

氯碱工业排出含汞废水的再利用

马鞍山市科委 谢志平 编译

用水银法制造氯气和烧碱时,在冲洗电解车间的设备和地坪、制备盐水、净化氢气和某些气体的过程中,产生出大量的废水。

在这些废水中,含有大量的氯,超过了排放标准,因而严禁将其直接排放。同时,在这些废水中,还含有剧毒的汞和游离态氯,无法直接将之在厂内给水系统中加以重复利用。为了减少生产用水量和不把这些有毒的废水排入水体,必须对这些废水加以利用。

用水银电解法制氯碱时,如将制氯的盐水系统中废水内的悬浮杂质加以清除,在一定的条件下,能再作制备盐水用。这些废水中,含有大量的氯化钠、苛性钠和溶解状的汞化合物。由于可溶的化合汞不妨碍制氯生产,因此可将含汞废水在生产中重复利用。通过废水的重复利用,使这些可溶的化合汞仅局限在制氯生产的一个局部工艺过程中。但是,在废水中还混有其它一些不利于生产的有害杂质,在盐水中,对这些杂质(钙盐、镁盐、铁盐、钒盐、钼盐、铬盐)的含量,有严格的规定。

对许多已投产的氯碱厂的混合废水成份,进行分析研究后,可得出废水中各种杂质的浓度变化范围,从而可拟订出水银电解法作制备盐水用的废水的水质要求,由此确定出废水的处理方案。表一1列述了废水中各种类型汞的含量。

表一1 废水中汞的含量(60个厂分析资料平均值)

浓 度	含 量 (毫克/升)		
	总 含 量	离 子 状 汞	废 水 沉 渣 中
极 大 值	54	22	465
极 小 值	0.8	0.01	0.07

绝大部分的汞是以不溶于水的汞化合物沉入泥渣中。固体状的汞化合物,用沉淀法很容易将其沉去,泥渣中的汞可以再生,在生产中重新加以利用,而澄清的废水,可作溶解食盐用,制备生产中所需的盐水。在水溶液中,溶解状的汞不会从溶液中析出,这部分汞可在解汞室中,通过解汞,绝大部分得到回收。

废水中溶解状汞的浓度和在沉淀处理中可去除的固体状汞的含量之比,取决于在废水中二种物质的含量:硫化钠和游离氯。这二种物质在废水中的浓度变化自零到150毫克/升,游离氯可使汞溶解在酸性溶液中,但当在废水中有剩余硫离子存在时,就会生成很难溶于水的HgS沉淀和金属汞。

表一2列述了废水中各种杂质的含量和粗制盐水中钙盐、镁盐、铁盐和硫离子的含

量。这些粗制盐水是用经澄清处理的江水溶解食盐而获得的。把这些资料作一比较后发现,在废水中的各种杂质的含量大大小于盐水中同种杂质的含量,因而这些杂质对生产不会引起任何危害。

在盐水中,危害较大的杂质是钒、钼和铬。在每升盐水中,这些杂质仅需有百分之一毫克,就会破坏电解过程的正常进行,促使在用汞齐组成的阴极上,氢的析出过程变快,这对电解过程是不利的。目前,在电解过程中,生产用的盐水中有害物的含量不是以有害物质的绝对值来计量,而是间接地以放出的氢气毫升数来鉴定,这些氢气是汞和盐水相接触而生成的钠汞齐*在被水分解时释放出来的。这就是文献资料中所述的“汞齐试验”,不仅溶液中有害金属的含量多寡对之有影响,其它一些因素也会妨碍电解过程,如盐水中混入了有机污物后,会影响电解过程正常进行。因此,比较合理的是直接确定废水中有害物质的浓度。在各种情况下,废水中钒和铬的含量为:经过过滤的废液中,钒的浓度变化在1.5~2.1毫克/升之间,铬的浓度波动在7.5~35毫克/升之间,钼

表一2 废水中各种物质含量

名 称	单 位	浓 度			
		废 水 中			粗 制 盐 水 中
NaCl	克/升	0.1	40	4.51	310
NaOH	克/升	0.2	11.1	0.66	—
Na ₂ CO ₃	克/升	0.53	1.27	0.91	—
SO ₄ ⁻⁻	克/升	0.03	1.13	0.54	1.8
Ca ⁺⁺	毫克/升	2	8	4	500
Mg ⁺⁺	毫克/升	0.05	1	0.5	200
Fe ⁺⁺⁺	毫克/升	0.06	0.5	0.1	1.7
重金属总量	毫克/升	0.05	0.3	0.1	—

金属几乎没有发现。由此可知,对水银电解法来讲,废水中所出现的铬和钒,超过规定值上百倍。因此,在废水净化时,应把注意力集中在去除废水中的这些有害物质上。

在寻求废水廉价的净化方法时,对共沉法进行了试验,该法是用共沉淀载体来吸附铬,之后这二种物质同时发生沉淀,铬得到了去除。对废水进行研究后得知,用共沉法处理时,以硫化钠、铝盐和钢作共沉淀载体,可很好地去除废水中的铬、钒和钼。在生产实践中,已用共沉法来去除废水中对电解过程有害的物质,在共沉时,废水中溶解氯和重金属的硫化物同时得到除去。

在水银法电解食盐以制取氯气和烧碱的生产中,由于废水中碳酸钙通常达到饱和状态,且内中还含有大量剩余的碳酸钠和苛性碱(见表一2),因此,最合利的除铬是采用共沉法,用刚生成的CaCO₃的沉淀物来吸附和化合废水中的铬,然后共同沉去。CaCO₃

*钠汞齐——Na(Hg),是水银和金属钠的合金,在水银法电解食盐获取氯气和烧碱时,钠汞齐不是固体合金,而是液态的。

生物转盘进入成熟阶段

中国石化总公司洛阳石化工程公司 廖远威 译

尚在七十年代初,在“救救环境”的呼声投入污水处理的、幼年时期的生物转盘(RBC)工艺技术,就已显示出它在污水处理方面大有前途。不过,尚是年青的RBC在一些市政污水处理厂的应用中,由于硬件形式欠妥或工艺方面的故障,其发展受到了阻碍。这些故障,多年前虽曾加以分析;但却未得到解决,还由此得出了整个工艺技术都不行的不公正的结论。如今,RBC工艺技术已进入成熟的初始阶段。遍布各州的RBC正安全可靠、高效率地运行着。RBC经过运行考验,目前虽已充分显示出实现其初期诺言的潜力,但仍处在使其更加完善之中。因为人们要确保RBC工艺技术与近代高效低成本的污水处理方法比美。

五十年代后期,RBC在欧洲已进入商品化生产。其盘片为泡沫聚苯乙烯园形平板。该RBC对于小型污水处理厂虽是行之有效的,但其经济合理性,对于大中型水处理厂却不具备特别的吸引力。由于投资较高,RBC工艺技术不能和其它生物法竞争。

六十年代末期,开发出了用高密度聚乙烯塑料薄片制作的波纹盘片,从而解决了RBC设备造价高的问题。这在RBC工艺技术发展中是一件至今为止的十分引人注目的重大突破。相对于欧洲的园形平板盘片,这种薄的波纹盘片,极大地减少了RBC设备的造价,RBC亦立即成为可和其它现有的污水处理工艺技术相竞争的工艺技术。

1973年禁止石油输出的危机中,由于以下二个原因使得RBC在市政污水处理方面产生了吸引力:其一是,电费已经极大地增加,预计还会飞速地增加;其二是,RBC工艺技术能够达到可与活性污泥比美的处理水平,而能耗却比活性污泥法低 $\frac{1}{2} \sim \frac{2}{3}$ 。

能耗低以及操作维护更加简便的优点,加速了RBC工艺获得广泛承认及推广应用。

的沉淀物是向废水中加入氯化钙而生成。

对生产废水中的铬和 CaCO_3 沉淀物之间的相互作用进行研究后发现,在用 CaCO_3 进行沉淀的同时,澄清液中铬的浓度随之下降。经80分钟沉淀后,废水中铬含量减到 $6 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-5}$ 克/升,当沉淀时间延长到10天,铬的含量仅为 2×10^{-6} 克/升。

去除废水中的铬,用共沉法比用其它方法来得优越,因为加入到废水中的钙(包括在盐水中原有的钙)可变成沉淀物而加以清除,消除了原废水中的钙在废水再利用的过程中的不利影响。

结 论

根据本文所述的有关氯气生产过程中所产生的含汞废水化学组成,在用氯化钙对之进行处理后,可重新把这些废水用于生产中,来制备生产氯碱所需用的盐水。