

果低。这可能因为H酸法必须预先蒸馏分出苯胺类化合物,再进行测定,由于部分沸点较高的苯胺类化合物不能蒸出,所以该法测定结果偏低。

染料厂污水中可能含有其它苯胺类化合物,在苯胺发色的条件下进行了发色试验,结果列于表6。由表6中可以看出,除6-溴-2,4-二硝基苯胺外,都能与萘乙二胺显色。因此,用萘乙二胺法测定染料厂污水中苯胺类化合物总量是有一定代表性的。而H酸法只

有邻氯对硝基苯胺显色,这可能是该法测定结果偏低的另一原因。

参 考 文 献

- [1] Беляков, А. А., Труды Комиссии по Аналит. Хим., 11, 438 (1960).
- [2] Goodyear, J. M., J. Am. Pharm. Assoc., 33, 129 (1944).
- [3] Tarnoky, A. L., Brews, V. A., Biochem. J. 45, 508 (1949).
- [4] Eckert, H. J., Biol. Chem., 148, 199 (1943).
- [5] Daniel. J. W., Analyst, 86, 640 (1961).

表面活性剂法处理电镀废液的研究

南京大学仪器厂电镀车间 化学系电镀组

一、镀铬废液的处理和回收

铬在废液中主要以三价和六价两种状态存在。三价铬的毒性一般认为较小,六价铬已确证是一种严重的环境污染物,早在1827年就有毒性的报告了,随后又陆续报告它会引起鼻穿孔、皮肤溃疡和肺癌等^[1,2]。很稀的含铬废水(1.0毫克/升)就可使鱼类死亡,水中含铬酸浓度在5—6毫克/升时就会使农作物枯死。这样,含铬污水的处理就成了保护环境的刻不容缓的任务,我国在1973年已规定六价铬废水的排放标准为0.5毫克/升。

目前国内外含铬废水的处理方法有化学还原法、电解法、离子交换法、钡盐沉淀法、铁氧体法、电渗析法和反渗透法等^[3]。后两种方法国内还处于研究试验阶段。而化学还原法、电解法和离子交换法在国内应用已较普遍,不少单位已进行了大规模的运转试验,取得了一定的成果,但也都存在问题。

上述各种处理方法还存在共同的问题,即处理对象不是着眼于带出的镀液,而是着

眼于大量稀释后的含铬废水,这样处理量很大。

为了寻找一种简单易行,投资少,见效快,不产生废渣又无二次污染的处理方法,我们研究了表面活性剂处理法,对镀铬废液和镀镍废液的处理和回收,进行了试验与研究。此法特点是:设备简单上马快,占地面积小,成本低,操作简便效果好,生产回收一步齐。

(一) 方法原理与工艺流程

镀件带出的铬镀液,是由带负电荷的多铬酸阴离子组成的,具有很强的极性,它很易溶于水,也容易附着在极性的金属工件上,只有用大量的流动水才能将它洗净,这就是大量含铬废水的来源。我们利用表面活性剂可以降低表面张力的特性,经过筛选和实际考察比较,决定采用以下的工艺流程。

镀件出槽时沾在镀件上的镀铬液,经回收槽(I)和(II)的水洗之后,浓度已大大降低,因此镀件上只沾上与回收槽(II)相同浓度的稀铬液。当镀件从槽(II)取出进入活化

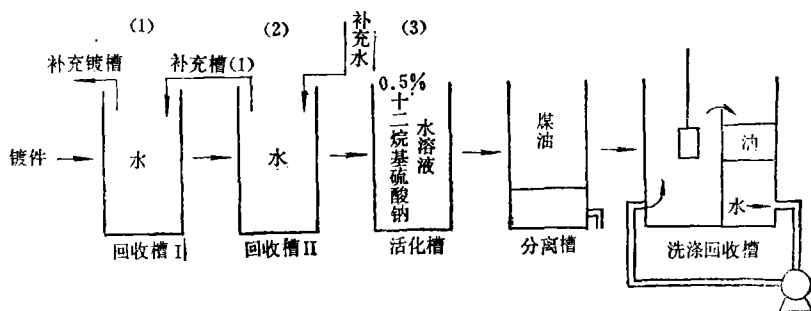


图1 表面活性剂处理镀铬废液流程

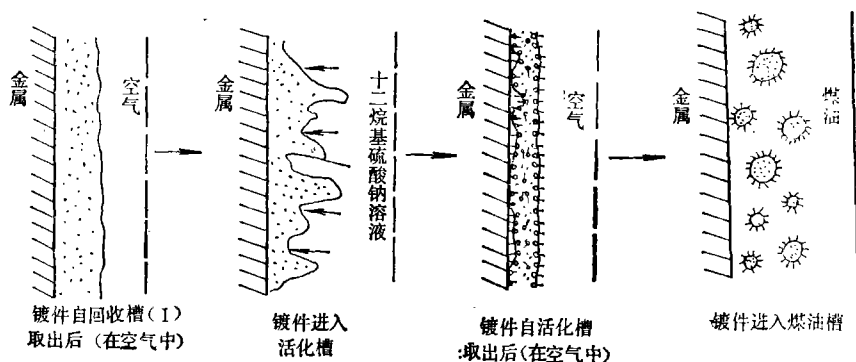


图2 表面活性剂法处理镀铬废液机理示意图

槽与十二烷基硫酸钠(或海鸥洗净剂)水溶液(简称活化液)接触,此时镀件表面沾着的稀铬液被进一步稀释,同时表面活性剂也进入吸附于镀件表面的稀铬液层。当镀件自活化槽中取出后,滞留在镀件表面上的稀铬液层由于表面活性剂的作用而被活化了。表面活性剂以极性端(亲水基)与镀件表面铬液层中的多铬酸离子相吸引,也有部分吸附在金属表面上。其亲油端(疏水基)也有部分伸向金属表面,使镀液同金属间的界面张力下降,其余则伸向吸附层外表面的空气中,当镀件再进入煤油槽时,由于表面活性剂的亲油端受煤油的吸引,再加上镀件在煤油中抖动时,外加的机械力又进一步促使镀铬液脱离镀件,这样,煤油吸引表面活性剂的亲油端,而表面活性剂的亲水端又吸引稀铬液,原来吸附在镀件上的稀铬液以表面活性剂包围的小圆球的形式纷纷脱离镀件表面而掉落槽底并与煤

油分离(见图2)。由于铬液的比重比煤油大得多,另外所用表面活性剂的亲水性超过亲油性,因此,脱离镀件的铬液不会悬浮在煤油中形成乳化液,而是继续沉到槽底并分层。这就使沾在镀件表面的铬液得以完全洗净并回收,镀件自煤油槽取出后,滞留在镀件表面的少量煤油可用图1(5)的洗涤回收槽装置来洗去并回收。洗涤水含铬量已低于排放标准,可以排放,最好是循环使用,多次循环后的水可补充槽(2)。

槽(1)的回收液用来补充镀件带出的和挥发而损失的镀液。槽(2)的回收液不回镀槽而用来稀释槽(1),槽(2)本身用水补充至液位。这样,槽(1)槽(2)中铬酐浓度不会很高,既保证了清洗效果,又可使回收率增高。由于镀件的带进和带出,槽(3)处于动态平衡状态,它含铬酸的浓度不会超过槽(2)。只需定期适当补充十二烷基硫酸钠,一般不

需回收处理。槽(4)回收的含有十二烷基硫酸钠的稀铬液,用活性炭吸附除去绝大部分十二烷基硫酸钠和煤油后即可回镀槽使用。实践证明,镀铬槽中加入少量煤油和十二烷基硫酸钠并不影响镀层的质量。

(二) 表面活性剂的选择

表面活性剂处理法的关键就是寻找能够有效降低金属/镀铬液间界面张力的表面活性剂,以便使工件上沾的镀铬液在煤油中能迅速脱离工件。为此,我们试验了多种表面活性剂,其活化效果列于表1。

表1 各种表面活性的活化效果

表面活性剂	活化效果
肥皂	效果差
肥皂粉	效果差
十二烷基硫酸钠	稍加抖动可以除尽
全氟烷基醚磺酸盐(F-53)	效果很差
聚氧乙烯辛烷基酚醚-2(Tx-2)	效果很差
聚氧乙烯辛烷基酚醚-10(Tx-10)	有一定效果 微量未除尽
聚氧乙烯脂肪醇醚硫酸钠(E.S)	有一定效果 微量未除尽
聚氧乙烯脂肪醇醚(平平加)	有一定效果 少量未除尽
椰子油烷基醇酰胺(6502)	效果良好,不很稳定
6502+Tx-2	效果良好
6502+E.S	效果良好
6502+平平加	效果良好
6502+E.S+Tx-10(海鸥洗涤剂)	效果良好

由表1可见,十二烷基硫酸钠和椰子油烷基醇酰胺配成的洗净剂均有较好的效果。

(三) 煤油的洗脱和回收

用本法回收镀液时煤油起了重要作用,尤其是活化后的工件只能非极性溶剂中才能洗净,因此必须设计简便快速又无二次污染的方法将它洗脱和回收。

煤油是一种易挥发的轻质油,比重小于1,很易在沸水或蒸气中气化,经试验可以用如下一些简便的物理方法进行分离回收。

1. 镀件在装有隔板油水分离器槽中清洗,由隔槽回收煤油,水则用循环泵封闭循环(图3)。

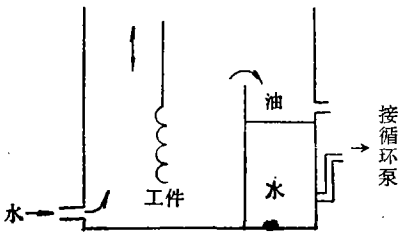


图3 油水分离器回收煤油装置

2. 镀件在槽内用喷水冲洗,冲洗水经油水分离器分离回收。

二、镀镍废液的处理和回收

镍是重要的战略物资,镍镀层具有很好的防腐——装饰性能,在电镀界广为使用。近年来随着镍资源日益紧张,镍的价格不断上涨,特别是我国资源较少,相当部分镍要依靠进口,因此代镍镀层和镀镍废液的回收利用的研究是很有必要的。

随着工业的发展,重金属对环境的污染已受到国际上高度的重视,这是因为金属在自然界中除了稀释和扩散外难以自然净化,而容易在环境和人体中积蓄,造成机能失常而发生疾病,所以废水排放标准必须严格限制其中重金属的含量。

(一) 镀镍废液处理的现状

含镍废水主要来自金属加工工业,特别是电镀行业,它们绝大部分是清洗镀件时排出的。镀镍废水的处理可分为破坏性的化学处理法和回收利用法两类。前者主要是将镍从溶液中沉淀出来。试验表明,在pH 10时氢氧化镍的溶解度最小(0.01毫克/升)^[4],因此酸性镀镍废水可用碱或石灰进行处理,不过废渣还需再处理的手续。

回收镍在经济上是有价值的。最近有人估计,每回收1000加仑150—900毫克/升的含镍废水价值0.80到7.0美元^[5]。常用的回收方法有离子交换法、真空蒸发法、电解回收法、逆流漂洗法、电渗析法和反渗透法等^[7-10]。也有把几种方法组合起来使用的。例如把离子

交换法、电渗析法和铁氧体法结合起来,可以构成电镀车间的“全封闭无排水处理系统”,各种电镀废水的毒物可完全处理并利用,水的回收率可达99%以上。但是这种处理系统设备复杂,名目繁多,投资大,管理复杂,要建专门的处理车间,这对发展中国家来说实用价值不大。

国内镀铬废水的处理也开始引起重视,北京市环境保护研究所开展了电渗析和反渗透法的研究,后者已投入生产使用,效果良好。上海市轻工业研究所等单位研究了离子交换法处理镀铬废水,也在某些工厂使用,效果良好。但是上述处理法都要专门设备和专人管理,投资也较大,要大面积推广有困难。为了寻找一种简单易行而又多快好省的回收方法,我们在研究成功表面活性剂法处理镀铬废液的基础上,又对镀铬废液的回收进行了研究,结果表明,表面活性剂法也完全适于镀铬废液的回收。

(二) 方法原理与工艺流程

一般镀铬液中都加表面活性剂十二烷基硫酸钠作润湿剂以改善镀层的质量。因此镀铬液在镀件上的附着力比镀铬液小得多,比较容易回收。我们试验了多种表面活性剂,它们大都具有较好的效果(表1),为了避免其它表面活性剂带入镀槽可能引起的坏影响,简化活化槽镀铬液的回收回槽工序,我们决定选用镀铬槽本身要加入的十二烷基硫酸钠作表面活性剂,其最低有效浓度为

表 2 各种表面活性剂的活化效果*

表 面 活 性 剂	效 果
肥皂	有效
肥皂粉	有效
十二烷基硫酸钠	有效
全氟烷基醚磺酸盐 (F-53)	有效
聚氧 L 烯辛烷基酚醚 (Tx-2)	有一定效果
聚氧 L 烯辛烷基酚醚 (Tx-10)	有一定效果
聚氧 L 烯脂肪醇醚硫酸钠 (E. S)	有效
聚氧 L 烯脂肪醇醚(平平加)	有一定效果
椰子油烷基醇酰胺 (6502)	有效
海鸥洗涤剂 (Tx-10 + F.S + 6502)	有效

* 活化效果是用加入少量1% 二甲基乙二醇酒精液的水溶液作指示液,镀件最后在该水溶液中清洗,不显色为有效,显极淡的紫红色者定为“有一定效果”

0.001%, 一般采用 0.5%—1%, 此浓度的溶液可以一直使用到镍的含量达到 20 克/升后才更换。

镀铬液回收的原理跟镀铬液的回收是一样的,都是利用适当的表面活性剂和煤油来洗净镀件表面沾着的镀液,在此就不再重复。

镀铬废液的回收,可以采用多种流程,经过多次试验,认为以下流程较为理想。

镀件出槽后直接在煤油中抖动数次,绝大部分镀液落入槽底并很好地分为两层,然后镀件进入1% 十二烷基硫酸钠水溶液活化一下,再返回煤油槽进行分离,此时镀件上的镀铬液已被洗净,它只沾有煤油,可以直接进入装有循环水的洗涤回收槽中进行冲洗,回收的煤油从隔槽的上部可以放出,水则循环

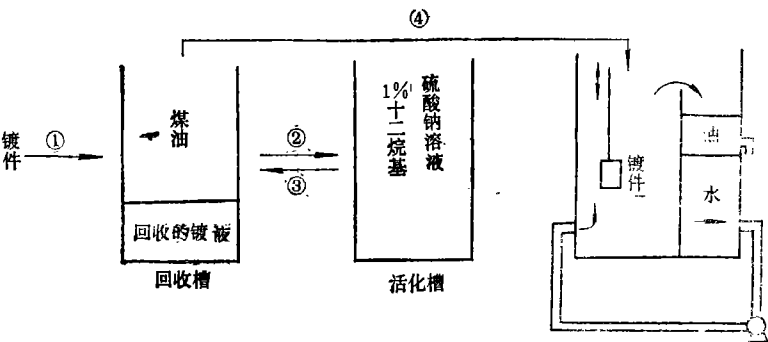


图 4 表面活性剂法处理镀铬废液的工艺流程

使用,洗涤后的镀件要套铬的可以直接进入镀铬槽镀铬,即使有微量煤油液未洗净也无影响。

(三) 结束语

本法最后的清洗水用二甲基乙二醛肟点滴试验法^[6]检查不显红色,证明镍离子浓度小于3毫克/升,确证本法是可靠的。另外同其它处理法相比,它具有设备简单投资少,操作简便,效果好,而且节约用水,回收的镍镀液可回槽使用等优点。

表面活性剂处理法是一种通用的电镀废液的处理法,除了适于镀铬、镍外,它还适用于镀锌、镉、铜-锡合金,以及低铬纯化液的回收。

参 考 资 料

- [1] 吉川博, 化学と工业, **29**(7), 533(1976).
- [2] Lee, D. K., *Metallic Contaminants and Human Health*, p. 139, 1972.
- [3] 公害と対策, **10**(4), 35 (1974).
- [4] Jenkins, S. H., Keight, D. G., Humphreys, R. E., *Intern. Jour. Air Wat. Poll.*, **8**, 53 (1964).
- [5] Sitting, M., *Pollutant Removal Handbook*, Noyes Data Co. p. 318, 1973.
- [6] Feigl, F., Anger, V., *Spot Tests in Inorganic Analysis*, Sixth Edition, p. 325, 1972.
- [7] 山口晃, 实务表面技术, **10**, p. 489, 1973.
- [8] 林忠夫, 电气化学および工业物理化学, **43**(10), 546 (1975).
- [9] 中村良二, 表面处理ジセーナル, **9**, 29 (1974)
- [10] Donnelly, R. G., Goldsmith, R. L., *Plating*, **61**, 432 (1974).

藻类转盘处理印染废水的初步试验

祝玉珂、谢淑琦、董建国

(山西大学生物系)

一、前 言

藻类是一些低等植物,它们在自然界水体的自净和物质循环中发挥着很重要的作用。水体的自然净化除通过物理、化学和物理化学的过程外,最重要的必须通过生物的净化过程,在这一过程中,藻类和其它水生植物的作用是不可缺少的因素。污水排入河流或湖泊,其中的有机物在微生物的氧化分解下产生二氧化碳、铵盐、硝酸盐、磷酸盐和水,而这些物质又被藻类所利用。通过藻类的光合作用,增加水中的溶解氧,氧又氧化一些还原物质并进一步加强微生物对于有机物的好气分解。所以,藻类的大量生长,能消耗水中的氨态氮、硝酸盐氮和磷等,同时水中的溶解氧能保持在较高的水平上,使水质得到进一步的净化。

利用培养藻类的方法处理污水,特别是

三级处理越来越引起人们的注意,许多人对这方面的研究已经进行了大量的工作,并且有的已经用于生产实践。经过二级处理的污水,再经过藻类三级处理,不仅可以降低水中的BOD₅,而且藻类能去除水中的营养物质,它们利用氮和磷的化合物建造自身的细胞,这对于控制受纳水体的富营养化,防止水体老化是很有意义的。有些藻类含有丰富的营养成分,在处理污水的同时,还可以作为家畜、家禽和其他动物的食料。当前国外在二级处理生活污水的综合养殖方面进行着一系列的试验,利用藻类完成三级处理,又能养殖贝类。国内利用有藻菌共生关系的氧化塘,或污水稳定池的方式,处理某些工业废水的大规模试验,已取得了成效,使污染的湖泊逐渐恢复渔业生产有了可能。

目前处理印染废水的生化方法,往往因废水pH值高的影响而受到局限。我们针对