

可溶态汞治理新方法的研究

叶玉汉 胡富陶 屠恒炜

(宁波师范学院化学系, 宁波 315020)

摘要 采用自制的 TC 型钛系催化剂(TiO_2/CoO), 对于含汞为 50 mg/L 的试液, 经一次性处理, 并控制试液 pH = 7.5, 搅拌 2 min, 可使试液中汞含量降至 0.00044 mg/L, 汞去除率达 99.99% 以上。催化剂可重复使用, 并用 HCl 溶液再生。方法简便、快速。对于 5 种工厂废水试验结果令人满意。

关键词 可溶态汞, 污染控制, TC 型钛系催化剂。

作为优先污染物之一的汞的治理问题普遍受到世界各国的重视。迄今为止, 虽然治理汞的方法报道很多, 例如硫化物沉淀法、离子交换法、活性炭吸附法、混凝沉降法、还原法和生物法等, 但它们各自都存在着某些缺陷或局限性^[1]。U. Kaluza 等^[2]报道在紫外光照射下, TiO_2 可使 Hg 氧化成 HgO 。笔者对钛系催化剂在环保中的应用进行了研究^[3], 认为只要找到性能优良的钛系催化剂, 便有可能毋须紫外光辐照, 经固液多相催化反应, 而将可溶态汞转化为 HgO 。而 $\text{HgO}(\text{Hg}^{2+}; 2\text{OH}^-)$ 的 $\text{pK}_{\text{SP}} = 25.4$, 显然, 经固液分离后, 水溶液中的汞含量能够大大低于排放标准。

1 实验部分

1.1 主要化学试剂及仪器

HgCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为 A. R. 级;

HNO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 等为 C. P. 级; 均为上海化学试剂厂出品。实验用水为二次蒸馏水。

pHS-2C 型精密酸度计, 上海雷磁仪器厂产。YYG-2A 型冷原子荧光测汞仪, 西安无线电厂产。

1.2 钛系催化剂

(1) 制备方法 以 TiCl_4 滴入蒸馏水中, 并用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节至 pH = 7-7.5, 便可得水解而成的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 白色沉淀, 经抽滤、水洗至检不出 Cl^- 离子为止。再将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液按所需原子比加入 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 中, 搅匀后烘干, 研至 200 目以下, 置瓷坩埚中于马弗炉内, 在 700 K 灼烧 3 h, 随炉冷却至近室温, 取出置干燥器内备用。

(2) 型号及组成 本实验自制的钛系催化剂的型号及其组成如表 1 所示。

表 1 钛系催化剂的型号及组成

型 号	TC ₁	TC ₂	TC ₃	TC ₄	TC ₅	TC ₆	TC ₇	TF ₁	TF ₂	TF ₃	TF ₄	TF ₅	TF ₆	TF ₇
原子比	9.70 0.30	9.45 0.55	9.15 0.85	8.80 1.20	8.44 1.56	8.14 1.86	7.72 2.18	9.70 0.30	9.35 0.65	9.05 0.95	8.76 1.24	8.40 1.60	8.10 1.90	7.72 2.18

1.3 汞标准溶液的配制

称取 0.13540 g HgCl_2 , 用 5% HNO_3 、0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液溶解后, 转移到 100 ml 棕色容量瓶中定容。此汞溶液 1 ml 内含 1.0000 mg Hg, 作为贮备液, 置阴暗处保存。临用时, 根据需要用 5% HNO_3 、0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液分别稀释至每 ml 含汞为 1.00 μg (Hg1 号液)、

10.00 μg (Hg2 号液) 和 100.00 μg (Hg3 号液) 的标准溶液。

1.4 实验方法

在一系列干烧杯中, 各加入一定量(除注明质量者外均为 1 g) 催化剂, 然后分别加入含汞

收稿日期: 1994-10-14

试液，调节 pH 至 7.5，搅拌 2 min，静置片刻后过滤。测定滤液中汞含量，即可算得汞去除率。计算公式为：

$$\text{汞去除率} = \frac{\text{试液中汞含量} - \text{滤液中汞含量}}{\text{试液中汞含量}} \times 100\%$$

2 结果及讨论

2.1 试液酸度对汞去除率的影响

取 Hg2 号液各 20 ml，在酸度计上用 NaOH 溶液调节不同的 pH 值(pH=1-12 范围内)，用同一种催化剂 TC5 进行处理，所得结果如图 1 所示。图 1 表明，试液的 pH 值对汞去除率的影响很大。当 pH<2 时，汞去除率接近于 0；当 pH 值由 2 增大到 4 时，去除率急剧上升到 68.5%；当 pH 值由 4 增大到 7 时，去除率逐渐增大到 99.99%以上；当 pH 值继续增大，去除率稳定在 99.99%以上。此结果表明，试液为中性或微碱性，即能获得满意的去除率。

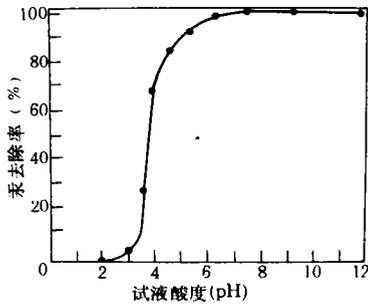


图 1 试液酸度对汞去除率的影响

在可溶性汞盐溶液中加入过量的 NaOH 溶液时，有如下反应：



但是，如不使用催化剂，单纯用 NaOH 溶液沉淀 Hg²⁺ 时，本试验结果表明，只有当试液 pH ≥ 13.2 时，汞的去除率才能符合要求。由此说明，钛系催化剂的加入，显著地改变了酸碱中和沉淀 HgO 的 pH 值。

2.2 搅拌时间对汞去除率的影响

取 Hg2 号液各 20 ml，均用 TC5 催化剂处理，pH 调节至 7.5，分别搅拌不同时间，所得

结果如图 2。图 2 表明，在适宜的试验条件下，可溶态汞转化为 HgO 的速度很快，只要使汞试液与催化剂充分接触 1 min 以上，即可达到满意的效果。

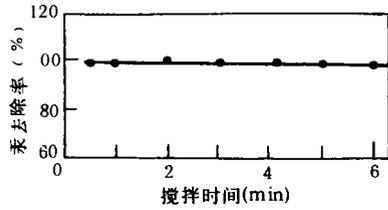


图 2 搅拌时间对汞去除率的影响

2.3 进料中汞的浓度对汞去除率的影响

取不同容积的 Hg 贮备液，均稀释到 20 ml，分别加入 1.5 g TC5 催化剂，调节 pH 为 7.5，搅拌时间 2 min，所得结果如图 3。图 3 表明，当试液中汞浓度为 50 mg/L 时，汞去除率可达 99.99%以上；当汞浓度为 50-100 mg/L 时，汞去除率达 99.9%；当汞浓度达到 620 mg/L 时，汞去除率为 80%左右。可见，催化剂的活性是相当高的。在本方法确定的适宜条件下，进料中汞浓度为 50 mg/L，经一次性处理，可使汞浓度降为 0.00044 mg/L。

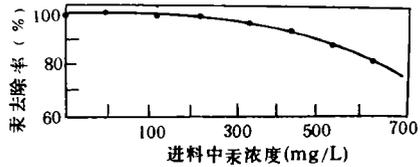


图 3 进料中汞浓度对汞去除率的影响

2.4 催化剂的型号与组成对汞去除率的影响

取 Hg3 号液，用表 1 所列的催化剂分别进行试验，其结果如图 4(为便于表示，横座标将原子比 $\frac{\text{Ti}}{\text{Co}}$ 与 $\frac{\text{Ti}}{\text{Fe}}$ 分别换算成 $\frac{\text{Co}}{\text{Co}+\text{Ti}} \times 100\%$ 和 $\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Ti}} \times 100\%$)。曲线 1 表示不同组成原子比的 TC 型催化剂对汞去除率的关系。该曲线表示，当 Ti 与 Co 的原子比在 $\frac{8.44}{1.56}$ 时，Hg 去除率可达 99.99%以上；曲线 2 表示不同原子比的 TF 型催化剂对 Hg 去除率的关系。该曲线表明，

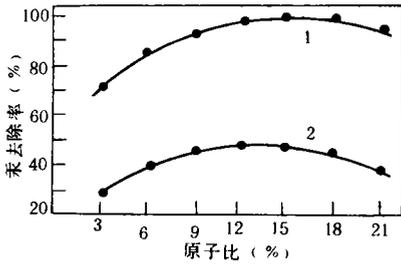


图 4 催化剂的型号与组成对汞去除率的影响

1. TC型催化剂 2. TF型催化剂

当 Ti 与 Fe 的原子比为 $\frac{8.76}{1.24}$ 时, Hg 去除率最大, 但只有 48% 左右。

2.5 催化剂灼烧温度对汞去除率的影响

催化剂灼烧温度直接影响其活性, 因而对汞去除率产生较明显的影响。采用 TC5 催化剂进行试验的结果如图 5 所示, 在 750 K 左右汞去除率可达 99.99% 以上。而低于 400 K 或者高于 1000 K 时催化剂活性都较低。这是因为, 由 $TiCl_4$ 水解制备 TiO_2 时, 强结合的水分子在 520 K 才大部分被脱附, 至 600 K 后基本脱附^[4]; 然而随着灼烧温度的升高, TiO_2 的比表面积通常都有一定程度的下降。这 2 个因素共同作用的

结果, 致使在 750 K 左右灼烧所获得的 TiO_2 具有较高的活性。

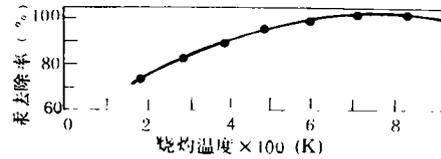


图 5 催化剂灼烧温度对汞去除率的影响

2.6 催化剂效果累计试验

采用 TC5 催化剂 1 g 与 Hg1 号液 20 ml 进行试验, 调节 pH 为 7.5, 搅拌 2 min, 澄清后过滤, 此滤液为 1 号; 然后将滤纸上沉淀物转移到另一干烧杯中, 加入 20 ml Hg1 号液, 在与上述相同操作条件下得 2 号滤液; 继续用同样方法可得 3、4、5、6、7、8 号滤液, 并分别测定其汞去除率如表 2 所示, 随着催化剂重复使用次数的增加, 汞去除率逐渐有所下降。不过, 即使重复使用到第 8 次, 汞去除率仍有 87.6%, 说明催化剂累计效果是明显的。因此, 如果采用逆流连续操作方式进行处理。便可获得满意的综合去除率, 从而具备工业上实际应用的价值。

表 2 催化剂重复使用次数与汞去除率的关系 (%)

催化剂重量 使用次数	1	2	3	4	5	6	7	8
新催化剂	>99.9	>99.9	99.5	97.3	95.1	93.2	90.4	87.7
再生催化剂	>99.9	>99.1	97.2	93.4	91.1	88.5	86.0	83.5

2.7 催化剂再生试验

将 2.6 节中第 8 次使用后的催化剂用 HCl (1:1) 浸泡并搅拌 15 min 后过滤, 再用蒸馏水洗涤至检不出 Cl^- 为止。所得再生催化剂按 2.6

节试验方法同样操作, 结果如表 2 所示, 再生催化剂除汞效率比新催化剂稍有下降。用于再生的试剂, 除 HCl 外, 还对其他一些酸、碱类作过试验, 效果都不如 HCl。关于浸泡时间, 在 5

表 3 催化剂再生试验中汞的物料平衡

试验次序	催化剂上汞总量 (mg)	HCl 溶液中汞量 (mg)	催化剂上残留汞量 (mg)	回收汞量 (mg)	回收率 (%)
1	1.526	1.425	0.048	1.473	96.53
2	1.530	1.456	0.051	1.507	98.50
3	1.532	1.483	0.055	1.538	100.40
4	1.525	1.495	0.043	1.538	100.85
5	1.522	1.471	0.041	1.512	99.34
6	1.527	1.457	0.052	1.509	98.82
平均	1.527	1.465	0.048	1.513	99.07

min 至 24 h 内的试验结果表明, 浸泡 10 min 催化剂活性即已恢复至最大, 故浸泡时间选用 15 min。对催化剂再生过程中汞的物料平衡试验结果如表 3 所示。将浸泡 15 min 后进入 HCl 溶液的汞量与催化剂上残留汞量之和作为回收汞量, 并将其与催化剂上汞总量之比作为回收率。6

次试验结果的平均回收率为 99.07%。

2.8 工厂试样的试验

对各种类型工厂排放的含汞废水按取样要求作适当处理, 以防止汞的损失。然后测定其汞含量, 并进行试验, 结果列于表 4。表 4 表明, 采用本方法对于 5 种工厂排放的含汞废水进行

表 4 5 种工厂排放的含汞废水试验结果

废水来源	废 水 组 成			含汞量(mg/L)		汞去除率(%) ¹⁾
	pH	悬浮物(mg/L)	主要成分	处理前	处理后	
化学试剂厂	6-9	60-300	Fe ³⁺ 、Cl ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₄ ²⁻	60	0.047	99.92
氯碱厂	9-12	25-94	Cl ₂ 、Na ⁺ 、OH ⁻	12	0.0002	>99.99
聚氯乙烯厂	3	500	COD、S ²⁻ 、C ₂ H ₂	14	0.0004	>99.99
蓄电池厂	14	56	Zn ²⁺ 、Mn ²⁺ 、Cl ⁻	21	0.0005	>99.99
造纸厂	12	850	BOD、Na ⁺ 、S ²⁻ 、CO ₃ ²⁻	0.2	0.0002	99.90

1) 汞去除率系 3 次以上试验结果的平均值

治理能获得满意的效果。

3 结论

在本方法所确定的治理可溶态汞的适宜条件下, 即采用 1 g 200 目以下的 TC5 型钛系催化剂(自制), 对于含汞量为 50 mg/L 的试液, 经过一次性处理, 并控制试液 pH 为 7.5, 搅拌时间 2 min, 可使试液中汞含量下降至 0.00044 mg/L, 计算出汞去除率达 99.99% 以上; 催化

剂经重复多次使用, 仍然具有较高的活性, 经再生操作后, 其活性基本得到恢复; 本方法所需设备简易, 可在中性或微碱性介质中进行操作, 具有实际应用前景。

参考文献

- 1 叶基光. 工业污染之成因与防治. 台北: 徐氏基金会出版, 1990; 85-94
- 2 Kaluza U et al. J. Cataly. 1971, 22:347
- 3 叶玉汉等. 化工环保. 1987, 7(5):264
- 4 Munvera G et al. Discussions Faraday Soc. 1971, 52:205

(上接 31 页)

(2) 原料性能不同对陶粒的质量有较大的影响。3 种原料配比不同对陶粒的质量也有影响。

(3) 影响制球的主要工艺参数是粉末的粒度分布和煤矸石与粉煤灰的混合比。影响烧结的主要工艺参数是烧结温度。陶粒强度随焙烧温度升高而增强并达到最大值。温度再升高陶粒强度反而下降。不同原料配比存在不同的最佳烧结温度。对于煤矸石-粉煤灰-废石膏 3 元陶粒而言, 最佳烧结温度在 1200±50℃。

(4) 煤矸石中含碳量不宜过高, 否则烧结陶粒的强度不高。一般生料球中含碳量以不超过 10% 为宜。

(5) 石膏含量增加陶粒强度下降, 容重也下降。适当的石膏含量可使陶粒具有足够的机械强度。

参考文献

- 1 Burnet G. Newer Technologies for Resource Recovery from Coal Combustion Solid Wastes. Energy. 1986, 11(11): 1363
- 2 Burnet G, Gokhale A. Stabilization of Coal Cleaning and Utilization Wastes by a Granulation/sintering Process. Process Util. High Coal Proc. Int. Conf. 2nd. 1987; 431
- 3 李培基. 国内外粉煤灰陶粒生产现况综述. 硅酸盐建筑材料. 1986, (6): 3
- 4 杨永起译. 粉煤灰和煤矸石烧制高强度陶粒. 北京建材. 1987, (2): 45
- 5 Rose J G. Processing and Material Properties of Energy-Efficient Sintered Coal Refuse Lightweight Aggregate. Resources and Conservation. 1982, 9: 119

cessfully manufactured by a granulation and sintering process from coal gangue, fly ash, and waste gypsum or sludge from flue gas desulphurization, which are the principal sources of solid wastes from coal combustion. Formation of green granules and their durability were affected basically by both the mixture partition and the particle size distribution of the wastes when water was added only as a binder in a pan agglomerator. Temperature was the most important factor in the sintering process, though the others could also affect the quality of the aggregates. Granules were sintered at a temperature in the range of 950–1250°C and the highest compression strength of the sintered ceramsite occurred at a temperature of 1200±50°C for the coal gangue/fly ash/gypsum granules. The products had a very high strength exceeding the national standard (GB2838-81 specification). The granulation and sintering process was found to achieve the purpose of utilization and stabilization of coal combustion solid wastes.

Key words: ceramsite, coal gangue, fly ash, flue gas desulphurization sludge, utilization of wastes.

Removal of SO₂ from Flue Gas by Mn²⁺ Catalytic Oxidation. Chen Zhaoqiong et al. (Dept. of Chem. Eng., Xiangtan Univ., Xiangtan 411105); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 32–34

In order to develop a low price and highly efficient process, the mechanisms and processes for removal of SO₂ from flue gas by Mn²⁺ catalytic oxidation have been studied. The results show that the optimum conditions for the processes are pH 5–6 and the Mn²⁺ concentration of 0.06–0.13 mol/L. The use of limestone to neutralize H₂SO₄ in the absorbing solution may keep a high absorbing efficiency and produce the by-product gypsum. In comparison with traditional limestone method, it may avoid scaling on the walls of equipment and slugging, and may not need a oxidation process for producing gypsum. For these reasons, there is a low investment in equipment and a low operation cost.

Key words: flue gas, desulphurization, manganese ion, catalytic oxidation.

New Method for the Efficient Removal of Soluble Mercury from Wastewater. Ye Yuhua et al. (Dept. of Chem., Ningbo Normal Univ., Ningbo 315020); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 35–38

A new process for efficiently removing soluble mercury from wastewater has been developed by using a TiO₂/CoO (TC) catalyst developed by the authors. The TC catalyst was stirred with wastewater to be treated at pH7.5 for 2 min, allowing the concentration of mercury in wastewater to be reduced from initial 50 mg/L to final 0.00044 mg/L. The TC catalyst can be repeatedly used, and can be regenerated by HCl if its activity has been reduced to a certain extent. This process has been applied to the treatment of five different wastewaters containing soluble mercury from factories, giving satisfactory results.

Key words: soluble mercury, wastewater treatment, catalyst.

A Pilot Study on the Treatment of Starch Wastewater with Photosynthetic Bacteria. Wang Yuxin et al. (Microbiology Institute, Shandong Univ., Jinan 250100); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 39–40

A starch wastewater was continually treated with photosynthetic bacteria under the optimum conditions in a pilot plant with a treating capacity of 4 m³ wastewater per day, a maximum COD volume load of 6.71 kg/(m³·d), and a COD removal rate of 95.7%. Not only can the pollution of wastewater be eliminated effectively but the bacterial mud can also be used as an important source of feed additive.

Key words: photosynthetic bacteria, wastewater treatment, removal rate of COD, COD volume load.

Preparation of a New Coagulant-FAS and a Study on Its Properties. Wu Qifan and Kong Qingan (Dept. of Applied Chemistry, South China Univ. of Technology, Gangzhou 510641); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 41–43

A process for preparing a new decoloring coagulant-FAS from copper slag was developed. The results show its superior properties for removing turbidity, sulphur, color and COD. Especially, for those hydrophilic dyes which couldn't be well removed by conventional coagulants, FAS has a special ability to remove them. The removal rates of color and COD are over 95% and 90%, respectively. The decoloring mechanism of dyes was found to be mainly through forming their coordination compounds with metal ions in FAS.

Key words: coagulant, dyeing wastewater, decoloring mechanism.