

华东理工大学
UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

《分离工程》

第14讲 膜分离技术

漆志文

德国马普学会过程强化技术伙伴研究团队
化学工程联合国家重点实验室
华东理工大学
zwqi@ecust.edu.cn

分离单元难易程度

Physical Separations Filtration, Demisting, Decantation, Coalescing	Easy ↓ Difficulty of Separation ↓ Difficult
Evaporation Single Effect, Multiple Effect	
Distillation Simple, Azeotropic, Extractive, Reactive	
Extraction Simple, Fractional, Reactive	
Adsorption Pressure/Temperature Swing, Reactive, SMB	
Crystallization Melt, Solvent, Reactive	
Membranes MF, UF, NF, RO, Reactive	

2

华东理工大学
UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

本课提纲

- 膜分离原理
- 膜的形态和膜分离流程
- 效率与通量
- 超滤与微滤
- 反渗透
- 电渗析
- 液膜分离

3

华东理工大学
UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

1. 膜分离原理

利用薄膜对混合物(真溶液、悬浮液等)组分的**选择性透过性能**，及膜两侧的**化学位差**使混合物分离。

过程推动力 $\Delta P, \Delta C$

- **过滤式膜分离**：在压力下，部分物质透过膜成为滤液，留下部分即滤余液，如**超滤**、**反渗透**、**气体渗透**
- **渗析式膜分离**：料液和接受液在膜两侧，接纳渗析组分
- **液膜分离**：液膜处于料液(相I)和接受液(相II)之间

4

反渗透RO 超滤UF、微滤MF

反渗透 - 用于水或具有氢键的溶剂和低分子物质分离，**两者粒子的数量级相同**。膜两侧所用压强差较大，往往是该溶液所具有的渗透压的许多倍。

超滤 - 用于溶剂和所含小分子溶质与大分子溶质的分离，**两者大小差约1~2个数量级**。所需的压力差比反渗透要低得多。

微滤 - **以截留大小颗粒为主**，与常规过滤的区别，以10μm左右的颗粒是否截留为分界。

华东理工大学
UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

2. 膜的形态

膜的微观结构

- 1) 均质膜或致密膜
- 2) 微孔膜(多孔膜、核孔膜)
- 3) 非对称膜—亦称皮肤型膜
- 4) 复合膜
- 5) 离子交换膜

不对称膜的截面结构示意图

a. 指状结构 b. 海绵状结构

5

膜材料

聚合物膜

- 天然高分子**
 - 主要为纤维素衍生物、醋酸纤维、硝酸纤维等。
 - 醋酸纤维：截留能力强，用于RO、UF、MF。使用温度和pH值受限（常温和中性）
- 合成高分子**
 - 市场上膜大部分为合成高分子膜，如聚砜、聚丙烯腈、聚酰胺、聚烯烃类、含氟聚合物、硅橡胶等。
 - 聚砜是UF最常用的材料；
 - 聚酰胺膜的耐压高，使用寿命长，常用于RO

无机膜 主要有陶瓷、微孔玻璃、不锈钢和碳素等。机械强度高，耐高温和腐蚀；加工造价高。

7

膜的宏观形态

为了工程应用和维护方便，膜材料以适当的方式（蒸发、凝结、拉伸、界面反应、烧结等），加工而成具体的**管形或平面**等宏观形态，并通过辅助部件加以支撑和固定，集成为可以工程应用的**膜组件**。

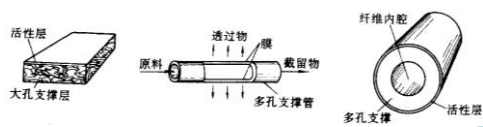


8

商品化膜组件：

主要有**平板式**、**螺旋卷式**、**圆管式**和**中空纤维式**等

- (1) **板式** — 与平板式压滤机相近
- (2) **管状** — 按直径细分为 >10mm、0.5 ~ 10mm、<0.5mm
- (3) **卷式** — 用平面膜卷制而成

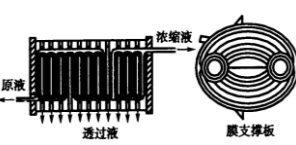


9

板式膜组件

□ 结构简单，膜可清洗，方便更换

□ 单位体积设备的**过滤面积不大**



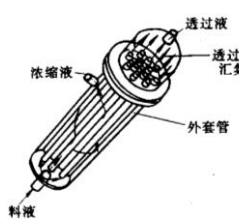
DCS 平板式膜组件

10

管式膜组件

□ 结构简单，清洗比较容易

□ 管式膜组件单位体积过滤面积在各种膜组件中**最小**



11

中空纤维式



料液走管程



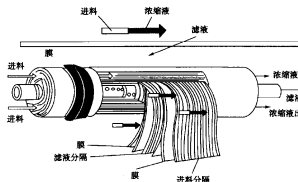
12



卷式膜组件

□ 比表面积大, 结构简单, 价格较便宜

□ 有一定的抗污染能力, 可处理少量固体物的料液

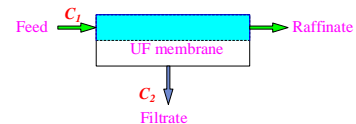


13



膜分离流程

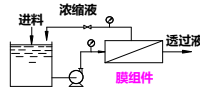
- 绝大部分以**错流**方式进行操作;
- 停留时间短, 单只组件中达到的**浓缩效率有限**;
- 完成大处理量进料时, 单只膜组件的**过滤面积有限**;
- 实际应用中, 膜组件通过**串联**、**并联**、**混合级联**等多种方式灵活组合, 以满足工程应用的需求。



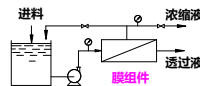
14



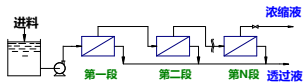
分批循环



连续循环



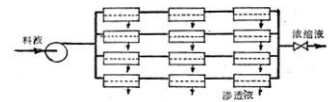
简单串联



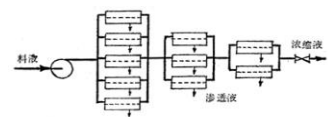
15



连续直通



连续渐缩



16



3. 膜效率与通量

(1) 渗透通量

$$J_V = K_W (P_1 - P_2)$$

$$J_S = K_S (C_1 - C_2)$$

- 处理水溶液的各种膜常以**水通量**作为膜通量的标称值。
- **水通量**是在一定条件下(如压差0.1MPa, 20°C)通过测量透过一定量纯水所需的时间测定的。
- 膜的**结构**和**材料**对水通量的影响显著; 各厂商的膜差别很大。
- 纯水测得的水通量, 不能直接衡量和预测实际料液的透过量。
- 实际膜分离操作中, 溶质的吸附、膜孔的堵塞以及浓差极化因素, 均会使得实际透过通量大幅降低。

17



(2) 分离性能

① 截留率R (Retentivity)

给定膜尺寸, 对目标溶质所能阻止或截留的程度。

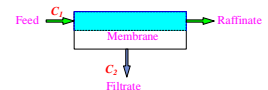
$$R = \frac{C_1 - C_2}{C_1}$$

$$R = (1 - \frac{C_2}{C_1}) \times 100\%$$

当 $R=0$ 和 $C_1 = C_2$ 没有截留, 全部渗透;

当 $R=1$ 和 $C_2=0$ 全部截留;

截留率的大小主要取决于溶质分子大小和膜空隙。



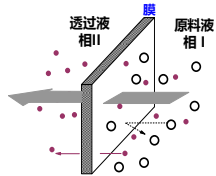
18



② 分离因子

目标组分与其他组分
透过液(气)中的相对含量 y 与
原料液(气)中相对含量 x 之比

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j}$$



19



分离用膜性能

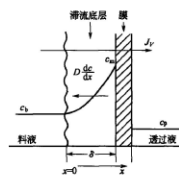
- 1) 稳定的通量
- 2) 良好的截留性能 (选择性)
- 3) 对热和化学试剂的稳定性、耐用性
- 4) 较高的抗膜污染能力

20



浓差极化

料液中溶质跟随透过液传到达膜壁面时，不能完全透过的溶质受到膜的截留。被截留溶质须经扩散通过层流边界层才能返回料液主体，这导致被截留溶质在膜表面附近浓度高于料液主体，即**浓度的极化 (浓差极化)**。



□ 浓差极化的后果 - 影响膜的过滤特性

- (1) 使渗透组分的通量减少;
- (2) 改变对低分子量组分的截留率;
- (3) 增加了膜污染的发展倾向。

$$R = 1 - \frac{C_2}{C_1}$$

21



4. 超滤与微滤

(1) 超滤

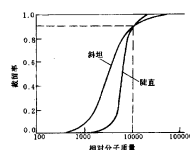
- 通过膜**皮层**的筛孔将溶液中溶质大分子或微粒截留，而让**溶剂及小分子**通过膜;
- 膜孔的大小和形状对分离起主要作用;
- 膜的物化性质对分离性能影响不大，对通量可能有影响;
- 对分子量 $M > 500$ ，透过对象尺度 $d = 1 \sim 10 \text{ nm}$;
- 不同型号超滤膜，孔径平均大小和截留能力有显著差异。



22



- 超滤主要用于**蛋白质等大分子**的分离;
- 膜孔径常用被截留分子的分子量大小来表征;
- 实际膜的孔径均有一定的分布。孔径分布范围较小则截留曲线较陡, 分离效率较高; 反之则斜坦, 会导致分离不完全。



截留率曲线

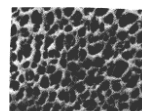
一般地，将截留曲线上**截留率为90%的溶质相对分子量**定义为膜的截留相对分子量

23

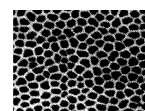


(2) 微滤

- 利用微孔膜孔径大小，使溶液中**大于或近似于膜孔径**的微粒得以截留，达到溶液的澄清或分离;
- 膜孔径通常在 **$0.1 \sim 8 \mu\text{m}$** 范围，透过 $d < 10 \mu\text{m}$;
- 主要是胶体与固体微粒的分离、截留。



聚合物微滤膜



无机微滤膜

24



超滤的应用

- **生物化工** - 大分子和小分子溶质的分离, 大分子分级
- **渗析脱盐** - 溶液中大分子与盐分子分离
- **食品工业** - 从低浓度溶液中回收蛋白质
- **环境治理** - 如电泳漆的回收与处理、含微小油滴废水的处理

微滤的应用

- 主要用于除菌, 细胞收集和固液分离
- 广泛应用于**纯水制备、食品工业和生物技术**中

25

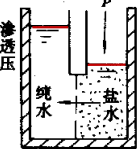
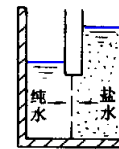
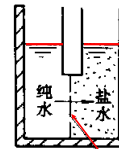


5. 反渗透

开始时
两边液面相同

由于浓度差存在, 半透膜又不允许溶质通过, 所以水透过膜, 使浓盐水一边液面升高, 产生渗透压

在浓盐水边加压, 当压力超过渗透压时, 则水透过半透膜, 即反渗透, 实现净化过程。



半透膜 -

渗透过程

反渗透过程

只能透过溶剂而不能透过溶质

26



渗透: 当把溶剂和溶液(或把两种不同浓度的溶液)分别置于半透膜两侧时, 纯溶剂将自发穿过半透膜(或从低浓度溶液向高浓度溶液)。此 Π 称为该溶液的渗透压 π 。

$$\Pi = CRT$$

ϕ - 范特霍夫系数 (对电解质溶液, ϕ 等于离解的阴阳离子总数; 对非电解质溶液, $\phi=1$)

*** 渗透压是选择操作压力和设计反渗透的重要依据**

反渗透: 若在溶液的液面上再施加一个大于 π 的压力时, 溶剂将与原来的渗透方向相反, 开始从溶液向溶剂一侧流动 (高浓度流向低浓度)。

反渗透是渗透的一种**反向迁移**运动, 主要是在压力推动下, 借助半透膜的截留作用, 使溶液中的溶剂与溶质分开。

27



反渗透膜分离技术的特点

- 在常温不发生相变化的条件下, 可以对溶质和水进行分离。与有相变化的分离方法相比, 能耗较低;
- 杂质去除范围广。可去除溶解的无机盐类, 还可以去除各类有机物杂质;
- 分离装置简单, 容易操作、自控和维修;
- 反渗透装置要在加压下运转, 须配置高压泵和耐压管路;
- 反渗透装置要求进水要达到一定指标才能正常运行, 原水在反渗透膜器之前要采用一定的预处理措施;
- 为了延长膜的使用寿命, 要定期对膜进行清洗。

28



29



工业应用的反渗透装置

30



四种反渗透装置的性能及操作特点

	板框式	管式	螺旋卷式	中空纤维式
填充密度 (m^2/m^3)	20	150	250	1800
易污染程度	难	中等	易	易
膜清洗难度	内压式易 外压式难	易	难	难
膜更换难度	内压式难 外压式易	一般	易	易
预处理成本	低	中等	高	高
相对价格	高	高	低	低

31



5. 电渗析

- 电渗析以**电位差**为推动力，利用离子交换膜的选择透过性，从溶液中脱除或富集电解质。
- 电渗析的分离用膜是**离子交换膜**。
阳膜——截留负离子，使正离子通过；
阴膜——截留正离子，使负离子通过。

利用分子荷电性质和分子大小的差别，主要用于小分子电解质(如氨基酸、有机酸)的分离和溶液的脱盐。

产物脱盐：葡萄糖、甘露醇、维生素C等溶液的脱盐
牛乳、乳清的脱盐
酒类产品中脱除酒石酸钾等

产物分离：氨基酸和有机酸等小分子的分离
(如脱除果汁中引起酸味的过量柠檬酸等)

32



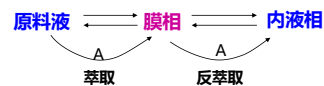
6. 液膜分离

- 液膜是分隔两个互溶液相的第三种液体；
- 液膜与其余被分割的两种液体必须**完全不互溶或溶解度很小**，由悬浮在料液中的**乳液滴**构成；
- 以**液膜为分离介质**，以**浓度差为推动力**，利用液膜的**选择性渗透作用**达到分离的目的；
- 液膜**稳定性的不确定性**是其工程应用的主要限制因素：
如液膜溶胀、内液相的泄露、膜溶剂的流失、破乳速率慢等

33

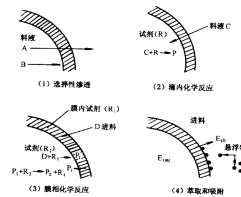


液膜分离机理

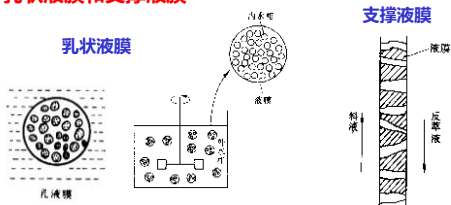


机理可分为：

- 选择性渗透
- 促进迁移I型传质(产物不被膜相溶解，实现C的分离)
- 促进迁移II型传质(膜内的载体 R_1 的络合、解络)
- 萃取和吸附



乳状液膜和支撑液膜



- 主要采用(W/O)/W型乳状液膜
- 若内、外相为油相，液膜为水溶液，为(O/W)/O型
- 油型支撑液膜通过将微滤膜浸泡在有机溶剂中(带流动载体)制备；膜相附着在微孔内

35



本课小结

- 膜分离原理
- 膜的形态和膜分离流程
- 效率与通量
- 超滤与微滤
- 反渗透
- 电渗析
- 液膜分离

36



本讲结束

37