

催化剂。

催化剂的寿命实验是用 CA-770J 型轿车于北京地区不同道路条件下,进行了三万公里行车实验。汽车在行驶 0 公里时和以后每隔 5000 公里在弥荣 MD-200 型汽车转鼓实验台上等速工况下测量。

从表 12 看出, 78-型催化剂在 0 公里时 CO 净化率高达 98% 以上, HC 净化率在 50—80% 之间, 汽车行驶三万公里后, CO 净化率仍高达 95% 以上, HC 净化率略有上升。由此表明, 78-型催化剂在长期运行中仍能具有良好的催化活性。

四、结 论

1. 氧化型蜂窝陶瓷载体催化剂点火温度低, 净化效果好, 排气阻力小, 符合使用要求。还原型钨催化剂也有良好的初活性。

2. 蜂窝状催化剂由于其排气阻力小, 因而对汽车发动机的动力性、加速性影响不大, 符合汽车使用。

3. 对催化剂的使用寿命做了初步考查, 已行驶 3 万公里, 性能良好。今后应继续实验, 以便达到高活性、长寿命的要求。

4. 为了节省贵金属, 必须进一步寻找低铂族组分(甚至完全非铂族组分)的催化剂, 以便在汽车及工业废气的净化方面广泛应用。

致谢: 长春汽车研究所尹德魁、王春淑、陈偲、刘子民、何秋兰等同志做了大量的台架和寿命实验工作。本所何长彪、朱谦俊、夏幽兰、李跃萱、蔡美兰、李汝明及昆明工学院何少先同志做了部分工作。

参 考 文 献

- [1] Acres, G. J. K. and Cooper, B. J., *Platinum Metals, Rev.*, **16** (3), (1972).
- [2] 中国科学技术情报研究所, 国外公害概况, 人民出版社出版, 1975.
- [3] 芳住帮雄, 菱田一雄, 空气清静, 昭和 56 年第 1 卷第 1 号.
- [4] Harrison, B., *Platinum Metals Rev.* **25**, (1), (1981).

751 氢型大孔螯合树脂处理铜矿酸性废水*

郭 志 英

(江西铜业公司武山铜矿)

铜矿酸性废水(坑道水、洗矿水、废石场渗漏水)含多种有害成份。其中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 离子浓度, 以及 pH 值均超出工业污水排放标准, 需经处理方能外排。又鉴于 Cu^{2+} 含量较高 (> 100 毫克/升), 故处理时应予以回收。

已有的工作^[1,2]皆沿用中和沉淀法, 而所形成的氢氧化物含水渣既难于过滤, 又在库存过程中是否存在复溶问题一时尚难定论, 因而不便贸然取之。

本文报道的 751 氢型大孔树脂处理法,

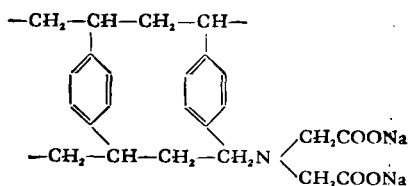
不仅能不经萃取直接由洗脱液电积获取电积铜, 而且能从中回收锌(锌、镉渣), 工艺简捷, 试验结果令人满意。

实 验 部 分

1. 751 大孔树脂的预处理

该树脂系华东师范大学、上海树脂厂共同研制的钠型产品。结构式为:

* 俞永庆等负责分析, 吴志江等参加实验, 特致谢忱。



装柱后,用 25% HCl 浸泡 24 小时以除去可溶性杂质并转型,再以水洗至中性备用。

2. 试验水样的性质

除注明者外,所用水样含 Cu—337、Fe—150.25、Zn—17.50、Cd—5.00、As—0.061、Ca—153.20、Mg—34.64 毫克/升, pH = 4.5。经聚丙烯酰胺沉降及砂滤,使悬浮物浓度 <50 毫克/升,备用。

3. 交换柱及树脂装载量

除注明者外,交换柱(聚氯乙烯质)直径为 240 毫米,柱高 2200 毫米,内装 45 公斤树脂,床层高 1200 毫米。

4. 电积、脱铜

表观电流密度 140—80 安/米² (阴极面积 200 × 300 毫米),槽电压 2—2.1 伏;当电积液中铁离子浓度累积至 5 克/升时,进行深度脱铜(脱至 0.1 克/升),电流密度 150—200 安/米²,槽电压 2.4—2.6 伏。

5. 试验流程

试验流程如图 1 所示。

结果与讨论

1. pH 值对交换之影响

在数份原液相同而经酸调至 pH 值各异的 1000 毫升试液中各投入 30 克(湿量,余同)树脂,徐徐搅拌 3 小时。从图 2 的结果可以看出,最适于 Cu²⁺ 和 Zn²⁺、Cd²⁺ 离子交换的 pH 范围为 3—5 和 5.5—6.5。显然,有可能借分段交换法对 Cu²⁺ 和 Zn²⁺、Cd²⁺ 分别交换与回收。在前一条件下, Cu²⁺ 离子的一次性交换率为 81—99%; Ca²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Fe²⁺ 离子的交换率仅为 2.02%、3.33%、5.08% 和 15.94%;至于 Fe³⁺ 离子,在此 pH 范围内理当甚少,其吸附问题毋须多虑。在后一条件下, Zn²⁺、Cd²⁺ 的一次性吸附率为

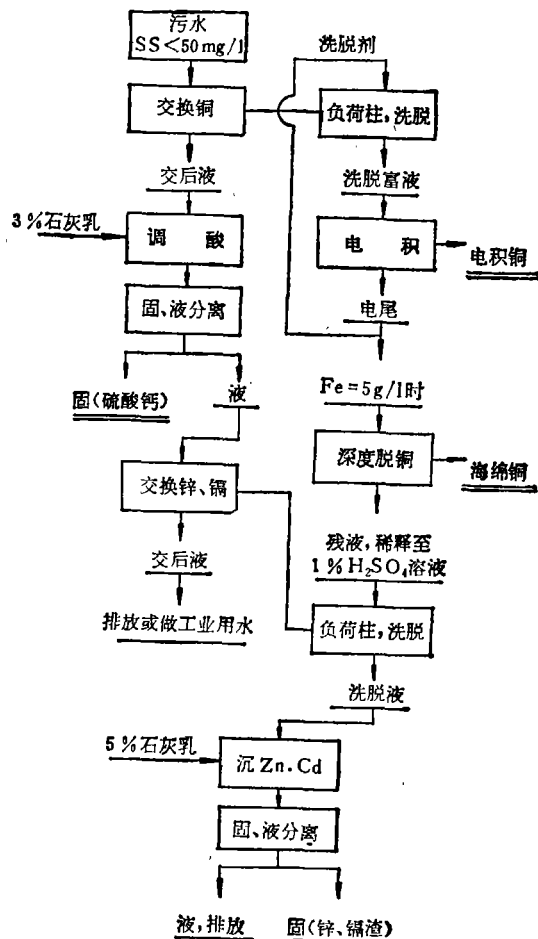


图 1 试验流程示意图

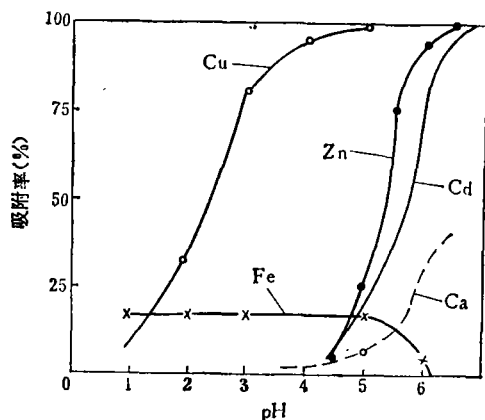


图 2 pH 值对交换之影响

75—99% 和 41—97%; 砷、镁等不被吸附; 但 Ca^{2+} 离子的吸附率高达 13—41%。

2. 床层高度与树脂利用率之关系

同一速度(单位时间的通液量, 余同)顺流交换至交换后流出液中 Cu^{2+} 离子浓度等于原液 Cu^{2+} 浓度之半 ($C:C_0 = 0.5:1$), 然后测定洗脱液(以 190 克/升的硫酸为洗脱剂)中之铜。图 3 表明树脂利用率与 h 成正比。但当 $h:r$ 的比值 >8 时, 曲线渐趋平缓, 表明此时 h 值对树脂利用率之影响已逐渐减小。顾及 h 值过大对通液不利, 以下实验取 $h:r = 10:1$ 。此值的树脂利用率为 87% (按 $h:r = 16:1$ 为 100% 计), 其交换之铜量相当于 1.4 meq/g-RH (此量为半饱和容量)。

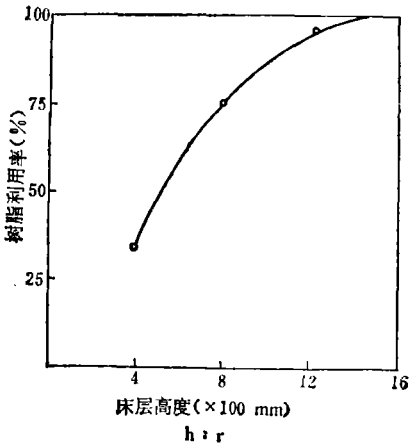


图 3 床层高度与树脂利用率之关系

3. 铜离子的交换曲线

作法同 2, 交换至 $C:C_0 = 1:1$ 。图 4 表明, 树脂的饱和容量为 1.78 meq/g-RH, 则共交换铜 2547731 毫克, 较之半饱和容量提高 22%。显然, 欲使其达到或接近饱和容量, 唯有在多柱串联、逆流递进的交换条件下才有可能。否则交后液中铜离子浓度不能满足排放标准。

4. 铜离子浓度、交换速度与饱和容量关系

pH 值相同, 铜离子浓度各异的试验结果

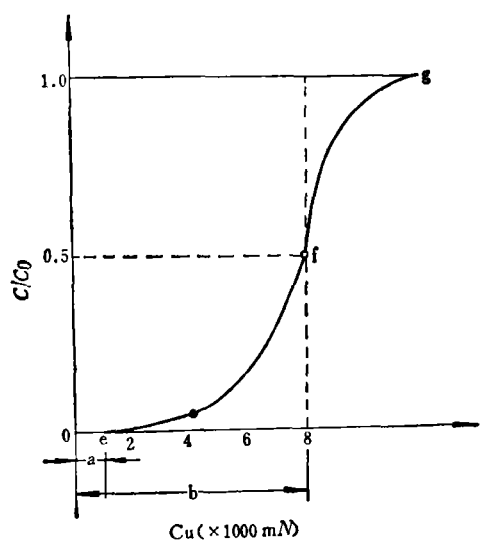


图 4 铜离子的交换曲线
a——突破量 C_0 ——原液铜浓度
b——总交换量 C ——交换至某一高度时的铜浓度

如图 5 所示。树脂的饱和容量随被交换离子浓度的增大而提高, 随速度的上升而下降。当速度一定时, 饱和容量随离子浓度的变化而有别。以下实验取 6 升/分, 其相应的饱和容量为 1.88 (曲线 1)、1.80 (曲线 2), 1.68 (曲线 3) meq/g-RH。

5. 离子浓度与交换级数之关系

由表 1 结果判断, 原液 Cu^{2+} 浓度 <300 毫克/升时, 经二级交换便可控制流出液中铜

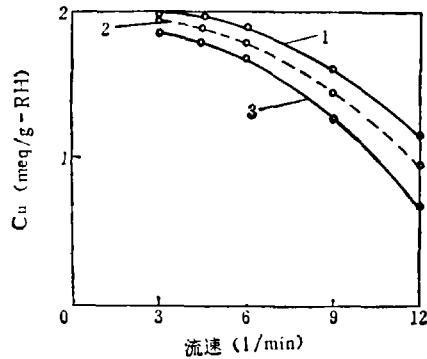


图 5 铜离子浓度、交换速度与饱和容量之关系
1. Cu^{2+} , 990 毫克/升;
2. Cu^{2+} , 442 毫克/升;
3. Cu^{2+} , 292 毫克/升。

表 1 离子浓度与交换级数之关系

原液 Cu^{2+} 浓度 (mg/l)	交 换 级 数	Cu^{2+} 浓 度 (mg/l)			
		第一级(负荷级)	第二级(承受级 I)	第三级(承受级 II)	第四级(承受级 III)
103		93	0.965	无	无
337		269	21.63	痕	无
999		982	215.43	1.79	无

浓度 < 1 毫克/升；当 Cu^{2+} > 300 毫克/升时，最少需经三级交换才能达标。但该试验系在树脂全无负载的情况下进行的，而在连续作业时原承受柱已有程度不等之负荷，故需相应地增加一个交换级，以下试验取四级。

6. 洗脱剂浓度与洗脱效果之关系

洗脱曲线表明(图 6)，洗脱效果取决于硫酸浓度及用量。洗脱剂浓度小于 90 克/升时，使用 500 升洗脱剂，仍不能使树脂完全再生。当酸浓度大于 90 克/升时，树脂能完全再生，其用量也随酸浓度的增大而减少，且铜的洗脱作用在 70—80 升处有一最高峰。若选用 10 克/升 Cu^{2+} —180 克/升 H_2SO_4 的溶液(相当于电积后的尾液)作洗脱剂，其实际用量为 210 升(前 25 升不含铜者系交换后残

液)，洗脱率高达 98%。以下实验取此洗脱剂 225 升，并集液至 240 升。

7. 洗脱速度与洗脱剂用量、洗脱率之关系

图 7 表明，洗脱速度越低，洗脱剂的耗量越少。如洗脱速度为 5 升/分，经 80 升洗脱剂洗脱，洗脱率可达 79%；当用量为 160 升时，洗脱率高达 96%。在同等用量下，洗脱速度为 10 升/分的洗脱率却只有 70% 和 90%。当洗脱速度为 15 升/分时，其洗脱率仅为 64% 和 84%，需 270 升洗脱剂才能使树脂得以再生。

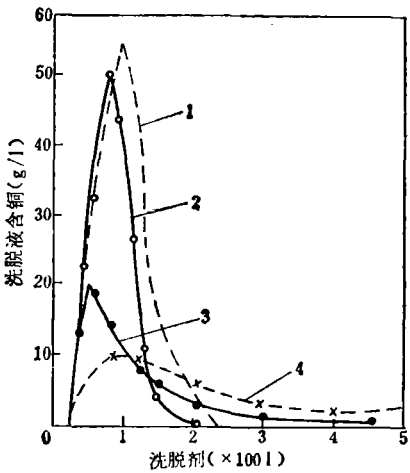


图 6 洗脱剂浓度与洗脱效果之关系
1. Cu^{2+} , 10 克/升— H_2SO_4 , 180 克/升; 2. H_2SO_4 , 180 克/升; 3. H_2SO_4 , 90 克/升; 4. H_2SO_4 , 55 克/升

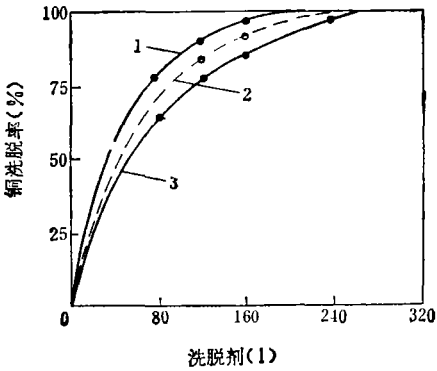


图 7 洗脱速度与洗脱剂用量、洗脱率之关系
1. 5 升/分; 2. 10 升/分; 3. 15 升/分

为进一步提高电积液中铜离子浓度，以下闭路试验采用分级(三级，每级收集洗脱液 80 升)集液、逆流递进的方式进行洗脱。

8. 闭路循环试验及电积结果

按前述所定条件并用电积尾液作洗脱剂，经闭路循环平衡后，以富集液之产率计算

表 2 闭路循环结果

序号	溶液	体积(m³)		离子浓度 (mg/l)							pH	Cu(%)	
		交换	洗脱	Cu	Fe	Zn	Cd	Ca	As	Pb		交换	洗脱
T-1 Cu ²⁺ 浓度 9.21 克/升	原 液	20.8	—	103.00	105.00	20.50	1.38	146.00	痕	痕	3.95	99.5	—
	交后液	20.8	—	0.05	104.50	19.40	1.20	139.00	痕	痕	2.50	—	—
	富集液	—	0.08	33720	113	18.91	3.50	81.40	0.04	痕	—	—	99
T-2 Cu ²⁺ 浓度 8.67 克/升	原 液	6.88	—	369.00	230.00	26.90	3.50	148.60	痕	痕	4.50	99.9	—
	交后液	6.88	—	0.30	228.00	26.00	3.40	147.10	痕	痕	2.05	—	—
	富集液	—	0.08	38.70	336.00	34.00	5.01	167.50	痕	痕	—	—	98
T-3 Cu ²⁺ 浓度 8.42 克/升	原 液	2.62	—	999	150.00	18.60	2.50	161.00	痕	痕	4.10	99.9	—
	交后液	2.62	—	0.907	149.50	17.30	2.46	156.50	痕	痕	1.60	—	—
	富集液	—	0.08	39200	478.25	52.45	7.05	240.00	痕	痕	—	—	99

结果(详见表 2)。富集液经混合原电积,平均每产一公斤电铜耗直流电 1.89 度,耗硫酸 1.06 公斤。富集液的电铜产率高于 77%。电铜中的杂质总量 <0.024%,符合一级铜标准。

由于电尾中游离硫酸浓度甚高,故可继续循环使用,直至其中 Fe³⁺ 离子浓度超过 4 克/升时(可循环 20 次以上)按所拟条件脱铜(电解脱铜所弃之酸量相当于每产一公斤电铜耗酸 0.8 公斤)至 Cu²⁺ < 0.1 克/升(保留此脱铜后液以作锌镉洗脱剂之用)。所产海绵铜粉品位 >90%,可出售。

9. 锌、镉的除号与回收

将第一段之交后液以 3% 石灰乳调整 pH = 6.2-6.4。固、液分离后进行二级交换

以除锌、镉。饱和柱用~20 克 H₂SO₄/升之洗脱剂三级逆流洗脱。平衡后之富集液用 5% 石灰乳中和至 pH~6.5,上清液再调至 pH=8—9,使锌、镉等析出。表 3 结果阐明,调酸过程中锌、镉的损失率分别为 10%、20%,但因其浓度低,所损之金属量可略而不计。由于采用石灰乳调酸,所以调酸后液钙浓度由 156.67 毫克/升猛增至 449 毫克/升,因其交换率高达 41%,故洗脱过程中有时曾发现有少量硫酸钙析出的现象。

表 3 结果指出,锌渣品位高达 42%,故可作原料销售。调酸过程中产生的硫酸钙渣,若不能进一步加工成石膏出售,只需适当堆存便可。交后液、沉锌后液可做工业用水,或者直接排放。

表 3 锌、镉的除去与回收

液、固 元素 项目 试样名称	离子浓度, (mg/l)、渣品位, (%)							
	Cu	Fe	Ca	Zn	Cd	As	Pb	pH
一段交换后液	0.248	121.12	156.67	19.51	2.70	痕	痕	2.3
调酸后液	微	微	449	16.37	2.15	痕	痕	6.3
二段交换后液	痕	痕	201	痕	痕	痕	痕	6.1
沉锌、镉后液	痕	痕	289	痕	痕	痕	痕	8.6
调酸渣品位	痕	痕	39.20	0.003	痕	痕	痕	—
锌渣品位	0.093	痕	9.45	42.15	0.20	痕	痕	—

结 论

本文研究了铜矿酸性废水处理暨铜锌的回收工艺。实验表明,借 751 氢型大孔树脂两段交换法可使污水直接达标排放;所得电积铜符合一级质量标准;锌渣含锌 $>42\%$,有可能作原料销售。

树脂的交换容量取决于被交换离子的浓度、交换速度、以及溶液的 pH 值。在试验条件下,其半饱和容量为 1.4meq/g-RH ,饱和容量为 1.78meq/g-RH 。经多级交换,铜、锌、

镉的交换率 $>99.5\%$,洗脱率 $>98\%$ 。洗脱富液含铜 33—40 克/升,主要杂质的累积量为每循环 Fe 总量 <200 ; $\text{Zn}^{2+} < 20$; $\text{Cd}^{2+} < 4$; $\text{Ca}^{2+} < 80$ 毫克/升。每公斤电积铜电耗(交、直流) 3.6 度;硫酸 1.86 公斤;石灰 2 公斤;聚丙烯酰胺 0.006 公斤;树脂 0.002 公斤。

参 考 文 献

- [1] 江西冶金研究所,重有色冶炼, 6, 48(1976)。
- [2] 北京矿冶研究总院、武山铜矿,有色金属, 8, 32 (1977)。

北京市污灌土壤作物镉污染调查和评价

董克虞 陈家梅

(北京市农科院农业 环境保护 研究所)
气 象

北京市污水灌溉已有二、三十年历史,污灌面积 70 万亩。污灌在一定程度上缓和了工业-农业、生产-生活用水的矛盾,促进了农业生产。但含有多种有害物质的污水对农田生态环境有何影响,尤其是 Hg、Cd 等重金属对土壤和作物有何污染和危害,这是首都人民十分关心的问题。1978—1980 年我们对

北京市各污灌区镉污染进行了调查和评价,并得出初步结论。

一、调查评价方法

(一) 盆栽试验

设计见表 1。整个试验分为 27 组,共 692 盆。采用直径和高相等的三种(20、27、

表 1 盆栽试验处理设计*

作物名称	种植方式及天数	投加化合物种类及浓度(ppm)
小 麦	种子直播 260	(1) CdS CdI ₂ 0, 1, 2, 2.5, 3.0, 3.5, 4, 5, 6 (2) CdS CdI ₂ 0, 0.1, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 (3) CdS CdSO ₄ 0, 10, 20, 50, 100, 200 (4) 含镉污泥
水 稻	幼苗移栽 120	
心里美萝卜	种子直播 100	CdS CdI ₂ 0, 0.1, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20
玉 米	种子直播 95	CdS CdI ₂ 0, 1, 6, 10
水 萝 卜	种子直播 55	
花 生	种子直播 140	CdSO ₄ 0, 1, 10
甘 薯	茎叶扦插 160	
马 铃 薯	块茎直播 80	
大 白 菜	幼苗移栽 100	

* 每处理 3 重复