

支撑液膜体系渗透系数和反萃液酸度的关系*

毛建新 王琦 陈庚华 韩世钧

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: 支撑液膜, 渗透系数, 反萃液酸度

金属离子在支撑液膜体系中的反向耦合迁移过程中, 反萃液酸度和原料液酸浓度之差是实现膜迁移的“驱动力”^[1]。目前的理论处理中, 得到的渗透系数^[2]仅仅与料液酸度和载体浓度有关, 而忽略了反萃液酸度的影响。事实上, 当料液酸度和反萃液酸度接近时, 反萃液酸度的变化对渗透系数的影响是很敏感的。因此, 本文着重从理论上分析反萃液酸度对渗透系数的影响关系, 并从实验上进一步加以证实。

1 渗透系数关系式

金属离子在支撑液膜体系中的反向耦合迁移一般分为五个过程^[3], 如图 1 中 a、b、c、d、e 所示。其中每一个过程可分别用一个通量表达式来表示, 假设扩散过程浓度的变化呈线性关系, 且整个迁移过程膜内形成的络合物浓度变化不大, 根据稳态条件可得: $J = J_1 = J_2 = J_3 = J_4 = J_5$, 其中, J 为迁移通量 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), 下标数字分别表示上述五个过程; 进而可以推得下式

$$J = \frac{c_1 K_{d1} - c_2 K_{d2}}{\Delta_0 + K_{d1} \Delta_1 + K_{d2} \Delta_2 + 1/k_{-1} + 1/k_2} \quad (1)$$

由于在两相中搅速相同, 因此可以认为膜的两侧水相扩散薄层厚度 d_1 、 d_2 相等。又由于在相近的环境条件下两个扩散系数 D_1 、 D_2 也近似相等, 且 $\Delta_1 = d_1/D_1$ 、 $\Delta_2 = d_2/D_2$, 所以 $\Delta_1 \approx \Delta_2$ 。另外, 由于通常情况下 $K_{d1} \gg K_{d2}$ ^[4,5], 故 (1) 式又可简化为:

$$P = \frac{J}{c_1} = \frac{1}{\Delta_1 + K_{d1}^{-1}(\Delta_0 + 1/k_2) + 1/k_1} \quad (2)$$

其中 $k_1 = k'_1[\text{H}^+]_f^l$ 、 $k_2 = k'_2[\text{H}^+]_s^m$, k'_1 、 k'_2 为反应速率常数, l 、 m 为反应级数, $[\text{H}^+]_s$ 、

1995-03-21 收到初稿, 1995-06-13 收到修改稿。联系人: 韩世钧。* 国家教委留学归国人员科研基金资助项目

$[H^+]_f$ 分别为反萃液和原料液的酸浓度, P 为渗透系数.

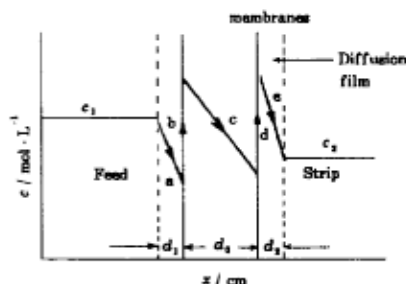


图 1 金属离子在支撑液膜体系中的迁移过程

Fig.1 Transport process of metal ions through a supported liquid membrane

a、e) aqueous diffusion: $\Delta_1=d_1/D_1$, $\Delta_2=d_2/D_2$, D_1 、 D_2 -aqueous diffusion coefficients, d_1 、 d_2 -thickness of aqueous diffusion

b、d) interfacial chemical reaction: k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 k_{-2} , pseudo first order rate constants of forward and backward reaction of two interfaces $K_{d1}=k_1/k_{-1}$, $K_{d2}=k_{-2}/k_2$

c) membrane diffusion: d_0 , thickness of membrane; D_0 , diffusion coefficients of complex within membrane $\Delta_0=d_0/D_0$

从式 (2) 可见, 当 $\Delta_0 \leq 1/k_2$ 时, $[H^+]_s$ 的变化对 P 的影响是敏感的, 而一旦达到 $\Delta_0 \gg 1/k_2$ 的条件时, $[H^+]_s$ 的变化对 P 的影响则可以忽略, 这样简化后得到的渗透系数关系式和文献是一致的, 同样能说明原料液酸度以及载体浓度对渗透系数的影响关系.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

无水醋酸钠、冰醋酸、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 、浓盐酸、NaOH、 Er_2O_3 、偶氮胂Ⅲ、二甲酚橙、一氯乙酸、 CCl_4 、十氢萘等试剂均为分析纯. 2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯(即 P507)、二(2-乙基己基)磷酸(即 P204)这两种萃取剂为上海有机化学研究所萃取剂化工厂产品, 纯度 >93%. 聚丙烯微孔膜(浙江大学高分子材料科学系研制, 孔隙率约为 37% 膜厚约为 $30\mu m$).

支撑液膜迁移池(自制, 其结构示意图同文献 [2]), 752 型紫外光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂), 654 型 pH 计(瑞士 Metrohm 制造), GS12-2 型电子恒速搅拌器(上海医疗器械厂).

2.2 实验方法

先将聚丙烯微孔膜浸于有机溶液中, 过 1 小时后取出迅速固定在支撑液膜迁移池中间, 在迁移池两边分别倒入 200ml 事先配好的原料液和反萃液, 然后将迁移池放入恒温槽恒温, 搅速调至 600rpm, 同时开始计时, 间隔一定时间在两水相分别取样分析. 由原料相金属离子浓度随时间的变化关系 [3] 可以求得渗透系数 P .

样品中 Ni^{2+} 离子浓度的分析方法和文献 [6] 中 Co^{2+} 离子浓度分析法一致. 含 Er^{3+} 离子的样品中加入 pH=2.9 的 NaOH ~ 一氯乙酸缓冲液, 并加入偶氮胂Ⅲ水溶液显色, 然后在分光光度计上测其吸光度, 通过标准曲线法确定样品的浓度.

3 结果与讨论

从离子通过支撑液膜的迁移实验, 可以得到不同反萃液酸浓度条件下的渗透系数, 对于 Co^{2+} 、

Ni^{2+} 、 Er^{3+} 离子的实验结果如图 2、3、4 所示, 根据实验点的分布情况进行拟合, 得到了通式 (3)

$$P = \frac{a[\text{H}^+]_s^m}{[\text{H}^+]_s^m + b} \quad (3)$$

式中的参数值列于表 1. 比较 (2)、(3) 两式可知, 实验结果和理论分析结果是一致的.

表 1 几种不同金属离子液膜迁移的拟合参数值

Table 1 The values of m , a , b for Eq. (3)

Metal ions	Liquid Membrane	m	a	b
Co^{2+}	P204 ~ CCl_4 ^[6]	2	2.06×10^{-6}	1.82×10^{-2}
Ni^{2+}	P507 ~ CCl_4	2	1.91×10^{-5}	2.52×10^{-5}
Er^{3+}	P507 ~ decalin	3	8.0×10^{-5}	0.685

Note: P204 di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid

P507 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid

根据膜的扩散阻力 (R) 和渗透系数的关系^[3], 结合 (2) 式可得:

$$R = \frac{1}{P} = \Delta_1 + \frac{\Delta}{K_{d1}} + \frac{1}{K_{d1}k_2} + \frac{1}{k_1} \quad (4)$$

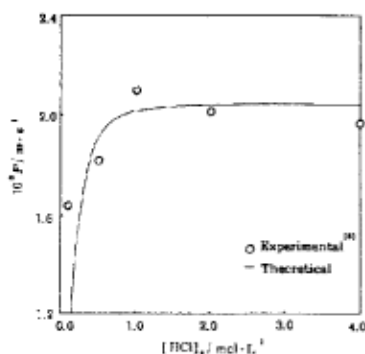


图 2 Co^{2+} 离子的渗透系数和反萃液盐酸浓度的关系

Fig.2 Plot of permeability coefficients of Co^{2+} as a function of HCl concentration of stripping solution (Feed: $\text{pH}=6$, $[(\text{P204})_2]=0.435 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $33.0 \text{ }^\circ\text{C}$)

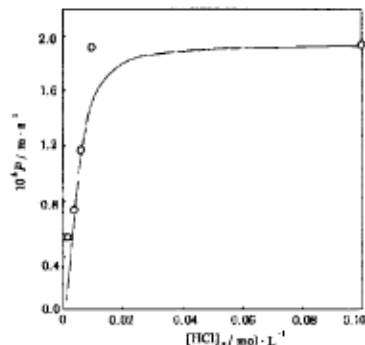


图 3 Ni^{2+} 离子的渗透系数和反萃液盐酸浓度的关系

Fig.3 Plot of permeability coefficients of Ni^{2+} as a function of HCl concentration of stripping solution (Feed: $\text{pH}=6$, $[(\text{P507})_2]=0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $40.0 \text{ }^\circ\text{C}$)

一般定义 $R_0 = \Delta_0 / K_{d1}$, R_0 为膜内扩散阻力; $R_a = \Delta_1$, R_a 为原料相固定水层扩散阻力; $R_c = 1/k_1$, R_c 为靠近原料相的膜界面上化学反应阻力. 本文定义 $R_s = 1/K_{d1}k_2$, R_s 为靠近反萃相的膜界面上化学反应阻力. 因此 (4) 式又可以写成:

$$R = 1/P = R_a + R_0 + R_s + R_c \quad (5)$$

如果把 (3) 式写成 (5) 的形式, 则可得到以下两个式子:

$$a = 1/(R_0 + R_c + R_a) \quad (6)$$

$$R_s = b/(a[\text{H}^+]_s^m) \quad (7)$$

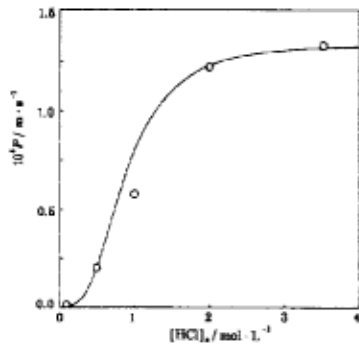


图 4 Er^{3+} 离子的渗透系数和反萃液盐酸浓度的关系

Fig.4 Plot of permeability coefficients of Er^{3+} as a function of HCl concentration of stripping solution (Feed: pH=3.35, $[(\text{P507})_2]=0.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 35.0 °C)

可见拟合得到的参数 a 实际上与三种阻力值 R_a 、 R_0 、 R_c 有关, 对照 R_s 的定义式可得 $b/a=1/K_{d1}k'_2$, 由于在不同的液膜体系或不同的实验条件下各阻力值有所不同, 因此得到了不同的拟合参数值. 如果所选择的 $[\text{H}^+]_s$ 很大则 R_s 很小, 以往有关的文献大多属于这种情况, 在这种情况下忽略 $[\text{H}^+]_s$ 的影响是合理的, 但是, 文献中没有进一步从理论上说明其作用区间, 而 (2) 式则可以进一步明确不同区间 $[\text{H}^+]_s$ 对 P 的影响关系. 故 (2) 式对于如何合理地选择反萃液酸度具有一定的理论指导意义. 原则上, 如果能得到 (2) 式中有关参数值 (Δ_1 、 Δ_0 、 K_{d1} 、 k_1 、 k_2) 就能从理论上计算各项阻力值, 从而明确不同阻力的主次地位, 甚至可以预测渗透系数随不

同因素的变化规律. 但是, 由于有关扩散系数和膜界面的反应速率常数往往不易得到, 所以目前分别计算离子迁移过程各个阶段的扩散阻力尚有一定的困难, 有关这方面的工作有待深入研究.

参 考 文 献

- 1 刘彦民, 霍子春, 李标国, 朱国斌. 稀土, 1992, 13(5): 1-5
- 2 Danesi P R. *Sep. Sci. Technol.*, 1984-85, 19(11&12): 857-894
- 3 朱国斌, 李标国. 稀土, 1988, (1): 5-13
- 4 冯福合, 郑载兴. 水处理技术, 1987, 13(6): 368-372
- 5 葛道才, E. 德里奥利. 膜科学与技术, 1983, 3(1): 1-8
- 6 Chaudry M A, Malik M T, Ali A. *Sep. Sci. Technol.*, 1990, 25(11&12): 1161-1174

The Relationship of Permeability Coefficient and Acid Concentration of Stripping Solution in the System of Supported Liquid Membrane

Mao Jianxin Wang Qi Chen Genghua Han Shijun
(Chemistry Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A new permeability coefficient equation was theoretically derived. It contains both the acid concentration of feed solution and the carrier concentration as well as the acid concentration of stripping solution. The relationship of permeability coefficient and acid concentration of stripping solution was further confirmed by the experimental results of Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Er^{3+} ions transporting through the supported liquid membranes.

Keywords: Supported liquid membrane, Permeability coefficient, Acid concentration of stripping solution