



两步沉淀耦合 H_2O_2 氧化深度处理高浓度含氰废水

徐文彬^{1,2}, 周 凯^{1,2}, 张艳华^{1,2}, 何 龙^{1,2}, 杨 林²

(1. 广东省危险废液资源化与深度处理技术研发企业重点实验室, 广东深圳 518057;

2. 东江环保股份有限公司, 广东深圳 518057)

[摘要] 为解决广东某电镀厂含氰废水达标排放问题, 针对含氰废水中铁氰络合物浓度高的特点, 采用两步沉淀耦合 H_2O_2 氧化工艺深度处理高浓度含氰废水, 重点考察了沉淀剂及 H_2O_2 投加量、反应 pH 等因素对总氰、游离氰、重金属离子去除效果的影响。结果表明, 在硫酸亚铁实际投加量与理论投加量之比(质量比)为 1.5、反应 pH=8, 氯化锌实际投加量与理论投加量之比(质量比)为 2、反应 pH=6 时, 高浓度含氰废水经硫酸亚铁和氯化锌两步沉淀处理后, 废水总氰质量浓度从 51 400 mg/L 降低至 1.65 mg/L; 两步沉淀处理后的含氰废水进一步经 H_2O_2 深度氧化, H_2O_2 实际投加量与理论投加量之比(质量比)为 1.8、反应 pH=9, 处理后总氰质量浓度可降至低于 0.5 mg/L, 总氰综合去除率接近 100%; 铜、铬、锌等重金属离子可分别处理至 <0.3、<0.5、<1 mg/L, 该工艺对重金属离子也具有较好的处理效果, 处理后的废水主要指标能够达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级排放标准。

[关键词] 两步沉淀; 深度处理; 铁氰络合物; 含氰废水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)02-0124-06

Advanced treatment of high-concentration cyanide-containing wastewater by two-step precipitation coupled with H_2O_2 oxidation

XU Wenbin^{1,2}, ZHOU Kai^{1,2}, ZHANG Yanhua^{1,2}, HE Long^{1,2}, YANG Lin²

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of R & D for Resource Utilization and Disposal of Hazardous Liquids, Shenzhen 518057, China; 2. Dongjiang Environmental Co., Ltd., Shenzhen 518057, China)

Abstract: In order to solve the problem of standard discharge of high concentration cyanide-containing wastewater in a Guangdong electroplating plant, aiming at the characteristics of high concentration of ferricyanide complex in cyanide-containing wastewater, the advanced treatment technology of two-step precipitation coupled with H_2O_2 oxidation, was used to treat the wastewater with high concentration of cyanide. The effects of the dosage of precipitant and H_2O_2 , pH on the removal effect of total cyanide, free cyanide and heavy metal ions were mainly investigated. The results showed that when the conditions were under the mass ratio of the actual dosage of FeSO_4 to the theoretical dosage of 1.5 and reaction pH=8, the mass ratio of the actual dosage of ZnCl_2 to the theoretical dosage of 2 and reaction pH=6, the mass concentration of total cyanide in wastewater decreased from 51 400 mg/L to 1.65 mg/L after the two-step precipitation process using FeSO_4 and ZnCl_2 as the precipitant, respectively. Furthermore, the cyanide-containing wastewater after two-step precipitation treatment was further oxidized by H_2O_2 . The mass ratio of the actual dosage of H_2O_2 to the theoretical dosage was 1.8, and the reaction pH was 9. After treatment, the mass concentration of total cyanide could be reduced to less than 0.5 mg/L, and the overall removal rate of total cyanide was nearly 100%. Copper, chromium, zinc could be treated to less than 0.3, 0.5, 1 mg/L, respectively. Thus, this process also had good treatment effect on heavy metal ions, which could satisfy the first class discharge standard of Integrated Wastewater Discharge Standard(GB 8978—1996).

Key words: two-step precipitation; advanced treatment; ferricyanide complex; cyanide-containing wastewater

[基金项目] 广东省危险废液资源化与深度处理技术研发企业重点实验室项目(2018B030323016)

氰化电镀是电镀行业常用的镀种之一,主要用于镀锌、镀镉、镀铜、镀金、镀银等^[1-3]。氰化电镀过程中产生的含氰废水具有如下特点:一是氰化物浓度高,每升废水中的总氰质量可达几十克;二是废水成分复杂,废水中除含有剧毒游离氰外,还有与金属离子络合形成的铜氰、锌氰、铁氰等金属氰化络合物,这些物质进入水体后会对水环境造成严重污染。为消除高浓度含氰废水造成的环境污染,必须采用合适的处理工艺,使其达到国家排放标准。

国内针对高浓度电镀含氰废水的无害化处理方法主要有络合沉淀法^[4-6]和化学氧化法^[7-8]。络合沉淀法常用硫酸亚铁作为沉淀剂,与含氰废水中氰化物络合形成Fe₄[Fe(CN)₆]₃沉淀,达到去除氰化物的目的,但该方法无法直接将总氰处理至排放标准要求。常规化学氧化剂如次氯酸钠、二氧化氯、臭氧等,无法破坏废

水中的铁氰络合离子;有研究^[9-10]表明,紫外光照射能催化氧化铁氰化物,但处理条件苛刻,难以应用于生产中。因此,如何高效、稳定地处理铁氰等金属络合物是深度处理高浓度电镀含氰废水的关键。

针对公司收运的电镀含氰废水中铁氰络合物浓度高的特点,本研究采用硫酸亚铁与氯化锌两步沉淀耦合H₂O₂氧化的深度处理技术对高浓度含氰废水进行处理,总氰及主要重金属离子浓度可达到国家相关废水排放标准。该技术处理效果好、工艺简单,具有良好的经济效益和环境效益。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

废水取自广东某电镀厂高浓度含氰废水,主要成分见表1。

表1 含氰废水主要成分

Table 1 Main components of cyanide-containing wastewater

pH	总氰/(mg·L ⁻¹)	游离氰/(mg·L ⁻¹)	Cu/(mg·L ⁻¹)	Cr/(mg·L ⁻¹)	Fe/(mg·L ⁻¹)	Zn/(mg·L ⁻¹)	总盐/(mg·L ⁻¹)
13.8	51 400	2 370	203.2	185.5	20 800	56.4	131 000

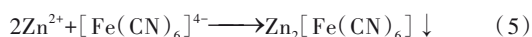
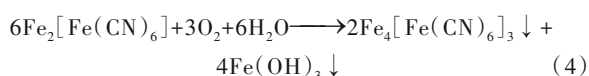
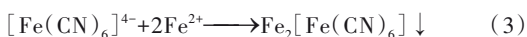
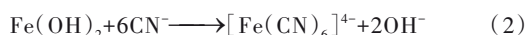
试剂:氢氧化钠(AR)、浓硫酸(AR)、七水硫酸亚铁(AR)、氯化锌(AR),双氧水(质量分数30%)。

仪器:雷磁pHS-30型pH计、IKA RW 20数显搅拌机、HZ2001C型分析天平、自制尾气吸收装置。

1.2 实验方法

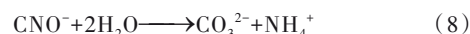
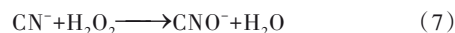
1.2.1 两步沉淀处理

取300 mL高浓度含氰废水,加入质量分数为30%的氢氧化钠或硫酸调节废水pH后,再加入一定量质量分数为40%的硫酸亚铁溶液,室温下搅拌反应40 min,静置,过滤去除沉渣;取滤液加入氯化锌进一步沉淀,加入质量分数为10%的氢氧化钠或硫酸调节反应液pH,在室温下搅拌反应40 min,固液分离。对两步沉淀过程中的溶液取样分析,测定总氰、游离氰及铜、铬、锌离子的含量,并计算总氰、游离氰去除率。该步工艺的主要沉淀反应见式(1)~式(6)。



1.2.2 H₂O₂深度处理

取300 mL经两步沉淀处理后的含氰废水,加入质量分数为10%的氢氧化钠调节废水pH,待pH稳定后,加入一定量H₂O₂进行深度氧化处理;室温下反应40 min后,静置,取上清液分析检测总氰含量,并计算总氰去除率。H₂O₂深度氧化反应见式(7)和式(8)。



两步沉淀耦合H₂O₂氧化深度处理工艺流程如图1所示。

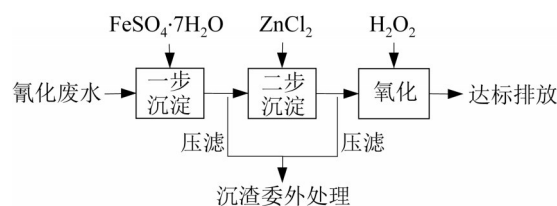


图1 工艺流程

Fig. 1 Process flow

1.3 分析方法

高浓度总氰、游离氰采用银容量法检测,低浓度

总氰、游离氰采用异烟酸-吡唑啉酮分光光度法(HJ 484—2009)检测;重金属离子含量采用ICP检测(HJ 776—2015)。

2 结果与讨论

2.1 硫酸亚铁投加量对其沉淀处理含氰废水的影响

取7份300 mL高浓度含氰废水,调节废水pH=8,按式(1)~式(4)计算硫酸亚铁的理论投加量为56.2 g,按不同投加质量比(实际投加量/理论投加量)加入硫酸亚铁,常温下搅拌反应40 min后,取样测定总氰、游离氰及铜、铬、锌离子的含量。硫酸亚铁投加量对含氰废水处理效果的影响见图2。

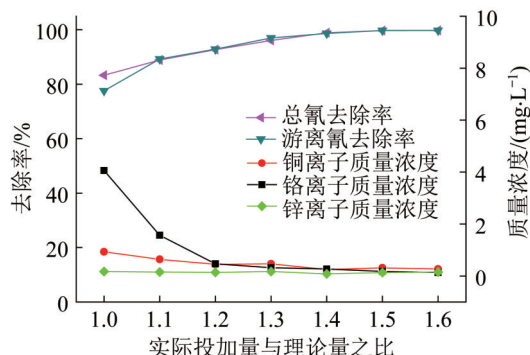


图2 硫酸亚铁投加量对含氰废水处理效果的影响

Fig. 2 Effect of FeSO_4 dosage on treatment of cyanide-containing wastewater

由图2可以看出,加入硫酸亚铁对废水中总氰及游离氰的去除效果很明显,硫酸亚铁投加量越大,总氰和游离氰的去除率也随之增大。当硫酸亚铁实际投加量与理论量之比达到1.5时,废水中总氰和游离氰的去除率分别达到99.9%和99.8%,总氰和游离氰质量浓度分别降至57.4 mg/L和4.6 mg/L;继续增大硫酸亚铁投加量,总氰去除率变化不大。综合考虑,选择硫酸亚铁投加量为理论投加量的1.5倍。

从图2也可以看出,硫酸亚铁对废水中重金属离子也具有较好的处理效果,原因可能是 CN^- 具有强配位络合能力,废水中的重金属离子大多以重金属氰化络合物的形态存在,如 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 等,重金属氰化络合物可以和加入的 Fe^{2+} 发生沉淀反应。随着硫酸亚铁投加量增大,溶液中 Fe^{2+} 浓度随之增大,促使沉淀反应向正向进行,废水中氰化物和铜、铬、锌等重金属离子含量降低。当硫酸亚铁实际投加量与理论投加量之比为1.5时,废水中铜、铬、锌离子质量浓度可分别降低至0.1、0.31、0.27 mg/L。

2.2 pH对硫酸亚铁沉淀处理含氰废水的影响

取300 mL含氰废水,按实际量/理论量=1.5的比例投加硫酸亚铁,分别用质量分数为30%的氢氧化钠和硫酸调节废水pH为6~11,搅拌反应40 min后,取样测定总氰、游离氰及铜、铬、锌离子含量。pH对硫酸亚铁沉淀处理含氰废水效果的影响见图3。

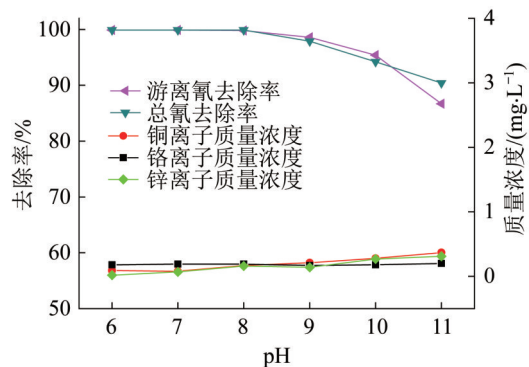


图3 pH对硫酸亚铁处理含氰废水效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on the treatment of cyanide-containing wastewater by FeSO_4

由图3可知,pH对总氰和游离氰去除率影响明显,随pH增大,总氰和游离氰去除率明显下降。pH为11时,总氰和游离氰去除率分别仅为90.4%和86.7%;而pH=8时,总氰和游离氰去除率分别达到99.9%和99.8%。实验检测到反应pH=8、9、10时总氰质量浓度分别为57.4、1 079.4、2 981.2 mg/L,总铁质量浓度分别为41.46、395.47、1 092.17 mg/L。总氰去除率随pH增大而降低的原因可能是部分亚铁氰化铁沉淀在碱性条件下发生水解生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$,导致溶液中总氰浓度升高。综合考虑,硫酸亚铁沉淀反应的最适pH为8。

2.3 氯化锌投加量对其沉淀处理含氰废水的影响

按2.1和2.2章节的优化条件对含氰废水进行硫酸亚铁沉淀处理,处理后废水总氰质量浓度为57.4 mg/L,pH为8,总铁质量浓度为41.46 mg/L。取7份300 mL硫酸亚铁沉淀处理后的含氰废水,根据式(5)和式(6)计算氯化锌的理论用量为30.02 mg,按照一定投加质量比(实际投加量/理论投加量)向含氰废水中加入氯化锌,用质量分数为10%的氢氧化钠或硫酸调节废水pH=5,搅拌反应40 min后,取样测定总氰及铁离子含量。氯化锌投加量对其沉淀处理含氰废水效果的影响见图4。

由图4可知,随氯化锌投加量增加,废水中总氰

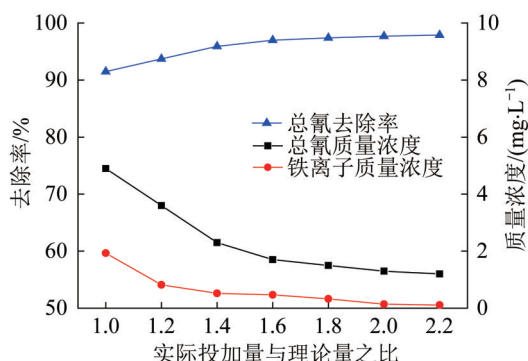


图4 氯化锌投加量对含氰废水处理效果的影响

Fig. 4 Effect of ZnCl_2 dosage on the treatment of cyanide-containing wastewater

去除率逐渐增大。因为 Zn^{2+} 浓度增大促进了 Zn^{2+} 与 CN^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的沉淀反应,使得废水中总氰和铁离子含量降低;氯化锌投加量越大,沉淀反应越完全。氯化锌实际投加量与理论量之比增至2时,总氰去除率达到97.5%,处理后废水中总氰质量浓度为1.65 mg/L;此后继续增大氯化锌投加量,总氰去除率和铁离子含量都未发生明显变化,沉淀反应基本达到平衡。综合考虑,最适氯化锌实际投加量与理论投加量之比为2。

2.4 pH对氯化锌沉淀处理含氰废水的影响

取6份300 mL硫酸亚铁沉淀处理后的含氰废水,加入理论加药量2倍的氯化锌,分别用质量分数为10%的氢氧化钠和硫酸调节溶液pH为5~10,搅拌反应40 min后,取样测定溶液中总氰及铁离子含量。pH对氯化锌沉淀处理含氰废水效果的影响见图5。

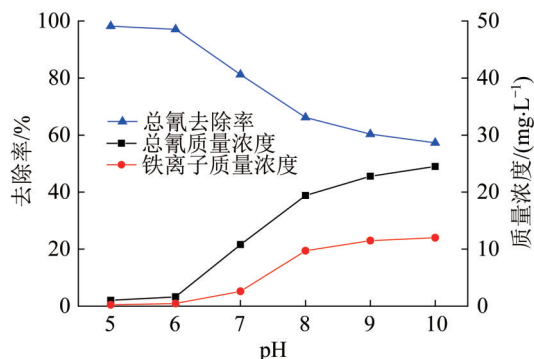


图5 pH对氯化锌处理含氰废水效果的影响

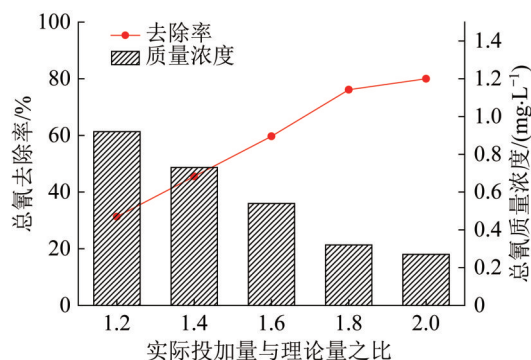
Fig. 5 Effect of pH on the treatment of cyanide-containing wastewater by ZnCl_2

由图5可知,随pH升高,总氰去除率逐渐降低,尤其在碱性条件下,总氰去除率降低更加显著,碱性越强,总氰去除率越低,该沉淀反应受pH影响较大。

$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 络合沉淀在碱性条件下容易水解,且碱性越强,水解程度越大,废水中总氰浓度因而越高。综合考虑,选择最佳反应pH为6,处理后废水中总氰质量浓度降低至1.65 mg/L。

2.5 H_2O_2 投加量对 H_2O_2 氧化处理含氰废水的影响

按上述两步沉淀法的最佳条件对含氰废水进行处理,处理后废水中总氰质量浓度为1.65 mg/L, pH=6。取5份300 mL两步沉淀处理后的含氰废水,根据式(7)和式(8)计算 H_2O_2 的理论投加量为2.16 mg,按照一定投加质量比(实际投加量/理论投加量)投加 H_2O_2 ,调节废水pH=8,搅拌反应40 min后,取样测定溶液中总氰含量。 H_2O_2 投加量对 H_2O_2 氧化处理含氰废水效果的影响见图6。

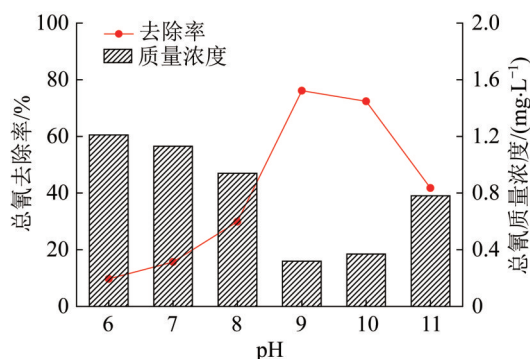
图6 H_2O_2 投加量对含氰废水处理效果的影响Fig. 6 Effect of H_2O_2 dosage on the treatment of cyanide-containing wastewater

由图6可知,随着 H_2O_2 投加量增加,废水总氰去除率逐渐增大。当实际投加量超过理论投加量的1.8倍后,总氰去除率增幅不再显著。在 H_2O_2 投加量为理论值的1.8倍时,总氰去除率为76.1%,废水中剩余总氰质量浓度为0.32 mg/L,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级排放标准,即总氰质量浓度<0.5 mg/L。因此, H_2O_2 最适投加量与理论投加量之比为1.8。

2.6 pH对 H_2O_2 氧化处理含氰废水的影响

取6份300 mL两步沉淀处理后的含氰废水,按照理论投加量的1.8倍投加 H_2O_2 ,用质量分数为10%的氢氧化钠调节废水pH,搅拌反应40 min后,取样测定溶液中总氰含量。pH对 H_2O_2 氧化处理含氰废水效果的影响见图7。

由图7可知,当pH≤9时,随着pH升高,废水总氰去除率也逐渐增大;当pH=9时,总氰去除率达到

图7 pH对H₂O₂处理含氰废水效果的影响Fig. 7 Effect of pH on the treatment of cyanide-containing wastewater by H₂O₂

最高,为76.1%,此时废水中剩余总氰质量浓度为0.32 mg/L。当pH>9时,随着pH升高,废水总氰去除率反而逐渐降低,这可能是因为随着反应体系碱性增强(pH>9),H₂O₂更容易发生水解,导致有效活性氧化物质减少,从而减弱对总氰的去除效果。综合考虑,最适反应pH为9。

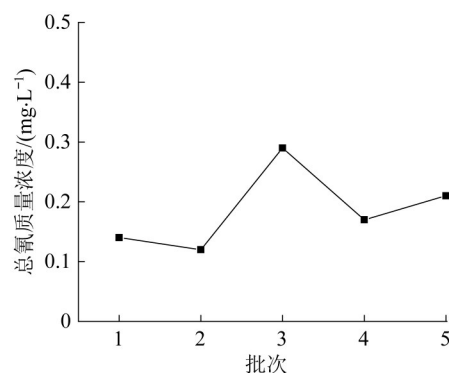
2.7 多批次处理稳定性

取5批次高浓度含氰废水,投加1.5倍理论投加量的硫酸亚铁,调节pH=8,搅拌反应40 min;取第一步沉淀处理后废水,继续投加2倍理论投加量的氯化锌,调节pH=6,搅拌反应40 min;取经第二步沉淀处理后废水,调节废水pH=9,加入1.8倍理论投加量的H₂O₂,氧化反应40 min。分析检测各批次出水水质,并考察出水总氰处理效果的稳定性,结果见图8。

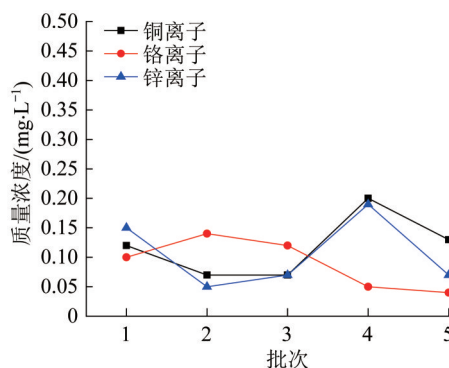
由图8可知,采用优化的两步沉淀耦合H₂O₂氧化工艺深度处理高浓度含氰废水后,出水总盐含量降低,废水总氰质量浓度可稳定降低至0.5 mg/L以下,总氰去除率接近100%,总铬质量浓度低于0.5 mg/L,总铜质量浓度低于0.3 mg/L,总锌质量浓度低于1 mg/L,说明处理后的出水总氰和重金属离子均能稳定达标。

2.8 经济效益

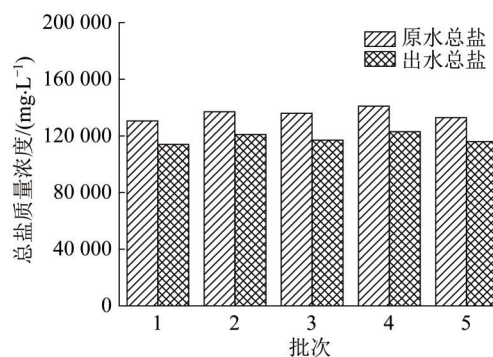
该工艺的实际运行成本为804.44元/t,其中电费为2.1元/t,人工费为4.1元/t,药剂费为269.32元/t(费用明细见表2),滤泥处理费为528.92元/t(处理1 t含氰废水产生406.86 kg滤泥,含水率61.14%)。目前此类高浓度电镀含氰废水(总氰质量浓度超过20 g/L)收运费用约3 000~5 000元/t。按此工艺处理,具有可观的经济效益。



(a)出水总氰质量浓度



(b)出水重金属离子质量浓度



(c)含氰废水处理前后总盐质量浓度

图8 两步沉淀耦合H₂O₂氧化深度处理高浓度含氰废水稳定性Fig. 8 Stability of two-step precipitation coupled with H₂O₂ oxidation for advanced treatment of high concentration cyanide-containing wastewater

表2 水处理药剂成本

Table 2 The chemical cost of water treatment

药剂名称	FeSO ₄ ·7H ₂ O	NaOH	ZnCl ₂	浓H ₂ SO ₄	30% H ₂ O ₂	水
用量/(kg·t ⁻¹)	275.22	26.4	0.21	0.039	0.01	474.43
单价/(元·kg ⁻¹)	0.8	1.65	10.5	0.645	2.2	0.007
成本/(元·t ⁻¹)	220.18	43.56	2.21	0.03	0.02	3.32

3 结论

(1)两步沉淀耦合H₂O₂氧化深度处理高浓度含

铁氰化物废水效果良好,工艺稳定,出水总氰和铜、铬、锌等重金属离子浓度均达到国家《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级排放标准要求。

(2)室温下应用两步沉淀法的最优工艺参数为:硫酸亚铁实际投加量与理论投加量之比为1.5,反应 $pH=8$;氯化锌实际投加量与理论投加量之比为2,反应 $pH=6$ 。

(3)应用 H_2O_2 氧化深度处理经两步沉淀处理后的含氰废水的最优工艺参数为: H_2O_2 实际投加量与理论投加量之比为1.8,反应 $pH=9$ 。

参考文献

- [1] 万志鹏. 含氰废水处理研究进展[J]. 山东化工, 2019, 48(11): 34-35.
WAN Zhipeng. The research progress in treatment of cyanide-containing wastewater[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(11): 34-35.
- [2] 李超, 童明全, 潘蓉, 等. 含氰废水处理方法的综述[J]. 山西化工, 2017, 37(6): 149-151.
LI Chao, TONG Mingquan, PAN Rong, et al. Summary of cyanide containing wastewater treatment [J]. Shanxi Chemical Industry, 2017, 37(6): 149-151.
- [3] 苗腾飞, 白杨, 师彬. 含氰废水处理方法的综述[J]. 世界有色金属, 2020(4): 279.
MIAO Tengfei, BAI Yang, SHI Bin. Study on the treatment of cyanide containing wastewater[J]. World Nonferrous Metals, 2020(4): 279.
- [4] 陈华进. 硫酸亚铁法处理高浓度含氰废水[J]. 工业水处理, 2009, 29(10): 86-88.
CHEN Huajin. Treatment of highly concentrated cyanide-containing wastewater by ferrous sulfate method[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(10): 86-88.
- [5] 杜健敏, 王敬, 王光华, 等. 亚铁法处理大型高炉煤气洗涤水中

氰化物的实验研究[J]. 武汉科技大学学报: 自然科学版, 2005, 28(4): 357-359.

DU Jianmin, WANG Jing, WANG Guanghua, et al. Cyanide removal from washing wastewater of blast furnace gas by ferrous cyanide process[J]. Journal of Wuhan Yeshin University of Science and Technology, 2005, 28(4): 357-359.

[6] 周军, 王丽君, 张华, 等. 含铁氰化提金废水综合回收研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(10): 922-927.

ZHOU Jun, WANG Lijun, ZHANG Hua, et al. Recycling of cyanide leaching gold wastewater containing iron [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(10): 922-927.

[7] PARGA J R, SHUKLA S S, CARRILLO-PEDROZA F R. Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titanium sol[J]. Waste Management, 2003, 23(2): 183-191.

[8] KHODADAD A, TEIMOURY P, ABDOLAH M, et al. Detoxification of cyanide in a gold processing plant tailings water using calcium and sodium hypochlorite [J]. Mine Water and the Environment, 2008, 27(1): 52-55.

[9] 黄思远, 孙贤波, 钱飞跃, 等. 可见光分解-氯碱氧化法去除废水中的铁氰化物[J]. 化工环保, 2014, 34(4): 316-320.

HUANG Siyuan, SUN Xianbo, QIAN Feiyue, et al. Removal of ferri-cyanide from wastewater by visible light photolysis-chloroalkali oxidation process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, 34(4): 316-320.

[10] MESTRE-MARTINEZ R M, MARRUGO-PAUTT I, CORREA-TURIZO R R, et al. Degradation of cyanide from gold mining wastewater using photocatalysis[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 844(1): 012012.

[作者简介] 徐文彬(1972—), 博士, 教授级高工。电话: 13662607876, E-mail: xuwb@dongjiang.com.cn。通讯作者: 周凯, 硕士, 工程师。E-mail: zhokai@dongjiang.com.cn。

[收稿日期] 2022-12-05(修改稿)

·水处理知识讲座·

为什么水中胶体颗粒不易自然沉降?

水中胶体颗粒是 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ mm 大小的微粒, 在水中很稳定, 不易沉降。它的自然沉降速度每秒只有 1.54×10^{-7} mm, 沉降 1 m 需 200 a。这是因为胶体颗粒一般是难溶物质从水溶液中析出后, 许多离子或分子聚集起来的, 到达一定量时, 形成了微粒物质的表面, 便产生了吸附能力, 从而能吸附水中的许多离子。或者是由于颗粒表面电离而产生许多离子, 微粒表面就具有带电性能。于是:

(1) 同类胶体带有同性电荷, 因此产生同性相斥, 从而阻止胶体

微粒之间的接触和黏合, 使得一直保持微粒状态而悬浮于水中;

(2) 胶粒表面还有一层水分子紧紧地包围着, 这层水化层也阻碍和隔绝了胶体微粒间的接触, 使得胶体微粒在热运动时, 保持微粒状态的稳定, 而不能被彼此黏合, 悬浮于水中。

由于上述两个原因, 水中胶体颗粒不易自然沉降。

(摘自《工业水处理技术问答及常用数据》)