

污水厂接收含氰废水的可行性评估

姜 鲁, 王 静, 刘宝峰
(苏伊士新创建有限公司, 上海 200003)

摘 要: 常规污水处理厂一般不接收含氰废水,但突发情况下可能面临临时接收少量含氰废水的问题,此时需系统性评估其可行性。从合规性、水处理工艺、污泥处理处置工艺、气体污染控制、安全性等五个方面展开探讨,认为只有同时满足如下五个条件时方可接收处理含氰废水:①符合环境影响评价、危险废物管理等政策规定;②不影响污水出水稳定达标;③不影响污泥消化运行,不改变污泥为非危险废物的性质;④确保污染气体排放达标;⑤不影响污水厂运行安全。以上任一条件无法满足时,污水处理厂原则上不可接收处理含氰废水。

关键词: 含氰废水; 污水处理厂; 可行性评估; 危险废物

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2018)18-0032-04

Feasibility Evaluation on Receiving Cyanide Wastewater by WWTP

JIANG Lu, WANG Jing, LIU Bao-feng
(SUEZ NWS Limited, Shanghai 200003, China)

Abstract: When the conventional wastewater treatment plants temporarily receive a small amount of cyanide wastewater in special cases, a systematic feasibility assessment should be systematically implemented. Five aspects are discussed in this paper including compliance, wastewater treatment process, sludge treatment and disposal process, air pollution control and safety. Only when all the five following conditions are satisfied, the cyanide wastewater can be received and treated in wastewater treatment plants. Firstly, it should comply with policies about environmental impact assessment and hazardous waste management. Secondly, compliance of outlet water quality should be guaranteed. Thirdly, operation of sludge digestion should not be affected and sludge property as non-hazardous waste should not be changed. Fourthly, relevant air pollution should be effectively managed. Fifthly, priority should be given to safety guarantee. Otherwise, reception of the cyanide wastewater should be refused.

Key words: cyanide wastewater; WWTPs; feasibility assessment; hazardous waste

氰化物包括无机氰化物,乙腈、丁腈、丙烯腈等有机氰化物,以及氯化氰、氰酸盐、硫氰酸盐等氰化物衍生物^[1]。含氰废水的来源主要有三个:一是氰化物的生产过程,二是冶金、电镀、金属加工等使用氰化物原料的工业,三是化肥、煤气制造、焦化、钢铁、农药、化纤等产生氰化物副产物的行业^[2]。因多数氰化物属于剧毒物质,含氰废水一般需要单独收集、破氰之后再与其他污水混合处理^[3]。

常规污水厂一般无法接收处理有毒的含氰废

水,但当企业生产异常或突发环境事故时,污水厂可能面临临时接收少量含氰废水的情况,此时需系统性评估其可行性。

1 合规性评估

1.1 环评批复意见

污水厂对污水的接收处理需严格遵照环评批复的要求。只有环评批复允许时,污水厂方可考虑接收含氰废水的可能性。如果污水厂拟接收含氰废水,但不符合本厂环评批复,需重新开展环境影响评

价,获批复后方可接收。如遇紧急接收情况,必须与当地环保主管部分充分沟通、获得书面批示后方可接收。

1.2 危险废物管理政策

国家对危险废物有特定的管理政策,常规污水处理厂禁止接收处理危险废物。含氰废水产生企业

需请权威机构对废水是否属于危险废物进行分析鉴定。如为危险废物,需按照相关程序处理处置,不得进入常规污水处理厂。《国家危险废物名录》中列出的含氰危险废物如表 1 所示。除此之外,氯化氰、氰酸及其盐、硫氰酸及其盐等列入《危险化学品目录》的氰化物衍生物,废弃后也属于危险废物。

表 1 含氰危险废物名录

Tab. 1 Cyanide-containing hazardous waste list

废物类别	行业来源	废物代码	危险废物	危险特性
HW33 无机氰化物废物	贵金属矿采选	092-003-33	采用氰化物进行黄金选矿过程中产生的氰化尾渣和含氰废水处理污泥	T
	金属表面处理及热处理加工	336-104-33	使用氰化物进行浸洗过程中产生的废液	R, T
	非特定行业	900-027-33	使用氰化物进行表面硬化、碱性除油、电解除油产生的废物	R, T
		900-028-33	使用氰化物剥落金属镀层产生的废物	R, T
		900-029-33	使用氰化物和双氧水进行化学抛光产生的废物	R, T
HW38 有机氰化物废物	基础化工原料制造	261-064-38	丙烯腈生产过程中废水汽提器塔底的残余物	R, T
		261-065-38	丙烯腈生产过程中乙腈蒸馏塔底的残余物	R, T
		261-066-38	丙烯腈生产过程中乙腈精制塔底的残余物	T
		261-067-38	有机氰化物生产过程中产生的废母液及反应残余物	T
		261-068-38	有机氰化物生产过程中催化、精馏和过滤工序产生的废催化剂、釜底残余物和过滤介质	T
		261-069-38	有机氰化物生产过程中产生的废水处理污泥	T
		261-140-38	废腈纶高温高压水解生产聚丙烯腈-铵盐过程中产生的过滤残渣	T

2 污水处理工艺可行性

2.1 含氰废水对工艺指标的影响

污水处理厂接收新增废水时,需考虑新增废水对各出水指标、工艺运行指标的影响,确保出水稳定达标。对含氰废水,需重点考虑如下几方面的影响。

① COD 及 BOD₅

根据含氰废水的水量及有机物浓度,计算其对污水厂有机负荷的影响,确保有机负荷不受冲击。另外,需根据 B/C 值考察含氰废水中有机物的可生物降解性,防止难降解有机物导致的 COD 超标。

② 氨氮

氨氮的去除主要依靠硝化细菌的硝化作用完成,而硝化细菌是活性污泥中最敏感的一类微生物,易受到毒性物质的影响。硝化细菌受抑制时,会导致出水氨氮浓度升高。因此,接收含氰废水时,需重点考虑废水毒性对硝化细菌活性的影响。研究表明,氰化物对硝化作用有明显的抑制作用^[2]。氰化物浓度 < 0.1 mg/L 时,对硝化作用的抑制很小;随氰化物浓度的增加,抑制作用逐渐增强;氰化物浓度达到 2 mg/L 时,硝化作用被完全抑制^[4]。另有研

究表明,氰化物浓度达到 0.4 mg/L 时,对硝化作用的抑制率已达到 90%^[2]。另外,需根据含氰废水的水量及氨氮、凯氏氮浓度计算其对污水处理厂硝化负荷的影响,确保硝化负荷不受冲击。

③ 总氮

总氮的去除依靠硝化细菌的硝化作用和反硝化细菌的反硝化作用共同完成,而反硝化细菌也是活性污泥中较敏感的一类微生物。反硝化细菌受抑制时,会导致反硝化不完全、出水总氮升高。因此,接收含氰废水时,也需考虑废水毒性对反硝化细菌活性的影响。研究表明,氰化物对反硝化作用的抑制,主要作用于硝酸盐转化为亚硝酸盐的过程^[4]。氰化物浓度为 1.0 ~ 1.7 mg/L 时,对反硝化作用的抑制率达到 50%^[5]。另外需要根据含氰废水的水量及总氮浓度计算其对污水厂反硝化负荷及出水有机氮浓度的影响,确保反硝化负荷不受冲击。

④ pH 值

含氰废水一般为碱性废水,以防止氰化氢的生成。污水厂接收含氰废水时,需核算其对总进水 pH 值的影响,确保有相应的应对措施。

2.2 常规生化系统对氰化物的耐受标准

常规生化系统的微生物对微量氰化物有一定的耐受能力,但具体耐受极限浓度尚无统一的标准,与进水负荷、微生物活性、水质要求、氰化物种类等密切相关。根据《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)、《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)、《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573—2015)、《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)等,进入污水厂的总氰化物浓度一般不得超过0.3~0.5 mg/L。

经过长期驯化,活性污泥中的微生物对氰化物的耐受能力会有一定程度的提高。根据某化工污水

处理厂的运行经验,经驯化,总进水氰化物浓度稳定在0.3 mg/L以下时未对硝化作用产生明显影响。但氰化物浓度大幅波动时,即使在0.3 mg/L以下也会明显抑制硝化作用^[4]。

若有条件,建议污水厂接收含氰废水前开展针对性的试验研究。无试验数据参考时,建议进入生化系统的氰化物浓度不超过0.3 mg/L。

2.3 含氰废水预处理方法

为将氰化物浓度降低至不影响生化系统运行的水平,需对含氰废水进行预处理。根据《含氰废水处理处置规范》(GB/T 32123—2015),常见预处理方法汇总如表2所示。

表2 含氰废水预处理方法

Tab.2 Pretreatment processes for cyanide wastewater

项目	原理	适用范围	处理能力
酸化回收法	在酸性条件下产生氰化氢,吹脱,用碱液吸收	无机氰化物、氰合金属基配合物(铁氰配合物除外)含氰废水,或氰化氢回收的预处理	处理前氰化物浓度 ≥ 1 g/L;处理后氰化物浓度 ≤ 0.5 mg/L
氯氧化法	利用次氯酸根先将氰根氧化成低毒的氰酸盐,再将氰酸盐继续氧化成碳酸盐和氮气	无机氰化物或者硫氰酸盐的含氰废水	处理后氰化物 ≤ 0.5 mg/L
电解法	电化学氧化破坏废水中的氰化物,生成氮气或氨	无机氰化物废水,或氰合金属基配合物的高浓度电镀含氰废水	处理前氰化物为0.5~40 g/L,铜含量 ≤ 20 g/L;处理后氰化物 ≤ 50 mg/L
加热水解法	在140℃以上的高温下,氰化物水解成甲酸钠和氨	无机氰化物含氰废水	处理前氰化物 ≤ 4 g/L;处理后氰化物 ≤ 20 mg/L
过氧化氢氧化法	过氧化氢氧化氰化物为氰酸盐,再水解为碳酸盐和氨	无机氰化物、氰合金属基配合物(铁氰配合物除外)含氰废水	处理后氰化物 ≤ 0.5 mg/L
微生物法	氰化物和硫氰酸盐等先经厌氧菌分解成碳酸盐和氨,再经好氧菌分解氨,最终将氰化物分解成无毒物	无机氰化物、氰合金属基配合物或硫氰酸盐的含氰废水	处理前氰化物 ≤ 20 mg/L;处理后氰化物 ≤ 0.5 mg/L

采用物化处理工艺时,考虑到操作条件及出水水质限制,推荐采用氯氧化法或过氧化氢氧化法作为预处理工艺。微生物法适用于低浓度含氰废水的预处理。研究表明,进水氰化物负荷为250 mg/(L·d)时,经过驯化的厌氧微生物对氰化物的去除率达到90%以上^[6]。

3 污泥处理处置工艺可行性

3.1 对污泥处理工艺的影响

在污泥处理工艺中,污泥厌氧消化因产甲烷菌的敏感性易受到毒性物质的影响。研究表明,总氰化物浓度为10.1 mg/L时,产甲烷速率下降50%以上^[7]。因此,接收含氰废水时,需保证污泥消化不受影响。

3.2 对污泥性质及处置方式的影响

因氰化物属于剧毒物质,接收含氰废水时需考

察其对污水厂污泥性质的影响,预判污泥是否会由一般废物变为危险废物。根据《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007),氰化物(以CN⁻计)浸出浓度超过5 mg/L或丙烯腈浸出浓度超过20 mg/L时,判定该废物属于危险废物。如果污泥因处理含氰废水变为危险废物,将会导致污泥处置及管理方式的重大改变,成本大幅上升,此时不建议接收含氰废水。

4 有毒气体污染控制

4.1 有毒气体污染物的产生

污水厂接收新增废水时,需考虑气体污染的产生和控制。含氰废水中的氰化物在酸性条件下会形成易挥发的氢氰酸,产生氰化氢有毒气体污染。

4.2 气体污染物排放标准

污水厂气体污染物排放标准中没有针对氰化氢

的浓度限值。《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)要求,有组织排放的氰化氢浓度限值为 2.3 mg/m^3 ,排气筒高度不低于 25 m,无组织排放的厂界氰化氢浓度限值为 0.03 mg/m^3 。

4.3 气体污染防治措施

针对氰化氢有毒气体污染,需采取相应的气体污染防治措施。如涉及工程改造及环评变更,行政审批程序遵照相关政策文件执行。

相关气体污染防治措施主要有以下两点:①储存、处理含氰废水的构筑物需加盖、密闭;②需对氰化氢等气体污染物收集、处理,保证有组织排放的气体达标,厂界大气质量满足相关标准。

5 安全性评估

5.1 污染物毒性

污水处理厂接收含氰废水时,需充分考虑对运行人员安全的影响。含氰废水在酸性条件下挥发出来的氰化氢对运行操作人员的健康有极大危害,暴露时间为 1 min 时,氰化氢的吸入伤害浓度仅为 $0.4 \sim 0.5 \text{ mg/L}$,吸入半致死浓度仅为 0.7 mg/L [2]。

5.2 安全保障措施

为保证运行人员安全,污水厂接收含氰废水时建议采取以下措施:①确保污染气体收集处理系统正常运行;②加强工作空间通风;③生产场所设置安全淋浴、洗眼器等安全设施;④为工作人员配备防毒面具、防护眼镜、橡胶手套等防护用具;⑤工作区域禁止吸烟,禁止进食、饮水。

6 结语

污水处理厂考虑接收处理含氰废水时,需同时满足如下条件方可行:①符合环境影响评价、危险废物管理等政策规定;②不影响污水厂出水水质稳定达标;③不影响污泥消化运行,不改变污泥为非危险废物的性质;④确保污染气体排放达标;⑤不影响污水厂运行安全。以上任一条件无法满足时,污水处理厂原则上不可接收处理含氰废水。

参考文献:

- [1] 何玉财,刘幽燕,童张法,等. 微生物降解氰化物[J]. 化工科技,2004,12(2):58-62.
He Yucai, Liu Youyan, Tong Zhangfa, et al. Biodegradation of cyanides by microorganism[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2004, 12(2): 58-62 (in Chinese).
- [2] 仲崇波,王成功,陈炳辰. 氰化物的危害及其处理方法

综述[J]. 金属矿山,2001,(5):44-47.

Zhong Chongbo, Wang Chenggong, Chen Bingchen. Review of the dangers of cyanides and their treatment methods [J]. Metal Mine, 2001, (5): 44-47 (in Chinese).

- [3] 季军远,王向东,李昕,等. 生物法处理含氰废水的进展[J]. 化工环保,2004,24(S1):108-110.
Ji Junyuan, Wang Xiangdong, Li Xin, et al. Review on biological treatment of cyanide wastewater [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2004, 24(S1): 108-110 (in Chinese).
- [4] 张利华,周珉,瞿贤,等. 活性污泥处理含氰废水毒性及降解机制研究[J]. 湿法冶金,2015,34(2):149-153.
Zhang Lihua, Zhou Min, Qu Xian, et al. Research on cyanide toxicity and its degradation mechanism by activated sludge [J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(2): 149-153 (in Chinese).
- [5] Inglezakis V J, Malamis S, Omirkhan A, et al. Investigating the inhibitory effect of cyanide, phenol and 4-nitrophenol on the activated sludge process employed for the treatment of petroleum wastewater [J]. J Environ Manage, 2016, 203: 825-830.
- [6] Huub J G, Elisabeth B, Henry F. Cyanide toxicity and cyanide degradation in anaerobic wastewater treatment [J]. Water Res, 2000, 34(9): 2447-2454.
- [7] 蒋柱武. 氰化物对厌氧生物处理的抑制及其去除研究[J]. 中国给水排水,2016,32(9):103-106.
Jiang Zhuwu. Inhibition of total cyanide to anaerobic biological treatment and its removal [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(9): 103-106 (in Chinese).



作者简介:姜鲁(1988—),男,山东聊城人,硕士,工程师,水务运营高级工程师,从事给排水工程设计及污水厂运营技术研究工作。

E-mail: jianglu52516@163.com

收稿日期:2018-02-17