

第一部分 基础篇

第 1 章 概 述

1.1 历史回顾与前景展望

一般来说,膜在大自然中,特别是在生物体内的存在是广为人知的,可是人类对它的认识、利用、模拟以至人工合成,却走过了漫长的历史。人们对气体膜和膜过程的研究与开发也不例外。虽然早在 1748 年人类就发现了渗透现象,如诺来特 (Nollet) 最先观察到水会自发地扩散穿过猪膀胱而进入到酒精中,但是,直到 1829 年人类才开始对这种现象进行研究。其中,比较有代表性的是 1831 年 J. K. Mitchell 系统地研究了天然橡胶的透气性,发表了用高聚物膜分离氢和二氧化碳混合物的报告。1846 年, C. Schonbein 发明了第一张半合成膜——硝化纤维素膜。1886 年, T. Graham 提出了气体透过橡胶膜的机理 (溶解-扩散-蒸发),在解释渗透过程方面迈出了重要的步骤。T. Graham 还证明了用天然橡胶膜能够把大气中的氧从 21% 富集到 41%,以及增加无针孔膜的厚度会减少渗透速率,但不会影响选择性,为膜的气体分离过程奠定了理论基础。1950 年, S. Weller 和 W. A. Steiner 用厚度为 25 μm 的乙基纤维素平板膜,从空气中分离出含氧 32.6% 的富氧空气。由于膜的透量小,膜组件制造困难等原因,没有得到重视。另外,美国 Union Carbide 公司也曾试图用板框式膜技术分离氢,因其通量太低而无工业意义。1954 年, P. Mears 进一步研究了玻璃态聚合物的透气性,拓宽了膜材料的选择范围。1960 年, Loeb 和 Sourirajan 开发出第一张整体皮层非对称膜。虽然这种膜因为在选择层中出现了由于干燥和多重损害而塌陷的多孔底层,而不能马上用于气体分离,但是,它具有极薄的活性表层,这为今后大规模的工业应用奠定了基础,可称之为膜分离技术发展的第一次飞跃。

在 20 世纪 70 年代，发现了渗透性异常高的硅酮橡胶。美国通用电气公司（GE）开发出一种新颖的以硅酮橡胶或硅酮橡胶 / 聚碳酸酯共聚物为基础的超薄膜过程，他们把多层薄膜压在一起，从而解决了单层膜上出现针眼的问题，并在微孔支撑底层上形成 $0.1\mu\text{m}$ 的分离层。把这种膜封装成板框式组件，其生产能力明显提高。GE 公司的这一研究成果为今后发展成复合膜打下了基础。美国的富氧公司开始采用 GE 的研究成果生产家庭医用富氧空气系统，并连续提供了以该技术为基础的产品。不过这种技术没能在工业上用于生产富氧空气，因为这种膜的制造方法和通量不足等问题不适合大规模和低成本使用。

1977 年，Du Pont 公司采用熔融纺丝技术为高压氢的应用生产出内径为 $36\mu\text{m}$ 的聚酯中空纤维膜。该公司通过减少膜的厚度来增加通量的研究，得到了难以置信的面积密度，大约 $10000\text{ft}^2/\text{ft}^3$ ($1\text{ft}^2 = 0.0929\text{m}^2$, $1\text{ft}^3 = 0.0283\text{m}^3$)，从而克服了通量不足的问题。

在 20 世纪 70 年代，Du Pont 公司的一篇专利还发现许多玻璃态高聚物材料具有异常的渗透能力，这些材料为非对称膜形式，与熔融纺丝制成的中空纤维膜相比在气体渗透率方面具有更大的潜力，这在今天仍然是有吸引力的。这种技术在 1979 年是保密的，因为当时 Du Pont 公司正致力于反渗透方面的工作。

此间，Monsanto 公司提出了“稳定复合”（resistance composite）或“塞孔膜”（caulked membrane）的革命性概念。这种方法包括巧妙地用薄的硅酮橡胶涂层覆盖，或用真空方法把它吸在非对称中空纤维表面的缺陷上，从而消除了对皮层固有的溶解-扩散选择性的影响，称之为 Hennis 复合膜阻力模型。

1979 年 Monsanto 公司借助 Hennis 阻力模型，选用商品化聚砜和二甲硅酮作为标准膜材料，成功开发出用于氢气分离的 Prism 中空纤维 N_2/H_2 复合型分离膜和膜分离器，并用于从合成氨弛放气，炼厂气和其他石油 / 化工排放气中回收氢，进而有上万套的气体膜分离装置投入工业应用，开创了气体膜分离技术大规模

工业应用的新时代，可称之为膜分离技术发展的第二次飞跃。

1.1.1 国外概况

目前，世界上可提供气体膜分离装置的国外厂商已有 60 多家，其中有代表性的供应厂商约 19 家（详见表 1-1）。有代表性的产品特征及市场概况可参见表 1-2。

表 1-1 国外气体膜分离器的主要供应厂家

公 司	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	其他	组件类型 ^②
A/G Technology(AVIR)	×		×	×		HF
Air Products(Permea)	×	×			×	SW
Asahi Glass(HISEP)			×	×		
Cynara(Dow)	×					HF
Dow(Generon) ^③				×		HF
Du Pont	×	×		×		HF
GKSS		×			×	PF
Grace Membrane Systems	×	×			×	SW
Membrane Tech. & Research					×	SW
Monsanto	×	×		×	×	HF
Osaka Gas			×			
Oxygen Enrichment Co.			×			PF
Perma Pure					×	HF
Techmasheport			×			PF
Teijin Ltd.			×			
Toyobo			×			HF
Ube Industries		×			×	HF
Union Carbide(Linde)		×		×		HF
UOP/Union Carbide(Separex)		×				

① 包括溶剂回收，脱湿和/或氮回收。

② 组件类型符号说明 SW——卷式；HF——中空纤维式；PF——板框式。

③ 1996 年 1 月由德国的 Messer Griesheim 公司接管，其注册商标为 MG Generon。

表 1-2 国外主要气体膜分离器系统及市场概况 (2000 年)

公 司	用的主要膜材料	组件类型	主要市场/估计销售额
Permer(Air Products)	聚砜	中空纤维	均系大的气体膜分离公司
Medal(Air Liquide)	聚酰亚胺/聚芳酰胺	中空纤维	氮/空气;0.75 亿美元/年
Generon(MG Industries)	四溴聚碳酸酯	中空纤维	氢分离;0.25 亿美元/年
IMS(Praxair)	聚酰亚胺	中空纤维	—
Kvaerner	醋酸纤维素	螺旋卷式	大都系天然气分离
Separex(UOP)	醋酸纤维素	螺旋卷式	0.30 亿美元/年
Cynara(Natco)	醋酸纤维素	中空纤维	—
Parker-Hannifin	聚苯醚	中空纤维	蒸气/气体分离
Ube	聚酰亚胺	中空纤维	空气脱湿及其他
GKSS Licensees	硅橡胶	板框式	0.25 亿美元/年
MTR	硅橡胶	螺旋卷式	—

在国外,膜法气体分离技术日趋成熟,并在许多领域中得到推广应用,其中包括气体的分离,回收和浓缩;环保和节能;替代和完成传统分离过程不能承担的任务(参见表 1-3),成为国外膜工业的重要组成部分,1998 年,世界气体分离膜的销售额为 2.3 亿美元,并将继续以每年 8% 的速率递增,估计到 2005 年将超过 3.9 亿美元。美国 2001 年的气体分离膜销售额为 1.35 亿美元,估计到 2005 年将达到 1.83 亿美元。有关今后市场的预测情况可参见表 1-4 和表 1-5。

1.1.2 国内概况

我国气体分离膜研究始于 20 世纪 80 年代初,先由中国科学院组织了中国科学院化学研究所,中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院兰州化学物理研究所和中国科学院大连化学物理研究所等单位协同攻关,进行高分子富氧技术的研究和聚砜(PS)中空纤维膜的研究,1985 年 PS 中空纤维器试制成功,1987 年 SR-PS 卷式富氧器试制成功。20 世纪 80~90 年代还研制了多种材料,如用 PS 和聚酰亚胺(PI)膜研究开发了 H_2/N_2 , O_2/N_2 , H_2O/CH_4 , CO_2/CH_4 , $H_2O/空气$, CO/H_2 的分离过程以及 Pd-陶瓷复合膜上 H_2 的分离。上述膜及器件主要应用于 H_2 的回收、提浓和制造富氧富氮气体及气体除湿。特别在通过国家“七五”、“八五”

表 1-3 膜法气体分离已成功和正在开发的工业应用领域

混 合 气 体	工业应用领域	应 用 程 度
H ₂ /N ₂	从合成氨弛放气中回收 H ₂	已成功,应预先脱除可冷凝气体(H ₂ O 和 NH ₃)
H ₂ /CH ₄	从尾气中回收氢	已成功,但可冷凝的烃要除掉,它对膜是致命的
H ₂ /CO	合成气中 H ₂ /CO 比例的调节	已成功,但可冷凝的甲醇必须除去
O ₂ /N ₂	制备惰性富氮气体	工业中可富集 95%N ₂ ,下一代膜(高选择性)将确立膜法在空气富氮领域中的首选地位
	制备家庭医用富氧空气	工艺技术可行,已有工业装置,只是市场太小
	制备燃烧用的富氧空气	技术可行,具有明显的节能和环保效应。尚需联合开发,创建更多示范工程
	制备高纯 O ₂ (>90%)	目前的膜选择性太低,应开发 $\alpha \geq 6.0$ 的膜
酸性气体/碳氢化合物	从生物气中回收 CO ₂	已成功,但可凝的有机物应预先除去,可和 PSA 相竞争,但是需要合适的产率 α
	从 EOR 伴生气中回收 CO ₂	已成功,但可凝物应除去,并需要合适的产率 α 和抗塑性膜
	从天然气中脱除 H ₂ S	没有现成的装置,但目前或正在开发的膜可以应用
H ₂ O/碳氢化合物	天然气脱湿	技术可行,国外已有实际应用的报道,我国也在现场做过中试,效果良好,有待进一步开发应用
H ₂ O/空气	必要的空气去湿	技术成熟,有待推广
碳氢化合物/空气	回收有机溶剂;控制环境污染	技术可行,国外早已推广应用,我国也紧随其后,经济和环保效应良好
碳氢化合物(CH ₄ /N ₂)	提高低热单位气体的热值	需提高膜的分离因子,以减少 CH ₄ 的损失
He/碳氢化合物	从气井中回收 He	原料中 He 的浓度太低需多级操作
He/N ₂	从空气中回收 He	技术可行,市场小,推广有难度

表 1-4 气体分离膜的主要市场预测销售情况 /百万美元

膜分离系统	2000 年销售额	预 测 销 售 额	
		2010 年	2020 年
氮气(来自空气)	75	100	125
氧气(来自空气)	<1	10	30
氢气	25	60	150

续表

膜分离系统	2000 年销售额	预 测 销 售 额	
		2010 年	2020 年
天然气			
CO ₂	30	60	100
NGL	<1	20	50
N ₂ /H ₂ O	0	10	25
蒸气/氮气	10	30	60
蒸气/蒸气	0	20	100
空气脱湿	15	30	100
合计	155	340	760

表 1-5 目前和今后的膜市场

工 业 关 系	与传统技术竞争的膜过程	具有明显优点的膜过程	不可替代的膜过程
现行的新工艺过程			
密切	水脱盐	超纯水生产	人工肾
一般	(废)水处理	生物产品的下游加工	燃料电池分离器
低	天然气处理		控制药物释放的
	空气分离	生物传感器	治疗仪
	溶剂脱湿		诊断仪
潜在的工艺过程			
密切	膜反应器	膜生物反应器	人工肝
一般	有机物/有机物分离	流出液的循环	细胞固载化分离
低	有机蒸气回收	亲合膜	

科技攻关的基础上，已建成中空纤维氮/氢膜生产线和卷式富氧膜生产线，并发展建立了膜技术国家工程研究中心产业化基地和研发基地，其产品规格及性能概况可参见第 4 章表 4-2。

我国的气体分离膜技术与国外差距相对较小，1980 年开发的中空纤维气体分离膜的性能已达到当时国外 Prism 分离器水平，现已在 170 多家化肥厂用于从合成氨弛放气中回收氨，其氨的回收率和纯度均在 85% 以上，经二级膜法处理，可使氨的纯度提高到 99%，完全可以满足生产精细化工产品的要求，取得了良好的经济效益和社会效益。最近还在炼油厂建成了柴油加氢、尾气提氢示范

工程，不同尾气的氢气回收率在 65%~95% 之间，回收氢气浓度在 90% 以上，成为世界上少数几个可以生产气体分离膜的国家之一。

膜法富氧技术已投入应用，并在高分子膜材料领域进行了成功的探索，国产螺旋卷式富氧器富氧浓度可达 28%~30%，已在 30 多家玻璃窑炉和燃油及燃煤锅炉上推广应用。其中，节油率 6%~8%，节能 11% 以上。医疗保健用富氧样机也投入了应用，富氧浓度为 28%~31%。富氧制硫酸、催化裂化用富氧等也在进一步研究开发当中。在膜法富氮方面，第一台国产车载移动式膜法富氮装置已在现场投入应用，不久可大面积推广。在膜法有机蒸气脱除方面，已建成了处理能力为 $500\text{m}^3/\text{h}$ 的含烯烃气体的装置，乙烯回收率达 68%，丙烯回收率达 70% 以上。

另外在气体脱湿干燥、水果保鲜、煤气脱硫、天然气除酸性气体、超纯氢制造等方面也进行了研究开发工作，并取得了一些进展。

目前存在的主要差距：一是产品单一，性能有待提高，如国产卷式膜的富氧浓度只有 28% 左右，中空纤维膜可达 40%，而国外可达 40% 以上；二是开发力度不够。因此，今后的研究方向主要应为：

开发价格低、性能优、易成膜、耐酸碱和耐高温的膜材料，使气体分离膜进一步扩大其应用范围；

进一步研究成膜理论，利用现有的膜材料制备出高透量、高选择性的膜；

进行流程和系统的优化研究，特别要研究开发集成工艺流程，以便更好发挥膜分离技术的优势。

1.2 气体分离方法的种类与特征

目前混合气体的分离方法主要有低温精馏法（简称深冷法），变压吸附法（也称 PSA 法）和高分子膜法。前者称低温法，后者称非低温法。

1.2.1 深冷分离法

深冷分离法是林德教授于 1902 年发明的，其实质就是气体液化技术。通常采用机械方法，如用节流膨胀或绝热膨胀等方法，把气体压缩、冷却后，利用不同气体沸点上的差异进行蒸馏，使不同气体得到分离。其特点是产品气体纯度高，但压缩、冷却的能耗很高。该法适用于大规模气体分离过程，如空分制氧。目前，在我国制氧量的 80% 是用该法完成的，经过多年的努力，其能耗最低可降至 $0.038\text{kW} \cdot \text{h} / \text{m}^3 \text{O}_2$ 。

1.2.2 变压吸附法

变压吸附法是 Skarstrom 等人于 1960 年发明的，最初在工业上主要用于空气干燥和氢气纯化。1970 年后才开发用于空气制氧或制氮，1976 年后逐渐开发成功用碳分子筛，或用沸石分子筛的真空变压吸附法，从空气中制氧或氮，1980 年实现了用单床 PSA 法制取医用氧。

吸附分离是利用吸附剂只对特定气体吸附和解吸能力上的差异进行分离的。为了促进这个过程进行，常用的有加压法和真空法等。分子筛变压吸附分离空气制取氧的机理，一是利用分子筛对氮的吸附亲合能力大于对氧的吸附亲合能力以分离氧、氮；二是利用氧在碳分子筛微孔系统狭窄空隙中的扩散速度大于氮的扩散速度，使在远离平衡的条件下可分离氧、氮。

变压吸附法制氧、氮是在常温下进行的，其工艺有加压吸附 / 常压解吸或常压吸附 / 真空解吸两种，通常选用沸石分子筛制氧，碳分子筛制氮。1991 年，日本三菱重工制成世界上最大的 PSA 制氧设备，其氧产量可达 $8650\text{m}^3 / \text{h}$ 。我国的 PSA 制氧设备已初步系列化，其产氧量最高可达 $2600\text{m}^3 / \text{h}$ ，氧纯度 $\geq 90\%$ 。德国林德公司 20 世纪 80 年代以来的单位氧产品能耗最低可达 $0.042\text{kW} \cdot \text{h} / \text{m}^3 \text{O}_2$ （氧出口压力 0.1MPa，纯度为 93%）。

1.2.3 膜分离法

气体膜分离技术是 20 世纪 70 年代开发成功的新一代气体分离技术，其原理是在压力驱动下，借助气体中各组分在高分膜表面

上的吸附能力以及在膜内溶解-扩散上的差异，即渗透速率差来进行分离的。现已成为比较成熟的工艺技术，并广泛用于许多气体的分离、提浓工艺。膜法的主要特点是无相变，能耗低，装置规模根据处理量的要求可大可小，而且设备简单，操作方便，运行可靠性高。各种气体分离方法的规模、经济性、技术成熟程度、能耗和用途等的比较见表 1-6。

表 1-6 各种气体分离方法的比较

项 目	深冷分离法	变压吸附(PSA)法	膜 分 离 法
原理	利用液化后各组分沸点差异来精馏分离	利用吸附剂对特定气体的吸附和脱附能力	利用膜对特定气体的选择透过性能
技术阶段	历史久,技术成熟	处于技术革新	处于技术开发和市场开发
装置规模	大规模(设备费大)	中、小规模	小规模,超小型也可
气体种类	O ₂ 、N ₂ 、Ar、Kr、Xe 等	O ₂ 、N ₂ 、H ₂ 、CO ₂ 、CO 等	O ₂ 、N ₂ 、H ₂ 、CO ₂ 、CO 等
产品气浓度(氧浓度)	纯度高(99%)	中 纯 度 (90%~95%)	低浓度(25%~40%)
产品形态	液体,气体	气体	气体
耗电量(按30%氧换算)/kW·h·m ⁻³	0.04~0.08	0.05~0.15	0.06~0.12
其他特征	适用于大规模生产,具有液体冷却的功能,产品气为干气	产品气处于加压状态,塔阀自动切换可无人运行,吸附剂寿命10年以上,有噪声,产品气为干气	可间歇或连续式操作,操作简单可无人运行,膜寿命可达数年,无噪声,清洁生产,产品气可为干气或湿润气体(在氧的情况下)
用途(氧)	熔接,熔断,炼铁吹氧和漂白等	电炉炼钢,排水处理,发酵,医疗等	医疗,助氧燃烧等

1.2.4 集成膜过程的发展与展望

从上面的分析不难看出，各种分离方法都有其优点和使用范围，也都有其生存和发展的空间。不过从长远的观点来看，膜分离法和变压吸附法随着技术的改进和应用范围的拓宽，它们在气体工业中所占比例将会越来越大（参见表 1-6）。但是，面对生产中所遇到的实际问题，只靠一种分离技术是很难有效解决的。因此，近

年来把一些分离技术有效地整合起来的集成分离技术正在引起人们的普遍关注，并正在开发新的工艺流程。例如膜分离法与变压吸附法整合，用于提高氢的回收率或氢的纯度；或用于从天然气中回收 CO_2 ，或回收氢；或用于从空气中生产干燥的氮气或同时从空气中得到氮和氧两种产品气。又如，膜分离法与深冷分离法整合，也可用于从天然气中回收氮，以及膜法与化学催化反应的整合，可提高反应速率等。最近戈尔推出的全规模集成过滤系统，将 PTFE 膜与静电沉淀技术相结合，用于空气污染的控制，可将燃煤电厂 99.99% 的细小灰尘除掉，而且运行费用低，元件用量少，且更加可靠。

参 考 文 献

- 1 时钧，袁权，高从堦．膜技术手册．第 1 章．引言．北京：化学工业出版社，2001
- 2 Baker R W, Cussler E L, et al. Membrane Separation systems; Recent Development and Future Directions. Noyes Date Corporation Park Ridge. New Jersey. USA. 1991
- 3 王学松著．膜分离技术及其应用．北京：科学出版社，1994
- 4 王从厚，赵宝泉编．膜法富氧一助燃篇．膜信息荟萃，大连：中国科学院大连化学物理研究所，1993，4
- 5 王从厚，蒋国良编．膜法提氢技术汇编．膜信息荟萃．大连：中国科学院大连化学物理研究所，1994，7
- 6 刘茉娥等编著．膜分离技术．北京：化学工业出版社，1998
- 7 刘茉娥等编．膜分离技术应用手册．北京：化学工业出版社，2001
- 8 Baker R. Membrane Technology. 2001, (138): 5~10
- 9 Bessarabov D G. Membrane Technology, 1999, (107): 9~13
- 10 王从厚，陈勇，吴鸣编．新世纪国外膜分离技术应用汇编．分离信息荟萃，大连：中国科学院大连化学物理研究所，2002，28
- 11 郑领英，王学松编著．膜技术．北京：化学工业出版社，2000
- 12 Strathman H. AIChE Journal, 2001, 47 (5): 1077~1087
- 13 Business Communication Company Inc. Report. Membrane Technology, 2001, (134): 2~3
- 14 王从厚，陈勇，吴鸣编．新世纪国外膜分离技术应用续编．分离信息荟萃，大连：中国科学院大连化学物理研究所，2003，29
- 15 R. E. 凯斯廷著．合成聚合物膜．第 2 版．王学松，赵宝泉等译．北京：化学工业出版社，1992
- 16 2002 年世界膜工业大事盘点．中国膜工业信息，2003，(2): 1~2

第 2 章 气体膜分离的原理

2.1 气体膜分离的基本概念

气体膜分离过程就是在压力驱动下，把要分离的气体通过膜的选择渗透作用使其分离的过程（参见图 2-1）。

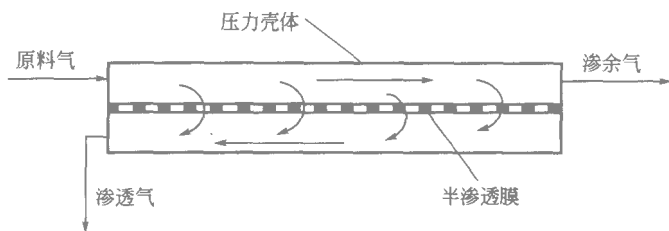


图 2-1 气体膜分离过程示意

一般来说，所有的高分子膜对一切气体都是可渗透的，只不过不同气体渗透速度各不相同（参见图 2-2）。人们正是借助它们之间在渗透速率上的差异，来实现对某种气体的浓缩和富集。

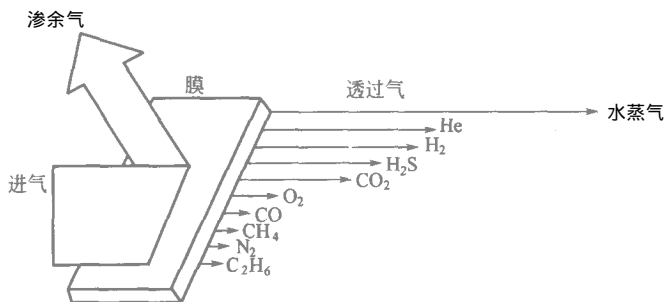


图 2-2 气体透过 Siperex 膜的相对渗透速率

通常人们把渗透较快的气体叫“快气”，因为它是优先透过膜

并得到富集的渗透气，而把渗透较慢的气体叫“慢气”，因它较多地滞留在原料气侧而成为渗余气。“快气”和“慢气”不是绝对的，而是针对不同的气体组成而言的，如对 O_2 和 H_2 体系来说， H_2 是“快气”， O_2 是“慢气”；而对 O_2 和 N_2 体系来说， O_2 则变为“快气”，因为 O_2 比 N_2 透过得快。因此，这主要由其所在体系中的相对渗透速率来决定。

气体透过膜是一种比较复杂的过程。一般来说，使用的材质不同，其分离的机理也不相同，如当气体透过多孔膜时，有可能出现分子流、黏性流、表面扩散流、毛细管凝聚和分子筛筛分等现象 [参见图 2-4]。不过当气体透过非多孔膜时，如透过橡胶态聚合物或玻璃态聚合物时，比较一致的说法为溶解-扩散机理，即气体分子首先被吸附并溶解于膜的高压侧表面，然后借助浓度梯度在膜中扩散，最后从膜的低压侧解吸出来（参见图 2-3）。气体的溶解-扩散是在膜上没有连续通道的情况下，靠聚合物母体上链段的热挠动产生瞬变渗透通道（transient penetrant-scale gaps）进行的，从膜的上表面扩散到下表面。

因此，人们可以通过改变聚合物的化学性质，来调节自由产生的通道大小和分布，以延缓一种组分的运动，而让另一种组分更多地通过，从而实现分离的目的。这就是所说的流动选择性（mobility selectivity）机理。

但是，研究发现流动选择性机理不是决定膜选择性的惟一因素，决定膜选择性的另一个因素是溶解选择性（solubility selectivity），也就是说气体分子在膜内的溶解-扩散不仅受瞬变的流动通道制约，而且还受到它们在无孔聚合物或在超微孔网状物中的相关吸附性影响。通常把两种气体的相关溶解度的大小用相应沸点来表示，例如，氦和氮的正常沸点分别为 4K 和 77K，这表明氮不容易浓

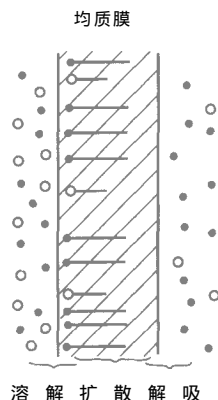


图 2-3 气体透过
高分子均质膜的
分离机制

缩，而且和氢相比，它在高聚物和超微孔介质中的吸附也比较低。膜材料和气体之间相互作用是很微妙的，而且在许多情况下可以忽略不计。此外，当纯气体在玻璃态聚合物中溶解时，将会出现两种吸附现象。下面主要介绍膜的种类和常用的膜组件及特点。有关机理方面的详细内容，将在下面章节中结合不同的膜材质进一步介绍。

2.2 常用的气体分离膜和有关术语

2.2.1 气体分离膜的分类

多年来，人们曾对上百种聚合物进行过性能测试和改性研究筛选，但是真正可制造成工业上大规模应用的膜材料却很少。目前，可用于气体分离的聚合物膜材料主要有聚砜、聚芳酰胺、聚酰亚胺、四溴聚碳酸酯、硅橡胶、聚苯醚和醋酸纤维素系列。在世界气体膜分离装置中，至少有 90% 是采用这些膜材料制备的，而且大都是中空纤维式和螺旋卷式。

近年来，用无机材料制成的膜正在不断开发出来，常见的有金属膜、合金膜和金属氧化物膜，例如金属钡膜、金属银膜以及钡镍、钡-金、钡-银膜和氧化钛及氧化锆膜等。

气体分离膜使用的材质不同，其分离的机理也不相同。为便于下面对机理的讨论，现将膜材质的分类情况及所对应的分离机理简介如下（参见图 2-4）。

非多孔质膜又可细分为如下几类。其断面情况如图 2-5 所示。

2.2.2 有关膜的术语

随着膜科学与技术的发展，与分离膜有关的一些术语的内容更加丰富，界定更加清晰，还有一些新的膜术语在不断出现。科技术语的不断出现是科技进步的必然，也是它发展的轨迹和缩影。为便于对膜分离技术认识 and 理解的规范性和统一性，下面重点介绍一些常用的与分离膜材质和膜结构有关的术语，以及部分新的膜术语。

2.2.2.1 按膜的相态分类

膜是一种薄的具有一定物理和 / 或化学特性的屏障物，它可与一种或两种相邻的流体相之间构成不连续区间并影响流体中各组分

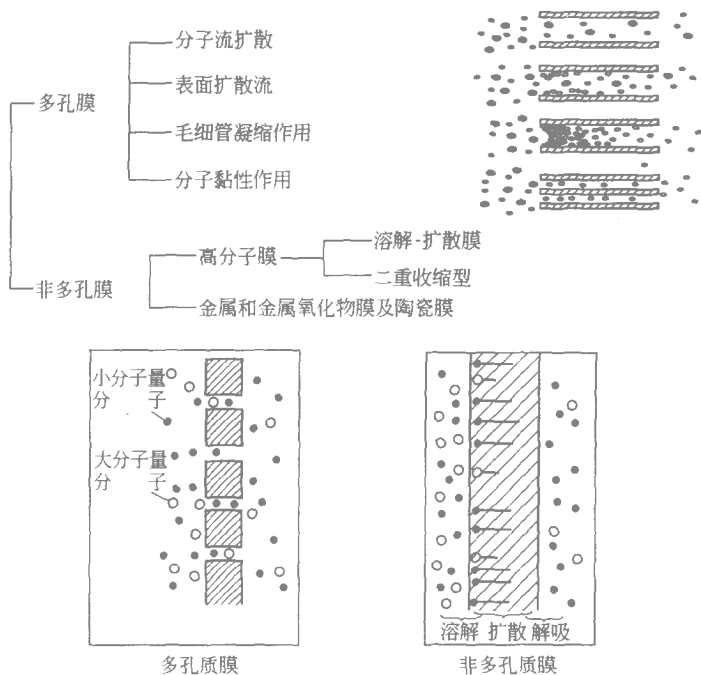


图 2-4 多孔质膜和非多孔质膜的气体分离机理示意

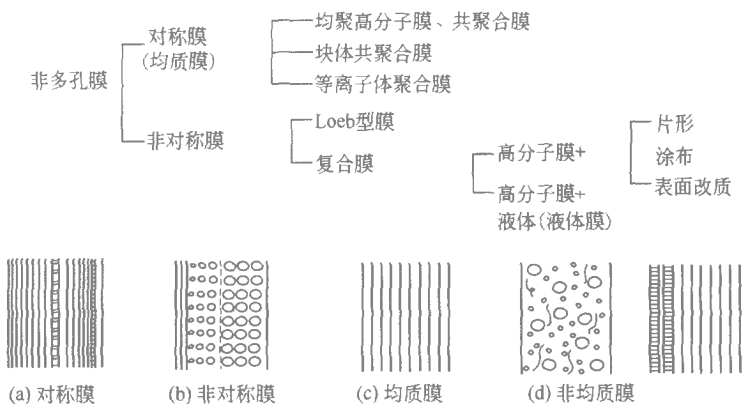


图 2-5 非多孔膜的断面示意

的透过速度。因此，膜可以看作是一种具有分离功能的介质，按制膜材料形态来分类，可以是固态、液态，甚至是气态。

(1) 固态膜 (solid membrane)

固态物质为分离介质制成的膜，亦叫固相膜或固体膜。

(2) 液态膜 (liquid membrane)

以液态物质为分离介质形成的膜，亦叫液相膜或液膜。这种膜可以把两种气相、气液两相或两相不互溶的液体进行分离和促进分离，如乳化液膜和支撑液膜。

(3) 气态膜 (gas membrane)

以气态物质为分离介质制成的膜，亦叫气相膜。它通常以充斥于疏水多孔聚合物膜孔隙中的气体为分离介质构成的，当把这种载有气体的膜将两种水溶液隔开时，可使一种液体中含有的挥发性溶质迅速扩散通过膜，在另一种溶液中富集或分离出去。

2.2.2.2 按膜的来源分类

(1) 天然膜 (nature membrane)

在人体或动植物中，自然形成并具有生理功能的膜。

(2) 合成膜 (synthetic membrane)

由高聚物和无机物分别或复合制成的具有分离功能的渗透膜。如，由聚砜、聚酞亚胺、硅橡胶和乙酸纤维素系列制成的膜。再如，由金属、合金、陶瓷、高分子金属配合物、分子筛、沸石和玻璃等制成的膜。

(3) 人工膜 (artificial membrane)

人造的具有可替代或协助完成人体部分器官生理功能的高分子膜或膜器件。如人工肾、人工心肺，辅助性人工肝、人工胰、人造皮肤、人造血管以及与输血有关的血液净化膜、血液透析膜、血液过滤膜、血浆分离膜、血浆净化膜等。

2.2.2.3 按膜的结构状态分类

(1) 对称膜 (symmetric membrane)

一般指膜的各部分具有相同的特性，其孔结构不随深度而变化的膜。膜的厚度范围为 $10^{-7} \sim 200 \mu\text{m}$ 。

(2) 非对称膜 (asymmetric membrane)

由同种材料制成的，一层为致密分离层，其厚度通常为 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，另一层或多层（如无机膜）为支撑层，其厚度为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

(3) 均质膜 (homogeneous membrane)

由一种膜材料制成、截面均匀一致的膜。均质膜有致密均质膜、微孔均质膜和离子交换膜。

(4) 致密均质膜 (dense homogeneous membrane)

结构紧密，孔径在 1.5nm 以下，膜中高分子以分子状态排列的膜。

(5) 微孔均质膜 (microporous homogeneous membrane)

通常指结构紧密，孔径小于 2nm 的膜，如玻璃膜。这种膜一般用于渗析、微滤和超滤。国际理论化学和应用化学联合会 (IUPAC) 还规定把孔径为 $2 \sim 5 \text{nm}$ 的称为中孔；孔径大于 5nm 的称为大孔。

(6) 复合膜 (composite membrane)

用两种不同的膜材料，分别制成具有分离功能的表面活性层（致密分离层）和起支撑作用的多孔层组成的膜。

(7) 致密层 (dense layer)

一般指不对称膜或复合膜表面上一层薄的具有分离作用的有效层，亦叫皮层 (skin layer) 或活性层 (active layer)。

(8) 多孔支撑层 (porous support)

一般指位于不对称膜或复合膜的致密层下面，起支撑作用的多孔性底层。与上面的致密层可以是同一种材料，也可以是由不同材料制成的。

2.2.2.4 按制膜材料分类

(1) 高分子膜 (polymeric membrane)

以有机高分子聚合物为材料制成的具有分离功能的渗透膜。这类膜的优点是容易加工成型，成本低。其缺点是在高温、高压和有强吸附组分条件下，性能不稳定。

(2) 金属膜 (metal membrane)