

硫酸亚铁络合-次氯酸钙氧化法 联合处理高炉煤气含氰洗涤废水

肖江平 沈毅

(湖南华菱湘潭钢铁集团有限公司 湖南湘潭 411101)

摘要 研究了硫酸亚铁络合-次氯酸钙氧化两步法静态和联合动态处理高炉煤气高浓度含氰洗涤废水,采用单因素法确定了处理过程的工艺条件。结果表明,硫酸亚铁络合沉淀过程中的优化工艺条件是:硫酸亚铁加药量为理论量的2.5倍,pH值为6,沉淀时间30 min,此时废水中总氰化物和易释放氰化物的去除率分别为95.52%和93.10%;次氯酸钙氧化过程中,次氯酸钙加药量为理论加药量的3.5倍,氧化反应pH值为10,反应时间30 min,此条件下废水中总氰去除率达到93.46%。采用静态和动态两步联合处理后,废水可以稳定达到国家《污水综合排放标准 GB8978—1996》一级指标要求。

关键词 高炉煤气含氰洗涤废水 总氰 挥发氰 氧化 络合沉淀 去除率

High Concentration Cyanide-containing Wastewater Treatment by Ferrous Sulfate and Calcium Hypochlorite

XIAO Jiangping SHEN Yi

(Hunan Valin Xiangtan Iron and Steel Co., Ltd. Xiangtan, Hunan 411101)

Abstract Through static and continuous dynamic experiment, cyanide containing washing wastewater of blast furnace gas is treated by ferrous sulfate and calcium hypochlorite with a sequent step. The optimum conditions for the treatment are obtained by single factor experiment. The results show that the removal rate of total cyanide and easily liberated cyanide is 95.52% and 93.10% respectively when ferrous sulfate dosage is 2.5 times as the theoretical, the initial pH is 6 and the reaction time is 30 mins in the chelation by ferrous sulfate. In the oxidation of the wastewater by calcium hypochlorite, the optimal conditions are as follows: calcium hypochlorite dosage 3.5 times as the theoretical, pH of 10 and reaction time 30 mins. The removal rate of total cyanide reach 93.46%. After the treatment, the CN-mass concentration in the wastewater can be well controlled, meeting the discharge standard of GB 8978—1996.

Key Words cyanide-containing wastewater of blast furnace gas total cyanide easily liberated cyanide oxidation chelation removal rate

0 引言

钢铁企业的氰化物来源于高炉煤气洗涤过程。随着煤气洗涤水的不断循环,水中氰化物浓度会越来越高,直至达到饱和。高浓度的含氰洗涤水如直接外排会造成总排水氰化物超标,污染河流水体,因此必须对其进行处理以降低其浓度,使之达到继续循环使用或排放标准。

目前氰化物的处理方法很多,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^[1-5]。其中,硫酸亚铁化学络合法具有药剂来源广、耗量少、成本低、设备投资费用少,操作方便,能处理大部分的络合氰化物,且产物可回收制造铁蓝或进一步制造黄血盐 $[K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$ 产品等特点,在高浓度含氰废水处理中优势明显。但是,该方法处理程度不够,难以达到排放标准,尤其是处理 CN^- 质量浓度低于10 mg/L的含氰废水时,效果更差^[4,6-8]。而采用次氯酸钙氧化法虽能有效降低废水中低浓度的游离氰根离子,且具有易于操作、药剂来源广的特点,但是该法在处理高浓度含氰废水时药剂用量大,很不经济^[5]。所以用上述单一的方法处理钢铁企业含氰废水均存在技术或经济上的不足。

本研究采用硫酸亚铁络合沉淀和次氯酸钙氧化法联合处理高浓度含氰废水。该方法工艺简单,既能回收氰化物,又能使处理后废水达标排放,能经济有效地解决高炉洗涤水

含氰超标问题,具有实用价值和环境效益。

1 实验

1.1 材料与试剂

所用废水取自湖南湘潭钢铁公司高炉煤气洗涤废水(以下简称原水),所用试剂均为分析纯。

1.2 实验器材

pH计,德国 Sartorius;可见光分光光度计,732型,上海光谱仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 硫酸亚铁-次氯酸钙静态处理含氰废水

取500 mL原水,加入10%(质量分数,下同)稀硫酸或NaOH溶液调节pH值,加入一定量的硫酸亚铁,在120 r/min下匀速搅拌反应一定时间。反应完毕后真空抽滤,将滤液用10%稀硫酸或NaOH溶液调节pH值,再加入一定量次氯酸钙,反应一段时间,再次滤去沉淀,滤液即为处理后出水。

1.3.2 硫酸亚铁-次氯酸钙动态处理含氰废水

调节硫酸亚铁,次氯酸钙和酸/碱的投加速率,将原水用泵提升并经计量后送入第一反应池,反应后悬浮液送入沉淀池沉淀,清液再用泵抽提并经计量后送入第二反应池进行氧化处理。悬浮液经再次沉淀后,清液外排或回用。其工艺流程如图1所示。

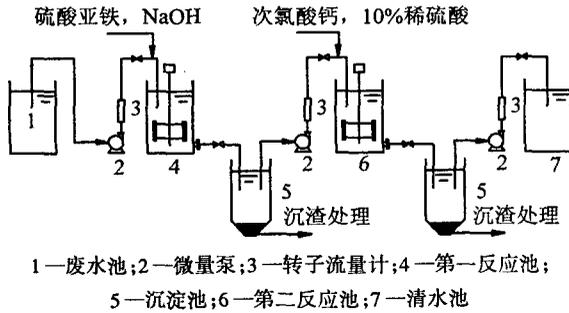


图1 硫酸亚铁络合-次氯酸钙氧化连续动态处理含氰废水实验流程

1.4 氰化物分析方法和去除率的计算

废水中氰化物分析方法按 GB7487—87 方法进行。

2 结果与讨论

2.1 硫酸亚铁络合-次氯酸钙氧化两步静态处理含氰废水

2.1.1 硫酸亚铁络合法处理含氰废水

2.1.1.1 硫酸亚铁加入量对含氰废水处理效果的影响

取 500 mL 原水,其中总氰化物质量浓度为 201 mg/L,易释放氰化物质量浓度为 119.49 mg/L,加入一定量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,用 10% 硫酸调节 pH 值为 6,搅拌反应 30 min,搅拌速度为 120 r/min。硫酸亚铁加入量对废水处理效果的影响见图 2。

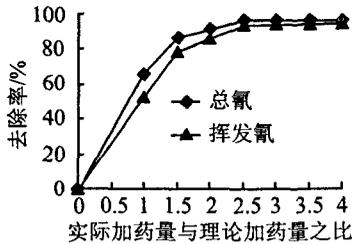


图2 硫酸亚铁加入量对处理效果的影响

从图 2 可知,随着实际加药量与理论加药量之比不断增加,总氰化物和易释放氰化物的去除率不断增大。当硫酸亚铁实际加药量与理论加药量之比达到 2.5 时,总氰化物和易释放氰化物去除率分别达到 95.52% 和 93.10%。此后,随实际加药量与理论加药量之比逐渐增大,废水中总氰化物和易释放氰化物去除率增加较少。因此,从经济成本考虑,在搅拌条件下,选择实际加药量为理论加药量的 2.5 倍。

2.1.1.2 pH 值对含氰废水处理效果的影响

取 500 mL 原水,其中总氰化物质量浓度为 201 mg/L,易释放氰化物质量浓度为 119.49 mg/L,加入理论加药量 2.5 倍的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,用 10% 硫酸调节 pH 值,搅拌 30 min,搅拌速度为 120 r/min。pH 值对废水处理效果的影响见图 3。

从图 3 可知,pH 值为 8 时,总氰化物和易释放氰化物去除率最低,随着 pH 值不断减小,总氰化物和易释放氰化物的去除率不断增大。当 pH 值达到 6 时,总氰化物和易释放氰化物去除率分别达到 95.52% 和 93.10%。此后,随 pH 值继续减小,总氰化物和易释放氰化物去除率略微增加。因此,从经济成本考虑,在搅拌条件下选择反应 pH 值为 6。

2.1.1.3 反应时间对含氰废水处理效果的影响

取 500 mL 原水,其中总氰化物质量浓度为 201 mg/L,易

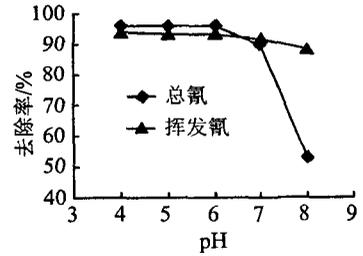


图3 pH 值对废水处理效果的影响

释放氰化物质量浓度为 119.49 mg/L,加入理论加药量 2.5 倍的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,用 10% 硫酸调节 pH 值为 6,搅拌。不同反应时间对废水处理效果的影响见图 4。

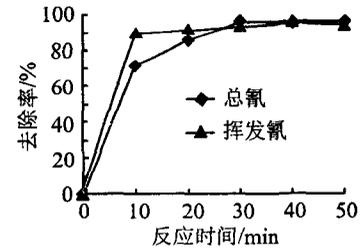


图4 反应时间对废水处理效果的影响

从图 4 可知,随着反应时间的增加,总氰化物和易释放氰化物的去除率不断增大。当反应时间达 30 min 时,总氰化物和易释放氰化物去除率分别达到 95.52% 和 93.10%。此后,反应时间延长,总氰化物和易释放氰化物去除率略微增加,从经济成本考虑,在搅拌条件下选择反应时间 30 min。

2.1.2 次氯酸钙氧化处理含氰废水

2.1.2.1 次氯酸钙加入量对含氰废水处理效果的影响

取 500 mL 原水,加入理论加药量 2.5 倍的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,用 10% 硫酸调节 pH 值为 6,搅拌反应 30 min,过滤,此时滤液中总氰化物和易释放氰化物质量浓度分别为 8.15 mg/L 和 7.65 mg/L,用 10% 氢氧化钠调节滤液 pH 值为 10,再继续向滤液中加入次氯酸钙,搅拌反应 30 min。次氯酸钙加入量对废水处理效果的影响见图 5。

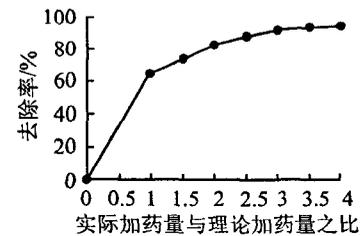


图5 次氯酸钙加入量对废水处理效果的影响

从图 5 可知,随着实际加药量与理论加药量之比不断增加,总氰化物的去除率不断增大。当硫酸亚铁实际加药量与理论加药量之比达 3.5 时,总氰化物去除率达到 93.46%。此后,实际加药量与理论加药量之比继续增大,总氰化物去除率增加很少。因此,从经济成本考虑,在搅拌条件下选择实际加药量为理论加药量的 3.5 倍。

2.1.2.2 pH 值对含氰废水处理效果的影响

取 500 mL 原水(总氰化物质量浓度 201 mg/L,易释放氰化物质量浓度 119.49 mg/L),加入理论加药量 2.5 倍的 $\text{FeSO}_4 \cdot$

7H₂O,用10%硫酸调节pH值为6,搅拌反应30 min,过滤,用10%氢氧化钠调节pH值,再继续向废水中加入理论加药量3.5倍的次氯酸钙,搅拌反应30 min。反应pH值对废水处理效果的影响见图6。

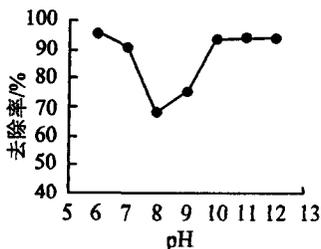


图6 pH值对废水处理效果的影响

从图6可知,当pH为6时,总氰化物去除率为95.84%。随着pH值增加,总氰化物去除率先减后增,pH值为8时,总氰去除率达到最低为68.26%;pH为10时,总氰化物去除率为93.46%。之后,继续增加反应pH值,总氰化物去除率略微增加。在试验中发现,当pH<8时,废水中加入次氯酸钙时有大量气泡产生,有气体从水中逸出。这是因为次氯酸钙在氧化废水中的CN⁻的同时,将一部分CN⁻变成CNOL(毒性与CN⁻相同)从水中挥发到空气中。从经济成本和保护环境考虑,在搅拌条件下选择反应pH值为10。

2.1.2.3 反应时间对含氰废水处理效果的影响

取500 mL原水(总氰化物质量浓度201 mg/L,易释放氰化物质量浓度119.49 mg/L),加入理论加药量2.5倍的FeSO₄·7H₂O,用10%硫酸调节pH值为6,搅拌反应30 min;过滤,用10%氢氧化钠调节pH值为10,再继续向废水中加入理论加药量3.5倍的次氯酸钙,搅拌反应不同时间。反应时间对废水处理效果的影响见图7。从图7可知,随着反应时间的增加,总氰化物的去除率不断增大。当反应时间达到30 min时,总氰化物去除率达到93.46%。此后,反应时间加大,废水中总氰化物的去除率略微增加,从经济成本考虑,在搅拌条件下选择反应时间为30 min。

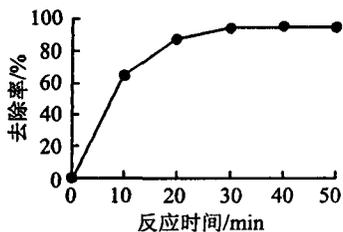


图7 反应时间对废水处理效果的影响

2.2 硫酸亚铁络合-次氯酸钙氧化联合动态处理含氰废水

采用图1所示的流程对含氰废水进行动态处理。实验条件为:原水中总氰化物质量浓度201 mg/L,易释放氰化物质量浓度119.49 mg/L,pH值为12,进水量为650 mL/min,NaOH投加量280 mg/min,硫酸亚铁投加量72 mg/min,10%稀硫酸投加量为63 mL/min,次氯酸钙投加量为230 mg/min。实验结果如图8所示。

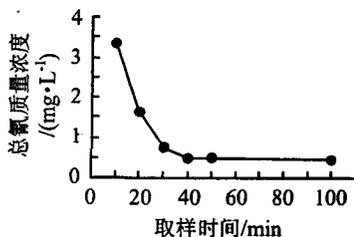


图8 动态实验对含氰废水的处理效果

从图8可知,随着动态处理时间的不断延长,处理后水中氰化物的含量越来越低且达到稳定。连续处理40 min后,最终外排水中总氰化物质量浓度达到0.50 mg/L以下,且基本维持稳定不变,达到再循环使用或国家《污水综合排放标准 GB8978—1996》中规定的一级排放标准要求。

3 结论

(1)硫酸亚铁络合处理含氰废水有较好的除氰效果。当硫酸亚铁投加量为理论加药量的2.5倍,反应pH值为6,反应时间30 min时,总氰化物和易释放氰化物的去除率分别达到95.52%和93.10%。

(2)次氯酸钙能有效地处理低浓度的含简单氰离子的废水。当次氯酸钙投加量为理论加药量的3.5倍,反应pH值为10,反应时间30 min时,总氰化物去除率达到93.46%。

(3)将硫酸亚铁络合-次氯酸钙法氧化静态试验所得的最优条件应用于动态实验中,处理后废水中总氰化物质量浓度低于0.5 mg/L,达到再度循环使用或国家《污水综合排放标准 GB8978—1996》中规定的一级排放标准。

参考文献

- [1]陈华进.高浓度含氰废水处理[D].南京:南京工业大学,2005.
- [2]李德永,武丽丽.含氰废水的处理方法[J].山西化工,2005,25(2):18-20,73.
- [3]Averin Khodak. Physical and chemical conditions of formation and decomposition of cyanides in blast furnace[J]. Metallurgy, 2001(1):20-25.
- [4]杜健敏,王敬,王光华,等.亚铁法处理大型高炉煤气洗涤水中氰化物的实验研究[J].武汉大学学报:自然科学版,2005,28(4):357-359.
- [5]赵国庆,李朝辉,滕福萍.高炉煤气洗涤含CN⁻废水治理[J].内蒙古环境保护,2002,14(2):32-35.
- [6]陈华进,沈发治.化学络合法处理含氰废水反应化学平衡研究[J].安徽化工,2008,34(3):59-60,62.
- [7]王炳凌.用铁蓝法处理含氰废水[J].燃料与化工,1994,25(6):305-308.
- [8]陈华进,沈发治.硫酸亚铁-二氧化氯处理高质量浓度含氰废水[J].黄金,2009,30(2):46-49.

作者简介 肖江平,男,1964年生,博士,高级工程师,主要从事企业管理、焦化生产管理工作。

沈毅,男,1960年生,工程师,长期从事企业环保管理工作。

(收稿日期:2011-04-22)