

探索用辐射技术处理焦化厂 废水中的氰化物

戚生初 何永克 吴季兰

(北京大学技术物理系, 北京)

摘要 本文探索研究用辐射技术处理焦化厂废水中的氰化物。研究表明, 电离辐射可将剧毒的氰化物转变为无毒或毒性较小的产物。单独用辐射技术处理焦化厂废水时, 体系中的有机污染物与氰化物竞争水辐解形成的活性粒子($H\cdot$, e^-_{aq} , $OH\cdot$ 自由基)抑制氰化物的辐射分解。用活性炭预处理废水可以提高废水中氰化物和有机物的辐射去除率。 H_2O_2 和 N_2O 通过转变 e^-_{aq} 成为 $OH\cdot$ 自由基提高了氰化物的分解, $OH\cdot$ 自由基在降低氰化物和COD值方面起着重要的作用。

关键词 氰化物, 有机污染物, COD值, 焦化厂废水, 辐解, 分解率, 活性炭

前 言

电离辐射处理氰化物废水的研究已有报道^[1], 可是焦化厂的废水中有机物含量很高, 它们与氰化物竞争水辐解所形成的活性粒子而会抑制氰化物的分解。例如含氰化物(HCN 或 CN^-) 9.8 mg/L , COD值为 1560 mg/L 的焦化厂废水, 经 $3.2 \times 10^8\text{ Gy}$ 的 γ 射线辐照后仅能分解20%的氰化物, 在相应浓度的模式体系中, CN^- 离子则会完全分解^[2]。若要提高辐射处理焦化厂废水中氰化物的效率, 需克服体系中有有机污染物的竞争反应或提高氰化物对体系中活性粒子的利用率, 也就是说采用复合处理技术可能得到较好的处理效果。本工作探索了应用活性炭吸附辐射处理、 H_2O_2 辐射处理等复合技术, 处理焦化厂废水中的氰化物的可行性。

实 验 方 法

1. 实验废水和试剂

废水采自焦化厂曝气池的前级, pH 8.66—8.96, 辐照前用滤纸过滤除去悬浮物并调pH至10.27。

市售 N_2O 使用前用二级焦性没食子酸、一级10% $FeSO_4$ 溶液、一级20% KOH 溶液和三级蒸馏水洗涤。实验用的 KCN 和 H_2O_2 为分析级试剂。

2. 氰化物和COD值测定

氰化物浓度较低时, 用异烟酸-吡唑酮比色法测定氰化物含量^[3], 浓度较高时, 用 $Ni^{2+}-NH_3$ 溶液测定^[4]。以上两种方法均需首先将废水样品蒸馏提取出氰化物后再进行分析^[5]。

COD值用 $K_2Cr_2O_7-FeSO_4$ 法测定^[6]。

3. 活性炭及废水预处理

市售粒状活性炭(北京市医药公司分装), 平均粒径为 $0.43-0.50\text{ mm}$, 含水分15%, 使用前于 150°C 下活化1.5 h, 冷却后置于保干器中。

废水用活性炭预处理: 一定量的废水和活性炭置于锥形瓶中。用振荡器充分混合使在室温达到平衡吸附, 然后用砂芯漏斗过滤。用少量pH 11的蒸馏水洗涤活性炭一次。活性炭含水量约为45%。滤液调pH至10.27。

4. 样品辐照

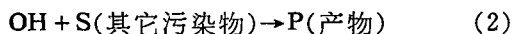
辐照源为 $1.1 \times 10^{14} \text{Bq}^{60}\text{Co}$ 源。剂量率用 FeSO_4 剂量计测定。 $G(\text{Fe}^{3+})$ 值取 15.5。在剂量率为 $8.0 \times 10^{17} \text{eV/ml} \cdot \text{min}$ 的辐射场中照射。

结果与讨论

1. KCN 水溶液模式体系及焦化厂废水的 γ 辐射分解

γ 辐射空气饱和的 KCN 水溶液模式体系 (CN^- 浓度 25 mg/L, pH 10.27), 求得主要的辐解产物为甘氨酸、丙氨酸、氰酸盐、甲酰胺、尿素、甲醛和碳酸盐等。这表明电离辐射可将有毒的氰化物转变为无毒的或毒性较小的产物。在模式体系中氰化物的分解率与吸收剂量成线性关系。当吸收剂量为 $2.4 \times 10^3 \text{Gy}$ 时, 氰化物全部被分解 (见图 1)。

γ 辐照含 9.8 mg/L CN^- , 9.6 mg/L 硫化物, 354 mg/L 酚和 1560 mg/L COD 的焦化厂废水时, 氰化物分解明显受到抑制 (见图 1)。吸收剂量 $< 4 \times 10^2 \text{Gy}$ 时, 主要为硫化物辐射氧化。这时氰化物几乎不被分解。随着吸收剂量的增加, 氰化物分解缓慢增加。这表明水辐解形成的活性粒子 ($\text{H} \cdot$ 、水化电子、 $\text{OH} \cdot$ 自由基) 可与废水中的其它成分反应。因此辐射处理焦化厂废水中的氰化物的主要困难来自其他污染物的竞争反应。有氧存在时, 主要的竞争反应为



2. 活性炭吸附- γ 辐照复合技术探讨

表 1 列出了活性炭处理焦化厂废水后, COD 值和氰化物含量的变化。结果表明, 用活性炭预处理可以提高废水中氰化物的相对含量。根据竞争反应 (1) 和 (2), 可能有利于 CN^- 的辐射分解。图 2 展示了不同 $[\text{COD}]/[\text{CN}^-]$ 的废水 γ 辐射时氰化物的分解, 从图 2 可以看出, 当体系中 $[\text{COD}]/[\text{CN}^-]$ 值下降到接近 10 时, 氰化物的分解率开始增加。它表明体系中的竞争反应主要是由有机污染物引起的。同时也指明了降低废水中有机物的含量是提高氰化物辐

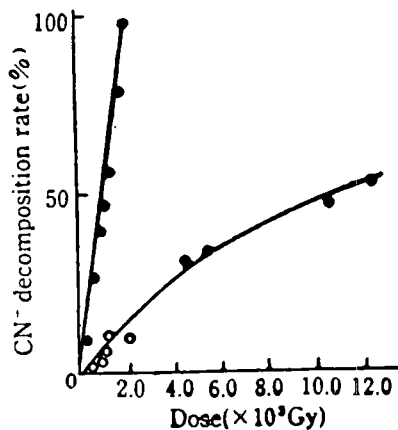


Fig 1. Dependence of decomposition rate of cyanide on absorbed dose
(●) In KCN aqueous solution with saturated air, pH = 10.27 [CN^-]: 25 mg/L, dose rate: $8.5 \times 10^{16} \text{eV/ml} \cdot \text{min}$
(○) In waste water of coke-oven plant, [CN^-]: 9.8 mg/L, pH 10.27, dose rate: $1.3 \times 10^{17} - 7.2 \times 10^{17} \text{eV/ml} \cdot \text{min}$

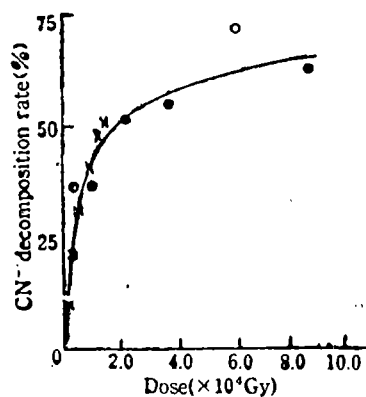


Fig 2. Effect of $[\text{COD}]/[\text{CN}^-]$ value on cyanide radiolysis
(×) $[\text{COD}]/[\text{CN}^-] = 39.2$ (no pretreatment with active carbon)
(●) $[\text{COD}]/[\text{CN}^-] = 27.7$ (pretreatment with 1 g active carbon)
(○) $[\text{COD}]/[\text{CN}^-] = 8.7$ (pretreatment with 3 g active carbon)

Tab 1. Change of COD and cyanide content after Pretreatment with active carbon

Active carbon (g)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
COD(mg/L)	1805		880		352.0		191.0	
CN(mg/L)	46.0	39.0	31.8	23.4	26.0	23.0	22.0	20.9
COD/[CN ⁻]	39.2		27.7		13.5		8.7	
Waste water(ml)	225	225	225	225	225	225	225	225

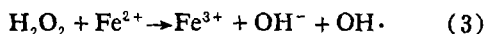
解效率的重要途径。

活性炭预处理不仅可以提高氰化物的分解率,而且也提高了废水中有机物的去除率(见图3)。

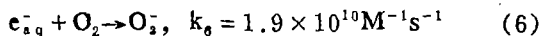
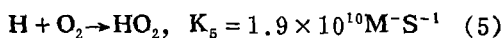
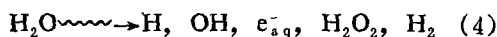
模式体系研究表明。吸附在活性炭上的氰化物很难用辐射方法除去(见图4),COD值下降也十分缓慢。这给研究活性炭吸附辐射技术处理焦化厂废水中的氰化物带来了新的困难。

3. H₂O₂ 对焦化厂废水中氰化物辐解的影响

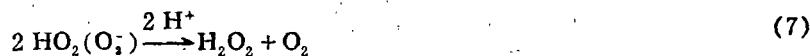
H₂O₂ 处理有机物废水已有报道。在 Fe²⁺ 离子催化下。H₂O₂ 可从碾磨谷物的废水中除去44%的有机物^[7]。Fe²⁺ 的催化作用归因于OH自由基形成



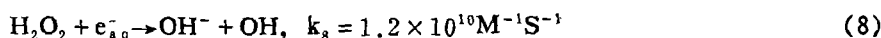
因此可以预料 H₂O₂ 会提高辐射净化氰化物的效率。图5给出了 H₂O₂ 对氰化物辐射分解的影响。为了比较 H₂O₂ 的作用。表2列出了不同条件下氰化物的分解率。从图5和表2可以看出 H₂O₂ 的存在有利于废水中氰化物辐射分解。众所周知,在起始含氧的废水中。水辐解形成的H原子和水化电子主要与溶解氧反应



无其它反应时,HO₂和O₂^{·-}歧化生成H₂O₂



当废水中存在较高浓度 H₂O₂ 时。它与溶解氧竞争水化电子形成 OH 自由基



由于体系中 OH 自由基增加。提高了反应(1)和(2)的反应几率。从而加速了废水中氰化物的分解。

4. N₂O 对氰化物辐解的影响

图6展示了 N₂O 对氰化物辐解的影响。它清楚地表明,在 N₂O 饱和的模式体系和实际废水

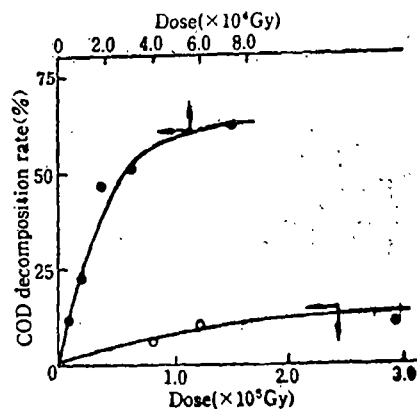


Fig 3. Effect of pretreatment with active carbon on organic pollutants radiolysis

(●) [CN⁻] = 31.8 mg/L, COD = 880 mg/L, (pretreatment with 1 g active carbon)
(○) [CN⁻] = 46 mg/L, [COD] = 1805 mg/L (no pretreatment with active carbon)

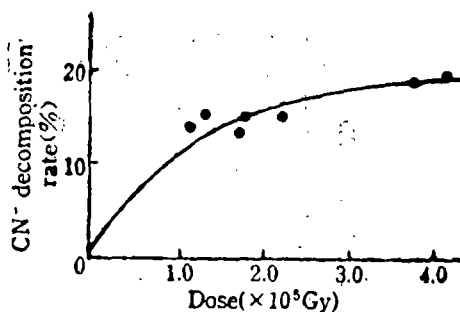


Fig 4. KCN radiolysis on active carbon [CN⁻] 438 mg/L in moisture active carbon, moisture content 43.9%)

Tab 2. Cyanide decomposition rate in different conditions

	CN ⁻ decomposition rate(%)		
	$3.2 \times 10^3 \text{ Gy}$	$4.8 \times 10^3 \text{ Gy}$	$27.6 \times 10^3 \text{ Gy}$
25 ml waste water + 0.25 ml 30% H_2O_2 ⁽¹⁾	36.0		
25 ml waste water ⁽²⁾			42.6
25 ml waste water using pretreatment with active carbon ⁽³⁾		36.0	

(1) waste water of coke-oven plant $[\text{COD}]/[\text{CN}^-] = 49.7$

(2) waste water of coke-oven plant $[\text{COD}]/[\text{CN}^-] = 49.3$

(3) waste water of coke-oven plant, using pretreatment with active carbon $[\text{COD}]/[\text{CN}^-] = 8.7$

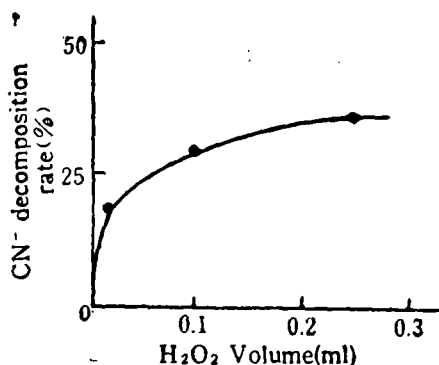


Fig 5. Effect of H_2O_2 on cyanide radiolysis in waste water of coke-oven plant (H_2O_2 , 30%, dose, 3.2 Gy)

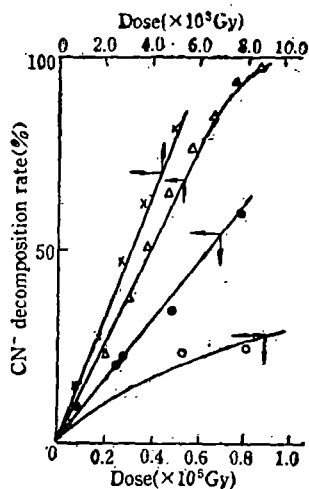
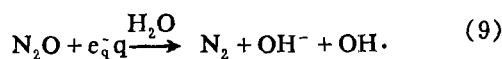


Fig 6. Effect N_2O on cyanide radiolysis
(x) In KCN aqueous solution with saturated N_2O , $[\text{CN}^-] = 107.5 \text{ mg/L}$ (o) In waste water of coke-oven plant with saturated O_2 , $[\text{COD}]/[\text{CN}^-] = 43.9$ (Δ) In KCN aqueous solution with saturated air, $[\text{CN}^-] = 94 \text{ mg/L}$ (●) In waste water of coke-oven plant with saturated N_2O , $[\text{COD}]/[\text{CN}^-] = 43.9$

体系中, 氰化物的分解率均显著地高于相应的含氧体系。 N_2O 对 COD 值也呈现类似的影响 (见图 7)。

N_2O 的这种作用归因于它将水化电子转变成 OH 自由基 (空气饱和时水化电子主要通过反应 (6) 和 (7) 生成 H_2O_2)



体系中 OH 自由基总产额增加导致净化效率提高。

上述研究表明: (1) 辐射技术处理焦化厂废水时, OH 自由基在降低氰化物和 COD 值方

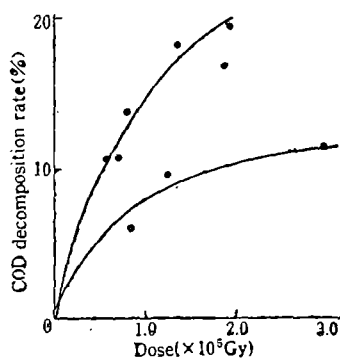


Fig 7. Effect N_2O on organic pollutants radiolysis
(o) in waste water of coke-oven plant with saturated air, COD = 2225 mg/L (●) in waste water of coke-oven plant with saturated N_2O , COD = 1860 mg/L

面起重要作用; (2) 在含氧时, H 原子和水化电子被溶解氧俘获形成 HO_2 (或 O_2^-), 它们不与 CN^- 或 HCN 反应^[8]。这类自由基对有机物的氧化还原活性也较低^[9], 在废水中可能主要通过歧化反应生成 H_2O_2 , 在 H_2O_2 累积浓度较低时它们对氰化物和 COD 值的降低作用不大; (3) 利用辐射技术处理焦化厂含 O_2 废水时, 添加合适的试剂, 将 H 原子和水化电子转变成对 CN^- 有较高活性的 OH 基或其它中间体能提高辐射净化效率; (4) 由于焦化厂废水中有机物的量大大高于 CN^- 的含量, 单独利用辐射技术处理焦化厂废水中的氰化物时, 有机物与 CN^- 间的竞争反应抑制 CN^- 的分解, 因此采用复合技术是合理的。

参 考 文 献

- 1 戚生初. 环境科学与技术, 1985, 4:13
- 2 Qi shengchu, Yuan Shaohua, Wu Jilan. Radiat. Phys. Chem., 1981, 18:793
- 3 Ai YouNian. Health Res. 1974, 2:144
- 4 Sevgins M W. Anal. Chem., 1972, 44:7
- 5 中国医学科学院卫生研究所编著. 水质分析法. 人民卫生出版社:1974:181
- 6 抚顺石油研究所污水研究室编著. 炼油厂污水水质分析方法. 石油化学工业出版社, 1978:180
- 7 Oulhac D et al.. Proc. Ind. Waste Conf., 38 th, 1983:769
- 8 Qi Shengchu, Wu Jilan. Radiat. Phys. Chem., 1985, 26:365
- 9 Spinks J W T, Woods R J. An Introduction to Radiation Chemistry, 1976:293 Wiley-Inter-Science

(稿件收到日期: 1990 年 9 月 24 日)

INVESTIGATION ON TREATMENT OF CYANIDE IN WASTE OF COKE-OVEN PLANT WITH RADIATION-TECHNIQUE

Qi Shengchu He Yongke Wu Jilan

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing)

ABSTRACT The treatment of cyanide in waste water of coke-oven plant with radiation-technique was investigated. The investigation indicated that toxic products under γ -ray irradiation were changed into less-toxic or non-toxic products. Organic pollutants will compete with cyanide for scavenging active intermediates of water (H, e_{aq}^- and OH radical). Therefore, it will inhibit cyanide radiolysis. The pretreatment with active carbon increases the radiolytic decomposition rate of cyanide and damage rate of organism in waste water. H_2O_2 and N_2O convert e_{aq}^- into OH radical. however they improve the efficiency decomposition of cyanide. OH radical plays an important role in reducing cyanide content and COD value.

KEYWORDS Cyanide, Organic pollutants, COD, Waste water of coke-oven Plant, Radiolysis, Decomposition rate, Active carbon