

利用风化煤粉净化含镉工业废水

中国科学院地理研究所环境保护研究室

镉为水体中主要无机污染物之一。目前,对含镉工业废水的处理,还没有一种较为完善的方法。我们用风化煤粉作净化剂,对含镉工业废水的净化条件、净化效果进行室内初步实验,并与活性炭法进行了比较。

一、实验材料的组成与性质

风化煤系指煤在空气中堆存时,或在离地表很近的煤层中受到大气因素(包括空气中的氧、地下水和地面上温度变化等而引起的物理作用和化学作用)、微生物因素(包括微生物作用、分解与合成)的综合影响,而使煤受到轻度氧解,煤的物理性质、化学性质发生了一系列的变化。风化煤与未经风化的煤比较,尽管在化学组成上没有多大变化,主要由碳、氢、氧、氮、硫等元素组成。但煤在风化过程中,形成了大量腐植酸,其含量一般为20—60%左右(由煤的风化程度和种类而异)。这种煤称之为风化煤。

根据国内外现有研究资料,一般认为,腐植酸是一组含芳香结构的、性质相似的酸性物质的复杂混合物,基本上属于具有羟基的芳香羧酸类。它的每一个结构单元又是由核、桥键、活性基团所组成。

1. 核: 主要由5员或6员的均环或杂环,如苯环、萘、蒽、醌、吡咯、呋喃、吡啶、吡喃等相互组合而成。

2. 桥键: 有联接核的单桥键或双键,如—N—, —CH₂—CH₂—, —CH₂—, —NH—, =CH—, —O— 和 —S— 等。其中最多的是—O— 和 —CH₂—。

3. 活性基团: 每个核都有一个或多个活性基团。从官能团的测定可知,腐植酸含有酚羟基、羧基、羟基醌、烯醇基、磺酸基、胺基、醌基、半醌基、醌氢、甲氧基和羰基等。

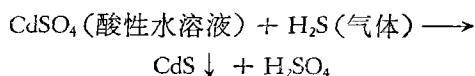
腐植酸又可按其在不同溶剂中的溶解度和颜色,大体上分为两大组分。其中溶于碱的部分称为胡敏酸(或称黑腐酸),溶于水的部分称为富里酸(或称黄腐酸)。但在风化煤中以胡敏酸含量为最高,可占腐植酸总量的85—95%以上。

实验选用的风化煤粉,机械强度较低,用手指可碾碎,呈棕黑色,腐植酸含量为51.5%,其粒径大小不一,可从小于0.056到2毫米,各粒径所占比例也不一。为了便于实验研究时比较,我们将该煤粉进行了筛选,仅用其粒径小于80目的部分。利群煤化实验厂生产风化煤时曾用稀酸漂洗,故煤粉呈酸性反应,pH值为3左右,称为氢质煤粉。为了比较,我们将粒径小于80目的氢质煤粉,用1N的醋酸钙溶液浸泡过夜,过滤液洗至无钙、风干。称此煤粉为钙质煤粉。

实验中所用的活性炭,为北京光华木材厂生产(分析纯),粒径为24—48目。实验时所用的小于24—28目的粒径部分,是将其磨碎过筛分选的。

实验所用的含镉工业废水有两种:

酸性废水: 为某厂生产硫化镉工艺过程中产生的。主要反应过程如下:



从反应式可知,废水来源有二。一是漂

洗 CdS 沉淀时的漂洗水, 酸度较低, pH 值为 2.10。二是过滤分离 CdS 沉淀后所剩下的滤液(又称母液), 酸度较大, 为 1N 左右。但其

数量很少, 仅为漂洗水的 1/9。

实验是用漂洗水和混合水(即漂洗水:母液 = 9:1)进行的。废水的主要成分见表 1。

表 1 某厂含镉工业废水的化学成分* 单位: 毫克/升

名称 \ 成份	酸度(N)	钠	镉	锌	钙	镁	钴	铬	钡	铅	铜	镍	硫酸根	铁	锰	汞
漂 洗 水	0.014	1.41	16.90	4.32	0.93	0.25	0.002	痕迹	0.021	痕迹	0.001	0.13	230.2	0.60	0.03	未检出
混 合 水	0.118	2.27	15.23	6.51	0.89	0.26	0.002	痕迹	0.028	痕迹	0.001	0.15	9700	0.69	0.49	未检出

* 因漂洗 CdS 沉淀是用去离子水进行的, 故在废水成分中钾、钠、钙、镁等离子含量很低。

碱性废水: 为某厂有氰电镀废水, 氰化物含量为 178.8 毫克/升, 镉含量为 92.5 毫克/升, pH 值为 9.35。

二、影响煤粉净化的主要因素

1. 煤粉用量与净化率的关系

用粒径小于 80 目的钙质煤粉和 pH 值调至 6 的漂洗水, 进行的用量与净化率关系的实验结果(见图 1)证明: (1)煤粉用量与净化率呈正相关, 即煤粉用量加大, 净化率随之增高。相关性以煤粉用量低时最显著。(2)风化煤粉对镉有很好的净化效果。如煤粉用量为 0.4—0.6% 时, 净化率可高达 90—98% 左右。

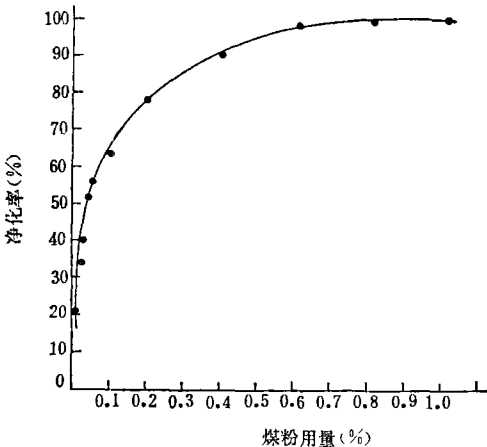


图 1 煤粉用量与净化率的关系

2. 煤粉粒径与净化率的关系

我们选用过筛分选粒径 0.056—2 毫米的

氢质煤粉和 pH 值为 6 的漂洗水, 进行了粒径与净化率关系实验。实验结果(见图 2)证实, 在煤粉用量较低(0.5%)时, 粒径与净化率之间有明显的相关性。从图 2 的相关曲线上可以看出, 粒径越小, 净化率越高。这可能与粒径小、比表面积加大、增强了煤粉的物理吸附性能有关。它指出: 在不增加煤粉用量时, 欲达到较高的净化率, 必须选择合适煤粉粒径。曲线指示的结果表明, 煤粉的合适粒径以小于 0.15 毫米为宜, 最大粒径不宜超过 0.25 毫米, 因大于此粒径后净化率明显下降。

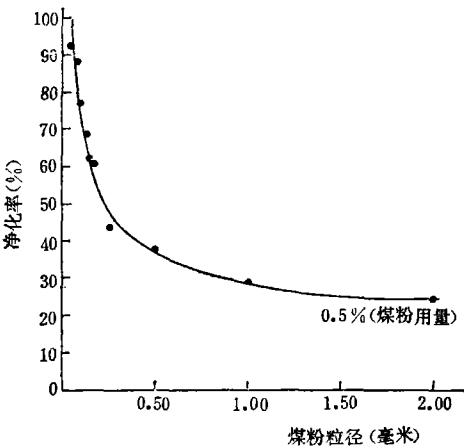


图 2 煤粉粒径与净化率的关系

3. 煤粉中腐植酸的含量与净化率的关系

除煤粉用量和粒度影响净化效果外, 煤粉中腐植酸的含量也是影响净化效果的重要因素之一。我们用粒径和用量相同而腐植酸含量不同的煤粉, 对 pH 值为 6 的漂洗水进

行了净化效果对比实验。实验结果(见图3)证明:腐植酸含量高的煤粉较不含腐植酸的煤粉有更高的净化率,有时可高出一至数倍。它的实质如下:粒径和用量相同而腐植酸含量高的煤粉,在单位重量内有更多的活性功能团如羧基、酚羟基等,与废水中镉等金属离子有更高的机率进行化学结合(包括交换、络合等反应),进而提高了对废水中镉的净化率。

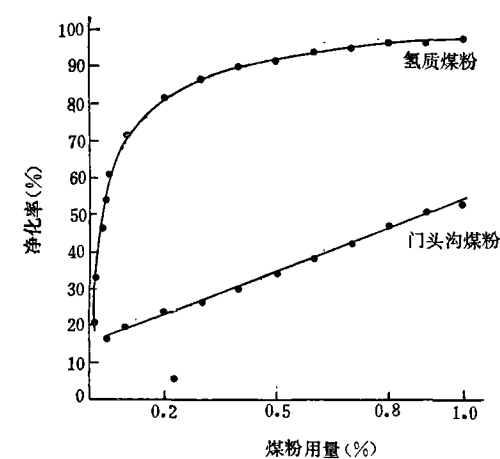


图3 煤粉腐植酸含量与净化率的关系

4. 钙质煤粉与氢质煤粉净化能力的比较

(1) 在酸性条件下: 以酸度为 0.118 N、0.014 N 的混合水和漂洗水为例,当煤粉的用量和粒径相同时,钙质煤粉较氢质煤粉对镉有较高的净化能力。这一点已被我们的实验结果所证实(见表2)。其实质在于,经钙化处理后的煤粉,腐植酸分子一部分酸性基如羧基等转变成碱盐(即腐植酸钙),碱盐型的腐植酸在废水中容易膨润,使煤粉中腐植酸的交换基更多地暴露于溶液中,而使它充分

表2 酸性条件下净化率的比较

酸度与净化率 净化剂 (%)	0.118 N 时的净化率	0.014 N 时的净化率
钙质煤粉	74.3	98.9
氢质煤粉	50.0	93.2

发挥作用,加强了镉离子与钙金属交换反应的进行,进而提高了净化率。而氢质煤粉中的腐植酸则以它本身的形态出现,在酸性条件下,则不利羧基等活性基团氢的解离,因而净化率相对较低。

(2) 在碱性条件下: 以 pH 值为 9.35 的含镉电镀废水为例,情况正好与酸性条件相反,氢质煤粉则较钙质煤粉对镉有较强的净化力,实验结果见表3。由于在碱性条件下,有利于氢质煤粉腐植酸的酸性基中氢的解离,因而提高了净化率,而钙质煤粉腐植酸中的羧基因钙化处理大部与钙结合,形成腐植酸钙盐,这种钙盐在碱性条件下不易解离,故净化率偏低。

表3 碱性条件下净化率的比较

净化剂用量	净化率 (%)	氢质煤粉 净化率	钙质煤粉 净化率
1 %		58.0	37.6
2 %		91.8	73.0
3 %		94.0	91.0
4 %		96.6	93.0
5 %		97.4	94.9

(3) 在接近中性(pH 值为 6)的条件下,钙质煤粉对镉的净化能力稍高于氢质煤粉,净化率较接近。

表4 接近中性条件下净化率的比较

净化剂用量	净化率 (%)	氢质煤粉 净化率	钙质煤粉 净化率
0.4 %		89.9	90.0
0.6 %		92.6	98.2
0.8 %		95.2	98.7
1.0 %		96.2	98.9
1.5 %		97.0	98.5
2.0 %		97.5	98.5

5. 酸度与净化率的关系

用粒径小于 80 目的钙质煤粉和控制不同 pH 值的漂洗水,进行酸度与净化率关系的实验,所获得的结果(见图4)指出:煤粉

对镉净化效果的影响十分明显。从图 4 可看到三种情况：(1) 当 pH 值小于 0.3 时，净化率极低，且变化不明显。(2) pH 值在 0.3 到 2.5 之间时，净化率随 pH 值升高而升高，其增加非常明显，可从 10% 增至 95% 以上。(3) pH 值在 2.5 至 7 之间时，净化率最高，但变化幅度不明显，相关性不好。

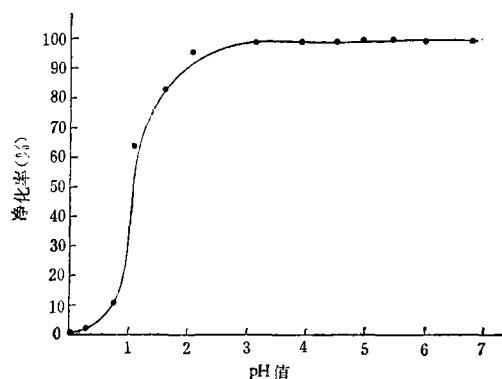
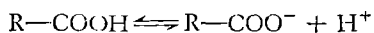


图 4 酸度与净化率的关系

H^+ 离子浓度影响煤粉中腐植酸吸附金属离子效应的实质，试用下面反应说明之：



(R 代表腐植酸的基团)

因腐植酸为弱解离的有机酸，当废水中的 H^+ 离子浓度增大时，反应不能很好地向右进行，腐植酸分子中的酸性基解离受阻，减少了镉离子与腐植酸相互结合的机会，因而影响净化率。反之， H^+ 离子浓度较低时，促使腐植酸酸性基解离，化学结合力增强，使净化率增高。

6. 共存离子对净化率的影响

由于某厂的含镉漂洗水和混合水中，其他金属离子含量很低，不能满足实验要求，因而配制了浓度各为 0.02 毫克当量、pH 值为 3.5 的 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 五种离子的稀硝酸溶液，进行净化效果的比较，结果见图 5。由图可见：(1) 由于 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的存在，降低了煤粉对 Cd^{2+} 离

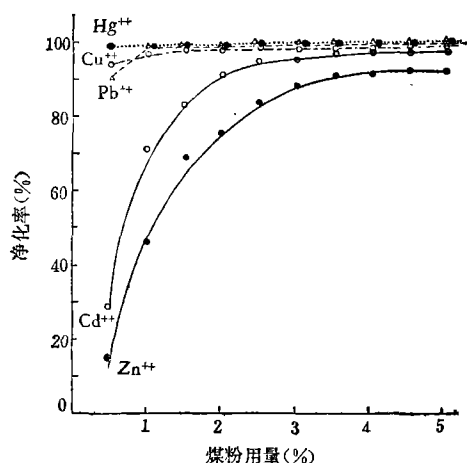


图 5 共存阳离子对镉净化率的影响

子的净化率。在煤粉用量与净化率关系实验中已证实，当煤粉用量为 0.5% 时，净化率可高达 95% 左右。而在此实验中，煤粉用量为 0.5% 时，净化率仅为 39%；煤粉用量为 3% 时，才使净化率达到 95%。(2) 煤粉对上述五种金属离子有选择性吸附，选择性吸附顺序为 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} 。

根据我们利用煤粉对含镉工业废水进行的一系列实验证明， SO_4^{2-} 和 CN^- 的存在对镉的净化没有影响。至于其他阴离子如 Cl^- 、 F^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等是否有影响，尚待进一步研究。

7. 时间与净化率的关系

用 5% 钙质煤粉和 pH 值为 6 的漂洗水作实验，证明煤粉对镉离子吸附速度是相当快的。如当煤粉与废水接触仅 1—3 分钟，即有 97—98% 的镉被吸附；接触 10 分钟，即有接近 99% 被吸附。煤粉浸泡时间延长至 18、24、48、72 小时，未发现废水中镉离子浓度有回升现象。这说明煤粉吸附的镉没有被解吸，吸附既迅速又牢固。

8. 煤粉连续使用对净化效果的影响

实验结果（见表 4）说明，煤粉可以连续使用，净化效果递减趋势不明显。

表 4 煤粉连续使用次数对含镉废水的净化效果

处理前浓度 (毫克/升)	净化剂 名称	连续使用 1—10 次的 残留浓度 (毫克/升)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
16.9 (漂洗水)	钙质煤粉	0.05	0.06	0.05	0.08	0.05	0.05	0.06	0.07	0.07	0.07
	氢质煤粉	0.29	0.20	0.16	0.19	0.16	0.21	0.24	0.24	0.24	0.26
15.23 (混合水)	钙质煤粉	0.16	0.21	0.17	0.18	0.18	0.20	0.20	0.21	0.21	0.22
	氢质煤粉	0.62	0.72	0.50	0.58	0.58	0.71	0.49	0.60	0.82	0.80

三、煤粉对废水酸碱度的影响

煤粉不仅对废水中多种金属阳离子有吸附效应,并有降低废水中 H^+ 和 OH^- 离子浓度的作用。图 6a 和图 6b 所列举的实验结果

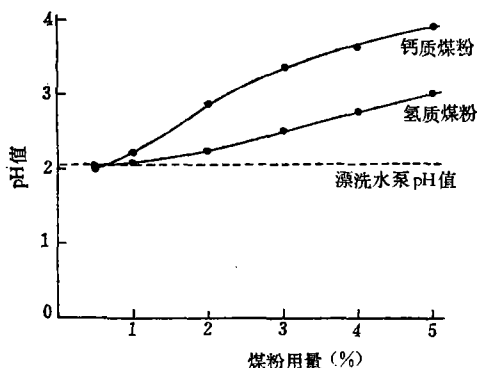


图 6a 煤粉对废水中 H^+ 离子浓度的影响

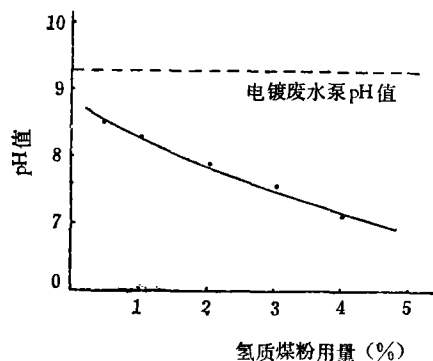
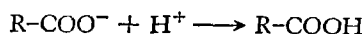
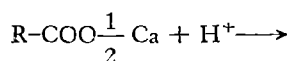


图 6b 煤粉对废水中 OH^- 离子浓度的影响

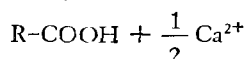
证实,经煤粉处理后,酸性废水 pH 值明显地升高,碱性废水 pH 值有明显下降。吸附 H^+ 离子作用的实质,在于煤粉在吸附金属离子的同时,也部分地吸附了 H^+ 离子,使废水 pH 值下降。反应式如下:



或

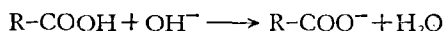


(腐植酸钙)



在酸性条件下,腐植酸的酸性基(如 $-COOH$ 等)不易解离,使反应不断向右进行。

在碱性条件下,促进了腐植酸酸性基的解离,使反应向生成水的方向不断进行,降低了 OH^- 离子的浓度,而使废水 pH 值下降。反应如下:



四、煤粉与活性炭净化效果的比较

我们用粒度和用量相同的氢质煤粉和活性炭,对 pH 值为 6 的漂洗水进行了净化效果对比实验(见图 7)。结果说明,煤粉较活

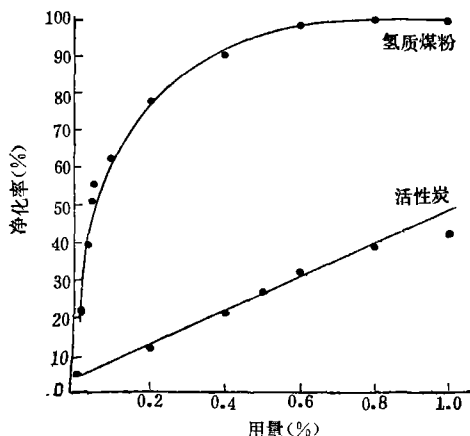


图 7 煤粉与活性炭净化效果比较

性炭有更高的净化率,有时可高出一倍至数倍。煤粉有如此高的净化率,是因其中含有

大量的腐植酸，而在腐植酸的分子结构中含有羧基、酚羟基等大量活性基团，它们可与废水中的 Cd^{2+} 离子进行交换、络合和螯合反应，进而增强了对镉等金属离子的吸附能力。而这一点却正是活性炭所不具备的。

五、煤粉的再生与利用

用 $1N \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 HCl 或 $1N \text{Ca}(\text{Ac})_2$ 、 CaCl_2 溶液，可以洗脱吸附在煤粉上的镉离子，洗脱率可达 85—96% 以上。其中以 $1N \text{H}_2\text{SO}_4$ 最高，可达 96.76%。

经过再生处理后的煤粉，仍有很强的净化力。如用经过 $1N \text{H}_2\text{SO}_4$ 处理后的煤粉，对 pH 值为 6 的漂洗水进行净化实验，仍可达到 94—96% 以上的净化率，并可连续使用。

六、小 结

风化煤粉（粒径小于 0.15 毫米）对多种金属离子，特别是重金属如 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等有很强的吸附能力。这是由煤粉腐植酸的性质和含量决定的。

腐植酸是一种有机高分子化合物，在其分子结构中含有酚羟基、羧基、醌基、醌羟基、醇羟基、甲氧基、羰基等活性基团，直接决定了腐植酸的交换、络合等性能。

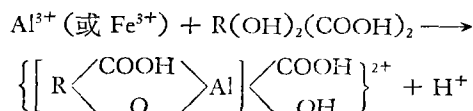
腐植酸吸附金属阳离子的形式，可有以下几种：

(1) 表面吸附：腐植酸的固体粉末，具有很大的比表面积和表面能，可产生表面吸附。

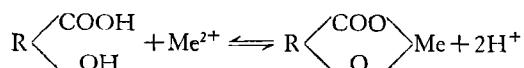
(2) 静电吸附：腐植酸结构中离子化带

负电荷的羧基等，与带正电荷的金属离子相互吸引。

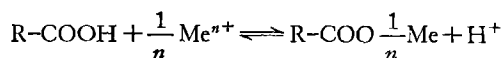
(3) 络合反应：腐植酸可与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等金属阳离子形成金属络合物。以 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 为例，可有如下反应：



在金属离子浓度低时，主要形成螯合物：



(4) 离子交换反应：金属离子浓度高时，离子交换反应占主导地位：



酸度影响净化效果的实质在于，酸度较大时影响腐植酸解离，而使上述反应不易向右方进行。腐植酸的酸脱附反应，主要是交换反应。

腐植酸(或风化煤粉)作为金属废水净化剂，其主要优点是取材、再生容易，净化率高，对多种金属离子同时有净化效果，并有降低废水酸碱度等作用。主要缺点是，因其分子结构中含有亲水基，遇水膨润体积增大而造成阻水，因而不能以管道、塔式装置应用于废水处理，给实际应用造成困难。为了消除这一缺点，可将腐植酸制成腐植酸系粒状交换剂。目前有少数国家开始研究这方面的问题，国内也正在开展这方面的研制工作，并取得初步成果。

(上接第 52 页)

洋与湖沼》，1963 年 5 卷 1 期，1—8 页。

[3] 顾宏堪：元素海洋地球化学，《海洋与湖沼》，1965 年，7 卷 1 期，73—83 页。

[4] 郑集、陈同度编：《普通生物化学》，人民教育出版社，1964 年，196—203 页。

[5] M. Yanase, Study on the Vitamin B_{12} of Aquatic Animals I., The Vitamin B_{12} Content of Fishes, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fisher.*, **17**, 337—341 (1952).

[6] M. Yanase, Study on the Vitamin B_{12} of Aquatic Animals II., The Vitamin B_{12} Content of Fishes,

Bull. Japan. Soc. Sci. Fisher., **18**, 629—635 (1953).

[7] Y. Hiyama & M. Shimizu, On The Concentration Factors of Radioactive Cs, Sr, Cd, Zn and Ce in Marine Organisms, *Reco. Ocean, Works in Japan.*, **7** (2), 53—54 (1964).

[8] В. И. Баранов, Радиоактивная Загрязненность Морей и Океанов, Изд. “Наука”, 99—110 (1964).

[9] Е. В. Юдинчева, 植物-土壤系统中放射性同位素锶、铯及其它裂变产物，《同位素应用译丛》，1965 年第二期，13—20 页。