

程。

同时,由于不需加碱调节 pH 值,避免了排放水和烘干的铁氧体中大量盐份(主要是硫酸钠)的存在,为排放水的循环使用创造了条件。

使用化学铁氧体法处理混合重金属废水的工厂只要在技术和设备上作些改动即可应用此技术。

3. 本技术中电解产生的绿色污泥沉降速度快,易于固液分离。利用此特点,废水经 SJU-1 型装置电解处理后即可在沉淀槽内固液分离,约占体积 40% 的上层水液只需经一层薄细尼龙布过滤后变得澄清透明,可当即排放。周期只需 45min 到 1h。约 60% 的污泥及水液进入陈化池进一步沉降脱水,经 2 小时左右悬浮在水体中残余的绿色污泥完全沉降,出水澄清透明,不需沙滤池或其它过滤手段即可排放。上述二部分排放水占废水体积的 90% 以上,全周期仅需 3h 左右。

这样,本技术氧化工序中抽入氧化槽加热氧化的污泥体积仅占废水体积的 5%—10%,大大节省了能耗,成本降低,易于在工

业部门推广。

4. 氧化工序中对污泥加热所需的温度低,仅 50℃ 左右即可。而一般化学铁氧体法需 60℃—80℃,故而又进一步降低了能耗和成本。

5. 本技术适用于含铬以及同时含锌、铜、镍等重金属混合电镀废水的治理,得到的渣是含多种金属离子的复合铁氧体。多种金属离子进入铁氧体晶格不仅不会削弱它的磁性,相反,由于晶格的取代作用反而会使铁氧体的磁性得以增强。

本技术治理电镀废水时,废水中最好不含或少含强络合剂及表面活性剂,否则会影响治理效果。在此种情况下可预处理后再应用本技术治理。

参 考 文 献

- [1] 过俊郎,电子材料, 9, (1973).
- [2] 渡边芳久, 公开特许公报, 51-49553; US4014766.
- [3] Nojiri N. et. al., *Journal WPCF*, 52 (7), 1898 (1980).
- [4] 化学工学の進歩 10, 《環境プロセス工学》, 化学工学協会編, 128, 1976.
- [5] 上田荣造, PPM, 6(1), 49(1975).

从污泥中分离回收镉与镍的研究

汤惠民 杨志信

(同 济 大 学)

如何从废水处理以后的污泥中回收金属,过去的报道不多。我们采用湿法冶金中的浸取法分离回收镍-镉电池厂废水处理后的污泥中的镉与镍。镉的回收率在 90% 以上,镍在 95% 左右,取得了较好的效果。

一、污泥的来源与组成

污泥来自镍-镉电池厂生产过程中产生

的废水经碱金属氢氧化物处理后所形成的沉淀物。其中既有以垃圾形式随水冲入沉淀池

表 1 污泥中镉与镍等的含量*

成份	镉	镍	钾	钠	铁	镁	二氧化硅
含量%	17.3	7.15	6.25	2.16	3.31	微量	5.88

* 以固体含量计算

中的金属镉及镍,也有 CdO 、 NiO 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 以及少量的 CdCO_3 、 NiCO_3 等。污泥呈泥浆状, pH 值在 10 以上。污泥脱水后经成份分析,结果如表 1。

二、用 NH_4NO_3 溶液浸取镉及镍的试验

众所周知,用 HCl 或 H_2SO_4 溶液溶解镉及镍的反应是缓慢的,因此首先需要探讨浸取金属镉及镍的方法。我们对金属镉及镍在不同浓度的 NH_4NO_3 溶液中的溶解情况进行了试验,结果如图 1。

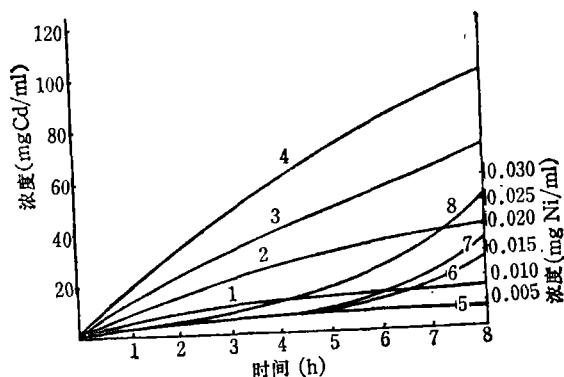


图 1 镉与镍在不同浓度 NH_4NO_3 溶液中的溶解速度
1、2、3、4 分别为 Cd 在 1M、2M、3M、4M NH_4NO_3 溶液中的溶解速度。5、6、7、8 分别为 Ni 在 1M、2M、3M、4M NH_4NO_3 溶液中的溶解速度。

试验表明, NH_4NO_3 溶液能溶解金属镉, 并且随着溶液浓度增加, 镉溶解速度亦明显增加。金属镍在 NH_4NO_3 溶液中的溶解速度比镉小得多。

由此可见, 浸取溶液中镉、镍含量与浸取液中 NH_4NO_3 的浓度和浸取时间的长短有关。因此, 有可能用 NH_4NO_3 溶液浸取分离金属镉及镍。但由图 1 亦可看出, 随着 NH_4NO_3 溶液浓度的增加, 金属镍溶解的速度也相应增加。由此, NH_4NO_3 溶液浓度的增大将增加浸取液中镍的含量。所以, NH_4NO_3 溶液的浓度以不超过 4M 为好。

用 4M NH_4NO_3 溶液对含镉、镍的污泥进行浸取回收试验。污泥经 NH_4NO_3 溶液浸取 7 小时后, 其中仅有一小部分的镉溶解回收。这是由于金属镉在 NH_4NO_3 溶液中溶解速度仍比较缓慢。如果增加浸取时间, 则溶液中镍的含量也会相应增加, 不利于两者分离。所以用 NH_4NO_3 溶液直接对金属镉及镍进行浸取溶解分离较困难。

三、焙 烧 试 验

用 NH_4NO_3 溶液分别浸取 CdO 及 NiO 。结果表明, CdO 能迅速溶解于 NH_4NO_3 溶液, 而 NiO 并不溶解。继而又用 NH_4NO_3 溶液对 CdO 及 NiO 混合物进行了不同条件下的浸取试验, 其中 95—99% 的 CdO 可被浸取出来。由此证明, 用 NH_4NO_3 溶液对 CdO 及 NiO 混合物进行浸取分离是可取的。

在加热情况下, 金属镉将被氧化成 CdO 。至于 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 CdCO_3 、及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的热分解情况, 参见 Duval 所测的热分解曲线, 如图 2 所示。在较低温度时, 曲线就已经表现出急剧下降趋势, 相应于在加热过程中因水份蒸发引起重量迅速下降 (实验用含水潮湿化合物进行测定)。在一定温度范围内, 曲线再次下降, 相应于这些化合物的热分解。其中

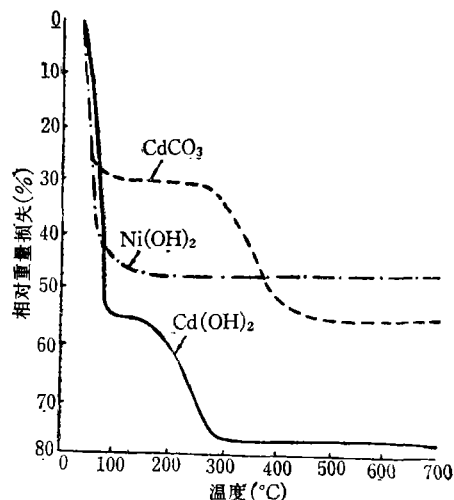


图 2 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 CdCO_3 及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的热分解曲线

CdCO_3 的热分解温度较高,完全分解成 CdO 的温度达 488°C 。

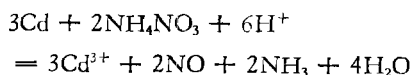
将含镉、镍污泥预先经过脱水,并在不同温度下焙烧,后用 $4M \text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液浸取 2 小时分离(固液比 1:2),试验结果如表 2。

表 2 不同温度焙烧、 NH_4NO_3 溶液浸取分离试验

编号	焙烧温度 $^\circ\text{C}$	Cd 回收率(%)	Ni 回收率(%)
1	400	56.1	98.5
2		52.2	100
3	500	79.9	97.3
4		73.6	100
5	600	93.3	94.0
6		88.6	92.0

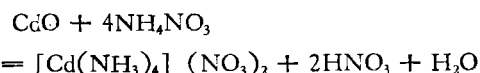
温度较低如 400°C 时,镉回收率较低,不仅因为此时金属镉还没有完全氧化成 CdO ,也由于 CdCO_3 未全部分解所致。经 600°C 焙烧后,镉的回收率较高,达 90% 左右。但浸取分离结果仍低于用化学纯 CdO 及 NiO 混合物进行试验的结果。这可能主要由于焙烧过程中,深层污泥氧化反应不完全,因而不能完全为 NH_4NO_3 溶液一次浸取分离。镍的回收率随温度升高有下降趋势,可能是温度升高时生成难溶 NiO 的量随之增加,因而降低了回收率。

将污泥先经焙烧处理,再经 NH_4NO_3 溶液浸取分离,看来有三个优点。首先,焙烧形成的 CdO 能迅速为 NH_4NO_3 溶液溶解,基本上能与镍分离,提高了镉的一次回收率。其次,如以 NH_4NO_3 溶液直接浸取金属镉,不仅反应缓慢,并将按下式进行氧化还原反应:



根据计算,每溶解 1 克金属镉,需要消耗 0.71 克 NH_4NO_3 。即回收污泥中的镉时,需要消耗相当数量的 NH_4NO_3 。如经过焙烧,镉以 CdO 的形式为 NH_4NO_3 溶液浸取,则此反应仅是

一个络合反应过程:



这样,用过的 NH_4NO_3 溶液经处理后可以重复使用,大大降低了 NH_4NO_3 的消耗。再次,经过焙烧后, NiO 很难溶于 NH_4NO_3 溶液,也降低了浸取液中镍的含量。

四、镉的回收

为了使 NH_4NO_3 浸取液不受其它药品的沾污以供重复使用,采用了在浸取液中通 CO_2 的方法,使它生成 CdCO_3 沉淀以回收其中的镉。在 CO_2 分压为 25mm 水柱 pH 值一定时,生成 CdCO_3 沉淀的量与通 CO_2 时间的关系如表 3。

表 3 CdCO_3 沉淀量与通 CO_2 时间的关系

时间(分)	溶液中残留镉含量 (mg/ml)	生成 CdCO_3 的百分率(%)
0	50.72	0
10	5.62	88.86
20	0.690	98.62
30	0.013	99.97
40	0.011	99.98

此外,又研究了当浸取液中 NH_4NO_3 与镉的比例不同时,分别通 CO_2 后,对比生成 CdCO_3 沉淀的百分率,结果如表 4。

表 4 NH_4NO_3 与镉比例不同生成 CdCO_3 的百分率*

$\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{Cd}$	生成 CdCO_3 的百分率(%)
1:1	≈ 100
5:1	97.3
10:1	61.9
30:1	47.1
50:1	15.7

* CO_2 分压为 25mm 水柱,通入半小时

可见, NH_4NO_3 与镉的比例较小时,以 CdCO_3 形式回收得到镉的百分率较高。但是为了对焙烧后污泥中的 CdO 进行充分浸取,以得到 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,浸取液中 NH_4NO_3 与

表 5 pH 值不同的 NH_4NO_3 溶液对浸取分离镉及镍的影响

试验编号	pH 值	CdCO_3 回收率(%)	滤液中残留含镉量 (mg/ml)	滤液中残留含镍量 (mg/ml)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 回收率(%)
1	5.0	89.1	1.44×10^{-2}	0.143	95.52
2		90.4	1.63×10^{-2}	0.454	91.47
3	8.0	85.9	1.20×10^{-2}	0.541	99.67
4		84.1	1.63×10^{-2}	0.476	94.05

镉的比例不能过小,或者可以采取多级浸取的方法。

镉含量为 0.025—0.030%。若经多次浸取,残渣中镉含量会更低。

五、 NH_4NO_3 溶液不同 pH 值对镉与镍回收率的影响

分别用 pH5.0 和 pH8.0 的 NH_4NO_3 溶液进行试验。污泥在 600°C 时焙烧,经一定量 4M NH_4NO_3 溶液浸取后,滤液通 CO_2 以 CdCO_3 沉淀形式回收镉。残渣经 HNO_3 溶解并除铁后,以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液形式回收镍。测得的结果如表 5。

当 pH = 5.0 时,镉的一次回收率为 90% 左右,滤液中尚留有少量镉。通过多次复用含少量镉的 NH_4NO_3 溶液,可进一步回收其中的镉。分离 CdCO_3 以后的 NH_4NO_3 溶液中镍的含量在 0.4mg/ml 左右,亦即经焙烧后污泥中浸取出镍的含量是低的。当反复回用 NH_4NO_3 溶液后,其中所含镍的量相应增加,不利于镉、镍的分离,可采用溶剂萃取法以降低溶液中的含镍量。pH = 8.0 时,镉的回收率略有降低,为 85% 左右,而滤液中镍的含量似乎变化不大。

从试验的情况来看, NH_4NO_3 溶液保持酸性比碱性为佳。这是因为,(1)属于碱性氧化物的 CdO 更易溶解在酸性的 NH_4NO_3 溶液中,提高了镉的一次回收率。(2)减少了浸取液吸收 CO_2 的量,防止在 NH_4NO_3 溶液浸取污泥的过程中就生成 CdCO_3 沉淀,以利于镉的分离回收。(3)当重复使用 NH_4NO_3 溶液时,可减少调节 pH 值时酸的用量。

另外,经 NH_4NO_3 一次浸取测定残渣中

六、试 验 流 程

试验流程如图 3 所示。

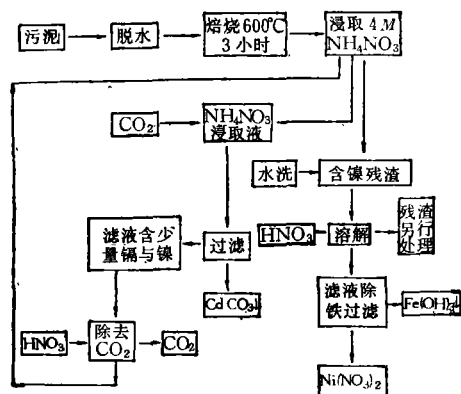


图 3 污泥中镉、镍分离回收流程

七、用电解法分离回收镉与镍的试验

除了用浸取法分离回收镉与镍之外,也曾用电解方法进行了试验。污泥经 H_2SO_4 溶液加热溶解,滤去残渣后,用铝板作为阴极,纯铅板作为阳极,在 pH = 2.1, 电流密度为 $7\text{mA}/\text{cm}^2$ 的条件下进行电解,则阴极析出海绵状镉。经分析镉的纯度 $> 99.98\%$, 其中镍含量为 0.0164%。电解液再经化学方法除去其中的铁及微量的镉后,以 NiSO_4 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的形式回收镍。

国外曾经介绍用酸性介质溶解污泥,溶液经中和后,用电解方法回收其中的金属。据报道,一个小厂用电解法回收铜、镍和铬,其

成本要比市场售价高很多。因此,除非已有电解设备,又有廉价电力,否则单独用电解法从污泥中分离回收金属似乎是不经济的。

八、结 论

1. 以 NH_4NO_3 溶液浸取分离污泥中的镉与镍,镉的回收率在 90% 以上,镍的回收率可在 95% 左右。

2. 由于用 NH_4NO_3 溶液浸取分离镉与镍仅是一种络合反应过程,溶液可以重复使用,所以 NH_4NO_3 的消耗量是低的。

3. 经浸取分离后的滤液仍含有一定量的镉,经多次循环浸取分离,滤液中的镉基本上可以全部回收。

4. 该法除了需要一定设备投资外,浸取

分离过程中所用的部分试剂由于可以重复使用,估计整个回收费用比其它方法要低。

参 考 文 献

- [1] Wilson, D. A. and Maker, H. V., *A Pyrometallurgical Method for Processing Ni-Cd Scrap Batteries*, PB 82-138611; PB 145462.
- [2] Gibson, F. W., Cadmium Production in Mexico, *J. Metals*, No. 15, 446-449 (1963).
- [3] Wilson, D. A. et al., *Recovery of Cadmium and Nickel from Scrap Batteries*, U. S. Bureau of Mines Report of Investigations, 7566 (1971).
- [4] Clement, D., *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier Publishing Co., New York, 1953, 5319.
- [5] 特开昭 50-92204
- [6] 特开昭 50-92295
- [7] 特开昭 50-99916

炼油厂废白土的再生活化研究

朱 宪

李立新

(上海科技大学)

(上海医药工业研究院)

炼油厂经过溶剂精制或酸碱精制的润滑油,其中还含有少量的胶质,环烷酸盐,酸渣,磺酸及一些选择性溶剂等有害物质,白土对这些极性物质具有极强的吸附能力,而对润滑油中的理想组份则吸附能力很弱。所以炼油厂在精制润滑油时,需耗用大量的白土,作为补充精制剂。把经过溶剂精制或酸碱精制的润滑油,再进一步加以极度精炼,从而使润滑油的颜色变好,抗氧化安定性增强,残碳值降低等等。但是,精制润滑油后的废白土至今得不到很好的处理和利用,给炼油厂带来严重的“三废”污染。有的炼油厂把废白土中所吸附的油份当作燃料来烧,而烧掉油份的废白土就只能作为废物弃之,造成“三废”污染。为了解决这一问题,我们进行了废白土

再生活化实验研究。

一、白土吸附原理

白土成份主要是 Al_2O_3 和 SiO_2 的混合物,其中 Al_2O_3 含量在 10%—15% 之间,水份含量约 8%—12%。在精制润滑油时,主要是物理吸附,也即利用 Al_2O_3 与 SiO_2 微粒之间的孔隙,产生表面吸附力,使杂质及部分润滑油牢牢地吸附在小孔中。其中也伴有化学吸附,主要是使一些无机盐及有机盐吸附在白土活性中心上,形成离子型或共价型化合物。

白土的微观结构是一种颗粒结构,见图 1, Al_2O_3 颗粒较小, SiO_2 颗粒较大。当 Al_2O_3 和 SiO_2 聚集在一起时,形成许多小孔,产生