响应面法优化三维螺旋板式微通道乳状液膜萃取 Zn^{2+} 的研究

卢琪霖[1,2],马浩然[1,2],李启彬[1,2],韦梅秀[1,2],陈 晓[1,2*]
(1.西南民族大学化学与环境学院,四川 成都 610041;
2.西南民族大学,青藏高原污染控制化学与环境功能材料国家民委重点实验室,四川 成都 610041)

摘要:探索了微通道乳状液膜萃取 Zn^{2+} 的主要影响因素及参数范围;然后对萃取过程中总流量 Q、微通道片数 P、微通道高度 H 等影响因素进行3因素3水平的正交实验及响应曲面分析,得出微通道液膜萃取 Zn^{2+} 的最佳工艺条件。结果表明,3D-SPM 在 0.48 s 的萃取时间内即可接近萃取平衡,实现对 Zn^{2+} 的连续高效乳状液膜萃取,该方法为工业液膜萃取过程提供了新的技术路线。

关键词:微通道;乳液;液膜萃取;响应曲面;Zn^{2+}
中图分类号:TQ420.6+6 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2022)10-0130-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.025

Optimization of zinc ions extraction by three-dimensional spiral plate-type microchannel emulsion liquid membrane

LU Qi-lin[1,2], *MA Hao-ran*[1,2], *LI Qi-bin*[1,2], *WEI Mei-xiu*[1,2], *CHEN Xiao*[1,2*]
(1.College of Chemistry & Environment, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China;
2.Key Laboratory of Pollution Control Chemistry and Environmental Functional Materials for Qinghai-Tibet Plateau of the National Ethnic Affairs Commission, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)

Abstract: Main influencing factors and parameter range for Zn^{2+} extraction by microchannel emulsion liquid membrane are explored. The orthogonal experiment method is used to carry out three-factor three-level orthogonal experiment and response surface analysis on the influencing factors such as total flow Q, the number of microchannel P, and the height of microchannel H during the extraction process. The optimal technological conditions for Zn^{2+} extraction by microchannel liquid membrane are obtained. It is shown that 3D-SPM can approach the extraction equilibrium within 0.48 s, and realize the continuous and efficient extraction to Zn^{2+} by emulsion liquid membrane. This method provides a new technical route for industrial liquid membrane extraction process.

Key words: microchannel; emulsions; liquid membrane extraction; response surface; zinc ion

重金属污染具有降解难、危害持久和食物链富集放大效应等特点[1-2],对农业生产和食品安全造成巨大威胁。过量摄入锌会使吞噬细胞的活性和抑菌能力被限制,从而导致免疫系统的异常[3],危害人类身体健康。随着世界范围内锌矿资源的减少以及人们对环境保护的重视,废水的净化处理及其中锌离子的高效、低成本富集已成为环境保护和资源利用领域的难题[4-5]。提高分离过程效率、降低能耗对废水中锌的富集非常重要[6]。因此,开发一种对于废水中重金属离子的高效分离提取技术具有重要意义。

液膜萃取是湿法冶金中一种常用的分离技术,具有渗透量高、选择性高、操作简易、设备简单等优点[7],已用于从不同溶液中萃取分离锌[8-9]、铜[10-11]等重金属元素。然而,传统的液膜萃取设备存在萃取剂耗费高、萃取效率低、共萃严重以及潜在的安全等问题[12]。因此,探索低能耗、高效、环保的萃取分离策略是解决这些问题的迫切需要。

微结构器件在生物[13]、制药[14]、材料[15]等领域的应用较为广泛。与传统的间歇式反应器相比,微结构装置具有比表面积高、扩散距离短和温控精确等优点[16-17],作为一种高效、低成本、高安全的设

收稿日期:2021-10-20;**修回日期**:2022-07-30
基金项目:国家自然科学基金项目(21406183);中央高校基本科研业务优秀学生培养工程项目(2021NYYXS31)
作者简介:卢琪霖(1998-),男,硕士研究生,研究方向为微通道萃取,luqilin353@163.com;陈晓(1981-),男,博士,副教授,研究方向为微流体合成与分离,通讯联系人,chenxiao@swun.edu.cn。

备,可以显著提高萃取分离效率,实现物质高效分离[18-19]。

基于此,笔者将设计的三维螺旋板式微通道(3D spiral plate-type microchannel,3D-SPM)作为萃取设备,利用乳状液膜萃取技术探究了 Zn^{2+} 萃取过程中的重要影响因素。利用正交实验法对萃取过程中乳相水相总流量 Q、微通道片数 P、微通道高度 H 进行了三因素三水平的正交实验设计及响应曲面分析,最终得到了微通道液膜萃取 Zn^{2+} 的最佳工艺条件。

1　试剂与仪器

氢氧化钠(NaOH)、氯化钾(KCl)、硼酸(H_3BO_3)、七水合硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)、无水乙醇、Span80 乳化剂,均为分析纯,成都硕博研创科技有限公司生产;实验用水均为去离子水(艾柯 DZG-303A 纯水机制得);航空煤油(过滤),中国石油化工集团有限公司生产;锌试剂($C_{20}H_{15}N_4NaO_6S$),分析纯,成都金山化学试剂有限公司生产。

三维螺旋板式微通道(3D-SPM),主要由 1 根螺杆、2 根 PTEF 包裹的不锈钢拉杆及不锈钢压板固定,由铜片以及聚四氟乙烯片堆叠构成,自制;FJ-200 型高速匀制分散机,上海标本模型厂生产;Flash100 中压柱塞泵,上海同田生物技术份有限公司生产;AR224CN 电子天平,上海奥豪斯仪器有限公司生产;752S 紫外分光光度计,上海棱光技术有限公司生产。

2　实验方法

2.1　正交试验设计

将乳相水相总流量 Q、微通道片数 P、微通道高度 H 作为考察因素,Zn^{2+} 的萃取率为响应参数,每个因素取三个水平,共 17 组实验。各参数响应曲面实验因素与水平如表 1 所示。

表 1　响应曲面实验因素与水平

水平	乳相水相总流量 Q/(mL·min^{-1})	微通道片数 P/片	微通道高度 H/μm
-1	6	3	100
0	10	5	150
1	14	7	200

2.2　乳液的制备

利用蒲亚东等[24]的方法制备 W/O 乳液:用煤油作分散相、NaOH 溶液作连续相、Span80 为乳化剂制备 W/O 乳液。制备 0.25 mol/L 的 NaOH 溶液和 100 g/L 的 Span80 乳化剂;取煤油 47 mL、Span80 乳化剂 3 mL、NaOH 溶液 40 mL,依次加入并摇匀;将混合液于 14 000 r/min 转速下用高速分散均质机搅拌 2 min。

2.3　3D-SPM 乳状液膜萃取 Zn^{2+}

用 2 台中压柱塞泵将 W/O 乳液和 50 mg/L Zn^{2+} 溶液分别输入 3D-SPM,两者在微通道中充分接触传质,完成乳状液膜萃取过程,流出微通道的混合液于分液漏斗静置 10 min,取外水相测定吸光度,计算萃取率:

$$\eta = [(c_0 - c_1)/c_0] \times 100\% \tag{1}$$

式中:η 为 Zn^{2+} 的萃取率;c_0 为萃取前外水相中 Zn^{2+} 质量浓度,mg/L;c_1 萃取后外水相中 Zn^{2+} 质量浓度,mg/L。

萃取实验装置由 2 台柱塞泵、三维螺旋板式微通道、2 个锥形瓶和 1 个收集流出物的分液漏斗组成。

3　结果与分析

3.1　水乳两相流量比的确定

通过条件法研究了 Q 为 10 mL/min、P 为 5 片、H 为 100 μm 时,5 组不同流量比对 Zn^{2+} 萃取率的影响,结果如表 2 所示。

表 2　水乳流量比对萃取率的影响

水乳流量比	2:8	4:6	5:5	6:4	8:2
萃取率/%	93.8	91.8	90.4	84.4	82.7

由表 2 可知,随着乳液的减少,对 Zn^{2+} 的萃取率下降。而水乳流量比从 2:8到 5:5,萃取率只降低了 3.4%,但乳液对 Zn^{2+} 溶液的处理比 4:1变为 1:1(即萃取 1 份锌溶液的乳液用量由 4 份变为 1 份),乳液用量大幅减少,同时处理 Zn^{2+} 溶液的能力大幅提高。这是由于在流量比为 1:1时,水乳两相相互剪切力更均匀,有利于水乳两相的混合传质[21]。因此,Q 一定时,流量比均按水乳比 1:1进行。

3.2　响应曲面法优化 3D-SPM 萃取 Zn^{2+} 实验结果

3.2.1　响应曲面法实验结果

为研究 3D-SPM 中 Zn^{2+} 的萃取率,选择 3 个独立变量 Q、P 和 H。基于响应面法进行了 17 次实验以优化 Zn^{2+} 的萃取率。各操作变量的范围和水平下 Zn^{2+} 萃取率的分析数据如表 3 所示。

表 3　响应曲面实验结果

实验号	总流量 Q/(mL·min^{-1})	微通道片数 P/片	微通道高度 H/μm	萃取率 η/%
1	10	5	150	88.29
2	6	3	150	83.18
3	10	7	200	87.89
4	14	5	200	80.82
5	10	5	150	88.29
6	14	7	150	84.75
7	10	7	100	92.61
8	10	3	200	82.39
9	6	5	200	83.57
10	6	5	100	89.86
11	14	3	150	82.00
12	14	5	100	87.50
13	10	5	150	88.29
14	10	5	150	88.29
15	10	5	150	88.29
16	10	3	100	90.65
17	6	7	150	87.50

3.2.2　模型建立和显著性的检验

根据分析结果对萃取效率的二次多项模型方差进行分析,如表 4 所示。

表 4　萃取率的二次多项模型方差分析

变异源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值(概率>F)	显著性
模型	176.89	9	19.65	712.56	<0.0001	显著
A-总流量 Q	10.22	1	10.22	370.36	<0.0001	显著
B-微通道片数 P	26.39	1	26.39	956.78	<0.0001	显著
C-微通道高度 H	84.18	1	84.18	3051.80	<0.0001	显著
AB	0.62	1	0.62	22.34	0.0021	显著
AC	0.038	1	0.038	1.38	0.2787	不显著
BC	3.13	1	3.13	113.58	<0.0001	显著
A^2	49.83	1	49.83	1806.45	<0.0001	显著
B^2	1.02	1	1.02	37.03	0.0005	显著
C^2	1.45	1	1.45	52.69	0.0002	显著
残差	0.19	7	0.028			
失拟项	0.19	3	0.064			
纯误差	0	4	0			
总离差	177.08	16				

从表 4 中可以看出,该模型具有较高的 F 值和较低的 P 值,两者都在可接受范围。在这种情况下,A、B、C、AB、BC、A^2、B^2 和 C^2 是有效的。该“模型 F 值”由于噪声而发生的可能性只有 0.01%,且主要是系统误差。故该拟合方程具有较好的回归效果和显著性。

根据实验结果和数据分析建立模型,得到响应值与各因素间的二次多项式回归方程为:

$$Y = 88.29 - 1.13A + 1.82B - 3.24C - 0.39AB - 0.098AC + 0.89BC - 3.44A^2 - 0.49B^2 + 0.59C^2 \quad (2)$$

所得二次多项式方程的预测与实验值的吻合度如图 1 所示。由图 1 中可以看出,17 组实验设计点与对比基线拟合较好,结果表明预测的 $R^2 = 0.998\ 9$ 与调整后的 $R^2 = 0.997\ 5$ 很好地吻合[22],说明建立的模型能够较好地反映 Q、P、H 三个变量对 Zn^{2+} 萃取率的影响。

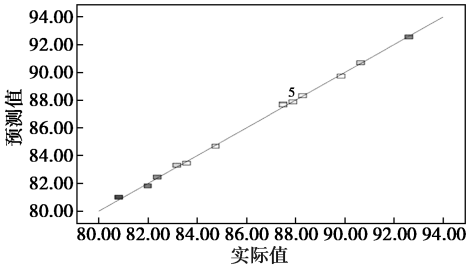
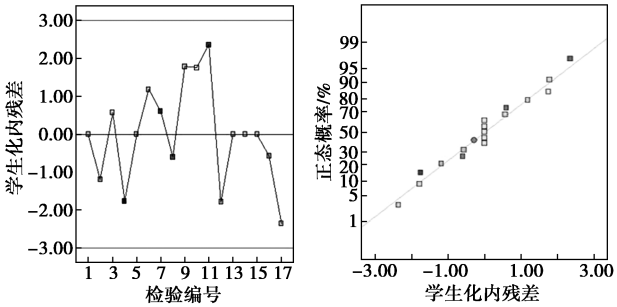


图 1　Zn^{2+} 萃取率的实际值与预测值分布图

内部响应残差关系图如图 2 所示。从图 2(a)可知,方差变化不大,表明预测模型显示出良好的拟合度。从图 2(b)可知,内部数据的残差在所有实验运行中都为随机分布。所有数据均在-3~+3 范围内,无异常值。故该模型的预测准确。



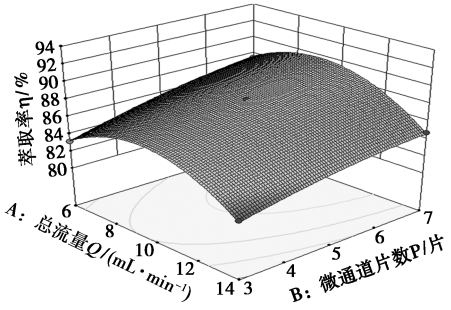
(a)残差正态图　　(b)残差与实验运行顺序的关系

图 2　内部响应残差关系图

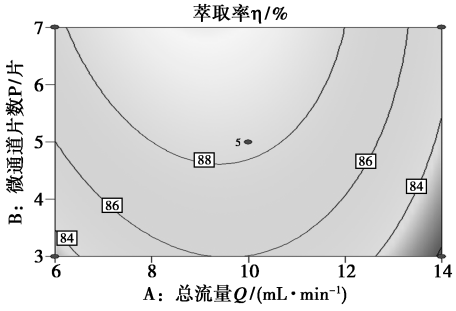
3.2.3　总流量和微通道片数对萃取率的影响

乳相水相总流量、微通道片数相互作用的响应曲面和等高线如图 3 所示。

由图 3 可知,Q 一定时,当 P 由 3 片增加至 5 片和 7 片,将延长微通道长度,为萃取过程提供更长的停留时间,使萃取率逐渐增大。当 Q 由 6 mL/min 增加到 14 mL/min 时,萃取率先增大后减小。这可归因于 P 一定时,随着 Q 的增大,流速加快,增强了



(a)3D 响应曲面



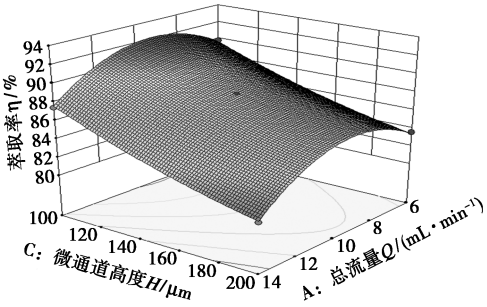
(b)等高线

图 3　总流量和微通道片数的相互影响

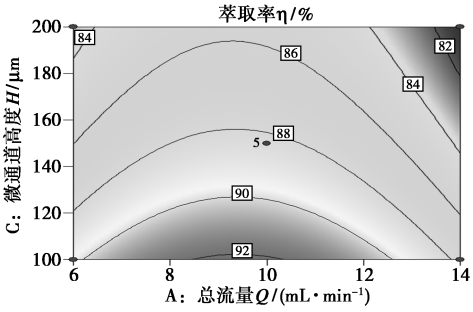
水乳两相在微通道中的混合,但两相在微通道中的停留时间缩短,导致萃取率先升高后下降[23]。结果表明,可以在 Q 为 10 mL/min 时通过增加微通道片数来提高 Zn^{2+} 的萃取率。

3.2.4　总流量和微通道高度对萃取率的影响

总流量、微通道高度相互作用的响应曲面和等高线如图 4 所示。



(a)3D 响应曲面



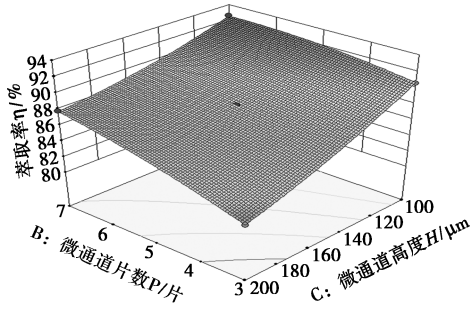
(b)等高线

图 4　总流量和微通道高度的相互的影响

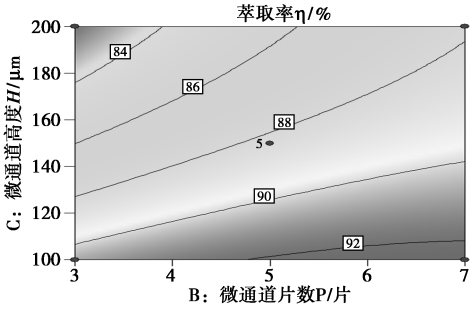
由图 4 中可以看出,在 H 为 100~200 μm、Q 为 6~14 mL/min 条件下,Zn^{2+} 的萃取率随着 H 的降低而逐渐升高。这是由于当降低通道高度时,会增加微通道中多相流体的限制流,进而影响萃取率,这与 Dimitrios 等[24]的研究结果一致。在 Q 为 10 mL/min、H 为 100 μm 时,萃取率可达到最高值 92.6%。结果表明,较低高度的微通道可以增强乳状液膜萃取中的传质过程。

3.2.5　微通道片数和微通道高度对萃取率的影响

微通道片数、微通道高度的相互作用的响应曲面和等高线如图 5 所示。



(a)3D 响应曲面



(b)等高线

图 5　微通道片数和微通道高度的相互的影响

由图 5 中可以看出,P 由 3 片增至 7 片,由于萃取时间的增长,萃取率逐渐上升;H 由 200 μm 减少到 100 μm 的过程中,微通道中多相限制流的增加,萃取率也呈现逐渐升高的趋势,在 P 为 7 片、H 为 100 μm 时,萃取率达到最大值。结果表明,Q 一定时,在一定范围内增加微通道片数和减小微通道高度都会增大 Zn^{2+} 的萃取率。

3.3　最佳实验条件

利用正交设计实验对 3D-SPM 进行乳状液膜萃取 Zn^{2+} 的实验结果进行了分析,根据二次多项式回归方程式及相关 3 个重要参数:乳相水相总流量 Q、微通道片数 P、微通道高度 H,优化分析得到最佳条件:微通道高度 H 为 100 μm、片数 P 为 7 片、总流量 Q 为 10 mL/min,此时,Zn^{2+} 萃取率可达 92.6%。

4 结论

(1)3D-SPM 可以在 0.48 s 内实现对 Zn^{2+} 较高的萃取率(最高可达 92.6%)。

(2)增加微通道片数、降低通道高度均可增加 3D-SPM 对 Zn^{2+} 的萃取率。

(3)两相总流量适中时,可使 3D-SPM 对 Zn^{2+} 的萃取率增加;而水乳两相的流量比适中时,可有效提高萃取率并减少乳液消耗;过高或过低的总流量会导致萃取率下降。

(4)通过正交实验得到在 3D-SPM 中萃取 Zn^{2+} 的最佳操作条件是:水乳两相总流量 10 mL/min、微通道片数 7 片、微通道高度 100 μm,此时,Zn^{2+} 萃取率可达 92.6%。

参考文献

[1] Hu B, Shao S, Ni H, *et al*. Current status, spatial features, health risks, and potential driving factors of soil heavy metal pollution in China at province level [J]. Environment Pollution, 2020, 266(3): 114961.

[2] Jia X, Fu T, Hu B, *et al*. Identification of the potential risk areas for soil heavy metal pollution based on the source-sink theory[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122424.

[3] 胡悦,张显军,苏艳萍.基于土壤重金属污染治理方法研究进展[J].资源节约与环保,2021,5:13-14.

[4] Cole P M, Sole K C. Zinc solvent extraction in the process industries [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2003, 24(2): 91-137.

[5] Deep A, Decarvalho J M R. Review on the recent developments in the solvent extraction of zinc[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2008, 26(4): 375-404.

[6] Zhang D, He F, Miao Z, *et al*. Intensified extraction and separation of zinc from cadmium and manganese by a slug flow capillary microreactor [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 267: 118564.

[7] 余文卉,王涛,李谭香凝,等.磁性离子液体的萃取氧化脱硫研究[J].现代化工,2021,41(2):188-192.

[8] Darekar M, Sen N, Singh K K, *et al*. Liquid-liquid extraction in microchannels with Zinc-D2EHPA system [J]. Hydrometallurgy, 2014, 144-145: 54-62.

[9] Guo Y, Li H Y, Huang J, *et al*. Efficient separation of V(Ⅴ) and Cr(Ⅵ) in aqua by microemulsion extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 238: 116409.

[10] Zereshki S, Shokri A, Karimi A. Application of a green emulsion liquid membrane for removing copper from contaminated aqueous solution: Extraction, stability, and breakage study using response surface methodology[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 325: 115251.

[11] Li X, Monnens W, Li Z, *et al*. Solvometallurgical process for extraction of copper from chalcopyrite and other sulfidic ore minerals[J]. Green Chemistry, 2020, 22(2): 417-426.

[12] Sahu A, Vir A B, Molleti L N S, *et al*. Comparison of liquid-liquid extraction in batch systems and micro-channels[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2016, 104: 190-200.

[13] Basu S, Gerchman Y, Collins C H, *et al*. A synthetic multicellular system for programmed pattern formation [J]. Nature, 2005, 434(7037): 1134-1138.

[14] Araki K, Yoshizumi M, Kimura S, *et al*. Application of a microreactor to pharmaceutical manufacturing: Preparation of amorphous curcumin nanoparticles and controlling the crystallinity of curcumin nanoparticles by ultrasonic treatment[J]. AAPS PharmSciTech, 2019, 21(1): 17.

[15] Song Y, Hormes J, Kumar C S. Microfluidic synthesis of nanomaterials[J]. Small, 2008, 4(6): 698-711.

[16] Asrami M R, Tran N N, Nigam K D P, *et al*. Solvent extraction of metals: Role of ionic liquids and microfluidics[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 262: 118289.

[17] 乔奇伟,王晓东,宋志谦,等.微通道反应器中合成对硝基乙酰苯胺的连续流工艺研究[J].现代化工,2021,41(S1):199-201,207.

[18] Ciceri D, Perear J M, Stevens G W. The use of microfluidic devices in solvent extraction[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014, 89(6): 771-786.

[19] Liu H, Dai S, Li J, *et al*. Removal of Cu^{2+} from Water using liquid-liquid microchannel extraction[J]. Chemical Engineering & Technology, 2020, 43(5): 974-982.

[20] 蒲亚东,阮达,地力亚尔·哈米提,等.加电三维螺旋板式微通道对 W/O 型乳状液的破乳[J].化工学报,2017,68(7):2790-2797.

[21] Akira M, Kazuhiro M. Design strategy of a microchannel device for liquid-liquid extraction based on the relationship between mass transfer rate and two-phase flow pattern[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2021, 160: 108297.

[22] Mourabet M, El R A, El B H, *et al*. Use of response surface methodology for optimization of fluoride adsorption in an aqueous solution by Brushite[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10: S3292-S3302.

[23] Farahani A, Rahbar-kelishami A, Shayesteh H. Microfluidic solvent extraction of Cd(Ⅱ) in parallel flow pattern: Optimization, ion exchange, and mass transfer study [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 258: 118031.

[24] Tsaoulidis D, Ortega E G, Angeli P. Intensified extraction of uranium (Ⅵ) in impinging-jets contactors [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 342: 251-259.■