

分散支撑液膜体系中 Pt(IV) 的传输研究

吴小宁^{1,2}, 姚秉华¹, 付兴隆¹

(1. 西安理工大学, 陕西 西安 710054)

(2. 西安工业大学, 陕西 西安 710032)

摘要: 以聚偏氟乙烯膜(PVDF)为支撑体, 煤油为膜溶剂, 2-乙基己基膦酸-单-2-乙基己基酯(PC-88A)为流动载体, 研究分散支撑液膜体系中金属 Pt(IV) 的传输行为; 考察分散相中膜溶液与解析液体积比、分散相中 HCl 浓度以及料液相酸度对 Pt(IV) 传输的影响。结果表明, 当分散相中膜溶液与解析液体积比为 140:60; 用 HCl 作为解析剂, 解析液 HCl 浓度为 7.0 mol/L; 料液相盐酸浓度为 0.5 mol/L 时, 该分散支撑液膜体系对金属 Pt(IV) 具有良好的传输作用。在最佳传输条件下, Pt(IV) 起始浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 时, 130 min 达到完全传输, 而传统支撑液膜传输率只有 83.6%。

关键词: 液膜分离; 分散支撑液膜; 2-乙基己基膦酸-单-2-乙基己基酯; 铂(IV)

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1487-03

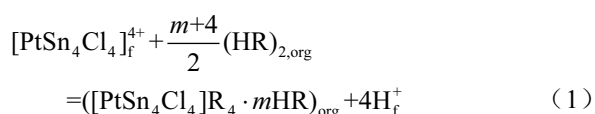
铂是一种银白色金属, 质柔软, 有延展性。由于其有很高的化学稳定性和催化活性, 所以应用很广泛, 多用来制造耐腐蚀的化学仪器, 如各种反应器皿、蒸发皿、坩埚、电极、铂网等, 在化学工业中常用作催化剂^[1-3]。由于我国铂矿产资源严重不足、加之生产困难、产量不高, 因而做好贵金属铂的富集与浓缩具有很重要的意义^[4]。本研究采用分散支撑液膜技术对铂离子进行富集与浓缩。2-乙基己基膦酸-单-2-乙基己基酯(P₅₀₇)是萃取性能优良、水溶性小、无毒的金属离子萃取剂^[5]。以 P₅₀₇ 为分散支撑液膜流动载体, 聚偏氟乙烯膜 PVDF 为支撑体, 煤油为膜溶剂, 研究 Pt(IV) 在 P₅₀₇-煤油-HCl 的分散支撑液膜体系中的传输过程, 探讨影响其传输的各种因素及机制, 为有效富集与浓缩含 Pt(IV) 废水提供理论基础。

1 实验

1.1 实验原理

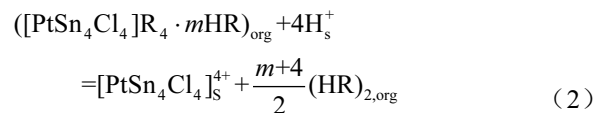
在盐酸介质中 Pt(IV) 被氯化亚锡还原^[6,7], 与过量的氯化亚锡作用生成配合物离子 $[\text{PtSn}_4\text{Cl}_4]^{4+}$, 在分散支撑液膜体系中, 其传输过程如下:

在料液相和膜相界面, $[\text{PtSn}_4\text{Cl}_4]^{4+}$ 与载体 PC-88A (简称为 HR) 发生如下反应:



式中, m 为膜相配合物的缔合度。下标 f 表示水相, 下标 org 表示膜相。(HR)₂ 在非极性油中主要为以二聚体形式存在的萃取剂。

反应生成的配合物 $[\text{PtSn}_4\text{Cl}_4]_{\text{R}_4} \cdot m\text{HR}$ 从原料相-膜相界面向膜内侧扩散, 然后在膜相中扩散, 在膜相-分散相界面, 与解析剂发生如下解析反应:



式中: 右下标 S 表示解析相。由于搅拌作用提供了配合物和解析剂充分接触的机会, 保证了萃取和反萃取过程的持续进行, 有效地提高了金属离子的传输速率和液膜体系的稳定性。通过改变解析剂液和液膜溶液的体积比, 就能得到含有较高浓度金属离子的解析液。停止搅拌, 静置, 含有高浓度金属离子的解析液和膜相自动分层, 便于进行浓缩处理。

由参考文献[8]知:

$$\ln \frac{c_{\text{f}(t)}}{c_{\text{f}(0)}} = -\frac{A}{V_{\text{f}}} P_{\text{c}} \cdot t \quad (3)$$

式中: $c_{\text{f}(t)}$ 和 $c_{\text{f}(0)}$ 分别为 t 时刻及起始料液相中金属离子浓度; A 为膜的有效面积 (cm^2); V_{f} 为料液相体积 (mL); P_{c} 为金属离子的渗透系数 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$); t 为传输时间 (s)。通过测定不同条件下金属离子的浓度, 以 $-\ln(c_{\text{f}}/c_0)$ 对 t 做图, 从直线斜率的大小分析各种因素对迁移速率的影响程度。

收到初稿日期: 2008-12-15; 收到修改稿日期: 2009-04-30

基金项目: 西安市科技攻关项目 (GG5074); 陕西省教育厅专项科研基金项目 (06JK215)

作者简介: 吴小宁, 女, 1975 年生, 博士生, 讲师, 西安工业大学, 陕西 西安 710032, 电话: 029-83208078, E-mail: wxning888@126.com

1.2 仪器和试剂

UV-1200 型紫外可见分光光度计; UV-2102PC 型紫外可见分光光度计; JJ-1 型精密定时电动搅拌器; P₅₀₇: 商品名 PC-88A; 氯铂酸钾 K₂PtCl₆: 分子量 486.16, 分析纯; 氯化亚锡 SnCl₂·2H₂O: 分子量 225.63, 分析纯; 实验用水全部为去离子水。

分散支撑液膜迁移装置(自制)由料液池、分散池和支撑膜组成。料液池和分散池的容积均为 200 mL, 并配有可调速电动搅拌器。支撑膜为聚偏氟乙烯膜 PVDF, 有效面积为 18 cm²。

1.3 实验方法

先将 PVDF 置于膜溶液中浸泡吸附一定时间, 然后将其固定在迁移池中(如图 1)。分别将事先配好的试样料液(Pt(IV)和 SnCl₂ 摩尔比为 0.002)和膜溶液加到料液池和分散池中, 开动料液池和分散池中的搅拌器, 再将适量解析剂加到分散池中构成解析分散相, 并开始计时, 间隔一定时间取样分析。采用分光光度法在 406 nm 波长下进行 Pt(IV)浓度测定。

2 结果与讨论

2.1 分散相中膜溶液与解析液 HCl 体积比对 Pt(IV) 传输的影响

选择料液相 HCl 浓度为 0.5 mol/L, Pt(IV)初始浓度为 1.0×10⁻⁵ mol/L, 解析液 HCl 浓度为 6.0 mol/L, 考察分散相中膜溶液与解析液 HCl 体积比分别取 180:20, 160:40, 140:60, 120:80, 100:100 时对 Pt(IV)传输的影响。实验结果如图 2 所示。结果表明, -ln(c_t/c₀)与 t 呈良好的线性关系, 其直线斜率随体积比的变化而变化。在体积比为 140:60 时, Pt(IV)得到了最佳传输。这是因为, 在分散支撑液膜体系中解析剂 HCl 是均匀地分散在膜溶液中的, 它们的体积比直接影响 Pt(IV)的传输和解析速率。HCl 在分散相中占的比例越大, 所形成的乳化液越不稳定, 不利于 Pt(IV)的传输。比例越小, 所提供的额外的反萃取面积也减小, 降低了 Pt(IV)的传输率。

2.2 分散相中解析液 HCl 浓度对 Pt(IV)传输的影响

选择料液相 HCl 浓度为 0.5 mol/L, Pt(IV)初始浓度为 1.0×10⁻⁵ mol/L, 分散相中膜溶液与解析液 HCl

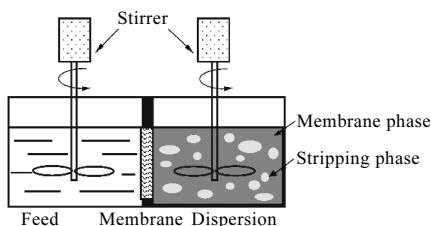


图 1 分散支撑液膜装置示意图

Fig.1 Schematic description of DSLM apparatus

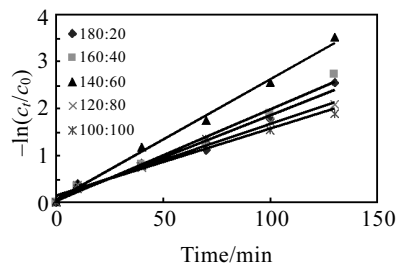


图 2 膜溶液与 HCl 体积比对 Pt(IV)传输的影响

Fig.2 Effect of volume ratio of membrane solution and HCl solution on transportation of Pt(IV)

体积比为 140:60, 考察解析液 HCl 浓度对 Pt(IV)传输的影响。实验结果如图 3 所示。结果表明, -ln(c_t/c₀)与 t 呈良好的线性关系, 其直线斜率随 HCl 浓度的变化而变化。解析相中盐酸浓度为 7.0 mol/L 时, Pt(IV)得到了很好的传输。这是因为, HCl 浓度过大, 在解析相中形成的乳化液不稳定, 不利于 Pt(IV)的传输。浓度过小, 反萃取面积减小, 不利于 Pt(IV)的传输。

2.3 料液相 HCl 浓度对 Pt(IV)传输的影响

实验取料液相 Pt(IV)初始浓度为 1.0×10⁻⁵ mol/L, 分散相中解析液 HCl 浓度为 7.0 mol/L, 分散相中膜溶液与解析液 HCl 体积比为 140:60, 考察料液相 HCl 浓度分别为 0.1、0.3、0.5、0.8、1.0 mol/L 时 Pt(IV)的传输情况。实验结果如图 4 所示。结果表明, Pt(IV)在该分散支撑液膜体系传输时, 当盐酸浓度一定时, -ln(c_t/c₀)与 t 线性关系良好。当料液相盐酸浓度为 0.5 mol/L 时, Pt(IV)得到了很好的传输。这是因为, 只有在一定的盐酸浓度下, Pt(IV)离子才能和 SnCl₂ 充分络合, 形成 [PtSn₄Cl₄]⁴⁺, 进而与载体络合。然而, 由于分散相使用的解析剂为浓酸, 当料液相酸度太高时(如 1 mol/L), 两相间高强度的 H⁺浓度差, 会加快 H⁺透过膜相的渗透作用, 这样不仅严重影响液膜的稳定性, 而且也会影响 Pt(IV)在分散支撑液膜中的传输速率。

2.4 Pt(IV)初始浓度对 Pt(IV)传输的影响

在上述已选取的实验条件下, Pt(IV)初始浓度分别

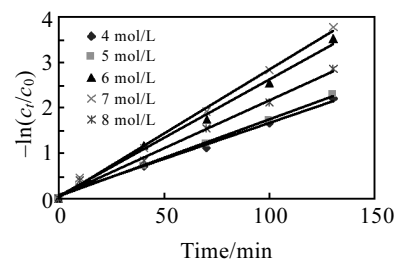


图 3 解析液 HCl 浓度对 Pt(IV)传输的影响

Fig.3 Effect of HCl concentration of the stripping phase on transportation of Pt(IV)

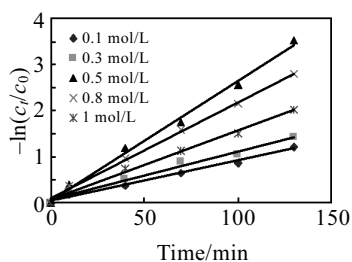


图 4 料液相 HCl 浓度对 Pt(IV) 传输的影响

Fig.4 Effect of HCl concentration of the feed phase on transportation of Pt(IV)

为 0.50×10^{-5} , 1.0×10^{-5} , 1.5×10^{-5} , 2.0×10^{-5} , 2.5×10^{-5} mol/L 时, 考察 Pt(IV) 的传输情况。结果表明, 在一定的传输时间内, $-\ln(c_t/c_0)$ 与 t 呈良好的线性关系, 随着料液相 Pt(IV) 初始浓度的增大, 直线斜率先增大, 随后逐渐变小。这是因为, Pt(IV) 离子的液膜传输过程是一个非平衡传输过程, 其传输效果除受料液相酸度、解析剂及其浓度的影响外, 还与载体浓度及膜面积有关。当载体浓度及膜面积一定时, 在单位时间里传输的 Pt(IV) 的量是一定的。所以 Pt(IV) 的传输率并不是随 Pt(IV) 初始浓度的增大而增大, 而是当 Pt(IV) 初始浓度超过某一稳定值后, 其传输率逐渐降低。在最佳实验条件下, Pt(IV) 初始浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 时, 130 min 的传输率达到 100%。

3 结 论

1) PC-88A-煤油-HCl 分散支撑液膜体系对 Pt(IV)

有明显的传输作用。在该体系中, 分散相中膜溶液与解析液体积比、分散相中解析液 HCl 浓度、料液相中盐酸浓度、Pt(IV) 初始浓度都会影响 Pt(IV) 的传输。

2) 分散相中膜溶液与解析液盐酸体积比为 140:60、分散相中解析液 HCl 浓度为 7.0 mol/L, 料液相中盐酸浓度为 0.5 mol/L, Pt(IV) 起始浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 时, Pt(IV) 得到了最佳的传输, 130 min 的传输率达到 100%, 而传统支撑液膜只有 83.6%。

参考文献 References

- [1] Ashok A *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2001, 61(2): 143
- [2] Gao Yuntao(高云涛) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metal*(稀有金属)[J], 2007, 31(1): 129
- [3] Fontas C *et al.* *Solvent Extract Ion Exch*[J], 1999, 17(1): 149
- [4] Fontas C *et al.* *Desalination*[J], 2006, 200(1-3): 112
- [5] Yao Binghua(姚秉华) *et al.* *Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报)[J], 2008, 27(8): 848
- [6] Hu Qiuluan(胡秋鸾). *Applied Chemical Analysis*(应用分析化学)[M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 2000: 183
- [7] Yao Binghua(姚秉华). *Solvent Extraction of Metal Ions Using Organic Phosphorous Compound as Extractant*(金属离子的有机磷化合物溶剂萃取分离研究)[D]. Fukui: Fukui University, 1997
- [8] Wu Xiaoning(吴小宁) *et al.* *Journal of Xi'an University of Technology*(西安理工大学学报)[J], 2008, 24(2): 187

Study on Transportation of Pt(IV) in Dispersion Supported Liquid Membrane System

Wu Xiaoning^{1,2}, Yao Binghua¹, Fu Xinglong¹

(1. Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

(2. Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

Abstract: Using polyvinylidene fluoride membrane (PVDF) as a supported, kerosene as a membrane solvent, 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A) as a flowing carrier, the transportation of Pt(IV) in a dispersion supported liquid membrane (DSLMM) was investigated. The effects of the volume ratio of the membrane liquid to stripping phase, the concentrations of HCl in the stripping phase, and the acid concentrations in the feed liquid on the transportation of Pt(IV) were studied. The results show that DSLMM play an effective role in the transportation of Pt(IV), when the volume ratio of the membrane liquid to the stripping liquid in the dispersion liquid is 140:60, HCl is used as a stripping liquid and its concentrations is 7.0 mol/L, the concentrations of HCl in the feed phase is 0.5 mol/L. Under the optimum condition and upon Pt(IV) initial concentration with 1.0×10^{-5} mol/L, Pt(IV) can be completely transported within 130 min, but the transportation rate is only 83.6% through traditional SLM.

Key words: liquid membrane; dispersion supported liquid membrane; organic phosphonic acid; Pt(IV)

Biography: Wu Xiaoning, Candidate for Ph. D., Lectuer, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, P. R. China, Tel: 0086-29-83208078, E-mail: wxning888@126.com