

# 小秦岭某金矿氰化废水处理试验

杨绍文,曹耀华,李琦,高照国

(国土资源部郑州矿产综合利用研究所,河南 郑州 450006)

**摘要** 采用碱氯法对小秦岭某金矿提金后的含氰废水进行了处理试验,实验室试验主要考察了药剂使用量、pH 值、反应时间等对除氰效果的影响。对  $\rho(\text{CN}^-)$  为 33.5 mg/L 和 22.5 mg/L 的含氰废水,经一次处理的试验结果表明,处理后水中  $\rho(\text{CN}^-)$  为 0.10 ~ 0.28 mg/L,  $\text{CN}^-$  去除率大于 99%, 低于国家  $\rho(\text{CN}^-) \leq 0.50$  mg/L 的排放标准,扩大试验在实验室试验最优条件下进行,达到了实验室试验同样的处理效果,对处理合格后的废水进行了返回系统使用试验,实现了处理后废水部分或一定时间内全部返回系统使用,局部实现了微氰废水零排放。

**关键词** 含氰废水;碱氯法;杂质处理;零排放

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1004-693X(2006)06-0053-04

## Experimental study on cyanide wastewater treatment at a gold mine in Xiaoqinling

YANG Shao-wen, CAO Yao-hua, LI Qi, GAO Zhao-guo

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450006, China)

**Abstract** The cyanide wastewater from a gold mine in Xiaoqinling was treated by alkaline chlorination process. Different variables, including the reagent consumption, pH, and reaction time, which affect the removal of cyanide, were investigated. The research shows that, when the concentration of  $\text{CN}^-$  in the wastewater are 33.5 mg/L and 22.5 mg/L, the process can effectively remove cyanide with  $\rho(\text{CN}^-)$  in the effluent being 0.10 - 0.28 mg/L, which is lower than the national discharge standard (0.50 mg/L), and 99% of  $\text{CN}^-$  is oxidized. The scale-up experiment under the same condition as laboratory experiment shows the same removal efficiency. The recycle of the treated cyanide wastewater is also studied by experiments. The wastewater after treatment can be partly recycled or within a certain time, and the zero discharge of cyanide wastewater is partially realized.

**Key words** cyanide wastewater; alkaline chlorination process; impurity treatment; zero discharge

随着黄河流域经济发展迅速,工业废污水排放量大幅度增长,如果将大量未经处理或达不到排放标准的废污水进入黄河干流,将加重该流域的水环境污染程度,形成“缺水——污染——更缺水”的恶性循环局面<sup>[1]</sup>。20 世纪 90 年代后期,黄河干流 IV 类、V 类及超 V 类河长占评价河长的 65% 以上,潼关断面水质常年处于 V 类或超 V 类。水质恶化,使黄河中下游地区水资源短缺矛盾进一步加剧,沿黄下游城镇的生产和生活用水受到严重威胁<sup>[2]</sup>。

小秦岭是我国黄金的主产区之一。由于氰化物浸金工艺稳定成熟,目前国内外黄金行业仍将氰化物作为选金的首选药剂,但氰化物剧毒,极少量的氰化物就会致人于死地。如果对含氰废水处理不合格便超标排放,甚至未经处理就直接排放,势必对周围环境特别是水资源造成污染,从而给人类以及整个生态系统造成严重危害。因此,在含氰废水排放之前应进行净化处理,对外排放的废水含氰量必须进行严格控制<sup>[3-4]</sup>。

通常按含氰废水中氰化物含量的多少分为高、中、低三种,其净化方法根据含氰废水的种类不同有多种,如酸化法、自然净化、碱性氯化法、二氧化硫-空气法、臭氧氧化法、活性炭吸附氧化和生物化学法等。国外多采用自然净化和二氧化硫-空气法净化含氰废水,碱性氯化法处理低浓度的含氰废水具有工艺简单、投资少的优点。

## 1 试验

### 1.1 试验原料、试剂

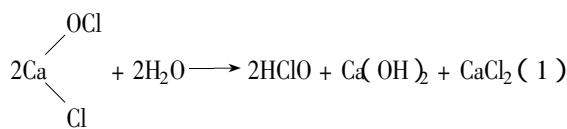
使用原料液为小秦岭某金矿经两种不同方法预处理并氰化浸金、锌粉置换后的含氰废水样,其废水中  $\alpha(\text{CN}^-)$  为 33.5 mg/L 和 22.5 mg/L, pH 值 9~10。试验使用试剂:pH 值调整剂(石灰);氧化剂(漂白粉)。

### 1.2 试验原理

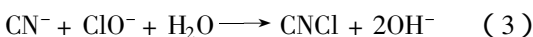
碱氯法处理含氰废水,其净化原理是采用氧化剂使废水中的氰化物氧化,使其变为微毒或无毒的物质,使处理后的水达到国家排放标准,外排或部分返回系统使用。通常在碱性条件下,用氯或氯的化合物将氰化物分解成无毒的氮气和二氧化碳气体,将氰根的毒性解除,使处理后溶液含氰低微。碱氯法常用的氧化剂有漂白粉、次氯酸钠、氯气和液氯等,由于漂白粉具有价格低、易操作等,因此本试验选用漂白粉作氧化剂。

用漂白粉  $[\text{Ca}(\text{ClO})_2]$  和液氯  $(\text{Cl}_2)$  净化含氰废水的机理相同,是在碱性介质中利用次氯酸根  $(\text{ClO}^-)$  强烈的氧化作用将氰化物氧化生成氰酸盐,如果废水中有足够的次氯酸或次氯酸盐,氰酸盐则继续氧化生成二氧化碳和氮气放出,从而将氰根的毒性解除。

反应式如下:

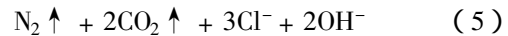


次氯酸根氧化氰根过程是分阶段进行的,第一阶段为局部氧化阶段:



局部氧化生成氰酸根  $(\text{CNO}^-)$ ,需保证溶液 pH 值为 10~11,因为中间产物氯化氰极易挥发,其毒性和氰化氢  $(\text{HCN})$  相当,只有在碱性较强的溶液中,  $\text{CNCl}$  才能与  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{CNO}^-$ ,在酸性溶液中  $\text{CNCl}$  很稳定,随废水排放造成二次污染。

第二阶段为完全反应阶段:



完全反应阶段通过添加试剂使氰酸根较完全地氧化成氮气和二氧化碳,此阶段 pH 值控制在 8 左右较为合适<sup>[5]</sup>。

### 1.3 试验方法

先向含氰废水中加入定量的调整剂调整 pH 值,再加入氧化剂进行氧化反应。反应分两阶段进行:局部氧化阶段和完全氧化阶段。局部氧化阶段需加入氧化剂或再加入调整剂,控制溶液 pH 值在一定范围内(10~11),以使反应顺利进行,该阶段是在碱性介质中利用次氯酸根强烈的氧化作用,使氰化物氧化成氰酸盐;完全氧化阶段是在一定时间内继续加入氧化剂或调整剂使溶液 pH 值在 8 左右,以保证氰酸盐离子继续被氧化,使溶液毒性降低到安全线以下或完全消失。 $\text{CN}^-$  含量采用蒸馏分析法进行测定。

### 1.4 试验原则流程

试验原则流程见图 1。

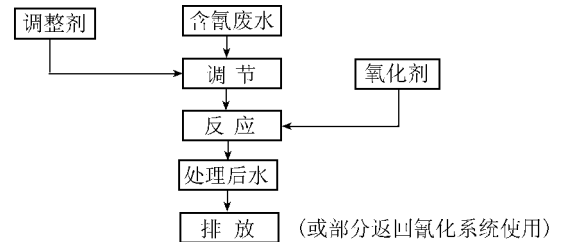


图 1 碱氯法处理含氰废水原则流程

### 1.5 试验结果

影响碱氯法处理含氰废水效果的因素很多,如药剂用量、pH 值、氧化时间、反应温度等,其中药剂用量和溶液 pH 值是主要影响因素,而 pH 值则是碱氯法处理含氰废水的关键。局部氧化阶段 pH 值低(偏向酸性)会产生剧毒的氯化氰气体放出,造成二次污染。完全氧化阶段控制适宜的 pH 值,有利于继续氧化生成氮气和二氧化碳,使溶液中氰含量低微。反应时间对含氰废水的处理不是孤立的,试验中 pH 值控制较好,反应时间短,反之时间会较长。反应温度不宜过高或过低,温度过高,降低氯在水中的溶解度,影响反应速度,因此试验选择在常温下进行。

由图 2~4 可以看出,选择氧化剂  $\text{Cl}^-:\text{CN}^- = 2 \sim 2.5$  (理论量的倍数),总时间 60~90 min、局部氧化阶段 pH 值 10~11、完全氧化阶段 pH 值 8 较为适宜。

该试验需要严格控制过程中的 pH 值,才能够达到在较短时间和较少试剂用量下取得高的杂质

CN<sup>-</sup>去除率 这点在图 4 的试验结果中得到验证。

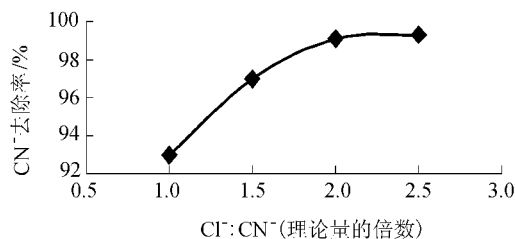


图 2 药剂用量对 CN<sup>-</sup>去除率的影响

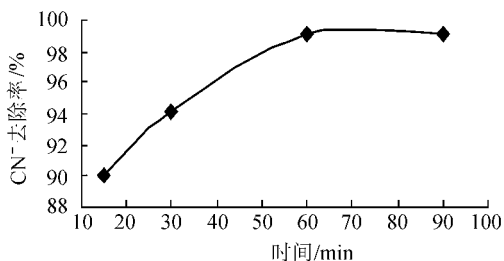
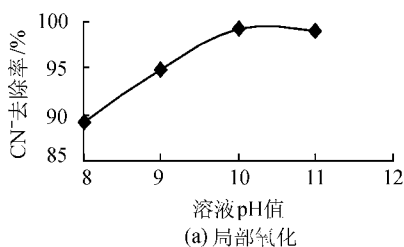
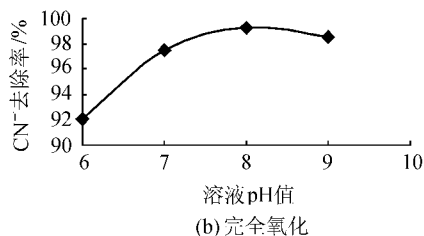


图 3 时间对氰化物去除率的影响



(a)局部氧化



(b)完全氧化

图 4 pH值对氰化物去除率的影响

## 1.6 扩大试验及结果

### 1.6.1 扩大试验

扩大试验规模为日处理含金原料 500 kg,日产含氰废水约 2 m<sup>3</sup>,废水处理试验为间断操作,早中两班,每班处理 2~3 罐,处理时间约 1.5 h。试验装置见图 5,扩大试验使用主要设备为:废水贮池 2 m<sup>3</sup>、搅拌槽 1 m<sup>3</sup>、调节槽 1 m<sup>3</sup>、反应池 1.5 m<sup>3</sup>、沉淀池 1.5 m<sup>3</sup>、

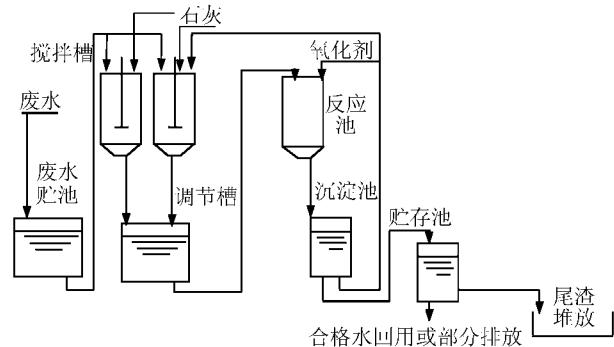


图 5 扩大试验装置

贮存池 1 m<sup>3</sup> 和各类输送泵等。

由图 5 可知,废水首先流入贮存池中,用泵打入搅拌槽内,加入石灰进行搅拌,调节 pH 值,然后入调节池继续稳定 pH 值,再用泵将废水打入反应池内,此时加入氧化剂,反应后入沉淀池,经检测废水中含氰浓度达到排放标准后可入贮存池,如未达到排放标准再次进入搅拌槽进行循环处理,直至检测合格后才能排入贮存池。

### 1.6.2 扩大试验结果

由表 1 看出,CN<sup>-</sup>去除率平均为 99.40%,加大氧化剂用量后 CN<sup>-</sup>去除率还可以继续提高。当 Cl<sup>-</sup>:CN<sup>-</sup>为 0.5 时,经处理后水已远低于排放标准。由表 2、3 结果均可以看出,不同含量的氰废水和处理后污水返回系统使用后再处理,均可达到与表 1 同样的杂质去除效果,说明该处理后水可以继续返回系统使用。

表 1 扩大试验 CN<sup>-</sup>去除率

Cl <sup>-</sup> :CN <sup>-</sup> (理论 倍数)	处理前		处理后		CN <sup>-</sup> 去除 率/%
	pH 值	$\rho(\text{CN}^-)$ (mg·L <sup>-1</sup> )	pH 值	$\rho(\text{CN}^-)$ (mg·L <sup>-1</sup> )	
0.50	10	33.5	7.5~8.5	0.28	99.16
0.50	10	33.5	7.5~8.5	0.28	99.16
2.25	10	33.5	7.5~8.5	0.21	99.37
2.25	10	33.5	7.5~8.5	0.22	99.34
2.50	10	33.5	7.5~8.5	0.13	99.61
2.50	10	33.5	7.5~8.5	0.10	99.70
平均				0.20	99.40

表 2 不同浓度废水 CN<sup>-</sup>去除率

Cl <sup>-</sup> :CN <sup>-</sup>	处理前		处理后		CN <sup>-</sup> 去除 率/%
	pH 值	$\rho(\text{CN}^-)$ (mg·L <sup>-1</sup> )	pH 值	$\rho(\text{CN}^-)$ (mg·L <sup>-1</sup> )	
0.50	10	22.5	7.5~8.5	0.15	99.33
0.50	10	22.5	7.5~8.5	0.12	99.47
2.25	10	33.5	7.5~8.5	0.20	99.40
2.25	10	33.5	7.5~8.5	0.22	99.34
平均					99.39

表 3 处理后溶液返回系统使用后再处理 CN<sup>-</sup>去除率

Cl <sup>-</sup> :CN <sup>-</sup>	处理前		处理后		CN <sup>-</sup> 去除 率/%
	pH 值	$\rho(\text{CN}^-)$ (mg·L <sup>-1</sup> )	pH 值	$\rho(\text{CN}^-)$ (mg·L <sup>-1</sup> )	
0.50	10	33.5	7.5~8.5	0.20	99.40
0.50	10	33.6	7.5~8.5	0.21	99.38
2.25	10	33.5	7.5~8.5	0.20	99.40
平均		33.5		0.20	99.40

### 1.6.3 处理费用估算

以处理每立方米含氰质量浓度为 33.5 mg/L 的废水计,废水处理合格费用约为:漂白粉 1~1.5 kg,石灰 0.8~1.2 kg,总费用 1.0~1.35 元。该废水处理操作由于对被处理料液的 pH 值控制较好,因此处理效果好,费用较低。

## 2 结 语

a. 针对小秦岭某金矿提金后的含氰废水,采用碱氰法处理,扩大试验和实验室试验结果相吻合,由于较好控制了工艺过程中溶液的 pH 值和其他条件,使该处理试验工艺简单、时间短、成本低、效果好。

b. 对该试验进行的不同浓度废水和处理后废水返回系统使用后再处理试验,达到了同样试验效果。该试验实现的废水处理部分或一定时间内全部返回系统使用,实现或局部实现了微氰废水零排放,对该类含氰废水的净化有较好的效果。

c. 本试验使用微氰废水返回系统试验次数不多,如在较长时间运行中控制同样  $CN^-$  去除率情况下,微氰废水全部返回系统使用时,溶液中其杂质含量应该会积累,可以通过稍加大试剂用量或需要进

(上接第 52 页)

### 2.2 正交实验讨论

通过以上单因素试验,说明 pH 值、搅拌时间、壳聚糖的浓度等几个因素对壳聚糖的混凝效果都有很大的影响。而且在单因素试验中,已经大致确定了几个因素的最适范围,设计了 3 因素 3 水平的正交实验以优化试验条件,其结果见表 2。

表 2 正交实验结果

实验编号	pH 值	壳聚糖浓度/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	搅拌时 间/min	出水 $\rho(COD)$ / ( $10^3 mg \cdot L^{-1}$ )	COD 去 除率/%
1	3.3	2250	10	6.27	49.5
2	3.3	2700	20	5.71	54.1
3	3.3	3000	30	3.61	71.0
4	4.3	2250	20	3.32	73.3
5	4.3	2700	30	3.71	70.1
6	4.3	3000	10	3.49	71.9
7	5.3	2250	30	4.85	61.0
8	5.3	2700	10	2.98	76.0
9	5.3	3000	20	3.97	68.1
极差 R	13.6	9.0	2.2		

从表 2 的实验结果可以看出实验 8 的条件将是壳聚糖絮凝的优化实验条件,在此最佳试验条件下,COD 去除率最高,出水 COD 质量浓度最低。

根据极差 R 的大小,得到对絮凝效果影响大小的主次关系为:pH 值→壳聚糖的浓度→搅拌时间,即 pH 值是影响实验的最显著因素。

## 3 结 论

a. 废水的 pH 值、搅拌时间、壳聚糖投加量及沉降时间均是影响絮凝效果的重要因素,当 pH 值为 5.3,搅拌时间为 10 min,壳聚糖质量浓度为 2700 mg/L,

行二次处理试验使其降至达标排放标准后再返回系统使用。

### 参考文献:

- [1] 姚党生,柴成果,张绍峰.黄河水污染原因、危害及防治对策[J].人民黄河,2004,26(5):31.
- [2] 郝云,尚晓成.黄河潼关—小浪底河段污染现状及治理对策[J].水资源保护,2001(2):45.
- [3] 王长友,祁金兵,张玲玲,等.臭氧氧化法处理金矿氰化污水的试验研究[J].辽宁化工,2004,33(8):446-447.
- [4] 邱廷省,郝志伟,尹艳芬.矿山含氰废水催化氧化处理试验研究[J].矿产综合利用,2004(4):27-30.
- [5] 张坤,房殿奎.黄金生产中含氰污水处理[J].矿产保护与利用,2000(6):46-48.

(收稿日期 2005-03-17 编辑 舒建)

沉降时间为 48 h 时,絮凝效果最佳,COD 去除率达 76.0%。

b. 壳聚糖是一种絮凝性能优良、开发应用前景广阔的新型水处理材料,它对味精废水的处理具有良好的效果,若将其与其他工艺联合使用并优化实验条件,出水有望达标。

### 参考文献:

- [1] 方士,李筱焕.吸附混凝——两段 SBR 法工艺处理味精废水的研究[J].浙江大学学报:自然科学版,2001,27(2):210.
- [2] 石振清,王静荣,李书申.味精废水处理技术综述[J].环境污染治理的技术与设备,2001,2(2):81-82-85.
- [3] 周能,蒋先明,黎庆涛,等.壳聚糖净化味精厂废水的研究[J].广西化工,1999,28(3):57.
- [4] 王永杰,李顺鹏,沈标,等.高效絮凝剂壳聚糖对味精废水的絮凝效果研究[J].中国沼气,1998,16(4):12-14.
- [5] 黄民生,朱莉.味精废水的絮凝——吸附法预处理实验研究[J].水处理技术,1998,24(5):299-302.
- [6] BAI Z H, ZHANG H X, QI H Y. Pectinate production by *Aspergillus niger* using wastewater in solid state fermentation for eliciting plant disease resistance[J]. Bioresource Technology, 2004, 95: 49-52.
- [7] FANG H H P, CHUI Ho-kwong, LI Yu-you. Effect of degradation kinetics on the microstructure of anaerobic biogranules[J]. Wat Sci Tech, 1995, 33(8):165-172.
- [8] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1997:97-99,102-103,153-155.

(收稿日期 2005-03-29 编辑 舒建)