



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202001096

中图分类号 X703

文献标识码 A

赵玲玲, 宋永辉, 曾鑫辉, 等. 沉淀-电解氧化法处理高铁氰化废水[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3426-3434.

ZHAO Lingling, SONG Yonghui, ZENG Xinhui, et al. Ferrocyanide wastewater treated by precipitation-electrolytic oxidation process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3426-3434.

沉淀-电解氧化法处理高铁氰化废水

赵玲玲¹, 宋永辉^{1,2,*}, 曾鑫辉¹, 李一凡¹, 兰新哲^{1,2}

1. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055

2. 陕西省黄金与资源重点实验室, 西安 710055

第一作者: 赵玲玲(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 氰化提金废水的处理。E-mail: 1963581288@qq.com

*通信作者: 宋永辉(1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 氰化废水无害化处理。E-mail: syh1231@126.com

摘要 采用沉淀-电解氧化联合技术处理高铁氰化提金废水, 重点考察了沉淀剂添加量、沉淀时间、温度、电解电压、电解时间等因素对总氰、游离氰和铁氰络合物去除率的影响。结果表明, 随着 CuCl_2 加入量的增大, 氰化废水中各主要离子的沉淀率逐步增加。常温下向 100 mL 含氰废水中加入 3.0 g CuCl_2 并搅拌 40 min 后, 总氰(CN_T)、 CN^- 、Fe 离子的去除率分别可达到 95.29%、98.00% 与 100%。以钛板为阴阳极, 采用一阴两阳体系对沉淀后液进行电解氧化实验, 当电压为 6 V、极间距为 15 mm、电解时间为 5 h、初始浓度为 60% 的条件下, CN_T 和 CN^- 的去除率最高可达到 99.76% 和 99.90%。XRD 分析表明, 沉淀过程中铜氰、铁氰络合离子的去除主要归因于 CuCN 、 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 CuSCN 等沉淀的形成。电解氧化过程中随着外加电压与氯离子浓度的增大, 废水中残存的游离氰与金属氰络合离子的去除率逐渐增加, 这主要是阳极反应产生的 Cl_2/ClO^- 等强氧化剂作用的结果。以上研究结果可为高铁氰化提金废水的综合处理提供参考。

关键词 氰化物; 铁氰络合物; 化学沉淀; 电解氧化

2018 年中国黄金产量高达 401 t, 连续 12 年保持世界第一。目前, 黄金冶炼行业仍然以传统的氰化法为主, 生产过程中会产生大量的含氰废水。氰化物属于剧毒物质, 在废水中易于分解且成分复杂, 主要有游离态氰化物、金属氰络合物及其衍生物如硫氰酸盐等^[1], 这些物质进入水体后, 会对人类生存环境带来极大的安全隐患。同时氰化废水在湿法冶金系统中的不断循环利用, 整个体系中累积的重金属离子含量越来越大, 从而导致氰化物的补加量越来越大, 导致提金成本加大。现有的氰化废水处理技术主要有酸化法^[2]、离子交换法^[3-4]、化学氧化法^[5]、化学沉淀法^[6-7]、电化学法^[8-9]等, 在国内, 仅有酸化法、碱氯化法^[10]与 SO_2 -空气法^[11]实现了工业化应用, 其他技术大多仍处于实验室研究阶段。但是, 由于酸化法和 SO_2 -空气法无法彻底除去氰化废水中的 SCN^- , 碱氯化法则无法破坏铁氰络合离子, 同时, 酸化法的投资比碱氯化法要高 4~8 倍, 这使得这几种技术仍然难以实现大规模的推广应用。因此, 如何快速、高效处理氰化提金废水, 真正实现资源综合利用及节能减排是解决目前黄金行业发展问题的关键。此外, 由于金矿石中大量黄铁矿、磁黄

收稿日期: 2020-01-14; 录用日期: 2020-05-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774227); 陕西省自然科学基金重点基金(2018JZ5011); 陕西省自然科学基金企业联合项目(2019JLM-44)

铁矿、砷黄铁矿等伴生矿的存在^[12], 直接氰化浸出后的氰化废水中一般会含有大量稳定常数较高的铁氰络合离子, 不能被高锰酸钾、双氧水等常规氧化剂氧化, 也无法被二氧化氯氧化分解^[13-14]。有研究^[15]表明, 紫外光的照射能够破坏铁氰化物, 但这仅适用于低浓度含氰废水的处理, 而且处理条件苛刻, 难以应用于工业生产中。

本研究针对陕西太白金矿提金废水含铁浓度高的特点, 提出采用沉淀-电解氧化联合工艺对其进行综合处理, 并对沉淀、电解氧化过程进行系统分析, 以期为高浓度氰化提金废水的综合处理提供新的途径。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用的氰化提金废水来自于陕西太白黄金冶炼厂, 主要成分含量如表 1 所示, 可以发现废水中总氰、游离氰及铁离子的含量均比较高, 铜、锌离子含量并不是很高。

1.2 实验方法

取 100 mL 的含氰废水置于 150 mL 烧杯中, 加入一定量的 CuCl_2 , 一定温度下搅拌反应一定时间后, 进行固液分离, 沉淀物采用去离子水反复洗至 $\text{pH}=7$ 左右, 置于 DHG-9070 A 型电热恒温鼓风干燥箱中于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, 研磨至全部通过 $80\text{ }\mu\text{m}$ 标准筛后待测。随后以规格为 $30\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的钛板为阴阳极, 采用一阴两阳并联体系对沉淀后液进行电解氧化实验, 在不同的电压、极板间距、初始浓度下电解反应一定时间后, 对溶液取样分析, 测定游离氰、总氰及铁离子的含量。主要工艺流程如图 1 所示。

表 1 氰化废水中各离子的浓度

离子	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	摩尔浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
CN_T	4 423.40	—
CN^-	1 040.80	4.00
Cu	99.85	1.85
Fe	2 880.00	51.43
Zn	7.75	0.11
SCN^-	244.00	4.21

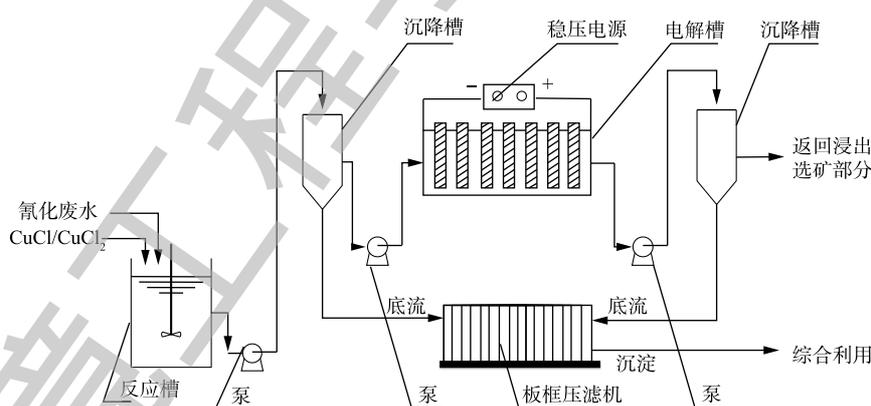


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart

1.3 分析方法

游离氰、总氰的测定采用银容量法 (HJ 484-2009), 铁含量采用 Sollars2 型原子吸收光谱仪进行测定, 沉淀物采用 D/MAX2200 型 X 射线衍射仪进行分析。离子去除率根据式 (1) 进行计算。

$$E = \frac{C_0 - C_c}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: E 为溶液中离子的去除率; C_0 为废水中各离子的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_c 为沉淀或电解氧化

处理后溶液中各离子的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 CuCl_2 添加量的影响

氯化铜用量对总氰、游离氰、铁离子去除率及沉淀渣的质量的影响如图2所示。由图2可知,氯化铜的添加量越大,产生的沉淀物越多,各离子的去除率也越大。当 CuCl_2 添加量为3.0 g时,废水中总氰、游离氰及铁的去除率不再发生明显的变化,此时铁离子的去除率接近100%,总氰和游离氰浓度可分别降至 $291.42\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $145.71\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。废水中的 CN^- 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 等离子可以和加入的 Cu^{2+} 发生沉淀反应,氯化铜添加量的增大促使沉淀反应向正向进行,从而使废水中氰化物与铁离子的含量降低。实验过程发现,随着氯化铜添加量的增大,溶液的pH逐渐减少,这是因为氯化铜为强酸弱碱盐,其溶于水后会水解呈弱酸性,当添加量为3.0 g时,废水的pH由原来的11降至7,此时生成的 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 沉淀可稳定存在,从而达到去除的目的。

沉淀物的XRD分析结果如图3所示。由图3可知,随着 CuCl_2 添加量的增加,得到的沉淀物组成不同。添加量较低时沉淀物主要由 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (2-0381)、 CuCN (09-0152)与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (20-1435)组成,直至添加2.5 g时才会有 CuSCN (29-0581)沉淀生成。加入的 Cu^{2+} 首先与 $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ 、 CN^- 反应生成白色的 CuCN 沉淀,导致 CN^- 含量迅速降低,部分铜离子与 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 中的 CN^- 反应生成 CuCN 沉淀,释放出的 Zn^{2+} 与废水中的 OH^- 反应生成白色的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀。同时, Cu^{2+} 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 反应会生成砖红色的 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 沉淀。当 CuCl_2 添加量增加到2.5 g时,部分 Cu^{2+} 与 SCN^- 反应生成 $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 沉淀,随后继续分解为白色的 CuSCN ,部分 Cu^{2+} 被水中的 SO_3^{2-} 还原生成 Cu^+ , Cu^+ 与 SCN^- 直接反应生成 CuSCN 沉淀。沉淀过程中的主要反应^[16]如式(2)~式(8)所示。

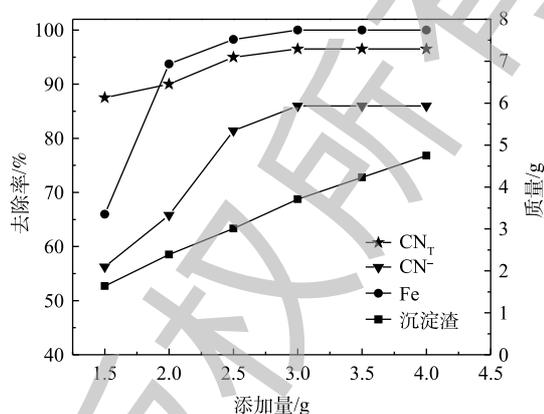
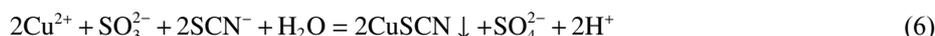


图2 氯化铜添加量对总氰、游离氰、铁的去除率和沉淀物质量的影响

Fig. 2 Effect of CuCl_2 dosage on the removal rate of CN_T , CN^- , Fe and the precipitate quality

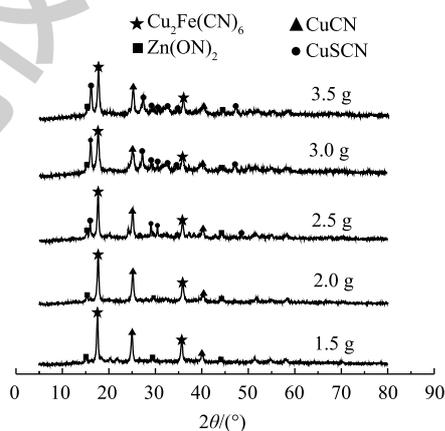
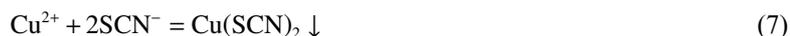


图3 在不同用量的氯化铜下沉淀物的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of precipitate samples with different doses of CuCl_2



为了进一步说明沉淀物的形成次序, 根据沉淀反应理论, 对 CN^- 、 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ 、 SCN^- 溶液体系进行了相关计算, 离子浓度与溶度积常数之间的关系如式 (9)~式 (12) 所示, 各沉淀形成时所需的最小铜离子浓度如表 2 所示。

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{铜}} = K_{\text{sp}[\text{CuCN}]}^3 / [\text{Cu}^{2+}]^2 \quad (9)$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{氰}} = K_{\text{sp}[\text{CuCN}]} / [\text{CN}^-] \quad (10)$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{铁}} = K_{\text{sp}[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]} / [\text{Fe}^{2+}] \quad (11)$$

$$[\text{Cu}^+]_{\text{硫氰}} = K_{\text{sp}[\text{CuSCN}]} / [\text{SCN}^-] \quad (12)$$

由表 2 可见, 这几种离子形成沉淀时所需要的铜离子的浓度为 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{铜}} < [\text{Cu}^{2+}]_{\text{氰}} < [\text{Cu}^{2+}]_{\text{铁}} < [\text{Cu}^{2+}]_{\text{硫氰}}$, 这说明 $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ 、 CN^- 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 SCN^- 等离子依次转化为 CuCN 、 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 CuSCN , 这与 XRD 的分析结果一致, 说明只有加入足够的铜离子, 才能保证废水中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 SCN^- 离子被完全沉淀。得到的沉淀物可以考虑采用酸、碱溶液处理, 首先溶解铜、锌, 得到的溶液返回沉淀环节循环利用, 而 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 不溶于酸或碱溶液, 可考虑进一步提纯加工, 实现沉淀物的综合利用, 从而降低处理成本。

2.2 沉淀时间的影响

取氯化铜加入量为 3.0 g, 对反应时间进行条件实验, 结果如图 4 所示。随着反应时间延长, 废水中 CN_T 和 CN^- 的去除率均逐渐增大, 游离氰的变化不大, 而 CN_T 去除率在 40 min 以前变化较大。化学沉淀反应速率较快, 因此需要的反应时间很短, 10 min 以内, CN_T 与 CN^- 去除率就已达到了 90% 以上, 40 min 后, CN_T 和 CN^- 的去除率均达到了最大值, 为 95.29% 和 98%, 因此, 选择最佳沉淀时间为 40 min。

2.3 沉淀温度的影响

取反应时间为 40 min, 对反应温度进行条件实验, 结果如图 5 所示。随着温度的增加, CN_T 和 CN^- 的去除率逐渐增加, 但增加幅度并不是很大。由热力学理论可知, 温度升高可使化学反应速率常数增大, 溶液中离子的传质速度加快, 沉淀反应速率加快, 从而使含氰离子去除率增高。当温度由室温 (25 °C) 增至 80 °C 时, 废水中 CN_T 含量为 195.15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 与室温相比仅下降了 13.16 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而 CN_T 和 CN^- 的去除率也只提高了 0.35%。因此, 为了避免温度升高增大能耗及溶液的挥发导致氰化物进入空气对环境造成污染, 选取室温为最佳沉淀温度。

表 2 沉淀形成时所需的铜离子最小的浓度

Table 2 Minimum concentration of Copper ion required for formation of precipitate

离子种类	沉淀物	K_{sp}	所需铜离子最小浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
SCN^-	CuSCN	4.8×10^{-15}	1.14×10^{-12}
$\text{Cu}(\text{CN})_3^-$	CuCN	3.5×10^{-20}	1.25×10^{-53}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	1.3×10^{-16}	2.53×10^{-15}
CN^-	CuCN	3.5×10^{-20}	8.75×10^{-18}

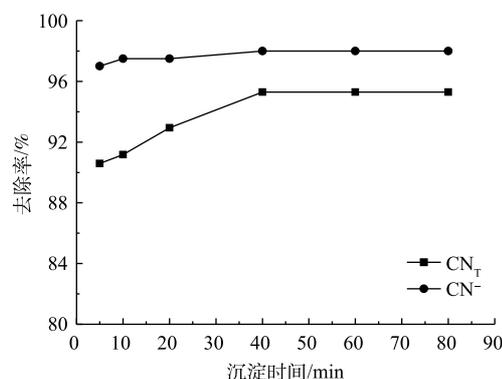


图 4 反应时间对总氰和游离氰去除率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the removal rates of CN_T and CN^-

2.4 外加电压的影响

对沉淀后液进行不同外加电压下的电解氧化实验,结果如图6所示。由图6可见,外加电压对废水中氰化物的去除效果影响较大,随着外加电压的增加,总氰和游离氰的去除率逐渐增大,当电压为6V时,总氰和游离氰的去除率均达到最大值,最低浓度分别为 $93.67\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.04\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,之后趋于稳定。当电压较低时,阳极主要发生的是 OH^- 分解生成 O_2 的反应(式(13)), O_2 会将 CN^- 氧化为 CNO^- , CNO^- 进一步被氧化为 N_2 和 CO_2 。当阳极电压达到 Cl^- 的氧化电压时(式(15)),溶液中的 Cl^- 会被氧化为 Cl_2 , Cl_2 溶于水后产生 ClO^- ,而 ClO^- 会将 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 CN^- 、 SCN^- 等氧化为 N_2 和 CO_2 。随着电压的继续增大,电流密度增加,阳极产生 ClO^- 的浓度逐渐增大,从而导致废水中 CN_T 、 CN^- 的去除率逐渐增大。同时,随着阴极电压逐渐增大,金属氰络合物及释放出的金属阳离子会依次被还原为锌、铜单质,在阴极板析出,从而使废水中的金属离子浓度下降。当外加电压为6V时,溶液中各离子浓度已降至最低,传质效率下降,去除率不再发生明显变化。

2.5 电解时间的影响

在外加电压为6V时,进行不同反应时间的电解氧化实验,结果如图7所示。随着电解时间的增大,废水中 CN_T 和 CN^- 的去除率逐渐升高。当电解时间为5h时,总氰、游离氰去除率分别达到最大值,为65%和75%,之后不再发生明显的变化。这是因为电解时间越长,参加电化学反应的电子总数越多,氯离子在阳极电解产生的 ClO^- 量逐渐增大,废水中总氰和游离氰的氧化进行的越彻底。

2.6 废水浓度的影响

取电解时间为5h进行不同初始浓度的电解氧化实验,结果如图8所示。随着初始浓度的增大,总氰和游离氰的去除率均先增大后减少。当初始浓度为60%(体积分数)时,总氰和游离氰的含量均降至最低值,为 $20.82\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.08\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这是因为初始浓度越大,电解液中 Cl^- 浓度越大,体系中电子传递速率加快,

电流效率增大, Cl^- 在阳极氧化产生的 Cl_2/ClO^- 浓度增加,从而导致总氰、游离氰的去除率逐渐升高。当体积分数超过60%后,体系中的游离氰浓度过大,铜氰络合离子更难解离, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}^{2+}$

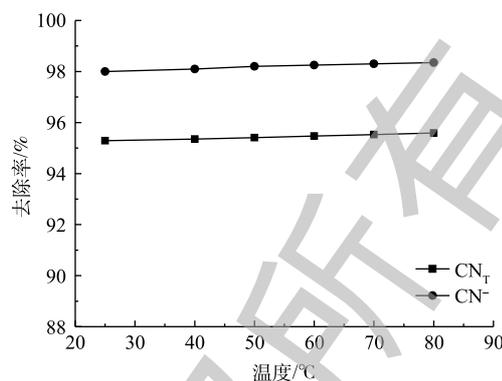


图5 沉淀温度对总氰和游离氰去除率的影响

Fig. 5 Effect of precipitation temperature on the removal rates of CN_T and CN^-

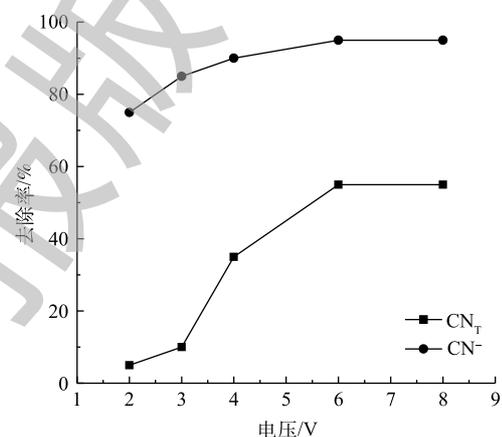


图6 电解电压对总氰和游离氰去除率的影响

Fig. 6 Effect of electrolytic voltage on the removal rates of CN_T and CN^-

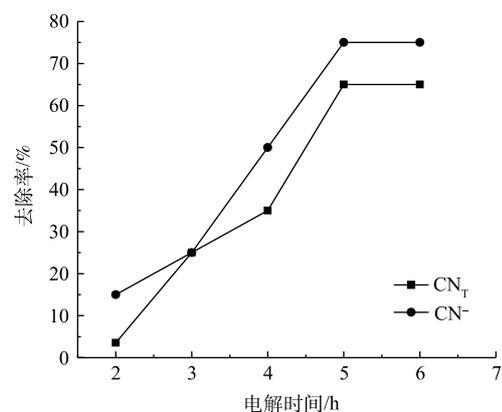


图7 电解时间对总氰和游离氰去除率的影响

Fig. 7 Effect of electrolytic time on the removal rates of CN_T and CN^-

的还原电位减少, 过电位增大, 氰化物的降解能力降低^[17], 由此可见, 电解氧化体系更适用于低浓度氰化提金废水的无害化处理。

2.7 极板间距的影响

取初始浓度为 60% 进行不同极板间距的电解氧化实验, 结果如图 9 所示。随着极板间距的增大, 总氰、游离氰的去除率呈现出先增后减的趋势, 当极板间距为 15 mm 时, 二者均达到最大值 95%。极板间距越大, 溶液体系中电子传递距离越大, 电子传递阻力越大, 带电离子的定向迁移速率越小, 废水中 CN^- 、 SCN^- 、 ClO^- 及金属氰络合离子扩散距离长、速率慢, 从而影响到氰化物的去除效率。当极板间距过小时, 离子迁移速率和阴阳极反应均会加快, 此时单位时间阴阳极产生的气体量增加, 这些气泡富集在电极表面, 进而导致体系电流效率与各离子的去除率均有所下降。

2.8 验证实验

在 CuCl_2 添加量为 3.0 g、沉淀时间为 40 min、沉淀温度为室温、电解时间为 5 h、外加电压为 6 V、废水体积分数为 60%、极板间距为 15 mm 的条件下, 开展氰化提金废水的沉淀-电解氧化验证实验, 结果如表 3 所示。由表 3 可以看出, 3 组平行实验的结果非常稳定, 废水中 CN_T 和 CN^- 的去除率均达到了 99.76% 以上, 铁的去除率均为 100%, 这说明采用沉淀-电解氧化技术处理高铁氰化提金废水的思路是可行的, 完全可以满足氰化提金废水循环利用的需要。

2.9 机理分析

综上所述, 沉淀-电解氧化联合工艺处理高铁氰化提金废水的过程可分为氯化铜沉淀和电解氧化两个阶段, 反应机理示意图如图 10 所示。首先, 加入的 Cu^{2+} 与废水中的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 和 CN^- 、 SCN^- 等离子发生沉淀反应, 生成以 CuCN 、 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 CuSCN 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 为主的沉淀, 此时废水中的铁氰络合离子基本沉淀完全。其次, 沉淀后液采用电解氧化处理。残留于废水中的 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 CN^- 、 SCN^- 和 Cl^- 在电场作用下向阳极定向迁移, 迁移至阳极表面的 Cl^- 发生阳极氧化反应, 生成的 Cl_2 和 ClO^- 将迁移至阳极附近的 CN^- 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 SCN^- 等氧化成 N_2 和 CO_2 , 同时释放出的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 阳离子定向迁移至阴极, 在阴极发生还原反应得到金属单质。处理过程中可能发生的

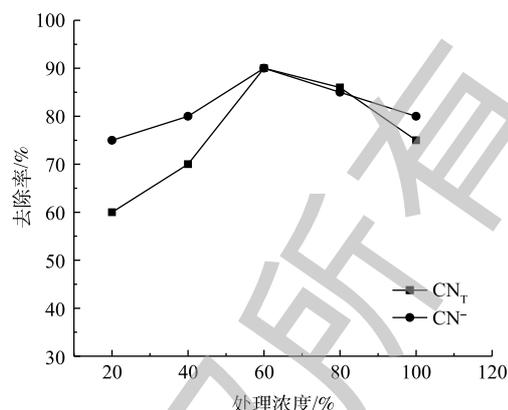


图 8 废水处理浓度对总氰和游离氰去除率的影响

Fig. 8 Effect of concentration on the removal rates of CN_T and CN^-

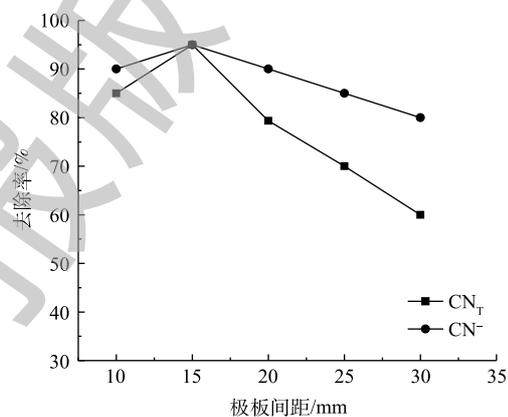


图 9 极板间距对总氰和游离氰去除率的影响

Fig. 9 Effect of plate spacing on the removal rates of CN_T and CN^-

表 3 平行实验结果

Table 3 Parallel experiment results

组分	序号	沉淀后溶液/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	电解后溶液/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除 率/%	平均去除 率/%
CN_T	A	205.6	10.4	99.75	99.76
	B	208.2	10.67	99.76	
	C	210.8	10.15	99.77	
CN^-	A	21.21	1.04	99.9	99.9
	B	20.82	0.99	99.91	
	C	20.6	1.09	99.9	

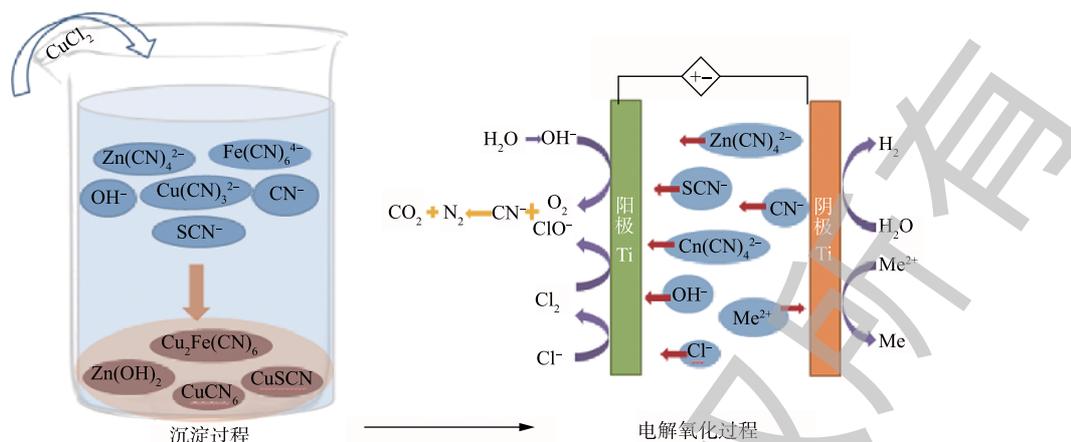
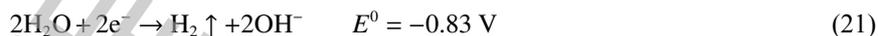
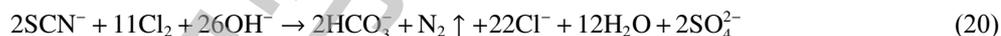
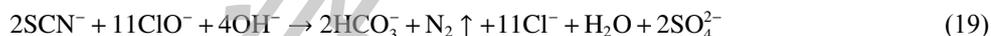


图10 沉淀-电解氧化机理图

Fig. 10 Scheme of precipitation-electrolytic oxidation mechanism

反应如式(13)~式(23)所示。阳极反应见式(13)~式(20)，阴极反应见式(21)~式(23)。



3 结论

1) 采用沉淀-电解氧化联合技术处理高铁氰化提金废水的思路是可行的。室温条件下，氯化铜添加量为 3.0 g、搅拌 40 min、沉淀 40 min 时，溶液中的 CN_T 、 CN^- 和铁离子的沉淀去除率分别可达到 95.29%、98.00% 和 100%，沉淀物主要由 CuCN 、 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 CuSCN 组成。

2) 当沉淀后液浓度为 60%，电解时间为 5 h，外加电压为 6 V、极板间距为 15 mm 时，废水中 CN_T 和 CN^- 的总去除率分别达到了 99.76% 和 99.90%。

3) 沉淀-电解氧化联合工艺适用于高铁氰化提金废水的综合处理，具有高效、处理工艺简单、效果好等优点，对黄金冶炼行业的环境友好发展具有重要意义。

参考文献

[1] JOHNSON C A. The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective[J]. *Applied Geochemistry*,

2015, 57: 194-205.

- [2] 胡湖生, 杨明德, 党杰, 等. 电积-酸化法从高铜氰溶液中回收铜氰锌[J]. 有色金属, 2000, 52(3): 61-65.
- [3] 党晓娥, 兰新哲, 郭莹娟. 离子交换纤维法处理金矿含氰废水[J]. 有色金属(冶炼部分), 2007(5): 27-29.
- [4] ZHENG W, WANG Y, YANG L Q, et al. Novel adsorbent of polymeric complex derived from chelating resin with Cu(II) and its removal properties for cyanide in aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 455: 136-146.
- [5] PARGA J R, SHUKLA S S, CARRILLO-PEDROZE F R. Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol[J]. Waste Management, 2003, 23(2): 183-191.
- [6] 宋永辉, 屈学化, 吴春晨, 等. 硫酸锌沉淀法处理高铜氰化废水的研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(4): 357-364.
- [7] 周军, 王丽君, 张华, 等. 含铁氰化提金废水综合回收研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(10): 922-927.
- [8] BAN A, SCHAFFER A, WENDT H. Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28(3): 227-236.
- [9] 宋永辉, 吴春辰, 田慧, 等. 高浓度氰化提金废水的电吸附处理实验研究[J]. 稀有金属, 2016, 40(5): 492-498.
- [10] KHODADAD A, TEIMOURY P, ABDOLAHI M, et al. Detoxification of cyanide in a gold processing plant tailings water using calcium and sodium hypochlorite[J]. Mine Water and the Environment, 2008, 27(2): 127-127.
- [11] 闵宇, 韩永群, 潘祖鸿. SO₂/Air法-化学沉淀法联合处理氰化浸金废水[J]. 黄金, 2017, 38(12): 61-64.
- [12] 张革利, 李伟, 侯俊富, 等. 陕西省太白县北沟金矿床地质特征与找矿潜力分析[J]. 黄金, 2016, 37(10): 30-34.
- [13] ROBERTS R F, JACKSON B. The determination of small amounts of cyanide in the presence of ferrocyanide by distillation under reduced pressure[J]. Analyst, 1971, 96(140): 209-212.
- [14] HANG S Y, SUN X B, QIAN F Y, et al. Removal of ferricyanide from wastewater by visible light photolysis-chloroalkali oxidation process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, 34(4): 316-320.
- [15] 张娟娟, 窦远明, 李静, 等. Bi₂MoO₆薄膜电极光电催化氧化处理氰化物的研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(3): 738-744.
- [16] 王碧侠, 屈学化, 宋永辉, 等. 二价铜盐沉淀-树脂吸附处理氰化提金废水的研究[J]. 黄金, 2013, 34(8): 67-71.
- [17] 胡湖生, 杨明德, 党杰, 等. 从高铜氰溶液中电积铜和锌[J]. 化工冶金, 2000(3): 257-262.
- (本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Ferrocyanide wastewater treated by precipitation-electrolytic oxidation process

ZHAO Lingling¹, SONG Yonghui^{1,2,*}, ZENG Xinhui¹, LI Yifan¹, LAN Xinzhe^{1,2}

1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. Key Laboratory of Gold and Resource of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China

*Corresponding author, E-mail: syh1231@126.com

Abstract The precipitation-electrolytic oxidation combined technology was used to treat high-ferric cyanide gold-lifting wastewater, and the effects of factors such as the dosage of precipitant, precipitation time, temperature, electrolysis voltage, and electrolytic time on the removal rates of total cyanide, free cyanide, and ferric cyanide complex were investigated. The results showed that with the increase of the dosage of CuCl_2 , the precipitation rate of the main ions in the cyanide wastewater increased gradually. At the CuCl_2 dosage of 3.0 g to 100 mL of cyanide-containing wastewater, 40 min-stirring and room temperature, the removal rates of CN_T , CN^- , and Fe ions could reach 95.29%, 98.00% and 100%, respectively. The titanium plate was used as the cathode and anode, and the electrode parallel system (one cathode and two anodes) was used to conduct electrolytic oxidation experiments on the precipitated solution. When the voltage was 6 V, the electrode spacing was 15 mm, electrolysis time was 5 hours and the initial concentration was 60%, the removal rates of CN_T and CN^- could reach 99.76% and 99.90%, respectively. XRD analysis showed that the removal of copper cyanide and iron cyanide complex ions during precipitation was mainly attributed to the formation of CuCN , $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, CuSCN and other precipitates. With the increase of the applied voltage and chloride ion concentration during electrolytic oxidation, the removal rates of residual free cyanide and metal cyanide complex ions in wastewater increased gradually, which was mainly due to the strong oxidation of Cl_2/ClO^- produced during the anode reaction. The research results can provide a reference for the treatment of high-ferric cyanide gold-lifting wastewater.

Keywords cyanide; ferricyanide complex; chemical precipitation; electrolytic oxidation