

# 电池综合放电废水脱氰除 COD 技术研究

王启伟<sup>1</sup>, 李 雅<sup>1</sup>, 王美娇<sup>1</sup>, 赵宇婧<sup>1</sup>, 刘晨明<sup>2\*</sup>

(1.北京赛科康仑环保科技有限公司, 北京 100088; 2.中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

**摘要:**针对放电废水中的高有机物和氰化物,利用钙法除草酸根+ORZ 除有机物+硫酸亚铁脱氰联用技术进行处理。在氯化钙质量浓度为 30 g/L 时结合 ORZ 处理技术,可将废水中 COD 降低至 1 465 mg/L, COD 去除率为 98.42%;继续使用硫酸亚铁脱氰,在 pH=1.9、反应时间为 60 min、硫酸亚铁投加质量浓度为理论量的 5 倍时,可使出水总氰质量浓度 < 0.5 mg/L, COD < 100 mg/L。

**关键词:** 放电废水; COD; 总氰; 脱氰

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)04-0205-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.038

## Study on cyanides/COD removal technology for battery discharge wastewater

WANG Qi-wei<sup>1</sup>, LI Ya<sup>1</sup>, WANG Mei-jiao<sup>1</sup>, ZHAO Yu-jing<sup>1</sup>, LIU Chen-ming<sup>2\*</sup>

(1. Beijing Cycle Columbus Environmental Science & Technology Co., Ltd., Beijing 100088, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The battery discharge wastewater containing high concentrations of organic matters and cyanides is treated by a combining technology that uses calcium method to remove oxalates, ORZ to remove organic matters and ferrous sulfate to remove cyanides. COD content in wastewater can be dropped to 1,465 mg·L<sup>-1</sup>, delivering a removal rate of 98.42% when the dosage of calcium chloride is 30 g·L<sup>-1</sup>, and ORZ treatment technology is combined. Then the wastewater is continuously treated by ferrous sulfate to remove cyanides. Finally, the mass concentrations of total cyanides and COD in effluent can be less than 0.5 mg·L<sup>-1</sup> and 100 mg·L<sup>-1</sup>, respectively when pH=1.9, the reaction time is 60 min, and the dosage of ferrous sulfate is 5 times the theoretical amount.

**Key words:** discharge wastewater; COD; total cyanides; cyanides removal

氰化物常存在于电镀、冶金、焦化、金属加工等多种行业工业废水中<sup>[1-2]</sup>,对人体及自然生态系统的毒害性非常大<sup>[3-4]</sup>,故相关污水综合排放标准中规定排放污水中总氰化物质量浓度 < 0.5 mg/L<sup>[5]</sup>。而草酸在化工、医药行业常被用作络合剂、还原剂等<sup>[6]</sup>,在稀土、冶金、三元行业常被用作沉淀剂生产稀土及金属原料<sup>[7]</sup>,草酸在废水中以有机物的形式存在,会影响废水的 COD,而三元行业电池回收放电过程中由于电解液的浸入,也会导致其 COD 偏高<sup>[8]</sup>。

目前,废水中氰化物的去除方法有化学氧化法、物理化学法、生物法、吹脱法等<sup>[9-11]</sup>,而常规有机物的处理方法有吸附法、生化法、高级氧化法等<sup>[12-14]</sup>,而对于同时含有氰化物、草酸、有机物的废水,其综合处理技术报道较少。针对同时含有氰化物、草酸及电解液有机物的废水中的有机物和氰化物,笔者提出钙法除草酸、ORZ 吸附除有机物,并筛选和优化了氰化物去除技术,实现此类废水中有机物及氰化物的综合处理和达标排放。

## 1 实验部分

### 1.1 水质指标

废水为福建宁德某三元企业综合放电废水,其水质指标如表 1 所示。

表 1 废水水质

项目	数据
pH	7.69
COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	93000
游离氰化物质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	9.89
总氰化物质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	279.72
电导率/(mS·cm <sup>-1</sup> )	52.01

### 1.2 实验原理

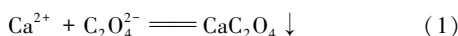
废水中的 COD 主要为 3 类:回收重金属过程中加入的草酸根;电池回收过程中浸入其中的电解液成分(碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、乙二醇二甲醚、碳酸二乙酯和碳酸二甲酯等);氰化物。其中草酸根采用钙盐沉淀法去除,电解液成分通过树脂吸附去除,氰化物通过技术筛选确定最佳去除方案。

收稿日期:2022-04-15;修回日期:2023-02-15

作者简介:王启伟(1982-),男,硕士,工程师,研究方向为工业污水处理,qwwang@skkl.cn;刘晨明(1981-),男,博士,高级工程师、研究员,研究方向为工业污水处理,通讯联系人,cmliu@saikekanglun.com。

### 1.2.1 草酸根去除原理

通过向废水中投加氯化钙,使废水中的草酸根与钙离子结合生成草酸钙沉淀,从而将废水中的草酸根去除,以降低废水中的 COD。

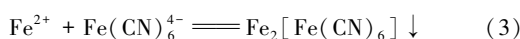
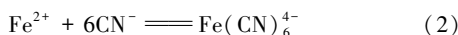


### 1.2.2 ORZ 树脂吸附除有机物原理

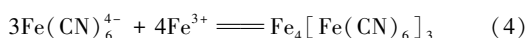
ORZ 材料是由苯乙烯和二乙烯苯共聚形成的吸附微球,具有亲水亲油双亲特性和多孔性结构。借助 ORZ 材料与有机物大分子之间的范德华力及分子间氢键的共同作用,可将废水中的有机物、溶解性油类选择性吸附,从而起到去除有机物的作用。

### 1.2.3 氰化物去除原理

(1) 硫酸亚铁沉淀原理:利用硫酸亚铁和氰化物的络合反应形成  $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$  沉淀脱除氰化物。具体反应方程式如下:



(2) 氯化铁沉淀反应原理:当废水中氰化物以  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  形态存在时,可以直接投加铁盐去除氰化物,反应方程式为:



(3) 臭氧催化氧化:利用活性炭等催化剂较大的比表面积和良好的吸附性能来提高有机物的接触率,并促进水溶液中臭氧分解产生  $\cdot\text{OH}$ ,对废水中的氰进行氧化去除。

(4) 活性炭吸附:活性炭将废水中的有机物吸附到其表面或者缝隙中,使废水中的有机物得到去除。

(5) 吹脱脱氰:向废水中加酸将其中的氰化物转化为 HCN,再利用 HCN 的易挥发性,通过空气吹脱的方式将其从废水中吹出,以去除废水中的氰化物。

## 1.3 实验药品及材料

硫酸亚铁、氯化铁、PAM、聚铁、盐酸、氢氧化钠、氯化钙,均为分析纯;臭氧、双氧水、活性炭、ORZ 吸附树脂。

## 1.4 分析方法

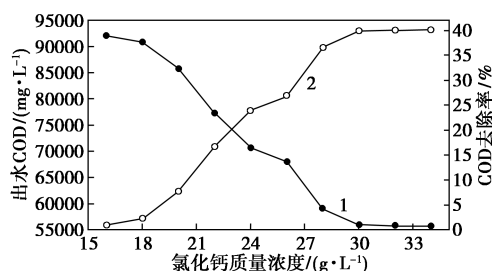
根据《HJ 484—2009 水质氰化物的测定》中所述方法测试总氰;利用快速消解法测定 COD;利用 pH 计(FE20 型,梅特勒-托利多生产)和电导率仪(FE30 型,梅特勒-托利多生产)分别测定 pH 和电导率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 废水除 COD 技术

通过调整投加氯化钙的量来确定废水中以草酸根形式存在的 COD 的量,并确定通过氯化钙沉淀法

对 COD 的去除率及 COD 可达到的指标,结果如图 1 所示。



1—出水 COD;2—COD 去除率

图 1 废水中氯化钙质量浓度对除 COD 的影响

从图 1 中可以看出,随着氯化钙投加质量浓度的增加,废水中的 COD 呈明显下降的趋势,当氯化钙的投加质量浓度达到 30 g/L 时,出水 COD = 55 980 mg/L, COD 的去除率达到 39.81%;继续提高氯化钙的投加质量浓度,出水 COD 基本维持稳定,不再明显降低。说明废水中以草酸根形式存在的 COD 已经基本去除。

对去除草酸根后的废水分别采用活性炭吸附、臭氧催化氧化、臭氧双氧水复合氧化和 ORZ 树脂吸附来去除剩余的 COD,并对比其去除效果,结果如表 2 所示。

表 2 不同工艺除 COD 效果对比

工艺	活性炭 吸附	O <sub>3</sub> 催化 氧化	O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 复合氧化	ORZ 吸附
出水 COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	55080	52650	51230	1465
COD 去除率/%	1.61	5.95	8.49	97.38
COD 总去除率/%	44.77	43.39	44.91	98.42

从表 2 中可以看出,活性炭吸附、O<sub>3</sub> 催化氧化和 O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 复合氧化对去除草酸根后的废水中有机物的去除效果非常有限,尤其是活性炭吸附,其对 COD 的去除率仅 1.61%。而 ORZ 吸附的去除效果非常明显,去除率为 97.42%,与钙法除草酸根结合,对废水中 COD 的去除率达到 98.42%。由于 ORZ 吸附树脂是在苯乙烯和二乙烯苯共聚物的骨架基础上引入特定的功能基团,使其本身呈现非极性状态,对废水中的极性有机物具有很好的吸附效果,并利用其强大的比表面积和孔容,使其具有较大的吸附容量,而废水中的酯类、油类、醚类有机物呈极性,去除效果明显。而当废水中的有机物主要以直链烷烃或小分子存在时,高级氧化技术对其的去除效果非常有限。

### 2.2 废水脱氰技术

经过上述有机物去除,COD 降低至 1 465 mg/L,

而废水中的氰化物变化不大,故首先优选出效果较好的脱氰技术,并对脱氰参数进行优化,获得最优脱氰工艺。

### 2.2.1 技术筛选实验

分别考察硫酸亚铁、氯化铁、活性炭吸附、臭氧催化氧化对废水中氰化物的去除效果,结果如表3所示。

表3 不同技术脱氰效果对比

工艺	活性炭 吸附	O <sub>3</sub> 催化 氧化	硫酸 亚铁	氯化铁
出水总氰质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	215.40	201.22	184.22	207.29
总氰去除率/%	22.99	28.06	34.17	25.89

由表3可知,活性炭吸附法对总氰的去除效果最差,去除率仅为20%,臭氧催化氧化法通过调节反应pH和延长反应时间获得的最佳去除率也不到30%。使用铁盐沉淀法发现,硫酸亚铁脱氰效果比氯化铁的效果好,根据其反应机理推断,废水中氰并不完全以Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>的形式存在,仍需要亚铁离子与其反应生成Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>再沉淀去除。硫酸亚铁的脱氰效果最好,故实验选用硫酸亚铁脱氰,在此基础上对硫酸亚铁脱氰进行条件优化,获得使出水总氰质量浓度<0.5 mg/L的最佳工艺,并通过CN<sup>-</sup>的去除,使最终出水COD<100 mg/L。

### 2.2.2 硫酸亚铁脱氰条件优化实验

#### (1) 硫酸亚铁加入量对脱氰效果的影响

在原水pH=7.69的条件下,根据式(3)计算理论加入量,按理论加入量2、3、5、7倍加入硫酸亚铁,反应90 min,其对总氰的去除效果如图2所示。

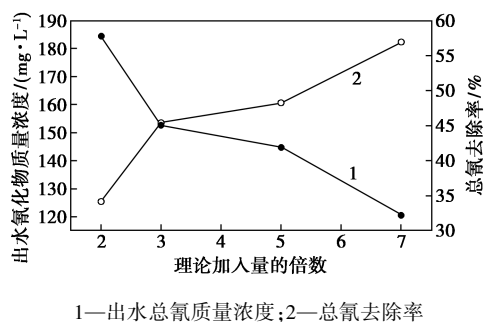


图2 理论加入量的倍数对脱氰效果的影响

由图2可知,随着硫酸亚铁加入量的增大,废水出水总氰质量浓度逐渐降低,其去除率也逐渐升高,当其加入量为理论加入量的7倍时,出水总氰化物质量浓度降低至120.56 mg/L,其去除率为56.90%。虽然随着硫酸亚铁质量浓度的增加,其去除率增大,但是在此条件下去除效果有限。故需对硫酸亚铁脱氰的去除条件进行进一步的优化。

#### (2) 反应pH对硫酸亚铁脱氰效果的影响

硫酸亚铁加入量越高,其去除效果越好。在硫酸亚铁加入量为理论加入量7倍、反应时间为90 min的情况下,pH对硫酸亚铁脱氰效果的影响如图3所示。

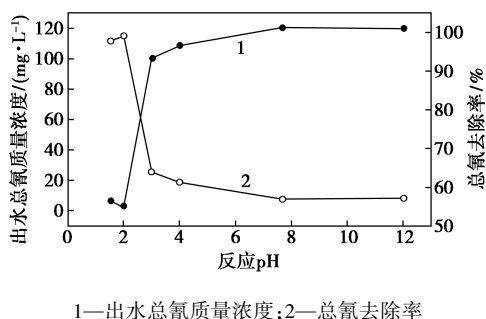


图3 反应pH对总氰去除效果的影响

由图3可知,pH在碱性时,废水中总氰的去除率<60%;当pH在中性或弱酸性时,其去除率升高为60%~65%之间;当pH为强酸性时,其去除率明显增大,达到95%以上。在pH=2时,总氰去除率最高,为99.07%,出水总氰质量浓度为2.6 mg/L。碱性条件下去除效果较差的原因是亚铁离子在碱性条件下易生成氢氧化亚铁和氢氧化铁沉淀,使体系内游离的二价铁离子变少,可与CN<sup>-</sup>结合生成Fe<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]沉淀的概率降低,而随着酸性的提高,废水中的Fe主要以离子形式存在,避免了Fe<sup>2+</sup>水解沉淀,此外,在酸性环境中,有H<sup>+</sup>的存在,废水中的CN<sup>-</sup>有与H<sup>+</sup>结合生成HCN的趋势,从而促使一些络合态的CN<sup>-</sup>解络合,解络合后的CN<sup>-</sup>更易于Fe<sup>2+</sup>结合反应,使氰的去除率更高。但是当pH=2时,废水中总氰的去除率虽然已经很高,但是其出水总氰质量浓度仍>0.5 mg/L,因此为了获得更好的去除效果,将pH范围细化,在pH=2左右时,考察其脱氰效果,结果如图4所示。

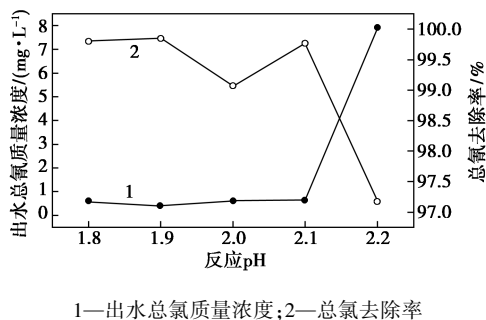


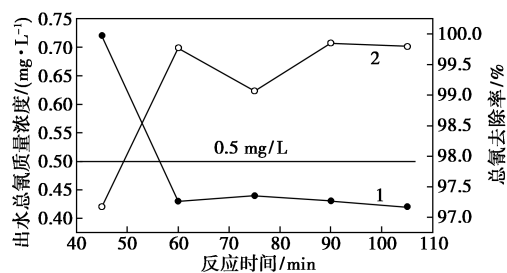
图4 pH=2左右时总氰去除效果

由图4中可以看出,pH在2左右时,总氰去除率可维持在99%以上,当pH=1.9时,其总氰去除率最大,为99.85%,出水总氰质量浓度为0.41 mg/L<

0.5 mg/L。虽然出水总氰质量浓度已经达到要求,但是其反应时间长、药剂消耗量大。需要对参数进行进一步的优化。

### (3) 反应时间对硫酸亚铁脱氰效果的影响

调节废水 pH = 1.9, 加入理论量 7 倍的硫酸亚铁进行沉淀脱氰试验, 考察反应时间对废水中总氰的去除率的影响, 结果如图 5 所示。



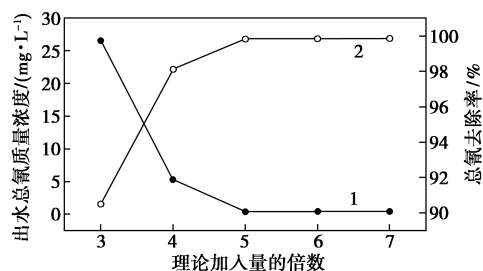
1—出水总氰质量浓度;2—总氰去除率

图 5 反应时间对脱氰效果的影响

由图 5 可知, 反应时间为 45 min 时, 总氰去除率为 97.18%, 出水总氰质量浓度为 0.72 mg/L; 当反应时间为 60 min 时, 其去除率提高至 99.77%, 出水总氰质量浓度 < 0.5 mg/L, 继续延长反应时间, 总氰的去除效率提高不明显。延长反应时间, 反应后期主要是  $\text{Fe}^{2+}$  向  $\text{Fe}^{3+}$  的转化过程, 对总氰的去除无明显的促进作用。

### (4) 最佳 pH 条件下硫酸亚铁加入量对脱氰效果的影响

在 pH = 1.9、反应时间为 60 min 的条件下, 对硫酸亚铁加入量进行优化, 结果如图 6 所示。



1—出水总氰质量浓度;2—总氰去除率

图 6 硫酸亚铁加入量对脱氰效果的影响

由图 6 可知, 随着硫酸亚铁加入量从 3 倍提高到 5 倍, 其总氰去除效果明显提高, 出水总氰质量浓度从 26.58 mg/L 降低至 0.42 mg/L, 继续提高硫酸亚铁的加入量, 总氰去除率不再继续提高。综上所述, 当硫酸亚铁加入量为理论值的 5 倍时, 其总氰去除效果最优, 继续增大加入量, 只会造成药剂的浪费, 且增加废水中铁离子的含量。

综合考虑硫酸亚铁的加入量、反应 pH、反应时间, 获得最优操作参数为: 反应 pH = 1.9、反应时间为 60 min、硫酸亚铁加入量为理论值的 5 倍, 此时, 废水中的总氰质量浓度从 279.72 mg/L 降低至 0.5 mg/L 以下, 其 COD < 100 mg/L。

## 3 结论

(1) 利用氯化钙对废水中的草酸根进行去除, 以此降低废水中的 COD, 当氯化钙投加质量浓度为 30 g/L 时, 废水中的 COD 由 93 000 mg/L 降低至 55 980 mg/L。

(2) 用 ORZ 吸附树脂对氯化钙预处理后的废水 COD 降低至 1 465 mg/L, COD 总去除率达到 98.42%。

(3) 用硫酸亚铁对废水中 CN 进行去除, 获得最佳操作条件为: pH = 1.9、反应时间 60 min、硫酸亚铁投加量为理论量的 5 倍, 此时, 可使出水总氰质量浓度 < 0.5 mg/L, COD < 100 mg/L。

采用氯化钙沉淀 + ORZ 吸附 + 硫酸亚铁沉淀联用技术可将废水中的总氰化物质量浓度降低至 < 0.5 mg/L, COD < 100 mg/L。

## 参考文献

- [1] 韩雯雯, 杨洪英, 佟琳琳. 超细黄金氰渣化学氧化法脱氰处理研究(英文)[J/OL]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China: 1-19 [2022-04-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1239.TG.20220331.1328.018.html>
- [2] 丁宇. 焦化废水除氰工艺优化研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2020.
- [3] 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.
- [4] 孙培杰, 王林平, 徐乐瑾. 焦化废水中氰化物的处理技术研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(S1): 386-396.
- [5] 国家技术监督管理局和国家环境保护局发布. GB-8978—1996 中华人民共和国国家标准《污水综合排放标准》[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998-01-01.
- [6] 贺山明, 陈文杰, 杨敏, 等. 废铅膏脱硫转化—草酸还原—煅烧制备氧化铅粉研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020, (11): 95-98.
- [7] 李雅, 李志强, 潘尹银, 等. 稀土草沉母液回收技术研究进展[J]. 当代化工研究, 2021, (3): 147-149.
- [8] 陈嵩, 李强, 陈岩葵, 等. 电芬顿法降解废旧锂电池放电废水 COD 研究[J]. 水处理技术, 2021, 47(9): 49-51, 57.
- [9] 李名新, 李斌川, 陈建设, 等. 电化学沉淀法净化含氰废水研究[J]. 黄金, 2022, 43(3): 81-90.
- [10] 樊琳, 李光明, 董志雄, 等. 一种低能耗电镀废水的预处理工艺[J]. 上海节能, 2022, (1): 68-73.
- [11] 符金武, 赵冰, 刘杰, 等. 沉淀—氧化阶梯降氰法处理某黄金冶炼厂含氰废水试验[J]. 现代矿业, 2021, 37(12): 241-244.
- [12] 裴烈飞, 姜丽丽, 侯新刚, 等. 纳米材料在重金属及有机废水中的应用[J]. 中国冶金, 2018, 28(8): 1-5.
- [13] 谢凤莲, 徐乐中, 吴鹏. 吸附—生物降解法处理含挥发性有机物废水[J]. 应用化工, 2021, 50(1): 39-44.
- [14] 黄辉, 艾飞虎, 马淳安, 等. 催化氧化法处理含难降解有机物废水研究进展[J]. 浙江工业大学学报, 2002, (5): 64-68. ■