

文章编号: 1003-7837(2004)02-0128-04

# 以 Acorga M5640 为载体的乳状液膜传质方程的计算机求解

倪海勇<sup>1</sup>, 吕明钰<sup>2</sup>, 周绍辉<sup>1</sup>, 李许波<sup>1</sup>

(1. 广州有色金属研究院, 国家钛及稀有金属粉末冶金工程技术研究中心, 广东 广州 510651;  
2. 广东工业大学外语学院, 广东 广州 510090)

**摘要:** 研究了乳状液膜分离富集铜的 Lorbach 传质机理数学模型的求解方法, 并给出了具体的数学解析式. 对该解析式进行计算机求解的结果表明, 计算值与试验值相吻合.

**关键词:** Acorga M5640; 乳状液膜; 传质; 铜; 计算机

**中图分类号:** TQ021.4 **文献标识码:** A

与传统萃取分离技术相比, 乳状液膜具有快速、高效、节能等优点, 因而各国的研究人员相继对此进行了广泛的基础及应用研究<sup>[1~11]</sup>. 1983年, 郁建涵<sup>[8]</sup>等人提出了乳状液膜传质的“渐进前沿模型”, 认为乳状液膜内存在明显的区域, 一个区域内膜内相试剂全部耗尽, 另一个区域内膜内相试剂的浓度仍为原始浓度, 在这两个区域之间有一个十分尖锐的边界, 把这个边界称为“反应前沿”. 黄万抚<sup>[9]</sup>等人在渐进前沿模型的基础上提出了铜离子的络合-扩散传质模型, 考察了载体与金属离子的络合反应和释放反应的速率常数、膜相扩散系数及与乳状液膜中液滴大小有关的常数, 但是以上模型都没有考虑膜外相的传质阻力、内相化学反应的可逆性及内相向外相的泄漏. 事实上, Teramoto<sup>[10]</sup>等人的试验结果表明, 在液膜萃取初期, 当内相试剂浓度较高, 或外相溶质浓度较低时, 扩散组分向液滴内的扩散距离较短, 此时外相传质阻力可能比液滴内阻力更为重要. 为此, Lorbach<sup>[11]</sup>等人提出了载体促进传递模型, 与渐进前沿模型相比, 该模型中考虑了膜内外相的传质阻力和内相化学反应.

## 1 乳状液膜传质模型

以 Acorga M5640 为载体的 W/O/W 型乳状液膜示意图如图 1 所示, 其中  $R$  为乳状液膜液滴 Sauter 半径,  $m$ ;  $r$  为乳状液膜液滴 Sauter 的函数. 在

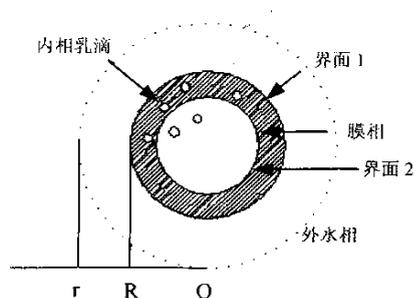


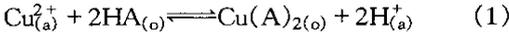
图 1 乳状液膜结构示意图

Fig.1 Diagrammatic sketch of emulsion liquid membrane

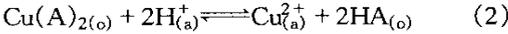
乳状液膜分离富集铜的过程中, 载体 Acorga M5640 首先吸附在界面 1 上, 然后外水相中的  $\text{Cu}^{2+}$  与界面上的同号离子  $\text{H}^+$  交换吸附并发生络合交换反应, 反应式如(1):

收稿日期: 2003-11-19

作者简介: 倪海勇(1976-), 男, 浙江上虞人, 助理工程师, 硕士.



式(1)中:HA 为载体 Acorga M5640, A<sup>-</sup> 为载体电离后的酸根.当载体络合物 Cu(A)<sub>2</sub> 扩散到界面 2 时,在界面 2 上发生反萃,反应式如(2):



根据 Lorbach 模型<sup>[11]</sup>可得出, Cu<sup>2+</sup> 在膜相、外水相和内水相中的浓度数学表达式.

膜相:

$$\frac{V_m}{V_m + V_i} \frac{\partial C_m}{\partial t} = D_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_m}{\partial r} \right) - \left( \frac{A_i}{V_m + V_i} \right) R_r, \quad (3)$$

初始条件为  $t = 0, C_m = 0$ ; 边界条件为  $r = R,$

$$D_e \frac{\partial C_m}{\partial r} \Big|_{r=R} = R_f.$$

其中:  $C_m$  为  $t$  时刻在膜相中载体的浓度, mol/L;  $D_e$  为络合物有效扩散常数, m<sup>2</sup>/s;  $A_i$  为内水相与膜相界面传质面积, m<sup>2</sup>;  $V_i$  为内水相体积, m<sup>3</sup>;  $V_m$  为膜相体积, m<sup>3</sup>.

外水相:

$$\begin{aligned} -V_e \frac{dC_e}{dt} &= N(4\pi R^2) k_e (C_e - C_{em}) \\ &= \frac{3}{R} (V_m + V_i) D_e \frac{\partial C_m}{\partial r} \Big|_{r=R} \\ &= \frac{3}{R} (V_m + V_i) R_f, \end{aligned} \quad (4)$$

初始条件为  $t = 0, C_e = C_{\infty}$ .

其中:  $C_e$  为  $t$  时刻外水相中铜离子的浓度, mol/L;  $C_{\infty}$  为初始外水相中铜离子的浓度, mol/L;  $k_e$  为铜离子的传质常数, m/s;  $C_{em}$  为外水相与膜相界面上载体的浓度, mol/L;  $V_e$  为外水相体积, m<sup>3</sup>.

内水相:

$$V_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = A_i R_r, \quad (5)$$

初始条件为  $t = 0, C_i = C_{i0}, C_i + C_{iH} = C_{i0} + C_{iH0}$ .

其中:  $C_i$  为  $t$  时刻内水相中铜离子的浓度, mol/L;  $C_{i0}$  为内水相中铜离子的初始浓度, mol/L;  $C_{iH}$  为  $t$  时刻内水相中氢离子的浓度, mol/L;  $C_{iH0}$  为内水相中氢离子的初始浓度, mol/L. 由于该模型无法获得解析解,故引入如下两个假设:

(1) 在界面 1 上,当化学反应达到平衡,且  $r = R$  时,  $C_m^* = pC_e^*$ , 且  $C_e^* \neq C_e$ ;

(2) 在界面 2 上,当化学反应达到平衡时,对于任意  $r$  都有  $C_i = qC_m$ .

其中:  $C_m^*$  为  $t$  时刻在外水相与膜相界面上载体的

浓度, mol/L;  $C_e^*$  为  $t$  时刻在外水相与膜相界面上 Cu<sup>2+</sup> 的浓度, mol/L;  $q$  为 Cu<sup>2+</sup> 在内水相与膜相界面分配的平衡常数;  $C_{iH0}$  为内水相初始 H<sup>+</sup> 浓度, mol/L;  $p$  为 Cu<sup>2+</sup> 在外水相与膜相界面上分配的平衡常数;  $K_0$  为 Cu<sup>2+</sup> 的传质常数, m/s.

对(3)和(4)式进行无量化处理可得:

$$\frac{dU_m}{d\tau} = -K_0 (U_e - U_e^*), \quad (6)$$

$$G \frac{\partial U_m}{\partial v} \Big|_{v=1} = (U_e - U_e^*). \quad (7)$$

初始条件为  $U_e^* = U_m^*, U_e \neq U_e^*$ ; 边界条件为  $\tau = 0, U_e = 1$ .

对式(5)进行无量化处理可得:

$$w \frac{\partial U_m}{\partial v} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left( v^2 \frac{\partial U_m}{\partial v} \right). \quad (8)$$

当初始条件  $\tau = 0, U_m = 0, v = 0$  时,  $U_m$  为有限值; 当  $v = 1$  时,  $U_m = U_m^*$ .

其中:  $U_e = \frac{C_e}{C_{\infty}}, U_e^* = \frac{C_e^*}{C_{\infty}}, U_m = \frac{C_m}{pC_{\infty}}$ ,

$$U_m^* = \frac{C_m^*}{pC_{\infty}}, \tau = \frac{D_e t}{R^2}, K_0 = \frac{Rk_e f}{D_e},$$

$$w = 1 - \frac{V_i}{V_i + V_m} (1 + q), v = \frac{r}{R}, G = \frac{pD_e}{RK_e},$$

$$B = pfw, f = \frac{3f'}{1-f'}, f' = \frac{V_i + V_m}{V_i + V_m + V_e}.$$

将式(6),(7),(8)进行拉普拉斯变换后求解,可得式(9),(10),(11):

$$\begin{aligned} \frac{C_e}{C_{\infty}} &= \frac{3}{B+3} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2B}{3B+B^2+bn^2+Gbn^2(Gbn^2-2B-1)} \\ &\exp\left(-\frac{bn^2}{w\tau}\right), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{C_e^*}{C_{\infty}} &= \frac{3}{B+3} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(B-Gbn^2)}{3B+B^2+bn^2+Gbn^2(Gbn^2-2B-1)} \\ &\exp\left(-\frac{bn^2}{w\tau}\right), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{C_m}{pC_{\infty}} &= \frac{3}{B+3} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(B-Gbn^2) \left( \frac{\sin(bnv)}{v \sin(bn)} \right)}{3B+B^2+bn^2+Gbn^2(Gbn^2-2B-1)} \\ &\exp\left(-\frac{bn^2}{w\tau}\right), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{tg}(bn) = \frac{bn(B-Gbn^2)}{B+bn^2(1-G)}. \quad (12)$$

其中  $b$  为数学符号.

## 2 乳状液膜传质方程计算机求解

### 2.1 计算程序框图

计算机程序框图如图2所示,计算程序采用 Inprise C++ Builder 5.0 语言编写.所应用的子程序按牛顿迭代法编写.

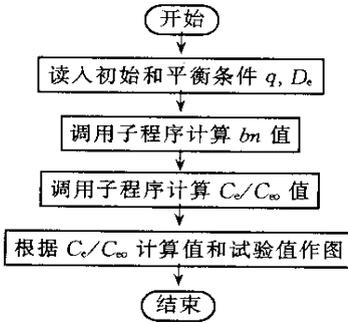


图2 计算主程序框图

Fig.2 Block diagram for main calculated program

### 2.2 计算结果与说明

按如图3所示的初始条件,根据式(10)求得  $B = 56.3, G = 0.0438, w = 0.5972$ . 当  $n > 3$  时,  $C_e/C_∞$  比值变化不明显,故可忽略.当  $n = 3$  时,采用牛顿迭代法求解超越方程(12),可得:  $bn = -4.4, -1.6, 0, 1.6, 4.4$ ,其中只有  $bn = 1.6$  为真解.把  $G, B, w, n, bn$  代入式(9)中,由计算机绘制的曲线如图4所示.由图4可见,计算机的计算值与试验值能很好吻合.这说明该模型的平衡假设是合理的,可以用来描述乳状液膜分离富集铜的外水相传质过程.

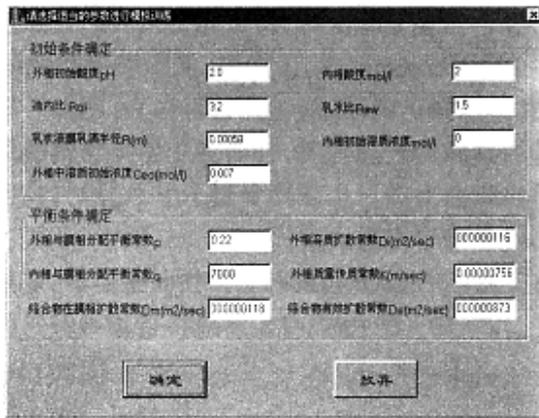


图3 乳状液膜初始条件输入界面

Fig.3 Input interface of initial condition for emulsion liquid membrane

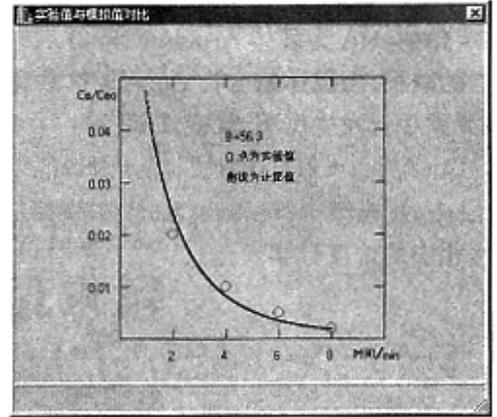


图4 计算值与试验值比较

Fig.4 Comparison of calculation value and experiment value

## 3 结论

利用计算机对 Lorbach 传质机理数学模型的解析式进行求解,计算值与试验值相吻合.表明该模型能较好地描述乳状液膜分离富集铜的外水相传质过程,这可为乳状液膜提铜的生产设计提供理论依据.

### 参考文献:

- [1] 李明玉,宋立华,唐启红,等.乳状液膜处理合铬废水的研究[J].化学研究,1997,8(3):22-27.
- [2] 张国艳,严忠,曹汉瑾,等.乳状液膜分离氨基酸的动力学[J].膜科学与技术,2002,22(2):17-19.
- [3] 秦庆伟,赵恒勤,邓佐国,等.Cyanex272 载体的乳状液膜提取稀土的研究[J].矿冶工程,2002,22(3):74-78.
- [4] Huang C R. Mathematical modeling of carrier-facilitated transport in emulsion liquid membranes [J]. American Chemistry Society, 1996, (263): 117-132.
- [5] Fales J L, Stroeve P. A perturbation solution for batch extraction with double emulsions: role of continuous-phase mass transfer resistance [J]. J Membr Sci, 1984, (21): 35-40.
- [6] 冯素德.乳状液膜脱酚的进一步研究[J].鞍山钢铁学院学报,2002,25(3):165-167.
- [7] 倪海勇.乳状液膜法从低品位铜矿浸出液中分离富集铜的研究[D].赣州:南方冶金学院,2002.
- [8] 郁建涵,王士柱,姜长印,等.液膜分离技术中的渐进前沿模型[J].膜科学与技术,1983,3(4):1-13.
- [9] 黄万抚,王淀佐,胡永平.乳状液膜提取堆浸液中  $Cu^{2+}$  的络合-扩散传质过程研究[J].南方冶金学院学报,2001,22(2):81-84.
- [10] Teramoto. Extraction of amine by W/O/W emulsions system [J]. Sep Sci Technol, 1981, 18(5): 397-419.
- [11] Lorbach D, Marr R. Emulsion liquid membranes part II, model-

ing mass transfer of zinc with bis (2-ethylhexyl) dithiophos-

phoric[J]. J Chem Eng Process, 1987, (21):83-93.

## Computation of transfer equation for emulsion liquid membrane containing Acorga M5640 as carrier by computer

NI Hai-yong<sup>1</sup>, LU Ming-yu<sup>2</sup>, ZHOU Shao-hui<sup>1</sup>, LI Xu-bo<sup>1</sup>

(1. National Engineering Research Center for P/M of Titanium and Rare Metals, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China; 2. Foreign Language Department, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

**Abstract:** A Lorbach's transfer equation mathematics model of separation and concentration of copper by emulsion liquid membrane containing Acorga M5640 as carrier was studied, and the mathematics analysis was put forward and calculated by computer. The result shows that calculated data is in agreement with experimental result.

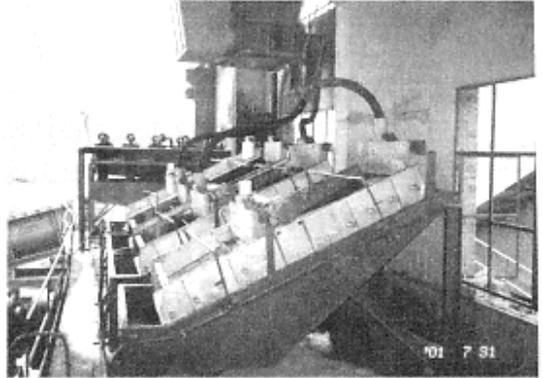
**Key words:** Acorga M5640; emulsion liquid membrane; mass transfer; copper; computer



## GYX 型高频振动细筛

GYX 型高频振动细筛是具有国际先进水平的细粒物料筛分设备。广泛应用于矿山、冶金、煤炭、化工、建材、食品等行业。其特点:

- \* 频率高,振幅小,处理量大,筛分效率高;
- \* 分离粒度细,湿、干式筛分粒度均可达到 40  $\mu\text{m}$ ;
- \* 振动电机性能优良、寿命长,管理维护方便;
- \* 筛体采用橡胶弹簧悬挂式进行减消振,机架振动小,无需固定,噪音低,橡胶弹簧寿命长;
- \* 采用多层筛网重叠技术,有效防止筛网堵塞;
- \* 专用的筛网更换工具,更换筛网方便、快捷;
- \* 分矿器能将矿浆均匀地分成多股矿浆,给矿器可将每股矿浆均匀地洒向筛面。



GYX 高频振动筛工业应用

地址:广州市天河区长兴街广州有色金属研究院选矿所

网址: <http://www.gzrinm.com>

电话: 020-37239066, 61086392, 37239220, 37239221

邮编: 510651

传真: 020-37238535