

中空纤维膜萃取与超滤耦合富集铟 In(III)

冯海波^{1,2}, 贾悦^{1,2}, 吕晓龙^{1,2}, 刘薇^{1,2}, 苏烨^{1,2}

(1. 天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程省部级共建国家重点实验室培育基地, 天津 300160;
2. 天津工业大学, 生物化工研究所, 天津 300160)

摘要: 研究中空纤维膜萃取与超滤耦合工艺从模拟含铟酸性浸出液中提取铟的效率, 考察反萃相与萃取相混合配比、混合液流速、原料液与混合液温度变化等参数对系统提铟效果的影响。结果表明: 反萃相与萃取相体积之比(A/O)在一定范围内, 在 A/O=4 时系统反萃相中 In(III)的富集量达到最大; 随混合液流速的增大, 系统的传质性能降低; 原料液与混合液等温变化对系统提铟效果的影响并不显著。对比含 In(III)、Fe(III)、Zn(II)三组分原料液与 In(III)、Fe(III)两组分原料液的实验结果可知, 原料液中 Zn(II)的大量存在会干扰 In(III)的萃取, 需要对多组分原料液进行预处理以排除竞争离子的干扰, 才能实现较好的提铟效果。

关键词: In(III); 中空纤维支撑液膜; 超滤; 二(2-乙基己基磷酸) (P204)

中图分类号: TF19

文献标志码: A

In(III) enrichment with combining hollow fiber supported liquid membrane and ultra-filtration process

FENG Hai-bo^{1,2}, JIA Yue^{1,2}, LÜ Xiao-long^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, SU Ye^{1,2}

(1. State key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes,
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China;

2. Institution of Biological and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: A hollow fiber supported liquid membrane (HFSLM) and ultra-filtration(UF) hybrid system for separation of In(III) was investigated. The effects of volume ratio(A/O) and flow rate of the stripping mixture as well as the feed and mixture temperature on the extraction efficiency were studied. The results show that within a certain range, the effect of the temperature of the system on the extraction of In(III) was not notable. In(III) in the stripping phase could reach the highest enrichment when A/O was 4:1. The mass transfer rate decreased with the increase in the stripping mixture flow rate. The results of tests treating the feed containing In(III), Fe(III) and Zn(II) and the one containing In(III) and Fe(III) show that the existence of Zn(II) competes with In(III) in extraction. Therefore, in order to obtain the excellent extraction of In(III), it is necessary to remove the competing metal ions in a pretreatment process.

Key words: In(III); hollow fiber supported liquid membrane; ultra-filtration; di(ethylhexyl) phosphate(P204)

目前, 对于 In(III)的提取与富集大多采用传统的溶剂萃取法, 在实际生产中, 萃取分离 In(III)存在分离级数多、萃取剂消耗量大、回收率低等问题^[1-2]。该方法不仅浪费资源, 而且会造成二次污染。支撑液膜

技术(Supported liquid membrane, SLM)是一种新型的液膜技术, 具有高传质效率, 而且相间无泄漏、无二次污染、传质速率快等特点^[3-9]。在经过单组件膜萃取系统、双膜组件萃取-反萃系统与双膜组件萃取-超

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21176188); 国家青年科学基金资助项目(201106100); 天津市重点基金资助项目(09JCZDJC26300); 天津市高校科技发展基金计划项目(20070613)

收稿日期: 2012-02-29; **修订日期:** 2013-04-16

通信作者: 吕晓龙, 教授; 电话: 13920286131; E-mail: luxiaolong@263.net

滤系统的对比研究后, 本文作者确立了具有最佳提钼效果的中空纤维膜萃取与超滤耦合工艺, 以 In(III) 酸性水溶液模拟酸性钼渣浸出液, 聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维疏水膜为液膜支撑体、30%二(2-乙基己基磷酸)(P204)+70%磺化煤油为液膜萃取相, 盐酸溶液为反萃相, 研究反萃与萃取相混合液的配比、流速、原料液与混合液等温变化、多组分原料液对该工艺提钼效果的影响。

1 实验

1.1 实验用膜及材料

本研究中所采用 PVDF 中空纤维膜为实验室自制, 主要参数见表 1 所列。

表 1 中空纤维膜及膜组件参数

Table 1 Configuration parameters of membrane and membrane module

Module	Module diameter/cm	Inner diameter of fiber/mm	Thickness of fiber/mm
1	3.3	0.8	0.15
2	3.3	0.8	0.15
Module	Length of module/m	Membrane area/m ²	Hydrophilic or hydrophobic
1	0.21	0.15	Hydrophilic
2	0.21	0.15	Hydrophobic

1.2 试剂与仪器

实验所用试剂有二(2-乙基己基磷酸)(P204)、 $\text{In(99.999\%)}$ 、硫酸铁、盐酸、硫酸锌; 所有试剂均为 AR 级。采用 DS-A 极谱仪作为不同溶液中各离子含量的测试工具。

1.3 实验步骤

将组成为 30%P204+70%磺化煤油的液膜相在疏水性 PVDF 膜组件管程循环流动, 系统预运行 0.5 h 至膜丝全部透明, 视为 PVDF 支撑体内充满有机液膜相。清水清洗系统 3 遍后用去离子水清洗一遍, 以洗净组件中残留的萃取剂。

实验流程如图 1 所示。采用双循环流程, 原料液流经图 1 所示 8 号膜组件管程, 萃取与反萃相混合液在 8 号膜组件的壳程与原料液呈逆向流动, 通过控制管/壳程流体流速使支撑体膜两侧压力维持平衡, 以防止支撑体微孔中的有机液膜相渗漏至膜两侧水相流体

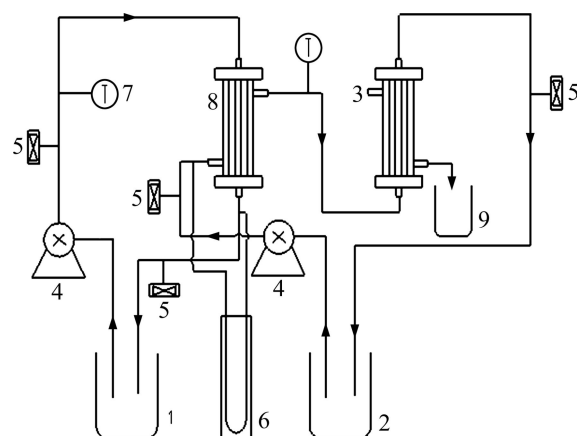


图 1 双膜组件萃取-超滤提钼流程图

Fig. 1 Schematic diagram of integrated extraction and ultrafiltration processes using membrane contactors: 1—Feed phase; 2—Mixture (strip and extractant); 3—Ultrafiltration module; 4—Pump; 5—Valve; 6—Mercury pressure gauge; 7—Thermometer; 8—Extraction module; 9—Stripping phase

中。将磁力搅拌器置于 2 号烧杯下以保证烧杯中的反萃相与萃取相混合均匀, 反萃相与萃取相的混合液流经 3 号超滤膜组件管程, 实现反萃相与萃取相分离, 并且按超滤所透出反萃相的量, 向混合液中补充 HCl 水溶液, 以保证实验过程中混合液中的反萃相/萃取相 (A/O) 比例不变, 超滤所透过的反萃相收集于 9 号产水收集罐。

萃取膜组件中的膜丝外表面上形成的萃取油膜是此工艺过程研究的关键, 这是因为混合液中的油相组分(即萃取相)在反萃相中形成均匀分布的油滴, 且混合液在萃取膜组件的壳程循环时, 其膜丝外表面上形成一层油膜, 促进了 In(III) 由膜孔向反萃相主体内的传质。该工艺的传质过程为: 原料液中的 In(III) 被萃取后, 以配合物的形式经膜孔扩散, 进入膜组件与 A/O 混合液之间形成的油膜, 油膜中的 In(III) 再被混合液中的反萃相反萃, 或以细小油滴的形式扩散至混合液中的萃取相中, 在均匀搅拌的条件下与周围的反萃相主体充分接触而最终被反萃。

实验中以 1 L 模拟含钼浸出液为原料液, 其含 In(III) 初始浓度为 1 000 mg/L、 Fe(III) 浓度为 2 500 mg/L、60 g/L H_2SO_4 , 下文中无特别说明处均采用 30%P204+70%煤油为萃取剂, 以浓度为 6 mol/L 的 HCl 溶液为反萃剂, 在其中加入一定量萃取剂(具体配比见后文), 总体积为 1 L, 原料液流速为 0.105 m/s, 混合液流速为 0.009 0 m/s。按照预定时间间隔从超滤产水中取样, 分析水样中 In(III) 、 Fe(III) 和 Zn(II) 的浓度,

以确定系统的提铟效率。

1.4 数据处理

1) 反萃相中各金属离子含量计算

采用极谱法测定超滤产水中的某一时刻某种离子浓度,通过下式可以计算某时刻反萃相中的这种离子的含量:

$$m_{t_2} = \left[\frac{c_{t_2} V_{t_2} - c_{t_1} V_{t_1}}{V_{t_2} - V_{t_1}} \right] \cdot [V_0 - V_{t_2}] + c_{t_2} V_{t_2} \quad (1)$$

式中: m_{t_2} 表示 t_2 时刻某一离子的含量, c_{t_2} 和 c_{t_1} 分别表示 t_2 和 t_1 时刻产水中这种离子的浓度, V_{t_2} 和 V_{t_1} 分别表示 t_2 和 t_1 时刻产水体积, V_0 表示混合液中水相的固定体积。

2) 原料液 In(III) 的残留率 η 、反萃相中 In(III) 的富集率 γ 和纯度 μ 计算

$$\eta = \frac{c_{\text{In},f,t}}{c_{\text{In},f,0}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{m_t}{c_{\text{In},f,0} V_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$\mu = \frac{m_{\text{In},t}}{m_{\text{In},t} + m_{\text{Fe},t}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $c_{\text{In},f,t}$ 为取样时刻原料液中 In(III) 浓度, $c_{\text{In},f,0}$ 为原料液中 In(III) 初始浓度, V_0 为原料液体积。

2 结果与讨论

2.1 反萃与萃取相混合液比对系统提铟效果的影响

试验中分别改变反萃相与萃取相的体积之比(A/O)为2:1、4:1、6:1和8:1,总体积为1 L,在这4种不同A/O配比条件下考察了双组件膜萃取-超滤系统对含In(III)浸出液的处理效果。

原料液中In(III)的残留率随时间变化关系如图2(a)所示。对比4种不同A/O比的试验结果可知,原料液中In(III)被萃取的速度随混合液中萃取相含量升高而加快,试验150 min后,4组试验的结果中In(III)的残留率均低于10%。此外,当试验运行到70 min时,图中显示A/O比为2:1与4:1的残留率曲线出现交叉,这可能是由于混合液中较多的萃取相会降低超滤膜组件的通量,从而使混合液中HCl的更新速度降低,被萃取的In(III)不能被及时反萃,从而降低了萃取剂的

更新回收速度,最终增大原料液中In(III)的残留率。

A/O比为4:1时,反萃相中In最终富集率达到72%(见图2(b))。此外,A/O比的变化并未引起反萃相中In纯度的显著变化(见图2(c)),4组试验的反萃相中In(III)的纯度均在90%左右波动,而在原料液中的In纯度仅为29%,因此,In(III)的纯度可通过该工艺的处理得到大大提升而不受A/O比变化的显著影响。

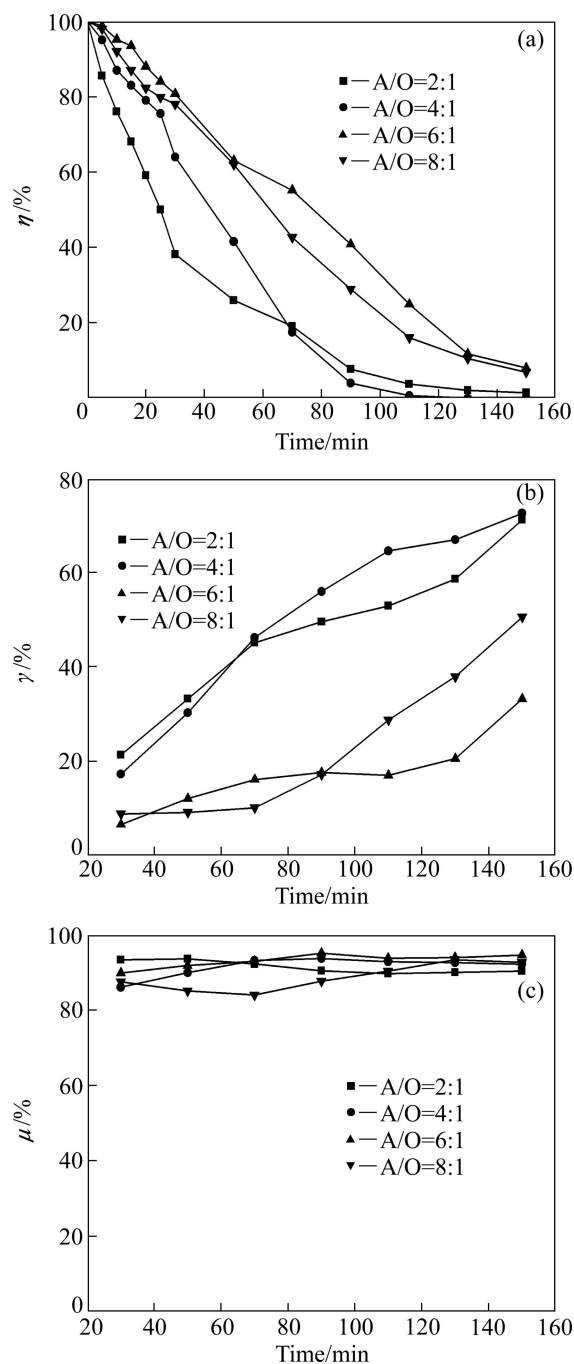


图2 A/O 比对系统提铟的影响

Fig. 2 Effect of stripping mixture A/O on extraction of In(III): (a) Extraction of In(III) in feed; (b) Enrichment of In(III) in strip; (c) Purity of In(III) in strip

由图 2 可知,通过双膜组件萃取-超滤耦合工艺对模拟酸性钢渣浸出液进行处理,在最优 A/O 比为 4:1 时,反萃相中 In(III)的富集量能达到最大值,即原料液中 In 含量的 72%,且能大大提高钢的纯度,即由原料液中的 29%增加到反萃相中的 90%。但如果 A/O 比过大,在相同流速下,混合液中萃取相含量降低导致萃取膜组件与混合液接触的界面上形成的油膜变薄,从而导致 In(III)由原料液进入反萃相的传质驱动力降低,最终导致反萃相中 In(III)的富集量降低^[10-12]。

2.2 反萃与萃取相混合液的流速对系统提钢效果的影响

在温度为 29 ℃、A/O 为 4:1 条件下,混合液流速对系统提钢效果的影响如图 3 所示。由图 3(a)和(b)可以看出,原料液流速不变时,原料液中 In(III)的残留率随混合液流速的增大而增大,且反萃相中 In(III)的富集率均随混合液流速的增大而减小,并且混合液流速的变化并未引起反萃相中 In(III)纯度的显著变化(见图 3(c))。如上所述,在 P204 为载体的 In(III)的传递过程中,萃取膜组件与反萃相接触的界面上形成的油膜厚度是整个过程的控制因素。因此,一方面随着反萃与萃取相混合液流速的增大,萃取膜组件与混合液接触的界面上形成的油膜厚度变薄,In(III)由原料液经膜孔进入油膜的化学势降低,从而导致传质驱动力减小,影响原料液中 In(III)被萃取的速度,导致钢的残留率增加;另一方面,随着混合液流速的增大,原料液中 In(III)被萃取速度降低,残留率增加,使进入油膜的 In(III)减少,最终导致反萃相中 In(III)的富集量减小。

2.3 从多离子体系中选择性提取钢

在温度为 29 ℃、A/O 为 4:1 条件下,对两种不同原料液进行处理,在试验终点 150 min 时取样,测试结果如表 2 所列。

由表 2 可知,模拟炼锌厂含钢废水的原料液 1 与原料液 2 相比,在萃取过程中,原料液 1 中大量存在的 Zn(II)使反应 $\text{Zn}^{2+} + n(\text{HR})_{2.0} = \text{ZnR}_2 \cdot n\text{HR}_0 + 2\text{H}^+$ 向有利于 Zn(II)被萃取的方向移动,故 Zn(II)参与竞争,消耗了部分萃取剂,使 In(III)被 P204 萃取的效率显著降低^[13];随着时间的推移,Zn(II)在反萃相中的累积量逐渐增多,也导致了反萃相中 In(III)纯度的显著降低。故系统在处理含有多金属离子的原料液时,应对原料液进行预处理,排除竞争离子的干扰,才能实现较好的提钢效果。

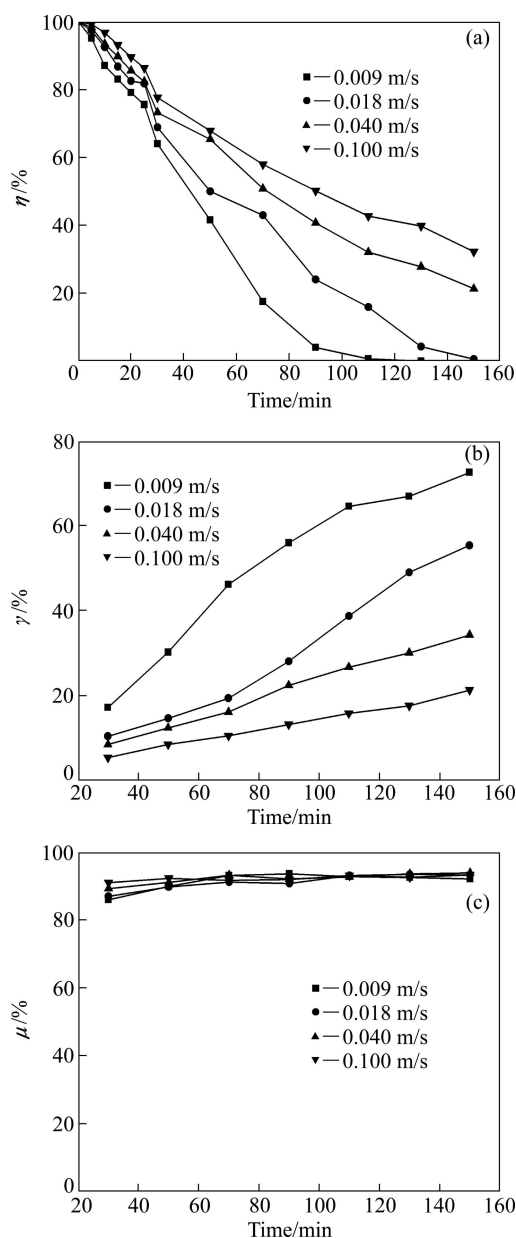


图 3 水油相配比流速对提钢的影响

Fig. 3 Effect of flow rate of stripping mixture A/O on extraction of In(III): (a) Extraction of In(III) in feed; (b) Enrichment of In(III) in strip; (c) Purity of In(III) in strip

表 2 对两种原料液的提钢结果

Table 2 Extraction results of In(III) in two feeds

Feed	Proportion of metal ions	Exaction of In(III) in feed/%	Enrichment of In(III) in strip/%	Purity of In(III) in strip/%
1	$c(\text{In}):c(\text{Fe}):c(\text{Zn}) = 1:2.5:60$	46.3	31.3	20.5
2	$c(\text{In}):c(\text{Fe}) = 1:2.5$	100.0	72.0%	92.1

2.4 原料液与混合液温度变化对系统提铟效果的影响

在反萃侧 A/O 为 4:1、保持原料液与混合液温度相同条件下,原料液与混合液温度同时变化对提铟效果的影响如图 4 所示。

由图 4 可知,系统温度变化对原料液中 In(III)的萃取、反萃相中 In(III)的富集以及其纯度都无显著影

响。这是因为相对于传统溶剂萃取法,膜萃取是一种非平衡传质^[14-16],In(III)由原料液经膜孔进入油膜后在极短的时间内就被反萃进入反萃相,在这里不存在萃取平衡,所以膜萃取过程不遵循由温度决定的萃取分配定律。因此,在一定温度范围内该工艺提铟过程受温度变化的影响不显著。

3 结论

1) 通过中空纤维膜萃取与超滤耦合系统处理模拟含铟浸出液,反萃相中 In(III)的富集量能达到原料液中 In 含量的 72%,且 In(III)的纯度能由 29%提高到 90%,该系统对于 In(III)的分离提取具有良好效果。

2) 在原料液流速为 0.105 m/s、混合液流速为 0.009 m/s、原料液与混合液的温度都为 29 °C 条件下,随着混合液中 A/O 的增加,在萃取膜组件中的膜丝外表面与混合液主体之间形成的油膜厚度变薄,降低了 In(III)由原料液进入反萃相的传质驱动力,从而系统对 In(III)的提取效率降低。

3) 在 A/O 比为 4:1、原料液与混合液的温度都为 29 °C 条件下,混合液流速的增加会导致在萃取膜组件与混合液之间形成的油膜厚度变薄,最终降低系统的提铟效果。

4) 系统在处理含有多种金属离子的原料液时,应对原料液进行预处理,尽量降低原料液中干扰离子对 In(III)的竞争萃取作用,才能实现较好的提铟效果。

5) 由于膜萃取是非平衡传质,在系统运行过程中不遵循由温度决定的萃取分配定律,故在原料液与混合液温度在 25~35 °C 范围内该工艺提铟过程受温度变化的影响不显著。

REFERENCES

- [1] 裴亮,姚秉华,付兴隆. 支撑液膜分离工程应用研究新进展[J]. 膜科学与技术, 2009, 29(3): 80-87.
PEI Liang, YAO Bing-hua, FU Xing-long. Recent process of the application and researching in supported liquid membrane separation process[J]. Membrane Science and Technology, 2009, 29(3): 80-87.
- [2] 杜军,周堃,陶长元. 支撑液膜研究及应用进展[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(2): 160-164.
DU Jun, ZHOU Kun, TAO Chang-yuan. Advances in supported liquid membranes[J]. Chemical Research and Application, 2004, 16(2): 160-164.
- [3] 崔春花,任钟旗,张卫东,杨彦强,郝子苏. 中空纤维支撑液

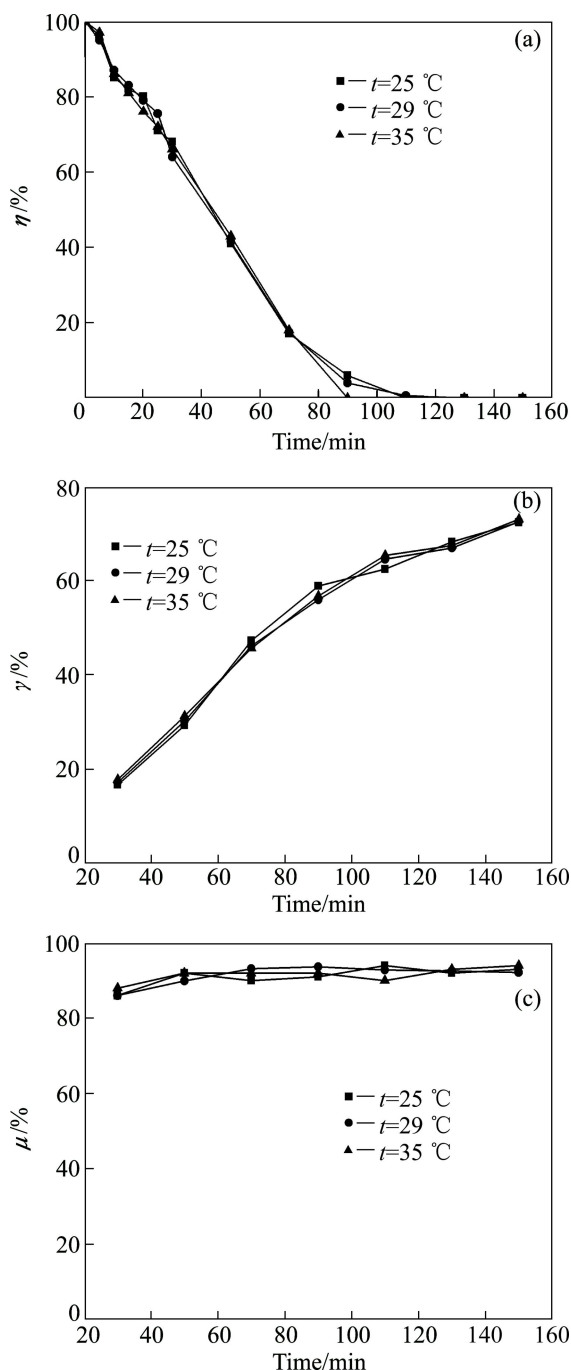


图4 温度对系统提铟效果的影响

Fig. 4 Effect of temperature on extraction of In(III): (a) Extraction of In(III) in feed; (b) Enrichment of In(III) in strip; (c) Purity of In(III) in strip

- 膜技术处理含铜废水[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(4): 679-683.
- CUI Chun-hua, REN Zhong-qi, ZHANG Wei-dong, YANG Yan-qiang, HAO Zi-su. Treatment of wastewater containing In(III) using hollow fiber supported liquid membrane technique[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2008, 22(4): 679-683.
- [4] 郑丁杰, 贾悦, 吕晓龙. 中空纤维更新液膜处理含镍电镀废水[J]. 工业水处理, 2009, 29(11): 49-51.
- ZHENG Ding-jie, JIA Yue, LÜ Xiao-long. Study of hollow fiber renewal liquid membrane process used for treating nickel-containing electroplating wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(11): 49-51.
- [5] KERTESZ R, SIMO M, SCHLOSSER S. Membrane-based solvent extraction and stripping of phenylalanine in HF contactors[J]. Membrane Science, 2005, 257(1): 37-47.
- [6] 梁冠杰, 李家忠. 从废水中萃取回收铟的工艺研究[J]. 盐矿测试, 2001, 20(2): 1-3.
- LIANG Guan-jie, LI Jia-zhong. A study on recovery of indium from wastewater by solvent extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2001, 20(2): 1-3.
- [7] 郭昌梓, 张建民, 居立峰. 支撑液膜提取柠檬酸的传质机理[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(5): 5-7.
- GUO Chang-zi, ZHANG Jian-min, QU Li-feng. Transfer mass mechanism of citric acid extraction by supported liquid membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2007, 27(5): 5-7.
- [8] LIN Su-hsia, JUANG Ruey-shin. Simultaneous extraction and stripping of EDTA-chelated metallic anions with Aliquat 336 in hollow fiber contactors[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(1): 143-152.
- [9] LIN Su-hsia, CHEN Chia-nan. Simultaneous reactive extraction separation of amino acids from water with D2EHPA in hollow fiber contactors[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280(15): 771-780.
- [10] 汪家鼎, 陈家铺. 溶剂萃取手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1083-1093.
- WANG Jia-ding, CHEN Jia-yong. Handbook of solvent extraction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 1083-1093.
- [11] KERTESZ R, SCHLOSSER S, SIMO M. Mass-transfer characteristics of a spiral-channel SLM module of phenylalanine[J]. Desalination, 2004, 163(5): 103-117.
- [12] 刘又年, 舒万良, 黄可龙. 支撑液膜法提取稀土的动力学[J]. 中南矿冶学院学报, 1994, 25(4): 535-539.
- LIU You-nian, SHU Wan-gen, HUANG Ke-long. The extraction kinetics of rare earth by supported liquid membrane[J]. Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy, 1994, 25(4): 535-539.
- [13] 时钧, 袁权, 高从楷. 膜技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 573-620.
- SHI Jun, YUAN Quan, GAO Cong-kai. Handbook of membrane technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 573-620.
- [14] SAIKIA B, DUTTA N N, DASS N N. Extraction of L-phenylalanine in hollow fiber membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 225(7): 1-13.
- [15] 付兴隆, 姚秉华, 张磊, 李静静, 王爽. 分散支撑液膜中金属镍(II)的迁移研究[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(5): 639-643.
- FU Xing-long, YAO Bing-hua, ZHANG Lei, LI Jing-jing, WANG Shuang. Study on transport of nickel(II) by dispersion supported liquid membrane system[J]. Chemical Research and Application, 2009, 21(5): 639-643.
- [16] YANG X J, FANE A G. Performance and stability of supported liquid membranes using L1X984N for copper transport[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 156(12): 251-263.

(编辑 何学锋)