

电镀废水氧化破氰工艺优化试验

黄中子¹, 李寒娥², 胡曰利¹, 吴晓芙¹

(1. 中南林业科技大学, 湖南 长沙 410004; 2. 佛山科学技术学院, 广东 佛山 528000)

[摘要] 采用二级氧化法对某电镀厂含氰废水处理工艺进行了正交和单因素优化试验。当完全氧化投药比 $m(\text{NaClO})/m(\text{CN}^-) = 10$, 一级 $\text{pH} = 10.5 \sim 11$, 二级 $\text{pH} = 9$, 反应时间为 $15 \sim 25 \text{ min}$ 时, 氰去除率可达到 99% 以上; pH 值对反应具有决定性影响, pH 值越高处理效果越好; 优化工艺处理后出水水质可达到广东省一级排放标准。

[关键词] 环境工程; 环境保护; 水污染控制; 含氰电镀废水; 二级氧化; 工艺优化

[中图分类号] X781.1

[文献标识码] A

Process Optimization of Breaking Cyanogens by Oxidation for Treatment of Electroplating Effluent

HUANG Zhong-zi¹, LI Han-e², HU Yue-li¹, WU Xiao-fu¹

(1. Central South University of Forestry & Technology, Zhuzhou 412006, Hunan, China;

2. Foshan College of Science and Technology, Foshan 528000, Guangdong, China)

Abstract: The two-stage oxidation reaction process is used in orthogonal and single factor optimization trials to treat electroplating effluent containing cyanide from an electroplating factory. The result shows that under the condition of complete oxidation with NaClO : $\text{CN}^- = 10$, $\text{pH} = 10.5 \sim 11.0$ in the first stage, and $\text{pH} = 9$ in the second stage, $\text{HRT} = 15 \sim 25 \text{ min}$, the removal rate of cyanogen reaches above 99%; and that the pH is the key factor affecting the reaction with a general trend: the higher the pH , the better the treatment effect. The quality of the effluent using the optimized treatment process meets the first grade of Pollutant Discharge Standard of Guangdong Province.

Key words: environment engineering; cyanide-contained electroplating effluent; two-stage oxidation; process optimization

电镀厂在生产过程中产生出大量的电镀废水, 其成分复杂, 通常以重金属离子和氰化物污染为主^[1,2]。由于电镀废水种类复杂、毒性重、水质变化大, 加上各个厂的生产工艺和废水水质存在很大差异, 达标处理有一定难度^[4], 且未经妥善处理的电镀废水排放对土壤和水环境的负面影响很大。利用二级完全氧化法破氰已较为广泛的应用于许多中小规模的电镀和线路板厂的含氰废水处理中并取得了良好的效果^[1-3]。应用该方法处理含氰废水的工艺条件特别是 pH 值和投药量的严格控制相当重要, 直接关系到破氰的处理效果和运行费用^[1]。但目前在实际含氰废水特别是高浓度含氰废水的处理中, 对几个主要影响因素和工艺优化上的综合研究还不足, 只有部分学者曾做过较低氰浓度下的单因素试验研究^[5]; 现有资料对一些重要的工艺参数如氧化反应中的投药量、 pH 值的控制等说法不一^[1,5-10]。因此, 研究和分析电镀废水处理中存在的问题, 改进和优化处理工艺具有十分重要的意义。

有关废水处理研究已有一些报道^[11-16], 本文中, 笔者针对广东某电镀厂高质量浓度含氰废水处理效果不佳且不稳定现状进行了调查分析, 通过正交和单因素试验优化其工艺参数, 处理后出水水质可达到广东省水污染物排放标准 (DB 44 26-89) 中的一级标准。

* [收稿日期] 2006-09-03

[基金项目] 广东省佛山市重点科技攻关项目“佛山城市污水生物净化处理技术研究”(02060043)。

[作者简介] 黄中子(1981-), 女, 湖南长沙人, 硕士研究生, 从事水污染控制研究。

1 材料与方 法

1.1 工厂排放废水概况

调研的电镀厂有镀碱铜、镀酸铜、镀镍和镀铬几条生产线, 生产工艺流程为:

镀件基体 镀碱铜 镀酸铜 镀镍 镀铬 产品

该厂的废水主要产生于工艺流程中前4道工序, 主要分为4大类: 1) 含氰废水来自镀碱铜阶段, 该阶段采用的镀液的主要成分为氰化亚铜, 因此, 该类废水也含有一定量的铜离子; 2) 含铜的综合废水主要来自于镀酸铜阶段, 废水中以铜离子污染为主, 并呈强酸性; 3) 含镍废水来自于镀镍工序; 4) 含铬废水产生于镀铬工序。另外, 后续工艺阶段产生的少量废水也一同并入综合废水

1.2 废水处理系统运行概况与问题

该厂废水处理系统自建成并投入使用以来, 重金属处理方面运行较为稳定, 出水基本达到排放标准。但含氰废水处理方面效果不佳, 药剂消耗量也很大。电镀厂含氰废水水质测试结果见表1。

由表1可知, 该厂含氰废水水质波动较大, 氰离子质量浓度高达70~150 mg/L, 出水pH值波动也比较大, 处理后氰浓度间或性超标。调查发现, 适于破氰反应的最佳pH值范围未进行调试确定, 破氰反应中pH控制比较混乱, 尤其当反应的pH值较低时, 出水氰离子质量浓度很难达到排放标准。

表1 电镀厂含氰废水水质抽查情况^{*}

Table 1 The quality of the electroplating effluent containing cyanide from electroplating factory

日期	pH		CN ⁻ 质量浓度 / (mg · L ⁻¹)		日期	pH		CN ⁻ 质量浓度 / (mg · L ⁻¹)	
	调节前	调节后	处理前	处理后		调节前	调节后	处理前	处理后
	11. 2	5	7. 5	130. 24		6. 97	11. 9	6	7. 5
11. 15	6	12	124. 26	0. 14	11. 21	7	6. 5	160. 14	19. 32
11. 30	7	10. 5	152. 86	0. 28	12. 8	6. 5	10. 5	135. 42	0. 14
12. 15	6	8	74. 96	0. 24	12. 23	7	7	142. 50	4. 48

^{*} 排放标准为氰离子质量浓度小于等于0.3 mg · L⁻¹。

1.3 工艺优化试验设计

鉴于该厂的含氰废水处理出水水质不稳定, 间或性超过排放标准, 我们对破氰工艺参数通过正交及单因素试验进行优化。

氯化氧化法破氰是利用次氯酸盐中活性氯的氧化作用, 在一定的pH下, 使氰化物氧化成氰酸盐, 氰酸盐继而进一步被氧化成无毒的二氧化碳和氮气。根据氯化法破氰程度的不同, 可分为局部氧化和完全氧化两种。鉴于本厂废水中氰质量浓度很高, 因此, 本工程与试验均采用两级反应的工艺, 即局部氧化工艺与完全氧化工艺相结合的处理方法。

1.3.1 局部氧化法破氰工艺 该工艺的原理是pH大于10的条件下, 用次氯酸盐(ClO⁻)将氰化物氧化成氰酸盐, 反应式如下:



总反应式为: $\text{CN}^- + \text{ClO}^- = \text{CNO}^- + \text{Cl}^-$

局部氧化法破氰反应生成的氰酸根(CNO⁻)的毒性大大减小, 但是CNO⁻在酸性条件下极易水解生成氨, 化学反应方程如下:



氨不仅污染水体, 而且容易与氯化合生成毒性不亚于氯的氯胺, 所以应进一步将CNO⁻予以处理。

1.3.2 完全氧化法破氰工艺 在局部氧化法处理的基础上, 调节废水的pH值, 再投加一定量的氧化剂, 搅拌, 使CNO⁻完全氧化为N₂和CO₂, 反应方程式如下:



1.3.3 处理试验与分析方法 试验方法: 每次取800 mL该厂含氰废水于烧杯中进行氧化破氰反应, 氧化剂为次氯酸钠, 且两级反应均进行搅拌。试验流程如下:

预处理 局部氧化一级反应 完全氧化二级反应 过滤 出水

用蒸馏-硝酸银滴定法(GB/T 7486-87)测定^[6]总氰化物; 用pHS-2C型精密酸度计测定pH。

2 试验结果与讨论

2.1 正交试验

影响氧化破氰效果的主要因素有氧化剂的种类、氧化剂用量(包括局部氧化和完全氧化)、反应pH值(分两级严格控制)、反应时间^[1,5]等。本试验采用的氧化剂类型与该厂一致,为次氯酸钠。局部氧化(一级)破氰pH固定在10.5~11.0之间^[1]。另外,

因为该厂一级与二级反应池水力负荷及设计尺寸完全一致,因此一级和二级反应时间相等,所以最终确定以局部氧化投药量、完全氧化投药量、二级pH、反应时间为研究对象,设计试验因素-水平(见表2)。

表2 试验因素-水平表

Table 1 Factor-levels of the trials

因素	局部氧化投药量 ¹⁾ A	完全氧化投药量 ²⁾ B	二级pH值C	反应时间D/min
水平1	1 2 85	1 10	4 0~6 0	5
水平2	1 4 27	1 12	6 0~8 5	15
水平3	1 5 70	1 15	8 5~9 5	25

1)投药量以CN⁻/NaClO的质量比表示; 2)投药量以CN⁻/NaClO的质量比表示

正交试验结果如表3,二级反应的pH值为最重要的影响因素,其次为二级完全氧化投药比和反应时间,局部氧化投药比对于破氰效果的影响很小。最优工艺条件组合为A₁B₁C₃D₃,即局部氧化投药比 $m(\text{CN}^-) : m(\text{NaClO})$ 为1 2 85,完全氧化投药比 $m(\text{CN}^-) : m(\text{NaClO})$ 为1 10,二级pH为8.5~9.5,搅拌反应时间为25 min。

表3 正交试验结果及数据分析

Table 3 The results of orthogonal trials and data analysis

因素	A	B	C	D	出水质量浓度/(mg·L ⁻¹)
试验1	1 2 85	1 10	4 0~6 0	5	0.324
试验2	1 2 85	1 12	6 0~8 5	15	0.648
试验3	1 2 85	1 15	8 5~9 5	25	0
试验4	1 4 275	1 10	6 0~8 5	25	0.156
试验5	1 4 275	1 12	8 5~9 5	5	0
试验6	1 4 275	1 15	4 0~6 0	15	0.948
试验7	1 5 70	1 10	8 5~9 5	15	0
试验8	1 5 70	1 12	4 0~6 0	25	0.684
试验9	1 5 70	1 15	6 0~8 5	5	0.924
R_j	0.636	1.392	1.956	0.756	
最优水平	A ₁	B ₁	C ₃	D ₃	
主次因素:	C>B>D>A				

根据上述试验结果,针对影响处理效果的两个主要因素:二级反应的pH值和投药量,进行单因素试验研究,以进一步优化与确定最佳反应条件。

2.2 投药量对处理效果的影响

一级pH调节为10.5~11.0,二级pH控制在7.0~7.5之间,一、二级反应时间均为15 min,投加不同次氯酸钠量,试验结果见图1。

图1表明,随着局部氧化投药量比例的增加,出水氰质量浓度逐渐降低,进行局部氧化所需的次氯酸钠与氰离子的比值大于等于3.5即可,且对整个反应影响不大;而进行完

全氧化过程中,将投药比NaClO : CN⁻逐渐增加至12时,出水氰质量浓度也随之增大,水质恶化,但继续增加投药比,氰离子质量浓度又逐步下降,出水效果得到改善。当投药比NaClO : CN⁻分别为10和15时其出水氰质量浓度相当接近且已近似达到排放标准,因此从处理效果和投药成本综合考虑,进行完全氧化所需的投药比取为10。

2.3 pH值对处理效果的影响

目前,由于各个工厂的镀液种类和含氰废水水质不同,二级完全氧化反应的pH值对电镀废水破氰处理效果的影响差异甚大,且文献资料所推荐的二级破氰最佳pH

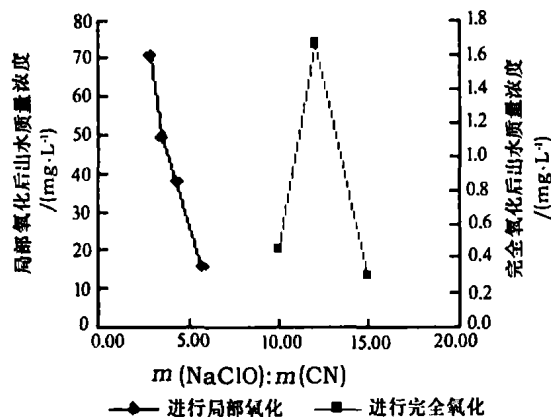
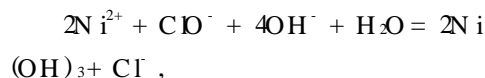


图1 不同投药比对处理效果的影响

Fig 1 The effects of different ratio of NaClO and CN on treatment results

值范围也不尽相同^[1, 5, 7~10, 17, 18], 酸碱不一^[19, 20]。有资料认为二级氧化时应加酸调pH至酸性效果较好^[7, 9, 10]; 还有学者推荐完全氧化破氰的pH值宜控制在7.5~8.0, 且pH越低反应速度越快^[1]; 王德利等人则得到最佳破氰pH为9~10, 但其未分两级控制^[5]。鉴于二级pH值在破氰反应中的关键作用, 我们单独对其影响作进一步探讨。控制一级反应pH为10.5~11, 完全氧化投药比 $m(\text{NaClO}) : m(\text{CN}^-)$ 为10(其中局部氧化投药比为2.85), 一、二级反应时间均为15 min, 调节二级反应不同pH条件, 出水水质见图2。

由图2可知, 随着pH值的增大, 出水氰浓度逐渐减小, 当pH值达到8时出现拐点, 此后浓度迅速减小, 且当pH为8.5左右时, 出水氰离子浓度可达到排放要求。当pH=9时 CN^- 已无法检出, 其出水浓度接近0。当pH=10时, 废水中逐渐出现黑褐色沉淀物, 这是因为氰被完全氧化后过量的氯继续氧化废水中的铜和少量的镍生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 沉淀^[18]。



该黑色沉淀物的出现说明此时氰已被完全氧化破除, 且溶液中存在过量的氯。当投药量不变且为最小投药比时, 仅仅改变二级反应的pH值就可使氰完全破除且氯过量, 可见二级pH值对于整个反应具有决定性影响。不同pH下黑色沉淀出现的时间见图3, 由图可知, 不改变投药量, 当 $\text{pH} > 9$ 时, 随着二级pH值的增大反应时间逐渐缩短, 反应速度越来越快, 在pH达到12时, 只需5 min即可将氰完全分解。

3 结论与建议

(1) 该电镀厂含氰废水间或性超标的主要原因可归结为氰离子浓度波动大, 破氰反应中pH没有稳定控制在最佳pH值范围, 从而导致出水间或性超标。

(2) 优化试验结果表明氧化破氰工艺控制条件为: 一级氧化的pH为10.5~11.0之间, 二级氧化的pH应控制在9以上, 进行局部氧化的投药比为 $m(\text{NaClO}) : m(\text{CN}^-) = 3.5$, 进行完全氧化则投药比为 $m(\text{NaClO}) : m(\text{CN}^-) = 10$ 即可, 反应时间一般为15~25 min, 若pH较高则可适当缩短时间。

(3) pH值对二级氧化破氰反应相当关键, 必须严格加以控制, 对该厂的含氰碱铜废水而言, 碱性条件明显优于酸性条件, 在酸性条件下反应速度较慢, 出水浓度难以达标, 而随着碱性的增强浓度迅速减小, 当pH=9时氰去除率可近似达到100% (原水质量最高不超过150 mg/L), 且pH值越高反应时间越短, 处理效果越好。

(4) 采用优化破氰工艺处理该厂的含氰废水效果稳定, 出水水质可达到广东省一级排放标准。

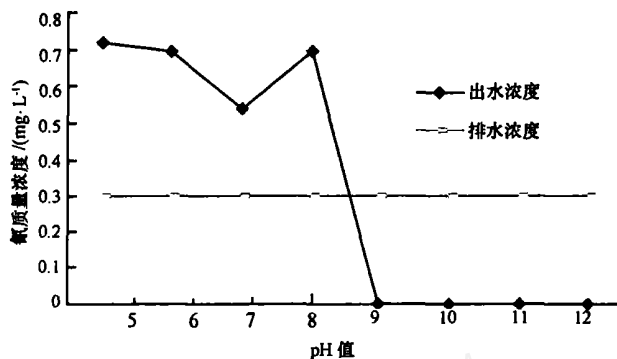


图2 不同pH值对处理效果的影响

Fig 2 The effects of different pH on treatment results

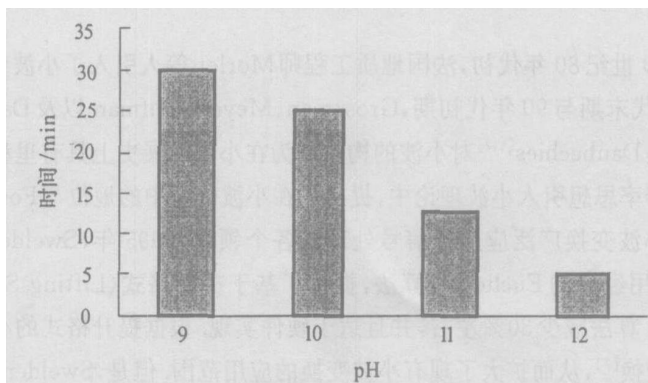


图3 不同pH对出现沉淀所需时间的影响

Fig 3 The effect of precipitate time under different pH conditions

[参考文献]

- [1] 滕华妹, 刘 键. 含氰电镀废水的氯碱法处理[J]. 江苏环境科技, 2001, 14(3): 14-15.
 [2] 唐兆民, 张景书. 电镀废水的处理现状与发展趋势[J]. 国土与自然资源研究, 2004, (2): 69-71.

(下转至第105页)

由上面的推导可以看出, 对于所有奇数长关于 0 对称的双正交小波系统的提升分解都包含结构

$$\begin{bmatrix} 1 & s_k(1+z^{-1}) \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ t(1+z) & 1 \end{bmatrix}. \quad (29)$$

因而, 利用提升分解由奇数长关于 0 对称的双正交小波系统, 构造奇数长关于 0 对称的小波系统是容易实现的

3 结束语

提升分解是小波滤波器系统的一种新的表示, 它提供了一种新的小波变换的运算方式, 大大减少了小波变换的运算量。此外, 利用提升格式可以使得小波变换实时地进行, 节省了大量的存储空间, 易于硬件实现。由于基于提升分解的整数小波变换可以对处理数据进行无损表示, 因此在无损图像压缩或信号处理等领域具有广泛的应用。

[参 考 文 献]

- [1] Daubechies I. Orthogonal bases of compactly supported wavelets[J]. Communications Pure and Applied Mathematics, 1988, XL I: 909-996
- [2] Cohen A, Daubechies I. Biorthogonal bases of compactly supported wavelets[J]. Communications Pure and Applied Mathematics, 1992, XLV: 485-560
- [3] Beylkin G, Coifan R, Rokhlin V. Fast wavelet transforms and numerical algorithms[J]. Communications Pure and Applied Mathematics, 1991, 44: 141-183
- [4] Mallat S G. Multifrequency channel decompositions of images and wavelet models[J]. IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing, 1989, 37(12): 2091-2110
- [5] Sweldens W. The lifting scheme: A custom-design of biorthogonal wavelets[J]. Applied Computational Harmonic Analysis, 1996, 3(2): 186-200
- [6] Calderbank R, Daubechies I, Sweldens W, et al. Wavelet transform that map integers to integers[J]. Applied and Computational Harmonic Analysis, 1998, 5(3): 332-369
- [7] 成礼智, 王红霞, 罗永. 小波的理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 200-210

[本文编校: 邱德勇]

(上接第 99 页)

- [3] 罗道成, 易平贵, 刘俊峰. 电镀废水综合治理的应用实践[J]. 工业水处理, 2003, 23(9): 69-71.
- [4] 叶恒朋, 陆少鸣, 毛卫兵, 等. 线路板厂废水处理工程实例[J]. 工业水处理, 2004, 24(6): 52-54.
- [5] 王德利, 张成林, 滕占才, 等. 含氰电镀废水氧化处理的研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2002, 14(3): 96-98.
- [6] 国家环保局《水和废水检测分析方法》编委会. 水和废水检测分析方法(第 3 版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 1-55.
- [7] 邹家庆. 工业废水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 38-72.
- [8] 贾金平, 谢少艾, 陈虹锦. 电镀废水处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 62-87.
- [9] 北京水环境技术与设备研究中心. 三废处理工程技术手册废水卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 15-36.
- [10] 唐受印, 戴友芝. 水处理工程师手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 25-41.
- [11] 吴晓芙. 蛭石与人沸石氨氮平衡——基本关系式式与二次方程的解[J]. 中南林学院学报, 2005, 25(5): 1-4.
- [12] 雷电, 吴晓芙. 蛭石与人工沸石氨氮等温吸附理论与判别式[J]. 中南林学院学报, 2005, 25(5): 36-39.
- [13] 王平, 吴晓芙. 应用 EM 技术处理城市污水的中试研究[J]. 中南林学院学报, 2003, 23(2): 52-57.
- [14] 李冰芳, 陈学泽. 钼厂矿石分解式序含氟废水处理试验[J]. 中南林学院学报, 2003, 23(2): 98-100.
- [15] 胡白利, 吴晓芙. 天然蛭石对污水中氨氮吸附去除率的影响[J]. 中南林学院学报, 2004, 24(1): 30-37.
- [16] 蒋新元, 王元兰, 吴晓芙. 间歇式三相生物流化床处理污水[J]. 中南林学院学报, 2001, 21(3): 28-32.
- [17] 谭建活, 李权. 电镀废水处理工艺流程的探讨[J]. 沿海企业与科技, 2004(增刊): 41-45.
- [18] 茹振修, 刘夜月, 柴路修, 等. 碱性条件下处理含氟含铬混合电镀废水[J]. 给水排水, 2000, 26(8): 36-38.
- [19] 彭昌盛, 孟洪, 谷庆宝, 等. 化学法处理混合电镀废水的工艺流程及药剂选择[J]. 水处理技术, 2003, 29(6): 363-366.
- [20] 吴文, 吴强, 李茂康, 等. 电镀废水综合治理应用实例[J]. 材料保护, 2000, 33(12): 26-27.

[本文编校: 邱德勇]