

# 低浓度含铬废水萃取分离的研究

杜昌顺<sup>1</sup> 管志远<sup>2</sup> 任钟旗<sup>1</sup> 杨彦强<sup>1</sup> 王厚林<sup>1</sup> 张卫东<sup>1\*</sup>

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 清华大学化工系, 北京 100084)

**摘要:** 采用磷酸三丁脂(TBP)为萃取剂,煤油为稀释剂,研究了萃取时间、TBP初始浓度、废水中 $H^+$ 浓度以及盐析剂(NaCl)对萃取过程的影响。结果表明,TBP对Cr(VI)萃取速率较快,15 min后基本达萃取平衡;TBP初始浓度及废水中 $H^+$ 浓度在较低范围内对萃取效果影响较大;加入盐析剂可促进反应平衡,提高萃取效果。

**关键词:** 磷酸三丁脂; 萃取; Cr(VI); 废水

**中图分类号:** TQ028.3

## 引言

电镀、制革及铬盐工业每年均产生大量的含铬废水,其中铬离子主要以 $Cr^{6+}$ 的形态存在。铬是五毒元素之一,Cr(VI)具有致癌作用,而且对人体皮肤、黏膜有刺激性,严重威胁人类的健康<sup>[1-2]</sup>。因此,含铬废水的无害化处理是上述工业必不可少的工艺环节。

溶剂萃取法是分离Cr(VI)的有效手段之一。有文献<sup>[3]</sup>针对高浓度含铬废水(15000~30000 mg/L)的萃取分离过程进行研究,但是,工业废水中Cr(VI)质量浓度一般为50~250 mg/L。由萃取热力学、萃取动力学原理可知,被分离组分的浓度对其萃取性能有显著影响,因此,有必要对实际工业体系中低浓度含铬废水的萃取传质性能进行研究。

磷酸三丁脂(TBP)是最早工业化应用的萃取剂之一,主要应用于核化学工业中对放射性元素(如铀、钚等)的分离。TBP属于中性磷酸酯萃取剂,分子式为 $(C_4H_9)_3PO_4$ ,具有化学性能稳定、萃取容量大、萃取动力学性能好等优点,且廉价易得、无毒无害<sup>[4]</sup>,因而已成为工业上应用最广的萃取剂之一。在目前已有文献中,多以有机胺类萃取剂分离Cr(VI)<sup>[5-6]</sup>,对TBP萃取Cr(VI)的研究相对较少。

因此,本文针对Cr(VI)浓度为90~100 mg/L

的低浓度废水,以TBP为萃取剂,煤油为稀释剂,考察萃取时间、萃取剂浓度、废水 $H^+$ 浓度以及盐析剂对萃取过程传质性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

G751型紫外可见分光光度计(上海分析仪器厂);磁力搅拌器。

$K_2Cr_2O_7$ (北京红星化工厂);TBP,二苯碳酰二肼(天津福晨化工厂);煤油(天津大茂化工厂)。上述药品及试剂均为分析纯。

### 1.2 分析方法

水相Cr(VI)浓度采用改进后的二苯碳酰二肼分光光度法<sup>[7]</sup>测定,有机相中浓度根据物料守恒原理计算。废水中初始 $H^+$ 浓度用标准NaOH溶液滴定测得,酚酞作指示剂。

$K_2Cr_2O_7$ 溶液根据浓度不同,显黄色甚至橙色,一般不采用酸碱滴定法测定其 $H^+$ 浓度。但是,本实验中Cr(VI)浓度低,显浅黄色,滴定前适当稀释后,颜色已经不明显。加之该滴定反应终点颜色变化显著,因此,待测样品本身的颜色不影响滴定终点的判定。经实验证明,该测量方法完全满足实验精度要求。

### 1.3 实验方法

实验用 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液模拟含铬废水,质量浓度在90~100 mg/L之间。用HCl(1+1)调节废水溶液中的 $H^+$ 浓度。取25 mL模拟废水与相同体积的有机溶剂混合,室温下用磁力搅拌器剧烈搅拌。达萃取平衡后,静置分层,取下层水相分析Cr(VI)平衡浓度。萃取率 $E$ 及分配系数 $D$ 的计算公式分

收稿日期: 2006-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(20576008)

第一作者: 男,1979年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: zhangwd@mail.buct.edu.cn

别如式(1)、式(2)所示

$$E = \frac{c(\text{Cr}^{6+})_{\text{o,eq}}}{c(\text{Cr}^{6+})_{\text{w},0}} \times 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{c(\text{Cr}^{6+})_{\text{o,eq}}}{c(\text{Cr}^{6+})_{\text{w,eq}}} \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

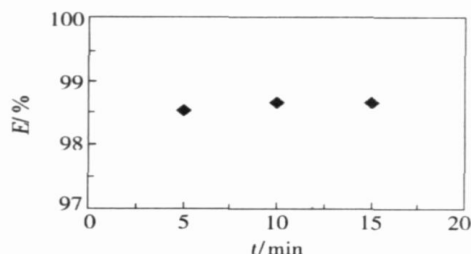
萃取过程中,萃取效果与萃取机理有密切的联系。本实验条件下,萃取反应的方程式如式(3)所示<sup>[8]</sup>



该萃取反应受到 Cr(VI) 浓度、水相中  $\text{H}^+$  浓度、有机相 TBP 浓度等条件的影响。

### 2.1 萃取时间对萃取效果的影响

TBP 具有较好的萃取动力学性能,对金属离子萃取速率较快,其中,经过 10 min 就可达到对镉的萃取平衡<sup>[9]</sup>,达到对锌的萃取平衡仅需 5 min<sup>[10]</sup>。本文首先测定了萃取时间对 Cr(VI) 萃取率的影响,结果见图 1。



(TBP) = 40%,  $(\text{Cr}^{6+})_{\text{w},0} = 93.8 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{H}^+) = 0.40 \text{ mol/L}$

图 1 萃取时间对 Cr(VI) 萃取率的影响

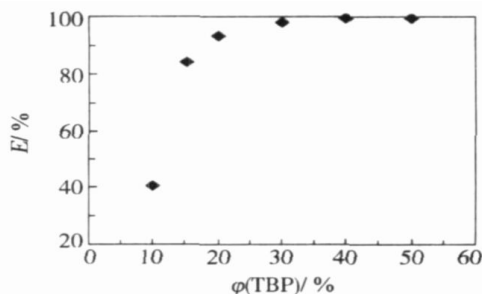
Fig. 1 Effect of time on the extraction efficiency of Cr(VI)

由图 1 可看出,在该实验条件下,搅拌 10 min 后,Cr(VI) 萃取率基本保持恒定,达到 98 % 以上。因此,后续实验中萃取反应时间均选择在 10 min 以上。

### 2.2 有机相 TBP 浓度对萃取效果的影响

有机相 TBP 浓度对萃取率及分配系数的影响分别如图 2、图 3 所示。由图可以看出,TBP 浓度在 10 % ~ 30 % 之间,增大 TBP 浓度对萃取率的影响较大,随着 TBP 浓度的升高,萃取率显著增大,从 40 % 迅速增加到 98 %,分配系数由 1 上升到 50。由络合萃取反应方程式(3)可知,TBP 在萃取过程中与 Cr(VI) 发生络合反应,当自由萃取剂浓度增大时,将促进反应平衡向正反应方向进行,此时萃取

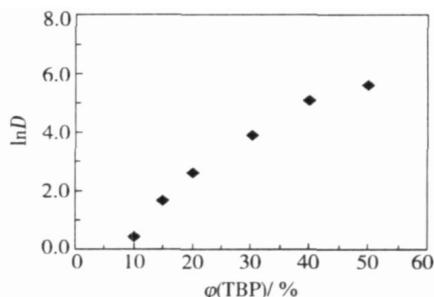
率、分配系数均应上升。TBP 浓度为 40 % 时,萃取率已达到 99 % 以上。



$(\text{Cr}^{6+})_{\text{w},0} = 102.2 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{H}^+) = 0.62 \text{ mol/L}$

图 2 TBP 浓度对 Cr(VI) 萃取率的影响

Fig. 2 Effect of TBP concentration on the extraction efficiency of Cr(VI)



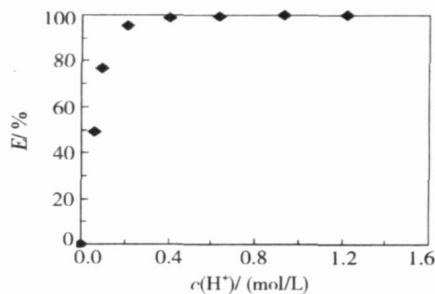
$(\text{Cr}^{6+})_{\text{w},0} = 102.2 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{H}^+) = 0.62 \text{ mol/L}$

图 3 TBP 浓度对 Cr(VI) 分配系数的影响

Fig. 3 Effect of TBP concentration on the distribution coefficient of Cr(VI)

### 2.3 水相 $\text{H}^+$ 浓度对萃取效果的影响

其他条件不变, $c(\text{H}^+)$  在 0 ~ 1.2 mol/L 范围内变化,考察  $c(\text{H}^+)$  对萃取效果的影响。实验结果如图 4、图 5 所示。与 TBP 浓度对萃取效果的影响类似, $c(\text{H}^+)$  在 0 ~ 0.2 mol/L 范围内对 Cr(VI) 的萃



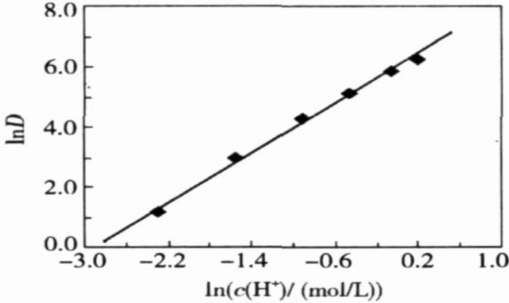
$(\text{Cr}^{6+})_{\text{w},0} = 90 \sim 100 \text{ mg/L}$ , (TBP) = 40 %

图 4  $c(\text{H}^+)$  对 Cr(VI) 萃取率的影响

Fig. 4 Effect of  $c(\text{H}^+)$  on the extraction efficiency of Cr(VI)

取效果影响极为显著。废水中  $c(\text{H}^+)$  为 0 时,即不加入 HCl 调节酸度,TBP 对 Cr(VI) 几乎没有萃取效果; $c(\text{H}^+)$  增加到 0.2 mol/L,萃取率迅速上升,达到 95%;当  $c(\text{H}^+) > 0.4$  mol/L 时,由于萃取率已经达到 99% 以上,分配系数最高可达 780。由图 5 可以看出,分配系数的对数  $\ln(D)$  与  $\ln(c(\text{H}^+))$  呈线性关系,对实验数据回归后,得到经验方程式如式(4)所示

$$\ln(D) = 2.095\ln(c(\text{H}^+)) + 6.035 \quad (4)$$



$(\text{Cr}^{6+})_{w,0} = 90 \sim 100 \text{ mg/L}$ , (TBP) = 40 %

图 5  $c(\text{H}^+)$  对 Cr(VI) 分配系数的影响

Fig. 5 Effect of  $c(\text{H}^+)$  on the distribution coefficient of Cr(VI)

2.4 盐析剂对萃取效果的影响

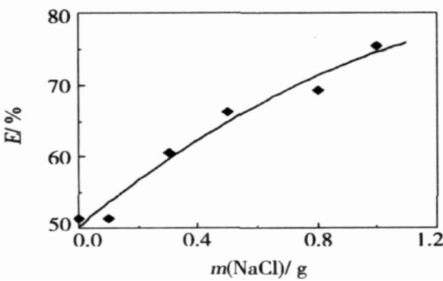
在中性络合萃取体系中加入盐析剂,可以加大萃取剂的萃取能力。张元福等<sup>[10]</sup>在用 TBP 从盐酸介质中萃取锌的实验中,加入盐析剂 NaCl 后,锌的萃取率提高了 22%。本文分别在不同  $c(\text{H}^+)$  条件下,于 25 mL 废水中加入 0.5 g NaCl,考察盐析剂对 Cr(VI) 萃取过程传质性能的影响,结果见表 1。当废水  $c(\text{H}^+)$  约为 0 时,加入 NaCl 无影响,萃取率仍几乎为 0。 $c(\text{H}^+) = 0.06$  mol/L 时,加入 NaCl,使萃取率提高近 40%。当  $c(\text{H}^+) > 0.10$  mol/L,萃取效果有小幅提高。

盐析剂 NaCl 的加入量(25 mL 废水)对萃取率的影响如图 6 所示。在实验操作条件范围内,NaCl 的加入量越大,Cr(VI) 的萃取率越高。随着 NaCl 加入量的逐步增大,萃取率的上升趋势逐渐变缓。NaCl 加入量为 1 g 时,萃取率由最初的 50% 提高至 75%。盐析剂主要从两方面影响萃取效果。一方面,由于含有与被萃物相同的离子,因此,盐析剂的加入使得阴离子浓度上升,以改善平衡,此即同离子效应;另一方面,由盐析剂的水合作用,使部分水成为它们的水合水,降低了自由水的浓度,提高了被

表 1 盐析剂的加入对萃取效果的影响

Table 1 Effect of salting-out reagent on the extraction efficiency

$(\text{Cr}^{6+})_{w,0}/$ (mg/L)	$c(\text{H}^+)/$ (mol/L)	$c(\text{Cr}^{6+})_{w,\text{eq}}/(\text{mg/L})$		$E/\%$		$D$	
		未加入 NaCl	加入 NaCl	未加入 NaCl	加入 NaCl	未加入 NaCl	加入 NaCl
94	0	不变	不变	0	0	0	0
97	0.06	49.6	11.5	49.0	88.2	0.96	7.48
99	0.10	23.2	11.1	76.7	88.8	3.29	7.95
94	0.20	4.5	2.7	95.2	97.1	19.77	33.64
98	0.39	1.4	1.2	98.6	98.8	73.00	82.90



$(\text{Cr}^{6+})_{w,0} = 95 \text{ mg/L}$ , (TBP) = 40 %,  $c(\text{H}^+) = 0.055 \text{ mol/L}$ ,  $V_w = 25 \text{ mL}$

图 6 NaCl 加入量对 Cr(VI) 萃取率的影响

Fig. 6 Effect of addition NaCl on the extraction efficiency of Cr(VI)

萃金属的活度,故萃取效果改善。对于本反萃反应体系,根据 TBP 与 Cr(VI) 的反萃反应方程式(3),  $\text{Cl}^-$  并不参与反应,因此不可能是同离子效应的影响。另外,只有当废水中 NaCl 浓度较大时( $> 20 \text{ g/L}$ ),才有效增强萃取效果。由此可以推断,盐析剂的水合作用是改善萃取效果的主要原因。

3 结论

本文针对 Cr(VI) 浓度为 90~100 mg/L 的工业模拟废水,采用 TBP 为萃取剂,煤油为稀释剂,以 HCl(1+1) 调节废水中  $\text{H}^+$  浓度,比较系统地考察了萃取时间、萃取剂 TBP 浓度、废水中  $\text{H}^+$  浓度、以及

加入盐析剂 NaCl 对萃取性能的影响。结果表明, 当  $c(\text{H}^+)$  在  $0 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ , TBP 浓度在  $10\% \sim 30\%$  之间时, 对萃取性能影响较大。当  $c(\text{H}^+) > 0.4 \text{ mol/L}$ , TBP 浓度  $> 30\%$ , 萃取率达到  $99\%$  以上, 分配系数最高可达 780。当  $c(\text{H}^+)$ 、TBP 浓度均较低时, NaCl 的水合作用致使  $\text{Cr(VI)}$  活度升高, 适当加入盐析剂可显著提高萃取性能。

### 符 号 说 明

$c$  —— 摩尔浓度,  $\text{mol/L}$

$D$  —— 分配系数

$E$  —— 萃取率,  $\%$

$t$  —— 时间,  $\text{min}$

—— 质量浓度,  $\text{mg/L}$

下标:

0 —— 初始

eq —— 平衡

o —— 油相

w —— 水相

### 参考文献:

[1] VENKATESWARAN P, PALANIVELU K. Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-*n*-butyl phosphater as carrier[J]. Hydrometallurgy, 2005, 78(7):

107 - 115.

[2] ENOCH G D. Removal of heavy metals and suspended solids from wastewater from wetlime (stone)-gypsum flue gas desulphurization plants by means of hydrophobic and hydrophilic crossflow micro-filtration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1994, 87(1 - 2): 191 - 198.

[3] 谭雄文, 杨运泉, 段正康, 等. 盐酸介质中磷酸三丁酯萃取分离铬(VI)[J]. 化工进展, 2003, 22(12): 1323 - 1326.

[4] 林振汉. 用 TBP 萃取分离锆和铪的工艺研究[J]. 稀有金属快报, 2004, 23(11): 21 - 25.

[5] LANAGAN M D, IBANA D C. The solvent extraction and stripping of chromium with Cyanex 272[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(3): 237 - 245.

[6] AYNUR SENOL. Amine extraction of chromium(VI) from aqueous acidic solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 36(4): 63 - 75.

[7] 王琪, 晋丽丽. 二苯碳酰二肼光度法测定水中六价铬方法的改进[J]. 化工环保, 2004, 24: 389 - 390.

[8] 罗津. 萃取手册: 第一卷[M]. 袁承野, 马恩新, 谢继发, 等, 译. 北京: 原子能出版社, 1981: 250 - 252.

[9] 刘建, 闫英桃, 赖昆荣. 用 TBP 从高酸度盐酸溶液中萃取分离镓[J]. 湿法冶金, 2002, 21(4): 188 - 191.

[10] 张元福, 陈家蓉, 倪永康, 等. 用 TBP 从盐酸介质中萃取分离锌、锰的研究[J]. 湿法冶金, 1997, 63: 22 - 25.

## Separation of low concentration chromium waste water using solvent extraction

DU ChangShun<sup>1</sup> GUAN Zhi Yuan<sup>2</sup> REN ZhongQi<sup>1</sup> YANG YanQiang<sup>1</sup>  
WANG HouLin<sup>1</sup> ZHANG WeiDong<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

**Abstract:** Solvent extraction is one of the most effective methods of recovery of  $\text{Cr(VI)}$  from waste water. In this work, the transport of  $\text{Cr(VI)}$  ions using tri-*n*-butyl phosphate (TBP) as extractant and kerosene as diluent was studied. The effects of varying extraction time, initial TBP concentration, pH of the source phase and a salting-out agent (NaCl) on the extraction process were studied experimentally. The results indicate that the transport rate of  $\text{Cr(VI)}$  is fast and extraction equilibrium can be attained in 15 min. The removal efficiency is strongly affected by the initial TBP concentration and pH of the waste water in their lower ranges. Extraction equilibrium and efficiency can be promoted by the addition of a salting-out agent.

**Key words:** tri-*n*-butyl phosphate; extraction;  $\text{Cr(VI)}$ ; waste water