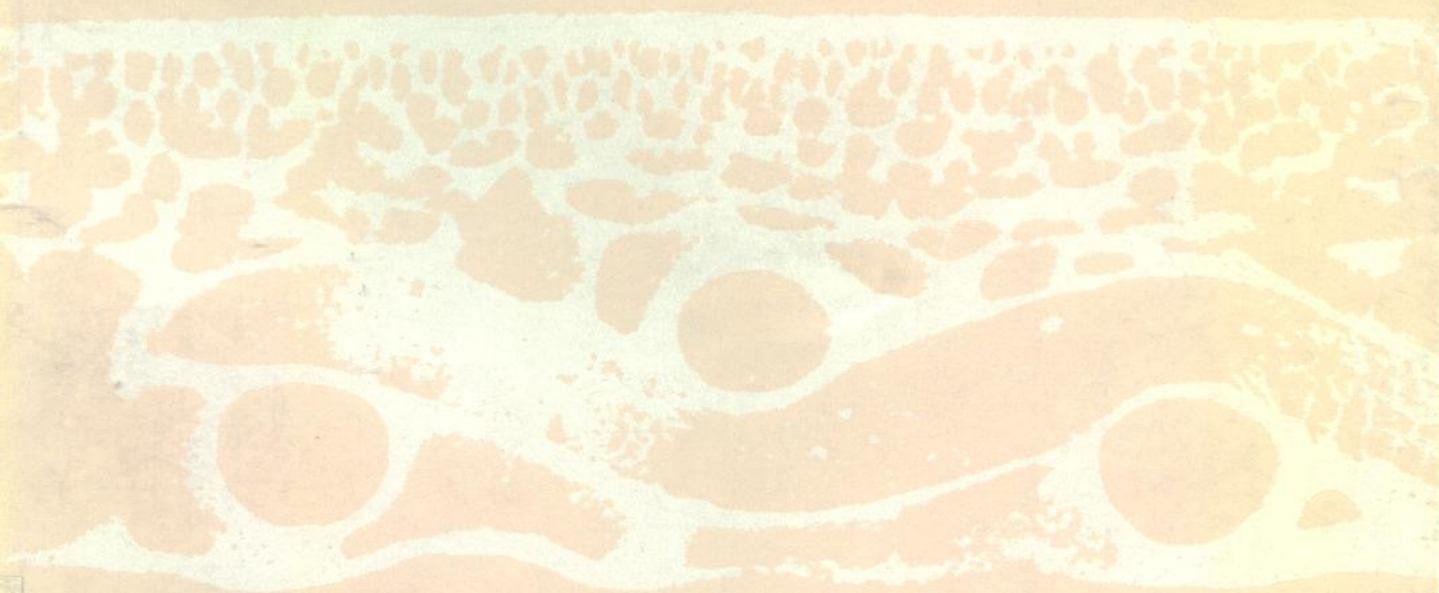


# 膜分离技术基础

高以烜 叶凌碧 编著



科学出版社

81.174  
433

# 膜分离技术基础

高以烜 叶凌碧 编著

3K539/21

科学出版社  
1989

## 内 容 简 介

本书是根据中国海水淡化与水再利用学会举办的三期“全国反渗透与超过滤技术培训班”的讲义,经全面补充和修改而成的。

全书分三大部分,共十三章。第一部分介绍膜分离技术的基础理论,包括透过机理、膜材料、成膜机理、膜结构。第二部分介绍典型的膜和组件,包括纤维素酯膜、合成高分子膜和各种实验室用及工业应用的组件。第三部分介绍工程与应用,包括分离工艺、工程计算以及在盐水淡化、超纯水制备、医药科学、食品发酵、环境工程、气体分离等方面的应用。

本书可供从事膜分离技术的科研、生产技术人员及高等院校有关专业的师生阅读。

## 膜 分 离 技 术 基 础

高以矩 叶凌碧 编著

责任编辑 张英娥

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1989年3月第一版 开本:787×1092 1/16

1989年3月第一次印刷 印张:27 1/4

字数:631,000

ISBN 7-03-000795-6/TQ·5

定价:13.30元

## 前 言

早在 200 多年以前,人们就揭示了膜分离现象,然而直到本世纪 60 年代,膜分离技术才进入工程领域。70 年代,随着膜分离装置的工业化生产,膜分离技术才在各个工业领域及科学研究中得到广泛的应用。膜分离技术的发展,使传统的分离工程受到了挑战,引起了分离技术上的重大变革。这一高技术的推广应用,对推动当代的技术革命起到了重要的作用。

70 年代,我国的膜分离技术尚处在研究阶段。近年来,随着技术的引进和科学研究成果的取得,一批有效的膜分离装置逐渐在水处理、工业分离、废水处理、实验室分离等领域中获得成功的应用,膜分离技术也得到广泛的传播。近 10 年来,膜分离技术已初步显示了强大生命力,在某些应用领域中已引起工艺技术的重大变革。然而,我国从事膜分离科学的科技人员如此之少,膜分离技术装置也如此缺乏,和四化建设的需要以及如此广泛的应用领域相比较,是不相适应的。因此,为推动我国膜分离科学和技术的进一步发展,适应当代技术革命的需要,迅速普及和推广膜分离科学和技术的知识,发展科技队伍,是很有必要的。

膜分离科学和技术是新兴的高技术边缘学科,国内尚无有关专著出版。本书比较系统地介绍了本学科的基础理论和工程技术,对于从事本学科的研究人员、工程技术人员和大专院校师生,都具有较高的实用价值。我们期望本书的出版能为我国膜分离技术的发展贡献一份力量。

刘福谅 杨溥臣

# 目 录

## 前言

第一章 引论	1
1.1 膜分离技术发展简史	1
1.2 膜分离概念及膜分类	2
1.3 渗透和反渗透	5
1.4 膜性能表示法	7
1.5 膜分离技术的特点及发展趋势	8
1.5.1 特点	8
1.5.2 发展趋势	9
参考文献	11
第二章 膜分离理论基础	12
2.1 膜透过机理	12
2.1.1 反渗透膜的透过机理和模型	12
2.1.2 超过滤膜的透过机理	16
2.2 反渗透膜迁移方程与膜系数	19
2.2.1 不可逆过程热力学的反渗透迁移方程	19
2.2.2 反渗透膜的基本迁移方程	21
2.2.3 膜的浓差极化及其在浓差极化条件下的迁移方程	22
2.2.4 膜系数 $A$ 、 $\frac{D_{AM}}{K\delta}$ 及物质迁移系数 $k$	26
2.3 无机电解质的分离与预测	32
2.3.1 Scatchard 分离理论	32
2.3.2 Glueckauf 分离理论	32
2.3.3 Bean 分离理论	38
2.3.4 无机电解质分离程度的预测	39
2.4 有机物水溶液的分离	43
2.4.1 极性有机物水溶液的分离	44
2.4.2 非极性有机溶质(碳氢化合物)及表面活性剂水溶液的分离	59
2.4.3 有机物水溶液的特殊分离——溶质表面流	65
2.4.4 有机溶质的位阻效应及对反渗透分离的影响	66
2.4.5 极性有机溶质分离程度的预测	67
参考文献	69
第三章 膜材料	71
3.1 醋酸纤维素和芳香聚酰胺膜材料的开发	71
3.2 膜材料的选择法及表征参数	73
3.2.1 Lonsdale 的膜材料选择法	73
3.2.2 溶解度参数选择法	76
3.2.3 高速液相色谱选择法	82

3.2.4	高分子材料界面的极性参数 $\alpha_p$ 和非极性参数 $\alpha_n$ .....	87
3.2.5	用 $\beta$ 参数表征高分子材料对不同溶质的相对亲合性 .....	91
3.2.6	用高分子材料的含水率选择膜材料 .....	93
3.3	膜材料的物化稳定性 .....	94
3.3.1	膜的抗氧化和抗水解性能 .....	94
3.3.2	膜的耐热性和机械强度 .....	96
3.4	溶剂与添加剂 .....	100
	参考文献 .....	105
第四章	膜的制作与形成机理 .....	106
4.1	膜的制作工艺 .....	106
4.1.1	相转化制膜工艺 .....	107
4.1.2	复合膜制作工艺 .....	107
4.1.3	膜的其他制作工艺 .....	109
4.1.4	膜的保存法 .....	110
4.1.5	膜成型的机械装置 .....	113
4.2	膜形成机理 .....	116
4.2.1	溶胶-凝胶相转化机理 .....	117
4.2.2	膜形成过程的相图解析 .....	121
4.2.3	制膜液结构及溶剂蒸发速度对膜形成过程的重要影响 .....	124
4.2.4	膜的凝胶及后处理对膜形成过程的影响 .....	132
4.2.5	超过滤膜的形成 .....	136
	参考文献 .....	139
第五章	膜结构 .....	141
5.1	膜的形态结构 .....	141
5.1.1	膜形态结构的观测法 .....	141
5.1.2	反渗透膜的形态结构 .....	142
5.1.3	超过滤膜和微孔滤膜的形态结构 .....	152
5.2	膜的结晶态与分子态结构 .....	156
5.2.1	膜的结晶态和球晶结构模型 .....	156
5.2.2	膜的分子态结构 .....	161
5.3	膜孔径测定法 .....	166
5.3.1	和界面性质相关的测定法 .....	167
5.3.2	和流体力学性质相关的测定法 .....	172
5.3.3	和筛分、截留效应相关的测定法 .....	175
5.3.4	和膜孔导电性相关的测定法 .....	181
	参考文献 .....	182
第六章	典型膜 .....	183
6.1	纤维素酯系膜 .....	183
6.1.1	纤维素及纤维素醋酸酯 .....	183
6.1.2	醋酸纤维素膜的添加剂及制膜液组成 .....	186
6.1.3	醋酸纤维素膜的改进与发展 .....	192
6.1.4	纤维素酯系的微孔滤膜 .....	202

6.2 合成高分子膜 .....	204
6.2.1 脂肪族和芳香族聚酰胺膜 .....	205
6.2.2 芳香-杂环高分子膜 .....	213
6.2.3 复合膜 .....	222
6.2.4 离子性膜——磺化聚苯醚与磺化聚砜 .....	234
6.2.5 乙烯基聚合物和共聚物膜 .....	238
6.2.6 聚砜系超过滤膜和微孔滤膜 .....	241
参考文献 .....	245
<b>第七章 膜分离装置</b> .....	<b>250</b>
7.1 实验室的膜分离装置 .....	250
7.1.1 反渗透的评价池 .....	250
7.1.2 超过滤的评价池 .....	253
7.2 平板式组件 .....	254
7.3 管式组件 .....	259
7.4 中空纤维式组件 .....	264
7.5 卷式组件 .....	269
7.6 泵 .....	273
参考文献 .....	277
<b>第八章 膜分离工艺与工程计算</b> .....	<b>278</b>
8.1 前处理工艺 .....	278
8.1.1 低浊度表示法 .....	278
8.1.2 进料液的调整 and 预处理 .....	279
8.2 膜分离工艺流程 .....	282
8.2.1 组件的一级配置 .....	283
8.2.2 组件的多级多段配置 .....	284
8.3 后处理工艺 .....	286
8.3.1 透过水与浓缩液的后处理 .....	286
8.3.2 膜污染后的处理 .....	286
8.4 反渗透工程计算基础 .....	287
8.5 组件的表征 .....	294
8.5.1 卷式组件 .....	294
8.5.2 中空纤维式组件 .....	298
8.6 反渗透设计计算示例 .....	300
8.6.1 海水一级淡化 .....	300
8.6.2 海水二级淡化 .....	306
参考文献 .....	310
<b>第九章 膜分离技术在盐水淡化和超纯水制造中的应用</b> .....	<b>311</b>
9.1 苦咸水淡化 .....	311
9.2 海水淡化 .....	313
9.3 超纯水制造 .....	317
9.3.1 超纯水概念及纯度主要指标 .....	317
9.3.2 超纯水制造工艺 .....	319

9.3.3 经济分析及质量评价 .....	327
参考文献 .....	330
<b>第十章 膜分离技术在医药科学中的应用 .....</b>	<b>331</b>
10.1 医疗用水制备 .....	331
10.2 医疗用的膜装置 .....	334
10.2.1 血液超过滤装置 .....	334
10.2.2 腹水超过滤装置 .....	334
10.3 超过滤在生物制剂、中草药提纯等方面的应用 .....	335
10.3.1 霍乱外毒素的精制 .....	335
10.3.2 人体生长激素 (HGH) 的超过滤提取 .....	336
10.3.3 浓缩钩端螺旋体菌苗 .....	336
10.3.4 浓缩人血清白蛋白 .....	336
10.3.5 在中草药精制、浓缩中的应用 .....	338
10.4 微孔滤膜的应用 .....	338
参考文献 .....	343
<b>第十一章 膜分离技术在食品、发酵工业中的应用 .....</b>	<b>344</b>
11.1 在乳品工业中的应用 .....	345
11.1.1 概况 .....	345
11.1.2 从干酪乳清中回收乳清蛋白 .....	346
11.1.3 脱脂乳的浓缩 .....	350
11.1.4 经济效益 .....	352
11.2 在豆制品工业中的应用 .....	353
11.2.1 从大豆蒸煮汁中回收蛋白质 .....	353
11.2.2 从大豆乳清中回收蛋白质 .....	354
11.3 在酶制剂工业中的应用 .....	356
11.3.1 酶制剂的生产及浓缩提纯 .....	356
11.3.2 超过滤技术在酶制剂工业中的应用 .....	356
11.3.3 影响超过滤效果的主要因素 .....	358
11.3.4 产品质量与经济效益 .....	362
11.4 在淀粉加工中的应用 .....	365
11.5 在制糖工业中的应用 .....	367
11.6 其他方面的应用 .....	370
11.6.1 酒和酒精饮料的精制 .....	370
11.6.2 酱油脱色 .....	371
11.6.3 果汁浓缩 .....	371
11.6.4 卵蛋白浓缩 .....	372
11.7 膜反应器 .....	373
参考文献 .....	375
<b>第十二章 膜分离技术在环境工程中的应用 .....</b>	<b>377</b>
12.1 在电镀工业中的应用 .....	377
12.1.1 镀镍废水的处理 .....	379
12.1.2 镀铬废水的处理 .....	380



12.1.3 镀铜废水的处理 .....	380
12.1.4 镀金、镀银废水的处理 .....	381
12.1.5 镀锌、镀镉废水的处理 .....	381
12.2 含油、脱脂废水的处理 .....	382
12.2.1 乳化油废水的处理 .....	383
12.2.2 脱脂液的处理 .....	384
12.3 纤维工业废水的处理 .....	387
12.3.1 含有聚乙烯醇(PVA)工业废水的处理 .....	387
12.3.2 染料及染色废水的处理 .....	388
12.3.3 从羊毛精制废水中回收羊毛脂 .....	390
12.3.4 纤维油剂的回收 .....	391
12.4 电泳漆废水的处理 .....	391
12.5 造纸废水的处理 .....	393
12.6 放射性废水的处理 .....	395
12.7 高层建筑废水的处理 .....	398
参考文献 .....	399
<b>第十三章 新的膜分离技术</b> .....	<b>401</b>
13.1 气体分离 .....	401
13.2 渗透蒸发 .....	407
13.3 气态膜 .....	409
13.4 控制释放膜 .....	411
参考文献 .....	412
附录 .....	413
后记 .....	426

# 第一章 引 论

## 1.1 膜分离技术发展简史

1748年 Abble Nelkt 发现水能自然地扩散到装有酒精溶液的猪膀胱内,首次揭示了膜分离现象,但是直到本世纪 60 年代中期,膜分离技术才应用在工业上。回顾膜分离技术的发展历史,首先出现的是超过滤(Ultrafiltration, 简称 UF)和微孔过滤(Microfiltration, 简称 MF),然后才出现反渗透(Reverse Osmosis, 简称 RO)。

1861年 Schmidt<sup>[1]</sup> 首先提出超过滤的概念,他指出,当溶液用比滤纸孔径更小的棉胶膜或赛璐玢膜过滤时,如果对接触膜的溶液施加压力并使膜两侧产生压力差,那么它可以过滤分离溶液中如细菌、蛋白质、胶体那样的微小粒子,这种过滤精度要比通常的滤纸过滤高得多,因此称这种膜过滤法为超过滤。关于超过滤的发展,早在 1936年 Ferry 作了详细的介绍<sup>[2]</sup>。但是按现代的观点来看,当时所提的超过滤只不过是微孔过滤,象截留分子量级重要概念的提出,还是近年的事情。关于截留各种不同分子量的超过滤膜,是 Michaelis<sup>[3-5]</sup> 等用各种比例的酸性和碱性高分子电解质混合物,以水-丙酮-溴化钠为溶剂首先制成的。此后,一些国家又相继用各种高分子材料研制了具有不同用途的超过滤膜,并由美国的 Amicon 公司首先进行了商品化生产<sup>[6]</sup>。将各种形状的大面积的超过滤膜放在耐压装置中的膜组件是随着反渗透组件的研制而发展起来的。

虽然早在 100 多年前已在实验室制造微孔滤膜,但是直到 1918 年才由 Zsigmondy 提出商品微孔滤膜的制造法,并报道了在分离和富集微生物、微粒方面的应用<sup>[7]</sup>。1925 年在德国建立世界上第一个微孔滤膜公司“Sartorius”,专门经销和生产微孔滤膜。第二次世界大战后,美国对微孔滤膜的制造技术和应用进行了广泛的研究,这些研究成为目前的膜过滤器的原型。1960 年以后,研究微孔滤膜主要是发展新品种,扩大应用范围。目前全世界微孔滤膜的销售量,在所有合成膜中居第一位。

反渗透法的研究,是本世纪 50 年代初才开始的。为了从海水或苦咸水中获得廉价的淡水,1953 年初美国佛罗里达大学的 Reid 教授在美国盐水局(简称 OSW)提出了反渗透法的研究方案,1957 年在他们的研究报告<sup>[8-10]</sup>中指出,在试验各种商品高分子膜中,醋酸纤维素膜对盐有 96% 以上的分离率,它是分离性能最好的一种膜。但是,这种膜的透过流速很小,用厚度为  $6\mu\text{m}$  的薄膜,在 100atm 下,透过流速只有  $3 \times 10^{-5}\text{cm/s}$ ,即  $1\text{m}^3$  的膜每天只能得到 25 L 的淡水。

美国加利福尼亚州政府也组织了海水淡化法的研究,以解决州水源的不足。加利福尼亚大学洛杉矶分校(UCLA)的 Sourirajan 教授等,独立进行了反渗透法的研究。试验中采用了市售的醋酸纤维素和醋酸丁酸纤维素膜,也采用过市售的醋酸纤维素超过滤膜,但是这些试验都未得到满意的结果。其试验过程将在第三章介绍。

在 Dobry<sup>[11]</sup> 研究工作的启发下,1960 年 Loeb 和 Sourirajan 研制出新的不对称膜的制造法<sup>[12]</sup>。用这种方法制造的膜,在 100atm 下,盐的分离率为 98.6%,透过速度达

$0.3 \times 10^{-3} \text{cm/s}$ , 膜厚约  $100 \mu\text{m}$ 。这种膜和 Reid 的  $6 \mu\text{m}$  薄膜相比, 透过速度约增大了 10 倍。假如用  $1 \text{m}^2$  的膜, 每天可得到 259 L 的淡水, 从此, 反渗透法作为经济的淡化技术进入了实用和装置的研制阶段。

研究反渗透设备主要是研制各种形式的膜组件。1961 年美国 Hevens 公司首先提出管式膜组件的制造法, 此后, 其他国家也研制出多种形式的管式膜组件。1965 年 6 月由 UCLA 建立的管式膜组件系统, 作为工业规模的苦咸水淡化反渗透设备, 生产能力为  $19 \text{t/d}$ 。1964 年美国 Gulf General Atomic 公司研制出螺旋卷式组件, 1967 年该组件被商品化。1968 年日本东丽公司进行了另一种水流道方式的卷式组件的研制。中空纤维膜组件出现较晚, 主要是膜的制造及粘接密封要求很高。1967 年美国 Du Pont 公司首先研制出以尼龙-66 为膜材料的工业规模应用的中空纤维膜组件, 1970 年应用在苦咸水淡化, 同年该公司又研制出以芳香族聚酰胺为膜材料的“Permassep B-9”中空纤维膜组件, 并获得 1971 年美国 Kirkpatrick 化学工程最高奖。平板式组件主要是丹麦 DDS 公司的产品, 在 1973 年获得专利。

## 1.2 膜分离概念及膜分类

用天然或人工合成的高分子薄膜, 以外界能量或化学位差为推动力, 对双组分或多组分的溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法, 统称为膜分离法。膜分离法可用于液相和气相。对于液相分离, 可用于水溶液体系、非水溶液体系、水溶胶体系以及含有其他微粒的水溶液体系。

在一容器中, 如果用膜把它隔成两部分, 膜的一侧是溶液, 另一侧是纯水, 或者膜的两侧是浓度不同的溶液, 则通常把小分子溶质透过膜向纯水侧移动, 而纯水透过膜向溶液侧移动, 这种分离称为渗析(或透析)。如果仅溶液中的溶剂透过膜向纯水侧移动, 而溶质不透过膜, 这种分离称为渗透。对于只能使溶剂或溶质透过的膜称为半透膜。如果半透膜只能使某些溶质或溶剂透过, 而不能使另一些溶质或溶剂透过, 这种特性称为膜的选择透过性。

根据膜分离时所施加的外界能量的形式不同, 可以将渗析和渗透的膜分离加以分类, 如表 1.1 所示。

表 1.1 渗析和渗透

推动力	渗析	渗透
电位差	电渗析	电渗透
压力差	压渗析	反渗透(超过滤、 微孔过滤)
浓度差	渗析	渗透
温度差	热渗析	热渗透

图 1.1 给出了膜分离法和其他分离法的原理和适用的范围<sup>[43]</sup>。由图看出反渗透、超过滤和微孔过滤虽然都有适当的分离范围, 但它们没有明显的分界线。近年来又提出超微过滤, 它的孔径介于超过滤和微孔过滤之间<sup>[44]</sup>。同时还提出了疏松反渗透(Loose RO), 它的孔径介于反渗透和超过滤之间。

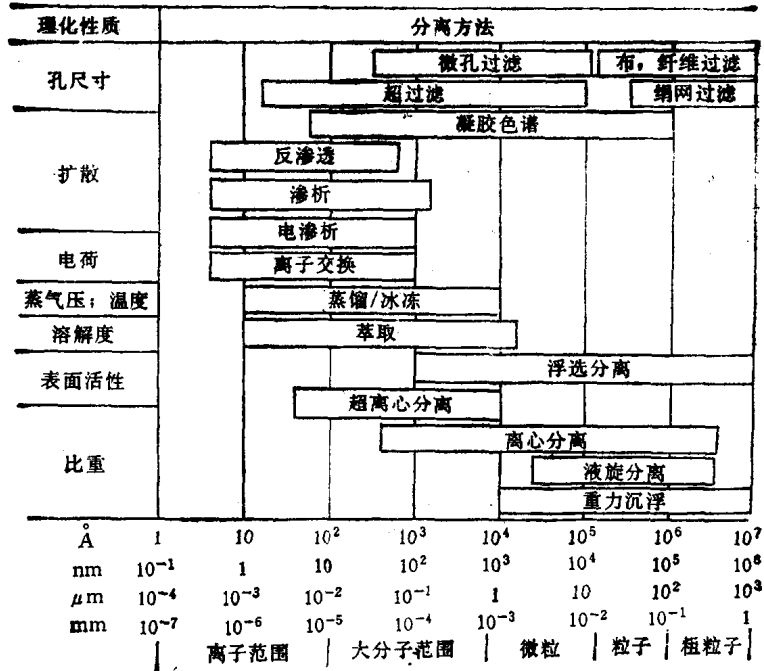


图1.1 各种分离法及适用范围

表 1.2 按膜材料化学组成不同的膜分类

膜类		典型膜的化学组成	已制成膜的类型
纤维素酯类膜		二醋酸纤维素	RO UF MF
		三醋酸纤维素	RO MF
		混合醋酸纤维素	RO UF MF
		硝酸纤维素	MF
		醋酸硝酸纤维素	MF
		醋酸丁酸纤维素	RO
		醋酸磷酸纤维素	RO
		氰乙基纤维素	RO UF
非纤维素酯类膜	无机物膜	玻璃中空纤维	RO UF
		氢氧化铁、水合氧化铝等动态膜	UF
		金属多孔膜	MF
	合成高分子膜	聚酰胺系	
		脂肪族聚酰胺(尼龙-66等)	RO UF MF
		芳香族聚酰胺	RO UF MF
		芳香族聚酰胺酰胺肼	RO
		聚砜酰胺	RO UF MF
		芳香-杂环聚合物系	
聚吡嗪酰胺	RO		
聚苯并咪唑	RO		
聚苯并咪唑酮	RO		
聚酰亚胺	RO UF		

表 1.2 (续)

膜 类		典型膜的化学组成	已制成膜的类型
非纤维素酯类膜	合成高分子膜	复合膜表面活性层聚合物系	
		糠醇催化聚合 (NS-200)	RO
		糠醇-三聚异氰酸三羟乙醚催化聚合 (PEC-1000)	RO
		聚乙烯亚胺, 2,4-二异氰酸甲	RO
		代苯撑界面缩合(NS-100)	
		聚乙烯亚胺, 间苯二甲酰氯界面缩合 (PA-100)	RO
		环氧氯丙烷乙二胺, 间苯二甲酰氯界面缩合 (PA-300)	RO
		均苯三甲酰氯, 间苯二胺界面缩聚 (FT-30)	RO
		丙烯腈-醋酸乙酯共聚物表面等离子体处理	RO
		水合氧化铝-聚丙烯酸动态复合	RO
		离子型聚合物系	
		磺化聚砜	RO UF
		磺化聚苯醚	RO UF
		乙烯基聚合物和共聚物系	
		聚乙烯醇交联	RO UFMF
		聚乙烯醇-聚磺化苯乙烯	RO
		聚丙烯酸交联	RO
		聚丙烯腈	UF MF
		聚四氟乙烯和偏氟乙烯	UF MF
		聚氯乙烯和氯乙烯-醋酸乙烯	UF MF
		共聚物	
		其他聚合物系	
		聚砜	UF MF
		聚醚砜	UF

膜的分类大体可按膜材料的化学组成、膜的物理形态以及膜的制备方法来划分。

表 1.2 是按膜材料的化学组成来分类, 表中还给出了一些典型膜的化学组成和它制成的膜的类型。

按膜断面的物理形态可将膜分为对称膜、不对称膜和复合膜。对称膜又称均质膜。不对称膜指膜的断面不对称。它是用同一种膜材料经流涎、纺丝等方法成型, 再经过相转化而制成的。这种膜具有极薄的表面活性层(或致密层)和它下部的多孔支撑层。复合膜通常是用二种不同的膜材料, 分别制成表面活性层和多孔支撑层。

按膜的形状可分为平板膜、管式膜和中空纤维膜。其中平板膜可用于板式及螺旋卷式分离装置中。

按膜的制备方法, 有浇铸膜, 又称流涎膜, 常用于不对称膜和复合膜多孔支撑体的制作。对于复合膜的表面活性层, 可用聚合物涂敷、聚合物单体就地催化聚合、界面缩合与缩聚、等离子体聚合以及动力形成等方法来制作。除此还有垂直于膜面具有标准孔径的核径迹-蚀刻膜和对薄膜拉伸成孔的拉伸膜, 这二种膜用于微孔过滤。

### 1.3 渗透和反渗透

渗透的概念,如图 1.2(a) 所示,由于半透膜两侧具有浓度差,纯水将向盐水侧扩散渗透。渗透的推动力是渗透压,即相当于图 1.2(b) 中水柱高  $h$  的水压,它可通过为阻止渗透所必须施加的外界压力来测定。当纯水的扩散渗透达到动态平衡时, $h$  将保持不变。假如在盐水侧施加比渗透压高的外界压力  $P$ ,如图 1.2(c) 所示,盐水中的水将通过半透膜逆向扩散渗透到纯水侧,这种现象称为反渗透。反渗透现象表明,当对盐水施加比盐水渗透压高的外界压力,可以利用半透膜装置从盐水中获得纯水。

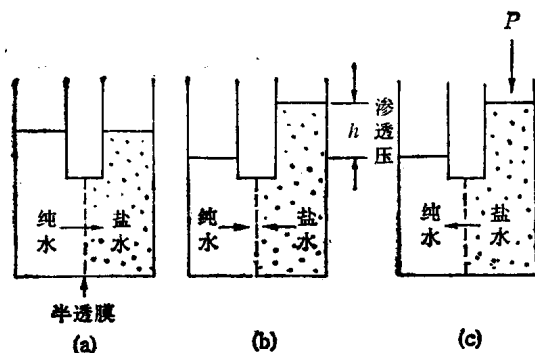


图 1.2 (a) 渗透, (b) 渗透平衡, (c) 反渗透

渗透压的物化概念可以由纯水和溶液相的水的化学位差来导出<sup>[15]</sup>。

当水分子从纯水相(用“ $\mu''$ ”表示)透过膜向水溶液相(用“ $\mu'$ ”表示)扩散渗透时,这种亲和力可以用纯水相与水溶液相水的化学位差来表示,即

$$A = \mu'' - \mu' \quad (1.1)$$

当两相压力分别为  $P'$ 、 $P''$ , 温度为  $T$ , 水的摩尔分数为  $x_w$  时,水溶液相与纯水相水的化学位分别为

$$\mu'_w = \mu_w^0(T, P') + \phi RT \ln x_w \quad (1.2)$$

$$\mu''_w = \mu_w^0(T, P'') \quad (1.3)$$

将式 (1.2)、(1.3) 代入式 (1.1) 中,得到

$$A = \mu_w^0(T, P'') - \mu_w^0(T, P') - \phi RT \ln x_w \quad (1.4)$$

在渗透平衡时,亲和力  $A = 0$ 。对式 (1.4) 来说,若  $A = 0$ , 由于  $x_w \approx 1.0$ , 则  $P'' \approx P'$ 。这表明在渗透平衡时,两相的压力是不同的,这时把两相的压力差称为渗透压,即

$$\pi = P' - P'' \quad (1.5)$$

一般而言,液体的化学位可用下式表达:

$$\mu_i^l = \mu_i^*(T) + PV_i^l(T, 0) \left(1 - \frac{1}{2} \beta_i^l P\right) \quad (1.6)$$

于是式 (1.2)、(1.3) 可写成

$$\begin{cases} \mu'_w = \mu_w^\dagger(T) + P'V_w^{id}(T, 0)\left(1 - \frac{1}{2}\beta_w^{id}P'\right) + \phi RT \ln x_w \\ \mu''_w = \mu_w^\dagger(T) + P''V_w^{id}(T, 0)\left(1 - \frac{1}{2}\beta_w^{id}P''\right) \end{cases} \quad (1.7)$$

式中：上角 *id* 是 *ideal* 的缩写表示理想态； $\mu_w^\dagger(T)$  是温度为 *T*、压力为零时纯水的化学位； $V_w^{id}(T, 0)$  是压力为零时外推的水的摩尔容积； $\beta_w^{id}$  是水的压缩率。另外  $V_w^{id}\left[1 - \frac{1}{2}\beta_w^{id}(P' + P'')\right]$  是在平均压力  $(P' + P'')/2$  时水的摩尔容积，可写成  $\bar{V}_w^0$ ，那么对式(1.7)在  $\mu'_w = \mu''_w$  时，渗透压可表示如下：

$$\pi = - \frac{\phi RT \ln x_w}{\bar{V}_w^0} \quad (1.8)$$

式中  $\phi$  为渗透系数以  $\pi/\pi^{id}$  给出， $\pi^{id} (= -RT \ln x_w / \bar{V}_w^0)$  是理想溶液的渗透压。假如纯水的压缩率可以忽略不计，则式(1.8)成为 van Laar 式<sup>[17]</sup>：

$$\pi = - \frac{\phi RT \ln x_w}{V_w^{id}} \quad (1.9)$$

对于稀溶液  $\ln x_w = \ln(1 - \sum_i x_i) \approx -\sum_i x_i$ ， $c_i = x_i/V_w^{id}$ ，则式(1.9)为

$$\pi = \phi RT \sum_i c_i \quad (1.10)$$

对于理想溶液，则可表示为

$$\pi^{id} = RT \sum_i c_i \quad (1.11)$$

式(1.11)即为理想溶液渗透压的 Van't Hoff 方程，它表明渗透压与溶质的性质无关。对于溶质浓度在 0.02mol/L 以下的溶液，式(1.11)的计算值与实验值能很好地吻合。对于电解质稀溶液，如式(1.10)表明，渗透压与溶质性质有关，渗透系数  $\phi$  表示了溶质的离解状态， $\phi \geq 1$ 。对于完全离解的电解质溶液  $\phi$  是离解的阴、阳离子的总数，对非电解质， $\phi = 1$ 。文献[16]给出了一些单组分水溶液的渗透压数据，这些渗透压可以十分近似地正比于溶质的摩尔分数，即

$$\pi(x_i) = Bx_i = B \frac{c_i}{c} \quad (1.12)$$

表 1.3 各种溶质-水体系的 *B* 值

体系	$B \times 10^3$ (atm/mol 分数, 25°C)	体系	$B \times 10^3$ (atm/mol 分数, 25°C)
尿素	1.33	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	3.02
甘油	1.39	NaNO <sub>3</sub>	2.44
砂糖	1.40	NaCl	2.52
CuSO <sub>4</sub> *	1.39	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.03
MgSO <sub>4</sub> *	1.54	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.36
NH <sub>4</sub> Cl	2.45	CaCl <sub>2</sub>	3.63
LiCl	2.55	BaCl <sub>2</sub>	3.48
LiNO <sub>3</sub>	2.55	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.60
KNO <sub>3</sub>	2.34	MgCl <sub>2</sub>	3.65
KCl	2.48		

\* 硫酸盐不相符，浓度愈大，*B* 愈小。

表 1.3 给出了各种溶质-水体系在 25°C 时的  $B$  值, 对其他温度需进行修正。

用式 (1.10) 来讨论渗透压对膜分离的影响。

【例】 求 25°C, 含 NaCl 3.5% 的海水和含 NaCl 0.1% 的苦咸水的渗透压。

解: 利用式(1.10)作近似理论计算。对 NaCl,  $\phi = 2$ , 则  $\pi_1 = 2 \times 0.599 \times 0.082 \times 298 = 29.27\text{atm}$  (海水),  $\pi_2 = 2 \times 0.017 \times 0.082 \times 298 = 0.83\text{atm}$  (苦咸水)。

显然, 上述海水的渗透压要比苦咸水渗透压高得多, 即随着溶质浓度的增加渗透压加大。假如对海水, 水的回收率为 50%, 即海水被浓缩一倍, 此时渗透压可高达近 60atm。考虑到膜的浓差极化以及生产效率, 一般实际操作压力应该是渗透压的 2—3 倍或更高一些。因此目前由海水一级淡化制取饮用水, 在水回收率为 30—40% 时, 操作压力为 56—70atm, 在实验室可达 100atm。然而用低浓度的苦咸水来制取饮用水时, 操作压力可降至 10—20atm 或更低一些。

对超过滤, 被分离的大多数是象蛋白质那样的大分子或多糖类物质, 这些大分子的摩尔浓度极小, 因此溶液的渗透压可以忽略不计。例如, Adair 实测<sup>[48]</sup>了血红蛋白的渗透压仅为  $2.5 \times 10^{-3}\text{atm}$ , 如果被浓缩 20 倍, 渗透压也只有  $5 \times 10^{-2}\text{atm}$ , 假定操作压力为 1atm, 那么渗透压只不过是操作压力的 5%。从另一角度来看, 超过滤膜对大分子溶质的分离, 是依赖于膜的有孔性, 即膜对大分子溶质的吸附、阻塞与筛分效应, 而与渗透压无关。

以上讨论说明, 渗透压的大小取决于溶液的性质, 它决定了操作压力范围的选择和分离装置的耐压要求。

## 1.4 膜性能表示法

通常膜性能是指膜的物化稳定性和膜的分离透过特性。

膜的物化稳定性的主要指标是: 膜材料、膜允许使用的最高压力、温度范围、适用的 pH 值范围, 以及对有机溶剂等化学药品的抵抗性, 有时尚须说明对某些特殊物质如水中游离氯或溶解氧的最高允许浓度。

膜的分离透过特性, 对反渗透膜、超过滤膜和微孔过滤膜有不同的表示法。

反渗透膜, 在特定的溶液系统和操作条件下, 主要是通过溶质分离率、溶剂透过流速以及流量衰减系数三个参数来标明使用性能。

溶质分离率又称截留率, 对盐溶液又称脱盐率, 它以下式定义:

$$R = \left(1 - \frac{c_3}{c_2}\right) \times 100\% \quad (1.13)$$

而通常实际测定的是溶质的表观分离率, 定义为

$$R_E = \left(1 - \frac{c_3}{c_1}\right) \times 100\% \quad (1.14)$$

式 (1.13)、(1.14) 中的  $c_1$ 、 $c_2$ 、 $c_3$  分别为被分离的主体溶液浓度、在高压侧膜与溶液的界面浓度和膜的透过液浓度。

溶剂透过速度, 对水溶液体系又称透水率或水通量, 并以下式定义:



$$J = \frac{V}{S \cdot t} \quad (1.15)$$

式中： $V$ 是透过液的容积或重量； $S$ 是膜的有效面积； $t$ 是运转时间。在实验室范围 $J$ 通常以  $\text{mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$  为单位，工业生产常以  $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$  为单位。

膜的流量衰减系数，是指膜因压密和浓差极化而引起的膜透过速度随时间衰减的程度。衰减系数  $m$  以下式定义：

$$J_t = J_1 \cdot t^m \quad (1.16)$$

式中： $J_t$ 、 $J_1$  分别为膜运转  $t$  小时和 1 小时后的透过速度； $t$  为运转时间。式(1.16)两边取对数，得到以下线性方程：

$$\lg J_t = \lg J_1 + m \lg t \quad (1.17)$$

由式(1.17)通过双对数坐标系作直线，可求得直线的斜率  $m$ 。要注意流量衰减系数与膜压密系数的区别。虽然它们表示的符号与计算方程相同，但前者包含了膜的压密和浓差极化双重效应，而后者仅系膜的压密效应，它是用纯水进行测试的，显然它们的数值前者应大于后者。

上述反渗透膜性能的三个重要参数，是用特定的膜在特定的溶液和操作条件下测试的结果。它是膜的应用特性参数，但对不同的膜和不同的溶液及操作条件，膜性能难以对照，为此还建立了表征膜自身性能的二个重要参数，即纯水透过系数  $A$  和溶质渗透系数  $\left(\frac{D_{AM}}{K\delta}\right)$ ，下一章将详细讨论。

超过滤膜对溶质的分离率同样可以用式(1.13)、(1.14)定义。但更多的是用截留分子量来表征膜对不同分子量溶质的分离能力，它是由截留分子量曲线来表示的。截留分子量的高低在一定程度上反映了膜孔径的大小，通过一系列不同分子量的标准物质的截留率的测定，在单对数坐标系中标绘截留率-分子量的曲线，通过该曲线可以了解膜对不同分子量的截留范围。在第五章中将详细介绍截留分子量曲线的测定法及其应用。超过滤膜的透过速度表示法同式(1.15)。

通常微孔滤膜用于细菌、微粒的过滤，膜对细菌、微粒的截留能力，不用截留率表示，而是用膜的最大孔径、平均孔径或孔径分布曲线来表示，不同的孔径对应于能截留比孔径尺寸大的细菌或微粒。膜的透过速度一般是在膜两侧压差为  $0.921\text{atm}$ ， $20^\circ\text{C}$  或  $25^\circ\text{C}$  下的测定值。

## 1.5 膜分离技术的特点及发展趋势

### 1.5.1 特点

1. 膜分离过程不发生相变化，与有相变化的分离法和其他分离法相比，能耗要低。因此膜分离技术又称省能技术。例如表 1.4 给出了各种海水淡化方法所需要的能量值。

2. 膜分离过程是在常温下进行，因而特别适用于对热敏感的物质，如果汁、酶、药品等的分离、分级、浓缩与富集。

3. 膜分离技术不仅适用于有机物和无机物，从病毒、细菌到微粒的广泛分离的范围，而且还适用于许多特殊溶液体系的分离，如溶液中大分子与无机盐的分离、一些共沸物或