

后,将沉淀及上清液一起送到重力沉降槽中静置、沉淀。上清液用离心泵经过滤器送入贮槽2,后经反渗透器浓缩分离,浓缩液返到贮槽2,淡水返到漂洗槽3。在每次处理回收槽液的同时,将各漂洗槽中液体逐次倒入前槽实现闭路循环。

(二) 试验用 JFA-I 型反渗透器(常熟千斤顶厂生产)。膜材料为 PSA, 器内装有 8 个内压管式组件, 有效膜面积 8m^2 , 平均操作压力 $30\text{kg}/\text{cm}^2$, 室温操作。

(三) 试验中每隔两小时取样分析膜的性能。镉、氰 (Cd^{2+} , CN^-) 常量浓度分析由车间化验室完成, 微量分析用原子吸收法测定。

三、生产运转试验情况

(一) 组合技术实际处理效果

生产运转试验从 1983 年 11 月初—1984 年 10 月中, 按实际生产情况, 采用间歇式处理, 数据见表 2、表 3。

表 2 化学沉淀法处理回收槽液结果

周 期	处理前回收槽浓度 (g/l)		加 H_2O_2 后上清液 浓度 (mg/l)		脱除率(%)	
	Cd^{2+}	CN^-	Cd^{2+}	CN^-	Cd^{2+}	CN^-
I	1.189		5.0	99.58	99.58	
II	4.02	6.5	14.0	10.8	99.65	99.83
III	3.2	5.5	15.0		99.53	
IV	2.4	3.9	2.05		99.92	
V	3.9	12.5	8.0		99.80	
VI	6.8	13.8	2.14		99.97	
VII	4.5	2.9	3.33	152	99.93	94.76

表 3 反渗透法处理上清液结果*

周 期	连续时间 (h)	进 料				出 料		电导脱 除率 (%)	透水量 ($\text{l}/\text{m}^2\text{d}$)	脱 Cd^{2+} 率 (%)
		流量 (l/h)	平均压力 (kg/cm^2)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	pH	pH	Cd^{2+} 浓度 (mg/l)			
III	1	480	30	8	10.8	10.1	0.056	82.50	67.68	99.95
	3	480	30	11	10.9	10.9	0.082	86.42	71.76	99.76
	5	480	30	14	11.1	11.0	0.190	84.42	63.12	98.97
	7	480	30	9	10.8	10.7	0.245	98.00	43.20	98.16
	9	480	30	14	11.1	10.8	0.218	97.95	36.00	98.82
	11	480	30	14.5	11.1	10.9	0.082	72.31	33.36	99.55
IV	2	320	30	7	11.0	10.7	0.067	84.73	68.64	99.45
	4	320	30	10	10.8	10.5	0.089	82.78	48.72	98.43
	6	320	30	12	9.6	9.6	0.110	84.28	48.72	97.62
	8	320	30	7	10—11	10	0.080	75.74	28.08	99.50
	10	320	30	8	11	10	0.134	69.92	27.60	99.37
	12	320	30	11	11—12	10	0.178	64.29	21.36	—

* V、VI、VII、VIII 周期实验结果表略

表 2 结果表明, 用 H_2O_2 作化学沉淀剂, 对 Cd^{2+} , CN^- 的去除效果很好。但因回收槽中溶质浓度较高, 经化学沉淀处理后, 上清

液中 Cd^{2+} , CN^- 浓度仍高于国家排放标准。为此, 将上清液再用反渗透法二次脱 Cd^{2+} , 可大大减轻反渗透器负荷, 提高膜使用寿命。

从表 3 结果看出,随着反渗透浓缩的进行,进料液中各种离子均按原样被浓缩,使料液中离子浓度增加,因此其电导率及渗透压都增加,按 Staverman 公式^[5]:

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta\pi) \quad (1)$$

$$J_s = \omega\Delta\pi + (1 - \sigma)J_v C_s \quad (2)$$

对实际应用的反渗透膜,其反射系数 σ 一般都很接近于 1,所以式(2)可简化为:

$$J_s = \omega\Delta\pi, \quad (3)$$

式中 J_v, J_s ——水和溶质透过膜的摩尔流速;

L_p, ω ——水和溶质的透过系数;

$\Delta P, \Delta\pi$ ——膜两侧的压力差与渗透压差;

$\bar{C}_s$ ——膜两侧溶液的对数平均浓度。

按式(1),(3),当溶液的 $\Delta\pi$ 增加时, J_v 减少 J_s 增加;即透过膜的水流速下降,膜的水通量减少,而溶质流速增加,使脱除率下降。这与表 3 中实验结果相符合。

此外,由于 H_2O_2 破氰后的上清液中仍残存部份 CN^- ,所以反渗透进料中有镉氰络合离子存在,它会使膜的透水率下降。

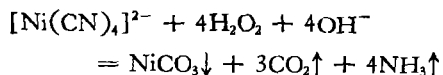
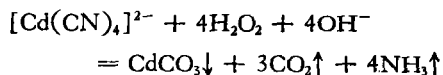
试验中膜的脱镉率为 86.7—99.9%,比小试时数值低。这表示当进料液夹带有原始镀件的离子(如 $Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}$ 等)时,会对膜的选择透过性有影响。

经反渗透浓缩后,透过膜的淡水中 Cd^{2+} 浓度约在 0.58—0.1 mg/l 范围,不能一概排放,将它返到漂洗槽 3 中,继续作为漂洗水使用。由于它 pH 值较高,为防止影响镀件质量,目前采用适当补充自来水作漂洗水;或在淡水中加 H_2SO_4 。因镀槽中本有 SO_4^{2-} 离子,工厂认为加入 H_2SO_4 并不影响镀件质量。

(二) 双氧水用量对沉淀质量的关系

文献[2]指出, H_2O_2 在氧化 CN^- 过程中,本身会分解,尤其在碱性介质中, H_2O_2 的分解较快。所以在实际使用过程中,须将 H_2O_2 过量 30—50%。我们对此进行实验验证。在 50ml 的回收槽液中,分别加入 100%, 130%, 140%, 150%, 170% 理论量的 H_2O_2 ,

待沉淀后,分析上清液中的 Cd^{2+}, Ni^{2+} , 总氰化物浓度(表 4)。发现当 H_2O_2 过量较少时,上清液中残存的 Cd^{2+}, CN^- 浓度太高,表示破氰不完全;当 H_2O_2 过量 70% 时,沉淀变为暗绿色,表明溶液中的 Ni^{2+} 也沉淀下来。这是因为 H_2O_2 可使料液中的镉氰,镍氰络合离子氧化分解成碳酸镉,碳酸镍沉淀。



$CdCO_3$ 的溶度积为 5.2×10^{-12} , $NiCO_3$ 的溶度积为 6.6×10^{-9} ,因此 $CdCO_3$ 首先沉淀下来,但当 H_2O_2 量过多时,也会使 $NiCO_3$ 沉淀。这样会影响到回收的 $CdCO_3$ 沉淀的纯度,所以必须对 H_2O_2 用量进行控制,为保证 H_2O_2 氧化破氰作用较完全,同时又使沉淀中不混或少混 $NiCO_3$,我们认为 H_2O_2 用量为 130—150% 是合适的。与文献[2]一致。

(三) $CdCO_3$ 沉淀回用途径的讨论

1. 将 $(CdCO_3)$ 沉淀直接溶解,配成槽液回用。

将 $(CdCO_3)$ 沉淀溶于 20—30% 的稀硫酸中,使成 $CdSO_4$,再加 $NaCN$,以形成 $Cd(CN)_4^{2-}$ 络离子按槽液配方加入其它组分,配成 3000ml 电解槽液。进行电解液性能测定,即梯形槽试验,分散能力测定及深镀能力测定,然后进行电镀,出光,钝化,并与从原槽液得的镀件进行对比试验。用电镜观察电镀件样板,发现这两种槽液镀出的样板镀层内部组织结构基本相同,并且用配方 1 比用配方 2 镀出的样板中镉含量高,(表 5)。这是由于配方 2 中含杂质多的缘故。对镀层与基体金属的结合力测定*表明:螺旋表面和铜丝折断处镀层均未发生镀层开裂和起皮现象。

通过对镀液性能的各项测定和电镀样板

* 测定方法是将与样板同槽电镀的铜丝($\phi 1mm$),以自体密绕 10 圈和作折断试验。

表 4 H_2O_2 加入量与沉淀后上清液浓度*

编 号	H_2O_2 加入量	上清液浓度(mg/l)			备 注
		Cd^{2+}	Ni^{2+}	总氰化物	
0	100% 理论用量	1.81×10^3	49.1	200	出现暗绿色沉淀
1	130% 理论用量	1.38×10^3	48.2	120	
2	140% 理论用量	1.05×10^3	47.1	115	
3	150% 理论用量	650	47.9	85	
4	170% 理论用量	7.1	42.1	35	

* 样品 50ml, 回收槽中 $\text{Cd}^{2+} = 3.0\text{g/l}$, $\text{CN}^- = 3.3\text{g/l}$.

表 5 镀层中金属含量

金属种类	项目 含量	重量百分比 (Wt%)		原子百分比 (At%)		误差百分比 (S.E%)	
		配方 1	配方 2	配方 1	配方 2	配方 1	配方 2
Cd		98.08	93.20	96.21	87.20	0.49	0.54
Fe		1.92	6.80	3.79	12.80	4.11	1.68
Ni		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

注: 配方 1——用回收 CdCO_3 变为 CdSO_4 后配制的镀液。

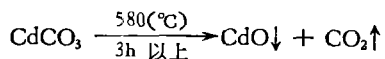
配方 2——生产线上使用的镀液。

分析仪器——日产 EDAX-900 型电镜

的鉴定表明, 该法回收产物 CdCO_3 , 重新用于配制氰化镀镉电解液是完全可行的。

2. 将 CdCO_3 沉淀灼烧, 回收 CdO .

由于槽液损耗量少, 不需经常补充, 为此试验了将 CdCO_3 沉淀经去离子水清洗后, 将沉淀取出, 在马弗炉中于 580°C 下灼烧 3h 以上的。



这样得到的 CdO 纯度达 86% 左右。

3. 以 CdS 形式回收。

也可以通入 H_2S 气体, 或加入 Na_2S , 将 CdCO_3 沉淀以 CdS 形式回收, 它可作为陶瓷颜料的原料。

四、效 益

镀镉漂洗改为三级逆流漂洗以后, 基本做到闭路循环, 节约了水资源, 改善了环境污染, 可免交排污费, 回收了镉。用组合技术处理前每月损失(包括水费, 超标排污费, 镉的

流失等)约 265.37 元, 而处理成本(包括电费, 人工、材料费, 折旧费等)仅需 166.1 元。因而经济效益是显著的。

五、结 论

1. 工业生产中, 中小规模的氰化镀镉漂洗废水, 采用化学沉淀-反渗透法的组合技术处理, 基本能实现闭路循环。经一年来试生产结果表明, 这种组合治理方法, 在技术上是可行的, 在经济上有所收益。

2. PSA 膜可直接用于处理氰化镀镉漂洗水。它对 Cd^{2+} 的脱除率为 86.7—99.9%, 在强碱性溶液中运转时, 膜的化学稳定性较好。

3. 处理中 H_2O_2 用量应为理论值的 130—150%, 用量过少, 破氰和镉沉淀不完全; 用量过多, 会产生大量的 NiCO_3 沉淀, 影响 CdCO_3 沉淀的质量。

4. PSA 膜的透水量较小, 成本偏高, 有待进一步改进。

参 考 文 献

- [1] 姚锡禄, 上海轻工业, 2, 6(1981).
 [2] 孟治襄, 材料保护, 3, 29(1980).

- [3] 周淑芬, 水处理技术, 1, 30(1981).
 [4] Donnelly, P. G. et al., *Plating*, **61**, 432 (1974).
 [5] Staverman, A. J., *Res. Trav. Chem.*, **70**, 34 (1951).

ML-1 型开顶式熏气室的构造与性能*

曾广权 夏冰 李玲 胡培铎 杨眉
 夏晓纯 安琪 吴继欣 王惠贤 龚汉光 李玉麟
 (云南省环境科学研究所)

一、前 言

研究大气污染物对植物影响效应时, 必须给供试植物提供一个正常的生长环境, 这种模拟条件越接近外界环境, 所获得的研究结果越有参考和实用价值. 国外的熏气装置经历了密闭式静态、密闭式动态、开顶式熏气几个阶段^[1]. 开顶式熏气室顶部是敞开的, 供试气体不断地从熏气室管道吹入, 从顶部逸散出去. 在室外进行试验时, 开顶式熏气室内部的温度不致于过高地超过外界温度 (与密闭式流动熏气室相比), 外界的直射阳光和自然降雨大部分可到达熏气室底部, 昆虫亦可直接从顶部飞入熏气室内对植物传粉. 这样, 有可能在更为接近自然环境条件的情况下, 研究空气中污染物对植物的影响. 开顶式熏气室已在外国得到普遍应用.

我国的开顶式熏气室研究工作起步较晚, 中国科学院上海植物生理研究所、江苏植物研究所^[2]、中国林业科学院于 1982 年开始试制这种装置. 我们使用上海植生所设计的过滤器图纸和江苏植物所设计的框架与室壁, 参考国外文献^[3,4], 装配了一种开顶式熏气室, 命名为 ML-1 型(Mother-Land)开顶式熏气室. 本文报道了 ML-1 型开顶式熏气室的构造及其性能, 供国内同行们共同研究和

改进.

二、开顶式熏气室的构造

开顶式熏气室由过滤器、风机、通风管道、框架与室壁五部分组成. 总体装置如图 1 所示.

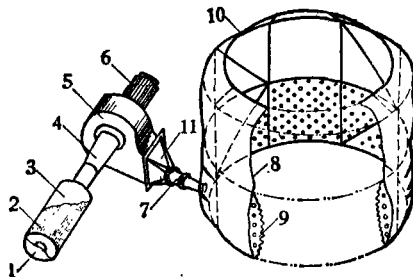


图 1 开顶式熏气装置示意图

(1) 过滤器硬塑外壳 (2) 活性炭 (3) 滤尘布
 (4) 连接管 (5) 风机 (6) 电机 (7) 风道
 (8) 上层壁 (单层塑料薄膜) (9) 下层壁 (双层塑料薄膜内层具孔) (10) 角铁框架 (11) 小孔 (在清洁区进行试验时, 将所配制的供试气体从此孔注入)

1. 过滤器

过滤器为开顶式熏气室的重要组成部分

* 本项工作承蒙汪嘉熙、余叔文、曹洪法三位先生指导; 陈树元、谭常、余子文、马光靖四位同志具体帮助, 谨此致谢.

中国环境科学研究院舒俭民同志参加了部分工作.