

在我们的设计工作中，遇到了含铍废水的处理问题，根据这一任务的要求，我们对含铍废水的处理方法进行了调查了解。

一、铍加工中废水的来源：

我们对冶金部×××厂铍生产情况进行了了解，废水主要产生于机加工中的切屑，切屑冷却液，压机压制及脱膜后产生的氧化铍，制粉小室，通风柜等的废水及地面冲洗水，一般呈机械颗粒状（颗粒分布大部分在 40μ 左右）的废水和由分析实验室产生的如溶解状的弱碱性金属盐类的废水，其含量以前者为高一般在 $40-50$ 毫克/升，并含有少量油脂和泥沙，后者所占比例小，估计在今后大规模工业生产时污水中铍含量可能还会增加，故他们在净化实验时含铍量按 3 毫克/升考虑的。

关于废水原因目前还没有一定的冲沉制度。因怕粉尘飞扬，所以一般情况下，总希望在湿态下操作，每项任务完成后，要大冲洗一次，每天要擦洗一次，有时（特别是夏天）每天都要冲洗，其指标估计为 7 升/米²左右。

二、铍的卫生标准：

关于含铍废水的排放标准目前只有根据国家建委建革字 150 通知由卫生部主编，国家建委建研院、冶金部、轻工燃化部等单位参加下对 1963 年颁发的工业企业设计卫生标准进行修改后的卫生标准，这标准规定地面水中铍的最高允许浓度为 0.0002 毫克/升，据了解这数据系采用国外标准，在标准制定说明中指出“铍的毒性强，可在骨和软组织内蓄积，慢性中毒潜伏期长，动物实验表明小白鼠每日口服 1.5 毫克/公斤剂量铍的硫酸盐一月后可致死，家兔每日口服 0.0001 毫克/公斤剂量（相当于金属铍离子浓度 0.002 毫克/升）四个月后即可出现骨髓造血机能和条件反射活动的障碍， 0.00001 毫克/公斤（相当于 0.0002 毫克/升）时无明显变化，按毒理作用订为 0.0002 毫克/升。

据卫生部同志讲0.2 微克/升是卫生标准,如果我们能保证当地居民饮用水的浓度为0.2 微克/升,则排放标准可根据当地河流的水量,稀释情况来适当调整,也可考虑水的复用措施。

三 含铍废水的净化方法探讨:

根据铍及铍的氧化物难溶于水的性质(有关溶解度问题目前还无定论),一般都愿采用物理方法如机械过滤来净化它,过滤介质有微孔陶瓷管、微孔刚玉管,和微孔塑料管等,处理方法还有微孔过滤与其它水处理方法如凝聚沉淀,砂过滤相结合等。

1. 微孔塑料管过滤法:

冶金部有色冶金设计院等单位经对上海冶炼厂用聚氯乙烯微孔塑料电解隔膜在除钴生产中的情况调查,上海开平厂用聚氯乙烯微孔管在电镀含铬废水综合利用中除铬的生产情况以及长春汽车制造厂桥车分厂电镀工段用纸质压滤器除铬情况考查,综合分析比较后他们认为微孔塑料管加工方便,微孔可调,寿命长,成本低(外径80mm,长度600mm,成本12.5元/根)耐酸硷,并克服了微孔陶瓷管易碎、寿命短等缺点,虽然目前十分均匀地控制透水性还有些困难,长期使用温度不能超过85℃等缺点,但可进一步研究改进它。他们在对含铍废水的处理中采用了这一方法,并与冶金部XXX厂一起进行了微孔塑料管的压滤实验,对微孔管的选择,材质,设备结构,过滤参数的测定,过滤和卸渣及微孔塑料管的烧制工艺方面进行了探索。

聚氯乙烯微孔塑料管是由聚氯乙烯树脂和聚苯乙烯糊状树脂按4:1的配比放在模具中在210~230℃的温度下烧结而成。他们认为由于糊状树脂比聚氯乙烯树脂有较大的溶化粘收缩力,结果在高温溶化时两种树脂不同的拉力便形成了微孔管,其微孔径和孔隙率与烧结和冷却条件有关,慢冷的孔致密细小,透水性差。而快冷(如水冷)的孔隙大,透水性提高,一般孔径可达3微米左右。他们的初步实验结果如下:

(1) 过滤速率及生产能力：

经初步实验得出管式压滤器的滤速与滤管孔隙度，物料性质，压力，净化效果等有关，但主要决定于物料性质（如粘度、颗粒大小）和滤管孔隙。由实验看出当直接压滤（无凝聚、砂滤）时，滤速一般在 $2.0 \sim 4$ 吨/平米·时，其铍含量却在 10 微克/升左右，如果微孔压滤前加凝聚沉淀，砂过滤则滤率一般在 $2 \sim 2.5$ 吨/平米·时，而铍含量都在 1 微克/升左右。

当然滤率与再生周期也有关，但有色院同志讲当一直运转（即不再生）时，其滤率将近于保持 1 吨/平米·时左右，为此他们认为一般滤率在 $2 \sim 2.5$ 吨/平米·时时是没有问题的。为安全起见（并考虑再生）一般设计按 $1 \sim 2$ 吨/平米·时是可行的。

(2) 关于再生：

压滤器在工作一段时间后，因管壁溶层增厚，物料及粘泥的堵塞促使过滤速率下降，过滤阻力增加，为保证高的生产能力和要求，则需再生滤管。实验中采用 $3 \sim 4$ 公斤/厘米²自来水反冲方法，冲洗时间一般为 $2 \sim 3$ 分钟，但他们建议反冲压力为 6 公斤/厘米²，反冲时间略长一点，当几次反冲后为恢复生产能力就需用 $1 \sim 2\%$ 硫酸浸泡约 4 小时。

再生周期，由实验看出过滤 1.4 吨水后，就用自来水反冲一次。不过据有色院同志讲一般情况下不用酸浸泡因前面已谈到即使不再生生产能力也近于 1 吨/平米·时，故他们认为再生周期一般为 7 天至少也是 3 天以上，当然这与处理水量有关了。

再生量他们没有测过，若以反冲 $2 \sim 5$ 分钟，流直按 0.2 升/秒，而过滤面积（每根管）为 0.08 米²计，则反洗强度约为 2.5 升/秒·米²，则反洗量为 $300 \sim 750$ 升/米²。

③微孔塑料管压滤的净化效果及影响因素:

a) 净化效果:

I) 若是含中性金属钨粉, 则在不加助凝剂直接过滤时, 一般可保证 10 微克/升以下, 若加 F_2O_3 助凝剂在 1 微克/升以下。

II) 对金属钨粉污水 (含有少量酸性溶液) 加 F_2O_3 助凝剂再压滤可在 1 微克/升左右。

III) 对可溶性钨盐污水, 若用中和凝聚沉淀, 微孔压滤则在 3 微克/升以下, 只中和不助凝在 3~5 微克/升左右, 对上述废水若在微孔管上包一层抚顺第三造纸厂产工业滤纸净化效果可相应提高三倍左右。

b) 影响因素:

由实验可看出净化效果与各因素都有关系尤以物料性质, 孔隙度影响较大。上面已谈当物料分别为中性钨粉和钨盐时净化效果是不同的。这可能与钨的溶解度有关, 其原因和机理如何目前尚无定论。而对孔隙度一般说来孔小则净化效果好, 而孔的大小又与管子烧结工艺有关它决定于树脂填充密度, 粒度和烧结温度及烧结时间实践后认为树脂密度大则易断裂, 太疏则成气孔, 粒度细温度高, 则孔小但温度太高又易碳化反而不透水, 他们认为显然孔隙大小与净化有关, 但微孔管过滤的机理并非纯机械阻流, 因此太小的孔隙除影响生产能力外绝非就一定提高净化效果, 建议孔隙要适当。

④泥饼处置:

凝聚产生的泥饼量大, 而且含水量高, 他们正从事这方面的工作, 建议采用板框压滤机虽然体力强度大一些, 但因压力大, 若再妥善管理, 还是可考虑的, 另外过滤介质除采用工业用滤布外还可考虑采用微孔塑料板改进。

2. 刚玉微孔过滤

有色院在湿法冶金除钴、铜、铁的过程中，曾经使用了陶瓷、塑料和刚玉等材料做的微孔管过滤。根据他们的实验并对上述材料作了长期生产考验后得出刚玉微孔管性能最好因他强度高长期使用不易老化，不变形。其外径为 120 mm ，内径 90 mm ，壁厚 15 mm ，长度 392 mm 的管子作强度试验后得出：

吸水率：17.5%，孔隙率：39.1%，内压强度 $>14\text{ kg/cm}^2$

微孔径（六次平均值）

孔径	<10微米	10~25微米	25-50微米	>50微米
百分率	27.47	32.09	21.88	17.89

过滤速度：约为 $0.5\sim 1\text{ 米}^3/\text{时}\cdot\text{米}^2$ （除化学钴渣）

由上表看出微孔径在25微米以下的占多数，而强度又高故它是有前途的滤管。但对钴的过滤效果如何还需经过实验来决定。

四、几点看法

①据有色院初步实验，用微孔塑料管处理含钴废水基本能达到1微克/升以下，但离卫生部规定的卫生标准0.2微克/升，还有一定差距。而且有色院的数据还未扩大到工业规模故在采用数据时要慎重考虑，并建议进一步研究，以达符合卫生标准。

②钴粉很细，细粉在滤管表面和孔隙中的粘附力很强，所以滤后的再生，卸渣问题还未很完妥的解决，希作更深一步探索。

③微孔刚玉管是有前途的滤管，据说不单对颗粒物料过滤有前途，而且对象氢、氧化铁这样的胶体物料也可显有成效，希考虑这一技术的引进并用实验来验证它的可靠性。

④废水钴含量的分析和测定，据了解目前尚无简易可靠方法，特别是对含量为0.2微克/升，以下的废水检测上还有一点困难，希望有关单位进一步研究。