

摘要:本文探讨在电解系统发生故障时,采用间歇式碱性氯化法对含氰废水进行应急处理的效果与体系 pH 值、余氯浓度、投料比以及反应现象的关系。

关键词:间歇式碱性氯化法 含氰废水 余氯。

一、前言

含氰废水的处理方法很多^[1,2],有逆流清洗蒸馏法、碱性氯化法、二氧化氯协同氧化剂破氰法、电解氯化法、离子交换法、SO₂-Air 法、高温水解法、生物处理法等。氧化法处理含氰废水首先要解决的是氧化剂的来源问题。采用电解产生氧化性气体破氰法,都是首先通过电解槽电解产生的氧化性气体对废水中的氰进行氧化。这些方法最大的优点就是通过控制电源,系统能够连续、均匀地生产出氧化性气体,实现对废水中的氰起氧化破坏作用,达到治氰目的,从而解决了氧化剂的来源问题。

在实际应用中,对于生产规模较小、产生的含氰废水量较少的企业,其废水的处理方法大多采用电解食盐水产生 Cl₂ 等氧化性气体破氰法。这种方法投资小,工艺流程较简单,操作简易。但是,该方法也存在一些不足,其问题经常出现在电解槽中的电极板上。由于长期的使用,电极板表面极易形成一层致密的氧化层,大大降低了电极的导电性能,使电极钝化,严重影响了氧化性气体的产生,再加上操作、管理以及系统的保养维护等方面存在许多问题,导致了不少企业的治氰设施在经过一段时间的运行后,处理效果明显降低,达不到原先的设计要求。如果系统得不到及时维护,将会降低或失去处理能力,导致处理后废水未能达标,企业将被迫停产或半停产。因此,本实验将就电解系统发生故障及系统维护期间采用间歇式碱性氯化法应对措施以及寻找一种简单有效、容易操作的检验方法来判断含氰废水的治理效果进行探讨,旨在协助、指导和监督企业做好含氰废水的治理工作。

二、实验

1. 仪器

721 分光光度仪、pHB—4 型 pH 计、实用新型余氯比色计。

2. 试剂药品

用 40% 的 NaOH 和 1 : 1HCl 溶液调节反应体系的酸碱度,氧化剂采用余氯浓度为 80mg/ml 的次氯酸钠液体成品,实验水样采用生产厂家未经处理的含氰电镀废水,浓度为 117.2 和 66.9 mg/L。

3. 测定方法

余氯使用北京生产的实用新型余氯比色计测定。所有水样均经预蒸馏后,采用异烟酸—吡啶啉光度法^[3]测定总氰含量。

三、结果与讨论

间歇式碱性氯化法在作用原理上与其它碱性氯化法基本相同,其间歇处理工艺是一次性投入足

量的次氯酸钠^[1]。在连续处理电镀废水的工艺流程中,人们也采用一次性加入次氯酸钠的方法处理含氰废水^[4],只是在反应 20 分钟后再加入硫酸铝调节体系 pH 值至 8~9,促进体系达到完全氧化反应,这样,在反应渠中反应 20 分钟后即可达到排放标准。

1. 不同反应时间

采用不同条件下的碱性氯化工艺,其废水的处理时间不尽相同,一般由十几分钟至半个小时^[1,4,5]。本实验在调节体系 pH 值为 8 左右的条件下,采用完全氧化的理论投料比(余氯 : [CN⁻] = 3.413 : 1)进行实验。结果表明,经过 1 小时的反应,体系中氰的氧化反应就基本达到了平衡(见表 1)。因此,如果控制好体系的反应条件,就可以大大缩短反应时间,提高废水处理效率,使企业在原有处理设施的基础上不需要扩大处理设施规模的情况下,通过加快处理效率,给企业生产的发展提供更多的拓展空间。

表 1 不同反应时间的处理效果(投料比为:余氯 : [CN⁻] = 3.413 : 1)

编号	1	2	3	4	5	6
反应时间 h	1	2	3	4	6	8
反应体系 pH 值	开始时 pH 值略有下降而 1 h 后略回升,反应过程 pH=8.2±0.2					
余氯浓度 mg/L	约 1.0					
[CN ⁻]	0.431	0.424	0.435	0.443	0.423	0.455
处理率 %	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6

2. 不同投料比

理论计算得知,完成一级反应的投料比为 1.365 : 1,二级处理的投料比为 3.413 : 1。由表 2 中 1 号实验测得的结果可知,当投料比小于一级处理的投料比时,虽然在反应 8 小时后溶液中仍存在余氯,但还有相当一部分氰未被氧化,使处理效果不理想。因此,投料比一定要大于一级反应的投料

比。然而,当大于一级处理的投料比时,处理效果显然随投料比的加大逐渐提高。同时,不管是反应过程(表 1)还是投料比的不同(表 2),反应体系中 pH 值的变化都不大,基本在±0.4 个 pH 单位范围内。表 2 中还可以看出,pH 在 8 左右时除了发生反应外,还有部分有效氯外溢,造成反应中虽余氯过量,但反应后余氯的浓度仍很低,约为 1.0mg/L。

▽ 学术与经验

表 2 不同投料比处理效果

编号	1	2*	3	4	5	6	
投料比	1.28 : 1	1.79 : 1	3.413 : 1	4.54 : 1	4.78 : 1	6.83 : 1	
反应现象	慢变白浑	快变白色浑浊但 6 号颜色变深					
体系 pH 变化	8.2±0.4						
反应 8h 后	现象	仍为白浑	2~6 号变为紫灰色沉淀且颜色逐渐加深				
	pH 值	8.25	7.95	8.18	8.43	8.47	8.60
	余氯	约为 1.0 mg/L					40
	[CN ⁻]	22.960	0.496	0.285	0.131	0.101	0.102
	处理率%	80.4	99.6	99.8	99.9	99.9	99.9

* 除 2 号反应时间为 1h 外,其余均反应 8h。

表 3 不同 pH 条件下各种投料比的处理效果

投料比	编号	1	2	3	4	5	6	
5.98 : 1	pH					12.13	13.22	
	现象					淡白浑	透明	
	余氯					160	160	
	[CN ⁻]					0.165	0.586	
	处理率%					99.8	99.1	
3.413 : 1	pH	8.21	9.05	10.20	11.00	12.05	13.21	
	现象	白色浑浊		慢变白浑且 3 至 5 渐清			透明	
	余氯	1	5.0	40	60	70	90	
	[CN ⁻]	0.349	0.300	0.103	0.127	0.218	3.28	
	处理率%	99.7	99.7	99.9	99.9	99.8	97.2	
1.79 : 1	搅 拌	pH	8.25	9.06	10.02	11.03	12.00	13.10
		现象	白色浑浊		慢变白浑且 3 至 5 渐清			透明
		余氯	1	1	3.0	4.5	12	32
		[CN ⁻]	0.255	0.048	0.087	0.113	4.50	9.21
		处理率%	99.6	99.9	99.8	99.8	93.3	86.2
	不 搅 拌	pH	8.28	9.19	10.18	11.17	12.06	13.12
		[CN ⁻]	0.322	0.252	0.867	7.730	17.800	13.900
		处理率%	99.5	99.6	98.7	88.4	73.4	79.2

3. 不同 pH 条件

从表 3 可以看出,当 pH 在 8~9 范围附近的反应条件下,只要投料比大于一级处理的理论值,处理效果均能达标。但是,通常废水处理前氰的浓度均未知,那么,需要加入 NaClO 溶液的量就不能确定。所以,为了保证加入 NaClO 溶液后能够达到较好的处理效果,应预先调节体系的 pH 值在 8~9 之间,即使需要加入 NaClO 溶液的比例较高,也可以基本保证最后体系的 pH 值不致过高而影响最终废水处理效果。

从实验的结果看,无论加入 NaClO 的比例多少,最后体系的 pH 值不宜超过 12,否则达不到预期的处理效果。为了保证处理废水中含氰浓度在 0.1mg/L 以下,一般要求处理后废水中保持有 2~5mg/L 的余氯^[1]。但是在本实验中却出现了许多处理后废水中剩余的余氯浓度很高(见表 3),而氰的浓度仍然严重超标的情况,其中问题就出在反应的酸碱度上。如投料比为 1.79:1 的实验,在 pH=12.00 和 pH=13.10 时,反应后余氯的浓度还有 12mg/L 和 32mg/L 之多,而处理后氰仍大大超标。从反应的趋势来看,随着 pH 值的升高,反应后体系中剩余的余氯浓度增加,而相应处理率却呈下降趋势,特别是在投料比小于 3.413:1(完全氧化)的理论值时,表现得更加突出。而象 5.98:1(相当于次氯酸钠与氰的投料比为 12.5:1)这样高的投料比,即使剩下的余氯浓度高达 160mg/L,但由于体系 pH=13.22 过高而导致处理效果仍然超标。另外,在处理效果与相应实验现象也存在一定的联系。

如果反应体系始终没有沉淀物产生,颜色也没有发生任何变化,即可以说明或者是体系的酸碱度有问题,或者是投料比不合适,这样,一般处理效果都达不到要求;如果有沉淀产生,并且沉淀的颜色渐渐变深,一般处理效果都可达到要求。实际上这种反应现象的出现完全与体系的酸碱度和投料比存在必然的联系。因此,投料几分钟至十几分钟后,就可以从溶液中是否发生变化上初步判断处理的条件是否合适,并及时检查调整。

此外,可以看出,从各种投料中的 1 号反应与表 2 中(1~5)不同配比反应后的余氯均约等于 1mg/L,这说明体系 pH 在 8 左右时有相当一部分余氯会溢出造成损失。虽然 pH 在 8 左右时也适合于反应,但反应后余氯浓度只有 1mg/L 左右,不利于用反应后剩余的余氯浓度来判断反应所进行的程度。

四、结论

1. 间歇式碱性氯化法处理含氰废水效果受反应体系 pH 值的影响很大,其最佳 pH 值在 9 左右。

2. 除了控制好体系的 pH 值外,投料必须大于一级处理的投料比(余氯:总氰 \geq 1.365:1)。

3. 反应 1h 后,应有沉淀生成,而且沉淀颜色由白色到紫灰色,其处理效果以紫灰色为最好。如果反应后,体系与反应前相比无任何变化,则可以判断其处理效果不理想,需进一步对体系进行检查调整。

4. 不能把检测体系中是否有余氯存在当作判定处理效果的唯一依据,而首先应该在反应 1h 后测定体系的 pH 值是否合适,如果体系的 pH 值在 8~9 或 9 附近,余氯浓度大于 1mg/L,这些条件一起综合进行检验才可以作为判定处理效果的依据。

参考文献

[1]孟祥和、胡国飞编著,重金属废水处理,北京,化学工业出版社,第三章

[2]顾桂松、胡湖生、杨明德,含氰废水处理技术最新进展,环境保护,2001, No2:16~19

[3]国家环保局编,水和废水监测分析方法,北京,中国环境出版社,第三版

[4]郑展飞,电镀混合废水治理工程设计体会,环境,1999,10:41

[5]张希衡主编,废水治理工程,北京,冶金工业出版社,第十四张

[作者单位:汕头市环境监测站龙湖分站]