术学院人才引进基金项目(KRC201404)

作者简介: 蔡文良(1980-), 男, 黑龙江讷河人, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制工程。

实验目标: 废水处理总镍含量须满足《电镀污染物排放标准》(GB21900—2008)表Ⅲ标准, 即不超过 0.1 mg/L。

1.2 实验方法

取电镀厂含镍废水 100 mL, 用氢氧化钠调节废水 pH 值后, 加入 Fenton 试剂(H_2O_2 和 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), 用磁力搅拌器进行搅拌, 反应后再以氢氧化钠调节 pH 值, 静置一段时间后取上清液, 用原子吸收光谱仪测定上清液中的总镍含量。

2 实验结果和讨论

2.1 Fenton 氧化研究

2.1.1 H_2O_2 投加量对镍去除效果的影响

在 6 个烧杯中分别加入 100 mL 废水水样, 用氢氧化钠调节 pH=5, 设置 H_2O_2 浓度分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 mmol/L, 并按照 $FeSO_4/H_2O_2$ (摩尔比)=1 加入 $FeSO_4$, 用磁力搅拌器搅拌, 反应时间 90 min, 反应后再用氢氧化钠调节 pH=9~12, 沉淀 30 min 后取上清液, 用原子吸收光谱仪测定其中总镍含量。实验结果如图 1 所示。

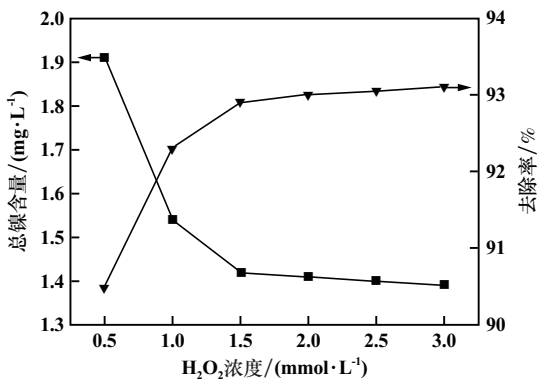


图 1 H_2O_2 浓度对去除总镍的影响

由图 1 可知, 当 H_2O_2 浓度较低时, 随着 H_2O_2 浓度增加, 上清液中残留总镍含量逐渐减少, 去除率不断增大; 当 H_2O_2 浓度为 1.5 mmol/L 时, 镍去除率达到 92.9%; 此后再继续增加 H_2O_2 浓度, 镍去除率不再明显增加。 H_2O_2 投加量过大, 反而会消耗反应系统中的羟基自由基, 对镍去除效果不再有增益, 从反应效果以及经济成本综合考虑, 选择 H_2O_2 投加量为 1.5 mmol/L。

2.1.2 $FeSO_4/H_2O_2$ 摩尔比对镍去除效果的影响

固定 H_2O_2 投加量为 1.5 mmol/L, 以不同 $FeSO_4$ 加入量调整 $FeSO_4/H_2O_2$ 摩尔比, 其他条件不变, $FeSO_4/H_2O_2$ 摩尔比对镍去除效果的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 在 $FeSO_4/H_2O_2$ 摩尔比为 0.05~0.5 时, 上清液中残余镍浓度逐渐下降, 对镍的去除率不断升高; 随着 $FeSO_4/H_2O_2$ 摩尔比增加到 0.5~2 时, 上清液中

镍浓度上升, 去除率明显下降。这是因为当反应系统中 $FeSO_4$ 较少时, 催化 H_2O_2 分解的速度较慢, 随着 $FeSO_4$ 加入量增加, 反应速度增加, 对镍的去除效果加大; $FeSO_4$ 继续增加, 过多的 Fe^{2+} 会与羟基自由基反应生成 Fe^{3+} , 使羟基自由基被消耗, 镍去除率下降。综合考虑, 选择 $FeSO_4/H_2O_2$ 摩尔比为 0.2~0.5。

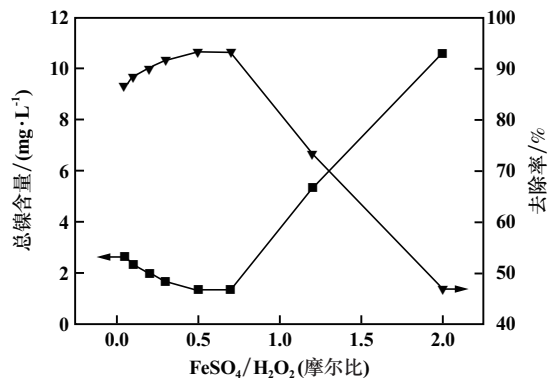


图 2 $FeSO_4/H_2O_2$ (摩尔比) 对去除总镍的影响

2.1.3 初始 pH 值对镍去除效果的影响

固定 $FeSO_4/H_2O_2$ 摩尔比为 0.5, 其他条件不变, 初始 pH 值对镍去除效果的影响如图 3 所示。由图可知, 随着 pH 值升高, 镍去除率逐渐增加, 在 pH=4 时去除率达到最大; pH 值再继续增加, 镍去除率则快速下降。这是因为羟基自由基主要在 Fe^{2+} 的催化下生成, 而 pH 值影响反应系统中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 间的平衡关系, pH 值过低时, 溶液中大量存在 H^+ , 阻碍 Fe^{2+} 的生成, 不足以催化 H_2O_2 产生羟基自由基, 而 pH 值过高, Fe^{2+} 与氢氧根形成沉淀, 难以达到催化效果。因此选择初始 pH=4。

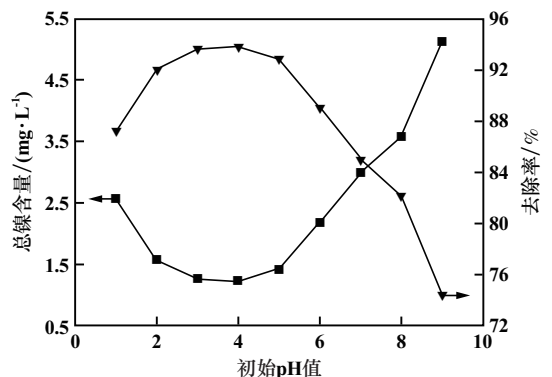


图 3 初始 pH 值对去除总镍的影响

2.1.4 反应时间对镍去除效果的影响

初始 pH=4, 其他条件不变, 反应时间对镍去除效果的影响如图 4 所示。随着反应时间增加, 上清液中残留镍快速下降; 当反应时间超过 90 min 后, 去除率变化不再明显。因此, 反应时间选择 90 min。

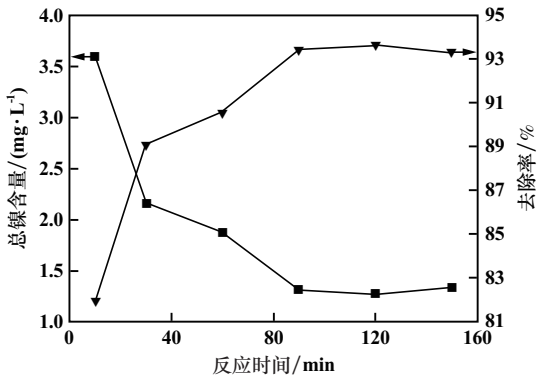


图4 反应时间对去除总镍的影响

2.1.5 Fenton 氧化综合实验

根据 Fenton 氧化单因素实验结果,配合正交实验及结果,确定 Fenton 氧化工艺最佳条件为: H_2O_2 投加量 2 mmol/L , $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比 0.6,初始 pH 值 5,反应时间 80 min。在最佳工艺条件下处理废水后,出水中总镍含量 1.19 mg/L ,镍去除率 94.1%。虽然 Fenton 氧化工艺能去除废水中大部分镍,但仍不满足《电镀污染物排放标准》(GB21900—2008)表Ⅲ要求。

2.2 混凝沉淀研究

Fenton 氧化工艺可以将废水中的大部分镍去除,但出水中的镍浓度依然超过 0.1 mg/L 的排放标准,因此还需进一步深度处理。本文以 PAC 为混凝剂,研究其深度处理含镍废水效果。

2.2.1 pH 值对混凝沉淀的影响

在 9 个烧杯中分别加入经 Fenton 氧化最佳条件下反应所得废水水样 100 mL ,分别调节 pH 值为 4,5,6,7,8,9,10,11,12,加入 PAC 10 mg/L ,用磁力搅拌器搅拌,反应 20 min 后加入助凝剂 PAM 10 mg/L ,继续搅拌反应 20 min 后静置 90 min,取上清液测定总镍含量,初始 pH 值对混凝沉淀效果的影响如图 5 所示。由图可知,在 pH 值 4~7 范围内,镍去除率快速增加;在 $\text{pH}=7$ 时,镍去除率达到 99.6%; $\text{pH}>7$ 后,镍去除率没有明显变化。因此,确定混凝沉淀的 pH 值为 7。

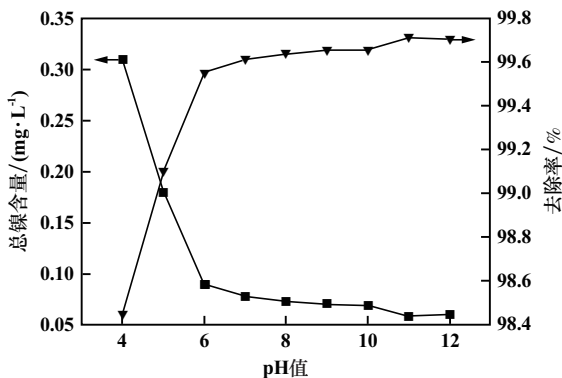


图5 混凝沉淀 pH 值对总镍去除率的影响

2.2.2 PAC 用量对混凝沉淀的影响

pH 值为 7,其他条件不变,PAC 用量对混凝沉淀的影响如图 6 所示。由图可知,随着 PAC 投加量增加,上清液中镍含量先快速减少之后缓慢波动;在投加量为 $0\sim 12 \text{ mg/L}$ 时,随着 PAC 投加量增加,镍去除率快速增加;PAC 用量为 12 mg/L 时,镍去除率达到 99.8%;再继续增加 PAC 投加量,去除率缓慢波动。因此确定 PAC 投加量为 12 mg/L 。

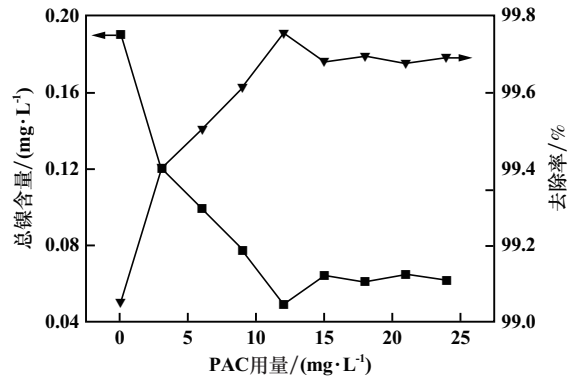


图6 PAC 用量对去除总镍的影响

2.2.3 混凝时间对混凝沉淀的影响

固定 PAC 用量为 12 mg/L ,其他条件不变,混凝时间对混凝沉淀的影响如图 7 所示。由图可见,随着混凝时间增加,镍去除率先上升后下降;混凝时间为 10 min 时,去除率最高,达到 99.7%。因此确定混凝时间为 10 min 。

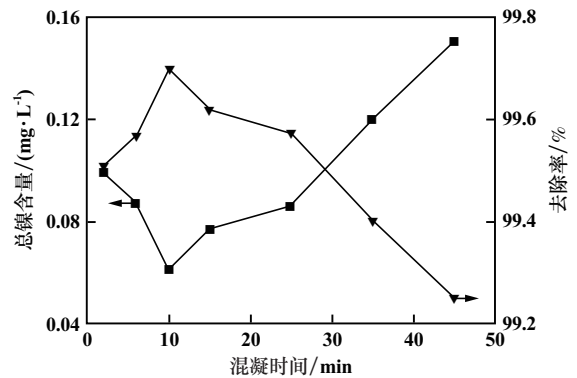


图7 混凝时间对去除总镍的影响

2.2.4 沉降时间对混凝沉淀的影响

固定混凝时间为 10 min ,其他条件不变,沉降时间对混凝沉淀的影响如图 8 所示。由图可知,随着沉降时间增加,镍去除率逐渐升高,沉降时间 60 min 时,镍去除率达到最大,为 99.7%。因此选择沉降时间为 60 min 。

2.2.5 助凝剂用量对混凝沉淀的影响

固定沉降时间为 60 min ,其他条件不变,助凝剂 PAM 用量对混凝沉淀的影响如图 9 所示。由图可见,

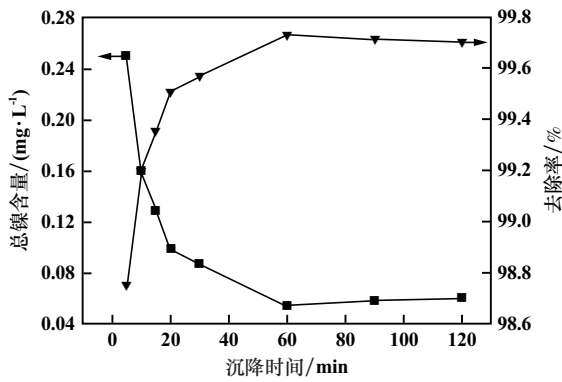


图8 沉降时间对去除总镍的影响

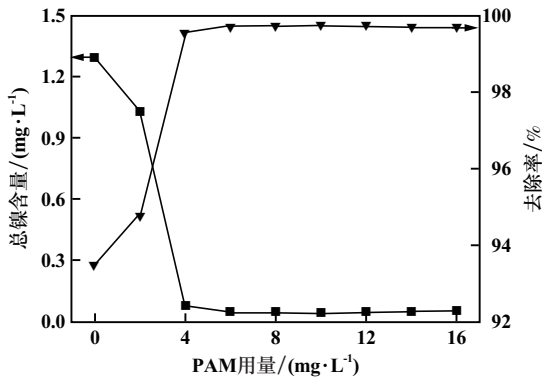


图9 PAM用量对去除总镍的影响

随着PAM用量增加,镍去除率先快速下降,在PAM用量为6 mg/L时,镍去除率最高,为99.7%;之后再增加PAM用量,去除率基本无变化。因此确定助凝剂PAM用量为6 mg/L。

2.2.6 混凝沉淀综合实验

根据混凝沉淀工艺单因素实验结果,并结合正交实验及结果,确定混凝沉淀工艺最佳条件为:pH=9, PAC用量12 mg/L,混凝时间12 min,助凝剂用量6 mg/L,沉降时间60 min。在最佳工艺条件下,废水处理水中总镍含量为0.029 mg/L,镍去除率为99.8%,出水满足《电镀污染物排放标准》(GB21900—2008)表Ⅲ要求。

3 结 论

1) Fenton 氧化反应的最佳实验条件为: H_2O_2 投加量 2 mmol/L, $FeSO_4/H_2O_2$ 摩尔比 0.6, 初始 pH=5, 反应时间 80 min。最佳工艺条件下处理废水,出水总镍含量为 1.19 mg/L,镍去除率为 94.1%。

2) 电镀废水经 Fenton 氧化最佳工艺条件处理后,进行混凝沉淀反应,最佳条件为:pH=9, PAC 用量 12 mg/L,混凝时间 12 min,助凝剂用量 6 mg/L,沉降时间 60 min。最佳工艺条件下处理废水,出水总镍含量为 0.029 mg/L,镍去除率为 99.8%。

3) 应用 Fenton 氧化-混凝沉淀工艺处理该电镀厂废水,有效去除了废水中的镍,出水水质满足《电镀污染物排放标准》(GB21900—2008)表Ⅲ要求。

参考文献:

- [1] 张 霄. 电镀废水治理与回用技术的研究[J]. 电镀与环保, 2020,40(2):91-92.
- [2] 凌 晨,吴 帅,李平海,等. 无氰电镀废水中重金属高效去除技术研究进展[J]. 矿冶工程, 2019,39(6):92-96.
- [3] 李 康. 电镀废水处理技术的研究进展[J]. 环境与发展, 2018(1):94-96.
- [4] 戴文灿,周发庭. 电镀含镍废水治理技术研究现状及展望[J]. 工业水处理, 2015,35(7):14-18.
- [5] 陈俊峰,刘金玲,邓 超,等. 电镀废水化学法综合处理及回用工程设计[J]. 电镀与精饰, 2019,41(5):33-37.
- [6] 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):36-39.
- [7] 孙 磊,吴江求,曹学锋,等. 微电解 Fenton 法处理有机废水可行性研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(1):101-104.
- [8] 仙 光,张光明,刘毓璨,等. Fenton 法处理电镀有机废水[J]. 环境工程学报, 2018,12(4):1007-1012.
- [9] 封 敏. UV/Fenton 法处理低浓度含镍络合废水研究[J]. 水生态学杂志, 2019,40(2):82-87.
- [10] 王文龙,胡洪营,刘玉红,等. 混凝和强化混凝对印染废水中锑(V)的去除特性[J]. 环境科学学报, 2019,39(10):3374-3380.

引用本文: 蔡文良,谢艳云. Fenton 氧化-混凝沉淀处理电镀废水中重金属镍的研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(4):106-109.