

李旭祥 编著

分离膜制备 与应用



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

分离膜制备与应用

李旭祥 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

分离膜制备与应用/李旭祥编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 1
ISBN 7-5025-5101-8

I. 分… II. 李… III. 膜-分离-化工过程 IV. TQ
028.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 001708 号

分离膜制备与应用

李旭祥 编著

责任编辑: 邢 涛

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

[http:// www. cip. com. cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720 毫米×1000 毫米 1/16 印张 24 字数 525 千字

2004 年 2 月第 1 版 2004 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5101-8/TQ · 1897

定 价: 50.00 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

膜分离作为高分离、浓缩、提纯及净化技术,是近 30 年来迅速发展为产业化的高新技术,有操作方便、设备紧凑、工作环境安全、节约能源和化学试剂等优点,已在水处理、电子、食品、环保、化工、冶金、医药、生物、能源、石油、仿生等各工业领域和科学研究中得到广泛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已成为迫切任务。

膜分离技术已受到全世界的广泛关注,各种新型膜材料、膜工艺、膜装置、膜过程和应用技术不断涌现。膜技术从电渗析和反渗透起步,超滤、纳滤、微滤、渗析、气体分离、渗透汽化、液膜等各种膜过程和膜技术已处于高速发展阶段。膜分离技术和传统分离技术的结合又派生出诸如膜蒸馏、膜萃取、膜吸收、膜色谱、膜亲和、膜反应器和膜控制释放等许多新型膜过程和膜技术,这些膜技术的应用已产生了巨大的经济效益和社会效益,已成为当今分离科学中最重要的手段之一。

膜技术的应用,将从单一膜过程的应用到集成膜过程,再到和其他化工分离过程连用。近年来更有与国民经济中重大综合项目相结合,协同解决公关难题的趋势,诸如高光电转化效率薄膜太阳能电池的研发、氢燃料电池用化学交换膜及储氢膜、手性化合物(药)分离及纯化膜等。

本书共分 6 章,介绍了膜分离的基本原理、膜的制备、膜的主要应用及发展概况。

本书第 1 章为膜的基本概念,包括膜的定义、分类等。第 2 章介绍了各种膜分离过程的原理。第 3 章分别介绍了各种有机膜和无机膜的制备方法。第 4 章是膜分离在水资源、环境工程、生物工程、医学和医药工业、冶金工业、石油化工和化学工业中的应用,其实例力求具体、详细,以已工业化的应用为主,也采用了一些中试规模试验验证的应用实例。通过这些实例,使读者基本了解在这些应用中膜的选用、工艺流程布置、主要设备等。第 5 章为膜污染防治和回收技术。第 6 章是膜的发展方向。全书各章之间既有相互联系和交叉渗透,又有相对独立性和完整性,可以分别阅读。

参加本书资料收集、编写、录入、编排的人员有:胡塔峰、谢东升、韩杰、庞轶青、邓士斌、党占伟、张建灵,在此表示感谢。

膜分离技术在工业上的应用时间尚短,资料有限,因此对各种应用介绍的内容和深度很难统一,限于我们的能力,书中难免有遗漏,不足之处敬请指正。

李旭祥

2003.9 于西安交通大学

内 容 提 要

本书第1章为分离膜的基本概念,包括膜的定义、分类等。第2章介绍了各种膜分离过程的原理。第3章分别介绍了各种有机膜和无机膜的制备方法。第4章是膜分离在水资源、环境工程、生物工程、医学和医药工业、冶金工业、石油化工和化学工业中的应用及实例。第5章为膜污染防治和回收技术。第6章是膜的发展方向。全书各章之间既有相互联系和交叉渗透,又有相对独立性和完整性,可以分别阅读。

本书适合从事分离膜领域工作的工程技术人员阅读,参考。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 膜及膜过程	1
1.2 膜的定义	3
1.3 膜的分类	4
1.3.1 有机膜	5
1.3.2 不对称膜	6
1.3.3 无机膜	6
1.4 膜分离的优点	8
1.5 膜性能表征	8
1.6 膜材料的特点	9
第 2 章 膜的分离机理	11
2.1 反渗透膜的分离机理	11
2.1.1 非荷电膜	11
2.1.2 荷电膜	12
2.2 超滤法的基本原理	13
2.3 微滤膜的分离机理	16
2.4 纳滤的分离机理	16
2.4.1 纳滤过程	16
2.4.2 纳滤分离机理与分离规律	17
2.4.3 纳滤的操作模式	18
2.5 气体的膜分离机制	18
2.5.1 多孔膜	18
2.5.2 非多孔膜 (均质膜)	19
2.5.3 非对称膜	20
2.6 透析的原理	21
2.7 电渗析的基本原理	21
2.8 渗透汽化的基本原理	24
2.9 液膜的透过机制	26
2.9.1 乳化液膜	26
2.9.2 支撑液膜	26

2.10	膜蒸馏法的原理与特征	27
2.11	膜反应器设计原理	28
2.11.1	产物原位分离膜反应技术	29
2.11.2	反应物控制输入膜反应技术	29
2.11.3	非选择性渗透催化膜反应技术	30
2.11.4	多相膜反应和萃取膜反应	30
2.11.5	耦合膜反应技术	31
2.11.6	催化膜	31
2.12	膜传感器的原理	31
2.13	膜控制释放技术的基本原理	34
2.13.1	扩散控制系统	34
2.13.2	化学控制系统	35
2.13.3	溶剂活化系统	36
2.13.4	功能性调控系统	36
第3章	膜的制备	38
3.1	概述	38
3.2	合成材料膜的制备方法	38
3.2.1	相转化膜	41
3.2.2	浸没沉淀制膜工艺	41
3.2.3	复合膜制备工艺	44
3.3	合成材料膜成膜机理	49
3.3.1	基本理论	49
3.3.2	成膜机理	60
3.3.3	各种参数对膜形态的影响	62
3.4	合成材料的膜制备	68
3.4.1	纤维素衍生物类	68
3.4.2	聚砜类	69
3.4.3	聚酰胺类	71
3.4.4	聚酰亚胺类	72
3.4.5	聚酯类	73
3.4.6	聚烯烃类	74
3.4.7	乙烯类聚合物	75
3.4.8	含氟聚合物	76
3.5	无机膜的制备	80
3.5.1	固态粒子烧结法	80
3.5.2	溶胶-凝胶法	87
3.5.3	薄膜沉积法	97
3.5.4	阳极氧化法	101

3.5.5	相分离-沥滤法	104
3.5.6	热分解法	106
3.5.7	其他方法	107
3.5.8	无机膜的修饰	108
第4章	膜的应用	110
4.1	水的净化与脱盐	110
4.1.1	海水淡化	112
4.1.2	苦咸水淡化	118
4.1.3	电厂锅炉供水脱盐	125
4.1.4	超纯水制备	126
4.1.5	城市家庭饮用水的净化	129
4.1.6	反渗透-电去离子脱盐系统	131
4.2	在食品工业的应用	135
4.2.1	乳品加工	137
4.2.2	酒类生产	140
4.2.3	果汁加工	143
4.2.4	酶制剂生产	149
4.2.5	在食品添加剂工业中的应用	150
4.2.6	在制糖行业中的应用	152
4.2.7	在淀粉行业中的应用	153
4.2.8	膜分离在蛋白质分离纯化中的应用	154
4.2.9	膜分离技术在粮油食品中的应用	159
4.2.10	膜分离技术在水产加工中的应用	160
4.2.11	膜技术在茶叶深加工中的应用	162
4.2.12	其他应用	164
4.2.13	存在问题和发展方向	165
4.3	在环境工程的应用	166
4.3.1	电泳漆废水	168
4.3.2	电镀废水	170
4.3.3	纤维工业废水	172
4.3.4	造纸工业废水	177
4.3.5	含油、脱脂废水	181
4.3.6	其他废水	182
4.3.7	膜生物反应器在污水处理中的应用	187
4.3.8	无机膜在废水处理中的应用	191
4.4	膜技术在生物工程中的应用	197
4.4.1	膜技术在生物工程的环境保障中的应用	199
4.4.2	膜技术在生物工程的原料保障中的应用	201

4.4.3	膜技术在生物工程过程本身的应用	201
4.4.4	膜技术在生物工程下游过程中的应用	212
4.4.5	膜技术在生物工程的废水处理中的应用	220
4.5	膜技术在医学和医药中的应用	222
4.5.1	医用纯水制备	222
4.5.2	透析法用于人工肾	223
4.5.3	膜氧合器	227
4.5.4	血液制品中应用	229
4.5.5	制药工业中脱热原	230
4.5.6	超滤技术在中药研究中的应用	232
4.5.7	控制释放膜在医学上的应用	237
4.6	在冶金工业中的应用	237
4.6.1	扩散渗析 (DD) 回收酸或碱	238
4.6.2	离子膜作隔膜的电解过程	242
4.6.3	从稀溶液中浓缩回收金属	250
4.6.4	冶金工业废水处理	257
4.7	在石油化工和化学工业的应用	260
4.7.1	气体膜分离技术	261
4.7.2	渗透汽化膜分离技术	270
4.7.3	膜化学反应器	280
4.7.4	膜萃取技术	284
4.7.5	离子交换膜	289
4.7.6	其他应用	290
第5章	膜污染及回收利用	293
5.1	膜的污染及劣化	293
5.2	膜污染的主要方式	295
5.2.1	由结晶作用 (结垢) 而引起的膜堵塞	295
5.2.2	由污物 (污垢) 引起的膜堵塞	295
5.3	膜的劣化和污染的防止方法	296
5.3.1	预处理法	296
5.3.2	污染膜的清洗和膜性能的再生	300
5.3.3	操作方式的优化和设备改进	305
5.4	操作运行条件对膜污染的影响	305
5.5	预测进料污染能力的指标	306
5.5.1	污染指标	306
5.5.2	进料的物化分析	307
5.5.3	其他水质指标	308
5.6	废弃膜的回收与资源化	309

5.6.1	膜材料的化学循环	311
5.6.2	几种膜材料的再生利用	312
5.6.3	陶瓷	319
第6章	膜领域未来的研究和发展	321
6.1	膜研究和应用的发展方向	321
6.1.1	环境引发释放的可控缓释胶囊	322
6.1.2	生物传感器	322
6.1.3	环境	323
6.1.4	食品	323
6.1.5	能源	324
6.1.6	水	324
6.2	中国膜工业的任务和问题	324
6.2.1	中国膜工业发展概况	324
6.2.2	几种主要分离膜工业的发展	325
6.2.3	中国的膜市场	327
6.2.4	中国膜工业存在的主要问题	328
6.2.5	中国膜工业发展的主要任务	329
6.3	功能薄膜的研究现状与趋势	330
6.3.1	超导薄膜	330
6.3.2	磁性薄膜	331
6.3.3	光电薄膜	331
6.3.4	透明导电薄膜	332
6.3.5	其他种类的功能薄膜	332
附录	膜材料、组件和制造商	334
	主要参考文献	362

第 1 章 绪 论

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们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》已有制豆腐的记述，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。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。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，但膜分离技术的迅速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,因此膜的形成机理、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 1-1(膜技术发展状况和销售趋势)、表 1-1(各种膜过程的市场评估)和表 1-2(各种膜过程应用的附加值)看出。据统计,1998 年,全球膜产品销售额达 44 亿美元,由此形成的膜工业总产值约 120 亿美元;1999 年,我国膜工业总产值约 28 亿元。中国膜工业协会根据近几年膜工业发展速度和经济建设的需求分析预测:2005 年,我国膜市场需求将达 50 亿元以上,年均增速继续保持在 15%左右;2015 年,膜市场需求可望超过 200 亿元,将占到世界总量的 10%~15%,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。

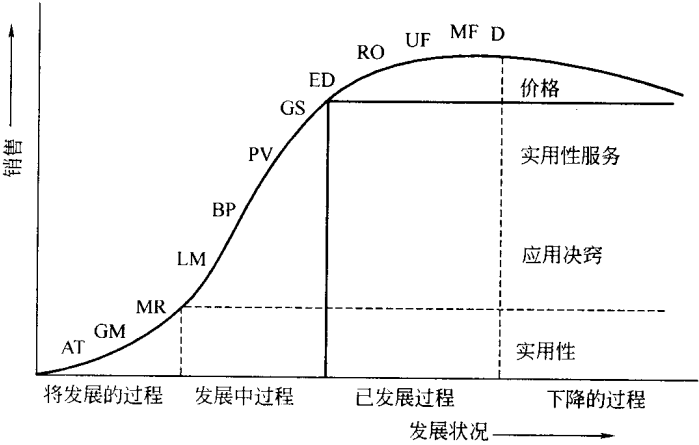


图 1-1 膜技术发展状况和销售趋势

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 1-1 各种膜过程的市场评估

商业吸引力	成本上可竞争	技术上先进	无吸引力
高	表面水处理 气体处理 水脱盐	人工膜 空气分离 血浆分离	人工肾 人工肝 移植隔离

续表

商业吸引力	成本上可竞争	技术上先进	无吸引力
中	废水处理 食品工业 生物工程 化工	控制药物释放 超净水 去内毒素	氯碱电解 燃料电池隔膜 人工皮肤
低	电池隔膜	亲和膜 生物反应器 传感器	

表 1-2 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
氮气覆盖	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	很低	—	低	低

1.2 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附作用及扩散作用。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）可以看作是具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。

1.3 膜的分类

目前，在设计和开发任何一种膜分离工艺时，都已有许多选择性高而且性能稳定的商品膜材料可供选用，制造商还往往针对不同的应用情况对这些材料进行了相应的优化。由于膜材料的种类非常丰富，制备条件也多种多样。膜材料分类方法有多种，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。

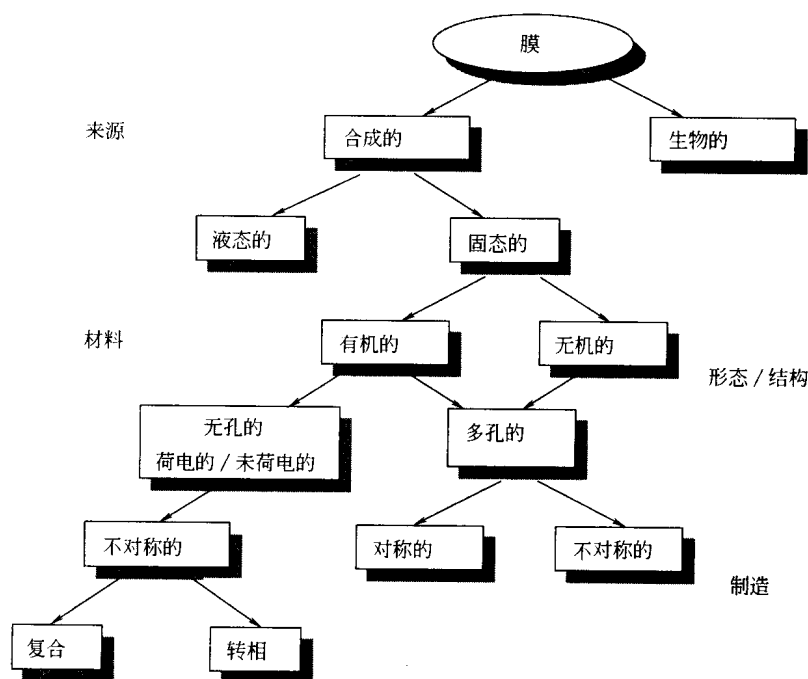


图 1-2 膜的分类

一般的概念都把膜理解为两个不同浓度相之间具有选择性的栅栏。但是，研究膜的传递过程需要有精确微观的描述，这种宏观的定义就不再有效了，因为这样的定义根本没有对膜的结构和功能作出说明。就工程意义来说，更有用的描述应按照膜的一般特性（厚的，薄的，均质的，不均质的）进行叙述，并且根据来源、形态和结构进行分类（见图 1-2）。

首先，可将膜分为生物膜和合成膜两大类。生物膜（原生质，细胞膜）对于地球上的所有生物都是不可缺少的，因为细胞与其周围机体的质量传递过程只能通过细胞膜来进行。然而，不仅在结构和功能方面，而且在传质机理方面，生物膜都与可用于工程技术目的的合成固体膜有很大差别，本书主要讨论合成固体膜。

合成的固体膜可以由有机的或无机的材料来制造，其中有机聚合物膜受到的重视比无机材料制成的膜要大得多。无机材料的供应直到近年才有较大的增长。到目

前为止，多数还只限于多孔膜。

膜在形态和结构方面的区别与膜的分离机理有密切的联系，因此直接与膜的应用相关联。所以多孔膜主要用于超滤、微滤和渗析过程；电中性的无孔膜主要用于反渗透、渗透汽化和气体渗透过程；而荷电的无孔膜则用于纳滤和电渗析过程。

所有这些膜都可以制成对称的，也可以制成不对称的，即在整个膜的厚度上，具有相同的或者可变的特性（例如孔径大小变化）。不对称膜可以由一种聚合物制成整体不对称的，也可以由不同的聚合物制成组合不对称的，因此，可以区分为转相膜和复合膜。

但是，上述的膜分类不应掩盖这样的事实：必须就具体的工艺过程分别对所用的膜进行优化。这种讲法特别是针对于同样类型的膜用于不同工艺过程的情况，例如，对于以复合形式构造的溶解-扩散膜来说，就必须根据过程的特点，考虑体系的相态和需要推动力的情况，来决定需要什么样的活性层和多孔支撑层。

1.3.1 有机膜

目前几乎所有的膜技术都依赖于合成的聚合物膜，即依赖于有机的高分子化合物。

但是，对于某个实际的分离问题，选择构成膜的聚合物并不是随意的，而是要按照明确的结构要求来进行选择。聚合物的结构特性一方面决定了膜的宏观特性（如热稳定性、化学稳定性和机械稳定性），另一方面也决定了某些微观的、“内在的”特性（例如聚合物对某种特定组分的渗透性）。

高分子有机膜的性能与高分子材料的特性有密切关系，聚合物的结构特征主要由下面几个因素决定：①分子量；②有机高分子的化学结构和空间排列（构造、构型、构象、主链、侧基或侧链）；③不同大分子间的相互作用（氢键、偶极力、弥散力、交联度）。

一般来说，一个凝固体系在分子排列过程中都是力争达到最可能紧密的原子排列。在结晶结构中就可以很好地达到这样的目的，而下面几个影响因素将会对这种排列有促进作用：①有序的分子结构（等规立构的，间规立构的链型分子）；②强的分子间键合力（例如氢键）。

但是，聚合物最多只能形成高度部分结晶，因为对于高分子溶液来说，完全的结晶是不可能的。结晶作用不仅可以在分子间进行，也可以在分子内进行。在熔化温度以上，聚合物的内部构造不再有区别，因为这时所有的高分子彼此间是孤立存在的。结晶度和玻璃化转变温度不仅影响到聚合物的渗透特性，也影响到它们的化学稳定性和热稳定性。

此外，一般来说，可以提高热稳定性的那些影响因素同样也可以提高化学稳定性。例如：

①可以提高 T_g 或 T_i 的因素；②可以导致较高聚合物结晶度的因素。

由此可明显看出，在针对性的开发高效聚合物膜的过程中，相互协调是不可避免的，因为某些特性（如高渗透率与热稳定性或化学稳定性）是由彼此相反的参数决定的。

1.3.2 不对称膜

由于组分的通量与膜厚成反比，所以要求有尽可能高的渗透通量是前提，真正起选择性作用的膜层应该尽可能的薄。

目前，可以很成功地通过不对称结构来制备非常薄的膜。这样的膜不同于对称膜，是由一层很薄的致密表面（活性层）和一个置于其下的多孔支撑层构成的。活性层作为对传质过程真正有选择性的栅栏，基本上决定了膜的分离性能。相反，支撑层只是起着活性层的载体作用，基本不影响膜的分离性能。图 1-3 表示了两种不对称形式膜结构的构造。

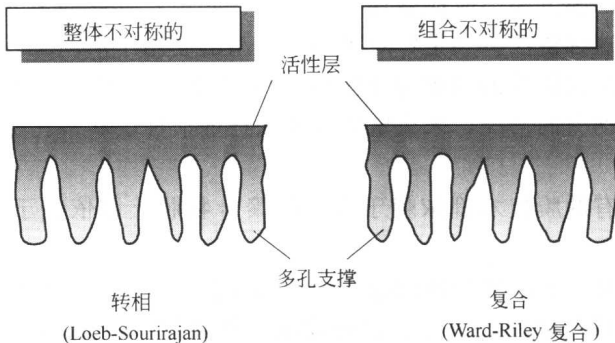


图 1-3 两种不对称膜的构造

就不对称聚合物膜来说，可以区分为整体不对称结构和组合不对称结构两大类。整体不对称膜可通过转相法（即聚合物从某种均相的溶液中沉淀凝固）来制备。此外，活性层和下部支撑结构是由同样的材料构成的。

在组合不对称膜的情况下，是将一层均质的尽可能薄的聚合物膜涂到微孔结构上。这种被称为复合膜的膜，可以由不同的聚合物分别对有选择性的活性层和多孔支撑层进行优化。

对于这两种膜类型，可根据转相过程中制备参数的不同，或者根据聚合物薄膜的性质不同，既能制成多孔结构的膜，也能制成均质无孔结构的膜。除了这些经典的膜类型外（这些类型代表了在已工业化的膜装置中所应用的绝大多数膜），还有一些较新的开发，例如，多层复合膜或聚合物夹层膜。

1.3.3 无机膜

除了上面论述过的有机膜材料之外，近年来无机材料受到了越来越多的重视，它们与有机膜相比较，具有下列突出的特点。

优点：①高的热稳定性；②耐化学侵蚀；③耐老化，使用寿命长；④可反向冲洗；⑤分离极限和选择性是可控制的。

缺点：①易碎的特性要求有特殊的构造；②投资费用高；③膜本身的热稳定性常常由于密封材料的缘故而不能得到充分利用。

虽然现在常常将无机膜称为新技术，但早在 20 世纪 40 年代中，为了提浓²³⁵U，就已经开始了这种膜的开发工作。当时，新开发的“气体-扩散工艺过程”能够借

助于无机膜将在 UF_6 化合物中存在的 ^{235}U 同位素与 ^{238}U 同位素分离开来。这种分离过程是以物质通过微孔 (6~40nm) 的努森扩散不同为基础的。如果以很小的分离势 (在这里的理论增浓因子为 1.0043) 为前提, 就需要有超过 1400 个分离级的串级连接装置。

目前一般可以将多孔无机膜分为以下几种类型: 特种钢膜; 玻璃膜; 碳膜; 陶瓷膜。

① 金属膜 金属膜是以金属粉末为原料, 涂装成管式模件, 通过烧结工艺制成; 在组件构成上类似于换热器中的情形, 将管状膜排列成管束形式。虽然金属膜具有非常高的耐温性和耐压性, 但化学稳定性 (特别是在有强电解质存在的情况下) 受到限制。由于这种膜是对称结构的, 实际上起着深度过滤器的作用, 所以在膜受到堵塞的情况下, 清洗或反向冲洗都是难以解决的问题。然而, 频繁使用这种坚固型膜的不利之处, 首先是它的成本太高。

② 玻璃膜 玻璃膜是由各向同性的海绵状结构联结的微孔构成。这种膜是通过使某种由 SiO_2 、 B_2O_3 和 Na_2O 组成的均匀玻璃熔融物热离析成两相而制得的。其中的一个相主要由 SiO_2 构成, 在无机酸中是不溶解的; 而用酸可以使另一个相从多相玻璃结构中溶解出来。膜的结构会受到原料组成、燃烧时间以及温度等因素的影响。玻璃膜可以很容易地加工成中空纤维, 并且在对 H_2/CO 或 He/CH_4 体系进行气体分离的过程中具有相当高的选择性。

③ 碳膜 有两种工艺可以制备碳膜。第一种工艺为: 首先将石墨膏挤制成管式膜。然后再使精细微粒沉积在这种对称结构上。这种通过石墨、 SiC 或 ZrO_2 淘析法而形成的分离层, 导致产生了不对称的膜结构 (Tech Sep 工艺)。

第二种工艺是利用了由碳纤维织品构成的管材。真正的分离层是通过非常精细碳微粒的沉积而产生的, 所以这里也形成了一种不对称结构 (Le Carbone Lorraine 工艺)。

④ 不对称陶瓷膜 不对称陶瓷膜至少由两层构成, 在某些情况下甚至由三层构成 (见图 1-4)。

这类不对称结构的目的是要构成一种无缺陷的分离层, 同时又减小膜的液压阻力, 并保障膜的机械强度。载体层的厚度为几个毫米, 具有孔径为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的粗孔结构; 置于其上的中间层的层厚为 $10\sim 100\mu\text{m}$, 孔径为 $50\sim 100\text{nm}$ 。真正的分离层是很薄的, 厚度约为 $1\mu\text{m}$, 孔径为 $2\sim 50\text{nm}$ 。

中间层应该可以使构成分离层的悬浮物不致透入载体层的孔容中, 并且不会引起跨越分离层的压力梯度产生大幅度的降低。

载体是由粗颗粒的陶瓷粉末构成的, 用通常的方法, 例如, 可以用干粉的冷式等压挤出法, 陶瓷膏挤出法或者胶状悬浮液浇注法加工成某种有型坯体。干燥后, 将这种所谓“未成熟的”坯体在高温下进行燃烧。通过初级粒子的烧结过程, 坯体

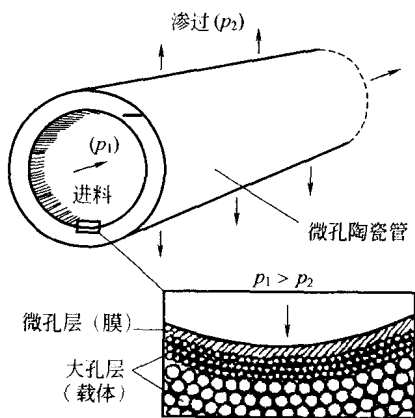


图 1-4 微孔管的多层不对称结构