

表3 R与β值的标准误差

作者	对于同一次由不同电解槽得到的	
	回收率R的标准误差	分离因子β的标准误差
Allen	2%	9.1%*
Metson	5.7%	9.0%*
Calif	1.3%	11.8%*
Spragg	3%	12.9%*
本所	±4.94%	±6.86

* 对于β的标准误差不应有%，国外作者所标的可能为相对标准误差。

讨 论

一、样品的污染问题

我们曾做了在同一次电解中，示踪不同氚浓度(12 T. U.、87.5 T. U.、290 T. U.)的实验。结果低浓度的电解回收率可达百分之几百，显然这是被浓度大的样品污染了的原因。我们认为防止污染主要要解决好：①测量样品瓶的密封性；②在电解中断时或完毕后，样品还未转移时电解槽的密封性；③实验环境的低氚水平。

二、测量的标准化和准确度

实验数据和结果是否可靠、准确，是与示踪放射性氚源的标准有关的。在十分认真和仔细的操作条件下，氚水源的标准越准，得到的数据和结果就越可靠。对于不同实验室的合作数据，氚水源的标准差异会引起各实验室之间所得数据和结果的不一致。因此，采用同一标准来进行比较往往是需要的。

主要参考文献

- [1] Östlund, H. G. and Werner, E., *The Electrolytic Enrichment of Tritium and Deuterium for Natural Tritium Measurements*, Proc. IAEA Sym., *Tritium in the Physical and Biological Sciences*, Vol. I, Vienna, 1961, pp. 95—104.
- [2] Hartley, P. E., *Nucl. Instr. Meth.*, **100**, 229—235 (1972).
- [3] *Proceedings Series: Radioactive Dating and Methods of Low-level Counting*, 1967, pp. 543—573.
- [4] Hayes, D. W., *Intern. Jour. Appl. Radio, Isot.*, **25**, 573—575 (1974).
- [5] Moghissi, A. A. et al., *Intern. Jour. Appl. Radio. Isot.*, **20**, No. 3(1969).
- [6] Bogen, D. C. and Feldstein, I., HASL-316 (1976).

特种活性炭处理含汞淡盐水*

戚生初 钟 敏

(北京大学技术物理系环境化学教研室)

活性炭或活性炭与其它除汞工艺相结合工业已用来处理含汞废水和含汞淡盐水^[1]。但是由于活性炭价格昂贵、吸附选择性差及再生困难等问题，影响了它的应用。近年来，许多研究者都致力于廉价高效吸附剂的研究。用聚氯乙烯塑料、废硫化橡胶制得了选择性吸附汞的活性炭^[2,3]。美国有用花生皮、花生壳等废物处理含汞废水^[4]。此外，用某些化学物质涂敷于活性炭的表面或者使活性炭包含某些对汞有强亲合力的基团(如—SH基)，可

以提高活性炭的吸附选择性。在瑞典和荷兰已成功地用特种活性炭处理氯碱工业的含汞废水和有机汞化合物。

本工作旨在寻找处理含汞淡盐水的高效吸附剂。我们用适当方法使活性炭表面涂载硫和银，发现用银的硫代硫酸盐处理后的活性炭(NO-8-Ag-A)对汞有良好的吸附效果和高度的选择性。

* 74届学员陈琦、寇刚、李丽萍、彭天振参加部分工作。

一、实验部分

(一) 仪器

1. 721 分光光度计;
2. 恒温振荡器;
3. 离心机.

(二) 试剂

1. 0.1 毫克/毫升汞标准贮备液和 1 微克/毫升汞的工作液.

称取 0.1354 克的 HgCl_2 (A. R.), 用 1N HNO_3 溶解, 并转入一升的容量瓶中, 用 1N HNO_3 稀释至刻度, 此液含汞 0.1 毫克/毫升. 取此贮备液 10.0 毫升, 用 1N HNO_3 冲稀至 100 毫升, 此液含汞 0.01 毫克/毫升. 取含汞 0.01 毫克/毫升的溶液 10.0 毫升, 用 1N HNO_3 冲稀至 100 毫升即得浓度为 0.001 毫克/毫升 (1 微克/毫升) 的工作液.

2. 模拟淡盐水的制备.

称取 0.1354 克 HgCl_2 (A. R.), 用 $\text{pH} = 3$ (用 HCl 调) 的去离子水溶解, 转入 1 升容量瓶中, 冲稀至刻度. 取此液 50.0 毫升于另一个 1 升的容量瓶中, 用 $\text{pH} = 3$ (用 HCl 调) 含 NaCl 280 克/升的水溶液稀释至刻度, 即得含汞 5 微克/毫升的模拟淡盐水.

(三) 特种活性炭的制备.

1. NO-8-Ag-A 活性炭

称 47 克 AgNO_3 溶于蒸馏水, 加 1:1 HCl 使 Ag^+ 全部转化成 AgCl 沉淀, 过滤后, 用蒸馏水洗至中性. 取 140 克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用蒸馏水溶解, 把此溶液全部转入盛 AgCl 的烧杯中, 使 AgCl 完全溶解, 最后溶液体积为 200 毫升.

把 30 克山西太原新华化工厂生产的 8 号活性炭 (用 NO-8 表示) 浸泡于上述制备的溶液中, 振荡 6 小时. 过滤后, 用 50 毫升蒸馏水清洗活性炭, 在 120°C 烘干, 再于 400°C 活化二小时, 磨碎, 过 200 目筛, 供实验用.

2. NO-8- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 活性炭

称 140 克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 毫升

蒸馏水中, 向此溶液加入 30 克 NO-8 活性炭, 振荡 6 小时. 过滤后, 用 50 毫升蒸馏水清洗活性炭, 在 120°C 烘干, 再于 400°C 活化二小时, 磨碎, 过 200 目筛.

3. NO-8-S 活性炭

称 144 克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于 300 毫升蒸馏水中, 取溶液 200 毫升和 30 克 NO-8 炭混合, 振荡 6 小时. 过滤后, 将此活性炭与 200 毫升 1N HCl 混合, 振荡 2.5 小时, 倾去酸液, 用蒸馏水洗涤活性炭, 至洗出液电导为 4×10^{-5} 欧姆 $^{-1}$. 将此活性炭在 120°C 烘干, 再于 400°C 活化二小时, 磨碎, 过 200 目筛.

(四) 实验方法

1. 汞的分析方法

采用一般的曝气富集双硫腙比色法.

2. 选炭试验——吸附等温线的测定.

称取一系列不同重量的某活性炭于具塞锥形瓶中, 向每个瓶中加入 100.0 毫升模拟淡盐水, 在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 下恒温振荡. 当吸附达到平衡后, 离心分离, 用曝气富集双硫腙比色法测定平衡时液相中汞的浓度 C (毫克/升), 则有:

$$X = (C_0 - C)W'$$

式中, X 为活性炭吸附的汞量 (毫克); C_0 为模拟淡盐水中汞的原始浓度 (毫克/升); W' 为所用淡盐水体积 (升).

根据 Freundlich 经验公式:

$$\frac{X}{M} = KC^n$$

式中, M 为活性炭重 (克); X/M 为单位吸附量 (毫克/克); K 、 n 为常数.

将上式两边取对数得:

$$\lg \frac{X}{M} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

以 X/M 值为纵座标, C 为横座标, 在双对数坐标纸上作图, 即得吸附等温线.

(五) 各种因素对吸附效果的影响

1. 选炭试验——吸附等温线

我们测定了经 400°C 活化的 NO-8、NO-

8-Ag-A、NO-8-S 和 NO-4 活性炭 (NO-4 为北京光华木材厂产品,因商品编号不详,故实验室编号为 NO-4) 在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 时的吸附等温线 (见图 1)。可看出 NO-8-Ag-A 炭吸附性能最好。

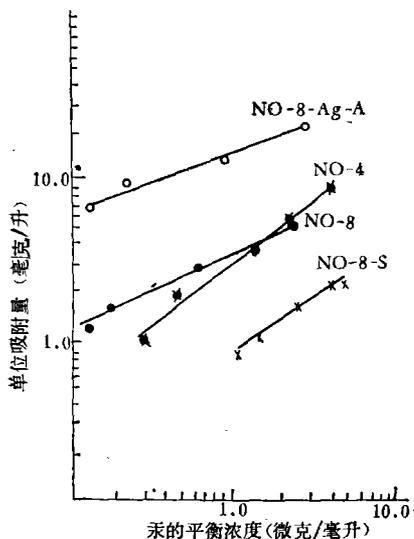


图 1 四种活性炭的吸附等温线比较

2. 活化温度的影响

将 400°C 活化过的 NO-8 和 NO-8-Ag-A 活性炭再经 800°C 活化,发现 800°C 活化后,NO-8-Ag-A 活性炭的吸附效果比在 400°C 活化时有显著提高,而 NO-8 活性炭的单位

表 1 活化温度对 NO-8 和 NO-8-Ag-A 活性炭吸附效果的影响

活性炭类型	炭量 (毫克)	活化温度和时间		汞残余浓度 (微克/毫升)	单位吸附量 (毫克/克)
		($^\circ\text{C}$)	(小时)		
NO-8-Ag-A	50.0	400	2	0.25	9.50
	50.0	800	2	0.064	9.87
NO-8	50.0	400	2	2.35	5.30
	50.0	800	2	2.32	5.36

吸附量则无变化 (表 1)

3. 氢气活化的影响

把 400°C 和 800°C 活化二小时的 NO-8-Ag-A 活性炭分别在 $400^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, 用氢气活化一小时 (H_2 流量为 0.25 升/分)。结果表明,氢活化对 NO-8-Ag-A 炭的单位吸附量没有影响 (表 2)。

4. pH 的影响

由表 3 可以看出,NO-8 活性炭的单位吸附量不受 pH 变化的影响,而 NO-8-Ag-A 活性炭对 pH 变化则很敏感,当 pH 由 3 变为 1 时,其单位吸附量下降大约 55%。

5. 吸附温度的影响

表 4 给出吸附温度对活性炭单位吸附量的影响。当温度由 30°C 增至 70°C 时,母体活性炭 (NO-8) 的单位吸附量与温度变化无

表 2 氢气活化对 NO-8-Ag-A 活性炭吸附效果的影响

活性炭类型	炭量 (毫克)	汞残余浓度 (微克/毫升)	单位吸附量 (毫克/克)
NO-8-Ag-A 400°C 活化二小时	50.0	0.25	9.50
NO-8-Ag-A 400°C 活化二小时,氢活化一小时	50.0	0.33	9.34
NO-8-Ag-A 800°C 活化二小时	50.0	0.064	9.87
NO-8-Ag-A 800°C 活化二小时,氢活化一小时	50.0	0.043	9.91

表 3 pH 对 NO-8-Ag-A 活性炭单位吸附量的影响

活性炭类型	炭量 (毫克)	pH (HCl 调节)	汞残余浓度 (微克/毫升)	单位吸附量 (毫克/克)
NO-8-Ag-A 炭 800°C 活化二小时,氢活化一小时	10.0	1	2.97	20.3
	10.0	3	0.50	45.0
NO-8 炭 400°C 活化二小时	50.0	1	2.42	5.16
	50.0	3	2.35	5.30

表4 吸附温度对 NO-8、NO-8-Ag-A 活性炭单位吸附量的影响

活性炭类型	炭量 (毫克)	吸附温度 (°C)	汞残余浓度 (微克/毫升)	单位吸附量 (毫克/克)
NO-8-Ag-A 800°C 活化二小时	10.0	30±1	0.50	45.0
	10.0	70±5	2.46	25.4
NO-8 400°C 活化二小时	50.0	30±1	2.35	5.30
	50.0	70±5	2.20	5.60

关，而 NO-8-Ag-A 活性炭的单位吸附量则由 45.0 降到 25.4，大约下降 44%。

6. NaCl 的影响

从表 5 可看出，NO-8-Ag-A 活性炭的单位吸附量与氯化钠无关。而 NO-8 炭的单位吸附量则与氯化钠有关，在模拟淡盐水体中，其单位吸附量下降 50%。表 5 还指出，NO-8-Ag-A 活性炭在模拟淡盐水体中与在 pH = 3 (HNO₃ 调) 的 Hg(NO₃)₂ 体系中一样，有相同的单位吸附量。这些都说明 NO-8-Ag-A 活性炭对汞不但有较高的单位吸附量，而且还有高度的吸附选择性。

7. NO-8-Ag-A 活性炭在实际淡盐水中的吸附效果。

以某厂汞阴极电解槽含汞 3.33 微克/毫升的淡盐水作吸附试验，结果见表 6。从表 6 可看出 NO-8-Ag-A 从淡盐水中吸附汞的优异性能，再一次在实际淡盐水体中得到证明。

以上结果说明，NO-8-Ag-A 炭比普通市售炭 (NO-8) 具有较好的吸附性能。表 1 指出，400°C 和 800°C 活化的 NO-8-Ag-A 炭在吸附达到平衡时，溶液中汞的残余浓度分别要比普通炭低 9 倍和 36 倍。NO-8-Ag-A 炭无论在模拟淡盐水或实际淡盐水中对 Hg(II) 都有高度的选择性。氢活化对 NO-8-Ag-A 炭的吸附效果没有影响，但它对 pH 和吸附温度的变化较为敏感。而母体活性炭则

表5 NaCl 对 NO-8、NO-8-Ag-A 活性炭单位吸附量的影响

活性炭类型	炭量 (毫克)	试验体系	汞残余浓度 (微克/毫升)	单位吸附量 (毫克/克)
NO-8-Ag-A 炭 800°C 活化二小时	10.0	pH = 3 (HCl 调) NaCl 280 克/升	0.50	45.0
	10.0	pH = 3 (HCl 调) 无 NaCl	0.85	41.5
	10.0	pH = 3 (HNO ₃ 调) Hg(NO ₃) ₂ 无 NaCl	0.23	47.7
NO-8 炭 400°C 活化二小时	50.0	pH = 3 (HCl 调) NaCl 280 克/升	2.35	5.30
	50.0	pH = 3 (HCl 调) 无 NaCl	0.134	9.74

表6 NO-8-Ag-A 炭在实际淡盐水中的吸附效果

活性炭类型	炭量 (毫克)	汞残余浓度 (微克/毫升)	单位吸附量 (毫克/克)	汞去除率 (%)
NO-8-Ag-A 炭 800°C 活化二小时	40.0	0.035	8.24	98.8
NO-8 炭 400°C 活化二小时	600.0	0.37	0.493	88.8

对 pH 和吸附温度的变化表现出一定的稳定性。NO-8-Ag-A 炭的这些性能可能和活性炭表面涂载银的化学形态有关。

二、吸附机理的初步探讨

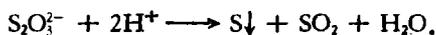
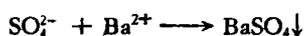
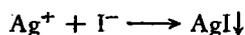
为了判明活性炭上银的化学形态,以及吸附后的汞的化学形态,进行了下列试验:

1. 活性炭上 Ag^+ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 的鉴定(见表 7)。

表 7 活性炭上 Ag^+ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 的鉴定结果

活 性 炭 类 型	Ag^+	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_4^{2-}
NO-8-Ag-A 400℃ 活化二小时	有	无	有
NO-8-Ag-A 800℃ 活化二小时	无	无	无
NO-8- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 400℃ 活化二小时	—	无	有
NO-8- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 800℃ 活化二小时	—	无	无
NO-8 400℃ 活化二小时	无	无	无

活性炭用去离子水浸泡,用下法鉴定水相中的 Ag^+ 、 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。



2. 活性炭上元素汞的鉴定

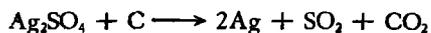
NO-8 炭、NO-8-Ag-A 炭、含 Ag_2S 的活性炭以及用 AgNO_3 溶液浸泡的活性炭 (30 克 NO-8 炭用 200 毫升含 47 克 AgNO_3 的溶液浸泡,浸泡后在活性炭上出现亮晶晶的金属银),在相同条件下作吸附试验。过滤后用 25

毫升去离子水清洗活性炭,再把它转入 10 毫升包氏吸收管中,加 5 毫升去离子水,分别在室温和在 50—60℃ 之间用测汞仪检查汞的吸收(结果见表 8)。

3. SO_2 的鉴定

将新制备的 NO-8-Ag-A 炭、NO-8- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 炭和含 Ag_2S 的活性炭用滤纸吸干,在氮气流中加热 (N_2 气经过两个活性炭吸收塔后进入加热系统,流量为 120—200 气泡/分),用 KClO_3 溶液吸收 SO_2 ,在酸性条件下用 BaCl_2 检查有无白色 BaSO_4 沉淀生成。试验指出含 Ag_2S 炭和母体炭(NO-8)在 0—400℃ 内受热时,未发现 SO_2 ,甚至在空气流中加热 (0—400℃),含 Ag_2S 炭也未发现 SO_2 放出。与此相反,NO-8-Ag-A 炭在 136—260℃ 之间受热时就有大量 SO_2 放出,NO-8- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 活性炭在 400℃ 附近也有 SO_2 放出。

综合以上结果,可以认为 NO-8-Ag-A 炭在 400℃ 活化下,被吸附的硫代硫酸银络合物发生分解,部分生成元素银,部分则以 Ag_2SO_4 形式存在,在 800℃ 活化时,红热的炭将 Ag_2SO_4 还原为元素银和 SO_2 。



由于 NO-8-Ag-A 炭在活化后形成了涂载银的活性炭,在淡盐水中,它就选择性地吸附淡盐水中的 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$,并将其还原为元素 Hg。因此,NO-8-Ag-A 炭对淡盐水中汞的高效吸附,主要由于在活性炭上涂载了分散度高的银所致。

三、结 论

1. NO-8-Ag-A 活性炭在淡盐水体系中具有较高的单位吸附量和高度的选择性,因此比市售活性炭更适合于处理含汞淡盐水。

2. 吸附过程主要是化学吸附,吸附后在活性炭上产生的

表 8 活性炭上元素汞的测定

活 性 炭 类 型	温 度	光 吸 收 现 象
NO-8 炭 400℃ 活化二小时	室 温 15℃	无
	50—60℃	无
NO-8-Ag-A 炭 400℃ 活化二小时	室 温 15℃	稍有吸收
	50—60℃	明显吸收(光密度达 0.12)
含 Ag_2S 的 NO-8 炭 400℃ 活化二小时	室 温 15℃	无
	50—60℃	无
用 AgNO_3 处理的 NO-8 炭 400℃ 活化二小时	室 温 15℃	明显吸收(光密度达 0.10)
	50—60℃	—

是元素汞, 因此对活性炭再生可望带来好处。

3. 不宜用 AgNO_3 直接制备含银活性炭, 因活性炭内含有大量的硝酸银, 活化时会发生剧烈氧化, 甚至爆炸。用硫代硫酸银络合物溶液制成的 NO-8-Ag-A 炭, 不但可以得

到分散度高的银, 而且安全。

参 考 文 献

- [1] U. S. P. 3, 718, 457 (1973).
- [2] 日本特许, 昭 49-131991.
- [3] 日本特许, 75-116385.
- [4] U. S. P. 3, 719, 473 (1973).

应用转化 TNT 的混合细菌处理 TNT 废水

TNT 废水处理研究组*

近年来, 人们围绕应用微生物处理 TNT 废水开展了不少工作。Osman (1972)^[1] 分离的 *P. aeruginosa* 在含 1% 酵母膏的矿物盐培养基中, 对 TNT 具有良好的转化效果。Nay (1974)^[2] 用活性污泥处理 TNT 制药废水, TNT 浓度超过 20 毫克/升时处理就困难。McCormick (1976)^[3] 用 *V. alkalescens* 转化 TNT。本文简要报导了分离到的五个属 (*Aerobacter* 15-1、18-4; *Bacillus* 8T-1; *Citrobacter* 3-1, 14-2, Ma18-4; *Escherichia* M17-3, Ma23-1 及 *Pseudomonas* 3T-1, 7T-2) 共十株菌在接触生物氧化池中混合接种。经处理后的废水, TNT 可降到 1 毫克/升左右, COD 在 90 毫克/升以下, BOD 低于 20 毫克/升。

一、微生物工作

1. 菌种来源: 取样 40 余个, 经富集, 分离和筛选, 鉴定共获得 6 个属 90 多株转化 TNT 的高效 (TNT 浓度 100—130 毫克/升, 转化率达 90% 以上) 菌株, 选用 10 株进行试验。

2. 培养基: KH_2PO_4 0.1%; Na_2HPO_4 0.05%; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.05%; 葡萄糖 0.01%; 酵母膏 0.02%; TNT 100—130 毫克/升。

3. 菌种培养条件: 28°C; pH 6—8; 通气。

二、试验与结果

1. 我们的试验与有关同志的工作均证明, 外加一定的营养是微生物处理 TNT 废水的必要条件。因此试验的第一阶段对营养物的用量, 不同的滤料及不同的停留时间与 TNT 去除效果进行考察。图 1 表明焦炭和磁环两种滤料具有相同效果, TNT 的去除率都在 90% 以上。

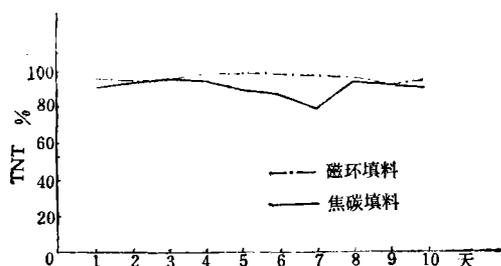


图 1 两种不同滤料与 TNT 去除效果的比较

表 1 为不同运转条件的综合处理效果, 表 1 中所列数据是每组运转一周的平均数据。

2. 在两种焦炭滤料的接触生物氧化滤池中进行了代用营养和标准营养运转效果的考

* 参加单位: 342 厂、第六设计院、中国科学院微生物研究所。本文系周培瑾同志整理。