



膜萃取

MO CUIQU
JISHU JICHU

技术基础

戴猷元 王运东 王玉军 张瑾 编著



化学工业出版社

TQ028.8
4381

膜萃取 技术基础

MO CUIQU
JISHU JICHU

戴猷元 王运东 王玉军 张瑾 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

随着现代过程工业的发展,出现了以“膜萃取”为基础的一类萃取分离新技术,展现了广阔的应用前景。本书分绪论、液膜技术、固定膜界面萃取技术、胶团及胶团萃取技术、反胶团及反胶团萃取技术、微乳液技术等六章,系统阐述了这些以“膜萃取”为基础的新型分离技术的基本原理、过程特征、应用研究及前景。本书可作为高等院校化工、生物化工、环境、制药等专业师生的教学参考书,也可供上述专业从事分离过程研究开发、设计和运行的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

膜萃取技术基础/戴猷元等编著. —北京:化学工业出版社, 2008. 5

ISBN 978-7-122-02626-2

I. 膜… II. 戴… III. 膜-萃取-化工过程 IV. TQ028. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 056920 号

责任编辑:陈丽 刘砚哲

装帧设计:王晓宇

责任校对:宋玮

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订:三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张12¼ 字数257千字 2008年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:30.00 元

版权所有 违者必究

前 言

随着现代过程工业的发展，高纯物质的制备，稀溶液、难分离体系和热敏性物质的分离，各类产品的精细加工，资源的综合利用，环境污染的严格治理等，都极大地促进了分离科学和技术的发展。面对新的分离要求，在传统的萃取分离单元操作的基础上，发展形成了一系列新型的萃取分离技术，展现了广阔的应用前景。以“膜萃取”为基础的一类萃取分离技术就是其中的代表。

本书分绪论、液膜技术、固定膜界面萃取技术、胶团及胶团萃取技术、反胶团及反胶团萃取技术、微乳液技术等六章，系统阐述了这些以“膜萃取”为基础的新型分离技术的基本原理、过程特征、应用研究及前景。本书可作为高等院校化工、生物化工、环境、制药等专业师生的教学参考书，也可供上述专业从事分离过程研究开发、设计和运行的工程技术人员参考。

本书的第一章由戴猷元撰写，第二章由戴猷元、张瑾撰写，第三章由王玉军、戴猷元撰写，第四章由王运东、戴猷元撰写，第五章由王运东撰写，第六章由戴猷元、张瑾撰写，全书由戴猷元定稿。

本书参考了一些文献及著作中的论述和资料，对于他们的工作成果，作者在此表示衷心感谢。书中的许多内容是作者和作者指导的博士研究生及硕士研究生多年从事的研究工作及公开发表的研究成果。这些研究工作一直受到国家自然科学基金重点项目的支持。

目前，以“膜萃取”为基础的新型分离技术的研究工作不断深入，新的成果和新的研究方法不断出现、不断完善。本书力求对以“膜萃取”为基础的新型分离技术进行基础性的阐述，旨在为进行更深入的交流和切磋、更广泛的研究开发，提供信息和知识。由于编著者自身的学术水平和研究实践的限制，书中难免有偏颇疏漏之处，希望得到专家、同行和广大读者的赐教和斧正。

编著者
2008 年 3 月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 液膜技术	3
2.1 概述	3
2.2 液膜技术的特征	3
2.3 液膜的构型	5
2.3.1 厚体液膜	5
2.3.2 乳状液膜	5
2.3.3 支撑液膜	6
2.4 液膜分离机理及促进传递	9
2.4.1 液膜分离机理的类型	9
2.4.2 液膜分离过程的传质推动力	10
2.4.3 两种促进迁移	14
2.5 液膜体系的组成	17
2.5.1 膜溶剂	17
2.5.2 表面活性剂	18
2.5.3 流动载体(萃取剂)	20
2.5.4 膜内相(反萃剂)	21
2.6 乳状液膜分离技术的工艺流程及影响因素	22
2.6.1 乳状液膜分离技术的工艺流程	22
2.6.2 乳状液膜分离中工艺条件的影响	26
2.7 乳状液膜体系的稳定性	27
2.7.1 乳状液膜体系的渗漏及影响因素	27
2.7.2 乳状液膜体系的溶胀及影响因素	29
2.8 乳状液膜分离过程的数学模型	30
2.8.1 双膜模型	30
2.8.2 有效膜厚模型	31
2.8.3 渐进模型	32
2.9 支撑液膜分离技术	34
2.9.1 支撑液膜的载体	35
2.9.2 支撑液膜体系的稳定性问题	36
2.9.3 支撑液膜传质模型	37
2.10 液膜技术的应用研究	38
2.10.1 乳状液膜对烃类混合物及其它气体的分离	38

2.10.2	乳状液膜对含酚废水的处理	39
2.10.3	乳状液膜对含氨废水的处理	40
2.10.4	乳状液膜对含氰废水的处理	40
2.10.5	乳状液膜对含重金属离子废水的处理	40
2.10.6	乳状液膜对湿法冶金中浸出液的分离	41
2.10.7	乳状液膜技术在其它领域的应用研究	42
2.10.8	支撑液膜技术的应用研究	44
2.11	液膜技术的进展	45
2.11.1	预分散溶剂萃取	46
2.11.2	液体薄膜渗透萃取技术	48
2.11.3	静电式准液膜技术	49
	参考文献	52
第三章	固定膜界面萃取技术	56
3.1	概述	56
3.2	固定膜界面萃取的研究方法及数学模型	57
3.2.1	固定膜界面萃取的研究方法	57
3.2.2	固定膜界面萃取传质模型	57
3.3	固定膜界面萃取过程的影响因素	60
3.3.1	两相压差 Δp 的影响	60
3.3.2	两相流量的影响	60
3.3.3	相平衡分配系数与膜材料的浸润性能的影响	60
3.3.4	体系界面张力和穿透压	61
3.4	中空纤维固定膜界面萃取过程的设计	62
3.4.1	各分传质系数关联式	62
3.4.2	中空纤维膜器中流动的非理想性	63
3.4.3	中空纤维膜器纤维装填不规则特性的数学描述	66
3.4.4	纤维分布为正态分布时的 RTD 曲线	70
3.4.5	壳程子通道模型	72
3.4.6	中空纤维固定膜界面萃取过程强化的途径	74
3.4.7	螺旋管式中空纤维膜器的传质特性	75
3.4.8	中空纤维膜器的串联和并联	79
3.5	同级萃取反萃取膜过程	79
3.5.1	同级萃取反萃取过程的特点	79
3.5.2	同级萃取反萃膜过程的传质模型	80
3.5.3	同级萃取反萃膜过程的强化	81
3.6	固定膜界面萃取过程的应用研究	82
3.6.1	固定膜界面萃取过程防止溶剂污染的优势	82
3.6.2	有机物萃取	83

3.6.3	金属萃取	84
3.6.4	膜基萃取生物降解反应器	85
3.6.5	固定膜界面萃取技术付诸实施的关键	86
3.7	膜基萃取与发酵反应耦合过程	86
3.7.1	发酵反应过程中的产物抑制	87
3.7.2	膜基萃取发酵耦合过程的特点	87
3.7.3	$\text{pH} > \text{pK}_a$ 条件下的萃取	88
3.7.4	萃取剂的生物相容性	89
3.7.5	膜基萃取发酵过程中操作条件的影响	89
3.7.6	膜基萃取与反应耦合过程的应用前景	92
3.8	酶膜反应器及其应用	93
3.8.1	酶膜反应器概述	93
3.8.2	酶膜反应器的应用	94
3.8.3	酶膜反应器技术的发展前景	98
	参考文献	100
第四章	胶团及胶团萃取技术	103
4.1	胶团及胶团的性质	103
4.1.1	胶团的结构	103
4.1.2	胶团的性质	103
4.1.3	胶团体系的增溶及溶质传递	104
4.2	胶团萃取	108
4.3	聚合物胶团萃取	109
4.4	浊点萃取	111
4.4.1	浊点萃取中的表面活性剂及分相行为	112
4.4.2	浊点萃取过程的影响因素	115
4.4.3	浊点萃取的应用	116
	参考文献	120
第五章	反胶团及反胶团萃取技术	123
5.1	反胶团及反胶团的性质	123
5.1.1	反胶团的结构	123
5.1.2	反胶团的增溶能力	124
5.1.3	反胶团的形状和大小	124
5.1.4	反胶团中水池的性质	125
5.2	反胶团体系的增溶及溶质传递	125
5.3	反胶团萃取	129
5.3.1	蛋白质的反胶团萃取研究	129
5.3.2	蛋白质的反胶团反萃取研究	136
5.3.3	反胶团萃取动力学和反萃取动力学	138

5.3.4	反胶团萃取的传质模型	139
5.3.5	反胶团萃取的过程开发	140
5.4	反胶团萃取的应用研究	141
5.4.1	选择性分离蛋白质混合物	141
5.4.2	不同微生物脂肪酶的分离	142
5.4.3	提取胞内酶及胞外酶	142
5.4.4	从发酵液中回收酶	143
5.4.5	固-液萃取法分离蛋白质	143
5.4.6	氨基酸及维生素等添加剂的分离	144
5.4.7	药物成分的分离	144
5.4.8	从植物中同时提取油和蛋白质	144
5.5	聚合物反胶团萃取	145
5.5.1	聚合物反胶团体系的增溶特性	145
5.5.2	聚合物反胶团萃取的应用研究	151
参考文献		155
第六章 微乳液技术		158
6.1	微乳液的性质	158
6.2	微乳液萃取技术	161
6.2.1	概述	161
6.2.2	微乳液萃取分离金属离子	161
6.2.3	微乳液萃取分离有机物	164
6.3	微乳液技术及纳米颗粒制备	165
6.3.1	纳米颗粒的概念、性能及制备方法	165
6.3.2	微乳液法制备纳米颗粒	171
6.4	微乳液技术在材料制备领域的应用实例	177
6.4.1	金属纳米颗粒的制备	177
6.4.2	金属盐纳米颗粒的制备	178
6.4.3	金属硫化物纳米颗粒的制备	179
6.4.4	金属氧化物纳米颗粒的制备	180
6.4.5	其它化合物纳米颗粒的制备	181
6.4.6	微乳液法与醇盐水解相结合的制备方法	183
6.4.7	微乳液法制备有机纳米颗粒	184
参考文献		186

第一章 绪 论

分离科学与技术是化学工程学科的重要分支之一。一大批分离技术在化学工业、石油炼制、矿物资源加工、海洋资源利用和原子能工业、医药工业、食品工业、生物化学工业以及环境工程中得到了广泛的应用。随着现代过程工业的发展,高纯物质的制备,稀溶液、难分离体系和热敏性物质的分离,各类产品的精细加工,资源的综合利用,环境污染的严格治理等,都极大地促进了分离科学和技术的发展。面对新的分离要求,在传统的萃取分离单元操作的基础上,发展形成了一系列新型的萃取分离技术,展现了广阔的应用前景。以“膜萃取”为基础的一类萃取分离技术就是其中的代表。

从一般性定义出发,“膜萃取”中的“界面膜”,既可以是“固膜”,也可以是“液膜”;既可以是“功能膜”,也可以是“介质膜”。按照这样的定义规范,“膜萃取技术”应该包括液膜技术、固定膜界面萃取技术、胶团萃取技术、反胶团萃取技术和微乳液技术。在液膜技术中,膜相一般是由表面活性剂和膜溶剂组成的;在固定膜界面萃取技术中,膜相是微孔膜,属于介质膜;在胶团萃取技术及反胶团萃取技术中,膜相是表面活性剂聚集成的界面膜;在微乳液技术中,膜相则是表面活性剂和助表面活性剂聚集成的界面膜。“膜萃取”中的膜相的构成不同,但在不同的操作中,分离物质大多都会实现“跨膜”的传输过程。因此,可以把这样一类新型分离技术以“膜萃取技术”归结在一起。

液膜技术是快速、高效和节能的新型分离方法,液膜中物质传递的机理与生物膜的分离机理有相似之处。由于液膜技术中引入促进迁移作用,其传质速率明显提高,甚至可以实现溶质从低浓度向高浓度的逆向传递;液膜技术往往使分离过程所需级数明显减少,而且大大节省萃取试剂的消耗量,是同时分离、纯化与浓缩溶质的有效手段。液膜技术的重要特点是萃取过程与反萃取过程同时进行、一步完成。在广泛深入研究的基础上,作为一种新型的分离方法,液膜技术在湿法冶金、石油化工、环境保护、气体分离、生物医学等领域中,显示出了广阔的应用前景。

三十多年来,作为新型分离技术的膜过程发展很快。膜过程相对比较简单,一般在过程中没有相变,可节省能源,对于稀溶液、热敏物质和难分离物质的分离提供了有效的方法。值得指出的是,膜过程与常规分离过程的交叉组合,是膜过程发展的一个新的动向。固定膜界面萃取技术是膜过程和液液萃取过程相结合的新型分离技术。固定膜界面萃取的传质过程是在分隔料液相和萃取相的微孔膜表面进行的。这一过程不存在通常萃取过程中液滴的分散和聚并现象,可以减少萃取剂在料液相中的夹带损失,使过程免受“返混”的影响和“液泛”条件的限制。中空纤维膜器的使用又为固定膜界面萃取过程的传质提供了巨大的传质表面积,提高了过程的传质效率。固定膜界面萃取技术提供了从过程耦合出发强化分离的新途径。

胶团是由连续水相中表面活性剂的聚集体组成的。胶团的应用主要表现在通过

水相胶团可以实现溶质的缔和和增溶，增加许多难溶于水的化合物的溶解度。与液液萃取相类似，胶团萃取是一种萃取分离技术，溶质在胶团溶液及有机相间实现传递。如果需要将待分离溶质从水溶液中分离出来，则传质过程只能通过以疏水膜为介质的固定膜界面萃取的方式来实现。由于这个原因，胶团萃取在传质分离方面的应用存在局限。以胶团萃取为基础的浊点萃取方法的出现，拓宽了胶团萃取的应用领域。浊点萃取主要利用表面活性剂溶液的增溶和分相，实现溶质的富集和分离。与传统的液液萃取过程相比，浊点萃取无需使用大量的有机溶剂，且易于操作，对环境的影响较小，能够保护被萃物质的原有特性，同时能提供很高的富集率和提取率，是一种环境友好的分离技术。

随着生物工程及生物化工的迅速发展，一些具有生物活性又极具价值的生物物质的分离提纯，是十分关键的。利用常规的萃取技术来分离生物活性物质，往往会带来流程长、易失活、收率低和成本高等缺陷。反胶团萃取技术就是分离生物活性物质的新型萃取分离技术。一般而言，生物活性物质的生理基础是水溶液。在反胶团体系中，“水池”内核的特有性质一般不会造成生物活性物质的失活和变性。研究表明，在表面活性剂存在时，蛋白质等生物分子在反胶团有机主体相中增溶的同时，保持了它的功能特性，并能在水溶液和反胶团有机主体相之间迁移。将反胶团用于蛋白质和其它生物分子的分离、提纯和浓缩是一项很有潜力的生物工程技术，有望实现大规模操作。

微乳液是一种介于一般乳状液与胶团溶液之间的液液分散体系，是一种过渡的中间物。微乳液具有许多特点，如很高的稳定性、很大的增溶量、形成超低界面张力等。由乳状液膜技术延伸发展形成的微乳液萃取技术有十分明显的优点。由于微乳液滴的粒径小、表面积大，微乳液传递过程具有更快的速率。微乳液是热力学稳定体系，可以形成稳定的微乳液膜，不会因颗粒聚结而导致相分离。微乳液体系的形成和破乳比较容易，例如，只要调节温度就可以使微乳液形成或破坏。因此，微乳液作为分离介质，有着广泛的应用。另外，在微乳液体系中，微乳液滴为球形，且粒径非常小。在一定的条件下，微乳液滴具有保持稳定小尺寸的特性。稳定的微乳液滴的纳米级微环境，为制备颗粒大小和形状均能精确调控的纳米颗粒提供了新的途径。微乳液技术在材料制备领域有着十分宽广的应用前景。

国民经济的可持续发展和高新技术的影响，对化工分离科学与技术提出了新的挑战，也为新型分离技术的产生和发展提供了良好的机遇。当然，与传统的萃取分离方法相比，以“膜萃取”为基础的一类萃取分离新技术的研究还是一个刚刚开展起来的领域，过程机理有待深入挖掘，研究体系有待不断拓展，技术的推广应用也还相当有限。可以相信，随着相关研究工作的不断深入，以“膜萃取”为基础的一类萃取分离新技术有可能成为分离、提纯及浓缩各类有价值物质的重要方法，并广泛应用于实践。

第二章 液膜技术

2.1 概述

液膜技术^[1~5]是一种快速、高效和节能的新型分离方法。有关液膜的早期报道是与 20 世纪初生物学家的研究工作相联系的，液膜中的物质传递机理与生物膜的分离机理有相似之处。20 世纪 30 年代，Osterbout^[6]以弱有机酸作载体，提出了利用溶质与“流动载体”之间的可逆化学反应实现“促进迁移”的概念。此后，许多实验研究进一步证实了“促进迁移”现象。一个典型的实验结果表明^[7]，钾离子通过膜相中仅含有 10^{-6} mol/L 氨基霉素（valinomycin）的液膜时，其传质通量可以提高 5 个数量级。

液膜（liquid membrane）作为一项分离技术是从 20 世纪 60 年代发展起来的^[8~10]。Bloch 等人^[8]采用支撑液膜（supported liquid membrane, SLM）研究了金属提取过程。Ward 和 Robb^[9]利用支撑液膜研究了 CO_2 和 O_2 的分离。Li^[10]在用 du Nuoy 环法测定含表面活性剂水溶液与有机溶液之间的界面张力时，观察到了相当稳定的界面膜，同时提出了乳状液膜（emulsion liquid membrane, ELM）分离技术，从而推动了利用表面活性剂及乳状液膜进行分离的研究进程。

由于液膜分离技术的明显特色，问世以来引起了众多学者的极大兴趣，相继开展了研究工作。由于促进迁移作用，液膜分离技术的传质速率明显提高，甚至可以实现溶质从低浓度向高浓度的传递。液膜分离技术往往使分离过程所需级数明显减少，而且大大节省萃取试剂的消耗量，使之成为分离、纯化与浓缩溶质的有效手段。目前，在广泛深入研究的基础上，液膜分离技术在湿法冶金、石油化工、核化工、废水处理、气体分离、有机物分离、生物制品分离与生物医学分离等领域中，显示出了广阔的应用前景。

2.2 液膜技术的特征

液膜实际上是用来分隔与其互不相溶的液体的一个中间介质相，它是被分隔的两相液体之间的“传递桥梁”。由于中介相是与被分隔的两相互不相溶的液体，故称作液膜。通常情况下，不同溶质在液膜中具有不同的溶解度（包括物理溶解和化学络合）及扩散速率，液膜对不同溶质的选择性渗透，实现了溶质之间的分离。

十分明显，液膜技术和溶剂萃取过程有很多的相似之处。从图 2-1 可以看出，液膜技术与溶剂萃取一样，都是由萃取和反萃取两个步骤构成的。溶剂萃取中的萃取与反萃取是分步进行的，但是，在液膜分离过程中，萃取与反萃取是同时进行、一步完成的。在液膜分离过程中，萃取与反萃取分别发生在液膜的左右两侧界

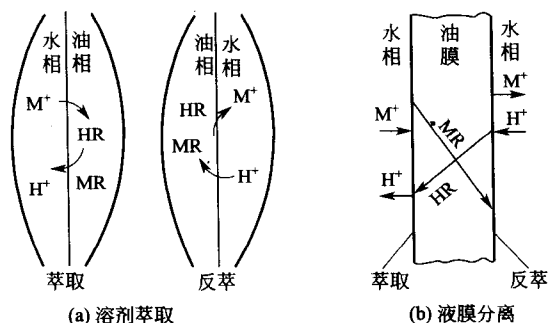


图 2-1 溶剂萃取与液膜分离

面，溶质从料液相被萃入膜相左侧，并经液膜扩散到膜相右侧，再被反萃进入接收相，实现了同级萃取反萃取的耦合。一般认为，液膜传质的同级萃取反萃取耦合，打破了溶剂萃取固有的平衡条件，是一类具有非平衡特征的传递过程。

与传统的溶剂萃取过程相比，液膜技术具有如下三个方面的特征。

(1) 传质推动力大，所需分离级数少 在液膜分离过程中，萃取与反萃取是同时进行、一步完成的。因此，同级萃取反萃取的平衡条件并非是萃取一侧的固有的平衡条件，而是“液膜界面两侧各相中物质相同形态的化学位相等”的平衡条件。从理论上讲，一级同级萃取反萃取所实现的萃取分离效果就是极为可观的。Cussler 和 Evans^[11]利用液膜分离技术提取 Cr(VI)，采用胺类络合剂作液膜中的载体，料液水相中的 Cr(VI) 在 4min 内从 100mg/L 降至未检出，接收相中 Cr(VI) 的浓度从 0 上升至 900mg/L。同级萃取反萃取的优势对于萃取平衡分配系数较低的体系则更为明显。

(2) 试剂消耗量少 流动载体（络合萃取剂）在膜的一侧与溶质络合，在膜的另一侧将溶质释放，自身再生并可循环使用，因此，膜相的络合萃取剂浓度并不需要很高，还可以使用一些较为昂贵的高效萃取剂。实验证明，膜相流动载体的浓度与表现出的溶质渗透速率不成比例。Frankenfeld 等^[12]用 LIX64N 为载体研究 Cu(II) 的液膜分离时证明，大幅度改变载体浓度对提取率的影响甚小。载体在膜内流动，在传递过程中不断负载、再生，不仅使膜载体的浓度大大降低，而且使液膜体系中膜相与料液相的体积比亦可降低。液膜体系中载体浓度和相体积比的降低，使液膜过程中的试剂夹带损失减少，试剂消耗量比溶剂萃取过程低得多。

(3) 溶质可以“逆浓度梯度迁移” 液膜技术可以实现溶质从低浓度侧通过液膜向高浓度侧传递，使溶质的迁移分离和浓缩富集同时完成。在液膜技术的实现过程中，溶质可以从低浓度侧通过液膜向高浓度侧传递的原因是，在膜两侧界面上分别存在着有利于溶质传递的化学平衡关系，这两个平衡关系使溶质（或含溶质的络合物）在膜相内顺浓度梯度扩散，界面两侧化学位的差异则导致溶质透过液膜界面传递。

应当指出的是，溶剂萃取可以通过分馏萃取操作等实现多组分之间的完全分离，液膜对溶质的分离，则主要依赖于萃取剂的选择性。

高渗透性、高选择性和高稳定性是液膜分离过程应该具备的基本性能。然而，迄今为止开发的大多数液膜分离过程很难同时具备这三种性能，这增加了液膜技术实用化的难度。例如，乳状液膜体系因表面活性剂的引入，使得过程必须由制乳、提取与破乳等工序组成；过程中液膜的泄漏降低了溶质的提取率；由于夹带和渗透压差引起的液膜溶胀，导致了内相中已浓缩溶质的稀释、传质推动力的减小及膜稳定性的下降等。又如，支撑液膜的稳定性问题一直受到关注，膜液在料液相与接收相中的溶解、具有表面活性的载体分子提高了油-水两相间的互溶性、膜两侧压差超过膜孔吸附膜液的毛细管力等，都会造成支撑液膜的膜液流失。

各国研究者们一直在努力探索各种具有潜在工业应用意义的液膜技术，除进行提高液膜稳定性的研究外，还不断探索新的液膜构型。应该说，从液膜技术的研究进展来看，液膜技术的大规模工业应用已经不是很远的事情了。

2.3 液膜的构型

液膜技术按其构型和操作方式的不同，主要可以分为厚体液膜（bulk liquid membrane）、乳状液膜（emulsion liquid membrane, ELM）和支撑液膜（supported liquid membrane, SLM）。

2.3.1 厚体液膜

厚体液膜一般采用 U 形管式传质池。传质池分为两部分，下部为液膜相，上部分别为料液相和接收相，对三相均以适当强度进行搅拌，以利于传质并避免料液相与接收相的混合。厚体液膜具有恒定的界面面积和流动条件，操作方便，一般仅限于实验室研究使用。

2.3.2 乳状液膜

乳状液膜实际上可以看成一种“水-油-水”型（W/O/W）或“油-水-油”型（O/W/O）的双重乳状液高分散体系。将两个互不相溶的液相通过高速搅拌或超声波处理制成乳状液，然后将其分散到第三种液相（连续相）中，就形成了乳状液膜体系。图 2-2 给出了乳状液膜的示意图。介于乳状液球中被包裹的内相与连续外相之间的一相叫做液膜（膜相）。

可以看出，乳状液膜体系包括三个部分，膜相、内包相和连续相，通常内包相和连续相是互溶的，而它们与膜相则互不相溶。乳状液既可以是水包油的，也可以是油包水的。根据定义，前者构成的乳状液膜体系中的液膜为水膜，适用于从有机溶液中提取分离溶质；后者构成的乳状液膜体系中的液膜为油膜，适用于从水溶液中提取分离溶质。

膜相以膜溶剂为基本成分。为了维持乳状液一定的稳定性及选择性，往往在膜

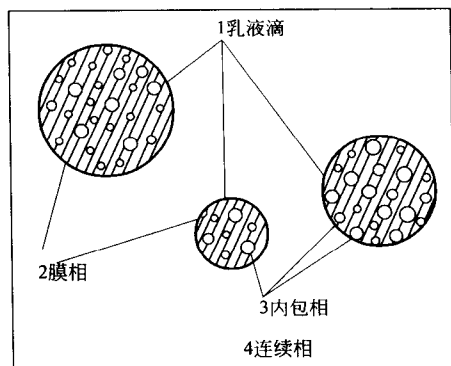


图 2-2 乳状液膜

相中加入表面活性剂和添加剂（载体）。液膜的具体配伍要根据分离体系和分离要求来确定。

实际上，当两种互不相溶的液相通过高速搅拌或超声波处理制成稳定的乳状液时，乳状液中的内相微滴的直径一般在 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 左右。将乳状液分散到连续相中时，形成了许多包含若干个内包相微滴的乳状液液滴（如图 2-2 中所示）。乳状液液滴的大小取决于膜相表面活性剂的种类和浓度、乳状液分散于连续相时的能量输入的方式和大小。一般而言，乳状液液滴的

直径一般控制在 $0.1 \sim 2\text{mm}$ 左右。乳状液膜是一个高分散体系，提供了很大的传质比表面积。待分离物质由连续相（外相）经膜相向内包相传递。大量细小的乳状液液滴与连续相之间巨大的传质表面积促进了液膜分离过程。更为细小的内相微滴使反萃过程的界面面积比萃取的界面面积高 $2 \sim 3$ 个数量级，这是通常的液液萃取过程无法达到的。

传质过程结束后，经澄清，乳状液小球迅速聚结，形成一乳状液层与连续相分离。分离出的乳状液通常采用静电方法破乳，膜相可以反复使用，内包相经进一步处理后回收浓缩的溶质。

乳状液膜体系中溶质通过的介质膜为液膜，与固体膜相比，液膜的优势如下：

(1) 传质速率高 溶质在液体中的分子扩散系数 ($10^{-6} \sim 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$) 比在固体中高几个数量级，而且液膜中还可能存在对流扩散，其传质速率比在固体膜中的高；

(2) 选择性好 固体膜往往对某种特定离子或分子的分离选择性比较差，例如，对于 O_2/N_2 分离，目前的商用聚合物膜，其分离系数为 7.5 左右，采用液膜所获得的分离系数可高达 79 以上^[13]。

与固体膜相比，乳状液膜分离过程及设备匹配相对复杂，整个过程包括制乳、提取与破乳等工序。另外，液膜分离过程往往把互相矛盾的条件交织在一起，例如，传质过程中需要的巨大传质表面积与液膜分离体系的泄漏和溶胀的矛盾、液膜分离体系的稳定性与传质过程结束静电破乳的矛盾等，因此，实现乳状液膜分离过程的稳定操作比较困难。

2.3.3 支撑液膜

一般认为，支撑液膜具有两种形式，一种是浸渍式支撑液膜，见图 2-3(a)，另一种叫做隔膜式液膜或者封闭式液膜，见图 2-3(b)。隔膜式液膜或者封闭式液膜可归结为同级萃取反萃取的膜萃取过程，在本书第三章中阐述。

浸渍式支撑液膜是将膜相牢固地吸附在多孔支撑体的微孔之中，在膜的两侧则

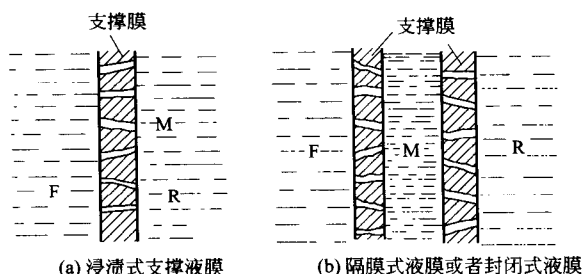


图 2-3 支撑液膜

F—料液相；M—膜相；R—接受相

是与膜相互不相溶的料液相和反萃相。待分离的溶质自料液相经多孔支撑体中的膜相向反萃相传递。浸渍支撑液膜所需的膜液量极小，例如，对于厚度为 $20\mu\text{m}$ 、孔隙率为 50% 的支撑膜，浸渍 1m^2 支撑膜所需的液相的量仅为 10mL。由于支撑液膜中充当膜相的溶剂量较少，故可以选用促进迁移载体含量高的溶剂或价格昂贵但性能优越的萃取剂。浸渍式支撑液膜的操作方式比乳状液膜简单，它无需使用表面活性剂，也没有制乳和破乳过程。但是，支撑液膜的膜相是依据表面张力和毛细管作用吸附于支撑体微孔之中的，为了减少扩散传质阻力，要求支撑体很薄，并且要有一定的机械强度和疏水性。此外，在使用过程中，支撑体上的膜相会由于流动着的料液相和反萃液相对它的溶解性损失、膜两侧的压差及膜内渗流等原因出现流失而使支撑液膜的功能逐渐下降。在支撑液膜工艺过程中，一般需要定期向支撑体微孔中补充膜相溶液，采用的方法通常是在反萃相一侧隔一定时间加入膜相溶液，以达到补充的目的。

支撑体材料的性能和结构对于支撑液膜的稳定性和传质速率有重要的影响。一般要求支撑体具有化学稳定性（如耐酸、耐碱和耐油）、合适的厚度、孔径、孔隙率以及良好的机械强度。目前使用的疏水性微孔膜，膜厚为 $25\sim 50\mu\text{m}$ ，微孔直径为 $0.2\sim 1\mu\text{m}$ 。一般认为聚乙烯和聚四氟乙烯制成的疏水微孔膜效果较好，聚丙烯膜次之，聚砜膜做支撑的液膜的稳定性较差。表 2-1 和表 2-2 列举一些支撑体材料。

表 2-1 薄膜支撑体材料

商 品 名	材 料	厚度/ μm	孔径/ μm	孔隙率/%
Fluoropor FP-200	聚四氟乙烯	100	2.00	83
Fluoropor FP-045		80	0.45	75
Fluoropor FP-010		60	0.10	55
Duragard-2500	聚丙烯	25	0.04×0.4	45
Celgard-2500		25~50	0.02~1.0	40~80
Celgard-2400				
Nuclepore	聚碳酸酯	10	0.4	12.5

表 2-2 中空纤维管支撑体材料

商 品 名	材料	内径/ μm	厚度/ μm	孔径/ μm	孔隙率/%
Gore-Tex TA-001	聚四氟乙烯	1.0	0.4	2.0	50
KPF-400	聚丙烯	0.4	0.033	0.135	45
Asaki Kasei	聚丙烯	0.8	0.3	—	70
Asaki Kasei	聚丙烯腈	0.8	0.3	—	81

为了提高传质比表面积,可以将用液膜浸渍后的支撑膜制成卷包式组件或采用中空纤维膜等做支撑体。按照支撑体的构型,浸渍式支撑液膜主要可以分为三种类型,即平板型支撑液膜、卷包型支撑液膜和中空纤维管型支撑液膜。

(1) 平板型支撑液膜 图 2-4 是平板型支撑液膜装置示意图。它的支撑体是一片多微孔高分子薄膜,含载体的有机溶液附着在微孔中,形成有机液膜。膜厚度和有效液膜面积与所用的支撑体的薄膜厚度、孔径和孔隙率有关。支撑液膜夹在两个水相腔室之间。在腔室内各有一片网状塑料垫片,支撑着膜相,并防止水相流体短路。料液和反萃液可以用输液泵推动其在膜相两侧腔室中循环流动。平板型支撑液膜构件的单位体积的传质面积比较小,一般约为 $10^2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 量级。平板型支撑液膜装置则可以把多个单元构件连接起来。

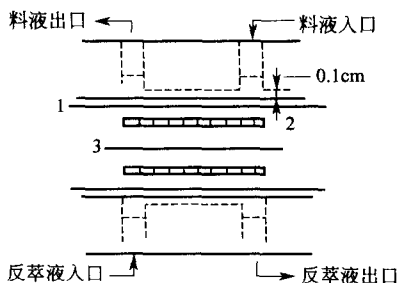


图 2-4 平板型支撑液膜装置剖面图

1—接片; 2—静态混合网; 3—微孔膜

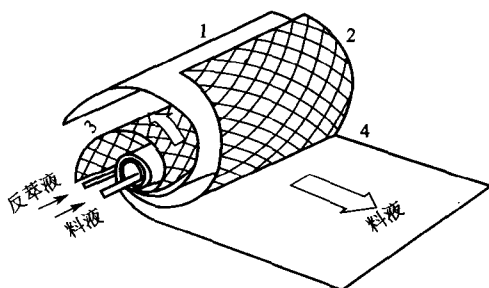


图 2-5 卷包型支撑液膜装置

1,4—支撑液膜; 2—料液间隔网; 3—反萃液间隔网

(2) 卷包型支撑液膜 卷包型支撑液膜装置如图 2-5 所示。与平板型支撑液膜一样,卷包型支撑液膜所用的支撑体也是多微孔高分子薄膜,而且两层支撑液膜之间有网状塑料隔离垫片。这种垫片一般厚度大约为 1mm,既起防止流体短路的作用,又起支撑水相腔室的作用。这种支撑体构件的单位体积的传质面积比较大,大约为 $10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 量级,有工业应用价值。

(3) 中空纤维管型支撑液膜 中空纤维管是一种管状的合成高分子纤维,管壁上有微孔。一般中空纤维管的内径约 1.0~5.0mm,外径 2.0~6.0mm,管壁的微孔径约为 0.02~1.0 μm ,孔隙率约为 40%~80%。用中空纤维管作为支撑体,载体的有机溶液是附着在管壁上的微孔之中形成液膜,管程由料液相流过,壳程由反萃相流过。图 2-6 是中空纤维管型支撑液膜构件的剖面图。这种类型的支撑液膜的单位体积的传质面积比较高,一般约为 $10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 量级,适合于工业化应用。

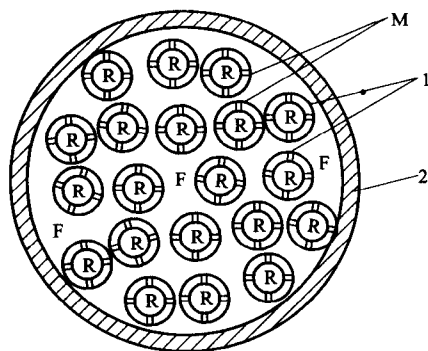


图 2-6 中空纤维管型支撑液膜构件剖面图

1—支撑膜；2—外壳；F—料液相；M—膜相；R—接受相

2.4 液膜分离机理及促进传递

2.4.1 液膜分离机理的类型

液膜分离过程的传质机理是有其特色的，这也是液膜技术可能在传质速率、分离效率和选择性上出现明显提高的原因。

液膜技术的分离机理主要可以归纳为下述几种类型（见图 2-7）^[3]。

(1) 选择性渗透

选择性渗透是指不同的物质依据它们在膜相的溶解度和渗透速率的不同来进行分离。如图 2-7(a) 所示，混合物中溶质 B 的渗透速率小，故溶质 A 将更多地渗透并传递至膜外相而得以分离，而溶质 B 则主要停留在膜内相。由于大多数溶质的扩散系数是彼此接近的，因此，这一分离过程往往是依据两种溶质的分配系数的差别，即溶质在膜相及料液相的溶解度的比值的差别来完成的。十分明显，当膜两侧被迁移物质 A 的浓度相等时，输送便自行停止。这类过程不可能产生浓缩效应。O/W 液膜从甲苯-正庚烷中分离出甲苯，即利用这一原理。将甲苯-正庚烷混合物（料液相）与表面活性剂水溶液（膜相）接触，并用一种溶剂作为接收相。由于甲苯在水膜中的溶解度远大于正庚烷的溶解度，所以，甲苯更容易透过水膜传递进入接收相。用普通方法将甲苯与接受相分离，可获得比较纯净的甲苯。

(2) 渗透伴有化学反应

渗透伴有化学反应的过程依据发生的反应类型不同，可以分为滴内反应和膜相反应两种。滴内反应如图 2-7(b) 所示，料液中待分离溶质 C 渗透至膜相，在膜相内侧与内包相试剂（R）发生滴内化学反应生成不溶于膜相的物质（P），从而达到从料液相中分离 C 组分的目的。如废液脱酚、除氨等工艺属这类机理。滴内反应的发生可以保证液膜两侧有最大的浓度梯度，以促进传输。这类机理通常称为 I 型促进迁移。