



# 液膜分离技术

YEMO  
FENLI  
JISHU

江西人民出版社

# 液膜分离技术

张瑞华 编著



江西人民出版社

一九八四年·南昌

# 液膜分离技术

张瑞华 编著

江西人民出版社出版  
(南昌市第四交通路铁道东路)

江西省新华书店发行 江西刷印公司印刷

开本 787×1092 1/32 印张12.5 字数28万  
1984年9月第1版 1984年9月江西第1次印刷  
印数：1—3,500

统一书号：15110·63 定价：1.33元

## 内 容 提 要

本书主要介绍液膜分离技术的基本原理，研制过程，工艺流程，以及有关的表面活性剂化学和流动载体化学知识。其中，对液膜在脱酚、分离烃、分离无机化合物、分离气体、电渗析、反应器、离子选择性电极、离子泵以及在生物化学和医学等方面的应用，进行了比较详细的叙述。

读者对象：石油、化工、冶金、环保、医药等部门从事分离技术和膜工艺的科技人员，高等院校有关专业师生。

## 前 言

液膜分离技术是一项简单、快速、高效、选择性好、经济节能的多用途的新工艺。它自从六十年代末期间世以来，逐渐为各国的有关专家所认识，并引起了他们广泛的兴趣和高度的重视。目前，许多国家都正在这方面进行广泛深入的研究，有的还为此设立了专门的研究机构。在我国，不少高等院校、科研单位和工厂，也都在进行液膜技术的研究试验。其规模已由实验室研制进入中间试验阶段，并正在进行工业性设计。研究内容也已由环境保护扩展到湿法冶金、医药解毒、核能工业，以及物化机理和数学模型的探讨。

液膜技术不仅具有上述优点，用途极为广泛，而且尤其适合于低浓度物质的分离浓缩。用它来开发我国蕴藏量丰富、分布广泛的稀土、铀、铜、钨等宝贵资源，也是一种很有针对性的先进方法。

为了加速我国的四化建设，开创科学技术发展的新局面，促进液膜技术的发展，本人根据自己的工作经验和参考有关资料，编写了这本《液膜分离技术》。其内容主要包括液膜技术的基本原理、研制过程、工艺设备流程，以及与之有关的表面活性剂化学和流动载体化学知识。其中着重叙述了液态膜在脱酚、分离烃、分离无机化合物、分离气体、电渗析、反应器、离子选择性电极、离子泵，以及在生物化学和医学等方面的应用、研究动态与展望。特别是液态膜在分离无机物方面的应

用，如液膜分离铀、铜和稀土等，叙述较为详细。此外，对大环多元醚液膜这一八十年代的化学仿生技术的发展方向，也做了比较详细的介绍。

本书可供石油化工、湿法冶金、环境保护、有机合成、化学工程、分析化学、仿生化学、核能工业、医药卫生等科研部门和工厂从事分离技术和膜工艺的科学技术人员，以及高等院校有关专业师生参考。

在编写本书时，美国 UOP 公司分离科学研究所所长黎念之博士、清华大学核能技术研究所郁建涵讲师，以及一些液膜研究单位，曾在文献、资料方面给予了很大的帮助；江西师范大学化学系主任郭仲熙副教授和副主任丁岩副教授也给予了热情的支持和鼓励，在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于水平所限，本书仅为抛砖引玉之作，谬误之处恳请读者批评指正。

**编 著 者**

一九八三年十一月

# 目 录

<b>第一章 液膜技术产生的科技背景及发展简史</b> .....	( 1 )
第一节 液膜技术产生的科技背景 .....	( 1 )
第二节 液膜技术的发展简史 .....	( 5 )
<b>第二章 液态膜概述</b> .....	( 8 )
第一节 液态膜及其特征 .....	( 8 )
第二节 液膜的分类 .....	( 11 )
第三节 液膜分离的机理 .....	( 12 )
<b>第三章 液膜分离的数学基础</b> .....	( 23 )
第一节 非流动载体液膜迁移过程的数学模型 .....	( 23 )
第二节 含流动载体液膜迁移过程的数学模型 .....	( 24 )
<b>第四章 液膜的研制</b> .....	( 42 )
第一节 流动载体的选择 .....	( 42 )
第二节 液膜体系的构成 .....	( 49 )
第三节 液膜造型 .....	( 52 )
<b>第五章 两类重要的中性流动载体</b> .....	( 54 )
第一节 胺类 .....	( 54 )
第二节 大环多元醚 .....	( 62 )
第三节 其他的中性流动载体 .....	( 84 )
<b>第六章 表面活性剂化学</b> .....	( 85 )
第一节 表面活性剂概念 .....	( 85 )
第二节 表面活性剂的分类 .....	( 86 )
第三节 表面活性剂的化学结构与性质的关系 .....	( 94 )
第四节 表面活性剂的选择方法 .....	(102)

<b>第七章 液膜分离的工艺流程及试验装置与设备</b>	·····(108)
第一节 工艺流程	·····(108)
第二节 试验装置与设备	·····(114)
第三节 几个可供参考的工艺设备流程	·····(127)
<b>第八章 影响液膜稳定性和分离效果的因素</b>	·····(131)
第一节 液膜稳定性和分离效率的测定表示法	·····(131)
第二节 影响液膜稳定性的因素	·····(133)
第三节 影响液膜分离效果的因素	·····(140)
<b>第九章 液膜法分离烃</b>	·····(168)
第一节 分离烃组分的液膜体系	·····(170)
第二节 影响液膜分离烃组分的因素	·····(173)
第三节 液膜分离烃组分的工艺选择	·····(175)
第四节 液膜法分离烃技术的应用	·····(181)
第五节 经济评价	·····(184)
<b>第十章 液膜法脱酚</b>	·····(185)
第一节 脱酚用的液膜体系	·····(185)
第二节 液膜脱酚的促进迁移机理	·····(187)
第三节 液膜脱酚的工艺流程	·····(193)
第四节 经济评价	·····(195)
<b>第十一章 液膜法分离无机物</b>	·····(197)
第一节 液膜法分离铬	·····(198)
第二节 液膜法分离铜	·····(208)
第三节 液膜法分离铀	·····(222)
第四节 液膜法分离氨和铵	·····(236)
第五节 液膜法分离稀土元素	·····(249)
第六节 液膜法分离无机阴离子	·····(252)
<b>第十二章 液膜反应器</b>	·····(261)
第一节 液膜反应器的结构形式	·····(262)
第二节 从乙烯合成乙醛	·····(263)



<b>第十三章</b>	<b>液膜离子选择性电极</b> .....	(268)
<b>第十四章</b>	<b>液膜离子泵</b> .....	(285)
第一节	大环多元醚液膜离子泵的传质特点 .....	(295)
第二节	大环多元醚液膜离子泵的应用实例 .....	(300)
<b>第十五章</b>	<b>液膜电渗析</b> .....	(310)
<b>第十六章</b>	<b>液膜技术在生物化学和医学上的应用</b> .....	(318)
第一节	液膜技术在生物化学上的应用 .....	(318)
第二节	液膜技术在医学上的应用 .....	(322)
<b>第十七章</b>	<b>液膜在其他方面的应用</b> .....	(342)
第一节	分离气体 .....	(342)
第二节	分离氨基酸 .....	(352)
第三节	液膜太阳能电池 .....	(357)
<b>第十八章</b>	<b>液膜技术的评价及其展望</b> .....	(360)
第一节	液膜分离技术的优缺点 .....	(360)
第二节	液膜技术的展望 .....	(364)
<b>索 引</b>	.....	(374)
<b>参考文献</b>	.....	(378)

# 第一章 液膜技术产生的科技背景及发展简史

## 第一节 液膜技术产生的科技背景

众所周知，现代科学技术发展的一个很重要的特点，是科学技术领域的相互渗透。一个新学科的产生和发展，是在老学科的相互渗透及其他新学科的影响下实现的。作为现代科学技术体系之一的现代化学，其发展特点也正是很厉害的相互渗透。在六大基础——数、理、化、天、地、生之间，由于化学的渗透，产生了诸如计算化学、量子化学、物理化学、天体化学、地球化学、生物化学等等新的基础学科。尤其是化学与生物两大学科之间的相互渗透，对化学和生物都产生了深远的影响。由于化学渗透到生物学，而使生物学发生了革命性变革，产生了分子生物学。这样就使人们在分子水平上，对生物体系的结构与功能有了较深入的了解。反过来，在今天，几乎化学的各个领域都显示出生物学渗透的踪迹，并且在化学和生物学科之间形成许多新的边缘学科，例如生物无机化学，生物有机化学，生物电化学，生物光化学，等等。这就大大地扩展了化学研究的内容，同时，由生物学吸取的许多新概念、新方法，也促进了化学本身的发展。

当前，生物体成了化学家谋求新的学术思想的主要场所。例如，化学仿生学就是一门在现代生物学的主流——分子生物学的发展推动下产生的、介乎化学与生物学之间的边缘学科。它是在分子水平上模拟生物器官的功能，将生物器官的结构体

系和功能原理应用于化学，借以改善现有的和创造崭新的化学工艺过程。自然界的生物经过亿万年的进化，形成了一整套有关进行化学反应、能量转换、信息传递和物质输送等特殊的技能。其显著特点是：高效、专一和条件温和。它们的优越性是为当今工艺过程所望尘莫及的。因此，深入进行生物原型的研究，阐明其功能特性，已成为化学领域寻求新技术原理的十分有效的途径。今天，许多化学工作者正从各自熟悉的学科出发，从对生物原型的研究中汲取大量有益的信息。

根据目前人们的设想和开展的工作，化学仿生学的内容大致分成三个方面：第一，模拟生物体内的化学反应过程；第二，模拟生物体内的能量转换和信息传递过程；第三，模拟生物体内的物质输送过程。模拟生物膜富集物质本领的化学仿生学分支，称为富集仿生学。液膜就是富集仿生学所用的手段，是模拟生物传质过程的第一阶段的模型和跳板。

生物在物质输送、浓缩、分离方面的能力，是使化学工作者感到万分惊奇而叹服的。例如，海带能从海水中富集碘，其浓度比海水中碘浓度高千倍以上；石毛（藻类）能浓缩铀，浓缩率高达750；大肠杆菌体内外钾离子浓度差可达3000倍，等等。诸如此类的例子不胜枚举。生物的这种高度选择性和浓缩作用，是通过细胞膜来进行调节的。

目前，已经知道生物细胞膜基本上是由类脂和蛋白质构成，此外，尚有少量糖、核酸和水等。蛋白质赋予膜特征功能，起着输送物质的载体的作用。类脂则作为膜的结构的大致支架，规定了膜的大致形态。现代一般公认的生物膜模型是信格尔（Singer）和尼可尔逊（Nicolson）的流动镶嵌模型。该模型认为，生物膜都是在类脂双分子层的基质中镶嵌着 $\alpha$ -螺旋结构的球蛋白。图1—1就是类脂—球蛋白细胞膜的流动镶

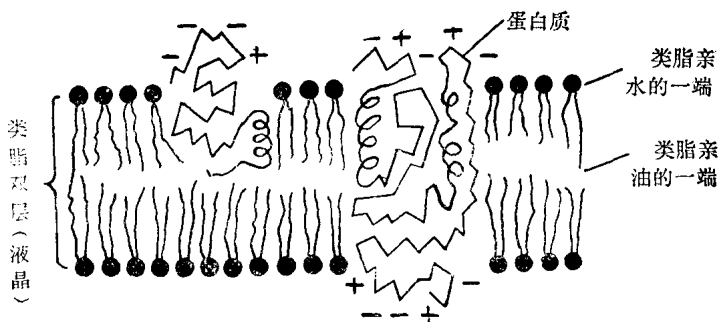


图1—1 类脂—球蛋白细胞膜的流动镶嵌模型

嵌模型的剖面图。其中类脂分子亲水的一端向外形成类脂双层，亲油的另一端尾部较能自由移动，伸展向中央一段距离后弯曲约 $30^\circ$ 。因此，膜的中央部分近似液体，而膜表面近似晶体。蛋白质分子以各种方式联结于膜上。其中有的结合于膜的表面上；有的由外侧嵌入膜的脂质内部；有的可以从一个表面伸展到另一个表面。它们可以有选择地输送分子和离子通过细胞膜。这些载体蛋白能“识别”待输送的物质，当它们移近膜时，即由载体蛋白俘获，形成络合物。然后，络合物通过膜。最后，到达膜的另一侧，离子从络合物中解络、释放，完成通过膜的迁移过程。因为载体蛋白的作用是使膜加快渗透，提高渗透率并具有高选择性，所以这类迁移过程就称为“促进迁移”（“促进输送”）。这种迁移是顺着浓度梯度的。如果迁移逆向于浓度梯度，就要消耗代谢能，用以抵销物质由低浓区向高浓区扩散时所引起的自由能的升高。这种迁移就称为“活性迁移”（“主动输送”）。细胞膜之所以能够完善地进行浓缩、分离物质，功能原理及结构体系就在于此。

膜现象不仅在生物体内，而且在自然界和工业上，都是普遍存在的。通俗地说，膜就是很薄的一层物质。这层物质可以是固态、气态、液态、液晶，或者是这些物态的组合。气态膜存在的形式极其罕见，例如，原子弹爆炸时所产生的冲击波的峰面，就是一种易为人遗忘但确实存在的气体膜，但其分离作用尚未发现，暂且无法谈及。关于固态膜，人们在长期的生产斗争和科学实验中，对它的认识经过了一段漫长曲折的道路。最初人们利用动物膜（膀胱）来研究渗透现象，发现动植物体的细胞膜是一种理想的半透膜，即对不同质点的通过具有选择性的膜。生物体正是通过它进行新陈代谢的生命过程。十九世纪末期开始，生物学家为了解释这种选择作用，假定某种细胞只允许阳离子通过，而不让阴离子通过，另一些细胞则相反。到本世纪初则被解释为，由于这些膜是带正电荷或负电荷的，并且具有大小不同的孔径，以致因静电效应和孔径不同，而表现出离子的选择透过作用。但是，限于当时的理论和实验水平，进展不够理想。

用人工合成膜去研究这一问题比用天然膜简单一些，于是逐渐成为现代合成高分子固态膜研究的萌芽。自1950年朱达（W. Juda）发表了合成高分子离子交换膜的雏型以来，各国相继开展了研究。从此，对膜现象的研究由生物膜转入了工业应用领域，到六十年代进入高潮，合成了各种类型的离子交换膜，使得固态膜经历了五十年代的阴、阳离子交换膜，六十年代初的一、二价阴、阳离子交换膜，以及六十年代末空心醋酸纤维膜等三个发展阶段，形成了一门蓬勃发展的膜科学。人们利用它们建立了电渗析、扩散渗析、反渗透等分离技术。

近年来，这种分离技术发展较快，广泛地应用于浓缩脱盐、电解还原、物质提纯、废水处理等方面。由于这些高分子膜受

其固体本性，即膜体缺乏流动性和机械强度等限制，以致在选择性和通量这两个决定膜分离效果的因素方面，满足不了生产上分离物理性质和化学性质很相似的物质要求。而且固膜还易腐蚀，一旦有一点破裂整块膜即失效；大规模生产中占地面积也大；串级设备多而复杂，制膜工艺烦琐。相比之下，生物膜的性能要优越得多。为了克服这些缺点，根据前面所述生物膜原型的启发，如果能够模拟细胞膜的结构及其输送功能，并把它们大面积地复制出来，创造一种高效、快速、选择性强的分离膜，那么不但具有十分重要的理论意义，而且在化学工业等许多方面的实用价值也是很大的。于是，人们试图改变固体高分子膜的物态，使穿过膜的扩散系数增大，使膜的厚度减小，从而使透过速度跃增，并且人为地再现生物膜的高度选择性迁移。这样，在七十年代初，即兴起了一门崭新的技术——液膜分离。

液态膜的出现，标志着膜技术进入第四个发展阶段。

## 第二节 液膜技术的发展简史

液态膜在二十世纪六十年代问世。它的问世有着令人信服的科技背景，是现代科学发展的必然。但是，它的首创过程却是偶然的。

具有分离选择性的人造液膜是马亭（Martin）在六十年代初研究反渗透脱盐时发现的。他把百万分之几的聚乙烯甲醚（Polyvinyl methyl ether）加入盐水进料中，结果在醋酸纤维膜和盐溶液之间的表面上形成了一张液膜。他注意到由于这一张液膜的存在，使盐的渗透量稍微降低一点，但选择透过性却显著增大。这张液膜的效果相当于连续两张固膜所引起的通量和选择性的变化。由于这张液膜是覆盖在固膜之上的，所

以称之为带支撑的液膜。

六十年代中期，美籍华人黎念之（N.N.Li）博士在测定表面张力的 du Nuoy 环法中，

用皂草甙表面活性剂的水溶液和油做实验，观察到形成一张很强的能够挂住的界面膜，从而发现了不带固膜支撑的新型液膜。其实验情况见图 1—2。于是，黎念之便从事这方面的研究，终于在1968年获得纯粹液膜工作的第一项专利。从此人们才在概念上跳出了膜分离必须用一个固体物作为隔膜的旧框框。这种新型液膜

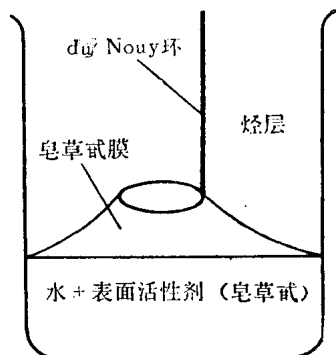


图1—2 皂草甙在烃/水界面上形成一种牢固薄膜

膜可以制成球形乳状液的，其膜很薄而且表面积极大。因此，它的处理能力比固膜及带支撑液膜大得多。这是一次重大技术突破，使分离科学提高到新的水平，为液膜分离技术的工业化树立了一块里程碑。

七十年代初，库斯勒尔（E.L.Cussler）又研制成功含流动载体的液膜。所谓流动载体，就是加入到液膜溶液中的一种可溶性化合物。它能够在液膜内往返传递待分离的迁移物质。由于流动载体效应使得液膜具有高度的选择性，因而它可以承担固体高分子膜所不能胜任的分离要求。

以上三个人的发明，是液膜发展史上的重要标志。其他研究者罗比（W.L.Robb）和瓦特（W.J.Ward ■）等在液膜技术的开发中亦属先驱者之列。

迄今为止，液膜技术仍处于早期发展阶段。随着液膜研究的发展，液膜分离的应用前景极为宽广，遍及冶金、医药、生

化、环保、原子能、石油化工、仿生化学等各个领域。它处理的对象包括有机物、无机物和药物等许多物质。液膜分离的高度定向性、特效选择性和极大的渗透性，都是固体离子交换膜所无法比拟的。因此，液态膜对本世纪八十年代研制成功同（电）性同价离子（如 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 等）选择性透过膜，以及九十年代试制成功仿细胞功能膜的突破，具有直接的现实意义。今后，这种技术可能取代工业过程中的固体离子交换膜，因而受到国际上的普遍重视。世界上已发表了数百篇液膜论文和专利。美国、苏联、日本、英国、西德、加拿大、波兰、捷克、匈牙利、保加利亚、澳大利亚、印度、南朝鲜、意大利等许多国家竞相开展研究工作。其势犹如雨后春笋。我国近年来也正急起直追，迎头赶上，不少科研单位，高等院校和工厂企业从事液膜的应用、研制和机理探讨。液膜分离这一新技术定将在我国四化建设中发挥巨大作用。



## 第二章 液态膜概述

### 第一节 液态膜及其特征

顾名思义，液膜就是很薄的一层液体。这一层液体可以是水溶液，也可以是有有机溶液。它能够把两个组成不同而又互溶的溶液隔开，并且通过渗透现象起着分离一种或者一类物质的作用。当被隔开的两个溶液是水相时，液膜应是油型；当被隔开的两个溶液是有机相时，液膜应是水型。

液膜溶液通常是由膜溶剂和表面活性剂所组成。其中一类添加流动载体，一类不加流动载体。膜溶剂是成膜的基体物质，具有一定的粘度，保持成膜所需的机械强度，以防液膜破裂。表面活性剂含有亲水基和疏水基，可以定向排列，用于稳定膜形，固定油水界面。流动载体负责指定溶质或离子的选择性迁移，它对分离指定溶质或离子的选择性和通量起决定性的作用，因此它是研制液膜的关键。将液膜的组成与前面介绍的生物膜进行对照，可以看出含有表面活性剂的膜溶剂相当于类脂体，流动载体添加剂相当于蛋白质载体。所以，表面活性剂液膜在结构上与生物膜相似。

液膜溶液的组成一般为：表面活性剂占1~5%；流动载体1~5%；其余90%以上为膜溶剂。因此，真正起传递作用的流动载体的含量是很少的。

液膜的形状有隔膜形和球形两种。

构成隔膜形液膜有各种各样的方法。譬如，在多孔薄层固介质内吸附液膜溶液；在固膜表面上涂覆液膜溶液；用半透