

## Cu<sup>2+</sup>在支撑液膜中的传质过程

郑辉东<sup>1,2</sup>, 吴燕翔<sup>2</sup>, 薛杭燕<sup>2</sup>, 任其龙<sup>1</sup>

(1. 浙江大学二次资源化工国家专业实验室, 浙江 杭州 310027; 2. 福州大学化学化工学院, 福建 福州 350108)

**摘要:** 研究了以疏水性多孔聚丙烯膜(Celgard 2500)为支撑体和 LIX984 的煤油溶液为膜液的支撑液膜体系萃取 Cu<sup>2+</sup> 的传质过程. 采用双膜理论描述 Cu<sup>2+</sup> 通过平板支撑液膜的传质过程, 建立了其在稳态下的传质动力学方程, 且当反萃取侧酸浓度大于 2 mol/L 时, 反萃取侧的传质阻力可以忽略; 利用膜内分传质系数  $k_m$  表征支撑液膜膜液的流失行为, 在传质过程中,  $k_m$  先增大而后逐渐减小, 且载体的流失速率大于稀释剂煤油的流失速率. 考察了操作条件对传质和膜液流失速率的影响, 结果表明, Cu<sup>2+</sup> 初始传质通量随载体初始浓度、料液初始 pH 值和料液初始 Cu<sup>2+</sup> 浓度的增大而增大; 载体初始浓度越大, 膜液流失越快; 料液初始 Cu<sup>2+</sup> 浓度增大, 膜液流失越慢; 料液相 pH 值的改变对膜液流失速率没有影响.

**关键词:** 支撑液膜; 铜离子; 传质过程; 膜液流失

**中图分类号:** TQ028.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2009)01-0001-06

### 1 前言

随着冶金、电镀、电线等行业的发展, 含铜废水的排放量迅速增加. 尽管铜是生命必需元素之一, 但过多摄入会对生物体造成危害. 近年来我国对含铜废水排放标准规定很严格, 一级排放标准要求排放水中铜含量低于 0.5 mg/L, 因此合理而有效地处理含铜废水是环境保护及综合利用的重要研究课题<sup>[1]</sup>. 采用乳化液膜处理含铜废水已有不少报道<sup>[2,3]</sup>, 但存在需要使用大量表面活性剂及破乳操作困难等问题. 支撑液膜法(Supported Liquid Membrane, SLM)作为液膜法的分支技术, 因不用表面活性剂、无需制乳和破乳设备及有机溶剂用量少、渗透通量高、分离选择性高等优点, 近十几年来已经引起广大学者的关注<sup>[4]</sup>.

Cu<sup>2+</sup>在支撑液膜中的传质已有不少报道. Danesi<sup>[5]</sup>研究了铜离子在络合反应作用下通过中空纤维支撑液膜体系的过程, 基于活塞流假设建立了一种简化的数学模型; 文献[6]报道了以 Acorga P-50 为载体的支撑液膜铜离子耦合传递过程; Ata<sup>[7]</sup>推导了以 LIX984 为载体的支撑液膜中铜离子传递过程的数学模型. 但以上研究均没有考虑膜液流失对传质过程的影响, 即在模型中未考虑传质系数随时间的变化. 支撑液膜在较短的操作时间内流失不严重, 将传质系数作为常数可能不会引起很大的误差, 但 Zha 等<sup>[8]</sup>的研究表明, 膜液流失对支撑液膜的传质速率有显著影响, 特别是在长时间操作条件下. Hill 等<sup>[9]</sup>以传递组分的透过系数与液膜分离实验操作次数标绘, 也发现透过系数随操作次数增加而不断下降.

这些研究都说明支撑液膜在传质过程中是不稳定的, 势必使传质步骤中的某些传质阻力发生变化, 而这些问题尚没有相关的研究进行探讨. 为此, 本工作研究了 Cu<sup>2+</sup>在支撑液膜萃取体系中的传质过程, 通过建立其传质动力学模型, 探讨膜液流失对传质过程的影响. 同时利用数学方法处理得到不同传质时间下的膜内分传质系数, 并用其变化来表征支撑液膜的膜液流失; 考察了操作条件对传质和膜液流失的影响, 为支撑液膜处理含铜废水提供理论依据.

### 2 实验

#### 2.1 实验材料

CuSO<sub>4</sub> 和 NaOH(上海试四赫维化工有限公司)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(广东汕头市西陇化工厂)、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(国药集团化学试剂有限公司)均为分析纯. LIX984(5-壬基-水杨醛肟与 2-羟基-5-壬基乙酰苯酮肟按体积比 1:1 混合, Henkel 公司), 煤油(市售工业品), 无水乙醇(安徽安特生物化学有限公司, 分析纯), 成套缓冲剂[爱建德固赛(上海)引发剂有限公司], PAN[1-(2-吡啶偶氮)-2-奈酚, 天津市福晨化学试剂厂, 分析纯], 疏水性多孔聚丙烯膜(Celgard 2500, 美国 Celgard 公司).

#### 2.2 实验装置与分析仪器

实验装置(迁移池, 如图 1 所示)由料液池、支撑液膜和反萃池组成. 料液池和反萃池为 2 个有机玻璃容器, 并配有磁力搅拌器和恒温装置. 支撑膜为疏水性多孔聚丙烯膜, 孔径 0.209 μm×0.054 μm, 膜厚 25 μm, 孔隙率 55%, 曲折因子 3.44, 有效膜面积 21.6 cm<sup>2</sup>. 采

用美国 ORION 公司的 868 型 pH 计测定溶液 pH 值, 北京普析通用仪器有限责任公司 T6 型紫外-可见分光光度计分析样品中铜离子含量。

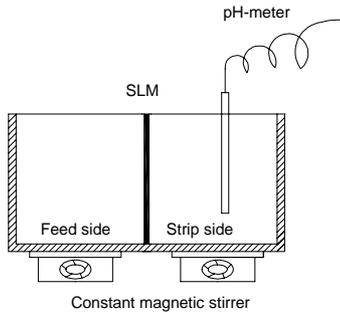


图1 支撑液膜萃取铜离子实验装置

Fig.1 Experimental setup of copper(II) ion extraction by SLM

### 2.3 实验原理

支撑液膜分离体系由料液相、支撑液膜和反萃取相组成。支撑液膜主要依靠分子间作用力和毛细管力将膜相液体吸附在微孔膜(支撑体)内, 利用膜液内发生的载体促进传输作用, 使  $\text{Cu}^{2+}$  从料液相向反萃取相传质, 如图 2 所示。首先料液主体  $\text{Cu}^{2+}$  向料液侧边界层迁移, 在料液相-膜界面与载体发生萃取反应; 接着反应生成的铜络合物( $\text{R}_2\text{Cu}$ ,  $\text{R}$  表示载体)由料液相-膜界面向反萃取相-膜界面迁移, 在反萃取相-膜界面解络为  $\text{Cu}^{2+}$  和载体; 然后, 解络合生成的  $\text{Cu}^{2+}$  扩散进入反萃取相, 而载体由于不溶于水则反扩散到料液相-膜界面, 继续与欲分离的  $\text{Cu}^{2+}$  发生萃取反应。因此, 只要反萃取相侧有  $\text{H}^+$  存在, 这样的循环就一直进行下去,  $\text{Cu}^{2+}$  就不断从料液相向反萃取相迁移, 从而达到分离的目的。

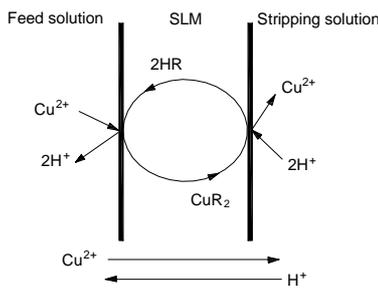


图2 SLM 萃取铜离子传质机理

Fig.2 Schematic description of transport mechanism of SLM for copper(II) ion

### 2.4 实验方法

实验前先将支撑体聚丙烯膜(Celgard 2500)在含载体的一定浓度的膜液(LIX984 煤油溶液)中浸渍吸附 12 h 以上, 并分别配制一定浓度的  $\text{CuSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液作为料液和反萃取液。实验时用滤纸将膜表面膜液轻轻擦拭去, 迅速将支撑液膜固定在迁移池装置中, 然后

分别将事先配好的料液和反萃取液倒入料液池和反萃池中, 开始搅拌, 同时记下实验开始时间。之后间隔一定时间分别从料液池和反萃池中取样, 采用 PAN 紫外分光光度计法<sup>[10]</sup>测定两相的铜离子浓度, 并用 pH 计测定反萃相的 pH 值。

## 3 支撑液膜萃取 $\text{Cu}^{2+}$ 传质动力学方程

### 3.1 传质动力学方程的建立

以双膜理论为基本出发点, 假设支撑体膜的微孔被有机相完全浸满, 把微孔膜视为由有一定弯曲度、等直径的均匀孔道构成, 并忽略微孔端面液膜的曲率对传质的影响, 且假设: (1) 各相溶液的密度和温度均为常数; (2) 氢离子在料液相中的扩散速度快于膜界面上的反应速度, 即假设反应界面附近的氢离子浓度与水相料液主体中的氢离子浓度相近; (3) 铜离子在水相中的扩散速度快于膜界面上的反应速度, 即假设反应界面附近的铜离子浓度与水相主体中的铜离子浓度相近; (4) 忽略载体在膜内扩散对传质的影响; (5) 各溶液的扩散遵守 Fick 扩散定律。

铜离子在支撑液膜体系中的传质过程分为以下步骤(见图 3)。

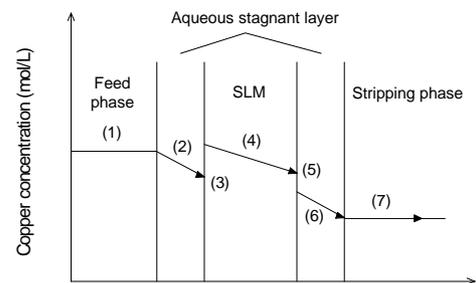


图3 铜离子通过支撑液膜的迁移传质过程

Fig.3 Transport scheme for copper(II) ion across the supported liquid membrane

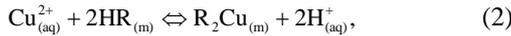
(1) 铜离子从料液相主体向料液侧边界层迁移, 料液侧搅拌充分, 可忽略这一步骤对整个传质过程的影响。

(2) 铜离子在料液侧边界层内迁移, 设铜离子在料液相主体的浓度均匀, 沿垂直于膜平面的轴向扩散遵守 Fick 扩散第一定律, 则此过程的扩散通量可表示为

$$J_f = \left( \frac{D_{\text{Cu}}}{\delta} \right)_f \left( [\text{Cu}^{2+}]_f - [\text{Cu}^{2+}]_{i,1} \right) = k_f \left( [\text{Cu}^{2+}]_f - [\text{Cu}^{2+}]_{i,1} \right), \quad (1)$$

式中, 下标 f 表示料液相,  $D_{\text{Cu},f}$  为铜离子在料液相中的扩散系数,  $\delta_f$  为料液侧边界层厚度, 当料液组分及搅拌条件一定时,  $\delta_f$  边界层厚度一定。  $[\text{Cu}^{2+}]_f$  为铜离子在料液相主体的浓度,  $[\text{Cu}^{2+}]_{i,1}$  为铜离子在料液相-膜界面上的浓度,  $k_f$  为料液相分传质系数。

(3) 铜离子和载体 LIX984 在料液相-膜界面发生萃取络合反应[见式(2)]:



其反应平衡常数

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{R}_2\text{Cu}]_{\text{m}} [\text{H}^+]_{\text{f}}^2}{[\text{HR}]_{\text{m}}^2 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}}} = \frac{[\text{R}_2\text{Cu}]_{\text{m}} [\text{H}^+]_{\text{s}}^2}{[\text{HR}]_{\text{m}}^2 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{s}}}, \quad (3)$$

式中, 下标 m 和 aq 分布表示膜相和水相, 不同条件下的  $K_{\text{ext}}$  值见文献[11].

(4) 膜内扩散过程, 生成的铜络合物从料液侧-膜界面向反萃取侧-膜界面迁移, 当膜内有机溶剂的介电常数足够小时, 铜络合物的解离可忽略不计, 只考虑铜络合物在膜内的扩散过程, 其扩散通量为

$$J_{\text{m}} = \left( \frac{D_{\text{R}_2\text{Cu}} \varepsilon}{l \tau^2} \right) ([\text{R}_2\text{Cu}]_{\text{i},1} - [\text{R}_2\text{Cu}]_{\text{i},2}) = k_{\text{m}} ([\text{R}_2\text{Cu}]_{\text{i},1} - [\text{R}_2\text{Cu}]_{\text{i},2}), \quad (4)$$

式中,  $D_{\text{R}_2\text{Cu},\text{m}}$  为铜络合物在膜内的扩散系数,  $\varepsilon$  为膜孔

隙率,  $\tau$  为膜曲折因子,  $k_{\text{m}}$  为膜内分传质系数.

(5) 铜络合物在反萃取相-膜界面解络为铜离子和载体, 仍可用式(2)和(3)表达.

(6) 铜离子在反萃取侧边界层内迁移, 根据 Fick 扩散第一定律, 扩散通量为

$$J_{\text{s}} = \left( \frac{D_{\text{Cu}}}{\delta} \right) ([\text{Cu}^{2+}]_{\text{i},2} - [\text{Cu}^{2+}]_{\text{s}}) = k_{\text{s}} ([\text{Cu}^{2+}]_{\text{i},2} - [\text{Cu}^{2+}]_{\text{s}}), \quad (5)$$

式中,  $D_{\text{Cu},\text{s}}$  为铜离子在反萃取相中的扩散系数,  $\delta_{\text{s}}$  为反萃取侧边界层厚度,  $k_{\text{s}}$  为反萃取相分传质系数,  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{s}}$  为铜离子在反萃取液本体的浓度,  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{i},2}$  为铜离子在反萃取相-膜界面上的浓度.

(7) 铜离子由反萃取相边界层向反萃取相主体扩散, 搅拌充分时, 可忽略其扩散影响.

当传质达到瞬间稳态时, 下式成立:

$$J = J_{\text{f}} = J_{\text{m}} = J_{\text{s}}, \quad (6)$$

则支撑液膜萃取  $\text{Cu}^{2+}$  的传质动力学方程为

$$J = \left( \frac{1}{K_{\text{ext}} [\text{HR}]_{\text{m},\text{t}}^2} + \frac{1}{\left( \frac{D_{\text{Cu}}}{\delta} \right)_{\text{f}} [\text{H}^+]_{\text{f}}^2} + \frac{1}{\left( \frac{D_{\text{Cu}}}{\delta} \right)_{\text{s}} [\text{H}^+]_{\text{s}}^2} \right)^{-1} \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}}}{[\text{H}^+]_{\text{f}}^2} - \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{s}}}{[\text{H}^+]_{\text{s}}^2} \right) = \left( \frac{1}{K_{\text{ext}} [\text{HR}]_{\text{m},\text{t}}^2 k_{\text{m}} + \frac{1}{k_{\text{f}} [\text{H}^+]_{\text{f}}^2} + \frac{1}{k_{\text{s}} [\text{H}^+]_{\text{s}}^2}} \right)^{-1} \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}}}{[\text{H}^+]_{\text{f}}^2} - \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{s}}}{[\text{H}^+]_{\text{s}}^2} \right), \quad (7)$$

其中,  $[\text{HR}]_{\text{m},\text{t}}$  为未参加络合的载体浓度,  $[\text{HR}]_{\text{m},0}$  为初始载体浓度. 假设传质过程中载体浓度恒定, 则

$$[\text{HR}]_{\text{m},0} = [\text{HR}]_{\text{m},\text{t}} + 2K_{\text{ext}} [\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}} \left( \frac{[\text{HR}]_{\text{m},\text{t}}^2}{[\text{H}^+]_{\text{f}}^2} \right). \quad (8)$$

铜离子通过支撑液膜的传质通量方程也可表示为

$$J = - \frac{V}{\varepsilon A} \frac{d[\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}}}{dt}, \quad (9)$$

式中,  $V$  为原料相体积,  $A$  为支撑液膜面积.

### 3.2 模型参数的计算

在实验研究中发现, 当反萃取侧  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度达到 2 mol/L (为达到较大传质速率, 反萃取侧的酸浓度一般都不小于该值), 传质速率与反萃取侧酸浓度无关, 如图 4 所示. 即在该条件下铜络合物在反萃取相-膜界面迅速解络为铜离子和载体, 反萃取侧的传质阻力可忽略, 则式(4)可简化为

$$J_{\text{m}} = \left( \frac{D_{\text{R}_2\text{Cu}} \varepsilon}{l \tau^2} \right) [\text{R}_2\text{Cu}]_{\text{i},1} = k_{\text{m}} [\text{R}_2\text{Cu}]_{\text{i},1}. \quad (10)$$

支撑液膜萃取  $\text{Cu}^{2+}$  的传质通量方程(7)可简化为

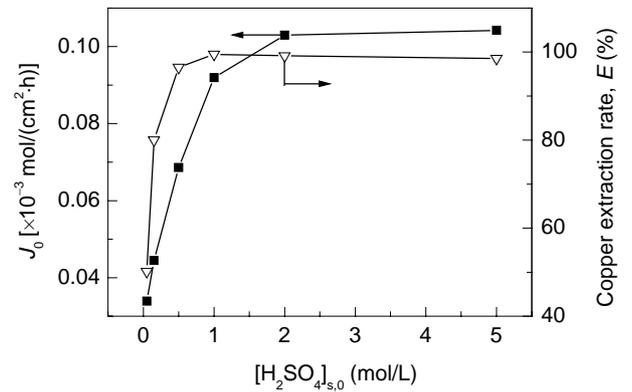


图 4 反萃取相酸浓度对初始传质通量和铜萃取率的影响  
Fig.4 Effect of acid concentration in stripping phase on initial transfer flux,  $J_0$ , and copper extraction rate,  $E$

$$J = \left[ \frac{[\text{H}^+]_{\text{f}}^2}{K_{\text{ext}} [\text{HR}]_{\text{m},\text{t}}^2} + \frac{1}{\left( \frac{D_{\text{Cu}}}{\delta} \right)_{\text{f}}} \right]^{-1} [\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}} = \left[ \frac{[\text{H}^+]_{\text{f}}^2}{K_{\text{ext}} [\text{HR}]_{\text{m},\text{t}}^2 k_{\text{m}} + \frac{1}{k_{\text{f}}}} \right]^{-1} [\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}}. \quad (11)$$

从传质动力学方程可以看出, 如果传质过程中支撑液膜的膜液不断流失, 则会使  $k_m$  不断改变, 而对  $k_f$  不产生影响. 因此, 可以用  $k_m$  的变化来表征支撑液膜的不稳定性. 而且, 该过程液相传质阻力与膜萃取传质过程的料液相传质阻力相同, 因此  $k_f$  取与文献[11]相同的值 ( $2.81 \times 10^{-5}$  m/s).

为了获得不同传质时间下的  $k_m$  值, 可以作以下数学处理, 令

$$K_Z = \frac{J}{[\text{Cu}^{2+}]_f} = \left( \frac{[\text{H}^+]_f^2}{K_{\text{ext}} [\text{HR}]_{\text{m,t}}^2 k_m} + \frac{1}{k_f} \right)^{-1}, \quad (12)$$

结合式(9), 则积分后可得

$$\int_{[\text{Cu}^{2+}]_{f,t_1}}^{[\text{Cu}^{2+}]_{f,t_2}} \frac{d[\text{Cu}^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_f} \frac{-V}{\varepsilon A K_Z(\bar{t})} = t_2 - t_1, \quad (13)$$

式中,  $[\text{Cu}^{2+}]_{f,t_1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]_{f,t_2}$  分别为传质时间  $t_1$  和  $t_2$  时料液相铜离子的浓度. 每隔一定时间, 从料液相取样并测定料液相铜离子浓度. 根据式(13), 对料液相铜离子的浓度数据进行分段拟合积分, 得到不同传质时间对应的总传质系数  $K_Z$  值, 根据式(12)可求得不同传质时间  $\bar{t}$  内的膜内分传质系数  $k_m$ .

## 4 结果与讨论

### 4.1 载体初始浓度对传质的影响

恒定反萃取相  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 2 mol/L, 料液初始铜离子浓度为 0.032 mol/L, pH 值 2.5, 考察载体初始浓度对支撑液膜传质的影响. 根据式(9)计算得到不同载体初始浓度对应的初始传质通量  $J_0$ , 见表 1. 结果表明, 随着载体浓度的增大, 铜离子初始传质通量  $J_0$  增大, 载体浓度从 3% 增至 10% 时, 初始传质通量增加了 2 倍多. 这是由于载体初始浓度越高, 络合反应速度越快, 单位时间参加传质的络合物越多, 传质速率越大.

表 1 初始传质通量  $J_0$  与载体初始浓度  $[\text{HR}]_0$  的关系  
Table 1 Relationship between initial transfer flux and initial carrier concentration of membrane liquid

$[\text{HR}]_0$ (% , $\varphi$ )	$J_0$ [ $\times 10^{-3}$ mol/(cm <sup>2</sup> ·h)]
3	0.0454
5	0.0690
7	0.0917
10	0.1026

通过式(12)计算得到的膜内分传质系数  $k_m$  随时间的变化关系如图 5 所示, 随着传质过程的进行,  $k_m$  先增大后减小, 且载体浓度越大, 初始传质速率越大. 这可能是因为传质初期主要是吸附在膜材料表面或临近表

面的膜相液体在剪切力作用下, 由于与水相溶液有较大的接触面积而容易流失, 而支撑体孔内吸附的膜液体流失不大, 此阶段膜内分传质系数  $k_m$  增大主要是由膜相本身厚度变薄引起的. 随着传质不断进行, 如果载体浓度保持不变, 随着液膜层慢慢变薄, 膜内分传质系数按理应该不断增大. 而图 4 的实验结果却相反, 说明在传质一段时间后, 载体浓度不断下降, 即载体 LIX984 比煤油更易被溶解或以其他方式萃取到相邻的水相中, 从而导致其流失速度更快.

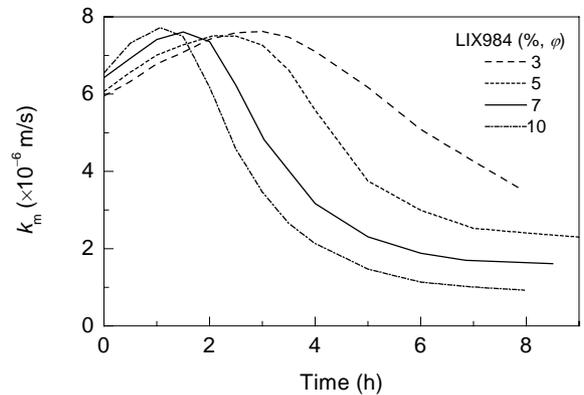


图 5 不同载体浓度时  $k_m$  随时间的变化  
Fig.5 Plot of  $k_m$  vs. time for different carrier concentrations

由图 5 还可看出, 随着载体浓度增大,  $k_m$  开始减小时传质进行得时间越短(从 3.5 h 降至 1 h), 且  $k_m$  下降速率越快, 表明载体浓度增大, 载体流失速率越快, 支撑液膜越不稳定, 这与 Dreher 等<sup>[12]</sup>得到的结论是一致的.

### 4.2 料液初始 pH 对传质的影响

本工作所选择的支撑液膜体系中, 料液相和反萃取相中的氢离子浓度差是传质的推动力, 实现了  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{H}^+$  的逆向迁移. 为了考察料液相 pH 值对支撑液膜传质的影响, 设定实验条件: 料液初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 0.032 mol/L, 反萃取  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 2 mol/L, 载体初始浓度为 10%. 根据式(13)计算得到不同料液初始 pH 下的初始传质通量  $J_0$ , 见表 2. 随着料液相初始 pH 值从 1.482 到 2.5 变化, 铜离子初始传质通量  $J_0$  增大, 但当 pH 达到 2.5 后,  $J_0$  几乎不再增加.

表 2 初始传质通量  $J_0$  与料液初始 pH 的关系  
Table 2 Relationship between initial transfer flux and initial pH value of feed solution

pH	$J_0$ [ $\times 10^{-3}$ mol/(cm <sup>2</sup> ·h)]
1.482	0.0673
2.5	0.1027
3.268	0.1086

采用上述数据处理方法计算得到的不同料液初始 pH 值下的膜内分传质系数  $k_m$  随时间的变化关系如图 6

所示. 可以看出, 即使料液相 pH 值不同, 传质初期膜内分传质系数  $k_m$  均较接近, 说明膜内分传质系数只取决于液膜体系(包括支撑体和载体浓度), 也从另一个侧面反映了所建传质速率模型的合理性. 且随着传质进行, 膜内分传质系数  $k_m$  先增大后减小, 其变化趋势与上述不同载体初始浓度下  $k_m$  随时间的变化趋势相同. 这说明载体浓度随传质进行不断下降, 膜液不断流失. 由图 6 还可看出, pH 在 1.482~3.268 范围内变化时,  $k_m$  的变化速率趋势相近, 不同料液 pH 值对膜液流失的影响区别不大.

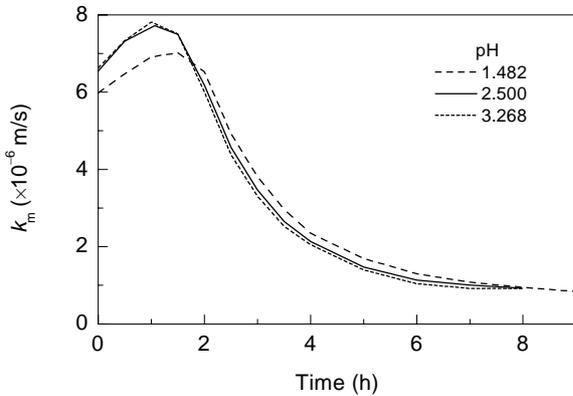


图 6 不同料液初始 pH 值时  $k_m$  随时间的变化  
Fig.6 Plot of  $k_m$  vs. time for different pH values of feed solution

### 4.3 料液初始 Cu<sup>2+</sup>浓度对传质的影响

恒定反萃取 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 2 mol/L, 料液相初始 pH 值 2.5, 载体初始浓度为 10%, 改变料液初始 Cu<sup>2+</sup>浓度, 考察其对支撑液膜传质的影响, 初始传质通量  $J_0$  和膜内分传质系数  $k_m$  分别如表 3 和图 7 所示.

表 3 初始传质通量  $J_0$  与 [Cu<sup>2+</sup>]<sub>f,0</sub> 的关系

Table 3 Relationship between initial transfer flux and initial copper(II) concentration in feed solution

[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>f,0</sub> (mol/L)	$J_0$ [ $\times 10^{-3}$ mol/(cm <sup>2</sup> ·h)]
0.0078	0.0396
0.016	0.0631
0.032	0.1026
0.078	0.1254

由表 3 可以看出, 随着料液初始铜离子浓度的增大(0.0078~0.032 mol/L), 初始传质通量增大, 但浓度继续增大,  $J_0$  增大趋势有所减小.

图 7 表明, 随着传质过程进行, 膜内分传质系数  $k_m$  先增大后减小. 料液初始 Cu<sup>2+</sup>浓度减小,  $k_m$  开始减小时传质进行的时间越短, 且  $k_m$  值下降趋势越快, 膜液流失越快, 支撑液膜越不稳定. 这是因为硫酸铜本身为盐, 盐浓度增加, 阻碍膜液在水相溶液中乳化, 有效地减少了膜液流失. 这与 Neplenbroek 等<sup>[13]</sup>提出的水相中盐浓

度越高支撑液膜越稳定的结论相吻合.

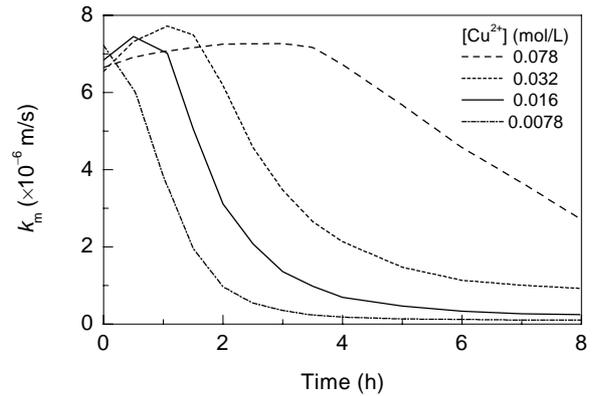


图 7 不同料液初始 Cu<sup>2+</sup>浓度时  $k_m$  随时间的变化  
Fig.7 Plot of  $k_m$  vs. time for different copper(II) concentrations

## 5 结论

(1) 研究了 Cu<sup>2+</sup>在支撑液膜萃取体系中的传质过程, 采用双膜理论来描述铜离子通过平板支撑液膜的过程, 在稳态假设下, 建立了包括料液相和反萃取相边界层扩散及膜内扩散在内的传质动力学模型, 模型方程为

$$J = \left( \frac{1}{K_{ext} [HR]_{mt}^2 k_m} + \frac{1}{k_f [H^+]_f^2} + \frac{1}{k_s [H^+]_s^2} \right)^{-1} \left( \frac{[Cu^{2+}]_f}{[H^+]_f^2} - \frac{[Cu^{2+}]_s}{[H^+]_s^2} \right)$$

当反萃取 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度达到 2 mol/L 时, 反萃侧的传质阻力可忽略, 从而模型简化为

$$J = \left( \frac{[H^+]_f^2}{K_{ext} [HR]_{mt}^2 k_m} + \frac{1}{k_f} \right)^{-1} [Cu^{2+}]_f$$

(2) 膜内分传质系数  $k_m$  随传质过程先增大后逐渐降低, 能够实时反映出膜液流失过程, 而且表明载体的流失速率大于煤油的流失速率. 因此, 在传质模型的建立中必须考虑膜液流失对传质过程的影响.

(3) 铜离子初始传质通量  $J_0$  随着载体初始浓度、料液初始 pH 值和料液初始 Cu<sup>2+</sup>浓度的增大而增大. 膜液载体初始浓度增大, 膜液流失越快; 料液初始 Cu<sup>2+</sup>浓度增大, 膜液流失越慢; 料液相 pH 值的改变对膜液流失速率几乎没有影响.

符号表:

A	有效膜面积 (m <sup>2</sup> )	V	原料液体积 (m <sup>3</sup> )
D	扩散系数 (m <sup>2</sup> /s)	$\epsilon$	支撑体孔隙率
HR	载体	$\tau$	支撑体曲折因子
J	传质通量 [mol/(cm <sup>2</sup> ·h)]	下标	
k	传质系数 (m/s)	f	原料相
K <sub>ext</sub>	反应平衡常数	i,1	进料相-膜界面
l	膜厚度 (m)	i,2	反萃相-膜界面
R <sub>2</sub> Cu	金属载体络合物	s	萃相
t	时间 (s)		

## 参考文献:

- [1] 张宏淘, 卢玉祺, 孙淑庄. 水质分析大全 [M]. 重庆: 科学技术文献出版社重庆分社, 1989. 45-46.
- [2] Dimitrov K, Alexandrova S, Boyadzhiev L. Recovery of Copper from Solution by Rotating Film Pertraction [J]. J. Sep. Purif. Technol., 1997, 12: 165-173.
- [3] 王文才, 蔡嗣经, 黄万抚. 乳化液膜技术分离提取  $\text{Cu}^{2+}$  的应用研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2004, 24(6): 57-60.
- [4] 杜军, 周堃, 陶长元. 支撑液膜研究及应用进展 [J]. 化学研究与应用, 2004, 16(2): 160-164.
- [5] Danesi P R. A Simplified Model for the Coupled Transport of Metal Ions through Hollow-fiber Supported Liquid Membranes [J]. J. Membr. Sci., 1984, 20(3): 231-248.
- [6] Szpakowska M. Coupled Transport of Copper through Different Types of Liquid Membranes Containing Acorga P-50 as Carrier [J]. J. Membr. Sci., 1996, 109(1): 77-86.
- [7] Ata O N. Modeling of Copper Ion Transport through Supported Liquid Membrane Containing LIX984 [J]. Hydrometallurgy, 2005, 22(1): 269-277.
- [8] Zha F F, Fane A G, Fell C J D. Phenol Removal by Supported Liquid Membranes [J]. Sep. Sci. Technol., 1994, 29(17): 2317-2343.
- [9] Hill C, Dozol J F, Rouquette H, et al. Study of the Stability of Some Supported Liquid Membranes [J]. J. Membr. Sci., 1996, 114(1): 73-80.
- [10] 赵立杰, 田志茗, 汪建新. 乳化剂 OP 存在下 Cu-PAN 显色体系的研究 [J]. 高师理科学刊, 2002, 22(1): 32-33.
- [11] 薛杭燕. 支撑液膜萃取  $\text{Cu}^{2+}$  传质过程和稳定性研究 [D]. 福州: 福州大学, 2008. 35-38.
- [12] Dreher T M, Stevens G W. Instability Mechanisms of Supported Liquid Membranes [J]. Sep. Sci. Technol., 1998, 33(6): 835-853.
- [13] Neplenbroek A M, Bargemam D, Smolders C A. Supported Liquid Membranes: Instability Effects [J]. J. Membr. Sci., 1992, 67(2/3): 121-132.

## Transport of Copper(II) Ion in Supported Liquid Membrane

ZHENG Hui-dong<sup>1,2</sup>, WU Yan-xiang<sup>2</sup>, XUE Hang-yan<sup>2</sup>, REN Qi-long<sup>1</sup>

(1. National Laboratory of Secondary Resources Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350108, China)

**Abstract:** Transport of  $\text{Cu}^{2+}$  through supported liquid membrane (SLM) using Celgard 2500 as support and LIX984 dissolved in kerosene as carrier was studied. Based on double membrane theory, a transport rate model was used to describe the transport process under steady state. When the acid concentration in stripping solution was over 2 mol/L, the mass transfer resistance of stripping side could be neglected. The variation of separated mass transfer coefficient,  $k_m$ , in the membrane could be used to describe the degradation of SLM. During the process of mass transfer,  $k_m$  increased at the beginning and then decreased gradually. Moreover, the carrier was more inclined to lose than the kerosene diluent. The influences of operation conditions on the mass transfer and membrane liquid loss were also investigated. The results showed that the initial mass transfer flux  $J_0$  increased with the increase of initial concentrations of carrier and  $\text{Cu}^{2+}$ , and initial pH value in feed solution. The loss of membrane liquid increased with the increase of carrier concentration in membrane liquid and the decrease of copper concentration in feed solution. However, the pH value had little influence on the loss of membrane liquid.

**Key words:** supported liquid membrane; copper(II) ion; mass transfer; membrane liquid loss