

腐植酸树脂处理含汞废水

太原燃料化学研究所 307 组

汞是氯碱、炸药制造、农药、电子、医药、塑料以及石油化工等工业的重要原料和催化剂,由于这些工业生产过程中有汞的流失,造成一定的环境污染,危害人体健康,因此应该引起人们的重视。

目前工业废水中重金属的处理方法有多种^[1],但是还未见到用腐植酸树脂直接处理工业废水的报导。近年来,南京土壤所^[2],科学院地理所^[3]等单位曾进行过这方面的研究工作。研究从煤制造腐植酸系的交换剂,用于吸附工业废水中的重金属和放射性元素,国外有专文报导^[4]。据称,这种交换剂的制备费用较通常采用的吸附剂便宜一半以上,并且方法简单^[5]。

本试验的目的是结合聚氯乙烯车间含汞废水的特点,探讨腐植酸树脂对汞离子的交换性能,我们在实验室内初步评选出脱汞效果较好的腐植酸树脂,现将试验结果简述如下:

静态试验

一、试验方法

将已知浓度的氯化汞溶液 100 毫升和 1 克树脂放入三角瓶中,振荡 4 小时,然后取样分析吸附液中残留汞量,以求取该树脂的吸汞效率。

吸汞树脂的脱附操作步骤与吸附过程相似,在脱附前先用蒸馏水将树脂表面附着的汞液洗去,然后加入一定量的已知浓度的脱附剂,振荡一定时间后,取样分析留在脱附液

中的汞量,计算出该树脂的脱附效率。

二、试验结果

(一)、制备树脂用的原料

腐植酸树脂是用含腐植酸的风化烟煤制成。腐植酸分子是由几个相似结构单元所形成的一个大的复合体,各个结构单元又由核、桥键、活性基团所组成,利用它存在的活性基团(酚羟基、羧基、醇基、甲氧基、醌基等)^[1],与重金属离子进行交换作用,因此腐植酸树脂属于弱酸性阳离子交换剂。

腐植酸是一种非线型的高分子物质,很易破碎,故应加入一定量的粘结剂,制成具有一定强度的树脂颗粒。同时还必须指出,所用粘结剂是含有羧基并具有一定离子交换能力的水溶性物质,即使在掺入多量粘结剂的情况下,也不损害离子的交换能力,并且还能有所增强。此外,还要求粘结剂的来源方便,价格便宜,强度和耐磨性好,经过多次使用后离子交换容量尽量不降低等。

我省各产地的风化烟煤中腐植酸含量达 20—40%,个别煤种的含量高达 50—60%,在试验中我们选用腐植酸含量较高的交城风化烟煤、太原风化烟煤、大同风化烟煤、交城硝基腐植酸等作为树脂原料,粘结剂用羧甲基纤维素(简称 CMC)、造纸废液、聚丙烯酰胺等。各种原料和粘结剂制成的树脂进行吸附性能比较,见表 1。结果说明,采用风化烟煤作为树脂原料比较合理。用不同的粘结剂制成的树脂在吸附性能上也有所差别,用造纸废液做粘结剂的树脂虽有较好的吸附性能,

表 1 吸附性能比较

吸附剂名称和组成	汞液浓度 (毫克/升)	汞的吸附量 (毫克/1克吸附剂)	吸附效率 (%)
大同风化烟煤(粒度 0.15—0.25 毫米)	0.107	0.005	48.6
太原风化烟煤(粒度 0.15—0.25 毫米)	0.107	0.007	62.6
交城风化烟煤(粒度 0.15—0.25 毫米)	0.107	0.009	84.1
交城硝基腐植酸(纯度 70%, 粒度 0.15—0.25 毫米)	0.107	0.010	88.8
交城风化烟煤: CMC(5:1) 树脂	10.000	0.308	30.8
	0.980	0.060	61.5
交城风化烟煤: 聚丙烯酰胺 (5:1) 树脂	19.600	0.586	29.9
	10.500	0.437	41.6
	0.980	0.073	74.3
硝基腐植酸: CMC(5:1) 树脂	10.000	0.573	57.3
	0.980	0.085	86.2
交城风化烟煤: 造纸废液 (10:4) 树脂	19.600	1.870	90.5
	0.980	0.088	90.2

然而在强度上比其它几种粘结剂要差, 为了补救这一缺点, 可用 10% HCl 浸泡处理, 使树脂在溶液中保持一定的强度. 另外, 由于 HCl 作用结果使成氢型树脂, 可提高置换重金属的离子交换能力.

(二) 树脂制备方法

树脂的制备过程包括拌料、成型、加热、酸

浸, 水洗等几道工序. 关于加热温度和时间应根据粘结剂的特点来定, 对 CMC 和聚丙烯酰胺, 加热温度超过 150—200℃, 将引起分解, 故应控制反应温度为 150℃, 加热时间为 2.5 小时. 如用造纸废液作粘结剂, 则因腐植酸和造纸废液中木质素磺酸在 200℃ 以上才开始缩合反应, 如果温度过高, 又将引起羧基

表 2 汞液浓度与各种吸附剂的吸附率的关系

吸附剂组成	汞液浓度(毫克/升)	吸附时间(小时)	吸附率(%)	汞吸附量 (毫克/1克吸附剂)
交城煤: 聚丙烯酰胺 4.3:1	0.98	12	87.2	0.086
	10.50	12	48.4	0.508
	19.60	12	27.2	0.533
交城煤: 造纸废液 10:4	0.98	12	94.4*	0.073
	19.60	12	94.9*	1.860
硝基腐植酸: CMC 5:1	0.98	12	90.5	0.089
	10.00	12	53.7	0.537
交城煤: CMC 5:1	0.98	12	79.6	0.078
	10.00	12	34.0	0.340

* 因树脂未经酸洗, 在振荡过程中部分树脂破碎生成细粉, 数据偏高.

表3 吸附时间对吸附率的影响

吸附剂组成	汞的浓度 (毫克/升)	吸附时间(小时)				
		4	8	12	16	24
		吸附率(%)				
煤*: CMC 5:1	0.98	61.5	72.0	79.6	80.8	86.2
	10.00	30.8	40.3	35.2	39.8	45.9
煤**:聚丙烯酰胺 4.3:1	0.98	74.3	82.8	87.2	89.2	92.3
	10.00	41.6	48.8	48.4	54.3	58.6

* 煤为交城风化烟煤

** 同上.

活性基团的分解,因此,选用的条件是在300℃下加热1小时.由上述步骤制成的树脂再用10% HCl浸泡3小时.将H⁺置换到羧基上成为氢型树脂.树脂成型的方法有滚动、压片、括片等数种,可视具体情况选定.

(三) 吸附过程的影响因素

(1) 汞液浓度

由于聚氯乙烯车间的含汞废水仅有氯化汞这一种无机汞,试验所用汞液是用氯化汞配制.汞液浓度对吸附率的影响示于表2.

随汞液浓度提高,吸附率有所降低,可是吸附汞的总量却增加了,见表1.

(2) 吸附时间

表3列出了二种树脂的吸附时间和吸附率的关系.吸附时间增长,吸附率随之增加.

(3) 汞液的 pH 值

吸附前后汞液的 pH 值对吸附效率的影响,由表4所示几种吸附剂在不同浓度汞液中的结果可知.吸附过程的始末,对不同组成的吸附剂,溶液的 pH 值有不同程度的变化.吸附后溶液的 pH 值对吸附率的影响比较明显,随着 pH 值的增加,吸附效率随之提高.据文献^[6]报导,当溶液的 pH 值低时,弱酸性的离子交换剂一般难于吸附金属离子,当原始溶液的 pH 值在 3.5 以上时,才具有同强酸性阳离子交换剂同等的交换性能.因此吸附操作过程常选择并控制 pH 在 5—7 的范

表4 吸附率和汞液 pH 值的关系

吸附剂组成	吸附液浓度 (毫克/升)	吸附液的 pH 值		吸附率 (%)
		吸附前	吸附后	
交城风化烟煤	20.6	1.72	1.76	21.4
	25.6	3.06	3.63	50.4
	20.6	6.14	4.74	71.1
交城风化 烟煤: CMC 5:1	21.0	9.23	4.62	66.7
	24.4	1.76	1.74	17.2
	25.6	3.06	2.92	34.4
硝基腐植 酸:CMC 5:1	19.4	6.09	3.36	48.3
	19.2	8.95	3.51	44.8
	19.6	6.09	5.16	82.0
交城风化烟 煤:聚丙烯 酰胺 4.3:1	24.4	1.76	1.74	26.3
	25.6	3.06	2.62	44.8
	19.4	6.09	2.92	60.4
交城风化烟 煤:聚丙烯 酰胺 4.3:1	19.6	1.81	1.84	29.5
	25.6	3.06	2.98	53.9
	19.4	6.09	3.48	58.6

围比较合适.

(四) 吸汞树脂的脱附条件

腐植酸树脂作为离子交换剂要考虑到反复使用,亦即树脂吸附汞以后,还应将汞洗脱

表5 静态脱附效果

脱附剂种类	脱附剂 用量	脱附时间(小时)			
		0.5	1.5	3.0	5
		脱附率(%)			
3%NaCl	100 毫升	26.3	25.8	24.5	31.9
5.9%NaCl	100 毫升	26.7	33.2	32.0	25.6
5.9%NaCl	*200 毫升	35.9	33.5	30.9	30.9
8%NaCl	100 毫升	33.4	35.2	37.7	28.8
10%NaCl	100 毫升	29.8	41.8	39.8	36.5
2%HCl	100 毫升	32.5	34.4	33.1	26.8
3.7%HCl	100 毫升	48.5	53.1	50.9	44.5
5%HCl	100 毫升	52.9	56.8	56.8	49.0
10%HCl	100 毫升	74.1	76.0	77.3	72.0

备注: 脱附实验所用吸汞树脂为一克树脂在100毫升、1毫克/升汞液中吸附4小时后的样品.

* 脱附剂加倍使用,以观察其脱附效果有何变化.

表 6 树脂吸附的汞量对脱附率的影响

吸附剂用量 (毫升)	溶液中汞 的浓度 (毫克/升)	吸附后溶液 中汞的浓度 (毫克/升)	吸附汞量 (毫克/1 克 树脂)	吸附率 (%)	脱附剂 (10% HCl) 的用量(毫升)	脱附汞量 (毫克/1 克 树脂)	脱附率 (%)	备注
100	0.10	0.02	0.008	80.0	100	0.0063	78.8	1 克树脂 吸附 4 小 时, 脱附 4 小时.
100	0.93	0.15	0.078	83.9	100	0.0578	74.1	
100	8.80	3.90	0.49	55.7	100	0.324	66.1	
100	20.00	8.60	1.14	57.0	100	0.439	38.5	

下来,脱附后的树脂再作吸附剂用,洗脱液中的汞也应设法回收,避免造成二次污染。

表 5 结果表明,用 NaCl 和 HCl 作为脱附剂,以 5% HCl 和 10% HCl 的效果较好,吸汞树脂在半个小时内即可达到 50% 以上的脱附率,再延长脱附时间虽可提高脱附程度,相反地,脱附剂中汞浓度相应降低,这对脱附剂的再生增加了负担,用 NaCl 作脱附剂,脱附效果虽差些,但在设备防腐问题上比 HCl 容易解决。从表 6 所示结果可以看出,吸汞树脂上含汞量越大,脱附率相应地降低。

连续式实验

上述静态试验可以帮助我们了解树脂的脱汞性能有个基本认识。然而,工业污水处理一般皆用吸附塔进行连续操作,通常在串联连接的几个塔中进行,因此还必须用吸附柱进行连续试验。在污水入口方向的树脂首先达到吸附饱和,所以当吸附塔内树脂的吸汞效率降低到一定程度时,就须依次进行脱附再生,吸附柱有用单柱和串联柱两种。

一、试验方法

称取颗粒直径 2 毫米的树脂 4 克,先在蒸馏水中浸泡一昼夜,以除去树脂表面附着的气泡。吸附柱的直径为 20 毫米,柱内树脂层的容积约 12 毫升,高位槽内配制已知浓度的氯化汞溶液,以 100 毫升/时的流速进入吸附柱,经树脂层吸附后的汞液自出口端流出并计量。每隔一定时间取样分析流出液中残留汞的含量,以求取树脂的吸汞效率。

吸附前后溶液的含汞量均用原子吸收光

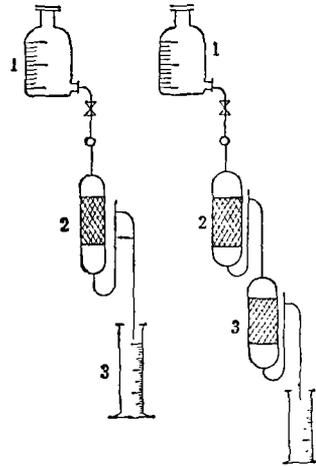


图 1 单柱和串联柱试验装置

1. 盛放已知浓度汞液的高位槽 2. 装有 4 克树脂的吸附柱 3. 计量用量筒

谱法测定。

二、试验结果

单柱内填充 4 克树脂,各种吸附剂的吸附效果对比结果列于表 7,其中以巯基树脂的吸附效率最高,在不同 pH 值的汞液中同一种吸附剂的吸附速度也不相同,以造纸废液树脂而言,较适宜的溶液 pH 值为 6—7,而活性炭要在更低的 pH 值下才有较快的吸附速度。

从表 7 可以看到,4 克造纸废液树脂吸附 1 小时后,流出液中汞的浓度就已超过 0.05 毫克/升,即超过排放标准。为了进一步考察该树脂在不超过排放标准的前提下,能处理多少汞液,我们又进行串联柱的吸附试验,两根吸附柱共装树脂 8 克,吸附汞液浓度 2.5 毫克/升,汞液流速控制在 100 毫升/小时,所

表7 吸附效果对比 (4克吸附剂,原液流速100毫升/小时)

吸附剂种类	汞液浓度 (毫克/升)	汞液 (pH)	吸附时间(小时)					
			1	3	5	9	25	35
			吸附处理后浓度(毫克/升)					
巯基树脂	0.82	—	未检出	未检出	未检出	0.2×10^{-3}	—	—
造纸废液树脂	1.00	2.86	0.041	0.225	0.250	0.245	0.330	0.370
造纸废液树脂	0.92	6.38	0.060	0.078	0.110	0.125	0.080	0.080
造纸废液树脂	0.79	2.86	0.070	0.146	0.178	—	—	—
活性炭(5#)	1.70	6.50	0.350	0.550	0.615	1.360	1.520	1.480
活性炭	1.28	6.86	0.070	0.120	0.275	0.130	—	—
酸洗交城风化烟煤	0.87	—	0.380	0.480	0.580	—	—	—
酸洗煤和造纸废液树脂	0.79	—	0.065	0.195	0.240	0.310	—	—

表8 腐植酸树脂的脱汞效果

种类	累计时间 (小时)	流出液量 (升)	吸(脱)附汞量 (毫克)	备注
首次吸附	509	46.4	113.8	每公斤树脂处理废水5.8米 ³ ,吸汞14.2克,汞液浓度2.5毫克/升
首次脱附	6.5	0.65	140.5	每公斤树脂用81升10% HCl脱附率78%
再吸附	407	30.3	74.1	每公斤树脂再吸附处理3.8米 ³ 废水,吸汞9.3克,汞液浓度2.5毫克/升
再脱附	11	1.1	138.6	每公斤树脂用137升30% HCl脱附率接近100%

表9 首次脱附试验结果

脱附剂: 10% HCl 流速: 100 毫升/小时

脱附时间 (小时)	脱汞量 (毫克)	脱附率 (%)	累计脱附率 (%)
0.5	21.0	11.6	
1.0	19.5	10.8	22.4
1.5	14.0	7.7	30.1
2.0	19.0	10.6	40.7
2.5	11.0	6.1	46.8
3.0	10.0	5.5	52.3
4.0	12.0	6.6	58.9
5.0	13.0	7.2	66.1
6.0	9.0	5.0	71.1
6.5	12.0	6.6	77.7

表10 再脱附试验结果

脱附剂: 30% HCl 流速: 100 毫升/小时

脱附时间 (小时)	脱汞量 (毫克)	脱附率 (%)	累计脱附率 (%)
0.5	31.0	22.4	
1.0	30.4	21.9	44.3
1.5	19.9	14.4	58.7
2.0	13.2	9.6	68.3
2.5	8.4	6.1	74.4
3.0	6.9	5.0	79.4
4.0	5.5	4.0	83.4
5.0	5.6	4.1	87.5
6.0	4.3	3.1	90.6
7.0	3.6	2.5	93.1
8.0	3.0	2.2	95.3
9.0	2.3	1.6	96.9
10.0	2.4	1.7	98.6
11.0	2.1	1.5	100.0

附汞量14.2克用10% HCl进行脱附,6个半小时的脱附率为78%。树脂再吸附又可处理同样浓度的含汞废水3.8米³,吸附汞9.3克,如再用30% HCl进行脱附,3个小时的脱附率达79.3%,11个小时则接近全部脱除。考虑到工业应用时脱附液再生的要求,含汞量越高,处理过程越合理,另一方面,树脂上的含汞量随脱附时间的延长越来越少,脱附速度也随着降低,因此只要求洗脱率达到80%左右,即可重新转入吸附过程。

结 语

根据“以废治废”的原则,将风化烟煤和

得结果列在表8—10。

用造纸废液制成的腐植酸树脂每公斤处理5.8米³浓度为2.5毫克/升的含汞废水,吸

造纸废液制成腐植酸树脂,通过实验室试验,证明可用于含汞废水的二级处理。

实验室结果表明,每公斤树脂处理浓度 2.5 毫克/升的含汞废水 5.8 米³, 吸附汞 14.2 克,用浓度 10% 的 HCl 脱附 6 个半小时,脱附率达 78%。树脂进行再吸附,可处理同样浓度的含汞废水 3.8 米³, 吸附汞 9.3 克,再用 30% 的 HCl 脱附,3 个小时的脱附率为 79.3%。经 11 个小时接近完全脱除。

在连续吸附柱内,树脂经历了吸附、脱附、再吸附,再脱附二个周期,总共运转 1300 小时,(包括停工时间在内),树脂在溶液中共浸泡 3000 小时以上),树脂颗粒基本保持完整。

被树脂吸附的汞,用脱附剂脱附下来,它的再生回收视具体条件而定,或者送至氯碱工业的电解槽,或者在单独的电解槽中电解将汞回收。

本树脂还存在不少缺点,如在离子交换能力和强度方面比其它树脂如巯基树脂差,

再生频繁,操作费用相应增加,这些缺点有待今后工作中进一步改进与提高。

附:树脂制备方法

称取粒度 0.15—0.25 毫米的煤 10 份,加酸法造纸废液(经浓缩 1/3) 4 份,充分拌和,在直径 2 毫米 × 2 毫米的多孔刮板上成型,放到马弗炉中控制 300°C 下加热 1 小时,冷却后再将树脂放在 10% HCl 中浸泡三小时,用蒸馏水冲洗至无 Cl⁻, 烘干即成。

参 考 资 料

- [1] 山西燃化所:《国外燃料化工》1975 年 3 期, 3—25 页
- [2] 南京土壤所:水中重金属的净化,内部资料
- [3] 科学院地理所:一种新的金属废水处理剂——腐植质酸,内部资料
- [4] 寺岛、安部等:《工业用水》179, 17(1973)
- [5] 寺岛、富田等:《工业用水》180, 22(1973)
- [6] 中国科技情报所:《国外科技动态》8, 75(1973)
- [7] 有田、中川等:《燃料协会誌》, 50, 902(1971)

消 息

用激光技术检测单个原子

过去科学家们已经能够用扫描电子显微镜观察单个原子的行为并记录各个原子的放射性衰变,但尚不能选择、离析和观察在某一单纯原子核变化中的一个原子。

最近,在美国橡树岭实验室发展了一种超灵敏技术,容许在亿万个原子和分子中检出和单独鉴定一个单纯原子。采用激光器可选择性地将铯原子离子化,并采用比例计数器以检测离子化程度。能检出包藏在 10¹⁹ 氙原子和 10⁸ 甲烷分子环境中的一个铯原子。该实验室认为变换仪器的构型,采用一个以上的激光器,将有可能推广此检测一个原子的方法用在目前已知元素的近半数。发展此技术的最大的障碍在于认识到在激光光束通道中激光器能够有选择地将全部被检测原子离子化。比较早的工作如已知的共振离子化

光谱(RIS)指出了这种可能性。橡树岭实验室发现,各个原子在所选择的量子状态中通过一双光子吸收过程,能够被转化为一离子对,其中一个光子与吸收品种的中间激发态发生共振。

另一个问题是在单个原子检测器的发展中提出了克服背景效应的问题。为了降低光电子效应,他们使用一种金片计数器。并认为在将来是能够做到操纵计数器的直径以控制光电子背景信号。电子定时闸技术能减小从外界放射性如宇宙线引起的背景。

橡树岭实验室认为,这种检测单个原子的能力将在其它研究领域中的应用,如鉴定化学的大气污染源和测量它们的浓度。并可用在研究化学环境中元素的反应速率。

(摘译自 C&EN 1977 年 1 月 10 日号)