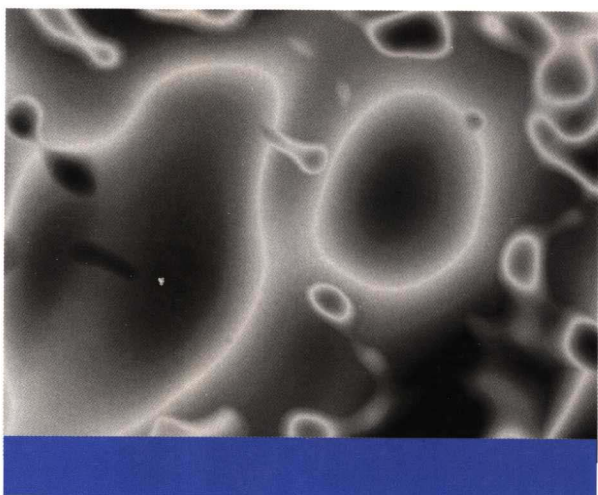


严 忠 孙文东 编著

乳液液膜分离 原理及应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

乳液液膜分离原理及应用

严 忠 孙文东 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

乳液液膜分离原理及应用/严忠, 孙文东编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 7

ISBN 7-5025-5958-2

I. 乳… II. ①严…②孙… III. 乳液-膜-分离
IV. TQ028. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 072262 号

乳液液膜分离原理及应用

严 忠 孙文东 编著

责任编辑: 梁 虹 成荣霞

文字编辑: 操保龙

责任校对: 顾淑云 战河红

封面设计: 郑小红

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京红光印刷厂印刷

北京红光印刷厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 7¼ 字数 203 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5958-2/TQ·2044

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

利用乳状液进行液膜分离的技术，是美籍华人黎念之博士的一项具有里程碑性质的发明。由于它具有仿生的特点与高速传质的性能，因而备受世人瞩目。但在进行中试之后，发现还有很多基础工作要做。例如，如何保持液膜的稳定性、如何消除液膜的溶胀、如何克服破乳的困难、阻止絮状物的发生等，都是迫切需要解决的问题。

作者所在的东北师范大学液膜课题组认为，液膜属于表面化学范畴，因此从表面化学角度出发，可以探讨并解决上述问题。在国家自然科学基金的多次资助下，我们多年来进行了系统深入的研究，取得了一些令人鼓舞的成果。这些研究不仅从理论上弄清了上述问题的实质，澄清了一些模糊的认识，而且提出了若干对策，并在实践中得到了证明。同时，我们还研制了一些测量仪器及破乳设备，对于从事理论研究和实践活动都有一定参考价值。

本书就是在上述研究的基础上编著的，书中除进行了若干理论探讨外，还介绍了一些新的液膜操作方法，有的简化了操作手续，有的则省去了表面活性剂。我们相信，这些技术将会促进液膜分离技术的进一步发展。书中对于扩试中取得的经验教训，也做了坦诚的介绍，对于从事分离科学研究及废水处理的工作者会有一定的参考价值。其中，电破乳一章对从事原油破乳的工作者们也将有所帮助。

作者深深感谢吴子生、李思芽、褚莹、张河哲、刘沛妍等5位教授和多位研究生在研究中的合作，没有他们出色的研究成果，本书是不可能完成的。

本书在编写过程中，由顾忠茂、徐书绅、金美芳等几位专家提供了部分稿件，使本书的内容更加充实。在此对他们热情帮助深

致谢意。

作者也感谢徐书绅教授，他细心地审阅了全稿，并提出了宝贵的意见。卓玉江、于敏以及几位研究生在为本书打字、制图方面做了不少工作，在此一并致谢。

本书得以出版，有赖于化学工业出版社有关编辑以及深圳博神医学科技公司董事长王连成等同志的大力支持，并得到王连成同志的热心资助。在本书即将出版之际，作者特向他们表示诚挚的谢意。

由于作者专业水平的限制，书中存在某些缺点错误在所难免，望有关专家与读者给予批评指正。

作者

2004年6月于东北师范大学

目 录

第 1 章 液膜分离概述	1
1.1 乳状液液膜分离法	1
1.2 支撑体液膜分离法	3
1.3 液膜溶质的传质方式	6
1.4 液膜的应用	9
参考文献	12
第 2 章 液膜稳定性	13
2.1 乳状液的制备、类型及其稳定性	13
2.2 液膜的稳定性及其测量方法	16
2.3 液膜稳定性理论的研究	26
2.4 界面反应对液膜稳定性的影响	41
2.5 部分实用的表面活性剂	44
参考文献	58
第 3 章 液膜溶胀及对策	60
3.1 液膜溶胀的产生及其对液膜提取的影响	60
3.2 液膜溶胀的测量方法	61
3.3 渗透溶胀	62
3.4 渗透溶胀的控制	65
3.5 再乳化溶胀	66
3.6 水滴在油膜上及油滴在水膜下的寿命及其测定	69
3.7 油、水滴的寿命与乳化的关系	71
3.8 夹带溶胀及其影响因素	72
3.9 再乳化溶胀及其消除方法	74
3.10 不同表面活性剂与再乳化溶胀的关系	78
参考文献	81
第 4 章 液膜的电破乳理论	83
4.1 破乳方法简介	83

4.2	原油的电破乳理论	84
4.3	复合电介质的物理性质	86
4.4	液膜的电破乳	96
4.5	脉冲电压破乳	104
4.6	裸电极脉冲电压破乳法	112
4.7	电破乳的其他影响因素	121
4.8	实验室实用高效破乳装置	124
4.9	研磨破乳法	126
4.10	脉冲电压-工频高压-研磨破乳实例	131
4.11	离心-脉冲电压联合破乳	133
4.12	工业用破乳设备的放大原则	138
	参考文献	139
第5章	液膜的操作方式及研究的进展	141
5.1	间歇(搅拌池)操作法	141
5.2	乳状液循环操作法	142
5.3	重差分相操作法	145
5.4	双喷射重差分相液膜法	151
5.5	液膜分离技术进展	165
	参考文献	184
第6章	液膜分离放大试验及评价	185
6.1	液膜法分离废水中愈创木酚	185
6.2	液膜法提取含酚废水	189
6.3	液膜法提取含铬废水的研究	190
6.4	液膜法提取含锌废水(一)	193
6.5	液膜法提取含锌废水(二)	199
6.6	液膜法提金及回收氰化物	201
6.7	对于放大试验的评价	221
	参考文献	222
附录	基本参考文献	224

第 1 章 液膜分离概述

液膜可分为乳状液液膜、支撑体液膜、准液膜等类别，下面将对前两种液膜分离法分别加以介绍。

1.1 乳状液液膜分离法

1968 年，美籍华人黎念之 (N. N. Li) 博士在分离科学中引入了多重乳状液原理，首创了乳状液液膜，获得了液膜工作的一项专利^[1]。从此以后，液膜技术作为一门新的分离技术，应用于许多领域内。乳状液液膜是由两种不混溶相形成乳状液，然后将乳状液分散在第三相（连续相）中而形成。两种不混溶相形成的乳状液既可以是油包水型 (W/O) 的，也可以是水包油型 (O/W) 的。当分离溶于水相的溶质时，采用油包水型的；而分离有些有机物时，采用水包油型乳状液。目前应用最广泛的还是油包水型乳状液液膜。首先，用表面活性剂、流动载体和烃类溶剂组成的有机相，与一含有能捕集被分离的渗透物的水溶液制成油包水型乳状液，然后把它分散在料液中，这时就形成了一种油包水再水包油的多重乳状液的薄层膜结构，如图 1-1 所示。

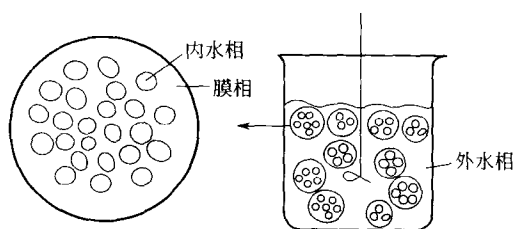


图 1-1 乳状液液膜

在 W/O 型乳液分散在料液中的同时，被分离溶质依次与流动

载体和内水相中的解脱剂反应，穿过两水相间的油膜进行选择性地迁移。这种分离过程实际上是把萃取和反萃取结合为一体，使两个过程连续发生。这种膜比常用的固态膜薄得多，有效膜厚度只有 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ，分散相液滴直径为 $0.05 \sim 0.2 \text{ cm}$ ，其内部包封的液滴直径更小，一般为 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}^{[2]}$ 。因此，它的比表面大，物质渗透快，分离效率高。经过国内外几十年的研究表明，液膜分离技术在石油化工、生物医学、废水处理和湿法冶金等方面已显现出应用的前景。

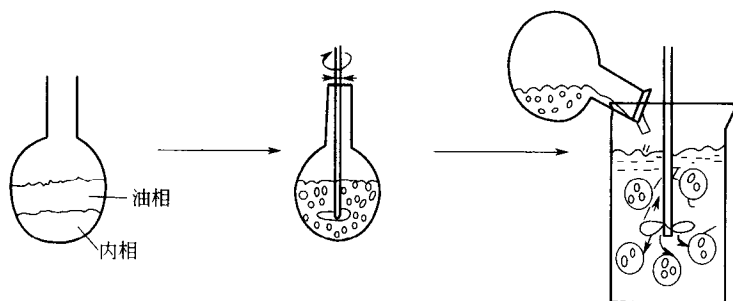


图 1-2 液膜制备

液膜制备如图 1-2 所示。乳状液液膜操作方法比较简单，首先要制备乳状液。以油包水的乳状液为例，液膜的组成为表面活性剂占 $0.5\% \sim 3\%$ ，流动载体占 $1\% \sim 5\%$ ，其余为油性稀释剂。按比例取一定量的反萃剂（水相）与油相混合。各相所用的体积关系通常用 ϕ 来表示， ϕ 的定义如下所示。

$$\phi = \frac{\text{水相的体积}}{\text{水相的体积} + \text{油相的体积}}$$

式中， ϕ 为体积分数，通常称为相体积比。将上述的两种成分倒入容器内，迅速搅拌即制成 W/O 型乳状液。然后将乳状液加入到低速搅拌的待提取的溶液中，形成了 W/O/W 的多重乳状液，如图 1-3 所示。

图中油相即为液膜。被提取的物质通过液膜进入内水相中，提取终了后停止搅拌，乳状液即上浮，乳状液放入破乳器中进行破乳，即可取出浓缩的水相。

乳状液液膜提取工艺存在着以下的优点与问题。

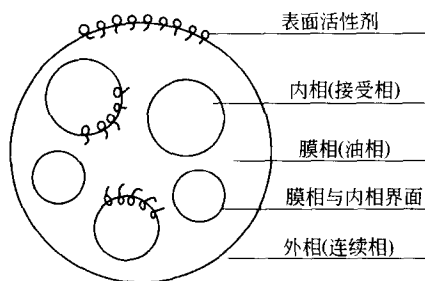


图 1-3 液膜 (W/O/W 多重乳状液) 示意

(1) 乳状液液膜法的优点

- ① 膜很薄、接触面积大、传质速度很快；
- ② 实现了仿生膜的功能；
- ③ 为非平衡萃取，对分配系数小的体系有较高的提取率；
- ④ 与固膜相比有非常好的选择性；
- ⑤ 与萃取技术相比使用的有机相很少；
- ⑥ 当萃取工艺改为液膜工艺时原有大部分设备可以利用。

(2) 乳状液液膜在应用中遇到的问题

- ① 液膜稳定性的问题；
- ② 液膜电破乳效率低；
- ③ 液膜溶胀的发生；
- ④ 液膜传质机理问题。

经多年研究，上述问题已基本解决，而工业化则有待于人们在实践中逐步完善其工艺。

1.2 支撑体液膜分离法

1.2.1 支撑体液膜的结构

支撑体液膜是由 E. L. Cassler 提出来的，它是将液体浸在多孔支撑体薄片而成，膜的一侧为被萃相，另一侧为反萃相，如图 1-4 所示。

被萃物质在左侧与膜中载体作用后进入液膜，在膜中扩散到右

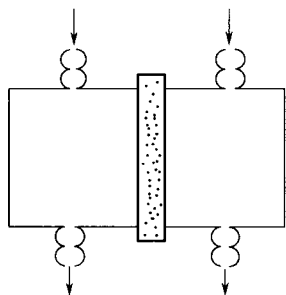


图 1-4 支撑体液膜工作原理

侧与反萃剂反应形成水溶性物质而离开膜。初看起来这种液膜有很多优点：支撑体液膜比乳状液液膜稳定，可以连续使用，不像乳状液液膜要破乳；工艺简单，只有两室液体的流动。但深入研究结果发现问题很多。一旦支撑体液膜形成后并不能一劳永逸，由于各种原因会渐渐失效。另外，也存在传质面积小和如何扩大的问题。

1.2.2 支撑体液膜的稳定性

液膜含浸在多孔支撑体中，并不是永远不变的，由于以下的原因，得到长期稳定的液膜是很困难的。

(1) 支撑体中液膜被挤出

支撑体中液膜是靠毛细管曲率来维持的，毛细管的压力服从 Young Laplace 方程。

$$p_c = (2\gamma/a) \cos\theta \quad (1-1)$$

根据 Rideal-Washburn 的研究，水浸入毛细管的速度服从式 (1-2)。

$$q = \frac{a\gamma \cos\theta}{4\mu\delta} \quad (1-2)$$

式中 q ——水浸入毛细管的速度，cm/s；

a ——毛细管半径，cm；

δ ——支撑体膜厚，cm；

γ ——界面张力；

θ ——接触角；

μ ——液膜黏度，mPa·s。

实践证明，如果膜两侧渗透压差别大，则液膜常常被挤出。

(2) 载体与有机溶剂溶解于水相

载体与有机溶剂对水的溶解度虽然很小，但液膜很薄，量很小，因此使用不久就会变化。但这问题可使载体与溶剂先溶于水相

的办法，使液膜稳定。

E. L. Cassler 认为水渗入多孔物质后，油水混合破坏了液膜的结构是最难克服的。

生物膜是靠新陈代谢来维持其功能的，支撑体内有机相也需要不断地更新。为解决这个问题，人们想出很多办法，重浸法就是其中之一。这个方法是在使用一段时间之后，如发现膜传质速度下降，则可将液膜浸入有机相中使膜中有机相得到补充，这样便可以重复使用。也有人采用不断补加的方法，得以延长膜的寿命，但很难避免支撑体内有机相与水相混合。有人还设想将载体接到支撑体高分子材料上，但传质速度急速下降，况且也解决不了溶剂流失问题。也有人设计出凝胶化液膜，以解决液体流失问题，金美芳^[3]研究出液晶化载体试图解决这一难题。但总的来看，目前支撑体液膜稳定性这一问题尚未解决，尚处于实验室探索阶段。

1.2.3 传质面积的问题

一张片状液膜或一条中空纤维丝状液膜，它们的表面积都过小，工业应用必须增加传质面积。办法是把多个片状液膜或一束中空纤维丝组合起来，并称之为组件。片状液膜的组合方法与电渗析器类似，此处不再详述。而中空纤维丝组件与反渗透组件相同，只是中空纤维丝是多孔的，它好像水管锅炉，如图 1-5 所示。

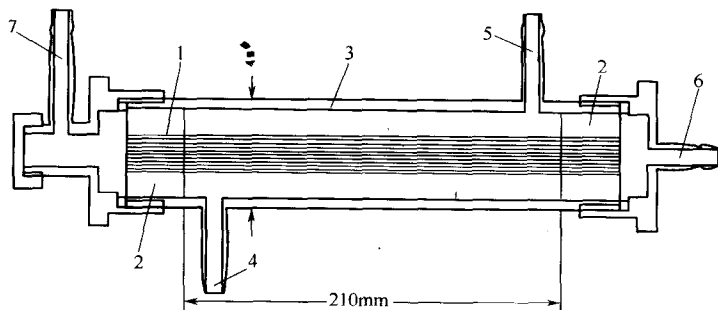


图 1-5 中空纤维丝型支撑体液膜组件

- 1—中空纤维丝；2—被萃水相；3—组件外壳；4—被萃相入口；
5—被萃相出口；6—反萃相入口；7—出口

水相进入中空纤维丝管内排出，集中后经出口 7 流出。

乳状液液膜与支撑体液膜组件性能的比较见表 1-1。

表 1-1 乳状液液膜与支撑体液膜组件性能的比较

液膜类型	厚度/ μm	比表面积(面积/体积)/(m^2/m^3)
乳状液	1	$10^3 \sim 10^4$
支撑体平膜	10~150	10^3
支撑体液膜组件	30~400	$10^2 \sim 10^3$

从上表来看，组件的厚度比乳状液液膜大 1~2 个数量级，比表面积小 1~2 个数量级，综合起来两者传质速度相差很大。但是乳状液液膜中表面活性剂阻碍了传质速度，因此总的来看两者传质速度相差并不十分显著。问题是支撑体液膜组件的稳定性问题未解决，如采用液膜补给法，其数量较难控制，补充过量，则液膜从中空纤维丝中分离出来，产生“架桥”，堵塞了外相水的流动。

支撑体液膜的研究，虽经人们长期的努力，但离实际应用较远，故本书不详加介绍。

1.3 液膜溶质的传质方式

液膜分离是溶质的膜渗透传质的灵活运用。设想有厚度为 L 的液膜夹在溶液相 I 与溶液相 III 之间，膜相内溶解的组分 A 在液膜内以稳定扩散方式传质。膜相内的组分 A 在与溶液相 I 和相 III 接触的界面上的浓度分别为 A_I 和 A_{III} ，膜内组分 A 的扩散系数为 D 时，则组分 A 从界面 I 穿过液膜向界面 III 的扩散通量 J_A 可用下式表示。

$$J_A = (D/L)(A_I - A_{III}) \quad (1-3)$$

溶质在液膜中的传质过程示意如图 1-6 所示。

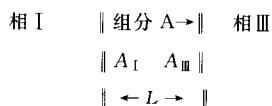
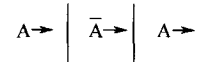
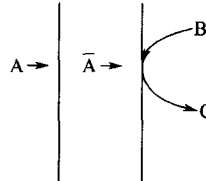
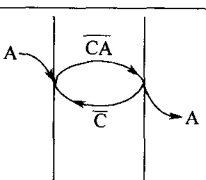
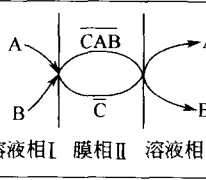
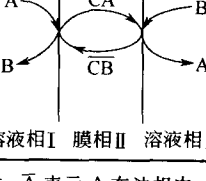


图 1-6 溶质在液膜中的传质过程示意

根据溶质在膜相与溶液相之间的传递方式的不同，液膜传质可分为以下 5 种，见表 1-2。表 1-2 是用最简单的模型对这 5 种液膜传质特征进行研究比较的结果。

表 1-2 液膜的传质方式比较

编号	传质方式示意	化学反应	通 量
1	 溶液相 I 膜相 II 溶液相 III		$J_A = \left(\frac{DK_{D,1}}{L} \right) (A_I - A_{III})$
2	 溶液相 I 膜相 II 溶液相 III	$A + \nu B \rightleftharpoons C$	$J_A = \left(\frac{DK_{D,1}}{L} \right) A_I$
3	 溶液相 I 膜相 II 溶液相 III	$A + \bar{C} \rightleftharpoons \overline{CA}$	$J_A = \left(\frac{DK_{D,1}}{L} \right) \left[\frac{1}{(1 + K A_{III})} (A_I - A_{III}) \right] + \left(\frac{DK_{D,1}}{L} \right) (A_I - A_{III})$
4	 溶液相 I 膜相 II 溶液相 III	$A + B + \bar{C} \rightleftharpoons \overline{CAB}$	$J_A = \left(\frac{DK_{D,1}}{L} \right) \left(\frac{\frac{A_I - B_{III} A_{III}}{B_I}}{1 + K A_{III} B_{III}} \right) + DK_{A,1} \frac{A_I - A_{III}}{L}$
5	 溶液相 I 膜相 II 溶液相 III	$A + \overline{CB} \rightleftharpoons B + \overline{CA}$	$J_A = \left(\frac{DK_{D,1}}{L} \right) \left(\frac{B_{III}}{K - A_{III} + B_{III}} \right) \left(\frac{A_I - B_I A_{III}}{B_{III}} \right) + \left(\frac{DK_{A,1}}{L} \right) (A_I - A_{III})$

注： $\bar{A}$ 表示 A 在油相中。

① 表 1-2 中的第一种传质类型称为单纯扩散。溶液相中的溶质依靠物理溶解进入膜相时，溶质 A 在溶液相与膜相之间的分配关系，服从分配定律。

$$K_A = \bar{A}/A \quad (1-4)$$

式中 K_A ——分配系数。

溶质传质的推动力是两溶液相中的溶质浓度差 $A_I - A_{III}$ ，溶质从高浓度溶液相 I 通过液膜到达低浓度溶液相 III，当两溶液相的浓度相等时，膜传质便会停止。

② 第二种传质类型是伴有溶液相反应的单纯扩散。在第一种单纯扩散中，用有限的溶液相 III 是不能完全除去溶液相 I 中的溶质的。若溶液相中含有难溶于膜相 II 的组分 B，B 与 $\bar{A}$ 可发生平衡常数很大的反应： $A + \nu B \rightleftharpoons C$ 。而产物 C 也难溶于膜相 II，则当溶质 A 在膜相内依靠单纯扩散方式达到界面 III，就立刻反应生成 C，因而溶液相 III 的浓度 $A_{III} \approx 0$ ，这样溶质 A 的传质持续到 $A_I \approx 0$ 。此时溶液相 III 中浓缩提取的实际上不是溶质 A，而是生成物 C。

③ 第三种类型是利用载体的促进传质。当溶质 A 在溶液相 I 中的浓度 A_I 接近于 0 时，溶质 A 依靠单纯扩散难于通过膜相 II，在这种情况下，设想在膜相 II 内含有难溶于水溶液相中的化合物 C，它与 A 发生反应： $A + \bar{C} \rightleftharpoons \bar{CA}$ ，生成难溶于溶液相的化合物 CA。而在溶质浓度低的溶液相 III 的界面处，上述反应向左移动，膜相向溶液相放出溶质，膜相内的化合物 C 得到再生，其结果是由于膜内两界面处上述反应向左后又向右进行，化合物 CA 从界面 I 向界面 III 扩散，而化合物 C 从界面 III 向界面 I 反向扩散，循环使用，使溶质 A 的传质流量增大，这在单纯扩散中是不能实现的，具有这种功能的物质 C，称为载体。

④ 第四种类型是利用载体溶质与耦合物质同时输送的主动传质。设想溶液相中含有难溶于膜相的分离对象溶质 A，并含有难溶于膜相的组分 B，而膜相中含有难溶于水溶液相的化合物 C，此时在溶液相与膜相界面处发生反应： $A + B + C \rightleftharpoons \bar{CAB}$ ，生成难溶于溶液的 CAB。与第三种类型相似，其结果是 A 与 B 沿相同的方

向被化合物 C 输送到溶液相Ⅲ中。载体输送的推动力，不是与两溶液相中的溶质 A 的浓度差 $A_I - A_{III}$ 成正比，而是与 $A_I - (B_{III}/B_I)A_{III}$ 成比例。因此在 $B_{III} < B_I$ 的条件下，尽管 $A_I < A_{III}$ ，只要是载体输送的推动力为正，溶质 A 就会从低浓度溶液相Ⅰ向高浓度溶液相Ⅲ传质，与浓度差反向透过液膜，这种现象被称为主动输送。而在生物体内膜中的传输现象，是由于膜内存在的能源作用，使势能低的膜内物质释放到势能高的膜外。

⑤ 第五种类型是依靠载体交换反应的主动传输。当溶液相中含有难溶于膜相的组分 A 与 B，而膜相中含有难溶于溶液相中的化合物 CA 与 CB 时，在界面处发生交换反应： $A + \overline{CB} \rightleftharpoons B + \overline{CA}$ 。在与组分 B 浓度低的溶液界面Ⅰ处，上述反应向右移动，膜相向溶液相释放组分 B，同时从溶液相得到组分 A，使膜相内化合物 CB 转变为 CA。而在与组分 B 浓度高的溶液相Ⅲ接触的界面Ⅲ处，反应向左移动，向溶液相释放组分 A 与膜相得到组分 B，同时发生膜相内的化合物由 CA 转变为 CB。交换反应的结果，使组分 A 与 B 相互反方向穿过液膜。

上述传质模型是针对平面膜而得出的，乳状液液膜符合球形扩散方程，再考虑边界层及传质类型等问题，其传质方程的建立及解法十分复杂。N. N. Li, W. S. Winston Ho, Z. M. Gu (顾忠茂)等^[1,5]在这方面已有全面精湛的论述，读者可以自行参阅。

1.4 液膜的应用

1.4.1 液膜在分离提取方面的应用

液膜的应用颇为广泛，这里只介绍在分离技术方面的应用，其他方面的应用请参阅文献 [2]、文献 [6] 及文献 [28]。

液膜分离的研究包括以下几方面。

- ① 分离金属离子 (Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 U^{4+} 、V、Au、稀土等)；
- ② 废水治理 (酚、氨、氰、 Cr^{6+} 、 Zn^{2+} 等)；
- ③ 气体分离 (O_2 、NO、 CO_2 、 H_2S 等)。

有关中文文献见附录。

1.4.2 液膜法在分析化学中的应用^①

随着科学技术的进步和环境保护的要求,分析化学面临越来越艰巨的任务,也给分析化学提出了更为严格的要求。这些要求主要表现在以下3个方面:更高的灵敏度和更低的检测限;更好的选择性和更少的基体干扰;更高的准确度和更好的精密度。

为了满足上述要求,在做分析化学的痕量分析工作时,预先的分离与富集手续往往是不可避免的。通过分离与富集,可使干扰组分得以除去,待测组分浓度得到提高,从而达到测定所需要的检测限,使准确测定成为可能。

现有的分离富集方法虽然已经有很多种类,但都有各自的缺点和局限,主要是分离富集的效率不高,速度不快。液膜法自问世以来,取得了举世瞩目的成果,并已在许多领域得到广泛的应用。当然,也给分析化学提供了一个更广阔的探索空间。

在分析化学中先把这项技术作为预富集手段来应用的是王宗孝。1986年,他成功地用液膜富集方法浓缩了水中痕量镍,然后以检测限并不是很高的火焰原子吸收法进行了测定,获得了令人满意的结果。

他的初步成功,说明了即便是在极低的浓度下,液膜法也像在其他浓度较高领域里一样,发挥其高效、快速的作用,给人以很大的鼓舞。

同年,与他同单位的徐书绅同他组成了一个研究小组,开展了更广泛的工作,并在此基础上获得了国家自然科学基金的资助,进行了有计划、有步骤的系统研究。在这一阶段他们共同研究了20余种阳离子的富集方法^[8]。这些离子在水溶液内的浓度可低至 10^{-9} 级,一般一次富集的回收率可达到93%以上,富集倍数在采取多次进样的间歇操作或不断进样的连续操作时,最高可达300倍,这是传统的富集方法所难以达到的。

① 由长春师范学院徐书绅教授供稿。