

# Basic Principles of Membrane Technology

second edition

## 膜技术基本原理

第二版

Marcel Mulder 著

荷兰 Twente University

Center for Membrane Science and Technology

李琳 译 单德芳 校



清华大学出版社

<http://www.tsp.tsinghua.edu.cn>

# 膜技术基本原理

(第2版)

Marcel Mulder 著

[荷兰] Twente University

Center for Membrane Science and Technology

李琳 译

单德芳 校



清华大学出版社

(京)新登字 158 号

### 内 容 简 介

膜广泛应用于诸多领域中的分离、纯化和浓缩过程。本书是有关膜技术的综合性教科书。

全书包括 8 章:绪论、材料及材料性质、合成膜的制备、膜的表征、膜传递过程、膜过程、极化现象和膜污染、膜器和过程设计。

作者是荷兰 Twente 大学膜科学和技术中心的专家。他在阐述膜技术原理的同时引用了大量的实例,每章末附有丰富的习题并有解答。

读者对象:大专学生、科研人员和工程技术人员。

原书名 Basic Principles of Membrane Technology (second edition)

原书作者 Marcel Mulder

All Rights Reserved

© 1996 Kluwer Academic Publishers

No part of the material protected by this copyright notice may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage and retrieval system, without written permission from the copyright owner.

本书中文简体字版由 Kluwer Academic Publishers 授权清华大学出版社独家出版、发行。

**未经出版者书面许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。**

北京市版权局著作权合同登记号:01—96—1105

### 图书在版编目(CIP)数据

膜技术基本原理/(荷兰)Mulder, M. 著;李琳译. —2 版. —北京:清华大学出版社, 1999

ISBN 7-302-03511-3

I. 膜… I. ①M… ②李… II. 膜-技术-概论 IV. 0484

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 17178 号

出版者:清华大学出版社(北京清华大学校内,邮编 100084)

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

印刷者:清华大学印刷厂

发行者:新华书店总店北京发行所

开 本: 787×1092 1/16 印张: 24.5 字数: 578 千字

版 次: 1999 年 7 月第 2 版 1999 年 7 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-302-03511-3/O · 212

印 数: 0001~5000

定 价: 35.00 元

53.2196  
6

## 序

膜在我们日常生活中起着非常重要的作用,正如我的一位外国同事 Richard Bowen 所说:“如果你对膜感到厌倦,你就是对生命感到厌倦”。生物膜几乎尚未用于工业实际,但用合成膜进行分离变得越来越重要,目前,膜过程已有广泛的应用,且其应用领域必将日益增加。因此,非常需要在膜技术基本原理方面受过教育和训练的合格的工程师、化学家、科学家和技术人员。然而,尽管膜过程日益重要,仍只有少数大学将膜技术列入其教学课程中,造成这种现象的原因之一,大概就是缺少一本综合性教科书。这正是我写此书的动力之一。这是一本关于膜技术基本原理的教科书,它全面介绍了膜技术的各个领域。我很清楚,膜技术覆盖领域很宽,但我仍力图介绍其各个方面的基本原理。尽管这本书是针对学生写的,但它亦可作为希望了解膜技术基本知识的任何工业领域的工程师、化学家和技术人员的入门读物。

本书分成 8 章,每章包括一个基本主题。

第 1 章为概括性介绍,给出一些定义和历史发展情况。第 2 章概括介绍了用于膜材料的聚合物,并说明了决定材料性质的因素。第 3 章综述了各种制膜方法。大部分工业用膜均采用相转化法制备,所以详细地介绍了这种方法。第 4 章描述了无孔膜和多孔膜的各种表征技术。当有推动力作用时,就会发生通过膜的传递。因此,第 5 章介绍了不同类型的推动力,还介绍了膜的传递过程。第 6 章按推动力分类,总结了各种膜过程。第 7 章介绍了膜分离过程固有的现象,即浓差极化及膜污染。最后,第 8 章介绍了膜器和过程设计的基本原理,该章末还给出了一些计算实例。

最后我要感谢对写作此书提供帮助的人们,我很荣幸地说他们就是 Twente 大学膜研究组的全体(前)成员。1974 年我进入这所大学时第一次接触到膜技术,当时由于受美国咸水淡化处(Office of Saline Water)的工作启发,膜研究刚刚开始。自那以后,研究工作不断发展。目前,膜技术已成为我们学院主要的研究课题之一,有 70 多位研究者在这方面从事各个领域的工作。1980 年我们为化学工程专业的学生开始设置关于膜技术的研究生课程。自那以后,这门课程不断扩展和改进。所有对这门课程做出贡献的同事均直接或间接地对我写作此书提供了帮助。我要特别感谢 Kees Smolders,多年来他始终以旺盛的精力和饱满的激情积极推动我校膜研究的进展。早期的其他同事还有 Frank Altena 和 Maarten van der Weal。以后又有其他同事介入膜课程中,他们是:Hans Wijmans, Hans van den Berg, Hans Wesselingh, Matthias Wessling, Heiner Strathmann, Thonie van den Boomgaard 和 Gert van den Berg。我要感谢所有这些同事们,他们对此书做了重要的补充。我还要感谢 Zandrie Borneman,他为本书制作了扫描电子显微镜照片,也感谢 Ingo

Blume, 他仔细审阅了初稿并提出了改正建议。书中仍有的错误完全由我负责。Ingo Blume 还为本书设计了封面, Willen Puper 绘制了 Maxwell 精灵。我还要特别感谢我的妻子 Jos, 夜晚当我为写作此书而长时间工作时, 她给予了充分的体谅和理解。最后, 我要向我的儿子, Ivo 和 Joris 表达我美好的情感。

Marcel Mulder

1991 年 4 月

## 第二版序

膜技术在不断发展,从事与膜有关工作的人数也在快速增加。膜最主要的用途是浓缩、纯化和分离。然而在过去 10 年里在膜反应器(和膜生物反应器)方面开展了许多研究工作,该过程是将化学反应与膜分离过程相结合以改变平衡或提供更好的反应条件来提高产率。因此需要开发新材料及引入催化活性的膜,这方面还需做很多的工作。在第 6 章将对膜反应器进行介绍。另外,也将介绍膜接触器的一些基本原理,在这种情况下,膜只是作为相同的介质。第二版与第一版的主要差别是增加了习题,我很赞同一个书评中所说的一句话:“习题应当是(任何)教材的一部分”。

我要感谢世界各地对本书表示关注并提出建议的朋友们,这使得撰写和修改本书变得很有意义并帮助我最终完成第二版。

Marcel Mulder

1996 年 5 月

1000/29/P  
目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 分离过程 .....	1
1.2 膜过程简介 .....	5
1.3 膜技术发展史 .....	7
1.4 膜的定义 .....	8
1.5 膜过程.....	10
1.6 详解习题.....	13
1.7 简解习题.....	13
1.8 参考文献.....	14
<b>第 2 章 材料及材料性质</b> .....	16
2.1 前言.....	16
2.2 聚合物.....	16
2.3 立体异构.....	18
2.4 链的柔韧性.....	19
2.5 分子量.....	20
2.6 链间的相互作用.....	21
2.7 聚合物的状态.....	22
2.8 聚合物结构对 $T_g$ 的影响 .....	24
2.9 玻璃化温度下降.....	28
2.10 热稳定性和化学稳定性 .....	29
2.11 机械性质 .....	31
2.12 弹性体 .....	31
2.13 热塑性弹性体 .....	32
2.14 聚电解质 .....	33
2.15 共混聚合物 .....	34
2.16 制膜聚合物 .....	35
2.16.1 多孔膜 .....	36
2.16.2 无孔膜 .....	39
2.17 无机膜 .....	40
2.17.1 热稳定性 .....	40
2.17.2 化学稳定性 .....	41
2.17.3 机械稳定性 .....	41

2.18	生物膜 .....	41
2.18.1	合成生物膜 .....	44
2.19	详解习题 .....	45
2.20	简解习题 .....	45
2.21	参考文献 .....	46
<b>第3章</b>	<b>合成膜的制备 .....</b>	<b>47</b>
3.1	前言 .....	47
3.2	合成膜的制备 .....	48
3.3	相转化膜 .....	50
3.3.1	溶剂蒸发沉淀 .....	50
3.3.2	蒸气相沉淀 <sup>[1,2]</sup> .....	50
3.3.3	控制蒸发沉淀 <sup>[3~6]</sup> .....	51
3.3.4	热沉淀 <sup>[6]</sup> .....	51
3.3.5	浸没沉淀 <sup>[7~11]</sup> .....	51
3.4	浸没沉淀制膜工艺 .....	51
3.4.1	平板膜 .....	51
3.4.2	管式膜 .....	52
3.5	复合膜制备工艺 .....	54
3.5.1	界面聚合 .....	55
3.5.2	浸涂法 .....	56
3.5.3	等离子聚合 .....	58
3.5.4	均质致密膜改性 .....	59
3.6	聚合物体系的分相 .....	60
3.6.1	概述 .....	60
3.6.1.1	热力学 .....	60
3.6.2	分层过程 .....	67
3.6.2.1	二元混合物 .....	67
3.6.2.2	三元体系 .....	69
3.6.3	结晶 .....	70
3.6.4	凝胶化 .....	71
3.6.5	玻璃化 .....	72
3.6.6	热沉淀 .....	73
3.6.7	浸没沉淀 .....	74
3.6.8	扩散影响 .....	76
3.6.9	成膜机理 .....	78
3.7	各种参数对膜形态的影响 .....	82
3.7.1	溶剂/非溶剂体系的选择 .....	82

3.7.2	聚合物的选择	86
3.7.3	聚合物浓度	86
3.7.4	凝结浴组成	88
3.7.5	刮膜液组成	88
3.7.6	多孔膜制备小结	89
3.7.7	一体化致密皮层膜的形成	90
3.7.7.1	干-湿相分离过程	90
3.7.7.2	湿相分离过程	92
3.7.8	大空穴的形成	92
3.8	无机膜	94
3.8.1	溶胶-凝胶过程	95
3.8.2	膜改性	96
3.8.3	沸石膜	97
3.8.4	玻璃膜	98
3.8.5	致密膜	98
3.9	详解习题	99
3.10	简解习题	99
3.11	参考文献	103
<b>第4章</b>	<b>膜的表征</b>	<b>106</b>
4.1	前言	106
4.2	膜表征	107
4.3	多孔膜的表征	107
4.3.1	微滤	109
4.3.1.1	电子显微镜(EM)	109
4.3.1.2	原子力显微镜(AFM)	110
4.3.1.3	泡点法	111
4.3.1.4	气体渗透泡点法(湿干流动法)	112
4.3.1.5	汞注入法	113
4.3.1.6	渗透率法	113
4.3.2	超滤	115
4.3.2.1	气体吸附-脱附法	115
4.3.2.2	热测孔法	117
4.3.2.3	渗透测孔法	119
4.3.2.4	液体置换	121
4.3.2.5	溶质截留测量	122
4.4	离子膜的表征	125
4.4.1	动电现象	126

4.4.2	电渗 .....	127
4.5	无孔膜的表征 .....	127
4.5.1	渗透系数法 .....	128
4.5.2	物理方法 .....	129
4.5.2.1	DSC/DTA 方法 .....	129
4.5.2.2	密度测量 .....	130
4.5.2.2.1	密度梯度柱 .....	130
4.5.2.2.2	利用阿基米德原理测量密度 .....	130
4.5.2.3	宽角 X 光衍射(WAXS) .....	131
4.5.3	等离子刻蚀 .....	131
4.5.4	表面分析方法 .....	132
4.6	详解习题 .....	134
4.7	简解习题 .....	134
4.8	参考文献 .....	136
<b>第 5 章</b>	<b>膜传递过程</b> .....	<b>138</b>
5.1	前言 .....	138
5.2	推动力 .....	139
5.3	非平衡热力学 .....	140
5.4	多孔膜的传递 .....	146
5.4.1	气体通过多孔膜的传递 .....	147
5.4.1.1	Knudsen 流 .....	147
5.4.2	摩擦模型 .....	148
5.5	无孔膜的传递 .....	151
5.5.1	理想体系的传递 .....	155
5.5.1.1	扩散系数的确定 .....	158
5.5.1.2	溶解度系数的确定 .....	158
5.5.1.3	温度对渗透系数的影响 .....	159
5.5.2	相互作用体系 .....	160
5.5.2.1	自由体积理论 .....	162
5.5.2.2	聚集 .....	164
5.5.2.3	液体混合物的溶解度 .....	164
5.5.2.4	单一液体的传递 .....	166
5.5.2.5	液体混合物的传递 .....	166
5.5.3	结晶度的影响 .....	167
5.6	通过膜的传递:一种统一化方法 .....	168
5.6.1	反渗透 .....	170
5.6.2	透析 .....	171

5.6.3	气体渗透 .....	171
5.6.4	全蒸发 .....	172
5.7	离子交换膜的传递 .....	172
5.8	详解习题 .....	174
5.9	简解习题 .....	175
5.10	参考文献 .....	178
<b>第6章</b>	<b>膜过程 .....</b>	<b>181</b>
6.1	前言 .....	181
6.2	渗透 .....	182
6.3	压力推动膜过程 .....	184
6.3.1	概述 .....	184
6.3.2	微滤 .....	186
6.3.2.1	微滤膜 .....	186
6.3.2.2	工业应用 .....	189
6.3.2.3	微滤小结 .....	189
6.3.3	超滤 .....	190
6.3.3.1	超滤膜 .....	191
6.3.3.2	应用 .....	192
6.3.3.3	超滤小结 .....	192
6.3.4	反渗透和纳滤 .....	193
6.3.4.1	反渗透膜和纳滤膜 .....	194
6.3.4.2	应用 .....	196
6.3.4.3	纳滤小结 .....	196
6.3.4.4	反渗透小结 .....	197
6.3.5	压力延迟渗透 .....	197
6.3.5.1	压力延迟渗透小结 .....	198
6.3.6	加压渗析 .....	198
6.3.6.1	加压渗析小结 .....	199
6.4	浓差推动膜过程 .....	199
6.4.1	概述 .....	199
6.4.2	气体分离 .....	200
6.4.2.1	多孔膜的气体分离 .....	200
6.4.2.2	无孔膜的气体分离 .....	201
6.4.2.3	分离过程讨论 .....	202
6.4.2.4	Joule-Thomson 效应 .....	206
6.4.2.5	气体分离膜 .....	207
6.4.2.6	应用 .....	210

6.4.2.7	气体分离小结 .....	211
6.4.3	全蒸发 .....	211
6.4.3.1	分离过程讨论 .....	213
6.4.3.2	全蒸发膜 .....	217
6.4.3.3	应用 .....	218
6.4.3.4	全蒸发小结 .....	221
6.4.4	载体介导传递 .....	221
6.4.4.1	液膜 .....	222
6.4.4.2	分离过程讨论 <sup>[65]</sup> .....	226
6.4.4.3	液膜的制备 .....	229
6.4.4.4	有机溶剂的选择 .....	230
6.4.4.5	载体的选择 .....	231
6.4.4.6	应用 .....	232
6.4.4.7	载体介导传递小结 .....	232
6.4.5	透析 .....	233
6.4.5.1	传递过程 .....	234
6.4.5.2	膜 .....	234
6.4.5.3	应用 .....	234
6.4.5.4	透析小结 .....	235
6.4.6	扩散透析 .....	235
6.4.6.1	应用 .....	236
6.4.6.2	扩散透析小结 .....	237
6.5	热推动膜过程 .....	237
6.5.1	概述 .....	237
6.5.2	膜蒸馏 .....	238
6.5.2.1	过程参数 .....	239
6.5.2.2	膜 .....	240
6.5.2.3	应用 .....	241
6.5.2.4	膜蒸馏小结 .....	242
6.6	膜接触器 .....	243
6.6.1	气-液膜接触器 .....	244
6.6.1.1	概述 .....	244
6.6.2	液-液膜接触器 .....	245
6.6.2.1	概述 .....	245
6.6.3	无孔膜接触器 .....	246
6.6.4	膜接触器小结 .....	247
6.6.5	热渗透 .....	247
6.7	电推动膜过程 .....	247

6.7.1	概述	247
6.7.2	电渗析	248
6.7.2.1	过程参数	249
6.7.2.2	电渗析膜	251
6.7.2.3	应用	252
6.7.2.3.1	氨基酸分离	252
6.7.2.4	电渗析小结	252
6.7.3	膜电解	253
6.7.3.1	氯碱过程	253
6.7.3.2	双极性膜	253
6.7.4	燃料电池	254
6.7.5	混床离子交换树脂的电解再生	255
6.8	膜反应器和膜生物反应器	256
6.8.1	膜反应器 <sup>[83~87]</sup>	256
6.8.2	非选择性膜反应器 <sup>[88]</sup>	258
6.8.3	液相反应的膜反应器	258
6.8.4	膜生物反应器	259
6.9	详解习题	260
6.10	简解习题	261
6.11	参考文献	266
<b>第7章</b>	<b>极化现象和膜污染</b>	<b>270</b>
7.1	前言	270
7.2	压力驱动膜过程中的浓差极化	271
7.2.1	浓度分布	274
7.3	湍流强化器	275
7.4	压降	276
7.5	压力驱动膜过程的通量行为特征	277
7.6	凝胶层模型	278
7.7	渗透压模型	279
7.8	边界层阻力模型	282
7.9	扩散膜分离中的浓差极化	284
7.10	电渗析中的浓差极化	285
7.11	温差极化	286
7.12	膜污染	288
7.12.1	反渗透中的污染试验	290
7.13	减少污染的方法	291
7.14	压实	293

7.15	详解习题	293
7.16	简解习题	294
7.17	参考文献	297
<b>第8章</b>	<b>膜器和过程设计</b>	<b>299</b>
8.1	前言	299
8.2	板框式膜器	300
8.3	卷式膜器	301
8.4	管状膜器	302
8.5	毛细管膜器	302
8.6	中空纤维膜器	303
8.7	膜器构型比较	304
8.8	系统设计	305
8.9	错流操作	306
8.10	死端/错流联合流程(半死端系统)	307
8.11	串级操作	308
8.12	系统设计举例	309
8.12.1	超纯水	309
8.12.2	有机蒸气回收	309
8.12.3	海水脱盐	310
8.12.4	乙醇脱水	311
8.12.5	经济可行性分析	312
8.13	过程参数	312
8.14	反渗透	313
8.15	透滤	315
8.16	气体分离和蒸气渗透	317
8.16.1	完全混合条件下的气体分离	317
8.16.2	错流条件下的气体分离	319
8.17	全蒸发	320
8.17.1	完全混合条件下的全蒸发	320
8.17.2	错流条件下的全蒸发	321
8.18	电渗析	322
8.19	透析	323
8.20	能量消耗	324
8.20.1	压力驱动过程	325
8.20.2	分压驱动过程	326
8.20.3	浓度驱动过程	326
8.21	详解习题	326

8.22 简解习题.....	328
8.23 参考文献.....	332
<b>附录 1 有机溶剂的物性常数 .....</b>	<b>334</b>
<b>附录 2 一些有机溶剂的 Antoine 常数 .....</b>	<b>335</b>
<b>详解习题答案.....</b>	<b>336</b>
<b>简解习题答案.....</b>	<b>350</b>
<b>符号一览表.....</b>	<b>356</b>
<b>英汉术语索引.....</b>	<b>359</b>



$$W_{\min} \geq \Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1-1)$$

实际上,为实现分离所需的能量通常是其最小值  $W_{\min}$  的许多倍。分离过程有许多种,各自所需要的能量是不同的。例如一个非常实际的问题,即从海水制取淡水,工业上可以采用不同的分离方法:

- i) 精馏:向溶液中提供热量使水蒸馏出来;
- ii) 冷冻:使溶液降温得到纯冰;
- iii) 反渗透:向溶液加压,使水通过膜,而盐分子不能通过;
- iv) 电渗析:利用带电膜分隔成不同腔室,在外加电场作用下,离子进入特定腔室而将水分子留在另一腔室;
- v) 膜蒸馏:通过提供热量使水蒸气通过不被润湿的膜。

利用简单热力学计算可以确定海水淡化所需要的最小能量。当 1mol 溶剂(此时为水)通过膜时,其可逆过程所需最小功是

$$\begin{aligned} W_{\min} &= \pi V_w = 25 \times 10^5 (\text{N} \cdot \text{m}^{-2}) \times 18 \times 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 45 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.5 \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

其中  $\pi$  为海水渗透压( $\approx 25\text{bar}$ ),  $V_w$  是水的摩尔体积( $0.018 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。实际分离过程所需能量要大于此值。在上述提到的过程中,反渗透所需能量最少。另外,上述分离过程的机理也有很大差别。精馏和膜蒸馏是基于蒸气压的不同,冷冻或结晶是基于凝固倾向的不同,反渗透是基于水和盐的溶解度及在膜中扩散能力的不同,而电渗析则是基于离子在有电荷选择性的离子交换膜中的传递。冷冻和蒸馏过程均包括相变,这意味着要提供相变热。膜过程如反渗透和电渗析不发生相变,因此所消耗能量较少。膜蒸馏也是膜过程,它包括了蒸发(原料侧)和冷凝(渗透物侧)两个相变过程,但总的过程没有净的相变。

上述海水淡化过程只是作为一个例子来说明,对于一个分离任务可以选择不同的分离过程,这些过程的原理不同,所消耗的能量也不同。

根据所要分离的组分的不同的物理性质或化学性质,可以将分离过程进行分类,见表 1-1。这远不是一个完整的分类表,关于分离过程更详细的讨论请参阅相应书籍(如文献[3])。

表 1-1 基于分子不同物理或化学性质的分离过程

物理或化学性质	分离过程
大小	过滤、微滤、超滤、透析、气体分离、凝胶渗透色谱
蒸气压	蒸馏,膜蒸馏
凝固点	结晶
亲和性	萃取、吸附、吸收、反渗透、气体分离、全蒸发、亲和色谱
电荷	离子交换、电渗析、电泳、扩散渗析
密度	离心
化学性质	配合、载体介导传递

从表 1-1 可以看出,利用分子大小、蒸气压、亲合性、荷电性及化学性质的差异均可实现膜分离。可以利用不同的分离原理,而且还可能是几种组合,这正是膜过程区别于其它

分离过程的特点之一,也使膜过程可以用于不同的分离场合。应当指出的是,分离过程的选择并不一定要基于相同的分离原理,从前面所举的海水淡化的例子可以看到这一点,但前面并未说明哪一过程更有利。

对于特定问题该如何选择分离过程呢?由于影响选择分离过程的因素很多,并不存在一个普遍适用的准则,但以下两点是必须考虑的:

- i) 必须是技术可行的,
- ii) 必须是经济可行的。

第一个准则是显而易见的,因为分离过程必须实现分离目的并获得优质产品。为了实现这一要求,有时需要同时采用两个或多个分离过程。然而,经济可行性很大程度上取决于产品的价值,这通常与原料的浓度有关。原料浓度越低,其纯产品往往价值越高,这一关系通常用所谓的 Sherwood 图表示<sup>[4,5]</sup>。

分离的费用可以通过改进技术而降低,在这方面,高价值的生物技术产品值得注意,因为生物产品必须从很稀的水溶液中回收出来。然而,除了浓度外,还有其它因素影响价格。生物产品通常十分娇气,因此需要特殊的分离条件。另外,分离生物产品时的介质通常包括各种低分子和高分子物质及与其性质相近的物质。为了得到高价值产品,能量消耗必须只占产值很小的一部分,而对于低价值产品,能量消耗通常占总价格的相当大的部分。

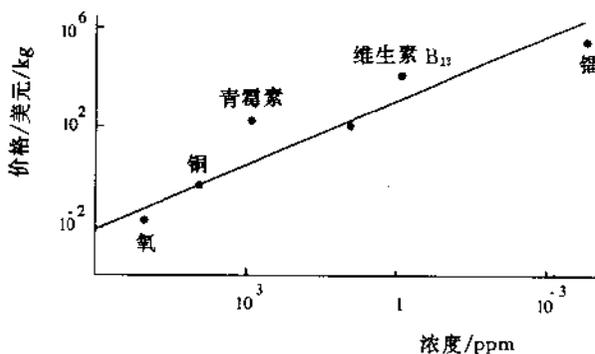


图 1-2 价格与原料浓度(以 ppm 表示)的关系<sup>[4,5]</sup>

还有其它因素影响低价值产品的价格。水是很便宜的产品,但其价格随地点而变。在西方,饮用水很便宜而能源相对较贵,在中东,水要贵得多而能源便宜。这表明由于地理位置不同,在选择分离过程时要遵循不同的准则。随着产品价值的降低,能耗和投资费用变得更为重要。其它要考虑的因素还包括政治和环境。从经济观点看,废料是不值得处理的,但是从环境角度考虑及政府规定的限制,必须对其进行处理。另外,由于政治的原因可能必须选择某种过程,尽管从经济的观点看这个过程并非最佳。

最后,分离过程的经济可行性还受产品流失和损害的影响。热敏性物质,如制药工业中的一些产品(酶、抗菌素、维生素)特别容易受到损害,对于高价值产品,产品流失则是更为重要的。

为了实现一个特定分离目的,可以选择不同的过程。分离的目的可以大致分成:

- 浓缩：目的产物以低浓形式存在，因此需要除去溶剂；
- 纯化：除去杂质；
- 分离：将混合物分成两种或多种目的产物。
- 反应促进：把化学反应或生化反应的产物连续取出，能提高反应速率。

能够实现这些基本目的的膜过程将在第 6 章中详细讨论。

在膜过程中，原料被分成两股物流，即截留物或增浓物和渗透物(图 1-3)，二者之中任何一种皆可为产物。如目的是浓缩，则截留物为产物。对于纯化的情况，截留物和渗透物均可能是产物，这取决于杂质的情况。如用含有痕量挥发性有机物质的地表水制备饮用水，反渗透和全蒸发均可实现这一分离目的。对于反渗透，溶质被截留，渗透物(水)为产物，而对于全蒸发，痕量有机物被选择性移去，截留物为产物纯水。对于分离而言，截留物和渗透物中任何一种均可为产物。膜过程也可以同化学反应或生物反应结合起来使用，此时选用适当的膜过程可以除去某一产物从而改变化学平衡。如在脱氢过程中可以使用有催化活性的膜除去氢，而在醇发酵过程中可用膜除去乙醇。膜反应器和膜生物反应器是较新的概念，在第 6 章中将介绍其基本原理。

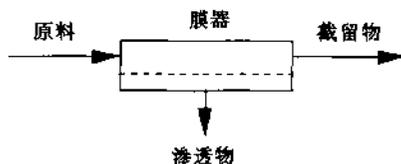


图 1-3 膜过程示意图，原料被分成渗透物和截留物两股物流

膜技术是一种新兴的技术，由于其多学科性特点，膜技术可以用于大量的分离过程。然而，不同分离过程之间作比较是很困难的。膜技术的优点可概括为：

- 可实现连续分离；
- 能耗通常较低；
- 易与其它分离过程结合(联合过程)；
- 可在温和条件下实现分离；
- 易于放大；
- 膜的性能可以调节；
- 不需要添加物。

其主要缺点是：

- 浓差极化和膜污染；
- 膜寿命有限；
- 选择性较低；
- 放大因子基本是线性的。

应当说明的是，这里总结的膜技术的特点是非常定性的，且不同过程及不同应用场合会有很大差别。此外，膜污染和浓差极化实际上不应视为缺点，因为这些现象是分离过程所固有的。应当采取适当措施尽可能消除这些现象，而实现这一目的需要有足够的基

练和专门技能。此外,市场是十分多样的,因而很难给出一个概括性总结。目前,膜技术在许多工业领域均有应用,如食品、饮料、冶金、造纸、纺织、制药、汽车、乳品,生物、化工等。此外在民用及工业用水的处理方面膜过程变得越来越重要。环保方面也是一个非常有前景的市场,膜技术在清洁生产工艺(clean technology)和净化工艺(cleaning technology)中有广泛的应用<sup>[6,7]</sup>。

## 1.2 膜过程简介

膜过程是一个很新的分离方法,在 25 年以前膜过滤还没有被视为一种技术上很重要的分离过程。目前膜过程已广泛应用于许多领域并不断扩展。从经济观点看,目前正处于从微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO)、电渗析(ED)、膜电解(ME)、扩散渗析(DD)及透析等第一代膜过程向气体分离(GS),蒸气渗透(VP)、全蒸发(PV)、膜蒸馏(MD)、膜接触器(MC)和载体介导传递等第二代膜过程的过渡时期。

由于膜技术发展迅速,本书不可能介绍其最新进展。感兴趣的读者可以参阅近期发表的有关综述文章以了解膜技术的最新发展。本书的目的是介绍膜过滤的基本原理,说明其定义和做简要描述以及较广泛的理论探讨。

许多膜过程是基于不同的分离原理或机理,分离的物质可以从颗粒一直到分子。尽管存在这样大的差异,所有膜过程都有一个共同点,即使用膜。

膜是每一膜过程的核心部件,它可以看成是两相之间一个具有透过选择性的屏障,或看作两相之间的界面。膜分离过程可由图 1-4 示意,相 1 为原料或上游侧,相 2 为渗透物或下游侧。原料混合物中某一组分可以比其它组分更快地通过膜而传递到下游侧,从而实现分离。分离的机理有许多种,这将在以后讨论。

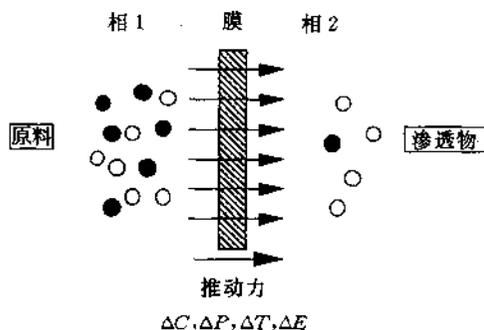


图 1-4 被膜分开的两相系统示意图

一个特定膜的性能或效率通常用以下两个参数表征:选择性和流动性。流动性也称通量或渗透速率,表示单位时间通过单位面积膜的体积流量。虽然目前推行 SI 制,但文献中有关报道通常以其它单位表示通量。当以体积通量表示时,常用的单位包括: $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ,  $L \cdot m^2 \cdot d^{-1}$ ,  $gal \cdot ft^{-2} \cdot d^{-1}$  及  $cm^3 \cdot cm^2 \cdot h^{-1}$ 。它们之间的换算关系见表 1-2。

表 1-2 体积通量换算因子

	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$\text{gal ft}^{-2} \text{d}^{-1}$	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	1	$3.6 \times 10^5$	$2.1 \times 10^6$	$3.6 \times 10^6$	$8.6 \times 10^7$
$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$2.8 \times 10^{-6}$	1	5.9	10	240
$\text{gal ft}^{-2} \text{d}^{-1}$	$4.7 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-1}$	1	1.7	41
$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$2.8 \times 10^{-7}$	0.1	0.59	1	24
$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	$1.2 \times 10^{-8}$	$4.2 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$	$4.2 \times 10^{-2}$	1

根据密度和分子量可以很容易地将体积通量转换成质量通量和摩尔通量,见表 1-3。

表 1-3 通量换算

$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$\rho \text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$\rho/M \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
(体积通量)	(质量通量)	(摩尔通量)

对于气体和蒸气的传递也可用相同的通量单位,但含义不同。这是因为气体的行为不同于液体,即气体的体积主要取决于压力和温度,而液体却非如此。为了比较气体通量,要以标准状态(STP)表示体积,即  $0^\circ\text{C}$  和  $1\text{atm}(=1.0013\text{bar})$ ,此时  $1\text{mol}$  理想气体的体积为

$$\begin{aligned} \frac{V}{n} &= RT/P \\ &= (8.31 \times 273)/1.013 \times 10^5 \\ &= 22.4 \times 10^{-3} \text{m}^3 = 22.4 \text{L} \end{aligned}$$

膜对于一个混合物的选择性可用截留率  $R$  或分离因子  $\alpha$  表示。对于包括溶剂(通常为水)和溶质的稀溶液以溶质截留率表示选择性比较方便。溶质被部分或全部截留下来,而溶剂(水)分子可以自由地通过膜。截留率定义为:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (1-2)$$

其中  $c_f$  是原料中溶质浓度,  $c_p$  为渗透物中溶质浓度。  $R$  为无因次参数,它与浓度的单位无关。其数值在  $100\%$ (溶质完全截留,此为理想的半渗透膜)和  $0\%$ (溶质与溶剂一样,可自由通过膜)之间。

膜对于一个气体混合物和有机液体混合物的选择性通常以分离因子  $\alpha$  表示。对于含有 A 和 B 两组分的混合物,分离因子  $\alpha_{A/B}$  定义为

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (1-3)$$

式中  $y_A$  和  $y_B$  分别为组分 A 和 B 在渗透物中浓度,  $x_A$  和  $x_B$  为在原料中的浓度。在 SI 制中,物质的量应以 mol 表示,但实际中也常用公斤(kg)。浓度表示成质量浓度  $c_i$  或摩尔浓度  $n_i$ 。溶液或混合物的组成也可以以摩尔分数、质量分数或体积分数表示。描述溶液或混合物组成的常用单位见表 1-4。

在选择分离因子时应使其值大于 1,那么如果 A 组分通过膜的速度大于 B 组分,则分离因子表示为  $\alpha_{A/B}$ ;反之,则为  $\alpha_{B/A}$ ;如果  $\alpha_{A/B} = \alpha_{B/A} = 1$ ,则不能实现分离。

表 1-4 浓度单位

质量浓度	$\text{kg}/\text{m}^{-3}$
摩尔浓度	$\text{mol}/\text{m}^{-3}$
摩尔分数(mol/mol)	无因次
质量分数(w/w)	无因次
体积分数(v/v)	无因次

### 1.3 膜技术发展史

关于膜技术发展历史可以从两方面看,即膜科学发展和工业进展。在 18 世纪中叶,已经有人观察了和研究了膜现象,那时只是涉及膜的屏障性质及相关现象,而没有涉及技术及工业应用。从历史上看,对于膜的研究不仅局限于化学家和物理学家,也包括许多生物学家、生物化学家、生物物理学家及动物学家。一些值得一提的有里程碑价值的工作见表 1-5。该表中的一些文章最近刊登在《膜科学杂志》(Journal of Membrane Science)为纪念发行 100 卷而出版的一个特刊上<sup>[24]</sup>。

表 1-5 膜科学发展里程碑

观察现象	渗透: Nollet, 1748 年 <sup>[8]</sup> 电渗析: Reuss, 1803 年 <sup>[9]</sup> , Porret, 1816 年 <sup>[10]</sup> 透析: Graham, 1861 年 <sup>[1]</sup>
关联式	扩散: Fick, 1855 年 <sup>[11]</sup> 渗透压: Van't Hoff, 1887 年 <sup>[12]</sup> 电解质传递: Nernst-Planck 1889 年 <sup>[13]</sup>
理论探索	渗透压: Einstein, 1905 年 <sup>[14]</sup> 膜电位: Henderson, 1907 年 <sup>[16]</sup> 膜平衡: Donnan, 1911 年 <sup>[15]</sup> 反常渗透: Sollner, 1930 年 <sup>[17]</sup>
传递模型	不可逆热力学: Kedem, Katchalsky, 1964 年 <sup>[18]</sup> 离子膜: Teorell, 1937 年 <sup>[19]</sup> , Mayer, Sievers, 1936 年 <sup>[20]</sup> 孔模型: Schmid 1950 年 <sup>[22]</sup> , Meares, 1956 年 <sup>[23]</sup> 溶解-扩散模型: Lonsdale, 1965 年 <sup>[21]</sup>

表 1-6 给出膜过程的发展历史。最早的工业用膜是第一次世界大战后由德国的 Sartorius 制造的,其技术秘诀来自于 Zsigmondy<sup>[25]</sup>的早期工作。然而,这时所用的多孔硝酸纤维素或硝酸纤维素-醋酸纤维素膜只能用于实验室规模。在这段时间,也发展了更致密的超滤膜。关于微滤和超滤的早期发展可以参阅 Ferry 的综述<sup>[26]</sup>。

虽然透析现象已经发现了很长时间,但本世纪 40 年代 Kolff 才将其用于实际血液透析<sup>[27]</sup>。

使膜用于大规模实际的突破性进展是由于不对称膜的出现(Loeb 和 Sourirajan<sup>[28]</sup>)而实现的。这些膜是由一个很薄的致密皮层(厚度 $<0.5\mu\text{m}$ )和一个多孔性亚层(厚度为

50~200 $\mu\text{m}$ )组成。皮层决定了传递速率,多孔亚层仅起支撑作用。渗透速率反比于实际屏障层的厚度,因此不对称膜的渗透速率(水通量)远大于相同厚度的(均质)对称膜。

Henis 和 Tripodi<sup>[29]</sup>的研究工作使得工业气体分离过程变得经济可行。他们在不对称膜的表面上放置一层均质的很薄的且气体渗透性很强的聚合物,以保证皮层中孔均被堵死,从而获得了一种无渗漏复合膜以用于气体分离。

表 1-6 膜过程的发展

膜过程	国家	年代	应用
微滤 <sup>†</sup>	德国	1920 年	实验室用(细菌过滤器)
超滤 <sup>†</sup>	德国	1930 年	实验室用
血液透析 <sup>†</sup>	荷兰	1950 年	人工肾
电渗析 <sup>#</sup>	美国	1955 年	脱盐
反渗透 <sup>#</sup>	美国	1960 年	海水脱盐
超滤 <sup>#</sup>	美国	1960 年	大分子物质浓缩
气体分离 <sup>#</sup>	美国	1979 年	氢回收
膜蒸馏 <sup>†</sup>	德国	1981 年	水溶液浓缩
全蒸发 <sup>#</sup>	德国/荷兰	1982 年	有机溶液脱水

†: 小规模; #: 工业规模

虽然用于膜蒸馏过程的膜(疏水多孔膜)已制备成功了一段时间,但该过程最近才用于中试规模<sup>[27]</sup>。膜蒸馏过程是利用已有膜发展新过程的例子(微孔膜原是由于微滤过程)。

全蒸发是最近发展起来的又一膜过程。Bining 及其同事们在 50 年代后期就试图将全蒸发用于工业过程,然而尽管尽了很大努力都不太成功<sup>[31]</sup>。以后,对于有机溶剂脱水过程开发出了特定的复合膜,才使得全蒸发过程可与其它分离方法竞争<sup>[32]</sup>。

表 1-6 中给出的只是技术膜过程初期发展的例子。人们一直在不断寻找新的、更好的膜,以开发新的工业膜过程和改进已有工业过程。

## 1.4 膜的 定义

给膜下一个精确的定义是很困难的。一般的定义是,膜为两相之间的选择性屏障。选择性是膜或膜过程的固有特性。值得注意的是,这是一个非常宏观的定义,而分离过程应是在微观范畴考虑的问题。上述定义没有涉及到膜的结构或功能。

膜可厚可薄,其结构可能是均质的,也可能是非均质的。膜传递过程可以是主动传递或被动传递。被动传递过程的推动力可以是压力差、浓度差或温度差。另外,膜可以是天然存在的,也可以是合成的;可以是中性的,也可能带电。为了对膜有更深入的理解,可以将膜按不同观点进行分类。第一种分类法就是根据其性质分成生物膜和合成膜,这是最明显的分类。因为两类膜的结构和功能完全不同,所以这种分类体现了两种膜的最基本的差异。虽然本书主要讨论合成膜,在第 2 章中的一小节也对生物膜作简要介绍。生物膜又可

分成有生命的和无生命的。虽然生命膜对于地球上的生命是十分重要的,但此处不予讨论,因为这会使本书篇幅大大增加。另一方面,无生命生物膜(由磷脂形成的脂质体和小泡)在实际分离过程中日益引起重视,特别是在药物和生物药类方面。合成膜可以分为有机膜(聚合的或液体)和无机膜(陶瓷、金属),这两类膜均将在第3章详细讨论。

另外,还可以根据形态或结构进行分类。这种分类也是十分有代表性的。因为膜的结构决定了分离机理,从而也决定了其应用。如只讨论固体合成膜,则膜可以分成两大类,即对称膜和不对称膜。这两类还可进一步细分,如图1-5所示。

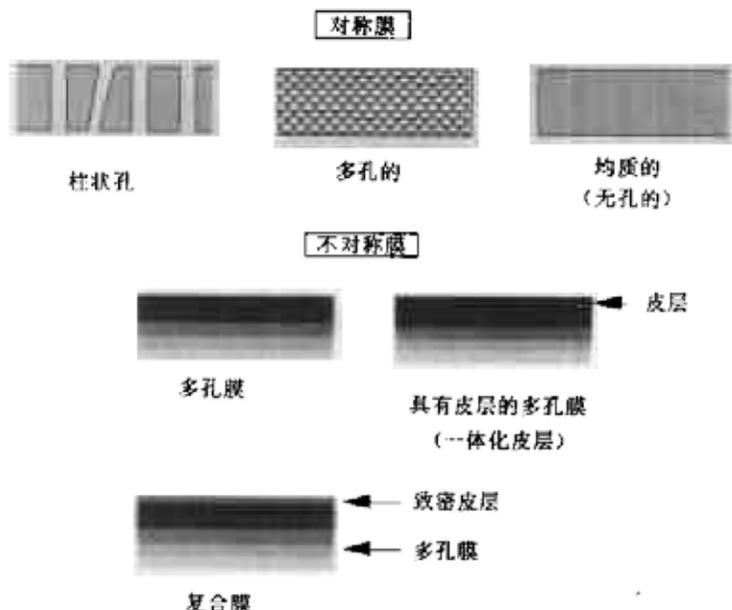


图 1-5 不同类型膜横断面示意图

对称膜的厚度(多孔或无孔)一般在 $10\sim 200\mu\text{m}$ 之间,传质阻力由膜的总厚度决定,降低膜的厚度将提高渗透速率。

不对称膜的发展带来了将膜过程用于大规模工业领域的历史性变化<sup>[25]</sup>。不对称膜由厚度为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 的很致密皮层和 $50\sim 150\mu\text{m}$ 厚的多孔亚层构成,它结合了致密膜的高选择性和薄膜的高渗透速率的优点。图1-6给出了不对称膜的横断面,可以看到很明显的结构不对称性。传质阻力主要或完全由很薄的皮层决定。

也可使用其上附有不对称膜的复合膜。但由于复合膜中的皮层和亚层是由不同的聚合物材料制成,因此每一层均可独立地发挥最大作用。通常亚层本身也是不对称膜,其上沉积着一个薄的致密层。复合膜的制备方法包括浸涂、界面聚合、原位聚合和等离子聚合等。

膜和膜结构的差异将在第2,3,4,5,6各章中分别予以详细讨论,并系统介绍材料、膜制备、膜表征、膜传递及膜过程等。

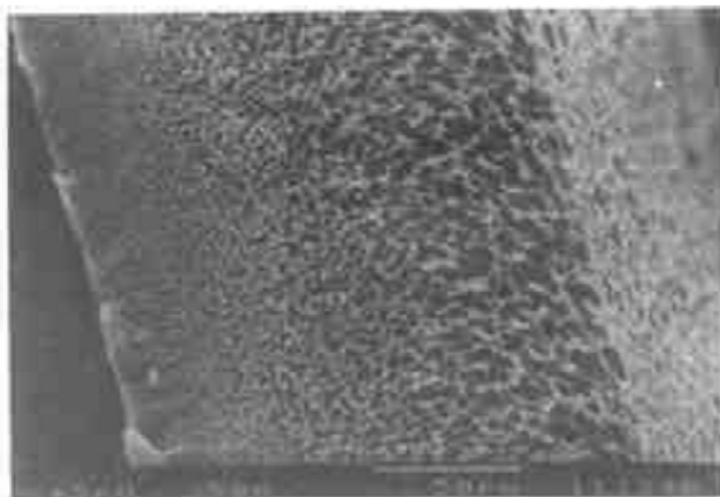


图 1-6 不对称聚酰胺超滤膜横截面

## 1.5 膜 过 程

每一个膜分离过程的特点都是：采用膜实现一特定分离过程。由于膜与渗透组分之间的物理性质或化学性质的不同，膜可以使某一特定组分更容易通过。为实现通过膜的传递过程，必须对原料中各组分施加某种推动力。在许多情况下通过膜的渗透速率正比于推动力，即通量与推动力之间的关系可以用线性唯象式表示。通量  $J$  与推动力之间的关系可写成：

$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad (1-4)$$

其中  $A$  为唯象系数， $dX/dx$  为推动力，以  $X$  (温度、浓度和压力) 沿垂直于膜的坐标  $x$  方向的梯度表示。这种唯象方程不仅用于描述传质过程，也可以用于表征热通量、体积通量、动量通量及电通量。

联系通量与推动力之间关系的唯象系数是扩散系数 ( $D$ , Fick 定律)，渗透系数 ( $L_p$ , Darcy 定律)、导热系数 ( $\lambda$ , Fourier 定律)、动力粘度 ( $\nu = \eta/\rho$ , Newton 定律) 和电导 ( $1/R$ , Ohm 定律)，见表 1-7。

表 1-7 唯象关系式

质量通量	$J_m = -D dc/dx$	(Fick)
体积通量	$J_v = -L_p dP/dx$	(Darcy)
热通量	$J_h = -\lambda dT/dx$	(Fourier)
动量通量	$J_\nu = -\nu dv/dx$	(Newton)
电通量	$J_i = -(1/R) dE/dx$	(Ohm)

采用这种唯象关系式时，仅从宏观角度看待传递过程，膜被看成一个黑箱。“膜结构”因素可视为界面，渗透分子或粒子在此界面上经受摩擦力或阻力(图 1-7)。

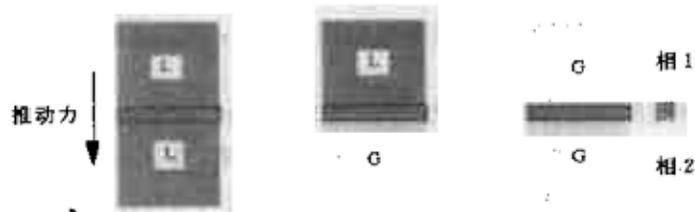


图 1-7 被膜隔开的两相示意图

推动力可以是压力梯度、浓度梯度、电位梯度或温度梯度。不同膜过程及相应的推动力见表 1-8。

表 1-8 膜过程及相应的推动力

膜过程	相 1	相 2	推动力
微滤	L	L	$\Delta P$
超滤	L	L	$\Delta P$
纳滤	L	L	$\Delta P$
反渗透	L	L	$\Delta P$
加压透析	L	L	$\Delta P$
气体分离	G	G	$\Delta p$
蒸气渗透	G	G	$\Delta p$
全蒸发	L	G	$\Delta p$
电透析	L	L	$\Delta E$
膜电解	L	L	$\Delta E$
透析	L	L	$\Delta c$
扩散透析	L	L	$\Delta c$
膜接触器	L	L	$\Delta c$
	G	L	$\Delta c / \Delta p$
	L	G	$\Delta c / \Delta p$
热渗透	L	L	$\Delta T / \Delta p$
膜蒸馏	L	L	$\Delta T / \Delta p$

对于通过膜的传递的一个纯组分,可以采用线性关系进行描述。然而,如两组分或多组分同时渗透,通常不能用线性关系描述,因为各组分传递的通量及推动力会发生耦合现象。这种耦合现象可以用非平衡热力学描述。

除了推动力,膜本身也是决定通量和选择性的基本因素。实际上,膜的性质(材料及结构)决定了其可能适用的类型:从分离小颗粒到分离相同大小和形状分子。

如果需要截留直径大于 100nm 的颗粒,则可选用开口膜结构。此时膜的流体力学阻力很低,较小的推动力(低压力)就可以得到很高的通量。这类膜过程通量称为微滤。

为了从水溶液中分离大分子物质(分子量从  $10^4$  左右到  $10^6$  以上),膜结构则要致密得多,因此流体力学阻力比较大,所用压力要大于微滤,这类过程称为超滤。

利用膜也可以分离分子大小近似相同的低分子量物质,此时必须使用非常致密(不对称)的膜,因此流体力学阻力很大,这类过程称为反渗透。从微滤到超滤、纳滤、反渗透,流

体力学阻力越来越大,因此需要的推动力也越来越大,而过膜通量及被截留的分子(或颗粒)则越来越小。

通量是由所施加的压力及膜阻力(渗透性)决定的。典型的操作压力及通量见表 1-9。目前,工业应用的膜过程包括微滤、超滤、纳滤和反渗透,其它还有电渗析、膜电解、扩散透析、全蒸发,蒸气渗透和气体分离。电渗析和膜电解是利用外界电位差作为离子传递的推动力,该过程仅用于带电荷的粒子,其最主要的特点是使用离子膜。

表 1-9 不同压力推动的膜过程的通量和压力范围

膜过程	压力范围/bar	通量范围/ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$
微滤	0.1~2.0	>50
超滤	1.0~5.0	10~50
纳滤	5.0~20	1.4~12
反渗透	10~100	0.05~1.4

两种完全不同的膜可以用于气体分离(尽管各自应用领域不同),一种是致密膜,其传递过程是靠扩散;另一种是多孔膜,其传递过程是 Knudsen 流。工业上用膜分离气体主要用于氢回收,除此之外,还用于分离空气(氮氧分离)及甲烷和二氧化碳。全蒸发和蒸气渗透使用有致密分离层的膜。

从表 1-8 可以看出全蒸发是唯一一个有相变的过程,即原料为液体而渗透物为蒸气。这表明应向体系至少提供渗透物气化所需热量。全蒸发主要用于有机混合物脱水。在膜接触器的情况下,原料相(相 1)可为气体,相 2 为液相,但此时液相只相当于提取剂。事实上,从原料中提取的气态组分溶于液相,该气态组分必须再除去(如通过精馏),从而再得到气相产品。

膜蒸馏过程发生两次补偿相变。该过程是利用疏水多孔膜将不同温度的两个水溶液分开,由于分压差(即温差),蒸气会通过膜孔从热侧传向冷侧。溶液不能润湿膜,在高温侧液体气化,在低温侧蒸气冷凝。膜蒸馏用于水(无机)溶液的浓缩和净化。

如不采用微孔膜而用均相致密膜,则该过程称为热渗透。与膜蒸馏不同,该过程不发生相变,分离机理和特征也完全不同。如均质膜两侧存在浓度差,则该过程称为透析。透析主要用于肾衰竭病人的血液透析。透析过程是通过扩散而实现传递,由于分子量的不同,所以扩散速率不同,从而实现分离。

图 1-8 总结了不同膜过程的应用范围。所述膜过程都是采用固体膜(聚合物、陶瓷或玻璃膜)。分离过程也可以利用液体膜,某一组分可以溶解在液膜中并通过扩散传递。该过程通常在液膜中引入某种载体以促进某一特定溶质的传递。由于液膜过程可以解决一些特殊分离问题,正日益引起重视。这里涉及到的所有膜过程的原理将在第 6 章中更详细地讨论。至此所提到的所有膜过程均已被证明有经济实用价值的或显示出良好应用前景的。还有一些膜过程其实用性有限或根本不具备实用价值。这些过程,如加压透析和热渗透,也将在第 6 章中加以介绍。

粒子尺寸 / $\mu\text{m}$ / $\text{nm}$ 分子量	原子/ 离子范围		小分子范围	大分子范围	微粒子范围	大粒子范围	
			0.001 1.0	0.01 10 100,000	0.1 100 500,000	1.0 1000	10.0 10,000
溶质	盐溶液 金属离子 糖		微溶质		硅溶胶 病毒 蛋白质	细菌 酵母细胞	
膜分离过程	电渗析 扩散透析 反渗透 气体分离 全蒸发		纳滤	纳滤		微滤	

图 1-8 不同膜过程的应用范围

## 1.6 详解习题

1. 用反渗透过程处理溶质浓度为 3% (质量) 的溶液, 渗透液含溶质为 150ppm ( $1\text{ppm}=10^{-6}$ )。计算截留率  $R$  和选择性因子  $\alpha$ , 并说明这种情况下哪一个参数更适用。
2. 用膜分离空气 (氧 20%, 氮 80%), 渗透物氧浓度为 75%。计算截留率  $R$  和选择性因子  $\alpha$ , 并说明在这种情况下哪一个参数更适用。

## 1.7 简解习题

### 1. 单位换算

压力:  $1\text{lb}/\text{in}^2(\text{Psi}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{N}/\text{m}^2(\text{Pa})$

液体流速:  $1\text{ft}^3/\text{min}(\text{sfm}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{m}^3/\text{s}$

渗透率:  $1\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$

气体通量:  $1\text{Mft}^3(\text{STP})/\text{d}(\text{MSCFD}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$

能量:  $1\text{BTU}/\text{gal}^\# = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ}/\text{m}^3$

气体常数:  $1\text{Psi} \cdot \text{ft}^3/(\text{lb} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

粘度:  $1\text{cp} = \underline{\hspace{2cm}} \text{Pa} \cdot \text{s}$

溶解度\*:  $1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5} = \underline{\hspace{2cm}} (\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$

#: 美制加仑

2. 计算含 5% (质量) 聚苯撑氧 (PPO) 的甲苯溶液中 PPO 和甲苯的摩尔分数和体积分数

\* 原著似有误,  $(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$  和  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$  不是溶解度的单位——编辑注。

	PPO	甲苯
分子量(g/mol)	100000	92
密度(g/mL)	1.07	0.87

3. 抽屉中装有 A, B 两种未知的膜, 为区别这两种膜的种类, 在一个测试池中进行纯水通量测量。池面积为  $50\text{cm}^2$ , 操作条件为 3bar 和  $20^\circ\text{C}$ 。膜 A: 在 80min 内收集到水量为 12mL, 膜 B: 在 30min 内收集到 125mL 水, 计算水渗透系数并根据其数值范围判断这两种膜是反渗透(RO)、纳滤(NF)、超滤(UF)还是微滤(MF)膜。

4. 在不同压力下测量直径为 7.5cm 的膜的纯水通量, 得到以下结果:

$\Delta P/\text{bar}$	5	10	15	20	25
通量/mL/h	103	202	287	386	501

利用作图法求水渗透系数。

5. 乳清是奶酪生产中的副产品, 其中含有约 6% 的溶解固态物, 3 个主要组分为乳糖、蛋白和盐。综合使用不同膜过程, 分离这几组组分。

6.  $25^\circ\text{C}$  下通过聚酰亚胺 UF 膜的(纯)乙醇通量为  $120\text{L}/(\text{m}^2 \text{ hr bar})$ , 计算甲苯通量。进行上述计算时做了什么假设? 已知乙醇和甲苯的粘度分别为  $1.13 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$  和  $0.58 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

7. 某复合膜的亚层的氮通量为  $5 \times 10^{-2} \text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ , 将其换算成以  $\text{m}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$  和  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  为单位的通量值。

8. 为从发酵液中提取下列 3 种物质, 各自可采用什么膜过程:

- 某挥发性组分(例如乙醇);
- 某非挥发性组分(例如  $\gamma$ -干扰素);
- 某离子组分(例如柠檬酸钠)。

9. 采用一均质纤维素膜在室温下用全蒸发过程分离乙醇-水混合物(质量比为 60/40), 总通量  $J = 2.2 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{h}(\cdot)$ , 选择性  $\alpha = 10$ , 分别计算水和乙醇的通量  $l/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

## 1.8 参考文献

- Graham, T., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **151** (1861) 183
- see e. g., Din, F., *Thermodynamic functions of gases*, Butterworth, 1962
- Judson King, C., *Separation Processes*, McGraw Hill, 1971
- Sherwood, T. K., 'Mass transfer between phases', Phi Lambda Upsilon Univ. Press, Pa., Pennsylvania State University, 1959
- Separation & Purification, Critical needs and opportunities*, National Academy Press, Washington, 1987
- Mulder, M. H. V., 'The use of Membrane Processes in Environmental Problems. An Introduction', in Crespo, J. G. and Bøddeker, K. W (Eds.), *Membrane Processes in Separation and Purification, NATO ASI Series, Vol. 272*, Kluwer Academic Publishers, 1994, p. 229
- Mulder, M. H. V., 'Energy Requirements in Membrane Separation Processes', in Crespo, J. G. and Bøddeker, K. W. (Eds.), *Membrane Processes in Separation and Purification, NATO ASI Series, Vol. 272*, Kluwer Academic Publishers, 1994, p. 445
- Nollet, A., *Lecons de physique-experimentale*, Hippolyte-Louis Guerin, Paris, 1748
- Reuss. *Mem. de la Soc. imper. de naturalistes de Moscou*, **2** (1803) 327
- Porret, T., *Ann. Phil.*, **8** (1816) 74

11. Fick, A. , *Pogg. Ann.* , **94** (1855) 59
12. van't Hoff, J.H. , *Z. Phys. Chem.* , **1** (1887) 481
13. Nernst, W. , *Z. Phys. Chem.* , **4** (1889) 129  
Planck, M. , *Ann. Phys. u. Chem.* , **39** (1890) 161
14. Einstein, A. , *Ann. Phys.* , **17** (1905) 549
15. Donnan, F.G. , *Z. Elektrochem.* **17** (1911) . 572
16. Henderson, P. , *Z. Phys. Chem.* , **59** (1907) 118
17. Sollner, K. , *Z. Elektrochem.* , **36** (1930) 234
18. Kedem, O. , and Katchalsky, A. , *J. Gen. Physiol.* , **45** (1961) 143
19. Teorell, T. , *Trans. Far. Soc.* , **33** (1937) 1035, 1086
20. Meyer, K.H. , and Sievers, J.F. , *Helv. Chim. Acta.* , **19** (1936) 665
21. Lonsdale, H.K. , Merten, U. , Riley, R.L. , *J. Appl. Polym. Sci.* , **9** (1965) 1341
22. Schmid, G. , *Z. Elektrochem.* , **54** (1950) 424
23. Meares, P. , *J. Polym. Sci.* , **20** (1956) 507
24. Special Issue of the Journal of Membrane Science, Volume 100, 1995
25. Zsigmondy, R. , and Bachmann, W. , *Z. Anorg. Chem.* , **103** (1918) 119
26. Ferry, J.D. , *Chem. Rev.* , **18** (1936) 373
27. Kolff, W. J. , Berk, H. T. , ter Welle, M. , van der Leg, J. W. , van Dijk, E. C. , and van Noordwijk, J. , *Acta. Med. Scand.* , **117** (1944) 121
28. LOeb, S. , and Sourirajan, S. , *Adv. Chem. Ser.* , **38** (1962) 117
29. Henis, J. M. S. , and Tripodi, M. K. , *J. Membr. Sci.* , **8** (1981) 233
30. Schneider. K. , and v. Gassel, T. J. , *Chem. Ing. Tech.* , **56** (1984) 514
31. Binning, R. C. , Lee, R. J. , Jennings, J. F. , and Martin, E. C. , *Ind. Eng. Chem.* , **53** (1961) 45
32. Brüsckke, H. E. A. , Schneider, W. H. , and Tusel, G. F. , Lecture presented at the European Workshop on Pervaporation, Nancy, 1982

## 第 2 章 材料及材料性质

### 2.1 前 言

膜可以用许多种不同的材料制备。如第 1 章所述膜的最基本分类为生物膜和合成膜。生物膜对于地球上的生命是十分重要的, 每一个活细胞均由膜包围, 但这些膜的结构和功能等与合成的有机膜和无机膜完全不同。此方面的详细讨论不属于本书范围, 但在本章最后将对生物膜做一简单介绍。

合成膜可以进一步分成有机(聚合物)膜和无机膜, 其中最主要的膜材料是有机物即聚合物或大分子。选择何种聚合物作为膜材料并不是随意的, 而要根据其特定的结构和性质。为了了解聚合物材料的性质需掌握一些聚合物化学知识。本章将介绍决定聚合物化学性能、热性能及机械性质的结构因素。这些因素也决定了渗透性能。渗透性能基本上属于材料的固有特征。首先将介绍聚合物是如何形成的, 然后将讨论分子量、链的柔韧性及链的相互作用等结构因素及材料性质与膜性质之间的关系, 这方面更详细的介绍可参阅聚合物方面的教材[1~4]。最后将简要介绍最常用的两种无机膜材料即陶瓷和玻璃的性质。

### 2.2 聚 合 物

聚合物是由一些基本单元即单体构成的高分子量化合物。构成长链分子的结构单元数目称为聚合度。因此, 长链分子的分子量取决于聚合度及其单体的分子量。最简单的聚合物为聚乙烯, 它是由乙烯  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  聚合而得到的。在聚合过程中, 乙烯双键打开, 大量的乙烯分子连在一起构成链。聚乙烯是有两个端点的线性聚合物(见图 2-1)。碳原子的 4 个键形成四面体,  $-\text{C}-\text{C}-$  键的角度为  $109.5^\circ$ 。聚合物链可以有无穷多种不同的构象, 从完全卷曲的到完全伸开的, 图 2-1 为一种最为伸展的构象示意图。

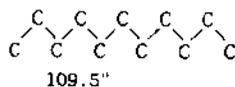
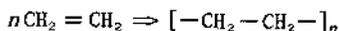


图 2-1 乙烯聚合成聚乙烯

一个  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  单元称为一个链段。随着链段的数目的增加, 聚合物的物理、化学和机械性质也随之改变, 表 2-1 给出了不同聚合度(即不同链长)时分子量与性质之间的关系。对于聚乙烯, 所有重复单元都是相同的, 所以称为均聚物。当然, 聚合物不一定只包括一种单体, 如一些聚酰胺类就包括两种不同的单体: 二酸和二胺, 但构成聚合物的重复单元是相同的, 所以仍称为是均聚物。

表 2-1 聚乙烯性质与分子量之间关系<sup>[4]</sup>

$-C_2H_2-$ 单元数	分子量	25°C下性质
1	28	气态
6	170	液态
200	5600	蜡质
750	21000	塑性
5000	140000	塑性

共聚物是指其内部重复单元是不同的,就是说,A和B两种单体以不同形式互相结合从而构成不同的结构。如结构单元的排列顺序是完全无规则的,这种共聚物称为无规的。无规共聚物的性质取决于A和B的摩尔比。许多合成橡胶像,NBR(丁腈橡胶)、SBR(丁苯橡胶)、EPDM(乙烯丙烯二烯橡胶)、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶)、EVA(乙烯-醋酸乙烯酯共聚物)、EVAL(乙烯-乙烯醇共聚物)等均是无规共聚物。嵌段共聚物是把单体的嵌段连接而构成的。如SIS(苯乙烯-异丙烯-苯乙烯)就是一种嵌段共聚物。在这种共聚物中,通常一部分(较小的那部分)分散在另一部分,即连续相中,因此形成了一种区域结构,这些结构的差异,即无规结构相对于区域结构对其物理性质有很大的影响。接枝共聚物的不规则性是由于侧链引起的,第二种单体可以通过化学方法(过氧化物)或辐射方法接在主链上(参阅第3章)。

目前所涉及到的聚合物为线性或带支链的。还可以使两个或多个链互相交联起来。交联通常通过化学反应来实现,链可以通过共价键连接在一起。交联对聚合物的化学、物理及热性质有十分重要的影响。交联的一个效果就是使聚合物不可溶。除化学交联外,也可以实现物理交联,如在半结晶态聚合物中,结晶化可以起到交联作用。在嵌段共聚物中,分散部分的区域结构也起到交联作用。

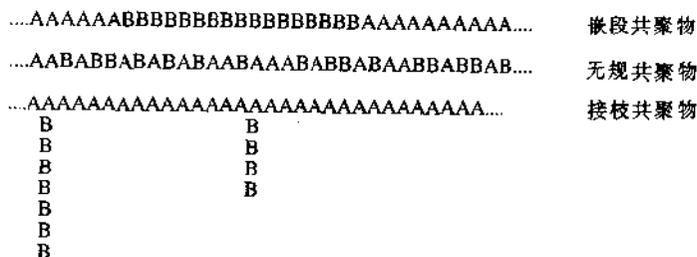


图 2-2 不同共聚物示意图

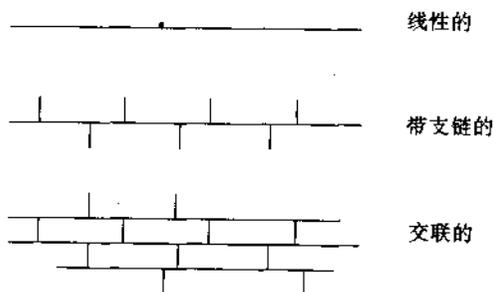


图 2-3 聚合物不同构成形式

## 2.3 立体异构

由乙烯基化合物  $H_2C=CHR$  聚合构成的乙烯基聚合物是一类十分重要的聚合物, 最简单的是聚乙烯, 只有氢原子与主链相连 ( $R=H$ )。乙烯基聚合物的特点是均含有一  $-CH_2-$   $-CHR-$  重复单元, 侧链  $R$  不同, 构成的聚合物也不同。表 2-2 总结了一些重要的乙烯基聚合物。

表 2-2 一些重要的乙烯基聚合物

名称	-R
聚丙烯	$-CH_3$
聚丁烯	$-C_2H_5$
聚苯乙烯	$-C_6H_5$
聚乙烯醇	$-OH$
聚丙烯腈	$-CN$
聚氯乙烯	$-Cl$
聚甲基丙烯酸酯	$\begin{array}{c} -C=O \\   \\ O-CH_3 \end{array}$
聚乙烯基吡咯烷酮	

侧基  $R$  可以以两种不同的方式连接在碳原子上(即所谓 D 式和 L 式), 从而可以构成 3 种不同的聚合物(见图 2-4)。

- 等规立构: 所有侧基  $R$  都在主链的同一侧;
- 无规立构: 侧基  $R$  沿主链无规排列;
- 间规立构: 侧基  $R$  交替排在主链的两侧。

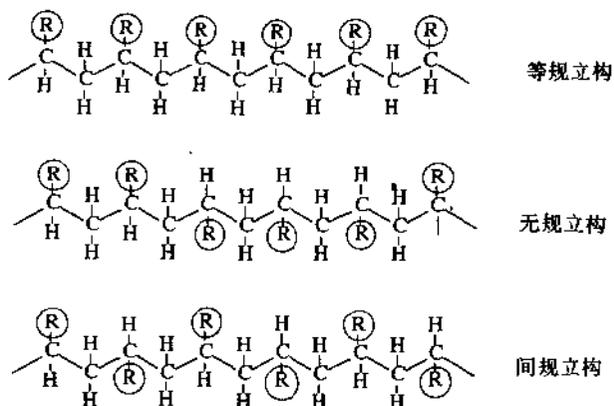


图 2-4 等规、无规和间规立构聚合物

侧基 R 的位置对于聚合物的性质有十分重要的影响。由于结晶度取决于结构的规则性,所以等规立构聚合物可以是高度结晶化的而无规立构聚合物是非晶状的。因此,无规立构聚苯乙烯和聚丙烯是完全无定型的,而等规立构聚苯乙烯和聚丙烯是部分晶状的。结晶度不仅影响聚合物的机械性质,也影响其渗透性。

主链中含有双键的聚合物存在顺反异构,如 1,3-异戊二烯聚合可以得到两种性质不同的产物,即顺-1,4 聚异戊二烯或反-1,4 聚异戊二烯(见图 2-5)。顺式异构体为天然橡胶,它可用来做膜材料,而反式异构体则为一种坚韧而富刚性的热塑性材料。其它含有双键的聚合物如氯丁二烯或丁烯橡胶也表现出顺反异构。

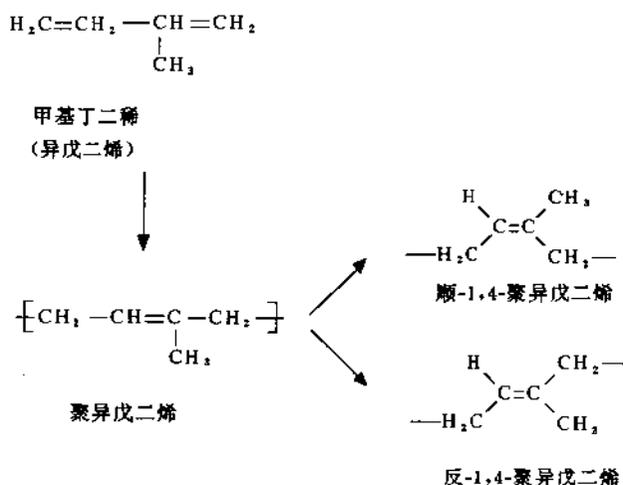


图 2-5 顺反异构示意图

## 2.4 链的柔韧性

主链的主要结构特征之一就是链的柔韧性,它取决于两个因素: i) 主链的特征; ii) 是否有侧链或侧基及其性质。对于许多聚合物(如乙烯基聚合物),主链完全由  $-\text{C}-\text{C}-$  键构成。由于可以围绕这种  $-\text{C}-\text{C}-$  键转动,所以这种链是相当柔韧的。相反,如主链是完全不饱和的,即由一个  $-\text{C}=\text{C}-$  键构成,则根本不可能发生转动,所以链是非常刚性的。如主链中既含饱和键,也含有不饱和键,如聚丁二烯  $[-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-]$ ,则仍可能发生绕  $-\text{C}-\text{C}-$  键的旋转,所以链也有较好的柔韧性。在主链中引入杂环和芳环基团会大大降低其柔韧性,这类聚合物具有很好的化学和热稳定性。在主链中还可能存在除碳以外的其它元素,如聚醚和聚酯中的氧,聚酰胺中的氮等。主链中存在与碳原子相连的氧和氮,通常会增加链的柔韧性。但这类聚合物主链中通常也存在杂环和芳烃基团,使得链有很强的刚性。正因为如此,脂肪族聚酰胺和芳香族聚酰胺的性质有很大差异。

另一类聚合物其主链上不含有碳原子,称为无机聚合物。最重要的是硅橡胶,其主链由硅原子组成。这类聚合物主链为一系列重复的  $-\text{Si}-\text{O}-$  单元。另一类无机聚合物聚磷腈 (Polyphosphazenes) 是由磷构成主链  $(-\text{P}=\text{N}-)$ ,  $-\text{Si}-\text{O}-$  链非常柔软,而  $-\text{P}=\text{N}-$

N-链则刚性很强。

链的柔韧性是由侧基性质决定的,侧基在某种程度上决定了绕主链的旋转是可能的,还是立体禁阻的。另外,侧基性质也明显影响链间的相互作用。最小的侧基为氢原子(-H)。它对绕主链上键的自由旋转没有影响,对链之间的距离及相互作用的影响也是微不足道的。苯基(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)的存在,减小主链旋转的自由度,并使链间距离增大。

## 2.5 分子量

链长是决定聚合物性质的重要参数。聚合物通常由许多链构成,而各链的长度并不一定相同,因此存在分子量分布。链长通常可以以分子量表征。由于聚合物由不同长度的链构成,所以不存在单一分子量,而只有平均分子量。聚合物分子量分布如图2-6所示。该图给出了具有分子量  $M_i$  分子的数目或摩尔分数  $n_i$ 。分子量分布对于膜的制备(见第3章)、尤其是膜的表征(见第4章)是十分重要的。

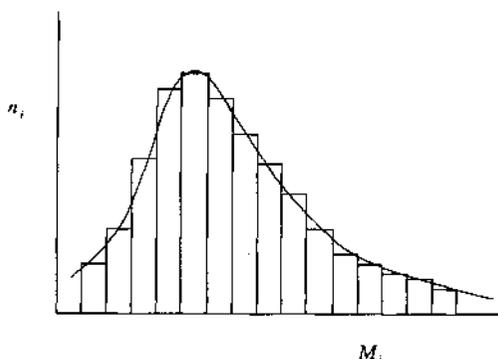


图 2-6 聚合物分子量分布直方图

聚合物的分子量有不同的定义。数均分子量( $M_n$ )是指将某一长度的链的数目( $n_i$ )与其相应的分子量( $M_i$ )相乘后加和,再被除以体系中总的链的数目。

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (\text{数均分子量}) \quad (2-1)$$

如将分子的数目  $n_i$  换成质量分数  $w_i$ , 则得到质均分子量:

$$M_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad (\text{质均分子量}) \quad (2-2)$$

如聚合物中包括的长链比较少,则  $M_w$  与  $M_n$  之间可能相差很多;少量长链的存在,对  $M_w$  影响很大,但对  $M_n$  几乎没有影响。

可举一例说明  $M_n$  与  $M_w$  之间的差别。如将 1g 分子量为 10000g/mol 的长链分子与 1g 分子量为 1000g/mol 的较小分子混合,其质均分子量为 5500。对于数均分子量,由于小分子数目为长链分子的 10 倍,所以数均分子量为  $(10 \times 1000 + 10000) / 11 \approx 2000$ 。图2-6



最弱的但却是最常见的引起链间相互作用的力。

最强的次级作用力是氢键。当与电负性原子如氧相连接的氢原子被另一个链上的电负性基团吸引时便产生氢键。以下几种作用是很强的。 $-O \cdots H \cdots O$ 、 $-N \cdots H \cdots O$  和  $-N \cdots H \cdots N$ 。氢键作用非常强,使得聚合物几乎是不溶的,如聚酰胺和纤维素。氢键也有利于结晶化。氢键可以分成质子施主和质子受主型。有些基团为质子施主,有些为质子受主,也有些同时具有施主和受主的性质,还有一些基团不能形成氢键,见表 2-4。

表 2-4 常见质子施主与受主基团

基团	质子施主	质子受主
-OH	×	×
-NH <sub>2</sub>	×	×
--NRH	×	×
-NR <sub>2</sub>		×
-C=O		×
-X(卤素)		×
-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		×
-C≡N		×
-CH <sub>3</sub>	×	
-CRH <sub>2</sub>	×	
-CR <sub>2</sub> H	×	

以上讨论的分子构象、构型和链相互作用及链长对于聚合物的总状态都是十分重要的。在下一节中将进一步讨论。

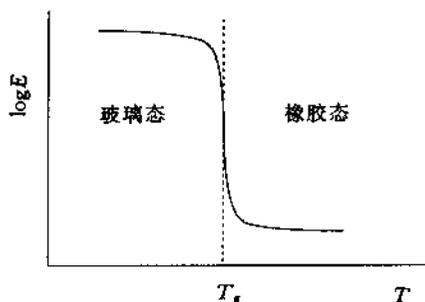
## 2.7 聚合物的状态

聚合物的状态对于其化学性能、机械性能、热性能及渗透性是十分重要的。聚合物的状态可定义为聚合物呈现的相态。与低分子量物质相比较,聚合物要复杂得多。如其固相可以是橡胶态或玻璃态,二者性质有很大差别。

不同应用场合选择材料的准则是不一样的。当多孔膜用于分离(微滤、超滤膜)时,聚合物的选择并不重要(孔径分布相近,水的通量相同),但对于化学性能、热性能及表面效应如吸附和润湿性有显著影响。另外,制膜材料也决定了清洗剂的选择,如聚酰胺聚合物会受到含氯清洗剂的损害。

相反,对于致密的无孔膜,聚合物材料的选择直接影响膜的性能,特别是玻璃化温度  $T_g$  和结晶度,二者都是十分重要的参数,它们是由前面讨论的链柔韧性、链的相互作用及分子量等结构因素决定的。

当非晶状聚合物(无定型)被加热时,在某一温度下会发生从玻璃态向橡胶态的转化,图 2-8 给出完全无定型聚合物的拉伸模数  $E$  随温度的变化。对于特定聚合物,拉伸模数  $E$  为一特性参数,它可定义为为使聚合物发生一定应变在面积  $A$  上所需施加的应力, $E$  的单位为  $N/m^2$  或 Pa。

图 2-8 无定形聚合物拉伸模数  $E$  随温度的变化

在图 2-8 中有两个不同的区域,即高模数的玻璃态和低模数的橡胶态,两种状态间拉伸模数一般差 3~4 个数量级。对于玻璃态聚合物,由于各段不能绕主链自由旋转,所以链的活动性很差。随着温度上升,可能发生侧链或少量主链段的运动。然而,这种变化带来的影响是非常有限的,即仅使聚合物的密度略有下降(或者说比容略有上升)。聚合物从玻璃态转化成橡胶态的,温度称为玻璃化温度  $T_g$ 。在这个温度下,热能刚好可以克服庞大侧基的旋转阻碍或可以克服链之间的相互作用。因此,决定玻璃化的主要因素是链的柔韧性和链的相互作用。在橡胶态中,各段可以沿主链键自由转动,表明链具有很好的活动性。当从玻璃态转化成橡胶态时,聚合物物理性质的变化是不连续的。除上述模数外,在玻璃化温度下所有物理性质都将发生变化,如比容、比热、折射指数及渗透性。图 2-9 给出了聚合物的比容和自由体积随温度的变化。

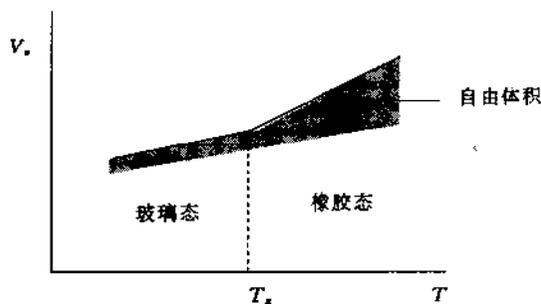


图 2-9 比容和自由体积随温度的变化

自由体积可以简单地定义成未被大分子占据的体积(被占据的体积包括原子的范德华体积及实占体积,见第 5 章)。在玻璃态( $T < T_g$ )自由体积  $v_f$  基本上是常数,但当  $T > T_g$  时,自由体积按下式线性变化:

$$v_f = v_{f,T_g} + \Delta\alpha(T - T_g) \quad (2-3)$$

式中  $\Delta\alpha$  是温度高于和低于  $T_g$  时热膨胀系数的差值(热膨胀系数定义为:  $\alpha = v^{-1}(\partial v / \partial T)_p$ )。自由体积的概念对于与膜不发生相互作用的渗透物的传递是十分重要的,如氮、氦和氧。对于与膜发生相互作用的渗透物,如有机蒸气和液体,链段的运动是渗透物浓度的函数。根据自由体积概念可以估算渗透物通过非孔膜的传递(见第 5 章)。

## 2.8 聚合物结构对 $T_g$ 的影响

聚合物的物理性质在很大程度上取决于其化学结构。聚合物链的热运动取决于绕主链旋转的能力,这又主要取决于两个因素:

- i) 链的柔韧性
- ii) 链的相互作用

链的柔韧性主要取决于其主链的柔韧性。主链中芳香或杂环基团的存在会大大降低链的旋转能力,而饱和主链则非常柔软,此时侧链基团对柔韧性有很大影响。图 2-10 定性给出了一些化学结构与主链刚性之间的关系。

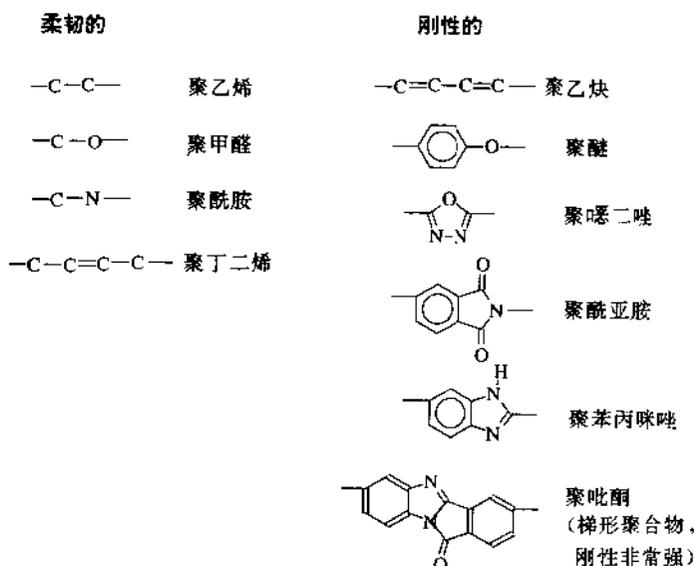


图 2-10 主链的相对刚性

含  $-\text{C}-\text{C}-$  键的主链与含  $-\text{C}-\text{O}-$  或  $-\text{Si}-\text{O}-$  键的链一样是非常柔软的,因此  $T_g$  很低(特别是  $\text{Si}-\text{O}$  键的转动能非常低)。当主链存在芳环或杂环基团时,  $T_g$  明显上升,如聚脂肪酰胺的  $T_g$  比聚芳香酰胺要低得多。尼龙-6 的  $T_g=50^\circ\text{C}$ ,而聚间-亚苯基间-苯二甲酰胺(m-phenylene isophthalamide)或 Nomex 的  $T_g=273^\circ\text{C}$ ,这两种聚合物的结构见图 2-28。一些常见的主链上带有芳基的聚合物的玻璃化温度均比较高,如聚砜( $T_g=190^\circ\text{C}$ )、聚醚砜( $T_g=230^\circ\text{C}$ )和对聚苯撑氧( $T_g=214^\circ\text{C}$ )。绕不饱和的  $-\text{C}=\text{C}-$  和  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  键的旋转是不可能的。但当聚合物链中由交替的饱和键与不饱和键构成时,则不会使  $T_g$  明显上升,因为沿  $-\text{C}-\text{C}-$  键的旋转补偿了  $-\text{C}=\text{C}-$  键的刚性,因此聚丁二烯( $-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-$ )的  $T_g=-73^\circ\text{C}$ ,比聚乙烯的  $T_g=-120^\circ\text{C}$  并未高很多。如主链完全由不饱和键构成,如聚炔,则  $T_g$  值明显上升。

链的柔韧性不仅取决于主链上的基团,在很大程度上也受侧链影响。然而,侧链或侧

基对  $T_g$  的影响只限于含有柔性主链的聚合物。当主链为刚性时, 侧链或侧基的影响很小。大多数具有柔性  $-C-C-$  键主链的聚合物均是乙烯基聚合物。图 2-11 给出聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚 2,6-二氯苯乙烯和聚乙烯吡啶的  $T_g$  值<sup>[4]</sup>。侧基体积越大, 绕主链旋转的立体禁阻性越大, 因此  $T_g$  值越高。对于柔性主链, 侧基的影响很明显。侧基由氢原子(聚乙烯)变成吡啶基团(聚乙烯吡啶), 使  $T_g$  上升 300°C 以上。当存在极性侧基时, 链间相互作用会加强。比较聚丙烯、聚氯乙烯和聚丙烯腈, 它们的侧基的体积大致相同, 但极性渐增, 故而链间相互作用加强,  $T_g$  上升, 见图 2-11。

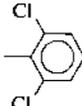
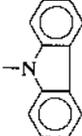
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ 乙烯基聚合物 $\quad\quad\quad  $ $\quad\quad\quad \text{R}$			
—R	$T_g/^\circ\text{C}$	—R	$T_g/^\circ\text{C}$
—H	-120	—CH <sub>3</sub>	-15
—CH <sub>3</sub>	-15	—Cl	87
	100	—CN	120
	167		
	208		

图 2-11 含有不同侧基的各种乙烯基聚合物的玻璃化温度<sup>[4]</sup>

柔性侧基(如烷基)不会影响主链活动性, 但会使链间距离增大, 所以链间相互作用减弱, 从而使  $T_g$  下降。表 2-5 列出了一些聚合物的玻璃化温度。除了玻璃化温度, 另一个决定聚合物状态的重要参数是结晶度。有些聚合物具有十分规则的结构单元从而可以以一定规则堆积起来, 所以可以结晶。无规立构的乙烯基聚合物通常是非常不规则的, 因而无法结晶。只有当诸如氢键等很强的分子间作用力存在时, 才能发生结晶。因此虽然聚乙烯醇是一种无规立构聚合物, 但因含有氢键, 所以仍显示半结晶性能。等规立构和间规聚合物通常是结晶化的。对于不饱和聚合物, 当所有链具有同样的构象时, 如都为顺式或都为反式, 则可以结晶。如顺-1,4 聚丁二烯或顺-1,4 聚戊二烯均为半结晶的弹性体。由于各种类型的不规则性会影响结晶过程, 所以共聚物通常不能结晶化。有些聚合物不能完全结晶化, 结晶度远小于 100%, 这些聚合物称为半结晶的, 由无定型和结晶化两部分构成。许多聚合物如聚乙烯、聚丙烯、各类聚酰胺、聚酯等均属于半结晶聚合物。结晶度的大小并不说明结晶的形状和大小。微晶可以分成两类。即缨状微束和球晶(图 2-12)。在缨状微束中,

相邻的线状聚合物链构成晶格。各种链的若干段互相平行地排列而构成分子间的有序性。将稀的聚合物溶液缓慢结晶可以得到球晶,此时以薄片形式形成分子内结晶。

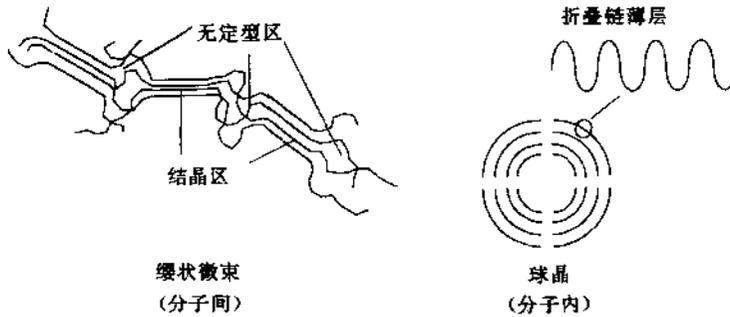


图 2-12 两种微晶示意图

(a) 纤维状微晶; (b) 球晶

结晶化不仅对聚合物的机械性能而且也对其传递性质有很大的影响。图2-13表示了结晶度对拉伸模数  $E$  的影响。玻璃态下结晶对机械性能影响很小,当温度从低到高到达玻璃化温度时,无定型玻璃态转变为橡胶态,但结晶相保持不变,即晶格中主链保持其刚性直到达到熔点。因此,对于理想的结晶聚合物(100%结晶度)模数  $E$  很可能在熔点  $T_m$  而不是玻璃化温度  $T_g$  下,发生变化。

表 2-5 各种聚合物的玻璃化温度<sup>(1)</sup>

聚合物	$T_g/^\circ\text{C}$	聚合物	$T_g/^\circ\text{C}$
聚二甲基硅氧烷	-123	二醋酸纤维素	80
聚乙烯	-120	聚乙烯醇	85
聚顺-1,4-丁二烯	-90	聚苯撑硫醚	85
聚顺-1,4-甲基丁二烯	-73	聚氯乙烯	87
天然橡胶	-72	聚苯乙烯	100
丁基橡胶	-65	聚甲基丙烯酸甲酯	110
氯丁橡胶	-50	聚丙烯腈	120
聚偏二氟乙烯	-40	聚四氟乙烯	126
聚顺-1,4-丙烯	-15	聚醚醚酮	143
聚甲基丙烯酸酯	10	聚碳酸酯	150
聚酯酸乙烯	29	聚乙烯三甲基硅烷	170
聚甲基戊稀	30	聚砜	190
乙基纤维素	43	聚三甲基硅丙炔	$\approx 200$
尼龙-6(聚脂肪酰胺)	50	聚醚酰亚胺	210
硝酸纤维素	53	聚(2,6-二甲基苯撑氧)	210
聚对苯二甲酸乙二醇酯	69	聚醚砜	230
		聚酰亚胺(Kapton)	300
		聚噁二唑(POD) <sup>#</sup>	>450

#: 在玻璃态转化温度以前,聚合物已开始分解。

半结晶聚合物中玻璃相的机械性质与完全无定形聚合物相同, 橡胶态的机械性质取决于其结晶度。通常, 半结晶聚合物的拉伸模数随温度升高而减小(图 2-13 曲线 b)。图 2-13 也给出了完全结晶聚合物的拉伸模数(曲线 a), 可见此时不存在橡胶态, 只有达到熔点时拉伸模数才急剧下降。

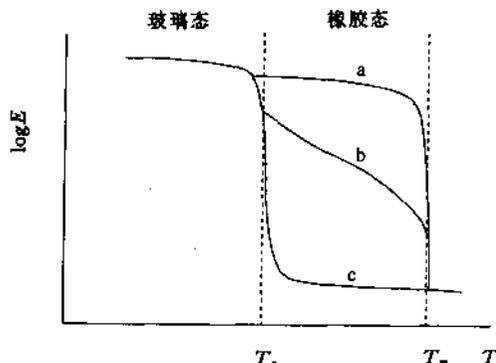


图 2-13 温度对半结晶聚合物拉伸模数的影响  
(a) 完全结晶聚合物; (b) 半结晶聚合物; (c) 无定型聚合物

下面举例说明聚合物结构参数与其渗透性之间的关系。表 2-6 给出了氮和氧在各种聚合物中的渗透系数和理想分离因子( $\alpha_{\text{理想}} = P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$ )。从该表可以看出一些特征。气体(氮或氧)在聚合物中的渗透系数可以相差 7 个数量级。弹性聚合物( $T_g$  低)渗透性非常好, 如表最上部的聚二甲基硅氧烷( $T_g = -123^\circ\text{C}$ )的渗透系数最高。列于表下部的玻璃态聚合物( $T_g$  高)则相反。

值得注意的另一个特征是  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的选择性并不随渗透系数下降而升高, 表中所列聚合物的选择性均在 2~6 范围内。表中没有给出玻璃化温度  $T_g$ , 渗透率与  $T_g$  之间只是大致的对应关系, 而不存在独特的关联式。弹性聚合物的渗透率一般很高, 而玻璃态聚合物则低得多, 但也有一些例外。如聚苯撑氧的玻璃化温度高达  $220^\circ\text{C}$ , 但对于  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的渗透率却很高。聚三甲基甲硅烷基丙炔 (PTMSP) 是一种玻璃态聚合物, 但其渗透率却很高。另外, 聚乙烯基三甲基硅烷 (PVTMS) 也有很高的渗透系数。这两种聚合物的结构见图 2-14。PTMSP 的气体渗透系数比渗透性很好的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 要高一个数

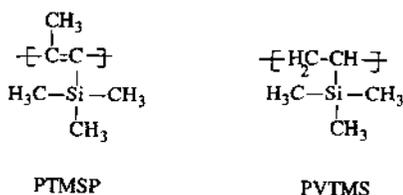


图 2-14 聚三甲基甲硅烷基丙炔 (PTMSP) 和  
聚乙烯基三甲基硅烷 (PVTMS) 的化学结构

量级。PTMSP 和 PVTMS 含有相同的侧基  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , 但主链中含乙烯基的 PVTMS 柔韧性较好, 而 PTMSP 主链刚性很强。PTMSP 渗透系数很高这是由于其自由体积大之故,

而这又是由于其较大的侧基与刚性主链相联结所造成的。由于其自由体积很大,PTMSP 可以看成是一个彼此相通的多孔网络,其孔径大约为  $5 \text{ \AA}$  [5]。聚叔丁基乙炔(TBA)也是一种聚多炔基聚合物,其渗透系数也很高。从表 2-6 中也可以看出结晶度的影响。尼龙 6 和醋酸纤维素的玻璃化温度相差很小,但由于尼龙-6 结晶度很高,所以渗透系数很低。聚乙烯醇(PVA)也由于其高结晶度使得渗透率很低。除了渗透率以外,聚合物及由其制成的膜的化学和热稳定性也由链柔韧性、链相互作用和结晶度等结构因素决定。化学稳定性可以由水稳定性、耐溶剂性、耐酸碱性、耐氯性等表示。如果希望制备化学稳定性好的膜,应避免使用诸如 NH 基、酯基等不饱和基团,这类基团通常被称为“弱点”。

表 2-6 氮和氧在不同聚合物中渗透性<sup>[5~10]</sup>

聚合物	$P_{O_2}$ /Barrer	$P_{N_2}$ /Barrer	$\alpha_{\text{理想}}$ ( $P_{O_2}/P_{N_2}$ )	聚合物	$P_{O_2}$ /Barrer	$P_{N_2}$ /Barrer	$\alpha_{\text{理想}}$ ( $P_{O_2}/P_{N_2}$ )
聚三甲基硅烷基丙炔	10040.0	6745.0	1.5	聚丙烯	1.6	0.30	5.4
聚二甲基硅氧烷	600.0	280.0	2.2	聚碳酸酯	1.4	0.30	4.7
聚叔丁基乙炔	200.0	118.0	1.7	丁基橡胶	1.3	0.30	4.3
聚甲基戊烯	37.2	8.9	4.2	聚三唑	1.1	0.13	8.4
聚乙烯基三甲硅烷	36.0	8.0	4.5	醋酸纤维素	0.7	0.25	3.0
聚异戊二烯	23.7	8.7	2.7	聚偏二氟乙烯	0.24	0.055	4.4
聚苯撑氧	16.8	3.8	4.4	聚酰胺(尼龙-6)	0.093	0.025	2.8
乙基纤维素	11.2	3.3	3.4	聚乙烯醇	0.0019	0.00057	3.2
聚苯乙烯	7.5	2.5	2.9	聚酰亚胺(Kapton)	0.001	0.00012	8.0
聚乙烯	6.6	2.1	3.2				

$$1\text{Barrer}=10^{-10}\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mmHg}^{-1}=27.4\text{m}^3(\text{STP})\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$$

## 2.9 玻璃化温度下降

玻璃化温度是聚合物的一个十分重要的参数,因为在很小的温度范围内聚合物的机械及物理性质会发生很大的变化,聚合物的玻璃态可看成是链的运动受到极大约束的冷冻态。然而,稀释剂或渗透物的存在可能使玻璃化温度降低,这种现象在膜传递及制膜过程中通常会遇到。玻璃化温度下降与熔点下降相类似。人们已经提出了几种关于描述  $T_g$  下降的关联式,此处介绍基于自由体积概念的 Kelley-Bueche 方程<sup>[11]</sup>。假设聚合物和稀释剂的自由体积是可加和的,则式(2-3)变成:

$$v_l = v_{l,T_g} + \Delta\alpha_2(T - T_{g,2})\phi_2 + \Delta\alpha_1(T - T_{g,1})\phi_1 \quad (2-4)$$

式中下标 1 和 2 分别代表聚合物和稀释剂, $\phi$  为体积分数,其它参数与式(2-3)相同。 $T = T_g$  时,则  $v_l = v_{l,T_g}$ , 所以式(2-4)可写成:

$$T_g = \frac{\Delta\alpha_2 T_{g,2} \phi_2 + \Delta\alpha_1 T_{g,1} \phi_1}{\Delta\alpha_2 \phi_2 + \Delta\alpha_1 \phi_1} \quad (2-5)$$

如果  $R$  为两组分热膨胀系数差的比值( $R = \Delta\alpha_1 / \Delta\alpha_2$ ),则式(2-5)可写成

$$T_g = \frac{R T_{g,2} \phi_2 + T_{g,1} \phi_1}{R \phi_2 + \phi_1} \quad (2-6)$$

因此,如果两个纯组分的  $T_g$  已知,则可确定整个体系的玻璃化温度。 $R$  一般为经验常数,其数值一般在 2 至 3 之间。对三元体系,Burghardt 推导出了类似的式子<sup>[12]</sup>。文献中可以查到有关聚合物的数据而低分子量化合物的数据却几乎是查不到的。Fedors 曾总结了一些溶剂的  $T_g$ <sup>[15]</sup>。此外,式(2-7)可用来估算溶剂的  $T_g$ ,式中  $T_m$  和  $T_b$  分别是溶剂的熔点和沸点,常数  $\gamma$  可取为 1.15。

$$\gamma = \frac{T_m + T_b}{T_g + T_b} \quad (2-7)$$

表 2-7 总结了一些有机溶剂的  $T_g$ ,因此,如已知渗透物的体积分数可以用式(2-6)计算每一种聚合物-渗透物体系的溶胀的或塑性聚合物的玻璃化温度。 $T_g$  下降对于确定第 3 章将要讨论的相转化过程中的玻璃化时刻也是很重要的。

表 2-7 不同溶剂的玻璃化温度<sup>[13]</sup>

溶剂*	$T_g/K$	溶剂*	$T_g/K$
水	136~139	甲苯	115~117
甲醇	102~119	二氯甲烷	99~103
乙醇	97~100	氯仿	106~114
DMAc	150	丙酮	93~100
DMF	129		

\*: 译注,原文误为聚合物。

## 2.10 热稳定性和化学稳定性

与聚合物相比较,陶瓷由于其非常好的热稳定性和化学稳定性,正成为引入瞩目的膜材料。然而许多分离过程并不需要太高的温度,大部分可以在 200℃ 以下。耐热聚合物可以在 400℃ 甚至 600℃ 下使用<sup>[14]</sup>。热稳定性和化学稳定性的定义并不十分准确,应该区别以下两点:i)通常称做软化的可逆的性质变化或损失;ii)不可逆的分解或降解。后者通常包括主链或侧链上的共价键断裂。随着温度升高,聚合物的物理、化学性质发生变化直到降解,发生这种变化的程度取决于聚合物的类型。一般而言,对于无定型聚合物玻璃化温度  $T_g$  是很重要的参数,而对于结晶聚合物,则熔点  $T_m$  是很重要的参数。温度高于  $T_m$  和  $T_g$ ,聚合物性质将发生很大的变化。

通常,下列因素可以改进热稳定性和化学稳定性:i)提高  $T_g$  和  $T_m$  和 ii)增加结晶度。有利于提高结晶度的主要因素是不含有无规则侧基的对称结构。对于含有芳环结构应当是对位取代的。链的相互作用,特别是由氢键引发的相互作用,也有利于提高结晶度。无规立构聚合物(见图 2-4)是非结晶的。相反,含有芳环或杂环基团、且不含有柔性基团(-C-C-)的刚性主链会使  $T_g$  上升。在有些情况下,玻璃化温度可以高于聚合物的降解温度,如含有芳环和杂环基团的聚苯撑和聚噁二唑。侧基体积比较大时也有利于提高  $T_g$ ,因为大侧基降低了绕主链旋转的自由度。另外,共振结构也有利于提高热稳定性,如聚苯并咪唑、聚噁二唑和梯形聚合物。图 2-15 给出几种常用作膜材料的热稳定聚合物的共振结构。聚合物的热稳定性和可加工性是互相矛盾的,即随着聚合物稳定性增加,使得加工越来越困难。因此很稳定的梯形聚合物是不溶解的且无法像其它一些热稳定聚合物那样

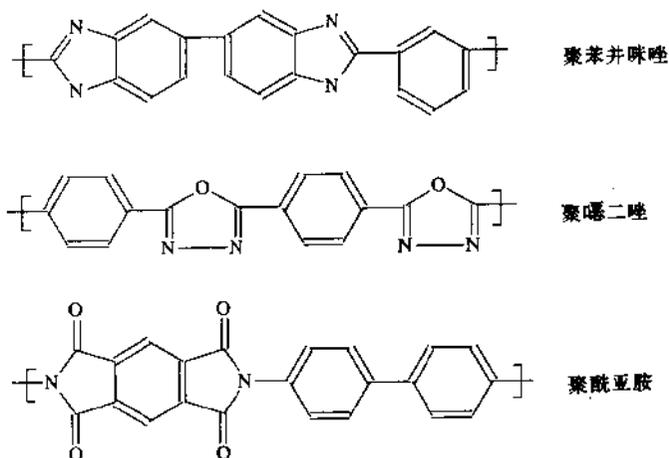


图 2-15 聚酰亚胺、聚噁二唑和聚苯并咪唑的共振结构

在熔融态加工。从膜制备的角度出发, 聚合物必须能在一些较常用溶剂中(不包括浓无机酸)溶解, 以便于采用适当的方法制膜。几种热稳定聚合物的结构见图 2-16。

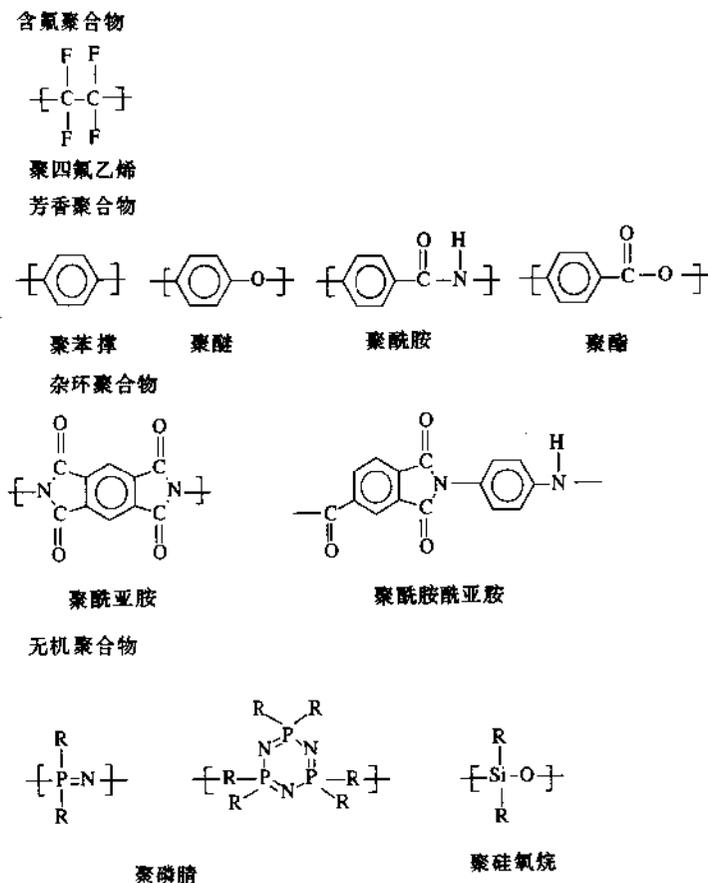


图 2-16 几种热稳定和化学稳定聚合物



结构见图 2-19。表 2-8 中大多数聚合物的主链上,在饱和的  $-C-C-$  键旁边皆存在一个不饱和的  $-C=C-$  键,相对于完全饱和键  $-C-C-$  而言,其柔韧性下降。像丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、乙丙二烯橡胶(EPDM)、丙烯腈-丁苯橡胶(ABS)等共聚聚合物,其玻璃化温度取决于聚合物中各种单体的相对含量。经常观察到两个玻璃化温度,这一点取决于区域结构的大小。

表 2-8 常见弹性体及相应的  $T_g$ 

聚合物	$T_g/^\circ\text{C}$	聚合物	$T_g/^\circ\text{C}$
聚二甲基硅氧烷	-123	聚异丁烯	-70
聚乙烯(HDPE 和 LDPE)	-120	丁基橡胶	-65
聚丁二烯	-85	聚氯丁二烯	-50
聚异戊二烯	-73	聚甲醛	-50
天然橡胶	-72	聚偏二氯乙烯	-40

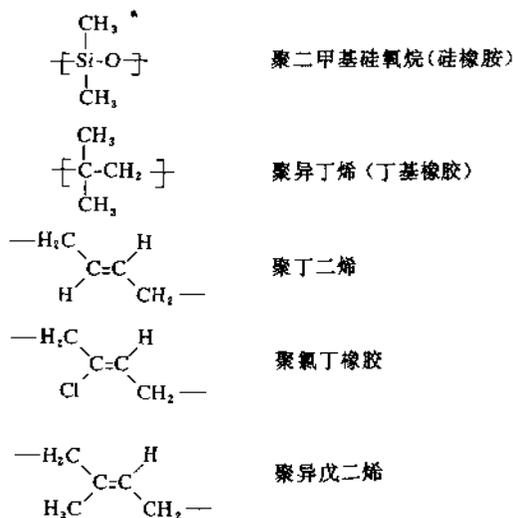


图 2-19 几种弹性体的化学结构

## 2.13 热塑性弹性体

热塑性弹性体(TPE)是一类很特殊的材料,其特点在于由两个不互溶的嵌段构成,这造成了相的分离。分相时一个嵌段构成连续相,另一个嵌段作为微区域结构分散在连续相之中。通常分散相是玻璃态或结晶态,聚合物它们构成热可逆物理交联。如聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物,聚丁二烯构成软连续相( $T_g = -95^\circ\text{C}$ ),而聚苯乙烯构成硬段( $T_g = 95^\circ\text{C}$ )。这些硬段区域结构起到物理交联的作用。当硬段加热到玻璃化温度以上时聚合物软化。另一种材料是由聚氨基甲酸酯和聚酯-聚醚嵌段构成的  $-(AB)_n-$  型多段共聚物,这种材料的嵌段排列如图 2-20 所示。TPE 的形态和性质主要由 A/B 比例及

嵌段的大小决定。

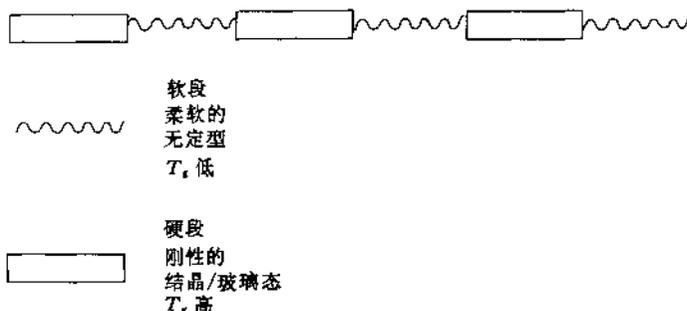


图 2-20 (AB)<sub>n</sub> 嵌段共聚物示意图

## 2.14 聚电解质

到目前为止,讨论的都是中性聚合物。还有一类含有离子基团的聚合物即聚电解质。由于固定电荷的存在,在这类聚合物中有着强烈的相互作用,而且反离子会被吸引到固定电荷上。在水和其它强极性溶剂中,聚电解质会离子化。这类聚合物主要用作电渗析等以电位差为推动力的膜过程中的制膜材料,也可以用于超滤、微滤、反渗透、扩散透析、气体分离或全蒸发等膜过程。带有固定负电荷基团的聚电解质称为阳离子交换膜,因为它可以交换带正电荷的反离子;固定电荷基团带正电时,膜(或聚合物)可以交换带负电的阴离子,此类膜称为阴离子交换膜。这两类膜的结构如图 2-21 所示。

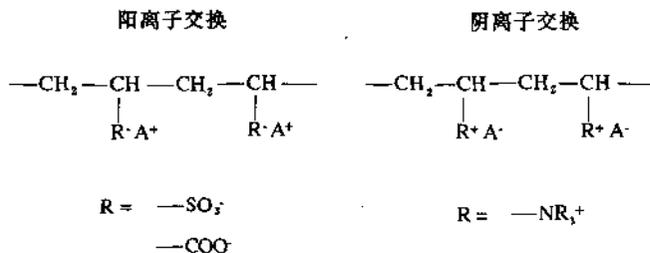
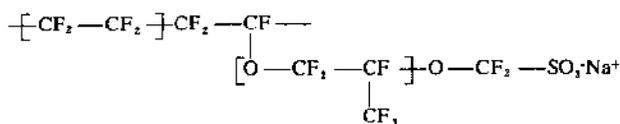


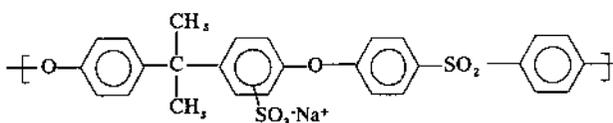
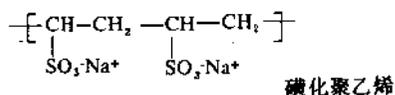
图 2-21 离子交换膜示意图

聚电解质的性质完全由存在的离子基团所决定。由于亲水性很强,聚合物在水中溶胀十分严重,甚至会溶解(聚电解质在水溶液中通常会溶解)。为防止过度溶胀,聚合物应该是交联的。即使强疏水的聚合物如聚砜也可以通过引入大量磺酸基团而变成水溶性的。用于制备离子膜的一种十分有趣的聚合物为聚四氟乙烯。这种聚合物的耐化学试剂、耐酸碱和耐温性均非常好。在这种聚合物中引入离子基团可以得到以聚四氟乙烯骨架为基础的聚电解质,最常见的一种称为 Nafion,见图 2-22,其它几种离子交换膜结构也在该图中给出。图 2-23 示意画出了一种阴离子交换聚合物,负电荷(带负电荷离子)固定在聚合物链上。带正电的阳离子——反离子,由于电中性的原因可在库伦力作用范围内自由移动。由

于聚合物内存在固定的负电荷,在其界面上会存在过剩的正电荷,从而会形成所谓的双电层(见第4章)。



Nafion®



磺化聚砜

图 2-22 Nafion、磺化聚乙烯、磺化聚砜的化学结构

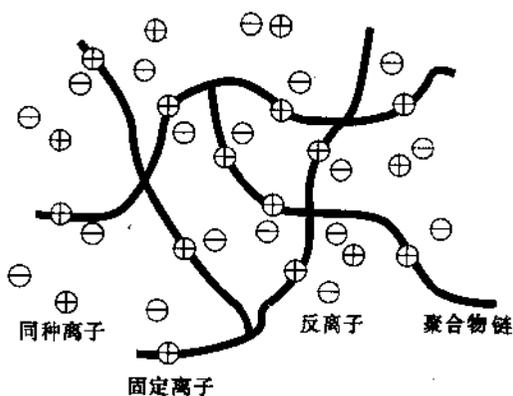


图 2-23 阴离子交换膜示意图

## 2.15 共混聚合物

均聚聚合物由一种重复单元构成,而共聚聚合物由两种(或多种)不同的单体构成,聚合后形成无规或嵌段或接枝结构。尽管能称为真正互溶的聚合物很少,但仍然可能使两种不同的聚合物(均聚物或共聚物)实现分子级的混合。正如第3章要讨论的,如果混合后自由焓减小,则两组分是互溶的。在两种聚合物的混合熵很小的情况下,为保证相溶性,混合热是负的(放热)。通常也需要有一定的相互作用如氢键。如果两种聚合物可以在分子水平互溶,则所得材料被称为均匀混合物。相反,若一种聚合物分散在另一种之中,则为非均

匀混合物,此时两种聚合物实际上是不相容的。均混与非均混的性质明显不同。对于均混,两种聚合物的性质均消失了,通常表现出介于两者之间的性质。因此均混物具有一个玻璃化温度,这也是均混物的特征。对于非均混,则表现出两种聚合物的性质,同时会出现两个玻璃化温度。图 2-24 为均混和非均混两种聚合物的差分扫描量热图。非均混聚合物有两个玻璃化温度,而均混聚合物只有一个玻璃化温度。在第 3 章将讨论溶剂、非溶剂和聚合物三组分相转化制膜方法。在成膜过程中要加入一些高分子量和低分子量添加剂。加入这些添加剂的目的是使膜具有所希望的性能和宏观结构,常用的高分子量添加剂为聚乙烯吡咯烷酮。这种聚合物是水溶性的,且与许多成膜聚合物材料相容,如聚醚酰亚胺、聚醚砜和聚酰亚胺。表 2-9 给出这几种聚合物及其与聚乙烯吡咯烷酮共混后的玻璃化温度。除此之外,还有许多其它聚合物可以相容<sup>[16]</sup>。

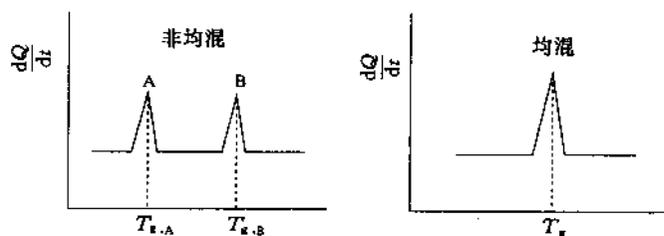


图 2-24 非均混(左)和均混(右)聚合物的差分扫描量热图

表 2-9 几种均聚聚合物及其与 PVP 360,000(含 PVP 25%)共混物的玻璃化温度

聚合物	$T_g/^\circ\text{C}$	共混物	$T_g/^\circ\text{C}$
PEI	2.7	PEI/PVP	215
PES	225	PES/PVP	201
PI	321	PI/PVP	317
PVP 360000	177		

## 2.16 制膜聚合物

到目前为止,已涉及到了许多种聚合物,并讨论了决定聚合物物理状态的结构参数。原则上,所有聚合物均可用作膜材料,然而由于聚合物材料的化学和物理性质彼此相差甚远,实际上只有有限的聚合物可用作膜材料。本书不可能对所有聚合物的性质予以介绍(读者可参阅有关此领域的许多优秀手册),只对与膜应用有关的一些主要的或典型的聚合物进行讨论。

首先将膜分成用于微滤和超滤的多孔膜和用于气体分离和全蒸发的致密无孔膜两大类。进行这样的分类是因为这两类膜对聚合物材料的要求是不一样的。对于微滤或超滤多孔膜,选择膜材料时主要考虑加工要求(膜制备)、耐污垢的能力以及膜的化学和热稳定性,对于用于气体分离和全蒸发过程的膜,材料的选择直接决定了膜的性能(选择性和通量)。

## 2.16.1 多孔膜

多孔膜有固定的孔,对于微滤,孔径为  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ ;对于超滤,膜孔径为  $2\sim 100\text{nm}$ 。选择性主要取决于孔的大小,而材料的选择应考虑膜在应用和清洗过程中的吸附和化学稳定性等。因此制膜材料的选择不仅取决于通量和选择性而且还取决于对材料化学和热稳定性的要求。超滤和微滤过程的主要问题是浓差极化和污染而导致通量衰减(见第7章)。因此膜材料的选择主要取决于抗污染能力及如何清洗。当用于非水混合物或高温时,材料的化学和热稳定性是至关重要的。

正如第3章要讨论的,微滤膜有许多种制膜方法,如烧结、拉伸、径迹蚀刻和相转化等。这些方法一般不能用来制备超滤膜,因为除相转化法外,其余几种方法只能得到微滤范围的孔。因此用于制备微滤膜的聚合物与用于制备超滤膜的聚合物并不相同。表2-10列出一些常用的微滤膜聚合物。

利用一些聚合物薄膜采用径迹蚀刻法可以制备一种特殊的微滤膜(见第3章)。聚碳酸酯由于具有很好的机械特性常被用来制备这种膜(见图2-25)。疏水材料,例如聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和等规立构聚丙烯(PP)(见图2-26)也常用于制备微滤膜。PTFE是高度结晶化的而且有良好的热稳定性。它不溶于任何常用溶剂,因此具有很好的耐化学试剂性。聚偏二氟乙烯(PVDF)虽然不如PTFE,但也具有很好的化学和热稳定性。PVDF可溶于非质子溶剂,如二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)和磷酸三乙酯(TED)中。使用PTFE制备微滤膜采用烧结法和拉伸法(见第3章),使用PVDF可以采用相转化法制膜。

表 2-10 微滤膜常用聚合物材料

聚碳酸酯	纤维素酯
聚偏二氟乙烯	聚砜
聚四氟乙烯	聚醚酰亚胺
聚丙烯	聚醚醚酮
聚酰胺	

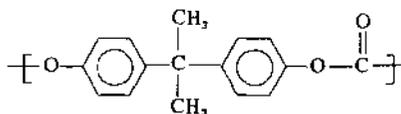


图 2-25 聚碳酸酯的化学结构



图 2-26 几种用于制备微滤膜的疏水聚合物

具有等规立构的聚丙烯(PP)也是良好的耐溶剂聚合物。这种等规立构具有很高的结晶度,而无规立构则是无定型的。聚丙烯膜可以采用拉伸法和相转化法制备(见第3章)。PTFE, PVDF 和 PP 这3种聚合物有一些相似的性质,它们都具有良好的化学和热稳定性。由于其疏水性质,水无法使其很快浸润,当用于水溶液分离时需预浸润(如使用乙醇)。另外,由于其不能被水或其它高表面张力的液体浸润,它们可以用于膜蒸馏(见第5章第5-5节)。

尽管这些疏水聚合物具有良好的化学和热稳定性,稳定的亲水聚合物由于可以减少吸附而日益引起重视。溶质的吸附对通量是不利的,因为吸附层的存在增大了传质阻力,从而使通量下降(见第7章)。另外,吸附层很难通过清洗方法除去。许多亲水聚合物可以用作膜材料,最常见的就是纤维素及其衍生物如纤维素酯,包括醋酸纤维素、三醋酸纤维素、三丙酸纤维素、乙基纤维素、硝酸纤维素以及混合酯,如醋酸-丁酸纤维素。纤维素及其衍生物不仅可用于微滤和超滤,也可以用于反渗透、气体分离和透析,因此是最重要的一类膜材料。

纤维素是一种可从植物中得到的多糖,分子量在500 000到1 500 000之间,相应段的数目为3 000~9 000。葡萄糖段含有3个极易进行反应的羟基,可形成酯(醋酸纤维素和硝酸纤维素)和醚(乙基纤维素)。纤维素中葡萄糖重复单元之间通过 $\beta$ -1,4-糖苷键连接(见图2-27)。由于具有有规则的线性链结构,纤维素结晶度很高,因此,虽然高度亲水却不溶于水,这是由于其高结晶度及其羟基之间形成分子间氢键的结果。纤维素(或再生纤维素)主要用作透析膜材料,纤维素衍生物,如硝酸纤维素和醋酸纤维素,主要用于微滤和超滤,而三醋酸纤维素则用作脱盐过程的反渗透膜。

尽管纤维素类聚合物膜性能良好,但纤维素酯耐热性差且易于发生化学及生物降解。为避免降解,在室温下使用时pH值应在4至6.5之间,在碱性介质中,纤维素会快速水解。另外,这类聚合物对生物降解也很敏感。

另一类重要的膜聚合物为聚酰胺。这类聚合物的特征为具有酰胺基团( $-\text{CO}-\text{NH}-$ )。虽然脂肪酰胺是一大类聚合物材料,但通常用芳香酰胺作膜材料,因为其机械稳定性、热稳定性、化学稳定性及水解稳定性均很好,且有良好的选择渗透性,特别适用于反渗过程。脂肪酰胺 also 具有很好的化学稳定性,可用于微滤和超滤过程。

聚芳香酰胺的性质取决于主链上的芳基。芳基能明显降低链的柔韧性,因此聚芳香酰胺的玻璃化温度可达280°C或更高,而聚脂肪酰胺的玻璃化温度却低于100°C。表2-11给出了一种聚脂肪酰胺(尼龙-6)和聚芳香酰胺(Nomex)的一些性质,其结构见图2-28。

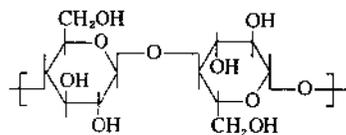


图 2-27 纤维素的化学结构

表 2-11 尼龙-6 和 Nomex 的性质

聚酰胺	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	吸水性
尼龙-6	50	215	10.5%
Nomex	273	380	17.0%

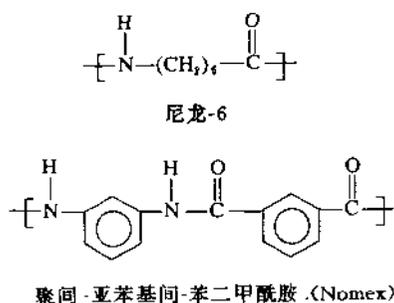


图 2-28 聚脂肪酰胺(尼龙-6)和聚芳香酰胺(Nomex)的化学结构

聚芳香酰胺含间位取代的环,如环的对位取代的,可进一步提高化学和热稳定性,在这种情况下,结晶度也有所提高。所生产的对位取代的聚苯酰胺(Kevlar<sup>®</sup>和 Twaron<sup>®</sup>)是具有极高抗张强度的所谓超级纤维,这种高强度是通过沿纤维方向上链取向而实现的。然而这类聚合物用于制膜并无优越性。聚脂肪酰胺如尼龙-6、尼龙 6-6 以及近来的尼龙4-6 均是重要的微滤膜材料。

超滤膜也是多孔的,但用于制备超滤膜的聚合物材料却往往不同于微滤膜材料。这是因为许多微滤膜是通过烧结、径迹蚀刻和拉伸方法制得,这些制膜方法所形成的最小孔径约为 0.05~0.1 $\mu\text{m}$ ,而无法得到更小的孔,因此无法制备孔径为纳米级的超滤膜。绝大多数超滤膜都是用相转化法制备的(更详细的介绍参阅第 3 章)。表 2-12 列出了制备超滤膜常用的聚合物材料。

表 2-12 超滤膜常用聚合物材料

聚砜、聚醚砜	(脂肪)聚酰胺
聚丙烯腈	聚偏氟乙烯
纤维素酯	聚醚醚酮
聚酰亚胺、聚醚酰胺	

聚砜(PSF)和聚醚砜(PES)是一类重要的膜材料(见图 2-29)。下面介绍了这两种聚合物的化学结构。聚砜具有很好的化学和热稳定性,这可以从其  $T_g$  值反映出来(PSF:  $T_g = 190^\circ\text{C}$ ; PES:  $T_g = 230^\circ\text{C}$ ),这类聚合物被广泛用于制备超滤膜及用于复合膜的支撑层。

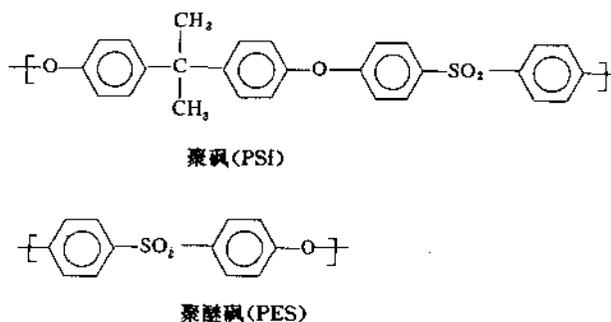
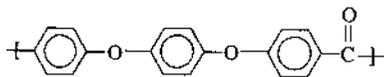
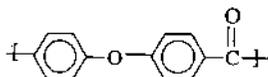


图 2-29 聚砜(PSF)和聚醚砜(PES)的化学结构

聚醚酮是一类新的耐化学试剂、耐高温聚合物。由于其化学稳定性非常好,因而加工困难。如聚醚醚酮(PEEK)在室温下只能溶于浓的无机酸,如硫酸或氯磺酸,其化学结构见图 2-30。另一类重要的聚合物为聚酰亚胺,它们具有非常好的热稳定性及良好的化学稳定性。图 2-31 给出了两种这类聚合物的结构。



聚醚醚酮(PEEK)



聚醚酮(PEK)

图 2-30 聚醚醚酮(PEEK)和聚醚酮的化学结构

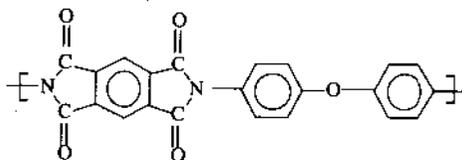
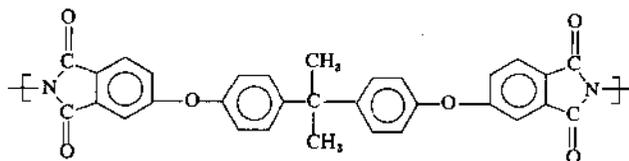
聚酰亚胺(PI)  
(Kapton)聚醚酰亚胺(PEI)  
(Ultem)

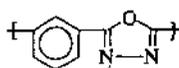
图 2-31 聚酰亚胺(PI)和聚醚酰亚胺(PEI)的化学结构

聚丙烯腈(PAN)是常用来制备超滤膜的聚合物(见表 2-12)。虽然腈基是强极性基团,但 PAN 并不十分亲水。通常引入另一种共聚单体(如醋酸乙烯酯或甲基丙烯酸甲酯)以增加链的柔韧性和亲水性,从而改善其可加工性。

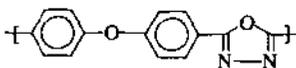
## 2.16.2 无孔膜

无孔膜用于气体和蒸汽分离及全蒸发。这些过程要采用复合膜或非对称膜,此类膜的性能(渗透率和选择性)由材料的固有特性决定。膜材料的选择取决于具体应用场合,所用聚合物可能是弹性材料,也可能是玻璃态聚合物。在第 5 章和第 6 章两章中将介绍一些重要的材料及应用。对于气体分离,通常选用  $T_g$  较高和选择性较好的玻璃态聚合物。如聚噁二唑和聚三唑。这些聚合物具有极好的热稳定性,如聚噁二唑的玻璃化温度比其降解温度还高。图 2-32 给出了 3 种这类聚合物的化学结构,可以看出,这些聚合物兼有杂环和芳

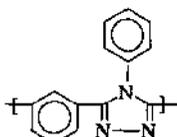
环。由于其稳定性非常好,所以加工困难。在聚三唑中引入侧基团可改善其溶解性。



聚间苯撑基-1,3,4-噁二唑



聚4,4'-二苯醚基-1,3,4-噁二唑



聚间苯撑基-1,2,4-三唑

图 2-32 一些聚噁二唑和聚三唑的化学结构

## 2.17 无机膜

相对于聚合物材料而言,无机材料通常具有非常好的化学和热稳定性。尽管目前无机膜材料正日益受到关注,但无机材料用于制膜还很有限。以前唯一应用无机膜的过程是采用多孔陶瓷膜,通过 Knudsen 扩散使六氟化铀( $U^{235}$ )得到富集。目前无机膜的全部应用于微滤和超滤领域。

常用的无机膜材料有 4 种:陶瓷膜、玻璃膜、金属膜(含碳)和沸石膜。

金属膜主要通过金属粉末的烧结而制成(如不锈钢、钨和钼),迄今为止尚不太引人注目。

陶瓷是将金属(铝、钛或锆)与非金属氧化物、氮化物或碳化物结合而构成。利用这些材料制成的陶瓷膜是最主要的一类无机膜,其中以使用氧化铝( $\gamma-Al_2O_3$ )和氧化锆( $ZrO_2$ )制成的膜最为重要。这些膜一般采用烧结法或溶胶-凝胶法制备。玻璃也可看成是陶瓷材料。玻璃膜(氧化硅  $SiO_2$ )主要通过对分层玻璃进行浸提而制成。这些制备方法将在第 3 章中简要介绍。最近,又研究开发了一类新材料,即沸石膜。这些材料具有非常小的孔,可用于气体分离和全蒸发。这里只讨论陶瓷膜并主要讨论下述几个性质。

- 热稳定性;
- 化学稳定性;
- 机械稳定性。

### 2.17.1 热稳定性

在 2.10 节中已讨论了热稳定聚合物,这些聚合物可用于  $100\sim 300^\circ C$  的温度。陶瓷的独特性质来自于其电子行为。金属部分的价电子被非金属原子束缚,形成高稳定性的键,因此这些材料具有非常好的热和化学稳定性,其熔点很高,最高可达  $4\ 000^\circ C$  以上。表 2-13



类膜的差别,并考虑到合成生物膜的快速发展,故本节对生物膜作一简单介绍。对生物膜有兴趣的读者可以参阅有关的书籍和文章(如文献[23])。

生物膜或细胞膜必须具备一些特殊的功能,其结构是十分复杂的。各种细胞膜的一个特征就是都具有基本的脂双层结构,每个类脂分子同时具有疏水部分和亲水部分。脂双层的结构示意图 2-34,不同的细胞膜均具有这种结构。极性部分位于水-膜界面,疏水部分位于中间。最常见的一种类脂为磷脂,其基本化学结构见图 2-35。甘油的两个羟基与两个长脂肪酸链相连。这些一般由 16~21 个碳原子构成的长脂肪酸链构成了类脂分子的疏水部分。这种脂肪酸可以是完全饱和的,如棕榈酸(见图 2-35),也可以含有一个或多个双键。磷酸基与甘油的第三个羟基相连。另一个极性基团,通常是季铵盐,如胆碱与磷酸基相连。

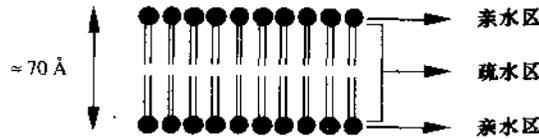


图 2-34 脂双层示意图

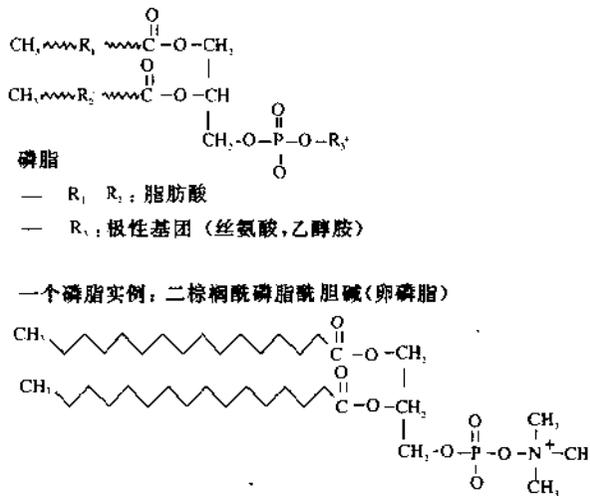


图 2-35 磷脂的一般结构(上图)和一种典型的磷脂——二棕榈酰磷脂酰胆碱(胆磷脂)(下图)

这些脂双层对许多分子的渗透性并不好。然而,在细胞代谢和生长过程中糖和氨基酸等分子必须进入细胞内,这种传递是由进入到脂双层中的蛋白质实现的。蛋白质起到载体的作用,因而这种传递称为载体介导传递。细胞膜由两部分构成:作为骨架的脂双层和有特定的传递功能蛋白质。有些蛋白质在脂双层的外部(外蛋白质),有的蛋白质则完全在脂双层内部(内蛋白质)。内蛋白质对于传递过程特别重要。载体介导传递有两种形式,即主动传递和被动传递。在被动传递过程中,溶质通过膜的渗透是靠膜两侧的浓度梯度来实现的。一般说大多数溶质均不能通过脂双层,但特定蛋白质的存在使得某一特定溶质可以

一种特殊的载体介导传递方式传递。虽然传递过程仍然是靠活度梯度,但由于载体具有配合功能,所以不能看成是简单的扩散。另外,这类传递表现出饱和和动力学行为(与酶反应的 Michaelis-Menten 动力学相似<sup>[24]</sup>),即随着浓度增加传递速率下降。这也是细胞中的一种控制机理。

这种传递的另一个特征是载体的高度专一性。例如,血红细胞中的载体控制葡萄糖的传递,却不允许果糖通过。

类似于液膜中的传递(见第 6 章),被动传递机理可以分成 3 种:i)促进扩散;ii)同向传递;iii)反向传递。

图 2-36 给出这 3 种传递的示意图。最简单的一种是促进扩散,蛋白质的存在使得溶质可以以扩散方式通过膜。传递的推动力为浓度或活度梯度,溶质从高浓度侧传向低浓度侧。

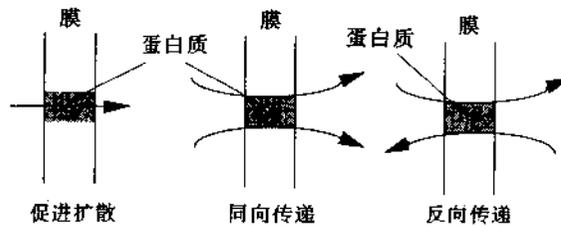


图 2-36 3 种不同类型的载体介导被动传递示意图

第二类为同向传递,此时溶质 A 与 B 同时通过膜。两种溶质位于膜的同一侧,传质推动力为一种溶质,如 B 的浓度梯度。这使得另一组分 A 有可能逆着其浓度梯度传递。

第三类为反向传递。此时两种溶质沿相反方向传递。推动力为一种溶质的浓度梯度,因此另一种溶质可以逆其浓度梯度传递。

在主动传递过程中,溶质借助细胞的能量来实现逆浓度梯度传递,即从低浓度侧传向高浓度侧。这种能量大部分都是通过三磷酸腺苷(ATP)水解成二磷酸腺苷(ADP)而得到的。钠-钾泵通过细胞膜的传递就是一种活性传递。在组织中的细胞内,钾浓度高钠浓度低,而在细胞外则相反,即钠浓度高钾浓度低。为维持一定的 Na 和 K 的浓度需要消耗能量。每一个 ATP 分子可以使两个钾离子进入细胞,使三个钠离子离开细胞,如图 2-37 所示。

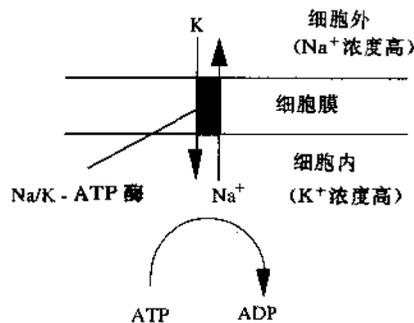


图 2-37 Na/K 传递过程示意图

以上简单讨论了几种传递机理。这些机理都是十分复杂的,但它们对液膜过程却很有启发,“较为简单”的液膜传递机理将在第 6 章中详细讨论。

### 2.18.1 合成生物膜

由于细胞膜的复杂性,其独特功能很难直接进行研究。但人们有可能利用生物膜的一个组分,即类脂来建造与生物膜有关的模拟体系。

当类脂与电解质溶液相遇时,可以很快形成多层微囊(MLV)或脂质体。这些脂质体为脂双层的球状聚积物,通过细胞的超声波破碎降解,这些多层微囊会变成由单一的脂双层构成的单层微囊(ULV)(见图 2-38)。这些微囊的稳定性可通过聚合进一步改善。当存在双键时,可以利用疏水端或极性端实现。利用 UV 辐射或加入自由基引发剂如偶氮二异丁腈(AIBN)实现聚合。也可以采用其它的聚合反应,如缩聚。这种双键交联如图 2-39 示意。利用表面活性剂如十二烷基磺酸钠能证实聚合对微囊的稳定性改善。引入表面活性剂会使未聚合的微囊破坏而聚合微囊则保持不变。

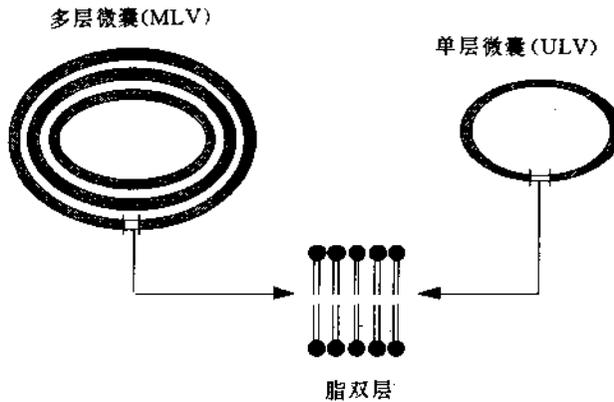


图 2-38 多层微囊(MLV)或脂质体与单层微囊(ULV)示意图

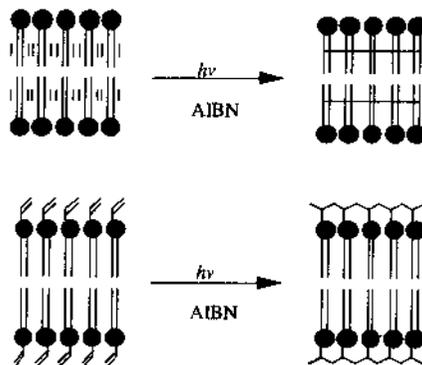


图 2-39 利用 UV 辐射或 AIBN 实现微囊聚合

这些聚合与未聚合脂质体和微囊除可以用于药物输送体系,因为这些微囊具有很好

的生物相容性,可以把所有的材料,如酶、吸附剂等包封起来。

## 2.19 详解习题

1. 1bar(0.1MPa)下聚丙烯的玻璃化温度是 100℃,求其在 100bar(10MPa)下的玻璃化温度( $T_g$ 下热膨胀系数差为  $\Delta\alpha=4.8\times 10^{-4}\text{K}^{-1}$ ,等压压缩系数差  $\Delta\kappa=3.3\times 10^{-5}\text{bar}^{-1}$ )。

## 2.20 简解习题

1.

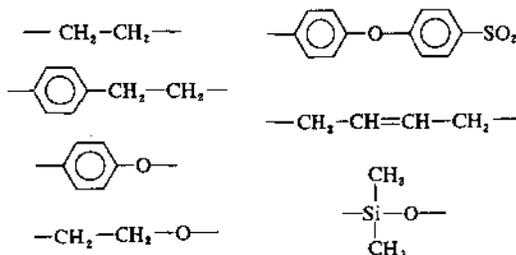
a. 聚丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯是两种相似的聚合物。画出其化学结构并分析哪一个的玻璃化温度高。

b. 如有若干种聚烷基丙烯酸甲酯,请分析其玻璃化温度随所带烷基链长变化的趋势。

2. 聚醚酮(PEK)和聚乙醚酮(PEEK)是两种化学稳定性非常好的工程聚合物。哪一种玻璃化温度更高?为什么这些材料的化学稳定性好?

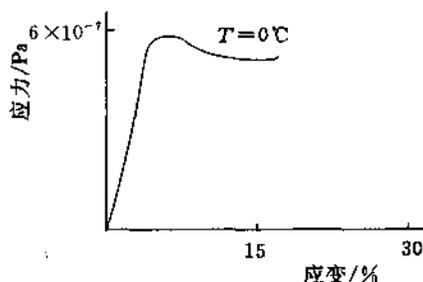
PEEK 的  $T_g$  和  $T_m$  的分别为 144℃ 和 335℃,在 25℃~335℃ 间其机械行为(如  $E$ -模数)将如何变化?请画出 35℃ 下 PEEK 的应力-应变曲线。

3. 聚合物主链的化学结构对其性能有很大影响。请将下列聚合物按  $T_g$  升高的顺序排列。



4. 定性分析高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)下列物理性质的差异:玻璃变温度、熔点、25℃ 下  $E$ -模数、氮渗透率,水蒸气渗透率。

5. 0℃ 下醋酸纤维素的应力-应变曲线如图所示,请画出 25℃ 和 60℃ 下的应力-应变曲线。



6. EVA(乙烯醋酸乙烯酯)是乙烯和醋酸乙烯酯的共聚物,二者比例可以变化,醋酸乙烯酯含量在 50% 或以上则结晶性完全消失。定性给出室温下氮在含醋酸乙烯酯 10%, 50%, 90% 的共聚物中的渗透率,并说明相应条件下共聚物的特征,即:是玻璃态还是橡胶态,结晶的还是无定性的(纯聚乙烯和聚醋酸乙烯酯的玻璃化温度见表 2-5)。

7. 聚合物 P 由两个单分散部分构成, A 部分的分子量为 1 000g/mol, B 部分的分子量为 100 000 g/mol。如两部分为等摩尔, 分别计算聚合物 P 的数均和质均分子量。

8. 35°C 氮在硅橡胶和聚碳酸酯中的渗透率分别为 561Barrer 和 14Barrer。氮与甲烷在硅橡胶和聚碳酸酯中的渗透率比分别为 0.41 和 50。请解释这些数值。

9.

a. 画出聚丁烯对苯二甲酸酯和聚环氧乙烷嵌段共聚物的化学结构。

b. 指出哪个是刚性段, 哪个是柔性段。

c. 如何调节水渗透性。

## 2.21 参考文献

1. Billmeyer, F. W., *Textbook of Polymer Science*, Wiley-Interscience, New York, USA, 1962
2. Hiemenz, P. C., *Polymer Chemistry. The Basic Concepts*, Marcel Dekker, New York, USA, 1984
3. Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley - Interscience, New York, USA, 1986
4. Schouten, A. E. and van der Vegt, A. K., *Plastics*, Delta Press, The Netherlands, 1987
5. Auvil, S. R., Srinivasan, R., and Burban, P. M., *Int. Symposium on Membranes for Gas and Vapour Separation*, Suzdal, USSR, Febr. 1989
6. Paul, D. R. and Barlow, J. W. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C18**(1980) 109
7. Stannet, V. T., Koros, W. J., Paul, D. R., Lonsdale, H. K., and Baker, R. W., *Adv. Pol. Sci.*, **32** (1979) 69
8. Proceedings of the 4th Priestley Conference, *Membranes in gas separation*, Leeds, England, Sept. 1987
9. Nitro Denko, Technical Report, The 70th Anniversary Special Issue, 1989
10. Gebben, B., Mulder, M. H. V., Smolders, C. A., *J. Membr. Sci.*, **46** (1989) 29
11. Kelley, F. N., and Bueche F. J., *J. Pol. Sci.*, **50** (1961) 549
12. Burghardt, W. R., Yilmaz, L., and McHugh, A. J., *Polymer*, **28** (1987) 2085
13. Fedors, R. F., *J. Pol. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **17** (1979) 719
14. Cassidy, P. E., *Thermally stable polymers*, Marcel dekker, New York, 1980
15. Roesink, H. D. W., *PhD Thesis*, University of Twente, 1989
16. Krause, S., in *Polymer Blends*, Paul, D. R., and Newman, S., eds., vol. I, Ch. 2. Academic Press, New York, 1978
17. Cabasso, I., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 9, p. 509
18. Mulder, M. H. V., 'Nature of Membranes', in Howell, J. A., Sanchez, V., and R. W. Field (eds.), *Membranes in Bioprocessing. Theory and applications*, Chapman & Hall, London, 1993
19. Dutch Membrane Guide, Tholen, J., Maaskant, W., and Mulder, M. H. V., Eds., Haskoning, Nijmegen, The Netherlands, 1996
20. Strathmann, H. and Michaels, A. S., *Desalination*, **21** (1977) 195
21. Wyatt, O. H., and Dew-Hughes, D., *Metals, Ceramics and Polymers*, Cambridge University Press, London, 1974
22. Guy, A. G., *Introduction to Material Science*, McGraw-Hill, New York, 1971
23. Fendler, J. H., *Membrane Mimetic Chemistry*, John Wiley, New York, 1982
24. Lehninger, A. L., *Biochemistry*, Worth Publishers Inc., New York, 1976

## 第3章 合成膜的制备

### 3.1 前言

由第2章的介绍可知有很多种材料均可用来制膜。对于某一种给定材料可以用各种制膜方法。所选择的制膜方法主要取决于所用材料及所需要的膜结构(对膜结构的要求又取决于所用于的分离体系)。根据结构和分离原理膜可以分成3大类:

- 多孔膜(微滤、超滤);
- 无孔膜(气体分离、全蒸发、透析);
- 载体膜。

图3-1给出3种膜的示意图。这种分类虽然很粗,但是十分有益的,因为这种分类清楚地表明了结构形态、传递特点及应用的差异。在本书中将一直沿用这种分类,但主要讨论多孔膜和无孔膜。

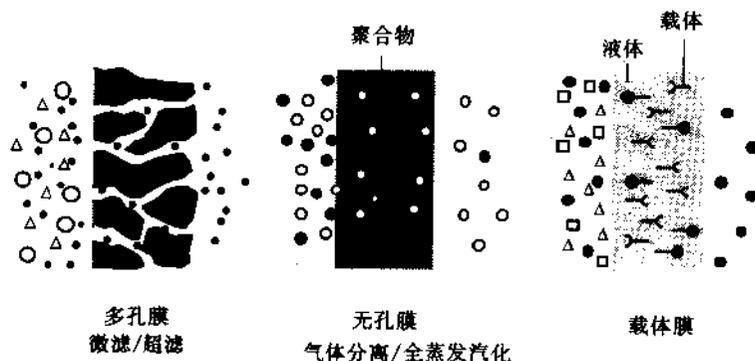


图 3-1 3 种基本类型膜示意图

图3-1所示的分类并不能包括所有的膜和膜结构,这种做法只是为了使问题简化,从而更易于了解一些基本原理,不同类型的膜之间并不存在严格界限。如反渗透膜就可以看成是介于多孔膜与无孔膜之间的一种膜。

对于多孔膜,其分离特性主要取决于孔的大小,膜材料的种类对于化学稳定性、耐热性和机械稳定性十分重要,但对通量和截留率并不重要;另一方面,对于无孔膜,分离性能主要取决于膜材料的固有特征。这3类膜的主要特征如下。

#### i) 多孔膜

这类膜根据颗粒大小而实现分离,主要用于微滤和超滤。当溶质或颗粒体积大于膜孔径时,可以得到很高的选择性。目前所用的膜的种类很多,将在第2章和第6章中介绍。

#### ii) 无孔膜

这类膜可以用来分离体积大致相同的分子,它是利用溶解度或扩散系数的差异而实

现分离。这表明聚合物材料的本征性质决定了其选择性和渗透性。这类膜用于全蒸发、蒸气渗透、气体分离和透析。

### iii) 载体介导传递

这类膜的传递性能由特定的载体分子决定而不受膜本身(或膜材料)的影响。可以分为两种情况。一种是载体固定在膜的母体上,另一种则是载体溶于液体中因而可以迁移。对于后者,含有液体的载体位于多孔膜的孔内。膜对某一组分的选择渗透性主要取决于载体分子的专一性。通过使用特制的载体,可以实现很高的选择性。通过膜的组分可以是气体、液体、离子或非离子。这种膜的性能在一定程度上接近细胞膜。

## 3.2 合成膜的制备

所有合成材料均可用来制膜。可以是无机材料,包括陶瓷、玻璃或金属等;也可以是有机材料,包括所有聚合物。目的是要通过适当的方法使材料改性从而使所得到的膜的结构能满足特定的分离要求。材料本身制约了所能选用的制膜方法、所能得到的膜的形态及所能适用的分离原理。换言之,对于某一分离问题非任何一种材料均可适用。

有许多方法可以用来制备合成膜。其中有些既可以制备高聚物膜,也可以制备无机膜。主要的制膜方法包括烧结法、拉伸法、径迹蚀刻法、相转化法、溶胶-凝胶法、蒸镀法和涂敷法。

### — 烧结

烧结是一种相当简单的制备多孔膜的方法,可以制有机膜也可以制无机膜。具体方法是将一定大小颗粒的粉末进行压缩,然后在高温下烧结。烧结温度取决于所选用的材料。在烧结过程中,颗粒间的界面消失。图 3-2 给出制备过程示意图。



图 3-2 烧结过程示意图

很多材料均可采用这种方法制备膜,如各种聚合物粉末(聚乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯)、金属(不锈钢、钨)、陶瓷(氧化铝,氧化锆),石墨(碳)和玻璃(氧化硅)。所制得膜的孔的大小取决于粉末的颗粒大小及颗粒大小的分布。颗粒大小分布越窄,则所制成的膜孔径分布也越窄。采用这种方法所制得的孔径大约为  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ ,其孔径下限由所选用最小颗粒的大小而定。

烧结法是制备聚四氟乙烯膜的很好的方法,因为对这种具有非常好的化学和热稳定性的聚合物,找不到合适的溶剂使其溶解。实际上,以上所述可用烧结法制膜的材料的特点就是都具有化学稳定性、耐热性和机械稳定性,特别是无机材料。

然而,烧结法只能用于制备微滤膜。多孔聚合物膜的孔隙率一般较低,为  $10\% \sim 20\%$  或稍高。

— 拉伸: 这种方法是将部分结晶化聚合物材料(聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯)挤压

膜或薄片沿垂直于挤压方向拉伸,使结晶区域平行于挤压方向。在机械应力作用下,会发生小的断纹,从而得到多孔结构。使用这种方法所能制得的膜孔径最小约为  $0.1\mu\text{m}$ ,最大约为  $3\mu\text{m}$ 。只有(半)结晶化材料才能用这种方法制膜。采用这种方法所制得膜的孔隙率远高于烧结法,最高可达到 90%。

— 径迹蚀刻:最简单的膜孔结构呈等孔径圆柱状平行孔,采用径迹蚀刻法可以得到这种孔结构。径迹蚀刻法是使膜或薄片(通常是聚碳酸酯)接受垂直于薄膜的高能粒子辐射。在辐射粒子的作用下,聚合物(本体)受到损害而形成径迹。然后将此薄膜浸入酸(或碱)溶液中,结果径迹处的聚合物材料被腐蚀掉而得到具有很窄孔径分布的均匀的圆柱形孔。孔径范围为  $0.02\sim 10\mu\text{m}$ ,但表面孔隙率很低(最大约 10%)。膜材料的选择主要取决于所能得到的薄膜厚度和所使用的辐射的强度(一般为  $1\text{MeV}$ ),具有这种能量的粒子的最大穿透厚度约为  $20\mu\text{m}$ 。如增大粒子能量则可选用更厚的薄膜,甚至采用无机材料(如云母)。这种方法制成的膜的孔隙率主要取决于辐射时间,而孔径由侵蚀时间决定。图 3-3 为这种方法的示意图。

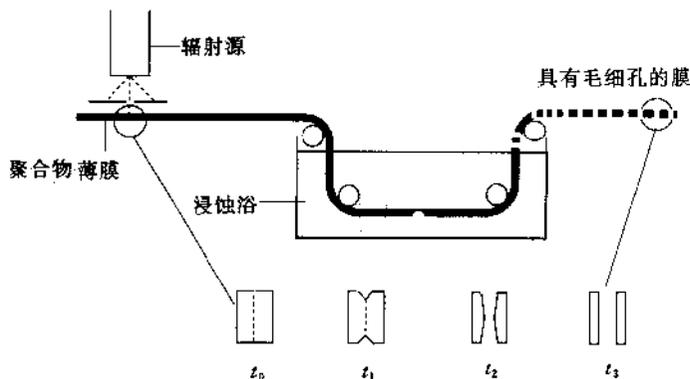


图 3-3 径迹蚀刻法制备多孔膜过程示意图

— 模板浸取:制备多孔膜的另一种方法是将薄膜中的一种组分浸取出去。多孔玻璃膜可以采用这种方法制取。将三组分(如  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ )均匀熔融物( $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ )冷却,把体系将分成两相。一相主要是不溶的  $\text{SiO}_2$ ,另一相为可溶的,然后用酸或碱将第二相浸取出去。利用这种方法可以得到不同的孔径,最小约为  $0.005\mu\text{m}$ ( $5\text{nm}$ )(见 3.8 节)。

— 相转化:大多数工业用膜都是用相转化法制成的,这种方法用途很广,可用于制备各种形态的膜。在本章后面将详细介绍这种方法。

— 涂敷:依靠扩散进行传递的聚合物致密膜的通量一般较低,为提高通量,应尽可能减小膜的有效厚度,为此可以制备复合膜。

复合膜由两种不同的材料构成,即把有强选择性的薄膜沉积在含孔的亚层上(见图 3-4)。实际的分离选择性由皮层决定,而带孔的亚层仅起支撑作用。制备复合膜的涂敷方法包括:浸没涂敷、等离子聚合、界面聚合、原位聚合等。这些方法将在本章后面更详细地讨论。另一种涂敷法是利用涂层将亚层的孔堵死,此时亚层的本征性质而不是皮层,决定

了复合膜的总性能。

烧结、拉伸、浸取、径迹浸刻等方法只能制备多孔膜,但这些膜可以用作复合膜的亚层,从而可用于更多的领域。采用相转化法可以制得开口膜,也可以制得致密膜。涂敷法通常用来制备很薄但很致密的膜,表现出很高的选择性,但通量较低。复合膜中的支撑材料通常为由相转化法制备的不对称膜。下面将更详细地介绍相转化膜和复合膜的制备方法:

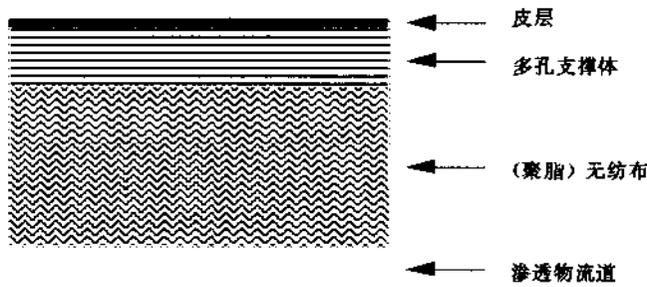


图 3-4 复合膜示意图

### 3.3 相转化膜

相转化是一种以某种控制方式使聚合物从液态转变为固体的过程,这种固化过程通常是由于一个均相液态转变成两个液态(液液分层)而引发的。在分层达到一定程度时,其中一个液相(聚合物浓度高的相)固化,结果形成了固体本体。通过控制相转化的初始阶段,可以控制膜的形态,即是多孔的还是无孔的。

相转化包括许多不同的方法,如溶剂蒸发、控制蒸发沉淀、热沉淀、蒸气相沉淀及浸没沉淀。大部分的相转化膜是利用浸没沉淀制得的。

#### 3.3.1 溶剂蒸发沉淀

制备相转化膜最简单的方法就是溶剂蒸发。这种方法是将聚合物溶于某种溶剂,然后将聚合物溶液刮涂在适当的支撑板上,如玻璃或其它支撑物,支撑板可以是多孔的(如无纺聚酯)或无孔的(如金属、玻璃或聚合物如聚四氟乙烯)。进一步在惰性气氛中(如  $N_2$ )且无水蒸气的情况下使溶剂蒸发而得到均匀的致密膜。除了刮涂外,也可以采用浸涂法(见图 3-11)或喷涂的方法,使聚合物溶液沉积在某种物体上,然后再行蒸发。

#### 3.3.2 蒸气相沉淀<sup>[1,2]</sup>

这种方法早在 1918 年 Zsigmondy 就曾使用,将由聚合物和溶剂组成的刮涂薄膜置于被溶剂饱和的非溶剂蒸气气氛中。由于蒸气相中溶剂浓度很高,故防止了溶剂从膜中挥发出来。随着非溶剂渗入(扩散)到刮涂的薄膜中,膜便逐渐形成。利用这种方法可以得到无皮层的多孔膜。在浸没沉淀法中,有时采用在空气中蒸发的步骤,如溶剂与水互溶,此时会产生蒸气相沉淀。用浸没沉淀法制备中空纤维膜时(湿-干纺丝),常采用蒸发步骤,此时



参数与膜结构之间的关系将在 3.6 节中详细讨论。沉淀后所得到的膜可直接使用,有时则要经过后处理(如热处理)后才可使用。

将聚合物溶液刮到金属或聚合物上,经凝结(要充分洗涤!)可以得到无支撑平板膜。

由于平板膜相对容易制备,所以在实验室规模的研究中常采用平板膜,对于小面积的膜(小于  $1000\text{cm}^2$ )通常采用手工或半自动方法将膜刮在玻璃板上(也可以用其它材料如金属和聚合物像聚四氟乙烯、聚甲基异丁烯酯等),而不是刮在无纺聚酯上,制备工序与图 3-5 所示一样。

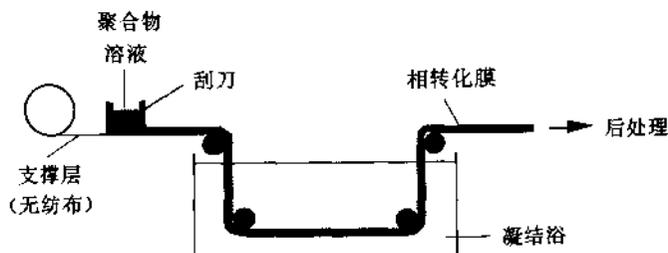


图 3-5 平板膜制备示意图

### 3.4.2 管式膜

膜的另一种几何形状是管状。根据规格的不同可以大致分成 3 种：

- a) 中空纤维膜(直径 $<0.5\text{mm}$ )
- b) 毛细管膜(直径 $=0.5\sim5\text{mm}$ )
- c) 管状膜(直径 $>5\text{mm}$ )

管状膜的直径太大因此需要支撑,而中空纤维和毛细管膜则是自撑式的。中空纤维和毛细管膜的有 3 种不同的制备方法:

- 湿纺丝(或干-湿纺丝);
- 熔融纺丝;
- 干纺丝。

尽管平板膜和中空纤维膜的性能比较相近,但制备程序却不相同。由于中空纤维是自撑式的,所以纤维规格十分重要。另外,对于中空纤维膜,分层从内侧或腔和壳侧或外侧同时发生,而对于平板膜只在一侧发生。在中空纤维膜制备过程中,纺丝参数对于膜的性能是十分重要的。干-湿纺丝过程见图 3-6。

将由聚合物、溶剂和添加剂(例如第二种聚合物或非溶剂)组成的聚合物粘稠溶液用泵打入喷丝头。在进入喷丝头前,聚合物溶液需过滤。另外,聚合物溶液的粘度必须足够高(一般大于  $100\text{P}$ )。内注射液打入喷丝头内管,经过一段在空气或其它控制气氛中的短暂(正因为如此才称为干-湿纺丝)后,喷出的纤维浸入非溶剂浴进行凝结,最后将纤维绕在导丝轮上。

主要的纺丝参数包括:聚合物溶液的挤出速率、内流速、牵伸速度、空气间隙中停留时间及喷丝头规格。这些参数与成膜参数如聚合物溶液组成、凝结浴组成和温度等互相影

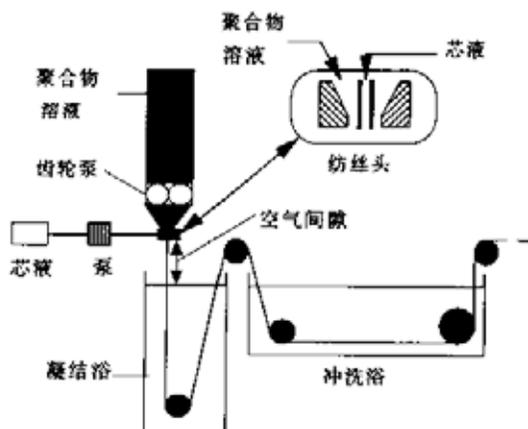


图 3-6 干-湿纺丝过程示意图

响。图 3-7 为处于空气间隙中的被喷出的纤维的照片。



图 3-7 空气间隙中空纤维照片

图 3-8 给出了两种喷丝头的横断面结构。在干-湿纺丝过程中,喷丝头的规格是十分重要的,因为纤维规格主要由其大小决定。进入凝结浴后纤维规格基本上就不变了。

在熔融和干纺丝过程中,喷丝头规格不十分重要,因为纤维规格主要取决于挤出速率和牵伸速率。熔融纺丝中,纺丝速率(每分钟数千米)比干-湿纺丝过程(每分钟几米)要高得多。

另一种典型的膜构型为管状膜。尽管管状膜看起来与中空纤维很相似(均为管状),但也存在一些差异(见第 8 章),制备工艺也完全不同。聚合物管状膜不是自撑式的,因此聚合物溶液需刮涂在一种管状支撑材料上,如无纺聚酯或多孔碳管。

管状膜的制备工艺见图 3-9,加压机于一个装有聚合物溶液的贮罐,使溶液沿一个中空

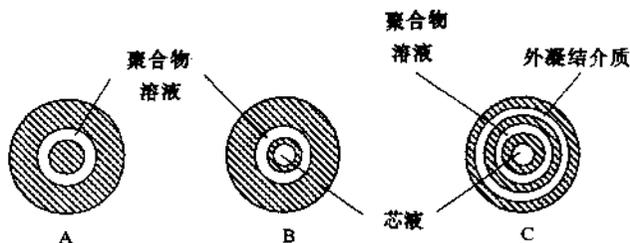


图 3-8 3种纺丝头截面示意图

A 熔融纺丝和干纺用纺丝头; B 湿纺和干-湿纺用纺丝头; C 湿纺用三重纺丝头

管流下。在此管下部有一个带小孔的“刮膜棒”，聚合物溶液通过小孔流出(图 3-9(a))。当多孔管在机械作用下或重力作用下垂直运动时，在其内壁被刮上一层薄膜(图 3-9(b))，然后将此管浸入凝结浴中，此时所涂上的聚合物溶液会沉淀，从而形成管状膜(图 3-9(c))。

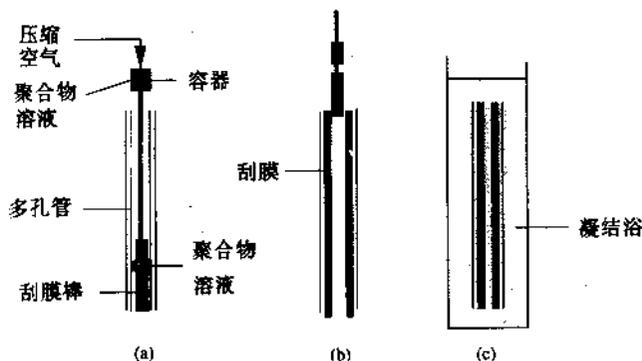


图 3-9 实验室管状膜制备设备

### 3.5 复合膜制备工艺

致密的聚合物膜可以有效地分离各种气体或液体混合物，但一般太厚(20~200 $\mu\text{m}$ )，因而渗透速率很低。无法把这些膜制得很薄(约在 0.1~1 $\mu\text{m}$ )以改善其渗透作用，因为薄的膜难于操作(无机械强度)，也因为它们需采用支撑结构。

膜技术发展史中的一个重要突破是不对称膜的出现。这种膜由一个很薄的具有选择性的皮层(一般为 0.1~1 $\mu\text{m}$ )和由同种材料构成的多孔亚层构成。这种不对称膜是用相转化法制备的。另一个重要突破是开发了不对称结构的复合膜。在这种膜中，一个薄的致密皮层支撑在多孔亚层上，皮层和亚层是由不同的(聚合物)材料制成的。复合膜的优点在于可以分别选用适当的皮层和亚层使之在以下几方面得到最优的膜性能：选择性、渗透性、化学和热稳定性等。通常多孔亚层也是由相转化法制备的，皮层可由难以在相转化法，例如浸没沉淀中使用的材料(如弹性体)制得。最早的复合膜的制备是在一种液体(水、

汞)表面上喷上一薄层很稀的聚合物溶液,当溶剂蒸发后形成很薄的聚合物膜,然后再仔细地将一多孔物体附于所得到的聚合物薄膜的下方构成复合膜。然而,这种复合膜的机械强度很差,且此法不适用于大规模生产。

目前在一个支撑体上沉积一个(超)薄层的方法有:

- 浸涂;
- 喷涂;
- 旋转涂敷;
- 界面聚合;
- 原位聚合;
- 等离子聚合;
- 接枝。

除了溶液涂敷(浸涂、旋转涂敷和喷涂)外,其它几种方法都是通过聚合反应,形成很薄的新的聚合物层。

### 3.5.1 界面聚合

界面聚合是利用两种反应活性很高的单体(或预聚物)在两个不互溶的溶剂界面处发生聚合反应,从而在多孔支撑体上形成一薄层,如图3-10所示。将支撑体(通常是微滤或超滤膜)(图3-10A)浸入水溶液中(图3-10B),该水溶液中含有活泼单体或预聚物(最常用的是胺类)。然后将此膜浸入另一个含有另一种活泼单体(通常是酰氯)的与水不溶的溶剂中(图3-10C),则两种活泼单体(即胺和酰氯)会互相反应,形成致密的聚合物皮层(图3-10D)。通常要进行热处理,使界面反应完全,并使水溶性单体或预聚物交联。界面聚合法的优点是反应具有自抑制性,这是由于需通过已形成的薄膜来提供有限量的反应物之故,因此用此法可以制成厚度小于50nm的极薄的膜。表3-1给出了几种常用单体和预聚物。胺类位于水相,酰氯或异氰酸酯位于有机相。表中也列出了这些界面聚合反应的产品。

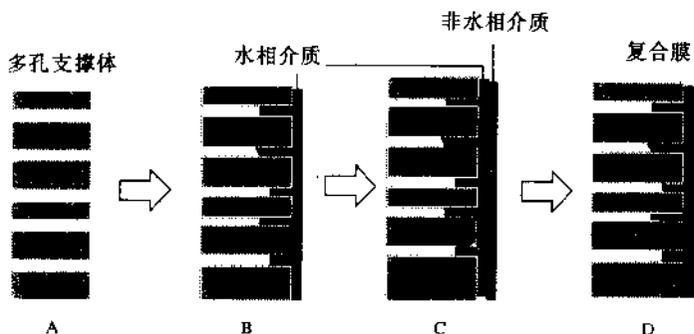
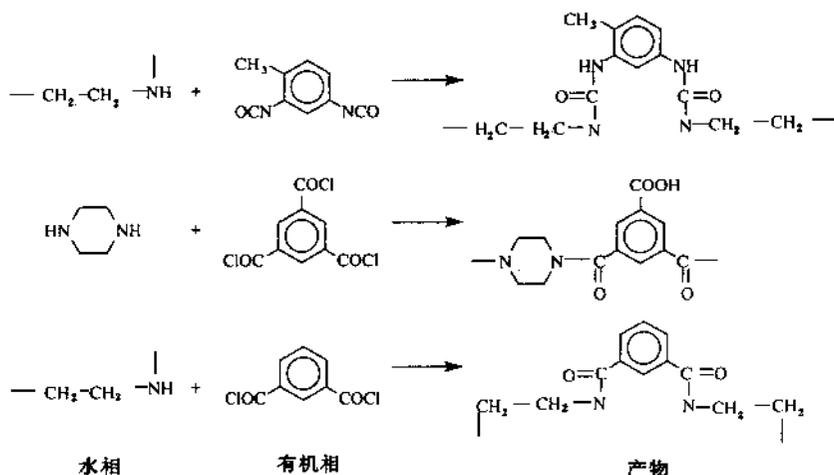


图3-10 界面聚合制备复合膜示意图

表 3-1 界面聚合法制备复合膜举例, 胺位于水相, 酰氯或异氰酸酯位于有机相



### 3.5.2 浸涂法

浸涂法是非常简单但却非常实用的制备具有薄而致密皮层的复合膜的方法。用此法制成的复合膜可用于反渗透、气体分离和全蒸发。这种制膜工艺的原理见图 3-11。在此方法中,把常用于超滤过程中的一个不对称膜(中空纤维或平板)浸入到含有聚合物、预聚物或单体的涂膜液中。涂膜液中溶质浓度一般较低( $<1\%$ )。当把此不对称膜从涂膜液中取出后,一薄层溶液附着其上。然后将其置于一炉子内使溶剂蒸发并发生交联,从而使表皮层固定在多孔亚层上。当涂层的化学或机械稳定性不好或者其分离性能在非交联状态下不够理想时,通常就要进行交联。图 3-12 为皮层位于纤维外部的复合中空纤维膜照片,该图中亚层为浸沉沉淀法制得的聚酰胺亚胺中空纤维,皮层为浸涂法制成的聚二甲基硅氧烷。通过热处理使二甲基硅氧烷交联。从该图可以看出利用这种方法可以制成  $1\mu\text{m}$  左右的复合层。

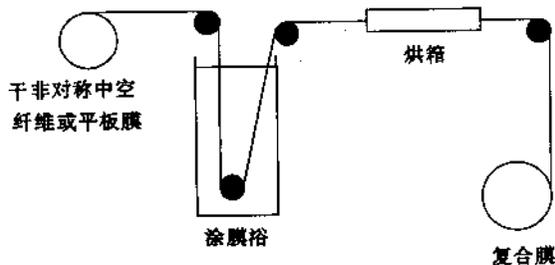


图 3-11 浸涂法示意图

涂层最终厚度可由溶液流体力学确定。如图 3-13 所示,当纤维或膜片从溶液中提出一段时间后,重力和曳力会达到平衡,平衡厚度。最终厚度是各种力共同作用的结果,即粘性力、毛细管力和惯性力。涂膜过程可由 Navier-Stokes 方程描述,由此可得涂层最终厚度的关系式<sup>[13]</sup>:

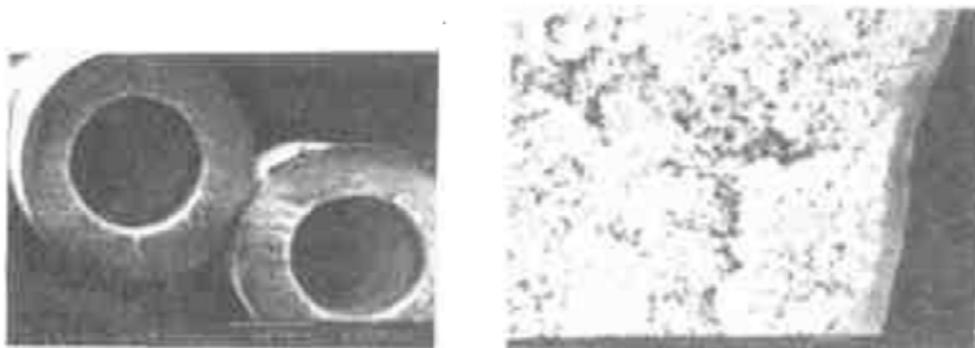


图 3-12 中空纤维复合膜扫描电镜照片,亚层为聚酰胺亚胺,皮层为聚二甲基硅氧烷。  
左图为横截面(放大倍数:500);  
右图为含硅橡胶皮层的纤维外侧图景(放大倍数:10000)<sup>[12]</sup>

$$h_{\infty} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\eta v}{\rho g}} \quad (3-1)$$

式中  $h_{\infty}$  为平衡厚度,  $v$  为涂膜速度,  $\eta$  为粘度(译注:原文误为  $\rho$ )。溶剂蒸发后表面上形成聚合物膜的厚度正比于涂膜液中聚合物的体积分数。尽管这种方法操作很简单,但还有几点需要予以强调。

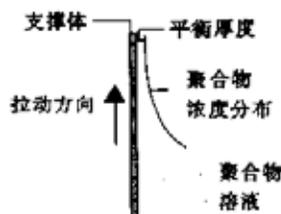


图 3-13 浸涂过程中浓度分布示意图

#### i) 聚合物状态

溶液涂膜过程中的一个最重要的因素就是聚合物的状态,即橡胶态还是玻璃态。如聚合物是弹性体,则可以得到薄的无缺陷涂层。但如果聚合物是玻璃态,则在蒸发过程的某一时刻会经过玻璃化转变温度,随着进一步蒸发,涂层内会产生很大的作用力使涂层破损从而导致漏点。

#### ii) 孔渗

如果采用多孔支撑体,由于毛细管力的作用,在浸涂过程中会发生孔渗。尽管涂层只有数微米厚,但由于膜液已渗入孔内,使得支撑层的传质阻力增大,特别是对于玻璃态聚合物。可以有不同的方法来避免或减少孔渗现象。最通用的方法是将孔预先填入某种物质以防止膜液渗入。另一种方法是采用高分子量聚合物并选用好的溶剂,因为二者均可使膜液中聚合物绿团的流体力学半径增大。高分子量同时也使粘度增大。影响孔渗的另一个重要因素是支撑层的孔径分布。孔径分布应当越窄越好。此外,表面孔隙率应尽可能高。对支撑层进行很好地表征对于选择支撑层是十分必要的。

### iii) 非亲润液体

如涂膜液的溶剂对多孔亚层不亲润,则不会发生孔渗。因此对于像聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯或聚偏二氟乙烯等多孔疏水性聚合物可以采用水溶性聚合物涂膜。由于水不能润湿膜(至少在不超过拉普拉斯(Laplace)压强时),聚合物绝不会渗入孔内。涂膜液的性质是十分重要的,这主要取决于4个参数:

- 聚合物的类型;
- 溶剂类型;
- 聚合物浓度;
- 分子量。

线性和无定型聚合物在溶液中是无规绿团状,绿团的大小取决于溶剂类型。在良溶剂中,绿团较大,而在不良溶剂中则小得多。在很不好的溶剂中,绿团会聚集在一起甚至可能发生沉淀。溶剂的性质可以用 Flory-Huggins 相互作用参数  $\chi$  描述。分子量增大,也会使绿团变大。聚合物浓度增加会使绿团交叠,这种过程在溶剂蒸发的脱涂膜过程中总会发生。在某一时刻绿团状聚合物会交叠而形成互相缠绕的网络,这种网络的形成及形态主要取决于所用溶剂和聚合物。

聚合物的一个重要性质是其状态,即室温下是玻璃态,还是橡胶态。弹性体是比较好的成膜聚合物,涂膜过程中聚合物始终保持在橡胶态。相反,玻璃态聚合物则会在某一浓度下从橡胶态转变为玻璃态(见第2章及本章后部),此时聚合物链的运动性急剧下降。通常材料无法补偿由于溶剂蒸发而导致的应力,因而导致破损(缺陷)。增大分子量可以提高聚合物的拉伸强度,这一点对于本征脆性的聚合物尤其重要。

### 3.5.3 等离子聚合

等离子聚合是在多孔亚层上沉积很薄且致密皮层的另一种方法。通过在高达10MHz下的放电使气体电离可以得到等离子体。等离子反应器有两种:i)电极位于反应器内部;ii)线圈位于反应器外部。图3-14所示为利用反应器外线圈放电而实现等离子聚合的一种

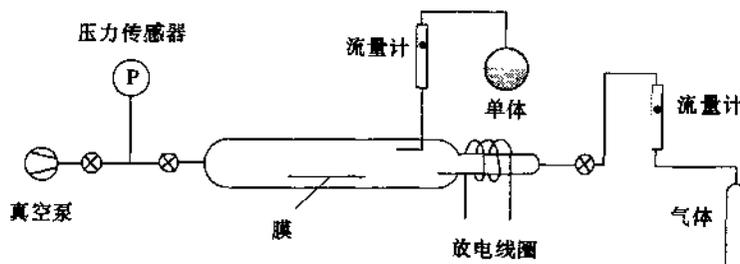


图 3-14 等离子聚合设备

设备,常称为无电极发光放电。反应器压力维持在  $10 \sim 10^3 \text{ Pa}$  ( $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ mbar}$ )。一进入反应器,气体就发生电离。分别进入反应器的反应物由于与离子化的气体碰撞而变成各种自由基,这些自由基之间可以发生反应,所生成的产物的分子量足够大时,便会沉淀出来(如在膜上)。气体及反应单体的流量控制在等离子聚合设备中是十分关键的,如图3-14

所示。通过严格控制反应器中单体浓度(分压)可以制得 50nm 左右的很薄的膜。其它影响膜厚的因素包括聚合时间、真空度、气体流量、气体压力和频率。所制成的聚合物的结构通常很难控制,一般为高度交联的。

### 3.5.4 均质致密膜改性

将均质膜进行化学或物理改性可以大大改变其本征性质,特别是当引入离子基团时。这类带电膜也可以用于电渗析过程,因等离子对电渗析过程是必需的。离子膜对其它过程也会带来一些明显效果。

这里将介绍两种均质致密膜改性方法,一种是化学法,另一种是物理法。第一种方法是对聚乙烯进行改性。聚乙烯是十分重要的一种本体塑料,但却不太适用于制膜。如图 3-15 所示,在这种材料中可很容易引入阳离子交换或阴离子交换基团。这些离子基团可以使其从疏水变成亲水的。除了聚乙烯外,也可以对其它聚合物,如聚四氟乙烯或聚砜进行化学改性,从而使膜的性能有明显的改善,而化学和热稳定性保持不变。化学改性可以使所有类型的本体聚合物的本征性质得到改变。更详细的讨论这种改性方法已超出了本书的范围。

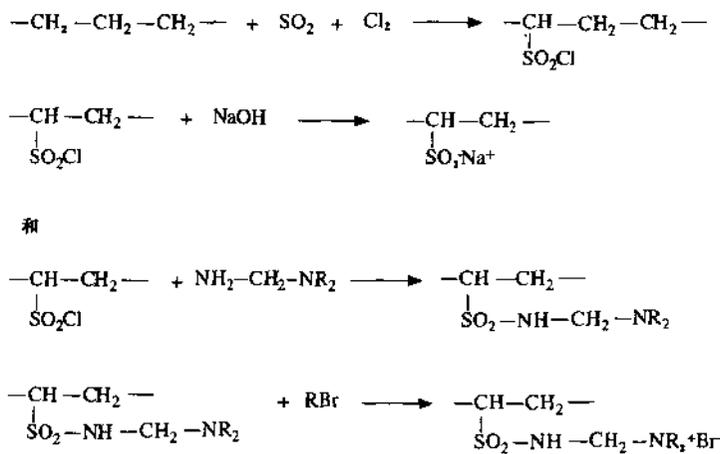


图 3-15 在聚乙烯中引入磺酸基团和季铵基团

另一种致密膜改性方法是接枝(如辐射诱导接枝见第 2 章)。这种方法可将多种不同的基团引入高聚合物中,从而生成性质完全不同的膜<sup>[14]</sup>。这种方法如图 3-16 示意。将聚合

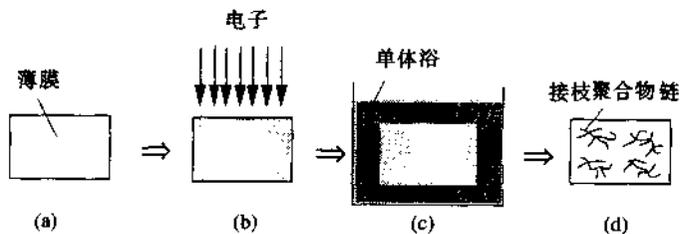


图 3-16 辐射接枝示意图

物膜(图 3-16(a))用电子( $\approx 200\text{keV}$ )进行辐射,从而产生自由基(图 3-16(b)),然后将此膜浸入一个单体浴中使单体扩散到膜中(图 3-16(c)),聚合物反应由聚合物中的自由基部位所引发,从而使接枝聚合物以共价形式与基体聚合物相键合。

并非所有的低分子量单体均可用于这种聚合,例如,必须有不饱和基团  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  的存在。但这种方法可以引入离子基团(酸性和碱性的)和中性基团。表 3-2 给出一些可选用的单体的例子,这种方法有很大的灵活性,可以制成特殊性能的膜。

表 3-2 一些用于辐射接枝的单位<sup>[14]</sup>

中性的	碱性的	酸性的
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{O} \end{array}$ <p>N-乙烯基吡咯烷酮</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{N} \end{array}$ <p>N-乙烯基吡啶</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>丙烯酸</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$ <p>醋酸乙烯酯</p>		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>甲基丙烯酸</p>

## 3.6 聚合物体系的分相

### 3.6.1 概述

本节将深入讨论相转化法制膜的基本原理。所有的相转化过程都是基于同样的热力学原理,因为都是使热力学稳定的初始溶液分层。本节将重点讨论浸没沉淀过程,其基本特点是至少要包括 3 个组分:聚合物、溶剂和非溶剂,而溶剂和非溶剂是互溶的。实际上,大部分工业相转化膜都是由多组分混合物制备的,但为了便于讨论其基本原理,这里将只考虑三组分体系。首先将介绍聚合物溶液热力学,描述一种对聚合物溶解度或聚合物-渗透物相互作用十分有用的定性方法,即溶解度参数理论。更量化描述要用到 Flory-Huggins 理论,还有发展起来的更复杂的理论,但本节将不予讨论。

#### 3.6.1.1 热力学

任一系统的状态,不论是敞开系统还是封闭系统,均可由状态函数描述:内能( $U$ ),焓( $H$ ),熵( $S$ )和自由焓( $G$ )。这些状态函数决定过程是平衡的还是要发生变化。一定温度、压力下平衡的标准由自由焓  $G$  决定,其定义为:

$$G = H - TS \quad (3-2)$$

对封闭系统,即系统可以发生热量交换但没有物质传递,可逆过程的自由焓变化为:

$$dG = -SdT + VdP \quad (3-3)$$



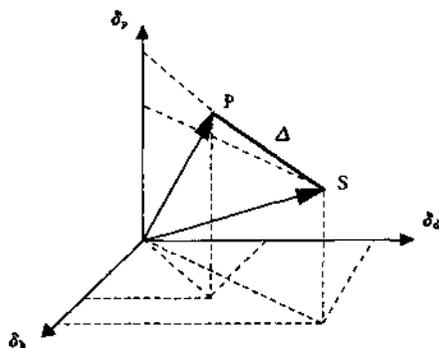


图 3-17 在  $\delta_p, \delta_d, \delta_h$  三维空间中的聚合物(P)和溶剂(S),  
 $\Delta$  为聚合物向量和溶剂向量的终点间距离

表 3-3 一些聚合物的溶解度参数

聚合物	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta^*$	参考文献
聚乙烯	8.6	0	0	8.6	[19]
尼龙 66	9.1	2.5	6.0	11.6	[19]
聚砜	9.0	2.3	2.7	9.6	[20]
聚丙烯腈	8.9	7.9	3.3	12.3	[19]
醋酸纤维素	7.9	3.5	6.3	10.7	[21]
聚苯撑氧	9.4	1.3	2.4	9.8	[19]

#, 参数  $\delta$  表示为  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 。

然而, 利用混合自由焓的变化来描述溶解行为要优于溶解度参数法。对于含有  $i$  和  $j$  两组分且各组分摩尔分数分别为  $n_i$  和  $n_j$  的体系, 其混合吉布斯(Gibbs)自由能变化为:

$$dG = VdP - SdT + \left( \frac{dG}{dn_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i + \left( \frac{dG}{dn_j} \right)_{T,P,n_i} dn_j \quad (3-11)$$

上式与式(3-3)相似, 只是增加了描述各组分摩尔数变化的两项。组分  $i$  的化学位即其偏摩尔自由焓定义为:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j,n_k,\dots} \quad (3-12)$$

式中  $\mu_i$  等于在温度、压力及其它各组分摩尔数一定的情况下含有  $n_i$  摩尔的体系的自由焓变化。对多组分体系, 式(3-11)为:

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (3-13)$$

化学位是在一定的温度  $T$ 、压力  $P$  和组成  $x_i$  下定义的。对于纯组分 ( $x_i=1$ ), 化学位可表示为  $\mu_i^\circ$ 。

含有两个组分的混合物的自由焓  $G_m$  由化学位(偏摩尔自由焓)之和确定。如  $G_m$  以每摩尔表示, 则

$$G_m = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 \quad (3-14)$$

自由焓与混合物组成间的关系如图 3-18 所示,  $y$  轴上  $G_m$  值  $\mu_1^\circ$  和  $\mu_2^\circ$  分别代表了纯组分的

化学位。在一定  $P$  和  $T$  下, 当  $n_1$  摩尔组分 1 与  $n_2$  摩尔组分 2 混合时, 混合自由焓变化  $\Delta G_m$  为:

$$\Delta G_m = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 - n_1\mu_1^\circ - n_2\mu_2^\circ \quad (3-15)$$

如  $\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^\circ$ , 则式(3-15)为:

$$\Delta G_m = n_1\Delta\mu_1 + n_2\Delta\mu_2 \quad (3-16)$$

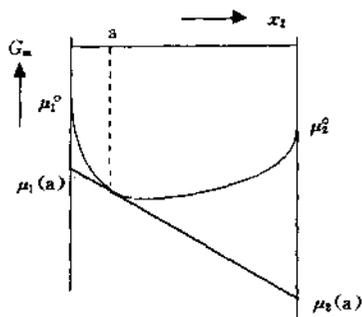


图 3-18 温度  $T$  下混合物自由焓随组成变化示意图

如已知化学位差, 可以计算  $\Delta G_m$ 。对于理想溶液 ( $a_i = x_i$ ):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (3-17)$$

或

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln x_i \quad (3-18)$$

将摩尔数换成摩尔分数, 由此可得到理想溶液的摩尔混合自由焓的一般式:

$$\Delta G_m = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3-19)$$

由于  $\ln x_1$  和  $\ln x_2$  总是负的, 所以  $\Delta G_m$  为负的, 因此理想溶液总是自发混合。对于理想溶液,  $\Delta H_m = 0$ , 即  $\Delta G_m$  只取决于  $\Delta S_m$ 。对于含有两组分的理想溶液,  $\Delta S_m$  可由式(3-5)和(3-19)得到:

$$\Delta S_m = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3-20)$$

聚合物溶液的溶解度行为完全不同于低分子量组分组成的溶液, 因为长链聚合物的混合熵要低得多。Flory 和 Huggins<sup>[22]</sup> 采用晶格模型描述(聚合物)溶液的混合熵。对于低分子量组分, 每个分子占有 1 个晶位(图 3-19(a)), 总的分子数目为  $n_1 = n_1 + n_2$ 。对于大分子物质, 1 个晶位不是由一个完整分子(或链)占据而是由 1 个链段占据。假设链段与溶剂分子的大小相同, 则总的被占据晶位数为  $n_1 + Nn_2$ , 其中  $N$  为 1 个聚合物链的链段数。当两个聚合物混合时, 被占据的位的数目为  $N_1n_1 + N_2n_2$ , 其中  $N_1$  和  $N_2$  分别为聚合物 1 和 2 的链段数。从两种低分子量溶剂(图 3-19(a))到 1 种溶剂和 1 种聚合物(图 3-19(b)), 再到两个聚合物(图 3-19(c)), 全部分子排入晶格内的组合数目大大减少, 如图 3-19 所示。

当以体积分数表示时, 混合熵为:

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (3-21)$$

当两个组分的摩尔体积相同时, 体积分数和摩尔分数是相等的。当组分 1 为溶剂, 组分 2 为聚合物时, 体积分数为:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + Nn_2} \quad \phi_2 = \frac{Nn_2}{n_1 + Nn_2} \quad (3-22)$$

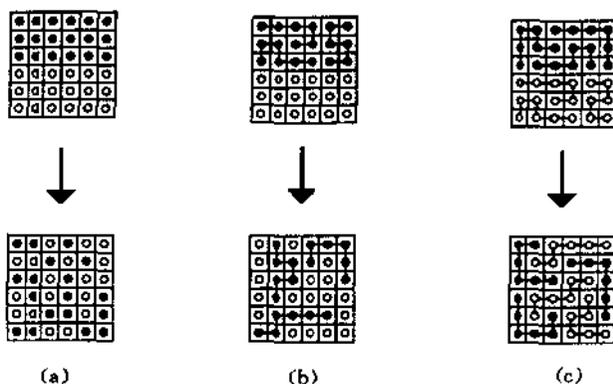


图 3-19 混合过程示意图

(a) 两个低分子量组分; (b) 聚合物溶液; (c) 二元聚合物混合物

或者  $n_s$  为晶位的总数 ( $n_s = n_1 + Nn_2$ ):

$$n_1 = \phi_1 n_s, \quad n_2 = \left( \frac{\phi_2}{N} \right) n_s \quad (3-23)$$

由于  $\Delta H_m = 0$ , 所以

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = - \frac{\Delta S_m}{R} \quad (3-24)$$

将(3-23)式代入(3-21)和(3-24)式

$$\frac{\Delta G_m}{n_s RT} = \phi_1 \ln \phi_1 + \left( \frac{\phi_2}{N} \right) \ln \phi_2 \quad (3-25)$$

当两种聚合物互相混合时, 式(3-23)变成:

$$n_1 = \left( \frac{\phi_1}{N_1} \right) n_s, \quad n_2 = \left( \frac{\phi_2}{N_2} \right) n_s \quad (3-26)$$

将(3-26)式代入(3-21)和(3-24)式

$$\frac{\Delta G_m}{n_s RT} = \left( \frac{\phi_1}{N_1} \right) \ln \phi_1 + \left( \frac{\phi_2}{N_2} \right) \ln \phi_2 \quad (3-27)$$

对于理想的低分子量混合物,  $N_1=1, N_2=1$ , 对于含有 1 种溶剂和 1 种聚合物的聚合物溶液,  $N_1=1$  (溶剂),  $N_2>1$  (聚合物)。如两组分均为聚合物, 则  $N_1>1, N_2>1$ 。图 3-20 给出利用式(3-27)计算出的当体积分数变化时, 这 3 种体系的混合自由焓。从该图可以明显看出链的长度 ( $N$ ) 对  $\Delta G_m$  的影响。低分子量组分 (曲线 a) 的  $\Delta G_m$  下降最大, 而双组分聚合物体系 (曲线 c) 的  $\Delta G_m$  下降最小。另外, 该图还表明, 对于所讨论的体系, 在整个浓度范围内组分间都是互溶的。这表明理想的低分子混合物和无热 (聚合物) 溶液 ( $\Delta H_m=0$ ) 不能分层, 只有存在正相互作用 (焓) 时 ( $\Delta H_m>0$ ) 才能实现分层。在两种聚合物的情况下, 由于熵的贡献很小, 所以很小的正的焓就足以导致分层 (见图 3-20, 曲线 c)。这就是为什么聚合物通常不互溶。在 1 个聚合物和 1 个溶剂的情况下, 混合熵也不太大, 所以一个较小的正的混合焓 ( $\Delta H_m>0$ ) 就可以导致分层。在推导(3-27)式时, 假设  $\Delta H_m=0$ , 这只对无热溶液才成立。一般二元体系的  $\Delta G_m$  为:

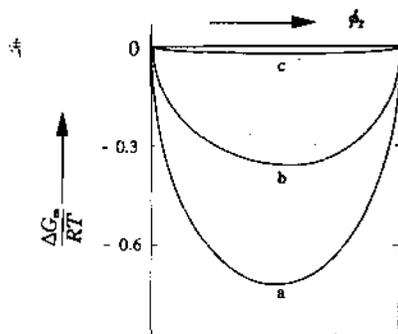


图 3-20 不同的  $N_1$  和  $N_2$  组合时混合自由焓随体积分数  $\phi$  的变化。

曲线 a:  $N_1/N_2=1/1$ , 曲线 b:  $N_1/N_2=1/1000$ ; 曲线 c:  $N_1/N_2=100/1000$ <sup>[16]</sup>

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi) \quad (3-28)$$

该式增加了包括 Flory-Huggins 相互作用参数  $\chi$  的一项, 它反映了焓的贡献<sup>[19]</sup>。在 Flory 理论中认为  $\chi$  是常数, 但对许多体系已经证实  $\chi$  不是常数。此外,  $\chi$  被认为是包括所有非理想性的过量参数(参阅三元体系, 式(3-36))。分别对  $n_1$  和  $n_2$  求导可以得到混合过程的偏摩尔自由焓差  $\Delta\mu_1$  和  $\Delta\mu_2$ 。

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = \left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} = RT \left( \ln \phi_1 - \left( 1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right) \quad (3-29)$$

$$\Delta\mu_2 = \mu_2 - \mu_2^0 = \left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} = RT \left( \ln \phi_2 - \left( 1 - \frac{V_2}{V_1} \right) \phi_1 + \chi \frac{V_2}{V_1} \phi_1^2 \right) \quad (3-30)$$

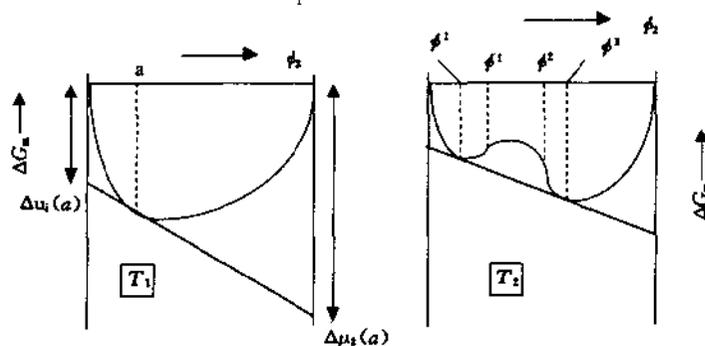


图 3-21 二元混合物混合自由焓随组成变化,  $T_2 < T_1$  ( $H_m > 0$ )

从图 3-20 可以看出混合焓总是正的, 因此无混合热 ( $\Delta H_m = 0$ ) 的组分总是互溶的。对于聚合物混合焓很小, 正的混合焓就会导致分层。降低温度通常使混合焓增加。图 3-21 给出两个不同温度下  $\Delta G_m$  随  $\phi$  的变化。在  $T_1$  温度下(图 3-21 左图), 在整个组成范围内体系都是互溶的。这可以在任一组织点、从  $\Delta G_m$  曲线画切线看出。如在组成  $a$  时, 在  $\phi_2 = 0$  处截距为  $\mu_1(a)$ (混合物组成为  $a$  时组分 1 的化学位),  $\phi_2 = 1$  时截距为  $\mu_2(a)$ 。这表明组分 1 和组分 2 的化学位均是减小的(或  $\Delta\mu_i < 0$ )。在温度  $T_2$ (图 3-21 右图)下, 曲线  $\Delta G_m$  在  $\phi^j$  和  $\phi^k$  之间上弯, 这两个点位于同一切线上因此两者互相平衡。切线上所有点具有相同的导数

( $\partial\Delta G/\partial n_i = \Delta\mu_i$ )即化学位相同。通常温度升高会增加相溶性, 这表明焓的贡献变小。切线上的两个点会互相接近而最终在所谓的临界点重合。临界点由( $\partial^2\Delta G_m/\partial\phi^2$ )=0 和( $\partial^3\Delta G_m/\partial\phi^3$ )=0 表征。在图 3-21 也可以看出两个拐点(右图), 即  $\phi^1$  和  $\phi^2$ 。拐点是曲线从凸变凹或从凹变凸的点。这些点以  $\partial^2\Delta G_m/\partial\phi^2=0$  表示。将  $\Delta G_m$  最小点的位置对  $\phi$  作图即得到双结点曲线, 拐点所处的位置称为旋节线(亚稳态极限线)。典型的温度-组成图见图 3-22。

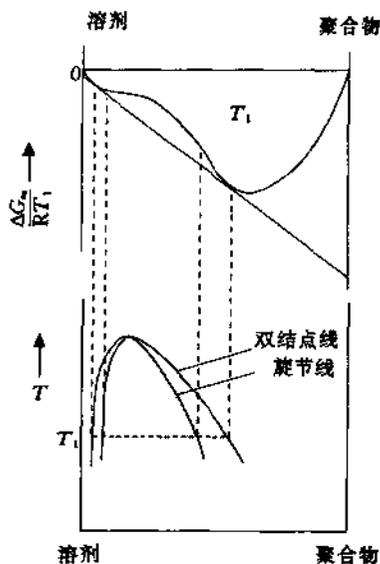


图 3-22 二元聚合物-溶剂体系的温度-组成图

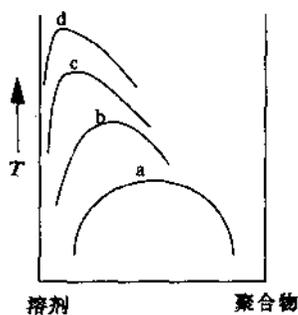


图 3-23 具有不互溶区的二元混合物相图

双结点线 a: 两种低分子量组分混合物;

双结点线 b, c, d: 低分子量溶剂与不同分子量聚合物的混合物

对于一给定聚合物/溶剂二元体系, 其互溶区所处的位置基本上取决于聚合物的链长(见图 3-23), 随着链长增加, 互溶区向溶剂轴和高温处移动。随着临界点向溶剂轴移动, 双结点曲线的不对称性增加。

### 3.6.2 分层过程

#### 3.6.2.1 二元混合物

为了更容易理解液-液分层机理,先讨论含有聚合物和溶剂的二元体系。相转化法制膜是从一个热力学稳定溶液开始,如  $T_1$  温度下( $T_1 > T_c$ )具有组成 A,在图 3-24 中对应于  $T > T_c$  的所有组成都是热力学稳定的,当温度下降到双结点时,溶液便会分层。溶液分成两个液相称之为液-液(L-L)分层。

假设温度从  $T_1$  降至  $T_2$ 。 $T_2$  温度下的组成 A 位于分层区内,因此是热力学不稳定的。图 3-24 也给出了  $T_2$  温度下的  $\Delta G_m$  曲线。在  $T_2$  温度下介于  $\phi^I$  和  $\phi^{II}$  之间的所有组成均会通过分层而使其混合自由焓降低,分层后所成两相的组成分别为  $\phi^I$  和  $\phi^{II}$ (见图 3-22)。这两相因为处于通过  $\Delta G_m$  曲线的同一切线上,即  $\phi^I$  化学位与  $\phi^{II}$  相等,因此彼此呈热力学平衡。

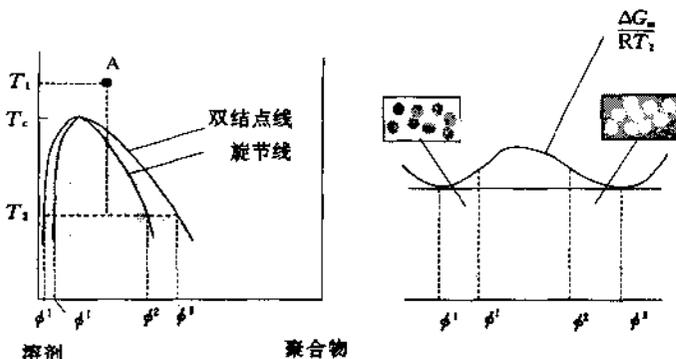


图 3-24 温度下降导致二元聚合物溶液分层。 $T_c$  是临界温度

图 3-25 给出了  $T_2$  温度下  $\Delta G_m$  及其一阶和二阶导数随组成变化的曲线。从二阶导数可以清楚地看到两个区域(最下面一图),在  $\phi^I < \phi < \phi^{II}$  区间内, $\Delta G_m$  对  $\phi$  的二阶导数为负的:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} < 0 \quad (\phi^I < \phi < \phi^{II}) \quad (3-31)$$

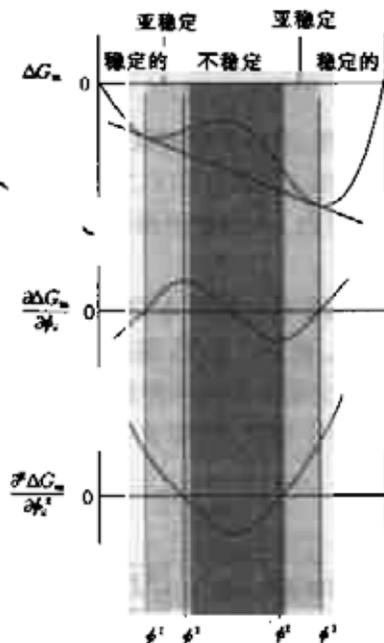
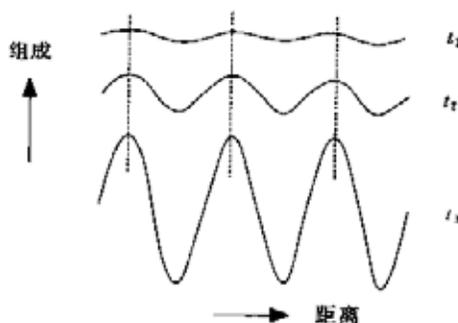
表明溶液是热力学不稳定的,将自发分成其组成为  $\phi^I$  和  $\phi^{II}$  的很小的互相连结的区域。

局部浓度微小变动的幅度随时间增加而变大,如图 3-26 所示。由此可以形成带状膜结构,这种分层称为旋节点分层<sup>[23]</sup>。

在  $\phi^I < \phi < \phi^I$  和  $\phi^I < \phi < \phi^{II}$  两个区间内, $\Delta G_m$  对  $\phi$  的二阶导数为正,溶液为亚稳定的,这意味着,没有推动力会使溶液自发分相,且溶液对组成的微小变动是稳定的。只有当一个稳定微核形成时才会分层。能降低体系自由能的微核是稳定的,所以在  $\phi^I < \phi < \phi^I$  区间内,微核的组成必须接近于  $\phi^{II}$ ,而在  $\phi^I < \phi < \phi^{II}$  区间内,其组成必须接近于  $\phi^I$ 。

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} > 0 \quad (\phi^I < \phi < \phi^I) \text{ 和 } (\phi^I < \phi < \phi^{II}) \quad (3-32)$$

成核以后,微核体积借助于倾斜扩散逐渐长大,而连续相组成逐渐接近相应的平衡组成,这种由成核并逐渐长大导致的液液分层而形成的膜结构类型,取决于初始浓度。

图 3-25  $\Delta G_m$  及  $\Delta G_m$  的一阶和二阶导数随  $\phi$  的变化图图 3-26 旋节点分层; 随时间延长幅度增大 ( $t_3 > t_2 > t_1$ )

当聚合物溶液初始浓度较低时(见图 3-24), 将从图的左侧通过临界点, 到达双结点后将开始液-液分层并形成组成为  $\phi^{\text{II}}$  的微核。这个微核会继续长大直到达到热力学平衡(富聚合物相的微核的形成和长大)。此时形成了组成为  $\phi^{\text{II}}$  的富聚合物液滴分散于组成为  $\phi^{\text{I}}$  的稀聚合物溶液的两相体系。用这种方法便得到了一种机械强度很低的乳胶类结构。当初始液浓度较高时(图 3-23 中组成 A), 贫聚合物相(组成  $\phi^{\text{I}}$ ) 的微核的生成并长大将导致分层。这种聚合物浓度很低的液滴将继续长大直到热力学平衡建立。

从图 3-24 可以看出, 临界点的位置与溶剂轴接近, 因此将从临界点右侧达到聚合物/溶剂体系的双结点, 这表明将通过形成贫聚合物相的微核化而发生液-液分层。这些小液滴将逐渐长大直到富聚合物相固化, 如果在富聚合物相固化前这些液滴可以聚并, 将会形

成敞口的多孔结构。

### 3.6.2.2 三元体系

除温度变化外,通过引入第三组分,即非溶剂使组成发生变化,也可以导致分层。此时遇到的是由溶剂、非溶剂和聚合物构成的三元体系。液-液分层区域以三维面表示。图3-27给出一定温度下  $\Delta G_m$  面,可以看出混合自由焓随组成变化。通过  $\Delta G_m$  面的同一切面上的所有两个点的连结线投影在相图上的实线构成了双结点线,图3-28为三元液-液分层曲面随温度变化示意图。由图可见分层区形状如蜂巢的一部分,随着温度升高分层面积减小,当温度足够高时,在任何组成下各组分都是互溶的。利用这个图可以得到任一温度下的等温截面。这种三元体系的等温截面见图3-29。此图中,三角形的各顶点代表聚合物、溶剂和非溶剂3个纯组分。三角形边上的点代表由两个角代表的纯组分构成的二元混合

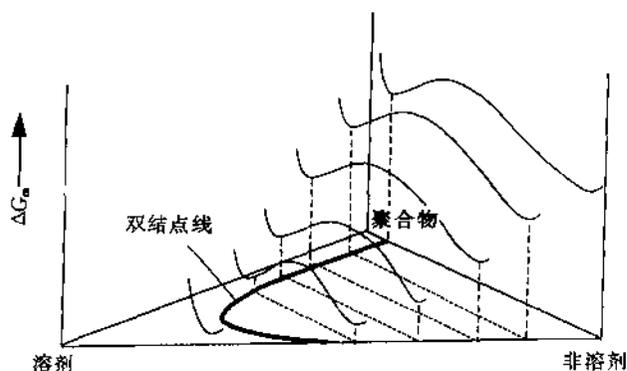


图 3-27 聚合物、溶剂、非溶剂三元体系混合自由焓( $\Delta G_m$ )随组成变化图

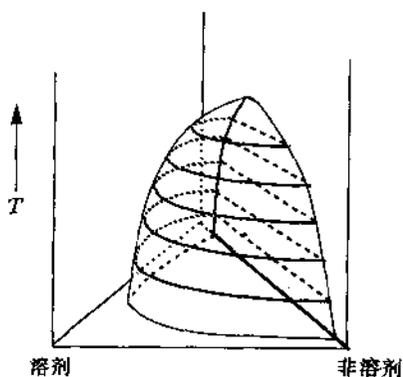


图 3-28 聚合物、溶剂、非溶剂三元体系  
在不同温度下的双结点面三维图

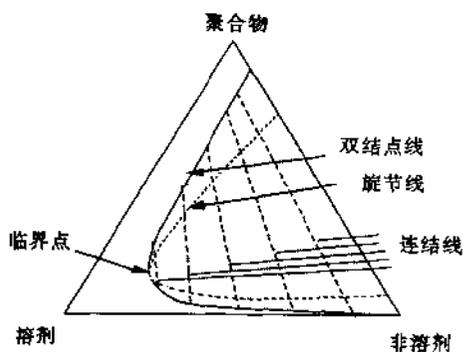


图 3-29 具有液-液分层区的三元体系图

物。三角形内任一点代表三组分混合物。在此区域可以观察到旋节曲线和双结点曲线,连结线把双结点曲线上呈平衡状态的各点连结起来。在此两相区域内的某一组成总是处于一连结线上,并会分成两相此两相由连结线和双结点线的两个交点表示。与二元体系相似,连结线两端分别对应于贫聚合物相和富聚合物相。双结点曲线可以通过数值计算得

到<sup>[24]</sup>。连结线连结了两个互呈平衡的共相,二者具有相同的化学位。使下面的函数达到最小值,便可以得到端点的组成:

$$F = \sum f_i^2 \quad (3-33)$$

式中  $f_i = (\Delta\mu'_i - \mu''_i)$ , 其中  $i=1, 2, 3$ , 上角标'和''分别代表贫聚合物相和富聚合物相。

利用此类三元体系制膜的初始程序总是配制均匀的(热力学稳定的)聚合物溶液,这一般对应于聚合物/溶剂轴上的一点。当然也可以加入适量非溶剂,使三组分仍为互溶的。加入非溶剂到一定程度可以使溶液变成热力学不稳定的,从而使溶液分层。当达到双结点曲线后,就会发生液-液分层。与二元体系相似,临界点接近的那一侧是重要的。通常临界点位于低聚合物浓度区(见图 3-29)。当从高于临界点组成进入亚稳定互溶区时,会产生贫聚合物微核,形成的由溶剂、非溶剂及很少量的聚合物组成的细小液滴分散在富聚合物相中,这类类似于上面讨论的二元体系(图 3-24)。这些液滴会逐渐长大直到到周围连续相通过结晶、凝胶或达到玻璃态转变温度(只有玻璃态高分子才会如此)而固化。固化前液滴的聚集会导致开口的多孔结构。

### 3.6.3 结晶

许多聚合物都是部分结晶的,其结构包括完全无序的无定型态和结晶相。当溶液温度低于聚合物的熔点就可能发生结晶。图 3-30 为聚合物和溶剂(或稀释剂)二元体系的混合自由焓,可见无液-液分层。然而,在熔点以下,固态聚合物的化学位比其在溶液中的化学位低,所以溶液会分成呈平衡的纯的结晶态( $\phi_2$ )和液态(图 3-30 中  $\phi_1$ )两相,从而使自由焓降低( $\Delta\mu_{2,l} = \Delta\mu_{2,s}$ )。此混合物  $\phi_a$  的熔点为  $T_1$ ,如图 3-30(右)示意。 $T_m$  是纯聚合物的熔点。Flory 已推导出二元聚合物-溶剂体系的熔点下降,即

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_f} \frac{V_2}{V_1} (\phi_1 - \chi\phi_1^2) \quad (3-34)$$

此处  $\phi_1$  是溶剂的体积分数,  $\chi$  是聚合物-溶剂相互作用参数,  $T_m$  是稀释的聚合物的熔点,  $\Delta H_f$  是每摩尔重复单元的熔解热,  $V_1$  和  $V_2$  分别为溶剂和聚合物重复单元的摩尔体积。

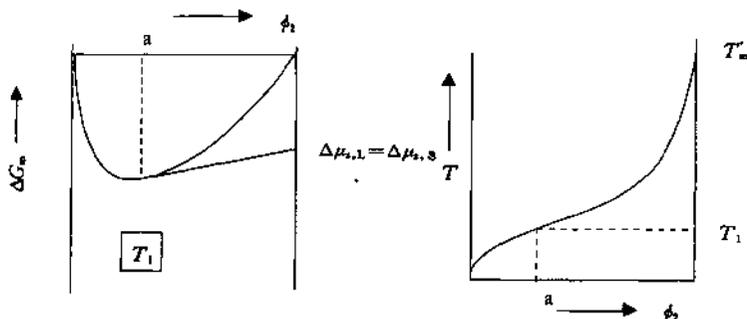


图 3-30 左图是组分 2 为可结晶的二元体系混合自由焓,右图是熔点曲线随组成的变化曲线

对三元体系可以画出类似的三元相图,如图 3-31 所示。此时情况更复杂,因为除液-液分层外还会出现固-液分层。半结晶聚合物的三组分相图如图 3-31 所示。除了各组分均互溶的均相区(I)和液-液分层区(II)外,还可看到其它区域,曲线 PQ 为结晶曲线。在



凝胶化通常包括溶胶-凝胶转化,如图 3-33 示意。从这个图可以看出,当溶液凝胶化时发生溶胶-凝胶转化。加入非溶剂对聚合物-聚合物键合的形成具有诱导作用,在低聚合物浓度下便能发生凝胶化。在许多体系中均观察到这种溶胶-凝胶转化,如醋酸纤维素/丙酮/水<sup>[26]</sup>、醋酸纤维素/二噁烷/水<sup>[26]</sup>、聚苯撑氧/三氯乙烯/辛醇<sup>[26,27]</sup>、聚苯撑氧/三氯乙烯/甲醇<sup>[26,27]</sup>。

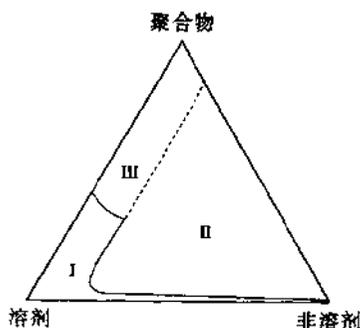


图 3-33 具有单相区(I)、两相区(II)和凝胶区(III)的三元体系的等温截面

### 3.6.5 玻璃化

有些聚合物既不会结晶也不会凝胶化,但在相转化过程中,这些聚合物最终也会固化。这种固化过程可定义为玻璃化,或称为聚合物链被冻结成玻璃态的一个阶段,此阶段已通过了玻璃化温度且聚合物链的运动性明显下降。不发生凝胶或结晶时,玻璃化是无定形玻璃态聚合物成膜体系的固化机理。聚合物的玻璃化温度因添加剂物,即溶剂或非溶剂的存在而下降。这种玻璃化温度下降可以用不同的理论描述,其中 Kelley-Bueche 理论应用较为广泛<sup>[28]</sup>(见第 2 章,式(2-6))。PPO/三氯乙烯/甲醇的相图如图 3-34 示意。由图可以观察到 4 个区域:

i) 单相区

所有组分均互溶。

ii) 凝胶区

在此区域,达到一定条件时聚合物就会形成三维网络,Gaides 等<sup>[29]</sup>确定了 PPO-DMAc 体系的溶胶-凝胶转化。然而凝胶形成至少要 1h,而浸没沉淀所需时间要短得多。

iii) 玻璃态区或玻璃化区

在此区域聚合物已经历了玻璃态转变。在浸没沉淀过程中,无论凝胶化发生与否,溶剂和非溶剂根据其各自推动力而发生扩散。最终固化过程可能是与凝胶/玻璃化相结合,也可能不

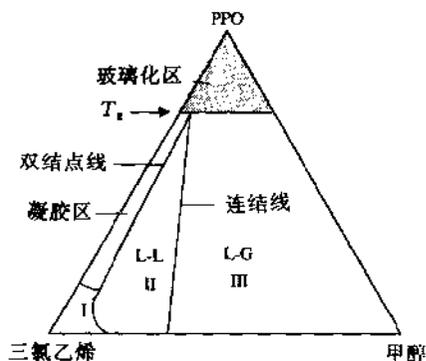


图 3-34 PPO/三氯乙烯/甲醇准三元体系相图

存在凝胶,而主要是玻璃化过程。

#### iv) 两相区

在此区域发生液-液分层,图中只画出了 1 条连结线,其富聚合物相进入了玻璃化区。在此连结线的左侧(I), (平衡)体系仍是液体,而在右侧发生了富聚合物相的玻璃化。

### 3.6.6 热沉淀

在详细讨论浸没沉淀之前,先简单介绍热沉淀或称热诱导相分离(TIPS)。利用该过程可用聚合物和溶剂构成的二元体系直接制备多孔膜。通常溶剂沸点较高,如环丁砜(四亚甲基砜,沸点 287℃)或油(如液体石蜡)。如组成为 A 温度为  $T_1$  的均相溶液(见图 3-24)缓慢朝  $T_2$  方向降温。当达到双结点曲线时发生液-液分层,即溶液分成富聚合物相和贫聚合物相。当继续降温至  $T_2$  时,两相组成沿双结点线变化最终达到组成  $\phi'$  和  $\phi''$ 。在一定温度下,富聚合物相会通过结晶(聚乙烯)、凝胶化(醋酸纤维素)或由于通过玻璃化温度(无规立构聚甲基丙烯酸甲酯)而固化。半结晶聚合物也会经常遇到(聚乙烯、聚丙烯、聚脂肪酰胺),其结晶相对较快,因此应包括固-液相转化。图 3-35 表示了液-液(L-L)分层区与固-液(S-L)分层区如合组合,此时可观察到 3 个区域,一个是两液相呈平衡( $L_1-L_2$ ),一个是固相和液相呈平衡( $S-L_2$ ),最后一个是液相 1 与固相呈平衡( $S-L_1$ )。此外在  $T_3$  温度三相相互呈平衡。

对玻璃态无定形聚合物,可以用玻璃态线代替熔解线,这个概念可用于不同体系。表 3-4 给出了一些热诱导分相的例子。

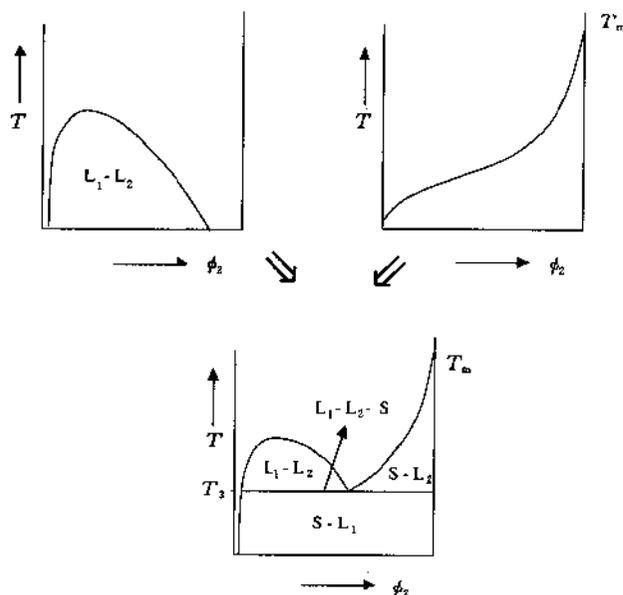


图 3-35 聚合物-溶剂二元体系  $T-\phi$  图的构造, 固化线为玻璃化温度线

表 3-4 热诱导分相举例

聚合物	溶剂	参考文献
聚丙烯	矿物油(液体石蜡)	[6]
聚乙烯	矿物油(液体石蜡)	[6]
聚乙烯	二羟基脂胺	[30]
聚甲基丙烯酸甲酯	环丁酮	[31]
醋酸纤维素/PEG	环丁酮	[32]
醋酸纤维素/PEG	邻苯二甲酸二辛酯	[33]
尼龙-6	三甘醇	[34]
尼龙-12	三甘醇	[34]
聚 4-甲基戊烯	矿物油(液体石蜡)	[34]

### 3.6.7 浸没沉淀

在进行了诸多理论讨论后,一个有趣的问题就是将聚合物/溶剂混合物浸入非溶剂凝结浴中后,为获得所希望的(不对称)形态哪些因素是最重要的? 另一些问题是:为什么有时会得到比较开口的多孔皮层,而有些情况下会形成由多孔海绵状支撑的致密(无孔)皮层? 为回答这些问题,并便于理解利用浸没沉淀法成膜的基本原理,本节将进行一些定性的讨论。为简便起见,将按照非溶剂(1)、溶剂(2)、聚合物(3)三组分体系描述成膜概念。诸如第二种聚合物或低分子材料等添加剂的作用将不予讨论,因为此时组分数太多,而对四组分或多组分的热力学或动力学描述非常复杂。

最简单的相转化膜是按下列步骤制成的。将由聚合物(3)和溶剂(2)组成的溶液涂在一支撑板上(如玻璃上),刮成薄膜后,浸入非溶剂(1)浴中。溶剂扩散进入凝结浴( $J_2$ ),而非溶剂扩散到刮成的薄膜内( $J_1$ )。经过一段时间后,溶剂和非溶剂之间的交换达到一定程度,此时溶液变成热力学不稳定的,从而发生分层。最终形成不对称结构的固体聚合物膜。图 3-36 给出浸入过程膜/凝浴界面示意图。

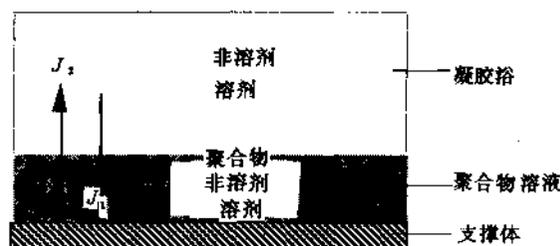


图 3-36 膜/浴界面示意图

组分:非溶剂(1)、溶剂(2)、聚合物(3)。  $J_1$  为非溶剂通量,  $J_2$  为溶剂通量

薄膜中任一点的局部组成随时间变化。但膜厚一般只有几微米,所以无法准确测定组成随时间的变化。而且,有时成膜过程是瞬间内发生的,就是说,需在很短的时间间隔内来测定作为时间和位置函数的所有组成变化,这给测定组成更带来了困难。但组成变化可以通过计算而获得,这种计算有助于更好地理解不同参数对膜结构和性能的影响。

有许多因素对膜结构有较大影响,包括:

- 聚合物的种类;
- 溶剂和非溶剂的种类;
- 刮膜液组成;
- 凝结浴组成;
- 聚合物的凝胶化和结晶化特性;
- 液-液分层区的位置;
- 刮膜液和凝结浴的温度;
- 蒸发时间。

这些参数并不是互相独立的,通过改变其中一种或多种,可以得到不同的膜结构:从高孔率的孔状膜到非常致密的无孔膜。

以聚砜为例。这是一种常用的膜材料,用于微滤、超滤及复合膜的亚层。这些应用场合要求开口多孔膜,但用聚砜也可以制成具有致密非孔皮层的不对称膜,这种膜可用于全蒸发或气体分离。

表 3-5 给出了几个例子,由此可以看出对于同一体系,即 DMAc/聚砜(PSf)体系,各种参数对膜结构的影响。对同一体系如何会得到如此不同的结构呢?为回答这个问题,需要了解各参数对相转化过程的影响。最终膜结构由两个机理决定:i)成膜过程中溶剂和非溶剂的扩散;ii)分层过程。

表 3-5 制备程序对膜结构的影响

PSf/DMAc 蒸发	⇒全蒸发/气体分离
35%PSf/DMAc 水中沉淀	⇒全蒸发/气体分离 <sup>(a)</sup>
15%PSf/DMAc 水中沉淀	⇒超滤
15%PSf/DMAc 在水/DMAc 中沉淀	⇒微滤 <sup>(b)</sup>

(a) 后面将介绍可以制得具有无缺陷皮层的不对称膜。

(b) 为制成开口(互通)多孔膜必须在聚合物溶液中加入添加剂,如聚乙烯基吡咯烷酮。

首先讨论分层过程。分层方式可能有两种:i)液-液分层和 ii)凝胶化、玻璃化或结晶。为了知道在什么组成或温度下溶液变成热力学不稳定的,必须确定浊点或雾点。雾点定义为溶液从清澈变成混浊那一点,它们可由不同的方法确定:

#### i) 滴定

此时将非溶剂或溶剂/非溶剂混合物缓慢滴入聚合物和溶剂组成的溶液中,由肉眼确定浊点。

#### ii) 冷却

将一个管子装满聚合物/溶剂二元混合物或聚合物/溶剂/非溶剂三元混合物后密封。在较高温度下溶液是均相的,然后以一定冷却速率使恒温浴温度缓慢下降。在某一温度时溶液变成热力学不稳定而分层并导致混浊。这种方法可以利用透光性测定而实现自动操作<sup>[45]</sup>,但也可以用肉眼观察。

冷却法比简单的滴定法更好,因为采用这种方法可以区别发生了何种分层过程,是液

-液分层, 还是凝胶化/玻璃化/结晶。凝胶化对于浊点影响通常不易发觉。液-液分层是一个比较快的过程且分层速率与冷却速率无关, 而对于凝胶化/玻璃化/结晶冷却速率却很重要。因此通过在不同冷却速率下测定雾点曲线可以区别这些过程。图 3-37 给出了对于醋酸纤维素(CA)/水体系使用丙酮, 二噁烷和四氢呋喃(THF)这 3 种溶剂时的情况<sup>[35]</sup>。

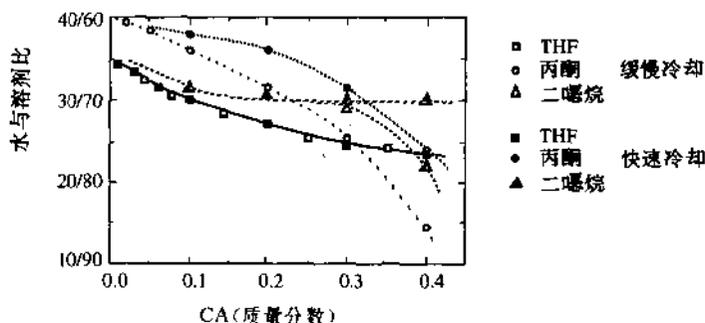


图 3-37 不同冷却速度下测得的雾点曲线随聚合物浓度的变化<sup>[35]</sup>

对于 CA/THF/水体系, 雾点与冷却速率无关, 这表明由于液-液分相而发生混浊。对于 CA/二噁烷/水体系也有类似现象, 在聚合物浓度达到一定值之前雾点与冷却速率无关, 但当聚合物浓度超过此值时, 较低冷却速率时发生凝胶化, 而较高冷却速率时发生液-液分层。对于 CA/丙酮/水体系, 不论是高冷却速率, 还是低冷却速率雾点曲线均是由于凝胶化造成的。对聚苯撑氧/三氯乙烯/辛醇体系也有类似行为。

### 3.6.8 扩散影响

相转化法如浸没沉淀的成膜过程属于非平衡过程, 因此必须考虑过程动力学而不能仅采用热力学对过程进行描述。涂膜中任一点的组成是时间和位置的函数, 要了解发生了何种分层过程以及如何发生的, 需要知道任一给定时刻某一特定点的准确组成。然而由于组成变化很快(通常在 1s 之内)且膜很薄(小于 200 $\mu\text{m}$ ), 很难通过实验准确对组成进行测定, 但可以从理论上加以描述。

组成的变化可以看成是以聚合物骨架为参照的溶剂( $J_2$ )和非溶剂( $J_1$ )扩散决定的(见图 3-36)。涂膜内任一点的通量  $J_1$  和  $J_2$  可由唯象方程描述:

$$J_i = - \sum_{j=1}^2 L_{ij}(\phi_i, \phi_j) \frac{\partial \mu_j}{\partial x} \quad (i = 1, 2) \quad (3-35)$$

其中化学位梯度  $\partial \mu_i / \partial x$  为膜内任一点组分  $i$  的传质推动力,  $L_{ij}$  为渗透系数。由式(3-35)可得到非溶剂通量( $J_1$ )和溶剂通量( $J_2$ ):

$$J_1 = - L_{11} \frac{d\mu_1}{dx} - L_{12} \frac{d\mu_2}{dx} \quad (3-36)$$

$$J_2 = - L_{21} \frac{d\mu_1}{dx} - L_{22} \frac{d\mu_2}{dx} \quad (3-37)$$

由上式可以看出, 对于给定聚合物/溶剂/非溶剂体系, 通量由作为推动力的化学位梯度决定, 同时也取决于唯象系数。这意味着化学位或最好说影响化学位的因素是十分重要

的。Flory 和 Huggins<sup>[22]</sup>已给出了混合自由焓的表达式。对于三组分体系(聚合物/溶剂/非溶剂),吉布斯混合自由焓( $\Delta G_m$ )为:

$$\Delta G_m = RT (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3) \quad (3-38)$$

其中  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度。下标分别为:非溶剂,1;溶剂,2;聚合物,3。 $n_i$  和  $\phi_i$  分别为组分  $i$  的摩尔数和体积分数, $\chi_{ij}$  称为 Flory-Huggins 相互作用参数。在三元体系中有 3 个相互作用参数: $\chi_{13}$ (非溶剂/聚合物), $\chi_{23}$ (溶剂/聚合物)和  $\chi_{12}$ (溶剂/非溶剂)。 $\chi_{12}$  可由最近汇编的过量混合自由能数据<sup>[36]</sup>计算或由气-液平衡得到。 $\chi_{13}$  可由溶胀实验确定。 $\chi_{23}$  可由蒸气压或膜的渗透压决定<sup>[37]</sup>。相互作用参数说明了体系的非理想性,该参数包括了焓和熵两方面的作用。在最初的 Flory-Huggins 理论中,相互作用参数被认为与浓度无关,但一些实验结果已经表明这些参数通常是与组成有关的<sup>[38~41]</sup>。为了说明这种浓度相关性,符号  $\chi$  通常由另一个反映浓度关系的符号,例如  $g$  代替。

由式(3-38)可以得到各组分化学位的表达式,因为:

$$\left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^\circ \quad (3-39)$$

在微分过程中必须考虑  $\chi$  与最终浓度的依赖关系。不同的相互作用参数  $\chi$  对溶剂和非溶剂通量的影响(体现在推动力中)以及由此导致的对膜结构的影响将在以后讨论。

通量表达式(3-36)和(3-37)式中其它参数为唯象系数,这些参数对成膜的影响也必须考虑。这些系数也都与浓度有关。当已知化学位关系时,有两种方法表示唯象系数:i)用扩散系数;ii)用摩擦系数。

从纯理论的观点出发两种方法都可行,但实际上最好将三元参数转化成二元参数,后者更容易测定。因此,较好的方法是将唯象系数与二元摩擦系数关联。

摩擦系数可由 Stefan-Maxwell 方程定义:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \nabla \mu_i = - \sum_{j=1}^3 R_{ij} c_j (v_i - v_j) \quad (i = 1, 2, 3) \quad (3-40)$$

对于三组分即聚合物、溶剂和非溶剂可得到三个表示式<sup>[35]</sup>:

$$\nabla \mu_1 = - R_{12} c_2 (v_1 - v_2) - R_{13} c_3 (v_1 - v_3) \quad (3-41)$$

$$\nabla \mu_2 = - R_{21} c_1 (v_2 - v_1) - R_{23} c_3 (v_2 - v_3) \quad (3-42)$$

$$\nabla \mu_3 = - R_{31} c_1 (v_3 - v_1) - R_{32} c_2 (v_3 - v_2) \quad (3-43)$$

$R_{ij}$  为摩擦系数(此时为二元参数), $v_i$  和  $v_j$  为平均速度, $c_i$  为组分  $i$  的浓度。

可以做如下假设:i)聚合物浓度一定时, $R_{13}$  和  $R_{23}$  是固定不变的,这意味着聚合物浓度一定时,溶剂与聚合物或非溶剂与聚合物之间的阻力作用为常数。ii)溶剂/非溶剂比率一定时, $R_{12}$  为常数,这里假定溶剂与非溶剂之间的阻力作用与聚合物浓度无关。

$R_{12}$  可由测定溶剂与非溶剂之间相互扩散系数确定。聚合物与溶剂间的摩擦系数  $R_{23}$  可由沉降系数确定。非溶剂与聚合物之间的摩擦系数  $R_{13}$  无法测量只能估算。 $R_{13}$  和  $R_{23}$  均取决于聚合物浓度,因此可假设  $R_{23}$  与聚合物浓度之间的关系与  $R_{13}$  与聚合物浓度之间的关系相同。

回到成膜中的扩散过程这一问题上来。到此我们已介绍了不同的参数。然而还有一个尚未讨论的问题。在大多数情况下,刮膜的厚度与最终得到膜的厚度往往有(较大)差

别。这表明成膜过程中非溶剂浴与刮膜液之间的边界发生移动,如图 3-38 所示。因此需要引入一个校正这种边界移动的位置坐标。

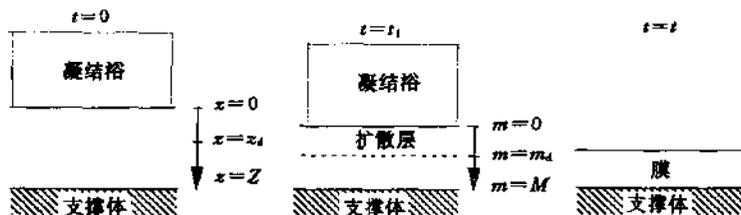


图 3-38 不同时间浸没过程示意图

如浸没过程从  $t=0$  开始,对所有  $t>0$  的情况,溶剂通过扩散离开膜而非溶剂通过扩散进入膜。如净体积流动方向是离开膜(溶剂通量大于非溶剂),则膜/浴界面会向着离开  $z=0$  的方向移动,即实际膜厚减小。该过程不断进行,直到达平衡( $t=t$  时)而形成膜。为了妥当地描述包括边界移动的成膜过程,必须引入一个位置坐标  $m$ ,见式(3-44)<sup>[35]</sup>,此时膜/浴界面始终处在  $m=0$  而与时间无关,膜/支撑体界面位置也与时间无关(图 3-38)。

$$m(x,t) = \int_0^x \phi_3(x,t) dx \quad (3-44)$$

$$(dm)_t = \phi_3(dx)_t \quad (3-45)$$

在  $m$  坐标中

$$\frac{\partial(\phi_i/\phi_3)}{\partial t} = \frac{\partial J_i}{\partial m} \quad i = 1,2 \quad (3-46)$$

把式(3-36)、(3-37)和(3-46)结合起来得到:

$$\frac{\partial(\phi_1/\phi_3)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial m} \left( v_1 \phi_3 L_{11} \frac{\partial \mu_1}{\partial m} \right) + \frac{\partial}{\partial m} \left( v_1 \phi_3 L_{12} \frac{\partial \mu_2}{\partial m} \right) \quad (3-47)$$

$$\frac{\partial(\phi_2/\phi_3)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial m} \left( v_2 \phi_3 L_{21} \frac{\partial \mu_1}{\partial m} \right) + \frac{\partial}{\partial m} \left( v_2 \phi_3 L_{22} \frac{\partial \mu_2}{\partial m} \right) \quad (3-48)$$

决定分层过程类型的主要因素是膜内的局部浓度。利用式(3-47)和(3-48)可以计算不同时间时的浓度( $\phi_1, \phi_2, \phi_3$ )。在任何时间和膜内任何位置所发生的分层过程可以通过计算确定。实际上,可以算出某一时刻和某一位置下的浓度,由此便可确定分层的类型。但应当注意的是该模型已引入许多假设和简化。因此,热效应、结晶的发生、分子量分布均没有考虑。然而从下一节的讨论可以看出,利用该模型可以定性确定分层的类型,这作为一种初步估算还是十分有用的。而且利用该模型可以了解相转化成膜的基本原理。

### 3.6.9 成膜机理

本节将说明两种不同的分层过程会导致两种不同的膜形态:

- 瞬时液-液分层;
- 延迟液-液分层。

瞬时分层是指浸入非溶剂浴中后立即成膜,而延迟分层则要经历一段时间才能成膜。有不同的方法可以说明发生两种不同的成膜机理的存在,如计算浓度分布,测定透光性或

肉眼观察。

通过计算浓度分布可以更好地解释这种行为,为了计算(延迟分相)相转化过程中聚合物膜内的浓度分布,必须先有一些前提和假设<sup>[35]</sup>:

- 聚合物溶液中扩散可用式(3-34)和(3-35)表示;
- 凝结浴中扩散可用 Fick 定律描述;
- 凝结浴中不发生对流;
- 在膜/浴界面处建立了热力学平衡:

$$\mu_i(\text{膜}) = \mu_i(\text{浴}) \quad i = 1, 2, 3$$

— 膜/浴界面处体积通量相等,即  $J_i(\text{膜}) = J_i(\text{浴}), i = 1, 2$ 。另外,还需通过实验测定以下参数:

- 化学位表达式中热力学二元相互作用参数(参数  $\chi$  或与浓度相关参数  $g$ ):
  - \*  $g_{12}$ : 由提供混合过量自由能的量热测量确定,由文献的  $G^E$  和活度系数确定,由气液平衡确定,由 VanLaar, Wilson, Margules 方程或由 UNIFAC 法确定。
  - \*  $g_{13}$ : 由平衡溶胀实验或由反向气相色谱确定。
  - \*  $g_{23}$ : 由膜渗透压或蒸气渗透压确定。
- 与三元唯象系数相关的二元摩擦系数  $L_{ij}$ 。
  - \*  $R_{12}$ : 由测量二元扩散系数确定。
  - \*  $R_{23}$ : 由沉降系数确定。
  - \*  $R_{13}$ : 无法由实验确定,只能与  $R_{23}$  关联。

两种分层过程导致不同的膜结构。这两种不同的分层过程可由液-液分层开始瞬间来表征,图 3-39 给出了刚刚浸入到一个非溶剂浴中的某一时间( $t < 1s$ )聚合物膜的组成轨迹。组成轨迹给出了膜内任一点在某一特定时刻的浓度。在任一其它时刻会存在另一组成轨迹。由于在膜/浴界面开始扩散过程,故首先看到膜上部组成发生变化。这种变化可从图 3-39 给出的组成轨迹看出。点 t 代表膜顶部组成,而点 b 代表底部组成。点 t 由膜/浴界面处平衡关系  $\mu_i(\text{膜}) = \mu_i(\text{膜})$  确定。图中两种情况底部组成均维持在初始浓度。在图 3-39(左)位于顶层 t 下的点与双结点曲线有交点,表明浸入后立即开始分层过程。相反,

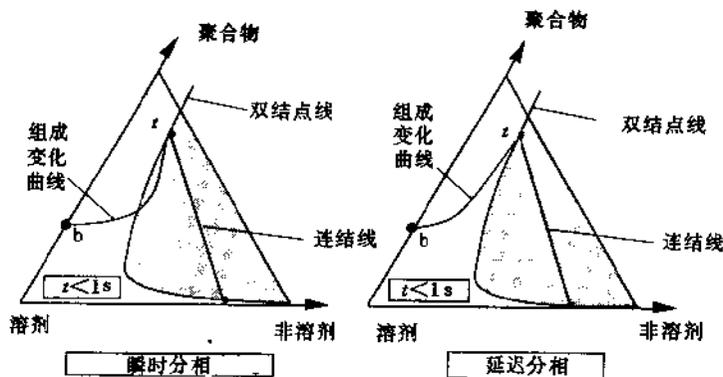


图 3-39 刚刚浸入后膜的组成变化曲线

t 为膜的顶部, b 为底部,左图为瞬时液-液分相,右图为延迟液-液分相

在图 3-39(右)中,位于顶层下所有组成均处于单相区,因此仍为互溶的。这表明浸入后不会立即发生分层。经过一段较长时间后,在顶层下的组成将与双结点曲线相交,因此也会发生分层过程。由此可以区别开两种完全不同的分层过程,它们所生成的膜形态也是完全不同的。

利用瞬时液-液分层过程可得到多孔性皮层,通过这种分层机理可制成多孔膜(超滤/微滤)。然而,当经过一段时间后才分层时,则得到较致密的皮层。所以这种分层过程可以形成致密膜(气体分离/全蒸发)。这两种情况下皮层的厚度受所有成膜参数的影响(即聚合物浓度、凝结程序、添加剂,见 3.7 节)。

这两种成膜机理也可以通过数值计算来判断,或采用简单的透光性测量法或肉眼观测区分,但后两种方法只能是定性的。通过测量透光性可以确定混浊发生所需时间。图 3-40 给出相应的实验装置。

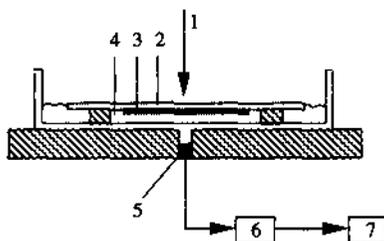


图 3-40 透光实验装置

1—光源; 2—玻璃板; 3—制得的聚合物膜;  
4—凝结浴; 5—检测器; 6—放大器; 7—记录仪

涂好的膜浸入凝结浴后,测得的通过膜的透光量为时间的函数。发生分层后,膜内出现非均相现象,透光量下降,从而可以明显地看出瞬时分层和延迟分层之间的差异。图 3-41 为透光量曲线的示意图。从该图可以看出 a 和 b 两个体系都发生瞬时分层,因透光率很快下降。体系 c 经历一段长时间后透光量才下降,所以为延迟分层,体系 d 也为延迟分层,体系 d 经过较长时间后才发生分相。

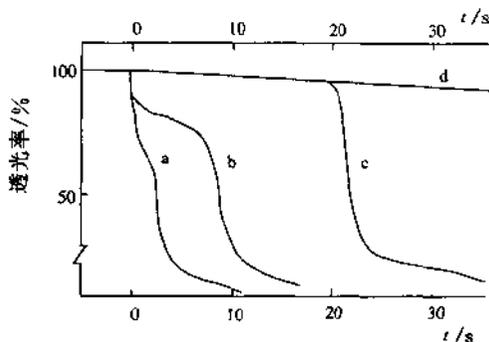


图 3-41 透光曲线

a 和 b: 瞬时分层; c 和 d: 延迟分层



或

$$\pi = \frac{RT}{V_2} \phi_2 + \frac{RT}{V_1} (0.5 - \chi) \phi_2^2 \quad (3-54)$$

确定了渗透压便可确定聚合物-溶剂相互作用参数。通常该相互作用参数与浓度有关, 因此需做进一步实验以确定浓度影响。

### 3.7 各种参数对膜形态的影响

前一节中给出了描述相转化成膜过程的热力学和动力学关系式, 这些关系式中所包含的参数对扩散和分层过程及最终膜形态有很大影响。如前所述, 瞬时分层和延迟分层这两种不同的成膜机理将导致形成两类不同的膜, 即多孔膜(微滤和超滤)和无孔膜(全蒸发和气体分离)。

在这一方面, 聚合物的选择并不那么重要, 不过聚合物的种类直接影响所能选用的溶剂和非溶剂。本节中将以聚砜(PSf)和醋酸纤维素(CA)这两种广泛使用的聚合物为例, 介绍不同参数对膜形态的影响。讨论的因素包括:

- 溶剂/非溶剂体系的选择;
- 聚合物浓度;
- 凝结浴组成;
- 聚合物溶液组成。

除以上所列之外, 还有许多其它因素也将影响最终膜形态, 如添加剂(低分子量或高分子量组分)、分子量分布、结晶或聚积能力、聚合物溶液及凝结浴温度等, 但本节将不讨论这些因素的影响。

#### 3.7.1 溶剂/非溶剂体系的选择

浸没沉淀过程中一个很重要的因素就是溶剂/非溶剂体系的选择。为采用相转化法从一种聚合物制膜, 聚合物必须是可溶的。虽然对特定聚合物可以选用不同溶剂, 但溶剂与非溶剂之间必须完全互溶。水是常用的非溶剂, 也可采用其它非溶剂。表 3-6 给出一些可溶于水的醋酸纤维素和聚砜的溶剂。

表 3-6 醋酸纤维素和聚砜的溶剂

醋酸纤维素	聚砜
二甲基甲酰胺(DMF)	二甲基甲酰胺(DMF)
二甲基乙酰胺(DMAc)	二甲基乙酰胺(DMAc)
丙酮	二甲亚砜(DMSO)
二噁烷	甲酰胺(FA)
四氢呋喃(THF)	吗啉(MP)
醋酸(HAc)	N-甲基吡咯烷酮(NMP)
二甲亚砜(DMSO)	

需进一步考虑这些有机溶剂在水中的溶解度。如前一节所述, 所有组分的溶解性由混合自由焓决定:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3-2)$$

对理想溶液  $\Delta H_m = 0, \Delta S_m = \Delta S_{m, \text{理想}}$ 。然而, 有机溶剂和水的混合物的非理想性很强, 而且大多数有机混合物由于存在偶极相互作用或氢键而表现出非理想性, 只有烷烃之类相互作用很弱的溶剂才可视为理想体系。对非理想体系, 1 mol 混合物的混合自由焓为:

$$\Delta G_m/RT = x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2 + g_{12}(\phi) x_1 \phi_2 \quad (3-55)$$

其中  $\phi$  和  $x$  分别是二元体系的体积分数和摩尔分数, 参数  $g_{12}$  可以看成包括焓和熵两个因素在内的自由能项。从式(3-55)看出, 相互作用参数与浓度有关。所以以  $g$  代替符号  $\chi$ , 其值越大, 相互亲和性和互溶性越小, 当  $g_{12} \rightarrow 0$ , 则混合物趋近理想体系。

混合过量自由焓( $G^E$ )是实际混合自由焓( $\Delta G_m$ )与理想混合自由焓( $\Delta G_{m, \text{理想}}$ )之差:

$$G^E = \Delta G_m - \Delta G_{m, \text{理想}} \quad (3-56)$$

而 
$$\Delta G_{m, \text{理想}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3-57)$$

将(3-55)和(3-57)代入(3-56), 得:

$$g_{12} = \frac{1}{x_1 \phi_2} \left( x_1 \ln \frac{x_1}{\phi_1} + x_2 \ln \frac{x_2}{\phi_2} + \frac{G^E}{RT} \right) \quad (3-58)$$

如  $G^E$  已知, 则对任意二元混合物可以算出不同组成下的  $g_{12}$  ( $\phi$  为二元溶液的体积分数,  $x$  为摩尔分数)。事实上,  $G^E$  表示了混合物自由焓的非理想部分, 可表示为:

$$G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (3-59)$$

活度系数可由一些半经验式如 Van Laar, Margules 或 Wilson 式计算而得。表 3-7 列出了这些方程。

表 3-7 VanLaar, Margules 和 Wilson 方程

$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2}\right)^2}$	V. Laar
$\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{12}x_2}{A_{21}x_1}\right)^2}$	
$\ln \gamma_1 = A_{12}x_2^2 \left[1 + 2x_1 \left(\frac{A_{21}}{A_{12}} - 1\right)\right]$	Margules
$\ln \gamma_2 = A_{21}x_1^2 \left[1 + 2x_2 \left(\frac{A_{12}}{A_{21}} - 1\right)\right]$	
$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1}\right)$	Wilson
$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1}\right)$	

许多文献中提供了基于这些关系式的二元或三元混合物的活度系数数据<sup>[44]</sup>。很难估计哪一个方程与实验结果最为吻合, 但似乎更倾向使用 Wilson 方程。

$G^E$  可由实验确定, 文献中亦有许多数据可查<sup>[36]</sup>。也可由气-液平衡数据确定  $g_{12}$ 。对于

一些有机溶剂和水的混合物, 可将  $g_{12}$  对水的体积分数画图(图 3-42)。

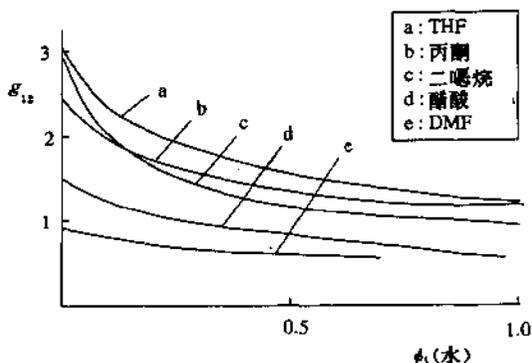


图 3-42 根据式(3-58)和文献中  $G^E$  数据计算的各种溶剂/水体系的相互作用参数<sup>[43]</sup>

从图中可以看出  $g_{12}$  明显受浓度影响, 而且, 丙酮/水和 THF/水混合物具有很高的  $g_{12}$  值(低互相亲合性), 而 DMF 的  $g_{12}$  值很低(高互相亲合性)。

当聚合物选为醋酸纤维素且水为非溶剂时, 溶剂的选择是如何影响膜结构的呢? 有趣的一点就是随着溶剂和非溶剂间亲合性(或相溶性)减小, 连接互相呈平衡的两相的连结线的斜率变小<sup>[35, 43]</sup>。图 3-43 给出了水/溶剂/CA 体系的双结点线和连结线。随着在水中溶解度增加, 连结线斜线按下列顺序增大。DMF > 二噁烷 > 丙酮 > THF。

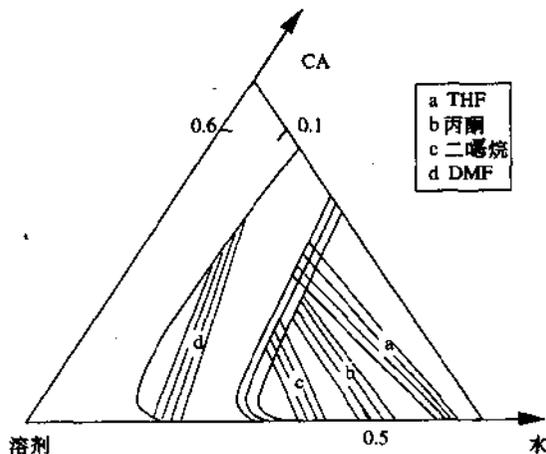


图 3-43 CA/溶剂/水三元体系双结点线和连结线计算结果<sup>[35]</sup>

图 3-44 为水/溶剂/CA 体系透光量实验结果。当 DMSO(e), DMF(d)和二噁烷(c)用作溶剂时, 发生瞬时分层。只有在凝结浴中加入溶剂才会导致延迟分层。对于二噁烷, 约需在水中加入 15% 的溶剂, 对 DMF 约需加 45%, 而 DMSO 则需约 60%。这表明随着溶剂与非溶剂间亲合性增加, 为实现延迟分层, 在非溶剂凝结浴中所需加入的溶剂量增加。相反, 对于丙酮和 THF(四氢呋喃), 即使水浴中没有溶剂也总是发生延迟分层。由此明显看出, 发生延迟分层的趋势按下列顺序递减: THF > 丙酮 > 二噁烷 > DMF > DMSO, 这与各溶剂与水的相溶性下降顺序一致。

溶剂/非溶剂的选择对膜形态的影响是怎么样的呢? 如前所述, 两种成膜机理导致不同的结构, 两种机理之间的差异在于何时发生液-液分层。根据图 3-44 可以预计, 以 THF 或丙酮为溶剂, 水为非溶剂时, 聚合物形成致密膜(延迟分层)。DMSO 和 DMF 为溶剂, 水为非溶剂时, 会形成多孔膜(瞬时分层)。聚砜/DMF/水、醋酸纤维素/DMSO/水和醋酸纤维素/丙酮/水体系确实可以制成超滤膜<sup>[39]</sup>。相反, 醋酸纤维素/丙酮/水和聚砜/THF/水体系则形成非常致密的无任何大孔的全蒸发膜。

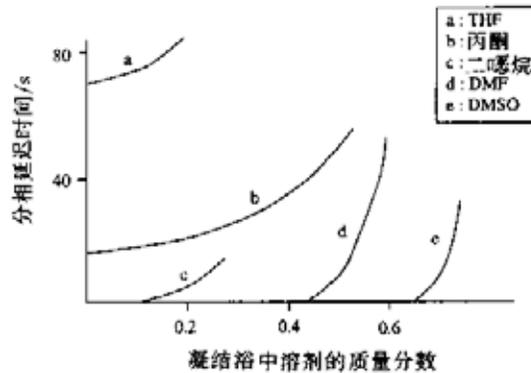


图 3-44 15%醋酸纤维素溶液在水中分层延迟时间

除水外还可以使用其它非溶剂。但并非对所有液体混合物都可得到其热力学数据, 因此, 需测定或从基团贡献理论推导。相反, 透光性实验则很容易进行。用其它非溶剂如某种醇代替水, 则得到完全不同的膜结构, 导致膜性能也不同。如将聚砜/DMAc 浸入水或异丙醇中。由于 DMAc 与水的混溶性远大于与异丙醇的, 所以在水中发生瞬时分层, 而导致具有超滤性质的多孔膜, 而浸入异丙醇中则发生延迟分层形成具全蒸发或气体分离性能的含致密皮层的不对称膜, 这两种膜的断面图象见图 3-45。

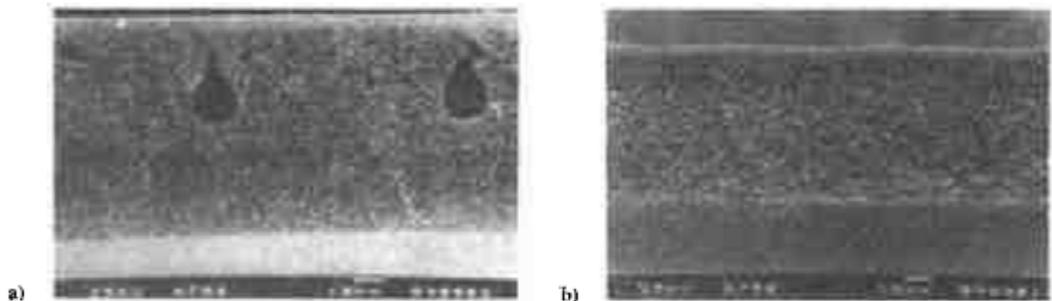


图 3-45 聚砜/DMAc 溶液制成膜的横断面 SEM 图  
(a) 浸入水中(多孔膜); (b) 浸入异丙醇中(无孔膜)

溶剂与非溶剂可以有非常多的组合且各自拥有其特定的热力学行为。表 3-8 给出了各种溶剂/非溶剂对的大致分类。相互亲合性强的会导致多孔膜, 相互亲合性弱则导致无孔致密膜(或最好叫做具有致密皮层的不对称膜)。应当指出, 这仅适用于三元体系。对于

含有添加剂的多组分体系,其热力学和动力学行为会发生改变,就像膜的性质改变一样。虽然还有其它因素影响膜结构的种类,但溶剂/非溶剂的选择是关键性的。除了这一因素以外,体系中还有许多可变因素,如聚合物浓度,非溶剂浴中加入溶剂,聚合物溶液中加入非溶剂,凝结浴及聚合物溶液的温度,刮膜液或凝结浴中引入添加剂(低分子量或高分子量)等。下一节将讨论其中一些因素的影响。

表 3-8 溶剂/非溶剂对的类别

溶剂	非溶剂	膜的类型
DMSO	水	多孔膜
DMF	水	多孔膜
DMAc	水	多孔膜
NMP	水	多孔膜
DMAc	正丙醇	无孔膜
DMAc	异丙醇	无孔膜
DMAc	正丁醇	无孔膜
三氯乙烯	甲醇/乙醇/丙醇	无孔膜
氯仿	甲醇/乙醇/丙醇	无孔膜
二氯甲烷	甲醇/乙醇/丙醇	无孔膜

### 3.7.2 聚合物的选择

聚合物的选择是很重要的,因为这决定了相转化过程中所能选用的溶剂和非溶剂。

对于多孔膜(微滤/超滤),膜的性能主要取决于膜孔的大小。就污染(吸附效应、亲水/疏水特征)及热和化学稳定性而论,膜材料的选择是重要的。对于无孔膜,聚合物的选择直接影响膜的性能,因为膜本征分离性能(溶解度和扩散率)取决于其化学结构即聚合物的选择(见第 2 章和第 5 章)。

对于瞬时分层而形成的多孔膜,分离性能主要取决于溶剂/非溶剂的选择。的确,这类结构几乎可以与聚合物的选择无关。表 3-9 给出了利用 DMAc 或 DMF 为溶剂,水为非溶剂时制成的超滤膜的聚合物。聚合物浓度改变幅度为 10%~20%。浸没沉淀于室温下进行。

表 3-9 以 DMF 或 DMAc 为溶剂、水为非溶剂制成的多孔超滤膜的聚合物(聚合物浓度 10%~20%)

聚合物 <sup>(i)</sup>	聚合物 <sup>(i)</sup>
聚砜	醋酸纤维素
聚醚砜	聚酰亚胺
聚偏二氯乙烯	聚醚亚胺
聚丙烯腈	聚酰胺(芳香族)

(i) 化学结构见第 2 章。

### 3.7.3 聚合物浓度

另一个影响最终膜性质的参数是聚合物的浓度。增加刮膜液中聚合物初始浓度,则界

面处聚合物浓度增大,这意味着,聚合物体积分数增大,孔隙率减小。图 3-46<sup>[35]</sup>给出了通过改变刮膜液(10% CA 和 20% CA)中聚合物初始浓度计算出的醋酸纤维素/二噁烷/水体系的组成轨迹。

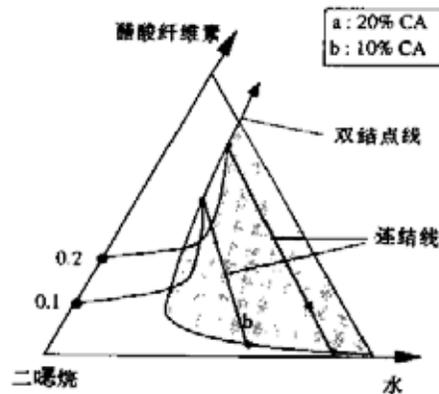


图 3-46 涂膜液中不同 CA 浓度下 CA/二噁烷/水体系组成变化曲线

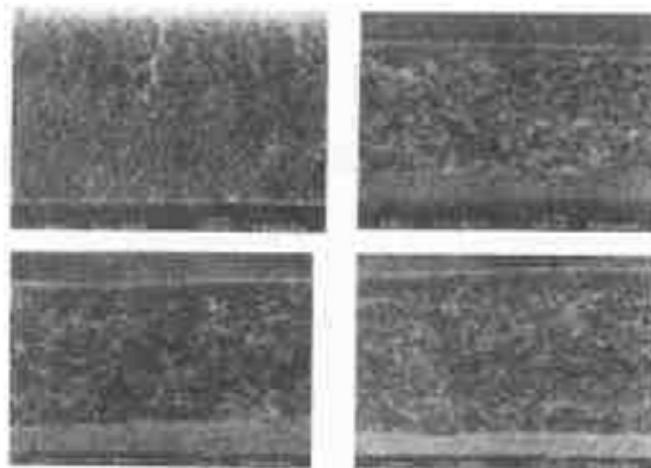


图 3-47 涂膜液中不同聚合物浓度时由聚酰胺/DMAc/异丙醇体系制成的膜的横断面  
(a) 15%;(b) 20%;(c) 25%;(d) 30%

两种情况下均发生瞬时分层(可由透光实验证实,见图 3-44),但当刮膜液中聚合物初始浓度较高时,膜界面处聚合物浓度较高,导致皮层孔隙率低,从而通量低。表 3-10 给出在不同刮膜液聚合物浓度下的聚酰胺超滤膜的纯水通量。在较低的聚合物浓度(12%~15%)下,得到典型的超滤膜,但随

表 3-10 聚酰胺膜的纯水通量

聚合物浓度	通量/ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
12%	200
15%	80
17%	20
35%	0*

体系: 水/DMAc/聚酰胺;  $\Delta P=3\text{bar}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ 。

\*: 超滤通量非常低。

着聚合物浓度的增加,即使在仍为瞬时分层的情况下,水通量可能逐渐减小到零。

对于无孔膜(通过选用互溶性差的溶剂/非溶剂而制成的),聚合物浓度的影响也很明显。随着液-液分层延迟时间的增加,距膜/浴界面的距离也增大,结果稀相中形成的第一个微核远离膜/浴界面。因此随着聚合物浓度增加,致密皮层厚度也增加,这可从图 3-47 所示的聚砜/DMAc/异丙醇体系看出。

### 3.7.4 凝结浴组成

在凝结浴中加入溶剂将显著影响成膜结构。允许加入溶剂量的最大值大致由双结点曲线的位置决定。当双结点曲线移向溶剂/聚合物轴时,允许加入溶剂的量加多。对聚砜/DMAc/水体系,双结点曲线距聚砜/DMAc 轴很近,所以即使在凝结浴中加入 90% DMAc 仍可成膜。对 CA/丙醇/水体系,双结点曲线距 CA/水轴更近,所以为使组成位于双结点曲线区以内,凝结浴中最多能加入 65% 的二噁烷。在凝结浴中加入溶剂导致发生延迟分层。

的确,通过在凝结浴中加入溶剂甚至可以使膜结构从多孔变成无孔。图 3-48 给出在凝结浴中加入不同量的二噁烷时 CA/二噁烷/水体系的组成轨迹。如果凝结浴只含有纯水(图 3-48 连结线 a),如图 3-44 所示,将发生瞬时分层,因为初始的组成轨迹与双结点曲线相交,这已被透光实验证实。在凝结浴中加入 18.5%(体积)二噁烷,组成轨迹也与双结点曲线相交,故仍发生瞬时分层(图 3-48b 连结线)。当二噁烷浓度高于 19%(体积),则组成轨迹不再与双结点曲线相交(见图 3-37),这意味着发生延迟液-液分层。这也已由透光实验证实。从图 3-48 可以明显看出,增加凝结浴中溶剂(二噁烷)含量使得界面处膜内聚合物浓度降低。实际上,两个相反的效应似乎在起作用。延迟分层倾向于生成具有较厚且致密顶层的无孔膜,而聚合物浓度降低则倾向于形成开口结构。

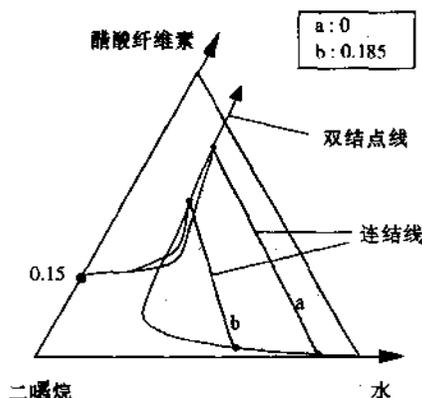


图 3-48 凝结液中不同二噁烷体积分数下(分别为 0 和 0.185)计算出的 CA/二噁烷/水体系初始组成变化曲线。初始聚合物浓度:15%(体积)<sup>[35]</sup>

### 3.7.5 刮膜液组成

到目前为止,所讨论的情况为刮膜液中只含有聚合物和溶剂。然而非溶剂的加入将对

膜结构有明显的影响。刮膜液中允许加入的非溶剂量的最大值可以由三元相图确定,与凝结浴中允许加入溶剂量的最大值确定方法相同。唯一的要求就是不发生分层,即膜液组成必须处于所有组成完全互溶的单相区内。

在聚合物溶液中加入非溶剂使得组成向液-液分层方向移动。图 3-49 给出了在聚合物溶液中加入不同量的水时所计算出的 CA/丙酮/水体系的组成轨迹。当刮膜液中没有水时,通过延迟分层机理成膜,这表明将形成无孔膜。随着膜液中水含量的增加,组成轨迹逐渐向双结点曲线移动并最终与之相交,即发生瞬时分层,这是一个通过在刮膜液中加入非溶剂使延迟分层转变成瞬时分层的例子。上述计算结果已被图 3-50 所示的透光实验结果证实。刮膜液中无水时,在前 25s 透光性几乎不变,即表现出延迟分层。当加入水量达 11% 或更多时,则发生瞬时分层,此时透光性立即下降。实际上常用在凝结浴中加入非溶剂的方法制备多孔膜,通常膜液中所用非溶剂不同于凝结浴中所用非溶剂。

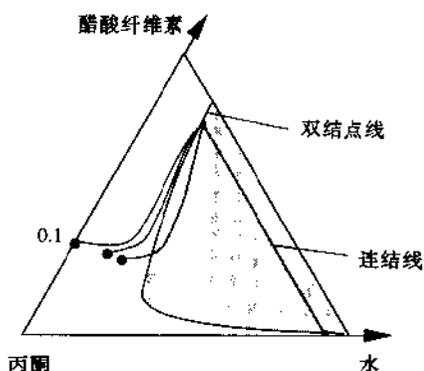


图 3-49 刮膜液中不同水含量(0,12.5%和 20%)时计算出的 CA/丙酮/水体系组成变化曲线<sup>[35]</sup>

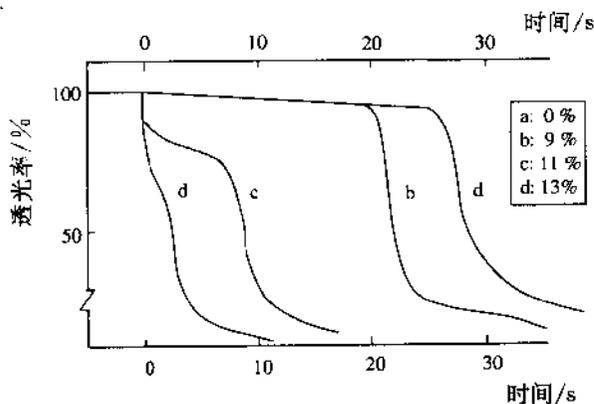


图 3-50 刮膜液中不同水含量时 CA/丙酮/水体系透光实验的结果<sup>[35]</sup>

### 3.7.6 多孔膜制备小结

根据前面几节的讨论可以总结出有助于形成多孔膜的条件:

- \* 聚合物浓度低;
- \* 溶剂与非溶剂亲合性好;
- \* 在聚合物溶液中加入非溶剂;
- \* 降低非溶剂(蒸气相而不是凝结浴)活度;
- \* 在聚合物溶液中加入另一聚合物,如聚乙烯基吡咯烷酮。

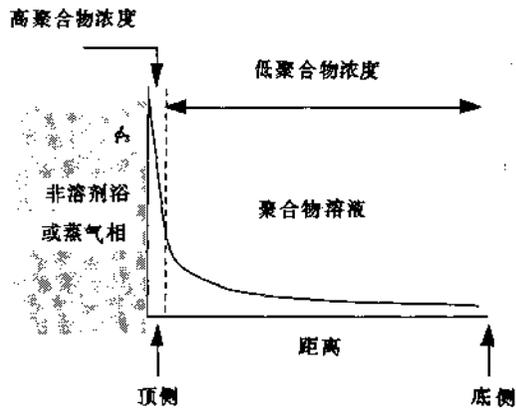


图 3-51 经过一段很短时间后刮膜液中聚合物体积分数( $\phi_3$ )示意图

### 3.7.7 一体化致密皮层膜的形成

一体化致密皮层膜的特征为:具有适当开孔结构的支撑体和很薄的无缺陷皮层,可用于气体分离、蒸气渗透或全蒸发。其皮层与均质膜性质大致相同。对这类膜的基本要求与复合膜相似:

- \* 皮层应很薄且绝对无缺陷;
- \* 亚层应为多孔的,阻力可忽略。

这两种不同的结构对应于两种成膜机理,皮层通过延迟分层而形成,而亚层通过瞬时分层形成。另外,应形成如图 3-49 所示的聚合物浓度分布,上部聚合物浓度高,底部聚合物浓度低。可以通过下述两种途径得到这样的分布:

\* 在浸入非溶剂浴之前经历一个蒸发步骤(干-湿相转化),由于挥发性溶剂从表面蒸发,产生了使溶剂从底部向顶部扩散的推动力,这个过程可视为对流驱动。

\* 浸入与溶剂亲合性差的非溶剂中(湿法相转化)。不经历蒸发步骤而直接浸入凝结浴中也可以实现聚合物在顶部富集,即浸入亲合性差的非溶剂中,导致溶剂流出量与非溶剂流入量之比很高(事实上只有溶剂从聚合物膜中扩散出来),从而形成非线性浓度分布,这种过程可称为扩散驱动过程。

下面将简要讨论这两种过程。

#### 3.7.7.1 干-湿相分离过程

浸入非溶剂浴之前引入蒸发步骤(干-湿相转化)似乎是制备无缺陷不对称膜的合理

的方法,然而,这里的主要问题是:不是去获得一个无缺陷皮层(将聚合物溶液中溶剂蒸发掉就可获得均质膜!)而是如何形成阻力可忽略的一个亚层。可采用以下两种方法解决这一问题:

一 在聚合物溶剂中加入非溶剂<sup>[45,46]</sup>

向含挥发性溶剂的聚合物溶液中加入挥发性较差的非溶剂,使溶液组成靠近双结点分层区。随着溶剂蒸发,溶液组成进入两相区并发生瞬时分层,从而得到开口结构。在蒸发过程中,刚形成的膜会变得混浊,表明开始发生相分离。许多材料均可用这种方法制得具有气体分离性能的一体化致密皮层不对称膜,如聚砜、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酯碳酸酯、聚醚酰亚胺等。这些膜的皮层厚度小于  $0.1\mu\text{m}$  且完全无缺陷。

一 使用非挥发性的“良”溶剂和挥发性的“不良”溶剂<sup>[47]</sup>(“蒸发诱导延迟分层”)

即使不向聚合物溶剂中加入非溶剂也可以得到相当敞开的结构,为此可使用由挥发性的“不良”溶剂和非挥发性的“良”溶剂构成的复合溶剂。两种溶剂均可溶解聚合物,但与非溶剂水的亲合性有很大差异。“不良”溶剂与水的亲合性很差,所以过量混合自由焓高,而“良”溶剂与水的亲合性非常好,因此过量混合自由焓很低甚至有时是负的。如果以水为非溶剂,可使用 THF/DMF 或 THF/NMP 为复合溶剂。如前面所述,THF 与水的亲合性差而 DMF 和 NMP 与水的亲合性很好。将含有聚合物,如改性 PPO,和溶剂 THF/NMP 的溶液蒸发一段时间后,再浸入水中,可以得到具有无缺陷皮层的一体化膜(见图 3-52)。溶剂与非溶剂间的亲合性可以由热力学数据确定,如过量混合自由焓。过量混合自由焓可由 VLE 数据得到,或用 Van Laar 方程、Wilson 方程或 UNIVAC、UNIQUAC 数据计算而得到。

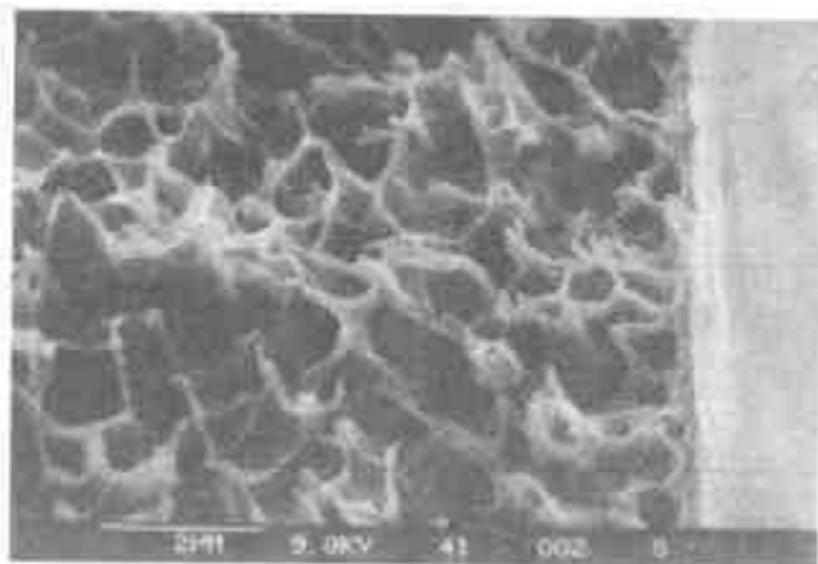


图 3-52 PPO-OH/THF/DMF 蒸发一段时间后浸入水中制得的 PPO-OH 膜的横断面,皮层 $\approx 100\text{nm}$ <sup>[40]</sup>

### 3.7.7.2 湿相分离过程

运用双浴法可以不经蒸发步骤而得到完全无缺陷的不对称膜<sup>[46-48]</sup>。该过程是使聚合物溶液依次浸入不同的非溶剂浴中, 第一个非溶剂与溶剂亲合性很差, 因而导致延迟分层且增加, 聚合物浓度。经过很短的一段时间后(一般为  $n$  秒), 把溶液浸入第二个与溶剂亲合性非常好的非溶剂中, 发生瞬时分层而得到相当敞口的结构。使用如图 3-8 所示的三重纺丝头可很方便地实现这样的过程, 此时第一个非溶剂已从外喷嘴引入。图 3-53 给出了由 PES/NMP/甘油/水体系制得的中空纤维膜的横截面照片。在聚合物溶液中加入甘油, 此时不发生相分离, 但由于 NMP 向外扩散使得在溶液顶层聚合物浓度增加。第二凝结浴含水, 所以立即发生分层, 由此得到由多孔亚层支撑的致密皮层。表 3-11 给出了一些用于干-湿相分离和湿相分离法制得的一体化致密皮层膜的结果。所有膜均达到其本征选择性, 表明皮层无缺陷。

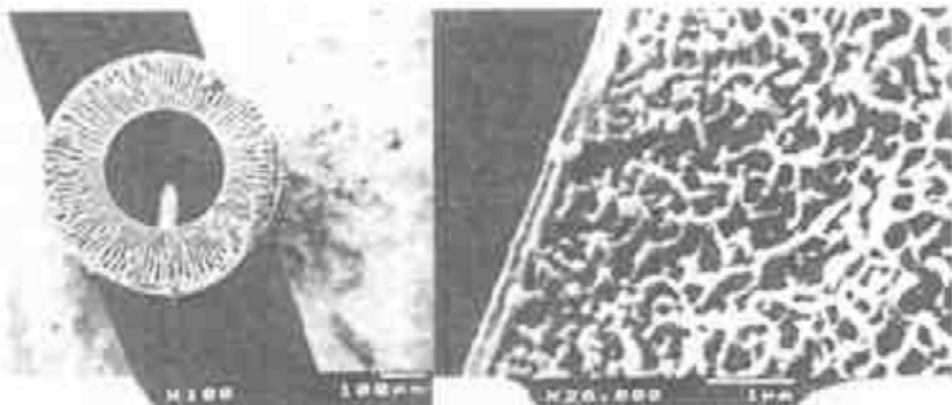


图 3-53 用双浴法制得的 PES 中空纤维膜的横截面(左图)和横截面皮层局部放大(20000 倍)(右图)<sup>[50]</sup>

表 3-11 不同方法得到的选择性、渗透率及  $P/l^*$  值

材料	体系	选择性	$P/l$	方法 <sup>a</sup>	参考文献
PES	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	41	16.1	W	[50]
PSf	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	41	10.3	W	[51]
PSf	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	6.0	14.5	D/W	[46]
PPO-OH	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	3.4	4.0	D/W	[47]
PI	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5.9	95	D/W	[46]

#  $P/l$ :  $10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$  (CO<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub>)。

\* W: 湿相分离; D/W: 干-湿相分离。

### 3.7.8 大空穴的形成

不对称膜中由多孔支撑亚层和薄的皮层构成。在多孔亚层中通常可以观察到大空穴的存在。图 3-54 给出了聚砜和聚丙烯腈两种超滤膜的图片, 从中可以明显地看出大空穴

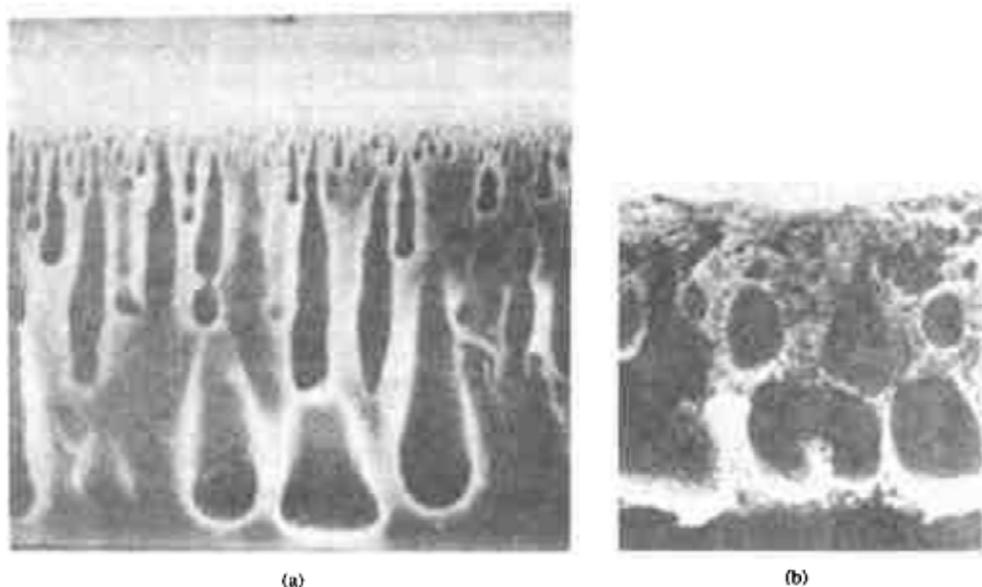


图 3-54 聚丙烯腈(a)和聚酰胺(b)超滤膜横断面 SEM 图

的存在。

大空穴的存在通常是不利的,因为这将会在膜内形成薄弱部位,在使用高压时,如气体分离过程,更应避免这种情况。因此要尽可能避免大空穴的生成,这就需要了解大空穴形成的机理。

大空穴产生于什么样的成膜体系呢?许多体系的研究结果表明,瞬时分层体系通常存在大空穴,而延迟分层体系则不含大空穴。由此可见,决定成膜种类的机理即液-液分层方式也决定了是否形成大空穴。这表明有利于形成多孔膜的因素也有利于形成大空穴。

主要的因素是溶剂/非溶剂对的选择。溶剂与非溶剂亲合性对微滤/超滤膜的形成有显著的影响。DMSO、DMF、NMP、MAC、磷酸三乙酯和二噁烷等溶剂与水之间亲合性很强(参见图 3-42),因此不论选择何种聚合物,用这些体系制成的膜均会形成大空穴。

除溶剂和非溶剂间相容性外,其它影响分层过程的因素也将影响大空穴的形成。在讨论这些因素的影响之前,首先要对大空穴形成机理进行描述。为此要考虑形成过程中的两个阶段:i)始发段;ii)增生或长大段。

对于始发段或长大段文献中均报导了许多方法<sup>[52~55]</sup>。大空穴被认为是液-液分层过程中产生的,此过程中,贫聚合物相的微核导致大空穴的形成。由于溶剂从周围聚合物溶液扩散流入而使微核长大。大多数贴近皮层的大空穴是由于在靠近皮层下形成的微核而引发的。只有通过扩散在一个微核的前沿诱导产生一个稳定的组成,此微核才能长大。如果在先形成的微核的前沿形成一个新的微核,则原微核不再长大。如图 3-55 示意。在此图中假设发生瞬时分层,在  $t=1$  时刻形成第一个贫聚合物液滴。在此液滴前沿的聚合物溶液仍是均相,故保持稳定,即不形成新的微核。与此同时,溶剂(和非溶剂)扩散到第一个微核中,所以大空穴不断长大,直到空穴/溶液界面的聚合物浓度达到一定值而发生固化。

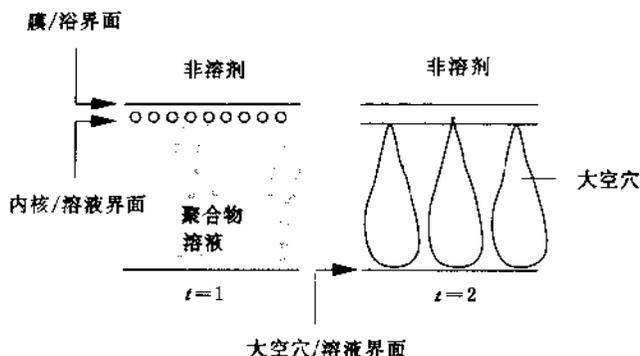


图 3-55 瞬时分层时两个不同时刻大空穴长大示意图

对于延迟分层过程, 在开始一段时间内不会形成微核, 在这段时间皮层内聚合物浓度逐渐增大, 经过一段时间后, 在皮层下方开始形成微核。但在这些最初形成的微核前沿的溶液组成将会诱发新微核的形成。

影响分层过程发生的因素同样也决定了瞬时分层体系中大空穴的形成。溶剂/非溶剂对的选择是影响大空穴形成的主要因素。然而改变其它因素, 如在刮膜液中加入非溶剂, 在凝结浴中加入溶剂及改变聚合物浓度等, 也能阻止大空穴的形成。

如前一节所述, 溶剂与非溶剂高度亲合的体系将发生瞬时分层从而易形成大空穴。这方面的例子包括对于聚酰胺、聚砜、醋酸纤维素等选用 DMSO/水、DMAc/水、DMF/水和 NMP/水体系。的确, 当纯水为凝结浴时, CA/二噁烷体系会形成大空穴。但在水中加入溶剂有利于发生延迟分层, 从而减少大空穴的生成(见图 3-44)。在凝结浴中加入 10% 二噁烷仍会形成大空穴, 当加入 20% 和 30% 的二噁烷时, 则不再形成大空穴。值得指出的是, 通过使用延迟液-液分层以防止微滤/超滤膜中形成空穴, 但与此同时也导致了皮层的致密化, 而这是不希望。另一种避免大空穴形成的方法是在刮膜液中加入添加剂(低分子量或高分子量组分)。

### 3.8 无机膜

与聚合物膜相比, 无机膜有其独特的性质, 因而已成为一个重要的膜种。聚合物膜的耐高温极限不可能超过 500℃, 而陶瓷等(碳化硅, 氧化锆、氧化钛)无机材料可以承受非常高的温度, 因而可用于一些苛刻环境, 如高温下的膜反应器。为此已开发了由多层构成的无机复合膜。膜的总厚可以是几毫米, 但实际的皮层只有几微米或更薄, 孔径可小于 1nm。图 3-56 给出了这种多层膜的示意图。

这里只对无机膜的制备作简要的介绍, 更详细的内容读者可参阅一些综述文章和相关书籍<sup>[56~60]</sup>。具有宏观构造的衬底可用多种方法制备, 如干粉等压压制、挤出或将陶瓷粉与添加粘合剂和增塑剂混合后进行粉浆刮制, 这些衬底材料被烧结后可得到孔径为 5~15μm, 孔隙率为 30%~50% 的支撑体(见图 3-56)。可采用悬浮液涂层的方法(如  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)在此衬底上涂敷孔径分布很窄的薄层, 该层典型孔径为 0.2~1μm(大孔), 可用作

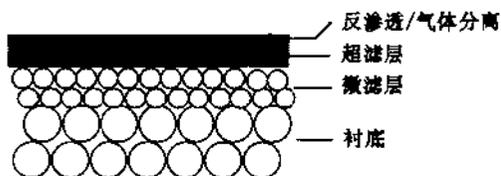


图 3-56 多层无机膜示意图

微滤膜。为使孔径更小,需用纳米级颗粒。为了稳定这些颗粒并得到很薄的无缺陷层,可使用被广泛采用的溶胶-凝胶法。采用这种方法能制得典型超滤性质的纳米级孔(中孔)。欲使膜用于反渗透和气体分离,则需进一步致密化。有许多方法可实现进一步致密化,如蒸气沉积。此外,为强化某种特定的传递过程,如表面扩散,通常要对其内表面进行改性。

### 3.8.1 溶胶-凝胶过程

80年代初发展起来的溶胶-凝胶(Sol-Gel)过程可被视为能与制备不对称聚合物膜的Loeb-Sourirajan过程媲美的无机膜制备上的突破。以金属或碳为基础的不同类型的微滤膜已有相当长的历史,但由于孔径较大,其应用领域相当有限。采用溶胶-凝胶过程可以制备具备超滤性质的中孔层,有可能通过Knudsen机理实现气体分离(见第5章)。另外,这种中孔层也是进一步致密化的基础。溶胶-凝胶过程可通过两种途径实现,即悬浮胶体途径和聚合凝胶途径,如图3-58所示。两种制备途径均需采用可以发生水解和聚合的先驱化合物,水解和聚合过程必须控制以获得所需的结构。醇盐是经常使用的先驱化合物,其

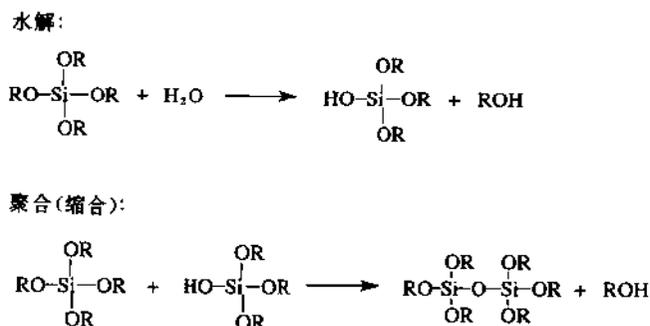
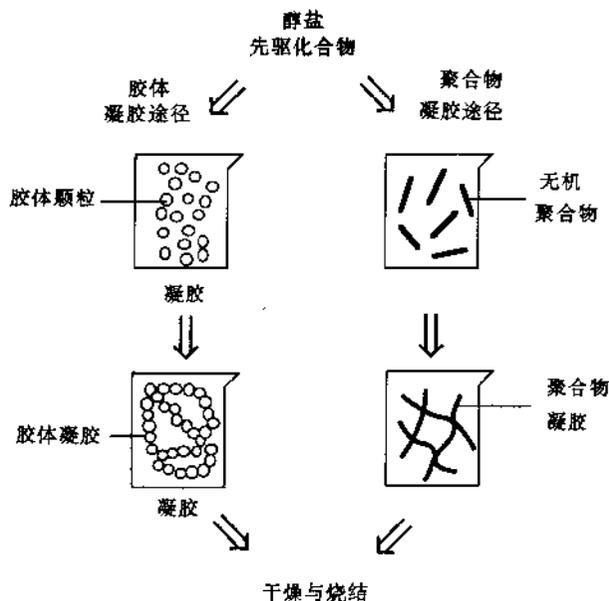


图 3-57 醇盐的水解和缩合反应

水解和聚合(缩聚)过程如图3-57所示。水解后形成溶胶进而变成胶体悬浮液。溶胶可定义为颗粒在液相呈胶体状分散的状态。整个过程从一种先驱物开始,常用的为醇盐,如三仲丁醇铝(ATSB)。加水后,先驱物水解制得氢氧化物,如铝基先驱物水解得到勃姆石( $\gamma$ -AlOOH)。这些部分水解的醇盐可以利用其羟基与其它反应物反应而形成聚氧金属化合物,溶液的粘度会变大,表明发生了聚合作用。加入酸(如HCl或HNO<sub>3</sub>)溶胶发生胶溶化,从

图 3-58 溶胶-凝胶过程制备陶瓷膜示意图<sup>[56,57]</sup>

而形成稳定的悬浮液。通常加入有机聚合物,如聚乙烯醇(PVA)(20%~30%,质量百分数),这样可使溶液粘度加大,以减少孔渗现象,且可防止由于应力松弛而形成的裂缝。改变颗粒的表面电荷(Zeta 电位)或增大浓度,颗粒会通过聚集而形成凝胶。这种凝胶可理解成三维网络结构,其结构的紧密程度取决于 pH 值、浓度及用于稳定胶体悬浮液的离子的性质。这些凝胶结构的干燥是制膜过程中最关键的步骤。由于颗粒非常小,所以会形成很大的毛细管力。对很小的孔,毛细管力可大于 200MPa,因此会导致破裂。解决这一问题有不同的方法。一种方法是超临界干燥,此时毛细管力可大大减小。另一种非常常用的方法是加有机粘合剂用以缓解所产生的应力。这些粘合剂可以通过加热的方法除去。干燥后,膜在一定温度下被烧结,从而使形态固定。聚合凝胶途径通常选用水解速率较低的先驱化合物。加入少量水形成无机聚合物最后构成聚合物网络(凝胶)。该过程所需水可以直接慢加入,也可以利用反应生成的水,如酯化反应。并非所有的陶瓷材料均适合用这两种制备途径,而要根据体系的性质及所需结构选择适当的制备途径。此外,有许多参数对最终结构有很大的影响,特别是焙烧温度会影响所得到氧化物的形式及最终结构,因而可用来调节孔径。

### 3.8.2 膜改性

利用溶胶-凝胶过程可以得到具有纳米级孔的膜。为制备可用于气体分离或反渗透的陶瓷膜需使其结构进一步致密化。为实现这一目的,可以采用各种方法,图 3-59 为其结构示意图。陶瓷膜特别适用于高温场合,如膜反应器,此时膜在起到分离作用的同时,内部还含有催化活性中心。制备催化活性膜的方法之一就用催化剂覆盖其表面(图 3-59(a)),采用适当的无机膜可以引入不同的催化剂,如  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、铂、钨、银、硫化钨<sup>[59-60]</sup>。图 3-59(b)

示意给出的是催化活性膜的一种典型结构,此时催化剂不是以连续层而是以纳米级颗粒沉积在孔的表面上。图 3-59(c)是将无机聚合物凝胶涂在一支撑体表面所得到的典型结构,此时通常使用硅酸盐或醇盐为原料,加入水进行聚合反应。通过调节加水量、温度及反应时间可以控制链长和涂层的致密度。图 3-59(d)是通过化学蒸气沉积(CVD)过程得到的一种结构。这种情况下,会在孔中形成一些颈缩(constrains),这些颈缩同时起到催化活性作用。

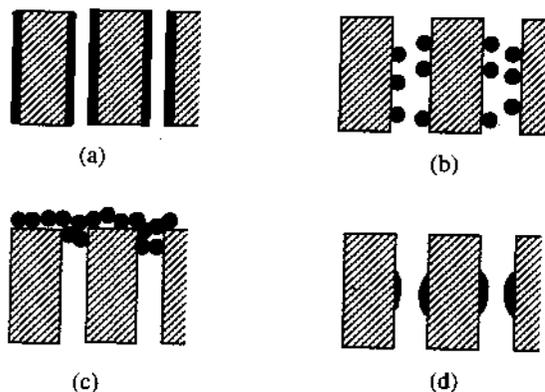


图 3-59 陶瓷膜表面改性示意图

(a) 孔内单层或多层沉积; (b) 纳米颗粒堵孔; (c) 膜顶涂层; (d) 皮层内颈缩部位

### 3.8.3 沸石膜

最近沸石膜非常受重视。沸石是一种结晶形的微孔氧化铝硅酸盐,它是由  $\text{SiO}_4$  和  $\text{AlO}_4$  四面体构成的三维网络<sup>[61~63]</sup>。沸石具有非常规整的孔结构,图 3-60 给出了 LTA(A 型)和 Silicalite-1 两种沸石的结构示意图。由于铝含量很高,LTA 沸石是亲水的,其孔径取决于阳离子类型,阳离子为  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  时,孔径分别可得到  $5 \text{ \AA}$ ,  $4 \text{ \AA}$  和  $3 \text{ \AA}$ 。Silicalite-1 不含铝,所以为疏水的,而且不存在必须由反离子抵消的过剩电荷。

表 3-12 一些沸石的性质<sup>[63,64]</sup>

沸石	孔径/ $\text{\AA}$	Si/Al	结构
A 型	3.2~4.3	1	3D
ZSM-5	5.1~5.6	10~500	2D
Silicalite-1	5.1~5.6	$\infty$	2D
Theta-1	4.4~5.5	>11	1D
Offretite	3.6~6.7	3~4	3D
Mordenite	2.6~7.0	5~6	2D
Faujasite	7.4	1.5~3	3D

A 型沸石含铝量高,这意味着存在大量的阳离子。其孔的大小取决于阳离子的大小。Faujasite 沸石具有类似的结构。

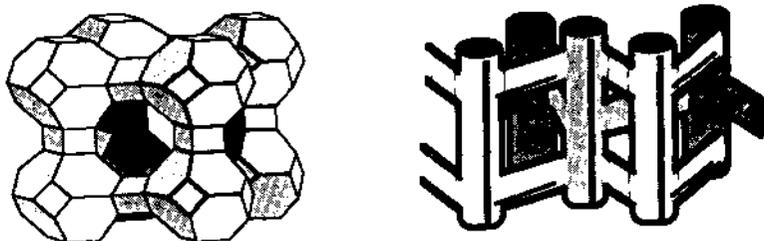


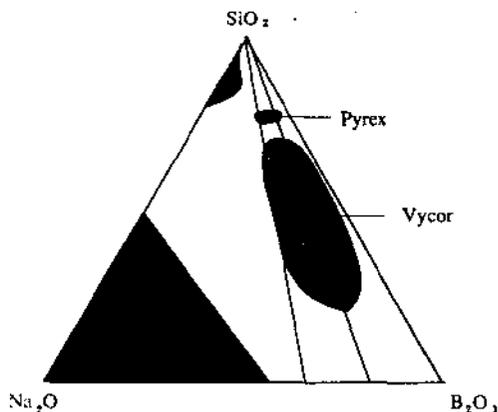
图 3-60 沸石 A(左)和 Silicalite-I(右)结构示意图

Silicalite 是一种纯二氧化硅沸石,具有完全不同的结构。它的由十个氧原子构成的结构具有二维孔道构架的特征,一个是直孔,另一个具有正弦式结构。如将这些结构用来制膜,则可得到用于特定分离目的的非规则的孔结构。近年来,很多研究者<sup>[65~67]</sup>尝试制备具有沸石皮层的多层膜。如制备 Silicalite-1 膜可将支撑体浸入加有添加剂的  $\text{SiO}_2$  溶胶的水溶液中,则在特定的条件下,如在高压釜中,逐渐长成沸石,焙烧后便得到最终的结构。

### 3.8.4 玻璃膜

除陶瓷、金属和碳以外,玻璃是另一类可制膜的材料。Pyrex 和 Vycor 是两种最常见的玻璃,二者均含有  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$ 。

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  体系的三元相图如图 3-61 所示<sup>[68,69]</sup>。由图看出存在着各种互溶区。当一个  $1300\sim 1500^\circ\text{C}$  的均相熔融物以一定组成冷却到  $500\sim 800^\circ\text{C}$  时,会发生相分离。组成为含有 70%  $\text{SiO}_2$ , 23%  $\text{B}_2\text{O}_3$  和 7% (质量)  $\text{Na}_2\text{O}$  的体系,位于 Vycor 玻璃区内。分层后形成两相,一相主要含有不溶于无机酸的  $\text{SiO}_2$ 。另一相含较多的  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 它可以被浸出而得到孔径为  $\mu\text{m}$  至  $\text{nm}$  级的多孔本体。仔细控制温度可以得到很窄的孔径分布。这种膜的缺点是机械稳定性差,且在高温下,其材料(表面)与原料组分的反应很敏感。另一方面,其表面也很容易用能改变其分离性能的各种化合物改性。

图 3-61  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  体系相图

### 3.8.5 致密膜

除多孔膜外,也可以使用致密(无孔)无机膜,如钯、银及其合金制成的金属膜。大多数情况下均采用合金以克服纯钯的脆性。除原子氧和氢以外的其它所有物质均不能透过这些金属/合金,这意味着用钯膜对氢与其它气体进行分离时,钯膜对氢的分离因子为无穷大。氢不是以氢分子而是以氢原子的方式被传递的。分子氢在钯表面解离成氢原子后,氢原子通过钯(或钯/银合金)进行扩散,在另一侧重新结合并解析出来。然而,这种膜的缺点

是渗透系数很低。通过制备复合膜可以部分克服这一缺陷,即多孔支撑体上采用沉积的方法涂敷一层很薄的钯层。此外在固化液膜领域中(见第6章),无孔无机材料也可用于一些特定分离过程,如多孔无机膜内充入熔盐,可使膜对氧、氨、二氧化碳等有很高的分离因子。

### 3.9 详解习题

1. 在一个电溶剂(1)和聚合物(2)组成的二元体系中,当聚合物分子量增加时,双结点线的临界点的位置移向溶剂轴(见图3-23)。试推导临界点时聚合物体积分数为:

$$\phi_{2,c} = (1 + n^{1/2})^{-1}$$

### 3.10 简解习题

1. 通常利用浸没沉淀法来制备膜。制备时使用3种组分:聚合物(P)、溶剂(S)和非溶剂(NS)。现有一个体系,当非溶剂为30%(质量)时分层,且与聚合物浓度无关。临界点位于聚合物含量为5%(质量)处。

a. 划出含有分层区的三元相图,并指明三角形各个点和各个区的名称。

聚合物溶液A的组成为:聚合物20%(质量),溶剂70%(质量)和非溶剂10%(质量)。

b. 画出聚合物溶液A在二元相图中的位置。

凝结浴B的组成为:非溶剂90%(质量)和溶剂10%(质量)。

c. 在二元相图上指明膜最终组成的位置。如果聚合物溶液A的组成改变了,那么分层后膜的最终组成如何改变?

现讨论两个体系:

体系1:由聚合物、溶剂和含纯非溶剂的凝结浴组成。

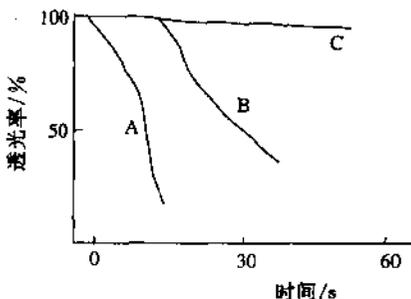
体系2:由聚合物、溶剂和凝结浴B(见1c)组成。

d. 比较以上两个体系溶剂通量和非溶剂通量的大小和对分层快慢的影响。

2. 浸没沉淀过程是用以制备相转化膜的最重要的方法之一。在此过程中,分层可能是瞬时的,也可能是延迟的。

a. 简要解释这两种分层过程。

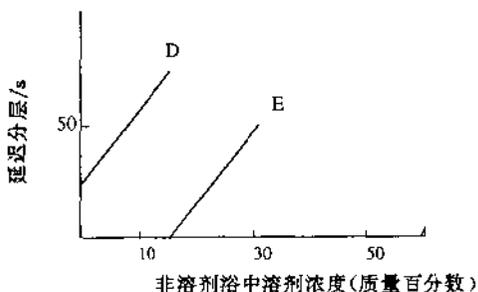
利用透光实验能够很容易地说明发生了瞬时分层还是延迟分层。



b. 哪一条曲线代表了瞬时分层膜形成体系?

把溶剂加入到非溶剂浴中,可控制分层。根据透光实验,对醋酸纤维素/溶剂(D和E)/水三元体系

得到如下结果:



c. 指出在没有溶剂被加入到非溶剂浴中的情况下, 哪一个体系为瞬时分层?

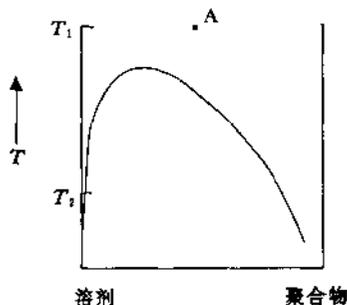
经常利用溶剂和非溶剂间的低亲和力来确定延迟分层的发生。 $g_{12}$ 是溶剂和非溶剂间的相互作用参数。

$$g_{12} = 1/x_1 v_2 [x_1 \ln(x_1/v_1) + x_2 \ln(x_2/v_2) + G^E/RT]$$

d. 如果溶剂和非溶剂间亲和力较低, 相互作用参数  $g_{12}$  是较大还是较小?

e. 定性刻出  $\Delta G_m$  (混合自由焓)、 $\Delta G_{理想}$  (理想混合自由焓) 和  $G^E$  (过量混合自由焓) 随低亲和力溶剂/非溶剂对的组成变化而变化的曲线。

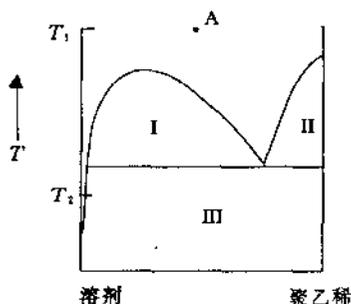
3. 一个聚合物-溶剂二元体系的  $T-x$  图如下:



a. 画出  $T_1$  和  $T_2$  处的  $\Delta G_m$  曲线。

b. 为什么  $T-x$  图具有可对称特点?

c. 当把一个溶液 A 的温度从  $T_1$  降到  $T_2$  时, 能得到什么样的孔隙率? (假定得到的是均质多孔膜)



上图为聚乙烯/润滑油体系的  $T-x$  图。

d. 标明区 I、区 II 和区 III。



6. 利用浸没沉淀过程从一个三元体系制备膜。该三元体系由聚合物(P)、溶剂(S)和非溶剂(NS)组成。某体系在非溶剂浓度为 20%(质量)时分层,且与聚合物浓度无关。临界点位于聚合物浓度为 1%处。某学生欲从以下 4 种初始聚合物溶液制备膜:

溶液	P	S	NS
A	10%*	90%	0
B	20%	80%	0
C	20%	70%	10%
D	10%	60%	30%

\* 浓度为质量百分数。

a. 划出含有区 and 点的三相图。在图上给出这 4 种组成。

利用浸没过程,从上述溶液,在 100%的非溶剂中制备膜。一种溶液可生成膜,一种溶液生成一种致密结构,而另两种溶液生成多孔结构。

b. 说明哪种结构是从哪一种溶液得到的,并简述理由。

在另外一种情况下,利用溶液 B 在下述不同的凝结浴中进行实验:

凝结浴	NS	S
I	100%*	0
II	90%	10%
III	80%	20%

\* 浓度为质量百分数。

c. 在相图上给出所获得的膜的最终组成,并说明所获得的是多孔膜还是无孔膜。

7. 根据蒸气压测量法已确定了甲苯在甲苯/聚苯撑氧(PPO)中的活度。甲苯体积分数  $\phi_1=0.75$ ,活度  $a_1=0.99$ 。计算甲苯和 PPO 的相互作用参数  $\chi_{tol/PPO}$ 。PPO 的分子量为  $10^5\text{g/mol}$ 。

8. 20°C 时水在二醋酸纤维素(密度 = 1.3g/mL)中的质量分数为 0.15。计算两者的相互作用参数  $\chi_{CA/H_2O}$ 。

9. 20°C 时水(1)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)(2)的混合物的蒸气压和蒸气组成如下:

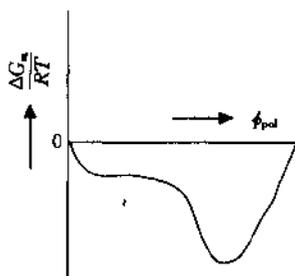
$x_1$	0	0.3	0.5	0.8	1.0
$y_1$		0.9753	0.9918	0.999	
$p(\text{mmHg})$	0.13	3.6	7.0	13.9	18.8

计算在以上各组成时的相互作用参数(注意:首先计算活度系数)。

水的分子量 = 18g/mol, 密度 = 1.0g/L;

NMP 的分子量 = 99g/mol, 密度 = 1.03g/L。

10. 从一个聚合物/溶剂二元体系可制备膜。下面给出了混合自由焓  $\Delta G_m$  图:



- a. 将此曲线转化成  $T-\phi$  图。  
 b. 当  $\chi$  增加时, 双结点曲线如何改变?  
 11. 对于 PSf/DMAc/水体系, 发现其露点如下:

PSf	H <sub>2</sub> O	DMAc
5.0%	4.0%	91.0%
10.0%	3.75%	86.25%
15.0%	3.5%	81.5%
20.0%	3.25%	76.75%
25.0%	3.0%	72.0%

- a. 划出双结点曲线。  
 b. 在三元相图上给出聚合物/非溶剂比例为 4/1 时的组成。  
 c. 你能估算聚合物/非溶剂之间的相互作用吗?  
 12. 50°C 时, 在三种不同情况下乙醇(1)和氯仿(2)的过量混合自由焓如下:

$x_1$	0.25	0.50	0.75
$G^E/\text{J/mol}$	620	680	350

计算这三种组成时的二元相互作用参数( $\rho_{\text{乙醇}}=0.78\text{g/mL}$ ,  $\rho_{\text{氯仿}}=1.2\text{g/mL}$ )

13. 下表列出了几种醇和硅橡胶(PDMS)的溶解度参数和摩尔体积。计算各种醇与硅橡胶的相互作用参数  $\chi$ , 并与  $\Delta$  值相比较。你的结论是什么?

	$\delta_d^+$	$\delta_p$	$\delta_h$	$v_m^*$
甲醇	7.4	6.0	10.9	40.7
乙醇	7.7	4.3	9.5	58.7
丙醇	7.8	3.3	8.5	75.2
丁醇	7.8	2.8	7.7	92.0
硅橡胶	7.8	0.05	2.3	

+:  $\delta$  单位为  $(\text{cal/cm}^3)^{0.5}$ 。

\*:  $v_m$  单位为  $\text{cm}^3/\text{mol}$ 。

### 3.11 参考文献

- Zsigmondy, R., and Bachman, W., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **103** (1918), 119
- Strathmann, H., Koch, K., Amar, P., and Baker, R. W., *Desalination*, **16** (1975) 179
- Ferry, J. D., *Chem. Rev.*, **18** (1936) 373
- Maier, K., and Scheuermann, E., *Kolloid Z.*, **171** (1960) 122
- Kesting, R. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17** (1973) 177
- Lloyd, D. R., Barlow, J. W., *AIChE. Symp. Ser.*, **84** (1988), 28
- Kesting, R. E., *Synthetic Polymeric Membranes*, McGraw Hill, New York, 1985
- Manjikian, S., Loeb, S., and Mc. Cutchan, J. W., *Proc. First. Symp. Water Des.* (1965) 165
- Frommer, M. A. and Lancet, D., in Lonsdale, H. K., and Podall, H. E., (eds.), *Reverse Osmosis Membrane Research*, Plenum Press, NY, 1972, p. 85
- Koehen, D. M., Mulder, M. H. V., and Smolder, S. C. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21** (1977),

11. Guillotin, M. , Lemoyne, C. , Noel, C. , and Monnerie, L. , *Desalination*, **21** (1977)165
12. Blume, I. , Internal Report, University of Twente
13. Deryagin, B. M. , and Levi, S. M. , *Film coating theory*, The Focal press, London,1959
14. Ellinghorst, G. , Niemoller, H. , Scholz, H. , and Steinhauser, H. , *Proceedings of the Second International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Bakish, R. , (ed. ) , San Antonio, 1987, p. 79
15. Hildebrand, J. , and Scott, R. , *Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York,1949
16. Hansen, C. M. , *J. Paint. Technol. .* , **39** (1967) 104
17. Froehling, P. E. , Koenhen, D. M. , Bantjes, A. , and Smolders, C. A. , *Polymer*, **17**(1976) 835
18. Barton, A. F. M. , *Handbook of Solubility Parameters and Cohesion Parameters*, Boca Raton, Florida, 1983
19. Koenhen, D. M. , Smolders, C. A. , *J. Appl. Polym. Sci. ,* **19** (1975) 1163
20. Wijmans, J. G. , Smolders, C. A. , *Eur. Polym. J. ,* **13** (1983), 1143
21. Mulder, M. H. V. , Kruitiz, F. , and Smolders, C. A. , *J. Membr. Sci. ,* **11** (1982) 349
22. Flory, P. J. , *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953
23. Smolders, C. A. , and Van Aartsen, J. J. , and Steenberg, A. , *Kolloid. Z. Z. Polym. ,* **243** (1971) 14
24. Altena, F. W. , and Smolders, C. A. , *Macromolecules*, **15** ( 1982) 1491
25. Tan, H. M. , Moer, A. , Hiltner, A. , and Baer, E. , *Macromolecules*, **16** (1983) 28
26. Reuvers, A. J. , Altena, F. W. , and Smolders, C. A. , *J. Polym. Sci. Pol. Phys. Ed. ,* **24** (1986) 793
27. Wijmans, J. G. , Rutten, H. J. J. , Smolders, C. A. , *J. Polym. Sci. , Polym. Phys. ,* **23**(1985) 1941
28. Kelley, F. N. , and Bueche, F. , *J. Pol. Sci. ,* **50** (1961) 549
29. Gaides, G. E. , and McHugh, A. J. , *Polymer*, **30**, (1989) 2085
30. Castro, A. J. , US Patent, 4, 247, 498 (1980)
31. Tsai, F-J. , Torkelson, J. M. , *Macromolecules*, **23** (1990) 775
32. Nohmi, T. , US Patent, 4, 229, 297 (1980)
33. Mahoney, R. M. , et al. , US Patent, 4, 115, 492 (1978)
34. Tseng, H-S. , Proceedings ICOM 90, Chicago, USA (1990), p.16
35. Reuvers, A. J. , *Ph. D. Thesis*, University of Twente, 1987
36. Wisniak, J. , and Tamir, A. , *Mixing and Excess Thermodynamic Properties*, Elsevier, Amsterdam, 1978
37. Rabek, J. E. , *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Wiley, Chichester,1980
38. Koningsveld, R. , and Kleintjes, L. A. , *I<sup>2</sup>-Procestecnologie*, no. 6 (1986) 9
39. Wijmans, J. G. , *Ph. D. Thesis*, University of Twente, 1984
40. Altena, F. W. , *Ph. D. Thesis*, University of Twente, 1982
41. Mulder, M. H. V. , *Ph. D. Thesis*, University of Twente, 1984
42. Flory. P. J. , and Rehner, J. , *J. Chem. Phys. ,* **11** (1943) 521
43. Altena, F. W. and Smolders, C. A. , *Macromolecules*, **15** , (1982), 1491
44. Gmehling, J. and Onken, U. , *Vapour-liquid Equilibrium Data Collection*, Dechema, Frankfurt,

Germany, 1977

45. Pinnau, I., Wind, J., Peinemann, K. V., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29** (1990) 2028
46. Pinnau, I., PhD Thesis, University of Texas at Austin, 1991
47. Mulder, M. H. V., Nardello, G., Sisto, R., submitted to *Gas Separation & Purification*
48. Mulder, M. H. V., Internal Publication University of Twente, 1982
49. Hof, J van't, PhD Thesis, University of Twente, 1988
50. Li, S. G., Koops, G. H., Mulder, M. H. V., Boomgaard, T. v. d., and Smolders, C. A., *J. Membr. Sci.*, **94** (1994) 329
51. Koops, G. H., Nolten, J. A. M., Mulder, M. H. V., Smolders, C. A., *J. Appl. Pol. Sci.*, **54** (1994) 385
52. Graig, J. P., Knudsen, J. P., and Holland, V. F., *Text. Res. J.*, **32** (1962) 435
53. Gröbe, V., and Meyer, K., *Faserf. Textiltechn.*, **10** (1959) 214
54. Strathmann, H., and Kock, K., *Desalination*, **21** (1977) 241
55. Cabasso, I., 'Membrane technology', in A. R. Cooper (ed.), *Ultrafiltration Membranes and Applications, Polymer Science and Technology*, Vol. 13, Plenum Press, NY, 1980, p. 47
56. Burggraaf, A. J., and Keizer, K., Synthesis of Inorganic Membranes, in '*Inorganic Membranes, Synthesis, Characteristics, and Applications*', Ed. Bhave, R. R., Van Nostrand Reinhold, New York, 1991
57. Cot, L., Guizard, C., Julbe, A., and Larbot, A., Preparation and Application of Inorganic Membranes, in '*Membrane Processes in Separation and Purification*', Eds. Crespo, J. G. and Bøddeker, K. W., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1994
58. Keizer, K., Uhlhorn, R. J. R. and Burggraaf, A. J., Gas Separation using inorganic Membranes, in '*Membrane Separation Technology, Principles and Applications*', (Eds. Noble, R. D. and Stern, S. A.), Elsevier, Amsterdam, 1995
59. Keizer, K., Zaspalis, V. T., de Lange, R. S. A., Harold, M. P., and Burggraaf, A. J., Membrane reactors for partial oxidation and dehydrogenation reactions, in '*Membrane Processes in Separation and Purification*', Eds (Crspo, J. G. and Bøddeker, K. W.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1994., P. 395
60. Falconer, J. L., Noble, R. D., and Sperry, D. P., Catalytic membrane reactors, in '*Membrane Separation Technology, Principles and Applications*', (Eds. Noble, R. D. and Stern, S. A.), Elsevier, Amsterdam, 1995
61. Break, D. W., *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and use*, John Wiley & Sons, 1974
62. Vaughan, D. E. W., *Chem. Eng. Progr.*, **84** (1988) 25
63. Meier, W. M., Olson, D. H., *Atlas of Zeolite structure types*, 3rd edition, butterworth-Heineman 1992
64. Ruthven, D. M., *Chem. Eng. Progr.*, **84** (1988) 42
65. Geus, E. R., Mulder, A., Vischjager, D. J., Schoonman, J., and van Bakkum, H., Key Engineering Materials, **61** & **62** (1991) 57
66. Geus, E. R., den Exter, M. J., and van Bakkum, H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (1992) 3102
67. Jia, M. -D., Peinemann, K. -V., and Behling, R. -D., *J. Membr. Sci.*, **82**(1993) 15
68. Schnabel. R., German Patent, Nr. 2,454,111.(1976)
69. Schnabel, R., and Vaulant, W., *Desalination*, **24** (1978) 249
70. Pez, G. P., *US Patent* 4,612,209 (1986)

## 第4章 膜的表征

### 4.1 前言

膜过程包含各式各样的分离问题,某一具体过程需要用某种特定的膜。因此膜的结构和功能表现出很大的差异。为了更好地理解分离过程并能对一特定分离所需要的膜结构做出可能的预测,已进行了许多有关膜结构与传递现象之间关系的研究。

为了确定对特定分离任务可选用的膜,需对膜进行表征。成膜参数中某一参数的细小变化都可能改变膜(皮层)结构,进而显著影响膜性能。重复性也是常见的问题。为了将孔径、孔径分布、自由体积和结晶度等膜的结构性质与膜的分离性能进行关联,需要对膜进行表征。尽管膜的生产者会给出一些非常确定的和直观的关于膜性质的信息,如膜截留、孔径、孔径分布等,但这些信息缺乏可比性。那么通过膜表征测量将获得哪些有助于我们预测在具体应用中膜的性能的信息呢?一个很有用的信息就是将膜本征性质与实际应用情况予以区分。比如食品和奶品行业中用的超滤膜的通量一般不到纯水通量的10%,微滤中纯水通量与实际过程的通量间的差别可能更大。这是由于浓差极化和污染造成的。这些现象将在第7章中讨论,但这些现象是对膜进行表征的固有因素。

通过膜表征可以确定给定膜的结构和形态特性。对于制成的膜,不管其结构怎样,首先要采用简单的方法对其形态进行表征。对于不同的分离目的,膜可以是多孔的,也可以是无孔的,因此不同情况下所需的表征方法是不一样的。为了对遇到的颗粒和分子的大小有一认识,这里举一个发酵过程的例子,因为这种情况下可以遇到不同大小

的颗粒及分子。除了悬浮颗粒(微生物如酵母、真菌和细菌)外,还会生成具有不同分子量的产物,包括低分子量物质如醇类(特别是葡萄酒、啤酒和蒸馏酒精中的乙醇)、羧酸类(柠檬酸、乳酸、葡糖酸)和L-氨基酸(丙氨酸、亮氨酸、组氨酸、苯丙氨酸和谷氨酸等)及高分子物质如酶。

一些典型的颗粒、分子和离子的大小见表4-1,从该表可以看出需要分离的颗粒大小可以相差5个数量级。只有采用从微滤到反渗透等不同的膜才有可能将这些组分彼此分开。

表4-1 小颗粒、分子、离子的表现尺寸<sup>[1]</sup>

物种	尺寸范围/nm
酵母菌和真菌	1000~10000
细菌	300~10000
油乳滴	100~10000
胶状颗粒	100~1000
病毒	30~300
蛋白质/多糖(分子量 $10^4 \sim 10^6$ )	2~10
酶(分子量 $10^4 \sim 10^5$ )	2~5
常见抗菌素(分子量300~1000)	0.6~1.2
有机分子(分子量30~500)	0.3~0.8
无机离子(分子量,10~100)	0.2~0.4
水(分子量18)	0.2

## 4.2 膜 表 征

在介绍已有膜表征方法及其适用领域之前,首先应当知道所涉及到的孔径范围很宽(见表 4-1)。一般孔径越小,膜表征越困难,不同范围的孔需要不同的表征方法。如图 4-1 所示,膜可分成两大类:i)多孔膜;ii)无孔膜。

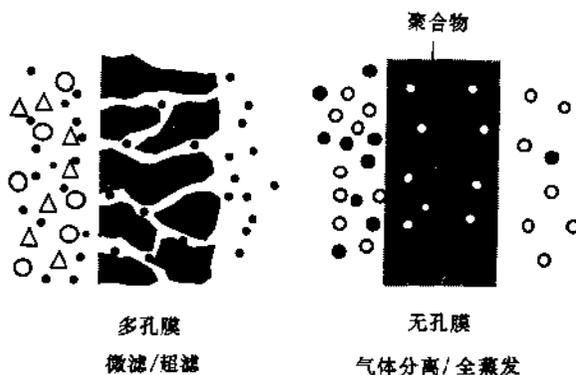


图 4-1 多孔膜与无孔膜示意图

在微滤/超滤膜中存在固定的孔,可采用几种方法表征。为了避免在定义多孔腔时遇到的混乱,对微滤和超滤膜,我们均采用多孔这个词,而不采用常用的“微孔”。多孔这一定义与国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)采用的定义更一致<sup>[2~4]</sup>:

- 大孔: 孔径  $> 50\text{nm}$ ;
- 中孔:  $2\text{nm} < \text{孔径} < 50\text{nm}$ ;
- 微孔: 孔径  $< 2\text{nm}$ 。

这里给出的孔的分类是基于孔直径或更随意一点地说为孔宽。

由此定义可以看出,微滤膜是由大孔构成的多孔介质。而超滤膜也是具有中孔皮层的多孔介质,因此多孔这一定义包括了大孔和中孔。这种膜的特征不是由膜材料,而是由膜孔决定,此时孔径(和孔径分布)基本上决定了哪些粒子或分子被截留,而哪些可以通过膜,因此材料对分离性能无太大影响,相反,对于致密的全蒸发/气体分离膜,没有孔存在,因此膜材料基本上决定其性能。

用于制膜的聚合物材料的形态(结晶态、无定形态、玻璃态、橡胶态)直接影响渗透性,温度、溶剂及溶质与聚合物材料的相互作用等因素对聚合物链段的运动有很大影响,因此如温度及原料组成等改变时,会影响材料性质。

本章所介绍和讨论的表征方法适用于多孔膜和无孔膜两种情况。

## 4.3 多孔膜的表征

多孔膜的表征数据经常被错误地理解和解释。值得指出的是,即使已经很好地表征了

膜的孔径及孔径分布且形态参数已经确定,但在实际分离过程中膜的性能却主要受其它因素控制,如浓差极化和污染。

在表征多孔膜时一个很重要但经常没有很好定义的变量,是孔的形状或几何结构。为把孔的半径与物理方程关联起来,需对孔的几何结构做出许多假设。如在 Poiseuille 方程中(见式(4-4)),孔被认为是平行圆柱孔,而在 Kozeny-Carman 方程中(式(4-6)),孔被看成是紧密堆积的等径圆球之间的空穴。在大多数情况下,这些模型及其相应的孔的几何特征属极端情况,实际上是不存在的,然而,为了解释表征结果,必须对孔的几何结构做适当假设。另外,速率控制因子不是孔大小而是最小缩径。有些表征方法是确定孔入口规格而不是孔大小,这类方法通常能提供更好的与渗透性有关的信息。

对多孔超滤和微滤膜,另一个重要的因素是孔径分布。一般,膜孔并不是一样大小,而是存在一定的孔径分布。图 4-2 给出了某一膜的孔径分布示意图。膜可以用标称孔径或绝对孔径来表征,绝对孔径说明等于或大于该孔径的粒子或分子均会被截留,而标称值则表示该尺寸的粒子或分子以一定百分数(95%或98%)被截留。

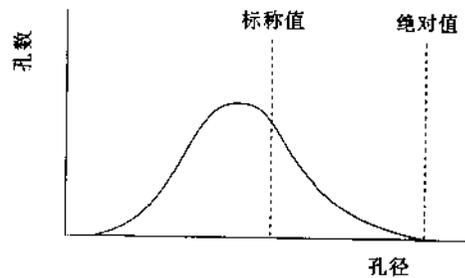


图 4-2 膜孔径分布示意图

应当注意,这种定义并没有表征出膜或膜孔的特征,而是说明了被截留的粒子或分子的大小。分离特征是由膜的大孔决定的。另一个重要因素是表面孔隙率,皮层厚度或孔的长度和表面孔隙率是决定膜通量的很重要的参数。

如第 3 章中所述,不同的微滤膜的表面孔隙率可以在 5%到 70%这样一个很大范围内变化。对于超滤膜,则一般表面孔隙率很低,只有 0.1%~1%。

基于上述讨论,多孔膜的表征方法可以分成两种:

- 结构相关参数: 确定孔径、孔径分布、皮层厚度和表面孔隙率;
- 渗透相关参数: 通过溶质被膜或多或少的截留,确定实际分离参数(截留测定)。

一般很难将结构相关参数直接与渗透相关参数关联,因为孔的尺寸和形状并没有很好地定义。在简单的模型中,孔构形的描述(圆柱孔或堆积球)与实际形态有时相去甚远,如图 4-3 所示。然而,综合利用各种表征方法可以得到一些膜形态的信息,据此可以初步确定其可能的应用领域。另外,也可以为制膜提供反馈信息。

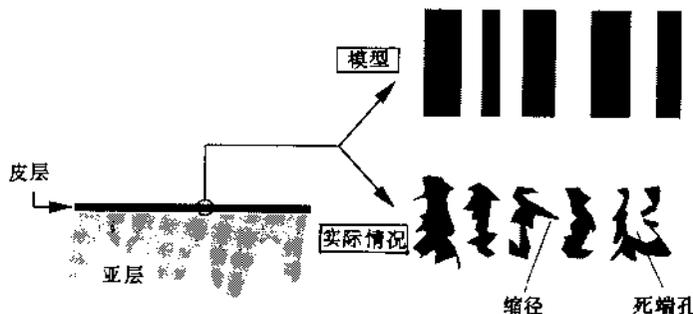


图 4-3 超滤膜皮层的理想结构与实际结构的比较<sup>[2]</sup>

多孔介质的表征方法有许多种。虽然微滤膜和超滤膜都是多孔的,但由于需用不同的方法进行表征,故下面将分别予以讨论。

### 4.3.1 微滤

微滤膜的孔径范围为  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ , 较容易进行表征, 这里将讨论以下方法:

- 扫描电子显微镜;
- 泡点法;
- 汞注入法;
- 渗透测定法。

前三种方法是测定与形态或结构相关的参数, 最后一种方法属于典型的渗透相关参数法。

#### 4.3.1.1 电子显微镜(EM)

电子显微镜(EM)是用于膜表征的一种设备。可以分成两种:扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)。对于研究和表征微滤膜的多孔结构,扫描电子显微镜更方便和简单。除此之外,它也可用于研究其它不对称膜的结构。简单的电子显微镜的解像度极限在在  $0.01\mu\text{m}$  ( $10\text{nm}$ ) 范围,而微滤膜的孔径一般为  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ , 更高级的电子显微镜的解像度可达  $5\text{nm}$  ( $0.005\mu\text{m}$ ) 左右。

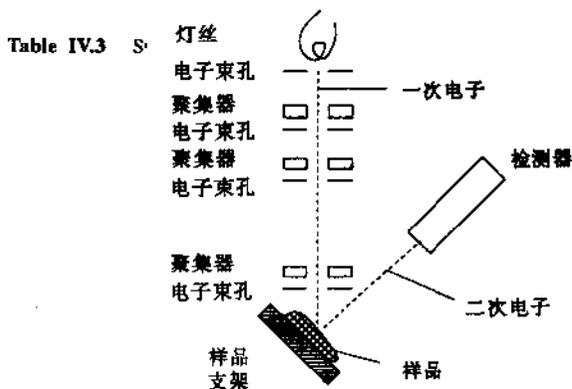


图 4-4 扫描电子显微镜原理

图 4-4 给出了扫描电子显微镜的原理。一束动能为  $1\sim 25\text{kV}$  的电子撞击在膜试样上。入射电子可称为一次电子(高能),反射回来的称为二次电子。二次电子(低能)不是反射的而是从表面上原子中释放出来的,它们决定了所得到的图象(在屏幕或显微照片上看到的图象)。当膜(聚合物)置于电子束中,试样可能被烧坏或毁坏,这取决于聚合物的种类及所使用的加速电压。为避免试样被烧坏,可在表面上覆盖一导电层防止表面带电,通常是一种金制薄层。制样技术是非常重要的(通常被忽略),因为不正确的制样方法会导致不真实的结果。潮湿试样的干燥也是十分重要的,因为毛细管力会使结构破坏。防止这种现象的方法有许多种,如采用冷冻单元,或在干燥前用低表面张力液体替换膜中的水。

后一种方法更简单,水的表面张力很高( $\gamma=72.3 \times 10^{-3} \text{N/m}$ ),通过采用其它低表面张力液体替换水,可以减小干燥中的毛细管力。所选用的液体取决于膜的结构,因为所有液体均应是膜的非溶剂。一个典型的溶剂系列是水、乙醇、丁醇、戊烷或己烷。在这一系列溶剂中,最后一种烷烃,其表面张力很低(己烷 $\gamma=18.4 \times 10^{-3} \text{N/m}$ )且很容易除去。

当聚合物吸水量很高时,干燥过程中可能会发生结构的改变或破坏。此时可采用低温扫描电子显微镜(LTSEM),把冷冻单元与显微镜相接,将湿的样品突然投入液氮,再放入冷冻单元中,此时冷冻水会部分升华。冷冻水可起到导电作用。也可以采用沉积法在试样上涂-金制薄层。冷冻方法所能达到的放大倍数不高,而且冷冻有可能破坏结构,但对高溶胀试样,这是一个非常有用的方法。

利用扫描电子显微镜可以清楚地观测微孔膜的全部结构,表层、断面和底面均可以被很好地观察。另外,可很容易地观察不对称结构,图 4-5 为扫描电子显微镜(SEM)观测到的多孔聚醚酰胺的表层。运用这种显微照片可以获得孔径、孔径分布及表面孔隙率,也可以观察孔的几何结构。

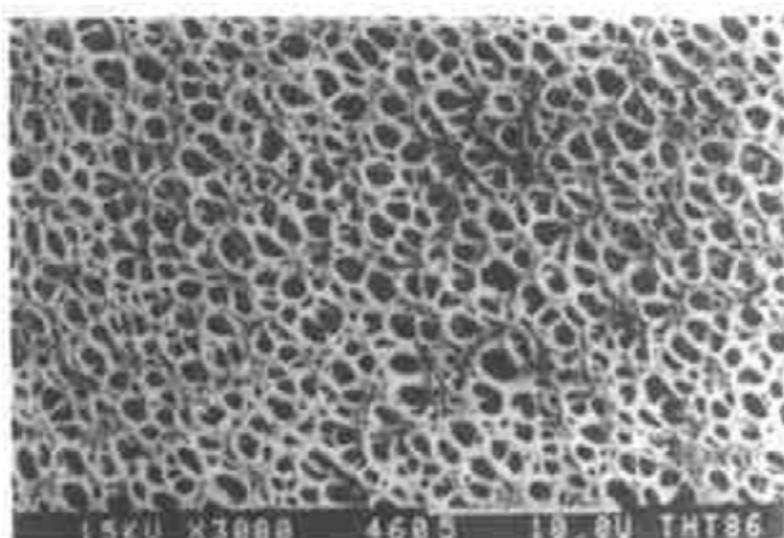


图 4-5 SEM 法观察到的多孔聚醚酰胺膜的表层(放大倍数 3000)

---

**小结:** 扫描电子显微镜是用于表征微滤膜的简单而有效的仪器。对表层、横新面和底层可得到清晰又简洁的图象。另外,根据照片可以确定孔隙率和孔径分布,制样时应非常小心,以防止影响实际的微孔结构。

---

#### 4.3.1.2 原子力显微镜(AFM)

原子力显微镜是用来表征膜表面的一种新方法<sup>[6,7]</sup>。直径小于 100 Å 的非常尖的探针以恒定的力扫过被测表面时,探针顶部的原子会与样品表面发生 London-vander Waals



对于给定膜,这种方法只能测定最大的活性孔,因此成为表征(死端)微滤膜的标准方法,从后面的介绍可以看出,渗透率法和汞注入法都属于泡点法的延伸。

水和空气界面的表面张力比较高( $72.3 \times 10^{-3} \text{N/m}$ ),当孔较小时,需要较高的压力。然而可以用其它液体代替水,如醇(叔丁醇/空气界面的表面张力为  $20.7 \times 10^{-3} \text{N/m}$ )。表 4-2 给出了水为液体时,由式(4-2)得到的不同孔径所需的压力。

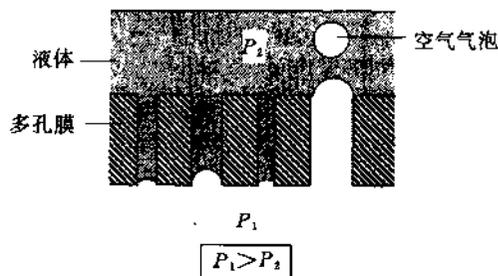


图 4-8 泡点法原理

表 4-2 压力与孔半径的关系,水作为润湿介质

孔半径/ $\mu\text{m}$	压力/bar	孔半径/ $\mu\text{m}$	压力/bar
10	0.14	0.1	14.5
1.0	1.4	0.01	145

式(4-1)表明这种方法与所使用的液体无关。但实际上使用不同的液体测得的孔径不一样。常用的液体包括水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇。造成这种差异的原因可能是润湿效应,因此,异丙醇常用做标准液体,其它影响测量的因素包括升压速率、孔的长度及润湿液与膜材料的亲合性。

**小结:** 泡点法是用以表征微滤膜中最大孔的十分简单的方法,利用这种方法可以确定活性孔。这种方法的缺点是使用不同液体得到的结果不同。另外,升压速度和孔长度也影响测量结果。利用这种方法,通过分段升压也可以测定孔径分布。

#### 4.3.1.4 气体渗透泡点法(湿干流动法)

泡点法只能提供有限的信息。气体渗透泡点法则将泡点的概念与测量气体通过孔的流动结合起来。首先测量干膜气体通量与压力之间的关系,通常可以得到一条直线(如图

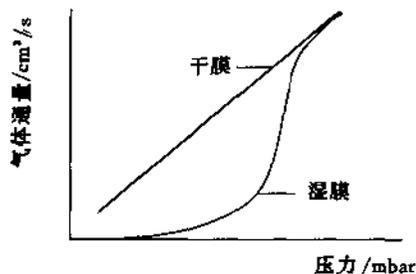


图 4-9 泡点法测得的气体流量

4-9)。然后将膜润湿,再测气体通量与压力之间的关系。当压力很低时,孔内仍充满液体,此时气体通过在液体中的扩散透过膜,流量很低。在某一最小压力下(泡点),最大的那些孔中不存在液体,气体以对流方式流过这些孔,因此过膜流量增大。根据 Laplace 方程,随着压力升高会有小一些的孔被吹开。在某一最大压力下,气体通过干膜的流量将与通过湿膜的流量相等。如果二者不相等,则说明膜内还有一些小孔充满液体。图 4-9 同时给出了气体通过干膜和湿膜的通量随压力的变化关系,由此可以确定膜的孔径分布。这种方法适于表征大孔,可用于孔径在 50nm 以上的微滤膜。

#### 4.3.1.5 汞注入法

汞注入法是泡点法的一种变种。该方法是把汞注入干膜中,并在不同压力下测定汞的体积。压力和孔径的关系仍满足 Laplace 方程。由于汞不能润湿膜(接触角大于  $90^\circ$ , 所以  $\cos\theta$  为负值),故式 4-1 演变成:

$$r_p = -\frac{2\gamma \cos\theta}{\Delta P} \quad (4-2)$$

汞与聚合物材料的接触角一般为  $141.3^\circ$ ,汞/空气界面的表面张力为  $0.48\text{N/m}$ ,因此式(4-2)变成:

$$r_p = \frac{7492}{\Delta P} \quad (4-3)$$

上式中  $r_p$  以 nm 表示,  $P$  的单位为 bar。

由于汞的体积可以准确测定,所以可以很准确地测定孔径分布。然而式(4-2)中假设存在有毛细管孔,实际上,一般并不是这种情况,所以要引入形态常数。另外,应避免过高压,以防止破坏孔结构而得到不正确的孔径分布结果。图 4-10 为汞注入法实验结果示意图。

在较低压力下,大孔被汞充满。随着压力增加,小孔逐渐被充满,直到所有孔均被充满,此时压入汞的量达最大值。由图 4-10 中曲线可以得到孔径分布,因为每个压力均对应一个孔径(或孔的入口尺寸)。利用这种方法可测定的孔径范围为  $5\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ ,这表明所有微滤膜及很大一部分超滤膜可采用这种方法表征。

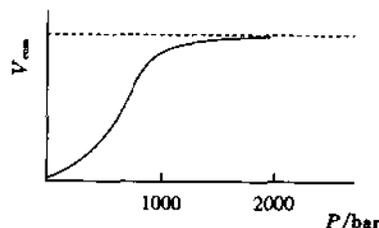


图 4-10 累积体积( $V_{\text{cum}}$ )随压力的变化

**小结:** 采用汞注入法既可以测定孔径,也可以测定孔径分布,该法的一个缺点是设备价格较贵,故难以广泛使用。另外一个缺点是,对于小孔所需压力很高,有可能使膜结构破坏。这种方法能测量包括死端孔在内的所有膜孔。

#### 4.3.1.6 渗透率法

如假设存在毛细管孔,利用 Hagen-Poiseuille 方程通过测量在一定压力下通过膜的通量可以得到孔径:

$$J = \frac{\epsilon r^2}{8\eta \tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (4-4)$$

$J$  是在推动力为  $\Delta P/\Delta x$  下通过膜的(水)通量,  $\Delta P$  为压差( $\text{N/m}^2$ ),  $\Delta x$  为膜厚(m)。比例因子包括孔半径  $r$ (m)、液体粘度  $\eta$ (Pa·s)、膜表面的孔隙率  $\epsilon$ ( $=n\pi r^2/\text{表面积}$ )及弯曲因子  $\tau$ 。

通过改变压力即将泡点法和渗透法相结合,可以测定孔径分布。并不一定要求液体能润湿膜。有些多孔膜为疏水的(如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯和聚丙烯),水不能使

其润湿,但水仍可作为这类膜测量用的浸润液体。

这种方法本身很简单,在不同压力下测量水通过膜的通量,在某一最小压力下,最大的孔开始允许水通过,而较小的孔则不能。这个最小压力主要取决于膜材料种类(接触角)、渗透物的种类(表面张力)和孔径。根据(4-4)式,通量的增加与所加压力成正比。

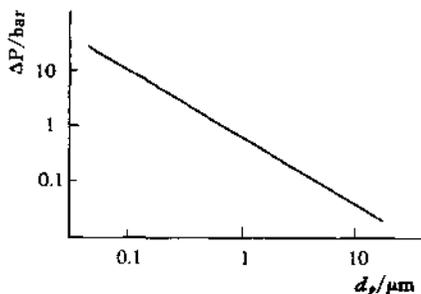


图 4-11 多孔聚丙烯(Accurel)的水浸润压力与孔径的关系

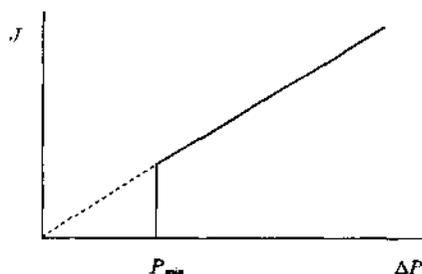


图 4-12 孔径均匀分布的膜的通量随压力变化的曲线

假设有一个由固定半径毛细管组成的等孔径多孔疏水膜,所使用的液体不自发地润湿膜。图 4-11 显示在不同孔径下,使水润湿聚丙烯所需压力。孔直径很小,润湿膜所需压力较高。然而在某一压力下膜会被润湿从而允许液体通过,此后随压力加大,通量呈线性增加。理想的压力通量曲线如图 4-12 所示。然而,合成的微滤和超滤膜通常不具备均匀的孔径,因此也观察不到图 4-12 所示的折线。当压力低于  $P_{min}(=2\gamma/r_{max})$  时,膜是不能被液体透过的。在  $P_{min}$  压力下,最大的孔可以被液体透过。随着压力的增加,更小的孔开始能被液体透过。最后,当压力达  $P_{max}$  时,最小的孔也变成可透过的。在一定压力下,膜的通量是所有孔共同起作用的结果,这意味着,在圆柱状孔情况下,可以运用 Hagen-Poiseuille 方程(式(4-5)),式中  $n_i$  代表孔径为  $r_i$  的孔的数目,根据通量-压力关系,可以确定膜孔径分布:

$$J = \frac{\pi \sum_i (n_i r_i^4)}{8\eta r l} \Delta P \quad (4-5)$$

当压力进一步加大,则通量随压力增加而线性增加(见图 4-13)。Hagen-Poiseuille 方程设孔为圆柱状,而一般并非如此,所以该方程的使用受到一定限制。可以采用 Kozeny-Carman 方程代替 Hagen-Poiseuille 方程。该方程假设膜孔是紧密堆积的圆球间的空隙,就像在烧结材料中见到的那种结构。此时通量为式(4-6):

$$J = \frac{\epsilon^3}{K\eta S^2(1-\epsilon)^2} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (4-6)$$

$K$  为膜常数,称为 Kozeny-Carman 常数,其值取决于孔的形状和弯曲因子。 $\epsilon$  为孔隙率,

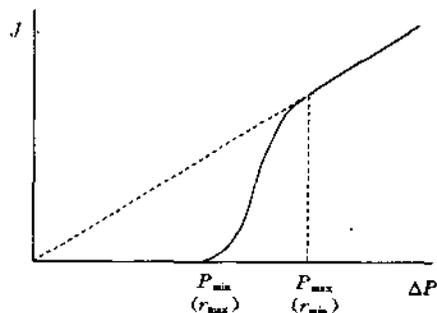


图 4-13 具有一定孔径分布的膜的通量随压力变化的曲线

$S$  为比表面积。

渗透率法可以用于微滤和超滤膜。与其它表征方法类似,遇到的主要问题是孔的几何形状。如上所述,Hagen-Poiseuille 公式假设圆柱状孔,而 Koceny-Carman 公式则假设孔为紧密堆积的圆球之间的空隙,而实际合成膜中孔通常不是这样的。

**小结:** 渗透方法具有实验简单的优点,特别是使用液体时,然而对于这种方法,孔几何形状非常重要,而孔的几何形状通常并不知道,这就给实验结果的分析带来困难。

#### 4.3.2 超滤

超滤膜也是多孔的,但与微滤膜相比,其结构更具有不对称性。这种不对称膜包括一个很薄的皮层和一个多孔亚层,传质阻力几乎全集中在皮层内。所以超滤膜的表征主要是皮层表征,即厚度、孔径分布和表面孔隙率。超滤膜皮层典型的孔径在 20~1000 Å 范围内。由于孔径小,微滤膜的表征技术不能用于超滤膜。扫描电子显微镜的解像度太低,不能用于准确测定皮层的孔径。汞注入法和泡点法也不适用,因孔径太小,从而所需压力太高,会破坏聚合物结构。但渗透方法仍可使用,并且可以扩展到采用其它溶质。这里讨论下列几种表征方法。

- 气体吸附-脱附;
- 热测孔法;
- 渗透测孔法;
- 液体置换法;
- 截留(分数)测量法;
- 透射电子显微镜法。

##### 4.3.2.1 气体吸附-脱附法

气体吸附-脱附是常见的测定多孔材料中孔径和孔径分布的方法。即在不同的相对压力( $P_{rel}=P/P_0$ ,为实际压力与饱和压力之比)下,测定一惰性气体的等温吸附和脱附线。通常采用氮气作为吸附气体,实验在液氮沸点(压力为 1bar)下进行。等温吸附从较低的相对压力开始。在某一最小压力下,最小的孔被液氮充满(最小孔半径约为 2nm)。随着压力上升,较大的孔被充满。当压力接近饱和压力时,所有孔均被充满。根据接近饱和压力下吸附气体的量,可以确定总的孔体积。从饱和压力开始逐渐降低压力,便发生脱附。脱附曲线通常并不刚好与吸附曲线重合,可观察到滞后效应(见图 4-14)。这是因为吸附和脱附过程中发生的毛细管冷凝不同。由于孔内液体的凹形弯月面,随着液体蒸气压下降,氮在较低的相对压力下气化。对半径为  $r$  的毛细管,其蒸气压下降由 Kelvin 关系式给出:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma V}{r_k RT} \cos\theta \quad (4-7)$$

假设接触角  $\theta$  为零( $\cos\theta=1$ ),对氮的吸附-脱附,上式可简化为:

$$r_k = - \frac{4.1}{\log \frac{P}{P_0}} \quad (4-8)$$

$\gamma_k$  用  $nm$  表示

由下式可以算出孔半径:

$$r_p = r_k + t \quad (4-9)$$

$t$  为孔内吸附蒸气层的厚度,  $r_k$  为 Kelvin 半径,  $r_p$  为孔半径 ( $r_k < r_p$ )。  $t$  的大小可以由校正曲线确定。

图 4-14 和图 4-15 给出了含不同几何形状孔的体系的气体等温吸附-脱附线。图 4-14 为含典型的圆柱状孔的体系的等温吸附-脱附线。若存在孔径分布, 当相对压力改变时, 吸附和脱附曲线上升或下降较缓慢。若为均匀孔径分布, 对其特定孔径会出现突然上升或下降。对墨水瓶状孔, 如紧密堆积圆球体系中的空穴, 吸附曲线上升缓慢, 脱附却在同一相对压力下发生, 因为所有孔的孔口尺寸相同(见图 4-14)。

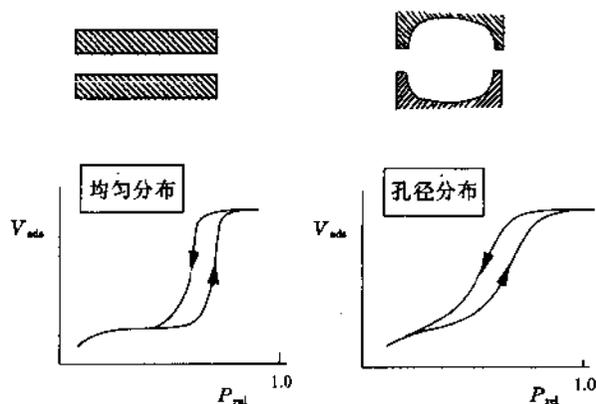


图 4-14 圆柱状孔多孔材料的氮等温吸附-脱附线  
左: 均孔分布; 右: 孔径分布

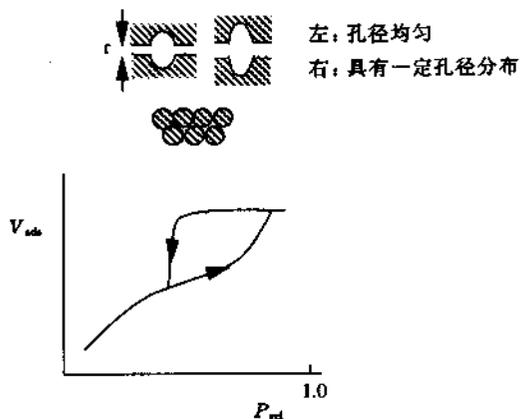


图 4-15 墨孔被认为是紧密堆积球间空隙的多孔材料的氮等温  
吸附-脱附线(对平行片状结构也是这种结果, 见图 4-16)

对于孔径分布较宽和孔几何形状不确定的膜,这种方法并不十分准确。陶瓷膜的形态确定且孔径分布很窄,图 4-16 和图 4-17 给出了一些陶瓷膜的实例。图 4-16 为在 400℃ 下烧结的氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )膜的气体等温吸附-脱附线<sup>[8]</sup>。这类膜的孔由平行排列的片状结晶构成的,由此形成缝宽约等于片厚的缝状孔<sup>[8]</sup>。

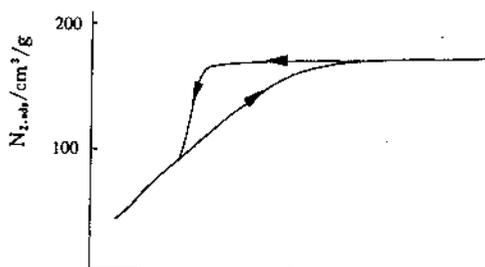


图 4-16 400℃ 下烧结的氧化铝膜等温吸附-脱附线<sup>[8]</sup>

不同温度下处理的陶瓷氧化铝膜的孔径分布见图 4-17。这些分布曲线是由相应的等温吸附-脱附线计算得到的,表明氧化铝膜具有很窄的孔径分布,每个孔均为缝状的。

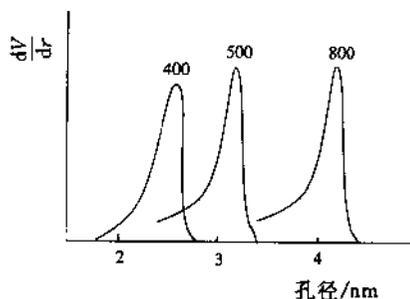


图 4-17 不同温度下烧结的氧化铝膜的孔径分布

---

**小结:** 如果有适当的实验设备,气体吸附-脱附法为一种简单的方法。主要问题是采用适当模型来表征孔的几何形状,在此基础上才能由等温吸附-脱附线确定孔径及孔径分布。这种方法能测定对传递过程不起作用的死端孔。对陶瓷膜通常能得到比较好的结果,因为其结构较均匀且受毛细管力影响小。

---

#### 4.3.2.2 热测孔法

热测孔法是利用多孔材料中固-液(如纯水)相变热来确定多孔膜的孔径<sup>[9~11]</sup>,这种情况通常发生在不对称膜的皮层,孔内水冻结的温度(过冷度)取决于孔的大小。随着孔减小,水的冻结点下降。每个孔(孔径)有其自己特定的冻结点。对于含有水的圆柱状孔,可以推导出<sup>[9]</sup>:

$$r_p = 0.68 - \frac{32.33}{\Delta T} \quad (4-10)$$

式中  $r_p$  为孔半径(nm),  $\Delta T$  为过冷度( $^{\circ}\text{C}$ ), Brun 推导出了热效应  $w(\text{J/g})$  与熔点下降间的关系式:

$$w = -0.155\Delta T^2 - 11.39\Delta T - 332 \quad (4-11)$$

由式(4-10)可以看出, 随着孔半径减小, 过冷度变大。图 4-18 为不同孔径下多孔介质中液体(水)冻结示意图。假设温度下降到刚好可以使  $r_1$  孔中水变成冰,  $r_2$  孔中水刚开始冻结, 而  $r_3$  孔中水仍为液态。如果温度继续下降,  $r_3$  孔中水也会冻结。利用微分扫描量热仪(DSC)可以测量液-固转变(冻结或熔化)的热效应。

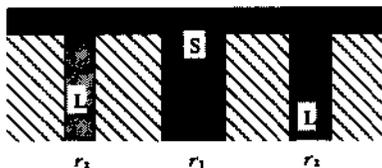


图 4-18 过冷度与孔直径关系示意图

L 代表液体(水); S 代表固体(冰);  $r$  代表孔半径( $r_1 > r_2 > r_3$ )

图 4-19 给出如何根据熔化曲线确定孔径分布(由于熔化过程受动力学效应影响小, 所以最好使用熔化曲线而不是冻结曲线), 利用 DSC 测得熔化曲线与过冷度( $-\Delta T$ )的关系。过冷度与半径之间及热效应(单位为  $\text{J}/\text{cm}^3$ )与过冷度之间的关系是已知的(式 4-10), 所以可以得到作为孔半径函数的累积孔体积。

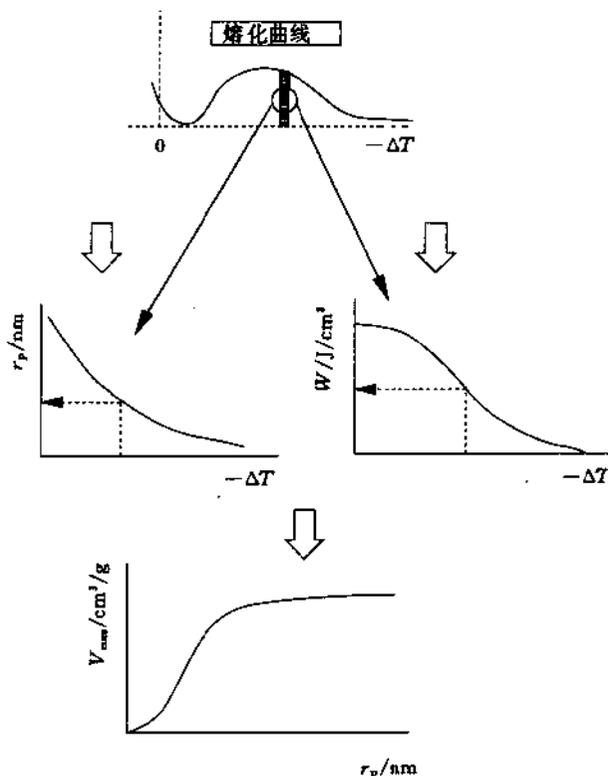


图 4-19 由 DSC 熔化曲线确定孔径分布

图 4-20 为采用热测孔法测得的 PPO(聚苯撑氧)超滤膜的累积孔体积和孔径分布<sup>[12]</sup>。图 4-21 为由气体吸附-脱附法和热测孔法得到的陶瓷膜孔径分布<sup>[13]</sup>, 两个曲线(两种方法的结果)表现出很好的一致性<sup>[14]</sup>。Cuperus 对  $\gamma$ -氧化铝得到了类似的结果。

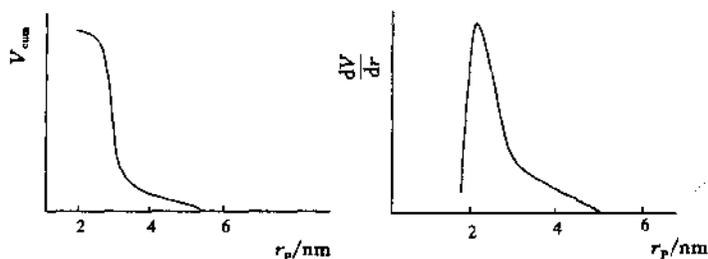


图 4-20 PPO 膜累积孔体积和孔径分布

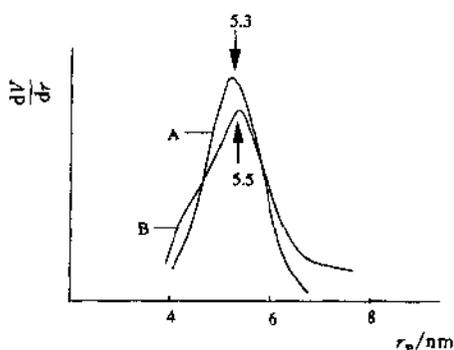


图 4-21 热测孔法(A)和气体吸附-脱附法(B)确定的陶瓷膜孔径分布

**小结:** 如果有 DSC 设备, 热测孔法是一种简单的方法。与其它方法类似, 为计算孔径和孔径分布, 需对孔的几何形状做出假设。该方法测得的为包括死端孔在内的全部孔。另外, 该法可以得到孔径分布。

#### 4.3.2.3 渗透测孔法

热测孔法的缺点是测定了皮层和亚层中包括死端孔在内的所有孔, 而死端孔起不到传递作用。一种相当新的方法, 即渗透测孔法则只测定对传递有效的活性孔。在不对称膜中决定传递过程的是很薄的皮层, 采用这种方法可以得到皮层中活性孔的孔径及孔径分布的信息。渗透测孔法的基础是利用可冷凝气体使部分孔被堵住, 同时测定气体通过膜的通量。这种堵孔现象的原理与作为吸附-脱附滞后效应的毛细管冷凝是一样的(见 4.3.2.1)。所用的实验流程如图 4-22 所示。

在该图中乙醇作为可冷凝气体。应当指出的是所选用的可冷凝蒸气必须不使膜溶胀, 否则, 孔径会发生变化, 从而导致错误结果。因此蒸气(“惰性蒸气”)与聚合物之间的亲合性必须很低, 且蒸气压易于在整个范围内进行调节。所选用的有机蒸气的种类还影响  $t$ -层

(单吸附层)的厚度,所以渗透测孔法与选择的有机蒸气有关。为了正确地分析实验结果,需要确定(或计算) $l$ -层的厚度。在实验过程中膜两侧不存在静压差,气体仅仅通过扩散进行传递,可测定两种非冷凝气体之一的通量(如可以采用氧选择性电极测定氧的通量)。

这种方法的原理如图 4-23 所示。在相对压力  $p_r$  ( $p_r = p/p^0$ ) 等于 1 时,多孔膜中所有孔均充满液体,所以气体不能透过。随着相对压力减小,最大孔中的冷凝蒸气按 Kelvin 公式(式(4-7))蒸发,从而可以测得通过这些开孔的通量。随着相对压力进一步下降,更小的孔也可以让气体扩散过去。当相对压力降为零时,所有孔均可让气体通过。

由于一个孔半径(Kelvin 半径  $r_k!$ )与一个特定的蒸气压有关(式(4-7)),通过测量气体通量,就可以得到这些特定半径孔的数目的信息。减小蒸气压,便可得到孔径分布。

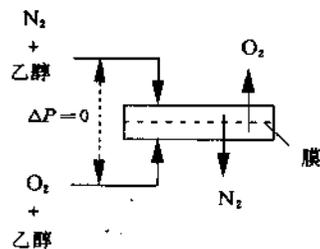


图 4-22 渗透测孔法实验装置

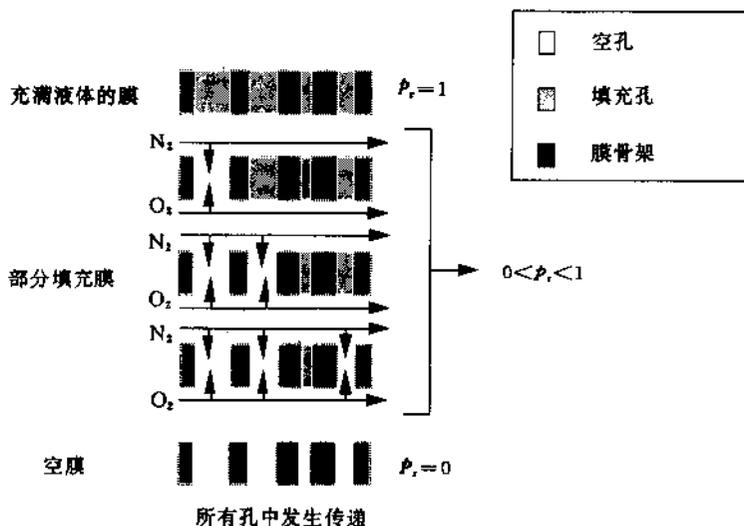


图 4-23 渗透测孔法原理

图 4-24 给出了气体吸附-脱附法、热测孔法和渗透测孔法 3 种方法测得的不对称 PPO(聚苯撑氧)膜的孔径分布。这个膜的孔径分布较窄,这对于用相转化法制得的聚合物膜而言,有些不寻常。另外,3 种方法的一致性也是相当合理的,渗透测孔法给出最大值,气体吸附-脱附法给出最小值。应当注意,渗透测孔法只测定了活性孔,而气体吸附-脱附法和热测孔法测定了活性孔、死端孔及亚层中的小孔。

**小结:** 因为实验的困难,故渗透测孔法比前面讨论的任何一种方法都复杂。主要的问题是较难使膜两侧蒸气压保持相同,因此需一定时间才能达到热力学平衡和准确地控制气体通量。此外,此法难于中空纤维膜。这种方法的优点是只表征了活性孔。



(式(4-4)),其值可由质量流量计测得。随着压力增加,较小孔内的液体被置换出来,导致过膜通量增大,由此可以测得通量与孔半径之间的关系,进而可以确定孔径分布。图 4-26 给出了 celgard (X10 400)膜孔径分布<sup>[21]</sup>。该膜先用异丁醇润湿,然后用水置换,可以看出其平均孔半径约为 18nm,小于制造商所提供的值。然而 celgard 膜的孔径的定义是不很清楚的(见图 6-4b),而液体置换法将对最小缩颈进行表征。这种测量方法可以采用两种方式进行,i)阶跃变化压力,测定液体流量或 ii)阶跃变化流量(用 HPLC 泵),测定压力。对于平板膜,第一种方法更方便,但对于中空纤维膜,由于压力的形成会使实验重复性不好,因此用第二种方法更好。

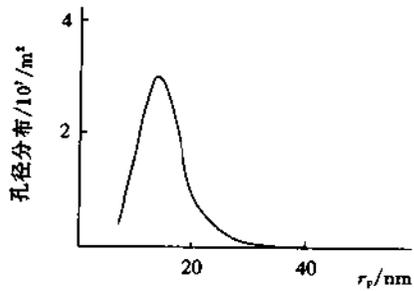


图 4-26 液体置换法测得的 celgard 膜孔径分布<sup>[21]</sup>

**小结:**液体置换是另一种确定微孔和中孔材料的孔径分布的方法。这种方法的优点是只表征了活性孔,缺点是由于液体滞留可能使膜溶胀而改变孔径。此外,装置较复杂且有可能由于压力的形成而干扰测量。

#### 4.3.2.5 溶质截留测量

许多制造商均采用截留(cut-off)的概念来表征其超滤膜。截留的定义为 90%能被膜截留的分子量。膜的截留值通常以绝对方式给出(某膜截留值为 40000,则意味着分子量大于 40000 的所有溶质有 90%以上被截留)。图 4-27 给出了两种膜的截留特征,一种称为锐截留,另一种则为散截留。然而,仅用溶质分子量这一个参数表征膜的分离性能是不现实的。其它参数的影响可能更重要,如大分子溶质的形状和柔韧性、与膜材料之间的相互作用以及浓差极化现象等。浓差极化和膜污染对膜分离性能产生显著影响。另外,在不同的测试条件下(压力、错流速度、测试池构造、溶质的浓度和种类及溶质的分子量分布等),截留值常以不同方式定义,使得其结果很难比较。

对于 3 种同分子量的不同溶质,如球状蛋白质(白蛋白)、带支链的多糖(葡聚糖)和线性柔性分子(聚乙二醇),会表现出完全不同的截留特征。换句话说,如果溶质分子量相同,则可测得 3 个不同的截留值。如果溶液中含有两种分子量相差很大的溶质(如  $\gamma$ -球蛋白,  $M_w = 150000$  和分子量较低的白蛋白,  $M_w = 69000$ ),则由于边界层效应低分子量溶质的分离受高分子量物质存在的影响。高分子量溶质会被完全截留,因此所形成的浓差极化/污染层会对低分子量溶质的渗透产生明显影响。另外,高分子量溶质有可能使孔堵塞。在这种情况下,一种溶质对另一种溶质的影响更大。

为了表征膜的真实(本征)性质,必须考虑边界层现象,由此可以得到修正截留值。在有些情况下,这是一个较好的方法。选择既具有较宽的分子量分布且吸附性能弱的分子,如葡聚糖,可得到更好的结果。应用凝胶渗透色谱(GPC)或高性能液相色谱(HPLC)可以

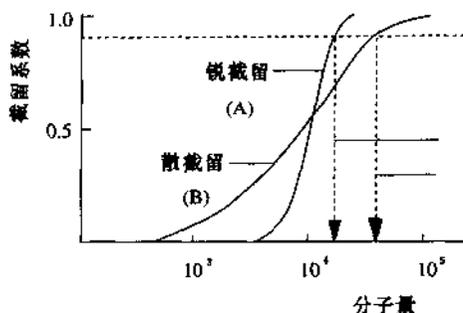


图 4-27 “锐截留膜”和“散截留膜”的截留特征

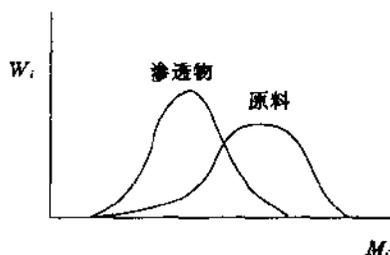


图 4-28 某一实验测得的原料和渗透物中葡聚糖分子量分布的典型结果

测定原料和渗透物的分子量分布,典型的的结果如图 4-28 示意。

截留分数  $R_{M_i}$  可按式定义:

$$R_{M_i} = 1 - \frac{C_{M_i}(\text{渗透物})}{C_{M_i}(\text{原料})} \quad (4-12)$$

上式表明,每一个具有相应分子量的聚合物链都有其特定的截留值。该值可由原料和渗透物的分子量分布曲线确定(图 4-28)。有时用质量分数( $w_{M_i}$ )代替式(4-12)中的浓度( $C_{M_i}$ )会更方便:

$$R_{M_i} = \frac{w_{M_i}(\text{原料}) - w_{M_i}(\text{渗透物})(1 - R_{\text{总}})}{w_{M_i}(\text{原料})} \quad (4-13)$$

其中  $R_{\text{总}}$  为:

$$R_{\text{总}} = 1 - \frac{C(\text{渗透物})}{C(\text{原料})} \quad (4-14)$$

虽然原料和渗透物中每个物种的质量分数可直接由 HPLC 曲线得到(见图 4-28),但浓差极化和污染通常使这些截留特征有很大变化。这表明式(4-12)给出的是观测值。由于浓差极化(以及有时存在的污染),膜表面浓度变得很高,为确定真实或本征截留值必须考虑该表面浓度。所以式(4-12)应写成:

$$R_{M_i} = 1 - \frac{C_{M_i}(\text{渗透物})}{C_{M_i}(\text{膜})} \quad (4-15)$$

膜表面浓度  $C_{M_i}(\text{膜})$  无法直接测定,只能通过考虑边界层现象进行计算(见第 7 章)。另一种方法是选择适当实验条件使  $C_{M_i}(\text{膜}) = C_{M_i}(\text{原料})$ ,这就要求在低推动力下(低压)和很低的原料浓度下进行实验。

Ferry 运用简单的筛分机理假设,于 1936 年就提出了一种基于流体力学的溶质截留的更简单的方法<sup>[22]</sup>。非吸附球状分子的截留可与溶质(分子)半径与孔半径之比  $\lambda = r_s/r_p$  相关联:

$$R = [\lambda(2 - \lambda)]^2 \quad (4-16)$$

尽管 Ferry 方程是基于非常简单的概念,没有考虑表面效应(吸附)、流动引发的变形、阻滞扩散及其它相互作用和流体力学效应,但该方程对于初步理解溶质截留与膜孔径之间

的关系还是很有帮助的。一些研究者已证明这一简单概念很适于孔径大于溶质半径的情况, 即  $\lambda < 1$ 。一些类似的方程已被推出<sup>[23~24]</sup>, 所得到的截留曲线与式(4-16)所得结果基本相同。

溶液中聚合物链可以看成是无规线团。大分子溶质的大小可以用回转半径  $r_g$  或流体力学半径或 Stokes-Einstein 半径  $r_h$  表示。如果绕聚合物骨架中的共价键可能发生旋转, 则会产生连续的运动, 因而不存在固定的形状。在溶液中链是卷曲的而不是伸直的, 所以应把线团大小加以定义。线团的大小可以用链端间距离  $r$  的均方根  $\langle r^2 \rangle^{0.5}$  来描述, 也可以用回转半径  $r_g$  或 Stokes-Einstein 或流体力学半径  $r_h$  描述。图 4-29 为一无规线团示意图, 其中  $r$  为链端距离。线团的构象由链长、分子内作用力、溶剂种类及温度决定。链的分子量增大时, 线团体积随分子量平方根的增大而增大。链端距离与回转半径有关, 通常表示为:

$$\langle r^2 \rangle = 6 \langle r_g^2 \rangle \quad (4-17)$$

回转半径可通过测量粘度、凝胶渗透色谱(GPC)及光散射法测定。

线圈大小也经常用 Stokes-Einstein 半径或流体力学半径  $r_h$  表示。对于许多聚合物溶液(其主体)扩散系数  $D_0$  和分子量  $M_w$  之间的有如下经验关系:

$$D_0 = a M_w^{-b} \quad (4-18)$$

对于某一聚合物和某一种或某一类溶剂  $a$  和  $b$  为常数, 根据扩散系数可以得到 Stokes-Einstein 半径:

$$r_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_0} \quad (4-19)$$

如确定了扩散系数与分子量之间的经验关系式, 则很容易确定 Stokes-Einstein 半径。回转半径和流体力学半径的比值的范围为  $0.55 < r_h/r_g < 0.80$ <sup>[25~26]</sup>, 这表明用哪个半径均可表征线团大小。溶剂种类和温度对线团大小有很大影响。溶剂与聚合物间相互作用越强、温度越高, 则回转半径越大, 线团越伸展。减弱溶剂作用或降低温度, 线团变得紧密, 并最终会导致相的分离。柔性聚合物分子内相互作用很弱, 这种聚合物在应力的作用下会变形。与柔性链相反, 蛋白质有很强的分子内作用力(氢键)。许多蛋白质存在着半胱氨酸单元之间各种链间的共价交联, 这大大抑制了绕骨架单键的旋转, 因此形成了具有确定半径的球形结构。当测定了溶质大小并已知孔径时, 则可由式(4-16)预测截留率。

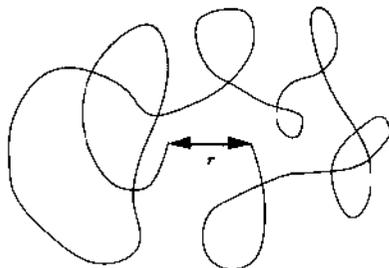


图 4-29 无规线团示意图

---

**小结:** 溶质截留测量法是表征膜性能非常简单的方法, 因此在膜的工业评价中经常使用。但因为诸如吸附和浓差极化等其它因素也影响渗透速率和选择性, 故这种方法不能定量预测膜的性能。

---

## 4.4 离子膜的特征

离子膜的特征是带有荷电基团。除了溶解度、扩散率、孔径、孔径分布以外,利用荷电差异也可实现分离。荷电膜或离子交换膜不仅可用于电渗析、膜电解等电驱动过程,也可用于其它一些无外加电位差而利用膜-溶液界面间的电学特征的过程,如反渗透和纳滤(截留离子)、微滤和超滤(减少污染)、扩散透析和 Donnan 透析(综合 Donnan 排斥和扩散)。甚至对于气体分离和全蒸发也可以利用荷电膜,尽管此时膜内离子基团并不解离因而应看成是强极性基团。本章将主要讨论离子膜的特征,有关传递现象及膜过程将分别在第 5 和第 6 章中讨论。

如一离子膜与一离子溶液接触,则除了在膜内形成一定的离子分布外,溶液中也会形成一定的离子分布(Donnan 平衡)。有关 Donnan 效应将在第 5 章中讨论,这里只介绍溶液中及界面上的效应。如果膜带有固定的负电荷,带相反电荷的离子(带正离子或反离子)将被吸向膜表面,而带有相同电荷的离子(带负电离子或同离子)受到排斥离开膜表面,因此会形成双电层。

图 4-30 为电位与距表面距离关系的示意图。在双电层中有两个区域,在表面附近,离子由于静电力作用被表面约束而很难运动,从而形成“固定离子”层。在远离表面处,离子

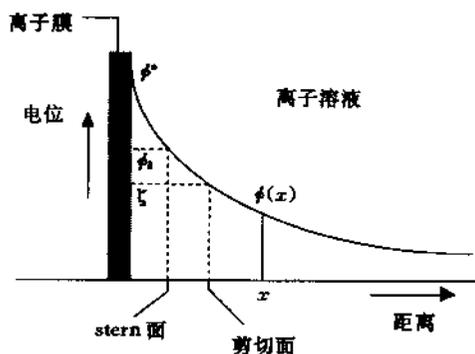


图 4-30 电位与距离关系示意图

是可迁移的,因此,称为扩散区域。在这两个区域之间是所谓的 Stern 层,此处的电位称为 Stern 电位  $\phi_s$ , Stern 层的准确位置无法确定。如使离子溶液沿表面流动,则可移动离子会在固定离子层上流动,所形成的剪切面是可以通过实验测定的。该剪切面上的电位称为  $\zeta$  (Zeta) 电位(见图 4-30),并假设  $\zeta$  电位略低于 Stern 电位。通常假设溶液中离子是均匀分布的,电位随距离呈指数下降,可表示为:

$$\phi = \phi^0 \exp(-\kappa x) \quad (4-20)$$

当距离为  $\kappa^{-1}$ (称为 Debye 长度)时,电位下降为  $\exp(-1)=1/e=0.37$ ,通常认为由此值可获得双电层厚度。离子膜的特性可由表面电荷、 $\zeta$  电位、电阻和离子渗透性等参数表示。

#### 4.4.1 动电现象

将荷电表面与电解质溶液接触并施以电位差或流体力学压差, 则会发生一些有趣的现象。通过观察所谓动电现象可以得到有关表面电荷密度和 $\zeta$ 电位的信息, $\zeta$ 电位实际上表明了有效表面电荷, 可通过测定流动电位而得到。当一离子溶液在流体力学压力的作用下流过一个荷电孔、毛细管或狭缝时, 由于同时发生物质和电荷的传递就会产生流动电位, 对于荷电的多孔微滤或超滤膜, 溶液穿流孔(见图 4-31(a)), 而对于无孔膜, 两表面间

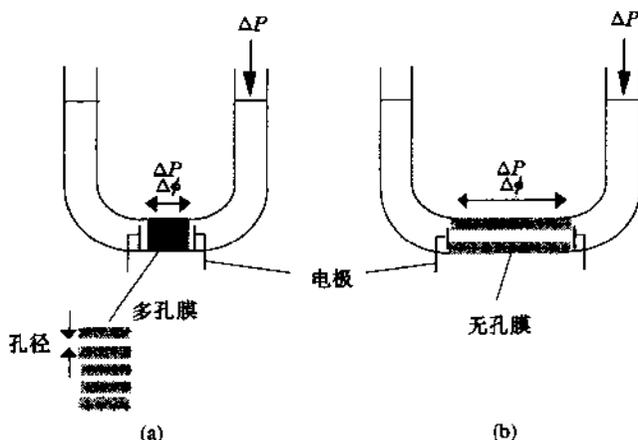


图 4-31 测量流动电位装置。膜两侧施压测量电位

(a)多孔膜; (b)无孔膜

可形成一狭缝, 因此溶液在两平行膜间流过(见图 4-31(b))。由  $\Delta P$  压差驱动离子流动而产生的电位差( $\Delta\phi$ )可用一高阻电压表测得。改变所施加压差  $\Delta P$  可测得相应的电位差。流动电位  $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$  与  $\zeta$  电位之间关系可由 Helmholtz-Pmoluchowski 方程表示<sup>[27]</sup>:

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta P} = \frac{\epsilon\zeta}{\eta\kappa} \quad (4-21)$$

其中  $\kappa$  为溶液电导率 ( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ),  $\epsilon$  为溶液的电容率或介电常数 ( $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ ,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2)$ ,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $\epsilon_r$  为相对介电常数, 对水  $\epsilon_r = 80$ ),  $\eta$  为粘度 ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ), 离子强度一定时, 这些参数恒定不变。 $\zeta$  可根据  $\Delta\phi-\Delta P$  曲线的斜率确定。应当指出的是, 当各参数恒定不变时,  $\Delta\phi-\Delta P$  为直线。当电解质浓度很低时, 也会存在表面电导率, 因此需对式(4-21)中电导率一项进行校正(见文献[27])。流动电位与流道几何形状无关, 即只要电荷密度相同, 毛细管或狭缝会得到相同的结果。通过测量电位可以得到有效表面电荷的信息。然而必须注意到  $\zeta$  电位不是常数, 而是取决于离子氛围。它随两个参数而定, 即表面电荷和离子强度。表面电荷基本上依赖于 pH 值, 而离子强度取决于离子的浓度和价态:

$$I = 0.5 \sum c_i z_i^2 \quad (4-22)$$

离子强度增大, 则双层厚度 ( $\kappa^{-1}$ ) 和  $\zeta$  电位下降(见图 4-32)。

图 4-33 为不同 pH 值下的多孔氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 和氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ ) 的  $\zeta$  电位。从该图可以

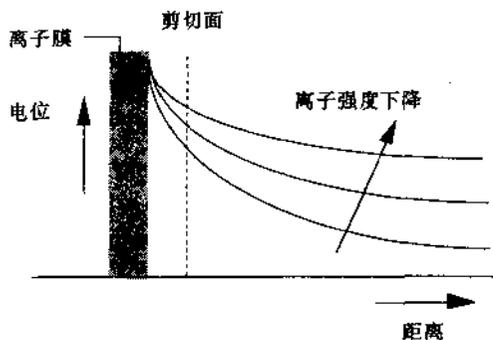


图 4-32 不同离子强度下电位与距离的关系

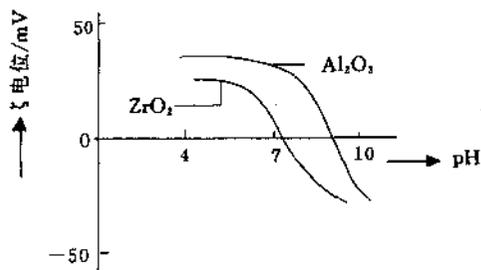


图 4-33 氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )的 $\zeta$ 电位与 pH 值关系

清楚地看到在什么 pH 值时,膜带正电或什么 pH 值时膜带负电。根据这些实验还可以清楚地观察到两种膜的等电点(IEP),即无有效电荷的一点。如已知表面电荷,则可以很好预测不同 pH 值下对于离子的截留特征(见第 5 章)。

#### 4.4.2 电渗

电渗是另一种动电效应。当对荷电多孔膜或两个无孔荷电膜的狭缝上施加电场时,就会发生电渗现象(见图 4-31)。由于施加了电位差,因而产生电流,水分子会随离子流动(电渗流),从而产生压差。根据非平衡热力学(见第 5 章)可以推导出如下方程,表明电渗和流动电位是两种类似的现象:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\epsilon I \zeta}{\eta \kappa} \quad (4-23)$$

$dV/dt$  是所产生的流动速率,  $I$  为电流。将式(4-21)和(4-23)结合可以得到电渗与流动电位间的一种独特关系:

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta P} = \frac{dV/dt}{I} \quad (4-24)$$

### 4.5 无孔膜的表征

无孔膜用来进行分子水平的分离。然而在这种情况下需要考虑的最重要的因素是聚合物膜的化学性质和形态及聚合物与渗透物之间的相互作用,而不是分子量或分子大小。无孔膜中的传递是通过溶解-扩散机理进行,分离是利用溶解度和(或)扩散率的差异而实现的。因此不能用前一节讨论的用于表征膜孔径和孔径分布的方法来表征无孔膜。对无孔膜来说,更重要的是确定与化学结构有关的物理性质,这里将介绍以下方法:

- i) 渗透系数;
- ii) 其它物理性质;
- iii) 等离子刻蚀;
- iv) 表面分析。

表征无孔膜的一个最基本和最简单的方法是确定其对气体和液体的渗透率。在第2章中曾介绍了不同聚合物中氧和氮的渗透率(表 2-5),从该表可以看出,不同聚合物材料的渗透率之间可差 6 个数量级以上。一般而言,弹性态聚合物比玻璃态聚合物的渗透率更好,但迄今发现的渗透率最好的聚合物为玻璃态的聚三甲基硅烷基丙炔(PTMSP)。尽管如此,聚合物的物理状态,即是橡胶态还是玻璃态仍是重要因素。一个聚合物是处于玻璃态还是橡胶态,取决于玻璃化温度,影响  $T_g$  的结构参数已在第 2 章中讨论。玻璃化温度尽管并不与渗透率直接关联,但仍是一个重要参数。本章稍后将介绍确定  $T_g$  的方法。另外,渗透系数虽是材料的本征性质,但它并不简单地是一个常数,它的值取决于样品老化状态、测试条件及所使用气体的种类。氮、氢、氮、氩和氧等可视为惰性或非作用性气体,即这类气体的存在不会改变聚合物的形态。二氧化碳、二氧化硫、硫化氢和乙烯是作用性气体。另外,对于玻璃态聚合物,随着压力升高,由于非理想吸附,会使渗透率或渗透系数下降(见第 5 章)。

有许多物理方法可用来表征影响渗透率的参数。这些方法主要用来确定膜的形态。两个对膜渗透率有显著影响的参数为玻璃化温度( $T_g$ )和结晶度。正如第 2 章中讨论的,只有具有规则链构型的聚合物才能结晶。当研究聚合物的结晶化时有两个参数是重要的,这就是结晶度及结晶区域的尺寸和形状。结晶度为半结晶聚合物中结晶的部分所占的分数,结晶区域遍布在无定形(连续的)相之中(见图 4-34)。由于传递主要是在无定型相内进行,所以了解聚合物的结晶度是十分重要的。因此,从结晶数据可以得到与渗透行为直接有关的信息。大多数工业用聚合物的玻璃化温度和结晶度均是已知的。如查不到,也可以用一些简单的方法测定; $T_g$  可以用微分扫描量热(DSC)或差热分析(DTA)确定(也可以采用其它方法,如色谱法和膨胀法),结晶度可以用 DSC、DTA、X 光衍射或 X 光散、密度测量及光谱(IR 或 NMR)等方法测定。下面简单介绍这些方法,本章最后将介绍表征复合膜化学结构的方法。

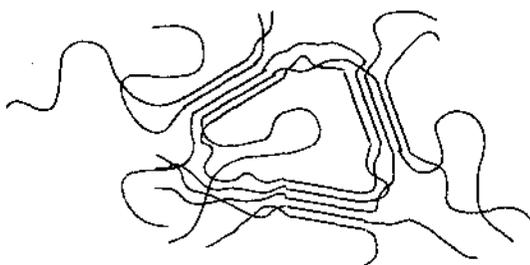


图 4-34 半结晶聚合物的(梗状-胶束模型)形态

#### 4.5.1 渗透系数法

渗透性测量所用实验设备很简单,图 4-35 为气体渗透性测试装置示意图。将已知厚度的均质膜装入测试池中,通入所选用的气体加压。渗透气体的量用质量流量计或皂泡流量计测定。稍为复杂一些的装置是将一个标定过的容器与渗透物侧相连,利用压力传感器测定该容器中压力上升。如已知膜厚  $l$ , 气体渗透率或渗透系数  $P$  可根据稳态气体流量确定:

$$J = P/l \quad (4-25)$$

其中  $J$  为单位压力下的气体流量( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ),  $l$  为膜厚(cm),  $P$  为单位膜面积、单位时间、单位推动力下的通量( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$  或  $\text{m}^3 \cdot \text{m} \cdot$

$\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ )。渗透率也常用 Barrer ( $1\text{Barrer} = 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ) 表示。采用所谓延迟时间法还可以根据渗透实验初始段的结果确定扩散系数(见第 5 章)。 $P/l$  的值为归一化通量, 它经常用来确定气体分离复合膜中亚层阻力在总阻力中所占比重, 这说明在表征支撑层时也经常用到  $P/l$  值。

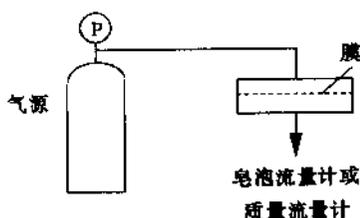


图 4-35 气体渗透性实验装置

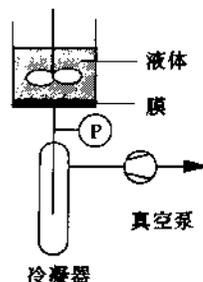


图 4-36 液体渗透性(全蒸发)设备

对于各种气体和各种聚合物, 已经得到很完整的渗透系数的数据。液体的渗透率也可用这种方法测定, 实验装置与气体渗透性实验很相似。图 4-36 为简单的全蒸发测试装置示意图。在膜上游侧的容器中加入纯液体, 利用加热丝控制其温度。在膜的下游侧抽真空并利用适当的真空表(Pirani 或 Macleod)测定其压力。下游压力必须低于相应温度下纯液体饱和蒸气压的十分之一以维持足够大的推动力(见第 6 章中有关全蒸发讨论)。渗透过膜的液体在下游侧蒸发, 并在浸入液氮或其它冷却剂中的冷凝器中聚集起来, 通过称重可以确定液体的量。

## 4.5.2 物理方法

有大量技术可以确定聚合物(或膜)的重要的物理性质, 如玻璃化温度、结晶度和密度。这里将简单介绍其中几种方法以有利于更好地了解无孔聚合物膜的渗透性。

### 4.5.2.1 DSC/DTA 方法

实际上, 在测定聚合物试样的转变或化学反应时所使用的微分扫描量热(DSC)和差热分析(DTA)是相同的两种方法。DSC 是确定为抵消试样和参比物间温差所需提供的能量( $dQ/dt$ ), 而 DTA 是测定在加热或冷却过程中试样与参比物间的温差。图 4-37 给出了一种半结晶聚合物的 DSC 曲线示意图, 表示了其可能存在的热效应。利用 DSC 曲线可以确定玻璃化温度和结晶度。的确, 从图 4-37 中可以观测到一级和二级转变。结晶和熔融这类一级转变显示出 1 个窄峰, 峰面积正比于聚合物焓的变化, 而焓的变化与其中含有的结晶材料的量有关, 即可以用结晶材料的量来确定结晶度。玻璃态转化对应于二级转变。二级转变的特征表现为由于热容变化使基线偏移。由图 4-37 可以确定玻璃化温度, 确定方法如图 4-38 所示, 此图中玻璃化温度为切线的交点(或拐点)。结晶度可由与单位质量聚合物熔融所对应的峰面积确定。由此峰面积可得到熔融焓(J/g)。为了计算结晶度, 必须知道 100% 结晶时所对应的熔融焓, 而这些数据通常查不到。此时必须将熔融曲线与已知密度和结晶度样品的标定曲线进行比较。结晶度与密度二者直接相关。因为结晶区域的密

度大于无定形区，所以随着结晶度增大密度也增加，这说明通过测定密度可以得到结晶度的信息。

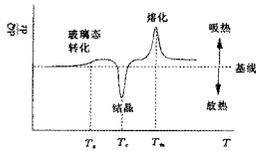


图 4-37 半结晶聚合物的 DSC 曲线

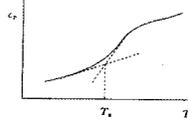


图 4-38 玻璃化温度的测定

#### 4.5.2.2 密度测量

##### 4.5.2.2.1 密度梯度柱

在膜表征中，聚合物密度或其倒数比容也是一个重要的参数。密度与自由体积、扩散系数及渗透率有关。此外，密度也反映了结晶含量的多少。采用高密度聚合物制成的膜通常渗透率较低。随着温度上升，密度下降，比容增大，超过玻璃化温度后密度下降更快（见图 2-9）。

测定聚合物整体密度可采用比重法、膨涨法及密度梯度柱法等。密度梯度柱如图 4-39 所示。将已知量的两种密度不同的液体混和即可建立柱中的密度梯度。对于  $\rho > 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  的聚合物，通常采用如溴化钠等无机水溶液。根据聚合物试样漂浮的位置可以确定其整体密度。

##### 4.5.2.2.2 利用阿基米德原理测量密度

聚合物的密度可以通过基于阿基米德原理的一种非常简单的方法测定。将聚合物试样浸入一种已知密度的液体中，聚合物试样浸入液体中产生的向上推动力等于排出液体的重量，此力可以用一个天平测量。图 4-40 为该方法示意图。

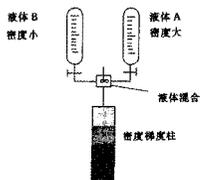


图 4-39 密度梯度柱法示意图

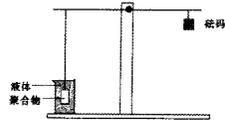


图 4-40 利用阿基米德原理测量密度



通过测量不同刻蚀时间的气体传递性质,可以得到关于无孔皮层形态和厚度的信息,由于皮层厚度一般为  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ ,所以刻蚀速度必须很低(约在  $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$  左右)。图 4-44 给出了 PES(聚醚砜)中空纤维的刻蚀实验结果。不对称 PES 中空纤维对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的选择性  $\alpha$  约为 50,  $\text{CO}_2$  通量( $P/l$ )为  $1.4 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ 。当刻蚀时间较短时,只有一部分皮层被除去,可以预计选择性应保持不变。通量应随着皮层厚度减小而成比例上升,但实际实验并未发现通量上升。这可能是由于随着皮层材料被除去的同时,发生聚合物改性而导致渗透性的变化。随着刻蚀时间延长,整个皮层最终被全部除去而只剩下多孔支撑结构。此时选择性急剧下降而通量上升(图 4-44 中曲线 2 为 30min 后获得的)。根据皮层完全除去后的通量值可以确定亚层的阻力。

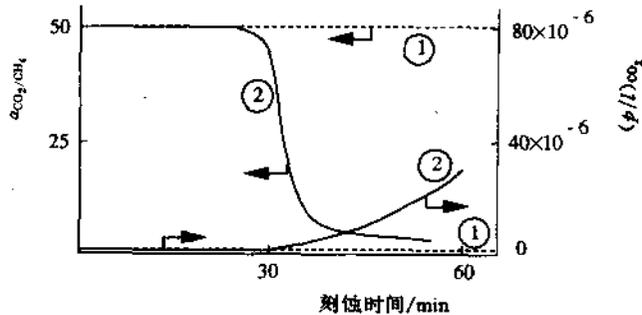


图 4-44 PES 中空纤维膜的选择性和渗透速率随刻蚀时间变化

虚线 1: 未处理纤维; 曲线 2: 刻蚀纤维<sup>[32]</sup>

#### 4.5.4 表面分析方法

很多情况下希望改变膜的表面性质,如减少吸附或引入特定基团而构成亲合膜,表面改性还可以改变材料的分离性能。

在复合膜中,膜的性质由很薄的一层决定。当该层是通过等离子聚合、界面聚合或原位聚合等聚合反应制得时,其化学性质通常并不清楚。因此有必要通过表面分析来确定其表面性质。

表面分析方法是基于图 4-45 所示的一些概念。固体表面被辐射或粒子轰击而激发,检测由此产生的发射产物便可以得到有关特定基团、原子或键的信息,常用的方法有<sup>[32~36]</sup>:

ESCA: 化学分析电子能谱

XPS: X 光电子能谱

SIMS: 次级离子质谱

AES: 俄歇电子能谱

ESCA/XPS 和 AES 包括电子跃迁,如图 4-46 所示。XPS 和 ESCA 是同一种方法的两个名称,是在光子( $h\nu$ )作用下产生激发,激发产物

为光电子。AES 是由电子产生激发,除去  $K$  层电子,然后由其它层(如  $L$  层)的电子填补由此产生的空位。电子由  $L$  层跃迁到  $K$  层释放出的能量( $E_k - E_L$ )传递给其它层的电子,从而使其向外发射。对 XPS,已测得了分子中电子的结合能。一个特定元素中电子绝对结



图 4-45 表面分析基本概念

合能的值是一定的,它是该元素的特征值。化学环境的差异将导致结合能的轻微变化,即化学位移。化学位移取决于结合的性质及与之相连基团的电负性。例如,  $C_{1s}$  电子结合能为 285.0eV, 尼龙-6 中  $C_{1s}$  电子的结合能如图 4-47 所示<sup>[37]</sup>, 可见, 与氢或其它碳原子相连的碳的  $C_{1s}$  电子结合能接近 285eV。然而, 当碳原子与氮相连时, 产生的化学位移是 1.3eV, 而羧基中碳原子的化学位移约为 2.8eV。另一个例子见图 4-48, 该图给出了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)及分别被氧和氟刻蚀的 PET 表面的  $C_{1s}$  XPS 谱图<sup>[33]</sup>。从 PET 能谱可以明显看出羧基和醚中  $C_{1s}$  的化学位移。氟刻蚀过的表面显示出羧基(-COO-)部分减少了, 而氧刻蚀并未导致化学结构变化。根据不同元素(如  $C_{1s}$ ,  $N_{1s}$ ,  $O_{1s}$ ,  $F_{1s}$ )的内层能谱可以确定这些元素在皮层中的比例。ESCA 和 XPS 可检测 0.5~10nm 深处的原子, 所以特别适于测定表面结构。

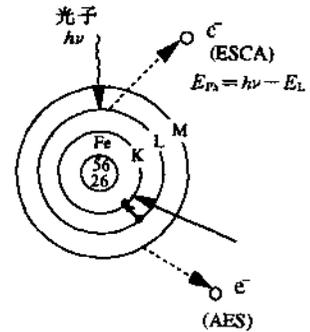


图 4-46 ESCA/XPS 和 AES 测量中的电子跃迁示意图

SIMS 也是表面分析的常用方法。SIMS 采用(一次)离子作为激发源,(二次)离子为发射产物。所用的一次离子通常为惰气离子( $Ar^+$  或  $Xe^+$ ), 其能量在 keV 范围, 使之可以进入固体的几个原子层。该过程的能量导致发射出中性或带电表面粒子, 再用质谱进行检测。利用这种方法可以确定所有元素和化合物。该方法可能遇到的问题是表面电荷的形成(见扫描电子显微镜)和在表面上离子诱导反应的发生。

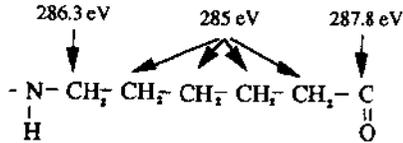


图 4-47 尼龙-6 中  $C_{1s}$  的结合能<sup>[38]</sup>

表面分析的另一种方法是傅里叶变换红外光谱(FT-IR)。与常规的红外光谱一样, FT-IR 也是检测红外区段内( $4000 \sim 400cm^{-1}$ )的吸收。但是采用干涉仪而不是单色器进行检测, 穿透厚度一般为几微米。通常需要综合使用表面分析技术(如 XPS, SIMS 和 FT-IR)以更清楚了解皮层的化学结构。

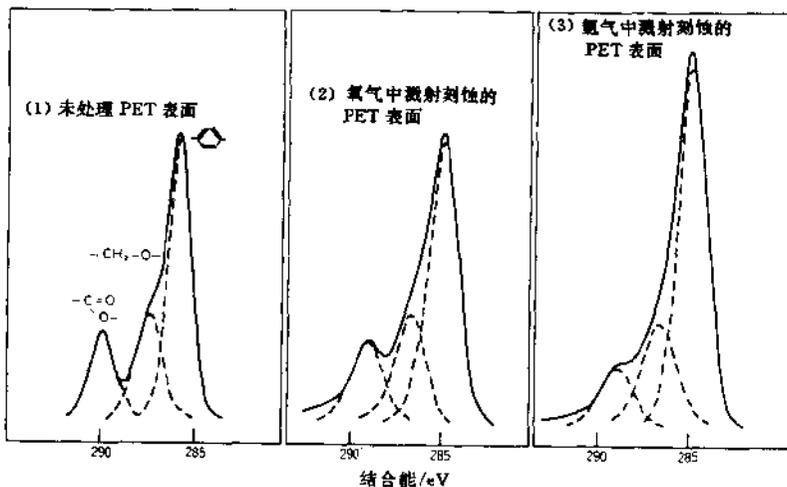


图 4-48 用 XPS 法测定的 PET 及被氧和氟刻蚀的 PET 的  $C_{1s}$  谱图<sup>[32]</sup>

## 4.6 详解习题

1. 以环己烷为可冷凝蒸气,用渗透测孔法测试某核孔膜。当相对压力为 0.78 时,氧通量很高且不再随相对压力的减少而增大。孔内环己烷的  $t$ -层厚为 0.5nm。实验温度为 34°C。

- 计算 34°C, 相对压力为 0.78 时环己烷的蒸气压。
- 该膜的孔径分布有何特征。
- 该膜孔半径是多少?

2. 从某有关孔径蚀刻膜的小子册上摘录到以下数据:

孔直径/ $\mu\text{m}$	5.0	1.0	0.2	0.05
孔数/个/ $\text{cm}^2$	$5.0 \times 10^5$	$1.3 \times 10^7$	$3.2 \times 10^8$	$4.0 \times 10^9$

计算孔隙率及 1bar 下水通量。

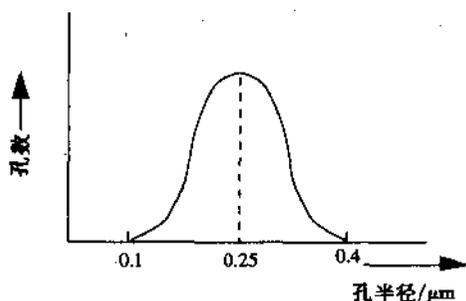
## 4.7 简解习题

1. 泡点法是表征微滤膜的简单方法,请回答下列问题:

- 用两种不同材料制备的具有相同孔径分布的可润湿膜是否具有相同的泡点?
- 水为液体时,具有如下孔径分布的膜的泡点是多少( $\gamma_{\text{水/空气}} = 72.8 \text{mN/m}$ )?
- 如液体与聚合物的接触角不是  $0^\circ$ ,而是  $20^\circ$ ,则误差有多大?
- 若液体与聚合物间相互作用强,则会发生润湿,试问,当这种相互作用变强时,会发生保种干扰?

测量会发生什么问题?

e. 采用这种方法以水为液体是否可以表征超滤膜( $r_p \approx 1 \text{nm}$ )? 以乙醇为液体是否可以?(水/空气和乙醇/空气的表面张力见表 4-3。)



2. 计算孔直径为  $0.2 \mu\text{m}$ ,孔数为  $10^8$  个/ $\text{cm}^2$  的膜的孔隙率。

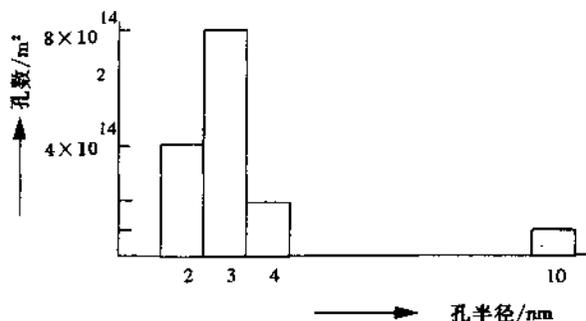
3. 渗透测孔法是超滤膜的一种新的表征手段,试问:

a. 这种方法表征的是膜的什么特征?

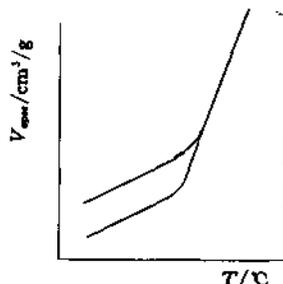
b. 通过实验测得某一膜具有如图所示的双峰孔径分布。你认为 10nm 的孔是否对通量起作用? 请解释。

c. 水通过膜的通量可用 Poissuille 方程描述,根据该图计算  $\Delta P = 1 \text{bar}$  时皮层厚度为  $1 \mu\text{m}$  的不对称膜的理论水通量。已知弯曲因子为  $\tau = 1.5$ ,水的黏度为  $\eta = 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

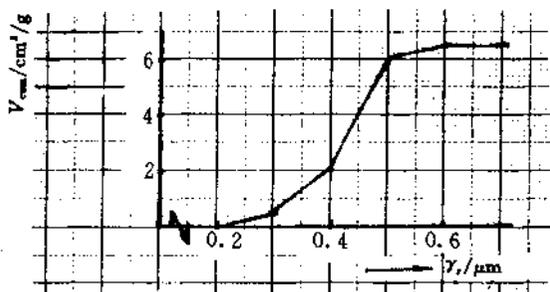
d. 10nm 孔对总通量起什么作用?



4. 铜纺(再生纤维素)常用作血液透析膜,在水中溶胀而形成“孔”。膜的截留值约为 6000g/mol。
- a. 截留值是用密度为 1g/cm<sup>3</sup>、分子量为 6000 的球状粒子测定的,求该膜的孔径(假设孔径与粒径相同)。
- b. 简要叙述两种适合和两种不适合表征该膜的表征方法。
5. 尼龙 6-6 均质膜的密度为 1.14g/cm<sup>3</sup>。结晶区的密度为  $\rho_{\text{结晶}} = 1.22\text{g/cm}^3$ , 无定型区的密度为  $\rho_{\text{无定型}} = 1.07\text{g/cm}^3$ , 分别计算以质量分数和体积分数的结晶度。



6. 上图为聚醋酸乙烯酯从远高于  $T_g$  的温度快速冷却后的比容,这是分别在冷却到 0.02 h 和 100 h 后测定的。说明两条曲线各对应于哪种情况。
7. 超滤膜的孔径分布可用液体置换法测定。某实验装置的压力操作范围为 0.1~5bar,且采用水/异丁醇( $\gamma = 1.85\text{mN/m}$ )为液体混合物。求该装置所能测定的孔径范围。
8. 某聚合物溶于水后的流体力学半径为 15nm。对具有均一孔径分别为 0.05 $\mu\text{m}$  和 0.1 $\mu\text{m}$  两种膜试计算当孔壁无吸附和孔壁上存在单层吸附时的截留率。
- 9a. 根据图 4-4 确定核孔膜的表面孔隙率。
- b. 该核孔膜的平均孔直径为 0.4 $\mu\text{m}$ ,厚度为 10 $\mu\text{m}$ ,1bar 下水通量为 3000 L/(m<sup>2</sup>·h),求孔隙率。
10. 证明式(4-21)的因次。
11. 示意画出聚对苯二甲酸丁烯酯和聚环氧乙烷的本体共聚物的 DSC 曲线(见第 2 章习题 9)。
12. 下图为某实验测得的累积体积与孔半径的关系曲线:



- a. 可能采用的实验方法是什么?  
 b. 计算(图示)孔径分布。  
 13. 通过测量流动电位可得到 $\zeta$ 电位。用  $10^{-3}M$  NaCl 溶液(摩尔电导  $\Lambda=126\text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ ,  $\eta=10^{-3}\text{Pa} \cdot \text{s}$ )对某纳滤膜进行测定,结果如下:

$P/\text{mPa}$	50	100	150	200
$\phi/\text{mV}$	-26	-53	-79	-105

计算 $\zeta$ 。

## 4.8 参考文献

1. Beaton, N. C., in A. R. Cooper (Ed.), *Ultrafiltration Membranes and Applications*, *Polym. Sci. Techn.*, 13 (1980) 373
2. Cuperus, F. P., *PhD Thesis*, University of Twente, 1990
3. IUPAC Reporting Physisorption Data, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603
4. Cuperus, F. P., *Membrane News, ESMST*, NO. 22-23, Sept. 1990, p. 3
5. Roesink, H. D. W., *PhD Thesis*, University of Twente, 1989
6. Binnig, G., Quate, C. F., and Gerber, C., *Phys. Rev. Lett.*, 12 (1986) 930
7. Dietz, P., Hansma, P. K., Herrmann, K. H., Inacker, O., Lehmann, H. D., *Ultramicroscopy*, 35 (1991) 155
8. Leenaars, A. F. M., *PhD Thesis*, University of Twente, 1984
9. Brun, M., Lallemand, A., Quinson, J. F., and Eyraud, Ch., *Therm. Acta*, 21 (1977) 59
10. Quinson, J. F., Mameri, N., Guihard, L., and Bariou, B., *J. Membr. Sci.*, 58 (1991) 191
11. Cuperus, F. P., Bargeman, D., and Smolders, C. A., *J. Membr. Sci.*, 66 (1992) 45
12. Smolders, C. A., and Vugteveen, E., *ACS Symp. Ser.*, 269 (1985) 327
13. Eyraud, C., *ESMST Summerschool on Membrane Science and Technology*, Cadarache, France, 1984
14. Mey-Marom, A., and Katz, M. G., *J. Membr. Sci.*, 27 (1986) 119
15. Cuperus, E. P., Bargeman, D., and Smolders, C. A., *J. Membr. Sci.*, 71 (1992) 57
16. Cuperus, F. P. Internal publication, University of Twente
17. Bechold, H., Schlesinger, M., and Silbereisen, K., *Kolloid Z.*, 55 (1931) 172
18. Erbe, F., *Kolloid Z.*, 59 (1932) 195
19. Munari, S., Bottino, A., Capanelli, G., and Moretti, P., *Desalination*, 53 (1985) 11
20. Capanelli, G., Becchi, I., Bottino, A., Moretti, P., and Munari, S., in 'Characterization of Porous Solids', Unger, K. K. (Ed.). Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 283
21. Wienk, I., *PhD Thesis*, University of Twente, 1993
22. Ferry, J. D., *Chem. Rev.*, 18 (1936) 373
23. Mason, E. A., Wendt, R. P., Bresler, E. H., *J. Membr. Sci.*, 6 (1980) 283
24. Munch, W. D., Zestar, L. P., and Anderson, J. L., *J. Membr. Sci.*, 5 (1979) 77
25. Schmidt, M., and Burchard, W., *Macromolecules*, 15 (1982) 1604
26. Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley, New York, 1961

27. Shaw, D. J. , *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, London, 1970
28. Julbe, A. , private communication
29. Kim, T-H, Koros, W. J. , Husk, G. R. , *Sep. Sci.* , **23** (1988) 1611
30. Stern, S. A. , Mi, Y. , Yamamoto, H. , St. Clair, A. K. , *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* , **27** (1989), 1887
31. B. Chapman, *Glow discharge processes, sputtering and plasma etching*, John Wiley, New York, 1980
32. Hof, J. v. 't, *PhD Thesis*, University of Twente, 1988
33. Nitto Denko, Technical Report, The 70th Anniversary Special Issue, 1989
34. Langsam, M. , Anand, M, and Karwacki, E. J. , *Gas Separation and purification*, **2**(1988) 162
35. Oldani, M. , and Schock, G. , *J. Membr. Sci.* , **43** (1989) 243
36. Bartels, C. R. , *J. Membr. Sci.* , **45** (1989) 225
37. Fontijn, M. , Bijstelsbosch, B.H. and v. 't Riet, K. , *J. Membr. Sci.* , **36** (1987) 141
38. Dilks, A. , in J. V. Dawk (ed. ), '*Development in polymer characterisation*', Appl. Science Publ. vol. 2, p. 14

## 第 5 章 膜传递过程

### 5.1 前 言

膜可以定义为两个均相之间的一个有选择性的屏障。在某种作用力的作用下,分子或颗粒通过膜从一相传向另一相。作用力的大小取决于位梯度,或近似地以膜两侧位差除以膜厚表示:

$$\text{推动力} = \frac{\Delta X}{l} \quad (\text{N/mol}) \quad (5-1)$$

膜过程中主要的位差有两种,即化学位差( $\Delta\mu$ )和电位差( $\Delta E$ )(电化学位是化学位和电位差之和)。本章将不讨论磁场、离心力场及重力等其它可能的作用力。

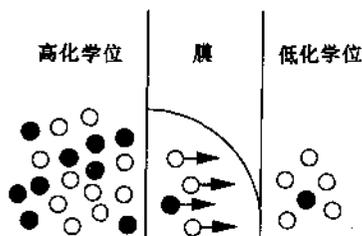


图 5-1 组分从高化学位相传向低化学位相的被动传递膜过程

在被动传递过程中,组分或颗粒从高位向低位传递(见图 5-1)。推动力为位梯度( $=\partial X/\partial x$ ),实际上用差分( $\partial X/\partial x \approx \Delta X/\Delta x$ )代替微分更为有用。平均推动力( $F_{\text{平均}}$ )等于膜两侧位差除以膜厚:

$$F_{\text{平均}} = -\Delta X/l \quad (5-2)$$

在无外力作用于体系的情况下,当位差变成零时体系将达平衡。平衡过程不再有传递发生,所以不予讨论。当推动力保持不变时,达到稳态后通过膜的通量为常数。通量( $J$ )与推动力( $X$ )之间存在正比关系:

$$\text{通量}(J) = \text{比例系数}(A) \times \text{推动力}(X) \quad (5-3)$$

Fick 定律就是这种线性关系的例子,它把质量通量与浓度差联系起来。

唯象方程通常是黑箱方程,它不反映膜的化学和物理性质或者传递过程与膜结构之间的关系。比例因子  $A$  决定了组分通过膜的传递速率,或者说  $A$  表示了当给定的力作用于组分时,作为扩散介质的膜的阻力。

另一类被动传递过程为促进传递或称载体介导传递,此时组分通过膜的传递由于某种(流动)载体的存在而被强化。载体能与原料中一种或几种特定组分发生专一性,因此引入新的传递机理(除自由扩散以外),最终导致传递过程加快。在载体介导传递过程中,有时组分会逆其化学位梯度传递,此时传递是以同向传递或反向传递的方式进行,这意味着

另一组分同时被传递,“真正的”推动力正是该组分的化学位梯度。组分也可以逆其化学位梯度传递,这只有在体系引入能量时才会发生,如通过化学反应。主动传递主要发生在细胞膜中,此时能量由 ATP 提供。在生物体系中存在着特殊且通常也是十分复杂的载体,本书中只讨论被动传递过程,对主动传递感兴趣的读者可参阅有关生物膜的著作(如参考文献[1])。

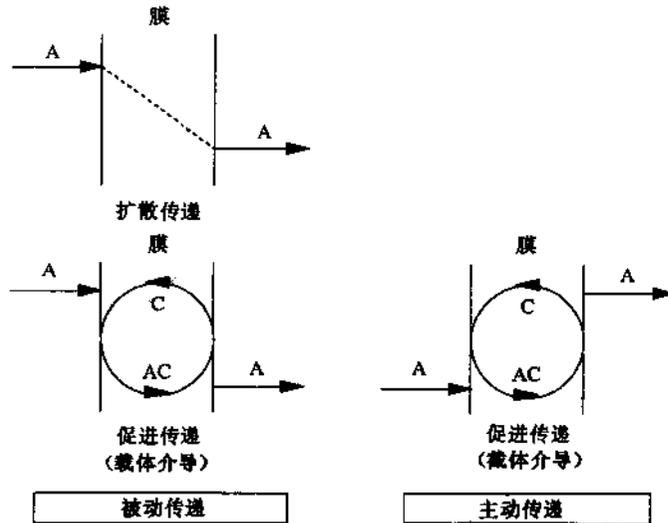


图 5-2 两种基本传递过程示意图:  
被动传递和主动传递(C 为载体,AC 为载体溶质配合物)

基本的传递方式如图 5-2 所示。在多组分体系中,由于推动力和通量是互相耦合的,所以各通量不能用简单的唯象方程表示。实际上,这表明各组分间渗透不是彼此独立的。例如膜两侧的压差不仅会产生溶剂通量而且会导致溶质传递并形成溶质浓度梯度。另一方面,浓度梯度不仅会导致扩散传质,而且会产生流体静压。

渗透是由于浓差与静压间耦合而导致的一种现象,用其它推动动力也会发生耦合。如电位差和静压差间耦合会导致电渗。这种耦合现象不能用简单的线性唯象方程描述,但可以按照非平衡热力学进行分析。本章开始部分是讨论用非平衡热力学描述膜传递过程,然后介绍把膜结构与传递相联系的各种各样的渗透模型。

## 5.2 推 动 力

如前一节所述,当有某种作用力即化学位差或电位差作用于体系内各组分时,便会发生通过膜的传递。位差是由于压力、浓度、温度或电位差别产生的。电渗析及有关的膜过程存在电位差。这些过程的性质不同于以压力或浓度差为推动力的过程,因为只有带电的分子或离子才会受电场影响。

大多数传递过程都是由化学位差  $\Delta\mu$  引起的。等温条件下( $T$  为常数),压力和浓度对组分  $i$  的化学位贡献为:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + V_i P \quad (5-4)$$

上式右侧第一项( $\mu_i^0$ )为常数,为表示非理想性,浓度或组成以活度  $a_i$  表示:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (5-5)$$

$\gamma_i$  为活度系数,  $x_i$  为摩尔分数。对理想溶液,活度系数  $\gamma_i = 1$ ,因此活度就等于摩尔分数  $x_i$ 。

化学位差可进一步分成组成差和压力差:

$$\Delta \mu_i = RT \Delta \ln a_i + V_i \Delta P \quad (5-6)$$

其中组成的贡献(活度或摩尔分数)等于  $RT$  与组成对数的乘积,室温下  $RT \approx 2500 \text{ J/mol}$ 。压力的贡献等于(偏)摩尔体积与压差的乘积。液体的摩尔体积通常很小,如水的摩尔体积为  $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$  ( $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ),“一般的”有机溶剂(分子量  $100 \text{ g/mol}$ ,密度  $1 \text{ g/mol}$ )的摩尔体积为  $10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ 。例如膜两侧压差为  $50 \text{ bar}$  ( $= 5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ ),则对于水  $v_i \Delta P \approx 100 \text{ J/mol}$ ,对有机溶剂  $v_i \Delta P \approx 500 \text{ J/mol}$ 。

将推动力无因次化更便于进行比较,如图 5-1 所示。推动力为位梯度,平均推动力为膜两侧位差除以膜厚(式(5-1))。如认为化学位和电位是推动力并假设为理想条件,即  $a_i = x_i$  及  $\Delta \ln x_i \approx (1/x_i) \Delta x_i$ ,式(5-2)可写成:

$$F_{\text{平均}} = \frac{RT}{l} \frac{\Delta x_i}{x_i} + \frac{z_i \mathcal{F}}{l} \Delta E + \frac{V_i}{l} \Delta P \quad (5-7)$$

式(5-7)两侧乘以  $l/RT$  (mol/N),则推动力变成无因次的:

$$F_{\text{无因次}} = \frac{\Delta x_i}{x_i} + \frac{z_i \mathcal{F}}{RT} \Delta E + \frac{V_i}{RT} \Delta P \quad (5-8)$$

或

$$F_{\text{无因次}} = \frac{\Delta x_i}{x_i} + \frac{\Delta E}{E^*} + \frac{\Delta P}{P^*} \quad (5-9)$$

其中:

$$P^* = \frac{RT}{V_i}, E^* = \frac{RT}{z_i \mathcal{F}}$$

根据式(5-9)可以对压力、电位或浓度等几种不同推动力的大小进行比较。浓度项  $\Delta x_i/x_i$  通常等于 1,而压力项取决于所含组分的种类(即取决于摩尔体积)。表 5-1 给出一些近似值。对于气体,  $P^*$  等于  $P$  (假设为理想气体)。

表 5-1  $P^*$  的估计值

组分	$P^*/\text{MPa}$
气体	$P$
大分子	0.003~0.3
液体	15~40
水	140

电位大小取决于价数  $z_i$

$$E^* = \frac{RT}{\mathcal{F} z_i} = \frac{8.3 \times 300}{10^5 z_i} \approx \frac{1}{40 z_i} \quad (5-10)$$

与压力相比,电位是很强的推动力。浓度推动力项为 1 时,相当于  $1/40 \text{ V}$  电位 ( $z_i = 1$ ),而对水传递要获得同样的推动力所需压力为  $1200 \text{ bar}$ 。这表明对于致密膜中水的全蒸发,下游压力为零 ( $P_2 = 0$ ) 与上游压力无穷大 ( $P_1 = \infty$ ) 所获得的通量相等。

### 5.3 非平衡热力学

由不可逆热力学推导出的通量方程可“真实”地描述膜传递过程。此时膜被看成是黑箱,关于膜结构这种方法不提供也无需提供任何信息,因此对于分子或颗粒是如何通过膜



所有膜过程。可用 3 个系数或传递参数来描述这些体系的膜的特性: 溶剂渗透率  $L$ , 溶质渗透率  $\omega$  和截留系数  $\sigma$ 。用水为溶剂(下标 w)和一个溶质(下标 s)配成溶液, 稀溶液中耗散函数为溶剂通量和溶质通量乘以共轭的作用力之和:

$$\phi = J_w \Delta\mu_w + J_s \Delta\mu_s \quad (5-20)$$

水的化学位差( $\Delta\mu_w$ )为:

$$\Delta\mu_w = \mu_{w,2} - \mu_{w,1} = V_w(P_2 - P_1) + RT(\ln a_2 - \ln a_1) \quad (5-21)$$

式中下标 2 代表相 2(渗透物侧), 下标 1 代表相 1(原料侧)。渗透压表示为(见第 6 章):

$$\pi = \frac{RT}{V_w} \ln a \quad (5-22)$$

式(5-21)变成:

$$\Delta\mu_w = V_w(\Delta P - \Delta\pi) \quad (5-23)$$

对溶质化学位差为:

$$\Delta\mu_s = V_s \Delta P + \frac{\Delta\pi}{c_s} \quad (5-24)$$

将式(5-23)和(5-24)代入(5-20), 耗散函数为:

$$\phi = (J_w V_w + J_s V_s) \Delta P + \left( \frac{J_s}{c_s} - J_w V_w \right) \Delta\pi \quad (5-25)$$

上式右侧第一项代表了总体积通量( $J_v$ ):

$$J_v = J_w V_w + J_s V_s \quad (5-26)$$

而右侧第二项代表了扩散通量( $J_d$ ), 即:

$$J_d = \frac{J_s}{c_s} - J_w V_w \quad (5-27)$$

因此, 耗散系数可写成:

$$\phi = J_v \Delta P + J_d \Delta\pi \quad (5-28)$$

相应的唯象方程为:

$$J_v = L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta\pi \quad (5-29)$$

$$J_d = L_{21} \Delta P + L_{22} \Delta\pi \quad (5-30)$$

如前所述, 对各系数需满足:

$$L_{12} = L_{21} \quad (5-17)$$

$$L_{11} \geq 0 \text{ 和 } L_{22} \geq 0 \quad (5-18)$$

$$L_{11} L_{22} \geq L_{12}^2 \quad (5-19)$$

第一个条件使系数减少为 3 个。通量方程表明, 即使膜两侧没有流体压差( $\Delta P=0$ ), 仍然会有体积通量(见式 5-29), 也表明, 如果两侧溶质浓度相同( $c_1=c_2 \Rightarrow \Delta\pi=0$ ), 当  $\Delta P \neq 0$  时仍会有溶质通量(见式 5-30)。从这个例子可以清楚地看出耦合作用, 即由于溶质传递形成溶剂通量和由于溶剂传递形成溶质通量。

利用通量方程也可以推导出某些特征系数。当膜两侧没有渗透压差时( $\Delta\pi=0 \Rightarrow c_1=c_2$  或  $\Delta c=0$ ), 式(5-29)表示了由于压差导致的体积通量, 这个体积通量可写成:

$$(J_v)_{\Delta\pi=0} = L_{11}\Delta P \quad (5-31)$$

$$\text{或} \quad L_{11} = \left( \frac{J_v}{\Delta P} \right)_{\Delta\pi=0} \quad (5-32)$$

$L_{11}$ 称为膜的流体力学渗透率或水渗透率,并通常表示为 $L_p$ 。表5-2给出了水为溶剂时一些 $L_p$ 的平均值。

当膜两侧没有流体压差时( $\Delta P=0$ ),式(5-30)表示了由于渗透压差产生的扩散溶质通量:

$$(J_d)_{\Delta P=0} = L_{22} \Delta\pi \quad (5-33)$$

$$\text{或} \quad L_{22} = \left( \frac{J_d}{\Delta\pi} \right)_{\Delta P=0} \quad (5-34)$$

$L_{22}$ 称为溶质渗透率,通常表示为 $\omega$ 。

根据稳态渗透实验可以推导出第三个参数,即截留系数 $\sigma$ 。在稳态条件下,无体积通量时( $J_v=0$ ),由式(5-29)得:

$$L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta\pi = 0 \quad (5-35)$$

$$\text{或} \quad (\Delta P)_{J_v=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \Delta\pi \quad (5-36)$$

从式(5-35)可以看出,当流体压差等于渗透压差时, $L_{11}$ 等于 $L_{12}$ ,即没有溶质通过膜进行传递,此时膜为完全半渗透的。通常膜不是完全半渗透的,因而截留系数 $L_{12}/L_{11}$ <sup>[44]</sup>:

$$\sigma = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (5-37)$$

即 $\sigma < 1$ 。截留系数表征了膜的选择性,其值在0至1之间。

$$\sigma = 1 \quad \text{理想膜,没有溶质传递;} \quad (5-38)$$

$$\sigma < 1 \quad \text{非完全半渗透膜,存在溶质传递;} \quad (5-39)$$

$$\sigma = 0 \quad \text{无选择性。} \quad (5-40)$$

将(5-37)式代入(5-29)和(5-30),则得到如下的体积通量 $J_v$ 和溶质通量 $J_s$ 方程:

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (5-41)$$

$$J_s = \bar{c}_s(1 - \sigma)J_v + \omega\Delta\pi \quad (5-42)$$

式(5-41)和(5-42)表示通过膜的传递由3个传递参数表征:即水(溶剂)渗透率 $L_p$ ,溶质渗透率 $\omega$ 和截留系数 $\sigma$ ,这3个参数均可由实验测定。

如溶质不能被膜完全截留,则渗透压差不是 $\Delta\pi$ 而是 $\sigma\Delta\pi$ (见式5-41)。当膜允许溶质自由通过时( $\sigma=0$ ),渗透压差接近于零( $\sigma\Delta\pi \Rightarrow 0$ ),体积通量表示为:

$$J_v = L_p\Delta P \quad (5-43)$$

这是典型的多孔膜传递方程,体积通量正比于压差(参见描述多孔膜的Kozeny-Carman和Hagen-Poiseuille方程)。

利用式(5-43)以纯水做实验可以测定水渗透率。由于渗透压为零,流体压差 $\Delta P$ 与体积(水)通量之间存在线性关系(式5-43)。由通量-压力线的斜率可得到水渗透率 $L_p$ 。图5-3示意给出了开孔较大的膜( $L_p$ 高)和一种较致密膜( $L_p$ 低)的通量与压力之间的关系。

溶质渗透率 $\omega$ 可由式(5-42)得到:

表5-2 由实验数据获得的各种压力驱动膜过程的 $L_p$ 估计值

过程	$L_p/1/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm})$
反渗透	<50
超滤	50~500
微滤	>500

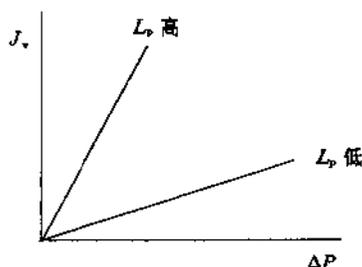


图 5-3 纯水通量与操作压力关系示意图

$$\left(\frac{J_s}{\Delta\pi}\right)_{J_v=0} = \omega = \frac{\bar{c}_s(L_{11}L_{22} - L_{12}^2)}{L_{11}} = c_s(L_{22}/L_{11} - \sigma^2)L_{11} \quad (5-44)$$

通过渗透和扩散实验可以得到溶质渗透率  $\omega$  和截留系数  $\sigma$ 。也可应用反渗透法。将式(5-42)重新整理:

$$\frac{J_s}{\Delta c} = \omega + (1 - \sigma)J_v \frac{\bar{c}}{\Delta c} \quad (5-45)$$

式中  $\Delta c$  为原料和渗透物间的浓度差,  $\bar{c}$  是对数平均浓度 [ $\bar{c} = (c_t - c_p) / \ln(c_t/c_p)$ ]。以  $J_s/\Delta c$  对  $(J_v\bar{c})/\Delta c$  作图, 根据所得直线的截距可以确定溶质渗透率  $\omega$ , 由斜率则可确定截留系数  $\sigma$  (见图 5-4)。如膜孔变大 (从反渗透到纳滤再到超滤) 或像在透析过程中聚合物高度溶胀的情况, 决定截留效果的主要因素是溶质分子与膜孔之间的相对大小。这表明截留系数与溶质大小间存在近似关系。溶质大小可用 Stokes-Einstein 方程 (5-46) 表示:

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (5-46)$$

虽然该式严格上只适用于球形的和较大的颗粒, 但也可以近似地用于小一些的分子。

为了比较颗粒尺寸 (以 Stokes-Einstein 半径表示) 和截留系数  $\sigma$  之间的关系, Nakao 等<sup>[7]</sup> 采用相当致密的超滤膜用对一系列低分子量有机溶质进行了超滤实验。其结果见表 5-3。可以清楚地看出, 至少从定性的意义上说, 截留系数随溶质尺寸增大而增大, 膜变得越来越有选择性。然而, 这种热力学方法对膜内传质机理没有提供任何信息, 另外, 许多系数并不十分容易确定, 特别是对多组分传递体系。

表 5-3 低分子量溶质的一些特征数据<sup>[7]</sup>

溶质	分子量	Stokes 半径/Å	$\sigma$	溶质	分子量	Stokes 半径/Å	$\sigma$
聚乙二醇	3000	163	0.93	蔗糖	342	47	0.63
维生素 B12	1355	74	0.81	葡萄糖	180	36	0.30
棉子糖	504	58	0.66	甘油	92	26	0.18

上述例子 (式 5-20 至式 5-42) 清楚地表明了如何描述水和盐之间传递的耦合。也可以对其它现象进行描述, 如热渗透中传热与传质间的耦合, 此时, 膜两侧的温差不仅导致传热, 而且导致传质。另外, 在电渗透中电位差与静压间也互相耦合, 电渗透过程中溶剂在无静压差条件下, 由于电位差作用发生通过膜的传递。作为电渗透中耦合传递的例子, 我们

考察用多孔膜将两个盐(水)溶液分开的情况, 电位差(离子)或压差(溶剂)分别会导致传递。此时熵产生仍可由共轭的通量和力之积的和表示:

$$\phi = T \frac{dS}{dt} = \sum J_i X_i = J \Delta P + I \Delta E \quad (5-47)$$

或

$$I = L_{11} \Delta E + L_{12} \Delta P \quad (5-48)$$

$$J = L_{21} \Delta E + L_{22} \Delta P \quad (5-49)$$

从上述的这些式子可以明显地看出电位差或压差均可能诱导产生电流, 另外, 电位差和压差也都可以产生体积通量。

假设 Onsager 关系式成立 ( $L_{12} = L_{21}$ ), 可以有 4 种不同的情况:

i) 在没有电流的情况下, 由于压差产生电位, 这种现象称为流动电位:

$$(\Delta E)_{I=0} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \Delta P \quad (5-50)$$

ii) 压差为零 ( $\Delta P = 0$ ) 时, 由于电流而导致溶剂传递, 这种现象称为电渗透:

$$(J)_{\Delta P=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}} I \quad (5-51)$$

iii) 当溶剂通过膜的通量为零 ( $J = 0$ ) 时, 由于电位差的存在形成压差(电渗压):

$$(\Delta P)_{J=0} = - \frac{L_{21}}{L_{22}} \Delta E \quad (5-52)$$

iv) 电位差  $\Delta E$  为零时, 由于溶剂通过膜的传递而产生电流:

$$(I)_{\Delta E=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} J \quad (5-53)$$

前一章中曾介绍了如何用动电现象获得有关膜-溶液表面性质的信息, 如膜表面电荷, Zeta 电位及双电层。

不可逆过程热力学在耦合现象的理解和定量描述方面是很有用的, 但对于研究和发展特定的膜来说, 与膜结构有关的模型比不可逆热力学更有用。在部分基于不可逆过程热力学原理的基础上, 对多孔膜和无孔膜均已建立了许多这种传递模型。在讨论这些模型时, 仍将膜分成两类, 即微滤、超滤等过程中的多孔膜及全蒸发、气体分离等过程中的无孔膜。

多孔膜的传递发生在孔中而不是致密本体内, 因此孔径、孔径分布、孔隙率及孔规格等结构参数是十分重要的, 在任何模型中均需加以考虑。这类膜的选择性主要取决于粒子与孔大小的差别。对传递模型描述将包含对所有这些参数的讨论。另一方面, 在致密膜中, 只有能在膜中溶解的分子才能渗透通过膜。这种溶解度的大小取决于聚合物(膜)与低分子量组分之间的亲合性。由于存在某种推动力, 膜内组分通过扩散从一侧传至另一侧。这类膜的选择性主要取决于溶解度及扩散系数的差别, 因此重要的传递参数是能在膜(聚合物)与渗透物间的热力学作用或两者亲合性方面提供信息的那些参数。从这种意义上

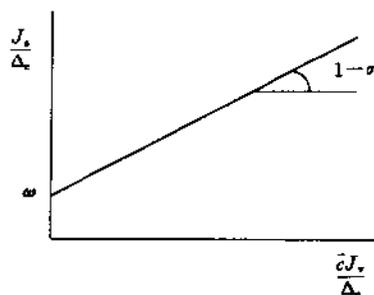


图 5-4 由式(5-45)获得的溶质渗透系数  $\omega$  和截留系数  $\sigma$  的关系图

看, 气体与液体渗透物间存在显著差异。聚合物与气体间的相互作用通常较弱, 而聚合物与液体间的作用很强。随着亲合作用增强, 聚合物网络会发出溶胀, 这种溶胀对传递有明显影响, 在描述致密膜中传递时必须予以考虑。

## 5.4 多孔膜的传递

多孔膜用于微滤和超滤过程, 这些膜由聚合物本体构成, 在本体中存在孔径为  $2\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$  的孔。孔的几何形状可以有很多种, 图 5-5 示意给出了一些已发现的特征结构。对微滤膜, 整个膜厚内均为这类结构, 阻力由总的膜厚决定。然而, 超滤膜通常为不对称结构, 多孔的皮层决定传递阻力, 因此传递距离仅为  $1\mu\text{m}$  或更小。

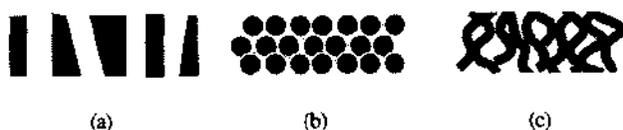


图 5-5 多孔膜中孔的几种特征几何形状示意图

不同的孔结构的存在意味着为正确描述传递过程, 需要建立不同的模型。这些模型有助于确定哪些结构参数是重要的以及如何通过改变某些参数来改善膜性能。

最简单的方法是将膜看成一系列垂直于或斜交于膜表面的平行圆柱孔(见图 5-5(a))。每个圆柱孔的长度等于或基本上等于膜厚。通过这些孔的体积通量可用 Hagen-Poiseuille 方程描述。假设所有孔径相同, 则

$$J = \frac{\epsilon r^2}{8\eta\tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (5-54)$$

表明溶剂通量正比于推动力, 即膜厚  $\Delta x$  上的压差( $\Delta P$ ), 反比于粘度  $\eta$ 。 $\epsilon$  为表面孔隙率, 即孔面积分数( $\epsilon$  等于孔面积与膜面积  $A_m$  之比, 再乘以孔的数目  $n_p$ ,  $\epsilon = n_p \pi r^2 / A_m$ ),  $\tau$  为弯曲因子(对圆柱垂直孔, 弯曲因子等于 1)。

Hagen-Poiseuille 方程清楚地表明了膜结构对传递的影响。将式(5-54)与唯象方程式(5-43)进行比较(将式 5-43 中推动力  $\Delta P$  改写成  $\Delta P / \Delta x$ ), 可以利用孔隙率( $\epsilon$ )、孔半径( $r$ )、孔弯曲因子( $\tau$ )和粘度( $\eta$ )赋予水力学渗透率以物理意义, 从而可把唯象黑箱方程与一个物理模型关联起来:

$$L_p = \frac{\epsilon r^2}{8\eta\tau} \quad (5-55)$$

Hagen-Poiseuille 方程很好地描述了通过由平行孔组成的膜的传递过程, 然而, 实际上很少有膜具有这样的结构。

对于有机和无机烧结膜或具有球状皮层结构的相转化膜, 可能具有图(5-5(b))所示的由紧密堆积球所构成的体系。这类膜可用 Kozeny-Carman 关系式很好地描述:

$$J = \frac{\epsilon^3}{K\eta S^2 (1 - \epsilon)^2} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (5-56)$$

其中  $\epsilon$  为孔体积分分数,  $S$  为内表面积,  $K$  为 Kozeny-Carman 常数, 其值取决于孔的形

状和弯曲因子。

相转化膜一般具有海棉状结构,如图 5-5(c)所示。这类膜的体积通量可用 Hagen-Poiseuille 或 Kozeny-Carman 关系式描述(见第 4 章),不过它们的形态是完全不同的。

#### 5.4.1 气体通过多孔膜的传递

当用一不对称膜或复合膜分离气体时,气体分子会从高压侧扩散到低压侧。根据不对称膜或复合膜的结构可以有不同的传递机理,见图 5-6。

- 致密(无孔)层的传递;
- 小孔 Knudsen 流;
- 大孔粘性流;
- 沿孔壁的表面扩散。

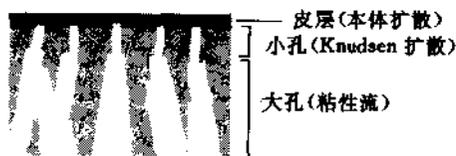


图 5-6 不对称膜中几种传递机理

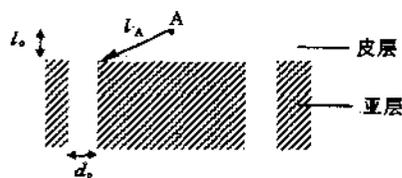


图 5-7 复合膜中不同扩散路径示意图

速率控制步骤基本上为通过致密无孔皮层的传递。这类传递将在下一节中讨论。但其它机理也可能影响传递过程,即亚层阻力会促进传递过程。另外,通常采用超滤膜作为亚层,第 4 章中曾指出表面孔隙率可能很低,只有百分之几甚至小于 1%。这意味着有效厚度比实际皮层厚度大得多,如图 5-7 所示。实际皮层厚度为  $l_0$ ,但当一个分子从 A 处透过膜时,其需通过的厚度比  $l_0$  要大得多。可见有效厚度  $l_{eff}$  取决于亚层的表面孔隙率。

平均扩散距离可表示为:

$$l_{eff} = \epsilon l_0 + (1 - \epsilon) \frac{l_A + l_0}{2} \quad (5-57)$$

该式清楚地表明了像表征亚层阻力那样,仅确定  $P/l$  值(见 4.4.1)是不够的,还需有关孔径分布的数据。

##### 5.4.1.1 Knudsen 流

是发生 Knudsen 流,还是粘性流,这主要取决于孔的大小。对于大孔( $r > 10\mu\text{m}$ )发生粘性流,此时气体分子仅仅是彼此互相碰撞(分子似乎忽略了膜的存在),不同气体组分间不能实现分离。气体通量正比于  $r^4$ (见式 5-54)。然而若孔径较小和(或)气体压力降低,则扩散分子的平均自由程变得与膜孔径相当或比膜孔大一些,此时气体分子与孔壁碰撞频率大于分子间彼此碰撞的频率,这种气体传递称为 Knudsen 流(见图 5-8)。

平均自由程( $\lambda$ )可以定义为分子碰撞之间的平均移动距离。液体中分子相互距离很近,所以平均自由程只有几个埃( $\text{\AA}$ )。因此液体中 Knudsen 扩散可忽略。而气体分子的平均自由程取决于温度和压力,此时平均自由程可写成:

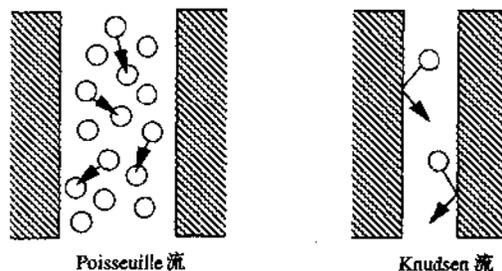


图 5-8 Poiseuille 流(或称粘性流)和 Knudsen 流示意图

$$\lambda = KT/(\pi d_k^2 P \sqrt{2}) \quad (5-58)$$

式中  $d_k$  为分子直径。随着压力下降,平均自由程增大,在一定压力下,平均自由程正比于温度(25℃时,氧的平均自由程在 10bar 下为 70Å,在 10 mbar 下为 70μm)。

对于超滤膜(常用于气体分离过程的支撑体),孔直径在 20nm~0.2μm,因此 Knudsen 扩散有显著影响。在低压时,传递完全由 Knudsen 流决定<sup>[4]</sup>,在此区域内通量为:

$$J = \frac{\pi nr^2 D_k \Delta P}{RT \tau l} \quad (5-59)$$

式中  $D_k$  为 Knudsen 扩散系数,  $D_k = r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}}$ ,  $T$  和  $M_w$  分别为温度和分子量,  $r$  为孔半径。式(5-59)表明通量取决于分子量的平方根,即不同分子的分离与气体分子量的平方根成反比。

#### 5.4.2 摩擦模型

描述多孔膜传递过程的另一种方法是摩擦模型,该模型认为通过膜的传递方式为粘性流和扩散。这意味着孔径很小,使得溶质分子不能自由通过孔,溶质与孔壁之间发生摩擦(同时也存在溶剂与孔壁及溶剂与溶质之间的摩擦)。每摩尔的摩擦力  $F$  与速度之差或相对速度呈线性关系。比例因子称为摩擦系数  $f$ 。将膜作为参照物( $v_m=0$ )来讨论溶剂和溶质通过膜的渗透,可得到下述不同的摩擦力(下标  $s, w$  和  $m$  分别代表溶质,水(溶剂)和膜):

$$F_{sm} = -f_{sm}(v_s - v_m) = -f_{sm}v_s \quad (5-60)$$

$$F_{wm} = -f_{wm}(v_w - v_m) = -f_{wm}v_w \quad (5-61)$$

$$F_{sw} = -f_{sw}(v_s - v_w) \quad (5-62)$$

$$F_{ws} = -f_{ws}(v_w - v_s) \quad (5-63)$$

比例因子  $f_{sm}$ (摩擦系数)代表溶质与聚合物(孔壁)之间的相互作用。

根据不可逆热力学的概念,利用通量与力之间的线性关系并假设为等温条件,力可以用化学位梯度来表示,即

$$X_i = -\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (5-64)$$

然而,还必须考虑其它(外)力如摩擦力,对组分  $i$  的作用,因此式(5-64)应写成:

$$X_i = -\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + F_i \quad (5-65)$$

溶质扩散通量可表示为迁移度、浓度和推动力的乘积。迁移度可定义为:

$$m = D/RT \quad (5-66)$$

所以通量为:

$$J_s = m_{ws}c_{sm} \left( -\frac{\partial \mu_s}{\partial x} + F_{sm} \right) \quad (5-67)$$

其中  $c_{sm}$  为溶质在膜(孔)中的浓度。式(5-67)表明溶质通量包括扩散(右侧第一项)和粘性流(右侧第二项)两部分。假设理想溶液,则

$$\left( \frac{\partial \mu_s}{\partial x} \right)_{P,T} = \frac{\partial \mu_s}{\partial c_{sm}} \left( \frac{\partial c_{sm}}{\partial x} \right) \quad (5-68)$$

另外,对稀(理想)溶液:

$$\left( \frac{\partial \mu_s}{\partial x} \right)_{P,T} = \frac{RT}{c_{sm}} \quad (5-69)$$

每摩尔溶质的摩擦力为:

$$F_{sm} = -f_{sm}v_s = -f_{sm} \frac{J_s}{c_{sm}} \quad (5-70)$$

将水中溶质迁移度与溶质和水之间摩擦系数相关联,则

$$m_{sw} = 1/f_{sw} \quad (5-71)$$

把  $b$  定义为联系摩擦系数  $f_{sm}$ (溶质与膜之间)与  $f_{sw}$ (溶质与水之间)之间的一个量,即

$$b = \frac{f_{sw} + f_{sm}}{f_{sw}} = 1 + \frac{f_{sm}}{f_{sw}} \quad (5-72)$$

把式(5-67),(5-68),(5-69),(5-71)和(5-72)结合起来,溶质通量可写成<sup>[8]</sup>:

$$J_s = -\frac{RT}{f_{sw}b} \frac{dc_{sm}}{dx} + \frac{c_{sm}v_s}{b} \quad (5-73)$$

溶质在液相主体和孔(膜)之间的分配系数为:

$$K = c_{sm}/c \quad (5-74)$$

而溶质与水之间的摩擦系数  $f_{sw}$  可写成:

$$D_{sw} = RT/f_{sw} \quad (5-75)$$

式中  $D_{sw}$  为溶质在稀溶液中扩散系数。由  $J_v = \epsilon v$ ,  $J_i = J_i \epsilon$  及  $\zeta = \tau x$ , 式(5-73)可写成:

$$J_i = -\frac{KD_{sw}}{b\tau} \frac{dc}{dx} + \frac{KcJ_v}{b} \quad (5-76)$$

因为

$$c_p = J_s/v_s \quad (5-77)$$

根据下述边界条件,将式(5-76)积分:

$$x = 0 \Rightarrow c_{1,sm} = Kc_1$$

$$x = l \Rightarrow c_{2,sm} = Kc_2$$

可以得到<sup>[8]</sup>:

$$\frac{c_t}{c_p} = \frac{b}{K} + \left(1 - \frac{b}{K}\right) \exp\left(-\frac{\tau l J_v}{\epsilon D_{sw}}\right) \quad (5-78)$$

$c_t$  和  $c_p$  分别为原料和渗透物中溶质的浓度。以  $c_t/c_p$  (与选择性有关) 对指数项上的渗透通量  $(\tau l/\epsilon) \cdot (J_v/D_{sw})$  作图, 结果如图 5-9 所示。

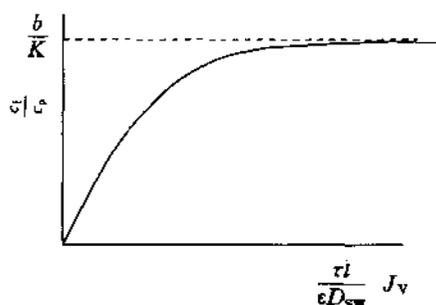


图 5-9 式(5-78)所示的浓度比( $c_t/c_p$ )与通量的关系<sup>[8]</sup>

该图表明  $c_t/c_p$  逐渐增大至极限值  $b/K$ , 当  $b$  大而  $K$  小时  $b/K$  达最大值。当溶质与膜之间摩擦力( $f_{sm}$ )大于溶质与溶剂间摩擦力( $f_{sw}$ )时, 摩擦系数  $b$  大。当膜对溶质的吸收能力小于溶剂(水)对溶质的吸收能力时  $K$  小, 即溶质分配系数小。值得注意的是分配系数(一个平衡热力学参数)与摩擦力(动力学参数)两者都决定选择性。

溶质截留率为:

$$R = \frac{c_p - c_t}{c_p} = 1 - \frac{c_t}{c_p} \quad (5-79)$$

由式(5-77)和(5-78)可以看出, 最大截留率  $R_{\max}(J_v \rightarrow \infty)$  为:

$$R_{\max} = \sigma = 1 - \frac{K}{b} = 1 - \frac{K}{\left(1 + \frac{f_{sm}}{f_{sw}}\right)} \quad (5-80)$$

该式表明了截留率与动力学项(摩擦系数  $b$ )和热力学平衡项(参数  $K$ )之间的关系。Spiegler 和 Kedem 推导出以下式子<sup>[6]</sup>:

$$\sigma = 1 - \frac{K_s}{K_w} \frac{\left[f_{sw} + f_{sm} \left(\frac{V_s}{V_w}\right)\right]}{f_{sw} + f_{sm}} \quad (5-81)$$

排斥项                      动力学项

该式仍然包括两项, 热力学平衡项(也称为排斥项)为膜对溶质与水的吸收能力之比( $=K_s/K_w$ )。对于高选择性膜, 该项应尽可能小, 即溶质在膜中溶解度应尽可能低。这可以通过选择适当的聚合物而实现。另外, 就像式(5-80)右侧第二项, 即动力学项表示了摩擦阻力对选择性的影响一样, 这里以摩擦系数表示的动力学因素也影响选择性。

因此, 对于这种摩擦模型仍可按溶解-扩散机理来理解选择性, 其中排斥项相当于溶解部分, 动力学项相当于扩散部分。

Pusch<sup>[9,10]</sup>推导了另一个截留率与通量间的关系式。如渗透物浓度为  $c_p = J_s/J_v$ , 则截留率  $R$  为:



相互作用的体系扩散系数与浓度有关, 能够使聚合物溶胀的很大的(有机)分子甚至可以有大的扩散系数。

气体在聚合物中的溶解度一般很低( $<0.2\%$ , 体积百分数), 可假设气体扩散系数固定不变。这种情况可视为理想体系, 服从 Fick 定律。另一方面, 有机液体(和蒸气)的溶解度可能比较高(取决于具体的相互作用), 且扩散系数与浓度有关, 即扩散率随浓度上升而增大。因此必须分别考虑两种情况。对于理想体系, 扩散系数和溶解度是固定的, 而对于浓度相关体系, 则溶解度和扩散率均为浓度的函数。(此外, 还存在其它的情况, 如溶解度和扩散率是时间、位置等参数的函数, 这些现象通常称为“反常的”。在发生弛豫现象的玻璃态聚合物及非均相膜中可以观察到。这里不进一步讨论这些现象)。

对于理想体系, 溶解度与浓度无关, 等温吸附线是线性的(Henry 定律), 即聚合物中的浓度与压力成正比(图 5-10(a))。这种行为一般在气体溶解于弹性体时可观察到。对于玻璃态聚合物, 等温吸附线通常不是直线的而是曲线(见图 5-10(b))。当有机蒸气或液体与聚合物发生很强的相互作用时, 则等温吸附线为高度非线性的, 特别是压力较高时(图 5-10(c))。这种非理想吸附行为可用自由体积模型<sup>[11]</sup>和 Flory-Huggins 热力学<sup>[12]</sup>描述。

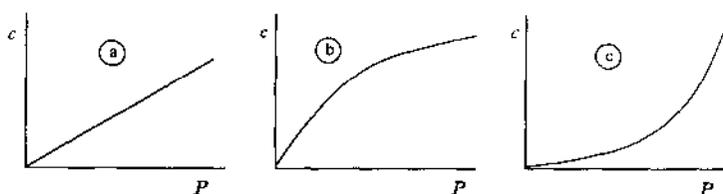


图 5-10 理想和理想体系的等温吸附线

溶解度可由平衡实验测得, 将聚合物试样与一定压力的气体相接触, 再确定被吸附的气体体积。对于玻璃态聚合物, 气体的溶解度经常以图 5-10(b)所示的方式发生偏离, 这种偏离可用双吸附理论描述。该理论假设同时存在两种吸附机理, 即基于 Henry 定律的吸附和 Langmuir 吸附, 如图 5-11 所示。

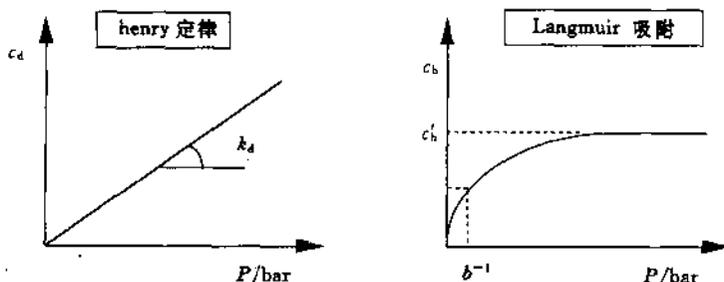


图 5-11 双吸附理论中的两种作用因素: Henry 定律和 Langmuir 吸附

此时气体在聚合物中的浓度可由两种方式吸附之和表示:

$$c = c_a + c_b \quad (5-89)$$

或

$$c = k_d P + \frac{c_h \delta P}{1 + bP} \quad (5-90)$$

其中  $k_d$  为 Henry 定律常数 ( $k_d$  的单位为  $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$ ), 它等于溶解度系数  $S$ ;  $b$  为空穴亲合性常数 ( $b$  的单位为  $\text{bar}^{-1}$ );  $c_h'$  为饱和常数 ( $c_h'$  的单位为  $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3}$ ). 双吸附模型通常可以很好地描述所观察到的现象, 常用来描述玻璃态聚合物中的吸附。然而, 从物理学的观点很难理解对于一个特定膜会存在两种不同的吸附模型, 这意味着存在两种不同类型的被吸附的气体分子 (双吸附理论也可认为是三参数拟合)。

渗透系数是溶解度和扩散系数两者的函数 (见式 5-88)。描述气体通过膜传递的最简单方法就是 Fick 第一定律 (式 5-91)。

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (5-91)$$

组分通过垂直于扩散方向平面的通量  $J$  正比于浓度梯度  $dc/dx$ , 比例常数称为扩散系数。

扩散可以看成是由于分子无规则运动而导致的分子传递的统计结果。由于浓度差形成了 (宏观的) 质量流动。设想在一个平面的左侧分子数多于另一侧, 由于更多的分子会从右侧运动到左侧 (如图 5-12 所示), 因而会形成净的传质流动。如考虑在  $x$  和  $x + \delta x$  处两个平面 (如膜内一薄层) (见图 5-13), 进入  $x$  处平面的渗透物量为  $J\delta t$ , 离开  $x + \delta x$  平面的量为  $\left[ J + \left( \frac{\partial J}{\partial x} \right) \delta x \right] \delta t$ 。在  $x$  与  $x + \delta x$  之间的体积内浓度变化  $dc$  为:

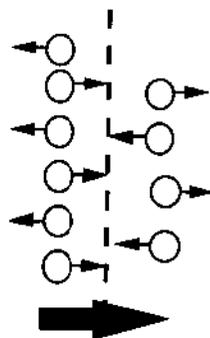


图 5-12 分子无规则运动导致的扩散示意图

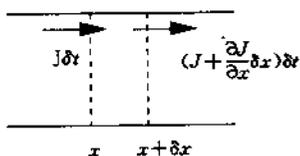


图 5-13 在一个膜的横断面 (或任何其它介质) 中通过  $x$  和  $x + \delta x$  处两平面的扩散

$$dc = \frac{J\delta t - \left[ J + \left( \frac{\partial J}{\partial x} \right) \delta x \right] \delta t}{\delta x} \quad (5-92)$$

由此得到:

$$dc = - \left( \frac{\partial J}{\partial x} \right) \delta t \quad (5-93)$$

对于一个无限小的区段和在无限小的一段内 ( $\delta x \rightarrow 0, \delta t \rightarrow 0$ ), 式 (5-93) 变成:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (5-94)$$

第 3 章中描述成膜过程中组成变化时已用过这个式子。

将式 (5-91) 代入 (5-94) 得:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (5-95)$$

如假设扩散系数为常数, 则

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5-96)$$

上式也称为 Fick 第二定律, 表示了浓度随时间和距离的变化。室温下气体在气体中的扩散系数的数量级为  $0.05 \sim 1 \text{cm}^2/\text{s}$ , 而低分子量液体和气体在液体中扩散系数的数量级为  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

分子在无孔膜中渗透的扩散系数的大小取决于扩散粒子的大小及膜材料的性质, 通常粒子尺寸增大, 扩散系数减小(参见 Stokes-Einstein 公式, 式 5-46)。25°C 下惰性气体在甲基丙烯酸酯中的扩散系数见表 5-4<sup>[16]</sup>。

表 5-4 惰性气体在甲基丙烯酸酯中的扩散系数<sup>[16]</sup>

惰性气体	扩散系数/cm <sup>2</sup> /s
氮	$\approx 0.5 \times 10^{-4}$
氦	$\approx 10^{-6}$
氩	$\approx 10^{-8}$
氪	$\approx 0.5 \times 10^{-8}$

图 5-14 给出了扩散过程明显受扩散介质影响的另一个例子。该图描绘了在水(或其它低分子量液体)和在橡胶态聚合物中扩散系数与扩散物组分分子量的关系。与橡胶态聚合物相比, 在水中扩散系数随着扩散组分分子量上升略有下降。这是无相互作用体系中的正常现象。对于浓度相关体系, 膜可能严重溶胀, 扩散介质发生明显变化。这种强相互作用对扩散现象有很大影响。由于溶胀聚合物中渗透物浓度会上升, 扩散系数也随之上升, 此时粒子大小的影响变得不太重要。一般而言, 在低溶胀值时, 扩散系数减小, 浓度影响变大, 如图 5-14(右图)所示。该图给出了对某一低分子量组分的扩散系数与溶胀度的关系, 从该图可以明显看出, 随着溶胀度不同, 扩散系数可差几个数量级, 由此可实现各种分离过程。

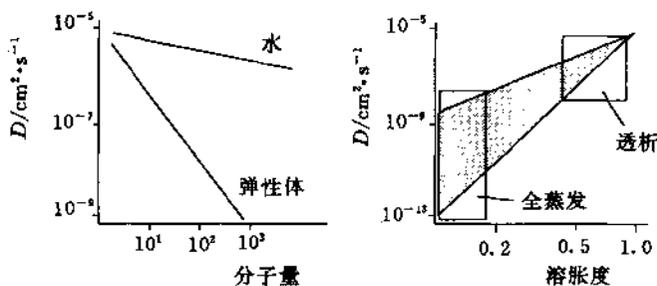


图 5-14 在水和弹性体膜中扩散组分的扩散系数与分子量的关系(左图)及在聚合物中某一特定低分子量渗透物的扩散系数与溶胀度的关系

描述扩散过程的另一种方法是考虑摩擦阻力。由于  $\partial\mu/\partial x$  力的作用, 渗透物分子(以速度  $v$ ) 移动通过膜, 这个力(化学位梯度)是为了克服膜阻力而保持速度  $v$  所必需的。如果摩擦阻力记为  $f$ , 速度可写成:

$$v = -\frac{1}{f} \left( \frac{\partial\mu}{\partial x} \right) \quad (5-97)$$

由于摩擦系数的倒数是迁移系数  $m$  (见式 5-69), 式(5-89)可写成:

$$v = -m \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \quad (5-98)$$

单位时间内通过横截面积的分子的量为:

$$J = vc = -mc \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \quad (5-99)$$

热力学扩散系数  $D_T$  与迁移度之间的关系可表示成:

$$D_T = m RT \quad (5-100)$$

而化学位  $\mu$  为:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (5-101)$$

则式(5-99)可写成:

$$J = -\frac{D_T}{RTc} \left( \frac{\partial \ln a}{\partial x} \right) = -D_T \left( \frac{\partial \ln a}{\partial \ln c} \right) \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (5-102)$$

与 Fick 定律相比较,可以得到:

$$D = D_T \left( \frac{d \ln a}{d \ln c} \right) \quad (5-103)$$

对于理想体系活度  $a$  等于浓度  $c$ , 因此  $D = D_T$ , 式(5-102)简化为 Fick 定律。然而对于非理想体系(有机蒸气和液体), 则必须使用活度而不能用浓度。  $D_T$  随浓度(活度)变化的事实说明由于渗透物的存在使膜的性质发生变化。下面更详细地讨论理想体系和浓度相关体系。

### 5.5.1 理想体系的传递

在 1861 年 Graham 研究了气体在橡胶膜中的传递并推测了溶解-扩散机理的存在。这里仍沿用这种方法, 假设吸附与扩散行为均是理想的。

气体在膜中的溶解度可用 Henry 定律描述, 即外界压力  $p$  与膜中浓度之间存在线性关系:

$$c = Sp \quad (5-104)$$

原料侧( $x=0$ )压力为  $p_1$ , 聚合物中渗透物浓度为  $c_1$ , 而在渗透物侧( $x=l$ ), 压力为  $p_2$ , 渗透物浓度为  $c_2$ 。将式(5-104)代入 Fick 定律式(5-84), 并对膜积分可以得到:

$$J = \frac{SD}{l} (p_1 - p_2) \quad (5-105)$$

因为渗透系数  $P$  可定义为:

$$P = DS \quad (5-106)$$

所以有:

$$J = \frac{P}{l} (p_1 - p_2) \quad (5-107)$$

该式表明组分通过膜的通量正比于膜两侧压差, 反比于膜厚。对于溶解-扩散机理应更进一步研究溶解度、扩散系数和渗透系数。图 5-15 给出了各种气体在天然橡胶中的溶解度和扩散率与分子大小的关系<sup>[18]</sup>。可以清楚地看出, 随着分子变大, 扩散系数减小。小分子氢具有较高的扩散系数, 而二氧化碳的扩散系数则较低。这种关系可以从 Stokes-Einstein

公式(式 5-46)得到,此时(球状)分子的摩擦阻力随半径增大而增大,扩散系数反比于摩擦阻力,即

$$f = 6\pi\eta r \quad (5-108)$$

$$D = \frac{kT}{f} \quad (5-109)$$

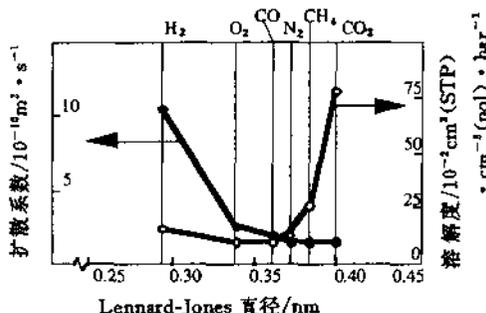


图 5-15 各种气体在天然橡胶中的溶解度和扩散系数

相反,气体在天然橡胶及其它聚合物中溶解度随分子增大而上升。由于气体与聚合物的相互作用一般较弱,氦(Ne)、氢(H<sub>2</sub>)、氮(N<sub>2</sub>)、氧(O<sub>2</sub>)和氩(Ar)可视为无相互作用气体,而其它气体则可能存在某种相互作用。二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、丙烯等被视为相互作用气体。决定溶解度的主要参数是冷凝的难易程度,分子直径越大,越易冷凝,临界温度  $T_c$  是表示冷凝难易程度的一个参数。图 5-16 给出了一特定气体的一组 P-V 等温线。在低于一定温度(临界温度  $T_c$ )时,只要提高压力即可使气体液化,此时气体体积减小,分子被压缩得非常近从而发生冷凝。

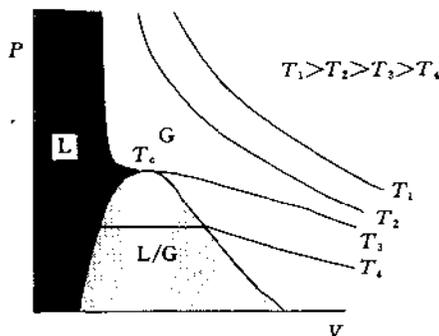


图 5-16 气体在各种温度下的 P-V 等温线。L/G 代表两相区, 黑影区为液态,  $T_c$  为临界温度

表 5-5 给出了各种气体的临界温度  $T_c$  及其在天然橡胶中溶解度。随着分子变大,临界温度和溶解度均上升。这也可以从图 5-17 看出,该图给出了氧、氮、甲烷和二氧化碳在硅橡胶中溶解度与临界温度和 Lennard-Jones 位  $\epsilon/k$  和临界温度  $T_c$  均可描述无相互作用气体在聚合物中的溶解度行为。图 5-18 列出了各种气体在天然橡胶中的渗透系数,该图说明小分子不一定比大分子渗透得快。

表 5-5 各种气体的临界温度  $T_c$  及在天然橡胶中溶解度  $S^{[17]}$

气体	$T_c/K$	$S/cm^3 \cdot cm^3 \cdot cmHg^{-1}$	气体	$T_c/K$	$S/cm^3 \cdot cm^3 \cdot cmHg^{-1}$
H <sub>2</sub>	33.3	0.0005	CH <sub>4</sub>	190.7	0.0035
N <sub>2</sub>	126.1	0.0010	CO <sub>2</sub>	304.2	0.0120
O <sub>2</sub>	154.4	0.0015			

氢、氮等小分子渗透得快是因为其扩散系数大,而二氧化碳一类的大分子则是由于溶解度高而渗透得快,氮的渗透系数低是由于其扩散系数和溶解度均低。尽管聚合物的性质对渗透系数有很大影响,但大多数聚合物均表现出图 5-16 和图 5-18 所示的行为,渗透性很好的橡胶态聚合物和渗透系数很低的玻璃态聚合物均如此。

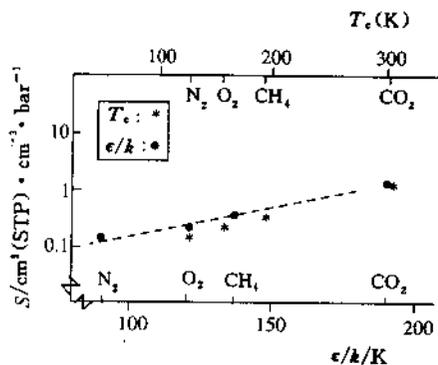


图 5-17 各种惰性气体在硅橡胶(PDMS)中的溶解度与临界温度( $T_c$ )和Lennard-Jones 位的关系

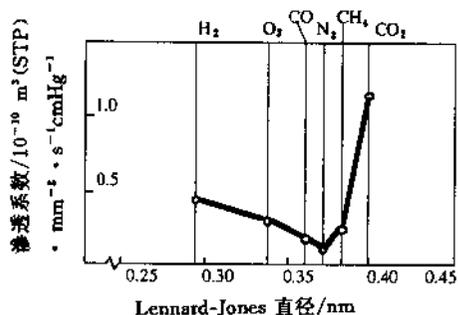


图 5-18 各种气体在天然橡胶中的渗透系数<sup>[18]</sup>

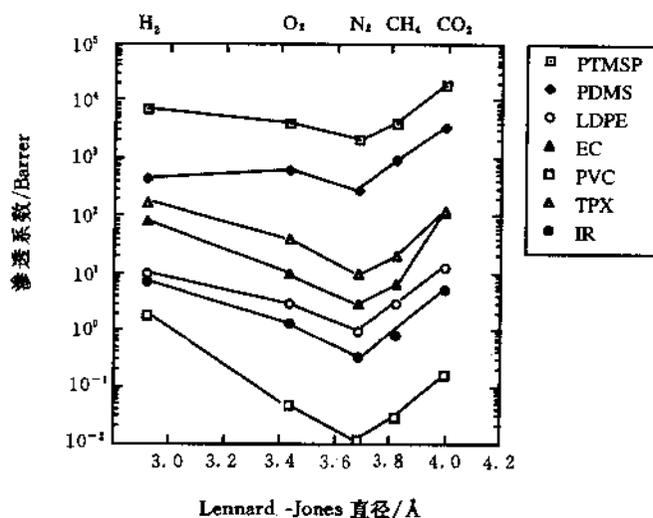


图 5-19 各种气体在不同聚合物中的渗透系数。<sup>[18]</sup>

PTMSP:聚三甲基甲硅烷基丙炔;PDMS:聚二甲基硅氧烷;LDPE:低密度聚乙烯;  
EC:乙基纤维素;PVC:聚氯乙烯;TPX:聚甲基戊烯;IR:聚异戊二烯

### 5.5.1.1 扩散系数的确定

已讨论过,对理想体系来说,扩散系数是不变的,可由渗透方法即延迟时间法测定。如在实验开始时膜内不存在渗透物,在  $t$  时刻渗透物通过膜的量  $Q_t$  为<sup>[19]</sup>:

$$\frac{Q_t}{lc_i} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi} \sum \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (5-110)$$

式中  $c_i$  是原料侧的浓度,  $n$  为一整数。在开始的非稳态过程,  $Q_t/lc_i$  对  $t$  作图为曲线,当达到稳态时则变成直线(见图 5-20)。当  $t = \infty$  时,式(5-110)中指数项可以忽略,从而简化成:

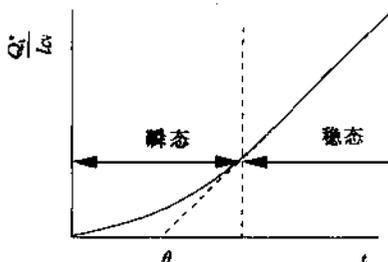


图 5-20 测定气体渗透性的延迟时间法

$$Q_t = \frac{Dc_i}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (5-111)$$

将  $Q_t/(lc_i)$  对  $t$  作图的直线部分延伸到时间轴,所得截距  $\theta$  称为延迟时间,即

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad (5-112)$$

不测定通量也能检测到渗透物压力( $p_2$ )的增值。用此法可从  $p_2$  对时间作图,而确定延迟时间。

延迟时间方法特别适合于研究扩散系数固定不变的理想体系,利用渗透实验(式 5-106)的稳态部分可以确定渗透系数  $p$ ,这说明由同一实验可以同时确定扩散系数和渗透系数。对于浓度相关体系,则必须用更复杂的关系式表示延迟时间<sup>[20]</sup>。

### 5.5.1.2 溶解度系数的确定

一旦测定了扩散系数  $D$  和渗透系数  $P$  便可根据  $P$  与  $D$  之比(见式 5-80)确定溶解度系数。然而,也可用各种方法直接测量溶解度系数,即采用微天平或石英弹簧的质量法和压力下降法。由于压力下降法精度较高,所以更常用一些<sup>[21]</sup>。压力下降法可分为单室法和双室法(见图 5-21),两种方法的原理是相同的。将一聚合物试样放入一体积一定的密闭腔室内。将腔室抽真空以除去其中的干扰性气体,然后在一定压力下通入一种气体。由于气体会逐渐被聚合物吸附,所以腔室内压力随时间延长而逐渐下降直到达到平衡,此时便可计算渗透到聚合物中的量。根据吸附实验也可以确定有效扩散系数。将  $t$  时刻吸附的质量( $M_t$ )与  $t = \infty$  时的吸附质量( $M_\infty$ )之比对时间的平方根做图,由式(5-113)可知,根据其斜率便可确定扩散系数<sup>[22]</sup>。

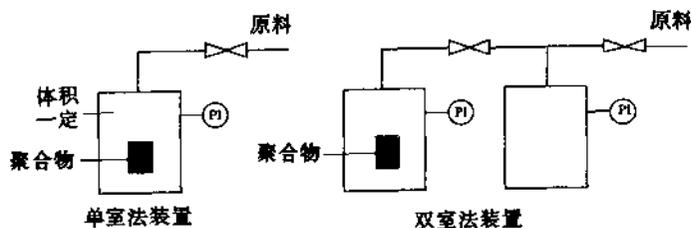


图 5-21 单室和双室压力下降法装置示意图

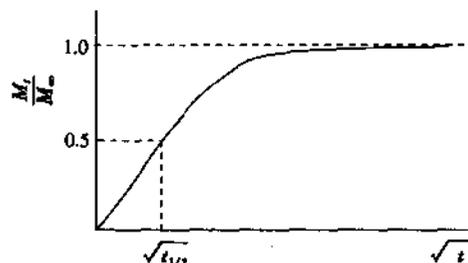


图 5-22 等温吸附线或相对吸收质量与时间的关系曲线

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{l^2}} \quad (5-113)$$

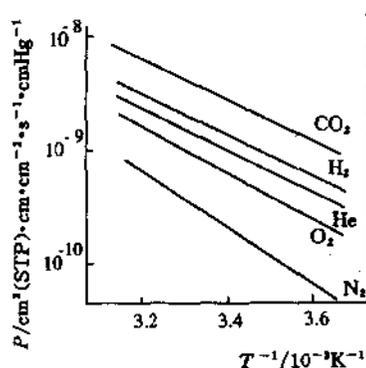
或

$$D = \frac{0.049}{t_{1/2}/l^2} \quad (5-114)$$

### 5.5.1.3 温度对渗透系数的影响

可把通过致密膜的传递视为一种活化过程,通常用一个 Arrhenius 型方程表示,这表明温度对传递速率有很大的影响。下列方程表示了温度对渗透系数的影响:

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT) \quad (5-115)$$

图 5-23 无相互作用气体在聚乙烯中渗透系数与温度的关系<sup>[23]</sup>

可以看出各种气体在聚乙烯中传递活化能差不多,约为 35~45kJ/mol。由于渗透系

数取决于溶解度系数和扩散系数,所以讨论温度的影响需分别对二者进行分析。温度对无相互作用气体在聚合物中的溶解度也可用一个类似于 Arrhenius 方程的式子表示:

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (5-116)$$

式中  $\Delta H_s$  为溶解热,  $S_0$  为与温度无关的常数。溶解热包括混合热和冷凝热,其值可能是正的(吸热)也可能是负的(放热)。对于比较小的无相互作用气体,如氮、氦、甲烷或氢,溶解热为正值但数值较小,表明溶解度随温度上升略有升高。对于有机蒸气等大分子,情况要复杂得多,此时吸附热是负的,溶解度随温度上升而下降。

温度对于气体在聚合物中的扩散也存在着类似的影响,可把此扩散过程视为热活化过程,扩散系数也遵从 Arrhenius 方程:

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT) \quad (5-117)$$

式中  $E_d$  为扩散活化能,  $D_0$  为与温度无关的常数,或称指前因子(此处的  $D_0$  不要与有关式子中代表浓度为零时的扩散系数  $D_0$  相混)。上式适用于简单的无相互作用气体,对于较强相互作用的有机蒸气,扩散系数不是常数而是与浓度有关,温度影响关系也很复杂。

将式(5-88)与(5-116)和(5-117)相结合可得式(5-115):

$$P = D_0 S_0 \exp - \left( \frac{\Delta H_s + E_d}{RT} \right) = P_0 \exp \left( - \frac{E_p}{RT} \right) \quad (5-115)$$

对于小的无相互作用气体,温度对渗透系数的影响主要由扩散决定,因为溶解度受温度影响较大。此时渗透系数和扩散系数受温度的影响大致相同,对于大分子,情况更复杂,因为扩散和溶解度这两种影响是相反的。此外,两个参数均与浓度有关,且需对各组分别考虑。

比较橡胶态和玻璃态聚合物中的渗透活化能可以观察到一个非常有趣的现象。一个著名的例子就是聚醋酸乙烯酯,其玻璃化温度为  $29^\circ\text{C}$ <sup>[24]</sup>,因此可以分别在玻璃化温度之上和之下做实验,即分别在橡胶态和玻璃态(译注:原文误为弹性态)下做实验测定渗透系数。实验结果如图 5-24 所示,从其斜率可以看出,尽管橡胶态的链段活动性和旋转自由度均高,但橡胶态时渗透活化能比玻璃态时高,这个例子说明不能简单地把活化能值与渗透的难易程度相关连。

### 5.5.2 相互作用体系

如仅从分子大小考虑,则较大的气体有机分子渗透系数应低于简单气体。表 5-6 列出的各种组分在聚二甲基硅氧烷(PDMS)中渗透系数表明,较大的有机分子如甲苯、三氯乙烯等的渗透系数比氮等较小分子的渗透系数大 4~5 个数量级。这样大的差别是由于气体与聚合物间相互作用程度的不同以及由此导致的溶解度的不同而造成的。溶解度高使链段运动加剧,并使自由体积增大。另外,溶解度是非理想的,这表明溶解度系数是浓度(活度)的函数。在玻璃态和橡胶态聚合物中均可能出现高溶解度。扩散系数也与浓度有关,渗透物浓度越

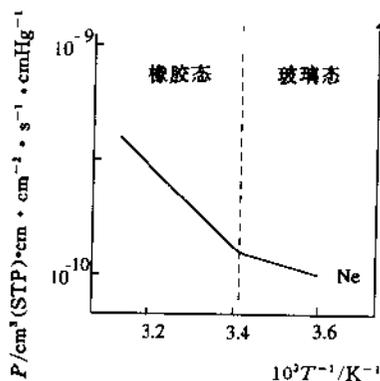


图 5-24 氮在聚醋酸乙烯酯中的渗透系数与温度的关系<sup>[24]</sup>



表 5-7 渗透物大小对聚酯酸乙烯酯中  $D_0$  的影响<sup>[26]</sup>

$V_m/\text{cm}^3/\text{mol}$		$D_0/\text{cm}^2/\text{s}$	$V_m/\text{cm}^3/\text{mol}$		$D_0/\text{cm}^2/\text{s}$
水	18	$1.2 \times 10^{-7}$	丙醇	76	$2.1 \times 10^{-12}$
乙醇	41	$1.5 \times 10^{-9}$	苯	91	$4.8 \times 10^{-13}$

然而, 参数  $\gamma$  和渗透物在膜中的体积分数对扩散系数的影响要大得多, 因为这两项均在指数上。 $\gamma$  可以看成是一个增塑常数, 表明了渗透物对链段运动的增塑作用(有时渗透物起到反增塑剂作用而使渗透系数下降, 但这种情况很少见, 所以不进一步讨论)。简单气体几乎不与聚合物发生作用,  $\gamma \rightarrow 0$ , 此时式(5-119)简化成为一个不变的扩散系数。

自由体积理论可以很好地描述扩散系数与浓度间的关系<sup>[10]</sup>, 该理论假设, 渗透物的引入使聚合物的自由体积增加。从下一节介绍可以看出, 由该理论仍可以得到与式(5-119)类似的  $\log D$  与渗透物在聚合物中体积分数之间的关系式。

### 5.5.2.1 自由体积理论

上一节介绍的式(5-119)式是描述扩散系数与浓度关系的简单方法, 一个较为定量化的方法则是基于自由体积理论。

在第 2 章中曾介绍过聚合物处于玻璃态还是橡胶态会造成渗透性有很大的差别。在玻璃态, 链段的运动性非常有限, 热能太小, 不足以发生绕主链的旋转。尽管侧基内部也有一定的运动性, 总的来看只有很少的链段有足够的能量进行运动。

在玻璃化温度以上, 即橡胶态, 链段间运动性加剧且不再存在“冻结”微穴。在玻璃化温度时, 许多物理参数发生变化, 其中之一就是密度或比容, 图 5-26 描绘了无定型聚合物的比容随温度变化的情况。

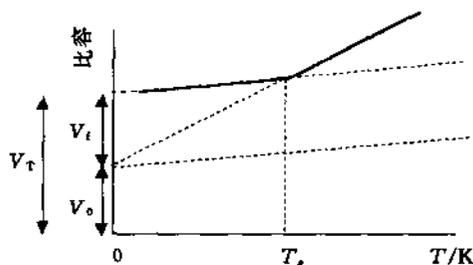


图 5-26 无定型聚合物的比容随温度的变化

自由体积  $V_f$  可以定义为 0K 时紧密堆积的分子受热膨胀所产生的体积:

$$V_f = V_T - V_0 \quad (5-120)$$

$V_T$  为温度为  $T$  时的表观体积,  $V_0$  为分子在 0K 时所占据的体积。自由体积分数  $v_f$  定义为自由体积( $V_f$ )与表观体积( $V_T$ )之比:

$$v_f = \frac{V_f}{V_T} \quad (5-121)$$

特定温度下表观体积或比容可由聚合物的密度确定, 而 0K 下占据体积可由基团贡献法确定<sup>[27,28]</sup>。

应用基于粘度的自由体积概念, 对许多玻璃态聚合物均发现自由体积分数  $v_f = 0.025$ , 该值可以看成是常数 ( $V_f \approx V_{f,T_g}$ )。温度高于  $T_g$ , 自由体积随温度升高而呈线性增加:

$$v_f = v_{f,T_g} + \Delta\alpha(T - T_g) \quad (5-122)$$

其中  $\Delta\alpha$  为  $T_g$  温度以上和  $T_g$  温度以下热膨胀系数的差值。

Simha 和 Boyer<sup>[29]</sup> 利用自由体积理论来描述玻璃化温度并推导出  $v_f = 0.11$ 。该值远高于上面所述数值。然而这两个值是真实的, 不仅因为两者相差很大, 也因为扩散时, 并非所有自由体积均可用于传递过程。

自由体积理论对于描述和理解小分子通过聚合物的传递是十分有用的, 基本的概念是: 只有存在足够的空间或自由体积, 分子才能从一处扩散到另一处。如渗透物变大, 自由体积的量也必须增加。尺寸大于某一临界值的空穴的概率正比于  $\exp(-B/v_f)$ , 其中  $B$  表示了对给定渗透物所需的局部自由体积,  $v_f$  为自由体积分数。一个给定渗透物的流动性取决于发现可以允许其取代的空穴的概率。这种流动性与热力学扩散系数有关[见式(5-100)], 而根据参考文献[11], 扩散系数又与指数因子有关:

$$D_T = RTA_f \exp\left(-\frac{B}{v_f}\right) \quad (5-123)$$

$A_f$  取决于渗透分子的大小和形状,  $B$  与允许发生置换的最小局部自由体积有关。式(5-123)表明扩散系数随温度上升而增大, 同时随渗透分子变大而减小, 因为此时  $B$  增大了。

对于无相互作用体系(如含有氮、氢、氧、氮和氩“惰”性气体的聚合物), 聚合物的形态不受这些气体存在的影响, 这表明对自由体积无影响。对于这类体系, 假设  $A_f$  和  $B$  与聚合物类型无关, 则由式(5-123)可知  $\ln D$  与自由体积分数的倒数 ( $v_f^{-1}$ ) 为直线关系。对许多体系可以观察到这种行为<sup>[30-32]</sup>, 这意味着对于给定的(无相互作用)气体分子, 如可得到  $\ln D$  与  $v_f^{-1}$  的关系图则只要通过测定密度即可确定其扩散系数。这种方法很简单, 因而非常有用。然而, 最近得到的聚酰亚胺数据却偏离这种线性行为<sup>[33,34]</sup>, 这表明式(5-123)式所包括的假设并不完全正确,  $A_f$  和  $B$  可能是聚合物类型的函数, 或需在式中引入与聚合物类型有关的参数。Vrentas 和 Duda 给出了解决自由体积理论更复杂的方法<sup>[35,37]</sup>, 但在他们的理论中包括几个需由实验确定的参数。

到目前为止, 只考虑了无相互作用体系, 此时  $v_f = f(T)$ 。然而, 对于相互作用体系(如有机蒸气)自由体积是温度和渗透物浓度的函数 [ $v_f = f(\phi, T)$ ], 此时自由体积随渗透物浓度增大而增加, 如假设具有可加和性, 则

$$v_f(\phi, T) = v_f(0, T) + \beta(T)\phi \quad (5-124)$$

式中  $v_f(0, T)$  为  $T$  温度下不存在渗透物时聚合物的自由体积,  $\phi$  是渗透物的体积分数,  $\beta(T)$  为一个常数, 它表征了渗透物对自由体积贡献的大小。

根据(5-123)式, 渗透物浓度为零时, 扩散系数  $D_{c \rightarrow 0}$  或  $D_0$  为:

$$D_0 = RTA_f \exp\left(-\frac{B}{v_f(0, T)}\right) \quad (5-125)$$

将式(5-123)与(5-125)合并:

$$\ln \frac{D_T}{D_0} = \frac{B}{v_i(0,T)} - \frac{B}{v_i(\phi,T)} \quad (5-126)$$

$$\text{或} \quad \left[ \ln \left( \frac{D_T}{D_0} \right) \right]^{-1} = \frac{v_i(0,T)}{B} + \frac{v_i(0,T)^2}{\beta(T)B\phi} \quad (5-127)$$

这个关系式表明  $[\ln(D_T/D_0)]^{-1}$  对  $\phi^{-1}$  为线性关系, 对一些体系这一点已得到证实<sup>[70]</sup>。

当  $v_i(0,T) \gg \beta(T)\phi$  时, 经验的指数关系式(式(5-119))与从自由体积理论得到的关系(式(5-127))是相似的, 即  $\ln D$  对  $\phi$  作图为线性, 在许多体系中均观察到这种行为<sup>[10]</sup>。偏离线性则表明经验关系式(5-123)不适用, 需采用关于描述自由体积的更复杂的方法以得到更好的结果<sup>[35,36]</sup>。

对于气体分子, 已假设溶解度可由 Henry 定律描述, 即气体在聚合物中溶解度与外界压力是线性关系。Henry 定律不适用于有机蒸气和液体, 此时聚合物中的浓度可由 Flory-Huggins 热力学很好地描述, 见式(5-118)。

测得的扩散系数与热力学扩散系数之间的关系为:

$$D_i = D_T \frac{d \ln a_i}{d \ln \phi_i} \quad (5-128)$$

当渗透物浓度高时, 两个扩散系数相差很大。将式(5-118)对  $\ln \phi$  求导可以得到因子  $(d \ln a_i / d \ln \phi_i)$ :

$$\frac{d \ln a_i}{d \ln \phi_i} = 1 - \left( 2\chi + 1 - \frac{V_i}{V_p} \right) \phi + 2\chi\phi^2 \quad (5-129)$$

只有对理想体系, 热力学扩散系数才等于表观扩散系数, 当体积分数低时  $\phi_i \rightarrow 0$ , 则  $(d \ln a_i / d \ln \phi_i) \rightarrow 1$ ,  $D = D_T$ 。

### 5.5.2.2 聚集

对于相互作用体系, 自由体积理论也可以得到满意的结果。当渗透物分子聚集时会发生偏差, 即组分不是以单个分子形式, 而是以二聚体或三聚体形式扩散, 这意味着扩散组分尺寸变大, 从而扩散系数减小。例如水分子中有很强的氢键, 表明在“自由的”水分子扩散的同时伴随着水分子聚集体(双聚、三聚)的扩散。聚集的程度取决于聚合物的类型及所存在的其它渗透物分子。

聚集能力由 Zimm-Lundberg 理论描述<sup>[37]</sup>, 已推导出如下方程(聚集函数), 以表示在膜内分子发生聚集的能力或概率。如发生聚集, 则会对传递性质有很大的影响, 因为分子聚集体的流动性较相应的自由分子要低很多。借助聚集积分  $G_{11}$  可以确定聚集组分的存在:

$$\frac{G_{11}}{V_1} = \left( \frac{1}{\phi_1} - 1 \right) \left( \frac{\partial \ln \phi_1}{\partial \ln a_1} \right) - \frac{1}{\phi_1} \quad (5-130)$$

式中  $V_1$  和  $\phi_1$  分别为渗透物摩尔体积和体积分数, 对于理想体系,  $\partial \ln \phi / \partial \ln a = 1$ , 表明  $G_{11}/V_1 = -1$ , 即无聚集发生。当  $G_{11}/V_1 > -1$  时, 则发生聚集。

### 5.5.2.3 液体混合物的溶解度

第3章中已对聚合物体系热力学进行了较详细的描述, 从中可以看出三元体系(二元

液体混合物和聚合物)与二元体系(聚合物和液体)之间存在着本质的差别。对于三元体系,不仅聚合物中液体的量(总吸附)是一个重要参数,而且聚合物中液体混合物组成尤其重要。后者,即优先吸附代表了吸附选择性。

图 5-27 给出了一个二元液体原料混合物(体积分数  $v_1$  和  $v_2$ )与一个聚合物膜呈平衡(体积分数  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$ )时的情况。三元聚合物相中二元液体混合物中某一组分  $i$  的浓度为:

$$u_i = \frac{\phi_i}{\phi_1 + \phi_2} = \frac{\phi_i}{1 - \phi_3} \quad i = 1, 2 \quad (5-131)$$

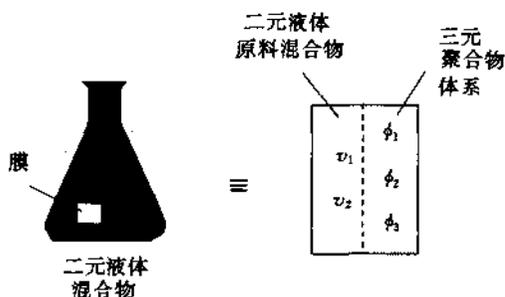


图 5-27 二元液体原料混合物与聚合物膜处于平衡状态示意图

优先吸附表示为:

$$\epsilon = u_i - v_i \quad i = 1, 2 \quad (5-132)$$

二元液体相与三元聚合物相之间平衡条件为两相中化学位相等。对不含聚合物的相,以下标 f(原料 feed)表示,三元相以下标 m(膜 membrane)表示,则

$$\Delta\mu_{f,i} = \Delta\mu_{m,i} + \pi V_i \quad i = 1, 2 \quad (5-133)$$

化学位表示式可由 Flory-Huggins 热力学给出<sup>[11]</sup>(见第 3 章)。当  $V_1/V_3 \approx V_2/V_3 \approx 0$  及  $V_1/V_2 = m$  时,应用浓度无关的 Flory-Huggins 相互作用参数并消去  $\pi$ , 则得到<sup>[38]</sup>:

$$\ln\left(\frac{\phi_1}{\phi_2}\right) - \ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right) = (m-1)\ln\frac{\phi_2}{v_2} - \chi_{12}(\phi_2 - \phi_1) - \chi_{12}(v_1 - v_2) - \phi_3(\chi_{13} - m\chi_{23}) \quad (5-134)$$

该式给出了膜中液体混合物的组成,当已知相互作用参数和聚合物的体积分数时,可以通过数值法求解。

然而,对这些体系,Flory-Huggins 相互作用参数通常与浓度有关,这就产生了更为复杂的关系式,这种复杂式子中包括相互作用参数对浓度的偏导数。为简化起见,我们将使用(5-134)式。如吸附选择性  $\alpha_{\text{吸附}}$  定义为:

$$\alpha_{\text{吸附}} = \frac{(\phi_1/\phi_2)}{(v_1/v_2)} \quad (5-135)$$

则式(5-134)的左侧为吸附选择性的对数。根据(5-134)式可推导出下列对优先吸附十分重要的几个参数:

#### 一 摩尔体积差异

如只考虑熵效应,摩尔体积小的分子应优先吸附。事实上,这个因素对于水在许多体

系中优先吸附确实起到很大的作用。浓度增加, 这种效应更明显, 在  $\phi_2 \rightarrow 1$  时, 此效应达极大值。表 5-8 给出了一些物质的摩尔体积值(对于液体混合物应称为偏摩尔体积, 但此处忽略了混合时体积的变化)。

表 5-8 25 °C 下各种有机溶剂摩尔体积与水摩尔体积( $V_1 = 18 \text{cm}^3/\text{mol}$ )之比

溶剂	$V_1/V_2$	溶剂	$V_1/V_2$
甲醇	0.44	二噁烷	0.21
乙醇	0.31	丙酮	0.24
丙醇	0.24	醋酸	0.31
丁醇	0.20	DMF	0.23

#### 一 对聚合物的亲合性

从混合焓的角度看, 与聚合物亲合力强的组分更容易优先吸附。如假设理想吸附, 则该因素只影响溶解度, 即亲合力越强, 溶解度越大。

#### 一 相互作用

二元混合物相互作用对优先吸附的影响取决于二元液体原料中的浓度及  $\chi_{12}$  的数值。对于有机溶剂, 该参数随组成显著变化, 在这些情况下固定不变的相互作用参数  $\chi_{12}$  应换成浓度相关的相互作用参数  $g_{12}(\phi)$ , 第 3 章中(图 3-28)已给出了该参数受浓度影响的一些例子。由于组成变化很大, 优先吸附也会发生相应的变化。

人们对于许多体系的优先吸附已进行了研究, 结果证明对许多含不同聚合物材料及各种不同液体混合物的体系, 优先被吸附的组分也优先渗透<sup>[39]</sup>。

#### 5.5.2.4 单一液体的传递

利用浓度相关的扩散系数, 也可由 Fick 定律来描述浓度相关体系, 通常使用以下的经验关系式:

$$D_i = D_{0,i} \exp(\gamma_i c_i) \quad (5-136)$$

式中  $D_{0,i}$  是  $c_i \rightarrow 0$  时的扩散系数,  $\gamma$  是增塑常数, 表示了液体增塑作用对链段运动的影响。将式(5-136)代入 Fick 定律并利用下述边界条件对膜进行积分:

$$\text{当 } x=0, c_i = c_{i,1}^m$$

$$\text{当 } x=l, c_i = 0$$

则可得到:

$$J_i = \frac{D_{0,i}}{\gamma_i} \exp(\gamma_i c_{i,1}^m - 1) \quad (5-137)$$

该式代表了纯液体通过膜的通量, 表明了影响通量的参数:  $D_{0,i}$ ,  $\gamma$  和  $l$  为常数, 主要的参数是膜内浓度 ( $c_{i,1}^m$ ), 随着该浓度增加, 渗透速度加快, 这表明对于单一液体渗透速率主要取决于聚合物膜与渗透物之间的相互作用。对于一个给定渗透物, 如果渗透物与聚合物间亲和性增强, 则通过该聚合物膜的通量加大。

#### 5.5.2.5 液体混合物的传递

液体混合物通过聚合物膜的传递通常比单一液体要复杂得多。对于二元液体混合物,

通量仍可用扩散系数和溶解度描述,它们之间可能会非常明显地互相影响。

对多组分传递过程必须注意两个现象:i)流动耦合,ii)热力学相互作用。流动耦合可由非平衡热力学描述(见本章开头部分)。对二元混合物可得到以下式子:

$$-J_i = L_{ii}d\mu_i/dx + L_{ij}d\mu_j/dx \quad (5-15)$$

$$-J_j = L_{ji}d\mu_i/dx + L_{jj}d\mu_j/dx \quad (5-16)$$

式(5-15)中右侧第一项描述了组分*i*由于其自身化学位梯度而导致的通量,而第二项描述了由于组分*j*的化学位梯度导致的组分*i*的通量,该项也代表了耦合效应。如不存在耦合( $L_{ij}=L_{ji}=0$ ),则通量关系式变成简单的线性关系。

这些线性关系假设各组分彼此独立地渗透通过膜。实际上通常并非如此,这很容易通过比较纯组分与混合物的数据得到证实。即使对于渗透性很低的组分,也可能出现这种情况,如乙醇的存在会大大提高水在聚砜中的渗透。由于第二组分(乙醇)与聚合物有很强的亲合性,导致溶解度升高,使得水得以渗透通过膜。

描述、预测甚至定量测量耦合现象都是很困难的。然而,对选择性传递来说,当考虑热力学相互作用(或优先吸附)时,则可能得到有关流动耦合的间接信息。

### 5.5.3 结晶度的影响

大量的聚合物是半结晶的,即包括无定型部分和结晶部分。结晶的存在会对膜内气体和液体的传递性能有显著影响。如果扩散主要发生在无定型区且微晶粒为不能透过的,则结晶的量直接影响扩散速度和通量。

扩散系数可以描述成结晶度的函数<sup>[40]</sup>:

$$D_i = D_{i,0} \left( \frac{\Psi_c^n}{B} \right) \quad (5-138)$$

其中 $\Psi_c$ 是材料中结晶部分所占分数, $B$ 为常数, $n$ 为指数因子( $n < 1$ )。图5-28描述了扩散阻力随结晶度变化,该图表明结晶量少时( $\Psi_c < 0.1$ ),则对扩散阻力影响很小,但随着结晶度增加,阻力可以变得非常大。然而,对于大多数膜,结晶度相当低,因此结晶度对渗透速率的影响通常很小。

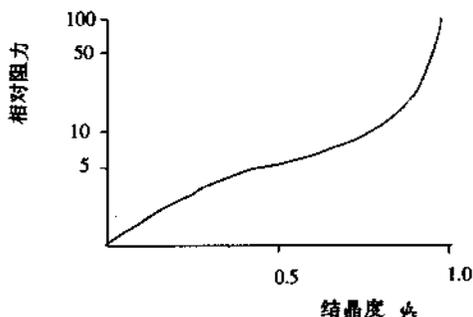


图 5-28 结晶度对扩散阻力的影响<sup>[40]</sup>

## 5.6 通过膜的传递：一种统一化方法

在前面各节中介绍了几种“宏观”模型, 试图说明各种膜过程和膜的分离原理的巨大的差异, 两种极限情况就是多孔膜(微滤/超滤)和无孔膜(气体分离/全蒸发)。模型可以按照唯象方法和非平衡热力学的唯象模型及诸如孔模式和溶解-扩散模式的机械模型来分类。唯象模型通常称为黑箱模型, 无法提供实际上如何发生分离的信息。机械模型在描述混合物时, 试图把分离和与结构有关的参数关联起来, 它可对分离实际上是如何发生的以及哪些因素是重要的等方面提供信息。

为了按照推动力、通量及分离原理等把各种膜过程彼此关联起来, 在本章的最后, 我们将尝试用同一模型来包括所有的膜过程。欲达此目的, 必须从一个简单模型开始, 如广义的 Fick 方程<sup>[41]</sup>, 或广义的 Stefan-Maxwell 方程<sup>[42]</sup>。为了描述通过多孔膜或无孔膜的传递, 必须考虑扩散流( $v$ )和对流( $u$ )两个作用因素。组分  $i$  通过膜的通量可表示成浓度和速度的乘积, 即

$$J_i = c_i(v_i + u) \quad (5-139)$$

对通过多孔膜的传递, 对流项是主要的, 而对于无孔膜, 对流一项可以忽略, 只有扩散流对传递作出贡献。通过简单计算可说明, 对多孔膜(微滤), 对对流传递作出了贡献。对于厚度为  $100\mu\text{m}$ , 平均孔直径为  $0.1\mu\text{m}$  的膜, 如弯曲因子  $\tau=1$  (毛细管膜), 孔隙率  $\epsilon=0.6$ , 由 Poisseuille 公式(对流)可以计算压差为 1bar 时水的通量:

$$J_w = \frac{\epsilon r^2}{8\eta\tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} \approx \frac{0.6 \times 0.25 \times (10^{-7})^2 \times 10^5}{8 \times 10^{-3} \times 10^{-4}} \approx 2 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

扩散的推动力为化学位差, 包括浓度(活度)和压力的贡献。对于微滤可以假设膜两侧浓度(或活度)相等, 因此只有压差为推动力。从下面的计算可以看出, 在此压差推动力作用下扩散水通量是很小的。化学位差可写成:

$$\Delta\mu_w = v_w\Delta P = 1.8 \times 10^{-5} \times 10^5 = 1.8 \text{ J/mol}$$

$$J_w = L_v \frac{d\mu}{dx} \approx \frac{D_w}{RT} \frac{\Delta\mu_w}{\Delta x} = \frac{10^{-9} \times 2}{2500 \times 10^{-4}} \approx 10^{-8} \text{ m/s}$$

将对流贡献和扩散贡献两个值进行比较, 可以清楚说明在此情况下可忽略扩散。

如果只考虑极限情况, 可以认为多孔膜传递只通过对流而进行, 无孔膜传递只通过扩散而进行。但在无孔与有孔膜之间存在过渡区, 此时对流和扩散两个因素均需考虑。

本章最后部分将对通过无孔膜传递的不同膜过程进行比较。若各组分各自独立地在膜内溶解并通过膜扩散<sup>[41]</sup>, 则采用溶解-扩散模型。Wijmans 新近采用了一种与此类似的方法。由此可以得到各种膜过程组分通量的简单公式, 这就能够按照传递参数对过程加以比较。

某一组分通过膜的通量可以浓度和速度的乘积来表示, 即对流不作贡献(见式(5-139)), 则

$$J_i = c_i v_i \quad (5-140)$$

组分在膜内的平均速度由作用在该组分上的推动力和膜的摩擦阻力来确定, 即

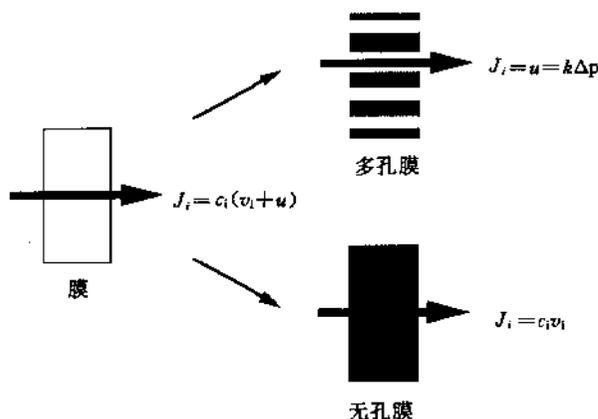


图 5-29 多孔和无孔膜中的对流和扩散

$$v_i = \frac{X_i}{f_i} \quad (5-141)$$

推动力为化学位梯度  $d\mu/dx$ 。摩擦系数可与热力学扩散系数  $D_T$  关联。如假设理想条件, 即如热力学扩散系数等于表观扩散系数, 则式(5-140)变为:

$$J_i = \frac{D_i c_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dx} \quad (5-142)$$

化学位可写成:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + V_i(p - p^\circ) \quad (5-6)$$

将式(5-6)代入(5-142)式:

$$J_i = \frac{D_i c_i}{RT} \left[ RT \frac{d \ln a_i}{dx} + V_i \frac{dP}{dx} \right] \quad (5-143)$$

图 5-30 给出了为描述无孔膜传递过程所需的条件, 其中上标 m 和 s 分别代表膜和原料/渗透物侧。假设在膜界面达热力学平衡, 即给定组分(液体或气体)在原料侧的原料/膜界面的化学位等于其在膜内的原料/界面的化学位, 而且膜内压力等于原料侧压力, 则可以得到以下关系式<sup>[41]</sup>:

原料相 1	膜	渗透相 2
$\mu_{i,1}^s$	$\mu_{i,1}^m$	$\mu_{i,2}^s$
$P_1$	$c_{i,1}^m$	$c_{i,2}^s$
$a_{i,1}^s$	$a_{i,1}^m$	$a_{i,2}^s$

图 5-30 通过无孔膜传递的过程条件

在原料界面(相 1/膜):

$$\mu_{i,1}^m = \mu_{i,1}^s \Rightarrow a_{i,1}^m = a_{i,1}^s \quad (5-144)$$

在渗透物界面(膜/相 2):

$$\mu_{i,2}^m = \mu_{i,2}^l \Rightarrow a_{i,2}^m = a_{i,2}^l \exp\left[\frac{-V_i(P_1 - P_2)}{RT}\right] \quad (5-145)$$

在原料界面的活度可写成:

$$c_{i,1}^m \gamma_{i,1}^m = c_{i,1}^l \gamma_{i,1}^l \quad (5-146)$$

而在渗透物界面活度为:

$$c_{i,2}^m \gamma_{i,2}^m = c_{i,2}^l \gamma_{i,2}^l \exp\left[\frac{-V_i(P_1 - P_2)}{RT}\right] \quad (5-147)$$

如溶解度常数  $K_i$  定义为活度系数之比, 则

$$K_{i,1} = \frac{\gamma_{i,1}^l}{\gamma_{i,1}^m} \text{ 和 } K_{i,2} = \frac{\gamma_{i,2}^l}{\gamma_{i,2}^m} \quad (5-148)$$

或

$$c_{i,1}^m = K_{i,1} c_{i,1}^l \text{ 和 } c_{i,2}^m = K_{i,2} c_{i,2}^l \quad (5-149)$$

另外, 如假设扩散系数与浓度无关, 则可将 Fick 定律(式(5-83))跨膜进行积分:

$$J_i = -\frac{D_i}{l} (c_{i,2}^m - c_{i,1}^m) \quad (5-150)$$

将式(5-146), (5-147)和(5-148)代入式(5-150), 可以推导出:

$$J_i = \frac{D_i}{l} \left[ K_{i,1} c_{i,1}^l - K_{i,2} c_{i,2}^l \exp\left[\frac{-V_i(P_1 - P_2)}{RT}\right] \right] \quad (5-151)$$

如  $\alpha_i = K_{i,2}/K_{i,1}$  (即两个界面处的溶解度系数相似), 且  $P_i = K_i D_i$ , 则式(5-151)变为:

$$J_i = \frac{P_i}{l} \left[ c_{i,1}^l - \alpha_i c_{i,2}^l \exp\left[\frac{-V_i(P_1 - P_2)}{RT}\right] \right] \quad (5-152)$$

式(5-152)是比较各种基于扩散的膜过程的基本关系式<sup>[41]</sup>。表 5-9 总结了膜过程所涉及到的各相的情况。

表 5-9 扩散控制膜过程中的相

过程	相 1	相 2	过程	相 1	相 2
反渗透	液	液	气体分离	气	气
透析	液	液	全蒸发	液	气

### 5.6.1 反渗透

反渗透通常用于含有低分子量溶质的水溶液, 最常见的溶质为盐。也可以用于含有非常少量有机溶剂的水溶液。此过程是把压力施加于原料以提供推动力。总通量为水通量  $J_w$  和溶质通量  $J_s$  之和。对高选择性膜, 溶质通量可以忽略(事实上即使对于选择性不太好的膜, 溶剂通量也比溶质通量大得多)。

$$J_B = J_w + J_s \approx J_w \quad (5-153)$$

由于  $\Delta\pi = RT/V_i(\ln c_{w,2}^l/c_{w,1}^l)$ , 且  $\alpha_i = 1$ , 所以水通量  $J_w$  可写成:

$$J_w = \frac{D_w K_w c_{w,1}^l}{l} \left( 1 - \exp\left[\frac{-V_i(P_1 - P_2 - \Delta\pi)}{RT}\right] \right) \quad (5-154)$$

$$\text{或 } J_w = \frac{P_w c_{w,1}^l}{l} \left( 1 - \exp\left[\frac{-V_i(P_1 - P_2 - \Delta\pi)}{RT}\right] \right) \quad (5-155)$$

当  $x$  较小时, 有



其中  $P_i = K_i D_i$ 。

由此式可以看出气体渗透速率正比于膜两侧的分压差。式(5-166)广泛用于描述气体或蒸气通过膜的通量。

#### 5.6.4 全蒸发

在全蒸发过程中原料侧为液体,而渗透物侧为蒸气,蒸气是由于膜下游维持很低的压力形成的。。因此在下游侧  $P_2 \rightarrow 0$  (或  $a_2^s \rightarrow 0$ ),式(5-151)中指数项等于 1,可以忽略 ( $\Delta P \approx 10^{-5} \text{N/m}^2$ ,  $V_i = 10^{-4} \text{m}^3/\text{mol}$ ,  $RT \approx 2500 \text{J/mol} \Rightarrow \exp(-V_i \Delta P / RT) \approx 1$ )。如使分压等于活度,则

$$\gamma_i c_i^s = p_i \quad (5-167)$$

式(5-152)变成:

$$J_i = \frac{P_i c_{i,1}^s}{l} \left( 1 - \frac{p_{i,2}^s}{p_{i,1}^s} \right) \quad (5-168)$$

从式(5-168)可以看出,当渗透物压力 ( $p_{i,2}^s$ ) 增大时,组分  $i$  的通量下降。当渗透物压力 ( $p_{i,2}^s$ ) 等于原料压力 ( $p_{i,1}^s$ ) 时,组分  $i$  的通量为零。

### 5.7 离子交换膜的传递

反渗透可以用来从水溶液中分离离子。该过程主要使用中性膜,离子的传递取决于其在膜中的溶解度和扩散系数(表示为溶质渗透系数,见式(5-162))。离子传递的推动力为浓度差。但如果用带电膜或离子交换膜代替中性膜,则离子的传递会受固定电荷的影响。Teorell<sup>[45]</sup>和 Meyer 及 Sievers<sup>[46]</sup>采用固定电荷理论描述了离子通过这类膜的传递。该理论基于两个原理,即 Nernst-Planck 方程和 Donnan 平衡。

如果一离子交换膜与一离子溶液接触,则与膜中固定离子带有同种电荷的离子受到排斥而不能通过膜。这种效应称为 Donnan 排斥,可采用平衡热力学描述,这样当离子溶液与离子膜达平衡时可以计算离子组分在两相中的化学位。在离子溶液内:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i + z_i \mathcal{F} \Psi \quad (5-169)$$

由于电解质溶液通常是非理想的,所以最好使用活度而不是浓度(当浓度很低时可以假设为理想行为)。这里阳离子或阴离子的活度表示为摩尔浓度  $m$  和活度系数  $\gamma$  的乘积:

在膜中:

$$\mu_i^m = \mu_i^{\circ m} + RT \ln m_i^m + RT \ln \gamma_i^m + z_i \mathcal{F} \Psi^m \quad (5-170)$$

上标  $m$  代表膜相。平衡时两相中电化学位相等:

$$\mu_i = \mu_i^m \quad (5-171)$$

假设两相的参考状态相等 ( $\mu_i^\circ = \mu_i^{\circ m}$ ), 利用  $E_{\text{don}} = \Psi^m - \Psi$ , 可以得到以下式子:

$$\frac{m_i}{m_i^m} = \frac{\gamma_i^m}{\gamma_i} \exp\left(\frac{z_i \mathcal{F} E_{\text{don}}}{RT}\right) \quad (5-172)$$

$$E_{\text{don}} = \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln\left(\frac{\gamma_{i,m} m_{i,m}}{\gamma_i m_i}\right) \quad (5-173)$$

或

$$E_{\text{don}} = \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{i,m}}{a_i} \right) \quad (5-174)$$

对于稀溶液  $a_i = c_i$ :

$$E_{\text{don}} = \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln \left( \frac{c_{i,m}}{c_i} \right) \quad (5-175)$$

利用这个方程可以进行简单的计算,对于浓度差为 10 的单价离子,界面处平衡电位差为  $E_{\text{don}} = [(8.314 \times 298 / 96500)] / \ln(1/10) = -59 \text{mV}$ 。

实际上,式(5-175)的右侧还要加上一项  $\pi V_i$ ,即由于交联聚合物网络溶胀而产生的溶胀压。然而,这一项对离子分布影响很小。溶胀压主要取决于固定电荷的浓度(离子交换容量)。

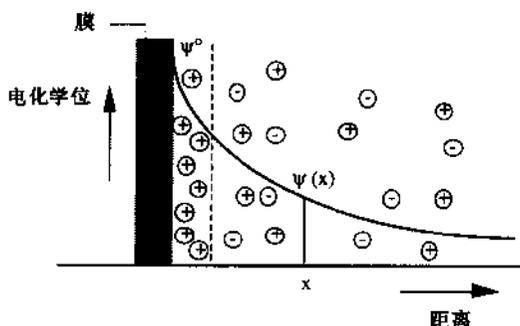


图 5-31 膜-溶液界面离子分布(膜含有带固定的负电荷的基团)及相应的电化学位与距离的关系

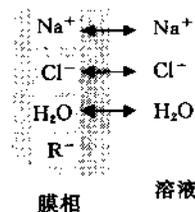


图 5-32 带固定负电荷的离子膜与 NaCl 水溶液接触时建立的 Donnan 平衡

Donnan 电位表示了膜-溶液界面的电位的形成,电位形成由离子分布决定,如图 5-31 所示<sup>[2,47]</sup>。这种离子分布确实在很大程度上决定了带电分子的传递。在图 5-31 所示的例子中,阴离子由于与离子交换膜上固定电荷带有同种电荷,故受到排斥而离开界面。

让我们考察一个带有固定负电荷( $R^-$ )且  $Na^+$  为反离子的离子交换膜,该膜与稀氯化钠溶液( $NaCl$ )相接触,如图 5-32 所示。如假设溶液为理想的,则活度等于浓度( $a_i = c_i$ ),  $Na^+$  和  $Cl^-$  离子及水分子可自由地从溶液扩散到膜相,不过  $Na^+$  离子只能与  $Cl^-$  离子一起扩散。平衡时两相中电化学位相等,这意味着理想条件下(活度系数  $\rightarrow 0$ ):

$$[c_{Na^+}]^m [c_{Cl^-}]^m = [c_{Na^+}] [c_{Cl^-}] \quad (5-176)$$

式中上标  $m$  代表膜相,由于电中性:

$$\sum z_i c_i = 0 \quad (5-177)$$

即

$$[c_{Na^+}]^m = [c_{Cl^-}]^m + [c_{R^-}]^m \quad (5-178)$$

$$[c_{Na^+}] = [c_{Cl^-}] \quad (5-179)$$

将式(5-176)和(5-178)合并:

$$[c_{Cl^-}]^m ([c_{Cl^-}]^m + [c_{R^-}]^m) = [c_{Na^+}] [c_{Cl^-}] \quad (5-180)$$

将式(5-179)代入(5-180)得:

$$[c_{Cl^-}]^m [c_{R^-}]^m + ([c_{Cl^-}]^m)^2 = ([c_{Cl^-}])^2 \quad (5-181)$$

或

$$\frac{[c_{Cl^-}]}{[c_{Cl^-}]^m} = \sqrt{\frac{[c_{R^-}]^m}{[c_{Cl^-}]^m} + 1} \quad (5-182)$$

对稀溶液式(5-182)简化成:

$$[c_{Cl^-}]^m = \frac{([c_{Cl^-}])^2}{[c_{R^-}]^m} \quad (5-183)$$

该式给出了固定负电荷密度为  $R^-$  的带电膜(或带电大分子)存在时,带电溶质的离子平衡或 Danna 平衡。

当原料中浓度较低且固定电荷(上例中  $R^-$ )浓度高时,Donnan 排斥是非常有效的。但随着原料浓度增大,Donnan 排斥的有效性降低。例如对于浓度为 590 ppm NaCl ( $\approx 0.01 \text{ eq/L} \approx 10^{-3} \text{ eq/mol}$ )的半咸水和湿电荷密度  $\approx 2 \times 10^{-3} \text{ eq/mL}$  的膜,由式(5-183)确定的膜内同离子(氯离子)的浓度近似为  $5 \times 10^{-8} \text{ eq/mL}$ 。这个例子表明膜中同离子的浓度是非常低的,它主要由原料浓度和膜内固定电荷密度而定。

离子溶液通常不具备理想行为,所以式(5-183)中必须使用活度以校正非理想性。引入平均离子活度系数  $\gamma^\pm$  (对单价阳离子和阴离子  $\gamma^\pm = (\gamma^+ \gamma^-)^{0.5}$ , 其中  $\gamma^+$  和  $\gamma^-$  分别为阳离子和阴离子的活度系数)。式(5-181)变成:

$$\frac{[c_{Cl^-}][\gamma^\pm]}{[c_{Cl^-}]^m[\gamma^\pm]^m} = \sqrt{\frac{[c_{R^-}]^m}{[c_{Cl^-}]^m} + 1} \quad (5-184)$$

离子交换膜经常与电位差结合起来使用(如电渗析,见第 6 章中讨论的电驱动膜过程),此时对离子溶质存在两种作用力,即浓度差和电位差。在此情况下可以综合两个过程来描述离子传递,即 Fick 扩散和离子电导,所得到的方程称为 Nernst-Planck 公式:

$$J_i = -D_i \frac{dc}{dx} + \frac{z_i \mathcal{F} c_i D_i}{RT} \frac{dE}{dx} \quad (5-185)$$

电位驱动的膜过程将在第 6 章和第 7 章中进一步介绍。对于无电位差存在下发生的通过带电膜的传递,如纳滤、反渗透或超滤,应考虑对流项对离子传递的贡献,此种情况下,离子传递由 3 种作用因素构成,即电导、扩散和对流:

$$J_i = J_{i, \text{扩散}} + J_{i, \text{电导}} + J_{i, \text{对流}} \quad (5-186)$$

该式称为扩展的 Nernst-Planck 方程,与(5-185)相比,增加了一个对流项<sup>[2,48]</sup>。如不存在耦合现象,并假设理想条件,则扩展的 Nernst-Planck 方程可写成:

$$J_i = -D_i \frac{dc}{dx} + \frac{z_i \mathcal{F} c_i D_i}{RT} \frac{dE}{dx} + c_i J_v \quad (5-187)$$

## 5.8 详解习题

1. 采用延迟时间法测量  $\text{CO}_2$  在 PVC(膜厚 30 $\mu\text{m}$ )中的扩散系数。在各种原料压力( $p_1$ )下进行实验,把渗透物侧( $p_2$ )抽真空,然后测量渗透物测压力随时间的变化,在稳态区域内得到以下结果:

$p_1(\text{CO}_2)/\text{mmHg}$ :	1000	2000	3000	4000	5000
$d p_2/dt/\text{mmHg/s}$ :	34.5	81.6	130.4	190.5	256.4

$t=0$  时的截距等于原料压力  $p_1$  的负值。

- 计算各种原料压力下  $\text{CO}_2$  的扩散系数并解释结果;
  - 如用氮代替  $\text{CO}_2$  做实验, 示意画出  $p_1=1000\text{mmHg}$  和  $p_1=3000\text{mmHg}$  时的  $p_2-t$  曲线。
2. 计算 1bar 和 298K 下水通过一个典型的微滤(MF)和超滤(UF)膜的通量, 假设弯曲因子为 1.2。

	$\epsilon$ (孔隙率)	$r_p$ (孔半径)	$l$ (厚度)
MF	0.6	$0.2\mu\text{m}$	$100\mu\text{m}$
UF	0.02	$2\text{nm}$	$1\mu\text{m}$

3. 不同的聚亚乙烯化合物的氧渗透系数及其它参数如下(J. Mohr 和 D. R. Paul, JAPS, 42 (1991), 1711):

	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)^a$	$V_w/(\text{cm}^3/\text{mol})^b$	$P_{\text{O}_2}/(\text{Barrer})^c$
聚乙烯	0.854	20.46	15.7
聚异丁烯	0.910	40.90	2.1
聚偏二氟乙烯	1.670	25.56	0.39
聚偏二氯乙烯	1.780	38.03	

- 无定型区密度
- 范德华体积
- 无定型区渗透系数

- 计算这几种聚合物的自由体积分数;
- 估算 PVDC(聚偏二氯乙烯)的渗透系数。

## 5.9 简解习题

1.

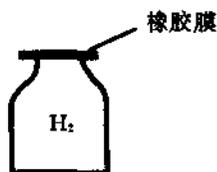
a. 天然气中含有的少量氮可采用膜过程脱除。氮和甲烷的临界温度分别为 126K 和 191K, 动力学直径分别为  $3.64\text{\AA}$  和  $3.8\text{\AA}$ 。请分析一般情况下聚合物会有选择地透过氮还是甲烷?

b. 许多聚酰胺选择性透过氮, 这是由于氮的扩散系数大? 溶解度大? 还是二者共同的结果?

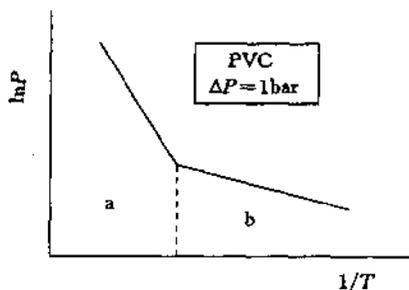
2. 通常选用有高度渗透选择性的层作为三层复合膜的过渡层, 有时把这一过渡层称为“中沟层”。在此中沟层上面沉积着活性层。根据每层的厚度和气体渗透系数推导这种膜对于 A 和 B 两种气体组成的混合物的选择性表达式(假设支撑层阻力可忽略)。

3. 计算 25°C 下氮(半径  $1.9\text{\AA}$ )在水、硅橡胶(SR)和聚酰亚胺(PI)中的扩散系数。已知 2 bar 下氮在 SR 和 PI 中渗透系数分别为 280 Barrer 和 0.1 Barrer, 溶解度分别为  $0.15\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$  和  $0.1\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ 。

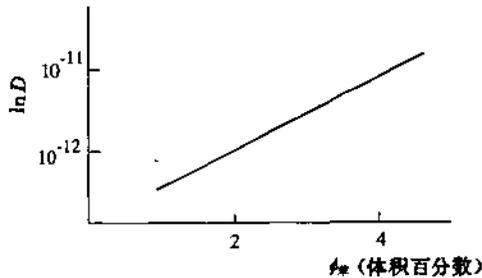
4. 早在 1830 年 Mitchell 就做过气体分离实验。其中一个实验如下: 在一广口瓶中充满氢气, 瓶口盖一橡胶膜(见图)。氢可视为理想气体。



- a. 叙述将发生什么现象给出图示。
  - b. 如瓶口不用橡胶膜而用一个氢渗透系数较橡胶低  $10^4$  的玻璃态聚合物膜盖住, 将会发生什么现象?
  - c. 定性画出氢在这两种材料中渗透系数、溶解度系数、扩散系数随压力的变化趋势图。橡胶材料通常用来从空气中分离有机蒸气。
  - d. 有机蒸气比空气渗透系数高是由于其溶解度高还是扩散系数高? 请解释。
  - e. 有机蒸气的溶解度系数随其在膜外的蒸气分压如何变化?
  - f. 气体的溶解度可用亨利定律(理想行为)和双吸附来描述。
    - a. 这两个模型的差别是什么? 请简要解释。
    - b. 说明双吸附模型的物理学方面的缺陷及完善的实验吻合性。
    - c. 假设扩散系数为常数, 给出这两种模型的渗透系数随压力变化的关系。
- CO<sub>2</sub> 在聚氯乙烯(PVC)中渗透系数如下图所示:



- d. 说明 a 和 b 两个区域并解释转折点温度。
- CO<sub>2</sub> 对玻璃态聚合物的增塑作用是众所周知的, 对 PVC, 这种现象在 10bar 以上发生。
- e. 如上图, 是在 15bar 而不是在 1bar 下进行, 转折点是否会变化? 如果变化, 变化方向是什么?, 请简要解释。
  - f. 图示 CO<sub>2</sub> 在聚酰胺中渗透系数随压力的变化(无增塑作用!)
  - g. 空气中含有 CO<sub>2</sub>(0.03%(体积)), 如在 100 bar 下进行空气分离实验, 则  $P_{CO_2}$  与在 1 bar 下用纯 CO<sub>2</sub> 测得的值会有多大差别?
  - h. 惰性气体氦(He)、氪(Kr)、氙(Xe)的分子量依次递增。
    - a. 图示这几种气体在某给定聚合物中的扩散系数的变化趋势, 对玻璃态和橡胶态聚合物是否有区别?
    - b. 画出这几种气体在橡胶态聚合物中溶解度(不是溶解度系数)随压力变化的曲线。
    - c. 定性描绘氪在硅橡胶中渗透系数。
- 对一给定聚合物 A, 氪比氙的溶解度低 10 倍而扩散系数高 1000 倍。
- d. 聚合物 A 对 He/Ar 混合物的选择性如何?
- 3 个气球分别充满 He, Ar 和空气, 气球内压力为 1.0004 bar, 球外压力为 1bar。
- e. 示意画出 1 天后气球的变化(因气球已固定在你的膜实验室内, 所以不会飞走)。
  - f. 多数情况下, 有机蒸气及有机液体在聚合物的扩散行为是非理想的, 扩散系数通常与浓度有关。如已知聚合物/渗透物二元相互作用参数  $\chi = 0.6$ , 当渗透物体积分数  $\phi$  从 0.02 变到 0.5 时, 热力学扩散系数或热力学扩散系数与相互扩散系数之比随  $\phi$  如何变化?
  - g. Park<sup>[15]</sup>发现苯在聚醋酸乙烯(PVAc)酯中扩散系数(D)随浓度变化的曲线如下:



- 写出  $D$  与苯在膜内浓度关系的数学表达式。
  - 根据上图确定增塑常数。
  - 已知水、甲醇、丙醇、苯与 PVAc 的相互作用依次递减, 说明  $D$  如何变化(给出定性示意图)。
  - 说明  $D_0$  如何变化?
9. 根据下列数据计算电渗析体系的电化学位中各个量的相对大小。

$$\Delta\phi = 0.01V; \Delta x = 0.05\text{cm}; V_m = 18\text{cm}^3/\text{mol}; \Delta P = 0.1\text{bar}; T = 300\text{K}; c'/c'' = 2$$

10. 微滤膜(100 $\mu\text{m}$ 厚)的弯曲因子的测量通常比较困难。测量方法之一就是将其膜孔内充满水后测量  $\text{CO}_2$  的通量, 测量时, 膜的一侧为  $\text{CO}_2$ , 另一侧无  $\text{CO}_2$ 。如测得 25 $^\circ\text{C}$  下  $\text{CO}_2$  的通量  $J_{\text{CO}_2} = 1.56 \times 10^{-4} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,  $\text{CO}_2$  在水中的扩散系数为  $D = 1.92 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ 。计算表面孔隙率为 30% 时的弯曲因子。

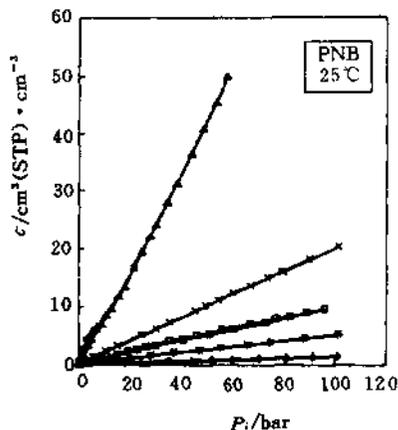
11. 某复合膜致密皮层厚度为 0.2 $\mu\text{m}$ , 多孔亚层具有均一孔径, 基值为  $r_p = 50\text{nm}$  且阻力可忽略。分别计算支撑亚层表面孔隙率为 0.1(10%), 0.01(1%) 和 0.001(0.1%) 时皮层的有效厚度?

12. 全蒸发过程通量可由 Fick 定律描述, 试推导扩散系数为常数和扩散系数呈指数变化时, 稳态下膜内某组分浓度随位置变化的关系式, 并画出浓度分布曲线。针对扩散系数随浓度变化的情况, 推导扩散系数随位置变化的关系式, 并画出扩散系数变化曲线。

13. 分别计算 1bar, 298K 下和 10bar, 298K 下氧在空气中的蒸气分压和化学位(假设空气含氧 21% (mol),  $S^{\circ}_{\text{O}_2} = 205.1 \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ )。

14. 分别计算 25 $^\circ\text{C}$ , 1bar; 25 $^\circ\text{C}$ , 100bar 和 90 $^\circ\text{C}$ , 1bar 下水的化学位。(  $H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = -285.8\text{kJ}/\text{mol}$ ,  $S^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = 69.9\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,  $c_p = 75.3\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ )

15. Yampolskii 等研究了 25 $^\circ\text{C}$  下甲烷、氩、氮、乙烷、氮和二氧化碳在聚降冰片烯中的等温吸附线, 如下图所示:



- a. 25℃下聚降冰片烯是玻璃态还是橡胶态?
- b. 指出图中各等温吸附线各属于哪一种气体?
- c. 估算各气体在聚降冰片烯中的溶解度系数。

16. 不同温度下氮和乙烯在丁基橡胶中的渗透系数如下(单位为 Barrer), 计算二者在丁基橡胶中的扩散活化能。

温度/℃	40	60	80
氮	9.5	29	74
乙烯	28	86	230

17. 用一扩散池测定纳滤膜对葡萄糖( $M_w=180\text{ g/mol}$ )、蔗糖( $M_w=342\text{ g/mol}$ )和甘露糖( $M_w=504\text{ g/mol}$ )的截留系数。一个腔室内装有浓度为 18 g/L 的糖水, 另一腔室为纯水, 45min 后, 葡萄糖、蔗糖和甘露糖的体积分别增加 1.0%, 0.7% 和 0.56%。已知膜的水渗透系数为  $L_p=10^{-5}\text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ , 糖腔室的体积为 56mL, 膜面积为 13.2cm<sup>2</sup>。计算这几种糖的截留系数。

18. 根据以下两个实验结果计算  $\sigma$ ,  $L_p$  和  $\omega$  等 3 个特征参数。

第一个实验: 在压力为 10bar 时, 使水通过一个直径为 7.5cm 的测试池, 1h 后水透过量为 4.6mL。

第二个实验: 将 1g 蔗糖( $M_w=342\text{ g/mol}$ )溶于 100mL 水中。把此溶液放入透析池的一个腔室内, 已知该腔室体积为 44mL, 另一腔室装入纯水, 2h 后糖腔室内液体体积增加 0.57mL, 而蔗糖浓度下降 1.16%。

19. 25℃下采用单室设备用压力下降法测量二氧化碳在聚酰亚胺中的吸附, 测试池体积为 250cm<sup>3</sup>, 聚合物试样体积为 0.3cm<sup>3</sup>, 二氧化碳压力为 1bar(0.1MPa)和 8bar(0.8MPa)时测得压力降分别为 1.46kPa 和 5.58kPa。

- a. 假设气相为理想气体, 计算 1bar(0.1MPa)和 8bar(0.8MPa)下吸附量。
- b. 说明二氧化碳在聚酰亚胺中吸附行为是否符合 Henry 定律, 并解释之。

20. 计算 40℃下活度分别为 0.3 和 0.9 时, 三氯甲烷在 PDMS 中的溶解度系数(用图 5-18)。

21. 用一铜纺透析膜将两个体积为 100mL 的腔室隔开。左腔室中装有  $5 \times 10^{-3}\text{ M}$  的聚丙烯酸钠溶液, 右腔室装有  $10^{-3}\text{ M}$  的氯化钠溶液, 膜可以透过  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ , 但不能透过带负电的聚丙烯酸根离子。计算平衡时膜两侧钠和氯的浓度。

22. 带负电的膜通过 Donnan 排斥机理可以截留离子。计算膜对浓度为 1mmol/L 的氯化钠、硫酸钠和氯化钙溶液的选择性(膜内阴离子浓度与溶液中阴离子浓度之比:  $c_m^-/c_s^-$ )。聚合物中固定电荷量为 0.02eq/L(溶胀膜)。

## 5.10 参考文献

1. Prigogine, I., *Thermodynamics of irreversible processes*, Thomas Springfield, Illinois, 1955
2. Lakshminarayanaiah, N., *Transport phenomena in membranes*, Academic Press, Orlando, USA., 1969
3. Katchalsky, A., and Curran P. F., *Non-equilibrium processes in biophysics*, Harvard University Press, 1965
4. Mason, E. A., and Malinauskas, A. P., *Gas transport in porous media: The dusty gas model*, Elsevier, Amsterdam, 1983
5. Kedem, O., and Katchalsky, A., *Biochim. Biophys. Acta.*, **27** (1958) 229

6. Spiegler, K. S. , and Kedem, O. , *Desalination*, **1**(1966) 311
7. Nakao, S. I. , and Kimura, S. J. , *J. Chem. Eng. Japan*, **14** (1981) 32
8. Jonsson, G. , and Boessen, C. E. , *Proc. 6th. Symp. Fresh Water from the Sea*, 1978, Vol. 3, p. 157
9. Pusch, W, Ber. *Bunsen-Ges. Phys.Chem.* , **81**(1977) 269
10. Pusch, W. , *Chem.-Ing.-Tech.* , **45**(1973)1216.
11. Fujita, H. , *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* , **3**(1961)1
12. Flory, P. J. , *Principles of polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953
13. Vieth, W. R. , Howell, J. M. , and Hsieh, H. J. , *J. Membr. , Sci.* , **1**(1976) 177
14. Paul, D. R. , and Koros, J. W. , *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* , **14** (1976) 675
15. Petropoulos, J. H. , *J. Polym. Sci. A-2*, **8** (1970) 1797
16. Park, G. S. ,; 'Transport in polymers', in: Bungay, P. M. , Lonsdale, H. K. , and de Pinho (eds. ) , *Synthetic Membranes; Science, Engineering, and Applications*, Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1986, p. 57
17. Brown, W. R. , and Park, G. S. , *J. Paint. Technol.* , **42** (1970) 16
18. Baker, R. W. , and Blume, I. , *Chemtech.* , **16** (1986) 232
19. Crank, J. , *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975
20. Frisch, H. L. , *J. Phys. Chem.* , **62** (1957) 93
21. Koros, W. J. , and Paul, D. R. , *J. Polym. Sci. , Polym. Phys.* , **14**(1976)1903
22. Mc Cail, D. W. , *J. Polym. Sci.* , **16** (1975) 151
23. Stern, S. A. , Gareis, P. J. , Sinclair, T. F. , Mohr, P. H. , *J. Appl. Pol. Sci.* , **7** (1963) 2035
24. Meares, P. , *J. Am. Chem. Soc.* , **76** (1954) 3415
25. Blume, I. , Schwering, P. J. F. , Mulder, M. H. V. , and Smolders, C. A. , *J. Membr. Sci.* , **61** (1991) 85
26. Kokes, R. J. , and Long, F. A. , *J. Am. Chem. Soc.* , **75** (1953) 6142
27. Bondi, A. , *J. Phys. Chem.* , **68** (1964) 411
28. Sugden, S. , *J. Chem. Soc.* , (1927), 1786
29. Simha, R. , and Boyer, R. F. , *J. Chem. , Phys.* , **37** (1962) 1003
30. Muruganandam, N. , Koros, W. J. , Paul, D. R. , *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* , **25** (1987) 1999
31. Barbari, T. , Koros, W. J. , and Paul, D. R. , *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* , **26** (1988)709
32. Min, K. E. , and Paul, D. R. , *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* , **26** (1988) 1021
33. Tanaka, K. , Kita, H. , Okamoto, K. , Nakamura, A. , Kusuki, Y. , *J. Membr. Sci.* , **47**(1989) 203
34. Hensema, E. , Mulder, M. H. V. , and Smolders, C. A. , *J. Appl. Pol. Sci.* , **49**(1993)2081
35. Vrentas, J. S. , and Duda, J. L. , *J. Polym. Sci. , Polym. Phys.* , **15** (1977) 403
36. Vrentas, J. S. , and Duda, J. L. , *J. Polym. Sci. , Polym. Phys.* , **15** (1977) 417
37. Zimm, B. H. , and Lundberg, J. L. , *J. Phys. Chem.* , **60** (1956) 425
38. Mulder, M. H. V. , Franken, A. C. M. , and Smolders, C. A. , *J. Membr. Sci.* , **22**,(1985), 155
39. Mulder, M. H. V. ; 'Thermodynamics principles of Pervaporation' in R. Y. M. Huang (ed. ) , *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1991, Chapter 4
40. Bitter, J. G. A. , *Desalination* , 51 (1984) 19
41. Lee, C. H. , *J. Appl. Polym. Sci.* , **19** (1975) 83

42. Wesselingh, J. A. , and Krishna, R. , *Mass Transfer*, Ellis Horwood, New York, 1990
43. Wijmans J.G. , *J. Membr. Sci.* , (1995)
44. Staverman, A. J. , *Rec. Trav. Chim.* , **70** (1951) 344
45. Teorell, T. , *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* , **33** (1935) 282
46. Meyer, K. H. , and Sievers, J-F. , *Helv. Chim. Acta*, **19** (1936) 649
47. Helfferich, F. , *Ion-Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962
48. Dresner, L. , *Desalination*, **10** (1972) 27



如果已知状态方程, 一般情况下就可以计算气体的逸度, 逸度系数  $\varphi$  可与压缩因子  $z$  相关联, 而压缩因子为:

$$z = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad (6-9)$$

对于理想气体, 显然  $z$  等于 1。对于许多真实气体其维里方程是已知的。维里方程是将压缩因子展开成  $V$  或  $P$  的幂级数(见式(6-10)):

$$z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (6-10)$$

$B'$  和  $C'$  为压力级数维里系数,  $B'$  为第二维里系数,  $C'$  为第三维里系数。根据压缩因子, 可由下式得到逸度系数:

$$\ln\varphi = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP \quad (6-11)$$

根据式(6-11)和(6-8)便可计算逸度, 进而可以精确地确定实际推动力。

另一类膜分离过程推动力为电位差, 但这种推动力只对带电颗粒或分子起作用。本章将按推动力分类讨论膜过程, 这种分类见表 6-2。

在介绍各种膜过程之前, 先对渗透现象进行概述, 因为这种现象在膜过程中是非常重要的, 特别是压力推动膜过程。

表 6-2 根据推动力分类的不同膜过程

压差	浓度(活度)差	温差	电位差
微滤	全蒸发	热渗透	电渗析
超滤	气体分离	膜蒸馏	电渗透
纳滤	蒸气渗透		膜电解
反渗透	透析		
加压透析	扩散透析		
	载体介导		

## 6.2 渗透

当用一个半渗透性膜分离两种不同浓度的溶液(或一种纯溶剂和一种溶质)时, 由于膜允许溶剂通过而不允许溶质通过, 所以会产生渗透压。如图 6-1a 所示。膜将两液相分开, 即浓相 1 和稀相 2。

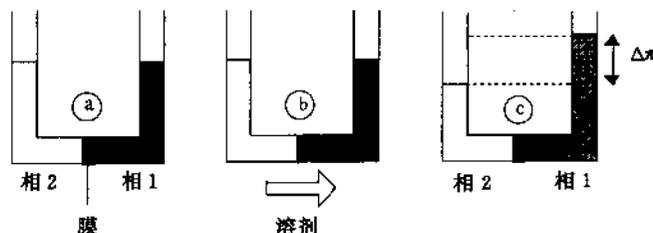


图 6-1 渗透过程示意图

等温条件下浓相(1相)中溶剂的化学位为:

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,1}^{\circ} + RT \ln a_{i,1} + V_i P_1 \quad (6-12)$$

稀相(2相)中溶剂化学位为:

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,2}^{\circ} + RT \ln a_{i,2} + V_i P_2 \quad (6-13)$$

稀相中溶剂分子的化学位比浓相中高(更负!),所以会使溶剂从稀相流动到浓相(通量正比于 $-\partial\mu/\partial x$ ),如图 6-1b 所示。该过程不断进行,直到达到渗透平衡,即两相中溶剂分子的化学位相等(见图 6-1c):

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} \quad (6-14)$$

由式(6-12), (6-13)和(6-14):

$$RT(\ln a_{i,2} - \ln a_{i,1}) = (P_1 - P_2)V_i = \Delta\pi V_i \quad (6-15)$$

流体压差( $P_1 - P_2$ )称为渗透压差  $\Delta\pi$  ( $\Delta\pi = \pi_1 - \pi_2$ )。如膜一侧为纯溶剂(相 2), 即,  $a_{i,2} = 1$ , 式(6-15)变成:

$$\pi = -\frac{RT}{V_i} \ln a_{i,1} \quad (6-16)$$

$\pi$  为相 1 的渗透压。浓度很低时( $\gamma_i \Rightarrow 1$ ), 式(6-16)可利用 Raoult 定律简化:

$$\ln a_i = \ln \gamma_i x_i \approx \ln x_i \approx \ln(1 - x_j) = -x_j \quad (6-17)$$

$$\pi = \frac{RT x_j}{V_i} \quad (6-18)$$

式中  $x_j = n_j / (n_i + n_j)$ 。对稀溶液  $x_j \approx n_j / n_i$  和

$$\pi n_i V_i = n_j RT \quad (6-19)$$

由于  $n_i V_i \approx V$  (稀溶液):

$$\pi V = n_j RT \quad (6-20)$$

且  $n_j / V = c_j / M$ , 所以:

$$\pi = c_j RT / M \quad (6-21)$$

这个表示渗透压  $\pi$  与溶质浓度  $c_j$  间的简单关系的式子称为范特霍夫(Van't Hoff)方程。可以看出, 渗透压正比于浓度而反比于分子量。如溶质解离(如盐)或缔合, 式(6-21)必须进行修正, 当发生解离时, 摩尔数目增加, 所以渗透压增大, 而缔合使摩尔数减小, 从而渗透压下降。对于微滤和超滤过程, 渗透压差很小, 而对于反渗透过程就必须考虑渗透压。

高浓度溶液或大分子溶液的行为与范特霍夫定律有很大的偏差, 这将在第 7 章进行讨论。此时渗透压可以写成维里级数的形式, 而范特霍夫方程只相当于其第一项(式(6-22))。

$$\pi = \frac{RT}{M} c + Bc^2 + \dots \quad (6-22)$$

对于大分子溶液, 经常用一个简单的指数关系式:

$$\pi = a c^n \quad (6-23)$$

此处  $a$  为常数,  $n$  为大于 1 的指数因子。因此浓度高, 渗透压大, 这一关系可用来描述浓差极化现象。即尽管主体溶液的渗透压很低, 但在膜表面处浓度大幅度上升, 如同渗透压大大增加一样(见第 7 章 7.5 节, 渗透压模型)。

## 6.3 压力推动膜过程

### 6.3.1 概述

各种压力推动膜过程可用于稀(水或非水)溶液的浓缩或净化。这类过程的特征是溶剂为连续相而溶质浓度相对较低。溶质颗粒或分子的大小及化学性质决定了所需选用膜的结构,即孔径和孔径分布。根据溶质粒子的大小及膜结构可对压力推动膜过程进行分类,即:微滤、超滤、纳滤和反渗透。这些过程的原理见图 6-2。

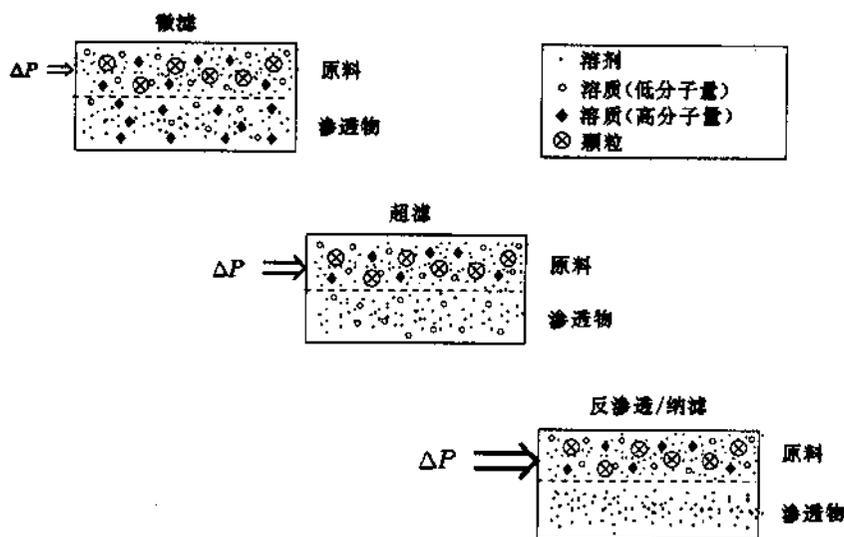


图 6-2 微滤、超滤、纳滤和反渗透过程示意图

在推动力即压力的作用下,溶剂和许多溶质分子通过膜,而另一些分子或颗粒截留,截留程度取决于膜结构。从微滤、超滤、纳滤到反渗透,被分离的分子或颗粒子的尺寸越来越小,因此膜的孔径也必须越来越小,这意味着膜的传质阻力增大,所以操作压力(推动力)也增大以获得相同的通量。但各种过程间并没有明显的分别界限。图 6-3 给出了各种过程大致的分离范围。可以根据膜结构来区别不同的过程。对于微滤,当使用对称多孔膜时,整个膜厚决定传质阻力,膜厚范围为  $10\mu\text{m}$  到  $150\mu\text{m}$  以上。然而大多数微滤膜具有不对称结构,皮层厚度为  $1\mu\text{m}$  左右。超滤、纳滤和反渗透膜也具有不对称结构,其很薄但相对较致密的皮层(厚度  $0.1\sim 1\mu\text{m}$ )支撑在多孔亚层(厚度  $=50\sim 150\mu\text{m}$ )上。流体力学阻力几乎全集中在皮层,亚层只起支撑作用,通过膜的通量反比于(有效)膜厚。由于具有不对称结构且皮层厚度小于  $1\mu\text{m}$ ,所以这种膜在工业应用中受到重视。表 6-3 为不同过程的比较。

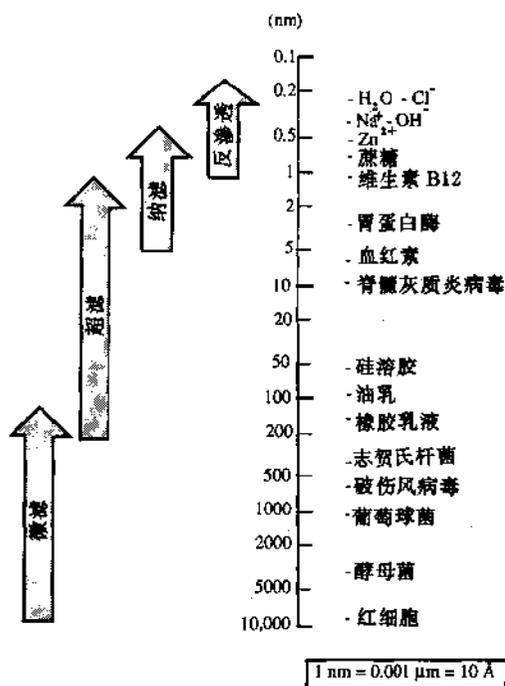


图 6-3 微滤、超滤、纳滤和反渗透应用范围

表 6-3 各种压力推动膜过程的比较

微滤	超滤	纳滤/反渗透
粒子分离(细菌、酵母)	大分子物质的分离 (细菌、酵母)	低分子量溶质的分离(盐、 葡萄糖、乳糖、微污染物)
渗透压可忽略#	渗透压可忽略#	渗透压高(≈1~25bar)
操作压力低(<2bar)	操作压力低(≈1~10bar)	操作压力高(≈10~60bar)
对称结构和不对称结构	不对称结构	不对称结构
分离层厚度  对称膜(10~150μm) 不对称膜=1μm	实际分离层厚度≈ 0.1~1.0μm	实际分离层厚度≈ 0.1~1.0μm
根据粒子大小进行分离	根据粒子大小进行分离	根据溶解度及扩散系数 之差进行分离

# 无浓差极化时(见第 7 章)。

### 6.3.2 微滤

微滤是与常规的粗滤十分相似的膜过程。微滤膜的孔径范围为  $10 \sim 0.05 \mu\text{m}$ , 主要用于对悬浮液和乳浓液进行截留。

通过微滤膜的体积通量可由 Darcy 定律描述, 过膜通量  $J$  正比于所施压力:

$$J = A\Delta P \quad (6-24)$$

其中渗透常数  $A$  包括孔隙率、孔径(孔径分布)等结构因素。另外, 渗透液粘度也包括在这个常数中。通过多孔体系的层对流可以用 Hagen-Poiseuille 或 Kozeny-Carman 方程描述。如膜由直的毛细管构成, 则可运用 Hagen-Poiseuille 关系式,  $A \approx \epsilon r^2$ :

$$J = \frac{\epsilon r^2}{8\eta\tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (6-25)$$

式中  $r$  为孔半径,  $\Delta x$  为膜厚,  $\eta$  为动力粘度,  $\tau$  为弯曲因子, 对于圆柱型孔  $\tau=1$ 。可以看出, 通量  $J \approx r^4$ 。

对于球状结构, 即球形颗粒的聚集体, 可采用 Kozeny-Carman 公式:

$$J = \frac{\epsilon^3}{K\eta S^2} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (6-26)$$

式中  $K$  为与孔几何形状有关的无因次常数,  $S$  为单位体积中球颗粒的表面积。对球形颗粒且假设  $K=5$ , 式(6-26)可写成:

$$J = \frac{\epsilon^3 d^2}{\eta 180(1-\epsilon)^2} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (6-27)$$

在式(6-25)和(6-26)或(6-27)中, 粘度均作为反比参数。另外, 这两个式子均将体积通量与孔隙率  $\epsilon$ 、孔半径  $r$  等简单的结构参数相关联。

为了使微滤膜性能得到优化, 应尽可能使(表面)孔隙率高, 孔径分布窄。应当注意这些方程描述的对流通量只含膜参数, 而与溶质参数无关。

#### 6.3.2.1 微滤膜

微滤膜可用不同方法制备, 所用材料可以是有机(聚合物)或无机(陶瓷、金属、玻璃)。采用聚合物材料制备微滤膜的方法包括:

- 烧结;
- 拉伸;
- 径迹蚀刻;
- 相转化。

这些制膜方法已在第3章中讨论过。图6-4给出了相转化法(6-4(a))、拉伸法(6-4(b))和径迹蚀刻法(6-4(c))制备的聚合物微滤膜的特征 SEM 显微照片。

无机膜由于具有很好的化学和热稳定性, 常用来代替聚合物膜。另外无机膜的孔径可更好地控制, 因此孔径分布通常较窄(参见第4章)。有各种无机膜制备方法, 其中重要的为:

- 烧结;
- 溶胶-凝胶;

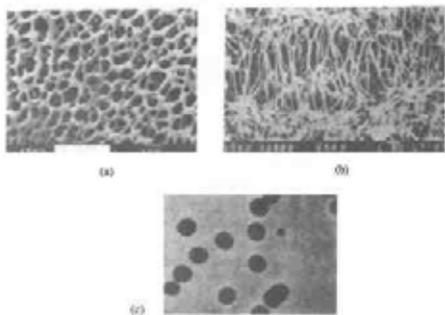


图 6-1 复合膜微结构  
(a) 相转化法 (b) 纺丝法 (c) 原位法制备

一、阳极氧化。

两种典型的无机膜结构见图 6-5。从这些 SEM 照片可明显地看出各种膜的孔隙率和孔径分布差别很大。表 6-4 总结了制备方法对孔隙率和孔径分布的影响。

表 6-4 各种制备方法所得到的孔隙率与孔径分布

方法	孔隙率	孔径分布
铸膜	低/中	窄/宽
纺丝	中/高	窄/宽
反渗透	低	窄
相转化	高	窄/宽

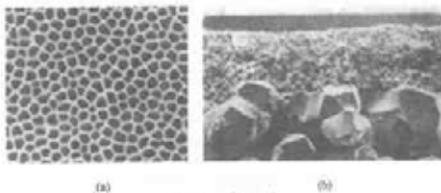


图 6-5 无机膜微结构  
(a) Anomax<sup>®</sup>, 相转化法 (表面), (b) US Filtr<sup>®</sup>, 氧化法 (膜上种为铸膜壳)

利用这些方法几乎可用任何材料制备微滤膜,但其中最重要的是聚合物和陶瓷。合成聚合物膜可分成两大类,即疏水类和亲水类。下面列出了用以制备疏水和亲水膜的各种聚合物。陶瓷膜主要有两种材料,氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )。原则上也可使用如氧化钛( $\text{TiO}_2$ )等其他材料。以下列出一些有机及无机材料。

- 疏水聚合物膜: 聚四氟乙烯(PTFE,特富龙)  
聚偏二氟乙烯(PVDF)  
聚丙烯(PP)
- 亲水聚合物膜: 纤维素酯  
聚碳酸酯(PC)  
聚砜/聚醚砜(PSf/PES)  
聚酰亚胺/聚醚酰亚胺(PI/PEI)  
聚脂肪酰胺(PA)  
聚醚醚酮
- 陶瓷膜: 氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )  
氧化钛( $\text{TiO}_2$ )  
碳化硅(SiC)

另外,玻璃( $\text{SiO}_2$ )、碳及各种金属(不锈钢、钯、钨、银等)材料也被用来制备微滤膜。

孔径范围在  $0.1 \sim 2\mu\text{m}$  的微滤膜比较容易表征(见第 4 章),主要的表征方法有扫描电子显微镜(SEM)、泡点法、压汞及渗透实验。微滤遇到的最主要的问题(在实验室内或工业上)是通量下降。这是由于浓差极化和污染造成的(污染是由于溶质在孔内或膜表面的沉积)。很多情况下,通量下降非常严重,以至于实际通量仅为纯水通量的 1%。这表明 Hagen-Poiseuille 和 Kozeny-Carman 公式在工业应用中无法使用而必须用其他关联式。在第 7 章中将更详细地讨论这些现象。为尽可能减少污染,应特别注意操作方式的选择。有两种基本的操作方式,即死端过滤和错流过滤(参阅第 8 章)。死端过滤时,原料垂直于膜表面流动,所以被截留的粒子不断累积并在膜表面上形成一层滤饼,滤饼厚度随过滤时间不断增加,因此通量由于滤饼变厚逐渐下降。错流过滤时,原料沿着膜表面流动,所以只有一部分被截留的溶质会累积,这两种操作方式如图 6-6 所示。

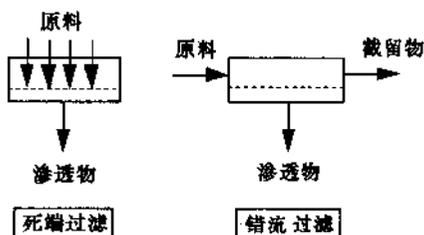


图 6-6 死端过滤和错流过滤示意图

吸附现象也是导致污染的重要原因,因此选择适当的膜材料是十分重要的。前面提到

的疏水材料一般更容易被污染, 特别是有蛋白质存在时。另外, 疏水材料(如聚四氟乙烯)不能被水润湿, 在正常压力下水不能通过膜, 这种不可湿性是这类材料的另一个缺点。因此, 在用于水溶液前, 需对这类膜进行预处理, 例如, 采用乙醇润湿等。

尽管选择了适当的操作方式, 通量下降仍无法避免, 这是过程固有的现象, 所以膜必须定期清洗, 这说明选择膜材料时也必须考虑耐清洗能力。例如常用的一种化学清洗剂为活性氯。许多聚合物均不耐这类洗涤剂。化学稳定性的另一个要求是耐酸碱性。当用于生物技术等领域时, 还要求膜具有抗蒸气消毒能力, 当然此时包括膜量外壳材料和封装材料在内的整个膜器均应耐消毒。此外微滤膜也常用于非水溶液, 此时有机溶剂为连续相, 这里化学稳定性就是头等重要的因素。

从以上讨论可以看出对于微滤膜除了膜的性能外, 其化学和热稳定性也是十分重要的, 此外, 污染的控制也是非常重要的, 这将在第7章中进一步讨论。

### 6.3.2.2 工业应用

在工业上, 微滤广泛用于将大于  $0.1\mu\text{m}$  粒子从液体中除去的场合, 目前最主要的应用仍然是在各类(分析)实验室中采用滤芯<sup>[2]</sup>和单膜的各种死端过滤。就大规模工业应用来说, 死端过滤将慢慢被错流过滤替代。主要的工业应用之一是食品和制药工业中用于饮料和制药产品的除菌和净化, 这可在任何温度甚至在低温下进行。微滤也用于半导体工业超纯水的制备过程中颗粒的去除。最新的应用领域是生物技术和生物医学技术领域。在生物技术领域中, 微滤特别适用于细胞捕获及用于膜反应器(包括生物转化与分离相)。在生物医学领域, 应用于血浆除去法中将血浆及其有价值的产物从血细胞中分离出来, 具有很好的应用前景。以下列出微滤的一些应用领域<sup>[2~4]</sup>:

- 饮料和药剂的低温消毒;
- 细胞捕获;
- 果汁、葡萄酒和啤酒的净化;
- 半导体工业超纯水制备;
- 以氧化物或氢氧化物胶体形式回收金属;
- 废水处理;
- 连续发酵;
- 油水乳液分离;
- 胶乳脱水。

### 6.3.2.3 微滤小结

膜	(不)对称多孔膜
厚度	$\approx 10\sim 150\mu\text{m}$
孔尺寸	$\approx 0.05\sim 10\mu\text{m}$
推动力	压力( $< 2\text{bar}$ )
分离原理	筛分机理
膜材料	聚合物、陶瓷

主要应用	<ul style="list-style-type: none"> <li>— 分析</li> <li>— 消毒(食品、药剂)</li> <li>— 超纯水(半导体)</li> <li>— 净化(饮料)</li> <li>— 细胞捕获和膜反应器(生物技术)</li> <li>— 血浆除去法(医药)</li> <li>— 水处理</li> </ul>
------	--

### 6.3.3 超滤

超滤是介于微滤和纳滤之间的一种膜过程,膜孔径范围为  $0.05\mu\text{m}$ (接近微滤)至  $1\text{nm}$ (接近纳滤)。超滤的典型应用是从溶液中分离大分子物质和胶体,所能分离的溶质分子量下限为几千 Dalton。超滤和微滤膜均可视为多孔膜,其截留取决于溶质大小和形状(与膜孔大小相对而言)。溶剂的传递正比于操作压力。溶剂通过多孔膜的对流流动可用 Kozeny-Carman 公式描述(见式(6-27))。事实上,超滤和微滤是基于相同的分离原理的类似的膜过程。二者主要的差别在于超滤膜具有不对称结构,其皮层要致密得多(孔径小,表面孔隙率低),因此流体阻力要大得多。超滤膜皮层厚度一般小于  $1\mu\text{m}$ ,如图 6-7 所示为不对称聚砜膜。

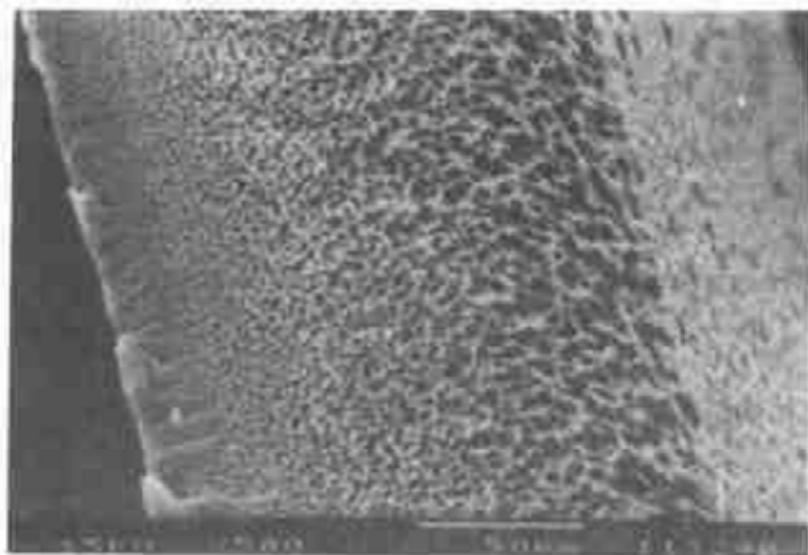


图 6-7 聚砜超滤膜横断面扫描电镜图(放大倍数,10000 倍)

超滤膜通量表达式与微滤膜类似,正比于操作压力:

$$J = K \Delta P \quad (6-28)$$

与微滤相似,渗透系数  $K$  包括了所有结构因素。超滤膜的  $K$  值远小于微滤膜,对于致密的膜约为  $0.5\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ ,对疏松膜约为  $5\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ 。

### 6.3.3.1 超滤膜

目前商品化的超滤膜都是采用聚合物材料由相转化法制备的,常用材料包括:

- 聚砜/聚醚砜/磺化聚砜;
- 聚偏二氟乙烯;
- 聚丙烯腈(及有关的本体共聚物);
- 纤维素(如醋酸纤维素);
- 聚酰亚胺/聚醚酰亚胺;
- 聚脂肪酰胺;
- 聚醚醚酮。

除了这些聚合物材料外,无机(陶瓷)材料也可以制成超滤膜,特别是氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )。图 6-8 为多层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜,其皮层是通过溶胶-凝胶法制备的<sup>[6]</sup>。

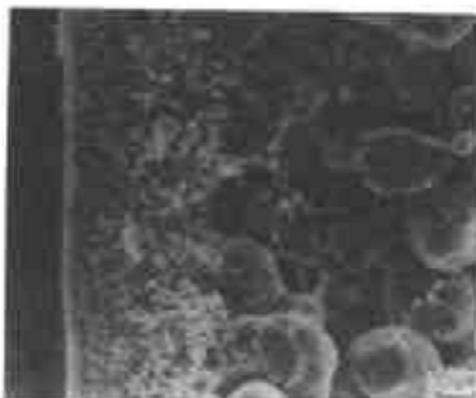


图 6-8 多层无机氧化铝膜的 SEM 照片<sup>[6]</sup>

由于烧结法制备的多孔膜孔径下限为  $0.1\mu\text{m}$ ,所以不能用来制备超滤膜,但烧结多孔结构可用作复合超滤膜的亚层,陶瓷超滤膜的制备经常采用这种方法。另外,超滤膜本身也常被用作用于反渗透、纳滤、气体分离和全蒸发等过程的复合膜的亚层。

超滤常用于大分子溶液浓缩,即较大的分子被截留而小分子(和溶剂)自由通过膜。为了便于选膜,制造商一般采用“截留”的概念,但使用这一概念时必须谨慎(见第 4 章)。

除截留测量外,还有其他方法用来表征超滤膜。但用于表征微滤膜的压汞法或扫描电子显微镜等典型方法不能用来表征超滤膜,因此要用如第 4 章中介绍的热测孔、液体置换和渗透测孔等方法表征超滤膜。其他的更一般的方法包括气体吸附-脱附法、渗透性测量法及修正截留测量法。

与微滤类似,必须考虑的重要一点是实际分离中过程性能并不等于膜的本征性质,这也是因为存在着浓差极化和污染。被膜截留下的大分子会在膜表面累积形成一定的浓度。稳态下,溶质向膜的对流流动的量等于从膜向主体反向扩散的量。继续提高压力并不能使通量增大,因为边界层阻力增加(见第 7 章),结果获得一极限通量  $J_{\infty}$ (见图 6-9)。与微滤

类似,这种边界层现象主要决定过程性能,因此对膜的发展而言,重要的不是其本征性质而是耐热性和抗化学腐蚀性及减少污染的能力。有一些膜正是因为其耐高温( $>100^{\circ}\text{C}$ )、耐酸碱( $\text{pH}1\sim 14$ )和耐有机溶剂,才得到更多的应用。而且对于微滤,在膜器和系统的设计中,用最小成本实现最大程度的减少污染是非常重要的。

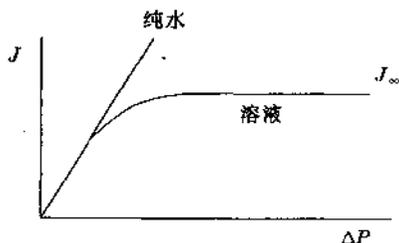


图 6-9 超滤通量与操作压力关系示意图

### 6.3.3.2 应用

超滤在许多需将大分子组分与低分子量物质分离的场合得到广泛应用,包括食品和乳品工业、制药工业、纺织工业、化学工业、冶金工业、造纸工业和皮革工业等<sup>[4,5,7~9]</sup>。在食品和乳品工业中的应用包括牛奶浓缩、干酪制造、乳清蛋白回收、土豆淀粉和蛋白的回收、蛋产品的浓缩及果汁及酒精饮料的净化。

迄今为止,超滤膜主要用于水溶液体系,最近的发展是用于非水溶液。此时必须从较为稳定耐用的聚合物制备化学性能好的新膜,无机膜可用于这一领域。

### 6.3.3.3 超滤小结

膜	不对称多孔
厚度	$\approx 150\mu\text{m}$ (对一些陶瓷为单片)
孔尺寸	$\approx 1\sim 100\text{nm}$
推动力	压力(1~10bar)
分离原理	筛分机理
膜材料	聚合物(如聚砜、聚丙烯晴) 陶瓷(如氧化锆、氧化铝)
主要应用	— 乳品(牛奶、乳清、干酪制造) — 食品(土豆、淀粉和蛋白) — 冶金(油-水乳液,电泳漆回收) — 纺织(靛蓝) — 制药(酶、抗菌素等) — 汽车(电泳漆) — 水处理

### 6.3.4 反渗透和纳滤

纳滤和反渗透用于将低分子量溶质从溶剂中分离出来, 这些低分子量溶质如无机盐或葡萄糖、蔗糖等小分子有机物。这两个过程可视为同一种过程, 因为所依据的原理是相同的。本节最后将强调二者的差异。超滤与纳滤和反渗透的差别在于溶质的大小。反渗透需要使用流体阻力大的较致密的膜。这些小分子溶质可自由地通过超滤膜。事实上, 纳滤和反渗透膜可视为介于多孔膜(微滤/超滤)与致密无孔膜(全蒸发、气体分离)之间的过程。因为膜阻力较大, 所以为使同样量的溶剂通过膜, 就要使用较高的压力, 而且需克服渗透压(海水的渗透压力大约是 25 bar)。

图 6-10 给出了用膜从盐水中分离纯水的示意图, 膜可让溶剂(水)通过而不使溶质(盐)通过。为使水通过膜, 操作压力必须大于渗透压。从图 6-10 可以看出, 如所用压力小于渗透压, 水会从稀溶液(纯水)流向浓溶液。当压力高于渗透压时, 水则从浓溶液流向稀溶液(亦参见图 6-1)。假设没有溶质通过膜, 则有效水通量可用式(6-29)表示:

$$J_w = A(\Delta P - \Delta \pi) \quad (6-29)$$

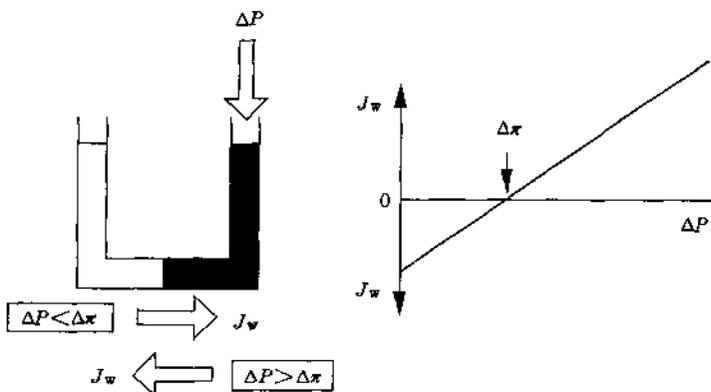


图 6-10 水通量与操作压力的关系示意图

实际上, 膜可使少量低分子溶质通过, 因此膜两侧真实渗透压差不是  $\Delta \pi$  而是  $\sigma \Delta \pi$ , 其中  $\sigma$  是膜对特定溶质的截留系数(见第 5 章)。当  $R < 100\%$  时,  $\sigma < 1$ , 式(6-29)变成:

$$J_w = A(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (6-30)$$

在目前考虑的情况下, 我们假设溶质完全被膜截留。

对于给定的膜, 水渗透系数  $A$  (也称为流体渗透系数) 为常数, 包含下列参数:

$$A = \frac{D_w c_w V_w}{RT \Delta x} \quad (6-31)$$

$A$  是分配系数(溶解度)和扩散系数的函数, 对反渗透其值大约为  $3 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ , 对纳滤而言, 其值为  $3 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。

溶质通量可表示成:

$$J_s = B \Delta c_s \quad (6-32)$$

$B$  为溶质渗透系数,  $\Delta c_s$  为膜两侧溶质浓度差 ( $\Delta c_s = c_1 - c_2$ ), 对以 NaCl 作溶质的反渗透过

程,  $B$  值的范围是  $5 \times 10^{-3} \sim 10^{-4} \text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ , 截留性能好的膜  $B$  值最低。对于纳滤膜, 不同盐的截留率有很大差别, 如对  $\text{NaCl}$  的截留率可在  $5\% \sim 95\%$  之间变化, 这说明对纳滤给出溶质渗透系数范围并不是很有用的。溶质渗透系数  $B$  是扩散系数和分配系数的函数:

$$B = \frac{D_s K_s}{\Delta x} \quad (6-33)$$

从式(6-29)可以看出, 随着压力升高水通量线性增加, 而溶质通量式(6-32)几乎不受压差的影响, 只取决于膜两侧浓度差。

对给定溶质膜的选择性由截留系数  $R$  表示:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (6-34)$$

因此, 压力增大时, 由于渗透物中溶质浓度下降, 选择性提高。当  $\Delta P \rightarrow \infty$  时,  $R$  达最大值  $R_{\max}$ 。  $c_p = J_s / J_w$ , 并结合式(6-29)、(6-32)和(6-34), 截留系数可写成:

$$R = \frac{A(\Delta P - \Delta\pi)}{A(\Delta P - \Delta\pi) + B} \quad (6-35)$$

假设  $A$  和  $B$  与压力无关, 则上式中只有  $\Delta P$  这 1 个变量(参阅第 8 章), 那么式(6-35)就十分直观了。

反渗透中所使用的压力为  $20 \sim 100 \text{bar}$ , 纳滤为  $10 \sim 20 \text{bar}$ , 比超滤要高得多。与超滤和微滤相反, 膜材料的选择通过常数  $A$  和  $B$ (见式(6-34))直接影响分离效率。简单地说, 为实现高效分离, 常数  $A$  应尽可能大, 而  $B$  尽可能小。换句话讲, 膜(材料)必须对溶剂亲合力高, 而对溶质亲合力低。这意味着材料的选择十分重要, 因为它决定了膜本征性质。这与微滤和超滤有明显差异。对于微滤和超滤, 膜孔尺寸决定分离性能, 而材料的选择主要考虑其化学稳定性。

#### 6.3.4.1 反渗透膜和纳滤膜

通过膜的通量与对各种溶质的选择性同样重要。当根据其本征分离性质已选择了一种材料后, 可以通过降低厚度来提高通过用此材料制备的膜的通量。通量近似反比于膜厚, 所以大部分反渗透膜均具有不对称结构, 即由一个薄的致密皮层(厚度  $< 1 \mu\text{m}$ ) 和一多孔亚层(厚度  $\approx 50 \sim 150 \mu\text{m}$ ) 组成, 传递阻力主要取决于致密皮层。具有不对称结构的膜可分成两类: i) (一体化的) 不对称膜; ii) 复合膜。

在一体化不对称膜中, 皮层和亚层由同种材料构成, 这些膜是由相转化法制成的。因此用于制膜的聚合物材料必须能溶于某种溶剂或混合溶剂。由于大多数聚合物均可溶于一种或多种溶剂, 所以不对称膜几乎可由任何材料制成。但这并非意味着所有这些膜均可用于反渗过程, 因为对特定应用场合所选择的材料应具有相应最优的材料常数  $A$  和  $B$ 。当用于水溶液时, 如海水和半咸水脱盐, 应选用溶质渗透性低的亲水膜( $A$  大)。

很重要的一类由相转化法制备的不对称反渗透膜是纤维素酯, 特别是二醋酸纤维素和三醋酸纤维素。这些材料水的渗透系数高而对盐的溶解度很低, 所以非常适用于脱盐过程。然而, 尽管由这些材料制成的膜的性能很好, 但其耐化学试剂、耐温和抗菌能力都很差, 这类膜典型的操作条件为  $\text{pH} = 5 \sim 7$ , 温度低于  $30^\circ\text{C}$ , 以避免聚合物水解。乙酰化程度

越高,越不易水解,因此二醋酸纤维素耐水解能力不如三醋酸纤维素。生物降解也是相当严重的问题。醋酸纤维素膜的另一个缺点是对葡萄糖或蔗糖等碳水化合物以外的其他小分子有机物的选择性低。

另一种常用于制备反渗透膜的材料是聚芳香酰胺。这类材料对盐的选择性也很高而水通量稍低。聚酰胺可用于较宽的 pH 范围,大约为 5~9。聚酰胺(或更广义地说,含酰胺基—NH—CO 的聚合物)的主要缺点是对游离氯 Cl<sub>2</sub> 非常敏感,从而导致酰胺基团降解。采用熔融纺丝或干纺可以用这种材料制成不对称或对称的尺寸很小的中空纤维膜(外径 < 100μm),膜厚约为 20μm,所以渗透速率很低。但单位体积内膜表面积可高达 30000m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,因此可补偿渗透速率低的缺陷(也见第 8 章)。

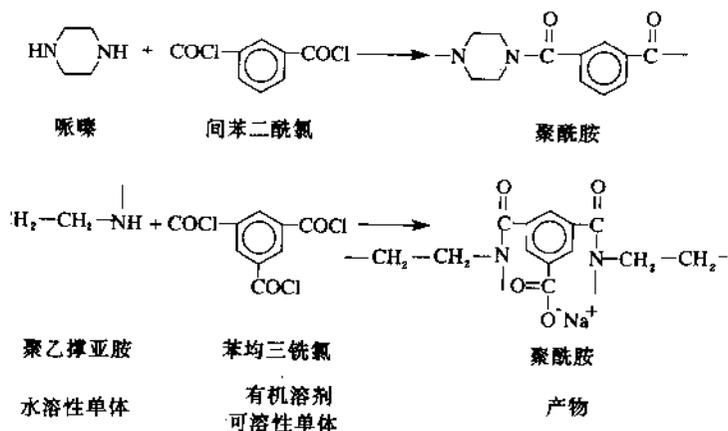
第三类材料为聚苯并咪唑、聚苯并咪唑酮、聚酰胺酰肼和聚酰亚胺,这些材料的化学结构已在第 2 章中介绍过。

反渗透过程通常采用的是第二种类型的结构,即复合膜,大部分纳滤膜实际上也是复合膜。这类膜的皮层和亚层由不同聚合物材料构成,因此每层均可独立地发挥其最大作用。制备复合膜的第一步是制备多孔亚层。对于亚层很重要的是其表面孔隙率和孔径分布,通常采用不对称超滤膜。在亚层上沉积上很薄的致密层的方法包括:

- 浸没涂敷;
- 原位聚合;
- 界面聚合;
- 等离子聚合。

这些方法已在第 3 章中讨论。由于反渗透膜可看成是介于多孔的超滤膜和非常致密的全蒸发/气体分离膜之间的一种过程,因此其结构并不需要像全蒸发/气体分离那样致密。大部分复合反渗透膜和纳滤膜是通过界面聚合制备的(见第 3 章 3.6 节),即使两个活泼的双官能团单体(例如,一个二酰氯与一个二胺)或三官能团单体(例如,苯均三酰氯)在水/有机溶剂界面上反应,表 6-5 给出了用于界面聚合的单体的例子(亦参阅表 3-1)。

表 6-5 用于界面聚合的单体举例



### 6.3.4.2 应用

原则上反渗透可用于很多领域,大致可分成溶剂纯化(渗透物为产物)和溶质浓缩(原料为产物)两大类。

大部分应用是水的纯化,主要是半咸水脱盐,特别是由海水生产饮用水<sup>[10~13]</sup>。半咸水中盐的量为 1000~5000ppm,而海水中盐的浓度为 35000ppm。另一个重要应用为制备半导体工业用超纯水。

反渗透也用于浓缩过程,特别是食品工业(果汁、糖、咖啡的浓缩)、电镀工业(废液浓缩)和奶品工业(生产干酪前牛奶的浓缩)。

纳滤膜与反渗透膜几乎相同,只是其网络结构更疏松,这意味着对  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  等单价离子的截留率很低,但对  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  等二价离子的截留率仍很高。此外,对除草剂、杀虫剂、农药等微污染物或微溶质及染料、糖等低分子量组分的截留率也很高。表明,这两种膜的应用领域是不同的,当需要对浓度较高的  $\text{NaCl}$  进行高强度截留时,最好选择反渗透过程。当需要对低浓度、二价离子和分子量在 500 到几千的微溶质进行截留时,最好选择纳滤过程。由于纳滤过程中水的渗透性要大得多,所以对一定应用场合其资金耗费较低。表 6-6 对纳滤和反渗透中一些溶质的截留特性进行了比较。

表 6-6 纳滤(NF)和反渗透(RO)的截留特性比较

溶质	RO	NF
单价离子( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ )	>98%	<50%
二价离子( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ )	>99%	>90%
细菌、病毒	>99%	>99%
微溶质( $M_w > 100$ )	>90%	>50%
微溶质( $M_w < 100$ )	0~99%	0~50%

### 6.3.4.3 纳滤小结

膜	复合膜
厚度	亚层 $\approx 150\mu\text{m}$ , 皮层 $\approx 1\mu\text{m}$
孔尺寸	<2nm
推动力	压力(10~25bar)
分离原理	溶解-扩散
膜材料	聚酰胺(界面聚合)
主要应用	— 半咸水脱盐 — 微污染物脱除 — 水软化 — 废水治理 — 染料截留(纺织工业)

#### 6.3.4.4 反渗透小结

膜	不对称或复合膜
厚度	亚层 $\approx 150\mu\text{m}$ , 皮层 $\approx 1\mu\text{m}$
孔尺寸	$< 2\text{nm}$
推动力	压力: 半咸水: 15~25 bar 海水: 40~80 bar
分离原理	溶解-扩散
膜材料	三醋酸纤维素、聚芳香酰胺、聚酰胺和聚醚脲(界面聚合)
主要应用	— 海水、半咸水脱盐 — 生产超纯水(电子工业) — 果汁和糖浓缩(食品工业)、牛奶浓缩(奶品工业)

#### 6.3.5 压力延迟渗透

压力延迟渗透(PRO)是从反渗透衍生出来的一种过程,通过该过程可利用浓差产生能量<sup>[14]</sup>,原理如图 6-11 所示。如用半透膜将浓的盐溶液与水或稀溶液分开,则会发生渗透,水从稀溶液(或纯水)流向浓溶液。只有外加压力大于渗透压时,水才会从浓溶液流向稀溶液。通过透平可以用渗透水流量发电。

当压力  $\Delta P < \Delta\pi$  时,假设完全截留,则水流量为:

$$J_V = A(\Delta\pi - \Delta P) \quad (6-36)$$

单位膜面积产生的功率(W 或 J/s)为通量与压差的乘积:

$$E = J_V \Delta P = A(\Delta\pi - \Delta P) \Delta P \quad (6-37)$$

当  $dE/d(\Delta P) = 0 \Rightarrow 0.5\Delta\pi$  时,功率最大( $E = E_{\text{max}}$ ),这意味着

$$E_{\text{max}} = \frac{A}{4} \Delta\pi^2 \quad (6-38)$$

该式清楚地表明了渗透压对最大功率的影响。有人利用现有的膜和海水为盐溶液进行了实验,并对该过程进行了评价,认为在此情况下可产生的能量为  $1.5\text{W}/\text{m}^2$ 。但随着盐溶液浓度提高,所产生的能量大幅度提高。然而,实际上存在许多问题。

- 渗透: 因为渗透的缘故,浓溶液的浓度会逐渐降低,因而渗透压也就降低。
- 盐的流动: 当膜不是完全理想的半透膜时( $R < 100\%$ ),盐会从浓溶液流向稀溶液,从而使渗透压下降。
- 浓差极化: 浓差极化是严重的问题(见第 7 章),这说明两个膜表面的浓度均与

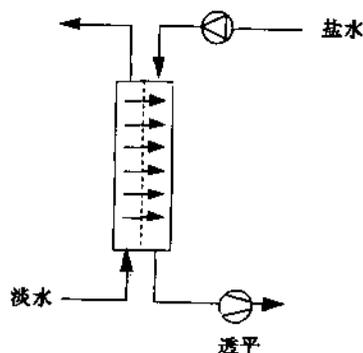


图 6-11 压力延迟渗透原理

主体不同(见图 6-12),盐的流动会使亚层内浓度增高,而该部分可看作静止层,由此会导致有效渗透压差减小。随着  $J_s \rightarrow 0$ ,这种影响减小,这意味着必须制备完全理想的半透膜 ( $R=100\%$ )。

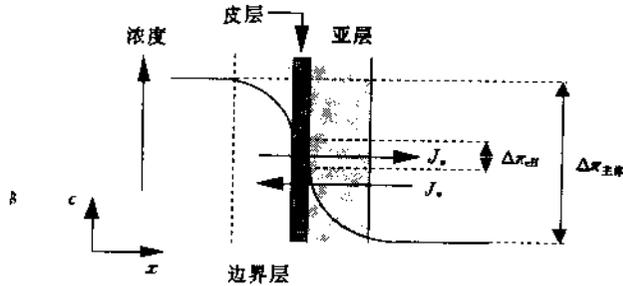


图 6-12 压力延迟渗透中的浓差极化

### 6.3.5.1 压力延迟渗透小结

膜	不对称膜或复合膜
厚度	亚层 $\approx 150\mu\text{m}$ ; 皮层 $\approx 1\mu\text{m}$
孔尺寸	$< 2\text{nm}$
推动力	浓度差(渗透压)
分离原理	溶解-扩散
膜材料	三醋酸纤维素, 聚芳香酰胺, 聚醚脲(界面聚合)
主要应用	产生能量

### 6.3.6 加压渗析

另一种以压力为推动力的膜过程是加压渗析<sup>[16~17]</sup>。该过程用于离子溶液,与反渗透不同,在此过程中,是离子溶质通过膜进行渗透,而不是溶剂(通常是水),如图 6-13 所示。

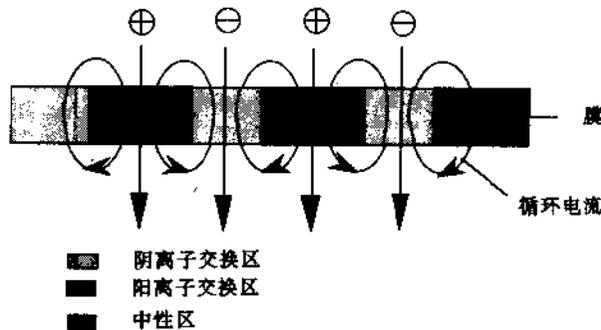


图 6-13 加压渗析过程中离子通过镶嵌膜的传递

当在膜的一侧加压时,会产生电动力( $\Delta E$ ),它正比于压差( $\Delta P$ ),比例常数称为电渗系数( $\beta$ )。对阴离子交换膜, $\beta$ 为负值,对于阳离子交换膜, $\beta$ 为正值:

$$\Delta E = -\beta \Delta P \quad (6-39)$$

这种过程必须使用镶嵌膜。镶嵌膜为同时带有阳离子交换基团和阴离子交换基团的离子交换膜,阴离子和阳离子交换基团由中性区域隔开。由于产生了电流回路,阴离子会通过阴离子交换区传递,而阳离子通过阳离子交换区传递。由于同时通过阳离子和阴离子,使膜保持电中性。相对于溶剂传递来说,离子传递更容易,所以渗透物中盐的浓度大于其在原料中的浓度,结果使得稀盐溶液变浓,盐的浓度可增加1倍。通过增加膜的离子交换容量,可以提高盐的通量。虽然加压渗析的基本原理已在实验室得到证实,但尚未用于工业规模。

### 6.3.6.1 加压渗析小结

膜	镶嵌膜(具有相邻的阳离子和阴离子交换基团)
厚度	约为几百 $\mu\text{m}$
孔尺寸	无孔
推动力	压力,可达 100 bar
分离原理	离子传递(Coulomb 吸引及电中性)
膜材料	阳/阴离子交换膜
主要应用	盐富集

## 6.4 浓差推动膜过程

### 6.4.1 概述

在许多过程中,包括许多天然过程,传递过程是通过扩散而不是对流而实现的。物质会从高化学位区自发地扩散到低化学位区。利用浓度差为推动力的膜过程包括:气体分离、蒸气渗透、全蒸发、透析、扩散透析、载体介导过程和膜接触器(在全蒸发气体分离和蒸气渗透过程中,推动力通常表示成分压差或活度差,而不是浓度差)。根据膜的结构和功能的不同,可将这些过程分成合成固体(聚合物或陶瓷或沸石筛)膜过程(气体分离、透析和全蒸发)以及液膜过程(可以引入或不引入载体)。

尽管微滤、超滤、纳滤和反渗透彼此尚有一些相似,而透析、气体分离及全蒸发则彼此有相当大的差别。它们之间共同的特征是均采用无孔膜。值得指出的是,无孔的概念并不说明特定物种渗透性如何。第2章中曾指出,尽管材料都是无孔的,气体在橡胶态和玻璃态材料中的渗透系数可以差5个数量级以上。这种差别是由于聚合物链段运动程度差别很大而造成的,在玻璃态时链段运动被约束,大自由体积的存在也会限制链段运动。结晶态的存在会更进一步降低活动性。低分子渗透物的存在可以提高链段活动性或链的活动

性。聚合物膜中渗透物(气体或液体)浓度增加会提高链的活动性,从而导致渗透性(或扩散系数)增大,而渗透物在聚合物膜中浓度主要取决于渗透物与聚合物之间的亲合性及其在原料中的浓度。

对于氮、氢、氮和氧等惰性气体分离过程,气体分子与膜材料几乎不存在任何相互作用。在低原料压力时,气体在膜中的浓度很低,在玻璃材料的情况下,聚合物状态几乎不受气体分子存在的影响,气体分子必须在刚性膜结构中扩散。然而,甚至对这类低亲合性渗透物,彼此仍有差别,如惰性的氮和二氧化碳之间的差异。相反,液体渗透物在膜中的溶解度可以相当高,因而加剧了链的活动性。在透析过程中,液体与膜之间相互作用较强,导致聚合物高度溶胀,从而可以使较大的分子扩散通过这类较疏松的膜。

图 6-14 示意给出了一个低分子量组分的扩散系数随膜的溶胀度增加而变化的情况(膜的溶胀定义为膜中渗透物的质量分数与干态聚合物质量分数之比),可见扩散系数在  $10^{-19} \sim 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  的范围内变化。这清楚地表明,随着溶胀增加,聚合物链的活动性提高,以致于使扩散系数可与液体中的扩散系数相当(液体中扩散系数  $\approx 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ )。因此由于渗透物与聚合物相互作用而产生的溶胀,对于无孔膜传递过程是十分重要的。

图 6-14 表明扩散系数的变化可达 10 个数量级。在渗透物浓度为零时,苯在聚乙烯醇中的扩散系数小于  $10^{-19} \text{m}^2/\text{s}$ <sup>[18]</sup>,而水在水凝胶中的扩散系数大于  $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ ,该值基本上等于水的自扩散系数。

## 6.4.2 气体分离

采用两种完全不同的膜均可能实现气体分离,即多孔膜和无孔膜。然而,正如第 5 章中讨论的那样,这两类膜中的传递机理完全不同。

### 6.4.2.1 多孔膜的气体分离

当气体传递方式为粘性流时(如在微滤膜中),由于相对于孔直径而言,分子的平均自由程很小,无法实现分离。降低膜孔直径,气体的平均自由程可以变得大于孔直径,这种气体流动称为 Knudsen 流,可表示为:

$$J = \frac{\pi r^2 D_k \Delta P}{RT \tau l} \quad (6-40)$$

其中  $D_k$  为 Knudsen 扩散系数,其值为  $D_k = 0.66r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}}$ ,  $T$  和  $M_w$  分别为温度和分子量,  $r$  为孔半径。式(6-40)表明通量反比于分子量的平方根。当膜和压差一定时,分子量是决定给定膜通量的唯一参数。因此,两种气体通过 Knudsen 流而实现的分离取决于二者分子量平方根之比。可见通常分离因子较低,只有通过由一系列膜器组成的串联操作才能

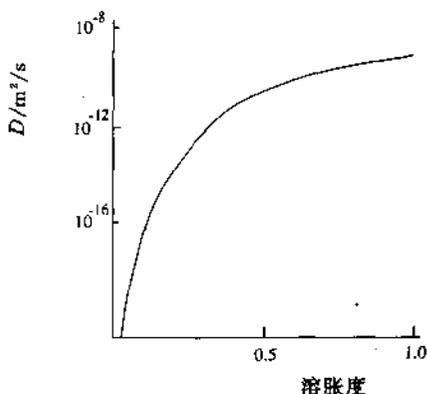


图 6-14 扩散系数与无孔  
聚合物溶胀度的关系



上升而选择性下降。

真实分离因子取决于膜两侧压力比。当  $P_1/P_0 \rightarrow 0$  时, 分离效率达极大值, 而选择性则随压力比减小而下降(亦见第 8 章)。可以通过提高原料侧压力或维持渗透物较低压力来实现较高的推动力, 图 6-16 给出了气体分离过程示意图。

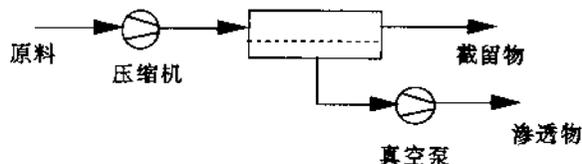


图 6-16 气体分离过程示意图

#### 6.4.2.3 分离过程讨论

渗透系数  $P$  是一个特性参数, 它通常被视为一种固定的本征参数, 可以通过已知厚度的膜由简单的渗透实验确定(利用方程(6-46))。渗透系数通常以 Barrer 表示( $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1} = 0.76 \times 10^{-17} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )。

从渗透系数的因次可以看出它与膜厚、膜面积及推动力无关, 即  $P$  是一个归一化参数。然而, 对于相互作用体系, Henry 定律不再适用, 此时渗透系数  $P$  也不再是常数而与推动力有关, 即压强变化将使  $P$  改变, 因此必须考虑这种变化的影响。然而, 为了讨论气体分离过程的一些基本问题, 需考虑与聚合物性质(即化学结构)有关的其他因素。在这方面有两个参数是很重要的: i) 玻璃化温度; ii) 结晶度。玻璃化温度决定了一个聚合物是处于玻璃态还是橡胶态。玻璃态无定型聚合物的链段运动是受限制的, 而在橡胶态则有足够的热能允许绕主链的旋转发生。玻璃化温度主要取决于链的柔韧性和链间相互作用。这些参数已在第 2 章中讨论过。一般而言, 由于其链段的高度可动性, 橡胶态材料(弹性体)的渗透性远高于玻璃态聚合物。相反, 玻璃态的选择性比较高。表 6-7 列出了不同二氧化碳在各种聚合物中的渗透系数及二氧化碳与甲烷在这些聚合物中的渗透系数之比。这些结果表明, 弹性体渗透性高, 选择性低, 而玻璃态聚合物的渗透性低, 选择性较高。但玻璃化温度与渗透性之间并无特定关系, 换言之, 橡胶态聚合物的渗透性并不一定就比玻璃态聚合物高。表 6-8 给出了一些玻璃态聚合物的渗透性优于弹性体的例子。这些例子只是为了证实确实存在一些不符合橡胶态聚合物的渗透性优于玻璃态这一个一般规律的情况。当然, 一般而言, 这个规律还是成立的, 即大量的弹性体的渗透性要高于绝大多数玻璃态聚合物。只有对于自由体积分数很高的聚合物才有较高的渗透性(例如, 聚三甲基甲硅烷基丙炔和聚苯撑氧, 后者渗透性仅略微高些)。

表 6-7 二氧化碳和甲烷在各种聚合物中的渗透系数<sup>[19~21,27]</sup>

聚合物	$P_{CO_2}/\text{Barrer}$	$P_{CO_2}/P_{CH_4}$
聚三甲基硅烷基丙炔	33100	2.0
硅橡胶	3200	3.4
天然橡胶	130	4.6
聚苯乙烯	11	8.5
聚酰胺(尼龙 6)	0.16	11.2
聚氯乙烯	0.16	15.1
聚碳酸酯(Lexan)	10.0	26.7
聚砜	4.4	30.0
聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Mylar)	0.14	31.6
醋酸纤维素	6.0	31.0
聚醚酰胺(Ultem)	1.5	45.0
聚醚砜(Victrex)	3.4	50.0
聚酰亚胺(Kapton)	0.2	64.0

$$1\text{Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$$

表 6-8 氧和氮在一些橡胶态和玻璃态聚合物中的渗透系数<sup>[19~21]</sup>

聚合物	$T_g/^\circ\text{C}$	$P_{O_2}/\text{Barrer}$	$P_{N_2}/\text{Barrer}$	$\alpha(P_{O_2}/P_{N_2})$
PPO	210	16.8	3.8	4.4
PTMSP	$\approx 200$	10 040.0	6 745.0	1.5
乙基纤维素	43	11.2	3.3	3.4
聚甲基戊二烯	29	37.2	8.9	4.2
聚丙烯	-10	1.6	0.3	5.4
氯丁橡胶	-73	4.0	1.2	3.3
低密度聚乙烯	-73	2.9	1.0	2.9
高密度聚乙烯	-23	0.4	0.14	2.9

气体分离的基本原理是由渗透系数  $P$  决定的,  $P$  等于溶解度( $S$ )与扩散系数( $D$ )的乘积。与液体相比, 气体分子与聚合物的亲合作用很低, 所以气体在聚合物中溶解度很低(一般 $<0.2\%$ )。溶解度主要取决于冷凝的难易程度。大分子更容易冷凝, 所以溶解度高, 这一点可由惰性气体证实。惰性气体不与聚合物发生相互作用, 其溶解度仅由冷凝的难易决定。因此它们的溶解度随着气体分子变大(和随着临界温度或沸点的升高)按下列顺序增大: 氦 $<$ 氩 $<$ 氮 $<$ 氧 $<$ 氖<sup>[22]</sup>。氦在硅橡胶中溶解度为  $0.04\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ , 而氮的

值为  $1.0\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ [22]。对一种给定气体分子,其溶解度随着其与聚合物的亲合力加强而增大,如二氧化碳在亲水性聚合物中的溶解度一般高于在疏水性聚合物的溶解度。影响渗透系数的另一个参数是扩散系数,他主要取决于两个因素:气体渗透物分子的大小及聚合物种类。气体分子大小直接反映在扩散系数中,即分子越小,扩散系数越高。事实上,考察气体分子大小确实能得到一些有益的结果,表 6-9 列出了一些有关的气体分子的动力学直径[23]。

表 6-9 一些气体分子的动力学直径[23]

气体分子	直径/Å	气体分子	直径/Å
He	2.6	Ar	3.4
Ne	2.75	O <sub>2</sub>	3.46
H <sub>2</sub>	2.89	N <sub>2</sub>	3.64
NO	3.17	CO	3.76
CO <sub>2</sub>	3.3	CH <sub>4</sub>	3.80
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.9
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4.3

可见,虽然氧的分子量比氮大,但氧分子体积小,因此从扩散系数的角度来看,氧的渗透性比氮高。表 6-8 和表 6-9 给出的渗透系数数据证实了不论对橡胶态还是玻璃态,聚合物确实如此。只有在玻璃态聚合物中,分离因子一般较大。

第 5 章中已说明热力学扩散系数可表示为:

$$D_T = \frac{kT}{f} \quad (6-48)$$

式中  $f$  为摩擦系数。Stokes 定律表明摩擦系数与扩散分子大小的关系为:

$$f = 6\pi\eta r \quad (6-49)$$

将式(6-48)和(6-49)合并,对理想体系( $D_T = D$ )则

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (6-50)$$

该式表明扩散系数反比于分子大小。尽管该式对于描述气体在聚合物中的扩散不够准确,但的确表明了扩散系数与分子大小之间的关系。分子尺寸的较小差异就会对扩散系数有很大影响。例如,氦( $M_w = 20\text{g/mol}$ )在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中的扩散系数约为  $10^{-10}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,而氮( $M_w = 83.8\text{g/mol}$ )扩散系数只有  $10^{-12}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [22]。扩散系数也在很大程度上取决于聚合物的性质,如氮在聚二甲基硅氧烷中的扩散系数约为  $10^{-9}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,而在 PVA 中的扩散系数则为  $10^{-13}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,即低了 4 个数量级[22]。

对分离性能进行比较,需要的不是扩散系数和溶解度值,而是其相对比值。表 6-10 给出了 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 在一些玻璃态聚合物中的扩散系数( $D$ )、溶解度( $S$ )和渗透系数( $P$ )的比值[24]。

表 6-10 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 在一些聚合物中扩散系数、溶解度和渗透系数的比值

聚合物	$D_{CO_2}/D_{CH_4}$	$S_{CO_2}/S_{CH_4}$	$P_{CO_2}/P_{CH_4}$
醋酸纤维素	4.2	7.3	30.8
聚酰亚胺	15.4	4.1	63.6
聚碳酸酯	6.8	3.6	24.4
聚砜	8.9	3.2	28.3

对于一个给定聚合物,二氧化碳的亲合性远高于甲烷。从表 6-11 可以清楚地看到,CO<sub>2</sub> 在醋酸纤维素及其他含酯聚合物中的溶解度特别高,与 CH<sub>4</sub> 溶解度的比值也大。但溶解度差大,不一定选择性就高,扩散系数或扩散系数的变化对选择性有非常显著的影响。如表中给出的聚酰亚胺为一个具有刚性结构的玻璃态聚合物,对这种聚合物,主要是扩散系数之比决定了选择性传递,表明存在着具有分子水平区分能力的微观结构。由于可以使大小几乎相同的分子得到分离,因此意味着在聚合物本体内存在尺寸非常确定的孔洞(按照自由体积观点),使得较小的分子可以比大分子更容易通过。这类刚性结构与含有确定结构的沸石(或分子筛)很相似。除了 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离外,对氧和氮的分离也可以观察到这种现象。几乎所有聚合物的选择性因子(或  $P_{O_2}/P_{N_2}$ )都在 2 至 6 之间<sup>[25]</sup>,但对一些类似上述的聚酰亚胺的刚性的玻璃态聚合物则有较高的选择性。

可以假想,是非常确定的孔结构较大程度地阻截了分子较大的氮,而较小程度地阻截了较小的氧,因此分离是通过氧相对于氮的选择性扩散而实现的,而不是特定的相互作用。这意味着能使气体得到高选择性分离的是玻璃态聚合物而不是橡胶态聚合物。另外,微观结构比特定的相互作用更重要。然而渗透性通常很低,而渗透性差可高达 6 个数量级(可比较各种气体在聚乙烯醇或聚丙烯腈和聚二甲基硅氧烷中渗透系数)。

由此可以看出,聚合物的选择对气体的渗透性有非常大的影响。然而对于同一聚合物(膜)而言,不同气体的渗透性可以有很大差别。对于有机蒸气,这种差别更明显,可以超过 6 个数量级。气体与蒸气的差别在于蒸气在标准状态下(0°C, 1bar)即可冷凝。表 6-11 给出了各种气体和蒸气在聚二甲基硅氧烷中的渗透系数<sup>[26]</sup>,对于蒸气,其值是在活度  $a=1(p=p^*)$  时测定的。

表 6-11 各种气体和蒸气在聚二甲基硅氧烷中的渗透系数<sup>[26]</sup>

组分	渗透系数/Barrer	组分	渗透系数/Barrer
氮	280	四氯化碳	290 000
氧	600	1,2-二氯乙烷	248 000
甲烷	940	1,1,1-三氯乙烷	247 000
二氧化碳	3 200	氯仿	329 000
乙醇	53 000	三氯乙烯	740 000
二氯甲烷	193 000	甲苯	1 106 000

虽然有机蒸气分子的动力学尺寸远大于氧和氮,但它们的渗透性却高得多。由于渗透性是由溶解度和扩散系数决定的,这表明有机蒸气的高渗透性是来自其高溶解度。有机蒸气分子对聚合物有增塑作用,即使聚合物链更柔软,换句话说,使自由体积大大增加,这种效应随溶解度增加而增加,且经常为指数关系。

正如第5章描述的一样,有可能从自由体积理论推导出一种指数关系。常用以下经验关联式:

$$D = D_0 \exp(\gamma V) \quad (6-51)$$

式中  $D_0$  为渗透物浓度为零时的扩散系数,  $\gamma$  是与渗透物对聚合物的增塑效应有关的常数,  $\varphi$  为渗透物在膜中的体积分数。对各种聚合物,扩散系数与浓度的关系并不相同。 $D_0$  主要取决于渗透物的大小、形状及所选用的聚合物。对于给定聚合物,  $D_0$  随渗透物尺寸增大而下降,比如甲醇在聚乙烯醇中的  $D_0$  中比正丙醇中要高3个数量级<sup>[9]</sup>。对于给定的渗透物,  $D_0$  随链的柔软性增加而增加。因此从玻璃态到橡胶态,  $D_0$  大幅度增加。如苯在聚乙烯醇中的  $D_0$  比在聚二甲基硅氧烷(硅橡胶)中约低10个数量级。有人已提出了  $D_0$  与  $T_g$  之间的对应关系,但有些玻璃态聚合物,如聚二甲基苯撑氧和聚三甲基甲硅烷基丙炔由于扩散系数很高,而具有非常高的渗透系数。

有机蒸气在(玻璃态)聚合物中的溶解度通常比永久性气体在同种聚合物中的溶解度要高得多。对于永久性气体可采用 Henry 定律,而有机蒸气的溶解度则可采用 Flory-Huggins 热力学描述,正如液体在聚合物中的溶解度一样。

#### 6.4.2.4 Joule-Thomson 效应

气体分离中一个很独特的现象就是 Joule-Thomson 效应。正如气体渗透过程一样,若气体通过膜时发生膨胀则会发生这种现象。真实气体发生(绝热)膨胀时,温度会有很大的变化,变化幅度取决于气体的种类及压力情况(对理想气体没有温度变化),而温度变化又会对渗透性质有很大的影响,就是说,如温度下降,通常通量下降,而选择性上升。下面通过如图 6-17 所示的简单实验来说明这一原理。

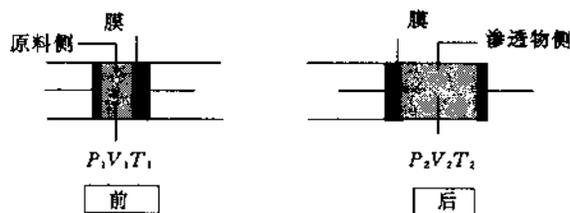


图 6-17 Joule-Thomson 效应原理图

气体从高压侧(下标 1)通过膜进入低压侧(下标 2),假设该过程为绝热的,即整个系统是孤立的且没有传热发生( $q=0$ ),该过程内能变化  $\Delta U$  为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -P_2 V_2 + P_1 V_1 \quad (6-52)$$

或

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 \quad (6-53)$$

或

$$H_1 = H_2 \quad (6-54)$$

这表明该过程等焓。过程的温度变化可表示为 $(\partial T/\partial P)_H$ ,称之为 Joule-Thompson 系数 $\mu_{JT}$ 。如认为气体的焓 $H$ 取决于 $T$ 和 $P$ ,则 $H$ 的全微分为:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \quad (6-55)$$

而且

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = c_p \quad (6-56)$$

和

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_H = - \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \quad (6-57)$$

对可逆过程,焓的变化可写成:

$$dH = VdP + TdS \quad (6-58)$$

在温度一定时,对 $P$ 微分

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (6-59)$$

由 Maxwell 关联式有:

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (6-60)$$

将(6-56),(6-59)和(6-60)代入(6-57)得:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \mu_{JT} = - \frac{1}{c_p} \left[ V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \quad (6-61)$$

方括号中两项的相对大小决定了加压时气体被冷却还是被加热。表 6-12 中给出了一些气体的 $\mu_{JT}$ 值。

从表中可以清楚地看出气体分离时温度下降幅度取决于气体种类。对于氢气,温度差很小,而对于二氧化碳,压力较高时温度大幅度下降。显然对于二氧化碳分离性能也会受影响,因此对高压下脱除二氧化碳过程需要考虑 Joule-Thomson 效应。

表 6-12 1bar 298K 下不同气体的 Joule-Thomson 系数

气体	He	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
$\mu_{JT}/K/bar$	-0.06	0.01	0.03	0.30	0.25	0.70	1.11

#### 6.4.2.5 气体分离膜

表 6-8 表明,同一种气体分子在各种聚合物中的渗透系数可以差 6 个数量级以上,表 6-12 则表明,对同一种聚合物,不同气体和蒸气分子的渗透系数也可以差 6 个数量级以上。这说明原则上,根据应用,许多种材料均可用作气体分离膜。气体分离不仅取决于渗透系数,也取决于选择性,即气体混合物中不同组分渗透系数之比。

对于包含相互作用性能差别很大的分离过程,如气体与蒸气,渗透系数比通常很大(见表 6-12)。此时可以选择高渗透性的材料,通常为弹性聚合物,如硅橡胶或天然橡胶。

弹性聚合物一般对有些分离体系选择性很低,可采用渗透低得多的玻璃态聚合物。从式(6-47)可以看出渗透速率( $=P/l$ )反比于膜厚,因此通过减少膜厚可以使渗透性能得到优化。特别适于气体分离的两类膜是:

- 不对称膜;
- 复合膜。

不对称膜一般由浸没沉淀制备,这种方法也用于制备复合膜的亚层,利用下述任何一种方法可把一个有选择性的薄层沉积在亚层上:

- 浸没涂敷;
- 界面聚合;
- 等离子聚合。

这些方法皆在第3章中介绍过。在不对称膜和复合膜中,流体阻力均主要由致密皮层决定,该皮层必须绝对无缺陷,因为极少数缺陷可以使选择性明显下降,而通量没有太大的影响。另外,对多孔亚层则要求:

- 必须为皮层提供足够的机械支撑;
- 必须具备开孔的多孔网络以减小传质阻力(无封闭孔);
- 必须不存在大空穴(高压操作时的弱点)。

利用玻璃聚合物制备无缺陷的皮层是很困难的,然而有两种相转化法可以用于制备无缺陷不对称膜,即双浴法<sup>[27]</sup>和蒸发法<sup>[28,29]</sup>(也见第3章)。另一种制备无缺陷不对称膜的精巧方法是在有一定缺陷的不对称膜上沉积一层渗透性很高的聚合物涂层,这种涂层堵住表面孔而使膜成为无缺陷的<sup>[30]</sup>。通过进一步减小皮层厚度可以使渗透速率得以提高。同时,还应当了解可以允许多少缺陷而不致于导致选择性有太多的损失。利用一个阻力模型可以很容易地说明这种方法的有效性<sup>[30]</sup>。图6-18给出了不对称膜的示意图及相应的电路模拟。

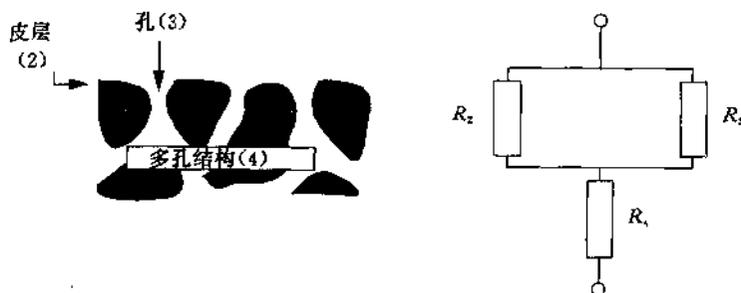


图 6-18 不对称膜及相应电路模拟示意图

很明显,表面孔隙率必须是可忽略的,否则选择性会大幅度减小。通过在不对称膜上复合上一薄的涂层可以堵死这些缺陷。尽管因此产生了一种额外的阻力,但由于被堵孔的阻力比堵前要大得多,所以可以使膜的性能大大改善。利用阻力模型可以更清楚地说明高渗透性、低选择性无缺陷涂层的有效性。

单位时间单位面积上组分  $i$  通过膜的气体通量为:

$$J = \frac{P}{l} \Delta p_i \quad \text{或} \quad \frac{J_i}{\Delta p_i} = \frac{P_i}{l} \quad (6-62)$$

按照阻力总渗透系数  $P$  可表示为:

$$\frac{P}{l} = R_{\text{tot}}^{-1} \quad (6-63)$$

式中  $R_{\text{tot}}$  为总的膜阻。对于无涂层膜, 总阻力为:

$$R_{\text{tot,un}} = (R_2^{-1} + R_3^{-1})^{-1} + R_4 \quad (6-64)$$

而引入涂层后总阻力  $R_{\text{tot,c}}$  为(见图 6-19):

$$R_{\text{tot,c}} = R_1 + (R_2^{-1} + R_3^{-1})^{-1} + R_4 \quad (6-65)$$

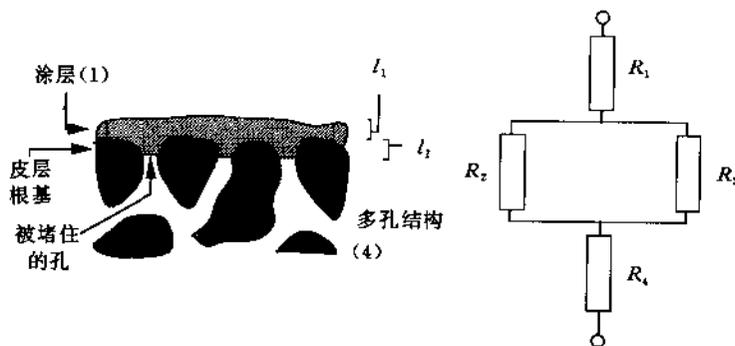


图 6-19 有涂层的不对称膜及相应电路模拟示意图

如假设亚层阻力( $R_4$ )可以忽略, 那么, 组分  $i$  通过未涂膜的通量  $J_{\text{un}}$  和已涂膜的通量  $J_c$  分别为:

$$\frac{J_{\text{un}}}{\Delta P} = \frac{P_2 + P_1(A_2/A_3)}{l_2} \quad (6-66)$$

$$\frac{J_c}{\Delta P} = \left[ \frac{l_1}{P_1} + \left( \frac{l_2}{P_2 + P_1(A_2/A_3)} \right) \right]^{-1} \quad (6-67)$$

式中,  $l_1$  为涂层厚度,  $l_2$  为未涂膜皮层厚度,  $A_2$  为总孔面积,  $A_3$  为(固体)聚合物表面积 ( $A_2/A_3$  比值为表面孔隙率)。

图 6-20 给出了有涂层和无涂层两种情况下, 通量和选择性随表面孔隙率变化的趋势, 所用支撑膜为聚砜, 涂层为硅橡胶, 皮层厚度为  $1\mu\text{m}$  ( $l_1=l_2=1\mu\text{m}$ )。图中结果是根据表 6-8 的数据得到的。从该图可以看出, 引入高渗透性、低选择性聚合物涂层是制备无缺陷膜的有效方法。对于未涂膜, 任何缺陷都将导致选择性下降, 对于带涂层膜, 表面孔隙率(缺陷)达  $10^{-4}$  时仍未见选择性下降, 渗透性几乎不受涂层的影响。因此采用这种方法可以使膜的通量优化。虽然降低不对称膜的皮层厚度会导致产生缺陷, 但由于涂层, 这种缺陷无关紧要。

必须强调的是, 这种复合膜的性能是由不对称膜(或用于制备该膜的聚合物的本征性质)决定的, 而涂层只起到堵孔(缺陷)的作用。采用高渗透性聚合物在亚层上堵孔可得到一种特殊的复合膜, 因为亚层决定了分离性能。一般而言, 复合膜是由皮层和亚层构成, 通过薄的皮层的传递是速率控制步骤。有时涂层材料会渗透进入亚层, 结果以有效厚度表示

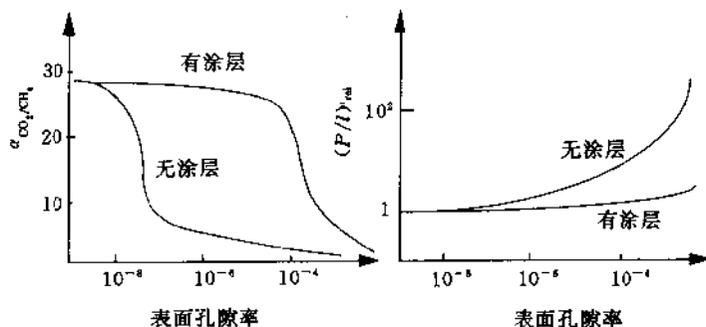


图 6-20 根据阻力模型确定的有涂层膜和无涂层膜的选择性和通量与表面孔隙率的关系

的总阻力会变得很大。当亚层和皮层均为玻璃态聚合物时,常会出现这种现象,因此应尽量避免孔渗。

有时在亚层与皮层之间引入由高渗透性聚合物如聚二甲基硅氧烷构成的过渡层或“中沟”。当亚层表面孔隙率很高时,往往很难直接沉积上选择性涂层。另外,如皮层是由玻璃态聚合物构成时,很难使其成为无缺陷层。在这些情况下,引入第三层或称双复合膜可能是解决问题的一个较好的方法<sup>[31]</sup>。

在支撑亚层上沉积很薄的选择性皮层的方法已经在第 3 章介绍过。对制备气体分离复合膜最常用的方法是溶液涂膜(浸涂)。

#### 6.4.2.6 应用

理想的气体分离膜应具有高通量和高选择性,然而一般说,两者不能兼得,即高通量或高渗透性的膜往往选择性比较低,反之亦然。为了介绍气体分离的应用,将膜材料分成高渗透性和低渗透性两大类。

— 当对选择性要求不高时可以选用高渗透性材料,如生产用于医疗、燃烧过程的富氧空气和需氧发酵过程的无菌空气。还有一种情况是从氮(空气)或甲烷这样的非冷凝性气体中分离有机蒸气,在此情况下,使用高渗透性材料可获得高选择性。疏水性弹性材料对氮和甲烷的渗透系数都远低于有机蒸气,所以此时最好选用高渗透性材料。

— 如果要求中等选择性,则应选用基于玻璃态聚合物的低渗透性材料。在实际应用中必须在渗透性与选择性之间进行平衡。气体膜分离的主要应用包括:

\*  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$

在许多情况下均会遇到该体系的分离:填埋场排泄气  $\text{CH}_4$  的净化,天然气中  $\text{CH}_4$  的净化。强化采油中  $\text{CO}_2$  的回收。

\*  $\text{H}_2$  或  $\text{He}$  与其他气体的分离

氢和氮比其他气体分子要小得多,因此在玻璃态聚合物中具有很好的选择性比,主要用于合成氨、石油精炼以及甲醇合成过程中洗涤气中  $\text{H}_2$  的回收。

\*  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$

除  $\text{CO}_2$  外,  $\text{H}_2\text{S}$  也常以高浓度存在于天然气中。需要把这种有很高毒性和腐蚀性的



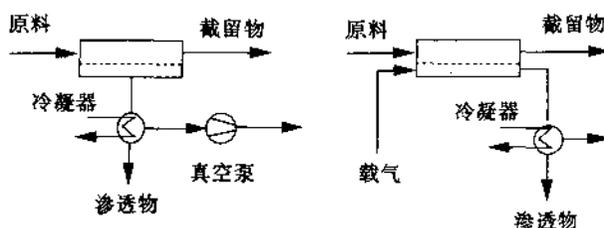
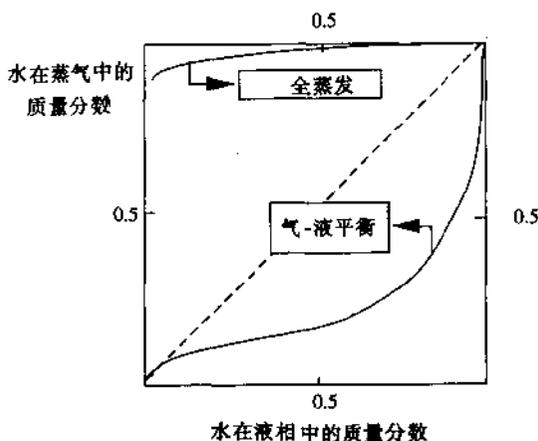


图 6-21 下游抽真空或惰气吹扫全蒸发过程示意图

气-液平衡,而全蒸发中分离则是基于溶解度和扩散系数之差。由于气-液平衡直接影响推动力,所以它也影响分离性能。图 6-22 为 20℃下乙醇-水混合物精馏(气-液平衡)与全蒸发的比较,其中全蒸发实验所用膜为聚丙烯腈膜。从该图可以清楚地看出两种过程的差异。全蒸发过程的性能取决于所选用的膜材料,而精馏过程特性由气-液平衡(VLE)决定。

图 6-22 20℃下乙醇-水混合物精馏(气-液平衡)和全蒸发特性。全蒸发所用膜为聚丙烯腈<sup>[38]</sup>。

传递过程可用溶解-扩散机理描述,选择性取决于选择性吸附或选择性扩散。事实上,气体分离和全蒸发可选用同一类膜或膜材料。然而,液体与聚合物的亲和力远高于气体,所以其溶解度也要高得多。这种情况可以从有机蒸气比永久性气体如  $N_2$  的渗透系数大得多看出来。对气体分离,选择性可由纯组分的渗透系数之比来估算。然而对于液体混合物,由于热力学相互作用其分离特征与纯液体有很大不同。气体在聚合物中溶解度较低( $T < T_g$  时),可用 Henry 定律描述。液体的溶解度要高得多,因此 Henry 定律不再适用。为更好地描述液体混合物及纯液体在聚合物材料中的溶解度,通常要采用 Flory-Huggins 理论(见第 5 章)。

对于由组分  $i$  和  $j$  组成的混合物中一特定组分  $i$  的渗透性可以表示为扩散系数( $D$ )和溶解度( $S$ )的函数。液体与气体的主要差别在于:液体扩散系数和溶解度不是常数而明显地受原料组成的影响:

$$P_i = D_i(c_i, c_j)S_i(c_i, c_j) \quad (6-68)$$

如用组分  $k$  替代组分  $j$ , 则扩散系数  $D_i$  和溶解度  $S_i$  均会发生变化。

如用聚乙烯醇分离乙醇-水混合物, 当乙醇浓度低时(如小于 10%), 则膜为高度溶胀, 此时膜几乎没有选择性。相反, 当水的浓度低时(如小于 10%), 则同样是这种膜显示出很好的选择性及通量。

另一个例子是一个由两种在整个组成范围内不互溶的组分组成的混合物, 如三氯乙烯和水。全蒸发可用来从三氯乙烯中除去少量水或从水中除去少量三氯乙烯。若想从水中除去少量三氯乙烯, 用硅橡胶(聚二甲基硅氧烷)可得较好的效果。如同样是这种膜用于从几乎纯的三氯乙烯中除去少量水, 则膜由于高度溶胀而失去分离和机械性能。因此为了除去痕量水, 必须选用其他膜材料如聚乙烯醇。这些特殊的例子均表明了组成对膜性能的影响。

#### 6.4.3.1 分离过程讨论

对于单组分传递, 根据线性通量-推动力关系可以推导出简单的传递方程:

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (6-69)$$

其中  $L_i$  为比例系数或唯象系数。化学位为:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (6-70)$$

而

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (6-71)$$

$p_i^\circ$  为组分  $i$  的饱和蒸气压,  $p_i$  为其蒸气压。由于

$$\frac{d\mu_i}{dx} = \frac{RT}{p_i} \frac{dp_i}{dx} \quad (6-72)$$

式(6-69)变成:

$$J_i = \frac{L_i RT}{p_i} \frac{dp_i}{dx} \quad (6-73)$$

以差分代替微分( $dp_i/dx \approx \Delta p_i/\Delta x$ ),  $\Delta x$  为膜厚  $l$ ,  $P_i = (L_i RT)/p_i$ , 式(6-73)可写成:

$$J_i = \frac{P_i}{l} \Delta p_i \quad (6-74)$$

式(6-74)是描述液体传递过程的基本关系式, 与描述气体或蒸气传递的式子相同(见式(6-46))。然而, 由于液体与聚合物之间的(强)相互作用, 渗透系数  $P_i$  取决于组成和温度。这正如在第 5 章所讨论的一样, 溶解度和扩散系数都与浓度和温度有关。式(6-74)反映了主要的影响参数, 渗透系数是与膜或材料有关的参数。其他的影响参数是有效膜厚  $l$  和分压差  $\Delta p_i$ 。渗透速率反比于膜厚而正比于膜两侧的分压差。一般, 式(6-74)可写成:

$$J_i = \frac{P_i}{l} (x_i \gamma_i p_i^\circ - y_i p_e) \quad (6-75)$$

这里  $x_i$  为液相原料中组分  $i$  的摩尔分数,  $p_i^\circ$  为给定温度下纯组分的饱和蒸气压,  $\gamma_i$  为组分  $i$  的活度系数。通常可用 Antoine 方程来确定给定温度下纯组分的饱和蒸气压  $p_i^\circ$ , 相应

的常数  $A, B, C$  可从文献中查到:

$$\log P = A - \frac{B}{T + C} \quad (6-76)$$

其中  $P$  的单位为 mmHg,  $T$  为  $^{\circ}\text{C}$ 。书后附录 2 中给出了一些有机溶剂的  $A, B, C$  的值。活度系数的值可由一些半经验关联式确定, 如 Laar, Margules Wilson, UNIVAC 及 UNIQUAC(见第 3 章)。式中的有关常数也可在文献中查到<sup>[39]</sup>。在渗透物侧通常可假设为理想状态, 因此分压就等于摩尔分数与压力的乘积。当把渗透物侧抽真空并采用液氮冷凝时 ( $-196^{\circ}\text{C}$ , 或  $77\text{K}$ ), 渗透物侧蒸气压为最低值, 实验室中可采用这种方法。此时推动力完全由原料液体的蒸气压决定, 而蒸气压又与原料温度有很大的关系。

对理想体系, 式(6-73)和(6-74)可以很容易地化为 Fick 定律的形式。将式(6-69)和(6-70)合并, 可以得到:

$$J_i = -L_i RT \frac{d \ln a_i}{dx} \quad (6-77)$$

或

$$J_i = -L_i RT \frac{d \ln a_i}{dc_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (6-78)$$

组分  $i$  在聚合物膜中的活度  $a_i$  可由 Flory-Huggins 热力学描述<sup>[40]</sup>, 所以某一组分(下标  $i$ ) 在聚合物中(下标  $j$ ) 活度为:

$$\ln a_i = \ln \varphi_i + (1 - V_i N_j) \varphi_j + \chi_{ij} \varphi_j^2 \quad (6-79)$$

其中  $\varphi_i$  为液体在膜中的体积分数,  $\varphi_j$  为聚合物的体积分数,  $\chi_{ij}$  为 Flory-Huggins 相互作用参数。对于理想体系 ( $V_i = V_j, \chi_{ij} = 0$ ), 将式(6-79)对  $\varphi_i$  微分, 得:

$$\frac{d \ln a_i}{d \varphi_i} = \frac{1}{\varphi_i} \quad (6-80)$$

如定义与浓度有关的扩散系数  $D_i(c)$  为:

$$D_i(c) = L_i RT \frac{d \ln a_i}{dx} \quad (6-81)$$

则以浓度代替体积分数  $\varphi$ , 将式(6-77)、(6-80)和(6-81)合并就得到了 Fick 定律:

$$J_i = -D_i(c) \frac{dc_i}{dx} \quad (6-82)$$

式(6-81)中  $D_i(c)$  为组分  $i$  在聚合物中的扩散系数(相对于聚合物骨架), 是浓度的函数。

在全蒸发中, 液体通常使聚合物发生一定程度的溶胀。这种溶胀为各向异性的, 因为在膜的原料侧液体浓度最高, 而在渗透物侧几乎不溶胀。图 6-23 给出了浓度(或活度)分布示意图, 假设在界面处建立了热力学平衡, 即液体在原料中和在膜中活度相等(对纯液体意味着活度为 1)。当渗透物侧蒸气压很低时(或  $p_2/p_1 \rightarrow 0$ ), 膜两侧活度或浓度变化很大, 此时推动力最大。相应地, 与浓度有关的扩散系数也有很大的变化。事实上, 通常采用指数式表示扩散系数随浓度变化, 即

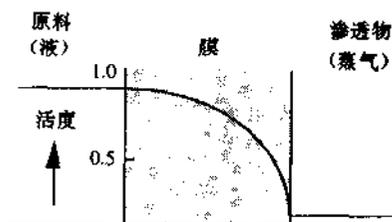


图 6-23 纯液体在膜内的活度分布

$$D_i = D_{0,i} \exp(\gamma c_i) \quad (6-83)$$

式中  $D_{0,i}$  是  $c \rightarrow 0$  时的扩散系数,  $\gamma$  为增塑常数, 表示了液体对链段运动的增塑作用。将式 (6-82) 和 (6-83) 合并, 并利用以下边界条件对膜积分, 则可得到:

当  $x=0$  时,  $c_i = c_{i,1}^m$

当  $x=l$  时,  $c_i = 0$

则

$$J_i = \frac{D_{0,i} l}{l} [\exp(\gamma c_{i,1}^m) - 1] \quad (6-84)$$

该式给出了纯液体通过膜的通量, 表明了哪些参数决定该通量。  $D_{0,i}$ ,  $\gamma$  和  $l$  均为常数, 所以主要参数为膜内浓度 ( $c_{i,1}^m$ )。随着膜内浓度上升, 渗透速率增大。这表明单一液体的渗透速率主要取决于聚合物膜与渗透物之间的相互作用, 对于某一渗透物, 其通过某一聚合物膜的通量将随渗透物与聚合物间亲和性增强而增大。

液体混合物通过聚合物膜的传递一般要复杂得多。对于二元混合物, 通量也可以用溶解度和扩散系数描述, 但需考虑相互间的强烈作用。对多组分传递, 必须区别以下两种现象:

- 通量耦合;
- 热力学相互作用。

通量耦合可由非平衡热力学描述(见第 5 章), 它说明某一组分的传递会受到其他组分梯度的影响。热力学相互作用是更重要的一种现象。由于某一组分与膜相互作用使膜溶胀, 即扩散阻力下降, 进而使另一组分更容易透过。甚至可能由于第二组分(如乙醇)的存在使本来渗透系数很低的组分(水在聚砜中)表现出很高的渗透性。第二组分与聚合物亲和性很强, 导致(总)溶解度比较高, 结果水较易透过。

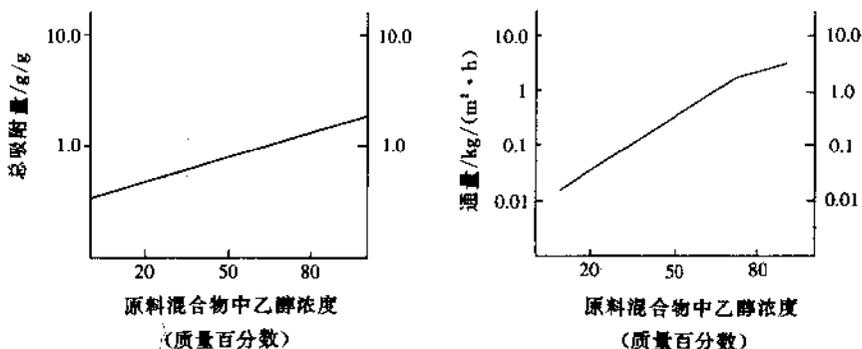


图 6-24 含 PVA20% 的 PAA-PVA 共混膜的总吸附量(左)和全蒸发通量(右)与乙醇/甲苯原料组成的关系<sup>[41]</sup>

通量和选择性等传递性质可与两个热力学参数关联: i) 吸附和; ii) 优先吸附(亦见第 5 章)。吸附值反映了液体混合物与膜材料总的相互作用。图 6-24 为甲苯/乙醇混合物在聚乙烯醇(PVA)和聚丙烯酸(PAA)共混膜中的吸附值(左)和通量(右), 可见随着液体混合

物中醇浓度增加,总的吸附值提高。在此溶胀网络中传递阻力将减小,因而通量(或更准确地说渗透系数)将上升。事实上,扩散系数(由于溶胀加剧)和溶解度(由于相互作用加强)均增大。第二个重要参数,即吸附选择性或优先吸附可与全蒸发过程中膜的选择性相关联。图 6-25 为含 PVA 20% 的 PAA-PVA 共混膜的吸附选择性(左)和全蒸发选择性(右)随乙醇/甲苯原料组成的关系。随着原料中乙醇浓度增大,膜对原料中乙醇的优先吸附或选择性吸附下降,全蒸发选择性也下降。从该图也可以看出通量和选择性不能兼顾。随着原料中乙醇浓度上升,膜的溶胀加剧,所以通量上升(见图 6-24),但选择性下降(图 6-25)。原料中各组分间相互亲合性低时也可以观察到相同的变化趋势。

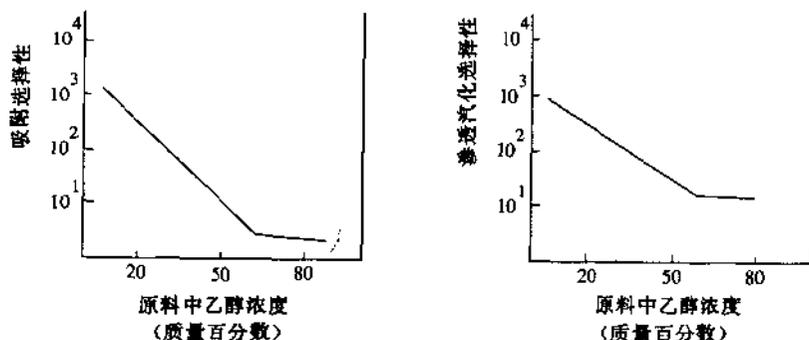


图 6-25 含 PVA20% 的 PAA-PVA 共混膜吸附选择性(左)和全蒸发选择性(右)与乙醇/甲苯原料组成的关系<sup>[41]</sup>

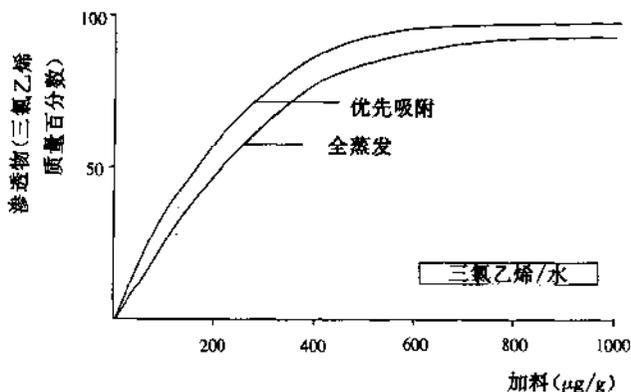


图 6-26 三氯乙烯/水/NBR-18 体系优先吸附和全蒸发实验结果<sup>[42]</sup>

从水中除去三氯乙烯是一个例子,图 6-26 给出了丁腈橡胶(腈含量 18%)作为膜时优先吸附及全蒸发结果随水中三氯乙烯浓度的变化<sup>[42]</sup>,该图表明对三氯乙烯的选择性,随原料中浓度增大而呈指数上升。优先吸附也表现出同样的变化趋势。人们已对许多体系的优先吸附进行了研究,结果表明,对多数聚合物材料及多种不同的液体的混合物,优先被吸附的组分也优先渗透。表 6-13 总结了某些体系的研究结果。根据这些结果可以看出,全蒸发中选择性传递的决定因素是热力学相互作用或优先吸附。此外,通量也与总吸附量有关。

表 6-13 有关优先吸附的文献数据

二元混合物	聚合物 <sup>#</sup>	参考文献
水/乙醇	PMG, PDMS	43, 44
水/乙醇	PAN, PMM, PVA, CA	
	PDMS, Selemion	45~49
水/丙醇	PDMS	45
水/丁醇	PDMS	45
乙醇/1,2-二氯乙烯	PTFE/PVP	50
乙醇/氯仿	PTFE/PVP	50
醋酸/1,2-二氯乙烯	PTFE/PVP	50
氯仿/水	SBR, NBR	42, 51
三氯乙烯/水	NBR, BR	42
苯/水	NBR	51
甲苯/水	NBR, BR	42, 51
苯/环己烷	PMG	48
苯/庚烷	NBR	52
邻二甲苯/对二甲苯	CTP	53
甲苯/甲醇	PAA/PVA	41
甲苯/乙醇	PAA/PVA	41

# : PMG: 聚谷氨酸甲酯; PDMS: 聚二甲基硅氧烷; PVA: 聚乙烯醇; CA: 醋酸纤维素; PAN: 聚丙烯腈; PTFE: 聚四氟乙烯; PVP: 聚乙烯吡咯烷酮; SBR: 丁苯橡胶; NBR: 丁腈橡胶; CTP: 三丙酸纤维素; PAA: 聚丙烯酸

#### 6.4.3.2 全蒸发膜

对于全蒸发和气体分离都需要具有各向异性形态的无孔膜, 即由致密皮层和多孔亚层构成的不对称膜和复合膜, 对亚层的要求与气体分离膜一样:

- 较疏松的亚层可以减小蒸气传递阻力并防止毛细管冷凝;
- 表面孔隙率高且孔径分布窄。

渗透物侧压力损失导致分压提高从而使推动力和通量下降。如孔太小, 则压力损失太大, 结果会发生毛细管冷凝。另一方面, 亚层孔径太大, 很难直接在其上面复合选择性薄层。此外, 表面孔隙率高也很重要。因此, 三层结构膜是有用的。在这种结构中有一个多孔性且无阻力的亚层和一个无选择比的过渡层, 其上覆以一致密皮层。

在亚层上沉积很薄的致密皮层的方法已在第 3 章中讨论过, 与气体分离和蒸气渗透膜制备中所使用的方法是相同的。3 种最主要的方法是:

- 浸没涂敷;
- 等离子聚合;
- 界面聚合。

聚合物材料的选择主要根据应用场合。与气体分离相反, 弹性体通常不如玻璃态聚合

物渗透性好。由于液体的亲合性很强,所以当渗透物浓度较高时其溶解度很高,从而对聚合物链中链段运动产生增塑作用,使得渗透速率提高。事实上,如果应用时的温度超过玻璃化温度,则高度溶胀会使  $T_g$  下降,导致玻璃态聚合物具有弹性体的行为。

对聚合物的选择可作进一步的讨论。重要的是膜不能溶胀得太厉害,否则选择性会严重下降。另一方面,若吸附性差或溶胀太少,通量又太低,因此最佳条件是介于这两种情况之间。粗略估计,总吸附量的范围为 5%~25%(质量百分数)较好。聚合物无需交联或结晶化。使用无定形(玻璃态或橡胶态)聚合物可能更好,因为结晶化会使渗透速率减小。当膜溶胀非常严重时应使用交联聚合物,因为此种情况下交联膜性能较好。例如从水中分离低浓度氯代烃。当水中有机物浓度非常低时( $\approx 10\text{ppm}$ ),可以使用未交联的弹性膜,但当浓度较高时( $>100\text{ppm}$ ),则需使用交联膜以减少溶胀,避免选择性下降太多。表 6-14 给出了由许多聚合物制备的厚度约为  $50\mu\text{m}$  的均质膜用于乙醇脱水的全蒸发结果<sup>[54]</sup>。

原料:90%(质量百分数)乙醇;温度:70℃;膜厚:50 $\mu\text{m}$

表 6-14 通过均质膜的乙醇/水的通量和选择性<sup>[54]</sup>

聚合物	通量/kg/(m <sup>2</sup> ·h)	$\alpha$
聚丙烯腈	0.007	12 500
聚丙烯酰胺	0.011	4 080
聚丙烯酰胺(高度羧基化的)	0.100	2 200
聚乙烯醇(98%)	0.080	350
聚乙烯醇(100%)	0.060	140
聚醚砜	0.072	52
聚酰胺	0.132	19

PVA, PAN 和聚丙烯酰胺的高选择性主要起源于以下两个因素:水与聚合物的相互作用大于乙醇与聚合物的相互作用(水是 PVA 和聚丙烯酰胺的溶剂)和水分子较小(摩尔体积小),这对于混合熵和扩散系数都是有利的。像 PVA 之类的材料只能用于水浓度较低时,否则,过度溶胀会使选择性大幅度下降。

水与有机溶剂的分离相对来说是比较容易的,因为组分的尺寸(摩尔体积)相差较大,化学性质也有很大区别,如极性和氢键能力。组分间彼此越相似,分离越困难。例如有人已经提出,采用“普通”聚合物二甲苯异构体的分离因子只有 2<sup>[55,56]</sup>。

#### 6.4.3.3 应用

全蒸发是一个复杂的分离过程,组成对分离性能有很大的影响。此过程主要用于从液体混合物中分离(更妥当地说是除去)少量液体。当使用高选择性膜时,只需向体系提供几乎纯渗透物的蒸发热,当液体混合物出现共沸组成(液相和蒸气相组成相同)时,该过程表

现出很大的优越性,“普通”精馏不能分离这种混合物。有机溶剂和水的混合物在靠近纯有机溶剂的组成附近会表现出共沸,因此全蒸发对于这类混合物的脱水非常有效。其他有机混合物也会出现共沸,表 6-15 列出了一些共沸混合物及其共沸组成。

表 6-15 一些液体混合物的共沸组成

混合物	共沸组成(质量百分数)
水/乙醇	4.4/95.6
水/异丙醇	12.2/87.8
水/叔丁醇	11.8/88.2
水/四氢呋喃	5.9/94.1
水/二噁烷	18.4/81.6
甲醇/丙酮	12.0/88.0
乙醇/己烷	21.0/79.0
正丙醇/环己烷	20.0/80.0

有许多二元混合物其共沸组成并不靠近某一纯组分而是介于二者之间,此时用全蒸发使其完全分开并不具备优越性。但可将全蒸发与精馏结合,利用全蒸发来破坏共沸。如图 6-27 所示。实际分离是由精馏来实现的,而全蒸发只是使混合物组成偏离共沸点<sup>[57,58]</sup>。在许多情况下,把两个或多个分离过程结合起来使用在投资(基建成本)和能量消耗(操作成本)方面更具优越性。

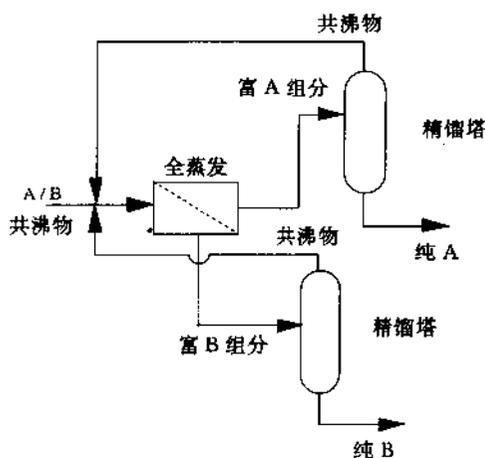


图 6-27 分离 50/50 共沸混合物的精馏/全蒸发联合流程图

最后一种情况是分离组分间相对挥发度差异很小的体系,如能得到选择性较气-液平衡高的膜,则可将全蒸发与精馏进行结合,如图 6-28 所示。这种方法对于解决目前精馏工厂的“瓶颈”问题是很有意义的。全蒸发过程主要用于化学工业中,但也用于其他领域,如

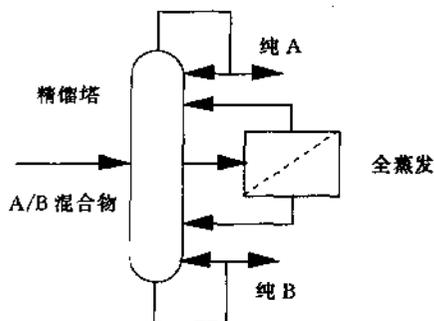


图 6-28 分离近沸点混合物的精馏/全蒸发联合流程

食品和制药工业中热敏产物的浓缩或芳香物的脱除(浓缩),环境保护领域中废水所含挥发性有机污染物的脱除<sup>[59,61]</sup>,或在分析中用于使某一组分富集以进行定量检测<sup>[62]</sup>。因为可能应用的情况很多,所以将应用分成水溶性混合物和非水溶性混合物两大类,在此基础上可进一步分类:

\* 水溶性混合物

此时可进一步分成两类:从有机溶剂中除去少量水(脱水),或从水中除去少量有机物。

- 脱水:从有机溶剂中除去水,即使痕量水也可除去(如从氯代烃中);
- 从水中去除挥发性有机物。
  - 从发酵液中除去醇(乙醇、丁醇和丙酮-丁醇-乙醇(ABE));
  - 从废水中除去挥发性有机污染物(芳香族化合物、氯代烃);
  - 脱除香味化合物和芳香化合物;
  - 脱除酚类。

\* 非水溶性混合物

进一步可以分成:

- 极性化合物/非极性化合物;
  - 醇/芳香族化合物(甲醇/甲苯);
  - 醇/脂肪族化合物(乙醇/己烷);
  - 醇/醚(甲醇/甲基叔丁基醚(MTBE));
- 芳香族化合物/脂肪族化合物;
  - 环己烷/苯;
  - 己烷/甲苯。
- 饱和化合物/不饱和化合物:
  - 丁烷/丁烯。
- 异构体:
  - 碳八异构体(邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、乙苯)。



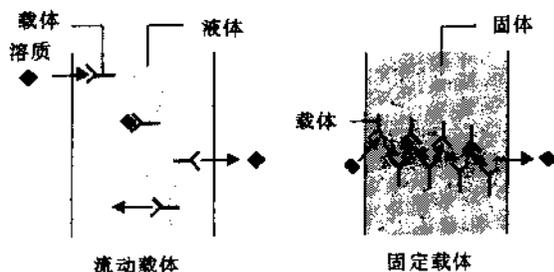


图 6-29 流动载体(左)和固定载体(右)体系示意图

#### 6.4.4.1 液膜

液膜基本上可以分成两类(见图 6-30):

i) 液膜固定多孔膜之内(图 6-30 左), 多孔膜仅作为液膜的骨架或支撑层, 这类膜称为固定化液膜(ILM)或支撑液膜(SLM)。将(疏水)多孔膜浸入适当的有机溶剂中可以很容易地制成这种膜。

ii) 第二类液膜为乳化液膜(ELM)(图 6-30 右), 这种膜也易制备, 制备过程见图 6-31。首先将两个不互溶的相, 如水和油充分混合, 从而形成乳状液滴(液滴尺寸  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ ), 加入表面活性剂使乳滴稳定, 由此得到水/油乳液。将此乳液加入一个装有水溶液的大容器中从而形成水/油/水乳液, 此时油相构成液膜。

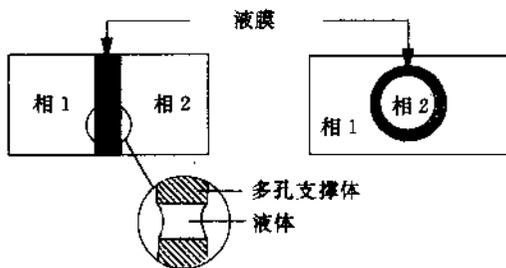


图 6-30 两类液膜示意图

左: 支撑液膜(SLM); 右: 乳化液膜(ELM)

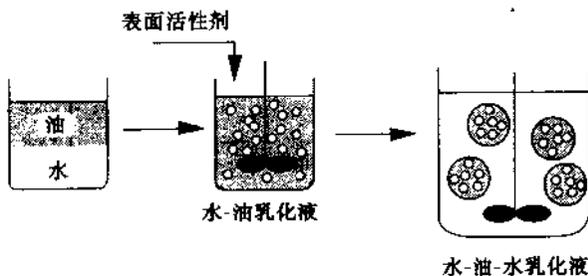


图 6-31 乳化液膜(ELM)的制备

通常两相(相 1 和相 2)为水溶液,液膜相为不与水互溶的油相,就这些体系稳定性而言,溶解度是一个很重要的参数,这种稳定性效应将在下面进行讨论。

这里所举的液膜只用于一些特殊场合,因为选择性很低。选择性主要取决于各组分在相 1 中的分配系数差。如各组分相似,则分配系数差别通常不大,大小相近的组分的扩散系数也相似。选择性取决于溶解度和扩散系数,所以在这种情况下选择性不高。然而,正如以后讨论的一样,在有些情况下,这种液膜很有用(见膜接触器)。

在液膜中加入载体可以使选择性有很大的提高,所加入的载体对相 1 中某一种溶质有很高的亲合性,可以加速其通过膜的传递,这种传递称为载体介导传递或促进传递。促进传递的机理可以用图 6-32 所示的简单实验说明。

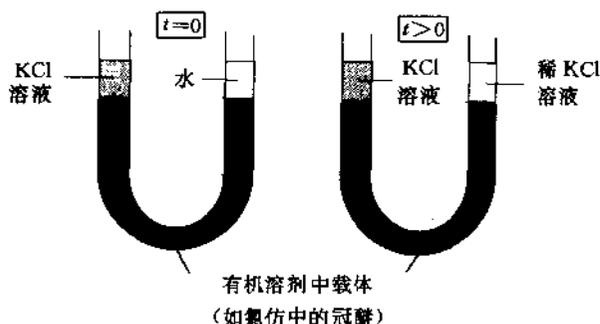


图 6-32 演示促进传递的 U 型管实验

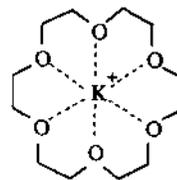
U 型管下部充满有机液体,如氯仿(密度大于水),其中含有与盐有高度亲合性的载体,典型的载体为冠醚。它可与包括盐在内的一些物质发生特殊的相互作用。图 6-33 给出了这类物质的一个简单的例子——18-冠-6。U 型管的一侧充满氯化钾水溶液,另一侧充满水。由于浓差的作用,盐将从浓溶液向纯水扩散。然而,当不存在载体时,由于盐在有机相(即氯仿中)溶解度很低,所以其传递速率非常低。在有机相中加入可与盐形成可逆配合物的载体(如二苯基-18-冠-6)会使钾从 U 型管的一侧传向另一侧。经过一定时间后,纯水相也会含有一定的氯化钾(注意,为保持电中性,氯离子也必须与配合物一起传递)。这种 U 型管实验特别适用于说明促进或载体介导传递作用。

“一般的”扩散传递与促进传递之间的差别如图 6-34 所示。对于载体介导传递,由于载体 C 的存在而使 A 组分的传递得到强化。组分 A 与载体形成配合物 AC,它也可以扩散通过膜,在此情况下同时发生两个过程,即 A 组分的一部分通过扩散传递(自由扩散),另一部分以溶质-载体配合物方式扩散(载体扩散),因此 A 组分的传递被强化。

在载体介导传递中通常包括两个组分,这类传递称为偶合传递。偶合传递可分成两类:

- 同向偶合传递,此时两组分沿同一方向传递;
- 反向偶合传递,此时两组分沿相反方向传递(图 6-34)。

例如离子的传递过程通常发生同向偶合传递(见图 6-28,即 U 型



18-冠-6

图 6-33 冠醚  
(18-冠-6)  
与钾离子配合

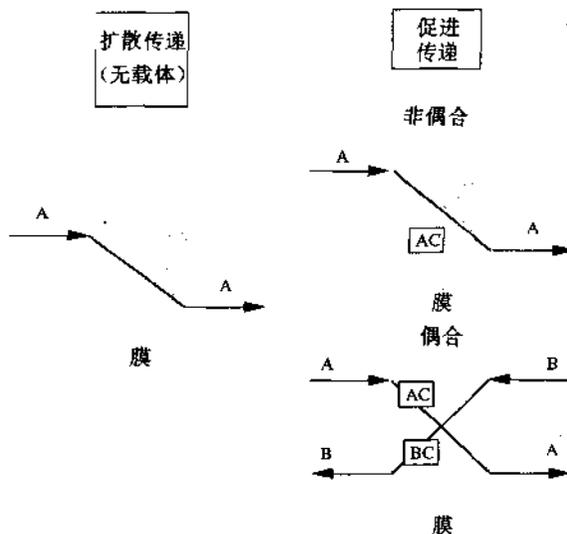


图 6-34 液膜中传递机理  
左图: 扩散传递(无载体); 右图: 促进传递(有载体 C)

管的例子)。如阳离子发生传递则为保持电中性, 必须同时发生阴离子传递。这里将主要考虑反向偶合传递, 以下将反向偶合传递简称为偶合传递。偶合传递机理非常有意义, 因为这提供了使某一组分逆其浓度梯度传递的可能性, 即从低浓向高浓传递, 因为实际的推动力为另一个组分的浓度梯度。这个过程的一个特点是由于另一相中组分浓度高导致配合物解离。

促进传递的机理如图 6-35 所示, 分为以下步骤:

- 溶质溶解在膜(液体)内;
- 在相 1(原料相)/膜界面, 载体与溶质 A 发生配合;
- 载体-溶质配合物通过膜进行扩散;
- 在膜/相 2(剥离相或接收相)界面发生配合物解离;
- 溶质从膜相中释放出来;
- 自由载体反向扩散。

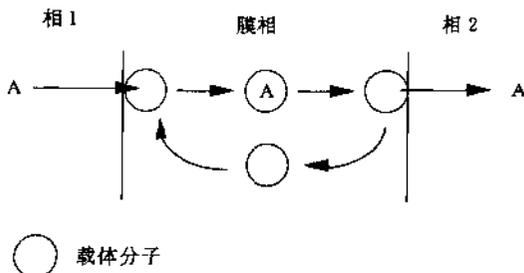


图 6-35 液膜中流动载体介导传递机理

载体介导传递的一个基本特征就是配合反应必须是可逆的, 否则一旦所有载体均与溶质发生配合作用后传递将停止。载体与溶质间的亲合性可能相差很大。如一个很强的配合物, 即载体与溶质间亲合力很强, 则溶质释过程很慢, 而一个弱的配合物, 即载体与溶质间亲合力很弱, 则意味着促进作用有限, 因而选择性也就很小, 所以需要找到一个最佳条件。可逆配合的键能在  $10\sim 50\text{kJ/mol}$  的范围内, 键能在此范围内的典型可逆配合反应应包括氢键、酸-碱作用、螯合、笼合和  $\pi$  键作用。

从图 6-35 可以看出, 有两个因素影响组分 A 的传递:

- 在两个界面处配合物形成速率(配合/解离);
- 配合物(及自由溶质)通过膜的扩散。

就像前面讨论的一样, 化学反应(配合/解离)和传质(扩散)两类不同的过程同时发生是促进传递的另一个特征。由于两个过程同时发生, 通量不再正比于推动力, 当原料浓度很低时仍有较大的推动力。偶合和非偶合促进传递或载体介导传递机理将通过以下例子加以说明。

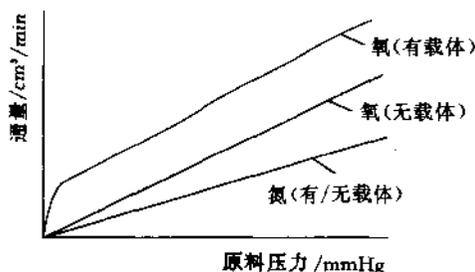


图 6-36 有载体和无载体(组氨酸钴)时氧和氮通过水膜时的通量<sup>[64]</sup>

图 6-36 给出了一个非偶合传递的例子, 即氧和氮通过水膜的传递。膜中可以引入载体, 此时载体为钴的化合物, 这种载体分子可以与氧发生配合作用但不能与氮配合。从图中可以看出, 氮通量随压力上升而增大, 渗透速度不受载体存在的影响。氧在水中溶解度比氮高, 因此通量也比较高, 且由于载体的引入而得到强化。一些氧分子由载体传递, 其余的仍通过“一般的”分子扩散或“自由扩散”进行传递。在较低的氧分压下, 这种促进效果更显著, 因为在比较高的氧分压(浓度)下载体会被饱和。

在促进传递过程中离子是很重要的, 因为有许多种配合剂可用作载体分子, 特别是离子交换组分。偶合传递的一个例子是硝酸离子( $\text{NO}_3^-$ )的传递, 季铵盐(译注: 原文此处有误)适用作阴离子配合剂。阴离子与阴离子交换剂之间的亲合力主要取决于阴离子上电荷密度, 而电荷密度又取决于阴离子的大小和价态。各种阴离子与季铵盐之间亲合力顺序为:



为了利用偶合传递机理从稀溶液中除去硝酸根离子  $\text{NO}_3^-$ , 其他组分与载体的亲合力必须低于硝酸根离子, 但又不能太低, 否则解离非常困难。氯离子  $\text{Cl}^-$  是用于与硝酸根交换的很好的组分, 硝酸根离子的偶合传递如图 6-37 所示。

相 1 中的硝酸根被  $\text{Cl}^-$  置换, 而相 2 中的  $\text{Cl}^-$  被硝酸根置换。硝酸根离子逆着自身推

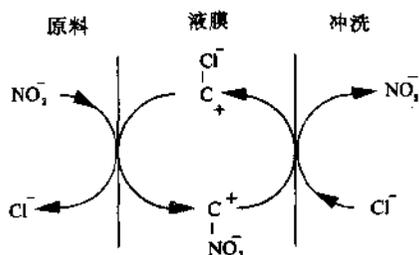


图 6-37 反向传递。与原料中(相1)低硝酸根浓度相比,相2(剥离相)中氯离子浓度很高

动力方向传递,而过程实际推动力为膜两侧较大的氯离子浓度差。虽然硝酸根离子与载体的亲合力比氯离子高得多,但由于相2(剥离相)中氯离子浓度很高仍可以发生硝酸根的解离。该过程中发生的平衡反应为:

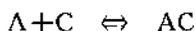


利用这种耦合促进传递可以获得很高的浓缩因子。

#### 6.4.4.2 分离过程讨论<sup>[65]</sup>

如图 6-36 所示,氧通过水膜的传递可以通过引入特定载体而强化。两种机理对氧通过膜的通量做出贡献,即氧分子与载体之间形成配合物,而后该载体分子通过膜进行扩散,另一机理是溶解氧通过膜的“一般的”Fick 扩散。

图 6-38 给出了由 Fick 扩散(分子氧)和载体-氧配合物(配合氧)扩散而产生的浓度分布。两种传递机理同时发生。首先考虑简单情况,即单组分传递,渗透物 A 与载体 C 反应形成载体-溶质配合物 AC:



该配合物可以以非配合或配合形式传递通过膜。组分 A 总的通量为两部分之和:

$$J_A = \frac{D_A}{l}(c_{A,0} - c_{A,l}) + \frac{D_{AC}}{l}(c_{AC,0} - c_{AC,l}) \quad (6-85)$$

式(6-85)中右侧第一项代表了由服从 Fick 定律的渗透物扩散,其中  $D_A$  为(非配合)组分在液膜中的扩散系数,而  $c_{A,0}$  为紧靠近界面处液膜内组分 A 的浓度。第二项代表了载体介导扩散,其通量正比于推动力,此时推动力为液膜两侧配合物的浓度差。 $D_{AC}$  为配合物的扩散系数, $c_{AC,0}$  为界面处载体-溶质配合物的浓度。配合反应的平衡常数为:

$$K = \frac{c_{AC,0}}{c_{A,0}c_C} \quad (6-86)$$

膜内任一点平均载体浓度为:

$$\bar{c} = c_C + c_{AC,0} \quad (6-87)$$

其中  $c_C$  为自由载体的浓度, $c_{AC,0}$  为膜内某一点已配合的载体的浓度。将式(6-86)和(6-87)代入(6-85)并假设在渗透物侧或剥离侧内浓度可忽略( $c_{A,l} \approx c_{AC,l} \approx 0$ ),则组分 A 的总通量为:

$$J_A = \frac{D_A}{l} c_{A,0} + \frac{D_{AC}}{l} \left( \frac{K \bar{c} c_{A,0}}{1 + K \bar{c} c_{A,0}} \right) \quad (6-88)$$

分配系数  $k = c_{A,0}/c_{A,t}$ , 其中  $c_{A,t}$  为组分 A 在原料中的浓度, 式(6-88)可写成:

$$J_A = \frac{D_A k}{l} c_{A,t} + \frac{D_{AC}}{l} \left( \frac{K k \bar{c} c_{A,t}}{1 + K k \bar{c} c_{A,t}} \right) \quad (6-89)$$

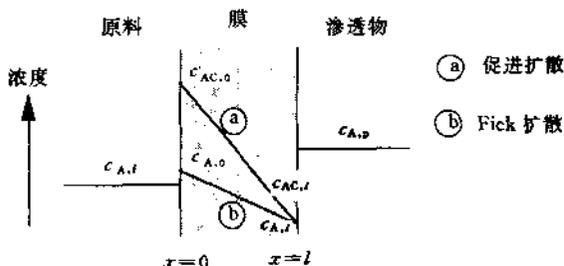


图 6-38 自由氧通过 Fick 扩散(曲线 b)和促进扩散(曲线 a)两种情况下的浓度分布示意图

由图 6-38 和方程(6-85)能观察到两种极限情况:

i) 第一项即 Fick 扩散为速率控制步骤。

当与扩散速率相比,反应速率较小时,便发生这种情况,换句话说,当载体-溶质配合物 AC 浓度远低于 A 的浓度时( $c_{A,0} \gg c_{AC,0}$ ),发生这种情况。

ii) 配合物的扩散即第二项为速率控制步骤。

当反应速率很快且配合物扩散速率远高于未配合的渗透物时( $c_{AC,0} \gg c_{A,0}$ )发生此种情况。

反应速率与扩散速率之比为 Damkohler 数。第二 Damkohler 数定义为  $l^2/(Dt_{0.5})$ , 其中  $t_{0.5}$  为配合反应的半衰期(反应时间常数),  $D$  为自由组分的扩散系数,  $l$  为膜厚。扩散系数除以膜厚度的平方可以视为是扩散时间常数。如  $l^2/(Dt_{0.5}) \gg 1$ , 则反应速率很快, 而自由渗透物的扩散可忽略(如对膜厚为  $10 \mu\text{m}$ ,  $t_{0.5}$  为  $10^{-7}\text{s}$ ,  $D$  为  $10^{-9}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 则 Damkohler 数很大, 在  $10^6$  左右)。另一方面, 当 Damkohler 数小时, 未配合的渗透物的自由扩散为速率控制步骤, 此时不发生促进作用, 总通量等于 Fick 扩散通量。图 6-39 给出了 Damkohler 数与总通量或促进通量与 Fick 通量之比的关系。

图中任意选定通量比(总通量/Fick 通量)为 10 以说明促进传递为速率控制步骤的区域(区域 I)<sup>[66]</sup>, 在此区域内, 配合物的扩散决定了总渗透速率, 这表明式(6-85)右侧第一项与第二项相比可以忽略, 传递过程由载体-溶质配合物决定。即使反应速率常数很小, 即溶质在液膜中溶解度非常低时, Damkohler 数仍可能很大。

无浓差极化时, 组分的通量可由(6-85)式表示, 但一般而言, 对于载体介导传递需考虑边界层效应。图 6-40 为在耦合(反向传递)传递过程中, 逆其自身浓度梯度传递的组分(如硝酸根离子)的浓度分布, 图中没有画出其他组分(氯离子)。从该图可以看出, 由于浓差极化在两个界面处均产生了额外的边界层阻力, 而这种边界层阻力可能与扩散阻力相当甚至占主导地位。

在此耦合传递过程中发生的化学反应为:

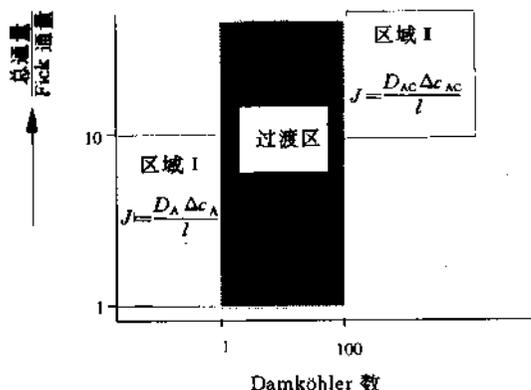


图 6-39 总通量与 Fick 通量之比与 Damköhler 数的关系示意图<sup>[59]</sup>

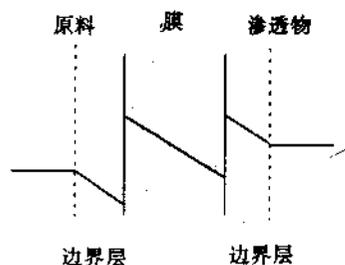
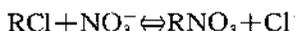


图 6-40 液膜过程的浓度分布示意图



该反应的平衡常数为:

$$K = \frac{[\text{RNO}_3]_o [\text{Cl}^-]_w}{[\text{RCl}]_o [\text{NO}_3^-]_w} \quad (6-90)$$

式中下标 o 和 w 分别代表有机相和水相。如离子在有机相溶解度很低, 则载体-溶质配合物的浓度决定了该相中的离子浓度, 这意味着平衡常数等于原料侧分配系数之比, 因为:

$$k_{\text{NO}_3} = \frac{[\text{NO}_3^-]_o}{[\text{NO}_3^-]_w} = \frac{[\text{RNO}_3]_o}{[\text{NO}_3^-]_w} \quad (6-91)$$

$$k_{\text{Cl}^-} = \frac{[\text{Cl}^-]_o}{[\text{Cl}^-]_w} = \frac{[\text{RCl}]_o}{[\text{Cl}^-]_w} \quad (6-92)$$

载体的专一性决定于分配系数之比,  $k_{\text{NO}_3^-}/k_{\text{Cl}^-}$ , 如该比值高, 则选择性高。

为描述总传递必须考虑 3 个过程<sup>[67]</sup>, 硝酸根在边界层中的通量( $J_{bt}$ )为:

$$J_{bt} = -D_{bt} \frac{d[\text{NO}_3^-]_w}{dx} \quad (6-93)$$

硝酸根通过界面的通量  $J_i$  取决于配合的难易程度,  $J_i$  值为:

$$J_i = k_1 [\text{NO}_3^-]_w - k_{-1} [\text{NO}_3^-]_m \quad (6-94)$$

式中  $k_1$  和  $k_{-1}$  为速率常数,  $[\text{NO}_3^-]_w$  和  $[\text{NO}_3^-]_m$  分别为界面处水相(w)和有机相(m)浓度:

硝酸根通过膜相的通量  $J_m$  为:

$$J_m = -D_m \frac{d[\text{NO}_3^-]_m}{dx} \quad (6-95)$$

稳态条件下通量相等(否则发生累积), 即  $J_{bt} = J_i = J_m$ , 并等于总通量  $J$ 。如以差分代替微分( $dc/dt = \Delta c/\Delta x$ ), 则将式(6-93), (6-94)和(6-95)合并, 可以得到:

$$J = \frac{k_1 [\text{NO}_3^-]_w}{k_1 \frac{\delta}{D_{bt}} + k_{-1} \frac{l}{D_m} + 1} \quad (6-96)$$

式中  $\delta$  为边界层厚度,  $l$  为膜厚。若原料中硝酸根浓度  $[\text{NO}_3^-]_w$  不是常数, 其通量可写成:

$$J = -\frac{V}{A} \frac{d[\text{NO}_3^-]_w}{dt} \quad (6-97)$$

其中  $V$  为总原料体积,  $A$  为膜面积。假设配合速率很快, 则

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{NO}_3^-]_0}{[\text{NO}_3^-]_w} = k_{\text{NO}_3^-} \quad (6-98)$$

将分子和分母同时除以  $k_{-1}$ , 并忽略分母中的  $l$ , 则式(6-96)变成:<sup>[67]</sup>

$$\frac{J}{[\text{NO}_3^-]_w} = \frac{k_{\text{NO}_3^-}}{k_{\text{NO}_3^-} \frac{\delta}{D_{bl}} + \frac{l}{D_m}} = P \quad (6-99)$$

如渗透过程仅由通过液膜的扩散过程决定, 即可以忽略边界层现象, 则渗透系数可写成  $P = k_{\text{NO}_3^-} D_m / l$ 。然而, 当边界层效应占主导地位时, 则  $P = D_{bl} / \delta$ , 即等于边界层中传质系数。

将式(6-97)与(6-99)合并并根据边界条件:

$$t=0 \text{ 时, } c=c_0$$

$$t=t \text{ 时, } c=c$$

$$\text{进行积分, 则} \quad \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -\frac{A}{V} P t \quad (6-100)$$

该式表明浓度随时间呈指数关系降低, 因为渗透系数与浓度无关, 经常可以观察到这种现象, 如图 6-41 所示。

#### 6.4.4.3 液膜的制备

在介绍膜的制备时, 将液膜分成两类, 即支撑液膜(SCM)和乳化液膜(ELM)。

支撑液膜由 3 部分组成:

- 支撑膜;
- 有机溶剂;
- 载体。

由于自由膜是不稳定的, 多孔支撑膜起到骨架作用。然而, 即使采用这种支撑骨架, 液膜稳定性也

往往不能保持很长时间, 这是液膜过程所遇到的主要问题之一, 本节最后将进一步讨论这一点。事实上, 所有膜材料均可以用作支撑膜, 只要它在实验条件下是稳定的且具有适宜的化学性质。常用的支撑材料为具有良好稳定性的聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯等。为了获得最佳通量, 支撑材料的表面孔隙率和总孔隙率应较高。表 6-17 列出了常用作多孔支撑体的疏水多孔膜。除上述膜材料外, 原则上也可以用一些更致密的膜, 如聚砜和醋酸纤维素。除孔隙率外, 膜厚度也直接影响渗透速率, 因为通量反比于膜厚, 因此膜应尽可能薄。然而, 随着膜厚度减小, Damkohler 数也减小, 因为这两种效应是相反的。当存在着彼此相反的效应时, 根据体系及体系所处的条件总能找到一种最佳状态。当 Damkohler 数很高时, 配合速率很快, 结果总的通量完全由通过膜的扩散过程决定, 因此当没有浓差极化时, 通量反比于膜厚。

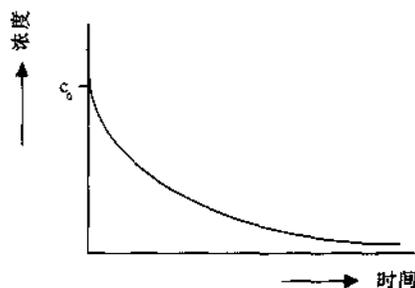


图 6-41 由式(6-100)确定的原料中溶质浓度随时间的变化

表 6-17 常用于支撑液膜(SLM)的多孔膜

制备工艺	材料
拉伸	聚丙烯(Celgard)
	聚四氟乙烯(Gore-Tex)
相转化	聚丙烯(Accurel)
	聚乙烯

#### 6.4.4.4 有机溶剂的选择

选择支撑液膜体系的有机溶剂要满足一定的要求。当用于水溶液体系时,其在水相的溶解度必须很低且挥发性很低。另外,有机液体必须同时是载体及载体-溶质配合物的溶剂。

另一个重要因素是有机相的粘度,因为在许多情况下,载体或载体-溶质配合物的存在会使有机相粘度增加。粘度对扩散系数的影响可由 Stokes-Einstein 方程表示,该方程表明,扩散系数反比于粘度:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (6-101)$$

式中  $\eta$  为有机相的粘度。表 6-18 列出了一些常用于液膜的有机溶剂的粘度。

表 6-18 常用于液膜过程的溶剂在 298K 温度下的粘度

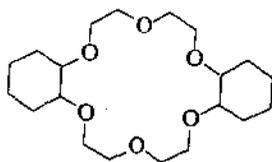
溶剂	粘度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
邻二氯苯	0.013
1-辛醇	0.076
邻苯二甲酸二丁酯	0.154
邻硝基苯基辛基醚	0.128
邻硝基二苯醚	0.161

载体浓度的增加也会导致两个相反的效果。一方面通量会随载体浓度上升而变大。另一方面,载体浓度增加会导致粘度增加,从而使扩散系数减少,通量下降。

支撑液膜的另一个严重问题是不稳定性,即由于有机相的损失而使过程失效。虽然对有机相来说,其在水相中溶解度尽可能低这一点是至关重要的,然而即使溶解度满足要求或水相已被溶剂饱和,经过一段时间后,过程仍会变得不稳定。造成这种不稳定的最可能的原因是有机相的乳化<sup>[69]</sup>,如图 6-42 所示。当原料液在其表面流动时,由于剪切作用,有机相会形成一些小的乳状液滴。这些乳状液滴会离开有机相,最终会使得有机相完全消失。为了制成稳定的支撑液膜,必须适当选择实验条件防止乳化。其他因素包括溶剂损失、载体损失及渗透压效应也会影响过程的稳定性。由于这些体系离子强度高,所以存在比较高的渗透压差,进而导致液膜不稳定。液膜相凝胶化是改善其稳定性的一种方法<sup>[69]</sup>,这说

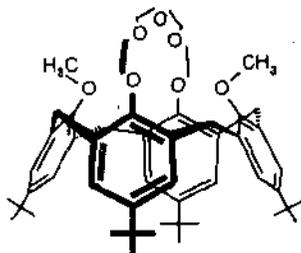


续表



二环己基-18-冠-6

冠醚



杯芳烃

#### 6.4.4.6 应用

促进传递的应用领域很广,可以分成阳离子、阴离子、气体及有机分子的分离等大类<sup>[66,70~72]</sup>。

阳离子和阴离子均可通过促进传递过程很容易地去除,因为可以选用的载体很广。许多可以用液膜回收的阳离子包括:铜( $\text{Cu}^{2+}$ )、汞( $\text{Hg}^{2+}$ )、镍( $\text{Ni}^{2+}$ )、镉( $\text{Cd}^{2+}$ )、锌( $\text{Zn}^{2+}$ )和铅( $\text{Pb}^{2+}$ )。阴离子也可由液膜回收,例如硝酸根( $\text{NO}_3^-$ )、铬酸根( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )和硫酸铀酰离子( $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^-$ )。

许多种气体均可利用促进传递过程脱除。如从氮中分离氧,从天然气中脱除 $\text{H}_2\text{S}$ ,从废气中脱除 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 和 $\text{SO}_2$ 。最后一类应用是有机混合物的分离,例如烃类的分离(脂肪烃/芳烃,如苯/己烷,以及二甲苯异构体分离)和从废水中除酚等。

#### 6.4.4.7 载体介导传递小结

膜	支撑液膜(SLM) 乳化液膜(ELM) 固定载体膜 溶剂溶胀膜
厚度	20~150 $\mu\text{m}$ (SLM) $\approx 0.1\sim 1\mu\text{m}$ (ELM)
孔尺寸	无孔(液体)
推动力	浓度差
分离原理	与载体的亲和力(载体介导传递)
支撑膜材料	疏水多孔膜

应用	— 除去特定离子
	* 阳离子(镉、铜、镍、铅)
	* 阴离子(硝酸根, 铬酸根)
	— 气体脱除
	* 氮/氧分离
	* $H_2S, CO_2, SO_2, CO$ 和 $NH_3$ 的脱除
	— 有机液体分离
	— 脱酚

### 6.4.5 透析

透析是溶质在其自身浓度梯度作用下从膜的一侧(原料侧)传向另一侧(透析物侧或渗透物侧)的过程。由于分子大小及溶解度不同,使得扩散传速率不同,从而实现分离。典型的浓度分布见图 6-43(a)。通常也存在边界层阻力,此时浓度分布见图 6-43(b)。为得到较高通量,膜应尽可能薄,图 6-44 给出了透析过程示意图,其中原料流动方向和渗透物流动方向是相反的(亦见第 8 章)。

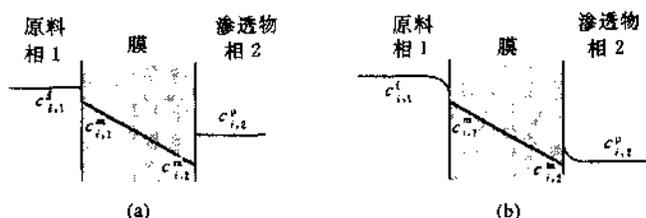


图 6-43 透析过程浓度分布  
(a)无边界面层阻力;(b)有边界层阻力

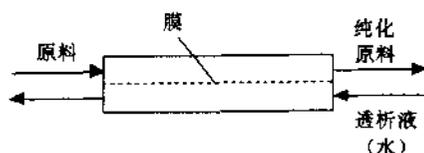


图 6-44 透析过程示意图

透析过程中的传递是通过对无孔膜的扩散进行的。为了减小扩散阻力,膜应高度溶胀。溶胀后膜的扩散系数要高于未溶胀膜。这种差异可能很大,如低分子量溶质在玻璃态(结晶形的)聚合物中的扩散系数约为  $10^{-19} m^2/s$ ,而在高度溶胀后的聚合物中则可达  $10^{-9} m^2/s$ ,相应地,渗透速率也以同样方式改变(见图 6-14)。这表明阻力随分子量增大和溶胀度降低而增大。低分子量的离子(盐)和中性溶质(尿素)很容易通过膜,而分子量较高的组分的阻力要大得多。

本节所讨论的透析或“一般的”透析是指中性分子扩散。如用中性膜或带电膜分离电

解质, 则由于离子的非均匀分布导致的 Donnan 效应会干扰正常的透析过程, 这类透析称为 Donnan 透析或扩散透析, 将在 6.4.6 中讨论。

#### 6.4.5.1 传递过程

透析为一扩散过程, 稳态下其传递过程可由 Fick 定律描述, 对膜积分可得 (见图 6-43 (a)):

$$J_i = \frac{D_i}{l}(c_{i,1}^m - c_{i,2}^m) \quad (6-102)$$

或引入平衡分布系数  $K_i$ :

$$J_i = \frac{D_i K_i}{l} \Delta c_i = \frac{P_i}{l} \Delta c_i \quad (6-103)$$

其中  $D_i$  为溶质扩散系数,  $K_i$  为分配系数 ( $K_i = c_{i,1}^m / c_{i,1}^f = c_{i,2}^m / c_{i,2}^f$ ),  $l$  为膜厚,  $\Delta c_i$  为原料和渗透物间浓度差 ( $\Delta c_i = c_{i,1}^f - c_{i,2}^f$ ), 在溶质流动的同时, 渗透的溶剂进行反向流动, 即从低浓侧流向高浓侧。该渗透通量正比于渗透压差。溶质与溶剂的流动并非彼此无关, 而是互相耦合的 (见第 5 章)。由于溶质扩散浓度差减小, 渗透压差减小, 所以溶剂通量下降。另一方面, 溶剂通量导致高浓侧溶质浓度下降。从而浓差减小, 所以溶质通量下降。

透析过程的阻力不仅取决于膜, 很多情况下要考虑边界层阻力, 图 6-43(b)说明了这一点。根据阻力加和可以得到总的传质系数  $k_o$ :

$$\frac{1}{k_o} = \frac{l}{P_i} + \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \quad (6-104)$$

式中  $k_1$  和  $k_2$  分别为原料侧和渗透物边界层的传质阻力,  $P_i = D_i K_i$ 。溶质通量也可以用总传质系数表示:

$$J_i = k_o (c_{i,1}^f - c_{i,2}^f) \quad (6-105)$$

#### 6.4.5.2 膜

透析主要用于从高分子量物质中分离出低分子量组分, 分离原理是基于分子量的不同, 即 Stokes-Einstein 公式。尽管透析主要用于水溶液, 但过程本身并不仅限于这类溶液。为了得到足够高的渗透速率, 膜必须是高度溶胀的, 而膜的溶胀又会导致选择性下降。因此必须在扩散速率和溶胀之间找到一种最佳条件。另外, 膜应当尽可能的薄。

对于水溶液可采用亲水性聚合物, 如赛璐玢、铜纺, 它们均是可再生纤维素。其他的亲水性聚合物包括醋酸纤维素(CA)、皂化醋酸纤维素、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸(PAA)、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯和醋酸乙烯酯共聚物(EVA)或乙烯和乙醇共聚物(EVAL)、聚碳酸酯和聚醚共聚物及较疏水的材料如聚碳酸酯(PC)。

#### 6.4.5.3 应用

目前透析最主要的用途是血液透析。在血液透析中, 膜用做肾功能衰竭患者的人工肾<sup>[73,74]</sup>。透析膜能完全替代肾, 以除去有毒的低分子量组分, 如尿素、肌酸酐、磷酸盐和尿酸。该过程中血液被泵激通过透析器。所用透析器一般为由以上所提到的某种材料制成

的中空纤维膜器。对膜材料的最主要的要求就是血液相容性。在进入膜器之前, 血液中需加入一种抗凝剂, 即肝素。除了有毒组分外, 无毒的十分重要的低分子量溶质也会扩散通过膜, 例如纯水为第二相, 则钠、钾等电解质就会以这种方式扩散。由于电解质平衡是非常重要的, 所以使用生理盐水作为透析液, 这样就不存在这些离子传递的推动力。

多孔膜也用于从血液中除去代谢废物。该过程称为血液过滤, 它采用的是超滤膜。血液透析和血液过滤二者存在着本质差别, 前者是基于扩散而后者是基于对流。由于血液过滤的流动速度很高, 所以必须十分小心以防止患者脱水。

其他的较重要的应用包括在粘胶生产中从胶质半纤维素中回收苛性钠<sup>[75]</sup>及从啤酒中除去醇<sup>[76]</sup>。此外还可用于生物及制药行业中生物产品的脱盐和分馏脱盐。

#### 6.4.5.4 透析小结

膜:	均质
厚度	10~100 $\mu\text{m}$
推动力	浓度差
分离原理	扩散速率差, 溶解-扩散
膜材料	亲水聚合物(再生纤维素如赛璐玢和铜纺, 醋酸纤维素, 乙烯-乙醇醇共聚物以及乙烯-醋酸乙烯酯共聚物)
主要应用	<ul style="list-style-type: none"> <li>— 血液透析(从血液中除去有毒物质)</li> <li>— 从啤酒中降低醇含量</li> <li>— 酶和辅酶的脱盐</li> <li>— 制浆造纸工业中碱液回收</li> </ul>

#### 6.4.6 扩散透析

扩散透析为一扩散过程, 在此过程中, 离子在浓差作用下传递通过离子膜。该过程可用与透析过程类似的方式进行描述。无浓差极化条件下离子  $i$  通过膜的通量为:

$$J_i = \frac{P_i}{l} \Delta c_i \quad (6-106)$$

其中  $P_i$  为某一离子通膜的渗透系数。一般情况不能使用(6-106)式。由于存在着与离子膜相结合的离子, 从而会形成 Donnan 平衡, 因此传递过程应用 Nernst-Planck 方程描述, 其中既包括浓度差, 也包括电位差。质子和氢氧根离子不能被 Donnan 电位有效截留, 因此可以将其与其他带相同电荷的离子分离。碱性条件下( $\text{pH} > 7$ ), 可使用阳离子交换膜, 此时除氢氧根以外的所有其他阴离子均会被截留。运用该过程可从盐溶液中回收烧碱(图 6-45(a)左)。利用类似的原理也可以从盐中回收酸, 此时使用带正电的阴离子交换膜, 这种膜可以截留除氢离子以外的所有阳离子, 从而实现氢离子与其他阳离子的分离(图 6-45(a)右), 这样酸得以回收。

图 6-45(b)描述了另一种过程, 通常称为 Donnan 透析。事实上扩散透析与 Donnan 透析并没有本质的区别, 不过一般倾向于使用扩散透析这一名称。该过程也使用离子交换膜, 图 6-45(b)左图为使用阳离子交换膜的情况。由于膜允许阳离子通过, 因此  $\text{H}^+$  将从左

腔室(相 I)扩散到右腔室(相 II)。同时,由于存在推动力(浓度差)及为了维持电中性,Na<sup>+</sup>会沿相反方向扩散。由于H<sup>+</sup>离子迁移性大,因此会形成电位,从而加速Na<sup>+</sup>的传递。这一过程当然不能用简单的(6-106)式描述,而需采用Nernst-Planck方程。图6-45(b)说明了这种同样的原理,不同之处仅在于用了阴离子交换膜,因此阴离子扩散通过膜。

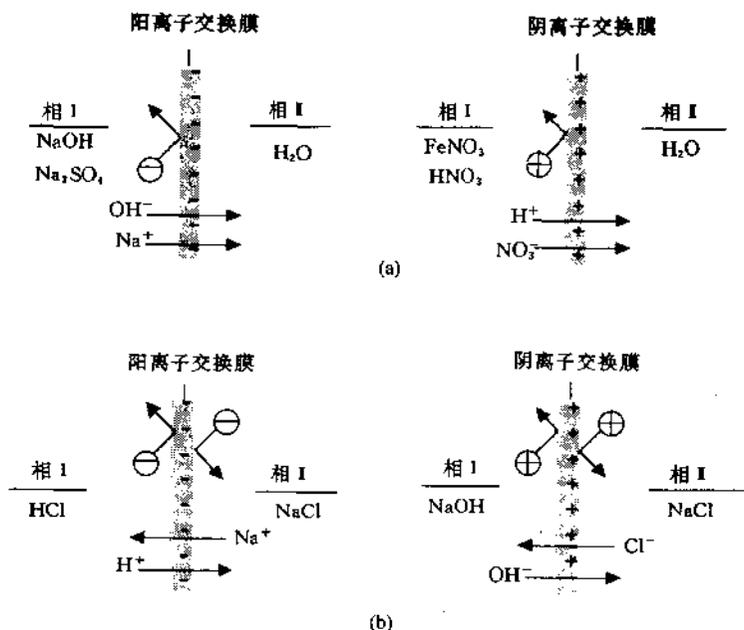


图 6-45 阴、阳离子交换膜的扩散透析(a)和 Donnan(b)透析原理

#### 6.4.6.1 应用

从工程的角度看,扩散透析为一非常简单且节能的过程。与大多数透析过程类似,扩散透析过程中原料和渗透物是逆流流动,不需要诸如压差或电位差等外加推动力,如图6-46所示。

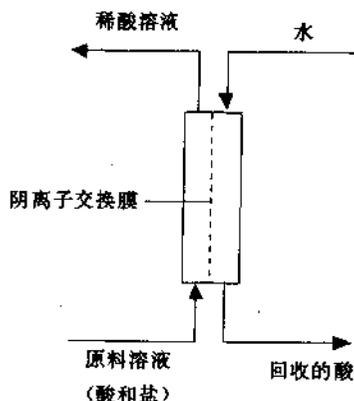


图 6-46 从盐溶液中回收酸的扩散透析过程示意图

HF 和 HNO<sub>3</sub> 常用作不锈钢的刻蚀剂。可以利用扩散透析过程来回收酸, 因为氢离子可以通过膜而 Fe<sup>3+</sup> 不能。扩散透析也可以用于离子交换再生及金属加工过程中酸的回收。该过程也可用于碱液中氢氧根离子的回收, 如纺织工业中(浸碱过程)及 hydrolurgy (金属覆镀)。

#### 6.4.6.2 扩散透析小结

膜	离子交换膜
厚度	约几百(100~500)μm
推动力	浓度差(和电位差)
分离原理	Donnan 排斥机理
膜材料	阳离子和阴离子交换膜(类似于电渗析)
主要应用	— 刻蚀、酸洗和金属加工中酸回收 — 纺织和金属加工中碱回收

## 6.5 热推动膜过程

### 6.5.1 概述

大多数膜传递过程均为等温过程, 推动力可以是浓度差、压差或电位差。

当被膜分隔的两相处于不同温度时, 热量将从高温侧传向低温侧, 这种热量传递可以用简单的唯象方程描述, 即 Fourier 定律(见第 1 章 1.5 节)。热量传递与相应的推动力, 即温差有关, 通过均质膜的热传导过程如图 6-47 所示。热通量为:

$$J_b = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (6-107)$$

其中比例系数  $\lambda$  为导热系数。表 6-19 列出了一些体系的  $\lambda$  值。

表 6-19 一些介质的导热系数

体系	$\lambda/W/(m \cdot ^\circ C)$
气体	0.02
有机液体	0.2
水	0.6
聚合物	2.0
金属	20~200

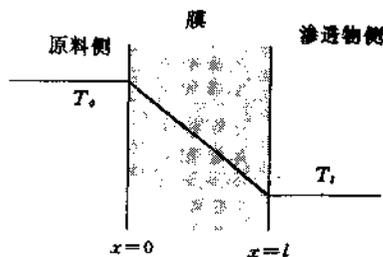


图 6-47 均质膜的温度分布

稳态下且  $\lambda$  为常数时, 将式(6-107)对整个膜积分, 则

$$J_h = \frac{\lambda}{l}(T_0 - T_l) \quad (6-108)$$

除了热量传递外, 也发生质量传递, 这一过程称为热渗透或热扩散。这些过程中不发生相变。

另一类热推动膜过程为膜蒸馏, 此时用多孔膜将两个不能润湿膜的液体分开。如液体温度不同, 则蒸气压差会使蒸气分子从高温(高蒸气压)侧传向低温(低蒸气压)侧, 下面将介绍膜蒸馏的基本概念。

## 6.5.2 膜蒸馏

膜蒸馏是用多孔膜将两个处于不同温度下的液体或溶液分开的过程, 液体或溶液必须不润湿膜, 否则, 由于毛细管力作用膜孔很快会被液体充满。这表明对于水溶液必须选用不可润湿的多孔疏水膜, 膜蒸馏过程如图 6-48 所示。

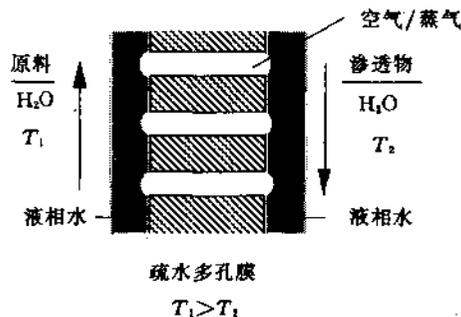


图 6-48 膜蒸馏示意图

当两相含有纯水且不存在温差时, 体系处于平衡状态, 不会发生传递过程。如两相中, 一相温度高于另一相, 则膜两侧存在温差进而导致蒸气压差, 因此蒸气分子会通过膜孔, 从高蒸气压侧传向低蒸气压侧。这种传递过程包括以下 3 个步骤:

- 高温侧蒸发;
- 蒸气分子通过疏水膜孔进行传递;
- 低温侧冷凝。

膜蒸馏是一种膜不直接参与分离作用的膜过程, 膜的唯一作用是作为两相间的屏障, 选择性完全由气-液平衡决定。这意味着蒸气分压最高的组分渗透速率也最快。例如乙醇/水混合物, 当乙醇浓度低时膜不被润湿, 两种组分均会通过膜传递, 但乙醇的传递速率总是比水快。对于盐溶液, 如 NaCl 溶解在水中, 只有水才有蒸气压, 即 NaCl 的蒸气压可忽略, 这表明只有水才能通过膜进行渗透, 因此选择性非常高。

挥发性组分通过膜的传递可用通量正比于推动力的唯象方程描述, 而推动力就是温度差, 温差导致蒸气压差(温度与蒸气压之间关系由 Antoine 关联式表示)。

通量可用唯象方程描述:

$$J_i = B\Delta p_i \quad (6-109)$$

可见通量与两个参数有关, 与膜有关的  $B$  和与体系有关的  $\Delta p$ 。比例系数  $B$  取决于膜参数, 如材料(疏水/亲水)、孔结构、孔隙率及膜厚度。主要的结构参数为孔隙率(其值应尽可能高)和膜厚孔径分布必须很窄, 特别要避免大孔, 因为大孔最容易被润湿。相反, 体系参数  $\Delta p$  主要取决于温差  $\Delta T$ 。

其他较重要的参数为流体力学条件(流速)和膜器设计。这些参数将影响温度极化, 进而影响推动力(见第 7 章)。

### 6.5.2.1 过程参数

膜蒸馏是建立在通过多孔膜进行蒸馏这一概念基础之上的, 主要的要求就是膜不被润湿。如膜被润湿, 则液体会自发进入到膜孔。润湿性取决于液体与膜材料之间的相互作用, 在亲合性低时不会润湿。通过接触角机理可以获得有关润湿性的信息, 即将一滴液体置于无孔(且光滑)的表面上, 测定接触角。亲合性低时, 接触角  $\theta$  应大于  $90^\circ$ , 而亲合性高时, 接触角小于  $90^\circ$ 。后一种情况下, 液体会润湿表面, 如图 6-49 所示。

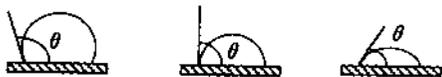


图 6-49 液滴在固体(无孔)材料上的接触角

如材料是多孔的, 润湿时( $\theta < 90^\circ$ )液体会渗入孔内, 这可以由 Laplace 方程描述:

$$\Delta p = -\frac{2\gamma_1 \cos\theta}{r} \quad (6-110)$$

如  $\theta > 90^\circ$ , 则  $\cos\theta < 0$ ,  $\Delta p > 0$ , 只有施加一定压力(由 Laplace 方程决定), 液体才会渗入膜内。从式(6-110)可以看出, 润湿性取决于 3 个因素:

- 孔尺寸( $r$ );
- 液体表面张力( $\gamma_1$ );
- 膜材料表面能( $\theta$  或  $\cos\theta$ )。

润湿压力反比于膜孔径。图 6-50 为使水润湿特富隆膜所需施加的压力随孔径变化的关系。

第二个决定润湿性的参数是液体的表面张力。这与分子间作用力有关, 如色散力、极性力及氢键。烃类, 如己烷, 只存在很弱的色散力, 所以表面张力很低。另一方面, 当有氢键存在时, 如水, 分子间作用力很强, 表面张力高。表 6-20 列出了一些液体的表面能力。

当液体与一(光滑)聚合物表面相接触时, 由于液体与聚合物间亲合性不同, 可以观察到不同的液体与聚合物间的接触角, 3 种不同情况如图 6-49 所示。如接触角大于  $90^\circ$ , 液体不润湿表面, 当液体与聚合物间相互作用力弱时

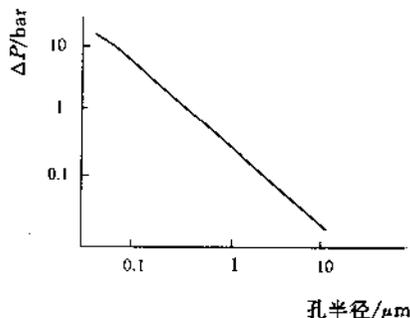


图 6-50 多孔聚四氟乙烯 (PTFE) 膜的润湿压力(液体进入压力)

会发生这种情况,如水/聚丙烯;当接触角小于  $90^\circ$  时,液体会润湿表面;当  $\theta=0$  液体分散在表面上。

表 6-20 一些液体在  $20^\circ\text{C}$  下的表面张力<sup>[77]</sup>

液体	表面张力( $\gamma$ )/ $10^3\text{N/m}$	液体	表面张力( $\gamma$ )/ $10^3\text{N/m}$
水	72.8	甘油	63.4
甲醇	22.6	甲酰胺	58.2
乙醇	22.8	正己烷	18.4

第三个重要参数是聚合物的表面能,固体聚合物表面能越高,越容易发生润湿。表 6-21 给出了一些聚合物的表面能数值。为避免润湿,最大孔径必须小,液体的表面张力应当高(如水)而膜材料的表面能应该低,如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏二氟乙烯(PVDF)。特富隆表面能最低,因此最不容易润湿。

表 6-21 一些聚合物的表面能<sup>[77]</sup>

聚合物	表面能( $\gamma_s$ )/ $10^3\text{N/m}$	聚合物	表面能( $\gamma_s$ )/ $10^3\text{N/m}$
聚四氟乙烯	19.1	聚乙烯	33.2
聚三氟乙烯	23.9	聚丙烯	30.0
聚偏二氟乙烯	30.3	聚苯乙烯	42.0
聚氟乙烯	36.7		

水中含有有机溶剂时表面张力会减小。图 6-51 给出了不同浓度的乙醇水溶液使多孔聚丙烯膜润湿所需施加的压力<sup>[78]</sup>。随着乙醇浓度升高,液体表面张力减小,使多孔膜润湿所需施加的压力也降低,当乙醇浓度达  $30\%\sim 40\%$  时,液体的表面张力已低到膜自发润湿的程度。为了确定流体或液体混合物的润湿性,必须定义和确定临界表面张力<sup>[78]</sup>。

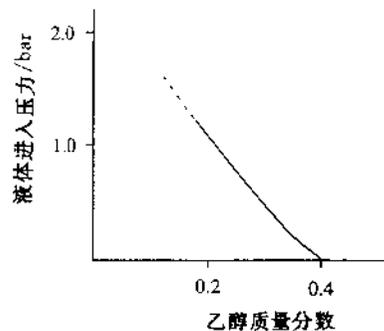


图 6-51 孔直径为  $0.1\mu\text{m}$  的多孔聚丙烯(Accurel)膜的液体进入压力与乙醇质量分数的关系

### 6.5.2.2 膜

膜蒸馏过程对膜的要求是非常清楚的。为了避免润湿,聚合物的表面能必须尽可能低。这表明必须使用高度疏水材料如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯或聚丙烯。而液体的表面张力应尽可能高,如水。由于选择性由气-液平衡决定,所以不可能对膜进一步优化。然而通量可以优化,这方面最关键的参数是孔隙率(表面孔隙率和总孔隙率)。孔隙率提高,通常伴随着孔径变大,但这有利于润湿。一般希望孔隙率较高( $70\%\sim 80\%$ ),且孔径在  $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$  之间。最大孔径是十分重要的,因为湿润性与此有关,因此最大孔径不能比平均孔径大太多。另外,膜应尽可能薄。实际上,膜蒸馏中所用多



流操作的示意图。



图 6-53 逆流流程示意图<sup>[79]</sup>

原料液温度下降,但渗透液温度上升,很大一部分热量从原料侧传向渗透物侧,其中一部分能量可以回收,如图 6-54 所示,可将膜蒸馏单元与换热器结合起来,高温下的渗透物流过换热器使入口原料流的温度升高。当然,不回收热量也可以实现同样的过程。

另一类应用是处理含有低浓度挥发性组分的水溶液,如乙醇/水、三氯乙烯/水。可在渗透物侧抽真空而不用水,这样可获得较高的推动力( $p_2 \rightarrow 0$ )。由于分离过程是基于气-液平衡,所以渗透物中易挥发组分浓度得以提高。虽然这个过程有时称为全蒸发,但实际上属于膜蒸馏过程。膜蒸馏可明显优于精馏,特别是在小规模应用场合,因为单位体积内表面积大,这与使用中空纤维或毛细管膜器时的情况一样。

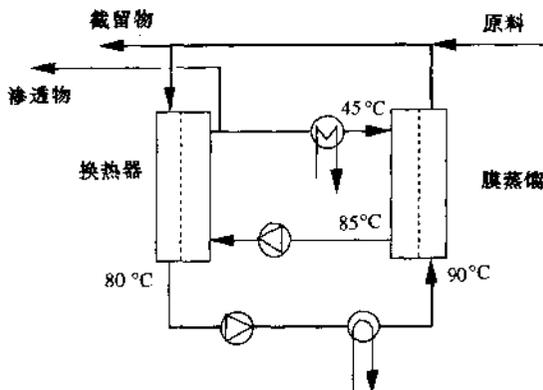


图 6-54 膜蒸馏单元与换热器结合以回收部分能量<sup>[79]</sup>

#### 6.5.2.4 膜蒸馏小结

膜	对称或不对称多孔膜
厚度	20~100 $\mu\text{m}$
孔尺寸	$\approx 0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$
推动力	蒸气压差
分离原理	气-液平衡
膜材料	疏水(聚四氟乙烯、聚丙烯)
应用	纯水生产
	— 实验室
	— 半导体工业
	— 海水脱盐
	— 锅炉用水
	— 水溶液浓缩

- 
- 挥发性有机物的脱除
  - 污染的地表水(苯、TCE)
  - 发酵产品(乙醇、丁醇)
  - 芳香族化合物
- 

## 6.6 膜接触器

从前一节介绍可以看出,可以通过膜来进行蒸馏。对于另一种工业上广泛使用的分离过程即萃取过程也可以通过膜来实现,这些膜过程通常被称为膜接触器(对于这类膜过程还有许多其他的名字,如渗透萃取(pertraction)、渗透抽提(perstraction)、气体吸收(gas absorption)、膜基溶剂萃取(membrane based solvent extraction)、液-液萃取(liquid-liquid extraction)、膜基气体吸收和气提(membrane based gas absorption and stripping)、中空纤维约束液膜(hollow-fiber contained liquid membrane)。对于气相和液相过程,我们这里均使用一个通用性的名字,即膜接触器。与膜蒸馏过程类似,这类过程的分离性能取决于某组分在两相中的分配系数,而膜仅起界面作用。一般而言,中空纤维和毛细管膜器的作用并不是强化传质过程而是提供更大的传质比表面积,使得这类过程较常规的分散相接触器更具优越性。如对填充柱和板式柱,单位体积的传质表面积一般在  $30\sim 300\text{m}^2/\text{m}^3$  范围内,而膜体系中的单位体积传质面积可达  $1600\sim 6600\text{m}^2/\text{m}^3$ <sup>[80]</sup>,膜接触器的另一个优点是消除了分散相中的液泛和雾沫。然而这类过程也有缺点。首先是必须引入一个新相,即膜。膜的存在会影响总传质阻力,其影响幅度取决于膜及体系的性质。另一个问题是系统的不稳定性。如操作压力大于润湿压力,则会发生液体渗漏。另一方面,如气相压力较低,则液相会蒸发。对双液相体系,膜可能由于缓慢的溶解或乳油液的形成而被破坏。

下面将讨论气-液(G-L)和液-液(L-L)膜接触器的区别,然后对它们相继地加以介绍。在G-L膜接触器中,一相是气体或蒸气,另一相是液体。在L-L膜接触器中,两相均是液体,如图6-55所示。G-L膜接触器可进一步分成气体或蒸气从气相传递到液相(图6-55(a))和气体或蒸气从液相传至气相两种类型(图6-55(b))。

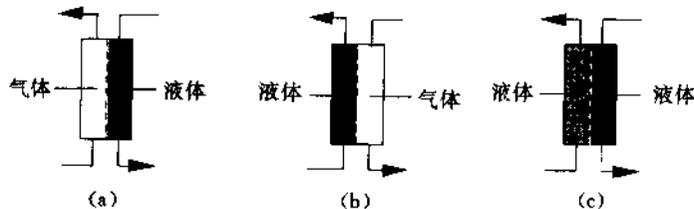


图 6-55 不同的膜接触器示意图

(a) 气-液接触器; (b) 液-气接触器; (c) 液-液接触器

组分  $i$  从原料相传至渗透物相通常包括以下 3 个步骤:从原料相传递到膜,扩散通过膜及从膜传通到渗透物相。组分  $i$  的通量可以很方便地用总传质系数表示:

$$J_i = k_{ov,i} \Delta c_i \quad (6-111)$$

其中

$$\frac{1}{k_{ov,i}} = \frac{1}{k_{i,原料}} + \frac{1}{k_{i,膜}} + \frac{1}{k_{i,渗透物相}} \quad (6-112)$$

如传质阻力集中在膜内,则(6-112)可简化成:

$$J_i = \frac{D_i K_i}{l} \Delta c_i = \frac{P_i}{l} \Delta c_i \quad (6-113)$$

式中  $K_i$  是组分  $i$  从原料相进入膜的分配系数,  $D_i$  是其在膜内的扩散系数,  $\Delta c_i$  是主体相浓度差。通常边界层内传质阻力不能忽略,必须利用传质关联式进行估算,有关计算将在第7章中讨论,在以下两节中将分别介绍气-液和液-液膜接触器。

## 6.6.1 气-液膜接触器

### 6.6.1.1 概述

G-L 接触器广泛用于血液充氧过程。在这些充氧器中,纯氧或空气流过膜的一侧而血液流过膜的另一侧,所用膜通常是中空纤维膜。由于存在分压梯度,氧扩散到血液中去,而二氧化碳则从血液中扩散到气相中。

在膜接触器中通常使用多孔膜,此时膜只是作为两相中的一个屏障(也可以使用无孔膜,如硅橡胶膜,这将在本节最后介绍,见图 6-59)。可以分成两种情况,即膜孔内充满气相或是液相。

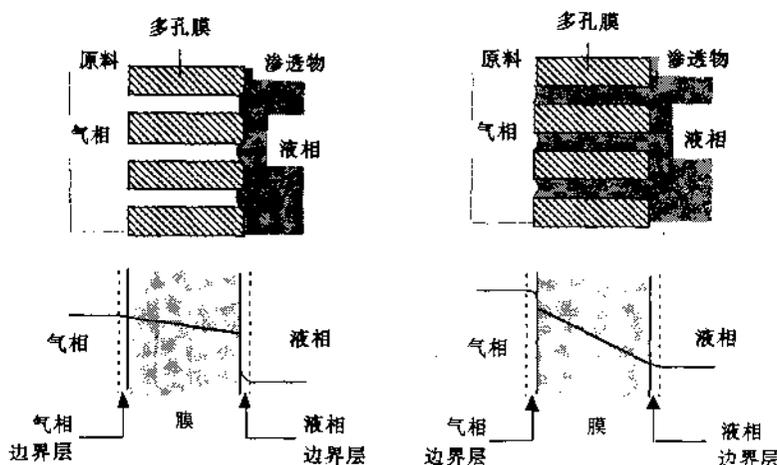


图 6-56 非润湿膜(左图)和润湿膜(右图)构成的膜接触器。下面的图为相应的浓度分布

如使用聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯等疏水膜,液相为水溶液时则液相不会润湿膜,此时膜孔内充满气相(见图 6-56 左)。这种情况下必须防止液相润湿膜,即压力不能超过润湿压力(有关润湿压力,参见 6.3.5 膜蒸馏一节)。如膜是亲水的,则水溶液会润湿膜(图 6-56 右)。图 6-56 中也给出了溶质浓度分布,从这些浓度分布图可以看出,对于一相为气相,另一相为液相的情况,传质阻力通常集中于液相。除水溶液以外,膜接触器也可用于非

水溶液。下面举几个例子说明膜接触器的应用。除了血液充氧器以外,膜接触器也可用于发酵过程及好氧废水处理过程的无气泡充氧。此时原料相和膜相均是气相,而渗透物相为水溶液。向饮料(水、柠檬水、啤酒)中充二氧化碳也属于这种情况。当用氮气提法从水中去除氧时,原料相为液体,而渗透物相为气体(见图 6-55b)。以上介绍的几个例子均是从气相中除去某一特定组分并使之转移到液相中,如某一特定组分是有用的产品,则需用到两个系统,即吸收单元和解吸单元,如图 6-57 所示。这种方法可用于分离饱和/不饱和烃(烷/烯分离),如乙烷/乙烯和丙烷/丙烯。由于不饱和的乙烯和丙烯气能与银离子配合,

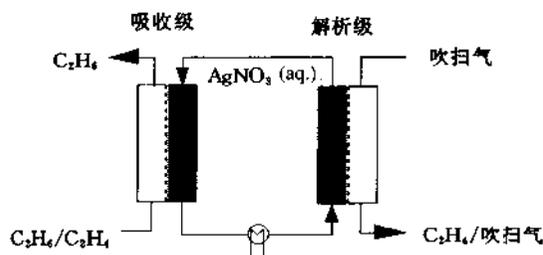


图 6-57 用吸收/解析膜接触器分离乙烷/乙烯

可以使用硝酸银溶液在吸收单元中除去不饱和组分。为使这些气相组分再解吸出来,在解吸单元中需用到一股吹扫气,这样在吸收单元出口可得到富乙烷气,而在解吸单元出口可得到富乙烯气。此过程中只需少量的硝酸银进行循环。其他应用例子有从烟气、生物气及天然气中脱除  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  等酸性气体及脱除  $\text{NH}_3$ 。

## 6.6.2 液-液膜接触器

### 6.6.2.1 概述

液-液膜接触器的特点是用多孔或无孔膜将两个液相隔开。使用多孔膜时,原料相可以为润湿膜也可以为不润湿膜。首先我们考虑原料为有机溶剂、渗透物相为水溶液的情况,此时是从有机相中脱除溶质。如使用的膜是疏水的,则膜会被原料润湿且孔被充满,渗透物侧为水溶液,它不润湿膜,与有机相不互溶。因此会在渗透物侧形成界面(图 6-58a),在此界面上发生液-液萃取过程。如原料是水溶液而膜是疏水的,则原料不会润湿膜,渗透物侧为(疏水的)有机溶剂,它会润湿膜,因此在原料/膜处形成界面(图 6-58b)。图 6-58 中也给出了溶质浓度分布,表明大部分传质阻力集中在渗透物侧边界层内。然而为得到总传质阻力,对于任何应用场合和膜构型需分别计算三相内的传质阻力。为强化传质,可采取提高错流流速的方法,但这将产生压降,进而可能导致界面不稳定,特别是存在表面活性组分时。通过提高非润湿液体的压力可以部分地解决这一矛盾。

液-液膜接触器能代替常规的萃取过程来脱除重金属、挥发性有机物、苯酚、各种生物制品和微溶质(除草剂、杀虫剂和农药)。

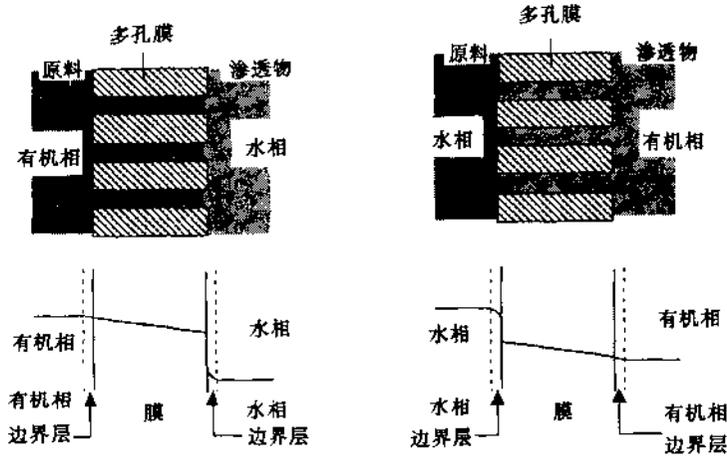


图 6-58 液-液膜接触器润湿性液体原料相(左)和非润湿性液体原料相(右)。  
下图为相应的浓度分布

### 6.6.3 无孔膜接触器

气-液和液-液膜接触器可能由于剪应力、渗透流及压力梯度等原因而不稳定,采用无孔膜接触器(G-L, L-G 或 L-L 接触器)或在多孔膜上增加涂层可以克服这些问题。使用硅橡胶膜进行血液充氧就是无孔膜接触器的一个例子。这些无孔膜系统的很大的优点就是不存在相间的弯月面,因此系统是非常稳定的。另一方面无孔界面形成了新的阻力,这可以通过溶胀或减少有效厚度来克服。图 6-59 左图为一个复合膜接触器示意图,即在多孔

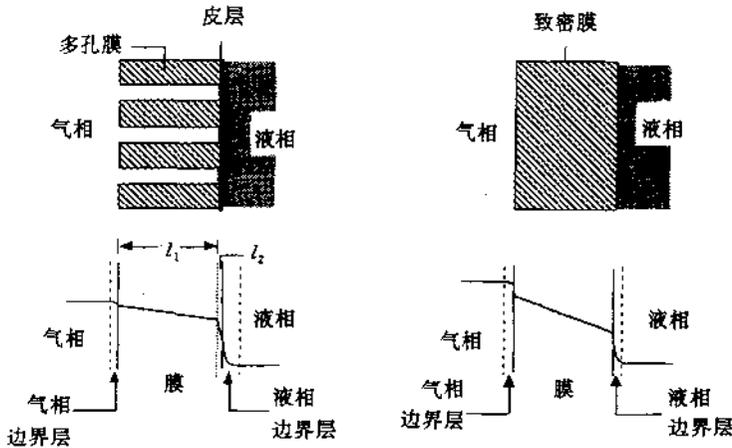


图 6-59 使用复合膜(左)和致密膜(右)的气-液膜接触器

支撑体上沉积一涂层。图 6-59 右图为均质膜接触器。致密层内的传质阻力可以利用溶胀效应使之大幅度减小。即使在这种情况下,传质阻力仍可能集中在原料或渗透物侧的液相边界层中。总传质阻力的确定方法与多孔膜接触器相同,只是对于复合膜需引入第四项,

因为此时存在一个致密皮层。图中也给出了溶质浓度分布,可见皮层的阻力很大,但是这将在很大程度上取决于具体体系的情况。无孔膜接触器的应用与多孔体系一样,只是传质阻力及通量有所不同。

#### 6.6.4 膜接触器小结

膜	多孔膜(疏水或亲水)、无孔膜或复合膜
厚度	20~100 $\mu\text{m}$
孔径	无孔或 0.05~1.0 $\mu\text{m}$
推动力	浓度或蒸气压差
分离原理	分配系数
膜材料	疏水的(聚四氟乙烯、聚丙烯、硅橡胶)
应用	G-L 接触器 <ul style="list-style-type: none"> <li>— 烟气中 <math>\text{SO}_2</math>, <math>\text{CO}_2</math>, <math>\text{CO}</math>, <math>\text{NO}_x</math> 的脱除</li> <li>— 天然气中 <math>\text{CO}_2</math> 和 <math>\text{H}_2\text{S}</math> 的脱除</li> <li>— 生物气中 <math>\text{CO}_2</math> 脱除</li> <li>— 传氧过程(血液充氧,需氧发酵)</li> <li>— <math>\text{CO}_2</math> 传递(饮料)</li> <li>— 废气中 VOC 的脱除</li> <li>— 空气中除 <math>\text{NH}_3</math>(强化耕作)</li> <li>— 饱和/不饱和烃(乙烷/乙烯)分离</li> </ul> L-G 接触器 <ul style="list-style-type: none"> <li>— 挥发性生物产品(醇、芳香族化合物)</li> <li>— 水中除 <math>\text{O}_2</math></li> </ul> L-L 接触器 <ul style="list-style-type: none"> <li>— 重金属</li> <li>— 发酵产品(柠檬酸、醋酸、乳酸、青霉素)</li> <li>— 酚类</li> </ul>

#### 6.6.5 热渗透

热渗透(或热扩散)是用多孔或无孔膜把不同温度的两相分离的过程。由于温差的存在会产生从热侧流向冷侧的体积通量,直到达到热力学平衡。这一点曾作为耦合通量的例子在第4章中介绍过。热渗透与膜蒸馏之间存在明显的差别,在热渗透中膜决定了分离性能,在膜蒸馏中膜只是作为两个不润湿液体之间的屏障,选择性取决于气-液平衡。但两种过程中推动力均为温差。

### 6.7 电推动膜过程

#### 6.7.1 概述

以电位差为推动力的膜过程是利用带电离子或分子的传导电流的能力。如向盐溶液施加电位差,则正离子(阳离子)将向负极(阴极)迁移,负离子(阴离子)将向正极(阳极)迁移。不带电分子不受这种推动力的影响,因此带电组分可与不带电组分分离。采用荷电膜来控制离子的迁移。这类膜是导电的,可以分成两大类:允许带正电荷的离子通过的阳离

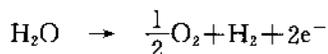
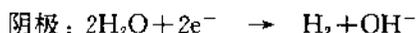
子交换膜和允许带负电的离子通过的阴离子交换膜。离子通过离子膜的传递是基于 Donnan 排斥机理(见第 5 章)。电位差和荷电膜可以不同方式组合。本节介绍下列几个使用离子和离子膜的过程:

- \* 电渗析
- \* 膜电解
- \* 双极性膜
- \* 燃料电池

在所有这些过程中,荷电膜起选择性屏障作用。根据离子和膜荷电情况离子可能被膜排斥,也可能通过膜。前三个过程需要有电位差作为推动力,而最后一种过程即燃料电池能将化学能转化成电能,其转化方式较常规的燃烧法更为有效。

### 6.7.2 电渗析

电渗析过程的原理如图 6-60 所示,该过程使用荷电膜从水溶液中除去离子,在阳极和阴极之间交替安置一系列阳离子交换膜和阴离子交换膜。当离子原料液(如氯化钠溶液)被泵激通过两张膜之间的腔室时,如不施加直流电,则溶液不会发生任何变化。但当施加直流电时,带正电的钠离子会向阴极迁移,带负电的氯离子会向阳极迁移。氯离子不能通过带负电的膜,阳离子不能通过带正电的膜。这意味着,在每隔一个腔室中离子浓度会提高而在与之相邻的腔室中离子浓度会下降,从而形成交替排列的稀溶液和浓溶液。在电极处发生电解,在负极(阴极)处形成  $H_2$  和  $OH^-$ ,而在正极(阳极)处形成  $Cl^-$  和  $O_2$ 。发生的电极反应如下:



在工业应用中把几百对腔室串叠在一起,这样可以有效地使用推动力,将电位差与带电膜进行组合可以用于许多领域,以下将给出一些例子以说明这种方法在应用上的灵活多样性。

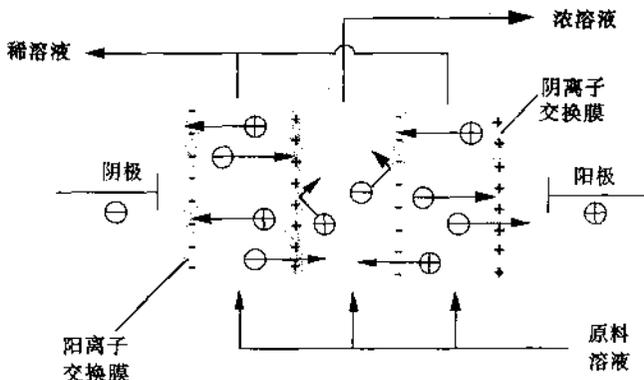


图 6-60 电渗析原理

### 6.7.2.1 过程参数

离子通过膜传递的量正比于电流强度  $I(\text{A})$  或电流密度  $i(\text{A}/\text{cm}^2)$ , 对许多离子而言, 其传递所必需的电流为:

$$I = zFq\Delta c_i/\zeta \quad (6-114)$$

式中  $z$  为价态,  $F$  为 Faraday 常数 ( $1 \text{ Faraday} = 96500\text{C}/\text{当量}$  或  $\text{A} \cdot \text{s}/\text{当量}$ ),  $q$  为流量,  $\Delta c_i$  为原料与渗透物(稀)之间的浓度差(当量/开),  $\zeta$  为电流效率。电流效率与腔室对的数目有关, 该参数表示了总电流中被有效用于离子传递所占分数。理论上,  $1 \text{ Faraday}$  电量(即  $96500\text{C}$  或  $26.8\text{A}$  电流作用  $1\text{h}$ )可以传递  $1$  克当量阳离子(等于  $23\text{g}$  钠)到阴极和  $1$  克当量阴离子(等于  $35.5\text{g}$  氧)到阳极。根据 Ohm 定律, 可将电流与电位  $E$  关联:

$$E = IR \quad (6-115)$$

其中  $R$  为膜叠堆总的电阻。  $R$  值等于每个腔室对的电阻  $R_{cp}$  乘以膜叠堆中所包括腔室对的数目 ( $N$ ):

$$R = R_{cp}N \quad (6-116)$$

而腔室对的电阻又是以下 4 项之和:

$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc} \quad (6-117)$$

其中,  $R_{cp}$ : 腔室对电阻(单位面积);  $R_{am}$ : 阴离子交换膜电阻;  $R_{pc}$ : 渗透物腔室电阻;  $R_{cm}$ : 阳离子交换膜电阻;  $R_{fc}$ : 原料腔室电阻。见图 6-61。

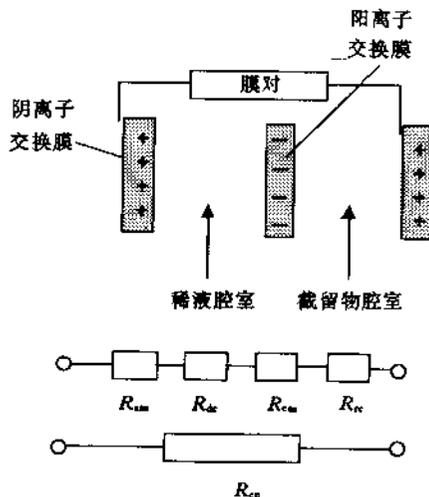


图 6-61 腔室对电阻

电流密度取决于所施加的电位差和膜叠堆总电阻。提高电流密度可以提高传递离子的数目。但电流密度不能无限提高。图 6-62 为电流-电压特性曲线。可把曲线分成 3 个区域, 1 区为欧姆区, 电流或电流密度与电位差关系满足欧姆定律; 区域 2 电流达到一个稳值, 表明电阻已经增大, 这就是极限电流密度  $i_m$ 。极限电流密度(通常单位为  $\text{mA}/\text{cm}^2$ )为传递全部所存在的离子所需电流。当电压继续增加, 已没有离子可以用来传递电荷, 这就是过极限电流区域, 此时水将解离产生离子。另外所有非平衡过程均在此区发生。不同离

子浓度下的电流-电压特征曲线如图 6-63 所示。若离子浓度增加, 极限电流密度也增加, 但稳值变得不明显。电流-电压值也可以以  $E/i$  对  $1/i$  作图, 以更准确地确定极限电流密度(见图 6-64)。

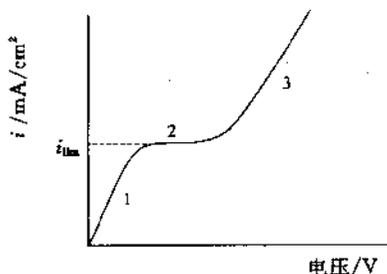


图 6-62 离子交换膜的电流-电压特性曲线

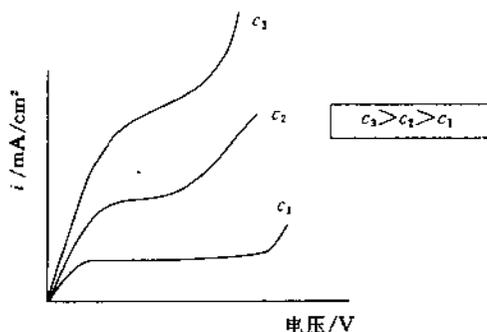


图 6-63 不同离子浓度下离子交换膜的电流-电压特性曲线

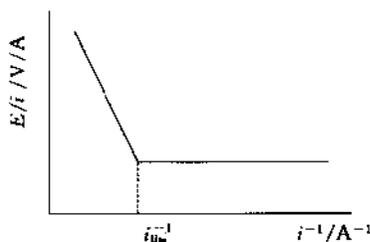


图 6-64  $R(=E/i)$  与电流倒数的关系示意图

电流密度为:

$$i = \frac{z_i D_i \mathcal{F} (c_{b,i} - c_{m,i})}{\delta (t^{m,i} - t^{bl,i})} \quad (6-118)$$

$t^{m,i}$  和  $t^{bl,i}$  分别为膜和边界层中传递的数目,  $\delta$  为边界层厚度。该式的推导见第 7 章。浓差极化会严重影响电流密度。当膜表面离子浓度降低到零时便可得到极限电流密度, 所以  $c_m \Rightarrow 0$  时,  $i \Rightarrow i_{lim}$ , 式(6-118)变成:

$$i_{lim} = \frac{z_i D_i \mathcal{F} c_{b,i}}{\delta (t^{m,i} - t^{bl,i})} \quad (6-119)$$

由于  $D/\delta$  等于传质系数  $k$ , 所以  $i_{lim}$  主要由体系流体力学条件(错流速度、腔室几何形状, 见第 7 章)决定。有两个因素影响过程性能: i) 渗透流和 ii) 不太有效的 Donnan 排斥。渗透流是过程的固有现象而无法避免。由于离子从一个腔室传到另一个腔室, 因而会产生渗透压差, 进而导致水从稀向浓传递。另外离子浓度较高时, Donnan 排斥效果变差。由于这一点及高浓度下能耗较高, 故电渗析在低浓下更具竞争力。

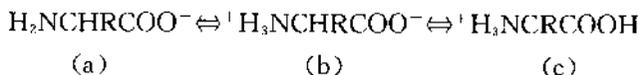


### 6.7.2.3 应用

电渗析的最主要的用途是由半咸水生产饮用水<sup>[82]</sup>。另一个特别的用途是反过来生产盐,此时浓缩物为产品,而对于前者,稀释相是产品。目前,有许多过程要求从体系中脱除离子,如从乳清中脱除矿物质,果汁脱酸,生产锅炉用水,从发酵液中脱除有机酸等。从下面的介绍可以看出,利用电渗析甚至可以实现氨基酸的分离。

#### 6.7.2.3.1 氨基酸分离

氨基酸同时具有碱性和酸性基团,由于具有两性,所以根据溶液的 pH 值,分子可以带正电,也可能带负电:



在高 pH 时,氨基酸带负电(结构 a),在电场作用下将向阳极迁移。在低 pH 时,氨基酸带正电(结构 c),所以向阴极迁移。如结构 a 和 c 之间刚好平衡,分子不带电荷(结构 b),此时氨基酸在电场中不会迁移,这时的 pH 值称为氨基酸的等电点。对于某一蛋白质,等电点是一个非常具有特征性的参数,不同的蛋白质具有不同的等电点。图 6-66 给出了如何通过调节 pH 值使不同的氨基酸得到分离。图中电渗析池共有 3 个腔室,其中,中间腔室 pH 值被调节到某一特定(待分离)蛋白质的等电点(I. P.),一个腔室的 pH < I. P.,而另一个的 pH > I. P.。如将一个 pH 值为蛋白质的等电点的蛋白质溶液加入中间腔室,而体系中其他蛋白质由于其各自等电点不同,或带正电或带负电,因而会相应地向阴极或阳极扩散。用此方法通过调节 pH 值可以使各种蛋白质完全得到分离。

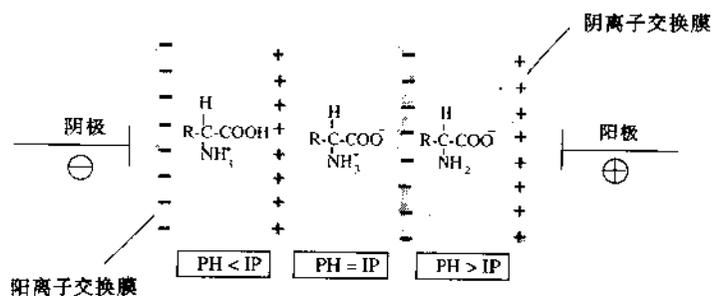


图 6-66 氨基酸分离

### 6.7.2.4 电渗析小结

膜	阳离子交换膜和阴离子交换膜
厚度	约为几百 $\mu\text{m}$ (100~500 $\mu\text{m}$ )
孔尺寸	无孔
推动力	电位差
分离原理	Donnan 排斥机理
膜材料	二乙烯苯(DVB)和聚苯乙烯或聚乙烯吡啶的交联共聚物,

膜	阳离子交换膜和阴离子交换膜 聚四氟乙烯(PTEE)和聚(磺酰氟化乙基醚)的共聚物
应用	— 水脱盐 — 食品和制药工业中脱盐 — 分离氨基酸 — 生产盐

### 6.7.3 膜电解

膜电解是将电解和膜分离过程结合起来,典型的例子就是氯碱过程,此过程把氯化钠转化成氯和苛性钠。其它例子有(重)金属的电解回收和由盐生产相应的酸和碱。

#### 6.7.3.1 氯碱过程

尽管对有些过程需同时使用阳离子交换膜和阴离子交换膜,但由氯碱过程生产氯气和苛性钠时,只用一种离子膜(图 6-67)。该过程只使用阳离子交换膜,在膜电解池中,带负电荷的膜把两个腔室分开。

氯化钠溶液被泵入左侧腔室,在阳极处氯离子电解成氯气,同时钠离子移向阴极。在右侧腔室中,水在阴极电解产生氢气( $H_2$ )和氢氧根离子( $OH^-$ ),带负电的氢氧根离子向阳极迁移,但却不能通过带负电的阳离子交换膜。因此得从左侧腔室获得氯气,而在另一腔室可以得到氢氧化钠溶液(和氢气)。与电渗析不同,膜电解过程中每个腔室均需要两个电极,如图 6-68 所示。

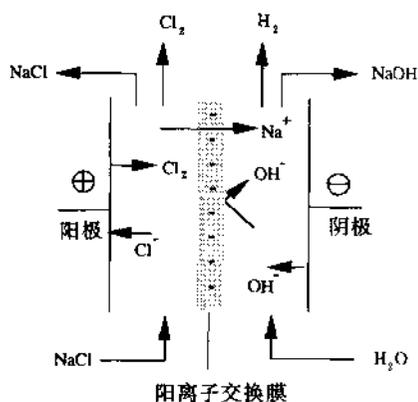


图 6-67 氯碱过程示意图

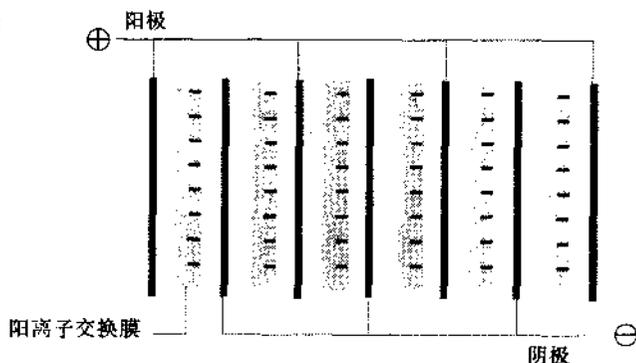


图 6-68 膜电解过程示意图

#### 6.7.3.2 双极性膜

双极性膜由层压在一起的阳离子交换膜、阴离子交换膜及两层膜之间的中间层构成(图 6-69)。当在阳极和阴极间施加电压时,电荷通过离子进行传递,如果没有离子存在,

则电流将由水解离出来的氢氧根和氢离子传递。

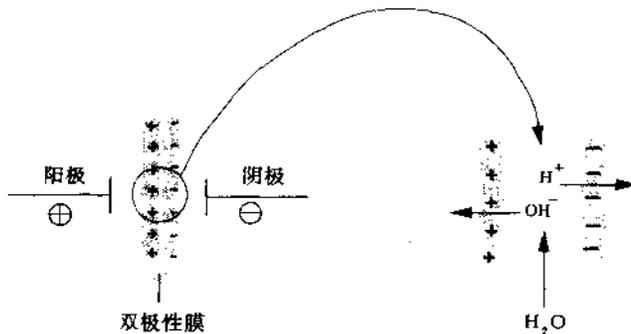


图 6-69 双极性膜示意图

双极性膜的一个应用实例就是生产硫酸和氢氧化钠,如图 6-70 所示。双极性膜位于阳离子交换膜和阴离子交换膜之间。把硫酸钠溶液加入到阳离子交换膜和阴离子交换膜之间的膜池内。硫酸根离子通过阴离子交换膜移向阳极方向,与双极性膜提供的氢离子结合形成硫酸。同时,钠离子通过阳离子交换膜向阴极方向移动,与来自双极性膜的氢氧根形成氢氧化钠,从而实现由硫酸钠制备硫酸和氢氧化钠。该过程也可用于单极性膜的膜电解过程中。但此时质子和氢氧根离子要靠水在两个电极处电解来形成,因而能耗较双极性膜过程高。

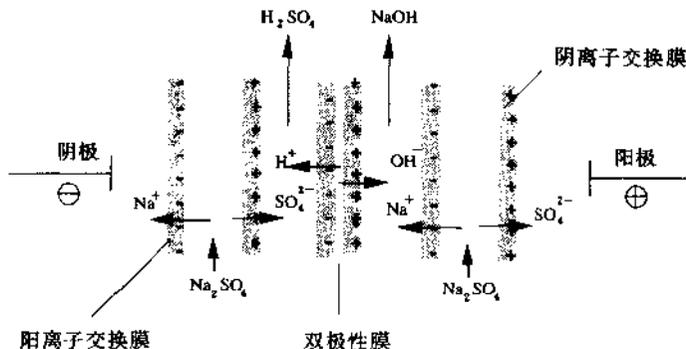


图 6-70 利用双极性膜生产苛性钠和硫酸

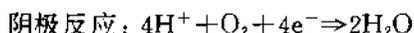
#### 6.7.4 燃料电池

燃料电池可以看成是电驱动膜过程的派生物。燃料电池为一种原电池,可将化学能转化成电能。通常氢为还原剂,氧为氧化剂,甲烷、甲醇等也可用作还原剂。其原理如图 6-71 所示,氢被通入阳极腔室并在此氧化成氢离子:



电子通过外部电路从阳极传向阴极。氢离子通过离子交换膜扩散进入阴极腔室,在此与氧

及电子反应,此时阴极半反应为:



电池反应为  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , 电动势为  $E = 1.2\text{V}$ , 此值是通过电极电位获得的。由于该过程为等温的且无压力-体积功, 所以混合自由焓为:

$$\Delta G = -n\mathcal{F}E^\circ \quad (6-120)$$

式中  $n$  为每摩尔传递的电子数,  $\mathcal{F}$  为 Faraday 常数。

已知每摩尔水传递两个电子, 所以可以计算出  $\Delta G = -2 \times 96500 \times 1.2 = -231.6\text{kJ/mol}$ 。如已知反应的焓

( $\Delta H$ ), 则可以计算出理论效率。标准状态下(298K), 对液态水反应焓等于其生成焓  $\Delta H_f^\circ = -285.83\text{kJ/mol}$ 。

因此理论效率为 81%。如反应温度较高, 此时水为蒸气相, 则效率较高, 因为生成焓较小(自由焓变化也较小, 但变化幅度不大)。

根据电解质、电极及温度不同, 燃料电池有不同的类型。“固体聚合物燃料电池”(SPFC)使用一阳离子交换膜, 如 Nafion(见图 2-34), 来进行离子或氢离子的传递。这种电池只能在较低温度下操作(100℃以下)。如使用无机材料进行离子的传递, 如熔融碳酸盐燃料电池(MFC)和固体氧燃料电池(SOFC), 则可在 500~1000℃的高温下操作。此外, 也可以使用不同的反应物, 如用丙烷或甲醇代替氢, 以过氧化氢代替氧。

燃料电池作为供能装置的优点是效率高且不排放废物(氢与氧的反应产物是水)。传统的通过燃烧煤、天然气、油等化石类燃料的发电方法产生大量的  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}_2$ 。

### 6.7.5 混床离子交换树脂的电解再生

本节已经讨论了将电位差与离子膜结合可用于各种有离子存在的过程, 除水脱盐外, 还可以有许多其他的用途。这里讨论的最后一个例子为将离子交换与电渗析结合在一起的集成过程通常这两个过程是互相竞争的, 但可把它们巧妙地结合起来, 如图 6-72 所示。

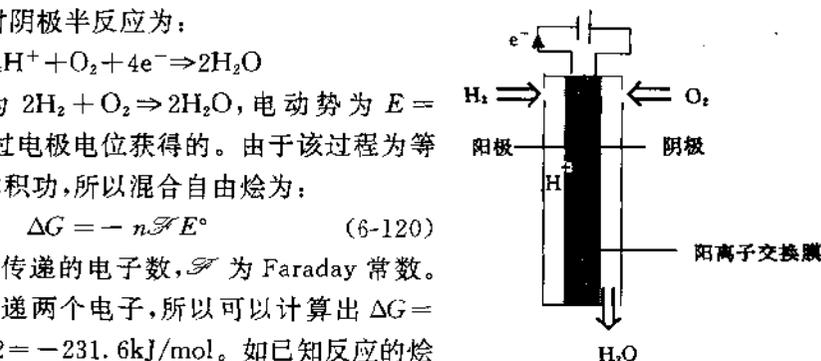


图 6-71 燃料电池示意图

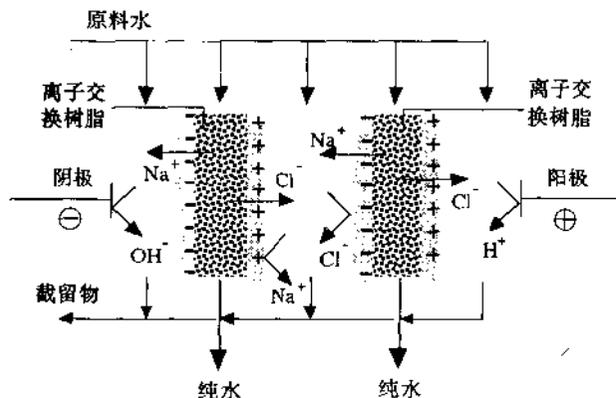


图 6-72 离子交换与电渗析集成连续去离子过程的原理图

在生产超纯水时,电阻大于  $18M\Omega \cdot cm$ ,通常使用离子交换过程。但树脂需再生是此过程的一个缺点。将电渗析过程与之结合可以实现无外加化学试剂的连续再生。在阴极与阳极之间存在 5 个彼此由离子交换膜隔开的腔室,两个为电极腔室,还有两个装填离子交换树脂,另一腔室为浓原料液腔室。原料水进入系统后,通过离子交换树脂电离。然而,由于存在电位差,留在这些腔室中的自由离子会扩散到电极室或浓液室。由于离子交换膜的存在,使得浓液腔室中的离子不会扩散到离子交换树脂腔室。由此可以得到两个产品和 3 个“截留液”。

## 6.8 膜反应器和膜生物反应器

膜主要用于浓缩、纯化及分离。然而,膜也可以与化学或生化反应相结合以改变化学平衡,这种结合称为膜反应器或膜生物反应器。在膜生物反应器中,将具有抑制作用的最终产物移去,使反应能继续进行。在膜反应器中,将一个最终产物移去而使反应向右侧移动从而提高反应速率或最终产物浓度。这两种情况的最终结果均是提高了产率。而且,大多数情况下移去反应产物的同时也起到了纯化作用,即实现了反应与纯化的结合,从节能的角度看,较常规过程有优越性。以  $A \rightleftharpoons B$  反应为例,膜反应器和膜生物反应器均可分成两种不同的情况。i) 反应和分离结合在同一单元内(图 6-73a); ii) 反应和分离并不结合,反应物沿着一个膜系统进行循环(图 6-73b)。前一种情况主要用于与无机膜(陶瓷或金属)结合和与载有催化剂的聚合物膜结合的情况,后一种情况可用于任何一种有机膜和无机膜。事实上,任一膜过程均可用于除去一种特定组分,如微滤、超滤、纳滤、气体分离、蒸气渗透、全蒸发、膜蒸馏、电渗析、透析、扩散透析、膜接触器及促进传递过程。

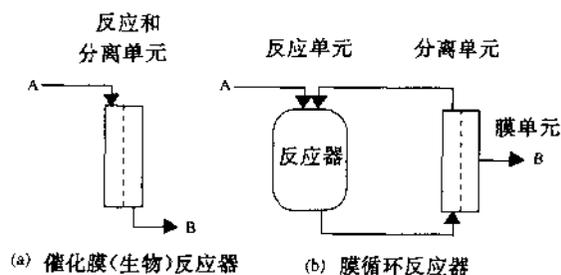


图 6-73 两类膜(生物)反应器

(a) 反应与分离在一个单元内耦合(膜催化(生物)反应器); (b) 反应单元与膜单元分开(膜循环反应器)

膜反应器和膜生物反应器的原理是相同的,但两者的起因却完全不同。在生物反应中需在非常特别的条件下使用酶或微生物(细菌、霉菌、哺乳动物细胞、酵母)。下面简要讨论两种情况。

### 6.8.1 膜反应器<sup>[83~87]</sup>

大部分化学反应都是平衡反应且使用催化剂以提高反应速率。反应所包括的反应物

可能是液体也可能是气体。当反应物为气体时温度通常比较高。此外,温度通常对转化率有很大影响,这意味着每一个特定反应需要在特定的温度下进行,这一反应温度通常高于室温。催化剂必须与膜系统相结合,结合的方式可以有多种。图 6-74 给出了对于管式膜催化剂与膜的几种结合方式。最简单的方式是将催化剂放在管孔内(图 6-74a)。这种结构的

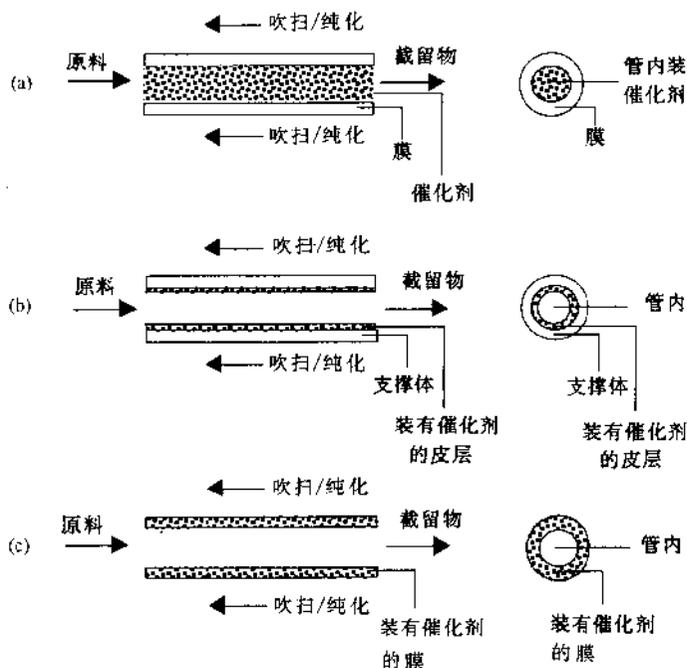


图 6-74 管状膜反应器示意图

(a)管孔内装有催化剂;(b)皮层含有催化剂;(c)膜壁含有催化剂

优点是制备和操作简单,如果催化剂中毒可以很容易更换新催化剂。另外两种结构的催化剂均固定在膜上,或在顶层(图 6-74b),或在膜壁(图 6-74c)。对于这两种情况,某一产物(不一定是目标产物)要渗透通过膜,就要求在特定操作条件下膜要有选择性。在一定的温度、压力及浓度或分压下,反应平衡状态是固定的,且仅由热力学确定( $\sum \gamma_i \mu_i$ )。然而,通过移去某一最终产物可以使反应向右移动使转化速率提高。另外,通过控制添加反应物也可以使产率提高。膜过程适于除去气体化合物或液体化合物,而且可以具有催化活性。通过选用陶瓷、沸石或金属等适当的材料,膜过程可用于高温场合。无机膜反应器的典型例子是脱氢过程及引入氧和氢的氧化和加氢过程,表 6-22 给出了一些催化膜反应器的例子。

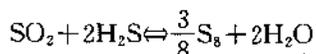
膜反应器可能的应用领域很多,但其工业应用进展缓慢,这主要是受一些实际问题的限制,如分离因子低、高温下泄漏、催化剂中毒、传质阻力的局限性等。以下举两个例子以说明除了选用陶瓷和沸石膜外还可以有其他类型的膜反应器。

表 6-22 催化膜反应器中的化学反应<sup>[83-87]</sup>

脱氢		加氢	氧化
乙烷→乙烯	乙苯→苯乙烯	丙烯→丙烷	一氧化碳→二氧化碳
丙烷→丙烯	丁烯→丁二烯	丁烯→丁烷	乙烯→环氧乙烷
环己烷→苯	异丙醇→丙酮	乙烯→乙烷	丙烯→环氧丙烷
环己烷→环己烯			

### 6.8.2 非选择性膜反应器<sup>[88]</sup>

在膜反应器中,一个化学反应与膜分离过程相结合,膜通常用以选择性地除去混合物中某一产物。然而也可以使用非选择性膜以控制反应的计量关系。如对于烟气脱硫的 Claus 反应:



由于二氧化硫浓度的波动,该反应在常规的反应器中很难控制。若使反应在一多孔陶瓷膜内进行,则可以控制其化学计量关系,如图 6-75 所示。

所用膜为不能分离气体的  $\mu\text{m}$  级大孔膜。由于该反应为催化反应,所以选用  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为膜(反应界面),膜上涂以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为催化剂。反应在较高温度下进行( $T > 150^\circ\text{C}$ ),产物水和硫磺以蒸气形式除去。将二氧化硫引入膜的一侧,把硫化氢引入膜的另一侧,这两种气体扩散进入多孔膜,立即反应成硫磺和水。膜内某一处为反应面(见图 6-75),反应产物可扩散至膜任一侧,然后冷凝收集。该反应中扩散是速度控制步骤,如某一反应物浓度变化,则膜内浓度分布发生变化,因此反应面移动,即如二氧化硫浓度下降,则反应面会向二氧化硫侧移动。这样,由于引入了可变扩散阻力,因而可以控制反应的化学计量关系。这种反应器也可以用于其他反应,如  $\text{NO}_x$  的脱除。

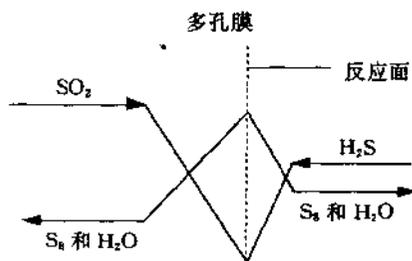
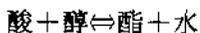


图 6-75 在非选择性膜反应器中进行的 Claus 反应中各种组分的浓度分布示意图

### 6.8.3 液相反应的膜反应器

大多数有关膜反应器的研究均是针对气相反应,因而选用陶瓷、金属或沸石膜。然而膜反应器也可以用于液相反应。很特殊的一类反应就是缩合或缩聚,此时水为反应产物之一。水可以很容易地用全蒸发过程除去(见 5.4.3 节),因此当反应温度不是太高时,可以利用全蒸发过程。这里举一个酯化反应的例子<sup>[89,90]</sup>,该反应可在间歇反应器内进行,反应器与一个全蒸发单元耦合在一起,水不断从全蒸发单元中除去(见图 6-76)。

普通的酯化反应为:



$k_1$  为正反应速率常数,  $k_{-1}$  为逆反应速率常数。反应平衡常数为:

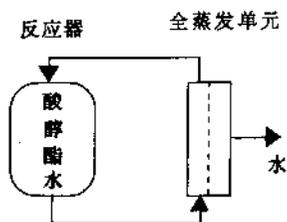


图 6-76 酯化过程中全蒸发与反应器的耦合示意图

$$K = \frac{c_{\text{酯}} c_{\text{水}}}{c_{\text{酸}} c_{\text{醇}}} \quad (6-121)$$

速率常数比等于平衡常数:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (6-122)$$

反应温度对平衡常数有很大的影响(对于液相中的反应,压力影响可忽略)。酯形成速率方程为:

$$\frac{dc_{\text{酯}}}{dt} = k_1 c_{\text{醇}} c_{\text{酸}} - k_{-1} c_{\text{酯}} c_{\text{水}} \quad (6-123)$$

此方程也适用于水的形成:

$$\frac{dc_{\text{水}}}{dt} = k_1 c_{\text{醇}} c_{\text{酸}} - k_{-1} c_{\text{酯}} c_{\text{水}} \quad (6-124)$$

然而,水通过全蒸发单元以  $q_w$  速率从反应器中不断除去:

$$q_w = J_w A = \frac{AP_w}{l} p_{w,i} \quad (6-125)$$

式中  $A(\text{m}^2)$  为膜面积,  $P_w(\text{m}^3 \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}))$  为水在膜内的渗透系数,  $l(\text{m})$  为膜厚,  $p_{w,i}(\text{Pa})$  为水在原料中的分压(假设原料侧水分压可忽略)。将体积单位换成摩尔单位,并假设水浓度较低时,水在全蒸发单元中的流动速度正比于摩尔浓度,则式(6-125)可写成:

$$q_w = Bc_{\text{水}} \quad (6-126)$$

将式(6-126)和(6-124)相结合得:

$$\frac{dc_{\text{水}}}{dt} = k_1 c_{\text{醇}} c_{\text{酸}} - k_{-1} c_{\text{酯}} c_{\text{水}} - Bc_{\text{水}} \quad (6-127)$$

若已知全蒸发膜中水的渗透系数,利用式(6-127)可以计算转化速率。图 6-77 给出了  $B=0$ (传统的平衡间歇过程)和  $B>10$  两种情况下的转化率曲线。

调节反应物比例,甚至有可能实现完全转化。

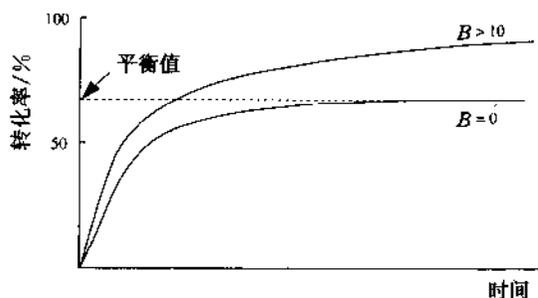


图 6-77 无全蒸发( $B=0$ )和有全蒸发( $B>10$ )时的酯化转化率

#### 6.8.4 膜生物反应器

与化学反应过程类似,发酵过程也可与膜过程结合以改善生物转化率。由于发酵为抑制性过程,因此将发酵罐与膜分离系统结合可以除去特定的抑制性组分。典型的发酵过程

含有 4 个组分: 底物(被转化组分)、生物催化剂(酵母、细菌、病毒等微生物和酶)、营养素(生物转化所需的盐和辅酶)和产物。图 6-78 为间歇及连续循环系统示意图, 即发酵液由泵打入膜单元以移走产物而将微生物或酶截留。如加入底物和营养素并将产物不断移去, 则发酵过程可在很高的生物催化剂浓度下连续进行。膜系统的选择取决于所制备产品。可由发酵法生产的低分子量产品有醇(乙醇、丁醇)、酮(丙酮)、有机酸(乳酸、醋酸、柠檬酸)、氨基酸(赖氨酸)、维生素(维生素 B12)及抗菌素(青霉素)等。对于前两类产品(醇、酮), 膜单元可采用全蒸发过程, 而对于后几种产品, 电渗析过程更适用。膜生物反应器具有许多优点: 使发酵过程可连续进行、可截留微生物, 达到高细胞密度、有选择性地除去产物而将底物和营养素截留等。

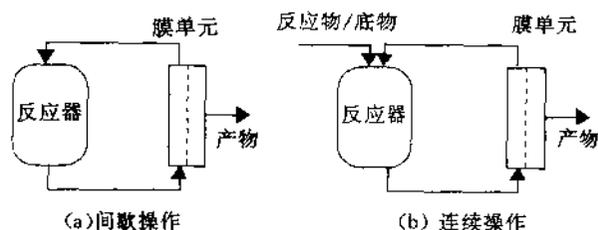


图 6-78 反应器与膜单元结合构成的膜循环(生物)反应器示意图

## 6.9 详解习题

1. 计算 25°C 下, 下列水溶液的渗透压: 3%(质量) NaCl ( $M_{NaCl} = 58.45 \text{g/mol}$ ); 3%(质量) 白蛋白 ( $M_{\text{白蛋白}} = 65,000 \text{g/mol}$ ) 和固体含量为 30g/L 的悬浮液(其颗粒质量为  $1 \text{ng} = 10^{-9} \text{g}$ )。

2. 在不同温度及 5~70bar 的压力范围内测定甲烷在某膜内渗透系数。结果表明渗透系数与压力无关, 不同温度下  $P$  值如下:

$T/^\circ\text{C}$	10	20	30	40
$P/\text{Barrer}$	1.8	3.5	6.3	10.1

- 该材料是玻璃态还是橡胶态?
- 计算活化能。

3. Ward (AIChE. J., 16(1970)405) 推导出扩散限制区域的促进传递方程:

$$F = 1 + \frac{\alpha K}{1 + K}$$

式中  $F$  为促进因子 ( $F = \text{有载体时总溶质通量} / \text{无载体时溶质通量}$ ),  $\alpha$  为迁移性之比,  $\alpha = (D_{AC} c / D_A c_{A,0})$ ,  $K' = K c_{A,0}$

- 试推导此方程。

Way 和 Noble (J. M. Sci., 46(1989)309) 研究了以乙二胺为载体, 用离子交换膜脱除硫化氢过程, 结果如下:

$D_A = 2.85 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ ;  $D_{CA} = 2.52 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ ;  $c_{A,0} = 8.46 \times 10^{-2} \text{M}$ ;  $c = 8.32 \text{M}$ ;  $l = 1 \mu\text{m}$ ;  $K = 31.6$ 。

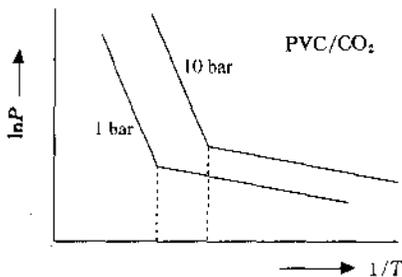
- 计算促进因子。

4. 某 RO 中空纤维膜的水渗透系数为  $L_p = 1.6 \times 10^{-9} \text{m}/(\text{s} \cdot \text{bar})$ , 外直径为 0.1mm。制造商提出,



d. 在一定渗透压下,对某一甲苯蒸气混合物的选择性因子为 120,将其与理想选择性进行对比并说明之。

10. 在 1bar 和 10bar 下分别测得了如下图所示的二氧化碳在 PVC(聚氯乙烯)中的渗透系数。



a. 请解释压力从 1bar 升至 10bar 所导致的转变点的变化;

b. 如果氮为渗透气体,情况会怎样?

11. 从空气中脱除挥发性有机物(VOC)是膜技术的应用领域之一。用选择性因子为 200 的膜处理含有有机蒸气为 0.5mol% 的空气。

a. 写出有机组分的通量关系式。

分离性能(如渗透物浓度)取决于压力比( $\varphi = P_{\text{渗透物}}/P_{\text{原料}}$ )。

b. 有机组分通量是否与  $\varphi$  有关?

考虑分离过程的两种极限情况:

a)  $\varphi \ll 1$

b)  $\varphi \approx 0.1 \sim 1$

对情况 a),由选择性因子  $\alpha$  的定义确定有机蒸气的渗透物浓度( $x_p$ );对情况 b),渗透物浓度  $x_p$  可近似为  $x_p = x_i/\varphi$ 。

c. 对选择性因子  $\alpha=200$  和  $\alpha=500$ ,分别计算  $\varphi=10^{-4}$  和  $\varphi=0.2$  时的渗透物浓度,结论如何?

用一膜从空气中除去有机蒸气(0.5mol%)。该膜对有机蒸气的渗透系数  $P=10^{-6}\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 。

案例	1	2	3
$p_{\text{原料}}/\text{bar}$	1	2	4
$p_{\text{渗透物}}/(\text{bar})$	0.2	0.4	0.8

d. 为使分离性能最优,该选择以下何种条件? 计算此时的 VOC 通量(假设回收率为 0,为什么这样?)

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1; \varphi_{\text{N}_2} = 0.4; l = 1\mu\text{m}$$

12. 用于空调的外部空气温度为 25℃,相对湿度为 90%。现用一皮层为 1 $\mu\text{m}$  厚的聚碳酸酯( $P_{\text{H}_2\text{O}}=1400\text{Barrer}$ )的复合膜脱湿以使湿度降为 40%。计算平均水通量(假设渗透测水分压可忽略,原料侧压力取平均值)。

13. 用 Langmuir-Blodgett 法可以制备非常薄的膜,这种方法对于选择性很高但渗透性差的聚合物可能是很有用的。现用这种方法在一硅橡胶/聚砜复合膜上再沉积一层 10 Å 厚的 XT 膜。XT 是一种很有趣的聚合物,其氧渗透系数为 2Barrer,氮渗透系数为 0.1Barrer。已知聚砜超滤膜( $P/l$ ) $_{\text{O}_2}=0.1\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ ,其上的硅橡胶复合层厚度为 1 $\mu\text{m}$ ,其  $P_{\text{O}_2}=600\text{Barrer}$ , $P_{\text{N}_2}=260\text{Barrer}$ 。在所获得的 3 层复合膜中,硅橡胶“中沟层”未渗入聚砜膜微孔内。

a. 单一 XT 膜的选择性及氧通量为多少( $\Delta p_{\text{O}_2}=0.8\text{bar}$ )?

b. 硅橡胶层是否需要?

c. 证明可以把聚砜亚层的阻力予以忽略。  
 d. 计算两层膜(聚砜/硅橡胶)和 3 层膜的氧通量( $\Delta p_{O_2} = 0.8\text{bar}$ ), 你的结论如何? 将 3 层膜的通量与单一 XT 膜的比较。

e. 计算 3 层膜的氧/氮选择性并与单一 XT 膜的比较, 结论如何?

14. 膜基充氧器常被用作心肺装置。已知静脉血中氧分压为 53mbar,

a. 计算空气压力为 1bar 时的氧推动力。

在心肺装置中, 原料侧氧分压通常较高, 即  $p_{O_2} = 0.9\text{bar}$ 。用以传递氧和二氧化碳的硅橡胶膜厚为  $100\mu\text{m}$ ,  $P_{O_2} = 600\text{Barrer}$ ,  $P_{CO_2} = 3200\text{Barrer}$ 。

b. 计算氧通量。

c. 如氧需求量为  $250\text{cm}^3(\text{STP})/\text{min}$ , 计算所需膜面积。

d. 所求出的膜面积是否能满足从血液中脱除  $\text{CO}_2$  的要求? 已知原料气中  $\text{CO}_2$  压力可忽略, 静脉  $\text{CO}_2$  分压为 60bar,  $\text{CO}_2$  生成速率为  $200\text{cm}^3/\text{min}$ 。

15. 计算氧和氮在  $10\mu\text{m}$  厚的硅橡胶膜内的通量。已知原料为 1bar,  $20^\circ\text{C}$  下的空气, 渗透物侧抽真空 ( $p_{\text{真空}} = 0$ ), 气体在硅橡胶中的溶解度系数 ( $S$ ) 和扩散系数 ( $D$ ) 如下:

$$S_{O_2} = 15 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{mmHg} \quad D_{O_2} = 1.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$S_{N_2} = 10 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{mmHg} \quad D_{N_2} = 0.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

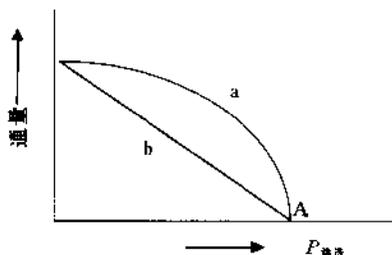
16. 好的雨衣不仅能隔水而且能除去水蒸汽(“汗”)。有两类不同的产品; Gore-tex<sup>®</sup> 是一种多孔的疏水性聚合物(聚四氟乙烯), Sympatex<sup>®</sup>, 是一种致密的亲水性聚合物(聚对苯二甲酸丁烯酯-聚环氧乙烷嵌段共聚物)。

a. 解释这两种雨衣的工作原理;

b. Sympatex 的水渗透系数为 20 000 Barrer。试计算水通过 Sympatex 雨衣(厚度为 1mm)的通量, 假设雨衣一侧被  $37^\circ\text{C}$  的水饱和, 外界温度为  $20^\circ\text{C}$ , 相对湿度为 80%。

17. 丁基橡胶由于空气渗透系数低而被用作自行车轮胎。如轮胎内有  $2400\text{cm}^3(\text{STP})$  的空气, 压力为 2bar, 问轮胎完全变瘪需多长时间? 假设推动力保持不变, 轮胎厚度为 1mm, 表面积为  $2400\text{cm}^2$ , 空气渗透系数为 0.9 Barrer。

18. 在一个全蒸发实验中, 于室温下测量不同的渗透物压力下纯液体(如水)的通量, 结果如下图所示:



a. A 点代表什么含义?

b. a 和 b 哪一条曲线更可信? 请解释。

c. 如果原料温度上升, 曲线会如何变化?

d. 在原料温度相同的情况下, 用乙醇(沸点  $70^\circ\text{C}$ )代替水进行实验, A 点将向哪边移动? 为什么?

全蒸发过程可用于从水中除去挥发性有机物, 如苯或甲苯, 此时有机物浓度很低(质量百分浓度为 0.01~0.001 或 10~100ppm)。通常使用复合膜, 分离层为弹性体。

19. 在一直径为 10cm 的全蒸发池中放置一个厚度为  $20\mu\text{m}$  的均质纤维素酯膜。渗透物侧维持在 1mbar。  $20^\circ\text{C}$  下的稳态实验中, 2h(小时)后收集到 12.0g 水, 计算水的渗透系数。分别以  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

Pa)和  $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$  表示。

20.  $70^\circ\text{C}$  下用全蒸发过程分离异丙醇/水。所用膜为复合膜, 亲水皮层厚为  $5\mu\text{m}$ , 可以认为只有水通过膜。水在无穷稀溶液中活度系数  $\gamma^{\infty}=3.9$  且在此组成范围内固定不变。实验结果如下:

原料中水的(质量)百分含量	1	2	3	4	5
$J_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	0.04	0.15	0.5	0.9	1.4

- 画出通量随水在溶液中浓度及活度的变化曲线, 并解释。
- 计算各组成下, 水的渗透系数 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ )。

21.  $17^\circ\text{C}$  下测量水通过醋酸纤维素膜(CA, 厚度  $500\mu\text{m}$ ) 的通量。下游压力为零时, 测得  $J=1.1\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。水在 CA 中平衡吸附值为  $0.125\text{g/g}$ 。根据水在 CA 中的脱附实验测得  $t \rightarrow \infty$  时  $D=5.5 \times 10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ 。

- 计算增塑常数  $\gamma$ ;
- 画出全蒸发过程中水在醋酸纤维素中的浓度分布曲线。

22. 用一个  $100\mu\text{m}$  厚的弹性体膜进行全蒸发实验。原料液为含 10% (质量) 甲苯的辛烷,  $30^\circ\text{C}$  下测得甲苯通量为  $2\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 甲苯选择性  $\alpha=30$ 。计算  $80^\circ\text{C}$  下甲苯通量及选择性(假设: i) 渗透系数与温度无关; ii) 渗透压力为零; iii) 为理想溶液)。

23. 冠醚是众所周知的用于液膜过程的载体。U 型管中装入溶有 16-冠-8 的氯仿, 一个侧臂装 KCl 溶液, 另一个侧臂装有水。

- 如钾从一侧传向另一侧, 氯离子会怎样?
- 计算 KCl 溶液浓度从  $1\text{mmol/L}$  降至  $1\mu\text{mol/L}$  所需时间。假设忽略浓差极化, 体积为  $1000\text{m}^3$ , 膜面积为  $1\text{m}^2$ , 配合物渗透系数为  $10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ 。
- 如考虑浓差极化, b 的计算结果是否有变化, 为什么?

24. 采用支撑液膜进行从水中萃取苯丙氨酸(Phe)的实验, 结果如下:

$t/\text{h}$	0	0.5	0.93	1.58	1.92	5.66
$C_{\text{phe}}/\text{g/L}$	5.75	4.83	4.53	4.08	3.92	2.20

膜面积为  $25.5\text{cm}^2$ , 原料体积为  $110\text{mL}$ 。苯丙氨酸的分子量为  $165.2\text{g/mol}$ 。

- 计算  $t=0$  时的渗透系数和通量。
- 膜的孔隙率对结果有什么影响?
- 载体种类对结果有什么影响?

25. 一个厚度为  $20\mu\text{m}$ , 孔隙率为 50% 的聚丙烯膜内充满了水, 求氧通量中通过水进行渗透的那部分所占比例。298K 下氧在水中的亨利定律常数为  $3.3 \times 10^7\text{mmHg}$ , 扩散系数为  $2.1 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ , 氧在聚丙烯中的渗透系数为  $P=1.6\text{Barrer}$ 。

26. 某疏水微滤膜厚度为  $100\mu\text{m}$ , 表面孔隙率为 65%, 弯曲因子  $\tau=2.1$ , 其微孔内充满邻硝基苯基辛基醚(*o*-NPOE)。用此膜把两种水溶液分开: 其原料液为氯酸钾或氯酸钠溶液, 渗透物或剥离液为纯水。盐的浓度均为  $0.1\text{M}(0.1\text{mol/L})$ 。NaClO<sub>3</sub> 和 KClO<sub>4</sub> 的分配系数分别为  $3.2 \times 10^{-5}$  和  $3.8 \times 10^{-5}$ , 两种盐在 *o*-NOPE 中扩散系数均为  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ 。

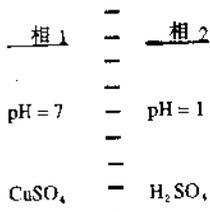
- 计算 NaClO<sub>3</sub> 和 KClO<sub>4</sub> 的通量。

Calixarenes 可用作载体分子以促进离子的传递。KClO<sub>4</sub>-配合物的平衡常数为  $9.2 \times 10^4\text{l/mol}$ , NaClO<sub>3</sub>-配合物平衡常数为  $270\text{l/mol}$ , 两种盐的载体-盐配合物的扩散系数为  $4 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ 。载体浓度为  $10^{-2}\text{M}$ 。

- 计算 NaClO<sub>3</sub> 和 KClO<sub>4</sub> 的载体介导传递通量。

c. 计算  $\text{KClO}_3$  和  $\text{NaClO}_4$  的促进因子。

27. 扩散透析通常是用一个离子膜将两相分开, 如下图所示:



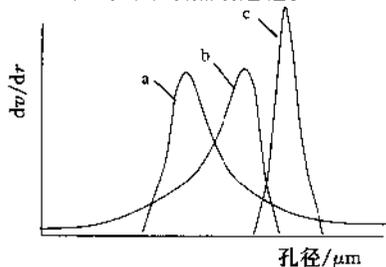
a. 解释为什么要使用离子膜?

b. 说明上图所示的过程会发生什么现象? 画出各离子的迁移方向。

28. 将一个厚度为  $20\mu\text{m}$  的纤维素膜用于血液透析, 以从  $37^\circ\text{C}$  的血液中去掉尿素。血液中尿素(分子量  $60\text{g/mol}$ )的浓度为  $0.2\text{g/L}$ , 透析液中尿素的浓度可忽略, 尿素在纤维素膜的扩散系数为  $4.5 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ , 分配系数为 1.5。血液侧和透析液侧的传质系数分别是  $10^{-5} \text{m/s}$  和  $4 \times 10^{-5} \text{m/s}$ 。计算尿素通量并说明边界层阻力的影响。

29. 厚度为  $50\mu\text{m}$  的赛璐玢膜的尿素通量为  $21.6\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 原料液尿素浓度为  $0.1\text{g/L}$ , 渗透液尿素浓度可假设为零, 尿素在赛璐玢中的扩散系数为  $30 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ , 计算分配系数。

30. 疏水性微滤膜如聚丙烯, 可用于膜蒸馏过程。



a. 如选用聚丙烯膜, 此过程可用何种液体, 为什么?

上图为 3 种聚丙烯膜的孔径分布图。

b. 你会选择哪一种膜用于膜蒸馏, 为什么?

c. 膜蒸馏可用于从海水制取饮用水, 此时在剥离侧应选用什么液体?

d. 渗透物(剥离)侧条件保持不变时, 用半咸水替代海水作为原料, 渗透物的通量及质量会如何变化?

e. 如膜蒸馏以逆流方式操作, 膜器两侧维持相同的温差如  $10^\circ\text{C}$  (一侧为  $90/80^\circ\text{C}$ , 另一侧为  $50/40^\circ\text{C}$ ), 则在整个膜器中水通量是否相同? 为什么?

31. 水渗透系数为  $4.2 \times 10^{-7} \text{m}/(\text{s} \cdot \text{bar})$  的多孔聚丙烯膜用于膜蒸馏, 分别计算原料温度为  $50^\circ\text{C}$  和  $90^\circ\text{C}$  时, 纯水的通量, 已知渗透液(馏出物)温度为  $20^\circ\text{C}$ , 温度极化可忽略。

32. 用于灌溉的地表水通过电渗析脱盐,  $\text{NaCl}$  浓度必须从  $1.2\text{g/L}$  ( $M_w = 58.45\text{g/mol}$ ) 降至  $200\text{ppm}$ , 系统共有 100 个腔室, 电效率为  $92\%$ , 每个腔室的平均电阻为  $0.04\Omega$ 。如对脱盐需求量为  $10\text{m}^3/\text{h}$ , 计算该过程所需电流及电压差。

33.  $25^\circ\text{C}$  下使用  $0.15\text{M}$   $\text{NaCl}$  溶液在一电渗析池中测量 CL25T 膜的电流-电压值:

$i/\text{mA}/\text{cm}^2$	4	8	12	16	20	24
V/V	0.03	0.07	0.11	0.21	0.51	0.85

a. 求极限电流密度。

b. 如盐浓度增加,  $i_{im}$  将上升还是下降?

c. 如用硫酸钠代替氯化钠,  $i_{im}$  将上升还是下降?

34. 某乳清溶液(20m<sup>3</sup>)含 1%NaCl, 求经多长时间利用电渗析可将盐含量减少 90%。已知电效率为 0.9, 电流为 100A, 共 100 个腔室。

35. 计算标准条件下(1atm, 298K)某可逆甲醇/氧燃料电池的电位。

	H <sub>2</sub> O(L)	CH <sub>3</sub> OH(L)	O <sub>2</sub> (G)	CO <sub>2</sub> (G)
$H_f^\circ/\text{kJ/mol}$	-285.83	-238.66		-393.51
$S^\circ/\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	69.91	126.80	205.14	213.74

## 6.11 参考文献

1. Angus, S., Armstrong, B., and de Renk, K. U., *International Tables of the Fluid State*, Pergamon Press, 1976
2. Mir, L., Michaels, S. L., Goel, V., and Kaiser, R., 'Crossflow Microfiltration: Applications, Design and Cost', in Ho, W. S. W., and Sirkar, K. K., *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, 1992, New York, p. 571
3. Porter, M. C., 'Microfiltration', in Bungay, P. M., Lonsdale, H. K., de Pinho, M. N., (eds.), 'Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications', Nato, ASI Series, Vol. 181, Reidel Publishing Company, 1986, p. 225
4. Eykamp, W., 'Microfiltration and Ultrafiltration', in Noble, R. D., and Stern, S. A., (eds.), *Membrane Separation Technology. Principles and Applications.*, Elsevier, Amsterdam, 1995, p. 1
5. Zeman, L. J., and Zydney, A. L., *Microfiltration and Ultrafiltration - Principles and Applications*, Marcel Dekker, 1996
6. Leenaars, A. and Keizer, K., University of Twente, Internal report
7. Aptel, P., and Clifton, M., 'Ultrafiltration', in ref 3, p. 249
8. Kulkarni, S. S., Funk, E. W. and Li, N. N., 'Applications and Economics', in ref. 5, p. 446
9. Cheryan, *Ultrafiltration Handbook*, Technomic Publ. Co, Lancaster, USA, 1986
10. Lonsdale, H. K., 'Reverse Osmosis', in ref. 3, p. 307
11. Fell, C. J. D., 'Reverse Osmosis', in ref. 4, p. 113
12. Williams, M. E., Bhattacharyya, D., Ray, R. J., McCray, S. B., 'Selected Applications', in ref. 5, p. 312
13. Amjad, Z., *Reverse Osmosis*, Van Nostrand Reinhold inc., 1993
14. LOeb, S., *J. Membr Sci.*, **1**(1976) 49
15. Leitz, FB., and Mc. Rae, W. A., *Desalination*, **10** (1972) 2933
16. Weinstein, J. N., and Caplan, R. S., *Science*, **167** (1968) 71
17. Leitz, F., 'Piezodialysis', in P. Meares (ed.), *Membrane Separation Processes*, Meares, Elsevier, Amsterdam, 1976, p
18. Brown, W. R., and Park, G. S., *J. Paint Techn.*, **42** (1970) 16
19. Auvil, S. R., Srinivasan, R., and Burban, P. M., *International Symposium on Membranes for Gas and Vapour permeation*, Suzdal, USSR, febr., 1989
20. Allen, S. M., *J. Membr Sci.*, **2** (1977) 153

21. Proceedings of the 4th Priestley Conference, *Membranes in Gas Separation*, Leeds, England, Sept. 1984
22. Park, G. S. : 'Transport in Polymers', in ref. 3, p. 57
23. Breck, D. W. , *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York, 1974
24. Chern, R. T. , Koros, W. J. , Hopfenberg, H. B. , and Stannett, V. T. , in: 'Material Science of Synthetic Membranes', ACS Symp. Ser. , Lloyd, D. R. , (ed. ) , **269**(1985) 25
25. Baker, R. W. , and Blume, I. , *Chemtechn.* , **16** (1986) 232
26. Blume, I. , Schwering, P. J. E. , Mulder, M. H. V. , and Smolders, C. A. , *J. Membr. Sci.* , **61** (1991) 85
27. van 't Hof, J. , *PhD thesis*, University of Twente, 1988
28. Peineman, K. V. , German Patent DE 3420373
29. Peineman K. V. , and Pinnau, I. , German Patent, DE 3525235
30. Henis, J. M. S. , and Tripodi, M. K. , *J. Membr. Sci.* , **8** (1981) 233
31. Cabasso, I. , *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 9, p. 509
32. Paul, D. R. , and Yampolskii, Y. (Eds. ) , *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, London, 1994
33. Toshima, N. (Ed. ) , *Polymers for Gas Separation*, VCH, Weinheim, Germany, 1991
34. Kesting, R. E. , and Fritzsche, A. K. , *Polymeric Gas Separation Membranes*, JohnWiley, New York, 1993
35. Zolandz, R. R. , and Fleming, G. K. , 'Applications', in ref. 5, p. 78
36. Cen, Y. , and Lichtenthaler, 'Vapour Permeation', in ref. 4, p. 85
37. Spillman, R. , 'Economics of Gas Separation Membrane Processes' , in ref. 4, p. 589
38. Mulder, M. H. V. , Oude Hendrikman, J. , Hegeman, H. , and Smolders, C. A. , *J. Membr. Sci.* , **16** (1983)269
39. Gmehling, J. and Onken, U. , *Vapour-liquid Equilibrium Collection*, Dechema, Frankfurt, Germany, 1977
40. Flory, P. J. , *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953
41. Park, H-C, Mulder, M. H. V. , and Smolders, C. A. ,
42. Nijhuis, H. , *PhD Thesis*, University of Twente, 1990
43. Mulder, M. H. V. , Franken, A. C. M. , and Smolders, C. A. , *J. Membr. Sci.* , **23**(1985) 41
44. Suzuki, F. and Onozato, K. , *J. Appl. Pol. Sci.* , **28** (1983) 1949
45. Mulder, M. H. V. , 'Thermodynamics of pervaporation' in R. Y. M. Huang (ed. ) , *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, 1991, Chapter 4
46. Spitzen, J. W. E. , Elsinghorst, E. J. A. , Mulder, M. H. V. , and Smolders, C. A. , in 'Proceedings of Second International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry', R. Bakish (ed. ) , San Antonio, 1987, p. 96
47. Neel, J. , Aptel, P. , and Clement, R. , *Desalination*, **53** (1985) 179
48. Itoh, T. , Toya, H. , Ishihara, K. , and Shinihara, I. , *J. Appl. Polym. Sci.* , **30**(1985) 179
49. Bóddeker, K. , in 'Proceedings of First International Conference on Pervaporation Processes in Chemical Industry', Ed. , Bakish, R. , Atlanta, 1986, p. 96
50. Aptel, P. , Cuny, J. , Jozefowicz, J. Neel, J. , and Chaufer, B. , *Eur Polym. J.* , **14**(1978) 595
51. Brun, J. P. , Larchet, C. , Melet, M. , and Bulvestre, G. , *J. Membr. Sci.* , **23**(1985)

52. Larchet, C., Brun, J.P., and Guillou, M., *J. Membr. Sci.*, **15** (1983), 81
53. Mulder, M.H.V., and Smolders, C.A., *Sep. and Purif. Methods*, **15** (1986), 1
54. Spitzen, J.W.F., *PhD Thesis*, University of Twente, 1988
55. Mulder, M.H.V., Kruitx, F., and Smolders, C.A., *J. Membr. Sci.*, **11**, (1982)349
56. Michaels, A.S., Baddour, F.F., Bixler, H.J., Choo, C.Y., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **1** (1962) 14
57. Wijmans, J.G., Baker, R.W., and Athayde, A.L., 'Pervaporation: Removal of organics from water and organic/organic separations', in 'Membrane Processes in Separation and Purification', Crespo, J.C., and Bøddeker, K.W. (Eds.), Kluwer, Dordrecht, 1994, p. 283
58. Mulder, M.H.V. 'Energy requirements in membrane separation processes', in ref. 51, p. 445
59. Huang (ed.), R.Y.M., *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, 1991
60. Fleming, H.L., and Slater, C.S., 'Applications and Economics', in ref. 5, p. 132
61. Néel, J., Pervaporation, in ref. 4, p. 143
62. Eustache, H., and Histi, G., *J. Membr. Sci.*, **8**(1981) 105
63. King, J. c., 'Separation processes based on reversible chemical complexation', *Separation Technology*, Rousseau (ed.), CRC, 199
64. Smith, D.R., Lander, R.J., and Quinn, J.A., in 'Recent Developments in Separation Science', VOL. 3, Li, N.N. (ed.), CRC Press, Cleveland Ohio. 1977
65. Cussler, E.L., Carrier mediated transport, in ref. 32, p
66. Schultz, J.S., in ref. 2, p. 647
67. Danesi, P.R., Horwitz, E.P., van de Grift, G.F., Chiarizia, R., *Sep. Sci. Technol.*, **16**(1981) 201
68. Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland Ohio
69. Neplenbroek, T., Ph.D Thesis, University of Twente, 1989
70. Bargeman, D., and Smolders, C.A., in ref. 2, p. 567
71. Way, J.D., and Noble, R.D., 'Facilitated Transport', in ref. 5, p. 833
72. Boyadzhiev, L., and Lazarova, Z., liquid membranes, in ref. 4, p. 283
73. Jonsson, G., 'Dialysis', in ref. 2, p. 625
74. Kessler, S.B., and Klein, E., 'Applications', in ref. 5, p. 206
75. Nishiwaki, T., and Itoi, S., *Jap. Chem. Quarterly*, **41**(1982) 36
76. Moonen, H., and Niefind, N.J., *Desalination*, **41**(1982) 327
77. Krevelen, D.W. v., *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1972
78. Franken, A.C.M., PhD Thesis, University of Twente, 1988
79. Schneider, K., and v. Gassel. T.J., *Chem. Ing-Techn.*, **56**(1984) 514
80. Reed, B.W., Semmens, M.J., and Cussler, E.L., 'Membrane Contactors', in ref. 4, p. 467
81. Soldano, B.A., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **24**(1953) 116
82. Strathmann, H., 'Applications', in ref. 2, p. 255
83. Zaspalis, V.T., and Burggraaf, A.J., Inorganic Membrnae Reactors to Enhance Productivity of Chemical Processes, in 'Inorganic Membranes, Synthesis, Characteristics and Applications', Bhave, R.R(Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1991
84. Falconer, J.L., Noble, R.D., and Sperry, D.P., Catalytic Membrane Reactors, in 'Membrane Separations Technology, Principles and Applications', Noble, R. D. and Stern, S. A. Eds.),

Elsevier Science B. V. , Amsterdam, 1995

85. Keizer, K. , Zaspalis, V. T. , De Lange, R. S. A. , Harold, M. P. , and Burggraaf, A. J. ,  
‘Membrane Reactors for Partial Oxidation and Dehydrogenation Reactions’, in ‘*Membrane Processes in Separation and Purification*’, Crespo, J. C. , and Bøddeker, K. W. (Eds. ), Kluwer, Dordrecht, 1994
86. Drioli, E. , Aachener Membran Kolloquium, 1995, p
87. Matson, S. L. , and Quinn, J. A. , Membrane Reactors, in ‘*Membrane Handbook*’, Ho, W. S. W. , and Sirkar, K. K. , Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, p. 809
88. Soot, H. J. , Versteeg, G. F. , and van Swaaij, *Chem. Eng. Sci.* , **45**(1990) 2415
89. David, M. O. , Gref, R. , T. Q. , Ngyen, Neel, J. , *Trans. Chem. Eng.* , **69** part A. (1991) 335
90. H. Brüsckke, Aachener Membran Kolloquium, 1995, p. 207

## 第 7 章 极化现象和膜污染

### 7.1 前 言

为利用膜过程实现某一分离目的,首先就要制得适用的膜。然而在实际分离中,如压力驱动膜过程,膜的性能(或更确切地讲,是系统的性能)随时间有很大的变化,一种典型的行为就是通常看到的通量随时间的变化,即时间延长,通过膜的通量减小,如图 7-1 所示。造成这种现象的主要原因是浓差极化和膜污染。

对微滤和超滤,通量下降非常严重,实际通量通常低于纯水通量的 5%。相反,对气体分离和全蒸发这个问题则不严重。

造成通量衰减的原因有许多,如浓差极化、吸附、凝胶层的形成及孔的堵塞。所有这些因素都对原料侧通过膜的传递增加了新的阻力。发生这些现象的程度取决于膜过程的种类及所使用的原料液。图 7-2 给出了可能存在的各种阻力。通过膜的通量可表示为:

$$\text{通量} = \text{推动力} / (\text{粘度} \times \text{总阻力}) \quad (7-1)$$

对微滤、超滤、纳滤和反渗透等压力驱动膜过程,上式可写成:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta R_{\Sigma}} \quad (7-2)$$

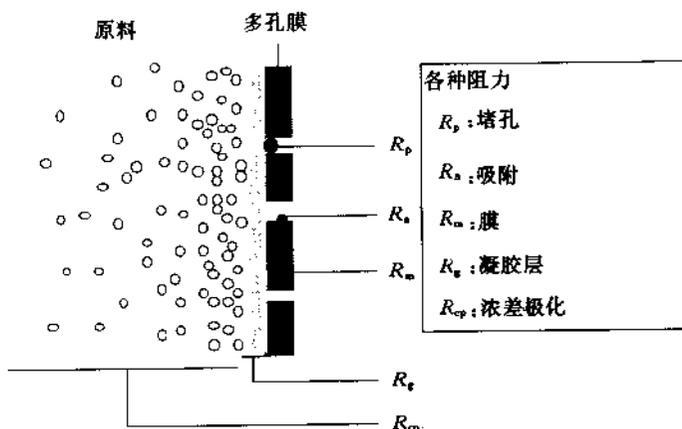


图 7-2 压力驱动过程中各种传质阻力示意图

图 7-2 中所示的各种阻力在总阻力  $R_{\Sigma}$  中所占比例会有所不同。在理想情况下,只有膜阻力  $R_m$ 。由于膜在一定程度上能截留某些溶质,所以被截留分子在膜表面处积累起来,



$Jc_p$ 。膜表面处溶质的累积会产生流向原料主体的扩散通量。当溶质从对流方式传向膜的量等于渗透通量与反向扩散通量之和时,则达到稳态:

$$Jc + D \frac{dc}{dx} = Jc_p \quad (7-3)$$

边界条件为:

$$x=0 \Rightarrow c=c_m$$

$$x=\delta \Rightarrow c=c_b$$

将式(7-3)积分,则

$$\ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \frac{J\delta}{D} \quad (7-4)$$

或

$$\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \exp\left(\frac{J\delta}{D}\right) \quad (7-5)$$

扩散系数  $D$  与边界层厚度  $\delta$  之比称为传质系数  $k$ ,即

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (7-6)$$

如引入本征截留率方程:

$$R_{int} = 1 - \frac{c_p}{c_m} \quad (7-7)$$

则式(7-5)变成:

$$\frac{c_m}{c_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_{int} + (1 - R_{int})\exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (7-8)$$

$c_m/c_b$  称为浓差极化模数。随着通量  $J$  增大,截留率  $R_{int}$  增加以及传质系数  $k$  减小,浓差极化模数增大(即膜表面处浓度  $c_m$  增大)。

当溶质被膜完全截留时( $R_{int}=1.0$  和  $c_p=0$ ),式(7-5)变为:

$$\frac{c_m}{c_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad (7-9)$$

这是关于浓差极化的基本方程,它以简单的形式表明了与浓差极化有关的两个参数(通量  $J$  和传质系数  $k$ )及决定这两个参数的因素(膜 $\Rightarrow J$ ,流体力学 $\Rightarrow k$ )。

浓差极化的后果如下:

— 截留率下降

由于膜表面处溶质浓度增高,实测的截留率会低于真实或本征截留率。当溶质为盐等低分子量物质时通常如此。

— 截留率升高

对于大分子溶质混合物,尤其会出现这种情况,此时浓差极化对选择性有显著影响。被完全截留的高分子量溶质会形成一种次级膜或动态膜,从而使得小分子量溶质的截留率提高。

— 通量降低

通量正比于推动力,其比例常数可看成是所有阻力之和的倒数(见图 7-1)。浓差极化严重时(微滤/超滤),通量衰减可能相当明显(应该指出的是:污染是导致通量衰减的主要因素,这将在后面讨论)。而对于另一些几乎不发生浓差极化的过程如气体分离,随时间变化,通量基本不变。

式(7-5)和式(7-9)表明了通量  $J$  和传质系数  $k$  对浓差极化的重要性。纯水通量取决于所用的膜,一旦膜选定,则这个参数不再变化,而传质系数明显地受体系流体力学状况的影响,因此该参数可以改变和优化。传质系数可与 Sherwood 数( $Sh$ )进行关联,即

$$Sh = \frac{k d_h}{D} = a Re^b Sc^c \left( \frac{d_h}{L} \right)^d \quad (7-10)$$

其中  $Re$  为 Reynolds 数  $Sc$  为 Schmidt 数,  $a, b, c, d$  均为常数。

$$\text{Reynolds 数:} \quad Re = \frac{d_h v}{\nu} = \frac{\rho v d_h}{\eta} \quad (7-11)$$

$$\text{Schmidt 数:} \quad Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\eta}{\rho D} \quad (7-12)$$

上述式子中,  $\nu$  为运动粘度,  $d_h$  为水力学直径,  $\eta$  为动力粘度,  $v$  为流速,  $L$  为管长度或通道长度,  $D$  为扩散系数。对于一个管子(中空纤维、毛细管膜及管式膜),水力学直径  $d_h = 4A/S = 4(\pi/4)d^2/\pi d = d$ 。对于高为  $h$ , 宽为  $w$  的矩形狭缝(板框式),水力学直径为  $d_h = 4wh/2(w+h) = 2wh/(w+h)$ 。

从式(7-10)可以看出,影响传质系数  $k$  的主要因素是原料流速( $v$ )、溶质扩散系数( $D$ )、粘度、密度及膜器的形状和规格。在这些参数中,流速和扩散系数是最重要的,即

$$k = f(v, D, \text{膜器构型}) \quad (7-13)$$

表 7-1 给出了在管子和通道中传质系数的经验关系式。

表 7-1 不同流动情况下的传质系数

	层 流	湍 流
管	$Sh = k d_h / D = 1.62 (Re \cdot Sc \cdot d_h / L)^{0.33}$	$Sh = 0.04 Re^{0.75} Sc^{0.33}$
通道	$Sh = 1.85 (Re \cdot Sc \cdot d_h / L)^{0.33}$	$Sh = 0.04 Re^{0.75} Sc^{0.33}$

关于膜过程中的传质关系的讨论见参阅文献[1]。

在微滤和超滤过程中,被截留下来大分子或悬浮颗粒的扩散系数比反渗透、气体分离及全蒸发过程所截留组分的扩散系数要小,而微滤和超滤过程中的通量却比全蒸发和气体分离大,因此在微滤和超滤过程中浓差极化很严重。污染的影响将在后面讨论。

如何减少浓差极化现象呢? 这可以通过调节通量  $J$  和传质系数  $k$  来实现。 $k$  主要取决于扩散系数、流速和膜器构型(膜器构型将在后面讨论)。因为扩散系数无法提高(只有改变温度才能改变  $D$ ),  $k$  只有通过提高沿膜表面的原料流速和改变膜器构型(减小膜器长度,增大水力学直径或完全改变设计)进行调节。当原料流过

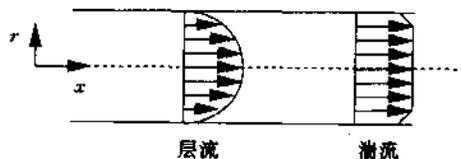


图 7-5 在管内或狭缝中充分发展的层流和湍流速度分布

一个管子或狭缝时,经过入口段后会形成速度分布。流动模式基本上可分成两种,即层流和湍流,图 7-5 给出了在一个管道内的两种流型下的速度分布。对于充分发展的层流,在整个横截面上均可观察到(抛物线型)浓度分布,而对于湍流,横截面内流速不变,只有在壁表面附近的边界层内流速才逐渐降低。

是发生湍流还是层流,这由 Reynolds 数  $Re$  决定。对直管中非扰动流动,在 Reynolds 数为 2000 时,发生从层流向湍流的转变。Reynolds 数对传质有很大影响,然而也可用其他方法来改善传质,如采用湍流强化器破坏边界层(采用波纹状膜)或采用脉冲流动。提高原料温度可以提高传质系数,因而也可以减少浓差极化(温度提高使被截留溶质的扩散系数增大且原料粘度减小),但是提高原料温度会使通量上升,这不利于传质改善。

### 7.2.1 浓度分布

到目前为止,只讨论了压力驱动膜过程,此时溶质被截留,溶质在膜表面处累积而形成浓度分布(见图 7-6(a)和图 7-4)。在其他膜过程中通过膜的传递方式是扩散,而不是对流,此时受影响的组分是传递最快的组分,即如果通过膜的传递较通过边界层的传递快,则会形成边界层阻力,进而形成如图 7-6(b)所示的浓度分布。

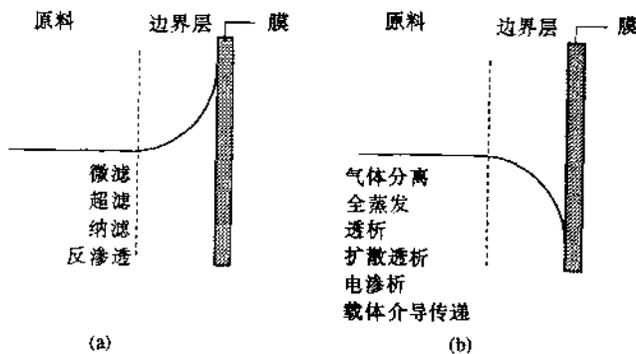


图 7-6 膜过程浓度分布

(a)压力驱动过程的浓度分布;(b)扩散传递情况下的浓度分布

能够形成后一种浓度分布的过程有电渗析、全蒸发、气体分离、透析、扩散透析、促进传递或载体介导传递及膜接触器等。对于不同过程,边界层阻力的程度不同,即使对于某一个特定过程,其边界层阻力也将很大程度上取决于具体应用场合。

表 7-2 总结了各种膜过程浓差极化的原因和影响程度。在微滤和超滤过程中浓差极化的影响非常严重,因为这些过程中通量( $J$ )高和大分子溶质、小颗粒、胶体及乳液等的扩散系数很低而导致传质系数  $k(=D/\delta)$  很小。大分子的扩散系数的数量级为  $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$  或更低。在反渗透过程中浓差极化的影响要小一些,因为通量较低和传质系数比较大。低分子量溶质的扩散系数约在  $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  数量级。在气体分离和全蒸发中,浓差极化的影响很小或可以忽略。气体分离中通量小,传质系数高(气体分子的扩散系数在  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$  数量级)。全蒸发过程中通量也较低,但传质系数却较气体分离过程小,因此,浓差极化会略严重些。当原料中选择性渗透的组分的浓度很低而选择性很高时,浓差极化

的影响会变得特别严重,如从水中除去诸如三氯乙烯等挥发性有机组分就是这种情况。

表 7-2 浓差极化的影响

膜过程	影响	原因
反渗透	中等	$k$ 大
超滤	严重	$k$ 小/ $J$ 大
微滤	严重	$k$ 小/ $J$ 大
气体分离	(非常)低	$k$ 大/ $J$ 小
全蒸发	低	$k$ 大/ $J$ 小
电渗析	严重	--
透析	低	$J$ 小
扩散透析	低	$J$ 小/ $k$ 大
载体介导传递	中等	$J$ 大 <sup>#</sup> / $k$ 大

# 与非载体介导传递过程相比,此通量较大

透析和扩散透析过程的浓差极化一般不严重,这是因为这些过程通量较低(较反渗透过程低)和低分子溶质的传质系数与反渗透过程中数量级相同。在载体介导传递和膜接触器中,由于通量不太大,所以浓差极化不太严重。此外,电渗析过程中浓差极化的影响可能会非常严重。在以后各节中将详细讨论浓差极化。对板框式和卷式等膜器构型中,在原料腔室中可引入间隔器(见第 8 章)。间隔器会影响传质系数,可视为湍流强化器。

### 7.3 湍流强化器

传质系数的特点在于系统的流体力学条件。从前一节讨论可知,流动条件(速度、粘度、密度、溶质扩散系数)和膜器几何结构决定了传质系数的大小。到目前为止,对于空的流动通道和管子已选用了适当的关联式。然而许多系统使用湍流强化器,这会影响传质系数。例如,在反渗透、纳滤和超滤中使用的卷式膜器,在原料腔室的膜之间放有间隔器(见 8.3 节),因而使传质系数增大,但同时压降和能耗上升。原料腔室间隔器为卷式膜器的基本组成部分,图 7-7 为这类间隔器及流道断面示意图。强化了传质从两个方面来促进通量,即传质系数增大和壁面处浓度(或极化模数)减小。传质系数可由如下的 Sherwood 关联式计算,该式假定其参数与间隔器的种类无关<sup>[2,3]</sup>。

$$Sh = kd_h/D = 0.0096Re^{0.5} Sc^{0.6} \quad (7-14)$$

在电渗析中,可在板框式膜器内引入湍流强化器以强化传质。图 7-8 为装有波纹板的流道示意图,其中  $\Delta l$  为相邻波纹间的距离。传质系数可由如下 Sherwood 关联式计算<sup>[4]</sup>:

$$Sh = \frac{kd_h}{D} = 1.9Sc^{0.33}Re^{0.5} \left( \frac{h}{\Delta l} \right)^{0.5} \quad (7-15)$$

这些湍流强化器在层流条件下特别有效,而式(7-15)就适用于  $Re < 2000$  情况。

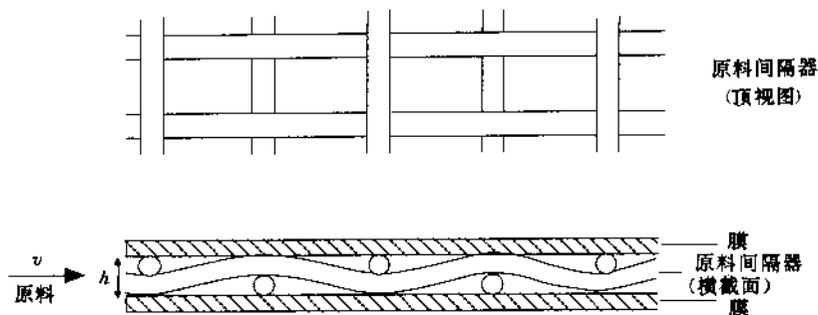


图 7-7 一种间隔器(上图)和装有间隔器的流动(下图)示意图

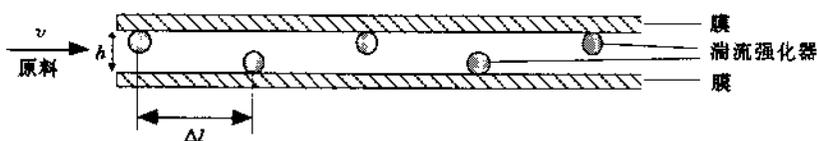


图 7-8 装有湍流强化器的流动示意图

## 7.4 压 降

当流体流过管子或通道时,由于与壁面摩擦会产生压降。间隔器或湍流强化器的存在会增大摩擦阻力,进而使压降增大。对于充分发展的流动,其压力可由如下关联式计算:

$$f = \frac{A}{Re^n} \quad (7-16)$$

表 7-3 为不同情况下摩擦系数关联式的小结。

表 7-3 不同体系的摩擦系数<sup>[5,6]</sup>

	通道	管
层流	$f = 24Re^{-1}$	$f = 16Re^{-1}$
湍流	$f = 0.133Re^{-0.25}$	$f = 0.079Re^{-0.25}$

可以看出,通道和管内流动的摩擦系数很接近。此外,在湍流条件下摩擦系数受 Reynold 数影响更小。压降与流速之间的关系可由 Fanning 公式表示<sup>[6]</sup>:

$$\Delta p = f(SL/A)0.5\rho v^2 \quad (7-17)$$

式中  $L$  为管长,  $\rho$  为液(流)体密度,  $v$  为流速,  $f$  为摩擦系数,  $S$  为周长,  $A$  为截面积。该关联式适用于通道和直管。将适当的摩擦系数值(见表 7-3)代入(7-17)式就可以得到特定膜器的压降。由摩擦系数的大小可以看出,在湍流情况下,流速对压降的影响要明显得多。引入间隔器或湍流强化器会导致新的轴向流动,因而摩擦和压降增大。间隔器的种类对压降有很大影响。对于装有图 7-8 所示的湍流强化器的通道可采用以下关联式<sup>[4]</sup>:

$$\Delta P = 20 \left( \frac{h}{\Delta l} \right)^{0.4} Re^{-0.5} \frac{L}{h} 0.5 \rho v^2 \quad (7-18)$$

式中  $\Delta l$  化为相邻的湍流强化器间的距离。

## 7.5 压力驱动膜过程的通量行为特征

一般, 通过多孔膜的纯水通量正比于所施加的静压:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta R_m} \quad (7-19)$$

其中  $R_m$  为膜的流体力学阻力 ( $L_p = 1/(\eta R_m)$ ), 也常称为流体力学渗透系数, 流体力学阻力  $R_m$  为膜的特性常数, 与原料组成或压力无关。纯水的通量-推动力关系如图 7-9 所示。但当在水中加入溶质以后, 则情况完全不同, 特别是对微滤和超滤。压力增加, 通量也增加, 但当达到某一有限(最小)压力以后, 通量不再随压力增大而增加。该最大通量称为极限通量  $J_\infty$  (见图 7-9)。将式(7-9)中  $J$  换成  $J_\infty$ , 可以看出,  $J_\infty$  取决于原料主体浓度  $c_b$  和传质系数  $k$ , 如图 7-10 所示。

$$J_\infty = k \ln \left( \frac{c_m}{c_b} \right) = k \ln c_m - k \ln c_b \quad (7-20)$$

图 7-10 表明, 增加原料浓度, 但保持传质系数和膜表面浓度不变, 极限通量  $J_\infty$  减小。另一方面, 当原料浓度一定, 传质系数  $k$  增大时  $J_\infty$  变大。

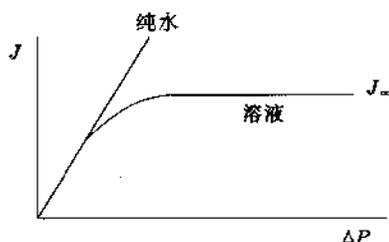


图 7-9 纯水和溶液两种情况下通量随压力的变化

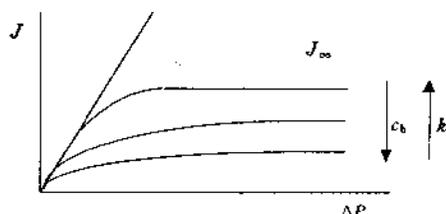


图 7-10 不同原料主体浓度  $c_b$  和传质系数  $k$  下通量随压力的变化

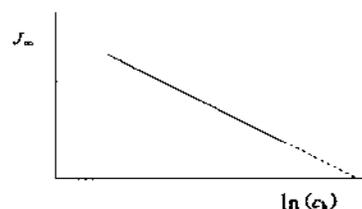


图 7-11 极限通量 ( $J_\infty$ ) 与主体浓度  $c_b$  之间的对数值关系

如果根据图 7-10 的结果以  $J_\infty$  对  $\ln c_b$  作图, 则可得到一直线, 如图 7-11 所示。

以上给出的极限通量行为对于超滤是很典型的, 在微滤中则不那么明显。在反渗透过程中, 通量随压力增加而增加, 而在超滤中达到一定压力后, 通量不再随压力而变化。在讨

论这些现象时必须认识到,对于超滤和反渗透的浓差极化现象,形式上的描述是一样的。然而,超滤过程中所遇到的边界层中高浓度的大分子溶液的性质比反渗过程中所遇到的简单的浓盐溶液要复杂得多,因而也更难描述。

## 7.6 凝胶层模型

如上所述,超滤过程中浓差极化是非常严重的,因为该过程通过膜的通量高,大分子的扩散系数又很低,且一般截留率很高。这表明,膜表面的溶质浓度可能达到很高值,对一些大分子溶质则可能达到一种最大浓度,即凝胶浓度  $c_g$ 。凝胶浓度取决于溶质的大小、形状、化学结构及溶剂化程度,但与主体浓度无关。浓差极化和凝胶形成这两种现象如图 7-12 所示。

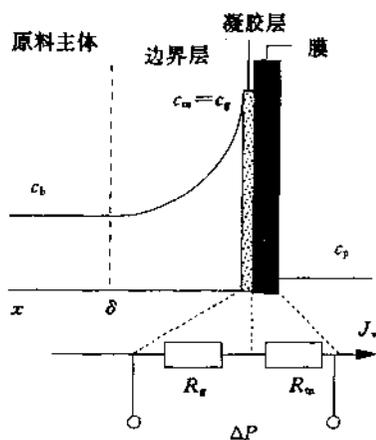


图 7-12 浓差极化和凝胶形成

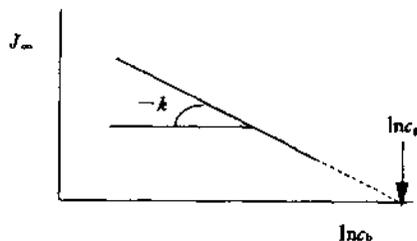


图 7-13 极限通量( $J_{\infty}$ )与原料主体浓度之间的对数值关系

凝胶的形成可以是可逆的或不可逆的,这对于膜的清洗是十分重要的。不可逆凝胶很难除去,所以应注意尽可能避免发生这种情况。但是,对于用凝胶层模型来描述通量行为,则凝胶形成是否可逆并不重要。

利用凝胶层模型可以描述极限通量的发生<sup>[7,9]</sup>。假设溶质完全被膜截留,则溶剂通过膜的通量随压力提高而增加,直到达到对应于凝胶浓度  $c_g$  的临界浓度。当压力进一步增加时,溶质在膜表面浓度不能进一步增加(因为已达最大浓度),所以凝胶层会越来越厚或越紧密。这表明,凝胶层对溶剂传递的阻力( $R_g$ )增大,使得凝胶层成为决定通量的制约因素。在极限通量区域,压力增加使得凝胶层阻力增大,所以净的结果是通量不变(此时忽略了大分子溶液的渗透压)。总的阻力可以用串联着的两种阻力来表示,即凝胶层阻力  $R_g$  和膜阻  $R_m$ (见图 7-12)。对凝胶层,其通量表示为:

$$J_{\infty} = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_g)} = k \ln \left( \frac{c_b}{c_g} \right) \quad (7-21)$$

该式表明,如果以  $J_{\infty}$  对  $\ln(c_b)$  作图,必得一条斜率为  $-k$  的直线(见图 7-13)。这里假设在凝胶层内凝胶浓度不变。直线在横坐标的截距( $J_{\infty}=0$ )为  $\ln(c_g)$ 。

虽然这个模型对于浓差极化理论和超滤极限通量行为的解释均起到很大作用,但也存在一些缺陷。文献数据已经证明,凝胶浓度  $c_g$  不是常数,而是取决于主体浓度及错流速度<sup>[16]</sup>。另外,对于同一溶质,不同作者报导的  $c_g$  值相差很大<sup>[17]</sup>。除此之外, $k$  被假设为常数,而大分子溶质的扩散系数经常是与浓度有关的。最后一点,尽管蛋白质较容易形成凝胶,但许多其他大分子溶质如葡聚糖,即使在很高的浓度下也不容易形成凝胶。

## 7.7 渗透压模型

在超滤过程中,大分子被膜截留而小分子量组分则自由通过。由于溶液渗透压主要取决于小分子量溶质(其浓度在原料和渗透物中相同),被截留的大分子的渗透压可以忽略。

然而,当高通量、高截留且传质系数  $k$  低时,膜表面处大分子溶质的浓度可能变得相当高,因此渗透压不能忽略。有许多作者曾指出这一现象<sup>[12~16]</sup>。如果考虑膜表面处渗透压,则通量应写成:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\eta R_m} \quad (7-22)$$

式中  $\Delta P$  为静压差,  $\Delta\pi$  为膜两侧渗透压差,  $\Delta\pi$  的大小取决于膜表面处浓度  $c_m$  而不是主体浓度  $c_b$ 。

运用该模型也可以描述极限通量行为。随着压差增大,通量上升,所以膜表面处浓度  $c_m$  也上升,这导致渗透压上升。因此压力的增高会(部分地)被渗透压增大而抵消。在前一章中已介绍过渗透压现象,对于稀的低分子量溶质,渗透压与浓度之间存在着线性关系,即所谓 Van't Hoff 关系。而大分子溶液的渗透压与浓度间的关系一般为指数形式而非线性:

$$\pi = ac^n \quad (7-23)$$

式中  $a$  为常数,  $n$  为大于 1 的指数因子。实际上半稀或较浓的聚合物溶液的  $n$  值会大于或等于 2。常数  $a$  和  $n$  取决于分子量及聚合物的种类。图 7-14 给出了渗透压与浓度间关系,从该图可以看出,随着大分子溶质浓度增加会越来越偏离 Van't Hoff 关系式,特别是  $n$  较大时。解释非理想性和描述渗透压与浓度的关系的另一种方法为维里展开(式(7-24)):

$$\pi = \frac{RT}{M}c + Bc^2 + \dots \quad (7-24)$$

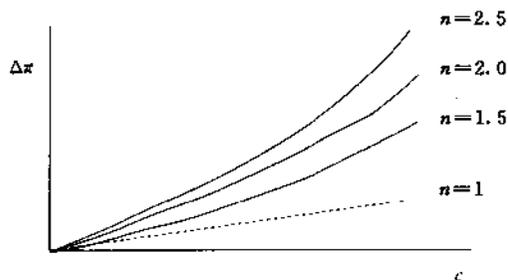


图 7-14 不同指数因子  $n$  条件下渗透压随浓度变化示意图

把渗透压效应用于膜表面处浓度( $c_m$ )并将式(7-23)、(7-22)和(7-9)合并,假设溶质被完全截留,也可以推导出通量:

$$J = \frac{\Delta P - ac_m^0 \exp\left(\frac{nJ}{k}\right)}{\eta R_m} \quad (7-25)$$

将  $J$  对  $\Delta P$  求导可以看出通量  $J$  不随  $\Delta P$  增加而线性增加, 导数  $\partial J / \partial \Delta P$  表示了通量如何随压力增加而变化:

$$\frac{\partial J}{\partial \Delta P} = \left[ \eta R_m + ac_m^0 \frac{n}{k} \exp\left(\frac{nJ}{k}\right) \right]^{-1} \quad (7-26)$$

将式(7-23)和(7-25)合并,将所得结果代入式(7-26),则

$$\frac{\partial J}{\partial \Delta P} = \left( \eta R_m + \frac{n}{k} \Delta \pi \right)^{-1} \quad (7-27)$$

或

$$\frac{\partial J}{\partial \Delta P} = \frac{1}{\eta R_m} \left( 1 + \frac{\Delta \pi n}{\eta R_m k} \right)^{-1} \quad (7-28)$$

从以上式子可很容易看出压力增加的影响( $\partial J / \partial \Delta P$ )。可以分为两种极限情况,即  $\Delta \pi$  很高和  $\Delta \pi$  接近于零。当  $\Delta \pi$  很高时,  $\partial J / \partial \Delta P$  几乎为零,即通量不随压力增大而增加,从而达到  $J_\infty$ ; 当  $\Delta \pi \rightarrow 0$  时,  $\partial J / \partial \Delta P$  等于  $(\eta R_m)^{-1}$ 。

将式(7-28)两侧同时乘以  $\eta R_m$  则得到两个无因次数:  $\eta R_m \left( \frac{\partial J}{\partial \Delta P} \right)$  和  $\left( \frac{\Delta \pi n}{\eta R_m k} \right)$ 。这两个数的物理意义又是什么呢?

由式(7-28)可以看出,对于纯溶剂(用上标 $^\circ$ 表示)可得到:

$$\left( \frac{\partial J}{\partial \Delta P} \right)^\circ = \frac{1}{R_m \eta} \quad (7-29)$$

因此

$$\eta R_m \left( \frac{\partial J}{\partial \Delta P} \right) = \frac{\frac{\partial J}{\partial \Delta P}}{\left( \frac{\partial J}{\partial \Delta P} \right)^\circ} \quad (7-30)$$

式(7-30)表明,  $\eta R_m \left( \frac{\partial J}{\partial \Delta P} \right)$  为  $J$  与  $\Delta P$  曲线斜率与纯溶剂的通量与  $\Delta P$  曲线关系斜率之比,即该参数表示了压力增加的有效性。当通量与压力间的关系为  $(\partial J / \partial \Delta P)_{\text{纯溶剂}}$  时,斜率为最大值,因此当通量与压力曲线斜率减小时,  $R_m \left( \frac{\partial J}{\partial \Delta P} \right)$  变小,即在较高的压力下,压力增加的有效性越来越小。有效性的降低是由于传递阻力的增加引起的。由于膜阻力  $R_m$  (或实际上是  $\eta R_m$ ) 假设是不变的,所以阻力的增加必来自于渗透压的增加。渗透压阻力与膜阻力之比即为第二个无因次数  $\left( \frac{\Delta \pi n}{\eta R_m k} \right)$ 。图 7-15 给出了这两个数之间的关系。

从图可以看出,压力增加,  $\eta R_m \left( \frac{\partial J}{\partial \Delta P} \right)$  变小,这是由于渗透压(或膜两侧渗透压差  $\Delta \pi$ ) 增加最终达到极限通量,此时压力上升,通量不再增加(或增加很少,如小于 5%)。

通过计算也可以说明操作压力变化对渗透压的影响。选用超滤中一些典型的参数,根



则  $c_b = c_m$ 。但应当指出, 实际中遇到的现象要复杂得多, 这里没有考虑吸附及其他现象(见图 7-2)。甚至压力增加都可能导致一些其他结果, 这些结果是上述两种模型所不能预测和描述的。

## 7.8 边界层阻力模型

浓差极化现象导致膜表面处浓度增加。如溶质分子被膜完全截留, 稳态条件下溶质分子通过对流流向膜表面的量将等于反向扩散回原料主体的量, 因此, 100%截留时边界层中溶质分子的平均速度为零。由于浓度增加, 边界层对渗透着的溶剂分子产生流体力学阻力。溶剂通量可用一个阻力模型表示, 其中包括边界层阻力( $R_{bl}$ )和膜阻力( $R_m$ )(假设不产生凝胶化), 如图 7-18 所示。

由于两个阻力是串联的, 所以溶剂通量为:

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_{bl})} \quad (7-32)$$

该式为边界层阻力模型的基本方程<sup>[17~19]</sup>。边界层可以看成为一种浓溶液, 溶剂分子通过此溶液进行渗透, 这一静止层中的渗透性明显地受溶质浓度和分子量的影响。大分子溶质所产生的边界层阻力(超滤)远大于小分子量溶质(反渗透)。由于在边界层中存在浓度分布, 溶剂渗透系数  $P$  应写成距离坐标  $x$  的函数, 其边界分别为  $x=0$  和  $x=\delta$ 。

渗透率或渗透系数出现在唯象的 Darcy 方程中<sup>[20]</sup>, 因为对溶剂在边界层中传递推动力为渗透压梯度, 所以体积通量可写成<sup>[17]</sup>:

$$J = \frac{P}{\eta} \frac{d\pi}{dx} \quad (7-33)$$

沿边界层积分, 则得到:

$$J = \frac{\Delta\pi_{bl}}{\eta \int_0^\delta P(x)^{-1} dx} \quad (7-34)$$

其中: 
$$R_{bl} = \int_0^\delta P(x)^{-1} dx \quad (7-35)$$

则式(7-34)简化成:

$$J_v = - \frac{\Delta\pi_{bl}}{\eta R_{bl}} \quad (7-36)$$

为计算边界层阻力  $R_{bl}$ , 需要确定渗透系数  $P$ 。

这可由沉积实验确定, 因为溶剂通过静止聚合物溶液的渗透与聚合物(或像蔗糖那样小的分子)在溶剂中沉积之间存在一定的关系, 如图 7-19 所示。根据 Mijnlieff 等人的研究结果<sup>[21]</sup>, 渗透系数与沉积系数之间的关系为:

$$P = \frac{\eta s}{(1 - v_1/v_0)c} \quad (7-37)$$

式中  $v_0$  和  $v_1$  分别为溶剂和溶质的偏摩尔体积,  $c$  为溶质浓度。

沉积系数  $s$  可由超速离心实验测定<sup>[22]</sup>, 实验中离心力场作用于颗粒或(大)分子上。此

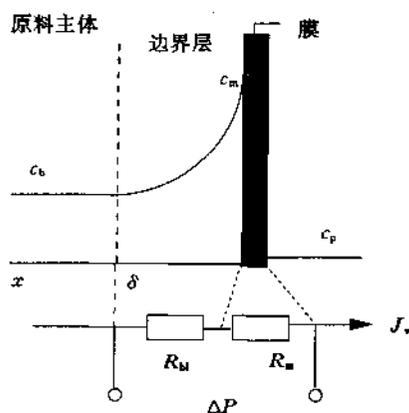


图 7-18 边界层阻力模型示意图

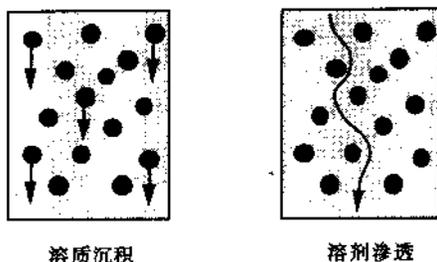


图 7-19 溶质沉积与溶剂渗透之间的关系

颗粒的沉积速度( $dr/dt$ )除以离心力场的加速度( $\omega^2 r$ )就称为沉积系数,即

$$s = \frac{1}{\omega^2 r} \frac{dr}{dt} \quad (7-38)$$

沉积系数与浓度间的关系一般表示为:

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{s_0} (1 + k_1 c + k_2 c^2) \quad (7-39)$$

把式(7-37)代入(7-35)得:

$$R_{bl} = \int_0^{\delta} \frac{(1 - v_1/v_0)c}{\eta_s} dx \quad (7-40)$$

应用沉积系数与浓度间的关系式,式(7-40)可写成:

$$R_{bl} = \int_0^{\delta} \frac{(1 - v_1/v_0)}{\eta_{s_0}} [c + k_1 c^2 + k_2 c^3] dx \quad (7-41)$$

因此边界层中溶质浓度是距离  $x$  的函数。

假设溶质完全被膜截留,边界层中溶质浓度可写成:

$$c(x) = c_b \exp\left(\frac{J(x)}{D}\right) \quad (7-9)$$

对边界层  $P(x)^{-1}$  积分可得:

$$c_b^2 \int_0^{\delta} \exp\left(\frac{nJ(x)}{D}\right) dx = \frac{D}{nJ} c_b^2 \left[ \exp\left(\frac{nJ}{k}\right) - 1 \right] = \frac{D}{nJ} (c_m^n - c_b^n) \quad (7-42)$$

然后将式(7-9)代入(7-41)并对边界层积分,则

$$R_{bl} = \frac{\left(1 - \frac{v_1}{v_0}\right) D}{\eta_{s_0} J} \left[ (c_m - c_b) + \frac{k_1}{2} (c_m^2 - c_b^2) + \frac{k_2}{3} (c_m^3 - c_b^3) \right] \quad (7-43)$$

在推导该式时,假设扩散系数  $D$  为常数而不是浓度的函数,即  $D \neq f(c)$ 。

如已知  $\Delta P, J, R_m, c_b, k, s$  和  $D$ , 则可计算边界层阻力  $R_{bl}$ 。但难以准确计算传质系数的值,而  $k$  的误差对  $R_{bl}$  的计算有很大的影响,因为  $c_m$  与  $k$  之间为指数关系。

应当指出的是,边界层阻力模型与渗透压力模型是等价的<sup>[16]</sup>:

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_{bl})} = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\eta R_m} \quad (7-44)$$

不过对两个模型需单独进行测定。在实际中渗透压模型使用更方便。

## 7.9 扩散膜分离中的浓差极化

以上有关浓差极化的讨论只是针对压力驱动膜过程的, 此时溶质在一定程度上被膜截留。由于流向膜的对流运动而形成溶质浓度分布, 而溶质以扩散的方式传回主体。然而, 有许多膜过程其目的是使某一特定组分通过膜, 如透析、扩散透析、支撑及乳化液膜中的促进传递、全蒸发及膜接触器。这些过程中的传递特点在于溶解-扩散机理, 即渗透组分必须在原料侧溶入膜内并在推动力作用下扩散通过膜。对于这些过程, 通常假设传递阻力完全由膜相所决定(见图 7-20(a)), 边界层阻力可忽略。根据原料液中流体力学条件和膜对特定渗透溶质的阻力的大小, 边界层阻力可能影响总的阻力, 甚至成为控制速度的阻力。这一体系的浓度分布如图 7-20(b) 所示, 其中  $c_{i,1}^m$  为组分  $i$  在原料侧膜表面的浓度,  $c_{i,2}^m$  为组分  $i$  在渗透物侧膜表面浓度。

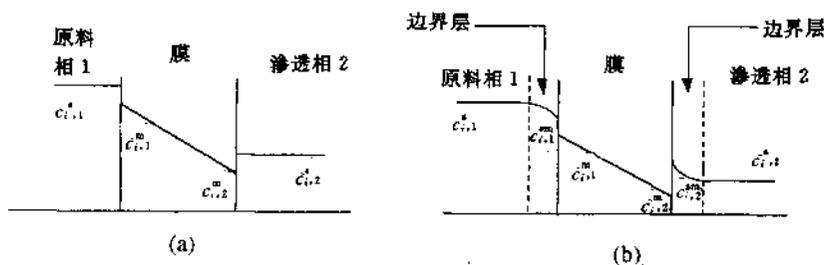


图 7-20 扩散膜过程的浓度分布  
(a)无边层阻力;(b)有边界层阻力

分配系数  $K$  定义为:

$$K = \frac{c_{i,1}^m}{c_{i,1}^{sm}} = \frac{c_{i,2}^m}{c_{i,2}^{sm}} \quad (7-45)$$

稳态时组分  $i$  通过每一相的通量是相等的。组分  $i$  通过原料侧边界层的通量为:

$$J_i = k_1(c_{i,1}^{sm} - c_{i,1}^s) \quad (7-46)$$

通过渗透侧边界层的通量为:

$$J_i = k_2(c_{i,2}^{sm} - c_{i,2}^s) \quad (7-47)$$

通过膜相的通量为:

$$J_i = \frac{D_i}{l}(c_{i,1}^m - c_{i,2}^m) \quad (7-48)$$

将(7-45)式代入(7-48):

$$J_i = \frac{D_i K}{l}(c_{i,1}^{sm} - c_{i,2}^{sm}) = \frac{P_i}{l}(c_{i,1}^{sm} - c_{i,2}^{sm}) \quad (7-49)$$

由式(7-46), (7-47)和(7-49)可得以下一般式:

$$J_i = k_{ov}(c_{i,1}^s - c_{i,2}^s) \quad (7-50)$$

总传质系数  $k_{ov}$  为:

$$\frac{1}{k_{ov}} = \frac{1}{k_1} + \frac{l}{P_i} + \frac{1}{k_2} \quad (7-51)$$

在许多书籍和文章中,膜相阻力  $l/P_i$  通常表示为  $1/p_m$  (即  $l/P_i = 1/p_m$ ),  $1/p_m$  的因次与传质系数相同,而  $P_i (=DK_i)$  称为渗透系数。

这种阻力串联的方法可用于不同的过程(参见 5.6.2 和 6.4.4.1 节)。此法是利用表 7-1 给出的半经验关系式去测定传质系数(亦参阅文献[1])。当边界层中阻力与膜相中阻力相比很小时,渗透速率即由(7-49)式给出。

## 7.10 电渗析中的浓差极化

尽管电渗析与压力驱动膜过程的推动力、分离原理和所用膜均完全不同,但极化现象也严重影响分离效率。

电渗析的基本原理已在第 6 章中介绍过。带电分子在电位差的作用下发生传质,带正电的分子(阳离子)移向阴极,带负电的分子(阴离子)移向阳极。若产生浓差就会发生扩散。为了说明浓差极化现象,我们假设带负电的阳离子交换膜被置于阴极与阳极之间,体系被浸入 NaCl 溶液中。阳离子交换膜只允许阳离子通过。当在阴极和阳极间施加直流电压时,  $\text{Na}^+$  离子将从左向右移向阴极。由于在膜内的传递比在边界层中快,膜左侧浓度减少而右侧浓度逐渐升高。由于边界层中存在浓度梯度所以会产生一个扩散通量,稳态时形成一定的浓度分布(见图 7-21)。

在电位差作用下,阳离子通过膜的传递通量为:

$$J^m = \frac{t^m i}{z \mathcal{F}} \quad (7-52)$$

在电位差作用下,阳离子在边界层中的传递通量为:

$$J^{bl} = \frac{t^{bl} i}{z \mathcal{F}} \quad (7-53)$$

而边界层中扩散通量为:

$$J_D^{bl} = -D \frac{dc}{dx} \quad (7-54)$$

以上几个式子中,  $J^m$  和  $J^{bl}$  分别为膜内和边界层内的电驱动通量,而  $J_D^{bl}$  为边界层内扩散通量。在膜中和边界层中传递的阳离子数目分别为  $t^m$  和  $t^{bl}$ 。  $z$  为阳离子的价态(对  $\text{Na}^+$ ,  $z=1$ ),  $\mathcal{F}$  为 Faraday 常数,  $i$  为电流,  $dc/dx$  为边界层中浓度梯度。

稳态时,阳离子通过膜的传递等于边界层中电通量与扩散通量之和:

$$J^m = \frac{t^m i}{z \mathcal{F}} = \frac{t^{bl} i}{z \mathcal{F}} - D \frac{dc}{dx} \quad (7-55)$$

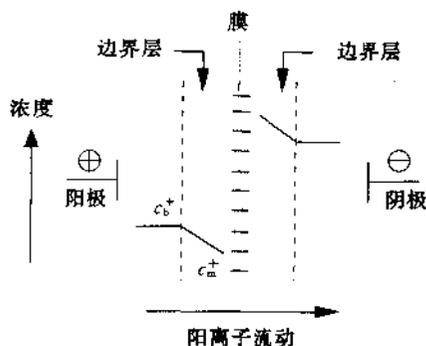


图 7-21 在阳离子选择膜存在时的电渗析过程的浓差极化

假设扩散系数为常数(浓度梯度为线性),并用以下边界条件对式(7-55)积分,

$$\begin{aligned} x=0 \text{ 时,} & \quad c=c_m \\ x=\delta \text{ 时,} & \quad c=c_b \end{aligned}$$

则可以得到关于膜表面处阳离子浓度减小的方程(式(7-56))和升高的方程(式(7-57)):

$$c_m = c_b - \frac{(t^m - t^b)i\delta}{z\mathcal{F}D} \quad (7-56)$$

$$c_m = c_b + \frac{(t^m - t^b)i\delta}{z\mathcal{F}D} \quad (7-57)$$

电阻主要集中在发生离子浓度降低的边界层中,由于离子浓度降低使得边界层中电阻变大。当浓度变得很低时,一部分电能会以热量的形式被消耗掉(水电解)。由式(7-56)可以得到边界层内的电流密度  $i$ :

$$i = \frac{zD\mathcal{F}(c_b - c_m)}{\delta(t^m - t^{bl})} \quad (7-58)$$

如电位差加大,则电流密度提高,阳离子通量增大,结果阳离子浓度减小(见式(7-58))。当膜表面阳离子浓度  $c_m$  趋近零时,则达到极限电流密度:

$$i_{\text{lim}} = \frac{zD\mathcal{F}c_b}{\delta(t^m - t^{bl})} \quad (7-59)$$

此时进一步提高推动力(增大电位差)不会使阳离子通量继续增大。从式(7-59)可以看出,极限电流密度取决于主体溶液中阳离子的浓度  $c_b$  和边界层厚度。为了减小极化效应,必须减小边界层厚度,因此,膜器设计和流体力学状况非常重要,通常,原料腔室要采用间隔器并采用特殊的膜器设计(见第8章)。

以上以阳离子通过阳离子选择性膜的传递为例说明了极化现象。对于阴离子也有类似的情况。但阴离子在边界层中的迁移性比同样价态的阳离子略高。这表明,流体力学条件相近时(边界层厚度相同,膜器构造相同),阳离子交换膜将比阴离子交换膜更容易达到极限电流密度。

## 7.11 温差极化

与等温膜过程相比,目前对非等温膜过程中的极化现象注意得比较少。在膜蒸馏、热渗透等非等温过程中,在温差的作用下发生通过膜的传递。尽管这两类膜过程中所用膜结构、分离原理和应用场合均不同,但都会发生温差极化。与压力驱动膜过程有浓差极化类似,传热与传质过程共同作用导致了温差极化。

下面以膜蒸馏过程为例,说明温差极化的概念。在第6章中已对膜蒸馏进行了较详细的介绍,该过程的温差极化如图7-22所示。两个充满水的腔室被一疏水多孔膜(如特富隆)隔开,由于膜不被水润湿,所以孔内没有液体。因为一个腔室中的水温度较高(从而蒸汽压较高),水蒸汽将通过膜孔从热侧传向冷侧,因此,水在热侧蒸发,水蒸汽在冷侧冷凝。蒸发所需热量由主体溶液提供,而更多的热量以导热形式通过固体聚合物及孔进行传递。因此热侧液体的温度会逐渐下降,直到稳态,此时主体溶液提供的热量等于传过膜的热

量。因此,在膜内和边界层内均存在传热阻力。主体溶液和膜表面间的温差称为温差极化(图 7-22 所示的传热非常类似于图 7-4、图 7-15 和图 7-17 所示的传质)。通过膜的热通量由两部分构成,即通过膜材料及孔(空气)的热传导和水蒸汽扩散。定态时,边界层热通量和膜热通量相等,因此从原料到渗透物整个膜的热平衡式为:

$$\varphi = \alpha_1(T_{b,1} - T_{m,1}) - \varphi\Delta H_v = \frac{\lambda_m}{l}(T_{m,1} - T_{m,2}) = \alpha_2(T_{m,2} - T_{b,2}) + \varphi\Delta H_c \quad (7-60)$$

式中,  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  分别为热侧和冷侧的传热系数,  $\varphi\Delta H_v$  和  $\varphi\Delta H_c$  为通过膜孔的对流热通量,  $l$  为膜厚,  $\lambda_m$  为膜的总导热率。

如假设:

$$\varphi\Delta H_v = \varphi\Delta H_c$$

$$T_{b,1} - T_{m,1} = T_{m,2} - T_{b,2} \\ = \Delta T_b \text{ (边界层中温差)}$$

$$T_{m,1} - T_{m,2} = \Delta T_m \text{ (膜两侧温差)}$$

$$T_{b,1} - T_{b,2} = \Delta T_b \text{ (原料主体与渗透物主体间温差)}$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$$

则由(7-60)式可推导出<sup>[23]</sup>:

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_b - \frac{2\varphi\Delta H_c}{\alpha}}{\left[1 + \left(\frac{2\lambda_m}{l\alpha}\right)\right]} \quad (7-61)$$

其中总导热率  $\lambda_m$  由两部分并联组成,即通过固体(聚合物)的导热率  $\lambda_p$  和通过充满气体和水蒸汽的孔中的导热率  $\lambda_g$ 。假设多孔膜中孔为圆柱型且表面孔隙率为  $\epsilon$ ,则总导热率为:

$$\lambda_m = \epsilon\lambda_g + (1 - \epsilon)\lambda_p \quad (7-62)$$

固体材料(聚合物)的导热率  $\lambda_p$  通常比  $\lambda_g$  大 10~100 倍。由于膜孔内夹带有水蒸汽分子,所以通过膜孔的对流传热通量为:

$$\varphi\Delta H_c = \rho\Delta H_v J \quad (7-63)$$

将式(7-63)与(7-61)合并,得:

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_b - \frac{2J\rho\Delta H_v}{\alpha}}{\left[1 + \left(\frac{2\lambda_m}{l\alpha}\right)\right]} \quad (7-64)$$

式(7-64)表明,体积通量增加(增大推动力,即膜两侧温差)将使温差极化加剧。另外,固体(聚合物)的导热率增大也使温差极化增强,而增加传热系数和增加膜厚可以减少温差极化。

在热渗透中所用膜没有孔,即使用均质膜。热渗透中液体膜界面上不发生相变,热量

只以传导形式传过膜本体。对该过程可以推导出如下的温差极化关系式(可以看出该式与(7-61)式相似,只是由于没有相变,所以不包括气化和冷凝焓):

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_b}{\left[1 + \left(\frac{2\lambda_m}{l\alpha}\right)\right]} \quad (7-65)$$

在式(7-64)和(7-65)中均包括膜的导热率 $\lambda_m$ ,但两者数值是不一样的。式(7-65)中的热渗透的 $\lambda_m$ 值比较大,因此对温差极化影响较大。由于在式(7-58)中出现取决于体积通量的对流传热项,所以最终结果是:即使膜两侧温差相同且使用同样的膜材料,膜蒸馏中温差极化的影响总是比热渗透中严重。

## 7.12 膜 污 染

尽管在不同过程中发生极化现象的程度不一样,但结果总是使过程性能下降。在微滤和超滤过程中,实际通量可能远低于纯水通量,在全蒸发中其影响则不那么严重。

对所有极化现象(浓差极化和温差极化),某一时刻的通量总是低于初始值。达到定态后,通量则不再继续下降,即通量不随时间变化。极化现象是可逆过程,但实际上经常会发现通量持续下降,如图7-23所示。造成通量持续下降的原因是膜的污染。污染可定义为由于被截留的颗粒、胶粒、乳浊液、悬浮液、大分子和盐等在膜表面或膜内的(不)可逆沉积,这种沉积包括吸附、堵孔、沉淀、形成滤饼等。已有一些综述文章专门讨论污染问题<sup>[18~21]</sup>。

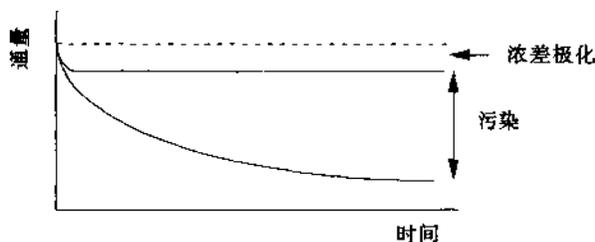


图 7-23 通量随时间变化的趋势。可以从中区别浓差极化和污染

污染主要发生在微滤和超滤过程中。这些过程所使用的多孔膜对污染有着固有的敏感性。对于使用致密膜的全蒸发和气体分离,一般不发生污染。因此这里将主要讨论压力驱动膜过程,污染的程度取决于具体的分离过程的类型和这些过程中所用膜的类型,污染物可大致写成3类:

- 有机沉淀(大分子、生物物质等);
- 无机沉淀(金属氢氧化物、钙盐等);
- 颗粒。

污染现象非常复杂,很难从理论上加以分析。甚至对一种给定溶液,其污染也是取决于浓度、温度、pH值、离子强度和具体的相互作用力(氢键、偶极-偶极作用力)等物理和化学参数。但是,通量衰减的准确值对过程设计是必需的。通量也可以用阻力串联模型描述,即滤饼阻力与膜阻力相串联,所以通量可表示为:

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_c)} \quad (7-66)$$

该过滤模型中, 溶质被视为“滤饼”或膜面处的颗粒沉积物且浓度均匀(见图 7-24)。这种滤饼过滤模型常用来确定污染指数。总滤饼阻力( $R_c$ )等于滤饼比阻力( $r_c$ )乘以滤饼厚度( $l_c$ )。假定在整个滤饼层内滤饼比阻力( $r_c$ )是固定的:

$$R_c = l_c r_c \quad (7-67)$$

而滤饼比阻力通常可以 Kozeny-Carman 关系式描述:

$$r_c = 180 \frac{(1 - \epsilon)^2}{[(d_s)^2 \epsilon^3]} \quad (7-68)$$

式中  $d_s$  为溶质颗粒的“直径”,  $\epsilon$  为滤饼层孔隙率, 滤饼的厚度为:

$$l_c = \frac{m_s}{[\rho_s(1 - \epsilon)A]} \quad (7-69)$$

式中  $m_s$  为滤饼质量,  $\rho_s$  为溶质密度,  $A$  为膜面积。滤饼的质量是很难确定的, 其有效厚度在几个微米左右, 表明是由许多层( $\approx 100 \sim 1000$ )大分子构成<sup>[22]</sup>。滤饼层的厚度取决于溶质的种类, 而且与操作条件及时间有很大关系。滤饼层厚度不断增加, 导致通量持续衰减。

通过物料衡算可以得到滤饼阻力  $R_c$ , 当溶质被完全截留, 即  $R = 100\%$  时:

$$R_c = \frac{r_c c_b V}{c_c A} \quad (7-70)$$

所以通量为:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\eta \left( R_m + \frac{r_c c_b V}{c_c A} \right)} \quad (7-71)$$

或

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_w} + \left( \frac{\eta c_b r_c}{\Delta P c_c} \right) \frac{V}{A} \quad (7-72)$$

式中  $J_w$  为纯水通量。图 7-25 说明了在以 BSA 作溶质和无搅拌死端过滤条件下, 在不同的浓度( $c_b$ )和压力( $\Delta P$ )时通量的倒数与渗透物体积呈线性关系。

膜阻力常可以忽略, 所以将(7-71)式从  $t=0$  到  $t=t$  积分, 则

$$t = \frac{\eta c_b r_c}{2 \Delta P c_c} \left( \frac{V}{A} \right)^2 \quad (7-73)$$

式(7-73)为无搅拌死端过滤典型结果, 表明渗透物体积  $V \approx t^{0.5}$ 。利用通量将式(7-73)重写, 则可看出通量  $J$  按  $t^{-0.5}$  而衰减, 图 7-26 为这种通量变化的典型结果。

$$J = \left( \frac{\Delta P c_c}{\eta c_b r_c} \right)^{0.5} t^{-0.5} \quad (7-74)$$

式(7-74)表明通量衰减完全取决于膜表面上形成的滤饼而膜的阻力可以忽略。尽管已经提出了许多复杂的理论, 但由于污染机理非常复杂, 影响因素很多, 因此不大可能用基于某一理论的单一式子来表征污染行为。通常像(7-75)式这样的简单的经验式非常实

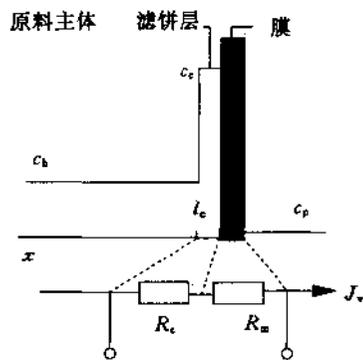


图 7-24 滤饼过滤模型示意图

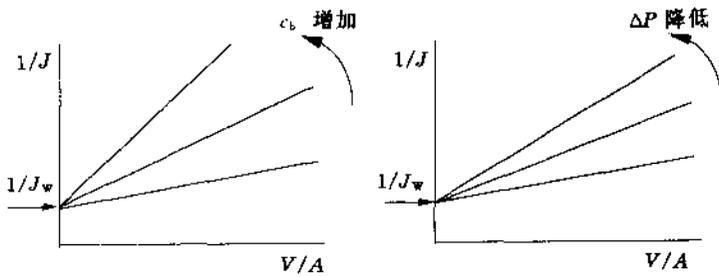


图 7-25 不同浓度(左图)和操作压力(右图)下通量倒数与渗透物体积间的关系

用,因为该式含有多个作用因素,它们通过指数变量来影响通量。

$$J = J_0 t^n \quad n < 0 \quad (7-75)$$

式中  $J$  为实际通量,  $J_0$  为初始通量,指数  $n$  可能是错流速度的函数。

污染是微滤和超滤过程的典型特征,这是由于这些过程使用多孔膜,同时也与这些过程所处理的原料特征有关。在反渗透中,盐等低分子量溶质被截留,所以污染可能性较低。然而在这些情况下,也可能会遇到有机或无机沉淀和悬浮的固体物质等污染物。由于在这些体系中,通常采用中空纤维或卷式构型,而这类构型非常容易污染,可能在原料通道内形成污染,因此,需采取相应措施,这将在下一节讨论。

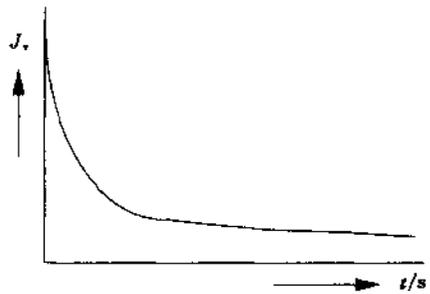


图 7-26 由(7-74)式确定的通量与时间关系

### 7.12.1 反渗透中的污染试验

污染趋势可以通过污染试验来测定,这种试验可用与图 7-27 类似的设备进行。利用这样的设备可以测得压力一定下通量随时间衰减的情况,即可测得不同时刻的累积体积。各种溶液均可用来做这种试验,如自来水、海水、悬浮液或乳浊液。人们已经提出了许多参数来描述污染现象<sup>[28,29]</sup>:

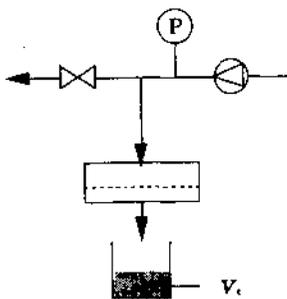


图 7-27 测定膜过滤指数

- 淤积指数(SI);
- 堵塞指数(PI);
- 污染指数(FI)或淤积密度指数(SDI);
- 修正污染指数或膜过滤指数(MFI)。

这里将比较详细地介绍其中一个参数,即膜过滤指数(MFI)。这只是为了说明一种方法而不是为了深入说明污染问题(污染问题太复杂不可能用单一参数描述)<sup>[28]</sup>。膜过滤指数(MFI)是基于滤饼过滤(堵塞过滤),如胶体污染。滤饼过滤的概念已在前一节中介绍



的流道中。

#### 一 膜的性质

改变膜的性质可以减少污染。多孔膜(微滤、超滤)的污染一般比致密膜(全蒸发、反渗透)严重得多。另外,孔径分布窄有助于减少污染(不过这种效果不应过分强调)。采用亲水膜而不是疏水膜也可以有利于减少污染,一般蛋白质在疏水膜上比在亲水膜表面上更容易吸附且不易除去。使用带(负)电膜也可能有利于减少污染,特别是当原料中含有带(负)电微粒时。还可以在膜上预先吸附某一容易除去的组分。

#### 一 膜器和系统的条件

污染现象随浓差极化减少而减少。通过提高传质系数(高流速)和使用较低通量的膜可以减少浓差极化。采用不同形式的湍流强化器也可以减少污染,尽管对于大规模应用从经济的观点出发,流化床系统和转动膜器系统并不实用,但对小规模应用还是有吸引力的。

#### 一 清洗

尽管上述方法均可在某种程度上减少污染,但在实际应用中总要采用适当的清洗方法。膜的清洗频率可以通过过程的优化来确定。清洗方法可以分成:i)水力学清洗;ii)机械清洗;iii)化学清洗和 iv)电清洗。

清洗方法的选择主要取决于膜的构型、膜种类和耐化学试剂能力以及污染物的种类。

#### i) 水力学清洗

水力学清洗方法主要是反洗(只适用于微滤膜和疏松的超滤膜),即以一定频率交替加压、减压和改变流向,图 7-30 示意给出了有反洗和没有反洗时的过滤实验结果。

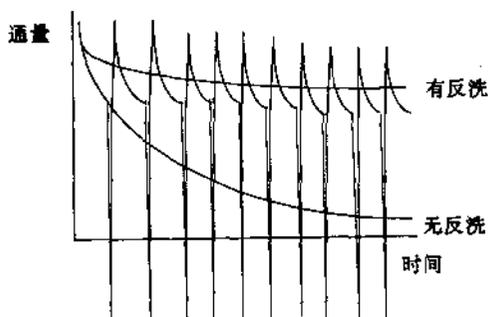


图 7-30 在有和无反洗两种情况下微滤过程通量随时间变化趋势示意图

反洗的原理如图 7-31 所示,经过一段时间后,原料侧减压,渗透物反向流回原料侧以除去膜内或膜表面上的污染层。最近,在这种方法的基础上又提出了一种反冲法<sup>[30]</sup>,这种方法是将回流间隔时间缩短为几秒,由于没有时间形成一个沉积层,所以滤饼阻力始终很低,从而可以保持高通量。

#### ii) 机械清洗

机械清洗只适用于采用超型海绵球的管式系统。

#### iii) 化学清洗

化学清洗是减少污染的最重要的方法,可选用的化学试剂很多,既可单独使用,也可

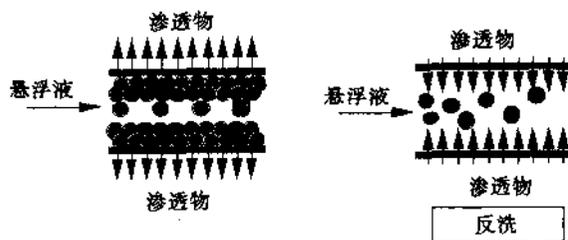


图 7-31 反洗原理

以以组合形式使用。化学试剂(如活性氯)的浓度和清洗时间对于膜的耐化学试剂能力也是十分重要的。这里不可能列出所有的化学试剂,较重要的包括:

- 酸(较强的如  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 或较弱的如乳酸);
- 碱( $\text{NaOH}$ );
- 洗涤剂(碱性、非离子型);
- 酶(蛋白酶、淀粉酶、葡聚糖酶);
- 配合剂(EDTA、聚丙烯酸酯、六偏磷酸钠);
- 消毒剂( $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{NaOCl}$ );
- 蒸汽和气体(环氧乙烷)消毒。

#### iv) 电清洗

电清洗是一种十分特殊的清洗方法。在膜上施加电场,则带电粒子或分子将沿电场方向迁移。通过在一定时间间隔内施加电场且在无需中断操作的情况下从界面上除去粒子或分子。这种方法的缺点是需使用导电膜及安装有电极的特殊膜器。

## 7.14 压 实

压实是指聚合物膜基体的机械变形,发生在压力驱动膜过程中。在这些过程中,有由于孔结构致密化而导致通量衰减。松弛(通过减压)以后通量通常不会恢复到原始值,因为变形通常是不可逆的。反渗透过程操作压力较高,所以容易出现压实现象。然而,在纳滤和超滤过程中,也可能发生压实现象,压实的程度将取决于操作压力和膜形态。在气体分离过程中,操作压力也很高,但很少出现压实现象,因为压力不会对无孔膜结构产生影响。但压力可能会影响多孔亚层结构,因此总阻力可能增大。

## 7.15 详解习题

1. 用内径为 6mm 的管式纳滤膜浓缩浓度为 5% (wt) 的蔗糖 ( $M_w = 342\text{g/mol}$ ) 溶液。该膜可将蔗糖完全截留。已知操作温度为  $20^\circ\text{C}$ , 操作压力为 20bar, 当错流速度为 0.5m/s 时, 通量为  $33.5\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ; 错流速度为 4.5m/s 时, 通量为  $48.9\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。已知  $\rho = 10^3\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $\eta = 1.1 \times 10^{-3}\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;  $\alpha = 0.05$ ;  $b = 1.1$ ;  $D_{\text{蔗糖}} = 4.2 \times 10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$ 。

- a. 计算两种错流速度下浓差极化模数;

b. 假设浓差极化模数不变, 计算 10bar 时的通量;

c. 浓差极化模数不变的假设是否正确?

2. 某超滤膜在 3bar 下纯水通量为  $210\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。在 4.5bar 情况下, 用此膜浓缩一油水乳浊液。由于滤饼(“乳浊液”)层的形成, 通量降至  $35\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。已知滤饼的比阻为  $r_c = 1.5 \times 10^8 \text{m}^{-2}$ 。计算滤饼厚度, 假设粘度与水相同。

## 7.16 简解习题

1. 在一个 500L 的发酵罐中生产青霉素(分子量 334Dalton)。发酵后, 发酵液中含 3%(质量)青霉素和 5%(质量)的悬浮物。需用透滤法分离得到 99%的青霉素。超滤膜完全截留悬浮物, 对青霉素截留率为 30%。

a. 你对青霉素截留率作何种预测? 请解释, UF 膜的通量可用凝胶层模型描述。

b. 如悬浮物浓度为 10%而不是 5%, 通量和截留率会变化多少?

在一个特定的实验中, 传递系数可表示为  $k = 10^{-5} v^{0.75} (\text{cm}/\text{s})$ , 凝胶浓度为  $c_g = 200\text{kg}/\text{m}^3$ 。

c. 如膜面积为  $0.5\text{m}^2$ , 操作错流速度为  $1\text{m}/\text{s}$ , 除去 99%的青霉素需多长时间? 错流速度为  $5\text{m}/\text{s}$  时所需时间又是多少?

2. 废水处理过程中经常会用到微滤。已知水中悬浮颗粒直径为  $1\mu\text{m}$ 。对小规划应用场合可使用  $0.5\text{m}$ 长且装有 400 根内直径为  $1\text{mm}$  的毛细管膜器。废水以  $5\text{m}/\text{s}$  的速度进入纤维孔。计算入口压力为 1.5bar 时, 该膜器的渗透物通量和压降(对通量计算可使用凝胶层模型,  $c_m/c_b = 10$ , 此外, 悬浮液的粘度与水的相同)。

3. 在 1bar 和  $20^\circ\text{C}$  条件下用一无搅拌死端 Amicon 超滤池 ( $A = 38.5\text{cm}^2$ ) 过滤浓度为  $4\text{g}/\text{L}$  的牛血清白蛋白(BSA)溶液, 膜可 100%截留 BSA。假设为滤饼过滤且滤饼比阻保持不变。每次均收集  $4\text{mL}$ , 结果如下:

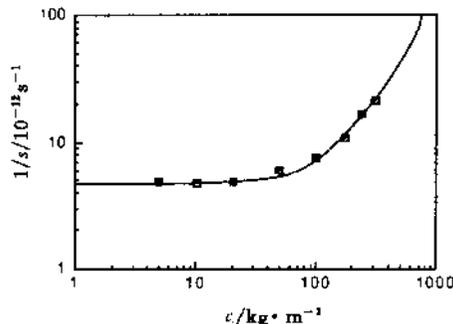
$J, \text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	19.5	10.7	7.4	5.7
$v/\text{mL}$	4	8	12	16

a. 计算纯水通量。

b. 计算通量衰减指数  $r_{bl}/c_{bl}$ 。

c. 定性说明  $r_{bl}/c_{bl}$  与操作压力的关系。

如果已知 BSA 沉积数据, 可确定边界层浓度。沉积系数的倒数与 BSA 浓度关系, 如下图所示:



d. 计算  $c_{bl}$ , 已知:  $\eta = 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ;  $v_1 = 0.75 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ ;  $v_c = 1.0 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ 。

4. a. 计算牛血清白蛋白(BSA)吸附层和某悬浮液吸附层的比阻, 二者滤饼空隙率在  $25^\circ\text{C}$  下均为 0.35。BSA 在水中扩散系数为  $6.9 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ , 悬浮物在水中  $D = 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ , 粘度为  $10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

b. 假设滤饼厚度及操作压强一样, 求通过两滤饼的通量比。

5. 根据下列超滤结果计算人血清白蛋白(HSA)凝胶浓度:

浓度/wt%	2	3	4	5
通量/L/(m <sup>2</sup> ·h)	196	165	146	125

6. 25℃下用一内直径为17mm、长0.5m的管式膜器对一油乳液进行超滤实验。操作压力为6bar, 错流速为4m/s, 乳液粘度为 $\eta=1.5 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 孔液密度与水相同(1g/mL), 乳滴直径为0.2 $\mu\text{m}$ 。得到的结果为:

浓度/wt%	0.4	0.6	0.8	1.2
通量/L/(m <sup>2</sup> ·h)	85	83	81	78

根据实验结果计算传质系数, 假设可使用液膜模型和 Sherwood 关联式。

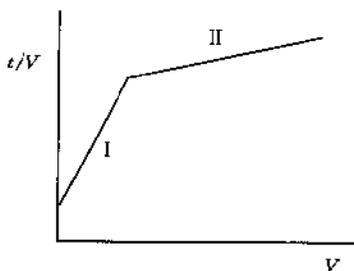
7. 某微滤系统共有200根内直径为1.5mm、长0.5m的毛细管, 将其用于细胞悬浮液浓缩。细胞直径为5 $\mu\text{m}$ , 流量为2m<sup>3</sup>/h。计算膜面积、Reynold 数和传质系数。

8. 对长为1m的管式膜( $d=10\text{mm}$ )、毛细管膜( $d=2\text{mm}$ )和中空纤维膜( $d=100\mu\text{m}$ )分别计算纯水错流速度为0.5m/s、1.0m/s和5m/s时的压降和 Reynold 数。

9. 污染通常可用滤饼过滤机理描述。

a. 假设阻力可以串联方式表示, 写出通量的一般式。

对于微滤通常可得到如下图所示的结果:



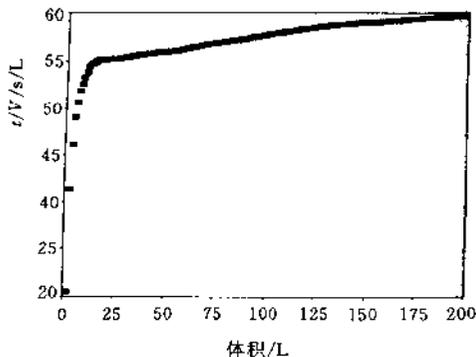
b. 简要说明图中 I 和 II 段的特点。

c. 将上图改画成通量-时间图。

d. 如 II 段为水平, 则意味着什么?

e. 某膜在1bar时, 纯水通量为1000L/(m<sup>2</sup>·h), 将此膜用于酵母过滤。求膜阻力(水的粘度为 $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ )。膜阻力可通过图解求得, 为此你会使用图的哪一部分, I 还是 II, 为什么?

f. 酵母过滤得如下图所示的结果:



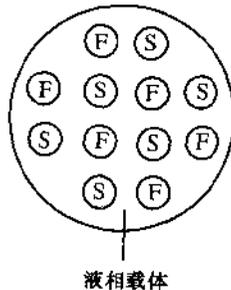
求膜阻并与 e 的答案对比。计算时取  $\eta = 2.5 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ;  $\Delta P = 1 \text{ bar}$ ;  $A = 0.4 \text{ m}^2$ 。

10. 用一聚酰亚胺膜对浓度为  $5 \text{ g/L}$  的聚苯乙烯(分子量 100 000)乙酸乙酯中的溶液进行超滤实验, 实验设备是一个直径为  $10 \text{ cm}$  的死端池, 搅拌速度为  $180 \text{ rpm}$ 。测得通量为  $16 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 计算膜表面处聚苯乙烯浓度。已知  $\eta_{\text{乙酸乙酯}} = 0.455 \text{ cp}$ ,  $\rho_{\text{乙酸乙酯}} = 0.9 \text{ g/mL}$ , 聚苯乙烯在乙酸乙酯中流体学半径为  $6.8 \text{ nm}$ 。

11. 分别计算装有间隔器和无间隔器两种情况下, 平流电渗析膜叠堆和曲折流电渗析膜叠堆的压降。膜叠堆由 100 个腔室对构成, 每个腔室的长为  $1 \text{ m}$ , 宽  $0.5 \text{ m}$ , 厚  $1 \text{ mm}$ 。曲折流分成 5 个单元。平流膜叠对中平均流速为  $10 \text{ cm/s}$ , 曲折流膜叠对中平均流速为  $25 \text{ cm/s}$ 。密度和粘度与水的相同。另已知  $D = 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\Delta l/h = 10$ 。

12. 采用醋酸纤维素中空纤维膜进行半咸水(1000ppm NaCl)脱盐实验, 所得通量为  $2000 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , 本征截留率为  $94\%$ , 传质系数  $k = 5.4 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 。计算浓差极化膜数和渗透物浓度。

13. Sirkar 等(J. Membr. Sci., 43(1989)259)曾提出一种中空纤维液膜渗透装置, 该装置中的疏水多孔中空纤维之间充有含载体的液相。这种装置可用于从空气中脱除二氧化硫。原料进入一个纤维(F)内腔, 吹扫气(S)以逆流方式流入相邻的另一纤维。



- 画出二氧化硫浓度分布;
- 写出二氧化硫通量的一般表示式(使用总传质系数);
- 写出总传质系数表达式。

14. 用一个 Amico 测试池来浓缩浓度为  $2.5\%$  的白蛋白溶液。池的直径为  $10 \text{ cm}$ , 搅拌速度为  $3500 \text{ rpm}$ 。扩散系数  $D = 6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , 粘度和密度与水相同。计算传质系数及“极限通量条件”下, 压力为  $5 \text{ bar}$  时的通量(凝胶浓度  $c_g = 45\%$ )。

15. 用一个微滤过程将发酵液从  $110 \text{ CL}$  浓缩到  $100 \text{ L}$ 。所用膜器长为  $0.5 \text{ m}$ , 其中装有  $320$  根直径为  $2 \text{ mm}$  的纤维, 膜厚为  $0.5 \text{ mm}$ , 原料通入膜外侧(从外向内流动式)。通量可表示为:

$$J_t = J_0 t^{-0.5}$$

如  $J_0 = 100 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 完成上述过程需多长时间?

16. 对题 14 所述过程采用“反冲”法, 每  $10 \text{ s}$  有  $1/10$  孔体积被“反洗”, 通量保持不变(即  $100 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ )。如膜总孔隙率为  $50\%$ , 体积减少会持续多长时间(反冲时间可忽略)。

17. 某 RO 膜的通量为  $2000 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , 对  $0.1\%$  NaCl 溶液, 本征截留率为  $R_{im} = 94\%$ 。传质系数为  $k = 5.4 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ , 计算浓差极化模数和表观截留率。

18. 某超滤膜在  $2 \text{ bar}$  下纯水通量为  $100 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 将该膜用于浓缩一聚合物溶液。在  $5 \text{ bar}$  下经过一段时间后通量达常数, 为  $10 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。所形成的凝胶层由  $5 \text{ nm}$  的颗粒构成, 空隙率为  $50\%$ , 其渗透性可由 Kozony-Carman 方程描述。

- 膜阻可否忽略?

b. 计算凝胶层厚度?

c. 如压力升至 6bar, 计算此时通量和凝胶层厚度。

19. 以自来水为原料进行膜蒸馏实验, 所用聚丙烯膜厚为 300 $\mu\text{m}$ , 孔隙率为 75%。原料温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ , 渗透物温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ , 水通量为 12L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )。聚丙烯的导热系数为 0.2W/( $\text{m} \cdot \text{K}$ )。而空气(膜孔中)的导热系数为 0.02W/( $\text{m} \cdot \text{K}$ )。假设原料侧和渗透侧传热系数相等且与温度无关,  $\alpha = 5000\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。蒸发热为 40.7kJ/mol。计算温差极化(假设蒸发热=冷凝热)。

20. 分别计算 25 $^{\circ}\text{C}$  和 45 $^{\circ}\text{C}$  下以 1m/s 流过一毛细管( $d=1\text{mm}$ ,  $L=1\text{m}$ )时的压降( $\eta_{25}=10^{-3}\text{Pa} \cdot \text{s}$ ,  $\eta_{45}=0.65 \times 10^{-3}\text{Pa} \cdot \text{s}$ )。

21. 室温下分别在死端测试池(直径=10cm,  $\omega=300\text{rpm}$ )和错流毛细管膜器中, 将 0.1%PEG 溶液浓缩。PEG 溶液的粘度和密度与水相同, 而 25 $^{\circ}\text{C}$  时 PEG 在水中的扩散系数为  $5.7 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ 。计算两种装置中的传质系数。

22. 在一死端测试池中进行聚乙二醇超滤实验, 结果如下:

通量 $J/\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	40.1	37.2	31.8	28.7
主体浓度 $c_b/\text{质量}\%$	1.16	1.34	1.71	2.05
表观截留率 $R_{obs}$	83.6	85.8	86.5	87.3
膜浓度 $c_m/\text{质量}\%$	13.6	13.8	14.1	14.3

a. 通过作图测定传质系数;

b. 计算 4 种情况下的本征截留率;

c. 根据渗透压模型计算通量, 并与实验测得值比较( $\Delta P=5.2\text{bar}$ ,  $L_p=28.7\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ ), PEG 溶液的渗透压可由下式计算:

$$\pi = 0.0244c + 0.0161c^2 + 0.000193c^3$$

其中浓度  $c$  为质量%。

## 7.17 参考文献

- Gekas, V., and Hallström, B., *J. Membr. Sci.*, **30** (1987) 153
- Schock, G., and Miguel, A., *Desalination*, **64** (1987) 339
- Costa da, M. J., Fane, A. G., Fell, C. J. D., and Franken, A. C. M., *J. Membr. Sci.*, **62** (1991) 275
- Sonin, A. A., and Isaacson, M. S., *Ind. Eng. Process Des. Develop.*, **13** (1974) 241
- Probstein, R. F., Sonin, A. A., Gur-Arie, E., *Desalination*, **11** (1972) 165
- Beek, W. J., and Mutzall, K. M. K., *Mass transport phenomena*, John Wiley, New York, 1977
- Bixler, H. J., Nelsen, L. M., and Bluemle Jr., L. W., *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs*, **14** (1968) 99
- Blatt, W. F., Dravid, A., Michaels, A. S., and Nelsen, L. M., in: 'Membrane Science and Technology', Flinn, J. E. (ed.), Plenum Press, New York, 1970
- Porter, M. C., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **11** (1972) 234
- Nakao, S-I., Nomura, T., and Kimura, S., *AIChE J.*, **25** (1979) 615
- Dejmek, P., PhD Thesis, Lund Institute of Technology, Sweden, 1975
- Kozinsky, A. A., and Lightfoot, E. N., *AIChE J.*, **17** (1971) 81
- Goldsmith, R. L., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10** (1971) 113
- Vilker, V. L., Colton, C. K., and Smith, K. A., *AIChE Journal*, **27** (1981) 637

15. Jonsson, G. , *Desalination*, **51**(1984) 61
16. Wijmans, J.G. , Nakao, S-I, and Smolders, C. A. , *J. Membr. Sci.* , **20** (1984) 115
17. Wijmans, J.G. , Nakao, S-I, van den Berg, J. W. A. , Troelstra, F. R. , and Smolders, C. A. , *J. Membr. Sci.* , **22** (1985) 117
18. Nakao, S-I, Wijmans, J. G. , and Smolders, C. A. , *J. Membr. Sci.* , **26** (1986) 165
19. van den Berg, G. B. , and Smolders, C. A. , *J. Membr. Sci.* , **40** (1989) 149
20. Darcy, H. , *Les fontaines publique de la ville Dijon*, 1856
21. Mijnlief, P. F. , and Jaspers, W. J. M. , *Trans. Faraday Soc.* , **67** (1971) 1837
22. Svedberg, T. , and Pedersen, K. O. , *The Ultracentrifuge*, Clarendon Press, Oxford, 1940
23. Bellucci, F. , *J. Membr. Sci.* , **9** (1981)285
24. Fane, A. G. , and Fell, C. J. D. , *Desalination*, **62** (1987)117
25. Matthiasson, E. and Sivik, B. , *Desalination*, **35** (1980)59
26. Belfort, G. , Davis, R. H. , Zydney, A. , *J. Membr Sci.* , **96** (1994)1
27. Marshall, A. D. , Munro, P. A. , and Traghard, G. , *Desalination*, **91** (1993) 65
28. Schippers, J. C. and Verdouw, J. , *Desalination*, **32** (1980)137
29. Mulder, M. H. V. , Polarization phenomena and membrane fouling, in 'Membrane Separation Technology, Principles and Applications' , Eds. Noble, R. D. , and Stern, S. A. , Elsevier, Amsterdam, 1993, Ch. 2
30. Jonsson, NAMS 1994, Breckenridge
31. Gekas, V, and Hallström, B. , *J. Membr. Sci.* , **30** (1987) 153

## 第 8 章 膜器和过程设计

### 8.1 前 言

为将膜用于工业过程, 通常需要较大面积的膜, 安装膜面的最小单元称为膜器。膜器是膜装置的核心部件, 最简单的情况就是只用一个膜器。图 8-1 为这种单一膜器系统的示意图。

原料以一定组成、一定流速进入膜器, 由于其中某一组分更容易通过膜, 所以膜器内原料的组成和流速均随位置变化。进入膜器的物流通过膜器以后分成两股, 即渗透物和截留物。渗透物为通过膜的那部分物流, 截留物则为被膜所截留的物流。

膜器设计可以有多种形式, 它们均根据两种膜构型设计而成: 1) 平板构型; 2) 管式构型。板框式和卷式膜器均使用平板膜, 而管状、毛细管和中空纤维膜器均使用管式膜。后三种膜器的差别主要在于所使用的管式膜的规格不同, 见表 8-1。

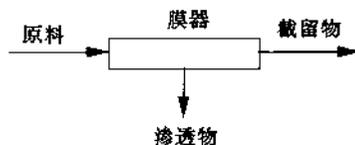


图 8-1 膜器示意图

表 8-1 管式膜的大致规格

构 型	直径/mm
管状膜	>10
毛细管	0.5~10.0
中空纤维	<0.5

如果管状和中空纤维膜以平行方式紧密堆积在一起, 则单位体积内的膜面积只是半径的函数。表 8 2 给出了不同管半径情况下的单位体积内的膜面积, 可以清楚地看出, 管状膜器 ( $r=5\text{mm}$ ) 与中空纤维膜器 ( $r=50\mu\text{m}=0.05\text{mm}$ ) 之间单位体积内的膜面积的差别。

表 8-2 不同管径下单位体积的膜面积

管半径/mm	单位体积膜面积/ $\text{m}^2/\text{m}^3$
5	360
0.5	3 600
0.05	36 000

通常在实际应用中一个系统并不只有一个膜器, 而是由若干个膜器构成。事实上对任何一个实际应用场合均需根据具体情况设计膜器系统。本章将介绍两种基本的系统设计, 单程系统和循环系统。

根据经济可行性原则,并考虑所使用的正确的工艺参数来选择膜器构型及进行系统中膜器的排列。需要考虑的因素包括分离过程的种类,清洗、维护、操作的难易程度,系统紧凑性,规模及更换膜的可能性等。本章将介绍膜器和过程设计的基本原理,仅讨论其中最常见的膜器构型及流动特征。

## 8.2 板框式膜器

板框式膜器如图 8-2 所示,这种膜器构型与实验室用的平板膜最接近。两张膜一组构成夹层结构,两张膜的原料侧相对,由此构成原料腔室和渗透物腔室。在原料腔室和渗透物腔室中安装适当的间隔器。采用密封环和两个端板将一系列这样的膜组安装在一起以满足一定的膜面积要求,这便构成板框式叠堆。这类膜器的装填密度(单位体积内膜面积)约为  $100\sim 400\text{m}^2/\text{m}^3$ 。图 8-3 为板框式膜器流道示意图。为减少沟流,即防止流体集中于某一特定流道的趋势,也为了形成均一的流量分布,膜器中设计了挡板。

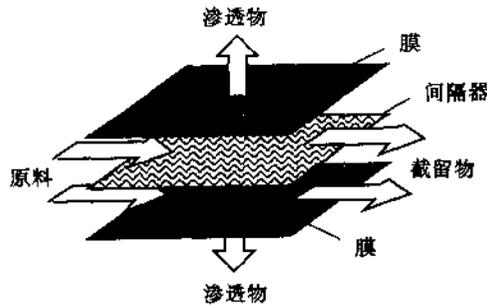


图 8-2 板框式膜器示意图

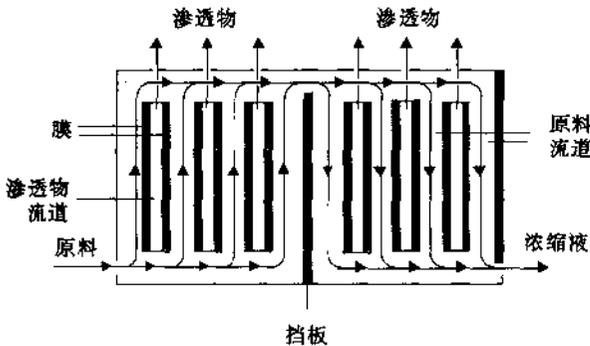


图 8-3 板框式膜器流道示意图

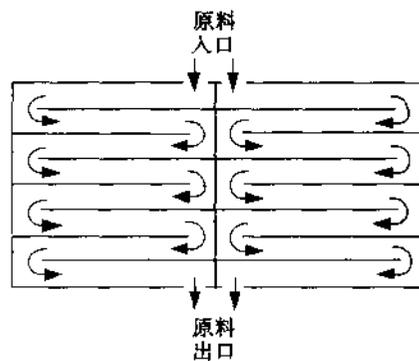


图 8-4 曲折流道示意图<sup>[1]</sup>

电渗析过程使用特殊的叠堆设计形式,即曲折流和平直流。为强化传质和减轻浓差极化,在后一种形式中引用了一个间隔器。由于同样原因,前一种设计形式,即曲折流也采用了一个适当的间隔器<sup>[1]</sup>,如错流速度高,则原料在原料通道中停留时间很短,此时可运用



## 8.4 管状膜器

与毛细管和中空纤维不同,管状膜不是自支撑的。这种膜被放在一个多孔的不锈钢、陶瓷或塑料管内,管直径通常大于 10mm,每个膜器中膜管数目一般为 4~18 根,当然也不局限于这个数目。如图 8-8 所示,原料总是流经膜管中心,而渗透物通过多孔支撑管流入膜器外壳。陶瓷膜通常安装成这种构型。这种管状膜的装填密度是很低的,一般低于  $300\text{m}^2/\text{m}^3$ 。陶瓷膜器的一种特殊类型为蜂窝结构,在这种结构中,在诸如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等陶瓷“块”中开有若干个孔,许多膜管被引入这些孔中。用溶胶-凝胶法在这些管的内表面上覆盖一层很薄的  $\gamma$ -氧化铝( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )或氧化锆( $\text{ZnO}_2$ )皮层(见图 6-8)。这种蜂窝结构的截面如图 8-9 所示。

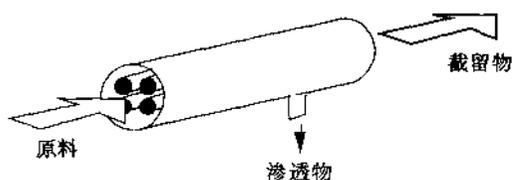


图 8-8 管状膜器示意图

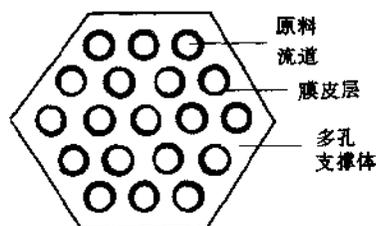


图 8-9 蜂窝陶瓷膜器横截面图

## 8.5 毛细管膜器

毛细管膜器是将很多的毛细管安装在一个膜器中,如图 8-10 所示。纤维的自由端用环氧树脂、聚氨酯或硅橡胶封装。

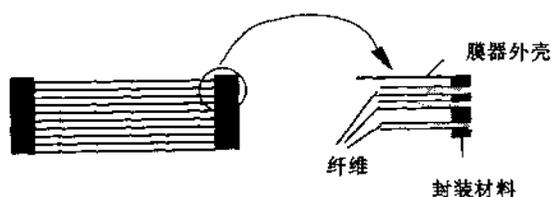


图 8-10 毛细管膜器

毛细管膜是自支撑的。膜器的安装方式有两种:1)原料液流经毛细管孔隙(内腔),而在毛细管外侧收集得到渗透物(图 1-11 左,从内向外流动式);2)原料液从毛细管外侧(外部)进入膜器,而渗透物通过毛细管孔隙(图 8-11 右,从外向内流动式)。这两种方式的选择主要取决于具体应用场合,要考虑到压力、压降、膜的种类等因素。根据所选择的膜器方式,再决定不对称毛细管膜的皮层是在内侧还是在外侧。当使用多孔微滤或超滤膜时,毛细管膜的孔径很可能在膜内有一定的梯度,此时最小孔所处的位置(管内或管外侧)决定了选择哪种膜器构型。毛细管膜器的装填密度为  $600\sim 1\ 200\text{m}^2/\text{m}^3$ ,介于管状膜器与中空

纤维膜器之间。

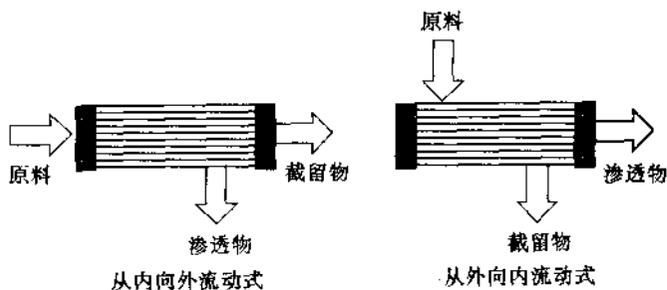


图 8-11 毛细管和中空纤维膜器示意图

左：“从内向外”或“管侧进料”式；右：“从外向内”或“外侧进料”式

## 8.6 中空纤维膜器

毛细管膜器与中空纤维膜器的形式是相同的，其差异仅仅在于膜的规格不同。对于中空纤维膜器，原料液也可以进入纤维内（从内向外流动式）或流经纤维外侧（从外向内流动式）（见图 8-11）。在反渗透过程中，原料主要是沿径向或平行于纤维束流动，而渗透物流经每个纤维孔腔。中空纤维膜器是装填密度最高的一种膜器构型，可以达到  $30\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$ 。图 8-12 给出了一种特殊的从外向内流动式膜器示意图，在膜器中装有一个有孔

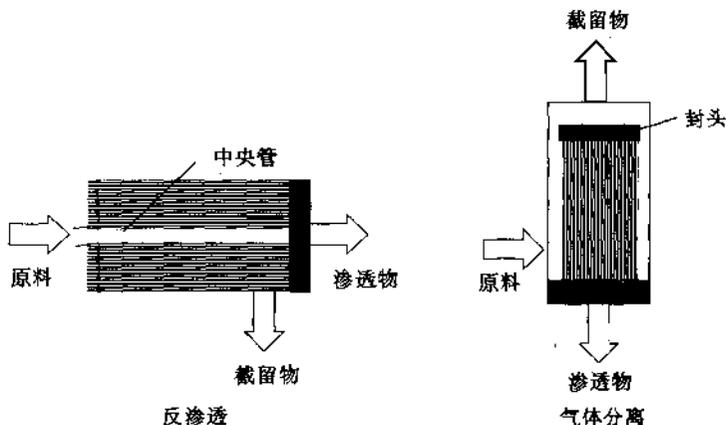


图 8-12 反渗透(左)和气体分离(右)使用的特殊的中空纤维膜器结构

的中心管，原料液从该管流入。这种情况下纤维呈环状排列并在渗透物侧予以封装。从外向内流动式的一个缺点是可能发生沟流，即原料倾向于沿一固定路径流动而使有效膜面积下降。采用中心管可以使原料液在膜内分布得更为均匀，从而提高膜面积利用率。

当原料比较干净时，可使用中空纤维膜器，如气体分离和全蒸发。中空纤维膜器也用于海水膜盐，此时原料也比较干净，但还是需要进行很有效的预处理。图 8-12(左图)所示的膜器构造就是典型的反渗透膜器。在气体分离过程中，膜器为从外向内流动式，以防止造成太大的压力损失和获得比较大的膜表面积(图 8-12 右图)，而对于全蒸发则使用从内向外流动式以避免纤维内部渗透侧压力上升。如使用较短的纤维也可以采用从外向内流

动式。从内向外流动式的另一个优点是有益于保护很薄的选择性皮层, 而从外向内流动式则可以获得更大的膜面积。

新膜器的开发主要是为了最大程度地减少污染和浓差极化。实现这一目的的方法之一就是改变流道形状, 如用横向流代替切向流。使用皮层在外侧的中空纤维或毛细管膜的横向流膜器就是一个例子<sup>[2~5]</sup>。在这种膜器中原料垂直于纤维流动, 如图 8-13 所示, 这强化了边界层的传质过程。此时纤维本身起到湍流强化器的作用, 如图所示, 纤维可以有不同的排列方式。这种膜器结构不仅有利于微滤、超滤和反渗透等压力驱动过程, 而且也有利于全蒸发、液膜和膜接触器等过程, 因为这些过程中边界层阻力也可能变得十分重要。

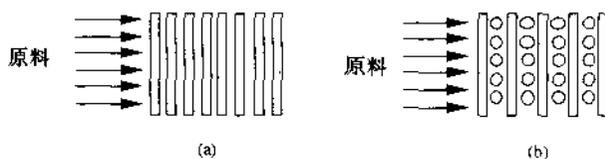


图 8-13 横向流膜器示意图, 其纤维排列方法  
(a) 顺排; (b) 错排

## 8.7 膜器构型比较

膜器的选择主要是从经济上考虑, 这并不意味着最便宜的构型就是最佳选择, 因为还必须考虑到具体的应用场合。事实上, 具体的应用场合决定了膜器的功能。以上介绍的各类膜器特征的定性比较见表 8-3。

尽管各种膜器的造价相差很多, 但各自有各自的用途。虽然管式膜器是最昂贵的一种构型, 但它特别适用于高污染的体系, 因为这种膜器便于控制和清洗。相反, 中空纤维膜器很容易污染且清洗困难。对于中空纤维膜器, 原料的预处理非常关键。

实际应用中通常要在两种或多种相互竞争的不同膜器中作出选择, 如对于海水淡化、气体分离和全蒸发, 可以选用中空纤维膜器, 也可选择卷式膜器。在乳品工业中主要选用管式膜器或板框式膜器。

复杂的预处理程序的花费可能在总费用(设备费和操作费)中占相当高的比例。

表 8-3 不同膜器的定性比较

	管状	板框式	卷式	毛细管	中空纤维
装填密度	低				非常高
投资	高				低
污染趋势	低				非常高
清洗	易				难
膜更换	可/不可	可	不可	不可	不可

## 8.8 系统设计

由于有很多种应用场合和膜器构型,所以膜过滤系统的设计也是千差万别。膜器是膜装置的核心部件,通常称为分离单元,一系列膜器(分离单元)以串联或并联方式连在一起构成级,工程师的任务就是将膜器适当组合,以最低制作成本实现一种最优设计。

最简单的设计是死端操作(图 8-14 左),此时所有原料均被强制通过膜,这表明原料中被截留组分的浓度随时间不断增加,因而渗透物量随时间减少。在微滤中经常使用这种操作方式。

在工业应用中更多地是选用错流操作,因为此种方式发生污染的趋势比死端过滤低(图 8-14 右)。在错流操作中,原料以一定组成进入膜器并平行流过膜表面,沿膜器内不同位置,原料组成逐渐变化。原料流被分成两股:渗透物流和截留物流。图 8-15 给出了死端过滤系统中的污染情况。在死端过滤中,滤饼随时间而增长,因此通量随时间下降。错流操作时通量衰减比较小,且可以通过适当选择膜器和错流速度来控制 and 调节。

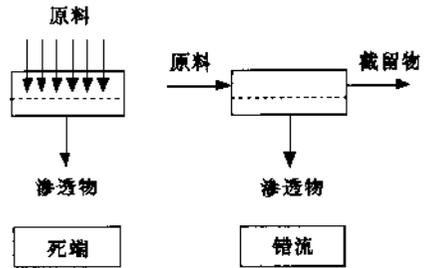


图 8-14 两种基本膜器操作方式  
死端(左);错流(右)

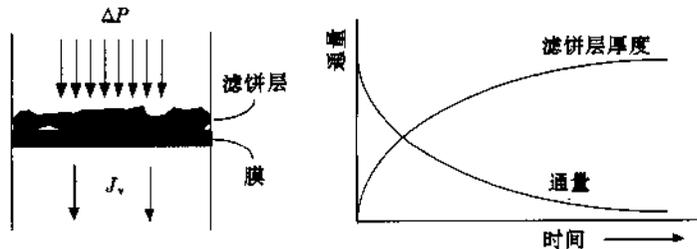


图 8-15 死端过滤过程中的通量衰减

## 8.9 错流操作

为了尽可能减少浓差极化和污染,膜过程通常以错流方式操作。下一个关键问题是选择适当的膜器。若膜器设计和原料液一定,错流速度是决定膜器内传质情况的主要参数。错流操作可以有不同的方式,这里介绍以下几种:

- 并流;
- 逆流;
- 渗透物全混错流;
- 完全混合。

这几种操作方式如图 8-16 所示。

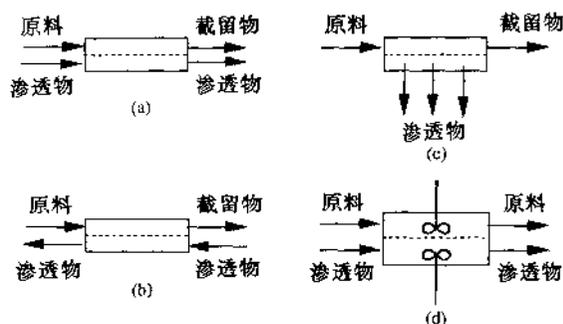


图 8-16 几种错流操作示意图

(a) 并流; (b) 逆流; (c) 错流; (d) 完全混合

在并流和逆流操作中,原料和渗透物流沿膜呈并流(顺塞流)或逆流流动。可以用贝克来数( $Pe$ )来定义塞流。贝克来数为对流传质与扩散传质之比,  $Pe = vL/D$ , 其中  $v$  为流速,  $L$  为通道或管长,  $D$  为扩散系数。如果对流占主导地位, 则贝克来数远大于 1,  $Pe \gg 1$ 。在渗透物全混错流操作中, 假设原料侧为塞流, 而渗透侧混合非常快, 使得各处组成相同, 那么对以上几种操作而言, 逆流时效果最好, 其次是错流和并流, 这可以通过对过程计算来分别加以证明。完全混合时效果最差。实际上, 体系通常以渗透物全混错流方式进行操作。

膜器内流动状况是决定最终分离效果的基本参数之一。原则上用于单级或多级过程的基本方式有两种: 1) 单程系统和 2) 循环系统。当应用规模较小时也可以使用间歇系统。间歇操作如图 8-17 所示, 而单程系统和循环系统如图 8-18 所示。

在单程系统中, 原料液只通过单一或多种膜器一次, 即没有循环, 因此原料体积在整个流程内逐渐减少。在多级单程操作中, 可把膜设计成“锥形”(“圣诞树形”), 这样可补偿原料体积的减少, 如图 8-19 所示。在这种排列方式中, 流过体系的错流速度基本不变。这种体系的一个特征是总路径长度和压降比较大, 体积减少因子, 即初始原料体积与截留物体积之比主要取决于“圣诞树”的构型而不是操作压力。

另一种方式为循环系统或原料循环系统(见图 8-20), 此时原料通过泵加压而多次流过每一级。每一级均配有循环泵以使流体力学的条件达到最佳状态, 而每级压降较低。各级流速和压降均可调节。原料循环系统比单程系统更具灵活性, 对于像微滤和超滤等污染和浓差极化比较严重的过程, 最好选择循环方式。另一方面, 如海水脱盐这种较为简单的应用场合则从经济上考虑可采用单程方式。

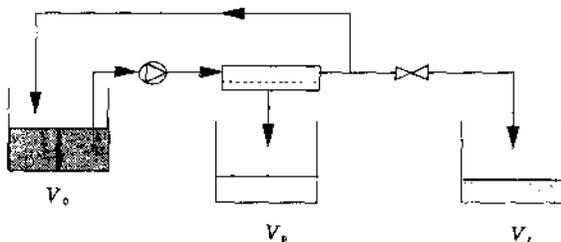


图 8-17 间歇系统示意图

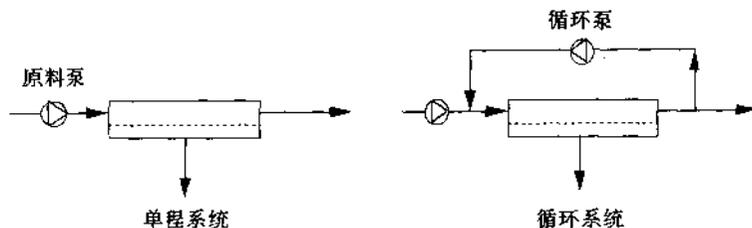


图 8-18 单程和循环系统示意图

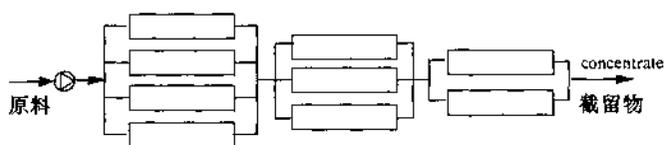


图 8-19 单程系统(锥形串级或“圣诞树”形)

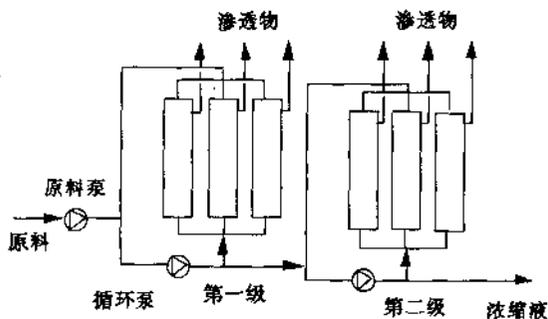


图 8-20 两级循环系统

## 8.10 死端/错流联合流程(半死端系统)

死端系统的优点是回收率高,原料全部通过膜。然而前一章已指出,在微滤和超滤等过程中通量下降十分严重。另一方面,错流系统有利于控制污染,但回收率低得多。死端/错流联合流程或半死端系统则可综合二者的优点,这种联合流程对于反洗是可能且必需的微滤和超滤,是特别有益的<sup>[9]</sup>。图 8-21 为这种流程的示意图。原料通过毛细管孔隙流入体系,渗透物则聚集在中心管内。由于污染,通量下降。经过一段时间后,反洗泵通过中心管进行反洗。然后,反洗阀关闭,原料再一次用泵压入,这样不断循环。采用这种操作方式可以在较高的回收率下维持高通量。

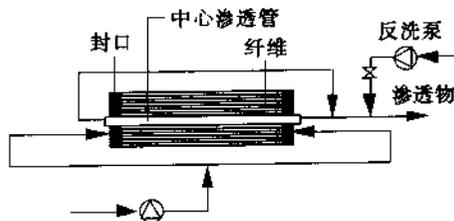


图 8-21 死端/错流联合流程(半死端系统)

## 8.11 串级操作

单级操作通常并不能获得质量合格的产品,因此,截留物或渗透物必须在第二级中进一步处理,这种多级组合称为串级操作。一个众所周知的串级操作的例子就是用多孔膜富集六氟化铀( $^{235}\text{U}$ ),在该过程中,通过膜的传递是按照 Knudsen 机理进行的,选择性很低。在采用多个单元的串级操作中,第一级的渗透物作为原料进入第二级,如此进行下去,最终可以得到非常高纯度的产品。图 8-22 给出了一个两级操作的例子。具体设计方式取决于渗透物还是截留物为目的产物。当需要多级操作时,过程的优化变得十分复杂和困难。图 8-23 和图 8-24 给出了两种三级操作形式。图 8-23 中为渗透物循环的三级过程,这与图 8-22 类似。图 8-24 则为一种更复杂的三级操作,被用于天然气( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ )分离。据报道,该过程优于单级或两级操作<sup>[7]</sup>。多级体系的优化牵涉到许多变量,所以非常复杂。关于膜分离工程方面的更详细介绍可参阅 Hwang 和 Kammermeyer<sup>[8]</sup>和 Rautenbach 和 Albrecht<sup>[9]</sup>的著作。

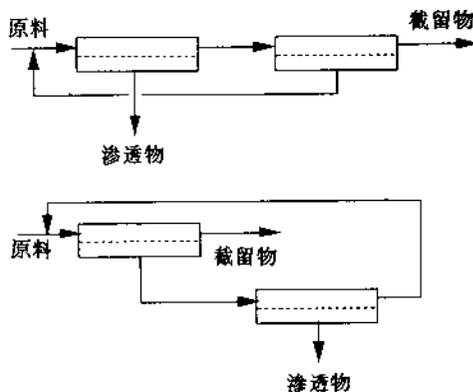


图 8-22 两级膜过程

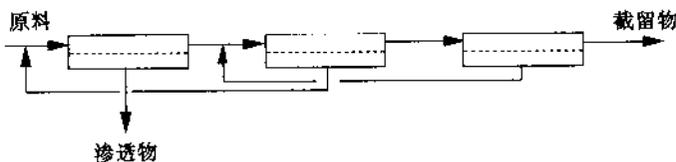
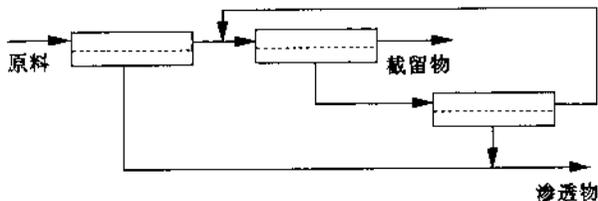


图 8-23 产物循环的三级膜过程

图 8-24 三级气体分离膜过程<sup>[7]</sup>

## 8.12 系统设计举例

从实验室膜发展到大规模工业应用是一个很长的过程。膜分离过程的核心是膜,而系统的核心为膜器。膜器的设计需根据具体分离过程的各种技术和经济条件来进行。膜器可以是单级的,也可以排列成多级系统。事实上,系统设计与膜的研制同样重要。在许多情况下不能直接使用膜系统而需要预处理,以便于膜过程的操作,然而,预处理所花费用可能在总费用中占相当的比例。对于微滤、超滤和反渗透过程,预处理是很重要的,全蒸发、蒸气渗透和气体分离的原料通常很干净,不含有太多杂质,所以只需简单的预处理。

这里将给出一些系统设计和工厂设计的例子,关于系统设计更详细的讨论请参阅 Rautenbach 和 Albrecht 的著作<sup>[9]</sup>。

### 8.12.1 超纯水

在半导体工业中水的质量要求非常高,因此不能使用自来水。离子、细菌、有机物及其他胶体杂质都要尽可能除去。膜过程常用于该过程。这是使用单一膜过程不能满足产品质量而必须与其他分离过程相结合(联合工艺)的一个典型例子。为了设计分离单元,需了解对超纯水的技术要求,见表 8-4。主要的参数为电导率、总有机碳(TOC)以及颗粒和细菌数。

表 8-4 超纯水规格

电阻/ $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$	>18
颗粒数/ $\text{mL}^{-1}$	<10
细菌数/ $\text{mL}^{-1}$	<0.01
TOC/ppb	<20

为了得到所需要的高质量的水,需要采用联合分离系统,即将反渗透与离子交换相结合。当然也需要预处理,这取决于水源质量。图 8-25 给出了超纯水生产的流程图。铁(如存在的话)在预处理步骤脱除,预处理后的水进入活性炭柱,然后通过高性能反渗透(RO)单元以除去盐和有机溶质。RO 单元的渗透物再由混合床离子交换器处理。为了达到所需要的水质量(不含有有机物或其他颗粒的  $18\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$  的水),还需要进行后处理,包括紫外灭菌、离子交换精加工及用于除去由离子交换床带来的颗粒的超滤。

### 8.12.2 有机蒸气回收

向空气中排放有机蒸气是一个很严重的环境问题。由于氮(空气)的渗透性与所有有机蒸气均有很大差别(见第 5,6 章),所以膜过程可用于回收有机蒸气,并可以使之得到再利用,特别是蒸气浓度比较高时。一个典型的例子就是燃料(原油、汽油)罐中的高浓度蒸

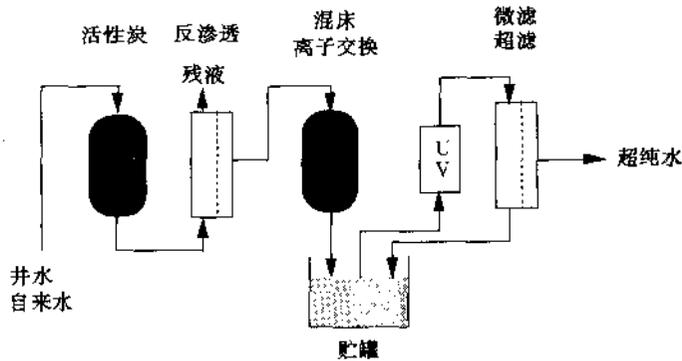
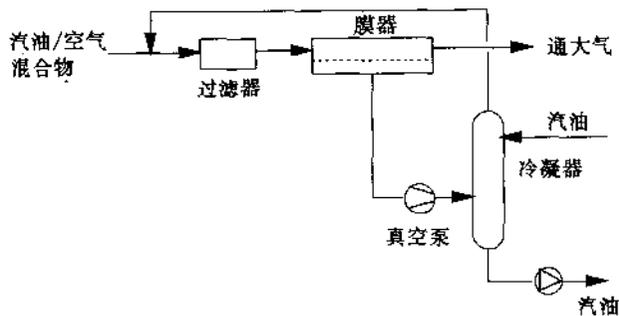


图 8-25 超纯水生产系统流程

气。当将燃料充入罐中时,大量的有机蒸气就排放到空气中,尽管这是环保规定所不允许的。图 8-26 给出了膜系统用于回收汽油蒸气的流程图。由于原料是很干净的,所以预处理很简单,只需一个过滤器以除去颗粒。截留物中有机蒸气很低,可以排放,而渗透物则可冷凝以重复使用。该过程可用于所有有机蒸气/空气混合物。

图 8-26 汽油蒸气回收膜系统流程图<sup>[12]</sup>

### 8.12.3 海水脱盐

海水脱盐是膜过程最重要的领域之一。有许多技术可以应用于生产新鲜水,如蒸馏(多级闪蒸 MSF)、电渗析、膜蒸馏、冷冻和反渗透。MSF 仍然是此领域的最重要的方法,但反渗透的应用正在增加。单级反渗透体系的流程图如图 8-27 所示<sup>[13]</sup>。高性能 RO 膜的盐截留率 >99%,这表明使用单级 RO 系统可得到的盐浓度约为 300ppm 的产品。为了进一步提高质量,通常使用两级(或多级)系统。尽管海水比较干净,但仍需进行预处理以减少污染和防止膜损坏,加入氯离子或聚电解质等絮凝剂以除去悬浮固体粒子,但结垢仍可能是很严重的问题。结垢是指水中含盐量超过了溶解度而导致盐的沉淀。钙盐( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ )特别是氧化硅( $\text{SiO}_2$ )在膜表面的沉淀可能带来问题。为了减少结垢,要加入酸来



干小单元,每个单元的截留物被加热后再进入下一个单元。另外,在较高的原料温度下操作对过程十分有利,这主要是因为渗透速率高。通过膜的渗透速率服从 Arrhenius 关系式,每升高  $10^{\circ}\text{C}$ ,通量增加一倍。当原料温度较高时,还可以使冷凝在室温下进行,这意味着可以用冷却水( $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ )作为冷凝液体。

### 8.12.5 经济可行性分析

对于特定的分离是采用一种膜过程还是其他分离过程,完全取决于过程经济性。决定过程经济性的因素有哪些呢?显然,对此并没有准确的答案。事实上,必须针对每一个具体分离问题计算所需费用。因此对于经济性只能进行一些一般化的讨论。

对于特定装置费用包括两部分,即投资费和操作费。投资费即设备投资可以分成 3 部分:

- 膜器;
- 管路、泵、电子设备、容器等;
- 预处理和后处理。

为了计算每升或每平方米或每公斤产物的成本,需考虑在一段时期,一般为 10 年内的设备投资折旧问题,还需偿还这一时期内这部分投资的利息。操作费可以分成:

- 动力消耗;
- 膜的更换;
- 劳动力;
- 维护。

对过程经济性感兴趣的读者请参考有关专著<sup>[14]</sup>。

## 8.13 过程参数

膜性能由截留率和渗透速率来表征。在实验室装置中原料浓度为常数,但当考虑一个膜器、一级或一个系统时,原料入口浓度与出口(截留物)不一样。这表明原料侧组成随位置变化,因此选择性(或截留率)和通量均随在系统中的位置而变化。为设计膜系统必须确定过程参数的含义。

这里所介绍的内容一般情况下均适用,但对于微滤、超滤和反渗透等压力驱动膜过程有必要加以区别。此时原料由一种溶剂(通常是水)和一种或多种溶质构成。通常溶质的浓度很低,膜的分离特征总是与溶质有关。而液体分离(全蒸发)和气体分离则最好不用溶质、溶剂等术语。

图 8-29 给出了一个系统的示意图,其中原料物料经过膜器后分成两股,即截留物和渗透物。

进入系统的物料的溶质浓度为  $c_f(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ ,流速为  $q_f(\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1})$ (对于全蒸发和气体分离,浓度常以摩尔分数表示)。溶质以一定程度被膜截留,而溶剂自由通过膜,因此溶质浓度随距离增加而增大。溶质在截留物中浓度为  $c_r$  时,截留物的流速为  $q_r$ 。在渗透物中的浓度为  $c_p$ ,相应的流速为  $q_p$ 。回收率或收率(以  $S$  表示)定义为通过膜的量占总原料量的

分数:

$$\text{回收率}(S) \equiv q_p/q_t \quad (8-1)$$

回收率的范围为  $0 \sim 1$ , 这是一个很重要的参数。设计工业膜过程时通常使回收率尽可能高。然而回收率也影响膜或过程的性能。在实验室装置中回收率通常接近于零 ( $S \rightarrow 0$ ), 此时分离性能最好。随着回收率提高, 由于不易渗透组分的浓度增大, 所以膜性能下降。

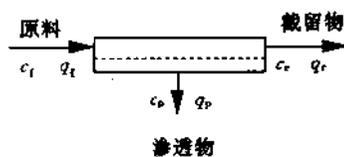


图 8-29 膜系统示意图

另一个重要的过程参数为体积降 ( $VR$ ), 它是初始原料流速与截留物流速之比。体积降表示了溶液浓度增加的程度:

$$VR = q_t/q_r \quad (8-2)$$

间歇操作时, 体积降为:

$$VR_{\text{间歇}} = V_i/V_r \quad (8-3)$$

$V_i$  和  $V_r$  分别为初始和最终体积。

截留率或系数表示了溶质被膜截留的程度, 其定义式为:

$$R = \frac{c_t - c_p}{c_t} = 1 - \frac{c_p}{c_t} \quad (8-4)$$

对于(有机)液体和气体的分离, 一般使用选择性而不用截留系数。选择性定义为分离因子  $\alpha$ , 分离因子总是包含两个组分(见第 1 章)。选择性  $\alpha$  定义为:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (8-5)$$

以上介绍了对一个完整体系进行设计或至少对设计做初步估计所需的基本过程参数的定义, 进一步将针对不同膜过程给出例子。以下几节将针对一些过程推导出一些用于描述各种过程参数之间关系的简单关系式。

## 8.14 反 渗 透

反渗透的工作原理是基于溶剂通量与溶质通量间的巨大差别。溶剂通量 ( $J_w$ , 此时认为水是溶剂) 为:

$$J_w = A(\Delta P - \Delta\pi) \quad (8-6)$$

其中  $A$  为渗透性常数。如果膜为理想的半透膜, 则不存在溶质通量。然而在实际中这是不可能的, 尽管可以得到溶质通量很低的膜。基于浓度差的溶质通量为:

$$J_s = B(c_t - c_p) \quad (8-7)$$

其中  $B$  为溶质渗透系数。

上述两个式子表明水的通量取决于有效压差, 溶质通量几乎不受压差影响而取决于溶质浓度差。渗透物浓度可表示为:

$$c_p = \frac{J_s}{J_w} = \frac{B(c_t - c_p)}{J_w} \quad (8-8)$$

或改写成:

$$c_p = \frac{Bc_i}{J_w + B} \quad (8-9)$$

将式(8-9)与(8-4)合并得:

$$R = 1 - \frac{Bc_i}{c_i(J_w + B)} = 1 - \frac{B}{J_w + B} \quad (8-10)$$

或

$$\frac{J_w(1-R)}{R} = B \quad (8-11)$$

当截留系数较高时( $R > 90\%$ ),式(8-11)可简化成:

$$J_w(1-R) = \text{常数} \quad (8-12)$$

式(8-12)表明压力增大时,水通量( $J_w$ )也变大,因此截留系数  $R$  增大。尽管以上各式表明了一个特定膜的通量和截留系数之间的关系,但它们只是给出了简单的说明。这些式子以简单的数学方法十分清楚地表明了膜的重要参数如何互相关联,但在实际中并不能用来对一个过程或体系进行计算。从进口物料( $c_i$ )到出口物料( $c_r$ ),原料液越来越浓,如果假设膜的截留系数不变(与原料浓度无关),渗透物浓度也将上升,从 $(1-R)c_i$ 变为 $(1-R)c_r$ 。下面来推导在错流反渗透中,渗透物浓度( $c_p$ )和截留物浓度( $c_r$ )与体积降和截留率的关系<sup>[1]</sup>。在此推导中,假设过程条件不变(无压降、无渗透压变化,且截留系数  $R$  与原料浓度无关)。

在稳态条件下,质量衡算可以写成:

$$\text{水:} \quad q_i = q_p + q_r \quad (8-13)$$

$$\text{溶质:} \quad q_i c_i = q_p c_p + q_r c_r \quad (8-14)$$

将式(8-1)和(8-13)代入式(8-14)得:

$$c_r = \frac{(c_i - S c_p)}{1 - S} \quad (8-15)$$

其中  $S$  为回收率( $S = q_p/q_i$ )。

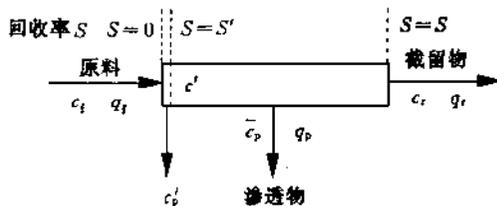


图 8-30 反渗透过程图示

将膜器(或过程)分成无限多的小区段,图 8-30 给出了膜器入口处的一段,该段的出口原料浓度为  $c'$ ,而渗透物浓度为  $c_p'$ 。如考虑这么一小段,则式(8-15)变成:

$$c' = \frac{(c_i - S' c_p')}{1 - S'} \quad (8-16)$$

其中  $c'$  为介于初始浓度( $c_i$ )和截留物浓度( $c_r$ )之间的一个浓度。对于一小段, $c'$  只略高于  $c_i$ , $c_p'$  为该段内渗透物平均浓度(从  $S=0$  到  $S=S'$ ),可以表示为:

$$c_p' = \frac{1}{S'} \int (1-R)c' dS \quad (8-17)$$

将式(8-16)代入(8-17)得:

$$c' = \frac{1}{(1-S')} \left[ c_t - \int (1-R)c' dS' \right] \quad (8-18)$$

对  $S'$  进行微分, 得:

$$\frac{d[c'(1-S')]}{dS'} = \frac{dc_t}{dS'} - (1-R)c' \quad (8-19)$$

由于  $dc_t/dS' = 0$ , 故式(8-19)变为:

$$(1-S) \frac{dc'}{dS'} + c' \frac{d(1-S')}{dS'} = -(1-R)c' \quad (8-20)$$

或

$$\frac{dc'}{dS'} = \frac{Rc'}{(1-S')} \quad (8-21)$$

$$\int \frac{dc'}{c'} = - \int \frac{Rd(1-S')}{(1-S')} \quad (8-22)$$

对从边界层 0 到  $S$  和从  $c_t$  到  $c_r$  的整个体系积分, 得:

$$c_r = c_t(1-S)^{-R} \quad (8-23)$$

和

$$c_p = c_t(1-R)(1-S)^{-R} \quad (8-24)$$

由于渗透物浓度不是常数, 所以最好使用平均渗透物浓度  $\bar{c}_p$ , 将式(8-13)重新整理:

$$q_t c_t = q_p \bar{c}_p + q_r c_r \quad (8-25)$$

其中  $\bar{c}_p$  为平均浓度, 相应地式(8-15)变成:

$$c_t = \frac{(c_t - S\bar{c}_p)}{1-S} \quad (8-26)$$

将式(8-26)与(8-23)合并得:

$$\bar{c}_p = \frac{c_t}{S} [1 - (1-S)^{1-R}] \quad (8-27)$$

这些式子给出了截留物和渗透物浓度与回收率  $S$  和截留系数  $R$  之间的关系。对于反渗透和超滤, 有时截留物或渗透物是有价值的产物, 而且通常对截留物和渗透物浓度有特定的要求。利用式(8-23)和(8-27)能够做出快速和简单的估算。

可以看出, 回收率提高, 渗透物浓度也增高。利用这些简单的式子可以预测在不超过某一渗透物浓度值时的最大回收率的值。例如原料浓度为 2000ppm 氯化钠, 膜的截留系数为 95%, 则由式(8-4)(假设回收率  $S=0$ )可知, 渗透物浓度为 100ppm。当回收率为 80% ( $S=0.8$ ) 时, 由式(8-2)可以确定平均渗透物浓度为  $\bar{c}_p=193\text{ppm}$ , 几乎为  $S=0$  时的两倍。在以后的计算实例中会用到这些式子。

## 8.15 透 滤

用前边介绍的串级流程不能实现大分子与低分子溶质的完全分离。为了实现完全分

离(在生物技术或制药和食品工业中经常遇到这种问题),可将截留物用溶剂(水)稀释而将低分子量溶质冲走。这种操作称为透滤(稀释法),如图 8-31 示意。透滤不是另一种膜过程或膜操作,是为了达到更好的净化或分离效果而采用的一种设计方案。超滤单元经常采用这种设计。

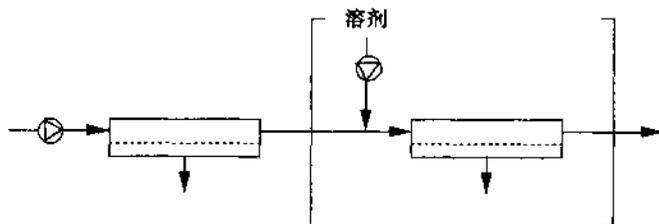


图 8-31 透滤流程示意图

从图 8-31 可以看出,经过预浓缩以后,截留物用溶剂稀释,直到达到所需净化要求。

透滤可以看成是一个连续搅拌釜式反应器(CSTR),膜位于出口物流中。这表明用于描述透滤的方程与 CSTR 很相似,其差别在于对于透滤需用到截留系数。图 8-32 给出了连续搅拌釜式反应器(CSTR)和透滤系统的示意图。在 CSTR 中,所有存在的溶质(低、高分子量)均被冲走,而在透滤中,高分子量组分被截留,低分子量组分渗透通过膜。

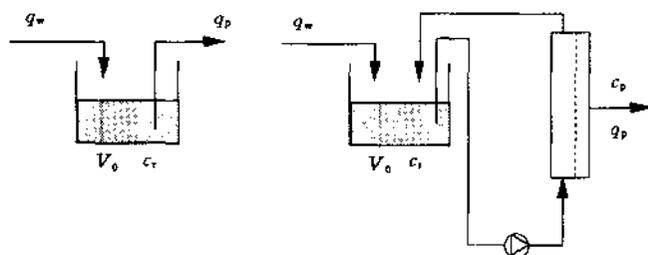


图 8-32 连续搅拌釜式反应器(左)和透滤系统(右)示意图

在透滤中原料连续流过膜单元(如超滤单元)。超滤膜完全截留高分子量溶质,而假设低分子量溶质(如盐)可以通过膜( $R=0$ )。以与渗透速率相同的速率向原料罐中加入水,所以原料罐中体积保持不变。如果假设大分子物质留在原料罐中,则对水和低分子量溶质均可写出质量衡算式。单位时间内原料罐中溶质的减少必等于盐的渗透速率。质量衡算式为:

$$\text{水:} \quad q_w = q_p \quad (8-28)$$

$$\text{溶质:} \quad q_p c_p = -V_0 \frac{dc_r}{dt} \quad (8-29)$$

$$\text{其中:} \quad c_p = (1-R)c_r \quad (8-30)$$

$R$  为膜对低分子量溶质的截留系数。采用下述边界条件对(8-29)积分:

$$\begin{aligned} t=0, & \quad c_r = c_r^0 \\ t=t, & \quad c_r = c_r^1 \end{aligned}$$

得:

$$\frac{c_r^t}{c_r^0} = \exp\left[\frac{-q_w t(1-R)}{V_0}\right] \quad (8-31)$$

$t$  时刻水的总体积为:

$$V_w = q_w t \quad (8-32)$$

将式(8-32)代入式(8-31)得到:

$$\frac{c_r^t}{c_r^0} = \exp\left[\frac{-V_w(1-R)}{V_0}\right] \quad (8-33)$$

若膜可以使低分子量溶质自由渗透( $R=0$ ), 则式(8-33)说明, 当加入水的量等于初始体积  $V_0$  时, 仍有 37% 的低分子量溶质存在, 为了除去 99% 以上的低分子量溶质(或使  $c_r^t/c_r^0$  低于 0.01), 至少需要 5 倍于初始体积的水。由于膜对低分子量溶质有一定程度的截留, 所以所需水量比这还要多。实际上膜不可能将某一组分完全截留而允许另一组分自由渗透。

式(8-33)与 CSTR 的式子非常相似, 如令  $R=0$  (无膜), 则式(8-33)化为与 CSTR 相同的式子:

$$\frac{c_r^t}{c_r^0} = \exp\left[-\frac{V_w}{V_0}\right] \quad (8-34)$$

然而, 此时起不到分离作用, 因为高分子量和低分子量溶质物均被冲走。

## 8.16 气体分离和蒸气渗透

对于特定的气体分离问题可以推导出计算膜面积的简单式子。此时假设渗透系数保持不变且分离在等温下进行。具体的计算取决于膜器内流动状况。在假设原料和渗透物均为全混情况下可获得最简单的式子, 当回收率很低时可能接近这种情况。大多数气体分离过程接近于错流条件, 即原料侧为塞流而渗透侧为全混。下面将分别讨论这两种情况。对于逆流和并流有关式子会有所不同, 推导过程可参阅有关文献, 对于蒸气渗透可采用相同的方法, 但渗透系数不再是一个常数而取决于蒸气活度(见第 5 章)。

### 8.16.1 完全混合条件下的气体分离

完全混合意味着膜器原料侧各点浓度相同且等于截留物浓度, 同时渗透侧各点浓度也相同(见图 8-33)。

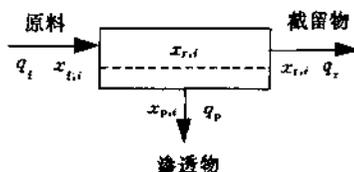


图 8-33 原料侧和渗透侧均全混的气体分离

总的质量衡算为:

$$q_t = q_p + q_r \quad (8-35)$$

组分  $i$  的质量衡算为:

$$q_{t,i} = q_{p,i} + q_{r,i} \quad (8-36)$$

或

$$q_i x_{t,i} = q_p x_{p,i} + q_r x_{r,i} \quad (8-37)$$

回收率已定义为通过膜的原料量占总原料量的分数(对于气体分离,通常用 cut 或 stage cut 而不用 recovery)(译注:英文中对反渗透过程的回收率习惯用 recovery(以  $R$  表示)而对气体分离习惯用 cut 或 stage cut(以  $S$  表示),二者的含义是相同的,而中文中没有与 cut 或 stage cut 相对应的惯用名词,所以下均译为回收率):

$$S = \frac{q_p}{q_t} \quad (8-38)$$

将式(8-37)除以  $q_t$  可得渗透物浓度:

$$x_{p,i} = \frac{x_{t,i} - x_{r,i}(1 - S)}{S} \quad (8-39)$$

及

$$x_{r,i} = \frac{x_{t,i} - Sx_{p,i}}{(1 - S)} \quad (8-40)$$

假设完全混合条件下气体  $i$  通过膜的通量的关系式为:

$$J_i = \frac{P_i}{l} \Delta p_i = \frac{P_i}{l} (x_{r,i} p_h - x_{p,i} p_l) \quad (8-41)$$

式中  $P_i$  为组分  $i$  的渗透系数,  $l$  为膜厚,  $p_h$  为原料侧(高压侧)压强,  $p_l$  为渗透物侧(低压侧)压强,  $x_{r,i}$  和  $x_{p,i}$  分别为组分  $i$  在原料中和渗透物中的固定的摩尔分数。对组分  $j$  可以得到类似的式子。

组分  $i$  的渗透速率  $q_{p,i}$  为:

$$q_{p,i} = q_p x_{p,i} = J_i A = \frac{AP_i}{l} (x_{r,i} p_h - x_{p,i} p_l) \quad (8-42)$$

对组分  $j$ :

$$q_{p,j} = q_p (1 - x_{p,i}) = J_j A = \frac{AP_j}{l} [(1 - x_{r,i}) p_h - (1 - x_{p,i}) p_l] \quad (8-43)$$

式(8-42)除以(8-43),得:

$$\frac{x_{p,i}}{1 - x_{p,i}} = \frac{P_i}{P_j} \frac{\left[ x_{r,i} - \frac{p_h}{p_l} x_{p,i} \right]}{\left[ (1 - x_{r,i}) - \frac{p_h}{p_l} (1 - x_{p,i}) \right]} \quad (8-44)$$

这是一个关于  $x_{p,i}$  的二次方程,如式(8-45)。该式表达了渗透物组成  $x_{p,i}$  与压强比  $p_h/p_l$ 、理想选择性  $P_i/P_j$  及截留物浓度  $x_{r,i}$  之间的关系:

$$ax_{p,i}^2 + bx_{p,i} + c = 0 \quad (8-45)$$

求解式(8-45)可得渗透物浓度  $x_{p,i}$ :

$$x_{p,i} = B - \left[ B^2 - \frac{\left(\frac{P_i}{P_j}\right) p_h}{\left(\frac{P_i}{P_j} - 1\right) p_l} x_{r,i} \right]^{0.5} \quad (8-46)$$

或

$$x_{p,i} = B - \left[ B^2 - \frac{\alpha}{(\alpha - 1) P_j} x_{r,i} \right]^{0.5} \quad (8-46a)$$

其中:

$$B = 0.5 \left[ 1 + \frac{1}{(\alpha - 1) P_j} + \frac{x_{r,i}}{P_j} \right] \quad (8-47)$$

而  $P_r = p_l / p_h$ ,  $\alpha = P_i / P_j$ 。

为了得到渗透物浓度  $x_{p,i}$  与原料浓度之间的关系, 将式(8-40)代入(8-44), 得到与(8-43)式类似的二次方程, 解此方程可得  $x_{p,i}$ 。

$$\begin{aligned} [P_r(1 - S)(1 - \alpha) + S(\alpha - 1)]x_{p,i}^2 + [(S - 1)(P_r(\alpha - 1) + 1) \\ + x_{r,i}(1 - \alpha) - \alpha S]x_{p,i} + \alpha x_{r,i} = 0 \end{aligned} \quad (8-48)$$

## 8.16.2 错流条件下的气体分离

大多数已有的气体分离系统均在错流下操作, 即原料侧为塞流而渗透侧为完全混合。事实上, 渗透侧不会真正完全混合, 而是有一个平均浓度。在膜器中, 原料浓度从原料入口浓度( $x_{r,i}$ )逐渐变成截留物浓度( $x_{r,i}$ )。图 8-34 为错流过程的示意图。在微分膜面积  $dA$  上分别对组分  $i$  和  $j$  做物料衡算可以得到:

$$-d(q'x'_i) = \frac{P_i}{l}(x'_i p_h - x_{p,i} p_l) dA \quad (8-49)$$

$$-dq'(1 - x'_i) = \frac{P_j}{l}[(1 - x'_i) p_h - (1 - x_{p,i}) p_l] dA \quad (8-50)$$

上标 ' 代表高压原料侧。渗透物浓度  $x_{p,i}$  可表示为:

$$x_{p,i} = \frac{d(x'_i q')}{d(x'_i q') + d[(1 - x'_i) q']} = \frac{d(x'_i q')}{dq'} \quad (8-51)$$

对组分  $j$  可以推导出类似的关系式:

$$1 - x_{p,i} = \frac{d[(1 - x'_i) q']}{d(x'_i q') + d[(1 - x'_i) q']} = \frac{d[(1 - x'_i) q']}{dq'} \quad (8-52)$$

将式(8-49)和(8-50)分别代入(8-51)和(8-52), 并将所得式子相除:

$$\frac{x_{p,i}}{1 - x_{p,i}} = \frac{P_i}{P_j} \frac{\left[ \bar{x}_i - \frac{p_h}{p_l} x_{p,i} \right]}{\left[ (1 - \bar{x}_i) - \frac{p_h}{p_l} (1 - x_{p,i}) \right]} \quad (8-53)$$

该式与完全混合情况下的(8-44)式相似, 只是此时原料浓度是位置的函数。事实上, 膜器可以看成是由无穷多个小膜器单元构成, 而每个小单元是完全混合的。Weller 和

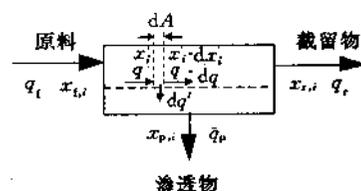


图 8-34 错流设计流程图

Steiner<sup>[15,16]</sup>曾得到式(8-50)的解析解,而 Hwang 和 Kammermeger<sup>[8]</sup>则得到过数值解。这里将采用 Hogsett 和 Mazur 的方法,因为这种方法比较简单。Hogsett 和 Mazur 假设原料与渗透物的平均浓度可用对数平均浓度表示。当原料浓度与渗透物浓度相差很大时( $x_r/x_i < 0.5$ ),则把体系分成  $x_r/x_i = 0.5$  的几步,否则计算误差太大。对数平均浓度定义为:

$$\bar{x}_i = \frac{x_{t,i} - x_{r,i}}{\ln\left(\frac{x_{t,i}}{x_{r,i}}\right)} \quad (8-54)$$

求解(8-53),可得到渗透物组成:

$$x_{p,i} = B - \left[ B^2 - \frac{\alpha}{(\alpha - 1)P_r} \bar{x}_i \right]^{0.5} \quad (8-55)$$

其中

$$B = 0.5 \left[ 1 + \frac{1}{(\alpha - 1)P_r} + \frac{\bar{x}_i}{P_r} \right] \quad (8-56)$$

应用完全混合和错流这两种模型可以很好地描述气体分离和蒸气分离过程。这里不再介绍其他的模型,读者可以参阅其他的文章和书籍(如参考文献[8]和[9])。推导和求解过程与以上介绍的很相似,通常结果也没有很大的区别。此外,这些流动模型至少在气体分离和蒸气渗透过程中不常用到。

膜面积可由下式计算:

$$A = \frac{q_{p,i}}{J_i} = \frac{q_p x_{p,i}}{J_i} \quad (8-57)$$

## 8.17 全 蒸 发

推动力和渗透系数均与温度和浓度有关,全蒸发可以使用与气体分离过程相同的式子,但计算过程更复杂一些。这里将介绍两种流动模型,即最容易计算的原料侧和渗透物侧完全混合的流动模型及原料侧为错流而蒸气侧为完全混合的流动模型。工业化的全蒸发系统的操作更接近后者。也可以对并流和逆流体系进行计算,但此处不再介绍,读者可参考有关文献(例如 Hwang 和 Kammermeyer<sup>[8]</sup>和 Albrecht 和 Rautenbach<sup>[9]</sup>)。

### 8.17.1 完全混合条件下的全蒸发

全混情况下的计算式与气体分离的有关式子类似。由物料衡算可得到截留物的组成(见式 8-40):

$$x_{r,i} = \frac{x_{t,i} - Sx_{p,i}}{(1 - S)} \quad (8-40)$$

式中回收率  $S$  的定义与气体分离过程相同( $S = q_p/q_t$ )。含有  $i$  和  $j$  的全混合体系的选择性为:

$$\alpha_{ij} = \frac{x_{p,i}/x_{p,j}}{x_{r,i}/x_{r,j}} = \frac{x_{p,j}/(1 - x_{p,i})}{x_{r,i}/(1 - x_{r,i})} \quad (8-58)$$



其中  $\bar{x}_i$  为对数平均浓度,  $\bar{P}_i$  为平均渗透系数。

## 8.18 电 渗 析

电渗析是第一个大规模工业应用的膜过程。电渗析或更一般地讲,电驱动过程的工程设计完全不同于其他膜过程,因为在这种过程中,由于电位差的作用,发生的是离子的传递。电渗析系统的核心部分是由 200~600 个膜对组成的膜叠堆。系统的基本构成包括膜叠堆、电源及原料液以及浓液和稀液用泵。整个系统可能由若干个膜叠堆经并联或串联组成。图 8-36 为单级电渗析系统流程示意图。

影响过程工程及经济可行性的参数有许多,其中主要的参数之一为极限电流密度  $i_{lim}$ 。任何系统均需低于  $i_{lim}$  下操作。取电流密度值为  $i_{实际} \approx i_{lim}$ 。所需膜面积的计算是比较简单的<sup>[16]</sup>。基本式子为使一定量的离子发生迁移所需电流:

$$I = \frac{zFq\Delta c}{\xi} \quad (8-69)$$

$F$  为 Faraday 常数(96 500C/当量),  $q$  为流速(L/s),  $\Delta c$  为原料与产物流之间的浓差(当量/L),  $\xi$  为电流利用率。电流利用率与电效率有关,其定义为膜的对数  $n$  与电效率的乘积。电效率表示了有多少电流被用于分离,其大小取决于膜的效率( $\eta_s$ ) (由膜选择性决定)、水传递效率( $\eta_w$ ) 及由于膜的安装等引起的管道电流泄漏而导致的效率损失( $\eta_m$ )。因为各分效率都小于 1,电效率总是小于 1 的,较为实际的估计为 0.9 左右。

$$\xi = n \times e_{电效率} = n\eta_s\eta_w\eta_m \quad (8-70)$$

电流密度  $i$  为:

$$i = \frac{I}{A_m} \quad (8-71)$$

其中  $A_m$  为阳离子或阴离子交换膜的面积。一个电渗析叠堆包括多个膜对,总面积为:

$$A = nA_m \quad (8-72)$$

将式(8-71)和(8-72)代入(8-69)便可得到为实现一定的分离任务所需的总膜面积:

$$A = \frac{zFqn(c_{原料} - c_{产物})}{i\xi} \quad (8-73)$$

电效率和膜对总数分别为:

$$e_{电效率} = \frac{Fq\Delta c}{nI} \quad (8-74)$$

$$n = \frac{Fq\Delta c}{e_{电效率}I} \quad (8-75)$$

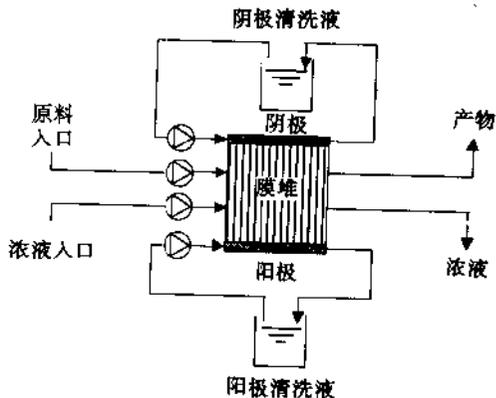


图 8-36 单级电渗析过程流程图

能耗为:

$$E = nI^2 R_{cp} t \quad (8-76)$$

其中  $R_{cp}$  为每个膜对的电阻,  $n$  为叠堆中膜对数目。每个膜对的电阻由膜和溶液的电阻决定。溶液电阻反比于盐的浓度。因为稀液腔室中盐的浓度是比较低的, 所以电阻主要取决于稀液腔室的电阻的大小。将式(8-69)和(8-76)合并就可以得到作为电流、电阻、电流和除去盐的量的函数的能耗:

$$E = \frac{nIz\mathcal{F}R_{cp}\Delta cqt}{\xi} \quad (8-77)$$

总的能耗包括驱动离子传递的电能耗和各股物料循环泵的能耗(见图 8-36)。一般需要 2~3 台泵, 包括浓液、废液及阴阳极清洗液用泵。泵的能耗为:

$$E_p = \frac{q_v \Delta P}{\eta} \quad (8-78)$$

式中  $E_p$  为泵所需能量,  $q_v$  为所需流速,  $\Delta P$  为压降,  $\eta$  为泵效率。

## 8.19 透 析

透析是最常用的膜过程。在此过程中, 原料液流过膜的一侧, 而溶剂(透析液)流过膜的另一侧。由于存在浓差推动力, 溶质通过膜进行扩散。透析过程一般用于水溶液, 但也可用于非水溶液。透析在工业上有广泛的应用, 但迄今为止最主要的用途是人工肾血液透析, 即用透析过程来处理肾衰竭患者的血液, 以除去尿素、肌酸酐、尿酸等有毒的小分子代谢物。在血液透析过程中, 血液流过膜的一侧, 而含有对生命至关重要的盐(钠、钾、钙和镁等, 它们可能未从血液中脱除)的透析液流过膜的另一侧。小分子有机溶质扩散通过膜。该过程不断进行, 直到有毒组分的浓度降到一定值。

扩散透析是基于相同原理的另一个膜过程, 该过程是将氢离子或氢氧根离子从水溶液中除去。

透析一般以逆流的方式操作, 图 8-37 为流程示意图。

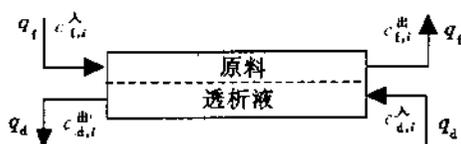


图 8-37 逆流透析示意图

原料和透析液的流速可视为常数, 只有溶质发生通过膜的传递。溶质  $i$  通过膜的通量为:

$$J_i = k_{i,s} (\bar{c}_{f,i} - \bar{c}_{d,i}) \quad (8-79)$$

式中  $\bar{c}_{f,i}$  和  $\bar{c}_{d,i}$  分别为原料液和透析液的平均浓度,  $k_{i,s}$  为总传质系数, 可通过阻力模型确定:

$$\frac{1}{k_{i,总}} = \frac{1}{k_{i,原料}} + \frac{1}{k_{i,透析液}} + \frac{l}{P_i} \quad (8-80)$$

$k_{i,原料}$  和  $k_{i,透析}$  分别是原料和透析液边界层中溶质的传质系数,  $l$  为膜厚,  $P_i$  为组分  $i$  在膜中的渗透系数。组分  $i$  通过膜的传递速率为:

$$q_i = k_{i,总} A (\bar{c}_{i,i} - \bar{c}_{d,i}) \quad (8-81)$$

针对不同的流动模型可以推导出相应的描述从溶液中脱除溶质的效率的式子<sup>[19,20]</sup>。原料和透析液的平均浓度可用对数平均浓度表示,逆流操作下平均浓差为:

$$(\bar{c}_{i,i} - \bar{c}_{d,i}) = \frac{(c_{i,i}^\lambda - c_{d,i}^\mu) - (c_{i,i}^\mu - c_{d,i}^\lambda)}{\ln \frac{(c_{i,i}^\lambda - c_{d,i}^\mu)}{(c_{i,i}^\mu - c_{d,i}^\lambda)}} \quad (8-82)$$

而

$$q_i = q_l (c_{i,i}^\lambda - c_{i,i}^\mu) = q_d (c_{d,i}^\mu - c_{d,i}^\lambda) \quad (8-83)$$

所以脱除效率为:

$$\frac{(c_{i,i}^\lambda - c_{i,i}^\mu)}{(c_{i,i}^\lambda - c_{d,i}^\lambda)} = \frac{1 - \exp \left[ \frac{k_{i,总} A}{q_l} \left( 1 - \frac{q_l}{q_d} \right) \right]}{\frac{q_l}{q_d} - \exp \left[ \frac{k_{i,总} A}{q_l} \left( 1 - \frac{q_l}{q_d} \right) \right]} \quad (8-84)$$

对其他流动模型可以推导出相同的式子,如并流(8-82)式变为:

$$(\bar{c}_{i,i} - \bar{c}_{d,i}) = \frac{(c_{i,i}^\lambda - c_{d,i}^\lambda) - (c_{i,i}^\mu - c_{d,i}^\mu)}{\ln \frac{(c_{i,i}^\lambda - c_{d,i}^\lambda)}{(c_{i,i}^\mu - c_{d,i}^\mu)}} \quad (8-85)$$

此时溶质脱除分数为:

$$\frac{(c_{i,i}^\lambda - c_{i,i}^\mu)}{(c_{i,i}^\lambda - c_{d,i}^\lambda)} = \frac{1 - \exp \left[ -\frac{k_{i,总} A}{q_l} \left( 1 + \frac{q_l}{q_d} \right) \right]}{\frac{q_l}{q_d} + 1} \quad (8-86)$$

## 8.20 能量消耗

膜分离为一不可逆过程,发生通过膜的传递就要不断消耗能量。通量与推动力有关,即如果推动力变大,则能耗增加,通量也增加。推动力是一个典型的工艺参数,推动力加大,则通量增加,实现某分离过程所需膜面积减小,因而投资下降,但分离过程所需能耗增加。根据过程的类型和能源价格可以找到最优条件,如图 8-38 所示。

每一个分离过程皆需一个最小量的功,它是由热力学第二定律决定的。一个可逆分离过程所需的功与一个可逆混合过程是一样的。然而,实际的能量消耗远大于这一最小量的功,以使膜分离过程成为经济上可行的。下面将简要讨论一下用以建立推动力,即流体压差( $\Delta P$ )、分压差( $\Delta P_i$ )或浓度差( $\Delta c_i$ )的装置。电驱动过程已在 8.18 节中作了介绍。

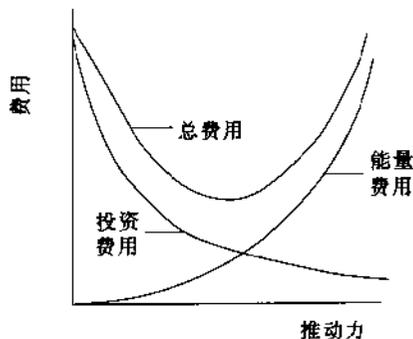


图 8-38 投资费用和能量费用与推动力关系示意图

### 8.20.1 压力驱动过程

图 8-39 为一压力驱动膜过程的示意图,包括的设备有原料泵、循环泵、透平等,有的设备消耗能量(原料泵、循环泵),而有的回收能量(透平)。不同的应用场合能量消耗可能相差很多,这取决于流量、压差、错流速度、膜面积及特定的能量回收系统等因素。

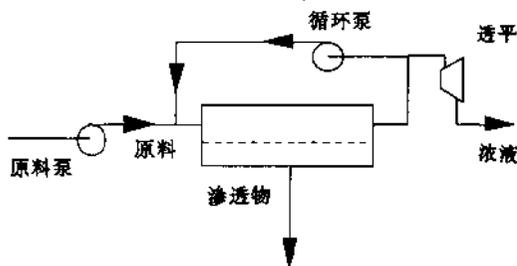


图 8-39 压力驱动膜过程中所用动力设备示意图

原料泵的作用是使原料升至所需压力。在超滤和微滤中,由于浓差极化和污染十分严重,所以通量衰减很厉害。为尽可能减少这种影响,必须强化边界层内的传质过程,这可以通过提高错流速度来实现。大多数错流操作的膜过程需要两台泵,原料泵用于原料加压,循环泵用于调节错流速度。循环泵的作用是维持较高的错流速度。因为微滤和超滤要求较低的流体压力和较高的错流速率,所以能耗主要取决于循环泵而不是原料泵。

将液体从  $P_1$  加压至  $P_2$  所需能量为:

$$E_p = \frac{q_v \Delta P}{\eta} \quad (8-87)$$

其中  $q$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) 为流量,  $\Delta P$  ( $\text{N}/\text{m}^2$ ) 为压差或压降。泵的效率  $\eta$  通常为:  $0.5 \leq \eta \leq 0.8$ 。

对于反渗透和纳滤等高压过程,可使用一透平回收部分能量。在液体透平中,液体消耗其动能而对叶轮做功,因此液体通过从高压向低压膨胀过程而产生功。这个过程实际上与压缩过程刚好相反,因此可以推导出相同的表达式,只是效率  $\eta$  应与其他项相乘:

$$E_r = -\eta q_v \Delta P \quad (8-88)$$

因此透平会产生能量,其效率一般为  $0.5 \leq \eta \leq 0.8$ 。在解答习题中已给出一些例子。

### 8.20.2 分压驱动过程

分压差是气体分离、全蒸发和蒸气渗透的推动力。在气体分离中,或者用压缩机给原料加压,或者在渗透侧抽真空以保持比较低的分压。有时这两种方法同时使用,如在蒸气渗透过程中,用压缩机将原料压至几个巴,同时渗透侧抽真空以调节分压差。若忽略位能和动能,气体压缩机消耗的功与液体压缩机(泵)相同。然而气体是可压缩的,因此能耗表达式完全不同。气体通常不是理想的,而且经常要多级压缩。这里假设气体为理想气体且压缩为等温过程,则能量为:

$$E = -\frac{1}{\eta} \int \frac{nRT}{P} dP = -\frac{nRT}{\eta} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (8-89)$$

$n$  为每秒钟压缩的摩尔数。这是一个非常简单的式子,可以用来计算当原料需加压时气体和蒸气分离过程所需能量。大多数压缩机更接近于绝热过程,此时有关式子有些不同。在空气分离和蒸气回收等应用过程中,渗透侧用一真空泵以产生一个分压。真空泵实际是在低于大气压力下操作的压缩机,因此可用与压缩机相同的式子计算能耗。图 8-40 为用于气体分离过程的机械设备示意图,在这些设备中,或有能量消耗(压缩机、真空泵),或有能量回收(透平)。

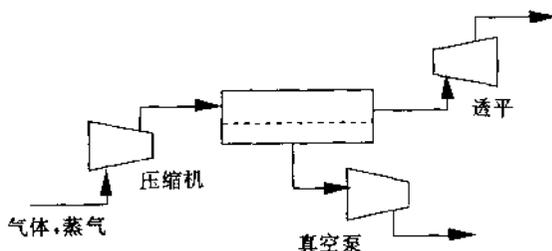


图 8-40 气体分离示意图

### 8.20.3 浓度驱动过程

透析和扩散透析一般耗能不高,能耗  $E_p$  由原料和渗透(透析)物循环泵的大小决定,见式(8-87),如浓差极化比较严重,就需采用比较高的错流速度以增大溶质传质系数,因此能耗也要增大。

## 8.21 详解习题

1. 对一个逆流透析设备推导以下方程式,已知透析液流速很大,即  $q_d \gg q_t$ 。

$$c_{t,d} = c_{t,l} \exp\left(\frac{-k_p A}{q_t}\right)$$

2. 用皮层为  $1\mu\text{m}$  厚的 EPDM 的复合膜分离二氧化碳和氮的等摩尔混合物。原料压力为  $p_h = 2.5\text{bar}$ ,渗透物压力为  $p_p = 0.5\text{bar}$ 。原料流量为  $q_t = 36\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$ 。两种气体的渗透系数分别为  $P_{\text{CO}_2} = 81\text{Barrer}$   $P_{\text{N}_2} = 5.3\text{Barrer}$ 。假设原料侧和渗透物侧均为完全混合。计算渗透物组成、二氧化碳回收率及

二氧化碳通量。

3. 用一间歇 MF 过程将一细胞悬浮液从 1% 浓缩至 10%。由于采用了有效的反冲法, 因此通量维持在  $100\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。发酵罐体积为  $1\text{m}^3$ , 膜面积为  $1.5\text{m}^2$ 。假设膜的截留率为 100%, 计算间歇操作时间。

4. 通常采用锥形膜器排列装置来进行海水或半咸水的淡化。这种设计只需一台高压原料泵且可维持较高的错流速度。应用高性能膜单级过程可由海水生产饮用水(溶解固体总量(NaCl) < 250ppm)。计算产量为  $1000\text{m}^3/\text{d}$  的单级海水淡化厂所需膜面积和能量消耗。为回收部分能量, 体系中引入一个透平。计算所需数据见下表。

单级海水淡化厂设计数据

渗透物流量	$q_p: 1\ 000\text{m}^3/\text{d}$
压差	$\Delta P: 55\text{bar}$
通量	$J: 1.3\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})(15\text{bar}, 16^\circ\text{C下}, \text{NaCl}: 1\ 500\text{ppm})$
截留率	$R: 99.5\%$
盐浓度	$c_f: 35\ 000\ \text{ppm NaCl}$
回收率	$S: 0.3$
泵效率	$\eta_{\text{泵}}: 0.65$
透平效率	$\eta_{\text{透平}}: 0.75$
每个膜器的膜面积	$A_{\text{膜器}}: 3\text{m}^2$

5. 超滤有很广泛的应用, 主要应用领域为食品、奶品、纺织、冶金及制药工业等。由于浓差极化和污染而导致的通量衰减是一个严重的问题。为克服这种现象, 需采用较高的错流速度。超滤的一个典型的应用就是水溶液浓缩, 此时常使用循环系统。现利用直径为  $1.5\text{cm}$  的管状膜把一个胶状液从  $50\text{kg}/\text{m}^3$  浓缩到  $200\text{kg}/\text{m}^3$ 。假设膜的截留率为 100%, 渗透压可忽略。此外, 通量可表示为:

$$J = k \ln(c_e/c_b)$$

其中  $c_e$  为凝胶浓度。传质系数与流速的关系式为:

$$k = 2 \times 10^{-5} v^{0.75}$$

分别计算错流速度为  $1\text{m}/\text{s}$ ,  $2\text{m}/\text{s}$  和  $3\text{m}/\text{s}$  时, 单级循环过程和两级循环过程所需膜面积和泵的能耗(假设两级过程中的两级的渗透物流速相等)设计数据见下表:

计算所需数据

原料溶质浓度	$c_f: 50\text{kg}/\text{m}^3$
截留物溶质浓度	$c_r: 200\text{kg}/\text{m}^3$
截留率	$R: 100\%$
原料流速	$q_f: 3.6\text{m}^3/\text{h}(10^{-3}\text{m}^3/\text{s})$
纯水渗透率	$A: 7.5 \times 10^{-5}\text{m}/(\text{s} \cdot \text{bar})$
凝胶浓度	$c_g: 300\text{kg}/\text{m}^3$
泵效率	$\eta: 0.7$

6. 用一个单级过程生产流量为  $10\text{m}^3/\text{h}$ 、氧含量为 36% 的富氧空气, 操作回收率为零 ( $x_i \approx x_r$ )。原料空气含氧 21%。所用复合膜是皮层为  $1\mu\text{m}$  厚的聚二甲硅氧烷。聚二甲硅氧烷的  $P_{\text{O}_2}$  为 600 Barrer,

选择性为  $\alpha_{O_2/N_2} = 2.2$ 。压强比为 5 ( $p_h = 1\text{bar}$ ,  $p_l = 0.2\text{bar}$ )。计算所需膜面积和能耗。

7. 计算生产  $10\text{m}^3/\text{h}$  含氮 95% 的富氮气的单级过程所需膜面积和能量消耗, 所用膜为不对称聚苯撑氧。膜的特性及过程有关参数见下表:

计算所需数据

原料氮浓度	$x_t: 0.79$
截留物氮浓度	$x_r: 0.95$
选择性	$\alpha_{O_2/N_2}: 4.2$
截留物流速	$q_r: 10\text{m}^3/\text{h}$
氧渗透率	$P_{O_2}: 50\text{Barrer}$
膜厚	$l: 1\mu\text{m}$
上游压力	$p_h: 10\text{bar}$
下游压力	$p_l: 1\text{bar}$

## 8.22 简解习题

1. 在某完全混合膜器中, 原料溶质浓度为  $10\text{g}/\text{L}$ , 流量为  $5\text{m}^3/\text{h}$ ; 渗透物溶质浓度为  $1\text{g}/\text{L}$ , 流量为  $4\text{m}^3/\text{h}$ ; 截留物浓度为  $46\text{g}/\text{L}$ , 流量为  $1\text{m}^3/\text{h}$ 。计算截留率、选择性因子、回收率以及体积降。

2. 计算纤维外径为  $100\mu\text{m}$  的中空纤维膜器的装填密度 ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )。

3. 意大利的一个红辣椒种植农场用一单级 RO 单元由半咸水生产加工用水。原料含盐 (NaCl)  $3000\text{ppm}$ , 所需水的质量至少为  $200\text{ppm}$  (即水中 NaCl 量必须小于  $200\text{ppm}$ )。所需处理量为  $10\text{m}^3/\text{h}$ , 有以下 4 种膜器可供选择:

膜	截留率 #	每个膜器的通量
A	90%	480 L/h
B	95%	320 L/h
C	97%	200 L/h
D	98%	80 L/h

#: 截留率和通量是用  $3000\text{ppm}$  的 NaCl 溶液在  $28\text{bar}$  下测定的。

设计一单程系统使膜面积最小且回收率为 75%。最大操作压强为  $42\text{bar}$ 。(附注: 选用第一种膜器可满足要求)。

4. 已知恒定压强比  $p_h/p_l = 5$  且回收率为零 ( $x_t \approx x_r$ ), 分别计算选择性为  $\alpha = P_{O_2}/P_{N_2} = 2.0, 2.2, 3.0, 5.0$  和  $10$  时的渗透物中氧的浓度。原料为含氧 21% 的空气。

5. 已知恒定选择性  $\alpha = 5$  且回收率为零 ( $x_t \approx x_r$ ), 计算压强比分别为  $p_h/p_l = 2.0, 3.0, 5.0, 10, 20, 100$  和  $\infty$  时的渗透物中氧的浓度。原料为含氧 21% 的空气。

6. 一个填埋场生产含  $\text{CO}_2$  为 40%、 $\text{CH}_4$  为 60% 的生物气。其中甲烷可回收利用。现用一个二氧化碳对甲烷的选择性为 50 且二氧化碳渗透系数为  $50\text{Barrer}$  的膜来实现这一目的。该过程既可用压缩机方法也可用抽真空的方法。原料侧和渗透物侧的压强变化如下:

案例	1	2	3	4	5	6
$p_{\text{原料}} = p_h/\text{bar}$	1	2	4	5	10	20
$p_{\text{渗透}} = p_l/\text{bar}$	0.2	0.2	0.2	1	1	1

- 哪个案例通量最高?
- 哪个案例渗透物中  $\text{CO}_2$  浓度最高?

该过程总能量衡算应为正的(即输入能量小于回收的甲烷的能量)。甲烷的燃烧热为  $213\text{kJ/mol}$ 。

- 计算案例 6 中单级错流过程的甲烷回收率。

d. 气体处理量为  $200\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$ , 计算案例 6 中单级错流过程的能耗及可回收的能量。已知截留物中甲烷浓度至少为 90%, 有效膜厚为  $1\mu\text{m}$ , 压缩机效率为  $\eta=0.6$ 。计算中原料侧平均浓度可采用对数平均浓度。

7. 用于气体分离的中空纤维膜器可在 100bar 以上的高压下操作。膜器有两种构型, 即 i) 管侧进料(从内向外流动)或 ii) 外侧进料(从外向内流动)。

- 你会选择哪种构型? 请解释。

为生产富氧空气, 可选用选择性较低而通量较高的膜。通常下游侧抽真空, 与原料流量相比, 渗透物流量可忽略( $q_l \gg q_p$ )。为生产含氧 30% 的富氧空气, 常使用带硅橡胶皮层的复合膜。

- 利用一个错流系统进行操作, 计算生产  $100\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$  30% 富氧气所需膜面积。

原料氧浓度( $x_{\text{O}_2}$ )	0.21
原料氮浓度( $x_{\text{N}_2}$ )	0.79
$P_{\text{O}_2}$	600 Barrer
$P_{\text{N}_2}$	280 Barrer
膜厚 $l$	$1\mu\text{m}$
原料压力 $p_h$	1bar
渗透侧压力 $p_l$	0.2bar

- 通量  $J_{\text{O}_2}$  和  $J_{\text{N}_2}$  哪个大? 请解释。

有两种选择方案适用于此应用过程, 即: (I) 原料侧加压,  $p_h = 5\text{bar}$ ,  $p_l = 1\text{bar}$ ; (II) 渗透物侧抽真空, 数据如上。

- 两种情况下所需膜面积是否相同?
- 从能耗的角度考虑, 你会选择哪种方案, I 还是 II? (假设压缩机效率和真空泵的效率相同)
- 计算方案所需能量, 已知压缩机效率为 0.6。

8. 用一单级过程将流量为  $360\text{L/h}$  的 1% (质量) 的白蛋白(分子量  $65\,000\text{g/mol}$ ) 溶液浓缩到 10%。白蛋白的凝胶化浓度为  $200\text{kg/m}^3$ 。膜可完全截留白蛋白。分别计算错流速度为 0.5, 1.0 和 5.0m/s 时所需的膜面积。通量可用凝胶极化模型描述, 传质系数可用下式计算:

$$k = 2 \times 10^{-5} v^{0.75} (\text{m/s})$$

9.  $100\text{kg}(V_0)$  水溶液中含 1% (质量) 的  $\text{NaCl}$  和 1% (质量) 的白蛋白。为纯化蛋白质, 必须将二者完全分离, 为此可采用透滤过程。

- 计算为使  $\text{NaCl}$  浓度降至 0.01% (质量) 所需水量( $V_w$ ), 已知膜对蛋白的截留率为 100%, 对盐的

截留率为 5%。

如不是白蛋白而是将分子量为 500 的一种抗生素与盐分开, 则仍可使用渗透过程。膜对抗生素和盐的截留率分别为 100% 和 5%。

- b. 计算此情况下使 NaCl 浓度降至 0.01% 所需水量。
  - c. 分别计算当膜对抗生素的截留率为  $R=90\%$  和  $R=99\%$  时所浪费的抗生素的分数( $\delta$ )。
10. 蒸气渗透过程可用于从空气中回收有机蒸气。

a. 图示说明甲苯(蒸气)和氮在硅橡胶中的溶解度随分压如何变化?

现需将  $100\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$  含甲苯 20% (体积) 的空气中的甲苯含量降至 2%, 3 种案例如下:

	案例 1	案例 2	案例 3
原料压强/bar	1	2	5
渗透物压强/bar	0.1	0.2	1

- b. 哪种案例下渗透物中甲苯浓度最高?
- c. 计算案例 1 和 2 中甲苯通量及所需膜面积。其他参数为:

膜厚	$1\mu\text{m}$
选择性	30
甲苯渗透系数	9000 Barrer

甲苯渗透系数可视为常数, 原料侧甲苯平均浓度可取对数平均值。

- d. 如原料侧浓度分段计算而不用对数平均值, 则膜面积误差为多少?
11. 在蒸气或气体分离过程中, 原料和渗透物压强一定且回收率趋于零时( $S \rightarrow 0$ )渗透物浓度最高。
- a. 如所用膜对空气中甲苯蒸气的选择性为 200, 分别计算压强比为 10, 100 和 1 000 时渗透物组成。甲苯浓度为 0.5% (体积)。

- b. 实际应用过程中压强比一般不超过 10, 为什么?
- c. 如膜的选择性为 500, 压强比仍为 10, 渗透物组成会提高吗?

12. 某单程反渗透过程用于海水(3.5% (质量) NaCl) 脱盐。所用复合膜对盐的截留率为 99.3%, 于 25bar 时测得纯水通量为  $1500\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , 操作压强为 55bar, 温度为 25°C。已知渗透压可用 Van't Hoff 定律计算。对该过程可选择以下回收率:  $S=0.3; 0.4; 0.5$  及 0.6。

- a. 应选择哪一截留率? 为什么?
- b. 用所选择的回收率计算渗透物浓度。
- c. 如处理量为  $1\text{m}^3/\text{h}$ , 计算膜面积。

13. 流量为  $3\text{m}^3/\text{h}$ , 含硫酸钠 7.6 g/L 的物料在 20°C 下用一联合流程进行处理。反渗透用于浓缩并生产清洁的过程用水, 膜电解用于将硫酸钠转化成硫酸和中和用的苛性钠。RO 过程的回收率为 92.5%, 盐截留率为  $R=99.5\%$ , 操作压力为 60bar, 水渗透系数为  $L_p=10\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 。膜电解过程所用电流密度  $i=10\text{A}/\text{dm}^2$ , 电效率为 50%。

- a. 计算 RO 过程的膜面积;
- b. 计算膜电解过程的膜面积。

14. 证明当  $a \gg p_h/p_l$  时, 式(8-55)简化为  $x_p = x_l/\phi$ , 其中  $\phi = p_l/p_h$ 。

15. 利用电渗析过程可将桔汁甜化, 该过程是用氢氧根离子取代柠檬酸根离子。

a. 示意画出流程图;

b. 计算将柠檬酸盐浓度从 15 g/L 降至 7.5 g/L 所需膜面积和能耗。流速为 500 L/h, 柠檬分子量为



b. 如渗透物中某一农药浓度不超过  $2\mu\text{g/L}$ , 且农药总浓度不能超过  $5\mu\text{g/L}$ , 求最大回收率。

24. RO 系统用于半咸水脱盐。原料入口流量为  $q_f=10\text{m}^3/\text{h}$ , NaCl 浓度为  $3\text{g/L}$ 。回收率为 80%。计算完全混合和错流(原料侧为塞流、渗透物侧为完全混合)两种情况下渗透物浓度。完全混合情况下截留物浓度为  $14.5\text{g/L}$ 。

25. 用间歇微滤过程将发酵液细胞悬浮浓度从 1% 浓缩至 10%。由于采用了有效的反冲措施, 故通量保持在  $100\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。初始发酵体积为  $0.5\text{m}^3$ , MF 膜面积为  $0.5\text{m}^2$ 。假设膜的截留率为 100%, 计算间歇操作时间。

26. 将 1% 的蛋白质溶液 ( $V_0=1\text{m}^3$ ) 用间歇过程浓缩, 使体积减少为原来的 1/15。计算原料侧为理想混合和塞流时渗透物蛋白质浓度。蛋白质截留率为 99%。

27. 计算有解习题 8-5 中两级过程所需最小膜面积。

28. 计算微滤、超滤、纳滤和反渗透过程所需之最低能量。各过程的溶质浓度如下:

微滤:  $30\text{g/L}$  悬浮液(颗粒重  $1\text{ng}$ (纳克)); 超滤: 通常为 3% 白蛋白 ( $M_w=65\ 000\text{g/mol}$ ); 纳滤: 通常为 0.3% NaCl; 反渗透: 通常为 3% NaCl

将计算结果与蒸发热进行比较,  $\Delta H_{\text{vap}}=40.6\text{kJ/mol}$ 。

29. 用一全混膜系统分离含等摩尔 A 和 B 的气体混合物 ( $P_A=50\text{ Barrer}$ ,  $P_B=5\text{ Barrer}$ )。原料流量为  $10^{-4}\text{m}^3/\text{s}$ 。原料压强为  $80\text{ cmHg}$ , 渗透侧压强为  $20\text{ cmHg}$ 。膜厚为  $2.54\mu\text{m}$ , 截留物中组分 A 的浓度为  $x_A=0.25$ 。计算渗透物组成、回收率和膜面积。

30. 用间歇全蒸发过程脱除发酵液中的丁醇。当丁醇浓度从 6% 降至 0.6% 时, 体积减少 13%, 计算渗透物中丁醇浓度。

## 8.23 参考文献

- Huffman, E. L., and Lacey, R. E., 'Engineering and Economic Considerations in Electromembrane Processing', in Lacey, R. E., and Loeb, S., *Industrial Processing with Membranes*, Wiley-Interscience, New York, 1972, p. 39
- Baudet, J., US Patent 3,993,816 (1976)
- Nichols, R. W., US Patent 4,959,152 (1990)
- Yang, M. C., and Cussler, E. L., *AIChE Journal*, **32** (1986) 1910
- Knops, F. N. M., Futselaar, H., and Rácz, I. G., *J. Membr. Sci.*, **73** (1992), 153
- Blume, I., Roesink, H. D. W., and Koenhen, D. M., Preprints of the Aachener Membran Kolloquium, 1995, p. 53
- Spillman, W., *Chemical Engineering Progress*, January 1989, p. 41
- Hwang, S. T., and Kammermeyer, K., *Membranes in separations*, John Wiley, New York, 1975
- Rautenbach, R., and Albrecht, R., *Membrane Processes*, John Wiley, New York, 1989
- Nitto Denko Technical Report, The 70th Anniversary Special Issue, 1989
- Ohlrogge, K., Peinemann, K.-V., Wind, J., and Behling, R.-D., *Sep. Sci., Techn.*, **25** (1990) 1375
- Wijmans, J. G., Baker, R. W., and Athayde, A. L., Pervaporation: Removal of organics from water and organic/organic separations, in Crespo, J. G., and Bóddeker, K. W., *Membrane Processes in Separation and Purification*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1995, p. 283

13. Toray, Technical Bulletin
14. Saltonstall, C. W. , and Lawrence, R. W. , *Desalination* , **42** (1982) 247
15. Weller, S. , and Steiner, W. A. , *Chem. Eng. Progr.* , **46** (1950) 585
16. Weller, S. , and Steiner, W. A. , *Appl. Pol. Sci.* , **21** (1950) 279
17. Hogsett, J. E. , and Mazur, W. H. , *Hydrocarbon Processing* , **62**, aug. 1983, p. 52
18. Korngold, E. , *Electrodialysis: membranes and mass transport*, in 'Synthetic Membrane Processes, Belfort, G. (Ed.) , Academic Press, New York, 1984, p. 192
19. Michaels, A. S. , *Trans. Amer. Soc. Artif. Intern. Organs* , **12** (1966) 387
20. Klein, E. , Ward, R. A. , and Lacey, R. E. . *Membrane Processes - dialysis and electrodialysis*, in 'Handbook of Separation Process Technology' ,Rousseau, R. W. , John Wiley, New York, 1987
- 21 . Mulder, M. H. V. . *Energy requirements in membrane separation processes*, in Crespo, J. G. , and Bøddeker, K. W. , *Membrane Processes in Separation and Purification*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1995, p. 445

## 附录 1 有机溶剂的物性常数

	分子量 $M_w/\text{g/mol}$	沸点 $B_p/^\circ\text{C}$	摩尔体积 $V_m^*/\text{cm}^3/\text{mol}$	密度 $\rho^*/\text{g/cm}^3$	表面张力 $\gamma^{\ddagger}/\text{mN/m}$	动力粘度 $\eta^{\ddagger}/\text{mPa}\cdot\text{s}$
水	18.0	100.0	18.1	0.997	71.99	0.890 <sup>1)</sup>
甲醇	32.0	65.2	40.7	0.791	22.07	0.544
乙醇	46.1	78.5	58.7	0.789	21.97	1.074
正丙醇	60.1	97.4	75.2	0.804	23.32	1.945
正丁醇	74.1	117.2	92.0	0.810	24.93	2.554
己烷	86.2	69.0	131.6	0.660	17.89	0.300
庚烷	100.2	98.4	147.5	0.684	19.65	0.387
辛烷	114.3	125.7	163.5	0.703	21.14	0.508
环己烷	84.2	80.7	108.8	0.779	24.65	0.894
苯	78.1	80.1	89.4	0.879	28.22	0.604
甲苯	92.2	110.6	106.9	0.867	27.93	0.560
氯仿	119.4	61.7	80.7	1.483	26.67	0.537
1,2-二氯乙烷	98.9	83.5	80.1	1.235	31.86	0.779
丙酮	58.1	56.2	73.5	0.790	23.46	0.306
四氢呋喃	72.1	67	81.1	0.889	26.00	0.456
乙酸乙酯	88.1	77.1	97.9	0.900	23.39	0.423
二甲基 甲酰胺	73.1	149	77.1	0.948	35.00	0.794

数据来源: Binas, Wolters-Noordhoff, Groningen; Morrison & Boyd, Organic Chemistry, Allyn and Bacon, Boston, 1966; Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 76th Edition, 1995-1996.

# 在 20°C。

§ 在 25°C。

1) 在 20°C:  $\eta_{\text{水}} = 1.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

附录 2 一些有机溶剂的 Antoine 常数<sup>§</sup>

	Bp/°C	A	B	C
丙酮	55.9	6.24204	1 210.59	229.664
1-丁醇	117.2	6.96290	1 558.19	196.881
氯仿	60.9	6.07955	1 170.97	226.232
环己烷	80.1	5.97636	1 206.47	223.136
1,2-二氯乙烷	78.9	6.15020	1 271.25	222.927
二甲基甲酰胺	220.0	6.23340	1 537.78	210.390
乙醇	78.5	7.23710	1 592.86	226.184
乙酸乙酯	76.9	6.22669	1 244.95	217.881
己烷	68.9	6.00266	1 171.53	224.366
庚烷	98.9	6.01876	1 264.37	216.640
甲醇	65.2	7.20587	1 582.27	239.726
辛烷	125.6	6.05632	1 358.80	209.855
1-丙醇	97.4	6.86906	1 437.69	198.463
甲苯	110.6	6.07577	1 342.31	219.187
四氢呋喃	55.3	6.12005	1 202.29	226.254
水	100.0	7.19621	1 730.63	233.426

§ 数据来源: J. Gmehling, and B. Kolbe, Thermodynamik, Thieme verlag, Stuttgart, 1988 Antoine 公式:

$$\log p^* = A - \frac{B}{T+C}$$

$p^*$  单位为 kPa,  $T$  单位为 °C。

## 详解习题答案

### 第 1 章

1. 截留率为:

$$R = \frac{c_{蔗糖,原料} - c_{蔗糖,渗透物}}{c_{蔗糖,原料}} = 1 - \frac{c_{蔗糖,渗透物}}{c_{蔗糖,原料}} = 1 - \frac{150}{30\,000} = 0.995$$

或  $R=99.5\%$

选择性因子  $\alpha_{蔗糖/水}$  为

$$\alpha_{蔗糖/水} = \frac{c_{蔗糖,渗透物}/c_{水,渗透物}}{c_{蔗糖,原料}/c_{水,原料}} = \frac{150/999\,850}{3/97} = 4.85 \times 10^{-3} \text{ 或 } \alpha_{水,蔗糖} = 206$$

或  $\alpha_{水,蔗糖} = 206$

因为溶剂分子可以自由通过膜, 所以对于含有一种溶剂和一种溶质的液相混合物, 用溶质截留率  $R$  表示选择性更为方便。用  $\alpha_{水,蔗糖} = 206$  表示溶质的截留率不是一种令人满意的方法。

2. 截留率为:

$$R = 1 - \frac{c_{O_2,渗透物}}{c_{O_2,原料}} = 1 - \frac{25}{80} = 0.6875$$

或  $R=68.75\%$

选择性因子  $\alpha_{O_2/N_2}$  为:

$$\alpha_{O_2/N_2} = \frac{75/25}{20/80} = 12$$

对于用于气体分离等过程的致密膜, 各组分并不能被截留而只是具有不同的渗透速率, 所以最好用选择性因子表示膜的性能。

### 第 2 章

1. 许多气体分离过程通常要在高达 100bar 以上压力下操作, 因此确定该条件下  $T_g$  是否变化是十分重要的。一般而言, 压力上升聚合物体积减小, 自由体积也相应减小, 因此玻璃化温度会上升, 自由体积分数为:

$$V_{i,T} = V_{i,T_g} + \Delta\alpha(T - T_g)$$

压缩系数  $\kappa$  定义为

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

在一定温度下 ( $P=1\text{bar}$  下的  $T_g$ ), 压力为  $p$  时自由体积分数为:

$$V_{i,p} = V_{i,P=1} + \alpha_i(T - T_g) - \kappa_i p$$

(事实上“标准”玻璃化温度应取压力为零时的值, 但一般玻璃化温度总是取  $1\text{bar} (\approx 1\text{atm})$  下的值)。在特定条件下

$$V_{i,p} = V_{i,P=1} \Rightarrow \alpha_i(T - T_g) = \kappa_i p$$

对压强求导:

$$\left( \frac{\partial T_g}{\partial p} \right)_{v_i} = \frac{\kappa_i}{\alpha_i} = \frac{1.5 \times 10^{-5}}{4.8 \times 10^{-4}} = 0.031 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{bar}$$

这表明在压力为 100bar 时  $T_g$  会上升 3.1°C, 即  $T_g = 103.1^\circ\text{C}$ , 由此可见压力并不是产生增塑作用的主要因素(有关这方面更详细的内容可参阅 Sperling L. H., Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley, 1986)

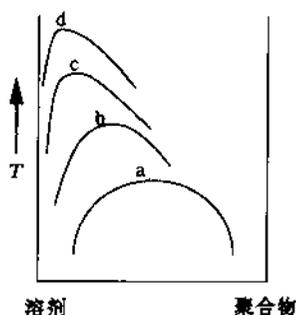
### 第 3 章

1. 二元体系:(1)溶剂,(2)聚合物,临界点为:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_2^2} = \frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} = 0$$

及

$$\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \varphi_2^3} = \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \varphi_2^2} = 0$$



溶剂活度可表示为聚合物体积分数的函数:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_2} = -\frac{1}{1 - \varphi_{2,c}} + 1 - \frac{V_1}{V_2} + 2\chi \varphi_{2,c} = 0 \Rightarrow \quad (*)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial \varphi_2^2} = -\frac{1}{(1 - \varphi_{2,c})^2} + 2\chi = 0 \Rightarrow 2\chi = \frac{1}{(1 - \varphi_{2,c})^2} = \frac{1}{(\varphi_{1,c})^2}$$

代入(\*)中:

$$-\frac{1}{\varphi_{1,c}} + 1 - \frac{V_1}{V_2} + \frac{1 - \varphi_{1,c}}{\varphi_{1,c}^2} = 0$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{n} \Rightarrow -\frac{\varphi_{1,c}}{(\varphi_{1,c})^2} + 1 - \frac{1}{n} + \frac{1 - \varphi_{1,c}}{\varphi_{1,c}^2} = 0 \Rightarrow$$

$$\left(\frac{1}{n} - 1\right) \varphi_{1,c}^2 + 2\varphi_{1,c} - 1 = 0$$

这是关于  $\varphi_{1,c}$  的二次方程, 求解上式可得:

$$\varphi_{1,c} = \frac{-2 \pm \sqrt{4 - 4\left(\frac{1}{n} - 1\right)(-1)}}{2\left(\frac{1}{n} - 1\right)} = \frac{-2 + \sqrt{\frac{4}{n}}}{2\left(\frac{1}{n} - 1\right)} = \frac{2\left(\sqrt{\frac{1}{n}} - 1\right)}{2\left(\frac{1}{n} - 1\right)} = \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{1}{n}}\right) + 1}$$

$$\varphi_{2,c} = 1 - \varphi_{1,c} = \frac{1 + \sqrt{n}}{1 + \sqrt{n}} - \frac{\sqrt{n}}{1 + \sqrt{n}} = \frac{1}{1 + \sqrt{n}}$$

$$n = 10 \Rightarrow \varphi_{2,c} = 0.24$$

$$n = 100 \Rightarrow \varphi_{2,c} = 0.09$$

$$n = 1000 \Rightarrow \varphi_{c,c} = 0.03$$

可见随着  $n$  增加(分子量增加)临界点组成向溶剂轴移动。

#### 第 4 章

1a. 根据 Antoine 公式可以得到 34°C 下环己烷的饱和蒸气压:

$$\log p^\circ = A - \frac{B}{T + C}$$

其中  $A=5.97636, B=1206.47, C=223.136$ (见附录 2),  $T=34^\circ\text{C}$ 。

$$\Rightarrow \log p^\circ = 1.284 \text{ 或 } p^\circ = 19.25\text{kPa} = 192.5\text{mbar},$$

$$p_r = 0.78 \Rightarrow p = 0.78 \times 192.5\text{mbar} = 150.1\text{mbar}$$

b. 氧通量突然加大且不会随着蒸气压下降而进一步变大, 表明存在一种孔径。

c. 由 Kelvin 公式可得:

$$r_k = -\frac{2\gamma V_m}{RT \ln p_r} \Rightarrow$$

$$r_k = -\frac{2 \times 20 \times 10^{-3}(\text{J/m}^2) \times 108.8 \times 10^{-6}(\text{m}^3/\text{mol})}{8.31(\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})) \times 307(\text{K}) \times (-0.248)} = 6.9 \times 10^{-9}\text{m} = 6.9\text{nm}$$

因此可以得到孔半径  $r_p$  为

$$r_p = r_k + t = 6.9 + 0.5 = 7.4\text{nm}$$

2. 孔半径以 cm 表示, 则  $1\text{cm}^2$  孔隙率为  $n\pi r^2$

通量为:

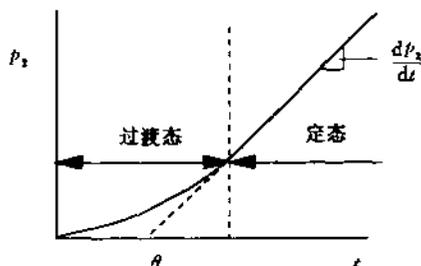
$$J = \frac{\varepsilon(-)r^2(\text{m}^2)}{8\eta(\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2)r(-)} \frac{dP(\text{N}/\text{m}^2)}{dx(\text{m})}$$

因此可以计算 1bar 下孔隙率及水通量, 见下表:

孔半径/ $\mu\text{m}$	孔数	$\varepsilon/\%$	$J/\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
2.5	$5.0 \times 10^5$	9.8	$1.4 \times 10^6$
0.5	$1.3 \times 10^7$	10.2	$57.6 \times 10^3$
0.1	$3.2 \times 10^8$	10.1	2 273
0.025	$4.0 \times 10^9$	7.8	110

#### 第 5 章

1. 由延迟时间方法得到以下结果, 即  $p_2$  为渗透物压力随时间变化趋势。



稳态时的通量或压力的增加可由下式表示

$$p_2 = at - b$$

其中:  $a$ : 斜率 =  $\frac{dp_2}{dt}$

$b$ : 截距 =  $p_1$

外推至  $p_2 \rightarrow 0$  得  $t = \theta$ , 因此延迟时间  $\theta$  为:

$$\theta = \frac{b}{a} = \frac{p_1}{\left(\frac{dp_2}{dt}\right)}$$

扩散系数为:

$$D = \frac{l^2}{6\theta}$$

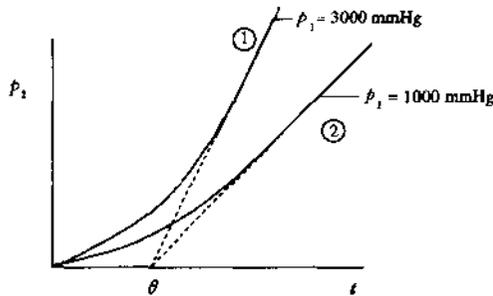
$p_1(\text{CO}_2)/\text{mmHg}$	$dp/dt/\text{mmHg/s}$	$\theta/\text{s}$	$D/\text{cm}^2/\text{s}$
1 000	34.5	29.0	$5.2 \times 10^{-8}$
2 000	81.6	24.5	$6.1 \times 10^{-8}$
3 000	130.4	23.0	$6.5 \times 10^{-8}$
4 000	190.5	21.0	$7.1 \times 10^{-8}$
5 000	256.4	19.5	$7.7 \times 10^{-8}$

由上述结果可以看出, 扩散系数取决于聚合物中  $\text{CO}_2$  浓度, 且  $D$  随上游压力增加而增加。

b. 氮的扩散系数不变, 延迟时间  $\theta$  与原料压力无关, 因此得到下列曲线

曲线 1: 上游压力高

曲线 2: 上游压力低



2. 水通量可由 Hagen-Poiseuille 方程得到:

$$J = \frac{\varepsilon(-)r^2(\text{m}^2)}{8\eta(\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2)r(-)} \frac{dP(\text{N}/\text{m}^2)}{dx(\text{m})}$$

微滤:

$$J = \frac{0.6 \times (2.0 \times 10^{-7})^2}{8 \times 10^{-3} \times 1.2} \times \frac{10^5}{10^{-4}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{m/s} = 9000 \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$$

超滤:

$$J = \frac{0.02 \times (2.0 \times 10^{-9})^2}{8 \times 10^{-3} \times 1.2} \times \frac{5 \times 10^5}{10^{-4}} = 4.2 \times 10^{-6} \text{m/s} = 15 \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$$

3a. 自由体积分数  $v_f$  可由下式计算:

$$v_f = \frac{V - V_0}{V}$$

其中  $V$  为比容 ( $=1/\rho$ ),  $V_0$  为分子占据的体积。  $V_0$  可由 Van der Waals 体积 ( $V_w$ ) 确定:

$$V_0 = 1.3V_w$$

由此可计算自由体积分数  $v_f$  :

聚合物	$\rho/\text{g/cm}^3$	$V/\text{cm}^3/\text{g}$	$V_w/\text{cm}^3/\text{mol}$	$M_w(\text{segm})/\text{g/mol}$	$V_w/\text{cm}^3/\text{g}$	$V_0/\text{cm}^3/\text{g}$	$v_f^*$ (-)	$P_{O_2}/\text{Barrer}$
PE	0.854	1.171	20.46	28.0	0.721	0.950	0.189	15.7
PIB	0.910	1.099	40.90	57.0	0.718	0.933	0.151	2.1
PVDF	1.670	0.599	25.56	64.0	0.399	0.519	0.134	0.39
PVDC	1.780	0.562	38.03	99.0	0.384	0.499	0.112	

#, 参考文献中的  $v_f$  值可能与此计算结果有一定差异。

从计算结果可以看出, 渗透系数与自由体积分数(实际上, 是与自由体积分数的倒数)有关, 即渗透系数随自由体积分数减小而下降。

b. 渗透系数与自由体积分数的关系可表示为:

$$P = A \exp(-B/v_f)$$

其中  $A$  和  $B$  为常数。以  $\ln P$  对  $v_f$  作图得一直线。由 PE, PIB 和 PVDF 的  $P_{O_2}$  和  $1/v_f$  值进行线性回归可以确定 PVDC 的渗透系数。由此可得到 PVDC 中  $P_{O_2} = 0.036\text{Barrer}$ , 比文献报导的值略低 ( $P_{O_2} = 0.0013\text{Barrer}$ ), 但因为 PE, PVDF 和 PVDC 为半结晶的, 所以这个估算结果是相当准确的。

## 第 6 章

1. 假设为理想条件, 渗透压可用 van't Hoff 定律计算。对不同溶质可得以下结果:

NaCl:

$$\pi = \frac{2 \times 30 \times 10^3 (\text{g/m}^3) \times 8.31 (\text{Nm/mol} \cdot \text{K}) \times 298 (\text{K})}{58.45 (\text{g/mol})} = 2.54 \times 10^6 \text{N/m}^2 = 25.4 \text{bar}$$

白蛋白:

$$\pi = \frac{30 \times 10^3 (\text{g/m}^3) \times 8.31 (\text{Nm/mol} \cdot \text{K}) \times 298 (\text{K})}{65\,000 (\text{g/mol})} = 0.01 \times 10^6 \text{N/m}^2 = 0.01 \text{bar}$$

悬浮液:

$$\pi = \frac{30 \times 10^{12} (\text{g/m}^3) \times 8.31 (\text{Nm/mol} \cdot \text{K}) \times 298 (\text{K})}{6.02 \times 10^{23} (\text{g/mol})} = 1.2 \times 10^{-7} \text{N/m}^2 = 1.2 \times 10^{-12} \text{bar}$$

2 a. 不论对橡胶态还是玻璃态聚合物, 氢、氮、氧、甲烷等“惰性”气体(特征为临界温度低)的渗透系数通常与操作压力无关。因此由这些数据无法判定这些材料是玻璃态还是弹性体。

b. 气体通过聚合物膜的扩散为一活性过程, 可由 Arrhenius 方程描述:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$$

因此  $\ln P = \ln P_0 - E_{act}/RT$ , 以  $\ln P$  对于  $1/T$  作图得一直线, 其斜率为  $-E_{act}/R$ 。斜率  $= -5.112$ , 所以  $E_{act} = -\text{斜率} \times R = 42.5 \text{kJ/mol}$ 。

该体系为甲烷/聚乙烯, 实验数据由 Waack 等测得, 见 Ind. Eng. Chem., 47(1955)2524。

扩散系数可用同样的方法表征, 但根据这些数据不易得到确切的结果。对于给定的聚合物, 玻璃态下的活化能小于橡胶态(见 Kumins 和 Roteman, J. Pol. Sci., 55(1961)683, 或 Koros 和 Paul, J. Pol. Sci. Polym. Phys. Ed., 16(1978)2171)。

3 a. 促进因子的定义为



$v=4.5\text{m/s}$  时  $Re=22\ 500$ 。两个流速下均为湍流, 所以可用下式计算  $k$ :

$$k = \frac{D}{d_h} \times 0.04 \times Re^{0.75} \times Sc^{0.33}$$

Schmidt 数为:

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D} = \frac{1.1 \times 10^{-3}(\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}))}{10^3(\text{kg}/\text{m}^3) \times 4.2 \times 10^{-10}(\text{m}^2/\text{s})} = 2\ 619$$

$v=0.5\text{m/s}$  时, 传质系数  $k$  为:

$$k = \frac{4.2 \times 10^{-10}}{6 \times 10^{-3}} \times 0.04 \times (2\ 500)^{0.75} \times (2\ 619)^{0.33} = 1.3 \times 10^{-5}\text{m/s}$$

$v=4.5\text{m/s}$  时,  $k=69 \times 10^{-5}\text{m/s}$ 。进而可计算浓差极化模数。对  $v=0.5\text{m/s}$ :

$$\frac{c_m}{c_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) = \exp\left(\frac{9.3 \times 10^{-6}}{1.3 \times 10^{-5}}\right) = 2.0$$

$v=4.5\text{m/s}$  时,  $c_m/c_b=1.2$ 。

b. 10bar 时通量可由  $J_v = L_p(\Delta P - \Delta\pi)$  计算。首先要确定水渗透系数  $L_p$ , 该值为膜的性质, 与流速无关。 $v=0.5\text{m/s}$  时, 渗透压为

$$\Delta\pi = ac_m^b = 0.05 \times 100^{1.1} = 7.9\text{bar}$$

$v=4.5\text{m/s}$  时,  $\Delta\pi=4.5\text{bar}$ 。

$$L_p = \frac{J}{\Delta P - \Delta\pi} = \frac{38.3(\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))}{20 - 7.9(\text{bar})} = 3.16\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$$

10bar 时的通量为:

$$v = 0.5\text{m/s}, J = 3.16(10 - 7.9) = 6.64\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$$

$$v = 4.5\text{m/s}, J = 3.16(10 - 4.5) = 17.38\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$$

c. 浓差极化模数不是常数。10bar 时通量较低, 所以浓差极化也较轻, 假设不完全正确。

2. 通量可由下式描述, 其中总阻力由两部分, 即滤饼阻力  $R_c$  和膜阻力  $R_m$  串联组成。

$$J = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_c)}$$

由  $J = \Delta P/R_m\eta$  可求出膜阻力:

$$R_m = \frac{\Delta P}{J\eta} = \frac{3 \times 10^5(\text{N}/\text{m}^2)}{\frac{0.210}{3\ 600}(\text{m/s}) \times 10^{-3}(\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2)} = 5.1 \times 10^{12}\text{m}^{-1}$$

现在滤饼阻力  $R_c$  是唯一未知的量, 它可由油乳实验求出:

$$R_c + R_m = \frac{\Delta P}{\eta J} = \frac{4.5 \times 10^5}{10^{-3} \times \frac{0.035}{3\ 600}} = 4.6 \times 10^{13}\text{m}^{-1}$$

或  $R_c = 4.6 \times 10^{13} - 5.1 \times 10^{12} = 40.9 \times 10^{12}\text{m}^{-1}$

进而可计算出滤饼厚度:

$$\delta_{\text{滤饼}} = R_c/r_c = 40.9 \times 10^{13}(\text{m}^{-1})/1.5 \times 10^{18}(\text{m}^{-2}) = 27.3 \times 10^{-6}\text{m} = 27.3\mu\text{m}$$

## 第 8 章

1. 逆流透析过程应用式(8-86):

$$\frac{(c_{i1}^* - c_{i2}^*)}{(c_{i1}^* - c_{i2}^*)} = \frac{1 - \exp\left[-\frac{k_{i1}A}{q_1}\left(1 + \frac{q_1}{q_2}\right)\right]}{\frac{q_1}{q_2} + 1}$$

由于  $q_2 \ll q_1$ , 所以  $\frac{q_1}{q_2} \approx 0, c_{i2}^* \approx 0$ , 代入式(8-86)得:

$$\frac{(c_{i,i}^* - c_{i,i}^{\#})}{(c_{i,i}^*)} = 1 - \exp\left(-\frac{k_{i,B}A}{q_i}\right)$$

或

$$1 - \frac{c_{i,i}^{\#}}{(c_{i,i}^*)} = 1 - \exp\left(-\frac{k_{i,B}A}{q_i}\right)$$

最终可推导出:

$$c_{i,i}^{\#} = c_{i,i}^* \exp\left(-\frac{k_{i,B}A}{q_i}\right)$$

2. 选择性为  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2} = 81/5.3 = 15.3$ , 压强比为  $\varphi = p_h/p_l = 5$

渗透物组成可由式(8-23)计算:

$$B = 0.5 \left( 1 + \frac{5}{14.3} + 5 \times 0.2 \right) = 1.175$$

$$x_{p,\text{CO}_2} = 1.175 - \left[ (1.175)^2 - (15.3 \times \frac{5}{14.3}) \times 0.2 \right]^{0.5} = 0.60$$

根据质量衡算可求出二氧化碳回收率:

$$q_i = q_p + q_r \Rightarrow q_r = 10^4 - q_p$$

$$x_{r,\text{CO}_2} q_i = x_{r,\text{CO}_2} q_p + x_{p,\text{CO}_2} q_r \Rightarrow 0.5 \times 10^4 = 0.6 q_p + 0.2 \times (10^4 - q_p) \Rightarrow q_p = 7500 \text{ m}^3/\text{h}$$

所以二氧化碳回收率为:

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{0.6 \times 7.5 \times 10^3}{0.5 \times 10^4} = 0.9$$

进而可计算二氧化碳的通量:

$$\begin{aligned} J_{\text{CO}_2} &= P_{\text{CO}_2} / l (p_h x_{r,\text{CO}_2} - p_l x_{p,\text{CO}_2}) = 81 \times 10^{-10} / 10^{-4} \times (190 \times 0.2 - 38 \times 0.6) \\ &= 1.23 \times 10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

3. 通量为:

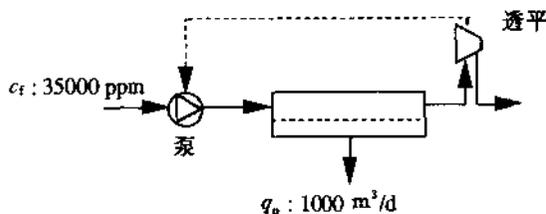
$$J = -\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad \text{或} \quad \frac{dV}{dt} = -AJ$$

从 0 到时间  $t$  积分得:

$$\int_{V_0}^{V_t} dV = -AJ \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$V_t - V_0 = -AJt \Rightarrow 100 - 1000 = -(1.5 \times 100t) \Rightarrow t = 900/150 = 6 \text{ h}$$

4. 过程流程如下所示:



产量为  $1000 \text{ m}^3/\text{d}$  单级反渗透海水淡化工厂流程图

已知 15bar、16°C 和 NaCl 浓度为 1500ppm 时通量, 所以必须计算该条件下水的渗透系数  $A$ ,

$$J = A(\Delta P - \Delta\pi)$$

其中:  $\Delta\pi = RT\Delta c_n/M = (2402 \times 1.5 \times 1000 \times 2)/58.5 = 1.23 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.23 \text{ bar}$

$$A = 54.2 / (15 - 12.3) = 3.9 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$$

由式(8-23)可计算截留物浓度, 即

$$c_r = c_i(1 - S)^{-R}$$

平均渗透物浓度可由式(8-27)确定, 即

$$\bar{c}_p = \frac{c_i}{S} [1 - (1 - S)^{1-R}]$$

$$\Rightarrow c_p = 208 \text{ ppm}, c_r = 49 \text{ 910 ppm}$$

表明达到了所要求的产品质量( $c_p < 250 \text{ ppm}$ )。

根据截留物和原料浓度, 可以计算原料侧平均渗透压:

$$\Delta\pi_r = 28.7 \text{ bar}$$

$$\Delta\pi_s = 40.9 \text{ bar}$$

由平均渗透压  $\Delta\pi = 34.8 \text{ bar}$ , 可以计算出 55bar 时的通量:

$$J = 79 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

膜器的通量为:

$$J_{\text{膜器}} = 237 \text{ L/h} = 5.7 \text{ m}^3/\text{d}$$

由此可知共需  $1000/5.7 = 176$  个膜器, 总膜面积为  $528 \text{ m}^2$ 。

能量消耗:

能耗主要取决于高压原料泵。泵的流量为

$$q_t = q_p/S = 3 \text{ 300 m}^3/\text{d}$$

$$E_{\text{泵}} = \Delta P q_t / \eta_{\text{泵}} = 323 \text{ kW}$$

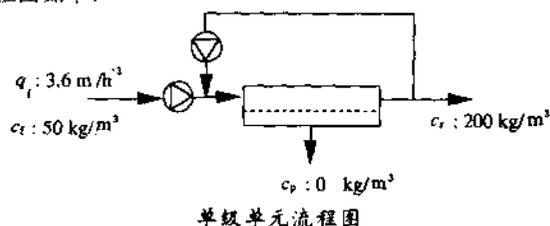
一部分能量可由透平回收(这里没有考虑实际上存在的压强损失):

$$E_{\text{透平}} = \Delta P q_r / \eta_{\text{透平}} = 195 \text{ kW}$$

5.

单级循环系统:

单级循环单元的流程如图如下:



所需膜面积为:

$$A_{\text{面积}} = q_p/J$$

由体积衡算和质量衡算可确定渗透物流量( $q_p$ )和截留物流量( $q_r$ )。

质量衡算:

$$q_i c_i = q_r c_r \quad (c_p = 0)$$

$$\Rightarrow q_r = 0.9 \text{ m}^3/\text{h}$$

体积衡算:

$$q_i = q_r + q_p$$

$$\Rightarrow q_p = 2.7 \text{ m}^3/\text{h} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

进一步可计算不同错流速度时的  $k, J$  和  $A$ 。以  $v = 1 \text{ m/s}$  为例, 计算如下:

$$\Rightarrow k = 2 \times 10^{-5} v^{2.75} = 2 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$\Rightarrow J = k \ln(c_s/c_r) = 2 \times 10^{-5} \ln(300/200) = 8.1 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

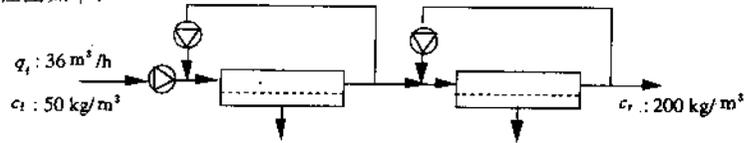
$$\Rightarrow A_{\text{面积}} = q_p/J = 7.5 \times 10^{-4}(\text{m}^3/\text{s})/8.1 \times 10^{-6}(\text{m}/\text{s}) = 93\text{m}^2$$

在一个单级系统中不同错流速度下的膜面积  $A$ 、通量  $J$  和传质系数  $k$

$v/\text{m/s}$	$k \times 10^5/\text{m/s}$	$J \times 10^5/\text{m/s}$	$A_{\text{面积}}/\text{m}^2$
1	2.0	0.8	94
2	3.4	1.4	54
3	4.6	1.9	39

两级循环系统:

两级单元的流程图如下:



两级单元的流程图

由该流程可进行体积衡算:

$$q_{i,1} = q_{r,1} + q_{p,1}$$

$$q_{i,2} = q_{r,2} + q_{p,2}$$

因为

$$q_{r,1} = q_{i,2} \text{ 和 } c_{r,1} = c_{i,2}$$

所以

$$q_{i,1} = q_{i,2} + q_{p,1} + q_{p,2}$$

$$q_{i,1}c_{i,1} = q_{i,2}c_{i,2} \quad (c_{p,1} = c_{p,2} = 0)$$

$$\Rightarrow q_{i,2} = 0.9\text{m}^3/\text{h}$$

假设每级内渗透物流量相等,则

$$\Rightarrow q_{p,1} = q_{p,2} = 1.35\text{m}^3/\text{h} = 3.75 \times 10^{-4}\text{m}^3/\text{s}$$

$$\Rightarrow q_{r,1} = 2.25\text{m}^3/\text{h} \text{ 和 } \Rightarrow c_{r,1} = 80\text{kg}/\text{m}^3$$

进一步可计算两级系统所需膜面积。以  $v=1\text{m/s}$  为例,计算如下:

第一级:

$$J = k \ln(c_g/c_r) = 2 \times 10^{-5} \times \ln(300/80) = 26.4 \times 10^{-6}\text{m}/\text{s}$$

$$\Rightarrow A_{\text{面积}} = q_p/J = 3.75 \times 10^{-4}(\text{m}^3/\text{s})/26.4 \times 10^{-6}(\text{m}/\text{s}) = 15\text{m}^2$$

第二级:

$$J = k \ln(c_g/c_r) = 2 \times 10^{-5} \times \ln(300/200) = 8.1 \times 10^{-6}\text{m}/\text{s}$$

$$\Rightarrow A_{\text{面积}} = q_p/J = 3.75 \times 10^{-4}(\text{m}^3/\text{s})/8.1 \times 10^{-6}(\text{m}/\text{s}) = 47\text{m}^2$$

两级过程的总面积  $\Rightarrow A_g = 15 + 47 = 62\text{m}^2$

能量消耗:

为确定单级和两级系统的能量消耗需进行一些简单的计算。在计算膜面积时没有涉及膜的构型(或膜器构型),但计算能耗时必须考虑膜的构型。这里考虑直径为  $1\text{cm}$  的管式膜,为维持一定错流速度能耗为

$$P = (q_t \Delta p) / \eta_{\text{eff}} \quad (1)$$

其中  $\eta_{\text{eff}}$  为泵的 efficiency,  $\Delta p$  为膜管压降,可由下式计算(见 Beek, W. J., Muttzall, K. M. K., Mass Transport Phenomena, John Wiley, 1977):

$$\Delta p = 4f(L/d_b)0.5\rho v^2 \quad (2)$$

其中  $d_b$  为水力学直径, 即为管直径  $d$ 。湍流时摩擦系数可由 Blasius 关联式计算(参考文献如上):

$$4f = 0.316Re^{-0.25} \quad (3)$$

而 Reynolds 数为:

$$Re = \rho v d / \eta$$

循环流量为

$$q_r = A_d v$$

其中  $A_d$  为管的横截面积。由于不是一根单一的(很长的)管子, 而是  $n$  根平行管, 所以

$$q_r = n(\pi/4)d^2 v \quad (4)$$

膜面积为

$$A_{\text{面积}} = n\pi d L \quad (5)$$

将式(1)到(5)合并可得能耗为

$$P = 0.06Re^{-0.25} A_{\text{面积}} \rho v^3 / \eta_{\text{eff}}$$

应注意能耗约与速度的三次方(实际为 2.75 次方)成正比,  $P \approx f v^3$ , 其中  $f$  为摩擦系数。以  $v=1\text{m/s}$  为例, 计算如下:

$$P = 0.04 \times (15 \times 10^3)^{-0.25} \times 93(\text{m}^2) \times 1000(\text{kg/m}^3) \times 1(\text{m}^3/\text{s}^3) / 0.7 = 480 \text{Nm/s} (= \text{J/s} = \text{W})$$

下表同时给出了单级和两级系统的膜面积和能耗。

单级和两级系统的膜面积和能耗

$v/\text{m/s}$	单级系统			两级系统	
	$Re \times 10^{-3}$	$A_{\text{面积}}/\text{m}^2$	$P/\text{kW}$	$A_{\text{面积}}/\text{m}^2$	$P/\text{kW}$
1	15	93	0.5	62	0.3
2	30	55	1.9	37	1.3
3	45	41	4.3	28	2.9

这个例子表明, 使用两级过程所需膜面积和能耗均低, 但两级系统设备投资高。另外, 将错流速度从  $1\text{m/s}$  提高到  $3\text{m/s}$  可使膜面积减少一半以上, 而能耗却增加了一个数量级。这些数据可用来计算实际过程的费用, 其中膜面积和能耗是重要参数。

6. 空气分离的一个有趣的应用是生产富氧空气和富氮空气。目前大部分氧和氮是采用冷冻法制备, 但膜过程(及变压吸附)表现出很好的应用前景, 特别是规模较小时。

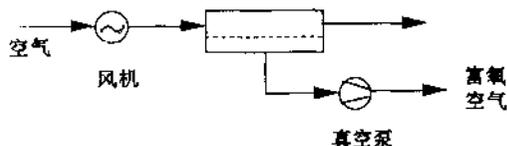
富氧空气主要是用于强化燃烧。此外也可用于医疗及生物技术领域。富氮空气是一种惰性气体, 用于可燃液体的覆盖保护气, 也可用作食品(水果、蔬菜等)防氧化的密封气。

从下面的例子可以看出两种应用过程的设计及选用的膜也是不一样的。可以采用对原料加压或在渗透物侧抽真空的方法来形成膜两侧的推动力。

单级富氧:

强化燃烧过程所用富氧气一般含氧 25%~40%。为获得这种浓度的富氧空气必须在考虑通量和选择性的基础上选用适当的膜。另一个需要考虑的因素是膜两侧压力比。

由于空气本身的费用可忽略, 所以该过程可在低回收率下操作(换言之, 原料侧组成不变,  $x_i \approx x_r$ )。操作时, 渗透物侧抽真空, 流程图如下:



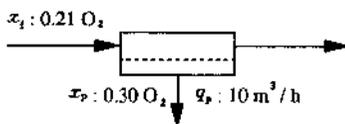
生产富氧空气流程图

假设过程在很低的回收率下操作, 即原料组成不变,  $x_i \approx x_r$ , 相关的数据见下表。根据选择性进行计算, 可说明所选用的膜能够生产出浓度为 30% 的富氧气。实际上所得到的渗透气浓度为 33%, 这意味着可减小压力比(降低能耗)或引入空气作为稀释剂。

计算所需数据

原料氧浓度	$x_i: 0.21$
渗透物氧浓度	$x_r: 0.3$
选择性	$\alpha_{O_2/N_2}: 2.2$
渗透物流量	$q_p: 10\text{m}^3/\text{h}$
氧渗透系数	$P_{O_2}: 600\text{Barrer}$
膜厚	$l: 1\mu\text{m}$
上游压力	$p_h: 1\text{bar}$
下游压力	$p_l: 0.2\text{bar}$

单级膜过程的流程图如下:



富氧用单级膜过程的流程图

氧通量为:

$$\begin{aligned}
 J_{O_2} &= (P_{O_2}/l)(p_h x_i - p_l x_r) \\
 \Rightarrow P_{O_2}/l &= 1.63\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \\
 \Rightarrow J_{O_2} &= 0.235\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \\
 \Rightarrow q_{O_2} &= q_p \times 0.33 = 3.3\text{m}^3/\text{h}
 \end{aligned}$$

这表明所需膜面积约为  $14\text{m}^2$ 。如硅橡胶层的厚度从  $1\mu\text{m}$  降至  $0.1\mu\text{m}$ , 则所需膜面积相应减到约为  $1.4\text{m}^2$ 。如选择高选择性低渗透性膜, 则可降低压强比或加入空气稀释以获得 30% 的富氧空气, 但对于备有真空泵的系统设计选用高渗透膜更合适。

能量消耗:

能量消耗取决于真空泵及风机的功率。功率消耗可由下式计算(假设为等温压缩或膨胀):

$$E = \frac{nRT}{\eta} \ln \frac{p_h}{p_l}$$

其中  $\eta$  为泵效率,  $n$  为每秒压缩的摩尔数,  $p_h/p_l$  为压强比。假设风机效率为 60%, 真空泵效率为 50%, 通过风机的压强比为 1.05, 而原料流量为  $q_i = 200\text{m}^3/\text{h}$  ( $q_i/q_p = 20$ ), 则  $25^\circ\text{C}$  下风机和真空泵的功率消耗为

$$\text{真空泵: } P = 988\text{J/s} \approx 1.0\text{kW}$$

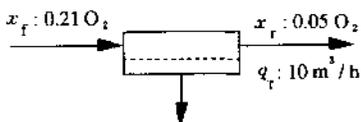
$$\text{风机: } P = 599\text{J/s} \approx 0.6\text{kW}$$

7. 空气分离的另一个应用是生产氮浓度为 95%~99% 的富氮空气, 作为保护气所需最小氮浓度约为 95%。与富氧过程不同, 富氮过程一般采用原料侧加压的方法(此时截留物为产物), 如下图所示:



生产富氮空气流程图

该过程所用膜的选择性高于富氧过程。富氮过程如下图所示,图中给出了氧的摩尔分数。

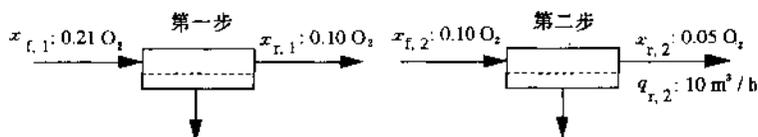


生产富氮空气流程示意图

这里不能直接使用 8.12 节的有关公式,因为原料和截留物中氧浓度差太大 ( $x_r/x_f < 0.5$ )。因此必须分段计算。本例分两段进行计算,即

第 1 段:  $21\% O_2 \Rightarrow 10\% O_2$

第 2 段:  $10\% O_2 \Rightarrow 5\% O_2$



富氮系统两段计算示意图

第 1 段的截留物作为第 2 段的原料 ( $x_{r,1} = x_{f,2}, q_{r,1} = q_{f,2}$ )。因  $q_{r,2}$  已知,所以先计算第 2 段。

第 2 段原料侧氧的对数平均浓度为:

$$x_2 = 0.072$$

由式(8-41)可计算出渗透物中氧浓度  $x_{p,2}$ :

$$x_{p,2} = 0.20$$

由物料衡算可以求出原料和渗透物流量,进而求出所需膜面积。

$$q_{f,2} = q_{p,2} + 10$$

$$0.1 \times q_{f,2} = 0.20 \times q_{p,2} + 10 \times 0.05$$

$$\Rightarrow q_{f,2} = 15 m^3/h \text{ 和 } q_{p,2} = 5 m^3/h$$

$$J_{O_2} = (P_{O_2}/l)(p_h x_2 - p_l x_{p,2})$$

$$\Rightarrow P_{O_2}/l = 0.137 m^3(STP) \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$$

$$\Rightarrow J_{O_2} = 0.071 m^3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$$

$$\Rightarrow q_{o_2} = q_p \times 0.20 = 1 m^3/h$$

这表明第 2 段所需膜面积为  $A_2 = 14 m^2$ 。

第 1 段:

$$q_{r,1} = q_{f,2} = 15 m^3/h$$

第 1 段中氧的对数平均浓度为:

$$x_1 = 0.144$$

由式(8-41)可计算出渗透物中氧浓度  $x_{p,1}$ :

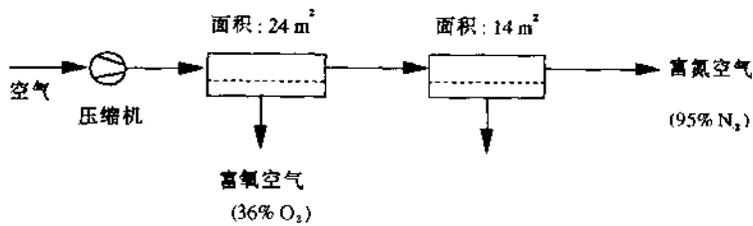
$$x_{p,1} = 0.36$$

则

$$\begin{aligned} q_{i,1} &= q_{p,1} + 15 \\ 0.21 \times q_{i,1} &= 0.36 \times q_{p,1} + 0.1 \times 15 \\ \Rightarrow q_{i,1} &= 25 \text{ m}^3/\text{h} \text{ 和 } q_{p,1} = 10 \text{ m}^3/\text{h} \\ \Rightarrow J_{\text{O}_2} &= 0.148 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \\ \Rightarrow q_{\text{O}_2} &= q_p \times 0.36 = 3.6 \text{ m}^3/\text{h} \end{aligned}$$

这表明所需膜面积为  $A_1 = 24 \text{ m}^2$ , 因此所需总的膜面积为  $A_g = A_1 + A_2 = 38 \text{ m}^2$ 。

这个例子表明有可能得到两股产物流, 即第 1 段的富氧物流和第 2 段的富氮物流, 如下图所示:



空气分离为两股产物流: 富氧物流和富氮物流

能量消耗:

能耗取决于压缩机的功率, 这与前面真空泵功率的计算方法相同。假设压缩机效率为 70%,

$$q_{i,1} = 25 \text{ m}^3/\text{h} \Rightarrow n = 0.284 \text{ mol/s} \Rightarrow P = 2313 \text{ J/s} \approx 2.3 \text{ kW}$$

## 简解习题答案

### 第 1 章

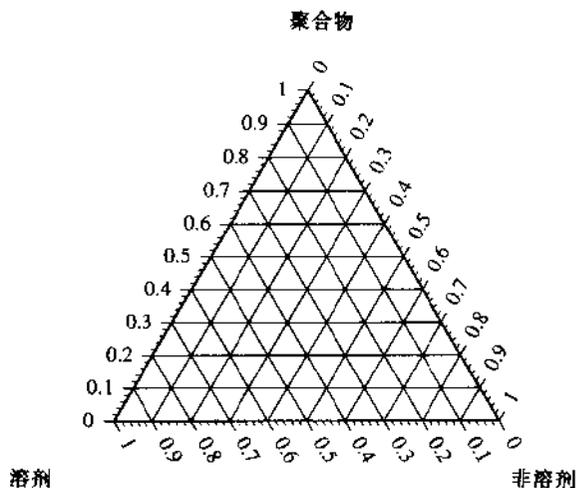
- $6.90 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ ;  $4.72 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $2.74 \times 10^{-4} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ ;  $1.18 \times 10^3 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{h}$ ;  
 $280 \text{ kJ/m}^3$ ;  $0.43 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ;  $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ;  $2.046 \times 10^3 (\text{J/m}^3)^{0.5}$
- 摩尔分数:  $x_{\text{甲苯}} \approx 1.0$ ,  $x_{\text{PPG}} \approx 4.8 \times 10^{-5}$   
 体积分数:  $\varphi_{\text{甲苯}} = 0.96$ ,  $\varphi_{\text{PPG}} = 0.04$
- 膜 A:  $0.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$  (典型反渗透)  
 膜 B:  $16.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$  (典型超滤)
- $4.37 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$
- $234 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$
- $137 \text{ m}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$   
 $1.68 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$
- 水:  $0.185 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$   
 乙醇:  $0.035 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

### 第 2 章

- PMA,  $T_g = 279 \text{ K}$ ; PMMA,  $T_g = 387 \text{ K}$ , 由于甲基存在旋转自由度下降。
  - PPMA,  $T_g = 370 \text{ K}$ ; PEMA,  $T_g = 338 \text{ K}$ ; PPMA,  $T_g = 308 \text{ K}$ ; P-nBMA,  $T_g = 293 \text{ K}$ ; P-nHMA,  $T_g = 268 \text{ K}$ ; P-nOMA,  $T_g = 253 \text{ K}$ ; P-nDMA,  $T_g = 208 \text{ K}$ .
7.  $M_n = 50\,500 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 99\,010 \text{ g/mol}$

### 第 3 章

1b.





19.  $c_{\text{CO}_2} = 11.0 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ , 压强为 bar;  $c_{\text{CO}_2} = 42.0 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ , 压强为 8bar  
 20.  $\alpha = 0.3 \Rightarrow S_{\text{m}} = 1.8 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg})$ ;  $\alpha = 0.9 \Rightarrow S_{\text{m}} = 4.6 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg})$   
 21. 左:  $\text{Na}^+ = 5.15 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\text{Cl}^- = 0.15 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; 右:  $\text{Na}^+ = 0.85 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\text{Cl}^- = 0.85 \times 10^{-3} \text{ M}$   
 22.  $c_1^{\text{Na}}/c_2^{\text{Na}} = 0.05(\text{NaCl})$ ;  $c_1^{\text{SO}_4}/c_2^{\text{SO}_4} = 0.01(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ ;  $c_1^{\text{Ca}}/c_2^{\text{Ca}} = 0.32(\text{CaCl}_2)$

## 第 6 章

1. 4.95bar, 83.3bar  
 2.  $J = 60 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$   
 4. 3%NaCl:  $P = 1.6 \text{ W}/\text{m}^2$ ; 15%NaCl:  $P = 40.4 \text{ W}/\text{m}^2$   
 5.  $B_{\text{NaCl}} = 0.23 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;  $B_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 9.7 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$   
 7.  $J_{\text{V}} = 22.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $R = 99.4\%$ ;  $c_p = 0.23 \text{ g}/\text{L}$ ;  $J_s = 1.4 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$   
 8.  $R = 97.8\%$   
 11.  $\varphi = 10^{-4}$ ;  $y_{\text{VOC}} = 50 \text{ mol}\%$  ( $\alpha = 200$ );  $y_{\text{VOC}} = 72$  ( $\alpha = 500$ )  
 $\varphi = 0.2$ ;  $y_{\text{VOC}} = 2.5 \text{ mol}\%$  (与  $\alpha$  无关)  
 12.  $J_{\text{H}_2\text{O}} = 2.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$   
 13 a.  $\alpha = 20$ ;  $J_{\text{O}_2} = 0.12 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$   
 d. 双层:  $J_{\text{O}_2} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ; 三层:  $J_{\text{O}_2} = 2.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ;  
 e. 三层;  $\alpha = 6.4$   
 14 a.  $\Delta p_{\text{O}_2} = 147 \text{ mbar}$   
 b.  $J_{\text{O}_2} = 2.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$   
 c.  $A = 1.16 \text{ m}^2$   
 d.  $q_{\text{CO}_2} = 102 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{min}$ ; 不够  
 15.  $J_{\text{O}_2} = 3.65 \times 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ;  $J_{\text{N}_2} = 5.47 \times 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$   
 16 b.  $J_{\text{H}_2\text{O}} = 6.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$   
 17.  $t = 169 \text{ d}$   
 19.  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ;  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$   
 (= 330 000Barrer)  
 20 b. 1%时,  $P = 2.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ ; 2%时,  $P = 4.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ ; 3%时,  $P = 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ ; 4%时,  $P = 1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ ; 5%时,  $P = 1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$   
 21.  $\gamma = 37.2$   
 22.  $\alpha = 25.3$ ;  $J_{\text{g}} = 15.9 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$   
 23 b. 192h  
 24 a.  $P = 1.83 \times 10^{-6} \text{ m}/\text{s}$ ;  $J = 6.4 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$   
 25.  $\approx 98\%$   
 26 a.  $J_{\text{NaClO}_4} = 9.9 \times 10^{-13} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ;  $J_{\text{KClO}_4} = 1.2 \times 10^{-12} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$   
 b.  $J_{\text{NaClO}_4} = 1.1 \times 10^{-13} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ;  $J_{\text{KClO}_4} = 9.6 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$   
 c.  $F_{\text{NaClO}_4} = 1.1$ ;  $F_{\text{KClO}_4} = 80$   
 28.  $J_{\text{膜}} = 1.7 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ; 边界层阻力  $\approx 28\%$   
 29.  $K = 1.0$   
 31.  $J_{\text{H}_2\text{O}}(50) = 0.15 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $J_{\text{H}_2\text{O}}(90) = 1.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

32.  $I=49.8\text{A}; E=199.2\text{V}$

33a.  $i_{\text{lim}}=15.4\text{mA/cm}^2$

34.  $t=9.2\text{h}$

35.  $\text{emf}=1.22\text{V}$

**第 7 章**

1.  $t=95\text{h}; t-29\text{h}$

2.  $q_v=6.8\text{L/h}; \Delta p=0.8\text{bar}$

3 a.  $J_v=103\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

b.  $r_{\text{bl}}/c_{\text{bl}}=3.5 \times 10^{15}\text{m/kg}$

c.  $c_{\text{bl}} \approx 250\text{kg/m}^3$

4 a. BSA:  $r_{\text{bl}}=4.3 \times 10^{19}\text{m}^{-2}$ ; 悬浮液:  $r_{\text{bl}}=9.2 \times 10^{13}\text{m}^{-2}$

b.  $J_{\text{悬浮液}}/J_{\text{BSA}}=4.7 \times 10^5$

5.  $c_w=26.4\text{wt}\% = 264\text{g/L}$

6a.  $k_{\text{实际}}=1.8 \times 10^{-6}\text{m/s}; k_{\text{理论}}=1.0 \times 10^{-6}\text{m/s}$ ;

7.  $A=0.47\text{m}^2; Re=1178; k=1.5 \times 10^{-8}\text{m/s}$

8. 压降  $\Delta p(\text{Pa})$ :

$v/\text{m/s}$	0.5	1.0	5.0
$d/\text{m}$			
$1.0 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^2$	$3.2 \times 10^2$	$1.6 \times 10^3$
$2.0 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^3$	$8.0 \times 10^3$	$4.0 \times 10^4$
$1.0 \times 10^{-4}$	$16 \times 10^5$	$32 \times 10^5$	$16 \times 10^6$

**Reynold 数(Re)**

$v/\text{m/s}$	0.5	1.0	5.0
$d/\text{m}$			
$1.0 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^3$	$10^4$	$5 \times 10^3$
$2.0 \times 10^{-3}$	$10^3$	$2 \times 10^3$	$10^4$
$1.0 \times 10^{-4}$	50	100	500

9e.  $R_m=3.6 \times 10^{11}\text{m}^{-1}$

9f.  $R_m=4.0 \times 10^{11}\text{m}^{-1}$

10.  $c_m=217 \times \text{g/L}$

11. 平流:  $\Delta p=0.6\text{bar}$ (无间隔器);  $\Delta p=1.8\text{bar}$ (有间隔器)

曲折流:  $\Delta p=1.5\text{bar}$ (无间隔器);  $\Delta p=7.0\text{bar}$ (有间隔器)

12.  $c_p=90\text{ppm}$

14.  $J=118\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

15.  $t=35\text{h}$

16.  $t=10.7\text{h}$

17.  $c_m/c_b=1.5$ ;  $R_{obs}=91\%$   
 18 a. 膜阻力  $R_m \approx 4\%$   
 b.  $l_{gel}=14.2\mu\text{m}$   
 c.  $J=10\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $l_{gel}=17.2\mu\text{m}$   
 19.  $\Delta T=6.8^\circ\text{C}$   
 20.  $25^\circ\text{C}$ ;  $\Delta P=0.3\text{bar}$ ;  $45^\circ\text{C}$ ;  $\Delta P=0.2\text{bar}$   
 21. 死端:  $k=8.2 \times 10^{-6}\text{m/s}$ ; 错流:  $k=6.8 \times 10^{-6}\text{m/s}$   
 22 a.  $k=5.7 \times 10^{-6}\text{m/s}$   
 b.  $R_{in}=98.6\%$ ;  $99.3\%$ ;  $98.4\%$  和  $98.2\%$   
 c.  $J=40.2\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $37.3\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $31.6\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $28.7\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

## 第 8 章

1.  $R=97.8\%$ ;  $\alpha=0.021$ ;  $S=0.8$ ;  $VR=5$   
 2.  $36300\text{m}^2/\text{m}^3$   
 3. 36 个膜器  
 4.  $31\%$ ;  $33\%$ ;  $38\%$ ;  $46\%$ ;  $57\%$   
 5.  $33\%$ ;  $40\%$ ;  $46\%$ ;  $52\%$ ;  $54\%$ ;  $57\%$ ;  $57\%$   
 6 a. 案例 6  
 b. 案例 3 和 6  
 c.  $S_{甲壳}=0.95$   
 d.  $P_{分离过程}=30.6\text{kW}$ ;  $P_{蒸发}=300\text{kW}$   
 7 b.  $A=123\text{m}^2$   $133\text{m}^2$   
 f.  $P=8.2\text{kW}$   
 8.  $A=6.0\text{m}^2$  ( $v=0.5\text{m/s}$ );  $A=3.5\text{m}^2$  ( $v=1\text{m/s}$ );  $A=1.0\text{m}^2$  ( $v=5\text{m/s}$ );  
 9 a.  $V_w=485\text{kg}$   
 b.  $V_w=485\text{kg}$   
 c.  $R=90\% \Rightarrow \delta=0.38$ ;  $R=99\% \Rightarrow \delta=0.05$   
 10 b. 案例 1 和 2  
 c. 案例 1:  $J_B=0.7\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $A=26\text{m}^2$ ; 案例 2:  $J_B=1.4\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $A=13\text{m}^2$   
 11 a.  $p_h/p_l=10 \Rightarrow x_{p, B}=5\text{ vol}\%$ ;  $p_h/p_l=100 \rightarrow x_{p, B}=29\text{ vol}\%$ ;  $p_h/p_l=1000 \Rightarrow x_{p, B}=48\text{ vol}\%$ ;  
 c. 不会  
 12 a.  $S=0.4$   
 b.  $312\text{ppm NaCl}$   
 c.  $A=26.0\text{m}^2$   
 13 a.  $A=8.6\text{m}^2$   
 b.  $A=25.1\text{m}^2$   
 15.  $A=4.2\text{m}^2$ ;  $P=675\text{J}$   
 16.  $15\text{ bars}$ ;  $A=1488\text{m}^2$ ;  $E=18\text{kW} \cdot \text{h}$ ;  $30\text{ bars}$ ;  $A=386\text{m}^2$ ;  $E=36\text{kW} \cdot \text{h}$ ;  
 17 b.  $T=6.3^\circ\text{C}$   
 c.  $A=100\text{cm}^2$   
 18.  $A=118\text{m}^2$   
 19 a.  $J_{com}=27\text{L/h}$

- b.  $A=0.2\text{m}^2$   
 c.  $\text{HNO}_3$ 回收率=82%
20. 案例 1: 0.9kW; (案例 2 和 3 分别需要 1.5kW 和 1.3kW)
21.  $S=0.4$
22. 417min
- 23 a.  $S=0.65$   
 b.  $S=0.31$
24. 完全混合:  $c_p=0.125\text{g/L}$ ; 错流:  $c_p=0.05\text{g/L}$
25.  $t=9\text{h}$
26. 完全混合:  $c_p=1.3\text{g/L}$ , 错流:  $c_p=0.28\text{g/L}$
27.  $A=51.8\text{m}^2$
28. MF:  $w_{\min}=10^{-13}\text{kJ/kg}$ ; UF:  $w_{\min}=10^{-3}\text{kJ/kg}$ ; NF:  $w_{\min}=0.25\text{kJ/kg}$ ; RO:  $w_{\min}=2.5\text{kJ/kg}$ ; 蒸发:  $w_{\min}=2256\text{kJ/kg}$
29.  $x_{p,A}=0.604$ ;  $S=0.71$ ;  $A=2.7\times 10^4\text{m}^2$
30.  $c_{p,T\#}=42.1\%$

## 符号一览表

## 英文字母:

$a$	活度	-
$A$	表面积	$m^2$
$A$	水渗透系数	$m^3/(m^2 \cdot s \cdot \text{bar})$
$b$	摩擦分数	-
$B$	常数	-
$B$	溶质渗透系数	$m/s$
$c_i$	组分 $i$ 的浓度	$kg/m^3$
$c$	聚合物中气体吸附量	$m^3(\text{STP})/m^3$
$c'$	几何参数	-
$c_b$	体浓度	$kg/m^3$
$c'_H$	Langmuir 吸附常数	$m^3(\text{STP})/m^3$
$c$	浓度	$kg/m^3$
$\bar{c}$	平均浓度	$kg/m^3$
$d_p$	孔径	$m$
$D_{ij}$	$i$ 在 $j$ 中的扩散系数	$m^2/s$
$D_i$	$i$ 在固定骨架中的扩散系数	$m^2/s$
$D_T$	热力学扩散系数	$m^2/s$
$E$	活化能	$J/mol$
$E$	电学位	$V$
$E_{\text{don}}$	Donnan 电位	$V$
$f$	自由体积分数	-
$f_{ij}$	摩擦系数	$J \cdot s/m^2$
$F$	Faraday 常数	$C/\text{当量}$
$F_i$	推动力	$N$
$g$	浓度相关相互作用参数	-
$G_m$	混合自由能	$J/mol$
$H_m$	混合焓	$J/mol$
$i$	电流密度	$C/(cm^2 \cdot s)$
$J_i$	组分 $i$ 通量	$m/s$
$J_v$	体积通量	$m/s$
$k$	传质系数	$m/s$
$k$	Planck 常数	$J \cdot s$
$k$	速率常数	$1/s$
$k_D$	Henry 定律溶解度系数	$m^3(\text{STP})/(m^3 \cdot \text{atm})$
$k_n$	常数	$m^2$
$l$	厚度	$m$
$L_{ij}$	唯象系数	$kg \cdot s/m$

$L_p$	水渗透系数	$\text{g}/(\text{s} \cdot \text{bar} \cdot \text{m}^2)$
$m$	迁移性	$\text{mol} \cdot \text{m}/(\text{N} \cdot \text{s})$
$M_w$	分子量	$\text{kg}/\text{kmol}$
$M_i$	质量	$\text{kg}$
$n$	摩尔数	-
$n$	指数	-
$n_k$	孔数	-
$N_A$	Avogadro 常数	$1/\text{mol}$
$r$ 或 $r_p$	孔半径	$\text{m}$
$p$	蒸气压	$\text{Pa}$
$p^\circ$	饱和蒸气压	$\text{Pa}$
$P$	(水力学)压力	$\text{Pa}$
$P_A$	纯组分 A 的渗透系数	$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m})$
$q$	微分吸附热	$\text{J}/\text{mol}$
$q$	流速	$\text{m}^3/\text{s}$
$R$	气体常数	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
$R$	阻力	$\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}/\text{cm}^3$
$R$	截留率	-
$Re$	雷诺数	-
$R_{ij}$	摩擦系数	$\text{J} \cdot \text{s}/\text{m}^2$
$r$	(孔)半径	$\text{m}$
$r_k$	Kelvin 半径	$\text{m}$
$r_c$	滤饼比阻	-
$S_m$	混合熵	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
$S$	表面积	$\text{m}^2/\text{g}$
$S$	溶解度系数	$\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$
$S$	回收率	-
$Sc$	施密特数	-
$t$	时间	$\text{s}$
$T$	温度	$\text{K}$
$T_g$	玻璃化温度	$\text{K}$
$u_i$	$i$ 在膜中速度	$\text{m}/\text{s}$
$v_A$	平均分子速度	$\text{m}/\text{s}$
$v_i$	比容	$\text{m}^3/\text{kg}$
$v_f$	自由体积分数	-
$V$	摩尔体积	$\text{m}^3/\text{mol}$
$VR$	体积降	-
$x_i$	(摩尔)分数	-
$X$	推动力	$\text{N}/\text{mol}$
<b>希腊字母:</b>		
$\alpha$	选择性	-
$\alpha$	热膨胀系数	$\text{K}^{-1}$
$\delta$	边界层厚度	$\text{m}$

$\epsilon$	孔隙率	-
$\eta$	粘度	Pa · s
$\mu$	化学位	J/kg
$\lambda$	(气体)分子平均自由程	m
$\rho$	密度	kg/m <sup>3</sup>
$\tau$	弯曲因子	-
$\gamma$	活度系数	-
$\gamma^{\pm}$	平均离子活度系数	-
$\gamma$	表面张力	N/m
$\gamma$	指数因子	-
$\varphi_i$	组分 $i$ 的体积分数	-
$\pi$	渗透压	Pa
$\sigma$	截留系数	-
$\chi$	Flory-Huggins 相互作用参数	-
$\theta$	时间延迟	s
$\theta$	接触角	-
$\omega$	渗透系数	m/s
$\Psi_c$	结晶聚合物分数	-

## 下标和上标:

b	主体
bl	边界层
f	原料
$i$	组分 $i$
g	凝胶
h	高(高压侧;原料侧)
l	低(低压侧;渗透物侧)
m	膜
p	渗透物
p	聚合物
r	截留物
s	溶剂
w	水
v	体积
1	非溶剂
2	溶剂
3	聚合物
ave	平均(的)
sorp	吸附
obs	观测(的)
int	本征(的)

## 英汉术语索引

## A

Absolute pore size	绝对孔径
Active transport	主动传递
Activity	活度
Activity coefficient	活度系数
Activity profile	活度分布
Adsorption	吸附
Adsorption-desorption	吸附-脱附
Air separation	气体分离
Alcohol	乙醇
Alumina	氧化铝
Aliphatic polyamide	聚脂肪酰胺
Amino acids	氨基酸
Anion-exchange membranes	阴离子交换膜
Anotec	
Antoine equation	Antoine 方程
Applications	应用
Aromatic polyamide	聚芳香酰胺
Argon	氩
Arrhenius	
Artificial kidney	人工肾
Asymmetric membrane	不对称膜
Atactic polymers	无规聚合物
Atomic force microscopy	原子力显微镜
Auger electron spectroscopy	Auger 电子能谱
Azeotropic mixture	共沸混合物

## B

Backflushing	反洗
Batch operation	间歇操作
Benzene	苯
Binary phase diagram	二元相图
Binodal	双结点
Binodal demixing	双结点分层
Biological membranes	生物膜
Bipolar membrane	双极性膜

Blend	共混
Boundary layer	边界层
Boundary layer resistance	边界层阻力
Blood	血液
Bubble-point	泡点
<b>C</b>	
Cake filtration	滤饼过滤
Cake layer	滤饼层
Calixarenes	
Capillary membrane	毛细管膜
Capillary model (see Hagen-Poiseuille)	毛细管模型(见 Hagen Poiseuille)
Capillary module	毛细管膜器
Carbon dioxide	二氧化碳
Carrier	载体
-choice	载体选择
-structures	载体结构
Carrier mediated transport	载体介导传递
Cascades	串级
Cation-exchange membrane	阳离子交换膜
Caustic soda	苛性钠
Cell pair	腔室对
Cellulose	纤维素
Cellulose acetate	醋酸纤维素
Cellulose esters	纤维素酯
Cellulose triacetate	三醋酸纤维素
Ceramics	陶瓷
Chain	链
-interaction	链相互作用
-flexibility	链柔韧性
Cheese	干酪
Cheese wey	乳清
Chemical modification	化学改性
Chemical potential	化学位
Chemical stability	化学稳定性
Chlor-alkali process	氯-碱过程
Christmas tree	圣诞树
Cleaning	清洗
Cloud point curves	雾点曲线
Clustering	聚集
Coating	涂敷
Co-current flow	并流



-liquid-liquid	液-液
-spinodal	旋节
-ternary systems	三元体系
Density	密度
Desalination	脱盐
Design	设计
Dextran	葡聚糖
Diafiltration	透滤
Dialysis	透析
Dichloromethane	二氯甲烷
Differential scanning calorimetry (DSC)	微分扫描量热
Differential thermal analysis (DTA)	差热分析
Diffusion	扩散
Diffusion coefficient	扩散系数
Diffusion dialysis	扩散透析
Difusivity	扩散系数
Dipalmitoylphosphatidylcholine	棕榈酰磷脂酰胆碱
Dip-coating	浸涂
Dissipation function	耗散函数
Distillation	精馏
Distribution coefficient	分配系数
Divinyl benzene	二乙烯苯
Donnan dialysis	Donnan 透析
Donnan equilibrium	Donnan 平衡
Double layers	双电层
Driving force	推动力
Dry-wet phase separation	干-湿相分离
Dual sorption theory	双吸附理论

## E

Economics	经济可行性
Elastomer	弹性体
Electrical potential	电位
Electrodialysis	电渗析
Electrolytic regeneration	电解再生
Electro-neutrality	电中性
Electron microscopy	电子显微镜
Electro-osmosis	电渗
Emulsion liquid membrane	乳化液膜
Energy requirements	能量消耗
Engineering aspects	工程问题
-boundary layer	边界层

-cascades	串级
-diafiltration	透滤
-dialysis	透析
-gas separation	气体分离
-multi-stage	多级
-pervaporation	全蒸发
-reverse osmosis	反渗透
-single-stage	单级
Entanglement	缠绕
Entropy	熵
Entropy production	熵产生
ESCA	化学分析电子能谱
Esterification	酯化
Etching	刻蚀
Ethanol	乙醇
Ethene	乙烷
Ethyl cellulose	乙基纤维素
Ethylene	乙烯
Ethylene vinyl acetate	乙烯-醋乙烯酯
Ethylene vinyl alcohol	乙烯-乙醇醇
Evaporation	蒸发
Excess free enthalpy	过量自由焓
Exclusion term	排斥项
<b>F</b>	
Facilitated transport	促进传递
Fanning equation	Fanning 公式
Fick's law	Fick 定律
Fingerlike structures	指状结构
Fixed carrier	固定载体
Fixed charge	固定电荷
Flat membranes	平板膜
Flexible polymers	柔韧聚合物
Flory-Huggins interaction parameter	Flory-Huggins 相互作用参数
F-H thermodynamics	F-H 热力学
Flow pattern	流动方式
-co-current	并流
-cross-flow	错流
-counter-current	逆流
-laminar flow	层流
-perfect mixed	完全混合
-plug flow	塞流

-turbulent flow	湍流
Flux	通量
Fouling	污染
Fourier's law	Fourier 定律
Fractionation	分离
Free enthalpy of mixing	混合自由焓
Free volume	自由体积
Free volume theory	自由体积理论
Friction coefficient	摩擦系数
Friction model	摩擦模型
Friction resistance	摩擦阻力
FT-IR	
Fuel cells	燃料电池
Fugacity	逸度
<b>G</b>	
Gas adsorption	气体吸附
Gas desorption	气体脱附
Gasolin	汽油
Gas permeation	气体渗透
Gas separation	气体分离
Gelation	凝胶化
Gel layer	凝胶层
Gel-layer model	凝胶层模型
Glass	玻璃
Glass transition temperature	玻璃化温度
Glass transition depression	玻璃化温度下降
Glassy polymers	玻璃态聚合物
Glucose	葡萄糖
Glycerin	甘油
Grafting	接枝
<b>H</b>	
Hagen-Poiseuille equation	Hagen-Poiseuille 方程
Heat conductivity	导热系数
Helium	氦
Hemodialysis	血液透析
Henry's law	Henry 定律
History	历史
Hollow fiber	中空纤维膜
Homogeneous membranes	均质膜
Hybrid process	联合过程

Hydrodynamic resistance model	流体力学阻力模型
Hydrogen	氢
Hydrogenation	加氢
Hydrogen bonding	氢键
Hydrophilic polymers	亲水聚合物
Hydrophobic polymers	疏水聚合物
<b>I</b>	
Ideal separation factor	理想分离因子
Ideal solution	理想溶液
Immersion precipitation	浸没沉淀
Immobilised liquid membranes	固定液膜
Inorganic membranes	无机膜
Integrally skinned membranes	一体化致密皮层膜
Interfacial polymerisation	界面聚合
Interaction parameter	相互作用参数
Interactive systems	相互作用体系
Ion-exchange	离子交换
Ionic membranes	离子膜
Ionic strength	离子强度
Isoelectric point	等电点
Isotactic polymers	等规立构聚合物
<b>J</b>	
Joule-Thomson coefficient	Joule-Thomson 系数
Joule-Thomson effect	Joule-Thomson 效应
<b>K</b>	
Kelvin relation	Kelvin 关系式
Kinetic diameter	动力学直径
Kinetic term	动力学项
Knudsen flow	Knudsen 流
Kozeny-Carman equation	Kozeny-Carman 公式
Krypton	
<b>L</b>	
Laar van equation	Laar van 公式
Laminar flow	层流
Langmuir sorption	Langmuir 吸附
LaPlace equation	LaPlace 方程
Leaching	浸取
Lecithine	卵磷脂

Lennard-Jones diameter	Lennard-Jones 直径
Light transmission	透光
Limiting current density	极限电流密度
Limiting flux	极限通量
Lipid bilayer	脂双层
Lipids	类脂
Liposomes	脂质体
Liquid displacement	液体置换
Liquid membranes	液膜

**M**

Macropores	大孔
Macrovoid	大空穴
Main coefficient	主系数
Margules equation	Margules 公式
Mass transfer coefficient	传质系数
Mean free path	平均自由程
Mechanical properties	机械性质
Melting point depression	熔点下降
Membrane	膜
-asymmetric	不对称膜
-biological	生物膜
-bioreactors	生物反应器
-ceramic	陶瓷膜
-characterisation	膜表征
-cleaning	清洗
-composite	复合膜
-configuration	膜构型
-contactors	接触器
-definition	膜定义
-dense	致密膜
-distillation	蒸馏
-electrolysis	电解
-flat	平板膜
-fouling	膜污染
-fouling index (MFI)	膜污染指数
-hollow fiber	中空纤维膜
-homogeneous	均质膜
-inorganic	无机膜
-liquid	液体膜
-modification	膜改性
-morphology	膜形态

-nonporous	无孔膜
-polymer	聚合物
-porous	多孔膜
-preparation	膜制备
-processes	膜过程
-reactor	膜反应器
-selectivity	膜选择性
-structure	膜结构
-symmetric	对称膜
-synthetic	合成膜
-tubular	管式膜
Mercury intrusion	压汞
Mesopores	中孔
Metals	金属
Methane	甲烷
Microfiltration	微滤
Micropores	微孔
Miscibility gap	互溶区
Mobile carrier	流动载体
Mobility	迁移度
Model	模型
-boundary layer resistance	边界层阻力
-gel layer	凝胶层
-osmotic pressure	渗透压
-resistance	阻力
Modified fouling index	修正污染指数
Module	膜器
-capillary	毛细管
-configuration	构型
-design	设计
-hollow fiber	中空纤维
-monolithic	蜂窝
-plate-and-frame	板框式
-spiral wound	卷式
-tubular	管式
Molecular weight	分子量
Molecular weight distribution	分子量分布
Monolithic module	单块膜器
Mosaic membrane	镶嵌膜
Multi-stage	多级

## N

Nafion

Nanofiltration	纳滤
Natural rubber	天然橡胶
Neon	氖
Nernst-Planck equation	Nernst-Planck 方程
Nitrate removal	硝酸盐脱除
Nitrogen permeability	氮渗透率
Nitrogen enrichment	氮的富集
Nitrogen oxide (NO <sub>x</sub> )	氮氧化物
Nominal pore size	公称孔径
Non-aqueous mixtures	非水混合物
Non-equilibrium thermodynamics	非平衡热力学
Nonporous membrane	无孔膜
Nonsolvent	非溶剂
Nucleation and growth	微核化及长大
Nylon-6	尼龙-6

**O**

Ohm's law	Ohm 定律
Organic vapours	有机蒸气
Onsager relation	Onsager 关系式
Osmosis	渗透
Osmotic pressure	渗透压
Osmotic pressure model	渗透压模型
Oxidation	氧化
Oximes	肟
Oxygen permeability	氧渗透系数
Oxygen enrichment	氧的富集
oxygen/nitrogen separation	氧氮分离

**P**

Passive transport	被动传递
Perfect mixing	完全混合
Permeability coefficient	渗透系数
Permeability method	渗透系数法
Permeate	渗透物
Permporometry	渗透测孔法
Pervaporation	全蒸发
Phase diagram	相图
Phase inversion	相转化
Phase separation	相分离
Phase transition	相变
Phenol	苯酚

Phenomenological equations	唯象方程
Phospholipids	磷脂
Piezodialysis	加压渗析
Piperazine	哌嗪
Plasma-etching	等离子刻蚀
Plasmapheresis	血浆取去术
Plasmapolymerisation	等离子聚合
Plasticisation	增塑作用
Plate-and-frame systems	板框系统
Plugging	堵塞
Poiseuille flow	Poiseuille 流
Polarisation	极化
-concentration	浓度
-temperature	温度
Polyacrylamide	聚丙烯酰胺
Polyacrylonitrile	聚丙烯腈
Polyamide	聚酰胺、
Polyamideimide	聚酰胺酰亚胺
Polybenzimidazoles	聚苯并咪唑
Polybutadiene	聚丁二烯
Polycarbonate	聚碳酸酯
Polychloroprene	聚氯丁二烯
Polycondensation	缩聚
Polydimethylsiloxane	聚二甲基硅氧烷
Polyelectrolyte	聚电解质
Polyester	聚酯
Polyether sulfone	聚醚砜
Polyether imide	聚醚酰胺
Polyetheretherketone	聚醚醚酮
Polyetherketone	聚醚酮
Polyethylene	聚乙烯
Polyethyleneterephthalate	聚对苯二甲酸乙二醇酯
Polyethyleneimine	聚哌嗪
Polyethylmethacrylate	甲基丙烯酸乙酯
Polyimides	聚酰亚胺
Polyisobutene	聚异丁烯
Polyisoprene	聚异戊二烯
Polymethylpentene	聚甲基戊二烯
Polymers	聚合物
Polymethylmethacrylate	聚甲基丙烯酸甲酯
Polyoxadiazole	聚噁二唑
Polyphenylene oxide	聚苯撑氧

Polyphenylene oxide(modified)	聚苯撑氧(改性)
Polyphosphasenes	聚磷腈
Polypropylene	聚丙烯
Polysiloxane	聚硅氧烷
Polystyrene	聚苯乙烯
Polysulfone	聚砜
Polytetrafluoroethylene	聚四氟乙烯
Polytriazole	聚三唑
Polytrimethylsilylpropyne	聚三甲基甲硅烷基丙炔
Polyvinylacetaat	聚醋酸乙烯
Polyvinylalcohol	聚乙烯醇
Polyvinylchloride	聚氯乙烯
Polyvinylidene fluoride	聚偏氟乙烯
Polyvinyltrimethylsilane	聚乙烯基三甲基硅烷
Pore geometry	孔几何形状
Pore shape	孔形状
Pore size	孔尺寸
Pore size distribution	孔径分布
Porosity	孔隙率
Precipitation	沉淀
-controlled evaporation	控制蒸发
-immersion	浸没
-vapour phase	蒸气相
Preferential sorption	优先吸附
Pressure driven processes	压力驱动过程
Pressure decay	压力延迟
Pressure drop	压降
Pressure retarded osmosis	压力延迟渗透
Pre-treatment	预处理
Process parameters	过程参数
Purification	纯化

## Q

Quarternary amines	季胺
--------------------	----

## R

Radiation	辐射
Radius of gyration	回转半径
Raffinose	棉子糖
Random coil	无规线团
Recirculation	循环
Recovery	回收率



-liquids	液相吸附
Spherulite	球晶
Spinodal demixing	节旋点分层
Spinneret	纺丝头
Spinning hollow fibers	纺制中空纤维
Spiral wound configuration	卷式构型
Sponge ball cleaning	海棉球清洗
Stability	稳定性
-chemical	化学稳定性
-mechanical	机械稳定性
-thermal	热稳定性
State of the polymer	聚合物状态
Stefan-Maxwell	
Stereoisomerism	立体异构
Stokes-Einstein	
Strain	应变
Streaming potential	流动电位
Stress	应力
Stretched membranes	拉伸膜
Sublayer	亚层
Sucrose	蔗糖
Surface	表面
-analysis	表面分析
-energy	表面能量
-tension	表面张力
Sulfonated polyethylene	磺化聚乙烯
Sulfonated polysulfone	磺化聚砜
Sulfuric acid	硫酸
Sulfur dioxide	二氧化硫
Supported liquid membranes	支撑液膜
Swelling	溶胀
Symmetric membranes	对称膜
Syndiotactic polymer	间规立构聚合物
System	体系
-concentration dependent	浓度相关体系
-ideal	理想体系

## T

Tapered design	锥形设计
Temperature profile	温度分布
Temperature polarisation	温差极化
Template leaching	模板浸取

Tensile modulus	拉伸模数
Ternary phase diagram	三元相图
Tetrachloromethane	四氯甲烷
Thermal stability	热稳定性
Thermal precipitation	热沉淀
Thermodynamic diffusion coefficient	热力学扩散系数
Thermodynamics	热力学
Thermo-osmosis	热渗透
Thermoplastic elastomers	热塑性弹性体
Thermoporometry	热测孔法
Thin film composite	薄膜复合材料
Time lag	延迟时间
Titania	二氧化钛
Toluene	甲苯
Tortuosity	弯曲因子
Track etching	径迹蚀刻
Transport	传递
Transversal flow	横向流
Trichloroethylene	三氯乙烯
Tubular configuration	管式构型
Tubular membranes	管式膜
Tungsten	钨
Turbulence promoters	湍流促进器
Turbulent flow	湍流
<b>U</b>	
Ultracentrifuge	超级离心
Ultrafiltration	超滤
Ultra-pure water	超纯水
Uranium enrichment	铀富集
<b>V</b>	
Vapour liquid equilibrium	气-液平衡
Vapour permeation	蒸气渗透
Vesicles	微囊
Vinyl polymers	乙烯基聚合物
Virial coefficient	Virial 系数
Viscosity	粘度
Viscous flow	粘性流
Vitrification	玻璃化
Vitamin B <sub>12</sub>	维生素 B <sub>12</sub>
Volatile solvents	挥发性溶剂

Volume reduction

体积降

**W**

Water

水

Wet dry phase separation

湿-干相分离

Wetting pressure

润湿压力

Wide angle X-ray scattering(WAXS)

宽角 X 光散射

Wilson equation

Wilson 方程

**X**

XPS

**Y**

Yield

收率

Yield stress

屈服应力

**Z**

Zeolite membranes

沸石膜

Zeta potential

Zeta 电位

Zimm-Lundberg

Zirconium oxide

氧化锆