

膜萃取技术在湿法冶金中的研究进展

朱山¹, 陈珏^{1,2}

(1. 六盘水师范学院 化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553004;

2. 大连大学 环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116622)

摘要:综述了乳状液膜(ELM)、支撑液膜(SLM)和聚合物包容膜(PIM)的组成、制备方法、传质机制,以及近 5 年来 3 种膜在湿法冶金中的研究进展,总结了 3 种膜在湿法冶金中存在的优点和缺点。针对 ELM 膜相不稳定、破乳困难,SLM 膜相不稳定、易流失,PIM 传质效率较低、耗时长等缺点提出了相应的弥补方法。对 3 种膜在湿法冶金领域未来的发展方向进行了展望,为进一步促进膜萃取技术在湿法冶金中的应用研究,加快膜萃取技术工业化生产提供了重要依据。

关键词:膜;溶剂萃取;回收;ELM;SLM;PIM;研究进展

中图分类号:TF804.2;TQ028 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)05-0473-10

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.05.001

在工业生产中,冶金方法主要包括火法冶金、湿法冶金、电冶金等,其中,湿法冶金因具有回收率高、污染较小、能耗较低等优点应用较为广泛^[1]。在湿法冶金中,常用化学沉淀法^[2]、离子交换法^[3]、吸附法^[4]、液液萃取法^[5]、膜分离法^[6]等分离富集金属离子,达到回收有价金属的目的。其中,液液萃取法因具有选择性好、操作简单快捷、回收率高等优点,被广泛应用于富集分离金属元素^[7-8]。

在 20 世纪末,膜萃取的概念由 Kiani^[9]、PRASAD^[10]相继提出。膜萃取技术是将液液萃取过程和膜分离过程相结合的一种新型传质分离技术,与传统的液液萃取相比具有独特优势^[11-12];两相之间没有分散和聚结过程,可减少萃取剂损失;萃取过程中,两相分别在膜的两侧各自流动,可避免“返混”的影响和“液泛”条件的限制;对萃取剂密度、黏度、界面张力等物理性质要求较低,扩大了萃取剂的选择范围;能实现传统液液萃取无法轻易实现的同相萃取—反萃取过程,

提高传质效率。目前,关于膜萃取技术在湿法冶金中的应用研究多集中在某种液膜在湿法冶金中的应用或膜萃取技术在某种金属离子分离富集中的应用等方面,存在一定局限。因此,本文对目前常用的乳状液膜(ELM)、支撑液膜(SLM)和聚合物包容膜(PIM)^[13]的组成、制备方法、传质机制进行了重点总结,并综述了近 5 年来 3 种膜在湿法冶金中的应用研究进展,以期为进一步促进膜萃取技术在湿法冶金中的应用发展提供重要依据。

1 乳状液膜(ELM)

ELM 是利用表面活性剂的乳化作用,将 2 种互不相溶的液相制成乳液,随后将其分散在待处理液相中而得到的一种三相体系,包括油包水包油体系和水包油包水体系,应用于水溶液中金属离子的提取时为水包油包水体系。该体系包括膜相、内水相和外水相 3 部分,即外水相/膜相/内水相,其中外水相为待萃取溶液;膜相包含载体(萃

收稿日期:2024-05-10

基金项目:六盘水师范学院联合培养研究生科研项目(LPSSYLPHY202201);贵州省教育厅自然科学研究重点领域项目(黔教合 KY 字[2020]049);六盘水师范学院培育项目(LPSSY2023KJZDPY05);六盘水市科技局项目(52020-2023-0-2-17);贵州省一流专业项目(GZSylzy202103);贵州省高等学校煤炭产业碳中和工程研究中心项目(黔教技[2023]044 号);贵州省教育厅项目(黔教技[2023]087 号);上海市研究生创新基金资助项目(JWCXSL1302,1571665125);上海市教育委员会科研创新项目(13ZZ117)。

第一作者简介:朱山(1989—),男,博士,教授,硕士生导师,主要研究方向为冶金固废资源化。

取剂)、表面活性剂、膜溶剂(稀释剂)和增膜剂;内水相为反萃取溶液^[14-17]。具体 ELM 结构如图 1 所示。

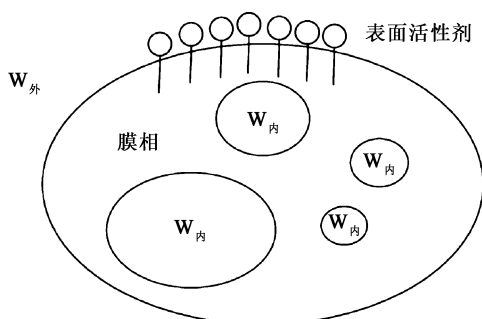


图 1 ELM 结构示意图

采用 ELM 处理含金属离子的水溶液时一般分为 3 步:制乳、传质和破乳^[15]。制乳时需采用制乳机或超声波处理膜相和内水相得到乳液,乳液再与外水相通过高速搅拌得到乳状液膜体系;传质过程体现在乳液与外水相的搅拌中,外水相中的金属离子由外水相穿过膜相进入内水相,发生富集;停止搅拌后静置,乳液与外水相分为两层,分离出乳液后,采用高压静电、超声波或机械搅拌等方式对其进行破乳,实现膜相与内水相的分离,膜相回收后可进行循环利用,内水相进行后续处理可得到高浓度金属^[16-17]。ELM 在金属离子的分离富集方面已有许多研究,相关研究进展见表 1。

表 1 ELM 分离富集金属离子的研究进展

膜相(载体-膜溶剂-表面活性剂-增膜剂)	内相	外相	萃取分离效果	参考文献
D2EHPA-煤油-span80-液体石蜡	HCl	Cd(II)、Cu(II)、Zn(II)	均达 98% 以上	[18]
N503-煤油-span80-液体石蜡	EDTA	Pd(II)	96.6%	[19]
TOPO-葵花籽油-PGPR+Tween 80-无	Na ₂ CO ₃	Cr(VI)	96%	[20]
D2EHPA-葵花籽油-span80-无	HCl	Cu(II)	94%	[21]
1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐-煤油-span80-Al(OH) ₃	NaOH	Sb(III)	99%	[22]
D2EHPA-煤油-span80-Fe ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	Pb(II)	97.2%	[23]
Cyanex 272-煤油-span80+Tween-SiO ₂	H ₂ SO ₄	Mn(II)	大于 97%	[24]
N ₂ O ₃ 型 Schiff 碱-二氯甲烷-span80-液体石蜡	HCl	Cu(II)、Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)、Co(II)、Ni(II)、Cr(III)	除 Pb(II) 外,可选择性回收 Cu(II)	[25]
Aliquat 336-棕榈油-span80-1-辛醇	硫脲、H ₂ SO ₄	Cr(VI)	82% 被反萃取为 Cr(III)	[26]
D2EHPA+EDTA-煤油-鼠李糖脂-无	H ₂ SO ₄	Mn(II)	77%	[27]
M2EHPA+D2EHPA-正己烷-span80-无	H ₂ SO ₄	Cu(II)	99.95%	[28]
D2EHPA-煤油-Triton X 100-无	H ₂ SO ₄	Cd(II)	98%	[29]
D2EHPA-基于植物油的餐饮废油-span80-无	H ₂ SO ₄	Pb(II)	97.39%	[30]
D2EHPA-煤油-span80-无	H ₂ SO ₄	Sb(III)	99%	[31]
M5640-煤油-span80-无	H ₂ SO ₄	Cu(II)、Ni(II)	Cu(II) 99.9%、Ni(II) 4.2%	[32]

注:如无特殊说明,萃取分离效果中百分数指金属萃取率。

根据膜相中载体的不同,可将 ELM 应用于不同金属离子的分离富集,如 D2EHPA 常被用于 Cd(II)、Cu(II) 和 Pb(II) 的萃取^[18,21,23,29-30],而 M5640 则用于 Cu(II) 和 Ni(II) 分离等^[32]。除了传统有机溶剂外,近年来的研究逐渐转向更为“绿色”的溶剂。如文献^[22-23]中提到的“绿色”溶剂离子液体(IL)载体,因具有低挥发性、高热稳定性等性质,可被用于降低膜相对环境的污

染。在膜溶剂的选择上,虽然化石原料煤油在液液萃取和 ELM 中使用广泛,但基于环保方面考虑,学者们也在探索可持续性更优的替代品。如文献^[20-21,26,30]中提到的葵花籽油、棕榈油或基于动植物的餐饮废油等,因具有可再生性和环保性,可被用于膜相的稀释,进一步降低膜相对环境的潜在污染。在表面活性剂的选择上,span80 因具有亲脂性而在制备油包水型乳液中

广受关注;近年来,生物来源表面活性剂,如鼠李糖脂逐渐受到关注,这些生物来源表面活性剂在 ELM 中的应用为 ELM 的制备提供了新的思路。在 ELM 的膜相组成中,载体、膜溶剂和表面活性剂是必不可少的,此外为了降低膜相溶胀率,提高膜相稳定性,可能还需添加液体石蜡等增膜剂^[18-20];最新的研究发现,在表面活性剂中加入金属或硅的含氧化物纳米颗粒^[22-24]比加入液体石蜡更能增强膜相稳定性。

ELM 对废水中金属离子的去除或水溶液中金属离子的分离富集效果都很好;但随着环保意识的提高,从载体到膜溶剂再到表面活性剂,这些组分的选择正逐渐由传统有机试剂转向 IL、低共熔溶剂(DES)和生物来源试剂等绿色溶剂,这为 ELM 技术的进一步开发利用提供了广阔的空间。在制乳、传质和破乳 3 个关键流程中,破乳环节一直是一个难题。传统的单一破乳方法,如加热处理、研磨破乳、电破乳法和膜处理法,往往难以实现对乳状液的完全破乳。因此,将超声、微波、空化射流等新型液膜破乳技术和多种破乳技术组合进行连续破乳逐渐成为了液膜破乳的研究热点和发展新趋势^[33]。

2 支撑液膜(SLM)

SLM由料液相(待萃取溶液)、接收相(反萃

取剂)、膜相(萃取剂和稀释剂)和支撑体(疏水性多孔膜)组成,膜相借助界面张力和表面毛细作用吸附在支撑体上,将料液相和接收相隔离开来,金属离子由料液相扩散至膜相中进行萃取,随后进入接收相完成反萃取,实现金属离子的分离富集^[34-36]。具体 SLM 结构及传质原理如图 2 所示,其中 M 表示金属离子,E 表示萃取剂,EM 表示萃合物。

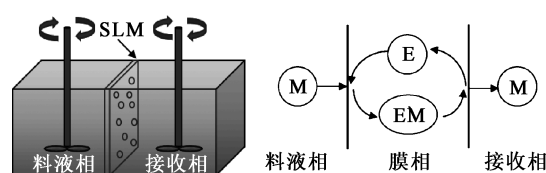


图 2 SLM 的结构及传质原理示意

根据支撑体不同,SLM 可分为平板 SLM、中空纤维 SLM 和预分散 SLM,这 3 种 SLM 在使用过程中会表现出不同的优缺点^[36]。SLM 的优点在于可将膜相负载于支撑体中,使传质表面积增大,液膜稳定性增强(在中空纤维 SLM 中尤为明显);此外,与传统液液萃取相比,SLM 中使用的有机试剂剂量更少,可降低萃取成本,是一种可替代传统液液萃取方法的潜在选择^[36-37]。近年来有关 SLM 分离富集金属离子的研究进展见表 2。

表 2 SLM 分离富集金属离子的研究进展

膜相(萃取剂-稀释剂)	支撑体	料液相	接收相	萃取分离效果	参考文献
P507-庚烷	LiCl 改性 PVDF	Er(III)	HCl	94.8%	[38]
N235-煤油	PVDF	页岩提钒酸浸液	Na ₂ CO ₃	V(V) 92%,其余金属 低于 2%	[39]
[C ₄ mim][NTf ₂]+ TBP-无	PVDF	Li(I)、Na(I)、Mg(II)、 Co(II)、Ni(II)	Na ₂ CO ₃ +NaHCO ₃	可选择性分离 Li(I)	[40]
HFDOD+ TOPO-十二烷	PVDF	Li(I)、Na(I)	HCl	Li(I) 100%被萃取, Li(I)和 Na(I)成功分离	[41]
D2EHPA-矿物油	PVDF	粉煤灰渗滤液	HNO ₃	重稀土元素 >75%; 轻稀土元素 <50%	[42]
[C ₄ mim][NTf ₂]+ TOPO+TBP-煤油	PVDF	永磁 NdFeB 浸出液	H ₂ SO ₄	Nd(III)和 Dy(III) 均在 90%左右	[43]
三月桂胺-THF	PP	As(III)	NaOH	93%	[44]
薄荷醇+水杨酸-无	PP	Ni(II)、Mn(II)、Cd(II)、Pb(II)、 Cu(II)、Fe(II)、Ag(I)	Na ₂ S ₂ O ₃	可选择性分离 Ag(I)	[45]

注:如无特殊说明,萃取分离效果中百分数指金属萃取率。

从膜相组成来看,SLM中膜相组成与传统液液萃取中有机相组成并无不同,但以IL作为萃取剂可使膜相更加稳定,不易溶胀,也不易流入水相造成损失^[46-47],同样,以DES作为萃取剂,SLM稳定性也较高^[45];从支撑体的选择来看,绝大多数研究人员使用PVDF或其改性产物作为SLM的支撑体;除此之外,有研究^[46,48-49]表明,使用基于聚醚醚酮或聚(乙烯-共-乙烯醇)合成的膜稳定性更高,适用于更广泛的有机溶剂。SLM近年来还被用于Li(I)^[46,48-50]和稀土元素^[51]的分离提纯,以及废水中重金属离子Cr(VI)、Zn(II)、Cu(II)、Cd(II)、Hg(II)、Cr(III)和Fe(III)^[46,52-53]的去除。与ELM相比,SLM多被应用于多金属复杂溶液中特定金属离子的分离提纯,更易实现工业化^[47];SLM稳定性更高,萃取剂用量更少,分离效果更好,成本更低,但使用一段时间后,萃取剂损失严重,易导致膜相降解,效率降低,为了解决这个问题,可以考虑将萃取剂替换为IL。负载IL的SLM除了拥有更好的稳定性外,还具有更高的电导率、更强的耐溶剂性能,以及对阴离子和阳离子的高选择性,这些特点使得其成为了SLM发展的新趋势。

3 聚合物包容膜(PIM)

PIM一般由基础聚合物、载体(萃取剂)和增塑剂组成,是在SLM的基础上发展而来,因此整体膜结构与SLM类似,将图2中的SLM替换为PIM即为典型PIM试验装置。在PIM中,基础聚合物为骨架,可确保膜的机械强度,一般为三醋酸纤维素(CTA)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏氟乙烯(PVDF),以及PVDF的交联聚合物聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HTP)等;载体同传统液液萃取一样,根据不同的金属离子选择不同的载体;增塑剂的加入可改善膜的柔韧性及膜同组分间的相容性,提高传质效率,常用增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻硝基苯辛酯(NPOE)、磷酸三(2-乙基己基)酯(TEHP)、己二酸二辛酯(DOA)及其类似物等^[54-55]。

目前,基于角蛋白、纤维素和塑料等废弃物制备的PIM的开发利用已经取得了显著进展^[56]。PIM中的萃取剂可在无稀释剂条件下直接充当载体,大大减少有机试剂用量;其中IL还可同时充当载体和增塑剂,增强膜稳定性^[57]。DahdahH等^[58]研究了酸性载体二(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)、碱性载体三

辛基甲基氯化铵(Aliquat 336)和中性载体三辛基氧磷(TOPO)对三醋酸纤维素(CTA)基PIM稳定性的影响。结果表明:3种膜稳定性顺序为TOPO基>Aliquat 336基>D2EHPA基,原因可能与载体和CTA形成的PIM疏水性有关。

与浸渍法制得的SLM不同,PIM通常采用溶剂蒸发铸造法制备。该法首先将聚合物溶解在挥发性有机溶剂(一般为四氢呋喃或氯仿)中,并与载体均匀混合,然后通过缓慢蒸发除去溶剂制备PIM。与SLM相比,PIM中的载体由于和聚合物之间的范德华力,以及聚合物本身的空间作用而被牢固限制在膜内,因此PIM中的载体更加稳定,不易流失^[59];除此之外,PIM相较于SLM,对金属离子的选择性和萃取率都更高,因此被视为SLM的理想替代品^[59-61]。PIM对目标金属离子的传输过程与SLM类似,主要包括3个步骤,即进料相/膜的界面反应、目标金属在膜内的传输、膜/反萃相的界面反应;但有关待萃物在膜内的传质机制,目前还未有完全明确的研究结论,现有的主流理论分别是移动载体扩散理论和固定位点跳跃理论。移动载体扩散理论认为,萃合物的形成与解离主要发生在膜界面,金属离子与载体在进料相/膜界面形成萃合物后,在浓度梯度等推动力的作用下向反萃相扩散,并在膜/反萃相界面解离;而固定位点跳跃理论则认为,载体在膜内均匀分布且基本不发生移动,目标金属沿着载体组成的连续链,通过萃合物的形成与解离进行跳跃式传输,直至到达膜的另一侧。也有学者认为PIM膜的传质机制可能介于两者之间^[54-55]。近年来PIM在湿法冶金中的应用研究进展见表3。

PIM作为SLM的优良替代品,近年来在分离富集金属离子的研究领域的关注度高于SLM。PIM内载体同SLM一样不局限于传统萃取剂,而是更多地聚焦于绿色溶剂IL上。其中,A336因成本较低且制备简便,被广泛应用于PIM中。PIM虽具有选择性高、萃取率高和稳定性高等优点,但其传质效率较低,通常需要更长时间才能达到理想的萃取效果。与SLM不同,疏水性低共熔溶剂(DES)因其渗透速率低并不适用于PIM,但在PIM制备过程中加入亲水性DES有利于形成多孔结构,提高表面亲水性,进而优化膜的传质性能和分离性能^[59,87-88]。除了添加亲水性DES外,还可使用两膜

三室系统增加 PIM 的传质效率^[89-90],或者以 PIM 作为电渗析膜应用于电膜萃取中,通过电位差提高传质效率^[91-95]。这些方法都为 PIM 在金属离子分离富集领域的应用提供了更多的可能性。

表 3 PIM 分离富集金属离子的研究进展

载体	基础聚合物-增塑剂	料液相	接收相	萃取分离效果	参考文献
N,N-二癸基-2-氨基吡啶	PVC-NPOE	Cu(II)、Ni(II)、Co(II)	HCl	可选择性分离 Cu(II)	[62]
D2EHPA	PVC-无	Cu(II)、Zn(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)、Cd(II)、Al(III)、Mo(VI)、Cr(III)、Bi(III)	H ₂ SO ₄	可选择性分离 Bi(III)	[63]
D2EHPA	CTA-NPOE	Cu(II)、Zn(II)、Cd(II)、Pb(II)	HNO ₃	Zn(II) ≥ Pb(II) > Cd(II) > Cu(II)	[64]
M5640	PVC-无	Cu(II)	H ₂ SO ₄	98%	[65]
D2EHPA+辛基羟肟酸	PVC-无	Zn(II)、Ni(II)	H ₂ SO ₄	可选择性分离 Zn(II)	[66]
Kelex 100	CTA-TEHP	Zn(II)、Ni(II)、Pb(II)、Cu(II)、Ca(II)、Mg(II)	HCl	当 Pb(II)不存在时,可选择性分离 Ni(II)与 Ca(II)和 Mg(II)	[67]
1-戊基三唑	CTA-邻硝基苯戊醚	Zn(II)、Ni(II)、Pd(II)	HCl	Pd(II) > Zn(II) > Ni(II)	[68]
D2EHPA	PVC-无	In(III)、Zn(II)、Fe(III)	HCl	In(III) 100%	[69]
乙二胺-双乙酰丙酮	CTA-邻硝基苯戊醚	Zn(II)、Cd(II)、Co(II)、Cu(II)、Ni(II)	H ₂ O	Zn(II) > Cd(II) > Co(II) > Cu(II) > Ni(II)	[70]
TTA+TOPO	CTA-无	Li(I)、Na(I)、K(I)	HCl	可高度选择性分离 Li(I)	[71]
TOA	CTA-TBP	Bi(III)、Cu(II)、Pb(II)、Zn(II)、Ni(II)、Co(II)、Cd(II)、Fe(III)、Cr(III)、Mo(VI)、W(VI)	Na ₂ CO ₃	Bi(III) > 95%, 几乎无其他金属离子	[72]
LIX84I+新癸酸	PVC-NPOE	Cu(II)	H ₂ SO ₄	97%	[73]
P227	PVDF-无	Lu(III)、La(III)、Sm(III)	HCl	Lu(III) 91%, Sm(III) 5%, 无 La(III)	[74]
A336	PVC-聚氧乙烷基醚	Te(IV)	Na ₂ CO ₃	55.56%	[75]
A336	PVDF-HTP-邻苯二甲酸二丁酯	Al(III)、Co(II)、Cu(II)、Fe(III)、Mn(II)、Ni(II)、V(V)	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	可选择性分离 V(V)	[76]
A336	CTA+聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯-无	Cr(VI)、Cd(II)、Pb(II)、Fe(III)、Zn(II)、Cu(II)、Ni(II)、Co(II)	NaOH	单 Cr(VI) 99%; 多金属混合, 可选择性分离 Cr(VI), 91.5%	[77]
A336	CTA-无	As(III)、As(V)	NaCl	As(V) 99.7%	[78]
A336	PVDF-NPOE	Cr(VI)、Cd(II)、Pb(II)、Fe(III)、Zn(II)、Cu(II)、Ni(II)、Co(II)	醋酸+醋酸铵	可选择性分离 Cr(VI), 97%	[79]
[A336][SCN]	PVDF-NPOE	Au(I)	KSCN	98.2%	[80]
A336 或 Cyphos IL 101	PVDF-HTP-无	Cr(VI)	NaNO ₃	79%或66%	[81]
A336	PVC-无	Fe(III)、Zn(II)、Cu(II)、Cd(II)	HCl	分离系数 β(Zn/Cu)、β(Zn/Fe)和 β(Cd/Cu)分别为 1 996、606 和 112	[82]
1,3-癸基-1-咪唑-3-溴化铵	PVC-NPOE	Fe(II)、Zn(II)、Ni(II)、Cr(III)、Co(II)、Cd(II)	NH ₄ OH	可有效去除 Cd(II)	[83]
三辛基(十二烷基)氯化磷	PVDF-HTP-NPOE	Pt(IV)、Pd(II)、Rh(III)	HCl 等	Pt(IV) 93%, Pd(II) 93%	[84]
溴化 3-(1,3-二乙氧基-1,3-二氧代丙-2-基)-1-辛基咪唑	CTA-NPOE	Zn(II)、Cu(II)、Cd(II)、Pb(II)	HNO ₃	Cd(II) > Zn(II) > Pb(II) >> Cu(II)	[85]
苯扎氯铵	PVC-DOP	As(V)	NaCl	91%	[86]

注:如无特殊说明,萃取分离效果中百分数指金属萃取率。

4 结语与展望

膜萃取技术结合了传统液液萃取过程和膜分离过程,可实现同级萃取—反萃取过程,提高传质效率。ELM、SLM 和 PIM 的优缺点十分明显:ELM 简单易操作,但膜相不稳定且破乳困难;SLM 萃取剂用量更低、分离效果好,但膜相不稳定,易流失;PIM 作为在 SLM 基础开发的新型萃取膜,继承了 SLM 的优点,相较 SLM,制备更简单、膜性能更稳定,但传质效率较低,萃取时间更长。针对存在的缺陷,ELM 可通过使用超声、微波、空化射流等新型液膜破乳技术,以及多种破乳技术组合实现连续破乳;SLM 可通过将 IL 作为萃取剂或将共混聚合物和嵌段聚合物用作支撑体来增加稳定性;PIM 可通过添加亲水性 DES 或使用两膜三室系统和电膜萃取技术来提升传质效率。ELM、SLM 和 PIM 在一定条件下均可实现金属离子的分离富集,具有一定的工业化应用前景。

为符合绿色发展的理念,将 IL 或 DES 等“绿色”溶剂替代传统溶剂用作萃取剂(载体),将动植物提取油或将餐饮废油二次回收替代化石原料用作稀释剂和表面活性剂,以及将高分子废弃物二次回收用作支撑体(基础聚合物),势必会成为 ELM、SLM 和 PIM 的未来发展方向。

参考文献:

- [1] 武兵强,齐渊洪,周和敏,等.红土镍矿湿法冶金工艺现状及前景分析[J].中国冶金,2019,29(11):1-5.
- [2] 黄万抚,胡昌顺,曹明帅,等.难处理含铜废水处理技术研究[J].应用化工,2018,47(10):2248-2253.
- [3] 黄涛,陈丽杰,张喆秋,等.离子交换法从氧化铜钴矿加压氨浸液中分离铜钴的研究[J].有色金属(冶炼部分),2018(4):1-6.
- [4] 杨苗秀,刘子迪,许亮,等.离子液体改性微晶纤维素的制备及其对铜离子的吸附[J].陕西科技大学学报,2019,37(5):13-19.
- [5] 宋强,童雄,谢贤,等.溶剂萃取法分离提取镍和钴的研究现状及展望[J].中国有色金属学报,2023,33(6):1957-1971.
- [6] 张逸,刘东昊,丁一刚.膜技术分离稀土金属元素的研究进展[J].化工进展,2022,41(10):5567-5577.
- [7] 高立刚,徐靖宸,李中林,等.P204+P507从钴浸出液中协同萃取除钙锰铜锌[J].有色金属(冶炼部分),2022(12):34-41.
- [8] DYAKOVA L V, KSHUMANEVA E S, KASIKOV A G. Extraction of chloro complexes of copper and silver from nickel chloride solutions[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2020, 54: 681-685.
- [9] KIANI A, BHAVE R R, SIRKAR K K. Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane[J]. Journal of Membrane Science, 1984, 20(2): 125-145.
- [10] PRASAD R, SIRKAR K K. Hollow fiber solvent extraction: performances and design[J]. Journal of Membrane Science, 1990, 50(2): 153-175.
- [11] 刘彤.试简述膜萃取过程分离原理[J].广东化工,2011,38(3):24-25.
- [12] 刘伟,高书宝,吴丹,等.膜萃取分离技术及应用进展[J].盐业与化工,2013,42(11):26-31.
- [13] 孙广垠,张恒,王勇.膜萃取在含铀废水处理中的应用研究进展[J].工业水处理,2020,40(1):13-17.
- [14] 郭双祯,张璠,李现龙.湿法冶炼废渣中有价金属回收研究进展[J].化工环保,2016,36(6):585-591.
- [15] 陈伟,夏良树,胡思思.乳状液膜技术分离回收金属离子的研究进展[J].化学工程,2013,41(3):10-15.
- [16] 杜三旺,刘文凤.乳状液膜分离技术在中国的应用研究进展[J].当代化工,2015,44(1):101-104.
- [17] 张欢.乳状液膜技术在废水处理中的应用[J].产业与科技论坛,2015,14(12):79-80.
- [18] 邢进,张伟光,赵云鹏.乳状液膜提取工业废水中多种共存金属离子的研究[J].山东化工,2023,52(23):78-81.
- [19] 秦松烨,王琪,周全法.液膜萃取法回收废胶体钡活化液中的钡[J].黄金,2021,42(3):83-86.
- [20] ANARAKDIM K, GUTIÉRREZ G, CAMBIELLA Á, et al. The effect of emulsifiers on the emulsion stability and extraction efficiency of Cr(VI) using emulsion liquid membranes (ELMs) formulated with a green solvent[J]. Membranes, 2020, 10(4). DOI: 10.3390/membranes10040076.
- [21] ZERESHKI S, SHOKRI A, KARIMI A. Application of a green emulsion liquid membrane for removing copper from contaminated aqueous solution: extraction, stability, and breakage study using response surface methodology[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 325. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115251.
- [22] MALIKA M, PARGAONKAR A, SONAWANE S S. Performance of an emulsion nanofluid membrane for the extraction of antimony heavy metal: experimental and numerical investigation[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2024, 10(2): 460-471.
- [23] MOHAMMED A A, SELMAN H M. Extraction of lead ions from aqueous solution by co-stabilization mechanisms of magnetic Fe₂O₃ particles and nonionic surfactants in emulsion liquid membrane[J]. Colloids and Surfaces: A, 2019, 568: 301-310.
- [24] SALAHSHOORI I, SEYFAEE A, BABAPOOR A, et al. Recovery of manganese ions from aqueous solutions with Cyanex 272 using emulsion liquid membrane technique: a

- design of experiment study[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2021, 7(3):1074-1090.
- [25] ELHAM H, REZA Y M, LEILA D. Selective emulsion liquid membrane extraction of Cu(II) mediated by a schiff base ligand[J]. *Iranian journal of chemistry & chemical engineering*, 2021, 40(6):2008-2018.
- [26] NOAH N F M, SULAIMAN R N R, OTHMAN N, et al. Extractive continuous extractor for chromium recovery: chromium(VI) reduction to chromium(III) in sustainable emulsion liquid membrane process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 247. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119167.
- [27] FERREIRA L C, FERREIRA L C, CARDOSO V L, et al. Mn(II) removal from water using emulsion liquid membrane composed of chelating agents and biosurfactant produced in loco[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 29. DOI:10.1016/j.jwpe.2019.100792.
- [28] AZARANG A, RAHBAR-KELISHAMI A, NOROUZ-BEIGI R, et al. Modeling and optimization of pertraction performance of heavy metal ion from aqueous solutions using M2EHPA/D2EHPA: application of response surface methodology[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2019, 15. DOI:10.1016/j.eti.2019.100432.
- [29] BENDERRAG A, HADDOU B, DAAOU M, et al. Experimental and modeling studies on Cd(II) ions extraction by emulsion liquid membrane using Triton X-100 as biodegradable surfactant[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(3). DOI: 10.1016/j.jece.2019.103166.
- [30] SUJATHA S, RAJAMOHAN N, VASSEGHIAN Y, et al. Conversion of waste cooking oil into value-added emulsion liquid membrane for enhanced extraction of lead: performance evaluation and optimization[J]. *Chemosphere*, 2021, 284. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.131385.
- [31] LAGUEL S, SAMAR M H. Elimination of rare earth (neodymium(III)) from water by emulsion liquid membrane process using D2EHPA as a carrier in kerosene[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2024, 317. DOI: 10.1016/j.dwt.2024.100214.
- [32] ZHU G, WANG Y, HUANG Q, et al. Emulsion liquid membrane for simultaneous extraction and separation of copper from nickel in ammoniacal solutions[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 188. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107849.
- [33] 张华, 李婷, 王丹, 等. 乳化液膜分离技术在废水处理中的研究进展[J]. *油气田环境保护*, 2022, 32(4):26-31.
- [34] 胡轶文, 王丽明, 曹钊, 等. 我国稀土资源冶炼分离技术研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(2):151-161.
- [35] 贾蓝波, 王玲, 郭紫璇, 等. 含钒溶液萃取分离富集钒的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(11):3489-3504.
- [36] 宋超前, 刘杰, 贾明辉, 等. 新兴萃取技术处理废水中低浓度 Cr(VI) 的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(11):4333-4346.
- [37] 赵国珂, 张杨, 刘轶群. 膜法分离一/二价阳离子的研究进展[J]. *化工进展*, 2024, 43(3):1363-1373.
- [38] 张传成, 王香兰. 改性 PVDF 中空纤维液膜富集 Er³⁺ 的研究[J]. *稀土*, 2021, 42(3):79-84.
- [39] 刘红, 张一敏, 黄晶. N235 支撑液膜分离页岩提钒酸浸液及传质机制[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(9):2216-2223.
- [40] ZANTE G, BOLTOEVA M, MASMOUDI A, et al. Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 580:62-76.
- [41] ZANTE G, BOLTOEVA M, MASMOUDI A, et al. Highly selective transport of lithium across a supported liquid membrane[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2020, 236. DOI:10.1016/j.jfluchem.2020.109593.
- [42] SMITH R C, TAGGART R K, HOWER J C, et al. Selective recovery of rare earth elements from coal fly ash leachates using liquid membrane processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(8):4490-4499.
- [43] ASADOLLAHZADEH M, TORKAMAN R, TORAB-MOSTAEDI M, et al. Efficient recovery of neodymium and praseodymium from NdFeB magnet-leaching phase with and without ionic liquid as a carrier in the supported liquid membrane[J]. *Chemical Papers*, 2020, 74(12):4193-4201.
- [44] ALI N, AZEEM S, KHAN A, et al. Experimental studies on removal of arsenites from industrial effluents using tri-dodecylamine supported liquid membrane[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(11):11932-11943.
- [45] SHAHREZAEI F, SHAMSIPUR M, GHOLIVAND M B, et al. A highly selective green supported liquid membrane by using a hydrophobic deep eutectic solvent for carrierless transport of silver ions[J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(38):4682-4690.
- [46] LI X, MO Y, QING W, et al. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: a review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 591. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117317.
- [47] ABDULLAH N, YUSOF N, LAU W J, et al. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 76:17-38.
- [48] XU P, HONG J, QIAN X, et al. Materials for lithium recovery from salt lake brine[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 56(1):16-63.
- [49] XU S, SONG J, BI Q, et al. Extraction of lithium from Chinese salt-lake brines by membranes: design and practice[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119441.

- [50] STRINGFELLOW W T, DOBSON P F. Technology for the recovery of lithium from geothermal brines[J]. *Energies*, 2021, 14(20). DOI:10.3390/en14206805.
- [51] SWAIN N, MISHRA S. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 220: 884-898.
- [52] KARIMI-MALEH H, AYATI A, GHANBARI S, et al. Recent advances in removal techniques of Cr(VI) toxic ion from aqueous solution; a comprehensive review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 329. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115062.
- [53] QASEM N A A, MOHAMMED R H, LAWAL D U. Removal of heavy metal ions from wastewater; a comprehensive and critical review[J]. *npj Clean Water*, 2021, 4(1). DOI:10.1038/s41545-021-00127-0.
- [54] 王报英, 王毓莹, 闫军营, 等. 聚合物包覆膜在金属分离回收中的研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(8): 3990-4004.
- [55] 陆雅萌, 王建英, 王朵, 等. 聚合物包容膜及其在萃取分离中的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(5): 136-143.
- [56] GOH P S, OTHMAN M H D, MATSUURA T. Waste reutilization in polymeric membrane fabrication; a new direction in membranes for separation[J]. *Membranes*, 2021, 11(10). DOI:10.3390/membranes11100782.
- [57] WANG Y, ZHANG W, ZENG X, et al. Membranes for separation of alkali/alkaline earth metal ions; a review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 278. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119640.
- [58] DAHDAH H, SELAMI F, DEKKOUCHE S, et al. Stability study of polymer inclusion membranes(PIMs) based on acidic(D2EHPA), basic(Aliquat 336) and neutral(TOPO) carriers; effect of membrane composition and aqueous solution[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 80(6): 6495-6525.
- [59] FAJAR A T N, GOTO M. Enabling metal sustainability with polymer inclusion membranes; a critical review[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2023, 56(1). DOI:10.1080/00219592.2022.2153547.
- [60] BASHIRI A, NIKZAD A, MALEKI R, et al. Rare earth elements recovery using selective membranes via extraction and rejection[J]. *Membranes*, 2022, 12(1). DOI: 10.3390/membranes12010080.
- [61] MISHRA G, JHA R, RAO M D, et al. Recovery of silver from waste printed circuit boards(WPCBs) through hydrometallurgical route; a review[J]. *Environmental Challenges*, 2021, 4. DOI:10.1016/j.envc.2021.100073.
- [62] QIU X, TANG J, TAN J, et al. Selective recovery of Cu(II) through polymer inclusion membranes mediated with 2-aminomethylpyridine derivatives[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(11): 3591-3601.
- [63] KAZEMI D, YAFTIAN M R, KOLEV S D. Selective extraction of Bi(III) from sulfate solutions by a poly(vinyl chloride) based polymer inclusion membrane incorporating bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid as the extractant[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 164. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104935.
- [64] SZCZEPAŃSKI P. Some critical remarks about mathematical model used for the description of transport kinetics in polymer inclusion membrane systems[J]. *Membranes*, 2020, 10(12). DOI:10.3390/membranes10120411.
- [65] JHA R, AGRAWAL M, SINGH K K. Synthesis and Characterisation of PVC-based non-plasticised polymer inclusion membranes for selective metal extraction[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2023, 63(1): 35-45.
- [66] LI C, JIA Y, LU X, et al. Transport of Zn(II) through matrix enhanced polymer inclusion membrane containing OHA and D2EHPA[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452. DOI:10.1016/j.cej.2022.139288.
- [67] MACÍAS M, MIGUEL E R D S. Optimization of Ni(II) facilitated transport from aqueous solutions using a polymer inclusion membrane[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2021, 232(2). DOI:10.1007/s11270-021-04998-4.
- [68] RADZYMINSKA-LENARCIK E, PYSZKA I, URBAŃIAK W. New polymer inclusion membranes in the separation of palladium, zinc and nickel ions from aqueous solutions[J]. *Polymers*, 2021, 13(9). DOI: 10.3390/polym13091424.
- [69] DE-LA-CRUZ-MORENO J E, CENICEROS-GÓMEZ A E, MORTON-BERMEA O, et al. Recovery of indium from jarosite residues of zinc refinery by a hydrometallurgical process[J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 203. DOI:10.1016/j.hydromet.2021.105697.
- [70] PYSZKA I, RADZYMINSKA-LENARCIK E. New polymer inclusion membrane in the separation of nonferrous metal ion from aqueous solutions[J]. *Membranes*, 2020, 10(12). DOI:10.3390/membranes10120385.
- [71] CAI C, YANG F, ZHAO Z, et al. Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I) and K(I) by a functional polymer inclusion membrane(PIM) system[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 579: 1-10.
- [72] GHADERI N, DOLATYARI L, KAZEMI D, et al. Application of a polymer inclusion membrane made of cellulose triacetate base polymer and trioctylamine for the selective extraction of bismuth(III) from chloride solutions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 139(2). DOI: 10.1002/app.51480.
- [73] HU F, HUANG Y, HUANG Y, et al. Modified LIX®84I-based polymer inclusion membranes for facilitating the transport flux of Cu(II) and variations of their physical-chemical characteristics[J]. *Membranes*, 2023, 13(6). DOI:10.3390/membranes13060550.

- [74] HUANG S, CHEN J, ZOU D. A preliminary study of polymer inclusion membrane for lutetium(III) separation and membrane regeneration[J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(10):1256-1263.
- [75] SHADBAD M R A, ZAHERI P, ABOLGHASEMI H, et al. The performance evaluation of Alamine336 in solvent extraction and polymer inclusion membrane methods for valuable ions extraction; a case study of Te(IV) separation intensification[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2023, 184. DOI: 10.1016/j.cep.2023.109268.
- [76] BAHRAMI S, DOLATYARI L, SHAYANI-JAM H, et al. On the potential of a poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) polymer inclusion membrane containing Aliquat® 336 and dibutyl phthalate for V(V) extraction from sulfate solutions[J]. *Membranes*, 2022, 12(1). DOI:10.3390/membranes12010090.
- [77] SELAMI F, KEBICHE-SENHADJI O, MARAIS S, et al. Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI); efficiency, stability and selectivity[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 139:120-132.
- [78] GOVINDAPPA H, ABDI G, UTHAPPA U T, et al. Efficient separation of arsenic species of oxyanion As(III) and As(V) by using effective polymer inclusion membranes (PIM) [J]. *Chemosphere*, 2023, 316. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.137851.
- [79] SELAMI F, KEBICHE-SENHADJI O, MARAIS S, et al. Enhanced removal of Cr(VI) by polymer inclusion membrane based on poly(vinylidene fluoride) and Aliquat 336[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248. DOI:10.1016/j.seppur.2020.117038.
- [80] WANG Z, SUN Y, TANG N, et al. Simultaneous extraction and recovery of gold(I) from alkaline solutions using an environmentally benign polymer inclusion membrane with ionic liquid as the carrier[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 222:136-144.
- [81] BAHRAMI S, YAFTIAN M R, NAJVAK P, et al. PVDF-HFP based polymer inclusion membranes containing Cyphos® IL 101 and Aliquat® 336 for the removal of Cr(VI) from sulfate solutions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250. DOI:10.1016/j.seppur.2020.117251.
- [82] HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ A, INIESTA-LÓPEZ E, GINESTÁ-ANZOLA A, et al. Polymeric inclusion membranes based on ionic liquids for selective separation of metal ions[J]. *Membranes*, 2023, 13(9). DOI: 10.3390/membranes13090795.
- [83] EYUPOGLU V, UNAL A. The extraction and the removal of Cd(II) using polymer inclusion membrane containing symmetric room temperature ionic liquid as ion carrier[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5). DOI:10.1016/j.jece.2023.110570.
- [84] FAJAR A T N, HANADA T, GOTO M. Recovery of platinum group metals from a spent automotive catalyst using polymer inclusion membranes containing an ionic liquid carrier[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 629. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119296.
- [85] SZCZEPAŃSKI P, GUO H, DZIESZKOWSKI K, et al. New reactive ionic liquids as carriers in polymer inclusion membranes for transport and separation of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) ions from chloride aqueous solutions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 638. DOI:10.1016/j.memsci.2021.119674.
- [86] GOVINDAPPA H, BHAT M P, UTHAPPA U T, et al. Fabrication of a novel polymer inclusion membrane from recycled polyvinyl chloride for the real-time extraction of arsenic(V) from water samples in a continuous process[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 182:145-156.
- [87] RODRÍGUEZ S M E. Polymer inclusion membranes[J]. *Membranes*, 2022, 12(2). DOI:10.3390/membranes12020226.
- [88] CHEN L, CUI R, PAN W, et al. Role of natural deep eutectic solvents(NADESs) in coagulation bath for PVDF-based membranes on enhanced permeation and separation of rare earth ions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 683. DOI:10.1016/j.memsci.2023.121836.
- [89] MACÍAS M, MIGUEL E R D S. On the use of polymer inclusion membranes for the selective separation of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) from seawater[J]. *Membranes*, 2023, 13(5). DOI:10.3390/membranes13050512.
- [90] WANG D, HU J, LIU D, et al. Selective transport and simultaneous separation of Cu(II), Zn(II) and Mg(II) using a dual polymer inclusion membrane system[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 524:205-213.
- [91] WANG B, LIU F, ZHANG F, et al. Efficient separation and recovery of cobalt(II) and lithium(I) from spent lithium ion batteries(LIBs) by polymer inclusion membrane electro dialysis (PIMED)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132924.
- [92] QIN Z, WANG Y, SUN L, et al. Vanadium recovery by electro dialysis using polymer inclusion membranes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436. DOI:10.1016/j.jhazmat.2022.129315.
- [93] WANG Y, WANG P, XIE H, et al. Mechanistic investigation of intensified separation of molybdenum(VI) and vanadium(V) using polymer inclusion membrane electro dialysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 456. DOI:10.1016/j.jhazmat.2023.131671.
- [94] MENG X, LI J, LYU Y, et al. Electro-membrane extraction of cadmium(II) by bis(2-ethylhexyl) phosphate/kerosene/polyvinyl chloride polymer inclusion membrane[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 386. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121990.

[95] MENG X, LONG Y, TIAN Y, et al. Electro-membrane extraction of lithium with D2EHPA/TBP compound

extractant[J]. Hydrometallurgy, 2021, 202. DOI: 10. 1016/ j. hydromet. 2021. 105615.

Research Progress on Membrane Extraction Technology in Hydrometallurgy

ZHU Shan¹, CHEN Jue^{1,2}

(1. *School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553004, China;*

2. College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: The composition, preparation methods, and mass transfer mechanisms of ELM (emulsion liquid membrane), SLM (supported liquid membrane), and PIM (polymeric inclusion membrane), and the research progress of these three types of membranes in hydrometallurgy in recent 5 years are reviewed. Additionally, the advantages and disadvantages of the three membranes in hydrometallurgy were summarized, and the solution to the problems such as ELM films exhibited instability and difficulties with emulsion breaking, SLM membranes tended to be unstable with the membrane phase is lost to the water phase and PIM demonstrated lower mass transfer efficiency requiring longer time to reach equilibrium are proposed. Finally, the future development direction for the three membranes in the field of hydrometallurgy are prospected, providing a crucial foundation for further promoting the application of membrane extraction technology in hydrometallurgy and expediting the industrial production of membrane extraction technology.

Key words: membranes; solvent extraction; recovery; ELM; SLM; PIM; research progress

本刊声明

本刊已加入《中国期刊全文数据库》(中国知网)、《中文科技期刊数据库》(维普网)、《中国核心期刊(遴选)数据库》(万方网)、《超星期刊数据库》(超星移动“域出版”平台)、钛学术智慧平台、EBSCO 数据库(EBSCO Information Services), 许可在其网站及其系列数据库产品中以数字化方式复制、发行、信息网络传播本刊全文。本刊所付稿酬包括上述各项目。作者向本刊投稿即视为同意我刊上述声明, 如有异议请在投稿时声明。