



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102515388 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 02

(21) 申请号 201110402946. 7

C02F 101/18(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 07

审查员 马剑峰

(73) 专利权人 湖南浩美安全环保科技有限公司

地址 410015 湖南省长沙市芙蓉中路三段
396 号

专利权人 湖南有色金属研究院

(72) 发明人 陈伟 邓嫔 吴思容 吴兆清
王仁芳 许国强 应莉莉 李辉
廖志琼

(74) 专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责
任公司 43113
代理人 马强

(51) Int. Cl.

C02F 9/04(2006. 01)

C02F 1/76(2006. 01)

C02F 1/66(2006. 01)

C02F 1/52(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种高浓度含氰废水处理方法

(57) 摘要

本发明涉及废水处理环境保护领域，提供了一种高浓度氰化物废水处理工艺。首先，采用酸化-沉淀进行预处理，将废水中以 $[Cu(CN)_3]^{2-}$ 形式存在的 CN^- 分解并游离于水中；然后进行三段碱性氯化氧化反应，将 CN^- 氧化成 CO_2 和 N_2 ，使废水中的 CN^- 达到排放标准。该方法可以有效去除高浓度氰化物废水中的 CN^- ， CN^- 去除率达 99.9% 以上，且克服了现有酸化吹脱法产生大量剧毒 HCN，成本较高，且控制参数要求高，处理效率不稳定等缺陷。

1. 一种高浓度氰化物废水处理方法,先将高浓度氰化物废水进行预处理,然后再将预处理后的废水进行碱性氯化氧化,其特征是:

所述高浓度氰化物废水中 CN^- 的浓度为 300mg/L-700 mg/L,

所述预处理为酸化 - 沉淀法,具体步骤为:首先向废水中加入硫酸,硫酸的用量以使得废水的 pH 为 $2.5 < \text{pH} \leq 3.0$ 为准,反应 10min-20min,形成氰化亚铜的沉淀,且使其它 CN^- 在水中以游离态存在;然后去除氰化亚铜沉淀,完成对废水的预处理;

所述碱性氯化氧化为三段碱性氯化氧化,具体步骤如下:

(1)一段碱性氯化氧化:在上述预处理后的废水加入氢氧化钙,氢氧化钙的用量以控制废水的 pH 在 10-11 为准,再加入有效氯 $\geq 10\%$ 的次氯酸钠,加入量为每升废水中加入次氯酸钠 5 ml -8ml,反应 20min-40min,将水中游离的 CN^- 氧化成氰酸盐;

(2)二段碱性氯化氧化:将一段碱性氯化氧化后的废水调 pH 在 6.5-7.5,再加入有效氯 $\geq 10\%$ 的次氯酸钠,加入量为每升废水中加入次氯酸钠 8 ml -12ml,反应 20min-40min,将废水中的氰酸盐氧化为二氧化碳和氮气;

(3)三段碱性氯化氧化:重复二段碱性氯化氧化过程,使处理后的废水中 CN^- 稳定且低于排放标准即可。

2. 根据权利要求 1 所述一种高浓度氰化物废水处理方法,其特征是,所述一段碱性氯化氧化的 pH 为 10.5,每升废水中加入次氯酸钠 5 ml,反应时间为 30min。

3. 根据权利要求 1 所述一种高浓度氰化物废水处理方法,其特征是,所述二段碱性氯化氧化的 pH 为 7,每升废水中加入次氯酸钠 8 ml,反应时间为 30min。

一种高浓度含氰废水处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理环境保护领域,具体涉及一种“高浓度含氰化物”的黄金冶炼废水处理方法。

技术背景

[0002] 目前,世界黄金产量大多数是采用氰化提金技术获得的,虽然氰化物有剧毒,但目前还没有一种适宜的浸金溶剂能够代替,因此氰化提金工艺在黄金生产领域仍占主导地位。随着中国国民经济稳定发展的需要,今后黄金发展战略逐步向矿产资源相对丰富,但生态环境相当脆弱的中、西部及沿海流域等环境敏感区域转移,同时黄金资源开发已从易处理资源开始迅速转移到含砷、硫及复杂金属的难处理金矿资源领域。

[0003] 氰化法提金已有百年历史,目前主要有两种不同的氰化工艺,氰锌粉置换沉淀工艺 (CCD) 和炭浆工艺 (CIP)。两种工艺都产生含有大量氰化物的废水,一般处理 1t 金精矿要外排 4m³ 左右的氰化废水,其氰化物的浓度在 50 ~ 500mg/L,有的甚至更高。

[0004] 目前对含氰废水的处理方法很多,高浓度废水一般考虑氰化物回收,对于低浓度废水或回收经济价值不大的高浓度废水则考虑采用破坏氰的方法处理。

[0005] 回收法是把含氰废水中氰化物再生,并把其中的有价金属回收,化废为宝。主要方法有:酸化曝气 - 碱液回收法、溶剂萃取法、液膜法、离子交换法等。

[0006] 酸化曝气 - 碱液吸收法是在酸性环境下,向废水中鼓入空气使氢氰酸挥发逸出,再用碱液回收,对高浓度含氰废水具有较好的经济效益,但经此方法处理后的废水一般需要进行二次处理才能达标排放。

[0007] 溶剂萃取法是利用一种胺类溶剂萃取溶液中的有害元素 Cu、Zn 等,而游离的氰则留在萃取液中,负载有机相用 NaOH 溶液反萃取。处理后的水相返回系统,以利用其中的氰化物和实现贫液全循环,溶剂萃取法分离效果好,可以回收废水中的有用金属和氰化物,但此法只适用于浓度非常高的含氰废水。

[0008] 液膜法采用水包油包水 (W/O/W) 体系,液膜为煤油和表面活性剂,内水相为 NaOH 溶液,外水相为待处理含氰废水,此法处理含氰废水有效率高、速度快、选择性好,但成本高、投资大、电耗大、只适用于浓度较低、呈游离态存在的含氰废水。

[0009] 离子交换法投资费用高,且只能用于母液回收,应用不广泛。

[0010] 破坏法处理含氰废水方法有:化学氧化法、生物氧化法、自然降解法等。

[0011] 生物氧化法是依靠微生物的氧化能力,将废水中的氰化物分解成硝酸盐,硫酸盐和碳酸盐,该法可分解硫氰化物,重金属呈污泥除去,外排水质好,成本低,但工艺长,投资大,操作条件十分严格,只适合低浓度含氰废水的处理。

[0012] 自然降解法是以自然方式去除氰化物,即依据自然发生的物理化学作用、光化学分解作用、生物作用和曝气,使氰化物分解、浓度逐渐降低,重金属离子沉淀,污水得到净化。该方法投资少,生产费用低,但占地面积大,过程缓慢,容易受自然因素影响,排放废水难达标。

[0013] 化学氧化法的基本原理为通过氧化打破 C-N 链的稳定性,使其分离,从而达到破坏氰根结构,接触其毒性的目的,其主要方法有碱性氯化法、过氧化氢氧化法、臭氧氧化法、活性炭吸附法等方法。过氧化氢氧化法、臭氧氧化法主要用于处理低浓度氰化物,且投资较大,运行成本高;碱性氯化法是目前处理含氰废水最广泛最有效的方法,该方法利用氯的强氧化性使氰化物在碱性条件下被氧化成二氧化碳和氮气,该方法工艺成熟、处理效果好,但用该方法处理含氰废水时,废水中氰化物浓度若高于 300mg/L 则出水不能达标,对浓度较高的含氰废水在碱性氯化法前必须前置预处理,将废水中氰化物浓度降低至 300mg/L 以下,再采用此方法将其处理至排放标准以下。常规的预处理方法是:将废水调整到酸性使 H⁺、CN⁻ 结合成 HCN, HCN 具有挥发性,经吹脱即可从水中去除,但 HCN 剧毒性,不吹脱后需进行吸收收集。吹脱工序处理成本较高,且控制参数要求高,否则处理效率不稳定,加大了后段的处理负荷,可能导致后段处理无法稳定达标。

[0014] 近年来国内外专家也将膜处理、离子交换等先进的废水处理工艺用于含氰废水处理,但运行费用较高,尚未进行大范围的应用和推广,含氰废水处理技术进步仍以传统处理方法为主。

发明内容

[0015] 为弥补现有技术的不足,本发明提供了一种高浓度氰化物废水处理方法,该方法可以有效去除高浓度氰化物废水中的 CN⁻, CN⁻ 去除率达 99.9% 以上,且克服了现有酸化吹脱法产生大量剧毒 HCN,成本较高,且控制参数要求高,处理效率不稳定等缺陷。

[0016] 本发明的技术方案是:一种高浓度氰化物废水处理方法,先将高浓度氰化物废水进行预处理,然后再将预处理后的废水进行碱性氯化氧化;

[0017] 所述预处理为酸化-沉淀法,具体步骤为:首先向废水中加入硫酸,硫酸的用量以使得废水的 pH 为 1.0-3.0 为准,反应 10min-20min,形成氰化亚铜的沉淀,且使其它 CN⁻ 在水中以游离态存在;然后沉淀去除氰化亚铜,完成对废水的预处理;

[0018] 所述碱性氯化氧化为三段碱性氯化氧化,具体步骤如下:

[0019] (1) 一段碱性氯化氧化:在上述预处理后的废水加入氢氧化钙,氢氧化钙的用量以控制废水的 pH 在 10-11 为准,再加入有效氯 ≥ 10% 的次氯酸钠,加入量为每升废水中加入次氯酸钠 5ml-8ml,反应 20min-40min,将水中游离的 CN⁻ 氧化成氰酸盐;

[0020] (2) 二段碱性氯化氧化:将一段碱性氯化氧化后的废水调 pH 在 6.5-7.5,再加入有效氯 ≥ 10% 的次氯酸钠,加入量为每升废水中加入次氯酸钠 8ml-12ml,反应 20min-40min,将废水中的氰酸盐氧化为二氧化碳和氮;

[0021] (3) 三段碱性氯化氧化:重复二段碱性氯化氧化过程,使处理后的废水中 CN⁻ 稳定且低于排放标准即可。

[0022] 所述预处理优选采用硫酸调 pH 值到 2.5-3.0。

[0023] 所述一段碱性氯化氧化的 pH 优选为 10.5,每升废水中优选加入次氯酸钠 5ml,反应时间为 30min。

[0024] 所述二段碱性氯化氧化的 pH 优选为 7,每升废水中优选加入次氯酸钠 8ml,反应时间为 30min。

[0025] 所述三段碱性氯化氧化的 pH 优选为 7,每升废水中优选加入次氯酸钠 3ml,反应时

间为 30min。

[0026] 本发明所述高浓度氰化物废水中 CN⁻ 的浓度大于 300mg/L 的废水。

[0027] 本发明所述高浓度氰化物废水中 CN⁻ 的浓度优选为 300mg/L-700mg/L。

[0028] 本发明所述的硫酸和碱的浓度不一定要限定,加入的量以控制废水中的 pH 值为准。

[0029] 下面对本发明做进一步的解释和说明:

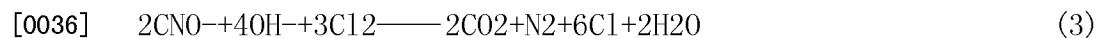
[0030] 本发明提供了的一种高浓度含氰废水处理方法,具体步骤和原理如下:

[0031] 1) 向废水中加入硫酸酸化,酸化 pH 控制在 3.0 以下,完全混合反应 10-40min,之后经沉淀,将酸化过程中产生的氰化亚铜颗粒分离,并可回收铜。酸化沉淀过程是预处理过程,主要为使以 [Cu(CN)₃]²⁻ 形式存在的 Cu²⁺ 在酸性条件下分解,形成氰化亚铜的沉淀,并使 CN⁻ 在水中以游离态存在。本过程对 CN⁻ 基本没有去除作用,但在酸性环境下 CN⁻ 将有少量以 HCN 形态并挥发 (HCN 用碱液吸收)。

[0032] 2) 向步骤 1) 预处理的废水中加入氢氧化钙,控制 pH 在 10-11,并加入次氯酸钠进行一段碱性氯化氧化。此过程主要为将水中游离的 CN⁻ 氧化成氰酸盐,主要反应式为:



[0035] 3) 步骤 2) 出水用硫酸调 pH 在 7.0 左右,并加入次氯酸钠进行二段碱性氯化氧化。此过程将废水中绝大部分的氰酸盐进一步氧化为二氧化碳和氮,主要反应式为:



[0037] 4) 步骤 3) 出水再次加入次氯酸钠进行三段碱性氯化氧化,反应 30min。将二段碱性氯化氧化过程中未被完全氧化的氰酸盐继续氧化,完全实现氰化物的无害化处理,使处理后的废水中 CN⁻ 稳定低于排放标准。该过程无法通过步骤 (3) 加大药剂用量,或延长反应时间所取代。

[0038] 与现有技术相比,本发明的优势在于:

[0039] 1、本发明的方法可以有效去除高浓度氰化物废水中的 CN⁻, CN⁻ 去除率达 99.9% 以上,且克服了现有酸化吹脱法产生大量剧毒 HCN,成本较高,且控制参数要求高,处理效率不稳定等缺陷。

[0040] 2、本发明主要针对 CN⁻ 浓度大于 300mg/L 的高浓度含氰废水,克服了现有技术对高浓度含氰废水处理困难的不足。

[0041] 3、本发明的预处理酸化反应主要通过酸化反应将络合态的 CN⁻ 分解成游离态,然后直接采用三段碱性氯化将游离态的 CN⁻ 分解为 CO₂ 和 N₂。本处理过程在常规碱性氯化的两段氧化的处理方法基础上,增加第三段碱性氯化氧化,处理过程操作简单,无需吹脱工序严格的条件控制,处理成本较“吹脱 - 碱性氯化法”低。通过药剂条件试验,优化各段药剂用量,确保了在最小的药剂用量情况下,使处理后废水 CN⁻ 浓度达标,处理效果稳定。

附图说明

[0042] 图 1 是本发明所述高浓度氰化物废水处理工艺路程图。

具体实施方式

[0043] 下面结合实施例对本发明做进一步的解释和说明,实施例中的单位 kg/m³ 代表每 m³ 废水中加入物质的质量,如硫酸 1.33kg/m³ 代表每 m³ 废水中加入硫酸的量为 1.33kg。

[0044] 实施例 1 :

[0045] 本实例处理的含氰废水浓度为 500mg/L。首先进行预处理,预处理采用酸化 - 沉淀法,加入浓硫酸(98%)1.33kg/m³使得 pH 控制在 3.0。酸化过程为主要使以 [Cu(CN)₃]²⁻ 形式存在的 Cu²⁺ 在酸性条件下分解,形成氰化亚铜的沉淀,并使 CN⁻ 在水中以游离态存在。因为在酸性环境下 CN⁻ 将有少量以 HCN 形态并挥发(HCN 用碱液吸收),所以酸化沉淀预处理出水 CN⁻ 约有 4.97% 的挥发去除。

[0046] 预处理废水经沉淀后,进行三段碱性氯化氧化。一段氯化氧化控制条件为 pH = 10.5 氢氧化钙用量 2.7kg/m³,次氯酸钠(有效氯 10%)5ml/L,反应时间 30min;二段氯化氧化控制条件为 pH = 7.0 硫酸用量 0.4kg/m³,次氯酸钠(有效氯 10%)8ml/L,反应时间 30min;三段氯化氧化控制条件为 pH = 7.0 硫酸用量 0.2kg/m³,次氯酸钠(有效氯 10%)3ml/L,反应时间 30min。

[0047] 一段、二段氯化氧化为一个串联反应过程,去除率为 98.17%,但出水中 CN⁻ 浓度仍高达 26.22mg/L;三段氯化氧化在二段的基础上继续氧化未完全的反应,此段去除率为 98.17%,最终出水 CN⁻ 浓度为 0.48mg/L。

[0048] 本废水处理工艺流程图如图 1 所示,废水处理结果及各段效率见表 1。CN⁻ 总去除率 99.91%,达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 一级标准。

[0049] 表 1 废水处理工艺各段处理效果

序号	工艺名称	pH	CN ⁻	
			浓度 (mg/L)	去除率 (%)
1	原水	11.0	563	
2	酸化沉淀	2.0	535	4.97
3	一段碱性氯化	10.5	/	/
4	二段碱性氯化	7.0	26.22	95.10
5	三段碱性氯化	7.0	0.48	98.17
	总去除率 (%)			99.91

[0050] [0051] 实施例 2 :

[0052] 本实例处理的含氰废水浓度为 600mg/L。具体步骤同实施例 1,只是控制参数不同,具体为:预处理时, pH 控制为 2.5;

[0053] 三段碱性氯化氧化。一段氯化氧化控制条件为 pH = 10 氢氧化钙用量 2.5kg/m³,次氯酸钠(有效氯 10%)6ml/L,反应时间 30min;二段氯化氧化控制条件为 pH = 7.2 硫酸用量 0.39kg/m³,次氯酸钠(有效氯 10%)10ml/L,反应时间 30min;三段氯化氧化控制条件为 pH = 7.1 硫酸用量 0.22kg/m³,次氯酸钠(有效氯 10%)5ml/L,反应时间 30min。

[0054] 废水处理结果及各段效率见表 2。CN⁻ 总去除率 99.93%,达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 一级标准。

[0055] 表 2 废水处理工艺各段处理效果

[0056]	序号	工艺名称	pH	CN-
[0057]	1	原水	10.68	631
	2	酸化沉淀	2.5	596
	3	一段碱性氯化	10.2	/
	4	二段碱性氯化	7.2	23.8
	5	三段碱性氯化	7.1	0.4
		总去除率 (%)		99.93

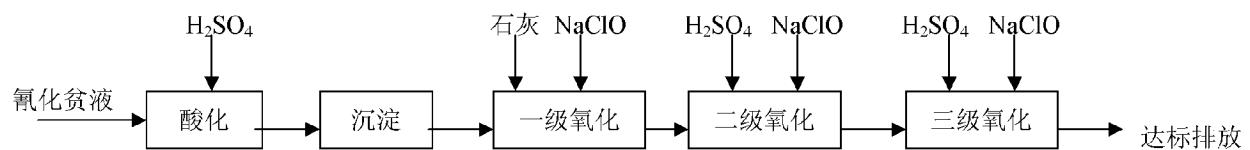


图 1