

用液膜技术分离钴

张瑞华 谢国豪

刘一黎 黄友青 王文英

(江西师范大学化学系)

七十年代发展起来的液膜技术^[1], 为工业废水的处理和金属的回收开辟了一条新的很有希望的途径。

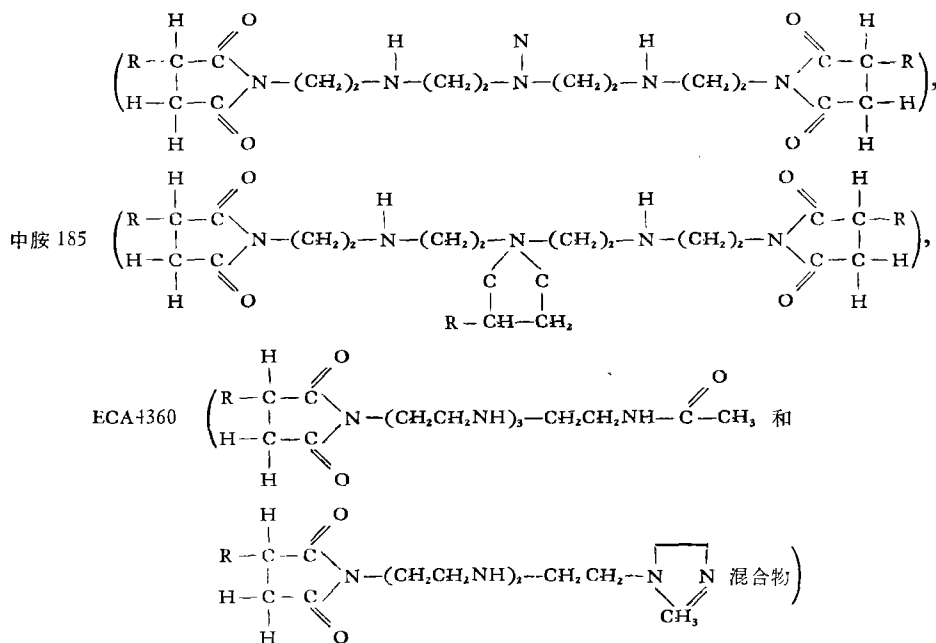
用液体表面活性剂膜从水溶液中分离钴的研究, 国外已有报道^[2]. 其液膜体系为 Span 80-P₂₀₄-聚丁二烯+环己烷-HNO₃, 由于聚丁二烯+环己烷的价格比较昂贵, 难于普遍推广应用. 为此, 我们曾试用民用煤油代替聚丁二烯+环己烷, 取得效果, 构成了 Span80-P₂₀₄-煤油-H₂SO₄ 液膜体系^[3]. 但 Span 80 容易水解, 耐温、耐酸碱性较差, P₂₀₄ 作为流动载体, 对钴的选择性亦不是很好. 为了寻找一个更为高效、价廉的提钴新工艺. 我们对表面活性剂、流动载体以及内相解吸酸

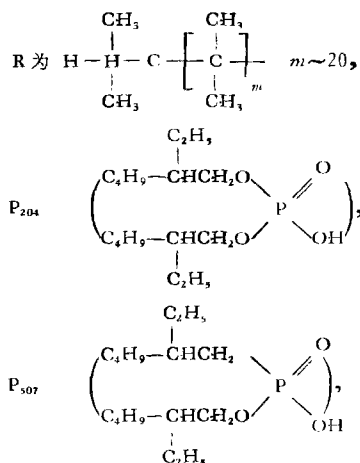
等的种类进行了筛选, 并对表面活性剂用量、解吸酸浓度、水乳比、NaCl 用量、NaAc 用量以及分离温度等有关工艺成本的影响因素进行了较为系统的探索, 从而得到了一个更为合适的分离钴的液膜体系, 即中胺 185-P₅₀₇-煤油-HCl, 并求取了较为经济、简便的操作条件. 其分离机理与文献 [3] 相同.

实 验

1. 试剂

制膜试剂: Span 80 (山梨糖醇酐单油酸酯), 上胺 205 煤油(民用), 硫酸 C. P., 盐酸 C. P., 硝酸 C. P.





显色试剂:亚硝基 R 盐 (A. R., 0.05%), 饱和 NaAc (35%), 硝酸 (1:1)

其他试剂: 硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, A. R.), 氯化钠 (C. P.), 醋酸钠 (无水, C. P.)

2. 仪器

721 分光光度计, 25 型 pH 计, 医用高速切割机

3. 实验步骤

见文献 [3] 其不同点是:

(1) 制膜转速 8000—10000 转/分, 制膜时间为 3 分钟.

(2) 用 25% 醋酸钠控制液膜分离过程中的 pH > 3.7.

(3) 加乳状液膜之前先加无水醋酸钠和氯化钠固体到料液中.

4. 分析方法

见文献 [3], 采用亚硝基 R 盐分光光度法测定 Co^{2+} .

Span 80 和中胺 185 的液膜都可以经一次处理达到钴的排放标准 (< 1ppm), 但中胺 185 的耐温、耐酸碱性好, 其用量也比 Span 80 少, 而且价廉易得. 因此, 我们认为中胺

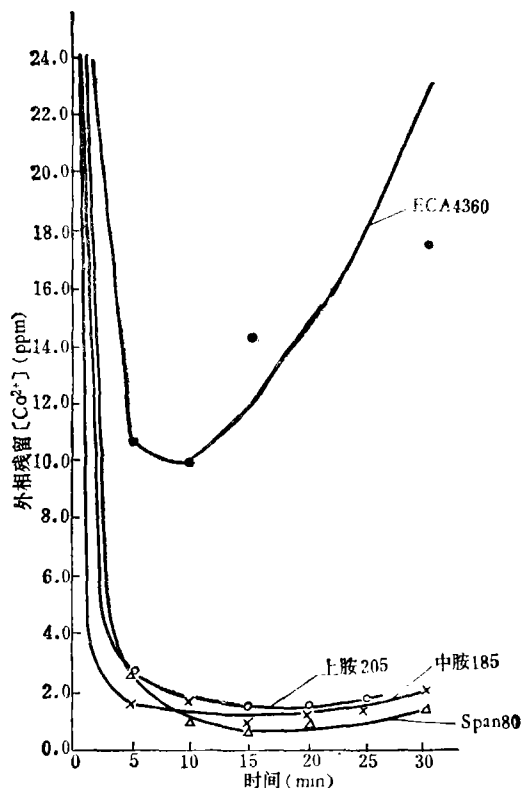


图 1 表面活性剂种类对分离钴的影响

条件: P_{204} 4ml.; 煤油 50ml.; 3N H_2SO_4 50ml.; $[\text{Co}^{2+}]$ 100ppm, 500ml.; NaCl 6g; NaAc 3g; pH > 3.7; t 26—29°C

实验结果与讨论

1. 表面活性剂种类对分离钴的影响

筛选表面活性剂是应用液膜分离技术首先必须进行的工作. 我们对四种表面活性剂进行了对比实验, 结果见图 1. 从图 1 中可以看出, 用上胺 205、中胺 185 和 Span 80 作为表面活性剂均可制得稳定的液膜, 30 分钟内无明显破膜现象. 从分离效果来看, 使用

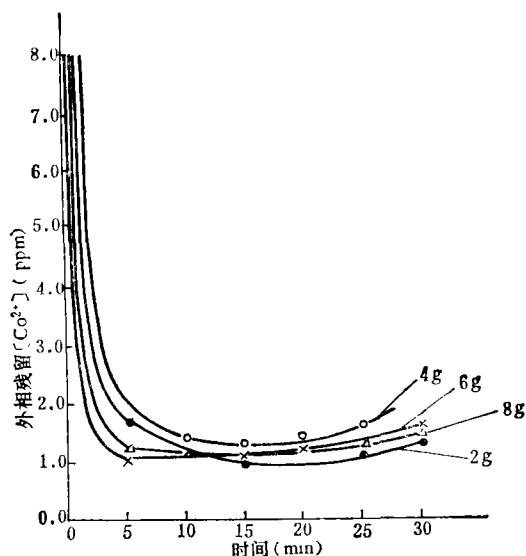


图2 表面活性剂用量对分离钴的影响

条件: P_{204} 4ml; 煤油 50ml; 3N H_2SO_4 50ml;
 $[Co^{2+}]$ 100ppm, 500ml; NaCl 2g; NaAc 3g;
 $pH > 3.7$ t $27^\circ C$

185 是分离钴的较适宜的表面活性剂。

2. 表面活性剂用量对分离钴的影响

为了使本工艺既经济又有效, 在选定中胺 185 之后又进行它的用量试验, 结果示于图 2。由图 2 可见, 中胺 185 的用量在 2.0—8.0 克之间变化, 对液膜分离钴的效果影响不大, 但随着中胺 185 的用量增大, 液膜处理后的母液浊度增加, 因此选用 2 克中胺 185 为宜。

3. 水乳比对分离钴的影响

水乳比是衡量本工艺优劣的一个重要经济技术指标, 为了在既符合技术要求又达到钴排放标准的前提下, 尽量减少乳状液膜的用量, 我们进行了水乳比试验。结果见表 1。从表 1 中可以看出, 随着水乳比从 500:60 增大到 500:20, 液膜分离钴的效率均在 99% 以上, 并且在 15 分钟内都可达到国家规定的

表 1 水乳比对分离钴的影响

外相 残留 $[Co^{2+}]$ (ppm) \ 时间 (min)	5	10	15	20	25	30	15 分钟内的 最大提 取率	母 液	条 件
水乳比 (V)									
500:60	1.38	0.95	0.60	0.20	0.73	0.93	99.4%	清	中胺 185 2g; P_{204} 4ml; 煤油 50ml; 3N H_2SO_4 50ml; $[Co^{2+}]$ 100ppm, 500ml; NaAc 3g; NaCl 2g; $pH \geq 3.7$; t $28^\circ C$
500:40	1.01	0.50	0.32	0.43	0.68	0.98	99.7%	清	
500:25	1.39	0.99	0.96	0.63	1.19	1.35	99.0%	微浑	
500:20	1.53	1.30	0.95	0.91	1.23	1.43	99.1%	微浑	

钴排放标准 ($< 1ppm$)。我们选择了水乳比 500:40。

4. 氯化钠用量对分离钴的影响

氯化钠(或氯化钾、硝酸钾、硫酸钠等盐类)对分离钴有一定影响。它作为一种强电解质, 对液膜分离有三方面的作用: (1)有助于破乳; (2)减少有机物在废水中的溶解度; (3)影响分离速度和效果。为寻找较合适的氯化钠量, 进行了氯化钠用量试验, 见图 3。由图 3 可见, 氯化钠用量为 2g 较好。

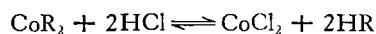
5. 内相酸种类对分离钴的影响

本工艺采用油包酸型液膜。不同种类的

解吸酸可以通过内相反应改变液膜的选择性和稳定性, 从而影响分离效果和分离速度。为此进行了 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 做解吸剂的对比实验。实验结果见图 4。图 4 表明, 盐酸和硝酸的提钴情况相近, 液膜比较稳定, 分离效果比较高, 但盐酸比硝酸价廉, 故选盐酸为宜。

6. 内相酸浓度对分离钴的影响

盐酸作为解吸剂在内相发生如下反应:



生成的 $CoCl_2$ 被富集在膜内, 再生的 HR 返回膜外侧。从反应式看出, 增加内相盐酸浓

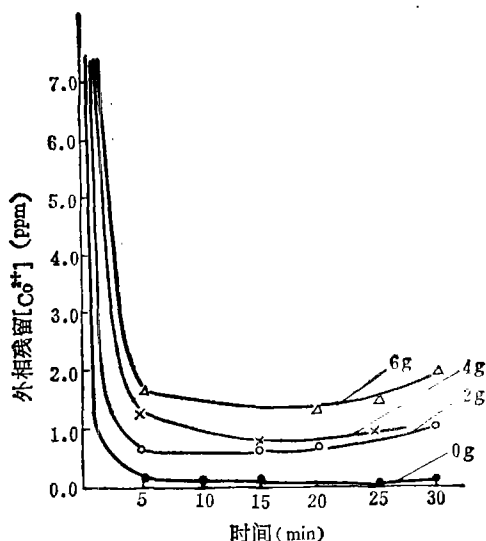


图3 NaCl 用量对分离钴的影响

条件: 中胺 185 8g.; 煤油 50ml.; P_{204} 4ml.;
 $3N$ H_2SO_4 50ml.; $[Co^{2+}]$ 100ppm, 500ml.;
 $NaAc$ 3g, $pH > 3.7$, t 26°C

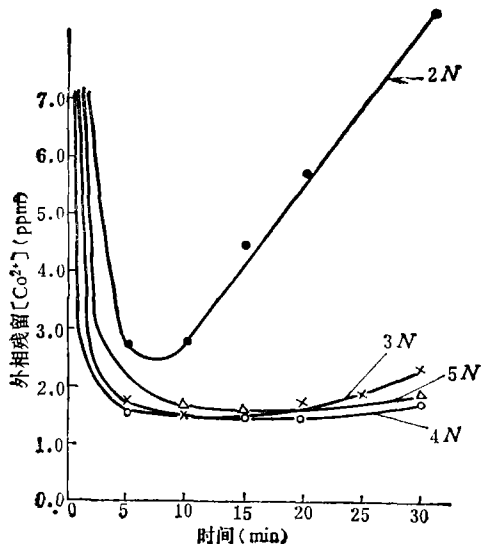


图5 盐酸浓度对分离钴的影响

条件: 中胺 185 4g; P_{204} 4ml; 煤油 50ml.;
 HCl 50ml; $[Co^{2+}]$ 100 ppm, 50ml; $NaAc$
 3g; $NaCl$ 3g; $pH > 3.7$; t 28°C

7. 醋酸钠用量对分离钴的影响

在上述几项试验中已用 $NaAc$ 代替文献 [2] 中的 $NaOH$, 提高了分离效果. 但 $NaAc$ 价格较贵, 为此进行了 $NaAc$ 用量试验. 如图 6. 图 6 表明随着 $NaAc$ 用量增加,

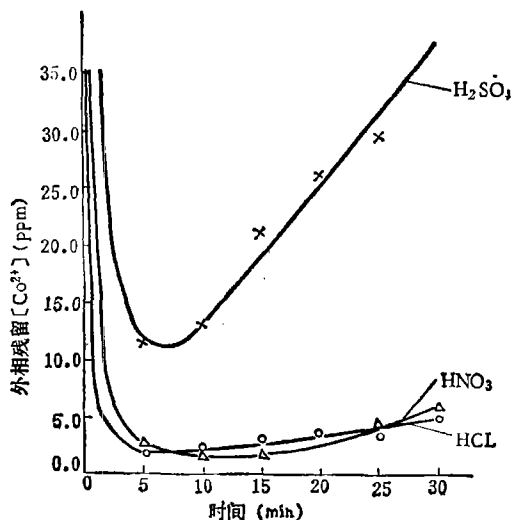


图4 内相酸种类对分离钴的影响

条件: 中胺 185 2g; P_{204} 4ml; 煤油 50ml.; 酸
 $3N$ 50ml.; $[Co^{2+}]$ 100ppm, 500ml.; $NaCl$ 2g;
 $NaAc$ 3g; $pH > 3.7$

度, 可以促使平衡向右移动. 盐酸浓度试验结果见图 5. 由图 5 可见, 内相酸浓度高, 分离钴的效果趋好. 但在 $3N$ HCl 时, 钴的分离已达最大传质速度, 继续提高 HCl 浓度影响不大. 故选用 $3N$ HCl 即可.

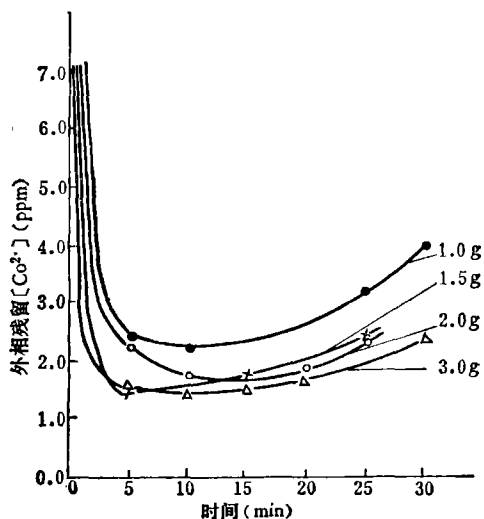


图6 NaAc 用量对分离钴的影响

条件: 中胺 185 4g; P_{204} 4ml; 煤油 50ml.;
 $3N$ HCl 50ml; $[Co^{2+}]$ 100ppm, 500ml;
 $NaCl$ 3g; $pH > 3.7$; t 28.5°C

分离钴的效果有明显改善。这是因为 NaAc 在外相形成一个缓冲体系,使 pH 不致发生急速变化,从而保证了在整个分离过程中,内相与外相均维持着一定的 H^+ 浓度梯度,因此提高了分离效率。曾进行了不加 NaAc 的对照实验,其分离效果很差,钴的最大提取率只达 11%。而当 NaAc 的用量为 1.0—3.0 克时,钴的提取率均在 97% 以上。考虑到试剂成本,NaAc 用量在 1.0—2.0 克即可。

8. 温度对分离钴的影响

由于液膜中的有机物粘度是受温度影响的。因此,温度也直接影响着膜的稳定性。为了寻找液膜分离钴的较适宜的温度范围,进行了温度条件试验,结果见图 7。结果表明温度在 25—30℃ 范围内分离效果较好。这是因为随着温度上升,有机膜相粘度降低,传质过程加速,从而分离效果有所提高。但温度过高,膜稳定性下降,分离效果减小。

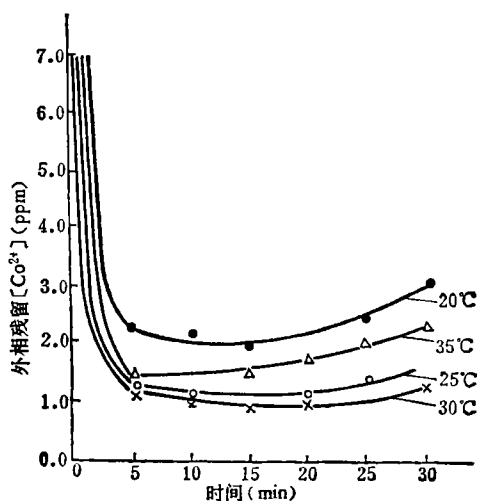


图 7 温度对分离钴的影响

条件: 中胺 185 2g; P_{204} 4ml; 煤油 50ml;
3N H_2SO_4 50ml; $[Co^{2+}]$ 100ppm, 50ml;
NaAc 3g; NaCl 3g; pH > 3.7

9. 流动载体对分离钴的影响

流动载体的选择是影响迁移速度和分离效果的主要因素。 P_{204} 和 P_{507} 都是钴的络合

剂和离子载体,在液膜分离钴的过程中起传递和输送作用。我们进行了两者的对比试验,见图 8。从图 8 可见, P_{507} 分离钴(II)的速度比 P_{204} 快、效率高。它在 5 分钟内就能使料液中的钴(II)从 100ppm 下降到 1ppm 以下。这说明 P_{507} 对钴的选择性比 P_{204} 高,此外,还可以看到,使用 P_{507} 做流动载体时液膜的稳定性好。因此 P_{507} 是比较合适的流动载体,其用量还有减少的可能。

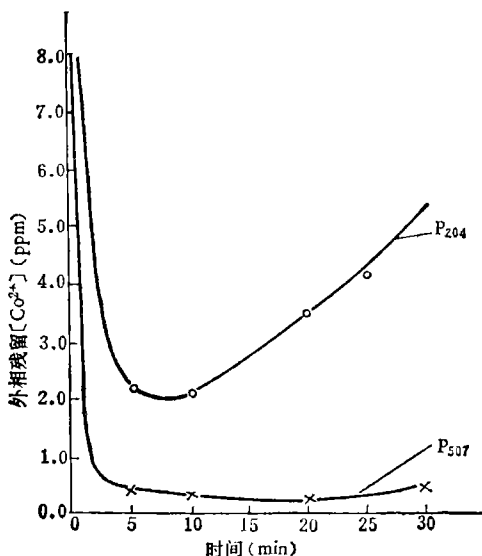


图 8 流动载体种类对分离钴的影响

条件: 中胺 185 2g; 煤油 50ml; 流动载体 4ml;
3N H_2SO_4 50ml; $[Co^{2+}]$ 100 ppm, 500 ml;
NaAc 3g; NaCl 2g; pH > 3.7; t 25℃

10. 较适宜工艺条件的验证

通过上述九组条件试验,我们拟定了一组较适宜的分离钴的工艺条件。中胺 2 克、 P_{507} 4 毫升、煤油 50 毫升、3N HCl 50 毫升、水乳比 12.5、NaAc 1.0—2.0 克、NaCl 2 克、pH > 3.7、温度 30℃ 左右、制膜转速 8000—10000 转/分、制膜时间 3 分钟、搅拌速度 150—200 转/分,处理含钴(II) 100ppm 的料液 500 毫升。按此条件的实验结果在 5 分钟内即可达到 Co^{2+} 的排放标准,液膜在 30 分钟内仍然稳定。NaAc 的用量由 2 克减到 1 克时,分离钴的能力不变,处理后母液澄清。

比较满意地达到了钴水处理的技术指标。充分说明以中胺 185-P₅₀₇-煤油-HCl 体系替代 Span80-P₂₀₄-煤油-H₂SO₄ 体系是可取的。

结 论

1. 本实验所用的中胺 185-P₅₀₇-煤油-HCl 液膜体系比文献[3]所用 Span80-P₂₀₄-煤油-H₂SO₄ 液膜体系除钴具有耐温、耐酸碱、膜稳定、效率高、原料价廉易得等优点。对于含 Co²⁺ 小于 100ppm 的低浓度钴水,可经一次处理在 5 分钟内达到排放标准。适合于钴以阳离子形式存在的矿山、冶炼厂废水中钴的脱除及其回收利用。

2. 本工艺流程处理低浓钴水的较适宜条件为:膜配方:中胺 185 2 克, P₂₀₄ 4 毫升, 煤油 50 毫升, 3N HCl 50 毫升。

原料液: [Co²⁺] ≤ 100ppm, 加 NaCl 2 克, NaAc 1—2 克。

操作条件: 水乳比(体积) 12.5, 制膜转速 8000—10000 转/分, 制膜时间 3 分钟, 温度 30℃ 左右, pH 为 3.7 左右, 液膜分离时间 5 分钟。

3. 本工艺不宜用于钴以络合阴离子形式存在的水体处理。

4. 本工艺未做破乳和膜再生利用实验, 故其经济成本尚不能决定是否比萃取法便宜。

参 考 文 献

- [1] Li, N. N. et al., U. S., 3389078 (1968).
- [2] Strzelbicki, J. et al., *Sep. Sci. Tech.*, **13** (2) 141, (1978).
- [3] 张瑞华等, 水处理技术, **4**, 21, (1982).

汞污染对儿童影响的行为毒理学观察

甘卉芳 谢 雄 宋增仁 管 琳 陶可圣

(哈尔滨医科大学卫生系环境卫生教研室)

七十年代初开始的松花江水质调查,发现江水、底质以及江中的鱼类均遭到甲基汞污染。这不仅对渔民和沿江居民的健康带来不良影响,而且在学龄儿童当中也查出甲基汞危害的阳性体征,出现率高于青壮年居民,在对沿江居民发汞值的测定中,曾收集 6 名 3 岁以下未曾吃鱼的渔户儿童的头发,发汞值最高为 11.01 微克/克,最低值 0.81 微克/克,其中 5 名儿童的发汞值超过了他们母亲。这表明沿江渔村儿童已或多或少,在先天和生后受到了甲基汞污染的危害。为查明长期低剂量的甲基汞污染,对儿童神经系统功能的影响,我们以流行病学调查方式,应用

几项行为指标,先后对两所渔村小学儿童进行了初步的毒理学研究。

一、检测对象和时间

受检群 为出生、生长在渔村的肇源县 Y 小学 92 名儿童和 G 小学 123 名儿童。

对照群 选同一公社 F 小学 102 名儿童和 D 小学 122 名儿童其经济条件、生活水平特别是受教育情况与受检群儿童基本相同,只是很少吃鱼。

两群儿童的年级、年龄构成和性别比例基本一致。Y 和 F 小学是 1980 年检测的, G 和 D 小学是 1982 年检测的,将其分别作为两