

# 乳液液膜法对水中对氨基苯甲酸 分离富集的研究

李明玉, 郑培楷, 谢羽飞, 杜丽钻

(暨南大学环境工程系, 广东 广州 510630)

**摘要:** 用以磷酸三丁脂(TBP)为流动载体的乳液液膜体系对水中的对氨基苯甲酸(PABA)的分离富集进行了研究, 考察了影响液膜分离富集 PABA 的各种因素, 同时对 PABA 在不同 pH 值水溶液中的存在形态、PABA 在液膜分离富集中的传质机理等进行了分析讨论。结果表明在适宜的乳液液膜操作条件下, 对含有 500mg/L 对氨基苯甲酸的料液, 经过一级液膜提取分离, 对氨基苯甲酸的提取率可达 99%, 提取分离效果良好。

**关键词:** 对氨基苯甲酸; 乳液液膜; 分离与富集; 提取

中图分类号: X738; TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)10-0042-04

## A study on separation of *p*-aminobenzoic acid from wastewater using emulsion liquid membranes

LI Ming-yu, ZHENG Pei-kai, XIE Yu-fei, DU Li-zuan

(Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510630, China)

**Abstract:** The separation and enrichment of *p*-aminobenzoic acid (PABA) using liquid emulsion membranes containing tributyl phosphate (TBP) was studied. The effects of the pH value of the external phase, the concentrations of surfactant L-113A and mobile carrier TBP in oil membrane phase, and the concentration of sodium hydroxide in the internal phase on the extraction ratio were studied respectively. And the mechanism of mass transfer of PABA and the existing states of PABA in solution of different pH were also discussed. The result indicated that, under the optimal operation conditions, the extraction ratio of PABA from the analogue waste water was able to reach 99% using the single stage membrane process when the concentration of PABA was 500 mg·L<sup>-1</sup> in waste water.

**Key words:** *p*-aminobenzoic acid; emulsion liquid membrane; separation and enrichment; extraction

对氨基苯甲酸(PABA)分子中同时具有2种不同性质官能团,是一种重要的有机化工中间体,在有机合成化工领域被广泛应用,但是含PABA的废水毒性很大,严重污染水体环境,其可生化性也很差,用一般的混凝、生化或化学氧化处理方法进行处理较难回收水中的PABA。而液膜技术是利用其对混合物各组分渗透性能的差异来实现分离、提纯或浓缩待处理物质的一种分离技术,已由最初的基础理论研究进入到初步放大试验阶段<sup>[1]</sup>,目前的研究范围涉及到湿法冶金<sup>[2-3]</sup>、环境保护<sup>[4-5]</sup>、医药化工<sup>[6-7]</sup>、生物工程<sup>[8]</sup>和稀土元素的分离<sup>[9-11]</sup>等领域。其中液膜在环境保护方面的应用研究,包括对含有重金属离子<sup>[12]</sup>、有机酸<sup>[13]</sup>或芳烃类化合物的废水等进行处理研究<sup>[14-15]</sup>。目前对于分子中同时具有2种不同性质官能团的难降解芳烃化合物的液膜提取分离研究报道还很少,而PABA的液膜法提

取分离尚未见文献报道。笔者根据PABA的特性,选用磷酸三丁酯(TBP)为流动载体、L-113A(聚单丁二酰亚胺)为表面活性剂和煤油为油膜相稀释剂,氢氧化钠溶液为膜的内水相,含PABA的水溶液为外水相(料液),组成W/O/W型乳液液膜体系,对水中PABA的提取分离进行了研究,考查分析了表面活性剂结构与浓度对液膜稳定性与PABA提取率的影响,并针对影响PABA提取分离效果的几种因素进行了优化,探讨了PABA在膜中的传质机理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验试剂

表面活性剂 L-113A, 兰州炼油厂; 白煤油, 市售; 氢氧化钠, 分析纯, 天津市明亮试剂厂; TBP, 化学纯, 洛阳市化学试剂厂; PABA, 分析纯, 上海五联化工厂。含 PABA 废水采用模拟水样, 其中 PABA

收稿日期: 2005-08-01

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(021165); 广东省科技计划项目(2002C31622)

作者简介: 李明玉(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事膜分离与水污染控制工程与技术等研究, limingyu2000@163.com。

质量浓度为 500 mg/L。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 乳液液膜的制备

在自制的制乳器中,加入一定量的 L-113A、流动载体 TBP 与膜溶剂白煤油,然后按油内比  $R_{oi} = 2:1$ (体积比)的比例,加入内水相氢氧化钠溶液,在 3 500 r/min 的搅拌速度下搅拌 15 min,制成乳白色的油包水型(W/O 型)乳状液。

### 1.2.2 提取分离

在自制的提取分离器中,加入一定量的模拟废水料液,用氢氧化钠水溶液或硫酸水溶液调节料液到一定 pH 值,然后按乳水体积比  $R_{ew} = 1:10$  的比例,加入上述制备的 W/O 型乳状液,在 250 r/min 的慢速搅拌下,使 W/O 型乳状液分散于外水相料液中,形成 W/O/W 型双重乳状液膜进行分离富集实验。提取分离过程中注意保持搅拌转速恒定,每隔一定时间取样测定该时刻  $t$  时的提取率  $E_t = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$ ,实验中取刚开始接触分离的时刻为  $t = 0$ ,上式中  $C_0$  和  $C_t$  分别为提取分离开始  $t = 0$  时和进行到一定时刻时的料液中 PABA 的摩尔浓度。

### 1.2.3 分析方法

提取分离后的料液中 PABA 的浓度  $c_t$  采用紫外分光光度法分析,在 266 nm 处测定其吸光度,通过

标准曲线查出 PABA 的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 外水相 pH 值对提取分离的影响

为了考察外水相 pH 值对 PABA 提取率的影响,固定其他影响因素,改变外相 pH 值看其对 PABA 提取富集效果的影响,实验结果如图 1 所示。从图 1 可看出外水相的 pH 值对 PABA 的迁移速率与提取率都有明显的影响。鉴于对 PABA 迁移速率和提取率的综合考虑,后续实验的外水相 pH 值均为 3.0。

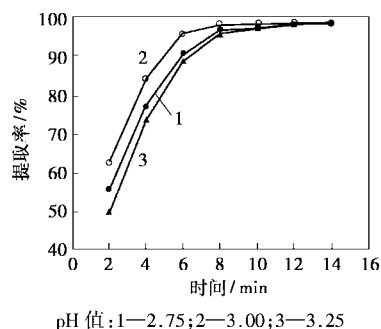


图 1 外水相 pH 值对提取率的影响

### 2.2 表面活性剂浓度对提取率的影响

固定其他影响因素,改变表面活性剂 L-113A 在膜相中的质量百分比,考查其对 PABA 提取分离效果的影响,实验结果如图 2 所示。当 L-113A 的

和热台偏光显微镜的观察是一致的。

## 3 结语

合成了一种新的双液晶基元化合物,其一端为胆固醇酯基,另一端为 4-苯甲酸(4'-甲氧基苯基)酯基,两者通过丁二酸酯键相连。并对产物的化学结构和液晶性能进行了表征,该双液晶基元化合物在加热和冷却过程中都出现胆甾相液晶,并随着温度的变化呈现鲜艳的颜色变化(170 ~ 227℃或 222 ~ 87℃),这种液晶化合物可能在液晶显示、铁电性或反铁电性液晶器件上有一定的应用前景。

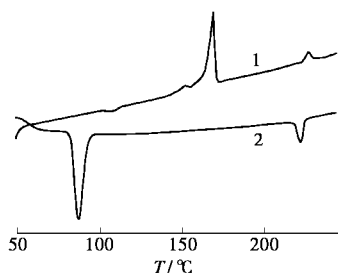
### 参考文献

- [1] 高媛媛,安忠维,李娟利.[J].精细化工,2004,21(9):650-654.
- [2] Yelamaggad C, Nagamani S, Hiremath U, et al. [J]. Liquid Crystals, 2001, 28(7):1009-1015.
- [3] Yelamaggad C, Mathews N. [J]. Liquid Crystals, 2003, 30(9):1079-1087.
- [4] 范星河,周其凤.[J].化学进展,2001,134:251-256.
- [5] van Meter J, Klanderman B. [J]. Mol Cryst Liq Cryst, 1973, 22:285-297.
- [6] Zhang B, Jia Y, Hu J, et al. [J]. Liquid Crystals, 2004, 31(3):387-392. ■

(上接第 41 页)

过程中 222℃ 时从各向同性转变为胆甾相液晶,其结构也是油丝织沟,在 88℃ 则变为结晶。

### 2.4 产物的差示扫描量热测试

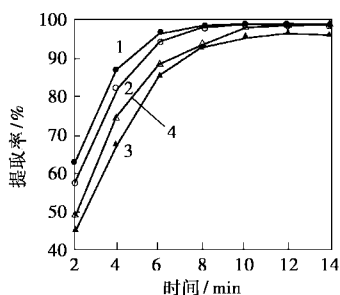


1—升温;2—降温

图 4 升、降温过程产物(3)的 DSC 曲线

对丁二酸单胆固醇酯进行了差示扫描量热法(DSC)测试。从图 4 可以看到样品在升温过程中第一次转变温度为 169℃,第二次转变温度为 227℃,它们分别对应的是从固态倒液晶相的转变和从液晶相到各向同性态的转变降温。在降温过程中在 222℃ 出现液晶相,在 87℃ 从液晶相转变为结晶,这

质量分数为 0.50% 时,膜相的黏度小,传质阻力比 1.50% 时的小,所以开始能获得比较快的传质速率,但最后由于液膜的不稳定而提取率比 1.50% 时的低。当 L-113A 在膜相中的质量分数提高到 2.0%、4.0% 后,由接触分离开始到提取结束的 PABA 的提取率都比 0.50% 与 1.50% 时的要好。考虑到表面活性剂浓度越高,对后续液膜破乳将带来不便,故膜相中表面活性剂质量分数以选择 2% 为宜,此时液膜的稳定性已经能够满足提取分离的需要。L-113A 是聚胺类表面活性剂,具有相当长的碳氢链疏水基,且亲水基是含氮基团,与 Span-80 等酯类表面活性剂相比<sup>[16]</sup>,L-113A 对酸、碱有较强的耐受性,能够增强膜的稳定性和抑制溶胀。因此即使在较低浓度下,L-113A 表面活性剂也能使乳液液膜稳定性较好,且达到对 PABA 比较高的提取率。

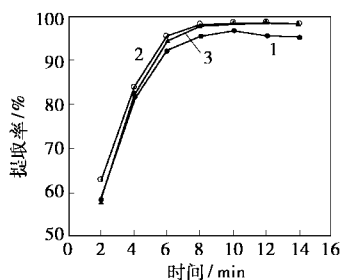


L-113A 质量分数/%: 1—4.00; 2—2.00; 3—1.50; 4—0.50

图 2 L-113A 质量分数对提取率的影响

### 2.3 膜相中 TBP 载体浓度的影响

在固定其他影响因素的情况下,考察膜相中不同质量分数的 TBP 载体浓度对 PABA 提取率的影响,结果如图 3 所示。



TBP 质量分数/%: 1—5; 2—4; 3—3

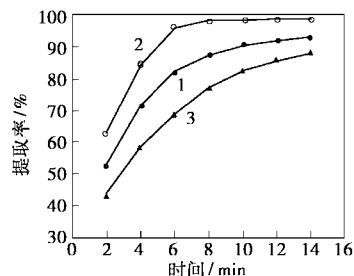
图 3 载体 TBP 质量分数对提取率的影响

由图 3 可看出,TBP 质量分数为 3%、4% 时,8 min 时 PABA 的提取率都达到了 98%,载体用量为 4% 时,接触分离 14 min 后 PABA 提取率达到 99%。当 TBP 的质量分数提高到 5% 后,由于界面膜中载体的比例上升,载体和表面活性剂在膜相的 2 个界

面处产生竞争吸附,降低了表面活性剂在界面处的吸附量,改变了膜界面的结构和性质,从而导致界面能升高和液膜的稳定性降低,最终导致提取率的降低。故液膜体系中 TBP 载体的质量分数选用 4% 为宜。

### 2.4 内水相碱浓度对提取率的影响

内水相氢氧化钠的浓度关系到液膜对 PABA 的浓缩倍数,同时也影响着传质速度和提取率。在固定其他因素不变的条件下,改变内水相氢氧化钠的浓度,考察其对提取率的影响,结果见图 4 所示。由图 4 可看出,内水相中氢氧化钠的浓度存在一个适宜的范围,0.25 mol/L 较适合 PABA 的提取与分离。



碱浓度/mol·L<sup>-1</sup>: 1—0.5; 2—0.25; 3—0.125

图 4 内水相碱浓度对提取率的影响

## 3 分离富集传质机理

### 3.1 PABA 在不同 pH 值时的存在状态

两性化合物由于其分子中具有 2 种不同性质的官能团,在水溶液中存在着多个解离平衡,溶液的酸碱度直接影响其存在状态。PABA 分子中含有 Lewis 酸性官能团—COOH 和 Lewis 碱性官能团—NH<sub>2</sub>。在不同的水相 pH 值条件下,溶液中的 PABA 分别以阳离子、中性分子以及阴离子状态存在。它在水溶液中存在 2 个解离平衡,其中 PABA 的 pK<sub>1</sub> = 4.87、pK<sub>2</sub> = 2.50<sup>[17]</sup>,若以 A<sup>+</sup>、A 和 A<sup>-</sup> 分别代表 PABA 在水溶液中的 3 种不同存在形态: HOOC—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>、HOOC—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—COO<sup>-</sup>,则 3 者在溶液中的摩尔分率将随溶液的 pH 值的改变而变化。根据平衡常数 K<sub>1</sub>、K<sub>2</sub>,可以推导出 A<sup>+</sup>、A 和 A<sup>-</sup> 3 者在溶液中的摩尔比与 pH 值之间关系曲线,如图 5 所示。当溶液 pH = 3 ~ 4.5 时,PABA 以中性分子 A 形态存在于水溶液中的摩尔比最大;在 pH ≥ 4.5 或 pH ≤ 3 的范围内,PABA 在水溶液中将主要以 A<sup>-</sup> 或 A<sup>+</sup> 的形态存在。在液膜提取分离富集的过程中,当含有 PABA 的外水相(料液)与油膜相(有机相)接触时,A<sup>+</sup>、A 与 A<sup>-</sup> 3 个中 A 更易于由外水相

被萃入油膜相,即更有利于 PABA 在液膜提取过程中的传质分离。故根据图 5 中  $A^+$ 、A 与  $A^-$  的摩尔分率随 pH 值变化的情况,可以对液膜提取过程中的 PABA 分离富集实验结果进行解释。

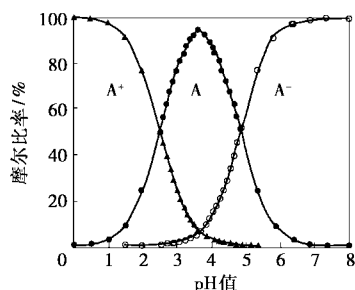


图 5 溶液 pH 值与 PABA 各形态摩尔分率间关系

### 3.2 液膜中 TBP 载体迁移 PABA 的机理

TBP 的氧原子上有孤对电子,是一种 Lewis 碱,能通过氢键与 Lewis 酸性化合物中的官能团之间形成络合物。PABA 分子中的 Lewis 酸性官能团—COOH,能通过羟基中的氢与 TBP 分子中的氧形成氢键,从而形成络合物  $TBP \cdot A$ ,起到载递迁移 PABA 的目的。一般而言,TBP 主要是与 PABA 中性分子发生络合反应,此络合物在碱的作用下离解。络合反应发生在含 PABA 的外水相料液与油相膜的界面处,油相中的 TBP 与水相中的 PABA 发生络合反应,生成可溶于油相的络合物  $TBP \cdot A$ ;然后在浓度梯度的作用下,络合物  $TBP \cdot A$  很快迁移到油膜相与内水相的界面处;最后在内水相中碱的作用下,络合物  $TBP \cdot A$  被解络,其中的 PABA 被解析到内水相与碱反应生成有机盐,TBP 重新游离出来获得再生,从而进行下一轮的载递迁移。在内水相中因碱性较强,使得 PABA 只能以阴离子  $A^-$  形态在内水相中被富集,不能再与 TBP 形成络合物而被载送到外水相,从而达到对料液(外水相)中的 PABA 进行提取与富集的目的。

从 TBP 液膜体系迁移 PABA 的机理分析可知,内水相与外水相之间的酸度梯度是 PABA 在膜相中迁移的传质动力,外水相 pH 值决定着 PABA 在外水相中的存在状态,所以外水相的 pH 值与内水相中氢氧化钠的浓度对 PABA 提取富集的成功与否有关键性的影响。这些在前面的实验中得到了验证。

外水相 pH 值的变化会影响 PABA 在水相中的存在状态,进而影响 PABA 与 TBP 的络合反应,使得 PABA 的提取率随 pH 值的变化而出现不同的情况。如图 1 所示,当 pH 值为 2.75 时,虽此时传质动力较大,但由于 PABA 中性分子的摩尔分率比较少,故前

期的提取速率比较低。当外水相 pH 值提高到 3.25 时,由图 5 得知 PABA 中性分子 A 的摩尔分率较大,但由于此时传质动力相对较小,故 PABA 的传质速率相对比较慢,提取率也都不高。当外水相 pH 值为 3.0 时,此时 PABA 中性分子比较多且传质动力也比较大,所以 pH 值为 3.0 时 PABA 的提取速率与提取率都比较高,8 min 时的提取率已达到 98%。

内水相氢氧化钠的浓度越高,内水相与外水相之间的传质动力越大,也更有利于  $TBP \cdot A$  的离解,从而使 PABA 能更快更好地迁移入内相。这也解释了图 4 中内水相氢氧化钠浓度为 0.125 mol/L 时 PABA 提取效果不好的现象。但并不是内水相氢氧化钠的浓度越高越好,氢氧化钠的浓度过高会使液膜变得不稳定,而且会发生碱透过膜相的渗析作用,使内水相中的部分氢氧化钠泄漏到外水相中,造成了传质动力的降低,而且还使得外水相 pH 值的升高而不利于 PABA 的迁移,最终会使 PABA 的提取失败。

## 4 结语

PABA 的提取率与外水相 pH 值、内水相氢氧化钠浓度、膜相流动载体 TBP 和表面活性剂浓度都有很大的关系。实验获得的提取分离 PABA 较适宜工艺参数如下:外水相最佳 pH 值为 3.0,内水相氢氧化钠溶液最佳浓度为 0.25 mol/L,膜相中流动载体 TBP 和表面活性剂 L-113A 的质量分数分别为 4% 和 2%。采用该乳状液膜体系对料液中 PABA 浓度为 500 mol/L 的模拟水样进行分离富集时,8 min 时 PABA 的提取率为 98%,14 min 时的提取率达到 99% 以上。因此,以 TBP 为流动载体的乳液液膜体系能高效快速地提取富集水中的 PABA,从而对水中所含的 PABA 进行分离和回收利用,该方法在含 PABA 的废水资源化处理中显示了一定的前景。

## 参考文献

- [1] 严忠,孙文东.乳液液膜的分离原理和应用[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 李绍秀,王向德,张秀娟.[J].膜科学与技术,1998,18(1):51-54.
- [3] Fang J Z, Li M Y, Xu Z H. [J]. Separation Science and Technology, 2003,38(14):3553-3574.
- [4] 王文燕.[J].现代化工,1996,16(3):21-23.
- [5] Correia P F M M, Carvalho J M R. [J]. J Membr Sci, 2000, 179(1-2):175-183.
- [6] Lee S C. [J]. Chem Eng J, 2000, 79(1):61-67.

(下转第 47 页)

示扫描量热仪(DSC)测定。在手套箱中,先称量大约为2 mg样品密封于专用测量液体样品的铝坩埚中,然后取出密封压制,此操作应避免样品与空气接触。测量时先用液氮降温至约 $-100^{\circ}\text{C}$ ,然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 $300^{\circ}\text{C}$ ,氮气流保护下测量。

### 1.2.2 电化学测试

电导率由交流阻抗谱拟合得到。交流阻抗谱由CHI 660A(上海辰华)电化学工作站测定,测量频率为 $100\text{ kHz}\sim 1\text{ Hz}$ 。所用电极均为铂亮电极,电导池常数由标准KCl溶液校订。在手套箱中将电解质装在玻璃试管中,插入铂亮电极后密封取出。置于高低温箱内在 $0\sim 85^{\circ}\text{C}$ 的范围内测量,每升降温一次,至少恒温20 min以上达到热平衡。

### 1.2.3 活性炭电极的制备和双电层电容器的装配及测试

将比表面大于 $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 的活性炭粉末(AC)、镍粉及粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)以 $85:10:5$ 的质量比混合,再添加适量溶剂N-甲基吡咯烷酮充分搅拌成浆料,均匀涂覆于铝箔衬底之上,在红外灯下除去水分和溶剂,然后用油压机在 $6\text{ MPa}$ 的压力下压实,得到一定厚度的薄膜,最后置于真空烘箱中以 $55^{\circ}\text{C}$ 干燥24 h以上,制得活性炭电极。将活性炭薄膜裁成 $8\text{ mm}\times 8\text{ mm}$ 的方形电极,以 $1\text{ mol/L}$ 的 $\text{LiClO}_4/\text{BS}$ 溶液为电解质,隔膜选用celgard<sup>®</sup> 2300 PVDF膜,在氩气手套箱内将活性炭电极、隔膜依次放入圆形测试模具,滴加一定量的电解液后用不锈钢圆芯将极片等顶紧,拧上外盖,最后将测试模具置于充满氩气的玻璃瓶中并引出正负极。所有操作过程都在氩气气氛的手套箱中进行。模拟电容器组装好后,静置24 h,之后从手套箱中取出在LAND电池测试系统进行恒流充放电实验及大电流性能测试。循环伏安测试表明, $1\text{ mol/L LiClO}_4/\text{BS}$ 电解质溶液电化学窗口较宽、分解电压较高,因此双电层电容的充放电区间定为 $0.001\sim 2.0\text{ V}$ 。测试中逐渐增大充放电电流,观察电容器充放电特征及充放电容量的

变化,以评估体系的大电流充放电性能,并在一定电流下对模拟电容进行循环性能测试。

## 2 结果与讨论

图1是BS的DSC测试曲线,可以判定 $-23^{\circ}\text{C}$ 附近BS产生相变,在 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,样品为稳定均一的液体, $-23^{\circ}\text{C}$ 对应于BS的熔点。 $212^{\circ}\text{C}$ 附近为BS的沸点。总体来看,BS液相范围较宽( $-23\sim 212^{\circ}\text{C}$ ),热学性质稳定,具有较宽的热稳定范围。

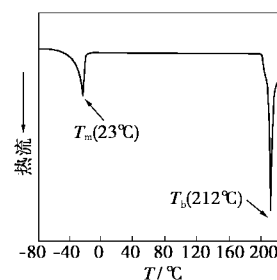


图1 BS的DSC曲线

对于 $1\text{ mol/L}$ 不同锂盐( $\text{LiTFSI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ )配置的BS电解液分别进行了DSC测试,研究表明,溶液在 $-100^{\circ}\text{C}$ 到 $180^{\circ}\text{C}$ 的区间内都保持稳定的液态,没有出现任何吸热和放热峰,可见锂盐的加入显著降低了亚硫酸丁烯酯的熔点。其中 $1\text{ mol/L LiClO}_4/\text{BS}$ 的电解液在 $190^{\circ}\text{C}$ ,DSC曲线出现一个明显的吸热峰,体系在此温度发生热解;而 $1\text{ mol/L LiPF}_6/\text{BS}$ 的电解液样品则在 $188^{\circ}\text{C}$ 有一个明显的吸热峰,体系发生热解。同样 $1\text{ mol/L LiTFSI}/\text{BS}$ 和 $1\text{ mol/L LiCF}_3\text{SO}_3/\text{BS}$ 电解液在 $200^{\circ}\text{C}$ 附近发生热解。比较可知不同电解液的热解温度略有差异,这主要与溶液体系中所含的锂盐有关。

总体来看,以BS为基配置不同锂盐的电解液的DSC曲线在 $-100\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的温度区间没有任何吸热放热峰出现,表明各电解液在此温度范围内不存在任何相变,以稳定的液态存在,表明以亚硫酸丁烯酯为基的有机电解液具有良好的热学稳定性。

(上接第45页)

[7] 聂非,李宗孝.[J].精细化工中间体,2004,34(1):6-7.  
 [8] 刘红,潘红春.[J].膜科学与技术,1998,18(3):10-14.  
 [9] 莫启武,王向德,等.[J].现代化工,1999,19(5):24-26.  
 [10] Yang G H, Li M Y, Tang Q H, et al. [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 1997, 13(4): 401-405.  
 [11] 李明玉,王向德,万印华,等.[J].高等学校化学学报,1998,19(1):103-106.  
 [12] Draxler J, Furst W, Marr R. [J]. J Membr Sci, 1988, 38: 281-293.

[13] Wang C C, Bunge A L. [J]. J Membr Sci, 1990, 53(1-2): 71-103.  
 [14] 李明玉,燕启社,唐启红,等.[J].化工学报,2003,54(6):836-840.  
 [15] 李明玉,燕启社,方建章,等.[J].化工学报,2003,54(11):1650-1653.  
 [16] 李明玉,牛谦,方建章,等.[J].膜科学与技术,2004,24(2):16-19.  
 [17] 张瑾,刘阳生,刘志岩,等.[J].环境化学,2000,19(2):131-135.