



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111675395 A

(43)申请公布日 2020.09.18

(21)申请号 202010348705.8

(22)申请日 2020.04.28

(71)申请人 西北矿冶研究院

地址 730900 甘肃省白银市人民路19号

(72)发明人 赵坤 王军 王源瑞 赵和存
刘静静 高颖 卢昌祥 邓永怀
齐白羽 赵中源 路军兵 金龙
余江鸿

(74)专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司 62002

代理人 李实军

(51)Int.Cl.

C02F 9/08(2006.01)

C02F 101/18(2006.01)

C02F 103/10(2006.01)

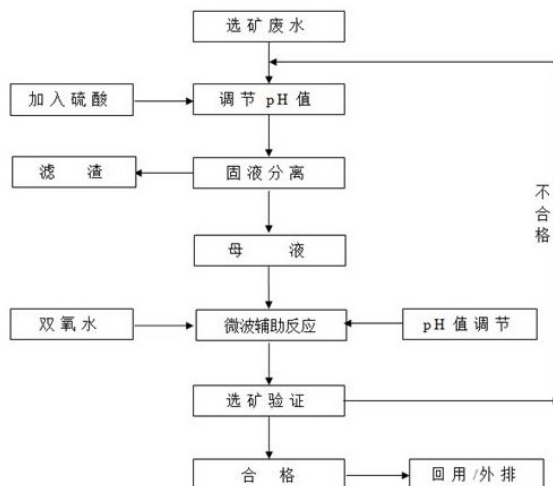
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种利用微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法,它包括以下步骤:调节工业废水的pH值至3.7~6.0,搅拌,选矿废水中的Fe²⁺与氰离子生成沉淀物,过滤后调节母液pH值至9.0~11;向母液中加入双氧水,加入双氧水的质量为所量取的选矿废水中氰离子理论质量的1.05~1.5倍;将混合液加入微波反应器中,在Cu²⁺作催化剂及微波辅助的作用下,氰离子和弱金属络合氰化物被双氧水氧化为氰酸盐,使得氰离子的浓度迅速降低,氰酸盐水解生成铵离子和碳酸盐离子或碳酸氢盐离子;待反应完成后氰离子的含量符合直接排放的标准要求。本发明引入微波辅助加热,提高了氰离子的降解率,全流程时间的缩短,可以有效地节省能源,降低成本。



1. 一种利用微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法,该选矿废水中含有金属 Cu^{2+} 及金属 Fe^{2+} 离子,氰离子的含量超标,其特征在于:它包括以下步骤:

步骤一、量取适量的选矿废水,用质量百分比浓度为5%~30%的硫酸溶液调节工业废水的pH值至3.7~6.0,搅拌30~60min,选矿废水中的 Fe^{2+} 与氰离子生成亚铁蓝、铁蓝沉淀物,过滤后母液留用;

步骤二、取步骤一所制备的母液,用质量百分比浓度为5%~30%的硫酸溶液调节母液的pH值至9.0~11;

步骤三、向调节好pH值的母液中加入质量百分比浓度为30%的双氧水,加入双氧水的质量为所量取的选矿废水中氰离子理论质量的1.05~1.5倍;将混合液加入微波反应器中,设置微波反应器的辐射功率为40~100w、反应温度为20~50℃,反应时间5~30min;混合溶液中金属 Cu^{2+} 离子成为催化剂,在微波加热的作用下,游离氰离子和弱金属络合氰化物被双氧水氧化为氰酸盐,使得溶液中氰离子的浓度迅速降低,氰酸盐水解生成铵离子和碳酸盐离子或碳酸氢盐离子;待反应完成后,检验混合液中氰离子的含量,氰离子的去除率高于90%,符合直接排放的标准要求。

一种利用微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及选矿技术领域,具体的说是一种利用微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法。

背景技术

[0002] 甘肃某铜矿是一座含铜铅锌多金属的大型矿山,选铜过程中产生大量的废水,其含有高浓度的剧毒氰离子和选矿药剂、重金属离子、化学耗氧物、氨氮和固体悬浮物以及其他的一些污染物如油类、酚、铵、磷等。废水直接外排会对周围水体及土壤造成严重污染,同时造成金属离子的流失和水资源的浪费。为实现含氰废水的达标排放或回用,对含氰离子废水进行微波辅助双氧水氧化降解试验研究,并对工艺参数进行优化,为选含氰废水的工业化处理提供参考。

[0003] 目前,常用的选矿含氰废水处理技术有酸化回收法,氯氧化法,二氧化硫-空气氧化法,臭氧氧化法,酸化回收法,活性炭吸附法,离子交换法以及生物降解法等。由于矿石性质以及废水主要污染物的不同,通常选用不同的工艺。

[0004] (1) 氯氧化法:氯氧化法是指向含氰废水中投加含氯的氧化剂,将氰离子氧化成二氧化碳和氮气等无毒物质,目前广泛应用于处理电镀、冶金和炼焦等含氰废水中。常见的含氯氧化剂有次氯酸钙、氯气、液氯、漂白粉和次氯酸钠等。pH值对氯氧化法影响非常大,根据溶液pH值,可将氯氧化法分为酸性氯化法和碱性氯化法。该种工艺方法缺点是处理后有余氯,难以准确投料,药剂耗量大,当长期使用,其处理设备腐蚀严重,反应后产生较多的废渣。

[0005] (2) 二氧化硫-空气氧化法:二氧化硫-空气法是指利用二氧化硫和空气在催化剂的作用下联合氧化水中氰离子的方法。其原理是在一定pH值范围内(8-10),用铜离子作为催化剂,利用二氧化硫和空气的协同作用先将氰离子氧化成氰酸盐,氰酸盐能进一步水解成无毒无害的氨气和二氧化碳。它能去除简单氰离子,并能消除铁氰络合物,但是它难以去除硫氰离子,且存在反应过程中pH值难以控制和需要加入催化剂等不足。

[0006] (3) 臭氧氧化法:臭氧氧化法是指利用臭氧氧化去除水中氰离子的方法。空气或氧气在高压高频电晕下放电能产生臭氧,臭氧的氧化还原电位为2.07eV,氧化能力极强。臭氧氧化氰离子的过程一般分为三步,首先臭氧将硫氰离子氧化成氰离子,氰离子继续被氧化成氰酸盐,生成的氰酸盐最后水解生成氨气和碳酸盐。但臭氧发生器产生臭氧的成本高、发生量小,发生设备维修困难,且由于臭氧发生量过小,其工业应用受到了一定限制。

[0007] (4) 酸化回收法:酸化回收法是指用酸调节含氰废水的pH值,使氰离子转化为气体HCN逸出,再用碱液吸收回用的方法。但酸化回收法也存在一定的不足,当废水中氰离子浓度较低时,处理成本比回收价值高,对设备防腐性能要求较高,且经酸化回收处理的废水往往需要进一步处理才能达标排放。

[0008] (5) 活性炭吸附法:活性炭吸附法是指利用活性炭的强吸附性来处理含氰废水。活性炭用于废水处理,主要是因为活性炭两方面的特性,一是活性炭具有很丰富的孔径分布,

比表面积大,具有很强的吸附能力。二是活性炭表面有各种含氧基团和多种杂质元素及其氧化物,使活性炭具有活跃的催化氧化活性。但是活性炭吸附法对溶液要求严格,pH值要求在9以下且活性炭再生复杂,费用较高,处理成本高。

[0009] (6) 离子交换法:离子交换法是利用阴离子交换树脂吸附氰离子及氰的络合物实现氰离子去除的方法。但是离子交换树脂对水质要求高,树脂价格贵,工艺成本高,且离子交换树脂再生困难,应用并不广泛。

[0010] (7) 生物降解法:生物降解法是指利用特定的微生物的新陈代谢作用去除废水中氰离子的方法。某些微生物在氰离子浓度较低的情况下,能利用氰离子和硫氰离子中的碳、氮,进行新陈代谢,将氰离子水解成成甲酸胺,或将氰离子直接分解为二氧化碳、硫酸盐和氨,同时将重金属元素吸附在生物膜上,随这生物膜生长脱落除去。但是生物降解法适应性差,处理速度慢,占地面积大,只适用于低浓度含氰废水。

[0011] 上述方法的化学反应过程中,大部分液相反应采用的是传导加热的方法。传导加热需要外加热源,比如在水热或者溶剂热反应中,需要采用油浴、加热套或者其他加热设备加热。上述的加热原理为通过对流和传导由表及里的进行加热,液体升温慢,效率较低。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种利用微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法,使溶液内部均匀、快速升温,提高反应速率,缩短流程时间,提高氰离子的降解率。

[0013] 为实现上述目的,本发明所采取的技术方案为:

[0014] 一种利用微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法,该选矿废水中含有金属 Cu^{2+} 及金属 Fe^{2+} 离子,氰离子的含量超标,它包括以下步骤:

[0015] 步骤一、量取适量的选矿废水,用质量百分比浓度为5%~30%的硫酸溶液调节工业废水的pH值至3.7~6.0,搅拌30~60min,选矿废水中的 Fe^{2+} 与氰离子生成亚铁蓝、铁蓝沉淀物,过滤后母液留用;

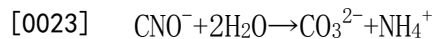
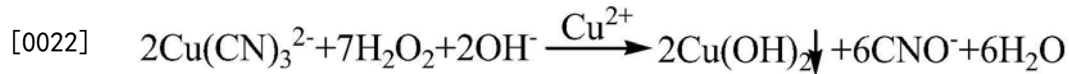
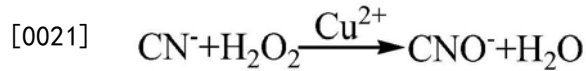
[0016] 步骤二、取步骤一所制备的母液,用质量百分比浓度为5%~30%的硫酸溶液调节母液的pH值至9.0~11;

[0017] 步骤三、向调节好pH值的母液中加入质量百分比浓度为30%的双氧水,加入双氧水的质量为所量取的选矿废水中氰离子理论质量的1.05~1.5倍;将混合液加入微波反应器中,设置微波反应器的辐射功率为40~100w、反应温度为20~50℃,反应时间5~30min;混合溶液中金属 Cu^{2+} 离子成为催化剂,在微波加热的作用下,游离氰离子和弱金属络合氰化物被双氧水氧化为氰酸盐,使得溶液中氰离子的浓度迅速降低,氰酸盐水解生成铵离子和碳酸盐离子或碳酸氢盐离子;待反应完成后,检验混合液中氰离子的含量,氰离子的去除率高于90%,符合直接排放的标准要求。

[0018] 本发明所述的选矿废水为甘肃省白银市某选矿企业的选矿废水,该选矿废水中氰离子的含量超标,选矿废水中含有金属 Cu^{2+} 、金属 Fe^{2+} 离子。选矿企业执行的《工业“三废”排放试行标准》(GBJ4-73)对工业废水中氰离子最高允许排放标准 $<0.5\text{mg/L}$,采用本发明所述的方法后,选矿废水中氰离子的含量低于排放标准要求,可以直接排放。

[0019] 在本发明所述的步骤一中,选矿废水中的氰离子与 Fe^{2+} 发生沉淀反应,初步去除了选矿废水中的部分氰离子与 Fe^{2+} 。

[0020] 步骤三中,选矿废水中的金属 Cu^{2+} 离子作为催化剂,在微波辅助加热的作用下,氰离子和弱金属络合氰化物被双氧水氧化为氰酸盐,使得氰离子的浓度迅速降低,氰酸盐水解生成铵离子和碳酸盐离子或碳酸氢盐离子,氰酸盐水解的质量取决于混合溶液的pH值,在本步骤中,溶液的pH值为9.0~11,满足反应的要求。本步骤中在催化剂 Cu^{2+} 的作用下,双氧水与氰离子的反应方程式为:



[0024] 本发明的优势在于:(1)溶液中的自有 Cu^{2+} 可以作为催化剂使用,无需外加催化剂。(2)引入微波辅助加热,微波加热能够产生高效的内部加热,使整个溶液的温度连续均匀的上升。微波加热跟传统加热是完全不同的加热方式,相比于传统加热方式,微波加热具有以下特点:①加热速率快,可以增加反应速率,减少反应时间;②加热源和反应物或者溶剂之间无直接接触;③便于控制反应参数,这跟反应产物的质量有重要关系;④可以对混合物中不同的物质进行选择性的加热;⑤高产量;⑥提高了再现性;⑦能够自动化和高通量合成。

[0025] 本发明引入微波加热辅助降解选矿废水中的氰离子,大大加快化学反应速度,缩短了停留时间,全流程时间的缩短,可以有效地节省能源,降低成本。

附图说明

[0026] 图1是本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图、实施例和对比例对本发明所述作进一步详细的说明。

[0028] 下面实施例所选用选矿废水均来源于甘肃省白银市某选矿企业的选矿废水,处理前该选矿废水中氰离子的质量体积含量为2.88mg/L,氰离子的含量严重超标,选矿废水的pH值为12-13,选矿废水中含有金属 Cu^{2+} 、金属 Fe^{2+} 离子。

[0029] 实施例1

[0030] 一种利用微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法,它包括以下步骤:

[0031] 步骤一、量取适量的选矿废水,用质量百分比浓度为10%的硫酸溶液调节工业废水的pH值至4.0,搅拌30min,选矿废水中的 Fe^{2+} 与氰离子生成亚铁蓝、铁蓝沉淀物,过滤后母液留用;

[0032] 步骤二、取步骤一所制备的母液,用质量百分比浓度为10%的硫酸溶液调节母液的pH值至9.0;

[0033] 步骤三、向调节好pH值的母液中加入质量百分比浓度为30%的双氧水,加入双氧水的质量为所量取的选矿废水中氰离子理论质量的1.05倍;将混合液加入微波反应器中,设置微波反应器的辐射功率为50w、反应温度为20℃,反应5min(从开始加热计时);混合溶液中金属 Cu^{2+} 离子成为催化剂,在微波加热的作用下,氰离子和弱金属络合氰化物被双氧水氧化为氰酸盐,使得溶液中氰离子的浓度迅速降低,氰酸盐水解生成铵离子和碳酸盐离子

或碳酸氢盐离子;待反应完成后,检验混合液中氰离子的质量体积含量为0.27mg/L,氰离子的降解率为90.63%,pH值为8.5。符合直接排放的标准。

[0034] 实施例2

[0035] 一种利用微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法,它包括以下步骤:

[0036] 步骤一、量取适量的选矿废水,用质量百分比浓度为15%的硫酸溶液调节工业废水的pH值至4.5,搅拌45min,选矿废水中的 Fe^{2+} 与氰离子生成亚铁蓝、铁蓝沉淀物,过滤后母液留用;

[0037] 步骤二、取步骤一所制备的母液,用质量百分比浓度为15%的硫酸溶液调节母液的pH值至9.5;

[0038] 步骤三、向调节好pH值的母液中加入质量百分比浓度为30%的双氧水,加入双氧水的质量为所量取的选矿废水中氰离子理论质量的1.15倍;将混合液加入微波反应器中,设置微波反应器的辐射功率为60w、反应温度为30℃,反应10min(从开始加热计时);混合溶液中金属 Cu^{2+} 离子成为催化剂,在微波加热的作用下,氰离子和弱金属络合氰化物被双氧水氧化为氰酸盐,使得溶液中氰离子的浓度迅速降低,氰酸盐水解生成铵离子和碳酸盐离子或碳酸氢盐离子;待反应完成后,检验混合液中氰离子的质量体积含量为0.21mg/L,氰离子的降解率为92.71%,pH值为9.0。符合直接排放的标准。

[0039] 实施例3

[0040] 一种利用微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法,它包括以下步骤:

[0041] 步骤一、量取适量的选矿废水,用质量百分比浓度为20%的硫酸溶液调节工业废水的pH值至5.0,搅拌40min,选矿废水中的 Fe^{2+} 与氰离子生成亚铁蓝、铁蓝沉淀物,过滤后母液留用;

[0042] 步骤二、取步骤一所制备的母液,用质量百分比浓度为20%的硫酸溶液调节母液的pH值至10.0;

[0043] 步骤三、向调节好pH值的母液中加入质量百分比浓度为30%的双氧水,加入双氧水的质量为所量取的选矿废水中氰离子理论质量的1.35倍;将混合液加入微波反应器中,设置微波反应器的辐射功率为70w、反应温度为40℃,反应15min(从开始加热计时);混合溶液中金属 Cu^{2+} 离子成为催化剂,在微波加热的作用下,氰离子和弱金属络合氰化物被双氧水氧化为氰酸盐,使得溶液中氰离子的浓度迅速降低,氰酸盐水解生成铵离子和碳酸盐离子或碳酸氢盐离子;待反应完成后,检验混合液中氰离子的质量体积含量为0.17mg/L,氰离子的降解率为94.1%,pH值为8。符合直接排放的标准。

[0044] 实施例4

[0045] 一种利用微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法,该选矿废水中含有金属 Cu^{2+} 及金属 Fe^{2+} 离子,氰离子的含量超标,它包括以下步骤:

[0046] 步骤一、量取适量的选矿废水,用质量百分比浓度为30%的硫酸溶液调节工业废水的pH值至6.0,搅拌60min,选矿废水中的 Fe^{2+} 与氰离子生成亚铁蓝、铁蓝沉淀物,过滤后母液留用;

[0047] 步骤二、取步骤一所制备的母液,用质量百分比浓度为30%的硫酸溶液调节母液的pH值至11;

[0048] 步骤三、向调节好pH值的母液中加入质量百分比浓度为30%的双氧水,加入双氧

水的质量为所量取的选矿废水中氰离子理论质量的1.5倍;将混合液加入微波反应器中,设置微波反应器的辐射功率为100w、反应温度为50℃,反应5min(从开始加热计时);混合溶液中金属Cu²⁺离子成为催化剂,在微波加热的作用下,氰离子和弱金属络合氰化物被双氧水氧化为氰酸盐,使得溶液中氰离子的浓度迅速降低,氰酸盐水解生成铵离子和碳酸盐离子或碳酸氢盐离子;待反应完成后,检验混合液中氰离子的质量体积含量为0.13mg/L,氰离子的降解率为95.49%,pH值为8。符合直接排放的标准。

[0049] 实施例5

[0050] 一种利用微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法,它包括以下步骤:

[0051] 步骤一、量取适量的选矿废水,用质量百分比浓度为5%的硫酸溶液调节工业废水的pH值至3.7,搅拌30min,选矿废水中的Fe²⁺与氰离子生成亚铁蓝、铁蓝沉淀物,过滤后母液留用;

[0052] 步骤二、取步骤一所制备的母液,用质量百分比浓度为5%的硫酸调节母液的pH值至11;

[0053] 步骤三、向调节好pH值的母液中加入质量百分比浓度为30%的双氧水,加入双氧水的质量为所量取的选矿废水中氰离子理论质量的1.2倍;将混合液加入微波反应器中,设置微波反应器的辐射功率为40w、反应温度为35℃,反应25min(从开始加热计时);混合溶液中金属Cu²⁺离子成为催化剂,在微波加热的作用下,氰离子和弱金属络合氰化物被双氧水氧化为氰酸盐,使得溶液中氰离子的浓度迅速降低,氰酸盐水解生成铵离子和碳酸盐离子或碳酸氢盐离子;待反应完成后,检验混合液中氰离子的质量体积含量为0.12mg/L,氰离子的降解率为95.85%,pH值为9。符合直接排放的标准。

[0054] 对比例1

[0055] 一种微波辅助降解选矿废水中氰离子的方法,该方法包括以下步骤:

[0056] 步骤一、量取适量的选矿废水,用质量百分比浓度为25%的硫酸溶液调节选矿废水的pH值至5.5,搅拌40min,使得废水中的Fe²⁺与氰离子生成亚铁蓝与铁蓝沉淀,过滤,留母液到下一步;

[0057] 步骤二、取步骤一得到的母液,用质量百分比浓度为25%的硫酸溶液母液的pH值至10.5;

[0058] 步骤三、向步骤二调节好pH值的母液中加入质量百分比浓度为30%的双氧水,将混合液加入烧杯中,用电热套加热、反应温度为60℃及反应时间30min(从开始加热计时);其中,所加入双氧水的质量百分比含量为选取的选矿废水中氰离子理论上质量百分比含量的1.5倍;

[0059] 待反应完成后,检验混合液中氰离子的质量体积含量为1.19mg/L,氰离子的降解率为58.68%,pH值为9。不符合直接排放的标准。

[0060] 从上述对比例可以看出,本发明引入微波加热辅助降解选矿废水中的氰离子,氰离子的降解率高,大大加快了化学反应速度,缩短了加热时间,全流程时间的缩短,可以有效地节省能源。

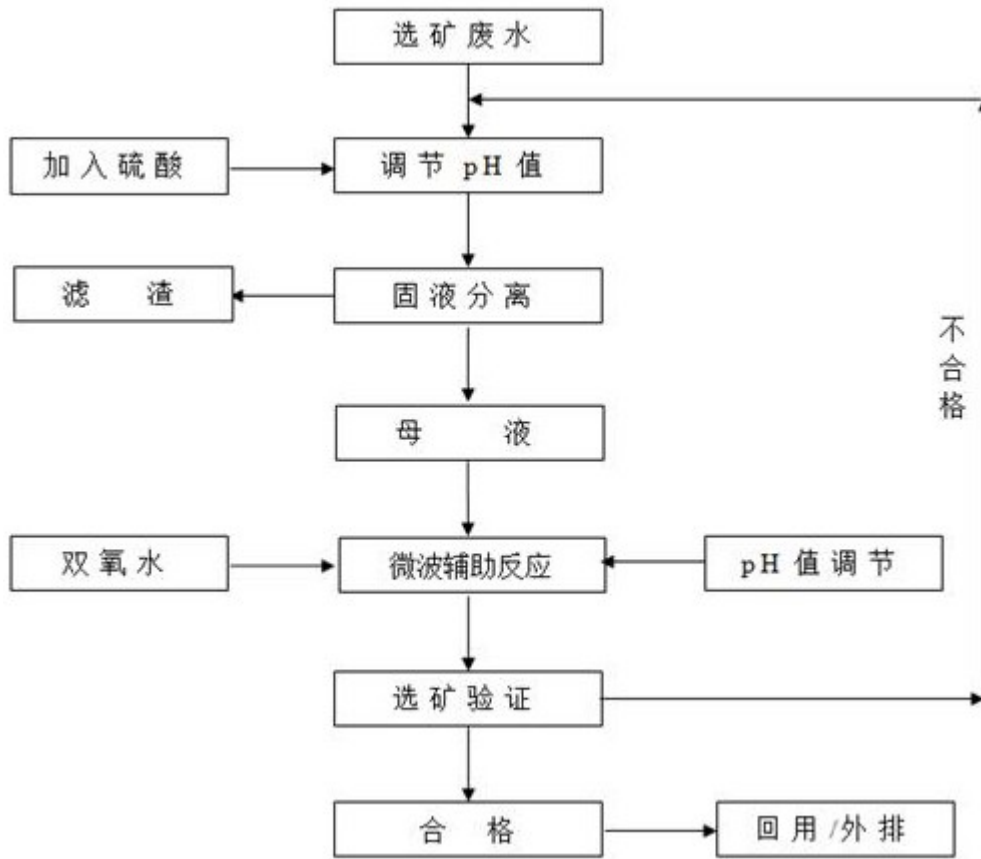


图1