

分析测试

黄磷尾气中氰化氢的测定

蒋明, 宁平, 王重华, 田森林, 陈炜, 周键, 王磊

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650093)

摘要: 采用硝酸银容量法测定黄磷尾气中 HCN 的含量。依照 HJ 484—2009 氰化物的 AgNO_3 容量法为蓝本, 进行方法的改进研究。结果表明, 采用改进后的硝酸银容量法较其他方法更优, 能彻底消除黄磷尾气中大量 H_2S 的干扰。该方法简单实用, 重现性好, 适用于工作场所空气中和黄磷尾气中 HCN 的测定。

关键词: 黄磷尾气; 氰化氢; 容量法

中图分类号: O653

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)04-0092-04

Determination of hydrogen cyanide in yellow phosphorus tail gas

JIANG Ming, NING Ping, WANG Zhong-hua, TIAN Sen-lin, CHEN Wei, ZHOU Jian, WANG Lei

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Silver nitrate (AgNO_3) volumetry is used to determine the content of hydrogen cyanide in yellow phosphorus tail gas. The improvement of this determination method is based on HJ 484—2009. The results show that, the improved AgNO_3 volumetry has obvious advantages over other methods, which can completely eliminate the interference of H_2S in the yellow phosphorus tail gas. It is simple, practical and feasible for the determination of HCN in workshop and yellow phosphorus tail gas with excellent repeatability.

Key words: yellow phosphorus tail gas; hydrogen cyanide; volumetry

磷化工行业产生的黄磷尾气中, CO 含量高, O_2 含量低, 且伴有 H_2S 、 PH_3 、 HF 、 HCN 、 AsH_3 、 COS 、 CS_2 等有毒有害气体污染物^[1-7], 气体成分复杂, 净化难度大, 在很大程度上限制了黄磷尾气的有效回收利用。目前大多数企业对黄磷尾气采取燃烧甚至直接排放的方法, 既浪费了大量可利用的资源 and 能源, 又造成了严重的空气污染和温室效应。20 世纪 80 年代以来, 随着一碳化工技术的发展, 由高浓度 CO 可合成各种极有经济价值的有机化合物成为可能。黄磷尾气用作一碳化工原料气时必须将其中容易使 CO 羰基合成催化剂中毒的磷、硫、砷、氰等主要杂质去除^[8-9], 但目前尾气的深度净化问题一直未能解决, 成为制约黄磷尾气回收与综合利用的瓶颈。

黄磷尾气中 HCN 组分是众所周知的一种剧毒气体, 它对人类健康和生态环境具有极大的威胁, 各国都对其在空气中的允许质量浓度和接触限值作了规定。我国规定 HCN 的最高允许质量浓度为 0.3 mg/m^3 (皮)^[10]; 现有污染源 HCN 的最高排放质量

浓度为 2.3 mg/m^3 , 新污染源的排放质量浓度为 1.9 mg/m^3 。随着人们生活水平的提高和对生态环境要求的进一步提高, HCN 的排放标准还会更加严格。因此, 在满足回收利用磷化工尾气中 CO 要求的同时, 研究含 HCN 及其他有毒有害成分的深度净化技术对保护生态环境具有十分重要的意义。

目前 HCN 的测定方法主要有异烟酸-吡啶啉酮分光光度法^[11]、异烟酸钠-巴比妥酸钠分光光度法^[12]、流动注射分析法^[13]、间接气相色谱法^[14]、离子选择性电极法^[15]、检测管法^[16]、电化学传感器法^[17]、容量法^[18]等。由于除了检测管法、电化学传感器法和容量法之外的其他方法均用到剧毒 KCN 固体或标液, 但因其受公安部严格限制往往很难买到, 而分光光度法和流动注射分析法又均用到化学性质不稳定、容易失去有效氯的氯胺 T 试剂, 容易使实验产生误差。笔者主要采用 AgNO_3 容量法测定黄磷尾气中的 HCN, 并与直接式的检测管法和电化学传感器法作对比, 取得了较好的实验结果。

收稿日期: 2011-02-17

基金项目: 国家“863”高技术研究发展项目(2008AA062602); 云南省自然科学基金(14051184); 昆明理工大学分析测试基金(2010136)

作者简介: 蒋明(1981-), 男, 博士研究生, 研究方向为空气污染控制工程, mingjiang2010@163.com; 宁平(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为环境污染控制与化工过程数值模拟, 通讯联系人, ningping58@126.com。

1 实验部分

1.1 原理

向黄磷尾气吸收液的水样里加入酒石酸和硝酸锌,在 pH=4 的条件下,加热蒸馏。简单氰化物和部分络合氰化物以 HCN 的形式被蒸馏出,并用 NaOH 吸收,吸收液中含有 CN^- , CN^- 与 AgNO_3 作用形成可溶性的银氰络合离子 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$,过量的银离子与试银灵指示剂反应,溶液由黄色变为橙红色,进行比色测定。

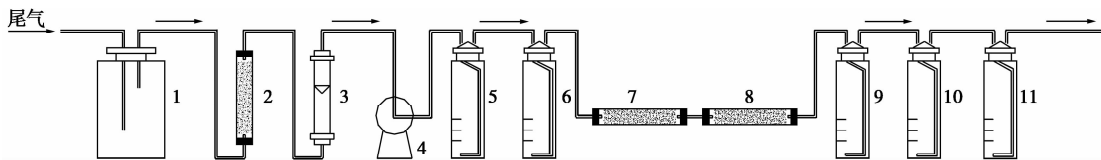
1.2 主要仪器与试剂

美国公司 PHI5600 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS),用污染碳 $\text{C}1s$ (284.8 eV) 的结合能 (E_b) 对能量标尺进行校正;日本理学公司 Rigaku D/max-2200 型衍射仪;日本光明理化学工业株式会社 HCN 气体检测管,检测限: $0.5 \sim 100 \times 10^{-6}$, $0.01\% \sim 3\%$;深圳科尔诺电子科技有限公司 MOT400HCN 气体分析仪,检测限: $0 \sim 1\,000 \times 10^{-6}$;500 mL 全玻璃蒸馏器;800 W 可调电炉;Mettler AE163 型电子分析天平;pHS-3B 型精密酸度计;10 mL 棕色酸式滴定管;转子流量计(经皂膜流量计校正);引风泵;500 mL 多孔玻板吸收瓶;10 L 缓冲瓶;15% (m/v) 酒石酸溶液;0.05% (m/v) 甲基橙指示剂;10% (m/v) 硝酸锌溶液;1.26% (m/v) 亚硫酸钠溶液;4% (m/v) 氢氧化钠溶液;1% (m/v) 氢氧化钠溶液;乙酸锌或乙酸铅溶液;试银灵指示剂:称取 0.02 g 试银灵溶于 100 mL 丙酮中;0.01 mol/L 和 0.001 mol/L 的 AgNO_3 标准溶液,标定方法见标准 HJ

484—2009。

1.3 气体样品采集

一般黄磷尾气在管道内的压力为负压,因此采样时必须配有一定抽力的引风泵将尾气抽出,采样流程如图 1 所示。首先黄磷尾气进入约 10 L 的大容量缓冲瓶,目的是使气流保持稳定;然后尾气进入装有玻璃纤维的直管,一方面可以除去尾气中的水分,另一方面除去尾气中的粉尘,从而防止损坏后续的转子流量计;以 200 mL/min 的流速采集气体,采集时间控制为 20 min;引风泵后串联接入 2 个多孔玻板吸收瓶,都装有 200 mL 0.5 mol/L 的 $\text{Pb}(\text{AC})_2$ 或 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 溶液,目的是为了较完全的除去黄磷尾气中高含量的 H_2S 气体;之后气体进入 2 根串联的平行直管,第 2 根管为备用,管内装有干燥的 $\text{Pb}(\text{AC})_2$ 棉花,用于检验 H_2S 气体是否被完全去除,若 H_2S 气体未被完全除去,则 $\text{Pb}(\text{AC})_2$ 棉花会变黑,此时还需在前另加入吸收瓶,直到 H_2S 完全去除为止;然后气体进入 3 个串联的多孔玻板吸收瓶,瓶内都装有 200 mL 1% (m/v) 的 NaOH 溶液,用于吸收和保存 HCN,吸收瓶的个数也依据现场工况而定,若 1 个吸收瓶就能完全吸收尾气中的 HCN,则后 2 个可省去,以此类推;气体采样完毕后,取下所有吸收瓶,用少量 NaOH 溶液冲洗 5[#]、6[#] 吸收瓶,连同洗液一同并入烧杯中,抽滤后的沉淀物再用 NaOH 溶液冲洗 3 次,再抽滤,滤液仍并入烧杯中,最后将 9[#]、10[#]、11[#] 吸收瓶中的溶液与烧杯中溶液合并,此时,溶液所含 CN^- 方为采集气体中的 HCN,之后可进行下一步分析。



1—大容量缓冲瓶;2—玻璃纤维除尘管;3—转子流量计;4—引风泵;5、6、9、10、11—多孔玻板吸收瓶;7、8—干燥管

图 1 实验装置流程图

1.4 分析步骤和计算方法

吸收液中 CN^- 浓度分析步骤见国标 GB 7487—1987 或 HJ 484—2009。根据吸收液中 CN^- (HCN) 浓度 c_2 ,吸收液体积 v ,采集气体的体积 V ,换算为所采集黄磷尾气中 HCN 气体浓度 C ,公式如下:

$$C = (1000 \times c_2 \times v) / V \quad (1)$$

式中: C 为 HCN 气体质量浓度, mg/m^3 ; c_2 为吸收液中 HCN 质量浓度, mg/L ; v 为吸收液体积, mL ; V 为

采集气体体积, mL 。

2 结果与讨论

2.1 精密度

在该法规定实验条件和操作步骤,对某黄磷厂炉内黄磷尾气连续测定 5 次(见表 1),其相对标准偏差 RSD 为 3.87%,表明该方法精密度较好。

表 1 方法的精密度实验结果 ($n=5$)

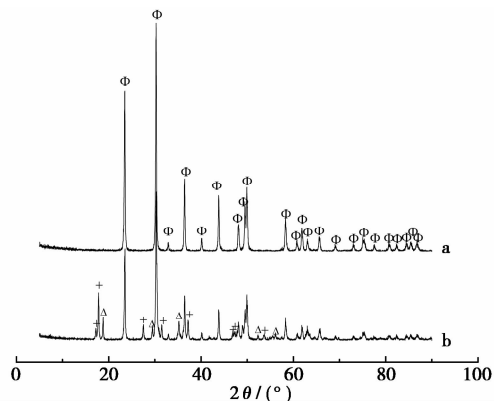
样品号	HCN 实测值/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	平均值 \bar{X} / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	偏差 SD/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	相对偏差 RSD/%
1	262	263.4	10.2	3.87
2	271			
3	257			
4	251			
5	276			

2.2 方法检出限

虽然 AgNO_3 容量法是人们常用来测定氰化物的一个简单而准确的经典方法,但只是用来测定氰离子质量浓度为 0.25 mg/L 以上的样品^[18],检出限不高,而笔者认为只要将 AgNO_3 标准液浓度 (0.01 mol/L) 稀释 10 倍甚至 100 倍,就能测定含量更低的样品,也就是说至少此方法的灵敏度可以提高 10 倍甚至 100 倍,从而使该法具有更广泛的应用价值。因此,改进后的 AgNO_3 容量法可以测定质量浓度在 1 mg/m^3 以下的 HCN 气体样品。

2.3 干扰消除

由于黄磷尾气含有约 $2\,000 \sim 10\,000 \text{ mg/m}^3$ 的 H_2S 气体,因此对 HCN 的测定干扰非常大。若根据国标 HJ-T28—1999 固定污染源排气中氰化氢的测定方法中所提到的按预蒸馏的方式,只能去除很少部分硫化物。若根据国标 HJ 484—2009 水质氰化物的测定方法中含大量硫化物用碳酸镉来消除硫化物,笔者认为也值得商榷。一方面,若黄磷尾气吸收液中先加 CdCO_3 固体粉末时,尾气中的 H_2S 、 CO_2 、HCN 使吸收液为变弱酸性,又因为 H_2S 、 CO_2 酸性比 HCN 强,能从弱酸性的水溶液中将 CN^- 置换为 HCN,HCN 容易挥发使检测结果变小。另一方面,若黄磷尾气吸收液中先加 NaOH 固定使之成碱性,再加 CdCO_3 固体粉末来消除硫化物,则 CdCO_3 在碱性环境中容易转变为 $\text{Cd}(\text{OH})_2$,不会与 H_2S 气体发生反应,而 H_2S 则优先与溶液中的碱发生酸碱中和,因此生成的硫化物没有被消除。此时,将加有 CdCO_3 固体粉末的碱性吸收液吸收黄磷尾气后得到的沉淀烘干,图 2 和表 2 分别为该沉淀物表面的 XRD 图和 XPS 元素分析表。由图 2 可知,该沉淀物只有 CdCO_3 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 2 种物相,但 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 此时却形成了 2 种晶相。



(a) CdCO_3 固体粉末; (b) 吸收尾气后的沉淀物
 Φ — CdCO_3 ; +— $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (PDF# = 40-0760);
 Δ — $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (PDF# = 73-0969)

图 2 尾气吸收前后溶液中固体沉淀的 XRD 谱图

由表 2 可知 O 元素与 Cd 元素的摩尔比为 2.19:1,不存在 S 元素,也有利说明了该沉淀物为 CdCO_3 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的混合物。

表 2 沉淀物的摩尔分数

	沉淀物的摩尔分数			%
	C1s	O1s	Cd3d5	S2p
	52.75	32.43	14.82	0

由此,笔者认为黄磷尾气吸收液无论先用碱还是后用碱固定, CdCO_3 固体粉末的加入都较难消除硫化物,而通过图 1 流程中在吸收液预蒸馏前加入 $\text{Pb}(\text{AC})_2$ 或 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 则能有效地消除黄磷尾气中大量 H_2S 所带来的干扰。

2.4 黄磷尾气中 HCN 的含量

由于工况条件的不同,通过 15 天对某黄磷厂尾气的连续监测,该黄磷尾气中 HCN 的含量见表 3。

表 3 不同方法测得黄磷尾气中 HCN 质量浓度

质量浓度 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$		
改进 AgNO_3 容量法	气体检测管法	电化学传感器法
145.5 ~ 970.5	4800 ~ 8500	始终 > 1000

由表 3 可知,气体检测管法和电化学传感器法测得的结果均偏大很多。检测管的检测原理是氰化氢与检测管中的二氯化汞发生反应,生成氯化氢,改变了介质的 pH。使其颜色从黄色变为红色,根据变色柱的长度定量测量,见式(1):



而黄磷尾气中的大量 H_2S 气体同理也能反应生成氯化氢,从而造成 HCN 的测量结果偏大。电化学传感器则可能是由于处于黄磷尾气介质环境下

污染了探头,造成检测偏差。因此,要准确的测量既有腐蚀性,又有较多杂质气体的黄磷尾气中的HCN,必须提前有效去除尾气中成分复杂的干扰杂质,否则,不仅会造成结果的偏差,还会损伤测量仪器。

3 结论

通过改进后的 AgNO_3 容量法能有效去除黄磷尾气中干扰最大的大量 H_2S 气体,能避免使用有剧毒的 KCN 固体或标液和性质不稳定的氯胺 T 试剂,重现性好,方法准确,简单实用,可适用于实验室、基层单位和化工企业对黄磷尾气中 HCN 的现场采集和定量。

参考文献

- [1] Ma L P, Ning P, Zhang Y Y, *et al.* Experimental and modeling of fixed-bed reactor for yellow phosphorous tail gas purification over impregnated activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 137(3): 471-479.
- [2] 宁平, Hans-Jörg Bart, 王学谦, 等. 催化氧化净化黄磷尾气中的磷和硫[J]. *中国工程科学*, 2005, 7(6): 27-35.
- [3] 任占冬, 陈樑, 宁平. 活性炭法净化黄磷尾气中硫化氢、磷化氢的研究进展[J]. *现代化工*, 2006, 26(11): 25-28.
- [4] 蒋明, 宁平, 徐浩东, 等. 催化氧化净化黄磷尾气现场实验[J]. *现代化工*, 2009, 29(3): 68-71.
- [5] 刘兴勇, 张利, 李英霞. 黄磷尾气的净化工艺与综合利用[J]. *现代化工*, 2009, 29(8): 74-77.
- [6] 梅毅, 梁雪松, 杨亚斌, 等. 黄磷产业的节能降耗与资源利用[J]. *现代化工*, 2010, 30(10): 80-83.
- [7] 昆明理工大学. 一种黄磷尾气湿式氧化脱氰和脱硫的方法: CN, 101829493A [P]. 2010-09-15.
- [8] 任占冬, 陈樑, 宁平, 等. 黄磷尾气净化脱除磷化氢、硫化氢中试试验[J]. *现代化工*, 2005, 25(12): 48-52.
- [9] 张永, 宁平, 王学谦, 等. 酸碱改性碳吸附脱除黄磷尾气中的 H_2S 和 PH_3 [J]. *化学工程*, 2007, 35(7): 7-10.
- [10] 陈冠荣. 化工百科全书 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997, 13: 143-161.
- [11] HJ/T 28—1999, 固定污染源排气中氰化氢的测定[S].
- [12] 江秀国, 叶戈弋, 陈文善. 车间空气中氰化氢和氰化物测定方法的研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2007, 17(9): 1627-1628.
- [13] 周日东, 陈子龙, 黄诚, 等. 流动注射分析法测定工作场所空气中氰化氢[J]. *中国职业医学*, 2006, 33(5): 386-387.
- [14] 刘英杰. 工作场所空气中氰化氢的气相色谱测定法[J]. *职业与健康*, 2005, 21(3): 375-376.
- [15] 潘腊青. 银离子电极法现场快速测定水中氰化物[J]. *中国环境监测*, 2000, 16(3): 51-53.
- [16] 国家环境保护总局空气和废气分析方法编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 第四版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2008: 549-550.
- [17] 国家环境保护总局空气和废气分析方法编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 第四版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2008: 551-552.
- [18] HJ 484—2009, 水质氰化物的测定[S]. ■

2011年工业节能减排指标确定石化行业面临挑战

发改委日前公布了2011年资源节约和环境保护主要目标:单位国内生产总值(GDP)能耗比2010年下降3.5%;万元工业增加值用水量比2010年下降7%。与此同时,工信部明确了“十二五”期间我国工业节能减排的单位工业增加值能耗、用水量、二氧化碳排放强度及工业固体废物综合利用等约束性指标,石化行业发展将面临更高的挑战。

工信部正在组织编制的工业转型升级规划初步确定“十二五”时期拟采用单位工业增加值能耗、用水量、二氧化碳排放强度及工业二氧化硫、化学需氧量、氮氧化物和氨氮排放量等约束性指标。完成节能减排各项目标任务,需要继续抓好产业结构的优化调整,重视企业和行业技术进

步,狠抓企业的节能降耗管理。

新订指标比国家规定的要高一些,石化行业作为节能减排的重点领域,“十二五”期间将面临更大的压力。以大宗固体废弃物综合利用目标为例,工信部明确到“十二五”末要达到72%,这对石化行业而言,尽管电石渣、硫铁矿渣的利用水平较高,但磷石膏等的综合利用率目前才20%左右,这对石化行业提出了新的重大挑战。

“十二五”期间,发展循环经济、加大资源综合利用、推行清洁生产 and 加大节能工作力度等是石化行业节能减排工作的重点任务,同时还要通过减少燃料煤使用、减少生产过程中碳排放2个途径积极推进应对气候变化工作。(张力)