

图8 稳定条件下,地面各排横风取样点浓度分布图

条件下,由于示踪气体在低层逆温的作用下呈平面展开,山谷中的浓度分布趋于一致,而明显地偏离正态分布。

在各种稳定条件下,由于山谷两侧风速减小和山壁的反射作用造成浓度叠加,而在山谷宽度小于烟云水平宽度的距离上,浓度则呈多峰型分布,与常见的平原正态分布有较大差异。

本试验的研究工作承任阵海和洪钟祥两同志提出过不少宝贵意见,谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院大气物理研究所编,山区空气污染与气象,1-6页,科学出版社,1978年
- [2] Turner, D. B., *Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates*, P. 6, 1970.
- [3] 同[1] 29-30页
- [4] Sutton, O. G., *Micrometeorology*, P. 294, McGraw-Hill, New York, 1953.
- [5] 同[2] 13-14页

TBP 萃取处理含铬废水的研究

姚美莲 王金良

(扬州师范学院化学系)

对含铬废水的处理较成熟的工艺有电解法、沉淀法(钡盐法和铅盐法)等^[1];最近还有用腐植酸处理含铬废水的研究^[2];但这些方法都不能对资源进行回收和利用。又发展用离子交换树脂处理含铬废水^[3],此法虽然可以回收铬,但还有一定的局限性,其回收的铬液中含有 Cl^- ,回收液只能作钝化液用。

为了使各种工厂中所排放的含铬废水都能回收循环使用,国外有了一些研究^[4,5],国内只见到简单的报导^[6,7]。为此,我们进行了萃取法处理含铬废水的研究。

一、TBP 对铬萃取性能的研究

(一) 一般性质

1. 被萃试液(水相)

用化学纯的试剂配成含 Cr^{6+} 300毫克/升的溶液。测得 Cr^{6+} 在不同pH值的溶液中的分布情况(见图1)。

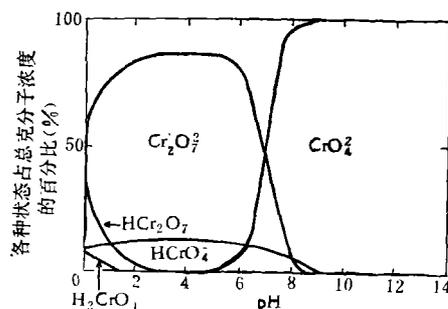


图1 Cr^{6+} 在不同pH溶液中的分布情况

2. 萃取剂

物理性质:采用国产四级品磷酸三丁酯(TBP),它属中性萃取剂,其化学式为

(C₄H₉O)₂PO、分子量 266.10、比重 20/20℃ 0.976—0.981、沸点 177—178℃(25毫米汞柱)、分解温度 289℃、折射率 1.423—1.425、介电常数 8.05(25℃)、在水中的溶解度 0.0—0.6 份/100 份、粘度 3.32(25℃)、含 TBP 约 98%。

化学性质: TBP 的化学性质非常稳定,

能耐各种强酸、强氧化剂,在室温时, TBP 不与重铬酸盐发生氧化作用^[8]。

(二) 稀释剂对萃取的影响

取同量、同浓度的 Cr⁶⁺ 水溶液, 调节其 pH 至 1—1.06, 与纯 TBP 及加入稀释剂(磺化煤油或民用煤油)的 TBP 溶液进行相同的

表 1 稀释剂与萃取率的关系(温度: 10—15℃)

有机相		含水相		有机相/水相	萃取现象	萃取级数	萃取率(%)
萃取剂	稀释剂	含 Cr ⁶⁺ (毫克/升)	pH				
TBP	-	300	1	1	分层慢萃余液浑浊	一级	90
TBP	民用煤油	300	1	1	分层快萃余液澄清	一级	86
TBP	磺化煤油	300	1	1	分层快萃余液澄清	一级	87.5

萃取试验,其结果见表 1。

由实验结果可知,不用稀释剂时萃取率较高,但萃取时分层慢,且萃余液浑浊。这是由于 TBP 属有机极性分子,当其与水相混和时,形成了水包油的液滴,其表面附近形成双电层,电荷起着稳定作用,而使萃余液形成乳状。加入稀释剂后,由于 TBP 与煤油的互溶,消除了水包油现象,所以分层快且萃余液澄清。虽然用了稀释剂萃取率稍有降低,但考虑到分层等诸方面的因素,我们认为采用加稀释剂的方法为佳。又因采用民用煤油、磺化煤油作稀释剂萃取时所获得的萃取率差别甚小。由于煤油磺化过程中,硫酸的消耗量较大,用后的废酸难以处理,同时煤油的机械损失也较大,所以从经济价值、操作等方面考虑,以采用民用煤油(要求无色透明)作稀释剂为佳。

(三) 萃取剂与稀释剂的体积比对萃取的影响。

用不同配比(萃取剂:稀释剂)的有机相与定体积含 Cr⁶⁺ 量相同的水相进行萃取,结果见图 2。

实验结果证明,萃取剂与稀释剂的配比为 2:1(体积比)时萃取效果较理想,在此条件下,分层快、萃取率高,节省煤油用量。

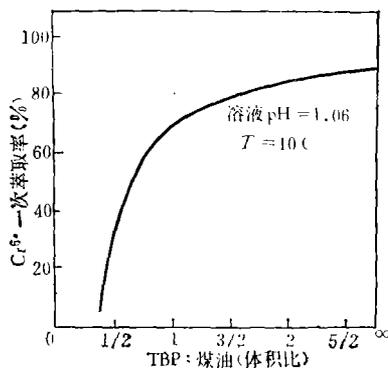


图 2 不同比例的有机相与萃取率的关系

(四) TBP-煤油抗 Cr⁶⁺ 氧化能力的试验

取同体积载 Cr⁶⁺ 量分别为 208 克/升、104 克/升、52 克/升、26 克/升、13 克/升、6.5 克/升 3.25 克/升的水相与同量 TBP-煤油(体积比 2:1, 以下简称有机相)混合萃取,试验结果表明,载 Cr⁶⁺ 量在 52 克/升以上的水相, pH 为 1 左右时能部分氧化有机相,萃取后获得再生的有机相稍带棕黑色;而载 Cr⁶⁺ 量在 52 克/升以下的水相不能使有机相氧化,有机相在经萃取再生后,完全与刚配制的一样无色透明,萃取能力不减。将载 Cr⁶⁺ 6.5 克/升的溶液与有机相形成的萃合物放置 10 天后,从表象上看,颜色未加深,有机相经反萃再生后,仍为无色透明油状液体;萃取能力仍

然不会削弱。

(五) 最佳相比试验

采用不同相比(有机相:水相)进行萃取试验,结果见图3。

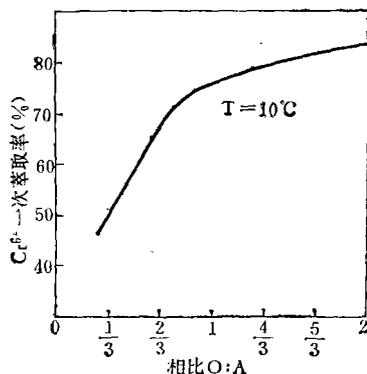
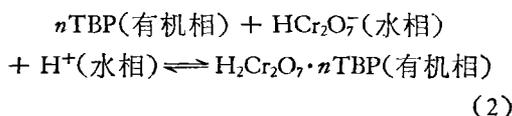
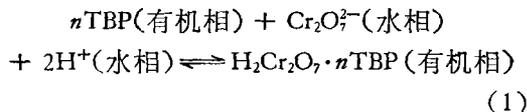


图3 相比与萃取率的关系

从经济角度出发,有机相与水相的相比选择在 $\frac{3}{4}$ —1 范围内较佳。

(六) pH 对萃取的影响和硫酸在 TBP-H₂O 之间的分配

TBP 萃取 Cr⁶⁺ 按下式进行:



当萃取剂的浓度一定时,水相中的含 Cr⁶⁺ 量也是一定的,增加 H⁺ 的浓度,平衡向右移动。用 H₂SO₄ 调节水相的 pH, 试验不同 pH 时萃取剂 (TBP:煤油=2:1) 对 Cr⁶⁺ 的萃取率关系,试验结果见图4。

由试验结果知,TBP 萃取 Cr⁶⁺ 的能力随 H⁺ 的浓度增加而增强。

由 H₂SO₄ 在 TBP 中的分配曲线——图5^[9]可知,当硫酸的浓度小于 3M 时,根本不能被 TBP 所萃取。据此,我们取含 Cr⁶⁺ 300 毫克/升含 SO₄²⁻ 30 毫克/升的水溶液,用 TBP-煤油(2:1) 进行萃取。然后用 1N NaOH 进行

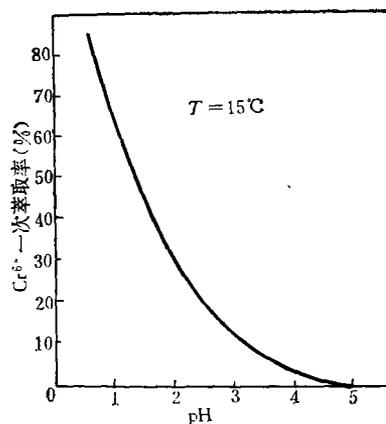


图4 pH 与萃取率的关系

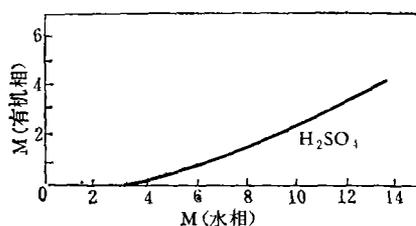


图5 硫酸在 TBP-H₂O 之间的分配(25°C)

反萃。在反萃取液中检查不出 SO₄²⁻ 的存在。

(七) 温度对萃取的影响

取一定量的有机相 (TBP:煤油 = 2:1) 对 Cr⁶⁺ (水相) 进行萃取,相比 O:A = $\frac{3}{4}$ 。将有机相和水相先分别在恒温槽中恒温,待两相均达某一温度时混和振荡,调节恒温槽的温度进行相同的试验,结果见图6。

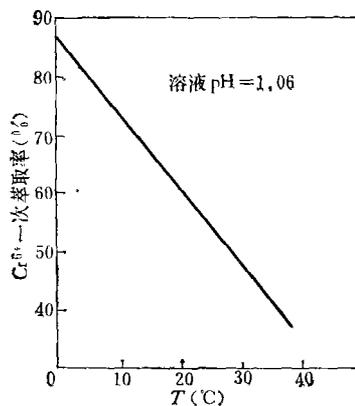


图6 萃取率与温度的关系

由图 6 可见温度越低, 萃取 Cr^{6+} 的能力越强. 要取得较好的萃取效果, 低温下进行萃取较好, 以水相不结冰为限. 一般在 20°C 以下进行萃取效果就比较理想了. 若温度超

20°C 以上, 多萃取一次也能达到同样的效果.

(八) 有机相的有效使用率试验

取定量的有机相与一定体积的含 Cr^{6+} 水相作用, 作用后的有机相经再生再与含铬

表 2 多次再生过的有机相对 Cr^{6+} 的萃取情况

有机相使用次数	水相含 Cr^{6+} (毫克/升)	错流萃取级数	萃余液含 Cr^{6+} (毫克/升)	萃取率(%)
1	300	4	0	100
2	300	4	0.54	99.8
3	300	4	2	99.3
4	300	4	0.27	99.9
5	300	4	0	100
6	300	4	0.1	99.997
7	300	4	0.22	99.96
8	300	4	0	100
9	300	4	0.1	99.997
10	300	4	0.52	99.7

水相作用, 试验情况和结果见表 2.

再生有机相可连续使用, 不需中途更换新配溶液, 经过若干次后, 只需加入其损耗量, 调节一定配比即可循环使用下去.

对有机相的损耗是否会引起二次污染的问题, 我们做了以下两个实验.

(1) TBP、TBP-煤油、煤油在水中的溶解情况实验. 数据见表 3:

表 3 不同有机相在水中的溶解情况

溶剂	混合前		混合后	
	有机相(毫升)	水相(毫升)	有机相(毫升)	水相(毫升)
TBP	50	50	54	46
TBP-煤油(2:1)	50	50	51.5	48.5
煤油	50	50	50	50

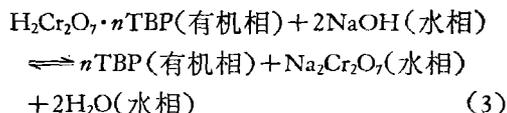
结果说明 TBP、TBP-煤油、煤油在水相中溶解度甚低^[10]. 相反水在 TBP、TBP-煤油中有较高的溶解度, 这是由于 H_2O 能与 TBP 生成水合物之故^[11].

(2) 取经四级错流萃取后的萃余液(排放水)进行分析, 水相中有机相的含量仅有

0.019 毫克/升. 在萃取过程中, 有机相的损耗很少, 我们经过了二十次试验以后, 40 毫升有机相仅损耗了 0.3 毫升(包括机械损耗). 若在工业上大规模使用时, 则损失会更少.

(九) 反萃取

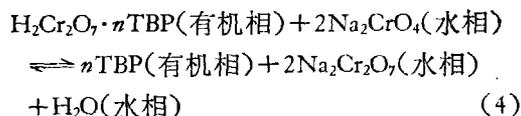
由(1)、(2)式知, 加碱与 H^+ 发生中和会使平衡向左移动, 反应按下式进行:



由图 1 知 $\text{pH} > 4$ 时, Cr^{6+} 在溶液中以大量的 CrO_4^{2-} 存在, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 CrO_4^{2-} 存在下式平衡:



故 Na_2CrO_4 同样可作为反萃剂, 反应按下式进行:



根据上述原理, 我们综合利用了以上两种反萃剂, 达到了回收 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的目的.

为了保证得到应有的效果, 开始采用 1NNaOH 溶液作反萃剂, 与负载 Cr^{6+} 的有机

相反萃,相比采用O:A = 2:1,再用经一次反萃后的水相即 Na₂CrO₄ 的硷性溶液作反萃剂,只要保持该溶液的 pH > 4,即可连续使用下去,直到该反萃剂(水相)饱和为止。试验结果见表4和图7。

表4 反萃次数与含 Cr⁶⁺ 量的累积情况

错流反萃次数	1	2	3	4	5
反萃液含 Cr ⁶⁺ (毫克/升)	710	1415	2125	2740	3450
每次反萃铬量 (毫克/升)	710	705	710	715	710

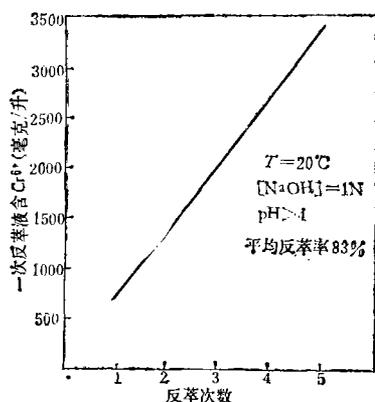


图7 反萃次数与反萃液含 Cr⁶⁺ 量的累积关系

由表4可知,反萃液在重复使用中反萃效率并未降低。可见用 NaOH 和 Na₂CrO₄ 作反萃剂回收 Cr⁶⁺ 是切实可行的。

二、萃取实例

取扬州理发工具厂电镀铬车间第二漂洗槽废水,其含 Cr⁶⁺ 量为 125 毫克/升及 112 毫克/升, pH = 4,定性检查不出 Cu²⁺、Fe³⁺。而 SO₄²⁻ 含量甚微,仅 0.5 毫克/升。

(一) Cr⁶⁺ 的萃取

取一定量的漂洗废水,调其 pH = 1—1.08,经四级萃取,萃余液含 Cr⁶⁺ 量可降至 0.5—0.1 毫克/升,符合国家废水排放标准。

有机相:水相=3:4,萃取时间:搅拌 3 分

钟,分层 2 分钟,共 5 分钟即能完成一次萃取。连续四级错流萃取只需半小时。其萃取率近于 100%。试验结果见表5:

表5 含 Cr⁶⁺ 废水萃取试验结果(温度=15°C)

含 Cr ⁶⁺ 量 (毫克/升)	水相 (pH)	相比 (O/A)	错流萃取级数	试验次数	平均萃取率 (%)
125	1.06	0.75	4	10	99.9
112	1.06	0.75	4	16	99.88

酸性萃余液可放入中和池,用石灰石(或镀件除油废硷)中和后排放。

(二) Cr⁶⁺ 的反萃

负载 Cr⁶⁺ 的有机相,用 Na₂CrO₄ 的硷性溶液作反萃剂,经搅拌 3 分钟,分层 2—3 分钟,一次反萃即能完成。经三级反萃,可将有机相负载的 Cr⁶⁺ 全部反萃完。试验结果见表6:

表6 反萃 Cr⁶⁺ 的试验结果(温度=20°C)

有机相负载 Cr ⁶⁺ (毫克/升)	错流反萃级数	相比 (O/A)	试验次数	平均反萃率 (%)
124	3	0.75	18	100
110	3	0.75	10	100

结 语

采用 TBP 处理含 Cr⁶⁺ 废水的试验证明,TBP 是铬较理想的工业萃取剂,其萃取率高达 99.5% 以上;以硷性溶液进行反萃,效果尤为理想,反萃率均能达到 100%,且不受温

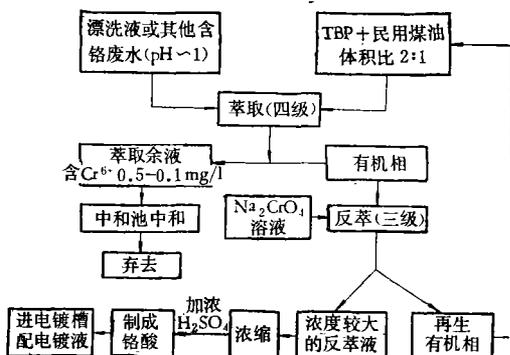


图8 含铬废水萃取处理流程

度的影响,反萃液浓度高.此法的优点是:既减少了工业污染,又能使 Cr^{6+} 回收循环使用.技术和经济上均可行.整个试验流程见图 8.

参 考 文 献

[1] 湖北工业建筑设计院编著,电解法处理含铬含氟废水,中国建筑工业出版社,1975年.
 [2] 尹玉英等,环境科学,1,16—20,(1979).
 [3] 上海轻工业研究所编,处理含六价铬废水,上海人民出版社,1976年.

[4] Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 2, p. 1147, 1185, (1974)
 [5] CEER, 8 (10), 26—28 (1976).
 [6] 袁承业,化学通报,2, 35 (1976).
 [7] 马恩斯,有机化学 1, 65 (1979).
 [8] Burger, L. L., Progress in Nuclear Energy, Series III. Vol. II, P. 307, (1958).
 [9] McKay, H. A. C., Healy, T. V., *ibid*, p. 546, (1958)
 [10] Higgins, C. E. *et al.*, J. Phys. Chem., 63, 113 (1959).
 [11] Burger, L. L. & McClanahan, E. D., EEC, 50, 153 (1958).

硝酸稀土对鱼类的急性致毒试验*

胡泗才 罗贯一

(江西大学生物系)

硝酸稀土是稀土元素的硝酸盐.所谓稀土元素是钪、钇和镧系元素的总称,共有 17 个元素.除钪以外,其它稀土元素在地壳中的含量都比较高.我国的稀土资源也极为丰富.近十余年来,稀土元素在冶金、玻璃、陶瓷、触媒、发光材料及磁性材料等工业部门得到了广泛的应用,并显示了它的优越性能.稀土元素在农业上的应用也日渐广泛,可用来制作细菌肥料、杀菌防腐剂、植物助长剂和稀土微肥等.实验证明,硝酸稀土对水稻、棉花、油菜、大豆等作物都有一定的增产效果.

稀土元素虽已广泛应用,但它对人、畜及其他生物的影响还需深入研究.目前国内外关于稀土元素对人、鼠毒性的研究较多^[1],而对鱼类的毒性则研究较少. Doudoroff 等^[2]曾报导过铈的氯化物对鱼类的一天致死浓度,而使用较广的硝酸稀土对常见鱼类的毒性尚未见到报导.考虑到随着稀土元素的开采、提炼和使用的不断增多,排入水体的稀土元素也会越来越多,它对鱼等水生生物毒性的研究工作就显得更加迫切.为此,我们进行了这

次试验.

一、材料和方法

1. 试验药物 试验用的硝酸稀土 $[\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}]$ 由本校化学系提供.按氧化物计算,内含 RExO_y 41%. 试验时先将硝酸稀土用蒸馏水配成 1% 和 5% 的母液,然后按不同浓度的用量加入试验水中.

2. 试验鱼类 除泥鳅由市场购买外,其它均取自江西省水产科学研究所和南昌市人民公园饲养的当年鱼种.其品种及规格见

表 1 试验鱼的品种及规格

名称	学名	平均体长 (厘米)	平均体重 (克)
白鲢	Hypophthalmichthys molitrix	3.45 (2.8—4.1)	0.74 (0.5—1.1)
草鱼	Ctenopharyngodon idellus	6.49 (5.7—7.3)	5.50 (3.4—7.4)
金鱼	Carassius auratus	2.36 (2.2—2.7)	1.13 (0.9—1.3)
泥鳅	Misgurnus anguillicaudatus	6.10 (5.1—7.5)	2.30 (1.2—3.5)

* 在试验中得到了薛士良、杨志斌两位老师的热情指导与帮助.