

液膜分离技术与海水化学资源开发*

沈士堂

(江苏省海水综合利用研究所)

在近二十年来诞生和发展起来的液膜技术是一项崭新的分离技术。它的出现标志着膜分离科学技术进入了一个新的发展阶段^[1]。液膜技术特别适用于从稀溶液体系中富集和提取化学物质并适应海水资源化学的要求,它有可能成为提取海水化学元素的一个有效手段。本文简略地介绍液膜分离技术的机理和特点,然后就其在海水化学资源开发方面应用的可能性,发表一些粗浅看法。

一、液膜分离技术的原理和特点

众所周知,对固态膜(离子交换膜、半透膜等)的研究和开发导致了电渗析、反渗透、超滤等现代分离技术的建立,且使其在许多领域内都得到了有效的应用。但是固态膜的渗透速度受到膜厚度的限制,故分离效率不高。减小膜的厚度固然可以增加渗透速度,但膜的强度却难以满足实用的要求。因此,提高固态膜的渗透速度就成为膜分离技术的关键问题之一。

物质在膜中迁移速度可用下式表示:

$$\frac{dN}{dt} = D \frac{A}{l} \Delta C$$

式中, $\frac{dN}{dt}$ 为单位时间内通过有效膜面积的物质质量,即渗透速度; A 为膜的有效面积; l 为膜的厚度; ΔC 为膜两侧物质的浓度差; D 为传质系数。

从上式可知,渗透速度与 $D, A, \Delta C$ 成正比,而与 l 成反比。对于 ΔC 一定的固态膜和液膜的渗透作用来说,液膜的渗透速度比固态膜产生了突跃性提高。这主要取决于液膜极大的表面积和极小的膜厚度,以及液膜中物质的较大的传质系数。以乳状液型液膜为例,膜厚度仅为 $0.1-0.5 \mu$,膜表面积可达 $3-8 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$,比固态膜高出 $2-3$ 个数量级。物质在液膜中传质系数可达 $10^{-3}-10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$,这比基于筛孔效应的固态膜的传质系数要大得多。因此,液膜的渗透速度比固态膜提高 $4-6$ 个数量级以上。

首创液膜分离技术的是美籍华人黎念之(N. N. Li)博士。他用乳状液型液膜成功地分离了烃类混合物的不同组分,并因此于1968年获得了液膜分离的第一项专利。为了赋予液膜以最高的选择性,七十年代

初 Cussler, Ward 等人又研制出含有流动载体的液膜。流动载体是加入液膜中借以携带输送指定物质的化学试剂。选择适当的流动载体,能将物理和化学性质相近的元素或化合物分离开。这是其他分离技术所望尘莫及的。至此,在膜分离技术中,在膜通量和选择性这两个决定膜性能的因素上,液膜都远远优于固态膜。

具有实用价值的液膜是用表面活性剂稳定的乳状液型液膜和用聚丙烯、聚四氟乙烯、醋酸纤维素等微孔高分子材料制作的中空纤维浸渍型液膜^[2]。两者传质机理都是相似的。

不含流动载体的液膜分离机理是选择性渗透^[3]。图1表示出乳状液膜渗透过程。A和B是待分离的两种溶质。欲将A,B分离开,必须要求一种溶质(例如A)在液膜中的渗透速度高于另一种溶质(例如B)。我们知道,渗透速度与扩散系数和分配系数的乘积成正比。对于指定的液膜体系,大多数溶质的扩散系数是相近的。因此,分配系数就成为渗透速度的决定因子。换句话说,A在液膜中溶解度大,可快速渗透并通过液膜进入连续相;B在液膜中因为溶解度小而受阻,则滞留在分散相内。A通过液膜迁移的结果,达到了A,B两种溶质分离的目的。

但是,在上述选择性渗透中,当与膜相相邻的两相中A的浓度达到平衡时,宏观上的迁移过程即告终止。根据热力学原理,在不同浓度的两相体系中,任何物质

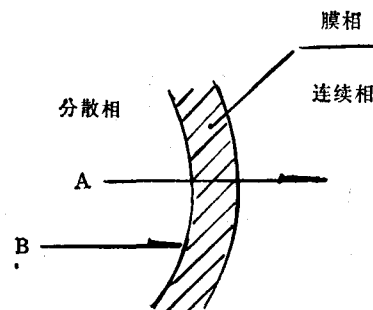


图1 液膜选择性渗透机理

* 本文承蒙中国科学院海洋研究所周仲怀副研究员审阅,谨表谢意。

不会自发地由低浓度区向高浓度区迁移。而液膜技术为了实现溶质由低浓度相向高浓度相迁移的高效分离,它借助于接收相的化学反应(如酸碱反应,氧化还原反应,沉淀反应等)来促进溶质迁移。如图2所示,在接收相中加入一种试剂R,R与被分离的溶质A起化学反应而不可逆地生成P,使接收相中A的浓度趋近于零。A的迁移动态平衡则向接收相一侧移动,于是A从源相通过膜相进入接收相的传质过程得以进行到十分完全的程度。这种液膜分离机理是借化学反应实现物质从低浓度区向高浓度区的迁移,称作I型促进迁移。

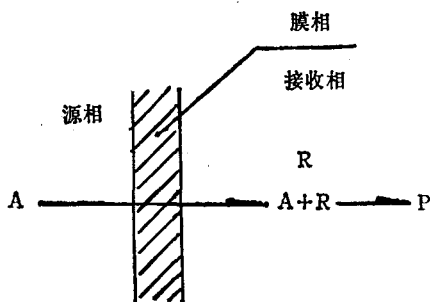


图2 I型促进迁移

含有流动载体的液膜迁移机理称为II型促进迁移。流动载体是一种溶于膜相而不溶于相邻两相的物质。它能与被分离溶质单一地发生作用。它可以是萃取剂、络合剂、液体离子交换剂等物质。它在膜的一侧与指定的溶质发生选择性化学作用,生成络合物,而在膜的另一侧释放出该溶质。显而易见,它在膜相中承担着来回传送被分离溶质的任务。这种迁移的方向也是逆向于浓度梯度的,可以同时达到分离和浓缩的目的。图3中X为流动载体,它与被分离溶质A反应生成AX,AX通过扩散作用从膜的一侧迁移到另一侧,再通过解络、反萃取、离子交换等作用放出A,A进入另一相,而X留在膜相内并返回原来的一侧。所以,X的功能是来回往返地输送A。如此周而复始,直至迁移过程的完结。图3所示的输送A的循环泵是通过伴随化学反应释放的能量来维持的。

液膜II型促进迁移模拟出生物细胞膜活性迁移过程,而对生物学的研究,发现了生物细胞膜的镶嵌模型结构十分类似于含有流动载体的液膜结构。这就解释了液膜迁移的高效、专一、定向等特点与生物细胞膜功能何其相似的理由。可以说,液膜技术是基于化学仿生学发展起来的,它将成为化学模拟生物细胞膜结构的初级模型,并成为“富集仿生化学”的一个工具。对液膜分离技术的研究具有重要的理论意义和实际意义。

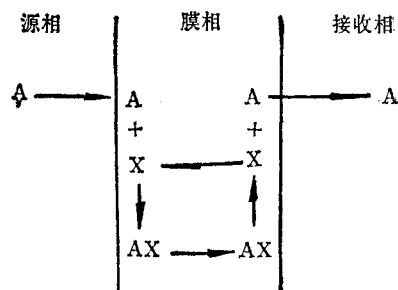


图3 II型促进迁移

二、液膜分离技术在海水化学资源开发上的应用

从海水中提取蕴藏量极大而浓度极低的元素,其关键是研究和建立新型适用的分离技术。由于液膜技术具有其他分离技术无可比拟的优点,因此引起了世界各国的普遍重视。人们在许多应用领域进行了有益的探索。目前,液膜分离技术已卓有成效地应用在湿法冶金、废水处理、化工分离、化学仿生、医药卫生等许多方面。在海水、盐湖水中的化学元素的提取及海水淡化等方面也展现出良好的应用前景。

(一) 提钾

目前在世界范围内,许多国家正在积极开展海水提钾的研究。就海水提钾的方法而论,仍以吸附法为重点。有关提钾的吸附剂,特别是无机吸附剂的报道亦很多。但是,大环多元醚化学的兴起,却为海水提钾另辟蹊径。

大环多元醚是一类具有特殊性质的化合物。它的结构特点是含有一个由电负性氧原子所环绕的中心亲水内腔,以及一个呈现亲脂性的外部柔性碳链骨架。这种结构形成了大环多元醚的重要特性。它的内腔可以络合溶于水的金属阳离子,并且受空间效应的影响,它只能络合在直径大小上与其空腔相匹配的金属离子,故选择性很高。另一方面,它的外壁是亲脂的,可以溶于有机溶剂。这就使得本来不溶于有机溶剂的无机盐类,由于与大环多元醚生成络合物,而在有机溶剂中具有可溶性。这一性质使得大环多元醚在分离提取技术上获得了重要的应用价值。

目前许多研究者都在致力于大环多元醚的理论和应用方面的研究^[1],发现18-冠-6和二苯并-18-冠-6等对钾离子具有特殊的络合能力。这是因为 K^+ 直径为 2.66 \AA ,恰巧落在18-冠-6内腔的直径为 $2.6-3.2 \text{ \AA}$ 的范围内。因而海水中其他金属离子对钾的分离干扰很少。例如选择适当的大环多元醚萃取体系可使

K^+ , Na^+ 分离系数高达 450。大环多元醚作为流动载体引入液膜体系后,把大环多元醚特效的选择性与液膜的高通量巧妙地融和在一起,解决了人们对同电性同价数金属离子分离的难题。应当指出,目前的研究还处在基础性研究阶段。但随着这种研究不断深化和技术发展,降低大环多元醚的成本并使之工业化,采用液膜技术,从海水(含卤水)中提钾便会成为现实。

(二) 提溴

海水(含卤水)是溴的主要来源。空气吹出法海水提溴自五十年前问世以来一直沿用至今,但由于该法存在能耗太高,吹出率受气温影响甚大等弊病,多年来人们一直不停地研究提溴的新方法,如树脂吸附法、萃取法、气态膜法等等。有人用 Amberlite KLA-3 和三(2-乙基己基)胺溶于煤油作萃取相,从含溴 150—1500 mg/L 的黑海卤水中萃取溴^[67]。也有人作过四溴乙烷或四氯化碳等有机溶剂萃取溴的研究,并指出溶剂萃取工艺是生产溴的一种新趋势^[68]。与溶剂萃取工艺相比,液膜分离工艺将萃取和反萃取合为一步,简化了工艺流程,需用的试剂少,操作费用低。因而液膜法提溴是一个值得重视和很有希望的研究课题。

海水中溴以阴离子 Br^- 形式存在。 Br^- 在液膜中可用胺类载体携带迁移,其选择性也可望得到解决。另外,这种直接以离子形式的迁移无须象空气吹出法或树脂吸附等方法那样,先把海水酸化氧化,使 Br^- 变成 Br_2 ,这在技术上和经济上都是颇为优越的。

此外,据文献报道,Cussler 等人研究了用中空纤维气态膜法从海水中提溴^[69]。该方法原理类似于液膜的 I 型促进迁移机理。实验获得了较好的结果,但缺少经济评价。倪奇等人采用相同的方法使溴的脱除率达 82.3%,并推测比空气吹出法节省电耗约 50%^[70]。

(三) 提铀

铀的分离和浓缩是具有深远意义的重大课题。国内外采用液膜法分离和浓缩铀的研究始自八十年代初。目前液膜技术主要应用在铀矿浸取液和湿法磷酸中分离浓缩铀,也用于铀矿废水的处理。使用的流动载体有叔胺(Alamine 336)和磷酸酯类[磷酸三丁酯,二(2-乙基己基)磷酸等]。在工艺上多采用聚砜或微孔聚丙烯中空纤维含浸型液膜。文献报道,美国 Exxon Research and Engineering 公司应用乳状型液膜从湿法磷酸中提取铀,并且已进入中试阶段^[71]。据称由于使用静电凝聚器成功地解决了技术关键。研究结果表明,液膜法浓缩铀浓集系数可达 2300 以上。工业性试验也说明在经济上较为合理,比溶剂萃取法费用降低 40% 以上。

从海水中提铀,经过人们长期的多途径的探索,目

前认为建立在固-液分配理论基础上的富集方法是最有前途的。但是,对于这一长远课题的探索研究,并不能排斥继续不断地进行各种新方法的寻求。事实上现在仍有不少研究者正在进行非吸附法(如浮选体系、生物富集等)的深入研究。由于液膜技术具有特殊的选择性、分离效率高、速度快、通量大等特点,尤其适用于稀溶液的分离提取,它有希望在海水提铀中一试身手。随着液膜技术的发展,新型流动载体的出现,分离工艺的不断革新,从海水中提取铀是完全有可能的。

某些海洋生物(如一些藻类)对铀有特殊的富集能力。有的国家亦开展了生物提铀的试验研究。生物之所以具有富集铀的能力,实质上是其细胞膜对海水中铀的选择性捕集和渗透。如前所述,液膜可以复制出生物细胞膜活性迁移过程。设想,当液膜发展成为具有活性迁移功能的类脂膜或液晶膜时,就会象生物细胞膜那样富集铀,其吸附容量和吸附速度将是常规吸附剂所无法比拟的。那时海水提铀也许将出现一个新的局面。看来,这并非是荒诞的幻想。

(四) 其它

液膜法对海水苦咸水淡化制取工业用水和生活用水的试验已经成功。当进水的含盐量为 40 g/L 时,脱盐率和产水率可分别达到 98% 和 80% 左右。目前的设备已从几千吨发展到几十万吨,而且造水成本只有 10—20 美分/t。这项生产成果已在美国和联邦德国取得专利^[11]。

海水中除了铀以外,还有锂、铯、铜、钒、金、银、碘等许多微量元素,液膜技术对这些元素的分离浓缩也提供了很大的可能性。液膜法分离钾和同位素的基础研究也在进行。作为 21 世纪能源的可控热核反应堆原材料的氘和锂,一旦从海水中获得,人类则可以得到取之不尽的能源。

除此之外,在海水化学分析上,液膜可作为富集手段。液膜离子选择电极测定海水的成分也是一个有待研究的课题。

三、结 语

液膜分离技术现仍处在早期发展阶段,但它刚一出现便显示出强大生命力,发展十分迅速。有人认它为分离技术带来一次变革。液膜技术在海水化学资源方面的应用研究,必将进一步丰富海水资源化学的内容,促进海水资源化学的发展,它将为海水资源化学提供一个有力工具。应当指出,从海水中分离提取化学元素是一项难度很大的研究课题,主要原因是海水中元素浓度极小,需要处理的海水体积很大,这一特点使许多分离技术应用受到限制。但现有的研究似乎可以说明,液膜技术用于提取海水中常量元素具有一

定的现实性,对于海水中微量元素,液膜技术作为二次富集仍不失为有用的手段。虽然目前的研究都是属于基础性研究,但是,毫无疑问,液膜技术在海水(含卤水)化学资源开发上的应用前景是乐观的。诚然,这需要人们对此付出艰苦的努力。

主要参考文献

- [1] 张瑞华, 1984. 液膜分离技术. 江西人民出版社。
 [2] 邵刚, 1981. 液膜分离技术及其应用. 膜分离科学与技术 1(2): 57—70。
 [3] 倪奇等, 1986. 中空纤维气态膜海水提溴. 水处理技术 12(5): 261—266。
 [4] 中監文行, 近藤和生, 1985. 中空糸を用いた液膜による分離プロセスの開発. ケシカル. インジニセリ

ング⁷, 11: 55—60。

- [5] R. M. Izatt et al., 1986. Macrocyclic-facilitated transport of ions in liquid membrane systems. Sep. purif. methods. 15(1): 21—72.
 [6] Dobrevski, I, Dimov, A., 1982. Extraction of bromine from Blacu Sea bittern. Oslo Symp. Ion Exch. Solvent Extr. 68—72.
 [7] M. Y. Baky, 1978. Recovery of bromine by extraction process. Fertilizer Technology 2: 112—116.
 [8] Z. Qi, E. L. Cussler, 1985. Bromine recovery with hollow fiber gas membrane. J. Membr. Sci. 1:43—46.
 [9] Chemical Engineering (1983). Liquid membranes: Are they ready 17:22—27.