

表 1 白云石 (Micro-Dolmit DR 85) 的组成

CaO	CO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	不溶于 HCl 的杂质
31%	47%	22%	<0.02%	<0.01%	<0.1%

混合物,其组成如表 1 所示。图 8 显示了白云石粉作为再生添加剂时的试验结果。它表明虽然出水中的镉离子浓度已被大大降低,然而出水中的镉离子含量还是超过了废水排放的允许值。这是因为镁在白云石中仅占了相当小的部分所造成的。

六、讨 论

上述实验已清楚地表明了借助于改进型的 CARIX 离子交换技术除样水中的 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 离子可得到满意的结果。碳酸钙是便宜的再生添加剂,但再生效率较低,目前要使用它是困难的。混合交换剂应该在含有镁型添加剂的二氧化碳饱和溶液中再生。鉴于重金属对镁的强选择性,可使试验得到满意的结果。出水中铜镉离子的含量都小于排水系统的废水排放允许标准。在大多数实际情况下,原液的浓度远小于样水的浓度,所以出水中铜镉离子浓度能达标。当然为了使这项

技术在工业上应用,还需在实际工况条件下做进一步实验。

致谢:西德卡斯鲁厄尔核研究中心放化所杰·郝斯脱和拉·韦伯脱先生在实验工作和试验装置的建造和维修中曾给予了帮助,作者特表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Hoell, W., *Kjk-report*, 4022(1985).
- [2] Hoell, W., Kiehling, B., *Desalination*, 48, 253—266(1983).
- [3] Hoell, W., Kretzschmer, W., *Umweltfreundliche Teilentsalzung von Trinkwasser*, G. I. T. Fachz. Lab. 30, 307(1986).
- [4] Bolto, B. A., *Effluent and Water Treatments Journal* 4, 157(1983).
- [5] Feuerstein, W., *Aufbereitung von CuSO₄-haltigen Loesungen mit dem CARIX-Verfahren*. *Kjk-report* (1985).
- [6] Hoell, W., Horst, J., "Elimination of heavymetals by the CARIX ion exchange Process", *Recent Development in Ion Exchange*, pp. 165—172(1987).
- [7] Werner, Arts and Lothar, *Bauch Z., Wasser Abwasser Forsh.*, 18(6), 244(1985).
- [8] "Lehr-und Handbuch der Abwassertechnik" die Abwassertechnische Vereinigung e.v. in st. Augustin.

(收稿日期:1988年6月23日)

一种新的处理甲基汞废水的树脂: 石油亚砷萃淋树脂

贾 金 平

(上海交通大学应用化学系)

周 移

彭 安

(中国科技大学应用化学系)

(中国科学院生态环境研究中心)

摘要 本文对从高硫原油很容易制取的一种新的廉价萃取剂——石油亚砷 (PSO) 所合成的树脂,即 PSO 萃淋树脂处理低浓度甲基汞废水的可能性进行了研究。研究结果表明:在中性范围内 (pH5—8) 树脂对甲基汞的吸附能力很强,吸附率≥99% (废水浓度为 10—20 ppb);随着流速的增加,吸附率下降幅度很小;树脂易再生,

十倍树脂体积的再生剂 (4 mol HCl), 洗脱率可达 97.7%, 再生五个周期后, 净化率未见明显变化; Mg^{2+} 、 $Fe^{2+}(Fe^{3+})$ 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、FA (黄腐酸) 及 Cl^- 的干扰实验表明除 Hg^{2+} 、 Ag^+ 外, 其他离子基本没有影响。

对甲基汞废水的治理, 国内外用吸附法已进行过很多研究^[1-3], 但一般成本较高或设备较复杂, 且在吸附剂的再生和再生条件方面有待改进。本试验对从高硫原油制取的一种新的廉价萃取剂——石油亚砷 (PSO) 所合成的树脂, 即 PSO 萃淋树脂处理低浓度甲基汞废水的可能性进行了研究。

石油亚砷是不同结构的杂硫环化合物、脂肪化合物和碳氢化合物的环状亚砷混合物, 具中性^[4]。其络合物的配位倾向为: 硫容易和 IB 和 IIB 族如汞、铂、金等形式配位键, 而氧易和稀土、镓、铟、铁等配位^[5]。关于亚砷类物质对汞的特征作用, 日本学者也有所报导^[6], 但未见提出对甲基汞的介绍。本工作发现: PSO 萃淋树脂对甲基汞有很强的吸附力, 而且在含有较高的 Cl^- 、黄腐酸 (FA) 和多种金属离子浓度的条件下同样有很好的净化率。初步探讨表明: 树脂的再生条件缓和、重复使用性能良好, 很有可能在实际中得到应用。

一、实验部分

1. 设备与试剂

- (1) 吸附柱: $\phi 8 \times 150\text{mm}$, 带有恒温套层;
- (2) 微量蠕动泵: WSQ-A 型, (沙洲实验仪器厂);
- (3) γ 计数仪: FH-408 型, (北京 261 厂);
- (4) 恒温振荡机: 自制;
- (5) 离心机: LG10-2.4 型, (北京医用离心机厂);
- (6) PSO 萃取剂: 50—60% 石油亚砷的煤油溶液, 湖北江汉炼油厂提供;
- (7) PSO 萃淋树脂; 100—150 目, 中国

科技大学十二系合成;

(8) 巯基棉: 按王书海^[7]提供的方法制备;

(9) $CH_3^{203}HgCl$: 英国放化中心出品, 溶于稀盐酸后备用, 使用时稀释成所需浓度; 其它试剂均为分析纯。

2. 静态试验

将一定量的 $CH_3^{203}HgCl$ 置于具塞石英试管中 (做干扰离子影响时, 还需加入一定量的干扰离子), 再加水至 10ml, 以 HNO_3 和 $NaOH$ 调 pH, 然后加入一定量的 PSO 萃淋树脂或 PSO 萃取剂, 放至恒温振荡箱中振荡数小时, 平衡后离心, 再测量水相中 $CH_3^{203}HgCl$ 量, 计算吸附 (萃取) 率。

3. 动态实验

称取树脂 3.0g, 用水浸泡半天, 然后湿法装柱 (床高 $H = 10.3\text{cm}$), 配制含有一定量干扰离子的 10 ppb (或 20 ppb) 的 $CH_3^{203}HgCl$ 溶液 500ml, 调 pH, 经蠕动泵以一定流速过柱 (分单柱和双柱, 双柱是用两根相同的上述柱串联而成)。收集流出液, 调 $pH = 3.0$ ^[7]。以 3ml/min 的速度再通过巯基棉管, 之后取出巯基棉, 进行放射性测定, 从而计算出柱吸附率与平均出水浓度。

二、结果与讨论

1. 最佳吸附 pH 范围的确定

最佳上柱吸附的 pH 条件试验, 分别用静态法和动态法进行。静态法用 PSO 对甲基汞溶液进行溶剂萃取, 其中油相体积 V_o 和水相体积 V_w 分别为 2ml 和 10ml, 即 $V_o/V_w = 1/5$, 振荡 1.0 h 后分析水相含量。动态法是在 $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, 流速 $\nu = 3.98\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 的条件下进行的。所得结果示于图 1。

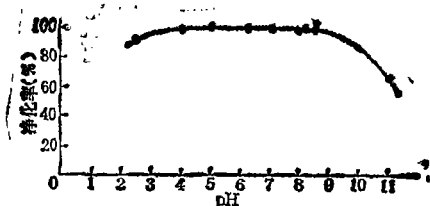


图1 PSO萃取剂和树脂对甲基汞的净化率与pH的关系

● 静态萃取 × 动态过程

从图1可见,静态法与动态法结果相同,在中性pH范围内($\text{pH} = 5-8$)萃取率高达99%以上。 pH 增大或减小,萃取率都下降。当 $\text{pH} > 9$ 以后,由于PSO萃取剂的溶解度增加,造成了树脂的萃取剂流失和萃取时的严重乳化,影响了萃取效果。

2. 流速对吸附率的影响

萃取色谱具有多级的溶液萃取效果,其固定相和移动相处于一种动态的平衡状态,移动相的移动速度对萃淋树脂吸附甲基汞的效率产生影响。为了既提高过柱速率,又得到好的净化效果,做了流速实验。结果见表1,其中进水浓度 $c_0 = 10 \text{ ppb}$,出水浓度以 $c_{\text{出}}$ 表示,实验用单柱进行。

从表1可以看出:当流速增加时,净化率仅略有下降,因此可以采用较快的流速以提高工作效率。

表1 流速对树脂净化率的影响

pH	5.0		
线流速 ($\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)	0.99	3.98	9.95
$c_{\text{出}}$ (ppb)	0.034	0.044	0.11
净化率(%)	99.66	99.56	98.90

3. 甲基汞的洗脱与树脂的再生

根据治理的特点要求,本文运用 4 mol/L 的HCl溶液进行逆流洗脱,流速为 $5.97 \text{ ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$,洗脱曲线见图2。由图2可见,用30ml洗脱液,洗脱率已达91.8%,65

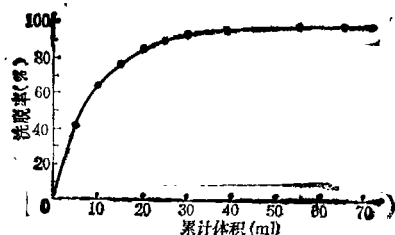


图2 树脂的再生洗脱曲线

ml时则基本洗脱完毕,可见洗脱效果明显。

实验结果还表明,洗脱后的树脂,再生效果良好,经水洗至中性后,仍可循环使用。树脂经再生使用五个周期后,净化效率未见明显变化。但如前所述,应避免碱性条件下使用。

在 $\text{pH} = 6.0$, $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ 时,用吸附等温线法测得树脂的最大吸附容量为 $5.1 \text{ mg CH}_3\text{HgCl}/\text{g}$ 。容量不很高,可能与合成树脂时所加入的PSO萃取剂含量有关。

4. 干扰离子对甲基汞吸附的影响

一般天然水及工业废水中存在着一一定量的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 及 Cl^- 和腐殖酸(主要是水溶性黄腐酸FA)。针对这种实际情况,在甲基汞溶液中人为地掺入上述离子及FA,进行干扰实验,并用静态法及动态法分别进行了试验。

(1) 静态法 在 $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, $c_0 = 0.5 \text{ ppm}$ (CH_3HgCl),树脂量为100mg,水相体积为20ml时,观察了 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cl^- 和FA的影响,结果见表2。其中 Q 为树脂对甲基汞的吸附量, Q_0 为无干扰离子时的树脂吸附量, c_i 为干扰离子浓度,干扰度定义为 $(1 - Q/Q_0) \times 100/c_i$ 。显然,干扰度值越大,树脂对甲基汞吸附的实际容量就越小。

从表2可见,五种阳离子中, Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 无干扰,且 Fe^{2+} (含部分 Fe^{3+}) 在 $\text{pH} = 7.0$ 时由于水解产生混合氢氧化物絮体^[8],吸附了部分甲基汞,使干扰度为-0.30; Cu^{2+} 虽然在酸性条件下($\text{pH} = 4.0$)干扰严重,但

表 2 几种离子对树脂吸附率的影响(Q (单位): $\mu\text{g CH}_3\text{HgCl/g}$ 树脂)

数据 离子 $c_i(\text{ppm})$	pH 参数	4.0			7.0		
		Q	Q/Q_0	干扰度	Q	Q/Q_0	干扰度
Mg^{2+} 20		33.13	1.03	-0.15	43.70	0.96	0.20
Fe^{2+} 20		31.26	0.98	0.10	48.06	1.06	-0.30
Ag^+ 20		15.56	0.49	2.55	30.79	0.68	1.60
Cu^{2+} 20		14.77	0.46	2.70	44.01	0.97	0.15
Hg^{2+} 20		17.11	0.53	2.35	15.40	0.34	3.30
FA 10		29.39	0.92	0.80	38.10	0.84	1.60
Cl^- 2000		22.55	0.70	0.015	35.61	0.78	0.011
对照组		32.04	1.00	0	45.41	1.00	0

提高 pH 后, 由于水解作用不断增加, pH=7.0 时就几乎不干扰了. Ag^+ 和 Hg^{2+} 干扰明显, 其中特别是 Hg^{2+} 的干扰严重, 这是因为亚砷类萃取剂对 IB 和 IIB 族元素有很高的萃取率, 而产生吸附竞争的缘故; 阴离子对吸附率的影响是通过对甲基汞形态的影响来进行的, 随着 pH 的增大, 形成的络合物 CH_3HgCl 及 CH_3HgFA 的稳定性变化趋势相反^[9], 当 pH=7.0 时, FA 能与 CH_3Hg^+ 形成较稳定的络合物, 故干扰度值较 pH=4.0 时大. 但一般工业废水中 FA 的含量是很小的. 对于含上述离子的废水治理, pH=7.0 是较好的操作条件. 对 Hg^{2+} 和 Ag^+ 的同时吸附, 虽然降低了树脂对甲基汞的吸附容量, 但却有利于相应废水的综合治理.

(2) 动态法 在静态实验的基础上, 为了观察干扰离子对树脂的动态吸附效果的影响, 选择了 Cl^- 及 FA (干扰度较大) 进行

实验. 所有实验都固定流速为 $3.98\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$. 实验结果见表 3, 4.

表 4 pH 对净化率的影响(动态)*

净化率 (%) 干扰离子	pH	4.0	5.5	7.0
2000 ppm NaCl		99.59	99.60	99.76
10 ppm FA		99.65	—	99.13

* $c_0 = 20\text{ppb}$, 双柱

从表 3 可见: 当 pH=4.0 时随着 Cl^- 浓度的升高, 净化率降低, 这是因为在此 pH 条件下, Cl^- 能和柱上已吸附的甲基汞离子 CH_3Hg^+ 形成络合物^[9], 起着一种解吸作用, 故净化率下降. 由表 4 可见: a. 双柱净化效果远较单柱为佳. b. 升高 pH 对提高净化率有利, 在 pH=7.0 时效果最佳. 这与 CH_3HgCl 在不同 pH 条件下的稳定性有关^[9]. c. FA 的影响是随着 pH 值的升高净化率略有下降, 与静态结果相同. 总之, 选择合适的 pH 条件, 对树脂的净化效果是有益的.

对于洗脱下来的甲基汞的处理, 可用日光或紫外光分解^[3], 俞穆清等还用 Cu 屑还原, 将分解后的二价汞离子进一步转化为金

表 3 Cl^- 浓度对净化率的影响*

参量	c_{NaCl} (ppm)			
	500	1000	2000	5000
甲基汞出水浓度 (ppb)	0.095	3.21	4.94	5.49
净化率(%)	99.05	67.95	50.61	45.10

* pH=4.0, $c_0 = 10\text{ppb}$, 单柱

属汞加以回收利用。

三、小 结

通过对 PSO 萃淋树脂萃取色谱法富集净化甲基汞废水的各种条件研究,特别是干扰离子的条件实验,证明此法对于含有甲基汞的稀溶液(一般甲基汞废水的浓度都较低)有较好的富集、净化效果。且实验条件缓和,树脂再生方便,可多次反复使用,对含 Hg^{2+} 及 Ag^{+} 的废水也有一定的净化效果。可期望成为治理工业及实验室放射性含甲基汞废水的一种新的吸附树脂,值得进一步地探讨及完善。

本研究曾得到徐朗秋、邓一苇和孙景芳

同志的帮助;胡武弟同志提供了树脂,特此致谢!

参 考 文 献

- [1] 柴田昌男,吉田久良等,日本化学会志,12, 2114 (1975).
- [2] 吉田久良,龟川克美等,日本化学会志,5,785(1976).
- [3] 俞穆清,刘桂琴等,环境科学,1(4),10(1980).
- [4] Никитин, Ю. Е., Муринов, Ю. И., Розен, А. М., Успехи Химии, 12, 2233 (1976).
- [5] Кузнецов, Г. В., Цвет. Металлы, 6, 21 (1981).
- [6] 关根达也著,清华大学化学与化工系译,溶剂萃取化学,374 页,原子能出版社,(1981).
- [7] 王书海,环境科学,(4),36(1979).
- [8] 徐殿荣等,环境科学,8(1),40(1987).
- [9] 彭安,贾金平等,环境科学学报,7(4),395(1987).

(收稿日期:1988 年 5 月 13 日)

(上接第 81 页)

生态农业是高度知识密集型的科学农业,干部和农民的素质十分重要。没有具备必要的科学素养的干部和农民队伍,生态农业难以起步;不重视提高科学知识和引进新技术,生态农业建设也难于深化提高。因此,必须大力进行生态农业的智力开发。县农业科技部门要积极组织有关人员,对县内外一些系统功能较高的生态农业典型进行实地考察,总结经验,积极推广。要大力发展同农业大专院校和科研院所的横向联合,共同培植生态农业的高层次典型。要充分发挥农村职业中学和农民中专的作用,增设生态农业课程,为生态农业建设准备后备人才。

(三) 建立健全社会化服务体系,积极为生态农业提供各种服务

生态农业是大农业,做好产前、产中、产后的服务十分重要。一是“智流”服务体系。要在原有县、乡、村三级农科网的基础上,以县为单位成立生态农业科技推广中心,乡成立生态农业科技推广站,村成立生态农业科技推广组,把生态农业技术源源不断地流向生产实践,渗透到每一个农户。二是“物流”服务体系。近年来,随着商品经济的发展,县乡两级均开辟了中心农贸市场。要在此基础上,进一步扩大商品流通队伍,开辟宏大的多层次的流通渠道,把生产链条中所需要的生产资料购进来,把生态农业产品销出去,提高物资的循环利用效率。同时在商品生产经营中,既要注意以市场引导生产,又要注意

以生产开拓市场,保持市场与生产的平衡发展。三是“财流”服务体系。当前农业发展后劲不足的一个重要制约因素,就是投入资金严重不足,而且现有投入资金管理分散,使用缺乏科学性。因此,积极开辟新财源,管好用活现有资金,是生态农业建设中一个极为重要的问题。县乡两级要尽快设立生态农业建设专用基金,根据工农业生产的发展速度按一定比例逐步提留积累资金。对现有投入资金要实行宏观管理,变分散使用为综合协调使用。还要积极动员鼓励农户增加资金投入。同时要建立一支强有力的财物管理队伍,抓好成本核算、资金周转和设备利用等工作,以创造最佳经济效益。

(四) 强化指挥体系,加快实施步伐

生态农业建设又是现代化农业科学技术的大会战,有必要建立一个有权威、有科学头脑、有开拓进取精神的领导班子如成立生态农业建设指挥部,进行宏观决策,统一指挥,科学管理,全面实施。这个班子除了县政府的主要领导要挂职上阵外,还应有农委、经委、建委、科委、农业、林业、环保、水电、畜牧水产、经营管理、农村能源等部门中有农业科技知识的负责人参加。它的主要职能是抓好生态农业建设的整体规划设计和模式选择;培训技术人员,检查指导基层实施;筹集资金物资,协调各方关系;努力解决实施过程中出现的各种矛盾和困难;认真总结经验教训,推广典型,引导生态农业建设一步一步地由低级向高级发展。

(收稿日期:1988 年 4 月 5 日)

Chen Zhongliang et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

Total suspended particulates (TSP) and their chemical composition in Beijing-Tianjin Area have been analyzed. There were 12 elements (Cd, Cu, K, Mn, Pb, Zn, Fe, Na, Ni, Cr, Sr, Ba), 5 kinds of ions (F, Cl, NO, SO, NH) and 26 kinds of organic pollutants in the regional distribution. The sources of TSP were estimated by means of organic odd/even carbon number ratios. Atmospheric pollution affected mutually among Beijing, Tianjin, Lanfang and Gixian County were studied with identification analysis of inorganic elements. (See pp. 24—27)

Economic Optimization in Noise Reduction by Sound-Absorbing Treatment

Kang Jian (Architecture Department, Tsinghua University, Beijing)

In the design of noise reduction by sound-absorbing treatment, there may be several schemes that can attain the goal of anticipated noise reduction under approximate decorative level. However, the costs are very different. So it is necessary to choose an optional one. This paper presents a maths model to solve the optimization problem. The corresponding computer program and a case study are also given. (See pp. 30—33)

Removal of Cd²⁺ and Cu²⁺ Ions in Water Solution by the Modified CARIX Ion-Exchange Technology

Ma Shishen (The Institute of Atomic Energy, Beijing);

W. H. Hoell and S. H. Eberle (Institute of Radiochemistry, Karlsruhe Nuclear Research Center, Federal Republic of Germany)

This paper reports a new technology of ion exchanges in removing Cd²⁺ and Cu²⁺ from the dilute solutions of cadmium sulfate and copper sulfate. Its advantages are derived from the use of carbon dioxide and magnesium compounds as regenerants. As carbon dioxide is a non-polluting chemical, it could diminish saline loads in water bodies. The experimental results show that a partial conversion of the resin to magnesium is achieved and the effect of desalination is satisfied. In addition, the concentration of magnesium ions in the regenerant is higher than that of carbonic acid and calcium ions during regeneration. It increases effective cation exchange capacity of the weakly acid cation exchange resins. (See pp. 36—40)

Petroleum-Sulfoxide Extract-Leach Resin: A New Resin for Treatment of Wastewater Containing Methylmercury

Jia Jinping (Department of Applied Chemistry, Shanghai Jiao Tong University); *Zhou Yi* (Department of Applied Chemistry, China University of Sciences and

Technology, Hefei, Anhui Province); *Peng An* (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Beijing)

This paper presents the study on possibilities of treating low-concentrated methylmercury in wastewater by petroleum sulfoxide (PSO) extract-leach resin, in which PSO as a cheap extractant, can be obtained from raw oil containing high sulfur content. The experimental results were as follows: (1) the resin was available to sorb more than 99% methylmercury (concentrations 10-20ppb) in pH range 5—8; (2) current velocity of effluent affected sorption capacity. As the velocity increased from 0.5 ml/min to 5.0 ml/min, the sorption capacity decreased from 99.66% to 98.90% in bed column (diameter 0.8 cm, length 10.3 cm, resin weight 3.0 g); (3) the resin could be regenerated easily by means of eluting it with the regenerant (4mol HCl); (4) Mg(II), Fe(II), Fe(III), Ag(I), Cu(II), Hg(II), FA(fulvic acid) and Cl⁻ ions had no influence on sorption capacity of the resin except Hg(II) and Ag(I). (See pp. 40—44)

Determination of Trace Selenium Using Hydride Generation-Silver Selenide Sol Method

Niu Jianjun and Wang Bingwu (Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

A new method for determination of trace selenium has been presented. Se(IV) was converted into H₂Se by reaction with KBH₄ pellet in 0.2 mol H₂SO₄-2% tartaric acid solution and the escaped hydride was absorbed and colored by silver nitrate solution in the presence of gum arabic. Beer's law was obeyed in the range of 0—3 µg Se(IV)/3ml, the colored solution gave an absorption maximum at 246 nm with detection limit 0.04ppm, most of the foreign ions did not interfere with the determination of selenium. The method has high sensitivity and selectivity and has been applied to analyse urine selenium yeast and other samples. (See pp. 45—48)

Determination of Trace Lead in Animal Organs Using Direct Sampling Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry

Xu Tonming et al. (Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai)

The animal organs were ground to be very fine particles, with which suspended solution was prepared and then it was analyzed in graphite atomizer by direct sampling. Because the whole procedure would be completed without sample dissolution, separation and concentration, and no reagents were used during sample preparation, the samples so were avoided from contamination. In the experiment, several parameters were investigated, for example, the effects of particle sizes of the samples and of temperature program of atomizer. The results showed that the precision of this method for analyzing different animal organs covered a range of 3.5—8.6% and recovery ratio a range of 90—108% with spiked 20—60 ng/ml of lead. (See pp. 49—51)

(Continued on page 51)