



用离子电极法进行含氰污水的连续监测

吉林化学工业公司电石厂研究所

我厂电石炉在生产过程中，排放大量含氰污水，污染江河。1974年我们在环境保护三十二字方针的指导下，进行了含氰污水的解毒试验。为了保证含氰污水的处理效果，必须有一套自动监测与自动控制装置与之配套。但目前国内尚无这样的装置。我们遵照毛主席“独立自主，自力更生”的伟大教导，走自己工业发展的道路，从1974年初开始试制氰离子选择电极。经过二年来的摸索与实践，我们试制成碘化银多晶膜电极，安装了氰离子浓度计，设计了连续分析的流程并制作了设备。在实验室中对处理前与处理后的污

水进行了间断和连续测定试验。1975年9月在西安冶金建筑学院和西安化工厂的大力协助下，又进行了电石炉含氰污水连续监测试验，取得了一定的成果。

1. 电极的性能测试

我们试制的氰电极为 AgI 多晶膜电极，由 AgI 沉淀经洗涤、烘干压成敏感膜片，然后焊接导线，封装于有机玻璃或硬质塑料管中。电极在使用前应在蒸馏水中浸泡一昼夜，用完后洗净放在暗处保存。

测定时以饱和甘汞电极作为参比电极，

三、结 语

通过三年攻关会战，在有关单位的共同协作下，突破了原流程中的技术难关。沈阳冶炼厂和富春江冶炼厂采用的干法净化流程回收密闭鼓风炉和转炉(连续吹炼炉)混合烟气生产硫酸，与苏“CO法”相比，我国的干法净化制酸在相对不利的烟气条件下，取得与苏“CO法”相近的转化指标和较好的尾气条件。

干法净化制酸流程对较低浓度的冶炼烟气适应性较强，能适应的烟气条件为：二氧化硫 $> 2\%$ ，水 $5-10\%$ ，砷 36 毫克/标米³，氟 $30-40$ 毫克/标米³，尘 50 毫克/标米³(外取样)。

目前干法净化制酸工艺尚存在如下的缺点与问题：

1. 技术指标还比较低，净化、转化、成酸指标都低于传统的湿法流程指标。

2. 流程中热的利用不够理想。高温烟气不能充分利用，转化后的热量也没利用。因此，不能自热，需要外加燃料，耗油量较大。

由于试验生产时间较短，干法净化制酸流程的生产试验分别在沈阳冶炼厂和富春江冶炼厂进行的，而且两厂迄今尚未建立起完整的理想的干法净化制酸装备；对于 CS₂ 触媒与 VA 触媒的研究工作仍需继续；个别设备环节与材质的试验仍需进一步解决。

根据干法净化制酸工艺目前已取得的成果，可在类似的冶炼铜厂硫酸车间采用。

氰电极作为指示电极。在参比电极与被测溶液之间用饱和 KNO_3 盐桥连接,以保持参比电极电位稳定。测定时调整温度为 25°C ,在电磁搅拌下读数。电位的测量用改装后的 25 型酸度计,满刻度为 200 毫伏,最小刻度为 4 毫伏。

表 1 电极对 CN^- 的响应情况

电极号	CN^- 浓度 (毫克/升)						平均*斜率
	0.01	0.1	1.0	10	100	1000	
64-2	28	54	114	170	228	286	58.0
64-3	32	64	123	182	242	301	59.3
64-4	24	58	118	178	234	293	58.7

* 此平均斜率为 0.1—1000 毫克/升之间的平均斜率, 0.01 至 0.1 毫克/升间的斜率不稳定。

2. 含氰污水的连续测定

(1) 设备与流程: 含氰污水连续测定的流程见图 1。

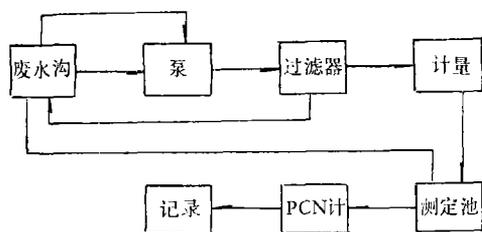


图 1 含氰污水连续测定流程示意图

含氰污水由泵抽至过滤器中。过滤器分内外二层,内层是一个带孔的圆筒,周围包以滤布,清液透过滤布由内层出来经转子流量计进入测定池。此过滤布构造简单,缺点是滤布孔隙易堵塞,需要经常清洗。过滤器有待改成斜管沉降器,这样可以连续运行,提高效率。

测定池的材料为圆筒型不锈钢。上盖为有机玻璃,盖上钻有圆孔,插入离子电极和盐桥。盐桥内充以 KNO_3 溶液。设计测定池的关键问题是保证电极表面能连续清洗,以防止污水中杂质污染电极表面影响电极性能。为此,我们在测定池上面装一个微型电机,转

速为每分钟 2 转。电机轴带动一个有机玻璃环,圆环上扎上猪鬃成为一个环型毛刷,随着电机的转动连续刷洗电极表面。经过连续两个月仪器的运行,证明刷子的效果与寿命都是满意的。

电极产生的信号由 pCN 指示并送到记录器记录。pCN 计为自制直流电位差计。表头刻有毫伏(mV)和 pCN 两种刻度。最大量程为 0—400 毫伏,测得 pCN 为 1—5 即表示 10^{-1} — 10^{-5}M 或 0.01—100ppm。最小分度为 2 毫伏和 0.05 pCN。上海第二分析仪器厂产的 DWS-51 型 pNa 计也可代用。

(2) 测定结果

仪器开启后,要用化学法测水样中 CN^- 浓度进行定位。处理前的电石炉废水含 CN^- 量在 1—15ppm 之间,以试银灵为指示剂,用

表 4 处理前废水测定结果

取样时间	化学法		电极法		偏差 (%)	
	pCN	毫克/升	pCN	毫克/升		
14/9 20:00	3.83	6.75	3.78	6.01	-11	
	3.01	1.14	3.0	1.0	-12.3	
	3.61	4.05	3.57	3.72	- 8.1	
	3.61	4.05	3.58	3.80	- 6.1	
	3.92	8.20	3.94	8.71	+ 6.0	
15/9 1:00	3.93	8.52	3.92	8.31	- 2.3	
	3.69	4.98	3.62	4.17	-16	
	3.91	3.10	3.90	7.94	- 1.9	
	4:00	3.47	2.92	3.50	3.16	+ 8.6
	5:00	3.90	7.94	3.88	7.59	- 3.9
	6:00	3.95	8.82	3.94	8.71	- 1.2
	7:00	3.62	4.42	3.68	4.79	+ 8.4

硝酸银容量法测定。氯碱法处理后的废水,含 CN^- 在 0.2—1.0 ppm 之间,用吡啶联苯胺比色法测定。

氯碱法处理后的污水中残余 CN^- 含量,

表 5 处理前数据的误差分布

误差(%)	0—10.0	10.1—20.0	>20.1
次数	80	28	11
占总次数(%)	67.4	23.5	9.1

我们曾用 AgNO_3 容量法、吡啶联苯胺比色法和离子电极法进行对照, 其结果如图 2。容量法偏高, 电极法与吡啶联苯胺法比较接近。

处理前的废水连续运行 12 天, 计 276 小时。但因电炉故障曾多次停车, 故只取 119 个数据。表 4 列出其中的一部分。

处理前的 119 个数据, 其误差分布见表 5。

处理后废水连续运行 7 天, 共取数据 120 个, 表 6 列出部分数据。其中相对偏差大于 20% 的 23 个, 占总数的 19.2%。

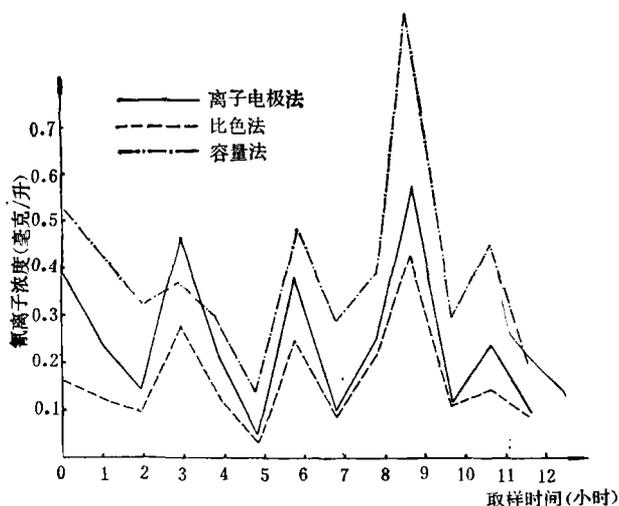


图 2 不同分析方法的测定结果比较

表 6 处理后废水测定结果

取样时间	比色法 (毫克/升)	第一套电极			第二套电极		
		pCN	毫克/升	%	pCN	毫克/升	%
14/12 1:00	0.59	2.74	0.55	-7.3	2.72	0.53	-10.1
3:00	0.68	2.74	0.55	-19	2.71	0.51	-2.5
5:00	0.82	2.90	0.79	-3.7	2.85	0.71	-13.4
7:00	0.79	2.90	0.79	0	2.87	0.74	-6.3
9:00	0.88	2.89	0.78	-11.2	2.87	0.74	-16.0
11:00	0.80	2.90	0.79	-1.2	2.87	0.74	-7.5
13:00	0.81	2.91	0.81	0	2.88	0.76	-6.0
15:00	0.81	2.90	0.79	-1.2	2.87	0.74	-8.6
17:00	0.45	2.65	0.44	-2.2	2.68	0.42	-6.6
19:00	0.52	2.67	0.47	-9.6	2.63	0.42	-9.2

3. 结 语

我们试制的氟离子电极, 经过一系列间断与连续分析试验, 证明能达到如下指标:

灵敏度: 0.01 毫克/升。

线性范围: 0.1—1000 毫克/升。

稳定性: ± 5 毫伏(在 15ppm 溶液中, 45 天的测定结果。)

选择性: 除 S^{2-} 外, 常见离子均无干扰。

寿命: 连续使用 1000 小时, 性能不低于上述指标。

含氟废水连续分析的流程与设备, 经两个月的运行试验, 证明是合理可行的, 可用于

含氟污水的连续监测。目前我们的工作还存在着不少缺点, 如: 过滤装置还须改进, 离子电极的稳定性和寿命有待进一步提高, 还要建立一套快速准确的定位方法。这些不足之处有待今后工作中逐步改进和完善。

参 考 资 料

- [1] 朱祥岩等, 化学通报, 1, 18 (1973).
- [2] 浅野泰一, 电气化学(日), 37, 611 (1969).
- [3] ———, 化学工学(日), 36, 1091 (1972).
- [4] 远藤治郎, 别册化学工业(日), 17(9), 92(1973).
- [5] 北京市环境保护科学研究所, 氟离子电极的研制, 内部资料, 1974.
- [6] 中国科学院沈阳林土所, 氟离子选择电极的制备及在焦化污水中的应用, 内部资料.
- [7] 中国科学院吉林应化所, 选择性离子电极, 内部资料文献总结, 1973.