

第五章

发酵产物的提取精制



主讲人：陈晓红

电 话：13951009867

E-mail: xhchen@njau.edu.cn



主要内容

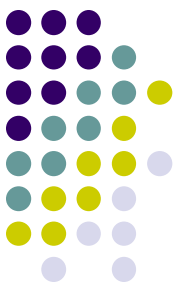
- 发酵液的特性及提取精制工程概要
- 发酵液的预处理及菌体分离
- 发酵产物的提取
- 发酵产物的精制



第一节 发酵液的特性及提取精制工程

一、发酵液的特性：

- ❖ 水分多，有效含量较低
- ❖ 有菌体悬浮
- ❖ 溶有培养基配制的盐类
- ❖ 有一定量的副产物
- ❖ 产物本身可能被酶利用，能进一步分解
- ❖ 产物具有生物活性，稳定性差
- ❖ 发酵产物的提取及处理影响着发酵生产的效率



二、提取精制——下游加工过程

- **下游加工所处地位**

发酵产品生产中，分离和精制费用占绝大部分，因此下游加工过程的落后会阻碍生物技术的发展。

- **下游加工过程**

在微生物发酵过程，酶反应过程或动植物cell大量培养过程中，从发酵液，反应液或培养液中分离、精制有关产品的过程。

由一些化学过程的单元操作组成。



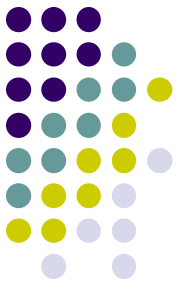
三、下游加工的原则和要求

■ 原则：

- 1) 短时间内处理
- 2) 分离时尽量低温
- 3) 选择生物物质稳定的pH
- 4) 要程序化进行清洗，消毒，包括厂房，设备，管路

■ 要求：

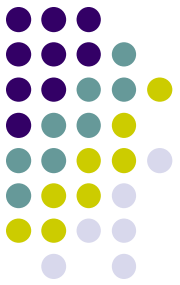
- 1) 达到所需的纯度
- 2) 成本要低，得率高
- 3) 工艺过程要简便，对分离物质特性清楚
- 4) 废弃物要易处理，能够做到综合利用（零排放；清洁生产）
- 5) 实验室产品能够放大生产



四、下游加工的流程

下游加工的一般流程，分为四个阶段

- **发酵液的预处理和固液分离**
- **初步纯化（提取）**
- **高度纯化（精制）**
- **成品加工**



发酵液



预处理（加热、调pH、絮凝、浓缩）



细胞分离（过滤、离心、错流过滤）



细胞破碎（匀浆器、球磨机）



细胞碎片分离（离心、双水相萃取）



初步纯化（沉淀、吸附、离子交换、萃取、超滤）

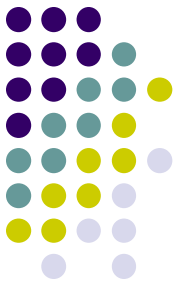


高度纯化（沉淀、超滤、层析、结晶）



成品加工（浓缩、无菌过滤、干燥）

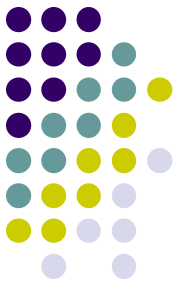




第二节 发酵液的预处理及固液分离

- 发酵液的预处理

目的：改变发酵液性质，包括黏度、pH值、浓度等，以利于固液分离



第二节 发酵液的预处理及固液分离

一、发酵液的预处理方法

1) 无机离子去除：盐沉淀

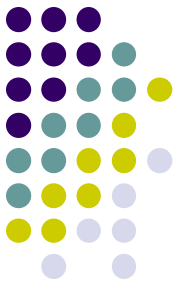
- Mg^{2+} ：三聚磷酸钠
- Fe^{3+} ：磷酸盐
- Ca^{2+} ：用草酸（溶解慢）或草酸钠



一、发酵液的预处理方法

2) 杂蛋白去除：根据蛋白质是两性物质

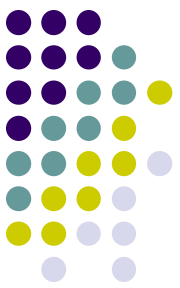
- 酸性溶液中：用阴离子化合物，三氯乙酸、水杨酸盐、苦味酸、钨酸鞣酸盐，加入0.5%-0.1%
- 碱性溶液中：用离子， Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+}
- 加热处理，使蛋白质变性，关键：提取物是否热敏感
- 大幅度改变pH值，使之下降
- 加金属盐，如明矾（凝固作用）或食盐（变性）



一、发酵液的预处理方法

3) 凝聚和絮凝技术去除菌体——凝聚

- **功能：**细胞聚集，增大体积，易于过滤。
- **凝聚能力：** Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 H^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 、 Li^{+}
- **常用凝聚剂：**明矾(最好且便宜，但排污水使土壤酸化)、 Al_2O_3 、 FeCl_3 、 ZnSO_4 、 MgCO_3



一、发酵液的预处理方法

3) 凝聚和絮凝技术去除菌体——絮凝

- **凝絮：**指在某些高分子絮凝剂存在下，有架桥作用，使胶粒形成粗大的絮凝团的过程，是一种以物理聚合为主的过程。
- **常用絮凝剂：**聚丙烯酰胺类衍生物：非离子型、阴离子型（羧基）、阳离子型（胺基）
- **优点：**用量少，ppm级（mg/mL），絮凝体粗大，凝絮速度快，种类多，应用范围广。
- **缺点：**有一定的毒性，尤其是阳离子型的毒性强，不能在食品和医药工业中应用
- **阴离子性无毒可应用**



二、固液分离——离心、过滤

(一) 过滤——板框过滤

- 聚苯烯材料，使用于颗粒大黏度小液体，过滤时可加压，压力不能超过3kg
- 不适用于固相比比较多液体澄清



板框过滤机



过滤：分为加压、常压、真空过滤

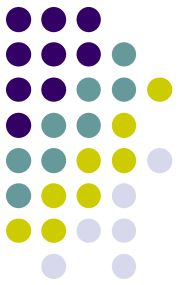
❖ **常用设备：**

- ❖ 板框压滤机：分为明流式，暗流式（用于挥发性、腐蚀性、毒性物质的过滤分离）

❖ **适用于：**

- ❖ 液体产物澄清
- ❖ 低浓度悬液或胶体悬液
- ❖ 黏度高，经加热 $>100^{\circ}\text{C}$ 或 $>1\text{kg}$ 压力的悬浮液
- ❖ 接近饱和状态的溶液

板框过滤机



❖ 优点:

- ❖ 结构简单，过滤面积大（单位）
- ❖ 成本低，动力消耗少，推动力大，耐腐蚀
- ❖ 再生消耗不多，基本无维修，经济实用

❖ 缺点:

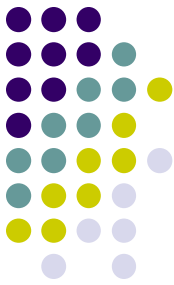
- ❖ 间歇操作，不能绝对密封
- ❖ 劳动强度大，随着滤饼堆厚，过滤速度下降

板框过滤机



- **影响过滤的因素：**

- 1) **微生物种类及生长形态：微生物个体大小**
- 2) **生长状态：是否自溶，黏度上升**
- 3) **培养基的组成及黏度：最好是清料发酵**
- 4) **pH值：适当提高pH有利于过滤（保证不失活时）**
- 5) **温度**
- 6) **过滤时是否加入助滤剂：常用活性炭和硅藻土**
- 7) **过滤压力：适当提高，可提高过滤速率**
- 8) **滤布清洗：每次使用滤布必须清洗**



板框过滤机

● 提高过滤效率的方法

- ❖ 添加电解质、絮凝剂、硅藻土等助滤剂
- ❖ 开始过滤时，压力差不能太大，以免压紧、压实颗粒，阻塞滤孔，稳定后均匀加料，保持滤饼疏松。
- ❖ 降低滤液黏度，对热不敏感的高黏度物质，可用加热等方法降低黏度
- ❖ 适当提高滤饼两侧的压力差，但是有限度

● 辅助方法



- ❖ 以清料代替混料发酵
- ❖ 原料尽量彻底水解，放罐时残糖残料尽量低
- ❖ 球菌难滤、杆菌、菌丝体更易自溶，难滤，对难过滤的菌体，可加溶菌酶
- ❖ 在保持产品特性稳定的范围内，pH尽量调节至等电点



(二) 细胞破碎及分离—获得胞内产物

● 细胞破碎方法

- 机械法：高速组织捣碎机、匀浆器
- 化学法：有机溶剂、表面活性剂改变或破坏细胞膜结构
- 生物法：烈性噬菌体、酶法
- 物理法：压力差、超声波、温度差

工业上：常用匀浆器、球磨机处理细胞碎片

● 固液分离方法

- 离心
- 酸沉降
- 双水相萃取

第三节 发酵产物的提取和精制



一、提取的基本概念与影响因素

- **提取（抽提或萃取）：**
- **主要影响因素：**
 - a 欲提取的物质在所用的溶剂中的溶解度
(溶剂：相似相溶； 温度； 等电点)
 - b 该物质向溶剂扩散的难易



二、分离提取的基本方法

1、根据传质分离

A、平衡分离：

- 蒸发浓缩：利用饱和蒸汽压不同，如果汁浓缩，酶液浓缩
- 蒸馏：饱和蒸汽压差，如酒精蒸馏
- 萃取：两相中溶解度差，如抗生素抽提
- 结晶：过饱和度差异，如氨基酸结晶
- 吸附：吸附能力差异，如活性炭脱色
- 离子交换：如质量作用定律
- 干燥：水分蒸发,如酶制剂干燥
- 浸取（抽提）：利用溶解度的差异，如麦芽汁
- 凝胶过滤：分子大小的不同，分子筛效应



二、提取的基本方法

1、根据传质分离

A、平衡分离：

B、速度差分离：

- 电泳：迁移率
- 渗透蒸发：物质在膜中的渗透速度差，例如：从乙醇水溶液中分离 C_2H_5OH .
- 离心超滤：滤过速度差，例如：酶、蛋白
- 反渗透：压力差，例如：海水淡出

2、机械分离

- 过滤、沉降（密度差）、离心、旋风分离

三、沉淀法



- **沉淀分离：**

通过改变某些条件或加入某种物质，使溶液中某种溶质的溶解度降低，从而从溶液中沉淀析出的技术。

- **包括：**

盐析沉淀、等电点沉淀、有机溶剂沉淀、复合沉淀法、金属盐沉淀法、选择性变性沉淀等。



四、其它方法

- 离子交换法
- 吸附法
- 萃取法
- 膜分离



(一) 萃取法

- **萃取分离法的基本原理**

把某组分从一个液相（水相）转移到互不相溶的另一个液相（有机相）的过程。

反萃取：有机相→水相

- **萃取过程的本质:将物质由亲水性转化为疏水性的过程**

- **优点:**

- 1.萃取分离法设备简单;

- 2.分离效果好;

缺点:

- 1.费时，工作量较大;

- 2.萃取溶剂常是易挥发、易燃和有毒的物质。

液-液萃取



其理论根据是**分配定律**。即在一定温度下，同一种物质在两种互不相溶的溶剂中遵循如下分配原则：

分配系数为：

$$K = \frac{C_A (\text{溶质在萃取剂中的浓度})}{C_B (\text{溶质在原溶液中的浓度})}$$

萃取特点：

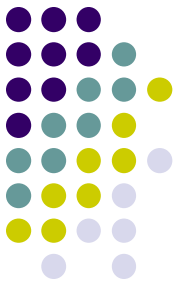


- 适用于与蒸汽压相近（混合物料中）、分馏不能解决的组分
- 特别适用于热敏性物料
- 能耗少，设备投资不高
- 多相萃取浓度高，减少后处理费用



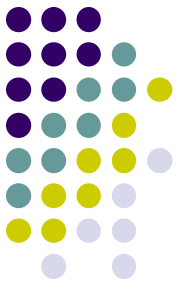
关于产物分离提取的三点经验

- ❖ 极性产品用离子交换树脂
- ❖ 非极性产品用萃取
- ❖ 非水溶性化合物或既能溶于水又能溶于有机溶剂的化合物也可用萃取法



第四节 发酵产物的精制

- 分离纯化的原理
- 分离纯化的程序和方法
- 产物纯度鉴定
- 层析技术
- 膜分离技术



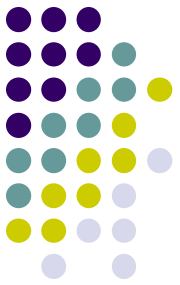
一、分离纯化原理

- 根据分子形状和大小不同进行分离。如差速离心与超离心、膜分离（透析、电渗析）、超滤法、凝胶过滤法。
- 根据分子电离性质（带电性）的差异进行分离。如离子交换法、电泳法、等电聚焦法。



一、分离纯化原理

- 根据分子极性大小及溶解度不同进行分离。如溶剂提取法、逆流分配法、分配层析法、盐析法、等电点沉淀法、有机溶剂分级沉淀法。
- 根据物质吸附性质的不同进行分离。如选择性吸附与吸附层析法。
- 根据配体特异性进行分离。如亲和层析法。



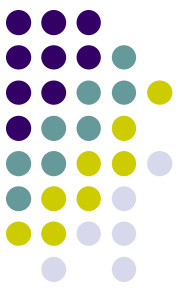
二、分离纯化的程序和生产设计

- (1) 确定制备物的研究目的及建立相应的分析鉴定方法**
- (2) 制备物的理化性质稳定性的预备试验**
- (3) 材料处理及抽提方法的选择**
- (4) 分离纯化方法的摸索**
- (5) 产物的均一性测定**



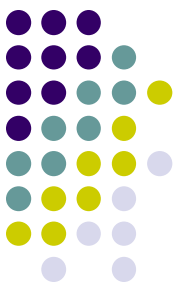
1. 分离纯化初期使用方法的选择

早期分离纯化用萃取、沉淀、吸附等一些分辨力低的方法较为有利，这些方法负荷能力大，分离量多兼有分离提纯和浓缩作用，为进一步分离纯化创造良好的基础。



1. 分离纯化初期使用方法的选择

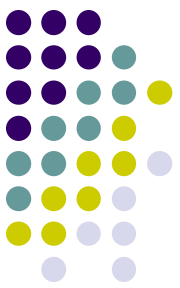
- 早期分离方法的选择原则：从低分辨能力到高分辨能力，而且负荷量较大者为合适
- 特异性方法的分辨力愈高，便意味着提纯步骤愈简化，收率愈高，生化物质的变性危险愈少，因此亲和层析法，纤维素离子交换层析法、连续流动电泳、连续流动等电聚焦等在一定条件下，也用于从粗提取液中分离制备小量目的物。



2. 各种分离纯化方法的使用程序

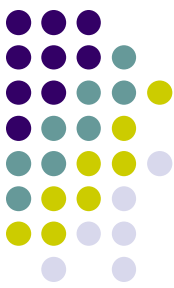
生化物质的分离都是在液相中进行，故分离方法主要根据物质的分配系数、分子量大小、离子电荷性质及数量和外加环境条件的差别等因素为基础。

例如：纯化某一两性物质时，前一步已利用该物质的阴离子性质，使用了阴离子交换层析法，下一步提纯时再应用其阳离子性质作层析或电泳分离便会取得较好分离效果。



2. 各种分离纯化方法的使用程序

如有些杂质在各种条件下带电荷性质可能与目的物相似，其分子形状与大小与目的物相差较大，而另一些杂质的分子形状与大小可能与目的物相似，但在某条件下与目的物的电荷性质不同，在这种情况下，先用分子筛，用离心或膜过滤法除去分子量相差较大的杂质，然后在一定pH值和离子强度范围下，使目的物变成有利的离子状态，便能有效地进行层析分离。



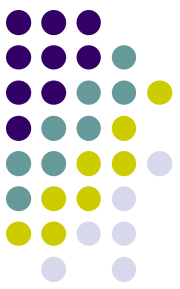
2. 各种分离纯化方法的使用程序

在安排纯化方法顺序时，还要考虑到有利于减少工序、提高效率。如在盐析后采取吸附法，必然会因离子过多而影响吸附效果，如增加透析除盐，则使操作大大复杂化。如倒过来进行，先吸附，后盐析就比较合理。



3. 分离后期的保护性措施

- 在分离操作的后期必须注意避免产品的损失
- 主要损失途径：器皿的吸附、操作过程样品液体的残留、空气氧化、未知因素
- 为了取得足够量的样品，常常需要加大原材料的用量，并在后期纯化工序中注意保持样品溶液有较高的浓度，以防制备物在稀溶液中的变性，有时常加入一些电解质以保护生化物质的活性，减少样品溶液在器皿中的残留量。



4、分离纯化方法的评估

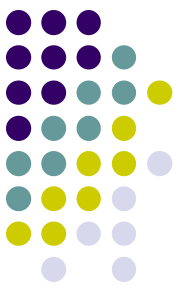
每一个分离纯化步骤的好坏，除了从分辨能力和重现性两方面考虑外，还要注意方法本身的回收率，特别是制备某些含量很少的物质时，回收率的高低十分重要。一般经过5~6步提纯后，活力回收在25%以上。但不同物质的稳定性不同、分离难易不同，回收率也不同。



4、分离纯化方法的评估

分离纯化方法的评估，体现在所得产品重量及活性平衡关系上。这一关系，可通过每一步骤的分析鉴定求出。

例如酶的分离纯化，每一步骤产物重量与活性关系，通过测定酶的比活力及溶液中蛋白质浓度的比例。其他活性物质也可通过测定总活性的变化与样品重量或体积与测出的活力列表进行对比分析，算出每步的提纯倍数及回收率。



三、生化产品纯度的鉴定

- 一个制备物是否纯，常以“均一性”表示。
- 均一性是指所获制备物只具有一种完全相同的成分
- 均一性的评价常须经过数种方法的验证才能肯定。有时某一种测定方法认为该物质是均一的，但另一种测定方法却可把它分成两个甚至更多的组分，这就说明前一种鉴定方法所得的结果是片面的
- 绝对的标准只有把制备物的全部结构搞清楚，并经过人工合成证明具有相同生理活性时，才能肯定制备物是绝对纯净的



三、生化产品纯度的鉴定

生物分子纯度的鉴定方法很多，常用的有溶解度法、化学组成分析法、电泳法、免疫学方法、离心沉降分析法、各种色谱法、生物功能测定法、以及质谱法等。

分离膜种类

分离膜

高分子膜

液体膜

生物膜

带电膜

非带电膜

阳离子膜

阴离子膜

过滤膜

精密过滤膜

超滤膜

纳米滤膜

反渗透膜

膜分离的物理化学原理

截流机理和筛孔效应

渗透和渗透压

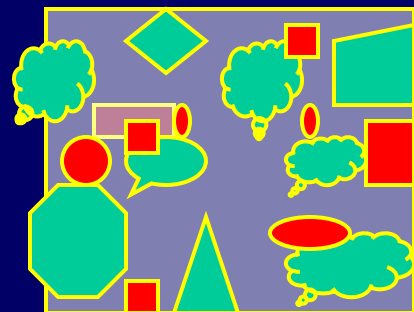
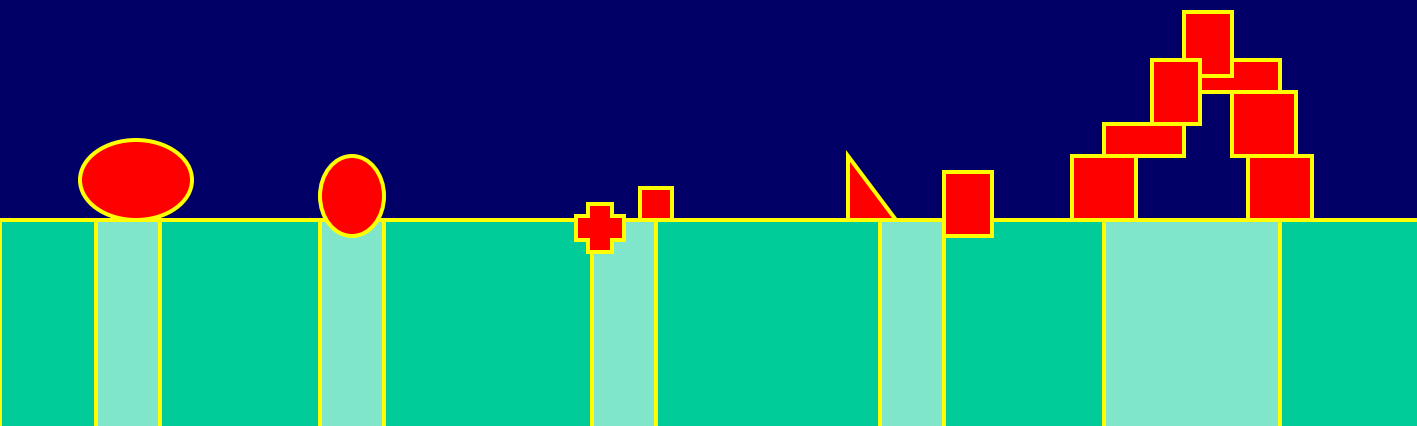
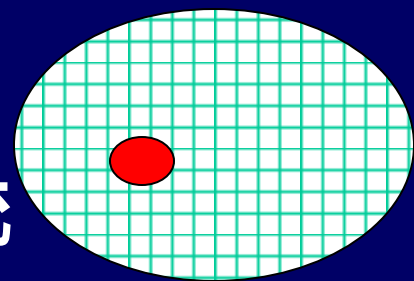
Donnan效应

机械截留（筛孔效应）

物理作用或吸附截留

架桥作用

网络内部截流

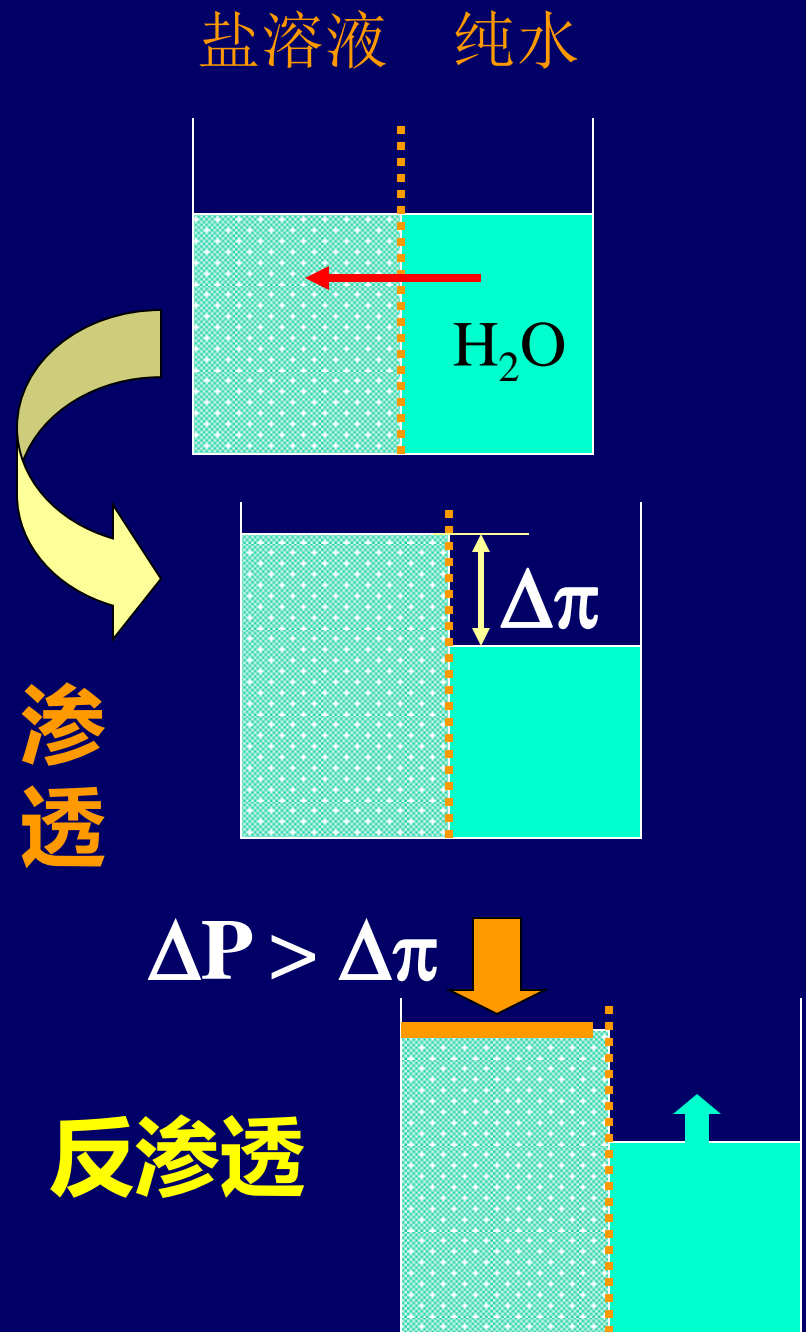


渗透和渗透压

1885年, Van't Hoff **渗透压定律**:

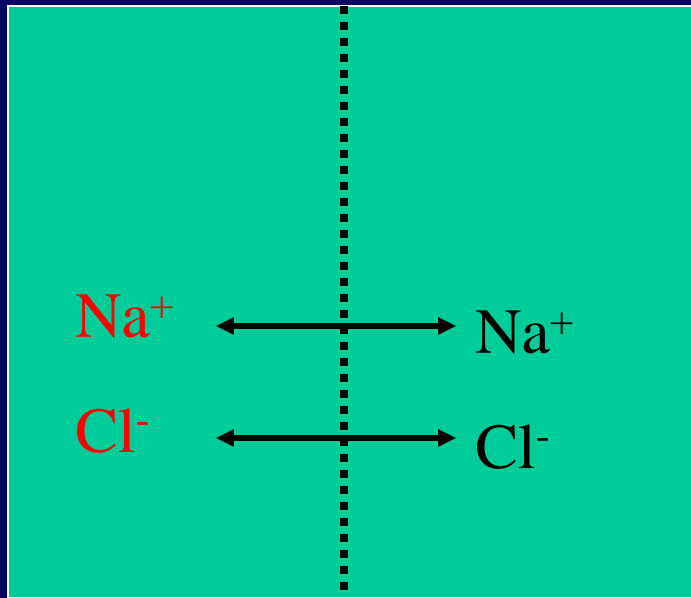
$$\Delta\pi = \beta R T \Sigma C_i$$

渗透是在膜两边渗透压差—— $\Delta\pi$ 的作用下的**溶剂流动**；而**反渗透**、超滤是在一外加压力差 $\Delta P > \Delta\pi$ 的作用下，**溶剂逆向流动**。



Donnan 效应

内相 I 外相 II



允许小分子、离子自由通过，但不允许大分子离子通过

不管初始时两边的盐浓度是否相等，平衡时

$$[\text{Na}^+]_{\text{I}} = [\text{Na}^+]_{\text{II}}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{I}} = [\text{Cl}^-]_{\text{II}}$$

问题： 如果往内相加入大量的高分子电解质，平衡时膜两边的 Na^+ 和 Cl^- 浓度还相等吗？

平衡时 $[\text{Na}^+]_{\text{I}}[\text{Cl}^-]_{\text{I}} = [\text{Na}^+]_{\text{II}}[\text{Cl}^-]_{\text{II}}$

电中性条件

$$[\text{Na}^+]_{\text{I}} = [\text{Cl}^-]_{\text{I}} + [\text{X}^-]_{\text{I}}$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{II}} = [\text{Cl}^-]_{\text{II}}$$

代入, 得

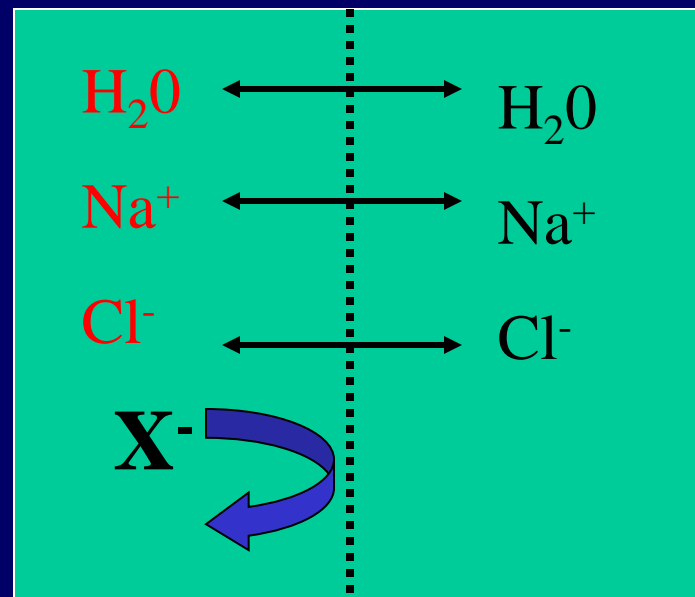
$$[\text{Cl}^-]_{\text{II}}^2 = [\text{Cl}^-]_{\text{I}}^2 + [\text{Cl}^-]_{\text{I}} [\text{X}^-]_{\text{I}}$$

即 $[\text{Cl}^-]_{\text{II}} > [\text{Cl}^-]_{\text{I}}$

“NaCl”浓缩倍数为:

$$(C_{\text{NaCl}}^{\text{II}} / C_{\text{NaCl}}^{\text{I}}) = 1 + (C_{\text{NaX}}^{\text{I}} / C_{\text{NaCl}}^{\text{I}})$$

内相 I 外相 II



火胶棉

结论:

- 平衡时, 膜两边的 Cl^- 的浓度不相等
- 在一相中加大不扩散离子的浓度能防止可扩散离子渗入该相

讨论: 阴离子可以进入强酸型阳离子交换树脂内部吗? 为什么?

膜分离应用特点

- 低能耗、低成本和单级效率高
- 室温下，特别适合于热敏物质的分离
- 应用广泛
- 装置简单，操作方便，不污染环境

2、静压差膜分离

微滤、超滤、纳滤和反渗透分离类似于过滤，用以分离含溶解的溶质或悬浮微粒的液体。

1) 微滤

2) 超滤

3) 纳滤

4) 反渗透

微孔过滤

用于从气相或液相物质中截留分离微粒、细菌、污染物等。

1 **微过滤膜**:孔径 $0.025 - 3\mu\text{m}$, 特种纤维素酯、高分子聚合物制成。

三醋酸酯纤维素 **聚四氟乙烯** **尼龙 - 66**

亲水型

憎水型

通用型

水、低级醇

有机溶剂*

超滤

超滤是在1-10大气压作用下分离分子量约大于1000的大分子和胶体粒子的方法。超滤膜是一种微孔结构的膜，分离是依靠孔径的分布来完成的。

超滤膜对某一溶质的阻止程度可表示为：

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100$$

C_p 和 C_f 分别是溶质在过滤产物中和原料中的浓度。

纳滤过滤 (nanofiltration, NF)

纳滤过滤是上世纪80 年代末问世的新型膜分离技术。纳滤膜的孔径为纳米级，介于反渗透膜(RO)和超滤膜(UF)之间，因此称为“纳滤”。纳滤膜能够截留分子量为几百的物质，对NaCl的截留率为50%-70%，对某些低分子有机物的截留率可达90%。

纳滤膜的表层较RO膜的表层要疏松得多，但较UF膜的要致密得多。因此其制膜关键是合理调节表层的疏松程度，以形成大量具纳米级的表层孔。

纳滤截留的相对分子量为100-1000其操作压力较低,一般在0.5-1.5MPa 同时纳滤膜的通量高,与反渗透相比,纳滤具有能耗低的优点。因此,纳滤恰好填补了超滤与反渗透之间的空白,它能截留透过超滤膜的那部分小分量的有机物,透析被反渗透膜所截留的无机盐。而且,纳滤膜对不同价态离子的截留效果不同,对单价离子的截留率低(10%-80%),对二价及多价离子的截留率明显高于单价离子(90%)以上。

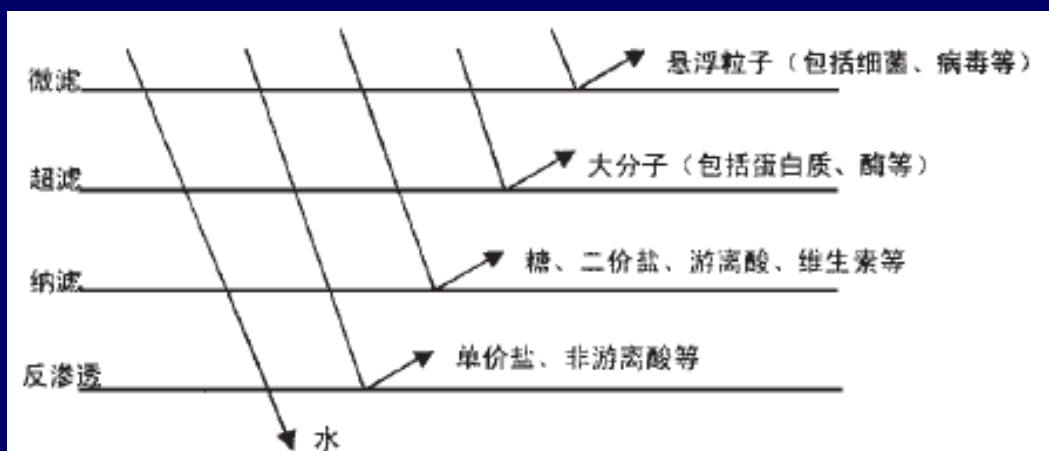
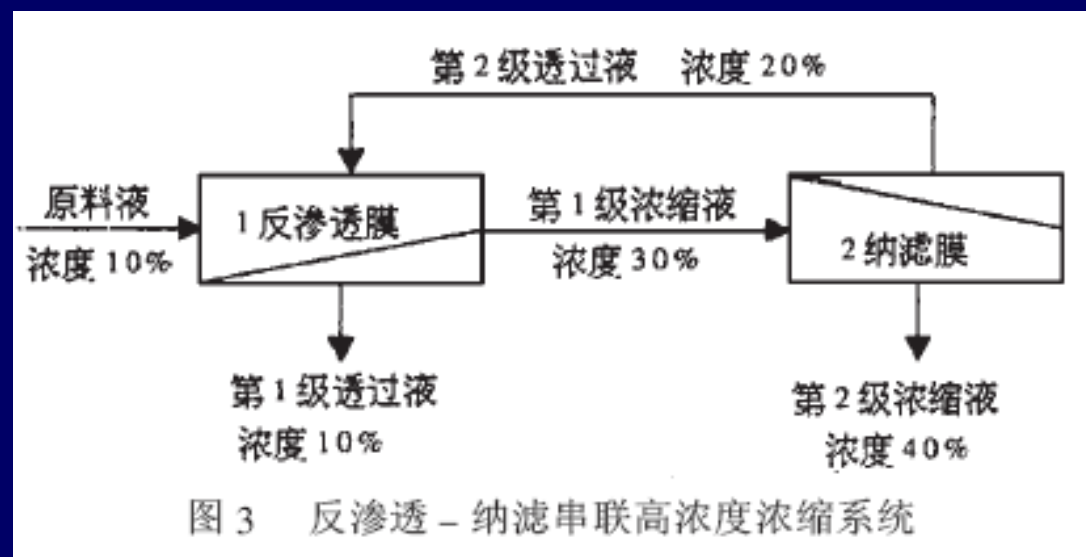


图1 膜的分类与分离

纳滤的分离机理与反渗透相似，同样遵循下列膜传递方程式： $JW = A(\Delta p - \Delta x)$ (1) $J_s = B\Delta c$ (2)
其中 JW 、 J_s 分别为溶剂与溶质的膜通量， A 、 B 是与膜的材料及性质有关的参数， Δp 、 Δx 和 Δc 分别为膜内外两侧的压力差、渗透压差及溶质的浓度差。因

应用：

- 低聚糖的分离和精制
- 果汁的高浓度浓缩



多肽和氨基酸的分离

离子与荷电膜之间存在道南(Donnan) 效应,即相同电荷排斥而相反电荷吸引的作用。氨基酸和多肽在等电点时是中性的,当高于或低于等电点时带正电荷或负电荷。由于一些纳滤膜带有静电官能团,基于静电相互作用,对离子有一定的截留率,可用于分离氨基酸和多肽。纳滤膜对于处于等电点状态的氨基酸和多肽等溶质的截留率几乎为零,因为溶质是电中性的并且大小比所用的膜孔径要小。而对于非等电点状态的氨基酸和多肽等溶质的截留率表现出较高的截留率,因为溶质离子与膜之间产生静电排斥,即Donnan 效应而被截留。

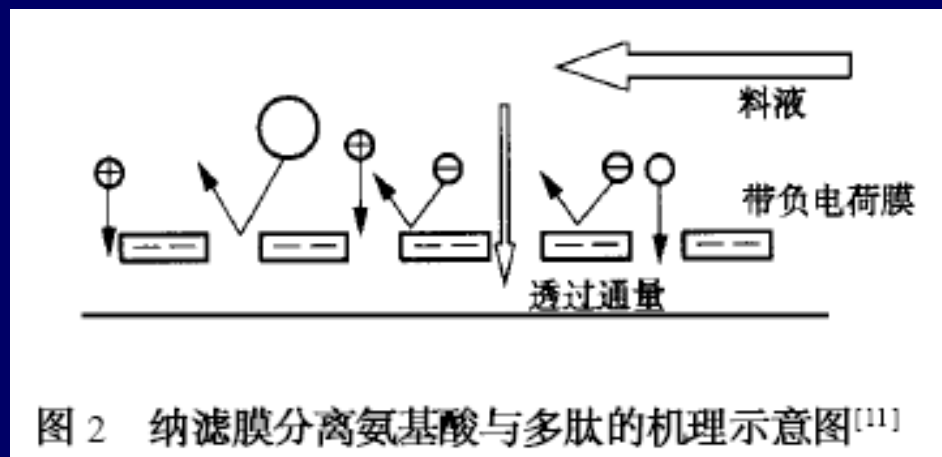


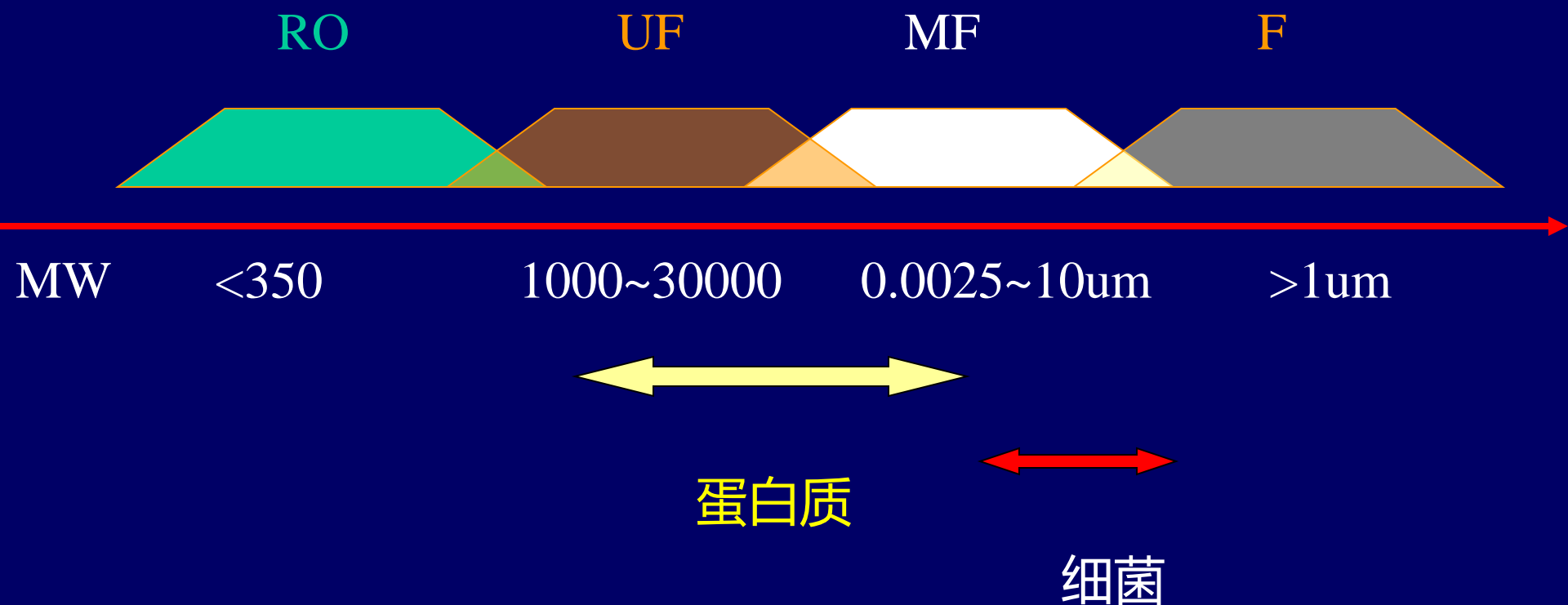
图2 纳滤膜分离氨基酸与多肽的机理示意图^[11]

反渗透原理

反渗透 (Reverse Osmosis) 分离过程是使溶液在一定压力 (10-100 atm) 下通过一个多孔膜, 在常压和环境温度下收集膜渗透液。溶液中的一个或几个组分在原液中富集, 高浓度溶液留在膜的高压侧。

反渗透膜(homogeneous membrane or skin-type membrane):反渗透膜可截留0.1 - 60 nm的粒子, 截留粒子分子量可达500以下。在分析上, 反渗透膜可用于富集水溶液中微量有机物。

静压差膜分离小结



新型的NF正好介于UF和RO之间，截流分子量大概在300 - 1000。

几种静压差膜分离法应用比较

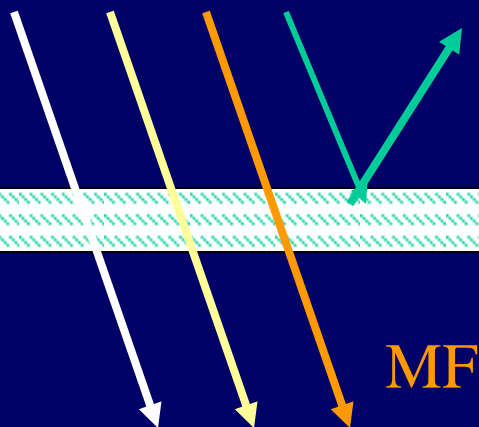
1 溶剂 2 小分子 3 大分子 4 微粒

盐分子 糖蛋白 病毒 胶体

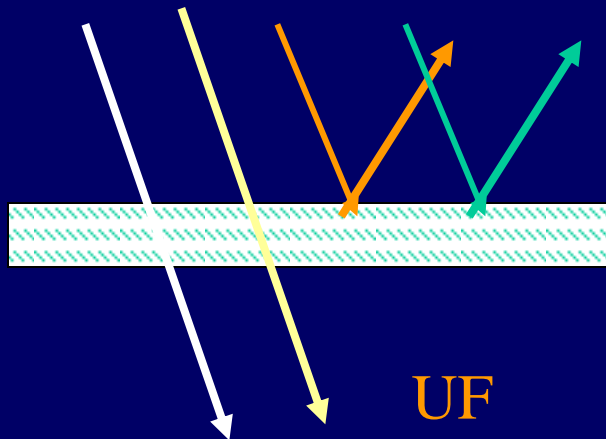
1 2 3 4

1 2 3 4

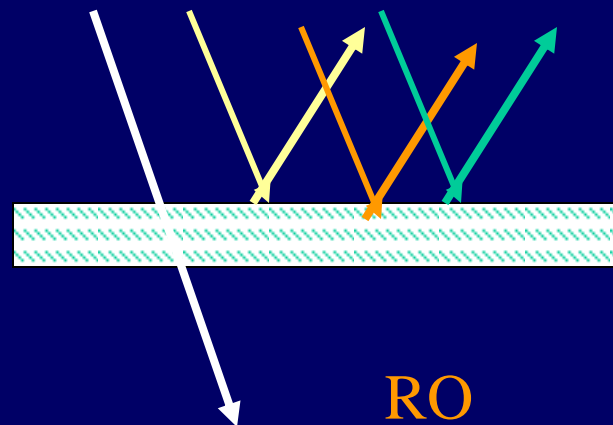
1 2 3 4



MF



UF



RO

3、电渗析(Electrodialysis)

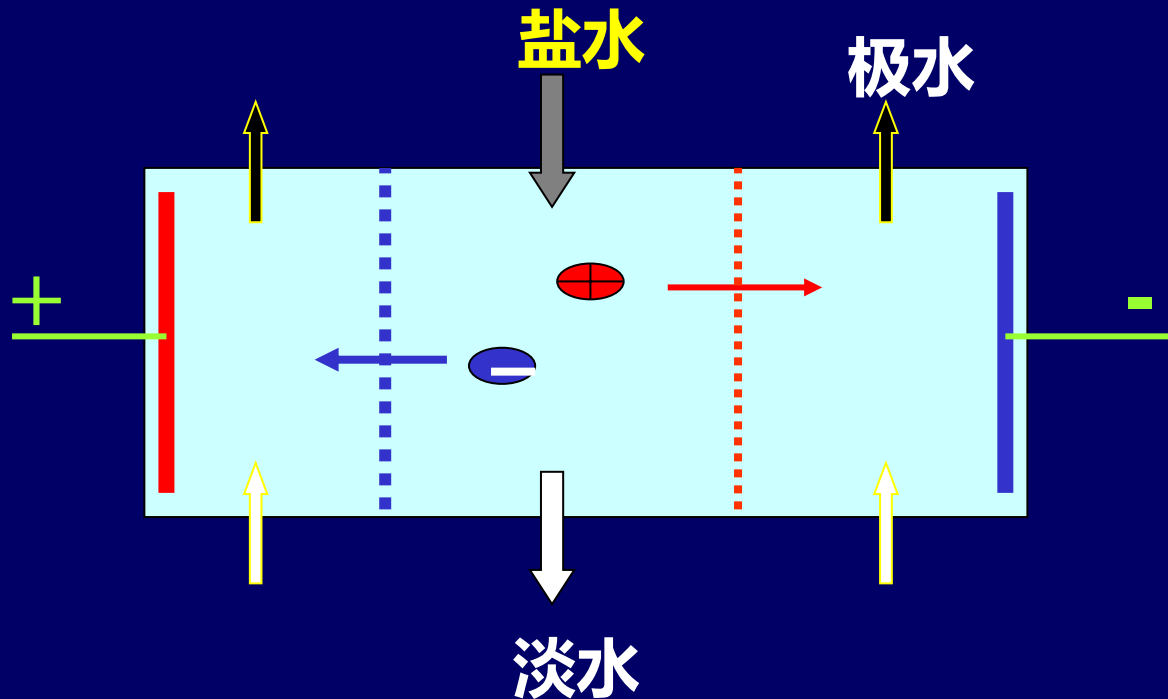
电渗析是利用离子交换膜和直流电场的作用，从水溶液和其他不带电组分中分离带电离子组分的一种**电化学分离**过程。

用于海水淡化、纯水制备和废水处理。在分析上可用于无机盐溶液的浓缩或脱盐；溶解的电离物质和中性物质的分离。

电化学分离

- **Electrodialysis**
- **Electrophoresis**
- **Electrodeposition**
- **Electrostatic precipitation**
-

海水淡化---电渗析原理



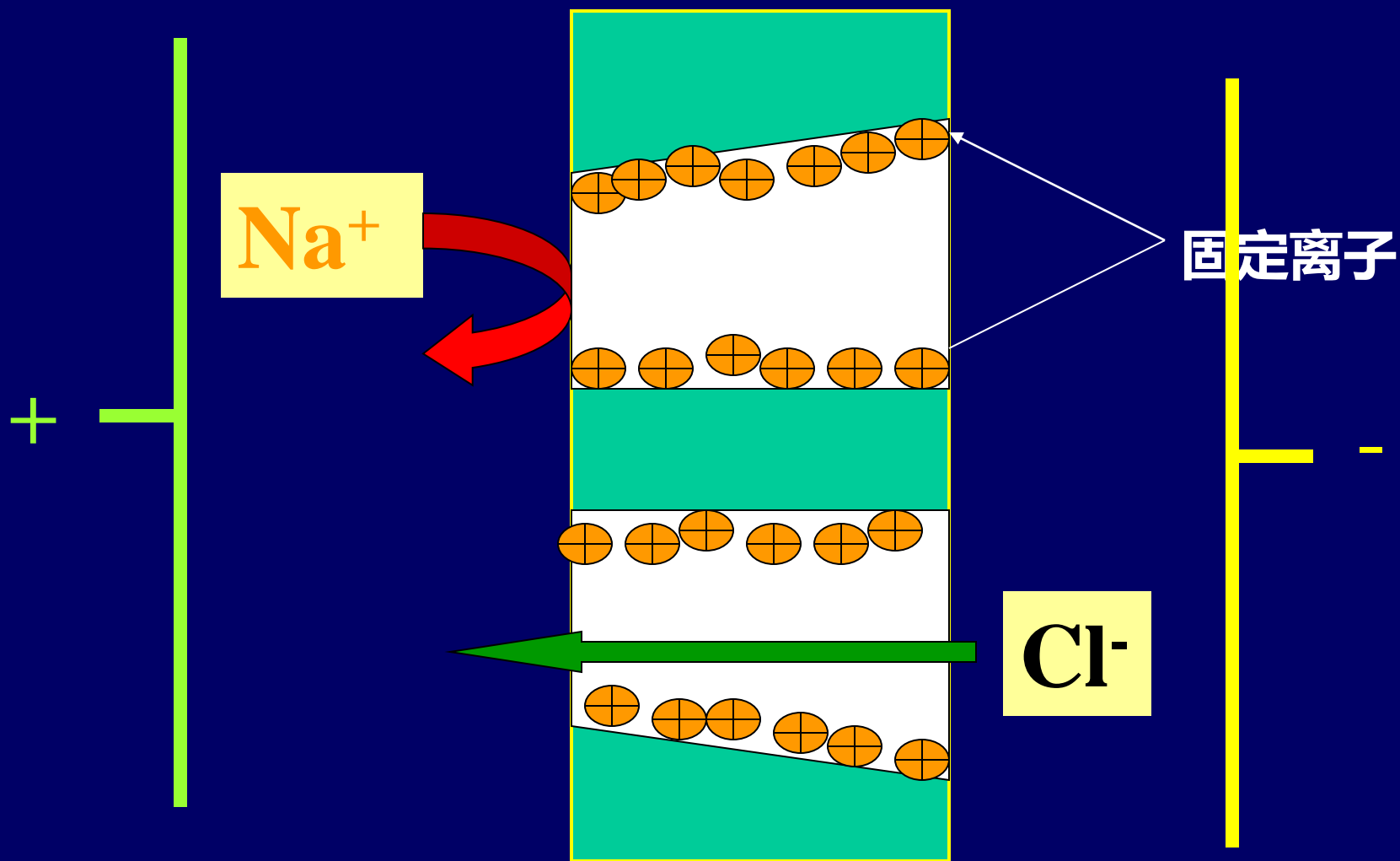
关注

- 1 离子在电场下的定向迁移
- 2 膜的选择性透过
- 3 分离对象/产品的去向

基本原理

在直流电场的作用下，溶液中的离子透过膜的迁移称为**电渗析**。电渗析使用的膜通常是具有选择透过性能的**离子交换膜(Charged Membranes)**。用电渗析可使溶液中的离子有选择地分离或富集。

为什么离子交换膜具有选择性呢？离子交换膜是一种由功能高分子物质构成的薄膜状的离子交换树脂。它分为阳离子交换膜和阴离子交换膜两种。离子交换膜之所以具有选择透过性，主要是由于膜上孔隙和离子基团的作用。



正极

阴离子交换膜

负极

高分子膜中间有足够大的孔隙，水中的离子在膜孔隙通道（比膜厚度大得多）中电迁移运动。例如，在水溶液中，阴离子交换膜的活性基团会发生离解，留下的是带正电荷的固定基团，构成了强烈的正电场。在外加直流电场作用下，根据异电相吸原理，溶液中带负电的阴离子就可被它吸引、传递而通过离子交换膜到另一侧，而带正电荷的阳离子则离子膜上固定负电荷基团的排斥不能通过交换膜。

在电渗析过程中, 膜的作用并不象离子交换树脂那样对溶液中的某种离子起交换作用, 而是对不同电性的离子起选择透过作用, 因而离子交换膜实际上应称为离子选择性透过膜。

应用举例

中草药有效成分的分离和精制：通过电渗析一般可以把中草药提取液分离分成无机阳离子和生物碱、无机阴离子和有机酸、中性化合物和高分子化合物三部分。

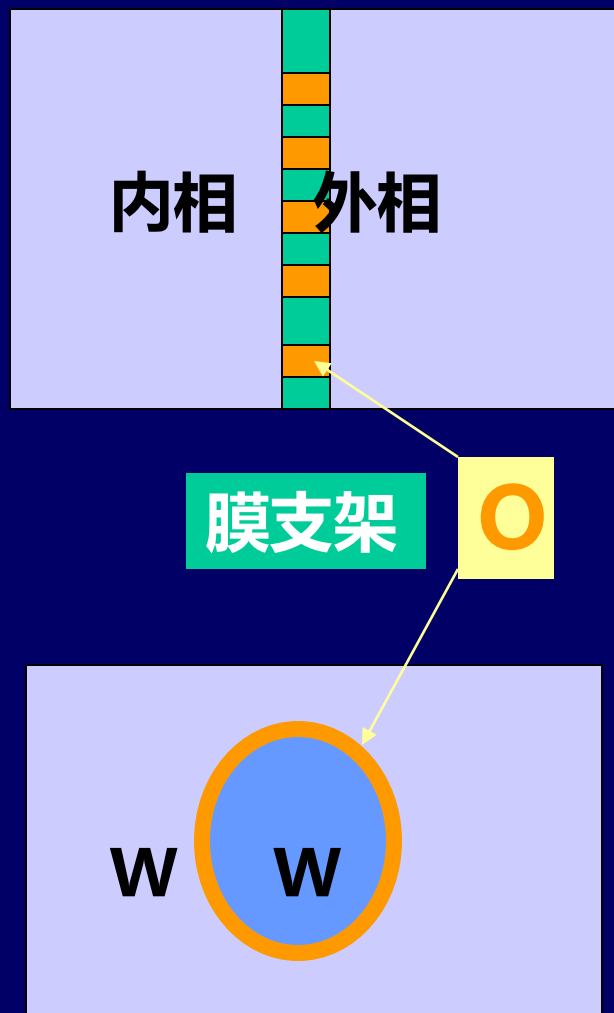
纯水制备：电渗析制备初级水, 可去盐80-90%; 再用离子交换除盐10-20%制备高级水。这样既降低成本, 又减少污染。

水污染处理： 如回收镀镍废水等等

4、液膜分离

液膜分离是一种新发展的膜分离技术，是新兴的节能型分离手段。液态膜通常是3-5 μ m的液滴组成的膜。在液膜分离过程中，组分主要是依靠在互不相溶的两相间的选择性渗透、化学反应、萃取和吸附等机理而进行分离。这时欲分离组分从膜外相透过液膜进入内相而富集起来。

液膜类型



①**浸渍型**：以多孔高分子膜作为支架，使液体膜溶液(有机溶剂)浸渍在其孔穴部位，并在内外相均接触水溶液。

②**乳化型**：将表面活性剂、添加剂及溶剂(内相试剂)的水溶液高速搅拌(>2000 转/分钟)，制成一个油包水(W/O)的乳状液，然后再把这种乳状液加入到低速搅拌(100转/分钟)的试液中，并使乳状液均匀分散在试液中，结果形成水包油，再包水(W/O/W)的多相乳浊液。

液膜组成

- **膜溶剂**：有机溶剂或水，构成膜的基体
- **表面活性剂**：控制液膜的稳定性
- **添加剂/流动载体**：提高膜的选择性, 实现分离传质的关键因素

① 表面活性剂

乳化型液膜的主要成分之一，它可以控制液膜的稳定性。根据不同体系的要求，可以选择适当的表面活性剂作成油膜或水膜。

② 膜溶剂

主要考虑液膜的稳定性和对溶质的溶解度。

对无载体液膜，膜溶剂能优先溶解欲分离组分，而对其它组分溶质的溶解度则应很小；对有载体液膜，膜溶剂要能溶解载体，而不溶解溶质。

③ 流动载体

流动载体的条件:

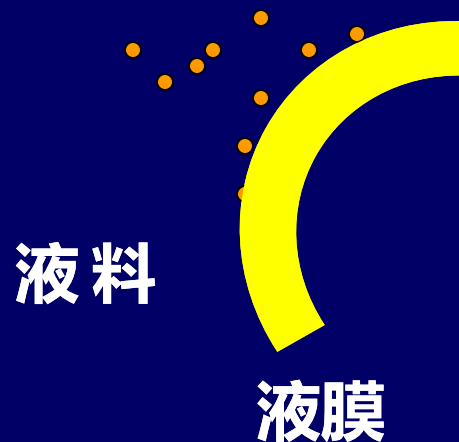
- 载体及其溶质形成的配合物必须溶于膜相, 而不溶于膜的内外相, 且不产生沉淀。
- 载体与欲分离的溶质形成的配合物要有适当的稳定性, 在膜的外侧生成的配合物能在膜中扩散, 而到膜的内侧要能解络。
- 载体不应与膜相的表面活性剂反应, 以免降低膜的稳定性。

④ 添加剂/稳定剂

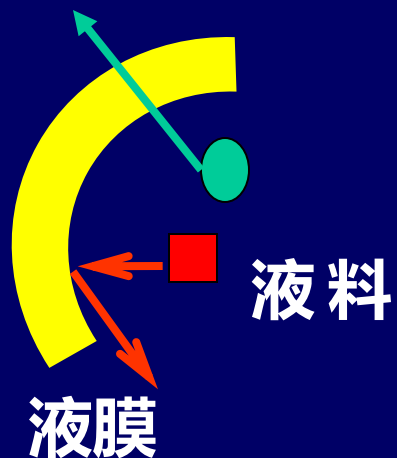
分离过程一般要求液膜要有一定的稳定性, 而到破乳阶段又要求容易破碎, 便于回收处理。

液膜分离原理及应用

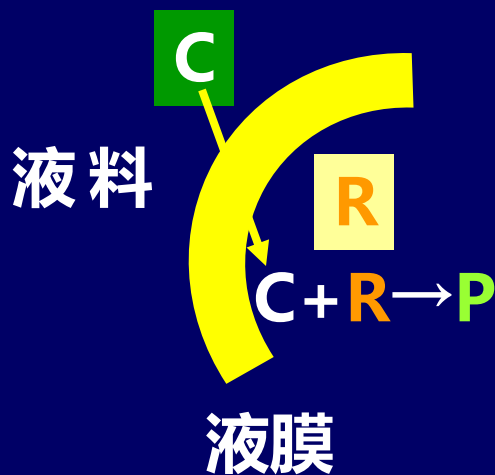
1. 无载体液膜的分离机理
2. 有载体液膜的分离机理



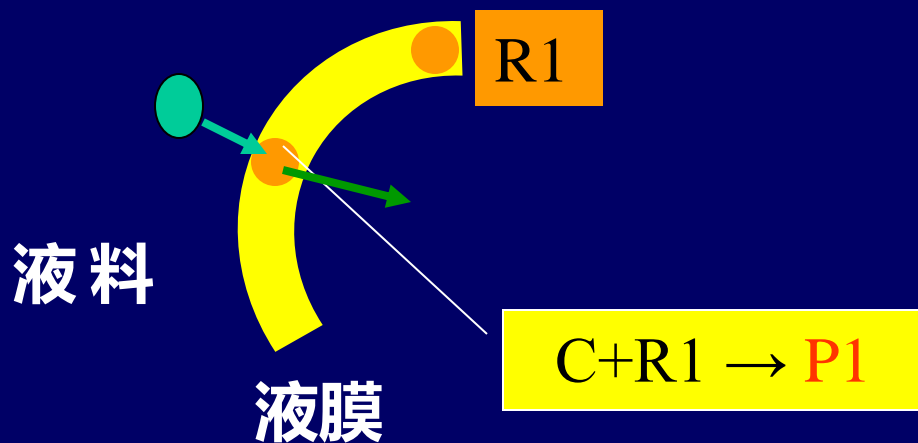
(d) 萃取和吸附



(a) 选择性渗透



(b) 滴内化学反应



(c) 膜中化学反应

无载体液膜的分离机理

① **选择性渗透**：分离物在液膜中的溶解度差异

② **化学反应**：为提高富集的效果, 可使待富集成分在内水相发生化学反应以降低其浓度, 促使迁移不断进行。

③ **萃取和吸附**

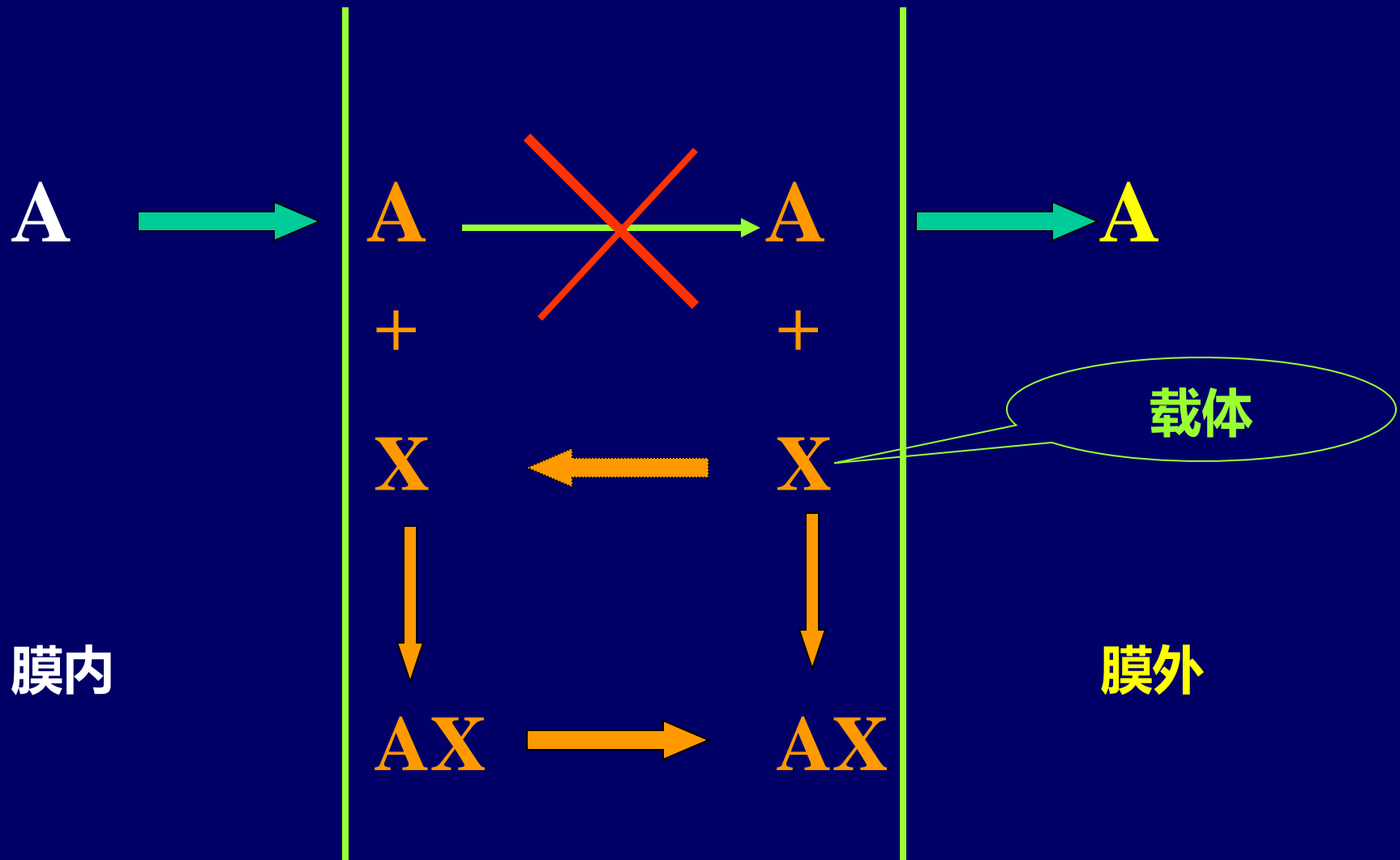
液膜法处理含酚废水

酚在油膜中有较大的溶解度, 选择性地透过膜, 渗透到膜内相生成酚钠。除酚后的废水即可排放。膜相和内水相过程乳浊液经破乳后, 膜相可循环使用, 而内水相另作处理。

酸性含酚水



2.有载体液膜的分离机理 “载体输送”



有载体液膜分离是靠加入的流动载体进行分离的。加入的流动载体与特定溶质或离子所生成的配合物必须溶于膜相, 而不溶于邻接的两个溶液相。此载体在膜的一侧强烈地与特定离子配位, 因而可以传递它。但在膜的另一侧只能很微弱地和特定溶质配位, 因而可以释放它。这样, 流动载体在膜内外两个界面之间来回地传递被迁移物质。

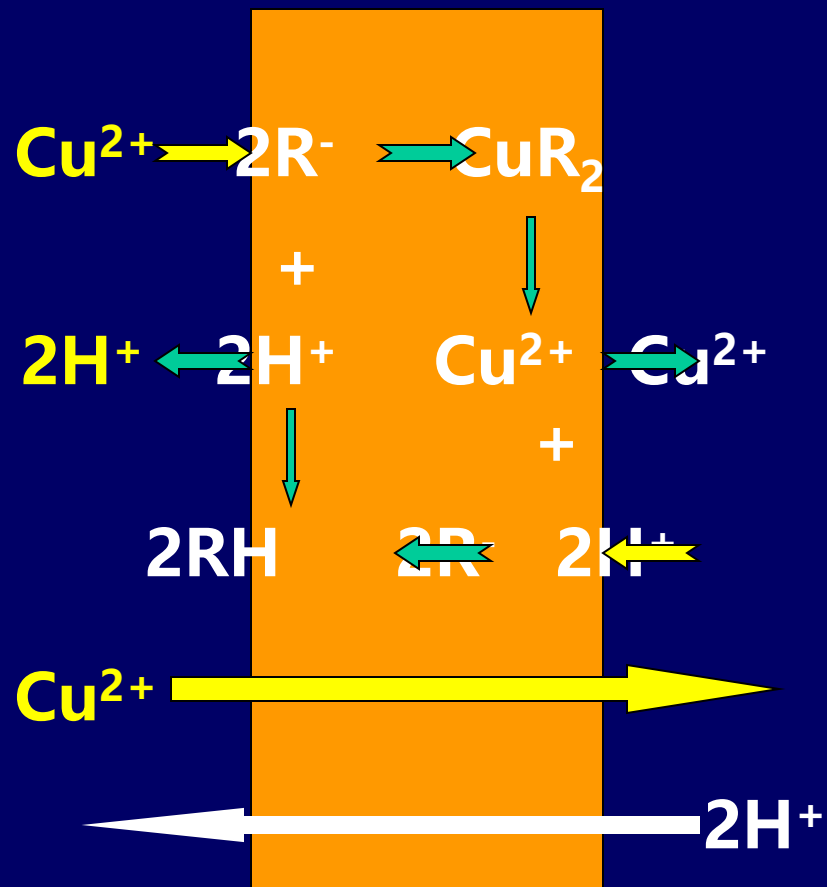
① 反向迁移

② 同相迁移

反向迁移

当液膜中含有离子型载体时的溶质迁移过程。由于液膜两侧要求电中性，在某一方向一种阳离子移动穿过膜，必须由相反方向的另一种阳离子迁移来平衡，所以待分离组分与供能溶质的迁移方向相反。这种迁移称为反向迁移。

外水相 膜相 内相
(20% H_2SO_4)



以肟类试剂(液态离子交换剂)为载体, 从废水中分离富集 Cu^{2+} 为例说明这种迁移机理, 见上图。

萃取: $2\text{RH}_{\text{org.}} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{Cu}_{\text{org.}} + 2\text{H}^+$

解脱: $2\text{H}^+ + \text{R}_2\text{Cu}_{\text{org.}} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{RH}_{\text{org.}}$

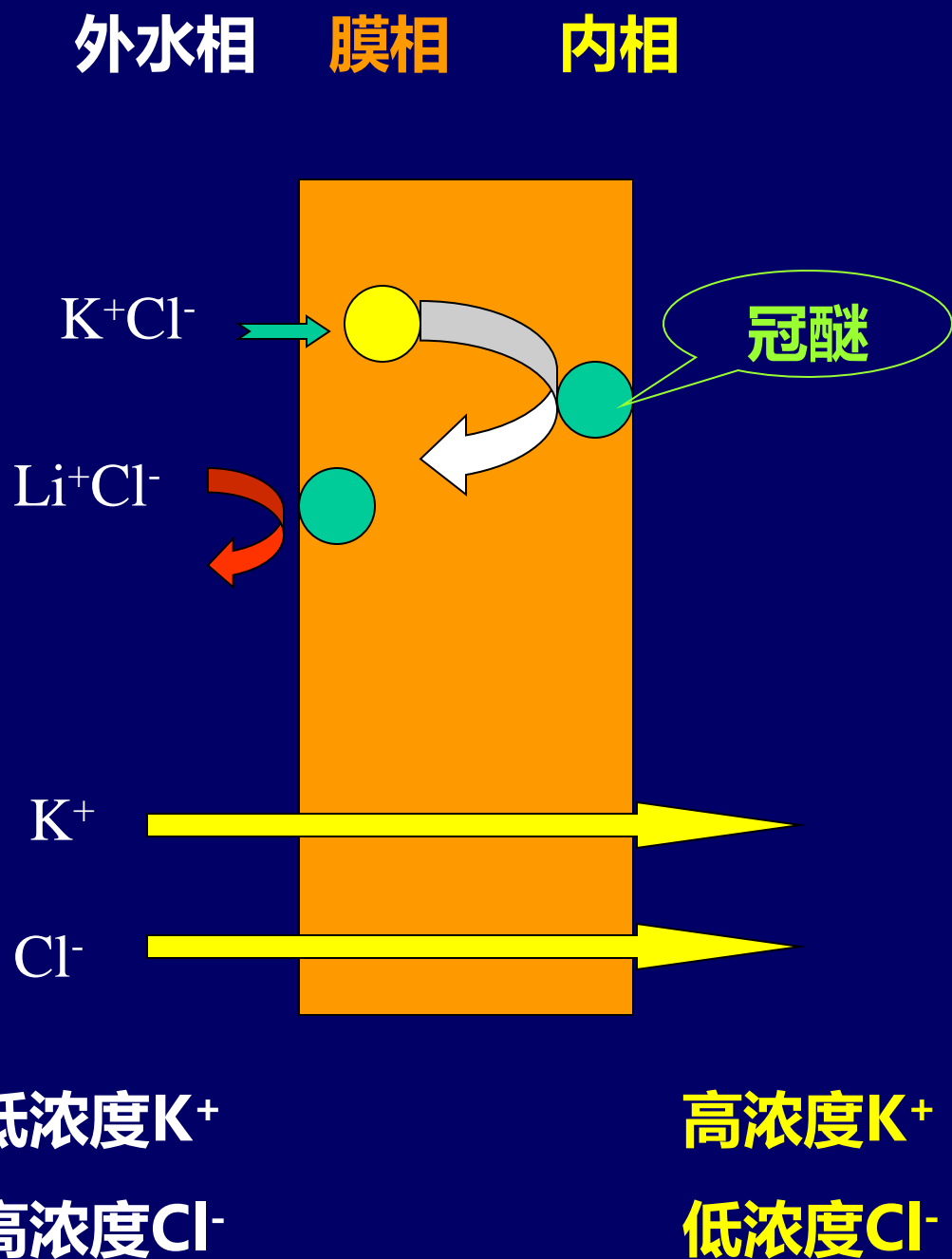
由于膜相存在络合剂, Cu^{2+} 可选择透过液膜。

“无络合 Cu^{2+} 不能反相迁移”

同样,选择合适的液态离子交换剂和内相试剂也可分离阴离子, 包括金属络阴离子。如除去废水中的 PO_4^- , 可用液膜--油溶性胺或季胺盐来清除。

同相迁移

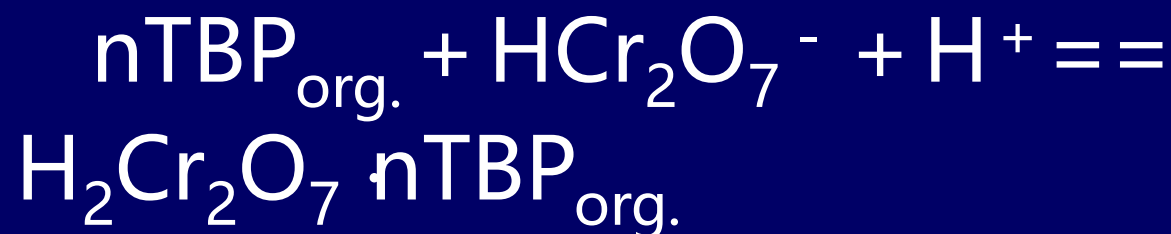
液膜中含有非离子型载体时, 它所载带的溶质是中性盐。例如用冠醚化合物作载体, 它与阳离子选择性配位的同时, 又于阴离子结合形成离子对而一起迁移。这种迁移称为同相迁移。



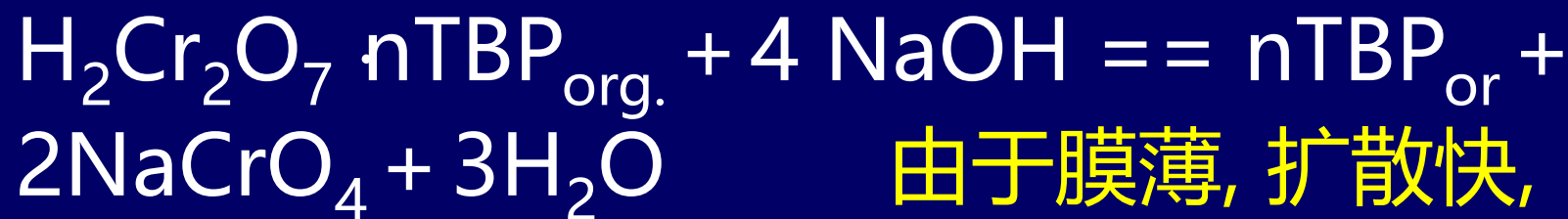
冠醚化合物的选择性取决于溶剂化的阳离子半径与冠醚化合物的空腔半径之比。对同一种冠醚化合物来说, 阳离子半径变化0.2Å, 穿过膜的速率相差500倍左右。

例如TBP液膜分离Cr(VI):

外相(pH3.5):



内相(2%NaOH):



由于膜薄, 扩散快, 10分钟内400ppm Cr(VI)几乎可以完全除去。

正如上面介绍液膜分离原理所述,“流动载体”大大提高膜的传质效率与选择性,液膜分离正朝着模拟生物膜的方向发展。

生物膜分离具有高选择性,如海带富集碘,海带中碘的浓度比海水中碘的浓度高1000倍以上。模拟生物膜的分离是值得注意的一个新技术。如能开发类似海带生物膜分离体系,选择性地让碘离子通过膜,那么用ISE测海水或加碘盐中的含碘量将变得非常简便。

液膜的应用

- 湿法冶金
- 废水处理
- 核化工
- 气体分离
- 有机物分离
- 生物制品分离与生物医学分离
- 化学传感器与离子选择性电极

液膜的特点

液膜过程和萃取类似但它的萃取与反萃取分别发生在膜的两侧界面,溶质从料液相萃入膜相,并扩散到膜相另一侧,再被反萃入接收相,由此实现萃取与反萃取的“内耦合”。液膜打破了溶剂萃取所固有的化学平衡,液膜过程是一种非平衡传质过程。

液膜相对传统萃取的优点

- 传质推动力大,所需分离级数少
- 试剂消耗量少
- “上坡”效应,或者溶质“逆其浓度梯度传递”的效果

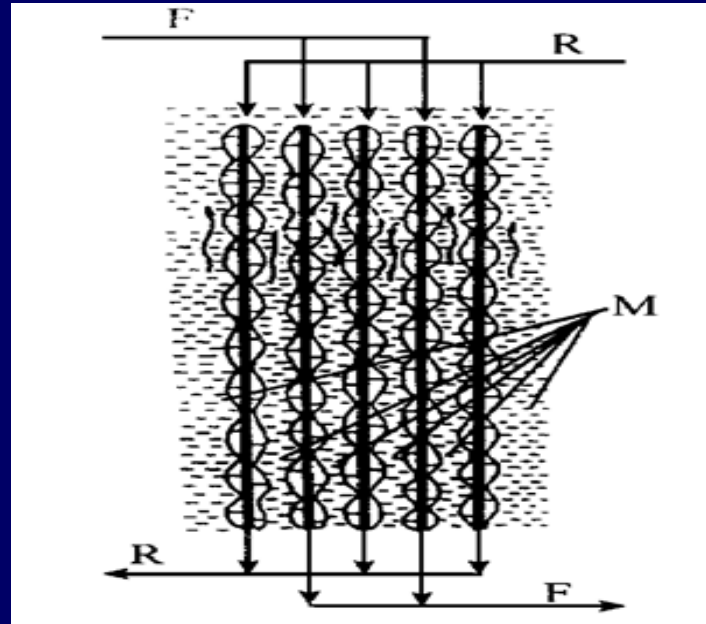
液膜相对固体膜优点

- 传质速率高：溶质在液体中的分子扩散系数(10^{-6} - 10^{-5} cm²/s)比在固体中($<10^{-8}$ cm²/s)高几个数量级
- 选择性好：固体膜往往只能对一类离子或分子的分离具有选择性,某一类离子或分子的分离具有选择性,而对某种特定离子或分子的分离,则性能较差.

液膜分离难点

高渗透性、高选择性与高稳定性是膜分离过程所应具备的基本性能,但是,迄今所开发的大多数液膜过程,很难同时具备这三种性能,这就限制了它们的工业应用.

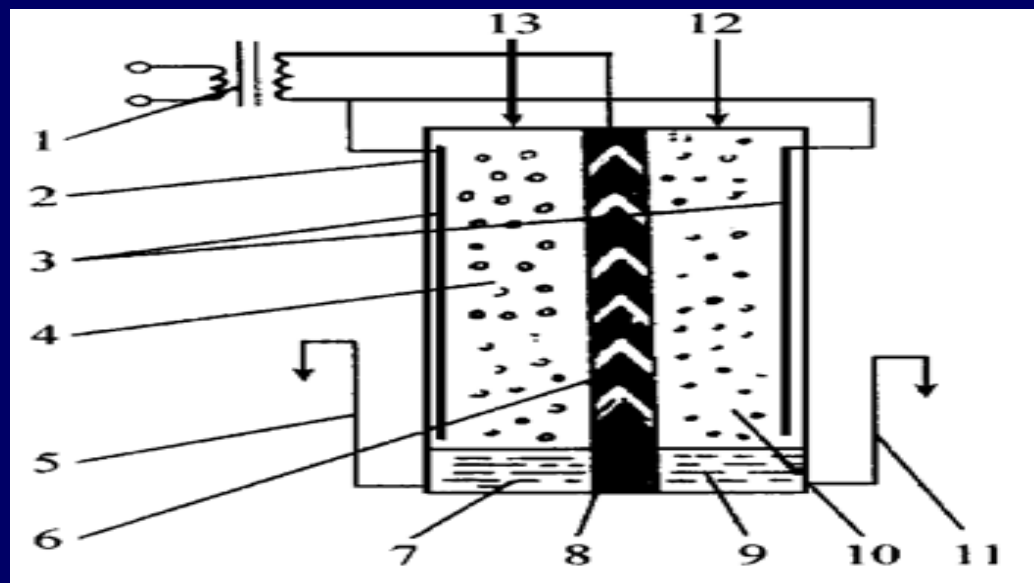
液体薄膜渗透萃取



F：料液 R：接受相 M：膜相

优点：传质通量较高，可以长期稳定地实现连续操作。

静电式准液膜

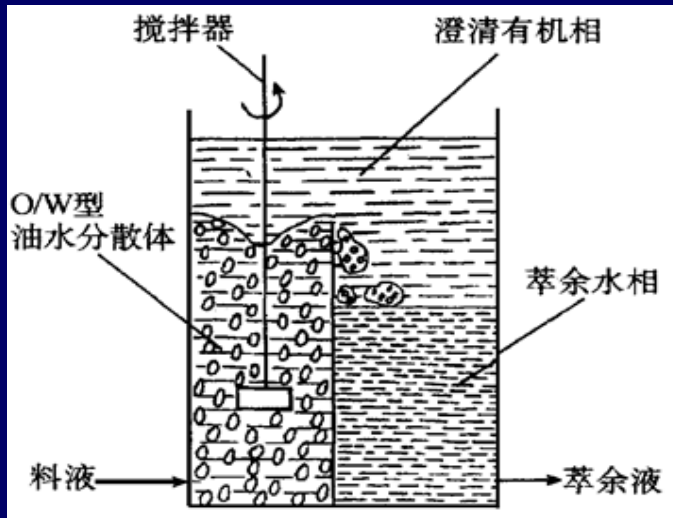


1. 高压电源; 2. 反应槽; 3. 接地电极; 4. 萃取池; 5. 萃余液;
6. 挡板 - 高压电源; 7. 萃取澄清池; 8. 隔水板; 9. 反萃澄清池;
10. 反萃池; 11. 浓缩液; 12. 反萃液; 13. 料液

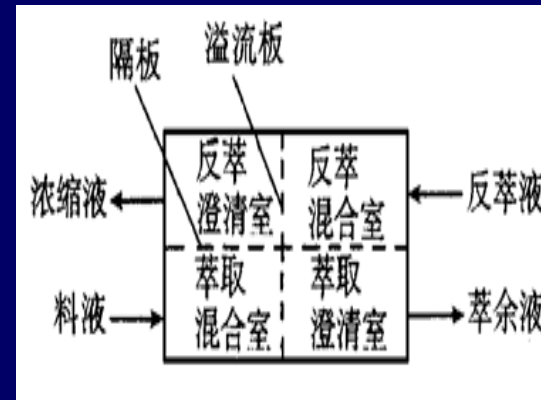
优点：避免了乳化液膜所必需的表面活性剂的引入。从而使提取过程大为简化。

缺点：电极绝缘层必须具有耐压、憎水与耐油等特性。其耐久性仍待进一步解决。

内耦合萃反交替分离过程



(a) 萃取侧示意图



(b) 俯视示意图

优点：传质单元设备结构最简单、价格最低廉，且避免了乳化液膜技术的制乳与破乳工序。