

乳化液膜法迁移及分离 Pb(II) 的研究

余晓皎,姚秉华,周孝德

(西安理工大学 应用化学系 环境科学研究所,陕西 西安 710048)

[摘 要] 为了探求乳化液膜法迁移铅(Pb(II))的最佳条件,采用磷酸三丁酯-Span80-液体石蜡-煤油乳化液膜体系研究了 Pb(II)的迁移行为,探讨了膜相组成、外水相 pH、内水相酸度、乳水比、Pb(II)起始浓度对 Pb(II)迁移率的影响,确定了最佳迁移条件,并在此条件下对含 Pb(II)、Cu(II)和 Ni(II)废水进行了处理。结果表明,磷酸三丁酯-Span80-液体石蜡-煤油乳化液膜体系迁移、分离 Pb(II)的最佳条件为:体积分数 6.0 % Span80、体积分数 8.0 % TBP、体积分数 5.0 %液体石蜡、体积分数 81 %煤油,内水相 H_2SO_4 浓度为 1.0 mol/L,油内比 R_{oi} 为 1.0,乳水比 R_{ew} 为 0.2,外水相 pH 为 3.5~4.0,迁移时间为 20 min,在此条件下 Pb(II)的迁移率可达 99.6 %;含 Pb(II)、Cu(II)和 Ni(II)废水经处理后,Pb(II)、Cu(II)和 Ni(II)含量均可降至 1.0 mg/L,低于国家排放标准。

[关键词] 乳化液膜;磷酸三丁酯;Pb(II);迁移率;废水

[中图分类号] X703.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2007)10-0127-06

Studies on transport and separation of Pb(II) by the emulsion liquid membrane

YU Xiao-jiao, YAO Bing-hua, ZHOU Xiao-de

(Department of Applied Chemistry, Institute of Environmental Science, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract: In order to explore the optimum condition of transition of Pb(II), the transfer behavior of Pb(II) through the emulsion liquid membrane system of TBP-Span80-atoleine-kerosene was studied. The study analyzed the effect of Pb(II) transport rate of membrane phase component, pH values in external aqueous phase, acidness in internal aqueous phase, rew and concentration of metal ions in external aqueous phase. In the case of the optimal technological conditions, the waste water of Pb(II), Cu(II) and Ni(II) was treated. The results showed that the optimal conditions of transport and separation of Pb(II) were volume fraction 5.0 %, Span80, volume fraction 8.0 % TBP, volume fraction 5.0 % atoleine, volume fraction 81 % kerosene, H_2SO_4 concentration 1.0 mol/L in internal aqueous phase, R_{oi} 1.0, R_{ew} 0.2, pH values 3.5 - 4.0 in external aqueous phase and transfer time of 20 min through the emulsion liquid membrane system of TBP-Span80-atoleine-kerosene. On this condition, the transport rate of Pb(II) could reach 99.6 %. Treating Pb(II), Cu(II) and Ni(II) in the waste water could be reduced to 1.0 mg/L, below the demanded disposal standard.

Key words: emulsion liquid membrane; TBP; Pb(II); transport rate; waste water

铅在工农业生产中具有广泛的用途,但铅及其化合物对人体很多系统均有毒性作用^[1]。因此研究

环境系统中铅的分离及回收技术,具有重要意义。目前,含铅工业废水的处理方法主要有化学沉淀法、

[收稿日期] 2007-05-31

[基金项目] 陕西省教育厅专项基金项目(03J K154);西安理工大学创新基金项目(108210302)

[作者简介] 余晓皎(1966 -),女,河南平舆县人,副教授,在读博士,主要从事水处理技术及物质分离研究。

E-mail: yxjw @xaut.edu.cn

离子树脂交换法、活性炭或腐植酸煤吸附法等^[2-5]。这些方法虽然比较成熟,但不能单独回收金属铅,而且费用较高。乳化液膜法具有传质快、分离效率高特点,将其用于环境中铅的提取与富集,既可达到消除污染的目的,又能实现铅的回收再利用。目前,用乳化液膜法分离回收铅已有报道^[6-8],所用载体为十二烷基苯磺酰胺喹啉、双硫脲和 2-乙基磷酸单(2-乙基己基)脂,含有这些载体的乳化液膜体系对溶液中的铅具有良好分离富集作用。Biehl 等^[9]采用二苯并-18-冠-6(王冠醚)作载体的乳化液膜体系处理含铅废水,这种载体具有较高的选择性及提取率,但由于价格昂贵,很难应用于工业过程中。磷酸三丁酯是一种常用的金属萃取剂,对金属具有较好的选择性,且价格相对较低,目前以其作为载体分离铅的报道很少。本试验对铅在磷酸三丁酯-Span80-液体石蜡-煤油乳化液膜体系中的迁移行为及其影响因素进行了研究,以期探求更好的分离回收铅的乳化液膜体系,为进一步研究含铅废水的处理及液膜体系的工业化应用提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

磷酸三丁酯(TBP),分析纯,山东莱阳化工实验厂生产;Span80 和硫酸,分析纯,西安市三浦精细化工厂生产;液体石蜡,分析纯,宜兴市化学试剂三厂生产;4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚钠(PAR 钠盐),分析纯,西安化学试剂厂生产;工业煤油。

高速搅拌制乳器,自制;精密电动搅拌器,广州富城仪器厂生产;pHS-10A 数字酸度离子计,萧山市科学仪器厂生产;7230 型分光光度计,上海分析仪器厂生产。

1.2 磷酸三丁酯-Span80-液体石蜡-煤油乳化液膜体系的制备

在制乳器中加入一定量的 TBP、Span80、液体石蜡、工业煤油和一定浓度的 H_2SO_4 溶液,高速(1200 r/min)搅拌 20 min,即得油包水型乳化液膜。

1.3 Pb(II)的迁移实验

将制得的乳化液膜和外水相按 1:5 比例(体积比)混合,低速(200 r/min)搅拌 15~20 min,静置分层,取部分外水相测定 Pb(II)浓度。

1.4 Pb(II)最佳迁移条件的筛选

1.4.1 表面活性剂 Span80 浓度对 Pb(II)迁移率的影响 以 Span80 作表面活性剂,在其体积分数分别为 2.0%,3.0%,4.0%,5.0%,6.0%,7.0%,

8.0%,9.0%条件下进行 Pb(II)迁移试验,确定 Span80 的最佳用量。乳化液膜相组成为:体积分数 7.0% TBP、体积分数 5.0% 液体石蜡、体积分数 81%~85% 煤油,内水相为 1.0 mol/L H_2SO_4 。液膜条件为:油内比(R_{oi})为 1.0,乳水比(R_{ew})为 0.2,外水相 pH 为 3.8, Pb(II)的浓度为 2×10^{-4} mol/L,迁移时间为 20 min。

1.4.2 油内比(R_{oi})对 Pb(II)迁移率的影响 在 Span80 体积分数为 6.0%、煤油体积分数为 82%,乳化液膜相其余组分同 1.4.1 节, R_{oi} 分别为 0.25,0.5,0.75,0.85,1.0,1.25,1.5 和 2.0 的条件下,进行 Pb(II)迁移试验,以确定最佳 R_{oi} 值,液膜条件同 1.4.1 节。

1.4.3 载体 TBP 浓度对 Pb(II)迁移率的影响 在 R_{oi} 为 1.0,煤油体积分数为 79%~87%,乳化液膜相其余组分同 1.4.2 节,TBP 体积分数分别为 2.0%,4.0%,5.0%,6.0%,7.0%,8.0%,10.0%和 12.0%的条件下,进行 Pb(II)迁移试验,确定最佳 TBP 用量。液膜条件同 1.4.1 节。

1.4.4 内水相 H_2SO_4 浓度对 Pb(II)迁移率的影响 在 TBP 体积分数为 8.0%,乳化液膜相其余组分同 1.4.3 节,内水相 H_2SO_4 浓度分别为 0.1,0.25,0.5,0.75,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 mol/L 的条件下,进行 Pb(II)迁移试验,确定内水相 H_2SO_4 的最佳浓度。液膜条件同 1.4.1 节。

1.4.5 外水相 pH 对 Pb(II)迁移率的影响 在内水相 H_2SO_4 浓度为 1.0 mol/L,煤油体积分数为 81%,乳化液膜相其余组分同 1.4.4 节,外水相 pH 分别为 2.4,2.6,2.8,3.0,3.5,3.8,4.0,4.2 和 4.5,液膜其余条件同 1.4.1 节的条件下,进行 Pb(II)迁移试验,确定最适的 pH。

1.4.6 乳水比(R_{ew})对 Pb(II)迁移率的影响 在外水相 pH 为 3.5~4.0,乳化液膜相组分同 1.4.4 节, R_{ew} 分别为 0.1,0.125,0.14,0.17,0.2,0.25,0.3,0.4 和 0.5,液膜其余条件同 1.4.5 节的条件下,进行 Pb(II)迁移试验,根据试验结果确定最佳 R_{ew} 。

1.4.7 Pb(II)起始浓度对 Pb(II)迁移率的影响 在 R_{ew} 为 0.2,乳化液膜相组分同 1.4.4 节,Pb(II)质量浓度分别为 40,60,80,100,120,140,160,170,180 和 190 mg/L,液膜其余条件同 1.4.6 节的条件下,进行 Pb(II)迁移试验,选择最合适的 Pb(II)迁移浓度。

1.5 磷酸三丁酯-Span80-液体石蜡-煤油乳化液膜体系的实际应用

取某电镀车间含 Pb(II)、Cu(II)、Ni(II) 废水,经测定废水中 Pb(II)、Cu(II) 和 Ni(II) 含量分别为 32.7、26.3 和 11.4 mg/L。选择膜相组成为体积分数 6.0 % Span80、体积分数 8.0 % TBP、体积分数 5.0 % 液体石蜡、体积分数 81 % 煤油,内水相为 1.0 mol/L H₂SO₄, R_{oi} 为 1.0,按上述膜组分制乳。在废水 pH 为 3.8, R_{ew} 为 0.2,迁移时间为 20 min 的条件下,对废水中的 Pb(II) 进行回收。

调节上述试验水相的 pH 为 4.0~4.5。选择膜相组成为体积分数 9.0 % TBP、体积分数 7.0 % Span80、体积分数 5.0 % 液体石蜡、体积分数 80 % 煤油、内水相为 2.0 mol/L H₂SO₄, R_{oi} 为 1.0,按上述膜组分制乳。在 R_{ew} 为 0.25、迁移时间为 15 min 的条件下,对废水中的 Cu(II) 进行分离回收。最后对废水中的 Ni(II) 进行回收试验。

1.6 Pb(II) 浓度的测定

以 PAR 为显色剂用分光光度法在波长 520 nm 下测定溶液 Pb(II) 浓度。迁移率按下式计算:

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$$

式中:η 表示 Pb(II) 的迁移率;c₀ 表示外水相中 Pb(II) 的初始浓度;c_t 表示外水相中 t 时刻 Pb(II) 的浓度。

1.7 实验原理

Pb(II) 在以 TBP 为载体的乳化液膜体系中的迁移过程如图 1 所示,其传质机理为逆向迁移。

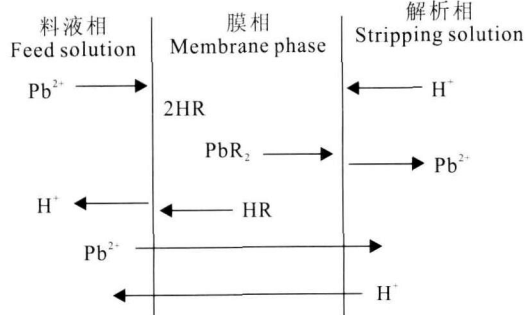
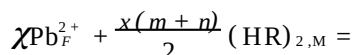


图 1 Pb(II) 在乳化液膜中的迁移过程示意图

Fig.1 Schematic description of lead by the emulsion liquid membrane

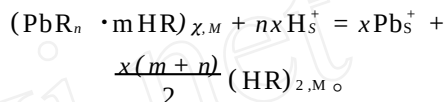
Pb(II) 的传输可分为以下几个过程。

(1) Pb(II) 扩散到料液相与膜相的界面,与载体 TBP(HR) 反应,形成载体配合物:



式中:χ 表示膜相配合物的聚合度;F 表示料液相;m 表示载体 TBP 的缔合度;M 表示膜相;n 表示 Pb(II) 的配位数。

(2) 载体配合物向膜相内扩散,并通过膜相向解析相迁移,在膜相与解析相界面,载体配合物发生如下反应:



式中:S 表示解析相。

(3) 解离出的 Pb(II) 向解析相扩散,载体再生返回,通过上述传质,料液相中的 Pb(II) 在解析相得到富集,从而达到迁移分离的目的。

2 结果与分析

2.1 表面活性剂 Span80 浓度的选择

图 2 表明,当 Span80 的体积分数为 2.0 %~5.0 % 时,随着 Span80 浓度的增加,Pb(II) 的迁移率逐渐增大;当 Span80 的体积分数为 5.0 %~7.0 % 时,Pb(II) 的迁移率保持平稳;当 Span80 浓度 > 7.0 % 时,Pb(II) 的迁移率呈降低趋势,破乳较困难。这是因为随着 Span80 浓度的增加,液膜的分散性增大,Pb(II) 的迁移率随之增大;但若 Span80 浓度过大,液膜粘度增加,分散性降低,Pb(II) 的迁移率亦无明显增加,同时膜的稳定性增加,给破乳造成困难。当 Span80 浓度 < 1.0 % 时,Pb(II) 无法实现迁移,这是因为 Span80 浓度过低,液膜粘度小,稳定性较差、易破裂,金属离子无法实现迁移。因此,本试验选择 Span80 浓度为 4.0 %~6.0 %,在此条件下 Pb(II) 的迁移率可达 95.6 %。

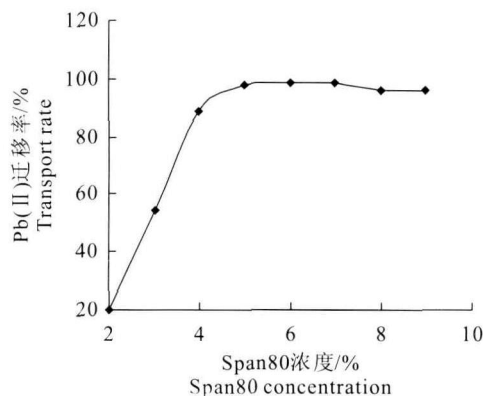


图 2 Span80 浓度对 Pb(II) 迁移率的影响

Fig.2 Effect of Span80 concentration on transport rate of Pb(II)

2.2 R_{oi} 的选择

由图 3 可以看出,当 R_{oi} 小于 1 时,随着 R_{oi} 的增加, $Pb(II)$ 的迁移率明显增大; R_{oi} 为 1.0 时, $Pb(II)$ 的迁移率达最大; R_{oi} 大于 1 时,随着 R_{oi} 增加, $Pb(II)$ 的迁移率降低。这是因为 R_{oi} 的大小直接影响液膜的稳定性和渗透率, R_{oi} 增大,液膜厚度增加,膜稳定性提高,但其渗透率降低, $Pb(II)$ 的迁移率也相应降低,且破乳较困难; R_{oi} 减小,渗透率增加,但膜稳定性降低, $Pb(II)$ 的迁移率也随之降低。本试验选择 $Pb(II)$ 迁移的最佳 R_{oi} 值为 1.0。

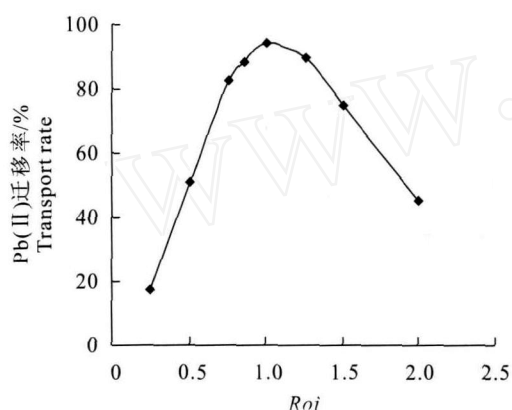


图 3 R_{oi} 对 $Pb(II)$ 迁移率的影响

Fig. 3 Effect of R_{oi} on transport rate of $Pb(II)$

2.3 载体 TBP 浓度的选择

图 4 表明,随着 TBP 浓度增加, $Pb(II)$ 的迁移

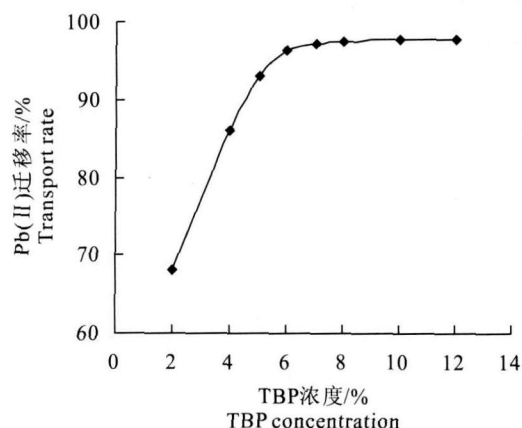


图 4 载体浓度对 $Pb(II)$ 迁移率的影响

Fig. 4 Effect of carrier concentration on transport rate of $Pb(II)$

2.5 外水相 pH 的选择

图 6 表明,随着外水相 pH 的增加, $Pb(II)$ 迁移率逐渐增大,但当 pH 超过 4.0 时,迁移率有所下降。这是因为 $Pb(II)$ 通过乳化液膜的迁移是一个逆向迁移的过程, $Pb(II)$ 进入内水相的同时,内水

率逐渐增大, TBP 浓度由 2.0 % 增加至 7.0 %, 迁移率由 68.1 % 增加到 97.2 %, 继续增加 TBP 浓度, 迁移率增加不明显。这是因为液膜萃取过程是由化学反应和扩散动力学联合控制的, 是一个动态平衡过程, 载体浓度低时, 整个过程由化学反应控制, 根据化学平衡原理, 增加反应物浓度有利于载体配合物的形成, 因此 $Pb(II)$ 的迁移率增加较快; 但当载体浓度达到一定值时, 界面浓度接近饱和, 扩散过程起决定作用, 载体浓度的增加对 $Pb(II)$ 迁移率的增加影响减小, 因此 $Pb(II)$ 迁移率增加不明显。故本实验选择的 TBP 浓度为 8.0 %, 此时 $Pb(II)$ 的迁移率可达 99.6 %。

2.4 内水相 H_2SO_4 浓度的选择

图 5 表明,随着内水相 H_2SO_4 浓度的增加, $Pb(II)$ 的迁移率迅速增加, 当 H_2SO_4 浓度为 1.0 mol/L 时, $Pb(II)$ 的迁移率达最大; 之后, 随着 H_2SO_4 浓度的继续增加, $Pb(II)$ 迁移率逐渐下降。这是因为, $Pb(II)$ 通过乳化液膜迁移的推动力是内外水相的 H^+ 浓度差, 内水相 H^+ 浓度越大, 迁移过程的推动力越大, 迁移过程越易进行, $Pb(II)$ 迁移率增加较大, 但当 H^+ 浓度增大到一定程度时, 逆向迁移过程会达到平衡, 且液膜稳定性降低, $Pb(II)$ 迁移率也逐渐下降。因此, 本试验确定 H_2SO_4 浓度为 1.0 mol/L, 此时 $Pb(II)$ 的迁移率可达 97.3 %。

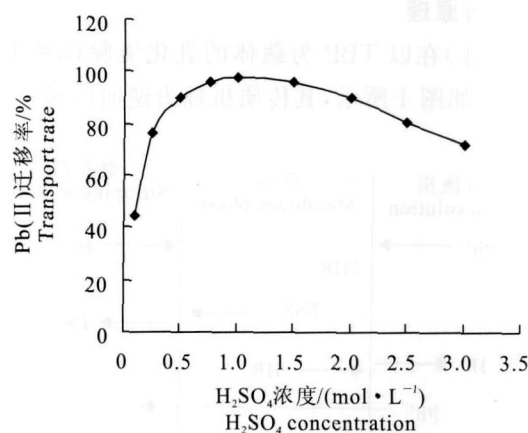


图 5 内水相 H_2SO_4 浓度对 $Pb(II)$ 迁移率的影响

Fig. 5 Effect of H_2SO_4 concentration in inside phase on transport rate of $Pb(II)$

相中的 H^+ 进入到外水相, 所以外水相 pH 越大, 逆向迁移过程越易进行, $Pb(II)$ 迁移率逐渐增大; 但当 pH 增大到一定程度时, 逆向迁移过程会达到平衡, $Pb(II)$ 迁移率不再增大。本试验还发现, 外水相 pH 大于 4.5 时, 液膜稳定性降低。因此, 本试验

选择外水相 pH 为 3.5~4.0, 此时 Pb(II) 的迁移率最高可达 99.2%。

2.6 乳水比 R_{ew} 的选择

由图 7 可以看出, R_{ew} 为 0.1~0.2 时, 随着 R_{ew} 的增加, Pb(II) 迁移率显著增大; 继续增加 R_{ew} , Pb(II) 迁移率增加较小。这是因为乳水比越大,

Pb(II) 渗透扩散过程的接触面积越大, Pb(II) 的迁移率也越大。但 R_{ew} 越大, 乳液消耗多, 处理费用增加, 所以在保障高效分离的情况下, 乳水比越低越好。因此, 本试验选择 R_{ew} 为 0.2, 此时 Pb(II) 的迁移率可达 99.4%。

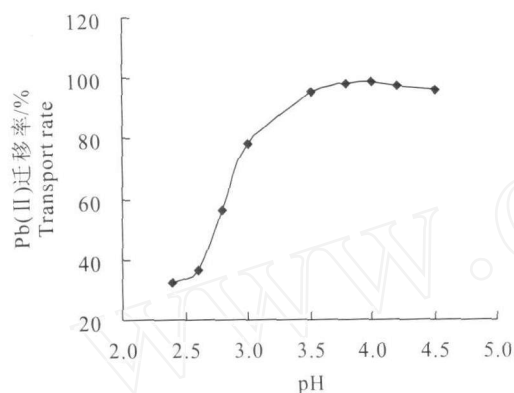


图 6 外水相 pH 对 Pb(II) 迁移率的影响

Fig. 6 Effect of pH in external aqueous phase on transport rate of Pb(II)

2.7 Pb(II) 起始浓度的选择

图 8 表明, 外水相 Pb(II) 质量浓度由 40 mg/L 增加到 160 mg/L, 其迁移率逐渐下降; 当 Pb(II) 质量浓度 > 170 mg/L 时, Pb(II) 的迁移率迅速降低。这是因为当载体浓度和乳水比一定时, 渗透扩散过程的接触面积也一定, 液膜单位时间内迁移物质的量相对不变, 所以, 随着料液相 Pb(II) 质量浓度的增加, 其迁移率有所下降。因此, 本试验选择料液相 Pb(II) 起始质量浓度应低于 160 mg/L, 此时 Pb(II) 迁移率可达到 90% 以上。

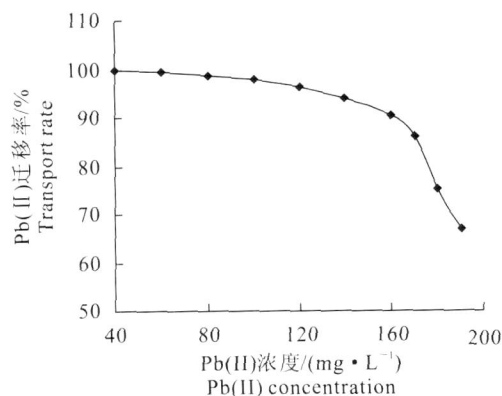


图 8 外水相 Pb(II) 起始浓度对其迁移率的影响

Fig. 8 Effect of Pb(II) concentration in external aqueous phase on transport rate of Pb(II)

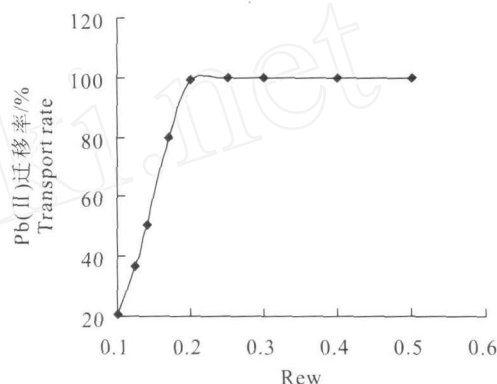


图 7 乳水比对 Pb(II) 迁移率的影响

Fig. 7 Effect of R_{ew} on transport rate of Pb(II)

2.8 对实际废水的处理结果

用本试验乳化液膜体系处理废水, 结果表明, Pb(II) 的迁移率最高可达 99.5%, Cu(II) 和 Ni(II) 不迁移。Cu(II) 回收试验结果表明, Cu(II) 的迁移率可达 99.7%, 而 Ni(II) 不迁移, 可以实现 Cu(II) 和 Ni(II) 的分离。最后对 Ni(II) 进行富集。经处理后的废水中 Pb(II)、Cu(II) 和 Ni(II) 的含量均低于 1.0 mg/L, 达到国家排放标准^[10], 可直接排放。

3 结 论

由本试验结果可知, TBP-Span80-液体石蜡-煤油乳化液膜体系对 Pb(II) 具有显著的迁移和富集作用, 表面活性剂浓度、油内比、载体浓度、内水相酸度、外水相 pH、乳水比以及外水相 Pb(II) 的起始浓度等对 Pb(II) 的迁移率均有影响。随着表面活性剂浓度、油内比、载体浓度、内水相酸度、外水相 pH、乳水比的增加以及 Pb(II) 起始浓度的降低, Pb(II) 的迁移率增大。本试验结果表明, TBP-Span80-液体石蜡-煤油乳化液膜体系迁移 Pb(II) 的最佳条件为: 膜相组成为: 体积分数 6.0% Span80、体积分数 8.0% TBP、体积分数 5.0% 液体石蜡、体积分数 81% 煤油, 内水相为 1.0 mol/L H_2SO_4 ; 液膜条件为: R_{oi} 为 1.0, R_{ew} 为 0.2, 外水相

pH 为 3.5~4.0, 迁移时间为 20 min。用此乳化液膜体系处理 Pb(II) 质量浓度低于 160 mg/L 的料液相, Pb(II) 迁移率可达 90 % 以上。

[参考文献]

- [1] 何燧源. 环境毒物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] 王士龙, 张虹, 朱孔秀, 等. 用活性污泥处理含铅废水的试验研究[J]. 材料保护, 2002, 35(4): 53-56.
- [4] 曹伟, 傅佩玉, 韩中华, 等. 天然沸石处理含铅废水的试验研究[J]. 环境导报, 1998, 2: 20-22.
- [5] 韩润平, 石杰, 鲍改玲. 酵母菌对铅离子的生物吸附研究[J]. 河南科学, 2000, 18(1): 52-55.
- [6] 梁舒萍, 陆冠棋. 用液膜分离技术处理含铅废水[J]. 化工环保, 1998, 18(4): 222-227.
- [7] 李玉春, 杨勇, 姚薇, 等. 十二烷基苯磺酰胺啉作载体的液膜法提取水中铅的研究[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(2): 55-59.
- [8] 姚淑华, 石中亮, 王传胜. 双硫腙为载体的乳化液膜中铅(II)的迁移[J]. 沈阳化工学院学报, 2004, 18(4): 244-247.
- [9] Biehl M P, Izatt R M, Lamb J D, et al. Use of a macrocyclic crown ether in an emulsion (liquid surfactant) membrane to effect rapid separation of Pb^{2+} from cation mixtures[J]. Separation Science and Technology, 1982, 17(2): 289-294.
- [10] 修玉衡. 实用废水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [11] 全变, 刘会娟, 杨凤林, 等. 二元金属体系对水中多氯有机物的催化还原脱氯特性[J]. 中国环境科学, 1998, 18(4): 333-336.
- [12] Yit-Hong T, Eric G, Bhattacharyya D. Role of Ni/Fe nanoparticle composition on the degradation of trichloroethylene from water[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 7062-7070.
- [13] 李太友, 刘琼玉, 肖菲. 零价铁体系对 2,4-二氯苯酚的催化还原脱氯试验研究[J]. 江汉大学学报: 自然科学版, 2002, 19(3): 27-30.
- [14] Yak H K, Bernd W, Wenclawiak I, et al. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by zerovalent iron in subcritical water[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(9): 1307-1310.
- [15] Abinash A, Paul G, Tratnyek. reduction of Nitro Aromatic compounds by zero-valent iron metal[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(1): 153-160.

(上接第 126 页)