

铁质文物脱盐处理废水中的污染物检测

王建平, 韩英, 张月玲, 成小林, 王志强, 潘路
(中国国家博物馆文物科技保护中心, 北京 100079)

摘要: 铁质文物脱盐过程要产生大量废水。废水排放不得超过国家或者地方规定的水污染物排放标准。本研究依据国家标准《污水综合排放标准》(GB8978-1996), 对腐蚀模拟 Z30 试片和室外大型铁炮脱盐废水中的污染物含量进行化学分析。结果显示主要是化学耗氧量(COD)、可溶性正磷酸盐、悬浮物等项目超标; 分析表明某些过量添加的脱盐试剂和助剂是造成污染物超标的主要原因。一般对馆藏铁器, 因脱盐废水量小, 可通过清水稀释处理(有时需预处理)后达标排放; 对个别室外大型铁器而言, 因废水量大, 污染物超标严重时, 建议将废水经过物理、化学方法等工艺处理达标后排放。总之, 铁器脱盐时, 环境友好型脱盐试剂和助剂的选择和适量使用是关键; 铁质文物脱盐废水排放可能造成的环境污染问题应引起重视。

关键词: 铁质文物; 脱盐废水; 污染物检测

中图分类号: K876.42; O653 **文献标识码:** A

0 引言

众所周知, 环境污染是加速或造成铁质文物腐蚀的重要因素, 这方面的研究国内外学者曾多有涉及^[1~2]。然而, 目前有关铁质文物脱盐过程所产生废水处理的排放对环境污染影响方面的研究, 在文献中鲜有报道。环境问题是世界各国面临的一个挑战, 我国已把建立环境友好性社会作为发展目标之一。从文献调研和铁质文物保护的实践来看, 脱盐废水排放对环境污染方面的研究还比较薄弱, 因此本研究具有重要意义。

铁质文物的保护技术主要包括: 除锈、脱盐、缓蚀和封护等步骤。相当部分的铁质文物在出土前的埋藏环境因腐蚀或因出土后在不利的环境中保存而含有大量的有害可溶性盐分(主要是氯离子)。含盐铁质文物若不进行脱盐, 即使对其进行除锈、缓蚀和封护处理, 其存在的有害盐分仍会影响处理后铁器的稳定性。因此, 脱盐是铁质文物保护处理中的一个重要环节。铁质文物脱盐过程要产生大量废水, 废水排放后可能会对周围环境造成水污染。

水污染, 是指水体因某种物质的介入, 而导致其化学、物理、生物或者放射性等方面特性的改变, 从而影响水的有效利用, 危害人体健康或者破坏生态

环境, 造成水质恶化的现象。水污染分无机物污染、耗氧有机物污染和痕量有害有机物污染三种。

就本研究来说, 选择对环境无毒或毒性低的脱盐试剂, 是在技术层面所不得不考虑的问题。铁质文物脱盐处理产生的废水向城镇污水集中处理设施或周围环境排放时, 应当符合国家或者地方规定的水污染物排放标准。

2007~2008年“十一五”国家科技支撑计划项目中“铁质文物综合保护技术研究”课题实施, 作为子课题的内容, 文物脱盐废水排放对环境影响的安全性评价是一项重要的指标。根据前人和本子课题的研究, 铁器脱盐采用脱盐效果较好的碱液浸泡法。有学者认为, 脱盐过程中脱盐溶液会使铁器受到进一步的腐蚀, 因此, 为提高缓蚀性能, 在脱盐溶液中加入适量的缓蚀剂。此外, 为提高脱盐效率, 需在脱盐溶液中加入适量的表面活性剂。因此脱盐溶液是复配溶液。

强碱性溶液具有较好的脱盐效果, 经脱盐效果筛选试验和研究, 本子课题采用 NaOH 作为铁质文物脱盐试剂^[3]。缓蚀剂分有机类缓蚀剂、无机阴离子和有机缓蚀剂复配缓蚀剂、钼酸盐与钨酸盐类缓蚀剂、硅酸盐类缓蚀剂、过渡金属离子缓蚀剂等五类。在另一子课题中, 研究人员对上述五类(复配)

收稿日期: 2010-02-05; 修回日期: 2010-02-14

基金项目: 国家科技支撑计划资助(2006BAK20B03)

作者简介: 王建平(1968—), 男, 2002年毕业于北京大学考古文博学院考古学及博物馆学专业, 现中国国家博物馆文物科技保护中心, 副研究馆员, E-mail: wang20110203@sina.cn

缓蚀剂依据文物保护原则、环境友好原则和优良缓蚀效果等课题目标要求进行了筛选和改进研究,研发了若干优良缓蚀剂(复配)配方^[4]。受试验条件所限,只选择了一种改进的钼酸盐与钨酸盐类无机缓蚀剂配方(由钼酸钠、六偏磷酸钠、磷酸二氢锌和苯甲酸钠组成),以观察脱盐废水排放后可能对环境安全性方面的影响。

依据保存环境的不同,铁器分为馆藏铁器和室外大型铁器。前者体积一般较小,保存环境相对稳定,保存状况相对较好;后者体积较大,且有些处于室外或野外,易受周围环境中大气、水分和盐分等因素影响,保存状况相对较差。因馆藏铁器没寻找到符合实验要求的样品,选用化学成分和铸造结构与一般馆藏铁器相近的化工行业 Z30 试片作为实验模拟样品,把 Z30 试片放在盐分环境中进行腐蚀后,做脱盐实验。室外大型铁器选用一室外铁炮进行脱盐实验。腐蚀后的 Z30 试片和铁炮经脱盐处理后,然后分别收集脱盐废水进行污染物含量检测,以初步观察两种情况下脱盐废水排放后对环境安全性的影响。

本研究中脱盐废水的排放不属于我国 12 个国家行业水污染物排放管理的范围,因此执行中华人民共和国国家标准《污水综合排放标准》(GB8978-1996)[以下简称《标准》(GB8978-1996)]^[5]。本研究中脱盐废水的排放不涉及微生物和放射性污染,有关内容不予讨论。

1 样品和检测方法

1.1 样品来源

1.1.1 实验室腐蚀模拟样品脱盐处理产生的废水 选用化工行业 Z30 试片作为模拟样品,下述两种脱盐溶液的脱盐实验各使用 50 片 Z30 试片做平行实验。试片尺寸:50mm×25mm×2.2mm,化学成分: C: >3.3%; Si: 2.8%~3.2%; Fe: 余。用 3.5% NaCl 水溶液反复腐蚀试片样 3 个月直至在其表面产生致密的黄褐色锈蚀,经检测在锈蚀中含有约 1% 的氯离子盐分且成分分布均匀,需要脱盐。

配制脱盐溶液 1[#]: 0.5mol/L NaOH + 缓蚀剂组分; 2[#]: 0.5mol/L NaOH + 0.5mol/L Na₂SO₃ + 缓蚀剂组分 + 1.5% (DP-105, 体积比)。缓蚀剂组分为: 2mmol/L 钼酸钠 (Na₂MoO₄ · 2H₂O) + 2mmol/L 六偏磷酸钠 ((NaPO₃)₆) + 0.4mmol/L 磷酸二氢锌 (Zn (H₂PO₄)₂ · 2H₂O) + 2mmol/L 苯甲酸钠 (C₆H₅COONa)。溶液 2[#] 中加入了除氧剂 Na₂SO₃ 和非离子表面活性剂 (DP-105)。加入除氧剂是为了

在脱盐处理时延缓脱盐试剂和其它化学组分对铁基体的腐蚀,其作用类似于缓蚀剂;而加入表面活性剂可减小水的表面张力,改善水的流动性,增加脱盐溶液的渗透性,提高脱盐效率。表面活性剂经筛选试验,采用非离子表面活性剂 (DP-105)。该非离子表面活性剂在碱性条件下有好的稳定性和渗透性。本研究中缓蚀剂、除氧剂和表面活性剂等统称为脱盐助剂。

利用配制的脱盐溶液 1[#]、2[#] 对腐蚀后的 Z30 试片进行脱盐处理,处理后的溶液取样分别称为废水 1[#]、2[#] 号样。

1.1.2 铁质文物室外现场脱盐处理产生的废水

2008 年 6~7 月国家博物馆等承担山东蓬莱市登州博物馆藏明清时期铁炮、铁锚的综合保护科学示范项目。其中 5# 铁炮(铸铁)2006 年发现于山东长岛县连城村,系修整水沟时距地面下 82cm 处挖掘出。铁炮出土后在室外搭建简易工房保存。炮长 1.18m,保存较为完整,表层有黄色锈蚀,内层呈黑色锈状。经检测锈蚀中含有近 0.5% 的氯离子,需要脱盐。铁炮去除浮锈后进行现场脱盐处理,脱盐溶液 3[#]: 0.5mol/L NaOH + 缓蚀剂组分 + 0.8% (DP-105),缓蚀剂配方同 1.1.1 脱盐处理后取样称为废水 3[#] 号样。

1.2 检测方法

脱盐废水样品既有来自于实验室腐蚀模拟样品脱盐处理的,又有来自于实际文物脱盐处理现场的。取样符合国家标准《水质采样 样品的保存和管理技术规定》(GB12999-91)[6]。废水 1[#]、2[#]、3[#] 号样品送到国家环境分析测试中心分析检测,对检测结果进行分析,据此对脱盐废水排放的环境安全性做出评价。

根据《标准》(GB8978-1996)和脱盐溶液中可能的有害化学物质(含试剂杂质)确定的测试项目有: pH 值、悬浮物、COD(化学需氧量)、氨氮、六价铬、可溶性正磷酸盐、总砷、总锰、总铜、总锌、总铅等十一项。各项目检测方法均依据国家有关检测分析标准^[7]。

按照《标准》(GB8978-1996),六价铬、总砷、总铅等 3 项属于第一类污染物。pH 值、悬浮物等八项属于第二类污染物。根据我国各企业单位污水排放的现实,1997 年 12 月 31 日之前和 1998 年 1 月 1 日后建设的单位分别执行不同的第二类污染物最高允许排放浓度标准。同时第二类污染物根据排水系统出水接纳水体、水域的功能要求,分别执行一级、二级、三级标准。上述十一项污染物测试项目中,

COD、氨氮属于耗氧有机物污染,其它属于无机物污染。脱盐废水 1[#]、2[#]、3[#]样中污染物项目检测结果如表 1 所示。前三个测试项目属第一类污染物,其余项目属第二类污染物。因为本单位实验室设施和山东蓬莱市登州博物馆铁炮处理现场均是 1998 年后投入使用,其污水进入排污管道,按《标准》(GB8978-1996),第二类污染物排放执行二级标准(按 1998 年 1 月 1 日后建设的单位情况执行)。二级标准中的个别污染物项目在“适用范围”一栏中的选项按“其他排污单位”处理。

表 1 脱盐废水 1[#]、2[#]、3[#]样中污染物项目检测结果

Table 1 Contents of pollutants of sample 1[#],2[#],3[#] (mg/L)

测试项目 (第一类污染物)	废水			第一类污染物最 高允许排放浓度
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
六价铬	0.407	0.261	0.533	0.5
总砷/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	12.4	N. D.	24.3	500
总铅	0.179	N. D.	0.097	1.0
(第二类污染物)				第二类污染物最 高允许排放浓度 二级标准
总锰	0.053	0.031	0.046	2.0
总铜	0.106	0.028	0.044	1.0
总锌	11.9	7.36	15.2	5.0
PH 值	13	13	13	6~9
悬浮物	711	7740	1170	150
COD	542	54900	28300	150
可溶性正磷酸盐	450	526	460	1.0
氨氮	2.18	0.671	-	25

注:1. 测试项目检测结果及标准值单位除注明外均为 mg/L;

2. N. D. 表示低于检出限未检出;

3. “-”表示因样品量不足未测此项目。

2 结果和讨论

2.1 结果

从检测结果分析,超标污染物应是由脱盐试剂、助剂或其所含杂质所引入。据复配脱盐溶液中各试剂(含杂质)的浓度估算,脱盐试剂、除氧剂或其所含绝大部分杂质引入污染物的浓度一般在 mg/L 量级,个别杂质所引入污染物的浓度在 $\mu\text{g/L}$ 量级。本研究拟通过溶液中脱盐试剂、助剂及其所含杂质的浓度,对废水中各污染物的含量做出半定量估算。

表 1 中数据分析如下:

(1) 重金属离子。总砷、总铅、总锰、总铜等含量达标,1[#]、2[#]样氨氮也达标(3[#]样氨氮未测);重金属离子总砷、总铅、总锰、总铜以及氨氮等未超标项目的含量可能来自于脱盐试剂、助剂中的杂质成分。

(2) 六价铬。3[#]样超标 6.6%;铬酸盐或重铬

酸盐特别是六价铬对水生生物、哺乳动物、人类都有较大的毒性,对环境会产生严重的污染。脱盐试剂、助剂中不含铬化合物,3[#]样超标六价铬可能为脱盐试剂、助剂中的杂质所引入。

(3) 总锌。3 个样超标 0.5~2 倍;锌虽然毒性较低,但仍然有排放的限制。通过浓度估算,1[#]、2[#]、3[#]样锌超标应是缓释剂中磷酸二氢锌过量所致。

(4) pH 值。3 个样均为 13,超标;主要是溶液中 NaOH 含量太高所致。但是强碱性是本实验中脱盐溶液具有良好脱盐效果的必要条件。

(5) 悬浮物。1[#]、2[#]、3[#]样分别超标约 3.7、50、6.8 倍;悬浮物主要是悬浮在水中的固体颗粒物质(粒子直径大于 100nm),可能是未溶解的颗粒状锈蚀产物进入溶液所致;其中 2[#]超标最高,含量达 7740mg/L,说明非离子表面活性剂在脱离出颗粒锈蚀产物时起了重要作用。

(6) COD。1[#]、2[#]、3[#]样分别超标约 2.6、365、188 倍;水体、水系或流域接纳耗氧有机物过量可导致其 COD 等指标超标。本研究中 2[#]、3[#]样 COD 超标可能主要是非离子表面活性剂(DP-105)过量所致。COD 的二级标准为 150mg/L,2[#]和 3[#]样的 COD 分别是 54900mg/L 和 28300mg/L,前者约是后者的 2 倍,而 2[#]样的(DP-105)浓度是 3[#]样的约 2 倍,说明(DP-105)可能是导致 COD 超标的最主要原因。2[#]样中 Na₂SO₃ 作为除氧剂属无机还原性物质,它应该对 COD 有所贡献,但没有安排对比试验,其贡献量不能从本实验中估算出来。1[#]样的 COD 超标则主要是由正磷酸盐超限量所引起的。总磷过量可引起溶解氧浓度下降,COD 指标显著升高。

(7) 3 个废水样品中的可溶性正磷酸盐。超标 450~525 倍;上世纪七、八十年代受到当时环境保护法规的限制,含磷酸盐等组分的缓蚀剂逐渐取代此前含以高毒性的铬酸盐和亚硝酸盐为主要组分的缓蚀剂。然而近年来由于总磷(还有总氮)的排放时常引起许多地方的污水受纳水域富营养化而产生“水华”、“赤潮”公害,各国纷纷开始提出禁磷或限磷要求,要求磷的排放小于 1mg/L。3 个样品中正磷酸盐超标约 500 倍左右。据脱盐溶液浓度估算,缓释剂中磷酸二氢锌贡献了其中约 1/10 的含量,其余的贡献可能主要来自于缓释剂中六偏磷酸钠的水解反应转化生成的正磷酸盐。

由以上分析可知,废水超标最严重的污染项目是 COD、正磷酸盐、悬浮物和 pH 值,其次是六价铬、总锌等。

2.2 讨论

通过上述研究,发现铁器文物脱盐处理后形成的废水可能会对环境造成某种水污染。就本研究的测试和分析表明:其一,因脱盐溶液为增加某种效能如提高脱盐效率等,会加入有机试剂如表面活性剂,而这些有机试剂大多是耗氧有机物,会造成 COD 超标;其二,脱盐溶液可能含有对环境有害的无机物如六价铬、锌等,造成无机物污染;其三,可能被处理文物本身含有或处理过程产生污染物如悬浮物等;其四,脱盐溶液往往具有一定的酸碱度如高 pH 值,造成碱性污染。如果这些废水不经过排污处理而直接排放掉,将会对环境造成一定的水污染。

1) 实验室馆藏铁器脱盐处理。一般来说,在实验室做脱盐处理的馆藏铁器,由于试验条件可控,且文物体积较小,产生的废水量相对于工业领域的废水量是相当小的。1[#]号样废水超标不严重,但可溶性正磷酸盐超标 450 倍;先用适量的无机混凝剂 FeCl_3 (此试剂要求溶液的 pH 值范围:4~12,废水中可加入一些 pH 值调节剂使 $\text{pH} = 12$) 做沉淀预处理,形成 FePO_4 沉淀;将沉淀物过滤后向废水中加一定量的清水进行稀释。2[#]号样废水中污染物尤其是 COD 和可溶性正磷酸盐超标严重;先向其中投加适量的无机混凝剂 FeCl_3 进行混凝沉淀预处理, FeCl_3 与 COD、可溶性正磷酸盐形成混凝沉淀物,将沉淀物过滤后向废水中加大量清水进行稀释。

2) 工业脱盐废水处理。工业废水处理主要有化学沉淀法、混凝沉淀法、结晶法、物理或离子交换吸附法、电化学法和(微)生物法等,实际上经常采用联合使用多种方法的综合处理技术。通过调研,本研究拟推荐采用混凝共沉淀法处理废水中的 COD、可溶性正磷酸盐和悬浮物等,具体工艺过程是在废水中投入无机混凝剂 FeCl_3 (废水中加入一些 pH 值调节剂使 $\text{pH} = 12$),通过混凝反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体能吸附废水中的杂质,使水中的胶体和 COD、正磷酸盐、悬浮物等发生共沉淀反应,其中 Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 可形成 FePO_4 沉淀;该工艺可同时有效地去除 Zn^{2+} ,因 OH^- 与 Zn^{2+} 可形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀。沉淀物在重力沉降作用下快速沉降到水底形成污泥,最后将污泥收集后深埋入地下。然后检测废水的 pH 值,如不达标则采用中和法向废水加入中和试剂如 H_2SO_4 使其达标。 Cr^{6+} 由于只超标 6.6%,用稀释法向废水中加清水使其稀释达标。实施上述工艺流程时,对各步骤的主要化学反应过程要弄清楚,需投入的试剂的当量和总量要做好化学(物料)平衡分析和计算,把握好关键环节。工艺流程进行

到每步骤时,取样检测以监控每步骤处理结果是否与预期一致;如果不一致,找出原因,给出对策和解决方法。工艺流程全部完成时,再取样对有关的污染物项目做检测,符合《标准》(GB8978-1996)规定的要求后再进行废水排放。当然,处理铁炮脱盐废水还有其它的方法和工艺流程,但此方法和工艺流程不失为一种有效、操作简便和成本低廉的选择。由于受现场试验条件的限制(如没有合适的反应沉淀池和贮水池等),上述铁炮脱盐废水的排污处理实验没有进行下去。这需要进一步的研究。

3) 表面活性剂及试剂的污染问题。本研究中的有些污染物如 COD、可溶性正磷酸盐等含量超标严重,他们分别由较高浓度的非离子表面活性剂(DP-105)和含磷试剂等所引入。建议在不影响溶液脱盐效能的情况下,考虑脱盐废水排放的环保要求,研究其助剂添加的最佳(最小)浓度,以减小排放废水中的污染物含量。最好选用少污染或无污染的助剂。

3 结 论

根据本研究对脱盐废水中污染物的分析和研究,结论如下:

1) 经实验室初步检测,经排污处理后的 1[#]和 2[#]废水中各污染物指标可以做到达标排放,是不会对环境造成污染的。

2) 但对于个别室外大型铁器而言,由于脱盐处理产生的废水量较大,个别重要污染物指标超标严重(如 COD、可溶性正磷酸盐、pH 值等),且工作场所大多处在室外、野外甚至是居民生活、生产环境附近,此时脱盐废水必须经过排污处理后才能排放。

3) 铁质文物做脱盐处理时要考虑到脱盐废水排放对环境的安全性、友好性,即废水直接排放后可能会对环境造成水污染的问题。通过本研究看出,对铁质文物做脱盐处理时,一般来说脱盐废水可能会超过国家污水排放标准的。对馆藏铁器而言,脱盐产生废水量小,通过清水稀释或先简单预处理再加清水稀释后是可以满足达标排放的。对于个别室外大型铁器来说,由于脱盐产生废水量较大,当污染物超标严重时,须采用合适的物理、化学等方法工艺流程处理达标后才能排放。总之,脱盐废水排放的环境污染问题应引起足够的重视。

致谢:感谢中国国家博物馆文物科技保护中心研究馆员李艳萍老师就本研究有关内容给予的有益探讨。

参考文献:

- [1] 祝鸿范,周 浩.出土铁器文物的脱盐清洗研究[J].文物保护与考古科学,1995,7(1):1-7.
ZHU Hong-fan,ZHOU Hao. Study of desalting treatment of excavated iron antiquities [J]. Sci Conserv Archaeol,1995,7(1):1-7.
- [2] David A S,Nigel J S. The washing of fragile iron artifacts [J]. Stud Conserv,1987,32:73-76.
- [3] 中国文化遗产研究院,中国国家博物馆,北京科技大学,等.铁质文物综合保护技术研究[R].课题编号:2006BAK20B03.2009.
Chinese Academy of Cultural Heritage,National Museum of China,University of Science and Technology Beijing,et al. Cultural Heritage Protection of Critical Technology Research[R] 2009.
- [4] 中国文化遗产研究院,中国国家博物馆,北京科技大学,等.铁质文物综合保护技术研究[R].2009.
Knot title report of Iron Relics Integrated Protection Technology Research,national scientific and technological support project . Chinese Academy of Cultural Heritage, National Museum of China,University of Science and Technology Beijing,et al. Cultural Heritage Protection of Critical Technology Research[R] 2009.
- [5] 国家环境保护局,国家技术监督局.污水综合排放标准(GB8978-1996)[S].北京:中国环境科学出版社,1997:1-13.
State Administration of Environmental Protection,State Administration of Technical Supervision. Integrated wastewater discharge standard (GB8978-1996) [S]. Beijing:China Environmental Science Press,1997:1-13.
- [6] 国家技术监督局,国家环境保护局.水质采样 样品的保存和管理技术规定(GB12999-91)[S].北京:中国标准出版社,1992:1-11.
State Administration of Technical Supervision,State Administration of Environmental Protection. Water quality sampling-Technical regulation of the preservation and handing of samples (GB12999-91) [S]. Beijing:Standards Press of China,1992:1-11.
- [7] 国家环境保护总局,水和废水检测分析方法编委会.水和废水检测分析方法[M].第四版.北京:中国环境科学出版社,2002:96-395.
State Administration of Environmental Protection,Editorial Board of Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. Fourth Edition. Beijing:China Environmental Science Press,2002:96-395.

The determination of chemical pollutants in wastewater from desalting treatment of iron relics

WANG Jian-ping, HAN Ying, ZHANG Yue-ling, CHENG Xiao-lin, WANG Zhi-qiang, PAN Lu

(Conservation Center, National Museum of China, Beijing 100079, China)

Abstract: A lot of wastewater is produced during the process of desalination of iron relics. Discharged wastewater must not exceed national or regional wastewater discharge standards. In accordance with GB8978-1996, an integrated wastewater discharge standard, the concentrations of pollutants in wastewater derived from desalting of corroded Z30 imitation samples and a large outdoor iron cannon were chemically analyzed. The results showed that the chemical oxygen demand (COD), soluble phosphate, suspensoid, etc, did not meet national guidelines; it also demonstrated that some excessively used chemical desalting agents and assisting agents are the main pollutants and the primary causes of the standards being exceeded. For iron relics stored in museums, because of the small volume of wastewater, desalination wastewater can simply be discharged after dilution with clean water to meet national standards, although sometimes pretreatment is necessary. However, for some large outdoor iron relics, because of the large amount of wastewater, the pollutants in wastewater can be much higher than can be handled by dilution. It is suggested that the wastewater should be discharged only after physical or/and chemical treatment reduces pollutants to national standard levels. In conclusion, the key to solving this problem is choosing suitable desalting reagents and using environmentally friendly chemicals. Proper attention should be paid to pollution problems caused by wastewater discharge during desalination of iron relics.

Key words: Iron relics; Wastewater from desalting treatment; Pollutants analysis

(责任编辑 谢 燕)