

第19篇 膜 过 程

主稿、编写人 袁 权 中科院大连化学物理研究所 研究员
中科院 院士
编写人 郑领英 中科院大连化学物理研究所 研究员
王学松 中科院大连化学物理研究所 研究员
虞星炬 中科院大连化学物理研究所 研究员

符号说明	19-3	3.3 圆管式	19-13
1 概 论	19-4	3.3.1 内压型单管式	19-14
1.1 膜分离过程的发展和现状	19-4	3.3.2 内压型管束式	19-14
1.1.1 膜的分离作用	19-4	3.3.3 外压型管式	19-14
1.1.2 历史与现状	19-5	3.4 螺旋卷式	19-15
1.1.3 膜分离的主要应用	19-5	3.4.1 螺旋卷式膜组件在制造中应注意的 问题	19-16
1.2 各种膜分离过程	19-5	3.4.2 膜组件的部件和材料	19-16
1.3 膜分离过程的今后发展趋向	19-5	3.4.3 粘结密封问题	19-16
1.3.1 膜材料及工艺	19-5	3.5 中空纤维式	19-16
1.3.2 膜过程	19-6	3.5.1 中空纤维式的优缺点	19-17
参考文献	19-7	3.5.2 中空纤维式膜组件的应用	19-18
2 分离膜	19-7	3.6 各种膜组件形式的优缺点对比	19-18
2.1 聚合物膜和无机膜	19-7	参考文献	19-18
2.1.1 聚合物分离膜	19-7	4 反渗透	19-18
2.1.2 无机分离膜	19-8	4.1 基本理论	19-18
2.2 聚合物膜的制备工艺	19-8	4.1.1 原理	19-18
2.2.1 相转化法成膜工艺	19-8	4.1.2 分离机理	19-18
2.2.2 复合膜的制备	19-10	4.1.3 传递方程	19-19
2.2.3 其他制膜工艺	19-10	4.1.4 膜材料的选择准则	19-19
2.3 分离膜的表征	19-10	4.2 典型反渗透膜及组件	19-20
2.3.1 性能测定	19-10	4.2.1 反渗透膜	19-20
2.3.2 结构表征	19-11	4.2.2 反渗透组件	19-21
参考文献	19-12	4.3 浓差极化及流程、过程设计	19-23
3 膜分离器	19-12	4.3.1 浓差极化	19-23
3.1 膜分离器的分类	19-12	4.3.2 流程及过程设计	19-23
3.2 板框式	19-12	4.4 反渗透技术的应用	19-24
3.2.1 板框式膜组件的特点	19-12	4.4.1 盐水(海水、苦咸水)淡化	19-24
3.2.2 系紧螺栓式	19-13	4.4.2 超纯水制备	19-24
3.2.3 耐压容器式	19-13	4.4.3 工业废水处理	19-24
3.2.4 板框式膜组件的应用	19-13		

4.4.4 食品工业	19-25	参考文献	19-44
4.4.5 医药卫生	19-25	8 渗析与电渗析	19-44
4.4.6 锅炉补给水制备	19-25	8.1 渗析	19-44
4.4.7 反渗透用于舰船海水淡化	19-25	8.1.1 引言	19-44
参考文献	19-25	8.1.2 渗析的原理	19-45
5 超滤	19-26	8.1.3 渗析膜及其材质	19-45
5.1 基本原理	19-26	8.2 电渗析	19-45
5.2 超滤膜和组件	19-26	8.2.1 引言	19-45
5.2.1 国外主要的商品超滤膜和组件	19-26	8.2.2 电渗析的基本原理	19-46
5.2.2 我国超滤膜及组件	19-26	8.2.3 离子交换膜	19-46
5.3 流程和过程设计	19-29	8.2.4 电渗析装置	19-48
5.3.1 超滤过程中膜的污染	19-29	8.3 渗析与电渗析的应用	19-49
5.3.2 流程和过程	19-29	8.3.1 人工肾	19-49
5.4 超滤的应用	19-30	8.3.2 以阳离子交换膜处理酸、碱	19-50
5.4.1 食品工业	19-30	8.3.3 电渗析用于盐水淡化	19-51
5.4.2 生物工程	19-30	8.3.4 电渗析用于处理电镀废水	19-51
5.4.3 环境工程	19-30	参考文献	19-52
5.4.4 医疗卫生	19-30	9 渗透蒸发	19-52
5.4.5 超纯水制备	19-30	9.1 引言	19-52
参考文献	19-30	9.2 渗透蒸发的基本原理	19-53
6 微孔过滤	19-31	9.3 渗透蒸发过程的特点	19-53
6.1 概述	19-31	9.4 渗透蒸发膜及膜材质的选择	19-53
6.2 微孔滤膜及装置	19-31	9.5 渗透蒸发膜的制备方法和组件结构	19-54
6.3 微孔过滤的应用	19-34	9.5.1 PVA 均质膜的制备方法	19-54
6.4 我国微孔过滤概况	19-34	9.5.2 PVA 复合膜的制备方法	19-54
参考文献	19-34	9.6 渗透蒸发膜的性能测试	19-55
7 气体膜分离	19-35	9.7 渗透蒸发法的经济效益与流程	19-56
7.1 气体分离膜	19-35	9.8 渗透蒸发的应用	19-56
7.1.1 膜材质及其分类	19-35	9.8.1 二元恒沸有机溶剂的分离	19-56
7.1.2 新型气体分离膜材质的开发	19-35	9.8.2 无水乙醇的生产	19-57
7.2 气体膜分离的机制	19-36	参考文献	19-57
7.2.1 多孔膜	19-36	10 膜反应过程	19-57
7.2.2 非多孔膜(均质膜)	19-36	10.1 概述	19-57
7.2.3 非对称膜	19-38	10.1.1 膜的分离功能	19-57
7.3 气体分离膜的主要特性参数	19-38	10.1.2 膜的载体功能	19-58
7.3.1 渗透系数	19-38	10.1.3 膜反应器的分类	19-58
7.3.2 扩散系数	19-38	10.2 膜反应器的实用工程和工艺	19-59
7.3.3 分离系数	19-39	10.2.1 膜的选择	19-59
7.3.4 溶解度系数	19-39	10.2.2 无机复合催化膜的制备	19-59
7.4 气体分离膜的制备工艺	19-39	10.2.3 反应物的渗透	19-59
7.4.1 水上展开法	19-39	10.2.4 浓差极化和膜的污染	19-59
7.4.2 相转化法	19-40	10.2.5 其他工程工艺问题	19-60
7.4.3 包覆法	19-40	10.3 膜反应器的理论设计和行为分析	19-60
7.5 气体膜分离装置	19-41	10.3.1 反应器的设计原理和方法	19-60
7.6 气体膜分离的应用	19-42	10.3.2 膜反应器中的反应动力学	19-60
7.6.1 由合成氨弛放气中回收氢气	19-42	10.3.3 膜反应器中的传质	19-60
7.6.2 CO ₂ 的分离回收	19-43	10.3.4 膜反应器的行为分析	19-61

10.4	膜反应器的应用	19-63
10.4.1	膜反应器用于加氢、脱氢反应	19-63
10.4.2	氧泵型催化膜反应器	19-64
10.4.3	甲烷氧化偶联膜催化反应器	19-64
10.4.4	中空纤维细胞高密度培养器	19-64
10.4.5	膜循环发酵器	19-65
10.4.6	用于生物催化过程的膜生物反应器 ...	19-65
参考文献		19-66
11	新型膜过程	19-67
11.1	膜蒸馏	19-67
11.1.1	概述	19-67
11.1.2	膜蒸馏的传质传热理论	19-67
11.1.3	膜蒸馏的应用	19-68
11.2	膜萃取	19-68
11.2.1	概述	19-68

11.2.2	膜萃取过程的传质机理和数学模型 ...	19-68
11.2.3	膜萃取的应用和发展动向	19-68
11.3	控制释放	19-69
11.3.1	概述	19-69
11.3.2	膜式控制剂的制法与评价	19-69
11.3.3	控制释放的应用	19-69
11.4	亲和膜分离技术	19-69
11.4.1	概述	19-69
11.4.2	基质材料	19-70
11.4.3	配基和底物的结合方法	19-70
11.5	膜电极	19-71
11.5.1	气体电极	19-71
11.5.2	生物电极	19-71
参考文献		19-71

符号说明

A	——纯水渗透系数, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$
A_i	——化学反应组分
A_r	——膜的外表面积, m^2
B	——渗透压比例系数
b	——与 pH 影响有关的实验常数
C	——浓度, g/L
C_g	——气体浓度, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$
C_s	——膜两侧溶液的对数平均浓度, 无因次浓度
C_{si}	——溶质的摩尔浓度, mol/cm^3
C_1	——高压侧主体流中溶质的无因次浓度
C_2	——高压侧膜界面溶质的无因次浓度
C_3	——透过液中溶质的无因次浓度
D_s	—— Damkohler 数
D_g	——气体的扩散系数, cm^2/s
D_{AM}	——溶质在膜中的扩散系数, cm^2/s
D_o	——有机相中的扩散系数, cm^2/s
D_s	——表面扩散系数, cm^2/s
D_w	——水相中的扩散系数, cm^2/s
d	——中空纤维膜的内径, mm
F	——气体通过微孔的流量
F_o	——气体通过微孔的流量
F_i	——反应腔流量, mol/s
f	——无因次反应速度
H	——有效传热系数
ΔH	——溶解热, J/mol
h_i	——膜通量参数
J_s	——溶质透过速率, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$

J_r	——溶液透过速率, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$
K	——溶质在膜与溶液之间的分配系数
K_c	——膜的传质系数
K_m	——米氏常数, mmol/L
K_n	—— Knudsen 数
K_p	——产物竞争抑制常数, mmol/L ; 化学反应平衡常数
K_q	——产物非竞争抑制常数, mmol/L
K_s	——底物抑制常数, mmol/L
K_w	——水相的总传质系数
k	——超滤膜渗透系数, $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$
k_i	——各气体组分的膜渗透系数, $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$
k_j	——快气渗透系数, $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$
k_m	——膜相传质系数
k_o	——有机相边界层传质系数
k_w	——水相边界层传质系数
L	——膜的总长, m
L_o	——反应器中膜的长度, m
L_p	——水的渗透系数, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$
L	——膜反应器无因次长度
l	——膜反应器中膜的位置, m
l_o	——微孔的长度, cm
m	——气体分子的质量
N	——膜蒸馏的通量
N_{Av}	——阿佛加德罗常数
n_i	——化学反应计量系数
P	——气体的渗透系数, $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$; 膜反应器生产能力 $\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$

第19篇 膜 过 程

主稿、编写人 袁 权 中科院大连化学物理研究所 研究员
中科院 院士
编写人 郑领英 中科院大连化学物理研究所 研究员
王学松 中科院大连化学物理研究所 研究员
虞星炬 中科院大连化学物理研究所 研究员

符号说明	19-3	3.3 圆管式	19-13
1 概 论	19-4	3.3.1 内压型单管式	19-14
1.1 膜分离过程的发展和现状	19-4	3.3.2 内压型管束式	19-14
1.1.1 膜的分离作用	19-4	3.3.3 外压型管式	19-14
1.1.2 历史与现状	19-5	3.4 螺旋卷式	19-15
1.1.3 膜分离的主要应用	19-5	3.4.1 螺旋卷式膜组件在制造中应注意的 问题	19-16
1.2 各种膜分离过程	19-5	3.4.2 膜组件的部件和材料	19-16
1.3 膜分离过程的今后发展趋向	19-5	3.4.3 粘结密封问题	19-16
1.3.1 膜材料及工艺	19-5	3.5 中空纤维式	19-16
1.3.2 膜过程	19-6	3.5.1 中空纤维式的优缺点	19-17
参考文献	19-7	3.5.2 中空纤维式膜组件的应用	19-18
2 分离膜	19-7	3.6 各种膜组件形式的优缺点对比	19-18
2.1 聚合物膜和无机膜	19-7	参考文献	19-18
2.1.1 聚合物分离膜	19-7	4 反渗透	19-18
2.1.2 无机分离膜	19-8	4.1 基本理论	19-18
2.2 聚合物膜的制备工艺	19-8	4.1.1 原理	19-18
2.2.1 相转化法成膜工艺	19-8	4.1.2 分离机理	19-18
2.2.2 复合膜的制备	19-10	4.1.3 传递方程	19-19
2.2.3 其他制膜工艺	19-10	4.1.4 膜材料的选择准则	19-19
2.3 分离膜的表征	19-10	4.2 典型反渗透膜及组件	19-20
2.3.1 性能测定	19-10	4.2.1 反渗透膜	19-20
2.3.2 结构表征	19-11	4.2.2 反渗透组件	19-21
参考文献	19-12	4.3 浓差极化及流程、过程设计	19-23
3 膜分离器	19-12	4.3.1 浓差极化	19-23
3.1 膜分离器的分类	19-12	4.3.2 流程及过程设计	19-23
3.2 板框式	19-12	4.4 反渗透技术的应用	19-24
3.2.1 板框式膜组件的特点	19-12	4.4.1 盐水(海水、苦咸水)淡化	19-24
3.2.2 系紧螺栓式	19-13	4.4.2 超纯水制备	19-24
3.2.3 耐压容器式	19-13	4.4.3 工业废水处理	19-24
3.2.4 板框式膜组件的应用	19-13		

4.4.4 食品工业	19-25	参考文献	19-44
4.4.5 医药卫生	19-25	8 渗析与电渗析	19-44
4.4.6 锅炉补给水制备	19-25	8.1 渗析	19-44
4.4.7 反渗透用于舰船海水淡化	19-25	8.1.1 引言	19-44
参考文献	19-25	8.1.2 渗析的原理	19-45
5 超滤	19-26	8.1.3 渗析膜及其材质	19-45
5.1 基本原理	19-26	8.2 电渗析	19-45
5.2 超滤膜和组件	19-26	8.2.1 引言	19-45
5.2.1 国外主要的商品超滤膜和组件	19-26	8.2.2 电渗析的基本原理	19-46
5.2.2 我国超滤膜及组件	19-26	8.2.3 离子交换膜	19-46
5.3 流程和过程设计	19-29	8.2.4 电渗析装置	19-48
5.3.1 超滤过程中膜的污染	19-29	8.3 渗析与电渗析的应用	19-49
5.3.2 流程和过程	19-29	8.3.1 人工肾	19-49
5.4 超滤的应用	19-30	8.3.2 以阳离子交换膜处理酸、碱	19-50
5.4.1 食品工业	19-30	8.3.3 电渗析用于盐水淡化	19-51
5.4.2 生物工程	19-30	8.3.4 电渗析用于处理电镀废水	19-51
5.4.3 环境工程	19-30	参考文献	19-52
5.4.4 医疗卫生	19-30	9 渗透蒸发	19-52
5.4.5 超纯水制备	19-30	9.1 引言	19-52
参考文献	19-30	9.2 渗透蒸发的基本原理	19-53
6 微孔过滤	19-31	9.3 渗透蒸发过程的特点	19-53
6.1 概述	19-31	9.4 渗透蒸发膜及膜材质的选择	19-53
6.2 微孔滤膜及装置	19-31	9.5 渗透蒸发膜的制备方法和组件结构	19-54
6.3 微孔过滤的应用	19-34	9.5.1 PVA 均质膜的制备方法	19-54
6.4 我国微孔过滤概况	19-34	9.5.2 PVA 复合膜的制备方法	19-54
参考文献	19-34	9.6 渗透蒸发膜的性能测试	19-55
7 气体膜分离	19-35	9.7 渗透蒸发法的经济效益与流程	19-56
7.1 气体分离膜	19-35	9.8 渗透蒸发的应用	19-56
7.1.1 膜材质及其分类	19-35	9.8.1 二元恒沸有机溶剂的分离	19-56
7.1.2 新型气体分离膜材质的开发	19-35	9.8.2 无水乙醇的生产	19-57
7.2 气体膜分离的机制	19-36	参考文献	19-57
7.2.1 多孔膜	19-36	10 膜反应过程	19-57
7.2.2 非多孔膜(均质膜)	19-36	10.1 概述	19-57
7.2.3 非对称膜	19-38	10.1.1 膜的分离功能	19-57
7.3 气体分离膜的主要特性参数	19-38	10.1.2 膜的载体功能	19-58
7.3.1 渗透系数	19-38	10.1.3 膜反应器的分类	19-58
7.3.2 扩散系数	19-38	10.2 膜反应器的实用工程和工艺	19-59
7.3.3 分离系数	19-39	10.2.1 膜的选择	19-59
7.3.4 溶解度系数	19-39	10.2.2 无机复合催化膜的制备	19-59
7.4 气体分离膜的制备工艺	19-39	10.2.3 反应物的渗透	19-59
7.4.1 水上展开法	19-39	10.2.4 浓差极化和膜的污染	19-59
7.4.2 相转化法	19-40	10.2.5 其他工程工艺问题	19-60
7.4.3 包覆法	19-40	10.3 膜反应器的理论设计和行为分析	19-60
7.5 气体膜分离装置	19-41	10.3.1 反应器的设计原理和方法	19-60
7.6 气体膜分离的应用	19-42	10.3.2 膜反应器中的反应动力学	19-60
7.6.1 由合成氨弛放气中回收氢气	19-42	10.3.3 膜反应器中的传质	19-60
7.6.2 CO ₂ 的分离回收	19-43	10.3.4 膜反应器的行为分析	19-61

10.4	膜反应器的应用	19-63
10.4.1	膜反应器用于加氢、脱氢反应	19-63
10.4.2	氧泵型催化膜反应器	19-64
10.4.3	甲烷氧化偶联膜催化反应器	19-64
10.4.4	中空纤维细胞高密度培养器	19-64
10.4.5	膜循环发酵器	19-65
10.4.6	用于生物催化过程的膜生物反应器 ...	19-65
参考文献		19-66
11	新型膜过程	19-67
11.1	膜蒸馏	19-67
11.1.1	概述	19-67
11.1.2	膜蒸馏的传质传热理论	19-67
11.1.3	膜蒸馏的应用	19-68
11.2	膜萃取	19-68
11.2.1	概述	19-68

11.2.2	膜萃取过程的传质机理和数学模型 ...	19-68
11.2.3	膜萃取的应用和发展动向	19-68
11.3	控制释放	19-69
11.3.1	概述	19-69
11.3.2	膜式控制剂的制法与评价	19-69
11.3.3	控制释放的应用	19-69
11.4	亲和膜分离技术	19-69
11.4.1	概述	19-69
11.4.2	基质材料	19-70
11.4.3	配基和底物的结合方法	19-70
11.5	膜电极	19-71
11.5.1	气体电极	19-71
11.5.2	生物电极	19-71
参考文献		19-71

符号说明

A	——纯水渗透系数, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$
A_i	——化学反应组分
A_r	——膜的外表面积, m^2
B	——渗透压比例系数
b	——与 pH 影响有关的实验常数
C	——浓度, g/L
C_g	——气体浓度, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$
C_s	——膜两侧溶液的对数平均浓度, 无因次浓度
C_{si}	——溶质的摩尔浓度, mol/cm^3
C_1	——高压侧主体流中溶质的无因次浓度
C_2	——高压侧膜界面溶质的无因次浓度
C_3	——透过液中溶质的无因次浓度
D_s	—— Damkohler 数
D_g	——气体的扩散系数, cm^2/s
D_{AM}	——溶质在膜中的扩散系数, cm^2/s
D_o	——有机相中的扩散系数, cm^2/s
D_s	——表面扩散系数, cm^2/s
D_w	——水相中的扩散系数, cm^2/s
d	——中空纤维膜的内径, mm
F	——气体通过微孔的流量
F_o	——气体通过微孔的流量
F_i	——反应腔流量, mol/s
f	——无因次反应速度
H	——有效传热系数
ΔH	——溶解热, J/mol
h_i	——膜通量参数
J_s	——溶质透过速率, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$

J_r	——溶液透过速率, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$
K	——溶质在膜与溶液之间的分配系数
K_c	——膜的传质系数
K_m	——米氏常数, mmol/L
K_n	—— Knudsen 数
K_p	——产物竞争抑制常数, mmol/L ; 化学反应平衡常数
K_q	——产物非竞争抑制常数, mmol/L
K_s	——底物抑制常数, mmol/L
K_w	——水相的总传质系数
k	——超滤膜渗透系数, $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$
k_i	——各气体组分的膜渗透系数, $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$
k_j	——快气渗透系数, $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$
k_m	——膜相传质系数
k_o	——有机相边界层传质系数
k_w	——水相边界层传质系数
L	——膜的总长, m
L_o	——反应器中膜的长度, m
L_p	——水的渗透系数, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$
L	——膜反应器无因次长度
l	——膜反应器中膜的位置, m
l_o	——微孔的长度, cm
m	——气体分子的质量
N	——膜蒸馏的通量
N_{Av}	——阿佛加德罗常数
n_i	——化学反应计量系数
P	——气体的渗透系数, $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$; 膜反应器生产能力 $\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$

p ——压力, Pa
 p_1 ——1 侧蒸汽压力, Pa
 p_0 ——0 侧蒸汽压力, Pa
 p^* ——膜反应器中无因次压力
 p_i^* ——膜反应器进口处无因次压力
 Δp ——膜两侧压力差, Pa
 ΔP ——压力差, Pa
 P_r ——渗透腔与反应腔压力比
 Q_i ——渗透腔流量, mol/s
 Q_H ——总的热量传递
 q ——气体透过膜的速度
 R ——传递阻力; 气体常数, J/(K · mol);
 反应速度 $\mu\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{g})$
 r ——微孔的半径, μm 或反应速度, $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{g})$
 $\bar{r}$ ——膜的平均孔径, μm
 S ——溶解度系数, 1/cmHg
 S_0 ——初始底物浓度, mmol/L
 S_m ——膜的面积, cm^2
 T ——绝对温度, K
 T_1 ——1 侧绝对温度, K
 T_0 ——0 侧绝对温度, K
 t ——时间, s
 u_i ——膜分离系数(与快气的渗透系数比)
 $\bar{V}$ ——气体分子的平均速度, cm/s
 V_m ——最大反应速率常数, $\mu\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{g})$
 V_r ——催化剂体积, cm^3
 W ——催化剂装填密度, g/m^2
 X ——转化率, 横座标
 X_A ——溶质的摩尔分数
 X_1 ——进料转化比
 X_{i0} ——反应器进口组成
 X_s ——扩散组分的表面分率
 Y_i ——渗透腔组分的摩尔分数
 Z ——分离效率; 离反应器进口端的无因次距离

希腊字母

α ——气体的分离系数
 α_u ——超滤膜的通量因子
 α_i ——各气体组分的膜分离系数
 δ ——膜的厚度, cm
 ε ——膜的孔隙率, %
 θ_0 ——滞后时间, s
 λ ——气体分子的平均自由程
 λ_u ——超滤膜的阻力因子
 μ ——流体粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
 μ_k ——形状因子

μ_p ——膜的曲折因子
 μ_s ——表面扩散形状因子
 π ——渗透压, atm
 $\Delta\pi$ ——溶液渗透压差, atm
 ρ ——气体粘度, μP
 σ ——膜的反射系数, 吸附常数
 $\tau_{m>1}$ ——弯曲
 φ ——溶质的校正系数
 ω ——溶质的渗透系数, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$

下 标

D——致密层
 g——气体
 P——多孔层
 S——表皮层
 T——总包
 1, 2, ..., i——气体组分

1 概 论

膜从广义上可以定义为两相之间的一个不连续区间。膜可以是气相、液相或固相。目前常用的膜多属固相聚合物膜。

膜的种类和功能繁多, 难以用一种方法来明确分类。比较通用的有四种分类方法:

- ①按膜的来源分类, 可分为天然膜、合成膜。
- ②按膜的结构分类, 可分为多孔膜、均质膜(非多孔膜)、非对称膜、复合膜、荷电膜、液膜。
- ③按膜的用途分类, 可分为分离膜、反应膜, 如: 离子交换膜、微孔滤膜、超滤膜、反渗透膜、气体分离膜、渗透汽化膜、反应膜等。
- ④按膜的作用机理分类, 可分为吸附性膜、扩散性膜、离子交换膜、选择渗透膜和非选择性膜。

本篇主要介绍以固体聚合物分离膜为主的膜分离过程。

本篇主要介绍以固体聚合物分离膜为主的膜分离过程。

1.1 膜分离过程的发展和现状

1.1.1 膜的分离作用^[1]

膜分离过程是利用天然或人工合成的、具有选择透过能力的薄膜, 以外界能量或化学位差为推动力, 对双组分或多组分体系进行分离、分级、提纯或富集。分离膜可以是固体或液体。反应膜除起反应体系中物质分离作用外, 还作为催化剂或催化剂的固载体, 改变反应进程, 提高反应效率。

物质通过膜的分离过程是复杂的, 膜的传递模型可

分为两大类。

第一类以假定的传递机理为基础,其中包含了被分离物的物化性质和传递特性。这类模型又可分为两种不同情况: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、微孔扩散模型和优先吸附-毛细孔流动模型等。后者有溶解-扩散模型和不完全的溶解-扩散模型等。

第二类以不可逆热力学为基础,称为不可逆热力学模型。它从不可逆热力学唯象理论出发,统一关联了压力差、浓度差、电位差等对渗透流率的关系,以线性唯象方程描述伴生效应的过程,并以唯象系数来描述伴生效应的影响。

1.1.2 历史与现状

1748年Abble Nollet最早从水能自发地穿过猪膀胱而进入酒精溶液的现象中发现了渗透现象。1世纪后Graham发现了渗析现象(dialysis),膜的分离作用受到重视。但1950年前它只是一个很窄的领域,实际应用很少。自1960年Loeb和Sourirajan用相转化工艺制备出具有实际应用价值的非对称醋酸纤维素反渗透膜以来,膜分离技术在近三十年中取得了长足的进展。这是由于近二百年来积累的大量基础理论研究和近代科学技术的发展,为分离膜材料选择与结构研究提供了良好基础,同时现代工业迫切需要节能、可利用低品位原料和能消除环境污染的生产新技术。目前,膜分离过程的应用大部分与这些方面密切相关。

1.1.3 膜分离的主要应用

膜分离技术已广泛用在各个工业领域,并使多种传统的生产工艺如海水淡化、烧碱生产、乳品加工等发生了根本性的变化。见表1-1。

表 1-1 膜分离的工业应用^[2]

工业领域	应 用 举 例
金属工艺	金属回收; 污染控制; 富氧燃烧
纺织及制革工业	余热回收; 药剂回收; 污染控制
造纸工业	在水溶液浓缩中代替蒸馏法; 污染控制; 纤维及药剂回收
食品及生化工业	净化; 浓缩; 消毒; 在水溶液浓缩中代替蒸馏法; 副产品回收
化学工业	有机物去除或回收; 污染控制; 气体分离; 药剂回收和再利用
医药及保健	人造器官; 控制释放; 血液分离; 消毒; 水净化
水处理	海水、苦咸水淡化; 超纯水制备
国防工业	电厂锅炉用水净化; 废水处理 舰艇淡水供应; 战地医院污水净化; 战地受污染水源净化; 低放射性水处理

膜分离技术已经形成一个相当规模的工业技术

体系。

1990年ICOM '90 (Chicago, USA) 的统计资料表明,世界分离膜(不包括膜器件和装置)年产值已达到22亿美元,其中美国占55%,日本占18%,西欧占23%^[3]。

我国1958年开始研究离子交换膜和电渗析,1966年开始研究反渗透,随后相继开展了超滤、微孔过滤、液膜、气体分离等膜分离过程的研究、应用与开发。80年代又陆续开展了渗透汽化、膜萃取、膜蒸馏和膜反应等新膜过程的研究^[4~7]。

离子交换膜和电渗析是我国最成熟的一项膜分离技术,目前已形成一个较完整的工业生产体系。1992年离子交换膜销售量为40万米²(日本年产离子交换膜70万米²)。离子交换膜有均相、半均相、异相、两性、复合5个种类,几十个品种。氯碱工业使用的全氟磺酸和羧酸阳离子交换膜已从实验室研究开始进入中试放大阶段。

用国产反渗透组件对苦咸水进行淡化的示范工程已经在海岛、油田和煤矿三种不同类型地区完成,已开始用国产反渗透组件取代在电厂锅炉水和电子工业用超纯水中的进口组件。国产超滤装置已广泛用于工业废水的深度处理;食品、生物制品、医药工业中水溶液的浓缩、纯化和分离;电子工业用超纯水制备等方面。国产微孔过滤滤芯已广泛用于超纯水制备、化工、医药和饮料等行业。

膜气体分离是我国80年代初开始研究的一个膜过程,十年内取得了长足的进展。围绕N₂-H₂和N₂-O₂分离开展了多种有机聚合物膜材料和制膜工艺的研究,研制出中空纤维和卷式组件。我国现在已能批量生产用于从工业气回收氢的中空纤维膜组件和用于窑炉助燃的卷式膜组件。我国研制的第一个膜反应系统-由青霉素酰化酶基因工程菌水解青霉素生产6-氨基青霉烷酸已经用于工业生产。

1.2 各种膜分离过程

近50年来膜分离技术的发展大致是:30年代开发微孔过滤(MF),40年代渗析(DL)、50年代电渗析(ED)、60年代反渗透(RO)、70年代超滤(UF)、80年代气体分离(GP)、90年代渗透汽化(PV)相继投入实际应用。前六种技术已比较成熟,已经建立起相当规模的工业。渗透汽化目前也有二个工程已工业化:一是从乙醇脱水制无水乙醇;二是从水中脱除少量有机物。

表1-2列出了各类膜分离过程的特征。每个具体膜过程将在以下各章节详细介绍,这里不另赘述。

1.3 膜分离过程的今后发展趋向^[2,8~12]

1.3.1 膜材料及工艺

①无机分离膜 无机膜的制备始于本世纪40年代,由于存在着不可塑、受冲击易破坏、成型性差以及价格较

表 1-2 各类膜分离过程的特征^[8]

过程名称	功 能	推 动力	分离机制	用途举例
微孔过滤(MF) Microfiltration	滤除 0.1 μ m 以上的颗粒	压力差 ~200kPa	筛分	纯水制造、酒、饮料和药液的除菌
超滤(UF) Ultrafiltration	滤除 5~100nm 的颗粒	压力差 100~1000kPa	筛分	纯水制造、食品、药品和生物制品的浓缩、精制纸浆废水处理
反渗透(RO) Reverse Osmosis	水-溶盐分离	压力差 1~10MPa	溶解扩散优先吸附 毛细管流	海(盐)水脱盐, 溶液、液体食品的脱水、浓缩, 废水处理、去离子水制造
气体分离(GP) Gas Permeation	混合气体分离	压力差 0.1~10MPa	溶解扩散	N ₂ -H ₂ , O ₂ -N ₂ , H ₂ -CH ₄ , CH ₄ -CO ₂ 等分离
渗透蒸发(渗透汽化) (PV)Pervaporation	水-有机物和有机-有机物溶液分离	压力差	溶解扩散	无水酒精制造, 水中有机物的处理和回收
渗析(DL) Dialysis	水-溶质分离	浓度差	溶解扩散筛分	人工肾、化工及食品中高聚物和低分子物的分离
电渗析(ED) Electrodialysis	水-溶盐分离	电位差	经过离子膜的逆向传递	溶液脱盐、碱的制造、重金属离子回收

昂贵等缺点,长期以来发展不快。近年来随着膜分离技术及其应用的发展,对膜使用条件提出愈来愈高的要求,无机分离膜发展很快,据估计陶瓷微孔滤膜的世界市场以30%的年递增率增长。用铝阳极氧化制得的多孔对称及非对称无机膜是迄今表面孔隙率最大而孔分布最窄的分离膜;用有机物、无机物对无机膜进行改性的研究已经广泛展开。

②聚合物膜 结合各种膜分离过程的特殊要求继续合成新的聚合物膜材料,开展结构与性能关系研究,进行表面改性(surface modification)、根据不同的分离对象引入不同的活化基团和发展高分子合金膜。

③研究新的成膜工艺 近年来取得进展的梯度皮层非对称膜,可使皮层厚度降到100nm以下;双液成膜技术可以得到无孔的表面致密层;热相转化法(Thermally-induced-phase separation)可以得到孔分布均匀的膜,且可将制备非对称膜的对象扩展到聚乙烯、聚丙烯等常温下不溶的结晶性聚合物材料。

目前大量的聚合物膜都是不规则链排列的高分子构成。生物膜是分子有规则排列的活性体,具有惊人的分离效率。例如,海带从海水中富集碘,其浓度比海水中碘大1000多倍;石毛(藻类)浓缩铀的浓缩率达750倍。因此,仿生膜是分离膜的今后的一个重要发展方向。

1.3.2 膜过程

①膜分离用于生物技术是一个突出前景的方向。与传统的生物制品的分离方法相比,膜分离可简化分离过程、降低成本、提高质量。现在膜分离已经成为生物技术的重要支柱之一。近年来迅速发展起来的膜亲和分离过程把膜分离过程在生物产品中应用的水平和范围又提高到一个新的阶段;膜生物反应器是今后膜分离用于生物

技术的另一个发展热点。

②90年代将是气体分离的膜工业长足发展的时代。高透量、高选择性的N₂-O₂分离膜的研制;CO₂/CH₄膜分离过程的开发等都是引人注目的目标。

③用渗透汽化法从乙醇脱水制无水乙醇目前已经工业化。用渗透汽化分离有机混合物和脱除水中有机物的研究正在广泛进行,有的已完成中试。预料它将成为继气体分离之后在21世纪大发展的第三代膜分离过程。

④解决某一具体分离任务时,往往需要利用多种膜过程的综合应用,使之各尽所长,这种过程称集成膜过程(Integrated membrane process),正日益受到重视。

⑤膜分离技术与传统的分离技术相结合,发展出一些崭新的膜过程。例如:膜蒸馏、膜萃取、蒸馏-渗透汽化;冷冻过滤(Cryo-filtration);选择沉淀过滤等。这些新的膜过程在不同程度上吸取了二者的优点而避免了某些原有的弱点。目前大都尚处在实验室或中试阶段,个别的已取得一些实际应用。

⑥膜反应 膜反应过程是适用面很广的可放大的反应分离过程。按照膜的功能、形状和物质透过膜的传递方式不同,膜反应器有多种类型。

膜反应器的研究60年代在生物催化体系开始。

膜反应器用于生物催化转化、微生物发酵和动植物细胞的大规模培养,对解决产物抑制、底物的选择供给、生物催化剂的重复使用、提高细胞的生长表面和高密度负载等都有利。迄今已对几百个体系进行过研究。近年来一种复合型层膜MBR的研究十分活跃。膜反应器将是最有发展前景的一种生物反应器。

气相膜反应是当前活跃的研究领域,主要集中在膜催化反应方面。膜反应器对固定床反应的取代具有重大的潜在经济效益。石油化工中90%以上的催化反应是在

300℃以上进行的,因此,无机膜和无机膜反应器是当前世界各国研究膜反应的重点。

当前世界上很多国家已将膜分离过程列入本国的科技发展计划中;并已成立了北美、欧洲、日本、印度等国家和地区的膜学会。随着膜分离技术的进一步发展以及它与材料学、化学反应工程、生物工程、环境工程、医疗卫生、机械工程等学科的相互渗透,一门新兴的膜科学正在形成。

参考文献

- [1] 朱长乐等,膜科学技术,浙江大学出版社,1992年。
- [2] 郑领英,大学化学,6,5,1(1991)。
- [3] Strathmann, H., Proceedings of ICOM'90 (Chicago, USA), Vol. 2, P. 1167.
- [4] 石松等,第一届全国膜和膜过程学术报告会论文集, P. 17 (大连, 1991)。
- [5] 徐纪平,同上, P. 1。
- [6] 江维达,纪念中国海水淡化与水再利用学会成立10周年,专集, P. 18, (常州, 1992)。
- [7] 郑领英,同上, P. 7。
- [8] 袁权等,化工进展,6,1(1992)。
- [9] Baker, R. W. et al., Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA, 1991.
- [10] Cabasso, I., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 9, Second Edition, P. 509-579, 1987.
- [11] Michaels, A. S., Proceedings of ICOM '90 (Chicago, USA, 1990), Vol. 2, P. 1159.
- [12] 虞星炬,化工进展,1,11(1993)。

2 分离膜

膜的分离作用是借助于膜在分离过程中的选择渗透作用,使混合物得到分离。因此,分离膜是膜分离过程的基础。据1990年统计,世界分离膜的年产值已达22亿美元,并以13~15%的速率逐年递增^[1]。本章着重介绍分离膜本身而不是它在被利用之时的作用过程和应用,后者将在本篇其他章节阐述。本章不包括液膜。

2.1 聚合物膜和无机膜

分离膜有多种分类方法,本文根据膜的材质分成聚合物膜和无机膜两大类进行介绍。

2.1.1 聚合物分离膜

在目前膜分离过程中应用的分离膜,聚合物膜仍占主导地位。从已有的聚合物膜的物理化学结构特性区分,大致可分多孔膜、均质膜、非对称膜、复合膜和荷电膜五

种类型。

聚合物区别于其他种类化合物,并使其成为理想膜材料的独一无二特点是它们的纤丝和导致宏观内聚力的巨大尺寸。

用作分离膜材料的聚合物,应具有线型分支的或者仅仅稍有交链仍保持其溶解性的结构,不能用不溶性三维网状结构。

聚合物从刚性玻璃态转变为柔软的橡胶态的温度 T_g 。对于许多能提供高渗透选择性和渗透率的膜材料来说是一个基本性质。

聚合物的极性在膜分离过程中起重要作用,例如,反渗透膜中需要介电体,电渗析膜中要求导电体。

聚合物膜对各种物质的选择分离作用,不仅取决于膜材料与物质之间的相互作用,而且和膜的孔径大小、形状等物理结构因素有关。膜材料的选择和制备是一门复杂的科学和技艺,不同用途的膜,要求各异。

有几百种聚合物被作为分离膜材料进行过研究,但真正用作商品分离膜的聚合物不过数十种。表2-1列出了用于主要膜分离过程的高分子膜材料。

表 2-1 商品聚合物膜^[2]

材 料	缩 写	过 程
醋酸纤维素	CA	MF, UF, RO, D, G
三醋酸纤维素	CTA	MF, UF, RO, G
CA-CTA 混		RO, D, G
合纤维素酯		MF, D
硝酸纤维素		MF
再生纤维素		MF, UF, D
明胶		MF
芳香聚酰胺		MF, UF, RO, D
聚酰亚胺		UF, RO, G
聚苯并咪唑	PBI	RO
聚苯并咪唑酮	PBIL	RO
聚丙烯腈	PAN	UF, D
聚丙烯腈-聚氯乙烯共聚物	PAN-PVC	MF, UF
聚丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物		D
聚砜	PS	MF, UF, D, G
聚苯醚	PPO	UF, G
聚碳酸酯		MF
聚醚		MF
聚四氟乙烯	PTFE	MF
聚偏氟乙烯	PVF2	UF, MF
聚丙烯	PP	MF
聚电解质络合物		UF
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	UF, D
聚二甲硅烷	PDMS	G

注:MF—微滤,UF—超滤,RO—反渗透,D—渗析,G—气体分离。

表 2-2 共混聚合物膜(Polymer-blend Membranes)^[2]

醋酸纤维素-聚(磷酸酯)	Cellulose acetate-poly(phenylene oxide dimethyl phosphonate)
醋酸纤维素-聚(苯乙烯二甲基磷酸酯)	Cellulose acetate-poly(styrene dimethyl phosphonate)
醋酸纤维素-聚(4-乙烯基吡啶)	Cellulose acetate-poly(4-vinylpyridine)
二醋酸纤维素-三醋酸纤维素	Cellulose diacetate-cellulose triacetate
硝酸纤维素-聚乙烯基吡咯烷酮	Cellulose nitrate-polyvinylpyrrolidinone
甲基丙烯酸二甲胺基乙酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物- 聚(偏二氯乙烯)	Dimethylaminoethyl methacrylate-methyl methacrylate copolymer- poly(vinylidene fluoride)
聚(乙酸乙酯)-聚(偏二氯乙烯)	Poly(vinylacetate)-poly(vinylidene fluoride)
聚(丙烯腈)-聚乙烯基四唑	Poly(acrylonitrile)-polyvinyltetrazole
聚砜-聚乙烯基吡咯烷酮	Polysulfone-polyvinylpyrrolidinone
聚(丙烯酸甲酯)-聚 3-氯-1,2-环氧丙烷	Poly(methyl acrylate)-Polyepichlorohydrin

共混聚合物(Polymer blend)已成为开发新型聚合膜材料的一个重要途径。表 2-2 列出目前主要的共混聚合物膜材料。

2.1.2 无机分离膜^[3]

无机膜的特点是耐热性好,受热不软化变形;有优异的稳定性,不易发生分离液的污染;孔径均匀可以做成孔径为 1nm~600μm 的膜;刚性和强度大,不因受力而使膜的结构变形。其弱点是无可塑性,因而受冲击易破损;成型性差(玻璃膜除外);价格较昂贵等。

近十年来无机膜的蓬勃发展,大大扩展了分离膜的应用领域。虽然在目前膜市场中无机膜只占 2~3%,但年增长速度预计达 30~35%,远快于有机膜,预计至 2000 年市场占有率将超过 12%。

无机膜包括陶瓷膜(Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2)、玻璃膜、金属膜和分子筛炭膜。

(1) 陶瓷膜

陶瓷膜的制造主要有 3 种方法。一是烧结法,二是溶浸法。最新而重要的是溶胶-凝胶(Sol-Gel)法。此法先制备溶胶,有二种途径:一种称 Particulate 法,以相应的醇盐水解、解胶及陈化而得;另一种称 Polymeric 法,在大量含醇盐的醇溶液中引进水,使醇盐在分子水平上水解并聚合。

陶瓷微孔膜一般由 2~3 层组成,各层的孔径不同。

(2) 玻璃膜

玻璃膜制造一般有二种方法。一是分相法,另一种制造方法是溶胶-凝胶法,即加水使金属醇盐分解成溶胶,经放置,该溶胶成为凝胶物,再将凝胶加热处理成多孔凝胶,最后高温烧结成多孔膜。该法与分相法相比,玻璃原料的组成范围较广,容易薄膜化,膜的孔径也较均匀。

(3) 金属膜

致密的金属膜主要指的是钯膜。钯(钯银)、银、钛、镍等金属能选择透过某种气体。25μm 厚的膜以压延制

造,更薄的膜是在多孔体上以喷溅、电化学沉积、化学气相沉积等技术制造。

(4) 分子筛炭膜

分子筛炭膜是将某些热固性聚合物如纤维素、酚醛树脂、氧化聚丙烯腈等经高温炭化及活化等步骤处理后所得到的一种类似于分子筛炭的新型膜。这种膜具有致密、均匀的孔结构,它比任何已知聚合物膜有高得多的选择透过性和热稳定性、耐有机蒸气和有机溶剂性,对于非氧化性酸类及碱类也有较好的承受能力。

无机膜还可以和有机高分子制成复合膜。

2.2 聚合物膜的制备工艺^[4~6]

同一种膜材料制成的分离膜,由于不同的制膜工艺和工艺参数,性能差别很大。所以制备工艺对聚合物分离膜具有特殊重要意义。

聚合物膜可以制成致密的或多孔的,对称的或非对称的。工业上实用的分离膜都是非对称膜。本文着重介绍相转化法制备非对称膜和复合膜的方法,并对 L-S 相转化法膜的形成机理作一简单介绍。

2.2.1 相转化法(Phase inversion Process)成膜工艺

(1) 干法(或称完全蒸发法)

是相转化中最老的方法。将一聚合物溶于一双组分混合溶剂中,混合溶剂大部分是易挥发的良溶剂,小部分是不良溶剂。将此铸膜液(Casting solution)在玻璃板上铺展后,易挥发的良溶剂迅速逸出,留下的是不易挥发的不良溶剂和聚合物,聚合物沉淀形成膜的结构。溶剂蒸发-沉淀过程可以进行直至膜完全形成,也可中途停止并将带铸膜液的玻璃板浸入一沉淀槽中(含水或其他非溶剂)。简单的溶剂蒸发法在实际制膜中很少应用。

(2) 热凝胶法(Polymer precipitation by thermal gelation)

热凝胶法是利用一种潜在溶剂，它在提高温度时是一个溶剂，在较低温度下是一个非溶剂。潜在溶剂通常是含一个或两个具一个极性亲水端基的烃链。铸膜液从高温冷却到低温，溶剂与聚合物产生相分离，形成微孔结构。冷却速率是决定膜最终孔结构的关系工键参数。热凝胶法是最近相转化法制造聚合物分离膜技术的重大进展。它可以应用于许多以前由于溶解度差而不能用相转化法制膜的聚合物。目前热凝胶法制膜主要用在聚烯烃、特别是聚丙烯上。

(3) L-S 法

60年代初Loeb和Sourirajan在研究反渗透膜时发明了将高分子溶液浸入非溶剂浴中形成非对称膜的方法。高分子铸膜液和非溶剂(一般为水或水溶液)一接触，聚合物快速析出形成了极薄的致密皮层，它阻碍了水的快速深入，因而在致密皮层下面就形成多孔层。L-S法制成的膜的分层厚度仅0.1~1μm，使透过膜的通量比最薄的均质膜增大1~2量级，它是分离膜发展的里程碑。

作为L-S法代表的醋酸纤维素反渗透膜，其制备程序大致如图2-1所示。

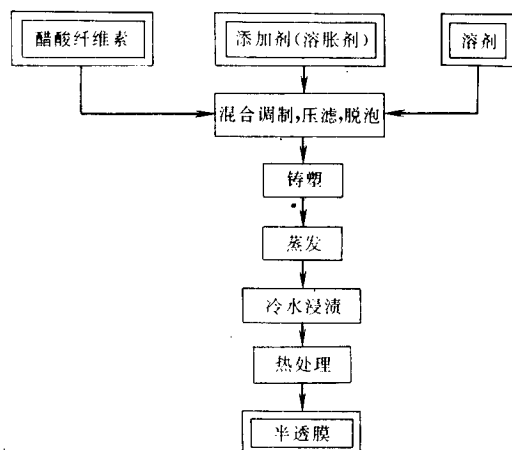


图 2-1 醋酸纤维膜的制备程序

用L-S法制备分离膜的最终结构及性能基本上取决于二个相对独立的方面，即高分子铸膜液的热力学状态和凝胶相分离的动力学过程。

一般的高分子铸膜液由聚合物(P)溶剂(S)和非溶剂(N)三种成分组成。如图2-2所示，铸膜液组成从反渗透膜316号铸膜液出发向着由A到F六个方向变化。从图和分子溶液常识可以看出：N/S和N/P增加或S/P减少都会使铸膜液中高分子的胶束聚集尺寸增大，从而导致形成较大的孔；在A方向上S/P、N/S、N/P都是增加的，S/P的增加意味着铸膜液中高分子胶束聚集尺寸的减少，有利于形成较多数量的小孔，而N/S

或N/P的增加有利于孔径的增大，这两个因素共同作用的结果是，既增加了孔数又增大了孔径。不同分离目标的膜有其各自的最佳S/P和N/S值。

对于凝胶相分离动力学过程，Strathmann进行了热力学和动力学分析。从热力学观点出发，当 $\Delta G < 0$ 和 $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{P,T} < 0$ 时，溶液自发地分为平衡的两相。其中 ΔG 为混合自由能； μ_i 为组分i的化学位； x_i 为摩尔分数。从动力学角度考虑：

$$D_i = B_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{P,T} = \frac{B_i RT}{x_i} \left(1 + \frac{\partial \ln v_i}{\partial \ln x_i} \right)$$

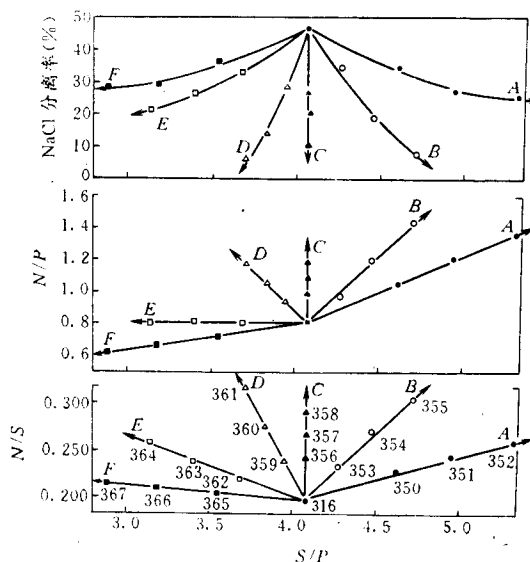


图 2-2 S/P、N/S 和 N/P 对食盐的分离率的影响
(操作压力 6.8atm, 进料液 200ppm NaCl 水溶液)

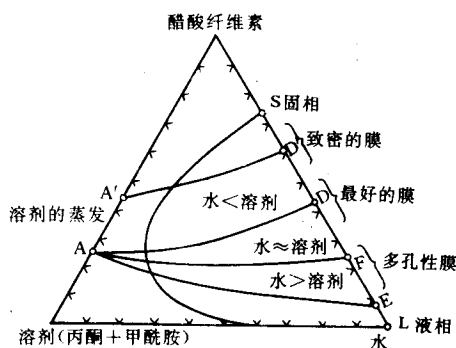


图 2-3 不同的水渗入速度和溶剂扩散速度对凝胶化途径的影响

若 $\frac{D_1 v_1}{D_2 v_2} > -1$ 或 $v_1 x_1 > 1$ 时, 则发生相分离。式中 D_i 为扩散系数, v_i 为活度系数; B_i 为迁移率。

凝胶相分离过程。如图 2-3 所示, 最终得到的膜组成取决于两个重要因素, 一是铸膜液中高分子含量即 A 点所在的位置; 二是水向铸膜液中渗入和溶剂从铸膜液中向水浴扩散的相对速度, 第二个因素决定了在三元相图中铸膜液凝胶化的途径。A-D 对应于水的渗入速度比溶剂扩散速度慢的情况; A-F 对应于二者速度相同的情况; A-E 对应于水的渗入速度比溶剂的扩散速度快快的情况。

L-S 相转化中各个参数对膜性能的定量影响研究目前正在进行中。

2.2.2 复合膜的制备

1963 年 Riley 首先采用分别制备超薄皮层和多孔支撑层然后再将二者进行复合的制膜新工艺, 这种膜叫复合膜。与非对称膜相比, 复合膜有以下特点: 可以制成厚度仅为几百个 $\text{\AA}$ 的超薄皮层 (非对称膜皮层一般为 $0.25 \sim 1 \mu\text{m}$), 因而大大提高膜的透过速度; 可以分别优选不同的材料制作超薄皮层和多孔支撑层, 使它们的功能分别达到最优化; 大部分复合膜可以做成干膜。

至今, 绝大部分复合膜以聚砜多孔膜为支撑膜 (基膜), 但个别也有用聚丙烯或聚丙烯腈为基膜的。在支撑体上形成复合超薄致密皮层的方法大致如下:

(1) 聚合物溶液涂敷 (Coating)

将支撑膜的上表面与聚合物稀溶液接触, 然后阴干或加热除去溶剂使聚合物交联固化。

(2) 界面缩聚

将基膜浸入聚合物的初聚体稀溶液中, 取出并排除过量的溶液, 然后再浸入交联剂的稀溶液中进行短时间的界面交联反应, 最后取出加热固化。

(3) 就地聚合

将基膜浸入含有催化剂并能高温下迅速聚合的单体稀溶液中, 取出基膜, 排去过量的单体稀溶液, 在高温下进行催化聚合反应。

(4) 等离子体聚合

将某些能在辉光放电下进行等离子体聚合反应的有机或无机小分子直接沉积在多孔基膜上, 反应得以等离子体聚合物为超薄层的复合膜。

(5) 动力形成膜

以加压闭合循环流动的方式, 使胶体粒子或微粒子附着沉积在多孔支撑体的表面以形成薄层底膜, 然后再用高分子聚电解质稀溶液, 同样以加压闭合循环流动方式, 将它附着沉积在底膜上, 构成具有溶质分离性能、有双层结构的复合膜。

(6) 水上延伸法

将高分子溶液铺展在水面上, 形成超薄皮层, 将此皮

层复盖在基膜上, 形成复合膜。

2.2.3 其他制膜工艺^[7]

(1) 其他的制膜工艺还有烧结法、核径迹法、溶出法、拉伸法、表面化学改性法等。

(2) 离子交换膜的制备^[8,9]

离子交换膜有非均相膜和均相膜二种。

非均相离子交换膜一般是将磨细的离子交换树脂 (约 250 目) 与作为粘合剂的高分子材料混合后, 加压成型。为增加膜的强度, 可在膜面上、下各加一块尼龙网布之类的增强材料。也有将离子交换树脂细粉末分散在苯乙烯-丁二烯共聚物、聚碳酸酯、纤维素等溶液中。采用流延法成膜。

均相离子交换膜生产上常采用的方法有: 涂浆法、块状聚合物切削法、流延法、含浸法、接枝法和直接处理法。

以上是平板膜的制造方法。管状和中空纤维膜的制造工艺将在分离器章节中介绍。

2.3 分离膜的表征^[8,10~14]

分离膜表征包括膜的性能测定和结构形态研究两方面内容。

2.3.1 性能测定

分离膜的性能通常是指膜的分离透过特性和物理化学稳定性。

膜的物理化学稳定性主要指标是: 膜允许使用的最高压力、温度范围、适用的 pH 值范围、游离氯最高允许浓度等。

膜的分离透过特性, 不同的分离膜有不同的表示方法。

(1) 反渗透膜

反渗透膜主要通过溶质分离率 (R)、溶剂透过速度 (J) 和膜的流量衰减系数 (m) 来标明其使用性能。

通常实际测定的是溶质的表观分离率 (R_E), 定义为:

$$R_E = (1 - C_3/C_1) \times 100\% \quad (2-1)$$

式中 C_1 和 C_3 分别为主体溶液和透过液中溶质的浓度, 一般用重量百分比表示。

溶剂透过速度对水溶液体系又称透水率或水通量, 以下式定义:

$$J = V/S \cdot t \quad (2-2)$$

式中 V ——透过液的体积;

S ——膜的有效面积;

t ——运转时间。

实验室中 J 通常以 $\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 表示, 工业生产常以

$L/m^2 \cdot d$ 为单位。膜的流量衰减系数 m 定义为:

$$J_t = J_1 \cdot t^m \quad (2-3)$$

式中 J_t ——运转 t 小时后的透过速度;

J_1 ——运转 1 小时后的透过速度。

具体测定方法详见文献 [7]。

(2) 超滤膜

超滤膜对溶质的分离率同样可以用式 2-1 表示,但实际上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。

可以通过膜对不同分子量溶质截留率测定结果得出截留分子量曲线,一般取其截留率为 90% 时所对应的分子量为截留分子量,如图 2-4 所示,也可用凝胶渗透色谱法测定超滤膜的截留分子量。

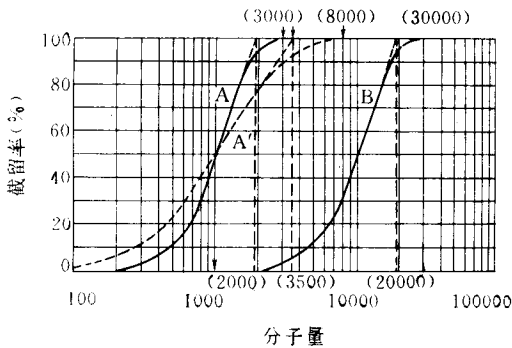


图 2-4 截留分子量 (球形分子) 曲线 (凝胶渗透色谱法)

超滤膜的透过速度表示法同式 (2-2)。实验室中一般用带搅拌的杯式超滤器 (间隙式) 测定;也有用原料液循环流动的平板超滤器测量。

(3) 微孔滤膜

微孔滤膜通常不用截留率表示,而是用膜的最大孔径、平均孔径或孔分布曲线来表示,不同孔径的膜能截住比孔径尺寸大的细菌或微粒。

微孔滤膜孔径测定技术主要有:压汞法;泡压法 (bubble point);气体流量法和已知颗粒通过法 (详见文献 [7])。各种方法所得结果不同,商品微孔滤膜在标示孔径的同时,一般都告知测试方法。

微孔滤膜的透过速度一般用恒压连续过滤装置测定的,按式 (2-2) 计算。

(4) 荷电膜

(4.1) 交换容量 C 是膜中含离子交换基团多少的量度,用每克干膜中可交换离子的毫克当量数 meq/g 表示。用酸、碱回滴法测定。一般离子交换膜的 C 大于 1,荷电反渗透膜的 C 比 1 小得多,荷电超滤膜的 C 变化范

围较大。

(4.2) 膜电阻 R_m 是膜传递离子能力的量度。用于海水的离子交换膜电阻在 $1 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右;一般脱盐用膜在 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$;荷电反渗透膜的电阻是相当大的。

(4.3) 膜电位 E_m 是膜对离子迁移数和选择透过性的量度。膜电位越高,迁移数越大;离子负载电量越多,膜的渗透选择性越好。

(4.4) 流动电位 流动电位是由于在压力下,膜孔内液体的反离子流向产品侧面而产生的。可以根据流动电位的大小和正负来判断膜的荷电性能、荷电的多少或孔径的大小等。

测定方法详见文献 [9] 等。

(5) 气体分离膜

(5.1) 分离系数 (Separation factor) α α 取决于组分在膜中的渗透率之比,也即取决于热力学性能-溶解度和分子动力学性能-扩散系数。进料气中组分 A、B 的浓度各为 C_A 、 C_B ,通过膜的渗出气中 A、B 浓度变成 C_A' 、 C_B' ,则膜对组分 A、B 的分离系数 $\alpha_{A/B}$ 可由下式求出:

$$\alpha_{A/B} = C_A' \cdot C_B / C_A \cdot C_B' \quad (2-4)$$

(5.2) 渗透速率 (Permeation rate) 工业用的气体分离膜都为非对称膜,无法准确求出致密皮层厚度,通常不用渗透系数 P 而用渗透速率 J 来表示膜的透过性能。

$$J_i = q / Smt \cdot \Delta P' \quad (2-5)$$

式中 J_i ——组分 i 的渗透速率, $\text{cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{cm Hg})$;

q ——组分 i 单位时间透过体积, cm^3/s ;

Smt ——膜有效面积, cm^2 ;

$\Delta P'$ ——膜两侧压力差。

对气体分离膜还有三个表示其性能的参数,即渗透系数 P ;扩散系数 D 和溶解度参数 S ,将在有关章节中介绍。

2.3.2 结构表征

膜的结构包括膜的形态、结晶态和分子结构。这里指的是工业应用分离膜 (非对称膜) 的形态结构。研究膜的结构可以了解膜结构-制备工艺-膜的性能三者之间的关系,以此弄清膜的形成机理、改进制膜工艺,获得性能优良的分离膜。

非对称膜的形态结构主要包括致密皮层 (分离层) 的孔结构及其厚度;膜的断面形态等。

(1) 电子显微镜观察膜的形态结构^[12]

1964 年 R. L. Riley 等公布了用电子显微镜研究醋酸纤维素反渗透膜结果,弄清了 L-S 膜透水量高的原因在于形成了具有非常薄的致密皮层的非对称结构。30 年

来,用电子显微镜研究膜的形态结构取得了长足进展。迄今,电子显微镜仍是唯一能够直接观测膜的微细结构的实验手段。

用电子显微镜观察膜的微细结构首先要解决的是膜样品的正确处理问题。对于湿的膜样品要进行脱水处理,必须根据膜的性质采取能保持原有结构基本不变的脱水方法;此外,还要解决好金属喷涂复型、包埋切片等技术条件。

目前一般电子显微镜观察膜微细结构达到的水平大致如下:

(1.1) 用扫描电镜可以清晰地观察到各种非对称膜的断面结构。一般讲,多孔断面层大致可分类指状大孔和类海绵状小孔二种。

(1.2) 用透射电镜可以较清晰观察并计算出非对称膜和复合膜的皮层厚度。

(1.3) 用透射电镜金属复型法可以清晰观察到分离膜皮层直径大于 50 Å 的孔。虽然透射电镜分辨能力可以达到几个 Å,但由于金属复型时金属晶体大小为 ~50 Å,所以无法反映孔径小于 50 Å 的孔。

由于观察膜样品视野的局限性,必须多次取样观察才能确定具有代表性的膜微细结构的图象。

用原子力显微镜研究分离膜表面结构的工作已有报道,但尚属初始阶段。

(2) 致密分离层的孔和孔分布测定

除上述的用凝胶色谱法表征超滤膜的截留分子量并由此推测其孔径;用压汞法、泡压法、气体流量法、已知颗粒通过法测定微孔滤膜的孔径以外,下面再介绍二种分离膜的孔径测定方法。

(2.1) 滤速法 测定装置基本上与泡压法相近,将膜装入测试池中,逐渐加压使水通过被测定的膜,在排除所有气泡后,使压力升至一定值,并收集一定时间内的流出量,可根据 Hagen-Poiseuille 定律有关公式计算平均孔径。

(2.2) BET 低温吸附法 用气体在低温下形成单分子吸附层的原理,测定分离膜的最可几孔分布,可以测定十几 Å 到几百 Å 范围内的分离膜皮层最可几孔分布。

除了电子显微镜以外,所有其他方法得到的孔径数据都属间接法。

参考文献

- [1] Strathmann, H., Proceedings of ICOM'90 (Chicago, U. S. A. 1990), Vol. I, P. 1167.
- [2] Cabasso I., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 9, Second Edition, P. 509, 1987.
- [3] 袁权等, 化工进展, 6, 1, 1992 年。
- [4] 高以烜等, 膜分离技术基础, 科学出版社, 1989。
- [5] Bakes, R. W. et al., Membrane Separation Systems:

Recent Developments and Future Directions, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U. S. A. 1990.

- [6] 朱长乐等, 膜科学技术, 浙江大学出版社, 1992。
- [7] 王学松, 反渗透膜技术及其在化工和环保中的应用, 化工出版社, 1988。
- [8] 董声华等, 水处理技术, 17, 4, 268 (1991)。
- [9] 王振坤, 离子交换膜, 化工出版社, 1986。
- [10] 莫剑雄等, 离子交换膜, 化工出版社, 1986。
- [11] Riley, R. L. et al., Science, 143, 801 (1964)。
- [12] Riley, R. L. et al., Desalination, 1, 30 (1966)。
- [13] 王志余等, 水处理技术, 15, 5, 253, (1989)。
- [14] 许晓鹏等, 膜科学与技术, 10, 3, (1990)。

3 膜分离器

3.1 膜分离器的分类

各种膜分离装置主要包括膜分离器、泵、过滤器、阀、仪表及管路等。所谓膜分离器是将膜以某种形式组装在一个基本单元设备内,在外界驱动力作用下能对混合物中各组分的分离。这种单元设备称为膜分离器或膜组件 (module) (简称组件)。在膜分离的工业装置中,根据生产需要,通常可设置数个至数百个膜组件。

目前,工业上常用的膜组件形式主要有:板框式、圆管式、螺旋卷式和中空纤维式等四种类型。

经验证明,一种性能良好的膜组件应具备以下条件^[1]:

- (1) 对膜能提供足够的机械支撑并可使高压原料液和低压透过液严格分开;
- (2) 在能耗最小的条件下,使原料液在膜面上的流动状态均匀合理,以减少浓差极化;
- (3) 具有尽可能高的装填密度 (即单位体积的膜组件中填充较多的有效膜面积)并使膜的安装和更换方便;
- (4) 装置牢固、安全可靠、价格低廉和容易维护。

3.2 板框式

板框式也称平板式,主要因为它是由许多板和框堆集组装在一起而得名,其外形和原理极类似普通的板框压滤机。

3.2.1 板框式膜组件的特点

与管式、螺旋卷式及中空纤维式等相比,板框式膜组件的最大特点是构造比较简单而且可以单独更换膜片。这不仅有利于降低设备投资和运行成本,而且还可作为试验机将各种膜样品同时安装在一起进行性能检验。此外,板框式与管式类同,由于原料液流道的断面积可以适当增大,因此其压降较小,线速度可高达 1~5m/s。而且

不易被纤维屑等异物堵塞。

3.2.2 系紧螺栓式^[1]

如图 3-1 所示,系紧螺栓式膜组件是先由圆型承压板、多孔支撑板和膜经粘结密封构成脱盐板,再将一定数量的这种脱盐板多层堆积起来,用 O 型环密封,最后用上、下头盖(法兰)以系紧螺栓固定组成而得。原水是由上盖进口流经脱盐板的分配孔,在诸多脱盐板的膜面上逐层流动,最后从下盖的出口流出。透过膜的淡水则流经多孔支撑板后,于承压板的侧面管口处导出。

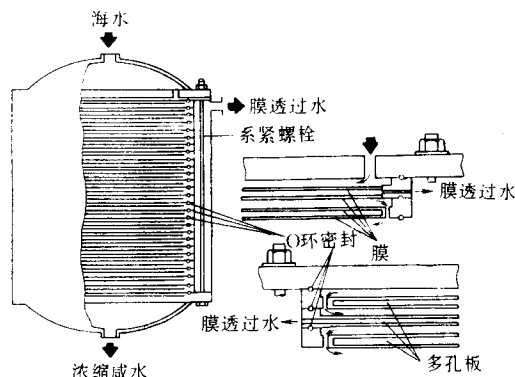


图 3-1 系紧螺栓式板框式膜组件构造

承压板可由耐压、耐腐蚀材料如环氧-酚醛玻璃钢模压制成,或由不锈钢、铜材等制成。

支撑材料的主要作用是支撑膜和为淡水提供通道。其材质可选用各种工程塑料、金属烧结板,也可选用带有沟槽的模压酚醛板等非多孔材料。

3.2.3 耐压容器式

耐压容器式膜组件主要是把众多脱盐板堆积组装后,放入耐压容器中而成。原水是从容器的一端进入,浓水由容器的另一端排出。脱盐板分段串联,每段各板并联,其板数是从进口到出口,依次递减,以保持原水流量变化不大而减轻浓差极化现象。

以上两种板框式膜组件各有特长。系紧螺栓式结构简单、紧凑、安装拆卸及更换膜均较方便。其缺点是膜的填充密度较小。耐压容器式因靠容器承受压力,所以可做得很薄,从而膜的填充密度较大,但缺点是安装、检修和换膜等均十分不便。

一般,为了改善膜表面上原水的流动状态,降低浓差极化,上述两种形式的膜组件均可设置导流板。

3.2.4 板框式膜组件的应用

除上述用于盐水脱盐外,下面介绍板框式膜组件在

其他方面的应用实例。

(1) 针头过滤器

如图 3-2 所示,针头过滤器是装在注射针筒和针头之间的一种微型过滤器,以微孔滤膜为过滤介质,用来去除微粒和细菌,常作静脉注射液的无菌处理。操作时,以注射针筒推注进行过滤,不需外加推动力。

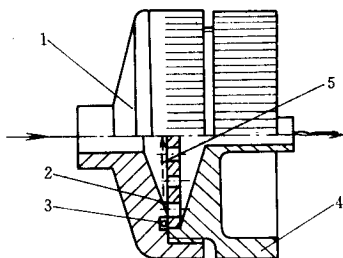


图 3-2 针头过滤器结构示意图^[1]

1—进口接头; 2—支撑板; 3—O 型密封圈;
4—出口接头; 5—膜

(2) 板框式过滤装置 对于要求处理量更大的板框式微滤装置,可采用如图 3-3 所示的多层板框压滤机。它是从增加膜面积出发,将 $\phi 293\text{mm}$ 的微滤膜多层并联或串联组装构成的。

总之,板框式膜分离器除上述外,还在电渗析、气体分离及渗透蒸发过程中,广泛采用。

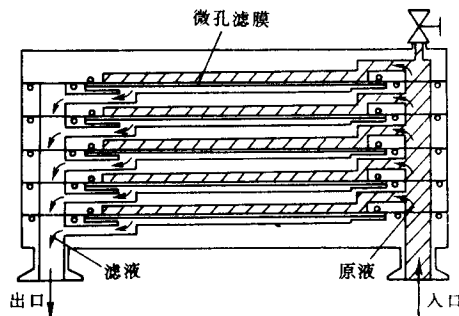


图 3-3 多段板框式 $\phi 293\text{mm}$ 膜过滤装置^[2]

3.3 圆管式^[3]

所谓圆管式膜是指在圆筒状支撑体的内侧或外侧刮制上半透膜而得的圆管形分离膜。其支撑体的构造或半透膜的刮制方法随处理原料液的输入法及透过液的导出法而异。

管式膜组件的形式较多,按其联接方式一般可分为单管式和管束式;按其作用方式又可分为内压式和外压式。

3.3.1 内压型单管式

内压单管式膜组件的典型结构如图 3-4 所示。这是一种所谓的 Univ. Calif. Loeb. Amer. 型的单管膜组件。膜管裹以尼龙布、滤纸一类的支撑材料并被镶入耐压管内。膜管的末端做成喇叭形,然后以橡皮垫圈密封。原水系由管式组件的一端流入,于另一端流出。淡水透过膜后,于支撑体中汇集,再由耐压管上的细孔中流出。许多管式组件并联或串联组成单管式反渗透组件。当然,为了进一步提高膜的装填密度,也可采用同心套管式组装方式。

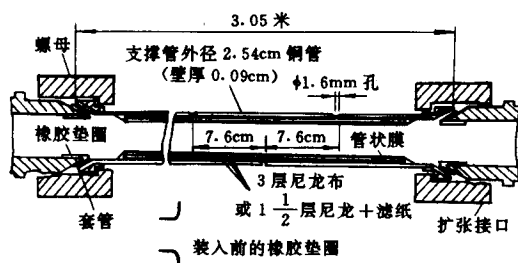


图 3-4 内压型单管式反渗透膜组件

3.3.2 内压型管束式

内压型管束式膜组件的结构与列管式换热器相似,其典型结构如图 3-5 所示。首先是在多孔性耐压管内壁

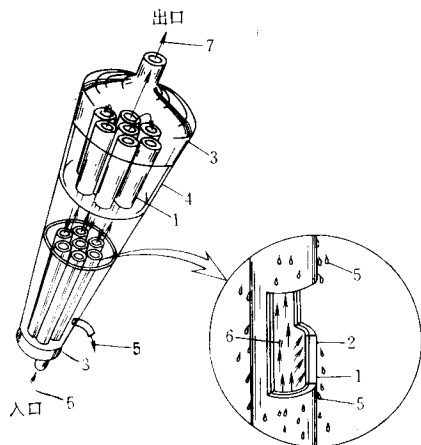


图 3-5 内压型管束式反渗透膜组件

1—玻璃纤维管; 2—反渗透膜; 3—末端配件; 4—PVC 淡化水搜集外套; 5—淡水; 6—供给水; 7—浓水

上直接喷注成膜,再把许多耐压膜管平行排列组装成有共同进出口的管束,然后把管束装置在一个大的收集管内,即构成管束式淡化装置。原水是由装配端的进口流入,经耐压管内壁的膜管,于另一端流出。淡水透过膜后由收集管汇集。

图 3-6 为美国标准型 (American standard) 管式膜,也是内压型的一种。管膜的外部是以玻璃纤维树脂材料构成的内径为 12.7mm,长为 1.5m 的支撑体。膜组件是由 14 根或 20 根膜管组装在同一管板上并以终端板串并联接而成。使用时可在管内填充一定数量的塑料球,以促进湍流流动。这种组件的另一特点是在必要时,管膜可以单独从支撑管中被拉出进行更换。

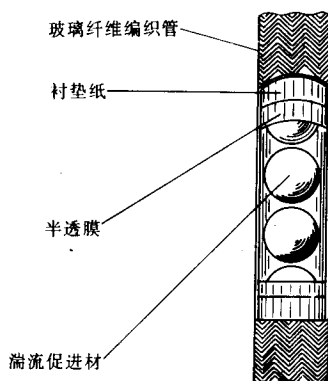


图 3-6 美国标准型 (American standard) 膜的构造

3.3.3 外压型管式

外压型管式与内压型管式相反,分离膜是被刮制在管的外表面上。水的透过方向是由管外向管内。

图 3-7 为外压管式组件,它以管体开有许多细孔的圆管作支撑体,在其表面上衬以布或合成纸,然后用带状平膜作螺旋形缠绕,重叠处用胶粘剂粘结密封即得。若想变成多管式,只须将一定数量的这种膜管组装到管板上,然后整体放入圆筒容器中(见图 3-8)即成,这种多管式组件可内设隔板构成如同多管式换热器的样子。操作时原料液是通向膜管的外侧,在压力作用下,由管板侧即可导出透过液。膜为醋酸纤维素制造,可用于反渗透和超过滤等过程。

早期,因外压型管式装置的流动状态不好,单位体积的透水流量小,且需耐高压的容器,采用者不多。后来,由于改用了小口径细管(直径约 0.15~0.6cm)和某些新工艺,提高了膜的装填密度,增大了单位体积的透水量,且膜的装拆更换较易。与内压型相比,膜更能耐高压和抗较大的压力变化,因而,该种形式又有了新的发展。

管式反渗透膜组件中耐压管的直径一般在 0.6~2.5cm 之间。常用的材料有两类:多孔性玻璃纤维环氧树脂