

第18篇 薄膜过程

编写人 朱长乐 朱才铨 刘茉娥

审校人 时 钧

zk455/0404

18.1 引言

近二十多年来,膜分离过程的发展很快,如海水淡化、环境保护、石油化工、生物医药和食品工业等方面,都得到了广泛的应用。其原因是由于过程比较简单,一般在过程中没有相变,可在常温下操作,既节省能耗,又适于对热敏性物质的分离。同时,对难分离物质如共沸物系等,有其独特的分离优点。各种方法,诸如反渗透、电渗析、渗透气化等具有不同的分离机理,适用于不同的分离对象和要求。对于机理、条件的研究和特种膜的研制等等,在美国、日本等国的化工分离技术中是一个重要领域,在我国也是发展中的新技术。

本篇首先简要描述膜的定义、分类、分离作用以及膜分离的发展和现状。主要内容包括各种膜分离过程,诸如气体分离、反渗透、超滤、电渗析等过程的基础理论、分离机理、主要参数、所用膜性能、分离设备的设计计算及其主要应用。也包括发展较快工业潜势很大的渗透气化和液膜分离过程的主要内容,并试图收集膜分离过程的发展前景资料。对于自然界的生物膜,虽然对生命器官极为重要,其结构和传递机理,不同于一般分离过程中的人工合成膜(多指聚合物膜),不属本篇讨论的范围。

18.1.1 膜的定义

膜的广义定义 两相之间的一个不连续区间^[1]。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,即两种互不相溶液体之间的相界面,一种气体和一种液体之间的相界面或一种气体和一种固体之间的相界面,它们均不属于这里所指的膜。常用的膜为多孔的或非多孔的固相聚合物膜^[2,3]和近年来发明的液膜^[4]。用不同的制备方法可以得到粗而较厚的膜,也可制成极薄和细致的膜,甚至如脂肪酸分布于水面上的单分子层膜。但至今人工合成的聚合物膜尚未能达到生物膜同样的性能。对于细胞膜结构和性能的研究有专门的著作^[5,6]。

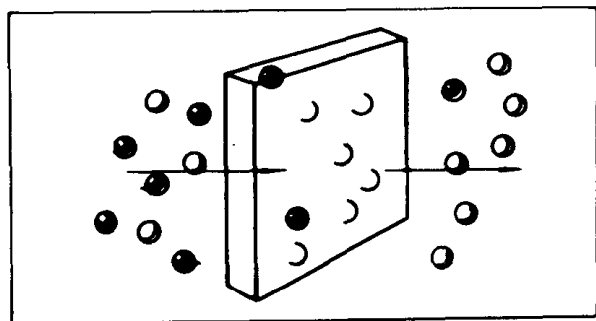


图 1-1 膜分离过程示意图

18.1.2 膜的分类

由于膜的种类和功能繁多,不可能用一种方法来明确分类。比较通用的有四种分类方法:

(1) 按膜的性质分类; (2) 按膜的结构分类; (3) 按膜的用途分类; (4) 按膜的作用机理分类。

(1) 按膜的性质分类

① 天然膜

生物膜(生命膜)

天然物质改性或再生而制成

② 合成膜

无机膜 有金属的、硅酸盐的、玻璃的。

有机膜即聚合物膜 有片状、管状、中空纤维状。

(2) 按膜的结构分类

① 多孔膜

微孔介质 压缩粉末, 微孔玻璃, 微孔陶瓷, 微孔银膜, 微孔滤纸, 多孔聚合物膜。

大孔膜 气体和液体的过滤器中用膜, 超滤器中用膜。

② 非多孔膜

无机膜 金属薄膜, 玻璃

聚合物膜 片状, 管状, 中空纤维状, 多层薄片状的致密膜。

③ 按晶型区分

结晶型

无定型

④ 液膜

无固相支撑型 (又称乳化液膜)

有固相支撑型 (又称固定膜或支撑液膜)

(3) 按膜的用途分类

① 气相系统中用膜形成各种不同流动情况的膜, 即

分子流动 伴有表面流动分子流动

气体扩散

聚合物膜中溶解扩散流动

在溶剂化的聚合物中的扩散流动

② 气-液系统中用膜

大孔结构 移去气流中的雾沫夹带或将气体引入液相。

微孔结构 制成超细孔的过滤器

聚合物结构 气体扩散进入液体或从液体中移去某种气体, 如血液氧化器中氧和二氧化碳的移动。

③ 液-液系统用膜

气体从一种液相进入另一液相, 例如人造器官、血液氧化器。

渗透过程 反渗透和溶胶渗透

液膜

④ 气-固系统用膜 过滤器中用膜装置以除去气体中的微粒。

⑤ 液-固系统用膜

用大孔介质过滤污浆

生物废料的处理

破乳

⑥ 固-固系统用膜 基于颗粒大小的固体筛分

(4) 按膜的作用机理分类

① 吸附性膜

微孔膜 多孔石英玻璃, 活性炭, 硅胶和压缩粉末等。

反应膜 膜内含有化学反应物质并与渗透过来的组分起反应。

② 扩散性膜

聚合物膜 扩散性的溶解流动

金属膜 原子状态的扩散

玻璃膜 分子状态的扩散

③ 离子交换膜

阳离子树脂膜

阴离子树脂膜

④ 选择渗透膜

渗透膜

反渗透膜

电渗析膜

⑤ 非选择性膜

加热处理的微孔玻璃

过滤型的微孔膜

分类方法虽多,但本篇主要涉及者为聚合物膜,即高分子材料的合成膜,主要可分为五大类:

- ① 多孔膜 (即微孔膜)
- ② 非多孔膜
- ③ 非对称型膜和复合膜
- ④ 离子交换膜
- ⑤ 液膜

18.1.3 膜的分离作用

简言之,膜的分离作用就是借助膜在分离过程中的选择渗透作用,使混合物分离。宏观上相似于“过滤”,即分离作用与膜的特性无关。如气体的分子扩散,若不考虑其表面扩散,当膜的孔径很小,甚至小于分子的运动平均自由程,这时分子间碰撞的机率小于对壁的碰撞机率,气体的扩散就维持分子的Knudsen运动,气体的渗透流率与其分子量的平方根成反比,混合物的分离就基于各组分的不同分子量。然而微观地看,多数膜分离过程取决于流体与膜分子间的引力。由于各种组分与膜的结合能力大小不同,形成了不同的传递速率和分离的可能性。因此,这就与膜的分子特性有关,这时的渗透过程,主要取决于物质在膜中的溶解和扩散。混合物组分的分离,取决于组分在聚合物膜中不同的溶解和扩散速度,这种模型称“溶解-扩散”模型 (Solution-Diffusion model)^[7]。实际上气体的吸附情况,即表面现象,往往也不能忽略,它随温度、压力和操作条件而异。因为通常分离过程的发生,基于膜内各种分子间的引力,也基于膜表面的分子吸附引力。因此,物质分子渗透过聚合物膜涉及分子在膜上的吸附、膜中的溶解和扩散,这是“二重吸着理论与扩散”模型^[8]。此外,由于膜分离过程是不可逆过程,且往往是多种推动力下的传递过程,有伴生效应 (Coupling effect),故以不可逆热力学 (Irreversible Thermodynamics) 理论为基础^[9],用线性唯象方程 (Linear Phenomenological equation) 来表征这些多种推动力的过程,并用伴生系数 (Coupling coefficient 或称偶合系数) 来描述伴生效应的影响。如反渗透过程中,溶剂的透过,伴随着溶质透过的情况。K-K模型 (Kedem-Katchatsky) 和S-K模型 (Spiegler-

Kedem)^[10] 就是著名的不可逆热力学模型。在简化情况下, 不考虑伴生效应, 其结果与溶解-扩散理论一致。

为了提高分离效率, 必须考察两个主要因素: 一是选择性; 另一是渗透流率。以聚合物膜为例, 要达到分离目的, 就希望此膜对一种组分 (A) 有高的选择性和高的渗透能力, 而对另一组分 (B) 只有低的选择性和渗透能力, 于是, 这两组分才能得到高的分离效率。然而, 膜对混合物中的任一分离组分都不能绝对理想地全部透过, 必定有其他组分一并透过, 只是多少不同而已, 这就是分离过程中的一种伴生现象 (coupling phenomena), 也就是膜分离中的不完整性或非理想性^[10]。

分离过程中的主要参数: 诸如反映选择性的分离系数 (Separation factor), 反映生产能力的渗透流率 (Permeate flux) 和渗透率 (permeability) 等, 将于下列各章中分别讨论。

参 考 文 献

- [1] Sun-Tak Hwang, Karl Kammermeger, *Membranes in Separation*, Wiley-Interscience, New York (1975)
- [2] R. M. Barrer, *Diffusion in and Through Solids*, Cambridge University press, London (1951)
- [3] R. E. Kesting, *Synthetic Polymeric Membranes*, McGraw-Hill, New York (1971)
- [4] N. N. Li, R. B. Long et al., *I. E. C.*, 57, 18 (1965)
- [5] C. Fred Fox, *Sci. Am.*, 226 (2) 31 (1972)
- [6] 许景文等译 “膜学入门” (1983)
- [7] Chang Luo Zhu, et al., *AIChE Environmental Progress*, May (1983)
- [8] D. R. Paul et al., *J. Membrane Science*, 8, 11-12 (1981)
- [9] R. E. Lacey, S. Loeb, *Industrial Processing With Membranes*, Wiley-Interscience, New York (1972)
- [10] William. N. Gill, *Chem. Eng. Commun.*, 12 (1981)

18.2 膜分离过程综述

18.2.1 膜分离过程的发展和现状

(1) 膜分离过程的历史

膜分离技术的出现已有一个世纪,但在本世纪以前,它只是很狭窄的领域,很少实际应用。近三十年来,某些膜分离过程如反渗透、超滤、气体分离、人工肾、药物的控制释放等,已进入工业应用领域,且发展很快。世界市场的年销售额,从1950年的五百万美元,增至1981年的五亿美元^[1],而近年来的增长速度为每年20%左右^[2]。

(1.1) 1950年前的早期历史

膜科学的早期历史记载,简要归纳如表2-1。

表 2-1 早期的膜科学

年 份	科 学 家	研 究 的 主 要 内 容	参考文献
1748	Abbé Nollet	渗透(Osmosis):第一次发现酒精中的水通过动物球胆的半渗透现象	[3]
1855	Fick	扩散定律,至今仍用于通过膜的扩散现象。也曾制备了早期的人工半渗透膜	[4,5]
1861, 1866	Graham	气体分离:发现橡皮对某些气体的不同渗透率	[6]
1860~1877	Tranbe Pfeffer Van't Hoff	渗析(dialysis):作了通过合成膜的渗析测定 渗透现象,渗透压力	[7] [8] [9] [10, 11]
1907~1918	Zsigmondy Bachman Flforcl Grabar	微孔膜:用来分离极细粒子,甚至对分子“过滤” 初期的超滤和反渗透:采用赛路酚和再生纤维素为膜材料	[12] [13, 14] [15] [16]
1911	Donnan	Donnan分布定律: 研究大分子或小分子带电荷体的形成,电荷分布,Donnan电渗析和伴生传递中的平衡现象	[17, 18] [19, 20]
二十年代	mangold michaels mcbain等人	反渗透:对非电解质或电解质的反渗透。采用赛路酚和硝化纤维素膜	[13,21,22]
三十年代	Teorell, Meyer, Sievers等人	膜电势的研究,为电渗析和膜电极的基础	[23, 24]
四十年代	Willem Kolff	初期人工肾	[25]
五十年代		合成膜的研究,主要用于实验室。发明了电渗析、微孔过滤和血液渗析等分离技术	

(1.2) 近期和现状——1950年至现在

如前所述,五十年代以来,膜分离发展很快,我国也从1958年开始研究电渗析,1966年

开始研究反渗透, 70年代后期研究气体膜分离过程, 现已在膜分离技术的多个领域里, 开展了工作。有的已推广于工业应用。但与技术先进国家如美国、西德, 日本, 加拿大等比较, 还有相当的差距。

据1981年美国Bend Research Inc.统计, 见表2-2

表 2-2 膜的工业和市场

工 业	市 场 (百万美元/年)	工 业	市 场 (百万美元/年)
微孔过滤	>150	超滤	50
渗析 (包括血红渗析)	200	气体分离 (包括膜肺)	10~15
电渗析	35	其他	>130
反渗透	100		

除了最早商业应用的膜分离过程, 水中脱盐、微孔膜脱菌和血红的渗析等已建立完备的过程设备外, 气体分离、超滤和电化学过程用膜剧增。其他膜分离过程的开发、研究和应用方面也竞争剧烈, 主要包括膜材料、新过程、新设备、特定用途和应用过程中的可靠性, 与其他常用分离过程 (如蒸馏、萃取等) 的经济性评比等方面。

从当前的发展和市场前景来看^[26, 27], 膜分离技术可分为四大类:

(1.2.1) 已工业化的过程: 微孔过滤, 反渗透, 超滤, 电渗析, 血液氧化器, 血红渗析。

(1.2.2) 正在继续开发研究的过程 用高分子膜的气体分离。

(1.2.3) 具有工业化潜力的过程 渗透汽化 (Pervaporation), 液膜分离中的促进传递 (facilitated transport) 和伴生传递 (coupling transport)。

(1.2.4) 理论上推测研究的过程 压力制动渗透 (pressure retarded osmosis), 逆电渗析 (reverse electrodialysis) 和带压渗析 (piezodialysis)。

膜分离过程的研究现状也可用图2-1表示。

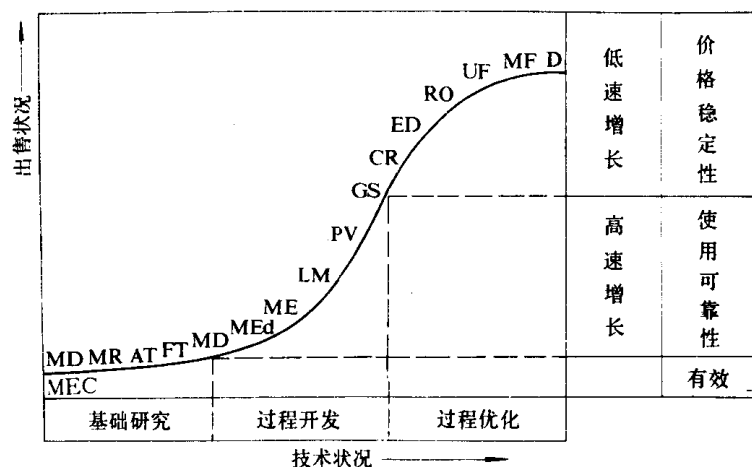


图 2-1 膜出售状况与膜研究发展状况的关系

D—渗析 (包括血的渗析); LM—液膜; MF—微孔过滤; ME—膜电解;
UF—超过滤; ME—双极性膜; RO—反渗透; MD—膜医用装置;
ED—电渗析; FT—促进传递; CR—控制释放; AT—主动传递;
GS—气体分离; MR—膜反应器; PV—渗透汽化;
MEC—膜能量转换系统

(2) 膜分离的主要应用

根据最近调查^[26]，当前膜分离主要应用方面为

(2.1) 气体分离

主要应用于：

① 空气中氧气的浓缩 从原来21%浓缩至40%左右，并与低温空气分离法、加压吸附法等进行经济效益的比较；

② 天然气的纯化 使含酸性气体低于要求的指标；

③ 从天然气中回收二氧化碳，可用来注入油田，以提高石油的收率；

④ 覆盖气层 (blanketing) 的开发和应用；

⑤ 甲醇的纯化。

(2.2) 液体分离

主要应用于：

① 半导体工业用的高纯水制备 采用单独的离子交换，低压反渗透、电渗析和高压反渗透四种方法进行评比；

② 废水处理 造纸工业和原子能工业的废水处理；

③ 脱水过程 用超滤或反渗透法进行食品工业的脱水，用渗透汽化法进行醇类脱水；

④ 从油中脱除溶剂 采用超滤或渗透汽化法；

⑤ 生化产品的回收 诸如人类的血清蛋白、赖氨酸、单细胞蛋白质的回收等等；

⑥ 海水脱盐 反渗透或电渗析法。

从近来报道的技术市场需求来看^[27]，渗透汽化法分离近沸点物系和恒沸物，重油馏份中萃取有用组分时的溶剂回收，惰性气体的覆盖，食品工业中生产奶酪、果汁和生化技术中发酵液的脱水、脱盐分离精制以及酶的回收和浓缩等都是重要的方面。

对于今后发展，据美国T.A.Sheets咨询公司对工业膜分离装置的调查预测，在世界范围内的销售额，将从1982年的六亿美元增至1990年的40亿美元，膜销售额将由三亿四千万增至十八亿美元。参见表2-3。

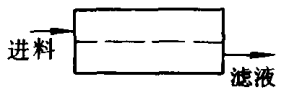
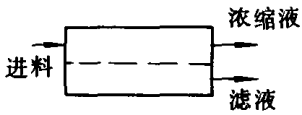
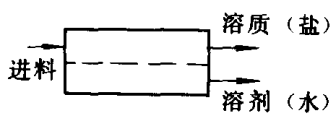
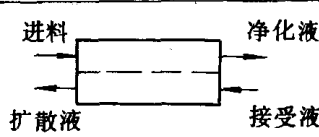
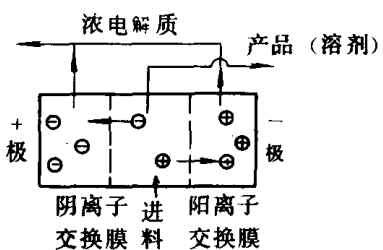
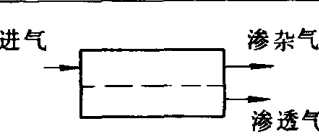
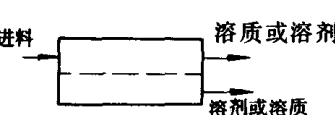
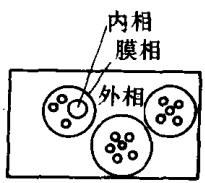
表 2-3 工业膜分离装置 (1982~1990年)

世界膜分离装置销售额 (单位: 百万美元)		
	1982年	1990年
1. 微孔过滤、超滤、反渗透	485	3660
2. 气体渗透分离		
3. 电化学过程用膜分离装置	85	330
共计	570	3990
世界工业用膜销售额 (单位: 百万美元)		
	1982年	1990年
1. 微孔过滤膜	220	820
2. 超滤膜	36	365
3. 反渗透膜	34	130
4. 工业渗析膜	7	12
5. 气体分离膜	3	145
6. 电池隔膜	10	105
7. 电化学过程用膜	30	210
其 他		2
总计	340	1789

18.2.2 各种膜分离过程的概述

几种主要的膜分离过程的主要项目，归纳于后，见表2-4。

表 2-4 几种主要的膜分离过程

过 程	简 图	推 动 力	传递机理	透 过 物	截留物	膜 类 型
1. 微孔过滤 ($0.02 \sim 10 \mu\text{m}$)		压力差 $\sim 100 \text{kPa}$	颗粒大小、 形 状	水、溶剂 溶解物	悬浮物 颗粒、纤维	多孔膜
2. 超滤 ($0.001 \sim 0.02 \mu\text{m}$)		压力差 $100 \sim 1000 \text{kPa}$	分子特性、 大小、形状	水、溶剂	胶体大分子 (不同分子量)	非对称性膜
3. 反渗透 ($0.0001 \sim 0.001 \mu\text{m}$)		压力差 $1000 \sim 10000 \text{kPa}$	溶剂的扩散 传 递	水、溶剂	溶质、盐 (悬浮物大分子、离子)	非对称性膜 或复合膜
4. 渗析		浓度差	溶质的扩散 传 递	低分子量物、 离 子	溶 剂 分子量 >1000	非对称性膜 离子交换膜
5. 电渗析		电势差	电解质离子 的选择传递	电解质 离 子	非电解质 大分子物质	离子交换膜
6. 气体分离		压力差 $1000 \sim 10000 \text{kPa}$ 浓度差 (分压差)	气体和蒸汽 的扩散渗透	渗透性的 气体或蒸汽	难渗透性的 气体或蒸汽	均匀膜、复合 膜非对称性膜
7. 渗透汽化		分压差	选择传递 (物性差异)	溶质或溶剂 (易渗透组分 的蒸汽)	溶剂或溶质 (难渗透组分 的液体)	均匀膜、复合 膜非对称性膜
8. 液膜 (促进传递)		化学反应 和浓度差	反应促进和 扩散传递	杂质 (电解质离子)	溶剂 非电解质	液膜

(1) 气体的渗透分离 (Gas Permeation)

早在上世纪Graham^[6]已开始研究膜对于不同气体的渗透作用。其原始思想是用微孔膜，使气体产生Knudson扩散，也曾用天然橡胶观察了气体的分离现象。Kammermeger^[1]等人

曾对高分子合成膜作了多种研究,如硅橡胶对气体的渗透性等。也有不少理论上的研究,如流向对分离系数的影响,压力对流量和分离系数的影响等等^[28-30]。然而,其所以到近年来才工业化且成为商品,原因是未能制成有足够的选择性和渗透流率的膜材料,往往是有了高的渗透率,却只有低的分离系数(见表2-5),以致用膜分离气体的价格不能与其他常规方法如冷冻、吸附、吸收等相竞争。

六十年代后期的突破是将干的Loeb-Sourirajan型CA膜^[33-36]用于气体分离。Vos^[34]曾用表面活性剂来降低膜孔壁和孔内水的相界面的张力,使水易于蒸发而不必破坏膜孔。Gantzel^[35]用这种干CA膜使氢、氮分离的渗透率之比达30~50,而硅橡胶只能达1.5左右。

七十年代中期,Ward等人^[37-39]发明了硅橡胶和聚碳酸酯共聚膜和聚氧化苯撑(PPO)膜。PPO膜比硅橡胶膜选择性好,可用来生产40%左右的富氧空气。

近年来,有最大吸引力的突破是1979年Monsanto公司Prism^[40-41]系统的建立。用聚砜中空纤维膜,在外表面上涂有致密的硅橡胶表层。从而得到高渗透率、高选择性的复合膜,以有效地分离H₂/CO体系和从合成氨尾气中分离氢气。用膜来分离气体混合物、操作简易,设备费低,能耗小。因此,研制各种选择性高的膜,开拓气体分离的应用领域,当前特别是O₂/N₂分离,仍是活跃的科研课题。

表 2-5 氢和氮在分子中的渗透率 (25℃)

材 料	$P_{O_2}^*$	P_{He}^*	P_{He}/P_{O_2}	材 料	$P_{O_2}^*$	P_{He}^*	P_{He}/P_{O_2}
1. 聚丙烯腈	0.0002	0.55	2800	10. 丁二烯-丙烯腈(61-39)	0.96	6.8	7.1
2. 聚偏氯乙烯	0.0053	0.31	59	11. PEMA	1.3	18	14
3. 聚氯二氟乙烯	0.012	6.8	570	12. 聚丙烯	2.2	38	17
4. 聚乙烯对苯二酯	0.035	1.3	38	13. 聚苯乙烯	2.6	19	7.1
5. 尼龙 6	0.038	0.53	13	14. 聚乙烯(比重0.914)	2.9	4.9	1.7
6. 聚氯乙烯	0.045	2.1	46	15. 氢化聚合物	11	16	1.4
7. 聚乙烯(比重0.964)	0.40	1.2	2.2	16. 聚氧化苯	16	78	4.9
8. 聚醋酸乙烯	0.50	13	25	17. 聚 4 甲基戊烯 1	32	100	3.1
9. 聚醋酸纤维	0.80	16	20	18. 聚二甲基甲氧烷	610	230	0.39

单位: $\frac{10^{-10} \text{CC (STP)} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}} P_{O_2}$, P_{He} 分别指O₂和He的渗透率

(2) 反渗透 (Reverse Osmosis)

在膜分离的应用中,反渗透可以说是最广泛的,而且仍在不断地研究和发展。其应用在整个膜分离领域中约占一半,是近廿年来膜技术的一个最大的突破。反渗过程是正常渗透过程的逆过程,即溶剂从浓溶液中通过膜向稀溶液中流动。如图2-2所示。正常的渗透过程,

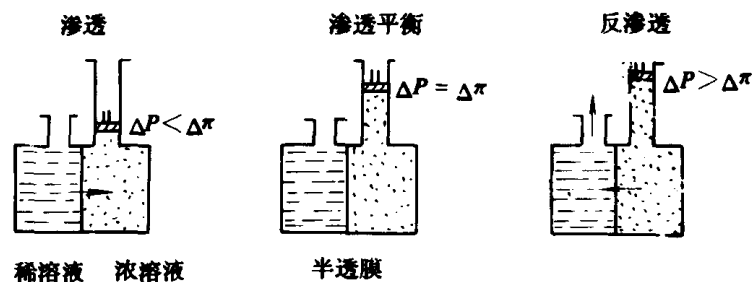


图 2-2 渗透和反渗透现象示意图

按照溶剂(水)的浓度梯度,溶剂从稀溶液流向浓溶液中。若在浓溶液方面加上压力 ΔP 等于两溶液间的渗透压 $\Delta \pi$ 时,溶剂的流动就停止,是谓渗透平衡。当加压增大到 $\Delta P > \Delta \pi$ 时,水就从浓溶液一端向稀的一端,即为反渗透。

反渗透的现象虽然早为人们所了解, 但它在工业上的应用, 在五十年代之前, 未能实现。反渗透的第一个突破是六十年代初期Loeb和Sourirajan制成了具有极薄的活性“表层”(skin), 支撑于多孔膜上的“非对称性”CA膜^[49], 其渗透流率比五十年代中期Reid所制的合成膜大十倍以上。六十年代初公布于专利^[50], 首创了效率高、经济性好的非对称性膜。以后还对制备方法和传递机理作了多方面的研究^[51, 52]。第二个突破是在设备方面: 六十年代Westmoreland等人^[53, 54]发明了更为高效的螺旋式反渗透设备总流率约为 $1.6 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ 。同时Dow公司和Du Pont公司研究了新的模型和设计。Dow公司的CA中空纤维得到成功^[55, 56], 而Du Pont用L-S型螺旋式CA膜更有竞争力, 后来又用芳香聚酰胺制成的中空纤维^[57, 58], 脱盐效率比CA更好, 而透水速度比CA稍慢。

七十年代以来, 几个大的苦咸水脱盐工厂建立于Mostage Algeria $0.4 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ Riyadh, Sandi Arabia $0.6 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[59, 60]。最近的发展是Dow公司用三醋酸纤维中空纤维制成 $0.4 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ 装置^[61], 世界最大的脱盐厂于八十年代中期建成于美国的Yuma Arigona地方, 处理量达 $4 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[62]。总之, 近二十年前反渗透从两方面发展, 一是高选择性、高渗透率膜的制备, 另一是精巧和便宜的设备, 以达到膜的高密度装填量。

(3) 超滤 (ultrafiltration)

五十年代前后, 微孔过滤 (Microfiltration)、反渗透 (Hyperfiltration)、超滤都称为超滤。后来三者被分为三区域, 见图谱 (图2-3)^[66]。从分子量来分: 反渗透截留的分子量为 $\text{MW} = 300$, 或小于300; 超滤截留的分子量 MW 为 $300 \sim 300,000$; 而微孔过滤截留者为 $\text{MW} > 300,000$ 。超滤过程的操作压力在 $1 \sim 5$ 大气压左右, 也有达10大气压者。超滤过程中两大里程碑, 其一是在六十年代中期, Loeb-Sourirajan非对称性膜用于反渗透, 这是热处理后的反渗透膜, 而未经热处理的就是超滤膜。这也就是第一代商业上超滤装置所用的膜。第二个里程碑是人们认识到超滤技术中, 边界层效应非常重要^[67, 68]。于是, 在60年代后期, 设计了适宜的工业装置。

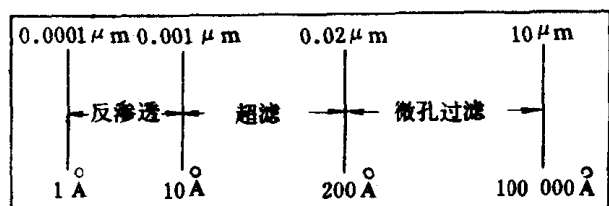


图 2-3 按照阻留颗粒或分子最小尺寸, 来区分反渗透、超滤和微孔过滤过程

早期用的膜是醋酸纤维膜, 以后还用聚碳酸酯, 聚氯乙烯、聚砜、聚偏氟乙烯、丙烯腈和氯乙烯共聚物、交链性的聚乙烯醇等等, 都是非对称性膜。

超滤所用的设备, 考虑到便于清洗膜面, 主要用板框式和管式。若为中空纤维, 需用内径较粗的, 且使料液走管间。若用毛细管形的, 料液可走管内。

超滤操作简易, 能耗低、现已应用于超纯水的制取, 电泳漆的回收和其他废水处理、乳酪制品加工和饮料精制等方面。由于它能在很宽的范围内按分子大小分级, 且在室温下操作, 对生物如酶不会破坏, 预计将会在发酵工业、制药工业、生物制品、生化技术等方面得到广泛应用。超滤工业发展很快, 从过去十几年来看, 世界上每年约增长五千万美元, 其中75%为工业的分离过程使用。

(4) 渗析 (dialysis)

虽然渗析是最早发现和研究的膜分离过程, 但由于过程渗透速度慢, 选择性又不高, 工业上很少采用。根据所用膜的不同, 有两种类型的渗析。其一是中性膜渗析, 即通常称为渗析, 膜上不带电荷, 按溶质粒径来选择, 小分子能透过膜上微孔而得到分离。曾用于粘胶纤

维工业回收碱液。由于过程中渗透速度慢、选择性也不高,原有的工业应用已被超滤替代。现在渗析过程主要用于人工肾。美国Dow公司于1967年制成纤维素中空纤维人工肾^[72, 73]。血液渗析膜用的材料主要是cuprophane^[74, 75]和聚碳酸酯等。另一种是离子交换膜渗析,膜上带有电荷,按离子的电荷性进行选择。应用于废酸回收,碱液精制等方面,属于电渗析。

(5) 电渗析 (Electrodialysis)

以电位差为推动力,利用离子交换膜的选择透过性,从溶液中脱除或富集电解质的膜分离操作。电解质离子在两股液流间传递,其中一股液流失去电解质,成为淡化液;另一股液流接受电解质,成为浓缩液。电渗析是海水脱盐的一种重要方法。

电渗析的选择性取决于离子交换膜。离子交换膜以高分子材料为基体,接上可电离的活性基团。阴离子交换膜简称阴膜,它的活性基团常用胺基。阳离子交换膜简称阳膜,它的活性基团通常是磺酸基。离子交换膜的选择透过性,是由于膜上的固定离子基团吸引膜外溶液中的异电荷离子,使它能在电位差或浓度差推动力下透过膜体,同时排斥同种电荷的离子,阻拦它进入膜内。因此,阳离子能通过阳膜,阴离子能通过阴膜。用于电渗析的离子交换膜要求膜电阻低,选择性高,机械强度和化学稳定性好。现认为性能好的是Du Pont公司的全氟磺酸阳离子交换膜即“Nafion”,1982年又发表了新的Nafion901离子交换膜,是一种增强的全氟羧酸共聚物和全氟磺酸共聚物的复合膜^[76, 78]。还有四氟乙烯和乙烯基氟磺酸的共聚物等^[77]。日本旭硝子公司一种新离子交换膜,定名为Flemion DX-573,也是一种全氟羧酸膜^[79]。都用于氯碱工业。最新的离子交换膜有双极性双面型的膜,单位体积的面积大,槽电压低,电流效率高,用于氯碱工厂和二氧化硫回收等^[80]。

电渗析用于水溶液中除去电解质,即水中脱盐;电解质的浓缩;电解质与非电解质的分离和复分解反应等领域。世界上已有1000个以上电渗析工厂,其中300多个是大型的,每天生产大于一百立方米^[81],可与反渗透竞争。日本用电渗析法生产食盐每年约一百万吨以上。由于制烧碱过程中离子交换法比隔膜法、水银法省能、经济性好,日本正全面向离子交换膜法转换。

(6) 其他膜分离过程

如用固膜的渗透汽化过程(Pervaporation或称渗透蒸发)和液膜分离都是很有发展前途的方法。

渗透汽化过程中被分离的目的产品渗透通过膜,同时从另一侧膜表面汽化离开。它与反渗透过程不同,渗透汽化是在减压系统中进行,透过物被惰性气流带走或在真空系统中被收集,膜两侧的分压差为传质推动力。由于膜产品侧的分压可由真空系统使之达到极低程度,甚至趋近于零,因此,其渗透物流量几乎是反渗透的最大流量。渗透汽化法可使少量的溶质透过膜,而与大量的溶剂分离相比较,显然使少量的溶质透过可节省很多能量。

渗透汽化适用于分离较易挥发的物系,否则产品侧需很高的真空度,才能得到良好的效果。惰性气体或非渗透性的可凝性蒸汽(如水蒸气),可用来代替真空系统,以减少蒸发潜热的消耗。

渗透汽化方法适用于量少价贵的产品如医药和食品的分离;也适用于分离沸点相近的难分物系如苯-环己烷,二甲苯的异构物分离;特别对共沸物系有其特有的分离效果,如二氧化碳和乙烷共沸组成,醇类和水共沸物的分离等。

液膜一般分为两大类:一类是无固相支撑型,即为乳化液膜。将内相溶液的微滴(1~100 μm)形式分散在膜相溶液中,形成乳液,然后将乳液以液滴(0.5~5 μm)形式散在外相

溶液中, 就形成乳化液膜系统。液膜有效厚度为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 加入表面活性剂和稳定添加剂, 增加了分离过程的稳定性。还可在内相加以酸、碱或催化剂等, 造成促进传递或反应传递。例如对于废水脱酚或脱去酸性气体二氧化碳和硫化氢等过程, 都有大量的促进传递研究。

另一类是有固相支撑型, 即固定液膜, 又称支撑液膜。这种膜比乳化液膜厚, 膜内通道又增加了阻力, 但它不需制乳和破乳, 更适合于工业使用。美国国家计量局正在开发研究 H_2/CO 分离、 H_2/CO_2 和硫化氢气体的分离, Bend 研究公司对富氧的获得等等都是采用固定液膜。美国水处理中心也在研究固定液膜对废水处理, 如脱酚、氯化物等。

18.2.3 膜分离过程的机理和传递模型

物质通过膜的分离过程是较复杂的, 不同物理、物化性质 (如粒度大小, 分子量, 溶解情况) 和传递属性 (如扩散系数) 的分离物质, 对于各种不同的膜 (如多孔型、非多孔型), 渗透情况不同, 机理各异。因此, 建立在不同传质机理基础上的传递模型, 也有多种, 在应用上各有其局限性。

膜传递模型可分为两大类。

第一类以假定的传递机理为基础, 其中包含了分离物质的物理、物化性质和传递属性。这类模型又分为两种不同情况: 一是通过多孔型膜的流动; 另一是通过非多孔型膜的渗透。前者有孔模型 (pore model 或 sieve model), 微孔扩散模型 (knudson 流动) 和优先吸附-毛细管流动模型 (preferential sorption and capillary flow model) 等。后者有溶解-扩散模型 (solution-diffusion model) 和不完全的溶解-扩散模型 (solution-diffusion-imperfection model) 等。

第二类以不可逆热力学为基础, 称为不可逆热力学模型 (irreversible Thermodynamics model)。主要有 Kedem-Katchalsky 模型和 Spiegler-Kedem 模型等。

(1) 以传递机理为基础

(1.1) 孔模型^[43, 63]

孔模型用来描绘微孔过滤、超滤等过程。在压力差为推动力的传递情况下, 按不同膜孔径来选择分离溶液中所含的微粒或大分子。溶剂的渗透流率取决于膜的多孔率、孔径、溶液的粘度、溶剂在膜中的扩散曲折途径、膜厚和膜上、下游压力差, 可表达为

$$J_v = (\epsilon r^2 / 8 \eta \tau l) \Delta P \quad (2-1)$$

式中 J_v ——渗透流率如超滤液的过滤流率

ϵ ——多孔率

r ——孔径

η ——溶液粘度

τ ——扩散曲折率, 即实际膜孔毛细管的长度和膜厚之比

l ——膜厚

ΔP ——膜上、下游的压力差

(1.2) 微孔扩散模型^[82]

气体通过微孔膜中所具有的毛细管时, 虽然毛细管有粗有细, 有曲有直, 各不相同, 但解释在毛细管中流动的基本机理, 仍是从单根毛细管着手。对于自由分子的扩散, 常用分子流动—Knudson 流动来表达。但若严格地以自由分子扩散为基础, 必须有下列条件:

- ① 孔径必须小于扩散组分的分子运动平均自由程;

② 温度必须足够高, 以避免产生表面流动;

③ 压力必须足够低, 以避免平均自由程接近于孔径, 或因在一定压力下吸附现象。

符合上述基本条件, 则气体混合物中各组分流过膜的速度不同, 而能达到分离的目的。多孔膜的孔径一般为 $50 \sim 300 \text{ \AA}$, 气体通过微孔流动, 按不同分子量而得到不同的渗透速率。

$$N_i = a(P_1 y_{1i} - P_2 y_{2i}) / \sqrt{M_i T} \quad (2-2)$$

式中 a ——膜结构的几何因素

M_i ——组分 i 的分子量

P_1, P_2 ——膜上、下游的压力

y_{1i}, y_{2i} ——膜上、下游组分 i 的浓度 (分子分率)

T ——绝对温度

N_i ——渗透速率

当 $P_1 \gg P_2$ 时, 分离系数 $S.F.$ 取决于分离组分的不同分子量, 即

$$S.F. = N_1/N_2 = (M_2/M_1)^{1/2} \quad (2-3)$$

(1.3) 优先吸附-毛细管流动模型 [86][130]

Sourirajan 等人提出的优先吸附-毛细管流动模型是当前较流行的膜传递理论之一, 也是用反渗透进行海水淡化等脱盐过程设计的一种理论基础。

图2-4表示水脱盐的优先吸附-毛细孔流动机理。溶剂是水, 溶质是氯化钠。膜表面能选择性地吸水, 因此水优先吸附在膜表面上, 在压力的作用下, 使优先吸附的水通过膜, 而造成了盐的脱除。

在稳态操作条件下, 有三种传递现象同时发生, 如图2-5所示: ①溶剂-水通过膜孔的传递; ②溶质通过膜孔的传递; ③在膜高压侧由于极化, 引起溶质由边界层向主体溶液的扩散。

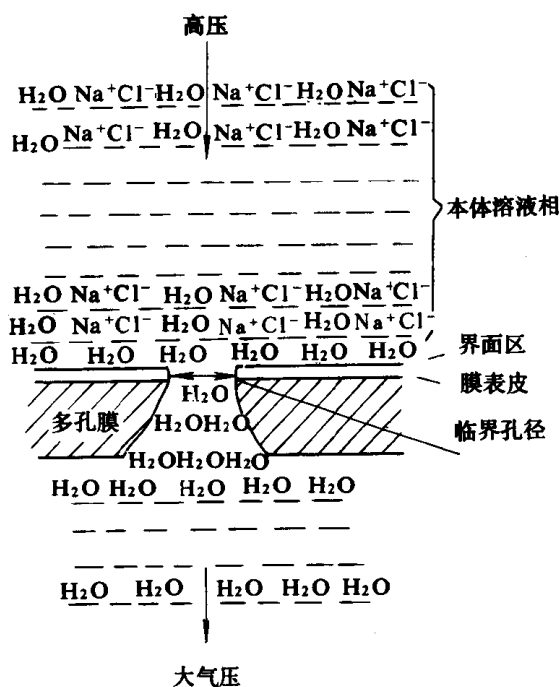


图 2-4 优先吸附-毛细孔流动机理示意图

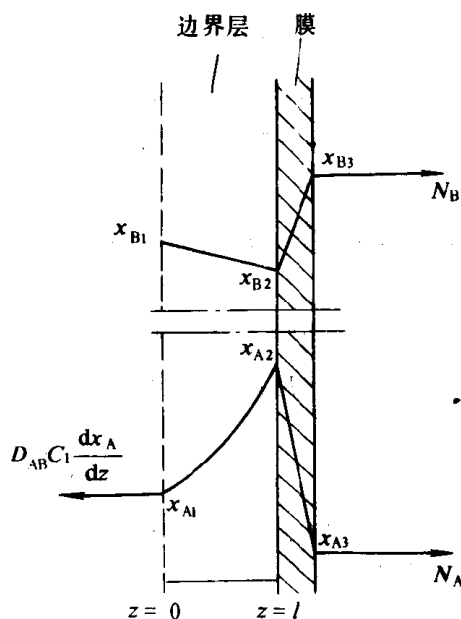


图 2-5 反渗透过程中的三种传递

首先定义纯水透过常数 A

$$A = (PWP) / M_B \cdot S \cdot 3600 \cdot P \quad (2-4)$$

式中 PWP ——操作压力为 P 时, 面积为 S 的膜, 每小时的纯水透过率, g/h

M_B ——水的分子量

A 是膜孔度的量度, 表示在没有任何浓差极化情况下纯水的迁移量。其值的大小与溶质无关, 仅决定于膜的性质。

对于三种传递现象的传质方程, 分别表达如下:

① 通过膜孔的水流率 N_B : 可以认为水的迁移是粘滞性流动, 则

$$N_B = A \Delta P = A \{ P - [\pi(x_{A2}) - \pi(x_{A3})] \} \quad (2-5)$$

式中: $\pi(x_A)$ 是溶质克分子数为 x_A 的溶液渗透压, 下标 2、3 表示未透过侧边界层和透过侧边界层, 只要溶液粘度与纯水粘度相差不大, 式 (2-5) 就成立。若 N_B 由实验测定, 则由式 (2-5) 可计算边界层浓度 x_{A2} 。

② 通过膜孔的溶质流率 N_A : 溶质通过膜的迁移, 可看成是溶质在膜孔中扩散的结果, 溶质通过膜孔的流率正比于膜两侧的浓度差,

$$N_A = (D_{AM}/\delta) (C_{M2}x_{AM2} - C_{M3}x_{AM3}) \quad (2-6)$$

式中 x_{AM2} , x_{AM3} ——膜相中溶质摩尔数, 分别为 x_{A2} 、 x_{A3} 相平衡

C_{M2} , C_{M3} ——相应于 x_{AM2} , x_{AM3} 的膜相中溶质摩尔密度

D_{AM} ——溶质在膜中扩散系数

δ ——膜厚

由于膜相的浓度无法测定, 假设 x_A 和 x_{AM} 之间为线性关系, 即

$$C x_A = K C_{Mx_{AM}} \quad (2-7)$$

式中 K ——分配系数^①

实验证明, 对大多数反渗透体系, 这一假定是可行的。将式 (2-7) 引入式 (2-6), 则得

$$N_A = (D_{AM}/K\delta) (C_2 x_{A2} - C_3 x_{A3}) \quad (2-8)$$

或 $N_B = N_A [(1 - x_{A3}) / x_{A3}]$

$$= (D_{AM}/K\delta) [(1 - x_{A3}) / x_{A3}] (C_2 x_{A2} - C_3 x_{A3}) \quad (2-9)$$

式中 $D_{AM}/K\delta$ ——溶质迁移数 (cm/s), 是一个重要的基本量

$$x_A = N_A / (N_A + N_B)$$

③ 膜高压侧的物质传递: 假定高压侧由边界层向主体溶液的扩散可以引用双膜理论, 则

$$N_A = x_A (N_A + N_B) - D_{AB} C_1 dx_A / dz \quad (2-10)$$

式中 C_1 ——高压侧主体溶液浓度

z ——边界层厚度

可得

$$x_{A2} = x_{A3} + (x_{A1} - x_{A3}) \exp[(N_A + N_B) / C_1 \cdot l / D_{AB}]$$

$$\text{或 } \ln [(x_{A2} - x_{A3}) / (x_{A1} - x_{A3})] = (N_A + N_B) / C_1 \cdot l / D_{AB} \quad (2-11)$$

定义传质系数 $k = D_{AM}/l$, 则

$$N_B = C_1 k (1 - x_{A3}) \ln [(x_{A2} - x_{A3}) / (x_{A1} - x_{A3})] \quad (2-12)$$

因此, 控制反渗透传递的方程组为

① 这里的分配系数 K , 与通常所用者不同, $K = C x_A / C_{Mx_{AM}}$, 为通常所用的倒数。

$$A = (PW P) / M_B \cdot S \cdot 3600 \cdot P \quad (2-4)$$

$$N_B = A [P - \pi(x_{A_2}) + \pi(x_{A_3})] \quad (2-5)$$

$$= (D_{AM}/K\delta) [(1 - x_{A_3})/x_{A_3}] (C_2 x_{A_2} - C_3 x_{A_3}) \quad (2-9)$$

$$= C_1 k (1 - x_{A_3}) \ln[(x_{A_2} - x_{A_3})/(x_{A_1} - x_{A_3})] \quad (2-12)$$

在许多实际应用中, 在一个很宽的溶质浓度范围内, 溶液的摩尔密度往往变化不大, 因此 $C_1 = C_2 = C_3$, 即可用一个 C 值代替所有的 C_1 , C_2 和 C_3 。

上述四个方程是水优先吸附在膜表面上的反渗透体系的基本方程, 也可作为工艺设计的依据。

Sourirajan 提出了预测 $(D_{AM}/K\delta)$ 的方程, 但只适用于水在膜表面优先吸附的情况, 且主要是醋酸纤维膜, 有其局限性。松浦刚发表了表面力-孔流模型, 进一步定量地说明反渗透过程。

(1.4) 溶解-扩散模型 [86, 87][131]

物质通过非多孔型膜的渗透, 主要由溶解和扩散所控制。虽然非多孔膜往往也有小孔, 孔径一般为 $5 \sim 10 \text{ \AA}$, 其性能仍以非多孔膜来考虑。非多孔膜分有机膜和无机膜两类。无机膜为硅酸盐膜和金属膜; 有机膜指高分子膜, 是主要的高选择性膜。溶解-扩散模型将膜看成一静止的非多孔、极薄的扩散屏。物质通过高分子膜的分离机理, 包含着分离气体或液体在膜表面上的吸附, 在膜中的溶解吸收和扩散。综合结果, 可分成三步:

- ① 渗透分子在膜上游的吸附和溶解;
- ② 这些分子扩散通过膜;
- ③ 再从膜下游解吸。

这种模型认为溶剂和溶质都可能溶于均质或非多孔型膜表面, 以化学位差为推动力 (常用浓度差或压力差来表示), 分子扩散使它们从膜中传递到膜下游。因此, 物质的渗透能力, 不仅取决于扩散系数, 且决定于在膜中的溶解度。看来, 这种模型最适用于均相的、高选择性的膜, 如反渗透和渗透汽化过程中所使用者, 也适用于气体混合物的分离。是当前最流行的膜传递理论, 也是研究和设计应用最多的一种模型。

对于反渗透过程, 其溶剂 (例如水) 的扩散机理, 可用 Fick 定律表达

$$J_w = -D_w dC_w/dx \quad (2-13)$$

式中 J_w ——水的渗透流率

C_w ——水在膜中的浓度

D_w ——水在膜中的扩散系数

x ——膜厚

若水在膜中溶解服从亨利定律, 则

$$d\mu_w = -RT d \ln C_w = -RT dC_w/C_w \quad (2-14)$$

$$J_w = (D_w C_w / RT) d\mu_w / dx \approx (D_w C_w / RT) \Delta \mu_w / \Delta x \quad (2-15)$$

在等温情况下,

$$\Delta \mu_w = RT \Delta \ln a_w + V_w \Delta P \quad (2-16)$$

由于 $V_w \Delta \pi = -RT \Delta \ln C_w$

因此,

$$J_w = (D_w C_w V_w / RT \Delta x) (\Delta P - \Delta \pi) = Q_w / \Delta x (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2-17)$$

$$\text{式 } J_w = A(\Delta P - \Delta \pi) \quad (2-18)$$

式中 μ ——化学位

a ——活度系数

V_w ——水的摩尔体积

ΔP ——膜上、下游压力差

π ——渗透压

Q_w ——溶剂的渗透率, $Q_w = C_w D_w V_w / RT$

A ——溶剂的渗透系数, 是一个膜常数, 包括了膜的有效厚度

同样, 溶质在膜中的扩散, 伴随着对流引起的溶剂渗透。为简化, 将膜中浓度分布看为线性, 则

$$J_s = -D_s dC_s^M/dx \approx -D_s \Delta C_s^M / \Delta x \quad (2-19)$$

$$k_s = C_s^M / C_s^s$$

$$\begin{aligned} \text{即 } J_s &= -D_s k_s (C_p - C_R) / \Delta x \\ &= K_2 (C_R - C_p) \end{aligned} \quad (2-20)$$

$$= Q_s (C_R - C_p) / \Delta x \quad (2-21)$$

式中 J_s ——溶质的渗透流率

k_s ——分配系数或溶解度

C_s^M ——膜中溶质浓度

C_s^s ——溶液中溶质浓度

C_p ——产品中溶质的浓度

C_R ——残留物中溶质的浓度

K_2 ——溶质的渗透系数

Q_s ——溶质的渗透率

渗透率 Q_w, Q_s 可以从实验测定, 也可以从扩散系数和分配系数来推算。但以上式子的推导, 均从单组分溶解和扩散通过膜为前提。且假设膜中浓度分布为线性, 膜中扩散系数为常数, 不随浓度而变化。

通过非多孔型膜的气体渗透, 也可用溶解-扩散模型来描述。按照Fick定律:

$$N_i = -D_i dC_i/dx_i \quad (2-22)$$

式中 N_i ——组分 i 的渗透流率

D_i ——组分 i 的扩散系数

C_i ——组分 i 在膜中的浓度

若简化为 D 不随浓度而变化, 且其溶解情况服从亨利定律, 则

$$N_i = \frac{D_i}{\delta} (C_{1i} - C_{2i}) \quad (2-23)$$

$$C_i = H_i p_i$$

$$\text{则 } N_i = \frac{D_i}{\delta} (H_1 p_{1i} - H_2 p_{2i}) \quad (2-24)$$

式中 H ——亨利常数

δ ——膜厚

p_i ——分压

在上、下游同一温度下, $H_1 = H_2$, 则