

碱性氯化法 - 络合沉淀法处置高浓度含氰废液的实验研究

井伟, 郭鹏飞, 朱海杰, 王振宇, 郑传扬

安徽浩悦环境科技股份有限公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2024年6月3日; 录用日期: 2024年7月3日; 发布日期: 2024年7月15日

摘要

本文论述了碱性氯化法 - 络合沉淀法处置高浓度含氰废液的实验研究, 并进行了双氧水氧化法、硫酸亚铁法、碱性氯化法处置含氰废液的实验效果对比, 研究表明碱性氯化法 - 络合沉淀法处理含氰废液时, 氰化物去除效率高, 出水可达到排放标准, 即氰化物含量小于0.5 mg/L。实验考察了体系的pH值、氧化还原电位(ORP)、反应时间、络合剂对含氰废液中的氰化物指标降解的影响, 确定碱性氯化法 - 络合沉淀法处置高浓度含氰废液的最佳条件。

关键词

碱性氯化法, 络合沉淀法, 氧化还原电位, 含氰废液

Disposal of High Concentration Cyanide-Containing Waste Liquid by Alkali Chlorination and Complexation Precipitation

Wei Jing, Pengfei Guo, Haijie Zhu, Zhenyu Wang, Chuanyang Zheng

Anhui Haoyue Environmental Technology Co., Ltd, Hefei Anhui

Received: Jun. 3rd, 2024; accepted: Jul. 3rd, 2024; published: Jul. 15th, 2024

Abstract

This paper discusses the pretreatment technology of high concentration cyanide-containing waste

文章引用: 井伟, 郭鹏飞, 朱海杰, 王振宇, 郑传扬. 碱性氯化法-络合沉淀法处置高浓度含氰废液的实验研究[J]. 水污染及处理, 2024, 12(3): 28-36. DOI: 10.12677/wpt.2024.123005

liquid by alkali chlorination and complexation precipitation. The cyanide removal efficiency is high and the effluent can meet the discharge standard of cyanide-containing waste liquid. The effects of pH value, REDOX potential (ORP), reaction time and complexing agent on the degradation of cyanide index in cyanide-containing waste liquid were investigated. The optimum conditions for disposal of cyanide-containing waste liquid by alkali chlorination and complexation precipitation were determined.

Keywords

Alkali Chlorination Process, Complex Precipitation Method, Oxidation-Reduction Potentiometer, Cyanide-Containing Waste Liquid

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氰化物被广泛运用到我国很多化工行业中，例如制造颜料、印染助剂赤血盐等，且在电镀、炸药等领域被广泛应用。这些行业所产生的废水为含氰废水，含氰废水中由于工艺的不同主要产生无机氰废液和有机氰废液。其中，无机氰废液主要来源于合成无机含氰试剂，例如氰化氢等，有机氰废液主要来源于有机合成部分，例如丙烯腈、乙腈、甲基丙烯酸甲酯合成等，而部分电镀、染料生产企业等也会产生一些无机氰和有机氰废液[1]。大多数氰化物都为剧毒品，极少量的氰化物就会造成人、动植物和水生生物在很短的时间内中毒死亡[2]。随着安全、环保和职业健康要求的提高以及电镀技术的发展，含氰电镀逐渐被各种无氰电镀方式取代[3]-[6]。在电镀企业淘汰含氰电镀工艺时，超高浓度含氰电镀槽液(数十克每升，以CN计)的无害化处理成了难点。对于一般浓度的含氰废水处理，已有较多文献报道[7]-[11]，对高浓度含氰废液的处理，也有文献进行了研究[12]-[15]，但多针对于常态化批量化处理，处理设备复杂，速度慢。对于超高浓度的含氰废液的临时性、应急性达标排放处理，尚未见文献报道。目前常用处理技术包括化学络合法、生物降解法、酸性处理法、碱性氯化法、双氧水氧化法等。

本文通过文献查询、实验研究确认了高浓度含氰废液的处置工艺为：碱性氯化法 - 络合沉淀法，在安全处置高浓度含氰废液的同时减少了处置成本，使高浓度含氰废液经处置后可以达标排放，本文的研究成果可给电镀行业处理高浓度含氰废液提供借鉴。

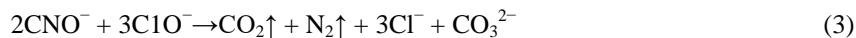
本文利用碱性氯化法 - 络合沉淀法处置高浓度含氰废液，使含氰废液可达标排放，具体反应原理如下：

首先通过两步氯化氧化法对高浓度含氰废液进行处置，但两步氯化氧化法无法对高浓度含氰废液处置完全，无法将氰含量降至 0.5 mg/L 以下。两步氯化法具体分为两步骤：

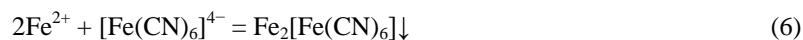
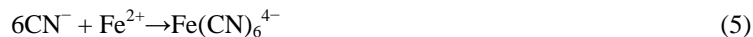
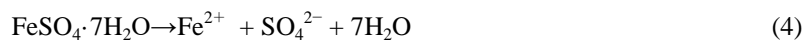
步骤一：向溶液中加入消石灰调节 pH 值，然后加入次氯酸钠，严格控制次氯酸钠的加入量，控制氧化还原电位。



步骤二：向步骤一处置后的溶液加入稀硫酸调节 pH 值，然后向其中加入次氯酸钠，控制氧化还原电位。



由于含氰废液通过两步氯化法处置未能达到排放标准，甚至由于氧化电位的控制不佳可能导致氰化物含量大于 10 mg/L。因此向含氰废液里加入硫酸亚铁使其氰化物反应生成亚铁蓝固体络合物，经固液分离后，滤液氰含量 < 0.5 mg/L，达到排放标准，具体原理如下。



2. 概述

2.1. 含氰废液水质指标及处理工艺流程

某企业产生的含氰废液，澄清透明。水质指标如下表 1 所示。

Table 1. Water quality index of cyanide-containing waste liquid

表 1. 含氰废液水质指标

项目	碱度(mmol/L)	氰化物/mg/L	TDS/mg/L	氨氮/mg/L	总氮/mg/L
含氰废液	0.5	105,680	261,600	<200	32,198

含氰废液经过两步碱性氯化法+沉淀法处置后，氰化物含量 < 0.5 mg/L，达到排放标准。处置过程产生的次废收集起来交由有资质的单位处置，滤液经过蒸发、生化处理后达标排放。具体工艺流程如图 1 所示：

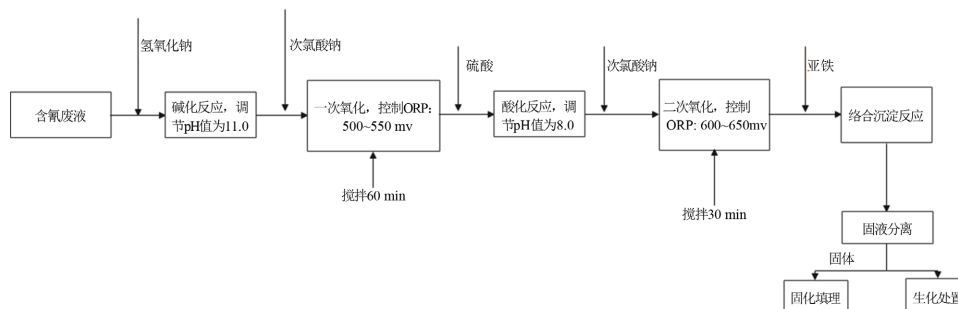


Figure 1. Cyanide-containing waste liquid treatment process flow chart

图 1. 含氰废液处理工艺流程图

3. 实验部分

3.1. 主要实验仪器

实验过程中用到的主要设备和仪器如表 2 所示：

Table 2. The main equipment and instruments of the experiment

表 2. 实验的主要设备和仪器

设备仪器名称	规格	生产厂家
电子天平	FA2104A	北京普析通用仪器有限责任公司
磁力恒温搅拌器	90-4	上海精密科学仪器有限公司
便携式 ORP 计	OPR-2	杭州齐威仪器有限公司
pH 计	PHS-3C	上海精密科学仪器有限公司

3.2. 主要实验试剂

实验过程中用到的主要实验试剂如表 3 所示:

Table 3. Main experimental reagent

表 3. 主要实验试剂

原材料及试剂	分子式	规格	来源
氢氧化钠	NaOH	500 g	国药集团
硫酸	H ₂ SO ₄	500 mL	国药集团
双氧水	H ₂ O ₂	500 mL	国药集团
七水合硫酸亚铁	FeSO ₄ ·H ₂ O	500 g	国药集团
次氯酸钠	NaClO	500 mL	国药集团

3.3. 实验步骤

3.3.1. 双氧水氧化法

取含氰废液 100 mL, 缓慢向其中加入硫酸, 调节 pH 值为 8.0~9.0, 缓慢加入 6 mL 双氧水, 溶液逐渐变成浑浊灰红色, 并有少量气泡产生, 取液体检测氰化物含量。

3.3.2. 硫酸亚铁法

取含氰废液 100 mL, 混合均匀后加入稀硫酸, 调节 pH 值为 9.0~10.0, 加入 18 mL 10% 硫酸亚铁溶液, 溶液先变蓝到逐渐有蓝色沉淀产生。过滤后检测氰化物含量。

3.3.3. 碱性氯化法

取含氰废液 100 mL, 加入氢氧化钠调节 pH 值为 11.0, 缓慢滴加次钠控制氧化还原电位为 500 mV, 反应 1 h 后, 取样检测; 然后加入硫酸调节 pH 值为 8.0, 缓慢滴加次钠控制氧化还原电位为 600 mV, 反应 30 min 后取样检测氰化物含量。

3.3.4. 碱性氯化法 - 络合沉淀法

取含氰废液 100 mL, 加入氢氧化钠调节 pH 值为 11.0, 缓慢滴加次钠控制氧化还原电位为 500~550 mV, 反应 1 h 后, 加入稀硫酸调节 pH 值为 8.0, 缓慢滴加次钠控制氧化还原电位为 600~650 mV, 反应 30 min 后, 向其中加入硫酸亚铁进行进一步处置, 沉淀过滤后检测滤液氰化物含量。

Table 4. Cyanide-containing waste liquid treatment data sheet

表 4. 含氰废液处理数据表

污水水样	CN ⁻ (mg/L)	
含氰废液浓度	105,680	
双氧水法处理后浓度	22,000	
亚铁法处理后浓度	32,000	
碱性氯化法处理后浓度	一次氧化	4000
	二次氧化	26
碱性氯化 - 络合沉淀法	<0.5	

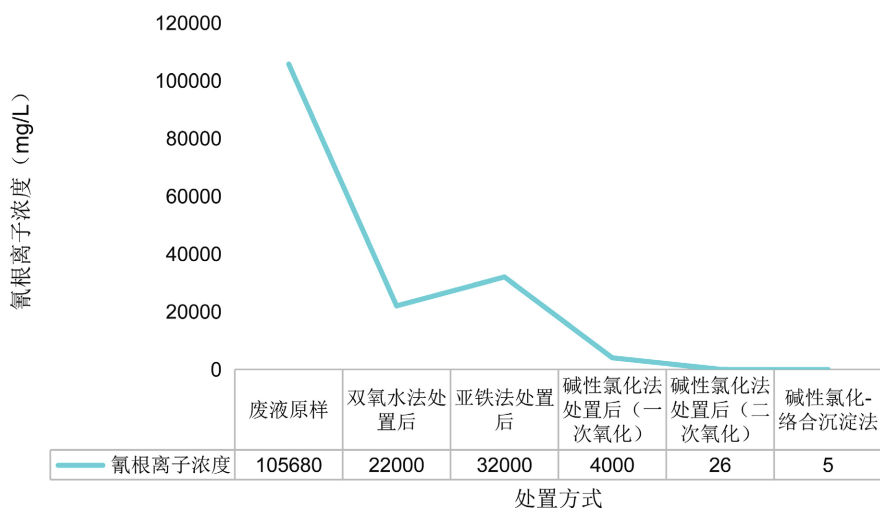


Figure 2. Cyanide-containing waste liquid treatment data

图 2. 含氰废液处理数据

从上述表 4 和图 2 可知硫酸亚铁法以及双氧水氧化法针对于高浓度含氰废液有一定处理，但效果不佳。碱性氯化法针对于含氰废液经两次氧化后处理效果明显，但处置后滤液未达到排放标准。而采用碱性氯化-络合沉淀法处置高浓度含氰废液处置后可以达到排放标准。

4. 结果与讨论

本实验通过对 pH 值、氧化还原电位(ORP)、反应时间、络合剂对含氰废液中的氰化物指标降解的影响，利用单因素法寻找最佳的处置条件。

4.1. pH 值对氰化物指标降解影响

Table 5. Effect of pH value on degradation of cyanogen index

表 5. pH 值对氰化物指标降解影响

含氰废液浓度(mg/L)	105,680				
PH 值	11.0	10.0	9.0	8.0	7.0
处理后氰化物浓度(mg/L)	160	86	50	26	27

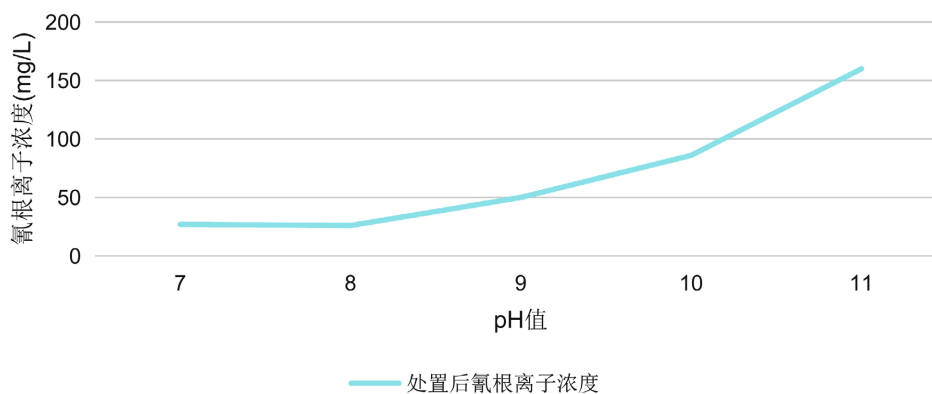


Figure 3. Effect of pH value on degradation of cyanide index

图 3. pH 值对氰化物指标降解影响

向含氰废液中加入氢氧化钠调节 pH 值至 11.0, 通过加入次氯酸钠控制氧化还原电位为 500~550 mV, 反应 1 h 后, 平均分为 5 组进行实验, 一组不加硫酸, 另外四组分别加入硫酸调节 pH 值为 10.0、9.0、8.0、7.0, 均继续加入次氯酸钠控制氧化还原电位为 600~650 mV, 反应 30 min 后, 检测滤液氰化物含量。

从本文中反应式(1)可以知道次氯酸钠氧化氰化物时容易生成易挥发的剧毒化合物氯化氰, 但是氯化氰在 pH 值大于 10 的情况下很稳定, 在大量氧化剂存在下, 可以很快水解为 CNO^- , 因此首次氧化时要保证是在强碱的条件下进行, 并且有充足的氧化剂。考虑人员安全以及经济效益, 本文采用 pH 值为 11.0 的情况下进行氧化。

而从上述表 5 和图 3 可以看出, 第二次氧化时随着 pH 值的降低, 氰化物含量去除效果更佳。pH 值在 8.0 左右有利于二氧化碳的生成, 使反应向右进行, 促进氧化的完成。但考虑 pH 值在 7.0 有可能会产生导致氢氰酸的产生, 对人体产生危害, 综合考虑二次氧化时 pH 值控制在 8.0。

4.2. 氧化还原电位对氰化物指标降解影响

向含氰废液中加入氢氧化钠调节 pH 值至 11.0, 通过加入次氯酸钠分别控制氧化还原电位为 400~450 mV、450~500 mV、500~550 mV、550~600 mV, 反应 1 h 后, 加入硫酸调节 pH 值为 8.0, 继续加入次氯酸钠控制氧化还原电位为 500~550 mV、550~600 mV、600~650 mV、650~700 mV, 反应 30 min 后, 加入硫酸亚铁进行深度处置, 沉淀过滤后检测滤液氰化物含量。

Table 6. Effect of REDOX potential on degradation of cyanide index

表 6. 氧化还原电位对氰化物指标降解影响

含氰废液浓度(mg/L)	105,680			
一级氧化还原电位(mV)	400~450	450~500	500~550	550~600
一级氧化后氰化物浓度(mg/L)	7500	6000	4000	4100
二级氧化还原电位(mV)	500~550	550~600	600~650	650~700
二级氧化后氰化物浓度(mg/L)	68	50	26	23
亚铁处置后氰化物浓度(mg/L)	35	20	<0.5	<0.5

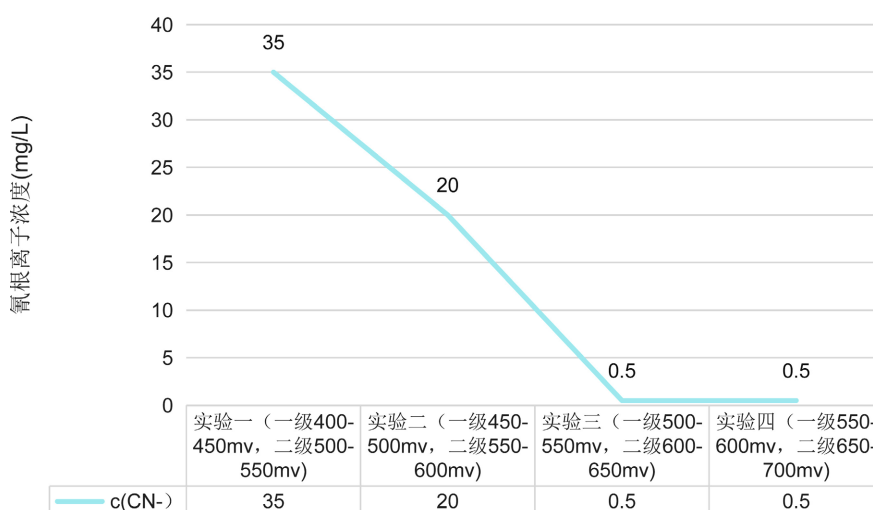


Figure 4. Effect of REDOX potential on degradation of cyanide index

图 4. 氧化还原电位对氰化物指标降解影响

根据查阅文献可知 ORP 的值一级氧化控制在 350~450 mv, 二级氧化控制在 450~600 mv, 而从上述表 6 和图 4 可知一级氧化 ORP 控制 400~450 mv, 一级氧化氰化物降解较差, 因为废液中不仅仅只有氰化物, 还有其他污染物, 需要提高氧化能力即增加 ORP 值从而去除废液中的有机污染物。而二级氧化中 ORP 控制在 600 mv 以上即可使氰达到排放标准。因此不需要继续增加 ORP 值, 考虑经济性, 二级氧化 ORP 值控制在 600~650 mv。

4.3. 反应时间对氰化物指标降解影响

向含氰废液中加入氢氧化钠调节 pH 值至 11.0, 通过加入次氯酸钠控制氧化还原电位为 500~550 mV, 分别控制反应时间为 20 min、40 min、60 min、80 min 后, 加入硫酸调节 pH 值为 8.0, 均继续加入次氯酸钠控制氧化还原电位为 600~650 mV, 反应 10 min、30 min、50 min、70 min 后, 加入硫酸亚铁进行深度处置, 沉淀过滤后检测滤液氰化物含量。

Table 7. Effect of reaction time on degradation of cyanide index

表 7. 反应时间对氰化物指标降解影响

含氰废液浓度(mg/L)	105,680			
一级氧化时间(min)	20	40	60	80
一级氧化后氰化物浓度(mg/L)	8000	5600	4000	4000
二级氧化时间(min)	10	20	30	50
二级氧化后氰化物浓度(mg/L)	94	68	26	25
亚铁处置后氰化物浓度(mg/L)	65	43	<0.5	<0.5

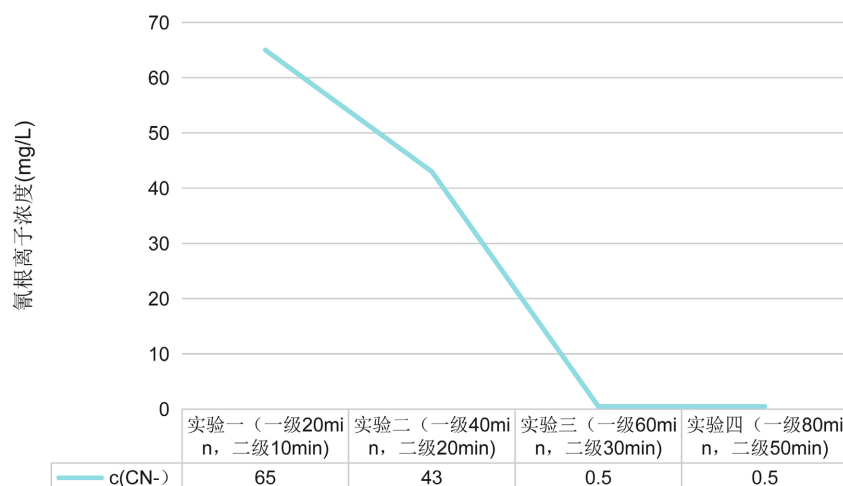


Figure 5. Effect of reaction time on degradation of cyanide index

图 5. 反应时间对氰化物指标降解影响

从上述表 7 和图 5 可以看出随着反应时间的增长, 反应效率越高, 而当一级氧化时间在 60 min, 二级氧化时间在 30 min 时, 氰化物浓度便 <0.5 mg/L, 达到排放标准, 考虑工作效率以及能耗影响, 控制一级氧化时间为 60 min, 二级氧化时间为 30 min。

4.4. 络合剂对氰化物指标降解影响

向含氰废液中加入氢氧化钠调节 pH 值至 11.0, 通过加入次氯酸钠控制氧化还原电位为 500~550 mV,

反应 1h 后, 加入硫酸调节 pH 值为 8.0, 均继续加入次氯酸钠控制氧化还原电位为 600~650 mV, 反应 30 min 后, 加入锌离子、铁离子、铜离子进行深度处置, 沉淀过滤后检测滤液氰化物含量。

Table 8. Effect of complexing agent on degradation of cyanide index

表 8. 络合剂对氰化物指标降解影响

含氰废液浓度(mg/L)	105,680		
络合剂	锌离子	铜离子	铁离子
处理后氰化物浓度(mg/L)	10	<0.5	<0.5

从上表 8 可以看出加入铜离子、铁离子均可使氰化物含量达到排放标准, 锌离子有一定作用但未能全部去除。考虑经济因素, 本文选用铁离子作为络合剂。

4.5. 优化条件下氰化物的指标

根据此含氰废液的实验数据, 拟定碱性氯化法 - 络合沉淀法处置高浓度含氰废液, 控制首次氧化 pH 值为 11.0, 氧化还原电位为 500~550 mV, 反应时间 1 h, 二次氧化 pH 值为 8.0, 氧化还原电位为 600~650 mV, 反应 30 min, 络合剂选用铁离子, 处置后氰化物含量 < 0.5 mg/L。结果如下表 9 所示。

Table 9. The index of cyanide under optimized conditions

表 9. 优化条件下氰化物的指标

一级氧化 pH 值	一级氧化 还原电位(mv)	一级氧化 时间(min)	二级氧化 pH 值	二级氧化 还原电位(mv)	二级氧化 时间(min)	络合剂	处置后氰化物 含量(mg/L)
11.0	500~550	60	8.0	600~650	30	铁离子	<0.5

5. 结论

1) 本文采用碱性氯化法 - 络合沉淀法处置高浓度含氰废液研究方法相比较于单一法双氧水氧化法、硫酸亚铁法、碱性氯化法处置含氰废液的效果更好, 处置后氰化物浓度 < 0.5 mg/L; 且络合沉淀物产生较少, 减少了后续固化稳定化和填埋的量, 降低可次废的产生。

2) 通过实验研究氧化 pH 值为 11.0, 氧化还原电位为 500~550 mV, 反应时间 1 h, 二次氧化 pH 值为 8.0, 氧化还原电位为 600~650 mV, 反应 30 min, 络合剂选用铁离子处置高浓度含氰废液为最佳处置条件。

3) 目前该方法需采用两步法去除高浓度含氰废液, 后续考虑是否通过其他氧化剂一步氧化破氰。

参考文献

- [1] 王燕燕. 含氰废水处理工艺比较及应用实例探讨[J]. 资源节约与环保, 2020(6): 69.
- [2] 尚媛媛, 周芬. 含氰废水化学处理技术综述[J]. 中国科技信息, 2021(12): 15-16, 18.
- [3] 钱永清. 一种镁合金压铸件表面电镀铬的无氰电镀铜工艺[P]. 中国专利, 103898581A. 2014-07-02.
- [4] 徐金来, 赵国鹏, 胡耀红. 无氰电镀工艺研究与应用现状及建议[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(10): 48-51.
- [5] 万冰华, 杨军, 王福新, 等. 无氰镀铜工艺开发研究与应用[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(3): 22-25, 46.
- [6] 张梅生, 张炳乾. 无氰碱性镀铜工艺[J]. 材料保护, 2004, 37(2): 37-38.
- [7] 陈华进, 李方实. 含氰废水处理方法进展[J]. 江苏化工, 2005, 33(1): 39-43.
- [8] 任小军, 李彦峰, 赵光辉, 等. 工业含氰废水处理研究进展[J]. 工业水处理, 2009, 29(8): 1-5.

- [9] 周珉, 黄仕源, 瞿贤. 过氧化氢催化氧化法处理高浓度含氰废水研究[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(5): 31-34.
- [10] 滕华妹, 刘键. 含氰电镀废水的氯碱法处理[J]. 环境科技, 2001, 14(3): 14-15.
- [11] 李超, 童明全, 潘蓉, 等. 含氰废水处理方法综述[J]. 山西化工, 2017, 37(6): 149-151, 158.
- [12] 孙成静, 李自林, 郑筱梅. 电解-化学两步氧化法处理高浓度电镀含氰废液[J]. 电镀与环保, 2005, 25(2): 35-37.
- [13] 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.
- [14] 谭英, 吴耀国, 胡思海, 等. 高浓度含氰废水处理研究的新进展[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(5): 40-44.
- [15] 叶锦娟, 迟崇哲, 杨飞莹, 等. 极高浓度含氰废水综合回收治理技术研究[J]. 黄金, 2015, 36(6): 69-72.