# 乳化液膜提取 $Cu^{2+}$ 的扩散—反应传质模型

王文才[1,2], 黄万抚[3], 蔡嗣经[2]
(1.内蒙古科技大学; 2.北京科技大学; 3.江西理工大学)

摘要: 在乳化液膜提取 $Cu^{2+}$ 传质过程合理假设的条件下,以 $Cu^{2+}$ 络合物的扩散以及 $Cu^{2+}$ 与载体的络合反应共同控制传质过程为特征,综合考虑了膜相阻力、络合反应以及释放反应等因素对传质的影响,并根据传质学理论和 Fick第一扩散定律,提出了乳化液膜提取 $Cu^{2+}$ 的扩散—反应传质模型。分析和实验表明,对于膜相组成和操作条件一定的乳化液膜体系而言,在提取时间不是很长时,该模型的萃取反应常数 $z_0$ 具有常数性, $z_0$ 的常数性使得该模型更加简单、适用。在提取时间为 5~20min时,该模型计算的 M6401-L113B-煤油-$H_2SO_4$ 乳化液膜体系 $Cu^{2+}$ 的提取率与实验测定值吻合较好。

关键词: 乳化液膜; 提取; 铜; 传质模型
中图分类号: TQ028.8　　文献标识码: A　　文章编号: 1001-1277(2006)03-0044-04

自 Cahn R P和 Lin N首次提出平板模型以来[1],迄今对于快速化学反应和简单溶解过程的乳化液膜体系来说,传质模型主要有平板模型[2]、空心球壳模型[3]和渐进前沿模型[4]及其上述模型的修正模型[5]。平板模型计算简单,但较粗糙,多用于粗略的计算[5]。空心球壳模型计算也较简单,但也只能用于初步的工程设计。渐进前沿模型是目前理论体系较为完备、较为实用以及能较好的反映传质过程的数学模型,但该模型数学表达式复杂,使用不方便[6]。因而,建立简单、实用的传质模型显得尤为迫切和重要。

## 1 扩散—反应传质模型的建立

提取 $Cu^{2+}$ 使用的都是 W/O/W型的乳化液膜体系。在该乳化液膜体系中,存在着两个互不相溶的相——油相(O)和水相(W),溶质都通过两相界面进行传递,其传递形式主要为扩散,并且由于在界面处络合反应的存在,其浓度是不连续的。

### 1.1 基本假设

(1)当载体-$Cu^{2+}$ 络合物与内水相试剂发生释放反应时,内水相最外层试剂首先消耗;当其消耗完毕后,再与下一层内水相试剂反应,因此可以认为在乳化液滴内存在两个区域,即饱和区和未吸收区,两者之间存在着一个边界面,即所谓的渐进前沿,详见图 1。

(2)由于表面活性剂的稳定作用,乳化液滴可以视为稳定的小球,忽略乳化液滴的溶胀,乳化液滴内部亦无环流。

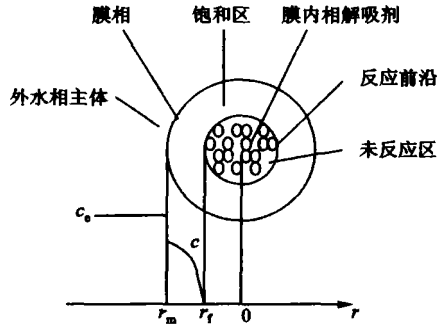



图 1 乳化液膜体系浓度分布示意图

(3)乳化液滴直径存在一定的函数分布,为便于数学处理,可采用 Sauter平均直径等表示。

(4)由于载体在膜外界面消耗后又能在内界面再生,膜极薄且反应速度极快,故假定载体在膜相内的浓度保持不变。

(5)扩散系数及分配系数保持恒定。

(6)内水相微滴在膜相内均匀分布,饱和区的作用仅相当于一均匀膜相层,其厚度为一时间函数。

(7)饱和区内,载体-$Cu^{2+}$ 络合物浓度无积累。

### 1.2 扩散—反应传质模型一般方程的推导

(1)根据假设(4)和(5),有:

$$c_m = m c_e \quad (1)$$

收稿日期: 2005-10-08
资助项目: 江西省主要学科学术和技术带头人培养对象资助项目
作者简介: 王文才(1963-),男,内蒙古伊金霍洛人,教授,博士,现从事膜科学与技术以及安全工程的研究;内蒙古包头市昆区,内蒙古科技大学资源与安全工程学院,014010

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

式中: $c_m$——膜相外界面载体 - $Cu^{2+}$ 络合物浓度 (mol/L);

$c_e$——外水相 $Cu^{2+}$ 浓度 (mol/L);

$m$——分配系数。

(2)依据 Fick第一扩散定律[7], 得:

$$J = D\frac{\partial c}{\partial r} \qquad (2)$$

式中: $J$——扩散通量 ($kmol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$);

$D$——载体 - $Cu^{2+}$ 络合物在膜相的扩散系数 ($m^2/s$);

$c$——饱和区内载体 - $Cu^{2+}$ 络合物浓度 (mol/L);

$r$——径向坐标 (m)。

对于径向坐标为 $r$和 $r + \Delta r$的球形微元体, 根据假设 (7) 可写出以下质量平衡方程:

$$4\pi r^2 J_r - 4\pi (r + \Delta r)^2 J_{r+\Delta r} = 0$$

即 $$4\pi r^2 (J_{r+\Delta r} - J_r) + 4\pi (2r + \Delta r)\Delta r J_{r+\Delta r} = 0$$

以 $4\pi r^2 \Delta r$去除上式两边, 并取 $\Delta r \rightarrow 0$时的极限, 得:

$$\frac{\partial J}{\partial r} + \frac{2}{r}J = 0 \quad r_f < r < r_m \qquad (3)$$

即 $$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad r_f < r < r_m \qquad (4)$$

边界条件: $r = r_f$, $c = 0$; $r = r_m$, $c = c_m = m c_e$

式中: $r_f$—— 反应前沿径向坐标 (m);

$r_m$——乳化液滴半径 (m)。

求解 (4) 式得:

$$c = m c_e r_m (1 - r_f/r)/(r_m - r_f) \quad r_f < r < r_m \qquad (5)$$

将 (5) 式代入 (1) 求得:

$$J = Dm c_e r_m r_f/[r^2 (r_m - r_f)] \qquad (6)$$

(3) 反应前沿物料平衡方程:

$$-p c_{io}\frac{V_i}{V_m + V_i}\frac{dr_f}{dt} = qJ_{r=r_f} = \frac{qDm c_e r_m}{(r_m - r_f) r_f}$$

即 $$\frac{dr_f}{dt} = \frac{-qGDm r_m c_e}{p c_{io} r_f (r_m - r_f)} \qquad (7)$$

边界条件: $t = 0$, $r_f = r_m$

式中: $p$—— 反萃取方程中载体络合物项的系数;

$q$—— 反萃取方程中内相解吸剂项的系数;

$V_i$—— 内水相体积 ($m^3$);

$V_m$—— 膜相体积 ($m^3$);

$G$——无因次变量, $G = (V_m + V_i)/V_i = 1 + R_{oi}$, $R_{oi}$为油内比;

$c_{io}$—— 内相解吸剂初始浓度 (mol/L);

$t$—— 提取时间 (s)。

如果载体为 M 6401、内相解吸剂为 $H_2SO_4$时, 其反萃取 $Cu^{2+}$ 方程中[8], $p = q = 1$。

即 $$[R_2Cu]_{有机相} + [2H^+ + SO_4^{2-}]_{水相} = [2(RH)]_{有机相} + [Cu^{2+} + SO_4^{2-}]_{水相} \qquad (8)$$

(4) 乳化液膜破裂速率提取初期很小, 但在提取后期突然变大, 因而其主要影响液膜的后期提取效率[6]。当提取时间不长时, 乳化液膜的破裂速率可以忽略。此时, 外水相中金属离子扩散平衡方程为:

$$-V_e\frac{dc_e}{dt} = 4n\pi r_m^2 J_{r=r_m} = \frac{3(V_m + V_i)}{r_m}\frac{Dm c_e r_f}{(r_m - r_f) r_m}$$

即 $$dc_e/dt = -EDm r_f c_e/[r_m^2 (r_m - r_f)] \qquad (9)$$

边界条件: $t = 0$, $c_e = c_{eo}$, $r_f = r_m$

式中: $V_e$—— 外水相体积 ($m^3$);

$n$—— 乳化液滴总数;

$E$—— 无因次变量, $E = 3(V_m + V_i)/V_e = 3\gamma_{ew}$, $\gamma_{ew}$为乳水比;

$c_{eo}$—— 外水相 $Cu^{2+}$ 初始浓度 (mol/L)。

将 (9) 式除以 (7) 式, 得:

$$dc_e/dr_f = Ep c_{io} r_f^2/(qGr_m^3) \qquad (10)$$

边界条件: $r_f = r_m$, $c_e = c_{eo}$

求解 (10) 式可得:

$$c_e = c_{eo} - Ep c_{io}(1 - r_f^3/r_m^3)/(3qG) \qquad (11)$$

将 (11) 带入 (7) 式, 并令 $Q^3 = -r_m^3 + 3qGr_m^3 c_{eo}/(Ep c_{io})$, 整理后有:

$$[r_f (r_m - r_f)/(Q^3 + r_f^3)]\,dr_f = -[EDm/(3r_m^2)]\,dt \qquad (12)$$

边界条件: $t = 0$, $r_f = r_m$

求解 (12) 式得:

$$\frac{Q}{r_m}\ln\frac{r_f^3 + Q^3}{r_m^3 + Q^3} + \frac{1}{2}\ln\frac{(r_f + Q)^3 (r_m^3 + Q^3)}{(r_m + Q)^3 (r_f^3 + Q^3)} + \sqrt{3}\arctg\frac{2r_m - Q}{Q\sqrt{3}} - \sqrt{3}\arctg\frac{2r_f - Q}{Q\sqrt{3}} = \frac{EDmQt}{r_m^3} \qquad (13)$$

引入无因次变量 $z^3 = Q^3/r_m^3 = (1 + R_{oi}) p c_{eo}/(q\gamma_{ew} c_{io}) - 1$, 代入 (11) 式, 得:

$$c_e/c_{eo} = 1 - (1 - r_f^3/r_m^3)/(z^3 + 1) \qquad (14)$$

$Cu^{2+}$ 提取率 $\eta$为:

$$\eta = (c_{eo} - c_e)/c_{eo} = (1 - r_f^3/r_m^3)/(z^3 + 1) \qquad (15)$$

由 (15) 式求得:

$$r_f = r_m\sqrt[3]{1 - (z^3 + 1)\eta} \qquad (16)$$

将 $Q = r_m z$和 (16) 代入 (13) 式, 并令 $z_0 = EDm/r_m^2 = 3\gamma_{ew} Dm/r_m^2$, 有:

$$z\ln(1 - \eta) + \frac{1}{2}\ln\frac{(\sqrt[3]{1 - (z^3 + 1)\eta} + z)^3}{(1 + z)^3 (1 - \eta)} + \sqrt{3}\arctg\frac{2 - z}{z\sqrt{3}} - \sqrt{3}\arctg\frac{2\sqrt[3]{1 - (z^3 + 1)\eta} - z}{z\sqrt{3}} =$$

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$z_0 zt$ (17)

(17)式中, $z$ 称为反萃取反应常数, $z_0$ 称为萃取反应常数。

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器、化学试剂与分析方法

实验仪器: ① 100g挂槽浮选机制乳器, 长春探矿机械厂; ②721型分光光度计和数字 pH 计, 上海雷磁仪器厂。

化学试剂: ①硫酸铜, 分析纯, 广州化学试剂厂; ②浓硫酸, 化学纯, 江西同盟试剂化工厂; ③M6401, 德国汉高公司; ④ Lix984N[它是由 Lix860(5-十二烷基水杨酮肟)和 Lix84(2-羟基-5壬基苯丁酮肟)按体积比 1∶1组成的混合物], 江西铜业公司赠; ⑤ P204(2-乙基己基磷酸)及 P507(2-乙基己基磷酸单脂), 赣州有色冶金研究所提供; ⑥ L113B(双丁二酰亚铵), 兰州炼油厂; ⑦磺化煤油, 赣州炼油厂。

采用二乙基二硫代氨基甲酸钠比色法对 $Cu^{2+}$ 进行分析。

### 2.2 膜相组成与操作条件

除注明外, 实验条件均为: ①膜相组成: 膜溶剂为磺化煤油; 表面活性剂是 5% L113B; 流动载体为 4% M6401; 膜增强剂为 1%液体石蜡; 内相试剂是 10.65% $H_2SO_4$; 油内比 $R_{oi}$ = 2∶1。②操作条件: 操作温度为室温(20℃左右); 提取转速 300r/min; 外水相 pH = 5; 提取时间 $t$ = 15min; 制乳转速 3 500r/min; 制乳时间 $t_1$ = 15min; 乳水比 $\gamma_{ew}$ = 1∶10。③浓度和比例数均为体积分数。

### 2.3 实验步骤

实验步骤为: ①用硫酸铜配制模拟含铜废水, $Cu^{2+}$ 质量浓度为 120mg/L; ②将一定量的膜溶剂、表面活性剂加入制乳器中, 开启制乳搅拌设备, 滴加膜内相解吸剂, 充分搅拌, 制取乳液; ③把模拟含 $Cu^{2+}$ 废水加入提取设备中, 将乳液滴加到提取设备中进行提取; ④提取后静置分层, 检测下层废水中的 $Cu^{2+}$ 含量。

### 2.4 实验结果与讨论

#### 2.4.1 $z_0$ 值的常数性

对于膜相组成和操作条件一定的乳化液膜体系而言, 在提取 $Cu^{2+}$ 初期由于液膜的破裂速率很小, 因而可以采用(17)式来反映其传质特征。由 $z_0$ 的表达式可以看出, 此时的 $z_0$ 是与提取时间 $t$ 无关的一个常数, 见图 2。在提取时间 $t$ = 5~20min时, M6401-L113B-煤油-$H_2SO_4$ 乳化液膜体系的 $z_0$ 值确实是与提取时间 $t$ 无关的常数, 其各次实验的平均值介于 $(2.17\sim2.69)\times10^{-5}$ 之间。随后的验证实验证明, 该乳化液膜体系的 $z_0$ 值为 $2.2\times10^{-5}$ 较为合理。

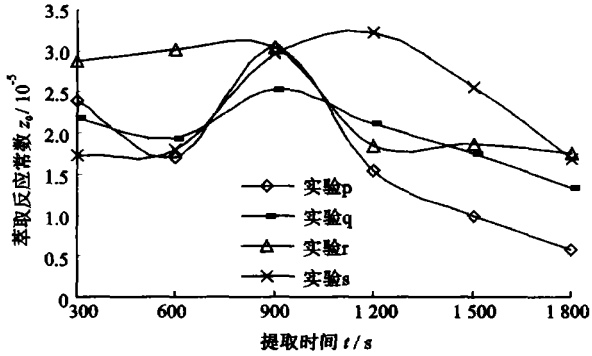



图 2 M6401-L113B-煤油-$H_2SO_4$ 的 $z_0$ 实验值

除载体种类外, 在膜相组成与操作条件同 2.2的条件下, 实验测定了 Lix984N-L113B-煤油-$H_2SO_4$、P204-L113B-煤油-$H_2SO_4$ 和 P507-L113B-煤油-$H_2SO_4$ 3种乳化液膜体系的 $z_0$ 值, 其结果见图 3。由此可以看出, 这 3种乳化液膜体系分别在各自的提取时间范围内, 也保持了 $z_0$ 值的常数性。$z_0$ 的常数性使得该模型更加简单、适用。

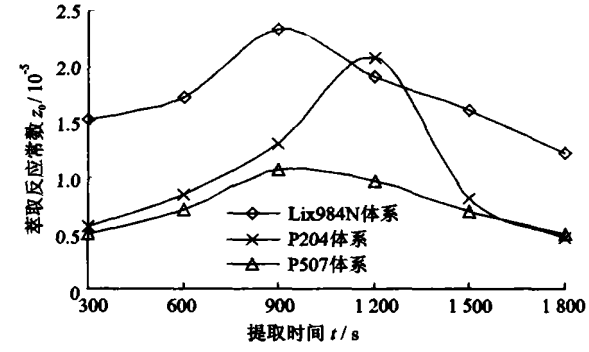



图 3 3种乳化液膜体系的 $z_0$ 实验值

#### 2.4.2 模型计算值与实验测定值的比较

在提取时间 $t$ = 5~20min时, M6401-L113B-煤油-$H_2SO_4$ 乳化液膜体系的 $Cu^{2+}$ 提取率模型计算值与实验测定值见图 4, 可见模型计算值与实验测定值吻合较好。模型计算中, $p$ = $q$ = 1, 选取 $z_0$ = $2.2\times10^{-5}$。

## 3 结 语

(1)该模型在提取时间不超过 20min时, 计算的 $Cu^{2+}$ 提取率与实验测定值吻合较好。

(2)模型所含参数少, 其萃取反应常数 $z_0$ 具有常数性, 这就使得模型计算简单, 应用方便, 可用于乳化液膜提取 $Cu^{2+}$ 的分析与设计中。

(3)对于乳化液膜提取其它金属离子的传质模型研究, 也具有一定的参考作用。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

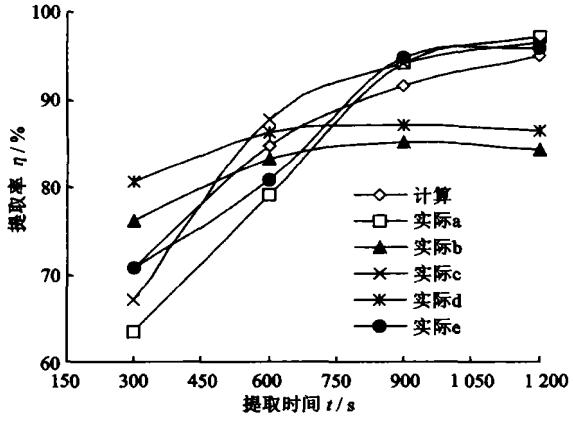



图 4　模型计算值与实验值的比较

[参考文献]

[1] 沈江南, 黄万抚. 乳状液膜技术提取金属离子的研究进展 [J]. 南方冶金学院学报, 2002, 23(1): 4~7.

[2] Chan R P, Li N N. Separation of phenol from waste water by liquid membrane technique[J]. Separation Science, 1974, 9(6): 505.

[3] Matulevicius E S, Li N N. Facilitated transport through liquid membranes[J]. Separation Purify Methods, 1975, 4(1): 73~96.

[4] How S, Hatton T A, Lightfoot E N, et al. Batch extraction with liquid surfactant membranes: A diffusion controlled model[J]. American Institute of Chemical Engineer, 1982, 28(4): 662~670.

[5] 韩伟, 熊丹柳, 邓修, 等. 乳化液膜传质动力学模型的研究进展 [J]. 化工进展, 1998(6): 5~8.

[6] 路淑斌, 张秀娟. 乳状液膜分离稀土的传质模型的发展现状 [J]. 水处理技术, 1997, 23(2): 69~73.

[7] 李汝辉. 传质学基础 [M]. 北京: 北京航空学院出版社, 1987. 11~43.

[8] 邵刚. 膜法水处理技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 316~385.

## Diffusion-reaction mass transfer model for $Cu^{2+}$ extracting using liquid emulsion membrane

Wang Wencai[1,2], Huang Wanfu[3], Cai Sijing[2]

(1. *University of Science and Technology Inner Mongolia*; 2. *University of Science and Technology Beijing*; 3. *Jiangxi University of Science and Technology*)

**Abstract**: A diffusion-reaction mass transfer model for liquid emulsion membrane extracting $Cu^{2+}$ in the reasonable mass transfer assumption is presented based on the mass transfer theory and Fick law of first diffusion. The process of mass transfer in this model is controlled by the diffusion of complex $Cu^{2+}$ compound and complex reaction of transferring $Cu^{2+}$ and carrier. The resistance of membrane phase, complex reaction, exchange reaction and other factors are considered compositely. The analysis and experiment show that the extracting reaction parameter $z_0$ is a constant. Therefore, the model is simple but practical due to the constant character of the extracting reaction parameter $z_0$. For the liquid emulsion membrane composed of M6401-L113B-kerosene-$H_2SO_4$, the calculated extracting rate of $Cu^{2+}$ using this model is well consistent with the experimental results when the extracting time is between 5 to 20 minutes.

**Keywords**: liquid emulsion membrane; extracting; copper; mass transfer model　　(编辑: 赵玉娥)

# 中国黄金集团 2005年科技投入 3.5亿元

2005年, 中国黄金集团公司坚持自主创新, 不断加大科技工作力度, 全年科技累计投入近 3.5亿元。

2005年, 中国黄金集团公司的科技工作重点加强了科技实体培育、产业技术创新和技术改造工作, 并且在资金投入上也有很大增长。据不完全统计, 2005年中国黄金集团公司的科研项目多达 65项, 总投资达到了 6 321万元; 技术改造项目 117个, 总投资达到 2.86亿元。

2005年, 中国黄金集团公司的科技工作取得了一系列的成绩。2005年 4月, 中国黄金集团科技有限公司正式组建, 为集团公司全面实施科技进步战略提供了强大动力。2005年 10月, 中国黄金集团公司的"生物氧化一氰化提金工艺产业化"项目正式被授予国家级高技术产业化示范工程。该工艺在去年得到进一步优化, 新培育的第五代浸矿菌种工作温度由最初的 35℃~40℃提高到目前的 35℃~52℃之间。同时, 自行研制的生物氧化反应器也得到进一步优化, 使工作效率提高了近 30%。2005年 12月, 经过 3年的研发, 中金黄金股份有限公司推出"中金"牌"极品黄金 99999", 该产品刷新了我国个人实物黄金投资消费产品纯度的记录。这一高科技产品一经亮相, 就成为市场的抢手货。

去年以来, 中国黄金集团公司的自主创新成果引起了有关产金国的高度关注, 南非、澳大利亚、俄罗斯、哈萨克斯坦等国家的黄金企业纷纷前来参观、交流, 洽谈合作事宜。另外, 在创新技术成果产业化及工程化推广方面, 长春黄金研究院与长春黄金设计院密切配合, 提高了整体效益。

中国黄金集团公司总经理成辅民说, 今后, 集团公司必须进一步加大科技进步工作力度, 必须着力自主创新, 大力发展先进适用的黄金产业技术。他表示, 今年中国黄金集团公司将继续加大科技进步力度, 健全科技创新体系, 精心培育科技创新主体, 并且要积极介入行业技术标准的制定。今年乃至今后一个时期, 要精心培育以市场为导向、产学研相结合的科技型企业; 要通过科技进步、技术改造增效, 转变依靠传统工艺、加大投入产出效益的做法。

(转自中国黄金集团公司网)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net