

烷基膦酸为载体的液膜中 Pb(II) 的迁移

余晓皎,姚秉华,周孝德(西安理工大学应用化学系,西安 710048)

摘要:研究了在以烷基膦酸为载体的液膜中 Pb(II) 的液膜迁移行为.探讨了料液相 pH 值、温度、载体浓度、金属离子浓度对 Pb(II) 迁移率的影响.实验结果表明,Pb(II) 的迁移率随温度和载体浓度的升高而逐渐增大.当外水相 pH 值控制在 2.8 ~ 4.0、温度为 289 K ~ 303 K、载体浓度为 5.00 % ~ 7.00 % 时,Pb(II) 即可快速并完全迁移.

关键词:铅;液膜分离;烷基膦酸

中图分类号:X781 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)06-03-0111

Transfer of Pb(II) Through the Liquid Membrane with Alkylphosphonic Acid as Carrier

Yu Xiaojiao, Yao Binghua, Zhou Xiaode (Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The transfer behavior of Pb(II) through the bulk liquid membrane system of PC-88A-CHCl₃ was studied. The study include to analysis the effect of Pb(II) transport rate of the pH values in external aqueous phase, carrier concentration, temperature and external aqueous phase concentration. The results showed that the transport rate of Pb(II) markedly raised with the carrier concentration and temperature. The transfer rate can reach 100 % under the condition of pH values 2.8 ~ 4.0, carrier concentration 5.00 % ~ 7.00 % and temperature 289 K ~ 303 K.

Keywords: lead; liquid membrane separation; alkylphosphonic acid

含铅废水主要来自铅酸蓄电池生产厂以及铅蓄电池维修站、废电池回收站、电瓶车库等的生产排水.目前含铅工业废水的处理方法主要有化学沉淀法、离子树脂交换法、活性炭或腐植酸煤吸附法等^[1].用乳化液膜法处理含铅废水已有研究^[2],而利用烷基膦酸为载体,三氯甲烷作膜溶剂,用内耦合大块液膜处理含铅废水,目前尚无报道^[3].因此,本文在液膜分离研究 Cu(II) 的基础上,对 Pb(II) 在烷基膦酸膜体系中的迁移行为及影响因素进行了研究,结果较为理想.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-乙基己基膦酸 2-乙基己基单酯(PC-88A)由日本八大化学工业公司提供,经铜盐纯化,其纯度达 98 %.乙酸铅(Pb(CH₃COO)₂);4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(C₁₁H₉O₂N₃);三氯甲烷(CHCl₃);乙酸(CH₃COOH);硫酸(H₂SO₄);乙酸钠(CH₃COONa);氢氧化钠(NaOH);氯化铵

(NH₄Cl);氨水(NH₃·H₂O);以上试剂均为分析纯,所用水全部为一次蒸馏水.

液膜分离反应器(自制),磁力搅拌器(广州富城科教仪器厂),7230 型分光光度计(上海分析仪器厂),pHS-10A 型数字酸度离子计(萧山市科学仪器厂).

1.2 实验方法

反应器容量为 50 mL,内管直径为 25 mm,膜相体积为 20 mL(PC-88A 的 CHCl₃ 溶液),外水相(料液相)体积为 20 mL,内管中内水相(解析相)体积为 5 mL.金属离子与载体在界面 F 络合,通过有机膜相到达界面 S,在界面 S 络合物解离,金属离子进入内水相,而载体又返回到界面 F.为了加快物质的迁移速率,膜相使用磁力搅拌,迁移体系温度用恒温水浴控制(25 ±

基金项目:国家人事部留学回国人员基金资助项目(1999-015);陕西省教委专项基金资助项目(00JK208)

作者简介:余晓皎(1966~),女,河南平舆县人,硕士,讲师,主要从事水处理技术及物质分离研究.

收稿日期:2002-03-04;修订日期:2002-05-14

1 ℃).料液使用 HAc-NaAc 缓冲溶液调节 pH 值.实验前料液相和解析相均用 CHCl₃ 平衡.每隔一定时间取样分析.迁移平衡后内外相金属离子浓度采用分光光度法测定.迁移率的计算按常规法进行.膜相可以反复使用,使用前需用 2.00 mol/dm³ H₂SO₄、相比 1:1,振荡平衡 30 min,然后用去离子水洗涤 2~3 次.

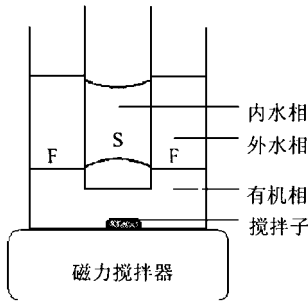


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic description of liquid membrane apparatus

2 结果分析

2.1 外水相 pH 值对 Pb(II) 迁移率的影响

选择外水相 Pb(II) 初始浓度为 4.0×10^{-4} mol/dm³,载体浓度为 5.00%,体系温度为 $T = 288$ K.改变外水相 pH 值,对 Pb(II) 的迁移影响进行了测定,其结果如图 2 所示.

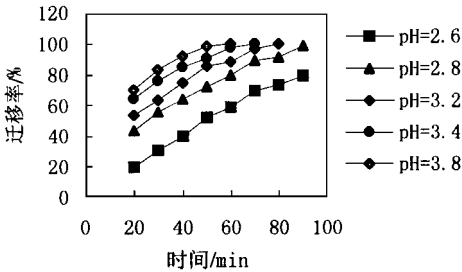


图 2 pH 值对 Pb(II) 迁移率的影响

Fig.2 Effect of pH on transport of Pb(II)

由图 2 可以看出,保持体系温度、载体浓度不变,Pb(II) 的迁移率随外水相 pH 值的升高而增大.当 pH 值高于 2.8 时,金属离子的迁移率均可达到 90% 以上.但实验发现,pH 值超过 4.5 时,液膜相出现乳化现象,迁移率降低,且有载体损失.为此,本实验选择外水相 pH 值为 2.8~4.0.

2.2 载体浓度对 Pb(II) 迁移率的影响

选择外水相 Pb(II) 初始浓度为 4.0×10^{-4} mol/dm³,pH=3.5,体系温度为 $T = 290$ K.改变载体浓度,考察了 Pb(II) 的迁移情况,实验结果如图 3 所示.

由图 3 可以看出,Pb(II) 的迁移率随载体浓度的增大呈非线性增加.只是当载体浓度从 5.00% 增加到 7.50% 时,Pb(II) 的迁移率增加幅度很小,而从 2.50% 增加到 5.00% 时,增加幅度很大,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,是一个动态平衡过程.载体浓度低时,整个过程由化学反应所控制,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,扩散过程将起决定作用,载体浓度的增加使迁移率的增加渐渐趋于平缓.

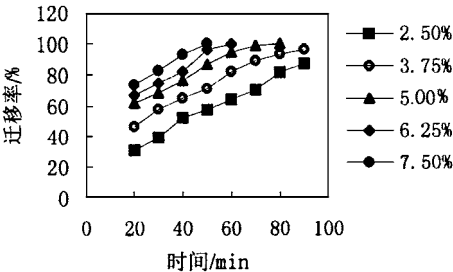


图 3 载体浓度对 Pb(II) 迁移率的影响

Fig.3 Effect of carrier concentrations on transport rate of Pb(II)

2.3 温度对 Pb(II) 的迁移率的影响

选择载体浓度为 5.00%,Pb(II) 的起始浓度为 4.00×10^{-4} mol/dm³,外水相 pH=3.5,在不同温度条件下,Pb(II) 的迁移率如图 4 所示.

由图 4 可以看出,反应温度的增加有利于 Pb(II) 的迁移.这主要是由于膜溶剂的粘度系数随温度的增加而减小,从而提高了配合分子在膜相中的传递速率;实验发现,当温度由 303 K 升高到 308 K 时,迁移率增加不明显,膜溶剂有挥发现象,因此,应控制温度在 303 K 以下.

2.4 Pb(II) 浓度对其迁移率的影响

选择载体浓度为 5.00%,外水相 pH=3.2,

体系温度为 293 K, 对不同 Pb(II) 浓度的料液相体系, 实验结果如图 5 所示. 图 5 结果显示, 随着料液相 Pb(II) 浓度的增加, 在相同时间内 Pb(II) 的迁移率减小. 这是因为当载体浓度和膜相-料液相界面一定时, 通过界面的载体分子的数量一定, 因此, 在单位时间内迁移物质的量也就相对不变. 所以, 随着料液相 Pb(II) 浓度的增加, 其迁移率有所下降.

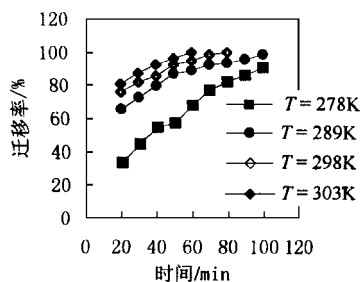


图 4 温度对 Pb(II) 迁移率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on transport rate of Pb(II)

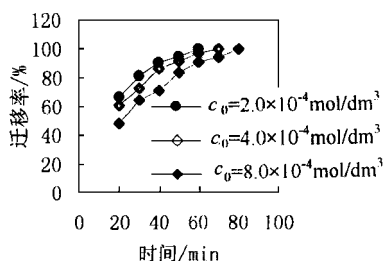


图 5 Pb(II) 浓度对其迁移率的影响

Fig. 5 Effect of Pb(II) concentration on transport of Pb(II)

2.5 解析试剂的影响

在温度为 278 K, 载体浓度为 5.00 %, 料液相浓度为 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 、pH 值为 3.8 的迁移条件下, 选择 H_2SO_4 和 HCl 溶液作解析试剂, 浓度均分别为 1.0 mol/dm^3 、 2.0 mol/dm^3 、 3.0 mol/dm^3 , 分别研究其对 Pb(II) 解析速率的影响. 实验结果表明, 在最佳迁移条件下, Pb(II) 的解析速率随解析相酸浓度的增加而增大, 而解析相用 H_2SO_4 或 HCl , 对 Pb(II) 的解析速率的影响没有明显的差别. 但实验发现, 在第 30 ~ 40 min 内, Pb(II) 的解析率随时间的增加而下降, 在第 50 min 后, Pb(II) 的解析率随时间的增加开始增大, 这主要因为在迁移的初期,

Pb(II) 由料液相向膜相迁移的速率很大, 致使膜相中 Pb(II) 在短时间内浓度较高, 因此, 解析率降低; 在迁移的后期, 由于 Pb(II) 由料液相向膜相迁移过程基本完成, 解析率逐渐增大. 90 min 时, 解析率均可达到 80 % 以上.

2.6 滞留现象

选择 Pb(II) 初始浓度为 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, pH = 3.7, 载体浓度为 5.00 %, 温度为 298 K, 实验结果如图 6 所示. 当 $t = 30 \text{ min}$ 时, 内外相 Pb(II) 浓度之和达到最低点, 而膜相中 Pb(II) 浓度达到最大值. 当 $t = 60 \text{ min}$ 时, 料液相的 Pb(II) 浓度接近于 0, 膜相中仍滞留有一定浓度的 Pb(II).

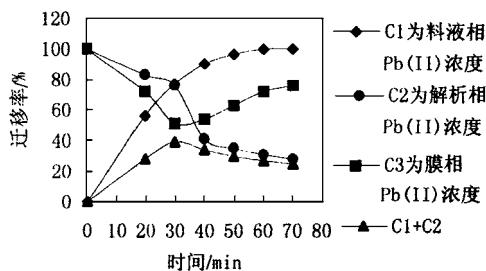


图 6 Pb(II) 通过液膜迁移过程

Fig. 6 Transport process of Pb(II) through bulk liquid membrane

3 结论

Pb(II) 的内耦合迁移实验表明, PC-88A 的三氯甲烷液膜体系对 Pb(II) 有显著的迁移、富集作用, 在最佳迁移条件下, Pb(II) 的最大迁移率可达 100 %. 载体浓度、温度、料液相 pH 值及 Pb(II) 浓度均会影响 Pb(II) 的迁移率. 增加载体浓度或升高温度, 迁移速率明显提高, 外水相 pH 值控制在 2.8 ~ 4.0 范围内, 载体浓度为 5.00 % ~ 7.00 %, 温度为 289 K ~ 303 K 时, Pb(II) 就可获得较高迁移率.

参考文献:

- 孟祥和, 胡过飞. 重金属废水处理. 北京: 化学工业出版社, 2000. 133 ~ 138.
- 梁舒萍, 陆冠棋. 液膜法处理含铅工业废水. 化工环保, 1998, 18(4): 222 ~ 227.
- 顾忠茂. 液膜分离过程研究的新进展. 膜科学与技术, 1999, 19(6): 10 ~ 15.