

成本要比市场售价高很多。因此,除非已有电解设备,又有廉价电力,否则单独用电解法从污泥中分离回收金属似乎是不经济的。

八、结 论

1. 以 NH_4NO_3 溶液浸取分离污泥中的镉与镍,镉的回收率在 90% 以上,镍的回收率可在 95% 左右。

2. 由于用 NH_4NO_3 溶液浸取分离镉与镍仅是一种络合反应过程,溶液可以重复使用,所以 NH_4NO_3 的消耗量是低的。

3. 经浸取分离后的滤液仍含有一定量的镉,经多次循环浸取分离,滤液中的镉基本上可以全部回收。

4. 该法除了需要一定设备投资外,浸取

分离过程中所用的部分试剂由于可以重复使用,估计整个回收费用比其它方法要低。

参 考 文 献

- [1] Wilson, D. A. and Maker, H. V., *A Pyrometallurgical Method for Processing Ni-Cd Scrap Batteries*, PB 82-138611; PB 145462.
- [2] Gibson, F. W., Cadmium Production in Mexico, *J. Metals*, No. 15, 446-449 (1963).
- [3] Wilson, D. A. et al., *Recovery of Cadmium and Nickel from Scrap Batteries*, U. S. Bureau of Mines Report of Investigations, 7566 (1971).
- [4] Clement, D., *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier Publishing Co., New York, 1953, 5319.
- [5] 特开昭 50-92204
- [6] 特开昭 50-92295
- [7] 特开昭 50-99916

炼油厂废白土的再生活化研究

朱 宪

李 立 新

(上海科技大学)

(上海医药工业研究院)

炼油厂经过溶剂精制或酸碱精制的润滑油,其中还含有少量的胶质,环烷酸盐,酸渣,磺酸及一些选择性溶剂等有害物质,白土对这些极性物质具有极强的吸附能力,而对润滑油中的理想组份则吸附能力很弱。所以炼油厂在精制润滑油时,需耗用大量的白土,作为补充精制剂。把经过溶剂精制或酸碱精制的润滑油,再进一步加以极度精炼,从而使润滑油的颜色变好,抗氧化安定性增强,残碳值降低等等。但是,精制润滑油后的废白土至今得不到很好的处理和利用,给炼油厂带来严重的“三废”污染。有的炼油厂把废白土中所吸附的油份当作燃料来烧,而烧掉油份的废白土就只能作为废物弃之,造成“三废”污染。为了解决这一问题,我们进行了废白土

再生活化实验研究。

一、白土吸附原理

白土成份主要是 Al_2O_3 和 SiO_2 的混合物,其中 Al_2O_3 含量在 10%—15% 之间,水份含量约 8%—12%。在精制润滑油时,主要是物理吸附,也即利用 Al_2O_3 与 SiO_2 微粒之间的孔隙,产生表面吸附力,使杂质及部分润滑油牢牢地吸附在小孔中。其中也伴有化学吸附,主要是使一些无机盐及有机盐吸附在白土活性中心上,形成离子型或共价型化合物。

白土的微观结构是一种颗粒结构,见图 1, Al_2O_3 颗粒较小, SiO_2 颗粒较大。当 Al_2O_3 和 SiO_2 聚集在一起时,形成许多小孔,产生

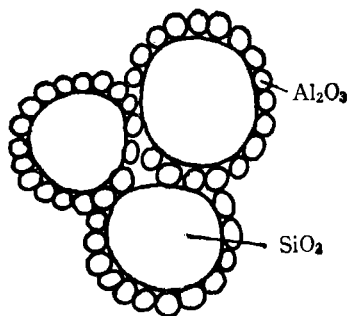


图 1 白土的微观结构

极大吸附作用。在 Al_2O_3 小球和 SiO_2 小球接触点还会产生一个活性中心。这是因为 Si 具四价，它处在四个氧配位的四面体中，当与 Si 差不多大小的三价铝取代 Si 后，在四面体中形成一个负电场，它将与一个质子结合，而质子又容易离去，使呈酸性，见图 2。这个具

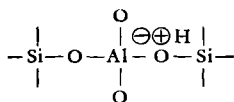


图 2 具负电场的铝活性中心

有负电场的铝活性中心能吸附带正电的离子，形成化合物。Al 原子取代 Si 原子后，也能形成配位键，见图 3。这个具有空轨道的

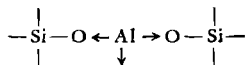


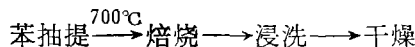
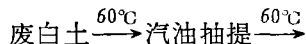
图 3 具空轨道的铝活性中心

铝活性中心能络合具有孤对电子的分子或离子^[1]。炼油厂精制润滑油后的废白土，其小孔中主要吸附了油份和溶剂，而活性中心上则主要吸附了一些盐类和胶质。

二、实验设计及结果分析

废白土小孔中吸附有润滑油，我们选用汽油进行溶剂抽提，然后用水蒸汽蒸馏法，把汽油和润滑油分开，回收的汽油循环投入使用，润滑油被回收，而不致被白白烧掉。废白土上所吸附的胶质和盐类，我们用苯作为溶剂，进行抽提，也采用水蒸汽蒸馏法回收苯，

循环投入使用，残液可作燃料，用于加热焙烧炉。抽去油份和杂质的废白土，可在空气流中进行高温焙烧，使残留在白土上的微量有机物氧化成水和二氧化碳，然后用蒸馏水洗去灰份，最后，把吸附有大量水份的再生活化白土放在烘箱中干燥，以控制适量水份（8%—12%），恢复活性中心，其流程如下：



再生活化后的白土可与新鲜白土以 1:5 的比例混合使用，这样既避免浪费又解决或减轻了“三废”污染。混合白土吸附后，仍依上法进行再生活化处理，然后再以 1:5 的比例与新鲜白土混合使用，依此循环，这将对炼油厂润滑油生产带来很大益处。

本实验研究所用原料为上海炼油厂精制润滑油后的废白土（新鲜白土来源于浙江省余杭县临安），按上述流程进行再生活化处理，投料比为 1 克油渣白土/1 毫升汽油（苯），再生活化后的白土进行脱色活性试验。

取试油 100 毫升（试油由 30 号机械油经用 10% 的浓度为 95% 的硫酸，30% 白土精制后，以 1 公斤油加 3 克大庆减压塔底油，加热搅拌使完全溶解而得），注入 500 毫升三颈烧瓶，在二氧化碳封闭下加热至 180°C ，并不断搅拌。然后加入 5 克再生白土，搅拌 10 分钟，温度维持 180°C 。冷却后吸滤，滤液用 72 型分光光度计测透光率（检测光波长 530，以蒸馏水为透光率 100）。

为了摸索最优再生条件，我们运用正交试验设计方法^[2]，试验的因素水平表见表 1。

表 1 白土再生活化试验因素水平表

因素	A	B	C
水平	干燥温度	干燥时间	再生条件
1	22°C	0.5 小时	1 次汽油
2	120°C	1 小时	1 次汽油+1 次苯
3	180°C	2 小时	

我们选择正交表 $L_9(3^4)$, 来安排试验。以再生条件 2 来拟再生条件水平 3, 并且以 A_1, A_2, A_3 代表干燥温度的三个水平, 以 B_1, B_2, B_3 及 C_1, C_2, C_3 分别代表干燥时间和再生条件的三个不同水平, 实验结果及分析结果列于表 2。

表 2 透光率试验结果分析表

因素	A	B	C	透光率
试验号	干燥温度	干燥时间	再生条件	
1	A_1	B_1	C_1	67
2	A_1	B_2	C_2	76
3	A_1	B_3	C_3	76
4	A_2	B_1	C_2	82
5	A_2	B_2	C_3	82
6	A_2	B_3	C_1	65
7	A_3	B_1	C_3	85
8	A_3	B_2	C_1	65
9	A_3	B_3	C_2	85
K_1	219	234	197	
K_2	229	223	486	
K_3	235	226		
k_1	73	78	65.7	
k_2	76.3	74.3	81	
k_3	78.3	75.3		
R	5.3	3.7	15.3	

运用极差分析方法可知, 各因素对透光率的影响大小顺序为:

主→次

C A B

C 的影响最大, 故一定要采取汽油, 苯二次抽提的方法, A 的影响其次, 从分析结果看应取干燥温度为 180°C 。从表 2 还可看出, $A_3B_1C_2$ 和 $A_3B_3C_2$ 的组合结果都为透光率 85, 是 9 次试验中结果最好的。同时从平均透光率的数值还能看出, $A_3B_3C_2$ 也应是一种好的组合。我们又补做了这一组实验, 结果透光率达到 86。所以, 从上述实验结果可得到在实验范围内最好的工艺过程是:

废白土 $\xrightarrow{60^\circ\text{C}}$ 汽油抽提 $\xrightarrow{60^\circ\text{C}}$ 苯抽提 $\xrightarrow{700^\circ\text{C}}$

焙烧 $\xrightarrow[1\text{小时}]{180^\circ\text{C}}$ 浸洗 $\xrightarrow{1\text{小时}}$ 干燥

根据国家有关白土脱色活性指标的規定^[3], 只要透光率大于 80 (相当于浦氏比色大于 96%), 就符合要求。所以, 我们再生处理的白土完全达到技术标准。

另外, 从经济上来说, 我们实验中的溶剂回收率达到 94%, 白土回收率为 39%, 润滑油回收率为 29%。从各种原料价格进行衡算, 也是可以考虑的一种方法。

从实验结果还能看出, 白土水份含量的控制很重要, 这可以通过改变烘箱的温度和干燥时间来调节再生活化白土的含水百分率。白土的颗粒结构对吸附活性也有很大影响, 这能通过调节焙烧温度和空气流量来加以控制。但白土的熔点为 1800°C , 故焙烧温度不能超出熔点。为简化操作, 也可用汽油 + 苯混合溶剂一次抽提, 然后焙烧, 复水。

本实验曾用二次汽油抽提, 不焙烧, 不复水的方法。这时透光率只有 70, 若加上焙烧, 复水, 干燥, 透光率也仅达 80。若用二次汽油抽提 → 苯抽提 → 焙烧 → 复水 → 干燥的方法, 效果并不显著, 透光率也只达到 87。

废白土再生活化工艺条件的改进, 还可作深入一步的研究, 我们认为以下几个方面值得作进一步摸索

1. 混合溶剂抽提;
2. 焙烧温度;
3. 复水干燥温度及时间。

总之, 炼油厂废白土再生活化是一项有实际工业价值的课题。从本文的结果看, 也是在工业生产中可以考虑采用的一种方法, 并且对消除废白土造成的“三废”污染和润滑油生产中的增产节约都具有实际的意义。

江苏省太仓日用化工厂对本实验给予了大力支持, 特此致谢。

参 考 文 献

[1] 华东化工学院, 催化作用基础, 72—83, 华东化工学

院出版社, 上海, 1978.

[2] 中科院数学研究所数理统计组, 正交试验法, 4—38, 人民教育出版社, 北京, 1975.

氧化-凝聚法处理铵盐镀锌废水的条件研究

张仲燕 郑芳元 肖玉堂

(上海工业大学)

一、前 言

在我国排锌废水的行业中, 电镀行业排放含锌废水在数量和危害方面都是比较大的。铵盐镀锌具有光泽好, 质量稳定等特点, 但其废水中含有氨三乙酸和铵等这一类络合剂, 致使锌形成络离子给废水处理带来困难。至今国内对铵盐镀锌废水尚无较好的处理方法。

目前, 镀锌废水处理国内应用较多的是化学沉淀法, 离子交换法和萃取法等。这些方法一般存在条件控制严格, 设备投资和占地面积大, 沉渣处理困难等问题, 而且用来处理铵盐镀锌废水, 效果较差。本试验采用氧化-凝聚法处理铵盐镀锌废水取得良好效果, 经中试表明: 处理后的排放水含锌量达到排放标准(5 毫克/升)以下。

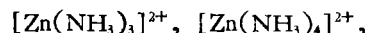
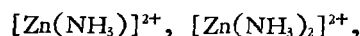
二、废水来源成份和特点

废水来自某厂铵盐镀锌漂洗废水, 经分析测定, 废水含 Zn 为 60—120 毫克/升, pH=2.5—3.5, 另外还含有络合剂氨三乙酸(NTA) 7—50 毫克/升, NH_4^+ 为 200—950 毫克/升。从废水成份可知, 锌在水溶液中可能有以下几种形态存在:

(一) 根据锌的 pH-ε 图, 锌是两性物质。锌既能溶于酸形成 Zn^{2+} 离子, 又能溶于

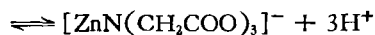
强碱形成络阴离子。因此, 在不同碱性条件下, 锌在水溶液中除可以生成溶解度小的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 外, 还可以与 OH^- 离子生成多种可溶络合物。同时, 它不仅能形成络阳离子 $\text{Zn}(\text{OH})^+$, 还能形成络阴离子 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 随着碱性增强, 络阴离子的作用更为显著。

(二) 氯化铵是一种络合剂, 它也能与废水中锌形成稳定的多级络合物:



其中 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 稳定性较高, 尤其在氯化铵含量较高时, 主要以 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子形态存在。

(三) 氨三乙酸 $\text{N}[\text{CH}_2\text{COOH}]_3$ 是一种强络合剂, 在碱性条件下它能与二价锌形成摩尔比为 1:1 的可溶性螯合物, 其络合反应可写为:



$K_{\text{不稳}} = 3.55 \times 10^{-11}$, 它与锌的络合能力比锌铵络合要强得多, 这样就形成了更稳定的可溶性螯合物。

由上可知, 该废水的特点是不仅含锌高, 而且锌存在的形态复杂, 即含有阳离子又有阴离子和络合离子, 这是铵盐镀锌废水处理困难所在。