

氰化反应中有机含氰废水的有效处理方法研究

郭林 陈永莲 秦闯

江苏阿尔法药业有限公司 江苏宿迁 223800

摘要:为解决苯甲酰腈在有机农药、医药中间体的合成领域产生废水的治理问题,借鉴过氧化氢在有效去除采矿业和电镀业中所产生的无机含氰废水的行业经验,采用双氧水氧化处理低浓度含苯甲酰腈废水进行了系统研究,通过对总氰去除率的主要影响因素进行优化,明显地降低了最终处理后水样的总氰质量浓度。该工艺具有高效、经济、易于操作等优点,为解决苯甲酰腈废水污染问题提供了理论依据。

关键词: 氰化反应; 有机废水; 方法研究

Study on effective treatment of organic cyanide-containing wastewater in cyanidation

Lin Guo, Yonglian Chen, Chuang Qin

Jiangsu Alpha Pharmaceutical Co., LTD., Suqian 223800, China

Abstract: To address the issue of wastewater generated from the synthesis of benzoyl cyanide in the fields of organic pesticides and pharmaceutical intermediates, this study drew on the industry experience of hydrogen peroxide in effectively treating inorganic cyanide-containing wastewater from mining and electroplating industries, and systematically investigated the oxidation treatment of low-concentration benzoyl cyanide-containing wastewater using hydrogen peroxide. By optimizing the main influencing factors on total cyanide removal rate, the mass concentration of total cyanide in the treated water samples was significantly reduced. This process has the advantages of high efficiency, economic feasibility, and ease of operation, providing a theoretical basis for solving the pollution problem of benzoyl cyanide wastewater.

Keywords: Cyanidation reaction; Organic wastewater; Method study

一、前言

苯甲酰腈在有机合成中主要作为氰基化试剂,被用于 C=O 双键、C=N 双键和 N=N 双键的氰基化反应来合成氰基苯甲酸酯、B-氨基腈和氰基偶氮化合物。由于苯甲酰腈含有羰基和氰基两个官能团,因此还能够发生环加成反应、氰基水解反应、Wittig 反应和还原反应。因此,苯甲酰腈在有机农药、医药中间体的合成领域得到广泛的应用,同时也带来了有机含氰废水造成的环境污染问题,限制了该项技术的广泛应用。

随着过氧化氢生产工艺的日渐成熟和价格的下降,过氧化氢越来越多的应用于废水处理领域。过氧化氢能有效地去除采矿业和电镀业中所产生的无机含氰废水,曹学增等人用过氧化氢处理镀锡含氰废水,出水氰化物低于 0.5mg/L。赵冰等人采用臭氧-活性炭-过氧化氢法对染料废水处理进行了研究,结果表明过氧化氢对染料废水中的无机氰化物的去除有一定的效果。以上技术研究为过氧化氢用于有机废水中氰化物去除的可行性提供了依据。

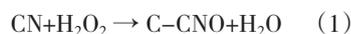
双氧水是过氧化氢(H₂O₂)的水溶液,无色透明,在破氰具有氧化效率高会分解成水和氧气,对人体友好,

对环境无污染。本研究采用双氧水氧化处理有机合成中的含苯甲酰腈废水,通过正交条件试验,通过考察 PH 值对总氰去除率的影响确定了处理废水物料的初始 pH 值,通过考察最佳初始 PH 值下的双氧水用量对总氰去除率的影响确定了双氧水的最佳用量、在 PH 与双氧水用量确定的条件下,通过考察反应时间对总氰去除率的影响确定了最佳反应时间、最后通过考察搅拌速度对氰化物及总铜去除效果的影响,确定了最佳的工艺参数。

二、实验部分

2.1 试验原理

有机氰化物,是由氰基通过单键与另外的碳原子结合而成。有机氰化物具有腈基(C-CN)结构特征,在一定温度下、通过调节破氰溶液反应体系的酸碱度、并控制 Cu⁺ 催化反应体系的浓度,能够使双氧水对含苯甲酰腈废水有效氧化破氰^[1],反应化学式为:



2.2 试验方法

采用市售浓度为 30% 的双氧水作为氧化剂,对含苯甲酰腈废水进行氧化处理,通过单因素变量法对反应条件进行优化处理,以寻找最佳工艺操作条件,并将其应

用于其他有机含氰废水,从而扩大使用范围,使其具有广泛的应用价值。

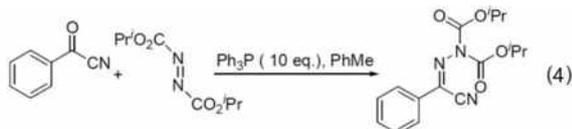
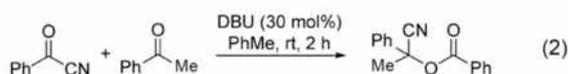
2.3 检测指标及分析方法^[5]

(1) pH值的检测:采用pHSJ-4A型雷磁酸度计。该方法一种智能型实验室酸碱度检测仪器,其工作原理是通过等电位点调节,选配专用的电极来对溶液的酸度进行测量,并具有LCD液晶数据显示。

(2) 总氰含量检测:采用硝酸银滴定法。该方法的原理是取100ml含苯甲酰胺废水于锥形瓶中,加入0.2ml(约5滴)试银灵指示液,摇匀,用硝酸银标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙色为止,再通过空白对比实验数据,经计算公式计算氰化物含量。

三、苯甲酰胺氰基化试剂的应用

苯甲酰胺在有机合成中主要作为氰基化试剂,被用于C=O双键、C=N双键和N=N双键的氰基化反应来合成氰基苯甲酸酯、B-氨基腈和氰基偶氮化合物。由于苯甲酰胺含有羰基和氰基两个官能团,因此还能够发生环加成反应、氰基水解反应、Wittig反应和还原反应。此外,苯甲酰胺还能发生偶联反应和亲核取代反应。可用于C=O双键、C=N双键和N=N双键的氰基化反应来生成相应的氰基苯甲酸酯(式2)^[2]、β-氨基腈(式3)^[3]和氰基双酯基脒等化合物(式4)^[4]。



苯甲酰胺在上述应用过程中,最终的反应体系在进行水洗、萃取过程中,容易产生大量有机含氰废水,为此必须进行处理。

四、苯甲酰胺废水的处理研究

为了研究H₂O₂氧化法处理含苯甲酰胺废水,针对H₂O₂氧化影响因素主要包括pH值、H₂O₂投加量、反应时间、搅拌速度等因素进行了系统研究。

实验采用的水样是含有苯甲酰胺的总氰质量浓度≤6mg/L的低浓度含氰废水。

4.1 最佳pH值的确定

借鉴过氧化氢在有效去除采矿业和电镀业中所产生的无机含氰废水的行业经验,一般是碱性条件下,通过Cu⁺的催化作用,在2小时的搅拌体系中,每升溶液中双氧水的投加量为0.25毫升,在速比为1:17的减速机搅拌体系中,通过改变含苯甲酰胺废水的pH值,通过测定总氰含量,考察双氧水的氧化效果。

表1. PH值对总氰去除率的影响

PH值	5	6	7	8	9	11	13
总氰去除率(%)	27.8%	32.4%	37.2%	36.1%	32.6%		
			28.3%	23.2%			

表1的测试结果显示,双氧水对总氰的去除效果受溶液pH值的影响有如下规律:在中性溶液中及弱碱性条件下总氰去除效果明显,中性条件下总氰去除效果最好,强碱条件下总氰去除率发生明显下降。

4.2 双氧水用量的影响

在保证含苯甲酰胺废水处理的有效性和经济性的前提下,考察双氧水的用量对总氰去除率的影响,在速比为1:17的减速机搅拌体系中,将体系PH值调节到7,加入双氧水反应2小时后取样检测溶液的总氰去除率,考察双氧水用量对总氰去除率的影响。测试数据详见表2。

表2 双氧水投加量对总氰去除率的影响

H ₂ O ₂ 投加量(mL·L ⁻¹)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
总氰去除率(%)	44.2%	48.4%	52.2%	81.5%	97.6%		
			98.3%	98.6%			

双氧水氧化法处理含苯甲酰胺废水的反应为双分子氧化还原反应,废水中苯甲酰胺的浓度是一定的,氧化剂必须达到一定浓度才能引发反应。表2的实验数据显示,在H₂O₂投加量低于2.0 mL·L⁻¹时,总氰去除率随H₂O₂投加量呈现明显增加趋势,说明反应过程为双分子反应,继续加大H₂O₂投加量总氰的去除率趋于平缓,因此双氧水的初始投料最佳浓度为2.5 mL·L⁻¹。

4.3 反应时间的优化

在保证双氧水投料的初始浓度为2.5 mL·L⁻¹的前提下,考察反应时间对总氰去除率的影响,在速比为1:17的减速机搅拌体系中,将体系PH值调节到7,加入双氧水反应0.5小时后开始取样检测溶液的总氰去除率,考察反应时间对含苯甲酰胺废水总氰去除率的影响。测试数据详见表3。

表3 反应时间对总氰去除效率的影响

反应时间(min)	30	60	90	120	150	180
总氰去除率(%)	25.2%	38.4%	42.2%	88.5%	89.6%	
			90.3%			

从表3提供的实验数据分析:在反应时间90min内总氰去除率只达到42.2%,说明反应处于前期引发阶段;在反应时间为90min~120min区间总氰去除率迅速提升并伴随明显放热现象,说明进入了快速反应阶段,需要通过制冷等措施控制反应温度;反应时间超过120min以后,总氰去除率几乎趋于平稳,综合考虑有效性和经济性将反应时间确定在120min。

4.4 搅拌速度的优化

对于搅拌下的均相反应体系,影响反应进行的外界

因素主要表现为传质和传热,而传热效率主要取决于设备结构是一个不变量,而传质则主要受搅拌速率影响是可变量。在前期试验得到的 pH 值为 7,双氧水的投加量为 2.5 mL/L,反应时间为 120 min 的优化条件下,采用六联电动搅拌机通过调速器改变搅拌速度,通过改变搅拌速度考察传质对含苯甲酰脲废水总氰去除效率的影响。试验结果见表 4。

表 4 搅拌速度对总氰去除率的影响

搅拌速度 ($r \cdot \min^{-1}$)	10	50	100	200	250	300
总氰去除率 (%)	55.2%	78.4%	92.2%	93.2%	93.6%	93.7%

从表 4 显示的数据可以发现,当搅拌转速在 10~50 r/min 时,由于传质效率低下,发生反应的有效碰撞效率低,因此总氰去除率低下;当搅拌转速达到 100 r/min 时总氰去除率可以达到 92% 以上,继续增加搅拌速度对总氰去除率影响不大,因此应该设计速比为 1:15 的减速机与搅拌系统配套。

4.5. 应用效果

含苯甲酰脲废水经双氧水氧化处理前后水质技术指标的对比见表 5。

表 5. 氧化前后废水水质的技术指标对比 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

指标	处理前	处理后
(COD)	126	25
(总氰)	5.3	0.32

以含苯甲酰脲的有机废水为试样,在优化确定的最佳反应条件 (pH 值为 7.0, H_2O_2 的投加量为 2.5 mL/L,反应时间为 2h,电机搅拌速度为 100 r/min),考察废水总氰去除效率,由表 5 提供的数据分析,对于低浓度含氰废水 (总氰浓度 $\leq 6\text{mg/L}$) 采用双氧水氧化法处理的含苯甲酰脲的有机废水,总氰去除率可达 93% 以上,通过采用自动化装置使得该法操作简便,处理后的废液含量达到 GB8978-1996《污水综合排放标准》中的一级排放标准,可避免造成二次污染。

4.5.1 工程应用

针对苯甲酰脲在有机合成中主要作为氰基化试剂,用于制备氰基苯甲酸酯、 β -氨基脲和氰基双酯基脲等化合物产生的废水,运用上述有关苯甲酰脲废水的处理研究结果,进行了如下处理,水样来自于 1000 升中试放大生产现场废水。

实施例 1: 含氰基苯甲酸酯的废水处理

中试生产装置排放的含苯甲酰脲废水 COD 为 2963mg/L,氰化物浓度为 3.76mg/L。运行条件: 废水处理量为 1m³/h, 30% 过氧化氢投加量为 50ml/min, PH 控制器设定上限为 9, 下限为 8.2, 反应停留时间控制在 2 小时, 氧化出水的 COD 为 2100mg/L, 氰化物浓度为 0.24mg/L。经生化处理后最终出水 COD 为 84mg/L, 氰化物浓度为

0.02mg/L。

实施例 2: 含 β -氨基脲的废水处理

中试生产装置排放的含苯甲酰脲废水 COD 为 3215mg/L, 氰化物浓度为 4.9mg/L。运行条件: 废水处理量为 1m³/h, 30% 过氧化氢投加量为 45ml/min, PH 控制器设定上限为 10, 下限为 9, 反应停留时间控制在 2 小时, 氧化出水的 COD 为 1865mg/L, 氰化物浓度为 0.12mg/L。经生化处理后最终出水 COD 为 75mg/L, 氰化物浓度为 0.01mg/L。

实施例 3: 含氰基双酯基脲的废水处理

中试生产装置排放的含苯甲酰脲废水 COD 为 560mg/L, 氰化物浓度为 25mg/L, 在 pH 为 10, 过氧化氢投加量为 5g/L, 催化剂硫酸铜为 8mg/L 的运行条件下反应 1 小时, 出水氰化物为 0.13mg/L, 去除率为 99.5%。经生化处理后最终出水 COD 为 50mg/L, 氰化物浓度为 0.02mg/L。

在上述工艺条件下, 通过为期 25d 的工程调试, 得出的运行结果表明: 处理后的含氰废水总氰浓度达到国标规定的一级排放标准, 废水中总氰去除率基本达 99% 以上。

五、结论

(1) 通过采用双氧水氧化处理低浓度含苯甲酰脲废水的实验研究, 当水样的总氰质量浓度 $\leq 6\text{mg/L}$ 时, 试验确定的工艺技术参数为: pH 值为 7, 电机搅拌速度为 100 r/min, 体积分数为 30% 的 H_2O_2 投加量为 2.5 mL/L, H_2O_2 氧化处理时间为 2h。

(2) 在上述工艺技术参数下进行的低浓度含苯甲酰脲废水过氧化氢 (H_2O_2) 处理技术, 在破氰过程中具有氧化效率高的特点, 最终产物分解成水和氧气、对人体友好、对环境无污染。

在实际工程运行中, 总氰的质量浓度最低可降至 0.10 mg/L 以下, 具有高效、经济、易于操作等优点。

(3) 通过采用双氧水氧化处理含苯甲酰脲废水的研究, 为了解决了有机含氰废水造成的环境污染问题提供了理论依据, 为苯甲酰脲在有机农药、医药中间体的合成领域的广泛应用解决了后顾之忧。

参考文献:

- [1] 范景彪, 双氧水氧化处理某金矿含氰废水试验研究《现代矿业》2020, (10), 225-227
- [2] Zhang, W.; Shi, M. Org. Biomol. Chem. 2006,4,1671.
- [3] Hu, X. C.; Ma, Y. H.; Li, Z. J Organomet. Chem. 2012,705,70.
- [4] Liu, X. G.; Wei, Y.; Shi, M. Org. Biomol. Chem. 2009,7,4708.
- [5] 张红艳等, 双氧水氧化法处理低浓度含氰废水的试验及工程应用《环境科技》2010, Vol.23 No.3