

文章编号:1673-1689(2010)01-0090-04

反萃取条件对支撑液膜法提取有机酸的影响

李秀芬¹, 陶丽佳¹, 李溯¹, 陈坚²

(1. 江南大学 环境与土木工程学院,江苏 无锡 214122;2. 食品科学与技术国家重点实验室,江南大学,江苏 无锡 214122)

摘要: 采用支撑液膜法分离提取混合物中的有机酸,通过反萃取工艺条件优化,探讨支撑液膜法提取有机酸的可行性。结果表明,由疏水微滤膜组件、萃取剂、有机溶剂和反萃取剂组成的支撑液膜体系可以有效实现有机酸的分离提取。最佳反萃取条件为:提取时间为 360 min,反萃取相 pH 值为 9,反萃取剂为 NaHCO₃,反萃取剂质量浓度为 20g/L,浓缩倍数为 2.0。支撑液膜可以较好实现混合物中有机酸的同步提取和浓缩。

关键词: 支撑液膜法;有机酸;提取率;微滤膜;反萃取

中图分类号:TS2;O 65

文献标识码:A

Effect of the Stripping Conditions on the Separation of Organic Acid by Supported Liquid membranes

LI Xiu-fen¹, TAO Li-jia¹, LI Su¹, CHEN Jian²

(1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The subject mainly through optimizing anti-extraction program, study the feasibility of the technology of extracting organic acid from anaerobic acid mixture by supported liquid membranes. The experiments showed the supported liquid membranes system which composed as the following: hydrophobic polypropylene hollow fiber membrane, the extractive solvent, the organic solvent and the anti-extractive solvent can be efficiency extracted organic acid. The best condition in the system is that: extraction reaction time is 360 minters, NaHCO₃ in the anti-extraction is 20 g/L, pH is 9, concentrate ratio is 2.0. The technology of extracting and concentrating organic acid from anaerobic acid mixture by supported liquid membranes can be preferably realized.

Key words: supported liquid membranes, organic acid, the efficiency of the extraction hydrophobic polypropylene hollow fiber membrane, anti-extraction

目前,市政污泥的资源化、减量化处理是非常棘手的问题,利用污泥进行厌氧发酵生产有机酸是污泥资源化的重要途径,而分离提取有机酸则是必

经之路。支撑液膜分离技术是将常规的溶剂萃取和膜分离技术相结合的新型分离提取工艺,具有分离效率高,能耗低,可实现产物的连续、同步的分离

收稿日期:2008-03-21

基金项目:国家 863 计划项目(2006AA06Z315)。

作者简介:李秀芬(1968-),女,河北滦南人,工学博士,教授。主要从事废水资源化研究。Email:xfli@jiangnan.edu.cn

和浓缩等优点,同时,支撑液膜分离技术将萃取和反萃取过程同步完成,利用合适的反萃取剂及反萃取条件,破坏有机相中有机酸与载体之间的络合结构,使有机酸从疏水性的有机相转移到水相,对支撑液膜的提取效率十分重要。本文从提取时间、反萃取相 pH 值、反萃取剂类型及其浓度等方面对反萃取条件进行了优化,探讨支撑液膜法提取混合液中有机酸的可行性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

膜组件为疏水性聚丙烯中空纤维膜,膜孔径为 0.2 μm,孔隙率 35%,最高工作压力为 0.20 MPa,最高工作温度为 40℃,pH 值 2~12,购自天津市蓝十字膜技术有限公司。所用试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

将载体即溶有三烷基氧磷的磺化煤油溶液充满膜组件微孔,制备支撑液膜体系,给液(其成分为乙酸、丙酸、正丁酸和乳酸,浓度比为 5:3:1:1^[1-2])走中空纤维外侧,反萃取液走内侧。提取条件为:载体浓度为 10%,给液中有机酸质量浓度为 20 g/L,温度为 30℃,膜组件高径比为 20:1。

1.2.1 提取反应时间对有机酸提取率的影响 在反萃取相 pH 值为 12,反萃取剂为 NaOH,浓缩倍数即给液与反萃取液的体积比为 1:0 的条件下,研究提取时间对有机酸提取率的影响。

1.2.2 反萃取相 pH 对有机酸提取率的影响 在提取时间为 360 min,浓缩倍数为 1,反萃取剂为 NaOH,反萃取相 pH 值分别为 7.0、8.0、9.0、10.0 和 12.0 的条件下,研究反萃取相 pH 值对有机酸提取率的影响。

1.2.3 反萃取剂类型对有机酸提取率的影响 在提取时间为 360 min,反萃取相 pH 值为 9,浓缩倍数为 1.0,反萃取剂分别为氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠与氢氧化钠混合物条件下,研究反萃取剂类型对有机酸提取率的影响。

1.2.4 反萃取剂浓度对有机酸提取率的影响 在提取时间为 360 min,反萃取相 pH 值为 9,浓缩倍数为 1.0,反萃取剂为碳酸氢钠,反萃取相碳酸氢钠浓度分别为 0、10、15、20 和 30 g/L 条件下,研究反萃取剂浓度对有机酸提取率的影响。

1.2.5 浓缩倍数对有机酸提取率的影响 在反萃取相 pH 值为 9,反萃取剂为碳酸氢钠,反萃取相碳酸氢钠浓度为 15 g/L,浓缩倍数为 1.0、1.4、2.0、3.3 和 10 的条件下,研究浓缩倍数对有机酸提取率

的影响。

1.3 分析测定方法

1.3.1 有机酸浓度的测定 采用气相色谱仪测定。取 0.5 mL 反萃取液,加入等体积的 3 mol/L 磷酸酸化,再加入等体积的 0.835 g/L 4-甲基戊酸作为内标物进行气相色谱分析^[1-2]。

1.3.2 有机酸的萃取效率 萃取效率可通过下式计算得到:

$$E_1 = (V_{o1} C_{o1} - V_{r1} C_{r1}) / V_{o1} C_{o1} \times 100\%$$

式中: E_1 为萃取率; V_{o1} 、 C_{o1} 分别为料液相初始体积和有机酸浓度; V_{r1} 、 C_{r1} 分别为特定时间料液相的体积和有机酸浓度,其中 $V_{o1} = V_{r1}$ 。

1.3.3 有机酸的提取率 提取效率可通过下式计算得到:

$$E_2 = V_{r2} C_{r2} / V_{o2} C_{o2} \times 100\%$$

式中: E_2 为提取率, V_{o2} 、 C_{o2} 分别为料液相初始体积和有机酸浓度, V_{r2} 、 C_{r2} 分别为特定时间料液相的体积和有机酸浓度,其中 $V_{o2} = V_{r2}$ 。

2 结果与讨论

2.1 提取时间对有机酸提取率的影响

在萃取和反萃取过程中,有一个最佳提取时间,低于该时间点,目标物的提取率低;高于该时间点,提取率不再增加。

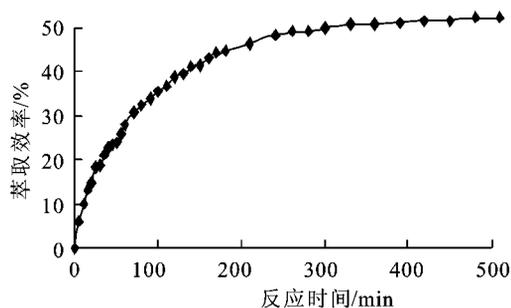


图 1 提取时间对有机酸萃取效率的影响

Fig. 1 Effect of extraction time on the efficiency of extraction

图 1 给出了提取时间对反萃取效率的影响。从图 1 可以看出,在本实验条件下,有机酸的萃取效率随着反应时间的增加而增加,最后趋于稳定。120 min 内,由于与给液中有有机酸络合的萃取剂和反萃取相中解络有机酸的碱浓度均最大,因此,有机酸与萃取剂在膜相的络合及其在反萃取相的解络反应速度均较快,萃取速度较大。随着反萃取相碱的不断消耗,其物质的量不断降低,萃取效率增加变缓。360 min 后,萃取效率基本不再增加,为 50.8%,认为有机酸的提取过程已达平衡。在给液中有有机酸与反萃取

液中有有机酸之间的存在一个平衡,因此理论上,给液中的有机酸不可能完全被提取,反萃取液中的反萃取剂碱液不可能被完全消耗,确定适宜的平衡时间即有利于提高体系的处理效率,又可以降低成本。以下实验的提取时间均采用 360 min。

2.2 反萃取相 pH 对有机酸提取率的影响

反萃取相 pH 值影响有机酸的反萃速率,最终影响萃取过程。从图 2 可以看出,有机酸的提取率随反萃取相 pH 值的增大先上升后下降,并在 pH 为 9 处取得最大值,为 56.0%。理论上,反萃取相 pH 值越高,将有有机酸解络的碱越多,有机酸的提取率越高。事实上,当 pH 值或碱量增加到一定程度时,有机相的黏度降低,支撑液膜稳定性变差,导致有机相中可以传递有机酸的载体流失,提取效果下降。

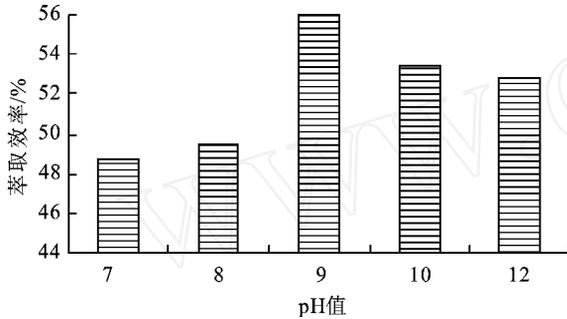


图2 反萃取相 pH 对有机酸提取率的影响

Fig. 2 Effect of pH in the stripping phase on the total efficiency of extraction

2.3 反萃取剂类型对有机酸提取率的影响

不同反萃取剂类型会影响有机酸与萃取剂的解络过程,图 3 给出了其对有机酸提取率的影响。

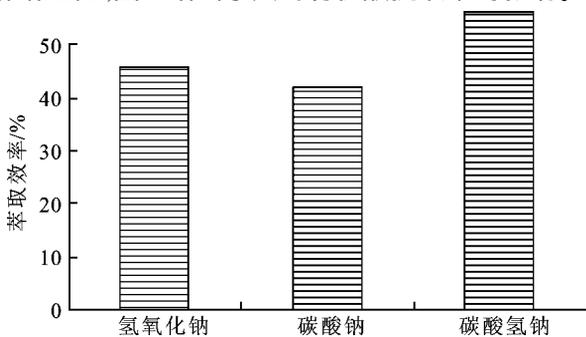


图3 反萃取剂类型对有机酸提取率的影响

Fig. 3 Effect of the stripping agent on the total efficiency of extraction

从图 3 可以看到,尽管反萃取相的 pH 值均为 9,但不同的反萃取剂有着不同的有机酸提取效率。碳酸氢钠的有机酸提取效果最好为 56.7%,然后是氢氧化钠为 46.2%,碳酸钠的有机酸提取率最低为 42.3%。氢氧化钠是强碱,解离出的 OH^- 只能结合等量的 H^+ 。1 mol 碳酸钠虽然能结合 2 mol H^+ ,但由于其是强碱弱酸盐,解离出来的 OH^- 较

少,而其本身的摩尔质量较大,在相同 pH 条件下物质的摩尔质量较小;碳酸氢钠是一种缓冲液,既能中和酸又能中和碱,在反应过程中能在一定范围内不断中和 H^+ ,因此获得最大的提取率。

2.4 反萃取剂浓度对有机酸提取率的影响

反萃取剂浓度对有机酸与萃取剂的解络过程有较大影响,图 4 给出了其在不同浓度下的有机酸提取率。

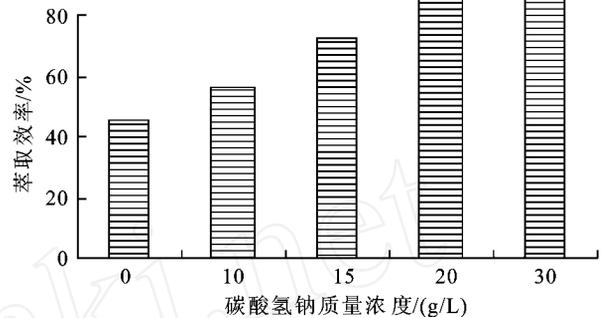


图4 反萃取剂浓度对有机酸提取率的影响

Fig. 4 Effect of the stripping concentration on the total efficiency of extraction

从图 4 可以看到,有机酸在提取液中的浓度随反萃取相碳酸氢钠浓度的增大而提高,在 0~20 g/L 的碳酸氢钠浓度范围内,有机酸提取率由 46.2% 提高到 86.3%,之后增加趋缓,30 g/L 时为 89.3%。当给液中有有机酸浓度一定时,需要的反萃取剂浓度或量也一定,低于此值,从给液中被提取的有机酸量少,高于此值,反萃取剂量过剩,掌握这一平衡浓度,就能以最少的反萃取剂及成本获得最大的有机酸提取率。在本实验条件下,适宜的反萃取剂碳酸氢钠浓度为 20 g/L 浓度。

2.5 浓缩倍数对有机酸提取率的影响

在提取过程中,目标产物的浓缩倍数越大,越有利于后续处理和利用,图 5 给出了浓缩倍数对提取率的影响。

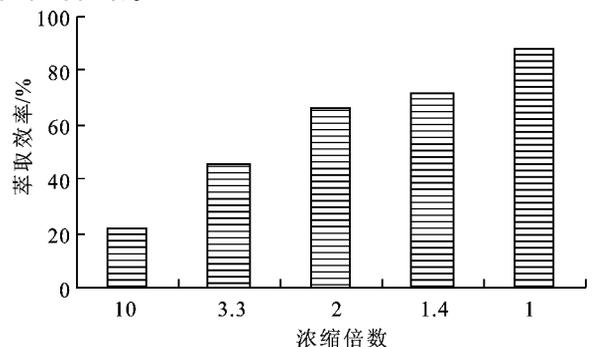


图5 浓缩倍数对有机酸提取率的影响

Fig. 5 Effect of condensation ratio on the total efficiency of extraction

从图 5 可以看到,随着浓缩倍数由高到低,有机酸提取率依次升高,但高于 2.0 时,随浓缩倍数

降低提取率增加较快,由 10.0 倍时的 21.9% 增加到 2.0 倍时 66.9%,后增加幅度趋缓,浓缩倍数为 1.0 时提取率最高为 88.4%。当给液中有有机酸浓度和反萃取液中反萃取剂浓度一定时,浓缩倍数越低,反萃取剂的体积越大,可以从载体上解络有机酸的碱含量越多,有机酸的提取速度和提取率均较大,但浓缩倍数过低时,支撑液膜法提取有机酸过程就失去了浓缩的效果,因此,本试验认为,2.0 倍是适宜的有机酸浓缩倍数。

3 结 语

混合液中的有机酸可以采用以疏水性聚丙烯

中空纤维膜为支撑体、三烷基氧膦为载体、磺化煤油为有机溶剂、 NaHCO_3 为反萃取剂所构成的支撑液膜体系进行提取。本试验条件下,提取 360 min 即达反应平衡;随反萃取相 pH 值升高,有机酸提取率先升高后降低;与氢氧化钠和碳酸钠相比,碳酸氢钠是较好的反萃取剂;反萃取剂浓度越高,提取率越大;浓缩倍数越低,有机酸提取率越高。当反萃取相 pH 值为 9、反萃取剂为碳酸氢钠、反萃取剂浓度为 30 g/L、浓缩倍数为 2.0 时,提取 360 min 后有机酸的提取率为 79.3%。

参考文献(References):

- [1] 聂艳秋,刘和,堵国成,等. 初始 pH 值对产氢产乙酸/耗氢产乙酸两段耦合工艺定向生产乙酸的影响[J]. 生物工程学报, 2007, 23(4): 686 - 691.
NIE Yan-qiu, LIU He, DU Guo-cheng, et al. Acetate production by acidification-homoacetogenesis Two-phase coupling process: effect of initial pH[J]. **Chinese Journal of Biotechnology**, 2007, 23(4): 686 - 691. (in Chinese)
- [2] 陈芝阳,刘和,堵国成,等. 2-溴乙烷磺酸盐对污泥厌氧发酵过程中乙酸累积及细菌种群的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2007, 13(1): 108 - 111.
CHEN Yi-yang, LIU He, DU Guo-cheng, et al. Effect of 2-bromoethanesulfonate addition on acetate accumulation and variation of bacterial community in anaerobic fermentation of sludge[J]. **Chinese Journal of Applied & Environmental**, 2007, 13(1): 108 - 111. (in Chinese)
- [3] 张建民,崔心水. 支撑液膜法提取柠檬酸工艺条件的研究[J]. 过滤与分离, 2006, 16(3): 15 - 21.
ZHANG Jian-min, CUI Xin-shui. Study on technological conditions of the extraction of citric acid by supported liquid membranes[J]. **Journal of Filtration & Separation**, 2006, 16(3): 15 - 21. (in Chinese)
- [4] 顾忠茂. 液膜分离技术进展[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 214 - 233.
GU Zhong-mao. State of art and recent progress of liquid membrane separation processes[J]. **Membrane Science and Technology**, 2003, 23(4): 214 - 223. (in Chinese)
- [5] 余晓皎,姚秉华,周孝德. 铅离子的液膜分离法研究[J]. 西北大学学报:自然科学版, 2002, 32(5): 511 - 514.
YU Xiao-jiao, YAO Bing-hua, ZHOU Xiao-de. A study on the separation of lead ions with liquid membrane[J]. **Journal of Northwest University (Natural Science Edition)**, 2002, 32(5): 511 - 514. (in Chinese)
- [6] 王骋,姚秉华,谢伟. 重金属镉离子的支撑液膜分离研究[J]. 水处理技术, 2004, 5: 266 - 269.
WANG Cheng, YAO Bing-hua, XIE Wei. Separation of Cd(II) ion by a PC-88A- CHCl_3 supporting liquid membrane[J]. **Technology of Water Treatment**, 2004, 5: 266 - 269. (in Chinese)
- [7] 李皓淑,任钟旗,张卫东,等. 利用中空纤维更新液膜技术从稀溶液中提取柠檬酸[J]. 食品科技, 2007, (10): 141 - 143.
LI Hao-shu, REN Zhong-qi, ZHANG Wei-dong, et al. Extraction of citric acid from dilute solutions with hollow fiber renewal liquid membrane technology[J]. **Food Science and Technology**, 2007, (10): 141 - 143. (in Chinese)
- [8] 刘红,潘红春. 液膜萃取技术在生物工程领域的应用研究进展[J]. 膜科学与技术, 1998, (03): 10 - 14.
LIU Hong, PAN Hong-chun. Application progress of liquid membrane extraction technology in bioengineering field[J]. **Membrane Science and Technology**, 1998, (03): 10 - 14. (in Chinese)
- [9] JUANG Ruey-shin, Huang Ren-hour, Wu Rong-tzong. Separation of citric and lactic in aqueous solutions by solvent extraction and liquid membrane processes[J]. **Journal of Membrane Science**, 1997, 136: 89 - 99.
- [10] Raquel Fortunato, Maria Jesus Gonzalez-Munoz, Monika Kubasiewicz, et al. Liquid membranes using ionic liquids: the influence of water on solute transport[J]. **Journal of Membrane Science**, 2005, 249: 153 - 162.
- [11] Fu SS, Mastuyama H, Teramoto M. Ce recovery by supported liquid membrane using polyethylene hollow fiber prepared via thermally induced phase separation[J]. **Separation and Purification Technology**, 2004, 36: 17 - 22.
- [12] Bames DE, Marshall GD. Rapid optimization of chemical parameter affecting supported liquid membrane[J]. **Separation and Purification Technology**, 1995, 30(5): 751 - 776.
- [13] Danesi PR. Separation of metal species by supported liquid membrane[J]. **Separation and Purification Technology**, 1984, 19: 857 - 894.
- [14] 王运东,李屹,李玉鑫,等. 三烷基氧膦络合萃取一元有机羧酸[J]. 化学工程, 2003, 31(6): 8 - 11.
WANG Yun-dong, LI Yi, LI Yu-xin, et al. Extraction of monocarboxylic acids with trialkylphosphine oxide by reversible chemical complexation[J]. **Chemical Engineering**, 2003, 31(6): 8 - 11. (in Chinese)
- [15] LI Zhen-yu, QIN Wei, DAI You-yuan. Liquid-liquid equilibria of acetic, propionic, butyric, and valeric acids with trloctylamine as extractant[J]. **Chemical Engineering**, 2002, 47(2): 843 - 848.

(责任编辑:杨萌)