

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.03.022

废水中硫氰酸根的脱除研究现状

高富聪,陈国宝,马云瑞,高世雄

(东北大学 冶金学院,沈阳 110819)

摘要:含有硫氰酸盐的废水来自许多工业过程,主要是湿法冶金、浮选、煤焦化、印染纺织品、腈纶生产、光整和电镀,由于它的抗水解性和非挥发性,它对人体和水生生物有潜在的毒性,另外对于良好的水质也存在一定威胁,因此,硫氰酸盐在释放到环境前必须中和或从废水中去除。主要概述了可用于废水中硫氰酸盐的方法及其优缺点,并对其未来发展进行了展望。

关键词:硫氰酸根;脱除;回收;研究进展

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)03-0143-08

Research Status of Removal of Thiocyanate from Wastewater

GAO Fu-cong, CHEN Guo-bao, MA Yun-ru, GAO Shi-xiong

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Thiocyanate-bearing wastewater comes from many industrial processes, such as hydrometallurgy, flotation, coal coking, printing and dyeing textiles, acrylic fiber production, finishing and electroplating. Due to its anti-hydrolysis and non-volatile, it has potential toxicity to human body and aquatic organisms, and also has a certain threat to good water quality. Therefore, thiocyanate must be neutralized or removed from wastewater before being released into environment. In this paper, advantages and disadvantages of methods to remove thiocyanate from wastewater are summarized and prospected.

Key words: thiocyanate; removal; recycle; research progress

工业废水中可能含有大量的化学物质,在被重新利用或再循环之前,这些化学物质需要被去除,其中的一种就是硫氰酸根(SCN^-)。在黄金冶炼领域,氰化法是主要的提金工艺,但由于金矿物中大多伴生金属硫化物,在氰化浸出过程中,金属硫化物与氰反应产生硫氰酸根进入浸出液,导致提金贫液通常含有高浓度的 SCN^- ,如山东某黄金冶炼厂提金液中硫氰酸根含量达到9.5 g/L。此外,硫氰酸根还广泛存在于炼焦、电镀和煤气制备等的工业废水中,特别是焦化废水中 SCN^- 含量可达到200~1 000 mg/L,与酚类、氰化物及氨氮等构成焦化废水的主要污染

物,是废水COD的第二大来源;同时与铁离子反应产生的铁络合物也是造成焦化废水出水色度高的主要原因。硫氰酸根是一种典型的带负电的多原子、直线型离子,拥有较好的络合性^[1]。它在废水中易被氯化生成挥发性的剧毒物质氯化氰,也能被环境中的紫外线作用而生成氰化物,同时硫氰酸根本身也是有毒物质^[2]。若不加处理,将含硫氰酸根的废水直接排放将会对环境造成严重的污染,危及到人类健康。硫氰酸根不挥发、不会被水解,也不容易形成沉淀被除去。目前有多种方法可以处理被硫氰酸盐污染的水,例如化学法(电化学氧化)、生物降解和

收稿日期:2020-09-29

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1902003)

作者简介:高富聪(1997-),男,满族,辽宁人,硕士研究生;通信作者:陈国宝(1984-),男,福建人,副教授

物理吸附等^[3-9]。本文总结了近年来废水中硫氰酸根的脱除研究情况,并对未来的研究方向进行了展望。

1 化学处理方法

化学处理法是通过化学反应将硫氰酸根氧化、沉淀或降解成其他成分。

1.1 碱式氯化

长期以来,碱式氯化法一直是处理工业废水的有效手段,已应用于金厂的废水中。该过程通过在碱性条件下用氯化物来破坏络合氰化物,但不包括氰化铁和更稳定的氰化物-金属配合物。尽管该方法也可以破坏硫氰酸盐,但它主要对游离氰化物和存在高浓度氰化物有效,在氯化过程中,硫氰酸盐、硫盐和处于低氧化态的金属会消耗更多的氯。硫盐的存在可能会大大增加对氯的需求。另外过量的次氯酸有毒,向水中添加了可能有害的阳离子/阴离子,氯也可以与有机物反应形成氯化物,流程控制不好还会导致有毒中间体产生,与硫氰酸盐优先反应的较便宜的次氯酸盐来源需要特殊处理。

1.2 SO₂/空气工艺(INCO)

该方法由1984年在加拿大的Inco Metals公司开发并获得了专利^[10],被称为Inco工艺。在Inco工艺中,在铜的存在下,在pH为8~10的受控条件下,将SO₂和空气的混合物用作催化剂,以选择性地除氰化铁之外的游离氰和络合氰化物氧化为氰酸盐。在广泛的pH范围内用于处理水溶液和金矿废渣,试剂价格很便宜,但是专利费用抵消了试剂所节省的费用,对于硫氰酸根的去除存在一定效果,但处理效果不是很理想,反应非常缓慢^[11]。

1.3 催化氧化

在OULEGO等^[12]研究中,采用Fe²⁺作为均相催化剂来催化硫氰酸盐湿式氧化(酸性环境)的性能,研究结果表明大大提高了氧化效率,并且没有氰化物等有毒中间体产生,最终产品为铵、硫酸盐和碳酸氢盐,铁盐可作为酸性介质中硫氰酸盐均相湿式氧化的廉价、无毒催化剂的潜力,是一种处理硫氰酸盐的潜在经济且方便方法。

利用臭氧的氧化性也可用来处理废水中硫氰酸根,CN⁻废水的臭氧氧化是两相的,如果有CN⁻存在,由于CN⁻的影响,开始时臭氧氧化SCN⁻的速率减缓,当CN⁻氧化完成后,SCN⁻的氧化速率显著增加,因为可以有更多的臭氧来与SCN⁻反应,之后便可在合适的浓度下完全去除SCN⁻。通过增加臭氧的添加速度,氰化物和硫氰酸根的氧化作用得以

增强,而与溶液中初始氰化物的浓度无关^[13]。虽然这种方法的去除率很高,但缺点是可能会再产生一些氰化物和氨,试剂和设备偏贵。

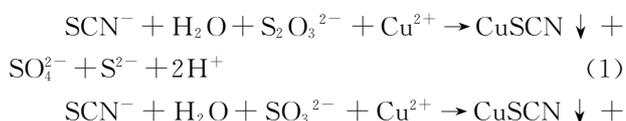
JAWALE等^[14]首次将新型水力空化(HC)与化学氧化和催化剂相结合的处理方法用于降解硫氰酸钾(KSCN),HC与H₂O₂的组合以及HC与臭氧的组合的使用使KSCN降解的程度分别为73%和71.1%。在HC+O₃+催化剂的不同组合(TiO₂/ZnO/CuO)中,HC+O₃+CuO(负载量为0.15 g/L)的KSCN降解最高,为86.5%,HC+H₂O₂+O₃+CuO的组合是最好的方法,可在120 min几乎完全降解。该方法证明了使用优化的混合处理方法完全降解KSCN是可行的,且处理时间短,但是化学药剂配比和反应条件要求高。

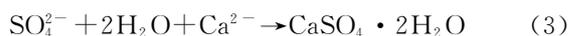
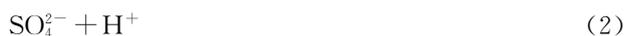
AYSEUR等^[15]采用电化学氧化工艺(EO)来去除焦化废水中的硫氰酸根,在确定的条件下,EO工艺可以从真实的焦炉废水中去除84.13%的硫氰酸根,该过程的运行成本经计算为处理每立方米废水1.072美元,从废水中去除每千克SCN⁻约208美元,处理成本不昂贵,且工艺相对稳定。

孙凤^[16]采用流化床非均相催化氧化处理工业废水中的硫氰酸盐,该方法首先制备出高效率的非均相催化剂,然后利用流化床装置可以使液固颗粒间的相互作用大大强化,以及可以降低催化剂的失活速率,使催化活性随反应时间的延长而缓慢降低,在耗氧条件下处理废水中的SCN⁻。制备的Cu/AC催化剂原料来源广泛、价格便宜,催化氧化效果显著、并可多次重复使用,且回收再生效率很高,因此可大量用于浸金和焦化废水中的硫氰酸根进行批量处理,且二次污染小,经济成本低,非常符合现代社会绿色环保生产要求。

1.4 沉淀法

根据有关研究^[17-20],SCN⁻与Cu²⁺可以发生反应,产物为硫氰酸亚铜,然后产物再同氢氧化钠发生反应生成氧化亚铜(呈鲜红色沉淀)以及硫氰酸钠溶液,通过蒸发结晶即得到硫氰酸钠盐或者硫氰酸钾盐。处理过程比较复杂,具有多个参与的氧化还原反应;另外还有相关研究在脱硫废液中加入盐和铜盐,可以将废液中的硫氰酸根和硫酸根都转化为沉淀,再经过过滤处理,最后分离提纯得到硫酸和硫氰酸亚铜,化学反应原理如下:





此方法包括通过生成沉淀物来除去硫氰酸盐和硫酸盐,需要大量的铜和钙盐,原材料加工成本相对较高。在实际使用中,液体脱硫废液的含量组成基本是不稳定的,导致硫氰酸盐的生成不易控制,即该方法仍处于实验室研究阶段;对于含有 SCN^- 的废水,可以通过添加 pH 低于 3.0 的 Fe^{3+} 溶液,在强酸性条件下,硫氰酸盐与铁离子相互作用生成三硫氰酸盐,然后利用三硫氰酸盐具有活性配位点的性质,用活性炭吸附,从而达到从废水中分离硫氰酸盐的目的。该方法可降低污水中硫氰酸盐的浓度,但不能回收硫氰酸盐。在处理废水时会产生大量的三硫氰酸盐,导致活性炭的消耗量比较大,而活性炭的再生也会消耗大量的能源。沉淀法处理硫氰酸盐的加工过程中,大都使用了贵金属,加工成本较高,加工后很难回收,很难实现再利用。所以从加工成本的角度看,沉淀法在处理含硫氰酸根废水时,很难将其工业化广泛使用。

1.5 昆帕库斯法

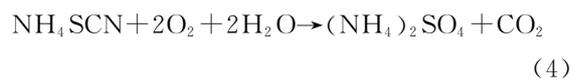
昆帕库斯法(Compac)包括将含有硫氰酸铵、硫代硫酸铵和少量元素硫的浓缩脱硫液送入焚烧炉,加入理论量的氧气雾化燃烧,使之氧化成水蒸气、二氧化硫、二氧化碳等气体,然后冷却和清洁气体,得到含有二氧化硫的混合气体,二氧化硫经过装有五氧化二钒的转化器后,转化为三氧化硫,最后用硫酸

吸收得到浓硫酸。该方法具有其明显的优点,首先,该方法是在高温下利用氧气氧化的原理,氧化程度比较高,反应较为完全。其次,该方法可以实现二氧化硫的回收利用,避免了因排入大气而造成的空气污染,同时该工艺也具有一定的经济优势。技术方法上比较先进,但是从该法的原理上就看出,该工艺需要一台技术条件相对较高的焚烧炉,这就导致设备费比较高,对于一般的小型焦化厂来说承受不起高昂的设备费用,同时处理过程中需要消耗大量的能量,这就是阻碍其推广的主要原因^[21-22]。

1.6 希罗哈克斯法

希罗哈克斯法(Hirohax)是把含硫氰酸铵废水中的盐类在高温高压条件下进行氧化生成硫铵以及硫铵母液,然后把他们一起送入硫酸铵工段进行硫酸铵的生产。该方法对硫氰酸铵分解率能够达到 99%。

该方法的原理如反应方程式(4~5)所示,具体流程图如图 1 所示。



这个方法在处理硫氰酸盐时具有很好的效果,且产生出来的硫酸铵具有经济效益,但产品质量不高,工艺流程相对复杂,资金投入和土建工程相对较大,且在高压、高温的运行条件下对该工艺的设备要求高、风险大、资金投入大。

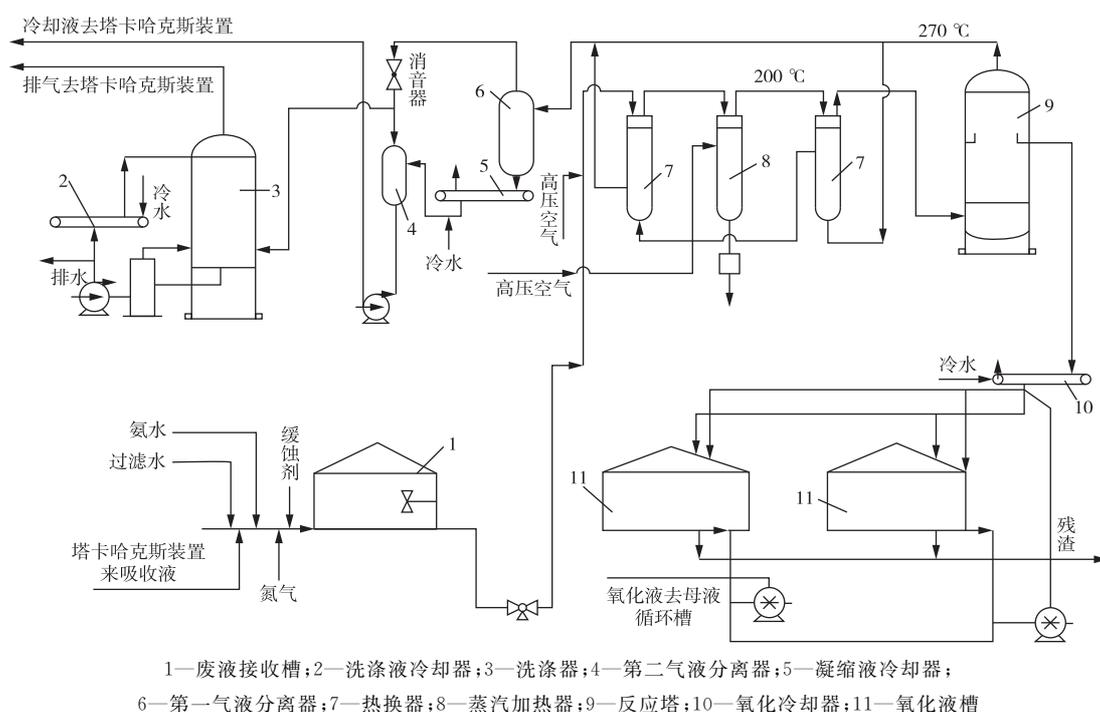


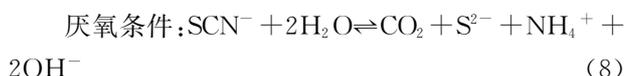
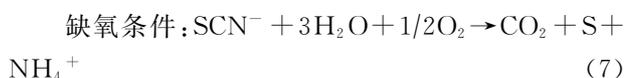
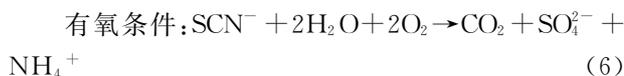
图 1 希罗哈克斯法工艺流程图

Fig. 1 Herohax process flow diagram

2 生物氧化/生物降解

在氰化物和硫氰酸盐的生物处理中,细菌将游离和金属络合的氰化物转化为碳酸氢盐和氨,而游离金属要么吸附在生物膜中,要么从溶液中析出^[23]。参与氰化物和硫氰酸盐生物处理的微生物通常包括一种常见的本地土壤细菌的异质混合物,这些细菌通过持续的长期暴露适应于这些化合物的处理^[24]。虽然氰化物很容易被厌氧菌降解,但硫氰酸盐却不容易通过厌氧生物处理去除^[25]。除此之外,由于受到生物处理的缓慢和其他有害物质的影响,更容易受到厌氧处理。因此,合适的方法是采用附着或悬浮生长好氧生物处理工艺去除硫氰酸盐。与生物处理相关的最关键的环境因素包括 pH、温度、氧气水平和营养物质可用性,如果保持适当的条件,它们将氰化物用作氮和碳源,将其转化为氮气、二氧化碳、

硫酸盐^[26]。生物法降解硫氰酸盐需在微生物的作用下进行,主要化学反应为:



负责氰化物降解的微生物一般分为细菌和真菌两类。有多种附着和悬浮生长过程可用于氰化物和硫氰酸盐的有氧生物处理。其中包括旋转生物接触器、填充床、生物过滤器、序批式反应器、兼性泻湖和活性污泥系统。李卫平等^[27]采用一种特异性一定床生物膜反应器(SMBBR)来处理焦化废水,其中厌氧预处理采用 AMBBR 装置,反应 100 d 时可以完全降解氰化物和硫氰酸盐,试验装置如图 2 所示。

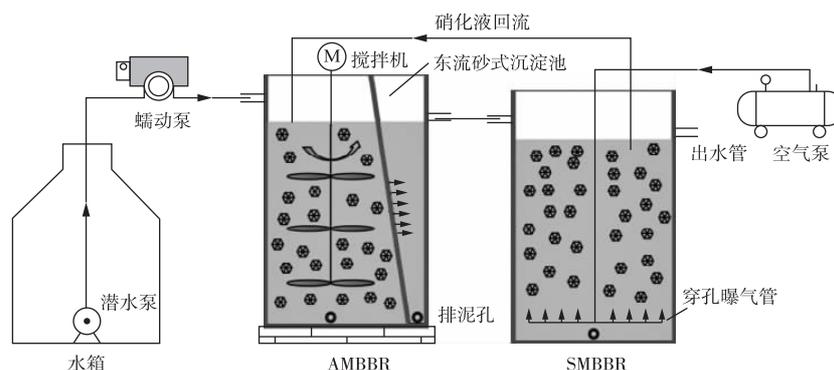


图 2 SMBBR 试验装置流程图

Fig. 2 Flow chart of SMBBR experimental facility

CHAPATWALA 等^[28]在固定在海藻酸钠上的恶臭假单胞菌、浓度为 4 mmol/L、pH=7.5、温度 25 ℃ 的条件下成功将氰化物以及硫氰酸盐生物降解为氨和二氧化碳,反应式为:



生物降解方法采用自然方法,并受到了监管机构的好评,使用堆作为反应器,减少总洗涤量,无需化学处理设备或昂贵的控制使得生物学和工艺工程的组合相对便宜,并且废物数量增加,成本固定。可以处理氰化物和硫氰酸根而不会产生其他废物流,可以通过曝气激活生物物质,而且非常环保。但是技术还不是非常完善,需要结合冶金、生物学和过程工程,趋向于针对特定地点,针对每种类型进行特定评估和研究,而且不能处理过高浓度。

3 物理处理方法

物理法最为常见的是吸附法,其原理是利用分子与分子之间的引力(范德华力或化学键力)产生吸附,达到净化水的目的。不管是采用化学法还是生物法,在处理处理 SCN^- 废水时,都需要大量的氧化剂或溶解氧,吸附是一种有效且经济上可行的替代方法^[29]。活性炭是最有效的吸附剂,但对于硫氰酸根的吸附效果并不显著,需要使用经过良好处理的活性炭,仅用于低浓度氰化物,而且活性炭的价格十分昂贵,难以实现吸附硫氰酸根的工业化。因此近年来已经开始发展并测试了不同的吸附剂。例如氢氧化铁(III)/铬(III)、 ZnCl_2 和来自椰壳髓和表面活性剂改性椰壳髓的活性炭对硫氰酸盐的吸附等。硫氰酸盐在各种吸附剂上的吸附能力(mg/g)^[30-34]: 煅

烧水滑石 96.7、三价铁/三价铬氢氧化物 3.28、氯化锌活化碳 16.2、水滑石 10.4、含氯化物合成水滑石溶胶 98.3。

李政等^[35]采用钠基膨润土为原料,阳离子表面活性剂为改性剂,制备了多种有机膨润土。将其应用于水溶液中硫氰酸根离子的吸附,十六烷基三甲基溴化铵改性的有机膨润土对硫氰酸根离子的吸附效果较好,在硫氰酸根离子质量浓度为 100 mg/L 的 100 mL 溶液中,加入改良的有机膨润土 1.5 g,溶液初始 pH=6.7,室温下振荡吸附 60 min 时,对硫氰酸根离子的吸附率可达 91.63%。总之吸附法具有高效、经济等特点,在废水处理中得到非常广泛的应用^[36-37],而且具有广阔的发展前景。

CHO 等^[38]开发出一种基于连续膜的新型方法,可从其水溶液中完全清除浓度高达 1 000 mg/L 的硫氰酸盐,它采用了一种由质量分数 70% PVC, 20% Aliquat 336 和 10% 1-十四烷醇组成的平板聚合物夹杂膜(PIM),基于 PIM 的系统已经连续运行了 45 d,分离效率为 99%,表明基于 PIM 的分离方法对于开发高效、环保的技术以清除金矿尾矿和地下水中的 SCN⁻ 具有很好前景。

4 硫氰酸根的回收利用

除了一些降解硫氰酸根的方法之外,还可以考虑资源化回收再利用,硫氰酸钠(NaSCN)或者硫氰酸亚铜(CuSCN)都是重要的化工原料,对硫氰酸根

进行有效的回收及无害化处理也是非常重要的。目前对于硫氰酸钠的回收提取方法有萃取法、结晶法、离子交换法、膜分离技术等。

溶剂萃取法一般通过有机胺类萃取 SCN⁻。方丹^[39]采用复合溶剂萃取来回收硫氰酸红霉素废水中的硫氰酸盐,最佳萃取条件下,SCN⁻ 的萃取率可达 94.52%;这种方法萃取效率较高,但适用于指定废水处理,另外需要大量价格不低的化学试剂,而且还有可能造成二次污染。离子交换法是目前国内使用较为广泛的一种处理方法,大庆石化公司腈纶回收污水系统离子交换塔,塔内装填阴离子交换树脂,利用离子交换实现了硫氰酸钠的回收,回收率达到 85% 左右^[40]。王光辉等^[41]利用乙醇溶析结晶法对脱硫废液中的硫氰酸钠进行分离,能使溶剂迅速结晶,提纯了高纯度硫氰酸钠产品,该工艺效率高、能耗低、环境友好,在工业领域得到了广泛的使用。在高浓度硫氰根废水中,采用沉淀法制备硫氰酸钠也是很好的选择,梁达文^[42]采用废皮、废酸性氯化铜蚀板液回收生产废液中的硫氰酸钾制备硫氰酸亚铜,硫氰酸根离子能够回收 99% 以上,废液 COD 去除率达到 94.9%,处理后废液可以达到工业废水一级排放标准。

表 1 是化学法、生物法和物理法的优缺点对比情况。在实际处理中,要根据环境、资金、地理位置以及生产资源状况等各方面因素来选取合适的处理方法。

表 1 硫氰酸根脱除技术对比

Table 1 Comparison of thiocyanate removal techniques

方法	去除率/%	优点	缺点
化学法	碱式氯化 INCO	79.37 易于工业化 技术成熟	添加有害离子;需要二次处理 处理效果很不理想
	催化氧化	84.13~100 经济有效;快捷;无毒催化剂(可回收);低浓度可完全去除	电氧化受电流密度及羟基外界因素自由基影响大;试剂设备等成本高;难以工业化
	沉淀法	100 沉淀方便过滤处理;可分离提纯	消耗能源大;加工成本高
	昆帕库斯法	99 氧化程度高;产生的 SO ₂ 可回收利用	设备费用高;消耗能量大
	希罗哈克斯法	99 处理效果好	设备要求高;风险大(高温高压)
	生物法	SMBBR	100 系统运行平稳;去除率高
A/O		99.96 流程简单;构筑物少;运行平稳	倾向于非常针对特地点;适用于低浓度
物理法	普遍>90	设备简易;处理效率高	原材料价格昂贵;解吸再生困难

5 去除硫氰酸根工业化应用案例

目前来说,对于单纯废水中硫氰酸根的脱除研究新兴方法很多,但由于工业化后涉及到设备制造、是否对环境友好、资源能源消耗及安全性问题,大多方法还处于试验阶段,仅有少部分工业化投入使用。

在化学法处理方面,姚森文^[43]对贵州某金矿采用 Fenton 法进行工业化所有研究,最终将硫氰根以氰化钠的方式回收。田立国等^[25]采用了生物法(A/O)来工业化处理某浸金厂含氰以及硫氰根废水,流程较为简单且运行安全平稳,工业化投入后 SCN⁻ 去除率可达 99.96%,效果很好。另外 SMBBR 方法在

处理包钢焦化厂调节池废水效果也很优异。物理方法去除硫氰酸根的工业化应用在国内外的案例少。

6 总结与展望

含硫氰酸根废水在湿法冶金、焦化、电镀等领域广泛存在,其去除和回收的研究对环保和水资源的利用具有重要的实际意义。目前传统的处理工艺,不管是采用化学法或生物法处理废水中的硫氰酸盐,都需要采用大量的氧化剂。因此对低成本无二次污染的新型氧化剂的开发是研究和发展的重点方向。电化学氧化和臭氧氧化需要进一步降低处理成本和提高脱除效率。希罗哈克斯法和昆帕库斯法通常应用于焦化废水中硫氰根的回收,但其投资和运营成本高。吸附法是一种性价比较好的脱除和回收技术,具有较大的研究价值。吸附法不仅要考虑恰当的吸附材料,还要综合研究材料的制备工艺难度和吸脱附的实现难易程度。例如采用吸附性好的活性炭和回收容易的磁性材料进行复合等。总之,含硫氰酸根废水的脱氰及回收对我国有色冶金的环保具有重要的研究和应用意义。

参考文献

- [1] HUNG C H, PAVLOATATHIS S G. Aerobic biodegradation of thiocyanate [J]. *Water Research*, 1997, 31(11): 2761-2770.
- [2] KOCIOLEK-BALAJEJDER E. A polymer containing the active iodine as oxidant for cyanides [J]. *Polimery*, 1999, 44(10): 674-677.
- [3] 李浩然. 高硫氰化物废水处理及常见问题 [J]. *天津冶金*, 2018(6): 49-52.
- [4] LI H R. Highsulfur cyanide wastewater treatment and common problems [J]. *Tianjin Metallurgy*, 2018(6): 49-52.
- [5] RAPER E, STEPHENSON T, FISHER R, et al. Characterization of thiocyanate degradation in a mixed culture activated sludge process treating coke wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 121524. DOI:10.1016/j.biortech.2019.121524.
- [6] LI L, YUE F Y, LI Y C, et al. Degradation pathway and microbial mechanism of high-concentration thiocyanate in gold mine tailings wastewater [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(43): 25679-25684.
- [7] BIASE A D, WEI V, KOWALSKI M S, et al. Ammonia, thiocyanate, and cyanate removal in an aerobic up-flow submerged attached growth reactor treating gold mine wastewater [J]. *Chemosphere*, 2019, 243: 125395. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.125395.
- [8] MEKUTO L, NTWAMPE S K O, UTOMI C E, et al. Performance of a continuously stirred tank bioreactor system connected in series for the biodegradation of thiocyanate and free cyanide [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(2): 1936-1945.
- [9] PAN J X, MA J D, WU H Z, et al. Simultaneous removal of thiocyanate and nitrogen from wastewater by autotrophic denitrification process [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 30-37.
- [10] BENNY C, CHAKRABORTY S. Continuous removals of phenol, organics, thiocyanate and nitrogen in horizontal subsurface flow constructed wetland [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 101099. DOI:10.1016/j.jwpe.2019.101099.
- [11] WERNIUK J. Process development, product development and cyanide destruction [J]. *Canadian Mining Journal*, 2002, 123: 59-64.
- [12] LEE T Y, KWON Y S, KIM D S. Oxidative treatment of cyanide in wastewater using hydrogen peroxide and homogeneous catalyst [J]. *Environmental Letters*, 2004, 39(3): 787-801.
- [13] OULEGO P, COLLADO S, LACA A, et al. Iron(II) as catalyst for thiocyanate wet oxidation: Mechanism and modelization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 813-822.
- [14] 孟凡钰, 高飞翔, 王荣群, 等. OIP 法处理某黄金矿山尾矿库淋溶液试验研究 [J]. *黄金*, 2017, 38(9): 72-75.
- [15] MENG F Y, GAO F X, WANG R Q, et al. Experimental study on OIP method for treatment of leaching solution in a gold mine tailings pond [J]. *Gold*, 2017, 38(9): 72-75.
- [16] JAWALE R H, GOGATE P R. Novel approaches based on hydrodynamic cavitation for treatment of wastewater containing potassium thiocyanate [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 52: 214-223.
- [17] AYSEUR T, KEYIKOGLU R, KOBYA M, et al. Degradation of thiocyanate by electrochemical oxidation process in coke oven wastewater: Role of operative parameters and mechanistic study [J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 127014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127014.
- [18] 孙凤. 流化床非均相催化氧化处理工业废水中的硫氰酸盐 [D]. 大连: 大连工业大学, 2016.
- [19] SUN F. Fluidized bed heterogeneous catalytic oxidation treatment of industrial wastewater thiocyanate [D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2016.
- [20] 陈琳. 一种从栲胶法脱硫废液中提取硫氰酸亚铜和硫氰酸钠的方法: CN102259895A [P]. 2011-11-30.

- CHEN L. A method for extracting cuprous thiocyanate and sodium thiocyanate from the waste solution of vegetable tannin extract method:CN102259895A[P]. 2011-11-30.
- [18] 邯钢钢铁股份有限公司. 一种焦化厂脱硫系统外排脱硫液的处理工艺:CN101219340A[P]. 2008-07-16.
Handan Iron & Steel Co., Ltd. The utility model relates to a treatment process of the desulfurization fluid discharged from the desulfurization system of a coking plant:CN101219340A[P]. 2008-07-16.
- [19] 王丽波. 用脱硫废液生产硫氰酸亚铜的方法[J]. 燃料与化工, 2011, 42(2): 59-61.
WANG L B. A method for producing cuprous thiocyanate from desulfurized waste liquid[J]. Fuel & Chemical Processes, 2011, 42(2): 59-61.
- [20] 中国科学院过程工程研究所. 一种利用焦化厂脱硫废液制备硫氰酸盐和硫酸盐的方法:CN101985359A[P]. 2011-03-16.
Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences. A method for preparing thiocyanates and sulfates from waste liquid of desulphurization in coking plant:CN101985359A[P]. 2011-03-16.
- [21] 何建平, 李辉. 炼焦化学产品回收技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 183-213.
HE J P, LI H. Recovery Technology of Coking Chemical Products[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 183-213.
- [22] 张振国, 包向军, 赵鹏, 等. 我国焦炉煤气脱硫技术现状[C]//第七届(2009)中国钢铁年会论文集. 北京: 中国金属学会, 2009: 179-184.
ZHANG Z G, BAO X J, ZHAO P, et al. Current situation of coke oven gas desulfurization technology in China[C]//The 7th(2009)Proceedings of China Iron & Steel Annual Conference. Beijing: The Chinese Society for Metals, 2009: 179-184.
- [23] 徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 等. 焦化废水活性污泥中降解硫氰化物细菌种群多样性分析[J]. 环境科学, 2016, 37(7): 2689-2695.
XU W C, MENG X J, YI L, et al. Biodiversity of thiocyanate-degrading bacteria in activated sludge from coking wastewater[J]. Environmental Science, 2016, 37(7): 2689-2695.
- [24] MANIYAM M N, SJHRIR F, ABDUL L I. Cyanide degradation by immobilized cells of *Rhodococcus* UKMP-5M[J]. Biologia, 2012, 67(5): 837-844.
- [25] 田立国, 韩永群, 赵俊蔚. 生物法降解硫氰酸盐废水工业实践[J]. 黄金, 2019, 40(11): 68-72.
TIAN L G, HAN Y Q, ZHAO J W. Industrial practice of thiocyanate wastewater treatment by biodegradation[J]. Gold, 2019, 40(11): 68-72.
- [26] 刘强, 刘影, 王莹. 生物法处理氰化废水中氨氮的试验研究[J]. 黄金, 2017, 38(11): 64-67.
LIU Q, LIU Y, WANG Y. Experimental research on biological treatment of ammonia nitrogen in cyanidation effluent[J]. Gold, 2017, 38(11): 64-67.
- [27] 李卫平, 郝梦影, 敬双怡, 等. SMBBR 处理焦化废水性能及菌群结构响应关系[J]. 中国环境科学, 2019, 39(8): 3332-3339.
LI W P, HAO M Y, JING S Y, et al. Performance and flora structure response relation in the SMBBR treatment of the coking wastewater [J]. China Environmental Science, 2019, 39(8): 3332-3339.
- [28] CHAPATWALA K D, BABU G R V, VIJAYA O K, et al. Biodegradation of cyanides, cyanates and thiocyanates to ammonia and carbon dioxide by immobilized cells of *Pseudomonas putida* [J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 1998, 20(1): 28-33.
- [29] XIE F F, BOROWIEC J, ZHANG J D. Synthesis of AgCl nanoparticles-loaded hydrotalcite as highly efficient adsorbent for removal of thiocyanate [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223: 584-591.
- [30] LI Y, GAO B, WU T et al. Adsorption removal of thiocyanate from aqueous solution by calcined hydrotalcite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 325(1/2): 38-43.
- [31] NAMASIVAYAM C, SANGEETHA D. Kinetic studies of adsorption of thiocyanate onto ZnCl₂ activated carbon from coir pith, an agricultural solid waste[J]. Chemosphere, 2005, 60(11): 1616-1623.
- [32] NAMASIVAYAM C, SURESHKUMAR M V. Modelling thiocyanate adsorption onto surfactant-modified coir pith, an agricultural solid 'waste' [J]. Process Safety & Environmental Protection, 2007, 85(6): 521-525.
- [33] GOSWAMEE R L, SENGUPTA P, BHATTACHARYYA K G, et al. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides[J]. Applied Clay Science, 1998, 13(1): 21-34.
- [34] WU T, SUN D J, LI Y J, et al. Thiocyanate removal from aqueous solution by a synthetic hydrotalcite sol[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 355(1): 198-203.
- [35] 李政, 孟磊, 段炼, 等. 有机膨润土吸附水中硫氰酸根离子的性能及机理[J]. 太原理工大学学报, 2014, 45(6): 695-702.

- [5] 郑先俊. 磁性生物活性炭的制备及其在印染废水脱色中的应用[J]. 山西建筑, 2018, 44(26): 199-201.
ZHENG X J. Preparation of magnetic biological activated carbon and its application in decolorization of printing and dyeing [J]. Shanxi Architecture, 2018, 44(26): 199-201.
- [6] 陈文松, 韦朝海. 磁种混凝——高梯度磁分离技术的印染废水处理[J]. 水处理技术, 2006, 32(11): 58-60.
CHEN W S, WEI C H. Treatment of printing and dyeing wastewater by magnetic seed coagulation-high gradient magnetic separation[J]. Technology of Water Treatment, 2006, 32(11): 58-60.

(上接第 128 页)

- [19] 易心钰. 蓖麻对铅锌胁迫的响应及其机制研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2018.
YI X Y. Study on the responses of *Ricinus communis* to lead and zinc stress and their mechanisms[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2018.
- [20] 李翠兰, 邵泽强, 王玉军, 等. 几种花卉植物对铅富集特征的研究[J]. 水土保持学报, 2010, 24(4): 127-130.
LI C L, SHAO Z Q, WANG Y J, et al. Enrichment characteristics of Pb by several kinds of ornamental plants [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2010, 24(4): 127-130.
- [21] 何东. 五种观赏藤本植物对铅锌尾矿适应性研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2013.
HE D. The research on the adaptability of five ornamental lianas to the lead and zinc tailings [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2013.
- [22] BAKER A J. Accumulators and excluders: Strategies in the response of plants to heavy metals[J]. Journal of Plant Nutrition, 1981, 3(1/2/3/4): 643-654.
- [23] 张浩, 张凌云, 王济, 等. 3种禾本科植物耐铅性及富集特征比较[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2019, 37(6): 29-46.
ZHANG H, ZHANG L Y, WANG J, et al. Comparison of Pb resistance and enrichment characteristics of three species of gramineae [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2019, 37(6): 29-46.

(上接第 149 页)

- LI Z, MENG L, DUAN L, et al. The adsorption characteristics and mechanisms of organobentonites for thiocyanate ion [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2014, 45(6): 695-702.
- [36] LI Y J, GAO B Y. Adsorption kinetics for removal of thiocyanate from aqueous solution by calcined hydrotalcite [J]. Colloids and Surfaces A, 2008, 325(1/2): 38-43.
- [37] 胡六江, 李益民, 李建法. 有机膨润土负载纳米铁去除 2,4-二氯酚[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(9): 1220-1224.
HU L J, LI Y M, LI J F. Removal of 2,4-dichlorophenol by nanoscale zero-valent iron supported on organobentonite [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(9): 1220-1224.
- [38] CHO Y S, CATTRALL R W, KOLEV S D. A novel polymer inclusion membrane based method for continuous clean-up of thiocyanate from gold mine tailings water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 341: 297-303.
- [39] 方丹. 复合溶剂萃取回收硫氰酸红霉素废水中的硫氰酸盐[J]. 化学工程, 2016, 44(10): 14-18.
FANG D. Extraction of thiocyanate from erythromycin thiocyanate wastewater with composite solvent [J]. Chemical Engineering, 2016, 44(10): 14-18.
- [40] 马春和, 王宝业, 乔福来. 回收腈纶污水中硫氰酸钠新工艺的工业应用[J]. 炼油与化工, 2002, 13(4): 13-14.
MA C H, WANG B Y, QIAO F L. Industrial application of the NEW recovery process of sodium sulfocyanate in the effluent discharged by acrylic fiber production [J]. Refining and Chemical Industry, 2002, 13(4): 13-14.
- [41] 王光辉, 张胜兰, 张春桃, 等. NaSCN 和 Na₂S₂O₃ 在水-乙醇混合溶剂中的溶解性能研究[J]. 武汉科技大学学报, 2010, 33(4): 436-438.
WANG G H, ZHANG S L, ZHANG C T, et al. Solubility of NaSCN and Na₂S₂O₃ in water and water-ethanol mixed solvents [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2010, 33(4): 436-438.
- [42] 梁达文. 含硫氰酸根废液的无害化处理技术[J]. 化工技术与开发, 2004, 33(4): 38-40.
LIANG D W. Innocuous treatment of liquid waste containing sulfocyanide [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2004, 33(4): 38-40.
- [43] 姚森文. 贵州某金矿氰化废液中 SCN⁻ 去除试验研究[J]. 云南冶金, 2015, 44(2): 121-124.
YAO S W. The test research on SCN⁻ removal from cyanide wastewater of one gold ore in Guizhou [J]. Yunnan Metallurgy, 2015, 44(2): 121-124.