

《氰化物污染及其治理技术》

作者简介



高大明，1957年12月出生，满族。1982年2月毕业于大连工学院化工系，所学专业：无机化工。1982.2～1994.7，在大庆石油化工总厂硝酸铵车间任技术员，之后调入长春黄金研究院，任工程师、高级工程师、教授级高级工程师，1999年获国务院政府特殊津贴。

1992年任长春黄金研究院环境保护研究室副主任，1995年任环境保护研究所所长。1992年创建金环科技开发公司，任公司法人代表兼经理至今。个人累计申请专利15项，9项已获专利权，7项已经产业化。其中从废水

中回收金技术及设备已推广应用到50多座矿山，年利润达千万元；载金炭解吸电解设备和活性炭再生设备销售到国内18个省区的50余个厂矿，远销俄罗斯、朝鲜等国家。

连续6年被评为长春黄金研究院先进干部，两次荣获长春市优秀共产党员称号，被原国家黄金管理局评为“八五”期间黄金工业发展作出突出贡献的先进个人。

曾在《黄金》等期刊上发表论文30余篇，论文涉及环保、冶金等专业。参加编写《中国黄金生产技术手册》环保篇，已经出版。《氰化物污染及其治理技术》一书于1994年完成第一稿，随着技术的不断进步，及时补加了新的内容。由于资金问题一直无法出版，INTERNET网才使本书与读者见面。

2000年11月

目录

1 氰化物

- 1. 1 氰化物及其衍生物概述
- 1. 2 简单氰化物
- 1. 3 重金属氰化物
- 1. 4 亚铁氰酸盐及其盐类
- 1. 5 铁氰化物
- 1. 6 氰酸及其盐类
- 1. 7 硫氰酸及其盐类
- 1. 8 氰及氯化氰
- 1. 9 有机腈简介

2 氰化物的毒性及环境污染

- 2. 1 氰化物对人的毒害
- 2. 2 氰化物对动物及大牲畜的毒性
- 2. 3 氰化物对鱼类的毒害
- 2. 4 氰化物对水生生物植物的毒害
- 2. 5 氰的衍生物的毒性

3 含氰废水的来源及特点

- 3. 1 氰化法浸取金银化学原理及其影响因素
- 3. 2 高浓度含氰废水的来源
- 3. 3 中等浓度含氰废水的来源
- 3. 4 低浓度含氰废水的来源
- 3. 5 含氰废水的处理与排放准则

4 氯氧化法

- 4. 1 氯氧化法的特点
- 4. 2 氯系氧化剂
- 4. 3 氯氧化法反应机理
- 4. 4 氯氧化法的二次污染
- 4. 5 碱性氯化法工艺
- 4. 6 酸性氯化法机理假说
- 4. 7 氯氧化法应用实例

5 二氧化硫—空气氧化法

- 5. 1 二氧化硫法的特点
- 5. 2 二氧化硫法的药剂
- 5. 3 二氧化硫法的反应机理
- 5. 4 二氧化硫法的二次污染
- 5. 5 二氧化硫法工艺设备
- 5. 6 二氧化硫法生产实践

6 酸化回收法

- 6. 1 酸化回收法的特点
- 6. 2 酸化回收法的化学过程
- 6. 3 酸化回收法的材料消耗
- 6. 4 酸化加回收法处理效果影响因素分析
- 6. 5 酸化回收法工艺设备
- 6. 6 酸化回收法产生废水的二次处理方法
- 6. 7 酸化回收法应用实例

7 活性炭法

- 7. 1 活性炭法的特点
- 7. 2 活性炭法的性质
- 7. 3 活性炭法除氰机理

- 7. 4 活性炭的再生方法
- 7. 5 活性炭催化氧化分解工艺及设备
- 7. 6 活性炭法处理含氰废水实践

8 过氧化氢氧化法

- 8. 1 过氧化氢法的基本原理
- 8. 2 过氧化氢的性质及生产方法
- 8. 3 过氧化氢法的特点
- 8. 4 反应条件及工艺设备
- 8. 5 应用实例

9 含氰废水全循环工艺

- 9. 1 废水全循环工艺的理论解析
- 9. 2 废水全循环工艺的探索性试验
- 9. 3 预处理—废水全循环工艺方案的特点
- 9. 4 废水全循环工艺存在的问题
- 9. 5 废水全循环工艺实例

10 处理含氰废水的其它方法

- 10. 1 生物化学法
- 10. 2 离子交换法
- 10. 3 自然净化法

11 尚未工业化的含氰废水处理方法

- 11. 1 臭氧氧化法
- 11. 2 乳化液膜法
- 11. 3 电渗析法—酸化回收法
- 11. 4 电积法_

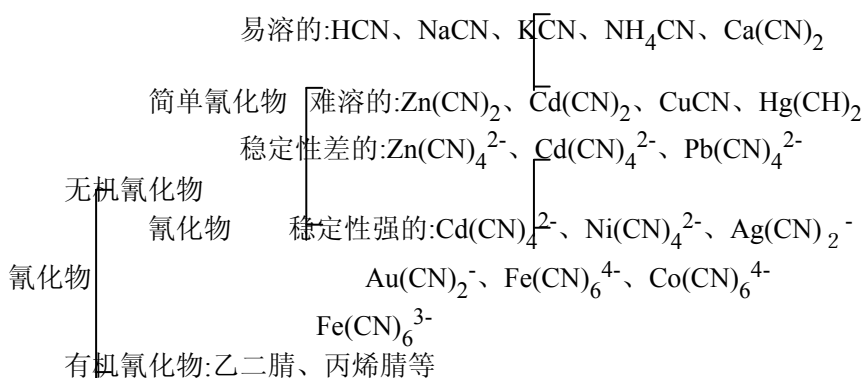
1 氰化物概论

氰化物是黄金工业的重要浸金溶剂, 大部分黄金生产企业采用氰化法, 而氰化物又是一种即有剧毒又容易降解的特殊化学产品。因此, 了解氰化物和治理含氰废水的有关知识十分重要。笔者在十几年的科研和生产实践中, 积累了一些关于氰化物性质以及治理含氰废水方面的知识, 从1991年开始写作《氰化物污染及其治理技术》一书, 经过了9年的修改和补充, 力争及时准确地反映国际上氰化物治理技术的发展, 如果能为广大黄金工业的同事在专业工作中起到参考作用, 对黄金工业的环境保护工作起到积极作用, 笔者将不胜荣幸。

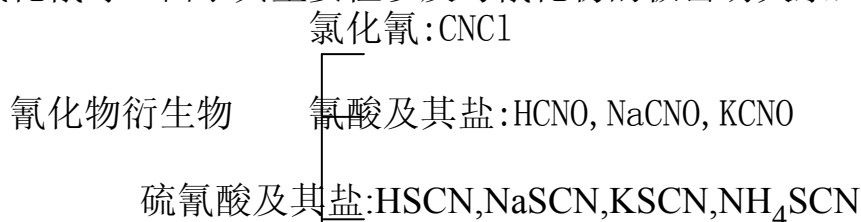
在本书的写作过程中, 得到了许多同行的帮助。其中有吉林省石油化工研究院信息中心副主任张弘高级工程师、长春黄金研究院徐克贤高级工程师、刘晓红工程师、吕春玲工程师等, 在此一并表示衷心感谢!

1 1 氰化物

氰化物是指化合物分子中含有氰基 $[-C\equiv N]$ 的物质, 根据与氰基连接的元素或基团是有机物还是无机物可把氰化物分成两大类, 即有机氰化物和无机氰化物前者称为腈, 后者常简称为氰化物, 无机氰化物应用广泛、品种较多, 在本书中, 按其组成、性质又把它分为两种, 即简单氰化物和络合氰化物。



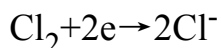
黄金行业所涉及到的各种氰化物均属无机氰化物, 因此重点介绍常见的各种无机氰化物; 除了上述氰化物外, 黄金行业还涉及到氰的衍生物, 如氰酸盐, 硫酸盐, 氯化氰等。由于其重要性以及与氰化物的极密切关系, 在此也加以介绍。

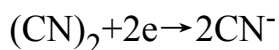


1. 1 氰化物及其衍生物概述

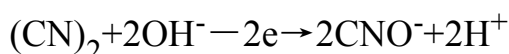
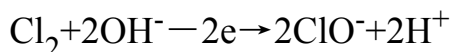
氰化物, 顾名思义, 就是氰 $[(CN)_2]$ 的化合物。氰具有与卤族元素相似的一些化学性质, 故也被称做类卤素。尽管在工业上并不是采用氰做为最基本的反应原料制备氰化物、氰酸盐和硫氰酸盐, 为使读者对氰化物及其衍生物的形成有一定的理论认识, 我们可从这一个角度对这些化合物进行介绍。

氯的还原态是氯离子 $[Cl^-]$, 氰的还原态是氰离子 $[CN^-]$ 。





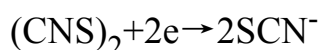
氯的氧化态之一就是次氯酸根离子 $[\text{ClO}^-]$, 而氰的氧化态是氰酸根离子 $[\text{CNO}^-]$, 也可写做 $[\text{OCN}^-]$ 。



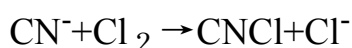
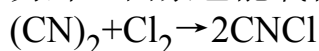
如果把氰与硫加热, 使之反应, 则生成硫化氰 $[(\text{CNS})_2]$ 。



硫化氰的还原态就是硫氰酸根离子 SCN^- 或写成 CNS^- 。



另外, 卤素也能氧化氰及简单氰化物, 生成卤化氰, 以氯为例:

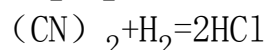
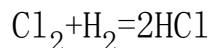


氰通过化学反应转变为氰离子、氰酸根离子、硫氰酸根离子, 这些阴离子与碱金属、碱土金属、重金属阳离子反应, 产生了形形色色的氰化物、氰酸盐、硫氰酸盐。

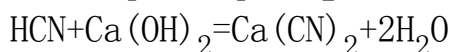
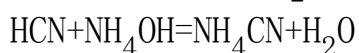
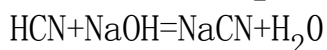
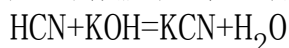
1. 1. 1 简单氰化物的形成

简单氰化物的包括氢氰酸、碱金属、碱土金属和铵的氰化物。例如氰化钾、氰化钠、氰化钙、氰化铵均属简单氰化物。

氢化氰可以看成是氰与氢反应的产物, 这和氯与氢的反应类似。



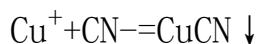
氯化氢溶于水就是盐酸, 也称氢氯酸; 氰化氢溶于水就是氰氢酸。氢氰酸与相应的碱反应就生成氰化钾、氰化钠、氰化铵、氰化钙。



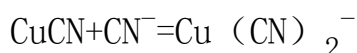
这些氰化物只所以被称做简单氰化物, 除了分子结构简单外, 主要是在水溶液中存在形式简单. 在水溶液中, 它们完全解离并且仅以 HCN 、 CN^- 两种形式存在。 HCN 与 CN^- 的比例取决于水溶液的pH值。

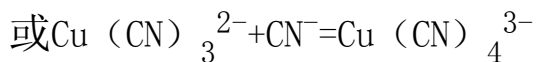
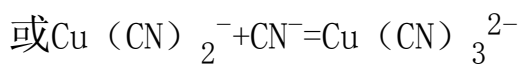
1. 1. 2 重金属、贵金属氰化物及氰络合物的形成

氰离子与过渡元素的离子反应, 或在有氧化剂存在的条件下与过渡元素反应, 生成重金属氰化物, 除汞的氰化物外, 其它重金属氰化物均不溶于水。其它重金属氰络物均不溶于水。以氰化亚铜的生成为例:

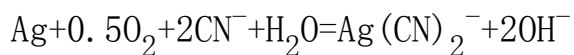
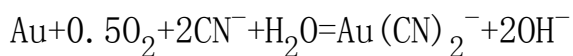


当氰离子的量足够时, 则形成重金属氰合络物, 简称氰络物。

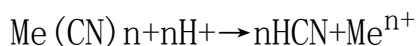




在黄金氰化厂, 用氰化物水溶液浸渍含金银矿石, 在氧的作用下, 发生反应生成金和银的氰络物, 使贵金属转入浸出液中。



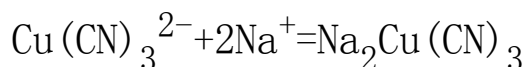
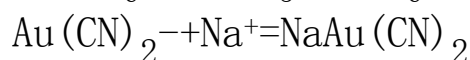
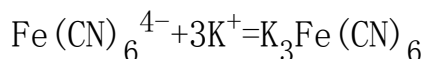
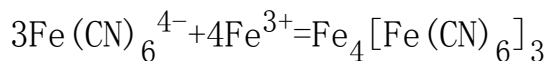
重金属氰化物在水中的解离程度非常小(除汞外), 但也有很大差别, 其解离程度由重金属的种类决定。其解离量或者说在水中的平衡浓度可由该物质的溶度积及氢氰酸的电离常数来计算, 其解离过程如下:



其中: Me代表重金属离子, n为重金属的化合价价数。

值得一提的是, 所谓的重金属(除汞外) 氰化物难溶于水或不溶于水均是与其可溶性化合物相比而言的。以氰化锌为例, 在水中离解出的 CN^- 浓度远大于0.5mg/L。

重金属氰络物或者说重金属与氰化物形成的络离子与碱金属离子、碱土金属离子以及重金属离子反应生成氰络物复盐。



碱金属的氰络物复盐溶于水, 重金属的氰络物复盐不溶于水, 但溶于碱溶液。金、银、铜、锌、铅、汞的氰化物以及其复盐广泛地应用于冶金、电镀、化工、电子等行业, 故这些氰络物常见于含氰废水中。

常见的重、贵金属氰络及其复盐的性质见表1-1。

1.1.3 氰化物衍生物的形成

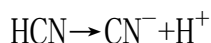
在氰、氯化氰、氰酸盐、硫氰酸盐中, 氰基团的化合物均不是-1价, 而是0价和+1价。说明氰离子已失去了电子, 故也可把它们叫做氰化物的氧化物。其中氰酸盐, 硫氰酸盐广泛地应用于农业生产和科学实验领域。

常见的氰酸盐是氰酸钾、氰酸钠、氰酸铵, 常见的硫氰酸盐是硫氰酸钾, 硫氰酸钠, 硫氰酸铵。

在金的浸出过程中, 氰化物与硫铁矿作用产生了硫氰酸盐。

1.2 简单氰化物

前面已经介绍, 氢氰酸(氰化氢)及其碱金属、碱土金属、铵的盐类均属简单氰化物, 它们在水溶液中仅以HCN, CN^- 两种形式存在。当水溶液的pH值大于12时, 氰化物基本上以 CN^- 形式存在; 当水溶液pH值小于8时, 基本上以HCN形式存在; 当水溶液pH值在8~12时, HCN与 CN^- 按一定比例存在, 其比值由PH值决定, 可通过HCN的电离平衡常数计算出来, 25℃时HCN的电离平衡常数 $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$, 电离式如下:



氰化物在水溶液中存在形式与溶液pH值关系见表1-2。由表1-2可知, 简单

氰化物的通性就是 CN^- 和HCN的性质。

表1-1 常见重、贵金属氰络及其复盐的性质

中心离子	金属氰化物		金属氰络物及其稳定常数							金属络合物复盐 K^+ 或 Na^+ 盐
	分子式	溶度积	络合物离子式	Log β_1	Log β_2	Log β_3	Log β_4	Log β_5	Log β_6	
Au^+	AuCN		$\text{Au}(\text{CN})_2^-$		38.3					$\text{KAu}(\text{CN})_2$
Au^{3+}	—		$\text{Au}(\text{CN})_4^-$				56			$\text{KAu}(\text{CN})_4$
Ag^+	AgCN	1.4×10^{-16}	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$		21.1					$\text{KAg}(\text{CN})_2$
Cu^+	CuCN	3.2×10^{-20}	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$		2.4	28.6	30.3			$\text{KCu}(\text{CN})_2$
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{CN})_2$		$\text{Pb}(\text{CN})_4^{3-}$				10.3			$\text{K}_2\text{Pb}(\text{CN})_4$
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{CN})_2$	3×10^{-23}	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$				30.3			$\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{CN})_2$	2.6×10^{-13}	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$		11.0	16.0	19.6			$\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$
Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{CN})_2$		$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$						36.9	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
Fe^{3+}			$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$						43.9	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
Co^{2+}			$\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$						19.1	$\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$
Co^{3+}			$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$						17.7	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$
Hg^{2+}			$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	18	34.7	38.5	41.5			$\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$

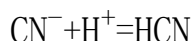
表1-2 简单氰化物在水溶液中存在pH值关系

pH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5
$[\text{HCN}]$	0.0016	0.016	0.16	1.6	14	62	94	99	100	100
$[\text{HCN}] + [\text{CN}^-]$										
$[\text{HCN}] / [\text{CN}^-]$	1.6×10^{-5}	1.6×10^{-45}	1.6×10^{-3}	1.6×10^{-2}	0.16	1.6	16.1	161	1613	16130

1.2.1 氰离子的性质

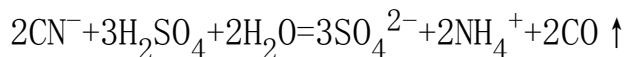
一 氰离子与酸的反应

- 1) **稀酸** 稀硫酸、稀盐酸、醋酸和碳酸在冷时均能分解所有简单氰化物, 产生氢氰酸。



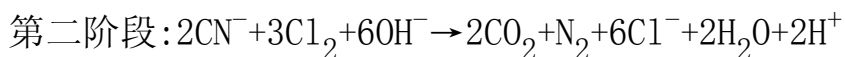
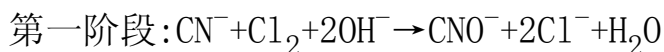
由于氢氰酸易挥发, 加酸后就有氰化氢气体从溶液中逸出。

- 2) **浓硫酸** 在加热时, 浓硫酸可分解所有氰化物, 生成一氧化碳和铵盐。

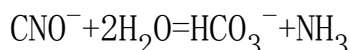
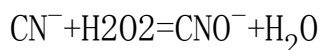


二 氰离子与氧化剂的反应

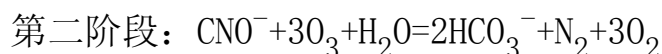
- 1) **卤素** 卤素中氯、溴、碘均能与氰化物反应。以氯为例, 反应分为两阶段。



- 2) **过氧化物** 过氧化氢氧化氰化物生成氰酸盐, 在加热时水解出氨和碳酸盐; 加热时有氨气放出。

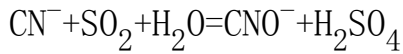


- 3) **臭氧** 臭氧具有较强的氧化能力, 可氧化氰化物, 其产物是无毒的碳酸盐和氮气, 当臭氧不足时, 生成碳酸盐和氨或生成脲素。反应也分两个阶段进行。

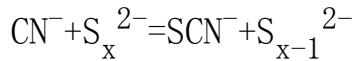


臭氧不足时: $\text{CNO}^- + \text{NH}_3 + \text{H}^+ = (\text{NH}_2)_2\text{CO}$

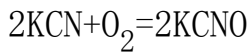
4) **亚硫酸盐** 在一定的pH值条件下, 当有催化剂时, 能在溶液中释放出 SO_3^{2-} 或 SO_2 的药剂, 如亚硫酸钠等与氧协同作用, 能把氰化物氧化成氰酸盐。



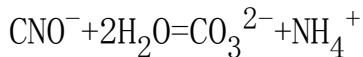
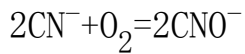
5) **多硫化物** 氰化物与多硫化物反应, 生成硫氰酸盐。



6) **氧气** 碱金属和碱土金属的氰化物在不与空气接触的条件下加热熔融时并不分解, 但在空气中加热时, 则它们依靠亲合力而吸收空气中的氧, 并发生反应生成氰酸盐。



氰化物的水溶液与水中的溶解氧反应, 也能生氰酸盐, 进而水解成 NH_4^+ 和 CO_3^{2-} 。



这一反应在纯氰化物水溶液中并不明显, 在天然水体中反应速度较快, 可能是水中微生物在起作用。

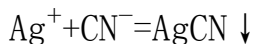
7) **高锰酸钾** 高锰酸钾不能氧化氰化物, 故氰化物溶液不能使高锰酸盐腿色, 利用这一性质, 当分析氰化物时, 用高锰酸钾溶液氧化水样中干扰测定的亚硫酸盐等还原性物质如亚硫酸盐。

8) **氧化铅** 氧化铅能把水溶液中的氰化物氧化为氰酸盐。

三 氰离子与重金属及其化合物的反应

1) 硝酸银

硝酸银与氰化物溶液反应生成白色凝乳状氰化银沉淀。



氰化银不溶于稀硝酸, 但加热时溶于浓硝酸, 易溶于氨水、硫代硫酸钠及碱金属氰化物溶液中, 这是因为形成络合物之故。在这些络合物溶液中, 如果加入酸显酸性反应时, 络合物立即分解, 且从氨络合物和氰络物中重新析出氰化银, 但 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$ 分解时生成 Ag_2S 。

氰化银与浓盐酸在加热时生成 AgCl , 并放出 HCN , 这与卤化银不同。灼烧氰化银时, 产生 $(\text{CN})_2$, 金属银和棕色的氰尚再加热, 最后得到纯粹的金属银。



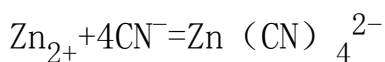
金、银均能溶于氰化物溶液中, 也具有类似的性质。

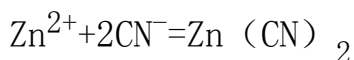
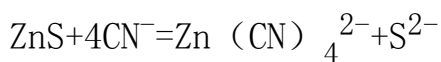
2) 铜盐

硫酸铜、氧化亚铜、氧化铜、氢氧化铜及碱式碳酸铜均能于氰化物溶液反应, 当氰化物足够时, 生成氰络物。

3) 锌盐

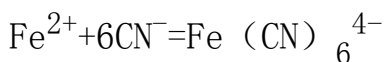
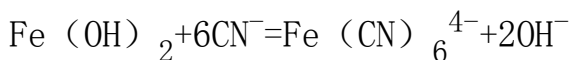
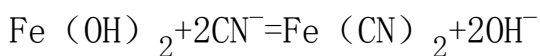
硫酸锌等锌盐均能与氰化物溶液反应, 视氰化物是否足量生成氰络物或氰化锌。



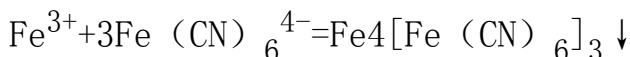


4) 氢氧化亚铁

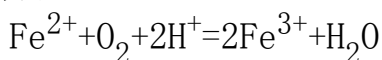
氢氧化亚铁或二价铁盐与氰化物水溶液反应生成亚铁氰化物。



如氰化物不足或加入三价铁盐均能生成普鲁氏兰沉淀物。

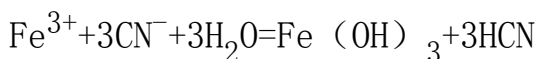


由于亚铁盐水溶液能被空气中氧氧化成三价铁盐, 故氰化物不足时也会生成普鲁氏兰。

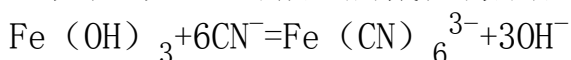


5) 氢氧化铁及铁盐

铁盐与碱金属氰化物溶液生成氢氧化铁沉淀。

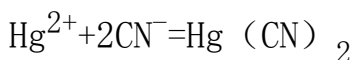


此沉淀与过量的碱金属氰化物形成铁氰络合物。

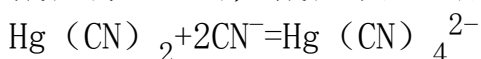


6) 汞与汞盐

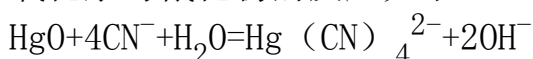
汞与汞盐汞盐与氰化物反应生成氰化汞 $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$, 它是唯一能溶于水的重金属氰化物。



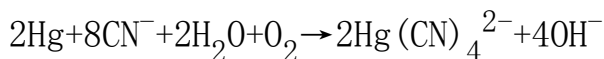
氰化物过量时, 氰化汞又生成了氰络物。



氧化汞与氰化物的反应如下:

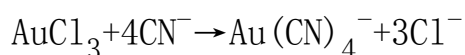


汞在氰化物溶液中也能缓慢溶解, 这是空气中氧的作用所致。



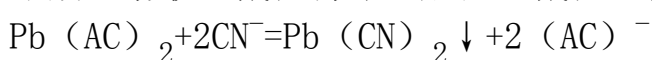
7) 氯化金(III)离子

金(III)离子与氰化物反应生成无色的络合物:



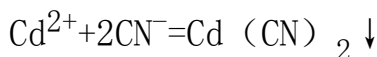
8) 醋酸铅

醋酸铅溶液遇氰化物即生成白色氰化铅沉淀。



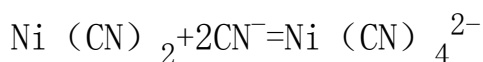
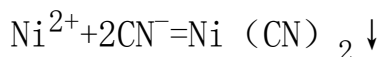
9) 镉盐

镉盐与浓的氰化物溶液生成白色氰化镉沉淀, 该化合物溶解度较大。

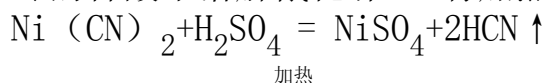


10) 镍盐

镍盐与氰化物溶液反应生成氰化镍, 过量的氰化物将溶解氰化镍形成镍氰络合物。



冷的稀酸不溶解氰化镍, 有加热时才能使之分解成硫酸镍和氰化氢。



冷的浓硫酸也不能分解氰化镍, 加热时生成 CO_2 和氨。

四 氰离子与指示剂的反应

1) 醋酸联苯胺和铜盐的混合液

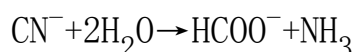
醋酸联苯胺和铜盐的混合液与氰化物溶液相遇后, 产生新生态氧, 新生态氧将联苯胺氧化至蓝色醌式化合物。硫氰酸盐也会与上述试剂发生同样的反应, 故在试样中有硫氰酸盐存在时, 应先通过酸化蒸馏把硫氰酸盐与氰化物分离, 然后再测氰化物的存在。

2) 蓝色碘化淀粉溶液

蓝色碘化淀粉溶液遇微量的碱金属氰化物溶液和少量的硫酸即行退色。

五 氰化物的水解

氰化物的水溶液在放置时, 逐渐分解生成甲酸盐及氨。这一反应十分重要, 一些工厂就是利用这一反应处理含氰化物废水的。



1.2.2 氰化氢与氢氰酸

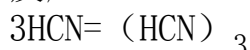
氰化氢在工业上又叫氰酸气, 英文名称Hydrogen cyanide。分子式HCN, 分子量27.03。氰化氢的水溶液氢氰酸。英文名称Hydrocyanic acid或Prussic acid。正如氯化氢的水溶液称盐酸、化学式仍是HCl一样, 氰化氢的分子式也写做HCN。而且人们常常把氰化氢特别是液体氰化氢与氢氰酸混为一谈。

一氰化氢

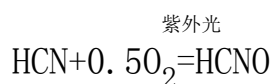
氰化氢为无色、有特殊苦杏仁臭味的剧毒气体或液体, 熔点为 -14.8°C , 沸点 26.5°C , 18°C 比重0.691, 氰化氢能与乙醇、乙醚、甘油、氨、苯、氯仿及水互溶。

氰化氢为可燃易爆物, 燃点 537°C , 燃烧时发出红蓝色火焰, 在空气中爆炸极限下限6%, 上限41%。

纯净的无水氰化氢具有一定的稳定性, 但混有杂质和水时就不稳定。在静止下特别是受到光照时能分解成低毒的氨、甲酸、草酸及褐色的水不溶物, 保存液态氰化氢时必须加入磷酸稳定剂以防止氰化氢强烈聚合。气态氰化氢一般不产生聚合, 但有水份凝聚时, 会有聚合反应发生, 空气(氧气)并不能促进聚合反应。



在大气中, 夏季约10分钟, 冬季约1小时, 氰化物就会在紫外光作用下氧化成氰酸, 进而分解成氨和二氧化碳。

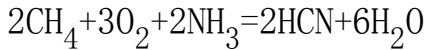


氰化氢为剧毒化学品, 其毒性比硫化氢 $[\text{H}_2\text{S}]$ 低。是全身性毒剂之一。氰化氢易挥发, 能均匀、迅速地弥散到空气中, 对人体危害极大, 在空气中, 氰化

氢浓度超过100ppm时, 暴露1小时就有生命危险, 超过20ppm时, 暴露数小时就产生中毒症状。

空气中有氰化氢存在时, 用联苯胺-醋酸铜试纸测定呈蓝色反应, 用甲基橙-氯化汞(II)试纸测定, 由橙色变粉红色, 用苦味酸-碳酸钠试纸测定由黄色变化为茶色。

氰化氢的生产方法较多, 在工业上多以甲烷、氨和空气为原料, 用铂或铝、铑网催化剂在800℃~1000℃条件下反应生产。

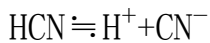


也可利用制造丙烯腈的副产品生产氰化氢。

氰化氢是生产氰化物的原料, 也是很多使用氰化物工厂的副产品, 此外, 煤气、煤焦炉气体、高炉气体及高炉水洗液中也含有少量的氰化氢, 它们是在干馏条件下碳和氨反应的产物。

二氢氰酸

氢氰酸是极弱的酸, 比碳酸还弱。常用的氢氰酸一般含氰化氢在10%以上。18℃时电离常数 $K_a = 1.3 \times 10^{-9}$, 25℃时, $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$, 电离式如下:



这表明氢氰酸与盐酸等强酸不同, 它主要以分子形式存在, 由于氰化氢的沸点与室温接近, 所以氢氰酸是一种易挥发的酸, 这也是氰化物在水体中自净的主要途径之一。

氰氢酸不稳定, 即使存放在冰箱中, 也会分解。



如果加入少量矿酸, 可保持一段时间, 但仍有甲酸和氨生成。

冷的浓盐酸可使氢氰酸转变为甲酰胺, 但加热时则分解成CO和NH₃。

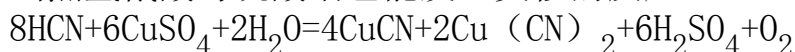
由于氰氢酸不稳定, 在环境监测取样时, 必须用固体氢氧化钠或氢氧化钾调节水样pH值大于12, 才能保存24小时。

氢氰酸也具有氰离子的一些性质, 这是因为在水溶液中存在解离出CN⁻的化学平衡, 当生成物的稳定性更强时, 氢氰酸的解离就会不断进行下去, 直到平衡。

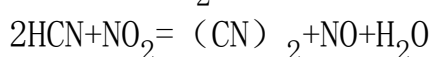
氢氰酸与金属氧化物如氧化铜、氧化银等作用发生中和反应生成性质稳定而含氰根的金属络合物。防毒面具内的活性炭就是用金属氧化物处理过的。氢氰酸与其中的金属氧化物反应而将氰离子吸附在活性炭表面上起到防护作用的。



当然氢氰酸与硫酸铜也能发生类似的反应。



氢氰酸与NO₂发生反应, 被氧化成氰。



当然, 能氧化CN⁻的氧化剂也可以氧化氢氰酸。

氢氰酸与碱反应生成盐即氰化物, 其水溶液沸腾时, 部分氰化物水解而生成甲酸铵, 在碱性条件下, 氢氰酸与醛、酮化合生成氰醇。与丙酮作用生成丙酮氰醇, 这是生产甲基丙烯酸甲酯的主要原料。在氰化亚铜存在下, 氢氰酸与乙炔反应生成丙烯腈。

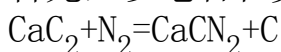
1.2.3 氰熔体

氰熔体为灰黑色片状、粉状或块状物, 分子量150.56, 英文名称Cyanidefusant, 分子式 $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{NaCl}$ 。氰熔体系多种固体熔融后得到的混合物, 主要含氰化钙、氯化钠和氧化钙, 其中氰化物易溶于水, 纯净的氰化钙是白色结晶。由于在 350°C 以上就开始分解, 它的熔点是用外推法研究出来的, 在 640°C 左右。氰熔体中含氰化物以氰化钠计约40%, 比重1.8~1.9。

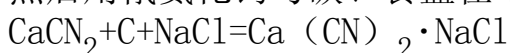
用水浸取氰熔体, 可制得氰化钙溶液, 与酸作用产生氰化氢, 在空气中, 氰熔体吸收 CO_2 和水蒸汽, 水解产生氰化氢, 导致产品质量大幅度的下降。

氰熔体为剧毒化学品, 其制造方法如下:

首先, 以电石和氮气在电炉中反应生成氰氨化钙(石灰氮)。



然后用氰氨化钙与碳、食盐在电炉中熔融反应制取氰熔体。



氰熔体用于制造各种氰化物。还用于钢铁表面的热处理, 具有渗碳、渗氮的双重作用。可用作果树的杀虫剂和用于仓库的消毒。

1.2.4 氰化钠

氰化钠俗称山奈或山奈钠, 无水物为白色立方晶系结晶, 比重1.596。其二水物 $[\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 为白色叶状结晶。含有一个或两个结晶水的氰化钠晶体在 34.7°C 以上时失去结晶水, 成为无水物。

氰化钠溶于水、氨、乙醇和甲醇中, 水溶液呈碱性, 在水中的溶解度如下: 晶, 工业品为白色颗粒状或粉状, 分子式 NaCN , 英文名称Cyanide或Cyanogran。熔点 563.7°C , 沸点 1496°C 。比

温度 $t/^\circ\text{C}$	-4.0	10.0	20.4	29.5	35.0
溶解度(%)	28.90	32.50	37.02	41.56	45.00

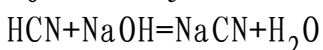
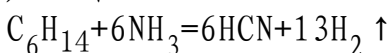
氰化钠的制造方法主要有以下几种:

1) 甲烷合成法

利用甲烷、氨和空气进行催化反应制取氰化氢, 然后用氢氧化钠吸收、浓缩、结晶、干燥、成型、色装得到成品。盛产天然气的国家大多以这种技术生产氰化钠。我国长春市第五化工厂就是采用这种方法。

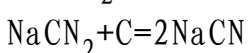
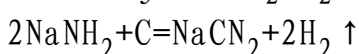
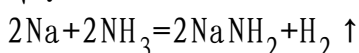
2) 轻油裂解法

利用轻质柴油与氨混合, 在电弧炉中进行裂解反应, 以石油焦做载体, 以氮气进行密闭防氧化。生成氰化氢后, 用氢氧化钠吸收制造氰化钠。其反应如下:



3) 氨钠法

以木炭、金属钠、液氨为原料, 在反应锅中直接合成氰化钠。其反应式如下:



木炭经过干燥后 700°C 时加入氰化钠反应器中, 在搅拌条件下定量加入金属钠并通入氨进行反应, 操作温度控制在 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$, 反应完成后, 将熔融

的氰化钠抽入过滤器进行除杂, 将上层制表化钠熔融液取出放入成型装置, 经冷却、固化、粉碎、包装得到成品。

4) 氰熔体法

将氰熔体硫酸反应生成氰化氢, 再用氢氧化钠吸收生成氰化钠。

5) 丙烯腈生产厂副产氰化钠

将丙烯腈生产过程中产生的含氰化氢气体用氢氧化钠吸收, 再经蒸发等工序制造出氰化钠。大庆石油化工总厂即用此方法生产液体氰化钠。

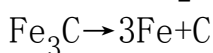
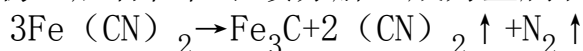
1. 3 重金属氰化物

一些重金属的可溶盐、硫化物在溶液中能与氰化物反应生成重金属氰化物沉淀(仅汞氰化物例外)。尽管重金属离子性质不同, 但其氰化物具有许多共性, 由于这些重要性质, 重金属氰化物被广泛使用。

1. 3. 1 重金属氰化物的通性

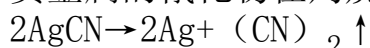
一灼烧重金属氰化物

二价重金属的氰化物在无空气的情况下, 灼热时均被分解为氮及重金属的碳化物, 后者往往继续分解, 成为金属和碳。



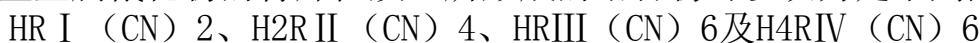
三价重金属的氰化物以游离状态存在者很少见, 例如三价铁离子并不能与氰化物生成 $\text{Fe}(\text{CN})_3$ 。铁氰酸盐是通过亚铁氰酸盐的氧化得到的。

贵金属的氰化物在灼烧时, 均被分解为金属和双氰。

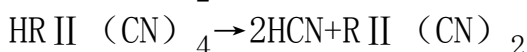
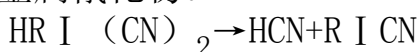


二重金属氰化物与氰化物的反应

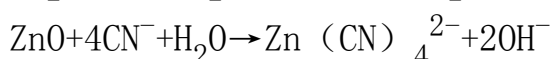
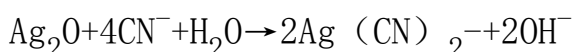
重金属氰化物能迅速溶解于碱金属的氰化物溶液中, 形成稳定的络合物, 这是重金属氰化物的特殊性质。所形成的络合物可以认为是下列酸的盐类:



上式中R I、R II、R III、R IV分别表示1价、2价、3价和4价重金属, 其中前两种不太稳定, 都可被分解为氢氰酸和氰化物。一旦呈游离状态时, 立即分离出重金属氰化物。



由这些酸得到的氰化物, 用稀盐酸或稀硫酸在冷时处理, 即有HCN放出。这类化合物如 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2$ 、 $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ 。这些盐类的水溶液中几乎不含有金属阳离子, 故认为一定是以氰络物形式存在, 常温下, 它们不被苛性碱、碱金属碳酸盐或氨沉淀, 基于这个事实, 认为这些金属的氧化物均溶于碱金属的氰化物, 而形成下列络离子:

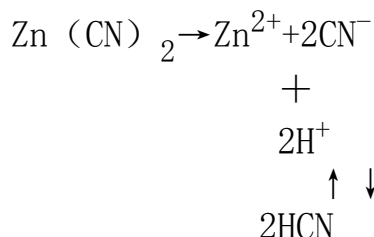


硫化氢分解银和镉的氰络物并不困难, 对锌的氰络物则微能分解, 对镍的氰络物则无能为力。

基于 $\text{H}_3\text{R III}(\text{CN})_6$ 和 $\text{H}_4\text{R II}(\text{CN})_6$ 形成的酸与上述酸相反, 在游离状态下十分稳定, 通常可由它们的盐类用冷的稀矿酸酸化后获得。反应时并不损失氢氰酸, 但当加热时, 则氢氰酸即被释放出来。

三重金属氰化物与氧化剂的反应

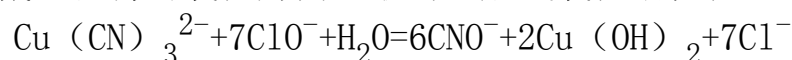
重金属氰化物虽然被称为水不溶物, 但在水中存在着解离平衡。



如果生成的 CN^- 或 HCN 被氧化, 则平衡被打破, 以沉淀物形式存在于溶液中的 Zn (CN)_2 将继续解离以达到新的平衡。如果氧化剂足够, 则最终氰化锌全部被破坏。

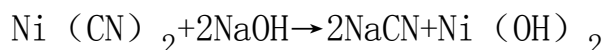
重金属的氰络物的氧化过程也大致如此, 但铁氰酸盐、钴氰酸盐不被氧化, 亚铁氰酸盐仅被氧化成铁氰酸盐。

以铜氰络合物的氧化为例, 最终生成氢氧化铜沉淀:



四重金属氰化物与碱溶液的反应

不溶性重金属氰络物与氢氧化钠或饱和的 Na_2CO_3 溶液煮沸时 CN^- 解离转入溶液。

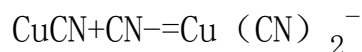
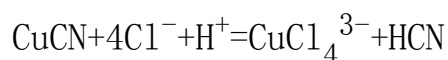
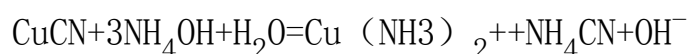


一价、二价重金属的氰化物与稀矿酸反应能放出氰化氢, 但程度有很大不同, 氰化锌在常温下及 $\text{pH} < 3$ 时, 就可完全分解。而氰化钴即使在沸的稀酸中也不分解。而氰化钴即使在沸的稀酸中也不分解。

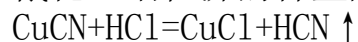
1. 3. 2 氰化亚铜

氰化亚铜为白色或奶油色粉末, 或无色到暗绿色斜方结晶或暗红色斜方结晶, 英文名称Cuprous Cyanide或Cupricin, 分子式 CuCN , 分子量89.56, 在氨气保护下熔点 474°C , 比重2.9。

氰化亚铜易溶于氨水物氰化物的碱性溶液中, 也能溶于盐酸和铵盐溶液中, 几乎不溶于水、醇和冷的稀酸中。



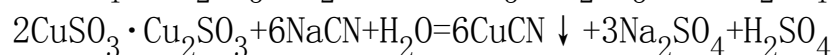
氰化亚铜在沸的稀盐酸中分解成氯化亚铜和氰化氢。



氰化亚铜遇硝酸时分解:



氰化亚铜为剧毒品, 一般用硫酸铜、氰化钠和亚硫酸钠或二氧化硫反应制得。

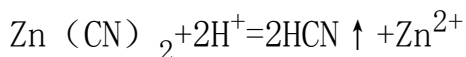


1. 3. 3 氰化锌

氰化锌为白色粉末状或块状或者无光泽立方系柱状结晶。英文名称Zinc

Cyanide, 分子式 $\text{Zn}(\text{CN})_2$, 分子量117.49, 800℃时分解, 比重4.852。

氰化锌溶于碱溶液、氨水中, 溶于氰化钾、氰化钠溶液中形成复盐。



氰化锌微溶于水、氢氰酸、乙醇和醚。不溶于有机酸。在稀无机酸中分解放出HCN。

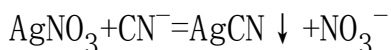
氰化氢为剧毒化学品, 可采用氰化钠和氧化锌或硫酸锌识别。生成的沉淀物用热水洗涤、离心分离, 在80℃左右干燥得到产品。氰化锌用于电镀、有机合成、医药和农药的制造, 也用于化学分析等行业。

1. 3. 4 氰化银

氰化银为白色或淡灰色粉末, 分子式 AgCN , 分子量133.90, 比重3.95。英文名称Silver Cyanide, 无气味, 有毒, 光线中变灰, 在干燥的空气中稳定, 约320℃时分解。

氰化银溶于氰化物、硫代硫酸盐溶液中, 溶于沸的浓硝酸中, 难溶于氨水, 不溶于水、乙醇或稀酸。遇稀盐酸生成氢氰酸和氯化银。遇光变为褐色物。

氰化银为无机剧毒品。用硝酸银与氰化物反应制得:

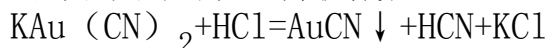


氰化银可做为分析试剂, 制药原料、电镀药剂。

1. 3. 5 氰化亚金

氰化亚金, 英文名称Gold (I) Cyanide, 分子式 AuCN , 分子量222.98, 比重7.12, 为六方晶系柠檬黄色细小结晶, 在干燥的空气中稳定, 但受热分解而游离出金, 潮湿状态时遇光不稳定, 难溶于水及稀酸, 但溶于碱金属氰化物、氢氧化钾等溶液或氨水, 也溶于硫代硫酸钠或硫化铵的溶液中。

可采用下面方法制取氰化亚金。



氰化亚金广泛用于化学分析及电镀、电子等工业。

1. 3. 6 氰化铜

氰化亚铜也称氰化高铜, 绿色粉末状。英文名称Cupric Cyanide或Copper Cyanide。氰化铜能溶于酸和碱, 不溶于水, 分子式 $\text{Cu}(\text{CN})_2$, 分子量115.58, 剧毒, 用于电镀和中间体生产。

1. 4 亚铁氰酸及其盐类

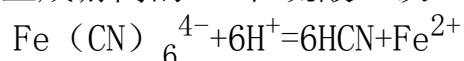
亚铁氰化物($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)作为重金属氰化物之一, 具有重金属氰化物的通性, 但其氰络物在酸性条件下并不分解, 而是形成亚铁氰酸, 再与碱反应生成亚铁氰酸盐、亚铁氰酸及其盐类也称为亚铁氰化物, 它们具有自身的许多特殊性质。常见的盐有亚铁氰化钠, 亚铁氰化钾、亚铁氰化铁及亚铁氰化铜, 亚铁氰酸盐也可分成两类, 即可溶盐及不溶盐。亚铁氰酸根离子与重金属离子生成的盐均为不溶盐, 但均溶于碱溶液中。

1. 4. 1 亚铁氰酸根离子的通性

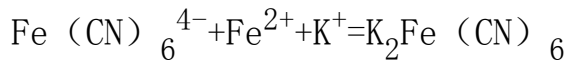
在反应介质中, 能解离出铁氰酸根离子的亚铁氰化物均具有下列性质:

一稀酸

冷的稀酸(盐酸和硫酸)并不分解亚铁氰化物, 沸的稀酸能分解亚铁氰化物, 生成游离的HCN和硫酸亚铁。



反应生成的硫酸亚铁与未分解的亚铁氰酸根离子作用形成白色沉淀物。



沉淀物将徐徐氧化成亚铁氰化铁，俗称普鲁氏蓝或铁蓝。这种物质无毒，不溶于水和有机溶剂，但溶于碱溶液中，主要用作涂料、烘烤搪瓷、印刷、油墨着色剂和洗涤添加剂。

2) 浓硫酸

浓硫酸在加热时能分解所有亚铁氰化物，并放出CO，后者燃烧时呈蓝色火焰。



如果浓硫酸徐徐与亚铁氰化钾作用，则生成亚铁氰酸。

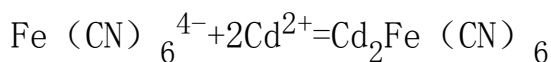
3) 盐酸

盐酸与浓的亚铁氰化钾溶液作用生成 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，可用醚把它抽取而分离出来，得到一种白色固体。

二亚铁氰化物溶液与重金属盐类的反应

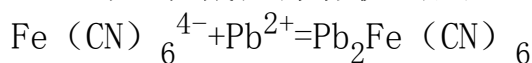
1) 镉盐

镉盐与亚铁氰化物溶液作用时生成状如乳酪的白色胶性亚铁氰化镉沉淀，此沉淀不溶于稀盐酸。



2) 铅盐

铅盐与亚铁氰化物溶液生成白色铁氰化铅沉淀，此沉淀不溶解于稀硝酸；



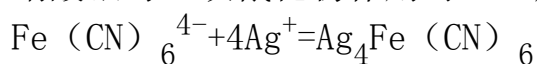
3) 汞盐

氯化汞与亚铁氰化物在酸性溶液中反应生成白色沉淀物。



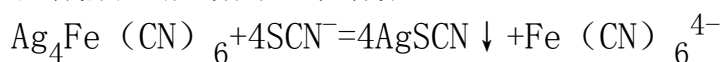
4) 银盐

硝酸银与亚铁氰化物作用时，生成白色胶性亚铁氰化银。



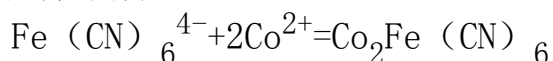
此沉淀不溶于稀硝酸和氨水中，浓硝酸能把它氧化为橙色的铁氰酸银。

硫氰酸盐能溶解亚铁氰化银。



5) 钴盐

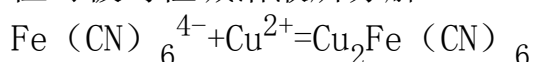
过量的钴盐与亚铁氰化物溶液生成淡灰绿色亚铁氰化钴，此沉淀不溶于稀盐酸和稀醋酸。



此沉淀不溶于稀盐酸和稀醋酸。

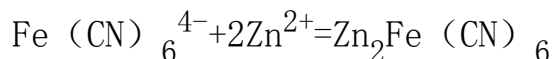
6) 铜盐

硫酸铜与亚铁氰化物生成红褐色 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 沉淀，此沉淀不溶于稀醋酸，但可被苛性碱溶液所分解。



7) 锌盐

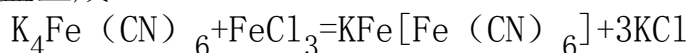
锌盐与亚铁氰化物反应生成白色胶状亚铁氰化锌, 此沉淀不溶于稀酸(盐酸、硫酸), 溶于碱性溶液中。



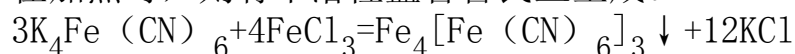
此沉淀不溶解于稀盐酸和稀硫酸, 溶于碱性溶液中。

8) 铁盐

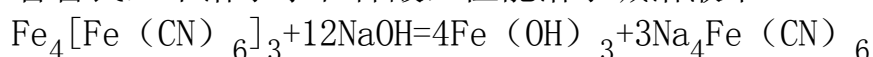
亚铁氰化钾与氯化铁在冷时或加温时作用有两种结果产生。在冷时, 有可溶性盐生成:



在加热时, 则有不溶性盐普鲁氏兰生成。

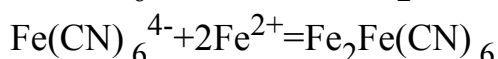
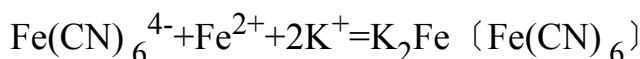


普鲁氏兰不溶于水和稀酸, 但能溶于碱溶液中。

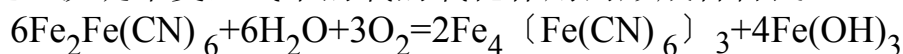


9) 亚铁盐

亚铁盐在没有空气存在的条件下与可溶性亚铁氰酸盐作用时, 根据加量大小可生成白色亚铁氰化钾亚铁 $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 或亚铁氰化亚铁 $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀。



这些沉淀常受空气中的氧的氧化作用而形成普鲁氏蓝。



由于 Fe^{2+} 易被氧化为 Fe^{3+} , 因此亚铁盐加入到亚铁氰酸盐溶液中就会产生普鲁氏蓝。

三. 亚铁氰酸根离子与氧化剂的反应

在一般条件下, 亚铁氰酸盐的水溶液与氧化剂作用时, 仅 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 。而 CN^- 并不发生氧化。

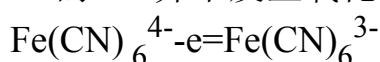
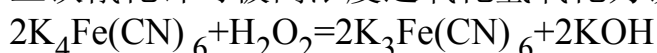


表1-3 一些亚铁氰酸盐的溶度积(K_{sp})

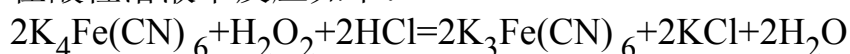
难溶物分子式	K_{sp}	难溶物分子式	K_{sp}
$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	2.1×10^{-16}	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	3.0×10^{-41}
$\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	4.2×10^{-18}	$\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	1.3×10^{-15}
$\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	9.6×10^{-19}	$\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	1.8×10^{-15}
$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	1.3×10^{-16}	$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	8.5×10^{-45}
$(\text{Hg}_2)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1.1×10^{-12}		

1) 过氧化氢

亚铁氰化钾可被高浓度过氧化氢氧化为铁氰化钾, 并有氢氧化钾形成。

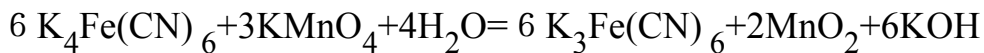


在酸性溶液中反应如下:

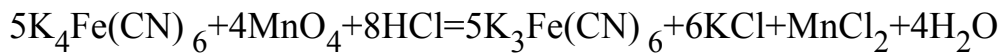


2) 高锰酸钾

亚铁氰酸钾溶液与高锰酸钾反应, 生成铁氰酸钾, 这个反应通常在蒸汽浴上加焔热 1 小时即可发生。



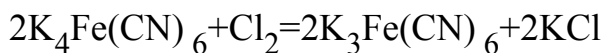
如果盐酸溶液中, 上述反应很快完成。



3) 氯气

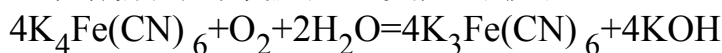
如果过量的氯气导入亚铁氰酸钾溶液中, 即有氰化氢及氯化氰生成。 $2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O} + 13\text{Cl}_2 = 2\text{HCN} + 10\text{CNCl} + 8\text{KCl} + 2\text{FeCl}_3 + 2\text{HClO}$

一般情况下仅发生下列反应:



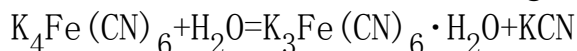
4) 氧气

亚铁氰酸钾与氧反应, 受光的影响:



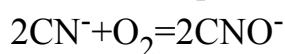
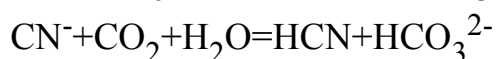
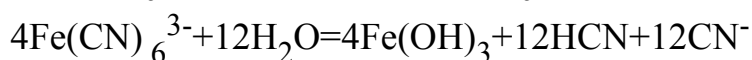
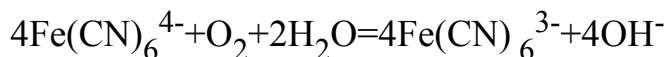
四 亚铁氰酸根离子与水的反应

光对亚铁氰酸钾溶液作用时, 即有若干氰化物释放出来, 这可由Raman光谱显示出来, 当水中含亚铁氰化物56mg/L, 则释放出氰化物含量达0.4mg/L。



五 亚铁氰酸根离子的自然分解

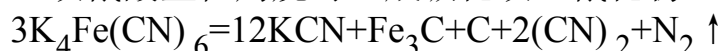
据研究, 在天然水体中, 在较高温度和有光照的条件下, 亚铁氰酸盐可分解成氢氰酸, 先是亚铁氰酸盐被空气中的氧氧化为铁氰酸盐, 以后慢慢地转化为氢氧化铁和可溶性氰化物与氢氰酸的混合物, 在空气中 CO_2 的作用下以及水中微生物的作用下, 简单氰化物发生生物降解:



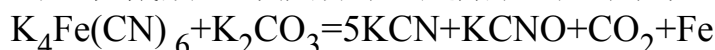
由于这些反应不断进行, 亚铁氰酸盐溶液中游离氰化物含量不断下降, 称自然分解。

六 灼烧亚铁氰酸盐

亚铁氰酸盐在灼烧时生成碳化铁, 氰化物、氰及氮。



当亚铁氰酸盐与碳酸钾一起熔化时, 则与上述反应不同。



1.4.2 亚铁氰酸钠

亚铁氰酸钠也叫亚铁氰化钠, 俗名黄血盐钠, 是淡黄色半透明单斜晶系柱状结晶或棱形、针形结晶。分子式 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分子量484.1, 英文名称Sodium ferro Cyanide。在空气中易风化, 在 $50^\circ\text{C} \sim 66^\circ\text{C}$ 温度下, 晶体会很快失去结晶水, 在 80°C 以上时形成坚硬的块状无水盐。亚铁氰酸钠晶体的比重为

1.458。

亚铁氰酸钠溶于水和丙酮, 不溶于醇, 在水中的溶解度见表1-4。

表1-4 亚铁氰酸钠在不同温度水中的溶解度

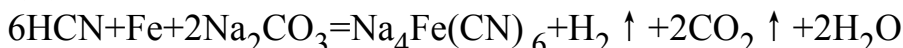
水温 / °C	24.9	34.9	49.8	67.4	79.6	84.7	89.6	94.7	99.7
溶解度/g/100g水	17.1	20.58	26.20	31.43	36.85	38.15	38.08	38.25	37.53

亚铁氰酸盐本身无毒, 在冷的稀盐酸、稀硫酸中并不分解, 但在热的稀酸中会分解出剧毒的氰化氢, 遇高价铁盐生成普鲁氏蓝。

亚铁氰酸钠的制造方法主要有三种。

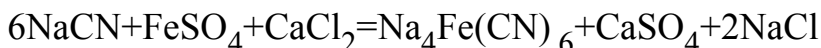
一. 炼焦气副产物回收法

将含氰化氢的废水先用蒸汽解吸、放出的氰化氢在填充有铁刨花的塔中用纯碱液循环吸收、经沉淀除杂得亚铁氰化钠产品。其反应式如下:



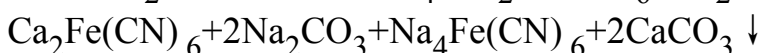
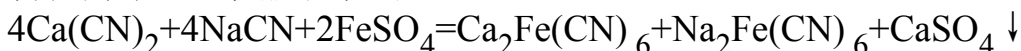
二. 含氰化钠废物回收法

将含氰化钠渣经浸取, 过滤得氰化钠溶液, 与氯化钙、硫酸亚铁反应生成亚铁氰酸钠, 再经浓缩、结晶、分离产品, 其反应如下:



三. 氰溶体法

将氰熔体与硫酸亚铁反应生成亚铁氰酸钙和亚铁氰酸钠, 再经纯碱作用使钙盐转化为钠盐, 其反应如下:



亚铁氰酸钠用于制造铁蓝、油漆、涂料和油墨、印染工业、医药工业。亦用于钢铁的渗碳、金属表面防腐及生产赤血盐。

1. 4. 3 亚铁氰酸钾

亚铁氰酸钾又称亚铁氰化钾, 俗称黄血盐。为浅黄色或柠檬黄色单斜结晶或粉末, 有时有立方晶系的变态。分子量422.48, 分子式 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 英文名称Potassium Ferro Cyanide或Yellow Prussiate of Potash。

亚铁氰酸钾比重1.853, 70℃失去结晶水, 100℃干燥则生成白色粉状无水物。

亚铁氰酸钾溶于水和丙酮, 不溶于醇、醚、醋酸甲酯和液氨中, 在水中溶解度见表1-5。

表1-5 亚铁氰酸钾在不同温度水中的溶解度

水温/ °C	0	10	20	30	50	70	80	99.6
溶解度/ %	12.5	17.4	22.0	26.0	32.6	38.2	40.1	42.63

亚铁氰酸钾与卤素、过氧化氢反应生成铁氰酸钾, 其水溶液在空气中遇光则分解出氰化物并生成氢氧化铁, 与稀盐酸共热产生HCN, 遇硝酸先形成铁氰酸钾, 继而形成 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})$ 。

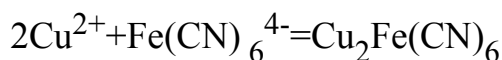
亚铁氰酸钾的制法与亚铁氰酸钠类似, 不再介绍。

1. 4. 4 亚铁氰酸铜

亚铁氰酸铜又称亚铁氰化铜, 红棕色粉末。英文名称Cupric Ferrocyanide。分子式 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分子量465.15。

亚铁氰酸铜能溶于硝酸, 氢氧化铵及氰化钾溶液, 不溶于水和酸。有毒, 热至120℃以上分解。

可采用可溶性亚铁氰酸盐在酸性条件下与硫酸铜反应制备亚铁氰酸铜。



1. 4. 5 亚铁氰酸铁

亚铁氰酸铁也叫亚铁氰化铁, 俗称普鲁氏蓝。为暗蓝色的块状物或粉末。分子式 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, 英文名称Prussian Blue或Ferric Ferrocyanide, 分子量859.25。

亚铁氰酸铁溶于草酸呈蓝色, 见阳光迅速沉淀。遇硫酸为白色糊状物, 用水稀释呈蓝色。溶于碱溶液, 不溶于水和乙醇, 但其在水中的悬浮物, 能被氯转化为绿色, 用水洗涤则仍呈蓝色。

可采用亚铁氰酸盐与铁盐在酸性条件下反应制造亚铁氰化铁。其主要用途是做染料。也称华蓝。

1. 5 铁氰化物(铁氰酸盐)

铁氰化物包括铁氰酸及其盐类, 铁氰酸盐是铁氰酸 $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的盐类, 其中常见有铁氰酸钾、铁氰酸钠, 俗称赤血盐。铁氰酸盐均较稳定, 常由相应的亚铁氰酸盐氧化而得。三价铁盐并不能与氰化物直接反应生成铁氰酸盐。

碱金属和碱土金属的铁氰酸盐均溶于水。但其余的铁氰酸盐则不溶于水, 甚至不溶于稀酸。

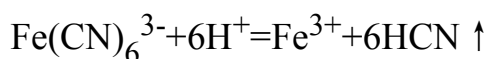
铁氰酸盐的性质很大一部分是铁氰酸根离子的性质。除此之外, 由与其形成复盐的离子决定。

1. 5. 1 铁氰酸根离子的性质

一. 铁氰酸根离子与酸的反应

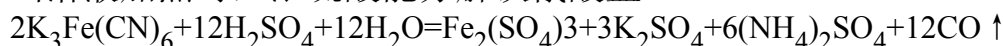
1) 稀酸

稀盐酸或稀硫酸在冷溶液中并不分解铁氰酸盐, 但在热溶液中则能分解, 并放出氢氰酸。



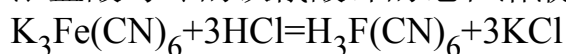
2) 浓硫酸

当溶液加热时, 浓硫酸能分解铁氰酸盐。



3) 浓盐酸

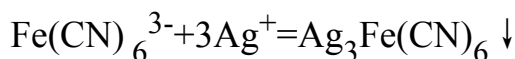
浓盐酸与冷的铁氰酸钾的饱和溶液作用时, 有棕色铁氰酸形成。



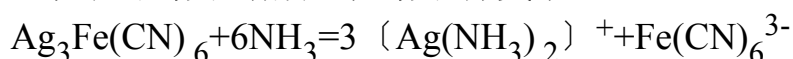
二 铁氰酸根离子与重金属盐的反应

1) 硝酸银

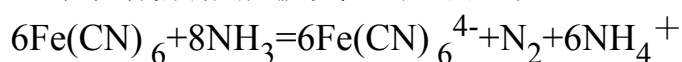
硝酸银在铁氰酸盐溶液中, 生成难溶的橙色铁氰化银沉淀, 溶度积 $K_{\text{sp}} = 10^{-22}$ 。



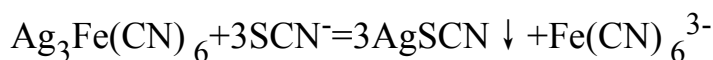
此沉淀不溶于硝酸, 但溶于稀氨水。



这个铁氰酸根能被氨还原而破坏。

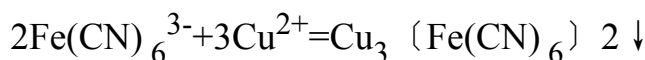


硫氰酸盐能溶解 $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。



2) 铜盐

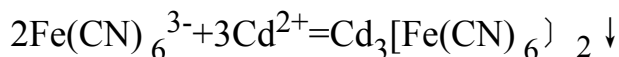
铜盐与铁氰酸盐溶液生成绿色铁氰酸铜沉淀。



此沉淀不溶于盐酸。

3) 镉盐

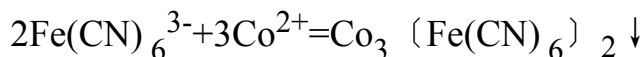
镉盐在铁氰酸盐溶液中, 将反应生成橙色铁氰酸镉沉淀。



此沉淀不溶于稀酸, 但溶于浓硝酸。

4) 钴盐

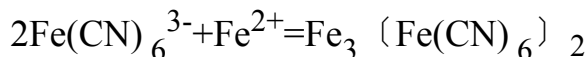
钴盐在铁氰酸盐溶液中, 生成红色铁氰酸钴沉淀。



此沉淀不溶于盐酸, 但溶于氨水。

5) 亚铁盐

亚铁盐在铁氰酸盐溶液中生成深蓝色邓布尔蓝 (Double Blue)。

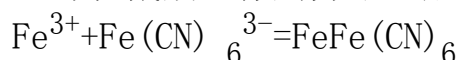


已查明, 邓布尔蓝与普鲁氏蓝的结构都是 $\text{Fe}_4^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ 。此沉淀不溶于酸, 但可被碱所分解。



6) 铁盐

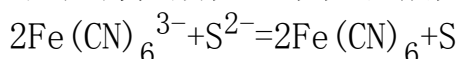
铁盐与铁氰酸盐作用并不生成沉淀物, 但由于形成铁氰酸铁而呈棕色反应。



三 铁氰酸根离子与还原剂的反应

1) 硫化物

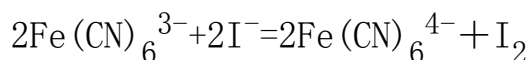
硫化物在酸性、中性或碱性溶液中, 可将铁氰酸盐还原为亚铁氰酸盐。



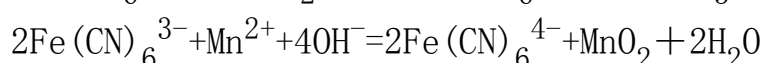
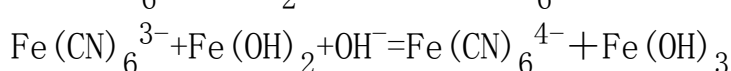
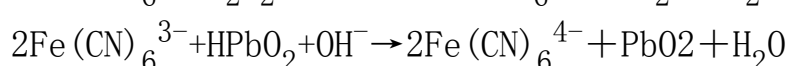
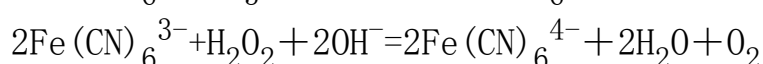
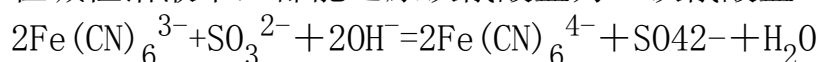
这个反应说明, 在同一溶液中, 不可能同时有硫化物和铁氰酸盐存在的原因。

2) 碘化物

碘化物在各种情况下都还原铁氰酸盐, 自身被氧化为单质碘。

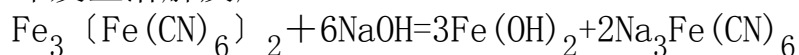


许多其它化合物如亚硫酸钠, 过氧化氢, 氢氧化铅, 氢氧化亚铁和二价锰盐, 在碱性溶液中, 都能还原铁氰酸盐为亚铁氰酸盐。

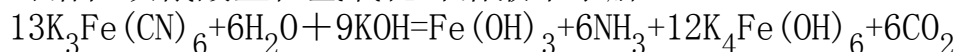


四 铁氰酸根离子与碱溶液的反应

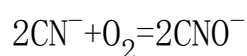
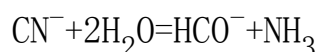
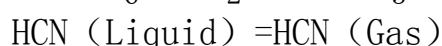
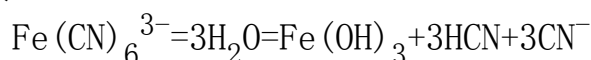
不溶性铁氰酸盐与氢氧化钠或浓碳酸钠溶液煮沸时, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 转入溶液中, 即发生溶解反应。



可溶性铁氰酸盐在氢氧化钾溶液中水解。



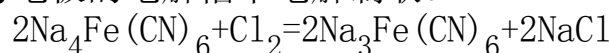
在天然水体中, 铁氰酸盐慢慢地转化为氢氧化铁和可溶性氰化物与氢氰酸的混合物, 后两者在水体中又挥发、水解和氧化, 故水体中的铁氰酸盐将慢慢消失。



1. 5. 2 铁氰酸钠

铁氰酸钠又叫铁氰化钠, 英文名Sodium Ferricyanide, 俗称赤血盐钠。为深红色结晶。分子式 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分子量298.96, 溶于水, 不溶于醇, 遇铁盐呈棕色反应, 遇亚铁离子呈滕代蓝色(Turnbulls blue)。

用氯气与亚铁氰酸钠反应即可生产铁氰酸钠, 也可用亚铁氰酸钠在镍或石墨为电极的电解槽中电解制取。



铁氰酸钠有毒, 主要用于制造颜料, 亦用于染色以及印刷等行业。

1. 5. 3 铁氰化钾(铁氰酸钾)

铁氰化钾也称铁氰酸钾, 俗称赤血盐钾或赤血盐。为深红色或金红色单斜晶系柱状结晶, 英文名称Potassium Ferricyanide或Red Prussiate of Potash。分子式 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 分子量329.3。铁氰酸钾相对密度1.85, 溶于水和丙酮, 微溶于醇、醋酸、甲酸及氨水, 在水中溶解度见表1-6。

表1-6 铁氰酸钾在不同温度水中的溶解度

温度/℃	0.1	15.7	22.1	39.9	58	81	99
溶解度/%	30.34	43.58	47.22	59.27	69.78	80.82	90.83

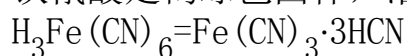
在常温下铁氰酸钾十分稳定, 经灼烧可完全分解, 产生剧毒的氰化钾和氰。水溶液受光线照射作用分解成亚铁氰化钾, 遇亚铁盐生成滕氏蓝沉淀。

生产方法与铁氰酸钠类似。

铁氰酸钾有毒。用于印染行业、钢的热处理、制药工业、彩色胶片冲洗行业、印刷制版、电镀、制革、造纸和肥料等工业。还广泛应用于化学分析领域中。

1. 5. 4 铁氰酸

铁氰酸是褐绿色固体, 溶解于水, 它是三价铁的氰络物。



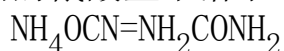
铁氰酸是三元酸, 在水溶液中易解离为 H^+ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 离子。

1. 6 氰酸及其盐类

氰酸盐是含有 $-\text{OCN}$ 基团、从氰酸(HCNO)衍生的化合物, 与硫氰酸盐类似, 氰酸盐也有异构体, 称作异氰酸盐($-\text{ONC}$), 氰酸也有两种分子结构, 即

正氰酸〔HO—C≡N〕和异氰酸〔H—H=C=O〕，碱金属和碱土金属氰酸盐中，阴离子也写成两种形式：〔N≡C—O〕⁻和〔O=C=N〕⁻。这些盐全是水溶性的。

碱金属的氰酸盐在干燥状态下是稳定的，但能吸收空气中的水份而徐徐变为碱金属的重碳酸盐和氨。重金属的氰酸盐有较多的共同性，如银、亚汞、铅和铜的氰酸盐不溶于水，但所有氰酸盐均溶于硝酸。氰酸铵容易重排成尿素。



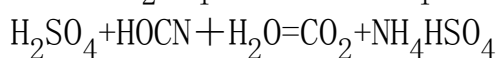
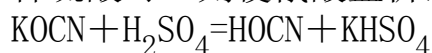
氰酸盐的性质包括可溶性氰酸盐的性质即氰酸根离子的性质和不溶性氰酸盐的性质。

1. 6. 1 氰酸根离子的性质

一 氰酸根离子与酸的反应

1) 稀硫酸

稀硫酸可立刻使氰酸盐析出游离氰酸（HOCN），后者分解。



加入硫酸时，即有很多CO₂放出，在这种CO₂里常含有少量氢氰酸，后者可根据其刺激性很强的臭味来识别。这这种溶液中，因含有硫酸铵，故与苛见习生性钠加热即有氨放出。

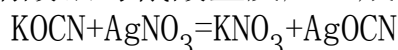
2) 浓硫酸

浓硫酸与氰酸根离子亦有类似反应，但较为剧烈。

二 氰酸根离子与重金属可溶盐的反应

1) 硝酸银

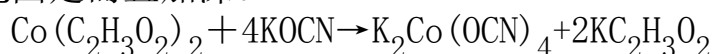
硝酸银与氰酸盐反应生成白色凝乳状氰酸银沉淀。



此沉淀溶解于氨水和稀硝酸中，与氰化银不同。

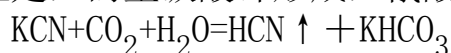
2) 醋酸钴

醋酸钴遇浓的氰酸钾溶液，即被染成天蓝色的钴氰酸钾，乙醇可使生成的颜色固定而且加深。



这个化合物溶解于水而使溶液呈蓝色，如果受到大量水稀释时，则颜色消失，同时被离解为原有的组份，但当加入较多的氰酸钾时，则蓝色又复出现，加乙醇亦可达到同样效果。

几乎所有的商品氰化钾中都含有若干氰酸盐，通常在测定商品氰化物中有无氰酸盐时，首先应将氰化物驱走，否则因生成氰络物不能出现上述试验现象，除氰化物的方法是在含10%的氰化物中，通入CO₂1~1.5小时，此时氰化氢被驱走，而重碳酸钾形成，氰酸钾并不受到显著的影响。



取上述处理过的溶液1ml，加入无水乙醇25ml（使KHCO₃沉出），过滤。滤液加几滴醋酸，再加几滴醋酸钴的乙醇溶液，如果在原有的氰化物中含有0.5%的氰酸钾，则蓝色反应十分显著，但碱金属的硫氰酸盐亦有相同的反应发生。

3) 硫酸铜—吡啶

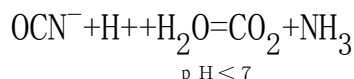
中性氰酸盐加至事先加有几滴吡啶的铜盐溶液后（1%CuSO₄溶液），即有紫色蓝色Cu（C₅H₅N）₂（OCN）₂沉淀形成。后者溶解于氯仿中，生成翠蓝色溶液。硫

氰酸盐干扰这个反应, 过量的铜溶液亦宜避免。

在上述的蓝色络合物中, 倘有中等过量的醋酸存在, 则很稳定, 因此这个反应可以用来在碱性溶液中测定氰酸盐, 通常将检验品的溶液先加至铜—吡啶—氯仿混合液中, 然后徐徐加入醋酸, 每加一滴予以剧烈振摇。当溶液中和后, 氯仿层即呈蓝色。

三. 氰酸盐与稀酸的反应

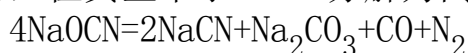
氰酸盐水溶液在碱性条件下较稳定, 酸性条件下水解生成CO₂和NH₃, 当溶液中含有铜离子时, 这一反应速度加快。



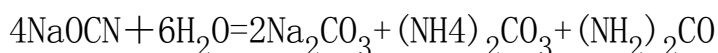
这一反应在天然水体中也能进行, 而且速度较快。

1. 6. 2 氰酸钠

氰酸钠为白色、无臭的针状结晶或粉末, 分子式NaOCN或NaCNO, 分子量为65.01。英文名称Sodium Cyanide, 比重1.93, 熔点550℃ (分解)。在干燥状态下极其稳定。对热也稳定, 加热到500℃以上才开始分解, 当镍和铁催化剂存在时, 在真空中于700℃分解为同样产物。



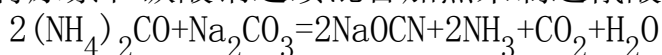
在16℃时, 100ml水中可溶解10.68克氰酸钠, 但其溶液不稳定, 迅速水解。



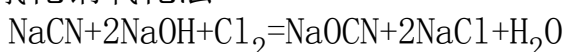
氰酸钠是氰酸(HOCN)中的氢原子被钠取代后的产物。氰酸的结构是在氰化氢(HCN)中引入了一个氧原子, 因此氰酸钠对人畜的毒性很小。

氰酸钠的制法主要有三种:

一 将尿素和碳酸钠连续混合加热来制造氰酸钠。

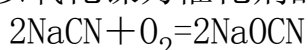


二 氰化钠氧化法

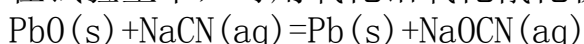


也可以利用电解法(不使用氯气)氧化氰化钠生产氰酸钠。

3) 以氧化镍为催化剂的氰化钠氧化法。



在试验室中, 可用氧化铅氧化氰化物制备氰酸钠。



氰酸钠可用于林地除草剂, 除了有速效的优点外, 还会经水解生成尿素、碳铵等, 因而有肥料的作用, 还可以胺基甲酸酯类杀虫剂。也用于金属热处理、有机合成、药物生产等方面。

1. 6. 3 氰酸钾

氰酸钾为白色正方晶系结晶。分子式KOCN, 分子量81.12, 英文名称Potassium Cyanate, 比重为2.05, 加热到700~900℃时分解。易溶于水, 难溶于乙醇、甲苯, 干燥时稳定, 有湿气时或在水溶液中均可水解。

氰酸钾的制法与氰酸钠相似, 如采用碳酸钾和尿素熔融反应制得。

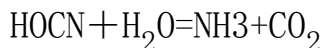


氰酸钾用于有机合成, 钢的热处理, 制药和除草剂的生产。

1. 6. 4 氰酸

氰酸是具有不愉快臭味的无色液体, 分子式HOCN, 分子量43.03。英文名称Cyanic Acid。氰酸的熔点 -86°C , 沸点 23.5°C , 挥发性极强, 0°C 时蒸汽压271mmHg, 比重1.140, 在液态时易聚合, 0°C 时一小时就聚合成固体, 在室温下更易聚合。

氰酸是相当强的酸, $K_a=1.2\times 10^{-4}$, 其稀溶液在 0°C 时在相当长的时间内是稳定的, 但在常温迅速水解为氨和二氧化碳。



氰酸由于不稳定, 一般采用加热三聚氰酸[Cyanuric Acid]的办法来制取。

1. 7 硫氰酸及其盐类

硫氰酸盐是含有 $-\text{SCN}$ 基团的有机或无机物。由硫氰酸(HSCN)衍生而来。硫氰酸及其盐类也称为硫氰化物。硫氰酸类似于氰酸, 以 $\text{H}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 两种结构存在, 后一种形式称为异硫氰酸, 并且产生异硫氰酸盐。这种盐明显地显示出有机化合物的特征。

无机硫氰酸盐具有类似于氰化物和卤化物的化学性质, 大部分金属的硫氰酸盐(除铅、汞、银和铜盐以外)是水溶性的, 并且能与过量的硫氰酸盐形成络合物, 例如 $(\text{Pt}(\text{SCN})_4)^{2-}$ 和 $(\text{Pt}(\text{SCN})_5)^{2-}$ 。因此硫氰酸盐的性质就包括可溶性硫氰酸盐的性质和不溶性硫氰酸盐的性质。

1. 7. 1 硫氰酸盐的性质

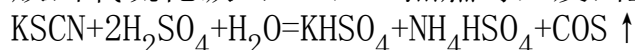
一 硫氰酸盐与酸的反应

1) 稀酸

非氧化性稀酸与硫氰酸盐并无反应发生。

2) 浓硫酸(14N)

浓硫酸与硫氰酸盐作用时, 在冷时则有黄色反应发生, 加热时, 则反应剧烈, 放出氧硫化碳(COS)。点燃时, 发出蓝色火焰。

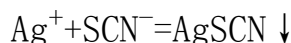


如果硫酸的浓度再高, 则将有COS、HCOOH、 CO_2 、 SO_2 等气体发生, 同时有硫沉积出来。

二 硫氰酸盐与重金属盐类的反应

1) 硝酸银

硝酸银在硫氰化物溶液中, 生成白色凝乳状硫氰酸银沉淀, 在分析化学方面, 以 Fe^{3+} 生成血红色化合物以指示终点。



此沉淀不溶于稀硝酸, 易溶于氢氧化铵(氨水), 这种溶解是由于与氨形成了银氨络离子所致。与浓硝酸在水浴上加热时, 所有硫氰化银完全分解, 而卤化银无此反应。

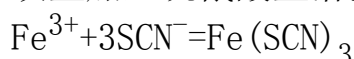


硫氰酸银与浓硫酸煮沸, 则有黑色硫化银沉淀生成。



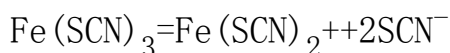
2) 铁盐

铁盐加至硫氰酸盐溶液中, 生成血红色化合物。



其实产生的是 $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, 即 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 在离解时生成 $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ 阳离子

显色。



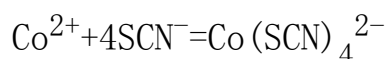
反应的灵敏度随铁盐的加入量增加而增加。

磷酸盐、砷酸盐、硼酸盐、碘酸盐、硫酸盐、醋酸盐、草酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐以及其相应的游离酸均会妨碍这个反应。

亚硝酸盐的存在也会因在酸性中生成硫氰酸亚硝酰 (NO-SCN) 而产生红色, 但加热后红色消失。

3) 钴盐

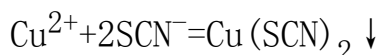
钴盐与浓的硫氰酸盐反应生成深蓝色 $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ 离子, 但无沉淀形成。



这个络离子的稳定常数并不太大, 通常在这里需要高浓度的试剂来促使反应向右进行, 以保证使其形成有色络离子, 加入醇是为了增加络离子的稳定度, 亦即增加溶液的颜色。

4) 铜盐

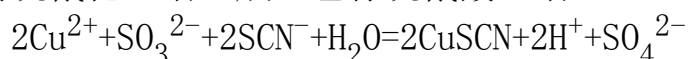
铜盐加至硫氰化物溶液中, 生成黑色的硫氰化铜沉淀。



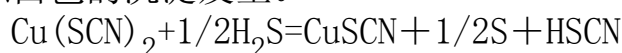
这个化合物在一般情况下并不稳定, 而有如氰化铜和碘化铜的分解反应发生。



当铜盐加入时, 如果有亚硫酸或其它还原剂存在于溶液中时, 则立即有白色的硫氰化亚铜生成 (也称硫氰酸亚铜)。

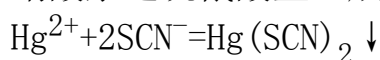


硫氰酸亚铜不溶于稀盐酸和稀硫酸。以前人们认为硫氰酸亚铜以其二聚物形式存在, 分子式 $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ 。如果在 $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ 黑色沉淀中通入 H_2S , 则有近似白色的沉淀发生。



5) 汞盐

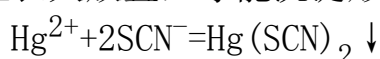
硝酸汞遇硫氰酸盐生成白色硫氰酸汞沉淀。



此沉淀极难溶于水, 但易溶于过量的硫氰酸钾溶液中。

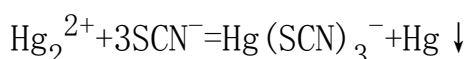


干燥的 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 被加热时, 则将发生极大的膨胀, 氯化汞遇硫氰酸盐, 须经长久放置, 才能沉淀形成。



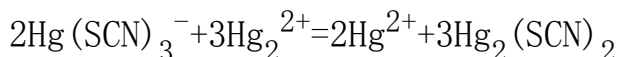
6) 亚汞盐

硝酸亚汞遇硫氰酸盐生成灰色至黑色沉淀, 当硝酸亚汞溶液逐滴加入尚浓的硫氰酸盐溶液中, 则有灰色金属汞的沉淀首先呈现, 而溶液则含有硫酸钾汞。

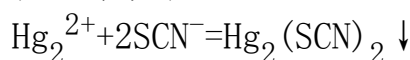


如果硝酸亚汞继续加至不再有汞被沉淀时, 即将溶液过滤, 滤液则含有硫

氰酸钾汞, 尚再加更多的硝酸亚汞, 则有纯粹的白色硫氰酸亚汞沉淀形成。

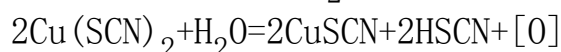
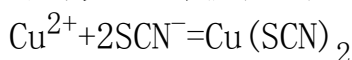


但假如以极稀的硫氰酸钾溶液加至极稀的硝酸亚汞溶液中, 则可直接得到白色硫化亚汞沉淀。



7) 铜离子和联苯胺

联苯胺和铜离子加至硫氰酸盐溶液中, 由于联苯胺的氧化, 生成深蓝色醌式化合物, 这个反应的过程可以从氰化物的相似反应推论。



这个初生态的氧于是氧化联苯胺至醌式化合物。

三 硫氰酸盐与氧化剂的反应

1) 硝酸

稀硝酸与硫氰酸盐在加热时发生分解, 并有红色反应发生。 同时有NO、HCN放出。

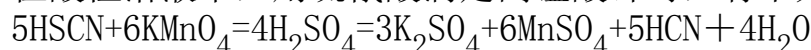


浓硝酸能分解硫氰酸盐而形成NO、CO₂及硫酸。



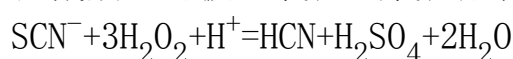
2) 高锰酸钾

在酸性溶液中, 用硫氰酸滴定高锰酸钾时, 有下列反应发生:



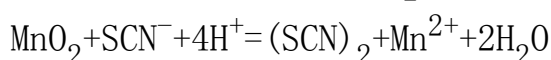
3) 过氧化氢

硫氰酸盐可被过氧化氢氧化成氰氢酸及硫酸。



4) 二氧化锰

硫氰酸盐溶液中加入MnO₂, 生成硫化氰。

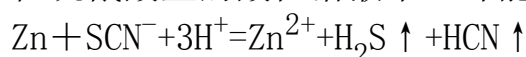


由于硫化氰可被水迅速分解, 所以最好在惰性溶剂中以Br₂与AgSCN作用制得。

硫化氰迅速和不可逆地进行聚合, 生成砖红色聚硫化氰, 硫化氰在四氯化碳或乙酸溶液中都很稳定, 它以NCSSCN形式存在。

四 硫氰酸盐与锌的反应

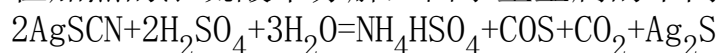
在硫氰酸盐的酸性溶液中, 锌能把它还原成氰化氢和硫化氢。



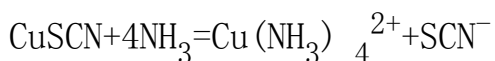
1. 7. 2 不溶性重金属硫氰酸盐的性质。

不溶性重金属硫氰酸盐有银、铜、汞、铅的硫氰酸盐, 它们具有以下性质。

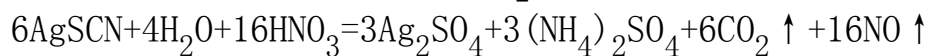
1) 在加热的浓硫酸中分解, 由于重金属的不同, 其反应不同。



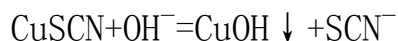
2) 银、铜的硫氰酸盐溶于氨水中, 生成氨络合物离子。



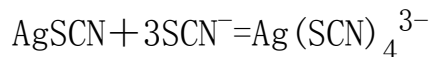
3) 在加热的稀硝酸中分解, 放出 CO_2 、 NO 。



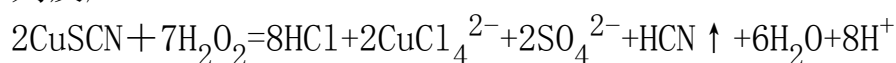
4) 与碱溶液的反应



5) 溶解于硫氰酸盐溶液中, 生成硫氰酸络离子。



6) 在含稀矿酸的过氧化氢的溶液中, 加入不溶性硫氰酸盐, 在沸腾时, 仅发生下列反应。



利用此反应, 可分析 CuSCN 产品中的铜含量。

一些常见的重金属硫氰酸盐及其络合物的性质见表1-7。

1. 7. 3 硫氰酸钠

硫氰酸钠也称硫氰化钠, 为白色斜方板状晶系结晶或粉末。分子式 NaSCN 或 NaCNS , 分子量81.07。英文名称Sodium Sulfo cyanide或Sodium Rhodanate。硫氰酸钠有潮解性, 熔点为 287°C , 易溶于水、乙醇、丙酮等溶剂中。 18.8°C 时在100g乙醇中能溶解18.37g, 水中溶解度见表1-8。

表1-7 常见的重金属硫氰酸盐的性质

重金属硫氰化物		重金属硫氰酸络合物							重金属硫氰酸盐
分子式	Ksp	离子式	络合物稳定常数						分子式 Na^+ 或 K^+
			Log β_1	Log β_2	Log β_3	Log β_4	Log β_5	Log β_6	
		$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	15.27	16.98					$\text{KAu}(\text{SCN})_2$
		$\text{Au}(\text{SCN})_4^-$				42			$\text{KAu}(\text{SCN})_2$
AgSCN	1.0×10^{-12}	$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	4.75	8.23	9.45	9.67			$\text{KAg}(\text{SCN})_2$
CuSCN	4.8×10^{-15}	$\text{Cu}(\text{SCN})_6^{5-}$		12.21	9.90	10.09	9.59	9.27	$\text{K}_5\text{Cu}(\text{SCN})_6$
$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	不稳定	$\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$	17.26	19.97	21.69				$\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_6$
$\text{Pb}(\text{SCN})_2$	2.0×10^{-5}	$\text{Pb}(\text{SCN})_2$	1.09	2.52					
$\text{Cu}(\text{SCN})_2$	不稳定	$\text{Cu}(\text{SCN})_2$	2.30	3.65					
		$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	3.1	5.3	6.2				

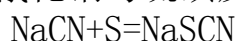
表1-8 硫氰酸钠在不同温度水中的溶解度

温度/ $^\circ\text{C}$	10.7	25.0	46.1	65.8	81.8	101.4
溶解度/%	52.98	58.78	64.03	65.46	66.89	69.29

硫氰酸盐有毒, 其制造方法主要有三种。

1) 合成法

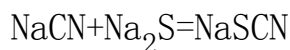
将氰化钠与硫磺反应生成硫氰酸钠。



2) 砷碱副产法

采用砷碱法脱除炉气硫化氢时, 过剩的碱液与煤气中的硫化氢、氰化氢反应生成硫氰酸钠和氰化钠, 当砷碱液通过再生塔时, 转化为硫代硫酸钠和硫氰酸钠, 将含有硫氰酸钠和硫代硫酸钠的母液, 经蒸发, 分离, 并用硫酸破坏, 除硫及硫酸钠, 再用碱液和氢氧化钡中和除铁及硫酸根, 以得到净化的产品。





3) 化纤厂含氰废水回收法

用阴离子交换树脂吸附废水中的硫氰酸根离子, 然后用NaOH溶液洗脱、浓缩、结晶得到成品。

硫氰酸钠用作聚丙烯腈纤维抽丝溶剂、化学分析试剂、彩色电影胶片冲洗剂、某些植物脱叶剂及机场道路防莠剂等。

1. 7. 4 硫氰酸钾

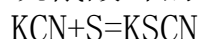
硫氰酸钾或称硫氰化钾, 白色斜方晶系柱状晶体, 分子式KSCN, 也可写成KCNS。英文名称Potassium Thiocyanate或Potassium Rhodanide。

硫氰酸钾有毒, 刺激皮肤。有潮解性, 相对密度1.886。熔点173.2℃, 在500℃时分解, 易溶于水, 溶于丙酮、乙醇和液氨, 溶于水呈吸热反应, 水溶液为中性。水中溶解度见表1-9。

表1-9 硫氰酸钾在不同温度水中的溶解度

温度/℃	0	20	25	66.7	99
溶解度/%	63.90	68.45	70.50	80.34	87.04

硫氰酸钾的制法与硫氰酸钠的合成法类似。



也可以用 NH_4SCN 和钾盐进行复分解反应制得。

1. 7. 5 硫氰酸铵

硫氰酸铵也称硫氰化铵, 为白色单斜晶系片状或柱状结晶, 有光泽, 分子式 NH_4SCN 或 NH_4CNS , 分子量76.12。英文名称Ammonium Thiocyanate或Ammonium Rhodanide。

硫氰酸铵有潮解性, 相对密度1.305, 熔点149.6℃, 加热到140℃, 易变为硫脲。200~300℃时分解为氨、二氧化碳和硫化氢。易溶于水及乙醇, 溶于丙酮和氨水, 不溶于三氯甲烷, 在水中溶解时吸收大量的热, 浓的水溶液遇光逐渐变成红色。水中溶解度见表1-10。

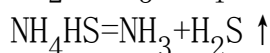
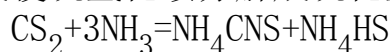
表1-10 硫氰酸铵在不同温度水中的溶解度

温度/℃	0	20	30	40	50	60	70	80
溶解度/%	54.5	62.7	66.5	70.4	74.1	77.7	80.8	81.7

硫氰酸铵的制造方法有两种:

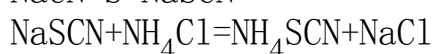
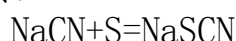
1) 二硫化碳法:

将 CS_2 与氨水进行加压合成反应, 生成硫氰酸铵及副产硫氢化铵, 再经脱硫蒸发使硫氢化铵分解成硫化氢除去, 所得溶液经除杂分离得产品。



2) 硫磺合成法

与硫氰化钠制法相似, 制取硫氰酸钠后, 再与氯化铵复分解反应生成硫氰酸铵。



硫氰酸铵是制造双氧水(过氧化氢)的辅助原料、有机合成的聚合催化剂、制造硫脲等化工产品的原料、分析试剂等。

1. 7. 6 硫氰酸银

硫氰酸银为白公或浅粉色粉末, 分子式 AgSCN , 分子量165.95, 英文名称

Silver Thiocyanate, 露置于空气中颜色变深。溶于浓硫酸和氨水, 不溶于水及稀酸, 遇浓硫酸和硝酸的混合液即分解, 用水稀释时, 析出硫酸银, 热至120℃时即分解, 有毒。

1. 7. 7 硫氰酸铅

硫氰酸铅又称硫氰化铅, 为白色或浅黄色粉末, 分子式 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, 分子量323.26, 英文名称Lead Thiocyanate或Plumbum Thiocyanate。

硫氰酸铅无味有毒。比重3.83, 熔点190℃(分解), 溶于氢氧化钠及氢氧化钾、硫氰酸盐溶液及硝酸。

硫氰酸铅用于测定油脂的硫氰值。

1. 7. 8 硫氰酸汞

硫氰酸汞也称硫氰化汞或硫氰酸高汞。白色粉末, 英文名称Mercury Thiocyanate或Mercury Sulfocyanide。分子式 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, 分子量316.75。

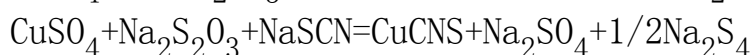
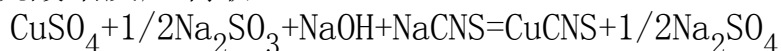
硫氰酸汞有毒, 加热到165℃时, 体积膨胀并分解成汞和氮气。硫氰酸汞溶于稀盐酸或氰化钾溶液, 微溶于醇和醚。在沸水中分解。

硫氰酸汞用于摄影。

1. 7. 9 硫氰酸亚铜

硫氰酸亚铜又叫硫氰化亚铜, 外观为白色或灰白色粉末, 分子式 CuSCN , 分子量121.62。英文名称Cuprous Thiocyanate或Copper Sulfocyanate。比重2.846, 熔点1084℃。它几乎不溶于水, (在18℃时100ml水中仅溶解约0.5mg); 难溶于稀盐酸及乙醇、丙酮中, 能溶于氨水及乙醚; 易溶于浓的碱金属硫氰酸盐溶液中。可形成络合物。溶于浓硫酸随即分解。它在空气中加热到140℃以上时可发火燃烧。干燥的硫氰酸亚铜在冷时能吸收氨成为 $2\text{CuCNS} \cdot 5\text{NH}_3$ 加成物, 当加热后又放出氧。

硫氰酸亚铜的制法较多。一般工业上采用硫酸铜与硫氰酸盐及硫酸盐或硫代硫酸钠反应制取。



也可以利用废水中的硫氰酸盐通过加入硫酸铜的亚硫酸盐进行反应制备硫氰酸亚铜。

硫氰酸亚铜有毒, 可用于果树防护、船底防污涂料的添加剂。也可做镀铜药剂。润滑油脂添加剂、有机合成催化剂、聚合调节剂、非银盐感光材料、记录纸发色剂等。还可做为塑料阻燃剂与消烟剂。

1. 7. 10 硫氰酸

硫氰酸是有辛辣气味的无色液体或固体, 分子式 HSCN 或 HCNS 。分子量59.09。英文名称Rhodanic Acid或Thiocyanide Acid或Hydrogen Thiocyanide。

硫氰酸固体为白色有光泽的物质, 在常压、接近室温下保存时, 渐渐变为暗红色, 在真空中仔细加热就变为黄色, 在3℃时迅速放热并发泡分解, 成为半流动的块状, 与水可以任意比例合, 但不稳定, 呈强酸性, 5%以下的水溶液稍稳定, 但其盐类却稳定。

1. 8 氰与氯化氰

1. 8. 1 氰

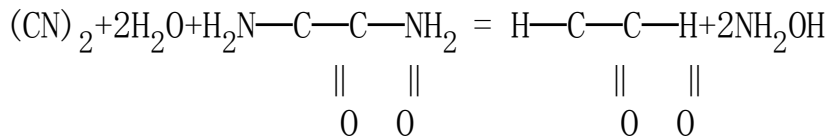
氰因其以 $(\text{CN})_2$ 形式存在, 也称双氰, 分子式 $(\text{CN})_2$ 或 C_2N_2 , 也叫乙二

腈, 一般写成 $(\text{CN})_2$, 实际化学结构 $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ 。分子量为52.04。英文名称Cyanogen或Dicyanoge, 由于其性质类似卤素, 也叫Oxalonitrile。

氰在常温下是无色气体, 极毒, 有苦杏仁味。熔点为 -27.9°C , 沸点为 -21.17°C , 沸点下比重0.9537, 0°C 时1个体积水可溶解4个体积的氰气。

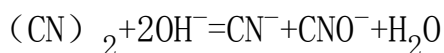
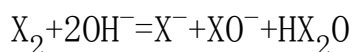
一 氰与水的反应

氰在水中缓慢水解, 开始生成草酰胺, 进一步转化为草酸。



二 氰的歧化反应

氰与卤素有类似的性质, 能发生歧化反应。

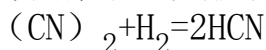


三 氰的聚合

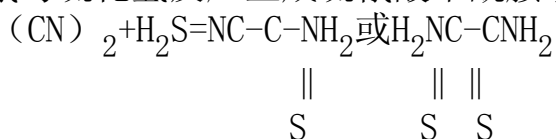
当加热到 400°C 时, 氰聚合成白色固体 $(\text{CN})_x$ 。

四 氰的还原反应

与卤素和氢的反应相类似, 氰在高温下与氢反应生成氰化氢。

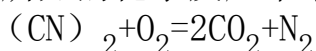


五 氰与硫化氢反应生成硫氰酸甲酰胺或二硫代草酸胺。



六 氰与氧化剂反应

氰与氯等强氧化剂反应生成 CO_2 和 N_2 , 与氰化物类似, 氰气在氧气中燃烧, 生成所知的化学反应中最热的火焰, 温度高达5050K。



七 氰的制法

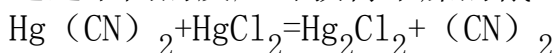
氰的制法较多, 以氰化氢为原料, 利用空气通过银催化剂, 氯气通过活性炭或二氧化硅、二氧化氮通过氧化钙-玻璃进行氧化均可制氰, 以 NO_2 为例:



用可溶性铜盐在水溶液中氧化氰化物也可获得氰。



通过下面的反应可获得干燥的氰。

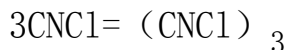


氰主要用于化学中间体和熏蒸剂。

1. 8. 2 氯化氰

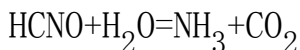
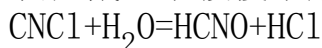
氯化氰为无色具有刺激性的剧毒气体或液体, 分子式 CNCI 或 ClCN , 分子量61.47, 英文名称Cyanogen Chloride或Chlorocyan, 密度1.186, 熔点 -6.5°C , 沸点 12.5°C , 蒸汽压1000mmHg, 蒸汽比重2.0, 易溶于水、醇和乙醚。但在乙醇中易分解, 遇水缓慢水解生成氰酸和盐还可能, 聚合较难, 而一般产品较易聚合, 生成三聚氯氰[Cyanuric Chloride]。

一 氯化氰的聚合反应

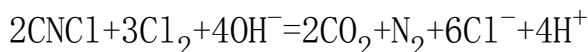


二 氯化氰的水解

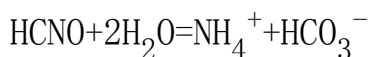
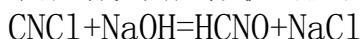
氯化氰遇水缓慢水解生成氰酸和盐酸, 并进一步水解为铵和二氧化碳。



三 氯化氰与氧化剂的反应

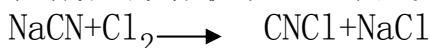


四 氯化氰与碱溶液的反应



五 氯化氰的制取

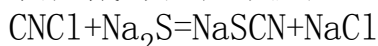
在氰化物溶液中通入氯气, 即可产生氯化氰气体。



-5°C - 10°C

产生的气体经干燥, 冷凝得到成品。

氯化氰与硫化钠反应, 生成硫氰化钠。



1.9 有机腈简介

腈可以看作是氰化氢分子 (HCN) 中氢原子被烃基 (R-) 取代而生成的化合物, 它的通式为 RCN。腈的种类也很多。常见的腈有乙腈、丙腈、丙烯腈、乙二腈等, 工业上常用的是脂肪族腈。

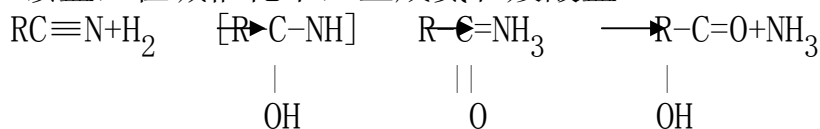
1.9.1 有机腈的通性

低级腈为无色液体, 高级腈为固体, 乙腈能与水混溶, 随着腈的分子量的增加, 其在水中的溶解度迅速降低, 丁腈以上难溶于水。纯粹的腈没有毒性, 但通常腈中都含有少量异腈, 而异腈是有很毒性的物质。由于腈分子偶极距大, 故其极性大, 分子间的吸引力大, 结果沸点比分子量相近的烃、醚、醛、酮和胺都高, 正因为极性大, 乙腈等低分子腈易溶于水, 并能溶解许多盐类, 因此乙腈是很好的溶剂。几种重要的腈的物理常数见表1-11。

表1-11 重要腈的物理常数

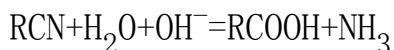
化合物名称	结构式	沸点 (°C)	比重 d_{20}^{4}	水中溶解度 (g/100)
乙腈	CH_3CN	81.6	0.782	∞
丙腈	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	97.1	0.7720	尚溶
丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	77.3	0.8060	7.4 (25°C)
己二腈	$\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$	295.181 (20mmHg)	0.962	6
癸二腈	$\text{NC}(\text{CH}_2)_8\text{CN}$	199~200 (15mmHg)	—	不溶

腈分子中含有碳氮三键, 可以发生各种加成反应, 可以发生水解、醇解和加氢等反应, 如在酸或碱的催化下, 腈水解生成羧酸, 在酸催化下, 产生游离羧酸和铵盐, 在碱催化下, 生成氨和羧酸盐。

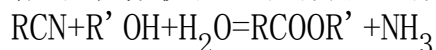


腈水解也是制造羧酸的重要方法。

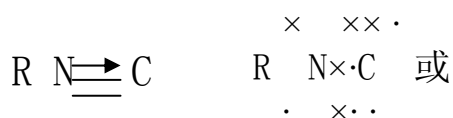




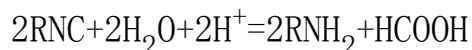
腈的醇溶液和浓硫酸或盐酸一起加热, 则醇解生成酯。



异氰又称肼, 通式RNC, 是腈的异构体。在腈分子中, 碳原子和烃基相连, 而异腈分子中, 氰基中的氮原子和烃相连, 异腈基中的碳原子象是二价的, 但现在研究证明, 异腈具有下列结构:

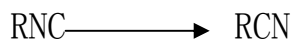


在构成异氰基的三对共用电子中, 有一对电子是由氮原子单独提供的, 形成了一个配价键。异腈是具有恶臭和剧毒的无色液体, 化学性质与腈有显著不同。异腈对碱相当稳定, 但容易被稀酸水解, 生成伯胺和甲酸。



这个反应也证明了异腈基中的氮原子是直接和烃基中的碳原子相连的。异腈加热时异构化成相应的腈。

250~300°C



由于正腈中常含有异腈, 所以除少数外, 大部分腈有毒。

各类腈类主要用于有机合成, 制造化学纤维、橡胶、有机玻璃, 也可作溶剂。

1. 9. 2 乙腈

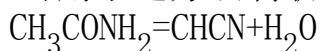
乙腈又叫氰基甲烷、甲基氰, 为无色透明液体, 有类似乙醚的气味, 分子式 $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, 结构式 CH_3CN , 英文名称Acetonitrile或Ethanenitrile或

Cyanomethane、Methyl Cyanide。分子量41.05。

乙腈的熔点-45.72°C, 沸点81.6°C, 相对密度0.7857, 一级易燃品, 燃点524°C, 闪点8°C, 爆炸范围4.4~16% (体积), 能与水、乙醇、乙醚、丙酮、苯、四氯化碳、甲醇、三氯甲烷及许多饱和烃类混溶。20°C时蒸气压73mmHg, 38°C时蒸气比重1.1。

乙腈受热易分解, 生成氰化物, 在水溶液中, 易水解生成氨和羧酸, 其醇溶液在酸或碱催化下可生成酯, 与羟胺作用可生成腈肟。

可用下边方法制取乙腈。



乙腈用于有机合成、色谱分析药剂、有机溶剂。也有人研究用其做浸金药剂。

2 氰化物的毒性及对环境的危害

某种物质毒性的大小常常用温血动物的半致死剂量来表示和划分。能使试验的动物达到50%数量死亡时动物每公斤体重所承受的最低药剂量, 称半致死剂量, 其符号LD50, 单位mg/kg体重, 具体划分情况如下:

毒性划分	剧毒	高毒	中等毒性	低毒	实际毒	无毒
半致死剂量LD50(mg/kg体重)	≤1	1~50	50~500	500~5000	5000~15000	>15000

大多数无机氰化物属剧毒, 高毒物质, 极少量的氰化物(每千克体重数毫克)就会使人、畜在很短的时间内中毒死亡, 含氰化物浓度很低的水(<0.05mg/L)也会使鱼等水生生物中毒死亡, 还会造成农作物减产。氰化物污染水体引起鱼类、家畜及至人群急性中毒的事例, 国内外都有报导。这些事件是因短期内将大量氰化物排入水体造成的。因此, 在工业生产过程中, 必须严格控制氰化物的使用和排放量。尤其要有完善的污水处理设施以减少氰化物的外排量。

不但简单氰化物会污染环境, 使人、畜中毒甚至死亡, 即使象铁氰酸盐和亚铁氰酸盐那样的低毒性氰化物复盐, 如果大量排入地面水中, 经过阳光照射和其它条件的配合也可分解释放出相当数量的游离氰化物, 导致水生生物的中毒死亡。

通常所说氰化物对环境的污染, 主要是指含氰废水外排所造成的河流(地面水)、饮用水(地下水)的污染, 由于氰化物在大气中存在的时间仅十几分钟, 故一般不会造成大气的污染, 含氰废渣由于必须处理后, 才能堆积存放, 因而产生的污染仍是对水的污染。

2. 1 氰化物对人的毒性及防治措施

氰化物对温血动物与人的危害较大, 其特点是毒性大、作用快。氰化氢的作用极为迅速, 在氰化氢浓度很低(0.005mg/L)的空气中, 人仅发生很短时间的头痛、不适、心律不齐; 在氰化氢浓度高(0.1mg/L)的空气中, 人将立即死亡或速死。在氰化物为中等浓度时, 人在2~3分钟内就会出现初期症状, 大多数情况下, 在1小时内死亡, 有时也有在2~4小时后才出现死亡的, 氰化氢对人的吸入毒性见表2-1、表2-2、表2-3。

刺激皮肤和通过皮肤吸收, 亦有生命危险。在高温下, 特别是和刺激性气体混合而使皮肤血管扩张时, 由于容易吸收HCN, 所以更危险。

表2-1 氰化氢对人的吸入毒性(mg/L)

暴露时间	伤害浓度	半致死浓度	致死浓度
3秒	—	—	15
15秒	1.5~2.0	2.5~2.75	3.0~3.5
30秒	0.5	1.0~1.5	2.5~2.5
1分钟	0.4~0.5	0.7	1.5
2分钟	0.25~0.3	0.5	0.7
5分钟	0.15*	0.2~0.3	0.4~0.5
15分钟	0.1	0.15~0.20*	0.3

* 原资料数据明显错误, 作者参考有关资料进行了修改。

表2-2 氰化氢对人的吸入毒性

空气中氰化氢的浓度	作用效果
mg/L	ppm
0~3	270 很快死亡
0.12~0.15	110~135 0.5~1小时内急性死亡或在其后短时间内死亡
0.05~0.06	45~54 吸入0.1~1小时不发生障碍
0.02~0.04	18~36 吸入6小时不发生障碍如长期吸入则有障碍

表2-3 人对空气中低浓度HCN的反应(估计)

HCN浓度 (ppm)	发生的反应
5~18	头痛、眩晕
5~13	疲劳、头痛、无力、手、脚震颤并疼痛、恶心
4.2~12.4(平均8.3)	头痛、虚弱、嗅、味觉改变, 喉头刺激、恶心、呕吐、呼吸加快
2~8(平均5)	甲状腺增大, 血尿SCN ⁻ 含量增加, 但仍低于吸烟者
0~7(平均4.9)	没有观察到作用
0.1~0.9	没有观察到作用
0.23	平均暴露5、4年后, 白细胞、细胞色素氧酶, 过氧化物酶、琥珀酰脱氢酶活性轻度降低。

氰化物对人体的致死量从中毒病人的临床资料看, 每个人耐受力相差很大, 小者0.5mg/kg体重即可致死, 大者达3.5mg/kg体重。一资料介绍, 氰化钠的平均致死量为150mg, 氰化钾200mg、氰化氢100mg左右, 另一资料介绍, 人口服氰化钠的致死量为100mg, 氰化钾为120mg, 或人一次服用氢酸和氰化物的平均致死量为50~60mg, 总之, 少量的氰化物就会置人于死地。见表2-4。

表2-4 氰化氢氰化钾氰化钠对人的毒性

毒剂名称	中毒途径	致死剂量 (mg / L)
氰化氢 (氢氰酸)	口服	50~100
氰化钾	口服	200~250
氰化钾	口服	150~250

天然水体中不会有氰化物, 但一些植物的果实中含有少量以糖甙形式存在的氰化物如樱、李、桃、杏、枇、杷、苹果等果仁中就含有这种氰化物。因误食此类果仁而发生不幸者并不鲜见, 特别是由于小孩食苦杏所引起的中毒实例尤多, 此外, 我国南方有一种木薯, 别名葛薯, 其表皮、内皮、薯肉与薯心均会有不同量的氰甙, 尤其是内皮最多, 如食用前未用水充分处理, 可引起中毒, 南方还产有棉豆, 其中也含有氰甙, 家禽吃了亦能中毒, 文献介绍, 苦杏仁成人服40~60粒, 小孩服10~12粒就能中毒或死亡, 吃未经处理的木薯3~6个能引起严重中毒。

土壤中的腐植质也是一类复杂的有机化合物, 一定数量的氮化合物可在土壤微生物作用下生成氰和酚, 并随土壤的深度增加而递减, 导致土壤中CN⁻含量为0.003~0.13mg/kg。

尽管氰化物毒性之大, 但除自杀者外, 大部分中毒以致死亡者并不是误食固体氰化物或氰化物溶液, 而是吸入氰氢酸气体所致, 这与牲畜不同, 其原因一方面是由于固体、液体氰化钠管理严格, 另一方面氰化物以其特有的气味使人不致于误食, 也不致于让皮肤常时间与其接触。即使是氢氰酸中毒, 也有其特定的条件, 有很大的局限性。总之, 因氰化物中毒而死亡者极少, 但由于工作原因导致慢性中毒者相对较多。

2.1.1 氰化物的危害、症状和体征

由于氰化物的性质和中毒途径的不同, 导致的症状和体征也不一样。人对空气中不同浓度氰化物的反应见表2-1、表2-2、表2-3, 几乎所有报道的病例或调查结果都可发生在包括神经消化和呼吸等系统, 出现类似神经衰弱症候群和肌肉酸痛, 活动受限及皮肤刺激等症状亦有最终导致失能残废和死亡的症例。

在氰化物的慢性作用下, 由于组织供氧不足, 可引起一系列反射性改变, 如红细胞血红蛋白代谢性增高, 血糖升高以提高血氧容易, 加速能量代谢的恢复, 由于体内SCN⁻增加, 还可由此引起血压下降, 并抑制甲状腺聚碘功能, 干扰碘的有机结合过程, 妨碍甲状腺激素的合成, 并能增加碘由肾脏的排出, 减少体内碘的储备, 从而引起甲状腺机能低下, 致使脑垂体前叶代谢性地

加强分泌促甲状腺素。从而导致甲状腺组织增生肿大。另外, 氰化物慢性中毒的发生与机体。整个营养状况也有关, 如维生素B₁₂缺乏, 蛋白质营养不良, 尤其是含硫氨基酸的缺乏可使机体用于CN⁻解毒的S₂O₃²⁻、S及-SH减少这些因素均可使摄入体内的CN⁻毒性增加, 从而导致一系列慢性中毒的症状和体征出现。

一. 神经系统

由于CN⁻可使神经纤维髓鞘现象和脑组织坏死及空泡变性等退行性病变发生, 所以可出现头痛、眩晕、注意力分散、健忘、无力、睡眠障碍、视力减退并出现五彩视、皮肤感觉异常、性功能减退, 还可发生热带性神经病变, 弥漫性神经退行性疾病侯群。由于视神经萎缩, 神经性耳聋及影响骨髓感觉神经而引起共济失调等, 如患烟草性弱视神经萎缩等疾病。

二. 呼吸和消化系统

咳嗽、呼吸急促、有窒息感。嗅觉和味觉改变, 恶心、呕吐、胃灼热感及胸腹都有压迫感。异氰酸酯类可引起过敏性哮喘。这类症状休息后大部分可消失, 严重者还发生胃炎和肝脾肿大。

三. 心血管系统

心动过速或过缓、心悸、心前区疼痛、血管紧张力降低及血循环变慢, 心音低钝, 血压普遍降低, 部分人可出现心电图变化。

四. 肌肉和皮肤

以运动肌为主, 大多以腰背两侧开始, 出现全身肌肉酸痛、强直、僵硬、动作不灵活, 最后活动受限等。皮肤常可出现皮疹(斑疹、血疹、疱疹)或溃疡并极痒。

五. 致癌、致畸、致突变作用

“三致”反应尚无定论, 最近动物实验证明长期经口摄入微量KCN对小鼠繁殖有影响, 动物的子代(一、二年代)死亡率升高, 妊娠次数明显下降、死胎可增多。丙烯腈等有机氰对动物证明有致癌和诱变作用, 对人尚未证实, 故仍不能轻易推论到人。

2. 1. 2 人体对氰化物的吸收、代谢和排泄

氰化物进入人体的途径主要有三种, 一是从呼吸道吸入氰化氢气体或含氰化物的粉尘, 二是通过口腔进入胃中, 此时口腔粘膜和胃肠道吸收, 三是破损的皮肤与氰化物接触直接进入血液, 潮湿的皮肤与高浓度的氰化物接触时, 也会吸收氰化物导致中毒。

非致死剂量的氰化物进入人体后, 在体内能逐渐被解毒, 其机理为体内的β-巯基丙酮酸在断裂酶的作用下释放出的硫能被体内代谢产生的亚硫酸根所接受, 生成硫代硫酸盐, 硫代硫酸盐与氰离子在硫氰生成酶的催化下生成无毒的硫氰酸盐, 从肾脏(尿中)排至体外, 这是氰化物在体内的主要解毒途径, 大约90%的硫氰酸盐是通过这种途径排出的, 解毒能力的强弱与体内供硫的多少有关, 解毒速度的快慢由组织中含硫氰生成酶的量决定。人对氰化物的敏感程度也与体内硫氰生成酶的含量多少有关, 含硫氰生成酶少的人对氰化物就敏感, 可见个体差异是很大的。

体内的氰离子还能与胱氨酸结合形成2-亚氨基噻唑烷-4-羧酸, 从肾脏排出; 氰离子与羟钴维生素作用生成氰钴维生素, 也从肾脏排出; 氰离子也可以氧化成氰酸, 再经水解生成二氧化碳和氨由肺呼出; 氰离子氧化生成甲酸, 一部分参与单碳代谢, 另一部分由肾脏排出; 氰化氢也可以直接从呼吸道呼出一

部分。

氰化物在体内解毒是有限的, 如摄入的氰化物超过了解毒的负荷, 达到中毒的浓度便会引起中毒甚至死亡, 氰化物在体内解毒和排泄途径见图 2-1。

少量氰化物经消化道长期进入人体, 会引起慢性毒害, 动物试验所得的阈下浓度为 0.005mg/kg , 流行病学调查得知, 有的居民由于长期饮用受氰化物污染(含 $\text{CN}^- 0.14\text{mg/L}$)的地下水, 出现基理代谢降低, 脸色苍白浮肿、精神不振、头痛、头晕、心悸、反应迟钝等症状, 这可能是由于神经系统发生细胞退行性变化所致, 这些居民的甲状腺肿发生率显著上升, 可能是由于体内长期蓄积硫氰酸盐所致。因为硫氰酸盐能妨碍甲状腺素的合成, 影响甲状腺的功能, 导致甲状腺代谢性肥大, 这也说明, 硫氰酸盐本身对人也是有毒的。

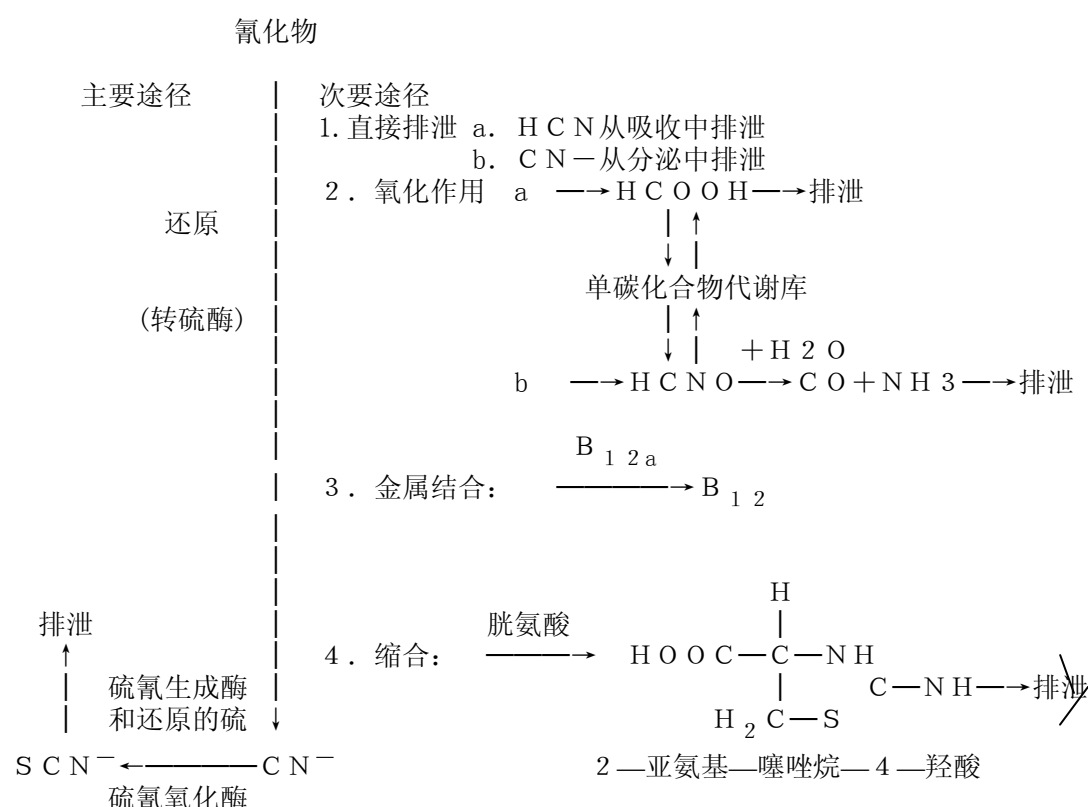


图 2-1 氰化物体内解毒和排泄途径

2. 1. 3 氰化物的毒理作用和影响中毒的因素

氰类化合物的毒性与其化学结构在机体内代谢能否迅速放出氰离子有关, 如氰氢酸氰化钾、氰化钠、丙烯腈等能在体内迅速析出氰离子, 因而毒性大, 极易引起急性中毒, 而腈胺及二腈胺、氰酸酯, 异氰酸酯在体内不析出氰离子, 不具备氰化物特有的毒性, 仅表现局部的刺激症状。

氰类化合物被卤族取代后除毒性作用外还具备有明显对眼、呼吸道的刺激作用, 如氯化氰、溴化氰、溴苯乙腈等。在中毒后除按氰化物进行抗毒治疗外, 还要对眼及上呼吸道刺激症状以及引起的肺水肿进行治疗, 防毒面具对氯化氰防护作用是有限的, 其防护时间也很短。

氰化物引起中毒的关键在于氰离子(CN^-)与细胞的含铁细胞色素氧化酶结合, 含铁细胞色素氧化酶是细胞摄取和利用氧必需的酶当与氰离子结合时, 则细胞就会丧失摄取和利用氧的能力, 从而产生细胞缺氧和窒息, 导致呼吸中枢抑制而死亡。

我们知道, 在正常生理状态下, 细胞色素氧化酶含有二价铁色素(Fe^{2+})

$^{+}$), 二价铁色素与氧结合时变成三价铁 (Fe^{3+}), 待三价铁将氧输送至组织细胞供细胞利用后, 可还原为二价铁, 但进入人体的氰离子增多时, 氰离子与三价铁结合后, 由于它的亲合力很强, 阻止了细胞色素氧化酶内三价铁的还原及二价铁的氧化, 使组织细胞不能及时地得到充足的氧, 形成内窒息, 这一过程表示为:

含铁细胞色素氧化酶 + 氰离子 \rightarrow 氰化含铁细胞色素氧化酶

氰离子与人体内的硫、钴、葡萄糖醛酸也能结合, 这些结合都是可逆的, 其结合的程度取决于人体内的氰离子浓度。氰离子与硫结合成为低毒的硫氰酸盐, 与钴盐结合成低毒的氰高钴酸盐, 在肝脏中与葡萄糖醛酸结合成微毒的腈类化合物, 这些生成低毒物质的反应对含铁细胞色素氧化酶实际起到了天然的保护作用, 缓冲中毒的程度。

由此可见, 氰化物侵入人体后, 能否引起中毒, 取决于侵入人体的速度与体内解毒作用及排泄的速度, 小量慢慢地及收, 不超过人体内解毒作用与排泄的速度时, 则不会引起中毒现象。如在一个时期内, 进入集体的量稍微超过解毒作用及排泄所有消耗的量时就会有部分含铁细胞色素氧化酶与氰离子进行可逆性的结合, 只要很快脱离对氰化物的接触, 人体内的氰化物浓度就会随着的解毒作用和排泄而逐渐减低, 含铁细胞色素氧化酶就可以从氧化含铁细胞色素氧化酶中分解出来, 即使不用药物治疗, 也可自愈。如果进入体内的剂量超过人体的生理解毒作用与排泄所能消耗的量很多, 则会发生较严重的中毒, 除脱离氰化物的接触外, 必须进行药物紧急治疗。

2. 1. 4 氰化物中毒的临床表现

一. 急性中毒

生产和使用氰化物的单位, 其职工以急性中毒者为多见, 大剂量中毒者无任何先兆症状, 突然发生昏迷及呼吸心跳停止。致死剂量中毒而未能及时抢救者, 病情可延续 1 小时, 最后用呼吸衰竭而死亡。一般中毒病人多依次出现下列表现:

- 1) 口服者, 口内有苦辣味及烧灼感, 继之咽喉部有束紧感及麻木感, 口涎增多及恶心吸入中毒早期有咽喉烧灼感, 发痒、流泪、眼痛。
- 2) 精神过虑、神志恍惚, 头痛晕眩, 且常感下颌运动不灵, 有僵直感觉。
- 3) 呼吸困难及快速。
- 4) 呼出气体及呕吐物有苦杏仁味道。
- 5) 在中毒早期, 血管运动神经的张力增加引起反射性的心律变慢及血压升高, 以后发生麻痹作用, 血压下降及心跳无力, 心律不规则。
- 6) 神志丧失、猛烈抽搐、大小便失禁, 紧跟着进入麻痹状态, 全身大汗、眼球突出, 瞳孔放大、口吐血色泡沫、皮肤潮红、呼吸严重困难, 最后, 呼吸心跳停止。

以上表现可分为四期: 前驱期 \rightarrow 呼吸困难期 \rightarrow 惊厥期 \rightarrow 麻痹期。

二. 慢性中毒

慢性中毒系小量长期接触所致, 或反复多次地发生轻度的急性中毒, 从而引起人体的一些反应, 主要表现为: 头痛、头昏、失眠、记忆力及注意力减退、食欲不振、恶心腹痛、便秘、尿频、心前区压迫感、血压低心悸、呼吸困难, 全身肌肉酸痛或刺痛、病情发展则精神萎靡, 智力减退, 甲状腺增大、性功能减退、皮肤接触可产生斑疹、丘疹和疱疹等。

氰化物中毒应与有机磷农药、一氧化碳中毒相鉴别, 以防止误诊误治, 具

体见表 2-5。

表 2-5 氰化物与其它毒物中毒鉴别诊断表

类别 鉴别项目	氰化物	有机磷农药	一氧化碳
接触史	有	有	有
气味	苦杏仁味	水果香味或特殊气味	无味
中毒症状	严重中毒有四个期的中毒表现皮肤粘膜呈红色	有毒碱样, 烟碱样和中枢神经系统症状	迷昏无惊厥皮肤淡红或苍白
化验检查	血中检出氰离子尿中硫氰酸盐增多*	血中胆碱酯酶活力下降	血中碳氧血红蛋白升高
对抗毒药	对高铁血红蛋白形成剂硫代硫酸钠等治疗有效	对解胆碱能药重活化剂(酶复能剂)等有效	没有特效治疗药物, 用对症治疗处理

注: 24 小时正常直非吸烟者尿中 $\text{SCN}^- < 2 \text{ mg/L}$; 吸烟者 $< 14 \text{ mg/L}$ 。

2.2 氰化物中毒病人的救护与治疗

2.2.1 急性治疗方法

一. 对氰化物急性严重中毒应分秒必争及时进行急救, 切不可错过抢救时机, 对抢救人员如进入染毒区必须穿戴防护器材防止自身中毒。

1) 离开染毒区环境, 避免与毒物接触

氰化物由呼吸道吸入中毒的人员, 应立即戴上防毒面具将中毒者抬到上风方向进行抢救。对液态氰化物中毒者, 应立即脱去染毒衣服、鞋袜防止继续吸收中毒, 对误服或误食氰化物由消化道引起中毒者应立即催吐用 0.2% 的高锰酸钾或过氧化氢或 5% 的硫代硫酸钠洗胃。

2) 立即给急救药物

根据中毒者中毒严重程度, 是否呼吸、心跳停止, 相应给予急救, 如对呼吸、心跳停止者在进行人工呼吸和体外心脏挤压的同时, 吸入 1~2 支亚硝酸异戊酯或肌肉注射抗氰急救针剂一支, 实验研究表明, 血中氰化物浓度升高达到一定浓度时由于中枢神经系统, 特别是呼吸中枢对氰化物比循环系统更敏感, 呼吸首先停止, 当氰化物在血中浓度下降后呼吸还可以自动恢复, 在抢救时只要能迅速形成高血红蛋白使血中氰化物浓度降低, 就能显示急救的效果。

3) 给予呼吸兴奋剂和心脏复苏药, 有条件加压吸氧能增加抗毒急救效果, 但氧气不宜与亚硝酸异戊酯同时使用, 如果亚硝酸异戊酯使用后血压不低于 80mmHg 时, 如病情需要可再用, 如果血压已低于 80mmHg 时, 则应停药观察。

二. 中毒的治疗

如中毒者经过抢救后症状已缓解, 应根据实际情况进行抗毒治疗, 测定血中氰离子浓度, 或测定血中高铁血红蛋白的含量, 对治疗十分有帮助。

当中毒症状仍较严重, 血中高铁血红蛋白浓度又较低时, 应给予亚硝酸钠静脉注射再给硫代硫酸钠加强抗毒效果, 使用亚硝酸钠的同时注意血压不得低于 80mmHg, 也可以给抗氰急救针剂 1 支再静脉注射硫代硫酸钠使之抗毒效果更好, 在治疗中注意中毒者皮肤颜色变化, 为使用变性血红蛋白形成剂作参考, 也可用依地酸二钴(乙二胺四乙酸钴)进行治疗, 最常用治疗药的用法及量剂见表 2-6。

表 2-6 几种抗氰药剂的常用方法

名称	浓度%	剂量 g / 人	机理
硫代硫酸钠	25	12.5	供硫剂
亚硝酸钠	3	0.3	变性血红蛋白形成剂

4-DMAP	2.5~10.0	0.2~0.25	变性血红蛋白形成剂
依地酸二钴	3	0.3~0.6	直接与氰化物结合

三. 对症治疗

1) 对氰化物中毒者吸氧治疗问题虽然机理不十分清楚, 但从动物实验中观察到, 如给予中毒动物超压吸氧, 能提高氰化物治疗药物的效果, 增加机体的耐性, 促进氰化物氧化, 改善继发缺氧, 防止呼吸循环衰竭, 对于呼吸困难者吸氧可以预防缺氧引起的并发症。

2) 维持呼吸循环功能, 使用呼吸兴奋剂、复苏药和升压药对症进行治疗是十分必要的, 如果使用变性血红蛋白形成剂过量引起的血压下降, 可以给麻黄碱来升血压。

3) 对于氯化氰中毒者引起的呼吸道、眼粘膜刺激, 症状除进行对症处理外, 还要给抗氰治疗药。特别对于氯化氰重度中毒者千万不可忽视预防和处理肺水肿, 对于氯化氰中毒的急救治疗比其它氰化物中毒的治疗, 更加复杂多变。

2. 2. 2 防止氰化物中毒的措施

一. 生产过程应尽量采用机械化、密闭化、自动化、连续化的设备进行, 并有良好的通风设施, 尤其是车间内空气流通差或不流通的死角。

二. 生产过程必须有全套切实要行的安全操作规程, 有专人负责检查安全操作规程的执行、安全设备及防护设备的使用情况。

三. 进入有高或中等浓度氰化物的场所工作时必须佩戴有效的防护用具, 同时必须有专人负责进行监护, 必要时提前半小时再服用抗氰预防片, 可维持5小时。

四. 含氰化物的废水, 必须经过处理后再排放, 排水必须与酸性废水分开, 以免引起氰化氢气体逸出使人中毒。

五. 各生产车间都须设有急性中毒急救箱, 备有抗氰预防片, 抗氰急救针或亚硝酸异戊酯等。操作工人应尽量做到人人会现场抢救, 每天定人负责值班。

六. 生产车间内禁止吸烟、饮水、进食。饭前洗手, 工作完毕后, 应洗澡换衣。

七. 定期作预防性的体格检查。

八. 凡患有肾脏、呼吸道、皮肤、甲状腺等慢性疾病以及精神抑郁和嗅觉不灵者均不宜从事氰化物工作。

九. 对于不能保证上述预防措施有效而临时又必需进入并进行一段时间工作的地点、场所, 如果危险性很大要预先服用抗氰预防片。

十. 停车检修时对于那些可能积聚氰化氢气体的容器等, 应先通风并测定氰化氢的含量, 当氰化氢的含量低于 $0.3\text{mg}/\text{M}^3$ 时方可进。尤其是含氰化物的液体和矿浆, 停车时, 空气中的二氧化碳与水中的碱发生中和反应, 使液体的pH值逐渐降低, 产生的氰化氢不断地逸入气相, 其浓度很高, 如果不采取通气排气措施, 将使进入该场所的人在数十秒至数分钟内昏迷、死亡。这在我国是有先例的。

表 2-6 某些氰化物对动物的毒性

氰化物种类	动物种类	中毒途径	致死剂量 (mg/L)
氰化氢 (氰氢酸)	蛙	皮下	60
	小白鼠	皮下	5.3~10
	豚鼠	皮下	0.1
	兔	口服	4
	猫	皮下	1.1

氰化钾	蛙	皮下	149
	鸽	肌肉	4
	小白鼠	皮下	3~10
	大白鼠	口服	10~15
	狗	口服	1.6~5.3
氰化钠	兔	肌肉	3.0
	蛙	皮下	60~65
	小白鼠	皮下	10
	兔	肌肉	5
	狗	肌肉	3

2.3 氰化物对牲畜的毒性

高等动物的HCN急性中毒症状有共同之处,即最初呼吸兴奋,经过麻痹,横转侧卧,昏迷不醒,痉挛,窒息,呼吸麻痹,最后致死。对狗、猫和猴则是现有规律性的呕吐。据文献介绍,牛一次摄入氰化物的致死量为0.39~0.92g,羊为0.04~0.10g,马为0.39g,狗为0.03~0.04g,羊一次摄入的致毒剂量为1.05mg/kg体重。氰化氢对牛的吸入致死浓度为103mg/L。狗为0.35mg/L,猫为0.12 mg/L,小鼠0.044 mg/L,大鼠0.12 mg/L,家兔0.35 mg/L,鸽子为0.125~0.150 mg/L,对狗、猫、猴的吸入中毒浓度也与人的中毒浓度相近。表2-6为某些动物氰化物中毒情况。

牲畜由吸入氰化氢气体中毒或死亡的实例较少,这主要是在正常生产时,从液相逸出氰化氢的量极小,而且氰化氢在空气中很快逸散,一般不会形成局部地区有较高浓度氰化氢的情况,况且牲畜一般不会进入生产、使用氰化氢的场所附近。

牲畜由摄入含氰化物废水而中毒,死亡的事件相对较多,其原因主要是含氰废水因跑、冒、滴、漏形成流股或流入低洼的地方形成积水,牛、羊等饮此水导致中毒死亡,而在正常生产时,排放的含氰废水由于经过处理,含氰很低不会使牲畜中毒死亡,只有在处理设施管理不严,设计不合理或无药剂时才能使排水氰化物严重超标导致牲畜中毒。牛等大牲畜有吃盐和饮盐水的习惯,而黄金行业的含氰废水经碱氯法处理后含有约0.4~5kg/m³的食盐,如果氰化物处理程度不够,牛等大量饮用后可能造成中毒或死亡,因此尾矿库应严加看管或在其周围设置围栏,防止牲畜进入。

总之,氰化厂应严格执行环境法规,含氰废水、废渣均应置于处理设置内,不得任意排放,倾倒入其它场所,输送含氰废水、废浆的管道应加强巡检,防止因断裂而造成的外泄,万一外泄可撒漂白粉破坏氰化物(达标废水除外)。

2.4 氰化物对水生物的毒害

2.4.1 氰化物对水中动物的影响

氰化物对水生物的毒性很大,当合成氰离子浓度为0.04~0.1mg/L时,就能使鱼类致死,甚至在氰离子浓度0.009mg/L的水中鲟鱼逆水游动的能力就要减少约50%。

氰化物对鱼类的毒性与环境有关,这是因为氰化物的毒性主要是氢氰酸的形成而产生的,因此,pH值的变化能影响毒性,亦即在碱性条件下氰化物的毒性较弱,而pH值低于6时则毒性增大,另外,水中溶解氧的浓度亦能影响氰化物的毒性。例如,在氰化物浓度为0.105~0.155mg/L的水中,虹鳟的存活时间将随溶解氧自10%~100%的递增而相应延长,溶解氧的浓度大,鱼类存活时间长。

不同金属离子的存在对氰化物的毒性也产生影响,例如当有锌或镉离子存在时,它们和氰离子协同作用,因而使毒性增强,而当有镍离子中铜离子存在

时, 由于能与氰离子形成稳定的络合离子, 故可减弱其毒性。具体情况见表 2-7、表 2-8、表 2-9。

可见简单氰化物的毒性远大于络合氰化物的毒性, 另外, 无机氰的毒性远大于有机腈的毒性。

表 2-7 氰化物与各种金属离子络合时对鲟鱼的毒性 (20℃)

络合氰化物中的 中心离子	所测得的平均耐受限 (折合成氰离子的 mg/L 值)		
	24 小时	48 小时	96 小时
钠	0.25	0.24	0.23
锌	0.20	0.19	0.18
镉	0.23	0.21	0.17
镍		2.5	0.95
铜	2.2	2.0	1.5

注: 表 2-7 中氰离子的 mg/L 指总氰化物浓度。

表 2-10 介绍了氰化物对各种鱼类的急性中毒浓度。

表 2-8 电镀废水中氰化物对鱼类的影响

氰化物类型	浓度	表示方法	试验生物	影响
氰化钠	0.3	CN ⁻	鲟鱼、鳃鱼	24小时内无影响
氰化钾	0.04~1.2	CN ⁻	金鱼	3~4天死亡
氯化氰	0.08	CN ⁻	鱼	生死临界点
亚铁氰化钾	984	CN ⁻	鲦鱼、金鱼	不死
铁氰化钾	848	CN ⁻	鲦鱼、金鱼	不死

表 2-9 丙烯腈废水主要毒性对类的毒害试验

毒物名称	致死浓度 (mg/L)	致死时间 (h)	附注
游离氰化物 CN ⁻	0.3~0.5	24	0.5mg/L 2 小时死 20%, 25 小时全部死亡。0.2mg/L 初放时呈昏迷状态, 一天复活。
丙烯醛	0.75~1.0	12	1.0mg/L 12 小时死 80%, 0.75mg/L 25 小时全部死亡, <0.5mg/L 时不死。
丙烯腈	20~25	240	25mg/L 240 小时全死, 20mg/L 240 小时死 40%, <20mg/L 时不死。
乙腈	70	400	70mg/L 时 400 小时死 60%, <70mg/L 时不死。

为了防止氰化物中毒, 渔业水体总氰化物浓度不得超过 0.005mg/L。可见, 含氰废水必须严格按照规定处理, 使其达到国家环保部门规定的排放标准, 对于排放口下游有水库或鱼塘或自然保护区, 则应该按环保部门的要求对含氰废水进行深度处理, 使排水达到相应的水质标准。

表 2-10 氰化物对鱼类的急性毒性

鱼的种类	观察指标	总氰化物浓度 (mg/L)
白鲢	安全浓度	0.32
鲫鱼与草鱼	致死浓度	0.15~0.2
鲫鱼	最小致死浓度	0.2
鲍鱼	半致死浓度	0.39
白扬鱼	最小致死浓度 (4 天)	0.06
鲮鱼	最小致死浓度 (4 天)	0.2
河鲢	死亡 (5~6 天)	0.05
虹鲢	中毒 (翻肚 3 天)	0.07
大翻车鱼	存活 (4 天)	0.40

氰化物除对鱼类有较大毒性外, 对其它水生物也有很大毒性, 根据资料介绍, 在 20℃ 和 pH6.1~8.7 条件下, 大型水蚤受氰化物的影响情况是: 氰化物浓

度2.0~2.5mg/L时, 24~28小时中毒; 氰化物浓度为1.5~2.0mg/L时, 12~120小时中毒; 0.2mg/L时经120小时有1%死亡; 0.05mg/L时没有什么不良影响。另有资料介绍, 浮游生物和甲壳类, 最大容许浓度为0.01mg/L, 抗性较大的水生动物对氰化物的最大容许浓度为0.1mg/L。还有资料介绍, 当氰化物浓度为3.4mg/L时, 48小时水蚤亚目致死。

水中微生物可破坏低浓度的氰化物, 使其成为无毒的简单物质, 但要消耗掉水中部分溶解氧, 这就是含氰废水所以能用活性污泥处理的基本原理, 但若氰离子浓度较高, 则会对细菌产生毒害作用, 从而影响废水的生化处理过程。据研究, 氰化物浓度大于1mg/L时, 将影响活性污泥的处理能力。通过生物滤池的含氰废水, 其浓度亦不应大于2mg/L。氰化物在水中的存在将降低水中的溶解氧, 使生化需氧量降低, 消化作用降低还会产生一系列的水质问题。

国内某矿山, 在氯气不足, 导致外排水中氰化物浓度超标, 高时达50mg/L, 排水进入一条小溪后, 水量为溪水量的三十分之一左右。小溪中各种水生物全部死亡, 生长在水中卵石上的绿色苔藓全部剥落死亡, 卵石呈现棕红色, 而小溪接纳含氰废水处的上游, 鱼类、蛙类、蝌蚪下常生长、游动, 各种水生动植物生长旺盛, 形成鲜明的对比。

2. 4. 2 氰化物对植物的作用

有文献介绍, 氰化物可使紫菜发生癌肿病, 即可使紫菜的一部分体细胞大型化。或使细胞分裂反常, 由一般的单层排列变成多层排列, 严重时叶片上会出现栗状斑点或卷曲等现象。

灌溉水中氰化物的浓度在1mg/L以下时小麦、水稻生长发育正常, 浓度在0.5mg/L以下时对作物生长有一定刺激作用, 产量有所增加, 浓度为10mg/L时水稻开始受害, 产量为对照的78%, 小麦受害不甚明显, 浓度为50mg/L时, 小麦和水稻都明显受害, 但水稻受害更为严重, 产量仅为对照的34.7%, 小麦为对照的63%, 水培时氰化物含量为1mg/L时, 水稻生长发育开始受到影响, 浓度在10mg/L时, 水稻生长明显受到抑制, 产量比对照低50%, 50mg/L时, 大部分受害致死, 少数残存植株已不能结实。

含氰化物较低的污水(<0.5mg/L)灌溉小麦水稻, 其果实含氰化物极低, 一般在几十个PPb范围内。

含氰废水污染严重的土地, 果树产量降低, 结果量减少。但低浓度的含氰废水对大田作物的影响较小, 甚至还有农民用氰化厂尾矿库排水浇地使粮食增产的情况。除了氰化物能转变为氮肥外, 废水中少量的铜、锌等元素也有利于作物的生长。

2. 5 氰化物衍生物的毒性

氰化物的各种衍生物即氰、氯化氰、氰酸盐、硫氰酸盐也都有毒, 但毒性各不相同。其中氰的毒性与氰化氢相似, 在这里不再赘述, 氯化氰的毒性与氰化氢相近, 硫氰酸盐的毒性较小, 下面分别介绍。

2. 5. 1 氯化氰、溴化氰的毒

氯化氰是一种刺激性极强的气体, 因其作用与光气及氰化氢相似, 第二次世界大战期间法国曾用作毒气, 氯化氰对人和动物的呼吸道和支气管有强烈刺激, 能引起肺水肿而致死。

对人来说, 在极低的浓度下, 就能刺激眼、咽喉而催泪、咳嗽, 并且在0.05mg/L (20PPM) 的浓度下1分钟也忍耐不了。如果长时间吸入比这更低浓度的气体时, 能引起轻度的结膜炎、嗓音嘶哑而且还能引起消化器官的障碍。在120mg/m³条件下, 接触30分钟后即死亡。氯化氰进入人体内约有30%迅速变

黄金氰化厂大多数用氯气处理含氰废水，时常发生氯化氰气体逸出的事故，使操作者眼、鼻、咽喉受到很大刺激，并引起各种疾病，因此，必须采取必要的措施，确保良好的操作环境。

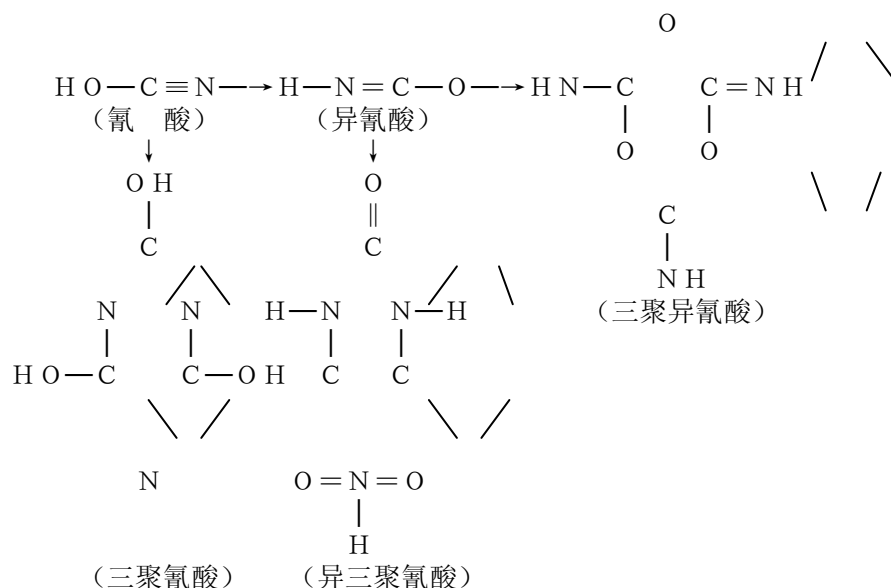
表2-11 氯化氰的作用效果

动物类别	氯化氰浓度		作用时间	作用情况
	mg/L	PPM		
小鼠	0.2	80	5分	没有损伤而能忍耐
	0.3	120	3.5分	立即致死
	1.0	400	3分	立即致死
狗	0.05	20	20分	没损伤而能忍耐
	0.12	48	6小时	立即死亡
	0.3	120	8分	重症后可恢复
	0.8	320	7.5分	立即死亡
猫	<0.1	<40	—	敏感度各有不同
	0.1	40	18分	9天后死亡
	0.3	120	3~3.5分	立即致死
	1.0	400	瞬时	立即致死
山羊	2.5	1000	3分	70小时后死亡
家兔	3.0	1200	2分	立即致死

2. 5. 2 氰酸及其盐类的毒性

氰酸强烈刺激皮肤、粘膜、呼吸道，并且在有催泪性、发疱性的气体下，有类似氰化氢的毒性。

异氰酸常与氰酸共存，因此性质类似。三聚异氰酸不溶于水及有机溶剂，具有与氰化氢同样的毒性。



三聚氰酸因其被加热时在未熔前就分解为氰酸，故作为氰酸的原料生产除

草剂等。其毒性尚不清楚,但其氯化物即氯化三聚氰酸刺激性强,在动物试验中呈现相当强的毒性。与氰酸及其聚合物相比,氰酸盐的毒性都很小。

L D 50 (m g /kg)	小鼠	大鼠
口服	5 5 0 ~ 6 2 0	2 0 0 ~ 1 2 7 0
腹腔或皮下注射	3 0 0 ~ 3 1 0	3 0 0

氰酸盐是氰酸中的氢原子被碱金属离子取代后的产物,氰酸的结构是在氢氰酸(HCN)中引入一个氧原子;因此对人畜、鱼类的毒性很小,氰酸盐在排水中流失时,碱性条件下稳定,酸性条件下即被分解,此时,生成碳酸盐和氨,未检测出氰离子。

2. 5. 3 硫氰酸及其盐类的毒性

硫氰酸毒性小,比其它酸在酯类中的溶解度大,因此对细菌的作用强,在胃酸中单纯盐酸杀菌性不够,而因痕量的硫氰酸则确保其杀菌效果,微量的硫氰酸广泛地存在于动植物中,在唾液为0.017~0.217mg/L,在尿中为0~0.006mg/L。

无机硫氰酸盐与氰酸盐不同,其毒性小危险性也小,它在机体中分解可生成硫氰酸但并不生成氰离子,因硫氰酸有强烈地使蛋白质膨润的性质,可使细菌膨润而抑制其生长,所以从前在含嗽水中添加它来作为杀菌剂,但在动物试验中不论采用何种给药方法,一次投给0.5g/kg的时候,则有腹泻、呕吐、角弓紧张、痉挛、强直性局部麻痹,带有蛋白尿的肾障碍之后出现过敏症,如反复少量投药时,在甲状腺中蓄积而阻碍碘的蓄积作用,造成甲状腺疾病,此外,长期服用时,可降低血压,但作用机理不明,对人体的中毒作用表现最明显的是粘膜过度剥离皮肤发红,皮炎,生理变态,肾障碍等,硫氰酸盐与氰化物的毒性之比较见表2-12。硫氰酸盐在水中鱼类的允许浓度与其它盐类之比较见表2-13。

表2-12 无机氰化物和硫氰酸盐的毒性比较

化合物名称	化合物分子式	毒性 (m g / k g 体重)
无机氰化物	N a C N	兔 (经皮) M L D 2.5
	K C N	大鼠 M L D 2.5 狗口服 M L D 1.6
无机硫氰化物	N H ₄ S C N	小鼠 L D 50 720±113
	N a S C N	大鼠 L D 50 764
	K S C N	大鼠 L D 50 854

表2-13 硫氰酸盐对鱼类的允许浓度 (P P M) 与其它盐类的比较

化合物名称	N e l l i s t 实验	G o l l m a c 实验
无机氰化物	0. 3	1. 0
N H ₄ S C N	2 0 0	2 0 0
(N H ₄) ₂ S O ₄	2 6 2	5 0 0
N H ₄ C l	1 9 4	5 0 0

由表2-13可见,硫氰酸铵的毒性与硫酸铵、氯化铵相当。

近几年,国外报导,硫氰酸盐在水中可被某种重金属离子如镍所分解,产生氰化物,而且硫氰酸盐在人体中的积累会妨碍人体甲状腺激素的合成,引起甲状腺机能不足症,故外排水中硫氰酸盐含量高时,也应考虑处理措施。尤其是不能做饮用水。

异硫氰酸与硫氰酸同时经游离态存在时不能分离开,故其毒性也较小,但由于它刺激皮肤、粘膜、特别是眼睛,所以要十分注意。

前苏联饮用水标准中,SCN⁻与氰化物浓度均为0.1mg/L。

2. 5. 4 乙腈的毒性

乙腈具有醚的香味,毒性小,在乙腈饱和的空气中大鼠停留4小时以上不致死,但对小鼠15分钟就可致死。这种明显的差别与大鼠和小鼠的甲状腺活

动差别有关, 因此用含甲状腺素的甲状腺制剂可以对乙腈解毒, 有关乙腈的致死浓度, 从动物实验结果提出, 工作场所空气中最高允许浓度为3mg/L (70mg/kg体重)。乙腈经口服的致死量LD₅₀对大鼠为3.8g/kg, 对小鼠为0.2g/kg, 对家兔、猫则居于其间, 对家兔的皮下注射最低致死量为130mg/kg。

总之, 含氰废水对环境的污染并不仅仅是氰化物的污染, 氰酸盐、硫氰酸盐、重金属等均存在于废水中, 其协同作用对生物、植物产生的危害比单独氰化物时更大些。

3 含氰废水的来源与特点

我们常说的含氰废水并不是指含 $(CN)_2$ 的废水，而是泛指含有各种氰化物的废水。在工业生产中，金银的湿法提取、化学纤维的生产、炼焦、合成氨、电镀、煤气生产等行业均使用氰化物或副产氰化物，因而在生产过程必然要排放一定数量的含氰废水。由于行业不同、工艺不同，含氰废水的组成、含量有很大差别。一般说来，废水中除含有氰化物外，还可能含有重金属、硫氰酸盐等无机化合物、酚等有机化合物。含氰废水毒性大，分布广，必须严格加以处理，使外排水中氰化物达到国家环保部门规定的要求，否则，将对人、畜及自然环境造成危害。为了达到一定的处理效果同时处理成本低、基建投资少、操作容易、无二次污染，有时甚至应该“变废为宝”，充分利用废水的有价组份，必须对废水的来源、组成成分、各组分含量以及产生废水之具体工艺情况有深入的了解，依此制定出合适的处理方案。

黄金氰化厂产生的含氰废弃物不仅包括含氰化物的废水（澄清的贫液、氰尾液、滤液以及澄清水），还包括含氰化物的废矿浆（氰尾或称尾矿浆）以及含氰化物的废渣（氰渣、堆浸废石）。对于一个氰化厂来说，需进行处理的很可能是三者之一，如果既有水又有矿浆，一般是把水混入矿浆中一起处理，如果是处理废渣，那么一般采用向废渣中循环喷淋含处理药剂的溶液的办法破坏废渣中的氰化物，直到渗出液氰化物达标为止。实际上这也是处理废水。可见，通常所说的处理含氰废水还包括处理废矿浆和废渣。

表3-1 氰化厂含氰废水分类

氰化工艺分类		相应的废水分类		废水组成含量(mg/l)			
氰化原料	回收金方法	废水种类	浓度分别	CN^-	SCN^-	Cu	Zn
精矿	锌粉置换	贫液	高浓度	500~2300	600~2800	300~1500	50~300
	炭浆法	氰尾澄清水或滤液	高浓度	500~1500	600~1500	300~1000	△
	贵液电积	贫液	高浓度	—	—	—	△
原矿或烧渣	锌粉置换	氰尾及部分贫液	中浓度	70~500	50~350	10~200	50~200
	炭浆法	氰尾	低浓度	50~350	30~300	10~150	△
	树脂矿浆法	氰尾	低浓度	~250	—	—	△
尾矿堆浸	炭吸附	贫液、废渣	低浓度	10~100	~1500	~100	△

备注：—表示没有未公开发表的数据，△表示锌浓度取决于矿石。

同是含氰废水，由于处理的矿石不同，含氰化物的浓度差别很大，因此，又把含氰废水分为高浓度、中等浓度、低浓度含氰废水三大类。由于回收已溶金的方法不同，每一类废水的组成又有一定的差别，本书把产生三类含氰废水的提金工艺相应地分为三大类八种，见表3-1。

本章重点介绍黄金行业含氰废水的来源及其特点，在最后一节中对含氰废水的处理方法做以简要介绍并对国家环保局制定的含氰废水排放标准做以必要的说明。

3.1 氰化法提取金银的化学原理及影响因素

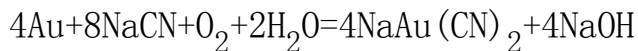
氰化法提金自1887年开始使用，至今已有一百多年的历史了。氰化法具有常温、常压下浸出，浸出速度快，浸出率高，药耗（氰化物耗量）低、对设备无腐蚀等特点。虽然所使用的氰化物为剧毒化学品，但该方法一直应用到现在。一百年来，人们一直致力于研究代替氰化物的无毒或低毒浸出剂，遗憾的是至今未能如愿。可以预见，在今后几十年内，氰化法仍然是提金的主要方法。

氰化法提金（包括银）就是把磨很细的含金矿石浸泡在氰化物的碱性溶液中，并向溶液中充入通空气供氧，反应一般为24小时左右，在金的溶解过程中，金矿石中其它伴生矿也会或多或少地溶入氰化浸出液中，并与氰化物发生反应。这些反应的发生，使浸出液的组成变得较复杂，加之从溶液（浸出液或

洗涤贵液)中回收已溶金过程中可能带入的组分,最终将使含氰废水的组成变得很复杂。本节将详细介绍与氰化法有关的化学反应。

3. 1. 1 金、银在氰化物溶液(浸出液)中发生的化学反应

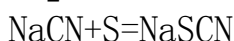
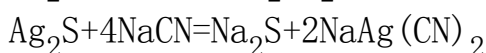
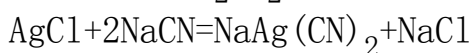
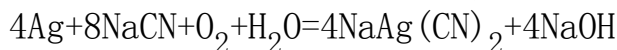
金在矿石中,以单质形式存在,在氰化物溶液中,在有溶解氧存在的条件下,金将发生如下反应而溶解:



据国内外文献介绍,该反应的最佳pH值为9.4,影响金浸出速度的主要因素有氰化物浓度、浸出液的组成、溶解氧的含量、反应温度、金的粒度与形状、矿石中杂质—伴生矿物的含量和存在状态。

银在矿石中不仅以单质形态存在,还以化合物形态存在,如在原生金银矿石中,银经常以螺旋状硫银矿、深红银矿、脆银矿、硫锑铜银矿、淡红银矿和自然银存在,在氧化矿石中,有银的卤化物,主要是卤银矿(AgCl)、硫酸盐(银铁矾)以及自然银,其中,氧化矿石中的卤银矿在氰化物溶液中溶解得最快,但银以及其它金属组成的天然合金中的银的简单硫化物,如辉银矿、螺旋状硫银矿溶解很慢。

银及银的化合物在氰化物溶液中发生如下反应:



一般在浸出金的条件下,银的浸出率约50%左右,这与银在矿石中的赋存状态有关。

浸出液中虽然含银,但由于从浸出液中回收已溶金的方法不同,导致废水中银的含量有很大差别。这在后面还要提到。

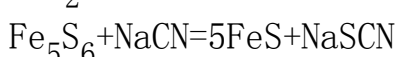
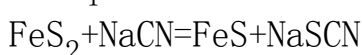
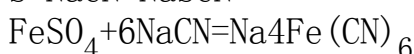
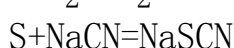
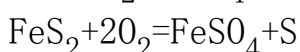
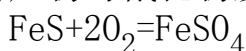
3. 1. 2 伴生矿物在氰化过程中的行为

含金脉矿(岩矿)往往不是单一的金矿石,其中常常含有非金属、重金属的伴生矿物,其中一些伴生矿物将在浸出中发生化学反应而溶入浸出液。

一. 铁矿物

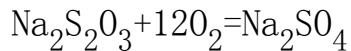
大多数硫铁矿物在新鲜状态下难溶于氰化物溶液中,但将其磨细并在潮湿空气中放置后,就极强烈地氧化,并与氰化物反应。

FeS 首先生成 FeSO_4 ,然后生成二价铁的硫酸盐。硫酸高铁再水解生成碱式硫酸铁($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$),后者最后转化为氢氧化铁($\text{Fe}(\text{OH})_3$)。白铁矿和硫黄铁矿氧化速度快,其它铁矿物氧化速度较慢,铁矿物发生反应时,其中间产物、最终产物与氰化物发生反应。

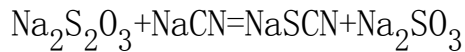


在饱和氧的弱碱性溶液中,黄铁矿和白铁矿第一步氧化的结果,生成亚硫

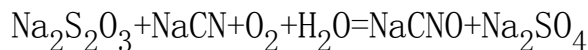
酸盐和硫代硫酸盐, 而磁黄铁矿只氧化为硫代硫酸盐但瓜尖率比其它铁矿物高。通常在磁黄铁矿情况下耗氧最多, 而黄铁矿耗氧较少。在碱性溶液中生成的亚硫酸盐和硫代硫酸盐将被氧化为硫酸盐。



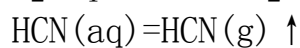
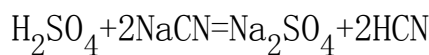
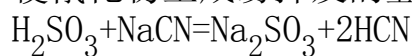
在氰化物溶液中, 硫代硫酸盐还与氰化物反应生成硫氰酸盐。



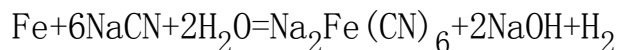
在氰化物溶液中, 亚硫酸盐还会与溶解氧协同作用, 将氰化物氧化成氰酸盐, 当pH值小于10时, 速度很快。



但浸出液中缺乏保护碱时, 生成的亚硫酸、硫酸将使浸出液的pH值降低, 使氰化物生成易挥发的氢氰酸而逸入空气中。



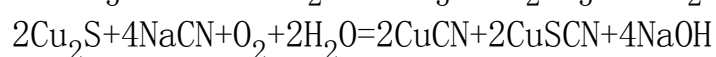
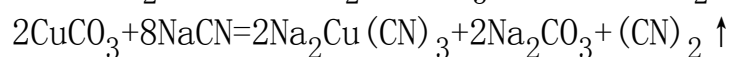
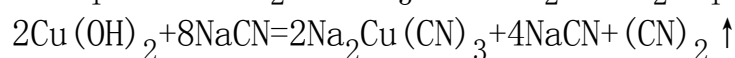
此外, 磨矿过程中因机械磨损而混入矿浆中的金属铁粉一般达每吨矿0.5~5kg, 也将在浸出过程中或多或少地发生溶解, 最终生成亚铁氰酸盐。



总之, 矿石中的铁矿物在氰化浸出液发生一定程度的溶解, 一方面因生成稳定的亚铁氰酸盐和硫氰酸盐而消耗氰化钠, 另一方面因生成亚硫酸、硫酸而消耗浸出液中的溶解氧和保护碱, 当保护碱不足时, 又将使氰化钠水解生成氢氰酸逸入空气中造成氰化物的额外消耗, 并污染了操作场所, 这些, 对金的浸出极为不利。一般情况下, 氰化浸出液中含铁(以亚铁氰酸盐形式存在)约每升数十毫克, 但也有高达每升数百毫克的特殊情况, 铁含量的增加, 对含氰废水的处理效果有较大影响。

二. 铜矿物

矿石中不同种类的铜化合物和金属铜都能与氰化物发生反应生成铜氰络合物。



在氰化物溶液中, 蓝铜矿($3\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)、赤铜矿(Cu_2O)、孔雀石($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)和金属铜等较易被溶解。硫砷铜矿($3\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$)和墨幼铜矿($4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$)能消耗大量氰化物, 砷、锑的溶解还会使氰化浸出液受到污染, 导致金表面上形成影响金继续溶解的膜。

由于氰化物溶液与许多铜矿物之间的反应非常激烈, 因此, 当有过量的铜矿物($\text{Cu} > 0.5\%$)存在时, 很难用氰化法提金。铜矿物的特性是在低浓度氰化物溶液中溶解速度慢, 因此在工业生产时, 可采用较低氰化物浓度的浸出液来处理含铜的金矿石。

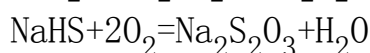
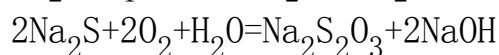
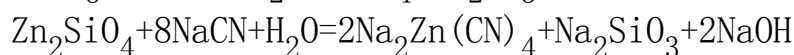
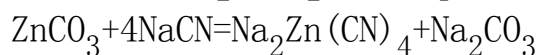
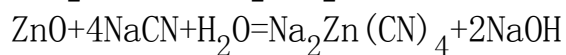
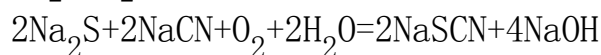
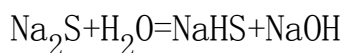
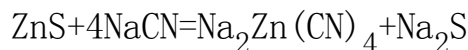
在浸出过程中, 铜矿物的存在一方面使一部分氰化物氰化成双氰, 消耗了

氰化物,同时,由于双氰极易逸入空气中,又污染了操作环境。另一方面,生成的亚铜离子与氰离子形成稳定的络合物离子,虽然这部分络合物离子仍在浸出液中,但对金的浸出无效。因此,伴生矿物中,铜消耗氰化物最多,一般金泥氰化厂,废水含铜在每升几十到二百毫克范围内。精矿氰化时,废水铜浓度在每升几百到上千毫克,近年来,由于贫液循环次数较多,铜浓度高达每升上万毫克。

三. 锌矿物

金矿石中的氧化锌最容易溶解于氰化物溶液,硫化锌溶解很小,但其分解产物和其它硫化物分解产物一样,与氰化物反应,部分氧化的闪锌矿(ZnS)颇为强烈地与氰化物溶液反应,因而增加了浸出过程中氰化物的耗量。

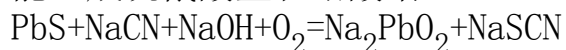
锌矿物在氰化浸出过程中,其溶解率一般在15%~40%范围。其化学反应如下:



可见,金矿中伴生的锌矿物在氰化浸出过程中,既消耗溶解氧又消耗氰化物,除锌需氰化物做配位体以形成锌氰络合物外,闪锌矿中的硫还与氰化物反应生成硫氰酸盐而消耗氰化物。另外,硅锌矿的溶解将使浸出液中含硅酸盐,使矿浆的沉降、过滤受到影响,一般浸出液中含锌不超过每升数十毫克,废水中的锌绝大多数是置换金的过程中锌粉氧化、溶解产生的。在后面还要详细介绍。

四. 铅矿物

铅以硫化物和氧化物形式存在于许多金矿床中,各种铅化合物在氰化物溶液中的行为是不同的。某些方铅矿在浸出液中溶解很慢。但如果反应时间很长,能生成硫氰酸盐和铅酸钠。



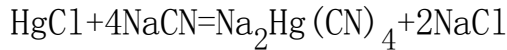
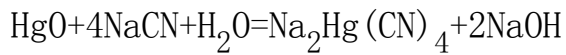
白铅矿(PbCO_3)能被碱溶解成 CaPbO_2 ,它能与可溶性硫化物发生沉淀反应,使影响金溶解的硫化物从溶液中除掉。

硫酸铅矿(PbSO_4)也将发生类似反应。

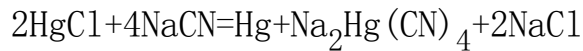
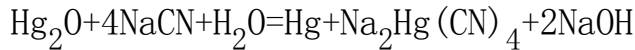
铅离子(Pb^{2+})与氰化物的络合问题说法不一,有文献认为铅离子与氰离子形成络离子($\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$),络合物稳定常数 $\lg\beta_4 = 10.3$,比其他重金属氰络物的稳定常数要小得多,也有文献对铅氰络合物表示怀疑。好在浸出液中一般含铅较低,不超过几十毫克/升。废水中含铅仅数毫克/升。

五. 汞矿物

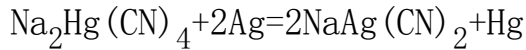
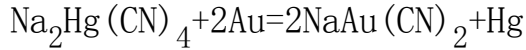
金属汞很少溶于氰化物溶液中,而汞的化合物在氰化物中溶解都特别快,如氧化汞和氯化汞发生下列反应:



而氧化亚汞和氯化亚汞都在氰化物溶液中发生歧化反应:

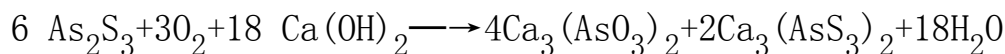
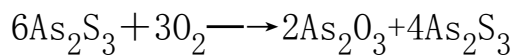
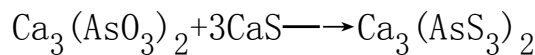
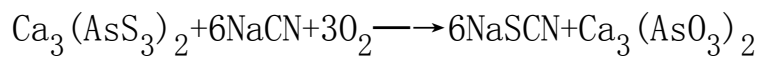
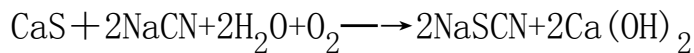
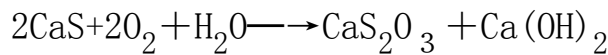
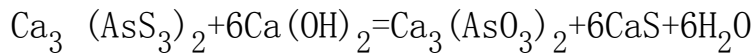


在浸出过程中, 还会发生下列反应:

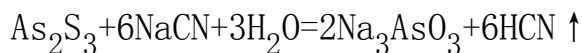


六. 砷、锑矿物

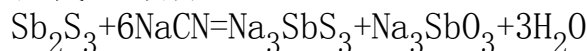
砷、锑矿物对金、银的氰化浸出过程危害极大, 用氰化法直接处理含砷、锑高的矿石浸出金是很困难的, 有时甚至是不可能的。砷在矿石中常常以雄黄 (As_2S_3) 雌黄 (As_4S_2 或 AsS)、毒砂 (FeAsS) 三种硫化物形式存在, 前两种矿物易溶于碱性氰化物溶液中。



毒砂在氰化物溶液中很难溶解, 但它与黄铁矿相似, 能被氧化生成 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{As}(\text{OH})_3$ 、 As_2O_3 等, 而 As_2O_3 在缺乏游离碱的情况下, 能与氰化物作用生成 HCN 。

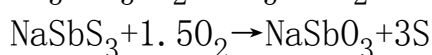
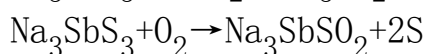
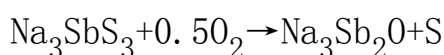


辉锑矿虽然不能直接与氰化物溶液反应但能很好溶于碱溶液, 生成亚锑酸盐及硫代亚锑酸盐:

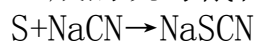


新溶于碱液中进一步吸收氧, 直到全部锑的硫化物变成氧化物后, 反应才结束。

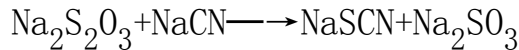
生成的硫代锑酸盐将继续被氧化, 生成 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 而生成 SO_4^{2-} 的比例较小, 这在很大程度上是氧取代 Na_2Sb_3 中的硫而造成的。



生成的硫与氰化物反应生成硫氰酸盐:



当浸出液中有过量的氧时,析出的硫的之一部分将发生部分氧化反应生成硫代硫酸盐。后者仍与氰化物反应生成硫氰酸盐:



在六小时的浸出时间里,如果浸出液中含1~5mg/L的锑,金的溶解速度将从1.3mg/cm²·小时,降低到0.3~0.2mg/cm²·小时,甚至降低到0.005mg/cm²·小时以下。

综上所述,砷、锑伴生矿物对金的浸出有如下作用:

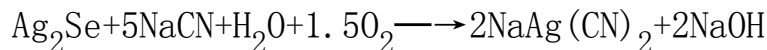
1) 砷、锑之硫化物的分解会消耗浸出液中的氧及氰化物,从而降低金的浸出速率。

2) 砷、锑的硫化物在碱性溶液中分解生成的亚砷酸盐、硫代砷酸盐、亚锑酸盐、硫代锑酸盐均与金表面相接触并在金表面上生成薄膜,从而严重地阻碍金与氰离子、氧的反应。

当砷、锑伴生矿物含量高时,可先将矿石氧化焙烧,然后才能用氰化法提金。

七. 硒、碲矿

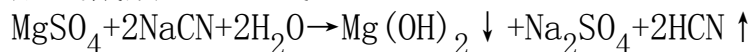
单质硒是不溶于氰化物溶液的,但其化合物在常温下却能溶解,并生成硒氰化物,这与硫相似。因此,当硒含量很高时,增加氰化物的消耗,但不影响金的溶解速度。



碲矿物在氰化物溶液中很难溶解,但若以微粒形式存在时则较易溶解,这将使氰化物水解并消耗溶解氧,碲化物被氧化成碲酸。可通过添加过量石灰的办法使碲溶解,也可采用预先焙烧的方法除碲。

八. 硫酸镁

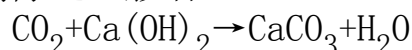
硫酸镁能消耗浸出液中的OH⁻,如果浸出液保护碱加量不足,将使氰化物水解生成氢氰酸逸入空气。



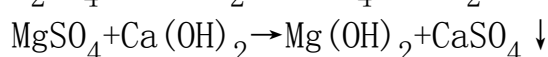
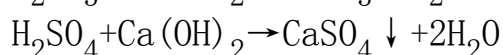
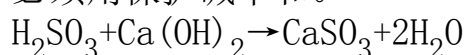
3. 1. 3 保护碱在氰化过程中的作用

在浸出过程中,一般加入石灰(CaO)做pH调节药剂,称保护碱,调节浸出液pH值在10~11.5范围内,故名思义,就是保护氰化物不至于大量水解生成氢氰酸而逸入空气,造成氰化物的消耗。但金的氰化浸出也要求浸出液的pH值在一定范围。根据文献介绍,浸出液最佳pH值为9.4,此时,浸出液中氰化钠水解加剧。权衡利弊,一般将浸出液pH值控制在10~11.5。

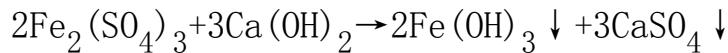
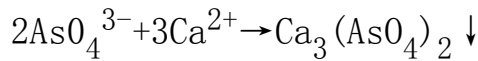
在浸出过程中,需要的氧是通过向浸出液通入空气来提供的,空气中的酸性气体如CO₂将使浸出液的pH值降低,氰化物水解,保护碱存在时,发生下列反应消除这一影响:



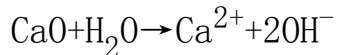
浸出过程中许多伴生矿物发生的副反应生成酸性化合物,使浸出液pH值降低。必须用保护碱中和。



另外,浸出过程中另一些伴生矿溶解形成的离子对金的浸出液起抑制作用或消耗氰化物,保护碱可与之反应而消除这一作用:



石灰在水溶液中存在如下电离平衡:



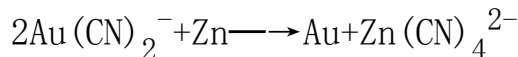
用石灰做保护碱, 具有pH值缓冲作用, 这是使用石灰做保护碱的又一优点, 但钙离子会与碳酸盐等反应生成沉淀物使设备结垢。这是其不足。

3. 1. 4 回收已溶解金、银涉及的化学反应

金溶解在浸出液中, 由于浸出液实际上是30~42%浓度的矿浆, 因此, 还必须通过某种方法把已溶金从浸出液中回收回来, 从浸出液中回收金的方法主要有锌粉置换法、碳吸附法、树脂吸附法、贵液直接电积法。

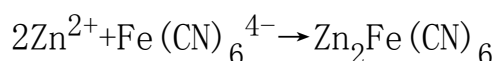
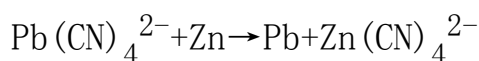
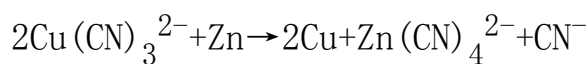
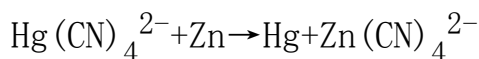
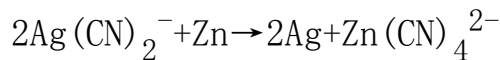
一. 锌粉置换法

锌粉置换法从19世纪末开始应用。将含已溶金的浸出矿浆送入洗涤浓度机进行逆流洗涤得到比浸出液多2倍以上体积的含金溶液——贵液。也有用几台过滤机进行固液分离的。产生的含金溶液也叫贵液。贵液经澄清除去悬浮物、脱氧、加入醋酸铅, 然后加入锌粉进行置换, 金沉积在锌粉表面上。

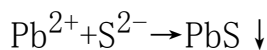


含有锌粉的溶液经过滤机过滤, 即得到金泥。实际上当过滤机有一定厚度的锌粉滤层时, 也起了置换作用, 使金的置换率有很大提高, 滤液称贫液, 一般含已溶金0.03mg/L以下, 可见, 锌粉置换率极高。贫液可做为洗涤用水, 循环率约30~80%, 甚至有的氰化厂高达90%。

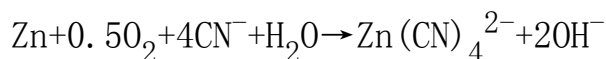
在置换过程, 除金被还原外, 银也全部被还原, 铜、汞等也会部分还原, 沉积在锌粉表面上。不有些物质会沉积下来:



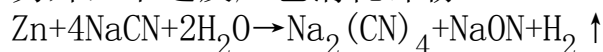
这些杂质与锌粉表面的接触, 将使置换率受到影响。由于加入铅盐, 还会发生下边反应:



加入铅盐, 还可消除硅酸钙, 砷酸钙等对金置换的不利影响, 贵液中微量的氧, 还会造成锌粉的额外消耗:



另外, 下边反应也消耗锌粉:



这些反应的发生, 均会使贫液中锌浓度增加。一般贫液锌含量在30~300mg/L范围内。其中绝大部分是锌粉置换过程进入溶液的。但并不是所有锌粉都溶于贫液中, 一般产生的金泥含锌在50%左右, 大部分是单质锌, 进入贫液中的锌一般仅占锌粉耗量的50%左右。

二. 活性炭吸附法

炭吸附法从二十世纪初就用于提金。到二十世纪五十年代, 发明了炭浆法并得到了广泛应用。

活性炭具有巨大的活性表面, 一般约 $500\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$, 对 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 具有较好的吸附能力。利用活性炭从矿浆中回收已溶金的方法叫做炭浆法 (CIP); 利用活性炭从贵液中吸附金称做炭柱法 (CLC), 另外还有所谓的炭浸法 (CIL)。金被吸附在活性炭活性表面H 的同时, 浸出液或含金溶液中的其它离子如银、铜、锌、铁的氰络物以及游离氰化物、硫氰酸盐、硅酸盐等也或多或少地被吸附在活性炭上。其结果含氰废水中各组份含量减少, 不过金的吸附能力强, 回收金过程中以金的回收率为加炭的依据, 其它组分的吸附量受到了限制。

表3-2介绍了在两种不同类型溶液中吸附金所得载金活性炭的分析数据。

表3-2载金炭多元素分析结果

活性炭吸附元素	Au	Ag	Cu	Ni	Fe	Ca	Zn	SiO ₂
A载金炭上含量(g/t)	2642	234	660	—	1240	3310	—	—
B载金炭上含量(g/t)	463	—	7000	2500	21300	4200	270	12600

载金炭上各组分含量与被吸附溶液或矿浆中组分的含量, 溶液的pH值密切相关。尤其是当 $\text{pH}<10$ 时, 活性炭还会促使氰化物氧化分解, 当氧充足时, 这一作用增加。一般可使溶液中 $5\%\sim 20\%$ 的氰化物在20小时的吸附金过程中因氧化而损失掉。



这一反应在水溶液中在常温下并不显著, 当温度高于 50°C 时才有明显的反应速度, 当在氰化物溶液或矿浆中加入活性炭时, 这一反应的速度明显提高。这是因为, 在溶液中, O_2 的浓度仅几毫克/升, 因此, 与氰化物发生的反应其速度必然缓慢, 氧吸附在活性炭的活性表面上时, 其浓度分别达到 $10\sim 40\text{gO}_2/\text{kg}$ 活性炭, 比水溶液中溶解氧浓度高1000倍以上, 这时与吸附在活性炭上的氰化物发生氧化反应, 速度必然快。

从氰化浸出的角度考虑, 不希望发生这种反应, 但从废水处理角度考虑, 希望发生这类反应。(除杂质效果十分显著)。表3-3为某炭浆厂各吸附槽内矿浆滤液组成的变化, 说明活性炭的除氰、除杂质效果十分显著。

表3-3活性炭逆流吸附金过程对其它杂质的处理效果

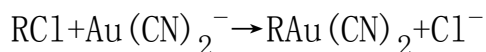
组成成份	各吸附段矿浆滤液中杂质浓度 (mg/L)				
	浸出槽	吸附槽1	吸附槽2	吸附槽3	吸附槽4
CN^-	2260	1990	1820	1580	1350
SCN^-	1200	950	900	900	700
Cu	976	727	680	660	540

三. 树脂 (离子交换树脂) 吸附法

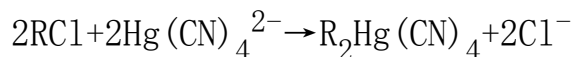
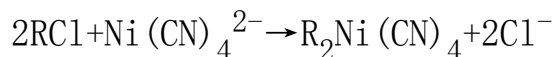
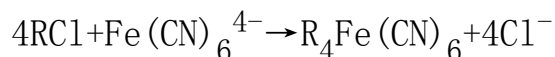
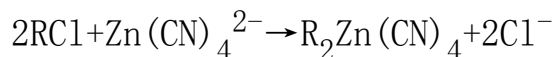
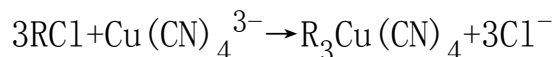
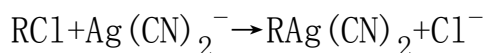
金在溶液中以阴离子形式 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 存在, 可采用阴离子交换树脂回收金。

从浸出矿浆中回收已溶金的方法称做树脂矿浆法 (RIP), 从贵液中回收已溶金的方法叫树脂吸附法, 但应用很少。

无论采用强碱性阴离子树脂还是弱碱性阴离子树脂, 无论是凝胶状树脂还是大孔树脂, 其吸附金的原理均如下:

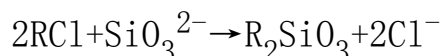
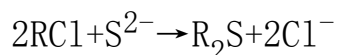
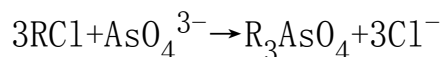
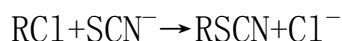
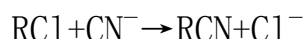


除金外, 银、铜、锌等的氰络物也会吸附在树脂上一部分。



尽管各种金属氰络物的吸附能力在不同树脂上有所不同, 但由于浓度大小差别较悬殊, 因此吸附力较弱, 但浓度高的重金属氰络物离子在树脂上的吸附量也可能很大。

一些无机阴离子如 CN^- 、 SCN^- 、 S^{2-} 、 AsO_4^{3-} 等也会吸附在离子交换树脂上, 而且 SCN^- 的吸附力较大, 吸附量较大。

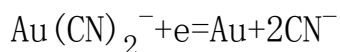


上述反应的发生, 导致含氰废水中各种组分含量的下降, 但树脂上原来配位的阴离子(Cl^-)会成比例地进入贫液(有时也用 R_2SO_4)形树脂或 ROH 型树脂)。如果考虑到树脂洗脱再生过程还要产生(含 SCN^- 、 NH_2SNH_2 、 CN^- 等)废水, 树脂吸附法产生的含氰废水更复杂、难处理。

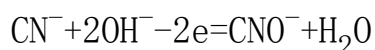
四. 贵液直接电积法

当贵液含金大于 $10\text{g}/\text{m}^3$ 时, 可采用电积法从贵液中回收已溶金, 该方法工艺简单, 投资小, 处理效果也能满足生产要求, 得到的沉积物(阴极脱落物)稍加处理即可熔炼铸锭。因此, 最近几年国内外均有报道。

在以石墨或不锈钢做阳极、钢棉或碳纤维做阴极的电解池中, 在两极间加上3伏左右的电压, 即可使金氰络合物中的金还原并沉积在阴极表面或附近。



在阳极, 氰化物被氧化为氰酸盐:



除了金银还原下来外, 银、铜等也会以单质或沉淀物形式沉积在阴极附近。使电积后贫液中上述组份浓度明显降低, 某试验项目用电积法处理贵液产生的阴极沉积物组成见表3-4。

表3-4 电积法处理贵液所得阴极沉积物多元素分析

沉积物组成	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe	CaO	SiO ₂ 等
占沉积物重量百分比	2.4	1.36	25.96	8.28	27.61	1.48	4.9	28.01

3. 2 高浓度含氰废水的来源

上节已介绍过, 含氰废水的性质由氰化原料—精矿或矿石的特性所决定。与所用的氰化工艺有关, 对于以精矿(硫精矿、金精矿、铜精矿)为氰化原料的氰化厂, 由于精矿中伴生矿的含量相对比原矿中伴生矿含量要高得多, 因此在氰化过程中氰化钠耗量必然大, 废水中硫氰化物含量高达1000mg/L以上, 仅此一项就消耗氰化钠1kg/t以上, 而铜等消耗的氰化物更多。一般精矿氧化物耗量在6~15kg/t。因此废水中氰化物浓度最高达2300mg/L。由于回收已溶金的方法不同, 废水组成尤其是锌浓度相差很大。这类氰化厂的最大特点就是氰渣可以做硫精矿出售给硫酸厂, 不必处理含氰化物废渣。

3. 2. 1 精矿氰化—锌粉置换工艺

浮选产生的含金精矿金品位达20~200g/t, 经浓密机脱药或再进行细磨后, 矿浆浓度调节到36~42%, 达到氰化要求, 加入石灰乳和氰化钠溶液进行浸出, 浸出时间一般为18~48小时, 在浸出过程中, 保持浸出液pH值在10~11.5范围内, 并且向矿浆中鼓入空气以提供浸出必要的溶解氧。浸出作业结束后, 利用浓密机(一般用三层浓密机)对浸出矿浆进行逆流洗涤, 把已溶金从矿浆中洗出, 得到的含金溶液称贵液, 一般大约为浸出液体积的2~3倍, 洗出已溶金的矿浆—氰尾送沉淀池中, 沉淀出氰渣(含水10~20%), 可作为硫精矿出售给硫酸厂, 澄清水返回洗涤工段或氰化工段; 也可以用过滤机过滤氰尾, 将滤饼出售给硫酸厂, 滤液返回洗涤或氰化工段重新使用。贵液经脱氧、加入醋酸铅和锌粉进行锌粉置换, 金沉积在锌粉上, 用板框过滤机过滤回收单质金, 所得滤液含金很低(<0.03mg/L), 称作贫液。一部分用于洗涤工段, 另一部分可用于氰化工段, 剩余贫液送废水处理工段。处理后排放。

由于大部分氰化厂的精矿来自本厂浮选工段, 精矿以50%~60%的矿浆浓度进入氰化工段, 因此浸出过程仅加入少量调浆水, 所以贫液用于氰化工段做调浆水的当数量很少, 只能用于洗涤工段, 造成贫液过剩, 故贫液必须外排以解决水平衡问题。至少要排出精矿带入水的55%, 即精矿带入水与氰渣带出水之差。一个处理精矿55t/d的氰化厂, 至少要外排21.7m³/d的贫液才能达到水平衡。

仅从水的平衡考虑, 大致如此, 实际上由于精矿中伴生矿的不断溶解, 锌粉置换过程不断地产生锌氰络合物, 贫液的多次循环使用, 使浸出液、贵液中有害于金溶解和置换的组份浓度越来越高, 为了不降低金的总收率, 必须把贫液的一部分排放掉, 补充一部分新水调浆, 以维持金收率的稳定。可见所需外排的废水实际上还要大些。根据我国一些氰化厂的实践, 日处理55吨精矿的氰化厂贫液排放量约60~120m³/d, 伴生矿含量越高, 排放量越大, 这是一个最基本的规律。为了提高金的收率, 减少杂质的影响, 一些氰化厂采用两浸两洗的流程。

由于二段浸出时用水调浆, 浸出液中影响金浸出的组分含量有很大降低, 金的浸出率提高。

近年来由于过滤机性能不断提高, 有些氰化厂不但采用过滤机过滤氰尾, 还使用过滤机代替浓密机进行洗涤作业。

为了降低废水处理量, 有的氰化厂采用过滤甚至干燥精矿的办法, 以降低精矿带水量, 这样水的平衡就得到了解决, 当进入氰化工段的精矿含水量降低到15%时, 由于氰渣含水约15%, 那么如果精矿中伴生矿含量较低, 影响金收率的杂质较少时, 就不必外排废水, 这样水全部循环使用, 不需要废水处理设施, 事实上由于杂质在系统中不断积累, 不可能不影响金的收率, 故这种过滤

精矿的方法只能把外排水压缩到最低限度, 不可能从根本上解决废水外排。废水外排不仅是为了解决氰化系统水不平衡问题, 更重要的是解决影响金收率的杂质 (Cu、Zn、As、Sb等) 的积累问题, 废水外排量, 杂质积累少, 金的浸出和置换效果好, 但处理废水的费用增加, 这一矛盾应很好地解决。一些精矿氰化—锌粉转换工艺产生的废水组成见表3-5。

表3-5 一些精矿氰化—锌置换工艺产生废水的组成

矿别	CN ⁻	SCN ⁻	Cu	Pb	Zn	Fe	SiO ₂	Mg	As	Au	Ag
A	520	800	294	9.0	139	2.07	95	0.27	0.008	0.045	0.63
B	576	1223	357	10.4	102	—	800	—	—	—	—
C	2128	2800	958	—	268	440	—	—	—	—	—
D	1060	900	692	—	260	—	—	—	—	0.02	0.046
E	1100	850	200	—	180	—	—	—	—	0.03	—
F	4245	2370	1165	11.6	993	510.5	—	—	—	—	—

3. 2. 2 精矿氰化—炭浆工艺

精矿氰化—炭浆工艺的氰化条件与3. 2. 1节相似。只是不采用洗涤 / 浓密机或过滤机进行浸出矿浆的固液分离, 而是采用活性炭逆流吸附已浸出矿浆中的已溶金, 然后把载金炭送解吸电解车间解吸再生。含金很低的氰尾经沉淀或过滤机过滤得到氰渣出售。滤液也可循环使用, 利用率也由矿石中伴生矿含量和精矿含水量决定, 一般也需要处理一部分滤液 (或澄清液)。日处理30t精矿的氰化厂, 约处理25m³/d。

某氰化厂采用该工艺产生的浸出液, 氰尾滤液组成见表3-6。

表3-6 某精矿—氰化炭浆工艺浸出液、氰尾滤液组成

废液名称	组成及浓度 (mg/L)			
组成	CN ⁻	SCN ⁻	Cu	Fe
浸出液	1500~2400	700~1300	450~950	5~25
氰尾滤液	700~1500	700~900	250~650	5~25

可见铜在炭吸附工艺中被吸附较多, 硫氰酸盐也有降低, 由于该工艺不用锌粉, 废水中锌不会高, 故这类废水循环率可适当提高。

如果氰渣不能出售, 必须送尾矿库存放, 那么废水处理工段所要处理的是废矿浆, 废水处理难度大些。

3. 2. 3 精矿氰化—贵液直接电积工艺

精矿氰化—贵液直接电积工艺的浸出条件与前两种工艺相似, 浸出后, 用洗涤浓密机或过滤机进行固液分离, 得到贵液。贵液直接采用电沉积法回收金, 贫液大部分循环使用, 少部分经处理排放, 氰渣出售。这种废水含锌量来自矿石, 一般含量不会高。由于电积过程会使铜等有害于金浸出的杂质沉积下来, 因此, 贫液循环使用时, 对金的回收率影响较小。当处理精矿粉时, 估计不需要贫液外排, 这将是该工艺的优越处之一。

除上述三种产生高浓度含氰废水的氰化提金工艺外, 还有采用精矿氰化—树脂矿浆工艺的试验报导, 由于树脂对金的选择性饱和容量以及洗脱过程复杂等原因, 估计这种工艺在经济上不会有竞争力, 而且, 解吸过程使用的硫氰酸盐或硫脲不可能避免地要进入废水中, 这两种还原性化合物将影响废水处理。

3. 3 中等浓度含氰废水的来源

原矿 (氧化矿、混合矿、硫化矿) 以及精矿烧渣 (除铜、铅后) 一般伴生矿物含量很低, 金品位 (除烧渣外) 一般也不超过20g/t。因此, 浸出过程氰化物的消耗不大, 一般在0.6~4kg/t范围, 自然废水中氰化物浓度要低, 一般不超过500mg/L, 通常在150~300mg/L范围。由于回收已溶金的方法不同, 废水中

杂质含量也不一样,最明显的是锌,如不采用锌粉置换法,锌含量极低,产生这类废水之氰化工艺的另一特点是所处理的废水主要是氰尾,由于氰渣(除烧渣外)无利用价值,一般均排放尾矿库堆放,故不过滤氰尾。为了降低含氰废水的处理量,在矿石中杂质含量允许的条件下,有的氰化厂采用浓密机把氰尾进行一次洗涤,把含氰化物的澄清液循环使用。底流进行去毒处理。其原则有两条,一是水平衡,二是杂质的积累程度以不影响金收率为限。

3.3.1 全泥(原矿)氰化—锌粉置换工艺

全泥氰化—锌粉置换工艺流程与精矿氰化—锌粉置换工艺大体相同。磨到一定细度的原矿经浓密机浓缩,然后调浆到浸出所需的矿浆浓度(33~42%),进行氰化浸出,浸出后,利用浓密机进行液固分离,也称逆流洗涤或逆流倾析,得到的含金溶液称贵液,用锌粉置换法回收已溶金,产生的贫液用于洗涤和浸出,剩余部分混入含已溶金很少的氰尾中进行处理。该工艺所需处理的主要是废矿浆—氰尾,由于大部分矿山将氰尾浓度控制在50%左右,故氰尾数量为处理矿石重量的一倍。加上混入的贫液量,一座处理能力为50t/d的氰化厂处理废水(以矿浆浆形式)量至少70m³/d。一般在100~150m³/d范围,当所处理的矿石组成较简单,影响金收率的杂质较少时,贫液利用率大些,相应废水(浆)处理量就小些。

近年来,对于易过滤的矿石,有的氰化厂采用了用过滤机过滤氰尾,回收滤液用于浸出的方法,一则可以回收氰化物,二则使废水处理时氰化物绝对量降低,减少处理费用,至少能利用多少氰尾中的溶液,主要由氰化系统水量平衡情况决定,如果采用在磨矿系统加入氰化物浸出剂的工艺,废水循环率就高,如果采用在浸出槽加氰化浸出剂的工艺,那么过滤氰尾就没有意义。因为此时连贫液都很难全部利用。

当处理难浸矿石时,也有的氰化厂采用两浸两洗工艺。精矿烧渣氰化—锌粉置换工艺与原矿氰化—锌粉置换工艺十分相似,氰化钠的耗量也很接近,产生的废水(贫液、废矿浆)氰化物含量也在中等范围内,故把这一工艺也在这里加以介绍。焙烧的目的有时不仅是除硫,还可除砷、锑等有害于浸出的杂质,烧渣在氰化浸出前,一般要用硫酸溶液浸出铜、用氯化钠溶液浸出铅,然后中和、浓缩,进行氰化浸出,由于铜等杂质均被除去,氰化物的用量从精矿直接浸出(假设可浸性好)的8~15kg/t,降低到3~6kg/t,废水中杂质浓度也与全泥氰化—锌粉置换工艺产生的废水组成相近。烧渣氰化工艺的一个特点是氰尾可以选出铁精矿出售或做熟料售给水泥厂,因此所需处理的废水可能仅是部分贫液,由于贫液含杂质比较低,循环利用率较高,处理量不会大。

某些全泥氰化—锌粉置换工艺产生的废水(包括矿浆澄清液)组成见表3-7。

表3-7 某些全泥氰化—锌粉转换工艺废水组成

废水名称	废 水 组 成 含 量(mg/l)						
	CN-	SCN-	Cu	Zn	Fe	Pb	As
贫液	185~217	120~150	64~175	74~110	5~18.9	0.84	—
某氰尾澄清液	63	58	35	49	15	—	—
某贫液	450	—	35	66	1.5	—	—
某贫液	200~260	26.3	6.0	100~158	6.0	6~50	0.1~2.4
某贫液	310	856	75	30			

3.3.2 全泥氰化—炭浆工艺

全泥氰化—炭浆工艺适用于从含泥量高的矿石中提取金银,全泥氰化—锌粉置换工艺由于必须进行液固分离才能获得贵液,当遇到含泥量高的矿时,由于沉降效果差,液固分离十分困难,该工艺难以使用,而炭浆工艺却不采用液

固分离, 直接把活性炭加入矿浆中吸附其中的已溶金, 由于工业上均采用矿浆流动与炭流动方向相反的逆流吸附, 载金炭的品位较高, 尾矿浆—氰尾澄清液含金一般小于 0.1mg/L , 金的回收率较高。该工艺不产生贫液, 所需处理的废水为氰尾(废矿浆), 一般组成较简单, 含量也低, 一个采用CIP工艺, 处理量为 50t/d 矿石的氰化厂, 废水(浆)处理量约 $70\sim 100\text{m}^3/\text{d}$ 。

为了降低氰化物的总处理量, 减少处理成本, 有的氰化厂用浓密机对氰尾进行固液分离, 澄清液用于氰化浸出, 浓密机底流加清水调浆后再处理。炭吸附金的过程对杂质有很好的吸附作用, 因此干扰金收率的杂质不会过度积累, 这种使一部分废弃氰化物循环使用的办法在技术上、经济上都比较可行。

3.3.3 全泥氰化—树脂矿浆工艺

不易进行液固分离的矿石, 除采用炭浆法外, 还可以采用离子交换树脂从矿浆中回收已溶金, 称树脂矿浆工艺(RIP)。这种工艺的另一个优点是抗有机物污染, 如黄药、黑药、2#油等, 对活性炭的活性影响较大, 另外, 无机物可溶性硅酸盐, 钙盐对活性炭的活性也有影响, 但对树脂的影响很小。这种工艺在我国已有应用, 由于从树脂上洗脱金的方法不同, 目前有两种工艺。

如果不考虑树脂洗脱金及再生过程产生的废液, 该工艺产生的需要处理的也是氰尾—矿浆, 与CIP工艺是相同的, 其澄清液组成含量可能低于CIP工艺, 这是由于树脂吸附选择性好坏所决定的。

树脂矿浆法与炭浆法的另一个不同在于, 树脂吸附金过程会向浸出液中释放阴离子, 如 OH^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 SCN^- , 而活性炭不能, 因此, 树脂矿浆法可能不宜采用废水(氰渣过滤液或浓密机逆流)循环使用的工艺。

树脂的洗脱剂有硫脲和硫氰酸盐, 不论采用哪种, 都不可避免地进入废矿浆处理工段, 由于两物质均是还原性物质, 而且硫脲可能致病, 这给废水处理带来了麻烦。如果这两种物质进入水体, 将对水生物产生毒害作用, 当硫氰酸盐浓度较高时, 饮用时对人也有害, 硫脲还会与铜等络合, 使尾矿库排水铜不易达标。

3.4 低浓度含氰废水的来源

产生低浓度含氰废水的氰化工艺主要是堆浸工艺, 从七十年代开始发展起来的技术, 堆浸提金大部分采用原矿(一般为低品位氧化矿)堆浸—贵液炭吸附工艺, 最近几年也有采用原矿堆浸—贵液直接电积工艺这两种工艺十分相似的是, 含金溶液—贵液经过炭吸附柱或电积后, 不但回收了金, 还使其中的杂质除去了一部。这对于贫液循环使用是极为有利的, 又由于堆浸原料—原矿组成一般很简单, 因而贫液均一直使用到堆浸工作完成, 所产生的废水量一般为堆浸矿石量的 $1\sim 2\%$, 但堆浸后的废渣(石)也必须处理。

3.4.1 堆浸—炭吸附工艺

对含金品位较低($\text{Au}<3\text{g/t}$)的易浸矿石, 可采用堆浸法提取黄金, 首先把采出的矿石破碎到一定粒度, 然后堆放在铺设不透水底层的场地上, 在矿石堆上部用喷淋方式喷洒浸出液, 收集含金的渗出液—贵液, 用活性炭吸附柱吸附已溶金, 贫液循环使用。

虽然以前, 也有用锌丝或锌粉置换法回收金的, 但现在普遍采用的是活性炭吸附法当堆浸完成后, 把贫液送废水处理工段处理, 处理后的废水再喷淋到堆浸矿堆上, 把渗出液再送废水处理工段, 这样反复处理, 直到氰化物达标。

当处理混合矿或原生矿(硫化矿)时, 废水中某些组分含量可能很高, 处理这种废水成本较高。

3. 4. 2 原矿堆浸—贵液直接电积工艺

当贵液金含量达10mg/L以上时, 不必用炭吸附, 可直接用电积法回收金, 贫液返回使用, 在电积过程中, 铜、锌等杂质也被沉淀一部分, 贫液循环, 对金的浸出无不良影响, 这种提金工艺由于不设炭吸附和解吸电解设施, 投资小, 处理成本低。所产生的废水和废渣与原矿堆浸—炭吸附工艺相同。

除上述两种产生低浓度含氰废水的工艺外, 一些全泥氰化厂(包括炭浆厂)由于采用氰尾浓密或过滤, 澄清液或滤液返回氰化工段使用的工艺, 所要处理的废矿浆含氰化物可能也在30~60mg/L范围, 其它杂质也较少, 也可以划归低浓度含氰废水之列。

3. 5 含氰废水的处理与排放

3. 5. 1 污染物的分类

工矿企业排放的污染物分为两类, 第一类污染物是指能在环境或动植物体内蓄积, 对人体健康产生长远不良影响者, 含有此类有害污染物质的污水, 不分行业和污水排放方式, 也不分受纳水体的功能类别, 一律在车间处理设施排出口取样, 这类物质有汞、镉、铬、砷、铅、镍和苯并(a)芘。第二类污染物指其长远影响小于第一类的污染物质, 在排污单位排出口取样, 第二类污染物除汞氰化物外还有pH值、色度、挥发物、悬浮物、生化、化学需氧量、石油类、动植物油、硫化物、氨氮、氟化物、磷酸盐、甲醛、苯胺类、硝基苯类、阴离子合成洗涤剂、铜、锌、锰。

3. 5. 2 氰化物的排放标准

氰化物是毒性很大的化学品, 不论氰化厂建在城市还是偏远山区, 都必须严格按照国家环保局制定的排放标准控制其排放浓度具体见表3-8、表3-9, 排放标准规定的排放浓度是指利用其所规定的监测方法所测出的浓度。如地面水、饮用水、渔业水质中氰化物含量是指总氰化物含量, 即用GB-8486-87测定出的浓度, 这与工业废水排放标准中氰化物最高允许浓度不同, 后者是指用GB-8487-87测定出的可释放氰化物浓度, 这一点必须明确, 否则数据没有可比性。其差别见表3-10。例如, 加拿大环保部门规定氰化物的外排最高允许浓度是2.0mg/L一些人认为比我国的排放标准严格, 其实不然, 它指的是总氰化物, 而我国排放标准中指的是可释放氰化物。这是两个概念。也就是说, 一种废水可释放氰可能低于0.5mg/L, 但其总氰化物含量可能远大于2.0mg/L, 两者之差的那部分氰化物虽然在自然水体中并不能释放出游离出氰化物, 但在酸作用下(如果酸)或光照射时就会使人畜中毒, 因此, 提到氰化物浓度时必须注明监测方法, 否则不易比较。

表3-8 地面水中氰化物允许最高含量 (mg/L)

分类	I类	II类	III类	IV类	V类
总氰化物含量≤	0.005	0.05	0.2	0.2	0.2

表3-9 氰化物最高允许排放浓度 (mg / L)

标准分级	一级标准	二级标准	三级标准
易释放氰化物浓度	0.5	0.5	1.0

备注: 三级标准是指外排水排入城镇下水道并进入二级污水处理厂的污水。

渔业水质要求总氰化物含量不大于0.005mg/L。

饮用水质要求总氰化物浓度不超过0.05mg / L。

地面水中乙腈最高允许浓度为5.0mg / L。

车间空气中氰化氢(氰氢酸)的工业卫生允许浓度0.3mg / m³。

表3-10 测氰方法与各类氰化物的回收率

氰化物回收率 (%)	测氰方法	可释放氰化物	总氰化物
$(\text{CN})_2$ 、HCN、 CN^-		100	100
$\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$		100	100
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$		100	100
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$		100	100
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$		100	100
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$		—	98.5
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$		—	97.9
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$		—	96.3
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$		—	100
$\text{Au}(\text{CN})_4^-$		—	7.7
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$		—	2.6

注：— 表示未查到试验结果，回收率接近零。

3.5.3 处理含氰废水方法

据不完全统计，处理含氰废水的方法有二十几种，如果根据处理后氰化物的产物来分类，可分为三大类型，破坏氰化物，转化氰化物为低毒物和回收氰化物的方法。破坏氰化物的方法有氯氧化法、二氧化硫—空气法、过氧化氢氧化法、活性炭催化氧化法、臭氧氧化法、电解法、高温分解法、吹脱曝气法、微生物分解法、自然净化法。转化氰化物为低毒物的方法有内电解法、铁盐沉淀法、多硫化物法。回收氰化物的酸化回收法、离子交换法、电渗析法、乳液膜法、铜盐或锌盐沉淀法、废水或贫液循环法。这些方法有些已经用于工业生产，有些还处于试验室研究阶段。

黄金行业常使用的处理含氰废水的方法有氯氧化法、酸化回收法、二氧化硫—空气氧化法、过氧化氢氧化法、自然净化法。前些年还有使用锌盐沉淀法和亚铁盐沉淀法的，由于效果差，产生的废渣难处理，会造成二次污染，现已被淘汰。我国主要使用氯氧化法和酸化回收法，近几年开始使用二氧化硫—空气氧化法和萃取回收法。

各种处理方法具有自的适用范围，在选择时应认真对待，不可盲目照搬，在以下各章我们分别详细介绍处理含氰废水的各种方法。

4 氯氧化法

利用氯的强氧化性氧化氰化物,使其分解成低毒物或无毒物的方法叫做氯氧化法。在反应过程中,为防止氯化氰和氯逸入空气中,反应常在碱性条件下进行,故常常称做碱性氯化法。氯氧化法于1942年开始应用于工业生产,至今已有六十多年了,因此,该方法比较成熟。

4.1 氯氧化法的特点

4.1.1 氯氧化法的优点

1) 氯氧化法是一种成熟的方法,在工艺设备等方面都积累了丰富的经验。

2) 不少氰化厂用氯氧化法处理含氰废水能获得较满意的效果,氰化物可降低到0.5mg/L甚至更低。

3) 氰酸盐能进一步水解,生成无毒物。

4) 硫氰酸盐被氧化破坏,废水毒性大为降低。

5) 有毒的重金属生成难溶沉淀物,排水含重金属浓度达符合国家规定的排放标准。

6) 如果废水中含砷,氯把三价砷氧化为五价砷,进而形成更难溶的砷酸钙而除去。砷可达标。

7) 氯的品种可选择,其运输、使用比较为人们所熟悉。

8) 既可用于处理澄清水也可用于处理矿浆。

9) 既可间歇处理,也可连续处理。

10) 工艺、设备简单,易操作。

11) 投资少。

4.1.2 氯氧化法的缺点

1) 处理废水过程中如果设备密闭不好, CNCI 逸入空气中,污染操作环境。

2) 不能破坏亚铁氰络物和铁氰络物中的氰化物,也不能使其形成沉淀物而去除,故总氰有时较高,尤其是处理金精矿氰化厂贫液时,由于贫液含铁高,可释放氰化物很难降低到0.5mg/L以下。总氰化物含量更高。

3) 当用漂白粉或漂粉精处理高浓度含氰废水时,由于用量大,废水中氯离子浓度高,与铜形成络合物,使铜超标。

4) 排水氯离子浓度高,使地表水和土壤盐化、水利设施腐蚀。

5) 氯离子浓度高时使钙、镁大量溶解,废水从尾矿库渗漏出来后,污染地下水,使地下水中钙、镁、氯浓度大为增高,严重地影响水的功能,严重时不能饮用、不能灌溉农田。

6) 处理尾矿浆时,如尾矿含硫较高,可能造成氯耗大为增加。

7) 氯系氧化剂尤其是液氯的运输和使用有一定的危险性,因氯泄漏造成的人畜中毒、农田及鱼塘受危害的事故在其它行业时有发生。

8) 属于破坏氰化物的处理方法,不能回收废水中任何有用物质。

9) 近年来氯产品价格上涨,处理成本高。

正因为这些原因,一些发达国家在利用二氧化硫—空气法等其它方法取代氯氧化法。

4.2 氯系氧化剂

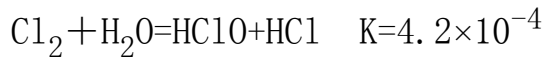
在水溶液中能释放出 HClO 、 ClO^- 、 Cl_2 的药剂均属于氯系氧化剂。其中 HClO 、 ClO^- 、 Cl_2 称为有效氯,也称活性氯。氯系氧化剂的纯度均以含的有效氯(换算成 Cl_2 的量占总量的百分比来表示。常见的氯系氧化剂有液氯、漂白

粉、漂粉精、次氯酸钠溶液和二氧化氯。

4. 2. 1 液氯和氯气

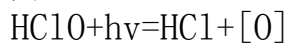
氯的英文名称是Chlorine, 分子式 Cl_2 , 分子量70.906。在常温常压下为黄绿色气体, 液化后为黄绿色透明液体, 有强烈的刺激性臭味, 毒性很强, 具有腐蚀性和氧化性, 液氯(Liquid Chlorine)的密度为1.47, 熔点 -102°C , 沸点 -34.6°C 。氯气密度为3.21, 是空气的2.45倍。气化热 62kcal/kg (36°C), 易溶于水、碱溶液, 二硫化碳和四氯化碳。在常温下, 氯气被加热到 $0.6\sim 0.8\text{Mpa}$ 或在常压下冷却到 $-35\sim 40^\circ\text{C}$ 时就能液化。

氯气的化学性质很活泼, 溶于水后, 一部分生成盐酸和次氯酸, 另一部分仍以氯分子形式存在。

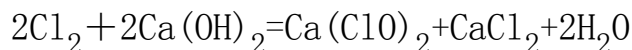
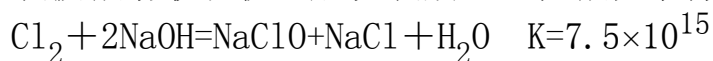


在 25°C 时, 氯在水中的总溶解度为 0.091mol/L , 其中以 Cl_2 形式存在的 0.061mol/L , 以 HClO 形式存在的 0.03mol/L 。

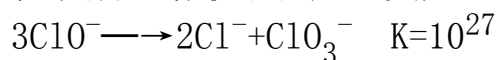
在紫外光作用下, 次氯酸及其盐可分解为盐酸和新生态氧, 具有很强的强化能力:



氯被碱溶液吸收生成次氯酸盐, 在碱性条件下, 反应超于完全:

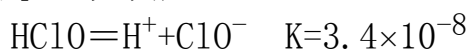


次氯酸盐溶液不稳定, 受光照会发生歧化反应:

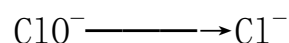
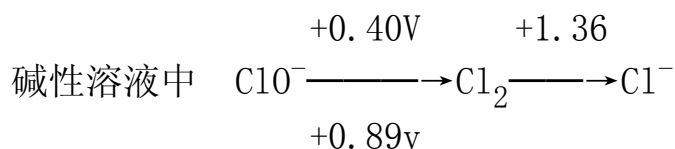
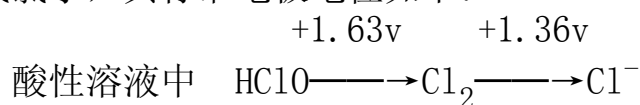


常温下该反应很缓慢, 当温度高于 75°C 时, 反应很快。生成的氯酸盐有毒, 排水中不准超过 0.02mg/L 。因此, 应避免这个反应发生。

在次氯酸盐溶液中, 有效氯主要以 ClO^- 和 HClO 两种形式存在, 其平衡由溶液的pH值决定:



次氯酸和其盐是强氧化剂, 被还原后, 氯的氧化数由+1价变为-1价, 形成氯子, 其标准电极电位如下:



可见, 氯在酸性条件下氧化能力强。

氯气由电解食盐水生产。我国多采用立式隔膜电解槽, 当直流电通过盐水溶液时, 在阳极上产生氯气, 在固体铁阴极上产生氢气, 阴阳两极之间由于装有多孔性石棉或聚合物制成的隔膜, 把产生的两种气体分离开。氯气经净化、压缩、冷冻即成为液氯。生产一吨液氯耗食盐1.7t、电耗2800kwh、硫酸消耗15kg、盐酸100kg、水 40m^3 。液氯产品指标如下:

组成 Cl_2 O_2 CO_2 N_2 H_2O
 含量 99.5%~99.8% 400~500ppm 300ppm 500ppm 15~20ppm
 有关氯的数据见表4-1、表4-2、表4-3。

表4-1液氯蒸汽压与温度的关系

液氯温度(℃)	-34.5	-30	-20	-10	0	10	20	30	40	60	80	100
饱和蒸汽压(atm)	1	1.21	1.81	2.60	3.64	4.96	6.57	8.6	11.14	17.59	26.24	37.46

表4-2氯在水中溶解度与温度的关系(1atm绝对条件下)

溶液温度(℃)	10	15	20	25	30	35	40
Cl_2 (g/L)	9.972	8.495	7.293	6.413	5.723	5.104	4.59

表4-3氯在水中的浓度与其平衡分压关系(g/L)

温 度	Cl_2 分压(mmHg)							
(℃)	5	10	30	50	100	150	200	300
20	0.438	0.575	0.973	1.21	1.773	2.27	2.74	3.19
30	0.424	0.553	0.873	1.106	1.573	1.966	2.34	2.69

液氯用设计压力为2MPa的钢瓶装运, 充装量不得大小1.25Kg/L。钢瓶漆成草绿色, 用白色标明“液氯”字标。钢瓶外部应有明显“有毒压缩气体”标志。工业使用的液氯钢瓶分500Kg、1000Kg两种规格。液氯钢瓶应贮存在阴凉干燥通风的库房、库温不超过35℃。防止日光直射, 远离火种、热源, 库房保持干燥以防钢瓶锈蚀。不得与液氨、易燃压缩气体、自燃物、金属粉末、有机物、松节油共贮, 贮存时钢瓶应戴安全帽, 应认真检查钢瓶阀门是否漏气, 库房有无氯臭。如无法修复, 应将漏气钢瓶搬出库房, 浸入石灰乳中吸收漏出的氯, 以防污染。搬运要轻装轻卸, 防止钢瓶摩擦撞击, 装车时安全阀帽应向外排在一面。钢瓶应套橡胶防撞圈。炎热季节应在早晚阴凉时搬运。发生火灾时, 可用水或雾状水扑来。立即在附近钢瓶移开, 若无法移开时, 应在钢瓶上浇水冷却, 扑火人员应戴防毒面具。

4. 2. 2 漂白粉和漂粉精

漂白粉(Bleaching Powder)、漂粉精(Calcium Hypochlorine)的主要成份均为 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, 有效成份的分子量142.99。两者均为白色粉末, 具有极强的氯臭, 有毒! 在常温下不稳定, 易分解放出氧气。水解成次氯酸会使次氯酸钙氧化成氯酸钙。加入热水或升高温度以及日光照射均使分解速度加快。加入酸则放出氯气。

在潮湿空气中或遇水、乙醇均会分解。漂白粉和漂粉精均具有很强的氧化性, 与有机物、易燃物混合, 能发热自燃, 受热遇酸分解甚至发生爆炸, 突然加热到100℃也可能发生爆炸, 由于具有强氧化性, 对金属、纤维等物质产生腐蚀、对镍、不锈钢等也产生腐蚀。

漂白粉不宜久存, 其有效氯含量迅速降低。漂粉精的存贮时间可长些(200天不变质)。应存贮于干燥的库房内, 库房内温度在30℃以下。与易燃、易爆、有机物、酸类、还原剂隔离存放。搬运、使用时要戴防护用品, 沾污皮肤时用清水冲洗, 失火时用水、砂、泡沫灭火器扑救。

漂白粉和漂粉精均由氯气和石灰乳反应制得。其质量标准见表4-4和表4-5。

表4-4漂白粉国家标准

指标名称 一级 二级 三级

有效氯含量 ($\text{Cl}_2\%$)	\geq	32	30	28
有效氯与总氯量之差 (%)	\leq	3	4	5
游离水含量 (%)	\leq	5	6	7
沉降率 (ml)	\leq	400	400	400

表4-5漂粉精质量规格

指标名称		一级	二级
有效氯含量 ($\text{Cl}_2\%$)	\geq	65.0	60
氯化钙含量 (%)	\leq	9.0	10.0
水份含量 (%)	\leq	1.5	1.5
饱和水溶液有效氯含量 (%)	\geq	13.0	12.0

4. 2. 3 次氯酸钠及其制备

次氯酸钠 (Sodium Hypochlorite) 分子式 NaClO , 分子量 74.44。白色粉末, 极不稳定。工业品是无色或淡黄色的液体, 俗称漂白水, 含有效氯 100~140g/L。次氯酸钠易溶于水, 溶于水后生成烧碱及次氯酸, 次氯酸再分解生成氯化氢和新生氧, 新生氧的氧化能力很强, 所以次氯酸钠也是强氧化剂。次氯酸钠易水解, 故不宜久存。其稳定度受光、热及重金属阳离子和 pH 值的影响, 具有刺激性气味, 且伤害皮肤。

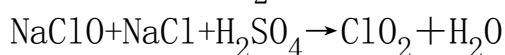
次氯酸钠的制法有两种, 一种是用氢氧化钠吸收氯气制得, 其有效氯含量一级品为 13%, 二级品为 10%。另一种方法是直接电解含盐水制备。其设备称做次氯酸钠发生器, 在我国已成系列产品。例如 DJX 系列次氯酸钠发生器, 其规格有 DJX-1000、DJX-3000、DJX-5000 三种产品。以 DJX-1000 为例, 每小时产生 1000g 活性氯, 所用盐水 NaCl 浓度 3~4%, 产生的次氯酸钠溶液有效氯浓度约 0.5~1%, 生产每 kg 氯气 (折合成氯气) 电耗约 6~10kwh, 氯化钠消耗为 5~7 kg, 水耗 150kg。可见, 成本比购买液氯高 OVT 数倍。次氯酸钠发生器用涂钉钛管做阳极, 但腐蚀仍然较大, 频繁地更换部件使操作受到影响, 成本上升。另外, 次氯酸钠发生器价格也很高, 难以和其它方法竞争。

4. 2. 4 二氧化氯及其生产方法

二氧化氯 (Chlorine dioxide), 红黄色气体, 具有不愉快的臭味。分子式 ClO_2 , 分子量 67.45。沸点 11°C , 熔点 -59°C , 对光不稳定。日光下分解, 有强氧化作用, 会发生爆炸。在 100 ml 水中溶解度为 0.3g (25°C)。溶于碱溶液而生成次氯酸及氯酸盐。溶于四氯化碳。

二氧化氯有两种生产方法较为常见, 一种是化学法, 使用硫酸、氯酸盐和食盐进行化学反应生产二氧化氯的水溶液, 另一种是电解食盐的碱性水溶液来生产 ClO_2 气体。

化学法生产 ClO_2 水溶液的化学原理如下:



其药剂消耗及生产成本如下 (以生产 24kg ClO_2 为单位):

药剂	氯酸钠	氯化钠	硫酸	电力
用量 (kg)	50	35	200	20kwh
单价 (元/kg)	6.0	1.8	1.0	0.5 (元/kwh)
金额 (元)	300	63	200	10

生产 24kg ClO_2 的总成本为 573 元。

折合成每生产 1kg ClO_2 成本为 23.87 元, 或每生产 1kg Cl_2 9.2 元。可见, 此

种方法生产 ClO_2 的成本很高, 根本无法与使用液氯的成本相比。黄金矿山不宜于用 ClO_2 做氧化剂处理含氰废水。

4. 2. 5 氯中毒及其急救知识

低浓度的氯气可引起眼和上呼吸道刺激症状, 如流泪、流涕、喷嚏、咽痛、干咳等, 一般治疗或休息数日后可痊愈。接触空气中较浓的氯气, 上述症状会加剧。吸入高浓度氯气时, 有咳血、胸闷、发生肺水肿、昏迷和休克, 可因喉部、支气管生成痉挛和水肿造成窒息。严重时刺激神经造成猝死。

长期接触低浓度氯气, 可引起支气管炎和支气管哮喘, 眼结膜炎、牙齿发黄, 皮肤暴露部位有燃灼发痒感, 且往往发生皮疹或疱疹。皮肤接触液氯会引起灼伤, 使皮肤呈白色或灰黄色, 轻度充血, 重得可发生水疱, 甚至组织坏死。

车间空气中最高容许浓度为 $1\text{mg} / \text{m}^3$ 。

急救:

- 1) 立即将患者移至新鲜空气处, 安静保暖, 保持呼吸道通畅, 必要时输氧。
- 2) 眼、鼻、皮肤损害时, 可用 2 % 碳酸钠溶液或生理盐水洗涤, 并用可的松眼药水滴眼。
- 3) 较重患者立即送医院急救。
- 4) 患有鼻炎、支气管炎、肺气肿、支气管哮喘的患者, 不宜从事氯的作业。

4. 2. 6 预防氯中毒的措施

氯的毒性较大, 有关氯的环境保护指标和工业卫生标准如下:

地面水不得检出氯。

工业场所(车间)允许最高浓度 $1\text{mg} / \text{m}^3$ 。

居民居住区一次监测不得超过 $0.1\text{mg} / \text{m}^3$, 日平均浓度不得超过 $0.03\text{mg} / \text{m}^3$ 。

必须严格氯的作用、管理制度, 确保人身安全和环境不受污染, 具体措施介绍如下:

1) 一切生产和使用氯的设备和管道阀门, 应绝对密封, 并有充分的措施防止氯外泄。

2) 干燥的氯气和液氯对铜、铝没有腐蚀性, 但氯的水溶液对一般金属除金、铂和银外都有很大的腐蚀作用。因此, 使用液氯瓶时, 应严防水通过加氯设备进入氯瓶内。玻璃、陶瓷不受氯水腐蚀, 一般塑料和橡胶与氯水接触也会产生一定的腐蚀作用且易老化, 故使用这两种管道、零件时应定期更换。

3) 液氯在液氯瓶内存在着氯液平衡, 随着温度的升高, 瓶内气体量增大, 压力升高。因此当外界温度高时, 应采取向氯瓶喷淋冷却水等办法降温。如果氯瓶内压过高, 引起限压阀自动打开, 虽然避免了氯瓶爆炸, 但造成氯外泄, 污染环境, 使人畜中毒甚至死亡。

4) 由于氯的危险性, 当氯瓶大量泄漏不能制止时, 必须及时处理, 可把整个氯瓶放入水池中或石灰乳池中, 让氯气溶解在水中。

5) 由于氯气比空气重, 当氯气泄漏时, 在低洼处会积累, 同时, 在人嗅不到气味的浓度下(尤其是经常接触氯气的人员)就可对人产生损害。所以在设计中一方面把加氯机房和工作间隔开, 另一方面在加氯机房低点设定期排气装置。防止氯气积累。

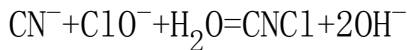
6) 当直接使用氯气处理废水时, 未被吸收的氯气必须经碱溶液吸收。防止污染大气。

4.3 氯氧化法反应机理

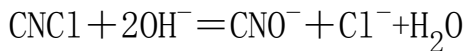
由于氯氧化法的反应条件不同, 废水组成不同, 发生的化学反应也不尽相同。研究氯氧化法的反应机理对于降低氯耗、提高处理效果、防止二次污染、降低处理成本有重要意义。

4.3.1 氯与氰化物的反应

氯与氰化物的化学反应视氯加入量不同有两种结果, 当控制反应条件尤其是加氯量一定时, 氰化物仅被氧化成氰酸盐, 称氰化物的局部氧化或不完全氧化:



生成的CNCI在碱性条件下水解:

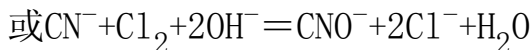
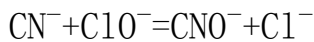


反应速度可按下式计算:

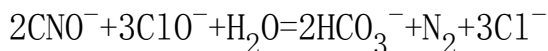
$$-\frac{d[\text{CNCI}]}{dt} = k[\text{CNCI}][\text{OH}^-]$$

k为反应速度常数, 可从图4-1中查到。在pH 10~11, 10~15分钟CNCI即可水解完毕。pH 11时, 只需1分钟。温度对CNCI水解的影响见图4-1, pH值与CNCI水解速度关系见图4-2, 温度对水解的影响见图4-3。

当加氯量增加时, 氰化物首先被氧化为氰酸盐:



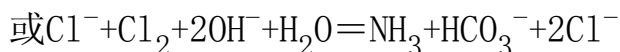
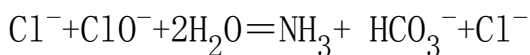
生成的氰酸盐又被氧化为无毒的氮气和碳酸盐, 称为氰化物的完全氧化, 该反应是在局部氧化的基础上完成的:



(pH<1时10~30分钟)

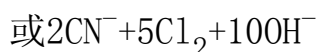
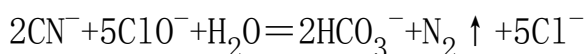
生成的碳酸盐随反应pH值不同存在形式也不同, 当pH值低时, 以CO₂形式逸入空气中, 当pH值高时, 生成CaCO₃沉淀。

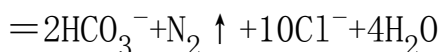
综上所述, 氯氧化法可把氰化物氧化成两种产物, 氧化成氰酸盐时称氰化物的局部氧化, 氰酸盐在pH 6~8时水解生成氨和碳酸盐; (该反应需1小时左右的时间, 一般在尾矿库内完成)。总反应式如下:



该反应理论加氯比Cl₂ / CN⁻ = 2.73 (重量比, 下同)。

氯把氰化物氧化成氮气和碳酸盐的反应称为氰化物的完全氧化反应, 其总反应式如下:





该反应理论加氯比 $\text{Cl}_2 / \text{CN}^- = 6.83$, 处理 1 kg 氰化物比不完全氧化反应多消耗氯 4.1 kg / kg CN^- 。

氰化物的不完全氧化和完全氧化之界限并不十分明显, 当加氯比刚好满足氰化物不完全氧化需要时, 残氰往往不能降低到 0.5 mg/L, 因此必须加入过量的氯, 此时, 氰化物虽降低到 0.5 mg/L, 但氰酸盐也被氰化一部分, 反应进入了完全氧化阶段。氯浓度与氰化物的氧化程度之关系见图 4-4。

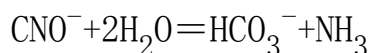
为了节约氯, 人们进行了多种尝试, 试图仅靠不完全氧化反应使氰化物达标, 但目前尚无结果。实验表明当调节反应 pH 值在 6~8.5 范围内, 实际加氯量比较低, 可比完全氧化时节氯 30%, 而且氰达标。但必须解决 CNCI 逸出问题, 加氯量不变时, 反应 pH 值与残氯含量的关系见图 4-5。

4. 3. 2 氯与硫氰化物的反应

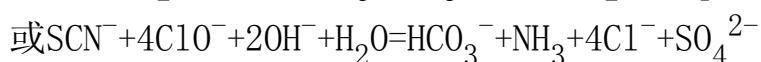
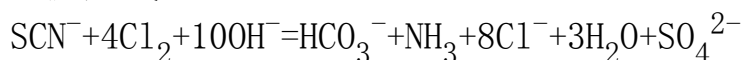
黄金氰化厂废水往往含硫氰化物, 有时甚至很高, 硫氰化物、氰化物、氰酸盐的还原顺序如下:



利用氯氧化法处理废水时, 硫氰化物必然先于氰化物被氧化。在碱性条件下, 硫氰化物的氧化分解与氰化物类似, 也分为两个阶段, 即不完全氧化阶段和完全氰化阶段。不完全氧化阶段的产物是硫酸盐和氰酸盐:

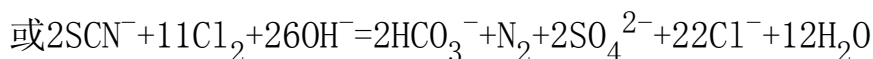
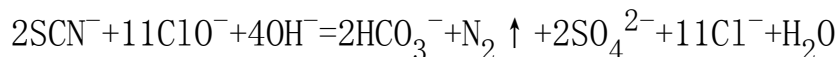


总反应式:



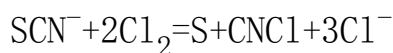
加氯比 $\text{Cl}_2 / \text{SCN}^- = 4.9$, 可见硫氰化物不完全氧化耗氯比氰化物不完全氧化时多。

硫氰酸盐完全氰化生成物硫酸盐, 碳酸盐和氮。也是在不完全氧化的基础上进行的, 总反应式:

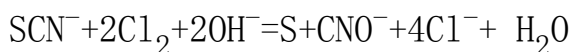


理论加氯比 $\text{Cl}_2 / \text{SCN}^- = 6.73$ 。与氰化物完全氰化时十分接近。

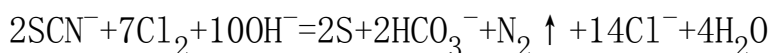
处理含硫氰化物和氰化物的废水时, 如果控制氰化物处于不完全氧化阶段, 硫氰化物也处于不完全氧化阶段。如果控制氰化物完全氧化, 硫氰化物亦然。这是因为两者的不完全氧化产物均是氰酸盐。硫氰化物的氧化使总氯耗有很大的增加, 为此, 人们探索减少硫氰化物消耗氯的途径, 认为, 在酸性反应条件下, 将发生如下反应:



反应完成后, 调节 pH 值 6~8, CNCI 水解, 总反应如下:



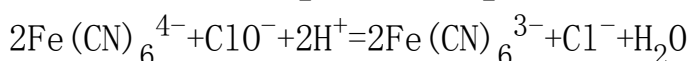
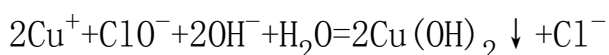
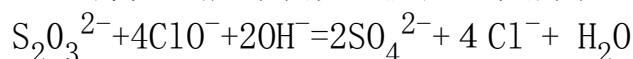
这个反应的加氯比 $\text{Cl}_2 / \text{SCN}^- = 2.45$, 与碱性条件下不完全氧化时加氯比 $\text{Cl}_2 / \text{SCN}^- = 4.9$ 相比, 减少一半。而且产物中硫磺在氯浓度不太高时并不再发生氧化反应, 故硫氰化物的完全氧化反应加氯比也明显降低。



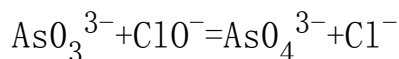
理论加氯比 $\text{Cl}_2 / \text{SCN}^- = 4.28$, 节氯效果十分明显。近年来国内有人研究出酸性氯化法, 其节氯原理大致如此。

4. 3. 3 氯与废水中其它还原性物质的反应

除硫氰化物外, 氰化厂废水中还有硫代硫酸盐, 亚硫酸盐、硫化物、亚铜(以 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 形式存在)、亚铁(以 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 形式存在)等, 其中, 前三种化合物的含量均折算成硫代硫酸盐 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 含量, 这是分析方法所决定的。这些物质也能与氯发生反应, 其方程式如下:



理论加氯比分别为: $\text{Cl}_2 / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2.54$, $\text{Cl}_2 / \text{Cu}^+ = 0.56$, $\text{Cl}_2 / \text{Fe}^{2+} = 0.64$, 但 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 一般不会氧化成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 。另外, 如果废水砷浓度较高, 砷氧化成高价砷也会消耗氯:



加氯比 $\text{Cl}_2 / \text{As} = 0.95$ 。

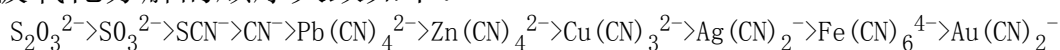
计算氯氧化法的药耗, 也应该把这些物质的氧化考虑进去。

4. 3. 4 废水中各种还原性物质的氧化顺序

无论是化学反应还是相变化, 都需要从两个基本方面来研究, 既要研究反应的可能性, 又要研究反应的速度即实现这一可能性所需的时间。关于反应的方向限度或平衡问题, 是反应的可能性问题, 这是化工热力学数据, 另外, 电离常数、络合物稳定常数、难溶物的浓度积都是热力学常数。根据这些数据, 我们能够了解反应或变化是否向某个方向进行, 但是, 仅了解反应是否可能是不够的, 还必须知道反应的速度, 例如, 从电极电位看, H_2 和 O_2 很容易反应生成水, 但常温常压下, 如果不引燃, 其反应速度是极慢的。因此, 要全面了解某个化学反应是否可用于工业, 必须在研究化学热力学的基础上研究反应的速度—化学动力学。如果化学热力学研究证明, 反应可以进行, 但实际上速度很慢, 还要研究动力学, 以找到提高反应速度的途径, 如提高反应温度, 增加压力, 改变反应物浓度, 调节pH值、加催化剂。

含氰废水中的还原性物质的氧化还原电极电位均小于氯的氧化还原电极电位, 因此, 从热力学角度讲, 是有可能被氯氧化的。那么反应速度如何呢? 实践证明, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 AsO_3^{2-} 、 SCN^- 和 CN^- 均能在短时间内(30分钟)完成与氯的反应, 废水中有少量活性氯存在($\text{Cl}_2 \geq 5\text{mg/L}$), 反应就能进行, 然而废

水中的氰化物不仅以游离氰化物 (CN^- 和 HCN) 形式存在, 还以 $\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 等络离子形式存在, 络合氰化物一般不象游离氰化物那么容易被氯氧化, 其难易程度一方面取决于络氰离子的稳定常数, 另一方面取决于中心离子是否能被氧化 (变价金属), 而且氧化后是否仍与氰形成稳定的络合物。以 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 为例, 由于铜易从 +1 价被氧化为 +2 价, 尽管 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的络离子稳定常数较大, 但二价铜不能与氰离子形成稳定的络合物, 所以 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 还是很容易被氧化, 结果 +1 价铜变为 +2 价铜, 氰化物被氧化。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 则不然, 由于其稳定常数比较大, 一般有效氯浓度低或反应温度低时不易被氧化, 当强化反应条件使 +2 价铁被氧化为 +3 价时, 由于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 仍十分稳定, 所以氰离子并不解离, 也不氧化。各种物质被氧化分解的顺序大致如下:



其中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的氧化是指它氧化为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 并不是其配位离子 CN^- 的氧化。 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的氧化指铜和氰离子均被氧化。

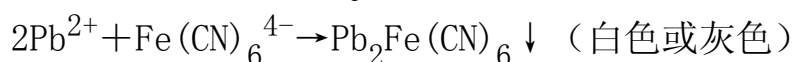
在含氰废水中, 加入足够的氯而且 pH 值适当时, 上述反应的速度很快, 加入氯后, 几乎立刻出现 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 兰色, 这说明, 排在 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 之前的络合物已被分解。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的氧化较慢, 在化工生产中, 常采用提高反应温度的办法加快其反应速度。从我们的处理目的出发, 该反应最好不发生, 因此反应速度慢也是好事。

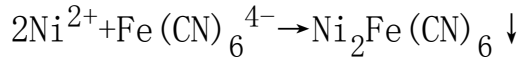
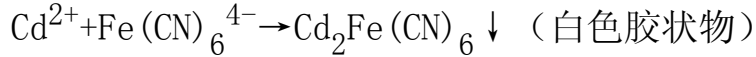
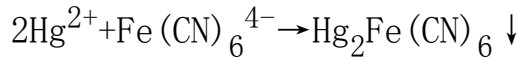
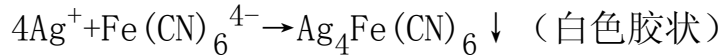
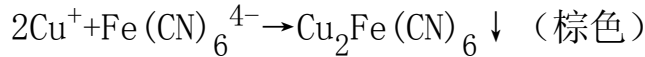
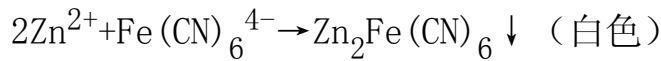
了解了含氰废水中各种物质的反应顺序的问题。我们就不难解释当废水中加入氯气时发生颜色变化的原因, 以反应 pH 值从 7 降低到 5 时的加氯过程为例, 反应开始时溶液呈灰白色, 这是 Pb、Zn 的氰络物离解出 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 生成沉淀物所致, 稍过几分钟, 溶液变棕红色, 这是由于 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 解离出 Cu^+ 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 生成棕色沉淀所致。再过数分钟, 溶液变为黄绿色, 这是亚铁氰化物氰化为铁氰化物进而与 Cu^{2+} 生成 $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 沉淀所致。余氯低时, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 不氧化, 溶液不会出现黄绿色。如果反应 pH 值高于 10, 由始至终, 我们仅能观察到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的蓝色。

4. 3. 5 废水中重金属的去除机理

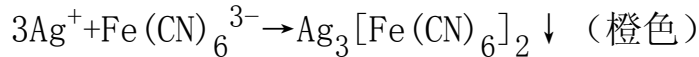
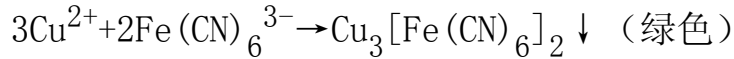
废水中重金属铜、铅、锌、汞及贵金属金、银等均与氰络合物形式存在, 在氯氧化法处理过程中, 除亚铁、铁的氰化物、金的氰络物未被破坏, 其它重金属及其均被解离出来, 并在适当的 pH 值条件下, 通过下列反应以沉淀物形式从废水中分离出来, 在通常状况下, 经过自然沉降的废水中, 各种重金属含量均能达到国家规定的工业废水排放标准。

一. 重金属与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 生成沉淀物

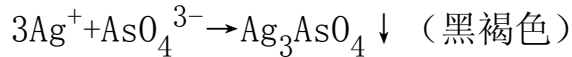




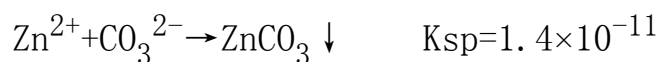
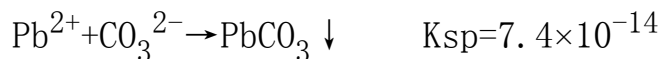
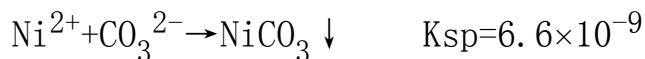
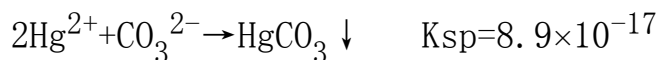
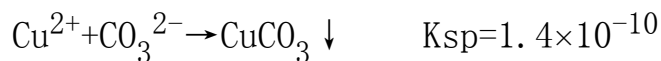
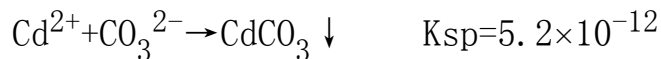
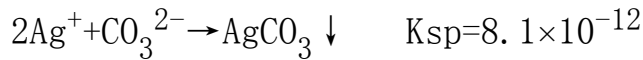
二. 重金属与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 形成沉淀物



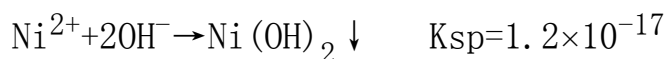
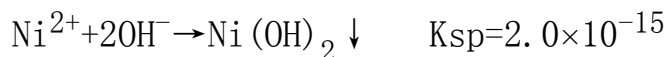
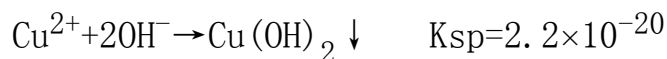
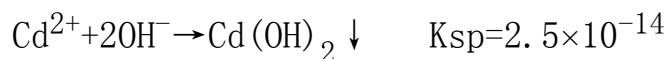
三. 重金属与砷酸盐生成沉淀物



四. 重金属与碳酸盐形成沉淀物

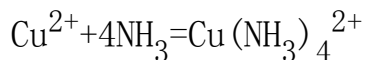


五. 重金属与氢氧化物形成沉淀物



在理论上, 沉淀形成所需的pH值可由溶度积求出, 但由于盐化效应, 估差甚大。由于废水组成不同, 能与重金属阳离子生成沉淀物的各种阴离子也不同, 具体生成什么沉淀物, 要由废水阴离子和重金属阳离子含量和所生成各种沉淀物溶度积大小决定。

氰酸盐的水解产物氨大部分逸入空气中, 少量存在于废水中可能会和能形成氨络物的重、贵金属离子进行下述反应:



除铜外, Ag^{+} 、 Ni^{2+} 也会发生类似反应, 但废水在尾矿停留时间较长, 氨会被去除, 这种现象并不严重, 在排水中重金属不会超标。

4. 3. 6 氰氧化法药剂消耗量估算

氯氧化法需要氯和石灰两种药剂, 氯的消耗可以根据氰化物和硫氰化物完全氧化反应以及其它物质的氧化进行理论估算, 其公式如下:

完全氧化理论氯耗: $W_t = 6.83C_1 + 6.73C_2 + 2.54C_3 + 0.95C_4 + C_5$

部分氧化理论氯耗: $W_p = 2.73C_1 + 4.9C_2 + 0.56C_3 + 0.95C_4 + C_5$

式中 C_i 浓度为g/L或 kg/m^3 。某组分浓度低时, 可忽略。

C_1 : 氰化物浓度

C_2 : 硫氰化物浓度

C_3 : 铜浓度

C_4 硫代硫酸盐浓度 (包括亚硫酸盐浓度)

C_5 反应后余氯浓度。一般可按 $0.1 \sim 0.3 \text{ kg}/\text{m}^3$ 计算。

处理全泥氰化炭浆厂废水 (浆) 时, C_2 、 C_3 、 C_4 均可忽略。总氯耗仅用 CN^- 浓度决定。 C_4 对大部分氧化厂来说可忽略。氰化厂的实际氯耗 W 在控制好反应条件时可降低到理论估算值 W_t 的 $70\% \sim 85\%$, 但均大于 W_p 。不同的废水组成尤其是 SCN^- 浓度对节氯效果影响很大。

$W_p < W < W_t$

石灰耗量不太容易估算, 它与废水的组成及氯的种类有关, 废水中重金属需石灰提供 OH^- 形成沉淀, 反应的产物为酸性物质, 需石灰中和, 反应的类型也影响石灰耗量。因此, 难以用一个准确的公式估算出石灰的耗量。

当使用漂白粉、漂粉精时, 不需要石灰, 仅使用氯气时需石灰, 其耗量根据工业实践约为氯耗量的 $2 \sim 2.5$ 倍。

$W_{\text{CaO}} = (2 \sim 2.5) W (\text{kg}/\text{m}^3)$

4. 4 氯氧化法的二次污染

氯氧化法处理含氰废水过程中, 由于操作控制和设备问题, 产生剧毒的氯化氰气体; 为了使氰化物降低到 $0.5 \text{ mg}/\text{L}$, 必须加入过量的氯, 致使处理后废水中存在余氯, 由于加氯尤其是加入漂白粉、漂粉精或次氯酸钠这些含有效氯低但氯离子浓度高的药剂, 使外排水中氯离子浓度达 $0.5 \sim 15 \text{ kg}/\text{m}^3$; 由于氰酸盐水解生成氨, 排水中含有一定数量的氨。这就是氯氧化法产生二次污染的四大因素。如何避免或尽可能减少二次污染, 是该处理方法深入研究的方向。

4. 4. 1 氯化氰

在用氯氧化氰化物和硫氰化物的过程中, 氯化氰是反应的中间产物, 这种物质沸点仅 13.6°C , 在水中溶解度又低, 如果反应的pH值低于 8.5 , 氯化氰的分解速度降低, 那么在敞口反应器中, 氯化氰就会释放出来。污染操作场所。解决办法有两种, 一是提高反应pH值, 一般pH值大于 9.8 即可。二是采用封闭反应器,

图4-6 余氯浓度与残余氰化物浓度的关系

使 CNCI 慢慢水解, 或被碱液吸收水解。氯化氰水解速度与温度pH值前面已讲过, 不再赘述。

4. 4. 2 余氯

为了降低出水氰含量, 必须使废水残余的氯保持一定浓度, 称为余氯。根据实践经验, 当 $\text{CN}^- \leq 0.5 \text{ mg}/\text{L}$ 时, 余氯至少 $50 \text{ mg}/\text{L}$ 。参见图4-6。如果废水中含亚铁氰化物, 余氯必须更高才能使氰化物达标。因此, 有的废水要求余氯在

50mg/L以上, 含铁更高的废水不适用氯氧化法, 否则, 即使再加氯氧化物也不会达标。余氯高时, 废水即使在尾矿库自净一段时间, 余氯也不会全部消失。美国的一项研究指出, 氯同水中的泥炭等有机物起反应生成氯仿(三氯甲烷), 氯仿的含量同膀胱癌、结肠癌和直肠癌有很大关系。如果含余氯的废水进入水体, 就会造成水污染, 消除余氯的方法有三种, 其一是向废水中加入亚硫酸盐, 使余氯还原成氯离子。其二是进入尾矿库的其它废水由于含还原性物质, 与余氯反应使之还原, 这种方法使用较多; 尽管常常不是从消除余氯的目的出发。第三种方法是尾矿库自然净化, 此时余氯主要是在紫外线作用下生成氯气和氯离子。也有少量逸入大气。去除效果受气候影响大, 不易反应完全。在处理废水过程中, 一定要把余氯控制在最低限度, 以防止污染, 减少氯耗。

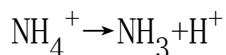
4. 4. 3 氯离子

氯离子是难与其它常见物质形成难溶沉淀物(银除外)的阴离子, 故废水中的氯离子难以通过经济、有效的方法去除, 在处理含氰废水过程中, 必须加入数倍于氰化物的氯, 其产物绝大部分是氯离子, 以处理含氰化物100mg/L的废水为例, 排水氯离子浓度根据所使用的是液氯、漂白粉、漂粉精和次氯酸盐(电解食盐废水产生)分别为0.5~1.0、0.6~1.5、0.3~0.85、5~10kg/m³。当废水氰化物浓度增加时, 废水中氯离子浓度成正比增加, 尤其是使用含盐电解产生次氯酸钠工艺时, 废水中氯离子浓度极高。漂白粉因活性氯降低引起加量增加, 使废水中氯离子浓度增加。废水中氯离子对水利设施有较大腐蚀性, 而且不能灌溉农田。氯离子渗入地下水中, 使水质恶化, Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻含量增加, 不能饮用。

氯离子进入水体是氯氧化法的致命缺点。

4. 4. 4 氨

氰酸盐水解生成氨(NH₃、NH₄⁺)和碳酸盐。氨在水中产生下边电离平衡:



$$K = 5.8 \times 10^{-10} \quad (25^\circ\text{C})$$

$$K = 1.14 \times 10^{-10} \quad (5^\circ\text{C})$$

水中氨浓度与pH、温度关系见图4-7。由图可知, pH值、温度越高, 水中的氨以NH₃形式存在的比例越多, 毒性也就越大, 尤其废水中存在氰化物时, 其协同作用使毒性又有所增加。当NH₃和CN⁻分别为0.7和0.1mg/L时, 在156分钟内可导致鱼类死亡。而废水中仅含0.1mg/L的CN⁻或0.7mg/L的NH₃时不会使鱼致死。氨对一些鱼类24~96小时的半致死浓度LC₅₀在0.32~2.92mg/L。氨对鱼类的96小时致毒浓度为0.3mg/L。

氰化厂废水处理过程产生的氨数量有限, 考虑到逸入大气一部分以及在水中的硝化作用, 排水氨浓度不会太高(<25mg/L), 至今尚未见氨污染的报导。

4. 5 碱性氯化法工艺

氯氧化法处理含氰废水按反应的pH值不同分为两类, 即碱性氯化法和酸性氯化法。前者可使用各种含氯药剂, 在pH10以上进行除氰反应, 已有五十余年的应用历史了。近年来, 我国黄金行业又研究出具有节氯特点的酸性氯化法, 把氰化物的部分(局部)氧化反应控制在pH值小于3的条件下。目前我国至少有两个氰化厂使用酸性氯化法, 从经济和技术角度考虑, 酸性氯化法使用液氯为佳。本节介绍广泛使用的碱性氯化法。

4. 5. 1 碱性氯化法工艺特点

碱性氯化法工艺也分两种,一种是控制反应pH值在9~11,使废水中氰化物降低到0.5mg/L,而不考虑氰化物的氧化产物是什么,或者说,把反应控制在氰化物不完全氧化(局部氧化)阶段,(在尾矿库内,氰酸盐因废水pH下降而水解)。一些行业称之为碱性氯化法一级处理工艺,我国黄金行业几乎全部采用这种工艺,另一种是在不同的pH值条件下,第一步使氰化物在碱性条件下氧化为氰酸盐,第二步使氰酸盐氧化为氮气和碳酸盐,彻底消除氰化物的毒性。我国引进的炭浆厂原设计就是这种工艺,前一种工艺简单、氯耗小,后一种工艺较复杂,氯耗大。

4. 5. 2 碱性氯化法设备

碱性氯化法工艺装备主要由反应槽、pH值调节设备、加氯设备和检测仪表构成。

一. 反应槽

为了使反应物混合均匀,尤其是处理矿浆时,防止矿浆沉淀,反应器均为搅拌槽。当向反应槽加入氯水、漂白粉、漂粉精、次氯酸钠时,反应槽为敞开式即可。一般不采取特殊的防腐措施。氯水一般加入反应槽中心桶内以利迅速与废水混和,故中心桶和搅拌器轴应采用防腐措施。反应槽搅拌速度只要满足固体不沉积即可,转速低有利于节电。

当氯以气体形式加入反应槽时,应采用全封闭式反应槽,反应废气经排气管导入吸收装置,吸收 CNCl 、 Cl_2 、 HCN 后排放。吸收液注入反应槽即可。这种反应槽及配套的废水处理设施要求防腐。

从反应动力学角度研究,我们在碱性氯化法工艺中采用的是全返混式反应器,为了使氰化物降低到0.5mg/L以下,在总反应时间或反应槽有效容积一定的条件下,采用几个小体积反应槽串联要比采用一个大容积的反应槽要好得多。一般矿山采用二台反应槽串联。由于氯氧化氰化物的反应速度较快,反应器数量超过3台没有多大意义。多年实践证明,有的废水(浆)无论增加反应时间还是氯加量也不能使氰化物降低到0.5mg/L,这是由于废水中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 存在所产生的影响。并非反应器有效容积不够。但如果废水含锌、铝足够使 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 沉淀时,氰化物可降低到0.5mg/L,当然,这种作用不一定发生在反应槽内,很可能是在尾矿库内完成的,在尾矿库内废水pH值降低,有利用这种反应进行。尾矿库也是反应器,只不过容积很大。反应产生的氰酸盐的一部分也是在尾矿库内水解的。因此,尾矿库的几何形状、结构对废水处理也起很大作用,江水面积大的尾矿库较理想。

二. pH值调节设备

pH值调节设备有给料机、制乳槽、搅拌槽(中和槽)、流量计、调节仪表、一套碱性氯化法装置可能只用上述设备的几种。在我国,目前还没有成功地使用pH值调节仪表的先例。

当然可直接用石灰乳调节反应pH值,此时只用给料机即可,设备很简单,优点是操作方便,劳动强度低,节约水,不必处理石灰渣,缺点是将石灰直接混入废水,石灰不会迅速水解形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,影响pH值的调节效果,增大石灰加量,出水pH值易超高,因此直接加石灰时,应设混合槽,使石灰在废水中乳化。然后再进入反应槽。直接加灰的另一缺点是在空气潮湿地区,石灰粉可能结块,给料机产生堵塞。

使用石灰制乳的氰化厂较多。制乳工艺有两种,一种是连续加水,间歇加灰(每小时1~2次)。其缺点是石灰乳浓度波动大。另一种是采用两台制乳槽轮换作业,交替使用,虽然石灰乳浓度稳定,但操作不方便,而且这两种制乳工艺均要处理积累于制乳槽底部的灰渣,较为麻烦,也有采用球磨机与螺旋分级机联合制石灰乳的,虽效果好,但投资大,占地面积大,成本高。无论采用哪种制乳方法,加石灰乳的管线都容易产生堵塞,为此,有采用泵循环石灰乳进行加石灰乳作业的,虽解决了堵塞问题,但成本增加,投资增加。比较简单的办法是利用较高的流速(石砵灰乳管径小、管线短、弯头少且光滑),并用球阀调节流量,也可在石灰乳管线易堵处(阀门处等)加定时疏通装置,其介质可以是压力水也可是压缩空气,这种办法效果好,投资小。

采用石灰乳调节pH值时,不必设中和槽石灰乳与废水的混合位置可以设在废砵水进入反应槽前的管道中或反应槽内。石灰乳浓度一般为10%~20%。

我国黄金氰化厂废水处理设施尚未采用pH值检测、调节仪表,一般靠pH试纸检查反应pH值。由于石灰乳在废水中并非全部溶解,一部分还以 CaO 、 Ca(OH)_2 固体存在,当试纸与废水接触时,纸条往往分两种颜色段,不易确定哪段为正确的pH值。影响pH值的调整。由于检测频率低,常常逸出 CNC1 污染操作环境。

三. 加氯设备及操作

采用漂白粉或漂粉精时,无论加入固体干粉还是乳液,其设备都与加灰设备相似。当使用次氯酸钠时,可使用流量计计量;使用液氯时,有三种加氯方式,一种是把氯气直接加入反应槽,其设备有气化装置(蛇管加热器)、计量装置、氯化装置可采用电或水做热源;最好采用石灰乳吸收氯气,再把次氯酸钙注入到反应槽的工艺,其优点是反应过程中不易逸出 CNC1 ,而且石灰消耗小,节省水,易于控制。常用的一种加氯方式是加氯水于反应槽中,首先,液氯被气化,然后经计量被吸入水中,形成氯水,再加入废水中。普遍采用的制备氯水的设备是自来水厂使用的加氯机。为达到一定的氯浓度,加氯机给水加入和水量必须合适。加氯机给水可以是贫液也可以是新鲜水。采用敞开式反应槽时,用贫液制氯水时会增加 CNC1 逸出的可能性。因此大部分氰化厂用新鲜水加氯,加氯机给水压力不应小于0.2MPa,水量一般为氯气重量的50倍。水量过大一方面浪费新鲜水,另一方面减少了反应槽的处理能力。

直接加入氯气于反应槽内,需要气体处理设备,以免反应废气(CNC1 、 HCN 、 Cl_2)污染环境。在加氯过程中,氯瓶应放在磅称上,由磅称测出的重量变化推断加氯量并估计瓶内剩余的氯量。当瓶内气压降低到0.5MPa时,停业加氯,以防加氯机水倒灌到氯瓶内引起氯瓶腐蚀。冬季应对氯瓶喷淋温水,以提高供氯蒸发所需热量。

氯气管道必须经常检查,发现操作场所有氯气味时,应检查管道、阀门等是否漏气,使用氨水涂抹管道的方法检查漏气处比较实用,因为氯气与氨生成白雾,易于发现。对漏点应谨慎处理。以防漏加重,必要时,应停止加氯,进行彻底地修复。

为了使氯连续、平稳地加入反应器,应同时使用几台加氯机并连加氯或同时使用几只氯瓶加氯,当更换某只氯瓶时,由于其它氯瓶仍然工作,保证了加氯量的稳定。

加氯间应设低位排风机,定时排风,并配备防毒面具,更换氯瓶时或发生泄漏氯事故时,应带防毒面具进入污染区进行工作,而且必须有人监护。

四. 检测仪器

可通过几种途径了解反应进行的程度,加氯量是否足够、残氰是否达到要

求, 第一种是测定反应后废水中余氯含量, 根据经验, 余氯在10~50mg/L残氰即可达标。测余氰的方法有很多, 其中取样手工化学分析—滴定法和比色法均不够快速。国外用比色法在线分析仪连续测定余氯, 很理想。国内个别单位用氧化还原电位法间接测量余氯浓度, 比较方便, 使用甘汞参比电极和铂电极配合, 当电位达+300mV时, 说明余氯在10~50mg/L。由于废水组成不同, 使氰化物达标的余氯含量也不同, 上述两种检测方法必须经过实践以确定使氰达标的检测值。河套、搬其它氰化厂的经验。第二种是测定氰化物含量, 其优点是直接、准确、但测定时间长, 做为控制系统的信号尚不能满足时间要求, 国外有利用比色原理和离子选择电极原理而开发出的在线测氰仪, 据秒效果尚好, 能满足工业生产要求。

测定反应pH值的在线仪表和调节仪表在我国氰化厂有所应用, 所存在的电极结垢和石灰乳流量调节阀易堵塞的问题均妥善解决, 故氧化法装置可使用pH自控设备、pH值测定仪表。

4. 5. 3 碱性氯化法一级处理工艺

碱性氯化法一级处理工艺之目的是把氰化物浓度降低到0.5mg/L以下, 而不管生成物如何, 其特点是在整个反应过程中, 反应pH值不小于9。我国黄金行业几乎全部采用这种工艺。其反应pH值一般控制在10以上。反应条件如下:

- 1) 反应pH值控制范围 9~11
- 2) 反应时间 0.5~1.5小时
- 3) 反应槽搅拌速度 400~700RPM
- 4) 反应温度 常温

加石灰粉调pH值时, 一般设pH值调节槽, 废水在槽中停留5~10分钟, 然后进入反应槽, 反应过程中不再加石灰随着加氯及反应的进行, pH值逐渐降低到9~11。其工艺特点是容易控制, 设备简单, 操作平稳。如果加石灰乳调节反应pH, 石灰乳可直接加入反应槽, 不必设专门的pH调节槽, 可在第一槽加入全部石灰乳, 也可以分别加在各槽中, 前者容易控制, 应用较多。

仅在使用液氯时才需调节反应pH值, 使用漂白粉、漂粉精和次氯酸钠时由于本身是碱性, 不需要加石灰调节pH值。漂白粉和漂粉精可加干粉也可先制乳然后再加入反应槽, 其设备与加石灰、石灰乳设备相同。次氯酸钠经计量后即可加入反应槽。

如果直接向反应槽加氯气, 必需设废气处理设施。各反应槽排出的含HCN、CNC1、Cl₂的气体必须经碱液吸收才能排放。吸收液注入反应槽即可。

碱性氯化法一级处理装置一般设2~3台反应槽, 最后1~2个反应槽往往不加氯和石灰。以便使反应进行完全。

如果废水处理车间距尾矿库较远, 反应可在尾矿输送管道内进行, 不必设反应槽, 也有的氰化厂加氯过程在管道内完成, 而后在反应槽中继续进行反应。这些做法避免了CNC1气体的逸出, 减少了动力和投资, 因此, 处理成本降低。

较合理的碱性氯化法一级处理工艺示意图见图4-8。

4. 5. 4 碱性氯化法二级处理工艺简介

二级处理不但要求废水中氰化物降低到0.5mg/L以下, 而且

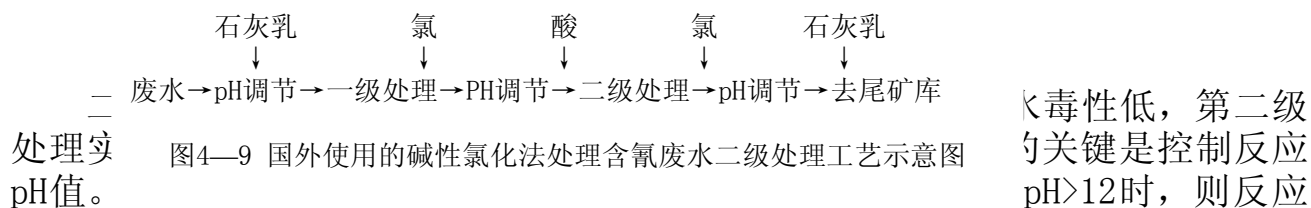
氯气→吸收←石灰乳

↓

废水→反应→去尾矿库

图4—8 碱性氯化法一级处理工艺示意图

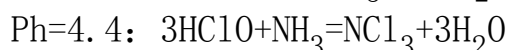
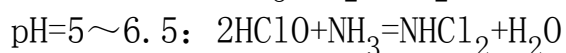
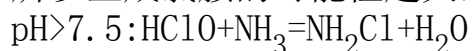
要求处理后废水中的氰酸盐全部分解, 生成无毒物, 其工艺流程示意图如图4-9。



终止, 而且同时反应还及降低的原因大致如下:

- 一. 次氯酸的氧化能力大于次氯酸根离子, 在pH值低时次氯酸的比例增大, 氧化能力增加。
- 二. 酸性条件下利于产生的碳酸盐以 CO_2 气体逸出, 促进反应向右进行。

但是, pH值过低时, 不仅 CN^- 水解产生氨, 会造成氨污染, 而且氨与次氯酸也有生成氯胺的可能性。氯胺的毒性比氨大, 反应pH值越低, 生成的氨越多, 所以生成氯胺的可能性越大, 耗氯越多。



为了节氯, 应控制第二级处理的反应pH值在6~6.5之间, 第一级处理按 $\text{Cl}_2 / \text{CN}^-$ 为2.73加氯、两级处理总加氯量稍大于 $(\text{Cl}_2 / \text{CN}^-) 6.83$ 。处理后的废水由于pH值低, 重金属含量高, 必须再提高pH值以沉淀重金属。

经过上述二级处理后, 废水氰化物含量低于0.5mg/L, 氰酸盐浓度小于5mg/L, 余氯不高于10mg/L。

二级处理工艺比较复杂、控制程度大, 药耗也高于一级处理, 而且我们也应看到, 当经过一级处理后的废水进入尾矿库后, 由于pH值不断降低, CN^- 也会不断地水解, 所生成的氨会硝解和逸入空气中, 因而不会造成氨污染, 这也是二级处理工艺在我国尚未推广的一个重要原因。

为了提高处理后排水水质, 在国外还有采用比二级处理更复杂的处理工艺的, 如在二级处理的基础上, 再用亚硫酸盐还原余氯, 以免产生氯代烃致癌物, 并把 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 以便以沉淀物形式沉淀下来。为了除去废水中的汞、金、钡等金属, 再进行活性炭吸附和离子交换树脂吸附, 其工艺示意如图4-10。

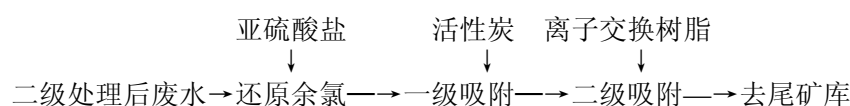
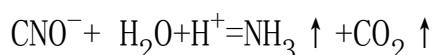
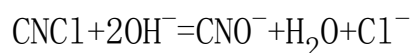
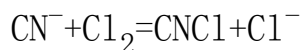


图4-10 碱性氯化法处理后的深度处理工艺

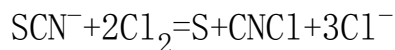
4.5 酸性氯化法机理假说

在敞开工反应器中, 进行氯氧化法化学反应时, 为了避免 CNCI 等有毒气体

逸出, 必须使反应pH值大于8.5, 一般控制在9~11范围内, 由于在碱性条件下氯以 ClO^- 形式存在, 氧化能力不如酸性条件下 HClO 强, 因此, 要使废水中氰化物氧化降低到0.5mg/L以下, 必须增加氯的投加量使余氯保持较高浓度, 但是, 在碱性条件下, 生成的氯化氰很快水解生成氰酸盐, 进而与氯反应生成碳酸盐, 因此, 要保持一定浓度的余氯以使氰化物达标, 必然使一部分氰化物完成完全氧化反应。这样, 节氯效果不明显, 试验证明, 只能使加氯量降低到完全氧化反应理论氯耗的65%, 加氯量远大于部分氧化反应理论氯耗。但是, 在酸性条件时进行氯氧化氰化物的反应, 由于生成的氯化氰不能快速分解, 而且也不能与有限浓度的氯进行完全氧化反应。故有利于把氰化物完全氰化为氯化氰的反应进行。在这一反应完成后, 氰化物含量降低到了0.5mg/L以下, 把废水pH值调高到8~9, CNCI 在半小时内水解生成 CNO^- , CNO^- 再在尾矿库内水解生成 NH_3 和 CO_2 。上述反应氯耗大为降低, 换句话说, 尽管氰化物的部分氧化理论氯耗为2.73, 但在传统的碱性氯化法工艺中无法定量实现, 常常有一大部分氰化物被完全氧化, 但是, 如果采用酸性氯化法, 保证氰化物的氧化停留在部分氧化阶段。然后通过中和使氯化氰水解成氰酸盐, 然后再水解, 从而使加氯比等于2.73或稍大于2.73:



废水中的 SCN^- 在酸性条件下, 根据试验所得到的氯耗数据推测, 发生下边反应:



由于余氯浓度有限, 生成的硫磺不再氧化, 生成的 CNCI 水解。如此, 硫氰化物的加氯比 $\text{Cl}_2 / \text{SCN}^-$ 从碱性氯化法的6.73 (完全氧化)、4.9 (部分氧化) 降低到2.45。氰化物和硫氰化物在酸性条件下与氯反应按上述方式进行, 其节氯效果十分明显。

近年来, 由于液氯紧缺、价格上涨, 促使一些黄金矿山研究降低氯耗的途径、酸性氯化法正是在这种情况下被国内专业技术人员开发出来的, 尽管没有充分的、详实的理论证明, 但根据该矿几年来的应用实践, 酸性氯化法是可行的, 节氯效果十分明显。

以该矿的情况为例, 其含氰废水为金精矿氰化—锌粉置换工艺产生的贫液和氰尾澄清水, 其组成见表4-6。

表4-6 某矿废水组成

组成成份	CN^-	SCN^-	Cu	Pb	Zn	pH
浓度 (mg/L)	575.7	1223	357	10.36	101.7	10

采用碱性氯化法处理这种废水时, 氯耗 $10 \sim 12 \text{ kg/m}^3$, 如按前边介绍的酸性氯化法化学反应计算, 其氯耗为 4.76 kg/m^3 。实践结果表明, 加氯量为 5.74 kg/m^3 , 比4.76仅多20.6%。仅为碱性氯化法氯耗的一半左右。

出于对该方法发明权的考虑, 本文中不详细介绍其工艺和设备及工艺条件。

酸性氯化法与碱性氯化法二级处理工艺相比, 只不过反应第一阶段pH值更低些, 正因为如此, 酸性氯化法只能使用液氯, 否则还需加酸。

4. 6 氯氧化法应用实例

我国大多数氰化厂采用碱性氯化法一级处理工艺处理含氰废水或矿浆。大部分氰化厂经处理后的废水在车间排放口处 $\text{CN}^- < 2\text{mg/L}$, 在外排口 $\text{CN}^- < 0.5\text{mg/L}$ 。达到国家规定的工业废水排放标准, 为保护环境做出了贡献。

下面对几个有代表性(矿石性质和废水组成)的氰化厂的碱性氯化法装置进行工艺技术方面的介绍, 由于各地药剂、电的价格不同, 实例中没有介绍处理成本, 仅对药耗等做了介绍, 并与理论药耗进行了比较, 评价实际药耗的合理性。

4. 6. 1 某氰化厂采用全泥氰化—炭浆工艺, 日处理原矿50t, 每吨矿石加氰化钠0.58kg, 含氰尾矿浆浓度30%, 液相氰化物含量110mg/L, 重金属含量极低。采用碱性氯化法一级处理工艺, 以漂白粉做氯源。加漂白粉量 2.5kg/m^3 。利用一台 $\phi 2.0 \times 2.0\text{m}$ 搅拌槽(配7.5kw电机)。处理后废矿浆在车间外排口处 $\text{CN}^- < 1.7\text{mg/L}$, 经尾矿库自净, 外排口 $\text{CN}^- < 0.5\text{mg/L}$ 。未检出余氯。

漂白粉间歇投入搅拌槽, 实际加氯比($\text{Cl}_2 / \text{CN}^-$)为8.05, 比氰化物完全氧化理论加氯比6.83仅高17.9%, 比较合理。

4. 6. 2 某氰化厂采用全泥—锌粉置换工艺, 矿石处理量为250t/d, 产生含氰废矿浆浓度50% (浓密机层流)、流量 $300 \sim 350\text{m}^3/\text{d}$, 其澄清液组成见表4-7。采用以液氯为药剂的碱性氯化法一级处理工艺进行处理。在处理前, 先把矿浆用水稀释至浓度35%, 然后采用螺旋给料机加入石灰干粉。反应在两台串联的 $\phi 2.5 \times 3.5\text{m}$ 搅拌槽内进行, 氯气以氯水形式注入到第一台搅拌槽, 反应pH值10~11。氯耗为250kg/d。第二搅拌槽出口 $\text{CN}^- < 0.5\text{mg/L}$, 余氯一般为5~50mg/L, 最高为200mg/L。偶尔由于加氯量不足或排放贫液使 $\text{CN}^- > 2.0\text{mg/L}$, 处理后的废矿浆送尾矿库自然沉降, 外排口监测数据见表4-7。

表4-7 某氰化厂废水及排水组成

废水名称	元素含量 (mg/L)							
	CN_T^-	CN_f^-	SCN^-	Cu	Pb	Zn	Fe	余氯
氰尾澄清液	175	160	70	4.01	< 0.2	62.0	8.75	—
总排口排水	—	0.024	未检出	0.035	0.075	0.22	—	未检出

该氰化厂碱性氯化法处理工艺流程如图4-11。

4. 6. 3 国内某全泥氰化—炭浆厂, 处理能力为500t/d, 尾矿浆处理量 $1054\text{m}^3/\text{d}$, 矿浆浓度39%, 其澄清液组成见表4-8。

表4-8 某矿氰尾澄清液组成

组成	CN^-	Cu	Zn	Pb
含量 (mg/L)	150~200	0.068	0.215	0.30

该氰化厂采用碱性氯化法二级处理工艺, 处理尾矿浆, 以液氯为药剂。其工艺流程见图4-12。

四台 $\phi 2.5 \times 2.5\text{m}$ 搅拌槽完成除氰反应, 配电机功率13kw。其中, 第一槽完成部分氧化反应, 其它三个槽完成完全氧化反应, 在第一槽加石灰乳调节废浆pH值为11, 随着加氯、氧化过程的进行, 废浆pH值不断下降, 最后达到完全氧化程度, 其反应pH值为7~8。氯以氯气形式加入, 因吸收不完全而从反应槽逸出的含 CNCI 、 Cl_2 的废气被氯气洗涤器—吸收塔吸收后重新排入反应槽。四个反应槽均加入氯气。其中, 第一槽和第二槽的加氯量为第三、四槽加氯量的两倍, 一级处理过程加氯量是二级处理过程加氯量的一半左右, 各槽的加氯量由

安装在各槽内的氧化还原电位计 (O. R. P) 指示确定。第一槽要求ORP值200mv; 第二槽ORP300mv; 第三槽ORP350mv; 第四槽ORP850mv。加氯时氯气的压力控制在0.14~0.18Mpa, 该矿污水处理效果见表4-9。

表4-9 某矿碱性氯化法二级处理效果 (mg/L)

处理前		车间排放口		尾矿库排口	
CN ⁻	pH	CN ⁻	Cl ₂	CN ⁻	Cl ₂
193.20	11.58	0.721	46.11	0.309	31.76

按1988年1~8月份统计结果, 氯耗为2.39kg/t矿或1.34kg/m³废浆, 据此可知, 实际氯耗比理论高16%左右。

该二级处理装置电耗3.26kwh/t (矿), 石灰8kg/t (矿), 烧碱0.58kg/t (矿), 水耗0.01m³/t (矿)。该矿存在的问题主要有:

1. 由于直接加氯电耗高, 但由于不用新水加氯, 减少了废水排放量和反应槽体积, 同时节约了氯。

2. 使用价格较高的烧碱吸收未被吸收的废气, 使成本增加。

3. 石灰加量过大, 值二级反应pH值高于8, 一般在10左右, 未达到二级处理的工艺条件, 使氯耗过大, 石灰耗量也过大。4. 6. 4 国内某全泥氰化炭浆厂, 处理能力100t/d, 产生含氰尾矿浆300m³/d, 其澄清液组成如表4-10。该矿采用以液氯为药剂的碱性氯化法一级处理工艺, 其流程见图4-13。

表4-10 某氰化厂废浆澄清液组成 (mg/L)

组成	CN ⁻	Cu	Zn	Pb	pH
氰尾液	55	1.0	0.6	0.9	8~10
车间排放口	0.47	1.0	0.3	0.7	6
尾矿库出口	0.228	0.3	0.1	0.4	6

石灰乳用Φ1.0×1.2m搅拌槽, 间歇加入石灰粉、连续加水方式制备。氯以氯水形式加入, 加氯量0.5kg/m³废浆, 石灰加量约1.5kg/m³废浆。反应分两步, 第一步在泵和管道内进行, 反应时间约5分钟, 第二步在两台串联的Φ3.0×3.0m搅拌槽中进行, 处理效果见表4-10, 余氯在车间排放口一般为30~100mg/L之间。根据实际加氯量计算, 加氯量比理论加氯量高33%, 其原因是废水氰化物浓度低, 余氯量占加氯量的比例变大; 处理更低浓度的含氰废水时, 这种现象更明显。该工艺除氰效果较好的主要原因是废水组成简单, 仅含氰化物, 其它还原性物质极少。另外, 第一阶段的反应在管道内完成避免了CNC1等有毒气体污染操作环境, 十分可取。

5 二氧化硫—空气氧化法

在一定pH值范围内, 在铜的催化作用下, 利用 SO_2 和空气的协同作用氧化废水中的氰化物, 称为二氧化硫—空气氧化法, 常简写成 SO_2 / Air 法。该方法是加拿大国际镍金属公司于1982年发明的。该公司的英文缩写是INCO, 所以也把二氧化硫—空气氧化法叫做因科法。二氧化硫—空气氧化法工艺简单, 设备不复杂, 处理效果一般优于氯氧化法(不考虑硫氰化物的毒性)、药剂来源广、处理成本尚不算高、投资少。因此, 近年来, 使用该方法的矿山已达三十多个, 我国于1984年开始研究二氧化硫—空气氧化法, 于1988年完成工业试验, 有几个氰化厂曾采用二氧化硫—空气氧化法处理含氰废水, 取得了一定的效果。

5.1 二氧化硫—空气氧化法特点

二氧化硫—空气氧化法是一种纯消耗性的处理含氰废水(浆)方法, 无经济效益, 因此, 人们常常把这种方法与氯氧化法比较。

5.1.1 二氧化硫—空气氧化法的优点

- 1) 能把废水中总氰化物(CN_T^-)降低到 0.5mg/L , 而氯氧化法仅能把可释放氰化物降低到 0.5mg/L 。
- 2) 能去除亚铁氰化物和铁氰化物, 使水质大为提高。
- 3) 去除废水中重金属的效果较好, 在车间排放口除铜有时超标外, 其它重金属均达标。
- 4) 可处理废水, 也可处理矿浆。
- 5) 所需设备为氰化厂常用设备, 投资少, 易于操作、管理和维护。
- 6) 工艺过程比较简单, 可人工控制, 也可自动控制, 均可取得满意的处理效果。
- 7) 当催化剂适量时, 反应速度较快, 可在 $0.5\sim 1.0$ 小时内完成反应。
- 8) 药剂来源广, 对药剂质量要求不高, 可利用“三废”做为 SO_2 来源。
- 9) 处理后废水组成简单, 对受纳水系影响小, 给废水循环使用创造了条件。
- 10) 即可间歇处理, 又可连续处理。
- 11) 处理成本通常比氯氧化法低, 尚可被矿山接受。
- 12) 不氧化硫氰化物、药耗低, 从处理成本方面考虑, 也可算是一个优点。

5.1.2 二氧化硫—空气氧化法的缺点

- 1) 不能消除废水中的硫氰化物, 处理含硫氰化物的废水时, 废水残余毒性大些, 因为硫氰化物的毒性是氰化物的千分之几。
- 2) 车间排放口铜离子有时超标, 但尾矿库溢流水铜不会超标。
- 3) 产生的氰酸钠水解慢, 废水在尾矿库停留时间需长些, 否则废水仍具有一定毒性。
- 4) 可能需要加催化剂铜盐—宝贵的有色金属被消耗。
- 5) 电耗高, 一般是氯氧化法的 $3\sim 5$ 倍。
- 6) 影响处理效果的因素多, 反应pH值、催化剂加量、二氧化硫加量、充气量及空气弥散程度等, 而氯氧化法仅加氯量和pH值两项。
- 7) 使用液体、气体二氧化硫时, 设备的腐蚀问题不容忽视, 催化剂硫酸铜溶液对铁的腐蚀极大, 应特别注意。
- 8) 当废水含砷时, 由于二氧化硫把砷还原为低价, 导致砷的去除率下

降, 排水砷可能超标。

9) 属于破坏氰化物的方法, 无经济效益, 废水中贵金属、重金属不能回收。

10) 反应过程如果pH值过低, 会逸出HCN和SO₂, 而且残氰高; pH值过高时, 残氰也高, 因此对反应pH值的控制要求严格。

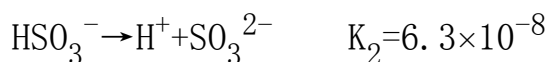
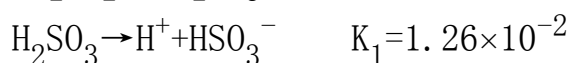
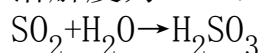
5. 2 二氧化硫—空气氧化法所需药剂

二氧化硫—空气氧化法所需药剂有石灰、铜盐、空气和含二氧化硫的药剂, 其中石灰和空气为人们所熟悉, 不再介绍。铜盐可以是硫酸铜、氯化铜, 当废水中含铜50~100mg/L (以Cu(CN)₂⁻或Cu(CN)₃²⁻存在时也是催化剂) 时, 可不加催化剂, 选择二氧化硫药剂时, 应考虑货源充足, 容易运输、价格低廉等因素, 这直接涉及到二氧化硫—空气氧化法的处理成本。含二氧化硫的药剂较多, 有气体、液体、固体之分, 下面分别介绍。

5. 2. 1 气体、液体二氧化硫

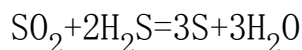
气体二氧化硫包括冶炼烟气、焙烧烟气和硫酸厂烟气等。黄金氰化厂附近往往没有产生这类气体的工厂或车间, 给利用这种二氧化硫造成了极大的限制。但采用精矿焙烧除硫、砷工艺的氰化厂具有这种有利条件, 这种氰化厂可采用二氧化硫—空气氧化法处理其含氰废水。

二氧化硫是一种易液化、有强烈刺激性气味的无色气体。分子量64.06, 熔点-72.7℃, 沸点-10.02℃, 溶于水生成很不稳定的亚硫酸, 25℃时二氧化硫在水中溶解度为8.5%, 水溶液中存在下列平衡:

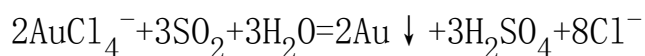


在SO₂和H₂SO₃分子中, 硫的氧化值为+4价, 既具有氧化性又具有还原性,

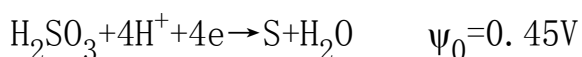
如:



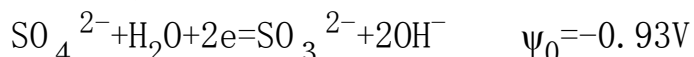
在二氧化硫—空气法中, SO₂起氧化剂的作用 (与氧协同作用), 但其机理不详。而大部分SO₂和亚硫酸及其盐做还原剂使用。如:



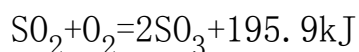
亚硫酸做氧化剂的电极电位如下:



可见, 氧化能力较弱, 尤其在碱性条件下, 亚硫酸盐具有很强的还原性:



从以上两个电极反应看, 如果说H₂SO₃还具有氧化性, 那么SO₃²⁻具有很强的还原性。尽管如此, 要想把气体SO₂氧化成SO₃, 就远不如把SO₃²⁻氧化为SO₄²⁻容易:



由此可见, 气体SO₂比SO₃²⁻氧化能力强。

气体 SO_2 经提纯、压缩制得液体 SO_2 ，是一种无色透明有刺激性臭味的液， 0°C 时比重1.43。液体 SO_2 的饱和蒸气压与温度关系见表5-1、液体 SO_2 用槽车或钢瓶装运。钢瓶标记为黑底黄色。钢瓶充气系数或容量为1.25kg/L。瓶嘴为铜制品，包装上应有明显的“有毒压缩气体”标志。搬运钢瓶时应轻取轻放，切勿激烈振荡，以免引起爆炸，钢瓶应贮于低温（ $<35^\circ\text{C}$ ），通风良好的场所，防止日晒和靠近高温物体，遇有液体漏出时，应用大量水冲洗。气体 SO_2 大多数是工厂的副产物或废气，价格低，以此做二氧化硫—空气法药剂符合以废治废的原则。液体 SO_2 价格高达每吨千元，使处理成本上升，但能远距离运输。

表5-1 液体 SO_2 饱和蒸汽压与温度的关系

温度 $^\circ\text{C}$

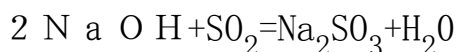
饱和蒸汽压 (Mpa)

5. 2. 2 含二氧化硫的固体药剂

含二氧化硫的药剂或者说能释放出 SO_2 或 SO_3^{2-} 的固体药剂，其中包括亚硫酸盐，焦亚硫酸盐、我们常用的是其钠盐。

一. 亚硫酸钠 (Sodium sulfite)

用氢氧化钠溶液吸收气体中的 SO_2 ，得到亚硫酸钠。



亚硫酸钠又分为无水亚硫酸钠（俗称硫氧）和结晶亚硫酸钠，前者分子式为 Na_2SO_3 ，分子量126.04，含 SO_2 50.8%，后者的分子式为 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，分子量252.15，含 SO_2 25.38%。

无水亚硫酸钠为白色结晶粉末，比重2.633，溶于水，水溶液呈碱性；微溶于醇，不溶于液氯、氨。与空气接触易氧化成硫酸钠，遇高温则分解成硫化钠和硫酸钠，与强酸接触则分解成相应的盐类而放出 SO_2 。一级品和二级品的纯度为97%、93%。

结晶亚硫酸钠为无色单斜结晶或粉末，比重1.539。溶于甘油、水、微溶于醇。 150°C 失去结晶水变成无水物。在空气中逐渐氧化成硫酸盐，其工业品纯度（ $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）为60%，折算成 Na_2SO_3 的纯度为30%。

二. 焦亚硫酸钠 (Sodium pyrosulfite、Sodium metabisulfite)

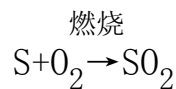
焦亚硫酸钠也叫偏重亚硫酸钠，二硫五氧酸钠、重亚硫酸钠或重硫氧。分子式 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ，分子量190.10，是用 NaOH 溶液吸收 SO_2 制得，白色或微黄色结晶形粉末或小结晶，带有强烈的 SO_2 气味，密度1.4，溶于水，不溶于醇， 20°C 和 100°C 时100ml水中溶解度为54、81.7克。水溶液呈酸性，久置于空气中则氧化成硫酸盐，与酸接触，放出 SO_2 ，高于 150°C 分解出 SO_2 。一级品、二级品纯度为含 SO_2 64%、61%。

以上固体 SO_2 药剂应贮存于干燥、阴凉的库房中，运输中避免曝晒、雨淋，不可与酸类、氧化剂共储混运。容器必须密封，以防受潮。不可储于露天，对受潮的包装要分离出去并抓紧处理。失火时，可用水、砂扑灭。

5. 2. 3 自制二氧化硫气体

如果要采用二氧化硫—空气氧化法的氰化厂附近无 SO_2 烟气和价格合适的其

它SO₂时,可自制SO₂气体,简单可行的办法是用硫磺制取SO₂气体,一台日生产200kg的二氧化硫气体发生器投资不到一万元,操作也十分简便,其成本仅为液体SO₂的四分之一、为含SO₂固体药剂价格的五分之一或更低。其化学反应如下:



也可采用含硫矿物生产SO₂,如氰渣、硫铁矿、石膏等,但设备复杂些。不过,比购买SO₂药剂便宜得多。

产生的SO₂气体经降温、除硫,就可作用,使用方法有二,一是直接把气体通入废水中,一般需要给SO₂气体加压,使用罗茨鼓风机,电耗大,二是用水或碱溶液吸收二氧化硫气体,将二氧化硫以亚硫酸或其盐的形式加入废水中,加入量易控制,操作更稳定。

5. 2. 4 二氧化硫中毒及防治

一. SO₂中毒症状

当空气中SO₂浓度1~2ppm时,人能感到SO₂对粘膜有刺激作用,500~1000ppm时人能忍受0.5~1小时,但出现病害;浓度400~500ppm时,短时间就会陷于危险状态。呼吸道粘膜出现炎症性浓肿胀疡。吸入更高浓度的SO₂时,发生喉哑、胸痛、呼吸困难等症状,并出现眼睑炎症、发疖、神志不清。

车间允许最高浓度为5ppm (15mg/m³)。

二、预防措施:

1) 有慢性咽炎、支气管炎、哮喘病、肺气肿、支气管扩张、慢性萎缩性鼻炎者不宜进行SO₂操作。

2) 设备、管道应密闭、生产场所装备局部排气设备。

3) 设备定期检修,进入高浓度SO₂场所应戴防毒面具,不要对着含SO₂溶液呼吸。

4) 废气应回收SO₂后再排放。

5) SO₂钢瓶泄漏时应浸入石灰乳中。

三、急救措施

1) 迅速使中毒者离开毒区,到新鲜空气处。

2) 重度中毒者要考虑可能有肺水肿,不能进行人工呼吸,应输氧。

3) 若有稠痰堵塞呼吸道应立即吸出,喉头水肿痉挛呼吸道堵塞者,应作气管切开术。

4) 眼睛受SO₂刺激而损伤者,可用2%NaHCO₃水溶液或生理食盐水冲洗,再滴入醋酸可的松溶液和抗菌素。

5) 鼻塞者用2%麻黄素滴鼻。

6) 皮肤受损时用大量水冲洗后,再以5%NaCO₃溶液中和或湿敷。

5. 2. 5 硫酸铜 (Copper sulfate)

常用的工业品硫酸铜是其五水盐,俗称五水硫酸铜、胆矾、蓝矾,分子式为CuSO₄·5H₂O。分子量249.5,蓝色透明三斜晶系晶体,在空气中放置时,表面风化变成白色粉末,在空气中慢慢加热至150℃变成无水盐,加热到650℃放出

SO_3 。五水硫酸铜相对密度 2.284, 易溶于水, 溶于甲醇 (10℃ 时 15.6g/100ml), 不溶于乙醇, 水中溶解度见表 5-2。

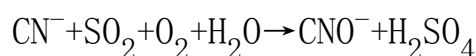
表 5-2 硫酸铜在水中的溶解度

温度 (℃)	0	100
溶解度 (g/100ml)	31.6	203.3

水溶液呈酸性, 加入氨则生成深蓝色铜氨络离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 硫酸铜水溶液有很强的腐蚀性, 在铁制容器中很快还原为铜, 铁转变为 Fe^{2+} , 使容器损坏, 因此必须有防腐措施。

5.3 二氧化硫—空气氧化法反应机理

从文献看, 国内外对二氧化硫—空气法的研究仅限于工业应用方面, 在机理方面的研究尚未见报道。加拿大国际镍金属公司的 B. R. Conrad, E. Devugst, G. Borbely 在文章中也仅提供了一个化学反应式:



二氧化硫—空气氧化法去除氰化物的途径有三, 一是降低废水 pH 使氰化物转变为 HCN, 进而被参加反应的气体吹脱逸入气相, 随反应废气外排, 在反应 pH 值 8~10 范围, 这部分占总氰化物的 2% 以下。二是被氧化生成氰酸盐, 这部分占全部氰化物的 96% 以上, 三是以沉淀物 (如重金属和氰化物形成的难溶物) 形式进入固相的氰化物, 占全部氰化物的 2% 左右。二氧化硫—空气氧化法确实是一种氧化氰化物的方法。

在二氧化硫—空气氧化法处理含氰废水过程中, 不仅涉及氰化物的反应, 废水中其它物质如硫氰化物、重金属等也发生了反应, 使废水水质得到很大改善。

表 5-3 二氧化硫—空气氧化法除氰效果与反应 pH 值关系

反应 pH	各相带走 CN^- (%)			
	气相	固相	液相	反应破坏氰化物
7	2.94	1.34	22.16	73.56
7	1.1	1.7	0.44	96.76
9.5	0.38	2.33	0.55	97.24
11	0.56	0.75	7.2	91.49

备注: 废水含 CN^- : 218mg/L, Cu: 56mg/L, 加 Cu^{2+} 157mg/L, $\text{SO}_2 / \text{CN}^-$: 3.94, 空气量: 50 倍废水体积, 反应时间: 0.5 h。

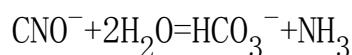
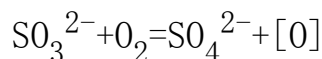
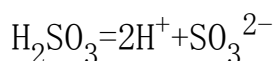
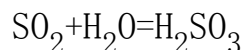
5.3.1 氰化物氧化机理假说

二氧化硫—空气氧化法处理含氰废水要求反应 pH 在 7.5~10 之间, 在此条件下, 如废水中含有 50mg/L 以上的铜或外加如此数量的铜盐, 当空气和 SO_2 通入废水时, 发生氰化物氧化生成氰酸盐的反应。

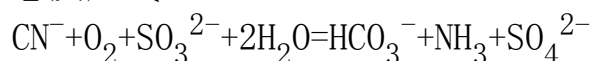
我们不妨把发生氰化物氧化的 pH 范围与 SO_2 在水中的化学平衡曲线 (图 5-1) 进行比较, 不难看出, 二氧化硫—空气氧化法 pH 值范围, 正是 SO_2 在水中主要以 SO_3^{2-} 形式存在的 pH 值范围。这就意味着参加使氰化物氧化反应的不是 SO_2 而是 SO_3^{2-} 。

另外, 把二氧化硫—空气氧化法反应与过氧化氢氧化法反应相比, 发现两种方法均在 pH 值偏碱性的条件下操作, 而且均使用铜盐做催化剂, 只是后者

不必充入空气。因此, 设想二氧化硫—空气氧化法反应机理如下:

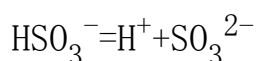
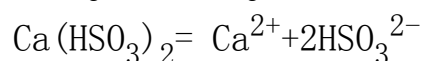
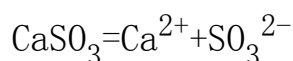


总反应式:



依上式计算, 二氧化硫—空气法除氰的加药比 $\text{SO}_2/\text{CN}^- = 2.47$, 但实际上在4~15之间, 而且随废水氰化物浓度增高而降低。为此, 做如下解释。 SO_3^{2-} 与氧反应生成活性氧 $[\text{O}]$, 这种活性氧具有较强的氧化能力, 但有效时间很短, 生成的活性氧在有效时间内未与 CN^- 相遇, 却与 SO_3^{2-} 反应生成硫酸, 就白白浪费掉了, 因此加药比就比理论加药比大。这就告诉我们如果向废水中加入过多的 SO_2 或废水中的 SO_3^{2-} 高时, 必然使产生的活性氧与 SO_3^{2-} 生成硫酸的趋势增大, 使加药比增大。在间歇反应时, 一次加药的效果不如两次或多次小批量加药除氰效果好, 就是这个原因所致。

二氧化硫—空气法反应过程中, 石灰做pH值调节剂, 钙离子会与 SO_3^{2-} 形成 CaSO_3 、pH值较低时, 还会生成 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, 这些, 均可使 SO_3^{2-} 的浓度减小, 在 SO_3^{2-} 消耗过程中, 还会起补充(缓冲)作用。



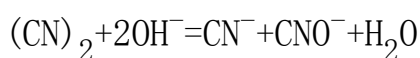
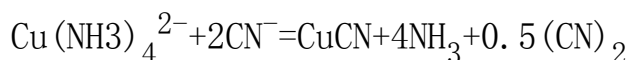
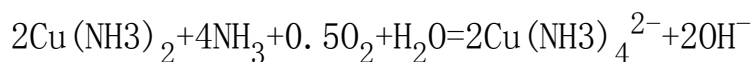
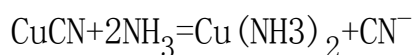
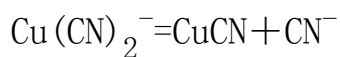
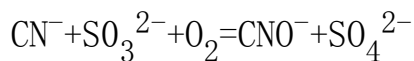
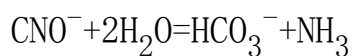
实际作用的结果 SO_2/CN^- 仅比理论值稍有增加。

由于二氧化硫—空气氧化法除氰的化学平衡问题, 为了达到较低的残氰含量, 反应后必须使 SO_3^{2-} 浓度保持一定值。当废水氰化物含量低时, 这个数量与除氰所需要的 SO_3^{2-} 相比大得多, 因而 SO_2/CN^- 较大, 例如, 当 $\text{CN}^- \leq 50\text{mg/L}$ 时, $\text{SO}_2/\text{CN}^- = 10 \sim 15$; 当废水氰化物含量高时, 这个数量与除氰所需的 SO_3^{2-} 相比就很小, 因而 SO_2/CN^- 较小, 当 $\text{CN}^- \geq 200\text{mg/L}$ 时, $\text{SO}_2/\text{CN}^- = 4 \sim 6$ 。因此, 实际 SO_2/CN^- 随废水氰化物浓度增加而降低。

当废水中含有50mg/L以上的铜(以铜氰络合物形式也可)时, 如果废水中氰化物含量较低, 不必再加铜。那么, 为什么废水中的络合物 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 也起催化作用呢? 试解释如下:

反应开始时, 反应pH值降低到7.5~10, 一部分氰化物被氧化成氰酸盐进而

水解生成氨。氰化物氧化使废水中铜氰络离子解离, 生成CuCN沉淀, 氨又使CuCN形成亚铜氨络离子并在溶解氧的作用下转化为铜氨络离子, 铜氨络离子又与废水中氰化物反应生成CuCN, 氨逸入气相, 生成的CuCN再与 CNO^- 水解生成的氨发生反应.....



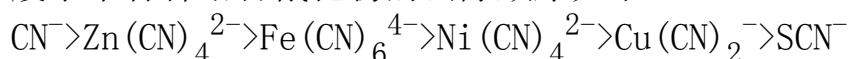
在二氧化硫—空气氧化法处理前, 废水中也含有一定数量的氨, 这是氰化物水解产生的, 因此, 废水中的氨并不缺乏, 这就保证了铜的催化剂作用。

由此推断, 当废水中铜含量低时, 反应速度必然慢; 当反应pH值低时, 氨以 NH_4^+ 形式存在反应速度也必然慢, 这些都被事实证明了。但是, 当反应pH值过高时, 不利于 CNO^- 水解, 却有利用 NH_3 从液相逸出, 故氨逸出与产生的平衡被打破, 废水中氨浓度下降, 反应速度也必然慢。当 $\text{pH} > 12$ 时, 反应速度确实很慢。综上所述, 氨的生成和生成铜氨络离子都要求反应pH值在7~8范围, 过高过低都会使反应减慢甚至停止。尤其是pH过低时HCN的吹脱量急剧增加, 二氧化硫—空气法变成了吹脱法。

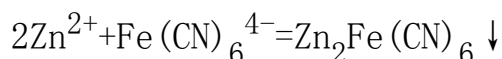
5. 3. 2 重金属氰络物的分解顺序

二氧化硫—空气氧化法与氯化法不同, 它不但能去除废水中的氰化物, 还能去除铁和亚铁的氰络物。因此, 废水的总氰化物去除率高, 但不能去除硫氰化物。

废水中各种络合氰化物的去除顺序如下:



其中, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 是以重金属沉淀物形式除去的。例如:

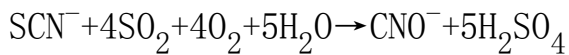


废水中如果有 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 那么 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 先被 SO_3^{2-} 还原为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 然后被去除, 这是二氧化硫—空气法的最大优点。

$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 先解离, 氰离子被氧化, Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 或与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 生成沉淀物或在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 不足时生成氢氧化物沉淀。达到了从废水中除去的目的。 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 解离后, 氰化物和 Cu^+ 均被氧化, 生成的 Cu^{2+} 形成氢氧化铜沉淀而除去, 反应结束后, 废水中仍然残留一部分氨, 并与 Cu^{2+} 形成铜氨络合物 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 而存在于废水中, 使废水中铜含量有时会超过废水排放标(Cu : 1mg/L)。但其它重金属能达标。

5. 3. 3 硫氰化物的行为

废水中的硫氰化物据说可按下式氧化:



资料介绍, Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 等均是该反应的催化剂, 但我们的研究表明, SCN^- 在除氰过程中无明显氧化迹象, 如果说有一定的去除率, 可能是在pH值偏低时与 Cu^+ 生成难溶的 CuSCN 所致。但通过这种方式去除 SCN^- 会使反应的催化剂浓度降低, 由于 SCN^- 的毒性在水中约为氰化物的千分之几, 当浓度高达几十mg/L时, 也具有一定的毒性。从这个角度看, 不能去除硫氰化物是二氧化硫—空气法的一个缺点。

废水中的其它还原性物质如 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 也会在除氰过程中被氧化:



5. 3. 4 供氧问题

二氧化硫—空气氧化法需要氧, 但空气中的氧不可能全部溶于废水中, 一般溶解氧的饱和浓度仅几十mg/L。因此, 氧的浓度是决定反应速度的一大因素, 为为了保证不断地向反应液中提供氧, 必须不断地向反应液中充入空气。空气中的氧气溶入液相的速度受液膜扩散速度控制, 为了使氧尽可能多地溶于液相, 必须增加搅拌强度, 使空气均匀地以细小气泡的形式弥散于反应液中, 这就必然导致动力消耗的增大。一般每立方米废水需 30m^3 空气。由于空气中氧溶入液相的速度慢, 充氧的时间就决定的溶入废水中氧的数量, 所以反应时间与 CN^- 浓度关系并不大, 而与催化剂浓度和充气效果有很大关系。

5. 3. 5 二氧化硫—空气氧化法的消耗

二氧化硫—空气氧化法使用 SO_2 、铜盐、石灰、水及电力, 其中 SO_2 的消耗与 CN^- 浓度有关, 理论上 $\text{SO}_2/\text{CN}^- = 2.48$ 。实际上氰化物浓度与 SO_2/CN^- 的关系如下:

氰化物浓度 (mg/l)	<50	100~200	>300
SO_2/CN^-	8~15	5~8	<4.5

加药比还与催化剂浓度有很大关系。具体应根据试验确定。

铜催化剂加量随着废水 CN^- 浓度增加而应有所增加, 一般以保持废水中铜浓度 $50\sim 150\text{mg/L}$ 为佳。当废水中 SCN^- 含量高时, 铜加量应增加。

石灰的耗量一般为 SO_2 耗量的1.5倍左右。水主要消耗在制石灰乳和配制含 SO_2 药剂的溶液上。石灰乳浓度可取 $10\%\sim 20\%$ 。

耗电一般 $3\sim 5\text{kwh}$ 范围, 与选用的充气设备规格、类型有关。如果能研究出新型反应器, 使耗电大为降低、二氧化硫—空气法成本降低。

5. 4 二氧化硫—空气法的二次污染问题

5. 4. 1 二氧化硫及亚硫酸盐

SO_2 是有毒气体, 在二氧化硫—空气氧化法处理含氰废水过程中, 要保证 SO_2 管线、阀门密封良好、不泄漏, 如果采用充入 SO_2 气体进行反应的除氰工艺, 要保证 SO_2 吸收完全并使用密封式反应器或半密封式反应式与引风机配合, 把废气排走。保证车间及周围大气中 SO_2 含量小于 15mg/m^3 。由于处理废水使用

SO_2 较少, 而且在碱性条件下进行反应, 这一点是可以保证的。据工业试验, 反应后废气中 SO_2 含量在 $2.56 \sim 10.24 \text{mg/m}^3$ 。小于国家规定的车间卫生标准 15mg/m^3 。

为了达到一定的氰化物去除效果, 必须保证废水中亚硫酸盐(SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 或 CaSO_3)浓度, 因而排水COD可能增加许多, 超过国家规定的排放标准。不过, 水中的亚硫酸盐很快会与空气反应氧化成硫酸盐。在尾矿库内的自然净化可使亚硫酸盐含量大大降低, 废水COD一般不会超标。(国家工业废水排放标准COD 400mg/L)。

5. 4. 2 含氰沉淀物的再溶性

反应过程生成的重金属亚铁氰化物沉淀以及少量的 CuCN 、 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 等将在尾矿库内沉淀下来, 据文献报导, 重金属的亚铁氰化物沉淀很稳定。加拿大国际镍金属公司在 $\text{pH}4 \sim 9$ 范围内所做的试验表明, 这些沉淀物所含的氰化物并不会因时间的延长而有明显的溶出。这可能是 CN_T^- 浓度与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 所形成的重金属沉淀物在 $\text{CN}^- < 0.5 \text{mg/L}$ 时尚处于化学平衡状态所致。

5. 4. 3 NH_3 和HCN对大气环境的影响

在处理废水过程中, 必然会生成 NH_3 并逸入气相, 但逸出气相的 NH_3 的总量远小于氰酸盐全部水解产生的 NH_3 , 这是因为氰酸盐在处理氰化物的有限反应时间里不能全部水解, 而且生成的氨一部分会以 NH_4^+ 形式存在于废水中, 一部分以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 形式存在, 故反应废气中 NH_3 浓度有限, 由于反应过程中不可避免地要挥发出HCN, 其数量占氰化物浓度的2%左右, 废气HCN浓度必然超过国家规定的工业卫生标准(0.3mg/m^3)。因此废气必须外排, 不得直接排到车间室内。这方面资料较少, 可信度低, 故应根据实测结果考虑是否应安装风机把废气排到室外或采取其它措施。氨的浓度也和反应pH值及废水氰化物浓度有关, pH值越高, NH_3 的挥发量越大。据实测, 当废水含氰化物 400mg/L 时, 各反应槽排气总管 NH_3 浓度为 $20 \sim 25.3 \text{mg/m}^3$, 苏联的工业卫生标准为 30mg/m^3 , 美国为 35mg/m^3 。

当上述气体外排进入空气时, 由于绝对量不大, 不会产生环境污染。

5. 5 二氧化硫—空气氧化法工艺及设备

二氧化硫—空气氧化法处理含氰废水(浆)的工艺根据 SO_2 的加入形式不同以及是否加铜催化剂而有所不同, 其原则工艺装置如图5-2所示, 由铜盐溶液、石灰乳制备和计量装置、 SO_2 制备和计量装置以及反应器构成, 其中 SO_2 制备和计量装置根据采用的 SO_2 形式不同有很大不同。反应器为能充气和搅拌的类似于浮选槽的装置。

5. 5. 1 二氧化硫制备与计量装置

采用含 SO_2 废水时, 如果废气含 SO_2 大于2%, 可直接加入到反应器中, 只需配备计算仪表(转子流量计或孔板式流量计)。当废气压力不足时, 可配备鼓风机增加。如果 SO_2 浓度低或浓度波动较大, 最好先把 SO_2 吸收, 以亚硫酸或其

盐的水溶液形式输送到反应槽。其最大优点是 SO_2 加量稳定, 易控制。吸收 SO_2 的设备可以是吸收塔, 文丘里管式吸收器。

使用含 SO_2 固体药剂时, 只要把药剂溶于水制备成溶液通过计量加入反应槽即可, 可配制10%溶液。制备槽应是防腐设备, 如使用玻璃钢、碳钢涂2~3层环氧树脂、使用PVC槽或水泥槽。

当使用燃硫炉自制 SO_2 时, 首先应冷却降温, 同时使未反应的硫蒸气冷凝沉淀下来, 由于产生的 SO_2 浓度较高, 可直接加入反应槽, 当然也可以先制成水溶液, 再加入反应槽, 这部分设备由于使用温度高, 更应认真考虑防腐问题。

如使用液体 SO_2 , 其设备与使用液氯时相同。

5. 5. 2 铜催化剂制备、计量装置

先把铜盐(如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)配成10%溶液。然后再经流量计计量加入反应器。这部分设备防腐尤为重要, 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液对钢铁的腐蚀速度达0.5cm/d。所以必须采用防腐设备, 如使用玻璃钢、涂敷环氧树脂、PVC等材料制造搅拌槽、管道、阀门。

5. 5. 3 石灰乳制备

石灰乳制备方法与氯氧化法一章相同。当氰化物浓度不高, SO_2 耗量不太大时, 可一次性加入石灰乳, 以便于简化控制反应pH值的系统。

5. 5. 4 空气供应

反应所必需的氧是由空气提供的, 这就要求向废水(浆)中充入足量的空气, 由于空气溶于废水是两相反应, 受液膜传质速度控制, 溶解速度很低, 故空气应以微小气泡在整个反应过程中不断地充入废水中, 比较理想的充气设备是慢速搅拌槽内设气体分布设备, 当然也可用其它类型的充气设备, 不过当处理浆时, 有些充气方法受到限制, 充气的方式与反应的电耗密切相关。

5. 5. 5 二氧化硫—空气氧化法的反应器

除要求能使空气以微小气泡均匀分布于废水中, 其它反应条件与氯氧化法所用反应器要求相同。反应器应密闭, 防止HCN等气体污染操作环境, 为提高处理效果, 应该用几台反应器串联, 与浮选机不同, 反应槽可做得比浮选槽尺寸大, 深度也有较大增加, 因而处理能力比浮选机大得多。

5. 5. 6 反应控制设备

目前国外采用pH值调节仪表控制石灰乳加量, 国内均采用人工调节。国内外尚无有关自动检测处理效果的自动在线仪表, 均靠人工分析处理后废水中氰化物含量的方法调药剂的加量。滞后很大, 因此, 常常发生因加药量不合适而造成处理效果变差的现象。为解决这个问题, 可设较大的均合池, 使废水氰化物浓度在短时间内波动较小。

5. 6 二氧化硫—空气氧化法的生产实践

5. 6. 1 国内某氰化厂, 采用冶炼烟气为 SO_2 源的二氧化硫—空气氧化法, 日处理含氰废水 200m^3 , 废水组成, 见表5-4。

表5-4 国内某氰化厂废水组成

废水组成	CN^-	Cu	Pb	Zn	pH
浓度 (mg/L)	380~430	450~680	8~15.5	254~380	11

烟气含 SO_2 3.5~5.5% (V / V)。直接由罗茨风机加压, 然后送入反应槽, 其工艺见图5-1。

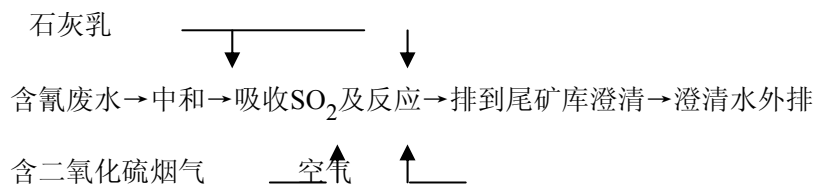


图5-1 二氧化硫—空气法工艺流程

反应pH值控制在6~9范围, SO_2 耗量按 $\text{SO}_2 / \text{CN}^-$ 计算, 在12~15范围, 石灰耗量 $7\text{kg}/\text{m}^3$, 空气加量 $50\text{m}^3/\text{m}^3$ 废水, 废水废水中铜浓度较高, 没有再加入铜盐。四台反应槽串联, 总反应时间约40分钟, 处理后废水 $\text{CN}^- < 0.5\text{mg}/\text{L}$, 重金属仅铜有时超标 ($2.83\text{mg}/\text{L}$)。尚未总结出铜超标的规律以及避免方法。

5.6.2 国内某氰化厂, 其贫液先用酸化回收法处理, 处理后的废水用以焦亚硫酸钠为 SO_2 源的二氧化硫—空气氧化法处理。反应条件: $\text{Ph}7\sim10$, 四台反应器, 其中前三台加焦亚硫酸钠溶液, 前两台加硫酸铜溶液, 总反应时间1h, CN^- 浓度 $60\sim80\text{mg}/\text{L}$, 消耗五水硫酸铜 $0.6\text{kg}/\text{m}^3$, 焦亚硫酸钠 $1.2\text{kg}/\text{m}^3$, 电 $4.7\text{kwh}/\text{m}^3$ 。车间排放口氰化物浓度低于 $2.0\text{mg}/\text{L}$ 。工艺流程如图5-2。存在的问题是结垢严重。

5.6.3 国外某氰化厂, 用焦亚硫酸钠为 SO_2 源的二氧化硫—空气氧化法处理含氰废水, 处理效果见表5-4。

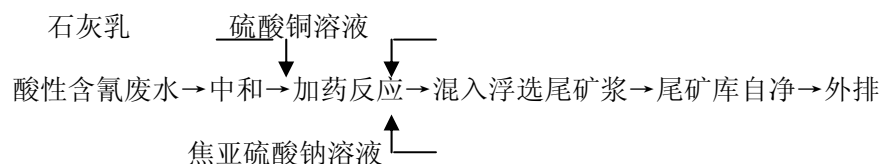


图5-2 二氧化硫—空气氧化法处理含氰废水工艺流程

表5-4 国外某氰化厂废水处理效果

水组成成份	CN_T^-	Cu	Fe	Zn
理前浓度 (mg / L)	366	36.5	46.8	62
理后浓度 (mg / L)	0.69	0.06	0.27	0.3

该氰化厂1985年全年共处理废水 22123m^3 , 处理总时间为2169小时, 除去氰化物 8.28t , 消耗焦亚硫酸钠 63.75t , 石灰 32t , 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 1.72t 。

工业试验表明, 二氧化硫—空气氧化法处理效果 (除 SCN^- 不能除去外) 比较令人满意, 但存在电耗过高的缺点, 另外, 由于处理后废水COD增加、DO降低, 能否直接返回氰化厂使用, 尚无报道。

二氧化硫—空气氧化法还有许多研究工作有待我们去做, 该方法在今后几十年内可能成为处理低浓度含氰废水的主要方法。主要问题是催化剂硫酸铜价格过高, 反应电耗过高。

6 酸化回收法

用硫酸调节含氰废水(浆)的pH值,使之呈酸性,氰化物转变为HCN,由于HCN蒸气压较高,向废水(浆)中充入气体时,HCN就会从液相逸入气相而被气流带走,载有HCN的气体与NaOH溶液接触,HCN与NaOH反应生成NaCN,重新用于浸金,这种处理含氰废水(浆)的方法被称为酸化回收法。

酸化回收法已有六十多年的应用历史了,早在1930左右,国外某金矿就采用这种方法处理其含氰废水,所采用的HCN吹脱(或称HCN气体发生)设备是填料塔,与现有的设备基本相同,但HCN气体吸收设备是隧道式,与现在的吸收塔相比,效果差,能耗高,经过六十余年的技术改造,酸化回收法工艺设备已达到了较为完善的程度。我国采用酸化回收法处理高浓度含氰废水已有十几年的历史,取得了较好的经济效益、社会效益和环境效益。

在近十年里,由于氰化物价格的不断上涨,国外开始研究从中等浓度含氰废水和废矿浆中回收氰化物的方法,其中,酸化回收法现在已达到工业应用水平。因此,酸化回收法已不再局限于处理高浓度含氰化物贫液的窄小范围,已包括处理中等浓度贫液和矿浆在内的较宽领域。

6.1 酸化回收法的特点

酸化回收法使用工业上广泛使用的硫酸、烧碱、石灰为反应药剂,回收了废水中的氰化物等有价值物质,处理后废水氰化物浓度低于50mg/L,最低为5mg/L,六十年的工业实践证明,酸化回收法具有如下优点:

- 1) 药剂来源广,价格低,处理成本受废水组成影响小。
- 2) 即可处理澄清的废水(如贫液)也可以处理矿浆。
- 3) 氰化物浓度高时具有比破坏性处理方法好得多的经济效益。
- 4) 废水通过尾矿库自净,可循环使用。
- 5) 降低了氰化物污染的程度(与尾矿库做氰化物处理设施的情况相比)。
- 6) 操作易实现自动化。
- 7) 除了回收氰化物外,处理澄清液时,亚铁氰化物、绝大部分铜、部分锌、银、金可通过沉淀工序以沉淀物形式从废液中分离出来得到回收。
- 8) 适应性强,氰化物的浓度和废水组成对该方法处理影响较小。
- 9) 硫氰酸盐会与铜形成CuSCN被去除与铜含量相应的一部分。

酸化回收法的缺点如下:

- 1) 当氰化物浓度低时,处理成本高于回收价值。
- 2) 投资一般比同样处理规模的氯化法投资高4~10倍。
- 3) 冬季需要对废水(浆)进行预热,才能取得较好的氰化物回收率。
- 4) 对于一些氰化厂来说,经酸化回收法处理的废水还需进行二次处理才能排放。

5) 废水中 SCN^- 得不到彻底去除,故COD可能较高,对于无其它废水做稀释水的氰化厂,外排水COD可能超标。

6) SO_4^{2-} 离子浓度较高,如果对 SO_4^{2-} 排放有特殊要求,废水还应进一步处理。

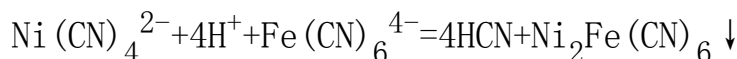
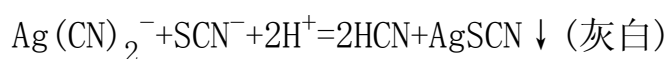
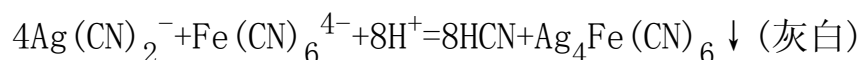
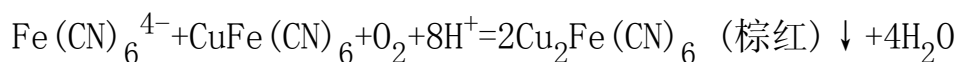
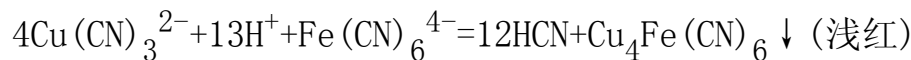
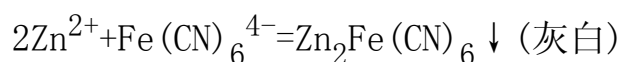
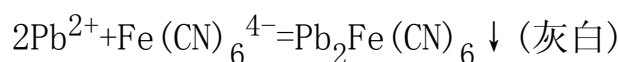
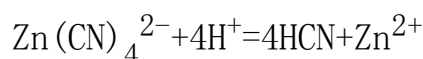
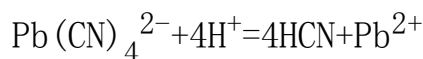
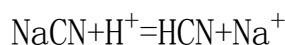
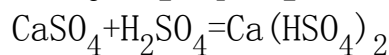
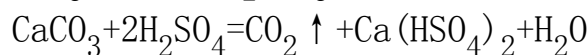
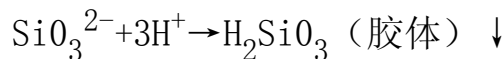
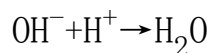
6.2 酸化回收法的化学原理

前面已经介绍,HCN是弱酸,其稳定常数 $K_a=6.2 \times 10^{-10}$,酸性条件下,废水中的络合氰化物趋于形成HCN。HCN的沸点仅26.5℃,极易挥发,这就是酸化回收法的理论基础,从化学角度考虑,酸化回收法可分三个步骤,即废水的酸

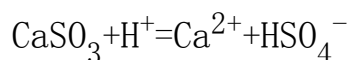
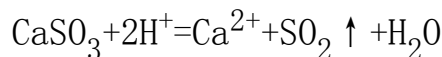
化、HCN的吹脱（挥发）和HCN气体的吸收。

6. 2. 1 含氰废水的酸化

向含氰废水中加入非氧化性酸时，发生一系列化学反应，废水中的碱被酸中和，氰化物水解。

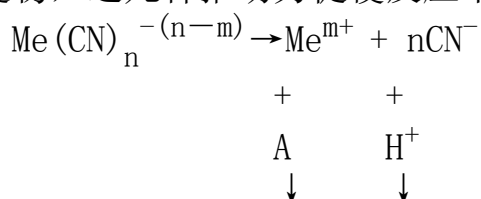


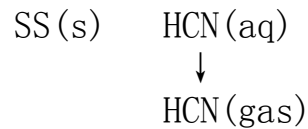
当处理矿浆时，还有如下反应：



6. 2. 2 HCN的吹脱

HCN易从液相逸入气体，这是HCN的性质决定的，通过向液相通入空气（载气）的办法即可把HCN吹脱出来，达到从废水中除去氰化物的目的，由于大部分HCN是由氰化物络离子在酸性条件下解离而形成的，故HCN的吹脱程度由废水pH值和络合物中心离子的性质（络合物稳定常数）决定，吹脱过程是一个旧的解离平衡被打破而形成新的解离平衡的连续过程，其推动力不仅是由于在一定酸度下，氰化物趋于形成HCN以及气相中HCN的始终处于未达到平衡的状态，使液相中HCN不断逸入气相，而且是由于中心离子与废水中的其它组分形成更稳定的沉淀物，这几种推动力促使反应不断地向右进行。其吹脱过程可表示如下：

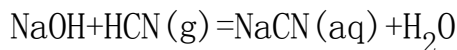




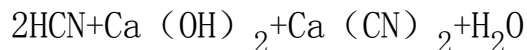
式中 Me^{m+} 指的是 Cu^{2+} 、 Au^{+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 等，A指 SCN^{-} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 之类阴离子，SS指难溶物，如 CuSCN 、 AgSCN 、 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 等。

6.2.3 HCN气体的吸收过程

用气体（称载气）吹脱酸化后废水得到的含HCN气体用NaOH吸收液接触即发生中和反应，生成NaCN，该反应是在瞬间完成的，由于HCN是弱酸，吸收液必须保持一定的碱度才能保证吸收完全，一般控制NaOH吸收液中残余NaOH在1%~2%范围，吸收反应如下：



NaOH价格比CaO高得多，因此，有采用石灰乳代替NaOH的，但是要有防止结垢堵吸收塔的措施。



HCN被吸收后，载气循环使用，其优点如下：

1) 被载气原本是空气，其中的酸性组分如 CO_2 等会与吸收液中碱发生反应而消耗碱，如循环使用，则不再消耗碱液。

2) 循环使用载气时，载气中氧气越来越少，可避免在酸化吹脱过程中氰化物被氧化。

3) 如果不循环使用载气，由于载气与液相的接触，其湿度很大而且含少量HCN，只能排放至室外，但在冬季要引入大量的新鲜空气，而且要达到吹脱要求的温度，必然要额外消耗能量，浪费能源，因此一般都循环使用载气。

6.3 酸化回收法的消耗

酸化回收法处理含氰废水的消耗主要是硫酸、烧碱、石灰和电力，冬季需要预热废水，故还消耗蒸汽，很少有用电加热废水的，那样成本太高。

6.3.1 硫酸消耗量

酸耗主要是废水中的氰化物转变成HCN所需的酸，以及使废水达到一定酸度（ $\text{pH} < 2$ ）所需的酸，其次废水原碱性 $\text{pH} 9.9 \sim 11.5$ ，中和这部分碱也需要酸，如果处理矿浆，矿浆中的碳酸盐会与酸反应生成 CO_2 气体，也消耗酸。

1) 氰化物转变成HCN消耗的酸

氰化物转变成HCN所需的硫酸可按 $1.88C_1$ 计算；氰化物浓度 C_1 的单位是 kg/m^3 ，例如，处理氰化物浓度为 1000mg/L 的废水，需硫酸约 1.88kg/m^3 。

2) 酸化废水消耗的酸

把废水酸化到残酸达0.2%所需的硫酸约 2kg/m^3 。

3) 废水中的碱消耗的酸

废水 pH 值一般为 $10 \sim 11.5$ ，消耗硫酸不多，小于 0.5kg/m^3 。

4) 废冰中碳酸盐消耗的酸

这部分消耗与氰化原料特性有关，对于含碳酸盐高的氰化原料，其氰化尾矿浆不适合用酸化回收法处理，硫酸消耗太高。

废水的总酸耗一般在 $4 \sim 10\text{kg/m}^3$ 。

6.3.2 烧碱消耗量

在酸化回收法工艺中，NaOH用于吸收载气中的HCN以回收NaCN，其耗量包括

与HCN反应的消耗, 与载气中其它酸性气体反应的消耗和保持吸收液残余碱浓度所需的碱。

1) 与HCN反应消耗的NaOH

按HCN与NaOH的反应式, NaOH消耗可按 $1.54\alpha C_1$ 计算, 其中 α 为氰化物回收率。一般高达95%, 故可近似地用 $1.54C_1$ 计算。

2) 与载气中酸性气体反应消耗的NaOH

废水(浆)中碳酸盐浓度越高, 产生的 CO_2 越多, 吸收时NaOH消耗越多, 这部分碱耗可通过对废水(浆)进行酸化试验, 分析矿浆中 CO_2 (碳酸盐浓度后按 $0.9C_2$ (kg/m³)式计算出来, 式中 C_2 代表废水(浆)产生 CO_2 的浓度(kg/m³)。

3) 保持吸收液残余碱度所需的NaOH

残碱大于1%时才能保证HCN被较完全地吸收, 为此, 应控制吸收液由始至终碱度大于1%, 原始吸收液含NaOH一般为20%, 那么有1/20的碱消耗在保持残余碱浓度这一项上, 因此计算加量时要考虑这部分碱, 故碱耗可按下式计算:

$$W_{\text{NaOH}} = (1.54C_1 + 0.9C_2) \times (21 \div 20)$$

实际上由于配制碱溶液时水质不纯及容器污染, 碱的消耗量稍大于 W_{NaOH} 。

6. 3. 3 石灰消耗量

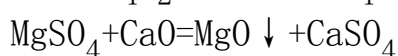
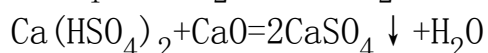
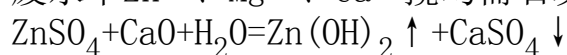
酸化废水必须中和至碱性pH6~9才能排放, 有时需要用石灰专门进行中和, 石灰消耗分两部分, 一部分是为了中和残酸, 另一部分是使废水中存在的重金属阳离子等形成氢氧化物沉淀。

1) 中和残酸所需石灰

按酸化回收法工艺要求, 残酸应不小于0.2%, 那么中和这部分酸需石灰(按100%CaO计)约1.15kg/m³废水, 实际工业上残酸往往高于0.2%, 而石灰纯度也有限, 故石灰耗量远大于此值。

2) 废水中重金属离子等消耗的石灰

废水中 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等均需石灰, 才能形成沉淀物。



工业上中和这种酸性废水一般消耗石灰3~10kg/m³, 由于CaO是弱电解质, 碱性较弱, 因此, $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ 并未完全形成沉淀, 中和后出水仍含有大量的 SO_4^{2-} 。

3) 蒸气消耗

为保证HCN能有足够的能量逸入气相, 酸化回收法要求酸化液吹脱温度不低于HCN的沸点(26.3℃), 当冬季温度低时, 应对酸化前的废水进行升温, 一般采用专用锅炉直接加热废水或用低压蒸气做热源, 采用换热器加热(处理澄清液时)或直接用蒸气加热(处理矿浆时), 蒸气耗量可按下式估算:

$$\begin{aligned} & \text{间接加热废水时, 蒸气耗量 (kg/m}^3\text{)} \\ & = 1000 (t_2 - t_1) C_{p1} / \Delta H \end{aligned}$$

$$\text{直接加热废浆时, 蒸气耗量 (kg/m}^3\text{)}$$

$$=1000 (t_2 - t_1) C_{p1} / (\Delta H + C_{p2} (t_3 - t_2))$$

式中: t_1 、 t_2 、 t_3 分别为废水加热前温度, 废水加热后温度和蒸气温
度, 单位均为 $^{\circ}\text{C}$ 。

C_{p1} 、 C_{p2} 分别为废液热容、蒸气冷凝水热容, 单位 $\text{kJ} / \text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 。

ΔH : 水的汽化热 kJ / kg 。

根据上式计算, 把废水加热蒸气耗量一般为 $40 \sim 60 \text{kg} / \text{m}^3$, 过分加热在经济上得不偿失。氰化物的回收率与温度并非成线性关系。

6. 3. 5 电耗

按我国酸化回收法技术现状, 电耗有如下几方面:

- 1) 废水提升泵电耗 (二级): $0.5 \text{kw} / \text{m}^3$
- 2) 吹脱用风机电耗 $1.5 \text{kw} / \text{m}^3$
- 3) 碱液循环泵电耗 $0.5 \text{kw} / \text{m}^3$
- 4) 排风机电耗 $0.5 \text{kw} / \text{m}^3$
- 5) 酸泵及加酸系统 $0.26 \text{kw} / \text{m}^3$

总计约: $3.25 \text{kw} / \text{m}^3$

这是使废水中氰化物降低到 $50 \text{mg} / \text{L}$ 左右时的电耗, 如果追求更低的残氰浓度, 电耗成倍增加。

6. 4 酸化回收法处理效果影响因素

酸化回收法处理效果与废水组成、酸化程度、吹脱温度、吸收碱液浓度、发生塔的喷淋密度、气液化、发生塔结构有较大关系, 最后三项是与设备有关的参数, 前四项是由该方法的基本原理决定的。

6. 4. 1 废水中 Cu / SCN^- 比对氰化物回收率的影响

据反应式6-11, 废水中 SCN^- 量比 Cu 量大, 则 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 或 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 会较完全地解离出氰化物而铜与硫氰化物生成稳定的沉淀物 CuSCN 即 $C_{\text{Cu}^{+}} / C_{\text{SCN}^{-}} < 1$ (摩尔比) 或 $< 53.5 / 58$ (重量比)。大部分矿山的废水组成符合这一要求, 因此氰化物的回收率很高。

值得一提的是, 如果按废水中总氰化物回收率考查酸化回收法效果, 可能回收率低些, 原因是废水中的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 中氰化物不能分解, 从这一角度看, 处理效果与废水中铁含量也有关系。铁氰化物也不能分解出氰离子, 从这一角度看, 处理效果如果按总氰化物浓度计算, 与废水中铁含量也有关系, 本文所指回收率均为可释放氰化物的回收率, 不包括铁和亚铁氰化物中的氰化物。

6. 4. 2 酸化程度—加酸量对氰化物回收率的影响

根据第二节酸化回收法反应机理可知, 不同的络合物由于其稳定常数不同以及酸化解离时生成的产物不同, 其解离起始和达到平衡时的 pH 值也不同, 根据我们对某些废水的试验, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 的起始解离 pH 值约4.5, 而 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 约为2.5, 众所周知, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在常温下即使 pH 值小于1时也不解离。生产上, 为了较彻底地回收氰化物, 一般控制处理后废水含酸0.2%左右。

6. 4. 3 HCN的吹脱温度

物质的蒸气压是温度的函数, 如果温度低, 则其蒸气压也低, 当温度达到该物质的沸点时, 其蒸气压叫做饱和蒸气压, 提高HCN吹脱温度时, 由于HCN的

蒸气压增高, 就更容易从液相逸入气相, 提高温度的另一个好处是减小了废水的粘度, 提高了HCN通过液膜扩散到气体的速度, 一般把废水加热到35~40℃再酸化吹脱,

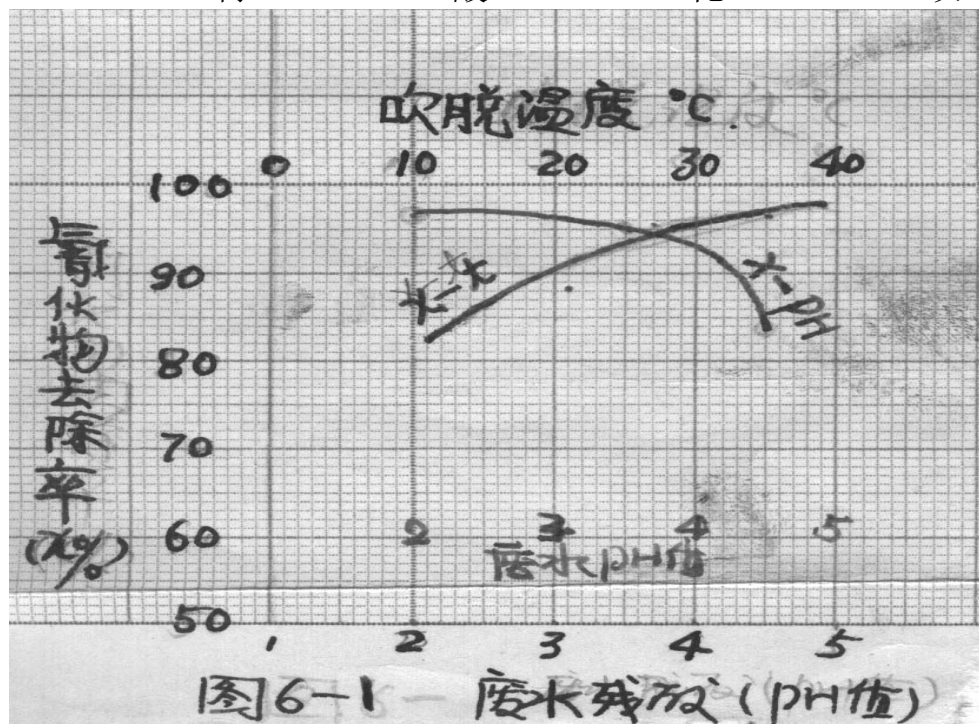


图6-1 废水残氰 (pH值)

吹脱温度与氰化物去除率的关系见图6-1, 可见, 随着吹脱温度的

提高, 氰化物去除率的增加幅度变小, 说明过分提高吹脱温度并

不合适。

6. 4. 4 吸收液碱度

HCN为弱酸, 故吸收液必须保持一定的碱度, 才能保证NaCN不水解, 由于吸收液是批量加入循环使用, 实践表明, 当吸收液中NaOH残量降低到1%以下时, HCN的吸收率开始降低, 载气中HCN的残余浓度增高导致处理后废水残氰增高, 理论上, 吸收液pH值应大于10。工业生产中, 要求吸收液中NaOH重温剩余浓度为1%~2%。

6. 4. 5 发生塔喷淋密度

单位时间里单位发生塔空塔截面积上通过的废水量称喷淋密度, 一般其单位表示为 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 这个参数由多方面因素决定, 如塔填料种类、装填形式、填料层高度、载气流的线速度、液体进塔时分布的情况 (分散程度) 等, 其规律是喷淋强度达到某一值时HCN的吹脱率最高。一般通过试验确定。

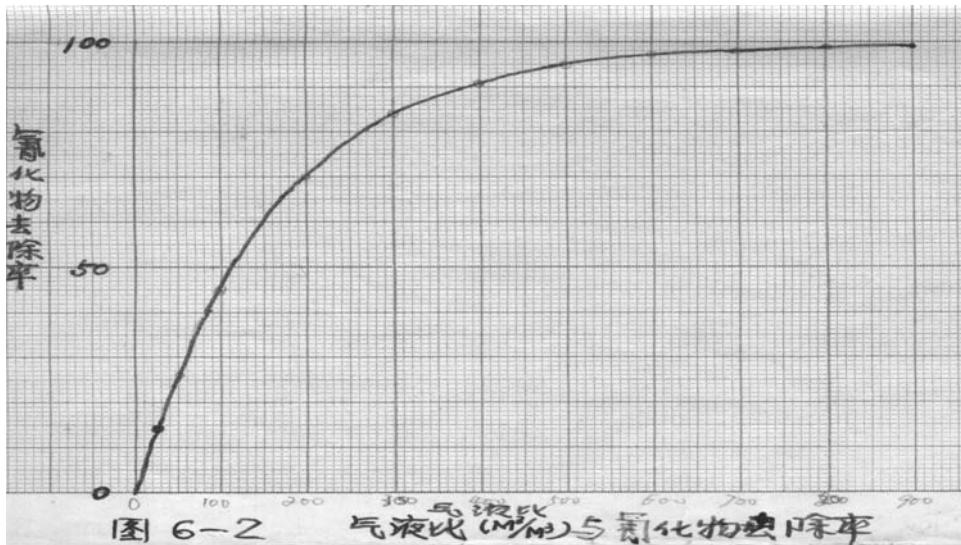
6. 4. 6 气液比

单位时间里通过发生塔的气体 and 液体的体积比, 称做气液比, 发生塔气液比决定HCN从液相向气相扩散的动力学特性。气液比越大, 气体中HCN浓度越低, 液相的HCN越容易逸出。HCN的扩散受液膜阻力控制, 如果气液比增大, 则液膜阻力减小, 扩散速度加快, 但过大的气液比会造成液泛以及使塔的气阻增加, 增加动力消耗, 在经济上不合理, 从国内外实践情况看, 大约在300~1000范围。

6. 4. 7 HCN的回收极限

根据亨利（Henry）定律，在恒温状态下，稀溶液中溶质在气相中的平衡分压与溶质在溶液中的分数成正比：

$$p_B = kx_B$$



其中 k 是物理常数，与温度有关，温度增高， k 增大。在一定的温度下，随着HCN从液相的不断逸出， x_B 不断减小， p_B 不断减少，尽管吹脱条件不变，但单位时间HCN的逸出量不断减少。

图6-2 气液比（体积比）与氰化物去除率

当液相氰化物浓度低到一定程度后（与废水组成有关），氰化氢的吹脱速度极慢，因此片面地追求较低的残氰量必然会使动力消耗大为增加，一般残氰降低到5~50mg/L比较经济。参见图6-2。

当废水温度增高时，由于 k 增加， p_B 增加，在同样吹脱条件下，残氰降低。为提高去除效果，可提高废水温度，可增加气液比，也可降低废水pH值，具体应该以最佳经济效益为原则。

6. 4. 8 废水中铜等物质的去除情况

铜的去除是生成沉淀物 CuSCN 和 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，但在正常情况下，即废水中Zn、Pb含量足以使 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 全部沉淀时，铜不会形成 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，由于废水中 SCN^- 一般远大于Cu含量（烧渣氰化例外），故铜几乎全部与 SCN^- 生成 CuSCN 沉淀物而从废水中除去，铜的残余含量仅2~10mg/L，去除率极高。而 SCN^- 的去除率受铜含量的限制，除了与铜生成沉淀物的部分外，其余部分仍留在溶液中，由于废水含银有限，银对 SCN^- 的去除所引起的贡献很小。

废水中锌主要靠与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 生成 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 沉淀物而除去，一般采用锌粉置换的氰化厂，废水含锌量远比含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 高得多，因此， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 能全部沉

淀并出来从废水中去除, 而大部锌以 Zn^{2+} 形式存在于酸性废水中, 如果把废水中和, 则锌一部分将与 CN^- 生成 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 沉淀而除去, 另一部分形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 废水中的一少部分金能形成沉淀物而与 CuSCN 一起沉淀出来。但去除率不高, 一部分仍留在酸性废水中。

6. 5 酸化回收法工艺、设备

国内外酸化回收法技术水平基本相同, 均以HCN的吹脱(挥发)为中心, 其工艺基本上可分六个部分, 即废水的预热、酸化、HCN的吹脱(挥发), HCN气体的吸收和废水中沉淀物的分离、废水的二次处理, 见工艺流程示意图6-3。

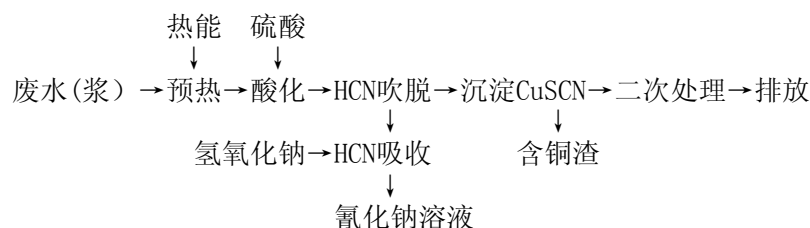


图 6—3 酸化回收法工艺流程示意图

也有把沉淀物分离过程放在酸化和HCN吹脱工段之间的, 其优点是避免的沉淀物堵塞HCN发生塔填料, 缺点是沉淀物中带有高浓度氰化物酸性溶液, 在沉淀物干燥过程中有使人中毒的危险, 另外, 也降低了氰化物的回收率。而且, 沉淀物分离设备必须防腐、密闭, 增加了设备的投资额。下面分别介绍各工段所用的设备。

6. 5. 1 废水预热装置

预热器的目的是使温度为 10°C 以上的废水温度升高到 30°C 左右, 由此可知, 加热要求较低, 比较容易达到加热要求, 可采用自制的蛇管式换热器, 可以选用商品列管式换热器, 需要注意的是结垢问题, 应定期清洗。

换热面积可按下式计算:

$$A = \frac{Q}{K \Delta t_m}$$

式中A: 换热器传热表面积, 单位: m^2 。

Q: 单位时间传热量 kJ

K: 传热系数可取 $1500 \text{Kj}/\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot \text{S}$

Δt_m : 平均温差

对于以蒸气为热源的换热器来说, 加热介质温度 t 不变, 仅放出相变热, 所以其 Δt_m 计算如下:

$$\Delta t_m = \frac{(t - t_1) + (t - t_2)}{2} = t - \frac{t_1 + t_2}{2}$$

考虑到被加热介质一侧易结垢, 实际加热面积可取大些, 应使被加热介质的流速尽量大些, 以提高换热系数并减少结垢。

如果采用直接加热, 则简单得多, 只需要一台蒸气与水混合设备即可, 不

能直接把蒸气管与废水管道连在一起完成混合, 那样会产生水击(水锤), 发生较大的震动。

6. 5. 2 加酸酸化装置

把浓硫酸以一定流速流入废水中并进行适当混合即完成加酸过程, 为了稳定地向废水中加酸, 必须使硫酸具有稳定的压力, 为了清楚地显示出加酸量, 应设流量计。为了使硫酸具有一定的压力, 一般采用两种方式, 一种是设酸高位槽, 另一种是用气泵控制加酸槽处于恒压。前者设备少操作简单, 后者设备多, 投资大而且有噪音, 流量计可用耐酸玻璃转子流量计。最为简便的是用计量泵加酸。

为了使硫酸均匀地与水混合, 可采用水射器加酸, 废水进入水射器, 产生负压吸入硫酸, 选择水射器时应重点考虑耐酸问题。加酸装置如图6-4。

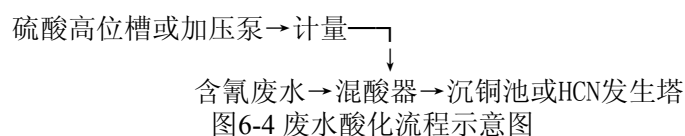


图6-4 废水酸化流程图

6. 5. 3 HCN的吹脱设备

酸化回收的关键是HCN的吹脱率, HCN的吹脱率除与废水温度、酸度、气液比、载气中HCN残余浓度有较大关系外, 与吹脱设备的结构有很大关系。实验表明, HCN从液相逸入气相的速度受液膜扩散控制, 因此吹脱塔的结构应尽可能地增大气液接触表面积, 降低液膜厚度即增加废水在塔内的湍流程度, 使HCN更快地从液相中逸入气相。

为了达到这一目的, 大部分酸化回收装置, 采用填料塔做为吹脱塔, 一般采用PVC波纹板状填料或PVC环状填料, 如鲍尔环, 阶梯环。应尽可能选用阻力小、比表面积大、耐温、强度好的填料, 对于环形填料来说, 直径越小, 比表面积越大。填料直径不能太小, 废水中沉淀物在填料层结垢, 如果处理的是矿浆, 则必须选择大直径的环状填料, 否则矿浆会堵塞填料层(但其直径不应大于塔直径的10%)。

填料塔的塔径决定于气体的流量和空塔速度, 在气体流量一定时, 气速大则塔径小, 传质系数增大, 使填料层总体积减小, 使设备投资降低, 但气速高则阻力大, 动力消耗大使操作成本上升, 另外, 空塔速度的大小受液泛速度的限制, 否则造成液泛, 使酸性废水进入气液分离器或进入吸收塔, 造成事故。我国现有的酸化回收法生产装置, 空塔速度一般在 $V_0=0.3\sim0.4\text{m/s}$ 。塔径计算如下:

$$D=4Q/\pi V_0$$

其中: D—填料塔塔径, 单位m

Q—载气体积流量 m^3/s

V_0 —空塔速度 m/s

填料层总高度由传质系数或理论塔板数来推算, 也可由试验决定, 如果高度太大, 则要分成若干个填料段, 对拉西环来说, 每段高度一般为塔径的3倍, 鲍尔环及鞍形环填料可高达塔径的5倍以上。

塔顶部的液体喷淋装置(分布器)也较为重要, 应尽量使液体均匀地喷淋在填料表面上, 充分地利用填料的表面, 对于直径 $D<1\text{m}$ 的塔, 喷淋点按正方形

排列时两点的间距应为8~15cm, 对于直径 $D>1\text{m}$ 的塔, 淋洒点数可大致按 $(5D)^2$ 设置, 因液体在填料层中趋于流向塔壁, 故淋洒到填料层顶部的液体, 落到塔壁附近(距壁面5%~10%塔径处)不得超过10%。

常用的淋洒装置有莲蓬式、盘式、溢流堰模式。

也可以采用充气式搅拌槽做HCN的吹脱设备, 其优点是不易堵塞, 而且不必建很高的厂房, 减少基建投资, 但动力消耗较大, 设备防腐较困难, 气液比不易做得较大。

6. 5. 4 HCN气体的吸收设备

HCN气体与碱溶液接触进行中和反应, 是一个快速而完全的反应, 因而对吸收设备的要求比较宽松, 与吹脱塔相比, 吸收塔的高度可以大为降低。由于载气的流量与吹脱塔相同, 故其结构尺寸与吹脱塔相近, 而且由于液相为NaOH溶液, 无杂质、沉淀物, 故可采用直径较小的填料以降低塔高度, 减少设备投资。

6. 5. 5 铜沉淀物的分离

废水在酸化后产生大量的沉淀物, 一般达 $1\sim 2.5\text{kg}/\text{m}^3$ 如果在吹脱前沉淀, 由于沉淀物絮凝得较好, 易于沉淀, 但这种沉淀物难于过滤, 只能采用干燥池进行自然干燥, 沉淀物浆中含有大量的HCN, 易于挥发逸入空气, 有使人中毒的危险。

另外, 由于酸化后废水中HCN浓度较大, $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 不可能全部转化为 CuSCN , 而是生成一定量的 CuCN 沉淀, 使氰化物回收率降低, 而且建造能使酸性含氰废水沉淀5小时的全封闭式沉淀池(浓密机)投资也较大。如果在吹脱后进行液固分离, 由于在吹脱过程中沉淀物的絮状物被破坏、被乳化, 使沉淀较慢, 必然要建较大的沉淀池, 其沉淀时间不应小于18小时, 但此时废水酸度较低, 采用水泥池即可。由于废水中氰化物含量低, 不会使周围工作人员中毒, 故国外大多采用吹脱后分离沉淀物。采用多池转换使用即可解决沉渣的干燥问题。

6. 5. 6 废水的二次处理

经酸化回收法处理后所得到的酸性废水一般含氰化物 $5\sim 50\text{mg}/\text{L}$, 远未达到国家规定的排放标准, 其中重金属Zn、Cu, 也严重超标, 故必须进一步处理, 常称为二次处理。

6. 6 废水的二次处理方法及工艺

经过酸化回收法处理的废水, CN^- 、Cu、Zn等仍未达标, 必需进一步处理, 如果靠吹脱方法处理, 效果较差, 因此, 需要用更有效的方法进行二次处理。

采用酸化回收法处理含氰废水的氰化厂往往有大量的碱性浮选废水, 其流量大约是含氰废水的 $10\sim 30$ 倍, 如果利用这种水能把氰化物稀释到达标, 并把废水pH值中和至 $7\sim 9$, 使重金属离子沉淀出来, 则十分理想, 达到了以废治废的目的。

如果没有上述条件, 但尾矿库不渗漏且比较大, 那么废水稀释后尽管 CN^- 不达标, 也可以通过在尾矿库内自然净化而保证排水达标, 除这两种方法外, 还可以用二氧化硫—空气法和氯化法处理酸化回收法产生的废水, 但后者成本高, 处理效果并不十分理想。

从废水组成看, 尽管 CN^- 浓度很低, SCN^- 却很高, 因此, 用氯化法时氯耗很高, 实践证明其成本将大大超过酸化回收法的盈利。而且不能使 CN^- 达标, 一般残氰在 $2\sim 10\text{mg}/\text{L}$ 范围。如果用二氧化硫—空气法, 由于酸化回收法处理后的

废水中铜含量仅2~10mg/L, 必须补加铜盐做催化剂, 使成本上升。另外, 电耗也较大, 其成本虽没有氯化法高, 但也可能抵消酸化回收法的盈利, 另外二氧化硫—空气法对 SCN^- 去除作用极差。近年来, 用活性炭法处理这种废水, 效果较好, 成本很低; 用过氧化氢氧化法做为二次处理方法比二氧化硫—空气法效果好, 设备简单, 但过氧化氢往往价格较高。

6.7 酸化回收法应用实例

国内某矿采用酸化回收法处理金精矿氰化贫液, 其工艺流程如图6-5, 该装置采用预先沉铜和二次沉铜二次分离铜渣工艺, 有效地降低了吹脱塔的堵塞, 采用两次吹脱工艺, 使处理后废水残氰大为降低。其处理效果见表6-1, 其药耗及回收NaCN、铜渣量见表6-2。

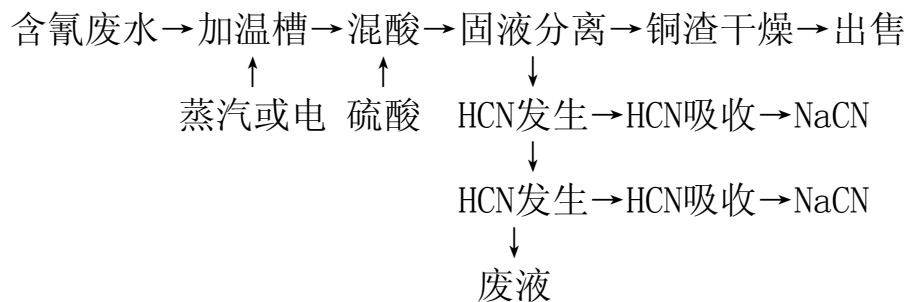


图6-5 酸化回收法工业装置简图

表6-1 酸化回收法处理前后废水组成浓度 (mg/L)

废水组成成份	CN^-	SCN^-	Cu	Zn	Fe	Pb	Au	pH
贫液(处理前)	1000~3000	900~1300	600~900	100~300	5~50	0.5~10	0.03~0.1	>10
废液(处理后)	10~50	350~700	5~20	100~250	微	微	0.02~0.05	<2

表6-2 酸化回收法消耗及回收产品

项目	硫酸	烧碱	电	蒸汽	回收NaOH	Cu渣
单位	kg/m^3	kg/m^3	$\text{kw}\cdot\text{h/m}^3$	kg/m^3	kg/m^3	kg/m^3
消耗量	5.79	1.79	4.26	40	1.82	1.4

7 活性炭氧化法

活性炭对氰化物的吸附和破坏作用很早就被人们发现, 在应用炭浆工艺回收金的实践中, 人们发现, 活性炭不仅能吸附金等贵金属以及铜、锌、铁等重金属, 还吸附和破坏废水中的氰化物, 对硫氰化物的吸附量也较大。在矿浆中活性炭密度仅2%左右, 充入的空气也很有限, 然而活性炭的存在使矿浆中氰化物浓度降低20%~70%, 这证明, 活性炭吸附和破坏氰化物的能力很强, 通过对活性炭吸附和破坏氰化物所需的条件进行深入研究, 开发出了活性炭法处理含氰废水工艺技术。

1968年, 加拿大研究了铜盐在活性炭催化分解法中所起的作用, 并认为活性炭需要再生, 1987年南非开始用活性炭法处理氰化厂含氰废水, 主要是为了回收金, 取得了良好的效果。我国对活性炭法的研究也比较多, 除使用铜盐做催化剂外, 还应用了一种S催化剂, 与铜盐一起作用, 据称效果较好。我国黄金行业对活性炭法的研究已接近工业应用阶段。

7. 1 活性炭法的特点

一. 优点

- 1) 工艺设备简单, 易于操作、管理。
- 2) 仅消耗少量无机酸, (有时还需硫酸铜做催化剂), 故处理成本低。
- 3) 投资小, 与50t/d全泥氰化厂配套的装置投资不到20万元。
- 4) 在除氰的同时, 对废水中的重金属杂质有较高的去除率。
- 5) 能回收废水中的微量金银, 具有较好的经济效益。

二. 缺点

- 1) 只能处理澄清水, 不能处理矿浆。
- 2) 设备必须防腐处理。
- 3) 当废水pH值高于9时, 需加酸调节pH值否则处理效果变差。
- 4) 硅酸盐等在活性炭上凝结会使活性炭失活报废, 活性炭的再生效果变差, 有待进一步解决。
- 5) 可能产生含有HCN、 $(CN)_2$ 的废气, 如果其含量大, 应采用吸收装置处理, 否则可能会造成操作场所的空气污染。
- 6) 当废水中含有较高浓度的硫氰化物时, 活性炭的再生变得较为复杂。

7. 2 活性炭的性质

活性炭由人工制造, 所用原料有木材、果核、煤炭、石油以及农作物等, 通过适当的方法成型, 然后进行活化, 即生产出成品。活性炭的形状有粉状、球状、柱状和片状, 其活化方法有水蒸气活化和氯化锌活化。因此, 生产出来的产品性质差别很大, 例如, 黄金炭浆厂所用的吸收金活性炭为椰壳炭和杏核炭, 为片状, 其强度较好, 耐磨, 而处理含氰废水所用的活性炭一般为煤质炭, 价格低, 比表面积大, 但强度差。活性炭厂家一般用吸苯量、碘值、比表面积和总孔隙率表示活性炭的吸附性能, 这些指标分别在20~400mg/L、600~800mg/L、300~1000m²/g和0.35~0.81cm³/g范围, 孔隙率越大, 其它几个参数也越大, 吸附能力越强而且吸附量也大, 粒径越小, 吸附速度越快, 处理含氰废水一般选用比表面积大, 粒度小的活性炭。

7. 2. 1 吸附性

吸附是活性炭的主要特征, 它被看成是一种表面现象, 当含氰废水通过活性炭时, 活性炭的表面对着相应的废水表面, 两表面层包围的区间是一个界面, 于是就在这个界面区内, 产生了吸附, 活性炭的吸附即有物理吸附又有化学吸附, 要截然分开这两种吸附是办不到的, 以金吸附在活性炭上为例, 首

先, 金以 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 形式吸附, 而后 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 分解出 AuCN 。

活性炭对氰化物的吸附与金的吸附不同, 重金属氰化物是以离子形式被吸附的, 而游离氰络物是以离子形式被吸附的, 而游离氰化物是以 HCN 形式被吸附的, 因此, 降低废水 pH 值时, 氰化物在活性炭上的吸附率就高。在被吸附的氰化物没有在炭表面上发生氧化反应生成 CNO^- 以前, 是可以酸把氰化物洗脱下来的。

吸附速率取决于氰化物扩散到炭表面的速度和从炭外层扩散到内层未被占据表面的速度。这对于 HCN 气体来说, 并不难, 但对于水中的氰化物, 则有一定的难度, 因此, 在用新炭处理废水时, 一开始我们看到吸附速度很快, 但过一段时间外表面积已被占据, 吸附速度由内扩散控制, 吸附速度明显减慢, 这也是我们在活性炭催化分解法中选择小粒度活性炭的原因。

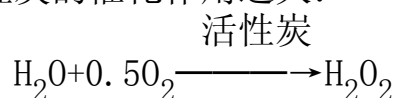
7. 2. 2 比表面积及孔结构

活性炭总活性表面积一般达 $300\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$, 氰化物就是被吸附在活性炭表面上, 一般认为, 比表面积越大的活性炭, 其活性表面活性点(活性中心)就越多。然而, 氰化物是否能被吸附还要看活性炭的孔结构如何, 如果孔径小于 HCN 分子或络合物离子的直径, 那么, 氰化物就不能达到活性表面上, 因此, 活性炭就不能吸附氰化物, 一般认为, 活性炭的微晶凝聚体中包含着形状不规则的缝隙的连接网, 在这种网中有大小不同的孔径, 大孔为可吸附的分子进入内部提供通道, 微孔则提供进行吸附的表面积, 应该指出的是, 并不是所有微孔的吸附性都一致, 往往在不同的表面部位有特定的和选择性的吸附能力, 于是人们提出了活性中心的假说, 活性炭的这种性质与制造工艺方法有关。

7. 2. 3 活性炭的催化作用

由于活性炭比表面积之大, 吸附效果好含氰化物的废水在与活性炭接触时则氰化物被活性炭吸附, 而活性炭与空气接触时空气中的氧也被活性炭吸附, 如此, 活性炭表面上的氰化物和氧的浓度比废水中的氰化物、溶解氧浓度高得多, 而且反应的活化能也得以减小, 发生氧化反应就比氰化物在水中与氧发生反应容易得多, 因此说, 活性炭的催化作用就是富集反应物的作用以及减少活化能的作用, 后者也是由活性表面所提供的。

文献介绍, 在向活性炭床通空气时, 可以在排气口检测到过氧化氢, 可见活性炭的催化作用之大:



活性炭吸附金的机理研究者也认为, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 最终与过氧化氢反应, 生成单质金和氰酸盐。

活性炭

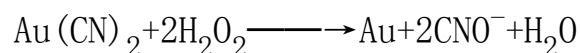


表7-1是在 150mg/L 的含氰废水中加入-160目活性炭于 18°C 进行氰化物氧化反应试验的结果。

表 7 - 1 活性炭存在时氰化物的损失 *

溶液 pH	充 气 量 (L/h , L 废水)	加炭量 (g/L)	氰化物损失 (%)		氰化物损失途径 (24小时)	
			8 h	24 h	以 HCN 逸出	氧化及水解
9.6	4	20	46	80	5	75
10.5	4	0	—	5	2	3
10.5	4	20	59	84	4	80
10.5	4	60	87	>95	<1	>95

10.5	15	0	—	13	8	5
10.5	15	20	42	88	3	85
10.5	60	0	—	60	55	5
10.5	60	20	57	>95	16	84

* 表中L: 升; h: 小时 充气量单位: 每小时每升水中充气的升数

活性炭法处理含氰废水所用的活性炭应具备吸附氰化物容量大, 吸附速度快, 再生效果好等特点, 才能使处理废水在经济上、技术上可行, 这些条件可通过一系列试验确定, 其方法可在有关活性炭的书籍中可以查到, 这里不再介绍。

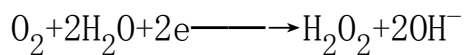
7. 3 活性炭法除氰机理

尽管活性炭能吸附氰化物, 但活性炭法除氰主要有三种途径: 氧化、水解和吹脱, 根据条件不同, 可以主要由一种或两种除氰途径起作用, 其中前两种途径的前提是氰化物在活性炭上的吸附。

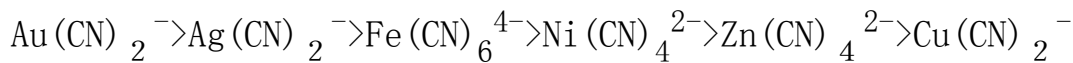
7. 3. 1 氰化物在活性炭上的氧化

当活性炭同时与废水和空气接触时, 空气中的氧就会吸附在活性炭上, 其吸附含量高达10~40g/kg。比水中溶解氧高数千倍, 氧化学吸附在活性炭表面上, 形成过氧化物和羟基酸官能团, 与其它如酚醛、苯醌等官能团一道构成活性表面。

活性炭



金属氰络物被吸引到这些活性表面上, 便完成了氰络物的吸附过程, 活性炭具有很大的比表面积, 一般达1000m²/g, 孔隙率为0.6~0.9, 所以能大量地吸附金属氰络物, 文献介绍, 各种金属氰络物的吸附顺序如下:



活性炭对HCN的物理吸附较明显, 从而使废水中的氰化物得到较高的去除率。

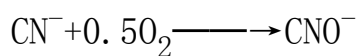
由于活性炭吸附氧过程产生了H₂O₂, 而且活性炭上氰化物浓度比废水中氰化物浓度高很多, 在炭表面上发生过氧化氢氧化氰化物的反应, 必然比在废水中进行反应容易得多。

活性炭催化氧化法的最佳条件自然与过氧化氢氧化法吻合。

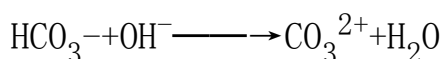
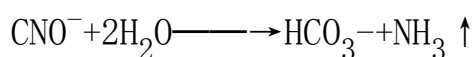
废水中的铜离子在活性炭催化氧化法中起着很重要作用, 一些文献认为, 铜使CN⁻水解为氨和二氧化碳, 也有文献认为, 铜离子的存在使氰化物首先形成络离子, 更易吸附在活性炭上, 活性炭用铜盐浸渍后, 其处理能力提高几倍。无论怎么说, 铜的作用不可低估。

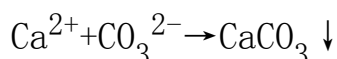
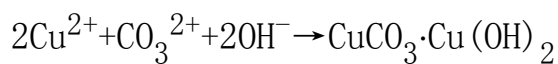
废水中的重金属氰络物在氰化物被氰化后, 重金属与碳酸盐等阴离子, 形成难溶物而留在活性炭上, 久而久之, 活性炭的活性表面被重金属杂质占满。废水中的钙离子也会在活性炭上形成碳酸钙沉淀物。铁氰化物和亚铁氰化物在炭上最终以氢氧化物形式存在, 这些导致活性炭失活。

活性炭



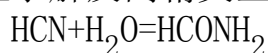
Cu^{2+}





7.3.2 氰化物在活性炭上的水解

人们发现,即使不同活性炭通空气,浸在废水中的活性炭也具有除去氰化物的能力。一方面,活性炭的确吸附了一些氰化物,但对于一定浓度的含氰废水,活性炭必竟有饱和的时候,可实际上活性炭都不是很快饱和,而是不断地有一定的氧化去除率,这就说明,吸附在活性炭上的氰化物在氧不足的条件下发生水解反高精密生成甲酸铵。



这一反应的发生在水溶液中在常温下并不明显,但活性炭的作用使这一反应的速度明显加快,生成的甲酸铵在加热时分解出CO和NH₃。

7.3.3 活性炭的填料作用

如果我们不考虑活性炭的内在特点,仅把它做为一种填料,由于活性炭的亲水性比其它填料好很多,这种直径Φ1.0~3.5mm,长度1.5~4的圆柱状活性炭所构成的填料塔无疑是一个良好的HCN吹脱塔,只不过在活性炭催化分解法工艺条件中,反应pH值为6~9,比酸化回收法高得多,故HCN的吹脱率远没有酸化回收法高,氰化物挥发率与反应pH值降低而增高,见表7-2。

表7-2 氰化物在活性炭催化氧化法工艺中的挥发量

反应pH值	5.0	5.7	7.2	8.0
挥发的氰化物(以CN ⁻ 计)%	15.1	13.2	11.2	9.6

HCN在反应过程中的挥发,无疑不是好事,但如果HCN挥发量很低,排气管设计合理,并不会造成环境污染和操作场所的污染,因为HCN在空气中的存在时间很短。如果我们利用活性炭做填料,控制废水pH值2~3,那么HCN的吹脱率自然高,再采用吸收法吸收这部分氰化物,那么既可回收氰化物,又由于活性炭吸附,氧化、水解氰化物的特性使处理后的废水氰含量降低到比酸化回收法废液低得多的水平,此乃一举两得。这是活性炭吹脱法的优点。值得注意的是,不能用这种方法取代酸化回收法,因为活性炭吹脱法氰化物回收率低,分解较高。

7.4 活性炭的再生方法

活性炭使用一段时间后,由于杂质占据了活性表面以及孔道,活性炭除氰的能力大为降低,此时,必须对活性炭进行必要的再生,活性炭的使用周期由废水组成而定,组成越简单,废水含铁、锌、钙等低,使用周期越长。

由于活性炭上积累的杂质主要是锌、铁、钙、铜,它们主要以Zn₂Fe(CN)₆、ZnCO₃·Zn(OH)₂、Fe(OH)₃、Fe(OH)₂、CaCO₃、CuCO₃·Cu(OH)₂,形式存在,因此,可以使用无机酸浸泡活性炭的方法使其再生,此时,生成的Zn²⁺、Fe²⁺、Cu²⁺将从炭上脱附下来,而Cu²⁺的一部分将占据活性表面,仍起催化剂的作用,多余的部分以Ca²⁺从炭上脱附,另外还会浸下普鲁氏兰。炭上吸附的尚未氧化的氰化物以及SCN⁻会被酸洗下来。但是在常温和非氧化性酸洗脱条件下甲酸铵等的洗脱和分解并不多,因此,使总的洗脱率达不到较高的水平,酸再生的炭的除氰效果远不及新炭。

常用的再生剂(洗脱剂)是2%~5%的盐酸、硝酸或硫酸,硝酸的再生效果最好,盐酸的效果优于硫酸。另外,有文献介绍采用8g/L的次氯酸钠和6%的硫

酸铵的体积1:1混合液做再生剂,以氧化那些炭上的还原性物质并把铜以铜氨络合物的形式洗脱下来。用硝酸在加热条件下对活性炭进行再生效果良好,但成本高,腐蚀性强,而且产生 NO_x ;用硫酸在常温下进行浸洗,然后将炭干燥,在 450°C 以上的温度下进行热再生,效果很好。总之,活性炭在使用数个周期后,尽管进行酸洗再生,但是其性能仍然不断降低,这是废水中有机物、硅酸盐等在炭上的积累造成的,必须进行热再生或称做高温再生才能恢复其活性。这方面的实践较少。

高温再生法行之有效,而且再生成本并不高,设备投资也不大,因此,可使用高温再生法。高温再生法设备分电加热和煤、焦炭加热及燃气加热三种。可根据实际条件选择。如果再生量在 1t/d 以下,可采用电加热式再生设备,如JHR系列内热式再生设备;如果处理量很大,应采用燃气、燃油或燃煤再生设备,如澳大利亚黄金矿山所用的多管式燃气再生炉。

活性炭处理含氰废水过程中会吸附废水中微量的金,当活性炭失效时,金的品位如果高达 100g/t 以上,相当于活性炭的价值,也就是说,通过回收金的盈利,购买新的活性炭,以 0.03mg/L 的含金废水为例,每吨炭如果处理 4000m^3 废水,在经济上就比较适宜。另外,当废水中杂质含量高时,可采取预先除杂措施,保证活性炭的使用效果。这是活性炭法的发展方向。

7.5 活性炭催化分解法工艺及设备

活性炭法尽管有三种除氰途径,但在具体装置中,可能以三种中一种为主。因此有以氧化氰化物为主的活性炭催化氧化法,以水解为主的活性炭催化水解法以及以吹脱为主的活性炭床吹脱法之分,这些方法的工艺、设备和工艺条件有很大不同,下边分别介绍。

7.5.1 活性炭催化氧化法

根据前面的假说,氰化物在活性炭上的氧化是过氧化氢氧化氰化物,故活性炭催化氧化法的最佳pH值与过氧化氢氧化法除氰的pH值相同,即在 $6\sim 9$ 范围内,见图。除此之外,反应的条件还有充气量,废水喷淋密度和催化剂加量,由于氰化厂废水中往往含有铜,故可不另加铜催化剂,充气量根据反应所需的氧决定,由于活性炭吸附氧的速度受液膜控制,因此,必须提高空气流过反应塔的线速度,但过分提高气速,不但增加炭床阻力,增加风机电耗,还会减少废水中氰化物与活性炭的接触机会,导致氰化物吸附速度降低,最终导致氰化物去除率降低。因此,充气量应通过试验确定,如按气液比计算,一般在100左右,远小于酸化回收法的气液比。

活性炭催化氧化法装置分四个部分,即废水的预处理,氰化物的氧化、废水的二次处理和活性炭的再生,其工艺流程图见图7-1。

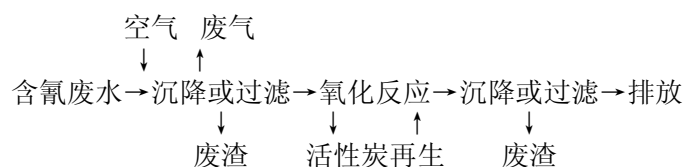


图7-1 活性炭催化氧化法流程示意图

一. 预处理装置

含氰废水中含有 Ca^{2+} 和 CN^- ,后者会不断地分解出 CO_3^{2-} ,废水由于是碱

性, 空气中的 CO_2 也不断地被吸收到水中, 这些 CO_3^{2-} 将与 Ca^{2+} 形成 CaCO_3 沉淀, 这是水中悬浮物的主要成份, 这些悬浮物如果进入反应塔与填充在内的活性炭接触, 将堵塞活性炭的微孔以及活性炭粒间的孔道, 使活性炭失活, 床阻力增大。另外, 从尾矿库排出的废水往往还会有泥沙, 因此, 必须在废水进入反应塔前对其进行必要的处理。

一般选择过滤法对废水进行预处理, 如活性炭过滤塔, 活性炭过滤槽, 纤维球过滤塔或布过滤器, 其中活性炭过滤槽具有投资少, 能吸附废水中的金银和铜、锌的一部分并易于管理和脱泥(悬浮物、泥沙)的优点。

当废水的pH值高于9时, 必须用酸中和至pH值在7~9范围, 在调节pH值过程中, 可能出现沉淀物如 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 等, 此时, 预处理装置较为复杂, 包括中和、固液分离, 过滤三部分, 而且应考虑容器密闭, 防止HCN逸出, 所用设备应严格防腐处理, 否则, 铁将以 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 进入废水, 影响除氰效果, 加速活性炭的失活。

二. 氰化物氧化装置

氰化物的氧化由2~3台串联的氧化塔完成, 塔之间由水泵提升废水, 空气并联进塔。氧化塔是活性炭催化分解装置的中心设备, 该塔的结构与吸附柱类似。

氧化塔应具备以下功能:

1) 氧化塔内均匀装填足量的活性炭, 而且塔上部留有足够的空间, 活性炭床单层高度一般不超过1.5m, 过高时气体阻力大。

2) 气体从塔下部均匀地通过炭床, 从塔上部排出。

3) 液体在塔上部均匀地喷洒在炭床上, 均匀地流到塔下部。并能从塔下部排出, 无液泛发生。

4) 设有人孔, 装、卸活性炭孔和必要的视孔。

5) 设有活性炭再生所需的喷淋装置和排液装置。

6) 由于活性炭再生需要用酸性溶液或其它腐蚀液溶液浸洗, 反应塔全部构件必须严格防腐。

三. 活性炭湿法再生装置

该装置由两个溶液槽和一台防腐泵组成一个槽用于配制酸洗液, 一个槽用于配制硫酸铜溶液。当采用淋洗再生方法时, 淋洗后的废水流回槽内循环使用, 淋洗时仍在通空气的条件下完成, 以例 CO_2 等分解产物逸出, 所有槽、管线阀门等必须严格防腐。各氧化塔炭床由于杂质的负荷不同, 应分别加以再生才能达到良好的处理效果。

最理想的办法是采用新的预处理方法, 使活性炭类不中毒, 不需再生。

四. 二次处理设施

经活性炭催化氧化法处理后的废水, 可能含有一定量的悬浮物, 重金属也可能超标, 故可通过二次处理如加少量石灰进行沉淀, 进一步降低污染物质的含量。二次处理设施可以是专门建造的沉淀池, 也可用尾矿库的二道坝, 或使用类似于前面提到的预处理装置。

活性炭催化氧化法适合处理澄清的含氰废水, 如尾矿库溢流水, 对于拥有不渗漏尾矿库的氰化厂来说, 这种处理方法十分理想, 废水经尾矿库自净, pH值降低到7~9, 重金属等含量很低, 正适于用活性炭催化氧化法处理。

7. 5. 2 活性炭催化水解法

活性炭催化水解法不需要空气, 因此, 其装置与吸附柱类似。为了保证炭

层的洁净也设有预处理装置,但处理后的废水直接排放,活性炭也需要再生,其再生方法与催化氧化法大致相同,为了降低处理成本,可使用长春黄金研究院金环科技开发公司研制的槽式设备。

7.5.3 活性炭固定床吹脱法

利用活性炭表面的亲水性和填料功能,用活性炭填充塔做吹脱塔,可用来作为酸化回收法产生废水的二次处理,使氰化物降低到 2mg/L 以下,由于以吹脱HCN为主,因此不必调节废水pH值,在pH值 $2\sim 3$ 时,进行吹脱处理,其成本比用化学法低得多。而且可回收废水中的金,一举两得,处理后的废水经浮选废水稀释或自然净化即可达标。

7.6 活性炭法处理含氰废水实践

国内应用活性炭法的氰化厂仅三个,下边仅做以简要介绍。

7.6.1 某氰化厂采用全泥—锌粉置换工艺提金,其氰尾经尾矿库自净后,氰化物浓度为 30mg/L ,采用长春黄金研究院活性炭催化氧化法专利技术,仅经一台氧化塔处理,氰化物降低到 2mg/L 以下,反应pH为 $6.5\sim 9$ 。气液比80,废水处理能力为 $3\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{h}$ 。处理每吨废水的消耗大致为盐酸 0.1kg ,五水硫酸铜 0.05kg ,电耗 1kwh ,装置投资约4万元(不包括厂房)。

7.6.2 某氰化厂地处山区,采用全泥氰化—锌粉置换工艺提金,氰尾液含氰 70mg/L 左右,在尾矿库自净后,氰化物含量降低到 3mg/L 左右,采用活性炭催化水解法工艺进行处理,经三台吸附柱后,氰化物达标。每年还可回收金 8kg 以上。由于采用焚烧法处理载金炭。不对活性炭进行再生,不计活性炭的投资费用,处理废水仅耗电 $0.05\text{kwh}/\text{m}^3$,存在问题是冬季不能使用,而冬季的一段时间里,而尾矿库仍有溢流水。

7.6.3 国内某氰化厂,采用全泥氰化——锌粉置换工艺提金,处理能力 50t/d ,用碱性氯化法工艺处理氰尾,由于种种原因,尾矿库外排水含氰化物经常高于 0.5mg/L ,采用长春黄金研究院的活性炭水解法专利技术对这种废水进行二次处理,每年回收金 1.5kg 左右,尾矿库排水氰化物含量小于 5mg/L 时,处理后氰化物达标,重金属Zn、Cu、Fe等的去除率也很高,由于该技术不使用动力,也不需要专人操作,其处理成本仅每日定期清洗炭床的人工费,由于采用了活性炭洗脱金的新技术,活性炭得到了再生,金的回收成本仅为金价的10%,经济效益可观。

8 过氧化氢氧化法

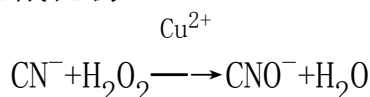
过氧化氢氧化法处理黄金矿山含氰废水技术是由美国杜邦公司于1974年完成的,杜邦公司是世界著名的以生产化工产品为主的跨国公司,在向黄金工业推销氰化钠的同时,也一直进行着处理含氰废水方面的技术开发,美国的霍姆斯特克(Homestake)金矿采用过氧化氰法处理含氰废水获得满意效果。

1984年德国设计的过氧化氢氧化法装置在巴布亚新几内亚的一个工为黄金氰化厂投入运行。目前,世界上约有二十个黄金矿山应用过氧化氢氧化法处理其含氰废水(浆)。

我国对过氧化氢氧化法早有研究,只因商品过氧化氢价格过高和来源有限而一直未能推广应用。目前仅有一个矿山使用过氧化氢法做二级处理方法,处理经过酸化回收法处理后的低浓度含氰废水。随着国内过氧化氢价格的下降,这种处理含氰废水的方法将得以大量应用。

8.1 过氧化氢氧化法的基本原理

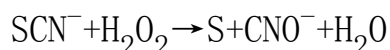
正如 SO_2 在一般情况下并不能氧化氰化物一样,过氧化氢(俗称双氧水)在一般条件下也不能氧化氰化物。在酸性和加温条件下,过氧化氢与硫氰酸盐反应生成氢氰酸,这是一种用硫氰酸盐生产氰化物的方法,然而氰化物却不会被过氧化氢氧化。只有在常温、碱性、有 Cu^{2+} 做催化剂的条件下,过氧化氢才能氧化氰化物:



反应生成的氰酸盐将通过水解生成无毒的化合物。络合氰化物(Cu、Zn、Pb、Ni、Cd的络合物)也因其中氰化物被破坏而解离,最终,处理后废水中氰化物浓度可降低到0.5mg/L以下。

与二氧化硫—空气法的反应类似,废水中的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 既不会被氧化成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 也不会被分解,而是与解离出的铜、锌等离子生成 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 或 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 难溶物从废水中分离出去。

废水中的硫氰酸盐在碱性条件下不会与过氧化氢发生反应,尽管还有如下反应:



但是在控制 H_2O_2 浓度较低条件下,这一反应可以忽略。

由此可见,过氧化氢氧化法与二氧化硫—空气法的反应效果十分相似。

8.2 过氧化氢氧化法的特点

一. 过氧化氢氧化法优点:

1) 能使可释放氰化物降低到0.5mg/L以下,由于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的去除率较高,使总氰化物大为降低。

2) 废水中Cu、Pb、Zn等重金属以氢氧化物及亚铁氰化物难溶物形式除去。

3) 既可处理澄清水,又可处理矿浆。

4) 设备简单,电耗低于氯氧化法和二氧化硫—空气法,易实现自动控制。

5) 不氧化硫氰酸盐,药耗低。

6) 过氧化氢的反应产物是水,故在反应过程中和反应后不会使废水中增

加其它有毒物质。

7) 处理后废水COD低于二氧化硫一空气法。

8) 使废水循环成为可能。

二. 过氧化氢氧化法的缺点:

1) 过氧化氢氧化法是破坏氰化物的方法, 无经济效益。

2) 我国大部分地区过氧化氢价格较高, 生产厂家少, 目前难以大面积推广。

3) SCN^- 不能被氧化, 废水实际上仍然有一定毒性。

4) 过氧化氢是氧化剂, 腐蚀性大, 运输使用有一定困难和危险。

5) 产生的氰酸盐需要在尾矿库停留一定时间以便分解生成 CO_2 和 NH_3 。

6) 车间排放口铜浓度降低到1 mg/L以下可能有困难, 需在尾矿库内自净才行。

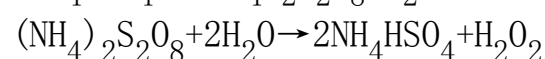
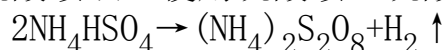
8.3 过氧化氢的性质及生产方法

8.3.1 过氧化氢的性质

过氧化氢也叫双氧水, 英文名称Hydrogen Peroxide, 无色透明液体, 分子式 H_2O_2 , 分子量34.0, 比重1.438 (20/4℃), 熔点-0.89℃, 沸点151.4℃, 溶于水、醇、醚, 不溶于石油醚, 极不稳定, 遇热、光、粗糙活性表面, 重金属以及其它杂质均会引起分解, 放出氧和热, 具有较强的氧化能力。过氧化氢是强氧化剂, 在有酸存在下较稳定, 有腐蚀性、毒害性, 10%以上浓度的过氧化氢接触皮肤, 在表皮上发生白斑并伴有疼痛, 高浓度过氧化氢能使有机物质燃烧, 与二氧化锰相互作用能引起爆炸。25%以上则引起疼痛和形成水泡而发生剧烈化学烧伤, 进入眼中则引起剧烈疼痛, 损伤角膜, 严重时甚至失明, 吸入260mg/m³浓度的过氧化氢蒸气引起支气管炎, 肺气肿甚至死亡, 车间允许最高浓度3mg/m³。

8.3.2 过氧化氢的生产方法

生产过氧化氢的方法有两种, 一种叫电解法, 一种叫有机法, 电解法也叫过硫酸铵法, 使用硫酸铵、硫酸、硫氰酸铵和水为原料, 其化学原理如下:



反应产物经蒸馏即得产品, 生产1吨30%浓度的过氧化氢产品的消耗如下:

硫酸铵	硫酸	电力	煤
40kg	50kg	6000kwh	3000kg

有机法也叫蒽醌法, 使用氢气、氧气(或空气)以及2-乙基蒽醌、有机溶剂(高沸点芳烃)和磷酸三丁酯为原料。生产1吨35%浓度的过氧化氢消耗如下:

氢气	空气	2-乙基蒽醌	有机溶剂	磷酸三丁酯
790Nm ³	4700Nm ³	3.3kg	33L	3.6L

工业品过氧化氢为27.5%、25%及60%浓度的水溶液, 一般用20~25kg塑料桶包装。也可用不锈钢容器储存和运输。

8.4 过氧化氢氧化法反应条件及工艺设备

过氧化氢氧化法不需空气中氧参加, 故可使用普通搅拌槽, 其工艺装置与氯化法相似, 其区别在于工业品过氧化氢在常温下是不汽化的液体, 直接计量、加入反应器即可, 不需要类似的加氯装置和防止氯气逸出的设施, 但需要

配制和计量硫酸铜溶液的设备。

过氧化氢氧化法处理含氰废水的反应条件如下:

- 1) 反应 pH 值: 8~9.5
- 2) 过氧化氢加药比 4~5:1
- 3) 催化剂 (一般为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 适量, 废水含一定浓度铜时可不加
- 4) 连续反应或间歇反应均可
- 5) 反应时间: 1 小时

8.5 过氧化氢氧化法处理含氰废水应用实例

8.5.1 国外应用实例

国外某黄金氰化厂, 日处理尾矿库溢流水 6500m^3 。过氧化氢氧化法处理工艺见图8-1, 处理效果、药剂消耗见表8-1、表8-2。

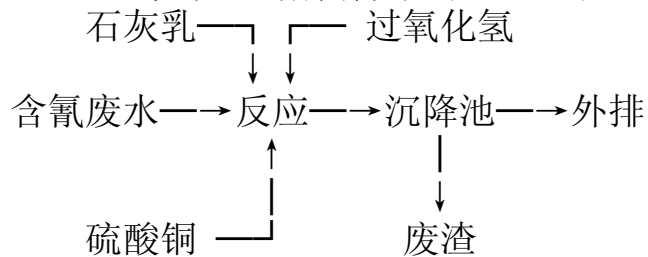


图8-1 某金矿过氧化氢氧化法处理含氰废水工艺

表8-1 某氰化厂用过氧化氢氧化法处理废水的效果

废 水 废水中各组份浓度 (mg/L)

名 称	CN^-	CN^-	C u
处理前废水	3	2	3
处理后废水	0.28	0.22	0.15

表8-2 某氰化厂用过氧化氢氧化法处理废水的药耗

药品名称	H_2O_2	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	石灰
耗量 (kg/m ³)	0.013	0.00246	0.35

8.5.2 国内应用实例

国内某金矿, 采用金精矿氰化—锌粉置换法提金工艺, 产生的贫液用酸化回收法处理, 酸化回收法产生的含氰废水 100m^3 , 氰化物浓度低于 30mg/L 。经过沉降, 分离出其中的硫氰化亚铜等难溶物后, 用石灰乳进行中和, 然后采用过氧化氢氧化法做为二级处理, 处理后车间排放口总化物浓度低于 0.5mg/L 。药剂消耗如下:

药剂名称	H_2O_2	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	石灰
耗量 (kg/m ³)	1.5 (L/m ³)	0.2	10

9 含氰废水全循环工艺

含氰废水全循环工艺包括贫（滤）液全循环工艺和尾矿库溢流水全循环工艺两种。所谓“全”，并不是指氰化工艺按理论计算的全部废水都循环使用，对于金精矿氰化厂（包括用锌粉置换和电积工艺回收金），是指产生的全部贫（滤）液循环使用，但不包括氰渣带走的水；对于全泥氰化厂，是指全部贫液（炭浆厂无贫液）和全部尾矿库溢流水循环使用，不包括氰尾在尾矿库沉降后所含的水份和在尾矿库内停留时蒸发出的水。

废水全循环的充要条件有二。一是废水循环后氰化工艺水量平衡，二是废水循环不致于使浸出液中各种杂质浓度积累到影响金的浸出率的程度，对于用尾矿库进行氰尾固液分离的氰化厂，还要保证尾矿库不渗漏（防止污染地下水）、无其它废水汇入，降雨季节要有应急措施，如临时废水处理设施。

9.1 废水（贫液）全循环工艺的理论解析

图9-1和9-2分别是废水（贫液）部分循环工艺和废水（贫液）全循环工艺的示意图。

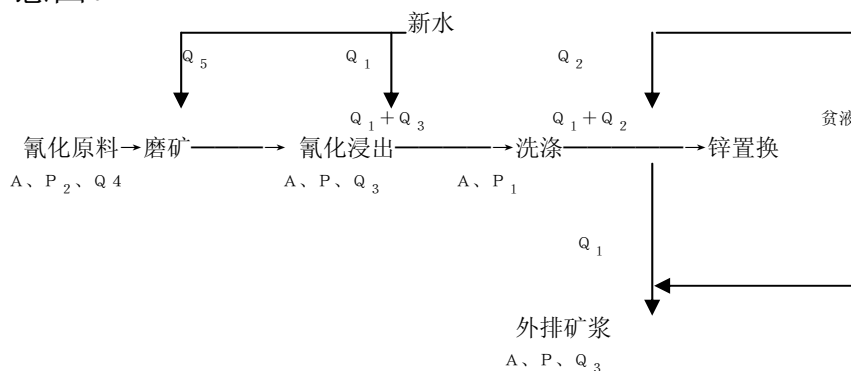
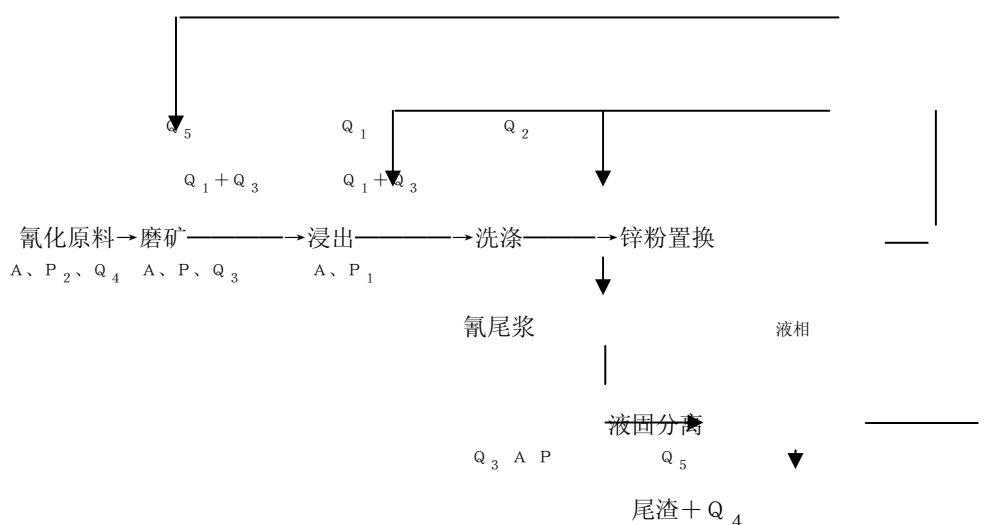


图9-1 废水（贫液）部分循环工艺示意图

从图中我们还看到， $Q_3 = Q_4 + Q_5$ ，而氰尾带出的 Q_3 经尾矿库沉降或过滤机过滤后，并不能完全返回，其中一部分会存在于氰渣中，一般约占氰渣的20%以上。如此，返回量小于 Q_3 ，一般与 Q_5 相近，因此，从尾矿库或过滤机返加到氰化工段的废水量约为 Q_5 。如果把返回的 $Q_5 \text{ m}^3/\text{h}$ 废水做为磨矿加水，那么，废水全循环工艺达到水平衡。



图中：A：氰化原料流量 t/h
P：给矿浓度 %
P₁：浸出浓度 %

Q_1 : 浸出调浆用贫液量 m^3/h

Q_2 : 洗涤调浆用贫液量 m^3/h

Q_3 : 给矿带入水, 也是氰尾带出水, 考虑到浓密机的效果; 两个一般可控制相同, 故假设均为 Q_3 (m^3/h)。

Q_4 : 进入磨矿系统时矿石 (矿粉) 带水 m^3/h

Q_5 : 磨矿加水 (废水) (m^3/h), $Q_4 + Q_5 = Q_3$

图9-2 废水全循环工艺示意图

如果处理的是金精矿, 那么氰尾经过滤机过滤后, 其滤液量约 Q_5 , 氰渣带水约 Q_4 , 因此, 达到了水平衡。

对于炭浆工艺, 其工艺流程简化成图9-3, 可见, 水平衡也是可以达到的。

但在实际生产中, 控制水平衡也不容易尤其是全泥氰化厂, 如果雨量大, 或有其它水汇入尾矿库, 则难以达到平衡。为了保证废水全循环工艺的水平衡, 必须采取如下措施。

1) 尽可能地降低氰化原料带入的水 Q_4 。

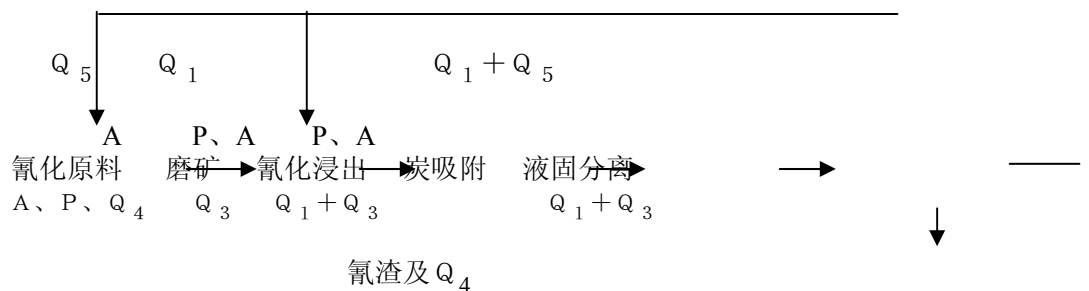


图9-3 炭浆厂废水全循环工艺

2) 严格控制工艺用水量, 不得超过工艺要求量。

3) 严格控制进入尾矿库的含氰废水量, 不得用其它废水稀释含氰废水, 不使用带水封的砂泵或用含氰废水做水封以保证尾矿库回水量等于或小于 Q_5 。

4) 对于浮选—氰化工艺的氰化厂, 应采用过滤机过滤浮选精矿, 其优点除了降低 Q_4 外, 还减低了影响金收率的浮选药剂的含量。

9. 1. 2 杂质积累

许多文献中均可看到这样的说法: 浸出液中 SCN^- 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$ 以及非金属元素 $\text{As}_3\text{O}_4^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} 等离子达到一定浓度将对金的浸出和置换产生影响, 那么, 当废水全循环时, 这些杂质以什么规律积累, 积累到什么程度呢? 由于上述离子在浸出和置换过程的形粗很大不同, 以 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 为例, 它是不会和其它物质发生反应的, 而 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 会与锌粉发生氧化—还原反应生成金属铜和 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、而使 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 浓度降低, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 浓度增高, 因此, 当废水全部循环后, 这些离子的积累规律是不相同的。系统中 Na^+ 是不参与反应的, 它的当量浓度可以代表系统中其它离子当量浓度的总和, 故我们用钠离子的变化规律来研究其它杂质的变化规律。

研究结果是: 当循环周期不断增多时, 浸出液中钠离子的浓度 C_{Na} 增加幅

度逐渐减小, 最后趋于一个极限值 $C_{2\max}$:

$$C_{2\max} = \lim C_{2n} = G_0 / Q_3$$

式中 n : 废水循环周期

G_0 : NaCN加入量 mol/L

式中 Q_3 代表氰渣带走的废水量, 正因为 Q_3 的存在, 系统中各种杂质才有排出系统的途径, 由此可知, 氰渣带走的水量 Q_3 越大, 浸出液中钠离子浓度的极限值越小, 但一般氰渣含水在15%~25%, $C_{2\max}$ 一般在 $3G_0 \sim 6G_0$ 之间, 也就是说, 浸出液中杂质的积累极限相当于清水浸出时的3~6倍, 实际为4倍左右。

那么废水全循环后, 什么时候才能使 Na^+ 达到极限值呢, 根据物料衡算我们知道, 只有当 Q_3 带走的 Na^+ 量与每个循环周期加入的 Na^+ 相等时, Na^+ 即达到了极限值。一般洗涤率 $\eta < 100\%$, 当 Q_3 中 Na^+ 浓度达到 ηG_0 时, 氰即达到极限浓度, 此时, 贫液循环的周期数 N_e 可按下式计算:

$$N_e = 1 - \frac{\lg(1 - \eta G_0)}{\lg Y}$$

$$\text{式中 } Y = 1 - \frac{Q_3}{Q_1 + Q_2}$$

一般 N_e 在18~35范围内, 如果浸出时间为24h, 这就相当于废水全循环使用了18~35天, 实践证明大致如此。

综上所述, 废水全循环工艺水量平衡是可以通过采取适当措施而达到的。系统中各种离子的当量浓度, 也有极限, 不会无限增加, 那么各种杂质的浓度究竟积累受到什么程度呢? 这是复杂的问题, 假设废水中主要存在 CN_f^- 、 SCN^- 、 $Cu(CN)_3^{2-}$ 、 $Zn(CN)_4^{2-}$ 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 、 $Pb(CN)_4^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} 这些阴离子。其中 CN_f^- 是不会改变, 因此每个周期加入的氰化钠, 就是为了保持 CN_f^- 浓度满足金浸出的需要。而 SCN^- 在浸出和置换过程中不会发生反应, 故不能损失, $Cu(CN)_3^{2-}$ 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 、 $Pb(CN)_4^{2-}$ 将在置换过程中还原为金属或形成沉积物留在金泥中, 同时使Zn氧化成 $Zn(CN)_4^{2-}$, 如此看来, $Zn(CN)_4^{2-}$ 的浓度将不断增加, 而且比前面介绍的增加规律更快。但Cu、Fe、Pb的增加变慢甚至等不到增加到极限浓度就被锌置换下来, 那么, 到极限浓度时, 是否就对金的置换产生影响呢? 这只能靠试验来确定, 对于不同的矿石组成, 其效果也不一样。

9.2 废水全循环工艺的探索性试验

国内某金精矿氰化厂, 收购金精矿粉为氰化原料, 由于无处排放废水, 试验用贫液全循环工艺, 两个月的试验表明, 杂质的积累对金的收率并未产生明显影响, 只是锌粉消耗量有所上升, 金泥中杂质铜等含量增加冶炼难度增大。另外, 系统内液相比重增加。浓密机有“跑混”现象。全循环二个月后的贫液含 SCN^- 、Cu、Zn、Fe分别高达3500、2000、1000、175mg/L。

国内某矿采用金精矿—电沉积工艺, 处理金品位70~80g/t的金精矿, 产生的氰渣含金20~30g/t, 出售给冶炼厂。电积金后, 贫液组成见表9-1。

表9-1 电积法贫液组成 (浓度单位: mg/L)

元素	Au	Fe	Cu	CN ⁻	Pb
含量	0.0403	1910	2700	2070	11.6

表9-2 贫液返回浸出小型试验结果

贵液中元素 及浓度(mg/L)	浸出液组成 (贫液:清水)			
	0 : 750	250 : 500	500 : 250	750 : 0
Au	24.11	22.02	21.72	16.37
Cu	1356	2202	2767	2723
Fe	1220	2283	2677	3613
Pb	11.20	12.90	16.40	31.91

为了研究贫液全循环是否可行, 杭州大学和该矿用贫液与水混合加NaOH调节CN⁻浓度做浸出试验, 以观察浸出效果是否受到影响, 试验结果如表9-3。试验条件为: 固液比2: 3, pH值11, 浸出时间24小时。

试验结果表明:

1) 浸出液中铜的含量达到一定浓度时, 矿石中铜不再溶解, 达到平衡。
2) 与铜不同, 浸出液中Fe、Pb浓度不断增加, 对金浸出率的影响比铜大得多。

3) 由于该工艺在电积过程中Cu、Pb、Fe均被从溶液中沉积下来一部分, 这些杂质不会积累很快故贫液可长期循环使用。

长春黄金研究所曾利用五龙金矿金精矿和经离子交换法处理的该矿贫液进行过浸出试验, 利用NaCN调节浸出液中CN⁻浓度, 其结果见表9-3, 浸出时间24小时, pH11, 精矿0.5kg, 浸出剂1L。

表9-3 离子交换—贫液循环法浸出效果

试验 批次	经离子交换法处理的贫液组成 (mg/L)				补加 氰化钠 (g)	金 浸出率 (%)
	SCN ⁻	Cu	Zn	CN _f ⁻		
1	600	2.5	2.5	0	3.93	91.93
2	1500	87	12	300	3.36	88.73
3	1600	110	50	320	3.33	87.27
4	1200	152	182	600	2.80	85.3

由于各试验均控制浸出剂CN_f⁻浓度, 因此, 当浸出剂中重金属浓度增加时, 浸出率下降。如果增加浸出剂中CN_f⁻的浓度, 即NaCN加量与清水配浸出液时的加量相同, 金的浸出率可能没有这么明显的下降, 这一推测可能与山东的一些金矿的经验相符。由表9-3看出SCN⁻的浓度对金的浸出似乎无影响。

由于对影响金收率之杂质的研究十分欠缺, 现有的数据尚不能证明在不同的浸出条件下, 哪种杂质对金的浸出率有多大影响; 哪个因素能消除或减小这种影响, 这是今后的研究重点。

总之, 做到氰化水量平衡容易, 研究杂质对金收率的影响难, 正因为这个缘故, 一些研究人员避开杂质影响金收率的浓度下限等问题, 直接研究如何从废水中消除这些杂质以保证废水全循环的效果。

9.3 预处理—废水全循环工艺方案的特点

既然废水中杂质 (Cu、Pb、Zn、Fe等) 积累后会影响到金的收率, 那么在有些杂质未积累时就把它们从废水中除掉总是有益的, 为此, 形成了六种预处理方法与废水全循环工艺配合, 即产生六种预处理—废水全循环工艺方案, 它们是:

- 1) 尾矿库自然净化-废水全循环工艺
- 2) 电沉积-贫液全循环工艺
- 3) 离子交换-(贫液)废水全循环工艺
- 4) 溶剂萃取-贫液全循环工艺
- 5) 活性炭吸附-贫液(废水)全循环工艺
- 6) 酸化沉淀-贫液(废水)全循环工艺

第一种方案比较适合处理组成简单的氧化矿的全泥氰化厂,尤其是炭浆厂,由于在吸附工段活性炭已吸附了一部分重金属,废水中杂质积累更快。

第二种方案适合金精矿氰化一步电积法提金工艺,必要时,在电积金后专门建立除杂的电积设备,进一步提高杂质的去除率。

第三种方案估计更适合处理含杂质浓度不太高的废水,由于离子交换法其处理程度可调整,当废水量不平衡时,还可把过量的部分废水处理达标,然后排放。

第四种工艺要求贫液中铜、氰化物浓度极高,一般氰化厂难以达到要求。

第五、六种方案较适合处理杂质浓度高的废水,如金精矿氰化产生的贫液。

9.4 废水全循环工艺存在的问题

1) 对于那些尾矿库渗漏或雨量大或有其它水进入尾矿库的氰化厂,不能采用以尾矿库为处理设施的废水全循环工艺,水量难以平衡。

2) 在北方由于冬季结冰,尾矿库往往无溢流水而春季融化时,水量大,必须建立备用水处理设施。

3) 废水全循环后,由于可溶盐浓度增大,还影响浓密机效率,会在管道内产生结晶体,严重时堵死管道。

4) 如果以降低浸出率为代价搞废水全循环,往往得不偿失,这方面的经验不宜交流,本文所讨论的全循环,是不影响金收率条件下的全循环。

9.5 废水全循环实例

9.5.1 某50t/d全泥氰化炭浆厂,采用尾矿库沉降—溢流水全循环工艺,氰化矿浆浓度40%,产生含氰废液75m³/d(实际是125t/d矿浆),输送到尾矿库过程中自然混入一些水,在尾矿库沉降澄清后,大约75m³/d的废水返回氰化厂,达到废水全循环。另一部分水在尾矿库内挥发进入大气以及含在氰渣中,因此保证了水平衡,废水组成大致如表9-4。

表9-4 1989年5月份尾矿库进、出水组成

取样地点	废水中各元素浓度平均值(mg/L)								时间
	pH	CN _F ⁻	CN ⁻	SCN ⁻	Cu	Pb	Zn	Fe	
进入尾矿库废水	10.9	281	234	36	0.46	0.04	0.29	11.17	1989.5
尾矿库溢流水	9.4	142	81	33	0.38	0.02	0.27	5.17	1989.5
进入尾矿库废水	10.7	220	252	30	36.96	0.18	13.69	1.10	1989.8
尾矿库溢流水	8.2	105	56	19	25.74	0.09	9.46	1.08	1989.8

为了解决由于废水全循环而产生的杂质元素积累,该氰化厂每年对废水进行一次一个月的碱性氯化法处理,使废水达标外排。减小了废水循环对金收率的不良影响。

由于尾矿库建在2~6.5米厚的黄土类亚粘土层上,氰化物的渗透较为不易,表9-5是距尾矿库300米下游处比库坝基础低7米的一口深水井的水质变化情况。

表9-5 尾矿库下游机井水中CN⁻浓度(mg/L)

取样日期	勤	1988	1989	1990
------	---	------	------	------

取样次数	3 0	4 5	4
最高值	0. 0 0 0 8	0. 0 0 5	0. 0 1
最低值	0. 0 0 0 8	0. 0 0 0 3	0. 0 0 7 5
平均值	0. 0 0 0 8	< 0. 0 0 1 4	0. 0 0 8 9

该矿采用上述工艺每月多回收金200g, 节约废水处理费8900元, 节约NaOH10~20kg, 节约新鲜水2250m³。

该矿之所以获得废水全循环的成功, 主要有三个因素:

- 1) 矿石组成简单, 易于浸出。
- 2) 采用炭浆法能除去废水中重金属而且不引进锌、铅。
- 3) 尾矿库为不渗漏库。
- 4) 每年一次性处理废水一个月, 解决了杂积累问题。

9. 5. 2 某金精矿氰化—电积工艺, 处理精矿10t/d, 精矿组成见表9-6。

表9-6 某金精矿组成

元素	S	As	Fe	Mn	TiO ₂	SiO ₂	Pb	Cu	Zn	Ni
含量(%)	38.06	0.36	36.47	1.02	0.16	11.72	0.05	0.46	0.06	0.012
元素	Ag	Au								
含量(g/t)	17.5	70~80								

浸出矿浆浓度40%, NaCN用量6~7kg/t, 浸出时间36h, 用浓颚密机和箱式压滤机进行液固分离, 滤渣含金20~30g/t, 再出售给黄金冶炼厂。贵液用电积法回收金。在此特定的工艺条件下, 采用贫液全循环工艺。该矿的原则有三点:

1) 不考虑浸出指标所受的影响。因为氰渣含金本来就高达20~30g/t, 照样可以做为金精矿销售。

2) 电积法从贵液中提金不引入杂质而且能使贵液中一部分杂质浓度大幅度降低。保证了影响金收率的杂质不产生明显的积累。

3) 采用压滤机完成固液分离, 保证了水平衡。

9. 5. 3 某氰化厂处理能力为30t/d金精矿, 采用锌粉置换工艺提金, 贫液循环使用一段时间后, 用酸化回收法处理一次, 然后排放。由于采用两浸两洗工艺, 金的收率未受明显影响, 但贫液循环过程中氰化系统溶液比重较大, 而且产生大量的含金精矿的泡沫, 给生产带来一些麻烦, 该厂贫液循环成功的因素有三点:

1) 精矿易浸。

2) 采用真空过滤机进行液—固分离, 保证了水平衡。

3) 尽管锌粉置换过程中加入了大量锌铅杂质, 但贫液定期处理解决了杂质积累问题。

严格地说, 该工艺不是废水全循环, 与贫液部分循环工艺类似。

10 溶剂萃取法

在液体混合物溶液中加入某种溶剂,使溶液中的组分得到全部或部分分离的过程称为萃取。溶剂萃取法是从稀溶液中提取物质的一种有效方法。广泛地应用于冶金和化工行业中。在黄金行业中,用溶剂萃取法提取纯金、银已有许多研究^[1~3],在国外,其成熟技术已经工业应用多年。用萃取法从含氰废水中提取铜、锌的研究也多有报导^[5~6]。

在我国,直到1997年才由清华大学和山东省莱州黄金冶炼厂合作完成了萃取法从氰化贫液中分离铜的工业试验,取得了较好的效果。

9.1 溶剂萃取法的基本原理

溶剂萃取法也称液—液萃取法,简称萃取法。萃取法由有机相和水相相互混合,水相中要分离出的物质进入有机相后,再靠两相质量密度不同将两相分开。有机相一般由三种物质组成,即萃取剂、稀释剂、溶剂。有时还要在萃取剂中加入一些调节剂,以使萃取剂的性能更好。从氰化物溶液中萃取有色金属氰络物一般用高分子有机胺类,如氯化三烷基甲胺(N_{263})、稀释剂为高碳醇、溶剂是磺化煤油。水相即是要处理的废水。与吸收操作相似,萃取法以相际平衡为过程极限。这与离子交换法和液膜法也是相近的。但离子交换法使用固体离子交换树脂做吸收物质;而液膜法使用的是油包水(碱溶液用于吸收氰化氢)组成的吸收物质。萃取法所用的吸收剂均由有机物组成,其质量密度一定要与水溶液或称萃取原料液有相当大的差别,以使两相靠重力就能较容易地分离开,有机相还要有较高的沸点,以保证有机物在使用过程中不至于损失太大。

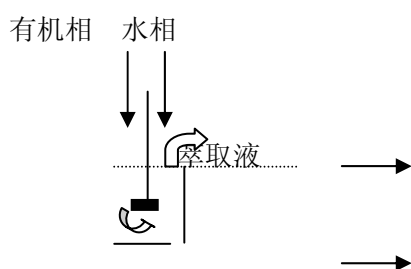
萃取过程是一个传质过程,溶质从水相传递到有机相中,直到平衡。因此要求萃取设备能充分地使水相中的物质在较短时间内扩散到有机相中,而且要求有机相的粘度不要过大,以免被吸收物质在有机相内产生较大浓度梯度而阻碍吸收进程。

萃取过程得到的富集了水相中某种物质或几种物质的有机相叫萃取相。经过萃取分离出某种物质或几种物质的水相叫萃余液。

通过反萃将萃取相的被萃取物分离出去才能使有机相循环使用。对于含铜氰络离子的萃取相,可用烧碱溶液将铜络离子从萃取相中反萃出来,得到含铜氰络合物浓度极高的溶液。通过电解法可以将这种溶液中的铜沉积下来,而铜浓度大为降低的电解废液可用于氰化过程。也可通过酸化回收法处理含铜氰络合物的萃取液,回收氰化物和铜,产生的废液用石灰中和、澄清后返回氰化过程。萃余液即经过萃取法处理的水相再经过除油即可用于氰化过程。

为了在有限的时间内完成萃取过程,一般设多级萃取和多级反萃取。以此增加被分离物质在有机相中的富集比并提高传质速率。

萃取所有的萃取设备主要有4种类型,即混合沉降器、填料塔、筛板塔、喷淋塔,近年来,又出现了外加能量的脉动填充塔和筛板塔以及分离密度差较小的离心分离器。最常用的是混合沉降器,见图9-1。



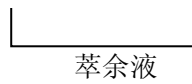
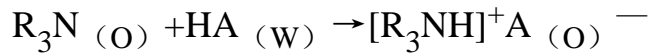


图9-1 混合澄清萃取设备示意图

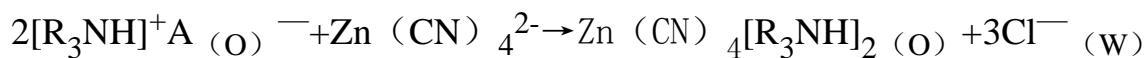
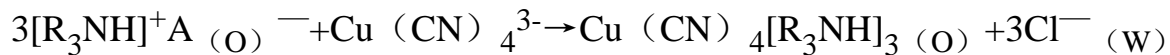
9-2 工艺参数及工艺流程

工业试验所选用的萃取剂是N₂₃₅，即一种混合叔胺，调整剂是异辛醇，稀释剂是磺化煤油。三种有机物的比例是3: 3: 6。有使用前，要预选对萃取剂进行质子化处理，即用酸处理：

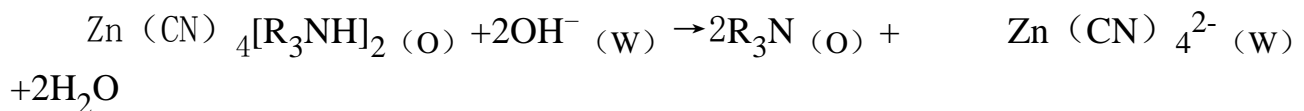
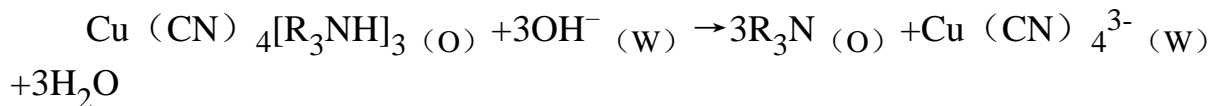


HA可以是盐酸、硫酸或硝酸。

萃取铜、锌氰络物的化学原理如下：



负载铜、锌氰络物离子的有机相可用NaOH溶液进行反萃取：



清华大学提出：所得到的铜、锌氰络物浓度较高，可以通过电解法将其中的铜、锌还原成金属，而其中的氰化物可重新用于氰化。

工业试验完成时，这种反萃液采用该厂原有的酸化回收法装置处理。所产生的含硫酸及铜、锌的废水用石灰中和到碱性，分离出难溶物的废液重新用于氰化工艺中。

工业试验采用的工艺参数如下：

质子化所用盐酸浓度：4N

质子化级数：1级

质子化相比 O/A=1: 1

萃取级数 4级

萃取相比 O/A=1: 1

反萃取级数 2级

反萃取相比 O/A=5: 1

处理能力：60m³/d (2套设备总处理能力)

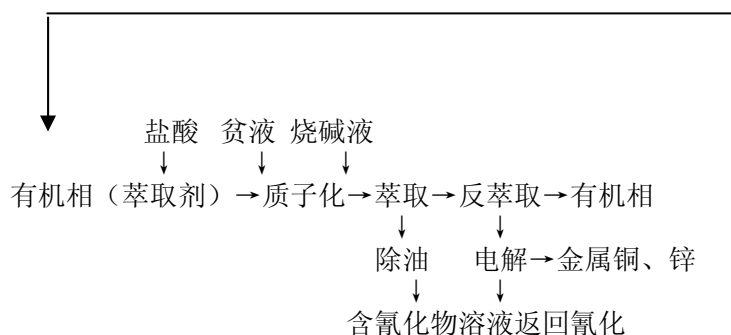


图9-2 萃取法工艺流程示意图

工业试验装置的工艺流程见图9-2。

9-3 萃取法工业试验结果

工业试验装置于1996年10月建成，同年12月完成调试。1997年1月开始运行，其运行结果见表9-1。

表9-1 1997年全年、1998年

年份	贫液含铜 (g/L)	萃余液含铜 (g/L)	前10个月运行结果(平均值)
			反萃液含铜 (g/L)
1997	8.30	0.29	39.70
1998	7.81	0.36	38.60

萃取法产生的萃余液(低铜浓度贫液)用于氰化工艺,金浸出率和氰化物加量的变化见表9-2。

表9-2 各年度氰化浸金结果(平均值)

年份	氰原金品位 (g/t)	氰渣金品位 (g/t)	金浸出率 (%)	氰化钠加量 (kg/t)
1995	61.30	1.49	97.59	7.05
1996	64.40	1.71	97.06	8.05
1997	72.10	1.96	97.30	8.91
1998*	76.34	1.37	98.17	7.87

注:*1998年前10个月的平均数据。

实践证明,通过萃取法处理的贫液返回氰化厂使用,不但没有对氰化指标产生有害影响,相反,还提高了浸出率、减少了氰化钠用量。

萃取法处理成本及经济效益情况见表9-3。

表9-3 萃取法处理成本及经济效益

项目	单位	单价 (元)	单耗、单产 (kg/m ³)	金额 (元)
总成本				77.79
1 材料费				71.69
硫酸	kg	0.40	17.80	7.12
盐酸	kg	0.50	50.00	25.00
液碱	kg	0.40	90.00	36.00
有机物	kg	17.79	0.05	0.89
其它				2.68
2 动力费				6.10
电	kwh	0.61	10.00	6.10
总收入				216.19
氰化钠	kg	10.00	17.64	176.40
铜	kg	5.80	6.86	39.79
3 盈利				138.40

1997年1月至1998年10月,共处理贫液24778m³,产铜170t,回收氰化钠437t。经济效益343万元。与原来采用酸化回收法处理废水的工艺相比,少排放含氰废水25万m³。对提高企业经济效益、减少环境污染起到了很大作用。

参考文献

- 1 舒万良 古映莹 王开毅 罗春艳 溶液萃取法从低含量金浸出液中提取金的研究 黄金 1995, (16) 1, 35~37
- 2 吴冠民 贵金属 1980, 2, 14~21
- 3 张维霖 贵金属 1984, (3) 5, 37~43
- 4 Michael B. Mooiman等 从氰化亚金盐溶液中溶剂萃取金 ISEC' 83, 440~445
- 5 傅建顺 杨惠明 周展云 从氰化液中萃取铜的机理研究 黄金 1991, (12) 4, 37~41
- 6 P. Van Acker等 用溶剂萃取法从氰化物电镀废液中回收和分离铜锌 ISEC' 83, 446~450

11 处理含氰废水的其它方法

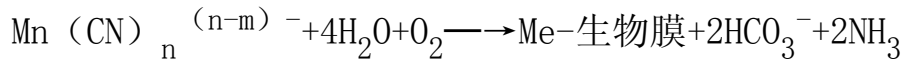
除了氯化法、二氧化硫—空气氧化法、过氧化氢氧化法、酸化回收法、萃取法已独立或几种方法联合使用于黄金氰化厂外,生物化学法、离子交换法、吸附法、自然净化法在国内外也有工业应用,由于报道较少,工业实践时间短,资料数据有限,本章仅对这些方法的原理、特点、处理效果进行简要介绍。

11.1 生物化学法

11.1.1 生物法原理

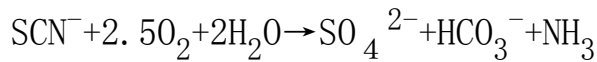
生物法处理含氰废水分两个阶段,第一阶段是革兰氏杆菌以氰化物、硫氰化物中的碳、氮为食物源,将氰化物和硫氰化物分解成碳酸盐和氨:

微生物



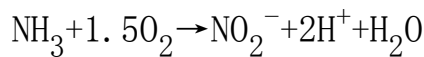
对金属氰络物的分解顺序是Zn、Ni、Cu、Fe对硫氰化物的分解与此类似,而且迅速,最佳pH值6.7~7.2。

细菌

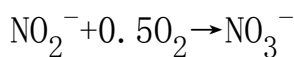


第二阶段为硝化阶段,利用嗜氧自养细菌把 NH_3 分解:

细菌



细菌



氰化物和硫氰化物经过以上两个阶段,分解成无毒物以达到废水处理目的。

生物化学法根据使用的设备和工艺不可又分为活性污泥法、生物过滤法、生物接触法和生物流化床法等等,国内外利用生物化学法处理焦化、化肥厂含氰废水的报导较多。

据报道,从1984年开始,美国霍姆斯特克(Homestake)金矿用生物法处理氰化厂废水,英国将一种菌种固化后用于处理2500ppm的废水,出水 CN^- 可降低到1ppm,是今后发展的方向。

微生物法进入工业化阶段并非易事,自然界的菌种远不能适应每升数毫克浓度的氰化物废水,因此必须对菌种进行驯化,使其逐步适应,生物化学法工艺较长,包括菌种的培养,加入营养物等,其处理时间相对较长,操作条件严格。如温度、废水组成等必须严格控制在一定范围内,否则,微生物的代谢作用就会受到抑制甚至死亡。设备复杂、投资很大,因此在黄金氰化厂它的应用受到了限制。但生物化学法能分解硫氰化物,使重金属形成污泥从废水中去除,出水水质很好,故对于排水水质要求很高、地处温带的氰化厂,使用生物法比较合适。

11.1.2 生物法的应用情况

国外某金矿采用生物化学法处理氰化厂含氰废水。首先,含氰废水通过其它废水稀释,氰化物含量降低到生化法要求的浓度($\text{CN}^- < 10.0\text{mg/L}$)、温度($10^\circ\text{C} \sim 18^\circ\text{C}$,必要时设空调),pH值(7~8.5)然后加入培养基(磷酸盐和碳酸钠),废水的处理分两段进行,两段均采用 $\Phi 3.6 \times 6\text{m}$ 的生物转盘,30%浸入废水中以使细菌与废水和空气接触,第一段用微生物把氰化物和硫氰化物氧化成二氧化碳、硫酸盐和氨,同时重金属被细菌吸附而从废水中除去,第二段包

括氨的细菌硝化作用, 首先转化为亚硝酸盐, 然后被转化为硝酸盐, 第一段采用事先经过驯化的, 微生物从工艺水中以两种适应较高的氰化物和硫氰化物的浓度。第二段采用分离出来的普通的亚硝化细菌和硝化细菌, 被附着在转盘上的细菌的浮生物膜吸附重金属并随生产膜脱落而被除去, 通过加入絮凝剂使液固两相分开, 清液达标排放, 污泥排放尾矿库。该处理装置处理废水(包括其它废水) $800\text{m}^3/\text{h}$, 每个生物转盘直径 3.6m , 长 6m 。由波纹状塑料板组成。该处理厂总投资约1000万美元, 其处理指标见表10-1。

表10-1 生物化学法处理含氰废水效果

废水名称	废水各组份含量 (mg/L)			
	总 CN^-	CN^-	SCN^-	Cu
处理前	3.67	2.30	61.5	0.56
处理后	0.33	0.05	0.50	0.04

11. 1. 3 生物化学法的特点

一、优点

生物法处理的废水, 水质比较好, CN^- 、 SCN^- 、 CNO^- 、 NH_3 、重金属包括Fe(CN) $_6^{4-}$ 均有较高的去除率, 排水无毒, 尤其是能彻底去除 SCN^- , 是二氧化硫—空气法、过氧化氢氧化法、酸化回收法等无法做到的。

二、缺点

- 1) 适应性差, 仅能处理极低浓度而且浓度波动小的含氰废水, 故氰化厂废水应稀释数百倍才能处理, 这就扩大了处理装置的处理规模, 大大增加了基建投资。
- 2) 温度范围窄, 寒冷地方必须有温室才能使用。
- 3) 只能处理澄清水, 不能处理矿浆。

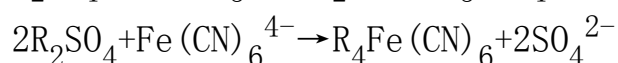
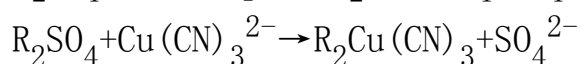
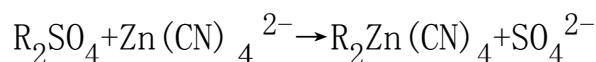
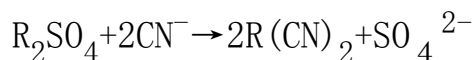
11. 2 离子交换法

1950年南非开始研究使用离子交换法处理黄金行业含氰废水。1960年苏联也开始研究, 并在杰良诺夫斯克浮选厂处理含氰废水并回收氰化物和金。

1970年工业装置投入运行, 取得了较好的效果, 1985年加拿大的威蒂克(Witteck)科技开发公司开发了一种处理含氰废水的离子交换法, 不久又成立了一个专门推广该技术的公司, 叫Cy-tech公司, 离子交换法处理进行研究, 取得了许多试验数据, 并已达到了工业应用的水平。

11. 2. 1 离子交换法的基本原理

离子交换法就是用离子交换树脂吸附废水中以阴离子形式存在的各种氰化物:

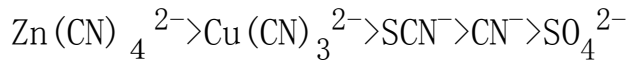


类似, 硫氰化物阴离子在树脂上的吸附力比 CN^- 更大, 更易被吸附在树脂上。



在强碱性阴离子交换树脂上, 黄金氰化厂废水中主要的几种阴离子的吸附

能力如下:



树脂饱和时, 如果继续处理废水, 新进入树脂层的 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 就会将其它离子从树脂上排挤下来, 使它们重新进入溶液, 但即使继续进行这一过程, 树脂上已吸附的各种离子也不会全部被排挤下来, 各种离子在树脂上的吸附量根据各种离子在树脂上的吸附能力以及在废水中的浓度不同有一分配比。对于强碱性树脂来说, 这种现象十分明显, 具体表现在流出液的组成随处理量的变化特性曲线上。各组分当被吸附力强于它的组分从树脂上排挤下来时, 其流出液浓度会出现峰值。

不同的弱碱树脂具有不同的吸附特性。因此, 对不同离子的吸附力也有很大差别, 研究用离子交换法处理含氰废水的一个重要任务就是去选择甚至专门合成适用于我们要处理的废水特点的树脂, 否则树脂处理废水的效果或洗脱问题将难以满足我们的需要。难以工业化应用。

11. 2. 2 离子交换法存在的问题及解决途径

离子交换法存在的问题主要是树脂的中毒问题, 主要是吸附能力强于氰化物离子的硫氰化物、铜氰络合物和铁氰络合物。由于上述物质吸附到树脂上, 使树脂的洗脱变得较为复杂甚至非常困难。

一. 硫氰化物

对于大部分金氰化厂来说, 废水中含有100mg/L以上的 SCN^- , 其中金精矿氰化厂废水 SCN^- 高达800mg/L以上, 由于强碱性阴离子交换树脂对 SCN^- 的吸附力较大, 而且 SCN^- 的浓度如此之高, 使树脂对其它应吸附而从废水中除去的组分的吸附量大为降低, 如 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, 同时, 由于 SCN^- 的饱和, 会使 CN^- 过早泄漏, 导致离子交换树脂的工作饱和容量过低。例如, 当废水中 SCN^- 350mg/L时, 其工作饱和容量(指流出液中 $\text{CN}^- \leq 0.5\text{mg/L}$ 条件)仅20倍树脂体积, 而且 SCN^- 难以从树脂上通过简单的方法洗脱下来, 这就限制了具有大饱和容量的强碱性阴离子交换树脂的应用, 而弱碱性阴离子交换树脂饱和容量最高不过强碱性树脂的一半, 从处理洗脱成本考虑, 也不易使用, 可见较高的 SCN^- 浓度给离子交换树脂带来很大麻烦。如果从树脂上不洗脱 SCN^- , 那么流出液 CN^- 不能达标, 即使不考虑 CN^- 的泄漏, 树脂对其它离子的工作容量也减少。

二. 铜

尽管树脂对 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的吸附力不如 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 大, 但它的浓度往往较高, 在强碱树脂上的饱和容量约8~35kg/m³, 甚至更高, 但用酸洗脱树脂上的氰化物时, 铜并不能被洗脱下来, 而是在树脂上形成 CuCN 沉淀, 为了洗脱强碱树脂上的铜, 必须采用含氨洗脱液洗脱, 使铜溶解, 形成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 或 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 而洗脱下来, 这就使工艺复杂化, 尤其是洗脱液的再生也不够简便。

三. 亚铁氰化物离子

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 尽管在树脂上吸附量不大, 但在用酸洗脱树脂上氰化物和锌时, 会生成 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 沉淀物, 而使树脂呈深绿至棕黑色, 影响树脂的再生效果, 如果专门洗脱 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 尽管效果好, 可是, 洗脱

液再生等问题均使工艺变得更长, 操作更复杂。

11. 2. 3 技术现状

根据国产强碱树脂的上述特点, 提出二种工艺: 一是用强碱性阴离子处理高、中浓度含氰废水, 旨在去除废水中的Cu、Zn, 废水不达标但由于Cu、Zn的大为减少而有宜于循环使用。二是用强碱性树脂处理不含 SCN^- 或 SCN^- 浓度100mg/L以下的废水, 回收氰化物为主, 处理后废水达标外排。例如, 在金精矿烧渣为原料的氰化厂用离子交换法处理贫液。把离子交换法用于这两方面在技术和经济上估计比用酸化回收法优越。最好的办法是开发易洗脱再生的新型树脂, 国外的许多开发新型树脂的报导介绍了吸附废水中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、而且较容易被洗脱下来的树脂, 近年来, 由于越来越重视三废的回收, 使人们十分重视使用离子交换法处理废水使其达到排放标准同时使大多数氰化物得以回收并重新使用这类课题。

加拿大Witteck开发公司开发出的一种氰化物再循环工艺就是其中比较有代表性的一例, 该公司为此成立了一个Cy-tech公司专门推销这种工艺装置。一份报导介绍, 该工艺用于处理锌粉置换工艺产生的贫液, 使用强碱性阴离子交换树脂吸附重金属氰化物, 当流出液 CN^- 超标时对树脂进行酸洗, 使用硫酸自上而下通过树脂床即可使树脂上的重金属和氰化物被洗脱下来, 其重金属以阳离子形式存在于洗脱液中, 洗脱液用类似于酸化回收法的装置回收HCN, 然后大部分洗脱液进行再生并重复用于洗脱。回收的NaCN用于氰化工段, 少量洗脱液经过中和沉淀出重金属离子后外排。据称这种方法也可用于处理炭浆厂的尾浆, 其工艺和树脂矿浆法十分类似。Cy-tech公司认为该工艺经改进后也可消除尾矿库排水中残余氰化物及其它重金属, 该报导无详细数据、资料以及树脂的型号。

另一报导称, 这项工艺的关键是在废水进入离子交换柱前, 先完成一个化学反应(使游离 CN^- 形成 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$), 并在化学反应中应用一种催化剂, 有关人士解释说, 如果没有这个反应, 废水就不得不通过若干个交换柱提出那些无用的分子, 从而增加了系统的成本和复杂性。

采用一段顺流吸附装置处理效果是 $\text{CN}^- < 0.5\text{mg/L}$ 、各种重金属的总和小于1mg/L, 处理能力约720加仑/h, 树脂量约36加仑。

该试验装置大约需要处理3500加仑废水才能使一个交换柱饱和, 每隔一天对交换柱进行一次解吸, 每月最大产渣量(重金属沉淀物)也可装入1只45加仑的桶中, 其废水按所给数据估算重金属总含量不大于50mg/L, 估计重金属绝大部分是锌粉置换产生的 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, 该工艺装置的投资与其它处理装置相当。能在一年多的时间里靠回收氰化物而收回全部投资, 该工艺由Cy-tech公司开始转让。但无工业应用的详细报导。

我国对离子交换法处理氰化厂含氰废水的研究主要有两个目的, 一是解决氰化—锌粉置换工艺产生贫液的全循环问题, 即从贫液中除去铜和锌, 为了达到较高的吸附容量, 通常使用强碱性阴离子交换树脂, 当废水中铜、锌含量分别为140、100mg/L时, 强碱树脂的工作吸附容量不小于 15kg/m^3 和 6.5kg/m^3 。饱和树脂经酸洗回收氰化物并能洗脱部分锌, 然后用另一种洗脱剂洗脱铜, 树脂即可再生, 而铜的洗脱剂需经再生方可重复使用, 由于工艺较长目前尚无工业应用。

含氰废水→过滤→离子交换→(低浓度含氰废水)返回浸出或处理
↓
(饱和树脂)回收氰化物

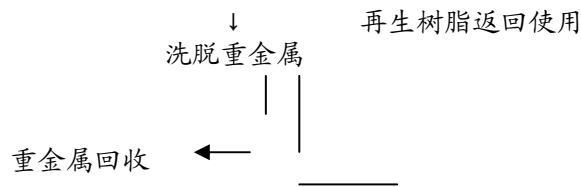


图11-1 离子交换法回收氰化物工艺

当然如果废水中铜和 SCN^- 极低时，树脂的再生仅通过酸洗就可完成，此条件下可保证离子交换工艺出水达标。无论是国内还是国外，其离子交换工艺原则流程大致相同，见图11-1。

11. 2. 4 离子交换法的特点

一. 优点:

1) 当废水中 CN^- 低于酸化回收法经济效益下限时，采用离子交换法由于氰化物和贵金属具有较好的经济效益，其处理效果优于酸化法，当废水组成简单时可排放。

2) 投资小于酸化回收法

3) 与酸化回收法相比，该方法药耗、电耗小，金回收率高。

二. 缺点:

1) 当废水中 SCN^- 含量高时，洗脱困难，树脂的容量受到影响，处理效果变差，离子交换法的应用范围受 SCN^- 很大影响。

2) 在洗脱氰化物过程中，很难洗脱铜，故需专门的洗脱方法和步骤，使工艺复杂化。

3) 在酸洗过程中， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 会在树脂颗粒内形成重金属沉淀物而使树脂中毒。

4) 对操作者的素质要求高。

11. 3 吸附—回收法

前面已谈过，离子交换为化学吸附，吸附力较强，故解吸困难，解吸成本高。近来，国外开发了用吸附树脂、活性炭做吸附剂，从含氰矿浆或废水中回收铜和氰化物的技术，已完成了半工业试验。

11. 3. 1 吸附树脂吸附—回收法

西澳大利亚一炭浸厂对液相中铜、氰化钠浓度分别为85、158mg/L之氰尾进行了吸附—回收法半工业试验，采用法国地质科学研究所开发的 V_{912} 吸附树脂，处理能力为 $10\text{m}^3/\text{d}$ ，处理后尾浆液相中游离氰化物(CN^-)浓度小于 0.5mg/L 。饱和树脂分两级洗脱再返回使用，用金属洗脱剂洗重金属，用硫酸洗脱氰化物，洗脱液用与酸化回收法类似的方法回收氰化物。

试验表明，当铜浓度增加时，处理成本增加较大。

以半工业试验结果推算，建一座年处理能力100万吨的装置，在铜、氰化钠浓度分别为100、300mg/L条件下，设备费为250万加元。年回收铜122t，氰化钠377t，年洗脱树脂1700t次，洗脱每吨树脂的消耗如下(单位: t):

H_2SO_4	NaOH	Na_2S	水	动力
0.5	0.453	0.048	17.5m^3	12.3kwh

11. 3. 2 活性炭吸附—回收法

活性炭具有吸附废水中重金属和氰化物的特性, 这早已人所共知, 国外早在十年前就有金矿试验用来处理贫液中铜等杂质, 使贫液全循环, 但没能解决洗脱再生问题。

近年来, 西澳大利亚一个炭浆厂完成了用活性炭从浸出矿浆中回收铜和氰化物的半工业试验, 采用加温解吸法选择性解吸铜, 含铜解吸液在酸性条件下沉淀氰化铜, 再把氰化铜用硫酸氧化为硫酸铜出售。酸性水中的HCN用碱性解吸液吸收再用于解吸工艺中。

铜是氰化过程增加氰化物耗量的一个较大因素, 从浸出矿浆中回收铜和氰化物不但避免了铜对浸出的影响, 提高了金的浸出率, 而且减少了氰化物的消耗, 具有一定的经济效益, 这一技术在特定的条件下可用来做为贫液全循环工艺中的去除铜措施。

11. 4 自然净化法

黄金氰化厂除少数收购金精矿进行提金然后把氰渣做硫精矿出售而不设尾矿库外, 绝大部分矿山建有较大容量的尾矿库(池)。氰化厂废水在其内停留时间一般在1~3天, 有个别尾矿库, 废水可停留十天以上。由于曝气、光化学反应, 共沉淀和生物作用, 氰化物的浓度逐渐降低, 这种靠尾矿库(池), 降低氰化物含量的方法称为自然净化法。目前绝大部分氰化厂都把尾矿库自然净化法做为除氰的一种辅助手段, 经废水处理装置处理后的废水再经尾矿库进行二级处理, 排水氰含量进一步降低, 由于这种方法没有处理成本问题(尾矿库的建设是为了沉降悬浮物和贮有尾矿), 故对人们有很大的吸引力, 甚至有些氰化厂建立了专门的自然净化池以期使自然净化法的处理效果更好, 如何提高自然净化法的处理效果, 把目前做为辅助处理方法的自然净化法单独用来处理含氰废水? 这是一项很有意义的科研工作, 许多科研人员都在深入研究这一课题。

11. 4. 1 自然净化法的特点

由于使用自然净化法的氰化厂不多, 可靠的数据有限, 其特点尚未充分暴露出来。

一、优点

- 1) 不使用药剂, 处理成本低。
- 2) 与其它方法配合, 可做为一级处理方法也可做为二级处理方法, 可灵活使用。
- 3) 无二次污染。

二、缺点

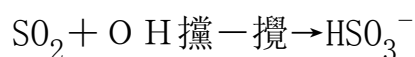
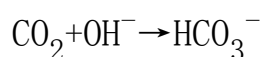
- 1) 对尾矿库要求高, 必须不渗漏, 汇水面积要大。
- 2) 受季节、气候影响大, 在寒冷地区效果差。

11. 4. 2 自然净化法原理

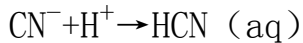
已完成的研究表明, 自然净化法至少是曝气、光化学反应、共沉淀和生物分解四种作用的叠加。自然, 影响自然净化法效果的因素也就是上述四种作用之影响因素的叠加。

一、曝气

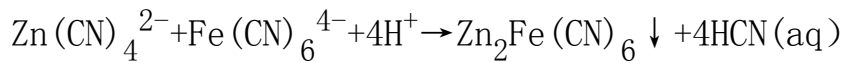
含氰废水与大气接触, 大气中的 SO_2 、 NO_x 、 CO_2 就会被废吸收, 使废废水 pH 值下降。



随着废水pH值的下降, 废水中的氰化物趋于形成HCN:



亚铁氰化物会与重金属离子形成沉淀物这一反应促使重金属氰化物的解离, 以 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 为例:



由于空气中HCN极微, 废水中的HCN将倾向于全部逸入大气中, 从动力学角度考虑, HCN的逸出速度受如下因素影响:

1) 废水温度, 废水温度高, HCN蒸气分压高, 有利于HCN逸出, 而且水温高, 水的粘度小, 液膜阻力减少。

2) 风力, 尾矿库上方风力大, 水的扰动剧烈, 气—液接触面积增大, 酸性气体和HCN在气相扩散速度加快, 水体中HCN的液相扩散也加快, 酸性气体与水的反应加快。

3) 尾矿库汇水特性

尾矿库汇水面积大, 水层浅, 使单位体积废水与空气接触表面增大, 风力对水体的搅动效果增大, 有利于HCN的逸出和酸性气体的吸收。

4) 废水组成

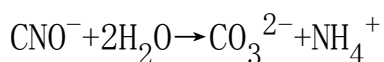
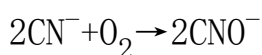
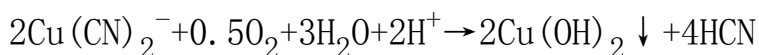
废水中重金属含量高时, HCN的形成和逸出由于受络合物解离平衡的限制, 速度明显变慢。

5) 废水pH值

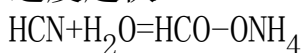
废水pH值低, 有利于重金属氰络物的解离和HCN的形成。

HCN全部从水中逸出需要较长时间, 其道理与酸化回收相似, 在1m深的水层条件下, 表层氰化物浓度为0.5mg/L时, 底层氰化物浓度15mg/L, 可见HCN逸出之难度。

在曝气过程中, 空气中的氧不断地溶于废水中, 其传质速率也受液相扩散阻力的影响, 表层溶解氧浓度高, 底部浓度低, 溶解氧进入液相后, 与氰化物发生氧化反应:



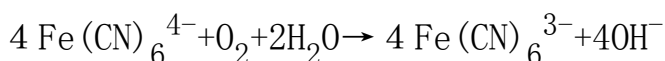
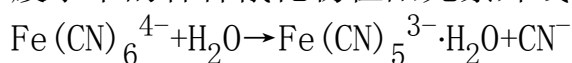
含氰废水在尾矿库内, 还会发生水解反应, 生成甲酸铵, 废水温度越高, 反应速度越快:



这些反应的总和就是曝气的效果, 为了提高曝气效果, 必须提高废水温度, 废水与空气的接触表面积, 增大水体的搅动程度, 这样才能保证HCN迅速逸入空气而氧迅速溶解于废水中并和氰化物反应, 曝气法受季节地域影响较大。

二、光化学反应

废水中的各种氰化物在阳光紫外线的照射下, 发生如下反应:

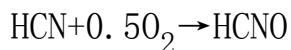


亚铁氰化物和铁氰化物离子在光照下分解出游离氰化物, 文献介绍在3~5

小时的光照时间里, 60%~70%的铁氰化物分解、80%~90%的亚铁氰化物分解。由于分解出的氰化物不会很快地被氧化, 因而会造成水体氰化物含量增高, 这就是地表水水质指标中要求用总氰浓度的原因之一。

分解出的游离氰化物不断地被氧化, 水解以及逸入空气中, 达到了降低废水中氰化物浓度的目的。

逸入空气中的HCN, 在阳光紫外线作用下, 与氧发生反应。



夏季, 反应时间约10分钟, 冬季约1小时, 从这点看, HCN的逸出不会影响大气的质量, 许多焦化厂利用曝气法处理含氰废水, 其氰化物挥发量比黄金行业多, 而且大部分工厂位于城市, 并未闻发生污染事故。

光化学反应与气温和光照强度有关, 因此, 夏季除氰效果远比冬季好。

三、共沉淀作用

废水中亚铁氰化物还会形成 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 之类的沉淀, 与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 CaCO_3 、 CaSO_4 等凝聚在一起, 沉于水底从而达到了去除重金属和氰化物的效果, 沉淀效果受pH值和废水组成的制约, pH值低时效果好。

四、生物化学反应

当尾矿库废水氰化物浓度很低时, 废水中的破坏氰化物的微生物将逐渐繁殖起来, 并以氰化物为碳、氮源, 把氰化物分解成碳酸盐和硝酸盐。

生物化学作用受废水组成和温度影响, 如果氰化物浓度高达100mg/L, 那么微生物就会中毒死亡, 如果温度低于10℃, 则微生物不能繁殖, 生化反应也不能进行。

综上所述, 自然净化法的效果受地理位置(南、北方、高原、平原)、天气(阴、晴、气温、风力)、尾矿库(汇水面积、水深、水流速度)微生物, 废水组成(pH、氰化物浓度、重金属浓度)废水在尾矿库内停留时间等诸因素的影响。至于上述因素对曝气、光化学反应, 共沉淀以及生化反应的影响程度, 以及这四种除氰途径哪个作用大, 目前尚无定量的数据可供参考。某研究所提出的氰化物自净数学模型如下:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

其中, k为常数, 单位: 小时; t为自然净化时间(小时), C、 C_0 分别为某时某刻氰化物浓度和原始氰化物浓度。当温度在10~30℃范围内时, 式中k值在0.005~0.01范围, 由于k值仅反应了温度, 没有反应其它众多的因素, 故无多大应用价值。

正因为自然净化法受许多因素制约, 其处理效果并不稳定, 如果进入尾矿库的废水氰化物浓度低(<10mg/L)、废水在尾矿库停留时间长, 排水有可能达标, 大部分氰化厂把尾矿库做为二级处理设施。然而近年来, 由于氰化物处理费用增高, 一些氰化厂正探索用尾矿库做为氰化物的一级处理设施。

11. 4. 3 自然净化法的实践

某全泥氰化厂尾矿库建在较厚(2~5m), 黄土层的沟内, 废水无渗入地下水的可能, 该地区干燥少雨, 年蒸发水量大于降雨量, 故尾矿库无排水, 氰化物在尾矿库内自然净化, 不再采用其它方法处理, 节省了大量药剂、费用, 降低了选矿成本。

某全泥氰化厂尾矿库不渗漏, 含氰化物尾矿浆直接排入尾矿库, 经自然净化再进行二级处理, 使其达标排放, 由于二级处理的是澄清水, 而且氰化物浓度有较大的降低, 故处理成本大幅度下降, 处理效果好。

某浮选—氰化—锌粉置换工艺装置, 其贫液用酸化回收法处理后, 残氰在5~20mg/L经浮选废水(浆)稀释后, 氰化物含量在0.5~2范围, 进入尾矿库自然净化, 外排水CN⁻<0.5mg/L。

某氰化厂采用酸化回收法处理贫液, 其酸性废水含氰5~10mg/L, 在2m深的废水池内, 经20天的自然净化, 氰化物降低到0.5mg/L。