

汪大翠 徐新华 宋爽 编

工业废水中
专项污染物
处理手册



化学工业出版社

工业废水中专项污染物 处理手册

汪大鞏 徐新华 宋 爽 编

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

工业废水中专项污染物处理手册/汪大翠,徐新华,宋爽编. —北京:化学工业出版社,2000.5
ISBN 7-5025-2865-2

I. I… II. ①汪… ②徐… ③宋… III. 工业废水-废水处理-手册 IV. X703-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 07162 号

**工业废水中专项污染物
处理手册**

汪大翠 徐新华 宋爽 编
责任编辑:管德存 陈丽
责任校对:陈静
封面设计:蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市燕山印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 24 字数 571 千字
2000 年 5 月第 1 版 2000 年 5 月北京第 1 次印刷
印数:1—5000

ISBN 7-5025-2865-2/X·52

定 价:50.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

环境工程的教科书和专著大多数以介绍单元操作的形式依次阐述各种操作过程的处理技术，或以行业废水、废水种类的形式介绍各种废水的处理技术。其侧重点往往在于理论上的分析和计算。但实际工程中，往往会碰到某种污染物，不知道用何种方法处理。而本书的独特之处就是以废水中的污染物为阐述对象，且侧重于工业废水处理的实用性；本书同时引入了国内外废水处理的最新技术，如高级氧化技术、膜技术等；目前工业废水排放中受重视的污染物指标主要有 COD_{Cr} 、 BOD_5 、色度、pH、SS、氨氮，但随着国家环保制度的进一步完善，其他污染物指标，如总N、P及重金属的排放等将受到严格控制，所以对于这类污染物的处理急需一本比较实用的参考手册。

本书共分32章，每章针对一类或一种污染物物质。覆盖面广，几乎涉及工业废水中所有的污染物。每章都较详细地介绍了该污染物的工业来源、典型废水浓度、可采用的主要处理技术、各技术间的比较、各种处理装置的投资费、运行费以及费用比较等。每章结束时都有一段简要的总结并附有大量的参考文献。本书另一特点是提供了较为系统的工业应用处理数据及经济分析。

本书可供给水排水专业、水处理专业的有关工程技术人员参考，也适宜于大专院校环境类专业的教材和教学参考书。对从事环境研究和管理的专业人员也不失为一本有价值的参考书。

按照工程上习惯，本书使用了一部分非法定计量单位，其与SI单位换算关系如下：

$$1\text{in}=0.0254\text{m}, 1\text{ft}=0.3048\text{m}, 1\text{gal}=3.78541\text{dm}^3, 1\text{lb}=0.45359237\text{kg}.$$

参加本书编写的有浙江大学汪大翬（第2、6、12、15、16、19、22、24、30、31、32章），徐新华（第1、3、4、5、7、8、9、10、11、13、14、17章），宋爽（第18、20、21、23、25、26、27、28、29章）。全书由汪大翬审阅。

因编写人员学术水平和实践经验所限，书中缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

2000.4

内 容 提 要

本书系统介绍了废水中各类(种)污染物的处理技术。其显著的特点是提供了大量工业规模处理装置的技术经济数据,具有极强的应用性。覆盖面广,几乎涉及工业废水中所有的污染物。每章末均附有大量参考文献,有助于读者在该领域作纵深了解。

本书可供给水排水专业、水处理专业的有关工程技术人员参考,也适宜于大专院校环境类专业的教材和教学参考书。对从事环境研究和管理的专业人员也不失为一本有价值的参考书。

目 录

第一章	汞与有机汞	1
第二章	镉	14
第三章	六价铬	28
第四章	三价铬	45
第五章	铅	54
第六章	砷	66
第七章	镍	79
第八章	苯并芘	90
第九章	铍	98
第十章	银	101
第十一章	放射性同位素	108
第十二章	pH 控制	117
第十三章	色度	125
第十四章	总溶解固体	142
第十五章	油和脂	154
第十六章	酚	175
第十七章	氰化物	192
第十八章	硫化物	206
第十九章	有机氮和氨氮	210
第二十章	氟化物	226
第二十一章	有机磷和磷酸盐	236
第二十二章	硝酸盐氮和亚硝酸盐氮	247
第二十三章	有机氯	255
第二十四章	钡	257
第二十五章	铜	264
第二十六章	锌	282
第二十七章	铁	295
第二十八章	锰	308
第二十九章	铝	315
第三十章	有毒有机物	323
第三十一章	硒	358
第三十二章	致病微生物	364
附录		369

第一章 汞与有机汞

一、概 述

汞又称水银，是一种银白色的液体金属，也是常温下唯一成液态状的金属；相对密度为13.546，在常温下即可蒸发。水银蒸气无色、无味，比空气重7倍。对多孔性物质，如布、木材、建筑材料有浸渗性，常聚集于这些物质的空隙中。空气中水银蒸气的浓度与其蒸发表面积成正比；在生产中，如水银落于地面、桌面和墙角，形成许多小的水银滴时，由于这些水银滴的总面积大，空气中水银蒸气的浓度也随之升高，因而引起中毒的可能性也大。国家规定水银在车间空气中的最大容许浓度为 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。

汞及其化合物都是有毒物质。含汞达 $0.01\sim 0.02\text{mg}/\text{L}$ 的水能使鱼中毒；达 $0.03\text{mg}/\text{L}$ 能使水生虫类中毒；人饮用2L含汞 $50\text{mg}/\text{L}$ 的水会中毒致死。汞常以灰尘及蒸气的形态存在于空气中，可以通过呼吸道、皮肤、消化道侵入人体；汞的毒性是累积的，其中无机汞主要积聚于肾、肝、脾、肠和心脏中，少量的汞积聚于脑髓、皮肤和人体的其他部分。在一般情况下多为慢性中毒；汞主要影响人的神经中枢系统，会发生齿龈炎，苦涩的味觉、腹泻、心神不定、颤抖等症状。毒性最大的是汞的烷基化合物（甲基汞、二甲基汞等，有机汞的一种），它被人体吸收后，大部分积聚于脑髓中，其中毒症状开始是疲乏、头昏、易怒、随后发生颤抖、手脚麻痹、吞咽困难、耳聋、视力模糊、肌肉运动失调、严重者会情绪紊乱，语言不清，甚至导致死亡。

由于汞具有一些特殊的物理、化学性能，所以广泛应用在氯碱，制浆造纸、炸药、农药、电器、电子、仪表、制药、有机合成、油漆、毛皮加工等工业部门。

汞主要消耗在氯碱工业上，用于Downs、DeNora或其他类似的电解池中^[1~6]，其次是用于电力电子工业^[2,3,5]。此外，炸药制造业、杀虫剂和防腐剂生产及照相业也要使用汞^[1,2,4~6]。在化工和石油化学工业中，汞被用作塑料生产以及加氢、脱氢、磺化、氧化、氯化 and 酸解等反应的催化剂^[1,4]。

在涂料、药物及化妆品工业中，汞化合物可用作防腐剂、抗污剂或防霉剂^[1,2,4]。据报道一家水基涂料厂废水中含汞量^[7]为 $300\mu\text{g}/\text{L}$ 。纸浆及纸张生产中用汞制剂作为杀菌剂、除泥剂和杀虫剂^[1,2,4]，但近期已不再使用这种方法^[2]。其他的汞污染源有：种子防腐剂研究室、医院实验室、机械密封剂生产、温度剂和压力计制造、以及胶卷生产与冲印等^[1,4]。

关于工业废水中汞含量的数据并不多。据报道乙醛生产废水中含汞 $20\text{mg}/\text{L}$ ，未经处理的混合废水中含汞 $18\text{mg}/\text{L}$ ^[8]。表1-1汇总了各种废水的含汞量。

表 1-1 工业废水中汞的浓度

废水来源	汞含量/ $(\mu\text{g}/\text{L})$	参考文献	废水来源	汞含量/ $(\mu\text{g}/\text{L})$	参考文献
造纸厂	20~34	9	氯碱厂	4600~5100	10
化肥厂	0.26~40	9		1400~2800	5
冶炼厂	20~40	9		3000~8000	11
氯碱厂	80~2000	9		300~6000	12

续表

废水来源	汞含量/($\mu\text{g/L}$)	参考文献	废水来源	汞含量/($\mu\text{g/L}$)	参考文献
氯碱厂	21500	13	纺织印染废水	15000	17
水基涂料	300	7	纺织厂废水	11	18
涂料和油墨制造	0~120000	14	旧电池回收	0.66 (总汞)	19
乙醛生产	20000	8		<0.20 (溶解汞)	
荧光灯生产	2	15	橡胶加工	0~720	14
粉煤灰水池出水	2~3	16			

据报道,商业漂白剂可能含有 0.2mg/L 的汞^[9]。氯碱工业的主要产品苛性碱,也可能含有高浓度汞(详见表 1-2)。

表 1-2 氯碱厂产品苛性碱中汞的含量

汞含量/(mg/L)	参考文献	汞含量/(mg/L)	参考文献
0.07~18.8	9	7.0~42.0	21
125~150	20		

二、处理技术

废水中的汞,一般以化合物形式存在,分为有机汞和无机汞两大类。从废水中除去有机汞的方法还处于研究阶段,而除去无机汞的方法很多。

多种类型的汞处理技术已见报道。大部分文献中的处理数据是实验室或中试研究的结果。每种处理技术的效果和经济性与多种因素有关,如汞的化学性质、初始汞浓度、废水中共存的其他成分,以及要达到的汞去除率等。常用的处理技术有硫化物沉淀法、离子交换法、吸附混凝法以及还原过滤法、活性炭吸附法、微生物浓集法、羊毛吸收法等。氢氧化汞沉淀法的效果并不理想,因为在 $\text{pH}=3.5\sim 11.5$ 范围内溶液中汞的浓度仍超过 75mg/L ^[22]。

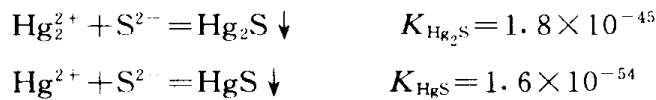
1. 沉淀法

含汞废水中加入硫化钠处理,由于 Hg^{2+} 与 S^{2-} 有强烈的亲合力,能生成溶度积小的硫化汞而从溶液中除去。所以硫化物沉淀法是报道中最多种的一种沉淀处理法。沉淀法可与絮凝、重力沉降、过滤或溶气浮选等分离过程相结合^[9]。这些后续操作可增加硫化汞沉淀的去除效果,但并不能提高溶解汞本身的沉淀效率。表 1-3 列出了硫化汞沉淀法的各种处理数据。当初始汞

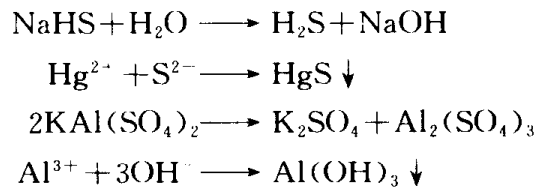
表 1-3 硫化物沉淀法处理汞的结果

化学药剂	汞浓度/($\mu\text{g/L}$)		pH	附加步骤	参考文献
	原 始	终 值			
Na_2S	—	<3	—	真空过滤	23
	300~6000	10~125	—	加压过滤	23
	1000~50000	10	—	絮凝+活性炭	24
NaHS	131500	20	3.0	过滤	25
MgS	5000~10000	10~50	10~11	—	26
硫化物	300~6000	10~125 (平均 50)	5.1~8.2	过滤	12
	—	<1000	<9	—	27
	—	100~300	—	—	28
	—	100	—	无	29
	—	10~20	—	活性炭	

浓度较高时,硫化物沉淀法可达到 99.9% 以上的去除率。但即使经过滤或活性炭深度处理,汞的最低出水浓度也有 10~20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。在不增加硫化物用量前提下,在中性 pH 范围内沉淀效果最佳,当 $\text{pH} > 9$ 时沉淀效率急剧降低^[12]。除了不能把含汞量降至 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下的缺点外,该法还存在其他不足之处:(1) 在硫化物过量较多时会形成可溶性汞硫络合物;(2) 硫化物过量程度的监测较困难;(3) 处理后出水的残余硫会产生污染问题^[12]。硫化物沉淀法反应式及溶度积如下:



有的工厂用硫氢化钠、明矾二步处理含汞量为 25mg/L 的废水,处理后排出水含汞量可降至 0.006~0.05mg/L。其方法原理为:



由于产生共沉淀,故加入明矾可提高沉降效率。

硫化物沉淀法是美国等国家的许多氯碱厂控制汞污染的标准方法。据报道,设计和管理良好的处理系统,汞的去除率可达 95%~99.9%^[12,30]。用硫化钠处理氯碱工业废水后汞排出量为 65 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[30]。一家废水流量为 100gal/min 的氯碱工厂,采用硫化钠沉淀及硅藻土过滤的方法去除汞,其运行费用为 0.5 \$/kgal (1975 年),投资费用为 959.33 \$/(kgal·d) (1973 年)^[12]。硫化物沉淀法处理所引起的环境问题是富汞沉淀污泥的不断积累,这种污泥或者以环境可被接受的方式处置,或者进一步用以回收汞^[31]。

2. 离子交换法

大孔巯基离子交换剂对含汞废水处理有很好的效果。树脂上的巯基对汞离子有很强的吸附能力,吸附在树脂上的汞,可用浓盐酸洗脱,定量回收。含汞废水经过处理后排出水含汞量可降至 0.05mg/L 以下。此外,采用选择吸附汞的螯合树脂处理含汞废水也正在推广应用,并取得一定效果。

在大部分无机汞的离子交换处理技术中,首先需加入氯气或次氯酸盐(氧化金属汞)或氯化物,以形成带负电荷的汞氯络合物,然后用阴离子交换树脂脱除。离子交换法主要用于处理背景氯化物含量较高的氯碱厂废水。一些处理数据表明^[12,32],先经初步处理再用离子交换法进行二级处理所得到的离子交换效果最佳(见表 1-4)。有人曾提议沉淀法处理后的废水也可用离子交换法进行深度处理^[12]。

表 1-4 离子交换法处理汞的结果

树脂类型	汞形态	pH	汞含量/($\mu\text{g}/\text{L}$)		附加步骤	参考文献
			初始	终值		
Mtylon-T	无机	5~6	5000~25000	1	--	33
Lewatit	无机	--	--	15	--	34
阴离子 ⁽¹⁾	无机	7	850	2.5	--	35
大网络 ⁽¹⁾	无机	--	10000	<10	--	36
阴离子 ⁽¹⁾	无机	--	470	30	--	37
Osaka IE ⁽¹⁾	无机	酸性	3000~10000	100~150	预过滤	32

续表

树脂类型	汞形态	pH	汞含量/($\mu\text{g/L}$)		附加步骤	参考文献
			初始	终 值		
Osaka MR ⁽¹⁾	无机	—	100~150	2~5	Osaka IE 树脂	32
Imac-TMR	无机	3	—	5	碳预过滤	38
阴离子 ⁽¹⁾	无机	5~7	—	100	—	28
Activex	无机	—	70	<5	—	39
Ajinomoto	无机	1.5	60	5	—	12
		6.0	87	3	—	
		11.0	1800	990	—	
Billingsfors-Langed Q13	无机	6.5	35	1	—	12
		—	2000~5000	10~20	吸附过滤	29

(1) 以汞氯络合物 HgCl_4^{2-} 形式去除汞。

当废水中氯化物浓度不高时, 采用阳离子交换树脂是有效的。有关汞的阳离子交换性能的信息很少, 据报道 Amberlite IR—120 和 Dowex—50W—X8 两种树脂的处理效果较好^[40]。含巯基 (R—SH) 的树脂如聚硫苯乙烯对汞离子的吸附有很高的选择性^[40]。硫羟树脂 (AKZO Chemie, Holland) 在欧洲被广泛应用于汞正离子的去除^[41]。其他高亲合力的阳离子树脂有异硫脲树脂 (Ionac Chemical Co. & Ayalon, Israel) 和甲氨酸酯型树脂 (Nippon Soda, Japan)。据报道异硫脲树脂对无机汞和甲基汞都有效, 而甲氨酸酯型树脂对汞有极高的亲合力和选择性^[41]。

不管是用来去除汞氯络合物的阴离子树脂, 还是用来去除汞离子的阳离子树脂, 它们处理无机汞的最低出水浓度为 $1\sim 5\mu\text{g/L}$ 。在中性或微酸性 pH 时采用二级处理可获得最有效的结果。

文献中的数据大部分是有关无机汞的处理, 而有关有机汞处理的信息则相对较少。据报道采用 Dowex A—1 螯合树脂^[42]和 Ionac SRXL 树脂成功地处理了醋酸甲基汞废水^[43]。其中 Ionac SRXL 树脂目前市场上已无销售, 取代它的是性能相近的 Srafion NM-RR 树脂^[43]。

用 Osaka 离子交换技术处理日产氯气 300~600t 的氯碱厂含汞废水 (见表 1-4) 的费用为 40~57.5 万美元 (1971 年), 其中包括排污许可费。根据这些数据推测处理规模为 $1.8\times 10^4\sim 3.2\times 10^5\text{gal/d}$ 的装置的投资费为 $1.8\sim 2.2\times 10^4\text{\$/ (kgal}\cdot\text{d)}$, 运行费为 $1.00\text{\$/kgal}$ 。这里的费用分析不包括回收汞所需的贷款^[44]。

某瑞士公司 (Aktiebolaget Billingsfors—Langed) 开发了一种原理与 Osaka 技术相似的离子交换系统^[45,46]。其强碱性的一级离子交换树脂可再生, 而二级处理树脂则无法再生。汞以汞氯络合阴离子的形式被去除, 故含亚汞离子和有机汞的废水需作预处理。据报道废水处理量为 $4\times 10^4\text{gal/d}$ 的单元, 其投资费为 $1500\text{\$/ (kgal}\cdot\text{d)}$ (1971 年)。该技术的处理水平与 Osaka 的相似, 自 1969 年起这种技术已工业化。

用离子交换纤维净化含汞废水的优点是: (1) 处理水质高、处理后可使汞含量达 0.005mg/L 以下; (2) 设备简单, 离子交换纤维、表面积很大, 可达 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。吸收汞的速度快, 一般 20min 就可平衡 (一般离子交换树脂需要几小时到十几小时), 缩小了设备体积; (3) 没有二次污染, 离子交换纤维吸汞饱和后, 可以用酸液再生, 再生液浓度比原来废水要浓 100 倍以上, 便于集中处理和利用, 纤维老化后, 可以烧掉纤维, 回收汞盐。

3. 混凝法

据报道用混凝法已对多种废水进行了脱汞处理,所用的混凝剂包括硫酸铝(明矾)、铁盐及石灰。用该法处理无机汞和有机汞都已取得一定的成功。在混凝法除汞的研究中,先在生活污水中加入 $50\sim 60\mu\text{g/L}$ 的无机汞,然后用铁盐或明矾凝聚并过滤,两种方法都可使含汞量降低 $94\%\sim 98\%$ ^[47]。用石灰混凝剂处理 $500\mu\text{g/L}$ 的高浓度含汞废水,过滤后汞的去除率为 70% 。

某工厂中试比较了明矾和铁盐对无机汞和甲基汞的处理效果,结果表明铁盐能有效地除去无机汞,而铁盐和明矾都不能有效地除去甲基汞^[48]。另一项研究也报道了类似的结果,此外还发现即使混凝剂用量增加到 $100\sim 150\text{mg/L}$,也不能改善汞的去除效果^[49]。表1-5简列了混凝法的处理数据。明矾处理后汞的出水浓度为 $1.5\sim 102\mu\text{g/L}$,铁盐处理后则为 $0.5\sim 12.8\mu\text{g/L}$ 。但当初始汞浓度较低时,明矾和铁盐的混凝处理效果相似,此时汞的出水浓度较低,为 $0.5\sim 5.0\mu\text{g/L}$ 。

表 1-5 混凝法处理汞的结果

混 凝 剂	用 量 mg/L	pH	汞含量/($\mu\text{g/L}$)		附 加 步 骤	参 考 文 献
			初 始	终 值		
明矾	1000	3	11300	102	过滤	50
	100	—	90	11	—	51
	100	—	— ^①	10	—	51
	21~41	6.7~7.2	5.9~8.0	5.3~7.4	过滤	39
	—	7.0	50	26.5	过滤	48
	220	6.4	60	3.6	过滤	47
	20~30	—	3~8	1.5~6.4	—	49
	20~30	—	3~16 ^①	2.3~21.3	—	49
铁盐	34~72	6.9~7.4	4.0~5.0	2.5~2.5	过滤	39
	—	8.0	50	3.5	过滤	48
	40	6.2	50	1.0	过滤	47
	20~30	—	1~17	0.5~6.8	—	49
	20~30	—	2~17 ^①	1.2~12.8	—	49
石灰	415	11.5	500	150	过滤	47
	—	8.3	0.66	<0.2	—	19

① 有机汞含量。

用明矾处理含汞废水的优点是节省费用,相当于硫化钠法的 $1/3$,操作简单,沉降速度快,含汞废水中含汞量经处理后可下降至 $0.02\sim 0.03\text{mg/L}$,但此法对浓度较高,水质较清的含汞废水,其效果不如硫化钠法。

4. 活性炭法

活性炭法能有效地吸附废水中的汞,我国有些工厂已采用此法处理含汞废水,但该方法只适用于处理低浓度的含汞废水。废水含汞浓度高时,可先进行一级处理,降低废水中汞浓度后再用活性炭吸附。将含汞量 $1\sim 2\text{mg/L}$ 以下的废水通过活性炭滤塔,排出水含汞量可下降至 $0.01\sim 0.05\text{mg/L}$ 。回收汞后活性炭可再生并重复使用。

日本某生产蒽醌染料工厂的废水中含汞量为 $50\sim 60\text{mg/L}$,先加入石灰水搅拌、沉淀反应,在沉淀槽中分离成沉淀和清液,通过石灰沉淀法可以除去 96% 左右的汞,清液中的含汞量降至 $1\sim 3\text{mg/L}$,再将清液送入粒状活性炭槽,吸附后废水中含汞量可以降至 $0.1\sim$

0.01mg/L, 废水最后流入综合废水处理场, 再稀释 10~20 倍后放掉。

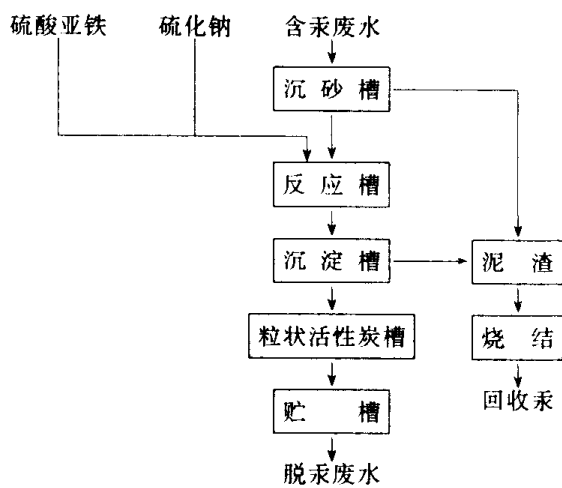


图 1-1 工艺流程

日本某电解工厂的废水含汞量为 5~10mg/L。该厂先用化学沉淀法处理, 通过加入硫酸亚铁和硫化钠起化学反应, 在沉淀槽中分离成沉淀和上清液, 通过沉淀法先除去约 90% 左右的汞, 上清液中含汞量降至 0.1~1mg/L, 然后再将上清液送入粒状活性炭槽, 吸附后废水汞含量降至 0.01~0.05mg/L。废水最后流到综合废水处理场, 稀释至 10~20 倍后放掉, 具体工艺流程见图 1-1。

活性炭的处理效果与若干因素有关, 其中包括汞的初始形态和浓度、活性炭的用量和种类、pH 控制值以及活性炭与含汞废水的接触

时间等。增大活性炭用量以及增加接触时间都可以提高无机汞和有机汞的去除率^[49]。活性炭对有机汞的脱除作用比对无机汞更为有效。

从表 1-6 的数据可见, 活性炭对高浓度含汞废水具有较高的去除率 (85%~99%); 对低浓度汞的去除率虽然并不高, 但出水中汞含量最低。因此, 活性炭处理初始汞浓度小于 1 $\mu\text{g/L}$ 的废水, 去除率虽低于 70%, 但出水浓度可达 0.25 $\mu\text{g/L}$ 以下。而同样处理初始汞浓度为 10~100 μg 的废水, 汞去除率虽达 90% 以上, 但出水浓度最高达到 20 $\mu\text{g/L}$ 。有证据表明当 pH 值减低至 2~4 时, 汞去除率将有所升高^[54,55]。另一项研究中也观察到这种 pH 效应, 在含汞 10 $\mu\text{g/L}$ 的废水中加入 100mg/L 的粉状活性炭, 当 pH 值从 9 降为 7 时, 去除率从 50% 升至 80%^[56]。

表 1-6 活性炭法处理汞的结果

汞含量/ $(\mu\text{g/L})$		附加步骤	参考文献	汞含量/ $(\mu\text{g/L})$		附加步骤	参考文献
初 始	终 值			初 始	终 值		
—	<100	预沉降	52	100	10~20	沉淀法	29
12~46	<0.5	—	—	60~87	4.5~6.0	—	12
5.8	0.9	铁盐混凝	48	0.40~0.81	0.13~0.19	投加聚合物	53
9.3	1.6	明矾混凝	39	0.5	0.21	投加聚合物	53
—	0.8	—	49	150	40	加石灰至	47
—	0.2	—	49	—	—	pH11.5	—

据报道用二硫化碳溶液预处理活性炭可以大幅度提高去除汞的能力^[54]。实验室研究表明二硫化碳浸润过的活性炭可将废水含汞量由初始的 10 $\mu\text{g/L}$ 降至 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。当 pH=10 时, 二硫化碳体系的处理效果最佳, 当 pH=4 时处理效果较差^[54]。

5. 还原法

无机汞离子经还原可转变为金属汞, 然后通过过滤或其他技术进行固体分离。还原剂种类很多, 包括铁、铋、锡、镁、铜、锰、铝、铅、锌、胍、氯化亚锡和硼氢化钠。有关这些还原方法的处理数据见表 1-7。虽然文献中关于还原法的讨论很多, 但实际处理数据却极少。还原法的主要优点是汞能以金属单质的形式回收。但表 1-7 中的数据说明还原法难以有效地将汞浓度降到 100 $\mu\text{g/L}$ 以下, 因此经还原处理的出水还必须采用本章所论述的其他某种更为

有效的方法来进行二级处理。

表 1-7 还原法处理汞的结果

还原剂	汞含量/($\mu\text{g/L}$)		pH	参考文献	还原剂	汞含量/($\mu\text{g/L}$)		pH	参考文献
	初 始	终 值				初 始	终 值		
锌	5000~10000	5~10	—	57	氯化亚锡	2800	500	—	12
	1800	140	11.5	12	硼氢化钠	10000	220	—	12
	12500	830	10.0			4000	420	—	
	12500	750	6.0			26000	820	—	
	12500	470	2.5			4700	200	—	58
	—	600	—	29		—	<10	0~11	28

铁和锌较好,因其价格低,溶液中损失少,反应速度较高。用铁时,pH值应适当,碱性大了会生成氧化铁和氢氧化铁沉淀,pH=6~9时,汞回收量最多,pH值低于5时,发生氢气,减少了有效面积;用锌时,pH=9~11为最好,在微碱性或酸性溶液中,锌易于取代汞,用此法,可使含汞1~500mg/L,pH=2~11的废水经处理后收到良好效果。

被称为 Ventron 法的一种实用商业脱汞技术是以硼氢化钠还原反应为基础的^[46,47]。据称此法可把出水汞浓度降至 $10\mu\text{g/L}$ 。一座处理量为 $1.5 \times 10^4 \text{ gal/d}$ 的废水处理厂已在新泽西州 Wood Ridge 的一家汞化学品厂投入运行。其投资费为 $667 \text{ \$/ (kgal} \cdot \text{d)}$ (1971年),运行费为 $6.7 \sim 26.7 \text{ \$/kgal}$ ^[46]。该处理厂每天可回收汞1~4lb,回收所需费用为 $1.00 \text{ \$/lb}$ 。

铁粉还原法是酸性介质中,铁粉与无机汞离子起氧化-还原反应而释放出汞,经过滤后除去。用一步法处理酸度为3%~5%、含汞量为450~600mg/L的废水时,用对应于废水质量2%的铁粉处理后,含汞量可降到 $0.5 \sim 5.0 \text{ mg/L}$ 。去除率在90%以上。二步法可将含汞量降到 0.05 mg/L 。大约40kg铁粉,可去除1kg汞。

锌粉还原法用于处理较高pH值(9~11)的含汞废水效果最好。用2mm粒径锌粒填充10cm厚的还原滤床,含汞废水通过滤床过滤13s,便可使废水净化到含汞 $200\mu\text{g/L}$,而在110s内可净化到含汞 $5\mu\text{g/L}$ 。

铝粉接触法适用于处理含汞单一的废水。当铝粉为汞离子接触时,汞即离析而和铝生成铝汞齐,附着于铝粉表面再将此铝粉加热分解,即可得汞。铝粉添加量越多,除汞效率越高,添加铝粉4%,除汞率为99.6%,添加铝粉8%,除汞率可达99.8%,采用填料过滤法比投加铝粉较好。这种处理方法能使含汞废水达到排放标准。

6. 过滤法

过滤法是采用镁的有机物、玻璃柱、铁屑等作滤料,通过过滤去除废水中汞的含量,脱汞效率在80%~90%之间。采用含镁的无机矿物为过滤介质,含汞废水按 $120 \sim 200 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 的流速通过38cm厚的滤垫一次,脱汞率达83%。含氯化汞 2 mg/L 的废水通过内装玻璃珠(或砂砾)的玻璃柱,可除去90%的氯化汞。含汞废水通过车屑填充层的表面,离解出的铁离子使汞析出沉淀,但必须维持铁屑填充层的表面终始是新的,不能变为氧化铁,其缺点是需要酸洗表面层。

7. 羊毛吸收法

羊毛是一种蛋白质,构成蛋白质的氨基酸中含有胱氨酸,它与二硫化物结合使羊毛分子交联,但这种结合可通过还原反应,加水分解、酶等作用被切断成巯基,而汞等重金属容易

和巯基反应，因此持有巯基的改性羊毛能够捕集重金属。羊毛经加水分解亦能生成巯基，实验证明加水分解的羊毛对汞的捕集能力与还原羊毛相同，加水分解反应会引起羊毛蛋白质主链的分解。用 0.5% 稀苛性钠水溶液使羊毛屑脱脂，再和二硫化碳一起加热，通过反应使羊毛侧链和分子末端具有二硫代氨基甲酸及其盐类的基团，这种改性羊毛对微量汞有很好的捕集能力，目前必需研究出吸附了汞的羊毛的后处理方法。

8. 微生物浓集法

微生物浓集法是采用一种从土壤中分离出来耐汞菌，吸收废水中的汞，然后在一定条件下培养，使汞再由菌体放至空气中，此法正处于实验阶段。日本曾以发酵研究所为中心进行研究，在含汞 15mg/L 的废水中加入一定浓度的耐汞菌，在温度为 30°C 情况下放置半小时，耐汞菌吸收 90% 的汞，再由活性炭吸收。这样的操作即使重复 3 次，耐汞菌仍具有高效除汞能力。

9. 其他方法

虽然有关处理效果的数据报道不多，但科技文献中介绍了处理含汞废水的其他许多方法。其中包括：高分子量胺溶剂萃取法^[23,59,60]，硅合金还原法^[61]，不溶性淀粉黄原酸酯阳离子聚合物除汞法^[62,63]，球形橡胶^[64]或羊毛^[65]巯基吸附法，以及其他各种专利方法^[29]。虽然其中有几种似乎可行（见表 1-8），但它们都还处于试验阶段，绝大部分还未经受中试或工业应用的检验。

表 1-8 含汞废水的其他处理方法

处 理 方 法	汞含量/($\mu\text{g/L}$)		备 注	参 考 文 献
	进 水	出 水		
高分子量胺萃取	—	—	99.9% 去除	59, 60
硅合金	9000	0.8~2.6	镁铁硅合金	61
	99000	3.6~75.6	CaSi ₂ 合金	
淀粉黄原酸酯阳离子聚合物	100000	3.8	pH7.0	62, 63
球形硫化橡胶	1800~11000	10	170 床	64
聚氮丙啶浸润的羊毛	1100	20	—	65
阳离子聚合物混凝	—	2.5~15	—	29
Terraneers 公司专利	—	10	—	29

三、无机汞的甲基化

1962 年才被确认水俣病的致病物质为甲基汞，以此作为契机，瑞典等国进行了环境汞污染的详细调查。然而实际上排出到环境中的汞化合物，并不是可致水俣病的甲基汞，主要是无机汞或苯基汞。因此，人们想到：在排到环境中以后，是否有些机制使汞甲基化呢？

在自然界里汞的生物转化现象早就为人所知。但机理阐明得最晚的就是这个甲基化反应。与微生物有关的汞甲基化已有了包括酶在内的许多微生物株的报告。动物的肠内细菌丛也具有使无机汞离子甲基化的能力，这是用人及大鼠的肠内容物实验得到证明的。另外，由于肠内细菌引起的甲基化影响到大鼠的甲基汞水平的情况，也为外科所作肠的“盲环”事例所证明，因而，目前既使有了在动物体内投与无机汞后体内的甲基汞水平上升的报道，但要判断是不是与肠内细菌有关或是否在动物脏器内生成甲基汞还十分困难。由微生物引起的汞甲基化见表 1-9。

表 1-9 由微生物引起的汞甲基化

微生物	培植土中 HgCl ₂ 浓度 μg/L.	培养时间 d	甲基汞生成量/(μg/L.)	微生物	培植土中 HgCl ₂ 浓度 μg/L.	培养时间 d	甲基汞生成量/(μg/L.)
匙形梭状芽孢杆菌	10	5	35000	荧光假单胞菌	5	7	340
产气定氮菌	20	7	290	融合神经孢子	10	14	1875
大肠埃希氏菌	20	7	865	短茎小帚样霉菌	40	14	248
巨大芽孢杆菌	20	7	830	黑色帚状菌	40	14	392
草分支杆菌	20	7	345				

据报道, 在工作环境中接触汞蒸气的人, 其尿液中甲基汞含量较对照组要高。其理由之一可能是由于在体内的甲基汞升高。当然, 也可称这样的说明, 较经食饵等被摄取的甲基汞, 由于与蛋白质的结合力强的无机汞交换而游离出来被排入尿中。

虽然与上述生物有关的汞的甲基化反应, 尤其是微生物再确证, 但关于是什么样的机制在那里发挥重要作用, 甚至是酶的还是非酶的也还不能进行判断。

由于对水俣病的印象特别强烈, 因而所谓甲基汞较无机汞的毒性强这一概念较为人们所接受。为此, 无机汞即解毒这种解释并非没有道理。但低级烷基汞的特征, 在于易通过生物体的种种屏障, 因此很多情况下, 无机的离子汞与机体内的生理活性物质, 特别是蛋白质的反应性很强, 应予以充分重视。

由汞化合物引起障碍的主要症例与毒性的强弱见表 1-10、表 1-11。

表 1-10 汞化合物的中毒症状

急性中毒	无机汞		低级烷基汞
	金属汞	无机离子型汞	
慢性中毒	糜烂性支气管炎 ^①	消化道溃疡 ^②	感觉异常 向心性视野狭窄 运动失调 ^④ 听觉损害 语言障碍 步行障碍 震颤 锥体外系症候群 ^⑤ 腱反射异常 流涎 出汗 轻度精神障碍
	间质性肺炎 ^①	循环性休克 ^② 急性肾功能衰竭 ^②	
慢性中毒	食欲不振, 体重减少 乏力 记忆力减退, 自信丧失, 失眠, 震颤 过敏 ^③ 精神障碍		

① 吸入多量金属汞蒸气时。

② 经口摄取水溶性无机离子型汞时。

③ 汞中毒特有的精神症状, 异常兴奋与在人面前极度害羞。

④ 不能很好写字, 合并双指用以指鼻的动作很差, 不能很好的扣纽扣。

⑤ 肌肉强硬与不随意的痉挛性运动。

表 1-11 汞化合物的毒性强弱

化合物	动物	投与途径	效果	出现效应所必需的 Hg 量 (1kg 体重)	
				mg	mmol/L.
Hg ⁰	大鼠	i.p.	LD ₅₀	400	2.0
	狗	吸入	LD ₁₀₀	15 [*])	
	人	吸入	TD	1 [*])	
HgCl ₂	小鼠	i.p.	LD ₅₀	10.3	0.051
	小鼠	s.c.	LD ₅₀	17	0.084
	小鼠	i.v.	LD ₅₀	5.6	0.028
	大鼠	p.o.	LD ₅₀	27.3	0.136
	家兔	s.c.	LD ₁₀₀	7.3	0.036
	家兔	i.v.	MLD	1.47	0.007
(CH ₃ COO) ₂ Hg	小鼠	p.o.	LD ₅₀	38.9	0.194
	大鼠	p.o.	LD ₅₀	47.7	0.238

续表

化 合 物	动 物	投 与 途 径	效 果	出现效应所必需的 Hg 量 (1kg 体重)	
				mg	mmol/L
Hg ₂ Cl ₂	大鼠	p·o·o	LD ₅₀	178	0.887
CH ₃ HgCl	小鼠	i·p·	LD ₅₀	12.8	0.064
CH ₃ HgCl	小鼠	p·o·o	LD ₅₀	30	0.150
	豚鼠	p·o·o	LD ₅₀	16.5	0.082
	豚鼠	i·p·	LD ₅₀	5.5	0.027
C ₂ H ₅ HgCl	家兔	i·v·	MLD	12	0.060
	小鼠	i·p·	LD ₅₀	12.1	0.060
	大鼠	p·o·o	LD ₅₀	22.7	0.113
C ₆ H ₅ HgCl	大鼠	p·o·o	LD ₅₀	38.4	0.192
	大鼠	i·p·	MLD	32.0	0.16

注：在用 mg/m³ 单位条件下，接触 4h。i·p·：腹腔注射，i·v·：静脉注射，s·c·：皮下注射，p·o·o：经口投与，TD：中毒量，MLD：最小致死量。

四、小 结

汞污染的控制有多种技术可供采用。表 1-12 总结了较有效的几种方法及其处理下限。其

表 1-12 汞处理技术小结

技 术	处理下限/($\mu\text{g/L}$)
硫化物沉淀法	10~20
离子交换法	1~5
明矾混凝法	1~10
铁盐混凝法	0.5~5
活性炭法	
高原原始浓度	20
中等原始浓度	2.0
低原始浓度	0.25

中离子交换法、铁盐或明矾混凝法及活性炭吸附法能将含汞量降至 3 $\mu\text{g/L}$ 以下。从现有的资料来看，采用硫化物沉淀加混凝的传统沉淀法时，出水汞浓度为 10~20 $\mu\text{g/L}$ 。其他一些方法，尤其是供小规模处理的还原法，也可得到较低的出水汞浓度。但其中许多方法尚未经受工业应用的检验，尚处于试验阶段。

目前，各国采用处理含汞废水的方法很多，但是首要的是减少含汞废水数量及废水中含汞浓度，因此必须进行生产工艺的改革，做到在生产过程中不用汞或少用汞，降低汞的排放量；其次才是对含汞废水进行回收和适当处理。

参 考 文 献

- 1 "Mercury Pollution: Interest in It Now on the Upswing," *Wat. Wastes Eng.* 8 (January 1971): A13-A16.
- 2 National Industrial Pollution Control Council. *Mercury*. Staff Report. U. S. Government Printing Office 0-409-779 (October 1970).
- 3 Zugger, P. D. and M. W. Ghosh. "The Effect of Mercury on the Activated Sludge Process," paper presented at the 27th Annual Purdue Industrial Waste Conference. West. Lafayette. IN (May 1972).
- 4 Cheremisinoff, P. N. and Y. H. Habib. "Cadmium. Chromium. Lead. Mercury; A Plenary Account for Water Pollution. Part I. Occurrence. Toxicity and Detection," *Water Sew. Works* 119(1972): 73-85.
- 5 Gurney, W. G. "Mercury Pollution: Michigan's Action Program," *J. Water Poll. Control. Fed.* 43(1971): 1427-1438.
- 6 D'Itri, F. M. "Mercury in the Aquatic Ecosystem," Technical Report 23, Institute of Water Research. Michigan State University. East Lansing(1972).
- 7 "Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Oil Base Solvent Wash Subcategories of the Paint Formulating and the Ink Formulating Point Source Category," USEPA 440/1-75/050-a, Group 11 (July 1975).

- 8 Irukayama, K. "The Pollution of Minamata Bay and Minamata Disease," *Proceedings of the 3rd International Conference on Water Pollution Resedrch, Munich*(1966), pp 153—180.
- 9 Bouveng, H. O. "Control of Mercury in Effluents from Chlorine Plants," *J. Pure Applied Chem.* 29(1979): 75—91.
- 10 Smith, H. and D. G. Ward. "Removal of Mercury from Aqueous Systems," *Chem. Abstr.* 84(1976): 381.
- 11 Bieling, H. , H. J. Koch. and K. Thormann. "Separation of Mercury from Mercury-Containing Solutions of Waste Waters," *Chem. Abstr.* 83(1975): 349.
- 12 Perry, R. "Mercury Recovery from Contaminated Waste Water and Sludges," USEPA 660/2-74-086 (December, 1974).
- 13 Diaz, N. E. , A. L. Redondo Abad, M. Baile, and V. J. M. Regife. "Separation of Mercury from Industrial Waste Waters," *Chem. Abstr.* 87(1977): 306.
- 14 Cawley, W. , ed. *Treatability Manual. vol. I. Treatability Data.* USEPA 600-8-80-042-a (July 1980).
- 15 Ohtsubo, K. "Mercury-Containing Wastewater Treatment," *Chem. Abstr.* 87(1977): 306.
- 16 Chu, T. J. and R. J. Ruane. "Wastewater Treatment for Coal-Fired Electric Generating Stations," paper presented at WWEMA Industrial Pollution Conference, St. Louis (April 11—13, 1978).
- 17 Rouse, J. V. "Removal of Heavy Metals from Industrial Effluents," *ASCEJ. Environ. Eng. Div.* (October 1976) EE5 929—936.
- 18 Branden, C. A. , J. J. Porter, and T. N. Sargent. "Reuse of Total Composite Waste-water Renovated by Hyperfiltration in Textile Dyeing Operations," *Proceedings of the National Conference on Management and Disposal of Residues from the Treatment of Industrial Wastewaters. Washington. DC* (February 3—5, 1975).
- 19 Mezey, E. J. "Characterization of Priority Pollutants from a. Secondary Lead and Battery Manufacturing Facility," USEPA 600/2-79-039 (January 1979).
- 20 Newell, I. L. "Mercury and Other Heavy Metals in Water Supplies," *J. New England Water Works Assoc.* 85 (1971): 289.
- 21 Bouveng, H. P. "The Chlorine Industry and the Mercury Problem," *Modern Kemi* (Sweden) 3(1968): 45.
- 22 Netzer, A. , A. Bowers, and J. Norman. "Removal of Heavy Metals from Waste-water by Lime," *Proceedings of the 16th Conference on Great Lakes Research. Huron. OH*(1973).
- 23 Immartino, N. R. "Mercury Cleanup Routes— I ," *Chem. Eng.* 82(1975): 36—37.
- 24 Fujii, M. "Treatment of Mercury in Waste Water," *Chem. Abstr.* 78(1973): 256.
- 25 Sato, Y. et al. "Recovery Method for Mercury," *Chem. Abstr.* 77(1972): 295.
- 26 Ishida, T. and K. Aiba. "Recovery Method for Mercury," *Chem, Abstr.* 77(1972): 295.
- 27 Dean, W. E. "Mercury Removal from a Brine Solution," *Chem. Abstr.* 77(1972): 242.
- 28 Cheremisinoff, P. N. and Y. H. Habib. "Cadmium, Lead, Mercury; A Plenary Ac. count for Water Pollution, Part 2-Removal Techniques," *Water Sew. Works* 119 (August 1972): 46—51.
- 29 Industrial Waste Study—Mercury Using Industries," USEPA 805/25-18000 HIP 07/71(1971).
- 30 "Development Document for Effluent Limitations Guidelines and Nes Source Performance Standards for the Major Inorganic Products Segment of the Inorganic Chemicals Manufacturing Point Source Category," USEPA 440/1-74-007-a (March 1974).
- 31 Perry, P. A. "Mercury Recovery from Process Sludges," *Chem. Eng. Prog.* 70(1974): 73—80.
- 32 Gardiner, W. C. and F. Munoz. "Mercury Removed from Waste Effluent via Ion Exchange," *Chem, Eng.* 78 (1971): 57—59.
- 33 Fedonina, V. F. , M. O. Lisheuskaya, N. S. Torocheshnikov, and V. V. Voronenko. "Removal of Mercury from Industrial Waste Waters," *Chem, Abstr.* 76(1972): 267.
- 34 Oehme, C. "Purification of Mercury-Containing Water and Waste Waters by Lewatit Ion Exchangers," *Von Wasser* (Germany) 38(1971): 345—56.
- 35 Yokota, N. "Removal of Mercury from Waste Water," *Chem. Abstr.* 76(1972): 222.
- 36 Egawa, H. "Selective Absorption Resins. 3. Recovery and Removal of Mercuric Ion with Macroreticular Chelate Resins Containing Polyethylenepolyamino Groups," *Chem. Abstr.* 75(1971): 252—253.