

编号: 0106

内部

科学技术成果报告

甲醛还原法淡盐水除汞

科学技术文献出版社

科学技术成果报告

甲醛还原法淡盐水除汞

(内部发行)

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本：787×1092 $\frac{1}{16}$ 1印张 26千字

统一书号：15176·284 定价：0.15元

1978年5月出版

目 录

一、前言.....	(1)
二、概述.....	(1)
三、原理和流程.....	(2)
四、斜管沉降器的实验结果和分析.....	(3)
五、多孔体过滤器的实验结果.....	(12)
六、含甲醛盐水对电解的影响.....	(14)
七、沉淀处理.....	(14)
八、讨论.....	(15)
九、参考文献.....	(15)

甲醛还原法淡盐水除汞

甘肃省盐锅峡化工厂

一、前言

本文报告了淡盐水除汞的一种新方法，为国内氯碱行业中目前尚未解决的淡盐水除汞问题找到了一条途径。

方法的要点是：用甲醛将淡盐水中的汞离子还原为金属汞；经斜管沉降器及多孔体过滤器进行两级固液分离；得到的沉淀用碱性次氯酸钠处理，将汞萃取至溶液中送回电解槽闭路循环。

模拟生产条件进行了连续性小型实验，用正交设计法找出了最佳工艺条件。在此条件下，斜管沉降器出口含汞量可降至0.5毫克/升以下，除汞率为 $92.6 \pm 4.2\%$ ；多孔体过滤器出口含汞量可以降至0.1毫克/升左右；两级固液分离后总除汞率可以达到98%以上；碱性次氯酸钠对沉淀中汞的萃出率为99.7%；整个工艺过程汞的总回收率为98%。

由于工艺简单，且最佳工艺条件与实际生产条件相吻合，故此法应用于生产将是可行的。

二、概述

在水银法电解制碱工业中，盐水系统的汞损失，约占总汞耗的50%⁽¹⁾⁽²⁾。淡盐水从电解槽带出的汞在盐水重饱和及精制，然后沉淀于盐泥中，随盐泥外排而排放到江河，污染了水系。按我国目前水银法烧碱的生产能力估算，每年由淡盐水经盐泥排放到环境中的汞约为20吨左右。以甘肃省盐锅峡化工厂为例，投产七年来累计由盐泥排放的汞已近七吨，造成了严重的污染，经济上也有很大损失。如何回收淡盐水中的汞，成了十分有意义的课题。

淡盐水除汞，报道过的方法很多。主要的有：（1）化学沉淀法，如硫化钠沉淀法⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾、氢氧化钙——氢氧化钠沉淀法⁽³⁾等。

（2）还原法，如以铁⁽⁶⁾⁽⁷⁾、钠汞齐⁽⁸⁾⁽⁹⁾等活性金属为还原剂的方法及以甲醛、乙醛⁽¹⁰⁾、硼氢化钠⁽¹¹⁾等有机试剂为还原剂的方法。

（3）离子交换树脂法⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

（4）《水银移行防止法》⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

（5）采用精盐或隔膜电解析出盐重饱和淡盐水，以减少盐泥的排放。

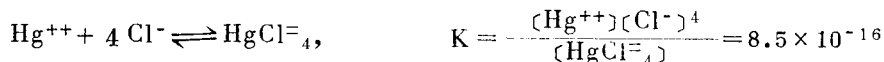
我厂自一九七二年以来，曾先后对硫化钠——硫酸亚铁沉淀法⁽¹⁷⁾，铁还原法⁽¹⁷⁾，离子交换法⁽¹⁸⁾，多孔体过滤⁽¹⁹⁾等几种方法进行过实验研究工作。硫化钠——硫酸亚铁沉淀法在小实验中可以得到99%的除汞率，但由于淡盐水中汞含量很低（我厂为3~10毫克/升，平均5毫克/升），处理量又很大（每生产一吨碱耗用淡盐水30~40米³），该法在进行中间实验

时未能解决固液分离问题。最近,中国科学院兰州冰川、冻土、沙漠研究所采用多孔体过滤器处理含硫化汞的淡盐水,过滤后除汞率可达98%,但过滤器需一小时反吹一次⁽¹⁹⁾。这在生产上显然是不方便的。铁还原法在小实验中也可以得到98%左右的除汞率,但考虑到反应中大量铁带入盐水系统,铁中的重金属杂质将严重污染盐水,故未进行中间实验。离子交换法系以强碱性阴离子树脂交换淡盐水中的氯汞络离子,因树脂耐温洗脱等问题遇到困难而放弃。总结上述实验的经验教训,权衡各种方法的利弊,我们决定采用甲醛还原两级固液分离的方法。该法的优点是:

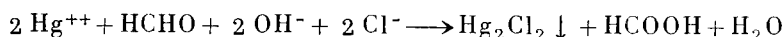
1. 生成的沉淀是金属汞,比重大,便于用沉降法进行固液分离。
2. 甲醛最终的氧化产物是二氧化碳,既不污染盐水也不污染沉淀。
3. 试剂便宜易得,流程简单,便于工业化。
4. 固液分离采用二级处理,既弥补了沉降法除汞率不够高的缺陷,又延长了过滤器器的使用周期。

三、原 理 和 流 程

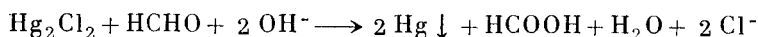
淡盐水中的汞,主要以氯汞络离子 HgCl_4^{2-} 的形式存在:



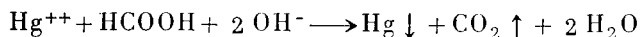
当加入甲醛时,汞离子被还原为甘汞:



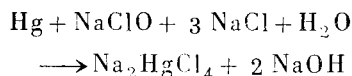
当有过量甲醛及过量碱存在时,甘汞进一步被还原为金属汞:



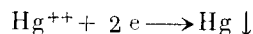
甲酸也可以将汞离子还原:



沉淀出的汞首先经斜管沉降器,再经过多孔体过滤器进行两级固液分离。除去汞的淡盐水可直接送回生产系统。含有汞的沉淀浆液排出后,加碱性次氯酸钠,使汞沉淀再氧化溶解至溶液中:



澄清后,清液送回电解槽,使汞在阴极上还原,实现闭路循环。



斜管沉降实验是模拟生产进行的连续性实验,流程见图1。多孔体过滤器系参考冰川所的报告⁽¹⁹⁾进行的,仅作了少数实验。沉淀的处理系采用锦西化工厂处理盐泥⁽²¹⁾的方法,仅作了少数萃取实验,未作电槽还原实验。

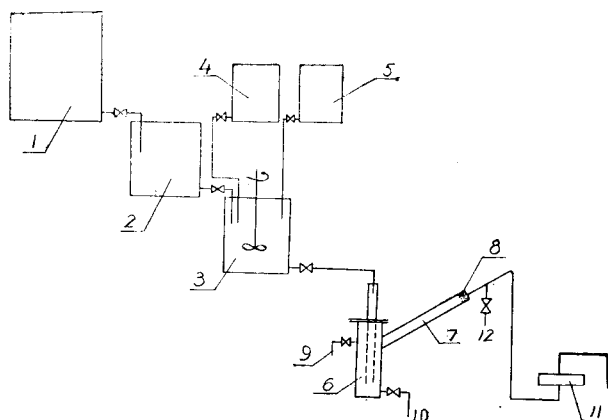


图1 斜管沉降实验流程

生产淡盐水配至一定的含汞量和氯化钠含量后,由高位槽(1)连续加入预热器(2)

加热至指定温度，然后进入反应器（3）。同时由（4）和（5）加入控制量的甲醛和氢氧化钠，搅拌均匀。用改变反应器体积的方法控制反应时间。反应后的盐水经中心管进入斜管沉降器的稳流罐（6）底部，稳流凝聚后经斜管（7）流出。然后经多孔体过滤器（11）过滤。斜管出口处填充约20m/m $\phi 1 \sim 2$ m/m发泡塑料小球（8），以捕集微小的悬浮物。斜管和稳流罐均有夹套保温。活门（9）为取样口，此处取的试样为“斜入”，用来计算斜管除汞率。“斜入”经过滤后的试样为“斜入过滤”，用来计算反应除汞率。活门（12）处取的试样为“沉出”，用来计算沉降器除汞率。过滤后的试样为“滤出”，用来计算两级固液分离的总除汞率。

四、斜管沉降器的实验结果和分析

为了减少实验次数，采用了正交设计法^[20]安排实验并对结果进行方差分析。共作了四组实验：（含汞分析全部用双硫腺比色法）

（1）实验 I 考查对同一根斜管，流量（即斜管截面负荷）、稳流罐大小（即稳流罐对斜管的体积比）、温度、pH 值、斜管角度（与水平面的夹角）、淡盐水浓度等六个因素对除汞率的影响。所选的因素水平列于表 1 中。

表 1. 实验 I 的因素与水平

水 平 \ 因 素	流 量 ($M^3/M^2 \cdot hr$)	体 积 比	温 度 ($^{\circ}C$)	pH 值	斜管角度 (度)	淡盐水浓度 (NaCl g/L)
1	4	0.5/1	40	11.5	5	265
2	6	1/1	50	10	60	285
3	8	2/1	60	11		
4	10	3/1	70	12		

实验 I 所用的条件为：

- ①玻璃斜管内径32毫米，长1.5米，容积1200毫升。
- ②稳流罐的长和直径比5:1。
- ③反应器容积2000毫升。
- ④淡盐水为生产用吹除后的淡盐水，含汞量不作调整，含游离氯为1毫克/升以下。
- ⑤甲醛按淡盐水含氯1毫克/升，含汞5毫克/升计算过量30倍，即每升淡盐水加甲醛35毫克。

实验 I 用正交表， $L_{16} (4^4 \times 2^3)$ 安排，共作十六个实验，结果见表 2。

除汞率按下列各式计算：

$$\text{反应除汞率} = \frac{\text{淡盐水含汞量} - \text{斜入过滤含汞量}}{\text{淡盐水含汞量}} \times 100$$

$$\text{斜管除汞率} = \frac{\text{斜入含汞量} - \text{沉出含汞量}}{\text{斜入含汞量}} \times 100$$

$$\text{沉降器除汞率} = \frac{\text{淡盐水含汞量} - \text{沉出含汞量}}{\text{淡盐水含汞量}} \times 100$$

表 2. 实验 I 的正交安排及结果(正交表 $L_{16}(4^4 \times 2^3)$)

列 号 试 验 因 素 号	A	B	C	D	E	F	G	试 验 结 果						
	流 量	体 积 比	温 度	pH 值	斜 管 角 度	浓 盐 水 浓 度		含汞量(mg/L)				除汞率(%)		
								淡 盐 水	斜 入 过 滤	斜 斜		反 除 汞 应 率	斜 除 汞 管 率	沉 除 汞 降 器 率
										入	出			
1	1	1	1	1	1	1	1	4.50	0.22	1.25	0.63	95.1	49.5	86.0
2	1	2	2	2	1	2	2	5.10	0.66	1.40	0.88	87.0	37.2	82.8
3	1	3	3	3	2	1	2	5.25	0.33	1.00	0.63	93.7	37.0	88.0
4	1	4	4	4	2	2	1	5.25	0.00	0.21	0.31	100.0	26.2	94.0
5	2	1	2	3	2	2	1	5.25	0.08	0.83	0.06	98.5	92.7	98.7
6	2	2	1	4	2	1	2	5.50	0.38	1.70	1.00	95.2	60.7	81.8
7	2	3	4	1	1	2	2	5.10	0.50	0.83	0.48	90.2	42.2	88.6
8	2	4	3	2	1	1	1	4.50	0.60	1.70	1.30	86.6	23.5	71.0
9	3	1	3	4	1	2	2	5.10	0.22	1.65	0.38	95.7	77.0	92.5
10	3	2	4	3	1	1	1	4.50	0.44	1.25	0.75	90.3	40.0	83.3
11	3	3	1	2	2	2	1	5.25	1.25	2.25	2.00	76.2	11.1	62.0
12	3	4	2	1	2	1	2	5.50	0.27	2.55	1.00	93.2	41.2	81.8
13	4	1	4	2	2	1	2	5.50	0.98	1.62	1.31	82.2	18.7	76.4
14	4	2	3	1	2	2	1	5.25	0.25	1.50	0.42	95.2	72.0	92.0
15	4	3	2	4	1	1	1	4.50	0.25	1.55	1.20	94.5	7.8	73.3
16	4	4	1	3	1	2	2	5.10	0.25	1.83	1.25	95.0	31.7	75.5

对这三种除汞率均作了方差分析, 结果列于表3—5中。

从这些表中可以得出以下结论:

①pH 值对各种除汞率的影响均最显著。pH 值取在 11—12 时, 除汞率相近, 以 11.5 最佳。pH 为 10 时除汞率则显著下降。

②温度的影响也很显著。50℃以下除汞率显著下降。温度越高, 除汞越好。这是因为较高的温度有利于反应的进行和沉淀的凝聚。

③稳流罐对斜管的体积比, 对除汞率(尤其是斜管除汞率)影响显著。当体积比取 0.5/1 时, 除汞率显著提高。

④氯化钠浓度对反应除汞率没有影响, 但对斜管除汞率影响显著。这可能是因为氯化钠浓度对沉淀形成的形态有影响。

⑤斜管角度取 5° 或 60° 没有区别。

⑥除汞率随流量的增加有减小的趋势。

据此并考虑到实际生产条件, 选定工艺条件为: 流量 $10\text{M}^3/\text{M}^2$ 时; 体积比 0.5/1; 温度 70℃; pH 值 11.5; 角度 5° 或 60° 任意; 淡盐水浓度 265—285 克/升不限。

表 3. 实验 I 反应除汞率的方差分析

列 号	A	B	C	D	E	F	G		T=1468.6
因 素	量 流	体积比	温 度	pH值	斜管角度	淡盐浓度	浓 度	误 Δ	μ=91.8
K ₁	375.8	371.5	361.5	373.7	734.4	730.8	736.4		
K ₂	368.5	367.7	373.2	332.0	734.2	737.8	732.2		
K ₃	357.4	354.6	371.2	377.5					
K ₄	366.9	374.8	362.7	385.4					
k ₁	94.0	92.9	90.4	93.4	91.8	91.4	92.0		
k ₂	92.1	91.9	93.3	83.0	91.8	92.2	91.5		
k ₃	89.4	88.7	92.8	94.4					
k ₄	91.7	93.7	90.7	96.4					
k ₁ -μ	2.2	1.1	-1.4	1.6	0	-0.4	0.3		
k ₂ -μ	0.3	0.1	1.5	-8.8	0	0.4	-0.3		
k ₃ -μ	-2.4	-3.1	1.0	2.6					
k ₄ -μ	-0.1	1.9	-1.1	4.6					
S	42.8	57.76	25.68	438.76	0	2.46	1.44	3.90	
f	3	3	3	3	1	1	1	3	
V	14.8	19.25	8.56	146.25	0	2.46	1.44	1.30	
F	11.0	14.8	6.6	113					
显著性*	**	**	*	***					

*显著性标志: ***99%显著

 $F_{0.01}(3,3)=29.46$ $F_{0.01}(1,3)=34.12$

** 95%显著

 $F_{0.05}(3,3)=9.28$ $F_{0.05}(1,3)=10.13$

* 90%显著

 $F_{0.1}(3,3)=5.39$ $F_{0.1}(1,3)=5.54$

(*)75%显著

由此可计算出工程平均为:

$$\begin{aligned}
 \mu_{A_4B_1C_3D_1} &= 83.0 + \left(\frac{317.2}{4} - 83.0 \right) + \left(\frac{353.6}{4} - 83.0 \right) \\
 &\quad + \left(\frac{343.5}{4} - 83.0 \right) + \left(\frac{348.4}{4} - 83.0 \right) \\
 &= 92.6
 \end{aligned}$$

$$\text{变动半径 为 } \delta_{0.25} = \sqrt{5.83 \times \frac{3.28}{1 \times \frac{16}{15}}} = 4.2$$

即在上述工艺条件下, 长期稳定生产预期可以得到 $92.6 \pm 4.2\%$ 的除汞率。

表 4. 实验 I 斜管除汞率的方差分析

列号 因素	A	B	C	D	E	F	G		T=668.5 $\mu=41.8$
	流量	体积比	温度	pH值	角度	淡盐水 浓度		误差	
K ₁	149.9	237.9	153.0	204.9	308.9	278.4	322.8		
K ₂	219.1	209.9	178.9	90.5	359.6	390.1	345.7		
K ₃	169.3	98.1	209.5	201.4					
K ₄	130.2	122.6	127.1*	171.7					
k ₁	37.5	59.5	38.3	51.2	38.6	34.8	40.4		
k ₂	54.8	52.5	44.7	22.6	45.0	48.8	43.2		
k ₃	42.3	24.5	52.4	50.4					
k ₄	32.3	30.7	31.8	42.9					
k ₁ - μ	-4.3	17.7	-3.5	9.4	-3.2	-7.0	-1.4		
k ₂ - μ	13.0	10.7	2.9	-19.2	3.2	7.0	1.4		
k ₃ - μ	0.5	-17.3	10.6	8.6					
k ₄ - μ	-9.5	-11.1	-10.0	1.1					
S	1116	3304	892	2128	83.8	784	31.4	115.2	
f	3	3	3	3	1	1	1	2	
V	338.5	1101.3	297.3	709.3	83.8	784	31.4	57.6	
F	5.87	19.14	5.16	12.3		13.6			
显著性	(*)	**	(*)	*		*			

*此结果偏离较大, 主要因实验中保温情况不佳, 盐水在斜管中流动紊乱。

$$F_{0.05}(3,2)=19.16$$

$$F_{0.1}(3,2)=9.16$$

$$F_{0.25}(3,2)=3.15$$

(2) 实验 II 考查反应时间, 甲醛过量倍数及淡盐水含汞量对除汞率的影响 (表 6)。淡盐水为生产淡盐水加入氯化汞配成要求的含汞量。反应器体积加以改变以改变反应时间。其他条件均采用实验 I 所确定的条件。

实验 II 的结果见表 7, 方差分析见表 8—9;
由表 8~9 可知:

①反应时间对沉降器除汞率的影响显著。5 分钟时, 除汞率下降明显。10~20 分钟, 除汞率变化不大。

②甲醛过量倍数在 2.5 倍~10 倍范围内, 对除汞率没有影响。

③含汞量在 5~20 毫克/升范围内, 出口含汞量随淡盐水含汞量的增加而相应增加, 但除汞率保持不变。

表5. 实验 I 沉降器除汞率的方差分析

列号 因素	A	B	C	D	E	F	G	误差	T=1327.7 $\mu=83.0$
	流量	体积比	温度	pH 值	斜管度	淡盐 水浓度			
K ₁	350.8	353.6	305.3	348.4	653	641.6	660.3		
K ₂	340.1	339.9	336.6	292.2	674.7	686.1	667.4		
K ₃	319.6	311.9	343.5	345.5					
K ₄	317.2	322.3	342.3	341.6					
k ₁	87.7	88.4	76.3	87.1	81.6	80.2	82.5		
k ₂	85.0	85.0	84.2	73.1	84.3	85.7	83.4		
k ₃	79.9	78.0	85.9	86.4					
k ₄	79.3	80.6	85.6	85.4					
k ₁ - μ	4.7	5.4	-6.7	4.1	-1.4	-2.8	-0.5		
k ₂ - μ	2.0	2.0	1.2	-9.9	1.3	2.7	0.4		
k ₃ - μ	-3.1	-5.0	2.9	3.4					
k ₄ - μ	-3.7	-2.4	2.6	2.4					
S	197.56	255.68	246.00	528.56	29.20	121.04	3.28		
f	3	3	3	3	1	1	1		
V	65.85	85.23	82.00	176.19	29.20	121.04	3.28		
F	20.1	26.0	25.0	53.7	8.9☆	53.0			
显著性	(*)	(*)	(*)	*		*			

☆ 此F值比 $F_{0.25}(1,1)$ 稍大,但在表3和表4中,因素E均不显著,故此处按不显著处理。

$F_{0.1}(3,1)=53.6$ $F_{0.1}(1,1)=39.1$
 $F_{0.25}(3,1)=8.20$ $F_{0.25}(1,1)=5.83$

表6. 实验 II 的因素与水平

实验号	列号 因素	A	B	C
		过量醛(倍)	含汞量(mg/L)	反应时间(分)
1		2.5	5	5
2		5	10	10
3		10	20	20

表7. 实验Ⅱ的正交安排与结果 (正交表 $L_9(3^4)$)

实 验 号	列 号 因 素	A	B	C	D	实 验 结 果				
		过量醛	含汞量	反 应 时 间		含汞量 (mg/L)			除汞率 (%)	
						淡盐水	斜入 过 滤	沉 出	反 应	沉降器
1		1	1	1	1	5.95	0.16	0.59	96.6	90.6
2		1	2	2	2	9.00	0.05	0.77	99.5	91.5
3		1	3	3	3	18.4	0.30	1.25	98.3	93.2
4		2	1	2	3	5.95	0.22	0.35	96.3	94.2
5		2	2	3	1	9.00	0.21	0.69	97.7	92.3
6		2	3	1	2	18.4	2.65	2.63	86.0	86.0
7		3	1	3	2	7.35	0.19	0.49	97.6	93.3
8		3	2	1	3	9.00	0.11	0.82	98.8	90.9
9		3	3	2	1	18.4	0.99	1.23	95.1	93.3

表8. 实验Ⅱ反应除汞率的方差分析

列 号 因 素	A	B	C	D	T=865.9 $\mu=96.2$	
	过 量 醛	含 汞 量	反应时间		误 Δ	
K ₁	294.4	290.5	281.4	289.4		
K ₂	280.0	296.0	290.9	283.1		
K ₃	291.5	279.4	293.6	293.4		
k ₁	98.1	96.8	93.8	96.5		
k ₂	93.3	98.7	97.0	94.4		
k ₃	97.2	93.1	97.9	97.8		
k ₁ - μ	1.9	0.6	-2.4	0.3		
k ₂ - μ	-2.9	2.5	0.8	-1.8		
k ₃ - μ	1.0	-3.1	1.7	1.6		
S	39.06	32.66	27.87	17.67	78.20	
f	2	2	2	2	6	
V	19.53				13.07	
F	1.49					
显 著 性						

$$F_{0.25}(2,6)=1.76$$

表9. 实验II 沉降器除汞率的方差分析

列号 因素	A	B	C	D	误差
	过量醛	含汞量	反应时间		
K ₁	274.7	277.5	266.9	275.6	
K ₂	272.5	274.7	279.0	270.8	
K ₃	277.5	272.5	278.8	278.3	
k ₁	91.6	92.5	89.0	91.5	
k ₂	90.8	91.6	93.0	90.3	
k ₃	92.5	90.8	92.9	92.8	
k ₁ -μ	0	0.9	-2.6	-0.1	
k ₂ -μ	-0.8	0	1.4	-1.3	
k ₃ -μ	0.9	-0.8	1.3	1.2	
S	4.35	4.35	31.23	9.42	18.12
f	2	2	2	2	6
V			15.62		3.02
F			5.17		
显著性			*		

$$F_{0.1}(2,6)=3.46$$

表10. 实验III的因素与水平

列号 因素	A	B
	管径(毫米)	管长(米)
1	32	1.0
2	50	1.5

据此, 选定工艺条件为: 甲醛过量 2.5 倍, 反应时间 10 分钟。

(3) 实验 III 考查斜管管长和管径对除汞率的影响(表 10)。实验按实验 I、II 确定的条件进行。淡盐水为生产淡盐水, 含汞量 5 毫克/升左右不作调整。

实验的结果见表 11, 方差分析见表 12~13。

由表 12—13 可知, 管长由 1.5 米缩短至 1 米, 对除汞率影响较小, 而管径增大时除汞

率明显下降。

据此, 选定斜管长度 1 米; 管径 32 毫米。

(4) 实验 IV 为了验证上述三组实验的结果, 并进一步考查流量与除汞率的关系。工艺条件按实验 I~III 所确定的最佳工艺条件进行。流量由 4 米³/米²·时增加至 26 米³/米²·时, 实验结果见图 2。

图 2 显示出, 在选定的最佳工艺条件下, 流量若在 4 米³/米²·时~14 米³/米²·时范围内, 均可得到 92% 左右的除汞率, 与正交设计法计算的结果相符, 证明了上述三组正交实验的可靠性。同时显示出, 减小流量, 尚可使除汞率有所提高。

表11. 实验Ⅲ的正交安排与结果 (正交表 $L_4(2^3)$)

实 验 号	列 号 因 素	A	B	C	实 验 结 果					
		管径	管长		含 汞 量 (mg/L)				除汞率 (%)	
					淡盐水	斜入	斜入过滤	沉出	反应	斜管 沉降器
1		1	1	1	5.13	1.02	0	0.43	100	57.8 91.6
2		1	2	2	5.23	1.13	0.13	0.37	97.4	67.2 93.0
3		2	1	2	5.23	1.75	0.13	0.83	97.4	52.6 84.0
4		2	2	1	5.23	1.87	0.17	0.8	96.8	57.2 84.7

表12. 实验Ⅲ斜管除汞率的方差分析

列 号 因 素	A	B	C	T=234.8 $\mu=58.7$
	管 径	管 长		
K_1	125.0	110.4	115.0	
K_2	109.8	124.4	119.8	
k_1	62.5	55.2	57.5	
k_2	54.9	60.2	59.9	
$k_1 - \mu$	3.8	-3.5	-1.2	
$k_2 - \mu$	-3.8	3.5	1.2	
S	57.76	19.00	5.76	
f	1	1	1	
V	57.76	19.00	5.76	
F	10.0	3.3		
显著性	(*)			

$$F_{0.25}(1,1)=5.83 \quad F_{0.1}(1,1)=39.1$$

至此, 可以确定甲醛还原反应及斜管沉降器操作的最佳条件如下:

- ①甲醛过量倍数2.5倍;
- ②淡盐水pH值11.5, 温度70°C, 氯化钠浓度265~285克/升;
- ③反应时间10分钟;
- ④斜管 $\phi 32 \times 1000$ 毫米, 角度5°或60°;
- ⑤斜管流量(横截面负荷) 4~14米³/米²·时。

表13. 实验Ⅲ沉降器除汞率的方差分析

列号 因素	A	B	C	T=353.3 $\mu=88.3$
	管 径	管 长		
K ₁	184.6	175.6	176.3	
K ₂	168.7	177.7	177.0	
k ₁	92.3	87.8	88.2	
k ₂	84.4	88.9	88.5	
k ₁ - μ	4.0	-0.5	-0.1	
k ₂ - μ	-4.1	0.6	0.2	
S	65.6	1.22	0.1	
f	1	1	1	
V	65.6	1.22	0.1	
F	656	12.2		
显著性	**	(*)		

$$F_{0.05}(1,1)=161 \quad F_{0.01}(1,1)=4052$$

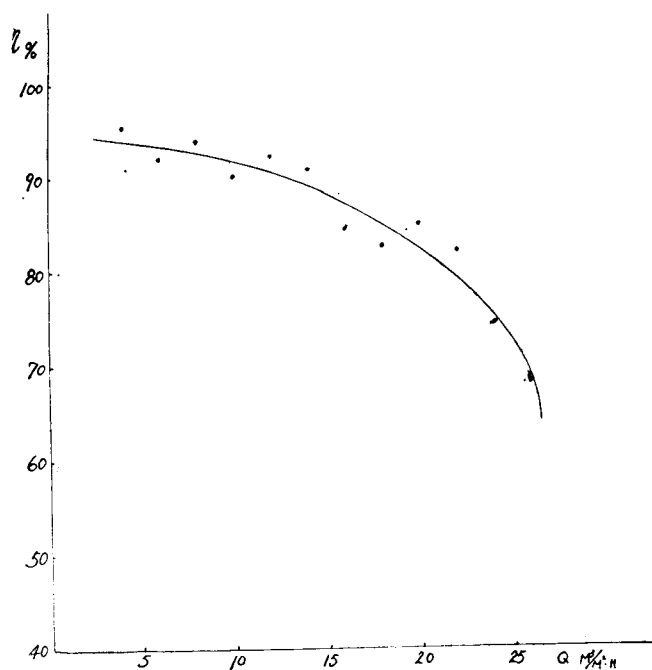


图2 流量与沉降器除汞率的关系

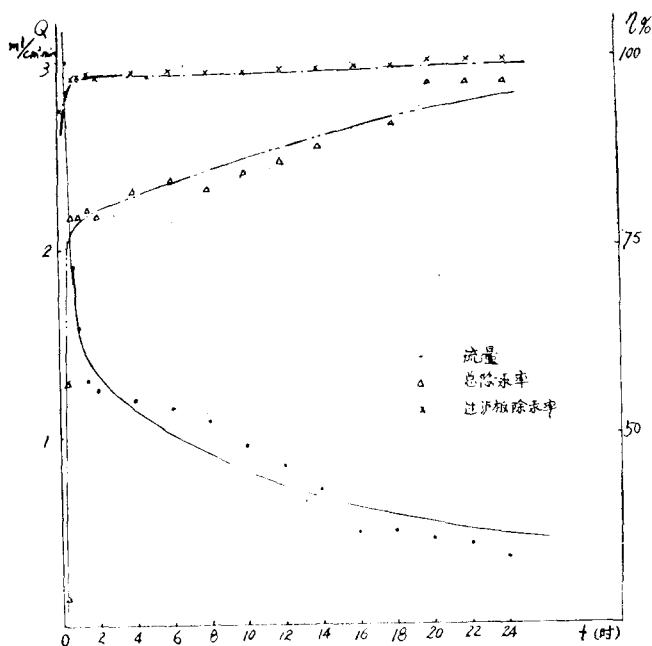


图3 过滤器性能与时间的关系

汞率在前半小时较低，半小时后则稳定在98%以上，并逐步稍有提高。本实验与冰川所的一

五、多孔体过滤器的实验结果

本实验以冰川所的实验⁽¹⁹⁾为依据。过滤器亦由该所提供。

过滤器为 $\phi 100$ 毫米刚玉质多孔体板式过滤器。孔径20~100微米，最大孔径500微米，有效面积78.6厘米²。生产淡盐水按上述最佳条件经斜管沉降器除汞后流经过滤器。压力为0.17公斤/厘米²，即1.5米淡盐水液柱。实验结果见表14及图3。

由表14及图3可以看出，过滤器的流量在最初1小时之内急速下降，此后趋于平稳并缓慢下降。除

表14. 多孔板过滤器的除汞实验

时 间	流量 (ml/min)	滤出含汞 (mg/L)	过滤器除汞率* (%)	总除汞率** (%)
10 分	265	0.45	28.6	93.6
20 分	237	0.28	57.2	96.0
40 分	150	0.13	79.4	98.0
1 小时	125	0.13	79.4	98.0
1.5小时	102	0.125	80.2	98.3
2 小时	98	0.13	79.4	98.0
4 小时	94	0.11	82.6	98.5
6 小时	90	0.10	84.2	98.6
8 小时	85	0.11	82.6	98.5
10小时	75	0.095	85.0	98.5
12小时	66	0.085	86.5	98.7
14小时	56	0.075	88.2	98.9
16小时	38	0.06	90.5	99.2
18小时	38	0.055	91.3	99.2
20小时	35	0.02	96.8	99.8
22小时	33	0.02	96.8	99.8
24小时	27	0.02	96.8	99.8

*对入口含汞量0.63mg/L计算 **对淡盐水含汞量7.1mg/L计算

表15. 多孔体过滤器实验结果对比

实验名称	过滤器型号	有效面积 (cm ²)	实验压力 (m/m盐水柱)	实验时间	起始流量 (ml/cm ² ·min)	最终流量 (ml/cm ² ·min)	平均流量 (ml/cm ² ·min)	入口含汞量 (mg/L)	出口含汞量 (mg/L)	过滤器除汞率 (%)	总除汞率 (%)	累计处理量 (升)	汞沉积量 (mg/cm ²)
本实验	板式	78.6	1500	10小时	3.37	0.96	1.28	0.63	0.13	79.4	98.0	60.5	0.39
				24小时	3.37	0.34	0.87	0.63	0.10	84.2	98.6	98.4	0.68
冰川所 ₃ 实验	板式	78.6	509—888	55分	3.76	0.92	1.51	6.50	0.12	98.2		6.5	0.53

组实验结果的对比见表15。

由表15可知, 由于本实验中入口含汞量大致相当于冰川所实验中入口含汞量的 $1/10$, 使过滤器的使用周期由约 1 小时延长到10小时左右。累计处理量也增大了10倍。而此时在过滤板上的汞沉积量大致相近。

六、含甲醛盐水对电解的影响

甲醛的最终氧化产物为二氧化碳, 应当对电解过程没有影响。为慎重起见, 在生产电解槽上进行了含甲醛盐水电解的实验。证明对氯中含氢确无影响。实验结果见表16。

表16. 含甲醛盐水对单槽含氢的影响

测定时间	运行电流 (A)	甲醛含量 (mg/L盐水)	过量倍数 *	氯气纯度 (%)	氯中含氢 (%)
14/7 14:30	18500	0	0	98.2	0.47
14:40	18500	3.5	10	98.2	0.47
14:50	18500	3.5	10	98.2	0.47
15:00	18500	3.5	10	98.0	0.47
15:10	18500	14	40	98.0	0.47
15:20	18500	14	40	98.2	0.53
15:30	18500	14	40	98.7	0.47
15:40	17500	35	100	96.0	0.53
15:50	17500	35	100	97.0	0.53
16:00	17500	35	100	97.6	0.47
15/7 9:30	31500	0	0	98.8	0.93
9:30	31500	35	100	98.5	0.93
9:45	31500	35	100	98.5	0.87
9:55	31500	35	100	98.6	1.0
10:05	31500	35	100	98.6	0.93
10:15	31500	35	100	98.3	0.93

*过量倍数按淡盐水含氯 1 mg/L, 含汞 5 mg/L 计算。

七、沉 淀 处 理

沉淀处理, 系参考锦西化工厂处理盐泥的办法⁽²¹⁾, 用碱性次氯酸钠萃取, 汞氧化成汞离子并与氯离子络合而被萃取至溶液中。过滤后, 清液送回电解槽闭路循环, 沉淀为少量氢氧化铁及石墨粉粒, 洗涤后弃去。

取200毫升沉淀浆液, 加碱性次氯酸钠溶液(游离氯含量 15.5克/升、pH 为 11) 50 毫升, 在50~60℃下搅拌反应半小时。冷却后稀释至1000毫升。取清液分析, 含汞量为285毫克/升。沉淀经洗涤后加100毫升浓硝酸溶解, 加热至沸, 冷却后稀释至500毫升。取清液分析,