

张涛, 仇浩, 邹泽李, 等. 2009 氰化物污染土壤的化学氧化修复方法初步研究[J]. 环境科学学报, 29(7): 1465– 1469
Zhang T, Q iu H, Zou Z L, et al. 2009 A preliminary study on oxidative chemical remediation of soils contam inated w ith cyanide[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(7): 1465 – 1469

氰化物污染土壤的化学氧化修复方法初步研究

张涛¹, 仇浩¹, 邹泽李¹, 董汉英¹, 赵芝灏¹, 韦献革¹, 章卫华¹, 蔡信德², 仇荣亮^{1*}

1 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275
2 国家环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655

收稿日期: 2008-10-15 修回日期: 2008-12-22 录用日期: 2009-05-07

摘要: 利用漂白粉 (Ca(ClO)₂)、H₂O₂、二氧化氯消毒剂 (ClO₂) 作为氧化剂, 处理氰化物污染的土壤, 使其分解成低毒物或无毒物, 据此建立了二氧化氯消毒剂 (ClO₂) 处理含氰土壤的新方法. 结果表明, 漂白粉大大提高了土壤的 pH 值, 改变了土壤原有的理化性质, H₂O₂ 有较好的处理效果但是氧化效率低, 综合考虑, 选择低浓度 CD₂ 强氧化剂来修复氰化物污染的土壤. 同时研究了温度、反应时间、ClO₂ 浓度对反应的影响. 结果显示, 常温下, 0.1% 的 CD₂ 为氧化剂, 反应时间为 45 min 时, 去除率可以达到 55.57%; 当 CD₂ 浓度仍为 0.1%, 将温度升高为 65℃, 反应时间为 30 min 时, 去除率即能够达到 98.85%. 研究结果表明, 该方法对氰化物污染的土壤处理是一种可行的和有效的选择, 具有实用意义.

关键词: 氰化物; 二氧化氯; 土壤; 化学修复

文章编号: 0253-2468(2009)07-1465-05 中图分类号: X53 文献标识码: A

A preliminary study on oxidative chemical remediation of soils contaminated with cyanide

ZHANG Tao¹, QIU Hao¹, ZOU Zeli¹, DONG Hanying¹, ZHAO Zhihao¹, WEI Xiang¹, ZHANG Weihua¹, CAI Xinde², QIU Rongliang^{1,*}

1 School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275
2 South China Institute of Environmental Science, MEP, Guangzhou 510655

Received 15 October 2008 received in revised form 22 December 2008 accepted 7 May 2009

Abstract In this study, the efficiency of oxidants (Ca(ClO)₂, H₂O₂ and CD₂) for cyanide removal from soils was investigated. The results indicated that the addition of bleaching powder (containing Ca(ClO)₂ as oxidant) may cause abrupt changes of pH values and physico-chemical characteristics of the soil. The oxidation efficiency of hydrogen peroxide was the lowest compared with the other oxidants. The addition of CD₂ did not cause abrupt changes of pH values of the soil and had the highest oxidation efficiency among the three oxidants. Thus, a low concentration of CD₂ was chosen as the most suitable oxidant, and the effects of reaction time, ClO₂ dosage and temperature on cyanide removal efficiencies were further studied. The results showed that the removal rate of cyanide increased with the reaction time and temperature, and it reached a maximum of 55.57% in 45 min at room temperature with 0.1% CD₂ as oxidant. When the temperature was increased to 65℃, the removal rate reached a maximum of 98.85% in 30 min. Based on the above results, a new chemical method was set up to remediate the cyanide contaminated soils with chlorine dioxide. This study suggests that chemical oxidants may be a feasible option for cleaning soils contaminated with cyanide.

Keywords cyanide; chlorine dioxide; soil chemical remediation

1 引言 (Introduction)

氰化物 (包括硫氰化物) 是极毒的物质, 可通过

呼吸道或消化道进入人体, 与体内细胞色素氧化酶中的三价铁结合, 从而使细胞不能利用氧, 失去了传递氧的作用, 最终导致机体缺氧死亡. 然而, 由于

氰根具有良好的络合、表面活性、活化性能,近年来,随着黄金开采、冶炼、电镀、有机化工、选矿等工业的发展,氰化物用量大增(江义平, 2005),因此,也带来了土壤氰化物污染问题。

氰化物在土壤中自然降解速度大大慢于在天然水体中的降解速度,土壤剖面中氰化物的运移行为类似于土壤中易溶盐的迁移行为.在干旱、半干旱气候条件下,剖面中氰化物可在土壤表面盐壳中高度富集.土壤剖面中的粘质层可部分阻隔氰化物向潜水中运移,其结果又可导致粘质层中氰化物的高度富集(李社红, 2001).土壤中的氰化物对于植物的生长均有严重的影响.被氰化物污染的土壤成为环境中的二次污染源,对地表环境、土地利用和地面水、地下水有长期潜在危害,因此,迫切需要对氰化物污染的土壤进行修复。

目前,国内外已报道的对含氰废水的处理方法有物化法(Lou 1995 张庆轩, 2003 郭崇武, 2007; Kitis *et al* , 2005)和生物法(董新姣, 2007; Cipollone *et al* , 2006; Zhou *et al* , 2007)等.对含氰土壤的处理有植物法和化学法 2 种.植物法(于晓章, 2004; Kang DH *et al* , 2007),具有对土地破坏较小的优

势,但受植物生长的条件和周期长的限制;而利用化学法处理含氰土壤的相关报道甚少.本研究在接近中性的条件下研究不同类型强氧化剂氧化氰成为低毒物或无毒物的能力,并据此尝试建立二氧化氯消毒剂处理含氰土壤的化学修复方法,旨在为氰化物污染土壤的原位修复提供工艺参数。

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 供试土壤及氰化物含量特征

供试土壤取自广州市从化某废弃电镀厂,取样深度为 0~ 30 cm,把采集来的土样混匀,避光风干,去除杂质,粉碎,用四分法分成 2 份.一份直接用于土壤 pH、阳离子交换量等项目的分析,另一份研磨到全部过孔径 60 目筛,用于土壤有机质、土壤全氮量等项目分析,其基本理化性质见表 1.氰化物含量的测定是采用采集来的新鲜土样,测定方法参照展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)(国家环境保护总局, 2007),氰化物总量为 17.31 mg kg^{-1} (展览会用地土壤环境质量评价标准中氰化物的 B 级限值为 8 mg kg^{-1})

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Physico-chemical characteristics of the tested soil

pH	OM	CEC / (cmol kg^{-1})	TP / (g kg^{-1})	TN / (g kg^{-1})	颗粒组成 ¹⁾		
					砂粒	粉粒	粘粒
6.77	2.56%	6.8	0.528	0.521	77%	16%	7%

注: 1)土壤粒径分级按照国际标准执行: 砂粒 > 0.053 mm, 0.053 mm > 粉粒 > 0.002 mm, 0.002 mm > 粘粒.

2.2 试剂与仪器

试剂: 二氧化氯消毒剂 ($\text{CD}_2 \geq 2\%$, 广东环凯微生物科技有限公司); H_2O_2 : 分析纯; 漂白粉(主要成分是 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$): 有效氯含量 30%; 实验所用的试剂均为分析纯试剂,实验用水为去离子水。

仪器: SHA-BA 恒温振荡器, spectrum lab22pc 可见分光光度计, DELTA 32 pH 计, 500mL 蒸馏装置。

2.3 实验方法

2.3.1 氧化剂的选择实验 称取 10 000 g 土样(过 10 目筛),于 250 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 不同的氧化剂(CD_2 、 H_2O_2 、漂白粉),室温(27 ± 2) $^{\circ}\text{C}$,恒温振荡器上振荡 30 min 用 DELTA 32 pH 计直接测定振荡后液固混合液 pH 值,每个处理平行 3 次.用展览会用地土壤环境质量评价标准中的异烟酸-吡唑啉酮比色法测定土壤中氰化物含量.首先在 50 mL 容量瓶中加入 5 mL 氢氧化钠溶液(1%)用于收

集馏出液,称取土壤样品 10 000 g 于 500 mL 蒸馏瓶中,加 100 mL 水,1 mL 乙酸锌溶液(10%),10 mL 酒石酸溶液(15%),当馏出液收集约 50 mL 时,停止蒸馏,用水稀释至标线,摇匀.并与氰化物标准溶液同时按展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)(国家环境保护总局, 2007)中的具体测定方法测定氰化物含量。

2.3.2 CD_2 浓度对氰化物去除率的影响 称取 10 000 g 上述土样于 250 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 不同浓度 CD_2 溶液,浓度梯度为: 0.10%、0.20%、0.25%、0.50%、1.00%. 室温(27 ± 2) $^{\circ}\text{C}$,恒温振荡器上振荡 30 min 每个处理平行 3 次.其他测定步骤同 2.3.1 节。

2.3.3 反应时间对氰化物去除率的影响 称取 10 000 g 上述土样于 250 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 浓度分别为 0.1% 和 0.2% 的 CD_2 溶液,室温($27 \pm$

2) ℃, 恒温振荡器上振荡, 振荡时间梯度为: 20m in, 30m in, 45m in, 60m in. 每个处理平行 3 次. 其他测定步骤同 2.3.1 节.

2.3.4 反应温度对氰化物去除率的影响 称取 10 000 g 上述土样于 250 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 浓度为 0.1% 的 CD_2 溶液, 不同温度下, 恒温振荡器上振荡 30m in. 温度梯度为: 27℃、35℃、45℃、55℃、65℃. 每个处理平行 3 次. 其他测定步骤同 2.3.1 节.

3 结果 (Results)

3.1 氧化剂的选择

为了选择适宜的氧化剂, 分别在土样中投加不同用量的 $\text{Ca}(\text{CDO})_2$ 、 H_2O_2 和 CD_2 , 氰化物降解率如表 2 所示. 由表可知, 随着 $\text{Ca}(\text{CDO})_2$ 用量的增加, 氰化物去除率增加, 在用量为 1.25 g 时, 去除率达到了 99.83%; H_2O_2 的用量为 2.50 mL 时, 去除率可以达到 93.60%; CDO_2 用量为 0.20 mL 时, 去除率可以达到 93.16%.

在水体中, 次氯酸盐氧化氰化物的局部氧化反

表 2 $\text{Ca}(\text{CDO})_2$ 、 H_2O_2 以及 CDO_2 的用量对氰化物去除率的影响 (土样量均为 10 000 g)

Table 2 Influence of the dosage of $\text{Ca}(\text{CDO})_2$, H_2O_2 and CDO_2 on the removal of cyanide

$\text{Ca}(\text{CDO})_2$		H_2O_2		CDO_2	
用量 /g	去除率	用量 /mL	去除率	用量 /mL	去除率
0.10	20.07%	0.50	-	0.02	24.56%
0.20	28.45%	0.63	-	0.04	48.65%
0.50	80.26%	1.25	39.40%	0.05	88.47%
1.00	98.30%	1.67	60.98%	0.10	89.17%
1.25	99.83%	2.50	93.60%	0.20	93.16%

注: “-”表示去除率为零.

表 3 氧化还原反应中加入的氧化剂和去除的 CN^- 的摩尔数
Table 3 Molar amounts of $\text{Ca}(\text{CDO})_2$ 、 H_2O_2 、 CDO_2 added and CN^- removal in the redox reaction

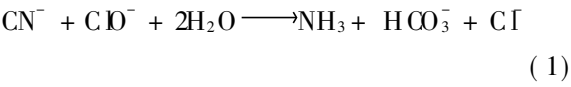
$\text{Ca}(\text{CDO})_2$ / 10^{-3}mol	CN^- / 10^{-5}mol	H_2O_2 / 10^{-2}mol	CN^- / 10^{-5}mol	CDO_2 / 10^{-5}mol	CN^- / 10^{-5}mol	CDO_2/CN^- (摩尔比)
0.70	0.13	0.44	-	0.59	0.16	3.7
1.39	0.19	0.56	-	1.19	0.32	3.7
3.50	0.53	1.10	0.26	1.48	0.59	2.5
6.99	0.65	1.47	0.41	2.97	0.59	5.0
8.74	0.67	2.21	0.62	5.93	0.62	9.6

注: “-”表示去除率为零.

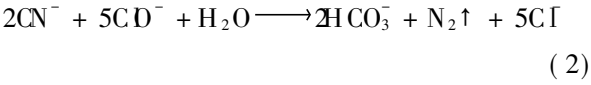
3.2 CDO_2 体积分数的影响

对 CDO_2 体积分数在 0.1% ~ 1.0% 之间对土壤中氰化物去除率的影响进行实验, 结果如图 1 所示.

应方程式为:



完全氧化方程式为:



过氧化氢氧化反应方程式为:



从方程式 (1) 和 (2) 得出, 水体中次氯酸盐氧化氰化物的摩尔比 (CDO^-/CN^-) 为 1:1 和 5:2. 从方程式 (3) 得出, 在水体中, 过氧化氢氧化氰化物的摩尔比 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{CN}^-$) 为 1:1. 表 3 显示, 参加氧化还原反应的 $\text{Ca}(\text{CDO})_2$ 和 H_2O_2 的摩尔数和氰化物的摩尔数比远大于上述方程中的摩尔比, 并且去除相同数量级的氰化物时, $\text{Ca}(\text{CDO})_2$ 和 H_2O_2 用量都大于 CDO_2 用量, 之间相差 2~3 数量级, 说明 $\text{Ca}(\text{CDO})_2$ 和 H_2O_2 的氧化效率远低于 CDO_2 . 同时用 $\text{Ca}(\text{CDO})_2$ 处理含氰化物的土壤, 会使土壤的 pH 值由 6.77 上升为 10.68~12.30, 由此改变了土壤的理化性质, 因此不能成为治理氰化物污染土壤的最佳氧化剂; 而 CDO_2 作为氧化剂处理含氰化物的土壤, pH 值为 6.52, 接近原土壤的 pH 值, 不会改变土壤的理化性质. CDO_2 具有很强的氧化性, 如果以氯气的氧化能力为 100% 的话, CDO_2 的理论氧化能力是氯气的 2.6 倍. 同 $\text{Ca}(\text{CDO})_2$ 和 H_2O_2 相比, 有较高的氧化效率. 并且其在水中不与有机物结合, 不生成三氯甲烷致癌物, 世界卫生组织 (WHO) 已将其列为剧毒高效安全消毒剂. 综合考虑, 故选择 CDO_2 为最佳氧化剂用来处理氰化物污染的土壤.

由图可知, CDO_2 体积分数在 0.1% ~ 0.25% 之间随着 CDO_2 体积分数的增加, 氰化物的去除率增加, CDO_2 体积分数在 0.25% ~ 1.0% 增加时对氰化物的去除

率影响较小,说明 ClO_2 的投加并不是全部都用于氧化氰化物的,表明土壤中可能有还原性的物质和 ClO_2 发生了反应,例如变价金属离子或者还原性有机物等.表 3 中的 ClO_2/CN^- 摩尔比在 2.5~9.6 范围内,下面方程式 (4) 和 (5) 显示水体中的 ClO_2/CN^- 摩尔比分别为 2.0 和 0.4,说明土壤中 ClO_2 的用量远大于含氰化物水体中 ClO_2 的用量,也进一步证明了 ClO_2 参与了和土壤中其他还原性物质的反应.

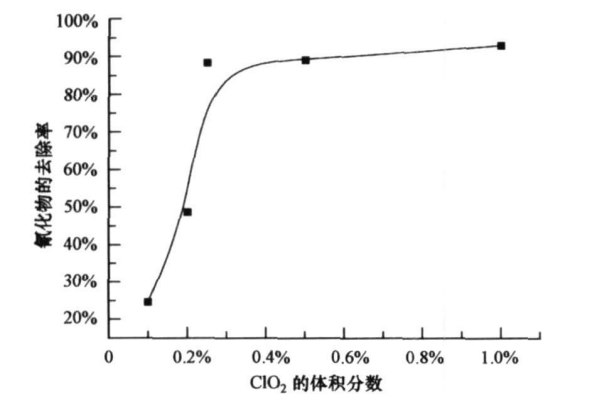


图 1 ClO_2 体积分数对氰化物去除率的影响 (反应时间: 30 min; 反应温度: 27℃)

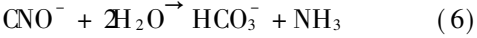
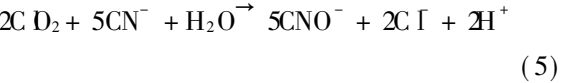
Fig. 1 Influence of the dosage of ClO_2 on the removal of cyanide

二氧化氯在含氰废水中的反应机理 (梁玉兰, 2002):

ClO_2 与游离 CN^- 能迅速发生反应, 其反应方程式如下:



对于铜、锌、铅、镍等重金属的络合氰化物, 其反应过程分 2 步进行:



3.3 反应时间的影响

在 ClO_2 用量为 0.02、0.04 mL 条件下, 反应时间为 20.0~60.0 min 的氰化物去除率如表 4 和图 2 所示. 氰化物的去除率随着反应时间的延长都有增大, 而参加氧化还原的 ClO_2/CN^- 摩尔比逐渐减小.

在 30 min 时, 2 个不同氧化剂用量下的 ClO_2/CN^- 摩尔比是相同的, 这是因为各种物质被氧化分解的顺序大致如下: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{SCN}^- > \text{CN}^- > \text{Pb}(\text{CN})_4^{2-} > \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} > \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} > \text{Ag}(\text{CN})_2^- > \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 而 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SCN^- 和 CN^- 均能在短

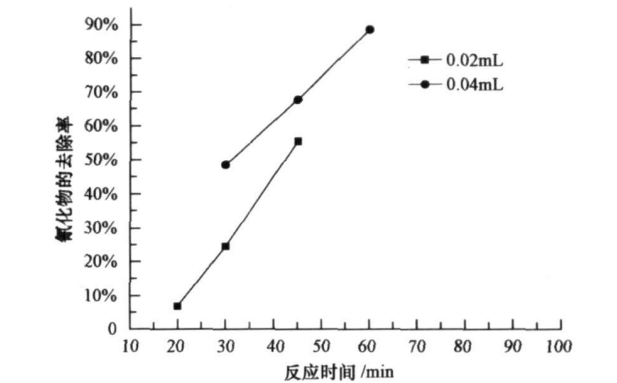


图 2 反应时间对氰化物去除率的影响 (ClO_2 用量: 0.02 mL 和 0.04 mL; 反应温度: 27℃)

Fig. 2 Influence of time on the removal of cyanide

时间内 (30 min) 完成氧化还原反应. 随着反应时间的延长, 土壤中重金属的络合氰化物开始被氧化, 使得这些重金属的络合氰化物中的 CN^- 从络合物中释放出来, 根据式 (5)、(6) 反应, ClO_2/CN^- 摩尔比会有下降趋势.

表 4 不同 ClO_2 用量时, ClO_2/CN^- 的摩尔比
Table 4 The molar ratio of ClO_2 and CN^- at different ClO_2 dosages

ClO_2 用量 /mL	ClO_2/CN^-			
	20 min	30 min	45 min	60 min
0.02	11.8	3.7	1.6	
0.04		3.7	2.6	2.0

3.4 反应温度的影响

实验发现, 反应温度对去除率有较大的影响, 如图 3 所示, 随着温度的升高去除率增大, 当温度达到 65℃ 时, 去除率达到最大值 98%. 在土壤中, 氰化物主要是以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 形式存

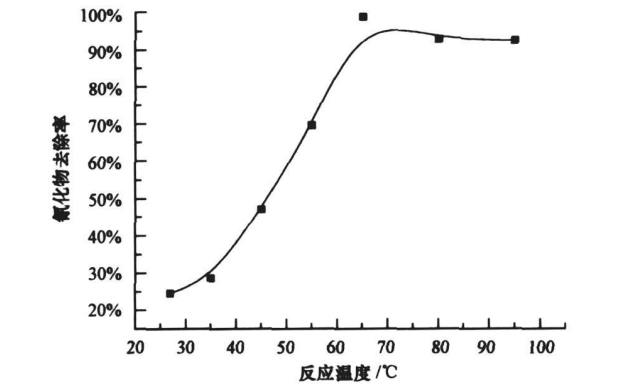


图 3 反应温度对氰化物去除率的影响 (ClO_2 用量: 0.02 mL; 反应时间: 30 min)

Fig. 3 Influence of temperature on the removal of cyanide

在, 由于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 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, 升高反应温度会提高氰化物的去除率。

4 结论 (Conclusions)

1) 利用漂白粉 ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$)、 H_2O_2 、二氧化氯消毒剂 (ClO_2) 作为氧化剂, 处理氰化物污染的土壤, 比较实验结果得出, 用 ClO_2 处理含氰污染的土壤, 具有效果好, 利用率高, 成本低等优势。

2) 实验结果表明, 二氧化氯的用量、反应时间以及反应温度对土壤中氰化物的化学修复效果均有影响。以 0.25% 的 ClO_2 为氧化剂, 反应时间为 30 min, 常温条件下可使土壤中氰化物含量降低至 2.00g, 达到了展览会用地土壤环境质量评价标准 B 级限值。

3) 土壤体系中参与氧化还原反应的氧化剂与 CN^- 的摩尔比高于水体体系, 表明土壤中可能有其他还原性物质 (如变价金属离子或者还原性有机物等) 参与了氧化还原反应, 但具体影响过程与机理尚需进一步研究。

责任作者简介: 仇荣亮 (1967—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为水土环境污染修复。

参考文献 (References):

- Cipollone R, Ascenzi P, Frangipani E, *et al*. 2006 Cyanide detoxification by recombinant bacterial rhodanese [J]. *Chemosphere* 63: 942—949
- 董新姣, 邱叶蔚. 2007. 固定化细菌降解氰化物培养调节的研究 [J]. *水处理技术*, 33(2): 50—53
- Dong X J, Qiu Y W. 2007 Degradation of cyanide by immobilized bacterium and its culture conditions [J]. *Technology of Water Treatment* 33(2): 50—53 (in Chinese)
- Ebel M, Evangelou M W H, Schaeffer A. 2007 Cyanide phytoremediation by water hyacinths (*Eichhornia crassipes*) [J]. *Chemosphere* 66: 816—823
- 郭崇武, 李健强. 2007. 电镀废水中氰化物的处理方法 [J]. *电镀与精饰*, 29(1): 42—44
- Guo C W, Li J Q. 2007 Methods for cyanide treatment in nickel plating waste water [J]. *Planting and Finishing* 29(1): 42—44 (in Chinese)
- 国家环境保护总局. 2007. HJ350-2007展览会用地土壤环境质量评价标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社

- State Environmental Protection Administration of China HJ 350-2007 Standard of soil quality assessment for exhibition sites [S]. Beijing: China Environmental Science Press (in Chinese)
- 江义平, 敖小平, 王良恩. 2005 高浓度氰化物废水处理的研究和应用 [J]. *工业用水与废水*, 36(2): 43—45
- Jiang Y P, Ao X P, Wang L E. 2005 A Study of Treatment of High-Cyanide-Containing Wastewater and Application Thereof [J]. *Industrial Water & Wastewater* 36(2): 43—45 (in Chinese)
- Kang D H, Hong L Y, Schwab A P, *et al*. 2007 Removal of prussian blue from contaminated soil in the rhizosphere of cyanogenic plants [J]. *Chemosphere* 69: 1492—1498
- Kis M, Karakaya E, Yigit N O, *et al*. 2005. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide [J]. *Water Research* 39: 1652—1662
- 李社红, 郑宝山, 朱建明, 等. 2001. 金矿尾矿渣及其污染土壤中氰化物的分布及自然降解 [J]. *环境科学*, 22(3): 126—128
- Li S H, Zheng B S, Zhu J M, *et al*. 2001. The distribution and natural degradation of cyanide in gold mine waste-solid and polluted soil [J]. *Environmental Science* 22(3): 126—128 (in Chinese)
- 梁玉兰. 2002. 二氧化氯处理矿山含氰废水的实验研究 [J]. *污染防治技术*, 15(4): 10—11
- Liang Y L. 2002 Experimental study on ClO_2 for mine wastewater containing cyanogen treatment [J]. *Environmental Pollution & Control* 15(4): 10—11 (in Chinese)
- Lou J G, Lee S S. 1995. Chemical oxidation of BTEX using Fenton's reagent [J]. *Hazardous Waste & Hazardous Materials* 12(22): 185—193
- Meussen J C L, van Rimsdijk W H, van der Zee S E A T M. 1995 Transport of complexed cyanide in soil [J]. *Geoderma* 67: 73—85
- Shifrin N S, Beck B D, Gauthier T D, *et al*. 1996. Chemistry, toxicology, and human health risk of cyanide compounds in soils at former manufactured gas plant sites [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 23: 106—116
- 于晓章, Trapp Stefan. 2004 氰化物污染的植物修复可行性研究 [J]. *生态科学*, 23(2): 97—100
- Yu X Z, Trapp S. 2004 Feasibility of phytoremediation of cyanide contamination by soybean and corn [J]. *Ecologic Science* 23(2): 97—100 (in Chinese)
- 张庆轩, 杨普江, 杨国华, 等. 2003. 废水中氰化物加压水解反应动力学及工艺条件的优化 [J]. *工业水处理*, 23(3): 33—36
- Zhang Q X, Yang P J, Yang G H, *et al*. 2003. Kinetics of pressured hydrolysis reaction of cyanides in wastewater and the optimization of reaction conditions [J]. *Industrial Water Treatment* 23(3): 33—36 (in Chinese)
- Zhou X Y, Xu S F, Liu L X, *et al*. 2007 Degradation of cyanide by trichoderma mutants constructed by restriction enzyme mediated integration (REM I) [J]. *Bioresour Technol* 98: 2958—2962