

# PC-88A 为载体的大块液膜体系 Cu(II) 传输动力学

余晓皎<sup>1</sup>, 范薇<sup>2</sup>, 姚秉华<sup>1</sup>, 周孝德<sup>3</sup>, 张建丰<sup>3</sup>

(1. 西安理工大学应用化学系, 陕西 西安 710048; 2. 开封大学化学工程学院, 河南 开封 475004; 3. 西安理工大学水利水电学院, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 采用以 2-乙基己基膦酸-2-乙基己基单酯(PC-88A)为载体、CHCl<sub>3</sub> 为膜溶剂的大块液膜分离体系, 研究了搅拌速度、载体浓度、体系温度对铜离子迁移的影响. 获得了不同反应温度下的表观反应速率常数, 萃取与反萃取表观反应活化能分别为 41.97 和 8.59 kJ/mol. 铜离子的迁移过程可用 2 个串联的准一级不可逆过程描述, 萃取过程化学反应为控速步骤, 反萃取过程扩散为控速步骤.

**关键词:** 2-乙基己基膦酸-2-乙基己基单酯; 铜离子; 大块液膜; 传输动力学

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)04-0647-05

## 1 前言

电镀废水、湿法冶金浸出料液等许多工业废水均含大量铜离子及其化合物, 如果将其随废水直接排放, 将会造成严重的环境污染和资源的重大浪费. 目前, 含铜废水处理办法有很多, 如离子交换法<sup>[1]</sup>、电解法<sup>[2]</sup>、沉淀法<sup>[3,4]</sup>、活性炭吸附法<sup>[5]</sup>、液膜分离法<sup>[6-9]</sup>等. 其中, 液膜分离法具有选择性好、分离效率高、运行成本低等特点, 作为一种高效、快速、分离专一的分离新技术, 被广泛应用于金属离子的分离与浓缩<sup>[10,11]</sup>、工业废水处理<sup>[12]</sup>、湿法冶金和化工分离<sup>[13]</sup>等方面.

液膜法在处理含铜废水方面的研究已有报道<sup>[14-16]</sup>. Maria<sup>[17]</sup>采用 5-壬基-水杨醛肟为载体、煤油为膜溶剂的大块液膜体系对铜的迁移进行了研究, 建立了动力学方程. Safavi 等<sup>[18]</sup>采用烟鲁绿-三氯甲烷大块液膜体系对铜的迁移进行了研究, 该体系对铜的迁移率可达 97.0% 左右, 同时对其他金属离子对该液膜体系迁移铜的影响进行了探讨. Mohammad 等<sup>[19]</sup>通过以 N-乙基-2-氨基环戊烯-1-二硫代羧酸为载体的大块液膜体系对铜的分离提取进行了研究, 探讨了影响铜离子迁移的因素, 同时考察了液膜体系的选择性. 目前液膜法处理含铜工业废水尚无工业化应用的报道, 主要是由于含铜工业废水成分复杂、铜含量低, 完全分离回收还存在高选择性载体的选择、膜的稳定性问题及缺少必要的理论支持, 还需进行大量的基础理论研究.

2-乙基己基膦酸-2-乙基己基单酯(PC-88A)是一种高效有机膦酸萃取剂, 在溶剂萃取方面已有许多应用, 但作为液膜流动载体, 在金属离子的分离和富集方面的研究较少, 采用以 PC-88A 为载体的大块液膜体系研究

Cu(II)的传输动力学未见报道. 本工作通过对 Cu(II)在以 PC-88A 为载体、CHCl<sub>3</sub> 为膜溶剂的大块液膜分离体系中的迁移过程实验, 探讨影响 Cu(II)迁移的因素及 Cu(II)的传输动力学, 分析萃取与反萃取反应的控速步骤, 以期为大块液膜处理含铜工业废水的工业化应用提供理论支持.

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

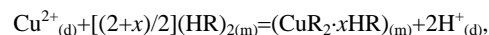
PC-88A(日本大八化学工业公司, 经铜盐纯化, 纯度达 98%), 硫酸铜、三氯甲烷、乙酸、硫酸、乙酸钠、氢氧化钠、氯化铵、氨水等试剂均为分析纯(西安化学试剂厂), 实验用水为一次蒸馏水.

液膜分离反应器(自制), 磁力搅拌器(广州富城科教仪器厂), TAS-986 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司), pHs-10A 型数字酸度离子计(萧山市科学仪器厂).

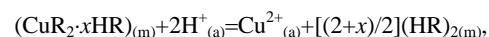
### 2.2 实验原理

PC-88A 在有机溶剂中以二聚体的形式[(HR)<sub>2</sub>]存在, Cu(II)在大块液膜体系中的界面反应如下:

在料液相与膜相界面



在解析相与膜相界面



式中, 下标 d, m 和 a 分别表示料液相、膜相和解析相.

在 PC-88A 为载体通过大块液膜迁移 Cu(II)的过程中, 假定 Cu(II)的迁移速率只取决于料液相与膜相界面

发生的络合反应速率及在膜相与解析相界面生成的络合物的解离反应速率, Cu(II)从料液相进入膜相后快速达到平衡. 在此假定下, Cu(II)在大块液膜体系中的迁移过程可以简单描述为, Cu(II)从料液相先被萃取到膜相, 然后被反萃到解析相中, 从而实现了 Cu(II)从料液相到解析相的迁移, 迁移过程如图 1 所示, 图中 F 表示料液相与膜相界面, S 表示膜相与解析相界面.

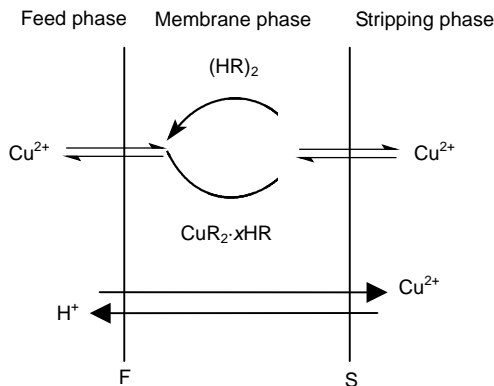
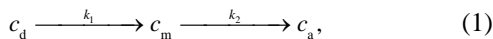


图 1 Cu(II)通过大块液膜迁移机理  
Fig.1 Transport mechanism of Cu(II) through bulk liquid membrane

此过程可以更直观地表示为



式中,  $c_d$ ,  $c_m$ ,  $c_a$  分别为料液相、膜相和解析相中的 Cu(II) 浓度,  $k_1$ ,  $k_2$  分别为料液相和膜相界面发生的萃取反应及膜相和解析相界面发生的反萃取反应的反应速率常数. 式(1)表明 Cu(II) 的传质过程是一个串联一级不可逆反应过程. 在 PC-88A 为载体的大块液膜体系迁移 Cu(II) 的过程中, 间隔一定时间分别从料液相和解析相取样分析 Cu(II) 浓度, 并求相应的摩尔数, 膜相中 Cu(II) 的摩尔数由物料平衡求得. 为方便数据处理, 设料液相、膜相和解析相 Cu(II) 的摩尔分数分别为  $R_d$ ,  $R_m$  和  $R_a$ , 则有

$$R_d = n_d/n_{d0}, R_m = n_m/n_{d0}, R_a = n_a/n_{d0}, \quad (2)$$

$$R_d + R_m + R_a = 1, \quad (3)$$

式中,  $n_{d0}$  为料液相在  $t=0$  时的 Cu(II) 摩尔数,  $n_d$ ,  $n_m$  和  $n_a$  分别为  $t$  时刻料液相、膜相和解析相中的 Cu(II) 摩尔数.

假定 Cu(II) 在迁移过程中, 从膜相进入解析相的过程是不可逆的, 而从料液相进入膜相的过程也是不可逆的, 则 Cu(II) 的迁移过程符合 2 个串联的准一级不可逆过程, 即 Cu(II) 在大块液膜中的迁移行为宏观上具有连串反应的动力学特征. 因此, PC-88A 为载体的大块液膜体系迁移 Cu(II) 的速率方程可表示为

$$dc_d/dt = -k_1 c_d, \quad (4)$$

$$dc_m/dt = (V_d/V_m)k_1 c_d - k_2 c_m, \quad (5)$$

$$dc_a/dt = (V_m/V_a)k_2 c_m, \quad (6)$$

其中,  $V_d$ ,  $V_m$ ,  $V_a$  分别为料液相、膜相、反萃相的体积.

式(4)~(6)可以转化为

$$dR_d/dt = -k_1 R_d = J_d, \quad (7)$$

$$dR_m/dt = k_1 R_d - k_2 R_m, \quad (8)$$

$$dR_a/dt = k_2 R_m = J_a, \quad (9)$$

其中,  $J$  表示通量, 若  $k_1 \neq k_2$ , 对式(7)~(9)积分, 可得如下关系式:

$$R_d = \exp(-k_1 t), \quad (10)$$

$$R_m = [k_1/(k_2 - k_1)] [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)], \quad (11)$$

$$R_a = [1 - k_1/(k_2 - k_1)] [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)]. \quad (12)$$

式(10)~(12)表明,  $R_d$  与时间是 1 个指数项关系, 而  $R_m$ ,  $R_a$  与时间是 2 个指数项的关系. 由实验结果和式(11)可知,  $R_m$  随时间增加先增大后减小, 中间出现一个极大值. 令

$$dR_m/dt = 0,$$

可求得  $R_m$  的极大值及其所对应的时间为

$$t_{\max} = \ln[(k_1/k_2)/(k_1 - k_2)], \quad (13)$$

$$R_m^{\max} = (k_1/k_2)^{-k_2/(k_1 - k_2)}. \quad (14)$$

当  $t = t_{\max}$  时, 则可得到下面的通量方程:

$$dR_d/dt|_{\max} = -k_1 (k_1/k_2)^{-k_1/(k_1 - k_2)} = J_d^{\max}, \quad (15)$$

$$dR_a/dt|_{\max} = k_2 (k_1/k_2)^{-k_2/(k_1 - k_2)} = J_a^{\max}, \quad (16)$$

$$dR_m/dt|_{\max} = 0, \quad (17)$$

$$-dR_d/dt|_{\max} = dR_a/dt|_{\max}. \quad (18)$$

式(18)表明, 当  $t = t_{\max}$  时,  $dR_m/dt|_{\max} = 0$ ,  $J_a^{\max} = -J_d^{\max}$ , 膜相中的 Cu(II) 浓度维持恒定, 单位时间进入膜相和流出膜相的 Cu(II) 摩尔数相等, 说明 Cu(II) 的迁移是一个稳态过程.

在 PC-88A 为载体通过大块液膜传输 Cu(II) 的迁移过程中,  $R_d$ ,  $R_m$  和  $R_a$  的实验值及由式(10)~(12)计算的理论值随时间的变化如图 2 所示.

图 2 表明,  $R_d$  随时间增加而降低;  $R_m$  随时间增加先上升再下降, 中间出现一个极大值;  $R_a$  随时间增加逐渐增大, 表现为典型的有极大值的连串一级不可逆反应. 由图可看出, 计算值与实验值相当吻合, 所以假设的连

串一级不可逆反应机理成立.

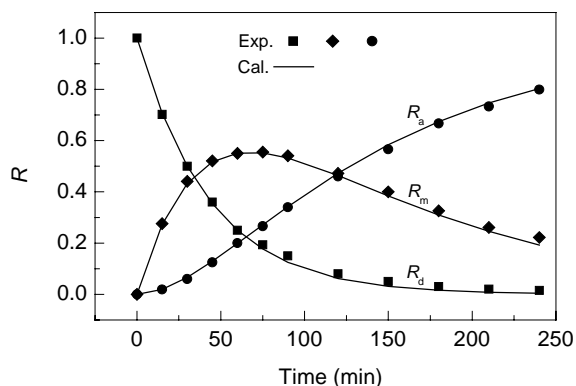


图 2 Cu(II)迁移的  $R_d$ ,  $R_m$  和  $R_a$  随时间的变化曲线  
Fig.2 Variation curves of  $R_d$ ,  $R_m$  and  $R_a$  with time on transport of Cu(II)

### 2.3 实验方法

取一定体积的料液相、膜相和解析相溶液加入实验装置中(图 3), 利用缓冲溶液和无机盐控制料液相和解析相的离子强度. Cu(II)与载体在料液相与膜相界面 F 络合, 通过有机膜相到达与解吸相界面 S, 在界面 S 络合物解离, Cu(II)进入内水相, 而载体又返回界面 F. 为了加快物质的迁移速率, 膜相使用磁力搅拌, 迁移体系温度用恒温水浴控制, 料液用缓冲溶液调节 pH. 膜相可以反复使用, 使用前需用 1.00 mol/L  $H_2SO_4$ (相比 1:1)振荡平衡 30 min, 然后用去离子水洗涤 2~3 次.

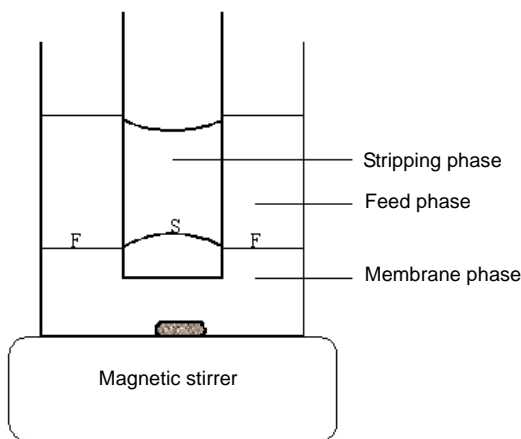


图 3 实验装置示意图  
Fig.3 Schematic illustration of experimental apparatus

### 2.4 分析方法

每隔一定时间从料液相和解析相取样, 采用原子吸收光谱法测定其中 Cu(II)浓度, 迁移率  $\eta$  计算公式如下:

$$\eta = (c_0 - c_t) / c_0 \times 100\%, \quad (19)$$

式中,  $c_0$ ,  $c_t$  分别为料液相中 Cu(II)的初始浓度和  $t$  时刻的浓度(mol/L).

按照 Cu(II)迁移过程, 可推导出 Cu(II)的迁移符合下列表达式<sup>[20]</sup>:

$$\ln(c_t/c_0) = (AP/V)t, \quad (20)$$

式中,  $A$  为膜相的有效面积( $cm^2$ ),  $V$  为料液总体积( $cm^3$ ),  $P$  为渗透系数( $cm/s$ ), 它是描述 Cu(II)迁移过程的重要参数. 载体浓度、酸度、搅拌速度、温度等因素对迁移过程的影响主要体现在渗透系数  $P$  中, 因此, 通过测定不同条件下 Cu(II)在内外相的平衡浓度, 以  $-\ln(c_t/c_0)$  对  $t$  作图, 从斜率大小可分析各种因素对迁移速率的影响程度.

## 3 结果与讨论

### 3.1 搅拌速度的影响

料液相 Cu(II)浓度  $4.0 \times 10^{-4}$  mol/L, pH 3.8, 膜相 PC-88A 浓度 7.5%( $\omega$ ), 解析相  $H_2SO_4$  浓度 2.0 mol/L, 反应体系温度为 298 K, 实验结果如图 4 所示.

由图 4 可以看出, Cu(II)迁移过程的  $-\ln(c_t/c_0)$  与迁移时间  $t$  呈良好的线性关系, 直线斜率随搅拌速度的增大而增大, 说明 Cu(II)的传质速率与搅拌速度有关, 且随搅拌速度的增大而提高. 但搅拌速度过快, 膜相会出现乳化现象, 使传质效率下降. 因此, 本实验选择迁移 Cu(II)的搅拌速度为 400 r/min.

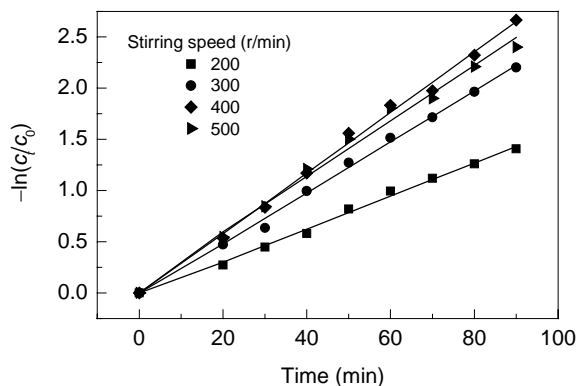


图 4 搅拌速度对 Cu(II)迁移率的影响  
Fig.4 Effect of stirring speed on transport rate of Cu(II)

### 3.2 载体浓度的影响

Cu(II)  $4.0 \times 10^{-4}$  mol/L,  $H_2SO_4$  2.0 mol/L, 温度 298 K 条件下, 选择迁移 Cu(II)的搅拌速度为 400 r/min, pH 为 4.4, 考察了载体 PC-88A 浓度对 Cu(II)迁移率的影响, 结果如图 5 所示. 图 5 显示, 随着载体浓度的增加, Cu(II)的迁移率逐渐增大, 载体浓度由 3.75% 增加到 6.25% ( $\omega$ ),

70 min Cu(II)的迁移率增加了32%,而载体浓度由6.25%增加到8.75%,迁移率仅增加了3%。表明在低浓度范围内提高载体浓度,金属离子的迁移率增加较快;而高浓度范围内提高载体浓度,金属离子的迁移率增加幅度较小。这是因为液膜萃取和反萃取过程是由化学反应和扩散动力学联合控制的动态平衡过程。根据化学平衡原理,载体浓度较低时,增加反应物浓度有利于载体配合物形成;当金属离子迁移率增加较快、浓度达到一定值时,界面浓度接近饱和,载体浓度增加使金属离子迁移率的增加逐渐趋于平缓。因此,本实验选择载体浓度范围为5.00%~7.50%。

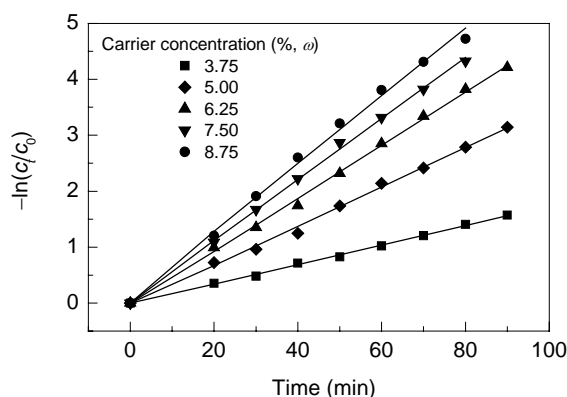


图5 载体浓度对Cu(II)迁移率的影响

Fig.5 Effect of carrier concentration on transport rate of Cu(II)

### 3.3 温度的影响

在图5液膜条件下,载体浓度为5.00%,pH为4.5时,温度对Cu(II)迁移率的影响如图6和表1所示。图6表明,反应温度增加有利于Cu(II)的迁移。从表1可看出,随温度升高,Cu(II)与流动载体反应形成载体配合物的反应速率常数 $k_1$ 增加,反萃取反应速率常数 $k_2$ 基本保持不变,膜相Cu(II)浓度达到最大所需时间 $t_{\max}$ 减少, $R_m^{\max}$ 增大,同时Cu(II)在料液相与解析相中的迁移通量增加。因此,体系温度控制在288~303 K范围内较合适。

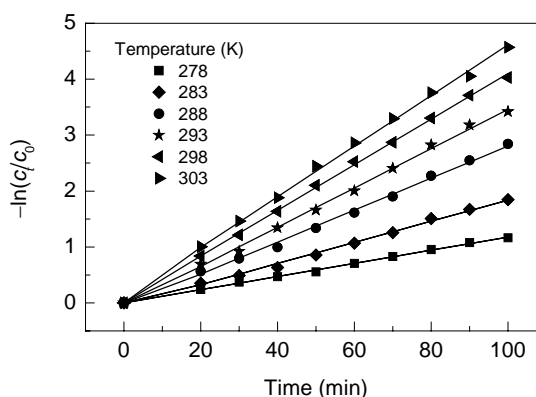


图6 温度对Cu(II)迁移率的影响

Fig.6 Effect of temperature on transport rate of Cu(II)

表1 Cu(II)在不同温度下的动力学参数

Table 1 The kinetic parameters of Cu(II) at different temperatures

Temperature (K)	$k_1 (\times 10^{-2} \text{ min}^{-1})$	$k_2 (\times 10^{-2} \text{ min}^{-1})$	$t_{\max} (\text{min})$	$R_m^{\max}$	$J_a^{\max} (\times 10^{-2} \text{ min}^{-1})$	$J_d^{\max} (\times 10^{-2} \text{ min}^{-1})$
278	0.71	0.7	141.8	0.37	0.259	-0.259
283	1.03	0.86	106.1	0.401	0.345	-0.345
288	1.56	0.83	83.6	0.488	0.405	-0.405
293	1.73	0.82	82.1	0.51	0.418	-0.418
298	2.31	0.87	67.8	0.554	0.482	-0.482
303	2.49	0.76	68.6	0.594	0.451	-0.451

利用不同温度下的实验数据计算出的 $k_1$ ,  $k_2$ 值,通过Arrhenius方程可求得Cu(II)迁移反应活化能 $E_a$ 。Cu(II)在料液相与膜相表面的萃取反应的活化能为41.97 kJ/mol,在膜相与解析相界面的反萃取反应的活化能为8.59 kJ/mol。可以看出,升高温度对萃取反应有利,对反萃取反应的影响也很小,说明在本实验条件下萃取过程化学反应为控速步骤,反萃取过程扩散为控速步骤。

## 4 结论

(1) 以PC-88A为载体的大块液膜体系对Cu(II)有显著的迁移与富集作用,搅拌速度、载体浓度和温度对Cu(II)的迁移均产生影响。迁移Cu(II)的最佳条件为搅拌速度400 r/min,载体浓度5.00%~7.50%( $\omega$ ),反应体

系温度288~303 K。在此条件下,Cu(II)的迁移率可达99%以上。

(2) 建立了Cu(II)迁移的动力学模型,通过实验得出的 $R_d$ ,  $R_m$ 和 $R_a$ 数据及Cu(II)的迁移实验,证明了Cu(II)在大块液膜体系中的迁移行为宏观上具有连串反应的动力学特征;推导出 $R_d$ ,  $R_m$ 和 $R_a$ 与准一级表观速率常数 $k_1$ 和 $k_2$ 的关系式及Cu(II)迁移的通量方程,通量方程证明了Cu(II)的迁移是一个稳态过程。

(3) 测定了不同反应温度下Cu(II)通过大块液膜迁移的动力学参数 $k_1$ ,  $k_2$ ,  $t_{\max}$ ,  $R_m^{\max}$ ,  $J_a^{\max}$ ,  $J_d^{\max}$ ,计算出萃取与反萃取表观反应活化能分别为41.97和8.59 kJ/mol。结果表明,Cu(II)的迁移过程可用2个串联的准一级不可逆过程描述,在本实验条件下萃取过程化学反应为控

速步骤,反萃取过程扩散为控速步骤,说明所建模型能反映 Cu(II)在内耦合大块液膜中的迁移过程.实验结果对液膜法分离与富集 Cu(II)的工业化应用具有一定的指导意义.

#### 参考文献:

- [1] 马晓鸥,尹庚明.离子交换法处理线路板厂含铜废水工艺的优化[J].工业水处理,2006,26(2):81-83.
- [2] 姜力强,郑精武,刘昊,等.电解法处理含铜废水工艺研究[J].水处理技术,2004,30(3):153-156.
- [3] 袁智斌.化学分类沉淀法处理铜箔废水的工业应用[J].铜业工程,2005,(4):23-25.
- [4] 黄万抚,王淑君.硫化沉淀法处理矿山酸性废水研究[J].环境污染治理技术与设备,2004,5(8):60-62.
- [5] Marina C, Bogdanka R, Kevrean D, et al. Adsorption of Heavy Metals from Electroplating Wastewater by Wood Sawdust [J]. Bioresour. Technol., 2007, 98(2): 402-409.
- [6] 王立国,高从堦,王琳,等.膜集成技术处理含铜工业废水[J].中国给水排水,2005,21(11):83-85.
- [7] Valenzuela F, Fonseca C, Basualto C, et al. Removal of Copper Ions from a Waste Mine Water by a Liquid Emulsion Membrane Method [J]. Miner. Eng., 2005, 18: 34-40.
- [8] 余晓皎,姚秉华,周孝德.乳化液膜法处理含 Cu(II)废水[J].西安理工大学学报,2005,21(4):370-373.
- [9] Nuhoglu Y, Malkoc E. The Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions by *Ulothrix zonata* [J]. Bioresour. Technol., 2002, 85(3): 331-333.
- [10] Rouhollahi A, Zolfonoun E, Salavati N M. Effect of Anionic Surfactant on Transport of Copper(II) through Liquid Membrane Containing a New Synthesis Schiff Base [J]. Sep. Purif. Technol., 2007, 54: 28-33.
- [11] Gasser M S, El-Hefny N E, Daoud J A. Extraction of Co(II) from Aqueous Solution Using Emulsion Liquid Membrane [J]. J. Hazard. Mater., 2008, 151(2/3): 610-615.
- [12] León G, Guzmán M A. Facilitated Transport of Copper through Bulk Liquid Membranes Containing Different Carriers: Compared Kinetic Study [J]. Desalination, 2008, 223: 330-336.
- [13] Krull F F, Fritzmann C, Melin T. Liquid Membranes for Gas/Vapor Separations [J]. J. Membr. Sci., 2008, 325: 509-519.
- [14] 田大昕.聚甲基丙烯酸十二酯-丙烯酸共聚物对乳状液膜中 Cu<sup>2+</sup>迁移的影响[J].过程工程学报,2008,8(2):248-252.
- [15] Wojciechowski K, Kucharek M, Buffle J. Mechanism of Cu(II) Transport through Permeation Liquid Membranes Using Azacrown Ether and Fatty Acid as Carrier [J]. J. Membr. Sci., 2008, 314: 152-162.
- [16] 喻远达,谷淑湘,罗小健,等. N<sub>902</sub>-煤油-HCl 反萃分散组合液膜迁移和分离铜[J].应用化学,2006,23(7):766-769.
- [17] Maria S. Coupled Transport of Copper through Different Types of Liquid Membranes Containing Acorga P-50 as Carrier [J]. J. Membr. Sci., 1996, 109: 77-86.
- [18] Safavi A, Peiravian F, Shams E. A Selective Uphill Transport of Copper through Bulk Liquid Membrane Using Janus Green as an Anion Carrier [J]. Sep. Purif. Technol., 2002, 26: 221-226.
- [19] Mohammad B G, Sahar K. Selective and Efficient Uphill Transport of Cu(II) through Bulk Membrane Using N-Ethyl-2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic Acid as Carrier [J]. J. Membr. Sci., 2000, 180: 115-120.
- [20] Stark G, Benz R. The Transport of Potassium through Liquid Bilayer Membranes by the Natural Carriers Valinomycin and Monactin [J]. J. Membr. Biol., 1971, 5: 133-142.

## Transfer Kinetics of Cu(II) through Bulk Liquid Membrane Using PC-88A as Carrier

YU Xiao-jiao<sup>1</sup>, FAN Wei<sup>2</sup>, YAO Bing-hua<sup>1</sup>, ZHOU Xiao-de<sup>3</sup>, ZHANG Jian-feng<sup>3</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shanxi 710048, China;

2. College of Chemical Engineering, Kaifeng University, Kaifeng, Henan 475004, China;

3. College of Water Resources and Hydraulic Power, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shanxi 710048, China)

**Abstract:** The effects of stirring speed, carrier concentration and reaction temperature on transport of Cu(II) ion through bulk liquid membrane was studied with chloroform as membrane solvent and 2-ethylhexyl phosphonic acid-mono-2-ethylhexylester (PC-88A) as carrier. The pseudo-first order apparent rate constants of interfacial transport of Cu(II) ions were determined. The apparent activation energy values are 31.65 kJ/mol for extraction and 23.11 kJ/mol for stripping, respectively. The kinetics of Cu(II) transport could be evaluated by two consecutive irreversible pseudo-first order reactions. In this condition the chemical reaction is the controlled step for extraction, and diffusion for stripping.

**Key words:** 2-ethylhexyl phosphonic acid-mono-2-ethylhexylester; copper ion; bulk liquid membrane; transport kinetics