



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202102095

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

詹俊阁, 王华, 张峰, 等. 过氧化氢与过硫酸盐强化电化学处理铜氰废水[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2287-2294.

ZHAN Junge, WANG Hua, ZHANG Feng, et al. Enhanced electrochemical treatment of copper cyanide wastewater by hydrogen peroxide and peroxydisulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2287-2294.

过氧化氢与过硫酸盐强化电化学处理铜氰废水

詹俊阁^{1,2}, 王华^{1,*}, 张峰^{1,2}, 赵燊², 张汝山³, 刘新兵³, 赵旭²

1. 大连海洋大学水产与生命学院, 大连 116023

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

3. 天津大港镀锌厂, 天津 301800

第一作者: 詹俊阁(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水环境化学。E-mail: zkz2830@163.com

*通信作者: 王华(1973—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水环境化学。E-mail: wanghua@dlou.edu.cn

摘要 表面处理行业废水中的铜氰络合物是废水处理的难点。电化学氧化是一种水处理中常用的方法, 对于水中常见的污染物均能进行有效处理, 其中, 过氧化氢(H_2O_2)和过一硫酸盐($KHSO_5$, PMS)是绿色清洁的氧化剂。因此, 在电氧化的基础上, 探索了 H_2O_2 和PMS对电化学处理铜氰络合物的强化效果。实验结果表明: 氰根(CN^-)和铜离子(Cu^{2+})的去除率随着 H_2O_2 和PMS的增加而升高; 当电流密度为 $10 A \cdot m^{-2}$ 、 H_2O_2 浓度为 $0.4 mol \cdot L^{-1}$ 、反应时间为30 min时, 氰根去除率为96.12%, 铜离子去除率为81.93%, 其中阴极铜回收率为75.60%; 当PMS浓度为 $0.2 mol \cdot L^{-1}$ 、反应时间30 min时, 氰根去除率接近100%, 铜离子去除率为94.83%, 其中阴极铜回收率93.51%。以上研究结果表明, 投加合适的药剂可以提高电氧化对铜氰络合物的处理效率。

关键词 铜氰络合物; H_2O_2 ; 过硫酸盐; 电氧化

氰根离子能够与多种金属离子形成络合物, 所以被广泛地应用于电镀、冶金等行业中^[1]。在电镀工艺中, 由于氰化镀铜操作简便, 且所获得的镀层表面光亮、结晶细微、孔隙率低、容易抛光、具有良好的导电性和可焊性, 因此, 尽管氰化物具有毒性, 且会造成环境危害, 氰化镀铜仍被广泛应用, 因而产生了大量的铜氰废水。氰化物具有很强的毒性, 短期内接触氰化物会增加呼吸次数、心率且还产生其他神经系统毒害作用。人体长期接触氰化物会导致体重减轻, 影响甲状腺, 使神经系统退化甚至最终导致死亡。皮肤接触含有氰化物的液体也会引起溃疡和皮肤伤害^[2]。因此, 对于废水中氰化物的排放各国都制定了严格的标准。

在铜氰废水中, 当pH小于9时, 氰根(CN^-)容易和氢离子(H^+)形成剧毒气体氢氰酸(HCN), 因此, 处理铜氰废水必须在碱性条件下进行^[3]。目前处理铜氰废水的主要方法为碱式氯化法, 但这种方法可能会产生有毒的氯化氰副产物^[4]。此外, 也有光催化法^[5-6]、物化沉淀法^[7]、臭氧法^[8]等用于处理铜氰废水。虽然这些方法均可对铜氰具有一定的处理效果, 但也存在一些缺陷: 光催化法由于光生空穴与光生电子容易复合, 导致光催化效率较低; 物化沉淀法需要投加大量药剂, 成本高、效果差。因此, 需要寻找一种绿色高效的处理铜氰废水的方法。

收稿日期: 2021-02-08; 录用日期: 2021-04-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21777176)

电化学法处理铜氰废水已经被广泛研究^[9], 通过电化学作用还能将铜氰废水中的铜离子进行回收。过一硫酸盐(KHSO_5 , PMS)是一种绿色环保的氧化剂, 因其具有强氧化性、无二次污染等优点而被应用于水处理领域。过一硫酸盐在光、热、碱、电及过渡金属离子的活化作用下能够产生强氧化性的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$), 可用以氧化多种有机物。有研究结果^[10-12]表明, 铜离子可以活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 进而有效降解抗生素、双酚 A 等物质。过氧化氢(H_2O_2)因其清洁廉价无毒害也被广泛应用于水处理领域。 H_2O_2 可用于处理含高浓度的氰化物废水^[13]。本研究分别采用 PMS 和 H_2O_2 , 以强化电化学去除铜氰络合物 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的处理效率, 并考察了不同试剂浓度和电流密度对 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 去除效果的影响。

1 材料与方法

1.1 实验用水水质

实验用水取自某电镀园区实际铜氰废水, 废水呈浅黄色, 主要成分为铜氰络合物 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3)、酒石酸钾钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。该废水水质情况: pH 为 11.3, 总氰的质量浓度为 $680.24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总铜的质量浓度为 $554.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 为 $228.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 电导率为 $1.6 \text{ S} \cdot \text{m}$ 。

1.2 试剂与仪器

主要试剂: 过一硫酸钾(KHSO_5)、浓硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、磷酸(H_3PO_4)、乙二酸四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯胺 T($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCINa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、异烟酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)、巴比妥酸($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$)、过氧化氢(H_2O_2 , 30%), 所有试剂均于国药集团化学试剂有限公司购置, 均为分析纯。

主要仪器: DH1765-1 型直流稳压电源、紫外分光光度计(T6 新世纪, 北京普析通用仪器有限责任公司)、TAS-990 原子吸收分光光度计、磁力搅拌器(德国艾卡仪器设备有限公司)、HACH DRB200 消解仪、DR2800 型 COD 比色仪、有机玻璃反应器(规格为 $6 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$)、 RuO_2/Ti 网状阳极(规格为 $5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$, 孔径为 $0.2 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$)、钛阴极(规格为 $5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$)。

1.3 实验方法

为保证实验过程中 pH 不低于 9, 在实验开始前使用 NaOH 和 H_2SO_4 将 pH 调节至 12。反应开始前取 100 mL 水样置于有机玻璃反应器中, 将 pH 调节到 12 后放置在磁力搅拌器上, 将 RuO_2/Ti 网状阳极和钛阴极连接电源插入反应器中电极间距为 2 cm, 反应器外部用水浴降温。加入一定量的 H_2O_2 或 PMS 到废水中, 反应开始, 然后在不同反应时间点取样, 测定总氰、铜离子和 COD, 并进行分析。

在检测总氰时, 需要先将络合态的氰转化为游离态, 需加入磷酸和乙二酸四乙酸二钠, 在 pH 小于 2 的条件下加热蒸馏, 冷凝后通过氢氧化钠溶液吸收。此时络合态的氰全部转化为游离态, 之后使用异烟酸-巴比妥酸紫外分光光度计法进行检测, 检测波长为 610 nm。铜离子使用火焰原子吸收光谱法进行检测, COD 采用加热消解比色法测定。

2 结果与讨论

2.1 电化学处理铜氰废水效果

首先研究了氰根的去除过程中电流密度铜离子去除率和氰根去除率的影响。如图 1 所示, 当反应 30 min 后, 在电流密度分别为 1、5、10、20 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 氰根的去除率分别为 37.50%、57.02%、80.29%、81.47%, 总铜的去除率分别为 40.80%、44.66%、54.41%、63.05%。氰根的去除率随着电流密度的增大而增加, 这是由于增加电流密度可以提升体系的电极电位, 从而提高氰化物的氧化效率^[14]。此外, 增加电流密度也会使铜离子更容易吸附到电极表面上(式(1))。

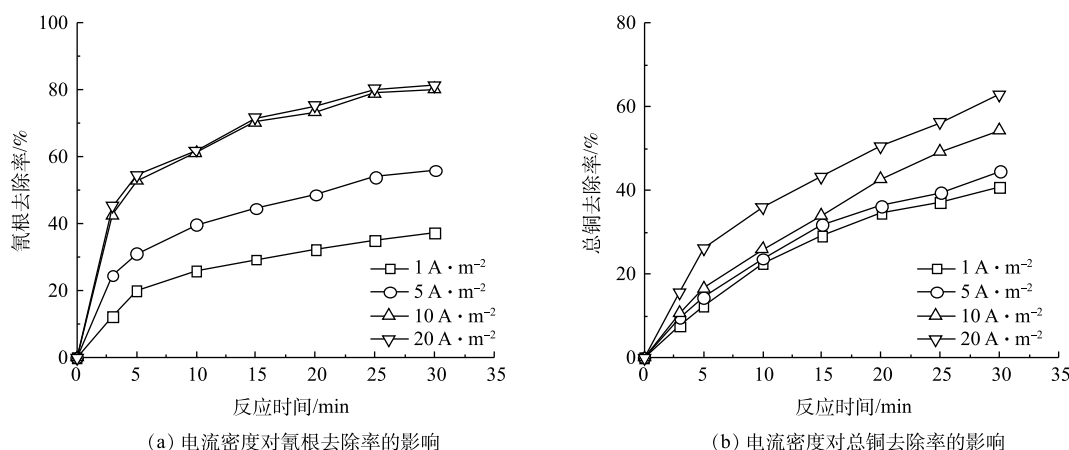


图1 电流密度对铜氰废水中总氰及总铜去除率的影响

Fig. 1 Effect of current density on the removal rates of total cyanide and total copper in copper cyanide wastewater



但当电流密度由 $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高到 $20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 氰根的去除率仅由 80.29% 上升到 81.47% 。这是由于在高电流密度下容易发生二次反应, 从而降低对氰化物的氧化效率^[15]。由能源消耗的角度来看, 去除氰化物的最佳电流密度宜为 $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

2.2 H_2O_2 强化电化学处理铜氰废水

在确认最佳电流密度后, 考察了当 H_2O_2 投加初始浓度为 $0.1 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对总氰去除率和铜离子吸附的影响。在电氧化反应开始前, 加入 H_2O_2 确实可以提高氰化物的氧化效率。这是由于 H_2O_2 本身在碱性条件下会解离出分子氧, 分子氧也可以参与氰化物的氧化, 从而提高氰化物的氧化效率^[16]。有研究结果表明, H_2O_2 氧化氰化物时, 氰化物首先被氧化为低毒性的氰酸盐(式(2)), 之后氰酸根经过水解反应被分解为铵根和碳酸根(式(3))^[17]。



如图 2(a) 所示, 在 H_2O_2 初始浓度在 $0.1 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 氰根的去除率随着 H_2O_2 浓度的增加而升高, 30 min 时的氰根去除率由 84.77% 增加至 96.12% ; 在 H_2O_2 浓度高于 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时氰根的去除效率不再升高; 在 H_2O_2 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时氰根去除率反而呈现下降的趋势。分析其原因为, 当 H_2O_2 投加浓度过高时, 反应开始时初始产生的 $\cdot\text{OH}$ 越多, 但其中一部分并未参与到氧化反应, 而是发生自身链反应被消耗。电流效率也是随着 H_2O_2 初始浓度的增加而增加, 当 H_2O_2 浓度为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时电流效率最高, 为 87.30% ; 当 H_2O_2 初始浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 由于 H_2O_2 浓度过高发生了分解反应, 从而导致电流效率下降。检测了 CN^{-} 的氧化产物 CNO^{-} , 如图 2(c) 所示, CNO^{-} 随着 CN^{-} 的减少而增加, 且为检测到硝酸根、亚硝酸根、氨氮, 说明 CNO^{-} 为本实验的主要产物。COD 的去除率也随着 H_2O_2 初始浓度的增加出现了先升高后降低的现象, 在 H_2O_2 浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 30 min 时耗氧有机物(以 COD 计)的质量浓度为 $9.24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 去除率为 95.94% 。因此, 去除氰化物的最佳 H_2O_2 浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。但 H_2O_2 对于低浓度的氰根处理效率极低, 在氰化物去除率超过 80% 后, 由于铜离子转化为氧化铜的量增加, 氧化铜对 PMS 的催化效率不如铜离子, 导致反应速率明显减慢, 故在 30 min 时不能将氰根完全去除。

在电氧化反应开始前投入 H_2O_2 也可提高铜离子的去除率。如图 3(a) 所示, 铜离子的去除率随着 H_2O_2 初始浓度增加而升高, 当 H_2O_2 浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应 30 min 时, 铜离子去除率为 81.93% 。

但去除的铜离子并没有完全被吸附在极板上,一部分铜离子在氧化过程中形成了氢氧化铜和氧化铜沉淀。将反应结束后的极板泡入稀硝酸中,待铜完全溶解后测量了吸附在极板的铜的含量。如图3(b)所示,沉淀物随着 H_2O_2 浓度的增加而增加,当 H_2O_2 为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时沉积在极板上的铜占总铜的82.11%,沉淀物质占总铜为11.91%。

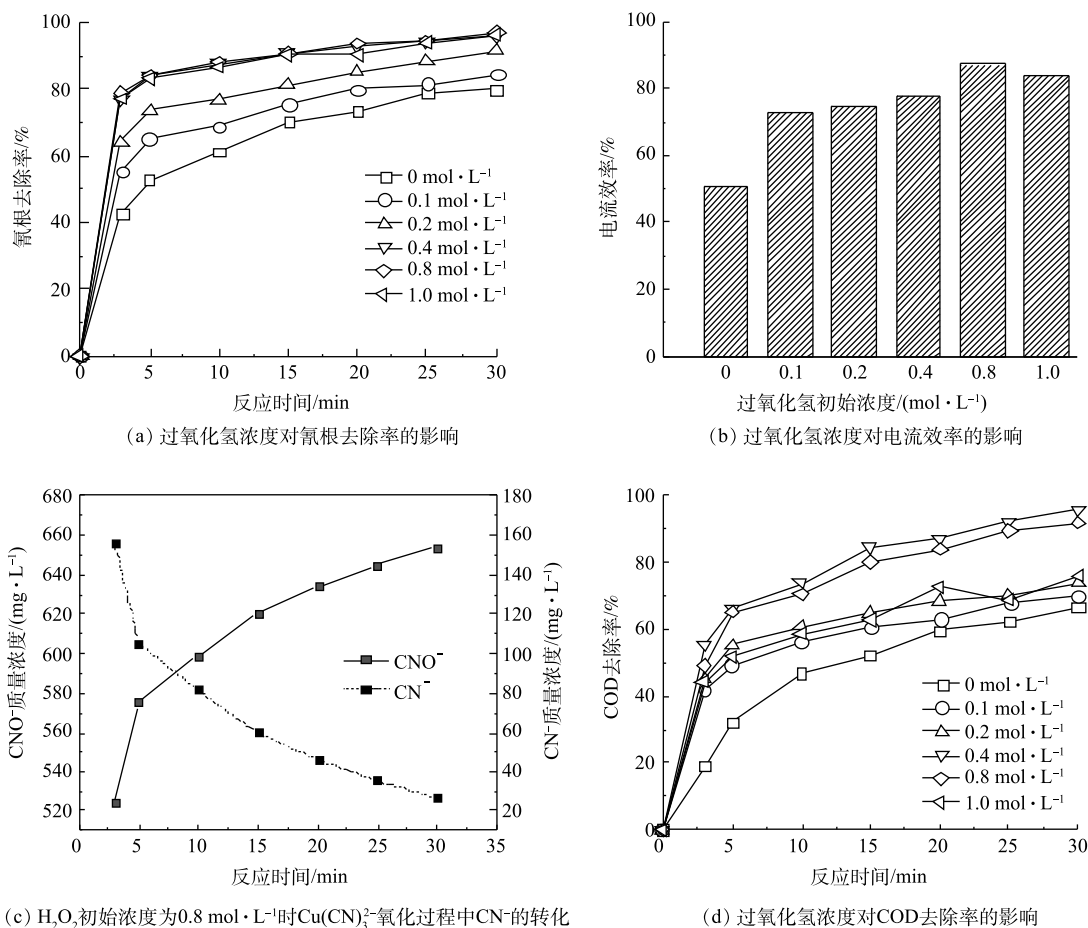


图2 初始 H_2O_2 浓度对铜氰废水中总氰及COD去除率的影响

Fig. 2 Effect of initial H_2O_2 concentration on the removal rates of total cyanide and COD in copper cyanide wastewater

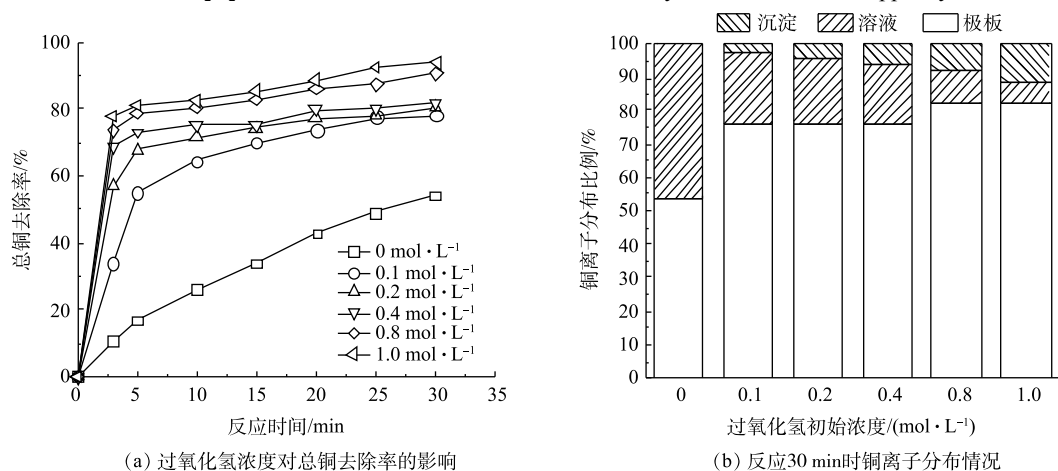


图3 H_2O_2 浓度对于铜氰废水中铜离子的影响

Fig. 3 Effect of H_2O_2 concentration on copper ions in copper cyanide wastewater

2.3 PMS 强化电化学处理铜氰废水

本研究中考察了不同 PMS 浓度对铜氰废水处理效果的影响。PMS 可以促进电化学体系对于铜氰废水的氧化效果, 随着 PMS 浓度的增加, 氰根的去除率也随之升高。某些金属可以作为 PMS 的活化剂 (Fe(0)、Fe(II)、Ag(I) 等^[18-20])。高浓度的 PMS 可以促进 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的分解, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 分解出的 Cu^{2+} 可以活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以高效的氧化 CN^- , 将 CN^- 转化为低毒性的 CNO^- ^[21]。一部分铜离子在阳极和溶液中形成的 CuO 也可以对 PMS 进行活化, 产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 进而再对 CN^- 进行氧化^[22]。

PMS 的浓度对铜氰废水中氰根的去除率有着重要的影响, 结果如图 4 所示。当不投加 PMS 时, 反应 30 min 后氰根的去除率为 80.29%; 当 PMS 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 30 min 后, 氰根去除率约为 100%, 小于 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 符合《电镀污染物排放标准》(GB 21900-2008)。当 PMS 浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 氰根去除率与 PMS 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的基本相同。这是因为, 随着 PMS 投加量的增加, 产生了大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 过多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生淬灭反应, 降低了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的利用率^[23]。电流效率也随着 PMS 初始浓度的增加而升高, 其最高为 90.21%。

CN^- 的氧化产物 CNO^- 的检测结果如图 4(c) 所示。 CNO^- 随着 CN^- 的减少而增加, 且为检测到硝酸根、亚硝酸根和氨氮, 说明 CNO^- 为本实验的主要产物。COD 的去除率也是随着 PMS 浓度的增加而升高, 当 PMS 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COD 的去除率差异较小。因此, 用于处理铜氰废水的最佳 PMS 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

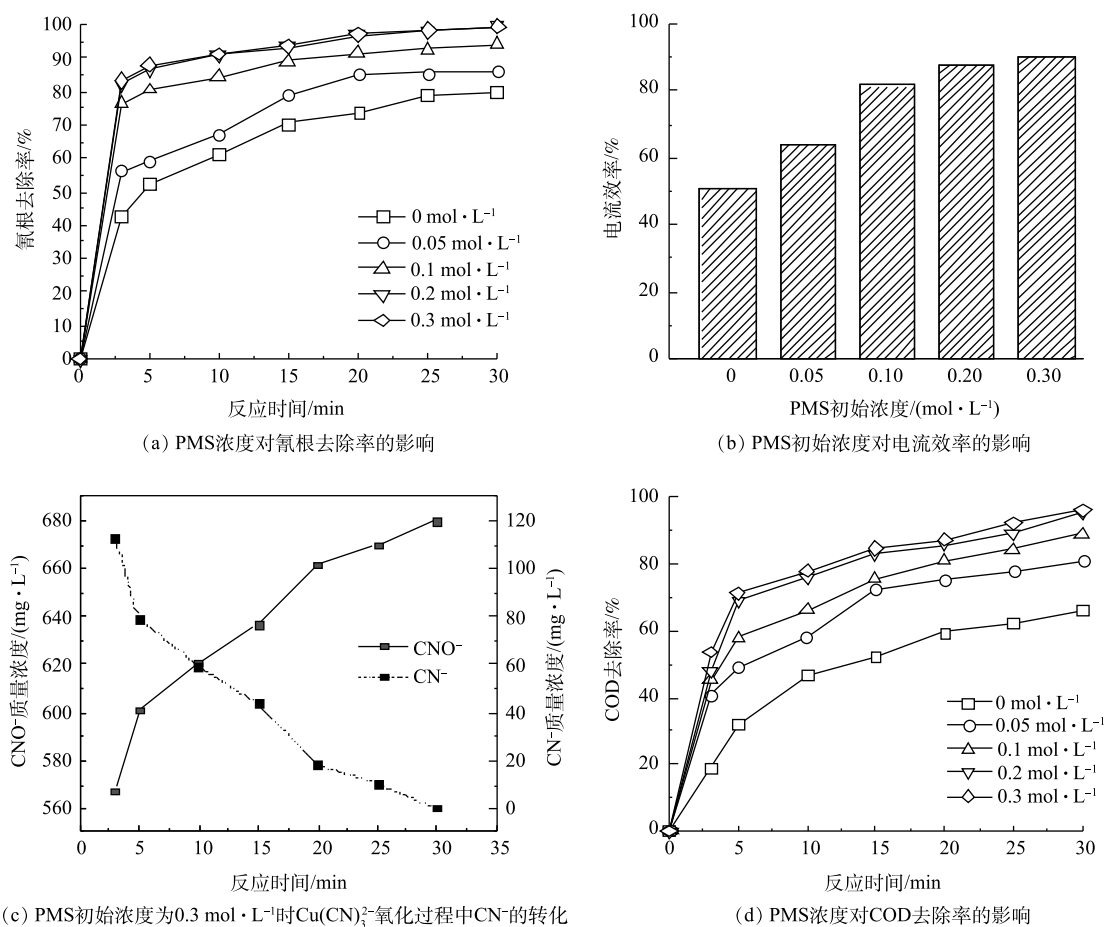


图 4 初始 PMS 浓度对铜氰废水中总氰及 COD 去除率的影响

Fig. 4 Effect of initial PMS concentration on the removal rates of total cyanide and COD in copper cyanide wastewater

PMS 可促进 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的分解, 使得 Cu^{2+} 更容易吸附到极板上, 从而增加电化学体系对铜的回收效率。如图 5 所示, 总铜的去除率随着 PMS 浓度的增加而升高, 当 PMS 浓度从 $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 总铜的去除率由 54.41% 提高至 97.16%, 沉积在电极上的铜占总铜的比例由 54.41% 上升至 95.66%。除了在电极上沉积的铜以外, 有部分铜形成了氧化铜沉淀, 沉淀部分的铜对总铜的占比也随着 PMS 浓度的升高而升高, 当 PMS 浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 氧化铜沉淀对总铜的占比为 1.50%。

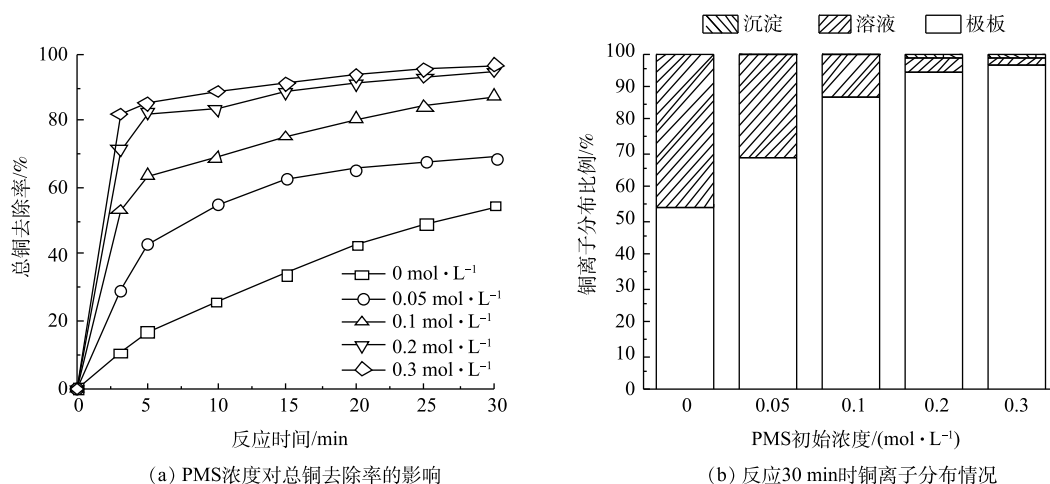


图 5 PMS 浓度对于铜氰废水中铜离子的影响

Fig. 5 Effect of PMS concentration on copper ions in copper cyanide wastewater

3 结论

1) H_2O_2 和 PMS 均可强化电氧化处理铜氰废水的效果, 氰化物的氧化效率和总铜的去除率均随着投药剂量的增加而升高; 在投药剂量达到一定量后, 会发生副反应, 进而降低氰化物的氧化速率。

2) H_2O_2 加强电化学体系对于低浓度的氰化物氧化速率较低, 在有限的时间内, 不能将氰根完全转化为氰酸根、铵根、碳酸根等物质, 无法达到排放标准; 在反应过程中, 由于氰酸根和水中耗氧有机物 (以 COD 计) 的氧化反应会产生出大量气泡, 铜离子会被转化为氧化铜和氢氧化铜沉淀, 进而影响铜的回收。

3) 相比于 H_2O_2 , PMS 的强化效果更明显。低浓度的氰化物也可以在有限时间内完全处理, 由于 PMS 促进了 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的分解, 使得 Cu^{2+} 更容易吸附到极板上, 使得在相同时间内沉积在极板表面的铜更多, 因而能够回收更多的铜。

参考文献

- [1] EISLER R, WIEMEYER S N. Cyanide hazards to plants and animals from gold mining and related water issues[J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 183: 21-54.
- [2] DASH R R, GAUR A, BALOMAJUMDER C. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 1-11.
- [3] 游丽燕, 胡承志, 刘会娟, 等. 富含活性氯与 Al_3 水处理药剂对铜氰络合物去除效能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1391-1396.

- [4] ZHENG Y, LI Z, WANG X, et al. The treatment of cyanide from gold mine effluent by a novel five-compartment electrodialysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 169: 150-158.
- [5] 刘会芳, 乔建刚, 田世超, 等. 石墨烯修饰的二氧化钛纳米管电极光电催化去除铜氰络合物研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(6): 2027-2032.
- [6] 施永生, 朱友利, 龙滔, 等. 生物法处理含氰废水的研究进展[J]. *给水排水*, 2011, 47(S1): 278-282.
- [7] GUROL M D, BREMEN W M. Kinetics and mechanism of ozonation of free cyanide species in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 1985, 19(9): 804-809.
- [8] TERAMOTO M, SUGIMOTO Y, FUKUI Y, et al. Overall rate of ozone oxidation of cyanide in bubble column[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2006, 14(2): 111-115.
- [9] SZPYRKOWICZ L, ZILIO-GRANDI F, KAUL S N, et al. Electrochemical treatment of copper cyanide wastewaters using stainless steel electrodes[J]. *Water Science and Technology*, 1998, 38(6): 261-268.
- [10] WANG L H, XU H D, JIANG N, et al. Trace cupric species triggered decomposition of peroxymonosulfate and degradation of organic pollutants: Cu(III) being the primary and selective intermediate oxidant[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 4686-4694.
- [11] CAI T, BU L, WU Y, et al. Accelerated degradation of bisphenol a induced by the interaction of EGCG and Cu(II) in Cu(II)/EGCG/p peroxymonosulfate process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395(9): 125-134.
- [12] YUEPING B, WEN-DA O, TEIK-THYE L, et al. Elucidation of stoichiometric efficiency, radical generation and transformation pathway during catalytic oxidation of sulfamethoxazole via peroxymonosulfate activation[J]. *Water Research*, 2019, 151: 64-74.
- [13] 胡长诚. 过氧化氢在环境保护方面的应用[J]. *无机盐工业*, 2005, 37(4): 50-52.
- [14] 姜力强, 郑精武, 刘昊, 等. 电解法处理含氰含铜废水工艺研究[J]. *水处理技术*, 2004, 30(3): 153-156.
- [15] 李亚峰, 顾涛. 金矿含氰废水处理技术[J]. *当代化工*, 2003, 32(1): 1-4.
- [16] 周珉, 黄仕源, 瞿贤. 过氧化氢催化氧化法处理高浓度含氰废水研究[J]. *工业用水与废水*, 2013, 44(5): 31-34.
- [17] SARLA M, PANDIT M, TYAGI D K, et al. Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 116(1/2): 49-56.
- [18] 万甜, 闫幸幸, 任杰辉, 等. Fe(II)活化过硫酸盐改善污泥脱水性能[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(1): 194-201.
- [19] 刘桂芳, 孙亚全, 陆洪宇, 等. 活化过硫酸盐技术的研究进展[J]. *工业水处理*, 2012, 32(12): 6-10.
- [20] 唐海, 沙俊鹏, 欧阳龙, 等. Fe(II)活化过硫酸盐氧化破解剩余污泥[J]. *化工学报*, 2015, 66(2): 785-792.
- [21] WANG Y, TIAN S, CAO D, et al. Enhancement of electrochemical oxidation of $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ by the peroxydisulfate oxidation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 188: 119-125.
- [22] 唐琪, 王玉如, 郭菁豪, 等. CuO活化过硫酸盐对孔雀石绿的降解[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 108-114.
- [23] 王云飞, 李一兵, 王彦斌, 等. 过硫酸钾氧化去除 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中的氰污染物[J]. *环境科学*, 2017, 38(3): 219-224.
- (责任编辑: 曲娜)

Enhanced electrochemical treatment of copper cyanide wastewater by hydrogen peroxide and peroxymonosulfate

ZHAN Junge^{1,2}, WANG Hua^{1,*}, ZHANG Feng^{1,2}, ZHAO Shen², ZHANG Rusan³, LIU Xinbing³, ZHAO Xu²

1. College of Fisheries and Life Science, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. Tianjin Dagang Galvanizing Plant, Tianjin 301800, China

*Corresponding author, E-mail: wanghua@dlou.edu.cn

Abstract Copper and cyanide in the wastewater discharged from surface treatment industry are the difficulties. Electrochemical oxidation is a kind of conventional common approach in water treatment and can effectively treat the common pollutants in water. The hydrogen peroxide (H_2O_2) and monosulfate (KHSO_5 , PMS) are the green and clean oxidants. Based on electrooxidation, the strengthening effect of electrochemical treatment of copper and cyanide effluent by H_2O_2 and PMS was explored. The result showed that the removal rate of cyanide (CN^-) and copper ion (Cu^{2+}) increased with the increase of H_2O_2 and PMS addition. When the current density, H_2O_2 concentration and reaction time were $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and 30 min, respectively, the removal rates of cyanide and copper ion is 96.12% and 81.93%, respectively, and the recovery rate of cathode copper reached 75.60%. When the PMS concentration and reaction time were $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and 30 min, the removal rate of cyanide approximated 100%, the removal rate of copper ion was 94.83%, and the recovery rate of cathode copper reached 93.51%. The above results showed that the addition of suitable reagents could improve the treatment efficiency of copper and cyanide through electrooxidation.

Keywords copper cyanide complex; H_2O_2 ; peroxymonosulfate; electrochemical oxidation