

知识介绍

乳状液膜分离技术的发展与应用

孙志娟, 张心亚, 黄 洪, 陈焕钦

(华南理工大学化工学院化工所, 广东 广州 510641)

摘要: 乳状液膜分离技术综合了固体膜分离法和溶剂萃取法的特点, 是一种新兴的节能型分离手段。介绍了乳状液膜的组成和分类, 并对其传质机理和分离过程中的影响因素进行了分析。对乳状液膜在废水处理和冶金工业方面的应用进行了具体介绍。

关键词: 乳状液膜; 分离; 废水处理

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)09-0063-04

Development of emulsion liquid membrane separation and its application

SUN Zhi-juan, ZHANG Xin-ya, HUANG Hong, CHEN Huan-qin

(Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The composition and variety of emulsion liquid membranes are introduced, and its mass transfer mechanism and influencing factors of separation process are analyzed. The application of emulsion liquid membrane in wastewater treating and metallurgy industry is discussed in detail, and the development trends of future research are previewed.

Key words: emulsion liquid membrane; separation; wastewater treatment

乳状液膜分离技术是一种新兴的节能型分离手段, 它通过两液相间形成的界面液相膜, 将 2 种组成不同但又互相混溶的溶液隔开, 经选择性渗透, 将物质分离提纯^[1]。由于乳状液膜分离技术综合了固体膜分离法和溶剂萃取法的特点, 在膜结构上有所突破, 膜厚度薄、比表面积大, 因而具有选择性高和通量大的特性, 近年来已广泛应用于化工、生化、医药、环保、有色冶金、核技术、食品、轻工、动力、机械等行业^[2-3]。

乳状液膜分离技术于 20 世纪 60 年代末被发明, 是膜技术的重要分支之一。70 年代初期 Cussler^[4]在液相膜中加入流动载体后, 使液膜的分离选择性得到很大的提高。到了 1986 年, Marr 等^[5]与企业合作从粘胶废液中回收锌获得成功, 从而标志着液膜分离技术进入了实用阶段。随着工业技术的发展, 乳化液膜分离技术得到了国内外学者的高度重视, 已由最初的基础理论研究^[6-7]进入到初级工业应用阶段, 其应用研究领域也越来越广泛^[8]。尤其是在 21 世纪防治污染、保护生态环境是社会和可持续发展的重大课题, 液膜分离技术在湿法冶金^[9]和废水处理^[10]等方面将具有更广泛的应用和发展前景。

1 乳状液膜的分离过程

1.1 乳状液膜的组成

乳状液膜是将含有表面活性剂和膜溶剂的油相和水相(内水相)置于容器中, 在高速搅拌下制成油包水型乳状液, 再将此乳状液分散到另一种水溶液(第 3 相)中, 就得到了水包油再油包水型(W/O/W)乳状液膜。乳状液膜体系包括膜相(液膜)、回收相(内相)和连续相(外相)3 个部分。当乳状液分散到第 3 相时, 形成许多直径为 0.05 ~ 0.20 cm 的乳珠。在乳珠与第 3 相间有巨大的接触面积, 同时每个乳珠内部又包含无数个直径非常小的内水相微滴, 分隔水相的有机液膜最薄可以达到 1 ~ 10 μm 。这样具有巨大的接触面积和很薄的液膜, 决定了分散体系有很快的传质速度, 具有高效快速的优点。另外, 由于内水相的作用, 它的分离富集作用不受平衡的影响, 打破了萃取过程的平衡, 而且把萃取和反萃取合二为一, 因此在分离富集那些含量比较低的物质时, 更是具有萃取分离所无法比拟的优越性^[11]。通常内相和连续相是互溶的, 膜相则以膜溶剂为基本成分。为了维持乳状液一定的稳定性及选择性, 往往在膜相中加入表面活性剂和添加剂。根据膜相中

收稿日期: 2006-06-22

作者简介: 孙志娟(1980-), 女, 博士生; 陈焕钦(1935-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事化学工程和精细化工方面的研究, 通讯联系人, 020-87112465, cehqchen@scut.edu.cn。

是否含有载体,乳状液膜可分为非流动载体液膜和流动载体液膜。

1.2 乳化液膜的传质机理

1.2.1 非流动载体的乳化液膜传质机理

当液膜中不含有流动载体时,其分离的选择性主要取决于溶质在液膜中的溶解度。溶解度相差大,才能产生选择性,也就是说混合物中的一种溶质的渗透速度要高。使用非流动载体液膜进行分离时,当膜两侧被迁移的溶质浓度相等时,输入便自行停止,故不能产生浓缩效应。为了实现高效分离,可采取在回收相内发生化学反应的办法来促进迁移,它的机理是通过在乳状液形成液膜的内相中引起一个选择性不可逆反应,使特定的迁移溶质或离子与内相中的另一部分相互作用,变成一种不能逆扩散穿过膜的新产物,从而使封闭相中的渗透物的浓度实质上为零,保持渗透物在液膜两侧有最大的浓度梯度,促进输送,这也叫 I 型促进迁移。

I 型促进传递实际上是纯粹的分子扩散,溶质在两相间的分配系数、扩散系数及浓度梯度是影响其传递的主要因素。由于液膜中无其他载体时,大部分溶质在溶液中的扩散系数大致相等,这样溶质在液膜与邻近溶液间的分配系数的变化就决定了膜的选择性。

1.2.2 含流动载体的乳化液膜分离机理

使用含流动载体的液膜,其选择性分离主要取决于所添加的流动载体,所以提高液膜的选择性的关键在于找到合适的流动载体。如果能够物色一种载体单一地同混合物的一种溶质或离子发生反应,那么就可以直接提取某一元素或化合物,这类载体可以是萃取剂、络合剂、液体离子交换剂等。流动载体除了能提高选择性之外,还能增大溶质通量,它实

质上是流动载体在膜内外 2 个界面之间来回穿梭地传递被迁移的物质。通过流动载体和被迁移物质之间选择性可逆反应,极大地提高了渗透溶质在液膜中的有效溶解度,增大了膜内浓度梯度,提高了输送效果。这种机理叫载体中介输送,又叫做 II 型促进迁移。

II 型促进传递使液膜具有高得多的分离选择性,它是应用最多、最广泛的方法,有关载体的合成与选择也是研究最活跃的课题。

1.3 分离过程的影响因素

乳状液膜是一个高分散体系,具有很大的传质比表面积,待分离物质由连续相经膜相向内相传递,是依靠组分透过膜时的速率差别来实现组分的分离,分离过程可分为制乳、分离、沉降、破乳 4 步。在传质结束后,乳状液通常采用高压电场、温度变化(周期性加热和冷却)、离心等方法破乳使膜相可以反复使用,内包相经进一步处理后回收溶质。

在整个分离过程中,需考虑的工艺参数和影响因素较多,如表面活性剂的种类和浓度对液膜的稳定性、渗透速率、分离效果都有明显的影响,当表面活性剂的油膜体积(V_o)与内相试剂体积(V_i)之比(油内比 R_{oi})从 1 增至 2 时,液膜变厚从而使液膜稳定性增加,但渗透速率降低;液膜乳液体积(V_e)与料液体积(V_w)之比,即乳水比(R_{ew})对液膜分离过程来说非常重要, R_{ew} 愈大,渗透过程的接触面积愈大,分离效果也越好,但乳液消耗多,成本高;连续相 pH 决定渗透物的存在状态,在一定 pH 下,渗透物能与液膜中的载体形成配合物而进入液膜相,从而产生良好分离效果,反之则分离效果差;此外,搅拌强度和接触时间对液膜的稳定性和分离效果也有影响。

(上接第 62 页)

澳大利亚最大的 Moomba 天然气田的储量大。在博文盆地和苏拉特盆地共钻探了 850 口天然气和石油开采井。

由于库珀盆地、博文盆地和苏拉特盆地的天然气资源储量下降,昆士兰州的燃气供应已经转向煤层气。近些年,昆士兰州和新南威尔士州的发电厂、炼油厂和制造工厂签下的煤层气销售合同高达 1 350 PJ(PJ, petajoule, 相当于 4.3 万 t 黑煤或 290 万 L 汽油产生的热能)。这意味着已探明煤层气储量 2 223 PJ 中有 61% 已经有了销售对象。

2.3 生产前景

2004 年,澳大利亚 2004 年生产煤层气仅为天然气消耗量的 4.4% 和能源消耗量的 0.9%。到 2005 年底,澳大利亚煤层气产生的能源有可能超过水力发电。到 2008 年,澳大利亚消耗的煤层气将为同期天然气消耗总量的 8.4% 和能源消耗总量的 1.8%。在昆士兰州,煤层气占全部燃气消耗的比例将从 2004 年的 31% 增长至 2008 年的 62%。这表明到 2008 年煤层气将成为昆士兰州的主要燃气来源。

澳大利亚煤层气工业的进一步发展很大程度上取决于目前正在生产煤层气工程的中期生产运转状况。■

2 乳化液膜分离技术的应用

2.1 在废水处理中的应用

废水中含有大量的无机阴、阳离子和种类繁多的有机物,特别是有些有毒物对水质影响极大,废水的处理实质上也是一类从稀溶液中回收特定溶质的问题,乳状液膜分离技术在废水处理中得到了广泛应用,并取得了良好效果。用乳状液膜法除去物质的方法大多是形成W/O/W型乳状液膜进行分离,将废水与膜内相含有特定试剂微小液滴的液膜接触,液膜是由碳氢化合物溶剂、表面活性剂和某些添加剂组成的。常用的表面活性剂有Span、Tween、聚乙烯醇、聚胺等。若使用含载体的乳状液膜,流动载体通常有中性流动载体(如冠醚、胺类)和带电流动载体(如念珠菌素配合物、季烷基铵离子和胆烷酸配合物)。膜溶剂一般是膜相液的主体,占总量的90%以上,常用的有机溶剂如煤油、烷烃、二甲苯、辛醇、四氯化碳^[12]。

2.1.1 无机物废水的处理

无机物废水来源很广,例如利用乳状液膜技术处理含锌废水在国内外均有广泛的研究,已经由小试、中试扩展到工业应用规模,从而使乳状液膜法向工业化应用迈出了第一步。Marr等^[5]利用乳状液膜处理粘胶纤维厂含锌废水能将含锌质量浓度为350 mg/L的废水降至5 mg/L,富集倍数达100以上,并在中间试验的基础上进行了工业化。王士柱等^[13]建立的工业规模的类似装置,富集倍数在40以上,在料液酸度较低的情况下,设备出口含锌量可达 5×10^{-6} ,基本符合国家排放标准。此外根据Marr及王士柱等人的估算,回收1 kg锌所需费用小于1 kg锌的价格,这已将乳状液膜分离技术成功地应用于环保研究之中,即从废水中分离回收锌时,在除去重金属铬、铅、汞等有毒污染离子的同时也达到废水处理的^[14]。

乳状液膜技术在分离富集其他无机离子方面也是国内外的研究热点,在资源循环利用和环境保护方面有着重要的应用价值。P.S.Kulkarni等^[15]用乳状液膜法分离回收废水中的铀、钼和镍,既回收了稀有贵金属又保护了环境;G.Sznejder等^[16]用乳状液膜法处理含重金属锡的废水,取得了较好的结果。国内有关乳状液膜分离富集无机离子的研究也有很多报道,如李玉萍等^[17]采用乳状液膜不同的体系分别分离富集、测定痕量的银、铅、镉等,效果显著;曾平等^[18]用乳状液膜法处理高氟废水,当外相废水的

质量浓度为0.5 g/L,经一级液膜处理氟的质量浓度可以降到0.01 g/L以下,达到排放标准;李绍秀等^[19]用乳状液膜法分别在弱酸和弱碱的条件下分离钼和钨,也可达到要求。目前大部分研究还处于实验室阶段,但仍需加强对分离过程的传质模型和机理进行更充分的研究。

2.1.2 有机物废水的处理

来自焦化、石油炼制、合成树脂等生产过程中的含酚废水和洗染工业所产生的含醋酸废水等,其中含有毒性较大的有机物。酚是一类毒害性很强的物质,对含酚废水的处理国内外都进行了大量的研究,其处理方法很多,目前对于低浓度的含酚废水(酚质量浓度100~200 mg/L)多采用生化法处理;对于高浓度的含酚废水(酚质量浓度200~2000 mg/L)多采用溶剂萃取法;而乳状液膜法适用于高浓度和低浓度含酚废水。用于处理含酚废水的乳状液膜^[23]内相是质量分数0.5%~2.0%的NaOH溶液,已采用的表面活性剂有LMS-2系列和蓝-113系列等,其应用范围广,处理效果好。对于40000 mg/L含酚废水,经二级或三级处理后除酚率可达99.9%,并可同时获得含酚钠盐的浓缩液。此外采用乳状液膜法处理含酚废水时投资费用低,据报道生物法处理含酚废水的平均处理费用为(30~50)美分/1000加仑(1加仑=3.78 L);溶剂萃取法为1美元/1000加仑;而乳状液膜法小于30美分/1000加仑^[20]。但乳状液膜处理工艺也存在其不足之处,主要在于分离过程中需制乳、提取、破乳等多道工序,工艺过程复杂,操作技能要求较高。

近年来,乳状液膜分离技术在处理含醋酸废水和造纸黑液等方面的应用日益增多。洗染工业产生大量的含醋酸废水,采用乳状液膜法即可将废水中有害物质浓集于被乳状液膜包裹的内相中,在消除污染的同时又可得到有用的醋酸钠,在技术上和经济上更具有优越性^[21]。目前我国的造纸工业普遍采用碱法制浆,而在制浆的过程中产生的黑液中含有大量的有机物,潘碌亭等^[22]首次将乳状液膜法应用于处理造纸黑液,采用无流动载体组成的乳状液膜体系,并采用低压破乳的处理工艺取得了很好的效果,消除黑液污染的同时还回收了木质素,为中型造纸厂的黑液治理提供了新途径。

2.2 在冶金工业中的应用

在稀有金属的冶金工业中,使用乳状液膜法提取和分离稀土是适合开发我国丰富稀土资源的一项有针对性的新方法^[23],一般有2个途径:一方面,乳

状液膜可使溶解物透过液膜进入内相后被转变成另一种形式(如用中和或沉淀法),并不再透过与水不混溶的连续相(即液膜)反渗透出来;另一方面,采用在连续相中专门加一种络合剂,以加速溶解物质的渗透,这种试剂能够与溶解物质形成一种可溶于连续相的络合物,然后这种络合物与内相中的试剂反应,通过取代络合物中的溶质把第一种络合物转变成第二种络合物,以使溶解组分保留在内相中,选择合适的载体是提高分离的选择性、分离效率的关键。同时,乳状液膜常与溶剂萃取、支撑液膜等方式结合使用,以进一步提高分离效率。

近年来发现 Li^+ 、 K^+ 和 Rb^+ 可用大环聚醚,尤其是含环状聚醚(冠醚)为载体进行分离提纯,稀土金属离子及 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Hg^{2+} 等则可用聚醚、有机胺或磷酸酯类作载体,目前以有机多胺作载体研究较多。美、日、德在工业化生产中对采用乳状液膜法从废水中或浸出液中提取铜均有研究报道,美国爱克森公司对此还作出详细的工程费用估算,认为比溶剂萃取法便宜 40% 左右。

2.3 其他方面

在生物和制药领域中,利用乳状液膜从发酵液中提取先锋霉素、青霉素的研究引起了国内外研究的热潮;发现采用将酶固定在内相中的乳化液膜制作的酶反应器,可以进行氨基酸的生成和分离工作;在仿生学方面,利用氟碳化物制成的液膜可用作人工肺,因为这种膜可以模拟生物膜的输送功能,包结着的氧不断地渗透出来,而二氧化碳气体不断渗透进去,从而起到人工肺的功能。

参考文献

- [1] Cities Service Res & Dev Co. Separation hydrocarbons with liquid membrane: US, 3410792[P]. 1968.
- [2] 刘国光,薛秀玲,周庆祥,等.液膜法处理硫普罗宁废水的研究[J].环境化学,2001,20(5):478-482.
- [3] Lee S C. Continuous extraction of penicillin G by emulsion liquid membranes with optimal surfactant compositions[J]. Chemical Engineering Journal, 2000, 79(1):61-67.
- [4] Cussler E L, Evans D F, Matesich M A. Theoretical and experimental basis for a specific countertransport system in membrane[J]. Science, 1971, 172(3):377-384.
- [5] Rappert M, Draxler J, Marr R. Liquid-membrane-permeation and its experiences in pilot plant and industrial scale[J]. Separation Science and Technology, 1988, 23(12):1659-1666.
- [6] Wan Y H, Zhang X J. Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes[J]. J Membrane Science, 2002(196):185-201
- [7] 李明玉,严忠,吴子生,等.液体膜稳定性的研究[J].膜科学与技术,1995,15(2):58-64.
- [8] Kulkarni P S, Bellary M P, Ghosh S K. Study on membrane stability and recovery of uranium(VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process[J]. Hydrometallurgy, 2002, 64:49-58
- [9] 李绍秀,王向德,张秀娟.乳状液膜法分离高钼低钨料液中钨钼的研究[J].膜科学与技术,1998,18(1):51-54.
- [10] Correia P F, Carvalho M M, Jorge M R, et al. Recovery of 2-chlorophenol from aqueous solutions by emulsion liquid membranes: Batch experimental studies and modeling[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 179(1):175-183.
- [11] 燕启社,李明玉,马同森.液膜分离技术及其研究应用进展[J].南阳师范学院学报:自然科学版,2003,2(6):53-57
- [12] 魏振枢,邹兰,周治安,等.乳状液膜分离技术在废水处理中的应用[J].中州大学学报:综合版,1998(1):69-76.
- [13] 王士柱,何培炯,张泉荣,等.稀型乳状液膜分离法的应用研究进展[J].膜科学与技术,1997,17(1):33-37.
- [14] 朱宪,路琼华,李盘生.乳状液膜分离 Zn^{2+} 的界面传质阻力及传质模型[J].高校化学工程学报,1996,10(1):31-36.
- [15] Kulkarni P S, Mahajani V V. Application of emulsion liquid membrane (ELM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions[J]. J Membrane Science, 2001(201):123-135.
- [16] Szejner G, Marmur A. Cadmium removal from aqueous solutions by an emulsion liquid membrane the effect of resistance to mass transfer at the outer oil-water interface[J]. Colloid and Surface. 1999(15):77-83.
- [17] 李玉萍,王献科.液膜法分离富集银[J].中国钼业,2001,25(1):47-49.
- [18] 曾平,王桂清,肖鹤峰.液膜法处理高氟废水研究[J].膜科学与技术,1999,16(4):17-21.
- [19] 李绍秀,王向德,张秀娟.乳状液膜法分离钨钼的研究:弱碱性体系[J].膜科学与技术,1996,16(2):8-14.
- [20] Zhang X J. New surfactant LSM-2 for industrial application in liquid membrane separation[J]. Water Treat, 1977, 3(2):233-238.
- [21] 吴全锋,顾忠茂,汪德熙.液膜分离过程的新发展:内耦合萃取交替分离过程[J].化工进展,1997(2):30-37.
- [22] 潘碌亭,肖锦.液膜法处理造纸黑液的膜配方和电破乳的研究[J].膜科学与技术,2000,20(6):13-15.
- [23] 路淑斌,张秀娟.乳状液膜分离稀土的传质模型的发展现状[J].水处理技术,1997,23(2):69-74. ■

欢迎登陆现代化工网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近 10 年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的现代化工网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎登陆现代化工网站 <http://www.xdjh.com.cn>。