

硫氰酸根及其复杂体系的辐照降解研究

冯海兵^{1,2}, 胡湖生¹, 杨明德^{1*}, 胡媛^{1,2}, 黄慧萍²

(1. 清华大学核能与新能源研究院, 北京 100084; 2. 中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院, 武汉 430074)

摘要:研究了硫氰酸根及其复杂体系⁶⁰Co 源 γ 射线辐照降解的情况, 分别探讨了在自由基清除剂存在下硫氰酸根的降解, 硫氰酸根辐照后氰的浓度, 氰、硫氰复杂体系和氰、铜氰及硫氰酸根的复杂体系的辐照降解情况. 结果表明, 在自由基清除剂 NaHCO₃ 和正丁醇存在的情况下硫氰酸根的降解受到影响, 发现硫氰酸根在辐照的过程中有氰根的产生, 可能的辐解方程为: $\text{SCN}^- + 8 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{CN}^- + 4\text{H}_2\text{O}$, 在氰、硫氰酸根复杂体系中硫氰的降解率只有 30% 左右, 而游离氰的降解受硫氰影响较小, 在氰、铜氰和硫氰酸根复杂体系中, 由于竞争反应, 硫氰酸根难以完全降解, 氰能较快被降解, 而铜氰则由于其强络合能力而在溶液中主要组成是 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, 使得总氰的降解只能达 80% 左右, 不能较完全降解.

关键词: γ 射线; SCN^- ; 辐照; 降解; CN^- ; 铜氰; 复杂体系

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3138-05

Radiolysis of Aqueous Thiocyanate and Its Complicated System

FENG Hai-bing^{1,2}, HU Hu-sheng¹, YANG Ming-de¹, HU Yuan^{1,2}, HUANG Hui-ping²

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: We studied the ⁶⁰Co γ -ray radiolysis of thiocyanate aqueous solutions in the presence of free radical scavengers, determination of cyanide of radiated thiocyanate solutions, degradation of cyanide and thiocyanate complicated system and cyanide, thiocyanate and copper(I) cyanide complicated system. The presence of NaHCO₃ and *n*-butanol made the degradation efficiency of thiocyanate decreased, in the radiation procession of thiocyanate, cyanide was produced; and the possible reaction equation is $\text{SCN}^- + 8 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{CN}^- + 4\text{H}_2\text{O}$, in the cyanide and thiocyanate system, the thiocyanate degradation rate can obtained 30%, free cyanide degradation was little effected by coexistence of thiocyanate; and due to strong complex ability of copper(I), the main form of copper(I) cyanide is $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, the total cyanide of the system can't be degraded completely and degradation rate is about 80%.

Key words: γ -ray; SCN^- ; radiolysis; degradation; CN^- ; copper(I) cyanide; complicated system

硫氰酸根是一种直线型、带负电的多原子离子, 是一种典型的类卤素, 拥有较好的络合性. 由于其一系列特殊的性质, 广泛存在和应用于各种工农业生产中, 如农业化学、湿法冶金(氰化浸金、银)、炼焦和煤气制备等都是硫氰酸根使用和产生的重要领域^[1]. 由于工业上大量的应用和生产, 硫氰酸根广泛存在于环境之中, 硫氰酸根在废水中易被氯化生成挥发性的剧毒物质氯化氰, 也能被环境中的紫外线作用而生成氰化物; 硫氰酸根本身也是有毒物质^[2]. 由于硫氰根不挥发、不会被水解, 也不容易形成沉淀被除去, 化学氧化法存在化学氧化剂消耗大、易引起二次污染等缺点^[3], 而生物氧化法则存在水力停留时间长、难以寻找适合的微生物等缺陷^[4], 所以开发新的方法显得十分重要.

利用射线辐照法处理环境污染物是一种新型的环境技术, 辐照法处理水中环境污染物的原理是: 射线作用于水, 产生一系列自由基: e_{aq}^- 、 $\cdot\text{OH}$ 、 H , 这些自由基作用于污染物质, 或氧化, 或还原, 使污染物

降解, 整个过程无或很少有化学物质加入, 且不会产生二次污染. 辐照法具有处理速度快、效率高、处理彻底等优点, 具有重要的理论意义和应用前景.

本课题组前期工作已经研究了硫氰酸根的辐照降解^[5], 对单一的硫氰根, 辐照法有较好的处理效果, 但是真实的废水很少由单一组分组成, 以前的研究^[7,8]都是单一污染物的辐照降解, 而本实验首次研究了模拟多组分存在下多组分的降解情况, 并且研究了 NaHCO₃ 和正丁醇等自由清除剂加入后硫氰酸根的降解、硫氰酸根辐照后氰的测定, 硫氰酸根, 游离氰和铜氰组合而成的复杂体系的辐照降解情况.

1 材料与方法

1.1 试剂

收稿日期: 2007-12-25; 修订日期: 2008-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(10475046)

作者简介: 冯海兵(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为辐射技术处理环境污染物, E-mail: haida8080@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yangmd@mail.tsinghua.edu.cn

NaSCN (AR)购自北京化学试剂公司, NaOH、CuCl₂·NaCN、NaHCO₃ 和正丁醇均为分析纯试剂, 实验用水为去离子水.

1.2 实验装置

辐射源: ⁶⁰Co 源 γ 辐射装置(清华大学核能研究院 601 室), 中心孔道剂量率: 0.248 kGy/min.

1.3 实验方法

取一定 NaSCN 于小烧杯中, 置于烘箱, 在 105 ~ 110℃ 下干燥 3 h, 称量 NaSCN 1.395 8 g 溶于烧杯中, 转移至 1 000 mL 容量瓶后定容, 用去离子水稀释至目标浓度. 用移液管移取 20 mL 溶液于不同的具塞试管中, 滴加 NaOH (AR) 溶液调节样品 pH 值至设定值(以 pH 试纸测试溶液的 pH 值, 不调节 pH 值者则不滴加), 氰用 0.1% NaOH 溶液配制, 铜氰由氯化亚铜和过量氰化钠溶液混合溶解后而配制, 然后放入钴源中心孔道中进行辐照, 辐照后不经预处理, 直接进行分析.

1.4 分析方法

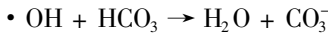
硫氰酸根: 低浓度时使用异烟酸-吡唑啉酮分光光度法(GB/T 13897-92), 高浓度时使用 FeCl₃ 分光光度法.

氰根: 总氰测定使用(GB 7486-87), 氰化物测定使用(GB 7486-87).

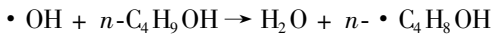
2 结果与分析

2.1 自由基清除剂的影响

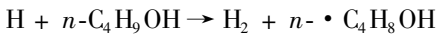
真实氰化浸金废水(碱性)中, 碳酸氢根是较为常见的离子, 考察在碳酸氢根存在下硫氰酸根的辐照降解情况有重要意义, 另外, 正丁醇是一种典型的·OH 和 e_{aq}⁻ 清除剂^[6], SCN⁻ 浓度为 50 mg/L 的溶液在不同浓度碳酸氢根和正丁醇下的辐照降解情况见图 1^[8].



$$k = 8.5 \times 10^6 \text{ dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$



$$k = 5.5 \times 10^8 \text{ dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$



$$k = 10^7 \text{ dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$

在 18 kGy 剂量下, NaHCO₃ 浓度为 0、50、100 和 200 mg/L 的情况下, 硫氰酸根的降解率为 78.52%、69.29%、65.83% 和 57.67%, 同样条件下正丁醇的加入, 硫氰根的降解率为 78.52%、63.79%、54.48% 和 47.52%, 可见正丁醇对硫氰酸根降解的影响更

大. 硫氰酸根的降解主要依靠·OH 的氧化作用, 而自由基清除剂碳酸氢根和正丁醇消耗了水辐解产生的·OH 而使得硫氰根降解效率下降. 因此在实际的废水辐照降解过程中应注意去除碳酸盐显得十分重要.

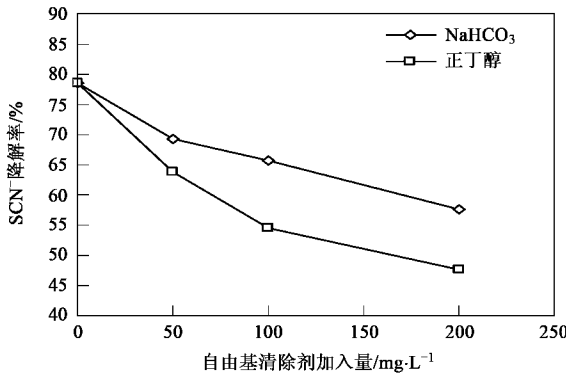


图 1 不同浓度 NaHCO₃、正丁醇对硫氰酸根降解的影响

Fig.1 Effect of concentrations of NaHCO₃ and *n*-butanol on SCN⁻ solution degradation

2.2 辐照后氰的产生

硫氰酸根的辐照降解过程十分复杂, 一般认为, 在硫氰酸根的辐照降解过程中, 有 SCN·和(SCN)₂⁻等中间粒子的产生, 浓度为 50 mg/L (pH = 7, pH = 12) 和 100 mg/L (pH = 7, pH = 12) 经过射线辐照后, 小部分样品(剂量较大的样品)有浑浊现象(凝胶)产生, 应该是硫氰酸根在辐照的过程中有硫的产生. 对辐照之后的样品进行氰根浓度的测定, 结果表明: pH 值对氰根的产生有较大的影响(图 2), 在 pH 值为 7 时, 氰的浓度呈现山峰状, 先增长后下降(100 mg/L, 呈波浪型), 50 mg/L 和 100 mg/L 硫氰酸根经辐照后氰的最大浓度分别为 9.35 (9 kGy) 和 12.64 mg/L (60 kGy), 占被降解硫氰酸根的 74.05% 和 34.61%, 而在 pH = 12 (真实氰化浸金废水 pH 值), 50 mg/L 和 100 mg/L 硫氰酸根经辐照后氰的最大浓度为 4.74 mg/L 和 5.98 mg/L, 占被降解硫氰酸根的 57.97% 和 33.40%, 总体的趋势是辐照剂量增大, 氰的浓度减小. 在不同 pH 值下, 氰的产生量差异明显, 而硫氰酸根浓度对氰的产生量影响不大, 这可以解释为: 硫氰根转化为氰主要是辐射过程中产生的氧化性·OH 作用的结果, 在碱性条件下^[9, 10], ·OH 产额[*G*(·OH)], 每 100 eV 能量下产生的分子、离子和自由基数量]下降, 并且与 OH⁻ 发生反应生成 O⁻ 离子, 其氧化能力大为降低, 产生的氰也在硫氰酸根被分解的过程中分解. 前期研究工作表明^[5]: 硫氰酸根

在辐照过程也产生 SO_4^{2-} ，而 NO_3^- 产量非常小，因此硫氰酸根在辐照中产生氰的过程可以用以下方程来表示：

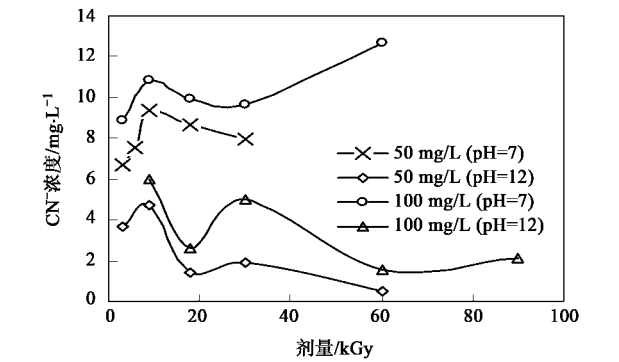
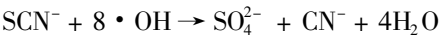


图2 硫氰酸根溶液辐照后氰的浓度与剂量的关系
Fig.2 Radiation dose and cyanide concentrations of radiated thiocyanate solutions

2.3 硫氰酸根、氰复杂体系

对不同浓度的氰、硫氰酸根混合的情况做了研究,如图 3、4 所示,在氰、硫氰酸根混合体系($\text{pH} = 12$)中,氰能较为完全地降解,而硫氰酸根则只能降解一部分,从动力学的角度来解释,化合物的辐照降解可以用下式来表示^[11]:

$$R_D = R_0 e^{-kD} \tag{1}$$

式中, R_D 为剩余浓度 mg/L , R_0 为初始浓度 mg/L , D 为剂量 kGy , k 为剂量常数, $1/\text{kGy}$.

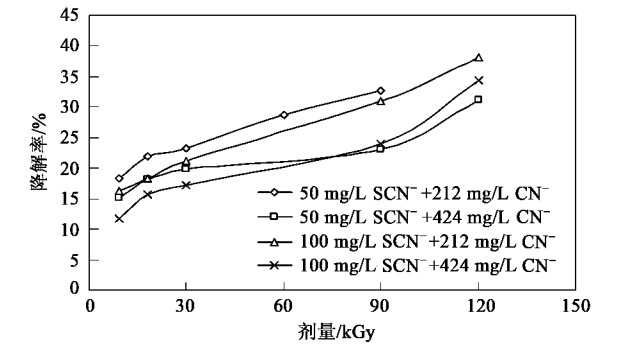


图3 氰、硫氰酸根复杂体系中硫氰酸根降解率与剂量的关系
Fig.3 Effects of radiation dose on thiocyanate degradation rate in cyanide, thiocyanate complicated system

根据式(1)可以算出 90% SCN^- 被降解所需要的剂量 $D_{0.9}$ ($R_D = 0.1 R_0$):

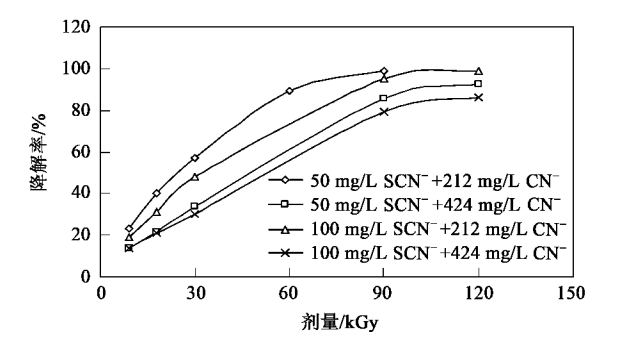


图4 氰、硫氰酸根复杂体系中氰根浓度降解率与剂量的关系
Fig.4 CN^- degradation rate in cyanide and thiocyanate complicated system and radiation dose

$$D_{0.9} = \ln 0.1 / (-k) \tag{2}$$

对氰、硫氰酸根混合体系中的氰按照式(2)进行拟合,为一级反应,得到表 1.

表 1 氰、硫氰酸根混合体系中氰的降解动力学及 $D_{0.9}$

体系	动力学	相关系数	$D_{0.9}$
	方程 ¹⁾	(R^2)	/kGy
50 mg/L SCN^- + 212 mg/L CN^-	$y = 212e^{-0.03085x}$	0.984 2	74.6
50 mg/L SCN^- + 424 mg/L CN^-	$y = 424e^{-0.01745x}$	0.995 0	131.9
100 mg/L SCN^- + 212 mg/L CN^-	$y = 212e^{-0.02207x}$	0.990 2	104.3
100 mg/L SCN^- + 424 mg/L CN^-	$y = 424e^{-0.01522x}$	0.993 1	151.2

1) y 代表剩余浓度, x 代表辐照剂量, 下同

由表 1 可知, 硫氰酸根的存在使得氰的动力学常数减小, 硫氰酸根与氰根存在竞争反应^[1,2], 使氰的降解效率降低, 但降低的程度较小, 显示氰、硫氰酸根共存的情况下, 氰的降解受硫氰酸根影响较小, 但硫氰酸根浓度的增加则使得这种影响增大, 硫氰酸根的降解却被氰所抑制.

2.4 氰、铜氰和硫氰混合体系

实际氰化浸金废水中的主要成分为游离氰、络合氰和硫氰酸根等, 对不同浓度下的氰、硫氰酸根和铜氰组成的体系(铜氰以铜计, 100 mg/L 铜氰中总氰浓度为 430 mg/L , 游离氰 340 mg/L , $\text{pH} = 12$, 此数值为实际废水中氰的浓度、 pH 值)进行辐照实验, 分析辐照后溶液中的硫氰酸根, 游离氰和总氰的浓度, 如图 5 所示.

硫氰酸根在混合体系的辐照过程中的降解受到抑制, 各体系在其最大剂量下的硫氰酸根降解率分别为 29.25%、27.53%、30.42% 和 26.25% (如图 5), 这种情况可解释为: 一方面, 在氰、铜氰与硫氰根体

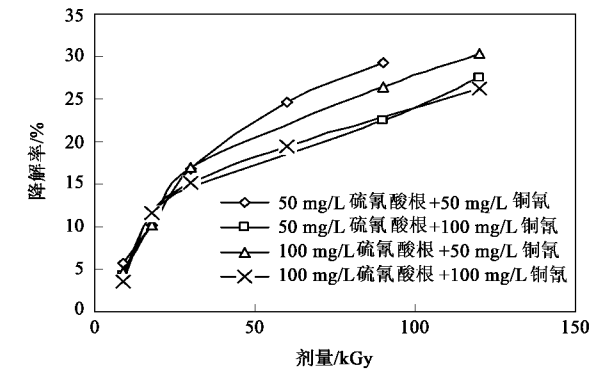


图 5 氰、硫氰酸根和铜氰复杂体系中硫氰酸根降解率与剂量的关系

Fig.5 Thiocyanate degradation rate in cyanide, thiocyanate and copper (I) cyanide complicated system and radiation dose

系在辐照的过程中发生了竞争反应,氰比硫氰酸根容易降解,在氰和铜氰存在的情况下,硫氰酸根的降解受到抑制,氰浓度高的体系硫氰根降解受到的影响越大;另一方面,体系的 pH 值为碱性,碱性的条件不利于硫氰酸根的降解。

从图 6 可以看出,混合体系中,游离氰的降解较为完全,在剂量足够的情况下,游离氰的降解率能够达到 90% 以上,说明在氰在混合体系中最容易降解,游离氰受到体系中其它物质的影响很小,表 2 中 $D_{0.9}$ 的值可以看出,氰的降解主要与氰和铜氰的浓度有关,硫氰酸根的影响较小。

总氰的降解先是较为快速(图 7),与剂量成线性关系,但到了一定程度以后,曲线呈现平缓弯曲的趋势,说明总氰的降解开始受到抑制,即使在剂量很大的情况下也是如此,这与铜氰络合物的强稳定性^[13]有关,铜氰的累积稳定常数^[14]为 $\lg\beta_{2,3,4} = 24.0, 28.59, 30.3$,在 $\text{pH} = 12$ (氰的酸效应为 0),无其它金属离子时,复杂体系中铜氰主要是以 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$,其分布分数

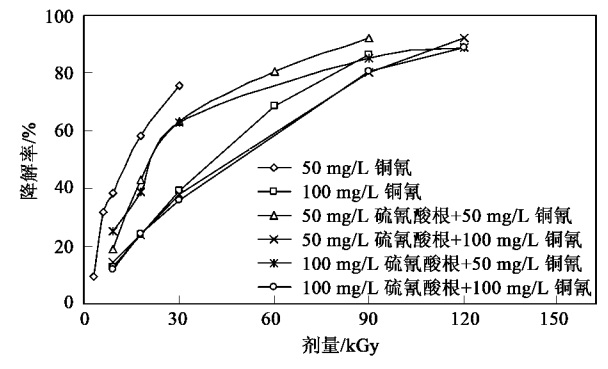


图 6 氰、硫氰酸根和铜氰复杂体系中游离氰浓度降解率与剂量的关系

Fig.6 Free cyanide degradation rate in cyanide, thiocyanate and copper(I) cyanide complicated system and radiation dose

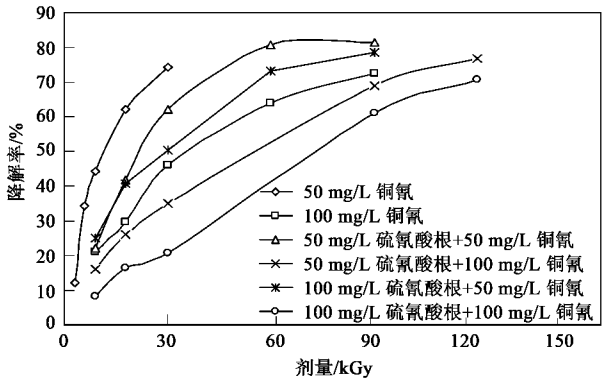


图 7 氰、硫氰酸根和铜氰复杂体系中总氰浓度降解率与剂量的关系

Fig.7 Total cyanide degradation rate in cyanide, thiocyanate and copper(I) cyanide complicated system and radiation dose

在 95% 以上,铜氰的络合强度非常强,所以混合体系中铜氰中的氰难以被离解出来,使得总氰难被完全降解,即使在剂量非常大的情况下也是如此。

表 2 复杂体系中游离氰的辐照降解动力学及 $D_{0.9}$

Table 2 Free cyanide degradation kinetics in complicated system and $D_{0.9}$

体系	动力学方程	相关系数(R^2)	$D_{0.9}/\text{kGy}$
50 mg/L 铜氰	$y = 170\text{e}^{-0.04924x}$	0.988 2	46.8
100 mg/L 铜氰	$y = 340\text{e}^{-0.01772x}$	0.991 5	129.9
50 mg/L硫氰酸根 + 50 mg/L 铜氰	$y = 170\text{e}^{-0.02872x}$	0.991 6	80.2
50 mg/L硫氰酸根 + 100 mg/L 铜氰	$y = 340\text{e}^{-0.01749x}$	0.988 4	131.7
100 mg/L硫氰酸根 + 50 mg/L 铜氰	$y = 170\text{e}^{-0.02643x}$	0.968 6	87.1
100 mg/L硫氰酸根 + 100 mg/L 铜氰	$y = 340\text{e}^{-0.01617x}$	0.999 0	142.4

3 结论

(1)溶液中硫氰酸根的辐照降解主要是 $\cdot\text{OH}$ 作

用的结果,加入 $\cdot\text{OH}$ 清除剂对硫氰酸根降解有影响,清除剂清除能力越强,浓度越高,则影响越大。

(2)硫氰的辐照降解过程中有氰离子的产生,溶

液 pH 值中性时氰的浓度高,而碱性时氰的浓度低,这与·OH 在不同 pH 值下反应能力的不同有关.

(3)复杂体系中硫氰酸根的降解受到氰根的竞争反应和碱性条件的抑制,在最大剂量下降解率达 30%,游离氰能较好地被降解,铜氰则由于铜与氰的强络合能力形成 $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ 而使其总氰降解到一定程度(80%左右)后受到一定抑制.

参考文献:

[1] Sharma V K, Burnett C R, O'Connor D B, *et al.* Iron (VI) and Iron (V) Oxidation of Thiocyanate[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**: 4182-4186.

[2] 刘雅梅.地甲病病区及非病区 373 例尿硫氰化物测试分析[J].*中国地方病防治杂志*, 1987, **2**(2): 118-120.

[3] Vicente J, Diaz M. Thiocyanate wet oxidation[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**: 1452-1456.

[4] Hung C H, Pavloatathis S G. Aerobic biodegradation of thiocyanate[J]. *Wat Res*, 1997, **31**(11):2761-2770.

[5] 冯海兵,杨明德,胡湖生,等. 硫氰根的 γ 射线辐照研究[J].

环境科学, 2008, **29**(6): 1578-1581.

[6] 戚生初,沈勤长,吴季兰. 氰化钾水溶液的辐解[J]. *核化学与放射化学*, 1983, **5**(2): 159-166.

[7] 胡俊,王建龙,程荣. γ 辐照- O_3 氧化联合作用下 4-氯酚的降解[J].*中国科学 B 辑 化学*, 2005, **35**(6): 520-525.

[8] 吴明红,包伯容.辐射技术在环境保护中的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002. 42-43.

[9] 张曼维.辐射化学入门[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 1993. 87-88.

[10] Joseph R, Dov Z. Pulse Radiolytic Investigation of O_{aq}^- Radical Ions [J]. *J Phys Chem*, 1971, **75**: 1738-1744.

[11] Nickelsen M G, Cooper W J, Lin K, *et al.* High energy electron beam generation of oxidants for the treatment of benzene and toluene in the presence of radical scavengers[J]. *Wat Res*, 1994, **27**(5): 1227-1237.

[12] Behar D. Pulse Radiolysis Study of Aqueous Hydrogen Cyanide and Cyanide Solutions[J]. *J Phys Chem*, 1974, **78**(26): 2660-2663.

[13] Lu J M, Dreisinger D B, Cooper W C. Thermodynamics of aqueous copper-cyanide system[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, **66**: 23-26.

[14] 武汉大学.分析化学[M].(第三版). 北京:高等教育出版社, 1995. 526.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明.

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为.自即日起,我们各刊在接受作者投稿时,要求论文全体作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创性研究成果,文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分)未曾发表亦未曾投其它科技期刊.

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前,所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊.

我们将认真对待作者所作的上述承诺,并建立信息共享机制,对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者)采取联合行动.

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任.我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法,并积极宣传和配合.

《环境科学》编辑部
《中国环境科学》编辑部
《环境科学学报》编辑部
《Journal of Environmental Sciences》编辑部