

中国科学技术大学

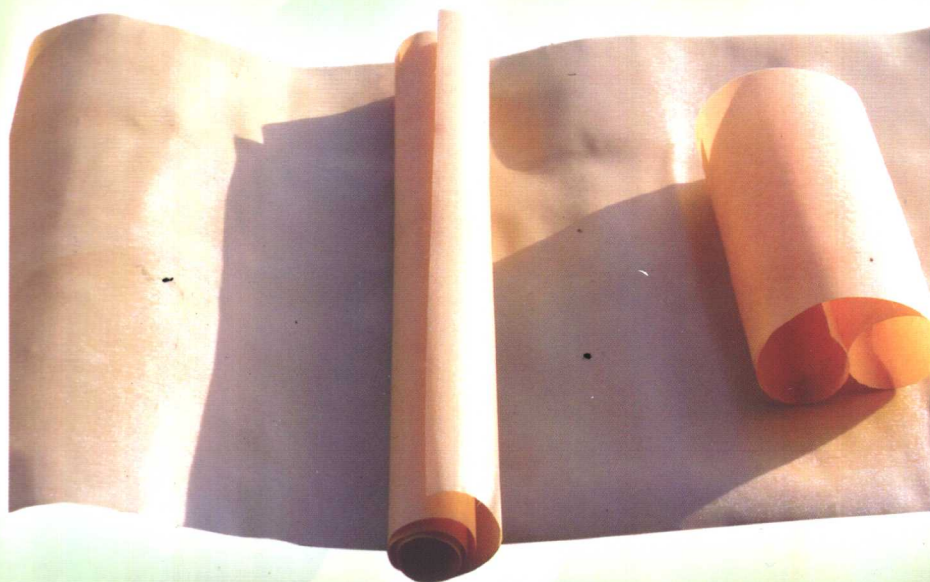
21世纪教改系列教材

膜化学与技术 教程

MO HUAXUE YU JISHU JIAOCHENG

徐铜文 编著

高从堦 莫剑雄 审订



中国科学技术大学出版社

膜化学与技术教程

徐铜文 编著

高从堦 莫剑雄 审订

中国科学技术大学出版社

2003·合肥

内 容 提 要

膜技术是当代新型高效分离技术，是多学科交叉的产物，亦是化学工程学科发展的新增长点，在工业中得到了极为广泛的应用，并将成为解决人类能源、资源和环境危机的重要手段。为了更好地培养这一新型交叉领域的后备人才，将基本化学原理与膜技术嫁接起来，编写了本教程。

本教程共分八章：第一章介绍膜的发展进程和主要膜技术原理；第二章介绍常用的膜材料种类和理化特性、膜材料的主要表征方法、溶剂和添加剂的选择以及膜材料的稳定性等；第三章介绍膜制备的主要方法和原理，重点阐述湿法成膜过程原理及过程因素对膜微观结构的影响；第四章介绍膜传递的扩散理论和非平衡热力学理论；第五章介绍压力驱动膜技术原理和应用；第六章介绍离子交换膜结构、性能、制备方法及其相关技术；第七章则针对所有膜过程中污染和浓差极化现象的原因、表征和预防措施进行介绍，涉及到过程的维护和膜的保养；第八章介绍一些新型膜技术，如膜控制释放、渗透汽化、膜接触器、膜反应器、亲和膜等。本教程还在每章节中附上了一定数量的例题和大量的习题。

另外，书后有四个附录：附录一以国外文献为基础，对膜过程的基本术语进行分类汇总；附录二列出了一些主要的网上膜学术资源和膜工业站点，以适应信息发展的需要；附录三列出了主要的膜学著作，以方便读者查阅；附录四选登了往届研究生选修本课程时撰写的部分论文，供研究生教学参考。

本教程既适用于本科生、研究生的教学，也可供工程技术、设计、研究人员参阅。

图书在版编目（CIP）数据

膜化学与技术教程 / 徐铜文编著. —合肥：中国科学技术大学出版社，2003.12
ISBN 7-312-01629-4

I. 膜... II. 徐... III. 薄膜技术—高等学校—教材 IV. TQ320.72

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2003）第 108653 号

中国科学技术大学出版社出版发行

（安徽省合肥市金寨路 96 号，邮编：230026）

合肥学苑印务有限责任公司印刷

全国新华书店经销

开本：787×1092/16 印张：22.5 字数：560 千

2003 年 12 月第 1 版 2003 年 12 月第 1 次印刷

印数：1—2 000 册

ISBN 7-312-01629-4/O·277 定价：38.00 元

前 言

1997年夏季,我从南开大学博士后化学流动站出站,来到中国科学技术大学化学与材料科学学院工作。第二年在应用化学专业为本科生开设了《膜化学与膜技术》课程,由于教学反应很好,该课程很快由当初的选修课升为专业必修课,并成为《化学工程》的后续课程。1999年又为研究生开设了相关选修课程《膜科学与膜技术》。在讲授这两门课的过程中,我参阅了大量的文献资料,感觉到:多数膜学著作的对象是在膜方面有一定基础的科研人员和工程技术人员,缺少将基本化学原理与膜现象结合起来并有大量例题和习题的膜学教材。于是萌发出编一本适合于本科生和研究生教学的膜学教程的念头。

在随后的岁月里,本科生《膜化学与膜技术》课程的教学范围从应用化学专业的本科生又扩展到化学专业的本科生。同时由于中国科学技术大学承担部分中国科学院下属院所研究生的基础课程教学任务,研究生选课的人数也在不断增加,既有科大本部的研究生,也有科学院下属院所如大连化物所、上海原子核所、上海有机所、上海硅酸盐所、武汉物理所、科学院合肥分院的研究生。因此我编写膜学教材的愿望更加强烈。恰在此时,中国科学技术大学进行教学改革,准备资助一批“十五”教材立项工作,我的申请很快获得批准,并列入“十五”期间教材出版规划首批资助对象,我的愿望终于实现,这本膜学教程由此而诞生。

众所周知,膜学是一门涉及多学科的高新技术边缘学科,要想在本教程中包括所有的膜学内容几乎是不可能的。为此本教程着眼于化学基本原理与膜学内容的紧密结合:第一章为膜学概论,介绍膜的发展进程和主要膜过程原理;第二章将膜学与材料科学结合起来,介绍多种膜材料的化学结构和特性、膜材料的稳定性、膜材料的选择和表征方法;第三章介绍膜的制备方法和原理,此部分内容将膜与物理化学中的相图、相平衡联系起来,同时介绍了无机膜的相关内容,并用专门的篇幅介绍了目前的新膜品种即无机-有机复合/杂化膜的制备方法;本教程第四章是化学工程的升华,介绍了膜传递的扩散理论和非平衡热力学理论。如果说第二至四章是关于膜化学的知识,那么第五至八章涉及的就是膜技术方面的内容:第五章介绍了所有压力膜技术原理和应用;第六章介绍离子交换膜及相关技术;第七章则针对所有膜过程中污染和浓差极化现象的原因、表征和预防措施进行介绍,涉及到过程的维护和膜的保养;第八章介绍了一些新型膜技术,兼顾到研究生教学内容和工程技术人员的实际应用。

在上述内容中,有一部分是作者所在课题组多年的研究成果,如第二章中涉及到聚苯醚膜材料部分、第三章中复合/杂化膜的制备和部分有机膜电镜分析、第五章的部分应用示例、第六章的电膜部分、第七章的蛋白质吸附部分、第八章的膜控制释放部分。本教程还特别在每章节中附上了一定数量的例题和大量的习题。另外,本教程有四个附录:附录一以国外文献为基础,对膜过程的基本术语进行分类汇总;附录二列出了一些主要的网上膜学术资源和膜工业站点,以适应信息发展的需要;附录三列出了主要的膜学著作,以方便读者查阅;附录四选登了往届研究生选修本课程时撰写的部分论文,供研究生教学参考。

在本教程的编著过程中,既要考虑知识的基础性,又要考虑全面性,因而参阅了大量的

国内外膜专家的专著和论文。在此，我对这些文献的作者表示最衷心的感谢和敬意，正是由于他们这些独特和原创性的工作才会有本教程的存在；同时由于人力和条件的限制，对引用过程中未能一一征得原作者的同意而表示深深的歉意，并敬请他们谅解。

本教程经国家海洋局杭州水处理中心高从堦院士和莫剑雄研究员认真审订，提出了诸多宝贵的修改意见，特别是高从堦院士还为本教程提供了一定数量的例题。对这两位膜界前辈辛勤的工作，我表示最诚挚的谢意。

本教程得到了中国科学技术大学“十五”教材计划立项经费的资助。同时在编著期间，作者正在执行国家自然科学基金课题（编号 29976040，20106015）的研究工作。本教程编著、出版过程中所发生的费用和这些基金不无相关，对资助这些基金的部门、团体，在此我也表示最衷心的感谢！

本教程于 2000 年动笔，2003 年 6 月完成初稿，在此期间，我从东京大学和东京工业大学获取了大量的膜学资料。本教程第七章中有关蛋白质污染的内容就是我在东京大学的研究工作，第六章中双极膜表征方面的内容是我在东京工业大学的研究工作，在此对接待我做合作研究的东京大学化工系中尾真一（S.Nakao）教授和东京工业大学有机化学和高分子系的谷刚名彦（A. Tanioka）教授表示最衷心的感谢。同时我还要感谢荷兰吐温大学的 A.B.J. Kemperman 博士，他为我寄来了他们研究小组（欧洲膜研究院）的多篇博士论文和专著，极大地充实了本教程第三章、第六章和第七章的相关内容。

最后我要感谢中国膜界前辈和膜界同仁，他们为中国膜科学的发展做出了非常出色的工作，使我国的膜技术研究水平上升了一个很高的台阶，与发达国家的差距越来越小。是他们营造了一个编辑出版本教程的良好氛围；也是受他们的影响，使我对膜学产生了浓厚的兴趣。

尽管我做了诸多努力，本教程也非尽善尽美，错误和遗漏之处难免，衷心欢迎读者提出批评和建议。我希望本教程能引领更多的初学者进入膜科学与技术这个神圣的殿堂，并最终成为我国膜技术后备人才和中坚力量。

徐铜文

2003 年 12 月于中国科学技术大学

目 录

第一章 概 论	1
1.1 膜的定义	1
1.2 膜的分类	1
1.3 膜的发展历史	1
1.4 商业化膜分离过程特征及其优先研究课题	5
1.4.1 分离原理及过程简介	5
1.4.2 商业膜分离过程的现状	7
1.4.3 传统膜分离过程的优先研究课题	9
1.5 今后的研究开发趋势	12
1.5.1 商业化膜分离过程的发展趋势	12
1.5.2 膜材料的开发趋势	13
1.5.3 新型膜过程的开发	14
1.5.4 膜科学发展的主要方向	16
参考文献	17
习题	18
第二章 膜材料化学	20
2.1 无机膜材料 ^[1]	20
2.2 有机聚合物膜材料	21
2.2.1 聚合物概述	21
2.2.2 液体分离膜材料	24
2.2.3 气体分离用高分子膜材料	29
2.2.4 电膜用高分子材料	34
2.3 膜材料的选择及表征	35
2.3.1 膜材料结构状态的选择及玻璃化转变温度	36
2.3.2 膜材料溶解性和亲水性的选择及聚合物溶解度参数	39
2.3.3 反渗透过程膜材料的选择	46
2.4 膜材料的物化稳定性	54
2.4.1 膜的抗氧化性和抗水解性	54
2.4.2 膜的耐热性和机械强度	55
2.5 膜材料的改性	57
2.5.1 表面活性剂与膜表面改性	57

2.5.2	紫外辐照方法与膜表面改性	57
2.5.3	辐照气相接枝方法与膜表面改性	58
2.5.4	低温氧等离子体方法与膜表面改性	58
2.5.5	表面化学反应	59
2.6	溶剂	59
2.7	添加剂	64
	参考文献	66
	习题	68
第三章 膜制备化学		70
3.1	对称膜	71
3.2	微孔膜	71
3.3	非对称膜	71
3.3.1	热凝胶法	72
3.3.2	非溶液凝胶法	73
3.4	荷电膜	73
3.5	液膜的制备	74
3.6	无机膜的制备	75
3.6.1	化学提取法(刻蚀法)	75
3.6.2	溶胶-凝胶法	75
3.6.3	固态粒子膜烧结法	76
3.6.4	化学气相沉积法(CVD)	76
3.6.5	阳极氧化法	77
3.6.6	无机膜制备新工艺	77
3.7	分子筛膜的制备方法	78
3.8	无机-有机杂化膜的制备方法	80
3.8.1	溶胶-凝胶法(Sol-gel)	80
3.8.2	有机聚合物部分热解法(Pyrolysis of organic polymers)	83
3.8.3	纳米技术共聚法(Nanotechnological copolymerization method)	84
3.8.4	化学气相沉积法(Chemical vapor deposition)	84
3.8.5	聚合物溶液沉积法(Solution deposition)	84
3.8.6	等离子体接枝聚合法(Plasma-graft polymerization technique)	85
3.8.7	其他方法	86
3.9	相转化法湿法成膜机理与相图分析	86
3.9.1	溶胶凝胶相转化的热力学描述——旋节线和双节线	86
3.9.2	溶胶凝胶相转化的动力学描述	89
3.9.3	湿法成膜过程的相图解析示例	92
3.9.4	膜制备过程中各种参数对膜结构形态的影响	94
3.10	后处理对膜形成过程的影响	105

参考文献	107
习题	109
第四章 膜传递化学	113
4.1 膜相中的基本传递过程	113
4.2 推动力	115
4.3 非平衡热力学	116
4.3.1 压力驱动过程中的非平衡热力学	117
4.3.2 浓差渗析过程中的非平衡热力学	121
4.3.3 电位驱动过程中的非平衡热力学	121
4.4 膜传递理论	122
4.4.1 传质基本方式	123
4.4.2 传质微分方程	124
4.4.3 膜相中的扩散	125
4.4.4 对流传质(膜表面的传质)	128
4.5 几种有代表性的膜内传质方程	132
4.6 膜相传递模型的统一	137
参考文献	139
习题	140
第五章 压力驱动膜技术简介	143
5.1 基本原理及操作模式	143
5.1.1 微滤过程	143
5.1.2 超滤过程	146
5.1.3 纳滤过程	149
5.1.4 反渗透	150
5.2 过程和孔结构表征	156
5.2.1 膜孔径与孔径分布	156
5.2.2 切割(截留)分子量	160
5.2.3 流动电位	161
5.3 典型的应用实例(组合工艺)	162
5.3.1 纳滤和反渗透结合处理金属酸洗废液	162
5.3.2 超滤和反渗透结合处理金属电镀洗涤废水	163
5.3.3 在电泳涂装工业中的应用	163
5.3.4 微滤和纳滤结合处理洗衣废水	164
5.3.5 微滤、超滤、反渗透生产速溶茶粉及茶多酚工艺	165
5.3.6 超滤-纳滤-反渗透处理大豆乳清废水	166
5.3.7 膜法组合工艺生产味精	166
参考文献	168

习题	168
第六章 离子交换膜及其相关技术	172
6.1 离子交换膜概述	172
6.1.1 定义与分类	172
6.1.2 发展概况	173
6.2 离子交换膜的制备与表征	174
6.2.1 离子交换膜的制备	174
6.2.2 离子交换膜的主要性能表征	183
6.2.3 离子交换膜性能之间的依存关系	189
6.2.4 主要商品离子交换膜的性能测定结果	190
6.3 离子交换膜的应用	192
6.4 电渗析基本原理及传质特性	193
6.4.1 电渗析基本原理	193
6.4.2 电渗析基本传质过程	194
6.4.3 离子交换膜的传质特性参数对电渗析过程的影响	197
6.4.4 电渗析器的结构和操作模式	201
6.4.5 特殊电渗析简介	204
6.5 离子交换膜浓差渗析	206
6.5.1 扩散渗析	206
6.5.2 中和渗析	208
6.5.3 Donnan 渗析	208
6.6 双极膜及其水解离	210
6.6.1 双极膜概况	210
6.6.2 双极膜水解离机理	211
6.6.3 双极膜的制备	213
6.6.4 双极膜水解离的应用	216
参考文献	225
习题	228
第七章 膜通量下降原因分析及操作策略——浓差极化、吸附和膜污染化学	232
7.1 概述	232
7.2 浓差极化	233
7.2.1 压力驱动膜过程中的浓差极化	233
7.2.2 扩散膜分离中的浓差极化	237
7.2.3 电渗析中的浓差极化	238
7.2.4 浓差极化小结	240
7.3 蛋白质的吸附	242
7.3.1 蛋白质的一般结构和性质	242

7.3.2 蛋白质的吸附	244
7.4 膜污染及清洗	249
7.4.1 污染机理与表征	249
7.4.2 影响膜污染的因素	255
7.4.3 膜污染预防	256
7.4.4 膜的清洗与再生	261
参考文献	263
习题	264
第八章 其他膜技术简介	269
8.1 膜控制释放	269
8.1.1 膜控制释放技术的基本原理和分类	269
8.1.2 扩散型膜控制释放体系的传质特性(释放动力学)	274
8.1.3 膜控制释放技术的应用领域及实例	276
8.1.4 膜控制释放技术的研究方向	279
8.2 渗透汽化	280
8.2.1 渗透汽化原理及分类	280
8.2.2 渗透汽化的应用	283
8.3 膜蒸馏	285
8.3.1 膜蒸馏原理及分类	285
8.3.2 膜蒸馏的应用	287
8.4 膜接触器	289
8.4.1 膜基气体吸收/解吸(析)	289
8.4.2 膜基溶剂萃取/反萃支撑液膜	291
8.5 膜反应器	294
8.5.1 基本原理和特点	294
8.5.2 分类及应用	295
8.6 亲合膜分离	300
8.6.1 基本原理	300
8.6.2 基质材料、活化剂、间隔臂和配位基	301
8.6.3 亲和吸附操作模式和应用	303
参考文献	304
习题	306
【附录 1: 膜学中的相关术语】	309
【附录 2: 膜及其相关领域的主要著作一览】	318
【附录 3: 网上膜资源】	324
【附录 4: 部分研究生《膜科学与膜技术》课程论文选登】	326

第一章 概 论

1.1 膜的定义

国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 将膜定义为“一种三维结构, 三维中的一度 (如厚度方向) 尺寸要比其余两度小得多, 并可通过多种推动力进行质量传递^[1]”, 该定义在原来定义 (“膜” 是两相之间的不连续区间^[2]) 的基础上强调了维度的相对大小和功能 (质量传递)。定义中强调膜的 “三维” 或 “区间”, 以与通常所说的两互不相溶液体之间或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相区别。按照这个定义, 膜可分为固相、液相和气相。其中固态膜最常见, 液膜和气膜较少见。我们通常所见到的乳液是液膜的一个例子; 而化工传递过程中一组分气体通过另一停滞组分扩散, 其中停滞组分就是气膜的一个较为典型的例子。

1.2 膜的分类

膜从大的方面来讲, 一种具有反应功能; 一种具有分离功能。但其细微的功能很多, 分类方法也有很多。膜的种类会因分类方法不同而不同, 比较通用的有四种分类方法, 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^[2]。膜的分类情况见表 1-1。

分类方法尽管很多, 但通常的叫法有以下几种:

- (1) 多孔膜 (微孔膜)
- (2) 均质膜
- (3) 非对称膜
- (4) 离子交换膜
- (5) 液膜
- (6) 无机膜
- (7) 无机-有机复合 (杂化) 膜

1.3 膜的发展历史

膜及其相关技术在自然界里扮演着越来越重要的角色, 它的产生和发展与人类的生活密切相关。在人类的生活与实践中, 人们早已不自觉地接触和应用到了膜过程。

在我国古代的《淮南子》中已有制豆腐的记述。后来人们又知道了制豆腐皮、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造纸、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。古籍中曾有“莞蒲厚酒”、“弊箠淡鹵”及“海井淡化海水”等记载^[3]。

在国外，Nollet 在 1748 年就注意到水能自发地扩散穿过猪膀胱而进入到酒精中的渗透现象，但由于受到当时人们认识能力和科技条件的限制，直到 100 多年后的 1864 年 Tranbe 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。早期的发展历史简单归纳为表 1-2^[2]。

20 世纪 50 年代以后，上述的多数膜过程，如微滤膜、超滤、离子交换膜电渗析、反渗透，均先后进入工业化应用。特别是近 30 年以来，一些新型的膜过程不断地得到开发研究。这些膜过程归纳起来可分成三类：

- (1) 以膜为基础的平衡分离过程；
- (2) 开发研究中的新膜分离过程；
- (3) 膜反应器、控制释放及其他非分离膜过程^[29,30]。

表 1-1 膜的分类简表

分类依据	种类	说明或示例
按性质分类	天然膜（生命膜） 合成膜	天然物质改性或再生而成 无机膜、有机膜、无机-有机复合（杂化）膜
按材料分类	无机膜 聚合物膜 无机-有机膜	复合或杂化膜
按结构分类	多孔膜 非多孔膜 晶形膜 液膜	微孔介质、多孔陶瓷、压缩粉末、聚合物膜等 玻璃、无机膜、分子筛膜、致密聚合物膜 结晶型、无定型膜 乳化液膜、支撑液膜
按用途分类	气相系统用膜 气液系统用膜 液液系统用膜 气固系统用膜 液固系统用膜 固固系统用膜	分子流动、气体（溶解）扩散、活化传递等 气体扩散进入液体或从液体中移去某种液体 液膜、气体从一种液相进入另一液相（人造器官、血液氧化器等） 气体中微粒的去除、烟道气除尘 悬浮颗粒的过滤、钛白粒子的回收 基于颗粒大小的固体筛分
按作用机理分类	吸附性膜 扩散性膜 离子交换膜 反应性膜	多孔玻璃、活性炭、硅胶、压缩粉末等 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）等 均相、非均相、半均相等（详见电膜过程） 促进迁移（液膜）、膜催化、膜反应器等
按形状分类	板式膜 管式膜 中空纤维膜 蜂窝状膜	

表 1-2 早期的膜科学^[2]

年份	科学家	研究的主要内容	参考文献
1748	Abbe 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	[4]
1855	Fick	扩散定律: 至今用于通过膜的扩散现象, 也曾制备了早期的人工半渗透膜	[5,6]
1861,1866 1860-1877	Araham Tranbe Pfeffer Van't Hoff	气体分离: 发现橡皮对某些气体的不同渗透率 渗析 (dialysis): 做了通过合成膜的渗析测定 渗透现象, 渗透压力	[7,8] [9] [10] [11,12]
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: 采用赛璐玢和再生纤维素为膜材料	[13] [14,15] [16] [17]
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	[18,19] [20,21]
20 世纪 20 年代	Mangold, Michaels Mcbain 等人	反渗透: 对非电解质或电解质的反渗透, 采用赛璐玢和硝化纤维素膜	[14,22,23]
20 世纪 30 年代	Teoell, Meyer, Sievr 等人	膜电势的研究, 为电渗析和膜电极的基础	[24,25]
20 世纪 40 年代	Willem Kolff	初期人工肾	[26]
20 世纪 50 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	
20 世纪 60 年代	Kedem, Katchalsky(1964) Lonsdale (1965)	不可逆热力学 溶解-扩散模型	[27] [28]

膜基平衡分离的主要研究内容如表 1-3 所示。

表 1-3 开发中的膜基平衡分离过程的基本特性^[29,30]

过程	分离目的	透过组分	截留组分	透过组分在料液中含量	推动力和传质机理	料液和透过物的物态
膜溶剂萃取	溶液脱溶质或溶质被萃取剂富集	非离子或离子态的优先萃取组分	不被萃取的小分子溶质和大分子溶质	少量, 膜形成稳定相界面	浓度梯度, 组分在萃取剂中的溶解度差	液体料液和萃取剂, 不互溶
膜气体吸收	气体原料脱溶质、溶质被吸收剂富集	优先吸收的气态组分	不被吸收的气态组分	通常为少量, 吸收剂通过膜进行吸收	浓度梯度, 组分在吸收剂中溶解度差	气体原料和液相吸收剂不互溶
膜解吸	料液脱溶质, 溶质在解吸气中富集	料液中解吸的挥发组分	不解吸的液体组分	通常为少量, 膜为料液选择透过的相界面	浓度梯度, 组分的挥发度差	液体料液和解吸气不互溶
真空膜蒸馏	料液脱溶质, 蒸发/冷凝	具有高蒸汽压的挥发性组分	小分子溶质和不蒸发溶剂	二者都有, 膜为料液选择透过的相界面	平衡蒸汽压与透过侧压力之差	液体料液和低压下的透过蒸汽

在膜平衡分离过程中，膜的作用主要是为两相传递提供稳定的相接触面，膜本身对分离过程一般不具有选择性。由于膜孔很小，孔隙率很高，可形成很大的传质面积。这种经膜孔的非分散相接触传质克服了常规分离中为强化相际传质形成的分散相难以分离的缺点，且过程很少受液泛、返混的影响。另一方面膜分离技术在完成很高纯度的分离上常会受到限制，而常规的平衡分离，如溶剂萃取、吸收、解吸、精馏等，只要条件合适，可达到很高纯度的分离。因此，近年来这类膜分离过程的研究引起化工界的极大关注。

一些正在研究开发中的新膜分离过程如表 1-4 所示。前三种为不同的液膜过程，其中促进传递膜的选择性远大于其他膜过程，该类膜中含络合剂或载体，利用载体与渗透组分间的可逆络合反应，可促进组分在膜内的选择性渗透，从而大大提高膜的选择性，与萃取相比，大大节省了萃取剂，并省略了反萃；但由于液膜的稳定性较差，而且破乳较困难，目前促进传递正向固膜或支撑液膜方向发展。

表 1-4 开发中的新膜分离过程的基本特性^[29,30]

过程	分离目的	透过组分	截留组分	透过组分在料液中含量	推动力	传递机理	料液和透过物的物态
含液膜的中空纤维	气体或液体混合物的分离、富集或特殊组分脱除	在液膜中有高溶解度组分或能与膜相中载体进行反应的组分	在液膜中难溶解组分	含量少的组分，在有机混合物及气体分离中也可含量高的组分	浓度差、pH 差	溶解-扩散促进传递	液/液、气/气、液/液、液/气
促进传递	同上	与膜内载体络合的组分	同上	少量组分，也可是大量组分	浓度差、pH 差	促进传递	气/气、液/液、液/气、液/液
静电拟液膜	同上	在液膜中有高溶解度组分	同上	少量组分(一般)	浓度差、pH 差	溶解-扩散促进传递	液/液(互溶)
膜蒸馏	料液中脱除挥发性液体组分	高蒸汽压的挥发组分	非挥发的小分子溶质和溶剂	二者都有	由于温度差形成的分压或蒸汽压差	通过气膜的扩散	液/液(互溶)
渗透蒸馏	从溶液中脱水以促进小分子溶质的浓缩	挥发组分，一般为水蒸气	大量挥发的小分子和溶剂	大量组分	与渗透压梯度相反的水的分压差	同上	液体料液，液体透过物
气体膜	溶液中的组分脱除到另一溶液中	挥发性组分	同上	少量组分	分压差	溶解度和解析度	同上

膜蒸馏和渗透蒸馏相似，都是以蒸汽压差为推动力的膜过程*，其特点是可在常压和适当温度下进行高浓度溶液的脱水浓缩。例如用疏水的微孔膜把不同温度的水溶液隔开，在蒸汽压差作用下高温侧水蒸气不断通过膜的微孔进入冷侧冷凝，从而使高温侧溶液得到脱水浓缩，该过程为膜蒸馏；若膜的一侧为含盐量很低的浓溶液，另一侧为电解质浓溶液，低盐溶液的水蒸气不断通过膜微孔进入电解质溶液而得到浓缩，该过程称为渗透蒸馏。

膜蒸馏是充气膜过程的一种，这种膜过程不仅可从非挥发物质水溶液中分离水，也可从

* 使用的也是疏水性微孔膜，但不同的是，膜蒸馏两侧的压差是由膜两侧的温度差产生的，而渗透蒸馏两侧的压差是由膜两侧溶液的渗透压产生的，温度没有变化。

水溶液中除去其他挥发性物质，是一种有较大应用前景的新型膜分离技术，在本书第八章有专述。

除了上面以分离为目的的膜技术外，还有双极膜水解离、膜催化反应器、膜生物反应器、膜控制释放、膜传感器、医用膜、移植的免疫隔离以及利用膜进行能量转化如电池隔膜、燃料电池隔膜、电解隔膜、固体聚电解质等不单纯以分离为目的的膜过程。

膜反应器是将合成膜的优良分离性能与催化反应相结合，在反应的同时，选择性地脱除产物，以突破反应平衡的限制，或控制生化反应中产物对反应的抑制作用，提高反应的产率、转化率和选择性。如用多孔陶瓷膜催化反应器进行丁烯脱氢制丁二烯，丙烷脱氢制丙烯，用膜循环发酵器进行乙醇等发酵制品的连续生产，用膜反应器进行辅酶反应等，都具有很好的开发前景。其关键是开发耐高温和抗微生物和化学腐蚀的膜，本书第八章第五节介绍了一些膜反应器的基本原理和类型。

膜控制释放是将药物或其他生物活性物质以一定形式与膜结构相结合，使这些活性物质只能以一定的速度通过扩散等方式释放到环境中。其优点是可将药物浓度控制在需要的浓度范围内，延长药效作用时间，减少服用量和服用次数。这在医药、农药、化肥、香料、船舶防腐等领域中的使用上都极有价值，本书第八章第一节做了专门介绍。

膜生物传感器是模仿生物膜对化学物质的识别能力制成的，它由生物催化剂酶或微生物与合成膜及电极转换装置组成为酶膜传感器或微生物传感器。这些传感器具有很高的识别专一性，已用于发酵过程中葡萄糖、乙醇等成分的在线检测。目前膜生物传感器已作为商品进入市场。

双极膜水解离是电渗析技术中的新的增长点，该技术和传统的技术相结合可大大地改变该传统产业的面貌，在清洁生产、资源回收和环境保护等领域中有着重要且广泛的应用^[31]，本书第六章做了专门论述。

1.4 商业化膜分离过程特征及其优先研究课题

1.4.1 分离原理及过程简介

膜分离过程以选择性透过膜为分离介质，当膜两侧存在某种推动力（如压力差、浓度差、电位差等）时，原料侧组分选择性地透过膜，以达到分离、提纯的目的。该过程具有高效、简单实用、占地少、节能（多数无相变）、附加值高、易放大、可专一配膜、无毒、无公害、无污染、零排放等许多突出优点，因而膜分离技术目前已普遍用于化工、电子、轻工、纺织、冶金、食品、石油化工等领域，产生了巨大的经济效益、环境效益和社会效益。

一些商业化的膜过程的分离特征归纳于表 1-5。这些过程有以压力差为推动力的超滤、微滤、纳滤和反渗透，有以浓度差为推动力的渗析，有以电位差为推动力的电渗析，有以压力差或浓度差或化学反应相结合的气体分离、乳状液膜等。

反渗透、超滤、微滤、电渗析为四大已开发应用的膜分离技术，这些膜过程的装置、流程设计都相对较成熟，已有大规模的工业应用和市场。其中反渗透、超滤、微滤相当于过滤技术，用以分离含溶解的溶质或悬浮微粒的液体，溶剂和相对小分子溶质透过膜，相对大分子溶质被膜截留。

表 1-5 已商业化膜分离过程概述 (2/29)

过程	分离目的	透过的组分	截留组分	透过的组分在料液中含量	推动力	传递机理	膜类型	进料和透过的物态	简图
微滤 MF	溶液脱颗粒子 气体脱颗粒子	溶液、气体	0.02-10μm 颗粒子	大量溶剂及一定量小分子溶质	压力差 -100kPa	筛分	多孔膜	液体或气体	
超滤 UF	溶液脱大分子、小分子 气体脱大分子、小分子	小分子溶液	10-200Å 大分子溶质	大量溶剂, 一定量小分子溶质	压力差 -1000kPa	筛分	非对称膜	液体	
纳滤 NF	溶液中脱高价离子 溶液脱高价离子以上溶质的浓缩	溶剂、一价溶质	小于 200Å 中性分子或高价离子	大量溶剂, 少量高价离子溶质	压力差 300-600kPa	筛分	非对称电荷膜	液体	
反渗透 RO	溶剂脱溶质、含小分子溶质 溶液脱溶质、含小分子溶质	溶剂, 可被电渗析截流组分	1-10Å 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 DD	大分子溶质溶液脱小分子溶质 小分子溶质溶液脱大分子溶质	小分子溶质或较小的溶质	>0.02μm 截留液、液渗析中血液、0.005μm 截留	较少组分或溶剂	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	溶液脱离子、离子的浓缩、离子的分离	小离子组分	同名离子、大离子和中性分子	少量离子组分, 少量水	电化学势	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、富集或特殊组分去除	气体、较小或膜内组分	较大组分(除非膜中溶解度高)	二者都有	压力差 1000-10000kPa 浓度差 (分压差)	溶解-扩散	均质膜、复合膜、非对称膜	气体	
渗透蒸发 PVAP	挥发性液体混合物分离	易挥发组分	不易挥发组分	少量组分	分压差 浓度差	溶解-扩散	均质膜、非对称膜	液体为透过的物态	
乳化和膜促进(传递) ELM(ET)	液体混合物或气体混合物分离、特殊组分去除	在液膜中能发生相变反应的组分	少量组分在有机溶剂中也是大量的组分	少量组分在有机溶剂中也是大量的组分	浓度差 pH差	促进传递和溶解扩散传递	液膜	通常为液体或气体	

纳滤(NF)处于反渗透和超滤之间,是低压反渗透。纳滤膜的孔径范围在纳米级,其相对分子质量截留范围为数百(道尔顿)。不少纳滤膜表面荷负电,对不同电荷和不同价数的离子有相当不同的Donnan电位,纳滤膜的孔径和表面特征决定了其独特的性能^[32]。NF膜大多从反渗透膜衍化而来,如CA-CTA膜、芳族聚酰胺复合膜和磺化聚醚砜膜以及无机膜等。据NF膜的特点和性能,NF过程主要有膜法软化水、水净化、相对分子质量在百级的物质的分离、分级和浓缩等。随着社会发展的需求,NF在饮用水净化、水质软化,染料、抗生素、多肽、多糖等化工和生物工程产物的分级和浓缩,脱色和去异味,甚至废水处理和资源回收等方面都会发挥越来越明显的作用。不同膜过程被截留溶质粒子的相对大小及其应用见本书第五章。

电渗析用的是离子交换膜,在电场力的推动下,从水溶液中脱除离子,主要用于苦咸水的脱盐。其必备的两个条件是:外加电场和选择透过性膜。详情参见本书第六章。

气体分离目前主要应用在空气中氧、氮分离,合成氨厂氮、氩、甲烷混合气中氢的分离,以及天然气中二氧化碳与甲烷的分离等。

渗透汽化是有相变的过程,在组件和过程设计中均有其特殊的地方。渗透汽化膜技术主要用于有机物-水、有机物-有机物分离,是最有希望取代某些高能耗的精馏技术的膜过程。20世纪80年代初有机溶剂脱水的渗透汽化膜技术已进入工业规模的应用,我国在苯脱水中已进入工业化实用阶段。本书第八章将介绍相关内容。

1.4.2 商业膜分离过程的现状^[29]

微滤在20世纪30年代硝酸纤维素微滤膜已有商品,以后20年内这一早期制造微滤膜的技术被推广应用于其他聚合物,特别是醋酸纤维素。60年代后微滤膜的研究主要是开发新品种,控制膜的孔径分布,扩大应用范围。近年来以聚四氟乙烯和聚偏氟乙烯制成的微滤膜在美国、德国、日本等国家已商品化,该类膜具有耐溶剂、耐高温、化学性质稳定等优点,广泛用于微电子、医学、食品、轻工等领域,如美国的Fluoropore系列、Mitex系列微孔膜在-100—260℃时性能均稳定。德国TE系列微孔膜也由聚四氟乙烯制成,因用聚酯纤维作支撑,最高使用温度为135℃。

超滤从20世纪70年代进入工业应用后发展迅速,已成为应用领域最广的膜技术。为了提高超滤膜的抗污染性、热稳定性和化学稳定性,一方面开发了耐热、耐溶剂的高分子膜,如日本的聚醚砜超滤膜DOS-40有优异的耐热性,以聚酰亚胺树脂Pi-2080制成的超滤膜有极好的耐溶剂性。另一方面无机超滤膜的开发应用得到迅速发展,日本已开发了孔径为5—50nm的陶瓷超滤膜,能截分子量为2万的组分,并已开发成功直径为1—2mm、壁厚200—400μm的陶瓷中空纤维超滤膜,特别适合生物制品的分离提纯。

离子交换膜和电渗析技术主要用于苦咸水脱盐,近年来该技术已趋成熟,市场容量也近饱和,目前有把研究重点转移到水分解技术的趋势。以双极性膜为基础的水分解过程,目前研究非常活跃,应用潜力也很大,是电渗析技术新的生长点。

反渗透技术出现于20世纪50年代,但当时膜的通量太小,未能用于工业生产。60年代初Loeb-Sourirajan用相转化法制成了具有极薄活性表皮层和多孔支撑层的非对称醋酸纤维素膜,渗透速度比以前的反渗膜大10倍以上。20世纪70年代J E Cadotte等研制了FT-30复合