

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.10.010

臭氧微泡法处理电镀含氰废水工艺研究

张 卫¹, 刘玉辉², 邹莉容¹, 孙 超^{1*}

(1. 潍坊科技学院 化工与环境学院, 山东 寿光 262700; 2 山东默同生态有限公司, 山东 寿光 262700)

摘要: 采用臭氧微泡法连续处理电镀含氰废水, 考察了废水体积流量、臭氧质量流量、UV 灯功率密度和反应管道长度等参数影响, 用分光光度计对氰离子 (CN^-) 含量进行测定, 得出了最佳的工艺条件: 当废水体积流量为 $120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、臭氧的进料质量流量为 $11 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ 、UV 紫外线灯的功率密度为 $35 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、反应管道长度 20 m 时, 废水中氰离子含量降为 $0.098 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 臭氧利用率为 98.2%, 达到国家规定排放标准。

关键词: 电镀; 含氰废水; 臭氧微泡

中图分类号: X703

文献标识码: A

Study on treatment of cyanide-containing electroplating wastewater by ozone microbubble method

Zhang Wei¹, Liu Yuhui², Zou Lirong¹, Sun Chao^{1*}

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Weifang College of Science and Technology, Shouguang 262700, China; 2. Shandong Motong Ecological Co., Ltd., Shouguang 262700, China)

Abstract: In this paper, ozone microbubble method was used to treat cyanide-containing electroplating wastewater continuously. The parameters of wastewater volume flow rate, ozone mass flow rate, UV lamp power density and reaction pipeline length were investigated. The content of cyanide-ion (CN^-) was determined by spectrophotometer, and the best process conditions were obtained. When the volume flow rate of wastewater is $120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, the incoming mass flow rate of ozone is $11 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$, the power density of UV lamp is $35 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$, and the length of reaction pipe is 20 m, the content of cyanide ion in wastewater is reduced to about $0.098 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ozone utilization rate is about 98.2%, which meets the national discharge standard.

Keywords: electroplating; cyanide-containing wastewater; ozone microbubble

随着电镀技术的不断革新, 氰化物电镀在部分领域已经逐渐被替代^[1-3]。但是, 氰离子作为电镀络合剂的性能优良, 特别是电镀银、金等贵金属行业, 因没有合适的替代络合剂, 依然采用氰化物电镀的工艺^[4-6]。众所周知, 氰化物毒性极大, 含氰废水不仅破坏生态环境且危害人体健康, 因此, 含氰废水

在排放前需严格处理^[7-10]。

目前, 含氰废水的处理方法有碱性氯化法、离子交换法、辐射法、高压水解法、因科法和高级氧化法等^[11]。其中碱性氯化法工艺成熟、成本低, 其原理是在碱性条件下, ClO^- 快速将 CN^- 氧化成 CNO^- 和 Cl^- , 然后 CNO^- 进一步氧化成二氧化碳和氮气,

收稿日期: 2024-02-27

修回日期: 2024-03-24

作者简介: 张卫 (1984—), 女, 硕士, 讲师, email: 215557055@qq.com

通信作者: 孙超, email: kdsunchao@163.com

基金项目: 山东省重点研发计划项目 (2020CXGC011206)

此步反应缓慢,一般需要6 h以上^[12],此法不仅过程中易生成氰化氢气体和大量 Cl^- ,造成二次污染,而且不适用高浓度含氰废水。因此,选择高效、无二次污染的氧化剂成为提升含氰废水处理效率的关键。在废水处理领域,高级氧化技术效果显著,应用广泛,常用的高级氧化剂有双氧水、臭氧和过硫酸盐等^[13-15],其中 H_2O_2 和 O_3 的氧化机理是通过外界激发,得到羟基自由基($\cdot\text{OH}$),其氧化还原电位约为2.8 V,远大于次氯酸根离子($E_0=1.4\sim 1.6\text{ V}$),且氧化过程不产生新杂质离子,是一种绿色高效的氧化剂^[16-17]。工业双氧水的浓度约为30%左右,采用双氧水氧化技术,会大大增加后期废水的总排放量。虽然过硫酸盐其氧化能力略大于 $\cdot\text{OH}$,但是其处理过程中产生了硫酸根离子,增大后处理成本,因此本研究采用臭氧氧化法处理含氰废水。

本文研究的含镍废水来自山东寿光化工园区某电镀厂,其电镀产生的废水中含有大量的氰化物,含氰量在 $17.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。为实现电镀废水的达标排放,保护生态,采用臭氧微泡法处理电镀含氰废水,并探讨了废水体积流量、臭氧质量流量、UV灯功率密度以及反应管道长度等因素的影响,得到了最佳的工艺条件,处理后废水中氰离子的含量为 $0.098\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,采用微泡法处理含氰废水,不仅能够高效处理废水中的氰离子,而且可以明显提升臭氧的利用率,降低成本,极具工业应用前景。

1 实验部分

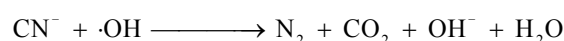
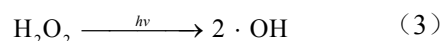
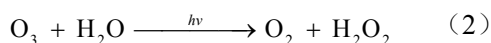
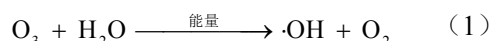
1.1 仪器及药品

臭氧发生器(TLCF-G-2-60B)由徐州天蓝臭氧设备有限公司提供;微纳米气泡发生装置(NZ-NMX200)由纳美智创科技有限责任公司提供;臭氧浓度检测仪(3S-J5000)由北京同林科技有限公司提供;气体质量流量计(QZL-50AM)由丹东东华测控技术有限公司提供;高压四氟泵(JJRZ-10005F)由杭州精进科技有限公司提供;紫外-可见分光光度计(UV1800PC)由上海菁华提供;UV紫外线灯由东莞市尔谷光电科技有限公司提供。

1.2 实验过程

1.2.1 机理研究

在废水中通入臭氧微泡,一方面微气泡自身尺寸很小,导致微泡附加压力巨大,不断促使微泡收缩,其内部压力会无限增大,直至微泡溶于水,使得臭氧的溶解率达到过饱和状态;其次,微泡收缩时,表面电荷迅速集中,微泡的界面电位急剧上升,增大了气液界面的吸附性能,使其在水中的稳定性增大,从而增大了传质效果^[18-19]。羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是氧化分解氰离子的核心基团,其产生速率直接影响了氰离子的分解速率,本实验中, $\cdot\text{OH}$ 的产生过程主要有两个途径:一是通过微泡自身收缩破裂,微泡破裂瞬间,界面消失,表面能会激发水分子与臭氧反应产生大量的 $\cdot\text{OH}$ ^[20-21],如公式(1)所示;二是通过汞灯照射,促使臭氧分解,产生 $\cdot\text{OH}$,如公式(2)、(3)所示。生成的 $\cdot\text{OH}$ 迅速与 CN^- 反应,直接氧化成 N_2 和 CO_2 ,其过程如公式(4)所示:



(4)

1.2.2 实验方法

利用高压四氟泵设置废水进料量 $120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,与一定质量流量的臭氧在混合器内混合后进入内径5 mm、长度20 m的螺旋型聚四氟乙烯反应管道(旋转半径100 mm),反应管道外侧设置UV灯照射,加速羟基自由基的产生速率,内部填充直径1 mm的球形石英砂填料,增大反应物的接触时间和接触面积,充分氧化氰离子。管道在12、14、16、18和20 m处分别设置取样器,利用分光光度计测定样品中的氰离子含量。处理后的废水混合液流出反应管道后进入储罐,尾气收集到气罐中,利用臭氧浓度检测仪检测尾气中臭氧的浓度。反应装置如下图1所示。

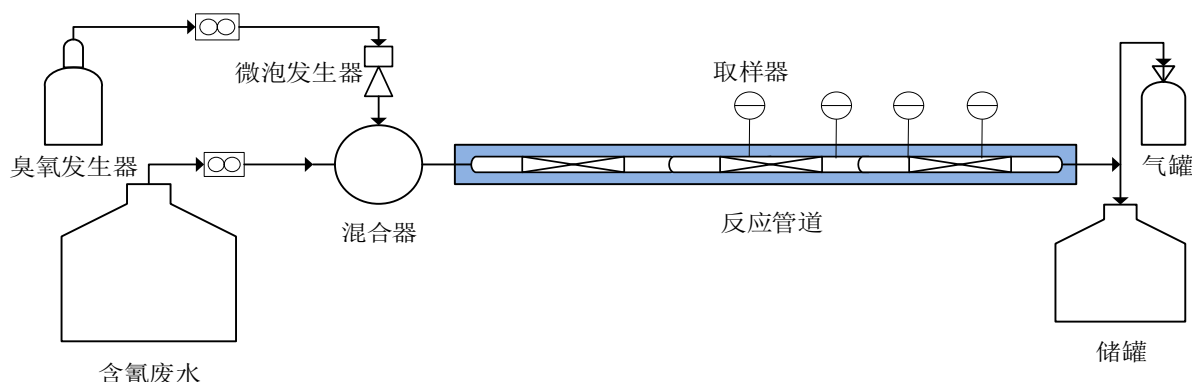


图 1 含氰废水处理装置

Fig.1 Cyanide-containing wastewater treatment equipment

臭氧利用率是废水处理中的一个重要影响因素, 在本实验研究中, 臭氧的通入量是影响臭氧利用率的主要因素, 探索合适的臭氧通入量不仅可以降低处理成本, 提升整个过程的经济性, 而且减少废气的排放, 降低后处理难度。臭氧利用率计算公式如公式 (5) 所示:

$$Y = [(m_{\text{总}} - m_1) / m_{\text{总}}] \times 100\% \quad (5)$$

式中: Y 为臭氧利用率, %; m_1 为尾气中臭氧量, g; $m_{\text{总}}$ 为臭氧总通入量, g。

2 结果与分析

2.1 废水体积流量对氰离子含量的影响

流体的流动状态对物料的传质速率具有重要的影响, 而传质速率又是决定反应速率的重要因素, 在管道尺寸和废水黏度恒定的条件下, 在一定范围内, 流体的流速越大, 速度梯度越大, 导致流体在管道中形成尺寸不一的涡旋, 尺寸大的涡旋从主流中获得能量, 在黏性作用下, 涡旋的尺寸逐渐变小直至消失, 动能转化为热能, 加速了分子的热运动, 使物料之间的传质更加充分, 从而加速反应的进行。

为探究废水体积流量对氰离子含量的影响, 利用高压四氟泵设置废水的流量, 实验分别设置废水进料流量为 80、100、120、140 和 160 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 利用气体质量流量计控制臭氧的流量, 保持臭氧和氰离子的质量比为 5:1, 设置 UV 紫外线的功率密度

为 $40 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$ 照射, 在反应管道 20 m 处利用分光光度计测定废水中氰离子的含量, 其变化如图 2 所示。

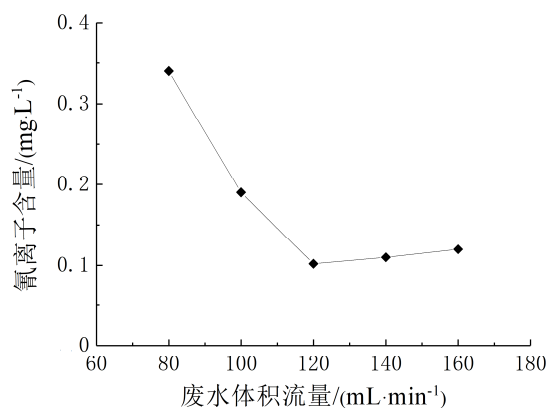


图 2 废水体积流量对氰离子含量的影响

Fig.2 Effect of volume flow of wastewater on cyanide ion content

由图 2 得出, 在其他变量不变的前提下, 废水体积流量在 80~120 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 区间内, 其对氰离子含量的影响较为显著, 氰离子含量急速下降, 说明当体积流量为 80 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 管道内的流体流速较低, 速度梯度较小, 物料之间的混合强度较低, 羟基自由基与氰离子的接触几率不够, 导致反应不充分, 使得处理后废水中仍然含有大量的氰离子, 随着流速的增加, 速度梯度增大, 混合强度增加, 当体积流量达到 120 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 后, 处理后的废水中氰离子的含量降至 0.102 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。继续增大废水的体积流量, 虽然废水的处理量增大, 但是氰离子含量出现缓慢上升的趋势, 说明过高的体积流量减少了物

料在管道内的接触反应时间,从而导致氰离子含量上升,可以通过增加反应管道长度以增加反应时间的方式,降低氰离子的含量,但是增加反应管道的长度,其进料压力会相应增加,能耗也会相应的上升,在反应管道为20 m的条件下,最佳的废水体积流量约为 $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.2 臭氧质量流量对氰离子含量的影响

高压四氟泵固定废水进料体积流量为 $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,设置UV紫外线灯的功率密度为 $40 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$ 照射,利用气体质量流量计设置臭氧的进料质量流量为9、10、11、12和 $13 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$,在反应管道20 m处取样,利用分光光度计测定废水中氰离子的含量,其变化如图3所示。

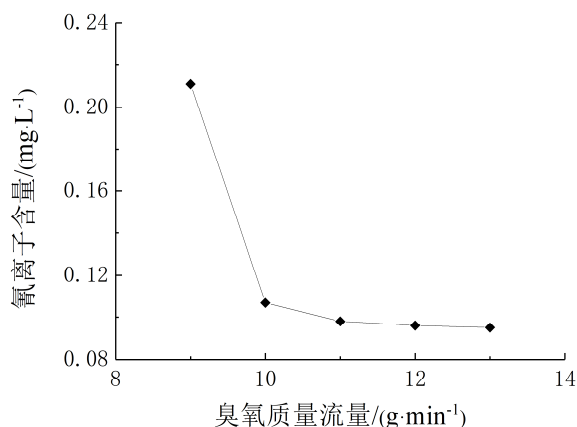


图3 臭氧质量流量对氰离子含量的影响

Fig.3 Effect of ozone mass flow rate on cyanide ion content

由图3可以看出,废水中氰离子含量随着臭氧质量流量的增大而减小,当臭氧质量流量为 $9 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,臭氧激化产生的羟基自由基不足以完全氧化废水中的氰离子,继续增大臭氧的进料流量,羟基自由基的含量增大,氧化反应越充分,当质量流量增大到 $11 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 后,氰离子的含量下降到 $0.098 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,继续增大臭氧的流量,氰离子的含量下降缓慢,说明废水中氰离子的含量已经极少,羟基自由基与氰离子的接触几率微小,氰离子含量几乎不再变化,但是臭氧消耗量增大,利用率下降,因此臭氧的最佳质量流量约为 $11 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.3 UV灯功率密度对氰离子含量的影响

高压四氟泵固定废水进料体积流量为 $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,利用气体质量流量计设置臭氧的进料质量流量为 $11 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$,分别设置UV紫外线灯的功率密度为15、25、35和 $45 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$ 照射,在反应管道20 m处取样,利用分光光度计测定废水中氰离子的含量,其变化如图4所示。

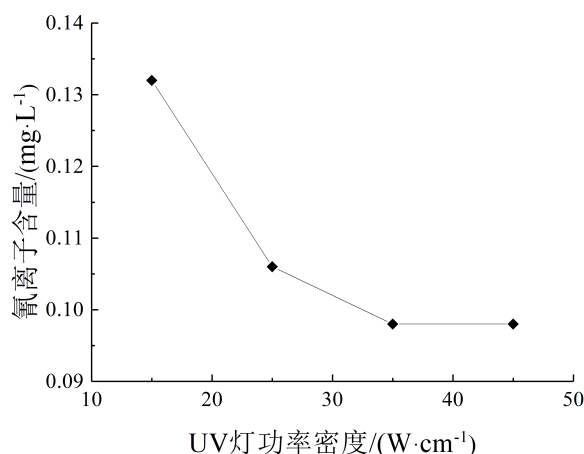


图4 UV灯功率密度对氰离子含量的影响

Fig.4 Effect of UV lamp power density on cyanide ion content

实验中,UV灯用于激发臭氧转化为 $\cdot\text{OH}$,通常情况下,增加 $\cdot\text{OH}$ 转化速率的工艺包括催化剂、紫外线等,催化剂的性能和寿命周期是制约其发展的因素,催化剂重复使用不仅影响处理效果,而且再生或更换成本较高,采用UV灯可以简化工艺,UV灯的功率密度决定了臭氧的激发转化速率,由图4可以看出,氰离子的含量随着UV紫外线灯功率密度的增大迅速下降,到 $35 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$ 处趋于稳定,氰离子的含量达到 $0.098 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,继续增大UV灯功率密度,氰离子不再变化,但是能耗上升明显,因此选择最佳的功率密度为 $35 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2.4 反应管道长度对氰离子含量的影响

高压四氟泵固定废水进料体积流量为 $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,利用气体质量流量计设置臭氧的进料质量流量为 $11 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$,分别设置UV紫外线灯的功率密度为 $35 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$,分别在反应管道12、14、16、18和20 m处取样,利用分光光度计测定废水中氰离子

的含量,其变化如图5所示。

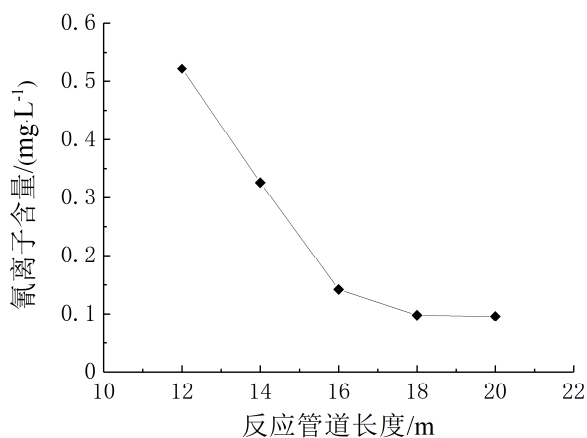


图 5 反应管道长度对氰离子含量的影响

Fig.5 Effect of reaction tube length on cyanide ion content

反应管道的长度是影响接触反应时间的主要因素,如图5所示,氰离子含量随着反应管道的增加呈下降趋势,其原因可能是:在废水流量、臭氧流量等条件固定的前提下,管道越长,物料的停留时间越长,反应越完全,在18 m处氰离子的含量降为 $0.104 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,20 m处氰离子含量为 $0.098 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其变化趋于平缓,继续增加管道的长度对氰离子含量的影响不大,说明在废水体积流量为 $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,反应管道的最佳长度为20 m,管道内的反应基本完全。综上分析可知,在其他条件不变的前提下,当废水的处理量固定后,管道的长度是影响处理效果的关键因素,废水的处理量越大,所需的管道越长。

2.5 臭氧利用率

提升臭氧利用率,可以减少臭氧在废气中的含量,保护环境。影响臭氧利用率的因素有多种,例如温度、混合强度、反应时间、气泡大小等,本研究中,在废水进料流量 $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、反应管道长度20 m、UV紫外线灯的功率密度为 $35 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$ 条件下,采用臭氧浓度检测仪测定尾气中臭氧的含量,探索了臭氧进料量对臭氧利用率的影响,变化趋势如图6所示。

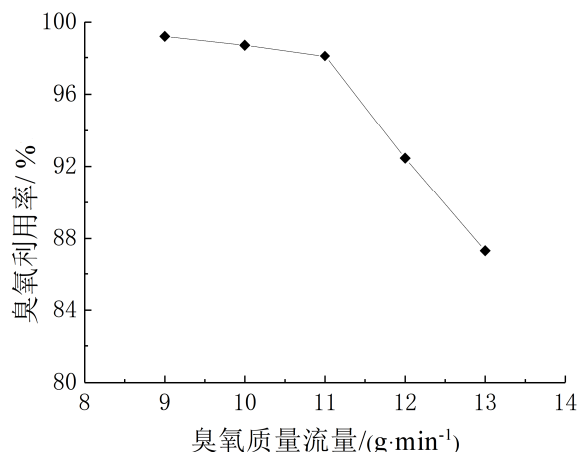


图 6 臭氧质量流量对臭氧利用率的影响

Fig.6 Effect of ozone mass flow rate on ozone utilization rate

臭氧利用率是衡量工艺好坏的一个重要因素,是工艺成本计算中的重要组成部分,本文中,含氰废水的处理在常温下进行,温度的影响忽略不计,其次假设处理后废水中含有的少量臭氧会被利用,因此计算过程中只考虑了废气中的臭氧含量。在其他实验条件恒定的前提下,臭氧的质量流量是影响臭氧利用率的主要因素,从图6中也可以看出,当臭氧质量流量为 $9 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,臭氧的利用率达到了99%以上,说明臭氧在反应管道内与废水充分混合后,在紫外线激发下转化为 $\cdot\text{OH}$ 并快速与氰离子反应,随着氰离子浓度的减小,在反应管道后段, $\cdot\text{OH}$ 与氰离子接触机会减少,臭氧的转化在一定程度上受到限制,导致处理后废水中氰离子的浓度较高,同时少量的臭氧气体随废气排出,随着臭氧质量流量的增大,废水中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度上升,一方面会提升氰离子的脱除率,但另一方面,废气中的臭氧含量出现轻微上升,当臭氧质量流量增加到 $11 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 后,臭氧的利用率降到98%左右,其中氰离子的浓度为 $0.098 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,继续增大臭氧质量流量,臭氧利用率下降趋势明显,而废水中氰离子的浓度变化较小,说明随着臭氧流量的增大,未反应的臭氧增加,会随着废气一块排出,臭氧的利用率急速下降,造成资源浪费和环境污染。

3 结论

本文采用了臭氧微泡法处理含氰废水,经臭氧微泡自身收缩破裂和UV灯激发产生活性强氧化基团·OH,氧化分解废水中的氰离子,从而达到除氰净化废水的目的。为探索工艺的最佳条件,分别考察了废水体积流量、臭氧质量流量、UV灯功率密度以及反应管道长度对氰离子含量的影响,并对臭氧的利用率进行了探讨分析,得出了最佳的工艺条件:废水体积流量为 $120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、臭氧的进料质量流量为 $11\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 、UV紫外线灯的功率密度为 $35\text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、反应管道长度20 m时,废水中氰离子含量降为 $0.098\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,臭氧的利用率为98.2%左右,达到国家排放标准(GB/T 32123—2015含氰废水处理处置规范)。

参考文献

- [1] 叶作彦,吴志勇,胡素荣. 超高浓度含氰废液处理[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(11): 23-31.
- [2] 段党全,郝江华,詹中伟,等. 高强钢无氰和氰化物电镀镉钛合金性能对比[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(19): 21-26.
- [3] 张颖,王辉,曹联斌. 无氰镀锌技术研究[J]. 科技创新与应用, 2023, 13(12): 80-83.
- [4] 杨志业,胡遐林,王进军,等. 民用飞机镀锌镍工艺研究[J]. 材料保护, 2022, 55(3): 98-101.
- [5] 茅红裕. 氰化物镀银液的常见故障分析及处理方法[J]. 电镀与环保, 2017, 37(3): 59.
- [6] 胡素荣,邓三平,唐曦. 含氰电镀废液的电化学氧化预处理研究[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(8): 43-46.
- [7] 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.
- [8] 宋烁烁. PSAs 对金矿含氰废水中铜氰络合离子处理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- [9] 岑雨秋,高文皓,周建人. 电镀废水特征污染物的危害及处理方法研究进展[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(9): 31-34.
- [10] 孙萌萌. 电镀废水中污染物的去除研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
- [11] 蒋金平,杨文. 高浓度含氰电镀废水的处理[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(5): 43-45.
- [12] 张崇华. 电镀废水治理技术综述[M]. 北京: 北京中国环境科学出版社, 1992: 15-30.
- [13] Gorokhovskiy A, Vikulova M, Escalante G J, et al. Utilization of nickel-electroplating wastewaters in manufacturing of photocatalysts for water purification [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 134(C): 208-216.
- [14] 张卫. 电镀含镍废水处理工艺优化研究[J]. 电镀与精饰, 2021, 41(10): 41-45.
- [15] Bulasarav 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.
- [16] Feng H, Liu M, Zeng W, et al. Optimization of the $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ process with response surface methodology for pretreatment of mother liquor of gas field wastewater [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2021, 15(4): 79-83.
- [17] Malik S N, Ghosh P C, Vaidya A N, et al. Hybrid ozonation process for industrial waste water treatment: Principles and applications: A review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 35: 101193.
- [18] Takahashi M, Chiba K, Li P. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(6): 1343-1347.
- [19] Ushikubo F Y, Furukawa T, Nakagawa R, et al. Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 361(1-3): 31-37.
- [20] Li P, Takahashi M, Chiba K. Degradation of phenol by the collapse of microbubbles [J]. Chemosphere, 2009, 75(10): 1371-1375.
- [21] Li P. Enhanced free-radical generation by shrinking microbubbles using a copper catalyst [J]. Chemosphere, 2009, 77(8): 1157-1160.