

溴离子在液膜中的迁移作用

沈士堂 刘尧远 王国奎

(江苏省海水综合利用研究所,连云港)

收稿日期: 1988年11月15日

关键词 液膜, 溴, 迁移机理

提要 本文利用含有三正辛胺为载体的氯仿大块液膜, 研究了溴离子迁移的规律; 考察了溴离子浓度、载体浓度, 接收相组成等因素对溴离子在液膜中迁移作用的影响。利用接收相的酸碱反应实现了溴离子的活性迁移。根据软硬酸碱理论, 提出并实验证实了选取适当的载体可以提高溴离子迁移的选择性。本研究可作为液膜法海水提溴的基础性研究。

海水含溴量约为 65×10^{-6} , 是工业溴素的主要来源。目前海水提溴仍沿用空气吹出法, 该法虽然工艺简单成熟, 但耗电量太大, 提溴成本高, 并且在不同地区、不同季节其吹出率受气温影响甚大。多年来人们一直不断地对此法进行改进并寻求新的提溴方法。液膜分离技术^[1]具有分离速度快、效率高、通量大, 选择性好等特点, 在湿法冶金、废水处理、化工分离、海水淡化等许多领域内迅速得到成功的应用, 而且其应用范围正在不断扩大。作者曾经在文献[2]中提出液膜法提溴的可能性。

本文初步研究了溴离子在含有三正辛胺载体的氯仿液膜中的迁移行为。采用大块液膜(bulk liquid membrane)的研究方法提出溴离子迁移机理, 测定溴离子迁移速度, 利用接收相的酸碱反应实现了溴离子的活性迁移, 并选用不同载体研究了在有氯离子存在时溴离子的竞争迁移。本实验可作为实用性液膜法提溴发展的基础。

I. 实 验

采用文献[5]中的 Schulman 桥装置, 见图1。源相A为含溴离子的电解质溶液, 体积为

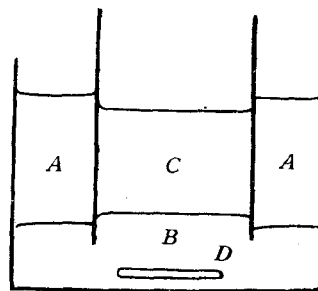


图1 液膜扩散池装置

Fig. 1 Liquid membrane diffusant cell

60mL, 与膜相B界面积为 19.22cm^2 ; 接收相C为纯水或氢氧化钠水溶液, 体积为 30mL, 与膜相B界面积为 9.62cm^2 ; 膜相B为含三正辛胺的氯仿溶液, 体积为 60mL; D为磁力搅拌子, 转速为 160r/m 在室温下进行实验。

所用原料氢溴酸为工业级, 水为去离子水, 三正辛胺(TnOA), 二正丁胺(DnBA)为进口试剂, 含量分别为 95% 和 99%, 其余试剂氯仿、溴化钾均为化学纯。用国产PXJ-2型离子活度计和302型溴离子选择电极测定C相溴离子浓度变化, 最终以碘量法校正之。

II. 结果和讨论

II. 1. 溴离子迁移机理和迁移速度

本实验采用三正辛胺作为流动载体。流动载体引入液膜体系后,把液膜本身固有的渗透速度大的性质与载体的高度选择性结合起来,赋予液膜以通量大,选择性高的特点,使液膜具有类似生物细胞膜活性迁移的功能。Cussler将含有载体的液膜迁移电解质的历程主要分四步^[6]: (1) 电解质与载体在膜相与源相界面发生络合反应; (2) 络合物在膜相内作缓慢地扩散; (3) 络合物在膜相与接收相界面解络而释放出电解质; (4) 流动载体逆扩散。此过程连续进行,周而复始。正如 Smid 的研究^[7]所指出的,载体输送电解质的过程是离子对的迁移,并非是单一的离子迁移。三正辛胺载体输送的是 Br^- 和 H^+ 的离子对。迁移过程可用图 2 来表示:

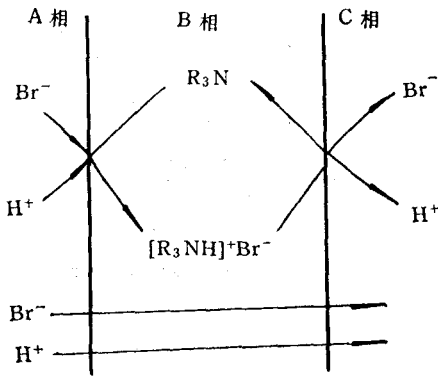


图 2 三辛胺迁移溴离子机理

Fig. 2 The mechanism of migration of bromine ion by the aid of TnOA

溴离子在酸性介质中穿过液膜的迁移速度见表 1 和图 3。

表 1 说明溴离子迁移速度 J 受源相 A 的溴离子初始浓度影响,随着源相溴离子浓度增大而升高。但从图 3 看, $\lg J$ 与 $\lg C$ 不呈线性关系,似与 Cussler 迁移通量方程不符,这可能与 HBr 在氯仿和水中分配系数较大有关。

表 1 A 相溴离子浓度对迁移速度的影响
Tab. 1 The influence of concentrations of bromine ion in A phase on migration rate

A 相 HBr (mol/L)	B 相 TnOA (mol/L)	C 相	J (mol/L, 24h) ($\times 10^{-2}$)
0.000125	0.003	纯水	1.514
0.000625	0.003	纯水	2.630
0.00125	0.003	纯水	3.126
0.00625	0.003	纯水	0.1

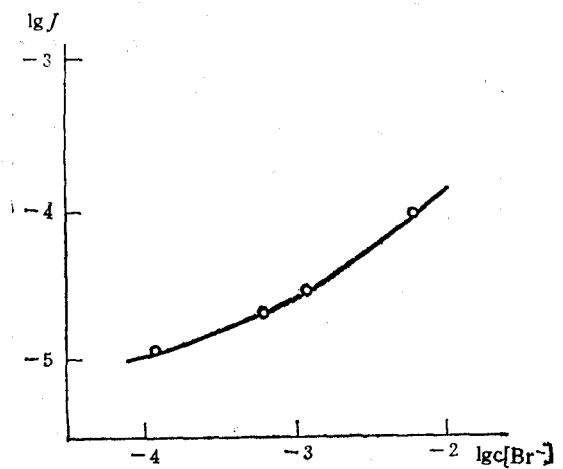


图 3 溴离子初始浓度与迁移速度的关系

Fig. 3 Variation of migration rate of bromine ions with initial concentration

B 相: 0.003mol/L TnOA; C 相: 纯水

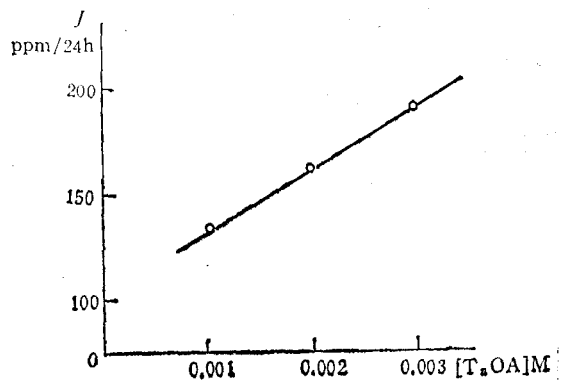


图 4 溴离子迁移速度与载体浓度的关系

Fig. 4 Variation of migration rate of bromine ions with carrier concentration

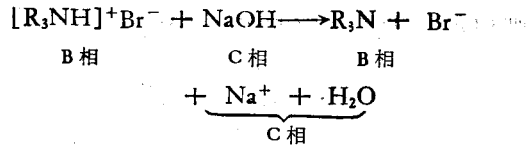
A 相: Br^- 初始浓度 100×10^{-6} ;

C 相: 0.005mol/L NaOH

溴离子迁移速度与载体 TnOA 浓度成正比，如图 4 所示。

II.2. 接收相酸碱反应促进溴离子活性迁移

接收相的组成显著影响 Br⁻ 的迁移速度。在图 2 所描述的迁移过程中，当 C 相加入一定量的 NaOH 时，则使 Br⁻ 的迁移速度有明显提高。如前所述，载体络合物扩散到 B/C 界面时释放出电解质 HBr，当 C 相有 NaOH 存在时，则发生下述界面反应：



这个快速反应必然加速 Br⁻ 和 H⁺ 从 R₃NH·Br 上解脱下来，而 R₃N 仍留在 B 相中。

从图 5 中可以看出，当 C 相没有 NaOH 时，传质速度缓慢，加入 NaOH 后迁移速度大为提高，随着 NaOH 浓度的增大，迁移速度迅速上升。在 2h 内 NaOH 浓度为 0.005mol/L 的 C

相比没有 NaOH 的 C 相，溴离子的迁移速度提高约 10 倍。

NaOH 的加入不仅使迁移速度增大，而且使溴离子实现从低浓度区向高浓度区的活性迁移。当 C 相无 NaOH 存在时，A 和 C 两相 Br⁻ 浓度逐渐趋于平衡，如图 6 所示，C 相溴离子浓度最终不会超过 A 相的溴离子浓度。但是，在 C 相含有 NaOH 时，情况则大不相同。在 A，C 两相溴离子浓度达到平衡后，溴离子继续向 C 相迁移。这说明此时溴离子是逆向于浓度梯

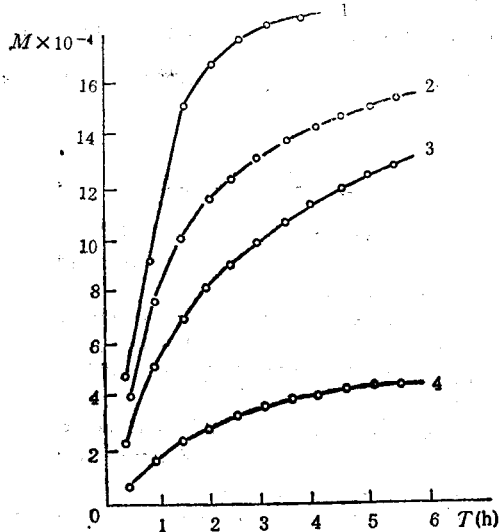


图 5 溴离子迁移速度与 NaOH 浓度的关系

Fig. 5 Variation of migration rate of bromine ions with NaOH concentration

A 相: TnOA 0.003mol/L; B 相: Br⁻ 0.00125mol/L; 1. NaOH 0.005 mol/L; 2. NaOH 0.001 mol/L; 3. NaOH 0.0005 mol/L; 4. NaOH 无

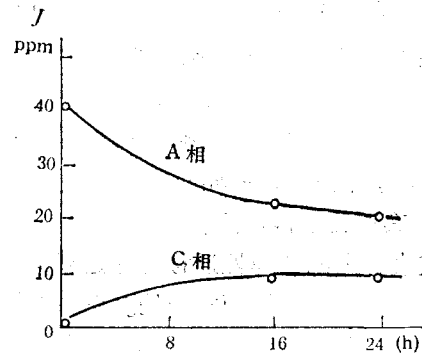


图 6 无酸碱反应情况下，A，C 两相 Br⁻ 浓度变化趋势

Fig. 6 Variations of Br⁻ concentration in A and C phases without acid-basic reaction

B 相: TnOA 0.003mol/L; A 相: Br⁻ 40ppm; C 相: 纯水

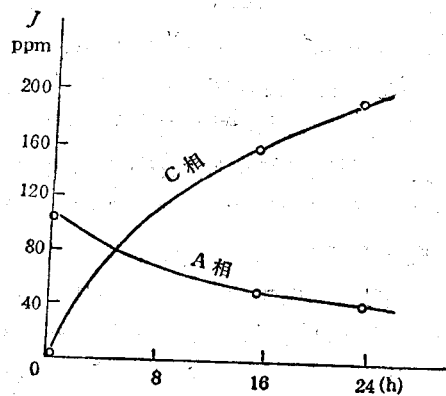


图 7 有酸碱反应情况下，A，C 相 Br⁻ 浓度变化趋势

Fig. 7 Variations of Br⁻ concentration in A and C phases under the action of acid-basic reaction

B 相: TnOA 0.003mol/L; A 相: Br⁻ 100ppm; C 相: NaOH 0.005mol/L

表 2 不同载体作用下 Br⁻ 和 Cl⁻ 的选择性迁移Tab. 2 Selective migration of Br⁻ and Cl⁻ under the action of distinct carriers

A相(mol/L)		B相(mol/L)	C ₀ 相(mol/L)	J/mol/L, 40h	Br ⁻ /Cl ⁻
Br ⁻	0.00125	DBA 0.003	NaOH 0.001	Br 3.86 × 10 ⁻⁶	0.22
Cl ⁻	0.00125			Cl ⁻ 1.744 × 10 ⁻⁴	
Br ⁻	0.00125	TnOA 0.003	NaOH 0.001	Br ⁻ 1.87 × 10 ⁻⁴	0.28
Cl ⁻	0.00125			Cl ⁻ 6.08 × 10 ⁻⁴	

度迁移的。这种迁移必然需要驱动力,当体系不受外界作用时,则必定引起体系内其它因素的变化。很明显,在本实验中则是由伴随 Br⁻ 作同向迁移的 H⁺ 改变了 A, C 两相 pH 值,从而提供了 Br⁻ 从低浓区向高浓区迁移的能量。图 7 表明 C 相溴离子浓度不仅超过平衡时源相 A 的 Br⁻ 浓度,也超过了源相 A 的 Br⁻ 离子的初始浓度,起到了高度浓缩的作用。

II.3. 溴离子的选择性迁移

液膜分离的选择性迁移是通过载体与指定溶质选择性化学作用而实现的。例如金属离子的选择性迁移,是依赖于大环多元醚的亲水内腔的大小恰好与金属离子直径相吻合,从而产生很高的选择性。而对于胺类载体迁移阴离子来说,我们提出可根据酸碱软硬理论来选择载体,从而提高对指定阴离子的选择性迁移。

按照酸碱软硬说^[4], Cl⁻ 半径小,电负性大,难变形,故属于硬碱, Br⁻ 半径较大,较易极化变形,介于软硬碱之间,称为交界碱。Cl⁻ 较 Br⁻ 硬度大。而胺类载体 [R₃NH]⁺ 为路易斯酸,也有软硬之别,而软硬程度应与 R 的大小和结构有关。依据软硬酸碱原则:硬酸倾向于与硬碱结合,软酸倾向于与软碱结合。选取适应软硬度的有机胺类作载体,有可能提高对 Br⁻ 的选择性。我们的这一设想得到了实验的证实,结果列于表 2。由表 2 可见,对使用三正辛胺作载体与使用二正丁胺作载体做比较,前者因软性比后者大,易于与比 Cl⁻ 软性大的碱 Br⁻ 结合。在相同条件,溴离子迁移的选择性提高 27% 以上。应当指出,这里仅提出提高溴离子选择性迁移的原理和方法,由于条件限制,实验结果并非为最佳值(更充分的研究将另文报道)。海水

是一个复杂的体系,含有大量 Cl⁻ 和其它阴离子,故本研究提出的提高 Br⁻ 选择性迁移的原则和方法,具有一定的实际意义。

III. 结 语

本文研究了溴离子在氯仿大块液膜中的迁移作用。实验结果表明,溴离子的迁移速度与载体浓度成正比,与源相溴离子初始浓度呈正变化。利用酸碱反应,不仅大大提高溴离子的迁移速度,而且实现了溴离子从低浓区向高浓区的活性迁移,同时起到分离和浓缩溴离子的作用。本文根据酸碱软硬理论提出筛选载体的原理和方法,对提高溴离子的选择性迁移具有一定的价值。应当说明的是,本文着眼于液膜法提溴原理和方法的研究,这些原则若应用于实用性液膜法提溴,其各项参数将会大为提高。

参 考 文 献

- [1] 黎念之, 1983. 液体膜工程. 化工进展 3:1~5.
- [2] 沈士堂, 1988. 液膜分离技术与海水化学资源开发. 海洋科学 5:59~62.
- [3] 杨燕生, 1984. 金属离子在王冠化合物载体液膜体系迁移研究的进展. 有机化学 1:11~16.
- [4] 无机化学编写组, 1978. 无机化学. 人民教育出版社, 183~184.
- [5] J. D. Lamb et al., 1980. Effects of salt concentration and anion on the rate of carrier-facilitated of metal cations through bulk liquid membranes containing crown ethers. *Journal of the American Chemical Society* 102(10): 3399—3403.
- [6] Reusch, C. F., Cussler, E. L., 1973. Selective membrane transport. *American Institute of Chemical Engineers J.* 19(4): 736—741.
- [7] Wong, K. H., Smid, J., 1974. Ion transport through liquid membranes facilitated by crown ethers and their polymers. *Journal Membrane Biology*, 18(3—4): 379—397.

MIGRATION BEHAVIOUR OF BROMINE ION IN LIQUID MEMBRANE

Shen Shitang, Liu Yaoyuan and Wang Guokui

(Institute of Seawater Comprehensive Utilization, Jiangsu)

Received: Nov. 15, 1988

Key Words: Liquid membrane, Bromine, Migration mechanism

Abstract

In this paper the migration rules of bromine ion is studied by using the chloroform bulk liquid membrane containing TnOA as carrier. The migration behaviour of bromine ion is influenced by the concentrations of bromine ion, carrier and the receive phase etc. The active migration of bromine ion is realized by virtue of acid basic reaction in receive phase. According to the soft hard acid-basic (SHAB) theory, the employment of a suitable carrier can improve the selectivity of bromine ion.