

四、结 论

SO₂ 在 CAC 催化剂上吸附时很好地遵循 Elovich 方程,从而可求得表观吸附活化能 $E_a = 21.939 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 以及一些 Elovich 参数,并得出吸附活化能随温度的变化关系。烟气中影响 SO₂ 吸附的主要因素是 O₂ 和水蒸

汽,当二者含量分别为 5% 和 8% 左右时,SO₂ 吸附量达最大值。在实际应用中,调节它们的含量可达到高脱硫效率。

参 考 文 献

- 1 802 组. 催化学报. 1982,3(3): 198
- 2 蔡光宇等. 第一届全国煤化工学术会议论文集. 山东: 济宁出版社,1991: 321

新型分离富集剂对重金属离子吸附能力的研究

朱果逸 周延秀 汪炳武

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 本文从静态和动态两个方面探讨了各种实验条件对新型分离富集剂吸附能力的影响。结果表明: 在静态条件下, Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附平衡时间为 1h, Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 为 1.5h; 富集剂对上述几种离子的吸附速度的顺序是: Pb²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺; 当 [Mg²⁺] < 200mg/L, [Ca²⁺] < 400mg/L, [K⁺] < 350mg/L 时, 此三种金属离子不会干扰对 Cu²⁺ 的吸附。对于动态吸附, 当吸附剂用量为 0.1g(对 Hg²⁺), 或 0.15g(对 Cu²⁺), pH 为 0.3—8(对 Hg²⁺), 3~8(对 Cu²⁺) 及流速 > 7mL/min(对 Hg²⁺), 或 ≤ 10mL/min(对 Cu²⁺) 时, 本富集剂可完全吸附上述两种物质。另外, 此富集剂的饱和吸附量为氨基棉的 3—20 倍, 具有很高的吸附能力和很好的稳定性。

关键词 吸附, 重金属离子, 分离富集剂。

螯合离子交换技术是微量元素分析中十分重要的富集分离手段。已研制出多种类型的商品树脂, 但有关巯基型富集剂的研究与应用报道不多。巯基化合物在分析上早有应用, 但因多数巯基化合物味臭, 不稳定, 因而在富集分离上使用不够方便。我们通过化学反应, 把巯基接在活性碳上从而制得了新型分离富集剂^[1]。它不仅对重金属离子能进行定量吸附, 还克服了上述的缺点。

为扩大新型富集剂的应用范围, 并探讨其吸附规律和机理, 我们研究了溶液 pH、温度、时间、Ca²⁺、Na⁺ 等干扰离子、以及重金属离子浓度等对吸附能力的影响。实验证明: 这种新型分离富集剂具有很强的吸附能力, 其饱和吸附量为氨基棉的 3—20 倍, 具有很大的应用价值。

一、实 验

1. 新型分离富集剂(下简称富集剂)的制备 见参考文献[1]。

2. 实验内容与分析方法

(1) 静态方法 本实验采用 0.03mol/L

NaNO₃ 作为离子强度调节剂。根据实验要求称取一定量的富集剂, 放入一系列事先用酸浸泡过的聚乙烯塑料瓶中, 加入配好的已知浓度及 pH 值的待试液, 振荡 1 小时, 恒温静止至各自所需平衡时间。测定待试液和残留液中重金属离子浓度, 并计算结果。

(2) 动态方法 将一定量的富集剂和玻璃砂以 1:4 的比例混合均匀后, 装入内径为 0.5mm 的吸附柱中, 以一定流速通入预先配好的已知浓度的金属离子溶液, 用一定量的洗脱液洗脱吸附柱, 测定洗脱液及残留液中金属离子的浓度并计算结果。

(3) 分析仪器及方法 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 等离子, 用 P-403 型原子吸收分光光度计测定; Hg²⁺ 采用 CG-1 型测汞仪测定; pH 值用 PHS-29 型数字酸度计测定。

二、结果和讨论

(一) 影响富集剂静态吸附的主要因素

收稿日期: 1992 年 3 月 30 日

1. 吸附平衡时间的确定

接触时间对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附影响结果(表1)表明,富集剂对吸附金属离子反应趋于平衡的时间分别为: Cu^{2+} : 2.5h; Pb^{2+} : 1.5h; Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 为 1h。在不足平衡时间前,吸附量随着时间的加长而增加,达到平衡后,吸附量增加不明显。

表 1 富集剂对重金属离子吸附平衡时间的确定

离 子	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
平衡时间(h)	2.5	1.5	1	1

2. 吸附速度

如表 1 及表 2 所示,从半小时至 1 小时的

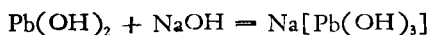
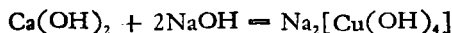
表 2 富集剂对重金属离子吸附与时间关系

离子	吸附时间 (h)		吸附百分率 (%)
	0.5	1.0	
Cu^{2+}	31.58	5.62	49.36
Pb^{2+}	79.54	84.48	86.36
Cd^{2+}	1.13	4.57	4.57
Zn^{2+}	0.0	64.59	64.59

吸附百分数来看,富集剂对 Pb^{2+} 的吸附速度最大, Cd^{2+} 的吸附速度最小,吸附速度的顺序是: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

3. pH 的影响

用 0.2mol/LNaOH 和 0.2mol/LHNO₃, 调节实验所用含有重金属离子的溶液 pH 值,然后分别加入富集剂,同时作未加富集剂的空白对照实验,待吸附平衡后,测量 pH 对吸附量的影响。pH 对吸附重金属离子影响很大,随着 pH 的增加, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 将产生水解,沉淀作用,使水中可溶性重金属离子含量减少。在 pH 接近 9 时,出现一个拐点, pH 再增加,溶液中可溶性重金属离子又增加:

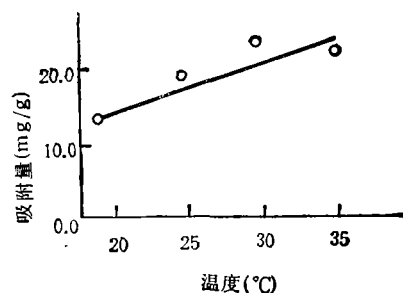


加入富集剂后,由于富集剂对重金属离子的吸附作用,在溶液 pH 值较低时,就可使水中可溶性重金属离子含量减少。这个结论与 Helenfarrah^[2] 等用纯粘土矿物所做实验结果一致。其 pH 值变化情况与溶液中重金属离子含量、水解程度、络合常数、配位体浓度有关^[3-4]。

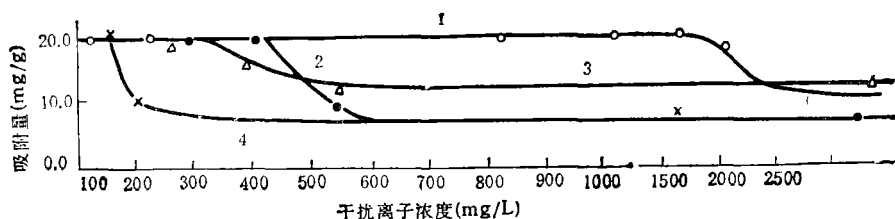
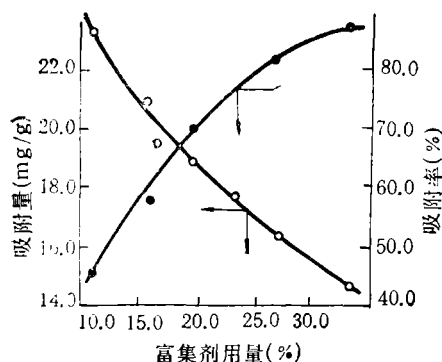
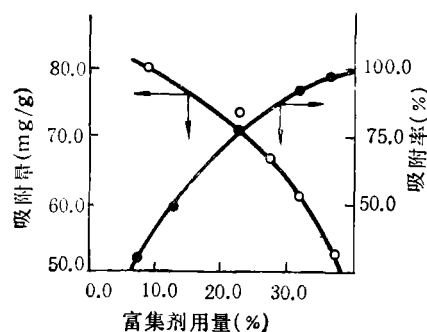
4. 温度的影响

Cu^{2+} 的吸附量随着温度的升高而明显增

加。如图 1 所示。由此结果可初步判断该吸附剂对重金属离子的吸附以化学吸附为主。

图 1 温度对吸附 Cu^{2+} 的影响5. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等干扰离子的影响

如图 2 所示, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等干扰离子对富集剂吸附重金属离子的影响结果表明:富集剂对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子络合物的稳定性明显强于钾、镁等碱金属及碱土金属络合物,但碱金属、碱土金属的浓度也不可过高。如 $[\text{Mg}^{2+}] > 200\text{mg/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] > 400\text{mg/L}$, $[\text{K}^{+}] > 350\text{mg/L}$ 时,此三种金属会干扰对 Cu^{2+} 的吸附。但是, Na^{+} 的含量即使高于 2g/L 时,也不干扰对 Cu^{2+} 的吸附。

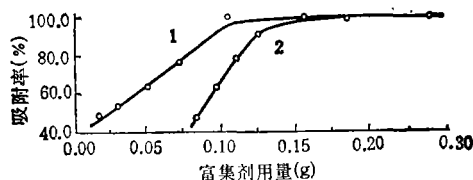
图2 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 对吸附 Cu^{2+} 的影响1. Na^{+} 2. Ca^{2+} 3. K^{+} 4. Mg^{2+} $T = 25^{\circ}\text{C}$ $[\text{Cu}^{2+}] = 5\text{mg/L}$ $\text{pH} = 5.0$ 图3 富集剂用量对吸附 Cu^{2+} 的影响 $T = 25^{\circ}\text{C}$ $\text{pH} = 5.0$ $[\text{Cu}^{2+}] = 5.4898\text{mg/L}$ 图4 富集剂用量对吸附 Pb^{2+} 的影响 $T = 25^{\circ}\text{C}$ $\text{pH} = 5.0$ $[\text{Pb}^{2+}] = 20.2536\text{mg/L}$

6. 富集剂用量的影响

上两图表明,在重金属离子浓度一定时,吸附率随着富集剂用量的加大而增加。在图中所示的用量范围内,基本可保持相关性。

(二) 影响富集剂动态吸附的主要因素

试验了在动态条件下对 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附,实验证明本富集剂对 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 等重金属离子有很强的吸附能力。其饱和吸附量可分别达到 $74\text{--}87\text{mg/g}$ 及 $60\text{--}64\text{mg/g}$ 。

图5 富集剂的用量对吸附 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响1. Hg^{2+} 2. Cu^{2+}

1. 富集剂用量对吸附 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响

如图5所示,在 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 的浓度一定时,吸附率随着富集剂用量的增加而增大,用量 $>0.1\text{g}$ (对 Hg^{2+}),或者 $>0.15\text{g}$ (对 Cu^{2+}) 时吸附率可达 100% 。

2. 酸度对吸附 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响

如图6所示,富集剂对 Hg^{2+} 吸附的酸度范围 $\text{pH} 0.3\text{--}8$, Cu^{2+} 为 $\text{pH} 3\text{--}8$ 。在动态吸附的情况下,由于富集剂用量大 ($>0.1\text{g}$),吸附质浓度又比较小,因此当增加 pH 时,吸附率不随其变化而变化,仍可达 100% 。

3. 流速的影响

溶液的流速在 $\leq 7\text{mL/min}$ (对 Hg^{2+}), $\leq 10\text{mL/min}$ (对 Cu^{2+}) 时,本富集剂可完全吸附流经的上述两种吸附质。

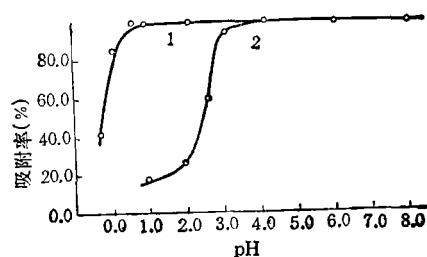
图6 酸度对吸附 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响1. Hg^{2+} 2. Cu^{2+}

表 3 富集剂与巯基棉的饱和吸附量的对比 (mg/g)

元 素	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺
富集剂 (pH = 10.0)	60—64	45—48	32—36	50—52	74—87
巯基棉	3—4	12—15	7—10	4—5	30—35

(三) 富集剂对重金属离子的饱和吸附量
从表 3 中可看出, 本富集剂的吸附能力明显优于巯基棉, 饱和吸附量为其 3—20 倍。

三、小 结

1. 本富集剂对重金属离子具有很强的吸附能力, 其饱和吸附量为巯基棉的 3—20 倍。

2. 富集剂与 Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 等重金属形成的络合物的稳定性明显强于钾、镁等碱金属或碱土金属络合物。但碱金属或碱土金属的浓度也不可太高。如: [Mg²⁺] > 200 mg/L, [Ca²⁺] > 400mg/L, [K⁺] > 350mg/L 时, 此三种金属会干扰对 Cu²⁺ 的吸附。在应用中应注意。

3. 本富集剂在吸附汞的实验中, 用含有饱

和 NaCl 的 6mol/LHCl 反复洗涤 20 次, 其对汞的吸附率仍可达 100%。这说明此富集剂具有一定的稳定性。

4. 另外, 实验中还可知, 动态吸附的效率比静态吸附的效率, 这与通常的吸附剂的吸附规律相一致。

参 考 文 献

- 1 汪炳武, 朱果逸, 周延秀. 分析化学, 1992, 20(4): 388
- 2 Helen F, Pickering W F. *Water, Air and Soil Pollution*, 1977, 8: 189
- 3 寺岛泰, 长山明. 环境技术. 1979, 8: 976
- 4 Griffin R A, Shimp N E. *Environ. Sci. and Tech.*, 1976, 10: 1256
- 5 Huang C P, Elliott, N A, Ashmead R M. *Water Pollution Control Federation*. 1977, 49: 745

• 环境信息 •

采用球形旋风分离器的脱臭装置

日本生物技术有限公司研制成一种采用旋风分离器的脱臭装置, 它不需要维修保养, 是脱臭困难的鱼下脚加工厂和骨头加工厂理想的脱臭装置。

在旋风分离器中心保持恒定负压, 形成净空间, 这是该脱臭装置的研制原理。与普通圆柱形旋风分离器不同, 该旋风分离器呈球形。臭气在一级旋风分离器中与臭氧接触, 进行氧化并分解硫化气体和氨, 并通过球形旋风分离器内的直径差引起多级旋风分离器效应, 除去大的雾粒。未完全纯化的气体通过处于负压状态的球形旋风分离器中心上升, 进入二级旋风分离器。在此, 未曾与臭氧发生氧化反应的恶臭, 通过与超细雾粒的气-液接触来除去。气体送入三级旋风分离器, 在此, 由于温差气-液分离产生水蒸气, 饱和蒸气的气体被排入大气。

处理恶臭的一般性设备, 如活性炭吸收、化学处

理、滤除、掩蔽和臭氧-水簇射装置, 会引起二次污染或要求繁杂的维修保养。该球体旋风分离器完全自动化, 不需要维修保养, 所采用的臭氧气-气接触氧化、气-液接触和气-液分离完全在球形旋风分离器内进行。因基于多级旋风分离器效应的极好的接触效果, 新装置仅需 3 克臭氧/小时, 而普通设备却需要 42.2 克臭氧/小时。此外, 该装置的成本只有普通设备的 1/2。

去年该装置被推荐用于火车污水箱的脱臭以 3 克臭氧/小时处理 48 米³/分钟恶臭气体, 新装置还曾在火车污水处理以外的各个领域中使用过, 实践已证实它的性能非常令人满意。

钱玲华译自 New Technology

Japan. 1991, 19(6): 45

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Environmental Engineering East China University of Chemical Technology, Shanghai 200237): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 50—52

This paper describes the study on the effects of sulfate ion on the anaerobic biological treatment of wastewater under controlled or uncontrolled sulfide concentrations. A continuously operated upflow anaerobic sludge bed (UASB) experimental reactor was used. It was found that sulfate ion itself is non toxic to anaerobic biological process. However, sulfate could be reduced to hydrogen sulfide which is toxic to the bacteria. When ferrous ion was used to control the concentration of hydrogen sulfide, sulfate did not exert any harmful effect on the removal efficiency of organic matter from the waste water and the gas producing rate, but it caused the gradual decrease of CH_4 content in the produced gas and methane yield and the increase of the yield of carbon dioxide as increasing the concentration of sulfate ion.

Key words: sulfate, anaerobic biological treatment, methane, wastewater.

A Study on the Strategy of the Utilization of Coal Fly-Ash Resources in Nanjing Area. Zuo Wensheng (Communication Planning and Designing Office of Zhenjiang, Nanjing 210003). Ye Liansheng (Department of civil Engineering, South-East University, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp.53—57

This paper analyses the strategy, restrictive factors and policies of the utilization of coal fly-ash resources in Nanjing area by using systems engineering and decision-analysis method of operation research. A series of measures was put forward. This may lay a scientific foundation for the municipality of Nanjing to formulate the policy in the management of coal fly-ash in this area.

Key words: coal fly-ash strategy, hierarchical analysis.

Changes of Ecological Environment in the Shiyanghe River Basin and Measures Proposed for Rational Utilization of Water Resources. Hou Yinwei, Li Shengcai, Wang Changming, Zheng Yi (Changchun college of Geology Science): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(5) 1992, pp. 58—66

The authors present a new viewpoint that deterioration of ecological environment in the arid region the Shiyanghe River basin of northwest China, has originated from three causes: (1) people put undue emphasis on surface water controlling, and neglected the regulative function of natural ground water reservoir; (2) water for farmland use was stressed but water for oasis use was neglected; (3) the backward way of irrigation leads so far to serious waste of water resources. In order to solve the problem, a proposed multi-goal decision-making model has been built for managing rational use of water resources in the Shiyanghe River basin. In this model, as the basin is divided into 16 sub-districts, the quantity of water for both oasis-farmland ecosystem and vegetation ecosystem necessities is considered as a main variable, and integrates with economic development, the investment of water

resource development, amelioration of ecological environment etc 9 goals to be regarded. The result of the model operation shows that deterioration of ecological environment in the basin will be in effective control.

Key Words: the Shiyanghe River basin, management of water resources, arid area, decision-making model

Sulfur Dioxide Removal from Flue Gas by Means of Active Carbon Catalysis—Dynamic Adsorption of SO_2 on Catalyst. Zhao Xiusong et al.(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 67—70

Influence of the main component (O_2 and water steam) in flue gas on the amount of adsorption and the dynamics of adsorption of SO_2 on active carbon catalysts were studied by flow method. It was found that when the content of O_2 is about 5% (V%) and the content of water steam is about 8%, adsorption amount of SO_2 on the catalyst reached the maximum value. Adsorption dynamics of SO_2 almost exactly fit the law of Elovich. The apparent adsorption activation energy (E_a), Elovich parameters and the relation between adsorption activation energy and temperature were hence obtained.

Key words: active carbon, flue gas, SO_2 adsorption activation energy.

A Study on the Adsorbability of a New Separation Adsorbent for Heavy Metallic Ions. Zhu Guoyi, Zhou Yanxiu, Wang Bingwu(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 70—73

The adsorbability of a new separation adsorbent containing sulfhydryl-activated carbon compounds for heavy metallic ions was studied. Experimental results indicate that in static state the equilibrium time for the adsorption is 1 hour for Cd^{2+} and Zn^{2+} and 1.5 hours for Pb^{2+} and Cu^{2+} . The sequence of adsorption velocity is $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. When $[\text{Mg}^{2+}] < 200\text{mg/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] < 400\text{mg/L}$ and $[\text{K}^+] < 350\text{mg/L}$, the three kinds of ions do not interfere with the adsorption of Cu^{2+} . In dynamic state, the adsorbent could adsorb Hg^{2+} and Cu^{2+} ions completely under the following conditions: the amount of the adsorbent was 0.1g for Hg^{2+} or 0.15g for Cu^{2+} , pH was 0.3—8 for Hg^{2+} or 3—8 for Cu^{2+} and the velocity of flow $< 7\text{mL/min}$ for Hg^{2+} or $< 10\text{mL/min}$ for Cu^{2+} . In addition the saturated capacity of adsorption of the new separation adsorbent is about 3—20 times higher than that of sulfhydryl cotton fiber. The adsorbent has high adsorbability and good stability.

Key words: adsorption, heavy metallic ions, new separation adsorbent.

Clean-up of Soil Sample by GEL Permeation Chromatography. Sun Sien, Liu Xiufen (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 74—78