

照组,证明硒有稳定骨质代谢的作用。

缺硒地区动物补硒可增强机体的免疫机能,而氟中毒动物免疫机能可明显降低,本试验三次测定 T-淋巴细胞转化率结果表明投硒羊均显著高于对照组。从而证实硒同样可增强氟中毒动物的免疫机能,且处于高氟的枯草期 T-淋巴细胞转化率要高于低氟的青草期。这对于高氟地区动物提高机体整体抗病力是极为有益的。

工业氟污染对家畜的危害波及面广,危害严重,仅在包头地区就涉及十几万只山羊。以目前市场价格每只羊 150 元计,如果氟变,按长年效益累计,可损失 66 元。在牧业生产中,一种有效的预防药物要考虑 2 种因素,一是成本,二是使用方便。硒作为微量元素添加剂(生长素)在养殖业中被广泛采用。本研究根据硒对氟中毒山羊预防效果,参考国外畜牧业缺硒地区补充微量元素的方法,研制出的硒弹,每丸成本仅 0.6 元,投入后可长期维持体内浓度(见表 4)便于在牧业生产中使用。在氟污染源还不能彻底根治之前,采用硒弹这种药物防治的方法可挽回部分牧业损失,产生较大的经济效益。

四、小 结

硒弹可使氟中毒山羊 GSH-px 活性、淋巴细胞转化率升高,降低 AKP、GOT 活性,由此保护机体各组织细胞膜的完整性,稳定骨质代谢,增强机体免疫力,从整体上提高动物的抗氟能力。可作为预防氟中毒药物应用于牧业生产。

参 考 文 献

- [1] 陈友发等,中国环境科学,8(6)34—36(1988).
- [2] Gomori, G, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **42**, 43 (1939).
- [3] 徐辉碧,生物微量元素——硒,第 93, 100 页,华中工学院出版社,武昌, 1984.
- [4] [英] W. J. 赫伯特,农林部兽医药品监察所,华北农业大学兽医系译,兽医免疫学,第 120 页,科学出版社, 1978.
- [5] 西北农学院,家畜内科学,第 291 页,农业出版社, 1981.
- [6] 齐彦辉,中国兽医科技,(总 124 期)1, 8—12(1988).
- [7] Zhan chongwan et al., *Fluoride*, **24**(1)21—32 (1988).
- [8] 李敬玺等,地方病通报, **4**(3), 5—9(1989).
- [9] Blood, D. C. et al., *Veterinary Medicine*, pp. 951—955, 5nd. Ed., Bailliere Tindall, London, 1979.

(收稿日期: 1990 年 4 月 2 日)

沉淀浮选法回收废液中稀土的实验研究

翟秀静 乐秀毓

(东北工业学院)

摘要 依据沉淀浮选法的基本原理,提出了从废酸中回收 RE_2O_3 的方法。用 Na_2SO_4 作沉淀剂,与 RE^{3+} 形成溶解度小的 $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 复盐;用月桂胺作捕收剂浮选回收, RE_2O_3 的回收率达 98% 以上。用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作沉淀剂分离废酸中的 Ca^{2+} ,去除率达 99%,从而使浓度为 2mol/L 的 HCl 废酸能循环使用。

关键词 稀土;沉淀浮选;捕收剂;废水处理。

浮选技术应用于废水处理已有二十多年的历史。它不但操作简便,设备简单,而且处

理量大、效果好,到目前为止,工业废水中已有几十种金属离子得到处理^[1,2]。但是,如果

浮选上来的浮渣处理不善,往往造成二次污染。某厂稀土上清液为浸取稀土精矿而排出的工业废水。其中 HCl 的含量为 2.2mol/L , 混合稀土 RE_2O_3 的含量为 $5-6\text{g/L}$, CaO 的含量为 18g/L 左右。如将此液循环使用,势必造成 Ca^{2+} 量的积累。目前,此液作为废液排放,不但稀土资源损失,而且污染环境。

本实验运用沉淀浮选法回收酸液中的 RE_2O_3 , 并沉淀分离酸液中的 CaO , 可使含 2mol/L 的 HCl 循环使用。

一、实验部分

(一) 试剂与仪器

1. 20g/L 的 Ce^{3+} 水溶液。
2. 20g/L 的 La^{3+} 水溶液。
3. 0.20mol/L 的月桂胺乙醇溶液。
4. 0.5% DBC-偶氮胂水溶液。
5. Na_2SO_4 (固体), 分析纯。
6. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (固体), 分析纯。
7. 721 型分光光度计。
8. 681 型磁力搅拌器。

实验装置见图 1。

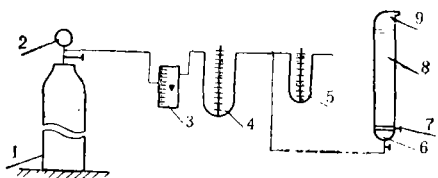


图 1 浮选装置

1. 氮气钢瓶 2. 减压表 3. 转子流量计 4. 流量控制阀 5. 水银压力计 6. 气泡发生器 7. 清液排放口 8. 浮选分离器 9. 浮渣出口

(二) 操作方法

取 20g/L 的 Ce^{3+} 溶液 12.5ml 于 50ml 烧杯中, 加入浓 HCl 8.3ml 和 10g Na_2SO_4 固体。在 85°C 下, 反应 30min 。冷却后保持总体积为 50ml 的前提下加入 0.20ml 月桂胺乙醇液, 搅拌 5min , 倒入浮选柱中。浮选 5min , 取浮选后的清液用 DBC 偶氮胂作显

色剂, 在 721 型分光光度计上分析 Ce^{3+} 的残留量。

二、结果与讨论

(一) 捕收剂的选择

轻稀土与碱金属的硫酸盐形成复盐, 在水和酸中都有较小的溶解度。复盐的组成为: $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 在 $85^\circ\text{C}-90^\circ\text{C}$ 时, 沉淀率几乎为 99% 。当气泡通过有沉淀物的溶液时, 沉淀不被浮选, 必须加入一定量的表面活性物质作捕收剂, 使沉淀具有疏水性才能被浮选。

本实验选用两种阳离子型表面活性剂和两种阴离子型表面活性剂作捕收剂进行试验 (表 1)。

表 1 捕收剂的选择

序号	1	2	3	4
捕收剂种类	月桂胺	溴化十六烷基三甲胺	十二烷基硫酸钠	十二烷基苯磺酸钠
浮选率 (%)	98.20	20.31	4.500	6.770

实验条件为, 酸度: 2mol/L ; 温度: 室温; ϕ 值: 0.01 ; Ce^{3+} 浓度: 58g/L 。

(二) 最佳浮选条件的选择

确定 L_6 正交实验选择浮选 Ce^{3+} 的最佳条件, 正交实验考察了 Ce^{3+} 的浓度、溶液的酸度、捕收剂浓度、沉淀剂用量、气体流量和浮选时间等六个因素对浮选率的影响。其结果是: 在 $\alpha = 0.05$ 显著性水平下, 沉淀剂用量因素最显著; 酸度和捕收剂用量因素显著; 其它因素不显著。本实验确定 Ce^{3+} 的浓度为 5g/L , 酸度为 2mol/L , $\phi = 0.01$ (ϕ 为捕收剂月桂胺与待捕离子 Ce^{3+} 的摩尔比), 沉淀剂 Na_2SO_4 的加入量为 Ce^{3+} 的 2 倍 (重量比), 氮气流速为 15ml/min , 浮选时间为 5min 。

应用最佳实验条件, 重复五次实验, 收率分别为: 98.45% , 98.88% , 98.10% , 97.77% ,

98.30%，平均值为 98.30%。

(三) Ca^{2+} 的去除

在酸性条件下，轻稀土与碱金属的硫酸盐形成复盐，溶解度很小。但 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 也可以形成 CaSO_4 沉淀。比较了 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与轻稀土生成复盐的溶解度， $\text{K}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。利用这些差别，再考察 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ca^{2+} 与

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 Na_2SO_4 在不同温度下的沉淀率。

1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ca^{2+} 的沉淀率

实验条件为， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/10\text{g}$ ； Ce^{3+} 浓度 5g/L ； Nd 浓度 5g/L ；酸度 2mol/L ； La^{3+} 浓度 5g/L ； Ca^{2+} 浓度 18g/L 。实验结果见表 2。

表 2 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ca^{2+} 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 反应沉淀率(%)

反应时间 (min) 温 度		5		15		30		60		120	
		15℃	85℃	15℃	85℃	15℃	85℃	15℃	85℃	15℃	85℃
元素											
	Ca ²⁺	68.40	80.31	90.25	92.15	98.31	98.60	98.50	98.72	98.44	99.00
	La ³⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ce ³⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nd ³⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

由表 2 可见， Ca^{2+} 在 30min 内基本沉淀完全，而 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 尚留在溶液中。滤去 CaSO_4 沉淀，实现了 Ca^{2+} 与 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 的分离。

2. Na_2SO_4 与 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ca^{2+} 的沉淀(反应)率

实验条件同表 1，实验结果见表 3。

由表 3 可见， Ca^{2+} 与 Na_2SO_4 沉淀反应

表 3 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ca^{2+} 与 Na_2SO_4 的沉淀率(%)

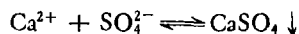
反应时间 (min) 温 度		5		15		30		60		120	
		15℃	85℃	15℃	85℃	15℃	85℃	15℃	85℃	15℃	85℃
种类											
	Ca ²⁺	75.40	76.78	85.61	87.70	97.38	98.51	99.10	99.05	99.07	99.34
	La ³⁺	34.57	51.45	38.74	84.56	69.34	98.51	70.31	98.88	71.42	99.01
	Ce ³⁺	31.09	50.59	40.34	85.56	67.50	98.00	73.45	98.90	76.90	99.00
	Nd ³⁺	29.04	44.39	35.00	79.97	47.05	95.09	68.46	97.90	70.31	98.85

的沉淀率类似于 Ca^{2+} 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的沉淀率。但 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 与 Na_2SO_4 形成复盐的溶解度小，在 30min 时，也几乎沉淀完全。

综合表 2 和表 3，如果先加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 沉淀 Ca^{2+} （此时稀土 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 不沉淀），并滤去 CaSO_4 沉淀，再加入 Na_2SO_4 沉淀稀土，可除去稀土中含量较高的钙。

(四) 实际样品处理

取某厂稀土上清液，分析主要成份含量，混合稀土 (RE_2O_3) 浓度为 6.26g/L ，氧化钙浓度 (CaO) 为 16.7g/L ，盐酸浓度为 2mol/L 。取此液 50ml ，室温下加入 10g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体，有沉淀析出：



30min 后滤去 CaSO_4 沉淀，再加入 10g Na_2SO_4 固体，加热到 85°C ，反应 30min。此时稀土

（下转第 68 页）

三、讨 论

(一) 比较表 1 和表 2-4 所列出的结果, 可以看出不同涂料水箱浸泡水中有机物的品种数量远远多于对照水样, 并与所用涂料的成分有关。这些有机物显然来自水箱涂层, 它们有可能从涂层中不断向水体中释放, 污染饮水, 对人体健康构成潜在的威胁。因此我们建议在水箱材质和涂料对饮水水质的影响评价中, 应重视水中有机物污染这一重要内容, 并在水箱投入使用前加强这方面的监督检测。

(二) 比较三种涂料水箱水中有机物的 GC/MS 分析结果, 可知防锈漆水箱水中的有机物品种数量多于以环氧树脂和 HJ-聚胺酯为涂料的水箱。并且这种使用最广的水箱涂料, 其附着能力亦差, 涂后很快脱落, 不但起不到防锈作用, 脱落的漆皮也直接影响水质。HJ-聚胺酯和 6201 环氧树脂涂料均有较好的防锈效果, 它们的水箱模型浸泡水中检出的有机物品种相差不多, 但 HJ-1 聚胺酯涂料水箱的浸泡水中含有浓度相当高的邻

苯二甲酸二丁酯。这是由于在这种涂料中加入了 10% 的邻苯二甲酸二丁酯做为增塑剂。这一化合物具有致突和致畸的活性^[5], 已被美国环保局列入首选检测污染物 (priority pollutant)。在涂料中加入如此大量的这一化合物, 显然是不适当的。根据本工作的结果, 我们认为做为水箱涂料, 6201 环氧树脂优于防锈漆和 HJ-聚胺酯。

(三) 为能更实际地考察不同水箱涂料对高层建筑二次加压供水水质的影响, 应到现场采样, 做水中有机物的分析测定。并结合化合物的毒性数据考虑做进一步的分析。此项工作尚待深入进行。

参 考 文 献

- [1] 赵国栋, 环境科学丛刊 7(6), 53(1986)
- [2] 赵国栋, 环境科学丛刊 7(6), 65(1986)
- [3] Noordsij, A. et al., *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **13**, 205(1983)
- [4] Grob, K. and Grob, G., *J. Chromatogr. Sci.*, **7**, 584(1969)
- [5] Singh, A. R. et al., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **29**, 35(1973)

(收稿日期: 1990 年 2 月 17 日)

(上接第 46 页)

与 Na_2SO_4 形成了复盐



将此液冷却至室温, 加入 0.8ml 0.20mol/L 的月桂胺乙醇液和 0.5ml 絮凝剂、搅拌 5 min, 浮选 5min。三次实验, 稀土的平均浮选率为 97.02%, Ca^{2+} 平均去除率为 97.5%。

三、结 论

1. 本实验以 Ce 为研究对象, 以 Na_2SO_4 作沉淀剂, 月桂胺作捕收剂, 得出沉淀浮选法浮选稀土硫酸复盐的最佳条件。

2. 实验研究了 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分

别与轻稀土 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 和 Ca^{2+} 反应生成沉淀的情况, 据此探讨了在高浓度杂质 Ca^{2+} 的溶液中稀土的回收条件和 Ca^{2+} 的去除条件。

3. 在实验室条件下处理了某厂稀土上清液, 为稀土回收和废水处理提供了一种行之有效的途径。

参 考 文 献

- [1] 李小平, 国外金属矿选矿, **5**, 15(1983).
- [2] 陈葭等, 国外金属矿选矿, **5**, 30(1986).

(收稿日期: 1990 年 1 月 8 日)

Gas in Air. Yang Guangbi et al. (Division of Environmental Protection Technology, Beijing Municipal Research Institute of Machinery and Electricity): *Chin. J. Environ. Sci.* 12(1), 1991, pp. 28—33

This article describes a method to detect stench gas by the sense of smell. The method is called "a comparative triplex stench bag" with smell-less gas as reference. The smellers were selected and well trained, operating procedure was set up, and final data were processed. This method has been applied to the trades of papermaking, bone glue, tanyard, paint-spraying, chicken farm, slaughterhouse etc, the result obtained has shown comparability.

Key Words: Stench gas, smell detection, triplex stench bag.

Study on the Relation between Masson Pine (*Pinus massoniana*) Affected by Acid Rain and the Occurrence of Insect Pest. Yang Jin-kuan et al. (Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang); Wei Yong-liang (Chongqing Municipal Station of Forestry at Nanshan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(1), 1991, pp. 33—37

An Attempt has been made in this research that how masson pines get withered in the presence of acid rain in Southwest China and that what relations exist among the pine withering, insect pests and acid rain. Two experimental areas were selected at Nanshan forestry station, nearby Chongqing City and at Huitong Forest Ecological Station of Hunan Province.

Different test materials (of masson pines) that had been treated with pH 2, pH 3 and pH 4.5 respectively were bound together on the trees in these areas on purpose to attract the periodic insect pests. The results showed that the materials affected by acid rain or treated with acid water were susceptible to invasion of some pests such as the weevils, cerambycids and small insects.

Key Words: acid rain, masson pine (*Pinus massoniana*), periodicpest.

Study on Resistance of Aluminum-stressed Masson Pines to High/Low Temperature, Aridity and Sulfur Dioxide. Gao Ji-xi, Cao Hong fa (Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(1), 1991, pp. 37—40

Having grown in the aluminum solution of different concentrations (0, 15, 30, 60, 120, 240 ppm) for two months, the saplings of masson pines were migrated respectively to the places where the temperature was high or low, or where was dry or in a chamber filled with a certain concentration of SO₂. It was found that the membrane per-

meability of the Al-stressed saplings was significantly higher than ordinary ones, and the resistance of Al-stressed masson pines to high/low temperatures, aridity and SO₂ fell into a decline. After exposing in 300ppb SO₂, the Al-stressed masson pines showed visible injury symptoms, such as leaf yellowing, necroses on leaf tips and margins. However, on the ordinary masson pines, it appeared not. Under the conditions of high/low temperatures or aridity, the leaves of Al-stressed masson pines appeared to be withering.

Key Words: aluminum, masson pine, resistance.

Effect of Selenium Pills on Goat Serum Enzymes and Immunological Function in the Industrial Fluoride-Contaminated Area. Chen You-fa (Baotou Research Institute of Environmental Protection Sciences, Baotou); Wang Jun-dong (Shanxi Agricultural University, Taigu): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(1), 1991, pp. 41—44

In order to research the preventive effectiveness of selenium pills on animal fluorosis, 160 native goats (6—10 monthold) were tested. They were divided into four groups, one control group and three groups supplemented with different dosages of selenium pills, and all grazed in the pasture that contaminated by industrial fluorides for 18 months. Some serum enzymes and immunological function were examined during the experimental period. The results showed that among the three groups GSH-px and transformation rate of T-lymph cell increased, whereas NAP, ALP, bone ALP and GOT decreased in comparison with the control group.

Key Words: selenium pill, fluorosis, enzyme activity, immunological function.

Recovery of Rare Earth from Waste Acid by Precipitation-Flotation Method. Zhai Xiu-jing, Yue Xiu-yu (Northeast China University of Technology, Shenyang): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(1), 1991, pp. 44—46

In water or acid liquid that containing RE³⁺ Na₂SO₄ was used as a precipitant, which would react with RE and form RE₂(SO₄)₃·xNa₂SO₄·yH₂O, a complex salt. Then by using lauric amine as a collector, RE₂O₃ was recovered, the recovery rate got above 98%. In order to separate Ca²⁺ in waste acid, (NH₄)₂SO₄ was used as a precipitant, by which the removal rate attained 99%. After recovering rare earth and removing Ca²⁺ in waste acid, the renewed acid can be reused.

Key Words: recovery of rare earth, waste acid, precipitation, flotation.

Desulfurization of Waste Gas Using Boric Ore. Jiang Zhong-jin, Wang Ji-hui, Lou Wen-guang, Zhou Qi-sheng (Hunan University, Changsha): *Ch-*