

# 液膜法分离回收废水中锰(VII) 工艺及其分离机理研究

李红霞<sup>1,2</sup> 何锡文<sup>1</sup> 李国江<sup>2</sup> 张俊杰<sup>1,2</sup>

(1.南开大学化学系,天津 300071; 2.河北理工学院化工系,唐山 063009)

**摘要:**采用 N7301 为流动载体, Span-80 为表面活性剂, 煤油为膜溶剂, 以  $H_2SO_4$  为内相试剂的乳状液膜体系分离回收废水中的  $MnO_4^-$ 。研究了迁移机理, 确定了制乳、分离等最佳操作条件。结果表明, 对于 7~125 mg/L 低浓度的含锰废水, 一次性分离可降至 0.1 mg/L 以下, 锰的回收率达 99.8%。

**关键词:** 锰; 乳状液膜; 废水; 回收

中图分类号: TQ085

文献标识码: A

## Recovery of Mn(VII) from wastewater by emulsion liquid membrane and study of transfer mechanisms

LI Hong-xia<sup>1,2</sup>, HE Xi-wen<sup>1</sup>, LI Guo-jiang<sup>2</sup>, ZHANG Jun-je<sup>1,2</sup>

(1. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Department of Chemical Engineering, Hebei Institute of Technology, Tangshan 063009, China)

**Abstract:** Mn(VII) was recovered from wastewater by using emulsion liquid membrane made of N7301 as carrier, Span-80 as surfactant, kerosene as solvent and sulfuric acid as internal phase. Transfer mechanisms are studied and optimal conditions of emulsion preparation and separation are determined. Results show that the concentration of Mn(VII) in wastewater can be reduced from 7~125 mg/L to less than 0.1 mg/L in one run and the Mn(VII) recovery rate can reach 99.8%.

**Key words:** Mn; emulsion liquid membrane; wastewater; recovery

高锰酸钾是广泛应用的无机强氧化剂, 主要应用于医药、化工、石油、采矿及生活用水和污水处理等方面, 低浓度的高锰酸钾往往以废液形式排出, 造成了资源的浪费。

在过去的 30 年里, 液膜一直是一个十分活跃的研究课题。世界各国科学工作者做了大量的研究工作, 使该技术得到了迅速的发展, 已由最初的基础理论研究进入到初步工业应用阶段<sup>[1,2]</sup>。液膜传质由于速率高、选择性好、无污染等特点被誉为一种高效、清洁的分离技术<sup>[3]</sup>, 而广泛地用于废水处理、化学分析、湿法冶金、医药等方面<sup>[3~6]</sup>, 尤其是在对含金属离子的废水处理中日益得到重视<sup>[7]</sup>。采用此法

处理含金属离子废水, 不仅能有效地去除废水中的金属离子, 还可以使其直接回收富集。对铬(VI)<sup>[8]</sup>、镉<sup>[9]</sup>、锌<sup>[10]</sup>、铜<sup>[11]</sup>等离子的提取已有广泛的研究, 但对锰(VII)的分离工作尚未见报道。

笔者研究了以 Span80 为表面活性剂, 叔胺 N7301 为载体, 以  $H_2SO_4$  为内相液分离回收锰(VII), 探讨了分离机理; 并通过对膜配比、制乳、分离等操作条件进行优化选择, 确定了最佳分离条件。

## 1 实验部分

### 1.1 分离机理

在制乳过程中, 膜相中的叔胺 N7301 和内相中

的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应生成叔胺盐  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$ 。在分离过程中,是叔胺盐  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$  起着载体的作用,其传质过程如图 1 所示。

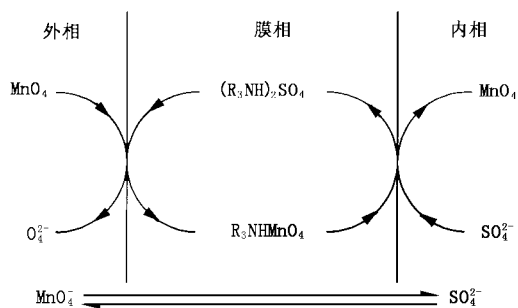


图 1  $\text{MnO}_4^-$  的迁移机理

由于在液膜的分离过程中膜两侧要求电中性,即在某一方向一种离子移动穿过膜,必须由相反方向另一种与之同电性的离子的迁移来平衡,这一反向迁移的离子即为供能离子。在传质过程中如果待分离溶质与供能溶质的迁移方向相反,这种迁移称为逆向迁移。在  $\text{MnO}_4^-$  分离的整个传质过程中,  $\text{SO}_4^{2-}$  为供能物质。供能物质  $\text{SO}_4^{2-}$  与欲分离溶质  $\text{MnO}_4^-$  的迁移方向相反,因此  $\text{MnO}_4^-$  的分离遵循逆向迁移机理。只要内相中  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度大于  $\text{MnO}_4^-$  的浓度,  $\text{MnO}_4^-$  就会不断地从外相迁移至内相,从而使  $\text{MnO}_4^-$  在内相中得以富集。

## 1.2 主要试剂与仪器

表面活性剂 Span80,上海大众制药厂;膜溶剂为民用煤油;载体 N7301 叔胺  $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{R} = 8 \sim 10$ ,中科院核工业部第五研究所;高锰酸钾,天津化工厂。实验中所用试剂均为分析纯,用水为蒸馏水。

JJ-2 增力电动搅拌器,江苏金坛仪器厂;日立 220 型紫外可见分光光度计,日本岛津公司;高压静电破乳器,1~10kV,东北师范大学;均质器,中国铁道部电化四方设备厂。

## 1.3 实验步骤

取一定量的表面活性剂于制乳杯中,加入膜溶剂煤油,再加入载体,以玻璃棒搅拌使其溶解以后,以 6 000 r/min 转速,同时滴加入硫酸内相液,进行制乳。制乳时间为 5 min(内相液在 2.5 min 内加完)。将一定量制好的乳液加入到盛有待分离的  $\text{KMnO}_4$  溶液烧杯中,以 150 r/min 的转速搅拌进行分离,然后以分液漏斗将乳液与外相液进行分离。在 530 nm 波长下以水为参比,光度法测定萃余液中残余  $\text{MnO}_4^-$  量。

## 2 实验结果与讨论

在进行液膜的分离过程中,对分离效果的影响因此很多,如载体和表面活性剂的用量、内相和外相的 pH 值、乳水比、制乳及分离的搅拌速度和时间等。为了得到较好的分离效果,笔者对这些条件进行优化。

### 2.1 外相酸碱度对分离的影响

在膜相 N7301 体积分数为 4%, Span80 体积分数为 5%,内相为 1.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,油内体积比 1:1,外相中  $\text{Mn(VII)}$  质量浓度 300 mg/L,乳水体积比为 1:5,分离时间为 7 min 的条件下,外相 pH 值对  $\text{MnO}_4^-$  迁移的影响如图 2 所示。

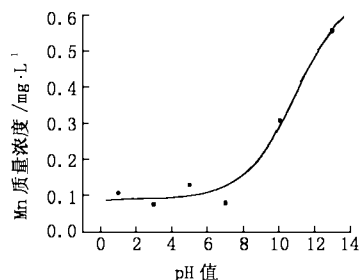
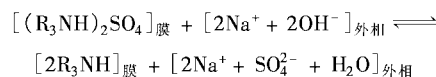


图 2 外相 pH 值对  $\text{MnO}_4^-$  迁移的影响

由图 2 可见,当外相为酸性或中性时,在实验条件下对 300 mg/L 的  $\text{Mn(VII)}$  去除效果很好,去除率可达到 99.8%;而在碱性条件下,经分离后萃余液中  $\text{Mn(VII)}$  残余量明显增高。在中性或酸性条件下,外相的 pH 值对  $\text{Mn(VII)}$  的去除基本没有影响,这与上面讨论的  $\text{MnO}_4^-$  迁移机理相一致。因为在  $\text{MnO}_4^-$  迁移中没有外相的  $\text{H}^+$  的参与。但是当外相为碱性时,外相中的  $\text{OH}^-$  与膜内的  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$  将会发生如下反应:



部分  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$  被转变成  $\text{NR}_3$ ,从而失去了运载  $\text{MnO}_4^-$  的能力,使得  $\text{Mn(VII)}$  的去除率下降。

另外,碱性条件下 Span80 的稳定性下降也是导致  $\text{MnO}_4^-$  去除率下降的一个原因。实验中为了减少操作步骤,将  $\text{KMnO}_4$  水溶液直接用于分离。

### 2.2 表面活性剂用量的影响

表面活性剂用量将直接影响制乳效果,对液膜的稳定性、渗透速度都有直接影响。而液膜稳定性、渗透速度又直接影响  $\text{MnO}_4^-$  的迁移率。因此,适宜的表面活性剂浓度是取得良好分离效果的关键之

一。在 N7301 为 4%、内相 1.5 mol/L、油内体积比 1:1、外相中 Mn(VII) 质量浓度为 300 mg/L 和 100 mg/L、乳水比为 1:5、分离时间为 7 min 的条件下, 表面活性剂 Span80 的用量对  $\text{MnO}_4^-$  迁移的影响如图 3 所示。

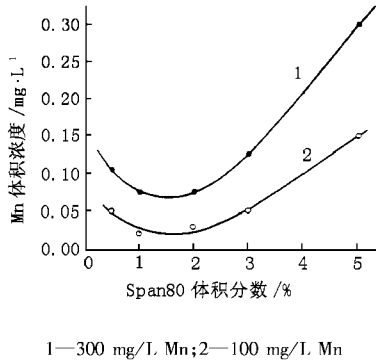


图 3 表面活性剂 Span80 的用量对  $\text{MnO}_4^-$  迁移的影响

由图 3 可见, 随着 Span80 浓度的增大, 外相中残余 Mn(VII) 的量降低, 即  $\text{MnO}_4^-$  的迁移率增高; 当 Span80 体积分数在 1% ~ 2% 时, 外相中残余的 Mn(VII) 的量达到最低; Span80 的浓度进一步增大, 外相中残余 Mn(VII) 的量反而增大。以上这种现象表明, 表面活性剂用量小时, 乳液不稳定, 迁移率较低; 而表面活性剂用量过高时, 可能是因为液膜变得黏稠, 膜层变厚, 使传质阻力加大, 迁移率反而会下降, 故实验中选择 Span80 的体积分数为 2%。

### 2.3 载体用量的选择

在乳状液膜的分离过程中, 载体将被分离的离子从外水相通过液膜搬运到内水相, 被分离的离子的去除效果主要取决于载体与被分离的离子在膜界面上的络合与分解反应。在 Span80 体积分数为 2%、内相 1.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、油内比 1:1、外相中 Mn(VII) 分别为 300 mg/L 和 100 mg/L、乳水体积比为 1:5、分离时间为 7 min 的条件下, 载体对  $\text{MnO}_4^-$  迁移的影响实验结果表明: 载体体积分数在 0.5% ~ 3% 范围内,  $\text{MnO}_4^-$  的去除率均大于 99.8%。实验中考虑到载体用量过大会使分离成本加大在保证迁移  $\text{MnO}_4^-$  所需的足够载体, 又考虑到载体流失的损耗, 故选择 N7301 体积分数为 2%。

### 2.4 内相 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度的影响

在制乳过程中, 膜相中的载体叔胺要与内相中的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  结合形成叔胺盐才可以传输  $\text{MnO}_4^-$ 。内相中的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  是  $\text{MnO}_4^-$  质量传递的供能物质, 因此

$\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度要求足够大才能保证  $\text{MnO}_4^-$  不断地从外相通过膜迁移至内相, 在内相得到富集。在膜相 N7301 质量分数为 2%、Span80 为 2%、油内体积比 1:1、外相中 Mn(VII) 质量浓度为 300 mg/L 和 100 mg/L、乳水比为 1:5、分离时间为 7 min 的条件下, 内相  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度对  $\text{MnO}_4^-$  迁移的影响如图 4 所示。

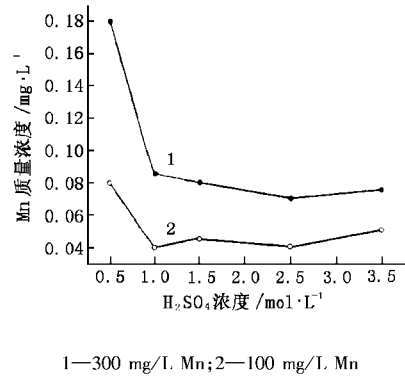


图 4 内相  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度对  $\text{MnO}_4^-$  迁移的影响

实验结果表明内相中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度在 1.0 ~ 3.5 mol/L 范围内,  $\text{MnO}_4^-$  的去除率均大于 99.8%。实验中选用 1.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为内相液。

### 2.5 分离时间及乳水比的选择

在以上确定的条件下, 对混合分离时间进行了选择, 如图 5 所示, 实验中 Mn(VII) 质量浓度为 300 mg/L。

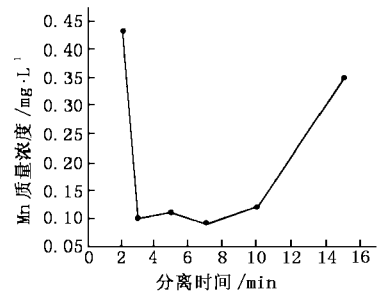


图 5 混合分离时间对分离效果的影响

由图 5 可见, 对质量浓度为 300 mg/L 的 Mn(VII), 混合搅拌 3 min 就可以使外相中 Mn(VII) 的浓度降到最低; 但当混合时间超过 10 min, Mn(VII) 的去除率反而下降。以上的结果是由于混合时间增长, 使得膜的破乳现象增大, 从而使得分离效果变差。因此实验中选用分离时间为 5 ~ 7 min。

对质量浓度为 300 mg/L 的 Mn(VII), 采用乳水体积比为 1:10, 其他条件同上, 外相中 Mn(VII) 的浓度仍可降到 0.5 mg/L 以下, 即 Mn(VII) 去除率大于

99.8%。

## 2.6 废水中锰(VII)的回收

在钢铁及原材料样品的锰含量测定中,通常采用高碘酸氧化光度法,即样品经酸溶解后,在硫酸介质中用高碘酸钾将锰氧化成  $MnO_4^-$ ,利用  $MnO_4^-$  自身的紫红色测定吸光度值,由此求出样品中锰的含量。

准确称取 0.1000 g 试样于 150 ml 三角瓶中,加入 15 ml  $HNO_3$  浓硝酸与水的体积配比为 1:4,滴加 3~4 滴氢氟酸,低温加热溶解,再加入 10 ml 磷酸和高氯酸浓酸体积比为 1:3 的混酸,加热至冒高氯酸烟,稍冷,加入 5% 高碘酸钾,加热至沸,并保持 2~3 min 冷至室温,以 1 mol/L 的 NaOH 调至 pH 值为 1~2,用水稀释至 100 ml。将制备好的试液用在上述确定的最佳条件下制备的乳液分离  $MnO_4^-$ ,富集  $MnO_4^-$  的乳液经高压静电破乳器在 5 kV 下破乳,测定锰的回收率可达 99.0%,结果见表 1。

表 1 废液中 Mn(VII)的回收结果

样品种类	标号	产地	含锰量/ %	试液中锰含 量/ $mg \cdot L^{-1}$	锰回收 率/%
生铁	GBW 01102a	本溪钢研所	0.690	6.90	99.4 ± 0.6
铬锰 氮钢	材字 222 号	上海材料研 究所	12.35	123.5	99.3 ± 0.6
平炉渣	W-7173	武钢钢研所	3.69	36.9	99.6 ± 0.5

## 3 结论

通过以上实验,确定最佳操作条件如下:膜相构

成以煤油为溶剂,2% 体积分数的 Span80 为表面活性剂,2% 体积分数的 N7301 为载体;内相构成为 1.5 mol/L  $H_2SO_4$ ;油内比 1:1;制乳搅拌速度为 6 000 r/min,制乳时间为 5 min;乳水比为 1:5;混合分离时间为 5~7 min。在以上条件下,对 7~125 mg/L 低浓度的含锰的钢铁及其原材料氧化还原法测定锰时的废液进行分离,获得了满意的结果。Mn(VII)的分离遵循逆向迁移机理。该工作体系对 Mn(VII)的回收效果很好,是废液中 Mn(VII)回收的良好途径。

## 参考文献

- [1] Li N N. Separation hydrocarbons with liquid membranes [P]. US, 3410794. 1968-11-12
- [2] Ruppert M, Draxler J, Marr R. [J]. Separa Sci Technol, 1988, 23(11): 1659
- [3] Sastre A M, Kumar A, Shukla J P, et al. [J]. Separation Purification Methods, 1998, 27(2): 213
- [4] 顾忠茂. [J]. 膜科学与技术, 1999, 19(6): 10
- [5] 邵刚. 膜法水处理技术 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1992. 238
- [6] Kitagawa T, Nishikawa Y, Frandenfeld J W, et al. [J]. Environ Sci Technol, 1977, 11(6): 602
- [7] Nakashio F. [J]. J Chem Eng Jpn, 1993, 26: 123
- [8] Salazar E, Ortiz M I, Urriaga A M, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31: 1523
- [9] Breembroek G R M, Witkamp G J, et al. [J]. Separa Sci Technol, 2000, 35(10): 1539
- [10] 陈靖, 王士柱. [J]. 水处理技术, 1995, 21(4): 187
- [11] Nilsen D N, Hundley G L, Galvan G L, et al. Field testing of liquid emulsion membrane system for copper recovery form mine solutions [C]. ACS Symp Ser 642, Washington DC, 1996 ■

## 2002 年世界制药原料中国展 (CPhI CHINA) 将在上海举行

由中国医药保健品进出口商会和欧洲博闻有限公司(CMPI)共同主办的,上海博华国际展览有限公司协办的,2002 年世界制药原料中国展(CPhI CHINA)将于 2002 年 6 月 3 日至 5 日在上海国际展览中心举办。

中国医药保健品进出口商会成立于 1989 年,它是由国务院对外经济贸易主管部门及其授权部门批准,从事医药保健品进出口贸易的在国内注册的各类企业依法组成的,是进行行业协调,为医药保健品进出口企业服务的社会团体,具有独立的法人地位。欧洲博闻有限公司是英国联合报业及传媒集团在欧洲的子分公司,该公司在欧洲已成功举办了 11 届制药原料及中间体专业展览会。

到目前为止已有 10 多个国家 80 多个国外参展商,300 多家国内参展商报名参展。展会面积达

12000 平方米,比去年增加一倍。本届展会将增加特装展位的比例,提高布展水平。此展将以国际化、规模化、品牌化和专业化成为中国医药原料厂商拓展国际市场增进交流合作的一次空前盛会。

我国已经“入世”,医药产品的进口关税将由目前的平均 12% 左右逐步降至平均 6% 左右,进口药品将会大量涌进国内市场。同时,国产医药原料市场经过多年的竞争和宏观调控,正在向规模化和全球化发展,许多国产医药原料在吸收国外先进技术的同时,在质量、价格、规模上已经与国际接轨,具备了很强的竞争能力。许多国外跨国公司看好了中国医药行业这一广阔的市场前景。而国内企业面对国际大市场,仍需要不断进行产品结构和经营策略调整,需要了解世界医药行业发展动向,拓展海外市场。