

国外含氰废水处理技术选编

X703

15

上海科学技术情报研究所

国外含氰废水处理技术选编

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 3.75 字数: 90,000

印数: 1—7,400

1973年6月出版

代号: 151634·119 定价: 0.40元

(只限国内发行)

目 录

1. 氰的处理.....	1
2. 氰废水处理法的发展.....	11
3. 处理氰化物的方法.....	18
4. 含氰废水的净化.....	20
5. 活性炭法处理含氰废水.....	23
6. 电解法处理含氰废水.....	27
7. 含氰废水中亚铁氰和铁氰离子的分解脱除法.....	35
8. 处理含氰废水的设备.....	37
9. 氰铬废水处理装置.....	40
10. 从丙烯腈制造装置排出废水的处理方法.....	41
11. 用氢氰酸催化氧化烯烃制烯属腈.....	43
12. 乙腈的利用.....	47
13. 除氰方法简讯.....	51
14. 氰的快速测定法.....	52
15. 氰的浓度测定.....	54
16. 北川式废水中氰测定器.....	56
17. CYIA-20 型氰监控器装置	57
18. 氰分析仪.....	58

氰 的 处 理

氰的流出源和允许浓度

一、流出源和下水道所受到的影响

工业废水中含有氰化物的污水并不是罕见的。电镀厂、煤气厂等排放出来的污水,就是具有代表性的例子。

污水中的氰化物浓度和其排出方法,虽按工厂的类型和规模而有所不同,可是污水如排入下水道,由于所含氰化物的毒性,喷淋滤床和活性污泥中的生物就会被消灭或遭受伤害,下水净化能力也因而减退。

氰给下水道带来的影响,根据氰流入处理场的状况,程度上颇有不同。

例如,从其对活性污泥生物体系所产生的影响来看,在含氰量未滿 2 毫克/升时,其影响尚不怎样严重,如超过这个限度,其毒性作用就显著起来。

图 1 所示为活性污泥生物在 48 小时内接触氰化物的半致死环境浓度,在连续流入的场合为 4.7 毫克/升(曝气池的滞流时间为 4 小时),而在间歇流入的场合(假定每天只流入氰化物一次),则为 12.5 毫克/升。

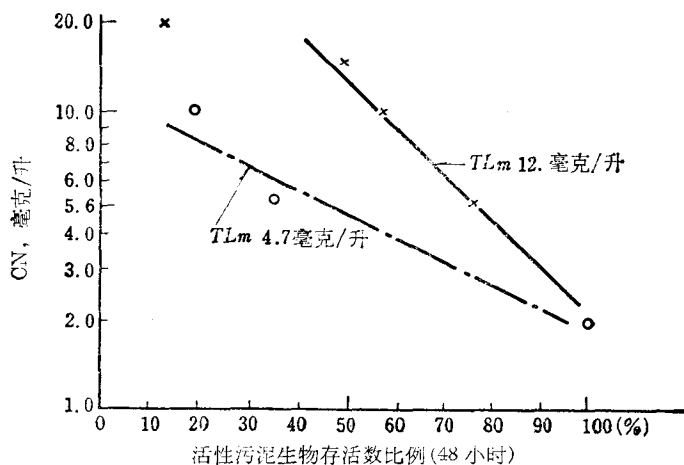


图 1 活性污泥对氰的半致死环境浓度

——间歇流入 - - - 连续流入
CN——氰化物 TLm——半致死环境浓度

从图 1 可知,一定浓度的氰连续流入下水道处理的场合,尽管其浓度远较间歇流入为低,也会促使活性污泥生物的死亡。

以采用活性污泥法的污水处理来说,含氰量即使在 1 毫克/升以下,也会使净化率下降,但流入水的含氰浓度如不超过 2 毫克/升,仍有恢复的可能性,无论在净化率方面,或者在生物体系方面,都没有发现永久性的致命伤害。

通过实验来探讨临界数值,发现含氰浓度增加到 5 毫克/升左右时,视具体条件而仍有

某种程度的恢复可能性,如浓度达到 10 毫克/升时,即使经过相当时间,仍难恢复。

根据上文所述,下水处理场的氰流入允许浓度,如能规定为 1 毫克/升,最为理想,但考虑到实际情况,可以认为,2 毫克/升的规定较为妥当。

二、对于人体和其他生物的影响

氰的毒性按化合物的种类而有差异,人类的氰化钾口服致死量为每人 0.2~0.3 克。

日本饮用水水质标准,虽规定不准有可以察觉出来的氰的存在,但联合国的世界保健组织所拟订的饮用水国际标准,却规定氰的允许浓度为 0.2 毫克/升。

在下水沟管中有氰渗入的场合,经常有氰在空气中游离,因而造成沟管内操作人员的猝然死亡或中毒事故,务必加以注意。

氰化物对于水产生物的毒性,根据生物种类、氰的物态、水中的 pH 值、碱度、溶解氧等而产生相当大的差异。

因此,对于重要的水产生物等,最好能够通过氰连续流入的试验,决定其半致死环境浓度,并据此来推定氰的允许量,但一般说,多数情况的氰极限量在 0.03~0.3 毫克/升以内。按照日本的水产用水质标准,要求含氰量在 0.01 毫克/升以下。

各种处理方法简介

除去污水中的氰的方法,从本世纪初直到今天为止,已进行过各种方法的研究,并且予以实施。具有代表性的一些方法,可以列举如下。

- (1) 碱性氯化处理法
- (2) 电解法
- (3) 加酸曝气法
- (4) 络盐法
- (5) 臭氧处理法
- (6) 生物处理法
- (7) 离子交换法

上述方法中,已达实用化阶段而且应用最普遍的,是碱性氯化处理法,此外属于大规模设施的有加酸曝气法,可供小规模使用的有电解法、络盐法等,均在有些国家中达到实用化阶段。

由于氰在污水中单独出现的机会不多,经常伴有其他夹杂物,所以即使已决定任何一种处理方法,仍需考虑其他夹杂物的处理。

因此,要想在本文中,断定单纯为了除去氰,究竟那一种方法好,或者应该按多大的规模来进行设计,这些都是不可能办到的。实际设计时,必须继续考虑到其他各项条件,从而拟定除氰计划。

上述的 7 种处理方法中,通常在实际应用的是(1)和(2)两种方法,以及最近发展的旋转多级冲击法,均拟在下文加以说明。

1. 加酸曝气法

这是已进入实用化阶段的方法,在美国等一些国家中正在兴建相当大的设施。

最初试验是在中性液中利用曝气来把氰排除到大气中去的,以后改进为先加酸使污水

最大限度地酸化,然后进行曝气,这样可以更有效地除去氰。

所使用的酸通常是硫酸。虽然也有利用烟气来进行酸性化的建议,但尚未达到成熟阶段,所以没有普及。

此法的效果受曝气程度和酸性化程度的支配,按照实例来看,当 pH 为 2.8 时,对含氰浓度达 500 毫克/升的污水进行曝气,可以获得含氰浓度为 0.09~0.14 毫克/升的处理水。

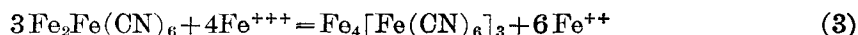
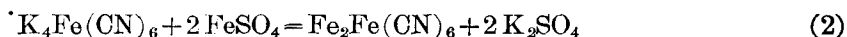
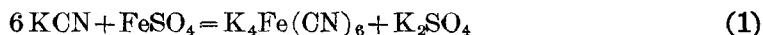
因为在实施此法以后,氰仍保持原有状态,作为有毒气体而被排放到大气中,既需要有利的厂址条件,又必须具备高烟囱,因而只有在极有限的地区,才有采用此法的可能。如用液碱来捕集已气化的氰,这样既可弥补上述缺点,还可回收氰。

最近,在日本已有改进此法的旋转多级冲击法,但目前采用的主要还是些小规模工厂。

2. 络盐法

所使用的药品虽多种多样,但最广泛使用的是硫酸亚铁。该法利用硫酸亚铁与氰形成络盐,然后使络盐沉淀并加以除去。

根据设想,其反应过程如下:



就是说,这是使生成的普鲁士兰沉淀并予以去除的方法,这是很久以来就在使用的方法,目前却被碱性氯化处理法所代替了。

此法的最大缺点是,①产生大量着色沉淀物,②浓度超过一定限度,就不能去除。

从反应的平衡方面来看,上述第二个缺点,是难以避免的问题,按一般情况来说,用石灰等使水的 pH 值保持在 7.5~10.5 之间,这样就使沉淀生成处于最佳状态。

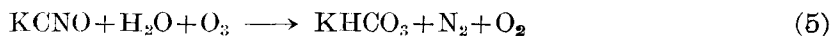
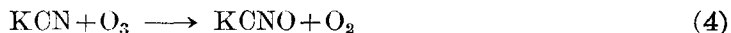
即使采用上述措施,因为含氰量在一定数值以下,就不再降低,所以处理含氰浓度低的污水时,其效果是微小的。

如改用镍作处理剂,其效果虽比铁有利,但价格昂贵。

3. 臭氧处理法

近年来,用臭氧处理氰化物方法的研究,开展得相当普遍,但由于电力费用高昂的缺点,所以还没有达到一般性的实用化阶段。

这是利用臭氧发生器产生臭氧来使水中的氰进行氧化的方法,其反应如(4)式和(5)式所示。



式(4)的反应进行迅速,而式(5)的反应却是迟缓的。因此,可以采用以铜为催化剂来促进反应。

4. 生物处理法

与酚类等情况相同,已发现许多种摄取氰作为碳源和氮源的细菌和霉菌。如利用这些微生物,则含氰废水的生物处理应该是可能实现的,但实际上这种生物处理法进入工业化阶段,并不容易。

含氰浓度低的污水,如利用普通的活性污泥和喷淋滤床,能够去除相当多的氰。以驯化良好的喷淋滤床和活性污泥来说,负荷为0.05~0.2公斤氰/米³·日的污水,可以获得接近90%的去除效果。

5. 离子交换法

这是利用离子交换树脂进行处理的方法,在欧洲已研究成功,并予以实施,但日本还处于研究阶段。

此法的优点是,占地面积小,而且设备也简单,但树脂的价格昂贵。为了尽可能去除工业废水中各种重金属,就非进行前处理不可。而且回收的氰,也有重新利用的可能,但在纯度和浓度方面还存在问题。

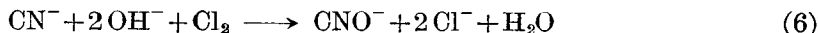
已普及的处理方法

一、碱性氯化处理法

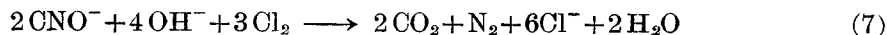
通过氯处理来分解氰化物的可能性,早已肯定,可是在初期氯处理系在酸性溶液中进行,因而有浓度相当大的氯化氰有毒气体发生,操作是很不安全的。

如果在碱性条件下进行氯处理,中间生成物氯化氰几乎在一刹那间都转化成为氰酸盐,于是此法在氰化物处理方面已成为实际的而且安全的方法。

假定废液只含有氰化物而不含其他杂质,可先把它的pH值调节到8.5以上,在充分显示碱性的状态下,导入氯气,如反应式(6)所示,氰被迅速地氧化成为氰酸盐。



上述反应的中间生成物是氯化氰,在碱性条件下,并不作为气体排放出来。如进一步对此反应中生成的氰酸盐进行氯处理,如式(7)所示,完全被分解成为碳酸气和氮气,这样便完全成为无毒化了。



上述反应的速度迟缓,大约需要30~60分钟。另有采用次氯酸钠、亚氯酸钠、漂粉等替代氯气的方法,其原理和方法与通氯气的方法,大致相同,而类如加氯器的特殊装置却不再需要,而且可以避免氯气漏泄的危险,它适用于小规模污水处理。

在已决定采用这种处理法的场合,必须考虑到残存的氯在放流目的地所发生的影响。

二、电解法

该法可以分为:通过食盐水电解产生氯气和强碱、借以进行氰的碱性氯化处理的方法,以及利用电解槽使氰直接氧化的方法。不论采用哪一种方法,最后,处理水呈碱性,必须经过中和才能排放。

1. 食盐电解法

通过食盐水电解同时生成氯气和强碱,把它们使用于氰的分解。以电镀厂而言,因为容易获得电力供应,所以操作方便,处理药品费用非常低廉。尤其在分批操作时,能够在夜间空闲时间,充分利用原来供电电镀作用的整流器,因而设备费用也可以降低。此法的缺点是电解阳极用的碳极的使用寿命较短。它适用于较小规模的工厂。

(1) 隔膜电解法

这是在食盐电解法中使用隔膜的方法,其原理是碱性氯化处理法。食盐中如有多量杂

质,隔膜所用的石棉就容易发生间隙堵塞的缺点。

在连续运转的场合,使用饱和食盐水,如管理不善,容易发生食盐补充不足的情况,因而分解反应不能继续进行,所以必须经常注意。

图2和图3是连续式和分批式的氰处理装置。

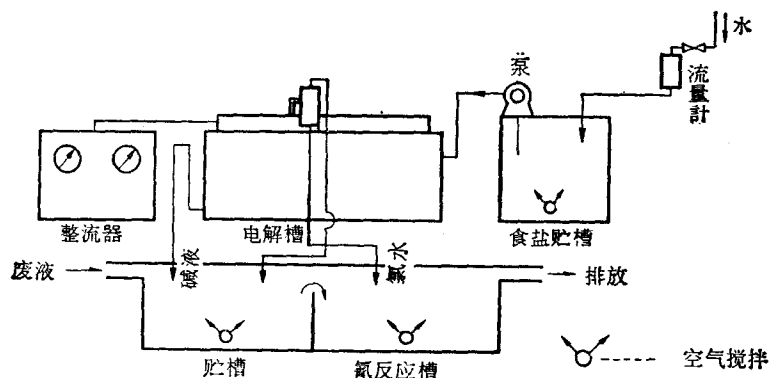


图2 连续式氰处理装置

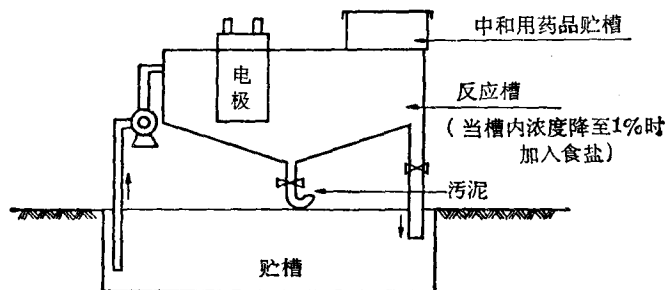
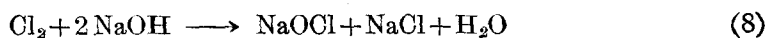


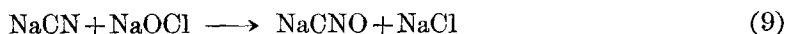
图3 分批式氰反应槽

(2) 无隔膜电解法

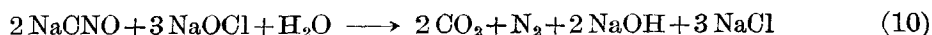
进行食盐水的无隔膜电解时,在阳极上有氯气发生,它与阴极上生成的碱反应后,即生成次氯酸盐。



如把生成的次氯酸盐加注在含氰污水中,氰就被氧化而生成氰酸盐。



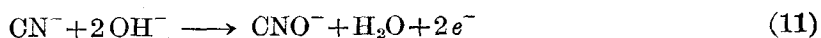
并且进一步分解为碳酸气和氮气。

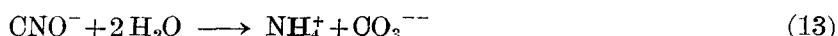
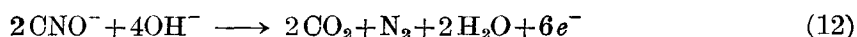


2. 电解氧化法

该法是以回收和利用废液中的金属离子为目的的方法,而氰的氧化反应并没有进行到底。它只能应用于高浓度废液的处理,废液所含的金属氰化物,按氰来计算约为50,000毫克/升。使废液温度上升至80~90°C后,在每平方呎阳极通15~45安倍的电流、并在阴极与阳极的面积比为4:1~5:1的电解装置内,进行电解氧化。

电分解的主反应如式(11)、(12)和(13)所示,在阳极上氰离子被氧化而转化为氰酸离子和碳酸离子,而在阴极上金属离子却被还原。

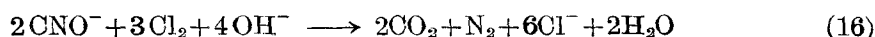
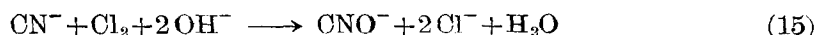




采用上述途径, 氰没有完全被氧化, 所以在金属离子被去除后, 必须改用其他方法进行再处理, 以完全去除氰。

该处理法操作简单、不必进行污泥处理、而且处理费用低廉。但是, 在处理过程中, 随着氰浓度的降低, 处理效率也相应降低, 这点对于洗涤液等稀薄溶液的处理是不利的。

如在氰离子电解氧化时添加食盐, 可提高电流效率, 促进分解。这是由于阳极上有氯气产生, 对于氰离子起了氧化作用的缘故。



设计实例

例 1

1. 原废水采样

(1) 流量: $10 \sim 15 \text{ 米}^3/\text{日}$

(2) 浓度: $100 \sim 200 \text{ 毫克/升}$, $\text{pH} = 10.0$

2. 处理设备

钢板制小型处理槽 $1.2 \times 1.2 \times 0.8 \text{ 米}$

(包括流量调节槽、反应槽、中和槽、操纵板、药品贮槽, 另附泵 2 只)

3. 使用药品

(1) 次氯酸钠: 13% 溶液 20 公斤装 每月 60 瓶

(2) 浓硫酸: 98% 溶液 20 公斤装 每月 2 瓶

4. 运转费用 (1969 年 7 月)

(1) 电力费 每月 10,000 日元

(2) 次氯酸钠: 20 公斤装 60 瓶 } 每月 40,000 日元
硫酸: 20 公斤装 2 瓶 }

合 计 每月 50,000 日元

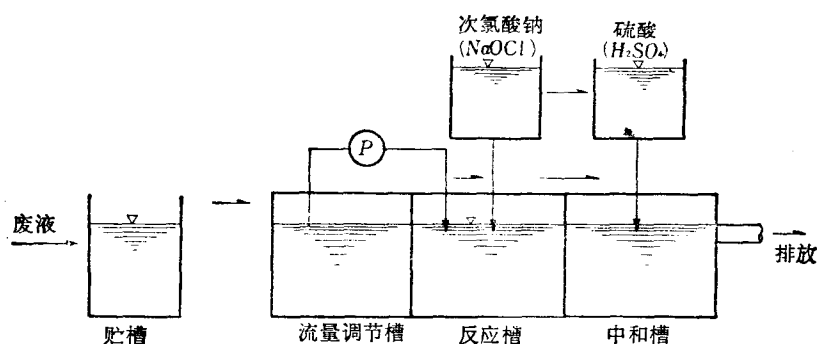


图 4 处理流程图

例 2

1. 原废水采样

- (1) 流量: $10 \sim 15$ 米³/小时
- (2) 浓度: $50 \sim 70$ 毫克/升, $\text{pH} = 10.0$

2. 处理设备

- (1) 处理槽 1 组
22×1.2×2 米(钢筋混凝土制成)
- (2) 搅拌机 3 座
立式、0.4 瓩、附有减速器
- (3) 氧化还原电位仪 1 个
电源 100 伏
- (4) pH 测定仪 1 个
电源 100 伏
- (5) 扬水泵 1 只
直径 100 毫米×0.66 米³/分钟×20 米×1,500~1,800 转/分钟×5.5 瓩

3. 使用药品

- (1) 次氯酸钠: 13% 溶液, 每月 800 公斤
- (2) 苛性钠: 10% 溶液, 每月 200 公斤

4. 处理时间

- (1) 从供流量调节用的一号槽、二号槽至中和槽为止约需 30 分钟
- (2) 沉淀池的滞留时间约 1 小时 30 分钟

5. 处理水质

氰 2 毫克/升, $\text{pH} = 6.5 \sim 7.0$

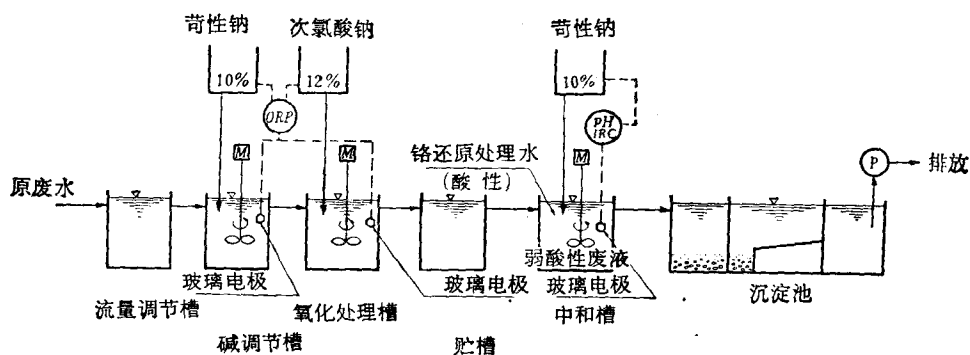


图 5 处理流程图

图注: M——电动机; ORP——氧化还原电位仪;
pH/IRC——HP 指示记录控制仪; P——扬水泵。

例 3 食盐无隔膜电解法

1. 原废水采样

- (1) 流量: 5 米³/小时
- (2) 浓度: 氰 $50 \sim 60$ 毫克/升

2. 氟处理设备

(1) 电源装置 1 组

40 伏~1,000 安, 附有硅整流器、可控硅自动调节装置。

(2) 电解装置 1 组

8 伏—1,000 安, 电解槽 5 只。

(3) 食盐溶解进给装置 1 组

包括聚氯乙烯制的食盐槽、食盐水重力送液槽、2,000 升送料泵、流量调节装置。

(4) 排气装置 1 组

聚氯乙烯制、直径 200 毫米、400 瓦风扇和管道装置

(5) 仪表: ORP 氧化还原电位仪(指示型)

(6) 地下处理槽

贮槽 2.5 米³; 反应槽 1.2 米³×2 只

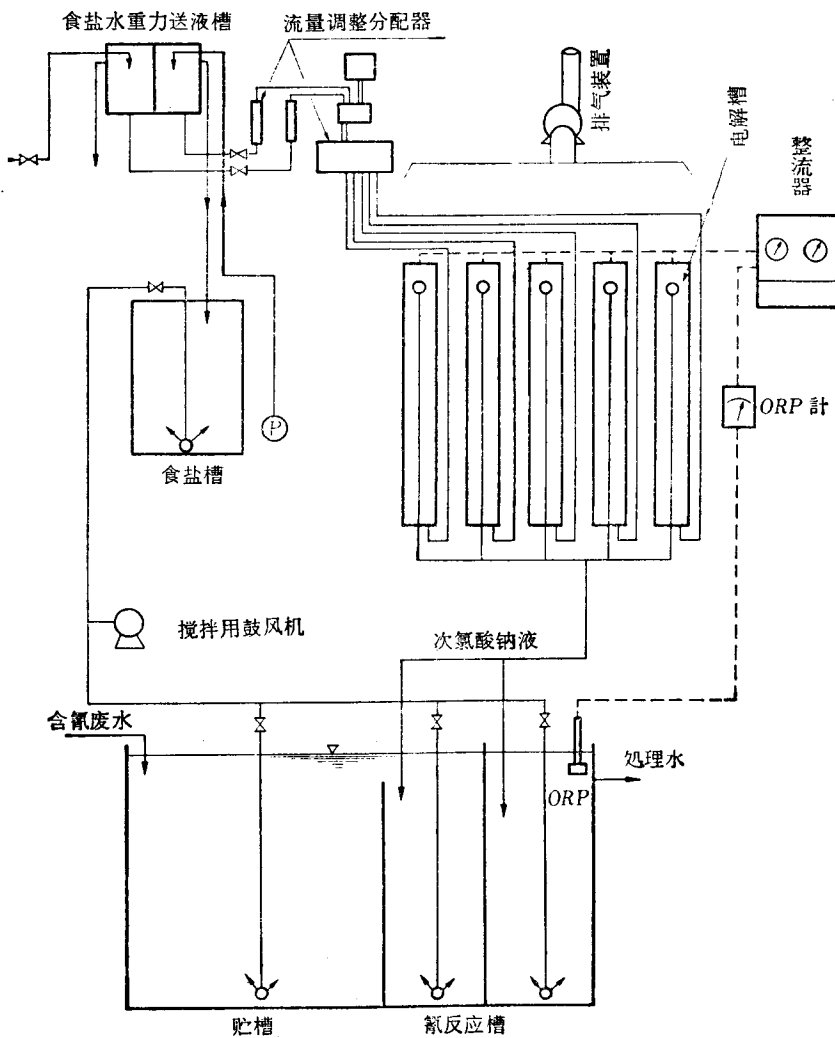


图 6 处理流程图

(7) 搅拌机 1 组

直径 25 毫米, 400 瓦旋转鼓风机和喷射装置

(附录)

例 4 旋转多级冲击法

这是利用冲击使含氰污水分离出氰化氢并加以回收的方法。

如图 7 所示, 处理设备系由分离塔和吸收塔组成的, 分离塔内设有高速旋转多级圆板 (每分钟 3,500 转) 和冲击板。

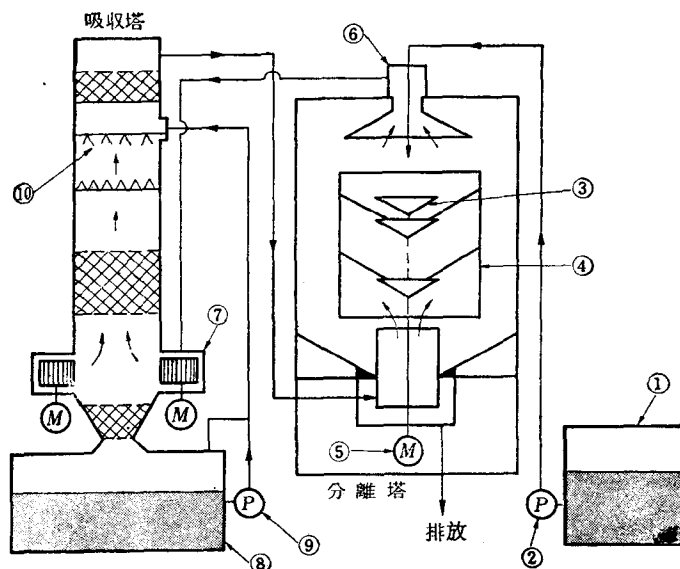


图 7 旋转多级冲击式装置流程图

图注: 1—含氰污水贮槽 2—化学泵 3—高速旋转板 4—冲击板
5—电动机 6—氰化氢排出口 7—排风机 8—吸收液贮槽
9—化学泵 10—吸收液雾化器

含氰污水在贮槽内经过预处理, 调节 pH 至 2~6, 然后使污水流到高速旋转的最上层圆板上, 污水即从圆板尖端高速飞溅开来, 受到冲击板猛力敲摔。这时污水所含的一部分氰就被气化, 作为氰化氢而分离出来, 并被输送到吸收塔去。

在最上层圆板, 已经过处理的污水, 流经下角的圆板, 又受到同样的处理。

圆板的块数根据含氰浓度而增减, n 块圆板, 进行了 n 道处理以后, 污水就被排放到塔外。已转化为气体的氰化氢被导入吸收塔后, 与苛性钠相接触, 就能够被苛性钠所吸收, 以备再利用。

此法具有以下优点:

- (1) 运转费用低廉;
- (2) 处理能力大;
- (3) 因为不使用药品, 所以处理水可以避免药品的污染;
- (4) 能够回收氰, 以供再利用。

可是, 因为分离塔内的圆板的旋转速度大, 所以有关其结构和磨损问题, 必须予以充分考虑。

表1 8级冲击法和药品法的运转费用比较
(在含有游离氰176毫克/升的污水1吨被处理至含氰0.2毫克/升时)

处理方法		原 材 料	需 要 量	金 额 (日元)	合 计 (日元)	比 率
8 级冲击法		电力费用	0.4 千瓦电动机 8 台 0.2 千瓦电动机 3 台	7.5	12.8	1
		硫 酸 调整至 pH6		5.2		
药 品 法	第一次反应	次氯酸钠	13% 溶液折合 100% 5.3 升	89.8	137	9.93
		苛 性 钠	352 克	35.2		
		硫 酸	若干	5.0		
		电力费用	1HP (0.75 瓩)	7.0		
	第二次反应	次氯酸钠	13% 溶液折合 100% 14.1 升	239.4	339	23.13
		苛 性 钠	1,320 克	132.0		
		硫 酸	若干	10.6		
		电力费用	1HP (0.75 瓩)	7.0		

(原注) 1. 在第一次反应中,有氰酸盐生成。
2. 在第二次反应中,分解成为碳酸气和氮气。

译自“下水道协会誌”第7卷, 1970年3月 p. 88~96。

氰废水处理法的发展

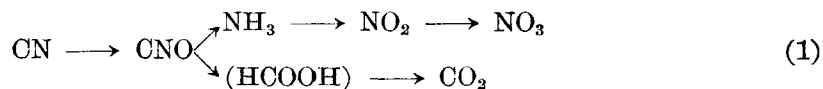
曾介绍了“含氰废水的最近处理法”一文^[1]，现将其后的发展情况在本文汇总。1964年7月，改正了毒物与剧烈物取缔法，并规定了氰的排放标准，今年又规定了水质环境标准。所谓环境标准有双重规定，一个是人民健康的环境标准，另一个是严重污染的、过去已规定排放标准的全国42个水域，各按其利用目的而分级的生活环境标准。

报告^[2]叙述了环境污染浓度与人体血液中浓度的关系。氰的毒性对人体的影响是极有害的，其处理法限于生物处理，但最近已开展了洒水露底法，活性污泥法^[3]和利用镰刀霉菌等方法的研究。可是一般以化学处理为主，即氧化、离子交换树脂、电解、加酸曝气等处理方法，此外，还有从工厂废水全面着眼的处理方法^[5~10]。

生化处理

城市地下水与发酵工厂等，广泛采用活性污泥法处理污水，此法由于应用微生物与氧的氧化分解，故毒性较小，但必须充分注意操作条件的调整。当培养茄病镰刀霉菌时，研究了其繁殖及分解氰的能力所受的环境影响^[11]，以及在废水中添加适量的分解活性菌体，使出口废水的氰浓度降到1ppm以下^[12]。

利用分解酶使氰分解氧化的过程如下：



在没有重金属时，氰负荷量为0.4~0.6公斤/米³·日的前提下，150ppm氰根中的氮含量可回收85~90%，使废水中的氰分解到1ppm以下。当存在六价铬离子和二价铜离子时， $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}$ 的过程开始时受到阻碍，随着重金属浓度增加，必须减少氰负荷量才可进行处理，但是在活性污泥中出现部分积聚的重金属，必须过量地通气^[17]。

栖于河水中的微生物可吸收分解氰已有报告^[18]，它指出，氰的分解不是由于菌体外酶的作用，而是被菌类吸收氧化之故。用活性污泥法处理煤气厂的含氰废水试验证明，在0.18~0.20公斤/米³·日的氰负荷量下，对于含氰20~50ppm的废水，可除氰98%以上^[19]。用活性污泥酶大量吸收分解氰离子，已获得专利。它不仅可以有效地处理氰化物，还能得到更重要的副产物——氰-钴维生素^[20]。

近四、五年来，所使用的含氰废水处理仍是以往的几种设备与方式，另外有相当于以往曝气池容量1/4~1/10的Lubech法^[21]。报告^[22]叙述了更新的处理法，并明确了微生物处理与化学处理相比所具有的优缺点。

氧化处理

一、曝气法

在氧化槽中装有扩散装置的扩散式曝气法，由于它比回流式的接触时间长，故实验证

明, 它的效率比回流式大三倍, 并且只用回流式空气量的 40%^[23]。用活性炭与空气去除氰离子, 以 pH 在 7~8 最好, 活性炭与空气的接触时间以二分钟为宜。有的方法还安装含氰废水喷雾抽气装置, 使废水在大量空气中喷雾, 连续进行气液接触。另外, 专利^[20]介绍了含氰废水中和后, 在氧、空气的存在下, 在放电装置内进行无声放电的方法。

二、臭氧氧化法

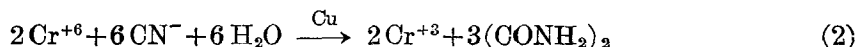
最近, 利用臭氧的强氧化能力用于工业废水处理, 特别是对氰化物的分解非常有效^[27], 并在实际使用。该法的优点为:

- (1) 氧化力仅次于氟, 容易分解其它氧化剂不能分解的成份;
- (2) 原料易得, 管理方便、不需贮藏;
- (3) 在水中易分解为氧, 使溶解氧增加, 不会残留不佳的效果^[28]。

pH 对氰离子氧化的影响虽大, 但可看作是 H^+ , OH^- 的触媒作用。此外, 铜离子对氰离子和氰酸离子氧化分解的速度有显著的影响, 尤其是对氰离子, 显示出极灵敏的触媒作用, 因此添加 10^{-7} 克分子/升左右的硫酸铜, 能促进氰的分解反应, 这就给臭氧处理技术以新的方法。同时, 关于处理经费合理化的最佳条件也已开展研究^[29]。

三、含铬废水的利用

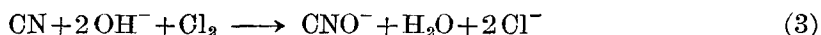
由于 Cu^{+2} 的存在, 在 pH=5.0 左右, 就可使 Cr^{+6} 与氰化物以 1:3 之比进行反应。



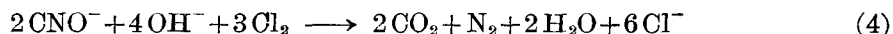
在实际的废液处理时, 因反应速度缓慢, 对高浓度氰废液不适用, 但对氰过剩时, 则铬的还原可在 1/2~1 小时内结束。此时, 氰洗净水就能处理铬废液。羟基酰胺对生物处理并无任何有害影响^[30]。此外, 有关氰、铬二系统的废液采用间歇式, 连续、综合甚至离子交换树脂处理的各种方法与装置的说明也已发表^[31]。

四、碱性氯化法

该法是将碱性含氰废水通氯后分解成氮与碳酸气。这需经两个阶段。第一阶段为氰酸离子的氧化, 归纳如下式:



第二阶段为氰酸离子的分解:



氯可以用氯水或次氯酸盐的形式添加, 重要的是 pH 要在 10 以上。在此 pH 下的反应只需数秒钟就可进行, 但 pH 为 8.5 时, 由于氯过剩所生成的氰酸盐, 约需 2 小时。在该反应中, 每一克氰要消耗 3 克氯和 6.3 克次氯酸, 此时, 过剩氯还仍然以 2 毫克/升存在^[33]。由另一系统的泵将酸、碱集中于排水贮藏箱, 以硫酸或 SO_2 气体等控制化学酸度。而且, 固态物由污泥贮留池引出, 接着由净化槽流出, 并在清浄处测量 pH 等, 同时进行必要的药品调整, 然后由混合槽排出。以接触氯为主的处理后, 可使放出水质中的重金属类减少颇多, 因而使河流水质符合饮用水标准的简易处理法^[35]等。用氯化法处理含氰废水时游离氯浓度对处理时间的影响也有报道^[36], 但一般是添加极少过量的活性氯, 用电位计测定其含量。对稳定存在重金属的场合, 有降低氰排除率的缺点, 故发展了将活性氯浓度调整到 2~5 毫克/升的新的电流测定法^[37], 以进行有效的无毒化处理。

电镀废水中除氰, 有循环使用氰的碱性氯化法和洒水露底法, 以及减少洗涤废水氯氧化

法^[39]。在叙述氯气处理装置的同时也说明了 pH 自动测定调节器、氰自动分析测定器的型式、使用方法和处理费用等^[40]，也有介绍设备设计和运转的新方法^[41]。

过去添加酒石酸煮沸三十分钟的氰分析法，由于把无毒的络盐再分解为游离的 HCN，使除毒处理和分析结果造成误差^[33]。如在酸性气氛中存在稳定的氧化剂，氰化物的分解就缓慢，在形成氰化物金属络盐时，残留氰量要比形成 NaCl 时低。F. Sierp 氏指出，在酸性气氛中逐出气状氢氰酸的方法不能实现工业化^[45]。另外，还有用高锰酸钾生成氰酸盐的方法，但高锰酸钾必须过量，且残有未反应物，故也不是好方法。

其他化学处理

除了上述的氧化法外，除氰法还有在含氰废水中添加硫酸亚铁，把毒性强的氰离子变为毒性低的亚铁氰络离子方法^[44]。

用 700~1,000 ppm 的硫酸亚铁，pH 为 8~9 时，对于 100 ppm 的氰含量可去除 99% 以上。用铁粉络合处理含氰废水也有报道^[45]。以石灰乳与氯为原料制得的细粉末，以石灰乳、苛性钠及氯为原料制得的细粉末，以各种比例混合构成的丸状或块状物作为有效氯来源的方法已取得专利^[49]。

有机羰基化合物，即醛酮等易与氰化氢反应生成氰醇，故可用甲醛水溶液处理氰废水^[47]。以改良的 Serfass 蒸馏法为基础的氰化物回收法^[48]，比色定量法^[33, 49]，用蒸发器蒸发废液的方法均有了报告^[50]，废电镀液回收法已获得专利。作为氰醇的分解法已有加入 pK_b 为 1.7~7 (K_b 为 25°C 时的盐基解离常数) 的胺或氨，pH 调节为 6 进行处理的专利报告^[51]。

离子交换树脂处理

用离子交换树脂使废水再循环的净化法已有报告^[52, 53]。用交换吸附多硫化物离子的阴离子交换树脂处理含氰废水，以及交换捕集硫氰酸离子的方法^[54]也已获得专利。此外，叙述了搪瓷工业废水中的氰酸、铬酸、各种金属的允许浓度、各种废水进行无毒化的要求，以及与泥沼分离法的文献^[55]，也有涉及离子交换树脂装置的文献^[56~58]。

电 解 处 理

在存在碱卤素化合物(尤其是氯化钠)时，氰化物很容易电解，如在含氰废水中添加氯化物进行电解，则在阳极氯离子被氧化成氯气，并生成氯酸离子，这样因化学作用使氰氧化的处理与氰的阳极氧化相结合，使氰加速分解^[32]，对于高浓度含氰废水的毒性，在 93~99°C 时，用 3.8 安培/分米²的阳极电流密度和 7.6 安培/分米²的阴极电流密度就可有效地进行电解^[59, 60]。

为了提高高浓度含氰废水的电解处理效果，可在阳极侧添加活性炭^[61]。当含氰化镉电镀液的废水中添加饱和的岩盐进行电解时，阳极是使用棒状石墨铁、镉(以镉为最佳)，浴温一般保持在 40~50°C，pH 在电解时尽量降低^[32, 62]，当电极的种类、电流密度、pH、温度等

变化时,根据电流效果、各单位时间的处理量提出最适宜的电解条件^[63]。此外,建议用吡咯啉酸盐法的锌电镀管道^[64],这样可不必进行废水处理。

加 酸 曝 气 法

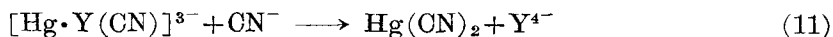
含氰废水中加酸,或吹入烟道气(用其中的碳酸气)使废水成为酸性,使氰化物变成氰化氢,而在空气中用风扇进行高空挥散。在焦炉气冷凝塔的循环水中吹入高炉气时,由于碳酸的酸性比氢氰酸强,可去除 70% 的氰。

氰 分 析 法

氰的分析法已有许多报告^[66]。比色分析虽是主要的方法^[67],但最近还有一些报告,如:加热使氰变成无机氰的显色反应^[68];把双氰胺作成脲基脒的吡咯啉酸盐的重量分析^[69];和与 Lancy 氏的氰化物无毒处理有关的分析试验法^[70];异氰化物的微量化学检测法^[71]等。

关于氰的定量已有许多方法介绍^[72~79]。把含有氰离子的试样,在适当的 pH 中把氰离子蒸馏为氰化氢,添加硝酸汞、碘化钾的混合溶液和二苯卡巴腴的乙醇溶液,再用苯提取。用 562 毫微米波长测定苯相的吸光度,就能间接测定氰离子^[80]。此外,除了由氯仿提取^[81]的间接定量法之外,也可把氰酸盐用钴进行直接光度滴定^[82]。使用红外光谱等方法^[83]也在进行研究。现场测定的重要方法,即比色定量法也在进行研究^[84,85], Motorola 公司系用自动分析仪不断地观察流出液体^[86]。还有用电流滴定法测定混合试样中的氰酸盐^[87]、氰化物和硫代氰酸盐混合物的快速定量、以及用胍测定铁氰化钾^[88]等的电流滴定法。

此外,也可使用乙二胺四醋酸二钠盐(EDTA)定量。氰离子与 $\text{Hg-EDTA}(\text{Na}_2\text{HgY} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 反应,生成稳定的 $[\text{HgY}(\text{CN})]^{3-}$, (pH 4~8)。然而在 pH 6~7.7 时,氰离子就与此络合物进一步起定量反应,使当量的 EDTA 游离,反应式如下:



此游离的 EDTA 最好用硫酸铜标准液滴定^[90]。对氰化锌电镀浴的氰化钠定量的正确方法,是在标准硫酸镍溶液中制成氰化镍络盐,把剩余的镍以骨螺紫为指示剂进行反滴定。此时由于锌也和 EDTA 起反应,这部分必须由滴定值中扣除^[91]。

用蒸馏法从亚铁氰化物分离氰化物的各种定量方法比较,用固定剂控制亚铁氰化物,对氰化物进行分离、定量处理废水的方法,均已被确立^[92,93]。此外,还有氰化物与硫代氰酸盐单独或共存 N 的定量法^[94]、把有六氰基铁离子共存的氰化物离子用通气蒸馏法进行定量的方法^[95]、在净水、污水中定量氰离子时,不受硫化物、氰的络合物、硫氰化物影响的定量新方法^[96]、把六氰基铁酸盐用亚铜还原滴定的方法^[97]等都有报告。用检测管测定水中氰离子的简易定量法也在进行研究^[98~100]。在定量分析其他水中的游离氰与氰络盐的同时,也叙述有关毒性的评价与新的分析方法与知识^[101]。

关于利用阴离子交换纸定量高浓度氰化物溶液中的全氰正在探讨^[102]。阴离子交换纸的预处理是用浸透流下法把 1×11 厘米的 C1 型交换纸在 5% 醋酸钠溶液中改变为 OAc 型,进行水洗,在 60°C 以下的空气浴中干燥,在此交换纸上接上适当的滤纸,从下面吸上全部一定容量的试样进行展开后,同样把水散开,水洗后进行干燥、显色,测定离子吸附带