

液膜分离技术

原子能出版社

81.174
551

液膜分离技术

张颖等译
赵国玺等校

3400167

原子能出版社

内 容 简 介

本书收入了国外有关液膜分离技术方面的文章共29篇。内容包括：液膜分离技术发展的概况，液膜分离的原理和数学模型，液膜配方和液膜分离设计，影响液膜传质的因素，液膜分离技术在石油化工、冶金工业、原子能工业、环境保护、建筑工程给排水以及医学和生物学等领域中的应用。

本书可供上述各专业的科技人员、大专院校师生参考。

液膜分离技术

张 颖等译

赵国玺等校

责任编辑 韩国光

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张 $11 \frac{7}{8}$ · 字数 317 千字

1983 年 7 月 第一版 · 1983 年 7 月 第一次印刷

印数 1—4100 · 统一书号：15175·487

定价：1.75 元

译 者 的 话

自1968年美国埃克森研究工程公司的N. N. Li博士发明液膜分离技术以来，这项新技术立即引起了世界各国广大科学工作者的极大兴趣；相继在各个不同的领域里开展了液膜的应用研究。1976年在美国化学协会100周年纪念会上，专门组织了一次液膜讨论会；1977年日本化学工学杂志社也专门组织了一次“新的分离技术座谈会”，日本科学家认为：“液膜是一种最令人感兴趣的人工膜”。1978年在有一千多名各国代表参加的捷克布拉格第六次国际化学工程会议上，美、捷、保、西德等国代表分别提出了液膜的研究报告。1980年9月在比利时召开的国际溶剂萃取会议上，美国化工协会主席N. N. Li作了用液膜提取金属的报告，美、英、澳等国代表提出了五篇液膜的研究论文。1980年10月在日本化学协会第十四次会议上，发表了七篇有关液膜的论文。1980年在美国马里兰州，由美国国立卫生研究所主持的会议上介绍了液膜在生物学、医学研究中的应用。1981年在英国召开的国际湿法冶金会上，美、英、澳的代表分别作了有关液膜的报告。英国代表在会上提出，液膜是继萃取法的第二代分离纯化技术。由此可见，液膜分离技术正受到世界各国科学工作者的极大重视，其研究范围也日益广泛，是值得我们研究和重视的新方向。

本书是从国际会议报告、专利文献、期刊杂志上选择的29篇有关液膜的文章汇集而成的。全书共分八个部分，第一部分综述了液膜分离新技术及其研究应用的广阔领域；第二部分包括液膜分离技术的基本原理、数学模型、影响液膜传质的因素；第三部分包括液膜的配方、制备方法以及如何设计液膜分离等；第四部分是液膜分离技术在石油化工中的应用，如分离通常方法难以分离的烃类混合物，以及石油炼制、合成树脂、冶金焦炭、医药、

农药生产中含酚废物的处理等；第五部分是液膜分离技术在冶金工业中的应用，如从铜矿浸出液、矿山坑道水中回收有用金属等；第六部分是用液膜技术从铀矿浸出液中回收铀，以及从含铀磷矿生产磷酸过程中综合回收铀的研究；第七部分是用液膜分离技术处理废水及回收废水中的其他有用物质，其中，对于通常的方法难处理的含 NO_3^- 废水，用液膜包封脱硝小球菌的生物还原法可将废水中的 NO_3^- 还原成氮，这是其他方法无法实现的；第八部分介绍液膜分离技术在医学与生物学中的应用，如药物或其他化学药品中毒的急救，采用液膜分离技术特别有效，另外还可有效地用于从肠道去除诸如尿素、肌酸肝和尿酸等毒物，以及用液膜包封氧气给缺氧血液供氧、包封细菌和各种酶等特殊应用。

另外，需要指出的是尽管各国对液膜分离技术进行了广泛的研究、包括基础理论研究和应用研究，但从目前来看，此项新技术尚不成熟，还处于发展阶段，个别应用也只达到中间工厂试验阶段，离工业上大规模应用，尚有相当一段距离。仍需进一步研究与完善。

本书可供从事医学、药理学、生物学、环境保护、冶金、化工、石油、原子能、建筑工程给排水等专业技术人员和大专院校师生在研究与运用此新技术时参考。

参加本书翻译的有：张颖、顾忠茂、蔡存、汤宝龙、严家德五位同志。赵国玺等同志校对。由于我们水平所限，书中难免存在错误和不当之处，敬请读者批评指正。

本书在翻译出版过程中，得到汪德熙、王金堂两位同志的热情支持和帮助，特此致谢。

1982年3月

目 录

第一部分 综 述

液膜：用于分离纯化的新技术..... 1

液膜渗透技术..... 9

第二部分 液膜分离的原理和数学模型

液体表面活性剂膜的渗透..... 18

具有普通离子泵作用的液膜..... 29

离子透过液膜的选择性迁移..... 47

影响液膜传质的因素..... 60

• 液体表面活性剂膜传质的新概念..... 71

第三部分 液膜配方和液膜分离设计

新的液膜配方及其应用..... 81

如何设计液膜分离..... 93

第四部分 液膜分离技术在石油化学工业中的应用

用乳化技术分离烃类混合物..... 108

液膜法分离水相中的混合物..... 118

液膜的促进传递..... 132

液膜分离的连续逆流中间规模接触器的模拟和发展..... 146

第五部分 液膜分离技术在冶金工业中的应用

用溶剂和液膜提取相结合的方法提取金属..... 163

用液膜法提取铜..... 177

用液膜法从水溶液中提取铜.....	193
• 用固体支持的液膜从水溶液中提取铜.....	210

第六部分 液膜分离技术在原子能工业中的应用

油包水型乳状液.....	221
耦合迁移膜：用叔胺迁移铀的机理.....	235
耦合迁移膜：用叔胺迁移铀时决定速率的阶段.....	251
用耦合迁移膜回收铀.....	263

第七部分 液膜分离技术在废水处理和综合回收中的应用

液膜法处理废水.....	272
采用液膜技术从废水中分离苯酚.....	288
去除溶液中弱酸弱碱盐的方法.....	302
用液膜法去除废水中的硫化铵.....	319
在液膜体系中用液体离子交换处理废水.....	332
同离子效应促进液膜分离.....	344

第八部分 液膜分离技术在医学、生物学中的应用

利用液膜进行生物化学和生物医学分离.....	352
血液供氧法.....	368

第 一 部 分

综 述

液膜：用于分离纯化的新技术

T. H. Maugh

近几年来，人工膜已成为一个引人注目的研究课题。因为这些膜可能用于水的脱盐直至药物的定时释放等方面。液膜是人们最感兴趣的人工膜之一，十年前由美国新泽西州林登埃克森研究和工程公司的N. N. Li首先发现。最近，在美国化学协会一百周年年会的一次专题讨论会上，专门讨论了液膜的某些可能用途，其中包括几种医学上的应用，以及从废水中去除污染物和包封酶等。

简而言之，液膜是一种悬浮在液体中的乳状液，而此液体对乳状液没有破坏作用。在液膜的典型应用中，例如一些水溶液的小滴被一薄油层包封，形成乳状液，然后将此乳状液悬浮在另外的水溶液中；或者一些小油滴能被水乳化而乳状物悬浮在油中。在第一种情况下，油相是液膜；而在后一种情况下，水相是液膜。典型的微滴直径约为100微米，这些微滴往往聚结成平均直径为1毫米的聚集体。液膜本身的厚度约1至10微米不等，因此液膜至少要比大多数其他类型的人工膜薄9/10，从而穿过膜迁移也相

应地更快一些。

在液膜(LM)相中加入表面活性剂(去污剂)和其他添加剂,能够制成非常稳定的乳状液。此液膜体系能够很容易地制成,并具有长达一年或一年以上的适用期。Li声称他们也能按使用要求把液膜体系制成容易破乳的乳状液,以便将内相包封物释放出来。在膜相可以加入添加剂,用来改变膜对不同物质的渗透性、控制物质透过膜的扩散速率以及控制膜对物质的吸收和吸附。

大多数应用的液膜体系是依据膜对不同物质有选择的渗透性。例如,如果一种物质能溶于膜体和内外液相,那么它就能十分容易地从一种液相进入到另一种液相。但是,如果这种物质不能溶于液膜中,那么就可以有效地被捕集在内相或外相溶液中。Li用下面的试验证明了上述结论,他把致死剂量的氰化钠包封在液膜体系中,并用来喂老鼠,结果这些老鼠并没有受到伤害,这是因为氰离子不能穿过膜。

如果混合物中的一种组分可溶于膜体,而另一种组分溶解较少或不溶解,那么就可以把两种组分分开。Li已经证明,许多表面活性剂膜对于分子量和沸点相近的碳氢化合物有着不同的渗透性。例如,苯和己烷的混合物被包封在皂草甙的水溶液中,并且乳状液被悬浮在碳氢化合物溶剂中,此时苯比己烷更快地渗透到溶剂相中。用其他混合物试验也得到了类似的结果。

其他添加剂也能用来促进分离。例如,己烷和己烯几乎以相同的速率通过表面活性剂膜扩散。但是,如果在膜体中加入硫酸亚铜铵,那么它将与己烯的双键形成弱络合物,使得己烯更能溶于膜中,以致它以更快的速度迁移。按同样的方式,硫酸能促进芳香族碳氢化合物迁移,强碱能促进硫醇迁移,而弱酸则能促进胺的迁移。

液膜体系在医学上亦有许多潜在的用途。人们可以用它来作为服用过量药物的急救治疗。在美国,因药物或其他化学药品引起的中毒是严重的问题,每年约发生一万多起中毒死亡和百万起中毒事故。其中70%的中毒事故发生在五岁以下的儿童。目前采

用的解毒措施对不少药物来说效果有限，在某些情况下根本不能使用，并且对于病人来说是极不好受的。但是埃克森公司的J. W. Frankenfeld和罗得岛州立大学的C. T. Rodes和G. C. Fuller认为，许多毒品能被液膜制剂所捕集，使之安全地排出体外。

阿司匹林是最常见的引起儿童中毒的药物，巴比妥酸盐是最常用的自杀药品。研究人员发现，这两种药物均为有机酸，它们能被包封强碱的液膜体系所捕集。碱使酸发生电离，因此药物就不再溶于膜体。同时，由于电离作用使未电离的药物在膜截面保持浓度梯度，因此未电离的药物继续扩散到膜中。研究者在实验室研究中发现，在胃液的特征pH值下，液膜包封法能在5分钟内除去上述两种药物的95%以上。但是药物通过胃和肠道吸收到血液中的速度比上述过程慢得多。

其他可用作被包封的试剂包括：血浆蛋白（能与许多类型的药物结合），能强有力地结合某种药物的特种药物抗体，以及常用的一种有效的吸附剂活性炭。Frankenfeld指出，三种或四种这样的液膜制剂，就足以应付绝大多数类型的中毒；另外，根据需要也可方便地制备更多的专用的液膜体系。由于这种液膜体系具有冰淇淋一样的稠度，并能用多种香料调制，因此服用这种制剂甚至对儿童来说也不成问题。

其他从肠道排除的毒素，如尿素（由于肾脏受损害或发生病变时产生的），可以采用液膜体系排除，从而减轻病人对渗析的依赖或帮助病人脱离危险期。目前，埃克森的W. J. Asher及其同事，宾夕法尼亚大学的K. C. Bovee和P. G. Holtzapple及Bowman Gray医学院的R. W. Hamilton，已经对排除肠道的毒素（尿素），进行了研究。他们发现，利用肠道内的尿素酶首先将尿素降解是一种较好的方法。但是，尿素酶的浓度还不足以排除因肾脏病变而产生的过量尿素。Li和佐治亚工艺研究所的S. W. May已经证实，从一种刀豆中提取的尿素酶包封在液膜中仍保持其催化作用。因此，可以利用包封的尿素酶来补充正常的尿素酶的活力。

于是首要的问题是排除尿素酶的反应产物即二氧化碳和氨。二氧化碳容易从肺中排走，但氨却必须进行人工排除。Asher 及其同事，用包封酒石酸的液膜体系做到了这一点。它使氨电离并把它捕集在膜内，最终排出体外。用这种方法去除尿素，是由于造成一种浓度梯度，使血液中的尿素排到肠内。

Asher 及其同事已经将含有尿素酶和酒石酸的液膜制剂通过体外的狗肠子(肠子通过旁管仍与狗的血液循环系统连接)，并取得了同试管试验相似的结果。但他们发现，液膜捕集氨的速率不适于人类。因此，他们正在着手研究提高捕集率的方法。他们正在研究用类似的方法去除其他诸如肌酸肝和尿酸等更重要的毒物。

一、用液膜体系给血液供氧

据 Asher 和宾夕法尼亚大学医学院 H. W. Wallace 及其同事的报道，可以采用一种与上述类型稍有不同的液膜体系给血液供氧。在此情况下，膜是由液态氟化物组成的，膜内包封氧气。氟化物中含氧的乳状液被泵入一个特制的容器中，与以相同速度和方向泵入到该容器的血液相接触。

氟化物是惰性的，但能溶解高浓度的气体。因此，氧气就能很容易地从乳状液转到血液中，而无用的二氧化碳则以相反方向转移。Asher 认为，采用液膜体系能防止血液气体界面的形成。众所周知，血液气体界面的形成，引起细胞的破坏和蛋白质的变质。事实上，Asher 和 Wallace 观察到，人类的血液泵入到液膜体系 24 小时，并没有发生降解。

把几只狗与液膜供氧装置连接起来，时间长达 4 小时，未发现狗有不良反应。在这些狗的血液样品中，氟化物浓度没有明显的增加。Asher 和 Wallace 发现，液膜供氧法能为大狗提供足够的需氧量，并认为此法可以适用于人类。也许这是最重要的发现，这种液膜包封法不产生有危险性的血液氟化物乳状液，而这种乳状液是其他研究者在研究人工供氧时所观察到的。然而，想用此

法做进一步的研究工作，必须对氟化物给人体造成的长期影响作更好的了解。

正如液膜体系能从人体排除有害物质那样，液膜法也能给人体添加物质。美国俄亥俄州立大学的S. G. Frank及其同事正在研究液膜系统用于naltrexone(一种麻醉药的解麻剂)的服用。由于这种药物有效期较短，因此必须经常以定时释放的方式进行施用。Frank推测，一种称为多层乳状液的油-水-油液膜体系，能进行这种定时释放。他在试管试验中发现，借助液晶与其他添加剂加以稳定的多层乳状液，至少能在两个星期内，甚至可能长达一个月释放有效剂量的naltrexone。他计划将制剂注入动物体内，以确定这一效果。

液膜体系最近的一些应用，可能是资源回收与水的净化。有许多物质用其他方法难以进行浓缩或费用很高，而液膜为浓缩这些物质提供了一种独特的、费用低的方法。一种最成熟、最简单的净化水的液膜体系是用来除酚和芳香醇。冶金焦炭、石油炼制和合成树脂生产过程中的废水都含有酚和芳香醇。

采用生物氧化法净化一万升浓度小于200 ppm的稀酚溶液，其费用是1.60—2.60美元。但是，如果酚浓度突然升高，废水处理费用也随之升高。酚浓度较高的废水，一般采用溶剂萃取法处理，每处理一万升废水其费用为5.20美元。

埃克森的Li和R. P. Cahn已经证实，无论是低浓度或高浓度的含酚废水，都能用含浓氢氧化钠的液膜体系进行净化。和液膜法捕集阿斯匹林的原理一样，膜内包封的碱使酚电离，液膜能够阻止酚反扩散到被处理的水中。Li和Cahn估算，液膜体系能将现在炼油厂废水中的酚浓度减至10 ppm，其费用为1.60美元/万升，其中包括焚烧废乳状液的费用。

类似的方法也能用来去除其他污染物。日本大阪Takuma公司的Toshio Kitagawa和Yuji Nishikawd已在进行除重金属的试验。研究发现，含氢氧化钠的液膜几乎能完全除去六价铬离子；含硫酸的液膜体系可除二价汞离子和二价铜离子；含乙二胺

四醋酸的液膜可净化二价镉离子。

Kitagawa和Nishikawa曾制作了一个连续逆流中间工厂试验装置，对Takuma工厂的废水进行二段液膜处理。这个中间工厂已经操作了两年，设备的最大处理量为20升/小时。他们发现，绝大部分的重金属离子在第一段就得到净化。在第二段，废水进一步用新鲜的液膜处理，最后重金属离子的浓度能降至1ppm以下。

在此研究的基础上，Kitagawa估算了采用乳状液循环体系处理工厂废水的费用，若设备处理能力为每小时100立方米废水，则处理费用约15美分/米³。此值要比现有处理设备的费用高些，但是液膜体系可以作为控制重金属污染的唯一方法，以适应要求严格的新的日本重金属污染控制法。在装置这种体系之前，必须改善处理乳状液的技术，公司必须寻找合适的方法以回收或处理净化过程中所用的酸和碱。

英国曼彻斯特大学的G. A. Davis及其同事发现，能够采用液膜体系浓缩矿坑水和大规模溶剂萃取铜过程中排放废水中的二价铜离子。研究表明，含酸的液膜体系能使铜的浓度降至约1.5ppm，被捕集的铜能够进行回收。因此，液膜体系不仅能防止污染，而且还能减少有用资源的浪费。

同样，卡内基-梅隆大学的E. L. Cussler及其同事已经证明，采用含液体离子交换剂的膜相，内相含酸或碱的液膜体系，能净化废水中的Ni²⁺、Cu²⁺和Cr⁶⁺。但是，Cussler在应用液膜体系时遇到一点问题。他和其他一些科学家认为，在多孔聚合膜中组合离子交换剂的膜体系，虽然处理费用可能高些，但这些体系可靠性更大。

这些例子表明，把污染物收集在液膜中只是解决污染的一种消极方法。为了能够积极地应用液膜体系，把污染物转化成毒性较小的化学状态，埃克森公司的Li和R. R. Mohan已经用液膜法把硝酸盐(NO₃⁻)和亚硝酸盐(NO₂⁻)还原成元素氮。

他们采用脱硝小球菌制成的酶在体内完成还原反应。Li等发

现：能够从细菌中分离出酶和辅酶的络合物，以供在试管中实现还原反应。包封在液膜中的络合物其活性损失极小。试验证明，此法能有效地还原废水中的 NO_3^- 和 NO_2^- 。Li认为，采用液膜包封法的特点是所有必需的酶和辅酶几乎完全保留下来而无损害，而这种技术正是其他形式的固定酶难以实现的。

二、用液膜体系包封细菌细胞

Mohan和Li对上述想法作了进一步的试验。把相同细菌的全部细胞加以包封。他们发现，如果将高分子量的仲胺结合到液膜中来促进离子的迁移，那么包封的细胞能与游离细胞一样有效地还原 NO_3^- 与 NO_2^- 。他们也观察到，还原酶的能力或细胞的生命力，甚至在液膜体系持续搅动的反应器内作用一星期后，也只有很小的变化。而游离细胞在相同条件下存活不到16小时。

与游离细胞相比，包封的细胞有两大优点：(1)包封的细胞能在较宽pH的废水中起作用；而游离细胞仅能在较窄pH范围内起作用。(2)膜能保护细胞免受废水中有毒物质的侵袭。例如，在对游离细胞致命浓度的氯化汞中，包封的细胞不变质。Li提出：如果同时给包封的细胞加入合适的养料，则细胞在废水处理设备中的寿命就会更长。

液膜包封酶的方法，除了纯化水外，还有许多潜在的用途。事实上，它们能适用于任何需要固定酶的场所。但是，液膜包封法比起其他固定酶的方法有一些优点。其中最重要一点是把辅酶组合到体系中而不需要采用象大分子载体技术，大分子载体往往会降低辅酶的作用。这种体系的一个例子是Li和Mohan试验过的硝酸盐还原酶络合物。佐治亚工艺研究所的May和L. M. Landgraff研究了其他一些体系。

May和Landgraff研究了酵母酒精脱氢酶，在辅酶菸酰胺腺嘌呤双核武酸(NAD^+)存在的条件下，这种酶将乙醇转化成乙醛。在该反应过程中， NAD^+ 转化成还原形式的 NADH ，而只有在 NAD^+ 不断补充时，反应才能持续下去。失效的 NADH 在

电子受体铁氰化钾存在的条件下，被另一种酶心肌黄酶再氧化成菸酰胺腺嘌呤双核甙酸 NAD^+ 。May和Landgraff把两种酶、铁氰化钾及少量的 NAD^+ 放在液膜体系中，结果表明此体系能把大量的乙醇转化成乙醛。

这一发现表明，在液膜乳状液内，不仅保留了所有组分，而且辅酶的确不断循环。从某种意义上讲，液膜构成了一种人工细胞，它提供了不干扰体系中所有组分活性的结构。May认为用任何其他固定酶体系，不能达到这种效果。

May认为，液膜体系还有其他的优点，在过程结束时，可以破乳并回收酶。他用另一种酶（胰蛋白酶）进行了试验，在回收过程中只有小于10%的酶发生变质。他认为另一个有利的地方是，酶可以放到模拟细胞中即某些酶的疏水环境特性的膜中。这种酶在液膜体系中具有高的物理稳定性或条件变化时的反应活性。目前，May正在研究其他的酶以证实这种想法。

液膜不可能很好地解决所有的体系。某些研究者（如Cussler）报道，在某些应用方面，他们难以找到膜的可靠配方。然而，Li认为某些可靠的配方是埃克森的贸易秘密或者是专利应用问题。在工业应用中，保持乳状液的稳定需要引起熟练工程师的注意。Cussler认为，聚合膜可以由半熟练的工人操作。但是，液膜体系提供某些独特的性能，无疑对此课题今后还要进行大量的研究工作。

[张颖译自 Science, 193, 134(1976). 方一梅校]

液膜渗透技术

U. Dayal B. S. Rawat

本文评述了分离技术的新进展,此技术是基于液膜的选择渗透性。文章讨论了此技术的发展及其在分离碳氢化合物、废水处理、均相催化剂、生物体系和气体分离等方面应用的可能性。

一、前言

众所周知,采用无孔的固体聚合膜渗透法可以分离液体和气体混合物。混合物从膜的一侧通过,而在膜的另一侧充分减压使渗透物蒸发。这种方法已被用于共沸混合物的分离、水的纯化、以及分离和浓集离子。然而,此方法没有在工业上获得广泛应用。

液膜法的出现是膜分离技术中的一项显著成就。液膜的早期研究工作是由Li报道的^[1]。他研究了甲苯-正庚烷和少数其他体系透过液膜的渗透性,这种液膜是由处在油水界面的表面活性剂形成的。一旦分离实现则表明采用液体表面活性剂膜包上的乳状液滴使膜表面积增加和液膜破裂的问题得到了解决^[2]。把乳状液液滴分散在不溶解表面活性剂膜的有机溶剂中,于是渗透较快的组分在膜包封的内相得到贫化,而在外部溶剂相中得到富集,最后采用破乳及溶剂相蒸馏的方法使组分分离。

若在溶剂接受相中加入一种同渗透物发生不可逆反应的组分,借此增大膜两侧的浓度梯度,那么就能提高液膜法的选择性^[3]。也可添加某种组分使其与渗透物形成一种弱的络合物来提高膜的选择性^[4](图1)。有一些研究者建议采用载体化合物促进渗透物的迁移^[5](图1和图2)。另外,为了提高过程的分离效率,亦可采用级联方法^[6]。

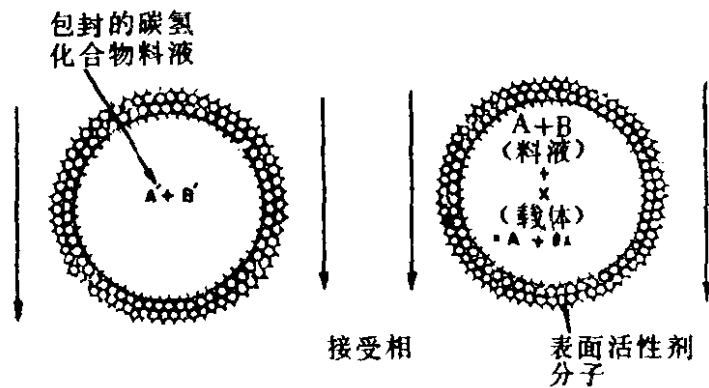


图 1 液膜分离碳氢化物及促进分离示意图

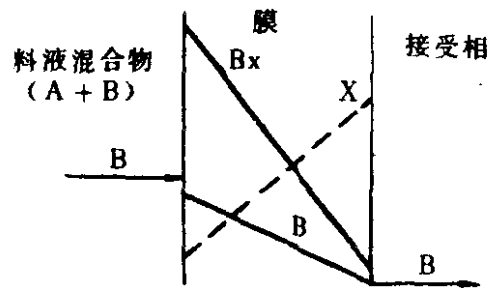


图 2 液膜截面的浓度梯度

二、液 膜

液膜选择性渗透的想法，来源于实验室中油水界面表面活性剂膜的观测结果。早期的试验工作是在柱中进行的，柱的底部装有表面活性剂水溶液，上面装入合适的溶剂。在柱子底部加入正己烷-苯的二元混合物液滴^[1]，随着液滴在柱中上升，液滴周围马上被表面活性剂膜所包上。最后，液滴在溶剂相顶部聚结，通过分析顶部聚结相的组分就可以大致确定分离程度。但是，由于膜破裂使其选择性变差，又由于液滴较大，膜的总表面积较小，使传质速率变低。因此，试图减小液滴，从而增加膜的总表面积。

当料液组分（膜相）乳化引起膜的表面积大大增加时，就开始出现渗透。乳状液和适当的溶剂（连续相）混合，可以得到良好的分离效果。为了减少液滴的破裂，曾经对加入膜的加强剂进行了试验^[7]。