



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202005139

中图分类号 X52

文献标识码 A

林伟雄, 顾海奇, 武纯, 等. 响应面法优化化学沉淀螯合生物絮凝处理含镍废水[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 493-500.

LIN Weixiong, GU Haiqi, WU Chun, et al. Optimization of Ni(II) wastewater treatment by the combination of chemical precipitation and bio-flocculation using response surface methodology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 493-500.

响应面法优化化学沉淀螯合生物絮凝处理含镍废水

林伟雄^{1,*}, 顾海奇², 武纯³, 周佳丽², 杨帆⁴, 叶子玮⁴, 孙水裕^{2,4}

1. 肇庆学院环境与化学工程学院, 肇庆 526061

2. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

3. 广东源泉检测技术有限公司, 佛山 528225

4. 广东环境保护工程职业学院, 佛山 528216

第一作者: 林伟雄(1988—), 男, 博士, 讲师。研究方向: 重金属污染治理等。E-mail: linweixiong@zqu.edu.cn

*通信作者

摘要 采用化学沉淀螯合自制生物絮凝的处理工艺处理含镍的模拟废水。首先, 考察了不同的提取方法对脱水污泥提取的生物絮凝剂的絮凝效果的影响, 进而确定生物絮凝剂的提取方法。然后, 考察了不同的化学沉淀剂与生物絮凝剂组合处理含镍废水的能力, 并采用 Plackett-Burman 设计法结合响应曲面法筛选优化了化学沉淀螯合生物絮凝处理含镍废水的工艺参数。结果表明: 在碱性条件下, 以 80 ℃ 加热 10 min, 再以 12 000 r·min⁻¹ 离心 10 min 的提取条件下提取的生物絮凝剂絮凝效果较好, 氢氧化钙作为沉淀剂能更有效提高化学沉淀螯合生物絮凝处理含镍废水的处理效果, 处理工艺的主要影响因素为氢氧化钙的投加量和生物絮凝剂的投加量, 其处理 50 mg·L⁻¹ 含镍废水的最优的处理工艺参数为氢氧化钙投加量为 50 mg·L⁻¹, 生物絮凝剂投加量为 73.35 mg·L⁻¹, 在此条件下, Ni(II) 的去除率可达 99% 以上。

关键词 生物絮凝; 脱水污泥; 曲面优化; 化学沉淀; 含镍废水

金属镍由于其质地坚硬且具有能够高度磨光、化学稳定性好、耐腐蚀等优点, 被广泛应用到金属表面修饰处理中^[1]。利用镍进行金属表面修饰处理过程中会产生大量的含镍废水, 由于废水中含有的镍离子不能被环境中生物所降解或固化, 故存在随着食物链而不断被富集的风险^[2]。由于镍是常见的致敏性金属, 环境中不断累积的镍将对环境和人类产生严重的危害^[3-4]。因此, 镍被我国列为典型重金属污染物, 属于第一类污染物, 在排放前必须进行严格的处理达到国家的排放标准后才能排放。现有的含镍废水常用处理方法有化学沉淀法^[5-7]、混凝法^[8]、吸附法^[9-11]、离子交换法^[12-13]、电解法^[14-16]和生物法^[12-13]等。其中, 化学沉淀法由于操作流程简单、运行管理要求低, 已被广泛推广到工业应用中。然而, 单独的利用化学沉淀处理含镍废水的效果和效率均不能较好的

收稿日期: 2020-05-25; 录用日期: 2020-09-13

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFD0800702); 广东省高校青年创新项目(2017GkQNCX043); 佛山市科技创新项目(2017AG100072); 肇庆学院科研基金资助项目(201914, 2018010172)

达到生产的要求。

为了提高处理效果,可采用化学沉淀整合絮凝法来处理含镍废水。生物絮凝剂由于去其具有无毒性可被降解、絮凝效率高等优点,在絮凝处理重金属废水中得到了广泛的关注^[17]。已有研究^[18]表明,微生物分泌的多糖和蛋白质等具有良好的絮凝能力,脱水污泥中包含大量的蛋白质和多糖类物质,是制备生物絮凝剂的潜在原料。已有研究人员利用脱水污泥为原料发酵生产生物絮凝剂,然而该方法操作复杂,且耗时较长,培养条件苛刻,制备成本较高。因此,直接提取脱水污泥中的有效絮凝成分成为了降低生物絮凝剂成本的理想方法。

本研究以脱水污泥为原料,提取生物絮凝剂,考察了不同提取方法对脱水污泥中絮凝有效成分的提取影响,确定了最优的脱水污泥提取絮凝剂方法,以期降低生物絮凝剂的生产成本;同时,采用化学沉淀整合生物絮凝的方法处理含镍废水,考察了不同化学沉淀剂与生物絮凝剂整合工艺处理含镍废水的能力,并且采用 Plackett-Burman 设计法结合响应曲面法筛选优化了化学沉淀整合生物絮凝处理含镍废水的工艺参数。本研究取得的结果可为化学沉淀整合生物絮凝处理含镍废水的工业应用提供有效的数据参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验过程中使用到的硝酸镍、氢氧化钠、氢氧化钙、氯化钙、高岭土等化学药剂均为分析纯。生物絮凝剂为实验室从脱水污泥提取的生物絮凝剂。脱水污泥取自佛山禅城某生活污水处理厂的污泥脱水机房(污泥含水率为77%,有机质含量为36.78%),该污水处理厂处理工艺采用UNITANK工艺,污泥取回后,按固液比(1:7)的比例加入纯水,充分混匀后静置去除上清液,重复清洗3遍污泥后,清洗后的脱水污泥利用冷冻干燥机进行冷冻干燥成粉末状。

1.2 实验仪器

数显恒温水浴锅(HH-S2,常州万达升实验仪器有限公司);超声波清洗仪(GTSONIC-D20,广东固特超声股份有限公司);冷冻高速离心机(FC-18R,广州市方统生物科技有限公司);台式全温振荡器(ZQTY-70S,上海知楚仪器有限公司);原子吸收分光光度计(200AA,安捷伦科技有限公司);紫外-可见分光光度计(UV-1800,日本岛津制作所);电子分析天平(AS 220.RS, RADWAG公司);pH计(ST-2100,美国OHAUS公司);恒温磁力搅拌器(HJ-6B,常州朗越仪器制造有限公司);六联混凝实验搅拌机(ZR4-6,常州德图精密仪器有限公司);冷冻干燥机(LGJ-10D,北京四环科学仪器厂有限公司)。

1.3 实验方法

1)生物絮凝剂的制备实验。每次取冻干脱水污泥3g,分别在不同pH下,以超声(40kHz)、离心(12000 r·min⁻¹)和加热(80℃)两两组合的方式进行提取,具体的提取操作如表1所示。将提取后的生物絮凝剂提取液进行冷冻冻干为粉末,该粉末为生物絮凝剂的成品。

分别称取制备的1[#]~9[#]粉末生物絮凝剂100mg,投加到100mL的5g·L⁻¹高岭土悬浮液中,加入100mg氯化钙后,以160r·min⁻¹快搅40s、80r·min⁻¹慢搅260s后,静置15min。以上清液浊度的去除率作为评价生物絮凝剂的

表1 提取操作参数

Table 1 Extraction operation parameters

| 编号 | pH | 加热时间/min | 超声时间/min | 离心时间/min |
|----------------|----|----------|----------|----------|
| 1 [#] | 2 | — | 10 | 10 |
| 2 [#] | 2 | 10 | 10 | — |
| 3 [#] | 2 | 10 | — | 10 |
| 4 [#] | 7 | — | 10 | 10 |
| 5 [#] | 7 | 10 | 10 | — |
| 6 [#] | 7 | 10 | — | 10 |
| 7 [#] | 12 | — | 10 | 10 |
| 8 [#] | 12 | 10 | 10 | — |
| 9 [#] | 12 | 10 | — | 10 |

性能指标，浊度的去除率按式 (1) 计算。每组实验设 3 个平行样，以 3 组平行样的平均值为最终实验结果。取浊度去除率最高的制备方法为生物絮凝剂的最终制备方法。

$$\eta = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中： η 为去除率； C_i 为初始浊度，NTU； C_e 为处理后上清液浊度，NTU。

2) 重金属沉淀剂的筛选实验。分别考察氢氧化钙、氢氧化钠及其用量对含镍废水中镍离子的沉淀效果，筛选确定重金属沉淀剂的种类和用量。配置 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟含镍废水，分别往 100 mL 模拟废水中投加氢氧化钙和氢氧化钠，其浓度分别为 100、90、80、70、60 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，以 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快搅 2 min 后，投加 10 mg 氯化钙和 10 mg 生物絮凝剂后，再以 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快搅 40 s、 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢搅 260 s 后，静置沉淀 30 min，取上清液测定溶液中镍离子的含量。每组实验设 3 个平行样，以 3 组平行样的平均值为最终实验结果。

3) 实验设计优化沉淀整合生物絮凝处理工艺参数。Plackett-Burman 设计法筛选影响沉淀整合生物絮凝处理工艺的显著因素。根据重金属沉淀剂筛选实验的结果，选择重金属沉淀剂的投量 (X_1)、氯化钙的投加量 (X_2)、生物絮凝剂的投加量 (X_3)、絮凝搅拌强度 (X_4)、沉淀时间 (X_5) 作为可控因素进行设计，设计 7 个因子及实验次数 12 次的 Plackett-Burman 实验设计，以筛选影响沉淀整合生物絮凝处理工艺的显著因素，同时预留 2 个虚拟变量 (X_6 和 X_7) 作为误差分析。每个因素分别取低水平 (-1) 和高水平 (+1) 2 个水平，以模拟废水中镍离子的去除率为评价指标，采用 Minitab 17 进行实验设计、数据分析及模型建立。Plackett-Burman 实验设计的设计因素水平及编码见表 2。

4) 响应曲面分析法优化沉淀整合生物絮凝处理工艺的最佳参数。以 Plackett-Burman 设计法的筛选出的显著因素进行 Box-Behnken 实验设计，采用 Minitab17 对实验进行回归分析并且进行误差分析，建立显著因素与响应值之间的函数关系，对沉淀整合生物絮凝处理工艺的工艺参数进行优化设计，建立预测模型。

5) 验证实验。利用 Box-Behnken 实验设计预测模型预测最优的工艺参数进行 3 次平行实验，取平均值，与预测的去除率进行比较，从而验证模型的可靠性，进而得出最终优化结果。

表 2 Plackett-Burman 实验因素水平及编码

Table 2 Levels and factors of Plackett-Burman experiment

| 因素 | 编码 | 各水平编码取值 | |
|---|-------|---------|----|
| | | 1 | -1 |
| 重金属沉淀剂投加量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | X_1 | 50 | 25 |
| 氯化钙投加量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | X_2 | 50 | 0 |
| 生物絮凝剂的投加量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | X_3 | 100 | 50 |
| 絮凝搅拌强度/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) | X_4 | 50 | 25 |
| 沉淀时间/min | X_5 | 30 | 10 |
| 虚拟变量1 | X_6 | 1 | -1 |
| 虚拟变量2 | X_7 | 1 | -1 |

2 结果与讨论

2.1 制备方法对生物絮凝剂的絮凝效果的影响

脱水污泥中包含大量的蛋白质和多糖类物质，已有研究表明，微生物分泌的多糖和蛋白质等具有良好的絮凝能力。为了提高生物絮凝剂的絮凝性能，首先需要将污泥中的絮凝成分有效提取出来。单一的提取方法效率较低，现采用多种提取方法组合来提高污泥中的絮凝成分的提取效率。采用不同组合提取方法对生物絮凝剂的絮凝效果的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出，随着提取的环境的 pH 提高，提取的生物絮凝剂的絮凝效果逐渐提高。由于碱性条件下能破坏微生物的结构，同时改变絮凝有效成分的水溶性，从而使更多的絮凝有效成分得以释放，进而提高了生物絮凝剂的絮凝效果。同时，不同酸碱度的提取环境，可能也改变了提取的生物絮凝剂的表面电荷。碱性条件下提取的生物絮凝剂由于大量的氢氧根的存在，中和了生物絮凝剂表面的氢离子，提高了生物絮凝剂表面的有效吸附位点。同时，通过碱性提取的生物絮凝剂其表面存在与重金属

离子相反的电荷,有利于生物絮凝剂与重金属离子及其沉淀物的相互接触,减少生物絮凝剂与重金属离子之间的相互斥力减弱,从而有利于生物絮凝剂与重金属沉淀物之间的桥联作用,促进架桥形成和颗粒沉淀。在碱性条件下,超声+离心(7[#])、加热+超声(8[#])和加热+离心(9[#])的不同组合提取的生物絮凝剂的絮凝效果较为接近,以加热+离心的组合絮凝效果组合最好。因为加热能够有效的破坏污泥的结构,释放更多的有效组分,辅助高速离心,能更有效的将释放的有效组分从污泥中分离出来,提高其提取率^[19-21]。因此,生物絮凝剂的最佳提取方法为在碱性条件下,80℃加热10min后再以12000 r·min⁻¹离心10min。

2.2 重金属沉淀剂的筛选实验

针对重金属镍的处理常将离子态镍转化成氢氧化镍不溶物,再利用混凝沉淀的方法去除。本实验选择氢氧化钠和氢氧化钙作为沉淀剂,考察其与生物絮凝剂协同处理含镍废水。如图2所示,在沉淀剂投加量的大于70 mg·L⁻¹时,氢氧化钠整合生物絮凝和氢氧化钙整合生物絮凝处理镍的效果比较接近,镍去除率均超过90%。然而,在沉淀剂投加量小于70 mg·L⁻¹时,氢氧化钠整合生物絮凝较氢氧化钙整合生物絮凝处理镍的效果差。钙离子可以加强生物絮凝剂的桥联作用和中和作用,同时可以通过中和作用,增强生物絮凝剂对颗粒物的最初吸附,进而强化微粒间的架桥作用,激发絮凝活性。已有的研究表明,钙离子浓度增加能够有效提高絮凝效果^[22]。选用氢氧化钙作为沉淀剂,在同等投加量的情况下,体系的钙离子浓度较氢氧化钠体系的高,进而较氢氧化钠的处理效果好。因此,确定使用氢氧化钙作为沉淀整合生物絮凝的重金属沉淀剂。

2.3 沉淀整合生物絮凝处理含镍废水的显著因素筛选实验

根据表2的影响因素与水平,利用Plackett-Burman设计法进行实验设计,共12组实验,每组实验进行3次,结果取平均值。Plackett-Burman实验设计及结果如表3所示。

利用Minitab17对Plackett-Burman设计的各因素水平及响应值进行方差分析评价,评价结果如表4所示。由表4可以看出,实验模型的 P 为0.001,远远小于0.05,说明实验模型回归方程是显著的,拟合性好^[23]。 t 和 P 用于检验因素影响的显著性,因素影响约显著, t 值越大, P 值越小。由表4中各因素水平的 t 值和 P 值大小可以看出,沉淀整合生物絮凝处理含镍废水的操作因素的影响因子依次为 $X_1 > X_3 > X_2 > X_4 > X_5$ 。其中絮凝搅拌强度的 P 值为 $0.745 < 0.8$,沉淀时间 P 值为0.997,即

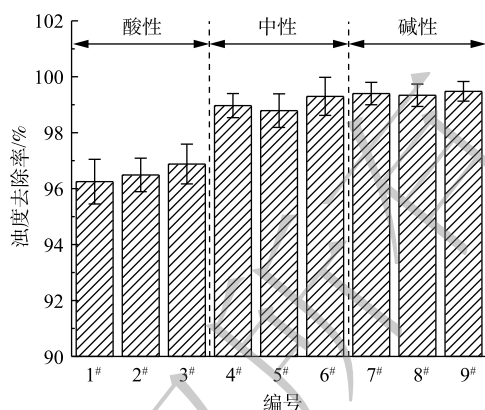


图1 制备方法对生物絮凝剂的絮凝效果的影响
Fig. 1 Effect of preparation method on the flocculation effect of bio-flocculant

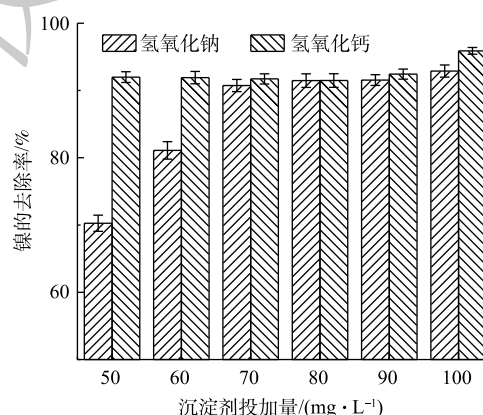


图2 不同沉淀剂对沉淀整合生物絮凝处理含镍废水的影响

Fig. 2 Effect of different precipitation agents on the nickel-containing wastewater treatment by precipitation-bioflocculation

絮凝搅拌强度和沉淀时间对于实验结果的影响均小于 20%，说明絮凝搅拌强度和沉淀时间对实验结果影响不显著。重金属沉淀剂投加量和生物絮凝剂的投加量的 P 值均小于 0.01，说明重金属沉淀剂投加量和生物絮凝剂的投加量为影响实验结果的显著因素，确定其为 Box-Behnken 实验的关键因素。同时，考虑到氯化钙的投加量对生物絮凝剂存在一定的促进作用，故将氯化钙投加量也列为 Box-Behnken 实验的关键因素。

2.4 沉淀螯合生物絮凝处理含镍废水预测模型的建立

运用响应曲面法预测最优工艺条件的优势在于设计的实验次数少、能建立高精度的回归方程、预测准确性高。因此，利用响应曲面优化分析法研究重金属沉淀剂投加量、生物絮凝剂的投加量和氯化钙投加量 3 个因素，对沉淀螯合生物絮凝处理含镍废水影响的作用，在实验范围内对吸附条件进行优化。本实验采用 Box-Behnken 响应面优化实验设计分别在低 (-1)、中 (0)、高 (1) 的 3 个水平上对吸附实验进行中心复合设计，设计 3 因子 3 水平的响应面分析实验，中心点设置 3 次重复。同时，由表 4 的 t 值可以看出，重金属沉淀剂投加量、生物絮凝剂的投加量和氯化钙投加量的 t 值均大于 0，说明其为正效应，去除率应依次增大，因此确定实验的范围采用 Plackett-Burman 实验设计的相应水平，实验因子及水平和实验结果如表 5 和表 6 所示。

利用 Minitab 17 对 Box-Behnken 设计的各因素水平及响应值进行回归拟合分析，回归方程如式 (2) 所示。

$$Y = -0.382 + 0.3439X_1 + 0.0134X_2 + 0.0679X_3 - 0.02115X_1^2 + 0.00070X_2^2 - 0.00219X_3^2 - 0.00774X_1X_2 - 0.00513X_1X_3 + 0.00152X_2X_3 \quad (2)$$

同时，进行了显著性和方差分析评价，回归模型的 $R^2=0.9901$ ，这表明改模型拟合程度良好，仅有 0.99% 的变异不能由该模型解释，说明实验设计可靠。显著性和方差分析分析结果如表 7 所示。由表 7 可见，回归模型 $P=0.000<0.05$ ，这说明拟合的回归模型是显著的，预测模型能很好地解释实验数据的变异性；模型的失拟项 P 为 0.859，表明模型失拟不显著，说明预测模型较为稳定，可以与实验数据进行较好地拟合。同时，由线性 P 值可以看出，模型线性影响是显著的，而平方影响和交互作用影响的 P 值均大于 0.05，说明其影响是不显著的，实验因子对响应值的影响为线

表 3 Plackett-Burman 实验设计及响应值
Table 3 Experimental design and response factors of Plackett-Burman experiment

| 编号 | 因素 | | | | | | | Ni(II)平均去除率/% |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|
| | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | X_5 | X_6 | X_7 | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 48.31 |
| 2 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 45.68 |
| 3 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 71.88 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 99.86 |
| 5 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 95.78 |
| 6 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 69.63 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 93.62 |
| 8 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 94.44 |
| 9 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 99.90 |
| 10 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 65.25 |
| 11 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 37.74 |
| 12 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 99.48 |

表 4 Plackett-Burman 实验分析结果
Table 4 Analytic result of Plackett-Burman experiment

| 因素 | t | P | 显著性排序 |
|-------|-------|-------|-------|
| X_1 | 10.23 | 0.000 | 1 |
| X_2 | 1.38 | 0.217 | 3 |
| X_3 | 3.78 | 0.009 | 2 |
| X_4 | 0.35 | 0.737 | 4 |
| X_5 | -0.02 | 0.984 | 5 |

注：模型 P 值 ≤ 0.001 。

表 5 Box-Behnken 自变量因素及其水平
Table 5 Factors and levels of Box-Behnken design

| 因素 | 编码 | 各水平编码取值 | | |
|---|-------|---------|------|-----|
| | | -1 | 0 | 1 |
| 氢氧化钙投加量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | X_1 | 25 | 37.5 | 50 |
| 氯化钙投加量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | X_2 | 0 | 25 | 50 |
| 生物絮凝剂的投加量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | X_3 | 50 | 75 | 100 |

表6 Box-Behnken 实验设计及其响应值

Table 6 Experimental design and response factors of Box-Behnken experiment

| 编号 | 因素 | | | Ni(II)平均去除率/% |
|----|-------|-------|-------|---------------|
| | X_1 | X_2 | X_3 | |
| 1 | -1 | 1 | 0 | 68.93 |
| 2 | 0 | -1 | -1 | 80.18 |
| 3 | 0 | -1 | 1 | 88.83 |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 82.25 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 87.76 |
| 6 | -1 | 0 | -1 | 57.53 |
| 7 | -1 | 0 | 1 | 69.77 |
| 8 | 0 | 1 | -1 | 76.39 |
| 9 | 0 | 1 | 1 | 88.85 |
| 10 | -1 | -1 | 0 | 62.95 |
| 11 | 1 | 1 | 0 | 95.46 |
| 12 | 1 | 0 | 1 | 98.90 |
| 13 | 1 | -1 | 0 | 99.86 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 83.48 |
| 15 | 1 | 0 | -1 | 93.08 |

表7 Box-Behnken 实验结果方差分析

Table 7 Analysis of variance (ANOVA) test for Box-Behnken experiment result

| 来源 | 自由度 | F | P |
|-------|-----|--------|-------|
| 回归模型 | 9 | 55.84 | 0.000 |
| 线性 | 3 | 161.39 | 0.000 |
| X_1 | 1 | 442.31 | 0.000 |
| X_2 | 1 | 0.06 | 0.815 |
| X_3 | 1 | 41.81 | 0.001 |
| 平方 | 3 | 3.43 | 0.109 |
| 交互作用 | 3 | 2.71 | 0.155 |
| 误差 | 5 | | |
| 失拟 | 3 | 0.25 | 0.859 |
| 纯误差 | 2 | | |
| 合计 | 14 | | |

性关系。

2.5 验证和优化

根据模型预测的 Ni(II) 去除率与实验值进行拟合, 拟合结果如图 3 所示。由图 3 可知, 预测值与实验值的线性拟合 R^2 为 0.996, 说明模型预测的结果能够很好地跟实际实验结果吻合, 说明该模型能够用于氢氧化钙耦合生物絮凝剂处理含 Ni(II) 的废水中。在 Ni(II) 初始浓度 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 根据软件预测最大的去除率为 100% 时, 工艺参数优化条件为: 氢氧化钙投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氯化钙投加量为 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 生物絮凝剂投加量为 $73.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

根据该条件, 在实验室所能达到的精度线, 对回归分析结果进行了实验验证, 3 次重复实验结果分别为 99.35%、99.16% 和 99.2%, 实验结果均与预测结果基本吻合, 表明优化结果与拟合方程合理, 能够较准确地反映氢氧化钙投加量、氯化钙投加量和生物絮凝剂投加量对沉淀整合生物絮凝剂处理含 Ni(II) 废水的影响情况。

3 结论

1) 碱性条件有利于脱水污泥中絮凝有效成分的提取, 生物絮凝剂的提取方法为在碱性条件下、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热 10 min 后, 再以 $12\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min。

2) 氢氧化钙作为沉淀剂能够有效提高沉淀整合生物絮凝剂处理含镍废水的处理效果。

3) 沉淀整合生物处理含镍废水中镍的影响因素的显著性为重金属沉淀剂投加量 > 生物絮凝剂的

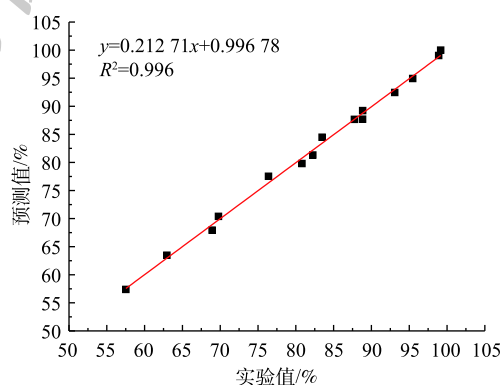


图3 模型预测值与实验值的拟合结果

Fig. 3 Fitting results of model predictions and experimental values

投加量>氯化钙投加量>絮凝搅拌强度>沉淀时间, 其中, 重金属沉淀剂投加量 ($P=0$) 和生物絮凝剂的投加量 ($P=0.009$) 为主要的控制因素。

4) Box-Behnken 响应面优化拟合模型能有效吻合实际处理效果 ($R^2=0.9901$), 根据模型预测, 处理 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 含镍废水的最优处理工艺参数为: 氢氧化钙投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 生物絮凝剂投加量为 $73.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在此条件下, Ni(II) 的去除率可达 99% 以上。

参考文献

- [1] BULASARA V 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.
- [2] 聂发辉, 刘荣荣, 张慧敏, 等. 工业废水中镍的去除与回收技术及相关研究进展[J]. *水处理技术*, 2015, 41(11): 7-14.
- [3] 王洪刚, 李淑民, 韩永艳. 含镍电镀废水处理技术研究进展[J]. *河北化工*, 2012, 35(4): 57-60.
- [4] 任志宏. 重金属废水中含镍废水的处理[J]. *应用技术*, 2007, 2(2): 72-76.
- [5] 赵盈利, 谢洪勇, 陈卫东, 等. 硫化钠沉淀法处理含镍废水[J]. *中国粉体技术*, 2017, 23(4): 94-97.
- [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): 1151-1154.
- [7] 郭琳, 查红平, 廖小刚, 等. 化学沉淀法处理线路板厂含镍废水[J]. *环境工程*, 2011, 29(4): 50-53.
- [8] 杨丽芳, 张志军, 张文波. 混凝法处理含镍电镀废水[J]. *电镀与环保*, 2011, 31(3): 45-47.
- [9] 郭森, 代立波, 黄佳佳, 等. 亚胺二乙酰胺纤维对含镍废水的选择性吸附与再生研究[J]. *离子交换与吸附*, 2015, 31(5): 410-416.
- [10] 刘德泽, 高嘉颖, 钟璐, 等. 氧化石墨烯/海藻酸钠复合材料的制备及其对 Ni^{2+} 吸附工艺研究[J]. *辽宁化工*, 2020, 49(4): 364-366.
- [11] 田红, 夏德强, 马娅. 壳聚糖处理含镍废水吸附热力学研究[J]. *兰州石化职业技术学院学报*, 2016, 16(4): 1-3.
- [12] 鲁金凤, 石紫龙, 高令杰, 等. 电子垃圾废水处理工艺最新研究进展[J]. *水处理技术*, 2016, 42(3): 1-6.
- [13] 冯彬, 张利民. 电镀重金属废水治理技术研究现状及展望[J]. *江苏环境科技*, 2004, 17(3): 38-40.
- [14] 刘畅. 膜电解法处理含镍废水的研究[J]. *环境科学与管理*, 2015, 40(5): 74-76.
- [15] HORIKAWA K, HIRASAWA I. Removal and recovery of nickel ion from wastewater of electroless plating by reduction crystallization[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2000, 17(6): 629-632.
- [16] 张少峰, 胡熙恩. 脉冲电解法处理含镍废水[J]. *环境科学与管理*, 2011, 36(11): 91-95.
- [17] 刘伟. 新型生物絮凝剂协同处理重金属废水的研究与应用[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [18] 孙杰. 污泥絮凝剂的制备及其絮凝性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [19] 邢奕, 王志强, 洪晨, 等. 不同pH值下胞外聚合物对污泥脱水性能及束缚水含量的影响[J]. *工程科学学报*, 2015, 37(10): 1387-1395.
- [20] HWANG J, ZHANG L, SEO S, et al. Protein recovery from excess sludge for its use as animal feed[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(18): 8949-8954.
- [21] 林伟雄, 顾海奇, 郑诗琳, 等. 不同提取方法对活性污泥胞外聚合物吸附废水中Cd(II)效能的影响[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(3): 829-834.
- [22] 周健, 罗勇, 龙腾锐, 等. 胞外聚合物、 Ca^{2+} 及pH值对生物絮凝作用的影响[J]. *中国环境科学*, 2004, 23(4): 54-58.
- [23] 潘风光, 辛楠, 王莹, 等. 基于Plackett-Burman和Box-Behnken设计筛选凝胶型蛋肠原料及配方[J]. *中国食品学报*, 2018, 18(7): 148-157.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Optimization of Ni(II) wastewater treatment by the combination of chemical precipitation and bio-flocculation using response surface methodology

LIN Weixiong^{1,*}, GU Haiqi², WU Chun³, ZHOU Jiali², YANG Fan⁴, YE Ziwei⁴, SUN Shuiyu^{2,4}

1. School of Environmental and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China

2. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

3. Guangdong Yuanquan Testing Technology Co. Ltd., Foshan 528225, China

4. Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan 528216, China

*Corresponding author, E-mail: linweixiong@zqu.edu.cn

Abstract The combined process of chemical precipitation and flocculation with self-made bio-flocculant was used to treat Ni(II) wastewater. Firstly, the impact of extraction methods on the flocculation effects by the bio-flocculant extracted from dehydrated sludge were investigated to determine the best extraction method. And then, the performance of Ni(II) wastewater treatment by the combined process of chemical precipitation and bio-flocculation was also studied, the process parameters were screened and optimized by the combination of Plackett-Burman design method and response surface method. The results show that best extraction methods for bio-flocculant were following: alkaline pHs, 10 min heating at 80 °C, 10 min centrifugation at 12 000 r·min⁻¹. And the calcium hydroxide as the precipitating agent could effectively increase the performance of Ni(II) wastewater treatment. The result of Plackett-Burman design method shows that the dosages of calcium hydroxide and bio-flocculant were the main influence factors. At the optimum calcium hydroxide dosage of 50 mg·L⁻¹ and bio-flocculant dosage of 73.35 mg·L⁻¹ determined by response surface method, Ni(II) removal rate could reach more than 99% for wastewater with Ni(II) initial content of 50 mg·L⁻¹.

Keywords bio-flocculation; dehydrated sludge; response surface methodology; chemical precipitation; Ni(II) wastewater