



硫化钠沉淀法处理含镍废水

赵盈利¹, 谢洪勇¹, 陈卫东²

(1. 上海第二工业大学 环境与材料学院 上海 201209; 2. 华测品标检测上海有限公司 上海 201209)

摘要 采用化学沉淀法处理含镍废水,以硫化钠为沉淀剂,将废水中的镍离子以某种含镍沉淀的形式析出,从而达到净化废水的目的,考察硫化钠的投加量、反应速率、搅拌时间和 pH 值对废水中镍离子的去除率的影响。结果表明,在 pH=6.0,硫化钠投加质量为 4.0 g,即为理论值的 1.1 倍时,以 30 r/min 的转速搅拌反应 30 min 的条件下,模拟含镍废水的处理效果最佳,去除率达到 95.2%,所得的沉淀物经 X 射线衍射仪检测显示为氢氧化镍沉淀,中间过程生成的硫化氢气体可继续对废水进行处理。

关键词 硫化钠;含镍废水;含镍沉淀

中图分类号 X703.1 **文献标志码** A

文章编号 1008-5548(2017)04-0094-04

Experimental study on treatment of nickel wastewater with sodium sulfide

ZHAO Yingli¹, XIE Hongyong¹, CHEN Weidong²

(1. School of Environmental & Material Engineering,
Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

2. Huace Product Standard Testing Technology Co., Ltd.,
Shanghai 201209, China)

Abstract: Sodium sulfide was used in the precipitation treatment of nickel wastewater. The effects of chemicals dosage, reaction time and pH value on the removal rate of the nickel ions in the wastewater were investigated. The results show that the excess ratio of Na₂S is 1.1, with stirring 30 min at a rate of about 30 r/min, the removal rate of nickel is 95.2%, XRD analysis shows a dense nickel hydroxide precipitate. The hydrogen sulfide produced during the process can be used to treat the wastewater.

Keywords: sodium sulfide; nickel wastewater; nickel precipitation

收稿日期 2016-08-02, 修回日期 2017-05-31。

基金项目 上海第二工业大学研究生项目,编号 A01GY16F030。

第一作者简介 赵盈利(1991—),女,硕士研究生,研究方向为环境检测。E-mail 20145610012@sspu.edu.cn。

通信作者简介 谢洪勇(1961—),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为水污染控制。E-mail hxyie@sspu.edu.cn。

镍是电子、化工、机械等行业不可缺少的资源^[1,4],这些企业在生产过程中会产生大量含镍废水,对于排放进入自然界中的镍离子很难通过生物作用而被分解,日积月累并通过食物链而迁移至生物体内,严重影响生命体的正常机理功能,给人类生活造成难以想象的危害^[2]。虽然镍是人体的微量元素,但是镍元素过量可加速人体头发变白甚至引起严重中毒,皮肤病在含镍的环境中最易爆发^[3]。四羟基镍是粉状固体镍与 CO 的结合物,它是极强的致癌物质之一,肺出血就是该物质被人体吸入后对内部组织进行破坏所产生的可怕疾病。据相关专家研究,浮肿、脑白质出血都与该物质有密切关联^[5-8]。

对于含镍废水的处理,目前国内外常用的方法主要包括混凝法、电解法、膜分离技术、吸附法、光催化法^[9-13]等。其中,混凝法的设备结构比较复杂,运行费用高;电解法中,当水中镍离子浓度减小时,电流变小,使镍离子析出的成本变高;膜分离技术在使用过程中会存在严重的膜污染问题,使该处理方法效率降小;吸附法中所采用吸附剂容易吸附至饱和,且再生困难;光催化法中 TiO₂ 颗粒难以分离回收,限制了其工业应用^[10,14]。

针对工业含镍废水成分复杂并含有大量络合物,而硫化钠具有很好金属选择性和破络效果的问题,本文中利用硫化钠来处理含镍废水,该工艺流程简单、成本低、易于操作,对含镍废水的处理有广阔的应用前景。

1 实验

1.1 实验材料

氯化镍(分析纯),硫化钠固体,氢氧化钠溶液。

1.2 实验仪器

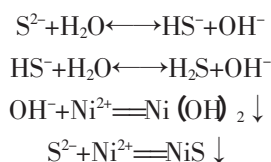
DZF-6020 真空干燥箱;78-1 磁力加热搅拌器;AL204 电子分析天平;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器;美国热电 A-6300 电感耦合等离子光谱仪;0.22 μm 水性针式过滤器;pH 计;X 射线衍射仪。

1.3 实验方法和原理

用氯化镍配制镍离子质量浓度为 10 000 mg/L

的模拟含镍废水 (pH 约为 3.0), 用氢氧化钠溶液 (质量分数为 10 %) 调节溶液 pH 值, 加入硫化钠固体, 用磁力加热搅拌器搅拌一定时间后固液分离, 滤液用电感耦合等离子光谱仪检测, 沉淀物利用 X 射线衍射仪检测。

根据化学反应方程式, 硫化钠与废水中镍离子的反应原理如下:



2 结果与讨论

2.1 pH 对去除率的影响

取 3 个水样, 每个水样 100 mL, pH 值分别调节为 5.0、6.0、7.0, 之后分别加入 3.0 g 硫化钠固体, 以 30 r/min 的速率搅拌 30 min, 静止后过滤, 取滤液检测镍离子含量, 计算其去除率, pH 对去除率的影响如图 1 所示。

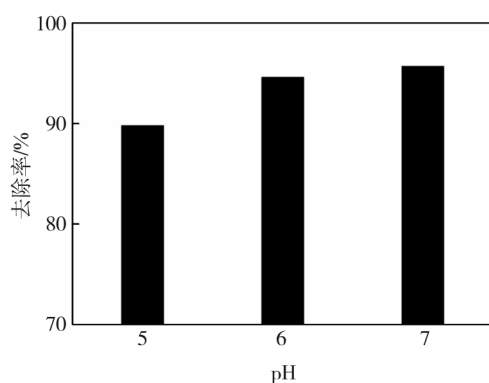


图 1 pH 对去除率的影响

Fig. 1 Effect of pH on removal rate

从图 1 可以看出, pH 越大镍离子的去除率越高, 需要考虑到在酸性废水中投加硫化钠会产生有毒的硫化氢气体, 因此 pH 控制在 6.0 左右, 此时的去除率为 94.6 %。

2.2 搅拌时间对去除率的影响

取 5 个水样, 每个水样 100 mL, 调节 pH 值为 6.0 左右, 向每个样品加入 3.0 g 硫化钠固体, 搅拌速率为 30 r/min, 搅拌时间分别为 5、10、20、30、40 min, 静止后过滤, 检测镍离子含量计算其去除率, 搅拌时间对去除率的影响见图 2。

从图 2 可以看出, 在反应初期, 随着搅拌时间的增加, 去除率快速升高, 而在搅拌时间为 30 min 左右时, 生成的大量沉淀对离子的运动产生了抑制作用, 故而反应速率减缓, 在搅拌时间为 30 min 时,

去除率达到最大值 94.8 %, 故此选择的搅拌时间为 30 min。

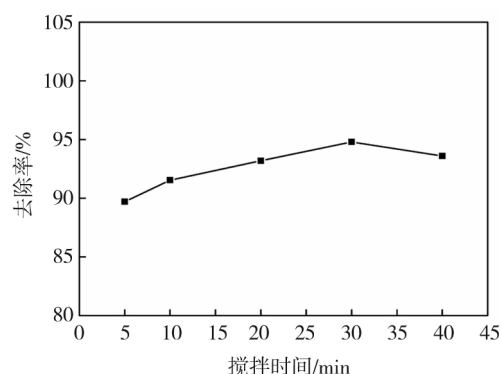


图 2 搅拌时间对去除率的影响

Fig. 2 Effect of stirring time on removal rate

2.3 搅拌速率对去除率的影响

取 5 个水样, 每个水样 100 mL, 调节 pH 值为 6.0, 向每个水样中加入 3.0 g 硫化钠固体, 分别以 15、20、30、40、45 r/min 的速率搅拌 30 min, 静止后过滤, 取滤液检测镍离子含量计算其去除率, 搅拌速率对去除率的影响见图 3。

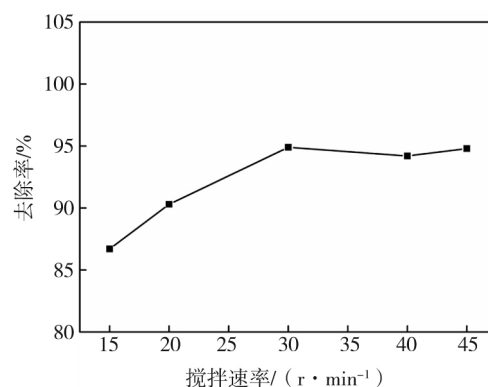


图 3 搅拌速率对去除率的影响

Fig. 3 Effect of stirring rate on removal rate

从图 3 可以看出, 在速率为 15~30 r/min 内随着搅拌速率的增大, 去除率也增大, 在 30~45 r/min 的范围内变化不明显, 因此, 确定搅拌速率为 30 r/min, 此时去除率为 94.9 %。

2.4 硫化钠投加量对去除率的影响

取 5 个水样, 每个水样 100 mL, 调节 pH 值为 6.0, 向每个样品分别加 2.0、3.0、4.0、4.5、5.0 g 硫化钠固体, 以 30 r/min 的速率搅拌 30 min, 静止后过滤, 取滤液检测镍离子含量计算其去除率, 硫化钠投加质量对去除率的影响见图 4, 硫化钠投加量质对水样 pH 值影响见图 5。

从图 4 和图 5 可以看出,随着硫化钠投加量的增加,水样的 pH 值也增加。当投加量为 4.0 g 时,水样的 pH 值为 8.81,去除率为 95.2 %。随着投加量的增大,硫化钠对镍离子的去除率在一定范围内变化,在投加量为 4.5 g 时,去除率达到最大值,此时,再增加硫化钠投加量可能产生盐效应^[15]使沉淀速率下降,因此,为了节约成本,确定硫化钠投加量为 4.0 g,此时的去除率为 95.2 %。

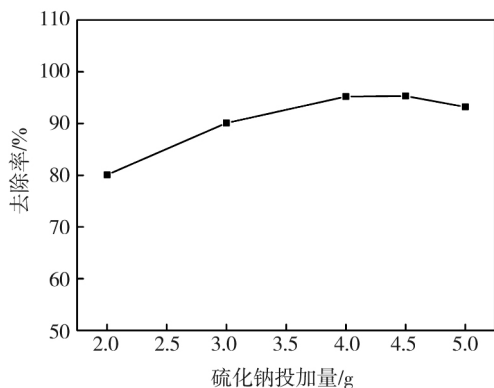


图 4 硫化钠投加质量对去除率的影响

Fig. 4 Effect of dosage of Na_2S on removal rate

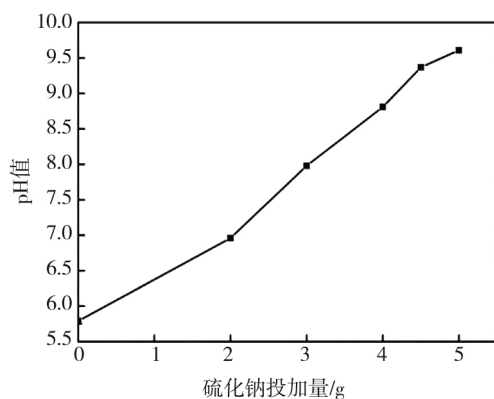


图 5 硫化钠投加质量对废水 pH 的影响

Fig. 5 Effect of dosage of Na_2S on pH

2.5 硫化钠投加量的确定

根据计算,使质量浓度为 10 000 mg/L 的含镍废水完全沉淀,所需硫化钠理论值为 3.9 g,实验结果显示,硫化钠投加量为理论投加量的 1.1 倍时,去除率达到最高。分别配置浓度为 2 000、4 000、6 000、8 000 mg/L 的模拟含镍废水,用酸度计调节废水的 pH 为 6.0,废水浓度与硫化钠投加量的关系(实际投加量为理论投加量的 1.1 倍)见表 1。

以 30 r/min 的速率搅拌 30 min,静止后过滤,取滤液检测镍离子含量计算其去除率,实际投加量与理论投加量对去除率的影响见图 6。

表 1 浓度与硫化钠投加质量的关系

Tab. 1 Relationship between concentration and dosage

质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	理论投加质量/g	实际投加质量/g
2 000	0.8	0.9
4 000	1.6	1.8
6 000	2.3	2.5
8 000	3.1	3.4

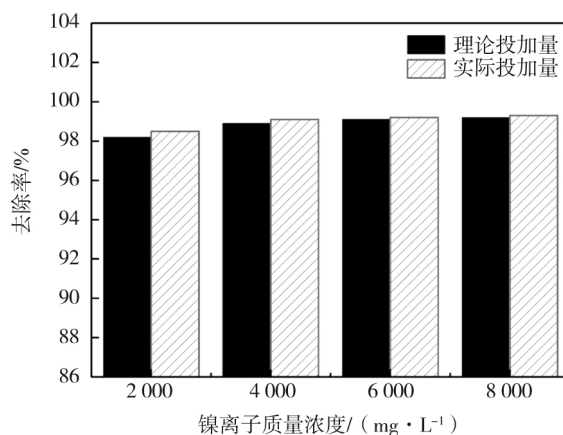


图 6 实际与理论投加质量对去除率的影响

Fig. 6 Effect of actual dosage and theoretical dosage on removal rate

从图 6 可以看出,在各种浓度的含镍废水中,硫化钠理论投加量和实际投加量的去除效果相差不大,实际投加量效果略高于理论投加量效果,故利用硫化钠处理含镍废水时需要过量的硫化钠。

2.6 沉淀分析

将 2.4 中投加 4.0 g 硫化钠所生成的沉淀烘干,用 X 射线衍射(XRD)仪分析其物相,XRD 谱图如图 7 所示。由图 7 可以看出,该沉淀反应后的产物为氢氧化镍,原因为硫离子在水中水解生成氢氧根和硫化氢气体。

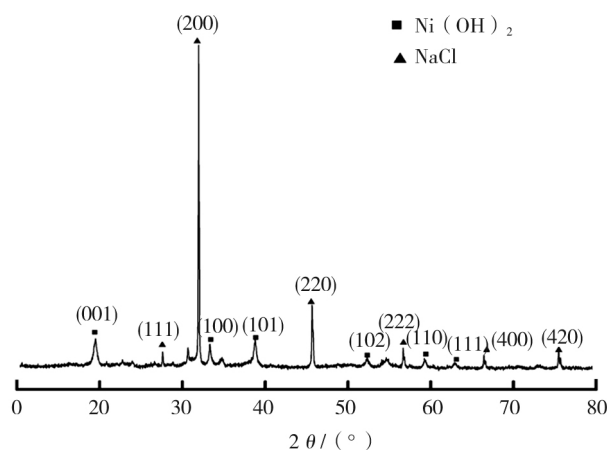


图 7 添加 4.0 g 硫化钠所得沉淀的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD pattern of added 4.0 g sodium sulfide

2.7 硫化氢对酸性废水的作用

用氯化镍配置镍离子质量浓度为 800 mg/L 的模拟含镍废水,其 pH 值约为 6.0。取 2 个水样每个水样 100 mL,其中一个加入 10 mL 浓硫酸模拟酸性含镍废水,向该水样中投加 5 g 硫化钠,以 30 r/min 的速率搅拌 30 min,同时将产生的硫化氢气体通入另一个水样中。静止过滤,取滤液检测镍离子含量计算其去除率。结果显示,酸性废水中镍离子的去除率为 13.7%,通入硫化氢气体的废水中镍离子去除率为 17.3%。由此可知,过程中生成的硫化氢有一定的利用价值,可用来处理偏碱性废水中的镍离子。

3 结论

1) 硫化钠对镍离子有很好的去除效果,对去除效果影响最大的因素是硫化钠投加量和 pH 值。

2) 当废水的 pH 值大于 6.0 时,投加 4.0 g 硫化钠固体,在以 30 r/min 的速率搅拌 30 min 时,可以使 100 mL 含镍废液中(镍质量浓度为 10 000 mg/L)的镍去除率达到 95.2%,对其余重金属离子的去除也有明显的效果。

3) 用硫化钠处理废水主要作用为硫离子的水解,对于生成的硫化氢可继续对废水进行处理。

参考文献(References):

[1] 郭淼,代立波,黄佳佳,等.亚胺二乙酸基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.

- [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(1):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] 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.
- [5] 屠振密,黎德育.化学镀镍废水处理的现状和进展[J].电镀与环保,2003,23(2):1-5.
- [6] 李尚桦,黄瑛,洪锋.化学镀镍废液的处理与资源化[J].四川环境,2015,34(5):130-135.
- [7] 韦友欢,黄秋婵,苏秀芳.镍对人体健康的危害效应及其机理研究[J].环境科学与管理,2008,33(9):45-48.
- [8] 方景礼.化学镀镍废液处理的现状与 ENP-1 化镍废液处理剂[J].电镀与精饰,2015,37(10):39-43.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] KATSOU E, MALAMIS S, HARALAMBOUS K. Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(2):27-38.
- [12] 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.
- [13] 霍小平,刘存海,喻莹,等.低温法制备 TiO₂ 薄膜及其光催化氧化法处理电镀含铬废水的研究[J].电镀与环保,2013,33(2):49-52.
- [14] 刘秀华,傅依备,徐自力,等. TiO₂ 薄膜光催化剂的性能研究[J].工业催化,2007,14(12):55-59.
- [15] 吴辉,刘昌见,肖聪,等.盐效应在分离技术中的应用[J].现代化工,2015,35(7):14-18,20.