

# 山东某金矿废水脱氰降 COD 的试验研究

隆 岗 陈 敏 徐兆鹏 温建波

(中矿金业股份有限公司, 山东 招远 265400)

[摘 要] 以山东某金矿高 COD、高氰废水为研究对象,以脱除废水中的 COD 和  $\text{CN}^-$  为目的,首先进行了探索性试验,对比了双氧水、次氯酸钠和臭氧的氧化效果,确定了臭氧氧化的有效性。随后考察了废水 pH 值、臭氧用量、反应温度和反应时间对臭氧氧化过程的影响并进行了优化。结果显示,在臭氧气流速度 1.5 L/min, pH = 11, 反应温度 45 ℃, 反应时间 90 min 的条件下, COD 和  $\text{CN}^-$  的脱除率分别能够达到 95.7% 和 96.2%, 满足废水回用要求。

[关键词] COD; 氰根; 含氰废水; 臭氧; 氧化效果; 脱除率

[中图分类号] TF803; X703

[文献标志码] B

[文章编号] 1008-5122(2021)04-0054-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2021.04.013

## A Test Study of Cyanide Removal and COD reduction for the Effluent of a Gold Mine in Shandong Province

LONG Gang, CHEN Min, XU Zhao-peng, WEN Jian-bo

**Abstract:** The effluent of a gold mine in Shandong has high COD and cyanide content. To remove/reduce these substances, a pilot test was carried out to compare the oxidation effect of hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and ozone, and the potency of ozone was verified. Then the effect of pH, ozone dosage, reaction temperature and duration upon the oxidation process were studied and optimization was conducted. The study showed that when ozone is injected at 1.5 L/min, with pH = 11, reaction temperature at 45 ℃ and reaction lasting 90 min, the removal efficiency of COD and  $\text{CN}^-$  can reach 95.7% and 96.2% respectively, which satisfied the effluent reuse requirements.

**Key words:** COD; cyanide; cyanide effluent; ozone; oxidation effect; removal efficiency

### 0 前言

山东某金矿为实现资源综合利用,对氰化尾渣进行了回收,采用的工艺路线为:尾渣先经硫酸破氰,然后进入选矿工序进行铁、铅、铜、锌的分离。此过程中产生了大量的含氰废水。由于当地水资源紧张,该水被循环用于浮选过程,经长时间积累,废水水质恶化,水中 COD、氰根和重金属等指标严重超

标,对金属分离和回收造成了不利影响。因此需要改善水质,脱除部分污染物尤其是 COD 和氰根后方能继续回用。

目前,针对废水中 COD 和氰根同步处理的研究相对较少,更多的是分别以二者为对象展开处理。从原理上来说,废水处理方法无外乎物理法、化学法、生物法以及上述几种方法的结合。无论是对有机废水还是含氰废水,物理法通常以吸附<sup>[1-2]</sup>、膜分离<sup>[3]</sup>、萃取<sup>[4-5]</sup>、蒸发<sup>[6-7]</sup>等手段为代表,更多以污染物的分离或富集为目的,并不改变其存在形态,要得到富含污染物的产物往往需要进行二次处理,因此物理法实质上只是一种中间处理手段。化学法和生物法则涉及污染物的降解,前者通过投加化学药剂,如双氧水<sup>[8]</sup>、次氯酸

[收稿日期] 2021-03-17

[作者简介] 隆岗(1987—),男,山东无棣人,硕士,工程师,主要从事黄金选冶技术管理和新技术研发工作。

[引用格式] 隆岗,陈敏,徐兆鹏,等. 山东某金矿废水脱氰降 COD 的试验研究[J]. 有色冶金节能,2021,37(4):

钠<sup>[9]</sup>、芬顿试剂<sup>[10]</sup>、臭氧<sup>[11-12]</sup>等,在合适的条件下实现污染物的去除;后者则利用微生物的生命活动,在其新陈代谢过程中完成污染物的降解<sup>[13-14]</sup>。此外,一些学者在处理过程中引入了紫外线<sup>[15]</sup>、超声波<sup>[16]</sup>、微波<sup>[17-18]</sup>等手段,但强化效果各有优劣。本文以前述废水为研究对象,为脱除其中的COD和氰根,首先探索性地对比了不同

氧化剂的处理效果,确定了以臭氧高级氧化为主的技术路线,并在此基础上进行优化,确定最佳反应条件。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

试验所用水样的基本性质见表1。

表1 高COD含氰废水的性质

| 指标 | pH(无量纲) | CN <sup>-</sup> | COD  | Na <sup>+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | NH <sub>3</sub> -N | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|----|---------|-----------------|------|-----------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|-----------------|-------------------------------|
| 数值 | 8.55    | 750             | 8230 | 4400            | 454              | 609              | 5.8              | 234                | 5219            | 2560                          |

从表1可以看出,该废水性质较为复杂,除含有大量的有机物和CN<sup>-</sup>外,还有大量的盐分,同时还含有一定量的Ca<sup>2+</sup>和氨氮,其他重金属离子主要检出Cu<sup>2+</sup>,达到将近0.5g/L。废水中的物质对回用有较大影响的是COD和CN<sup>-</sup>,二者需分别降低至1000mg/L以下和50mg/L以下,即去除率分别达到87.8%和93.3%以上时,废水才能继续回用。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 药剂氧化试验

取废水200mL倒入烧杯,将烧杯置于磁力搅拌器上,在搅拌条件下加入预先配制好的浓度为1mol/L的NaOH溶液,调节pH值至9~10,后加入一定量的双氧水、次氯酸钠或臭氧,继续反应60min后,取样测定水中COD和CN<sup>-</sup>,计算脱除效率。

#### 1.2.2 臭氧氧化试验

取600mL水样倒入三口烧瓶中,随后将烧瓶置

于可控温的水浴锅中,用10%的硫酸或1mol/L的NaOH溶液调节废水pH,在机械搅拌条件下,通过微孔曝气头通入臭氧进行反应,一段时间后,取样检测水中COD和CN<sup>-</sup>含量,计算脱除效率。试验所用臭氧气源为纯氧气,臭氧发生器额定最大臭氧浓度为120mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 探索性试验

考虑到酸性条件下,氰根容易挥发,使处理过程变得复杂,故在探索性试验中,仅调节pH值为9~10,其他试验条件固定为温度25℃、反应时间60min,考察不同氧化剂种类对COD和氰根的脱除效果,试验结果见表2。其中,双氧水(30%分析纯)用量为每100mL废水添加的体积,次氯酸钠则为每100mL废水添加的质量。

表2 废水探索性试验结果

| 氧化剂种类与用量 | 双氧水/% |      | 次氯酸钠/% |     | 臭氧/L·min <sup>-1</sup> |      |
|----------|-------|------|--------|-----|------------------------|------|
|          | 0.5   | 1    | 2      | 4   | 0.5                    | 1.0  |
| COD脱除率/% | 3.2   | 4.7  | 1.5    | 0.8 | 22.5                   | 43.7 |
| 氰根脱除率/%  | 21.5  | 25.7 | 0.4    | 1.2 | 31.3                   | 45.6 |

从表2可以看出,双氧水和次氯酸钠的处理效果并不理想。其中,双氧水对氰根具有一定脱除效果,但对COD的降解几乎不起作用;而在次氯酸钠作用下,COD和氰根脱除率均不足2%。其原因应是废水中存在一定量的氨氮,氨氮优先与次氯酸钠发生了反应所致。鉴于臭氧对COD和氰根有明显的同步脱除作用,以下就该过程的氧化条件展开考察和优化。

### 2.2 废水pH值对臭氧氧化效果的影响

一般认为,臭氧氧化有两种方式:一是直接氧

化,即臭氧分子本身与污染物发生反应,将其降解;二是间接氧化,即由臭氧经诱导释放出的活性自由基来实现氧化。在水溶液体系中,pH值是影响臭氧产生活性自由基的重要因素,因此,有必要对此进行考察。废水pH值对臭氧氧化效果的影响如图1所示。其他试验条件固定为:臭氧气流速度1L/min,反应时间60min,反应温度25℃。

从图1可以看出,臭氧对COD和CN<sup>-</sup>的脱除具有不同趋势。对COD而言,随pH值升高,脱除率先升高,随后降低。在中性和酸性条件下,臭氧

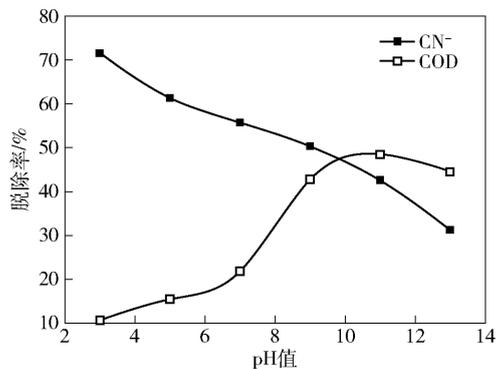


图1 废水 pH 值对臭氧氧化效果的影响

对 COD 去除效果并不明显。pH = 3 时, COD 去除率仅约 10%; pH 升高至 7 后, COD 脱除率升高至 21.8%; 随后随着 pH 值升高, COD 脱除率迅速提升; 当 pH 达到 11 后, COD 脱除率也达到最高, 为 48.5%。

CN<sup>-</sup> 的脱除率则随 pH 值升高而逐步降低。当 pH = 3 时, CN<sup>-</sup> 的脱除率可以超过 70%; 而 pH 值升高至 13 时, CN<sup>-</sup> 的脱除率降低到至 30% 左右。

从上述现象可以推断, COD 的脱除更依赖于臭氧的间接氧化, 而 CN<sup>-</sup> 可直接被臭氧氧化。同时也应注意到, 酸性条件下 CN<sup>-</sup> 可以 HCN 的形式存在, 其部分脱除也可能是随曝气而得到挥发。当溶液碱性加强后, 一方面 CN<sup>-</sup> 与溶液中的 Cu<sup>2+</sup> 络合, 提高了氧化难度; 另一方面 COD 竞争性的氧化得到加强, 消耗了臭氧, 如此导致了 CN<sup>-</sup> 脱除效果的降低。考虑到碱性条件更利于二者的同步氧化, 且无 HCN 逸出的风险, 以下试验将废水的 pH 值设为 11。

### 2.3 臭氧用量对氧化效果的影响

臭氧用量对废水氧化脱除 COD 和 CN<sup>-</sup> 效果的影响如图 2 所示。其中, 臭氧用量以臭氧气流速度来表示, 其他试验条件固定为: pH = 11, 反应时间 60 min, 反应温度 25 °C。

从图 2 可以看出, 臭氧用量对氧化效果具有明显的影响。COD 和 CN<sup>-</sup> 的脱除率均随臭氧气流速度的增大而提高。当臭氧气流速度为 0.5 L/min 时, COD 和 CN<sup>-</sup> 的脱除率分别仅为 30% 和 25% 左右; 当臭氧气流速度达到 2.5 L/min 时, 二者的脱除率均超过了 90%。考虑到臭氧成本较高, 臭氧流量设为 1.5 L/min, 进行后续优化试验。

### 2.4 反应温度对臭氧氧化效果的影响

实际工程中, 废水在前段回用工序中升温, 出水

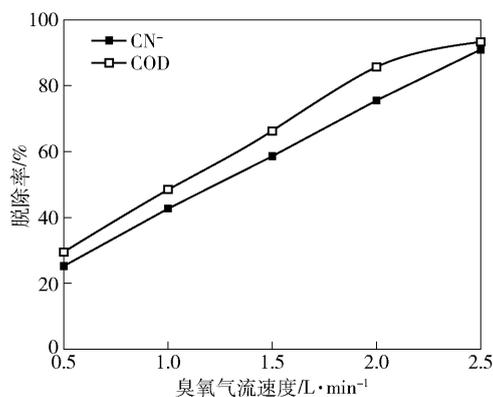


图2 臭氧用量对臭氧氧化效果的影响

温度为 40 ~ 50 °C, 因此, 有必要考察温度的影响。温度对氧化效果的影响如图 3 所示, 其他试验条件固定为: 臭氧气流速度 1.5 L/min, pH = 11, 反应时间 60 min。

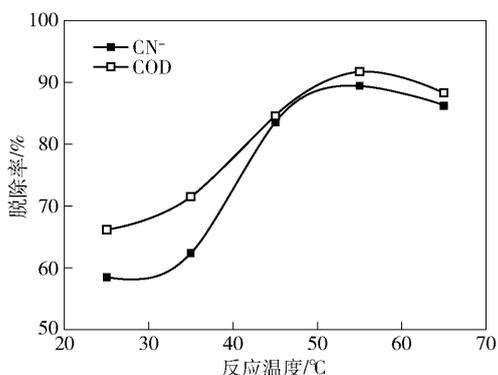


图3 反应温度对臭氧氧化效果的影响

图 3 表明, 反应温度对臭氧氧化效果具有明显的影响。COD 和 CN<sup>-</sup> 的脱除首先随温度的升高而升高, 随后出现降低。当温度为 25 °C 时, COD 和 CN<sup>-</sup> 的脱除率分别为 66.2% 和 58.5%; 当温度升高到 55 °C 时, 二者的脱除率均达到 90% 左右; 当温度进一步升高时, 脱除率出现降低的趋势。这是因为在本体系中, 温度的变化影响到两个方面的反应, 即 COD 及 CN<sup>-</sup> 的去除和臭氧的分解。随着温度的升高, 臭氧自身的分解也会加快, 当温度达到 65 °C 时, 臭氧分解产生的负面效应已经影响到了其对污染物的氧化, 导致氧化效果减弱。综合考虑, 反应温度选择为 45 °C。

### 2.5 反应时间对臭氧氧化效果的影响

反应时间对废水氧化脱除 COD 和 CN<sup>-</sup> 效果的影响如图 4 所示, 其他试验条件固定为: 臭氧气流速度 1.5 L/min, pH = 11, 反应温度 45 °C。

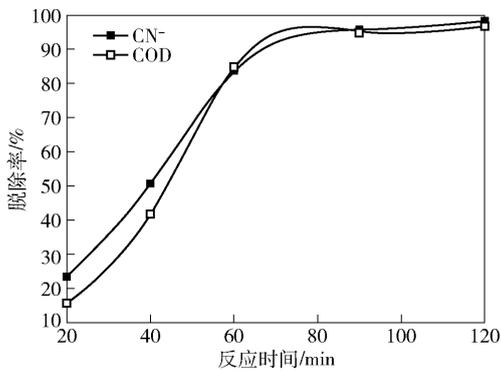


图4 反应时间对臭氧氧化效果的影响

从图4可以看出,时间对臭氧氧化效果的影响明显,COD和CN<sup>-</sup>的脱除率都随着反应时间的延长而提高。同时也能看出,在60 min时反应即已脱除了80%左右的污染物;在随后的30 min内,二者的脱除率仅仅上升约10%,达到90%以上;继续延长反应时间,脱除效果提升不明显,说明此时已经接近氧化反应的极限。因此,最佳反应时间选择为90 min。

## 2.6 最佳反应条件的确定

根据以上试验结果,结合工程实际情况,确定反应最佳条件为:臭氧气流速度1.5 L/min, pH=11, 反应温度45℃, 反应时间90 min。此时,COD和CN<sup>-</sup>的脱除率分别达到95.7%和96.2%,废水中COD和CN<sup>-</sup>余量分别为350 mg/L和28.6 mg/L,其中COD指标已经远远优于回用要求。

## 3 结论

本文采用双氧水、次氯酸钠和臭氧等物质开展了高COD高氰废水中COD和CN<sup>-</sup>的氧化脱除研究,确定了臭氧氧化的有效性,进而考察了废水pH值、臭氧用量、反应温度和反应时间对臭氧氧化过程的影响,并进行了优化,最终废水中的COD和CN<sup>-</sup>含量达到了废水回用的要求,并得出如下结论:

1) 金矿废水含盐量高,性质复杂,采用双氧水和次氯酸钠氧化除COD和CN<sup>-</sup>的效果都不佳。

2) 采用臭氧高级氧化能够同步氧化废水中的COD和CN<sup>-</sup>,CN<sup>-</sup>在碱性条件下的氧化效果相对较差。

3) 在臭氧气流速度1.5 L/min、pH=11、反应温度45℃、反应时间90 min的条件下,COD和CN<sup>-</sup>的脱除率分别能够达到95.7%和96.2%,满足回用要求。

## [参考文献]

- [1] 马红周,杨明,兰新哲,等. 活性炭吸附酸化后的含氰废水试验研究[J]. 黄金,2007(9): 56-58.
- [2] 李雅,刘晨明,石绍渊,等. 膜吸收法处理黄金冶炼含氰废水的试验研究[J]. 黄金,2017,38(3): 71-75,85.
- [3] 赵少康,刘峰彪,郑曦,等. 膜浓缩-酸化法联合工艺处理黄金生产企业含氰废水的研究[J]. 价值工程,2015,34(33): 212-214.
- [4] 孙旭辉,张万友,张晶,等. 用超临界CO<sub>2</sub>萃取技术处理高浓度有机废水[J]. 工业水处理,2006(12): 53-56.
- [5] 王庆生,黄秉和. 胺萃取法处理含氰废水工艺的研究[J]. 环境科学研究,1998(4): 3-5.
- [6] 张帆,王欲晓,庄严,等. 多效蒸发处理高盐有机废水进展[J]. 云南化工,2018,45(10): 12-14.
- [7] 李方天,李林,刘金勇. 蒸发技术在高盐有机废水处理中的应用[J]. 山东化工,2018,47(7): 186-187.
- [8] 范景彪. 双氧水氧化处理某金矿含氰废水试验研究[J]. 现代矿业,2020,36(10): 225-227.
- [9] 曾平生. 次氯酸钠在低浓度含氰废水处理中的运用[J]. 石油化工安全环保技术,2010,26(3): 52-55,69-70.
- [10] 徐忠敏,翁占平,李俊杰,等. 催化氧化电解-芬顿络合沉淀法处理高浓度含氰废水的半工业化试验研究[J]. 黄金,2018,39(4): 71-74.
- [11] 彭新平,沈怡,欧阳坤,等. 含氰废水臭氧氧化处理试验研究[J]. 矿冶,2018,27(1): 69-72.
- [12] 吴铃,楚金澄,李延吉. 臭氧氧化法处理含氰废水工艺的系统优化[J]. 黄金,2016,37(7): 69-75.
- [13] 刘强,杨凤,王秀美,等. 微生物处理含氰废水的试验研究[J]. 黄金,2010,31(1): 47-50.
- [14] 田春,李佰林,张通,等. 微生物处理金矿含氰废水的菌种筛选[J]. 内蒙古工业大学学报(自然科学版),2002(4): 263-266.
- [15] 尹辉,赵明斌,王铁成,等. UV-Fenton法处理酸性含氰废水的试验研究[J]. 工业用水与废水,2011,42(3): 21-23.
- [16] 李思岐,车丽君,王晓雪,等. 超声波技术在有机废水处理中的研究进展[J]. 应用化工,2017,46(7): 1405-1408.
- [17] 张评,冯权莉. 微波-活性炭处理有机废水的研究进展[J]. 化学研究,2019,30(3): 324-330.
- [18] 唐瑜钟,卢伟,王丹丹,等. 微波辅助芬顿快速氧化复杂有机废水应用研究[J]. 广东化工,2018,45(24): 15-16,4.