

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.08.009

含氰电镀废液的电化学氧化预处理研究

胡素荣*, 邓三平, 唐 曦

(中国工程物理研究院 机械制造工艺研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 针对含氰电镀废液的处理问题, 采用直流电解预处理方法, 研究了阴极材料、电解电流及时间和电解质种类及添加量对 CN^- 及金属离子去除率和槽电压的影响。结果表明, 在阴极采用不锈钢、电解电流3.0 A、电解时间8 h、氯化钠浓度为 CN^- 浓度两倍的条件下, CN^- 去除率99.99%、 Zn^{2+} 去除率99.37%、 Cu^{2+} 去除率99.76%、电解槽电压5.2 V。预处理能耗为处理每千克 CN^- 耗电约39 kWh, 预处理后的废水可以直接进入废水处理系统再处理。该方法为高浓度含氰电镀废液的处理提供了借鉴。

关键词: 含氰电镀废液; 电化学氧化; 预处理

中图分类号: X703 **文献标识码:** A

Study on Electrochemical Oxidation Pretreatment of Cyanide-Containing Electroplating Wastewater

HU Surong, DENG Sanping, TANG Xi

(Institute of Mechanical Manufacturing Technology, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The treatment method of cyanide-containing electroplating wastewater was studied. The influences of cathode material, electrolysis current and time, electrolyte type and amount on the removal rates of CN^- and metal ion, as well as the cell voltage were studied by DC electrolysis pretreatment method. The results showed that the removal rates of CN^- , zinc ion and copper ion were 99.99%, 99.37% and 99.76% respectively, and the cell voltage was 5.2 V under the condition of using stainless steel as the cathode, electrolysis current of 3.0 A, electrolysis time of 8 h and NaCl concentration was twice the CN^- concentration. The energy consumption of pretreatment was about 39 kWh per kilogram of CN^- , and the pretreated wastewater could be directly treated in the wastewater treatment system. This method provides a reference for the treatment of high concentration cyanide-containing electroplating wastewater.

Keywords: cyanide-containing wastewater; electrochemical oxidation; pretreatment

由于表面处理技术的进步及环保方面的要求, 越来越多的新技术和新工艺被用来替代传统的氰化物电镀, 氰化物电镀废液的环保化处理成为亟待解决的问题。现有的含氰废水主要使用氯碱法处

理, 废水的原水 CN^- 浓度仅能以mg/L计, 其处理方法不能照搬到高浓度含氰废液处理中。电镀含氰废液氰含量高, 最高可达100 g/L以上, 委外处理费用高昂。同时含氰废液中还含有高浓度的金属离

收稿日期: 2020-02-19

修回日期: 2020-05-06

通讯作者: 胡素荣, Email: hsr129@163.com

子,处理 CN^- 的同时最好也能处理金属离子。为此,众多学者对电解处理含氰废水进行了研究^[1-5]。但是报道的电解处理含氰废水方法基本都涉及pH值的调节,对于强碱性的含氰废液,加酸调节废液pH值的安全风险很大。本文采用电解预处理法处理高浓度含氰废液,实验过程不涉及pH值的调节,大大提高了处理过程的安全性,且预处理技术也具有较好的经济性,该技术为电镀企业安全、经济的处理高浓度含氰废液提供了参考。

1 电解预处理原理

电解氧化法常用于金属电镀工业中废液的处理。在碱性条件下对含氰废水进行电解, CN^- 在阳极上先被氧化生成 CNO^- ,再进一步被氧化成 CO_2 、 N_2 和 H_2O ,反应方程式如式(1)和(2)^[3]。



如果废水中 CN^- 浓度较低,则通常向其添加一定量的 NaCl 来提高电解质浓度,从而降低电解槽电压,提高电流效率。 Cl^- 在阳极被氧化成 Cl_2 ,生成的 Cl_2 与水生成 HClO , HClO 再对 CN^- 进行化学氧化,主要反应如式(3)和(4)。



直接电解氧化法通常在常温常压下进行,氰化物降解为 CO_2 及其他简单无机化合物,处理过程中没有或很少产生二次污染^[8]。该方法若使用石墨阳极,则电解电流效率不高,电能消耗大,特别是对低浓度的含氰废水电解需要时间长,如果废水处理的时间有限,难以达标排放。因此电解氧化法常用来作预处理或联合其他方法使用^[2]。

2 实验

2.1 CN^- 的测定

实验采用的电镀废液中 CN^- 浓度较高, CN^- 的测定均采用硝酸银滴定法^[6]。

2.2 电解能耗的计算

电解过程中记录电解槽压和电流,电能消耗的计算如式(5)。

$$W = \frac{UIt}{1000} \quad (5)$$

式中: W 为电解能耗,kWh; U 为槽电压,V; I 为电解

电流,A; t 为电解时间,h。

2.3 含氰废液的成分

实验用含氰废液为氰化镀锌和氰化镀铜及其回收槽液的混合废液, CN^- 含量为8.0 g/L、pH值约13.9、 Zn^{2+} 浓度为2.7 g/L、 Cu^{2+} 浓度为6.6 g/L。

2.4 电解实验条件

采用直流电解法预处理废液。由于原液pH值较高,加酸调节pH值易有 HCN 溢出。因此,本文不调节原液pH值,采取添加电解质方法提高废液导电性。在此条件下,电解工艺条件主要考虑电极材料、电解电流及时间、电解质加入种类及加入量。根据文献资料^[4,9],电解阳极选用钛基二氧化铅涂层电极,尺寸为 $2 \times 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$,阴极选择不锈钢板或铁板,尺寸为 $2 \times 70 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 。研究不同阴极、电解电流及时间、电解质加入种类及加入量对 CN^- 及金属离子去除率的影响,同时记录槽电压,观察各因素对槽电压的影响。

3 结果与讨论

3.1 阴极材料的影响

电解工艺条件为:电解电流3.0 A、电解时间4.0 h、氯化钠浓度为 CN^- 摩尔浓度的2倍,电解过程采用机械搅拌,每2 h取样分析 CN^- 浓度,同时记录槽电压。分别使用不锈钢和铁板作阴极,电解过程中槽电压及 CN^- 浓度变化如表1所示。从表1可知,使用不锈钢阴极时,电解槽电压更低,且电解4 h后 CN^- 去除率达97.5%,高于铁片阴极的92.5%,因此本文电解阴极选择为不锈钢。

表1 阴极材料对槽电压及 CN^- 去除率的影响

Table 1 Influences of cathode materials on the cell voltage and CN^- removal rate

阴极	槽电压/V	CN^- 去除率/%	
		2 h	4 h
不锈钢阴极	5.5	87.5	97.5
铁片阴极	6.0	55.0	92.5

3.2 电解电流的影响

氰化镀锌的工艺电流密度为2~5 A/dm²,氰化镀铜为2~4 A/dm²,为在电解去除 CN^- 的同时在阴极沉积金属离子,电解电流密度选择2~5 A/dm²。阴极面积为0.7 dm²,所以电解实验电流选择为1.5 A、2.0 A、2.5 A、3.0 A和3.5 A。以不锈钢做阴极,其他

电解条件同3.1,电解电流与各离子去除率(4 h)和槽电压的关系如图1所示。可以看出,随着电解电流的增大各离子的去除率迅速增大,其中 Cu^{2+} 去除率的增加幅度最大。当电解电流达3.0 A以上时,各离子的去除率基本保持不变。随着电解电流的增大,槽电压首先缓慢增大,当电解电流达到3.0 A后槽电压迅速升高,电能消耗也更高。综合考虑离子去除率和电解能耗,电解电流选择3.0 A较合适,其对应的电解电流密度约为4 A/dm²。

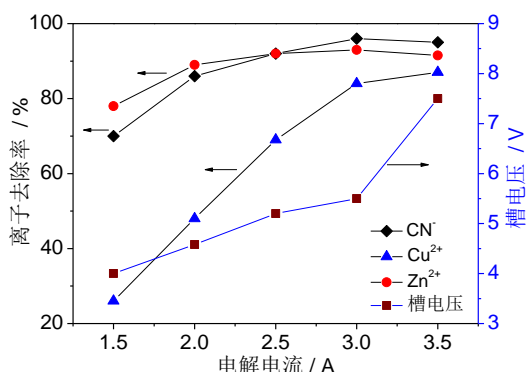


图1 各离子去除率和槽电压与电解电流的关系

Fig.1 Relationship between ion removal rates and cell voltage with electrolytic current

3.3 电解质种类的影响

电解时加入一定量的电解质盐可以提高溶液的导电性,从而降低电解槽电压,降低能耗。具有氧化性的电解质盐还可以协同电解作用氧化 CN^- ,或电解质盐在电解作用下生成的产物具有氧化性也可促进 CN^- 的氧化分解。其他条件不变,选用碳酸钠、硝酸钠和氯化钠作为导电电解质进行实验,控制电解质盐添加量相同。不同电解质盐对槽电

表2 电解质盐对槽电压及 CN^- 去除率的影响

Table 2 Influences of electrolytes on the cell voltage and CN^- removal rate

电解质盐	槽电压/V	CN^- 去除率/%	
		2 h	4 h
碳酸钠	6.3	57.5	87.5
硝酸钠	5.9	75.0	92.5
氯化钠	5.5	87.5	97.5

压和 CN^- 去除率的影响如表2。可以看出,碳酸钠只起导电作用,而硝酸钠和氯化钠除起导电作用外还能协助氧化 CN^- ,其中氯化钠的协同效果最好, CN^-

去除率最高,因此导电电解质选择为氯化钠。

3.4 氯化钠加入量的影响

文献资料显示 Cl^- 的加入量为 CN^- 浓度的3~5倍时能有效去除 CN^- ^[10],因此实验选择 Cl^- 的加入量为 CN^- 的2、3、4、5倍。其他实验条件保持不变,槽电压随 NaCl 加入量的变化如表3所示,可以看出随着氯化钠加入量的增大,槽电压从5.5 V降至5.3 V。电解时间为4 h时,含氰废水中离子的去除率随 NaCl 加入量的变化列于表3。不同氯化钠加入量获得的 CN^- 去除率差别不大,加入量2倍时为97.5%,5倍时为99.0%。对于金属离子,随着氯化钠加入量变大,金属离子去除率呈上升趋势。其中, Zn^{2+} 去除率升高幅度较小,仅从2倍时的93.7%升高到5倍时的96.3%。而 Cu^{2+} 去除率升高幅度较大,可从2倍时的84.4%升高到5倍时的94.4%。含氰废水预处理的主要目的是去除废液中的 CN^- ,且电解过程也不宜加入过多的氯化钠,因此含氰废水电解过程选择添加2倍于 CN^- 浓度的氯化钠。

表3 氯化钠添加量对槽电压及离子去除率的影响

Table 3 Influences of addition amount of NaCl on the cell voltage and ions removal rate

氯化钠添加 倍数	槽电压/V	4 h 离子去除率/%		
		CN^-	Cu^{2+}	Zn^{2+}
2	5.5	97.5	84.4	93.7
3	5.4	97.5	86.5	93.9
4	5.3	96.2	93.0	94.5
5	5.3	99.0	94.4	96.3

3.5 电解时间的影响

电解时间由2 h延长至4 h, CN^- 和 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除率均变高,可以推断继续延长电解时间可以进一步提高各离子的去除率。保持工艺条件为电解电流3.0 A、氯化钠加入量2倍于 CN^- 浓度、温度为室温、以不锈钢做阴极,在此条件下延长废水电解时间至8 h,记录不同时间的槽电压、 CN^- 和金属离子浓度的变化,结果如表4所示。可以看出,8 h内电解槽电压基本保持不变。电解8 h时,废水中 CN^- 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率分别为99.99%、99.37%、99.76%。而电解时间4 h时,测得的 CN^- 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率分别为97.50%、94.44%、86.51%,因此电解时间延长到8 h较合适。

表4 电解时间对槽电压及各离子去除率的影响

Table 4 Influences of electrolysis time on the cell voltage and ions removal rate

电解时间/h	槽电压/V	离子去除率/%		
		CN ⁻	Cu ²⁺	Zn ²⁺
0	5.3	0	6.6	2.7
4	5.2	97.50	86.51	94.44
8	5.2	99.99	99.76	99.37

3.6 电解预处理工艺能耗分析

以处理1 L含CN⁻ 8.0 g/L的含氰废液为例,电解槽电压5.2 V、电解电流3.0 A、电解时间4 h时的电能消耗为0.156 kWh,对应去除CN⁻ 7.8 g。电解8 h时的电能消耗为0.312 kWh,对应去除CN⁻ 7.99 g,即去除每千克CN⁻消耗电能约为39.0 kWh。工业电价按1.7元/kWh计算,电解预处理每千克CN⁻约66.3元,远低于委外处理的3000元/kg。如果直接用碱性氯化法,处理1 L含CN⁻ 8.0 g/L的含氰废液需要10%的次氯酸钠溶液约50 L,成本约200元,也远高于电解预处理法,且碱性氯化法处理过程的安全风险较高。可以看出,电解预处理法在处理成本和安全性方面均较优。

4 结 论

(1)通过电解预处理实验,确定优选的电解条件为:阴极采用不锈钢、电解电流3.0 A、电解时间8 h、导电电解质为氯化钠,且其添加量为2倍于CN⁻浓度,温度为常温。

(2)在优选的工艺条件下,CN⁻、Zn²⁺和Cu²⁺的去除率均达到99.0%以上,预处理后的废液可直接进入废水处理系统。

(3)电解时间8 h时,电解处理去除CN⁻消耗电能约为39.0 kWh/kg。

参考文献

[1] 聂云,李伟森,时晓庆,等. 电解法处理含氰镀铜废液的实验研究[J]. 天津冶金, 1999, 39(3): 39-41.
Nie Y, Li W S, Shi X Q, et al. Study on electrolytic treating of the wasted copper plating bath with cyanogen [J]. Tianjin Metallurgy, 1999, 39(3): 39-41 (in Chinese).

[2] 孙成静,李自林,郑筱梅. 电解-化学两步法处理高浓度电镀含氰废液[J]. 电镀与环保, 2005, 25(2): 35-37.
Sun C J, Li Z L, Zheng X M. Treatment of high concentration cyanide containing electroplating effluents by chemical-electrolytical two-step oxidization [J]. Electroplating & Pollution Control, 2005, 25(2): 35-37 (in Chinese).
[3] Tan T C, Teo W K, Chin D T. Electrochemical destruction of complex cyanide [J]. Chemical Engineering Communications, 2007, 38: 125-133.
[4] Pablo C, Marly D, Jorge A D, et al. Electrochemical treatment of diluted cyanide aqueous wastes [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2005, 80(5): 565-573.
[5] Szpyrkowicz L, Zilio-Grandi F, Kaul S N, et al. Electrochemical treatment of copper cyanide wastewaters using stainless steel electrodes [J]. Water Science and Technology, 1998, 38(6): 261-268.
[6] 戴永盛. 电镀化学分析手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
[7] 姜力强,郑精武,刘昊,等. 电解法处理含氰含铜废水工艺研究[J]. 水处理技术, 2004, 30(3): 153-156.
Jiang L Q, Zheng J W, Liu H, et al. Treatment of CN and Cu⁺-containing wastewater by electrolysis [J]. Technology of Water Treatment, 2004, 30(3): 153-156 (in Chinese).
[8] 宋永辉,雷思明. 含氰废水的电化学处理技术研究进展[J]. 黄金科学技术, 2016, 24(4): 137-138.
Song Y H, Lei S M. Research and development of treatment cyanide wastewater by electrochemical method [J]. Gold Science and Technology, 2016, 24(4): 137-138 (in Chinese).
[9] 钟超凡,邓建成,童珏,等. 含氰废水除氰方法研究(I)-二氧化铅阳极电解[J]. 湘潭大学自然科学学报, 1994, 16(1): 77-79.
Zhong C F, Deng J C, Tong J, et al. Studies on the methods of decyanating from cyanide waste water (I) - Electrolytic oxidating cyanide using plumbic dioxide electrode as anode [J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 1994, 16(1): 77-79 (in Chinese).
[10] Bakir U, Toru E, Koparal S. Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment [J]. Water Research, 1999, 33(8): 1851-1856.