

试验研究

联合氧化工艺处理锌-镍合金电镀 废水的研究

崔 王

(煤科集团杭州环保研究院,浙江 杭州 311201)

摘要:实验分析了联合氧化工艺在不同的反应条件下对锌镍合金废水处理结果的影响,探讨了废水的降解途径和机理。实验结果表明:微电解最佳控制 pH=3.0,反应时间 50 min,催化氧化 CuSO₄ 投加 5 ppm, H₂O₂ 投加量 4 l/L、反应时间控制 2 h 反应结果最为理想。废水的 COD 去除率为 64.9%, Zn²⁺ 为 99.91%, Ni²⁺ 为 99.92%, 出水指标可达到《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)表 2 标准。

关键词:联合氧化;微电解;催化氧化;锌-镍合金;电镀废水;去除率

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)05-0031-04

STUDY ON TREATMENT OF ZINC - NICKEL ALLOY ELECTROPLATING WASTEWATER BY COMBINED OXIDATION PROCESS

CUI Wang

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute Co., Ltd., Hangzhou,
311201, China)

Abstract:The effects of combined oxidation process on the treatment of zinc-nickel alloy wastewater are analyzed under different reaction conditions and the degradation pathway and mechanism of wastewater are discussed.The experimental results show that the optimal control of pH is 3.0, the reaction time is 50 min, the catalytic oxidation of CuSO₄ is 5ppm, the dosage of H₂O₂ is 4ml/L.the reaction time is controlled in 2 hours and the result is the best. The COD removal rate of wastewater is 64.9%, Zn²⁺ is 99.91%, Ni²⁺ is 99.92%. The targets of effluent can be stabilized to the standard 2 of the standard for pollutants discharge from electroplating (GB21900-2008).

Key words: combined oxidation;micro electrolysis catalytic;oxidation zinc-nickel alloy; electroplating wastewater;removal rate.

电镀行业目前是重污染行业,其产生的废水种类较多,此类废水主要污染源为重金属的污染。重金属污染废水毒性强,对环境及人体健康都可造成不可恢复性危害,长期饮用被重金属污染的水可导致畸胎,致突变及其它病症^[1]。锌镍合金(含 Ni 约 10%~15%)由于具有的耐腐蚀性和耐磨性等

特点,已在汽车^[2]、机械、钢铁、电子等行业得到了广泛应用。其加工工艺产生的废水是电镀行业废水的一种,其主要污染因子为金属镍、锌及有机物污染物,镍是一种可致癌的重金属,镍被列入第一类污染物需严格管控的污染因子。

电镀废水常规处理方法主要有:化学中和-絮凝沉淀的方法、铁氧体法^[3]、离子交换、化学沉淀

法、反渗透、超滤、吸附、电解法和萃取等方法。如用单一的处理工艺处理锌镍合金废水效果不理想,处理后废水重金属很难达到国家排放标准。目前,微电解+Fenton 氧化法在处理印染、电镀、焦化、制药等废水领域已有广泛应用^[4-8]。但针对电镀锌镍合金废水文献资料较少,本研究采取联合氧化预处理工艺即微电解+Fenton 催化氧化的工艺对锌镍合金废水进行预处理,考察微电解单元和 Fenton 催化氧化单元处理锌镍合金废水的影响因素,在此基础上对联合氧化工艺进行优化及效果验证,实验达到理想的处理效果,处理后废水重金属可达到国家排放标准。

1 实验

1.1 主要材料:

本实验的废水取自江苏南通市某电镀厂,废水中主要含锌、镍及大量有机污染物,其水质指标为 COD_{Cr} 600~800 mg/L, Zn^{2+} 6~9mg/L, Ni^{2+} 3~6 mg/L, pH 11~13。

试剂有双氧水[w = 30%, 分析纯]、铁碳[铁精粉 ≥ 70%, 精焦煤 ≥ 20%, 金属催化剂 ≥ 5%, 活化剂 ≥ 2%, 规格: 2×2.5 cm 扁圆型, 空隙率 ≥ 65%]、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 Na_2S (分析纯)、 NaOH (分析纯)、 H_2SO_4 (分析纯)和聚丙烯酰胺(PAM), 实验用水为去离子水。

分析方法: COD 采用重铬酸钾法^[9]; pH 采用便携式 PH 计测定, Zn、Ni 通过原子吸收分光光度计测定。

1.2 实验方法:

微电解+催化氧化实验主要步骤: 试验在 250 mL 烧杯中进行, 每次取废水 200 mL, 投加硫酸调节到设定 PH 后, 加入一定量的铁炭, 在设定的时间内进行连续曝气, 曝气完成后取出滤液再定量加入硫酸铜和 30% H_2O_2 , 设定反应搅拌时间待氧化反应完成后, 投加 NaOH 调节 PH 值至 10.5 左右搅拌 20~30 min, 最后边搅拌边投加絮凝剂进行混凝沉降试验。沉淀完成后取上清液测试镍、锌、COD 的去除效果。

根据不同实验条件, 改变初始 pH 值、铁碳曝气反应时间、硫酸铜投加量、 H_2O_2 投加量及反应时间, 做一系列微电解、Fenton 催化氧化、研究 COD 的去除效果。

2 结果分析与讨论

2.1 微电解实验分析

微电解法是以金属和炭构成原电池, 污染物在正负极上发生化学反应, 加上原电池自身的电富集、物理吸附及絮凝等作用达到去除污染物的目的^[10]。目前微电解大部分以铁屑为阳极材料和炭构成原电池。酸性条件下, 电极反应生成的产物具有高的化学活性, 新生态 $[\text{H}]$ 和 Fe^{2+} 能与溶液中的许多组分发生氧化还原反应, 破坏某些有机物质的分子结构, 达到降解污染物的目的。

2.1.1 PH 值对实验结果的影响

实验时辅助曝气搅拌可以有效实现废水和铁碳充分接触, 在控制微电解反应时间(60 min)和催化氧化反应条件不变的情况下, 通过调节反应 PH 值可以得到不同实验结果详见图 1:

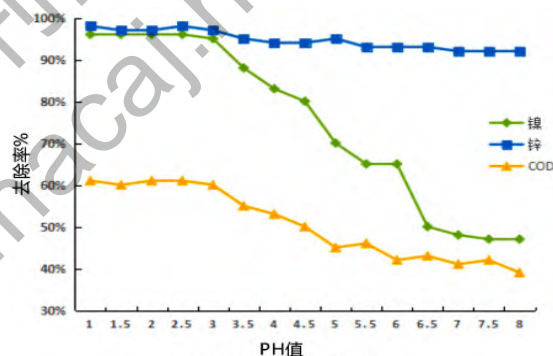


图1 PH值对去除率的影响

pH 值对微电解反应去除镍和 COD 的影响较大, 因为在酸性条件下, 微电解反应能产生大量具有较高化学活性的新生态 Fe^{2+} 和 $[\text{H}]$ ^[11], 对废水中的污染物发生氧化还原反应, 破坏污染物的分子结构而降解污染物; 而在中性或偏碱性的条件下, Fe^{2+} 很快被氧化为 Fe^{3+} 形成沉淀, 影响后续 Fenton 试剂正常氧化反应, 导致去除率的降低。从图 1 分析可知, 在控制微电解及其他反应条件不变的情况下, PH 值的变化对镍离子和 COD 的去除率影响较大, 对锌离子去除率影响较小, 但反应 PH 值控制在 1~3 区间时镍和 COD 的去除率随 PH 变化而影响不明显, 但当 PH 值低于 3 时镍和 COD 的去除率明显降低。实验结果可知, 通过控制 PH 值镍去除率最高可达到 96%, COD 去除率最高达 62%, Zn 去除率达 98%, 但综合考虑 PH 值对实验结果的影响, 建议 PH 值控制在 2.5~3 之间为最佳取值区间, 由于原废水成强碱性, 考虑运行成本

问题本实验确定最佳 PH 值控制为 3.0。

2.1.2 微电解反应时间对实验结果的影响

实验时辅助曝气搅拌不变,在控制微电解反应最佳 PH 值和催化氧化反应不变的条件下,通过调整反应时间可以得到不同实验结果详见图 2:

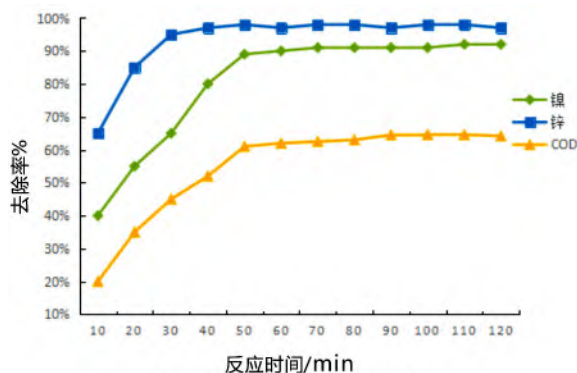


图 2 反应时间对去除率的影响

图 2 分析可知,锌、镍和 COD 的去除在前 50 min 随时间去除率增加明显,反应 50 min 时去除率已接近最高,此后随着反应时间的增加整体去除速率开始减慢,锌、镍及 COD 的去除率没有大的变化。随着微电解反应时间的增加,可以让反应更充分的进行,而且生成的铁离子的增加,有利于污染物去除率的提高,当反应时间增至 50 min 后,锌、镍及 COD 的去除率趋于稳定,可以确定最佳反应时间应为 50 min。

2.2 催化氧化实验分析

催化氧化锌-镍合金电镀废水工艺主要是通过 Fenton 试剂反应(H_2O_2 和 Fe^{2+} 混合)产生强氧化能力的 $\cdot OH$ 自由基, $\cdot OH$ 自由基具有很高的电负性或亲电性,其电子亲和能力达 569.3kJ 具有很强的加成反应特性,因而 Fenton 试剂可无选择氧化水中的大多数有机物,并且在 Cu^{2+} 离子的催化作用下, Fenton 试剂可以将金属络合态氧化为单质金属离子,最终达到破络合去除金属离子效果。

2.2.1 硫酸铜对实验结果的影响

控制微电解在最佳反应条件,在催化氧化其他反应条件不变的情况下,通过调整不同的硫酸铜投加量可以得到不同实验结果详见图 3:

硫酸铜主要作为催化剂使用,促进 Fenton 试剂氧化锌镍合金废水,反应过程消耗硫酸铜较少,

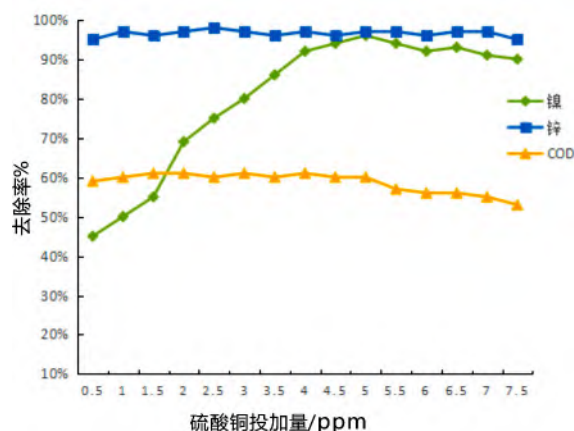


图 3 硫酸铜影响对去除率的影响

从图 3 分析可知,锌及 COD 去除率受硫酸铜投加量的影响相对较小,而随着催化剂硫酸铜投加量的增大镍去除率明显提高,在硫酸铜投加量控制 5ppm 时镍去除率可达最高 96%,但随着硫酸铜投加量持续增加反而导致镍和 COD 的去除率降低,这是因为随着 Cu^{2+} 的增多在曝气的条件下加速 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,从而影响了 Fenton 试剂的氧化去除率。

2.2.2 双氧水投加量对实验结果的影响

其他反应条件不变的情况下,通过调整不同的双氧水投加量可以得到不同实验结果详见图 4:

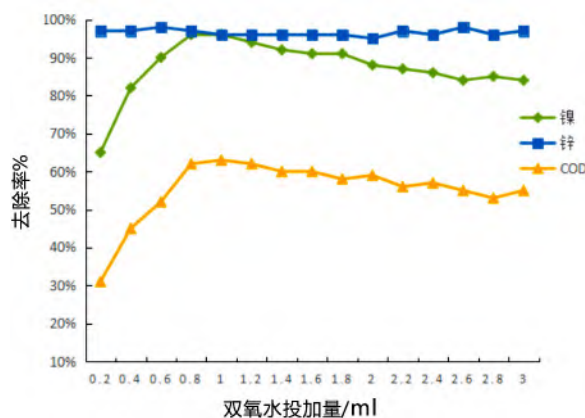


图 4 双氧水投加量对去除率的影响

从图 4 可以看出,锌的去除受 H_2O_2 的用量影响不明显,而镍及 COD 去除率随 H_2O_2 的用量呈现为先增大后降低的变化趋势,但 H_2O_2 用量在 0.8 mL 时镍去除率达最大。由于铁炭微电解反应后,废水中 Fe^{2+} 浓度为一定值, H_2O_2 用量少时,羟基自由基 $\cdot OH$ 生成量随 H_2O_2 的增加而增加;而当

H_2O_2 过量时,过量的 H_2O_2 不但不会生成更多的羟基自由基·OH,反而会把 Fe^{2+} 催化剂氧化为 Fe^{3+} ,从而抑制了羟基自由基·OH的生成。另外, H_2O_2 浓度较高时,·OH与 H_2O_2 会发生副反应^[12],导致 H_2O_2 无效分解,降低了镍及 COD 去除率。因此, H_2O_2 用量存在一最佳值,本实验的最佳值控制为 0.8 mL。

2.2.3 催化氧化反应时间对实验结果的影响

控制其他反应条件不变的情况下,通过催化氧化反应时间可以得到不同实验结果详见图 5:

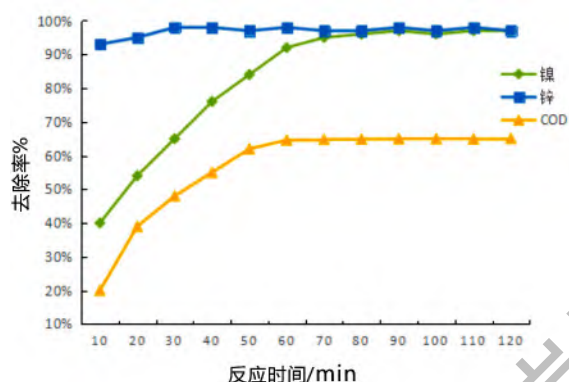


图 5 催化氧化反应时间对去除率的影响

在反应液中加入 10 mL H_2O_2 , 通过改变反应时间考察对处理效果的影响,结果如图 5 所示。COD 的去除率在前 50 min 会随反应时间的增加而增加,随后会达到最大,之后基本不会随反应时间而变。这是因为在反应刚开始时,废水中加入的 H_2O_2 ,在 Fe^{2+} 的催化作用下,生成大量的羟基自由基·OH,废水中污染物被迅速降解;反应时间继续延长时,部分 Fe^{2+} 被新生成的羟基自由基·OH 氧化成为 Fe^{3+} ,从而使催化能力下降,且 H_2O_2 逐渐被消耗,产生的羟基自由基·OH 越来越少,直到没有新的羟基自由基·OH 生成,反应终止。从图可以确定催化氧化最佳反应时间为 70 min。综合分析最终的实验数据可知废水中的 COD, Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 对应的去除率分别可达 64.9%, 99.91% 和 99.92%。

2.3 机理分析

锌-镍合金电镀废水原水 PH 值正常在 11~13 而镍离子不析出且废水 COD 较高,经分析废水可能含有较强络合剂如 EDTA, 添加剂及表面活性剂等有机污染物^[13],含有强络合剂锌-镍合金电镀废水可利用微电解原理所引起的电化学和化学反应及物理作用,包括催化、氧化、还原、置换等联

合作用进行降解,另外微电解通过电化学氧化还原作用溶液必然释放大二价及三价铁离子,通过投加双氧水可以直接形成强氧化性 Fenton 试剂,在铜离子的催化作用下可以有效氧化废水中有机污染物,氧化分解强络合剂,提高废水可生化性同时络合剂释放镍离子可利用常规化学沉淀法去除锌镍离子。

3 工艺成本及经济可行性分析

根据上述最佳反应条件,用微电解+催化氧化工艺处理锌-镍合金电镀废水,废水中的 COD, Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 去除率分别为 64.9%, 99.91% 和 99.92%, 可达到《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008) 表 2 标准。折算后处理 1 吨锌-镍合金电镀废水可知微电解投加药剂量:工业 50% 硫酸用量约 4L, 硫酸药剂费约 3 元,铁碳用量约 0.3Kg, 铁碳消耗费约 1.5 元;催化氧化消耗药剂:30% H_2O_2 用量约 4L, 氧化剂消耗费约 3.6 元;催化剂硫酸铜用量约 5g, 催化剂消耗费约 0.2 元;预处理反应完成后常规加碱絮凝沉淀及回调加酸费用约 3.4 元;粗略估计处理锌镍合金废水总的费用约为 11.7 元/t 左右,另外调节 pH 所消耗酸量较大,如采用工业废酸代替硫酸可以适当降低用酸费用。

4 结论

锌-镍合金电镀废水中含有大量络合剂、添加剂等有机污染物可以通过微电解+催化氧化联合预处理工艺有效氧化降解 COD, 破络合释放镍离子同时提高废水可生化性。

实验效果分析得知,微电解氧化最佳控制条件:PH 为 3.0. 反应时间 50 min;催化氧化最佳控制条件:硫酸铜投加量 5 ppm, 氧化剂 30% H_2O_2 投加量约 4 ml/L, 反应时间控制 70 min。

经试验用药成本分析,锌-镍合金电镀废水处理直接药剂费可控制在 11 元以内,通过采用工业废酸代替硫酸还可以降低药剂费用。

参考文献

- [1] 方云茹,等.铁氧体法处理含铬和镉废水及其含量测定[J].实验技术与管理. 2000, 17(4): 75-76.
- [2] 关兵.电镀锌-镍合金工艺探讨[J].电镀与精饰, 2000, 22(3): 16-19
- [3] 李军.铁氧体法处理重金属废水[J].电镀与环保, 1999, 19(1): 30-31.

(下转第 19 页)

着温度的升高有上升趋势。而交互反应下的上升幅度要明显小于无交互反应条件。温度高于 750 °C, 参数值随着温度的上升而下降。说明在反应初期, 焦炭中的-COOH 含量随着温度上升而逐渐脱离焦炭表面。因而造成了焦炭表面活性位置的减少, 从而导致了焦炭活性的下降, 焦炭中有机质的成熟度变大。而随着温度进一步上升, 焦炭表面结构受到破坏加大, 越来越多的含 C=C 双键的官能团会演化成为更加稳定的结构, 导致 C=C 键减少, I₂ 增大。焦炭有机质的成熟度随着温度的上升而增高。

在交互反应下, 由于交互反应本身对于焦炭结构就有很大的破坏。导致了 C=C 键在较高的温度下的破坏程度要远大于无交互反应。有机质的芳香化程度加深, 含氧官能团含量大幅度下降。对于参数 I₃, 750 °C 之前, 随着温度的升高而减小, 在 750 °C~900 °C, 随着温度的上升而上升。在温度低于 750 °C 下, 焦炭表面的含有 C=O 的活性官能团开始脱落。在温度高于 750 °C 时, 焦炭开始进一步缩核, 芳香结构中的 C-O 单键开始形成焦炭芳香环中的更为稳定的 C=O。造成参数 I₃ 开始变大。而交互反应在这一过程中同样起到了加剧反应程度的作用。交互反应下的焦炭芳香化程度更为加深。

3 结论

本文分别利用一阶固定床/流化床反应器及快速热裂解仪, 对热解过程中是否存在交互反应对焦炭表面官能团特性的影响开展研究, 得到如下结论:

通过对挥发分-焦炭之间交互反应对于生物质原料以及热解焦炭化学结构的研究, 可以得出由于受到温度以及交互反应的影响, 焦炭的化学

结构发生了较大的变化。交互反应下, 生物质焦炭中各个吸收峰的吸收度都比无交互反应下要小。各个特征峰的峰高随着温度的升高而下降。

通过对挥发分-焦炭之间交互反应对于生物质原料以及热解焦炭化学结构的研究发现, 在热解过程中, 挥发分-焦炭之间存在交互反应会影响温度对于焦炭表面活性官能团的作用, 交互反应对温度影响焦炭表面结构起到了促进作用。

参考文献

(上接第 34 页)

[4] 苏莹, 单明军, 沈雪, 等. 短程硝化-铁炭微电解工艺处理焦化废水[J]. 化工环保, 2009, 29(1): 47-50.
[5] 马荣胜, 王鲁斐, 焦静. 微电解-催化氧化法处理高浓度甲醇废水[J]. 化工环保, 2009, 29(1): 51-53.
[6] 张晓慧, 李德生, 姚志文. 曝气铁炭微电解法预处理 TNT 废水的实验研究[J]. 安全与环境工程, 2007, 14(3): 50-53.
[7] 周作明, 李艳, 荆国华, 等. 微电解 Fenton-sBR 工艺处理皮革废水[J]. 工业水处理, 2009, 29(3): 62-64.
[8] 徐丽娜, 赵华章, 叶正芳. 生物-微电解组合工艺处理染料废水研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(12): 10-14.

[1] 骆仲泱, 周劲松, 王树荣, 等. 中国生物质能利用技术评价[J]. 中国能源, 2004, 26(9): 39-42.
[2] Li CZ. Importance of volatile-char interactions during the pyrolysis and gasification of low-rank fuels-A review [J]. Fuel, 2013, 112(3): 609-623.
[3] ASADULLAH M, ZHANG S, MIN Z, et al. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity [J]. Bioresource technology, 2010, 101(20): 7935-7943.
[4] 谢克昌. 煤的结构和反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 222.
[5] Georgakopoulos A. Study of low rank Greek coals using FTIR spectroscopy[J]. Energy sources, 2003, 25(10): 995-1005.
[6] ?ern? J. Structural dependence of CH bond absorptivities and consequences for FT-ir analysis of coals [J]. Fuel, 1996, 75(11): 1301-1306.
[7] Yao Song, Chun-Zhu Li, et al. Effects of volatile-char interactions on in-situ destruction of nascent tar during the pyrolysis and gasification of biomass. Part II. Roles of steam [J]. Fuel, 2015, 143: 555-562.
[8] Giroux L, Charland J P, MacPhee J A. Application of thermogravimetric Fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR) to the analysis of oxygen functional groups in coal[J]. Energy & fuels, 2006, 20(5): 1988-1996.
[9] Jing-Biao Y, Ning-Sheng C. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(6): 650-654.
[10] 黄晓宏, 柳朝晖, 尹志强, 等. 无烟煤热解过程中表面官能团的演变[J]. 工程热物理学报, 2013, 34(005): 969-972.
[9] 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 (第 3 版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989
[10] 王庆生, 郭春禹, 李靖. 微电解-膜生物反应器组合工艺处理焦化废水. 2006, 24(3): 26-28
[11] 孙旭辉, 贾字字, 马军, 等. 微电解-Fenton 联合工艺处理硝基苯废水效能研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(1): 74-78.
[12] 徐颖, 陈磊, 周俊晓. Fenton 氧化生化组合工艺处理染料中间体废水[J]. 给水排水, 2007, 33(4): 57-60.
[13] 沈品华, 屠振密. 电镀锌及锌合金. 北京: 机械工业出版社, 2002