

知识介绍

液膜技术原理及中空纤维更新液膜

张卫东,李爱民,李雪梅,任钟旗

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室,北京100029)

摘要:液膜技术可以实现萃取和反萃的耦合,具有独特的分离优势。因为具有非平衡传质的特性,液膜技术传质推动力大,萃取相用量很少。回顾了液膜技术的原理,指出液膜技术的关键在于形成一层厚度薄且相当稳定的液膜相。分析介绍了近年来发展起来的各种液膜技术的优缺点,提出了一种中空纤维更新液膜技术,其体积传质系数比传统萃取塔的大530倍。

关键词:液膜;同级萃取-反萃;中空纤维更新液膜

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)04-0066-03

Principle of liquid membrane and hollow fiber renewal liquid membrane

ZHANG Wei-dong, LI Ai-min, LI Xue-mei, REN Zhong-qi

(Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions by the Ministry of Education, Beijing University of Chemistry and Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The liquid membrane process combines extraction and strip process in a same stage, it has a special advantage in separation process, such as larger driver force of mass transfer, very small quantity of extractant needed, due to its character of non-equilibrium mass transfer in the liquid membrane process. In this paper, the principles of different liquid membrane techniques were reviewed, and it was pointed out that the most important aspect of the liquid membrane process is to form a stable and thin liquid film (membrane phase). Advantages and shortcomings of some new liquid membrane techniques were analyzed, and a new liquid membrane technique, called hollow fiber renewal liquid membrane (HFRLM) was proposed, and its specific volume mass transfer coefficient was 530 times larger than the traditional ones.

Key words: liquid membrane; extraction-strip coupling process; hollow fiber renewal liquid membrane

传统的萃取技术是建立在相平衡理论上的,即溶质在两相之间的传质推动力来自于溶质在两相之间的溶解度差异。另外,由于引入了萃取剂作为质量分离剂,绝大部分工业应用需要通过反萃将溶质从萃取剂中萃出,以得到纯品。由于受传质平衡的限制,致使萃取或反萃过程的传质推动力不够高,分离设备的体积也比较大。而且萃取和反萃需要在2个不同的设备中进行,增加了工艺的复杂性和操作难度。Bloch等^[1]采用支撑液膜(SLM)研究了金属提取过程,使萃取与反萃可以在同一个单元设备内进行。1968年,黎念之发明了乳化液膜(ELM)的分离方法^[2],从此,对非平衡传质的研究开始越来越多地受到关注,新的液膜技术也不断出现。由于液膜具有传质速率高、选择性等优点,使之成为分离、纯化的有效手段,这一领域已成为传质与分离技术的一个研究热点^[3-5]。

1 液膜技术的原理及特点

无论是乳化液膜、支撑液膜或者其他新型液膜

技术,其技术原理都是在料液相和反萃相之间引入一层与料液相和反萃相不相混溶的萃取相液膜,利用这一液膜实现分隔两相并对溶质分子进行选择性的传递的作用。溶质分子在浓差推动力的作用下,从料液相主体扩散迁移到料液相与液膜的界面,进入液膜相;在液膜内经扩散到达液膜与反萃相的界面,再进入反萃相。该方法也被称为同级萃取-反萃过程,在这一过程中,促使溶质分子跨过液膜进行传质的推动力是料液相与反萃相之间的浓度差。

从技术原理上可以看出,在液膜传质过程中,萃取相仅仅起到分隔料液相与反萃相,并实现溶质分子选择性传递的作用。因而,这层液膜应具有如下特性:①液膜应当稳定,以避免因液膜破损而引起料液相与反萃相之间的相间泄漏。②液膜应尽可能薄,以减小传质阻力。③在传质结束后,料液相、萃取相、反萃相之间应当易于分离。④液膜应当对溶质分子有良好的选择性。⑤必须保证传质的动力学过程很快,待分离物质被萃取剂从某一相溶剂中萃

收稿日期:2004-12-31

基金项目:国家自然科学基金(20206002)和北京市科技新星计划(H013610250112)资助

作者简介:张卫东(1969-),男,博士,教授,博士生导师,从事膜分离技术的研究,zhangwd@mail.buct.edu.cn。

取后,能立即被另一相溶剂反萃取,从而始终保持相界面有较高的浓度梯度,达到高效率分离。

可见,降低液膜阻力与保持液膜的操作稳定性难以兼得。与萃取过程相比,液膜技术具有如下优点:①传质推动力大,所需分离级数少;②溶剂相用量很少,使得一些昂贵的萃取剂也得以应用;③可以实现“逆浓度梯度传递”^[6]。

2 典型的液膜技术

2.1 萃反串级技术

单级萃反串级过程的原理为:萃取器与反萃器串联排列,料液与萃取剂在萃取器内接触传质,待分离组分被萃入萃取剂后与萃取剂一起进入反萃器,并被释放到反萃剂中,随反萃液一起流出,连续操作即可实现同级萃取-反萃过程。

2.2 乳化液膜技术

将2个互不相溶的液相制成乳状液,然后将其分散到第3种液相(连续相)中,就形成了乳化液膜体系^[2]。乳化液膜包括膜相、内包相和连续相,通常内包相和连续相是互溶的,膜相主体是溶剂,其中还有少量表面活性剂和添加剂。待分离物质由连续相(外相)经膜相向内包相传递,传质过程结束后,采用静电凝聚等方法破乳。膜相可以反复使用,内包相经进一步处理后回收浓缩的溶质。

乳化液膜是一个水包油或油包水型的双重乳状液分散体系,它提供了很大的传质比表面积。但该体系因表面活性剂的引入而使得过程复杂化,它必须由制乳、提取和破乳3道工序组成,而制乳与破乳往往是相互矛盾的操作。由于夹带和渗透压差引起的液膜膨胀,导致了内相中已浓缩溶质的稀释、传质推动力的减小以及膜稳定性的下降^[4]。

2.3 支撑液膜技术

支撑液膜是将膜相溶液牢固地吸附在多孔支撑体的微孔之中,在膜的两侧分别是与膜相互不相溶的料液相和反萃相^[1]。待分离的溶质自料液相经多孔支撑体中的膜相向反萃相传递。支撑液膜技术的操作较为简单,但在使用过程中,液膜会发生流失现象而使支撑液膜的功能逐渐下降。

2.4 其他新型液膜技术

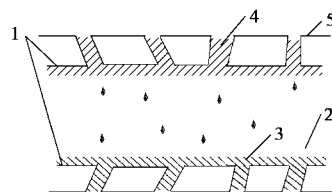
其他新型液膜技术包括螺旋卷式流动液膜技术^[7]、液体薄膜渗透萃取技术^[8]、中空纤维包容液膜(HFCLM)技术^[9-10]、平板夹心饼式支撑液膜技术^[11]和中空纤维管夹心式支撑液膜(HFSSLM)技术^[12]等。在这些新型液膜体系中,膜液可随时得到补充,所以比支撑液膜具有更好的稳定性。同时,中

空纤维膜组件可以提供非常大的传质比表面积,使得单位体积的传质面积大大提高。但这类膜由于厚度太大,会造成总传质阻力过大^[13]。

1993年,Raguraman B和 Wiencek J^[14]提出了支撑乳化液膜(SELM)技术:利用膜的微孔尺寸特性,将乳状液内相微滴与料液水相分隔开来,使泄漏率从支撑液膜的8%降低到0.02%,溶胀率则从16%~33%下降到接近零。支撑乳化液膜技术从本质上是将膜萃取技术与乳化液膜技术相结合,溶质通过萃取从壳程料液相进入到膜微孔内的有机相,并扩散进入管内有机相,再与管内所含的油包水型液滴接触,被反萃到液滴内的反萃液中。在该过程中,仍然存在着制乳和破乳的问题,而且由于管内相的主流体是有机相,这层有机相所附加的传质阻力使得传质效率远远低于支撑液膜和乳化液膜的传质效率,也使得萃取剂的用量较大,支撑液膜和乳化液膜所具有的萃取剂用量少的优点也无法实现。

3 中空纤维更新液膜技术

2004年张卫东等将中空纤维包容液膜技术与纤维膜萃取器技术^[15]结合起来,提出了一种新型“中空纤维更新液膜”技术。该技术采用疏水型中空纤维膜,膜的微孔中事先用有机萃取相浸润,料液相与反萃相分别在中空纤维膜的两侧流动,在管内相流体中加入一定量的有机萃取相,与管内相流体形成极为细小的微滴。在流动的过程中,萃取相微滴与管内相密切接触,并由于表面张力和膜的浸润性影响,使其黏附在膜的壁面上,利用管内相流体流动所形成的剪切力,形成一层极薄有机相液膜。如图1所示,溶质从料液相被萃取到有机相微滴和壁面的有机相液膜中,其中有机相微滴在流动过程中迁移到壁面的有机相液膜;溶质扩散通过有机相液膜和存留在中空纤维膜微孔中的有机相,到达反萃相。从管内相流出的多余有机相经过简单的澄清分相,即可循环回管内相的入口重新使用。



1—纤维内壁;2—有机相微滴;3—有机相液膜;
4—膜孔及孔中有机相;5—纤维外壁

图1 中空纤维更新液膜技术示意图

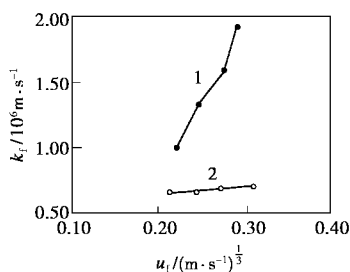
该过程保持了支撑液膜技术传质效率高的特点,综合了膜萃取技术相间无泄漏、二次污染少的优

点,利用中空纤维膜萃取过程传质比表面积大、传质速率快的优点,借鉴了纤维膜萃取器的原理,并引入了液滴与壁面有机相薄膜之间的更新融合方式。

该技术具有以下优点:①不仅可以解决乳化液膜和支撑液膜的稳定性、制乳与破乳的困难,而且操作更为简便;②中空纤维膜可以提供巨大的传质比表面积;③不仅可以有效地解决相间泄漏问题,还能够避免有机相与水相因界面张力所引起的乳化型二次污染;④操作弹性大,中空纤维膜两侧的流体可以独立调节;⑤管内有机相液膜不仅可以补充在膜微孔中有机相的流失,而且因剪切力的作用,液膜厚度可以变得极薄,从而解决了液膜阻力过大的问题;⑥大大节约了萃取剂的用量,使得一些昂贵的萃取剂得以应用;⑦不使用乳化剂,避免了乳化液膜和支撑乳化液膜中表面活性剂后续分离的难度;⑧设备更加紧凑,设备体积小,所需的控制部件和连接部件减少,后处理工序简单,因此投资费用和操作费用均可大幅度减少。所使用的膜器结构参数如表 1 所示。

表 1 改性聚丙烯腈膜器参数

膜器长度/m	膜器内径/mm	装填数量	纤维内径/mm	纤维壁厚/mm	总传质面积/m ²
0.2	5	3	1.078	0.262	3.1×10^{-3}



1—中空纤维更新液膜技术, $u_s = 0.007$ m/s;

2—中空纤维膜萃取技术, $u_o = 0.012$ m/s

图 2 中空纤维更新液膜技术与中空纤维膜萃取技术的传质系数比较

图 2 给出了中空纤维更新液膜技术与中空纤维膜萃取技术的传质系数比较,其中 u_s 为反萃相流速, u_o 为有机相流速, u_f 为料液相流速, k_f 为传质系数。由于中空纤维膜组件的传质比表面积非常大,中空纤维膜萃取的体积传质系数比传统的液液萃取设备要大 2~3 个数量级^[16],比中空纤维膜萃取技术的传质系数还要高 5~7 倍。因此,采用中空纤维更新液膜技术可以极大地强化传质。

在上述数据中,当 $u_f = 0.025$ m/s、 $u_s = 0.018$ m/s 时,中空纤维更新液膜技术基于料液相的传质系数

为 2.58×10^{-6} m/s,体积传质系数为 1.33×10^{-3} s⁻¹;而对于青霉素 G 钠盐的萃取,采用内径 0.06 m 的萃取塔,流量 1~17 mL/min,体积传质系数仅为 $0.1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ s⁻¹^[17],可见,中空纤维更新液膜的体积传质系数比传统萃取塔的要大 530 多倍。

4 结语

液膜技术具有传质效率高、萃取剂用量少、设备紧凑的优点,在化工、石油化工、纺织、医药、生物工程等领域都具有极为广阔的应用前景。但由于液膜技术操作方式复杂,存在两相泄漏等缺点,长期未能在工业上广泛应用。相比于其他传统的萃取技术和同级萃取-反萃技术,如乳化液膜、支撑液膜、流动液膜、中空纤维包容液膜、支撑乳化液膜等,中空纤维更新液膜技术可以很好地解决其他液膜技术所存在的缺点,具有更强的竞争力和更好的传质效率,其体积传质系数比传统萃取塔的高 530 多倍。

参考文献

- [1] Bloch R, Finkelstein A, Kedem O, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Process Des Develop*, 1967, 6(2): 231 - 237.
- [2] Li N Z. Separation hydrocarbons with liquid membrane [P]. US 3410729, 1968 - 11 - 12.
- [3] Kulkarni P S, Mukhopadhyay S, Bellary M P, *et al.* [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 64(1): 49 - 58.
- [4] Cheol I. S. [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2000, 79(1): 61 - 67.
- [5] Correia P F M M, De Carvalho J M R. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 179(1~2): 175 - 183.
- [6] Matulevicius E S, Li N N. [J]. *Sep Pur Methods*, 1975, 4(1): 73 - 96.
- [7] Teramoto M, Tohno N, Ohnishi N, *et al.* [J]. *Sepr Sci & Technol*, 1989, 24(12 - 13): 981 - 999.
- [8] Boyadzhiev I, Lazerova Z, Bezenshek E. Mass transfer in three - liquid phase system [A]. In: *Proceedings of ISEC'83* [C]. Denver Colorado, 1983. 391 - 393.
- [9] Majumdar S, Guha A K, Sirkar K K. [J]. *AIChE J*, 1988, 34(1): 1135 - 1145.
- [10] Sengupta A, Basu R, Sirkar K K. [J]. *AIChE J*, 1988, 34(10): 1698 - 1798.
- [11] 易涛, 严纯华, 李标国. [J]. *中国稀土学报*, 1995, 13(3): 197 - 200.
- [12] 朱国斌, 李洁, 杜启云, 等. [J]. *中国稀土学报*, 1995, 13(4): 303 - 307.
- [13] 戴猷元, 朱慎林, 王秀丽, 等. [J]. *膜科学与技术*, 1993, 13(1): 13 - 18.
- [14] Raghuraman B, Wienciek J. [J]. *AIChE J*, 1993, 39(11): 1885 - 1889.
- [15] 蔡卫滨, 王玉军, 朱慎林. [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2003, 43(6): 738 - 741.
- [16] Yang M C, Cussler E L. [J]. *AIChE J*, 1986, 32(11): 1910 - 1916.
- [17] 关怡新, 傅晖, 朱自强, 等. [J]. *浙江大学学报*, 1997, 31(4): 498 - 504. ■