

N₅₃₀-OT-煤油-HCl 反萃分散组合液膜体系迁移和分离铜的研究

罗小健 何鼎胜* 马 铭 万 言

(湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081)

关键词: 反萃分散组合液膜; 铜; 铁; N₅₃₀

中图分类号: O614.24*1; O614.24*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0588-05

Study on Transport and Separation of Copper(II) by N₅₃₀-OT-Kerosene-HCl Strip Dispersion Hybrid Liquid Membrane System

LUO Xiao-Jian HE Ding-Sheng* MA Ming WAN Yan

(Chemistry and Chemical Engineering College of Hunan Normal University, Changsha 410081)

Abstract: The transport and separation of copper(II) from waste water by a N₅₃₀-OT-kerosene-HCl strip dispersion hybrid liquid membrane system was studied. The influence of penetrant OT, N₅₃₀ concentration, pH in feed phase, membrane area, HCl concentration in stripping phase, and volume ratio of membrane phase to stripping phase on transport and separation were also investigated. The experiments demonstrate that Cu(II) can be transported selectively from the binary Cu(II) and Fe(III) solution to stripping phase and that the transport percentage of Cu(II) exceeds 93.8% and Fe(III) is only 1.8% after transport of 6 hours.

Key words: strip dispersion hybrid liquid membrane; copper; iron; N₅₃₀

0 引 言

在过去的近40年里,液膜传质速率高与选择性好等特点,使得它成为分离与浓缩的有效手段,从而很快在化工、医药、食品加工、气体分离、生物工程、环境保护^[1]等领域得到广泛应用。

液膜有支撑液膜(SLM)和乳化液膜(ELM)两种基本构型。乳化液膜过程必须由制乳、提取和破乳三道工序组成,ELM的膜泄漏降低了溶质的提取率,且由于夹带和渗透压差引起的液膜溶胀,导致了内相中已浓缩溶质的稀释和传质推动力的减小。和乳化液膜相比,SLM体系的操作简单,不需引入昂贵的表面活性剂,但由于膜溶液(有机溶剂,萃取剂及改性

剂)溶于水相而引起的膜稳定性下降和高传输通量的矛盾至今仍未很好解决。文献^[2]认为,支撑液膜和乳化液膜所存在的上述缺陷,系该两种液膜本身构型所致。

针对ELM和SLM存在的上述问题,近年来国内外有人转而探索新的液膜构型,希望在保持液膜分离特点的同时,克服乳化液膜工艺过程复杂、支撑液膜不稳定等缺点,因而提出了“组合液膜(HLM)^[3]”和“组合技术”的概念,它将固体膜或各种化学过程和液膜组合在一起,能有效地克服支撑液膜的载体从膜相泄漏的缺陷,延长膜的寿命。本文将文献提出的“反萃分散技术”^[4]和支撑液膜组合,提出反萃分散组合液膜概念,将文献^[5]用溶剂萃取实验筛选出的对

收稿日期:2004-08-10。收修改稿日期:2004-10-31。

湖南省教育厅2003年科研基金资助项目(No.2003-231-002JJY2016)。

*通讯联系人。E-mail:hedingsh@hunnu.edu.cn

第一作者:罗小健,男,30岁,硕士研究生;研究方向:液膜。

Cu²⁺有动力学协萃效应的渗透剂 OT (琥珀酸二异辛酯磺酸钠)用于该组合液膜,开发出有动力学协萃效果的 N₅₃₀-OT-煤油-HCl 反萃分散组合液膜新体系并用于铜的回收和铜铁分离。本文的目的就是考察这种无高效表面活性剂的液膜新构型能否克服乳化液膜和支撑液膜的不足而具有实用的可能性,并对液膜新构型的迁移过程进行理论分析。

1 理论分析

反萃分散组合液膜实验装置如图 1 所示。

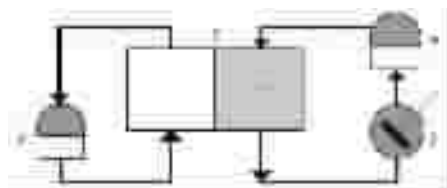


图 1 反萃分散组合液膜示意图

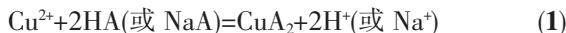
Fig.1 Scheme of strip dispersion hybrid liquid membrane

- 1: feed phase; 2: transport cell filled with strip dispersion phase; 3, 4: wriggle pump;
5: mixer for organic solution and strip solution;
6: supported liquid membrane

迁移过程大约分如下几步:

(a) 料液中的金属离子通过油水界面的水扩散层。

(b) 在油水界面,发生化学反应,生成中性配合物分子。文献^[5]用溶剂萃取证明了微量渗透剂 OT 添加在含 N₅₃₀ 萃取剂的煤油溶液中对 Cu²⁺有动力学协萃效果,并根据多种实验提出了含 OT 的 N₅₃₀-煤油体系萃 Cu²⁺的机理。首先 OT 与 Cu²⁺发生反应:

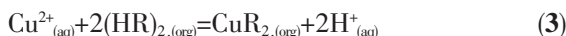


其中 HA 为 OT 的酸, NaA 为 OT 的钠盐。由于 Cu²⁺和 A⁻是靠静电引力结合, CuA₂ 是离子缔合物,其稳定常数远不如羟肟铜配合物高,于是在界面上 CuA₂ 与 N₅₃₀ 分子进行交换反应:



(HR)₂ 为 N₅₃₀ 分子的二聚体。

总反应为:

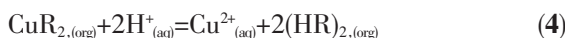


其中“aq”表示水相,“org”表示有机相。

(c) 因萃取而生成中性配合物在支撑液膜相扩散。

(d) 在适当的搅拌下,由于萃取剂的弱表面活性作用,反萃剂 HCl 溶液分散到含有萃取剂和 OT 的煤油溶液中,形成一种很不稳定的乳状液。这种两相

间的混合提供了极大的传质表面积,在强酸性条件下, N₅₃₀ 铜配合物与反萃剂进行反应:



反应(4)导致 Cu²⁺能有效地从有机相被反萃进入反萃相中,从而提高了 Cu²⁺的迁移流量。连续地两相间的搅拌就能持续的供应含有反萃液的膜溶液并使之与支撑液膜接触,保证反萃过程不停顿的进行。理论上说,只要调整反萃液和膜溶液的体积比,就能得到含较大浓度 Cu²⁺的反萃液。停止两相间的搅拌,静置,含有高浓度 Cu²⁺的反萃液和膜溶液自动分为两层,便于进行浓缩处理。

由于在搅拌下反萃液分散在膜溶液中,两相间极大的传质面积使得 Cu²⁺从 N₅₃₀ 铜配合物中很快的被反萃进入反萃液中,因而反应(4)不是控速步骤,根据文献^[6],描述迁移步骤(a)、(b)、(c)的方程分别为:

$$J_a = \frac{D_a}{d_a} ([\text{Cu}^{2+}]_i - [\text{Cu}^{2+}]_j) \quad (5)$$

$$K_d = \frac{[\text{CuR}_2]_{\text{org}}}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (6)$$

$$J_0 = \frac{D_0}{d_0} [\text{CuR}_2]_i \quad (7)$$

其中[Cu²⁺]是料液中的 Cu²⁺浓度,“i”表示界面, K_d 是 Cu²⁺的分配比, D_a、d_a、D₀ 和 d₀ 的定义参见文献^[6]。在稳态时,对上三式求解,可得:

$$J = \frac{K_d [\text{Cu}^{2+}]_i}{K_d \Delta_a + \Delta_0} \quad (8)$$

$$\text{其中 } \Delta_a = \frac{d_a}{D_a}, \Delta_0 = \frac{d_0}{D_0}。$$

$$\text{定义 } J = - \frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} \cdot \frac{V}{A} \quad (9)$$

$$P = \frac{J}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{K_d}{K_d \Delta_a + \Delta_0} \quad (10)$$

其中 V 是料液体积(cm³), A 是有效膜面积(cm²), 对(9)和(10)联立并积分得:

$$\ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_t}{[\text{Cu}^{2+}]_0} \right) = - \frac{AP}{V} \cdot t \quad (11)$$

其中 P 是渗透系数,它可以作为金属离子穿越反萃分散组合液膜体系的速度量度(cm·s⁻¹), [Cu²⁺]₀、[Cu²⁺]_t 分别表示料液中 t=0, t=t 时 Cu²⁺的浓度。实验时,以 Ln([Cu²⁺]_t/[Cu²⁺]₀)对 t 作图,从直线斜率可计算渗透系数 P。

铜、铁分离效果用分离因子来衡量,分离因子

(β)定义^[7]为:

$$\beta = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_1 / [\text{Cu}^{2+}]_2}{[\text{Fe}^{3+}]_1 / [\text{Fe}^{3+}]_2} \quad (12)$$

其中下标“1”和“2”分别代表 t 时刻反萃相和料液相相应的金属离子浓度。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

721W 型可见分光光度计,上海光学仪器厂。

WFX-110 原子吸收分光光度计,北京瑞利公司。

78-2 型磁力搅拌器,深圳产。

RDB-IV 型蠕动泵,沙洲仪表仪器总厂。

2-羟基-4-(1-甲庚基)二苯甲酮脲(N_{530}),上海有机化学研究所。

渗透剂 OT,化学纯,上海助剂二厂。其它试剂均为分析纯,试验用水为去离子水。

2.2 迁移实验

用浸过适当浓度 N_{530} -OT-煤油溶液的微孔聚丙烯膜将反萃分散相和料液相分开。两相独立循环,左边流量 $5600 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$,右边流量 $650 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在搅拌下,将反萃剂 HCl 分散在含萃取剂和 OT 的煤油溶液中。微孔聚丙烯膜孔隙率为 0.51,膜厚 0.02 mm。未特别说明,以下实验中料液体积为 150.0 mL,含 $0.167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 和 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $\text{pH}=2.00$ 。反萃分散相体积为 100 mL,其中反萃液为 $5.0 \text{ mL } 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$,膜溶液为 $95 \text{ mL } 8.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ OT}$ 和 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} N_{530}$ 煤油溶液,膜面积 32.17 cm^2 。左右两室注满液体开动蠕动泵时开始计时,定时从料液相和反萃分散相取样分析,单一铜离子含量用双环己酮草酰二脲(BCO)分光光度法分析,混合料液中的铜铁离子含量用原子吸收分光光度法分析,迁移时间 6 h。界面张力用滴体积法测定^[8]。支撑液膜实验同文献^[1]。

3 结果与讨论

3.1 铜离子的迁移

3.1.1 渗透剂 OT 对铜离子迁移的影响

为证明膜体系中渗透剂 OT 对 Cu^{2+} 有无动力学协萃作用,本文用支撑液膜做了一组对比实验。实验条件为:料液体积 140 mL, $\text{pH}=3.13$, $1.57 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; 膜相是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} N_{530}$ 的煤油溶液中添加不同浓度的 OT; 反萃相为 140

mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 。图 2 说明,其它实验条件相同时,以添加 $8.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ OT}$ 时 Cu^{2+} 的迁移速率最快。膜溶液添加 OT 的三个实验均比没添加 OT 的迁移速率要快。由于添加 OT 的浓度很低,说明 OT 对 Cu^{2+} 有动力学协萃作用。这和文献^[5]结论一致。

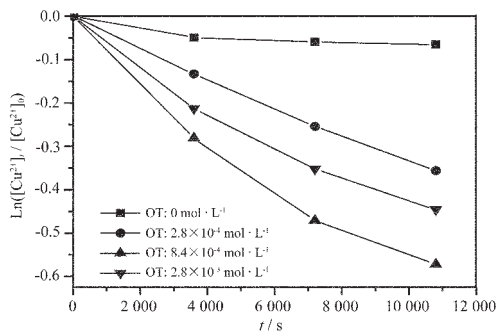


图 2 渗透剂 OT 对铜离子迁移的影响

Fig.2 Influence of penetrant OT on the transport of Cu^{2+}

3.1.2 N_{530} 浓度对铜离子迁移的影响

载体浓度是影响金属离子迁移速率的一个重要因素。组合液膜实验条件为:料液体积 150 mL, $\text{pH}=2.00$, $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; 膜相是 $95 \text{ mL } 8.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ OT}$ 的煤油溶液中添加不同浓度的 N_{530} ; 反萃相为 $5 \text{ mL } 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 。从表 1 可以看出:随着 N_{530} 浓度的增大, Cu^{2+} 的迁移速率加快,但是 N_{530} 浓度从 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 大幅度提升到 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对 Cu^{2+} 的迁移速率影响很小。图 3 考察了含不同浓度 N_{530} 的煤油溶液和表 1 实验相同料液组成之间的界面张力,由该图可看出,当 N_{530} 浓度增加时,膜相和料液相之间的界面张力迅速降低,这表明 N_{530} 有一定的表面活性,随着 N_{530} 浓度增加,在膜-料液界面 N_{530} 的吸附增加,这必然有利于界面萃取反应的加快,因而能促进 Cu^{2+} 从料液相萃取进入膜相。为节约成本, N_{530} 浓度取 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

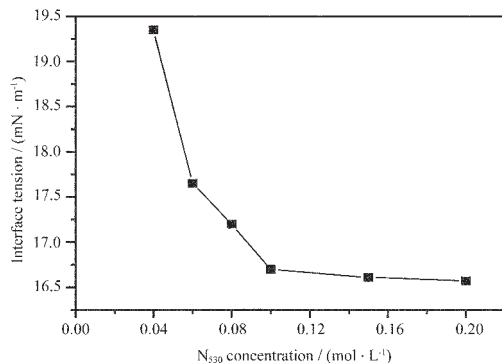


图 3 N_{530} 浓度对界面张力的影响

Fig.3 Influence of N_{530} concentration on interface tension

表 1 N_{530} 浓度对铜离子迁移的影响

Table 1 Influence of N_{530} concentration on the transport of Cu^{2+}

N_{530} concentration / (mol·L ⁻¹)	0.09	0.12	0.15	0.40
Permeability coefficient $P \times 10^{-4}$ / (cm·s ⁻¹)	2.16	2.69	3.27	3.29

3.1.3 料液 pH 对铜离子迁移的影响

该组实验中,除料液 pH 外,其它实验条件和实验部分介绍的迁移实验相同。表 2 说明: Cu^{2+} 的迁移

速率随料液 pH 增大而逐渐加快。根据化学平衡移动原理,料液相 pH 值升高(H^+ 浓度减小)使反应(3)的平衡向右边移动,因而有利于 Cu^{2+} 的萃取。

表 2 料液 pH 对铜离子迁移的影响

Table 2 Influence of pH in feed phase on the transport of Cu^{2+}

pH in feed phase	1.00	2.00	3.00	4.00
Permeability coefficient $P \times 10^{-4}$ / (cm·s ⁻¹)	0.49	3.27	3.64	3.69

3.1.4 膜面积对铜离子迁移的影响

膜面积的大小是影响迁移速率的一个重要因素。除膜面积外,图 4 实验条件和实验部分介绍的迁移实验相同。如图 4 所示,增大膜面积可以提高铜离子的迁移速率。以下实验膜面积均为 50.24 cm²。

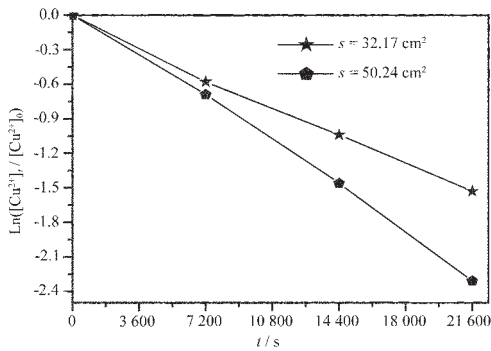


图 4 膜面积对铜离子迁移的影响

Fig.4 Influence of membrane area on the transport of Cu^{2+}

3.1.5 反萃剂 HCl 浓度对铜离子迁移影响

表 3 中除反萃剂 HCl 浓度外,其它实验条件和实验部分介绍的迁移实验相同。从表 3 可以看出:反萃剂 HCl 浓度从 2 mol·L⁻¹ 增加到 4 mol·L⁻¹, Cu^{2+} 的迁移速率并没有明显变化。

表 3 反萃剂 HCl 浓度对铜离子迁移的影响

Table 3 Influence of HCl concentration on the transport of Cu^{2+}

HCl concentration / (mol·L ⁻¹)	2.0	3.0	4.0
Permeability coefficient $P \times 10^{-4}$ / (cm·s ⁻¹)	3.19	3.19	3.17

3.1.6 膜溶液与反萃液体积比对铜离子迁移的影响

本实验中的反萃分散相是将反萃液均匀的分散在膜溶液中形成的,膜溶液与反萃液二者的体积比直接影响铜的萃取和反萃速率。当其它实验条件和

实验部分介绍的迁移实验相同时,由于 N_{530} 的弱表面活性,反萃液在反萃分散相中占的比例越大,则形成的乳状液越不稳定,因而不利于铜的迁移。表 4 说明:在用 N_{530} -OT-煤油-HCl 体系迁移铜时,膜溶液与反萃液的体积比为 95:5 比较适宜。

表 4 膜溶液与反萃液体积比对铜离子迁移的影响

Table 4 Influence of volume ratio of membrane phase to stripping phase on the transport of Cu^{2+}

$V_{\text{membrane phase}}:V_{\text{stripping phase}}$	95:5	90:10	85:15
Permeability coefficient $P \times 10^{-4}$ / (cm·s ⁻¹)	3.19	2.89	2.68

3.2 铜铁的分离

当料液含 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Cu^{2+} 和 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Fe^{3+} ,而其它实验条件和实验部分介绍的迁移实验相同时,分离 6 h 后料液相和反萃液中的铜铁离子浓度及分离因子如表 5 所示。表 5 说明:料液 pH 为 2.0 时,分离因子为 852.2,铜迁移 93.8%,而铁只迁移 1.8%,

表 5 铜铁混合物的分离因子

Table 5 Separation factor of Cu^{2+} and Fe^{3+}

pH in feed phase	Feed phase / ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		Strip phase / ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		separation factor (β)
	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	
0.0	78.9	99.2	604.6	18.8	40.4
1.0	69.3	98.5	889.1	36.7	34.4
2.0	6.2	98.2	2 701.2	50.2	852.2

铜铁几乎完全分离,而且分离后反萃液铜离子浓度为分离前料液铜离子浓度的 27 倍。如果将此含较高浓度 Cu^{2+} 的反萃液再分散在有机溶液中,重新处理另一份含 Cu^{2+} 的料液,则反萃液中的 Cu^{2+} 浓度会更高。

4 结 论

(1) 在由 N_{530} 的煤油溶液构成的膜体系中添加微量渗透剂 OT 能对 Cu^{2+} 产生动力学协萃效应, 并显著提高 Cu^{2+} 跨膜传输的迁移通量。

(2) 采用本文的反萃分散组合液膜可有效地分离铜铁。实验证实, 该膜体系分离铜铁混合料液 6 h, 铜迁移 93.8%, 铁迁移 1.8%。

(3) 反萃分散相中的膜溶液可以对支撑液膜微孔中膜液的损失进行补充, 增加膜的稳定性, 延长膜寿命。

(4) 推导出反萃分散组合液膜的金属离子迁移公式, 研究了各种实验条件对迁移的影响。

(5) 从反萃分散组合液膜的反萃液中可获得高浓度的 Cu^{2+} 。

参考文献:

- [1] Dingsheng He, Xinfang Liu, Ming Ma. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2004**, **22**(3):491~511
- [2] GU Zhong-Mao(顾忠茂). *Mo Kexue Yu Jishu(Membr. Sci. and Technol.)*, **1999**, **19**(6):10~15
- [3] LIU Xin-Fang(刘新芳), HE Ding-Sheng(何鼎胜), MA Ming(马 铭). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(12):1295~1300
- [4] Ho W S. *Combined Supported Liquid Membrane/strip Dispersion Process for the Removal and Recovery of Metals [P]*. *US Pat*: 6350419, **2002**-02-26.
- [5] The Second Laboratory of Shanghai Institute of Organic Chemistry (上海有机所第二研究室). *Youji Huaxue(Chin. J. Org. Chem.)*, **1979**, **1**:1~12
- [6] Danesi P R. *Sep. Sci. Technol.*, **1984**~**85**, **19**:857~894
- [7] Baker E D. *J. Membr. Sci.*, **1977**, **2**:213~218
- [8] ZHAO Guo-Xi (赵国玺). *Biaomianhuoxingji Wuli Huaxue (Surface Active Agent Physical Chemistry)*. Beijing: Peking University Press, **1984**.13