

研究报告

液膜法处理含铜废水

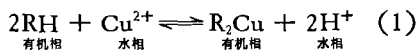
邵 刚 王开文 罗来素

(冶金部建筑研究总院环保所)

自 1968 年黎念之(N. N. Li)博士发明液膜以来^[1], 目前液膜已作为一种分离工艺而引人注目, 特别在环境保护方面为工业废水的处理提供了一种新方法. 我国近年来对液膜的研究^[2-5]也取得了不少成就, 但用液膜法处理含铜废水, 仅见诸于国外文献^[6-11]. 我们用煤油和中性油作溶剂, 用 N-510 和 P204 作载体, 用 H_2SO_4 作内相, 处理含铜废水, 为矿山、冶炼和电镀行业的含铜废水处理和湿法冶金萃取铜提供了一种新方法.

一、液膜萃取铜的化学机理

液膜萃取铜的化学机理如图 1 所示. 萃取反应(在液膜界面 1):



解脱反应(在液膜界面 2):



式中 RH 代表液态离子交换剂, 如 N-510 和 P204.

各种物质之间的平衡可用下式表示:

$$\frac{[R_2Cu]_{\text{有机相}} [H^+]_{\text{水相}}^2}{[RH]_{\text{有机相}}^2 [Cu^{2+}]_{\text{水相}}} = k \quad (3)$$

平衡常数 k 不仅是液态离子交换剂(或螯合剂)的函数, 而且与选用的有机溶剂的性质有关.

二、试验程序

1. 主要药剂:

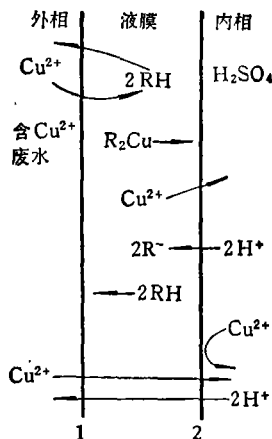


图 1 液膜萃取铜的化学过程示意图

(1) Cu^{2+} 由外相扩散至液膜界面 1, 与载体 RH 发生化学反应, 生成络合物 R_2Cu 并放出 H^+ .

(2) 络合物 R_2Cu 在膜内扩散.

(3) R_2Cu 扩散至液膜界面 2, 与内相酸中 H^+ 发生反应, 实现解脱(反萃)过程.

(4) 游离载体 RH 反向通过膜扩散.

(5) 未络合的 Cu^{2+} 在内相不能通过膜反向扩散.

煤油, 市售工业品; 中性油, 北京燕山石化总公司东方红炼油厂; Span 80, 上海助剂厂; 丁二酰亚胺上-205, 上海炼油厂; 中胺-185, 北京石油化工研究院; N-510, 上海有机所试验厂; P204, 上海有机所试验厂; 硫酸, 化学纯.

2. 制备乳液:

在带有挡板的 500 毫升恒温玻璃制乳器中, 将配好的膜相组分在搅拌下加入内相试剂, 再以 2000 转/分左右的转速搅拌 20 分钟即成乳液. 也可采用超声处理机(工作频率为 $24KHZ \pm 3KHZ$) 制乳.

3. 液膜渗透:

将乳液与废水按一定乳水比倒入自制的恒温液膜萃取器,在 300—400 转/分的搅拌速度下,使乳液与废水充分接触,定时取样分析废水中 Cu^{2+} 的变化。

4. 澄清分离:

将乳液与废水的混合液放入澄清器进行澄清分离。分离后废水排放,乳液可复用或破乳后再制乳。

5. 静电破乳:

乳液经多次复用后,内相中 Cu^{2+} 的浓度明显升高,至不能再用时,将其置于低压交流电或高压交流(或直流)电场下进行破乳。油水分离后,将煤油等有机溶剂返回重新制乳,内相 CuSO_4 可回收利用。

三、试验结果与讨论

1. 液膜组分及其稳定性

液膜的组分直接影响液膜的稳定性,同时也影响最终的破乳过程。所以在液膜分离中合理选择液膜组分是很重要的,表 1 为不同乳液组分的液膜稳定性及破乳情况。

我们用乳液的溶胀率和破碎率来评价液膜的稳定性。

溶胀率(η)是指液膜萃取后乳液体积

(V_t)与乳液的原始体积(V_0)之比,即

$$\eta = \frac{V_t}{V_0} \times 100\%$$

破碎率是根据液膜萃取前后废水中 pH 值变化得出的,按下式计算:

$$\text{破碎率} (t_1) = \frac{\{[\text{H}^+]_{(t_1)} - [\text{H}^+]_{(t_0)}\} V_{R(t_1)}}{V_E [\text{H}^+]_E} \times 100\%$$

式中 V_E —乳液中酸的体积; $[\text{H}^+]_E$ —乳液中酸的浓度,一般假定 V_E 和 $[\text{H}^+]_E$ 与时间无关; $V_{R(t_1)}$ —在时间 t_1 时的废水体积; $[\text{H}^+]_{(t_0)}$ 和 $[\text{H}^+]_{(t_1)}$ —分别代表 t_0 和 t_1 时废水中 H^+ 浓度。

上式适于测定用蒸馏水作外水相时的破碎率。处理含 Cu^{2+} 废水时,在不考虑因与 Cu^{2+} 交换而引起的 H^+ 增加值的情况下,可使用上式近似计算其破碎率。

液膜萃取要求膜的稳定性必须适中,既要满足在处理水时溶胀率和破碎率都比较小的要求,又要容易破乳。

2. 液膜分离 Cu^{2+} 的工艺条件选择

我们在液膜萃取试验中,考察了萃取时间、搅拌速度及乳水比对除 Cu^{2+} 效率的影响,试验结果分别示于图2—4中,由图 2 可见,除 Cu^{2+} 效率随着时间的增加而提高,但时

表 1 不同乳液组分的液膜稳定性及破乳情况

序 号	膜 相 组 分								膜内相 组分	制乳方法		膜稳定性*		破乳情况
	表面活性剂			溶剂及添加剂			载体							
	Span 80	亚胺上 -205	中胺 -185	煤油	中性油	聚丁 二烯	N 510	P204		H ₂ SO ₄ (2M)	机械 搅拌	超声 乳化	溶胀率 (%)	
1	✓			✓			✓		✓	✓		100	>1	易
2	✓			✓		✓	✓		✓	✓		20	<0.5	较易
3	✓			✓	✓		✓		✓	✓			<0.5	较易
4		✓		✓			✓		✓	✓		40	<0.5	较易
5		✓		✓	✓		✓		✓	✓		20	<0.5	较难
6		✓		✓		✓	✓		✓	✓		20	<0.5	较难
7			✓	✓			✓		✓	✓		20	<0.5	较难
8		✓		✓				✓	✓	✓		>30	<0.5	较难
9		✓		✓	✓			✓	✓	✓		10	<0.5	较难
10		✓		✓			✓		✓		✓			难

✓ 指使用的组分和操作方法; * 指经混合搅拌 60 分钟测得的结果

间太长反而不利,我们一般控制在 30 分钟以内。由图 3 可见,除 Cu^{2+} 效果随着搅拌速度的提高而增加,但搅拌速度太高时,又会增加

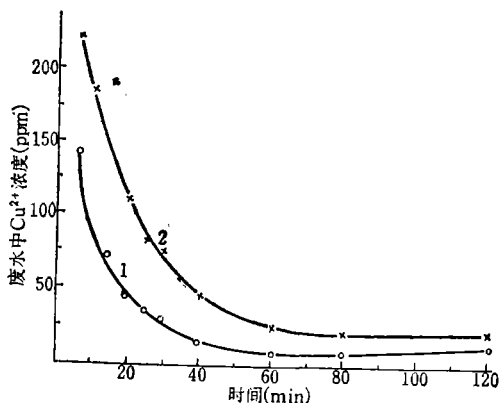


图 2 处理时间与除 Cu^{2+} 效率的关系

1—N-510, 12.5%; 原水 Cu^{2+} 306.3 ppm
2—N-510, 7.0%; 原水 Cu^{2+} 302.5 ppm

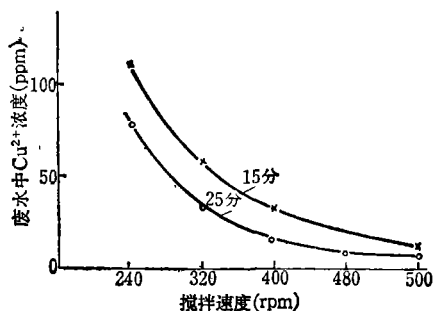


图 3 搅拌速度与除 Cu^{2+} 效率的关系

原水 Cu^{2+} 290 ppm; N-510 10%; Span 80 2%

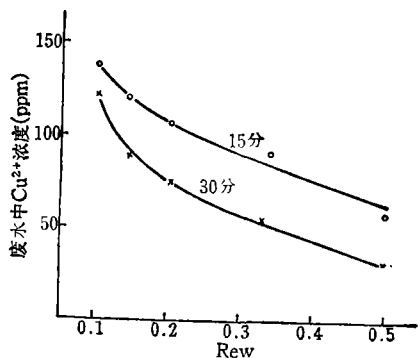


图 4 不同乳水比时除 Cu^{2+} 效率

破碎率,试验时一般控制在 300—400 转/分。由图 4 可以看出,乳水比大时除 Cu^{2+} 效果

好,但不经济。在满足处理效果的情况下,应尽可能选用小的乳水比。

3. 载体含量对除 Cu^{2+} 效率的影响

我们使用 N-510 (与 Lix-64N 相当) 和 P204 (即 D_2EHPA) 作载体,在处理模拟含铜废水时 P204 的传质速度较 N-510 快,但选择性差,而 N-510 对 Cu^{2+} 具有很高的选择性。在实际废水中,体系比较复杂,因此本文对 N-510 做了较系统的研究。

试验表明,随着载体含量的增加除 Cu^{2+} 效率上升;但当载体浓度达到一定值时,再提高其浓度除 Cu^{2+} 效率则不再上升;相反载体含量太高时,还会影响膜的稳定性。图 5 为不同含量的 N-510 对除 Cu^{2+} 效率的影响。

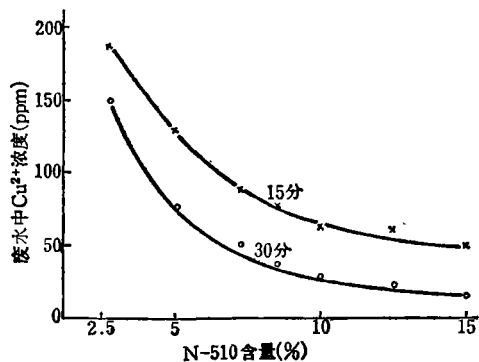


图 5 载体 N-510 的浓度对除 Cu^{2+} 效率的影响

4. 废水 pH 值对除 Cu^{2+} 效果的影响

废水 pH 值对除 Cu^{2+} 效果的影响如表 2 所示。由表 2 看出,废水原始 pH 在 3 以上时,除 Cu^{2+} 效果较好,我们试验中废水 pH 值一般为 4—5,处理后出水 pH 值为 2 左右,如能控制在 3 以上效果会更好。

5. 废水中 Cu^{2+} 浓度对处理效果的影响

废水中 Cu^{2+} 浓度对处理效果的影响如表 3 所示。由表 3 看出,随着 Cu^{2+} 浓度上升效率下降,当 Cu^{2+} 在 200 ppm 以下时,一次处理即可达到排放标准 (1 ppm 以下)。

6. 乳液循环使用情况

为了确定乳液的使用寿命并提高浓缩因数,我们将乳液重复使用观察膜的稳定性和

表 2 废水原始 pH 值对除 Cu^{2+} 效果的影响

pH 值 Cu^{2+} 浓度	5.1	4.0	3.0	2.0	工 艺 条 件
原水中 Cu^{2+} 浓度 (ppm)	302.5	302.5	302.5	302.5	亚胺上-205, 2%; P204, 6%; 煤油, 92%; 硫酸, 2M; Roi, 1/1; Rew, 1/5; 搅拌速度, 320 转/分.
处理 10 分钟后水中 Cu^{2+} 浓度 (ppm)	22.0 (92.7%)	18.8 (93.8%)	22.5 (92.6%)	253.8 (16.1%)	

表 3 不同浓度含 Cu^{2+} 废水的处理效果

序号	原水浓度, Cu^{2+} (ppm)	经不同处理时间(min)后水中剩余 Cu^{2+}						浓度, (ppm)	浓缩因 数* F	工艺条件
		5	10	15	20	30	40			
1	1600.0	1162.0 (27.4%)	946.9 (40.8%)	850 (46.9%)	762.5 (52.3%)	672.5 (58.0%)	575.0 (64.1%)	582.0 (64.0%)	10.4	Span 80, 2%; N-510, 8%; 煤油, 90%; H_2SO_4 , 2M; Roi, 1/1; Rew, 1/3; 搅拌速度, 400 rpm
2	807.5	425.0 (47.4%)	362.5 (55.1%)	297.5 (63.2%)	248.8 (69.2%)	187.5 (76.8%)	153.0 (81.1%)	119.0 (85.3%)	36.4	
3	517.5	252.5 (51.2%)	181.3 (65.0%)	129.4 (75.0%)	101.3 (80.4%)	69.5 (86.6%)	50.4 (90.3%)	39.5 (92.4%)	72.4	
4	325.0	129.4 (60.1%)	80.5 (75.2%)	59.5 (81.7%)	46.0 (85.8%)	28.8 (91.1%)	25.8 (92.1%)	21.5 (93.4%)	84.6	Span 80, 2%; N-510, 5%; 煤油, 93%; H_2SO_4 , 2M; Roi, 1/1; Rew 1/3; 搅拌速度, 400 rpm
5	219.4	87.0 (60.4%)	49.0 (77.7%)	35.0 (84.1%)	24.8 (88.7%)	15.0 (93.2%)	11.4 (94.8%)	8.7 (96.0%)	145.2	
6	110.6	14.5 (86.9%)	3.5 (96.8%)	1.3 (98.9%)	0.75 (99.3%)	<0.5 (>99.5%)	<0.5	<0.5	1321.0	
7	59.0	1.0 (98.3%)	0.63 (98.9%)	0.63 (98.9%)	0.68 (98.9%)	0.47 (99.2%)			702.0	
8	1010.0	652.3 (35.4%)	480.0 (52.5%)	410.0 (59.4%)	326.0 (67.7%)	267.5 (73.5%)	232.5 (77.0%)	175.0 (82.7%)	47.6	亚胺上-205, 2%; P204, 5.5%; 煤油+中 性油, 92.5% H_2SO_4 , 2M; Roi, 1/1; Rew, 1/5; 搅拌速度, 320rpm
9	795.0	407.5 (48.8%)	246.3 (69.0%)	186.3 (76.6%)	155.0 (80.5%)	102.0 (87.2%)	61.9 (92.2%)	32.5** (95.9%)	234.6	
10	154.5	10.0 (93.5%)	1.5 (99.0%)	1.1 (99.3%)	0.8 (99.5%)				1915.0	

$$* F = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{out}} \frac{V_E}{V_I} \quad V_E \text{ 和 } V_I \text{ 分别表示外水相和内水相体积} \quad ** \text{ 破乳后内含 } \text{Cu}^{2+} \text{ 5175.0 ppm.}$$

除 Cu^{2+} 效果, 试验结果列于表 4.

总传质系数大.

7. 液膜萃取速率方程式及其传质系数

对于间歇式操作过程, 液膜萃取速率方程式为:

$$\ln \frac{C_{in}}{C_{out}} = D' \text{ Rew } t$$

式中 C_{in} 和 C_{out} 分别为 t 时间内 Cu^{2+} 的起、始浓度; D' 为总传质系数, 它受混合方式、混合强度、温度、液膜组分等因素的影响; Rew 为乳水比 (V_e/V_w); t 为处理时间.

表 5 列出了三种不同液膜体系的总传质系数, 它是根据试验结果按上面方程式计算得出的. 表中结果表明, P204 较 N-510 的

四、结 论

1. 用液膜法处理含铜废水技术上是可行的. 对钟表零件厂镀铜漂洗水 (含 Cu^{2+} 约 300ppm), 用 N-510 作载体时除 Cu^{2+} 可达 94%, 内相 Cu^{2+} 可浓缩至 9100ppm, 其 CuSO_4 可回收利用.

2. 用煤油加中性油作溶剂, 亚胺上-205 或中胺-185 作表面活性剂, P204 作载体, H_2SO_4 作内相制得的液膜体系, 处理单纯含铜废水时, 其稳定性和效果都是令人满意的.

表 4 乳液循环使用情况

批 号	乳液使用次数	原水浓度, Cu^{2+} (ppm)	处理后水中 Cu^{2+} 浓度, (ppm)			工艺条件
			5 (min)	15 (min)	30 (min)	
I	1	151.8	29.0 (80.9%)	5.3 (96.5%)	1.1 (99.3%)	中胺-185, 2%; N-510, 6.5%; 煤油, 91.5%; H_2SO_4 , 2M; Roi, 1/1 Rew, 1/3 搅拌速度 400 rpm
	2	151.8	32.8 (78.4%)	8.7 (94.3%)	2.7 (98.6%)	
	3	153.5	51.0 (66.8%)	16.0 (89.6%)	7.0 (95.4%)	
	4	153.5	44.0 (71.3%)	24.2 (84.2%)	10.7 (93.1%)	
II	1	148.8	40.0 (73.1%)	8.3 (94.4%)	1.5 (99.0%)	亚胺上-205, 2%; N-510, 6.5%; 煤油, 91.5%; H_2SO_4 , 2M; Roi, 1/1; Rew, 1/3; 搅拌速度 400 rpm
	2	148.8	42.5 (71.4%)	10.4 (93.0%)	2.9 (98.1%)	
	3	145.0	63.5 (56.2%)		9.6 (93.3%)	
	4	145.0	62.0 (57.2%)	22.0 (84.7%)	12.8 (91.2%)	

表 5 各种液膜体系在不同处理间隔中的平均总传质系数

液膜组成	时间间隔 (min)	时 间 (min)	Rew	C_{in}/C_{out} (ppm/ppm)	D' , (min^{-1})
亚胺上-205, 2%; P204, 6%; 煤油+中性油, 92%; H_2SO_4 , 2M; Roi, 1/1; 搅拌速度, 320rpm	0—2	2	0.2	535/375	0.895
	2—4	2	0.2	375/267.5	0.895
	4—6	2	0.2	267.5/200	0.750
	6—10	4	0.2	200/135	0.492
亚胺上-205, 2%; P204, 6%; 煤油, 92%; H_2SO_4 , 2M; Roi, 1/1 搅拌速度, 320rpm	0—2	2	0.2	535/415	0.615
	2—4	2	0.2	415/302.5	0.785
	4—6	2	0.2	302.5/251.3	0.466
	6—10	4	0.2	251.3/171.3	0.483
亚胺上-205, 2%; N-510, 6%; 煤油, 92%; H_2SO_4 , 2M; Roi, 1/1; 搅拌速度 320 rpm	0—2	2	0.2	545/472.5	0.347
	2—4	2	0.2	472.5/335	0.353
	4—6	2	0.2	335/290	0.348
	6—10	4	0.2	290/235	0.269

3. 液膜法除铜与溶剂萃取法相比, 它将萃取和反萃取合并一步完成, 分离级数减少, 有机试剂用量少, 分离效率大大提高。如能解决破乳并实现工艺连续化, 无疑是一项很有发展前途的新技术。

参 考 文 献

- [1] N. N. Li, USP, 3410794, (1968).
- [2] 邵刚, 膜分离科学与技术, 1, (2), 57 (1981). 2, (1), 57 (1982).
- [3] 舒仁顺, 环境科学, 1, (4), 4 (1980).
- [4] 李新培, 章元琦, 化工学报, 4, 333 (1980).

- [5] 严忠等, 环境科学, 3, (2), 1(1982).
 [6] Volkel, W., *J. of Membrane Science*, 6, 19 (1980).
 [7] Martin, T. P., Davies, G. A., *Hydrometallurgy*, 2, 315 (1977).
 [8] Frankenfeld, J. W. et al., *Separation Science and Technology*, 16 (4), 385 (1981).
 [9] Strzelbiki, J. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40 (5), 1415 (1978).
 [10] Kondo, K. et al., *J. Chem. Eng. Jpn.* 12(3), 203 (1979).
 [11] Nakashio, F. et al., *Separation Science and Technology*, 15(4), 1171 (1980).

大气中二氧化硫自动连续监测仪的研制*

王先明 杜晓兰 于宝祥 王维德

(山东省环境保护科学研究所)

微库仑法以高灵敏度和高精度的特点而获得了较快的发展^[1,2]。国内在七十年代研制成功的微库仑仪很多^[3-7],但四电极微库仑法用于大气中污染物连续监测的尚不多见,我们基于它的原理研制了二氧化硫自动连续监测仪。

原 理 与 电 路

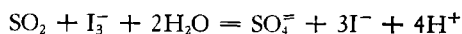
一、微库仑计的工作原理

微库仑计是由放大器与滴定池组成的。滴定池中电解电极对与放大器输出端构成电解回路;检测电极对由敏感电极与参比电极构成;参比电极是浸在饱和碘液中的铂电极,它与池内极稀碘液中的敏感铂电极组成一个浓差电池,此电池电势在常温下由方程式(1)确定:

$$E = 59 \log \frac{[I_3^-]_{\text{参}}}{[I_3^-]_{\text{池}}} \quad (\text{mv}) \quad (1)$$

式中 $[I_3^-]_{\text{参}}$ 为参比电极中碘的浓度,在确定浓度的碘化钾溶液中为常量。 $[I_3^-]_{\text{池}}$ 为滴定池中碘的浓度。由(1)式可知,它决定 E 的大小。 E 与仪器中的给定电位 $E_{\text{给定}}$ 进行比较,构成讯号源。进样前 E 与 $E_{\text{给定}}$ 处于平衡状态,由于碘在样气搅拌下的挥发,有一个极小的差值讯号,它便是基流的来源;进样后,样

气中的二氧化硫与滴定池中的碘按下式反应:



碘的浓度变化由敏感电极感知,随着碘浓度的降低, E 增大, $E - E_{\text{给定}} \gg 0$ 。此差值讯号输入放大器,输出端便给出电解电流。根据法拉第电解定律,电解电流与二氧化硫之间有如下关系:

$$C = \frac{0.01988}{F} \cdot I \quad (2)$$

式中 C 为空气中 SO_2 浓度(毫克/米³); I 为电解电流(微安); F 为采样量(升/分),本机 F 为 0.2 升/分,则

$$C = 0.099 I \quad (3)$$

二、放大器电路

放大器(图1)采用湖北化肥厂的成果^[6]。为了记录调零,在末级电源中取出一个小电压讯号构成一个简单的调零装置。为了抑制滴定池中电解电极对检测电极的噪声反馈,输出部分增一个限噪装置,用于低量测定时抑制影响灵敏度的噪声,从而提高了讯噪比与灵敏度,起到了用复杂电子门电路与继电门电路的相同作用^[5]。

* 金丽莎、高虹、孙洪诚、隋培斌、曾廷玉等参加了部份工作。