

环境应急丛书
应急处置技术

镉污染 应急处置技术



环境保护部环境应急指挥领导小组办公室 编著

中国环境出版社

环境应急处置技术丛书

镉污染应急处置技术

环境保护部环境应急指挥领导小组办公室 编著

图书在版编目 (CIP) 数据

镉污染应急处置技术/环境保护部环境应急指挥领导小组办公室编著. —北京: 中国环境出版社, 2015.2

(环境应急处置技术丛书)

ISBN 978-7-5111-2031-1

I. ①镉… II. ①环… III. ①镉—河流污染—污染防治 IV. ①X522

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 171212 号

出 版 人 王新程
责任编辑 黄晓燕
责任校对 唐丽虹
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112735 (环评与监察图书分社)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2015 年 2 月第 1 版
印 次 2015 年 2 月第 1 次印刷
开 本 880×1230 1/32
印 张 5.75
字 数 140 千字
定 价 40.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载，侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本社更换

《环境应急处置技术丛书》

编委会

主 任 田为勇

副主任 马建华 冯晓波 闫景军 高建平

隋筱婵 张晓健

编 委 (按姓氏笔画排序)

毛剑英 田 晟 任隆江 刘相梅

齐燕红 张 胜 陈 明 陈 怡

杨 岚 李 丹 李 巍 李小婧

范 娟 金冬霞 周广飞 侯世健

统编人员 (按姓氏笔画排序)

于东鹏 王新建 王鲲鹏 牛光甲

刘 方 刘栋灵 刘晓旭 刘彬彬

陈 超 李 刚 李 捷 李 新

张 龙 张 雄 周 睿 隋 欣

葛 畅 葛小雷 蒋大伟 韩 静

傅煌辉 樊 彤 霍立彬

《镉污染应急处置技术》

编写人员

林朋飞 任隆江 金冬霞 余 文
李 刚 刘 青 肖兰芳

前 言

镉是一种重要的伴生金属，常以硫化镉的形式存在于铅锌矿中，在锌、铜等金属冶炼过程中会产生大量含镉废水和废渣。此外，镉被广泛应用于冶金、化工、电子等工业领域，在镉的应用过程中也会产生含镉废水和废渣。含镉废水与废渣如未得到妥善处置，则可能造成严重污染。近年来因含镉废水违法、违规排放，已造成多起河流突发镉污染事件，如2005年北江镉污染事件、2011年龙江河镉污染事件和2013年贺江镉与铊污染事件。河流突发镉污染事件频发引起了公众对镉的毒性、河流突发镉污染的危害以及相应处置措施的关注。

为妥善应对河流突发镉污染事件，保障人民群众的生命健康和环境安全，环境保护部应急办组织清华大学开展了“河流突发镉污染事件应急处置技术”研究。一是从污染物来源、应急监测、污染评估、处置技术、工程实施以及损害评估等方面总结了近年来河流突发镉污染事件的应急处置技术与注意事项。二是针对河流突发镉污染可能影响到的饮用水安全，提供了相应的自来水厂应急除镉净水处理工艺，保障河流突发镉污染事件时沿岸住地居民的饮水安全。三是针对河流突发镉污染的来源，总结了工业含镉废水、废渣的处理方法，提出了相应的防范措施，为预防河流突发镉污染提供技术储备。

本书共分四章，第一章概述了镉的毒性和在环境中的存在形态及其迁移转化特性；第二章围绕河流突发镉污染事件应急处置过程，从污染源排查、环境应急监测、镉的应急处置技术原理、镉的应急处置工程应用等方面总结了河流突发镉污染后的应急处置方法、注意事项和应用案例；第三章针对河流突发镉污染事件发生后，可能威胁到的沿江居民的饮水安全，提供了针对水源镉污染的自来水厂应急除镉技术原理、工艺流程和应用案例；第四章提供了工业含镉废水、废渣的处理技术，并提供相关应用案例，为工业含镉废水、废渣的处理，预防河流突发镉污染提供技术指导。此外，本书也附带了部分含镉化合物的物化性质、镉的危害与防护、部分环境标准中镉的限值、不同介质条件下镉的检测方法等附录材料，可为河流突发镉污染应急处置提供参考。

本书可用于指导水体突发镉污染应急处理、饮用水应急除镉净水和含镉废水处理。限于作者水平，书中难免存在疏漏、不足之处，敬请读者批评指正。

目 录

第一章 镉及其化合物在环境中的迁移转化.....	1
1.1 镉的物化性质.....	2
1.2 镉的化合物与应用.....	5
1.3 河流中镉的来源与污染现状.....	8
1.4 镉在水体与底泥中的迁移转化.....	11
1.5 镉的环境标准限值.....	18
第二章 河流突发镉污染应急处置技术和应用案例.....	19
2.1 河流突发镉污染的污染源排查.....	20
2.2 河流突发镉污染应急监测.....	24
2.3 河流突发镉污染应急处置技术.....	36
2.4 河道应急除镉技术要点与实施.....	44
2.5 北江突发镉污染事件应急处置案例.....	55
2.6 广西龙江河突发镉污染事件应急处置案例.....	61
2.7 贺江镉、铊污染事件应急处置案例.....	71
第三章 水源突发镉污染的饮用水处理技术和应用案例.....	81
3.1 自来水厂净水技术.....	82
3.2 水厂应急除镉技术.....	87

3.3	自来水厂应急除镉工艺技术要点.....	91
3.4	英德南华水厂应急除镉技术应用案例.....	94
3.5	龙江河镉污染事件中自来水厂应急除镉应用案例.....	102
3.6	贺江镉、铊污染事件中自来水厂应急除镉应用案例.....	108
第四章	河流突发镉污染事件风险防范措施和应用案例.....	112
4.1	河流突发镉污染的污染源防控.....	112
4.2	含镉废水处理技术基本原理.....	114
4.3	不同工业含镉废水处理技术应用案例.....	122
4.4	含镉废渣处理.....	130
参考文献		136
附 录		139
附录 I	镉相关化合物及其物理性质.....	139
附录 II	镉的危害与防护.....	142
附录 III	部分环境标准中镉的限值.....	155
附录 IV	镉的检测方法.....	157
附录 V	我国主要混凝剂生产厂家.....	167

第一章

镉及其化合物在环境中的迁移转化

镉是一种有毒重金属元素，高浓度的镉会造成环境污染，损害人体健康。20 世纪初，在日本富山县神通川流域，因锌铅冶炼厂等排放的含镉废水污染了河水和稻米，居民食用受污染的水与稻米后发生镉中毒，罹患痛痛病，酿成 20 世纪十大环境公害之一^[1]。在痛痛病发生后，人们对于镉的毒性、处理去除技术的研究逐步深入，许多涉镉工业开始重视对含镉废水、废渣的处理。镉及其化合物成为人们广泛关注的一类重要污染物^[2]。

虽然镉是一种有毒金属，但镉同时也是一种有多种用途的金属，已被应用于电镀工业、化学工业、电子工业、金属工业、核工业和其他工业^[3]。

自然界中没有单独的镉矿床，它常以硫化镉的形式存在于很多金属矿石中，常与铅矿、锌矿伴生。由于镉及其化合物均易挥发，在干法冶炼锌的过程中，当锌精矿高温冶炼时，镉挥发后在烟尘中富积。在湿法冶炼锌的过程中，锌精矿中的镉则与锌一道被溶解，以硫酸盐形式进入浸出液中，这些镉将在后续处理工序中以铜镉渣形式被富集起来。

在工业上，镉的冶炼原料主要来自有色金属冶金工厂的含镉半成品，如铜镉渣、焙烧与熔炼车间产生的烟尘等。排放到环境中的镉主要来源不是镉矿的采选，而是来自各种镉伴生金属在冶炼过程

中排放的废水、废渣、废气以及镉在应用过程中产生的废水、废渣。

1.1 镉的物化性质

镉是由德国冶金学家 F. Strohmeyer 于 1817 年在研究碳酸锌 (Cadmia) 时发现的。他从不纯的氧化锌中分离出褐色粉, 使其与木炭共热, 制得镉, 并命名为 Cadmium^[2]。

1.1.1 镉的物理性质

镉的元素符号是 Cd, 原子序数为 48, 原子量为 112.4。镉是带浅蓝色光泽的白色金属, 甚至当在空气中变色之后仍保持其金属光泽。镉质软, 可用小刀切削, 易于加工, 并具有良好的延展性, 可以锻压成薄片和拉成丝, 可以弯曲, 较锌稍硬。镉在 80℃ 时变得很脆, 经击打, 易成粉末。

镉为六方晶系的结晶, 在不同温度下发生三种变体。镉易融化、挥发, 镉蒸气是单原子分子。镉的其他基本物理性质见表 1-1。

表 1-1 金属镉的主要物理性质

项目	数值	项目	数值
颜色	蓝色光泽白色金属	溶解热/ (cal/g)	13.2
相对原子质量	112.4	沸点/℃	765
原子半径/nm	0.141 3	蒸发热/ (cal/g)	286.4
相对密度	8.65	熔点/℃	320.9
比热容/[J/ (kg·K)]	230.274	电阻率/ (Ω·cm)	6.73×10 ⁻⁶
E ₀ ²⁰ /V	-0.402	热传导率/[cal/ (cm·s·K)]	0.22

1.1.2 镉的化学性质

镉是一种过渡性金属元素，在元素周期表中属于第Ⅱ类副族元素。锌、镉、汞，共称为锌分族。这个分族特点是原子最外层有两个电子，次外层有 18 个电子。镉位于锌和汞之间，因此，其化学活性比锌低、比汞高。镉的物理化学性质与锌相近，而与汞有较大差异。镉的烷基化合物极不稳定，在正常环境条件下会与雨水及潮湿空气迅速发生反应。因此，有机镉不会成为重要的环境污染物。

镉的主要化学价态包括正一价和正二价，但以正二价为主。

镉是很活泼的元素，它能够与氧、硫和卤素相互作用，也能被水蒸气、 CO_2 、 SO_2 和 H_2S 等氧化。但在常温下，镉仅有表面一层会被氧化，此表面氧化所形成的碱性氧化物膜可以防止氧化作用的继续深入。形成氧化膜后，镉不会失去原有的金属光泽和颜色，特别是在碱性环境和溶液中能保护它不易被侵蚀。

常温下，在干燥的空气中，镉不发生反应，当加热到足够高的温度时，镉燃烧，并发出红色的火焰，冒出褐色的浓烟，形成氧化镉。高度分散的镉颗粒容易着火。镉与硫的反应很剧烈，但反应需要加热。镉不直接与氢、氮、碳反应。在不高于 $1\,200^\circ\text{C}$ 的冶炼过程中，镉以二价镉状态存在，在更高的温度下可以得到一价镉的化合物，如 Cd_2O 、 CdCl 。

镉易溶于稀硝酸，缓慢溶于热盐酸，镉不溶于冷硫酸和稀硫酸，溶于热浓硫酸，还可溶于醋酸。镉不显两性，因此，不溶于碱性溶液。镉可以和汞生产汞齐，镉能够与多种金属生产合金。此外，镉可以与氨和氰等络合离子形成络合物如 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 、 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ 等。镉还可以形成多种有机络合物，如有机胺络合物、硫络合物以及和丙酮基生成螯合物等。

镉在水体中，可以和多种无机离子形成络合物，这些络合离子

的存在会影响到含镉废水的处理。例如，无氰镀镉废水可以用碱性化沉法沉淀去除，而含氰镀镉废水则无法采用碱性化沉法有效处理，需要采用氧化-沉淀法或硫化物沉淀法等工艺处理。

在水中，镉可以和多种离子形成沉淀物，常见的含镉沉淀物的溶度积常数见表 1-2。

表 1-2 镉相关化合物溶度积^[4]

化合物	K_{sp}	pK_{sp}
$CdCO_3$	5.2×10^{-12}	11.28
$Cd(OH)_2$ （新鲜）	2.5×10^{-14}	13.60
CdS	8.0×10^{-27}	26.10
$Cd_3(PO_4)_2$	2.5×10^{-33}	32.6
$CdWO_4$	2×10^{-6}	5.7
$CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$	9.1×10^{-8}	7.04
$Cd_2[Fe(CN)_6]$	3.2×10^{-17}	16.49
$Cd(CN)_2$	1.0×10^{-8}	8.00
$Cd(BO_2)_2$	2.3×10^{-9}	8.62
$[Cd(NH_3)_6](BF_4)_2$	2×10^{-6}	5.7
$Cd_3(AsO_4)_2$	2.2×10^{-33}	32.66
CdL_2	5.4×10^{-9}	8.27

1.1.3 镉的地球化学性质

镉以微量浓度广泛分布在环境中，浓度超过百万分之零点几的情况只发生在富矿层或者因人类活动而受污染的地区。在自然界中，镉的分布非常分散，在地球岩石圈中，镉的含量很低。镉在地壳中的丰度约为 0.15 mg/kg。在重金属中，镉是除汞外，地壳中丰度最小的元素之一，镉在自然环境中的分布情况和丰度见表 1-3^[5, 6]。

表 1-3 地壳中镉的丰度

类别	镉的质量分数/ 10^{-6}	类别		镉的质量分数/ 10^{-6}
全球	0.18	砂岩		0.05
地壳	0.15	石灰岩		0.035
超岩浆	0	煤		0.25
玄武岩	0.22	页岩		0.3
高钙花岗岩	0.13	土壤	最低	0.01
低钙花岗岩	0.13		最高	0.7
正长岩	0.13		平均	0.06
火成岩	0.2	海水		0.000 1

目前已发现的镉矿主要都是与锌矿伴生的，其中镉的含量有显著差异。此外，天然镉矿也常与铅、铜、锰等矿伴生。没有只含镉而又有开采价值的单独镉矿。

镉主要以硫化镉和碳酸镉的形式存在于锌矿中，如闪锌矿（ ZnS ）、菱锌矿（ ZnCO_3 ）。常见的镉矿石有：硫镉矿（ CdS ）、菱镉矿（ CdCO_3 ）、方镉矿（ CdO ）等。锌矿中通常含镉 0.1%~0.5%（有的高达 2%~5%），闪锌矿是平时见到的最重要的镉矿物，镉含量一般为 0.2%左右。

1.2 镉的化合物与应用

镉可以同多种离子形成各种镉盐，常见的镉盐主要有：碳酸盐镉、硫化盐镉、醋酸盐、砷酸盐、溴酸盐、氰化物等。主要含镉化合物及其相关性质如附录 I 所示。

镉在工业上的应用，历史不长，发展很慢。1817 年发现镉后，首先是以硫化镉的形式作为黄色颜料使用。第一次世界大战期间，人们开始用镉镀钢。20 世纪 20 年代，镍-镉电池组问世。第二次世

界大战以来，随着有色金属工业的发展，工业上对镉的需求日益增加^[7]。

1.2.1 电镀工业

镉在电镀工业上应用广泛，主要是用镉、氧化镉等作电极或配制电镀液。材料表面镀镉具有以下优良性能^[8]：

- ① 防锈——镉十分抗锈，在海洋环境中比锌效果好；
- ② 腐蚀情况——镉腐蚀过程中不产生大量的黏附于表面的腐蚀产物，使螺纹装配的部件便于拆装；
- ③ 电性能——镉的接触电阻低，而且不形成大量的老化产物，可延长使用寿命；
- ④ 焊接性——镀镉的钢件容易用非腐蚀性的焊剂来焊接，有利于电子和电工产品的生产；
- ⑤ 成型性——沉积可展型的镉，这样镀覆的钢材可以成型、冲压或拉伸而不受损坏；
- ⑥ 保护层——电镀镉是现有的保护可锻铸铁和高碳钢的最有效方法。

金属表面镀镉，在湿热性气候地区具有良好的物理化学性能，对盐雾的侵袭具有独特的耐腐蚀性。因此，镉是近代海洋、航空仪表器械以及沿海地区金属制品最优良的表面处理材料。镀镉的表面不易被氧化，在电器端点部分使用，可避免接触不良。因此，经常用在一旦发生故障就会引起重大事故的重要部件上，如控制装置端点、继电器等。

电镀工业是镉的最大使用领域，约占镉消耗量的 34%。美国的镉约有 50%、英国约有 40%用于电镀。日本每年用镉量在 1 000 t 以上，电镀约占 78%。但由于镉及相关化合物的成本和毒性问题，近年来镉在电镀方面的应用有所下降。

1.2.2 化学工业

在化学试剂、催化剂、合成树脂稳定剂和涤纶等生产过程中，镉或者镉制品常被作为原料或催化剂。有机镉化合物，如二甲基镉和二乙基镉是作为聚合催化剂使用的主要品种。此外，二乙基镉可用于四乙基铅的合成。

镉的化合物可制造高级颜料，如硫化镉（镉黄）就是鲜艳的颜色。镉类颜料，色泽鲜艳、着色力强，稳定性和耐久性都很好，特别不怕热，在 600℃ 高温下仍很稳定，所以适用于纤维、印刷油墨、绘图用具、橡胶、陶瓷等制品的着色。制造颜料约占镉消耗量的 23%。塑料和陶瓷工业使用硫化镉和硒化镉，这些化合物具有光亮而鲜明的颜色，范围为黄—橙—红色，而且在 600℃ 而不褪色。随着塑料产量的增加，对以镉为基质的颜料的需求量也同样会增加。

在聚氯乙烯塑料中，用镉制作镉钡稳定剂，这种稳定剂可保证产品有良好的透明度、不退色性、耐热性，并可延长使用期。镉的这种用途已达镉消耗量的 15% 左右。

1.2.3 电子工业

在电子工业中，镉主要用于制造碱性蓄电池（镍-镉电池组）、镉灯和标准电池。

镍-镉电池的生产开始于 20 世纪 20 年代，其中镍-镉电池中镉的用量约占镉消耗量的 15%。镍-镉电池与铅蓄电池相比，具有放电完全、容易保养、寿命长等优点，并可以反复充电。但其平均电压低，而且放电中的电压变动大，价格较高。较大型的镍-镉电池组，由于操作安全可靠，用于防空和军事装备中。在 1908 年国际电气委员会上，镉标准电池正式作为电动势的标准电池采用。

镉在半导体方面也有应用。硫化镉是一种重要的半导体，主要

用来制造光敏电阻、太阳能电池和压电器件。此外，镉还可以用于激光方面，“氦镉激光”比惰性气体激光效率更高。

1.2.4 金属工业

镉及其化合物是近代合金制造的重要组分，镉能与铅、铜、镍、铝以及汞等金属制成合金而改善机械性能。镉和镍或铜的合金可应用于抗摩擦的高压汽车轴承；镉镍合金可作为飞机发动机轴承；镉铜合金在保持铜的电学特性的同时还具有更好的力学特性。含镉0.5%~1%的硬铜合金被广泛用于列车、无轨电车的架空导线，可以提高电线的抗张强度，减少磨损。此外，镉还是制造低熔点合金的主要原料，可应用于制作电器保险器、消防信号器等。

1.2.5 其他应用

镉可以强烈吸收中子，所以在核反应堆中，可以用镉来做调节控制棒以控制链式反应的速度。

镉还可以作为太阳能收集器。少量的镉还用于生产杀真菌剂。此外，镉及其化合物在农药、化肥、陶瓷、首饰以及枪支弹药的制造工艺过程中也有广泛应用。

镉具有广泛的用途，对于经济和社会发展有重要作用。由于镉在自然界中的储量不多，没有单一的镉矿床，价格较高，因此，目前镉在工业上的应用还受到一定的限制。

1.3 河流中镉的来源与污染现状

1.3.1 镉的背景浓度

镉广泛存在于环境中，因此，无论是大气、水体、土壤，还是