

高压脉冲放电处理含氰废水的影响因素探讨

李胜利¹, 章英慧¹, 龙 淼¹, 杨怀远²

(1. 华中科技大学环境学院, 湖北 武汉 430074 2. 武汉钢铁总公司安全环境保护部, 湖北 武汉 430083)

摘要 焦化废水中含有大量的氰化物, 必须采取有效措施进行去除, 传统去除方法运行成本高、操作复杂。提出了用高压毫微秒脉冲产生的非平衡等离子体处理含氰废水的方法, 对其影响因素 pH 值、放电时间、气流量、放电条件等进行了大量的实验研究, 结果表明: 溶液初始 pH 值为 9.09, 放电 2h, 放电电压 46kV 时氰化物的去除率最高可达 93.2%, 氰化物质量浓度可降至 0.26 mg/L。实验对比了放电与不放电氰化物的去除效果, 相同条件下放电后氰化物的去除率大大提高, 为焦化废水中氰化物的去除提出了一种新的方法。

关键词 焦化废水; 非平衡等离子体; 含氰废水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2006)01-0087-05

Study on influencing factors of cyanic wastewater treatment by high voltage pulse discharge method

LI Sheng-li¹, ZHANG Ying-hui¹, LONG Miao¹, YANG Huai-yuan²

(1. Department of Environment Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. The Institute of Safety Environment Protection in Wuhan Iron and Steel Company, Wuhan 430083, China)

Abstract There is large amount of cyanide in coking wastewater, which should be removed by some effective methods. For conventional methods, the running cost is high, and operation is complicated. A new method was proposed to treat cyanic wastewater, i. e. using non-equilibrium plasma generated by high voltage millimicrosecond pulse. Many factors were discussed, including pH value, reaction time, air flux, and discharging condition. The results of experiment indicate that while the initial pH value of solution is 9.09 and the discharge voltage is 46 kV, the removal efficiency of CN can reach 93.2%, and the concentration of CN can decrease below to 0.26 mg/L after two-hour discharge. The comparison of experiments with or without discharge demonstrates that the removal efficiency is higher with discharge than that without discharge. A new method is proposed for CN removal from coking wastewater.

Key words coking wastewater; non-equilibrium plasma; cyanic wastewater

氰化物尤其简单氰化物属于高毒类物质, 若直接排放会对人类健康和牲畜、鱼类的生存造成严重的威胁^[1]。目前虽有多种方法用于含氰废水的治理, 但多数工厂排放的含氰废水仍超过排放标准, 有的虽然排放达标, 但处理费用太高。为此人们一直在寻找操作简单、成本低、效果好的含氰废水处理方法。

非平衡等离子体由于它的高效、低能耗和能同

时处理多种污染物的性能, 在环境治理方面的应用越来越广泛, 尤其是处理气态污染物, 被认为是一种最恰当的处理方法^[2]。目前, 脉冲放电等离子体技术用于水处理的研究受到许多研究者的关注, 并在某些领域取得可喜进展和成果, 例如脉冲电晕放电处理焦化废水^[3]、脉冲电晕放电降解水中细菌^[4]、高压脉冲放电处理水中有机物^[5]等。本文提出的用高压脉冲放电等离子体处理含氰废水的方法目前在国

内外尚未见相关文献报道。不少国外学者在采用电化学法^[6]、光催化法^[7]、臭氧氧化法^[8]以及光催化和臭氧氧化联合法^[9]处理含氰废水方面做了大量的研究并对反应机理进行了探讨,而利用高压放电等离子体处理污水的过程中,兼具了光催化氧化、高能电子轰击、放电等离子体产生的活性自由基的氧化、臭氧氧化等作用,因此采用脉冲放电等离子体处理含氰废水从理论上来说是可行的。本实验以配制的 KCN 水溶液为处理对象,对用脉冲放电等离子体处理含氰废水的影响因素进行讨论,最终确定最佳的处理条件。

1 实验装置和试验方法

1.1 实验装置与流程

实验装置主要包括高压脉冲发生装置、空气压缩机及流量计、砂芯漏斗、等离子体反应器四部分。脉冲发生装置产生高压脉冲。空气压缩机及流量计用来提供空气并控制空气的流量。空气流经流量计后通过砂芯漏斗微小的孔不断穿过电极之间。等离子体反应器是一内部装有电极的装置,尺寸为 80 mm × 120 mm × 120 mm,反应器壁采用有机玻璃材料,电极材料采用不锈钢,两电极形状都为菱形线。实验流程和反应器装置分别如图 1 和图 2 所示。

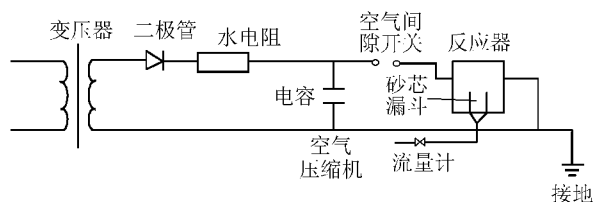


图 1 实验流程

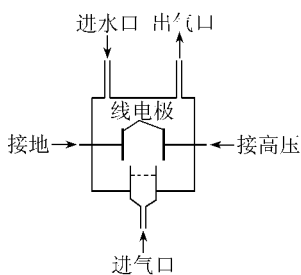


图 2 等离子体反应器装置

1.2 实验水样

用分析纯 KCN 和去离子水配制质量浓度约 5 mg/L 的 KCN 水溶液。

1.3 放电实验

本实验采用的是水中气泡放电方式,两平行线电极都淹没在溶液中,电极间距为 6 mm。从放电降解污染物的机理来看,水中气泡放电方式优于单纯的液电效应(相关技术也称为电水锤技术),单纯水

溶液中的放电,处理空间只局限于狭窄的通道,处理效率有限,向水溶液中通入空气后,由于水的介电常数 ϵ_w 为 80,空气的介电常数 ϵ_i 为 1,气泡中的电场要强于水中的电场,易于在气泡与液面交界处发生放电,使得放电区域增加,放电产生的活性基团与待处理的污染物质充分接触反应,另外气泡的局部放电会增加反应活性分子,最终使得污染物的去除效率提高。

实验过程:首先将配制好的 KCN 水溶液用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节至预定的 pH 值后加入到反应器中,然后打开空气压缩机,空气流量由流量计控制,气泡的大小由砂芯漏斗的孔径决定,本实验采用的砂芯漏斗为 G3 型,孔径为 4.5 ~ 9 μm 。然后开始放电,分别取不同时间的放电水样和未放电水样进行分析。

1.4 分析测定

氰化物的检测采用异烟酸-吡唑啉酮比色法(GB7486—87)^[10]。

水样 pH 值采用美国 ORION 台式 pH/ISE828 型测试仪测定,玻璃电极为 CHN060 型复合 pH 电极。

2 实验结果与讨论

2.1 pH 值和放电时间对氰化物去除率的影响

KCN 属于简单氰化物,在水溶液中仅以 HCN 和 CN^- 两种形式存在。当水溶液的 pH 值大于 12 时,基本上以 CN^- 形式存在;当水溶液 pH 值小于 8 时,基本上以 HCN 形式存在;当水溶液 pH 值在 8 ~ 12 时,HCN 与 CN^- 按一定比例存在,其比值由 pH 值决定,可通过 HCN 的电离平衡常数计算出来,25 $^{\circ}\text{C}$ 时 HCN 的电离平衡常数 $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$,电离式为: $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$,简单氰化物在水溶液中存在形式与溶液 pH 值关系见表 1^[11]。当溶液 pH 值较小时,氰化物转化为 HCN 而从液相中挥发出来,故本实验取 pH 值在 8 ~ 13 之间。

表 1 简单氰化物在水溶液中存在形式与 pH 值关系

pH 值	$\frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-] + [\text{HCN}]} / \%$	$\frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]}$	pH 值	$\frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-] + [\text{HCN}]} / \%$	$\frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]}$
14	0.0016	1.6×10^{-5}	9	62	1.6
13		1.6×10^{-45}	8	94	16.1
12	0.1600	1.6×10^{-3}	7	99	161.0
11	1.6000	1.6×10^{-2}	6	100	1613.0
10	14.0000	0.16	5	100	16130.0

当放电电压为 46 kV、通入的空气流量 $L = 1.0 \text{ L/min}$ 时,图 3 所示为 KCN 溶液初始 pH 值和放电时间对氰化物去除率的影响。可以看出,随着 KCN 溶液初始 pH 值的增加,氰化物的去除率逐渐降低,且氰化物的去除率随着放电时间的延长而升

高。本实验分别取放电 30、60、90、120 min 的水样进行分析,结果表明, pH 值在 9.09 时氰化物的去除率最高,在此 pH 值条件下,放电 2 h 时去除率可达到 93.2%,氰化物的质量浓度可降至 0.26 mg/L。

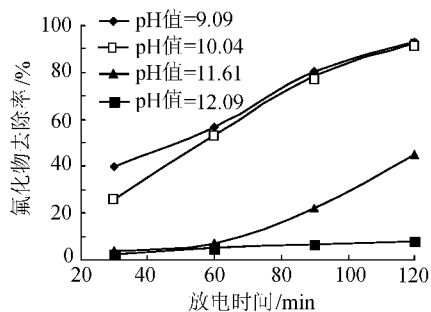


图 3 pH 值和放电时间对氰化物去除率的影响

实验中发现,随着反应时间的延长,溶液 pH 值均有所下降。有人认为放电后 pH 值下降是由于等离子体酸产生而导致的,但本实验未放电时溶液的 pH 值也呈下降趋势,因此认为 pH 值下降另有原因,可能是由于氰化物去除过程中消耗了部分 OH^- 使得溶液 pH 值下降,这可以从其反应机理方面来进行分析。原水(待处理的溶液) pH 值在 9~10 之间时氰化物的去除效果相差不大,但去除率远高于 pH 值为 11~12 的原水溶液。在分析 pH 值的影响原因时,我们发现,当原水 pH 值在 8~10 之间时,处理 30 min 后 pH 值就下降至 8 左右,在反应时间在 30~120 min 时 pH 值保持在 7~8 之间,这时氰化物在水溶液中大部分以 HCN 的形式存在,而原水 pH 值在 11~12 之间时,在大部分反应时间内溶液 pH 值在 10~12 之间,尤其是原水溶液 pH 值为 12 时,随着反应时间的延长, pH 值下降很少,这时氰化物在溶液中主要以 CN^- 形式存在,说明当氰化物在溶液中主要以 HCN 形式存在时,去除率就较高。其原因一方面是 HCN 分子存在时会有部分氰化物通过挥发去除,另一方面挥发的 HCN 气体分子使得气液界面增加即使得放电区域增加,产生更多的活性基团,而 HCN 气体分子又更易与气液界面放电产生的活性基团接触反应被氧化而去除。

2.2 气流量对去除率的影响

在所加电压相同情况下,通入的空气流量不同,去除率也会随之变化,图 4 中比较了在 $U = 34 \text{ kV}$ 条件下, $L = 0.5, 1.0, 1.5 \text{ L/min}$ 时 4 种 pH 值情况下的去除率。从图形中可以看出,在前 60 min 的反应时间内,随着气流量的增加,氰化物的去除率变化不稳定有高有低,图 4(a)、图 4(d)所示的氰化物去除率在 50 min 左右时均出现了交叉,图 4(c)所示的氰化物去除率也出现了波动,但随着反应时间的进一步延长,开始出现较稳定的趋势即随着气流量的增加

氰化物的去除率逐渐提高。产生这种变化的原因是,反应初期主要是放电产生一些活性物种,虽然气流量增加使得放电区域增大,可产生更多的活性基团,但开始只是活性基团之间随机反应或与 CN^- 反应生成中间产物,并未将氰化物彻底氧化去除,因此在反应前期氰化物去除率变化不稳定,但随着反应时间的延长,中间产物继续被氧化以及 CN^- 逐渐被氧化而去除,这时气流量增加产生更多活性基团的氧化作用开始体现出来,最终导致去除率增加。

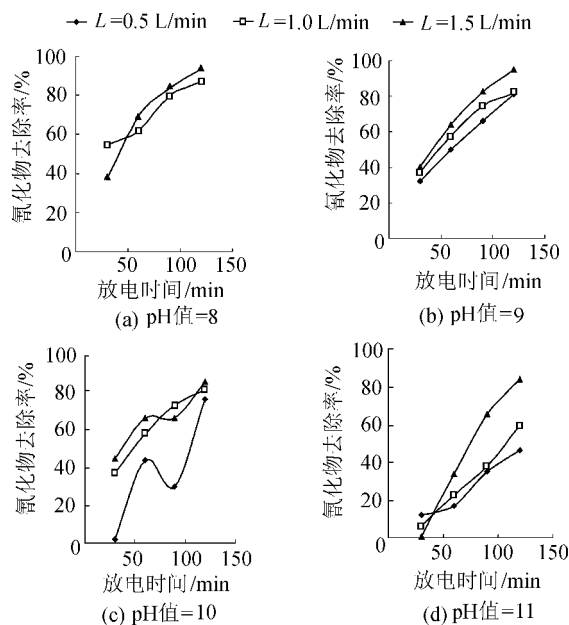


图 4 空气流量对氰化物去除率的影响

2.3 放电条件对去除率的影响

在通入的空气流量为 1 L/min 时,比较电压为 34 kV 和 46 kV 时的去除率。图 5(a)、(b)表明了 pH 值不同时的区别。

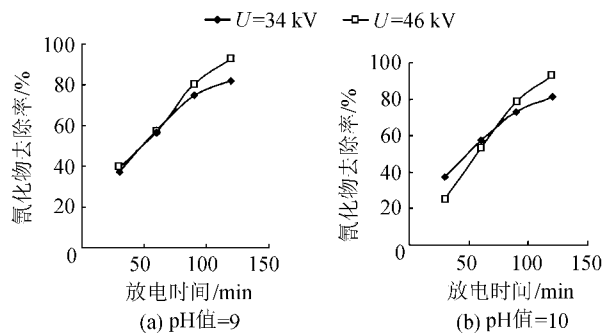


图 5 放电电压对氰化物去除率的影响

从图 5 中可以看出,与气流量影响氰化物去除率的变化相似,在放电时间 60 min 之前,两种条件下氰化物的去除率变化不稳定,但随着放电时间的延长,放电电压 46 kV 时氰化物的去除率开始高于放电电压为 34 kV 时氰化物的去除率,反应时间 2 h,氰化物的去除率相差 10%。原因是随着反应时间的延长,放电电压提高使得放电加强产生更多的活性

物种, 最终将氰化物彻底氧化而去除。

2.4 放电与未放电对比实验

在其他条件(即原水 CN^- 的浓度、pH 值、通入的空气流量)均相同的情况下, 实验对比了放电与不放电时氰化物的去除率变化, 结果如图 6 所示。经过放电实验后的水样中氰化物的浓度均低于未放电的水样, 且在 pH 值 = 12.09、水样不放电时, 其氰化物浓度随反应时间的延长几乎没有发生变化。当溶液初始 pH 值 = 9.09, 反应时间 2 h 时, 经过放电处理的水样氰化物的去除率高于未放电 35.9 个百分点; 当溶液初始 pH 值 = 10.04, 反应时间 2 h 时, 放电处理后的水样氰化物的去除率高于未放电 40.2 个百分点。随着反应时间的增加, 两种方法处理的水样氰化物去除率的差距也在加大, 例如 pH 值 = 9.09 时, 反应 30 min 时两者相差 12.8 个百分点, 到 60 min 时差距增加到 19.5 个百分点, 而到 90 min 时相差 33.3 个百分点。实验结果说明, 放电过程中产生的一些基团促进了氰化物的氧化, 导致氰化物的去除率提高。另外放电过程中由于部分电能转化为热能导致水温上升, 可能使得氰化物的挥发量有所增加也致使去除率提高。

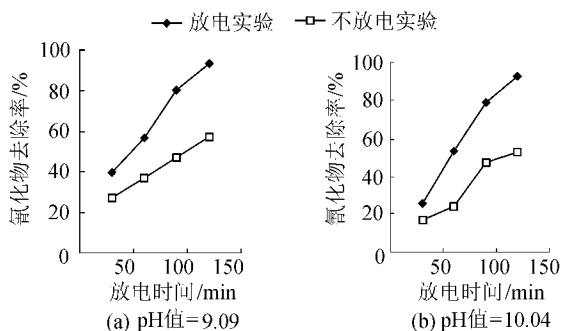
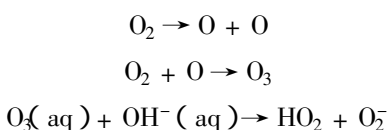


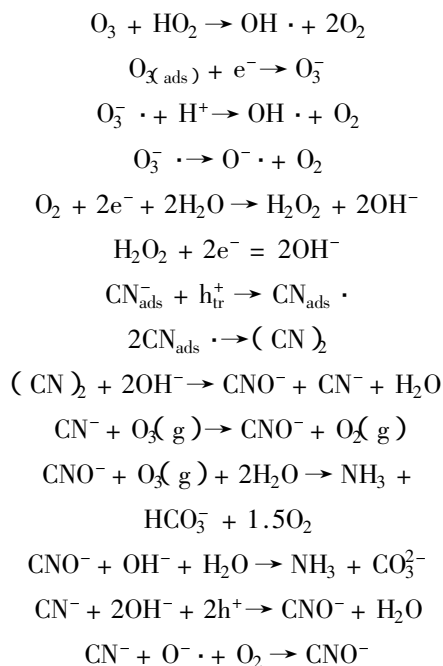
图 6 放电与不放电对比实验

2.5 反应机理探讨

高压脉冲放电处理污染物, 主要是通过放电产生的高能电子与物质相互作用, 其初始过程是沿入射径迹由非选择性的电离和激发产生具有单一未成对电子的正离子和激发态分子, 它们及其相互作用产生的生成物等活性物种与待处理的污染物反应而达到去除目的^[12]。化学方法处理含氰废水一般都是将 CN^- 氧化为 CNO^- , 然后再水解为 NH_3 和 HCO_3^- , 或者直接将 CN^- 氧化为 N_2 和 CO_2 , 即通过氧化作用将氰化物去除。水中气泡放电去除氰化物的原理是利用放电过程中产生与水溶液充分接触的高能电子、 O_3 、 $\text{OH}\cdot$ 、 O^- 等活性物种将 CN^- 氧化为毒性较低的 CNO^- 和 NH_3 , 反应过程如下^[7-9]



(碱性条件时发生此反应)



从这些反应式可以看出, 高压脉冲放电去除氰化物实质上是臭氧氧化、光催化氧化、紫外线等多种效应起作用的结果。由此可以解释, 为什么放电电压越高、气流量越大氰化物的去除效果越好, 因为在电极间距一定的条件下提高脉冲电压幅值可以增强电极间的电场强度和自由电子的能量和速度, 导致电子轰击产生的各种自由基和臭氧等氧化性粒子的增加以及紫外光强度的增强, 从而强化了处理效果^[13]。由于是采用的水中气泡放电方式, 估计是臭氧氧化起主要作用, 需要进一步实验证明。

从以上分析可得出结论, 高压脉冲放电去除氰化物有两种途径: 一是放电产生活性物种的氧化作用; 二是温度上升一部分氰化物通过挥发去除。虽然未放电时氰化物的去除率远低于经过放电处理的水样, 但在仅通气的条件下氰化物还是被去除了一部分, 在 pH 值 = 9.09, 通气 2 h 后氰化物的去除率可达 57.3%, 对此的解释如下: 一部分氰化物是在自然条件下被氧化而去除, 另一部分是由于氰化物的挥发所致。

3 结论

- 脉冲放电等离子体所产生的高能电子、紫外线及臭氧效应能够去除废水中氰化物。
- pH 值在 9~12 时, 氰化物的去除率随着 pH 值的增加而减少, 在 9~10 时去除效果最佳。
- 氰化物的去除率随着通入空气流量的增加和放电电压的提高而增加。
- 溶液初始 pH 值为 9.09, 气流量 1 L/min, 脉冲电压 46 kV, 处理 120 min 时, 氰化物的去除率达到

最高为 93.2%。

参考文献：

[1] 李亚峰, 顾涛. 金矿含氰废水处理技术[J]. 当代化工, 2003, 32(1):1-4.

[2] JAE-DUK M, SANG-TAEK G. Discharge and ozone generation characteristics of a ferroelectric-ball/Mica-Sheet Barrier[J]. IEEE Trans. Ind Applicat, 1998, 34(6):1206-1211.

[3] 何正浩, 邵玮琦, 王万林, 等. 脉冲电晕放电处理焦化废水的研究[J]. 高电压技术, 2003, 29(4):29-31.

[4] ABOU-GHAZALA A, KATSUKI S, SCHOENHACK K H, et al. Bacterial decontamination of water by means of pulsed corona discharges in[J]. Pulsed Power Plasma Science, 2001, 1:612-615.

[5] SUN B, MASAYUKI S, CLEMENTS J S. Use of a pulsed high-voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1999, 32(15):1908-1915.

[6] DZIEWINSKI J, MARCZAK S, NUTTALL E, et al. Developing and testing electrochemical methods for treating metal salts, cyanides and organic compounds in waste streams[J]. Waste

Management, 1998, 18:257-263.

[7] CHIANG K, AMAL R, TRAN T. Photocatalytic oxidation of cyanide; kinetic and mechanistic studies [J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 2003, 193:285-297.

[8] PARGA J R, SHUKLA S S, CARRILLO-PEDROZA F R. Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol[J]. Waste Management, 2003, 23:183-191.

[9] HERNANDEZ-ALONSO, MARIA D, CORONADO, et al. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of cyanide ions[J]. Applied Catalysis B:Environment, 2002, 39:257-267.

[10] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989:311-313.

[11] 高大明. 氰化物污染及其治理技术(待续)[J]. 黄金, 1998, 19(1):57-59.

[12] 郭香会, 李劲, 叶齐政, 等. 脉冲放电等离子体处理硝基苯废水的实验研究[J]. 高电压技术, 2001, 27(3):42-44.

[13] 袁外. 高压脉冲放电等离子体技术处理饮用水[J]. 中国给水排水, 2003(51):106-107.

(收稿日期:2004-09-12 编辑:高渭文)

(上接第 41 页)而最小生态环境需水总量为 3.868 亿 m³。从这一角度看天台县目前的水资源并无过度地开发,水资源配置保证了最小生态环境需水。

d. 在天台县的生态环境建设规划中,应根据已经计算得出的规划年生态环境需水情况进行修正。如果规划年不能满足最小生态环境需水的要求,则需进一步论证规划中所实施的相关工程的合理性与可行性。

e. 今后天台县还应在规划中明确最优、较好、中等、较差、最小等不同等级的生态环境需水要求,确定合理的水资源开发利用,根据不同生态系统类型的需水量,提出水资源生态格局的配置,提出新型的“首先满足生态环境需水”的水资源管理方案,同时还可进行生态环境需水短缺损失价值计算,将生态环境需水的费用纳入政府的经常性经费预算中,甚至以法律的手段来保证生态环境需水量。

7 结语与讨论

a. 以规划入手,从高层次大范围调配水资源,以战略的眼光和提高人们的水资源开发利用的意识来解决问题。

b. 以浙江省天台县为案例,建立以区域自然地理为背景的一级分区和以县域土地利用为依据的二级分区,并确定相应的生态环境需水的类型。根据相应的计算方法及定额,得出天台县现状年 2002 年

的最小生态环境需水量为 3.828 亿 m³,规划年 2007 年为 4.072 亿 m³,2012 年为 4.225 亿 m³,2020 年为 4.247 亿 m³。

c. 在计算的结果上进一步分析了天台县不同生态系统类型的最小生态环境需水量的比例,不同规划年的最小生态环境需水的变化趋势。提出新型的“必须首先满足生态环境需水”的水资源配置管理,实现生态环境需水和人类需水的协调配置。

参考文献：

[1] 左其亭, 周可法, 杨辽. 关于水资源规划中水资源量与生态用水量的探讨[J]. 干旱区地理, 2002, 25(4):296-301.

[2] 全达人, 马春花. 生态环境建设与生态环境用水[J]. 宁夏农学院学报, 2001, 22(3):39-43.

[3] TENNANT D L. Instream flow regimens for fish, wildlife, recreation and related environmental resources[C]//ORSBORN J F, ALLMAN C H. Proceedings of Symposium and Specility Conference on Instream Flow Needs II. Bethesda: American Fisheries Society, 1976:359-373.

[4] 高太忠, 陆长福, 李克荣, 等. 河北平原生态环境用水量估算[J]. 河北科技大学学报, 2003, 24(1):1-5.

[5] 陈丽华, 王礼先. 北京市生态用水分类及森林植被生态用水定额的确定[J]. 水土保持研究, 2001, 8(4):161-164.

[6] 张远, 杨志峰. 黄淮海地区林地最小生态需水量研究. 水土保持学报[J], 2002, 16(3):72-75.

[7] 杨志峰, 崔保山, 刘静玲, 等. 生态环境需水量理论、方法与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2003.

(收稿日期:2004-08-23 编辑:傅伟群)