

PC-88A 为载体的大块液膜体系迁移 Pb() 动力学研究

余晓皎¹, 姚秉华¹, 周孝德², 郑怀礼³, 张建丰²

1. 西安理工大学应用化学系, 陕西 西安 710048
2. 西安理工大学水利水电学院, 陕西 西安 710048
3. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

摘要 采用 2-乙基己基膦酸-2-乙基己基单酯(PC-88A)-CHCl₃ 大块液膜体系, 研究了搅拌速度、载体浓度、反应体系温度对 Pb 离子迁移的影响, 原子吸收光谱法测定料液相和解析相中 Pb 离子浓度, 获得了不同反应温度下的表观反应速率常数、Pb 离子在膜相中的最大值以及出现最大值的时间、Pb 离子在萃取与反萃取反应中进入和流出液膜的最大通量、萃取与反萃取表观反应活化能分别为 31.65 和 23.11 kJ·mol⁻¹。结果表明, 实验值与理论值能够很好地吻合, Pb 离子的迁移过程可以用两个串联的准一级不可逆过程描述, 化学反应为控速步骤。

关键词 2-乙基己基膦酸-2-乙基己基单酯; Pb 离子; 大块液膜; 传输动力学; 原子吸收光谱

中图分类号: O657.3, TQ 028.8 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)07-1967-05

引言

含 Pb 废水主要来自 Pb 酸蓄电池生产厂以及 Pb 蓄电池维修站、废电池回收站、电瓶车库等的生产排水, 目前含 Pb 工业废水的处理方法主要有化学沉淀法、活性炭或腐植酸煤吸附法和萃取法等^[1-9]; 由于液膜分离法具有选择性好、分离效率高、运行成本低等特点, 被广泛应用于金属离子的分离与浓缩^[10-13]、工业废水处理^[14-16]、湿法冶金和化工分离^[17, 18]等方面, 液膜法分离、富集 Pb 已有研究报道^[19-23], 但对其动力学的报道很少。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, 在溶剂萃取方面有许多应用研究报道, 但作为液膜流动载体进行金属离子的分离和富集研究较少。本文以 PC-88A 为载体, CHCl₃ 为膜溶剂的大块液膜分离体系, 研究 Pb() 传输动力学, 以期为大块液膜法处理含 Pb 工业废水的工业化应用提供理论支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PC-88A 由日本大八化学工业公司提供, 经铜盐纯化, 纯度达 98%; 乙酸铅、三氯甲烷、乙酸、硫酸、乙酸钠、氢氧化钠、氯化铵、氨水, 以上试剂均为西安化学试剂厂生产的

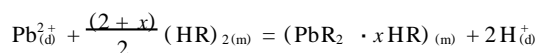
分析纯试剂, 实验用水为一次蒸馏水。

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

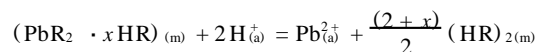
1.2 实验原理

PC-88A 在有机溶剂中以二聚体的形式 (HR)₂ 存在, Pb() 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 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 Pb() 的过程中, 假定 Pb() 的传质过程属于动力学类型, 忽略扩散过程对传质的影响, 也即 Pb() 的迁移速率只取决于料液相与膜相界面发生的络合反应及在膜相与解析相界面发生的络合物的解离反应的速率, Pb() 从料液相进入膜相后快速达到平衡。在此假定下, Pb() 在大块液膜体系中的迁移过程可以简单的描述为: Pb() 从料液相先被萃取到膜相, 然后膜相中的 Pb() 被反萃到解析相中, 从而实现 Pb() 从料液相到解析相的迁移, 迁移过程如图 1 所示。

收稿日期: 2009-01-22, 修订日期: 2009-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(50779055)和陕西省科技计划项目(2008 K08-09)资助

作者简介: 余晓皎, 女, 1966 年生, 西安理工大学应用化学系副教授 e-mail: yxjw@xaut.edu.cn

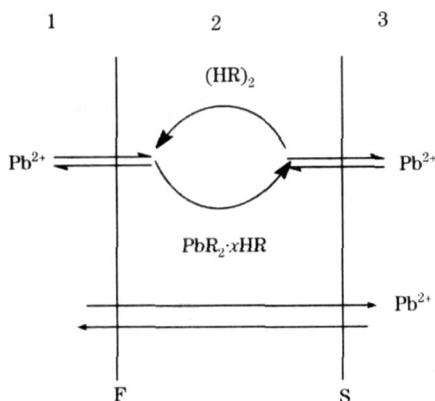


Fig 1 Transport mechanism of Pb() through bulk liquid membrane
1: Feed phase; 2: Membrane phase; 3: Stripping phase

这个过程可以更直观地表示为

$$c_d \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} c_m \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} c_a \quad (1)$$

式中 c_d, c_m, c_a 分别表示料液相、膜相和解析相中的 $Pb()$ 浓度, k_1 和 k_2 分别表示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。(1) 式表示 $Pb()$ 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 $Pb()$ 的过程中, 间隔一定时间分别从料液相和解析相取样分析 $Pb()$ 的浓度, 求得相应的摩尔数, 膜相中 $Pb()$ 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 $Pb()$ 的质量分数分别为 R_d, R_m 和 R_a 。则有

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

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

式中 n_{d0} 为料液相在 $t = 0$ 时 $Pb()$ 的摩尔数, n_d, n_m 和 n_a 分别为 t 时刻料液相、膜相和解析相中 $Pb()$ 的摩尔数。

假定 $Pb()$ 的迁移过程, 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, 说明 $Pb()$ 的迁移过程符合两个串联的准一级不可逆过程, 也即说 $Pb()$ 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 $Pb()$ 的速率方程可以表示为

$$\frac{dc_d}{dt} = -k_1 c_d \quad (4)$$

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{V_d}{V_m} c_d - k_1 c_d - k_2 c_m \quad (5)$$

$$\frac{dc_a}{dt} = \frac{V_m}{V_a} k_2 c_m \quad (6)$$

其中, V_d, V_m, V_a 和 c_d, c_m, c_a 分别表示料液相、膜相、反萃相的体积和 $Pb()$ 在此三相中的浓度。(4) ~ (6) 式可以转化为

$$\frac{dn_d}{V_d dt} = -\frac{n_d}{V_d} k_1 \quad (7)$$

$$\frac{dn_m}{V_m dt} = \frac{V_d n_d}{V_m V_d} k_1 - \frac{n_m}{V_m} k_2 \quad (8)$$

$$\frac{dn_a}{V_a dt} = \frac{V_m n_m}{V_a V_m} k_2 \quad (9)$$

(7) ~ (9) 式除以 n_{d0} , 可得如下方程

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_1 R_d - J_d \quad (10)$$

$$\frac{dR_m}{dt} = k_1 R_d - k_2 R_m \quad (11)$$

$$\frac{dR_a}{dt} = k_2 R_m - J_a \quad (12)$$

其中, J 表示通量, 若 $k_1 = k_2$, 对(10) ~ (12) 式积分, 可得如下关系式

$$R_d = \exp(-k_1 t) \quad (13)$$

$$R_m = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (14)$$

$$R_a = 1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)] \quad (15)$$

(13) ~ (15) 方程式表明, R_d 和时间是一个指数项的关系, 而 R_m 和 R_a 和时间是两个指数项的关系。由(14) 式可知, 也正如实验结果所示, R_m 随时间的增加先增加后减小, 中间出现一个极大值, 令

$$\frac{dR_m}{dt} = 0$$

可求得 R_m 的极大值以及出现这一极大值所对应的时间为

$$t_{max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad (16)$$

$$R_m^{max} = \left[\frac{k_1}{k_2} \right]^{-k_2/(k_1 - k_2)} \quad (17)$$

当 $t = t_{max}$ 时, 则可得到下面的通量方程

$$\left. \frac{dR_d}{dt} \right|_{max} = -k_1 \left[\frac{k_1}{k_2} \right]^{-k_1/(k_1 - k_2)} J_d^{max} \quad (18)$$

$$\left. \frac{dR_a}{dt} \right|_{max} = -k_2 \left[\frac{k_1}{k_2} \right]^{-k_2/(k_1 - k_2)} J_a^{max} \quad (19)$$

$$\left. \frac{dR_m}{dt} \right|_{max} = 0 \quad (20)$$

$$- \left. \frac{dR_d}{dt} \right|_{max} = \left. \frac{dR_a}{dt} \right|_{max} \quad (21)$$

(21) 式表明, 当 $t = t_{max}$ 时, $\left. \frac{dR_m}{dt} \right|_{max} = 0, J_a^{max} = -J_d^{max}$, 膜

相中的 $Pb()$ 浓度维持恒定, 单位时间进入膜相和流出膜相的 $Pb()$ 的摩尔数相等, $Pb()$ 的迁移是一个稳态过程。

在 PC-88A 为载体通过大块液膜运输 $Pb()$ 的迁移条件下, R_d, R_m 和 R_a 的实验值及由关系(13), (14) 和(15) 式计算得到的理论值随时间的变化如图 2 所示。

图 2 实验结果表明, R_d 随时间的增加而降低, R_m 随时间的增加是先上升再下降, 中间出现一个极大值, R_a 随时间的增加逐渐增大, 表现为典型的有极大值的连串一级不可逆反应。由图 2 可以看出, 通过计算得到的理论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。

1.3 实验方法

取一定体积的料液相、膜相和解析相溶液加入到实验装置中, 利用缓冲溶液和无机盐来控制料液相和解析相的离子强度。膜相使用磁力搅拌。迁移体系温度用恒温水浴控制。实验前料液相和解析相均用 $CHCl_3$ 平衡, 料液相 pH 使用缓

冲溶液调节。膜相可以反复使用,使用前需用 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 、相比 1:1,振荡平衡 30 min,然后用去离子水洗涂 2~3 次。

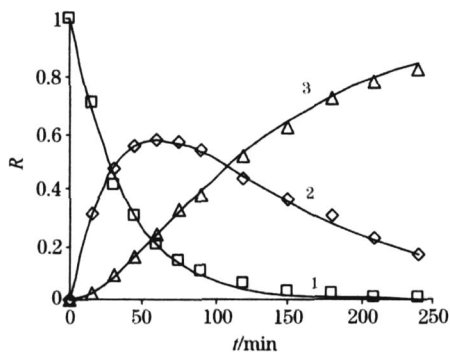


Fig 2 Curve of change of R_d , R_m and R_a with time on transport $\text{Pb}(\text{II})$

Marks show experimental values. Theoretical curves (lines) are calculated from equations; 1: R_d ; 2: R_m ; 3: R_a

1.4 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对料液相和解析相中的 $\text{Pb}(\text{II})$ 进行测定,迁移率的计算按常规方法进行。

2 结果与讨论

2.1 搅拌速度的影响

料液相 $\text{Pb}(\text{II})$ 浓度为 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节 pH 为 3.6, 膜相 PC-88A 的浓度为 5.0% (w/w), 解析相 H_2SO_4 的浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应体系温度为 298 K, 实验结果如图 3 所示。

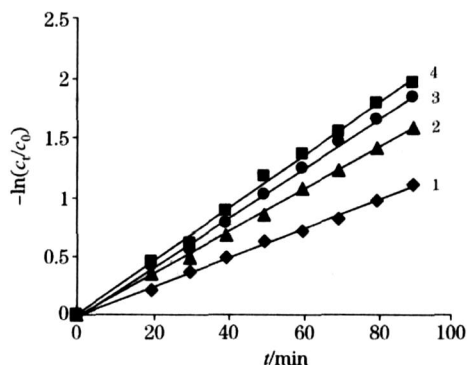


Fig 3 Effect of stirring speed on transport rate of $\text{Pb}(\text{II})$

1: Stirring speed $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 2: Stirring speed $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 3: Stirring speed $350 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 4: Stirring speed $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

由图 3 可以看出, $\text{Pb}(\text{II})$ 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加而增大, 说明 $\text{Pb}(\text{II})$ 的传质速率与搅拌速度有关, 且随搅拌速度的增加而提高。当搅拌速度超过 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 直线斜率变化很小, 说明在低搅拌速度下, $\text{Pb}(\text{II})$ 在液膜体系中的传质过程由扩散过程所控制; 在较高搅拌速度下, 化学反应为

控速步骤。实验发现, 搅拌速度过快, 膜相会出现乳化现象, 传质效率下降。因此本实验选择迁移 $\text{Pb}(\text{II})$ 的搅拌速度为 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 载体浓度的影响

在图 3 液膜条件下, 选择迁移 $\text{Pb}(\text{II})$ 的搅拌速度为 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。考察了载体 PC-88A 浓度对 $\text{Pb}(\text{II})$ 迁移率的影响, 结果如图 4 所示。

图 4 实验结果显示, $\text{Pb}(\text{II})$ 的迁移率随载体浓度的增大而增加, 只是载体浓度从 5.00% 增加到 7.50% 时, $\text{Pb}(\text{II})$ 的迁移率增加幅度很小, 而从 2.50% 增加到 5.00% 时, $\text{Pb}(\text{II})$ 的迁移率增加幅度很大。这是因为载体浓度低时, 整个过程由化学反应所控制, 根据化学平衡原理, 增加反应物的浓度有利于载体配合物的形成, 因此金属离子的迁移率增加较快, 但当浓度达到一定值时, 界面浓度接近饱和, 载体浓度的增加使金属离子的迁移率的增加渐渐趋于平缓。因此, 选择迁移 $\text{Pb}(\text{II})$ 的载体浓度范围为 5.00% ~ 7.50%。

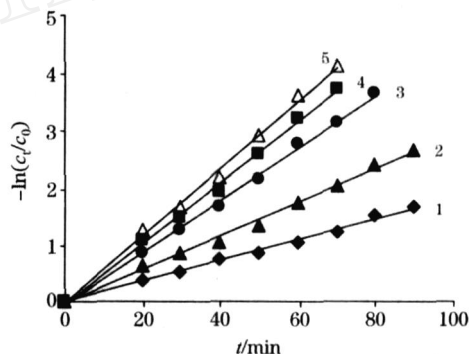


Fig 4 Effect of carrier concentrations on transport rate of $\text{Pb}(\text{II})$

1: Carrier concentrations 2.50%; 2: Carrier concentrations 3.75%; 3: Carrier concentrations 5.00%; 4: Carrier concentrations 6.25%; 5: Carrier concentrations 7.50%

2.3 温度的影响

在图 4 液膜条件下, 迁移 $\text{Pb}(\text{II})$ 载体浓度为 6.00%, 改变反应体系温度, 温度对 $\text{Pb}(\text{II})$ 迁移率的影响如图 5 和表 1 所示。图 5 表明反应温度的增加有利于 $\text{Pb}(\text{II})$ 的迁移。从表 1 看出, 随着温度的升高, $\text{Pb}(\text{II})$ 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, $\text{Pb}(\text{II})$ 进入膜相浓度达到最大的时间减少, 且在最大时间膜相中的 $\text{Pb}(\text{II})$ 最大浓度增大, 同时 $\text{Pb}(\text{II})$ 在料液相和解析相中的迁移通量增加, 当温度超过 308 K, 膜溶剂出现损失, $\text{Pb}(\text{II})$ 迁移率有所下降, 因此, 迁移 $\text{Pb}(\text{II})$ 的体系温度应控制在 289 ~ 303 K 范围内。

利用不同温度下的实验数据计算出的 k_1 和 k_2 值, 通过 Arrhenius 方程式可以求得 $\text{Pb}(\text{II})$ 迁移反应的活化能 E_a 。 $\text{Pb}(\text{II})$ 在料液相与膜相表面所发生的萃取反应的活化能为 $31.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在膜相与解析相界面的反萃取反应的活化能为 $23.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由计算结果和实验值可以看出, 升高温度对萃取和反萃取反应均是有利的, 对萃取反应影响较大, 这也说明在本实验条件下化学反应为控速步骤。

Table 1 Kinetics parameters of Pb() at different temperatures

温度/ K	$k_1 \times 10^{-2}/ \text{min}^{-1}$	$k_2 \times 10^{-2}/ \text{min}^{-1}$	$t_{\text{max}}/ \text{min}^{-1}$	$R_{\text{m}}^{\text{max}}$	$J_{\text{a}}^{\text{max}} \times 10^{-2}/ \text{min}^{-1}$	$J_{\text{d}}^{\text{max}} \times 10^{-2}/ \text{min}^{-1}$
278	0.81	0.66	136.5	0.406	0.268	-0.268
289	1.72	0.68	89.2	0.545	0.371	-0.371
298	2.68	0.94	60.2	0.568	0.534	-0.534
303	2.78	0.67	67.4	0.636	0.426	-0.426
308	2.76	0.63	67.1	0.625	0.416	-0.416

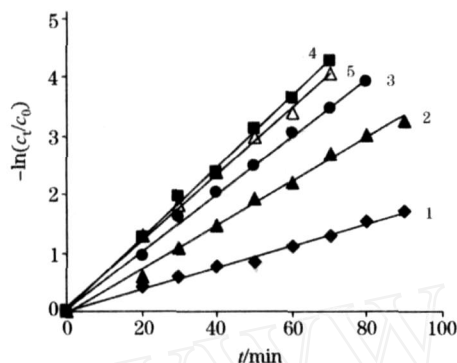


Fig. 5 Effect of temperature on transport rate of Pb()

1: 278 K; 2: 289 K; 3: 298 K; 4: 303 K; 5: 308 K

3 结 论

综上所述,以 PC-88A 为载体的大块液膜体系对 Pb() 有显著的迁移与富集作用,搅拌速度、载体浓度和温度对 Pb() 的迁移均产生影响。测定了不同反应温度下的表观反应速率常数,获得了萃取与反萃取表观反应活化能分别为 31.65 和 23.11 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验结果表明,Pb() 的迁移过程可用两个串联的准一级不可逆过程进行描述,在本实验条件下化学反应为控速步骤。实验结果对于液膜法分离与富集 Pb() 的工业化应用具有一定的指导意义。

参 考 文 献

- [1] XU Ying, LUO Yu-lan, WEI Guang-yan(徐颖,罗玉兰,魏广艳). Environmental Science and Technology(环境科学与技术), 2006, 29(5): 75.
- [2] WANG Fei, WANG Lian-jun, LI Jian-sheng, et al(王菲,王连军,李健生,等). Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报), 2008, 8(3): 467.
- [3] ZHANG Yuan, LUO Wen-hong, LI Hui(张源,罗文鸿,李慧). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1349.
- [4] Paphungkorn Teekayuttasakul, Annachhatre Ajit P. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/ Hazardous Substances and Environmental, 2008, 43(12): 1424.
- [5] SHAN Hai-xia, LI Zai-jun(单海霞,李在均). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(1): 214.
- [6] LI Zhong-guo, LI Jir-hui, DUAN Hua-bo(李忠国,李金惠,段华波). Chinese Journal of Environmental Engineering(环境工程学报), 2007, 1(11): 51.
- [7] XIAO Shan-mei, CHEN Jian-rong, SHEN Yu-qin(肖珊美,陈建荣,沈玉勤). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 955.
- [8] ZHANG Dong, SU Hui-dong, GAO Hong, et al(张东,苏会东,高虹,等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2007, 65(22): 2549.
- [9] YANG Xin, LIU Fu-qiang, JING Xiao-sheng, et al(杨鑫,刘福强,荆晓生,等). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 2008, 24(5): 385.
- [10] Ali Reza Fakhari, Afshin Rajabi Khorrami, Mojtaba Shamsipur. Separation and Purification Technology, 2006, 50: 77.
- [11] Venkateswaran P, Gopalakrishnan Navaneetha A, Palanivelu K. Journal of Environmental Science, 2007, 19(12): 144.
- [12] FEI De-jun, LUO Jian-hong, DANG Ya-gu, et al(费德君,罗建洪,党亚固,等). Chemical Engineering(化学工程), 2008, 36(3): 35.
- [13] LIU Xin-fang, HE Ding-sheng, MA Ming, et al(刘新芳,何鼎胜,马铭,等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2003, 19(12): 1295.
- [14] Gerardo Le ón, María Amelia Guzman. Desalination, 2008, 223: 330.
- [15] Zolgharnein Javad, Shahrjerdi Akram, Asanjarani Neda, et al. Separation Science and Technology, 2008, 43(11-12): 3119.
- [16] LIU Huar-jie, WU Qing-sheng, DING Ya-ping, et al(柳华杰,吴庆生,丁亚平,等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2004, 62(10): 946.
- [17] ZHANG Rui-hua, XU Zhi-wei, HONG Yong-jian, et al(张瑞华,徐志伟,洪勇健,等). Membrane Science and Technology(薄膜科学与技术), 2000, 20(3): 44.
- [18] Krull F F, Fritzmann C, Melin T. Journal of Membrane Science, 2008, 325: 509.

- [19] JIANG Gui-hua, LIU Chun-ming, WANG Xiao-ju (蒋桂华, 刘春明, 王晓菊). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 1999, 19(5): 732.
- [20] CHEN Rui-zhan, WANG Xiao-ju, LIU Hai-yin (陈瑞战, 王晓菊, 刘海音). Metallurgical Analysis (冶金分析), 2001, 21(1): 46.
- [21] Gürel Levent, Altas Levent, B ü y ü k ü ng ö r Hanife. Environmental Engineering Science, 2005, 22 (4): 411.
- [22] Salazar-Alvarez German, Bautista-Flores Ana Nelly, de San Miguel Eduardo Rodr í guez, et al. Journal of Membrane Science, 2005, 250 (1/2): 247.
- [23] XIAO Xin-feng, ZHANG Xin-shen, GONG Zheng-jun, et al (肖新峰, 张新申, 龚正君, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2006, 34(6): 855.

Transport Kinetics of Pb() Through Bulk Liquid Membrane Using PC-88A as Carrier

YU Xiao-jiao¹, YAO Bing-hua¹, ZHOU Xiao-de², ZHENG Huai-li³, ZHANG Jiar-feng²

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

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

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract The effects of stirring speed, carrier concentration and reaction temperature on the transport of Pb() ion through bulk liquid membrane were studied with chloroform as membrane solvent and 2-ethylhexyl phosphonic acid-mono-2-ethylhexylester as carrier. The Pb() ions concentrations of feed phase and stripping phase were assayed by atomic absorption spectroscopy. The kinetic parameters, including apparent rate constants of Pb() ion extraction and re-extraction reactions, the maximum concentration of Pb() ion in the liquid membrane, the time of the maximum value of maximum concentration of Pb() ion in the liquid membrane and the maximum entry and exit fluxes of Pb() ion through the liquid membrane of the extraction and stripping reactions, were evaluated. The apparent activation energy value is 31.65 kJ · mol⁻¹ for extraction and 23.11 kJ · mol⁻¹ for stripping. The results indicate that good agreement between experimental data and theoretical predictions could be achieved and the kinetics of Pb() transport could be evaluated by two consecutive irreversible pseudo-first order reactions. In this condition the chemical reaction is a procedure of controlled reaction rates.

Keywords 2-ethylhexyl phosphonic acid-mono-2-ethylhexylester; Lead ion; Bulk liquid membrane; Transport kinetics; Atomic absorption spectroscopy

(Received Jan. 22, 2009; accepted Apr. 25, 2009)