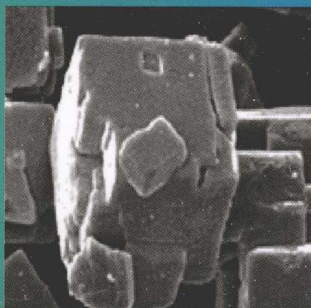
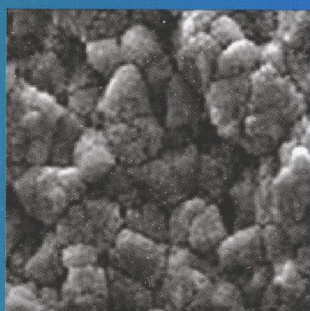
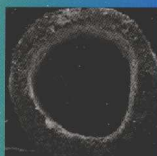


MOFENLI CAILIAO YINGYONG JICHU

膜分离材料 应用基础

肖长发 刘 振 等编著



化学工业出版社

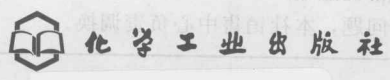
本书为材料科学与工程、化学工程、环境工程、生物工程、食品工程、轻工工程、纺织工程、冶金工程、能源工程、机械工程和土木建筑工程等专业的教材，也可供从事上述工作的工程技术人员参考。

本书共分五章。第一章介绍膜分离材料的发展概况、分类、性能、应用及评价方法；第二章介绍无机膜分离材料；第三章介绍有机膜分离材料；第四章介绍复合膜分离材料；第五章介绍膜分离材料在工业中的应用。本书可作为高等院校材料科学与工程、化学工程、环境工程、生物工程、食品工程、轻工工程、纺织工程、冶金工程、能源工程、机械工程和土木建筑工程等专业的教材，也可供从事上述工作的工程技术人员参考。

膜分离材料 应用基础

肖长发 刘 振 等编著

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第100011号
书名：膜分离材料应用基础
作者：肖长发，刘振等编著
出版：化学工业出版社
地址：北京市东城区青年湖南路18号 邮编：100011
电话：(010) 64515171 电传：(010) 64515172
网址：http://www.cip.com.cn
E-mail：mailto:zq@cip.com.cn
ISBN 7-122-08888-8
定价：28.00元



化学工业出版社

定价：28.00元

171380410

膜分离技术已成为解决当前能源、资源和环境污染问题的重要技术,应用遍及海水淡化、环境保护、石油化工、节能技术、清洁生产以及生物、医药、轻工、食品、电子、纺织、冶金、能源及仿生等领域。

本书详细阐述膜分离材料的基本理论、膜的制备及其应用,其中包括超滤和微滤膜、反渗透膜、纳滤膜、渗析膜、气体分离膜、渗透汽化膜、膜接触器、膜反应器、液膜、离子交换膜、分子印迹膜、膜传感器等,力图全面、系统地介绍膜分离技术与过程、膜分离材料及其应用技术,既反映当前膜分离领域基础知识,也反映最新膜分离材料应用成果,针对性和实用性很强。

本书不仅对膜分离技术研究人员、技术人员有很强的借鉴与参考作用,还可供高校大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据



膜分离材料应用基础/肖长发,刘振等编著. —北京:
化学工业出版社, 2014

ISBN 978-7-122-19203-5

I. ①膜… II. ①肖…②刘… III. ①膜-分离-化工过程
IV. ①TQ028.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 290634 号

责任编辑:朱 彤
责任校对:吴 静

文字编辑:周 偶
装帧设计:关 飞

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 刷:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市前程装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张17 字数342千字 2014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:58.00 元

版权所有 违者必究

前言

自 20 世纪 60 年代以来,膜分离技术的研究与开发越来越受到各国政府和工业、科技界的高度重视。早期的膜分离技术如微滤、超滤、纳滤、反渗透、电渗析、膜电解、渗析等逐渐从实验室研究实现了产业化应用,遍及海水淡化、环境保护、石油化工、节能技术、清洁生产以及生物、医药、轻工、食品、电子、纺织、冶金、能源及仿生等领域,产生了巨大的经济效益和社会效益。同时,一些涉及更为复杂分离机理的膜技术,如渗透汽化、支撑液膜、膜萃取、膜蒸馏、膜吸收、膜结晶、膜接触器及膜控制释放等相继出现,研究在不断深入,有的已进入应用开发阶段。在能源紧张、资源短缺和生态环境恶化的今天,产业界和科技界已将膜分离技术视为 21 世纪最有发展前景的高新技术之一,受到世界各国的普遍重视。

为普及膜分离技术方面的科学知识,本书从分离尺度、应用领域和特征结构等几个方面介绍了主要的膜分离过程,力求使读者在掌握膜分离技术基本知识的同时,对各种膜分离过程有较全面的了解。

本书共 13 章。第 1 章由肖长发编写,第 2 章由李先锋、胡晓宇编写,第 3 章、第 4 章由胡晓宇编写,第 6 章、第 7 章和第 12 章由李先锋编写,第 8 章和第 9 章由黄庆林编写,第 5 章、第 10 章、第 11 章和第 13 章由刘振编写。全书由肖长发主编,肖长发、刘振校阅。

本书编写过程中得到国家自然科学基金和科技部“973”计划、“863”计划项目(课题)资助,作者所在单位“纤维新材料”课题组研究生对本书的完成做了很多工作,在此一并表示感谢!限于作者的水平和能力,书中难免存有疏漏或不足之处,敬请读者批评指正。

肖长发
2013 年 12 月

目 录

第1章 绪论 / 1

1.1 基本概念	1	1.3.1 发展历程	8
1.1.1 分离	1	1.3.2 我国膜分离技术	12
1.1.2 膜与分离膜	2	1.4 膜分离材料	14
1.1.3 半透膜、渗透与反渗透	2	1.4.1 分离膜的分类与特点	14
1.1.4 膜分离与膜分离技术	3	1.4.2 常用制膜材料	18
1.2 膜分离的基本原理	4	1.5 分离膜的性能表征	29
1.2.1 基本传质形式	4	1.5.1 膜的分离性能	29
1.2.2 分离原理	5	1.5.2 膜的物理化学特性	31
1.2.3 浓差极化与膜污染	7	参考文献	36
1.3 膜分离技术发展概况	8		

第2章 超滤和微滤膜 / 38

2.1 概述	38	2.3.2 膜结构与性能	56
2.2 超滤和微滤过程及其分离机理	40	2.3.3 膜组件及装置	57
2.2.1 超滤和微滤分离机理	40	2.4 超滤和微滤膜的应用	63
2.2.2 超滤和微滤膜过程	40	2.4.1 水处理领域	64
2.3 超滤和微滤膜及其制备方法	43	2.4.2 生物医药领域	68
2.3.1 超滤和微滤膜制备方法	43	2.4.3 食品饮料领域	69
		2.4.4 其他方面	69
		参考文献	71

第3章 反渗透膜 / 73

3.1 概述	73	3.1.1 反渗透与反渗透膜	73
--------------	----	----------------------	----

3.1.2 商业化反渗透膜及组件	74	3.3 膜材料及其制备方法	81
3.2 膜分离原理	75	3.3.1 聚合物反渗透膜	81
3.2.1 溶解-扩散模型	75	3.3.2 无机(陶瓷)反渗透膜	89
3.2.2 优先吸附-毛细管流动模型	78	3.3.3 有机/无机杂化反渗透膜	91
3.2.3 摩擦模型	79	3.4 展望	92
3.2.4 形成氢键模型	80	参考文献	92

第4章 纳滤膜 / 94

4.1 概述	94	4.3.3 荷正电纳滤膜	105
4.2 膜分离原理	94	4.4 应用及展望	106
4.2.1 基本原理	94	4.4.1 地表水	106
4.2.2 常用模型	96	4.4.2 地下水	107
4.3 膜材料及其制备方法	99	4.4.3 废水	107
4.3.1 单一材料纳滤膜	100	4.4.4 海水淡化预处理	108
4.3.2 复合纳滤膜	101	参考文献	109

第5章 渗析膜 / 113

5.1 概述	113	5.4.2 溶质透过系数	121
5.2 渗析膜基本理论	114	5.4.3 过滤系数	122
5.2.1 渗析过程原理和特点	114	5.4.4 含水率	122
5.2.2 唐南膜平衡	114	5.4.5 生物相容性	123
5.3 渗析膜及组件	115	5.5 渗析的应用	123
5.3.1 渗析膜	115	5.5.1 人工肾	123
5.3.2 渗析膜组件及设计	118	5.5.2 工业应用	128
5.4 渗析膜性能及表征	121	参考文献	130
5.4.1 传质阻力	121		

第6章 气体分离膜 / 132

6.1 概述	132	6.2.2 分子流	134
6.2 分离机理	133	6.2.3 表面扩散流	134
6.2.1 黏性流	133	6.2.4 分子筛分机理	135

6.2.5 毛细管凝聚机理	135	6.3.3 有机-无机杂化膜	142
6.2.6 溶解-扩散机理	135	6.4 气体分离膜的应用	143
6.2.7 双吸附-双迁移机理	137	6.4.1 气体膜分离流程	143
6.3 分离膜及制膜材料	138	6.4.2 气体分离膜应用领域	144
6.3.1 有机聚合物制膜材料	138	6.4.3 气体分离膜研究进展	148
6.3.2 无机物制膜材料	140	参考文献	149

第7章 渗透汽化膜 / 151

7.1 概述	151	7.4 渗透汽化膜组件及膜过程设计	163
7.1.1 渗透汽化特点	152	7.4.1 渗透汽化膜组件	163
7.1.2 渗透汽化主要方式	152	7.4.2 渗透汽化膜组件设计	164
7.1.3 渗透汽化适用对象	154	要求	164
7.2 渗透汽化基本理论	154	7.4.3 渗透汽化膜过程设计	164
7.2.1 渗透汽化基本原理	154	7.5 渗透汽化膜应用	165
7.2.2 渗透汽化传递机理	155	7.5.1 有机溶剂脱水	166
7.2.3 渗透汽化分离机理	158	7.5.2 水中有有机物脱除	166
7.2.4 渗透汽化过程影响因素	158	7.5.3 有机混合物分离	167
7.3 渗透汽化膜	160	7.5.4 渗透汽化膜技术发展	167
7.3.1 渗透汽化膜选择理论	160	参考文献	168
7.3.2 渗透汽化膜选择性预测	161		
7.3.3 渗透汽化膜种类	162		

第8章 膜接触器 / 169

8.1 概述	169	8.4.2 膜蒸馏	177
8.2 膜接触器的工作原理	170	8.4.3 膜吸收	181
8.3 膜接触器膜组件形式	171	8.4.4 膜结晶	184
8.4 分类及其应用	173	8.4.5 膜乳化	188
8.4.1 膜萃取	173	参考文献	192

第9章 膜反应器 / 194

9.1 膜反应器的特点	194	9.2.1 膜反应器的分类	195
9.2 膜反应器分类及其应用	195	9.2.2 膜化学反应器	196

9.2.3 膜生物反应器	200	参考文献	208
--------------------	-----	------------	-----

第 10 章 液膜 / 210

10.1 概述	210	回收铀	219
10.2 液膜组成及分类	212	10.5.2 稀土元素的分离与回收	219
10.2.1 厚体液膜	212	10.5.3 废水中有毒金属去除和贵金属回收	220
10.2.2 乳液液膜	212	10.5.4 处理含酚废水	221
10.2.3 支撑液膜	213	10.5.5 处理含氨废水	221
10.3 液膜分离机理	213	10.5.6 生物制品提取与精制	222
10.3.1 选择性渗透	213	10.5.7 烃类混合物分离	223
10.3.2 促进传递	213	10.5.8 气体分离	223
10.4 液膜制备方法	214	10.5.9 其他方面的应用	223
10.4.1 乳液液膜	214	参考文献	224
10.4.2 支撑液膜	217		
10.5 液膜应用	219		
10.5.1 放射性含铀废水中富集			

第 11 章 离子交换膜 / 226

11.1 概述	226	11.3.2 离子交换膜的性能	230
11.2 制备方法	227	11.4 离子交换膜的应用	233
11.2.1 异相膜的制备	228	11.4.1 电渗析	233
11.2.2 半均相膜的制备	229	11.4.2 膜电解工业	236
11.2.3 均相膜的制备	229	11.4.3 质子膜燃料电池	238
11.3 结构与性能	230	11.4.4 双极膜	238
11.3.1 离子交换膜的结构	230	参考文献	238

第 12 章 分子印迹膜 / 240

12.1 概述	240	12.3.2 分子印迹膜制备	245
12.2 分子印迹技术	241	12.4 分子印迹膜应用研究及发展	250
12.2.1 基本原理	241	12.4.1 固相萃取	250
12.2.2 分子印迹技术分类	242	12.4.2 色谱技术	251
12.3 分子印迹膜	244	12.4.3 仿生传感器	251
12.3.1 常用分子印迹膜	244		

12.4.4 分子印迹膜的发展	252	参考文献	252
-----------------------	-----	------------	-----

第13章 膜传感器 / 254

13.1 概述	254	13.3.4 味觉传感器	258
13.2 膜物理传感器	255	13.4 膜生物传感器	260
13.2.1 温度传感器	255	13.4.1 酶传感器	260
13.2.2 电位膜传感器	255	13.4.2 微生物传感器	261
13.3 膜化学传感器	256	13.4.3 组织传感器	262
13.3.1 气体传感器	256	13.4.4 免疫传感器	262
13.3.2 离子传感器	258	参考文献	263
13.3.3 湿度传感器	258		

13.3.3.1 湿度传感器	258
13.3.3.2 湿度传感器	258
13.3.3.3 湿度传感器	258
13.3.3.4 湿度传感器	258
13.3.3.5 湿度传感器	258
13.3.3.6 湿度传感器	258
13.3.3.7 湿度传感器	258
13.3.3.8 湿度传感器	258
13.3.3.9 湿度传感器	258
13.3.3.10 湿度传感器	258

13.3.3.11 湿度传感器	258
13.3.3.12 湿度传感器	258
13.3.3.13 湿度传感器	258
13.3.3.14 湿度传感器	258
13.3.3.15 湿度传感器	258
13.3.3.16 湿度传感器	258
13.3.3.17 湿度传感器	258
13.3.3.18 湿度传感器	258
13.3.3.19 湿度传感器	258
13.3.3.20 湿度传感器	258

附录A 参考文献 / 258

附录A.1 参考文献	258
附录A.2 参考文献	258
附录A.3 参考文献	258
附录A.4 参考文献	258
附录A.5 参考文献	258
附录A.6 参考文献	258
附录A.7 参考文献	258
附录A.8 参考文献	258
附录A.9 参考文献	258
附录A.10 参考文献	258

附录A.11 参考文献	258
附录A.12 参考文献	258
附录A.13 参考文献	258
附录A.14 参考文献	258
附录A.15 参考文献	258
附录A.16 参考文献	258
附录A.17 参考文献	258
附录A.18 参考文献	258
附录A.19 参考文献	258
附录A.20 参考文献	258

附录B 参考文献 / 258

附录B.1 参考文献	258
附录B.2 参考文献	258
附录B.3 参考文献	258
附录B.4 参考文献	258
附录B.5 参考文献	258
附录B.6 参考文献	258
附录B.7 参考文献	258
附录B.8 参考文献	258
附录B.9 参考文献	258
附录B.10 参考文献	258

附录B.11 参考文献	258
附录B.12 参考文献	258
附录B.13 参考文献	258
附录B.14 参考文献	258
附录B.15 参考文献	258
附录B.16 参考文献	258
附录B.17 参考文献	258
附录B.18 参考文献	258
附录B.19 参考文献	258
附录B.20 参考文献	258

第 1 章

绪论

1.1 基本概念

1.1.1 分离

自然界中的物质可分为单质（由同种元素组成）、化合物（由两种或两种以上元素组成）和混合物。单质和化合物均属纯净物（由同一种物质组成的物质），物理和化学性质完全相同，所以纯净物是不能分离的。混合物是由两种或两种以上物质混合组成，混合物中各种物质仍保持其原有的属性，可以通过适当的物理方法对混合物中所含的物质进行分离。分离（separation）实际上是借助混合物中各种物质在物理或化学性质上的差异，通过适当的方法或装置，将待分离的物质与混合物分开的过程。混合物中各物质的性质越相近，分离就越困难，反之亦然。例如，水与乙醇分子中都含有羟基（—OH），有较强的极性，二者的混合物较难分离，而通常油性有机化合物分子上只含非极性的 C、H 元素，所以油与水的混合物较易分开。

在分离过程中常涉及富集（enrichment）、浓缩（concentration）和纯化（purification）等概念。富集指使混合物中特定物质的浓度增加的过程；将溶液中部分溶剂蒸发掉，使溶液中存在的所有溶质（溶解在溶剂中的物质）浓度提高的过程称为浓缩；通过分离操作进一步除去杂质使目标产物纯度提高的过程称为纯化。因此，实际的分离过程往往是多种或一种操作方式反复进行的过程。

有多种方式或方法可用于分离混合物中的特定物质，包括蒸馏、萃取、吸附以及膜分离等。蒸馏是利用混合液体或液-固体系中各组分沸点的差异，使低沸点组

分蒸发，再冷凝以分离整个组分的过程，如通过蒸馏将海水中的盐除去，得到可饮用的淡水；萃取是利用化合物在两种互不相溶（或微溶）的溶剂中溶解度的不同，使其从一种溶剂内转移到另一种溶剂中的过程，如以丙烷为溶剂，采用萃取操作可从植物油中提取维生素；吸附指固体或液体表面对气体或溶质的吸着现象，如利用活性炭的吸附作用可去除水中某些有害的有机物质。

1.1.2 膜与分离膜

广义上讲，“膜”是具有隔绝作用的薄层状物质的统称，其厚度可以从数微米到数毫米。本书所涉及“膜（membrane）”专指具有选择性分离功能的材料，也称分离膜（separation membrane），它可使流体内的一种或几种物质透过，而其他物质不能透过，从而起到分离、纯化和浓缩等的作用。

国际纯粹化学和应用化学联合会（International Union of Pure and Applied chemistry, IUPAC）将膜定义为“一种三维结构，三维中的一度（如厚度方向）尺寸要比其余两度小得多，并可通过多种推动力进行质量传递”。膜也可以被视做两相（物理化学中“相”指体系中具有相同物理性质和化学性质的均匀部分，相与相之间有明确的界面）之间的一个相界面（不连续区间或屏障），是一种具有选择性透过功能的薄层物质，可以特定的形式限制和传递两侧流体中各种物质的迁移。两相之间的膜需起到隔层的作用，以阻止两相之间的直接接触。膜可以是均相的或非均相的、对称形的或非对称形的、固态的或液体的（甚至气态的）、中性的或荷电性的。被膜分离的流体物质可以是液态的，也可以是气态的。

因此，膜有两个突出的特征：首先，膜是两相之间的界面，分别与两侧的流体相接触；其次，膜具有选择透过性，这也是膜与膜过程（即膜分离过程，指用分离膜来处理混合流体，经过一系列物理及化学加工步骤获取目的产物的过程）的固有特性。分离膜材料又称膜分离材料（简称膜材料），其种类和功能繁多，包括天然膜和利用合成材料加工而成的膜，有多种分类方式，如按制膜材料性质、按膜的形态结构、按膜的用途以及按膜的作用机理等。

1.1.3 半透膜、渗透与反渗透

半透膜（semipermeable membrane）是分离膜的一种，通常指只允许离子或小分子自由通过的薄膜，如膀胱膜、肠衣、羊皮纸以及人工制的玻璃纸、胶棉薄膜等。物质能否通过半透膜，一是取决于膜两侧离子或分子的浓度差，即只能从高浓度侧向低浓度侧移动；二是取决于离子或分子直径的大小，只有粒径小于半透膜孔径的物质才能自由通过。物质自由通过半透膜的过程，遵循自由扩散原理（即分子或离子的自由热运动是由高浓度到低浓度，最后趋于浓度均一）。标准的半透膜应是无生物活性的，膜上无载体，膜两侧也无电性上的差异。

利用半透膜将溶液与纯溶剂（或两种浓度不同的溶液）隔开时，溶剂（或较稀

溶液中的溶剂)通过半透膜自动地向溶液(或较浓溶液)扩散的现象称为渗透(osmosis),又称正渗透。渗透现象与生物的生长过程和生命活动都有密切关系,如土壤中的水分带着溶解的盐类进入植物的支根、食物中的养分从血液进入动物的细胞组织等,都是通过渗透来实现的。如图 1-1 所示,若用一张能透过水的半透膜将水与盐水隔开,则水透过膜向盐水侧渗透,过程的驱动力是纯水与盐水的化学势差(又称化学位,指等温等压下 1mol 组分 i 加到一无限大量的物系中对物系总吉布斯函数的贡献,它是物质传递的推动力),表现为水的渗透压 π ;随着水的不断渗透,盐水侧水位升高,当提高到 h 时,盐水侧压力 p_2 与纯水侧压力 p_1 之差等于渗透压,渗透过程达到动态平衡;若在盐水侧加压,使盐水侧与纯水侧压差 $p_2 - p_1$ 大于渗透压,则盐水中的水将通过半透膜流向纯水侧,这一过程即反渗透,又称逆渗透(reverse osmosis, RO),利用反渗透原理可由海水制造纯水。

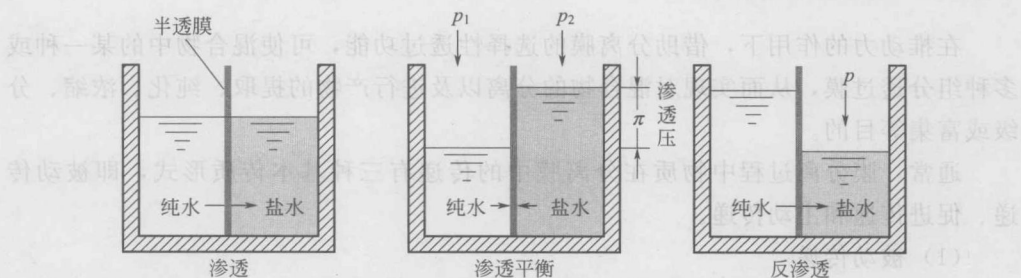


图 1-1 反渗透现象示意图

1886 年,著名的荷兰化学家 Jacobus Henricus van't Hoff (1901 年诺贝尔化学奖获得者,如图 1-2 所示)研究发现,稀溶液的渗透压与溶液的浓度和温度成正比,据此建立了渗透压方程。

1.1.4 膜分离与膜分离技术

膜分离(membrane separation)是以外界能量或化学势差作为推动力,利用分离膜的选择性透过功能而实现对混合物中不同物质进行分离、纯化和浓缩的过程,而膜分离技术(membrane separation technology)则可以理解为膜分离过程中所用到的一切手段和方法总和。

膜分离过程兼具分离、纯化和浓缩的功能,可将混合流体分离成透过物与截留物。将透过物与截留物均作为产物的膜分离过程称为分离;以透过物为产物的膜分离过程称为纯化或提纯;以截留物为产物的膜分离过程称为浓缩。

通常,膜分离过程具有常温下操作、无相变化、设备体积小、高效节能、生产过程中不产生污染等特点,所以膜分离技术在海水淡化、饮用水净化、工业废水和



图 1-2 荷兰化学家
Jacobus Henricus
van't Hoff

生活污水处理与回用以及化工、医药、食品等行业的分离、纯化和浓缩等领域得到广泛应用,为循环经济、清洁生产等提供了技术保障,已成为推动产业发展、改善人类生存环境的共性支撑技术之一。

1.2 膜分离的基本原理

分离膜是具有选择性透过功能的材料。基于混合物中各种物质(组分)物理或化学性质的差异,分离膜可以使混合物中某些物质通过、某些物质截留,从而实现膜的分离过程。不同的膜分离过程,其膜分离的基本原理也不尽相同。

1.2.1 基本传质形式

在推动力的作用下,借助分离膜的选择性透过功能,可使混合物中的某一种或多种组分透过膜,从而实现对混合物的分离以及进行产物的提取、纯化、浓缩、分级或富集等目的。

通常,膜分离过程中物质在分离膜中的传递有三种基本传质形式,即被动传递、促进传递和主动传递。

(1) 被动传递

如图 1-3 所示,膜内的传质需有化学势梯度作为推动力,可以是膜两侧的压力差、浓度差、温度差或电化学势差等。当推动力保持不变时,达到稳定后膜的通量(flux)为常数,通量与推动力之间呈正比关系,如反渗透、纳滤(nanofiltration, NF)、超滤(ultrafiltration, UF)、微滤(microfiltration, MF)、气体分离(gas separation)等膜分离过程都属于被动传质。

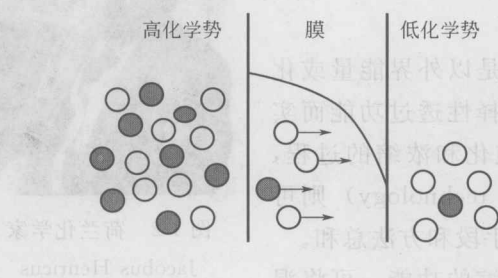


图 1-3 组分从高化学势向低化学势被动传递示意图

(2) 促进传递

通过膜相的组分仍以化学势梯度作为推动力,但各组分是由特定的载体带入膜中,由于某种流动载体的存在,使传递过程得到强化,促进了组分传递速率和分离度,因此促进传递是一种高选择性的被动传递,如液膜中的传质方式主要是促进传

递方式。

1.2.1 主动传递

与前两种传递传质形式不同，主动传递过程中各组分可以逆化学势梯度而传递，其推动力由膜内某种化学反应提供。这类现象主要发生在生命膜（细胞膜）中，也可以模仿主动传递将其用于实际分离过程中，如逆向耦合液膜传递（耦合液膜传递指用两种或多种载体同时传输不同的物质，可使交换通量倍增，如同时使两种不同的待提取溶质同向或反向传输）。

1.2.2 分离原理

根据分离膜材料自身的结构特点，实现膜的分离过程可以分为不同的基本原理。

(1) 筛分理论

采用拉伸、相转化等方法制备的微滤、超滤膜具有大量可穿透膜体的孔隙，从而形成多孔膜。膜分离过程中，多孔膜的传递与膜的孔径、孔径分布、孔隙率以及孔道形状等有重要关系，而膜的选择性主要取决于膜孔径与颗粒物大小的关系。筛分（通常指利用筛子将粒度范围较宽的物料按粒度分为若干个级别的作业）理论认为，分离膜表面具有无数的微小孔隙，通过这些实际存在的不同孔径的孔隙，像筛子一样可以截留住直径大于孔径的颗粒物或溶质，从而实现分离混合物组分的目的。

如图 1-4 所示，根据分离过程中颗粒物被膜截留在膜的表面还是膜的深层，可分为表面截留和深层截留，而表面截留可进一步分为机械截留、表面吸附和架桥作用。在压力推动下，粒径小于膜孔径的颗粒物可透过膜孔，大于或与膜孔径相当的颗粒物被截留在膜的表面，膜的这种作用称为机械截留。膜表面层的吸附和架桥作用以及膜内部网络孔道也可以截留颗粒物，有时由于这些作用的存在，使膜孔径变小，可以截留更小的颗粒物。

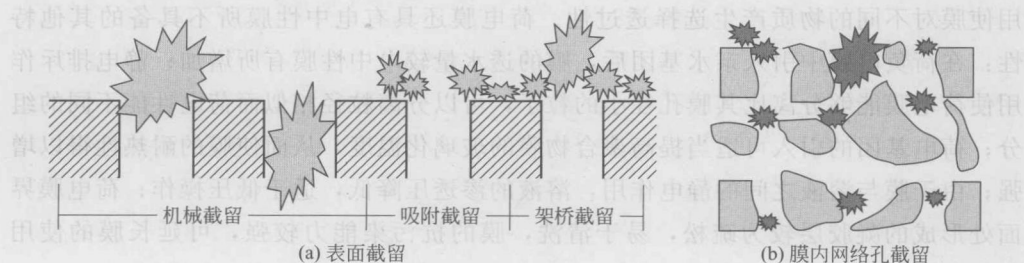


图 1-4 多孔膜截留颗粒物示意图

(2) 溶解-扩散理论

反渗透膜及纳滤膜属于致密膜，而致密膜的分离机理可用溶解-扩散理论解释。

将半透膜的活性表面皮层看作是一种致密无孔的中性界面，溶剂和溶质以溶解的方式进入膜体，它们在膜表面的溶解速率不同。膜体内溶剂和溶质是以扩散的形式迁移，它们的扩散速率不同，从膜体解吸的速率也有差异。当溶剂的溶解速率和扩散速率远大于溶质时，溶质在原液侧富集，溶剂则透过致密膜，从而实现溶质与溶剂的相对分离。例如，在反渗透膜过程中，利用水与盐透过膜的速率差异，可实现产出水的淡化。反渗透膜的选择透过性与膜孔径及其结构、膜的化学及物理性质、组分在膜中的溶解、吸附和扩散性质等有关，而膜及其表面化学特性起主导作用。

(3) 优先吸附-毛细孔流动理论

将反渗透膜的皮层看作是具有毛细孔的膜，由于膜表面与溶液中的各组分有不同的相互作用，使溶液中某一组分（如脱盐过程中的纯水）优先吸附在界面上，形成一吸附层（纯水层），然后在外压作用下透过膜表面的毛细孔，从而获得目标产物（纯水）。反渗透就是在压力存在下使纯水不断透过膜体的毛细孔而渗出的。

优先吸附-毛细孔流动理论确定了膜材料和反渗透膜制备的基本原则，即膜材料对水要优先吸附、对溶质要选择排斥，膜表层应当有尽可能多微孔，其孔径最好是纯水层厚度的2倍，这样的膜才能获得最佳的分离功能和最高的透水速率。

(4) 孔隙开闭理论

对于反渗透膜而言，孔隙开闭理论认为，膜中无固定的连续孔道，所谓膜的渗透性是指因聚合物大分子链不断振动而在不同时间和空间产生渗透的平均值。聚合物大分子链在未受压力时只作无序的布朗运动，一旦受压即产生振动。随着压力增大，聚合物大分子链吸收的能量变大，振动次数增加；随振动次数增加，聚合物大分子链之间的距离不断减小直至离子难以通过，从而实现离子与水的分离。

(5) 荷电理论

在荷电膜（charged membrane）中存在着固定基团电荷，电荷的吸附、排斥作用使膜对不同的物质产生选择透过性。荷电膜还具有电中性膜所不具备的其他特性：在荷负电膜中引入亲水基团后，膜的透水量较电中性膜有所增加；静电排斥作用使荷电膜能够分离比其膜孔径小的粒子，可以分离粒径相似而荷电性能不同的组分；荷电基团的引入可适当提高聚合物膜的玻璃化温度，从而使膜的耐热性得以增强；由于膜与溶液之间的静电作用，溶液的渗透压降低，适于低压操作；荷电膜界面处形成的凝胶层较为疏松，易于清洗，膜的抗污染能力较强，可延长膜的使用寿命。

如上所述，分离膜材料的种类和结构以及膜分离过程多种多样，涉及的膜分离机理不尽相同（表1-1），除以上所述的几种基本原理外，许多学者还提出其他一些理论或模型，不一一赘述。

表 1-1 常见的膜过程及其特点

膜过程	推动力	传质机理	透过物	截留物	常用膜类型
微滤	压力差	筛分	水、溶液	悬浮物颗粒	多孔膜
超滤	压力差	筛分	水、小分子	胶体、较大分子	非对称多孔膜
纳滤	压力差	溶解扩散、筛分	水、一价离子	多价离子	非对称膜、复合膜
反渗透	压力差	溶解扩散、优先吸附-毛细管流动	水、溶剂	溶质、盐	非对称膜、复合膜
渗析	浓度差	溶解扩散、筛分	小分子或较小离子	胶体粒子、溶质	非对称膜、离子交换膜
电渗析	电位差	离子的选择传递	电解质离子	非电解质、大分子颗粒	离子交换膜
气体分离	压力差	溶解扩散	气体或蒸气	难渗透性气体或蒸气	均相膜、复合膜、非对称膜
渗透汽化	压力差	溶解扩散	易渗透性溶质或溶剂	难渗透性溶质或溶剂	均相膜、复合膜、非对称膜
液膜分离	浓度差	溶解扩散、促进传递	溶质或气体	溶剂或气体	乳状液膜、支撑液膜

1.2.3 浓差极化与膜污染

膜分离过程中，分离膜表面传递涉及到浓差极化（concentration polarization）与膜污染（membrane fouling）的问题。在实际膜过程、特别是压力驱动膜过程中，膜的分离性能随时间有很大变化，如溶剂通量随时间延长而降低，截留率不稳定等，其主要原因是浓差极化和膜污染所致。

(1) 浓差极化

在压力驱动的膜分离过程中，分离膜在一定程度上能够截留某些溶质，截留溶质在膜表面处逐渐累积，使得从膜表面到原料混合液主体形成溶质的浓度梯度即浓差极化现象，它可使膜表面截留物的浓度暂时性提高，是可恢复的过程，但易加速多孔膜表面凝胶层（图 1-5）的形成或加速反渗透、纳滤等致密膜表面难溶盐的饱和析出，从而加剧膜的污染。

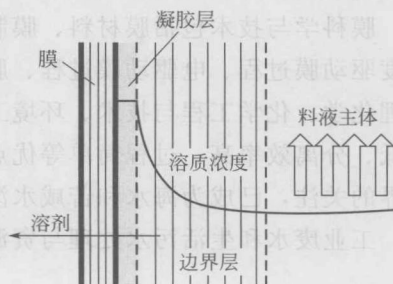


图 1-5 多孔膜浓差极化现象示意图

根据凝胶层模型，假设溶质完全被膜截留，则溶剂通过膜的通量随压力增大而增加，直至达到相应的最大浓度即临界凝胶浓度；当压力进一步增大时，溶质在膜表面的浓度不再进一步增大，而凝胶层会逐渐变厚和紧密，凝胶层对溶剂传递阻力增大，成为决定溶剂通量的制约因素。以电位差为推动力的电渗析（electrodialysis, ED）过程中也存在浓差极化现象。通过合理地设计膜过程和设定运行条件、强化料液湍动以及限制操作压力或电流等，可降低浓差极化现象的不良影响程度。

根据凝胶层模型，假设溶质完全被膜截留，则溶剂通过膜的通量随压力增大而增加，直至达到相应的最大浓度即临界凝胶浓度；当压力进一步增大时，溶质在膜表面的浓度不再进一步增大，而凝胶层会逐渐变厚和紧密，凝胶层对溶剂传递阻力增大，成为决定溶剂通量的制约因素。以电位差为推动力的电渗析（electrodialysis, ED）过程中也存在浓差极化现象。通过合理地设计膜过程和设定运行条件、强化料液湍动以及限制操作压力或电流等，可降低浓差极化现象的不良影响程度。

浓差极化现象是可逆的,就是说分离体系达到稳态后溶剂通量不再随时间继续下降,但实际上经常发生通量持续下降的现象,其原因即膜污染。

膜分离过程中必然有部分溶质被截留,被截留的溶质或颗粒物沉积在膜表面或膜孔中,导致膜分离性能变差的过程称为膜污染。膜污染是膜分离过程中不可避免的伴生现象,主要表现为溶剂通量降低、溶质截留率不稳定。以压力为推动力的膜分离过程,膜污染包括无机物污染、有机物污染和微生物污染。无机物污染指颗粒物、难溶盐在膜表面沉淀析出,有机物污染指有机物在膜孔内的吸附、堵塞与截留以及在膜表面形成凝胶层,微生物污染指微生物在膜表面的附着、堵塞和滋生。各类膜污染的综合作用,可堵塞膜孔或形成滤饼,使膜分离性能变差。多孔膜的污染以有机物和微生物污染为主,无机物污染为辅。致密膜的污染可以同时存在无机物、有机物和微生物污染多种形式。难溶盐的饱和度超过其极限时将在膜表面析出沉淀,而当有机物与微生物在膜表面聚集并形成凝胶层时,即使无机盐尚未达到饱和浓度,也会与凝胶物结合形成沉淀。膜污染的产生与防治涉及膜材料与膜过程的方方面面,如制膜材料及其改性、膜的多孔结构与表面形貌、膜元件(可实现膜分离功能的最小单元)结构、待处理料液的预处理及膜过程的设计与运行条件等,如何减除污染的成因、减缓污染的发生、减轻污染的程度、减少清洗的力度与频率等,是膜科学与技术领域的重要研究课题。

膜科学与技术包括膜材料、膜制备、膜表征、膜传递机理、压力驱动膜过程、浓度驱动膜过程、电驱动膜过程、膜接触器、膜反应器等内容,涉及高分子科学、物理化学、化学工程与技术、环境工程等多个学科交叉与融合。膜分离过程具有能耗低、分离效率高、过程简单等优点,属于高新技术范畴,正日益受到科技界和产业界的关注,已成为海水和苦咸水淡化、饮用水生产、食品、医药、化工、生物技术、工业废水和生活污水处理与资源化等领域首选或极具竞争力的先进技术。

1.3 膜分离技术发展概况

1.3.1 发展历程

(1) 对膜分离现象的认识和研究

膜在自然界中、特别是在生物体内是广泛而恒久地存在着,它与生命起源和生命活动密切相关。膜分离过程在许多自然现象以及经济社会发展进程中都扮演着重要角色,但人类对膜及膜分离过程的认识、了解、利用和人工制造的历史过程却是漫长而曲折。

1748年,法国物理学家 Abbé Nollet (又名 Jean-Antoine Nollet), 如图 1-6 所