



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

高性能膜材料与膜技术

邢卫红 顾学红 等编著

High Performance
Membrane Materials
and Membrane Technology



化学工业出版社

学术著作出版基金资助出版

高性能膜材料 与膜技术

邢卫红 顾学红 等编著

High Performance Membrane Materials
and Membrane Technology



化学工业出版社

· 北京 ·

本书顺应学科和产业发展的需要,以膜技术在水资源、环境、能源、民生等领域的应用为分类导向,系统介绍了水处理膜、气体分离膜、陶瓷膜、渗透汽化膜、电池用膜、民生膜等功能膜材料与膜过程,阐述了新型膜材料制备技术、膜集成技术,总结了高性能膜材料和膜技术的典型应用案例。

本书凝结了作者们在膜领域多年的研究经验以及国家自然科学基金、国家重大基础研究计划(973)、国家高技术研究计划(863)、国家支撑计划等项目成果,既提供了大量工程项目数据,也兼顾了理论前沿,可供化工、材料、环境、制药等领域从事膜材料与膜技术设计开发的研究人员,从事膜材料应用的技术人员,高等院校化学工程、材料化工等专业的师生,水处理、膜工业等行业的管理人员参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

高性能膜材料与膜技术/邢卫红,顾学红等编著. —北京:
化学工业出版社, 2017. 1
ISBN 978-7-122-28573-7

I. ①高… II. ①邢… ②顾… III. ①膜材料②薄膜技术
IV. ①TB383②TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 287012 号

责任编辑:傅聪智
责任校对:宋 玮

文字编辑:孙凤英
装帧设计:刘丽华

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 装:中煤(北京)印务有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张 23 $\frac{3}{4}$ 字数 452 千字 2017 年 4 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: 128.00 元

版权所有 违者必究

前言

膜技术是以高性能膜材料为核心的一种新型流体分离单元操作技术，与过滤、蒸发、精馏等分离技术相比，具有节能高效、设备紧凑、操作方便、易与其他技术集成等优点。近年来，我国膜技术发展迅速，已在水资源、能源、环境和传统产业改造等领域得到广泛应用，销售额保持 20% 以上的增长速度，销售规模已过千亿元，我国膜技术基础研究和人才队伍均已进入国际前列。本书旨在进一步推进膜材料的发展，总结了南京工业大学膜科学技术研究所的研究成果以及国内外相关膜技术的研究进展，系统介绍水处理膜、特种分离膜、气体分离膜与离子交换膜等功能膜材料与膜过程。

本书共分为 10 章：第 1 章概论由邢卫红研究员执笔，简要介绍了相关定义和基本原理，并分析了膜技术相关的知识产权、论文和市场状况；第 2 章水处理膜与膜过程由崔朝亮副教授执笔，主要介绍了水处理膜材料的制备方法、分离原理及其应用进展情况；第 3 章气体分离膜与膜过程主要由邢卫红研究员执笔，主要介绍了氢分离膜、氧分离膜、二氧化碳分离膜和高温气固分离膜材料的制备及其应用进展情况；第 4 章陶瓷分离膜与膜过程主要由范益群教授执笔，主要介绍了陶瓷膜的制备、膜组件的设计以及工业应用情况；第 5 章渗透汽化膜与膜过程主要由顾学红教授和金万勤教授执笔，介绍了渗透汽化膜分离原理及发展趋势，重点阐述了透水膜、透醇膜和透有机物膜的制备与应用情况；第 6 章电池用膜材料主要由景文珩研究员执笔，主要介绍了锂电池用膜、燃料电池隔膜材料等研究进展；第 7 章民生膜技术主要由金万勤教授执笔，介绍了膜技术在净水器、空气净化器、血液透析等方面的研究和应用进展；第 8 章新型膜材料及制备方法由汪勇教授执笔，介绍了新型金属有机骨架膜、纳米纤维膜和嵌段共聚物膜的制备方法以及纳米纤维堆叠法和原子层沉积等新的膜制备方法；第 9 章膜集成技术主要由陈日志研究员执笔，主要介绍了膜与催化反应、膜与分离技术以及不同膜过程等集成技术研究进展；第 10 章膜技术的典型应用案例由李卫星教授执笔，主要介绍了高性能膜材料在市政污水处理、饮用水净化、抗生素生产、溶剂回收、苯二酚

生产和盐水精制等领域中应用的实际工程案例。

南京工业大学参与本书撰写工作的还有周荣飞教授、仲兆祥副教授、周浩力副教授、邱鸣慧副教授、姜红博士、储震宇博士、张春博士、刘公平博士、张峰博士等，对他们辛勤的付出在此表示衷心的感谢！同时也感谢高从堦院士、曹义鸣研究员、徐铜文教授等在本书编写过程中给予的支持！膜科学技术研究所二十余年的科研工作的积淀，从基础科学问题的深入研究到产业化技术的突破，是本书得以付梓的重要基础，在此对参与相关研究工作的教师和学生表示衷心的感谢！在本书的编辑过程中，引用了大量本领域科研工作者的相关研究工作，在此一并表示衷心的感谢！

本书的研究工作得到国家自然科学基金、国家重大基础研究计划（973）、国家高技术研究计划（863）、国家支撑计划等项目的支持，特此致谢！材料化学工程国家重点实验室、国家特种分离膜工程技术研究中心在本书的编写过程中给予了大力支持，在此一并表示感谢！

我们尽自己最大努力呈现近年来膜技术的最新研究进展，但限于时间和水平，书中难免存在一些不足和疏漏，敬请读者指正。

编著者

南京工业大学膜科学技术研究所

2016年12月于南京

1

第1章 概论

1

1.1	定义与术语	1
1.1.1	定义	1
1.1.2	术语	2
1.2	膜的分类	4
1.2.1	水处理膜	4
1.2.2	气体分离膜	6
1.2.3	特种分离膜	7
1.2.4	民生膜	9
1.3	膜技术的工业应用领域	10
1.3.1	水资源领域	10
1.3.2	能源领域	11
1.3.3	生态环境领域	12
1.3.4	传统产业改造	12
1.4	技术发展状况	12
1.4.1	知识产权情况	13
1.4.2	科技论文	15
1.4.3	市场分析	16
	参考文献	19

2

第2章 水处理膜与膜过程

20

2.1	水质净化膜	20
2.1.1	水质净化膜的发展历程	20
2.1.2	水质净化膜的分离原理	21

2.1.3	主要水质净化膜材料	22
2.1.4	水质净化膜的制备方法	22
2.1.5	水质净化的典型工艺	23
2.2	海水淡化膜	27
2.2.1	反渗透膜的发展历程	28
2.2.2	反渗透膜的分离原理	28
2.2.3	反渗透膜材料	28
2.2.4	反渗透膜的制备方法	29
2.2.5	反渗透法海水淡化工艺	30
2.2.6	反渗透法海水淡化预处理工艺	31
2.3	污水处理膜	32
2.3.1	主要污水处理膜材料及构型	32
2.3.2	污水处理膜的制备方法	33
2.3.3	污水处理膜的典型工艺	34
	参考文献	38

3

第3章 气体分离膜与膜过程

3.1	氢分离膜	40
3.1.1	钯膜透氢机理	41
3.1.2	钯膜制备技术	42
3.1.3	钯膜产业化现状	46
3.2	氧分离膜	47
3.2.1	混合导体透氧膜材料及氧传输机理	47
3.2.2	混合导体透氧膜材料及膜优化设计	48
3.2.3	混合导体透氧膜的应用	51
3.3	二氧化碳分离膜	54
3.3.1	CO ₂ 的捕集与封存	55
3.3.2	促进传递膜	57
3.3.3	聚合物膜与混合基质膜	61
3.3.4	沸石分子筛膜	65
3.3.5	炭膜	68
3.4	高温气固分离膜	71
3.4.1	气固分离与过滤再生原理	72
3.4.2	典型高温气固分离膜材料	75
3.4.3	高温过滤系统	80

3.4.4 工程应用	83
参考文献	85

4

第4章

陶瓷分离膜与膜过程

95

4.1 多孔陶瓷膜的发展趋势	95
4.1.1 发展历程	96
4.1.2 研究趋势	97
4.2 低成本陶瓷膜的设计与制备	98
4.2.1 低成本陶瓷膜材料制备技术	98
4.2.2 高面积/体积比膜元件及膜组件设计	103
4.3 高渗透性陶瓷膜的设计与制备	108
4.3.1 造孔剂法	108
4.3.2 模板剂法	109
4.3.3 纤维搭建技术	111
4.4 陶瓷纳滤膜的设计与制备	112
4.4.1 溶胶-凝胶技术	112
4.4.2 修饰技术	116
4.5 陶瓷膜材料的表面性质研究	117
4.5.1 陶瓷膜表面荷电研究	117
4.5.2 陶瓷膜表面亲疏水改性研究	120
4.6 陶瓷膜的应用	123
4.6.1 陶瓷膜在水处理中的应用	124
4.6.2 陶瓷膜在油品净化中的应用	124
4.6.3 陶瓷膜在脱溶剂方面的应用	127
4.6.4 陶瓷膜在产品脱色中的应用	128
4.6.5 陶瓷膜在废碱液回收中的应用	128
参考文献	129

5

第5章

渗透汽化膜与膜过程

137

5.1 渗透汽化膜分离技术	137
5.1.1 渗透汽化膜过程传质机理	137
5.1.2 渗透汽化膜分离技术的发展历程	140

5.2	典型的渗透汽化膜材料及其应用	143
5.2.1	透水型渗透汽化膜	143
5.2.2	透醇型渗透汽化膜	151
5.2.3	有机物/有机物分离渗透汽化膜	158
	参考文献	161

6

第6章

电池用膜材料

167

6.1	锂离子电池用膜材料	167
6.1.1	多孔聚合物膜	168
6.1.2	无纺布隔膜	172
6.1.3	有机-无机复合隔膜	173
6.1.4	国内外锂离子隔膜研发及产业化现状	174
6.2	燃料电池隔膜	174
6.2.1	质子交换膜	174
6.2.2	阴离子交换膜材料	185
	参考文献	191

7

第7章

民生膜技术

198

7.1	家用净化技术	198
7.1.1	家用净水器	198
7.1.2	家用空气净化器	203
7.2	医用膜技术	205
7.2.1	血液透析膜	206
7.2.2	血液供氧膜	210
7.2.3	药物控制释放膜	212
	参考文献	214

8

第8章

新型膜材料及制备方法

216

8.1	新型膜材料	216
8.1.1	金属有机骨架	216

8.1.2	纳米碳材料	226
8.1.3	嵌段共聚物	234
8.2	制膜新方法	246
8.2.1	纳米纤维堆叠法制膜	246
8.2.2	分离膜改性和功能化的原子层沉积方法	258
	参考文献	269

9

第9章

膜集成技术

277

9.1	膜与催化反应集成	277
9.1.1	催化膜反应器	278
9.1.2	固定床膜反应器	280
9.1.3	流化床膜反应器	281
9.1.4	悬浮床膜反应器	283
9.2	膜与传统分离技术集成	291
9.2.1	电除盐	291
9.2.2	膜蒸馏	296
9.3	膜过程集成	300
9.3.1	微滤/超滤-反渗透集成工艺	301
9.3.2	纳滤-反渗透集成工艺	301
9.3.3	膜生物反应器-反渗透集成工艺	303
	参考文献	303

10

第10章

膜技术的典型应用案例

309

10.1	膜法污水深度处理回用技术	309
10.1.1	污水处理回用工艺流程	310
10.1.2	膜系统运行结果	311
10.1.3	污水处理回用成本分析	315
10.2	膜法饮用水处理新工艺	316
10.2.1	陶瓷膜法湖水净化工艺	316
10.2.2	膜孔径对湖水净化过程的影响	317
10.2.3	操作压差对湖水净化过程的影响	318
10.2.4	膜面流速对湖水净化过程的影响	320

10.2.5	恒通量运行膜过滤过程	322
10.2.6	反冲条件对湖水净化过程的影响	323
10.2.7	装置连续运行考察	324
10.2.8	运行经济性估算	326
10.3	膜法抗生素生产新工艺	327
10.3.1	抗生素生产工艺流程	327
10.3.2	纳滤膜新工艺运行结果	330
10.3.3	抗生素生产成本分析	332
10.4	医药工业溶剂异丙醇回收技术	332
10.4.1	渗透汽化膜在异丙醇溶剂中的稳定性	333
10.4.2	渗透汽化分离工艺	336
10.4.3	膜分离运行结果	340
10.4.4	分离工艺成本分析	342
10.5	陶瓷膜法苯二酚生产新工艺	343
10.5.1	苯二酚传统生产工艺	344
10.5.2	苯二酚清洁生产工艺	345
10.5.3	苯酚羟基化反应-膜分离耦合系统的设计及过程研究 ..	348
10.5.4	基于陶瓷膜反应器的苯二酚连续生产工艺工程案例	354
10.6	陶瓷膜法盐水精制新工艺	359
10.6.1	盐水精制的原理	359
10.6.2	盐水精制工艺	360
10.6.3	陶瓷膜法盐水精制工程案例	362
	参考文献	367

第1章

概论

1.1 定义与术语

1.2 膜的分类

1.3 膜技术的工业应用领域

1.4 技术发展状况

高性能膜材料是高效分离技术的核心，以节约能耗和环境友好为特征，已成为解决人类面临的能源、水资源、环境、传统产业改造等领域重大问题的共性技术之一。膜分离技术推广应用的覆盖面在一定程度上反映一个国家过程工业、能源利用和环境保护的水平。目前膜材料的发展呈现以下几方面的特点：一是膜材料产业正向高性能、低成本及绿色化方向发展；二是膜材料市场快速发展，与上下游产业结合日趋紧密；三是膜技术对节能减排、产业结构升级的推动日趋明显；四是膜技术对保障人民饮水安全，减少环境污染的作用日趋显著。

膜材料不仅在传统水处理领域的应用增长迅速，随着高性能、高强度等特种分离膜材料的发展，高性能膜材料在非水体系的应用或与其他过程耦合中均展示了良好的市场前景，已呈现出水处理膜材料与特种分离膜并重的发展趋势。

1.1 定义与术语

1.1.1 定义

膜是一种具有一定物理和/或化学特性的屏障物，它可与一种或两种相邻的流体相之间构成不连续区间并影响流体中各组分的透过速度。简而言之，膜是一种具有选择性分离功能的新材料，它有两个特点：①膜必须有两个界面，分别与两侧的流体相接触；②膜必须有选择透过性，它可以使流体相中的一种或几种物质透过，而不允许其他物质透过。膜可以是均相的或非均相的，对称的或非对称的，中性的或荷电性的，固态的或液态的，甚至是气态的。膜是很薄的，一般从

几纳米到几百微米，几何形状有平板、中空纤维、管式等，从材料上可分为无机膜、有机膜、有机无机复合膜等。高性能膜主要指具有高分离性能、高稳定性、低成本和长寿命等特征，满足工程化应用需求的分离膜。

膜过程是以膜为核心，在膜两侧给予某种推动力（压力梯度、浓度梯度、电位梯度、温度梯度等）时，原料侧的组分选择性透过膜，以实现料液中不同组分的分离、纯化及浓缩。膜过程可以在温和的条件下实现分子级别的分离，具有低能耗、低成本、分离效率高、环境友好等特点，已成为节能减排、环境治理的共性技术。典型膜过程有：微滤、超滤、纳滤、反渗透、电渗析、扩散渗析、气体分离、液膜分离、渗透汽化、膜生物反应器、膜反应器、膜蒸馏、膜萃取、正渗透、控制释放等过程^[1]。

1.1.2 术语

1.1.2.1 渗透性能

(1) 渗透通量 (flux)

渗透通量 (J) 为给定操作条件下，单位时间、单位膜面积透过组分的量，单位为： $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ；常用单位有 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 或 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。可用以下关系式表示：

$$J = \frac{M}{At} \quad (1-1)$$

式中， M 为渗透组分的量， m^3 、 kg 或 mol ； A 为膜面积， m^2 ； t 为操作时间， s 。

(2) 渗透性 (permeance)

渗透性 (Q) 为单位时间、单位膜面积、单位操作压力下透过组分的量，单位为： $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。可用以下关系式表示：

$$Q = \frac{M}{At\Delta p} \quad (1-2)$$

式中， M 为渗透组分的量， m^3 、 kg 或 mol ； A 为膜面积， m^2 ； t 为操作时间， s ； Δp 为操作压力， Pa 。

(3) 渗透率 (permeability)

渗透率 (P) 考虑了膜厚度的影响，单位一般为： $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。可用以下关系式表示：

$$P = \frac{J\Delta L}{\Delta p} \quad (1-3)$$

式中， J 为渗透通量， $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ； ΔL 为膜厚，

m; Δp 为操作压力, Pa。

1.1.2.2 选择性

(1) 截留率 (rejection)

截留率一般用于液相膜分离过程中, 表示截留特定组分的能力, 其关系式如下:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (1-4)$$

式中, R 为截留率, %; C_f 为进料液中特定组分的浓度; C_p 为渗透液中特定组分的浓度。

(2) 分离因子 (separation factor)

分离因子表示选择透过组分的能力, 一般用于气相、渗透汽化膜分离过程中。其关系式如下:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} \quad (1-5)$$

式中, α_{AB} 为 A 与 B 组分的分离因子; x_A 、 x_B 为膜进料侧组分 A 和组分 B 的摩尔浓度; y_A 、 y_B 为渗透侧组分 A 和组分 B 的摩尔浓度; α_{AB} 大于 1, 表示膜对 A 物质的选择性大于 B 物质; 等于 1, 表示膜对这两个物质没有选择性, 不能实现分离。

1.1.2.3 膜污染与浓差极化

膜污染 (membrane fouling): 料液中的某些组分因物理、化学作用力在膜表面或膜孔中沉积, 导致膜分离性能下降的现象。膜污染一般是不可逆的, 需要通过物理或化学清洗等方法消除。

浓差极化 (concentration polarization): 在推动力的作用下, 流体中某些组分透过膜, 使得剩余组分在膜面处的浓度高于流体本体浓度, 流体本体与膜面间形成浓度梯度, 导致膜分离性能下降的现象。浓差极化是可逆过程, 膜分离过程进行时形成, 膜分离过程停止时消失。

1.1.2.4 膜分离机理

膜分离过程的分离机理很多, 通常可以归结为以下两类机理。

筛分机理 (sieving mechanism): 膜孔径介于被分离物质大小之间时, 小于膜孔的物质透过膜, 反之被截留, 从而达到筛分分离的目的。

溶解扩散机理 (solution-diffusion theory): 利用流体中组分在膜中的溶解度和扩散速度的不同, 被分离的物质分子吸附溶解在膜表面, 从而在膜两侧产生浓度梯度, 使被分离物质分子在膜内扩散到膜的另一侧面被解吸出来, 从而达到分离的目的。

1.1.2.5 膜材料

有机膜 (organic membrane): 以有机聚合物制成的具有分离功能的半透膜。其中高分子聚合物膜应用最为广泛。醋酸纤维素、磺化聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚硅氧烷和聚磷腈等高分子聚合物均可用作膜材料^[2,3]。

无机膜 (inorganic membrane): 以无机材料制成的具有分离功能的半透膜。主要有金属膜、陶瓷膜和分子筛膜等^[4]。

复合膜 (composite membrane): 由两种不同的膜材料分别制成的具有分离功能的表面活性层和起支撑作用的多孔层组成的膜。主要有无机与有机的复合膜 (如 PDMS/陶瓷复合膜)、有机与有机的复合膜 (如聚酰胺/聚砜复合膜) 以及无机与无机的复合膜 (如 ZrO_2/Al_2O_3 复合膜)。

混合基质膜 (mixed matrix membrane): 向有机聚合物基质中添加无机功能组分 (如沸石分子筛、碳分子筛、二氧化硅、MOFs、碳纳米管等) 制备而成的以无机物为分散相、聚合物为连续相的有机-无机复合型膜材料, 广泛用于气体分离、渗透汽化、压差过滤、电池隔膜等领域。

1.2 膜的分类

膜材料的种类繁多、制备方法多种多样、用途十分广泛, 因此膜的分类方法也有多种, 许多著作中均已阐述。本书根据膜的应用对象将膜分为水处理膜、气体分离膜、特种分离膜和民生膜等。

1.2.1 水处理膜

水处理膜主要是指用于地表水和污水净化处理的膜, 是全球膜市场份额最大的一类膜材料^[5,6], 主要有用于脱盐的反渗透膜、用于除杂净化的超微滤膜、纳滤膜等。图 1-1 为水处理膜的分离示意图。

1.2.1.1 海水淡化膜

海水淡化主要采用反渗透膜, 其技术趋向成熟, 具有较大产业规模。如以色列的阿什克隆反渗透海水淡化厂, 日产淡水 $330000m^3$; 美国亚利桑那州尤马市的反渗透苦咸水淡化厂, 日产淡水 $370000m^3$ 。膜法海水淡化和苦咸水淡化的大规模应用, 推动了反渗透膜组件的大型化及反渗透膜材料的快速发展。目前国际上较常用的膜材料种类已达 50 余种, 主要以商品化的醋酸纤维素、聚酰胺和聚酰亚胺为主, 其中, 聚酰胺材料由于其在使用过程中表现出长期的稳定性和可靠

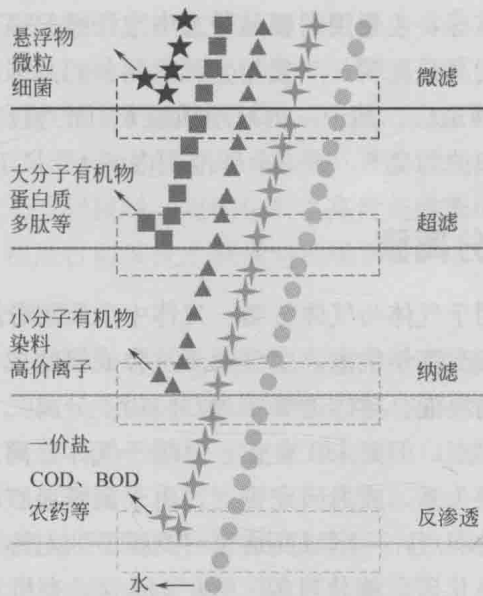


图 1-1 水处理膜分离示意图

性，应用最为广泛，被认为是世界反渗透膜材料产业化发展的里程碑。产水量和脱盐率是反渗透膜最重要的指标，通过开发新型制膜原材料和膜材料改性等方法来提高反渗透膜的抗氧化和耐污染能力，在保持高脱盐率的同时，提高膜通量，并通过卷制膜面积更大的膜元件提高产水量是海水淡化反渗透膜的发展趋势。

1.2.1.2 水质净化膜

国际上逐渐采用纳滤膜技术对自来水进行深度净化，使其与微滤、超滤技术一并成为水质净化的主流技术。微滤、超滤可以去除水中的悬浮物、细菌、胶体和病毒等，主要有聚氯乙烯（PVC）、聚偏氟乙烯（PVDF）等，已大规模应用于自来水的生产。纳滤技术可以去除水中小分子有机物、砷、硝酸盐和重金属等有害物质，同时保留大多数人体必需的无机盐离子，在水质深度净化方面得到更多关注。纳滤膜材料主要有醋酸纤维素、聚酰胺和聚酰亚胺等，对 TOC 的去除率一般在 90% 以上。提高纳滤膜的渗透通量、抗污染和抗氧化性能，改进膜制备技术和降低制造成本已成为纳滤膜的研究重点和发展趋势。

1.2.1.3 污水处理膜

超微滤膜常用于构建污水处理的膜生物反应器（MBR），高强度中空纤维膜在 MBR 系统中广泛应用，内衬增强型 MBR 组件的市场份额快速提高。经过近三十年的发展，膜生物反应器已成为城市污水、工业废水处理和回用方面的一种很有吸引力和竞争力的选择，并被视为“最可行技术”。全世界投入运行或在建

的 MBR 系统已超过 6000 套。用于膜生物反应器的超微滤膜结构有多种类型，如管式、平板、中空纤维等，主要用的膜品种为中空纤维 PVDF 膜。由于污水成分复杂、曝气量大，需要高强度膜，热致相分离法制备的高强度 PVDF 微滤膜和内衬增强 PVDF 膜应用面最广。其中，内衬增强型 PVDF 膜在 MBR 的市场影响力不断提升，占市场份额约为 2/3，成为全球范围内的 MBR 工程专用膜。

1.2.2 气体分离膜

气体分离膜主要用于气体与气体分离、气体中杂质组分的脱除等^[7]，其工业化研究应用始于 20 世纪 70 年代末，主要用于从合成氨弛放气、炼厂气中回收氢气。用于纯氧分离的高温混合导体透氧膜和专门用于分离二氧化碳的固定载体膜是近年来的研究开发热点，但尚未工业化。对用于气体分离的聚合物材料，突破选择性和渗透性的上限关系，成为研究重点。由于聚酰亚胺膜克服了聚合物材料不耐高温及化学腐蚀的弱点，可制成高通量自支撑型非对称中空纤维膜，已被用于天然气脱酸气（二氧化碳、硫化氢等）、氢气回收、有机蒸汽回收工艺中。对用于高温氢气分离与纯化等领域的透氢金属钯及其合金膜，在增加稳定性和降低成本方面也取得了突破性进展，但是用于高温氢气分离与纯化的担载钯及合金膜尚未实现工业化生产。近年来，耐硫化物和氮化物的适合 IGCC 发电系统的膜材料以及适合二氧化碳脱除和回收的膜材料也受到了高度重视。根据气体分离对象的不同，将气体分离膜分为氢分离膜、氧分离膜、二氧化碳分离膜和气固分离膜。

1.2.2.1 氢分离膜

随着燃料电池、半导体、石油化工等领域对高纯氢气需求的不断增长，氢能已经广为人们所重视。目前，可用于氢分离的无机膜有金属钯及其合金膜、质子电子混合导体膜、分子筛膜、纳米孔碳膜以及无定形氧化硅膜等。其中，钯复合膜由于其优异的热稳定性以及良好的透氢选择性而广泛应用于氢气分离与提纯。高温致密透氢钯复合膜的研究近年来发展迅速，已有工业化应用的案例，中国、美国、俄罗斯、日本等国家在此领域的研究最为突出。国际上钯复合膜的研究趋势主要集中在：减小膜的厚度，降低成本，增加通量；解决膜层之间的结合力，增强其长期稳定性；高性能金属钯复合膜的放大制备；基于反应分离耦合的金属钯复合膜分离器的设计与制造。

1.2.2.2 氧分离膜

空气中进行氧气分离富集的有机膜材料相对成熟，可以将空气中氧浓度提高到 30% 以上，但膜材料的使用温度不高。高温致密透氧膜（OTM）的研究始于 20 世纪 80 年代，但经历了近 30 年的发展仍然没有实现大规模应用，其主要原因