

◎ 王湛 编

# 膜分离技术基础

化学工业出版社

# 膜分离技术基础

王 湛 编

化学工业出版社

·北 京·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

膜分离技术基础/王湛编. —北京: 化学工业出版社, 2000.4  
ISBN 7-5025-2852-0

I. 膜… II. 王… III. 膜-分离 IV. TQ028.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 07697 号

---

**膜分离技术基础**

王 湛 编

责任编辑: 陈 丽

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 田彦文

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 19¼ 字数 450 千字

2000 年 4 月第 1 版 2000 年 4 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2852-0/TQ·1233

定 价: 36.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 前 言

膜分离过程作为一门新型的高分离、浓缩、提纯及净化技术，在近 30 年来发展迅速，已在各工业领域和科学研究中得到广泛的应用。1994 年世界膜和膜组件的销售总值为 35 亿美元，并且每年以 14%~30% 的速度继续上升，到 2004 年预计将达 100 亿美元。膜分离过程已成为解决当代能源、资源和环境污染问题的重要高新技术及可持续发展技术的基础。美国、日本等西方发达国家都已将膜技术列入了 21 世纪优先发展的高新技术之一。

在我国，随着膜技术的引进和国家各部委科研攻关研究的深入，膜技术已在海水、苦咸水淡化，工业废水处理，环境污染治理等领域获得成功的应用并显示了其强大的生命力。因此，适应市场需求，迅速普及和推广膜知识成为了目前迫切的任务。

膜技术是一门涉及多学科的高新技术边缘学科，尽管国内目前已陆续有这方面的译著、专著出版，但其读者对象都是针对具有一定膜分离基础知识的专家、学者、研究人员而言的。本书分绪论和膜的定义，反渗透，纳滤、超滤，微滤等 5 章，比较全面系统地介绍了压力驱动膜过程的原理，特性操作特点及其应用，是初学者学习膜技术知识的理想学习用书，同时也可供研究生，教师及工程人员参考。

全书由北京工业大学王树森教授审校。在编写过程中还引用了高从堦院士，М.Т.Брык，Е.А.Цапюк 教授，刘荣娥教授等人的专著，北京工业大学高以烜研究员，姚士仲，刘淑秀，纪树兰副教授，孟声，余远斌教授，北京海淀区汇文图书发行部谭隆全经理给予了大力帮助，在此谨向他们表示衷心的感谢。

限于编者水平，书中疏漏及不妥之处，恳请广大读者和同行赐教。

北京工业大学 王 湛 博士

2000 年 3 月于平乐园

# 目 录

绪论	1
一、膜及膜过程	1
二、膜分离过程的优点	2
三、膜过程分类	3
参考文献	6
第一章 膜的定义、分类、制备及其应用	7
一、膜的定义	7
二、膜的分类	7
三、膜的使用	13
参考文献	18
第二章 反渗透（高滤）	19
第一节 概述	19
一、反渗透的发展历史及其应用	19
二、我国反渗透技术的发展及其应用	20
三、反渗过程和应用中有待进一步研究的课题	21
第二节 反渗透基本原理	22
一、反渗过程	22
二、反渗透膜分离机理及分离规律	22
三、渗透与渗透压（Van't Hoff 渗透压定律）	23
四、计算溶液渗透压的其他方法	25
五、海盐水渗透压的计算	25
第三节 反渗过程的热力学	28
第四节 反渗过程的传质机理及模型	38
一、现象学模型	38
二、溶解-扩散模型	48
三、优先吸附—毛细孔流理论	53
四、摩擦模型	67
五、孔道模型	69
六、反渗透膜的其他透过机理	72
第五节 反渗透膜的制作与形成机理	73
一、膜的制作工艺类别	74
二、相转化制膜工艺	74
三、复合膜的制备和成膜机理	77
四、纤维素及其衍生物膜的制备和成膜机理	79
五、膜的贮存	86

第六节 反渗透膜的主要特性参数及膜材料 .....	87
一、反渗透膜的主要特性参数 .....	87
二、典型的反渗透膜材料 .....	88
三、典型的反渗透膜 .....	92
第七节 反渗透膜的污染及其改善措施 .....	104
一、浓差极化 .....	105
二、不可逆膜污染与原料水质预处理 .....	117
三、膜装置的清洗及其后处理 .....	134
第八节 反渗透膜分离装置及膜成型机械装置 .....	141
一、实验室的膜分离装置 .....	141
二、工业膜分离装置 .....	142
三、工业用膜成型机械装置 .....	152
第九节 膜分离工艺流程 .....	155
一、膜组件的合理排列组合的意义 .....	155
二、膜组件的排列组合 .....	155
三、膜组件的排列组合方式的确定 .....	157
第十节 反渗透的应用 .....	160
一、海水脱盐 .....	160
二、饮用水生产 .....	161
三、纯水生产 .....	162
四、用于电镀工厂及电泳涂漆工厂的闭路循环操作 .....	163
五、用于食品工业中加工乳浆、果汁以及污水处理 .....	164
六、在纸浆及造纸工业中的应用 .....	164
七、用于放射性废水的浓缩 .....	164
八、油水乳液的分离 .....	165
九、低分子量水溶性组分的浓缩回收 .....	165
十、甘蔗糖汁及甜菜糖汁的浓缩 .....	167
参考文献 .....	168
<b>第三章 纳滤</b> .....	<b>173</b>
第一节 概述 .....	173
一、氧化法及絮凝沉淀法 .....	173
二、膜技术法 .....	173
三、我国纳滤技术的发展及其今后优先发展的应用领域 .....	175
第二节 纳滤原理 .....	176
一、纳滤过程 .....	176
二、纳滤分离机理与分离规律 .....	177
三、纳滤的操作模式 .....	178
第三节 纳滤膜过程的数学描述 .....	178
一、电中性的溶液 .....	178
二、荷电膜 .....	180

第四节	纳滤膜的制备方法	192
一、	转化法	192
二、	共混法	192
三、	复合法	193
四、	荷电化法	194
第五节	主要的NF膜及其性能测定	194
一、	主要的NF膜	194
二、	NF膜的性能测定	198
第六节	NF膜的污染及清洗	199
第七节	纳滤膜装置(设备)与纳滤的应用	200
一、	纳滤膜设备	200
二、	纳滤膜的应用	200
	参考文献	204
<b>第四章</b>	<b>超滤</b>	207
第一节	概述	207
一、	超滤技术的发展历史及其应用	207
二、	我国超滤技术的发展及其应用	207
第二节	超滤原理及其操作模式	208
一、	超滤过程	208
二、	分离机理	208
三、	超滤操作模式	208
第三节	超滤过程的数学描述	210
一、	现象学模型	210
二、	细孔模型	210
三、	孔模型	210
四、	筛子模型	211
五、	浓差极化与凝胶极化模型	211
第四节	超滤膜的制备及其性能测定	228
一、	超滤膜的制备	228
二、	超滤膜的结构	233
三、	超滤膜的性能测定	234
四、	超滤膜孔径的测定	236
第五节	超滤过程的膜污染	240
一、	概述	240
二、	超滤膜污染	241
三、	超滤膜污染的控制方法	243
四、	超滤膜的清洗	248
第六节	超滤过程装置(设备)及其应用	251
一、	超滤膜设备(装置)	251
二、	超滤膜的应用	256

三、超滤的应用现状及前景·····	261
参考文献·····	262
<b>第五章 微滤</b> ·····	<b>265</b>
第一节 概述·····	265
一、微滤技术的发展历史及其应用·····	265
二、我国微滤技术的发展及其应用·····	265
第二节 微滤原理及其操作模式·····	266
一、微滤过程·····	266
二、微滤分离机理·····	267
三、微滤操作模式·····	268
第三节 微滤过程的数学描述·····	268
一、概述·····	268
二、微滤过程的数学描述（模型）·····	269
第四节 微孔滤膜的制作方法·····	273
一、微孔滤膜的制备方法·····	274
二、主要的微孔滤膜材料·····	280
第五节 微孔滤膜的性能测定·····	281
一、一般性能测定·····	281
二、孔径及其分布的测定·····	283
第六节 错流微滤过程的膜污染·····	287
第七节 微滤装置（设备）及微滤的应用·····	289
一、微滤设备·····	289
二、微滤的应用·····	291
三、微滤的应用现状及前景·····	294
参考文献·····	295
<b>主要参考书目</b> ·····	<b>296</b>



# 绪 论

## 一、膜及膜过程

膜在自然界中，特别是生物体内是广泛而恒久地存在的，它与生命起源和生命活动密切相关，是一切生命活动的基础。膜过程在许多自然现象中发挥了重大的作用，在现代经济发展和人民的日常生活中也扮演着重要的角色。

在人类的生活和生产实践中，人们早已不自觉地接触和应用了膜过程。在我国汉代的《淮南子》已有制豆腐的记叙，后来，人们又知道了制腐皮、薄粉等方法。这可以说是人类利用天然物制得食用“人工薄膜”的最早记载。对膜过程的利用，最早的记述也可以追溯到2000多年以前。我国古代的先民们在酿造、烹饪、炼丹和制药的实践中，就利用了天然生物膜的分离特性。古籍中提到“莞蒲厚酒”，“弊箠淡卤”及“海井”淡化海水等记载。但随后的漫长历史进程中，我国的膜技术没有得到应有的发展，虽有少数人对它感兴趣，也只不过作为点缀而已<sup>[1]</sup>。在国外，200多年前，Nollet在1748年就注意到了水能自发地扩散穿过猪膀胱而进入到酒精中的渗透现象，但由于受到人们认识能力和当时科技条件的限制，过了100多年后，1864年Traube才成功研制成人类历史上第一片人造膜——亚铁氰化铜膜。随后，研究工作一直徘徊不前，虽有Gibbs的渗透压理论及别的热力学理论做基础，但由于没有可靠的膜可供采用，研究工作曾一度被迫停顿，只是到了20世纪中叶，由于物理化学、聚合物化学、生物学、医学和生理学等学科的深入发展，新型膜材料及制膜技术的不断开拓，各种膜分离技术才相继出现和发展，并渗入研究和工业生产的各个领域，反渗透、超滤、微滤、电渗析和气体膜分离等技术开始在水的脱盐和纯化、石油化工、轻工、纺织、食品、生物技术、医药、环境保护领域得到应用，但膜分离技术的大量发展和工业应用是在20世纪60年代以后，当时在大规模生产高通量、无缺陷的膜和紧凑的、高面积/体积比的膜分离器上取得突破，开发了水中脱盐的反渗透过程。七八十年代又将这些进展转移至其他膜过程，获得巨大的经济效益和社会效益。

近30年来，作为一门新型的高分离、浓缩、提纯及净化技术，新的膜过程不断地得到开发研究，如渗透汽化、膜蒸馏、支撑液膜、膜萃取、膜生物反应器、控制释放膜、仿生膜及生物膜等过程的研究工作不断深入。这些合成膜技术主要应用在四大方面：①分离（微滤、超滤、反渗透、电渗析、气体分离、渗透汽化、渗析）；②控制释放（治疗装置，药物释放装置，农药持续释放，人工器官）；③膜反应器（酶和催化剂反应器，生物反应传感装置，移植的免疫隔离）；④能量转换（电池隔膜，燃料电池隔膜，电解器隔膜，固体聚电解质）等。其中有的膜过程已经在生产上应用，有的即将进入实用阶段。各种膜过程，以不同结构与性能的膜为主要决定因素，同时，由于各种膜过程在使用中的最大问题是膜的污染与劣化，膜的形成机理、合成材料和条件以及如何控制其结构，料液的预处理，组件的流体力学条件的优化，膜的清洗等就成为膜科学技术领域中的重要内容，而膜本身的制备及膜组件运行中的膜污染的控制构成该领域中的关键技术。

膜科学目前的主要发展方向为：①集成膜过程；②杂化过程；③水的电渗离解；④细胞培养的免疫隔离；⑤膜反应器；⑥催化膜；⑦手征膜（Chirale）。膜市场中各个膜过程的市

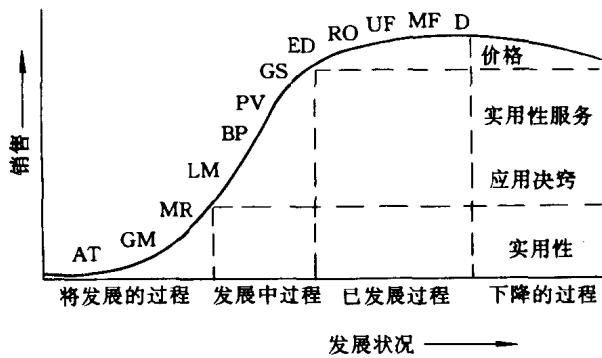


图1 膜技术发展状况和销售趋势

D=渗析; MF=微滤; UF=超滤; RO=反渗透; ED=电渗析; GS=气体分离; PV=渗透汽化; BP=双极膜; LM=液膜; MR=膜反应器; GM=闸膜; AT=活化传递

场销售和发展状况, 增长趋势和未来的市场潜力可以从图1(膜过程成熟程度和销售增长状况)、表1(各膜过程应用的市场评估)和表2(膜过程应用的附加值)看出。1994年世界膜和膜组件的销售总值为35亿美元(我国为0.24亿美元), 且每年以14%~30%的速度继续增长, 到2004年预计将达100亿美元, 最大的市场为生物医学市场。更严的环保法规, 更高的能源和原材料价格将进一步刺激膜市场的发展。可以说, 膜分离过程已成为解决当代能源、资源和环境污染问题的重要高新技术及可持续发展技术的基础<sup>[2]</sup>。

表1 各种膜过程的市场评估<sup>①</sup>

商业吸引力	成本上可竞争	技术上先进	无吸引力
高	<input type="checkbox"/> 表面水处理 <input type="checkbox"/> 气体处理 <input type="checkbox"/> 水脱盐	<input type="checkbox"/> 人工膜 <input type="checkbox"/> 空气分离 <input type="checkbox"/> 血浆分离	<input type="checkbox"/> 人工肾 <input type="checkbox"/> 人工肝 <input type="checkbox"/> 移植隔离
中	<input type="checkbox"/> 废水处理 <input type="checkbox"/> 食品工业 <input type="checkbox"/> 生物工程 <input type="checkbox"/> 化工	<input type="checkbox"/> 控制药物释放 <input type="checkbox"/> 超净水 <input type="checkbox"/> 去内毒素	<input type="checkbox"/> 氯碱电解 <input type="checkbox"/> 燃料电池隔膜 <input type="checkbox"/> 人工皮肤
低	<input type="checkbox"/> 电池隔膜	<input type="checkbox"/> 亲合膜 <input type="checkbox"/> 生物反应器 <input type="checkbox"/> 传感器	

①: 成熟的过程; 开发中的过程; 要开发的过程。

表2 各种膜过程应用的附加值

应用	膜	组件	系统	产品
水脱盐	低	中等	高	高
水净化	很低	中等	中等	高
人工肾	很低	很低	高	很高
天然气处理	中等	中等	中等	低
N <sub>2</sub> 覆盖	中等	中等	低	低
空气富氧	中等	中等	低	低
生化分离	中等	高	低	高
传感器	很低	—	—	很高
治疗与系统	很低	—	很高	很高
氯碱电解	很高	—	低	低

## 二、膜分离过程的优点

各种膜过程具有不同的机理, 适用于不同的对象和要求。但有其共同点, 如过程一般较简单, 经济性较好, 往往没有相变, 分离系数较大, 节能, 高效, 无二次污染, 可在常温下连续操作, 可直接放大, 可专一配膜等。由于膜过程特别适用于热敏性物质的处理, 在食品加工、医药、生化技术领域有其独特的适用性。

一般来说,采用能透过气体或液体的膜分离技术对下述体系进行分离具有特殊的优越性:

- (1) 化学性质及物理性质相似的化合物的混合物;
- (2) 结构的或取代基位置的异构物混合物;
- (3) 含有受热不稳定组分的混合物。

当利用常规分离方法不能经济、合理地进行分离时,膜分离过程作为一种分离技术就特别适用了。它也可以和常规的分单元结合起来作为一个单元操作来运用,例如,膜渗透单元操作可用于蒸馏塔加料前破坏恒沸点混合物。大规模分离过程的装置及系统,其设计思想在化学工程中是特殊的。

### 三、膜过程分类

工业化应用膜过程的分类及其基本特征性见表 3。

表 3 已工业应用膜过程的分类及其基本特性

过程	分离目的	透过的组分	截留组分	透过组分在料液中的含量	推动力	传递机理	膜类型	进料和透过物的物态	简图
微滤 MF	溶液脱粒子 气体脱粒子	溶液、 气体	0.02~ 10 $\mu\text{m}$ 粒子	大量溶剂 及少量小分 子溶质和大 分溶质	压力差~ 100kPa	筛分	多孔膜	液体或 气体	
超滤 UF	溶液脱大分 子、大分子 溶液脱小分 子、大分子 分级	小分子 溶液	10~200 $\text{\AA}$ 大分子溶质	大量溶剂、 少量小分 子溶质	压力差 100 ~1000kPa	筛分	非对称膜	液体	
纳滤	溶剂脱有 机组分,脱 高价离子, 软化,脱色, 浓缩,分离	溶剂、低 价小分子 溶质	1nm 以 上溶质	大量溶剂, 低价小分 子溶质	压力差 500 ~1500kPa	溶解扩散 Donna 效应	非对称膜 或复合膜	液体	
反渗透 RO	溶剂脱溶 质、含小分 子溶质溶 液浓缩	溶剂,可 被电渗析 截流组分	1~10 $\text{\AA}$ 小分子 溶质	大量溶剂	压力差 1000~ 10000kPa	优先吸附 毛细管流 动,溶 解-扩散	非对称膜 或复合膜	液体	
渗析 D	大分子溶 质溶液脱 小分子、 小分子 溶质溶液 脱大分子	小分子溶 质或较小 的溶质	>0.02 $\mu\text{m}$ 截留,血液 渗析中 >0.005 $\mu\text{m}$ 截留	较小组分 或溶剂	浓度差	筛分微孔 膜内的受 阻扩散	非对称膜 或离子交 换膜	液体	
电渗析 ED	溶液脱小 离子、小离 子溶质的浓 缩、小离子 的分级	小离子 组分	同名离子、 大离子和水	少量离子 组分少量水	电化学势 电-渗透	反离子经 离子交换 膜的迁移	离子交 换膜	液体	
气体分离 GS	气体混合物 分离、富集 或特殊组 分脱除	气体、较 小组分或 膜中易 溶组分	较大组分 (除非膜中 溶解度高)	二者都有	压力差 1000~ 10000kPa 浓度差 (分压差)	溶解-扩 散分子筛 分努森 扩散	均质膜、 复合膜、 非对称膜 多孔膜	气体	

过程	分离目的	透过组分	截留组分	透过组分在料液中含量	推动力	传递机理	膜类型	进料和透过物的物态	简图
渗透汽化 PVAP	挥发性液体混合物分离	膜内易溶解组分或易挥发组分	不易溶解组分或较大、较难挥发物	少量组分	分压差 浓度差	溶解-扩散	均质膜、复合膜、非对称膜	料液为液体透过物为气态	
乳化液膜(促进传递) ELM (ET)	液体混合物或气体混合物分离、富集、特殊分除	在液膜相中有高溶解度的组分或能反应组分	在液膜中难溶解组分	少量组分在有机混合物分离中,也可能是大量的组分	浓度差 pH 差	促进传递和溶解扩散传递	液膜	通常都为液体也可分为气体	

由表 3 可见,反渗透、纳滤、超滤、微滤、气体分离等膜过程都属以压力为驱动力的膜分离过程,即压力驱动膜过程,压力驱动的膜工艺的分类及其对应的被分离微粒或分子的大小见图 2。这是本书研究的主要内容。

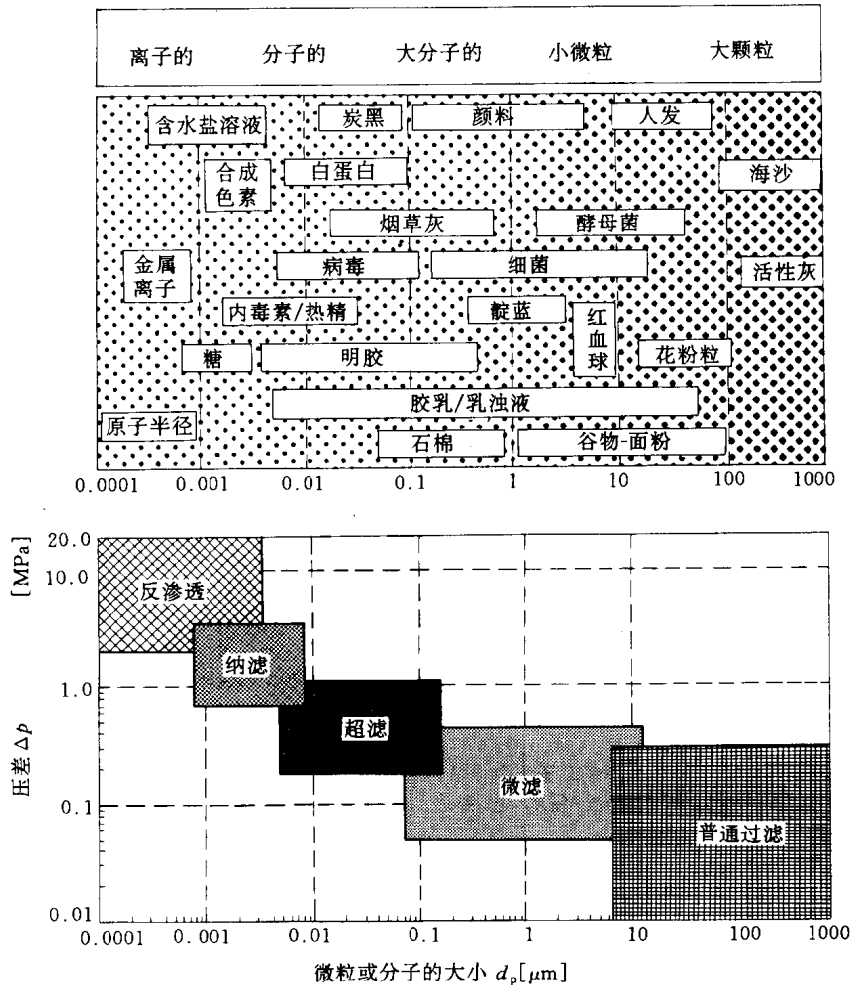


图 2 压力推动的膜工艺的分类及其对应的被分离或分子的大小

以上对各种膜过程作了简单说明，但各膜过程仍处在不断发展与完善之中。各膜过程今后所需的研究改进见表4。图3是膜科学发展的将来路径，表5是美国能源部提出的今后膜分离体系中优先研究的课题。

表4 各膜过程所需的研究改进

过程	问题	解决方法	成功机率	技术相关性
电渗析	化学和热稳定性，选择渗透性，水迁移和污染	新聚合物，高荷电密度，交联，组器设计	高	很高
渗析	热稳定性，污染，生物相容性	聚合物共混，表面改性，镶嵌结构	很高	低
气体分离	化学和热稳定性，选择性和通量	新的壁层聚合物，更好的支撑体，选择性载体	很高	很高
渗透汽化	化学和热稳定性，选择性和通量	新的壁层聚合物，更好的支撑体，选择性载体	很高	高
反渗透	化学和热稳定性，低通量，污染，水/有机物分离	新的壁层聚合物，更好的支撑体，更好的组器设计	很高	高
超滤	化学和热稳定性，低通量，污染，表面孔度，生物相容性	新聚合物，聚合物共混，表面改性，更好的组器设计	高	很高
微滤	化学和热稳定性，孔径分布，孔阻塞	新聚合物，聚合物共混，不对称孔结构，更好的组器设计	很高	很高
人工器官（肝、肾、胰）	化学和热稳定性，选择渗透性，水迁移和污染	新聚合物，高荷电密度，交联	低	很高
亲合膜（诊断、血净化、生化分离）	热稳定性，生物相容性，污染	聚合物共混，表面改性，镶嵌结构	中	很高
膜反应器（细胞组织免疫隔离）	化学和热稳定性，选择性，能量	新的壁层聚合物，更好的支撑结构，选择性载体	高	很高

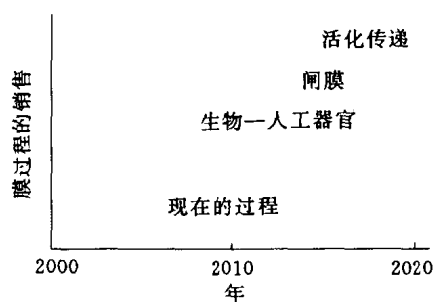


图3 膜科学的将来路径

表 5 应重点研究的课题及其优先次序

次序	课 题	得分	次序	课 题	得分
1	有机物/有机物分离 PVAP 膜	201	2	耐氧化的 RO 膜	187
3	薄表皮层 GS 膜	184	4	对 O <sub>2</sub> 具有选择性的固体 FT 膜	182
5	高 O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 选择性的 GS 膜	180	6	抗污染的 UF 膜	179
7	耐溶剂的 PVAP 组件	167	8	GS 薄层复合膜	164
9	廉价的 MF 膜组件	151	10	耐高温抗溶剂的 MF 膜和组件	151
11	耐高温 ED 膜	138	12	用于酸性气体分离的 GS 膜材料	137
13	廉价寿命长的 UF 膜	135	14	低能耗的 UF 膜组件	132
15	水中有机溶剂分离的 PVAP 膜	129	16	RO 预处理的改进	122
17	用于酸碱脱水的 PVAP 膜	120	18	微生物在 RO 膜表面吸附	112
19	流体分布良好的 ED 隔板	111	20	抗高温耐溶剂的 UF 膜及组件	102
21	高水通量的 RO 膜	99	22	抗污染可清洗长寿命的 MF 膜	91
23	对烯烃有选择性的固体 FT 膜	90	24	GS 膜的反应处理	86
25	对 O <sub>2</sub> 具有选择性的 GS 膜	86	26	ED 双极性膜	84
27	开发性能更好的 GS 膜材料	80	28	耐高温、pH 和氧化的 UF 膜	77
29	可蒸发消毒的 ED 膜	70	30	FT 膜装置的优化设计	69
31	RO 清洗方法改进	68	32	用于铜轴分离的 FT 膜接触器	62
33	PVAP 装置设计和研究	58	34	可连续使用的 MF 膜	55
35	用于烟道气分离的 FT 膜接触器	51	36	抗污染的 ED 膜	39
37	价廉抗污染的 MF 膜组件	38	38	RO 的消毒	31

注：满分为 228 分；符号意义参见表 3。

### 参 考 文 献

- 1 陈益棠. 膜的释义、界限及其他. 水处理技术. 1993, (1): 15~17
- 2 高从培. 膜科学——可持续发展技术的基础. 水处理技术. 1998, (1): 14~19

# 第一章 膜的定义、分类、制备及其应用

## 一、膜的定义

膜还没有一个精确、完整的定义。一种最通用的广义定义是“膜”为两相之间的一个不连续区间。因而膜可为气相、液相和固相，或是它们的组合。定义中“区间”用以区别通常的相界面。简单地说，膜是分隔开两种流体的一个薄的阻挡层。这个阻挡层阻止了这两种流体间的水力学流动，因此，它们通过膜的传递是借助于吸着作用及扩散作用。描述传递速率的膜性能是膜的渗透性。一般来说，气体渗透是指在膜的高压侧的气体透过此膜至膜的低压侧。液体渗透是指在膜一侧的液相进料组分渗透至膜的另一侧的液相或气相中。在相同条件下，假如一种膜以不同速率传递不同的分子样品，则这种膜就是半透膜。

一般来说，聚合物薄膜（半透膜中的一种）可以看作是含有结晶区与无定形区交叉相间的结构。具有规整结构的结晶区通常被认为是不透液体和气体的。在无定形区中的聚合物链节可以有热运动，可以使分子挤向一边，空出地方以透过分子。

总之，广义的“膜”是指分隔两相界面，并以特定的形式限制和传递各种化学物质。它可以是均相的或非均相的；对称型的或非对称型的；固体的或液体的；中性的或荷电性的。其厚度可以从几微米（甚至到 $0.1\mu\text{m}$ ）到几毫米。

## 二、膜的分类

由于膜的种类和功能繁多，分类方法有多种，比较通用的有四种方法，即按膜的性质分类、按膜的结构分类、按膜的用途分类以及按膜的作用机理分类。

膜按来源形态和结构分类见图 1-1。

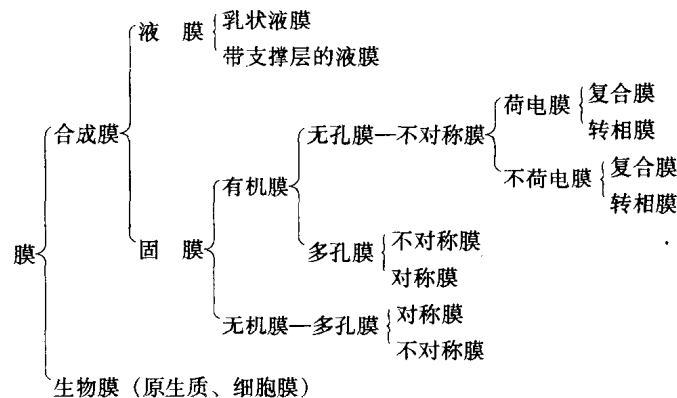


图 1-1 膜的分类

### 1. 膜的结构及其制备

分离膜由高分子、金属、陶瓷等材料制造，以高分子材料居多，按其物态又可分为固膜、液膜与气膜三类。气膜分离尚处于实验研究中，液膜已有中试规模的工业应用，主要用于废水处理中。目前大规模工业应用的多为固膜，固膜主要以高分子合成膜为主，高分子膜可制成致密的或多孔的、对称的或不对称的。近年来，无机陶瓷膜材料发展迅猛并进入工业应用，尤其是在微滤、超滤及膜催化反应及高温气体分离中的应用，充分展示了其化学性质

稳定、耐高温、机械强度高优点。陶瓷膜和金属膜亦可以是对称或不对称的，但制备方法完全不同。

固膜按结构可分为对称膜及非对称膜两大类<sup>[1]</sup>。

在观测膜的横断面时，若整个断面的形态结构是均一的，则为对称膜，如大多数的微孔滤膜和核孔膜。若断面的形态呈不同的层次结构，则为不对称膜。根据膜中高分子的排布状态及膜的结构紧密疏松的程度又可分为多孔膜与致密膜。多孔膜是指结构较疏松的膜，膜中的高分子绝大多数是以聚集的胶束存在和排布。大多数的超滤膜可认为是多孔膜。致密膜一般指结构紧密的膜。通常市售的玻璃纸可以认为是致密膜。

(1) 对称膜 又称均质膜，是指各向均质的致密或多孔膜，物质在膜中各处的渗透率是相同的。均质膜很少使用。以气体分离膜为例，气体在高分子材料中的渗透率一般在  $7.5 \times 10^{-13} \sim 7.5 \times 10^{-15} \text{ ml}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  之间，而膜的厚度至少要几十微米才有足够的强度，即透过通量为  $7.5 \times 10^{-10} \sim 7.5 \times 10^{-12} \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，相当于每平方米膜在 0.1MPa 压差下每小时仅能透过 0.01~1L 气体，难以实用。所以致密的均质膜主要用在研究阶段膜性能表征上，见表 1-1。

表 1-1 均质膜的性质、制备和应用<sup>①</sup>

膜 型 式	膜 材 料	制 备 方 法	应 用
均质膜	高分子 (SR)	压挤, 溶液浇铸	气体分离
	金属膜	压 挤	气体分离
离子交换膜	高分子离子交换树脂	溶液浇铸	电渗析
镶嵌膜	高分子离子交换树脂	溶液浇铸	电渗析
均质膜	高分子 (PE, PTFE)	延展挤压成型	微孔过滤人造血液槽
均质膜	高分子 (PC)	径迹-刻蚀	微孔过滤

① SR 硅橡胶; PE 聚乙烯; PTFE 聚四氟乙烯; PC 聚碳酸酯。

最常用的对称膜的制备方法是溶液浇铸法，以 15%~20% (wt) 高分子溶液倾倒在光洁的平板上形成薄层，再将溶剂蒸发而成。聚乙烯、尼龙等难溶材料则加热至刚超过熔点加压而成 (熔压法)。高取向的结晶态高分子薄膜拉伸 3 倍左右，可形成 20~250nm 宽的条缝。多孔玻璃也是均质的。通过均质膜的推动力可为压力梯度、浓度梯度或电势梯度。这种膜的分离作用是由于各种化学物质在膜中的传递速率和溶解度不同而产生的，主要是扩散率的影响，因此，渗透率一般较低，制备时应使膜尽可能薄。这种膜可制成平板型和中空纤维型。均质的高分子膜多用于气体分离或渗透汽化，如硅橡胶膜就是用于气体分离中渗透率很高的均质膜。均质的金属膜曾用来纯化氢气。此外，Gore 公司用制成的聚四氟乙烯延展膜制作帐篷、睡袋等的防雨布。由于这种膜多孔，且又是用憎水性高分子材料制成的，因而它对气体和蒸气有高渗透率，而在一定压力下对水溶液毫不渗透，最近，也有以这种膜作为膜蒸馏过程用膜。

① 荷电膜 均质膜的一种，含有高度的溶胀胶载着固定的正电荷或负电荷。它包括离子交换膜、荷电渗析膜、荷电反渗透膜、荷电纳滤膜、荷电超滤膜和荷电微滤膜等。由于这些膜用途不同，膜的荷电性能和结构等相应地也不同，因而有各种各样的制备方法。

带有正电荷的膜称为阴离子交换膜，从周围流体中吸引阴离子。而带有负电荷的膜称为阳离子交换膜。最通用的阳离子交换膜含磺酸根，其次为含有羧酸根者。磷酸根、亚磷酸根和硒酸根有时也用来制备阳离子交换膜。在阴离子交换膜中通常含有季铵根，其次为磷基



(—PH)。碱性基的稳定性一般不如酸性基，因此阳离子膜常比阴离子膜稳定。

②液膜也是一种均质膜。具有实际意义的液膜有两种形式，一种是乳状液膜，以表面活性剂稳定薄膜；另一种是带支撑层的液膜，即将液膜填充于微孔高分子结构中。后者比前者稳定。两种方法都可用于有选择地分离移去重金属离子和有机溶剂，同时也用于气体分离  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等。当前特别受人注目的是采用液膜方法分离  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$ 。

(2)非对称膜又可分为一般非对称膜（又称整体不对称膜，膜的表层与底层为同一种材料）和复合膜（又称组合不对称膜，膜的表层与底层为不同材料）两大类。

目前，工业上分离过程中实用的膜具有精密的非对称结构。这种膜具有物质分离最基本的两种性质，即高传质速率和良好的机械强度。它有很薄的较致密的起分离作用的表层（ $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ）和起机械支撑作用的多孔支撑层（ $100\sim 200\mu\text{m}$ ），如图 1-2 所示。这非常薄的表层为活性膜，其孔径和表皮的性质决定分离特性，而厚度主要决定传递速度。多孔的支撑层只起支撑作用，对分离特性和传递速度影响很小，甚至几乎没有。

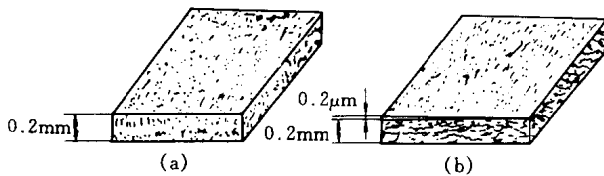


图 1-2 对称膜 (a) 和非对称膜 (b) 的示意图

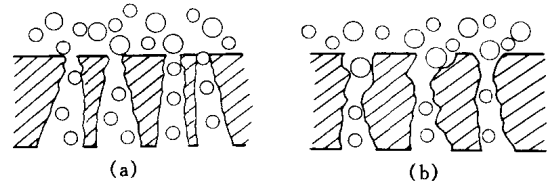


图 1-3 非对称膜 (a) 和对称膜 (b) 的过滤性能

非对称膜除了高透过速度外，还有另一优点，即被脱除的物质大都在其表面，易于清除，如图 1-3 所示。

60 年代初，Loeb-Sourirajan 在研究反渗透时发明了制作非对称膜的方法，即将高分子溶液浸入非溶剂浴中，高分子溶液和非溶剂（例如水）一接触，聚合物快速析出形成了极薄的致密层，致密层阻碍了水的进入，因而在致密层的下面就形成了多孔层。迄今，反渗透、超滤、气体分离等重要膜分离过程用的膜大都是用此法制造的。L-S 技术制成的膜，分离层的厚度仅  $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ，使透过膜的能量比最薄的均质膜增大  $1\sim 2$  个数量级，是制膜技术发展过程中的里程碑。

L-S 制膜法是通称为相转移（相转化、相分离）法的一种。实际上，高分子溶液通过热胶凝、溶剂蒸发<sup>[2]</sup>、由水蒸气加水<sup>[3]</sup>、浸入非溶剂浴等手段转化成两相。一相是高聚物富集的固相（即膜），一相是缺乏高聚物的液相（即膜中的孔）。相转移的速度快则孔大、膜更不对称。速度慢则反之。事实上，L-S 法仍是诸多实现相转移方法中最重要、最简便的方法。

非对称膜的另一类型为复合膜。复合膜或称“薄膜复合”的膜是当前发展快、研究最多的膜。复合结构一般是指在多孔的支撑膜上复合一层很薄的致密的、有特种功能的另一种材料的膜层。它最早用于反渗过程，现已用于气体分离、渗透汽化等膜分离过程。这种膜的选择性膜层（或称活性膜层）沉积于具有微孔的底膜（支撑层）表面上，就像非对称性膜的连续性表皮，只是表层与底层是不同的材料，而非对称膜是同一种材料。

复合膜的性能不仅取决于有选择性的表面薄层，而且受微孔支撑结构、孔径、孔分布和多孔隙率的影响。多孔膜结构的孔隙率愈高愈好，可使膜表层与支撑层接触部分最小，而有利于物质传递。然而，孔径应愈小愈好，可使高分子层不起支撑作用的点间距离减小。此外，交联的和未反应的高分子渗透入支撑层的情况，也是决定复合膜总体传递特性的重要因