

硫酸亚铁-次氯酸钠处理高浓度铜氰废水

郚刚¹, 崔兵², 叶剑娜², 吴洪锋²

(1. 绍兴市环球环境保护科学设计研究院有限公司, 浙江绍兴 312000;

2. 中煤科工集团杭州研究院, 浙江杭州 311201)

摘要:用硫酸亚铁-次氯酸钠处理高浓度铜氰废水, 主要考察了硫酸亚铁投加量、pH、搅拌时间、次氯酸钠投加量和氧化反应时间对于污水处理效果的影响。得最佳工艺条件为: 加硫酸亚铁 0.5 g/L, pH 8.0, 搅拌时间 25 min, 加次氯酸钠 0.7 g/L, 氧化反应时间 20 min。出水水质达国家一级排放标准 GB8978-1996。

关键词:铜氰废水; 硫酸亚铁; 次氯酸钠

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2013)02-0043-03

TREATMENT OF HIGH CONCENTRATIONS OF COPPER AND CYANIDE WASTEWATER BY FERROUS SULFATE AND SODIUM HYPOCHLORITE

LI Gang¹, CUI Bing², YE Jian-na², WU Hong-feng²

(1. Shaoxing HUANQIU Environmental Science Research Design Institute Co., Ltd, Shaoxing, 312000, China; 2. Hangzhou Research Institute of China Coal Technology and Engineering Group Corp., Hangzhou 311201, China)

Abstract: Ferrous sulfate and sodium hypochlorite were used on the treatment of high concentrations of copper and cyanide wastewater. It mainly studied the effects of ferrous sulfate dosage, pH, stirring time, sodium hypochlorite dosage and oxidation time on the processing efficiency. The optimum processing ferrous sulfate dosage, pH, stirring time, sodium hypochlorite dosage and oxidation time was 0.5 g/L, 8.0, 25 min, 0.7 g/L and 20 min, respectively. The quality of water leakage could reach the standard of GB8978-1996.

Keywords: copper and cyanide wastewater; ferrous sulfate; sodium hypochlorite

电镀过程中会产生大量的高浓度铜氰废水, 铜废水对动物、植物和人类的危害极大, 当水中的铜离子浓度达到 0.1~0.2 mg/L 即可使鱼类致死, 铜元素可在生物体内富集, 并转化为毒性更大的重金属有机化合物, 且易通过食物链进入人体, 从而对人体发生毒害作用。而氰是对自然及人类危害最严重的污染物之一, 对人的致死量因人而异, 大约在 0.5~3.5 mg/kg。因此, 含铜氰废水必须严格处理达到排放标准。

由于废水中铜氰形成络合物而使得废水中的铜和氰难以去除。氰化物处理方法很多, 如酸化回收法、膜分离技术、化学络合法、萃取法、自然降解

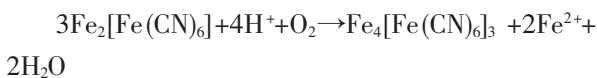
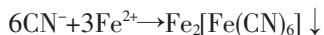
法、化学氧化法等^[1-2]。在高浓度含氰废水中一般使用硫酸亚铁等药剂与氰形成稳定络合物去除^[3-6], 然后投加次氯酸钠等氧化剂进一步深度处理^[6-9], 处理后水中铜可用一般沉淀法去除。

1 除污原理

1.1 硫酸亚铁除氰机理

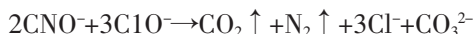
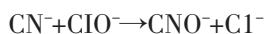
CN⁻可与 Fe²⁺很稳定的络合物{[Fe(CN)₆]⁴⁻}⁺, 根据这一性质通常选用廉价的硫酸亚铁 FeSO₄·7H₂O 为沉淀剂, 将 CN⁻转化为亚铁蓝{Fe₂[Fe(CN)₆]}沉淀。再加入氧化剂(如曝气加氧气), 亚铁蓝将进一步转化为更稳定的铁蓝{Fe₄[Fe(CN)₃]沉淀}。

具体反应如下:



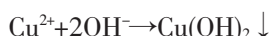
1.2 次氯酸钠除氰机理

在弱碱性含氰废水中加入 NaClO 溶液,使 CN⁻被氧化成 CO₂ 和 N₂,反应如下:



1.3 除铜机理

原污水中的铜由于和氰形成络合物而难以去除,氰基本去除后,只要控制污水 pH 即可使出水铜达标,反应如下:



2 实验部分

2.1 试剂

FeSO₄·7H₂O(分析纯),江苏常州市江湖化工有限公司;NaClO(12%),宁波东港电化有限责任公司;废水取自宁海某电镀厂实际废水;pH 为 10.2,铜为 220 mg/L,总氰 153 mg/L。

2.2 分析方法

易释放氰化物的测定:GB 7487-1987。总氰化物的测定:GB 7486-1987。对于易释放氰化物和总氰化物的测定,当氰化物质量浓度>1mg/L 采用硝酸银滴定法,当氰化物质量浓度<1mg/L 采用吡啶-巴比妥酸光度。铜测定:GB 7473-87

2.3 实验步骤

2.3.1 硫酸亚铁处理废水

取适量铜氰废水,加入一定量硫酸亚铁,调节 pH,搅拌一段时间,再静置一段时间后,取清液分别测定处理后废水中易释放氰化物、总氰化物质量和铜浓度。

2.3.2 硫酸亚铁-次氯酸钠处理废水

取适量铜氰废水,加入适量硫酸亚铁,调节 pH,搅拌反应一段时间后加入适量次氯酸钠,反应一定时间后,静置取清液分别测定处理后废水中易释放氰化物、总氰化物质量和铜浓度。

3 结果与讨论

3.1 硫酸亚铁处理废水

3.1.1 硫酸亚铁量的确定

取 1000 mL 铜氰废水,用硫酸调节 pH 至

8.0,搅拌反应 30 min。硫酸亚铁溶液(含 FeSO₄10%)加入量对废水处理效果的影响见图 1。

由图 1 可以看出,在加入硫酸亚铁溶液后污染物浓度大大下降,而且在加入 5.0 mL 后再增加硫酸亚铁的量,污水中污染物浓度基本不变,此时加入硫酸亚铁的量约为理论计算量的 1.1 倍,0.5 g/L。

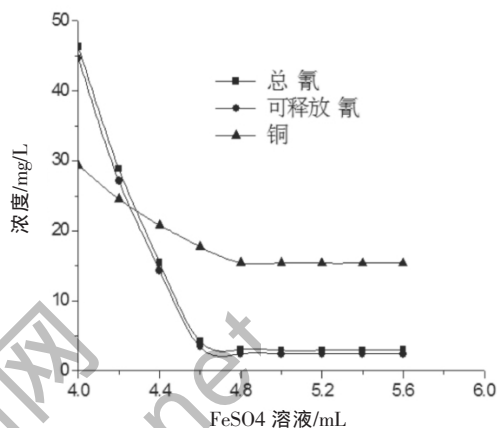


图 1 硫酸亚铁加入量的影响

3.1.2 pH 的影响

取 1 000 mL 铜氰废水,加入硫酸亚铁溶液 5.0 mL(m/m: 20%),加入适量硫酸调节 pH,搅拌反应 30min。pH 对废水处理效果的影响见图 2 所示。

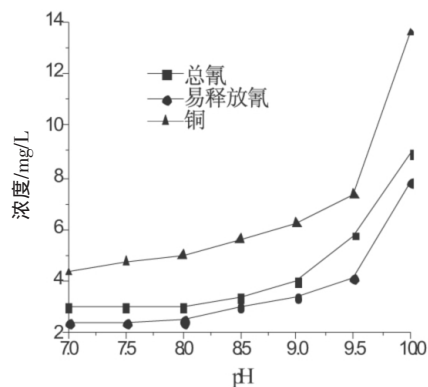


图 2 pH 影响

3.1.3 反应时间的影响

取 1 000 mL 铜氰废水,加入硫酸亚铁溶液 5.0 mL,加入适量硫酸调节 pH 为 8.0,充分搅拌反应。反应时间对废水处理效果的影响见图 3 所示。

由图 3 可知,在搅拌反应 20 min 后污染物浓度基本保持稳定,为保证反应充分选择反应时间 25 min。

3.2 硫酸亚铁-次氯酸钠处理铜氰废水

3.2.1 次氯酸钠量的影响

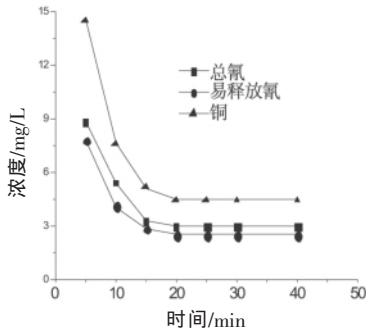


图 3 反应时间影响

取 1 000 mL 铜氰废水，加入硫酸亚铁溶液 5.0 mL，加入适量硫酸调节 pH 为 8.0，搅拌反应 25 min 后加入适量的次氯酸钠，搅拌反应 30 min 后，次氯酸钠投加量对废水处理效果见图 4。

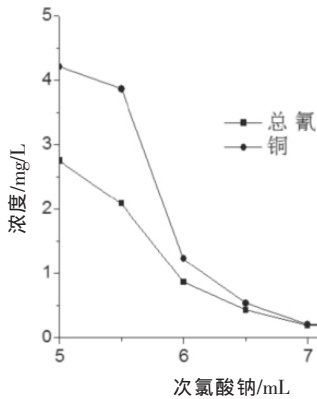


图 4 次氯酸钠加入量的影响

由图 4 可以看出随着次氯酸钠量的增加，铜和氰浓度明显下降，当加 7.0 mL 后污染物浓度基本稳定。由于氧化亚铁蓝消耗了大部分次氯酸钠，因此次氯酸钠投加量大大超出理论量，次氯酸钠

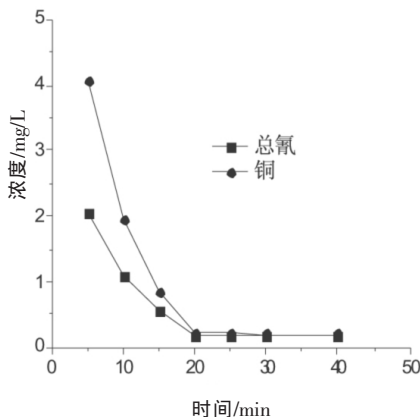


图 5 氧化反应时间影响

最佳投加量 0.7 g/L。

3.2.2 次氯酸钠反应时间的影响

取 1000 mL 铜氰废水，加入硫酸亚铁溶液 5.0 mL，加入适量硫酸调节 pH 为 8.0，搅拌反应 25 min 后加入 7 mL 次氯酸钠，搅拌反应一定时间后，氧化反应时间对废水处理效果见图 5。

由图 5 可知随着反应时间增加铜和氰浓度明显下降，在 20 min 后铜和氰浓度不再下降，而反应时间太长也不利于沉淀的形成，因此确定氧化反应时间为 20 min。

4 结语

(1) 硫酸亚铁-次氯酸钠法处理该铜氰污水，其最佳工艺条件为：加入硫酸亚铁 0.5 g/L，将 pH 调到 8.0 搅拌反应 25 min，加入次氯酸钠 0.7 g/L，反应 20 min。

(2) 硫酸亚铁-次氯酸钠法对于高浓度铜氰污水处理效果明显在最佳工艺条件下总氰和铜浓度分别为 0.19 mg/L 和 0.20 mg/L，去除率都在 99.5% 以上，最终出水达到国家一级排放标准 GB8978-1996

(3) 硫酸亚铁-次氯酸钠法不用分离沉淀，在实际应用中可省去反应单元，节省投资。

参考文献

- [1] 薛文平,薛福德,姜莉莉,付瑞娟等.含氰废水处理方法的进展与评述[J].分析与环保,2008,4(29): 45-49.
- [2] 李亚峰,顾涛.金矿含氰废水处理[J].当代化工,2003, 32(1):1-4
- [3] 尹六寓.氰化电镀废水中含氰络合离子的去除.水世界--中国城镇网.
- [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.
- [5] 熊正为.硫酸亚铁法处理电镀含氰废水的实验研究[J].湖南科技学院学报,2007,28(9):49-52.
- [6] 李志富,孟庆建.硫酸亚铁曝气沉降-二氧化氯深度氧化法处理医院高浓度含氰废水的研究[J].上海环境科学,2005,24(3):106-109.
- [7] 汪玲,杨三明,吴颀.含氰废水的氧化处理[J].河北农业科学, 2009,13(12):53-56.
- [8] 王秀全.氯碱法处理低浓度含氰废水[J].甘肃科技,2008,24(17): 29-30.
- [9] 刘超英.用次氯酸钠处理电镀工业含氰废水[J].菏泽师专学报, 2001,23(4):41-42.