

# 膜分离技术 基础

第二版

王湛 周翀 主编



化学工业出版社

# 膜分离技术基础

第二版

王湛 周翀 主编



化学工业出版社

·北京·

本书详细阐述了膜分离技术的基本理论、膜的制备及其应用,其中包括反渗透、纳滤、超滤、微滤、气体分离、电渗析与离子交换、渗透汽化和膜反应器。本书(第二版)与原第一版(2000年4月)相比,增加了气体分离、电渗析、渗透汽化和膜反应器的内容,并在每章增加了例题与思考题,删除了陈旧的内容,添加了膜技术发展的最新成果,因而本书的突出特点是全面系统,反映当前膜领域基础知识体系和最新技术成果及时,是一部针对性和使用性极强的教科书。本书的出版,不但能为初学者提供必备的基本内容,而且对膜研究工作者也有一定的借鉴与参考作用。

本书可供高等院校化学工程、分离技术专业师生使用,也可供膜分离技术研究人员及工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

膜分离技术基础/王湛,周种主编. —2版. —北京:  
化学工业出版社, 2006. 6

ISBN 7-5025-9023-4

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

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第071102号

---

### 膜分离技术基础

第二版

王湛 周种 主编

责任编辑:陈丽

文字编辑:丁建华

责任校对:凌亚男

封面设计:关飞

\*

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)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

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

\*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 25½ 字数 697千字

2006年8月第2版 2006年8月北京第3次印刷

ISBN 7-5025-9023-4

定 价: 48.00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

膜分离过程作为一项高分离、浓缩、提纯及净化技术广泛应用于各工业领域，年增长率达到14%~30%，有力地促进了社会、经济及科技的发展。膜技术是21世纪优先发展的高新技术之一，已进入全面发展时期。西方发达国家都将膜技术列入21世纪优先发展的高新技术，投入巨资进行开发研究。在中国，膜分离同样得到了国家相关部门的高度重视，将之列为“六五”、“七五”、“八五”、“九五”、“十五”以及863、973计划的重点研究课题，给予专项资金支持，取得了重大进展，其成果已在海水淡化、工业废水处理、食品加工等领域得到广泛应用，显示出其强大的生命力，因此，顺应市场需要，大力普及推广膜技术具有重要的现实意义。

本书是在化学工业出版社2000年出版的《膜分离技术基础》一书的基础上经修改、增补而成的第二版，同第一版相比，本书增加了气体分离、电渗析、渗透汽化和膜反应器等内容以及相应的复习和思考题。全书共分十章，包括绪论、膜材料及其制备、反渗透、纳滤、超滤、微滤、气体分离、电渗析、渗透汽化和膜反应器等内容，力图全面系统地介绍常见膜过程的原理、特性、操作特点及其应用，是了解、学习膜技术知识的理想学习用书，同时还可供高等院校相关专业的本科生、研究生、教师及工程人员参考。

王湛、周翀修订书中的第1章~第6章。张阳编写第7章，江定国编写第8章，周翀编写第9章，刘美编写第10章。孙本惠教授审核第1章，高从培院士审核第2章与第3章，姚士仲副教授审核第4章与第7章，刘忠洲研究员审核第5章与第6章，莫剑雄研究员与孟洪博士审核第8章，郭红霞博士审核第9章与第10章。全书最后由王湛、周翀统编。

全书在修改和补充过程中，参阅了大量相关论文与著述，特在此向各位作者及审核者表示衷心的感谢。本书在编写过程中正值国家自然科学基金及北京市自然科学基金的研究时期，这些项目的研究资料及资金支持也是完成本书的必要条件，在此一并致谢。

限于编者水平，书中疏漏及不妥之处在所难免，恳请广大读者和同行赐教、斧正。

编者

2006年4月

# 第一版前言

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。膜分离过程是解决当代能源、资源和环境污染问题的重要高新技术，是可持续发展技术的基础。美国、日本等西方发达国家都将膜技术列入21世纪优先发展的高新技术之一。

在中国，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，显示出其强大的生命力。因此，适应市场需求，迅速普及和推广膜知识，是目前的迫切任务。

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，而缺乏适用于大众的系统教材。有鉴于此，本书分绪论和膜的定义，反渗透，纳滤、超滤，微滤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，M. T. Брык, E. A. Цапюк教授，刘莱娥教授等人的专著，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

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1	4.1 概述 .....	163
1.1 膜及膜过程 .....	1	4.2 纳滤原理 .....	164
1.2 膜分离过程的特点 .....	4	4.3 纳滤膜过程的数学描述 .....	167
1.3 膜分离过程的分类 .....	4	4.4 典型的纳滤膜材料 .....	175
思考题 .....	8	4.5 纳滤膜的制备 .....	177
参考文献 .....	8	4.6 纳滤膜组件及其工业应用 .....	185
<b>第 2 章 膜的定义、分类、材料、制备及其应用</b> .....	9	思考题 .....	191
2.1 膜的定义 .....	9	参考文献 .....	191
2.2 膜的分类 .....	9	<b>第 5 章 超滤</b> .....	193
2.3 膜材料 .....	10	5.1 概述 .....	193
2.4 膜的结构 .....	13	5.2 超滤原理及其操作模式 .....	195
2.5 膜的制备 .....	14	5.3 超滤过程的数学描述 .....	197
2.6 膜性能表征 .....	24	5.4 典型的超滤膜材料 .....	207
2.7 膜的微观结构及膜缺陷 .....	25	5.5 超滤膜的制备 .....	213
2.8 膜的使用 .....	28	5.6 超滤膜的结构及其性能测定 .....	216
思考题 .....	30	5.7 超滤膜污染及其清洗 .....	223
参考文献 .....	30	5.8 超滤装置及其应用 .....	232
<b>第 3 章 反渗透</b> .....	31	思考题 .....	241
3.1 概述 .....	31	参考文献 .....	242
3.2 反渗透的基本原理 .....	34	<b>第 6 章 微滤</b> .....	244
3.3 反渗透过程的热力学 .....	39	6.1 概述 .....	244
3.4 反渗透过程的传递机理及模型 .....	43	6.2 微滤原理及其操作模式 .....	246
3.5 反渗透膜的制作与形成机理 .....	59	6.3 微滤过程的数学描述 .....	248
3.6 反渗透膜的主要特性参数及膜材料 .....	81	6.4 典型的微滤膜材料 .....	250
3.7 反渗透膜的污染及其改善措施 .....	101	6.5 微滤膜的制备 .....	254
3.8 反渗透膜分离装置及膜成型机械装置 .....	130	6.6 微滤膜性能的评价方法 .....	262
3.9 膜分离工艺流程 .....	143	6.7 微滤装置及其应用 .....	265
3.10 反渗透的应用 .....	147	思考题 .....	273
思考题 .....	159	参考文献 .....	273
参考文献 .....	160	<b>第 7 章 气体分离</b> .....	276
<b>第 4 章 纳滤</b> .....	163	7.1 概述 .....	276
		7.2 气体分离膜的分离机理及数学描述 .....	278

7.3 典型的气体分离膜材料.....	283	<b>第9章 渗透汽化</b> .....	357
7.4 气体分离膜的制备.....	290	9.1 概述.....	357
7.5 气体分离膜的评价.....	299	9.2 渗透汽化的基本原理.....	358
7.6 气体分离膜系统及其应用.....	304	9.3 渗透汽化的数学描述.....	360
7.7 气体分离膜技术未来的发展方向.....	314	9.4 典型的渗透汽化膜材料.....	363
7.8 商业气体分离膜.....	316	9.5 渗透汽化膜的制作方法.....	365
思考题 .....	316	9.6 渗透汽化膜的性能表征.....	368
参考文献 .....	316	9.7 渗透汽化装置及渗透汽化的应用.....	369
<b>第8章 电渗析与离子交换膜</b> .....	318	思考题 .....	373
8.1 概述.....	318	参考文献 .....	374
8.2 电渗析基本原理.....	322	<b>第10章 膜反应器</b> .....	376
8.3 电渗析过程的基本传质方程.....	324	10.1 概述 .....	376
8.4 典型的离子交换膜材料.....	326	10.2 膜催化反应器 .....	378
8.5 离子交换膜的组成、分类及制备.....	328	10.3 用于生物反应过程的膜生物 反应器 .....	379
8.6 电渗析过程中的极化现象.....	337	10.4 用于水处理的膜生物反应器 .....	384
8.7 离子交换膜的性能及评价.....	340	思考题 .....	398
8.8 电渗析和离子交换膜的应用.....	345	参考文献 .....	398
思考题 .....	354		
参考文献 .....	355		

# 第 1 章 绪 论

## 本章要求

1. 了解膜、膜过程和膜工业的发展历史。
2. 了解膜未来的发展前沿和今后优先研究的方向。
3. 掌握膜过程的分类及分离特点。

## 1.1 膜及膜过程

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，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。

在人类早期的生活和生产实践中，就已不自觉地接触和应用了膜过程。在中国汉代的著作《淮南子》中，已有了制豆腐的记载。后来，人们又掌握了制腐皮、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”的最早的记载。对膜过程的利用，中国最早的记述可以追溯到 2000 多年以前，当时人们在酿造、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”，“弊箪淡卤”及“海井”淡化海水。但在其后漫长的历史进程中，中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，250 多年之前，Nollet 便注意到水能自发地扩散穿过猪膀胱进入到酒精溶液这一渗透现象。不过，由于受到人们认识能力和当时科技条件的限制，直到 1864 年 Traube 才成功地研制出人类历史上第一片人造膜——亚铁氰化铜膜。在这之后，对膜及膜过程的研究并没有突破性进展，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。20 世纪中叶，随着物理化学、聚合物化学、生物学、医学和生理学等学科的深入发展并趋于完备和系列化，电子显微镜等现代分析技术的发展和各种新型膜材料及制膜技术得到不断开拓，现代工业对节能、资源再生、环境污染消除的需求加强，反渗透、超滤、微滤、电渗析和气体分离等各种膜分离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、环境保护等领域得到应用。20 世纪 50 年代以后，由于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，掀起了研究各种分离膜、发展不同膜过程的高潮，平均每 10 年就有一种新的膜技术进入工业应用：20 世纪 50 年代为微滤和离子交换，60 年代为反渗透，70 年代为超滤，80 年代为气体分离，90 年代为渗透汽化，获得了巨大的经济效益和社会效益<sup>[2]</sup>。表 1-1、表 1-2 中分别列出了膜科学和膜工业的发展史<sup>[2]</sup>。

最近 30 年，膜分离技术作为一项新型的高分离、浓缩、提纯及净化技术得到广泛应用，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、控制释放等过程的研究工作不断深入。目前膜分离技术的发展正处于从微滤、超滤、纳滤、反渗透、电渗析、膜电解、扩散渗析及透析等第一代膜过程向气体分离、蒸气渗透、全蒸发、膜蒸馏、膜接触器和载体介导传递等第二代膜过程过渡的时期。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、化肥的控制释放);
- ③ 膜反应器(膜生物反应器、催化膜反应器);
- 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。

各种膜过程,以不同结构与性能的膜为主要决定因素。与此同时,由于各种膜过程在使

表 1-1 膜科学发展史

年代	科学家	主要内容
1748	Abbe Nollet	水能自发地穿过猪膀胱进入酒精溶液,发现渗透现象
1827	Dutrochet	名词:渗透(Osmosis)的引入
1831	J. V. Mitchell	气体透过橡胶膜的研究
1855	Fick	发现了扩散定律,至今用于通过膜的扩散。制备了早期的人工半渗透膜
1861~1966	Graham	发现气体通过橡皮有不同的渗透率,发现渗析(Dialysis)现象
1867	Moritz Traube	制成了第一张合成膜
1860~1977	Van't Hoff, Tranbe, Preffer	渗透压定律
1906	Kahlenberg	观察到烃/乙醇溶液选择透过橡胶薄膜
1917	Kober	引入渗透汽化(Pervaporation)名词
1911	Donnan	Donnan 分布定律。研究了分子带电荷体的形成、电荷分布、Donnan 电渗析和伴生传递的平衡现象
1922	Zsigmondy, Bachman, Fofiol 等	微孔膜用于分离极细粒子。初期的超滤和反渗透(膜材料为赛璐珞和再生纤维素)
1920	Mangold, Michaels, Mobain 等	用赛璐珞和硝酸纤维素膜观察了电解质和非电解质的反渗透现象
1930	Teorell, Meyer, Sievers	进行了膜电势的研究,是电渗析和膜电极的基础
1944	William Kolff	初次成功使用了人工肾
1950	Juda, Mcrae	合成膜的研究,发明了电渗析、微孔过滤和血液透析等分离过程
1960	Loeb-Sourirajan	相转化法制出了非对称反渗透膜
1968	N. N. Li	发明了液膜
1980	Cadotte 和 Peterson	用界面聚合法共同研制出具有高脱盐率的反渗透超薄复合膜(RO-TFC膜)

表 1-2 膜工业发展史

分离过程	年代	过去的厂商	目前主要厂商
微滤	1925	Sartorius	Millipore Corp, Pall Corp, Asahi Chemical
电渗析	1960	Ionics Inc	Ionics Inc, Tokuyama Soda, Asahi Glass
反渗透	1965	Haxens Industry General Atomics	Film Tech/DOW, Hydronautics/Nitto, Torray, Koch, GE
渗析	1965	Enka(AKZO)	Enka(AKZO), Gambro, Asahi Chemical
超滤	1970	Amicon Corp	Amicon Corp, Koch Eng Inc, Nittl Denko
控制释放	1975	Alza Corp	Alza Corp, Ciba SA
气体分离	1980	Permea(DOW)	Permea/Air Prod, Ube Ind, Hoechst/Celanese
渗透汽化	1990	GFT GmbH	

用中常常遇到膜的污染与劣化问题，膜的形成机理、合成材料和条件以及如何控制其结构、如何进行料液的预处理、如何使组件的流体力学条件最优化、膜的清洗等便成为膜科学领域中的重要内容，而膜本身的制备及膜组件运行中的膜污染控制构成该领域的关键技术。

膜科学目前的主要发展方向包括<sup>[3]</sup>：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）。

膜过程的市场销售和发展状况、增长趋势和未来的市场潜力从图 1-1 和表 1-3（各种膜过程应用的附加值）可见一斑。

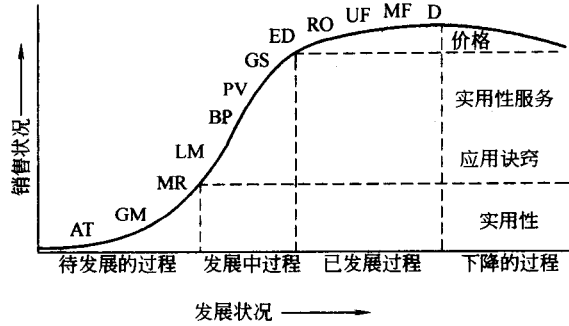


图 1-1 膜技术发展状况和销售趋势

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

表 1-3 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	高	—	低	低

1994 年，世界膜和膜组件的销售总值为 35 亿美元（中国为 0.24 亿美元）。目前，年均增长率达 14%~30%，最大的膜市场是水处理（污水处理、饮用水净化、工业用纯水、海水淡化等），其次是医药。世界膜市场不仅形成了每年约百亿美元的产值，而且有力地促进了社会、经济及科技的发展。世界著名的化工与膜专家，美国国家工程院院士、著名的美籍华裔科学家、液膜发明人黎念之博士 1994 年应邀访问中国时说：“要想发展化工就必须发展膜技术。”国际学术界一致认为“谁掌握了膜技术，谁就掌握了化工的未来。”由此可见发展膜分离技术的重要性。西方发达国家都已将膜技术列入 21 世纪优先发展的高新技术，美国官方文件称，“18 世纪电器改变了整个工业过程，而 20 世纪膜技术改变了整个面貌。”1987 年，在日本东京召开的国际膜与膜过程会议上，曾将“21 世纪的多数工业中膜过程所扮演的战略角色”列为专题进行深入讨论，与会的专家一致认为，膜技术将是 20 世纪末到 21 世纪中期最有发展前途的高技术之一。尤为重要的是，膜分离技术的应用，与节能、环境保护以及水资源的再生有密切的关系。在当今世界能源短缺、水荒和环境污染日趋严重的情况下，膜技术得到世界各国的普遍重视，欧、美、日等发达国家投入巨资专门进行开发研究，并在此领域占有领先地位。在中国“六五”、“七五”、“八五”、“九五”、“十五”以及 863、973 计划均将膜分离技术列为重点研究课题，给予全力支持。

可以说，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。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以及可持续发展的技术基础，其作用愈益得到彰显。从技术发展的角度看，膜技术在 21 世纪将进入全面发展时期，将成为 21 世纪新型十大高科技之一和六大主导未来工业的新技术之一<sup>[3]</sup>。

## 1.2 膜分离过程的特点

不同的膜过程具有不同的机理，适用于不同的对象和要求。不过，各种膜过程有其共同特点，如过程一般较简单、设备体积小、经济性较好、分离系数较大（受膜材料的物性、结构、形态等的影响），一般没有相变、在常温下可连续操作、可实现集成或杂化、可直接放大、节能、高效、无二次污染、膜性能具有可调性、可专一配膜等。如表 1-4 所示，与传统分离方法相比，用反渗透法淡化海水，能源消耗要低很多<sup>[4]</sup>，经济又实惠。

表 1-4 几种方法淡化海水的能源消耗比较

分离方法	需要消耗的动力 (kW·h/m <sup>3</sup> )	需要消耗的热量 (kJ/m <sup>3</sup> )	分离方法	需要消耗的动力 (kW·h/m <sup>3</sup> )	需要消耗的热量 (kJ/m <sup>3</sup> )
理论值	0.72	2577	溶剂萃取	25.6	92048
反渗透(回收率 40%)	3	16911	多级闪蒸	62.8	225936
冷冻	9.3	33472			

一般而言，对下述体系进行分离，采用能透过气体或液体的膜技术具有特殊的优越性：

- ①化学性质或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。

当常规分离方法不能经济地做出合理的分离时，膜分离作为一种新型的分离技术，或与常规的分离单元结合起来，作为一个单元来运用就特别适用了。例如，膜渗透汽化过程可用于蒸馏塔加料前破坏恒沸点混合物。膜过程在食品加工、医药、生化技术领域有其独特的适用性，产品可保留原有的风味及营养。表 1-5 为反渗透与蒸发两种方法对西莲果汁成分的影响<sup>[4]</sup>。

表 1-5 反渗透与蒸发两种方法对西莲果汁成分的影响（加工过程损失，质量分数）/%

组 分	乙酸乙酯	丁酸乙酯	己酸乙酯	Vc
蒸发	20.6	94.5	99.4	100
反渗透	0	0	13.8	9.9

膜分离过程也存在一些不足，如膜的寿命有限、膜使用过程的浓差极化、膜的污染及劣化等。这些问题都会使膜技术不能充分发挥其效能。因此，研究及有效解决这些问题是广大膜工作者今后努力的方向。

## 1.3 膜分离过程的分类

工业化的膜过程主要有：微滤、超滤、反渗透、纳滤、渗析、电渗析、气体分离和渗透汽化。它们的应用中占的百分比为：微滤 35.71%，超滤 19.10%，反渗透 13.04%，血液渗析 17.70%，电渗析 3.42%，气体分离 9.32%，其他 1.71%。已工业应用的膜过程的分类及其基本特征见表 1-6<sup>[5]</sup>。

由表 1-6 可知，反渗透、纳滤、超滤、微滤、气体分离等膜过程都属于以压力为驱动力的膜分离过程，即压力驱动膜过程。压力驱动膜工艺的分类及其对应的被分离微粒或分子的大小见图 1-2。

表 1-6 已工业应用膜过程的分类及其基本特征

过程	分离目的	透过的组分	截留组分	在料液中含量的组分	推动力	传递机理	膜类型	进料和透过物的物态	简图
微滤 (MF)	溶液脱颗粒、气体脱颗粒	溶液、气体	0.02 ~ 10 μm 颗粒	大量溶剂及少量小分子溶质和大量大分子溶质	压力差 约 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、大分子物质的分选	小分子溶液	1 ~ 20nm 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 (NF)	溶剂脱有机物、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, 可被电渗析截留组分	0.1 ~ 1nm 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 μm 截留、血液透析中 > 0.005 μm 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、小离子的浓缩、小离子的分选	小离子组分	同名离子、大离子和水	少量离子组分、少量水	电势、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(除非膜中溶解度很高)	气体混合物中需要的和不需要的成分都有	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	
渗透汽化 (PVAP)	挥发性液体混合物分离	膜中易溶组分或易挥发组分	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、透过物为汽态	
乳化和液膜 (ELM) (促进传递) (FT)	液体混合物或气体混合物分离、富集、特殊分子脱除	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	少量组分在有混合物分离中, 也可以是大量的组分	浓度差, pH 值	促进传递和溶解扩散传递	液膜	通常为液体, 也可作为气体	

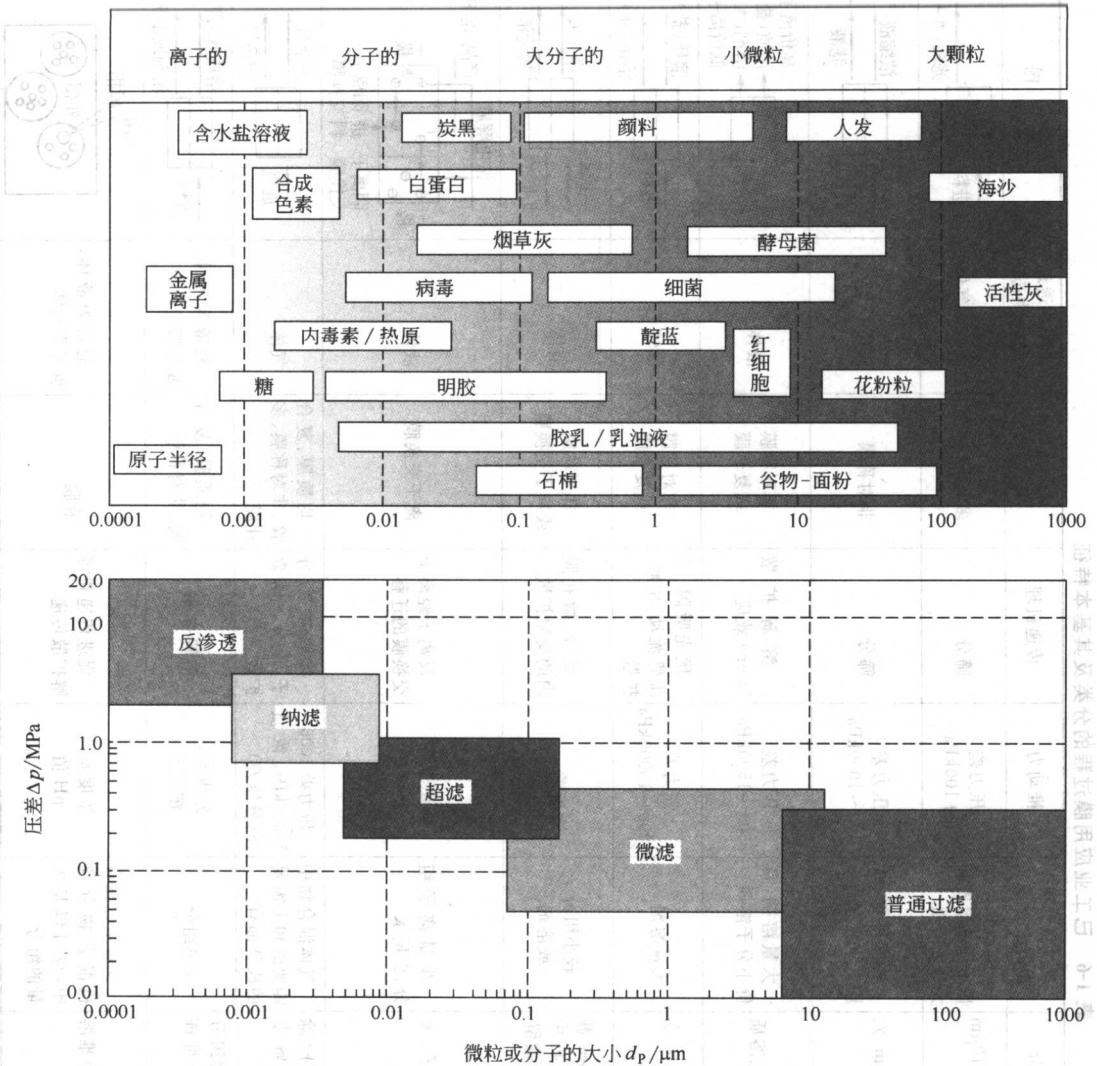


图 1-2 压力驱动膜工艺的分类及其对应的被分离微粒或分子的大小

各种膜过程仍处在不断发展与完善之中，其需要研究和改进之处见表 1-7。图 1-3 所示为膜科学发展的未来前沿<sup>[3]</sup>，表 1-8 所示为美国能源部提出的今后膜分离体系中优先研究的课题<sup>[5]</sup>。

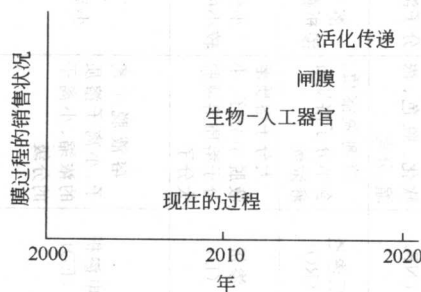


图 1-3 膜科学发展的未来前沿

表 1-7 各种膜过程需要研究和改进之处

过 程	问 题	解决方法	成功概率	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,高电荷密度,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,高电荷密度,交联	低	很高
亲和膜(渗析、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

表 1-8 应重点研究的课题及优先次序

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

注：满分为 228 分；符号意义参见表 1-6。

## 思考题

1. 膜分离过程的特点是什么？
2. 哪些膜过程属于压力驱动膜过程？其中的膜过程主要都是用于哪些物质的分离？
3. 为何从 20 世纪 50 年代以后开始了膜技术的大力发展与应用？
4. 膜过程的基本特征是什么？

## 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 时钧, 袁权, 高从塔. 膜技术手册. 北京: 化学工业出版社, 2001. 2~3
- 3 高从塔. 膜科学——可持续发展技术的基础. 水处理技术, 1998 (1): 14~19
- 4 郑领英, 王学松. 北京: 化学工业出版社, 2000. 194
- 5 刘茉娥等. 膜分离技术. 北京: 化学工业出版社, 1998

# 第2章 膜的定义、分类、 材料、制备及其应用

## 本章要求

1. 了解膜材料及其分类。
2. 了解膜结构和膜使用时应注意的问题。
3. 理解膜的定义和膜缺陷的含义。
4. 掌握膜的制备方法和膜性能的象征。

## 2.1 膜的定义

尽管各种膜过程分离物质时基于不同的分离原理或机理，但它们的共同点是均使用膜，膜构成了每个膜过程的核心。但膜至今还没有一个精确、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来进行的。

一般来说，聚合物薄膜（半透膜的一种）可以看作是具有结晶区与无定型区交叉相间的结构，其中具有规整结构的结晶区通常被认为是不透液体和气体的，但在无定型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。

广义的“膜”是指分隔两相界面的一个具有选择透过性的屏障，它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。一般膜很薄，其厚度可以从几微米（甚至到 $0.1\mu\text{m}$ ）到几毫米，而其长度和宽度要以米来计量。

## 2.2 膜的分类<sup>[1]</sup>

由于膜的结构和功能繁多，分类方法也有多种，比较通用的有以下四种。

### (1) 按膜的材料分类

- ① 天然膜 生物膜（生命膜）与天然物质改性或再生而制成的膜。
- ② 合成膜 无机膜与高分子聚合物膜。

### (2) 按膜的结构分类

- ① 多孔膜 微孔介质与大孔膜。
- ② 非多孔膜 无机膜与聚合物膜。多孔膜和非多孔膜也可按晶型区分为结晶型和无定型。
- ③ 液膜 无固相支撑型（又称乳化液膜）和有固相支撑型（又称固定膜或支撑液膜）。

### (3) 按膜的用途分类

- ① 气相系统用膜 伴有表面流动的分子流动；气体扩散；聚合物膜中溶解扩散流动；在溶剂化的聚合物膜中的溶解扩散流动。
- ② 气-液系统用膜



- a. 大孔结构 移去气流中的雾沫夹带或将气体引入液相。
- b. 微孔结构 制成超细孔的过滤器。
- c. 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；溶质或溶剂渗透从一种液相进入另一液相液膜。

④ 气-固系统用膜 过滤器中用膜以除去气体中的微粒。

⑤ 液-固系统用膜 用大孔介质过滤污染物；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

a. 多孔膜 多孔石英玻璃、活性炭、硅胶和压缩粉末等。

b. 反应膜 膜内含有能与渗透过来的组分起反应的物质。

② 扩散性膜

a. 聚合物膜 扩散性的溶解流动。

b. 金属膜 原子状态的扩散。

c. 玻璃膜 分子状态的扩散。

③ 离子交换膜 阳离子交换树脂膜；阴离子交换树脂膜。

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；过渡型的微孔膜。

## 2.3 膜材料<sup>[1~4]</sup>

分离膜由高分子、金属、陶瓷等材料制造，其中以高分子材料居多。分离膜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，目前大规模工业应用的多为固膜。固膜分高分子合成膜和无机膜两大类，以高分子合成膜为主。

### 2.3.1 高分子分离膜材料

(1) 纤维素衍生物类 纤维素类膜材料是应用研究最早，也是目前应用最多的膜材料，主要有：

① 再生纤维素 (RCE) 传统的再生纤维素有铜氨纤维素和黄原酸纤维素，相对分子质量约在几万到几十万，是较好的透析膜用材料。抗蛋白质污染的系列再生纤维素微滤膜（微孔滤膜、微孔膜）和超滤膜也已获得广泛应用。

② 硝酸纤维素 (CN) 制膜用硝酸纤维素是纤维素经硝化制得，其含氮量在 11.2%~12.2%。它广泛用于透析用膜和微滤膜，也可与醋酸纤维素混合使用以增加其强度。

③ 二醋酸纤维素 (CA) 和三醋酸纤维素 (CTA) 一般 CA 含有乙酸 51.8%，CTA 含有乙酸 61.85%。制膜用 CA 应含乙酸 55%~58%，是制备反渗透膜的基本材料，它也用于制备卷式超滤组件以及纳滤和微滤膜。

④ 乙基纤维素 (EC) EC 可通过碱纤维素与乙基卤化物反应制取。EC 由于具有较高的气体透过速率和较高的气体透过系数，故常用于氧氮分离。

⑤ 其他纤维素衍生物 制膜时较常用的还有含乙酸 38%~42%，丁酸 18%~22% 的纤维素乙酸、丁酸混合酯 (CAB)。

(2) 聚砜类