

研究简报

中和沉淀渣的稳定化研究

屠 萍 官

(清华大学生物科学与技术系, 北京 100084)

阿 部 宽

玉 浦 裕

(日本 NEC 环境工程公司) (日本东京工业大学理学部化学科)

摘要 本研究用铁酸盐 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 包复中和沉淀渣。实验证明, 影响因素有加入的铁酸盐总量、反应温度、空气鼓泡速度、反应 pH、氧化还原电位和加料次数。当加入铁酸盐总量减少时, 包复效果变差; 温度升高, 对 Mn 包复不利; 温度降低, 使 Cd、Cu 和 Zn 的包复效果变坏; 空气鼓泡速度变小, 反应速度变慢; 降低 pH 值, 有利包复, 但 pH 小于 9 时, 不易控制; 氧化还原电位对包复影响不明显; 增加加料次数, 有利包复。通过这种处理, 在中和沉淀渣的小颗粒上形成完全的铁酸盐包复膜, 在弱酸性条件下重金属离子不再浸出。

关键词 铁酸盐包复, 重金属离子, 中和沉淀渣, 稳定化。

含有重金属离子(如 Cd、Mn、Pb、Cr 等)的废水处理通常采用流程简单, 处理量大的中和沉淀法。但由于生成的中和沉淀渣不是一种稳定的结构, 在弱酸性介质中有相当的重金属元素被浸出, 有二次污染的可能性。

70 年代末期用铁酸盐处理含重金属离子的废水的方法开始问世, 并得到了日益广泛的应用^[1,2]。本研究在中和沉淀及铁酸盐法的基础上, 着重研究了中和沉淀渣的铁酸盐包复的可能性。实验考查了加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量, 反应温度、鼓入空气的速度、废液 pH 值及氧化还原电位对铁酸盐包复的影响, 实验得到了稳定的铁酸盐包复的渣。这种渣具有一定的磁性。本方法的成功表明了用铁酸盐再处理大量存在的中和沉淀渣的可能性, 开拓了铁酸盐处理法实际应用的新途径。

一、实验部分

1. 化学试剂和废液

本实验所使用的药品均为分析纯。含有重金属离子的废液为日本东京工业大学等校

化学实验废液。废液的化学组成如表 1 所示。

表 1 废液的化学组成

重金属离子	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr
浓度(mg/L)	105	111	2000	410	14	410	98

2. 实验仪器

使用 1dm^3 的反应容器。容器的温度通过水浴式温度控制器调节。反应容器内放有铂电极、甘汞电极, 接有多点式 pH 控制器及氧化还原电位测量仪。一根带有等距离八个孔(孔直径为 0.1cm)的平底玻璃管插至容器底部。(见图 1)。

3. 实验步骤

(1) 制备中和沉淀渣 取 2ml 废水与 2.5ml 1mol FeCl_3 溶液及 50ml 无离子水混合, 用 5ml NaOH 调节溶液的 pH 值为 11, 搅拌 2h, 然后将溶液放置 2h。

(2) 铁酸盐包复中和沉淀渣 将中和沉淀渣放入反应容器, 加入 500ml 蒸馏水, 用水浴升温到所需加热温度。在空气鼓泡的同

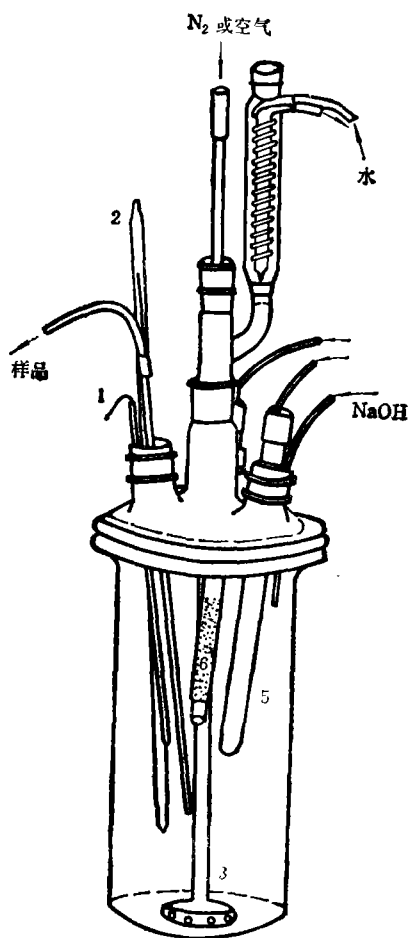


图 1 本研究所用的反应容器

1. 铂电极 2. 温度计 3. 带有八孔的平底玻璃管 (0.1cm 孔径) 4. 冷凝器 5. 玻璃电极 6. 甘汞电极

时, 逐次加入溶有 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的溶液。每次加液后, 用 5mol 的 NaOH 调节溶液的 pH 值到所需要的值, 控制反应条件不变至反应结束。得到铁酸盐包复的中和沉淀渣。

(3) 浸出实验 过滤、洗涤、干燥铁酸盐包复的中和沉淀渣。取干燥后的包复渣各 0.1g, 分别放入 10ml 0.05 mol pH = 5.5 及 pH = 4.0 的醋酸盐缓冲溶液中, 振荡浸出 1h, 然后离心并过滤。最后用原子吸收法测定浸出的重金属离子的浓度 (Varian model AA-725)。

二、实验结果

为考查在各种不同实验条件下, 在中和

沉淀渣小颗粒上的铁酸盐包复状况, 采用单因素轮换法, 研究了六种不同的因素对铁酸盐包复的影响。

1. 加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 总量的影响

改变加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 总量, 分别取 20g、10g、5g 及 2.5g。其他反应条件固定在 pH = 10、空气鼓泡速度 50ml/s, 反应温度 65℃, 每次加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 0.2g, 氧化还原电位为 -30—40mV。实验结果见表 2。

实验结果表明, 加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 总量减少时, 包复的效果将变差。

2. 反应温度的影响

改变反应温度, 分别取 75℃, 65℃, 45℃ 和 25℃。其他反应条件固定在 pH = 10, 空气鼓泡速度 50ml/s, 加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 总量为 10g, 每次加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 0.2g, 氧化还原电位为 -30—40mV。实验结果见表 3。

实验结果表明, 不同的金属离子在包复过程中具有不同的行为。当温度升高时, 对 Mn 的包复不利。温度降低时, 使 Cd、Cu 和 Zn 的包复效果变坏。

3. 空气鼓泡速度的影响

改变空气鼓泡速度, 分别取 50ml/s、30ml/s 和 12.5ml/s。其他反应条件固定在 pH = 10, 反应温度 65℃, 加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 总量为 10g, 每次加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 0.2g, 氧化还原电位 -30—40mV, 实验结果见表 4。

实验结果表明, 空气鼓泡速度直接影响着反应速度。如果空气鼓泡速度变小, 反应速度会变得很慢, 对包复不利。

4. 反应 pH 值的影响

改变包复的 pH 值, 分别取 11、10、9、8 和 7.2; 其他反应条件固定在反应温度 65℃, 加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 总量为 10g, 每次加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 0.2g, 氧化还原电位为 -30—40mV。实验结果见表 5。

表 2 加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 总量对包复的影响

浸出溶液 pH 值	5.5							4.0						
加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 总量 (g)	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr
20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.426	ND	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.72	ND	1.210	ND	ND	0.056	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.163	ND	0.181	0.085	ND	0.092	ND
2.5	0.090	0.073	ND	ND	ND	ND	ND	0.881	0.262	0.471	0.986	ND	0.747	ND

ND 在仪器灵敏度之内未测出。

表 3 反应温度对包复的影响

浸出溶液 pH 值	5.5							4.0						
反应温度 (°C)	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr
75	ND	0.056	ND	ND	ND	ND	ND	0.096	0.105	0.385	ND	ND	0.089	ND
65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.072	ND	1.210	ND	ND	0.056	ND
45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.103	ND	0.693	ND	ND	0.222	ND
25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.213	ND	0.611	0.121	ND	0.236	ND

表 4 空气鼓泡速度对包复的影响

浸出溶液 pH 值	5.5							4.0						
鼓泡速度 (ml/s)	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr
50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.072	ND	1.210	ND	ND	0.056	ND
30	ND	0.056	ND	ND	ND	ND	ND	0.068	0.086	0.090	ND	ND	0.084	ND
12.5	ND	0.226	ND	ND	ND	ND	ND	0.115	0.301	8.450	0.063	ND	0.165	ND

表 5 pH 值对包复的影响

浸出溶液 pH 值	5.5							4.0						
反应 pH 值	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr
11	ND	0.074	ND	ND	ND	ND	ND	0.172	0.271	0.050	0.105	ND	0.123	ND
10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.072	ND	1.210	ND	ND	0.056	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.823	ND	ND	ND	ND
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.073	ND	ND	ND	ND
7.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.074	ND	5.167	ND	ND	ND	ND

表 6 氧化还原电位的影响

浸出溶液 pH 值		5.5							4.0						
氧化还原电位(mV)	浸出金属离子浓度(mg/L)	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr
0		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.265	ND	ND	ND	ND
-30—-40		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.823	ND	ND	ND	ND
-150		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.288	ND	ND	ND	ND

表 7 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加料次数的影响

浸出溶液 pH 值		5.5							4.0						
每次加料量(g)	金属离子浓度(mg/L)	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr
0.2		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.823	ND	ND	ND	ND
0.3		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.169	ND	ND	ND	ND
0.4		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.675	ND	ND	ND	ND
0.5		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.056	1.910	ND	ND	ND	ND
1.0		ND	0.093	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.138	2.981	ND	ND	ND	ND
2.0		ND	0.126	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.139	4.456	0.195	ND	ND	ND
10.0		ND	0.110	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.129	6.417	0.524	ND	ND	ND

实验结果表明,降低 pH 值有利于包复。但当 pH 小于 9 时,值不稳定,较难控制。

5. 氧化还原电位值的影响

改变氧化还原电位值,分别取 0、-30—-40mV、-150mV;其他反应条件固定在反应温度 65℃,加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 总量为 10g,空气鼓泡速度 50 ml/s, pH = 9,每次加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 0.2 g。实验结果见表 6。

实验结果表明,改变氧化还原电位即改变加料的间隔,在本实验条件及范围内,对包复基本上没有影响。

6. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加料次数的影响

维持 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加料总量 10g,改变每次加料量、分别取 0.2g、0.3g、0.4g、0.5g、1g、2g 和 10g。每次加料量越少,即表明加料次数越多。其他反应条件固定,反应温度为 65℃,空气鼓泡速度 50ml/s, pH = 9,氧化还原电位 -30—-40mV。实验结果见表

7.

实验结果表明,增加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的加料次数,包复的结果变好。

三、讨 论

1. 影响包复的主要因素是加入的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 总量与处理废水量之比 R 。对一般的用铁酸盐法处理废水而言,在 $R = 0.05$ 或 0.01 之下均可得到很好的铁酸盐。但用铁酸盐包复中和沉淀渣时,需用的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 总量要比上述值大。这是因为铁酸盐膜不仅要完全包裹整个沉淀渣小颗粒,而且这层膜还需要一定的厚度。实验结果表明 R 值满足 0.142 时,会得到较满意的包复效果。

2. 笔者认为铁酸盐包复膜的生成机理与铁酸盐的生成机理^[3]一样。

(1) 2 价铁离子 (Fe^{2+}) 吸附在沉淀渣颗粒的表面上。

(2) 由于吸附的 Fe^{2+} 的氧化,在表面上

生成 $r\text{—FeO(OH)}$ 层。

(3) 最后由于 Fe^{2+} 吸附到 $r\text{—FeO(OH)}$ 层上而生成铁酸盐层。

供料次数增加,包复效果好,可以认为随着供料次数的增加,包复的次数增多,则减少了膜的不均匀性并提高了包复的强度,重金属离子则不易被浸出。

致谢 东京工业大学名誉教授桂敬先生

与作者进行了有益的讨论,表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Tamaura, Y. et al., *Yousui-to-Haisui* (Japanese), **28**, 147(1986).
- [2] Katsura, T. et al., *Industrial water* (Japanese), **233**(4), 16(1977).
- [3] Tamaura, Y. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **57**, 2417 (1984).

城市地下建筑内噪声源调查及 建筑噪声控制措施研讨*

陈 延 训

(重庆建筑工程学院,重庆 630045)

摘要 对几个城市已开发的地下公共建筑进行噪声源调查测定,分析地下建筑内带共性的噪声源房间,如风机房、水泵房、地下柴油发电机组等,和不同使用功能的地下建筑声环境要求进行比较,并就地下现有隔空气声结构的隔声测定结果进行初步分析和评价,为今后人防地下建筑设计提供参考。

关键词 地下建筑,噪声源,允许噪声级,隔声。

城市地下建筑隔绝地面噪声良好,声环境自成体系,内部噪声源是地下建筑声环境不良的重要因素。地下建筑内部噪声源主要是一些提供和改善生活条件所需要的设备机械,诸如通风机、排污泵、排水泵、空调吸湿机、地下电站所配备的柴油发电机组等,以及地下建筑内部生活噪声的干扰。在已开发利用的大量地下建筑中,内部噪声控制的优劣影响该地下建筑的使用质量。本研究调查了10余个城市已开发使用的地下建筑声环境状况。

一、地下建筑内部噪声源调查

风机噪声是城市地下建筑的主要设备噪声源。它一般运转时间长,噪声级较高。另外两种设备噪声源是水泵和自备电站的柴油发电机组。水泵只短时间运转,柴油发电机

组作为备用电源,在外部电源停止供电时运转。表1为各种类型地下建筑风机房所测出的风机噪声级统计平均值和均方差,表2、表3分别为地下建筑内备用电站和水泵房噪声级统计平均值和均方差。

从表1—表3的测定数据可以看出:风机噪声主要分布在中、低频;发电机组为宽频带高噪声级噪声源;水泵的中频噪声较突出。噪声级最高的是地下电站,其次是风机房,泵房中排污泵声级较高,排水泵声级要低一些。

二、室内允许噪声级和噪控要求

根据国际标准组织(ISO)和有关国家推荐的应用噪声评价曲线(NR曲线),评价各类房间允许噪声级。按使用房间的不同功

* 国家自然科学基金资助研究项目

收稿日期:1991年1月31日

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

most probably become an efficient parameter in determining RBC biological film activities.

Key words: rotating biological contractor (RBC), biological film activity, TTC-dehydrogenase activity.

Influence of Coal Size and Pulp Concentration upon Microbial Desulfurization of Coal. Li Lei, Zhang Xing (China University of Mining and Technology, Xuzhou): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, PP.

On the basis of experiments, this paper discusses the influence of coal size and pulp concentration upon microbial desulfurization of coal. Experimental results show that the smaller the coal size is, the higher the coal desulfurization rate will be. When the coal size is smaller than 0.054mm (coal pulp concentration is 10%), 44.1% of the sulfur in the coal can be removed in 12 days, thus reducing the total sulfur content of the coal from 2.55% to 1.425%. The optimum pulp concentration for coal desulfurization is 10%. Under this condition (coal size is 0.073—0.088mm), the microorganism can remove about 38.9% of the sulfur in the coal in 12 days, thus reducing the total sulfur content of the coal from 2.55% to 1.558%.

Key words: coal pulp concentration, coal desulfurization, Microbial desulfurization of coal.

Research of Ferrite Coating on Neutralization Precipitation Sludge. Tu Pingguan (Dept. of Biology, Tsinghua University, P. R. China), H. Abe (NEC Environmental Engineering Co., Japan), Y. Tamaura (Dept. of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan): Chin. J. Environ. Sci. 13 (1), 1992, PP.

The method of ferrite coating on neutralization precipitation sludge (NPS) was studied. Ferrite coating on NPS is influenced by various elements, such as total amount of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ adding reaction temperature, pH value, air velocity, oxidation—reduction potential and frequency of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ added. Low amount of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ added makes the results of coating worse. High reaction temperature is detrimental to the localization of Mn. However low reaction temperature is unfavourable for the coating of Cd, Cu and Zn. Low air velocity results in slow reaction rate which is not beneficial to coating. The coating reaction would be difficult to control at pH lower than 9. ORP has little influence on coating for the experimental conditions. The higher the frequency of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ addition is, the better the results of coating would be. In this experiment, complete ferrite film was found to be formed on the surface of small NPS particles. Through this kind of disposal process, heavy metal ions will no longer leach out from NPS under weak acidic conditions.

Key words: ferrite coating, heavy metal ions, neutralization precipitation sludge.

An Investigation of Noise Sources and Me-

asure of Noise Control in the City Underground Buildings. Chen Yanxun. (Chongqing Institute of Architecture and Engineering, Chongqing): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, PP.

This paper presents some measurement data on the noise sources in the underground buildings, including blower rooms, pump rooms and generator rooms of diesel engine, discusses requirements of sound environment in different city underground buildings, and gives an analysis on the measurement data of underground constructions of air sound insulation.

Key words: underground building, noise source, noise control, sound insulation.

The Application of Linear-Schematic Method to the Analysis of Watermass Tracing Experiment Data in River. Guo Jianqing. (Farmland Irrigation Research Institute of MWR): Chin. J. Environ. Sci. 13(1), 1992, PP.

A linear equation can be deduced by changing, properly, the analytic representation reflecting the variation of tracer's concentration in water mass tracing experiment under the condition that the first-order reaction rate constant (K_1) is not equal to zero. Only the original observed data are included in the independent and dependent variables of the equation and three parameters (K_1 , D , U) are included in the linear constant. Thus, after knowing two constants by using linear-schematic method or linear-regression method, the other parameters can be obtained if either K_1 or U is known.

Key words: Water mass tracing, linear schematic analysis.

A New Method for the Treatment of NO_x Containing Waste Gas. Yu Longxing (Department of Chemical Engineering, Shanghai Second Polytechnic University): Chin. J. Environ. Sci., 13 (1), 1992, pp.

In this article, a new method for treating NO_x containing waste gas generated from the process of oxalic acid production by starch method is introduced. Firstly, the oxidative extent of NO_x gas is raised using air as oxidant. Then it is absorbed with water and 13% dilute nitric acid is formed. Secondly, the acid is used as an absorbent which is repeatedly sprayed over the NO_x containing waste gas under the presence of catalyst, thus resulting in 41% nitric acid. The acid can be recovered as a material for the production of oxalic acid with "starch method". Through discussions on the factors which influence the effect of absorbent spray, such as temperature and concentration of the spraying absorbent, the velocity of spray, and the variety and the sizes of the particles of the catalysts, the optimum conditions of the process are defined.

Key words: NO_x waste gas, absorption of NO_x gas.