

# 利用煤粉处理含镉废水\*

巴 音 王 兰

(中国科学院地理研究所)

我们选用吉林舒兰褐煤和山西大同风化煤做净化材料,对吉林市塑料助剂厂生产塑料热稳定剂硬脂酸镉盐时,产生的含镉废水,进行了中试研究。获得了较好的净化效果。废水经处理后,镉的残留浓度可降至0.01—0.03毫克/升。

## 一、实验方法和净化材料的选择

早在40年以前,人们已将镉开始用于工业生产。但人们关于镉对环境污染和对生物、人体健康危害的认识,仅仅是在20世纪60年代末期震惊世界的日本富山县“骨痛病”发生之后才真正开始的。并把镉列为环境中主要无机污染物之一,给予重视。

目前,世界各国对含镉工业废水的治理,还没有一种较为完善的方法。还多沿用工业废水处理的一般方法,如中和沉淀法、硫化物沉淀法、离子交换法、活性炭吸附法和电解法等。但一般对镉含量较高的工业废水,多采用分两级处理的方法。在一级处理中,可投加碱剂(NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等)、硫化物或用电解法等,除去废水中大部分镉离子。但往往废水经一级处理后,镉离子的残留量仍可超过排放标准数倍至数十倍之多,需要进行二级处理。目前,世界各国多选用离子交换树脂或活性炭做净化材料,进行二级处理。但由于离子交换树脂和活性炭价格昂贵,以及取材、再生不易等原因,给工业上大规模应用带来了实际困难。

近几年来,日本、美国、加拿大等国家,开

始研究利用风化煤、褐煤、泥煤等天然腐植酸类物质及其制品腐植酸树脂,做净化材料处理含镉等金属离子废水,取得了很好的成效。据日本《公害对策与技术开发》1975年6卷10期报导,泥煤对重金属的清除效能很高:镉99.6%,六价铬99.99%,三价铬99.9%,铁99.2%,镍99.9%,锌98.9%,铈98.3%,汞99.9%。我们用山西大同风化煤做净化材料进行试验,同样获得了与上述十分相近的结果:镉99.2%,汞99.6%,铜99.9%,铅99.0%,锌97.5%。

由于吉林市塑料厂废水中镉浓度较高,可达500—3000毫克/升以上。故在废水处理过程中,采用了分两级处理的方法。一级处理选用硫化钠沉淀法,二级处理选用煤粉吸附法。

## 二、实验材料的组成与性质

### 1. 煤粉

山西大同风化煤系大同利群制药厂生产。其主要粒径为60—80目,腐植酸含量为30%左右。

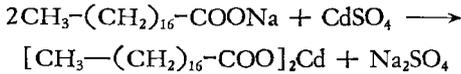
吉林舒兰褐煤为某地有机化肥厂生产,腐植酸含量为14—15%。其粒径可分为40—60目和80—150目两种。

### 2. 含镉废水

吉林市塑料助剂厂生产硬脂酸镉盐。工

\* 此项研究工作,与吉林市塑料助剂厂、吉林市环境保护研究所协作进行。设备设计由吉林市塑料助剂厂张岐山、梁兴林同志完成。

艺程序,主要分皂化、合成两步。通过皂化程序使硬脂酸与氢氧化钠反应,生成硬脂酸钠盐。之后加入硫酸镉,使其生成硬脂酸镉盐。



为使反应进行完全并获得高收率的硬脂酸镉盐,须在上述反应中加入过量的硫酸镉。它是废水中镉来源和含量高的主要原因。废水中镉离子浓度可达 500—3000 毫克/升以上。含镉废水为无色、无臭透明液体, pH 值为 5.5—6.5。

### 三、用于煤粉吸附设备的选择

风化煤、褐煤、泥煤等天然腐植酸类物质,对镉、铅、铬、铜、汞、锌等虽有很高的去除效果,但因其分子结构中含有大量的羧基、酚基、醌基、羰基、甲氧基等含氧亲水功能团,使其遇水膨润体积增大持水性能加强,致使不宜以过滤柱、吸附塔式设备直接用于工业废水处理,给工业应用造成困难。为使其直接用于生产,在使用相应设备时必须较完善地解决过滤问题。为此,我们在对该厂含镉废水进行小试以后,设计和加工了一种反应、加压过滤缶(见图 1)。这种缶体结构的主要优点是,反应和过滤在同一缶体内进行,节省了原材料,简化了工艺程序。缶体容积为 100 立升,高 1 米。缶体底部装有筛板,上装漆

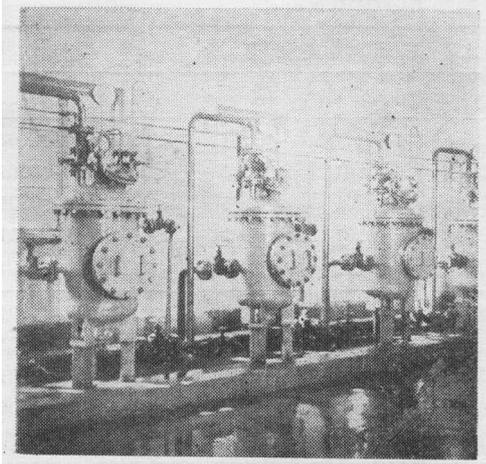


图 1 煤粉吸附处理加压过滤缶及管线装置

纶滤布用垫圈螺丝固定。缶体中通有风翻和风压管线,用于风翻搅拌和反应后加压过滤。

## 四、实验内容,步骤与效果

### 1. 含镉废水的硫化钠处理

将硬脂酸镉生产含镉废水,经滤布过滤于 600 立升的瓷缸中,徐徐加入浓度约为 20% 的硫化钠溶液,并不断搅拌使之充分反应。硫化钠加入量的多少,可用 pH 值控制,加到 pH 值  $\geq 7$  即可。此时可将大部分镉离子沉淀,镉的残留量一般为 5 毫克/升左右。或用另一种检验方法。取少量悬液过滤于烧杯中,加少许固体硫化钠(分析纯),并充分摇匀。若溶液呈极浅黄色时,说明硫化钠的加入量已够。此时溶液中镉离子残留量与上述 pH 值法相近。若溶液呈桔黄色或有沉淀产生,需再补加硫化钠,直至溶液呈淡黄色为止。

经硫化钠沉淀处理后的废水,静止 15 分钟,经过滤于另一瓷缸中。待煤粉吸附处理时用。

### 2. 煤粉吸附与效果

实验程序(见图 2)。

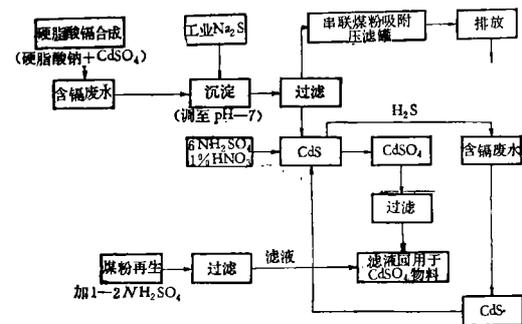


图 2 处理含镉废水的工艺流程示意图

(1) 称取煤粉 500 克或 1250 克,分别装入八个串联的反应加压过滤缶中。

(2) 量取经硫化钠处理后的含镉废水 25 立升,经投料口加入第一缶中。

(3) 通入风翻管以 3 公斤/厘米<sup>2</sup>压力风

翻搅拌 15 分钟。使煤粉与镉离子充分进行反应。

(4) 通入风压管以 4—6 公斤/厘米<sup>2</sup>压力进行压滤, 将被煤粉吸附后的废水压入第二缶中, 第二缶至第八缶的操作程序同上所述。最后, 将经煤粉八次处理的废水, 经排污管道排出。

实验证实, 大同风化煤粉和舒兰褐煤粉对镉离子均有很强的净化能力, 废水经煤粉两次处理后镉的残留量可降至 0.01—0.03 毫克/升之间(见表 1), 与国外同类实验所获得的 0.02—0.03 毫克/升的结果十分相近。从第一缶各次含镉废水的残留量来看, 大同风化煤粉较舒兰褐煤粉有更高的吸附能力。这主要与大同风化煤腐植酸含量较高和粒径较小密切相关。

为了了解煤粉多次连续使用对镉净化效果的影响, 我们用粒径为 40—60 目 5% 的舒兰褐煤粉和镉含量为 9.5 毫克/升的废水进行了 20 次连续实验, 结果列于表 2。从表 2 可知:

(1) 从第一缶出水镉的残留量看煤粉虽经连续使用 20 次, 并没有疲劳, 仍保持有 75% 以上的净化率。

(2) 废水中的镉主要被第一缶煤粉所吸附, 占废水镉总量的 90% 以上, 第二缶吸附

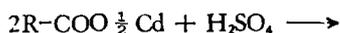
很少, 仅占 10% 左右, 第三、第四缶吸附量极微。

(3) 从第五缶到第八缶进水浓度等于出水浓度, 煤粉对镉的吸附量为零。这一现象说明, 当废水中镉的浓度为 0.01 毫克/升时, 煤粉对镉的吸附与解吸处于动态平衡状态。

### 3. 煤粉的再生与利用

实验证实, 被煤粉吸附的镉离子, 可用 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 洗脱, 洗脱率可达 78—91% 以上。洗脱后的煤粉净化效果虽有下降, 但仍有一定的净化能力(见表 3)。

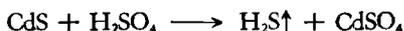
煤粉再生主要以离子交换反应进行, 可用下式表示。



经洗脱生成的硫酸镉溶液, 经过滤后可回用于生产中。

### 4. 镉的回收与利用

为了将一级处理所形成的硫化镉中的镉回用于生产, 可用硫酸溶解, 使之生成硫酸镉。



由于硫化镉的溶解度 ( $8.6 \times 10^{-13}$  克/升) 很低以及反应的部分可逆性等原因, 致使反应进行很慢。为加快反应速度和使反应进

表 1 大同风化煤与舒兰褐煤对镉离子的净化能力

处理前镉浓度 (毫克/升)	煤粉连续 使用次数		处理后各缶出水镉的残留浓度(毫克/升)								
			1	2	3	4	5	6	7	8	
7.75	大同 风化 煤	1	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
7.75		2	0.19	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
7.75		3	0.28	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
7.75		4	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
7.75		5	0.22	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
7.75	舒兰 褐 煤	1	0.17	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
7.75		2	0.52	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01
7.75		3	0.66	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01
7.75		4	2.45	0.02	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
7.75		5	1.15	0.03	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.10

注: 用 WFD-y<sub>2</sub> 型原子吸收分光光度计法测定

表 2 煤粉连续使用对镉净化效果的影响

煤粉连续使用次数	处理后各缶出水镉的残留浓度(毫克/升)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
2	0.29	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
3	0.11	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4	0.11	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
5	1.27	0.03	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
6	1.07	0.06	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
7	0.99	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
8	1.22	0.03	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
9	2.70	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
10	2.20	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
11	0.30	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
12	0.42	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
13	0.44	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
14	0.63	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
15	1.70	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
16	1.65	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
17	2.60	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
18	1.29	0.03	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
19	2.20	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
20	2.30	0.10	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
吸附镉总量	4280	461.2	4.40	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00

注: 用 WFD-y<sub>2</sub> 型原子吸收分光光度计法测定

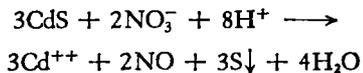
表 3 煤粉再生前后的净化效果比较

煤种	浓度缶序	大同煤净化后镉的残留浓度(毫克/升)				舒兰煤净化后镉的残留浓度(毫克/升)			
		1	2	3	4	1	2	3	4
		原生煤粉	9.80	1.77	0.37	0.07	6.30	0.12	0.03
再生煤粉	11.40	2.60	1.10	0.36	9.50	3.50	1.40	0.65	

注: 用 WFD-y<sub>2</sub> 型原子吸收分光光度计法测定

行完全,需在反应过程中不断加热(保持微沸状态),并加入少量的硝酸。经实验得知,溶解硫化镉沉淀的硫酸浓度以 6N 为宜,硝酸的加入量为硫酸体积的 1% 左右。反应过程中所形成的 H<sub>2</sub>S 气体,可用导管通入未经一级处理的含镉废水中,使其与镉离子反应生成硫化镉沉淀。这样可以减少一级处理中硫化钠的用量。实验证实,反应生成的 H<sub>2</sub>S 气体可完全被镉吸收形成硫化镉。

由于在反应中加入了硝酸,致使反应伴有一个付反应发生,可产生少量硫磺。



最后,将溶解硫化镉所形成的硫酸镉溶液,经过滤可回用于生产。

### 五、小 结

目前,世界各国利用风化煤、褐煤、泥煤

等天然腐植酸类物质及其制剂——腐植酸系树脂做净化材料，应用于重金属废水处理的实验研究工作，虽然仅有几年的历史，但其进展十分迅速，已从小试研究阶段进入中试研究阶段，并获得了可喜的效果。主要研究趋向有二：一是，将腐植酸类物质中填加一定量的粘合剂（羧甲基纤维素、褐藻酸钠、木质素磺酸盐，聚乙烯醇等）加工成腐植酸系树脂，用过滤柱或吸附塔式设备，应用于废水处理。二是，将天然腐植酸类物质的粉剂，直接应用于生产。但对后者的研究较少。

经我们实验证实，在直接使用腐植酸类物质粉剂时，只要能妥善地解决过滤问题，对金属离子仍可达到很高的去除效果。以镉为例，其出水浓度可降至 0.01—0.03 毫克/升之间。我们在煤粉再生、硫化镉沉淀溶解时，采用硫酸使其生成硫酸镉，返回物料用于再生。溶解硫化镉沉淀产生的硫化氢废气，通入未经处理的含镉废水中，形成硫化镉沉淀减少硫化钠用量。这样，在处理过程中既不产生废气也不产生废渣。为经济有效地治理该厂的含镉废水，提供了有益的途径。

## 减震器在环境保护中的应用

吴熊勳

虞仁兴

(无锡市环境保护办公室)

(无锡减震器厂)

### 一、振动的危害、评价与防治

众所周知，火山爆发、地震等这类自然灾害引起振动的危害是极大的，目前尚无积极有效的方法加以制止。现在环境保护中所研究的振动污染主要是工业、交通部门中使用的机械所产生的振动对环境和人的影响。它不仅造成产品质量的低劣，设备、仪表、建筑物等的损坏，还直接对人产生如烦恼、头晕、痛苦感，疲劳和降低工效等有害作用。而振动是通过皮肤和内脏器官感觉到的，随振动频率和方向的不同而变化。

国际标准化机构曾规定了不同振幅和频率下人能工作的时间界限。后来又提出了 1—100 赫振动频率和加速度(有效值)之间关系的等效疲劳——效率降低曲线，作为振动环境中暴露基准。有人根据振动强度\*和主观感觉的关系划分了一些直观界限：振动强度 5 帕耳时稍觉振动；10 帕耳时明显感到振动，定为住房持续振动的允许值；20 帕耳时定为持续时间不长的偶然的稀有振动的允许值；

25 帕耳时相当于地铁车厢内的振动；30 帕耳时相当于电车上的振动；40 帕耳时人开始感到不舒服；50 帕耳时人感到普遍不适，相当于船上或公共汽车中颠簸最大时的振动；70 帕耳时普遍感到疼痛或晕船。日本研究了振动台上人立着和坐着时的感觉，并使用类似声学中等响线的方法，测定了与频率为 20 赫时的振动具有相同感觉的各种频率的振动加速度级，作出正弦振动和随机振动的等振感曲线，表示不同频率下产生相同感觉的振动加速度曲线。有人把人体作为一个机械系统，研究了低频振动下人体各部位的谐振效应。

关于振动污染的环境标准目前国内尚待制定。日本东京根据实地调查，制订了以  $db^*$  表示的振动污染的环境标准。神奈川等六个县则根据振动速度制订了环境标准。

振动污染有其自身特点，因此防治方法

\* 振动强度(帕耳  $pal$ )  $P1 = 01g \frac{S_1}{S_0}$ ，其中  $S_1$  为作用强度 ( $kg/m^2$ )， $S_0$  为感觉阈上强度等于  $0.312kg/m^2$ 。  
\*  $db = 10^{-3}cm/s^2$  (基准振动加速度值)。