

原成(79)-012

科学技术成果报告

新型化工分离技术—液膜分离

(调研报告)

顾忠茂 严家德

中国科学院原子能研究所

一九七九年十二月

目 次

一、引言	(1)
二、液膜分离机理	(2)
1. 无载体液膜机理	(2)
(1) 选择性渗透	(2)
(2) 膜内相选择性化学反应	(2)
2. 有载体液膜机理	(3)
(1) 逆向迁移	(4)
(2) 同向迁移	(6)
三、液膜试验方法	(6)
1. 选择液膜	(8)
(1) 膜溶剂	(8)
(2) 迁移载体	(8)
(3) 表面活性剂	(10)
2. 液膜试验方法	(10)
四、液膜分离装置概述	(11)
五、液膜技术的应用	(13)
1. 废水净化及资源回收	(13)
2. 液膜固定酶	(13)
3. 医药上的应用	(14)
4. 原子能化工上的潜在应用	(15)
六、小结	(15)
参考文献	(16)

一、引言

随着生产的发展,对分离技术提出了更高的要求,例如,要求在节省能量的情况下从极稀的溶液中提取有用溶质。为应付高标准的环境保护要求,应以低廉的费用从大量废液、废气中去除有害物质,在这种形势下,一些具有高选择性、高传质速率的新型化工分离技术相继问世了。

六十年代初仿生学的兴起进一步打开了人们的眼界,人们从生物细胞膜奇异的能动物传质功能中受到了启发,于是有人开始想到用液膜来模拟生物细胞膜进行化工分离。

六十年代中期,美国埃克森研究和工程公司黎念之博士首先实现了液膜分离过程¹⁾。这一新的分离技术立即引起了国际上的广泛注意。目前,美、英、日、法国正在广泛深入地研究液膜分离技术。在1976年美国化学学会一百周年纪念会的一个专业会议上,液膜分离成了会议的主题之一²⁾。

液膜分离过程为液相(或气相)中的溶质通过液膜向另一液相(或气相)迁移的过程。液膜是这样形成的:将互不相溶的两相制成乳浊液,再将此乳浊液分散于另一相(连续相)中,则介于乳浊液所包裹的分散相(膜内相)与连续相(膜外相)之间的这一相称为液膜。通常,膜内相与膜外相是互溶的,而它们与液膜则是不互溶的(图1)

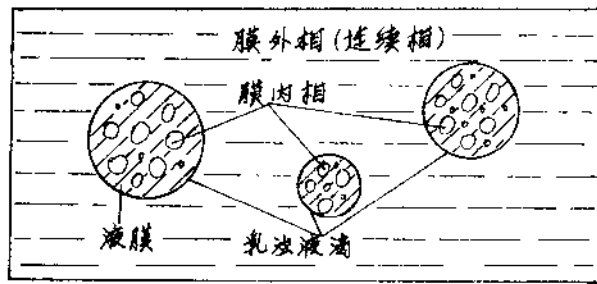


图1 液膜示意图

本文主要讨论以液体为处理对象的液膜分离。根据处理溶液的不同,液膜可分为油膜与水膜两种。当处理水溶液时,测制成油包水的乳浊液,这样便得到油膜;当处理有机溶液时,测制成水包油的乳浊液,得到水膜。

膜内相微滴的直径一般为 $1-100\mu$,所以单位体积的传质面积很大;液膜的厚度一般仅 $1-10\mu$,传质阻力很小。于是液膜分离可以获得较高的传质速率³⁾。

按传质机理的不同,液膜又可分为无载体的和有载体的两类。最初出现的液膜是无载体的,溶质的分离即各种溶质在膜内选择性渗透,主要是靠各种溶质在膜内溶解度的差异而获得的。后来,人们又从生命现象中酶的专一性催化反应的机理得到启示,在膜内加入一定的迁移载体,如某些抗菌素和冠醚等,这种迁移载体可与溶液中待分离的特

定溶质进行选择性络合，这样不仅提高了传质速率，而且大大提高了液膜分离的选择性。

二、液膜分离机理

1. 无载体液膜分离的机理

无载体液膜一般由膜溶剂和表面活性剂等组成，根据分离操作中膜内相与渗透溶质有无化学反应，分离机理可分为两种，一种是选择性渗透，另一种是膜内相选择性化学反应，如图2所示。图中阴影部分为液膜，左侧为待处理溶液，含有溶质A及B，右侧为膜内相。

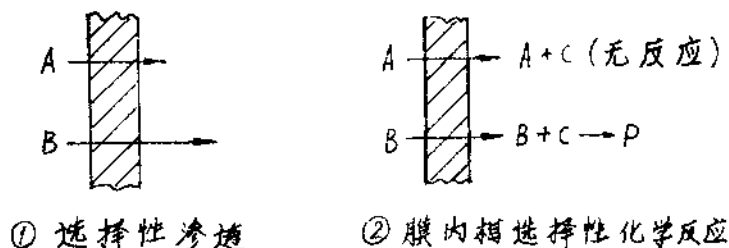


图2 无载体液膜分离机理

(1) 选择性渗透 (图2①)

当溶质B在液膜中的溶解度大于溶质A时，溶质B在液膜中的渗透能力将大于溶质A，结果B在膜右侧得到浓集而A主要留在膜左侧。例如，性质很相似的甲苯与正庚烷很难用蒸馏等法分离，但可采用基于选择性渗透机理的液膜进行分离⁴⁾。图3为分离操作示意图。图中分离塔底部为表面活性剂(Jegpal)水溶液，塔中部为溶剂(S100N溶液)。操作时将甲苯-正庚烷混合料液以液滴状自塔底喷入，立即被表面活性剂水溶液液膜包裹，水膜包裹的油滴在溶剂中上升过程中，由于甲苯比正庚烷容易透过液膜，所以溶剂相中甲苯浓度提高，而正庚烷留在液膜内相。油滴离开溶剂相后互相复合，表面活性剂水溶液分子被排到复合油相(主要是正庚烷)和溶剂相(主要含甲苯)的界面上，聚集成小液滴后在溶剂相中下降，返回塔底重复使用。这样便可从塔顶取出正庚烷浓缩液，从塔中部取出含甲苯的溶剂，用普通方法分离出溶剂后，得到甲苯浓缩液。

(2) 膜内相选择性化学反应 (图2②)

在膜内相加入不溶于液膜的试剂C，如C只与B反应，且生成产物P也不溶于液膜，则B可被膜内相所浓集而与A分离。含酚废水的处理⁵⁾即为利用该机理的液膜分离实例。在膜内相加入不溶于液膜的NaOH溶液，废水(膜外相)中的苯酚透过液膜与NaOH反应，生成的产物苯酚钠是不溶于液膜的，于是废水中的苯酚可以不断地渗透到膜内相，从而达到废水除酚之目的图，(4)。

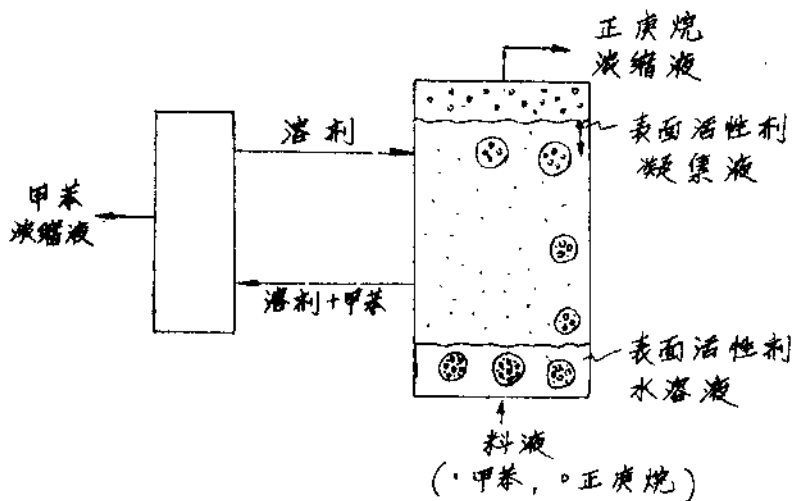


图3 液膜分离甲苯—正庚烷示意图

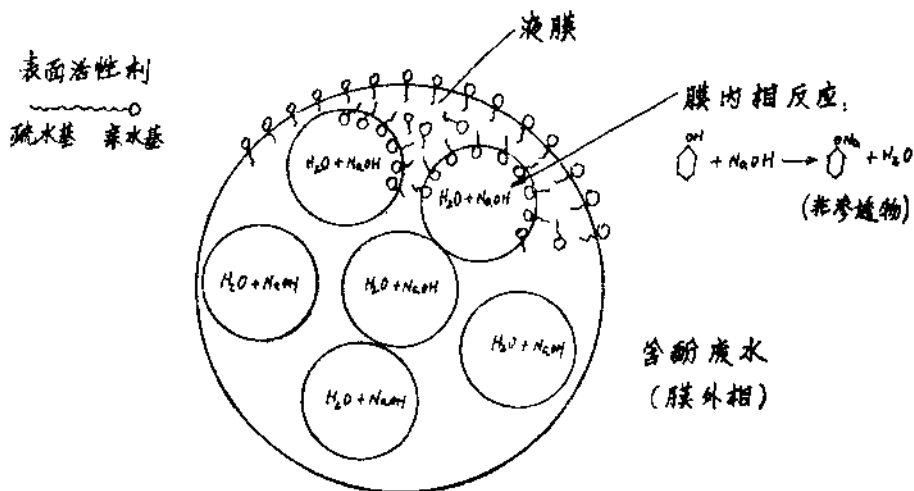


图4 液膜除酚示意图

2. 有载体液膜分离的机理

液膜中可以加入迁移载体，迁移载体相当于河里的渡船，它能将欲浓集的溶质从膜一侧“横渡”到另一侧。迁移载体有所谓离子型的（带电的）和非离子型的（不带电的）两种。

离子型载体的性质类似于液体离子交换剂，因此也有阴离子迁移载体（如莫能菌素）

和阳离子迁移载体（如季烷基铵）的分别。离子型载体所载带的是离子，它在膜的一侧与欲分离的离子结合，而到了膜的另一侧与同性离子（供能溶质）进行交换。由于膜两侧要求电中性，则以一个方向透过膜进行渗透的一种离子必须与以相反方向渗透的同性离子达成平衡。所以待分离溶质与供能溶质的迁移方向相反。这种迁移称为逆向迁移（与一类生物膜的逆向迁移类似）。^[6]

非离子型载体所载带的溶质是中性盐。例如用冠醚二苯并-18-冠-6选择性载带 K^+ 时，由于二苯并-18-冠-6不带电，且其介电常数不高，所以它与 K^+ 络合后，阴离子（如 Cl^- ）与络合物形成离子对而随着 K^+ 一起迁移，这就是所谓同向迁移，也叫离子对迁移（与一类生物膜的同向迁移类似）^[7]。

下面具体讨论这两种载体的液膜迁移机理。

(1) 逆向迁移^[6]

逆向迁移过程的一般形式可以用图5来表示。

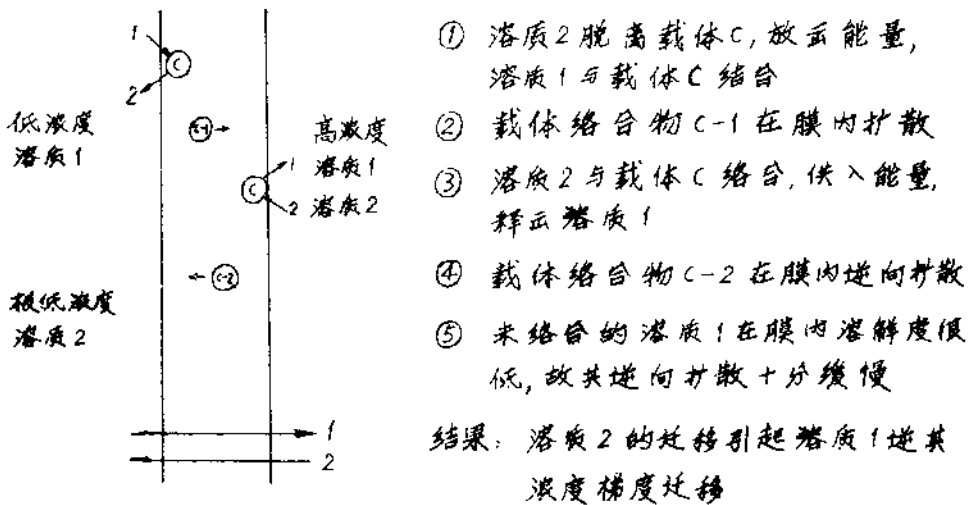
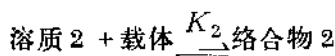
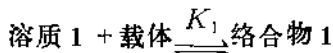


图5 逆向迁移机理 (两条竖线表示液膜)

我们以莫能菌素 (monesin 结构见图6)^[8] 作迁移载体时液膜分离 Na^+ 的过程为例^[9], 来说明这类迁移机理。如图7所示, 膜左侧为 $0.1M NaOH$ 溶液, 膜右侧为 $0.1M NaCl$ 和 $0.1M HCl$ 。开始时膜两侧 Na^+ 浓度差为零, 但在 H^+ 的作用下, 莫能菌素不断载带 Na^+ , 使 Na^+ 逆其浓度梯度方向迁移, 经过20小时之后, 膜两侧 Na^+ 浓度差达到 $0.1M$ (图8)^[9]。

在逆向迁移中, 可以认为溶质1和溶质2与载体分别发生如下反应:



式中 K_1 、 K_2 为平衡常数;

溶质 1 的传质速率 J_1 可用下式来表示⁶¹：

$$J_1 = -\frac{Dk_1}{l} \Delta c_1 + \frac{Dk_1}{l} \left[R(1 + k_2 K_2 \langle c_2 \rangle) \right] \Delta c_1 - \frac{Dk_1}{l} \left[Rk_2 K_2 \langle c_1 \rangle \right] \Delta c_2$$

式中 D 为各组分的扩散系数；

l 为膜厚

k_1, k_2 分别为溶质 1 和溶质 2 的分配系数

$\langle c_1 \rangle, \langle c_2 \rangle$ 分别为溶质 1 和溶质 2 与载体结成络合物的平均浓度

$\Delta c_1, \Delta c_2$ 分别为溶质 1 和溶质 2 在液膜两侧的浓度差

R 为平衡常数和浓度的校正系数

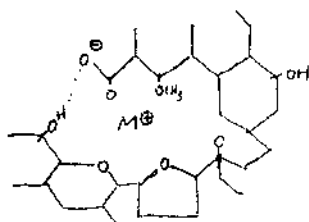


图 6 用作膜载体的
莫能菌素的结构

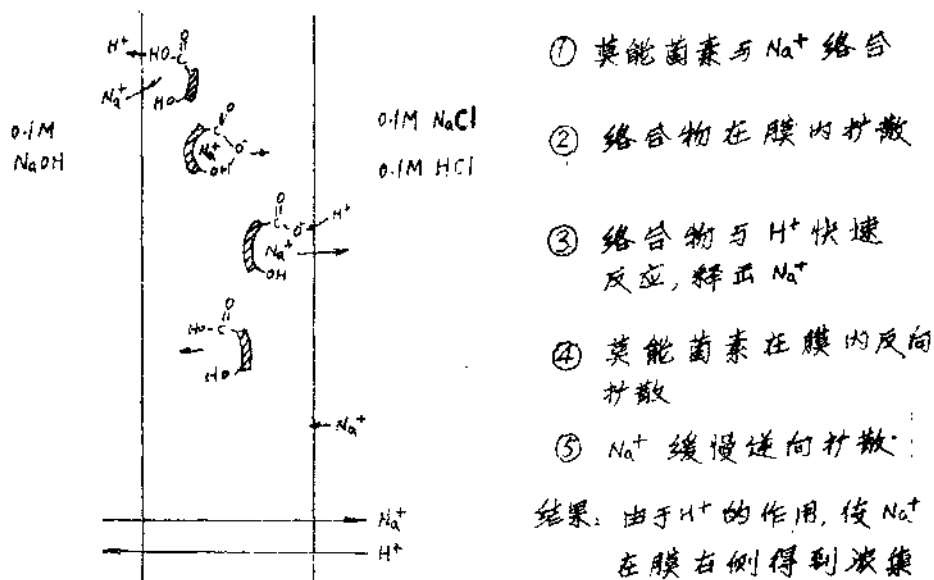


图 7 从莫能菌素作载体的液膜分离 Na^+ 的机理
(两条竖线代表液膜)

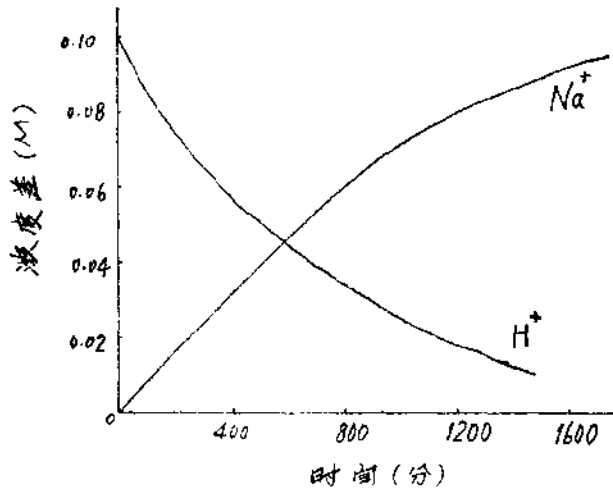
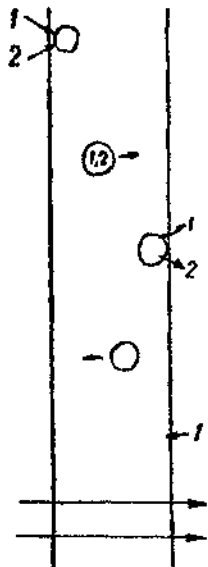


图8 Na⁺ 逆其浓度梯度方向的迁移

上式中右边第一项表示溶质1在无载体膜内由通常的扩散引起的传质速率，第二项表示载体与溶质1的反应对溶质1传质的影响，第三项表示载体与溶质2的反应对溶质1传质的影响，溶质2的溶度差是溶质1逆其浓度梯度迁移的推动力。

(2) 同向迁移^{61, 101}

同向迁移的一般形式可用图9来表示：



① 载体与溶质1、溶质2反应。溶质1为欲收集离子，消耗能量，溶质2供给能量

② 载体络合物在膜内扩散

③ 溶质2释放，该反应为溶质1的释放提供能量

④ 解络的载体在膜内反向迁移

⑤ 溶质1缓慢地逆向扩散

结果：溶质2顺其浓度梯度的迁移，使溶质1逆其浓度梯度迁移

图9 同向迁移机理（两条竖线表示液膜）

我们以冠醚二苯并-18-冠-6^[11] (图10) 作为载体时液膜分离 K^+ 的过程为例^[7], 来说明这一类迁移的机理, 如图11所示, 膜左侧为 1MKCl 和 1MLiCl 溶液, 膜右侧为 1MKCl 。开始时膜两侧 K^+ 的浓度相等, 由于二苯并-18-冠-6 选择性络合 K^+ , 同时 Cl^- 迅速与络合物缔合成离子对, 所以膜两侧 Cl^- 的浓度差 (该浓度差是由于在膜左侧加入 $LiCl$ 而造成的) 推动了络合离子对的迁移, 从而使 K^+ 逆其浓度梯度迁移。经过 60 小时之后, 膜两侧 K^+ 的浓度差达到 0.7M 。



图10 冠醚二苯并-18-冠-6

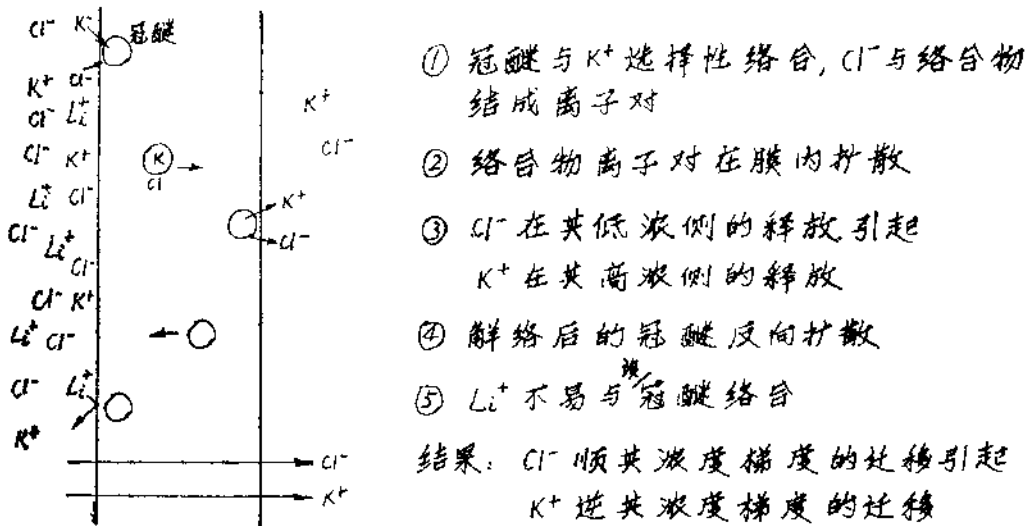
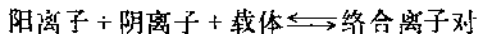


图11 从二苯并-18-冠-6 作载体的液膜分离 $K^+ \sim Li^+$ 的机理 (两条竖线表示液膜)

一般认为在同向迁移过程中, 溶质与载体反应形成的是离子对:



生成这一电中性络合离子对的反应可能是通过下述两个途径进行的: ①阳离子溶于膜内与载体络合, 接着, 溶于膜内的阳离子又与络合物反应, 形成离子对; 或者②溶于膜内的阴、阳离子首先形成离子对, 然后该离子对与载体进行络合反应。由于这些反应远比扩散过程进行得快, 所以具体的反应方式并不影响总传质速率方程的最终形式。对于图11所示的分离体系, E. L. Cussler^[7] 等推导了 K^+ 的传质速率 J_K 其简化方程式为:

$$-J_K = -\frac{Dk_K \cdot k_{Cl} \cdot K}{l} ((K)_I \cdot (Cl)_I - (K)_O \cdot (Cl)_O)$$

式中 k_1 、 k_2 分别为 K^+ 和 Cl^- 的分配系数；

K 为络合常数（假定膜内各种离子对的络合常数相等）；

D 为扩散系数（假定膜内各组分的扩散系数相等）；

l 为膜厚；

$(K)_1$ 、 $(Cl)_1$ 及 $(K)_2$ 、 $(Cl)_2$ 分别为液膜两侧 K^+ 和 Cl^- 的浓度；

由上式可以看出：

①提高膜内载体的浓度，便可提高 K^+ 的分配系数 k_1 ，从而提高 K^+ 通过膜的传质速率。

② K^+ 的传质速率与膜两侧 K^+ 浓度差不成正比，而与 K^+ 及 Cl^- 的浓度积 $(K) \cdot (Cl)$ 之差成正比。

因此用冠醚作迁移载体进行液膜分离时，可通过提高膜内载体浓度及添加盐折剂的方法提高待分离离子的传质速率。

三、液膜试验方法

1. 选择液膜

(1) 膜溶剂

液膜通常由膜溶剂、添加剂及表面活性剂组成，膜溶剂是液膜的基体。

选择膜溶剂时，主要考虑液膜的稳定性和对溶质的溶解度。

在液膜分离过程中，希望在被处理溶液内形成稳定的乳浊液相，即相界面膜在各种流体力学条件均能保持稳定，而在分离过程尾端，又希望液膜易于破碎，因此液膜应具有适当的稳定性。膜溶剂的粘度对于乳浊液滴的生成和液膜的稳定性起决定作用，为了保持液膜适当的稳定性，必须选择具有适当粘度的膜溶剂。

在考虑膜溶剂对溶质的溶解度时，可分无载体和有载体两种情况来讨论。

对于无载体的液膜，膜溶剂应能优先溶解某一种溶质而其它溶质的溶解度应很小（图20），以便获得高的分离系数。溶剂与膜内相、膜外相应不互溶，尽量减少溶剂的损失。对于一些离子半径相近或化学性质相似的物质分离，这类溶剂的选择工作是很困难的。所以往往采用在膜溶剂中加入迁移载体的方法来提高膜的选择性。

对于有载体的液膜，所选膜溶剂应能溶解载体而不溶解溶质，以免降低液膜分离选择性。例如用二苯并-18-冠-6 作载体来浓集 K^+ 时，如采用四氯乙烷作膜溶剂，虽其粘度较高，膜的稳定性较好，但它除了溶解二苯并-18-冠-6 之外，还溶解 KCl 、 $LiCl$ 等溶质，这就降低了液膜分离的选择性⁷¹。

(2) 迁移载体

选择迁移载体时应注意满足三个条件¹⁰¹：第一，载体及其与溶质形成的络合物必须溶于膜相而不溶于膜内、外相，它们在膜内外相的少量溶解不仅会造成载体损失，也大大降低膜分离性能。载体络合物生成沉淀（包括在膜相和膜表面）会使载体失效。第二，载体与待分离溶质所形成络合物的稳定性应适度。如果络合物太稳定，则当络合物

由膜一侧扩散到另一侧时，络合上去的溶质不容易解离下来，这样的载体对液膜分离毫无用处。显然，与溶质能形成稳定螯合物的螯合剂不适于作迁移载体。第三，载体不与膜上的表面活性剂反应，以免降低膜的稳定性。

对于阳离子的分离，可选用阴离子型迁移载体，如采用大环抗菌素莫能菌素分离 Na^+ ^[9]。莫能菌素分子中包含六个醚基团，它能通过阳离子与醚氧基之间的离子-偶极作用而将金属阳离子包裹起来（图6）。莫能菌素分子中的亲水性空穴大小固定不变，因此只能络合一定尺寸的离子，如果离子太大或太小，生成的络合物稳定性很低，与莫能菌素分子亲水性空穴最相适应的是 Na^+ 。

对于阴离子的分离，可采用阳离子迁移载体。从理论上讲，季铵盐铵一类液体离子交换剂可选作这类载体，但在液膜分离上尚未见到此类化合物应用的报道。

非离子型的中性迁移载体可用于载带盐类分子，属于这类载体的有胺类、冠醚及包合物等。

用于液膜分离的胺类，其功能与溶剂萃取法分离提纯金属时所使用的胺类萃取剂的功能相似^[2]。

冠醚是一类具有特殊性能的化合物^{[3][4]}，它们的分子是包含若干醚键的大分子环状结构，能够通过将阳离子包裹起来的形式选择性络合多种阳离子。据报道现已合成的冠醚达500多种，每一种冠醚都可以对某一种阳离子具有选择性。其选择性强烈地受非溶剂化离子大小所左右，例如实验中观察到，在使用二苯并-18-冠-6作为液膜分离的载体时， K^+ 与 Rb^+ 的直径相差10%，而 K^+ 的传质速率竟比 Rb^+ 高500倍^[10]（图12）。

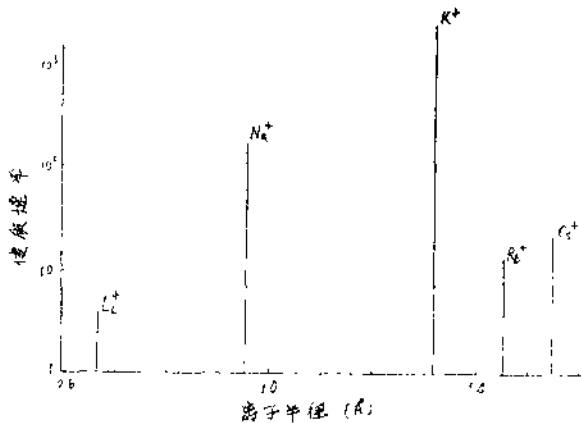


图12 冠醚作载体的液膜分离中传质速率与离子半径的关系

冠醚研究取得的进展推动了有关化合物的合成研究，而合成的新型化合物中有许多可能用作液膜分离的迁移载体。例如穴醚（Kryptate）在从废水中除去金属方面可能是一类有前途的化合物^[5]。

由于大部分冠醚化合物十分昂贵，所以可以选用不太昂贵的能与特定溶质进行反应的包合物形成化合物（Clathrate-forming-Compound）来代替冠醚。^[5]

此外，对于氨基酸的分离，可选用水杨醛与伯胺的缩合物——薛夫碱作载体。

(3) 表面活性剂

“液膜”实际上是“液体表面活性膜”的简称，可见表面活性剂在液膜分离中的重要性，其作用是控制液膜的稳定性。

表面活性剂由亲水基和亲油基两部分构成，两部分基团之间存在着所谓亲水亲油平衡值(HLB)。如欲形成水包油型乳浊液，可选HLB值为3.5—6的表面活性剂，如欲形成油包水型乳浊液，可选HLB值为8—18的表面活性剂。^{[6][7]}

黎念之等^{[4][3]}对液膜分离甲苯、正庚烷和液膜水处理过程中表面活性的浓度、种类(离子型、非离子型)及结构(疏水基的链长和侧链数)等对传质速率的影响作详细研究。

2. 液膜试验方法^[6]

为分离某一特定溶质而设计液膜系统时，关键在选择迁移载体。上一节已讨论过，迁移载体在液膜的一侧应与待分离溶质十分强烈地络合，而在液膜的另一侧应与溶质络合得很微弱。于是可把液膜系统看作是一个两次萃取过程，第一次萃取将膜外相溶质萃入液膜内，第二次萃取将液膜内溶质萃入膜内相。所以，可用两次萃取方法选择液膜的迁移载体。例如，当被处理溶液为水溶液时，首先将该溶液与某一迁移载体的有机溶液一起振荡，然后取出载体溶液使其与膜内相的水溶液一起振荡。如果通过这样两次萃取，待分离溶质得到选择性浓集，则这种载体溶液就能作为一种有效的膜载体。

下面用液膜分离Cr的例子来详细讨论液膜试验方法。试验方法分三步，第一步选择迁移载体，第二步用两次萃取法试验载体性能，第三步制备液膜。

(1) 选择迁移载体

已知Cr在被处理溶液中以阴离子(HCr_2O_7^-)形式存在，故应选用阳离子型迁移载体，如叔胺、季铵盐等。Cussler等选择了三十二胺、三辛胺和三乙胺等。

(2) 用两次萃取法评价载体性能

三辛胺的氯仿溶液与黄色铬酸一起振荡，发现有机相变黄色，再将此黄色有机相与NaOH溶液一起振荡，黄色又转移到NaOH溶液中，这证明三辛胺有可能作为浓集Cr的迁移载体。用同样方法试验其它叔胺，“筛选”结果，发现三辛胺是分离和浓集Cr的良好迁移载体。

(3) 制备液膜

被处理的铬溶液(HCr_2O_7^-)是水溶液，故应制备油膜：首先将膜溶液(溶剂、迁移载体及油性表面活性剂)与所选定的膜内相(0.1MNaOH)放在一起快速搅拌，制成油包水型乳浊液，再将此乳浊液在适当搅拌下加入被处理的铬溶液中，便形成了水-油-水型乳浊液滴(图13)。

欲获得良好的分离效果，应严格控制液膜的稳定性和溶解度。所以，制备液膜的过程是“筛选”膜溶剂和表面活性剂的过程。Cussler等对15种油性表面活性剂，和25种膜溶剂进行反复比较试验，最后选用2%山梨糖醇酐油酸单酯(Span80)作表面活性剂，选用粘度高的六氯代-1,3-丁二烯(19%)和聚丁二烯(74%)的混合物作膜溶剂。

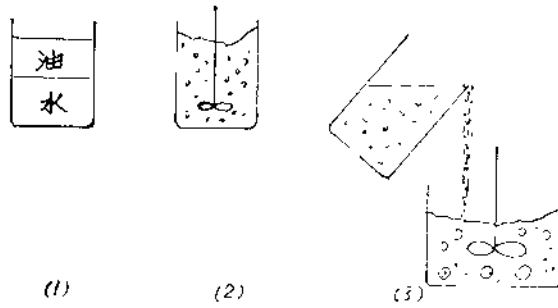


图13 制备液膜的一种简单方法

实验表明，当10ml按上法制备的油包水乳浊液加入100ml含100ppmCr的 HCr_2O_7^- 溶液中（ $\text{pH}=1.6$ ），经4分钟后，碱性膜内相中Cr的浓度由0上升到900ppm，而膜外相酸性水溶液中Cr的浓度则降到初始值的 $1/10$ （图14）。

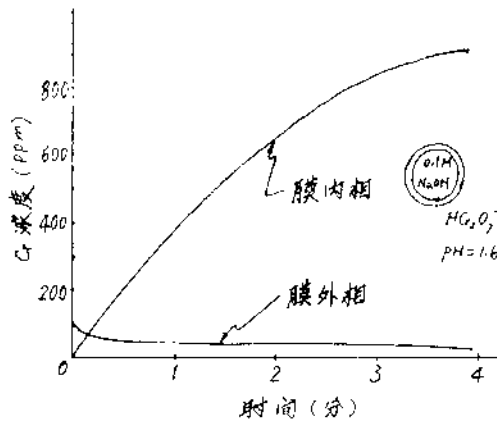


图14 液膜浓集Cr

四、液膜分离装置概述

目前，液膜分离技术仍处于实验室研究阶段，仅有几项获得商业应用，都仅属于专利，有关报道甚少，所以关于液膜分离的工业装置，只能作一些粗略介绍。

如前所述，液膜分离过程与液-液萃取过程有一定的相似之处，一般在分离过程中要求使液膜乳浊液与被处理溶液充分接触，以促进传质过程，经过一段必需的接触时间后，又应使乳浊液与提余液良好分离。此外，液膜分离装置还必须包括制备液膜乳浊液的乳化器以及回收膜溶剂的破乳器。料液与乳浊液的接触方式可以是并流式的，也可以

是逆流式的，一般以逆流操作为宜。

根据分离要求，分离装置可分为单级的和多级的，分离级数的计算也可采用与萃取相类似的化工计算方法。例如，图 15 为用液膜技术从废水中去除酚时分离级数的计算图^[5]，上部曲线为酚在 pH = 7 的废水与 10% NaOH 中的平衡曲线，由实验测定或计算求出。下部斜线为操作线，根据料液成分及分离要求给出，假定每级操作达到 90% 的平衡状态，可以求出所需的级数。

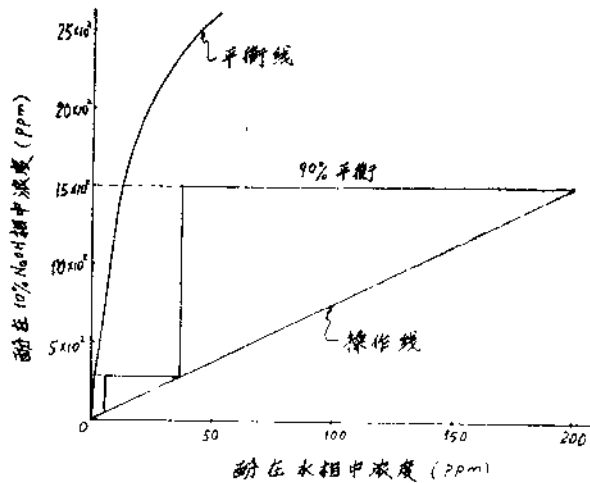


图15 分离级数计算图

液膜分离的接触设备大体上与萃取设备相似，可采用混合-澄清器^[3]或与萃取塔相似的接触塔，如脉冲柱、喷雾塔^[8]和搅拌式接触塔等，如图 16 所示。

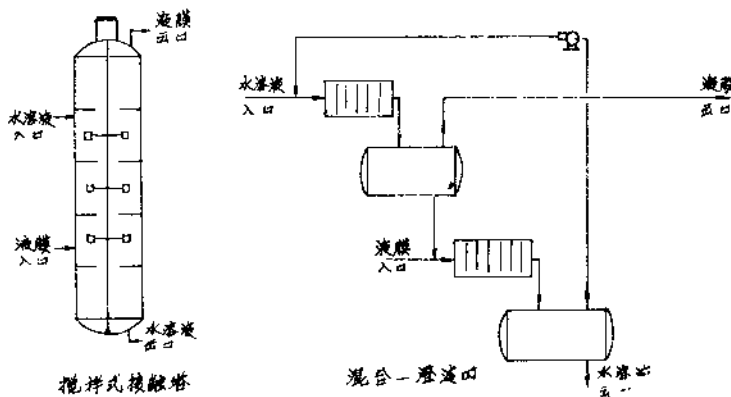


图16 多级逆流接触器示意图

采用混合-澄清器的液膜水处理装置的典型设备流程如图 17 所示（单级装置）。

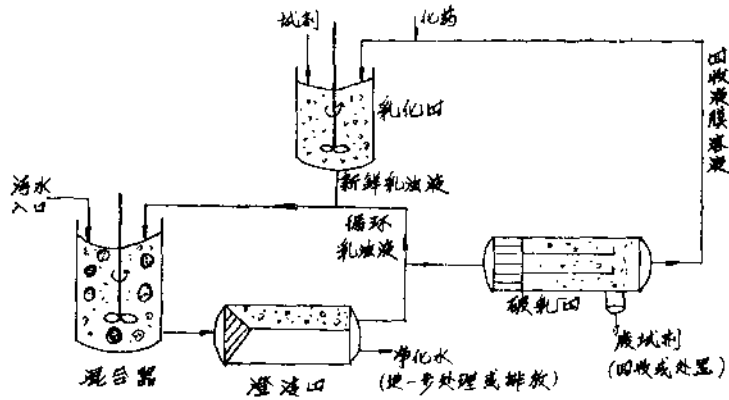


图17 混合-澄清式液膜水处理装置示意图

五、液膜技术的应用

液膜技术独特的分离和纯化能力使得它在许多领域具有潜在的用途。

1. 废水净化及资源回收

在这方面研究得比较充分、工艺上比较简单的一种液膜系统是除酚和芳香醇^[5]，其原理及工艺流程在前面几节已作介绍。这类有害物质通常存在于生产冶金焦、炼油和生产合成树脂所产生的废水中。一般浓度为200ppm以下的含酚废水目前用生物氧化法净化，费用为1.6-2.6美元/10吨，如果废水含酚量突然提高，会破坏生物氧化池，造成严重经济损失；含酚量大于200ppm的废水通常用溶剂萃取法处理，费用为5.2美元/10吨。而这两种浓度的含酚废水都能用液膜来处理，含酚量可降到10ppm以下，预计费用约为1.6美元/10吨（包括液膜溶剂的处置费用）。

日本人白川^[10]等在研究废水中重金属离子的去除问题时，发现 Cv^{6+} 能用包裹NaOH的溶液去除， Hg^{2+} 和 Cu^{2+} 能用包裹 H_2SO_4 的液膜去除， Ca^{2+} 能用包裹EDTA的液膜去除。

1974年，白川为Takuma公司建立了一套二级逆流连续中间装置，生产能力为20升/小时。该装置可使废水中 Cr^{6+} 的浓度从100ppm降至1ppm以下。估计对于生产能力为100米³/小时的装置，其处理费用约为15美分/吨，比现有处理技术的费用略高，有液膜分离技术才能达到新制订的日本重金属污染控制条例的要求。

英国曼彻斯特大学的Graham, A. Davis等发现液膜系统能用于从矿井水和大型铜溶剂萃取工厂产生的废水中浓集 Cu^{2+} 包裹酸的液膜能使 Cu^{2+} 的浓度降到1.5ppm，这样不仅处理了废水，而且回收了有用的资源。

2. 液膜固定酶

酶是一种生物催化剂，与一般非生物催化剂相比，酶的催化作用除了专一性高、催

化效率高外,还具有反应条件温和的优点。所以,在许多工业生产中,常用酶催化过程。

酶化过程中存在着酶的固定问题,液膜固定酶比其它载体固定酶好,因为液膜不会降低酶的活性。

对于用酶作催化剂使废水中毒物 NO_3^- 和 NO_2^- 还原为元素氮的过程,埃克森公司的黎和 Mohan 用膜液包裹去硝球菌产生的酶和辅酶,使之通过液膜与废水密切接触,废水中的毒物 NO_3^- 和 NO_2^- 便被催化而还原成元素氮。近一步的研究又发现,如用液膜直接包裹去硝球菌要比只包裹细菌所产生的酶和辅酶更有效。用液膜包裹的细菌能在较宽的 pH 值范围的废水中维持生命,并免受废水中毒物的毒害,如在膜内相添加适当的营养剂,在水处理装置中细菌可维持很长的寿命。

乔治亚工学院的 May 和 Lanra M. Landgraft 的研究发现,存在辅酶 NAD 时,酵母酒精脱氢酶能将乙醇转化为乙醛,而 NAD^+ 被还原为 NADH,使过程停止。但存在亚铁氰化钾时,用另一种酶黄递酶 (diadhorase) 能将 NADH 重新氧化为 NAD^+ 。于是将亚铁氰化钾、少量的 NAD^+ 和两种酶加入液膜系统,结果能使大量的乙醇转化为乙醛。

在酶化过程的终端,液膜乳浊液能被破碎而回收酶。试验表明,回收操作中失效的膜酶小于 10%。酶也能加到膜相(类似于细胞膜)上,这样,酶具有很强的物理稳定性,有可能从根本上改变液膜系统的反应特性。

3. 医药上的应用

① 药物超剂量事故急救

罗德发兰州立大学的 Christopher, T. Rhodes 等介绍了许多可以捕集毒物的液膜系统。

阿斯匹林是最常见的小孩中毒药,巴比妥盐是常见的自杀药,这两种药物都是有机酸,可以用包裹强碱的液膜捕集。试验发现“在胃液的特征 pH 下 5 分钟可将这两种药物去除 95% 以上。

还可以配制一些包裹血红蛋白(它们可以凝固多种药物)、包裹药物抗体(它们能与药物强烈结合)或包裹活性炭(药物吸附剂)的液膜,这些液膜可以对付大多数毒物。而且液膜制剂可以配成多种味道的“饮料”,服用方便。

② 从肠道去除尿素²⁰¹

肾脏损伤或患病时会发生尿中毒,埃克森公司的黎和 Asher 等研究用液膜来去除肠道中的尿素。他们将包裹尿素酶和酒石酸的液膜放到狗的肠道,在尿素酶的催化下,尿素降解,生成 CO_2 和 NH_3 , CO_2 容易由肺排出,而 NH_3 可与酒石酸作用生成不溶于液膜的物质而捕集在液膜内,最后排出体外。

③ 向血液供氧²¹

埃克森公司的 Asher 等用一种含氟化合物的液膜包裹氧气,将这种液膜乳浊液在特殊结构的小室与血液并流接触。氟化物极不活泼但能溶解高浓度的氧气,于是氧很容易从乳浊液内输向血液,废二氧化碳反向传输。经过动物试验,认为此法能用于人体治

疗。

④向血液注入物质

俄亥俄州立大学的 Frank 等研究了一种麻醉剂拮抗药, 这种药的药效维持时间很短, 必须频繁服用, 而采用一种复合乳浊液液膜系统; 可在一个月之内逐渐释放药物。

4. 原子能化工上的潜在应用

最近法国原子能委员会宣称, 法国发展了一种浓缩铀的化学方法, 认为用该法生产供核电站用的 3—4% ^{235}U 具有实际意义。就目前透露的消息分析, 这一新方法可能是采用冠醚的化学交换法。当然, 也不能排除是采用冠醚作迁移载体的液膜分离技术。

由于冠醚的特殊性能, 关于这类化合物的合成与应用已有大量报道, 如稀土元素分离、同位素 ^{44}Ca 分离、在 Purex 流程中铀、钚分离之前用冠醚进行首端除钎以及从盐湖和海水中提取元素等。从化学角度寻找适合于特定化合物或元素的载体化合物, 然后用液膜技术实现化工分离, 这可能会在原子能化工上具有美好的前景。

六、小 结

1. 与其它化工分离技术比较, 液膜分离技术在分离效率、选择性和传质速率方面的优点引人注目, 尤其是液膜分离过程能耗低、试剂用量省, 这对于废水处理及从稀溶液中回收资源等处理量很大的场合具有明显的经济意义。

2. 液膜分离技术具有膜法分离(电渗析、反渗透等)的特点, 但液膜技术对膜的运用十分巧妙, 液膜只存在于分离过程之中, 故不存在膜的支承、清洗、维修和更换等一系列操作固体膜时通常遇到的问题。

3. 本文综合的液膜分离机理虽能较好地解释部分液膜分离的实践及现象, 但必须承认, 目前对于液膜分离机理的了解仍不够透彻, 有待于作进一步的研究。

4. 本文介绍的液膜试验方法, 操作步骤简单, 但为了设计合适的液膜系统, 必须掌握广博的化学知识, 并进行大量“配中药”方式的重复试验。所以目前获得成功应用的液膜分离的膜体系的配方均属专利和商业机密。今后有待于发展更为简便的液膜试验方法。

5. 迁移载体对于液膜分离选择性和传质速率的提高具有重要意义。要把液膜技术引入原子能化工部门, 必须组织力量, 开展研究、合成和试验新型载体(如冠醚和包合物等)的工作。

6. 由于液膜的稳定性问题及液膜分离后的破乳等技术问题尚未很好解决, 故迄今为止, 有关液膜分离工业应用的例子报道甚少。为使实验室研究成果应用于工业生产, 还必须开展液膜分离工艺及设备的研究工作。

7. 人们从生物膜的能动传质功能中受到启发, 用模拟生物膜的方法来解决化学化工分离问题。而某些模拟的生物膜确实具有活生物膜的某些特征, 所以, 对液膜的深入研究, 有可能促进生物化学、化工分离、医学及与此有关的其它学科的发展。可见, 液膜技术可能发展成为一个涉及几个领域的边缘学科。

(本文承汪德熙、汪家鼎教授审阅指教, 特此致谢)。