

浓度污泥时得到的对比曲线。由图可知,一般情况 100 毫升的量筒测定的 SVI 值大,在某一浓度之后(例如 3000 毫克/升),二者的测定值接近,即在浓度较低时,二者的测定差别较大。而这个浓度范围又正是许多厂站运行条件下的污泥浓度。因此,在测定 SVI 值时,应注意测量容器的影响,在引用 SVI 值资料(尤其是国外资料)时,应注意测量容器是否相同,而后再加以对照说明。

2. 沉降过程线及混液面等速沉降速度

在相同测试条件下,用同一规格沉降柱测得的混液面随时间变化的过程,可直接反映污泥的沉降性能。沉降过程线直线段斜率为污泥等速沉降速度,它的大小将关系到二沉池按澄清原理所求得的面积和运行效果。

此外,在某一时间后,过程线上混液面高

度,反映了污泥经沉淀后所占体积大小,即污泥浓缩性能好坏。体积小,污泥浓缩性能好,二沉池所需泥斗容积小,且底流污泥浓度大。反之,二沉池泥斗较大,底流浓度较稀。

因此,污泥的沉降过程线及等速沉降速度,可以用来评价污泥的沉降性能。尤其是在 SVI 值不适用时,沉降过程线及等速沉降速度作为评价指标更为重要。

参 考 文 献

- [1] R. S. 拉马尔奥著,严忠琪、王凤石译,《废水处理概论》,103 页,建筑工业出版社,1982 年。
- [2] Metcalfe and Eddy, *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse*, pp.215—217, McGraw-Hill Book Company, 1979.
- [3] 井出哲夫,《水处理工学—理论与应用》,225—226 页,技報堂出版株式会社,1976 年。
- [4] 高桥俊三等著,张自杰译,《活性污泥生物学》,240 页,建筑工业出版社,1978 年。

液膜法处理含氰(CN⁻)废水

刘振芳 范琼嘉 张兴泰 张秀娟

(华南工学院)

范志青 陈训流 刘建华 徐锦庠

(广州氮肥厂)

一、前 言

含氰废水的治理是国内外极为重视的课题。若按照处理效果好,传质快;设备简单,投资少;节省能源,不产生二次污染和综合利用等来衡量,目前已有的除氰方法不够理想,因而也影响了它的推广应用。液膜分离是 70 年代兴起的新技术,目前已作为新的分离工艺受到重视。Li 曾指出可用液膜法除氰,但未作全文报道。我国对液膜法处理工业废水的研究,有的正在准备工业规模的试验,而用液膜法处理含 CN⁻废水的试验,尚未见报

道。

液膜法的关键是需要理想的表面活性剂,以便制得稳定的乳液。我们在新型表面活性剂 LMS-2 进行液膜法除酚取得成功的基础上,用小批量生产的 LMS-2 (经中山医学院试验证明无毒)进行本试验。结果表明,用 LMS-2 进行液膜法除氰效果显著,在 14—62℃ 条件下,除氰率高达 99.6%,能富集较高浓度的 CN⁻ 用于制造 NaCN 或 Na₄[Fe(CN)₆],再次证明 LMS-2 所制乳液稳定,耐碱,适用温度范围较广,可多次重复使用,无“溶胀”现象。

二、原 理

液膜法除氰采用水包油包水体系。液膜为煤油（或添加适量减二线组分油）和表面活性剂 LMS-2，内水相为 NaOH 溶液，外水相为含氰废水（见图 1）。该水中氰化物含量与 pH 值的关系见表 1。

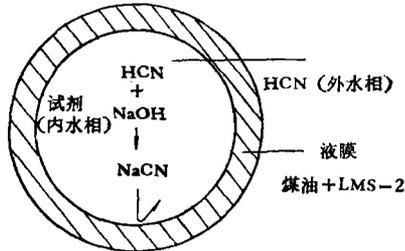


图 1 液膜法除氰原理示意图

表 1 不同 pH 值下溶液中 HCN 和 CN⁻ 存在百分数*

pH 值	6	7	8	9	10	11	12	13
HCN (%)	99.7	99.3	93.3	58.1	12.2	1.37	0.14	0.014
CN ⁻ (%)	0.3	0.7	6.7	41.9	87.8	98.63	99.86	99.986

* 试验水样 pH 为 6—7，废水中的氰绝大部分以 HCN 形式存在。

HCN 能溶于油膜并渗透入内水相与 NaOH 反应生成 NaCN，NaCN 不溶于油膜，所以不能返回外水相，从而达到除氰并在内水相中以 NaCN 形式富集的目的。

三、实 验

实验采用间歇式，步骤如下：

1. 制乳 按一定比例加入普通煤油和 LMS-2，而后在高速搅拌下（约 3000rpm）再按合适的油内比 $Roi (V_{油}/V_{内相})$ 加入 NaOH 溶液，连续搅拌 10—15 分钟制成 W/O 型乳液。

2. 除氰试验 在慢速搅拌下（约 250rpm）将乳液按合适的乳水比 $Rew (V_{乳液}/V_{废水})$ 分散到废水中，使之成为适当大小的乳珠（直径 0.1—2mm）以保证乳液和废水充分接触有尽可能大的传质速度。按不同时间取样分析

CN⁻ 浓度的变化。试验结束，停止搅拌，澄清片刻后将乳液与废水分离，乳液则重复使用或进行破乳。

3. 破乳 采用电破乳，破乳后油相供重新制乳，含高浓 CN⁻ 的内相水溶液用于制造 NaCN 或 Na₄[Fe(CN)₆]。

高浓 CN⁻ 用 AgNO₃ 容量法测定，低浓 CN⁻ 用异烟酸吡唑啉酮比色法测定。

四、结果和讨论

1. 液膜的稳定性

液膜的稳定性以乳液的破损百分率表示

$$\text{破损 \%} = \frac{\text{外水相中 CN}^{-} \text{ 的总量}}{\text{内水相中起始 CN}^{-} \text{ 的总量}} \times 100 \%$$

将制得的乳液在 250rpm 左右搅拌速度下分散于不含 CN⁻ 的蒸馏水中（pH = 6—7），使试验尽量与除 CN⁻ 的试验条件相似。然后每隔 10 分钟取样测定外水相中的含 CN⁻ 量，计算乳液的破损百分率，结果列于表 2。

表 2 乳液破损率与混合时间的关系

膜相	起始内水相		乳液破损率(%)				
	煤油 (%)	LMS-2 (%)	CN ⁻ (ppm)	NaOH (%)	混合 10分钟	混合 20分钟	混合 30分钟
99	1	226	2	0.17	0.19	0.27	0.27
98	2	197	2	0.04	0.10	0.10	0.10
49 二线 油49	2	226	2	0.04	0.09	0.11	0.18

其它条件： $Roi = 1:1$ ； $Rew = 1:7$ ；温度 27°C；搅拌速度 250rpm。

由表 2 可见，用 LMS-2 制成的液膜很稳定，耐碱，40 分钟内破损率小于 0.3%。

2. 温度、LMS-2 浓度和外水相 pH 值对除 CN⁻ 的影响（见表 3）

表 3 说明水温从常温升至 62°C，LMS-2 所制液膜仍显示良好的稳定性，除氰率保持 99.6%。即使 LMS-2 浓度从 4% 降至 0.5%，液膜亦无可觉察的破裂现象，除 CN⁻ 率亦达

表 3 温度、LMS-2 浓度和 pH 值对除 CN⁻ 的影响

温度 (°C)	LMS-2 浓度 (%)	pH 值	废水含 CN ⁻ (ppm)	废水残留 CN ⁻ (ppm)			
				混合 10分钟	混合 20分钟	混合 30分钟	混合 40分钟
18	2	6	24.98	0.16	0.06	0.06	0.06
14	2	7	22.90	0.73	0.10	0.10	0.12
27	2	7	34.30	0.42	0.09	0.06	0.08
43	2	7	34.30	0.62	0.15	0.12	0.10
62	2	7	34.30	0.56	0.14	0.08	0.14
28	0.5	7	24.98	0.48	0.09	0.06	0.06
28	4	7	24.98	0.27	0.07	0.07	0.06
18	2	8	29.14	0.30	0.18	0.06	0.18
18	2	9	26.29	2.40	0.24	0.26	0.34

其他试验条件: $Roi = 1:1$; $Rew = 1:7$; 搅拌速度 250rpm; 2% NaOH.

99.6%。从乳液的重复使用和降低费用综合考虑, LMS-2 浓度为 1—2% 时就能满足试验要求。外水相 pH 值越低越有利于 CN⁻ 转化为 HCN 并越过油膜与碱反应。

3. NaOH 浓度、混合时间和膜溶剂的组成对除 CN⁻ 的影响

足够浓度的 NaOH 溶液能保证内水相 HCN 浓度趋于零, 对高效除 CN⁻ 有利。图 2 说明 1—2% NaOH 已能满足试验要求。表 3 和图 2 表明, 混合时间可取 15—20 分钟。

本试验的膜溶剂采用煤油, 有时添加适

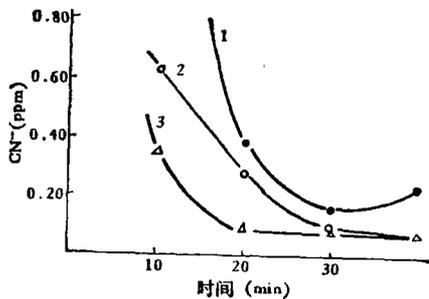


图 2 NaOH 浓度对除 CN⁻ 的影响

- 1—NaOH 0.5%; 起始 CN⁻ 24.97 ppm
- 2—NaOH 1%; 起始 CN⁻ 36.40 ppm
- 3—NaOH 2%; 起始 CN⁻ 34.30 ppm.

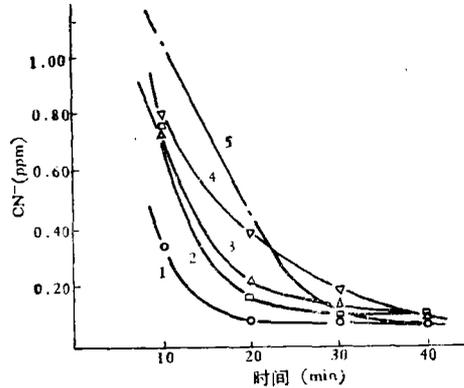


图 3 膜溶剂对除 CN⁻ 的影响

- 1—煤油 100%; 减二线油 无
起始 CN⁻ 34.30 ppm.
- 2—煤油 80%; 减二线油 20%;
起始 CN⁻ 40.59 ppm.
- 3—煤油 60%; 减二线油 40%;
起始 CN⁻ 23.90 ppm.
- 4—煤油 50%; 减二线油 50%;
起始 CN⁻ 23.90 ppm.
- 5—煤油 30%; 减二线油 70%;
起始 CN⁻ 23.90 ppm.

量减二线组分油。减二线油的粘度比煤油大, 挥发性比煤油低。由于广州氮肥厂的含 CN⁻ 废水温度较高 (略高于 40°C), 添加适量的减二线油能改善膜的稳定性和对温度的适应性。试验表明, 随减二线油添加量的增加, 乳液的粘度明显增大, 稳定性加强, 但传质速度减慢。由图 3 可见, 煤油中添加 20—40% 的减二线油, 膜的稳定性和传质速度是可取的。

4. Roi 和 Rew 对除 CN⁻ 的影响

图 4 表明 $Roi < 0.5$ 时, 乳液较稠和废

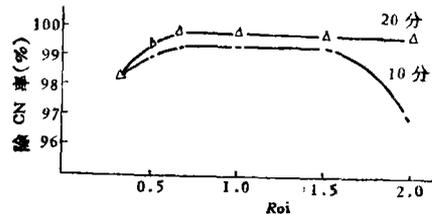


图 4 不同 Roi 时的除 CN⁻ 率

- 2% LMS-2; 98% 煤油;
- 2% NaOH; 温度 25—28°C; $Rew 1:7$

表 4 乳液的重复使用情况

序号	乳液使用次数	废水含CN ⁻ (ppm)	一次处理后残留 CN ⁻ (ppm)	除 CN ⁻ 率 (%)	内水相含CN ⁻ (ppm)	与废水接触后乳液体积 (ml)	试验条件
I	1	30.18	0.12	99.6	1248.96	98*	LMS-2 1%; 煤油 69%; 碱二线油 30%; NaOH 2%; Roi 1:1; Rew 1:7; 废水 pH 值 6-7; 温度 30°C; 混合时间 20 分; 搅拌速度 250 rpm; 乳液体积 100ml
	2	30.18	0.13	99.6			
	3	30.18	0.13	99.6			
	4	30.18	0.13	99.6			
	5	30.18	0.13	99.6			
	6	30.18	0.13	99.6			
II	1	34.30	0.08	99.8	3177.8	98	LMS-2 2% NaOH 4% 其他条件同上
	2	34.30	0.13	99.6			
	3	34.30	0.11	99.7			
	4	34.30	0.13	99.6			
	5	34.30	0.23	99.3			
	6	34.30	0.30	99.1			
	7	34.30	0.30	99.1			
	8	34.30	0.33	99.0			
	9	34.30	0.34	99.0			
	10	34.30	0.63	98.1			
	11	34.30	0.73	97.9			
	12	34.30	0.98	97.1			
	13	34.30	0.38	98.8			
	14	52.04	1.18	96.5			
	15	52.04	1.14	97.8			
	16	52.04	1.34	97.4			

* 转移乳液时有少量附于原容器壁。

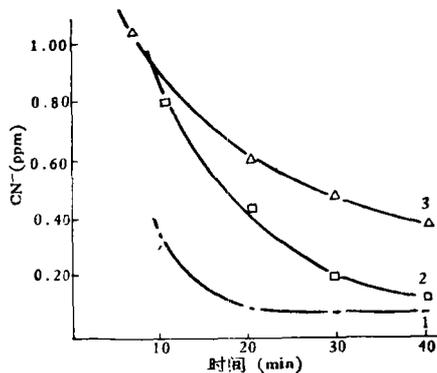


图 5 Rew 对除 CN⁻ 的影响

- 1—Rew 1:7; 起始 CN⁻ 34.30ppm
2—Rew 1:10; 起始 CN⁻ 34.35ppm
3—Rew 1:14; 起始 CN⁻ 74.94ppm

水接触时较难分散, 破损率稍大; Roi = 0.5—1.5 时, 脱 CN⁻ 速度和除 CN⁻ 率均很好。为尽量减少煤油用量和提高内水相 CN⁻ 的浓度, Roi 取 0.7—1.0 较合适。

在其他操作条件相同时, Rew 越大, 废水和乳液的接触面积越大, 除 CN⁻ 效果越好, 但乳液消耗较多。实际生产中希望在不影响除 CN⁻ 效率的前提下尽量降低 Rew 值, 以便提高处理能力和减少处理费用。图 5 说明 Rew 值在 1:7—1:10 范围内, 含 CN⁻ 34.35ppm 的废水经一次处理 20 分钟后, 便可降至排放标准。

5. 乳液和油相的重复使用

表 4 说明 LMS-2 所制乳液处理废水的能力是相当高的, 一份乳液 (100ml) 不破乳可连续使用 16 次, 除 CN⁻ 率仍有 97.4%。内水相中 CN⁻ 浓度一般可富集至 3000ppm 以上。

乳液经多次重复使用后, 内水相中 NaOH 浓度不断减少, NaCN 浓度不断增加, 除氰率随之下降, 故需进行破乳, 分离出油相

表 5 油相的重复使用

油相使用次数	废水含 CN^- (ppm)	处理20分后残留 CN^- (ppm)	除氰率 (%)	试 验 条 件
新制乳液	32.53	0.31	99.1	LMS-2 1%; 煤油 69%;
破乳一次	32.53	0.29	99.1	减二线油 30%; NaOH 2%;
破乳二次	32.53	0.48	98.5	Rot 1:1; Rew 1:5
破乳三次	32.53	0.40	98.8	废水 pH 值 6-7;
破乳四次	32.53	0.40	98.8	温度 32°C
破乳五次	32.53	0.53	98.4	搅拌速度 250rpm
破乳六次	24.72	1.62	93.5	破乳方法 电破乳
破乳七次	24.72	0.38	98.5	
破乳八次	24.72	0.42	98.3	
破乳九次	24.72	0.76	96.9	

和内水相。内水相中含高浓度 CN^- ，可回收用于制造 NaCN 或 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，油相则供重新制乳。表 5 说明一份乳液连续破乳 9 次后的油相制得的乳液，除氰率仍有 96.9%。乳液与废水接触 20 分钟后，水中残油量为 2.39ppm*，不会造成二次污染。

此外，液膜的稳定性与乳液的破裂和“溶胀”有关，在试验中，实验前后乳液的体积几乎不变(处理后，转移时一般损失 1-3ml)，说明 LMS-2 所制乳液具有“无溶胀”的可贵性能。

本工作已通过鉴定，并与本院化机教研组液膜设备研究小组**合作进行了连续逆流

式放大试验，效果良好(处理废水量 200l/h)，广州氮肥厂含 CN^- 27.3ppm 的废水经处理后均可降至 0.5ppm 以下，中试装置运转正常。

参 考 文 献

- [1] Li, N. N. U. S. patent, 3,410,794 (1968).
- [2] Cahn, R. P., Li, N. N., *Separation Science* 9 (6), 505 (1974).
- [3] 张秀娟等,环境化学, 1(4), 320(1982).
- [4] 舒仁顺等,环境科学, 1(4), 4(1980).
- [5] 李新培等,化工学报, (4), 333(1980).
- [6] 严忠等,环境科学, 3(2), 1(1982).
- [7] 张恩松,化肥工业, (5), 43(1981).

* 广州环境监测站用非分散红外法测得。

** 该组人员有: 刘健宏、邱木华、陈荣旭、廖向阳、梁庆棠。

金属铂电极上电位溶出法测定 环境样品中的铜和铅

朱 草 斌 严 辉 宇

(中国科学院环境化学研究所)

电位溶出分析方法是近年发展起来的测定溶液中痕量元素的一种电化学分析方法^[1-4]。该方法的原理是基于在恒电位下对欲测离子沉积后，借助于溶液中氧化还原性

离子的作用，使该电解沉积物溶解下来，根据该溶出过程的电位-时间曲线进行样品分析的。

通常的电位溶出法是在除氧的体系在中