

含氟污水的处理

徐 乃 娟 编译

北京矿冶研究总院情报室
中 国 选 矿 情 报 网

一九八五年一月

前 言

环境保护是我国的一项基本国策，在发展生产，实现经济效益、社会效益的同时，创造一个清洁、优美、安静的工作生活环境是我们的责任。

选矿厂常用的浮选药剂中，最毒的是氰化钾或氰化钠，每浮选一吨铅、锌矿石，要排出4.5~6.5立方米的污水，内含氰化物20—50克，平均浓度约为4~10毫克/升，采用氰化法的金、银选矿厂就更甚了，这严重地污染了土质和水质，故含氰污水的净化是某些选矿厂当前存在的主要问题之一。因此必须用各种先进方法净化含氰污水以达到保护环境的目的。现将八十年代某些外文期刊、专利及特种文献中有关含氰污水处理的一些文献编译汇集成文

集。

本文集共收编十八篇文章，综述性文章一篇，内容包括含氰污水净化新方法、设备及经济评价。

由于编译者水平所限，差错在所难免，请读者批评指正。

文集由梁淑珍工程师技术校对。

编译者

一九八五年一月

目 录

含氰污水处理新工艺介绍.....	(1)
高浓度含氰废液的电解、脱氧、蒸馏.....	(12)
用结晶状过硫酸铵分解高浓度氰.....	(25)
用铜盐处理含氰污水.....	(29)
选矿厂污水净化的几种方法.....	(33)
含氰污水的碱式氯化处理.....	(36)
污水净化的几种方法和回水的利用.....	(41)
液氯净化含氰污水.....	(48)
列宁诺戈尔斯选矿厂回水使用经验.....	(52)
含氰浓密机溢流的处理.....	(56)
对活性氯净化含氰污水的几点看法.....	(59)
离子交换法处理含氰污水.....	(63)
选矿厂含氰污水的净化吸附回收有用成分.....	(67)
含氰污水的臭氧、电解和脱氧处理.....	(73)
臭氧法净化含氰污水.....	(76)
氰化物的蒸馏净化.....	(81)
电化学氧化法处理含氰污水.....	(83)
沉淀—浮选法优先浮选分离废水中的Cd—CN和Zn— CN络合物	(86)
镀银氰化废液的利用.....	(102)

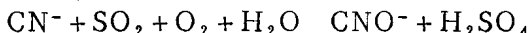
含氰污水处理新工艺介绍

目前，处理含氰污水的方法可概括为化学法、电化学氧化法、离子交换、生物法、和活性污泥等方法。化学沉淀、碱式氯化、臭氧、解吸等方法均属化学法范畴。当前在工业上多采用碱式氯化法处理含氰污水，该法固然生命力很强，但存有许多缺点，主要是硫氰酸盐在形成氰化物前被氧化成氯化氰，造成排放液污染、除铁氰络合物效果差、水中残留的 $\text{Fe}(\text{CN})_3$ 具有释放出游离氰化物的潜在危险，此外药剂消耗也多，在经济上不甚合算。由于人们对环境保护的要求日益强烈，推动了污水处理技术的发展，各种新方法不断出现，目前引人注目的方法有 SO_2 空气工艺、液膜法和辐射等方法。

一、 SO_2 空气工艺

所谓 SO_2 空气工艺就是在 $\text{pH}=7\sim 10$ 下，用二氧化硫、石灰、空气等原料和少量 CuSO_4 做催化剂处理含氰污水。

SO_2 空气工艺的反应化学原理可假定为：



大部分 CN^- 被氧化成无毒的 CNO^- 而除掉。废水中有铁氰络离子时，铁被还原成 Fe^{++} 并形成 $\text{Me}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$) 沉淀，此时也除掉了部分 CN^- 。 Cu^{++} 对氰离子和含氰络离子的氧化有催化作用。在 pH 为9—10时

Cu^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , Ag^+ , Au^{+++} 等金属离子形成氢氧化物沉淀而析出。

在试验室研究过程中,研究了影响除 CN^- 、 CNS^- 、金属氰化络离子的因素、各种因素对反应的影响及如何防止发生付反应的问题。在试验室试验基础上又做了半工业和工业试验。

半工业试验流程如下:

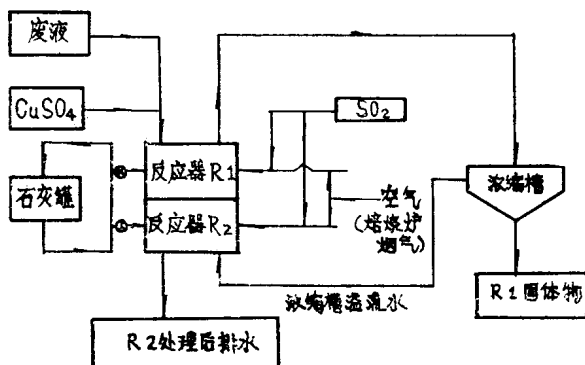


图1 半工业试验流程

试验设备是用两台改造的体积为2米³浮选槽作反应器、一台50米³浓密槽和一台3米³石灰罐。液体SO₂由一个一吨的贮罐供给,通过SO₂流量计与空气混合,再喷入各反应器。空气由压缩机供给,按每台反应器的压差确定其流量。每台反应器的空气最大输入量为4米³/分、SO₂280克/分。从反应器分出的液体,流量为0—302.8升/分。反应器上罩有盖板,板的一侧有一个孔。每台反应器应保持微负压,气体排入与工厂排烟系统相连的管道系统。

反应器的pH通过加石灰乳调整。石灰乳由石灰贮罐出来在一个闭路系统中循环。

反应器№1与№2是阶梯式安装。连续运转，不除中间产物，如需要除去中间产物时，将反应器№1的溶液泵入浓密槽，浓密槽溢流自流入反应器№2。反应器№2尾液泵入尾矿池。硫酸铜催化剂由可调流量泵泵入直径5.1厘米的管道中。半工业试验结果列于表1。

半工业试验结果

表 1

除去中间固体	处理液	pH	成分 (毫克/升)					药剂加入量 (克/克CN _T)		
			CN _T	Cu	Ni	Fe	Zn	Cu	SO ₂	石灰
不 去 除	废液	9.5	780	54	36	94	76	0.13	—	—
	R1	9.0	37	24	14	3	<0.2	—	3.5	5.3
	R2	9.5	12	2	5	0.7	<0.2	—	0.5	0.8
去 除	废液	10.5	900	57	33	87	78	0.11	—	—
	R1	9.0	53	50	4	6	<0.2	—	3.0	4.5
	R2	10.0	2	2	<0.5	<0.5	<0.2	—	0.4	0.6

由表可看出：

1. 排出的残液中的CN_T⁻含量在整个处理过程稳定在1.3毫克/升以下，常常连续24小时低于0.7毫克/升。CN_w⁻(弱酸游离氰化物)含量低于0.5毫克/升，经常在0.2毫克/升以下；

2. Fe在反应器№1中几乎全部沉淀，溶液中的含量在0.2毫克/升以下；

3. SO₂耗量3.8克/CN_T废液，Ca(OH)₂5.7克/CN_T废

液。

此后又作了工业试验，试验对象是某一选金厂的贫液和尾矿，反应器体积为6米³，溶液每分钟以100~400速度流入反应器。处理后用苦味酸法分析得知废液的CN_P含量低于0.1毫克/升，残留的铁氰离子在0.2毫克/升以下。

从半工业和工业试验结果看，SO₂空气法可以处理多种工业废水。其优点是：

1. 可以除去游离和络合的氰化物，特别是与铁络合的氰化物，处理后的废水氰化物总量(CN_T)低于1毫克/升；
2. 在室温下可进行高速反应；
3. 硫氰化物在适宜条件下氧化缓慢，故药剂消耗量少；
4. 用焙烧炉烟气或廉价单质硫燃烧的烟气作氧化剂成本低。

二、液膜法

液膜法是处理工业废水的一种有发展前途的方法。其实质就是去矿化法，由于它没有选择性，可以减少总的盐渍量，并获得富集的溶液。液膜法包括电渗析、渗析、逆渗析、超滤、透过液膜蒸发、离子交换渗析。

液膜法的特点是设备结构简单、经济、可在环境温度下连续操作、处理过程全部自动化。既可用于有色冶金企业中的闭路供水系统和选矿厂、冶炼厂的回水系统也可用于盐渍污水排放前的去矿化过程。

液膜是含离子交换活性基的离子交换材料做的薄膜，活性基在水中能解离，分散在穿透液膜的毛细孔中。毛细孔大

约为 10^{-8} — 10^{-7} 毫微米，所以离子交换膜在常压下是不渗水的。常用的离子交换膜有阳离子、阴离子和双极性膜。

阳离子和阴离子交换膜是交叉使用，在压滤机中组成浓、稀两个区段。

据报导苏联生产的液膜是用热塑料聚合物粘合成矩形的柔软的电影，其机械强度高、选择性强、电阻低，使用寿命大约3—5年。膜的主要性能列于表2。

离子交换膜的主要性能

表 2

牌 号	厚度，毫米	交换容量 毫克—当量/克	0.1标准 NaCl溶液 中的选择性	电阻，欧姆/厘米 ²		破 裂 强 度，帕巴
				电阻	表面电阻	
			阴离子膜			
MA-40	0.5—0.7	2—4.4	0.94	200—250	12—17	12—13
MA-100	0.3	2—2.3	0.97	150—180	3.5—6.0	12—14
A-4	0.6	3.5	0.93	—	—	—
PMA	0.1	5	0.96	104	1	8
			阳离子膜			
MK-40	0.4—0.7	2.3—2.5	0.96	180—203	9.8—16.2	12—15
MK-100	0.3	2.5—2.8	0.97	120—150	2.4—5.0	12—15
K-2	0.6—0.7	2	0.96	—	—	—
PMK-10	0.3	1.9	0.86	208	6.3	13

离子交换膜在溶液中按离子交换平衡规律与离子相互作用。膜的导电率—离子函数与离子平衡，阳离子膜对阳离子是选择性的，阴离子膜对阴离子是选择性的。

据了解我国尚无定型的离子膜出售，试验时由自己制备，多用民用煤油和表面活性剂（Span-80）组成，内相为NaOH水溶液。

我国目前正在研究用液膜法净化含酚废水和含铜废水，尚未见用于净化含氰废水。

但据报导苏联用液膜法中的电渗析法净化选矿厂和金回收厂的含氰污水（浓密机溢流和脱金废液），不但除氰效果较好，而且还可以附带回收有用成分。

苏联哈萨克选矿研究院对含氰浓密机溢流做的试验证明，溢流中的可溶性成分（包括氰化物）94—98%可以变成电渗析的浓缩物，净化的溶液量为92—94%，浓缩物的体积为溢流的6—8%。按试验室试验数据，每立方米溶液的单位能耗为27—42瓩·小时/米³。电渗析浓缩物含氰化物15—20克/升、铜8克/升、锌1—2克/升，可用蒸馏法处理。

从哈萨克选矿研究院的试验看，用液膜法净化污水特别是在净化含氰污水方面还是一个新课题。该法对于电能较发达的国家较为适宜，对于电能缺乏而又昂贵的国家是否适宜必须根据具体情况而定，但是它作为一种净化方法是值得进一步试验研究的。

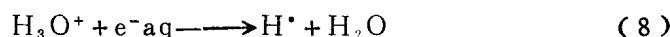
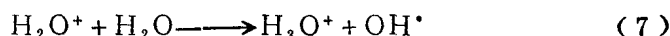
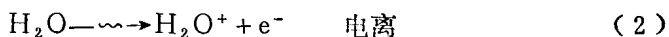
三、辐射方法

所谓辐射法处理污水，就是利用高能核射线（例如 β 、 γ 射线或加速的电子束等）对水中污染物质和有害细菌微生物直接或间接作用，使之产生一系列常规方法难以引发的物理化学及生物学变化，进而达到消毒净化污水的目的。

利用辐射法处理污水，首先必须有能产生电离射线的辐射源，目前可供选择的辐射源有 ^{60}Co 放射性同位素、 ^{137}Cs 裂变产物同位素、电子加速器、反应堆辐射回路和废核燃料与废物固化体。

辐射法处理废水的机理就是利用射线与水中污染物的直接和间接作用，使之发生一系列物理、化学和生物学变化，使废水中有机物氧化分解、变性或聚合，从而达到净化目的。

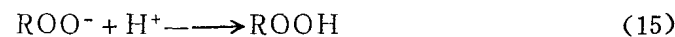
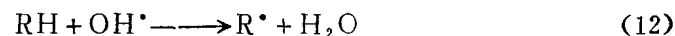
水受电离辐射作用后，首先是水被激发电离，继而产生一系列性质极为活泼的中间辐解产物，如 $\text{OH}^\bullet$ 、 $\text{H}^\bullet$ 、水合电子 e_{aq}^- 及 H_2O_2 等。



当水溶液中含有溶解氧时，还原性很强的氢原子 $\text{H}^\bullet$ 和水合电子 e_{aq}^- 又同氧反应，生成强氧化性的物质 O_2^- ：



因此，水中有有机物 (RH) 在有氧存在时发生下列反应：



最后有机物被氧化分解成二氧化碳和水。将得到的氧化量换算成每兆拉德辐射剂量下减少的COD和TOC的值, 则为:

COD减少量: 113ppm/兆拉德*

TOC减少量: 12—16ppm/兆拉德

当水中没有溶解氧时, 有机物RH发生如下反应, 从而使有机物辐解变性。



在某些被聚合物单体污染的废水中, 水辐解生成的自由基 $H^{\bullet}$ 和 $OH^{\bullet}$ 浸入单体分子, 加到聚合的分子上, 使之开始成链, 引发单体聚合反应, 进而形成沉淀物, 达到净化目的。

辐射法又分成辐射聚合法和辐射氧化法。辐射聚合法多用于处理丙烯腈单体污染废水、聚酯生产废水和玻璃纤维增强塑料生产废水。辐射氧化法多用于处理聚乙烯醇废水、邻苯二甲酯废水、含铁、铬废水、含酚废水、含表面活性剂等废水, 对于含氰废水的氧化分解效果更为明显。

据报导美国在试验过程中观测到, 对于2.6克/升的含氰废水, 在剂量率为 1.74×10^5 拉德/小时下连续鼓氧辐照20小时, 氰化物只有少量降解, 而对于0.026克/升的含氰废水, 只需1小时便完全分解 (即总吸收剂量为 1.74×10^5 拉德)。

*拉德: 辐射剂量单位。每克物质吸收100尔格的辐射能为1拉德。

*G值, 即物质吸收100电子伏特辐射能后, 所生成或消失的分子数。

计算后的反应G值为4—8。意大利利用 ^{137}Cs — γ 射线辐照10—75ppm的含氰化物溶液，剂量率为 0.717×10^6 伦琴/小时，溶液 $\text{pH} = 9$ ，总剂量为0.2—2.0兆拉德时，溶液中氰化物完全分解。估计每分解1000克 CN^- ，大约需耗资1250里拉（2美元）。氰化物分解过程中水的COD值也降低。例如美国用模拟含氰废水，在曝气下，总吸收剂量达1兆拉德时，COD值降低80%。试验研究表明，在温度为26—75℃和一定的充氧条件下，于 1.74×10^4 伦琴/小时的剂量率下辐照0.5—45毫克/升的含氰废水，总吸收剂量为0.4兆拉德就能使氰化物完全分解。日本用 1.5×10^5 伦琴/小时剂量率照射含氰化钾废水，60—80分钟后，氰化物全部分解。由此可见氰化物的辐照分解受其浓度或氧的影响。

目前，苏联也正研究辐射法处理含氰废水的问题。建了一个半工业规模的 ^{60}Co 辐照装置，辐射源强度6.1万居里，总容积12米³，设计处理能力200米³/天。试运行结果，净化1米³含氰废水的成本为2.1卢布。

由此看来，辐射法较有前途，其特点是工艺过程干净、省能、没有二次污染，初建时一次性投资较高，但是由于其装置小而简单，从长远上看是经济的。

四、离子交换

离子交换法可以回收高价成分，使净化的污水达到有效容许浓度，从而返回生产过程或回水系统再用。

离子交换树脂的基本物理化学特性是交换容量、膨胀性、孔隙度、选择性和机械强度。

在工业上使用时应当注意无论在常温还是高温下，离子

交换树脂应该是不溶于水和酸、碱性水溶液。用不溶性原料合成树脂就能保证树脂的不溶性和化学稳定性。用于矿浆过程时，树脂须有抗磨损和冲击负荷的高机械强度。增加树脂基体中键合剂就能提高离子交换树脂的机械强度。

就离子交换剂的结构而言，可分磺基类 SO_2H_2 的强酸性阳离子交换剂和含季胺的强碱性阴离子交换剂；含羧基 COOH 和在 $\text{pH} > 7$ 时可以离解的苯酚基弱酸性阳离子交换剂和 $\text{pH} < 7$ 时离解的含伯胺基 NH_2 、仲胺基 NH 弱碱性阴离子交换剂；强弱酸或强弱碱混合的离子交换剂。

苏联生产的有AM、AMII、AM—2Б、AB—17、AB—29、AII—2、KB—2等。日本生产的强酸性阳离子交换剂有SK1B、SK110、PK212、PK216、PK220和WA10、WA11、WA20、WA30等弱碱性阴离子交换剂。

过去是单用某一种离子交换剂。据报导，苏联、日本和美国都在研究混合用强酸性阳离子交换剂和弱碱性阴离子交换剂处理含氰废水问题。

以镀金废液为例，使镀金废液通过强酸性阳离子交换剂和弱碱性阴离子交换剂混合床层，废液中的铜、锌、铁、镍等各种金属氰络合物以阴离子氰络合物状态被混合床层中的弱碱性阴离子交换树脂吸附，而镍、铬、锌、铁、钠、钾等金属则以阳离子状态被强酸性阳离子交换剂吸附。废液中有铬酸及重铬酸时，这些金属很易被弱碱性阴离子交换剂捕捉。

苏联兹良诺夫斯克选矿厂用浓密机溢流作了试验。溢流进行碳吸附后用AB—17 $\times$ 10阴离子交换剂处理。阴离子化以后的溶液含铜0.8毫克/升、 Zn 2毫克/升、游离氰化物40

毫克/升，仍返回选矿厂使用。金回收率达100%、铜95%、锌93%、氰化物83%。

日本采用的是三个吸附柱，高150厘米、直径40厘米，三个柱并联安装。第一个柱装100升活性炭，第二个柱装50升H型强酸性阳离子交换树脂PK216和50升OH型弱碱性阴离子交换树脂WA10，第三个柱装OH型强碱性离子交换树脂PA44。

以上介绍的方法各有利弊，大多还处于试验研究阶段，并且臻成熟和完善。但每种方法都有其竞争能力，究竟那种方法更好，有待工业生产验证。

参 考 文 献

〔1〕国外黄金参考，1983，№5，10。

〔2〕Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии，1983，98。

〔3〕工业水处理，1984，№1，2。

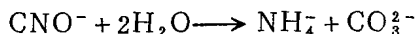
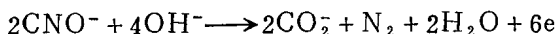
高浓度含氰废液的电解、脱氧、蒸馏

一、电解法

通常采用电解法处理高浓度含氰废液，使氰在阳极上氧化成氰酸。这种方法相当于碱式氯化法的一次氧化分解反应。



如氧化和分解反应同时进行，反应的产物不很活泼。



此时，电解过程中产生部分氨。这是氰的纯盐反应。这种反应和电镀液中的氰络盐一样，金属是在阴极上析出，产生的氰离子被氧化。因此氰络盐如果是稳定的铁氰络盐或稳定的镍氰络盐时，是难以分解的。金属浓度越低，在阴极上析出的金属也就越少，氰分解效率随之降低，低于某种浓度时处理时间长。

电解法的特点是：

1. 氰浓度低时，电解效率不好，电极消耗量大，浓度高时连初始阶段的效率都非常可观。
2. 对含金属氰络合物的溶液而言，由于金属在阴极上析出，可以回收其它金属。因此不必另行考虑重金属的处理问题。

3. 高浓度氰化络合物较易分解，处理费用低。

缺点是：

1. 设备费用高，需用大容量电源

2. 处理时间较长

3. 不适于处理低浓度含氰溶液，通常在浓度为 1,000 ppm 时处理后仍需用碱式氯化法进行二次处理。

工业试验结果及条件分别示于图 1—9 和表 1。

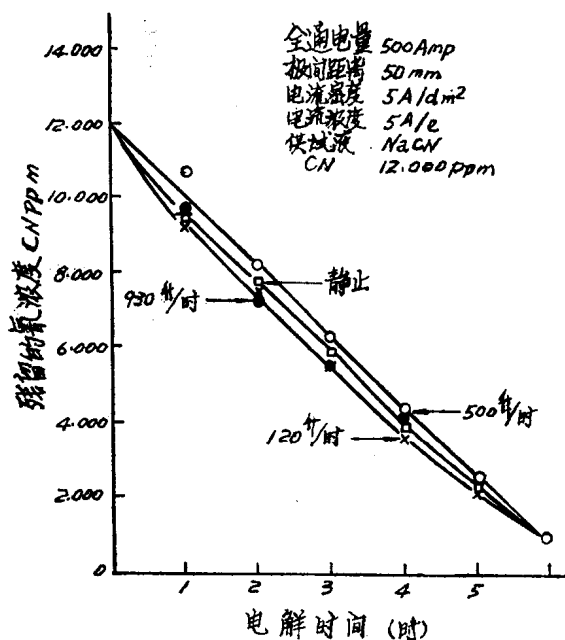


图 1 循环流量的影响