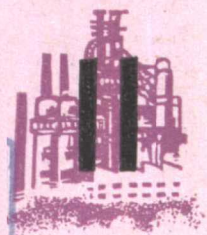


清

上海市治理三废技术小丛书

# 汞三废的治理



上海人民出版社

199

《上海市治理三废技术小丛书》之十一

# 汞 三 废 的 治 理

上海试剂三、四厂 上海桃浦化工厂

上 海 人 民 出 版 社

《上海市治理三废技术小丛书》之十一

# 汞 三 废 的 治 理

上海试剂三、四厂 上海桃浦化工厂

上海人民出版社出版

(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷六厂印刷

开本787×1092 1/32 印张1 字数18,000

1976年7月第1版 1976年7月第1次印刷

统一书号: 15171·233 定价: 0.08 元

## 毛主席语录

列宁为什么说对资产阶级专政，这个问题要搞清楚。这个问题不搞清楚，就会变修正主义。要使全国知道。

人民群众有无限的创造力。他们可以组织起来，向一切可以发挥自己力量的地方和部门进军，向生产的深度和广度进军，替自己创造日益增多的福利事业。

# 治理三废, 保护环境, 造福人民

## ——丛书出版说明——

党中央、毛主席历来十分重视环境保护的工作, 谆谆教导我们, 在进行经济建设的同时, 要充分注意环境的保护和改善, 要开展综合利用, 并为我们制订了: “全面规划, 合理布局, 综合利用, 化害为利, 依靠群众, 大家动手, 保护环境, 造福人民”的方针。

在资本主义国家中, 生产处于无政府状态, 资本家为了追逐高额利润, 不顾人民死活, 任意破坏自然资源, 肆意排放“三废”, 污染环境, 对人类和自然界带来了极大的危害。因此, 在资本主义社会, 尤其是在一些号称发达的帝国主义和社会帝国主义国家, 环境污染已成为严重公害和无法根治之症。城市毒雾重重, 江湖污浊秽臭; 土地浸蚀荒芜, 海岸油渍层层, 人民健康和生命受到严重威胁。革命导师恩格斯早就指出: “要消灭这种新的恶性循环, 要消灭这个不断重新产生的现代工业的矛盾, 又只有消灭工业的资本主义性质才有可能。”(恩格斯:《反杜林论》)

我们是无产阶级专政的社会主义国家, 国家利益同人民的利益在根本上是一致的, 工业发展是在统一的国家计划下进行的。这就为防止和消除工业三废污染, 保护和改善环境, 提供了优越的条件。上海自解放以来, 在毛主席的革命路线指引下, 工业迅猛发展, 而环境的保护工作也越来越得到各方面的重视。伟大的无产阶级文化大革命和批林整风、批林批孔运动使蕴藏在群众中的极大的社会主义积极性得到了进一步的发挥。在工业生产大发展的同时, 积极搞好环境保护, 这不仅是一项重要的

政治任务，也是一项为子孙后代造福的大事。

抓治理三废工作，首先要抓两个阶级、两条路线、两种思想的斗争。刘少奇、林彪一伙的反革命修正主义路线在工业企业中的流毒必须继续批判。在刘少奇、林彪一伙贩卖的“利润挂帅”、“爬行主义”、“洋奴哲学”、“上智下愚”等影响下，少数部门和单位的三废治理工作受到了阻碍。我们必须坚持不懈地开展群众性的革命大批判，坚决相信广大劳动人民有无穷的智慧和力量，贯彻执行中央关于保护和改善环境的方针，就一定能把治理三废工作卓有成效地开展起来。

大搞综合利用是消除三废污染的积极措施，要大搞技术革新和技术革命，改革工艺，改进设备，化被动为主动，化不利为有利，尽可能把三废消灭在生产过程之中。这就要求我们深入发动群众，认真调查研究，大胆设想，勇于实践。现代工业的发展过程，就是人类不断认识、改造自然界的過程。对于三废的治理，只有我们暂时还没有能掌握和解决的问题，而决不存在我们无法解决的问题。只要我们坚定信心，发动群众，刻苦钻研和不断实践，就一定能够克服种种困难，在治理三废和保护环境这条战线上，夺取一个又一个的胜利。

近年来，在中共上海市委的正确领导下，上海市工交、卫生、科研等有关单位在治理三废方面取得了一些经验。为了配合这一工作的开展，及时传播一些成功的经验，起到宣传、推广和交流的效果，我社在有关部门的支持下，组织出版这一套《上海市治理三废技术小丛书》。在这套书中，有的是专题性的经验，有的是综合性的经验；有的是一个单位写的，有的是多个单位经验的汇编。我们希望广大的工农兵和科技人员对我们的工作不断提出宝贵意见，使这一套丛书能够出好。

一九七四年八月

# 目 录

## 试剂生产中含汞“三废”处理

上海试剂四厂

|                        |   |
|------------------------|---|
| (一)含汞“三废”处理前后效果对比····· | 2 |
| (二)含汞废水的处理·····        | 2 |
| (三)含汞废渣的回收利用·····      | 3 |
| (四)含汞废气的处理·····        | 5 |

## 用离子交换膜电渗析法取代汞阴极

### 电解法制备试剂氢氧化钾

上海桃浦化工厂

|                     |    |
|---------------------|----|
| (一)离子交换膜电渗析法概述····· | 9  |
| (二)电渗析槽结构·····      | 10 |
| (三)电渗析槽生产流程·····    | 11 |
| (四)电渗析槽运转数据·····    | 12 |
| (五)电渗析槽操作注意点·····   | 12 |
| (六)几点注意事项·····      | 13 |

## 取代“硫柳汞”的防霉剂和消毒剂

上海试剂三厂

|                    |    |
|--------------------|----|
| 一、含汞废水的处理·····     | 16 |
| (一)废水的产生·····      | 16 |
| (二)处理方法·····       | 19 |
| 二、含汞废气的处理·····     | 20 |
| 三、无汞低毒制剂代替硫柳汞····· | 21 |

# 试剂生产中含汞“三废”处理

上海试剂四厂

我厂是个小型化学试剂厂，产品中单是汞试剂如氯化汞、黄色氧化汞等就有 20 余种。历年来汞盐的平均产量在 20 吨以上，最高产量达 30 余吨。由于用汞量大，品种复杂，汞害问题也就比较严重。过去在刘少奇推行的反革命修正主义路线毒害下，强调“物质刺激”、“利润挂帅”，却不关心工人的身体健康，更不注意对“三废”进行治理。在未开展防汞工作之前，含汞“三废”不但损害工人同志的身体健康，同时也严重影响了厂四周农作物的生长。面对“汞害”的现实问题，尤其是通过 1972 年 9 月市委召开的大型“防汞”座谈会后，厂领导又认真学习了中央领导同志有关治理“三废”方面的一系列重要指示，进行了认真讨论，开展了思想交锋，批判了过去那种认为“三废是难免的，可以马马虎虎”的错误思想。领导班子内部的思想统一了，把治理“汞害”问题提到路线斗争的高度来认识。抓不抓“三废”治理，不是小问题，而是路线问题。是为子孙后代的长远利益着想呢，还是只顾生产，不抓“三废”治理，任其自流？这是我们社会主义国家区别于资本主义国家的一个原则问题。认识提高了，在各级领导的关怀和支持下，在各兄弟厂的大力帮助下，厂党支部发动群众，开展了一场防治“汞害”的人民战争，取得了一定的成绩，基本上控制了“汞害”问题。

## (一) 含汞“三废”处理前后效果对比

1. 含汞“三废”未处理之前,其中废水含汞浓度高于 200 毫克/升,废渣含汞量为 30%,废气含汞浓度为 5 毫克/米<sup>3</sup>。

2. 处理后,含汞废水达到市内暂时排放标准 0.02 毫克/升,比原来降低了 10000 倍。废渣全部回收利用,每年可回收黄氧汞 300 公斤,价值 1 万多元。废气浓度达到国家标准 0.01 毫克/米<sup>3</sup>,降低 500 倍。

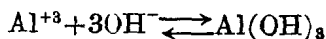
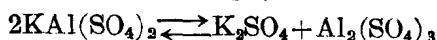
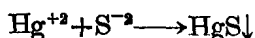
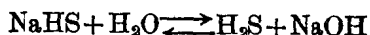
## (二) 含汞废水的处理

### 1. 含汞废水的来源和成分

含汞废水是在生产试剂金属汞、黄色氧化汞、硝酸汞、溴化汞等各种汞盐过程中产生的,主要是洗涤下来的含汞废水,其次是洗涤各种用于生产汞化合物的设备、容器所下来的污水。一般含汞废水的浓度在 50~100 毫克/升左右。

### 2. 处理原理

我厂目前处理含汞废水采用硫化氢钠加明矾共沉淀法,效果均稳定在 0.006 毫克/升~0.05 毫克/升。其原理是使废水中的汞离子与硫离子反应,生成难溶的硫化汞沉淀;但由于生成的硫化汞颗粒小,所需沉淀时间长,故需加入明矾以提高沉淀效果。



### 3. 含汞废水处理方法

汞盐车间生产过程中排放出来的含汞废水,先把它集中在地下汇集池内,然后用泵打入沉淀池。经沉淀静止一段时间后,再将废水打入处理池中,调整酸度(加盐酸或硝酸)至 pH 5。接

着加入硫氢化钠溶液(含  $\text{NaHS}$  36%) 10 公斤, 用压缩空气翻搅 15 分钟。再加入氢氧化钠溶液, 调整 pH 至 8~9 (含  $\text{NaOH}$  30%), 在继续搅拌的情况下, 另加 5 公斤明矾的水溶液, 翻搅 15 分钟后结束。

沉淀 24 小时取样检验。每次处理量为 30 米<sup>3</sup>。含汞废水处理工艺流程如图 1 所示。

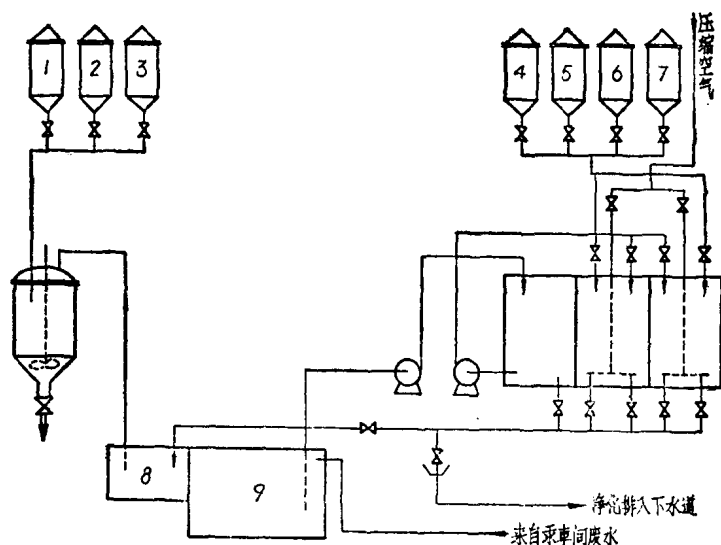


图1 含汞废水处理工艺流程

1、6— $\text{NaOH}$  贮槽；2— $\text{HNO}_3$  贮槽；3、4— $\text{HCl}$  贮槽；5— $\text{NaHS}$  贮槽；  
7— $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  贮槽；8—沉淀池；9—废水汇集池

### (三) 含汞废渣的回收利用

#### 1. 含汞废渣的来源和成分

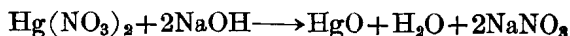
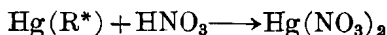
含汞废渣的来源有两种：一种是汞盐车间生产过程中直接冲洗下来的金属汞微粒，极少量的黄氧汞、碘化汞等混同一些其

他杂质的汞泥,含量在 20% 左右。另一种是处理含汞废水所得硫化汞沉淀物。含汞量在 50% 以上。

## 2. 汞泥的回收原理及方法

汞泥的成分是黄氧汞、碘化汞、溴化汞、氯化汞等,这些化合物均能溶解在硝酸中,然后加氢氧化钠溶液,经反应分解可回收黄氧汞。

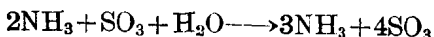
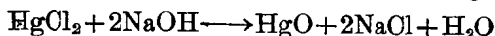
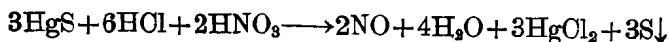
化学反应式为:



## 3. 硫化汞的回收原理和方法

用硫氢化钠加明矾处理含汞废水沉淀而来的硫化汞,用清水加以溶解,再加入氢氧化钠溶液使两者反应生成黄氧汞。

化学反应式:



硫化汞回收的具体方法: 首先把沉淀物硫化汞及其他杂质,放入沉淀物积聚槽内,进行过滤,滤瓶放入 500 升搪瓷反应锅内或 700 升耐酸缸内,用浓度为 10~15% 稀硝酸洗去杂质(每次用浓硝酸为 3 公斤)。然后加王水进行溶解,溶液过滤后,取其滤液,再和氢氧化钠溶液反应,即生成黄氧汞沉淀。将沉淀物黄氧汞用水洗涤至中性,进离心机甩干、烘干而得成品(汞泥回收黄氧汞的具体步骤与此法相同)。

回收所得黄氧汞是属特定级,供上海长征造漆厂作为造漆原料使用。

\* R 为黄色氧化汞等代号。

在回收汞泥和硫化汞过程中，凡用稀硝酸或洗涤黄氧汞下来的废水，都汇集到含汞污水贮积池中，仍用上述含汞废水处理法循环进行处理。

#### (四) 含汞废气的处理

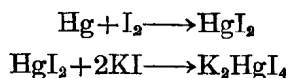
##### 1. 含汞废气的来源和成分

我厂汞盐生产中数量较大的几只品种，如氯化汞、硝酸汞等都采用水冲泵抽真空，在负压条件下各成一个独立系统进行操作。其含汞废气都随同水冲泵拉入碱液循环池加以充分吸收。只有在洗涤金属汞或者生产汞试剂的某设备发生故障时才会产生含汞废气，其含汞量在  $0.3 \sim 10$  毫克/米<sup>3</sup> 左右。

##### 2. 含汞废气处理原理

我厂采用碘-碘化钾溶液能和汞蒸气相作用，生成碘化汞钾的原理，来回收处理含汞废气。

化学反应式：



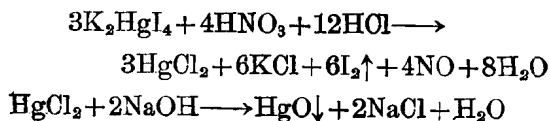
##### 3. 吸收废汞溶液的配置

将含碘 0.1% 和含碘化钾 0.3% 的水溶液混合起来，每次用量为 500 升，使用的时间约 10 天。

##### 4. 吸收废汞气体后的溶液回收原理

把溶液中生成的碘化汞钾，用王水来溶解，先把碘蒸馏出来，使溶液内只剩下汞的盐类，然后再与液碱相作用，又生成黄氧汞加以回收。

化学反应式：



## 5. 含汞废气净化的具体方法

先开动引风机，把含汞废气吹入文丘里管，同时开动循环泵，将已配置好的碘-碘化钾溶液送进文丘里管喉颈部，溶液立即形成雾状并与废汞蒸气密切接触，发生化学反应，进而通过复档旋风分离器除去雾滴，使净化后的空气向上排空。溶液可循环使用。碘-碘化钾溶液吸收汞后，颜色由深变浅。

## 6. 含汞废气工艺流程图(见图 2)

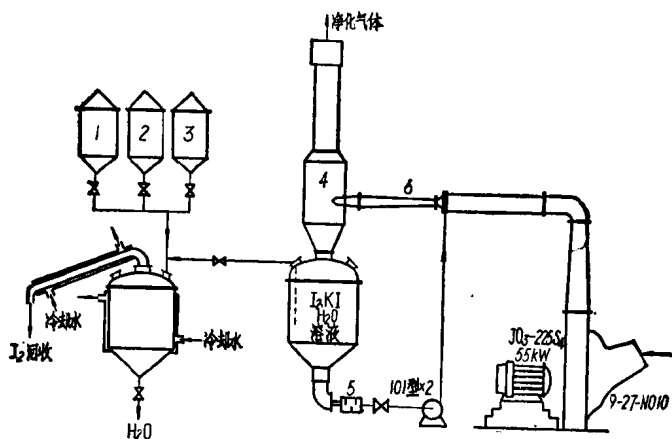


图 2 含汞废气工艺流程

1—HCl 贮槽；2—HNO<sub>3</sub> 贮槽；3—NaOH 贮槽；4—复档旋风分离器；5—过滤器；6—文丘里管

## 7. 空气净化设备与技术要求

我厂目前采用的文丘里管-复档旋风分离装置所需设备和技术要求如下：

(1) 风机：为 10<sup>#</sup> 风机。风量 16500 米<sup>3</sup>/时，风压 650 毫米水柱，电动机 50 瓩，风机内涂环氧树脂。

(2) 水泵：101<sup>#</sup> 塑料泵，电动机 7 瓩，扬程为 35 米。

(3) 文丘里管：硬聚氯乙烯板制成，喉颈直径 32 毫米，扩散管由 320~500 毫米，收缩管由 500~320 毫米。

(4) 风速和水量：进复档旋风分离器  $>17$  米/秒，出复档旋风分离器  $<15$  米/秒，分离器内上升 2~3 米/秒，进水量 23 米<sup>3</sup>/时。

(5) 复档旋风分离器：硬聚氯乙烯板制成，进分离器管  $\phi 500$  毫米，出分离器器管  $\phi 600$  毫米。

#### 8. 含汞废气净化存在的问题

(1) 用双硫脲法测定碘-碘化钾溶液吸汞后的浓度时，由于碘蒸气的干扰，测定数据会偏高。

(2) 采用碘-碘化钾溶液处理含汞废气时，因我厂汞盐生产的品种多，既有强酸性气体，又有还原性气体，如生产硫酸汞时，产生的二氧化硫废气是还原性的，而碘-碘化钾溶液是氧化剂，两者一接触，其吸收汞的性能立即消失。这是个难题。但最近有关应用溶液来吸收汞废气的资料较多，方法也不少。可以说，用溶液来处理含汞废气达到净化目的，是可取的。至于如何进一步找到更能适合我厂生产各种汞试剂的理想溶液，正在摸索和实践中。

# 用离子交换膜电渗析法取代汞阴极电解法制备试剂氢氧化钾

上海桃浦化工厂

在伟大领袖毛主席亲自领导和发动的批林批孔运动中，在上级党委领导下，我们厂也与兄弟厂一样，牢牢地抓住批林批孔这件头等大事，狠批了林彪效法孔老二“克己复礼”的反动纲领，更加坚定地贯彻执行“独立自主、自力更生”的方针。广大革命群众、干部和工程技术人员在提高了阶级斗争和路线斗争觉悟的基础上，组成了以工人为主体的三结合小组，对原生产氢氧化钾的旧工艺路线进行了彻底改革，成功地用离子交换膜电渗析新技术代替了原来的汞阴极电解法。完全革除了汞污染的危害，改善了操作条件，并且大量地节约了用电，简化了生产设备和降低了成本。我厂广大工人群众对这一新生事物感到欢欣鼓舞，深刻地体会到这是我国社会主义制度的优越性的体现，是毛主席无产阶级革命路线的胜利。

六十年代初期，我厂生产氢氧化钾所采用的是卧式汞电解槽。这种设备生产效率不高，而且汞对环境污染严重。为了防止流散在车间内的汞蒸发，我们在地面放了五寸多深的水。虽然这样，电解槽内汞蒸气仍然严重地危害着工人的健康。

无产阶级文化大革命摧毁了以刘少奇和林彪为首的两个资产阶级司令部，我厂广大工人、技术人员和干部提高了路线斗争的觉悟，决心改革设备和工艺。经过艰苦奋战，将卧式汞电解

槽改为密闭立式汞电解槽,使车间里的汞蒸气浓度降低了94%,而产量却提高了30%。

在批林批孔运动有力的推动下,工人们又乘胜前进,在兄弟单位的支援下,又进一步搞成了电渗析工艺,从根本上革除了汞的使用,彻底解决了三废污染的危害。

我厂在生产氢氧化钾工艺上的三次改革充分说明了只要我们遵照伟大领袖毛主席关于继续革命的教导,深入发动群众,就一定能够把生产抓上去,就一定能够治理好三废的污染,为社会主义革命和建设作出应有的贡献。

在试验到投产过程中,我们得到了上级领导和有关兄弟单位的大力支持和关怀。我们坚持因地制宜、因陋就简的原则,克服种种困难,发扬连续作战的作风,先后进行了数十次的反复试验。在此期间,中国科学院有机化学研究所给了我们大力支持。用离子交换膜制备试剂产品是新生事物,因而需要我们不断改进和完善。

### (一)离子交换膜电渗析法概述

我厂采用SF<sub>1</sub>或P<sub>102</sub>强酸性阳离子交换膜进行电渗析。电渗析是利用离子交换膜在电场作用下对离子的选择透过性来

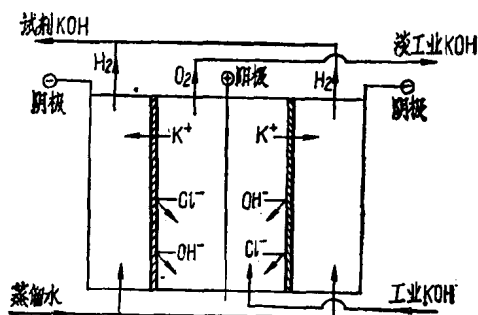


图1 共阳极电渗析装置工作示意

进行工作的。阳极室内氢氧化钾溶液中的  $K^+$  离子透过离子膜向阴极室迁移，而  $(Cl^-)$ 、 $(OH^-)$  离子被膜的同性离子排斥，不得通过，这样就能生产出纯的氢氧化钾。根据离子膜独特的作用，使工业氢氧化钾流入阳极室，蒸馏水分别流入二个阴极室。通电后，阳极室连续不断进出料并放出氧气。二个阴极室连续进蒸馏水，连续流出试剂氢氧化钾并放出氢气(见图 1)。

## (二)电渗析槽结构

电渗析槽采用共阳极型式。每套电渗析槽组装是由一块不锈钢板为阳极、二块铁板为阴极。阳极室框板用聚氯乙烯制作，阳极板二面各装有一张离子交换膜，极板、塑料框、膜之间用橡皮衬垫，四周用螺丝紧固(见图 2)。

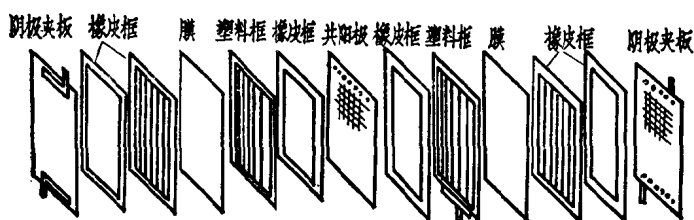


图 2 电渗析槽结构分解示意

1. 阳极板材料是 10Cr18Ni9Ti 的 3 毫米厚不锈钢板 (675 × 830 毫米)，在不锈钢板二面用点焊  $\phi 1.24 \times 4$  目不锈钢网 (550 × 730 毫米) 作为辅助阳极。点焊要求  $\phi 7$  毫米不少于 36 焊点(每间条 3 点)二面距离均匀。在板上未焊网时预先钻孔，分上、中、下三排，上层  $\phi 12$  毫米 × 7 孔、中层  $\phi 12$  毫米 × 6 孔、下层  $\phi 8$  毫米 × 7 孔。四周紧固板钻孔  $\phi 15.8$  毫米 × 20 孔，边框钻孔  $\phi 11.1 \times 9$  孔。

2. 阳极室边框材料是 14 毫米聚氯乙烯硬板，规格是 650 × 830 毫米，中间分 6 条。进出料口是 25 毫米塑料硬管，焊在