

新兴萃取技术处理废水中低浓度 Cr(VI)的研究进展

宋超前, 刘杰, 贾明辉, 夏文香, 李金成, 陈雪琦, 杨小嫻

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266520)

摘要: 随着国民经济的快速发展, 铬资源的使用量日益增多, 含铬废水的排放量也随之增加。Cr(VI)具有致癌性、致畸性和诱变性, 如不加以治理将严重污染生态环境, 并威胁人类健康。本文系统综述了新兴萃取技术处理废水中低浓度 Cr(VI)的研究进展。传统萃取剂具有易乳化、易挥发及选择性低等缺点, 液膜萃取、固相萃取、磁萃取和微流体萃取等新兴萃取技术与传统溶剂萃取(混合澄清萃取、离心萃取和塔式萃取)、化学沉淀、电化学法、膜分离、离子交换、光催化、吸附及生物等技术相比, 其不仅能够高效处理含低浓度 Cr(VI)的废水, 使其达标排放, 还可实现铬资源的回收再利用, 符合可持续发展的理念。上述新兴萃取技术尚处于实验室研究阶段, 未来必须在绿色萃取剂和新型萃取设备研发方面取得重大突破方可实现工业化应用。

关键词: 萃取; 废水; Cr(VI); 低浓度; 乳化

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)11-4333-14

铬及其化合物是重要的化工原料, 在冶金、建筑、玻璃、电镀、制革及印染等领域均有广泛的应用^[1]。铬的存在形式主要有单质 Cr、Cr(II)、Cr(III)和 Cr(VI)。金属单质 Cr 本身的毒性很小或无毒。Cr(II)易被氧化, 在生物体内基本不存在。Cr(III)是铬离子中最稳定的一种价态, 溶解度小, 移动性弱, 是人体所必需的微量元素之一, 微量摄入对人体有益, 过量则可造成机体损伤。Cr(VI)易溶于水, 氧化性强, 毒性约是 Cr(III)的 1000 倍, 特别是具有致癌性、诱变性和致畸性, 对生态环境和人体健康构成严重威胁^[2]。废水中的铬主要以 Cr(III)和 Cr(VI)两种形态存在。Cr(VI)属于环境生态部规定的 I 类污染物, 城镇污水处理厂污染物排放标准要求 Cr(VI)的最高允许排放浓度(日均值)为 0.05 mg/L^[3]。目前, 含铬废水的处理方法主要有化学沉淀法^[4,5]、电化学法^[6,7]、膜分离法^[8,9]、离子交换法^[10,11]、光催化法^[12,13]、吸附法^[14,15]及生物法^[16,17]等。然而, 这些方法仅仅致力于脱除废水中的 Cr(VI), 目标在于治理废水, 无法实现 Cr(VI)的回收再利用。当废水中 Cr(VI)浓度较低时, 现有方法存在的最大问题是处理效率低, 且经济上也不合理。治理废水过程中产生的含 Cr(VI)的废渣或浓缩液品位较低, 无法重复利用, 往往成为新的工业危废, 稍有不慎, 将会再次流入环境, 带来严重的二次污染。

溶剂萃取法因具有选择性高、分离效果好、易于

操作和适用性强等优点而被广泛应用于水溶液中金属离子的分离和提纯^[18]。然而, 当面对处理体量大且 Cr(VI)含量较低的废水时, 传统溶剂萃取法(混合澄清萃取、塔式萃取和离心萃取)必须在极大的水油两相相比或流比条件下操作, 以满足单位时间内处理水量足够大、有机萃取剂用量足够少、萃取剂夹带损失足够少等工艺要求, 且可使大体量水体中低浓度的 Cr(VI)能够高倍富集于小体积的有机相中。而传统的溶剂萃取设备水油两相的操作相比或流比均不宜过大, 若在大相比或大流比条件下操作, 均会不可避免地出现有机相分散不均匀、传质效率低、萃取剂损失严重、工艺成本高和二次污染严重等难题^[19]。为了解决上述难题, 一些新兴的萃取技术已被陆续报道, 如液膜法^[20-22]、固相萃取法^[23,24]、磁萃取法^[25,26]及微流体萃取法^[27,28]等, 其可将大体积水相中低浓度的 Cr(VI)萃取富集于小体积的有机相中, 提高传质效率, 并可在一定程度上避免萃取剂损失。

本文主要综述了液膜法、固相萃取法、磁萃取法及微流体萃取法等各种新兴萃取技术在脱除和回收废水中低浓度 Cr(VI)方面的研究进展, 并评述其优缺点, 对其研究发展趋势进行展望。

1 萃取体系

萃取剂是溶剂萃取法的核心媒介, 对废水中 Cr(VI)

收稿日期: 2021-11-25

基金项目: 国家自然科学基金(52174336; 21606248); 山东省重点研发计划(2018GSF117028); 山东省自然科学基金(ZR202102280404, ZR2020ME256); 国家级大学生创新创业项目(C202010429008, C202010429010)

作者简介: 宋超前, 女, 1997 年生, 硕士生, 青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东 青岛 266520, E-mail: cheercq@163.com

的有效去除具有决定性作用。根据萃取机理不同,通常分为单一和多种萃取剂协同萃取。

1.1 单一萃取剂

根据水质不同,选择单一萃取剂脱除回收废水中的 Cr(VI)时,一般采用中性萃取剂、胺类萃取剂、离子液体等。

1.1.1 中性萃取剂

中性萃取剂作为中性分子,能与待萃取物质结合生成中性络合物,使其进入有机相。一般可按萃取剂的性质不同,分为中性含氮萃取剂、中性含磷萃取剂、中性含氧萃取剂和中性含硫萃取剂。在含 Cr(VI)废水萃取处理过程中,一般使用中性含磷萃取剂(如磷酸三丁酯 TBP、氧化三辛膦 TOPO 和膦氧化物 Cyanex 923)。

Srivastava 等^[29]采用中性萃取剂磷酸三丁酯(TBP)萃取盐酸介质中的 Cr(VI),详细考察了水溶液的酸度、有机相中 TBP 浓度、油/水(O/A)相比以及体系温度等因素对其萃取行为的影响。实验结果表明,提高有机相萃取剂浓度和水相中 HCl 的浓度均可改善 Cr⁶⁺的萃取率。萃取形成的萃合物为 HCrO₃Cl 2TBP。

Robila 等^[30]以 TOPO 为萃取剂,采用聚丙烯平板支撑微孔液膜(Celgard 2400)萃取工业废水中的 Cr(VI)。平板支撑液膜的厚度为 25 μm,孔隙率 41%,平均孔径 0.043 μm;接收相由二苯卡巴肼(DPC)和硫酸组成;水相料液由重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)和过氧化氢(H₂O₂)组成。研究分别考察了 Cr(VI)、TOPO、DPC 和 H₂SO₄ 浓度对 Cr(VI)传输效率的影响。结果表明,当水相中 Cr(VI)的浓度为 19.2×10⁻⁴ mol/L, H₂O₂ 浓度为 1.5 mol/L,膜相 TOPO 浓度为 0.1 mol/L,接收相中 DPC 浓度为 0.001 mol/L, H₂SO₄ 浓度为 1.5 mol/L,反应时间为 180 min 时, Cr(VI)的传输效率可高达 80%,且支撑液膜在 10 d 内均具有较高的稳定性。将优化后的 SLM 系统应用于油漆工业废水处理,可将废水中 80%的 Cr(VI)成功脱除。

Agrawal 等^[31]采用 Cyanex 923 从氯化物溶液中脱除 Cr(VI)。改变水相酸度、Cyanex 923 浓度和初始料液中铬(VI)浓度、萃取时间和有机/水(O/A)相比等条件,研究了铬(VI)的萃取效果。结果表明,在最佳工艺条件下, Cr(VI)的萃取率高达 98.6%~99.9%。

1.1.2 胺类萃取剂

胺类萃取剂是以氮原子为功能基的萃取剂的总称,其萃取金属离子的机理为阴离子交换或离子缔合。通常采用叔胺类萃取剂(如 Alamine 336(TOA))处理含 Cr(VI)废水,也有学者研究了新型酰胺类萃取剂对水溶液中 Cr(VI)的萃取能力。

El-Hussaini 等^[32]以 Alamine 336 为萃取剂、煤油为稀释剂,采用混合澄清萃取技术处理含 Cr(VI)的工业废水。结果表明,当 Alamine 336 浓度为 2.5vol%时, Cr(VI)的萃取率可达 98.2%;若在萃取剂中加入为 10vol%的 TBP 作为溶剂改进剂, Cr(VI)萃取率可达 97.4%,并能有效避免第三相的生成。

Bachmann^[33]以精制棕榈油为稀释剂,以叔胺 Alamine 336 为萃取剂,萃取废水中 Cr(VI)。在 pH 值为 1~4 的范围内, Alamine 336 和精制棕榈油的稀释剂摩尔比可达 1:1,单步萃取效率可达 95%。

Ying 等^[34]将含不同烷基的酰胺溶解在不同极性的稀释剂中,采用该有机相萃取回收水溶液中的 Cr(VI)。研究发现,当有机相中 C₁₄H₂₉NO 的含量为 40vol%和 D80 的含量为 60vol%,水相初始 pH 值为 0,混合萃取时间为 5 min,反应温度为 30 °C, O/A 比为 1.5:1,六级逆流萃取后, Cr(VI)的萃取率可高达 99.67%。

1.1.3 离子液体

离子液体是一种以液体及离子形式存在的盐类化合物,一般熔点不超过 100 °C。离子液体结构由阴阳离子所组成,具有化学性质稳定、不蒸发、溶解性好、结构可调节设计、电导率高及电化学窗口宽等诸多优点。近年来,离子液体作为一种绿色无污染的有机盐已被广泛应用于金属离子的分离提纯领域^[35-38]。

Eyupoglu 等^[39]以不对称咪唑基室温咪唑溴化盐(ARTILs)为萃取剂,采用溶剂萃取法选择性去除和回收酸性介质中的 Cr(VI)。详细研究了 Cr(VI)提取和溶出的相关工艺参数,确定了最佳提取条件。结果表明,随着烷基链长度的增加,ARTILs 萃取 Cr(VI)的能力得以提高。萃取剂 ARTIL5 的烷基链长度最长,在 0.5 mol/L 浓度下,其疏水性较好,去除率达 99.7%。ARTIL2 具有中等疏水结构,在载相有机相界面中与 OH⁻有充分的相互作用,萃取效果最好,萃取率为 70.0%。

Rama 等^[40]合成了一种新的基于 Aliquat 336 的功能化离子液体-萘乙酸甲基三辛基铵([A336]⁺[NAA]⁻),并将其作为萃取剂溶解在分子稀释剂(甲苯)中萃取 Cr(VI)。结果表明, pH 值为 3 时 Cr(VI)的萃取率为 99.5%。

魏君怡等^[41]以 1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体([Omim][BF₄])为萃取剂,戊醇为稀释剂,分离提取铬渣酸浸液中的 Cr(VI)。在萃取实验过程中,分别考察萃取剂浓度、时间、pH 值等条件对其萃取效果的影响。结果表明,当萃取剂浓度为 50.0 g/L、油水两相比为 1.0、反应时间为 6.0 min、溶液 pH 值为 1.408~2.006 时,室温下 Cr(VI)萃取率可达 94.81%。

1.1.4 其他绿色萃取剂

Anarakdim 等^[42]以三辛基氧化膦(TOPO)为载体, 葵花籽油为绿色溶剂, 与 2 种亲水性乳化剂(Tween 20 和 Tween 80)和 2 种亲脂性(聚甘油聚蓖麻油酸酯(PGPR)和 Span 80)乳化剂组合制备不同的乳状液膜。研究分别从液滴大小、zeta 电位及显微镜目数等方面对制备的乳状液进行分析表征, 并进一步考察了乳状液膜的稳定性及提取 Cr(VI)的能力。结果表明, 以 PGPR 为内稳定剂, Tween 80 为外稳定剂时, Cr(VI)离子去除率高达 96%。

Kumar 等^[43]以米糠油(RBO(70vol%))为绿色稀释剂, 己烷(30vol%)为有机稀释剂, 三癸基胺(TDDA(0.75vol%))为载体, span 80(1.75vol%)为乳化剂, NaOH 作为接收液, 制备绿色环保型乳状液膜, 并探讨了其在水溶液中萃取 Cr(VI)的潜力。研究发现, 当水溶液 pH 值为 0.45, 接收液中 NaOH 的浓度为 0.25 mol/L, 处理比为 2:1(体积比), 相比为 0.40(体积比), 搅拌速度为 550 r/min, 萃取时间为 25 min 时, Cr(VI)的萃取效率可达(97±2)%, 乳状液膜的稳定时间可达(150±2) min。RBO 作为一种绿色稀释剂, 用其从各种工业废水中萃取 Cr(VI)具有巨大的潜能。

1.2 多种萃取剂协同萃取

随着经济的快速发展, 废水中物质组成越来越复杂, 采用单一萃取剂已经很难实现目标离子的高效分离和回收。为了解决上述难题, 通常采用 2 种或者 2 种以上的萃取剂进行混合, 利用其协同-络合机理进一步提高目标离子的萃取效率。

Sulaiman 等^[44]将二-2,4,4-三甲基戊基膦酸(Cyanex 272)和二-2,4,4-三甲基戊基单硫代膦酸(Cyanex 302) 2 种有机磷酸性萃取剂混合在煤油中, 对电镀废水中 Cr(VI)进行新型协同溶剂萃取。结果表明, 当总混合浓度为 0.1 mol/L (0.04 mol/L Cyanex 272 + 0.06 mol/L Cyanex 302)时, 约有 99.81%的 Cr(VI)被协同还原为毒性较低的 Cr(III)。用 7.0 mol/L 盐酸可完全回收有机相中负载的 Cr(III)。Kumar 等^[45]以三乙胺(TEA)和三辛基胺(TOA)为萃取剂协同萃取水溶液中的 Cr(VI)。结果表明, 以甲苯为稀释剂, 萃取剂浓度为 10%, 混合萃取 5 min 时, Cr(VI)的萃取率最高可达 98.95%。以 NaOH 溶液为反萃取相, 将有机相中负载的 Cr(VI)转入水相, 然后采用抗坏血酸将其还原为 Cr(III), 该工艺绿色、经济可行。Senol^[46]分别以 Alamine 300/Alquat 336、二正辛胺/磷酸三丁酯(DOA/TBP)为协同萃取剂脱除水溶液中 Cr(VI), 并采用导数变分法对实验数据进行了优化。结果发现, 采用 Alamine 300/Alquat 336、DOA/TBP 和 DOA 脱除

Cr(VI), 去除率分别最高可达 99%、93%和 73%。Othman 等^[47]以三辛基胺-三硝基甲基氯化铵(TOA-TOMAC)为载体、以棕榈油-煤油为稀释剂, 研究了支撑液膜法单级萃取回收 Cr(VI)的性能。结果表明, 在棕榈油-煤油混合物(体积比 50:50)和 TOA-TOMAC(0.20-0.20 mol/L)的条件下, 铬的萃取率可达 75%。采用氢氧化钠作为反萃相, 反萃率为 73%。因此, 棕榈油被认为是一种可绿色提取铬离子的稀释剂。

传统萃取剂提取水溶液中 Cr(VI)时具有脱除效率高、反应速率快等诸多优点, 但却普遍存在易挥发、有毒、易乳化、选择性低且操作条件复杂等缺点, 导致其应用越来越受到严格限制。研究者开始把目光投向有“绿色溶剂”之称的离子液体, 离子液体虽具有挥发性低、不易乳化、毒性小等优点, 但是金属离子在离子液体中的溶解非常低, 为了提高金属离子的去除效果必须增大离子液体的使用量, 此外, 离子液体也易进入水相, 造成水体的二次污染和离子液体的损失。因此, 研究开发一种经济、高效、绿色的新型萃取剂已迫在眉睫。

2 液膜萃取

液膜萃取是模仿生物膜输送物质的机理, 将第 3 种液体展成液膜以隔开两种可混合液相, 使得料液中的组分穿透液膜进入接收液, 从而实现料液组分的分离, 其是将萃取过程和反萃过程耦合起来, 实现萃取和反萃的连续操作^[48]。按液膜的成因及操作方式可分为支撑液膜(SLM)、乳状液膜(ELM)和大块液膜(BLM)3 种。

2.1 支撑液膜萃取

支撑液膜萃取技术是由(疏水)多孔膜浸入到适当的液膜有机溶剂中, 利用多孔膜的毛细管力使有机溶剂充满膜孔, 形成支撑液膜^[20]。采用支撑液膜将料液相与接收相隔开, 料液相与液膜相在界面处接触, 料液相中的金属离子与液膜中的载体发生反应, 并在液膜内传质扩散, 最终在接收相与液膜相的界面处释放目标离子, 完成反萃取^[49]。根据多孔膜结构的差异性, 通常可分为平板式、中空纤维式和预分散支撑液膜萃取等。

2.1.1 平板支撑液膜

平板支撑液膜(FSSLM)通常是将萃取剂和稀释剂组成的有机溶液填充并固载于平板型疏水大孔膜孔内, 形成支撑液膜。然后采用这种支撑液膜将水相料液和接收料液分隔开。平板支撑液膜结构和反应原理见图 1。由于 FSSLM 两边存在浓度梯度, 在驱动力作用下, 平板支撑液膜中的萃取剂分子选择性地结合来自料液相

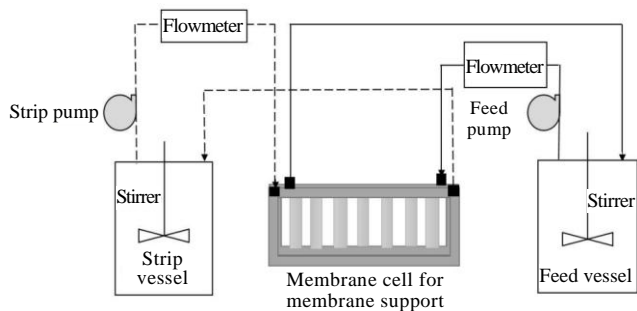


图 1 平板支撑液膜结构原理图

Fig.1 Schematic diagram of plate supported liquid film structure^[47]

的组分,接收相中的反萃取剂又可选择性接收来自有机液膜中的组分,从而实现物质的高效分离^[50]。

Jahanmahin 等^[51]以 TBP 和 Aliquat 336 的混合物为载体,煤油为稀释剂,制备了一种新型平板型协同支撑液膜,以去除合成废水中的 Cr(VI)。单独优化了载体/煤油体积比和搅拌速率两个参数,确定最优值。在此基础上利用响应面法(RSM)优化了 TBP/Aliquat 336 比值、料液相铬浓度、进料和产品 pH 值 4 个参数。研究发现, TBP/Aliquat 336 比值、料液 pH、接收相 pH 以及该参数与进料浓度的相互作用对 Cr(VI) 的去除有最重要的影响。结果表明,当 TBP/Aliquat 336 比值为 0.61,料液相铬浓度为 71.75 mg/L,料液相 pH 为 3.5,接收相 pH 为 12.66 时,铬的去除率最高,高达 94.63%。Cholid 等^[52]以 Aliquat 336 为萃取剂,煤油为有机溶剂,聚四氟乙烯(PTFE)为平板支撑,电镀废水为水相料液,分别以 HCl、NaOH、HCl-NaCl 和 NaOH-NaCl 为接收相,水相料液的 pH 值分别为 4、6、9,接收相的 pH 值分别为 1、3、5 和 7,分别考察 Cr(VI) 的传输效率。研究表明,以 NaOH 和 NaCl 的混合溶液组成接收相,水相进料中 pH 值为 6,接收相中 pH 值为 7 时,Cr(VI) 的传输通量值最大。从料液相到液膜的传输效率为 97.78%,从液膜相到接收相的传输效率为 58.09%。Semghouni 等^[53]以 Aliquat 336 为萃取剂,采用一种新型的多帧聚丙烯平板支撑液膜反应器去除废水中 Cr(VI)。结果表明,水相和有机相的流速为 0.28 mL/s,水相中初始 Cr(VI)浓度为 500 mg/L,膜厚度为 1 cm, Aliquat 336 浓度为 10%(V/V)时,Cr(VI) 的最佳萃取率为 98.32%。

2.1.2 中空纤维支撑液膜

中空纤维支撑液膜也是由有机液膜、水相料液和接收液组成,料液相中待分离溶质扩散至有机液膜相并与中空纤维膜微孔中的萃取剂分子发生反应,然后

在驱动力作用下继续进入接收液中,并与其中的反萃取剂发生化学反应,从而实现物质分离^[48,54]。中空纤维支撑液膜的结构和反应机理见图 2^[55]。

Choi 等^[56]以二(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)、TBP、N,N'-二(2-乙基己基)胍(Lix79)和 TOA 为萃取剂,采用中空纤维支撑液膜萃取水溶液中的 Cr(VI)。实验分别详细考察了单组膜件和多组膜件、单一萃取剂和混合萃取剂、间歇操作和连续操作等条件下 Cr(VI) 的萃取效率。研究发现,萃取效率主要受制于水相传质速率,多组件连续操作不会影响其萃取效率;共存金属离子对 Cr(VI) 去除效果的影响并不显著;D2EHPA 和 TBP 混合萃取体系使得 Cr(VI) 的去除效率提高至 84%;采用间歇式和连续式萃取操作时,Cr(VI) 的去除效率几乎相同。Bey 等^[57]以 Aliquat 336 为萃取剂, γ -丁内酯为溶剂,采用湿相转化法制备改性微孔亲水中空纤维膜,并用其萃取水溶液中 Cr(VI)。研究系统探讨了水相的 pH 值、水相中 Cr(VI) 的浓度、温度和操作模式等条件对改性微孔亲水中空纤维膜去除水溶液中 Cr(VI) 的影响。结果表明,在最佳条件下,改性微孔亲水中空纤维膜对 Cr(VI) 的去除率可高达 99%。

为了进一步提高中空纤维法的技术性能,Zhang 等^[58]基于表面更新理论,结合纤维膜萃取和液膜渗透的优点,提出了一种新型液膜技术—中空纤维更新液膜。该技术采用疏水型中空纤维膜,膜的微孔中事先用有机萃取相浸润,料液相与反萃相分别在中空纤维膜的两侧流动。在流动的过程中,萃取相微滴与管内相密切接触,并在表面张力和膜的浸润性下黏附在膜的壁面上,利用管内相流体流动所形成的剪切力,形成一层极薄有机相液膜。溶质从料液相被萃取到有机相微滴和壁面的有机相液膜中,其中有机相微滴在流

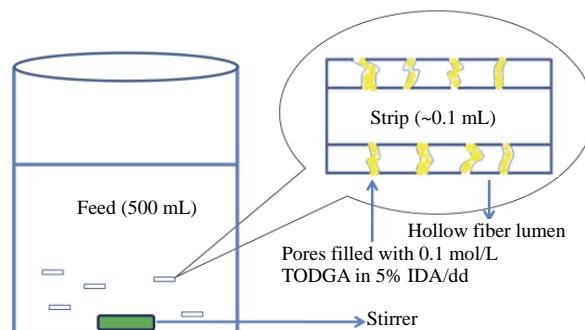


图 2 中空纤维支撑液膜的结构和反应机理

Fig.2 Structure and reaction mechanism of hollow fiber supported liquid film^[55]

动过程中迁移到壁面的有机相液膜; 溶质扩散通过有机相液膜和存留在中空纤维膜微孔中的有机相, 到达反萃相。从管内相流出的多余有机相经过简单的澄清分相, 即可循环回管内相的入口重新使用^[59]。中空纤维更新液膜结构见图 3。

Liu 等^[60]以 TBP 为萃取剂, 采用中空纤维更新液膜分离酸性稀溶液中的 Cr(VI)。研究详细考察了 TBP 浓度、进料相 pH 值、水相初始 Cr(VI)浓度和反萃相浓度对传质速率的影响。结果表明, 随着萃取剂浓度和反萃相浓度的增加, Cr(VI)的传质速率逐渐增大, 随后进入平稳期。在此基础上, 提出了一种传质数学模型, 并验证了该模型的有效性, 预测结果与实验数据吻合较好。

2.1.3 预分散支撑液膜

预分散支撑液膜是将更新液膜的概念和支撑液膜体系耦合在一起, 在反萃相中加入大量的膜溶剂, 可以及时更新在运行过程中受损的液膜相。分散支撑液膜装置见图 4, 其由料液池、分散池和支撑膜组成, 并配有可调速电动搅拌器^[61]。当支撑液膜性能下降时, 液膜溶液能够及时更新和回填, 实现资源的闭路循环利用。基于界面膜液更新理论, 支撑体中离子的传质阻力将下降, 膜液的回填能够及时补充流失的饱和液膜溶液, 从而促进传质的发生, 进而延长膜寿命^[62]。

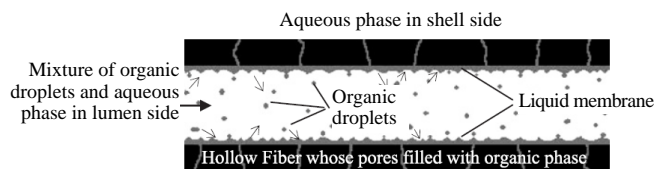


图 3 中空纤维更新液膜技术示意图

Fig.3 Schematic diagram of hollow fiber renewal liquid film technology^[58]

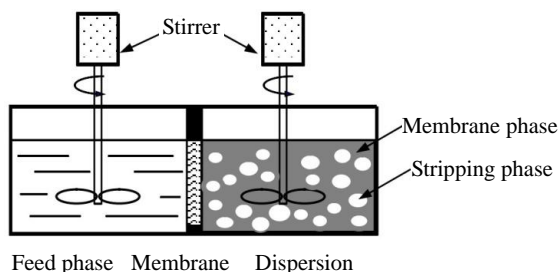


图 4 反萃分散支撑液膜装置示意图

Fig.4 Schematic diagram of reverse extraction dispersed support liquid film device^[61]

李莹雪^[63]将中空纤维膜接触器作为支撑体, 以构建的三辛癸烷基叔胺(N235)萃取体系作为液膜相, 利用反萃分散支撑液膜技术对 Cr(VI)进行去除回收, 探讨了液体流态和物化性质对 Cr(VI)在液膜内迁移的影响, 如图 5 所示。结果表明, 当水相溶液流量为 100 mL/min, 反萃分散相溶液流量为 80 mL/min, 跨膜压差为 20 kPa, 有效膜接触面积为 0.05 m², N235 浓度为 0.02 mol/L 时, 水中 0.01 g/L 的 Cr(VI)的去除率大于 96%, 处理后水质能达到中国工业废水的排放标准。当反萃液 NaOH 浓度为 1.0 mol/L 时, Cr(VI)的回收率在 90% 以上。Francisco 等^[64]以 Cyanex 923 为载体, 利用反萃分散支撑液膜技术萃取回收 Cr(VI), 以硫酸肼作为反萃剂, Cr(VI)被还原成为 Cr(III)回收, 回收率达到 95%。Cr(VI)的萃取速率是由膜表面的界面反应所控制, 在萃取和反萃过程中, 总传质系数值分别为 4.2×10^{-5} 和 3.6×10^{-6} cm/s。

顾瑾等^[65]以 D2EHPA 为萃取剂、煤油为稀释剂、盐酸为反萃取剂, 聚丙烯(PP)中空纤维膜为支撑体, 采用反萃预分散中空纤维支撑液膜(HFSLM-SD)技术处理含铬离子的电镀废水。考察了反萃取剂种类和浓度、跨膜压差、体积流量、组件装填率等参数对萃取率的影响。结果表明, 当盐酸浓度为 1.0 mol/L, 跨膜压差为 0.053 MPa, 原料液体积流量为 4.0 L/h, 反萃取液体积流量为 3.0 L/h, 连续运行 5 h 时, 铬离子的萃取率可以达到 96% 以上。

总之, 支撑液膜萃取法的优点在于可将有机相载于膜孔中, 使得传质表面积增大, 液膜的稳定性增强, 在萃取过程中, 可以承受较大的压力, 萃取剂流损降低, 水相中污染物的浓度可以降低到较低的水平。但是在实际运行过程中, 3 种液膜技术表现出不同的优缺点, 具体见表 1。

2.2 乳状液膜萃取

乳状液膜由外相(料液相)、膜相、内相(反萃相)三相构成, 其中膜相和内相(反萃相)构成乳状液, 分散在连续相(料液相)中, 具体如图 6 所示^[21]。根据外相、膜相与内相性质的不同, 乳状液膜可分为 W/O/W 和 O/W/O 2 种类型, 萃取 Cr(VI)主要为 O/W/O 型乳状液膜体系^[66]。

Choudhury 等^[67]以正己烷为稀释剂, Aliquat 336 为萃取剂, 山梨醇单油酸酯(span 80)为表面活性剂, NaOH 为接收液, 制备乳状液膜, 并用其萃取分离废水中 Cr(VI)。研究系统考察了进料液的 pH 值、搅拌速率、乳化时间、萃取剂浓度、表面活性剂浓度等因素对废水中 Cr(VI)去除效果的影响。结果表明, 在最佳条件下废水中 Cr(VI)的去除率可达 90% 以上。

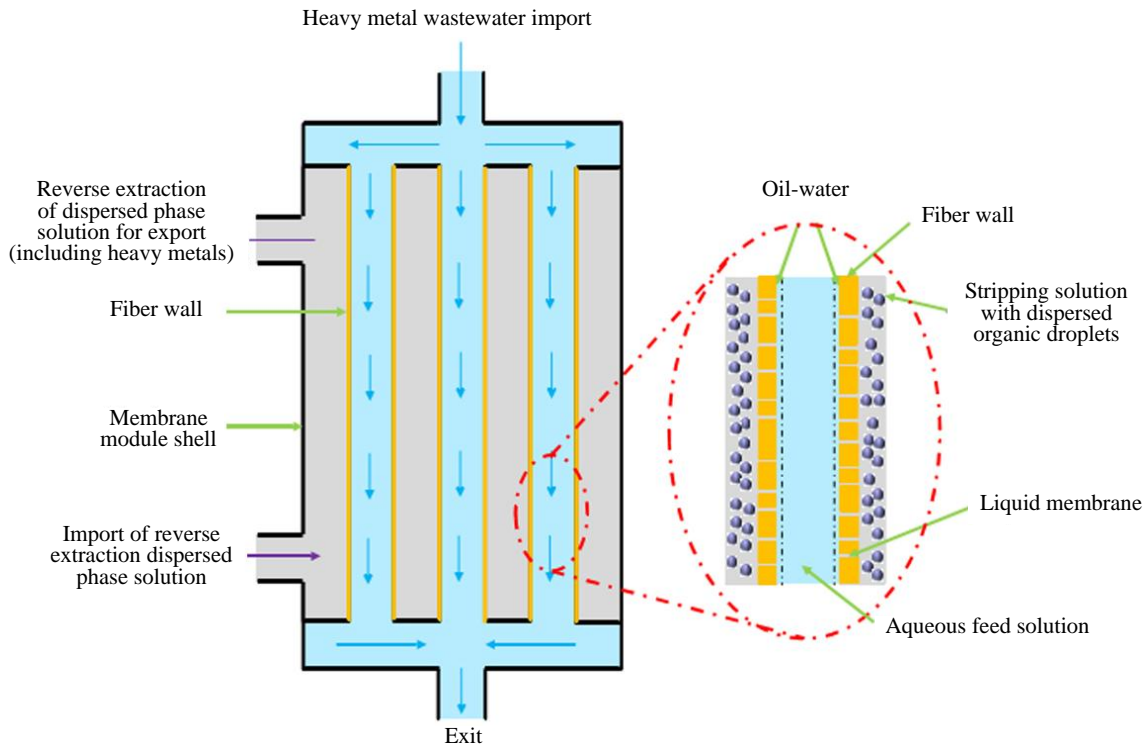


图 5 中空纤维膜反萃取预分散示意图

Fig.5 Schematic diagram of hollow fiber membrane reverse extraction and pre-dispersion^[63]

表 1 3 种支撑液膜萃取技术对比

Table 1 Comparison of three supported liquid film extraction technologies

Type	Stability	Life	Flux	References
Flat sheet	Poor	Short	Low	[50], [51], [52]
Hollow fiber	Medium	Medium	Medium	[54], [55], [56], [57], [58]
Hollow fiber /Flat sheet	Strong	Long	High	[61], [62], [63]

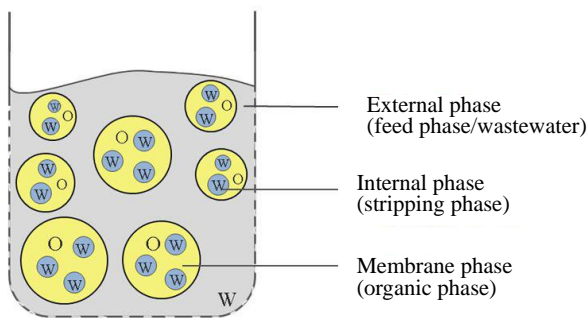


图 6 乳状液膜示意图

Fig.6 Schematic diagram of emulsion liquid film^[21]

Kumar 等^[68]制备了一种新型的乳状液膜(ELM)用于废水中 Cr(VI)的分离和富集。该乳状液膜含有 2 种离子液体: TOMAC 为萃取剂, [BMIM]⁺[NTf₂]⁻为稳定剂, 其他组分分别为溶剂煤油、表面活性剂 span 80 和接收剂 NaOH。研究了载体浓度、搅拌速度、表面活性剂浓度、进料相的酸碱度和 [BMIM]⁺[NTf₂]⁻浓度等因素对 Cr(VI)去除效率的影响。结果表明, 进料相的酸碱度是影响 Cr(VI)脱除效率的关键因素; 载体浓度高达 3% (质量分数) 时萃取有效, 进一步增加载体浓度 Cr(VI)的去除率几乎不变; 离子液体 [BMIM]⁺[NTf₂]⁻的聚合形式对 Cr(VI)的传质效率具有一定的阻碍作用, 但影响相对较小。在优化条件下, Cr(VI)的去除率可达 97%。Othman 等^[69]以环保型精制棕榈油为主要稀释剂, 以 TOMAC 为载体, 研制了一种绿色乳状液膜(ELM)回收废水中的 Cr(VI)。结果表明, 当 TOMAC 浓度为 0.2 mol/L, 搅拌速度为 600 r/min, 反萃取相中 NaOH 的浓度为 1.0 mol/L, 处理比为 2:1, 搅拌时间为 3 min 时, 乳状液膜的稳定性强, Cr(VI)的萃取率几乎接近 100%。

乳化液膜具有传质速率快, 分离效果好的优点。但是, 萃取过程中流动剪切会导致乳状液膨胀和膜破裂, 进而影响分离效率。因此, 提高乳化液膜的稳定性是乳化液膜技术应用于实际工业中面临的现实问题。

2.3 大块液膜萃取

大块液膜是一种操作较为简单的液膜技术，无需在液膜相中加入表面活性剂、增稠剂等添加物，也无需制乳、破乳等工序。由于该过程液膜用量相对较大，也不存在支撑液膜技术中由于液膜流失所导致的液膜传质性能下降等问题，大块液膜已被广泛用于金属离子脱除和回收。大块液膜的膜层较厚，界面平稳，界面面积恒定，迁移过程接近稳态，对获取传质过程的热力学及动力学数据有很强的优势^[22]。

Muthuraman 等^[70]采用 H 型大块液膜反应器（见图 7），以 TBP 为萃取剂载体，系统考察了水相 pH 值、水相中 Cr(VI)初始浓度、反萃相中 NaOH 浓度、膜中 TBP 浓度、溶剂性质、搅拌速率、体系温度等因素对 Cr(VI)萃取性能的影响。研究表明，在最优条件下，水相中 Cr(VI)浓度为 4.8×10^{-4} mol/L、水相 pH 值为 1.0 ± 0.1 、反萃相中 NaOH 浓度为 1.0 mol/L、膜中 TBP 浓度为 2.25×10^{-1} mol/L、搅拌速率为 300 r/min、体系温度为 27 °C 时，Cr(VI)的最大传输通量为 2.90×10^{-7} mol/(m²·s)。

Alpaydin 等^[71]以对叔丁基杯[4]芳烃 3-二乙氨基丙基二胺衍生物为载体，研究了 U 型大块液膜反应器萃取水溶液中 Cr(VI)的动力学行为。结果表明，在最佳操作条件下，接触 10 h 后，96.65% 的 Cr(VI)可从酸性水溶液转移至反萃相溶液中。当水相料液的 pH 值为 2，反萃相的 pH 值为 5 时，Cr(VI)的传质效率最高。Cr(VI)的传输是由水相料液和反萃相溶液之间的 pH 值差异引起的（反应机制见图 8）。萃取和反萃取的活化能分别为 5.77 和 7.99 kJ/mol。

Han 等^[72]采用邻二甲苯和葵花籽油的混合物作为大块液膜，研究了各类季铵盐对模拟废水中 Cr(VI)的萃取性能。结果表明，以甲基三辛基溴化铵为载体时，具有高沸点、低溶解度和较高极性的邻二甲苯可强化甲基三辛基溴化铵的解离，且葵花籽油的加入提高了

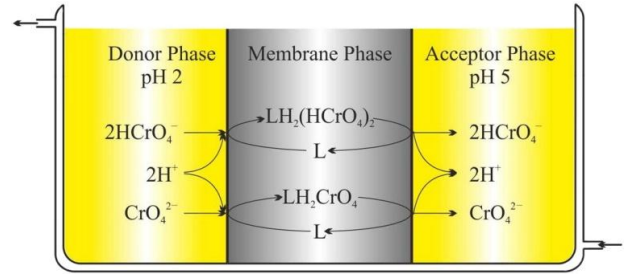


图 8 Cr(VI)的传输反应机制

Fig.8 Transport reaction mechanism of Cr(VI)^[71]

载体在有机相中的保留率。Cr(VI)通过液膜后，FeSO₄可将其还原为 Cr(III)。当模拟废水中 Cr(VI)的浓度为 1.6 mmol/L 时，接触 4 h 后，其去除率高于 98%，且可通过定期更换液膜来保持 Cr(VI)较高的去除率。反应机理见图 9。

大块液膜是一种操作简便、设计简单的液膜技术，通常用于实验室分离过程的动力学、传输特性和反应机理研究。但是，大块液膜法传质面积小，工业放大仍然存在诸多问题，工业化应用并不普遍。

总之，液膜技术实现了萃取和反萃取的内耦合，打破了平衡萃取的限制，属于非平衡传质过程，具有传质推动力大、分离级数少、设备更加紧凑、工艺更加简单等诸多优点，极大提高了传质效率。上述 3 种典型液膜萃取技术各有优缺点，性能对比具体见表 2。具体来说，乳化液膜制乳、破乳困难，大块液膜膜组件制作难度大，均成为未来工业化应用的障碍。支撑液膜萃取技术最具有工业化应用前景。然而，当前要使其实现工业化应用仍存在一些难题，如液膜不稳定、易乳化、易流损、易造成二次污染、支撑膜件组建难，处理量低等。多年来，经过科研工作者一致努力，在提高支撑液膜的稳定性方面已取得了重要进展。相信不久的将来能够实现大规模的工业化应用。

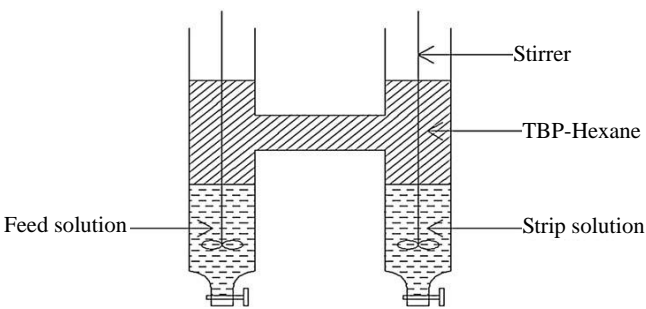


图 7 H 型大块液膜反应器结构原理图

Fig.7 Structure schematic diagram of H-type bulk liquid film reactor^[70]

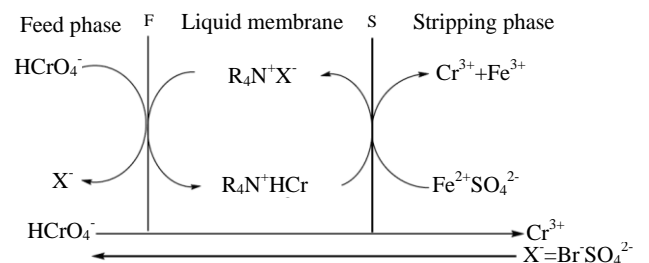


图 9 Cr(VI)的传萃取反应机理图

Fig.9 Mechanism diagram of Cr(VI) transfer extraction reaction^[72]

表 2 3 种液膜萃取技术对比

Table 2 Comparison of three liquid membrane extraction technologies

Type	Demulsification	Flow loss	Stability	Thickness	Mass transfer driving force	References
Supported liquid membrane	No Need	High	Poor	Thin	High	[48], [53]
Emulsion liquid membrane	Difficult	High	Poor	Thin	Small	[21], [68]
Bulk liquid membrane	No Need	Less	Strong	Thick	High	[22], [71]

3 固相萃取

3.1 萃淋树脂

萃淋树脂分离技术是近 20 年发展起来的一种新型分离技术,其采用含液态萃取剂的树脂分离富集溶液中的目标组分^[23]。萃淋树脂基于悬浮聚合原理,用特殊方法制成,外观与一般树脂相同,其中的活性组分为萃取剂,因此萃淋树脂兼具树脂和萃取剂的某些特性,对金属离子具有较好的选择性和高效的分离与富集效果。萃淋树脂多数以苯乙烯和二乙烯苯为骨架,基本上是大孔结构和含有某种萃取剂的网状高分子聚合物,应用性能是由共聚物中所含的萃取剂的选择性决定的^[24]。

方明建等^[73]制备了一种具有较强吸附性能和较好的空间稳定性的大孔树脂,并将其与三烷基胺复配成萃淋树脂回收废水中 Cr(VI)。实验结果表明,在废水起始 pH 值为 1~2 时,络合萃取剂能快速萃取废水中的 Cr(VI),且易被 NaOH 溶液再生,再生率达到 98.7%,明显优于活性炭,可在单级或多级振动床或固定床中回收处理较宽浓度范围的含铬废水。白珊等^[74]提出以磷酸三丁酯(TBP)萃淋树脂分离富集 Cr(VI)的方法,并详细研究了其分离富集的介质、酸度、洗脱及干扰因素等。结果表明,以 TBP 萃淋树脂为反相色谱柱的柱填料,在 0.1~0.5 mol/L 的盐酸介质中能定量萃取吸附 Cr(VI),可实现与电镀废水中 Fe³⁺、Al³⁺及 Cr(III)等干扰离子分离的同时富集 Cr(VI)的目的。龚治湘等^[75]研究了 TBP 萃淋树脂吸附水溶液中 Cr(VI)的性能。在 3~5 mol/L 的盐酸介质中,Cr(VI)以[Cr₂O₇²⁻(TBPH⁺)]形式被吸附,吸附反应在 3~5 min 即可达到平衡,其 H=-46.08 kJ/mol,饱和吸附容量为 25 mg/g。该方法在电镀废水中 Cr(VI)的测定中取得了满意的效果。

3.2 浸渍树脂技术

浸渍树脂是一种将溶剂萃取和吸附法耦合起来的新颖分离技术。溶剂浸渍树脂(solvent impregnated resins, SIR)是将特定功能的溶剂依靠分子间范德华力吸附在固体树脂上用作萃取分离剂^[76]。

Yang 等^[77]采用 XAD-7 树脂浸渍离子液体二(2,4,4-三甲基戊基)亚磷酸三己基十四烷基烷基磷(CyphosIL104),研究了该种溶剂浸渍树脂(SIR)的制备过程及其在 Cr(VI)分离中的应用,探究了平衡时间和初始 pH 值对 Cr(VI)吸附的影响,讨论了溶剂浸渍树脂的吸附等温线、吸附和解吸附过程以及浸渍树脂的选择性。结果表明,CyphosIL104 浸入到了树脂内部孔道中,溶剂浸渍树脂吸附 Cr(VI)的最佳 pH 值范围为 0~2,Cr(VI)的吸附率可达 99.24%。当 NaOH 作为解吸液时,Cr(VI)可以从树脂上有效地解吸出来。Nguyen 等^[78]采用 Amberlite XAD-7HP 树脂浸渍 Cyanex 923。研究该浸渍树脂去除盐酸介质中的 Cr(VI)吸附性能。结果表明,溶液酸度值为 0.3~2.0 mol/L 时,该浸渍树脂吸附 Cr(VI)的效果较好。吸附机理应为浸渍树脂中聚丙烯酸酯(酯基)的氧原子质子化和 Cyanex 923 与 CrO₃Cl 所生成物质的溶剂化的相互作用。与纯 Amberlite XAD-7HP 树脂吸附相比,浸渍后的树脂对 Cr(VI)的吸附量从 16.9 mg Cr/g 提高到 28.2 mg Cr/g SIR(1.0 g SIR 含 0.375 g 萃取剂)。采用 0.1 mol/L NaOH 溶液可有效洗脱 SIR 中的 Cr(VI),第 1 阶段洗脱率可达 92%。再生后的 SIR 至少在 3 个循环中吸附铬的效率几乎相同。Kalidhasan 等^[79]利用超声波辅助将 Dowex 18 树脂浸渍于离子液体(Aliquat 336)中,获得了浸渍树脂。采用该浸渍树脂吸附水中的 Cr(VI),详细考察了水溶液的 pH 值、吸附剂用量、温度、外来离子干扰等参数对 Cr(VI)吸附的影响。研究表明,在 pH 值为 3.5~4 时,Cr(VI)可被定量吸附,吸附量为 230.9 mg/g,符合 Langmuir 等温模型。有关热力学的研究表明,Cr(VI)的吸附过程是放热和自发的。吸附饱和后的浸渍树脂可用含 1 mol/L HCl 和 0.28 mol/L 抗坏血酸的洗脱溶液进行再生。

萃淋树脂在浸渍过程中充分利用树脂的高比表面积、高机械强度和相当低的溶剂溶胀,可将溶液中低浓度的 Cr(VI)萃取吸附于萃淋树脂中,不仅可实现大相比操作,又可一定程度上避免萃取剂流损和乳化。浸渍树脂制备容易,消除了乳化难题,解吸步骤中负载物质易回收,可选择的萃取剂种类繁多。但是,上

述 2 种方法均存在易堵塞、萃取容量小和反应速率慢的难题, 仍需进一步深入研究。

4 磁萃取

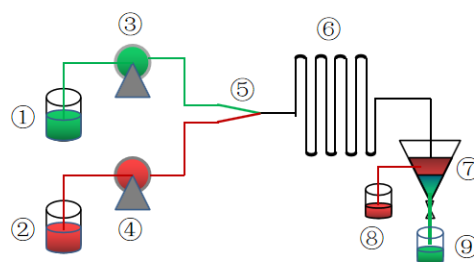
磁萃取通常是将萃取剂包覆在纳米磁性材料表面, 将萃取和磁分离两种技术充分耦合去除废水中污染物质的一种新兴固相萃取技术^[25]。该技术将修饰后的萃取材料加入溶液中, 经过一段时间萃取完成后, 无需离心或过滤, 在外加磁场作用下, 磁性萃取材料可实现快速分离^[26]。

杜蛟等^[80]以 Fe_3O_4 为磁性颗粒, 以 Aliquat 336 为萃取剂, 制备磁流体萃取剂, 采用高梯度磁流体萃取法处理电镀废水中的 Cr(VI)。研究表明, 持续动态萃取 7 h 后, 萃取率高达 99.40%, 平均萃取率为 98.97%, 总萃余液 Cr(VI)浓度由 29.8 mg/L 降为 0.31 mg/L, 低于国家排放标准; 负载了 Cr(VI)的磁流体萃取剂在碱性条件下可进行反萃再生, 反萃率大于 90%, 再生磁流体萃取剂可重复使用。Malakootian 等^[81]采用氧化铝包覆十六烷基三甲基溴化铵改性磁性纳米粒子去除水溶液中的 Cr(VI)。考察了 CTMAB 浓度、pH 值、纳米颗粒用量、样品体积、合适的洗脱液、吸附和解吸时间、干扰离子等因素对 Cr(VI)脱除过程的影响。进一步考察了该吸附剂的吸附等温线、吸附容量和回收率。结果表明, 改性后的磁性纳米粒子为均质球形, 粒径小于 20 nm, 具有一定的磁性。在最优条件下, Cr(VI)的去除效率可达 95% 以上, 符合 Langmuir 吸附等温线, 吸附量为 23.8 mg/g。吸附剂回收 4 次后仍可重复利用, Cr(VI)的有效去除仍可达 80%。此外, 磁萃取技术在环境废水中 Cr(VI)的测定中也具有广泛的应用。Munonde 等^[82]以磁铁矿纳米颗粒、锰氧化物和氧化铝为原料制备纳米复合材料, 然后在超声波辅助下用三甲氧基硅烷(AAPTMS)功能化, 制备磁性固相萃取纳米颗粒。采用该磁性固相萃取纳米颗粒富集水中的 Cr(VI)。研究表明, 该新材料对 Cr(VI)具有选择性, 在最佳条件下, Cr(VI)检测限为 20 pg/mL, 定量限为 50 pg/mL。该方法成功地应用于河水中铬的形态分析和标准物质分析。Jiang 等^[83]以氧化锌固定二氧化硅包覆磁性 Fe_3O_4 纳米粒子作为固相萃取吸附剂, 将磁性固相萃取结合和石墨炉原子吸收光谱法相结合测定环境水体中 Cr(III)和 Cr(VI)的形态。研究通过各种光谱表征阐述了锌-硅-固相萃取吸附剂 Fe_3O_4 纳米粒子的吸附和脱附机理。该方法对 Cr(III)和 Cr(VI)的富集系数分别可达 100 和 150, 并成功应用于湖泊和自来水中 Cr(III)和 Cr(VI)的形态分析, 加标样品的回收率为 88%~109%。

磁性固相萃取法是在纳米材料和聚合物中引入萃取位点, 提高对重金属具有很高的亲和力。该法可实现自动化操作、萃取剂利用率、减轻乳化现象, 并增大废水处理量。但截止目前, 磁萃取法主要以实验室研究及小规模测试为主, 大规模工业化应用仍需在磁萃取剂制备和修饰技术方面开展更深入的研究, 以达到更佳选择性和吸附效果。

5 微流体萃取

微流体技术是一种在微反应器及微通道反应器中实现物质的分离、提纯等操作的一种新兴技术^[27,84]。近年来, 微通道反应器因具有总传质系数大、传质距离短、反应时间短、传质效率高、安全等诸多优势而得到快速发展^[28]。此外, 将微流体技术与溶剂萃取技术相结合用于分离提取水溶液中的金属离子方面也开展了大量研究。刘杰等^[85]采用 Y 型微通道反应器强化萃取水相中的铈。结果表明, 微通道尺寸对铈萃取率有重要影响, 管径越长, 萃取率越高; 管径越小, 萃取率越高。Y 型微通道反应模型装置, 萃取装置具体见图 10。刘杰等^[86]进一步采用 Y 型微通道反应器强化反萃 P507-煤油溶液中稀土铈。研究表明, 当微通道直径为 0.6 mm, 长度为 200 cm, 停留时间为 8.48 s 时, 有机相中稀土 Er^{3+} 的反萃率可达 88.41%; 盐酸浓度为 6 mol/L 时反萃率最高。与传统萃取方式相比, 微通道反萃取具有较高的萃取效率, 总传质系数为传统萃取方式的 8~10 倍。Luo 等^[87]采用圆盘式微通道反应器, 以 P507 为萃取剂, 煤油为稀释剂去除废水中的铬。在流速不变的情况下, 铬的去除率随着微通道尺寸的减小而增大。当油水速率比为 5 时, 铬的去除率达 87%。



① fresh aqueous phase, ② fresh organic phase, ③ micrometer pump of aqueous phase, ④ micrometer pump of organic phase, ⑤ Y-type connector, ⑥ Y-type microchannel reactor, ⑦ separating funnel, ⑧ organic phase after extraction, ⑨ raffinate

图 10 Y-型微通道萃取实验装置图

Fig.10 Y-type microchannel extraction experimental device diagram^[85]

微流体萃取反应器中互不相溶的两相可以在微通道内短时间里进行快速而均匀的传质的主要原因如下^[88]：一是当通道的几何尺度降低到微米甚至是纳米量级，不相溶的两种流体间的表面张力相比于重力、惯性力等其他外力会显著变大；二是由于微通道内两相界面体积比和两相流体间的压力、浓度和密度等的梯度急剧增加，导致传质推动力大大增加，可使传质反应平衡所需时间降低几个数量级。目前，微反应器的微米至亚毫米通道内径使得流体间的比表面积高达 $10\,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ ，可显著强化传质过程。此外，在微反应器中进行溶剂萃取的过程避免了萃取剂与空气接触，大大增加了萃取过程的安全性。

鉴于微流体萃取技术的优越性，王倩倩^[89]采用一种集束对流式微通道反应器处理含 Cr(VI) 废水。研究表明，氢离子浓度越高萃取效果越好；萃取率随雷诺数的增大先升高后降低；反应器最佳结构参数为：管径 0.8 mm ，开口 1.3 mm 。在最优操作条件下，后续搅拌 10 min ，萃取率可达 55% 左右。Khare 等^[90]将微米级壳聚糖和碳纳米纤维负载的铁氧化物纳米颗粒分散在改性聚乙烯醇中，制备了约 1 mm 厚的金属-碳-聚合物纳米复合膜。然后将合成的薄膜经激光烧蚀成宽 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、深 $10\text{ }\mu\text{m}$ 和长 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的微通道，原位分散的壳聚糖和铁氧化物纳米粒子通过其微通道的多孔壁暴露于周围的液体中。采用这种微通道反应器修复流动废水中的 Cr(VI) 。研究表明，该材料具有较高的金属吸收量，约为 80 mg/g ，与间歇条件下的平衡吸附量基本相同。此外，该材料可以再生并重复使用 4 次。该技术将纳米技术与微通道技术相结合，使得纳米颗粒不易在洗脱过程中失稳，为其在水处理领域的应用提供了新思路。Sattari-Najafabadi 等^[91]以三辛胺为萃取剂，甲苯为稀释剂，采用段塞流微通道反应器处理酸性溶液中的 Cr(VI) 。反应器由一个 T 型接口和一个管径为 0.7 mm 或者 1.0 mm 的圆管组成，具体见图 11。当总流速为 0.3 L/h 时，接触 19 s 即可达到萃取平衡， Cr(VI) 的萃取效率高达 98.9% 。与 T 型段塞流微反应器相比，十字型段塞流微反应器（见图 12），对酸性水溶液中 Cr(VI) 的去除率提高甚微。为了节约生产成本，在实际工程中优先选用 T 型段塞流微反应器。文献^[92]采用 Y-Y 型微通道装置研究了两层分层流动系统中水相中 Cr(VI) 的传质模型，并对建立的传质模型进行了验证，Y-Y 型微通道反应装置见图 13。

与传统的溶剂萃取方法，微流体萃取技术具有缩短接触时间、提高萃取率、避免乳化等优势，但是微流体萃取技术的放大基本原理还不够清晰，有待于深入研究。

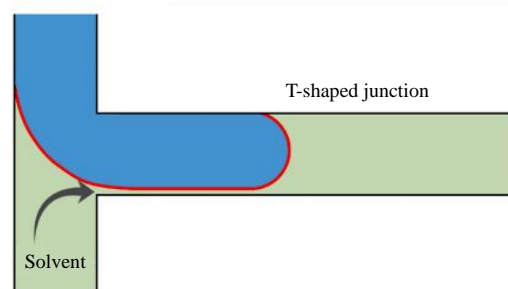


图 11 T 型微通道反应器

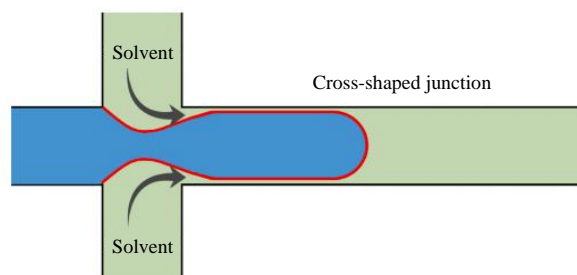
Fig.11 T-shaped microchannel reactor^[91]

图 12 十字型段塞流微反应器

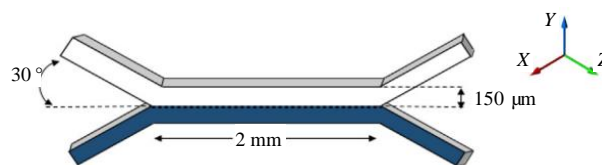
Fig.12 Cross slug flow microreactor^[91]

图 13 Y-Y 型微通道反应装置

Fig.13 Y-Y type microchannel reaction device^[92]

6 结 语

随着经济的快速发展和人民生活水平的提高，对环境质量的要求越来越高，迫切需要开发绿色、经济、高效、可持续发展的新技术。新兴溶剂萃取技术与传统溶剂萃取法、化学沉淀法、电化学法、膜分离法、离子交换法、光催化法、吸附法及生物法等相比具有突出的优势。但上述技术大部分处于实验室研究阶段，在实现工业化应用前尚需解决如下几个主要的技术难题。

6.1 乳化问题

通常认为，萃取过程中乳化现象的产生是由于水相中形成大量微细分散的小油滴，因其聚并较慢或者难以聚并，无法快速分相，从而导致乳化^[93]。当然，萃取过程中生成的不溶于水或油的萃合物也是导致乳化产生的主要原因。乳化的产生不仅导致萃取过程无

法正常进行,而且还造成萃取剂的流损,产生大量含油废水,带来严重的生态环境污染和资源浪费^[94]。

液膜萃取产生乳化的主要原因是萃取剂失稳。由于在萃取过程中,在溶解效应、压差效应、诱导效应、化学反应及剪切流变效应等多重因素影响下,出现液膜不稳定而进入水相或者接收相^[95-97]。液膜失稳一方面将导致有机液膜中的萃取剂损失,降低萃取效率;另一方面萃取剂进入水相中,形成微小油滴,难以分相,形成乳化,污染水相。科学工作者已从膜结构^[98]、膜制备^[99]及膜工艺^[100]等多方面试图增强有机液膜的稳定性。目前相关研究虽已取得了阶段性的效果,但是一直未得到彻底解决,阻碍了其工业化进程。因此,只有弄清 Cr(VI)萃取过程乳化产生的微观本质机理,才能从本质上彻底解决乳化难题。

6.2 萃取剂

萃取剂是实施溶剂萃取技术的核心媒介,对萃取效果起着决定性的作用。通常,萃取 Cr(VI)的萃取剂主要有中性萃取剂(如 TBP、TOPO 和 Cyanex 923 等)、胺类萃取剂(如 Alamine 336、Aliquat 336 等)及离子液体(如 ARTILs、十六烷基三甲基溴化铵、[Omim][BF₄]等)。上述中性萃取剂和胺类萃取剂均存在易挥发、易乳化及对 Cr(VI)选择性低等优点。离子液体在一定程度上解决了易挥发和乳化的难题,但是其水溶性较强,对水溶液仍存在二次污染。因此,研究开发一种既可高效选择 Cr(VI),又不易产生乳化、水溶性低的绿色萃取剂已迫在眉睫。

6.3 萃取设备

目前,在实际工程中,混合澄清槽、塔式萃取器和离心萃取器等传统萃取设备应用较为广泛。混合澄清槽含有混合室和澄清室,反应过程中混合和澄清两工段存在矛盾,具有占地面积大、搅拌过程萃取剂损失严重等问题。塔式萃取器和离心萃取器易产生轴混和乳化,处理量较小。本文所述的新兴萃取技术如微流体萃取、支撑液膜萃取等尚存在放大难的问题。乳状液膜萃取和磁萃取可采用传统的混合澄清萃取设备,易放大,但传统混合澄清萃取设备中充分混合与充分澄清之间的矛盾一直存在。构建结构简单、成本低、占地少,且可实现萃取和反萃取一体化的智能化新型萃取设备已成为行业必需。

综上所述,采用新兴萃取技术处理工业废水中低浓度 Cr(VI),不但能够使废水得以达标排放,还可高效回收其中的有价铬资源,具有良好的经济、社会和环境效益,符合我国可持续发展的理念。期望针对以上技术难点继续开展深入研究,使其在环境、冶金及其他领域得到更为广泛的应用,造福人类社会。

参考文献 References

- [1] Zhao L F, Fei D J, Dang Y G *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2010, 178(1-3): 130
- [2] Malaviya P, Singh A. *Critical Reviews in Microbiology*[J], 2016, 42(4): 607
- [3] Zhao Yapeng(赵亚鹏). *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*(中国卫生检验杂志)[J], 2021, 31(15): 1807
- [4] Gheju M. *Water Air & Soil Pollution*[J], 2011, 222(1-4): 103
- [5] Gheju M, Balcu I. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2011, 196: 131
- [6] Mo X, Yang Z H, Xu H Y *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2015, 286: 493
- [7] Golder A K, Chanda A K, Samanta A N *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2011, 76(3): 345
- [8] Çimen A, Kılıçel F, Arslan G. *Russian Journal of Physical Chemistry A*[J], 2014, 88(5): 845
- [9] Abdullah N, Yusof N, Abu Shah M H *et al.* *Environmental Science and Pollution Research International*[J], 2019, 26(20): 20386
- [10] Bajpai S, Gupta S K, Dey A *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2012, 227: 436
- [11] Wang W Q, Li M Y, Zeng Q X. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2012, 126(5): 1733
- [12] Machado T C, Lansarin M A, Matte N. *Water Science & Technology*[J], 2014, 70(1): 55
- [13] Yang J K, Lee S M, Siboni M S. *Environmental Technology*[J], 2012, 33(17): 2027
- [14] Rajeshwari K, Latha S, Gomathi T *et al.* *Materials Today: Proceedings*[J], 2018, 5(6): 14628
- [15] Jing X B, Cao Y R, Zhang X Y *et al.* *Desalination*[J], 2011, 269(1-3): 120
- [16] Kathiravan M N, Karthick R, Muthu N *et al.* *Applied Biochemistry and Biotechnology*[J], 2010, 160(7): 2000
- [17] Thatoi H, Das S, Das J *et al.* *Journal of Environmental Management*[J], 2014, 146: 383
- [18] Kul M, Oskay K O. *Hydrometallurgy*[J], 2015, 155: 153
- [19] Zhou J Z, Duan W H, Xu J Q *et al.* *Chinese Journal of Chemical Engineering*[J], 2007, 15(2): 209
- [20] Wu Aijing(吴艾璟), Peng Qianrong(彭黔荣), Yang Min(杨敏) *et al.* *New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2015, 43(3): 222
- [21] Sanna B, Rose F K, Anna M *et al.* *Membranes*[J], 2015, 5(2): 168
- [22] Ma Jingnan(马竞男). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018

- [23] You Jiannan(游建南). *Hydrometallurgy*(湿法冶金)[J], 2000, 19(1): 57
- [24] Zhou Jinfan(周锦帆), Peng Ling(彭凌), Hu Qing(胡清) *et al.* *PTCA(Part B: Che Anal)*(理化检验-化学分册)[J], 2011, 47(2): 201
- [25] Huang D N, Deng C H, Zhang X M. *Analytical Methods*[J], 2014, 6(18): 7130
- [26] Hao L, Wang C, Wu Q H *et al.* *Analytical Chemistry*[J], 2014, 86(24): 12 199
- [27] Chen J S, Jiang J H. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*[J], 2012, 40(8): 1293
- [28] Wang K, Luo G S. *Chemical Engineering Science*[J], 2016, 169: 18
- [29] Srivastava R R, Ilyas S, Kim H *et al.* *JOM*[J], 2020, 72(2): 839
- [30] Robila N, Khurshid A, Nauman A *et al.* *Journal of the Brazilian Chemical Society*[J], 2016, 27(1): 209
- [31] Agrawal A, Pal C, Sahu K K. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2008, 159(2-3): 458
- [32] El-hussaini O M, Lasheen T A, Helmy E M *et al.* *Journal of Dispersion Science and Technology*[J], 2012, 33(8): 1179
- [33] Bachmann R T, Wiemken D, Tengkiat A B *et al.* *Separation & Purification Technology*[J], 2010, 75(3): 303
- [34] Ying Z W, Ren X L, Li J *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2020, 196: 105 440
- [35] Murray S M, Zimlich T K, Mirjafari A *et al.* *Journal of Chemical & Engineering Data*[J], 2013, 58(6): 1516
- [36] Zhao N, Jacquemin J. *Fluid Phase Equilibria*[J], 2017, 449: 60
- [37] Yin Mengfan(殷梦凡), Tang Zheng(唐政), Zhang Rui(张睿) *et al.* *Journal of Chemical Industry*(化工学报)[J], 2021, 72(12): 6282
- [38] Zhao Yongzhi(赵永志), Shuai Guosheng(帅国胜), Ma Ying(马莹) *et al.* *Journal of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2022, 40(3): 450
- [39] Eyupoglu V, Turgut H I, Kumbasar R A. *Journal of Dispersion Science and Technology*[J], 2018, 39(6): 802
- [40] Rama R, Meenakshi S. *Journal of Molecular Structure*[J], 2020, 1204: 127 490
- [41] Wen Junyi(魏君怡), Li Yong(李勇), Xue Xiangxin(薛向欣). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(8): 1653
- [42] Anarakdim K, Gutierrez G, Cambiella Á *et al.* *Membranes*[J], 2020, 10(4): 76
- [43] Kumar A, Thakur A, Panesar P S. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2018, 70: 394
- [44] Sulaiman R N R, Noah N F M, Othman N *et al.* *Korean Journal of Chemical Engineering*[J], 2021, 38(3): 514
- [45] Kumar S P, Kumar P A, Kumar M M. *Journal of Molecular Liquids*[J], 2018, 269: 101
- [46] Senol A. *Separation Science and Technology*[J], 2015, 50(7): 1010
- [47] Othman N, Sulaiman R N R, Ning S A. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2018, 458(1): 012 030
- [48] Yang X J, Fane A G, Soldenhoff K. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2003, 42(2): 392
- [49] Parhi P K. *Journal of Chemistry*[J], 2013, 2013: 618 236
- [50] Eyupoglu V, Tutkun O. *Arabian Journal for Science and Engineering*[J], 2011, 36(4): 529
- [51] Jahanmahin O, Rahmati M M, Mohammadi T *et al.* *Chemical Papers*[J], 2016, 70(7): 913
- [52] Cholid D M, Lusiana R A, Rahayu M D. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2017, 205(1): 012 010
- [53] Semghouni H, Bey S, Figolia A *et al.* *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*[J], 2020, 147: 107 765
- [54] Prakorn R, Kwanta N, Ura P. *Korean Journal of Chemical Engineering*[J], 2004, 21(6): 1212
- [55] Bhattacharyya A, Ansari S A, Prabhu D R *et al.* *Separation Science and Technology*[J], 2019, 54(9): 1512
- [56] Choi D W, Kim Y H. *Korean Journal of Chemical Engineering*[J], 2005, 22(6): 894
- [57] Bey S, Criscuoli A, Simone S *et al.* *Desalination*[J], 2011, 283: 16
- [58] Ren Z Q, Zhang W D, Liu Y M *et al.* *Chemical Engineering Science*[J], 2007, 62(22): 6090
- [59] Hu Yifu(呼逸夫), Zhou Yu(周羽), Jiao Caishan(矫彩山) *et al.* *Membrane Science and Technology*(膜科学与技术)[J], 2020, 40(5): 151
- [60] Liu J T, Zhang W D, Ren Z Q *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2009, 48(9): 4500
- [61] Wu Xiaoning(吴小宁), Yao Binghua(姚秉华), Fu Xinglong(付兴隆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1629
- [62] Li Yingxue(李莹雪), Cui Chongwei(崔崇威). *Membrane Science and Technology*(膜科学与技术)[J], 2015, 35(4): 89
- [63] Li Yingxue(李莹雪). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016
- [64] Francisco J A, Manuel A, Felix A L *et al.* *Environmental*

- Science & Technology*[J], 2009, 43(20): 7718
- [65] Gu Jin(顾瑾), Wang Fangfang(王芳芳), Zhang Lin(张林) *et al. Technology of Water Treatment*(水处理技术)[J], 2009, 35(9): 64
- [66] Huang X F, Peng K M, Feng Y *et al. Bioresource Technology*[J], 2013, 139: 257
- [67] Choudhury A, Sengupta S, Bhattacharjee C *et al. Separation Science and Technology*[J], 2010, 45(2): 178
- [68] Kumar R G, Jayakumar N S, Hashim M A. *Desalination*[J], 2011, 278(1): 50
- [69] Othman N, Noah N F M, Poh K W *et al. Procedia Engineering*[J], 2016, 148: 765
- [70] Muthuraman G, Teng T T, Leh C P *et al. Desalination*[J], 2009, 249(2): 884
- [71] Alpatdin S, Saf A Ö, Bozkurt S *et al. Desalination*[J], 2011, 275(1): 166
- [72] Han A J, Zhang H W, Sun J L *et al. Journal of Water Process Engineering*[J], 2017, 17: 63
- [73] Fang Mingjian(方明建), Zheng Xuxi(郑旭熙), Yin Zhongyi(殷钟意) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2004, 33(4): 524
- [74] Bai Shan(白珊), Ouyang Zhenzhong(欧阳振中), Luo Daocheng(罗道成). *Metallurgical Analysis*(冶金分析)[J], 2017, 37(4): 67
- [75] Gong Zhixiang(龚治湘), Song Jinru(宋金如), Yin Liang(殷良). *Analytical Chemistry*(分析化学)[J], 1999, 27(8): 945
- [76] Wang Junlian(王俊莲), Sun Chunbao(孙春宝), Xu Shengming(徐盛明). *Journal of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2015, 33(2): 129
- [77] Yang X Y, Zhang J P, Guo L *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(12): 3126
- [78] Nguyen N V, Lee J C, Jeong J *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2013, 219(3/4): 174
- [79] Kalidhasn S, Kumar A S K, Rajesh V *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2012, 213-214: 249
- [80] Du Jiao(杜蛟), Sun Zongying(孙宗英), Guan Yueping(官月平) *et al. Journal of Chemical Industry*(化工学报)[J], 2018, 69(8): 3509
- [81] Malakootian M, Askarpuor A, Amirmahani N *et al. Journal of Community Health Research*[J], 2015, 4(3): 177
- [82] Munonde T S, Maxakato N W, Nomngo P N. *Microchimica Acta*[J], 2017, 184(4): 1223
- [83] Jiang H M, Yang T, Wang Y H *et al. Talanta*[J], 2013, 116: 361
- [84] Alidoust M, Baharfar M, Manouchehri M *et al. TRAC Trends in Analytical Chemistry*[J], 2021, 143: 116 352
- [85] Li Shuyang(黎蜀阳), Liu Jie(刘杰), Li Jincheng(李金成) *et al. Nonferrous Metals Engineering*(有色金属工程)[J], 2020, 10(7): 54
- [86] Liu Jie(刘杰), Zhao Zhenmin(赵振敏), Huang Kun(黄焜) *et al. Rare Metals Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2869
- [87] Luo J H, Li J, Guo L *et al. Water Science & Technology*[J], 2017, 76(9): 2313
- [88] Zhou Ao(周澳), Li Xiteng(李熙腾), Li Xinpei(李鑫培) *et al. Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2019, 38(5): 2093
- [89] Wang Qianqian(王倩倩). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018
- [90] Khare P, Yadav A, Ramkumar J *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2016, 293: 44
- [91] Sattari-najafabadi M, Esfahany M N. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*[J], 2020, 157: 108 156
- [92] Basauri A, Gomez-Pastora J, Fallanza M *et al. Separation and Purification Technology*[J], 2019, 209: 900
- [93] Wu J G, Gao H C, Chen D *et al. Science in China, Ser: A*[J], 1980, 12: 1533
- [94] Wu W Y, Li D, Zhao Z H *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2010, 28: 174
- [95] Yang F, Tchoukov P, Qiao P Q *et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2018, 540: 215
- [96] Ahmad A L, Kusumastuti A, Derek C J C *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2011, 171(3): 870
- [97] Kocherginsky N M, Yang Q, Seelam L. *Separation and Purification Technology*[J], 2006, 53(2): 171
- [98] Chen Yin(陈银), Zhang Yunyan(张云燕), Li Xuemei(李雪梅) *et al. Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2011, 23(5): 1033
- [99] Wang Wenzhi(王文治), Yang Huilin(杨慧琳), Wang Ruikang(王瑞康) *et al. Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2016, 35(S1): 230
- [100] Feng Haibo(冯海波), Jia Yue(贾悦), Lü Xiaolong(吕晓龙) *et al. Technology of Water Treatment*(水处理技术)[J], 2012, 38(8): 96

Review of Emerging Extraction Technologies for Treatment of Low Concentration Cr(VI) in Wastewater

Song Chaoqian, Liu Jie, Jia Minghui, Xia Wenxiang, Li Jincheng, Chen Xueqi, Yang Xiaoxian
(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

Abstract: With the rapid development of national economy, the chromium resources usage is increasing day by day, and the discharge of wastewater containing Cr(VI) is also increasing greatly. Cr(VI) has the characteristics of carcinogenicity, teratogenicity and mutagenicity. If it is not well treated, Cr(VI) will seriously pollute the ecological environment and threaten human health. In this review, the research progress of low concentration Cr(VI) treatment in wastewater by emerging extraction technologies was systematically summarized, and the technical difficulties and the research trends in the future were summarized and prospected. The analysis showed that the traditional extractants were easily emulsified, volatile and at low selectivity, and it was extremely urgent to develop a new economical, efficient and green extractants. Compared with the traditional solvent extraction (mixed-settler extraction, centrifugal extraction and tower extraction), chemical precipitation, electrochemistry, membrane separation, ion exchange, photocatalysis, adsorption, etc., these emerging extraction technologies, such as liquid membrane extraction, solid phase extraction, magnetic extraction and microfluid extraction, not only can remove low concentration Cr(VI) from wastewater, but also can obtain high quality chromium products. They were consistent with the concept of sustainable development. However, the above emerging extraction technologies are still in the laboratory research stage, a major research breakthrough of green extraction agents and new extraction equipments must be made in the future for achieving industrial application.

Key words: extraction; wastewater; Cr(VI); low concentration; ulsification

Corresponding author: Liu Jie, Ph. D., Professor, School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, P. R. China, Tel: 0086-532-80662607, E-mail: liujie45@qut.edu.cn