



液膜分离技术及其在废水处理中的应用

姜 性 义

(青岛建筑工程学院)

液膜分离技术比固体膜分离具有更高的定向性、特效的选择性、很小的渗透性和高的富集率。因此,受到世界科技界的重视,相继进行了大量的研究,在不少领域已进入实用阶段,显示了它独特的优越性。

一、液膜结构及其分离体系

所谓液膜,就是若干呈球形的液珠,分为油膜和水膜两类。油膜用来隔开两个水相溶液,用于水介质的分离体系;水膜用来隔开两个油相溶液,用于油介质的分离体系。在环境工程中多用油膜。油膜又分为两种,一种是由有机溶剂、表面活性剂和流动载体三部分组成;另一种则只由有机溶剂和表面活性剂两部分组成。它们能构成一个与水互不相溶的混合相,如图1所示。有机溶剂又称膜溶剂,是成膜的基体成分(占90%以上),要求它有一定的粘度和保持成膜所需的机械强度。选择有机溶剂时,还必须考虑到对渗透物质应有一定的溶解度和渗透率。对于无载体的液膜,溶剂必须能优先溶解欲分离的渗透物质,而对其它物质溶解度要尽量小。对于含载体的液膜,溶剂应优先溶解载体而不溶解渗透物质,以便提高膜的选择性。常用的膜溶剂有S100N(100号中性溶剂)、Lops(异链烷烃)、辛醇、聚丁二烯、氯仿、二甲苯、磺化煤油、柴油等。有时为使液膜保持适当的稳定性,需添加如四氯乙烷、六氯代丁二烯等作为增粘剂,以便增加液膜的粘度。表面活性剂一般占1~3%或

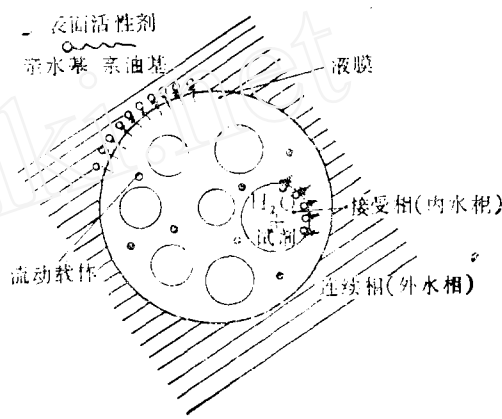


图1 液膜结构与液膜分离体系示意

更少,它是液膜稳定的主要因素,对渗透物质通过膜的扩散速率也有一定的影响,具有亲水基和亲油基(疏水基),能定向排列于油和水的相界面上,能增强乳浊液液滴的稳定性,固定油水分离界面。常用的表面活性剂有Span80(山梨糖醇酐单油酸酯)、聚胺ENJ3029或ENJ3064、吐温、聚乙烯醇、十二烷基磺酸钠等。流动载体一般占1~2%,其特定要求是它对所迁移的物质选择性要高,通量要大,按其电性可分为带电载体(离子型)和中性载体(非离子型)。在废水处理中多用中性的,其中以大环化合物为代表,如大环化醚(皇冠醚),它具有一个中心空腔,如图2所示。利用该空腔能包接金属阳离子或某些阴离子,形成络合物。因此,皇冠醚与金属阳离子络合的选择性主要取决于阳离子直径与皇冠醚的中心空腔直径

之比,其比值越接近,选择性越高,如附表所示。12—皇冠—4的空腔直径0.12~0.15 nm,对直径0.12 nm的Li⁺最容易形成络合物,而其它直径较大的Na⁺、K⁺等则难以形成络合物。所以,选择具有适当空腔的皇冠醚能够有效地分离任何两种直径稍有差别的阳离子,或者把它从其它大小不同的离子中分离出来。一般用于溶剂萃取的萃取剂都可以用作液膜分离的流动载体,可根据不同介质及各种离子共同存在的相互影响等因素来进行选择。

附表 被选择的阳离子与冠醚空腔的直径

阳离子	离子直径 nm	冠 醚	腔的直径 nm
Li ⁺	0.120	12—皇冠—4	0.12~0.15
Na ⁺	0.190	15—皇冠—5	0.17~0.22
K ⁺	0.266	18—皇冠—6	0.23~0.32
Fr ⁺	0.284	21—皇冠—7	0.31~0.43

注: 1 nm = 10 Å

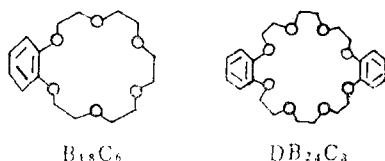


图2 冠醚结构

液膜分离体系的形成及其分离过程,是将含有载体(或无载体)的膜溶剂与作为接受相(内水相)的试剂水溶液用快速搅拌或超声乳化,制得油包水的乳浊液,然后再加入表面活性剂、增粘剂等以稳定膜形并提高膜的强度。把所制得的乳浊液加入要处理的废水(外水相)中,即构成由外水相、膜相和内水相所组成的三重乳浊液的液膜分离体系。然后在适当的搅拌下进行传质分离,其搅拌强度不宜过大,以免打碎液膜。此时外水相中的溶质(污染物)透过液膜进入内水相获得分离或富集,停止搅拌,静置澄清使其分层,下层是处理过的废水,回用或排放,上层乳浊液加化学药剂、加热或静电等

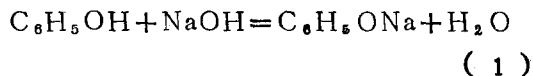
方法破乳,在静置分层后,上层有机相返回造膜再利用,下层为富集了溶质的内水相,也可回收利用。

二、液膜分离机理

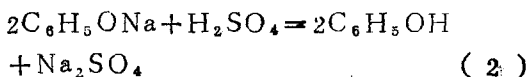
液膜分离机理还很不成熟,目前对其分离过程的解释,认为是一种促进迁移过程,由于液膜结构的特性,模拟生物膜输送物质的功能进行促进迁移。所谓促进迁移就是使简单的渗透和扩散过程通过某种途径得到促进,提高给定溶质通过膜的渗透量以及它们在接受相中的容量。根据促进迁移的途径,模拟的促进迁移有I型和II型两种。

1. I型促进迁移——无载体液膜分离机理

液膜法分离含酚废水中的酚是典型的I型促进迁移。用99.3%的煤油作膜溶剂,0.7%的Span80作表面活性剂,把它们放入一定浓度的氢氧化钠溶液中制成直径0.1~0.5毫米的乳浊液,液珠为油包水型,内水相为氢氧化钠溶液。然后把它们放入作为外水相的含酚废水中,则外水相和内水相与液膜之间分别构成一个外界面和内界面,在一定搅拌速度下进行促进迁移,外水相的酚扩散到外界面上,因酚易溶于煤油而进入膜相,在浓差作用下酚从外界面扩散到内界面,在内界面上酚和氢氧化钠发生反应生成酚钠:

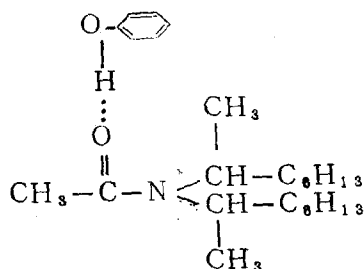


酚钠不溶于煤油被留在内水相,这样废水中的酚不断进入内水相获得富集,则废水得到处理。静置分层后,下层废水回用或排放,把富集了酚钠的乳浊液破乳,静置分层,上层油相返回再制膜重复使用,下层含酚钠的水溶液用硫酸溶液处理回收酚:



目前用萃取法处理含酚废水是采用90%的煤油和10%的N503,即(1-甲基庚基)

二乙酰胺作为萃取剂，分三步进行：先是酚和N503产生氢键缔合



然后用氢氧化钠溶液反萃取有机相中的酚生成酚钠，再用硫酸溶液处理酚钠溶液回收酚。

比较上述两个工艺过程可见，液膜法把萃取法中的萃取和反萃取一步完成了；萃取法要用10%的N503作萃取剂，液膜法不用萃取剂只用0.7%的Span80作表面活性剂。对比试验表明，在通常情况，处理含酚几百至几千毫克每升的废水，液膜法可使酚达标（ $<0.5\text{mg/L}$ ）排放，而萃取法往往残留几至十几毫克每升酚，需作深度处理才能达标。

2. II型促进迁移——含载体液膜分离机理

II型促进迁移过程如图3所示，外水相中溶质A扩散到外界面上，并同膜相中流动载体R产生选择性络合反应，生成络合物AR；在浓差作用下AR从外界面扩散到内

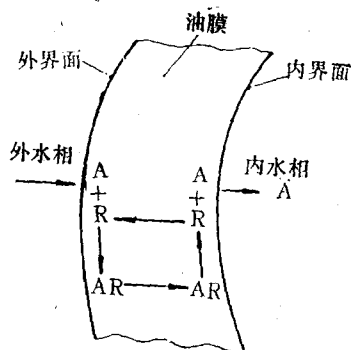


图3 载体促进迁移示意

界面，在内界面上AR与内水相中试剂发生解络反应，解络后溶质A被留在内水相，不再返回膜相，实现促进迁移；载体R又扩散到外界面上去重新与A发生络合反应，重复完成运载A的任务。流动载体在液膜外内两侧来回穿梭传递渗透溶质，类似“离子泵”把A源源不断从外水相打到内水相去。由于载体与给定溶质的选择性反应，极大地提高了渗透溶质在膜内的有效溶解度，因此它急剧地增加了溶质的迁移量，并且利用载体与溶质之间的不同化学反应，大大提高了液膜的选择分离效果。

3. 渐进前沿模型

从I型和II型促进迁移过程可见，外水相中的溶质在膜界面上通过物理溶解或化学反应过程进入内水相，实现溶质的分离和富集。这可用图4所示的渐进前沿模型来做进一步的解释。该模型假定：（1）由于表面活性剂的存在，在乳浊液滴的内水相微滴不产生对流。（2）传质过程的阻力主要是膜外

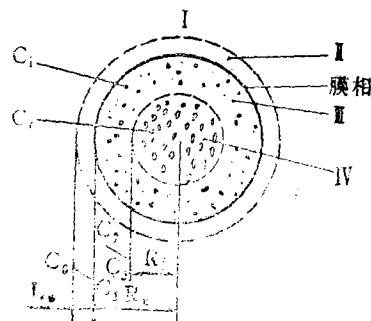


图4 渐进模型示意

相边界层和膜相的扩散阻力。（3）认为内水相是分层的，迁移组分首先与最外层的试剂反应，当该层内试剂耗尽后再与下一层内试剂反应，逐层进行。因此，在内水相可视为有一个饱和区和一个未吸收区，两区之间有一个明显的边界。图中I表示外水相，其溶质浓度为 C_0 ；II表示膜外相边界层，其厚度为 L_m ，在两相粘度一定和搅拌速度也一定时， L_m 为常数，其溶质浓度为 C_1 ；膜相中

溶质浓度为 C_2 ；Ⅲ表示饱和区，在该区试剂耗尽，溶质浓度为 C_i ；Ⅳ表示未吸收区，在该区内试剂浓度为 C_r ；由于还没有迁移进溶质， C_r 即为试剂原始浓度； C_s 为饱和区和未吸收区界面，即反应前沿上溶质浓度，与 C_2 相比可以认为接近零； R_f 为反应前沿半径，在迁移过程中 R_f 不断变小； R_e 为乳浊液滴的平均半径。溶质在迁移过程中通过液膜的传质通量 J 可用下式表示：

$$J = D_e F \left(-\frac{\partial C_m}{\partial r} \right) \quad (R_f \leq r \leq R_e)$$

式中 D_e —溶质在乳浊液中的有效扩散系数；

F —传质表面积；

C_m —溶质在内水相中的浓度。

可见其传质通量与溶质在内水相中的浓度在乳浊液滴半径上的变化率成正比。对于特定的液膜分离体系， R_e 可以用照像法测定，反应前沿半径 R_f 在迁移过程中逐渐变小直到为零，此时认为传质实现平衡。

当膜外水相中溶质浓度及乳浊液的有效膜厚（即Ⅱ区的厚度）随时间变化较慢时，溶质通过液膜的传质过程可以看作是一个亚稳态传质过程，此时传质通量式有如下形式：

$$J = \frac{3D_e(V_m + V_i)}{R_e^2} \cdot \frac{X}{1-X} \cdot C_2$$

式中 $X = R_f/R_e$ ；

V_m —在间歇实验中表示膜相总体积，在连续实验中表示膜相体积流量。

V_i —在间歇实验中表示内水相总的体积，在连续实验中表示内水相体积流量。

在间歇操作中通过物料平衡计算可得下式：

$$X = \left[1 - \frac{V_e(C_o - C_i)}{V_i C_i} \right]^{1/3}$$

式中 V_e —外水相体积；

C_i — t 时刻外水相中溶质浓度。

对于连续相操作可得下式：

$$X = \left[1 - \frac{V_w(C_o - C_{ou,t})}{V_i C_i} \right]^{1/3}$$

式中 V_w —连续相的体积流量；

$C_{ou,t}$ —溶质在连续相出口处的浓度。

求出 X 之后，即可计算出促进迁移过程任何时刻的反应前沿半径 R_f ，即可建立间歇式和连续式的数学模型。

三、液膜法在废水处理中的应用

液膜法处理含酚废水，不论在理论研究或工业实践方面都做了大量的工作，都取得了良好的效果。对于处理含 C_r^{6+} 、 C_u^{2+} 、 H_g^{2+} 等废水效果也很好，如图5所示。它们的分离

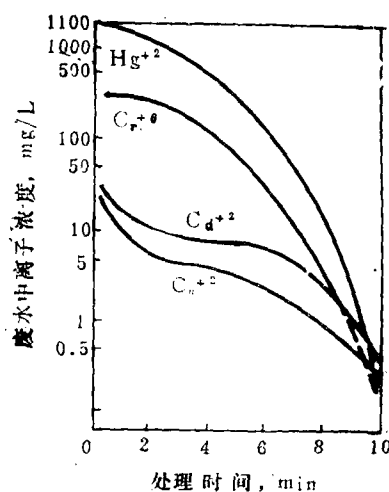
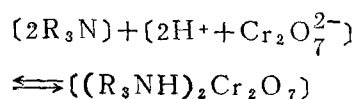


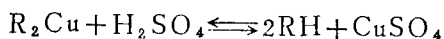
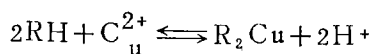
图5 废水中重金属离子浓度变化曲线

体系分别为：用二甲苯为膜溶剂，聚胺为表面活性剂，叔胺作流动载体，与接受相氢氧化钠溶液制得乳浊液，处理盐酸介质中的 C_r^{6+} （以 $H_2Cr_2O_7$ 存在），在外内界面上发生的络合反应和解络反应：



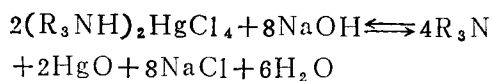
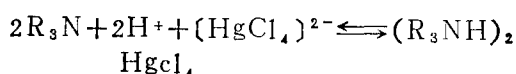
$\{(R_3NH)_2Cr_2O_7\} + \{4(N_a^+ + OH^-)\}$
 $\rightleftharpoons \{R_3N\}_2 + \{2Na_2CrO_4\} + 3H_2O$
 Na_2CrO_4 不溶于膜相被留在内水相而实现分离。实践证明, 处理含 C_r^{6+} 100~500mg/L 的废水, 可使 C_r^{6+} 降至 <1mg/L, 接受相中 C_r^{6+} 浓可达 36~182g/L。处理效果好, 富集比也高, 对回收利用铬很有利。

用 S100N 为膜溶剂, SPan80 为表面活性剂, N510 (2-羟基-5-仲辛基二苯甲酮脲) 为流动载体, 与硫酸溶液制得乳状液, 处理含 C_u^{2+} 废水, 其络合和解络反应:



解络后 $CuSO_4$ 不溶于膜相留在内水相, 处理含 Cu^{2+} 50mg/L 的废水能达到排放标准, 成本比萃取法低 40%。

用二甲苯为膜溶剂, 聚胺为表面活性剂, N253 (三辛胺) 为流动载体与氢氧化钠溶液制得乳浊液, 处理含 Hg^{2+} (在盐酸介质中以 $(HgCl_4)^{2-}$ 存在), 其络合和解络反应:



HgO 留在内水相实现分离, 然后用硫酸溶液处理内水相回收汞。处理含 Hg^{2+} 1000 mg/L 的废水能达到排放标准。

液膜分离技术不仅可以脱除废水中的重金属和其它一些阳离子, 还可以脱除硫化物、磷酸根、硝酸根、氰酸根、氰离子等阴离子。还能脱除酚、烃类、胺、有机酸等有机物。其应用范围不只限于废水处理, 亦可应用于特殊化学分离, 湿法冶金、海水淡化、气体分离、医疗等部门。

液膜分离过程, 实质上是一种动态的萃

取过程, 液膜体系可以看作是一种萃取与反萃取同时进行的装置, 所以膜也称为反应性膜。由于液膜乳状液滴直径仅 0.1~0.5 毫米, 很容易形成极大数目的乳珠而产生非常大的膜表面积, 有利于传质进行。液膜厚仅 10 微米左右, 非常薄, 所需的传质时间很短, 分离速度特别快, 因此它又具有设备小, 占地面积小, 投资少, 各种消耗少, 处理成本低等优点。但是液膜分离技术诞生时间不长, 理论研究和生产实践都还不够成熟和完善, 像液膜材料的选择问题, 要既不溶于废水又要不溶于接受相, 然而, 一定程度的互溶又是不可避免的, 因此就会引起膜的不稳定和寿命短的问题, 这不仅直接影响分离效果, 也会造成膜材料的溶解损失。所以在实际应用中膜材料的筛选, 成膜及分离工艺参数的确定等都还是比较麻烦的事情, 对于废水处理甚至会产生二次污染的问题等, 这些问题有待进一步研究解决。但 20 年来的研究和实践表明, 液膜分离不失为一项崭新的分离技术, 随着研究的深入, 存在问题将会逐步得到解决而日臻完善。

参 考 文 献

- [1] 张希衡编:《废水治理工程》, 冶金工业出版社, 1984
- [2] 田秀敏等: 不同溶剂对阳离子通过冠醚膜迁移速度的影响,《膜分离科学技术》, 1983, Vol. 4
- [3] Cahn, R.P. and Li, N.N: Separation of Phenol From Waste Water By The Liquid Membrane Technique,《Separation Science》, 9(6)1974: 505
- [4] Matulevicius, E.S.: Facilitated Transport Through Liquid Membranes,《Separation and Purification Methods》, 4(1)1975: 73-96
- [5] 郁建函等: 液膜分离技术中的渐进前沿模型,《膜分离科学技术》, 1983, Vol. 4
- [6] 王士柱等: 液膜法除酚中的数学模型,《环境工程科研论文汇编》, 清华大学出版社, 1985
- [7]《Recent Developments in Separation Science》, 1977, Vol. 3: 11~49, 51~64