

研究报告

用液膜技术提取铬、汞

严 忠 丁瑄才 刘福彦*

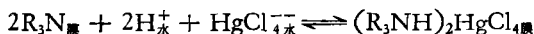
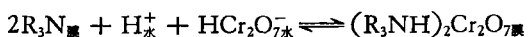
(东北师范大学化学系)

一、概 述

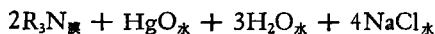
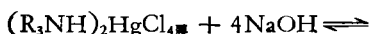
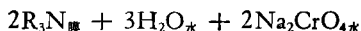
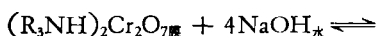
自从液膜发明以来,人们对液膜进行了许多研究^[1,2]。目前只有表面活性剂液膜才适合工业上的使用。这种液膜是一种特殊的复相乳状液体系。这种乳状液的大小一般控制在1—2毫米;而它内部的微滴直径约1 μ 。我们把微滴内的水溶液叫内相,把乳状液外部的的水溶液叫外相,液膜便是位于内相与外相之间的一个油相。

提取金属离子的液膜通常需要加入流动载体^[3,4],这样不仅可以增加物质在膜中迁移速度,而且还可以使膜具有选择性。在我们研究的铬、汞体系中,使用胺作流动载体,胺

迁移铬、汞的机理简述于图1,图1中两根垂直线表示液膜,两垂线之间是膜相;左侧是外相(又叫连续水相);右侧是内相,载体迁移离子的过程,首先膜相内的胺与外相中的铬、汞反应,形成络合物,在膜相与外相的界面上完成这个络合反应:



由于这些络合物易溶于膜相中,它们从膜内高浓度的左侧向低浓度的右侧扩散迁移;当络合物迁移到膜相与内相的界面上时,这些络合物便与 NaOH 发生解脱反应:



反应生成的游离胺,从膜中高浓度的右侧向左侧扩散回去,这样载体在膜内往返如梭,就可以把铬、汞等金属离子不断地从膜左边的外相迁移到膜右边的内相中。由于这些膜很薄,而且具有很大的比表面,所以这种扩散迁移的速度是非常快的。在几分钟内,可以把外相中绝大部分金属离子提取到内相的溶液中去。

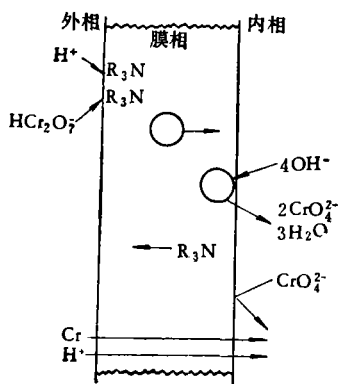


图1 分离铬、汞的机理

- 1——二个胺与铬或汞阴离子反应生成络合物;
- 2——络合物扩散过膜;
- 3——络合物与碱反应,释放铬、汞;
- 4——游离胺返回扩散;
- 5——内相中非络合的铬、汞不溶于油相中;
- 6——结果铬、汞被 H^+ 流迁移。

二、实 验 操 作

制造 W/O 乳状液的步骤是把一定浓度

* 阎叔荣、赵小明参加实验工作。

的电解质溶液(碱或酸)滴加到被搅拌的油相溶液中,滴加速度约 10 毫升/分,在转速 1000—3000 转/分下搅拌 20—30 分钟,便得到了油包水的乳状液。油相的组成是 4% 胺(TNA 或 TOA), 2% Span-80 以及一种中性油。其中胺是流动载体, Span-80 是一种山梨醇单油酸酯,它是使膜稳定的表面活性剂,其他是膜的溶剂和添加剂,比重是 0.847 克/立方厘米。

用液体膜从废水中提取铬、汞的操作是把上述制得的乳状液加到被搅拌的废水溶液中,搅拌速度为 200—300 转/分,实验在恒温 20℃ 下进行。用 F-732 型测汞仪分析汞的含量,用 72-型分光光度计测量铬的浓度。

在膜的稳定性试验中,先按上述步骤制造内含 Na^+ 离子 W/O 的乳状液,然后把乳状液悬浮在外相水溶液中,搅拌速度约 200 转/分,在恒温 20℃ 下操作,每经过 5 分钟进行水样分析。因为 Na^+ 离子在膜中的溶解度可以忽略不计,所以外相溶液中钠离子浓度的增加便是膜破裂引起的。膜的稳定程度以膜破裂的百分比表示,膜破裂的% = 外相水溶液中钠的含量/体系中总钠量。用改进了的 HG-1 型火焰光度计测量钠的含量。

三、结果和讨论

1. 液膜提取铬

提取铬的试验结果见图 2。图 2 表示膜相中载体浓度变化对提取铬的影响。曲线 1 表示膜相中没有载体存在的情形。曲线 2、3、4 及 5 分别表示膜相中含 1%、2%、3% 和 4% 的 TOA。曲线 1 表明,当膜相中没有载体存在时,只有很少量的铬透过液膜。其他曲线表明,当往膜相中加入流动载体时,铬的迁移发生了十分显著的变化,并且铬的迁移量随载体浓度升高而增加。由曲线 5 可以看出,当膜中含 4% TOA 时,10 分钟后外相原料中铬的浓度从 19ppm 降至 0.24ppm,提取率达到 98.7%,这些实验结果说明了只有往

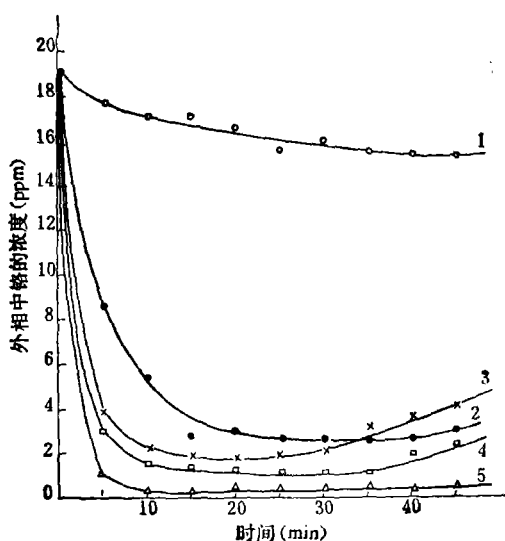


图 2 液膜提取铬

曲线 1——膜相没有胺, 曲线 2—5——分别含 1%、2%、3% 和 4% TOA; 膜相还有 2% Span-80, 中性油作溶剂; 内相 1% NaOH; 外相, 原料含铬 20 ppm, pH = 2, 搅拌速度 200 rpm; t = 20℃。

膜相中加入适量的流动载体胺, 提取铬才有工业价值。

其次, 原料中溶液的 pH 值对液膜提取铬有相当大的影响。实验结果见图 3。在膜内相包碱的情况下, 当外相原料中溶液的 pH < 3 时, 液膜能迅速有效地提取铬; 当原料溶液的 pH ≥ 5 时, 虽然有载体存在, 也只

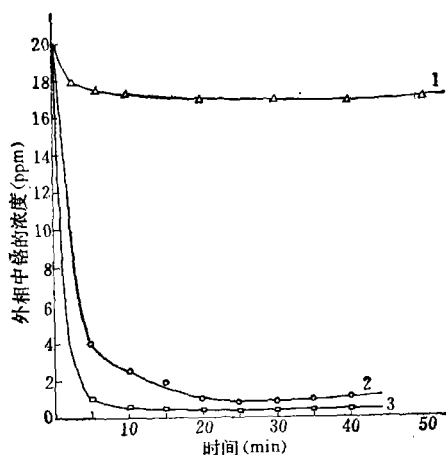


图 3 原料溶液中 pH 值对液膜提取铬的影响

曲线 1——pH = 5, 曲线 2——pH = 3, 曲线 3——pH = 1.5。其他条件与图 2 曲线 5 相同。

有痕迹量的铬被迁移。由此可见,为了把铬从外相溶液中很好地迁移到膜内相中去,必须控制内外相溶液的 pH 值范围。这个结果是与 Norman N. Li 得到的结论是一致的^[4]。

图 4 表示了从不同铬浓度的废水中除去铬的情形。实验结果表明,制备的液膜在原料铬浓度范围较宽时都可以得到较好的效果。

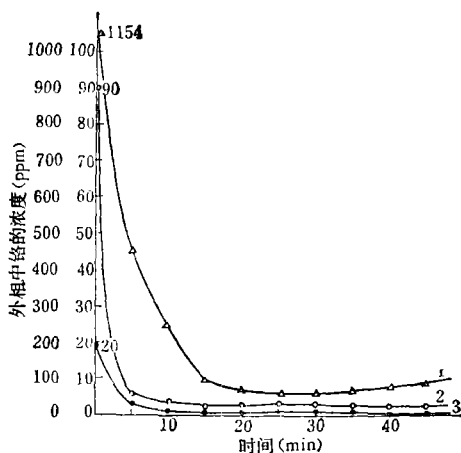


图 4 从不同原料中提取铬

曲线 1——1000ppm, 曲线 2——100ppm, 曲线 3——20ppm, 其他实验条件与图 2 曲线 5 相同。

改变膜内相的 NaOH 浓度,在实验开始期间对提取铬没有明显的影响。但是在实验的后期,内相含较浓的碱时,内相得到浓度较高的浓缩铬,表 1 列出其他条件相同,不同碱浓度得到的浓缩铬的结果。

表 1 不同碱浓度浓缩铬的结果

膜内碱的浓度 (NaOH)	1%	3%	5%
内相浓缩铬的浓度 (ppm)	8400	10200	16500

2. 液膜的再生

先将含 1% NaOH W/O 乳状液分散在 20ppm 含铬废水中,经过提取铬后静置分离。将提取铬的 W/O 乳状液置于高压电场中破膜,破膜后,将上层的油相作为膜材料加入乳化器中,按前述的相同条件重新制膜。经过 5

次再生后的液膜提取铬的结果见图 5。为了便于比较,把新鲜制造的液膜提取铬的结果也划在同一图上(虚线)。经过 5 次再生后的液膜,从废水中提取铬仍然得到与新制备液膜提取铬的近似结果。

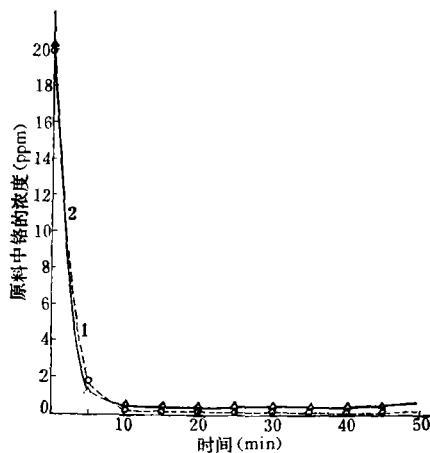


图 5 液膜再生

曲线 1——新鲜制造的液膜提铬情形;
曲线 2——经五次再生后液膜提铬情形,
实验条件: 同图 2 曲线 5。

3. 液膜提取汞

用液膜从废水中提取汞的效果也很好。提取汞的情况和提取铬有点不同。是用 4% TNA, 2% Span-80 以及中性油做溶剂, 内相含碱, 外相是 100ppm 或 1000ppm 的汞溶液, 还含有其他中性电解质, 溶液的 pH = 2。实验结果见图 6。由图 6 可见, 液膜提取汞的速度是十分迅速的。五分钟可以从外相溶液中提取汞 90% 以上, 十五分钟可达 98%。

对于外相溶液中含汞量较高的实验, 也得到一致的结果。例如外相中含汞 1000ppm, 五分钟后可降至 20ppm, 提取率也达 98%。

4. 膜的稳定性试验

为了使液膜在实际中应用, 必须研究制造具有一定稳定性的液膜。实验发现影响膜稳定性的因素较多。诸如膜内电解质溶液浓度、膜内流动载体的浓度、实验经过的时间、表面活性剂的种类及浓度、溶液的 pH 值以及温度等对膜的稳定性都有不同程度的影响。

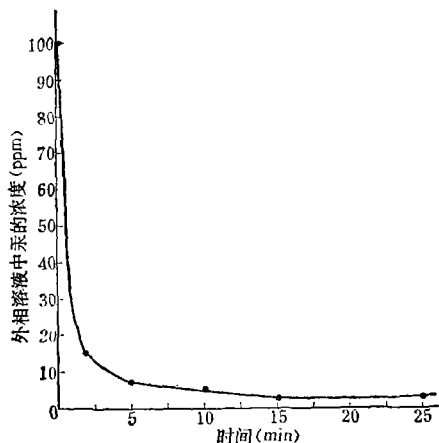


图6 液膜提取汞

例如膜内包的碱浓度对膜稳定性有显著影响,结果见图7。可见随膜内 NaOH 浓度的升高,膜破裂的百分比增大,膜稳定性随之下降。十分钟时内相含 0.1% NaOH 的膜,破裂率只有 6%,但是对膜内相含 0.4% NaOH 者,膜的破裂率达 50%。膜内改用其他电解质如 NaCl、H₂SO₄、HCl 等对膜的稳定性也产生了影响。但是中性盐对膜破坏程度较用同浓度的碱小一些。电解质对膜稳定性的影响可能是它们与表面活性剂作用的结果。

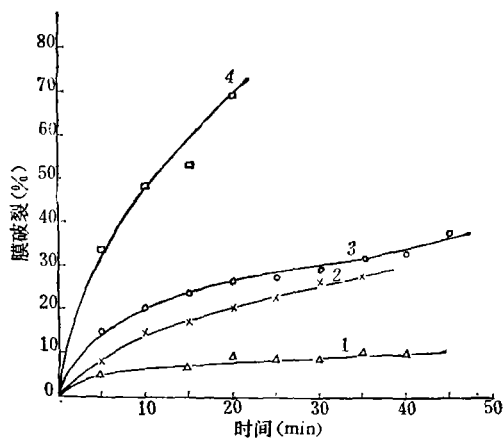


图7 膜内碱的浓度对膜稳定性的影响

曲线 1—0.1%NaOH; 曲线 2—0.2%NaOH;
曲线 3—0.3%NaOH; 曲线 4—0.4%NaOH。

前面已经说过,液膜提取铬、汞需要加入高分子量的胺作载体。但是这里发现,加入

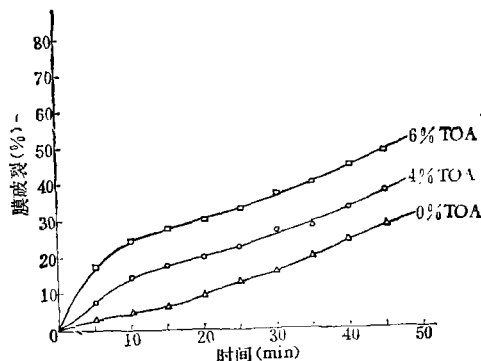


图8 载体 TOA 浓度对膜稳定性影响

胺后影响了膜的稳定性。图8说明了加入 TOA,当浓度升高时,膜破裂百分比增大,膜的稳定性随着降低。用其他的载体如三壬胺做试验,也得到了类似的结果。Span-80 和分子量大的胺盐同样是表面活性剂,但是加入 Span-80 对膜起稳定作用;而加入胺却起了破坏作用。这是由于两种表面活性剂具有不同性质的缘故。Span-80 的 HLB 值是 4.3,适于 W/O 型乳化作用;而胺盐具有较高的 HLB 值,是 O/W 型的表面活性剂,从实验也观察到这种情况。以上结果同文献[6]的结果类似。根据试验说明,从水溶液中提取汞、铬等重金属离子必须往膜相加入流动载体,在实验范围内提高载体浓度,提取率增大,但是在加入胺时应注意适量,否则会引起膜破裂增加,造成提取率下降。

四、小 结

1. 液膜从低浓度水溶液中提取铬、汞的试验,结果表明,这里制造的液膜能够迅速而有效地从稀溶液中提取铬、汞。提取率可达 98% 以上。

2. 为了更好地提取铬,必须往膜相中加入适量的流动载体,控制原料溶液的 pH 值,控制膜的厚度,在我们实验条件下可将工业含铬废水从几十至几百 ppm 的范围内降低至废水排放的标准。

3. 为了提高膜内含铬浓度,除了加强膜

的稳定性外,还要提高膜内 NaOH 浓度。现在我们可以使膜内所能浓缩的铬离子含量达到 16500ppm,相当于铬酸 37.5 克/升。这可以考虑作低铬镀铬及镀锌后的铬酸钝化使用。

4. 膜相连续实验表明,制备的液膜可以再生并重复使用。

5. 通过膜的稳定性试验,使我们了解到,增加膜内电解质溶液浓度,增加膜相胺的浓度,降低溶液的 pH 值以及升高温度等能导致膜稳定性的降低。因此要适当控制上述因素,以取得适当稳定性的液膜。

液膜稳定性的研究,加深了对液膜体系物理化学方面的了解和认识,从而有助于我们对某一液膜体系应如何选择合适的操作条

件。通过液膜提取铬的试验,说明此项研究具有实际的工业使用价值。这可能导致含铬废水及废药的封闭循环使用,为重金属离子所污染的废水治理工作提出了又一条新路。

参 考 文 献

- [1] 丁瑄才、严忠,液膜原理及其应用,吉林师大学报(自然科学版),1,104(1979).
- [2] 张瑞华,液膜分离技术,石油化工,1,50(1980).
- [3] Hochhauser, A. M., and E. L. Cussler, AICHE Symposium Series, 71, 152(1975).
- [4] Kidagawa, T., Nishikawa, Y. et al., Environ. Sci. Technol., 11 (6), 602 (1977).
- [5] Norman, N. Li., J. Membrane Sci., 3, 265 (1978).
- [6] Matsumoto, S., Kita, Y. and Yonezawa, D., Journal of Colloid and Interface Science, 59 (2), 353 (1976).

裂变径迹分析法测定水中微量铀*

翟鹏济 康铁笙 张志尧

(中国科学院高能物理研究所)

一、引 言

固体径迹探测器是本世纪六十年代发展起来的一种核探测器。当带电粒子经过绝缘固体(如塑料、玻璃以及云母等矿物)时,在其轨迹附近造成辐射损伤。用适当化学试剂处理,辐射损伤处能形成可用普通光学显微镜进行观测的蚀刻径迹。目前已在很多科学技术领域中广为应用^[1]。云母、石英、玻璃和塑料等多种固体径迹探测器能记录裂变径迹^[2]。因此,这些材料广泛用于研究与裂变有关的问题^[3-10]。

自 Price 和 Walker 提出利用这类探测器经中子照射,通过裂变径迹测定微量铀含量的方法^[11]以来,裂变径迹分析法在地质^[12,13]和环境^[14,15]等样品分析中已有应用。

聚碳酸酯塑料固体径迹探测器裂变本底径迹很少,方法简便、易于处理、灵敏度高,可用于测定 ppb 水平的含铀量。本工作是用辽宁朝阳塑料厂生产的聚碳酸酯薄膜作探测器,通过 $^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f})$ 反应测定若干种环境水样中的微量铀含量。

二、实 验 部 分

1. 方法原理

将准确体积的天然铀标准溶液和水样同时在相同的条件下,用热中子以相等的积分通量进行照射,通过比较探测器上记录的 $^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f})$ 反应所产生的诱发裂变径迹数,即可算出样品中的含铀量。公式如下:

* 本文为 1979 年 9 月在成都召开的首届核化学与放射化学论文报告会上的报告。