

## 研究报告

# 废水中氰化物氧化水解反应研究

赵 建 夫                      汪 云 琇

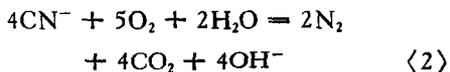
(清华大学环境工程系)      (山东工业大学基础部)

**摘要** 本文研究含氰废水在常压回流条件下的氧化水解反应。以氰化钾溶液试验,证明氰化物在常压回流条件下的氧化水解反应符合一级反应动力学规律,进而测定了不同 pH 下氰化钾溶液及含氰造气废水氧化水解反应的速率常数。在不同铁氰比条件下,对氰化物氧化水解反应进行了理论分析和实际试验,证明在一定量亚铁离子存在下,可通过控制适当的处理液 pH 来提高氰化物氧化水解反应速度,也可按原来的 pH,用调节亚铁离子浓度的方法来提高氰化物的氧化水解反应速度,从而为提高含氰造气废水处理效率提供了新的途径和理论依据。

含氰废水主要来源于选矿、有色金属冶炼、金属加工、炼焦、电镀、化工和仪表等行业。由于来源和工艺过程不同,废水的组成和性质也各不相同。目前,工业上处理含氰废水常用的方法有:碱性氯化法、电解氧化法、臭氧氧化法、离子交换法、酸化曝气-碱吸收法、生物氧化法及反渗透法<sup>[1-7]</sup>等。含氰废水的氧化水解处理,具有不消耗其它化学物质、反应彻底、无二次污染和适用性广等特点,受到了广泛的重视<sup>[8-11]</sup>。国外,在八十年代初相继报道了含氰废水高压、高温水解处理和常压回流空气氧化处理等研究成果。氰化物水解生成氨和甲酸盐:



氰化物回流空气氧化反应,即氧化水解反应:



但迄今,仍未见有关对废水中氰化物氧化水解总体及各别反应的动力学、亚铁离子存在下氰化物氧化水解反应行为的变化、处理条件(如溶液 pH 等)对氰化物氧化水解反应影响等方面的研究报道。

## 实 验 部 分

### 一、仪器与试剂

721 型分光光度计,上海第三分析仪器厂雷 25 型 pH 计,上海电冰箱厂;CZ-63 型磁饱和稳压器,上海金山五金厂;本文所用试剂均为分析纯(标准溶液用基准试剂配制),水为去离子水。

### 二、实验方法

氰化物氧化水解反应试验在 500ml 锥形瓶内进行。锥形瓶上口接回流管,敞口。锥形瓶用电炉加热。氰化物水解反应试验与氧化水解反应试验相似,只在回流管上口接一玻璃管,用 10% NaOH 溶液封闭,使溶液与空气隔绝,同时接收回流过程中逸出的氰化氢。试验时,将处理液 300ml 置于锥形瓶内,电炉加热,自来水冷却。回流一定时间后,停止加热,取下锥形瓶,在冷水中迅速冷却,分析氰化物浓度。

### 三、分析测定<sup>[12]</sup>

氰离子(CN<sup>-</sup>)浓度大于 1mg/l 时,采用硝酸银滴定法。氰离子浓度小于 1mg/l 时,采用异烟酸-吡啶啉酮比色分析法。

氰化钾溶液分析,直接进行滴定或比色分析。亚铁氰化物溶液分析,用 EDTA-磷酸蒸馏,取蒸馏液测定总氰浓度。造气废水中氰化物分析,<sup>3</sup>用 Ca(OH)<sub>2</sub> 调 pH 大于 11,以碳酸铅除硫,用 EDTA-磷酸蒸馏测定总氰浓

度。

### 结果与讨论

#### 一、氰化钾溶液氧化水解、水解反应动力学试验

由一级反应动力学公式:

$$r = - \frac{dx}{dt} = kx \quad (3)$$

$$\ln x_0/x = kt \quad (4)$$

这里  $x$ 、 $x_0$  分别代表  $t$  时刻及初始  $\text{CN}^-$  浓度,  $r$  为反应速率,  $k$  为  $\text{CN}^-$  一级去除率常数。

以氰化钾溶液进行动力学试验, 初始氰浓度  $104\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}12.0$ , 结果如图 1。由图可知, 氰化钾溶液氧化水解及水解反应符合一级反应动力学规律, 其一级反应速率常数分别为  $5.3 \times 10^{-3}/\text{min}$  和  $2.37 \times 10^{-3}/\text{min}$ 。氧化水解及水解反应的温度均为  $100^\circ\text{C}$ 。

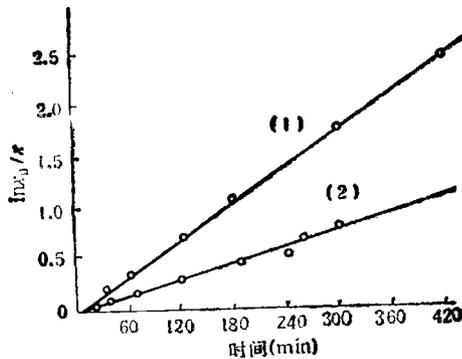


图 1 氰化钾溶液动力学试验  
条件: 初始  $\text{CN}^-$  为  $104\text{mg/L}$ , 溶液  $\text{pH}12.0$ 。  
(1) 氧化水解反应  $k = 5.3 \times 10^{-3}/\text{min}$   
(2) 水解反应  $k = 2.37 \times 10^{-3}/\text{min}$

根据(4)式,  $x/x_0 = e^{-kt}$ ,  $\text{CN}^-$  去除率可表示为:

$$E\% = (1 - x/x_0) \times 100\% = (1 - e^{-kt}) \times 100\% \quad (5)$$

由(5)式可知  $E\%$  的大小和试验时  $\text{CN}^-$  的初始浓度无关。配制不同  $\text{CN}^-$  浓度的氰化钾溶液, 在  $\text{pH}12.0$  条件下, 进行氧化水解及水解反应试验, 结果如表 1, 说明氰化物的

表 1 不同  $\text{CN}^-$  浓度的氧化水解、水解反应试验\*

氧化水解	初始 $[\text{CN}^-]\text{mg/l}$	19	51	104	168
	$\text{CN}^-$ 去除率%	62	59	66	62
水解	初始 $[\text{CN}^-]\text{mg/l}$	24	58	104	210
	$\text{CN}^-$ 去除率%	29	35	32	27

\* 试验条件: KCN 溶液  $\text{pH}$  为  $12.0$ , 反应时间  $2\text{h}$ 。

氧化水解及水解反应服从一级反应动力学规律。

#### 二、氰化钾溶液 $\text{pH}$ 对氧化水解及水解反应的影响

在氰化钾溶液中, 存在着  $\text{CN}^-$  和  $\text{HCN}$  的平衡:



其  $\text{p}k_a = 9.2$ , 当  $\text{pH} = 12.0$  时, 氰化物主要以  $\text{CN}^-$  形式存在,  $\text{pH}$  小于  $8.0$  时, 氰化物主要以  $\text{HCN}$  形式存在。

图 2 为溶液  $\text{pH}$  对氰化物氧化水解及水解反应的影响曲线。由图可知, 氰化物的水解反应与溶液酸度无关。氰化物的氧化水解反应随溶液酸度增加而加快。一方面, 由于氧化水解反应装置是敞开的, 低  $\text{pH}$  下生成部分  $\text{HCN}$  要逸出, 另一方面, 溶液  $\text{pH}$  低, 回流时离开液面的  $\text{HCN}$  和  $\text{CN}^-$  量必然增加, 和上部空气接触的机会就多, 加速了氧化反应。

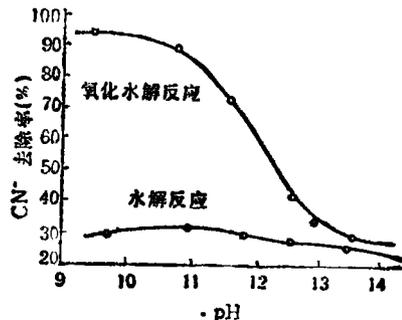


图 2 氰化物氧化水解及水解去除率与溶液  $\text{pH}$  的关系。  
试验条件: 初始氰浓度  $100\text{mg/l}$ , 反应时间  $2\text{h}$ 。

#### 三、亚铁离子存在下氰化物氧化水解反应试验

图 3 为  $\text{Fe}^{2+}-\text{CN}^-$  溶液中氰化物的分布图。其中  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{CN}^-] = 1:6$ , 总氰液

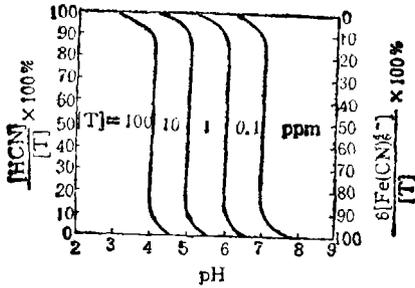


图3 Fe<sup>2+</sup>-CN<sup>-</sup> 溶液中氰化物分布曲线

度:  $[T] = [HCN^-] + [CN^-] + 6[Fe(CN)_6^{4-}]$ . 当总氰浓度为 100mg/l, 溶液 pH 大于 4.0 时, 氰化物即以  $Fe(CN)_6^{4-}$  形式存在.

图 4 为不同铁氰比 (摩尔浓度比) 条件下, 氰化物氧化水解去除率与溶液 pH 的关系曲线. 曲线(1)和图 2 曲线相似, 但在相同 pH 下, 氰去除率比后者约低 10%, 这是因为在  $[Fe^{2+}]:[CN^-] = 1:12$  混合液中, 一半的  $CN^-$  被  $Fe^{2+}$  络合生成  $Fe(CN)_6^{4-}$ , 游离氰 ( $CN^-$ ) 形式进行的氧化水解反应受到抑制. 曲线(2)和图 2 曲线的后半部分相似, 只是在相同的氰去除率情况下, pH 前移了. 在  $[Fe^{2+}]:[CN^-] = 1:6$  混合溶液中, 氰和亚铁完全络合, 氰化物氧化水解反应更受到抑制. 曲线(3)在 pH 大于 10 时, 氰去除率比前二者更低, 这是由于  $[Fe^{2+}]:[CN^-] = 1:3$  混

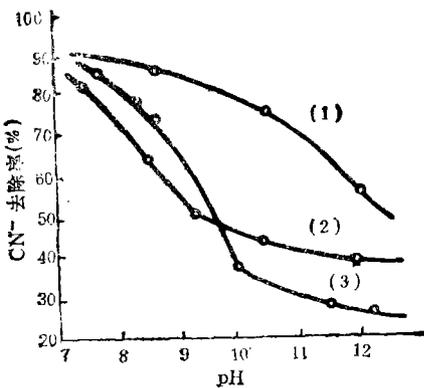


图4 不同铁氰比条件下氰化物氧化水解去除率与溶液 pH 的关系曲线. 条件: 初始总氰浓度  $[T] = 100mg/l$ . 反应时间 2h. (1)  $Fe^{2+}:CN^- = 1:12$ ; (2)  $Fe^{2+}:CN^- = 1:6$ ; (3)  $Fe^{2+}:CN^- = 1:3$

合液中,  $Fe^{2+}$  过量, 氰被络合得更加彻底. 但在 pH 小于 10 时, 氰去除率反而与曲线 (1) 相近, 其原因可能是由于过量亚铁离子存在, 部分被氧化成三价铁, 有氢氧化铁胶体产生, 从而改变了回流过程中的沸腾状态<sup>[43]</sup>.

#### 四、含氰造气废水动力学试验

本文试验用含氰造气废水, 取自济南灯泡厂造气车间的煤气洗涤水. 废水性质如表 2 所示.

废水取样时用氢氧化钙固定, 这样即可提高废水的 pH, 又可除去废水中的碳酸盐.

类似于氰化钾溶液的动力学试验, 可得到含氰造气废水的动力学试验结果如图 5. 由图可知, 造气废水中氰化物的氧化水解及

表 2 含氰造气废水特性及组份

组份	酚	氰	硫氰	NH <sub>3</sub>	S <sup>2-</sup>	废水 COD 1780mg/l
浓度 (mg/l)	155	15.8	28.4	74	22.1	废水 pH, 8.5

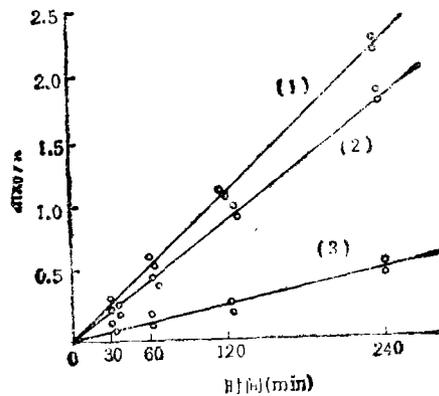


图5 含氰造气废水动力学试验 条件: 初始总氰浓度  $[CN^-] = 15.8mg/l$ . 废水 pH 8.5 和 9.0. (1) pH 8.5  $k = 1.01 \times 10^{-2}/min$  (2) pH 9.0  $k = 0.93 \times 10^{-2}/min$  (3) pH 8.5  $k = 2.52 \times 10^{-3}/min$

水解反应符合一级反应动力学规律.

### 结 论

通过上述试验研究, 可以得出以下几点初步结论:

1. 氰化物溶液在常压回流条件下, 氧化水解反应和水解反应服从一级反应动力学规律。在 pH12.0, 氰化钾溶液氧化水解一级反应速率常数为  $5.3 \times 10^{-3}/\text{min}$ , 水解一级反应速率常数为  $2.37 \times 10^{-3}/\text{min}$ ; pH8.5 和 9.0 的含氰造气废水, 氧化水解一级反应速率常数分别为  $1.01 \times 10^{-2}/\text{min}$  和  $0.93 \times 10^{-2}/\text{min}$ , 水解一级反应速率常数为  $2.52 \times 10^{-3}/\text{min}$ 。

2. 氰化物水解反应速度与溶液的 pH 无关, 而氧化水解反应是一个酸催化反应。

3. 氰化物在以  $\text{CN}^-$  形式存在于溶液中时, 进行氧化水解反应处理需调溶液 pH12 以上, 否则有剧毒的 HCN 逸出。若溶液中存在一定量的  $\text{Fe}^{2+}$ , 由于生成亚铁氰络合物, 可将 pH 降至 7—9 进行氧化水解反应处理, 这样, 即可加快氰化物的氧化水解反应速度, 又不致于有 HCN 逸出。

#### 参 考 文 献

[1] Beckenn, W. E., *Electroplating and Metal Finishing*, 25(12), (1972).

- [2] Chem, D. T. and Eckert, B., *Plating and Surface Finishing*, 63(10), 1976).
- [3] Bollyky, L., *Proc. Int. Ozone Inst. Conf.* 1, 522 (1975)
- [4] Amber-Hi-Lites, *Ion Exchange Treatment Process for Selective Removal of Cyanide*, No 155, pp. 233—239, Rohm and Hass Co., Philadelphia, PA (1977).
- [5] 环保工作者实用手册, 冶金工业出版社, 1984 年。
- [6] Ludzack, F. J. and Schaffer, R. B., *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 34, 320(1962).
- [7] McNulty, J. K., and Kubarewicz, J. W., *Proc 2nd EPA/AES Conf. on Adv. Pollution Control*, 88(1979).
- [8] Hyner, J.; *Plating and Surface Finishing*, 67(6), (1980).
- [9] Cadotte, A. P. et al., *Plating and Surface Finishing*, 68(11) (1981).
- [10] Robey, H. L., *Plating and Surface Finishing*, 70 (6), (1983).
- [11] Mousavi, M. and Sundaram, S. S., *Plating and Surface Finishing*, 69(7) (1980).
- [12] 环境监测分析方法, 中国环境科学出版社, 1986 年。
- [13] 叶常明, 环境科学丛刊, 6(4,5), (1985)

(收稿日期: 1989 年 1 月 6 日)

## 不同地球化学相中金属元素与河口化学过程

李 飞 永      陈 金 斯

(中国科学院南海海洋研究所)

**摘要** 本文采用一套连续浸提程序, 对珠江口海区七个有代表性采样站的悬浮物不同地球化学相中金属元素分别浸取, 并作含量测定。分开的地球化学相有 6 个: 离子交换和吸附、碳酸盐、易还原、可还原、有机物和硫化物、残渣相等; 测定的元素包括 Al、Fe、Mn、Ti、Cu、Pb、Zn、Cr、Co 和 Ni 等。研究结果成功地用于说明在连续变化的河口, 颗粒金属元素的化学行为, 与环境的作用机制, 相分配和相变化; 成功地用于说明颗粒金属地球化学、河口化学连续变化过程。

随着元素地球化学和环境科学研究的深入发展, 用测定总浓度的简单方法来研究河流和海洋金属元素已显得十分不足。总浓度既无法预测化学反应, 又不能说明生物效应和对环境影响问题。决定元素化学行为和有毒金属毒性的往往不是总浓度, 而是化学形式形态。

天然水金属元素的化学形态可划分成颗粒态、胶体态和溶解态三大类。本文研究的是颗粒态。颗粒态金属的含量往往比胶体态和溶解态的高得多, 有时甚至高几个数量级, 在调节各相、态和形式之间的化学平衡有着重大的作用。化学工作者向来重视这种形态的研究, 曾采用过各种不同分离方法来确定

## Study on Oxidation and Hydrolysis of Cyanides in Wastewater

Zhao Jianfu(Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing); Wang Yunxiu(Basic Division, Shandong Polytechnic University, Jinan)

The aim of this work is to explore oxidation and hydrolysis of cyanides in wastewater under the condition of normal atmospheric reflux. Taking potassium cyanide as an example, the test has separated oxidation of the cyanide from hydrolysis, and proved that both of oxidation and hydrolysis under the said condition will identify themselves with the first-order reaction kinetics, thus determined the constant of reaction rate under different pH values. The theoretical analysis and practical experiment has also proved that reaction rate of oxidation and hydrolysis of cyanides in the presence of a certain amount of ferrous ions can be increased by controlling adequate pH in the solution or by adjusting the concentration of ferrous ions at the primary pH of the wastewater. So a new approach to raising treatment efficiency of cyanide-bearing wastewater in coal gasification is provided. (See pp. 2—5)

## Metal Elements in Various Geochemical Phases of Suspended Particulate Matter and Estuarine Chemical Processes

Li Feiyong and Chen Jinsi(South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica, Guangzhou)

Using a sequential extraction procedure, the metal elements were partitioned in different geochemical phases of suspended particulate matter collected from 7 representative sampling locations in the estuary of the Zhujiang River(the Pearl River), and their contents were determined. There were 6 phases divided: ion-exchange and adsorption, carbonates, easy of reducing, reducibility, organic matter and sulfides, and residual. Ten metals(Al, Fe, Mn, Ti, Cu, Co, Pb, Zn, Cr and Ni) in the estuarine chemical processes have been investigated. The results successfully reflect distribution, behavior, removal and variation of various phase elements of the suspended matter in the complicated estuary. (See pp. 5—13)

## Behaviour of A $^{14}\text{C}$ -alkaloid Compound in A Simulative Aquatic Ecosystem

Dai Shugui, Wang Juxian and Rao Xin(Department of Environmental Science, Nankai University, Tianjin)

The pathway of transportation and transformation of an alkaloid compound in a simulative aquatic ecosystem have been studied by using  $^{14}\text{C}$ -labelled technique. The change of concentration with time and accumulation of the compound both in aquatic organisms and in sediment were investigated. Experimental result shows that there is more than 85 percent of the  $^{14}\text{C}$ -residue in sediment within 20 days, which indicates that the compound can

transport into the sediment quickly. It is also found that light and microbe may significantly affect transformation of the compound. (See pp. 13—16)

## On the Validation of Gaussian Plume Model for Elevated Releases over a Terrain of Major or Roughness

Hu Erbang and Li Jikai(Research Institute of Radiation Protection, Ministry of Nuclear Industry, Taiyuan)

Based on correlation analysis and index of agreement  $d$  and used the information of 19 atmospheric dispersion experiments with releases at 160 m height at Karlsruhe Nuclear Research Center, the axial normalized diffusion factors  $X_p$  and  $X_o$  predicted and observed have been statistically compared so as to examine the validation of the Gaussian Plume Model for elevated releases over a terrain of major roughness. This paper presents 4 stability classifications and 2 diffusion parameter systems. The result shows that the prediction performance of  $d$  is better than correlation coefficient  $r$ . (See pp. 16—23)

## Content Distribution of As, Se, Cr, U and Th Elements in Chinese Coal Samples

Chen Bingru, Yang Shaojin, Qian Qianjun and Yang Yinnan (Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing)

Accumulation of As, Se, Cr, U, Th etc elements in the environment is interrelated to emission of coal burning as these elements existing in coal are abundant and Coal consumes in bulk. So coal burning is considered as one of pollution sources in the area where some harmful trace elements entered into the environment. It is obvious that in order to study the relationship between coal burning and environmental pollution, it is necessary for us to thoroughly investigate trace elements in coal. This paper reports As, Se, Cr, U, Th contents in coal samples from 110 coal mines in 24 provinces and cities of China, determined by using instrumental neutron activation analysis. The content ranges of As, Se, Cr, U, Th in coal mines in China are given. The relationship between these elements and the environment has been discussed. (See pp. 23—26)

## Optimal Numbers of the Stations for Monitoring Regional Water Quality

Zhuang Shijian and Ye Lina(Xiamen Municipal Research Institute of Environmental Protection, Fujian Province)

This paper deals with optimization of the stations for monitoring regional water quality. The sampling techniques statistically are used for studying the distribution of optimal monitoring stations in every functional water body. Based on the theoretical model research and historical data, the results of the study have been applied