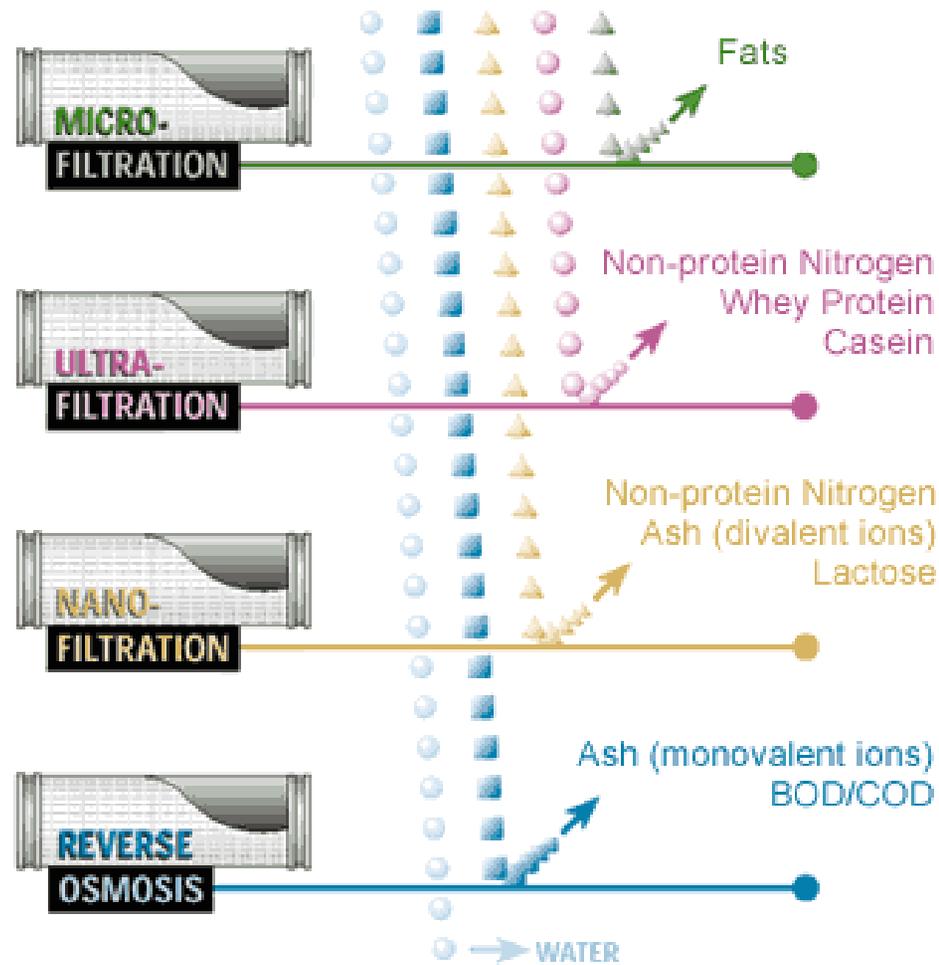


压力驱动膜过程简介

- 微滤是指大于 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒或可溶物被截留的压力驱动型膜过程；
- 超滤是指小于 $0.1\mu\text{m}$ 大于 2nm 的颗粒或可溶物被截留的压力驱动型膜过程；
- 反渗透是指高压下溶剂逆着其渗透压而选择性透过的膜过程；
- 纳滤是指小于 2nm 的颗粒或可溶物被截留的压力驱动型膜过程。

分离图谱

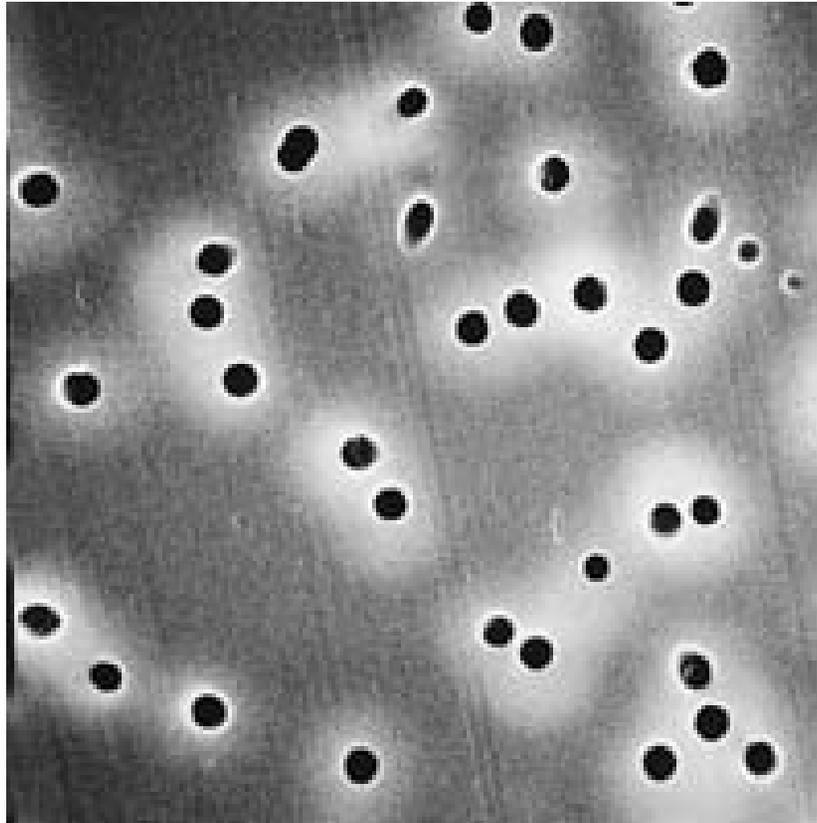
膜过滤谱图							
微米 (μm)	ST 显微镜范围		电子显微镜范围(SEM)		光学显微镜范围		肉眼可见范围
	离子范围	小分子范围	大分子范围		小颗粒范围	大颗粒范围	
	0.001	0.01	0.1	1.0	10	100	1000
分离物的相对大小	水溶性盐		炭黑	电泳漆		人发	
	金属离子	热源		酵母		沙粒	
		病毒		细菌			
	原子半径	硅胶体		血红蛋白		花粉	
白蛋白							
分离过程	反渗透		超过滤		颗粒过滤		
	纳滤		微过滤				



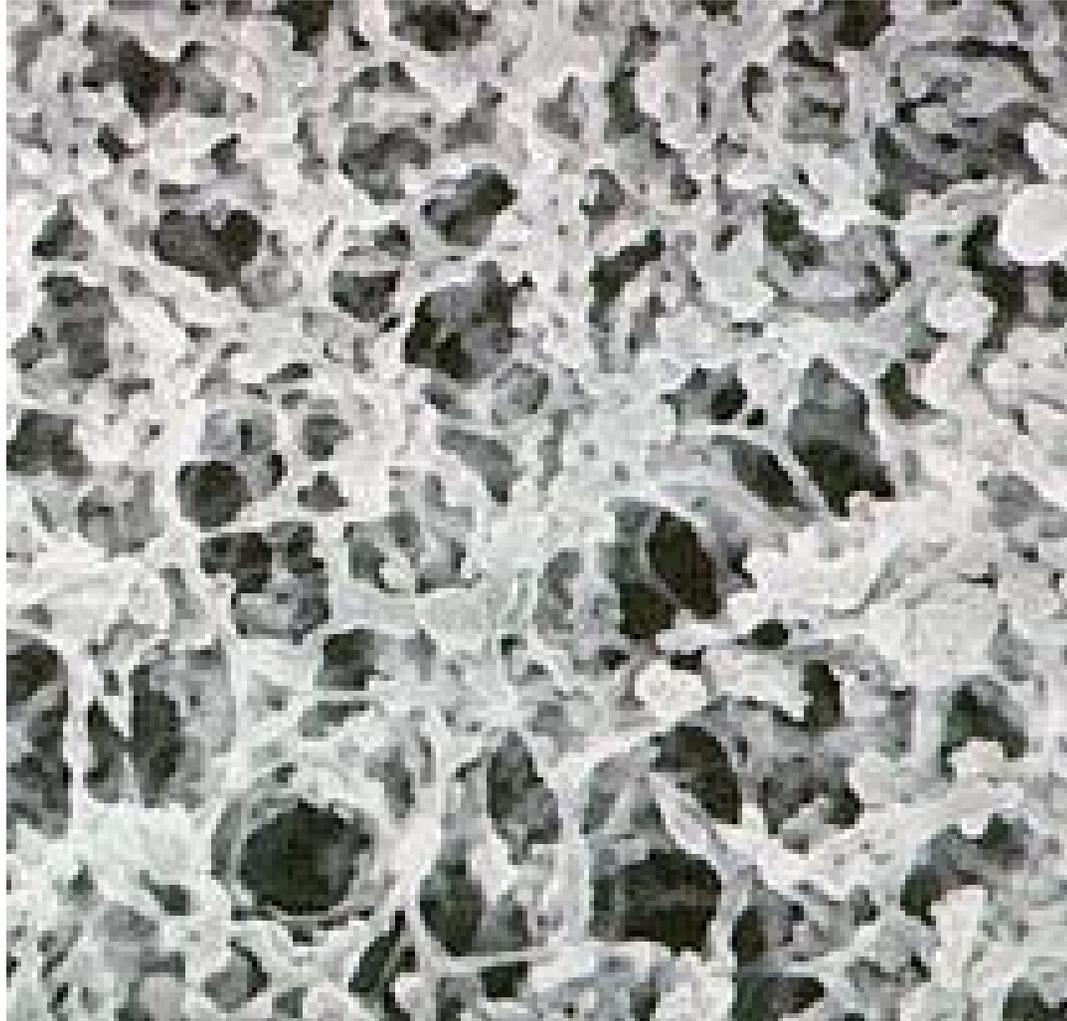
Dairy Separation Spectrum

5.1 基本原理及操作模式 – 微滤

- 微滤又称微孔过滤，利用膜的“筛分”作用进行分离的膜过程。在静压差的作用下，小于膜孔的粒子通过膜，大于膜孔的粒子则被阻拦在膜的表面上，使大小不同的粒子得以分离，其作用相当于过滤，由于微孔滤膜孔径相对较大，空隙率高，因而阻力小、过滤速度快，实际操作压力也较低（1-2 atm）。
- 微滤主要从气相和液相物质中截留微米及亚微米的细小悬浮物、微生物、微粒、细菌、酵母、红血球、污染物等以达到净化、分离和浓缩的目的。
- 尽管普遍认为微滤的分离机理是类似于“筛分”，但这种“筛分”过程中，微滤膜的结构起着决定性的作用，膜的结构不同，截留机理也有较大差异。

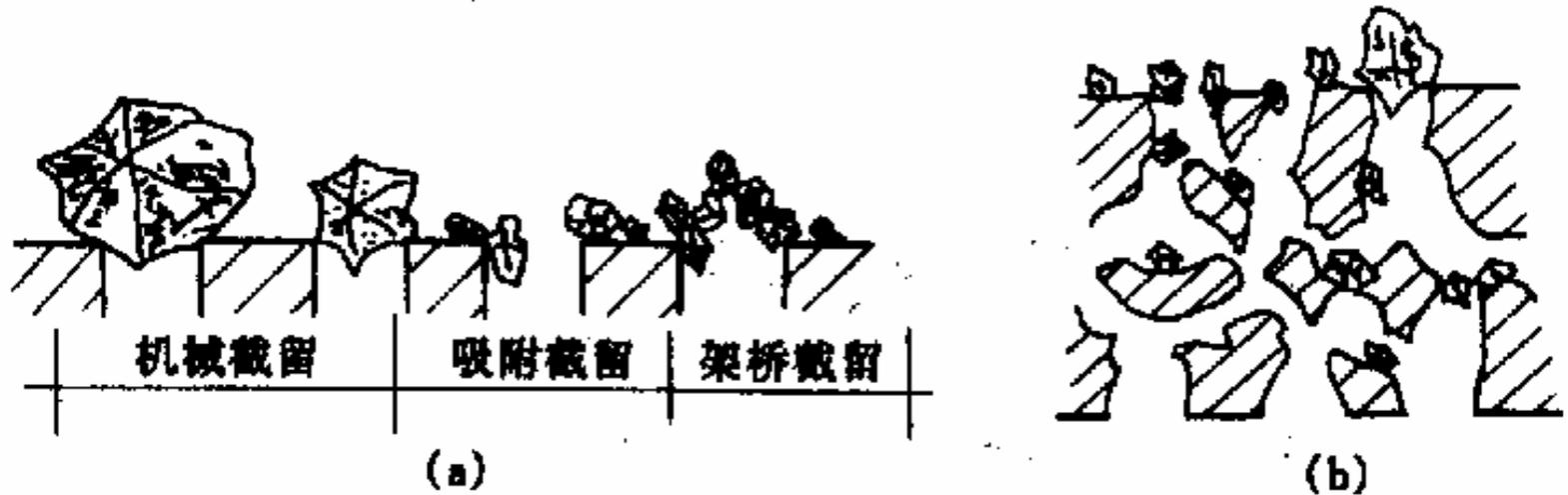


筛分膜 (screen membranes), 这种膜拥有几乎完美的圆柱形孔, 这些孔或多或少与膜表面垂直并随机分散



“深层”膜 (depth membranes), 这种膜孔是弯曲不规则的, 膜的表面也很粗糙, 一部分孔的路径与膜表面是平行的

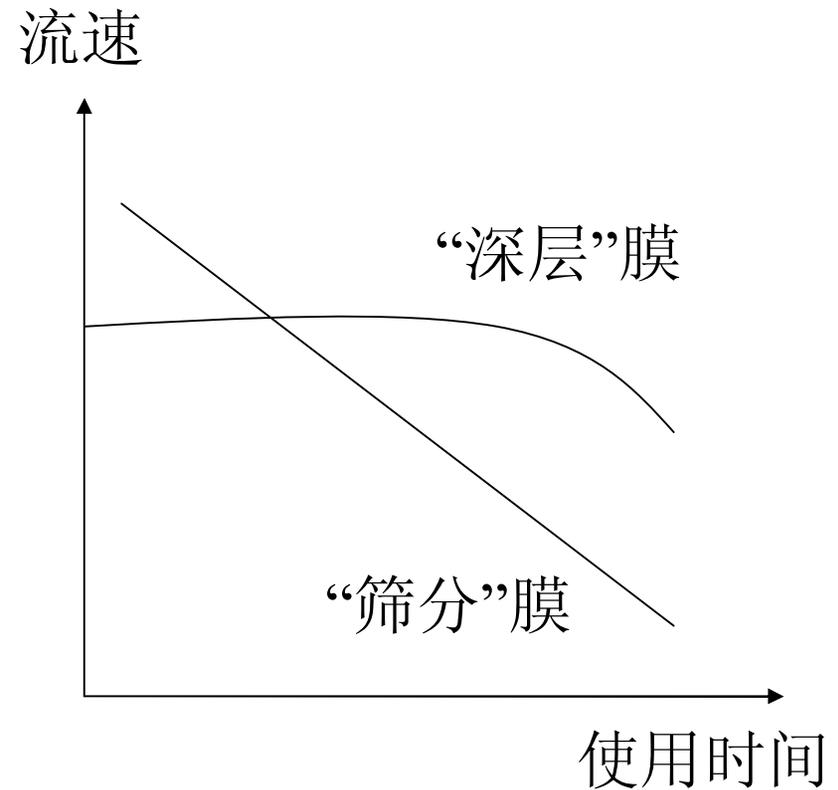
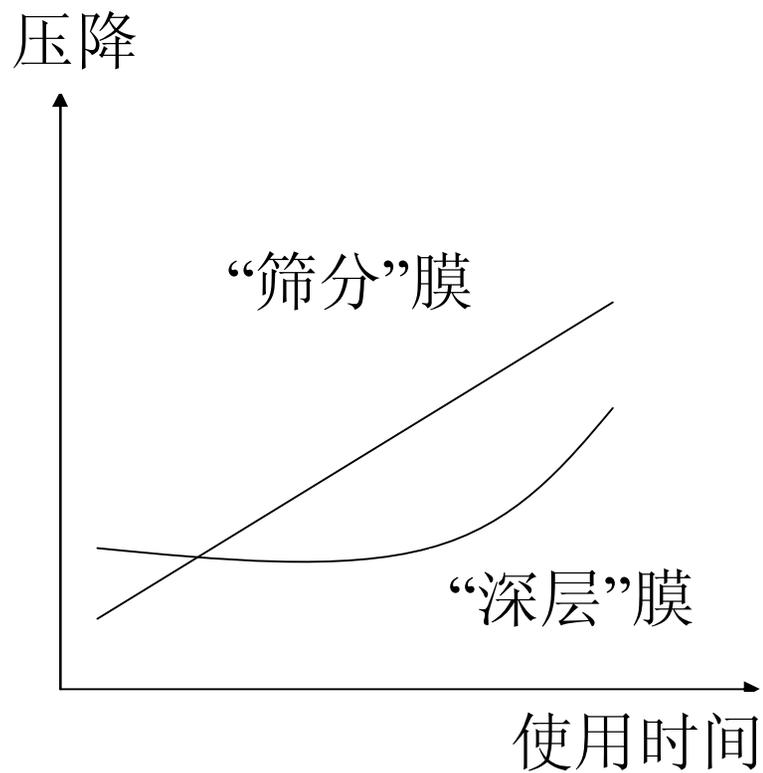
分离机理



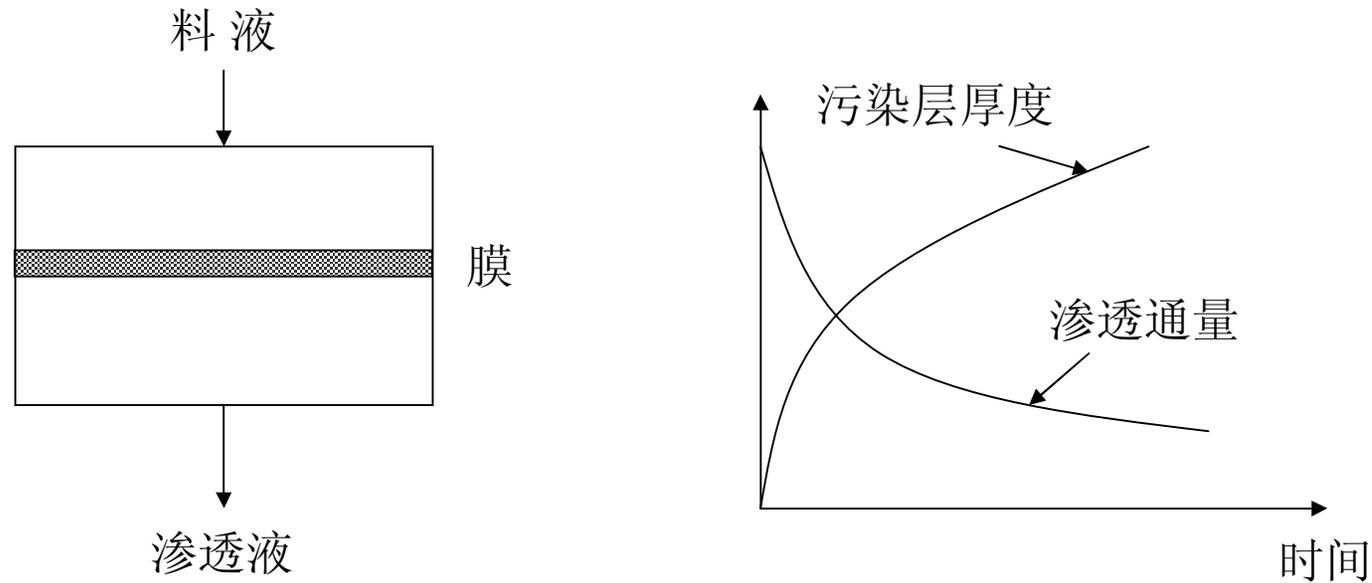
“筛分膜”，普遍认为是膜表层截留，是透过三种方式实现的：

(1) 比膜孔大的颗粒的机械截留；(2) 颗粒之间的相互作用（如聚集、吸附）及颗粒与膜表面的吸附；(3) 颗粒之间的架桥作用。对于“深层膜”，人们认为颗粒被截留在网络孔的内部；对于表层截留，其过程接近于绝对过滤，易清洗，但杂质捕捉量相对于深度型较少；而对于膜内部截留，其过程接近于公称值过滤，比表面积大，杂质捕捉量较多，但不易清洗，多属于用毕弃型。

“筛分”膜和“深层”膜过滤的压降、流速与时间的关系

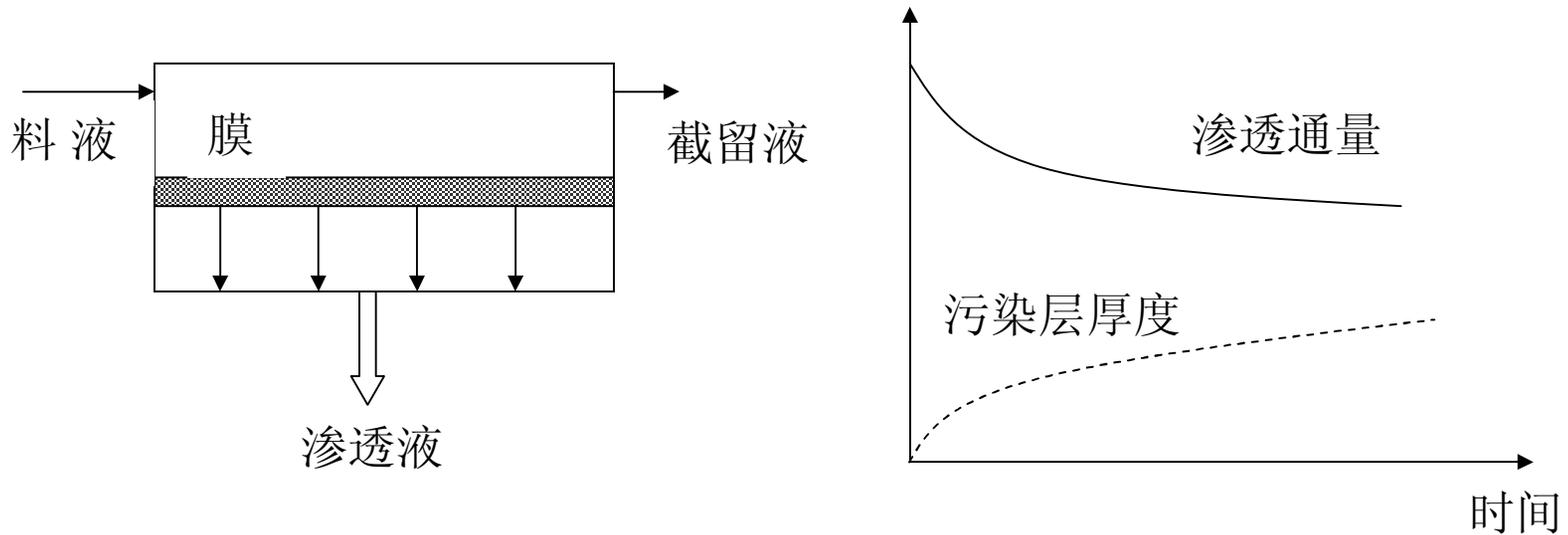


死端操作



特点是原料液置于膜的上游，在压差的推动下，溶剂和小于膜孔的颗粒透过膜，比膜孔大的颗粒被截留。压差可通过上游侧加压或下游侧抽真空而产生，在这种操作中，随着时间的延长，被截留物将在膜表面形成污染层，且随时间不断加厚，过滤阻力也随着增加，在操作压力不变的情况下，通量随之下降，因此错流操作只是间歇的，必须进行周期性的清洗，不过其简单易行，适宜于小规模场合和初步检测膜的性能。若在工业上应用，建议在固含量低于0.1%的情况下使用。

错流操作



- 原料液以切线方向流过膜表面，在压力作用下小于膜孔的颗粒和溶剂通过膜，大于膜孔的颗粒则被截留形成污染层，但与死端过滤不同的是料液流经膜表面时产生的高剪切力可使沉积在膜表面上的颗粒扩散返回膜主体流，被带出微滤组件，由于过滤导致的颗粒的沉积速度与流速产生的剪切力引发的颗粒返回主体的速度达到平衡，可使污染层不再增厚而保持在一个较薄的水平，因此膜通量可以在较长时间内稳定在一定的水平

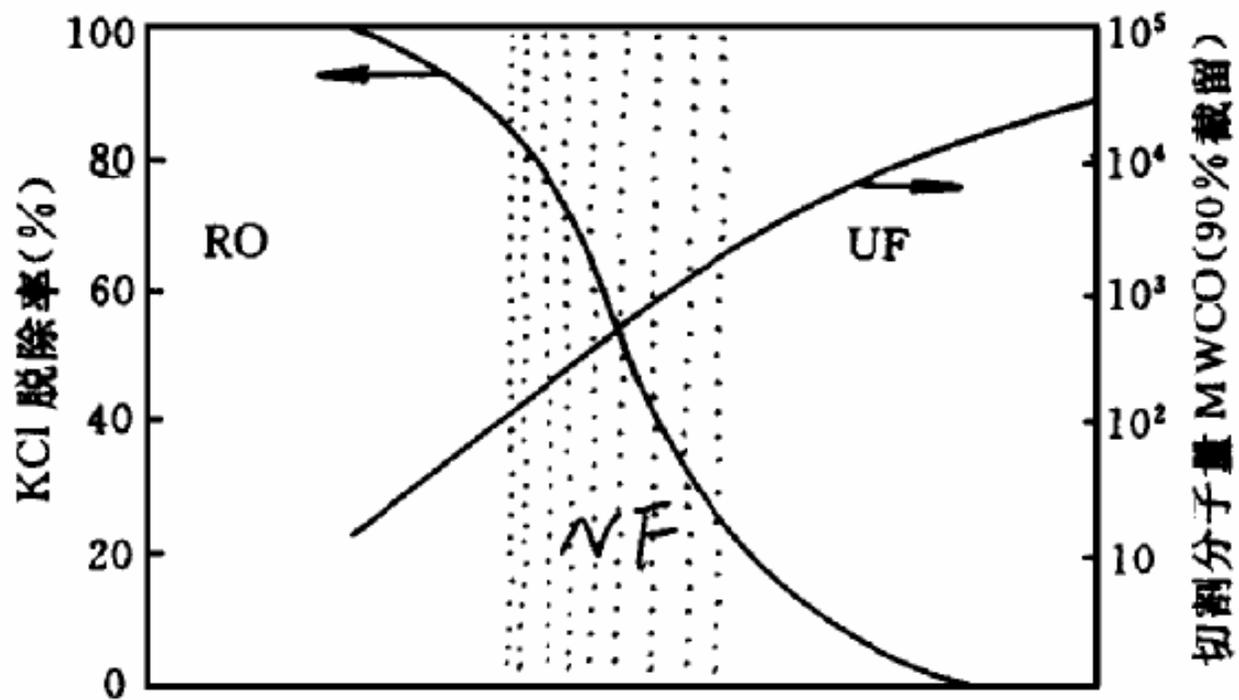
5.1 基本原理及操作模式—超滤

- 原理：超滤同微滤类似，也是利用膜的“筛分”作用进行分离的膜过程。在静压差的作用下，小于膜孔的粒子通过膜，大于膜孔的粒子则被阻拦在膜的表面上，使大小不同的粒子得以分离，不过其过滤精度更高，因而膜孔更小，实际的操作压力也比微滤略高，一般为0.1—0.5Mpa。
- 对象：超滤主要用于从液相物质中分离大分子化合物（蛋白质，核酸聚合物，淀粉，天然胶，酶等）、胶体分散液（黏土，颜料，矿物质，乳液粒子，微生物）以及乳液（润滑脂，洗涤剂，油水乳液）。采用先与适合的大分子结合的方法也可以从水溶液中分离金属离子、可溶型溶质和高分子物质（如蛋白质、酶、病毒），以达到净化、浓缩的目的。
- 超滤膜一般为非对称膜，由一层极薄（通常为0.1—1 μm ）具有一定孔径的表皮层和一层较厚（通常为125 μm ）具有海绵状或指状结构的多孔层组成，前者起筛分作用，后者其支撑作用，其制备方法在第三章有较详的论述。

- 分离机理：一般认为超滤过程的分离机理为筛孔分离过程，但膜表面的化学性质也是影响超滤分离的重要因素，即超滤过程中溶质的截留包括在膜表面上的机械截留（筛分）、在膜孔中的停留（阻塞）、在膜表面及膜孔内的吸附三种方式。
- 超滤的操作模式和微滤类似，基本上是死端过滤和错流过滤两种，但由于超滤的功能与微滤有所不同，微滤多数是除杂，产物是过滤液；而超滤着重是分离，产物既可是渗透液，也可是截留液或者二者兼而有之，因此在这两种基本模式的基础上又发展了多种模式。

5.1 基本原理及操作模式—纳滤

- 纳滤 (Nanofiltration) 是一种介于反渗透和超滤之间的压力驱动膜分离过程，纳滤膜的孔径范围在几个纳米左右。与其他压力驱动型膜分离过程相比，出现较晚。它的出现可追溯到70年代末J.E. Cadotte的N S-3 0 0膜的研究，之后，纳滤膜大多从反渗透膜衍化而来，但与反渗透相比，其操作压力更低，因此纳滤又被称作“低压反渗透”或“疏松反渗透”。
- 与超滤或反渗透相比，纳滤过程对单价离子和分子量低于200的有机物截留较差，而对二价或多价离子及分子量介于200~500之间的有机物有较高脱除率，基于这一特性，纳滤过程主要应用于水的软化、净化以及相对分子质量在百级的物质的分离、分级和浓缩（如染料、抗生素、多肽、多醣等化工和生物工程产物的分级和浓缩）、脱色和去异味等。



纳滤膜分离性能范围

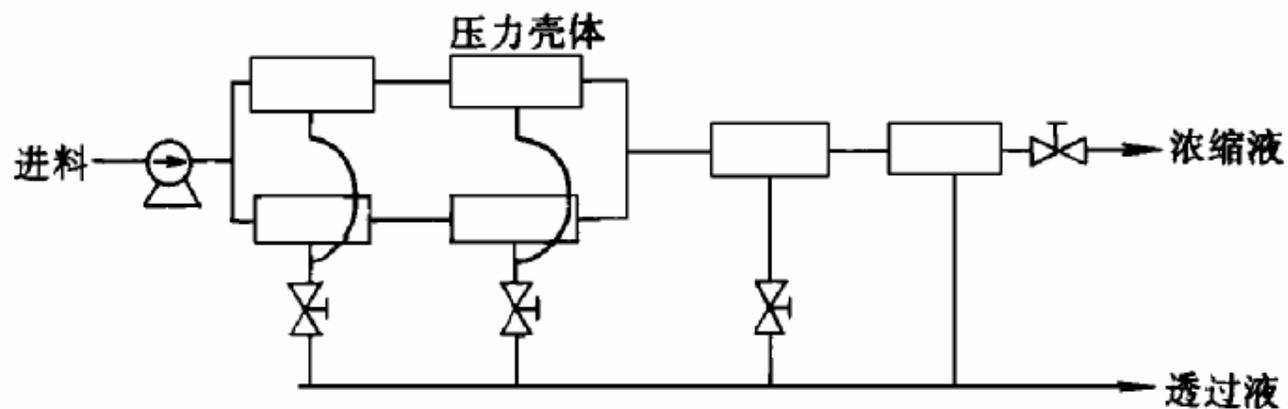
分离原理

- 与超滤膜相比，纳滤膜有一定的荷电容量，对不同价态的离子存在Donnan效应；与反渗透膜相比，纳滤膜又不是完全无孔的，因此其分离机理在存在共性的同时，也存在差别。其在大分子的分离机理与超滤相似，但对无机盐的分离行为不仅由化学势梯度控制（溶解扩散原理），也受电势梯度的影响，即纳滤膜的分离行为与其荷电特性、溶质荷电状态以及二者的相互作用均有关系，在现存的文献报导中，关于纳滤膜的分离机理模型有空间位阻-孔道模型、溶解扩散模型、空间电荷模型、固定电荷模型、静电排斥和立体位阻模型、Donnan平衡模型等等。

分离规律

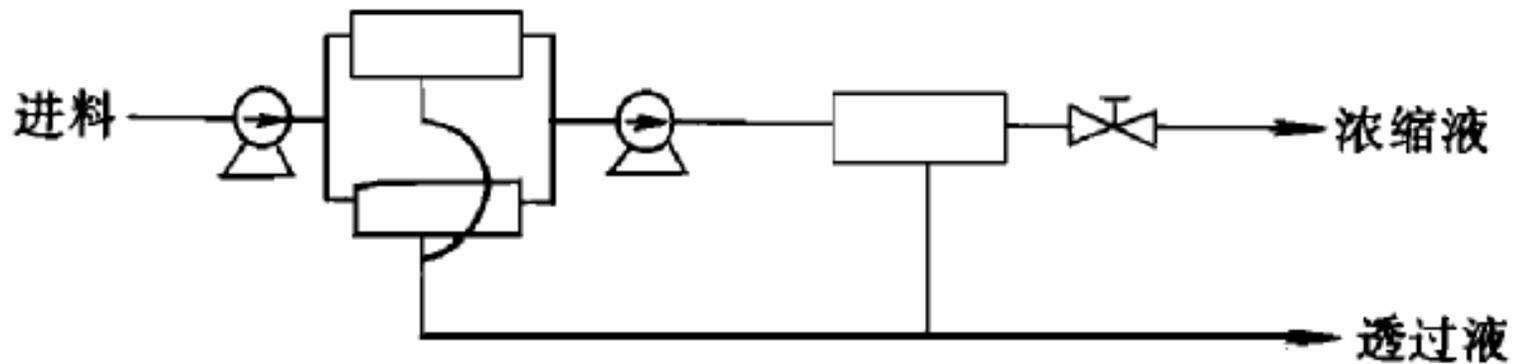
- 对于阴离子，截留率递增的顺序为：
 NO_3^- 、 Cl^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} ；
- 对于阳离子，截留率递增的顺序为：
 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+}
等；
- 截留分子量在200-1000之间，分子大小为1nm的溶解组分的分离。

操作模式I—有渗透背压



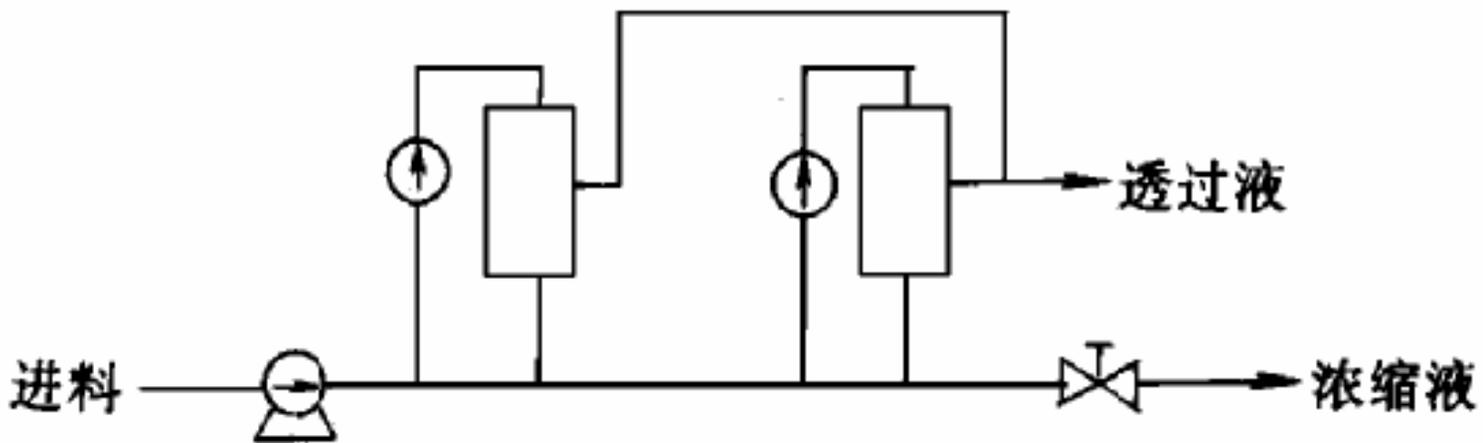
多级操作模式，但压力逐级降低，当产物是透过液时，较常采用；

操作模式II—有增压泵



- 操作方式也可以是多级的，每一级的压力逐渐升高，透过液可以合并，也可以不合并，适宜与多组分的分离（若要透过液）或者浓缩

操作模式III—透过液部分循环

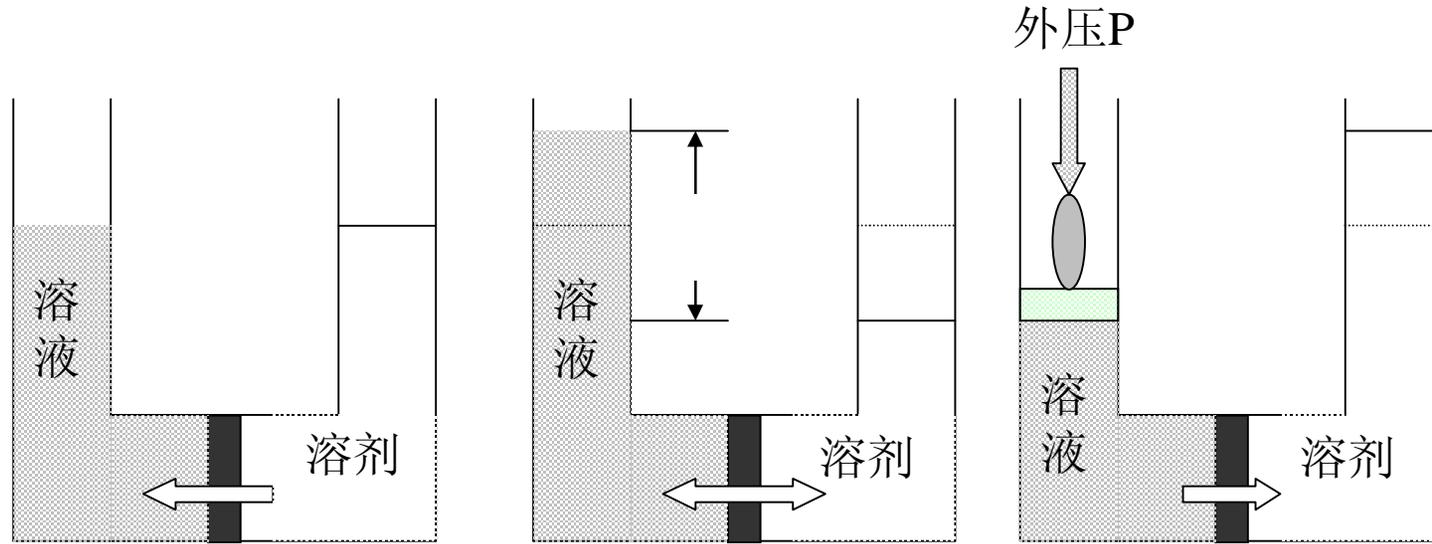


主要用于产品在浓缩液中的情况，以获得较大的产品收率。

5.1 基本原理及操作模式 – 反渗透

- 反渗透是最精细的过程，因此又称“高滤”（hyperfiltration），它是利用反渗透膜选择性地只能透过溶剂而截留离子物质的性质，以膜两侧静压差为推动力，克服溶剂的渗透压，使溶剂通过反渗透膜而实现对液体混合物进行分离的膜过程，反渗透过程的操作压差一般为1.0-10.0Mpa，截留组分为 $(1-10) \times 10^{-10}$ m 小分子溶质；
- 水处理是反渗透用的最多的场合，包括水的脱盐、软化、除菌除杂等，此外其应用也扩展到化工、食品、制药、造纸工业中某些有机物和无机物的分离等。

渗透原理



- 上述针对溶剂和溶液之间的分析也适用于两种不同浓度的盐溶液，另外渗透压是溶剂与溶液之间或不同浓度溶液之间的一个特性参数，与膜无关。渗透压的大小可以根据 Van't Hoff 渗透压公式计算 ($P_i = RT \ln C$ ，浓溶液的渗透压比稀溶液高，因此反渗透过程要施加的外压也就越高，一般为计算出的渗透压的几—几十倍。

分离机理

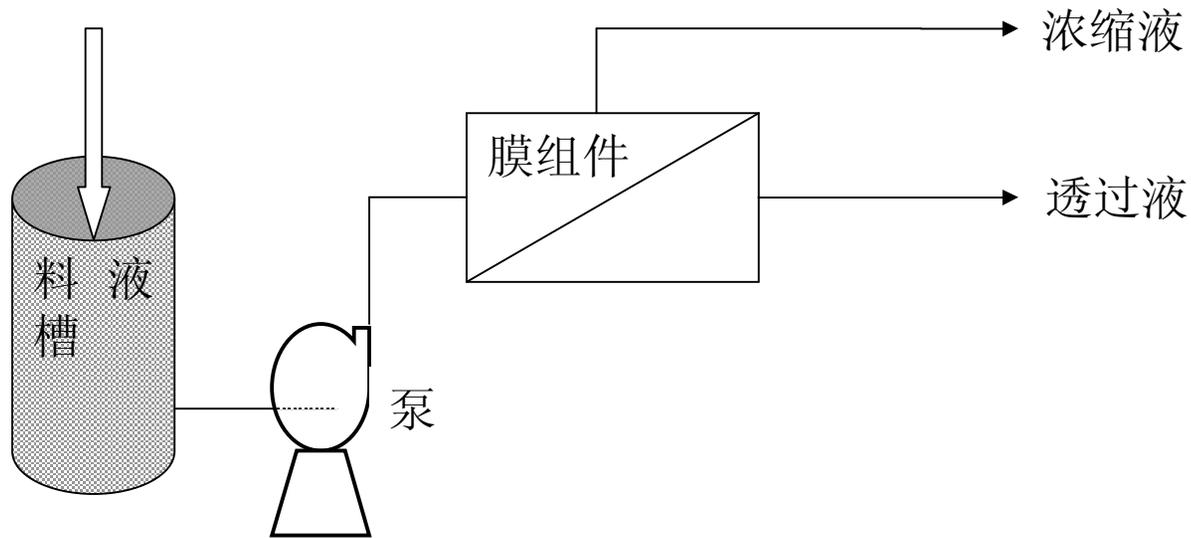
- 反渗透的分离机理与其他压力驱动膜过程有所不同，分离行为除与孔的大小有关外，极大程度地取决于透过组分在膜中的溶解、吸附和扩散，因此与膜的化学、物理性质以及透过组分与膜之间的相互作用有密切关系，因此该过程的理论模型研究较多，至少可以归纳以下几个方面〔3〕：
 - 现象学（非可逆热力学）模型：如Kedem-Katchasky模型、Spiegler-Kedem模型和带电离子迁移模型等；
 - 溶解—扩散模型和不完全溶解—扩散模型；
 - 优先吸附—毛细孔流动模型；
 - 摩擦模型；
 - 孔道扩散模型等。

RO膜（CA）分离规律

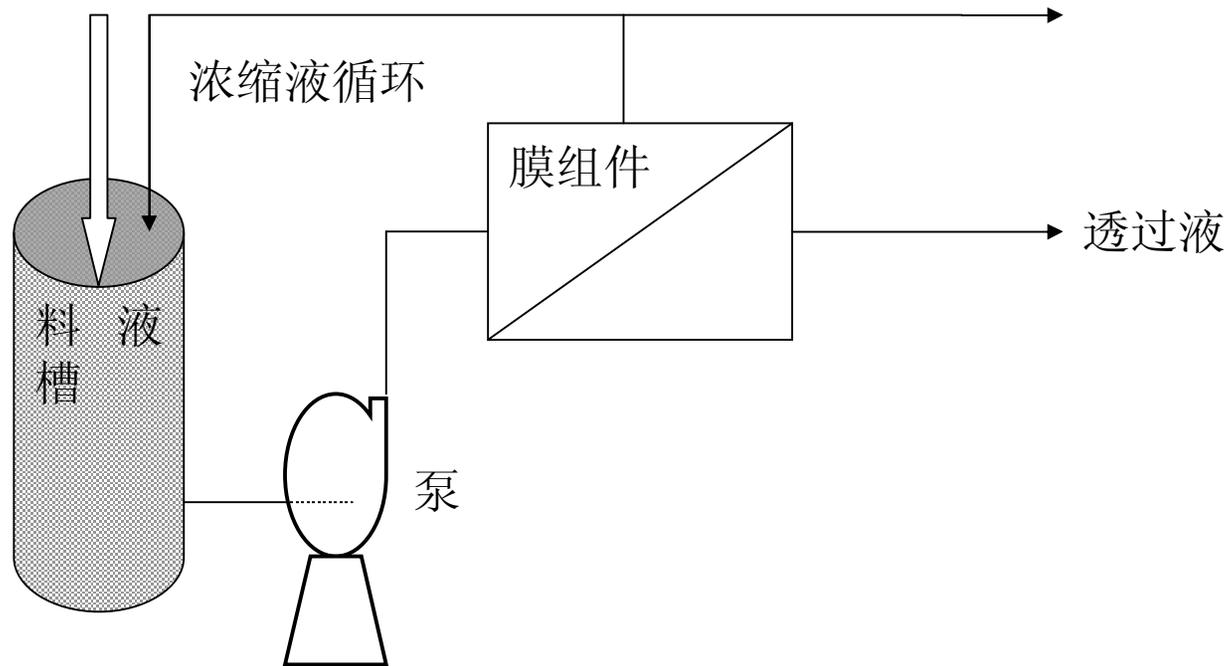
- 对无机离子而言，分离率随离子价数的增高而增高，绝大多数含二价离子的盐基本上能够脱除；价数相同时，分离率随离子半径而变化，如： $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ ； $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ 。
- 对多原子单价阴离子的分离规律是： $\text{IO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^-$ 。
- 对同分异构体的分离顺序是：叔（tert-）>异（iso-）>仲（sec-）>原（pri-）。
- 对极性有机物的分离顺序是：醛>醇>胺>酸，叔胺>仲胺>伯胺，柠檬酸>酒石酸>苹果酸>乳酸>醋酸。
- 对同一族系的化合物，分离率随着分子量的增加而增大。
- 对有机物的钠盐分离效果好，对苯酚和苯酚的衍生物则显示了负分离；对极性或非极性、离解或非离解的有机溶质的水溶液进行分离时，溶质、溶剂和膜间的相互作用力决定了膜的选择透过性，这些作用力包括静电力、氢键结合力、疏水性和电子转移四种类型。
- 对碱式卤化物的脱除率随周期表次序下降，对无机酸则趋势相反。
- 硝酸盐、高氯酸盐、氰化物、硫代氰酸盐的脱除效果不如氯化物好，铵盐的脱除效果不如钠盐；
- 许多低分子量非电解质的脱除效果不好，这些物质包括气体溶液（如铵、氯、二氧化碳和硫化氢）、硼酸之类的弱酸和有机分子；但对相对分子量大于150的大多数组分，不管是电解质或是非电解质，都能很好脱除。

操作模式

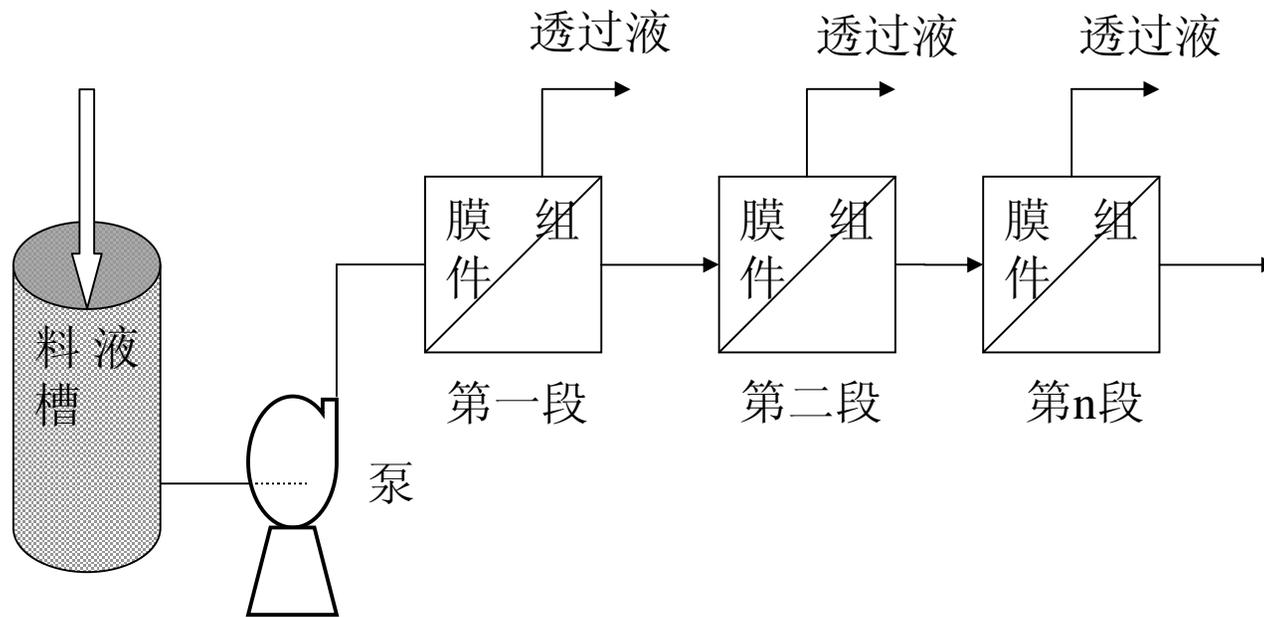
- 反渗透的操作模式与上述其他膜分离过程类似，但由于反渗透膜多为卷式或中空行为结构，通常以单元组件（膜胞）形式，因此实际应用时为了达到设计所要求的处理能力和分离效果，需进行多个膜胞的串联或并联，为此引出了“段”和“级”的概念。所谓“段”，指膜组件的浓缩液不经过泵而流到下一组件进行处理，流经 n 组膜组件称为 n 段；所谓“级”，指膜组件的透过液（产品水）再经过泵到下一组件进行处理，透过液经 n 次膜组件处理称为 n 级。
- 按照“级”和“段”的概念，反渗透的操作模式有多种。



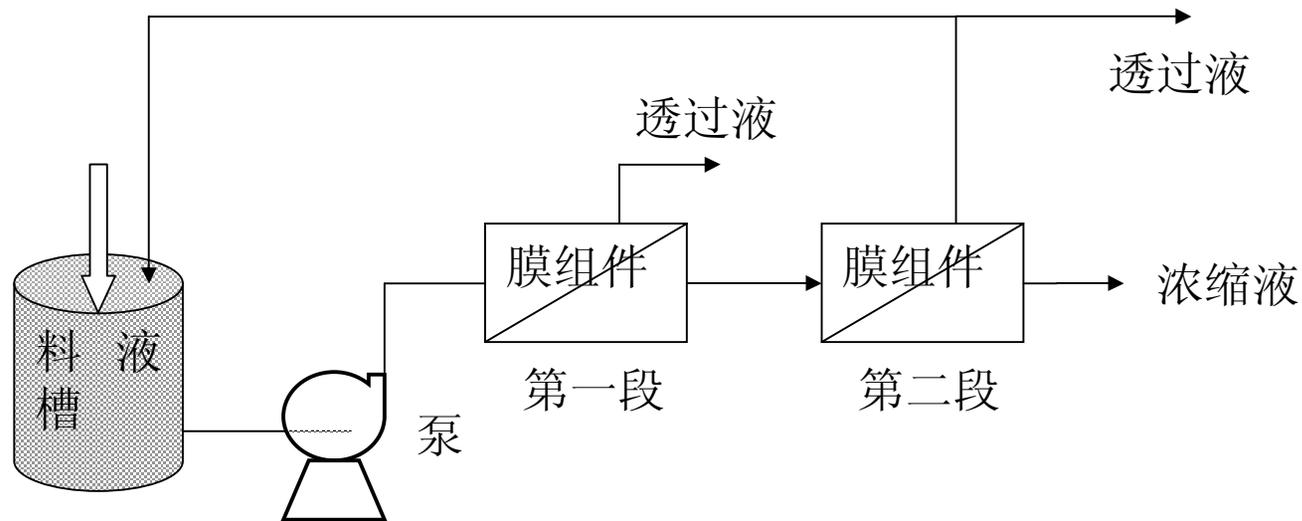
- 一级一段连续式：经过膜组件的透过水和浓缩液被连续引出系统，该方式水的回收率不高，实际工业中较少采用。



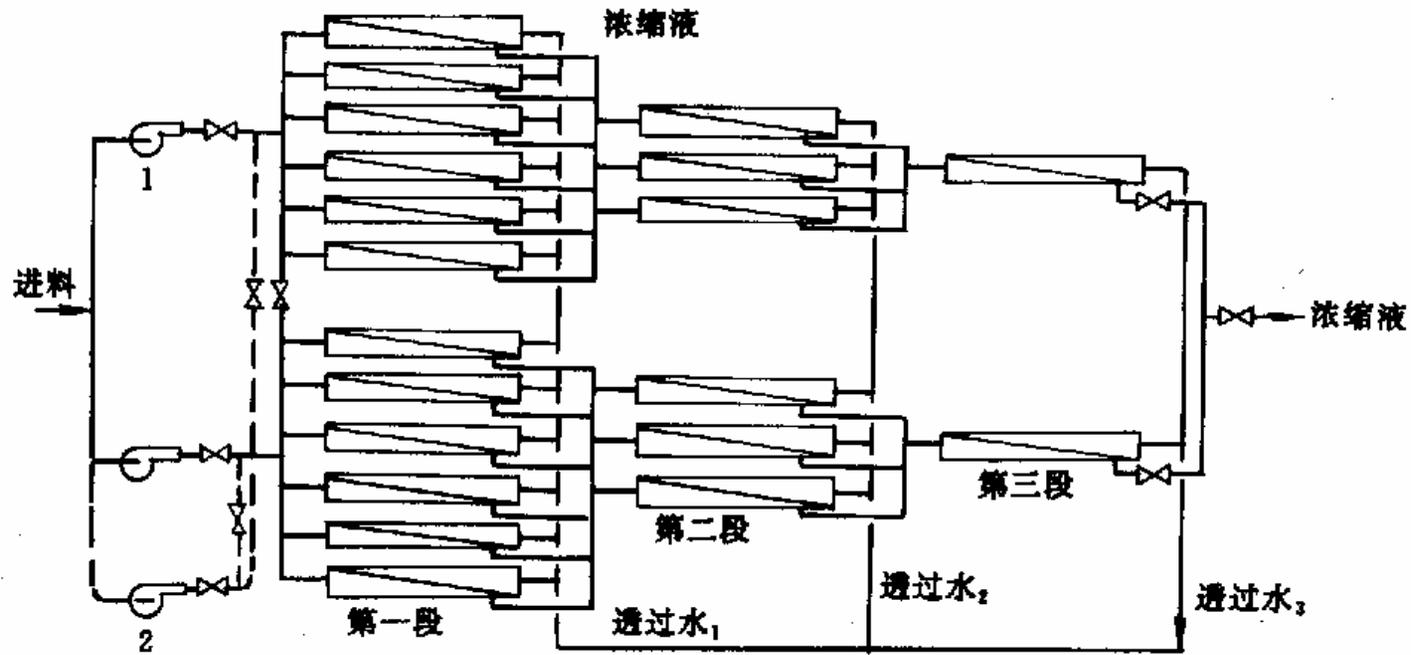
- 一级一段循环式：经过膜组件的浓缩液部分返回进料槽与原有的料液混合再通过组件进行分离，由于浓缩液中溶质浓度比进料液高，透过水的水质有所下降



- 一级多段连续式:适合大处理量的场合,能得到高的水回收率。图中是最简单的一级多段连续式,它把第一段的浓缩液作为第二段的进料液,再把第二段的浓缩液作为下一段的进料液,而各段的透过水连续排出,这种方式浓缩液的量少,浓缩液中溶质浓度较高。

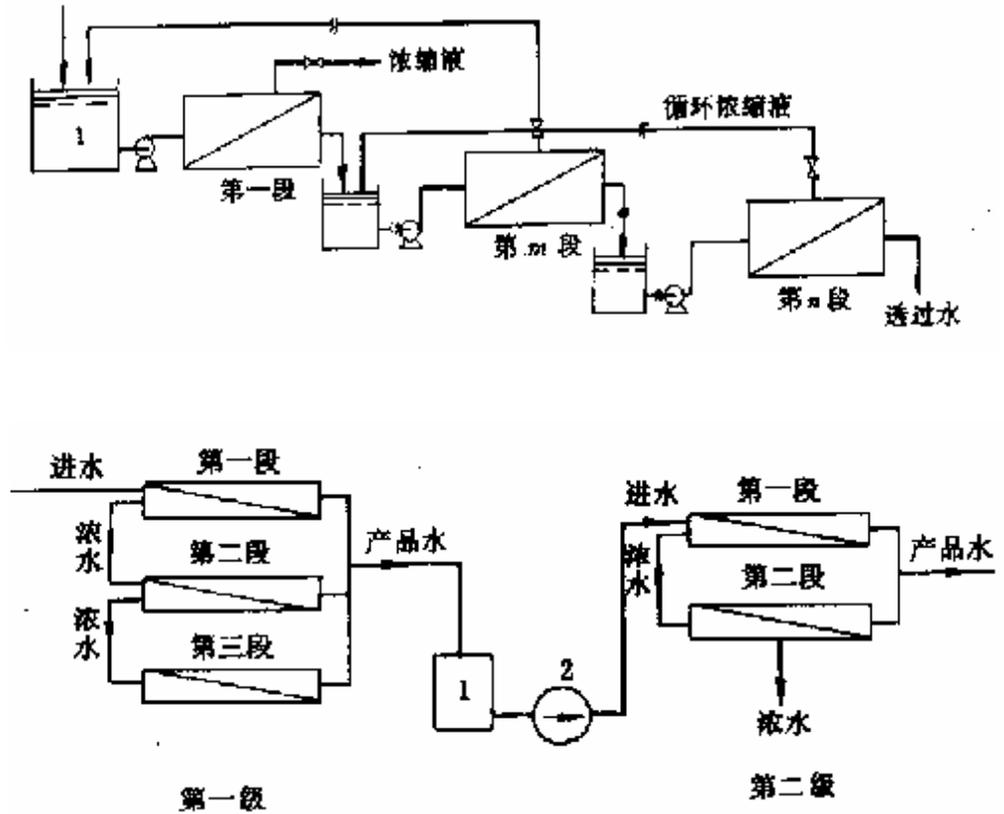


- 一级多段循环式:这种方式能获得高浓度的浓缩液。它把第二段的透过液重新返回第一段作进料液，再进行分离。这是因为第二段的进料液浓度较第一段高，因而第二段的透过水质较第一段差，浓缩液经多段分离后，浓度得到很大提高，因此该模式适用于以浓缩为重要目的的分。



- 为了达到给定的回收率，同时保证水在系统内的每个组件处于相同的流动状态以减少浓差极化而把膜组件排列成锥形的多段结构，其中断内组件以并联方式连接，段间组件以串联方式连接。

- 多级多段循环式流程如图5-17所示，它是将第一级的透过水作为下一级的进料液再次进行反渗透分离，如此延续，将最后一级的透过水引出系统；而浓缩液从后一级向前一级返回与前一级的进料液进行混合后再进行分离，这种方式即提高了水的回收率，又提高了透过水的水质，但泵的能耗加大，对某些过程如海水淡化由于前一级操作压力很高，因此在技术上有很高的要求。不过如果采用多级循环式操作，可以降低操作压力，同时对膜的脱盐性能要求也较低，有较高的实用价值。



二级五段连续式反渗透操作 (1-水箱; 2-水泵)

5.2 过程和孔结构表征

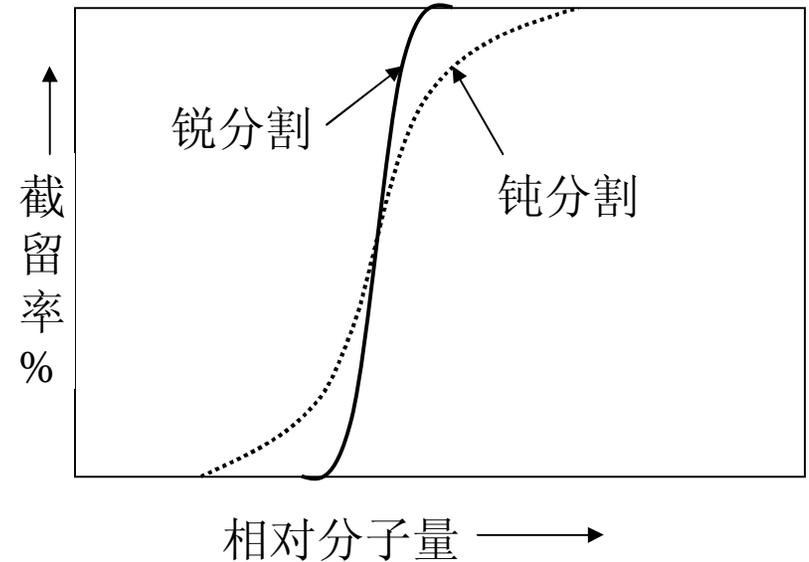
对于压力驱动膜过程，对膜的表征目前主要是水通量、截留率、膜孔径及孔径分布（微滤、超滤和纳滤）或切割分子量（超滤）及流动电位（纳滤），水通量的测定方法很简单，只需将膜放置在组件里，测定一定的压差下，单位时间水透过膜的体积。

截留分子量

- 膜切割分子量是超滤和纳滤膜的重要性质参数，主要是用截留分子曲线法测定。一般方法是用分子量差异不大的溶质在不易形成浓差极化的操作条件下，将表观截留率为90%-95%的溶质分子量定义为截留分子量，溶质通常采用球型分子。

截留曲线类型

- 截留曲线的形状与孔径分布有关，当孔径分布均匀时，曲线形状陡峭，成称为锐分割；当孔径分布很宽时，曲线变化平缓，成称为钝分割。锐分割的性能虽好，但能达到此性能膜几乎没有，目前供应的商品膜性能介于二者之间。一般来说，如果膜的截留率为0.9和0.1时的分子量相差5-10倍，即可认为是性能良好的膜。



常用的基准物质及其相对分子量

基准物质	相对分子量	基准物质	相对分子量	基准物质	相对分子量
葡萄糖	180	维生素B-12	1350	卵白蛋白	45000
蔗糖	342	胰岛素	5700	血清蛋白	67000
棉子糖	594	细胞色素C	12400	球蛋白	160000
杆菌肽	1400	胃蛋白酶	35000	肌红蛋白	17800

膜孔径与孔径分布

- 膜孔径及孔径分布的测试方法主要有:流速法、压泵法、电镜法、气体吸附及脱附、泡压法和气体渗透法, 这些方法在测试超滤膜时都各有千秋。液体流速法测平均孔径时, 需预先测膜孔隙率, 且超滤膜一般为不对称膜, 实际起作用的主要在致密层, 表面层的孔隙率远低于实际所测的膜孔隙率; 压泵法所测出的孔的含义为空隙孔, 包括无效孔, 且所需测试压力大, 试样在高压下本身存在压缩变形问题; 电镜法由于数据处理时所采用的数学模型不同, 得出的孔分布情况也不同; 气体吸附法——BET法测得的孔径包括半开孔。该法中孔的含义是空隙孔, 而不是实际分离过程中透过介质的贯穿膜的活性孔, 对超滤膜, 只是在孔颈处的有效孔径, 而该法则归化为一系列不同孔径的有效孔; 泡压法(又称气体渗透法)真实地代表了流体通过膜的情况, 能测定膜的有效孔径及分布, 因此被ASTM列为测定膜滤器的标准方法。

气体泡压法

- 气体渗透法测定孔径的方法很简单，当多孔膜的孔被已知界面张力的液体（水）充满时，空气通过膜孔所需的压力与膜孔半径存在如下关系（Laplace方程）：

$$\bullet \quad r=2s \cos q/p \quad (1)$$

- 式中， r 为孔半径， s 为气液界面张力， q 为液体与孔壁间的接触角。这样只需测定产生气泡时对应的压力 p 即可以求出孔半径，其中第一个气泡所测的压力对应的孔径为最大孔径，而气泡最多时测定的压力对应的孔径为最小孔径，根据最大和最小孔径可以算出平均孔径。湿膜流量等干膜流量一半时相对应的孔径可近似为平均孔径

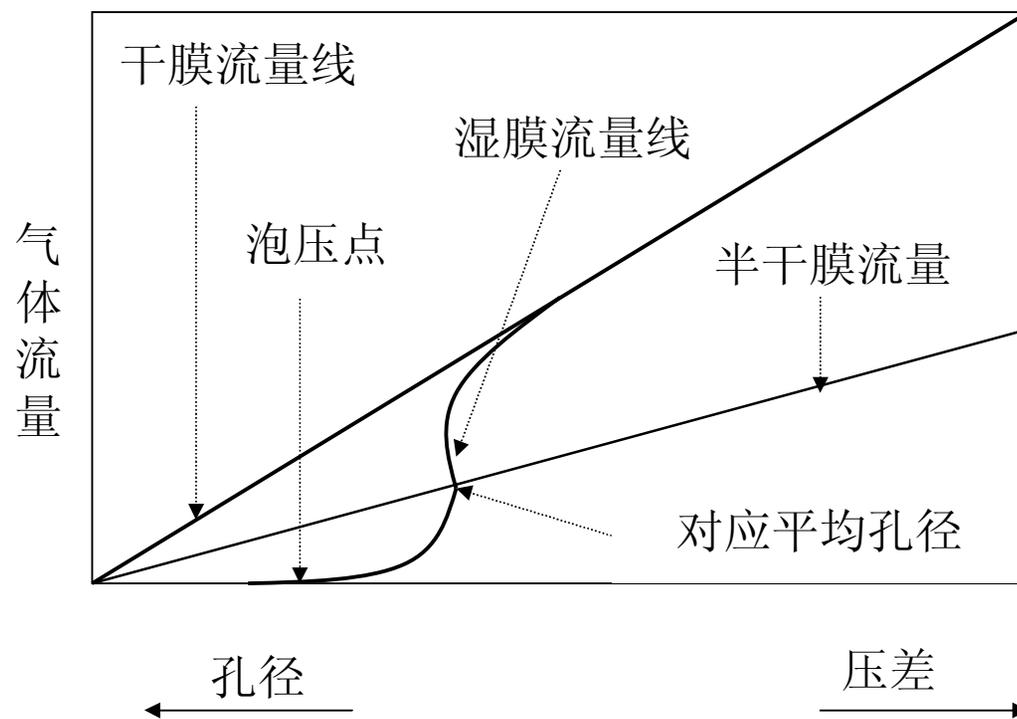


图5-19 气体泡压法测定平均孔径示意图^[12]

液液界面法

- 不同的是用两种不互溶的液体作为渗透剂和浸润剂，由于液液表面张力低，就可以进行较小孔径的测定或测定相同孔径时，所用压力大大降低。另外由于液体的不可压缩性，可以较严格地推导出通量和孔径分布的计算公式。Q-渗透剂的通量，n-孔数量，l-孔长。Qi-为所有孔径≥ri的膜孔在pi下所通过流量的总和，f(r)-孔径分布函数

$$Q = \frac{n \mathbf{P}^4 p}{8h}$$

$$f(r) = \frac{V_i / V}{r_{i-1} - r_i} = \frac{P_i (P_{i-1} Q_i - P_i Q_{i-1})}{(r_{i-1} - r) P_{i-1} \dot{\mathbf{a}} \frac{P_i}{P_{i-1}} (P_{i-1} Q_i - P_i Q_{i-1})}$$

通量计算法

- 可以根据传递理论的有关原理，通过测定液体或不凝性气体（N₂）透过膜的通量，直接计算膜的平均孔径。当液体透过膜时，平均孔径的计算公式为

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{2mtlJ_v}{ADPb\epsilon}}$$

压力驱动膜过程的应用

食品

轻工

化工

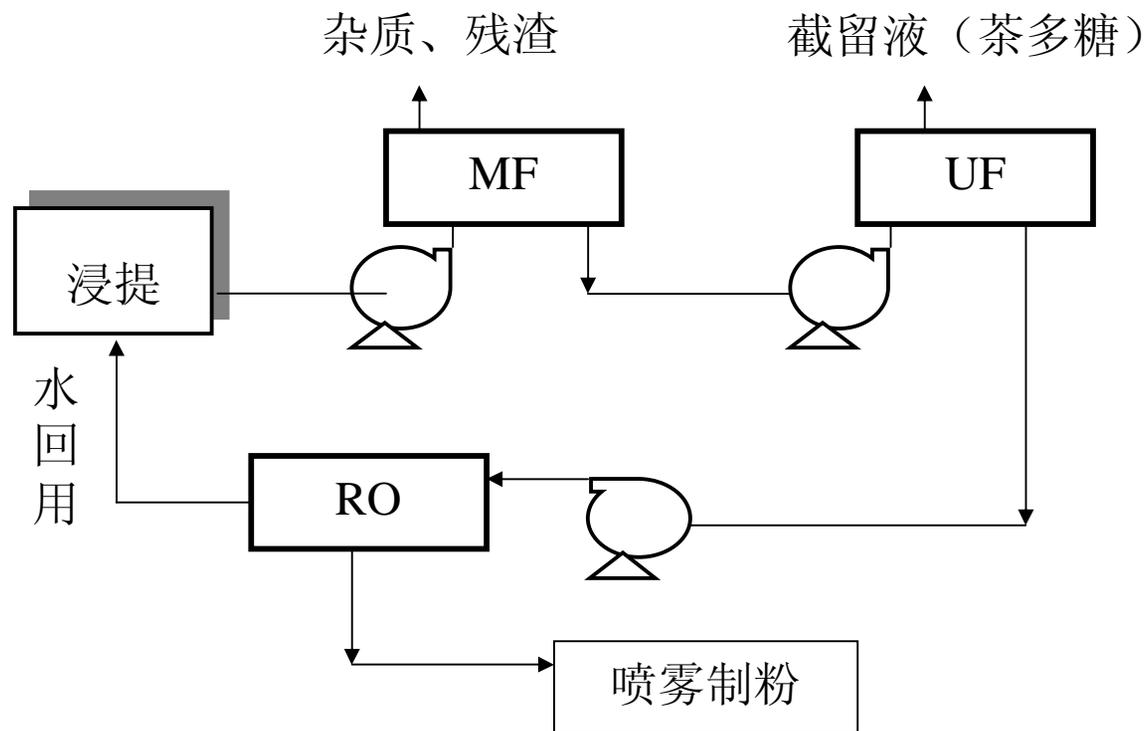
水处理

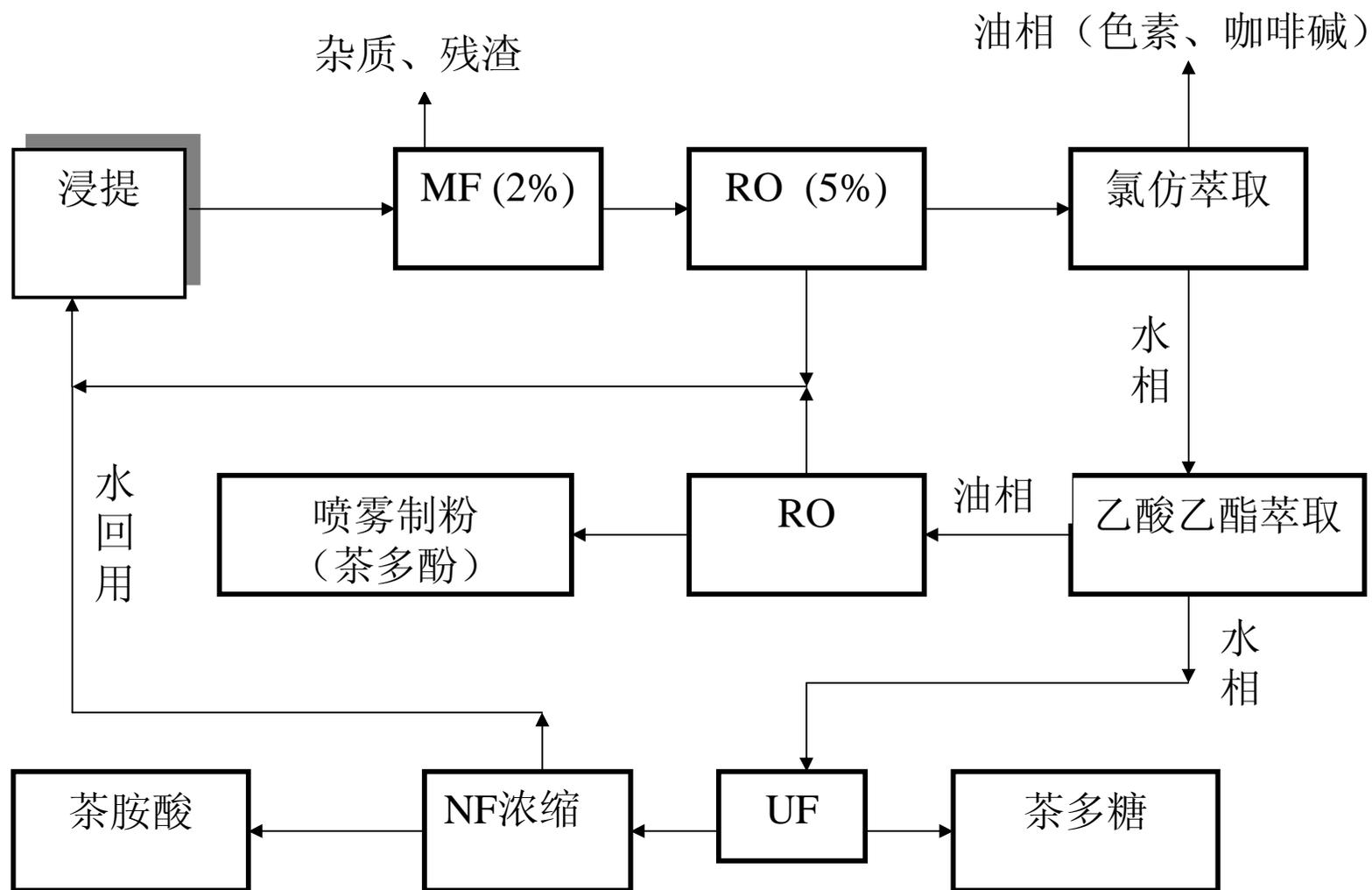
烟气、空气

饮料

医药

茶粉生产及茶叶有效成分提取





合肥世杰膜公司

天津膜天公司

OSMONICS

Membrane www

天邦膜工程

本章要点

- 微滤、超滤、纳滤、反渗透定义
- 微滤、超滤、纳滤、反渗透原理
- 微滤、超滤的主要操作方式（错流和死端操作）
- 截留分子量
- 孔结构测定
- 能举出应用示例

本章习题

- 1.试比较四种压力驱动型膜过程的特点及应用局限。
- 某厂家排出的工业废水，其主要成分为：杂质、悬浮物、颗粒、大分子物质（分子量大于一万）、一定量的电解质。要使该废水达标排放，至少需使用那些膜过程？

- 3. 在气体渗透法测定微孔膜孔径时，空气通过膜孔所需的压力与膜孔半径存在如下关系可用Laplace方程描述：

$$r=2\mathbf{s} \cos\mathbf{q}/p$$

试问式中的 r 是平均孔径还是某个压力下的孔半径，这种方法可以测定孔径分布和纳滤膜的孔径吗？为什么？

- 4. 超滤膜的孔径可用液体置换法进行测定，如果某装置的压力范围为0.1 to 5 bar，水正丁醇的表面张力为1.85 mN/m，试确定该装置的孔径测定范围。

- 5.乳清是奶酪生产中的副产品，其中含有6%的固态溶解物，其中主要组分为乳糖、蛋白和盐，试设计一套组合流程，以便回收不同的组分。
- 6.用反渗透脱出底下微咸水中的盐，现采用两种主要操作模式，一种是料液不循环（浓缩侧排放），另一种是浓缩侧循环，试定性说明在操作压力不变的情况下，渗透侧流量、电导和整个系统温度的变化。