

优化化学浸提法对造纸白泥中汞形态的分析*

王相凤 王凡[#] 王强 张辰 张凡

(中国环境科学研究院,北京 100012)

摘要 《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010)中规定的固体废物中各形态汞的逐级化学浸提周期较长,制取浸提液时的浸提时间为搅拌后恒温振荡 8 h,静置 16 h。对美国环境保护署提出的相关方法(US EPA Method 7471B,固体和固体废物中汞的测定(冷原子蒸汽技术))进行了改进,将水溶态汞、酸溶态汞测定的浸提液制取时间设定为搅拌后恒温振荡 30 min,静置 2 h(其他 2 种形态汞测定时未做优化),采用优化的化学浸提法来测定 2 种造纸白泥样品中不同形态汞的含量。测定结果表明,按照国标方法和优化方法测得的浸提液中水溶态汞、酸溶态汞含量的偏差均小于 6%,在可接受的范围(小于 10%)内,优化方法的测定结果可靠;不同种类的造纸白泥中各形态汞的分布趋势是相同的,含量分别为水溶态汞>酸溶态汞>过氧化氢溶态汞>残渣态汞;2 种造纸白泥样品中所含水溶态汞的比例均较高,这也为造纸白泥的安全资源化利用提供了有利条件。

关键词 造纸白泥 汞形态 化学浸提 HG-ICP-AES

Optimized chemical extraction method for mercury speciation of papermaking white mud WANG Xiangfeng, WANG Fan, WANG Qiang, ZHANG Chen, ZHANG Fan. (Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012)

Abstract: The sequential chemical extraction technique recommend by solid waste-extraction procedure for leaching toxicity-horizontal vibration method (HJ 557-2010) had the disadvantage of long operation period, the leaching time for leaching liquid preparation was 8 h of thermostatic oscillation followed by 16 h of standing. The mercury determination method proposed by US environmental protection agency (US EPA Method 7471B, the determination of mercury in solid and solid wastes (cold atomic vapor technology)) was improved in this paper, the water soluble mercury and acid soluble mercury leaching liquid was prepared after 30 min of thermostatic oscillation and 2 h of standing. (The determination of other two mercury speciations was not improved). The optimized chemical extraction method was used to determine different mercury speciations in two types of white mud collected from papermaking mills. Results showed that the deviation of water soluble mercury and acid soluble mercury measured by national standard method and optimization method was less than 6%, which was in acceptable range (<10%), the detection result was reliable. The mercury speciations in two types white mud presented the similar distribution trend, which was water soluble mercury>acid soluble mercury>hydrogen peroxide soluble mercury>residual mercury. The content of water soluble mercury was relative high in both white mud samples, which provided favorable condition for secure resource utilization of white mud.

Keywords: white mud of papermaking mill; mercury speciations; chemical extraction method; HG-ICP-AES

造纸工业是在国家经济发展中具有战略地位的重要产业^[1]。但我国造纸白泥年产生量巨大,利用率较低,严重污染了生态环境。据统计,我国造纸白泥年产量约为 1 700 万 t,处置方式主要以填埋为主,但由于造纸白泥中含有氢氧化钠等高碱性物质或硫化物,容易造成地表水和地下水的 pH 变化,且其中含有的木质素和纤维素等会造成水体 COD 升高,因此造纸白泥的这种处置方式对生态环境具有潜在的威胁^[2]。据估算,造纸白泥中平均含可用碱

量约为 45%(质量分数)。2008 年,我国造纸白泥存量约为 730 万 t,折算成 CaCO₃存量则约为 329 万 t,利用它们可脱除的 SO₂量为 330 万 t,这可为全国的 SO₂减排提供较大可能空间^[3]。

目前,我国已发明了利用造纸白泥、页岩和煤矸石混烧制成水泥混合材的技术。通过对造纸白泥进行多级水洗、过滤和太阳能干燥处理,除去 Na、K、Cl 等对白泥碳酸化不利的杂质离子后,可将其作为 CO₂吸收剂使用^[4-7]。但在对造纸白泥进行资源化

第一作者:王相凤,女,1987 年生,本科,助理工程师,主要从事大气污染控制技术研究。[#] 通讯作者。

* 国家“863 计划”项目(No. 2012AA06A11303、No. 2012AA062505);2010 年度国家环保公益性行业科研专项(No. 201009048)。

利用的同时,该固体废物中的重金属汞的含量也引起了广泛的关注^[8]。汞是一种剧毒、高挥发性、可远距离传输和易在生物体内富集的持久性环境污染物^[9]。目前,我国对沉积物、土壤中的汞形态已进行了较多分析^[10],但对造纸白泥中汞形态的分析还较少。本研究对山东省临沂市两家造纸厂的造纸白泥进行了实验研究,通过化学浸提法研究了其中不同形态的汞分布状况,分析了造纸白泥中汞的环境稳定性,以期对造纸白泥的安全利用提供指导。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

本实验以氢化物发生与电感耦合等离子体原子发射光谱联用(HG-ICP-AES)法测定经化学浸提后造纸白泥溶液中的汞,使用的仪器为715系列 ICP-AES 仪(美国 Agilent 公司),附 VGA-77 氢化物发生器。仪器工作条件:高频发射功率 1.20 kW,等离子体流量 15.0 L/min,辅助气量 1.50 L/min,积分时间 5 s,仪器稳定时间 15 s。

HG-ICP-AES 法的汞元素检出限为 0.14 $\mu\text{g/mL}$,较 ICP-AES 法提高了近百倍。本方法根据样品中汞的含量范围设置标准曲线,标准曲线的线性相关系数(R^2) ≥ 0.999 ^[11]。

1.2 样品及实验方法

实验选取山东省临沂市两家造纸厂的造纸白泥(标记为造纸白泥 1 和造纸白泥 2),造纸白泥 1 为木浆造纸白泥,而造纸白泥 2 为草浆造纸白泥。

造纸白泥及脱硫副产物中汞的形态分布直接决定了汞分离特性,由于造纸白泥及脱硫副产物中汞的形态与煤、飞灰中赋存的汞形态类似,因此本研究参考煤或飞灰中汞的形态分布研究方法,对造纸白泥样品中各形态汞的分布状况进行研究。

《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010)中规定了水溶态汞(氯化物、硝酸盐和硫酸盐)、酸溶态汞(碳酸盐、氧化汞)、过氧化氢溶态汞(零价汞以及难降解有机汞)、残渣态汞(以硫化汞为主的情性汞和晶格态汞)等的化学浸提方法,但该国标方法的实验周期较长,制取浸提液时的浸提时间规定为搅拌后恒温振荡 8 h,静置 16 h。

本研究对美国环境保护署提出的相关方法(US EPA Method 7471B,固体和固体废弃物中汞的测定(冷原子蒸汽技术))进行了改进,优化了逐级化学浸提方法,将水溶态汞、酸溶态汞测定时浸提液制取时

间设定为搅拌后恒温振荡 30 min,静置 2 h,而其他 2 种形态汞测定时的浸提液制取时间未做优化(前期研究中发现缩短浸提时间会导致过氧化氢溶态汞、残渣态汞测定结果的不准确),采用优化的化学浸提法来制取浸提液,从而测定造纸白泥样品中不同形态汞的含量^[12-14]。

造纸白泥样品中汞的浸提步骤如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 造纸白泥中的主要化学成分

本研究所选取的造纸白泥样品成分较为复杂,其主要化学成分分析结果见表 1。由表 2 可见,造纸白泥 1 的烧失量(38.10%)和造纸白泥 2(38.83%)相近,造纸白泥 1 中的常规金属氧化物(Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO)含量均高于造纸白泥 2,但造纸白泥 2 中的 SiO_2 含量高于造纸白泥 1,这与造纸过程中采用的原料差异有关。

表 1 造纸白泥的主要化学成分¹⁾
Table 1 The main chemical components of the white mud of papermaking mills %

样品	烧失量	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
造纸白泥 1	38.10	3.38	1.40	1.20	51.00	2.75
造纸白泥 2	38.83	7.49	0.46	0.17	44.40	0.55

注:1)均以质量分数计。

2.2 本实验采用的优化方法的可靠性分析

采用国标方法和优化方法对造纸白泥浸提液中各形态汞的测定结果列于表 2。

表 2 造纸白泥浸提液中各形态汞的测定结果¹⁾
Table 2 Results of the two chemical extraction methods $\mu\text{g/mL}$

项目	搅拌后恒温振荡 8 h,静置 16 h	搅拌后恒温振荡 30 min,静置 2 h	偏差
水溶态汞			
造纸白泥 1	0.64	0.66	<5%
造纸白泥 2	1.04	0.98	<6%
酸溶态汞			
造纸白泥 1	0.74	0.70	<5%
造纸白泥 2	0.21	0.20	<5%
过氧化氢溶态汞			
造纸白泥 1	0.23		
造纸白泥 2	0.02		
残渣态汞			
造纸白泥 1	0.47		
造纸白泥 2	ND		

注:1)"ND"为低于检出限。

从表 2 可以看出,按照国标方法和本实验方法测得的造纸白泥化学浸提液中水溶态汞、酸溶态汞含量的偏差小于 6%,偏差在可接受的范围(小于 10%^[15])内。可见,测定造纸白泥样品中水溶态汞、酸溶态汞时,按照搅拌后恒温振荡 30 min,静置 2 h 的过程已经能完成待测浸提液的制备。



图1 造纸白泥样品中不同形态汞的分级浸提步骤

Fig. 1 Mercury speciation extraction process of white mud produced from paper mill

2.3 造纸白泥中不同形态汞的含量分析

利用表2所得的浸提液中不同形态汞含量推算造纸白泥样品中不同形态汞的含量,结果见图2。由图2可以看出,造纸白泥1中含水溶态汞 $12.77 \mu\text{g/g}$,较造纸白泥2($20.77 \mu\text{g/g}$)低;造纸白泥1中含酸溶态汞 $11.85 \mu\text{g/g}$,而造纸白泥2中酸溶态汞仅为 $3.42 \mu\text{g/g}$;造纸白泥2中含过氧化氢溶态汞 $0.20 \mu\text{g/g}$,且其中未检测到残渣态汞,而造纸白泥1中过氧化氢溶态汞、残渣态汞质量浓度分别为 2.52 、 $1.89 \mu\text{g/g}$ 。可见,不同种类的造纸白泥中各形态汞的分布趋势是相同的,含量分别为水溶态汞>酸溶态汞>过氧化氢溶态汞>残渣态汞。冯新斌等^[16]在研究土壤中汞形态时发现,土壤中不同形态汞的分布趋势不尽相同,分别以难氧化降解有机质结合态汞形式为主存在,或以残渣态汞形式为主存在。这可能是由土壤和造纸白泥的性质不同造成的,土壤中汞含量及其不同形态汞的分布在不考虑地区背景的前提下,体现了人为污染的程度或方式,而造纸白泥为工业固体废物,因此其中的汞形态分布具有一定的相似特性。

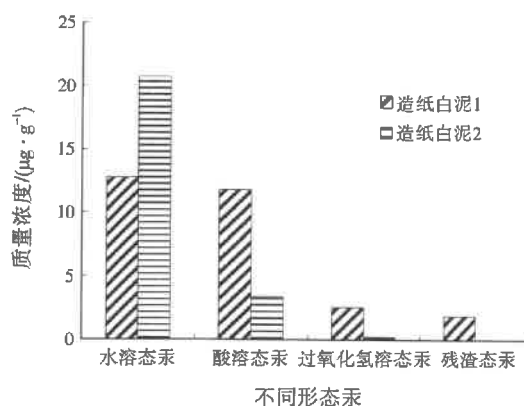


图2 造纸白泥中不同形态汞的分布情况

Fig. 2 Distribution of mercury speciations of white mud samples

2.4 造纸白泥中所含不同形态汞的比例分析

造纸白泥样品中所含不同形态汞的比例见图3。由图3可知,2种造纸白泥样品中所含过氧化氢溶态汞、残渣态汞的比例均小于10%;造纸白泥1中所含酸溶态汞比例为41%,造纸白泥2中所含酸溶态汞比例为14%;而两者所含水溶态汞的比例均较大,造纸白泥1中所含水溶态汞比例为44%,造纸白泥2中所含水溶态汞比例更高达85%。

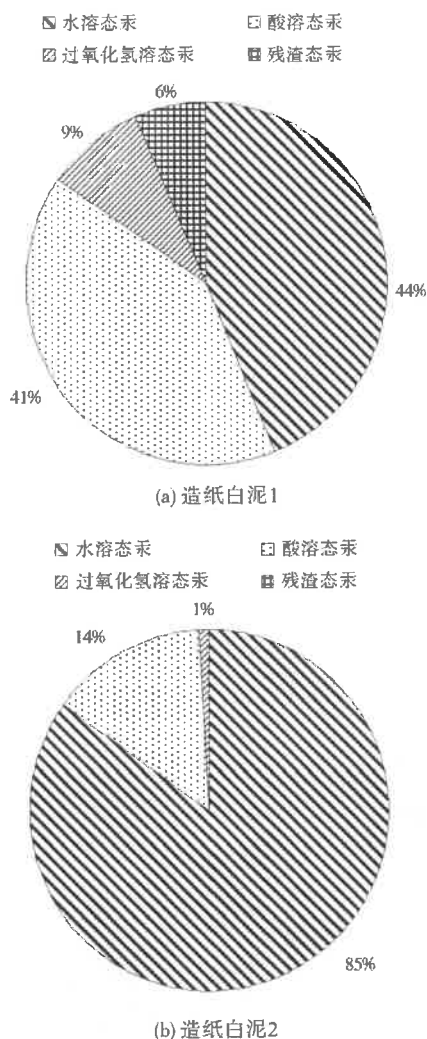


图3 造纸白泥中所含不同形态汞的比例分析
Fig. 3 Percentage of different mercury speciations in white mud samples

水溶态汞的浸出成本较低,而造纸白泥所含水溶态汞比例较高,这也为其的安全资源化利用提供了有利条件。酸溶态汞主要为碳酸汞、氧化汞、甲基汞和二甲基汞等,危害相对较大;过氧化氢溶态汞为难降解有机结合汞,该形态汞不能被生物体吸收,但当环境介质条件发生变化时,它们比残渣态汞更容易释放出来,而以残渣态存在的汞相对来说是惰性的,不易被植物吸收利用^[17]。

3 结论

(1) 按照国标方法和优化方法测得的造纸白泥浸提液中各形态汞含量的偏差均小于6%,偏差在可接受的范围(小于10%)内,即在造纸白泥样品中不同形态汞的化学浸提时,按照搅拌后恒温振荡30 min,静置2 h过程已经能完成待测浸提液的制备。

(2) 不同种类的造纸白泥中各形态汞的分布趋

势是相同的,含量分别为水溶态汞>酸溶态汞>过氧化氢溶态汞>残渣态汞,这可能是由于造纸白泥为工业固体废物,因此其中的汞形态分布具有一定的相似特性。

(3) 2种造纸白泥样品中所含过氧化氢溶态汞、残渣态汞的比例均小于10%;造纸白泥1中所含酸溶态汞比例为41%,造纸白泥2中所含酸溶态汞比例为14%;而两者所含水溶态汞的比例均较大,造纸白泥1中所含水溶态汞比例为44%,造纸白泥2中所含水溶态汞比例更高达85%。水溶态汞的浸出成本较低,而造纸白泥所含水溶态汞比例较高,这也为其的安全资源化利用提供了有利条件。

参考文献:

- [1] 任坤标. 造纸白泥用于烟气脱硫工艺介绍[J]. 纸和造纸, 2009, 28(2): 51-52.
- [2] 曹友洪. 造纸白泥烟气脱硫技术的工业应用[J]. 环境保护科学, 2009, 35(4): 13-16.
- [3] 张新玲, 李春虎, 侯影飞, 等. 用造纸白泥和赤泥制备烟气脱硫剂[J]. 化工环保, 2008, 28(3): 258-261.
- [4] 彭刚, 金春姬, 曹焯. 造纸白泥对填埋场垃圾降解的影响实验研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(4): 284-287.
- [5] 张珂, 俞正千. 麦草浆碱回收技术指南[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [6] 唐艳军, 刘秉钺. 国内造纸造纸白泥的综合利用[J]. 国际造纸, 2003, 22(6): 53-55.
- [7] 王桂林. 碱法草浆碱回收造纸白泥精制碳酸钙的应用[J]. 中国造纸, 2007, 26(12): 49-52.
- [8] 王桂林. 碱回收造纸白泥精制填料碳酸钙的生产实践[J]. 中华纸业, 2008, 29(2): 55-60.
- [9] HOCKING M B. Handbook of chemical technology and pollution control[M]. New York: Academic Press, 2005: 453-504.
- [10] 刘北平, 胡霞, 黄小兵, 等. 造纸白泥中各种含钙化合物的快速测定方法[J]. 纸和造纸, 2012, 31(9): 67-70.
- [11] 王相凤, 邓双, 刘宇, 等. 燃煤烟气安大略汞测试方法的实验研究[J]. 环境工程, 2013, 31(4): 126-131.
- [12] ZHANG Huafeng, ZHANG Xiang, YANG Xiaohua, et al. Microwave assisted extraction of flavonoids from cultivated epimedium sagittatum: Extraction yield and mechanism, antioxidant activity and chemical composition[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 50(10): 857-865.
- [13] HJ/T 166—2004, 土壤环境监测技术规范[S].
- [14] ISIK M, SPONZA D T. Biological treatment of acid dyeing waste water using a sequential anaerobic/aerobic reactor system[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 38(7): 887-892.
- [15] WANG Aiqin, ZHANG Chengzhi, SUN Wei. Fly ash effects: II. The active effect of fly ash [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 31(11): 2057-2060.
- [16] 冯新斌, 陈业材, 朱卫国. 土壤中汞存在的形式的研究[J]. 矿物学报, 1996, 16(2): 218-222.
- [17] TOMOHIRO T, YOSHIKAZU K, AKIRA N, et al. Preparation and properties of glass-ceramics from kaolin clay refining wastes (Kira) and paper sludge ash[J]. Ceramics International, 2006, 34(7): 789-796.

编辑: 卜岩枫 (修改稿收到日期: 2013-10-12)