以亚砜为载体液膜法处理含 Cr(VI) 水溶液

丁 梅 陈超球 冯才旺
(中国科学院生态环境研究中心) (中南工业大学化学系)

用液膜技术处理含 Cr(VI) 水溶液已有报道[1,2]，所用载体多为三辛胺、三月桂胺. 张仲甫等[3]进行了以中性磷型萃取剂 (TBP) 作流动载体，液膜法提取 Cr(VI) 的工艺研究. 众所周知，在液膜体系中选择一个好的载体是很关键的，它决定着对金属离子的选择性和传递速率，从实际应用考虑还要求它的成本低、性能稳定、操作方便等. 将亚砜作为液膜法中的流动载体还未见文献报道. 亚砜是一种含硫、氧基团的萃取剂. Mikhalov 等人[4]以二烷基亚砜 (R_2SO) 与 TBP 比较表明：凡是 TBP 能萃取的金属元素，R_2SO 都能萃取，并且萃取率高. 尤其是石油亚砜容易得到，价格便宜，具有工业应用前景，也为综合利用高硫石油提供了一条途径.

本文是以 DOSO 及 PSO 为载体，用液膜法处理 Cr(VI) 水溶液. 找出了水溶液中提取 Cr(VI) 的实验室间歇实验的较好工艺条件，提取率高达 99%，并提出了亚砜迁移 Cr(VI) 的液膜机理.

一、实 验 部 分

1. 主要试剂

span-80 (山梨醇单油酸酯)；上-205 (双十二酰亚胺)；兰-113A (单丁二酰亚胺)；DOSO (二正辛基亚砜)；PSO (石油亚砜)；1，2-二氯乙烷、氢氧化钠、重铬酸钾均为分析纯试剂.

2. 仪器及实验方法

制乳器为 500ml 附有下口的塑料瓶，搅拌采用二叶轮式的有机玻璃搅拌浆；制乳是将表面活性剂和 DOSO 按一定重量比溶于煤油和 1，2-二氯乙烷的混合液中，制成油膜溶液. 将油相溶液在制乳器中高速搅拌，并滴加一定体积和浓度的内相液，20min 后制成了油包水型 (W/O) 乳状液. 在恒温的有机玻璃容器中进行提取实验，首先是加入 250ml 外相液，温度恒定 (25.0 ± 0.2℃) 后，缓慢地加入新制成的乳状液，继续恒温，慢速搅拌 (300—400r/min)，每隔一定时间，取水相分析其中 Cr(VI) 浓度. 破乳在具恒温的有机玻璃破乳器中进行. 高压静电发生器由自己组装，输入电压 (交流) 220V，输出电压 (直流) 18kV，输出电流小于 30mA. 红外光谱用 P-E399B (400—4000cm^{-1}) 和 Perkin Elmer-621 (200—4000cm^{-1}) 光谱仪，KBr 压片. Cr(VI) 分析是采用原子吸收分光光度法.

二、结果与讨论

1. 表面活性剂选择

表面活性剂是影响乳状液稳定性的主要因素之一. 我们试验了 span-80、上-205、兰-113A 三种表面活性剂. 实验结果表明：span-80 对铬 (VI) 的提取效果不好，10 min 就开始明显破膜，这是因为 span-80 是酯类表面活性剂，在内相 0.5mol NaOH 的强碱作用下易水解而受破坏；兰-113A 对 Cr(VI) 的提取效果比上-205 好. 本文选取兰-113A 作为表面活性剂.

2. 表面活性剂用量对Cr(VI)提取的影响

实验结果绘于图 1。从图 1 看出：随着表面活性剂兰-113A 用量增加，提取效果逐渐提高。因为表面活性剂浓度增加，使液膜更稳定，提高了对 Cr(VI) 的提取效率。但表面活性剂用量过多，会给破乳带来困难，同时为节省试剂，选取兰-113A 的适宜用量为 4.5%。

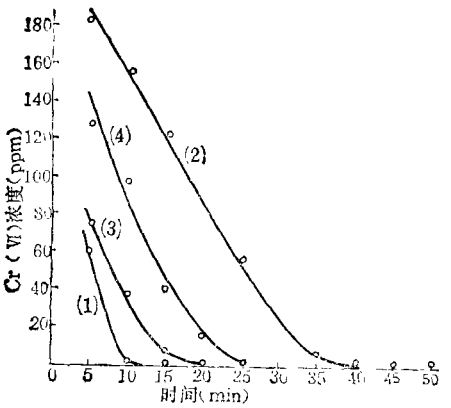

图 1　兰-113A 用量对 Cr(VI) 提取的影响
(1) 12.1%　(2) 2.4%　(3) 9.1%　(4) 4.5%

3. DOSO 用量对 Cr(VI) 提取的影响

实验结果绘于图 2。从图 2 可见：随着 DOSO 含量增加，Cr(VI) 的迁移速度越来越快。因为迁移速度与 $DOSOH^+ \cdot HCr_2O_7^-$ 形成的浓度成正比，DOSO 浓度增大必将使 $DOSOH^+ \cdot HCr_2O_7^-$ 的浓度增加（见后式(1)），所以 Cr(VI) 的迁移就快。但 DOSO 含量高于 8.5% 难于溶解在油相中。我们选择 DOSO 含量为 3%。

4. 内相 NaOH 浓度对 Cr(VI) 提取的影响

我们分别在 NaOH 浓度为 0.4mol、0.5 mol、1.0 mol、1.5 mol 条件下进行了实验。结果表明：内相 NaOH 浓度大，提取效果好，但 NaOH 浓度高到一定程度 (0.5mol) 后，对 Cr(VI) 的迁移影响就不太显著了。我们选择内相液的 NaOH 浓度为 0.5mol。

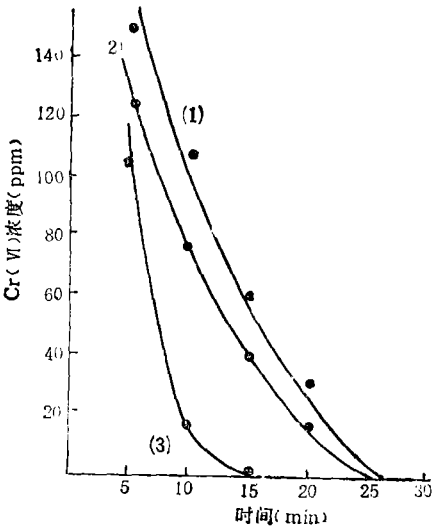

图 2　DOSO 用量对 Cr(VI) 提取的影响
(1) 2%　(2) 3%　(3) 5%

5. 油、内比 (R_{oi}) 对 Cr(VI) 提取的影响

我们分别进行了 R_{oi} 为 30:15、30:25、30:35 时对提取 Cr(VI) 的影响实验。结果表明：内相体积过大或过小均较难制成稳定的乳状液。实验采用 R_{oi} = 30:25。

6. 外水相酸度对 Cr(VI) 迁移的影响

实验结果绘于图 3。实验结果与 (1) 式 (见后) 的平衡一致，增加 H^+ 浓度，平衡向右移动，加快 Cr(VI) 的迁移。我们选择外水相酸度为 pH1.25。

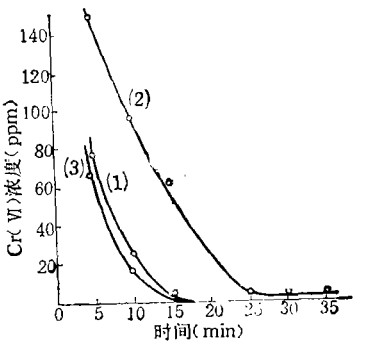

图 3　外水相酸度对 Cr(VI) 提取的影响
(1) 1.25(pH)　(2) 1.52(pH)　(3) 1.01(pH)

7. 温度对 Cr(VI) 提取的影响

我们分别在 t 为 15.0、20.5、25.0、30.0、35.0、40.0(℃) 下进行了提取 Cr(VI) 实验. 结果表明: 温度直接影响着表面活性剂粘度,因此对膜的稳定性有一定影响;另一方面温度还可以改变 Cr(VI) 的迁移速度. 低温时主要影响着 Cr(VI) 的迁移, 而高温时主要是影响膜的稳定性. 实验得出适宜的温度范围是 20.0℃—30.0℃.

8. 以 PSO 为载体提取 Cr(VI) 的实验

我们的目的之一在于要开发石油亚砜的用途. 但因石油亚砜是混合物, 不便于理论研究, 因此上述实验均是采用 DOSO. 将以上选择好的条件用于石油亚砜, 结果列于表 1. 正如我们所预料,石油亚砜是一个很好的用于液膜法提取 Cr(VI) 的载体.

表 1 石油亚砜用量对 Cr(VI) 提取的影响

石油亚砜体积 (ml)	0.5	1.0	2.0	2.5
提取 20min 后残留 Cr(VI) 浓度 (ppm)	1.0	0.5	1.0	1.6

9. 静电破乳实验

所用电极为内盛有饱和 KCl 螺旋管式玻璃绝缘电极作正极, 赤裸的金属铜棒为负极[5]. 表 2 列出了静电破乳实验的部分数据.

表 2 静电破乳实验

循环次数	萃余液中 Cr(VI) 浓度 (ppm)	提取率%	回收率%
0	0.9	100	98
1	0.9	100	98
2	1.2	99	95
3	0.8	100	93
4	1.4	99	93
5	1.8	99	92
6	5.7	97	84
7	7.0	97	75

从表 2 的结果看出: 随着循环次数增加,提取率和回收率均逐渐降低.

三、DOSO 迁移 Cr(VI) 的液膜机理

要研究 Cr(VI) 在 DOSO 液膜中迁移机理, 首先要弄清楚 Cr(VI) 在内外相中的存在状态.

1. 内外相中 Cr(VI) 的存在状态

本研究中内相是采用 0.5mol NaOH 溶液,外相是 pH 为 1.25 的重铬酸钾溶液. 我们根据计算结果, 绘制了不同 pH 下溶液中 Cr(VI) 的平衡分布图. 由此可知: 在外水相中主要存在的是 $HCr_2O_7^-$, 而在内相中主要存在的是 CrO_4^{2-}.

2. DOSO 迁移 Cr(VI) 机理

为了搞清载体亚砜与 Cr(VI) 的反应物是配位化合物还是以离子对形式存在, 我们对自由的 DOSO 及 DOSO 与 Cr(VI) 发生萃取后萃合物的红外光谱图(见图 4、图 5)进行了解析. 图 5 除有水峰 (样品未完全干燥) 其余与图 4 完全一致. 可见 DOSO 与 Cr(VI) 不可能是发生配位反应,否则无论是 Cr(VI) 与 S 或 O 配位,必将影响 S=O 键的键能, 换句话说必将使 S=O 的特征吸收峰 $1023cm^{-1}$ 发生移动,而只有当以离子对形式结合时红外光谱才可能不受影响.

综合上述结果, 我们认为液膜法提取 Cr(VI) 的机理如下:

络合反应:

$$DOSO + H^+ + HCr_2O_7^- \rightleftharpoons$$

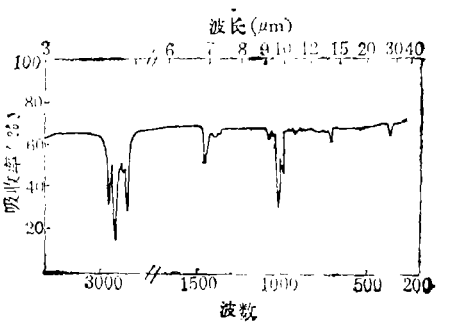

图 4 DOSO 的红外光谱

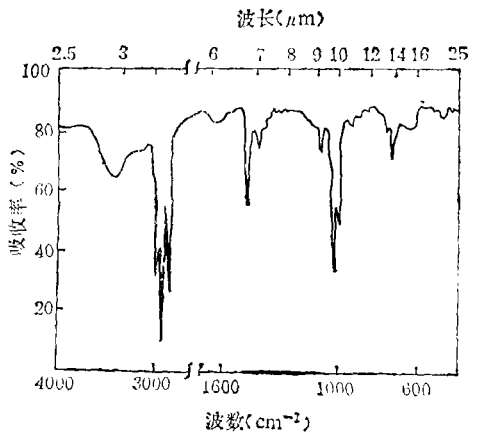

图 5　DOSO 与 Cr(VI) 萃合物的红外光谱

$$DOSOH^+ \cdot HCr_2O_7^- \qquad (1)$$

解脱反应:

$$DOSOH^+ \cdot HCr_2O_7^- + 4NaOH \rightleftharpoons DOSO + 2Na_2CrO_4 + 3H_2O \qquad (2)$$

四、结　论

1. 以 DOSO 及 PSO 为载体,液膜法提取 Cr(VI) 的实验室间歇实验较好条件为:油相 (磺化煤油 30.0ml; 3% DOSO(1, 2-二氯乙烷) 3.0ml; 兰-113A 4.5%); 内相 (0.5 mol NaOH 25.0 ml); 外相 (pH 1.25, NaCl 0.6%,含 Cr(VI) 200ppm 的重铬酸钾 H_2SO_4 水溶液 250.0ml); 温度(25.0±0.2℃)。该实验操作方便,设备简单,提取效果好, 10 min 后提取率一般都在 99%。

2. 提出了亚砜迁移 Cr(VI) 的液膜机理为

络合:

$$DOSO + H^+ + HCr_2O_7^- \rightleftharpoons DOSOH^+ \cdot HCr_2O_7^-$$

解吸:

$$DOSOH^+ \cdot HCr_2O_7^- + 4NaOH \rightleftharpoons DOSO + 2Na_2CrO_4 + 3H_2O$$

3. 液膜经高压静电破乳后, 有机相可重复使用数次,但随着循环次数的增加,提取率逐渐降低。

4. 亚砜类萃取剂(含石油亚砜)作为流动载体液膜法提取 Cr(VI) 再经试验可望用于处理含低浓度的 Cr(VI) 废水。

参 考 文 献

[1] Strjelbicki, J. et al., *J. Inorg. Chem.*, **40**(7), 1415(1978).
[2] Cussler, E. L. et al., *Separation and Purification Methods*, **3**(2), 399(1974).
[3] 张仲甫, 张瑞华等, 膜分离科学与技术, **2**(1), 25 (1982).
[4] Mikhalov, V. A., *Solvent Extraction Proceedings of the ISEC*, **71**(2), 1112(1971).
[5] Li, N. N., *Sep. Sci. Technol.* **20** (283), 115 (1985).

(上接第 61 页)

中以汞的毒性为最强. 各种金属受试物都有剂量与反应关系.

根据汞、镉、铅、砷的抑菌浓度与抑菌圈大小所作出的回归方程, 可为进一步研究提供依据. 若考虑用 *E. coli* 为指示菌监测废水毒性, 则主要适应于监测富含金属类的废水.

致谢: 本研究承蒙本校微生物学教研室钟性吾副教授的大力支持,特表感谢.

参 考 文 献

[1] Milner, C. R. and Goulder, R., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **37**, 714(1986).
[2] Slabbert, J. L., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **37**, 565(1986).
[3] Liu D. and Kwasniewska, K., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **27**, 289 (1981).
[4] Thompson, G. A., and Watting, R. J., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **33**, 114 (1984).
[5] Thompson, G. A., and Watting, R. J., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **34**, 75(1985).
[6] 华甲耀, 环境科学, **4**(3), 71 (1983).

water came from the products of HNO_3 or CH_3OH. Using the biological reactor filled with fibre, 5000 mg/L urea in the influent was hydrolyzed by 93% in 3 hours, meanwhile 280 mg/L NO_3^--N was reduced to 120 mg/L. (See pp. 48—51)

Treatment of Cr(VI) Aqueous Solution by Liquid Membrane with Sulfoxides as Carriers

Ding Mei et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

Extraction of Cr (VI) by liquid membrane has been studied. DOSO and PSO were used as carriers. The related factors i.e. type and amount of the sulfactants, quantity of carriers, concentration of NaOH, volume ratio of oil phase and that of internal phase, acidity of external aqueous phase and temperature were studied in bench-scale experiment. The optimization of technological operative factors were obtained in intermittent experiments. Based on this research, the authors considered the graph of state distribution of $Cr_2O_7^{2-}$ and CrO_4^{2-} in aqueous solution under various pH values and infrared spectra of free DOSO and the extrated species of Cr(VI), the Cr(VI) extraction mechanism by liquid membrane with DOSO is proposed as follows:

Complexing: $DOSO + H^+ + HCr_2O_7^- \rightleftharpoons DOSOH^+ \cdot HCr_2O_7^-$ Freeing: $DOSOH^+ \cdot HCr_2O_7^- + 4NaOH \rightleftharpoons DOSO + 2Na_2CrO_4 + 3H_2O$ (See pp. 52—55)

Analysis of Anisokinetic Sampling Errors for PM10 (Particulate Matter $\phi<10\mu m$)

Zhou Yao (The Chinese Academy of Prevention Medicine, Beijing)

Isokinetic sampling is called the in-stack sampling which is different from ambient air sampling. The PM10 in-stack sampling is rather difficult as a fixed flow is used in PM10 sampling. In this article, two methods, varied from the nozzle size and EGR(Exhaust Gas Recirculation) method, have been introduced. Anisokinetic sampling errors and their limits which are caused by the former one have been emphasized. Meanwhile, some other factors which cause errors such as numbers of sampling point and angles of sampling nozzle are briefly illustrated. (See pp. 56—58)

Toxicity of Seven Environmental Toxicants to the Bacteria *E. coli* as an Indicator

Dai Jisen et al. (Hunan University of Medicine, Changsha)

Agar plate method has been used to observe toxicity of Hg, Cd, Pb, As, Cr, phenol and cyanide toward the indicating bacteria *E. coli*. The result is that sensitivity of *E. coli* to the seven chemicals is Hg>Cd>Pb>As>Cr and the inhibition zones of phenol and cyanide have not been seen. *E. coli* used as a kind of indicating bacteria to detect industrial sewage is suitable for the sewage containing metals.

Analysis of regression is taken with the concentrations of Hg, Cd, Pb and As to each mean diameter of inhibition zone, and each correlation coefficient has high significant level. the regression slopes are As>Cd>Hg>Pb The analysis of regression may provide evidence for further reserch. (See pp. 59—61)

Study on Relationship of BOD, and COD in Accordance with Biochemical Theory

Gao Jianqun and Zheng Yingming (University of Rivers and Seas, Nanjing)

This paper based on biochemical theory focuses on relative mechanism between BOD_5 and COD, and has established a relevant mathematical model which is linear in form. The authors have proposed an assessment formula for the biochemical reaction of wastewater, and so has proved fine relativity between BOD_5 and COD to use water quality data of the Suzhouhe River of Shanghai. (See pp. 62—66)