

膜 分 离

本章的学习目的与要求

了解膜分离的基本原理、各种膜分离的分离机理（模型）和各种分离膜的构造与特性；了解膜组件的构成、膜分离装置及典型流程；了解各种因素对膜分离的影响；掌握膜分离过程中浓差极化与膜污染的产生原因与消除方法；重点掌握膜分离装置的选用。

膜分离 (membrane separation) 是利用具有一定选择透过性的过滤介质, 依靠其两侧存在的能量差作为推动力, 利用混合物中各组分在过滤介质中迁移速率的不同来实现物质的分离与纯化的单元操作。

1 概述

1.1 膜分离技术发展的历史

膜分离技术起源很早, 1748年 Abbe Nollet 首次进行猪膀胱渗透分离实验, 发现水会自发地扩散穿过猪膀胱进入酒精中, 但这一发现在当时并未引起人们的重视。直到 1854年 Graham 发现了透析现象, 1856年 Matteucci 和 Cima 观察到天然膜是各向异性的这一特征后, 人们才开始重视膜的研究。1864年 Traube 成功地制成了人类历史上第一张人造膜——亚铁氰化铜膜; 1918年 Zsigmondy 制成了微孔滤膜, 并用它来分离和富集微生物和极细小的粒子; 20世纪40年代出现了人工肾; 50年代初期离子交换膜研制成功, 电渗析得到了工业应用; 60年代 Loeb 和 Sourirajan 研制成醋酸纤维素非对称性膜, 使反渗透与超滤进入了实用阶段。目前, 膜分离已成为分离混合物的重要方法, 遍及海水及苦咸水淡化、环保、化工、石油、生物医药、轻工食品等各个领域, 并将越来越显示其重要作用。

1.2 膜分离过程

一般膜分离过程是按所选用膜的孔径、传质推动力和传递机理进行分类。见表 10-1。

根据推动力本质的不同, 又可具体分为 4 类: ①以静压力差为推动力的过程; ②以蒸汽分压差为推动力的过程; ③以浓度差为推动力的过程; ④以电位差为推动力的过程。

表 10-1 膜分离过程的分类法

过 程	孔径	推动力	传递机制
微滤	0.02~10 μm	压力差约为 10^5 Pa	筛分
超滤	0.001~0.02 μm 相对分子质量 $10^3\sim 10^6$	压力差 $10^5\sim 10^6$ Pa	筛分
纳滤	>1 nm 相对分子质量 200~1 000	压力差 $5\times 10^5\sim 1.5\times 10^6$ Pa	溶解扩散 Donnan 效应
反渗透	0.1~1 nm	压力差 $10^6\sim 10^7$ Pa	优先吸附、毛细管流动、 溶解-扩散
气体分离	无孔	压力差 $10^6\sim 10^7$ Pa	溶解-扩散
渗析	1~3 nm	浓度差	筛分加上扩散度差
电渗析	相对分子质量 < 200	电位差	反离子迁移
渗透蒸发	无孔	分压差、浓度差	溶解-扩散

1.2.1 以静压力差为推动力的过程

以静压力差为推动力的膜分离过程有：微滤（Microfiltration，缩写 MF）、超滤（Ultrafiltration，缩写 UF）、纳滤（Nanofiltration，缩写 NF）、反渗透（Reverse osmosis，缩写 RO），它们在被分离的粒子或分子的类型上具有差别。

(1) 微滤 利用孔径 0.02~10 μm 的多孔膜来过滤含有微粒的溶液，将微粒从溶液中除去。适用于微生物、细胞碎片、微细沉淀物和其他在“微米级”范围内的粒子，如 DNA 和病毒等的截留和浓缩。

(2) 超滤 利用孔径为 0.001~0.02 μm 的超滤膜来过滤含有大分子物质或微细粒子的溶液，使大分子物质或微细粒子从溶液中分离出来。适用于分离、纯化和浓缩一些大分子物质，如蛋白质、多糖、抗生素等，也可以用来回收细胞和处理胶体悬浮液。

(3) 反渗透 利用反渗透膜对溶剂（通常是水）的选择性，对溶液施加压力，克服溶剂的渗透压，使溶剂透过反渗透膜而从溶液中分离出来。工业上反渗

透已应用于海水脱盐、超纯水制备、从发酵液中分离溶剂如乙醇、丁醇和丙酮以及浓缩抗生素、氨基酸等。

(4) 纳滤 纳滤是介于超滤和反渗透之间的一种膜分离技术。由于膜具有纳米级孔径和对不同价态的阴离子存在 Donnan 效应, 所以纳滤膜可以让溶液中低价离子透过而截留高价离子和数百分子量的有机小分子。纳滤的操作压强低于反渗透, 所以又称为“低压反渗透”。在食品工业中纳滤已应用于果汁浓缩、乳糖分离等方面。由于其独特的功能, 在食品工业具有广阔的应用前景。

1.2.2 以蒸汽分压差为推动力的过程

以蒸汽分压差为推动力的膜分离过程有两种, 膜蒸馏 (membrane distillation, 缩写 MD) 和渗透蒸发 (pervaporation, 缩写 PV)。

(1) 膜蒸馏 利用一张疏水性的微孔膜把温度不同的冷热两股溶液分隔开, 由于膜两侧存在一定的温度差, 可使热侧的水透过膜进入冷侧。在现有机理研究基础上, 其传质过程可分为 3 步: ①水分子在热侧膜表面处蒸发形成水蒸气; ②水蒸气透过膜的微孔从膜表面的热侧扩散到冷侧; ③传递到冷侧膜表面的水蒸气重新冷凝成水。

因而膜蒸馏其实是一个蒸发过程, 但与减压蒸发相比, 不需要真空系统即可达到低温蒸发水的目的。与其他的膜过程相比, 膜蒸馏的主要优点是可以在极高的浓度下进行, 也就是说能把非挥发性溶质的水溶液浓缩到极高浓度, 甚至达到饱和状态。现已应用于高纯水的生产、溶液脱水浓缩和挥发性有机溶剂的分离。

(2) 渗透蒸发 渗透蒸发技术的分离机理也可分为三部分: ①被分离物质在膜表面上被有选择地吸附并溶解; ②以扩散的形式在膜内渗透; ③在膜的另一侧, 由于低压汽化脱附而与膜分开。

渗透蒸发技术发展至今, 已在二元恒沸有机溶剂的分离、异丙醇的脱水浓缩、无水乙醇的生产等方面实现了工业化应用, 目前正在研究将渗透蒸发技术应用于食品工业领域, 并已取得很好进展。

1.2.3 以浓度差为推动力的过程

渗析 (dialysis, 缩写 D) 是一种重要的、以浓度差为推动力的膜分离过程。它是利用多孔膜两侧溶液的浓度差使溶质从浓度高的一侧通过膜孔扩散到浓度低的一侧, 从而得到分离的过程。它最主要的应用是血液 (人工肾) 的解毒, 也用在实验室规模的酶的纯化上。

1.2.4 以电位差为推动力的过程

电渗析 (electrodialysis, 缩写 ED) 是较早研究和应用的一种膜分离技术, 它是基于离子交换膜对阴阳离子的选择性, 在直流电场的作用下使阴阳离子分别透过相应的膜以达到从溶液中分离电解质的目的。电渗析最大的应用是海水淡化和苦咸水淡化生产饮用水。

1.3 膜的分类及性质

膜分离技术的核心是分离膜。衡量一种分离膜是否有实用价值, 要看是否具有以下条件: ①要有高的截留率 (或高的分离系数) 和高的透过量; ②要有强的抗物理、化学和微生物侵蚀的性能; ③有好的柔韧性和足够的机械强度; ④使用寿命长, pH 适用范围广; ⑤成本合理、制备方便, 便于工业化生产。

根据上述要求, 目前应用较广的分离膜是合成高分子聚合物膜。聚合物膜按其结构与作用特点可分为微孔膜、均质膜、非对称性膜、离子交换膜四类。

1.3.1 微孔膜

这类膜的平均孔径为 $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$, 主要有两种类型: 多孔膜与核孔膜。前者呈海绵状, 膜孔大小有一较宽的分布范围, 孔道曲折, 膜厚 $50 \sim 250 \mu\text{m}$, 目前这种微孔膜应用较普遍; 核孔膜是用 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 的致密的塑料薄膜制造, 先用反应堆产生的裂变碎片轰击, 穿透薄膜而产生损伤, 然后在一定温度下用化学试剂侵蚀而成一定尺寸的孔, 它的特点是孔为圆柱形直孔, 孔径极为接近, 在渗透通量、分离性能及耐污染等方面均优于多孔膜, 但造价较高。微孔膜主要用于微滤或超滤, 如水的净化、溶液除菌、除酶、血液净化等。它具有较高的渗透性, 但选择性较低。

1.3.2 均质膜

又称为致密膜, 其结构较为致密, 物质通过膜是依靠分子扩散。其特点为分离系数较高, 但渗透系数较低。适用于气体分离和渗透蒸发, 用于气调保鲜也有较好的效果。

1.3.3 非对称性膜

其特点是膜的断面不对称。它是由起膜分离作用的表面活性层（ $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$ ）和起支撑强化作用的多孔支撑层（ $500\sim 1\ 000\ \mu\text{m}$ ）构成。多孔支撑层孔径很大，对透过流体无阻力。由于非对称性膜起分离作用的表面活性层很薄，孔径微细，因此透过量大，膜孔不易堵塞，容易清洗。目前的超滤和反渗透膜多为非对称性膜。

图 [10-1 (a)] 所示的非对称性膜为指状结构，多用于超滤，而反渗透膜的结构多为海绵状，如图 [10-1 (b)] 所示。

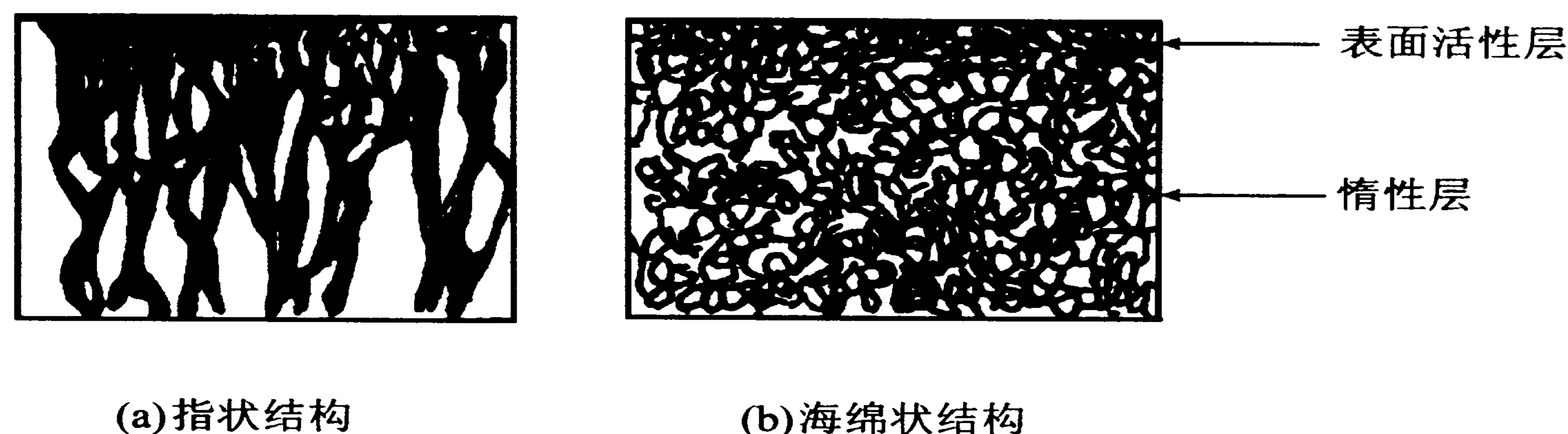


图 10-1 非对称性膜截面结构示意图

1.3.4 离子交换膜

是一种带电基团的聚合膜，分阳离子交换膜和阴离子交换膜两种。阳离子交换膜带有阳离子交换基团，带负电荷，能选择性地吸附阳离子并使其通过，对阴离子则产生排斥作用。与之相反，阴离子交换膜带有阴离子交换基团，带正电荷，能选择性地吸附阴离子，并使之通过。离子交换膜主要用于电渗析。常用的有聚乙烯膜或聚氯乙烯膜。阳离子交换基团有磺酸型和磷酸型，阴离子交换基团有季胺、叔胺和仲胺等。

1.4 膜性能

膜性能包括膜的分离透过性和物化稳定性。

膜的物化稳定性是指膜的强度，适用的压力、温度、pH 值以及对有机溶剂

和各种化学药品的耐受性，这是决定膜使用寿命的主要因素。

膜的分离透过性包括分离效率、渗透通量和通量衰减系数 3 个方面。

1.4.1 分离效率

对于不同的膜分离过程和分离对象可以用不同的表示方法。对于溶液脱盐或除去混合液中的微粒和高分子物质等可以用表观截留率 R 和实际截留率 R' 表示。

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_b} \quad (10-1)$$

$$R' = 1 - \frac{c_w}{c_b} \quad (10-2)$$

式中： c_b 、 c_p 、 c_w 分别为料液、透过液、膜表面上溶质的质量浓度。

1.4.2 渗透通量

用单位时间内通过单位膜面积的透过物量表示。

1.4.3 通量衰减系数

由于浓差极化、膜压实及膜污染等原因，膜的渗透通量将随时间的延长而减小。渗透通量与时间的关系可以用下式来表示：

$$J_\theta = J_0 \theta^m \quad (10-3)$$

式中： J_0 为初始时刻的渗透通量； J_θ 为时间 θ 时的渗透通量； m 为衰减系数。

本章将重点介绍反渗透、超滤和电渗析这 3 种目前在食品工业中已得到广泛应用的膜分离过程。

2 反渗透

2.1 反渗透的基本原理

渗透是由于化学位梯度的存在而引起的自发扩散现象，如图 10-2 (a) 所示。

我们将纯水与盐水用一张能透过水的半透膜隔开，在一定温度和压强下，纯水的化学位大于溶液中水的化学位，在化学位梯度的作用下，纯水透过膜向盐水侧渗透，使盐水侧液位升高。

当水位提高到 h 时 [如图 10-2 (b) 示]，盐水侧的压力与纯水侧压力之差等于渗透压 π 。此时渗透过程达到平衡，水的渗透通量为零。

如果在盐水侧加压 [如图 10-2 (c) 所示]，使盐水侧与纯水侧的压差大于渗透压 π ，则水将反向从盐水侧透过半透膜流向纯水侧，这一过程就称为反渗透。

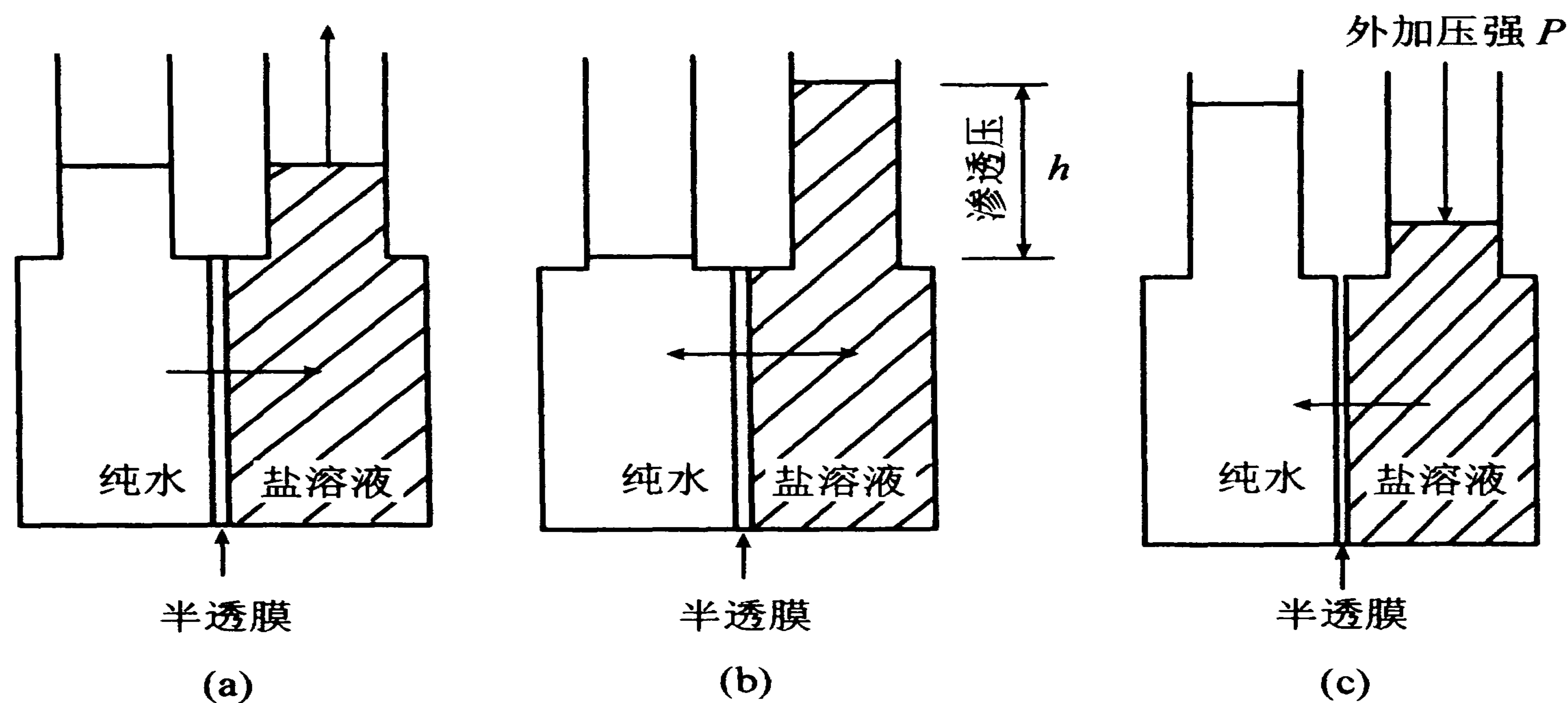


图 10-2 渗透与反渗透现象

根据化学热力学的基本理论可以推导出理想稀溶液的渗透压公式：

$$\pi = RT \sum c_{si} \quad (10-4)$$

式中 c_{si} 为溶液中溶质 i 的浓度， mol/m^3 。

10-4 式称为理想溶液渗透压的 Van't Hoff 公式。

由 Van't Hoff 渗透压公式可知，溶液的浓度越高， π 值越大。因此，在反渗透过程中所施加的实际操作压力，应在系统和膜强度允许的范围内，远大于按 Van't Hoff 渗透压公式算出的溶液的 π 值，一般为 π 值的几倍到近十倍。

Van't Hoff 渗透压公式只适用于理想溶液。对实际溶液需引入一校正因数 ϕ ：

$$\pi = \phi RT \sum c_{si} \quad (10-5)$$

实际上，在等温条件下，许多物质的水溶液的渗透压近似地与其溶质的摩尔分数成正比：

$$\pi = Bx_{si} \quad (10-6)$$

表 (10-2) 中列出了某些物质的水溶液的 B 值。

表 10-2 某些物质的水溶液的 B 值 (25℃ 以下)

溶质	B/Pa	溶质	B/Pa	溶质	B/Pa
尿素	13.7	甘油	14.3	蔗糖	14.4
NH_4Cl	25.1	KNO_3	24.0	KCl	25.4
Na_2CO_3	25.0	NaCl	25.8	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	34.5
CaCl_2	37.3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	37.0	MgCl_2	37.5

一般水溶液的渗透压较大，而有机大分子和高分子溶液的渗透压较小。有关食品渗透压的数据较少。

[例 10-1] 试用稀溶液 Van't Hoff 公式计算 25℃ 下含 NaCl 3.5% 海水的渗透压 (不考虑其他盐分的影响)。

$$\text{解: } c_{\text{NaCl}} = \frac{3.5}{58.5} \times 10 = 0.599 (\text{mol/L})$$

$$\begin{aligned} \pi &= RT \sum_{i=1}^2 c_s = 8.314 \times 10^3 \times (273 + 25) (0.599 + 0.599) \\ &= 2.968 (\text{MPa}) \end{aligned}$$

2.2 反渗透膜传递机理

当对水溶液施加一大于溶液渗透压的压力时，水将通过反渗透膜流向膜的另一侧。这个过程大致可分为 3 步：①水从料液主体传递到膜表面；②进入膜表面，并通过膜的活性层；③从膜的活性层进入支撑层的孔道，然后流出膜。

与此同时，溶质也将有少量沿同样途径通过膜而进入透过液。

水透过膜是一个复杂的过程，迄今为止已提出了多种透过机理模型，以下分别讨论。

2.2.1 氢键模型

氢键模型认为，膜的表层很致密，其上有大量的活化点，键合一定数目的结合水，这种水以失去了溶剂化的能力，溶质不能溶解于其中。进料液中的水分子在压力下可与膜上的活化点形成氢键缔合，使该活化点上其他结合水被解缔下来，被解缔下的结合水又与下面的活化点发生缔合，使该点原有的结合水被解缔下来，这样水分子逐渐从膜面进入膜内，最后透过膜。而溶质是通过高分子链间空穴，以空穴型扩散透过膜的。图 10-3 是氢键模型的示意图。

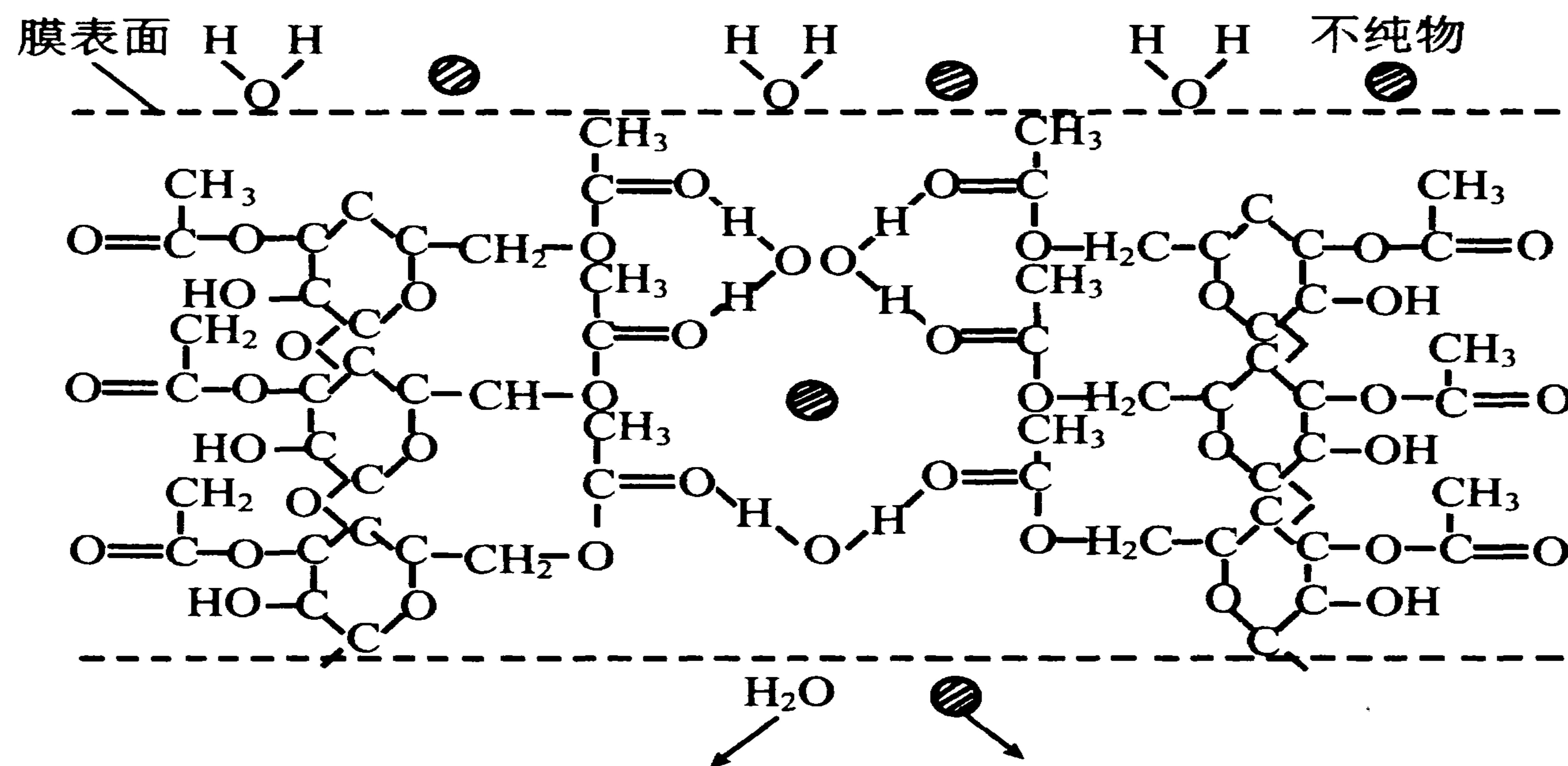


图 10-3 氢键模型示意图

2.2.2 优先吸附—毛细孔流动机理

此理论由 Sourirajan 提出，其模型如 10-4 所示。此理论认为反渗透是受膜的表面现象所控制，与溶液接触的膜表面具有适宜的化学性质和适宜尺寸的膜孔径。前者是指膜可以优先吸附或优先排斥溶液中的某组分。由于反渗透膜表面具有亲水基团，因此在膜表面可以优先吸附一层水分子，约有 2 个水分子厚度，溶质被排斥。这层水在外压的作用下进入膜表面的毛细孔，并通过毛细孔透过膜。根据这一机理，定义膜孔径等于纯水层厚度 t 的 2 倍时 ($5 \times 10^{-10} \sim 10 \times 10^{-10}$)

m) 为膜的临界孔径。当膜孔径在临界孔径的范围内时, 孔隙中充满纯水, 溶质无法通过; 如孔隙大于临界孔径, 就会有部分孔隙让溶质通过。

水流经毛细孔可以认为是层流流动, 所以通过膜的水渗透通量可用下式表示:

$$J_w = A(\Delta P - \Delta\pi) \quad (10-7)$$

式中: J_w 为水的渗透通量, $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$; A 为纯水的透过常数, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

纯水透过常数 A 反映纯水透过膜的特性, 它与膜材料和膜的结构形态以及操作温度和压力有关, 可以用纯水进行实验来测定。

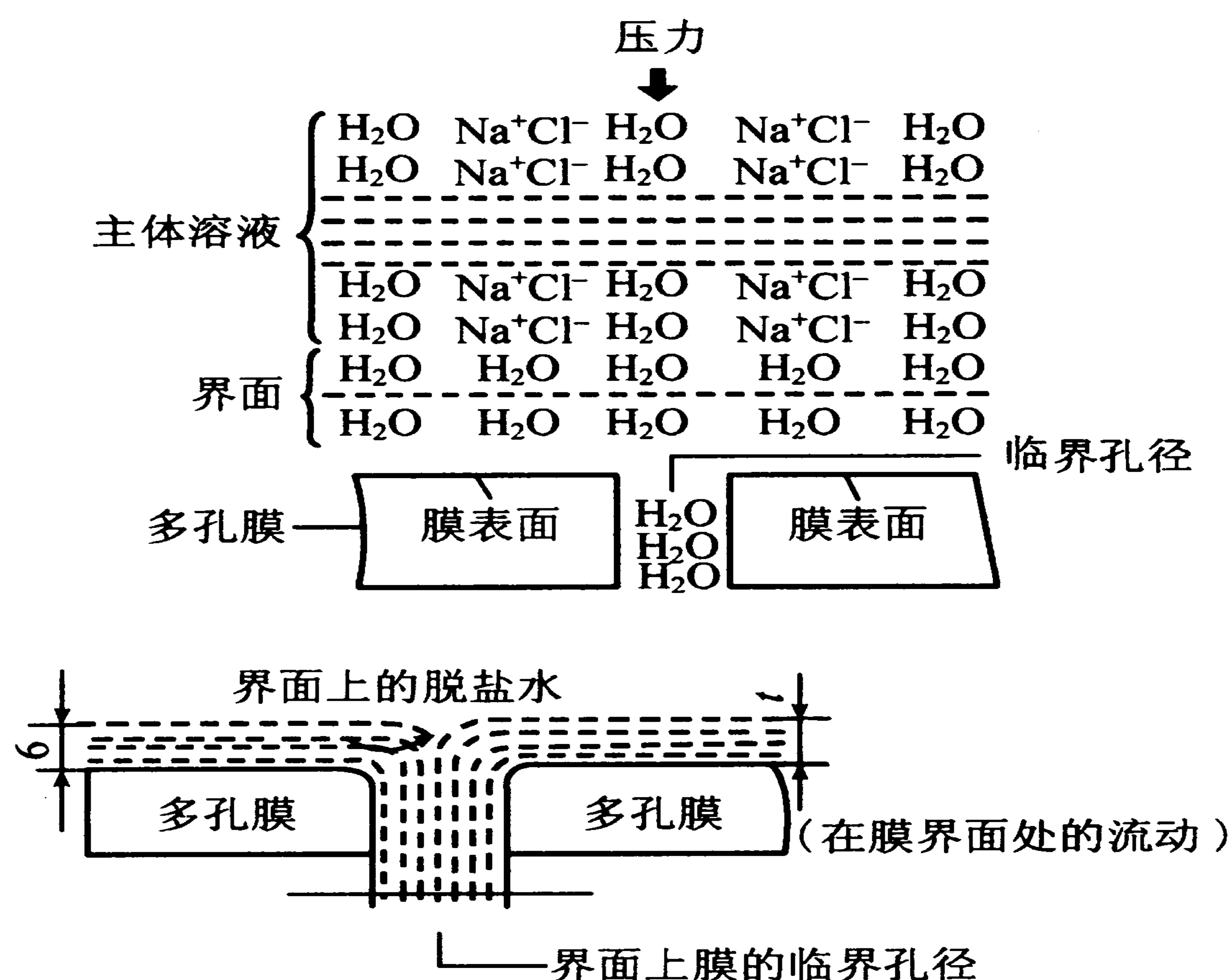


图 10-4 优先吸附-毛细孔流动机理

实际上在反渗透过程中有少量溶质透过膜。可以把溶质通过膜的过程看作是
通过膜孔的分子扩散过程, 所以溶质的渗透通量可以用通过膜的分子扩散方程推
得:

$$J_A = \frac{D_{MA}}{K\delta} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (10-8)$$

式中: c_{A1} 为料液侧膜表面溶质 A 的浓度, mol/m^3 ; c_{A2} 为透过液中溶质 A 的浓

度, mol/m^3 。

$\frac{D_{MA}}{K\delta}$ 反映溶质透过膜的特性, 它的数值小, 说明溶质透过膜的速率小, 膜对溶质的分离效率高。 $\frac{D_{MA}}{K\delta}$ 与溶质、膜材料的物化性质、膜的结构形态以及操作条件有关, 可以通过实验测定。

2.2.3 溶解-扩散模型

Lonsdale 和 Riley 等提出用溶解扩散模型来说明反渗透过程。该模型认为反渗透膜具有完全致密的界面, 水和溶质透过膜不是空隙作用, 而是水和溶质与膜相互作用并溶解在膜中, 然后在化学位梯度的推动下在膜中扩散并透过膜。溶剂与溶质透过膜的过程可分为三步:

第一步, 溶剂在高压侧吸附和溶解于膜中;

第二步, 在化学位差的推动下溶剂以分子扩散透过膜;

第三步, 溶剂在膜的透过液侧表面解吸。

第一步和第三步进行得很快, 水透过膜的速率取决于第二步。根据费克定律, 水透过膜的渗透通量为:

$$\begin{aligned} J_w &= \frac{D_{MW} c_{MW} V_w}{RT\delta} (\Delta P - \Delta\pi) \\ &= \frac{Q_w}{\delta} (\Delta P - \Delta\pi) = A(\Delta P - \Delta\pi) \end{aligned} \quad (10-9)$$

式中: D_{MW} 为水在膜中的扩散系数, m^2/s ; c_{MW} 为水在膜中的浓度, mol/m^3 ; V_w 为溶液中水的偏体积, m^3/mol ; Q_w 为溶质在膜中的渗透率, $\text{mol}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 。

(10-9) 式即为溶解扩散模型水的渗透通量的关系式。

对于溶质可得类似的关系式:

$$J_A = \frac{Q_S}{\delta} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (10-10)$$

式中 Q_S 为溶质在膜中的渗透率, $\text{mol}/\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 。

溶解扩散模型是目前描述均质膜中物质传递比较流行的模型。但它忽略了膜结构对传递性能的重要影响, 也无法解释某些膜材料对水具有高吸附性和膜对水的低渗透性。

2.3 反渗透的浓差极化现象

2.3.1 浓差极化现象

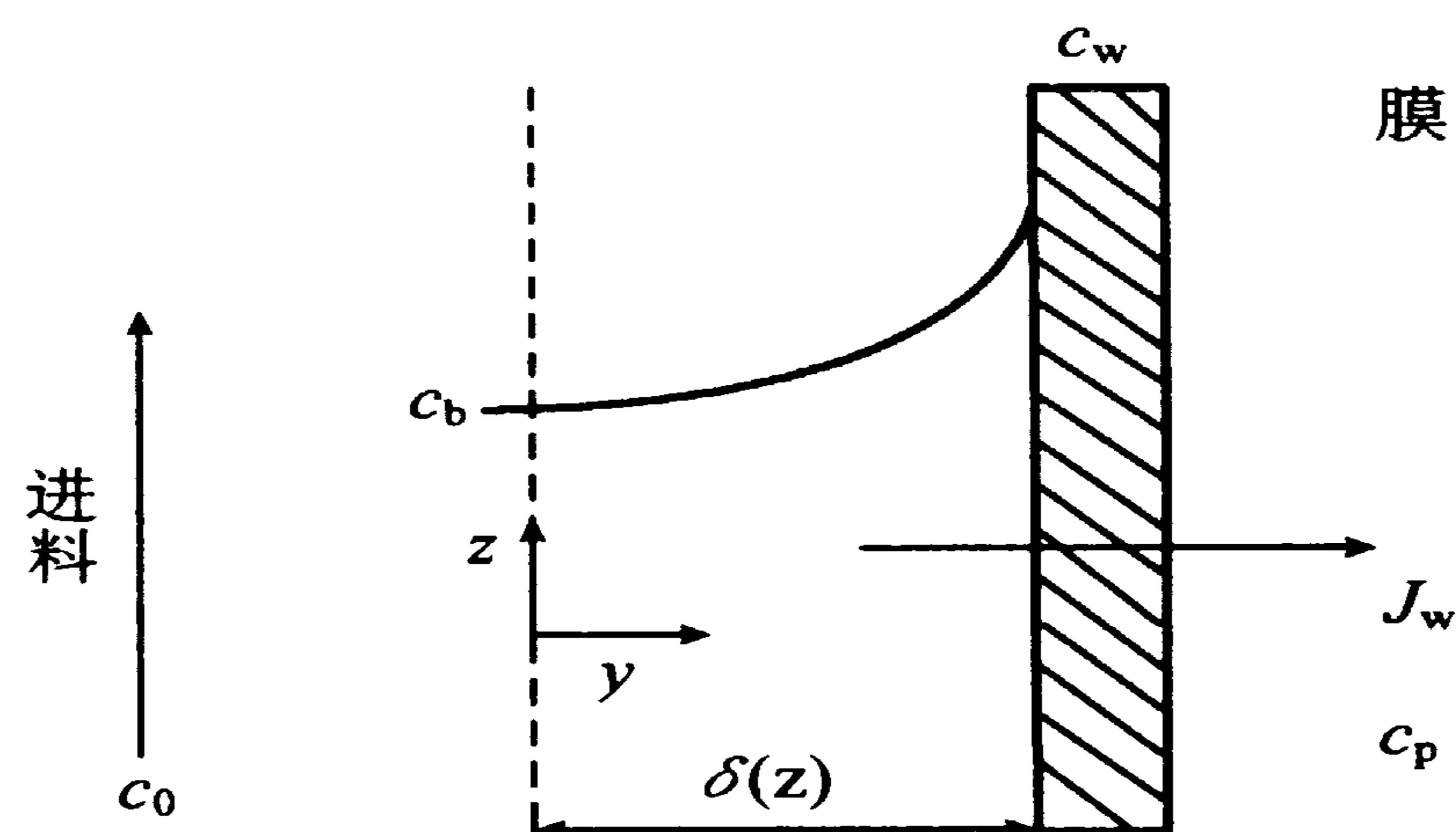


图 10-5 膜面情况

由于反渗透膜的选择性，只允许溶剂通过，溶质不能或只能极少量的通过，这样在膜的高压侧表面上的溶质逐渐积累，当其浓度增大到超过溶液主体中溶质的浓度时，就形成了膜表面与溶液主体的浓度梯度，引起溶质从膜表面向溶液主体的扩散，这一现象称为浓差极化。

发生浓差极化现象时膜表面的情况如图 10-5，膜表面处的浓度 c_w 高于主体溶液浓度 c_b ，这两种浓度的比率 c_w/c_b 称为浓差极化度，符号为 M 。

此时水的渗透通量关系式可用下式表示：

$$J_w = A(\Delta P - M\Delta\pi) \quad (10-11)$$

2.3.2 浓差极化对反渗透操作的影响

浓差极化对反渗透操作有以下几个方面的影响：

①膜表面溶质浓度增大，使溶质的渗透通量增多，导致分离效率降低，产品质量下降。

②膜表面溶质浓度增大，使膜表面溶质渗透压增高，极化度增大，根据(10-11)式可知，水的渗透通量将下降，生产能力降低。

③膜表面局部浓度增大，使膜表面溶液浓度趋于饱和，在一定条件将析出结晶或形成凝胶，将膜孔堵塞，使膜有效面积减小，溶剂渗透通量下降。

④严重时会使膜表面形成一层两次薄膜，使溶剂渗透通量完全丧失。

总之，浓差极化对反渗过程有不利影响，但由于反渗透膜的选择性，它又是不可避免的现象。所以，重要的是了解其产生的机理和影响因素，以便采取措施减轻浓差极化的影响。

2.4 反渗透的渗透通量

高的渗透通量是膜性能的一个主要指标。从式 (10-9) 和式 (10-10) 可知反渗透过程的渗透通量主要与以下因素有关。

(1) 操作压差 压差是反渗透的过程的推动力, 压差愈大, 渗透通量愈大。但是同时压差增大, 浓差极化度也随之增大, 膜表面处溶液渗透压增高, 所以有效压差 ($\Delta P - \Delta \pi$) 并不能按相应的比例增大。另一方面压差增加, 能耗增大, 并有可能导致沉淀。所以需要综合考虑, 选择最佳的操作压差, 一般反渗透的操作压差为 2~10 MPa。

(2) 操作温度 温度升高, 纯水透过常数 A 增大, 同时浓差极化度减小, 膜表面处溶液渗透压降低, 有效压差增大, 故渗透通量增大。但升高温度受到膜热稳定性的限制。

(3) 料液流速 流速增大, 传质系数加大, 浓差极化度减小, 渗透通量增大。

(4) 料液的浓缩程度 对于盐水淡化, 浓缩程度也可表示为水的回收率。浓缩程度高 (回收率高), 则料液浓度高, 渗透压高, 有效压差减小, 渗透通量减小。此外料液浓度高还会引起膜污染加剧等问题。所以需合理确定水的回收率。

(5) 膜材料与结构 这是决定膜的渗透通量的基本因素。研制性能好的膜材料与制膜工艺是目前反渗透研究的一个主要方向。

随着运行时间的延长, 反渗透的渗透通量将逐渐降低, 降低的程度与物料的性质有关。

3 超滤

超滤技术是目前应用最为广泛的膜分离技术, 它应用的领域涉及到电子、化工、食品、医药、生化、环境保护等各个部门。在食品行业, 超滤技术主要应用于纯水制造、废水处理、乳清浓缩、果汁澄清等操作过程。

3.1 超滤原理

超滤也是以压力差为推动力的膜分离过程。

超滤所用的膜是不对称性膜，其表面活性层有孔径为 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 的微孔，能够截留相对分子质量为 500 以上的大分子物质和胶体微粒，所用压差为 $0.1 \sim 0.5 \text{ MPa}$ 。原料液（通常为水溶液）在压差的作用下，水和小分子质量物质透过膜的微孔流到膜的低压侧，为透过液。大分子物质和胶体微粒被截留，不能透过膜，从而实现了原料液中大分子物质和胶体微粒与水的分离。其过程见图 10-6。

一般认为超滤对大分子的分离机理主要是筛分作用。超滤膜属于筛网状过滤介质，决定截留效果的主要是膜的表面活性层上微孔的大小和形状。过滤时比孔大的粒子被截留在膜的表面，小于孔径的粒子通过膜进入低压侧。由于超滤主要是用于大分子溶液的分离，其分子大小往往是用分子质量来表示，故又称为分子质量切割机理。要求被截留的组分其分子质量应大于膜的截留分子质量，因此超滤膜选择性可用它的截留分子质量来表示。比如 5 万分子质量的膜，表示截留分子质量为 5 万，溶液中大于 5 万分子质量的组分被截留，小于 5 万分子质量的组分则可通过。

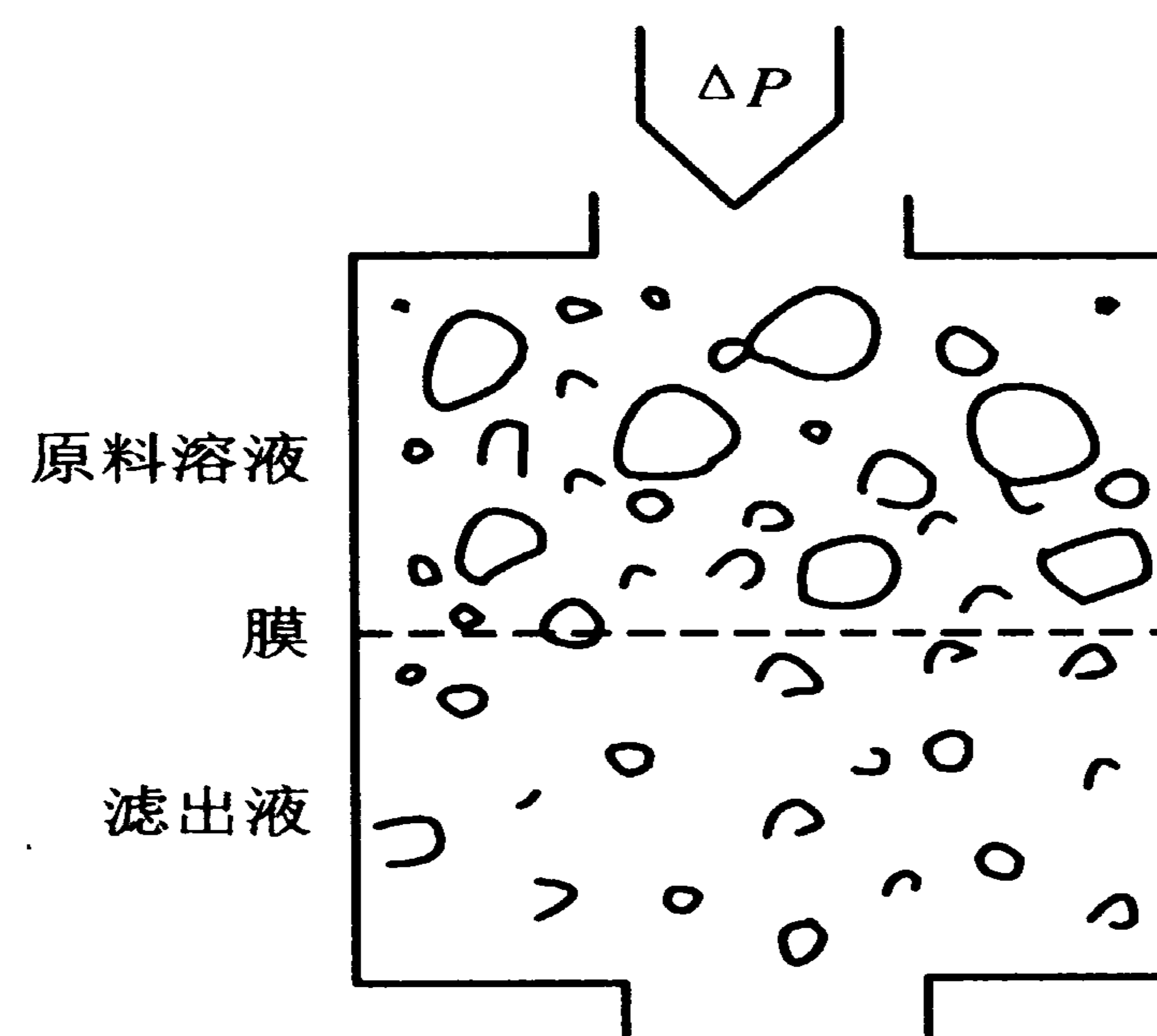


图 10-6 超滤原理

3.2 超滤过程的传质模型

3.2.1 筛子模型

基于超滤过程的分离机理为筛分机理，有人提出了筛子模型，类似于过滤方程。当溶剂向膜表面传递时，溶剂通过膜，而它所带的溶质被膜表面截留，导致溶质在膜表面的积累。这种积累可成一层凝胶层，或者称为第二层膜。因此，透过膜的溶剂通量可以表示为：

$$J_w = \frac{\text{传质推动力}}{\text{传质阻力}} \quad (10-12)$$

$$J_w = (\Delta P - \Delta\pi) / (R_g + R_m) \quad (10-13)$$

式中： R_g 为凝胶层阻力， $\text{Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}/\text{mol}$ ； R_m 为膜阻力， $\text{Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}/\text{mol}$ 。

由于大分子以及胶体分散液的渗透压通常是很低的，所以，式 (10-13) 中的 $\Delta\pi$ 可以忽略不计，则溶剂的渗透通量为：

$$J_w = \Delta P / (R_g + R_m) \quad (10-14)$$

若采用具有较高保持性的微孔薄膜，对大分子溶质的稀溶液进行超滤时，凝胶层阻力可忽略不计。故式 (10-14) 变为：

$$J_w = \Delta P / R_m \quad (10-15)$$

这是没有浓差极化的情况，或者是在无限稀释时，凝胶层可以自由流动的情况。在这种情况下，当溶质仅仅是靠与溶剂一起转移而透过膜孔，而膜孔又大得足以允许溶质分子透过，此时溶质的通量可以表示为：

$$J_s = J_w(1 - \varphi)(c_b / c_p) \quad (10-16)$$

式中 φ 为透过对溶质有一定排斥作用的孔的纯溶剂流的分数。

3.2.2 细孔模型

水透过反渗透膜的渗透通量关系式也可以用于表示超滤的渗透通量：

$$J_w = A(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (10-17)$$

$$A = \frac{r_p^2 \epsilon}{8\mu\delta}$$

$$\sigma = 1 - S_F \left(1 + \frac{16}{9} q^2 \right)$$

其中： $q = r_s / r_p$

$$S_F = 2(1 - q)^2 - (1 - q)^4$$

式中： r_s 为膜孔半径， m ； r_p 为溶质半径， m ； ϵ 为膜的孔隙率； δ 为膜的厚度， m 。

3.3 超滤的浓差极化现象

3.3.1 超滤的浓差极化现象

超滤过程中在水透过膜的同时,大分子溶质被截留,而在膜表面处聚积,形成被截留的大分子溶质的浓度边界层,这就是超滤过程的浓差极化。超滤过程中,通常渗透通量较大,而大分子物质的扩散系数、传质系数又较小,所以其浓差极化要比反渗透严重。当膜表面处溶质的浓度比主体高得多时,将达到饱和从而形成凝胶层,导致渗透通量严重降低。

3.3.2 减轻反渗透和超滤浓差极化的方法

(1) 回收率的控制

$$\text{回收率} = \frac{\text{产品水}}{\text{原液进水}}$$

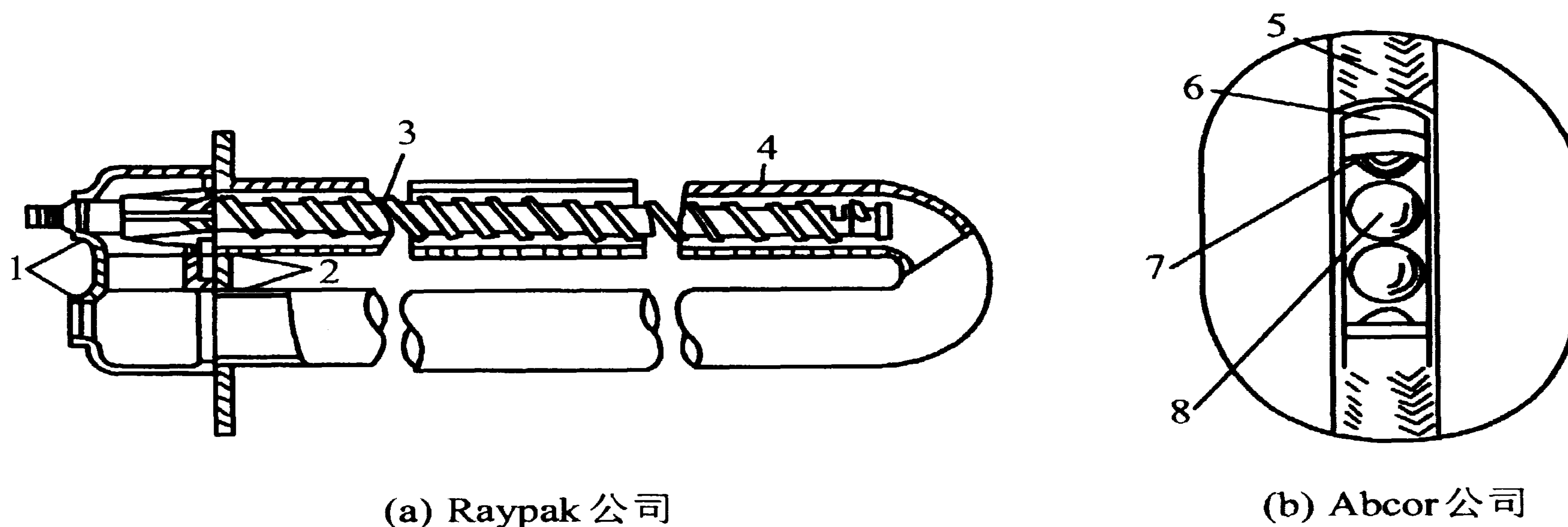
当回收率增大时, c_w 会随之增大,极化度 M 也会增加。尤其是对于具有较低扩散系数的物质,如高分子有机物或胶体更易极化。因此,回收率应控制在较低的状况下。一般的卷式组件,单个组件回收率不得高于 15%,整机回收率不得高于 50%。

(2) 流动型态和流程的控制 浓差极化与组件内流体的流动型态和流程长度有很大关系。流动型态一般分为层流、过渡流和湍流三种,其中层流的极化程度最大,过渡流次之,湍流最小。为了减轻浓差极化,须使流体处于湍流状态,至少应是过渡流。流程长度、阻力损失与浓差极化也有很大关系,流程太长,阻力损失增大,流速降低,因而极化度也变大,可通过串、并联结合的锥形排列法(图 10-7),尽力缩短流程,才能减少阻力损失。一般压力降应控制在 3.92 ~ 4.90 MPa 之间。

(3) 填料法 将直径为 29~100 μm 的小球放入被处理液体中,令其共同流经反渗透器以减小浓差极化层厚度而增大渗透通量。小球的材质可用玻璃、甲基丙烯酸甲酯。对于管式反渗透器而言,可向进料中添加微型海绵球,效果也较好。但,对板式和卷式装置而言,添加填料有将流道堵塞的危险。

(4) 设置湍流促进器 湍流促进器一般是指可强化流动型态的各类障碍物。例如管式组件内部可安装螺旋挡板,板式或卷式可内衬网栅等物以促进湍流。图

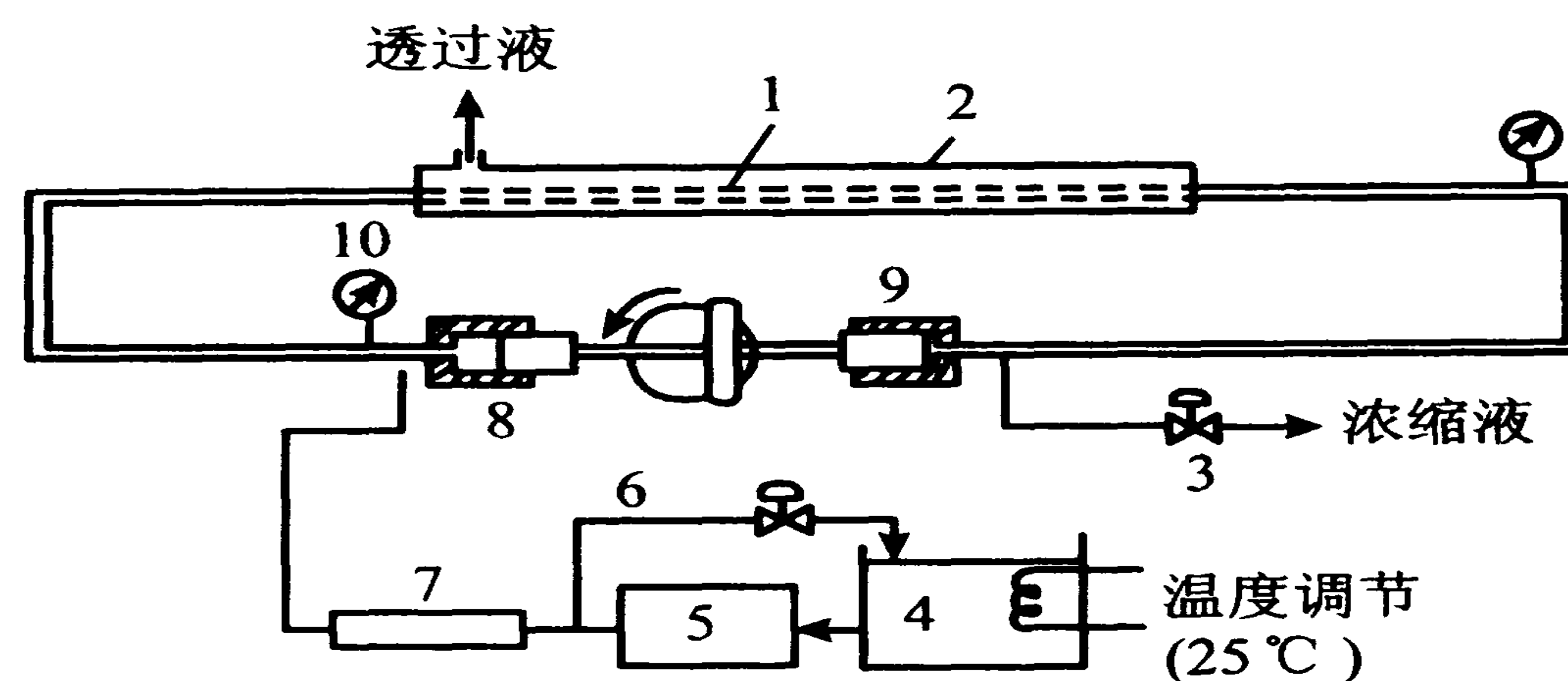
10-7 为市售湍流促进器（螺旋式和球式）。



1. O形环 2. 密封 O形环 3. 湍流促进作用螺旋体 4, 7. 膜
5. 玻璃纤维编织管 6. 衬里材质 8. 湍流促进器

图 10-7 湍流促进器效果

(5) 脉冲法 脉冲流动流程示意图见图 10-8。



1. 膜, 2. 夹套 3. 压力调节阀 4. 原液槽 5. 柱塞泵
6. 支管 7. 高压泵 8. 脉动发生装置
9. 活塞 10. 压力表

图 10-8 脉冲法流程图

对于一定流速而言，振幅越大或频率越高，透过速度也将随之增加。用 13.1 mm 直径的管状膜进行的实验表明，如果不施加脉冲，以 10% 蔗糖溶液在 15 cm/s 的线速下运转时，其透过速度为 12.5 mL/min，而在相同条件下，施加振幅为 18.7 cm、频率为 50 r/min 的脉冲时，透过速度将增高到 21.5 mL/min，

见图10-9。

(6) 搅拌法 目前应用最广泛,且在实验装置中必定使用的一种方法。它主要在膜面附近增设搅拌器,也可以把装置放在磁力搅拌器上回转使用。

(7) 增大扩散系数法 通过提高温度,增加溶质的扩散系数,使透过速度提高。如将50%蔗糖溶液的温度由25℃提高到35℃和45℃时,透过速度分别增加了18%和48%。

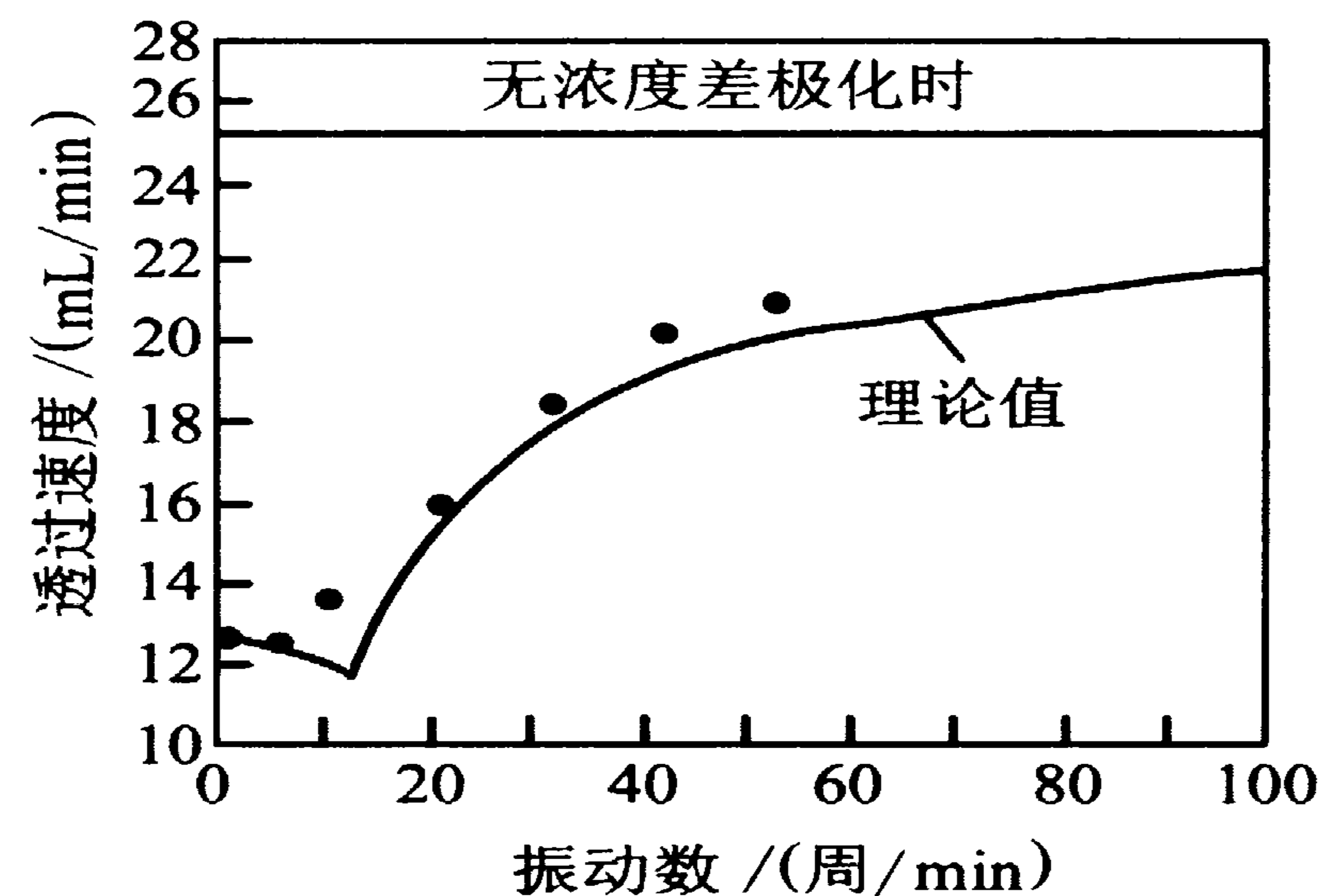


图 10-9 脉冲导致的透过速度增加

3.4 影响超滤渗透通量的因素

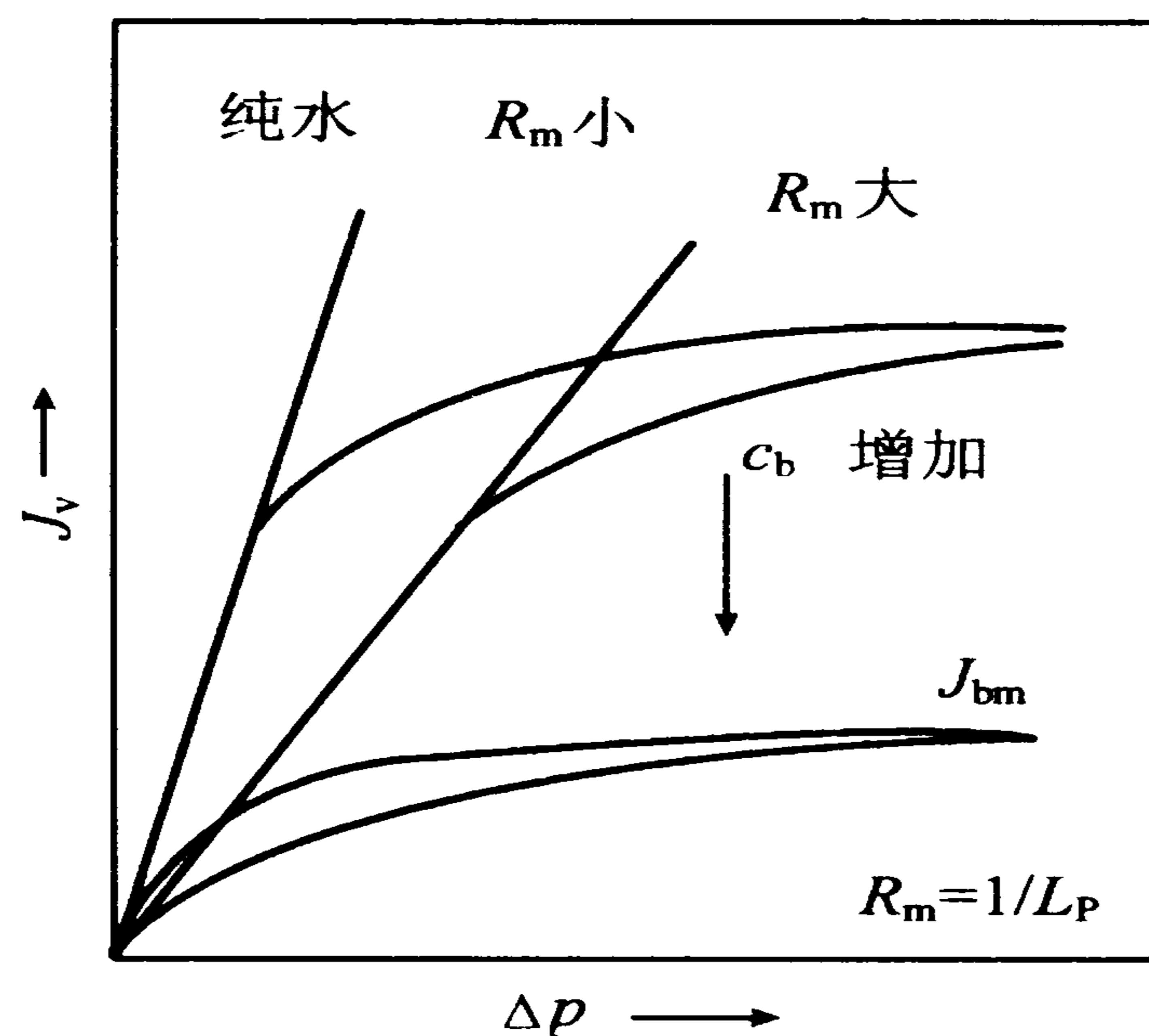


图 10-10 透过速率与压差的关系及极限透过速率

(1) 操作压差 压差是超滤过程的推动力,对渗透通量产生决定性影响。图 10-10 表示超滤过程的渗透通量与操作压差的典型关系图。当过滤溶液时,在较小的压差范围内,渗透通量与压差呈线性关系。当压差较高时,由于浓差极化以及膜表面污染膜孔堵塞等原因,随着压差的增长而逐渐减慢,当膜面形成凝胶层时,渗透通量趋于定值,此后渗透通量不再随压差变化,此时的渗透通量称为临界渗透通量。因此,对于一定浓度的溶液,实际超滤应在接近临界渗透通量时操作,此时的操作压力大致在 0.4~0.6 MPa,过高的压力不仅无益而且有害。

(2) 料液浓度 当料液浓度高时,在较低压差下,渗透通量与压差就不呈线性关系,而且在较低压差时渗透压差就已达到临界值,且临界渗透通量较低。

(3) 料液流速 提高流速,可减小极化边界层厚度,使传质系数增大,浓差极化减轻。但增加流速,会使料液流过膜组件的压力降增高,能耗增大。可采用湍流促进器或脉冲流动,这样可在能耗增大较小的情况下使传质系数得到较大的提高。

(4) 温度 提高温度,可使料液粘度减小,扩散系数增大,传质系数提高,

有利于减轻浓差极化，提高渗透通量。但同时应考虑膜和料液的热稳定性，在两者允许的条件下，应尽可能采用较高的温度。如蛋白质的最高操作温度为 55℃，而酶仅为 25℃。

(5) 截留液浓度 随着截留液浓度的增加，其粘度增大，浓度边界层增厚，容易形成凝胶，导致渗透通量的降低。因此对于不同的体系有其允许的最大浓度。

(6) 操作时间 随着超滤过程的进行，由于浓差极化，凝胶层的形成以及膜孔堵塞等原因，超滤的渗透通量将随时间逐渐衰减，下降的速度随物料的种类的不同有很大的差别。

3.5 渗透通量的衰减及解决方法

在反渗透与超滤操作过程中，一个重要的问题是渗透通量随运行时间延长而降低。产生渗透通量衰减的原因有：①由于料液中含有固体微粒、胶体粒子、可溶性高分子、微生物以及溶液浓缩与浓差极化引起的盐类沉淀等原因而导致的膜污染；②由于膜材料受水解，氧化等化学变化和压实等物理原因引起的膜结构形态的变化。减少和防止渗透通量衰减的方法主要有：

(1) 选择合适的膜材料 膜的亲水性、荷电性会影响到膜与溶质间相互作用的大小及膜污染的程度。

亲水的膜表面含有亲水基团，可与水形成氢键，使水处于有序结构，当疏水溶质接近膜表面时，必须破坏有序水，这个过程需要能量，不易进行，因此膜面不易被污染。而疏水膜表面上的水无氢键作用，当疏水溶质接近膜表面时，挤开水是一个疏水表面脱水过程，是一个熵值增大的自发过程，容易进行，膜表面易吸附溶质而被污染。

要提高疏水性膜的耐污染性，可用对膜分离特性不产生很大影响的小分子化合物对膜进行预处理，如表面活性剂可使膜表面覆盖一层保护层，这样可减少膜的吸附，但由于这些表面活性剂是水溶性的，且靠分子间弱作用力与膜连接，极易脱落。为获得永久性耐污染特性，人们常用膜表面改性法引入亲水基团，或用复合膜手段复合一层亲水性分离层，或采用阴极喷镀法在超滤膜表面镀一层碳。

有些膜材料带有极性基团或可离解基团，在与溶液接触后，由于溶剂化作用或离解作用可使膜表面荷电，并与溶液中荷电溶质产生相互作用：电荷相同，产

生排斥作用，膜表面不易污染；电荷不同，则相互吸引，膜面易吸附溶质而被污染。

可见，亲水性膜及膜材料与溶质电荷相同的膜较耐污染。

(2) 料液的预处理 预处理包括除去料液中有害杂质及料液温度和 pH 值的调节。

固体微粒可用沉降过滤等方法除去，胶体一般需添加电荷与胶体相反的无机电解质使其凝聚后再通过沉降或过滤除去。微生物与有机物可以用氯或次氯酸钠氧化除去，也可用活性炭来吸附有机物。加六偏磷酸钠之类的沉淀抑制剂可防止钙镁离子在反渗透过程中形成沉淀，也可以用石灰苏打法进行水的软化。

调节料液的 pH 值和温度时要考虑膜的性质和料液的特性，例如对于醋酸纤维素膜，当 pH 值为 4.5~5.0 时水解速度最小。温度过高，会加快膜的水解，导致膜结构性能的不可逆的变化。对于蛋白质物料，要注意等电点和离子化问题，同时要防止高温下蛋白质变性。

除此之外，还可以通过离子交换去除多价离子；加入离子隐蔽剂，减少离子与有机大分子形成复合物污染膜；对于具有生物活性的物质，可加入稳定剂以防其失活。

(3) 膜的清洗 针对膜污染产生的原因，采用合适的清洗剂 and 合理的清洗方法可以很好地清除膜污染，恢复渗透通量。为保持一定的渗透通量，并延长膜的使用寿命，对膜组件必须进行定期清洗。常用的方法有物理方法和化学方法两类。

物理清洗方法主要有水力方法，降低操作压力，提高保留液循环量（即高速水流冲洗）可提高通量；采用液流脉冲的形式可以很快将膜污染清除，特别是洗液脉冲与反冲结合起来，将会收到令人满意的效果；气液脉冲方法，往膜过滤装置间隙通入高压气体（空气或氮气）就形成了气液脉冲，气液脉冲使膜上的孔道膨胀，从而使污染物能被液体冲走，气体压力一般为 0.2~0.5 MPa，可以使膜通量恢复到 90% 以上。此外，还有电场过滤、脉冲电脉清洗、脉冲电解清洗、电渗透反洗、海绵球机械擦洗等方法。

当膜污染比较严重，采用物理方法不能使通量恢复时，必须用化学清洗剂进行清洗。化学清洗法是使用各种清洗剂来清洗，清洗效果较好。常用的清洗剂有草酸、柠檬酸、加酶洗涤剂 and 双氧水等。用草酸、柠檬酸或 EDTA 配制的清洗液可以从膜上除去金属氧化物沉淀；加酶洗涤剂，特别对蛋白质、多糖类和油脂类污染物有较好的清洗效果；双氧水溶液对有机物也有良好的清洗效果。如果在膜的细孔中有胶体堵塞，则可以利用分离效率极差的物质，如尿素、硼酸、醇等

作清洗剂，这些物质很易透入细孔而可达到清洗的目的。

3.6 反渗透和超滤的流程和装置

3.6.1 反渗透的工艺流程

根据料液的情况、分离要求以及所用膜设备一次分离的分离效率的不同，反渗透过程可以采用不同的工艺流程。

(1) 一级一段连续式 一级一段连续式如图 10-11 所示。在组件中，经膜分离的透过液和浓缩液被连续引出系统，这种方式透过液的回收率不高，故在工业中很少采用。

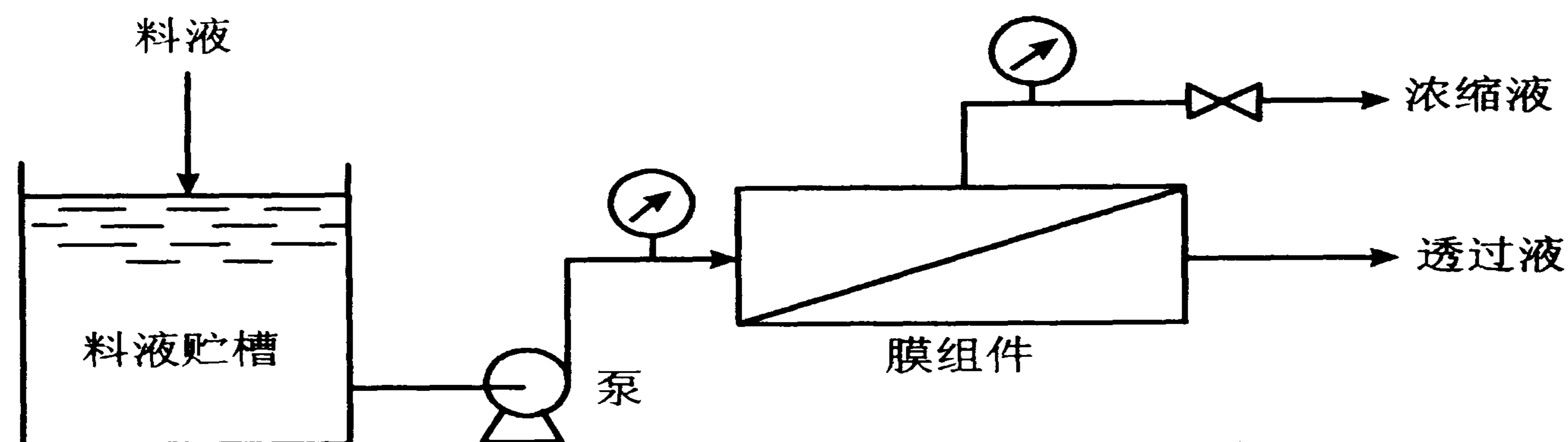


图 10-11 一级一段连续式

(2) 一级一段循环式 一级一段循环式如图 10-12 所示。为了提高透过液的回收率，将部分浓缩液返回进料液贮槽与原有的进料液混合后，再次通过组件分离。因浓缩液中溶质含量较原料液高，所以透过液的质量有所下降。

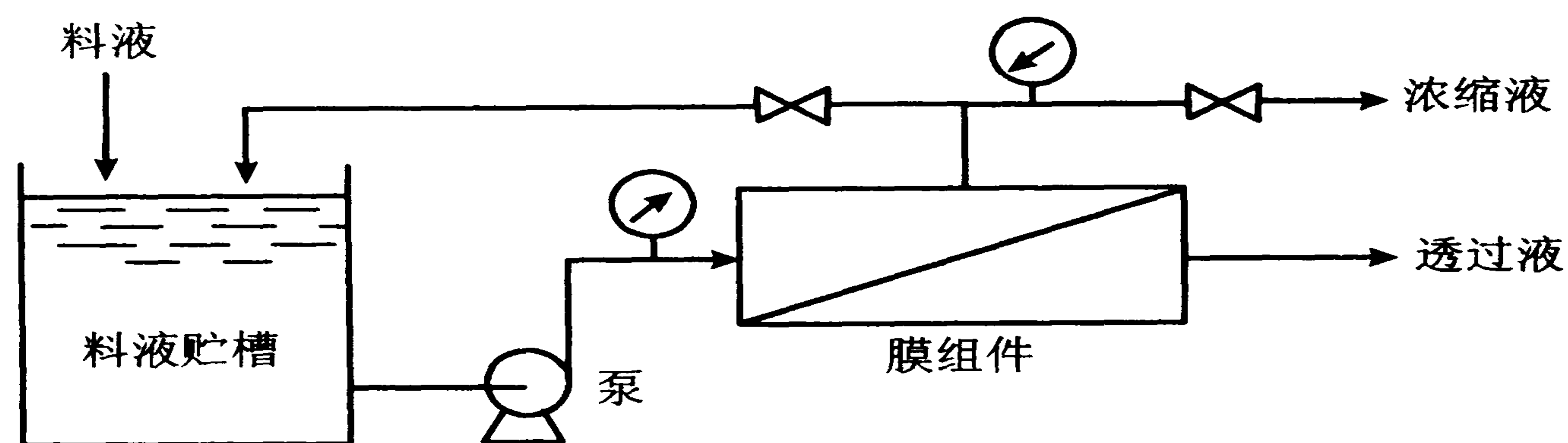


图 10-12 一级一段循环式

(3) 一级多段连续式 一级多段连续式如图 10-13 所示, 这种方式适合于大规模处理系统, 能得到较高的回收率。它是把第一段的浓缩液作为第二段的进料液, 再把第二段的浓缩液作为第三段的进料液, 依次类推。而各段的透过液连续排出。这种方式水的回收率提高, 浓缩液的量减少, 但浓缩液中溶质的含量增大。

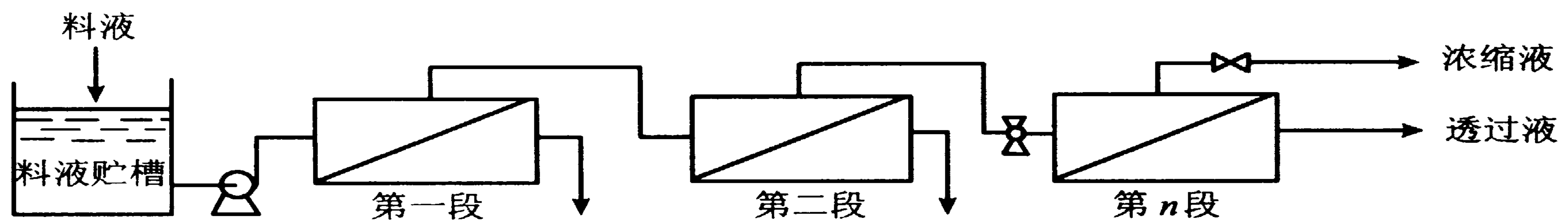


图 10-13 一级多段连续式

这种流程, 料液在各段组件的膜表面上的流速不同, 流速随着段数的增加而下降, 容易使浓差极化加重。为了保证透过液较高的回收率, 同时减少浓差极化的程度, 可将多个组件配置成段, 并且随着段数的增加组件的个数逐渐减少, 使之趋于锥形排列。这种方式得到的浓缩液由于经过多段流动, 压力损失较大, 生产率下降, 为此需增设高压泵, 见图 10-14。

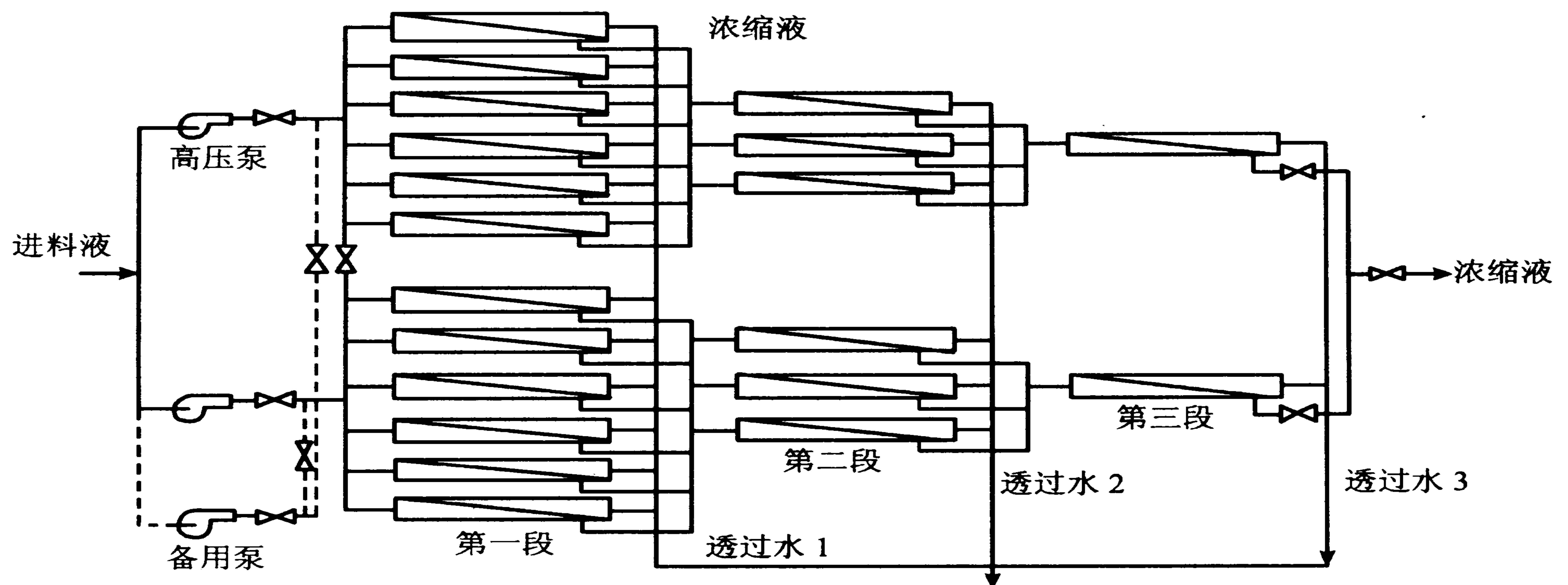


图 10-14 一级多段连续式的锥形排列

(4) 一级多段循环式 一级多段循环式如图 10-15 所示。它将第二段的透过

水返回料槽，与进料液混合后作为第一段的进料液，第二段的进料液为第一段的浓缩液，因此第二段的透过水质较第一段差，这种方法可得到较高浓度的浓缩液。

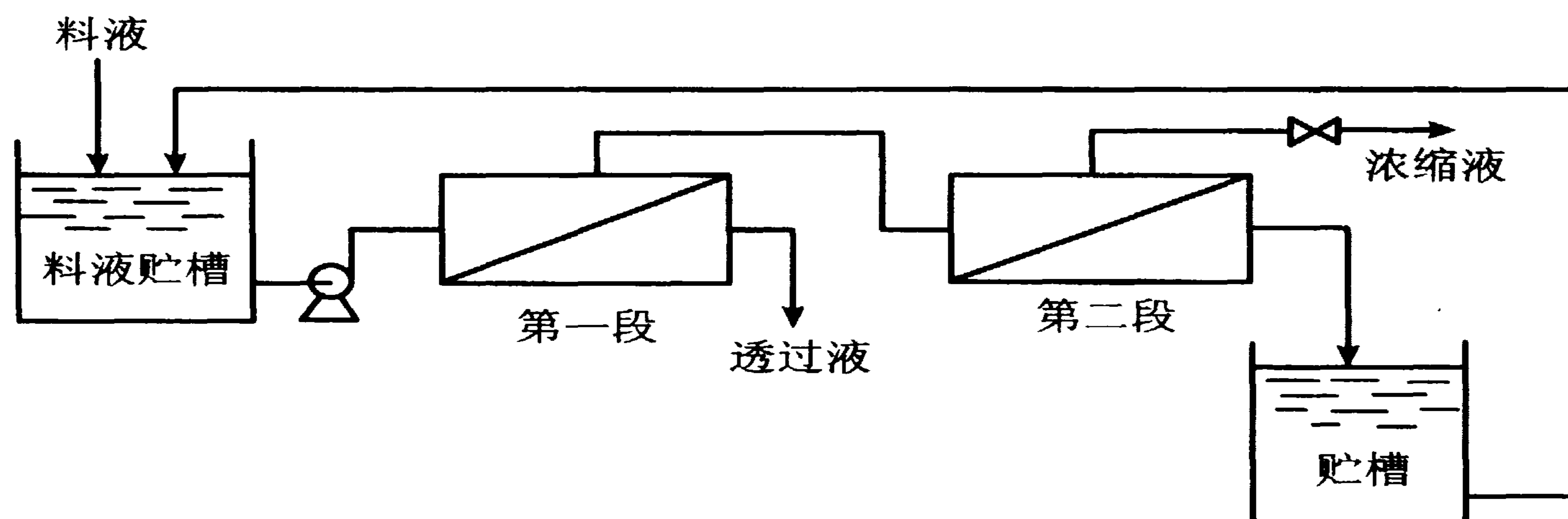


图 10-15 一级多段循环式

(5) 多级多段配置 组件的多级多段配置有连续式和循环式之分，图 10-16 为循环式。它是将前一级的透过液作为后一级的进料液，后一级的浓缩液与前一级的进料液进行混合。这种流程的优点是提高了透过水的回收率及质量，同时对于膜的脱盐性能要求较低，可以采用渗透通量大而脱盐率较低的膜，因此对膜的选择提供了更广的空间；每一级膜两侧的浓差减小，操作压差可以降低，因而对设备的要求降低。缺点是各级多需要泵将料液提高到较高的压力，能耗增加。

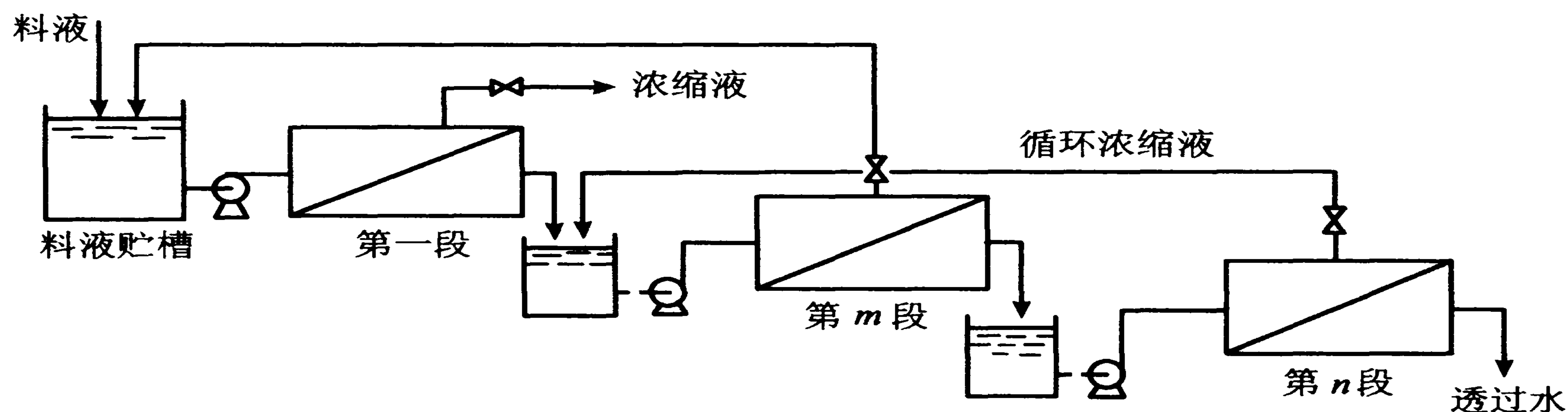


图 10-16 多级多段循环式

3.6.2 超滤的流程

(1) 间歇错流 图 10-17 为间歇错流的流程图。在超滤过程中，为了减轻浓

差极化的影响，膜组件中需保持较高的料液流速，但膜的渗透通量较小，所以料液必需在膜组件中循环多次才能使料液浓缩到要求的程度，这是工业超滤装置最基本的特征。图 10-17 (a) 所示的截留液全循环流程的操作过程如下，料液进入料液槽经多次循环，达到浓度要求时，停止循环，将浓缩液放出，然后加入新的料液进行下一批操作。与全循环相比，部分循环 [如图 10-17 (b)] 中浓缩液从膜组件出来后不回料液槽，而是直接流至循环泵入口，使能耗降低。

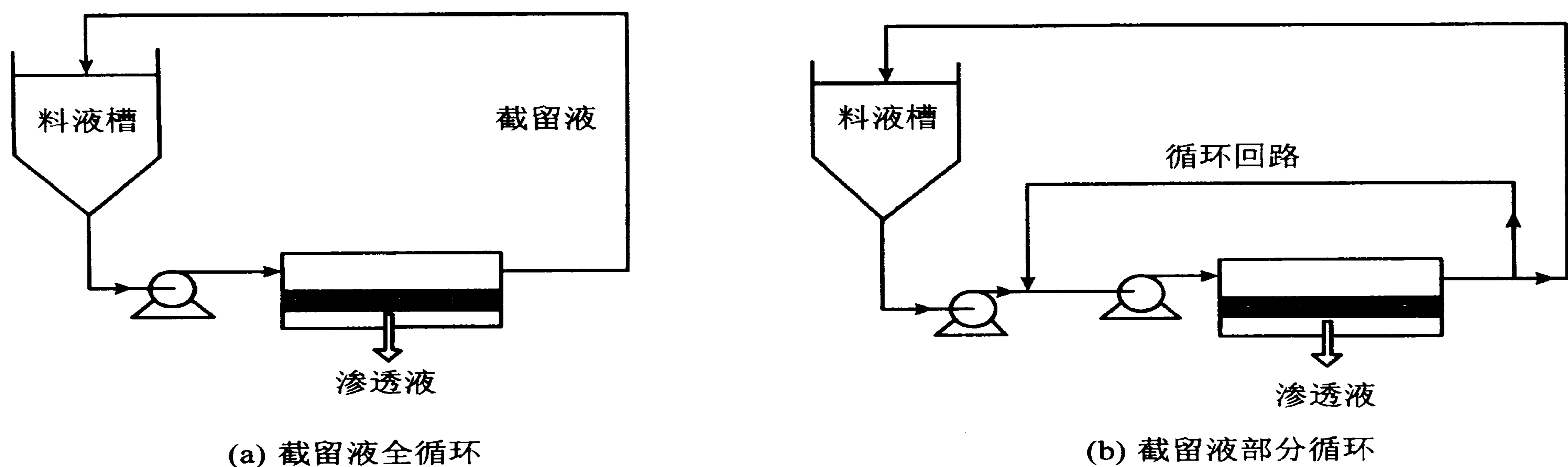


图 10-17 间歇错流

间歇错流操作简单，浓缩速度快，所需膜面积小。操作时料液浓度逐渐升高，当料液浓度较低时，浓差极化影响小，渗透通量大，所以就时间平均而言，通量较高。间歇操作适用于小规模生产。

(2) 连续错流 图 10-18 (a) 是单段连续式操作的流程图。与间歇操作比较，它的特点是超滤过程始终处于接近浓缩液的浓度的条件下进行。因此渗透通量与截留率均较低，为了克服这个缺点，可采用多段连续操作，见图 10-18 (b)，各段中循环液的浓度逐渐升高，在最后一段引出浓缩液。因此，前面几段中料液可以在较低的浓度下操作。连续多段操作在大规模生产中已被普遍使用，特别是在食品工业领域。

3.6.3 反渗透和超滤的装置

从流程可知，反渗透和超滤操作的基本设备包括预处理过滤器、高压泵、膜组件。其中膜组件是反渗透和超滤操作的主体设备。目前，工业上应用的型式主要有板式、管式、螺旋卷式和中空纤维式四种。

经验证明，一种性能良好的膜组件应具备以下条件：①对膜能提供足够的机械支撑并可使高压原料液（气）和低压透过液（气）严格分开；②在能耗最小的条件下，使原料液（气）在膜面上的流动状态均匀合理，以减少浓差极化；③具有尽可能高的膜堆积密度（单位容积内的膜表面积），并使膜的安装和更换方便；④装置牢固、安全可靠、价格低廉和容易维护。

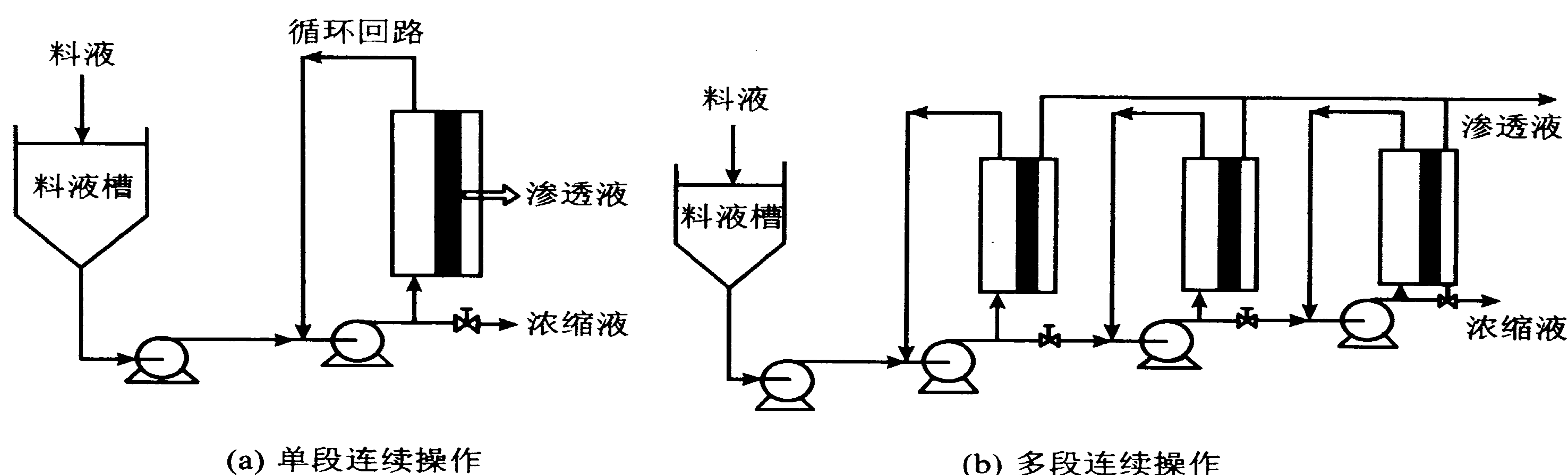


图 10-18 连续错流

(1) 板式膜组件 板式膜组件是膜分离历史上最早问世的一种膜组件形式，其外观很像板框式压滤机。

图 10-19 所示为系紧螺栓式板式膜组件。系紧螺栓式板式膜组件是先由圆形承压板、多孔支撑板和膜经粘连密封构成脱盐板，再将一定数量的这种脱盐板多层堆积起来并放入 O 形密封圈，最后用上、下头盖（法兰）以系紧螺栓固定组成。原水由上头盖进口流经分配孔，在诸多脱盐板的膜面上逐层流动，最后从下头盖的出口流出。与此同时，透过膜的透过液在流经多孔支撑板后，分别于承压板的侧面管口处流出。

板式膜组件的结构简单、牢固，能承受较高压力，维修清洗容易。但料液流动状况不佳，膜堆积密度低，浓差极化严重。通常适用于小规模生产。

(2) 管式膜组件 管式膜组件的结构主要是把膜和支撑体均制成管状，使两者装在一起，或者将膜直接刮在支撑管内（或管外），再将一定数量的膜管以一定方式联成一体而组成，其外形类似于列管式换热器。

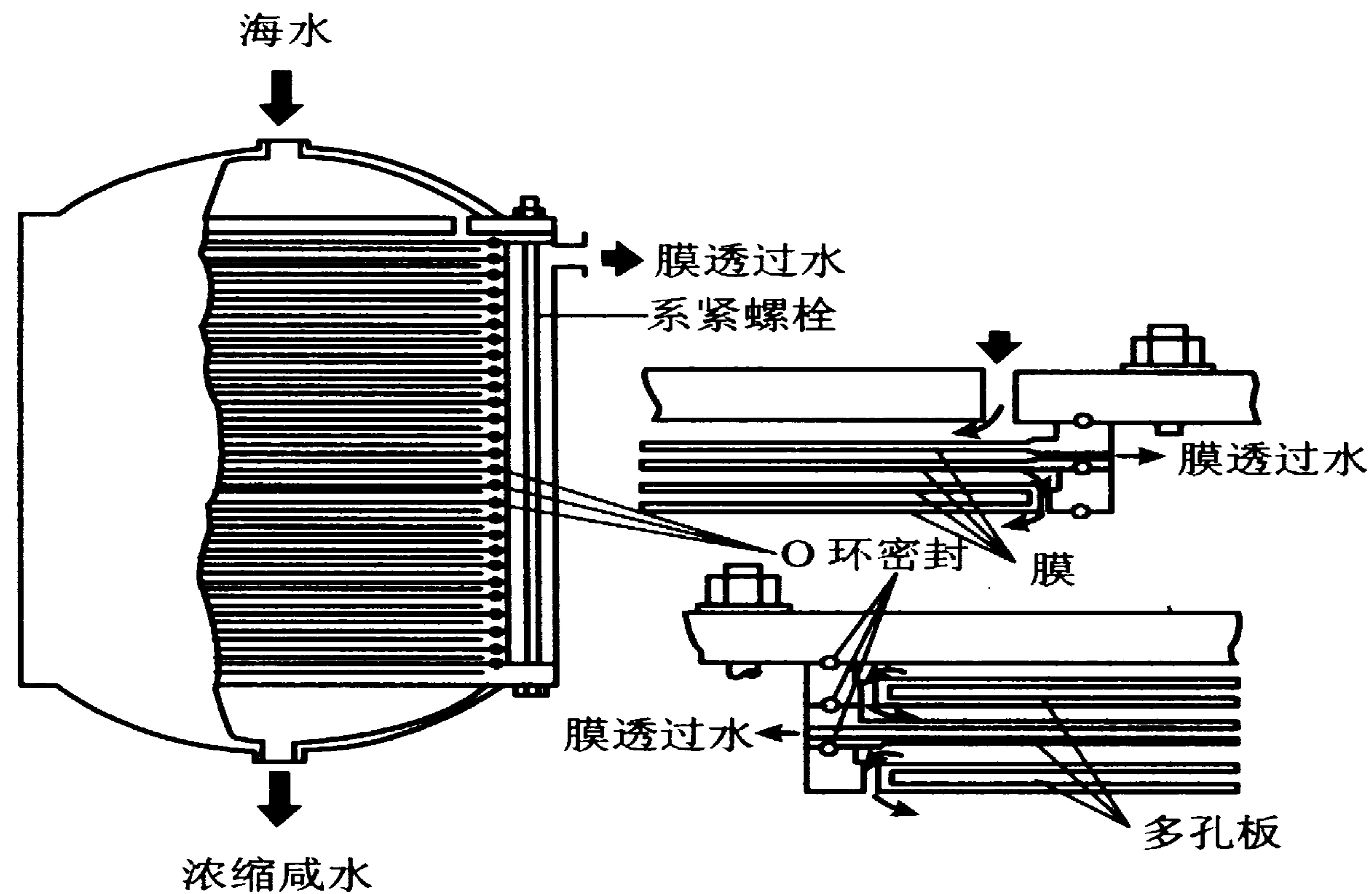


图 10-19 系紧螺栓式板式膜组件

管式膜组件的形式较多，按其连接方式可分为单管式和管束式；按其作用方式又可分为内压型和外压型。内压型膜组件分离膜被镶在管内，操作时料液在管内流动，水透过膜、多孔管流入管外；外压型膜组件与内压型恰好相反，分离膜是被刮在多孔管外表面上，水的透过方向是由管外流向管内。图 10-20 为外压型管式膜组件。

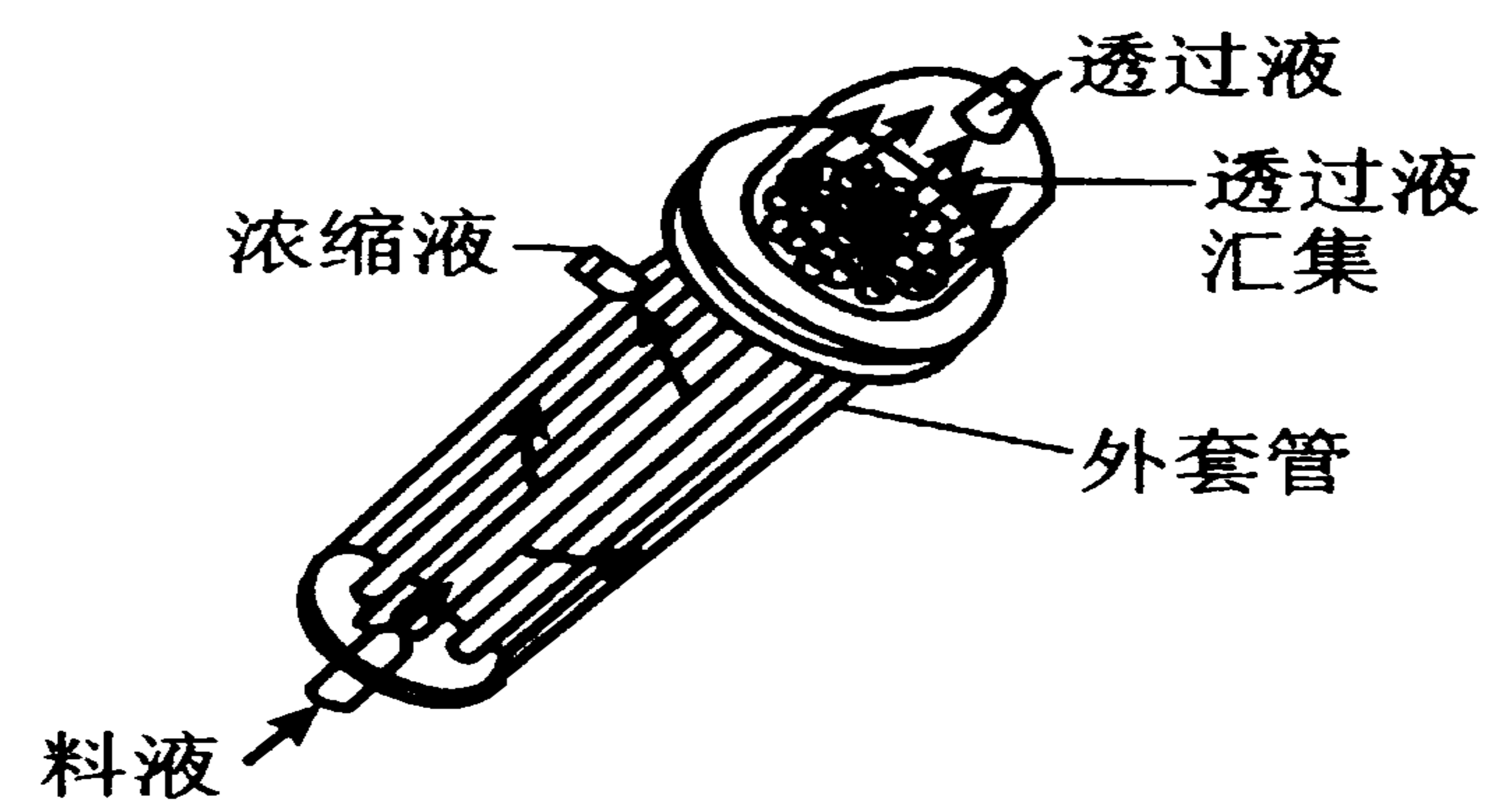


图 10-20 外压型管式膜组件

管式膜组件的内径较大，结构简单，适合于处理悬浮物含量较高的料液，分离操作完成后的清洗比较容易，合适的流动状态可以减轻浓差极化和膜污染。但在各种膜组件中，管式膜的膜堆积密度最小，此外管口的密封也比较困难。

(3) 螺旋卷式膜组件 如图 10-21 所示，螺旋卷式膜组件的结构是由膜—多孔支撑层—膜—隔网这样一组多层材料依次叠合，绕中心集水管紧密地卷在一起，从而形成一个膜卷（或称膜元件），再装入圆柱形压力容器内构成一个螺旋卷式膜组件。

在实际应用中，通常是把几个膜元件的中心管密封串联起来，再安装到压力容器中，组成一个单元。原料液在管间流动，透过液则沿着螺旋方向在两层膜间的多孔支撑体中流动，最后汇集到中心集水管中被导出。

螺旋卷式膜组件的优点是结构紧凑，膜堆积密度大（ $830 \sim 1\,600 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ），膜组件简单，价格较便宜。但缺点是处理悬浮物浓度较高的料液时容易发生阻塞现象。

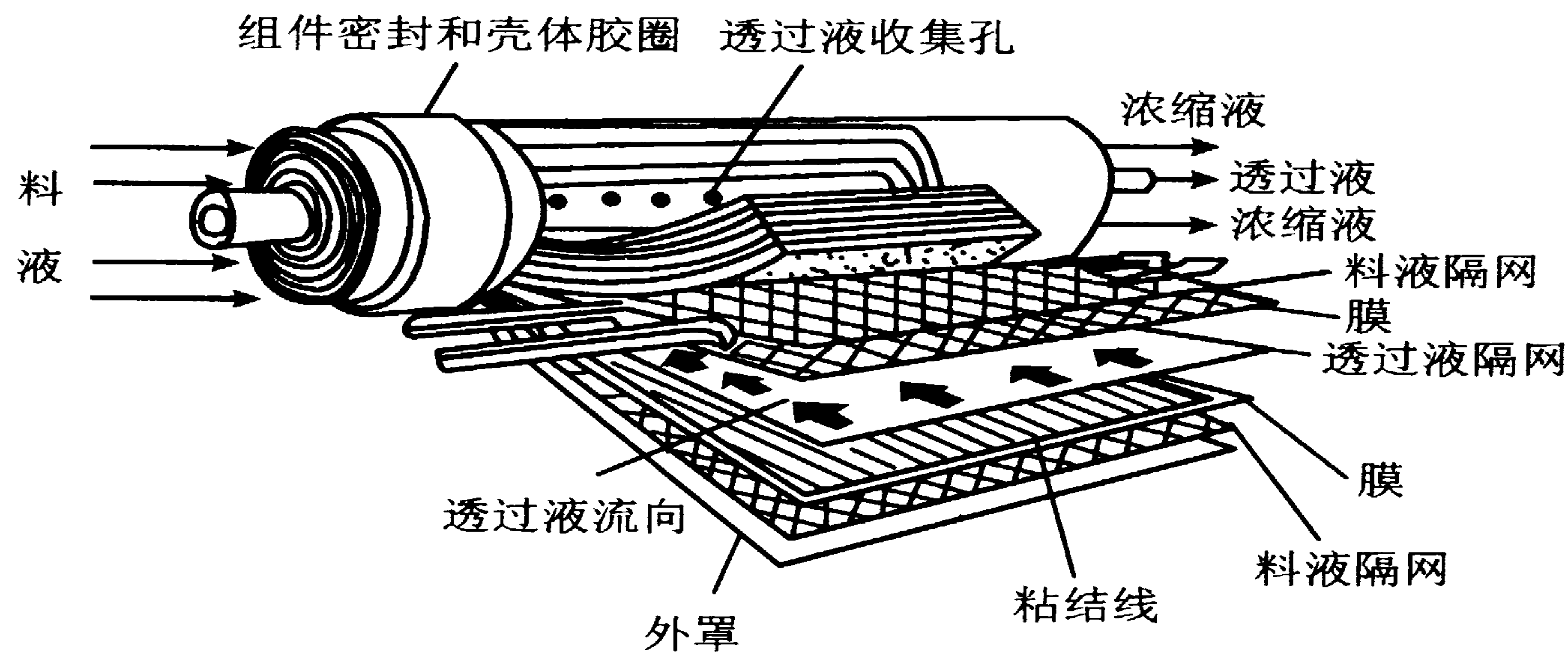


图 10-21 螺旋卷式膜组件

(4) 中空纤维（毛细管）膜组件 中空纤维式膜是一种极细的空心膜管，其特点是具有在高压下不产生变形的强度。

中空纤维膜组件有数百万个中空纤维膜固定在圆筒型耐压容器中构成（图 10-22）。严格地讲，内径为 $40 \sim 80 \mu\text{m}$ 的膜称为中空纤维膜，而内径为 $0.25 \sim 2.5 \text{ mm}$ 的膜称为毛细管膜。由于两种膜组件的结构基本相同，故一般将这两种膜装置统称为中空纤维膜组件。毛细管膜的耐压能力在 1.0 MPa 以下，主要用于超滤和微滤；中空纤维膜组件耐压能力较高，可达 10 MPa ，常用于反渗透。

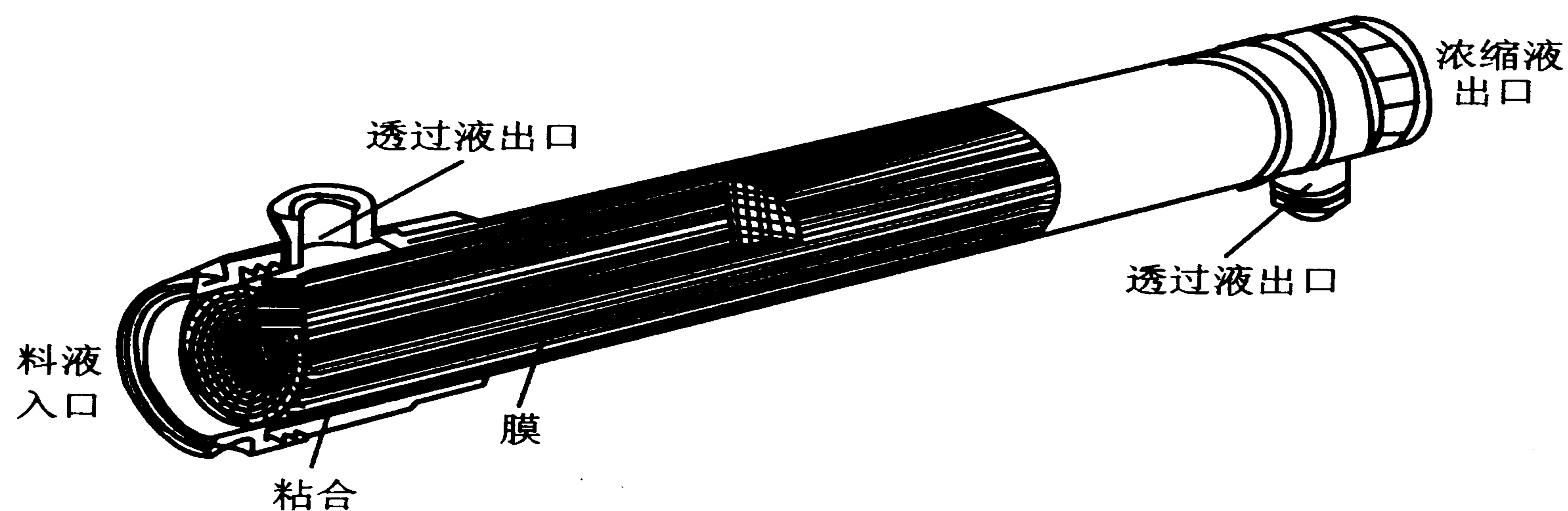


图 10-22 中空纤维膜组件

中空纤维膜组件用外压式操作（料液走管间）时，流动容易形成沟流效应，浓差极化控制比较困难；采用内压式操作（料液走管内）时，应注意防止料液中的悬浮物堵塞膜孔。

中空纤维式膜的膜堆积密度大，一般可达 $16\ 000 \sim 30\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$ ，设备紧凑，适用于大规模工业应用。

3.6.4 反渗透和超滤在食品工业中的应用

从 20 世纪 60 年代初，膜分离技术就开始应用于食品工业。最初是电渗析技术应用于乳品工业和果汁浓缩，以后超滤、反渗透技术的应用也越来越广，已逐步应用于饮料、果汁、饮用水、乳品、酒类、酶制剂和食品添加剂等多方面。比较成熟的工业应用实例有：

(1) 矿泉水的生产 根据水源水质的区别，可采用不同的膜分离方案。对于胶体、微粒含量较少，浊度较低，水质稳定的水源，可采用多级微滤串联；对于胶体、微粒含量较多的水源，则采用微滤和超滤组合的方案。

(2) 纯净水的制备 图 10-23 是针对轻工业部行业纯净水标准和卫生部国家纯净水标准，以我国多数城市自来水为设计依据，研究开发的二级反渗透制备纯净水工艺，该工艺已被许多著名的纯净水制造企业应用，实践证明该工艺制造的纯净水透明度极高，口感佳，细菌控制安全。

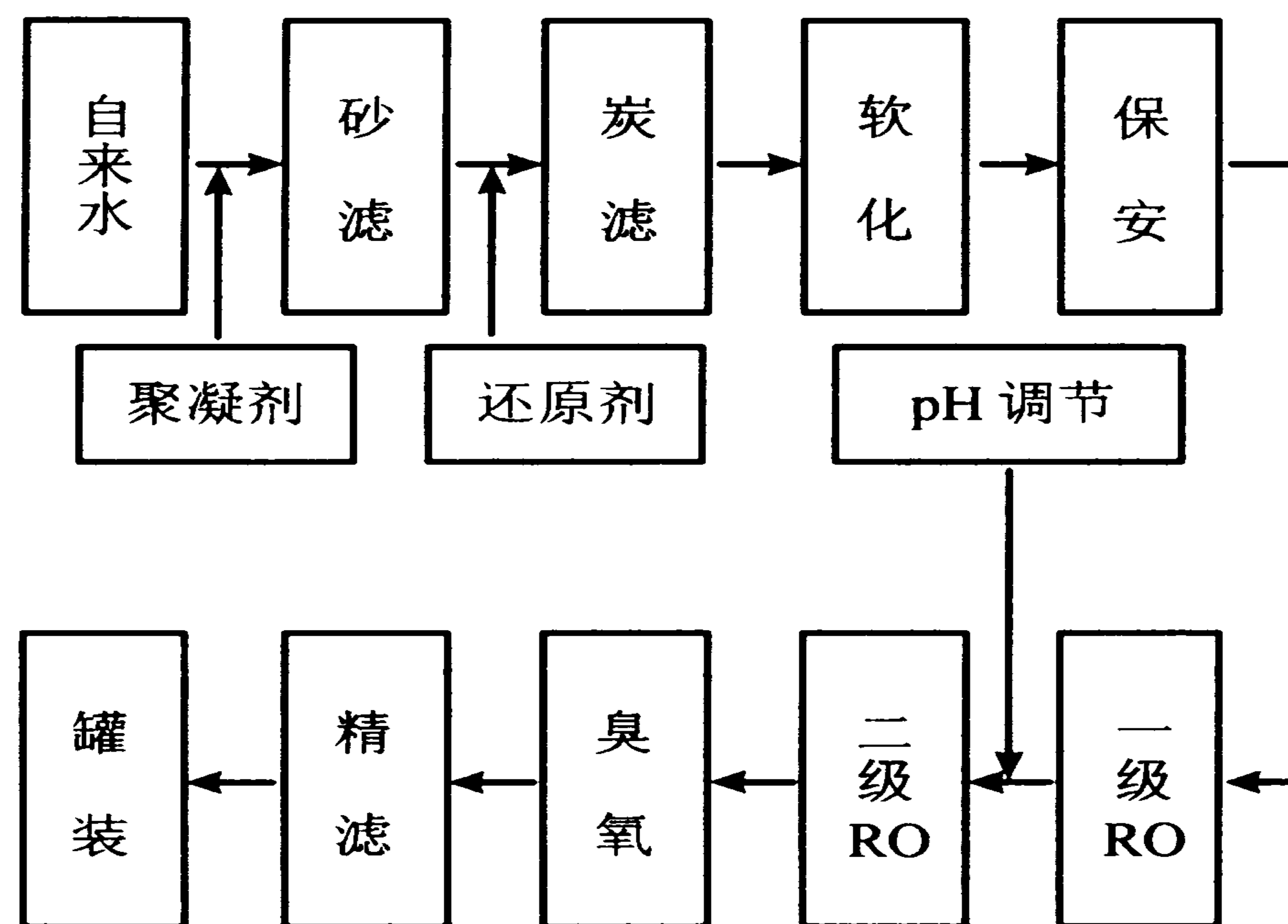


图 10-23 二级 RO 制纯净水

(3) 果汁的澄清 常规果汁澄清方法，首先加入酶以破坏果胶，然后加硅溶

胶和明胶，静置后取上清液，加硅藻土过滤，加膨润土通过板框压滤机过滤，最后杀菌得成品。而超滤法澄清果汁，加酶后，只需经超滤即可得成品。

超滤法与常规方法相比，可提高产量 5%~8%，可改善果汁的口味，保持风味和营养成分。实验证明，果汁超滤后维生素 C 的透过率在 86% 以上，总糖和酸的透过率在 90% 以上，钾的透过率达 99%，钙 85%，镁、磷也在 90% 以上。

(4) 果汁浓缩 食品浓缩技术有三种：蒸发、冷冻浓缩和膜分离，其中膜分离是最节能的方法，并能最大限度地保持果汁的风味和营养成分，例如果汁中的芳香成分在蒸发浓缩中几乎全部损失，冷冻浓缩可保留 8%，而膜分离可保留 30%~60%。

但是由于果汁渗透压较高，利用一级反渗透很难将果汁浓缩到蒸发所达到的浓度，一般只为 25~30 这极大地限制了反渗透浓缩果汁的工业化。FMC 公司和杜邦公司的合资企业 Separasystems LP 研制出一套联合膜分离装置，称为 Freshnote 系统，能将橙汁浓缩到 60 以上。其工艺流程图 10-24。利用此装置生产的浓缩汁用水稀释复原后，经气相色谱和感官鉴定证明，其风味与原果汁几乎没有差别。

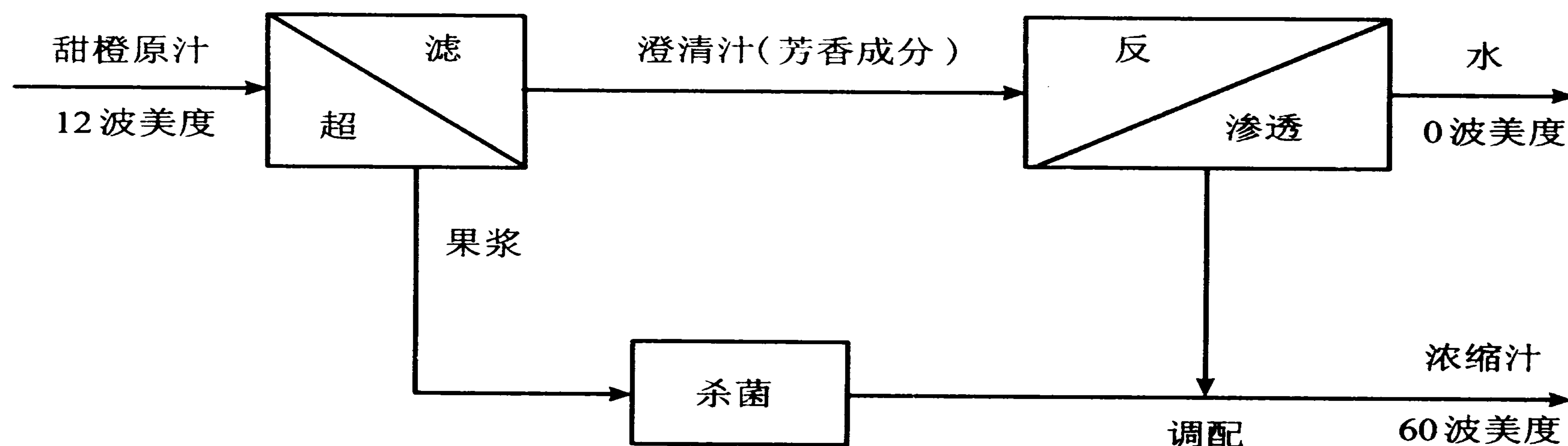


图 10-24 Freshnote 系统

(5) 乳清蛋白的回收 用原乳生产干酪时，产生干酪乳清，其中含 0.7% 的蛋白质，5% 的乳糖。将干酪乳清浓缩、干燥可得到乳清蛋白粉。但利用蒸发浓缩，不仅能耗大，而且含有大量乳糖和盐类，影响乳清蛋白更有效的应用。利用超滤和反渗透可以很好地解决这个问题。

干酪乳清先经预处理，pH 值调整到 5.2~5.9，在 71~85℃ 下杀菌 15 s，然后用截留相对分子质量为 20 000~25 000 的超滤膜进行超滤，乳清蛋白有 95%

~99%被截留，而含有乳糖和盐类的溶液透过膜，截留下来的乳清蛋白经喷雾干燥可得乳清粉。透过的乳糖液经反渗透，可得到乳糖浓缩液。

(6) 啤酒的精制 利用反渗透法除醇，可生产无醇啤酒。将啤酒分批或连续地泵入反渗透膜组件，水和酒精透过膜，而较大分子的芳香物质被膜截留，保留在啤酒中。

4 电渗析

对电渗析的研究始于 20 世纪 30 年代，但到了 1952 年才由美国 Hass 公司制成了有一定实用价值的膜，1957 年有了工业规模的电渗析脱盐厂，迄今为止电渗析仍主要用于处理咸水提供饮用水，但在食品、化工、废水处理等方面的应用也日益广泛。在食品工业中目前主要集中在工业用水的纯化处理上，如汽水或啤酒用水的纯化处理上等，但也开始应用于柠檬酸提取工艺的研究。在国外，电渗析主要用于大规模的乳清加工。

4.1 基本原理

电渗析用于处理电解质溶液，它是在直流电场作用下，以电位差为推动力，溶液中的离子选择性地通过离子交换膜的过程。目前电渗析主要用于溶液中电解质的分离，所以本节主要针对盐水中 NaCl 的脱除来说明电渗析的原理。图 10-25 是除去水中的 NaCl 的电渗析器示意图。在正负两极间是交替排列的阳离子交换膜（简称阳膜）和阴离子交换膜（简称阴膜），称为膜堆，并依次构成浓缩室与淡化室。

阳膜由带负电荷的酸性活性基团（如磺酸基）的阳离子交换树脂构成，它能选择性地使阳离子透过，而阴离子不能透

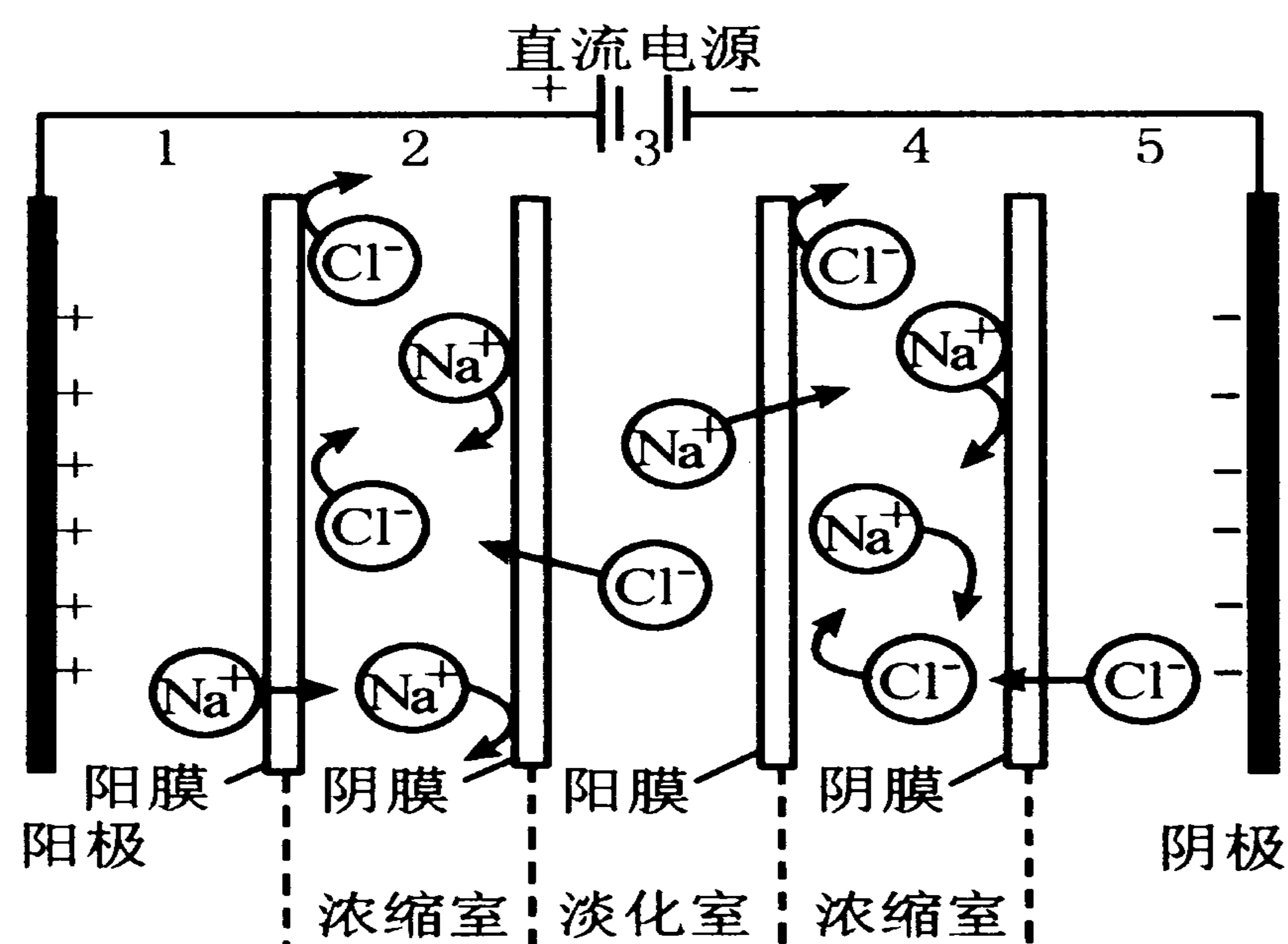


图 10-25 电渗析过程示意图

过。阴膜由带正电荷的碱性活性基团（胺基）的阴离子交换树脂构成，它能选择性地使阴离子透过，而阳离子不能透过。

以 NaCl 为例。用泵将 NaCl 水溶液送至总管分配到每一个并联的隔室中，在直流电场作用下，溶液中的阳离子（ Na^+ ）向阴极迁移，而溶液中的阴离子（ Cl^- ）向阳极迁移。如隔室 3 中，阳离子（ Na^+ ）通过阳膜，阴离子（ Cl^- ）通过阴膜，这样隔室 3 中的 Na^+ 和 Cl^- 分别进入相邻的隔室而使隔室 3 中的 NaCl 浓度逐渐降低，成为淡化室；而隔室 2、4 中 Na^+ 和 Cl^- 分别被阴膜和阳膜阻挡而不能透过，使隔室 2、4 中 NaCl 浓度逐渐升高，成为浓缩室。将淡化室和浓缩室中溶液分别汇总就可得到稀产品水和浓缩盐水。

综上所述，在电渗析过程中，起分离作用的过程是与离子交换膜所带电荷相反的离子穿过膜的迁移过程（称为反离子迁移）。

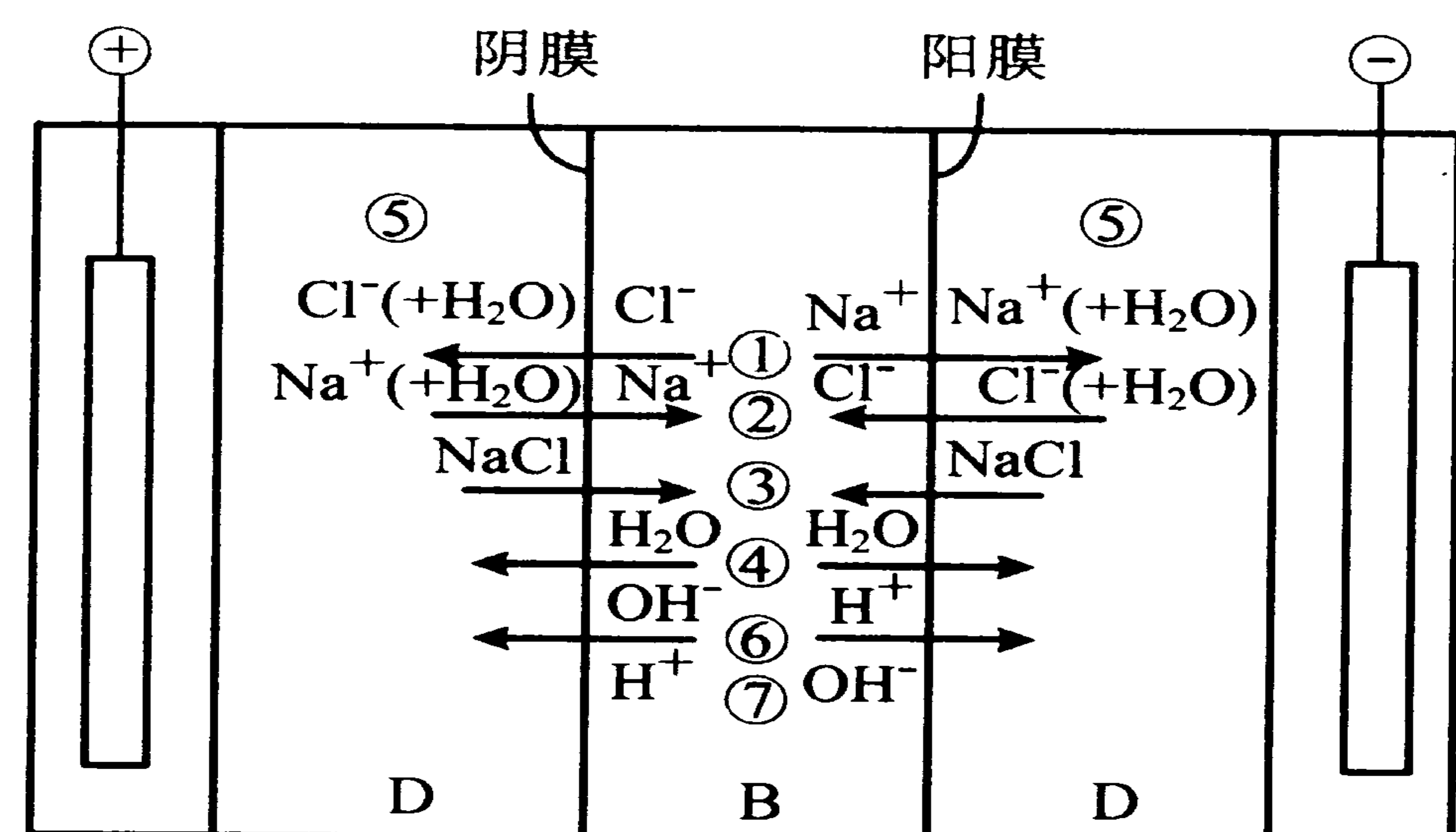
4.2 电渗析中的传递过程与伴随过程

反离子迁移是在电渗析中起分离作用的主要传递过程，它是使盐水淡化所必须的传递过程。但是，在电渗析中还伴随存在其他的一些有害的过程，参见图 10-26。

(1) 同名离子迁移 指与离子交换膜上固定离子电荷符号相同的离子通过膜的传递。虽然理论上由于同性相斥的作用，阴离子不能通过阳膜，阳离子不能通过阴膜。但实际上，膜上的带电荷的基团的相斥作用并不能完全阻止同名离子的透过。浓缩室中的阴阳离子在电场的作用下也会分别穿过阳膜和阴膜而进入淡化室。

(2) 电解质的浓差扩散 由于浓度差电解质自浓缩室向两侧淡化室扩散。

(3) 水的渗透 在渗透压的作用下，溶剂（水）从淡化室向浓缩室渗透。



- D. 浓缩室 B. 淡化室
 ①反离子迁移 ②同名离子迁移
 ③电解质的浓差扩散 ④水的渗透
 ⑤水的电渗透 ⑥水的电解 ⑦压差渗漏

图 10-26 电渗析工作时发生的各种过程

(4) 水的电渗透 由于离子的水合作用, 在反离子迁移和同名离子迁移的同时都会携带一定数量的水分子一起迁移。

(5) 水的电解 当发生浓差极化时, 水电解产生 H^+ 和 OH^- 也可通过膜。

(6) 压差渗漏 当膜的两侧产生压差时, 溶液将由压力大的一侧向压力小的一侧渗漏。

以上这些过程将使电渗析的效率降低, 能量消耗增大, 所以应尽可能降低这些过程的发生。

4.3 离子交换膜的选择透过性

膜对离子的选择性透过机理和离子在膜中的迁移历程可由膜的孔隙作用、静电作用和在外力作用下的定向扩散作用来说明。

4.3.1 孔隙作用

离子交换膜是一种由高分子材料制成的具有离子交换基团的薄膜, 除具有立体网状结构和无规则的毛细孔隙外, 还有固定在毛细孔隙壁上的离子基团。若膜上连接的是酸性活性基团 (例如 $-SO_3H$), 则称之为阳离子交换膜 (简称为阳膜); 若连接的是碱性活性基团 [如 $-N(CH_3)_3OH$], 则称之为阴离子交换膜 (简称为阴膜)。图 10-27 所示的限为磺酸型阳膜的孔隙结构。膜上的孔隙是贯穿膜体内部的弯曲通道, 作为离子通过膜的门户和通道, 使被选择吸附的离子得以从膜的一侧进入另一侧。

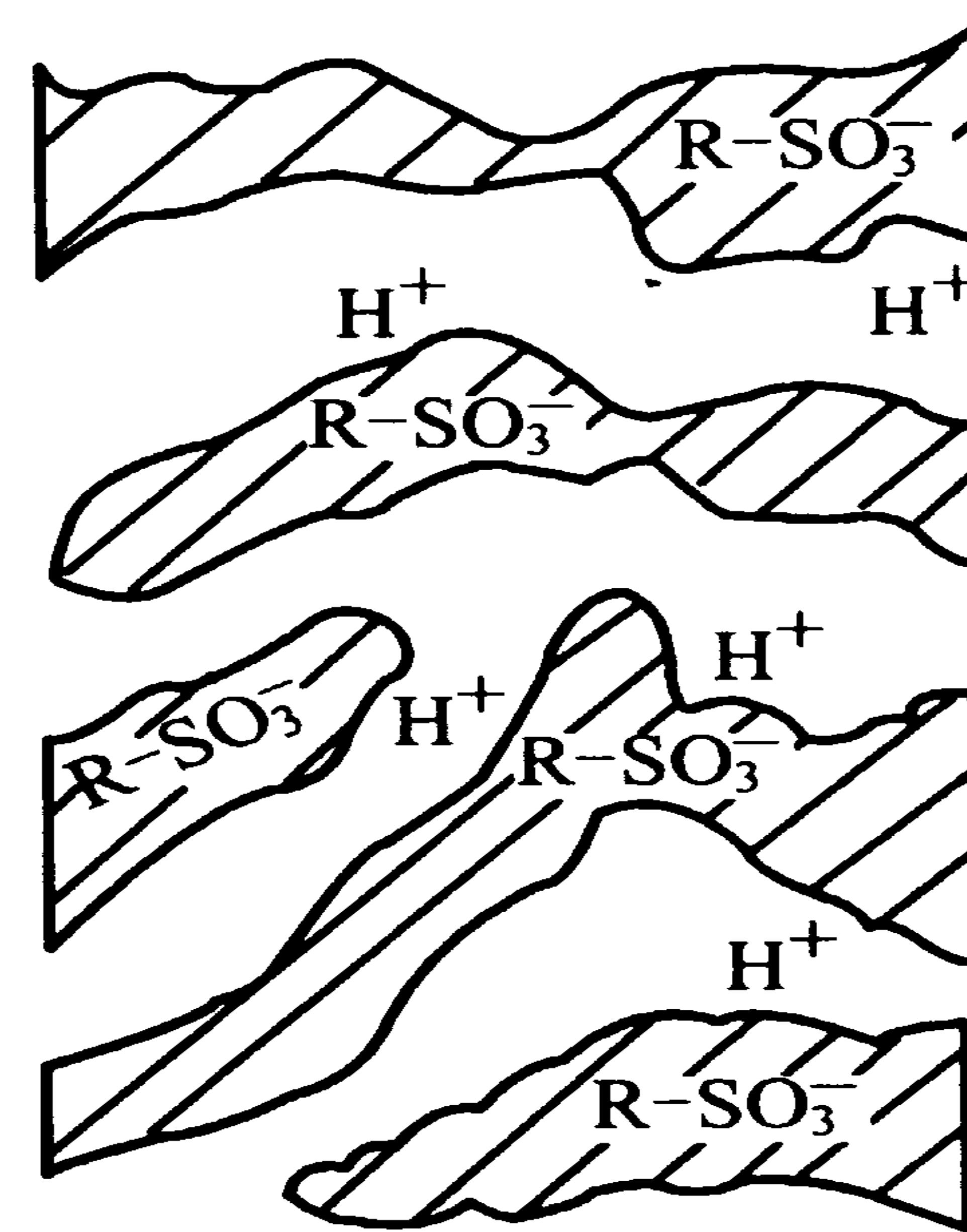


图 10-27 磺酸型阳膜的孔隙结构

4.3.2 静电作用

在膜的化学结构中, 膜体内分布着带电荷的固定离子基团, 如图 10-28 所示。因此, 在膜内形成强烈的电场: 阳膜为负电场, 阴膜为正电场。根据静电效应的原理, 膜与带电离子将发生静电作用: 同电性相斥, 异电性相吸。作用的结果, 阳膜只能选择吸附阳离子, 阴膜只能选择吸附阴离子。它们都分别排斥与各自电场性质相同的同名离子。

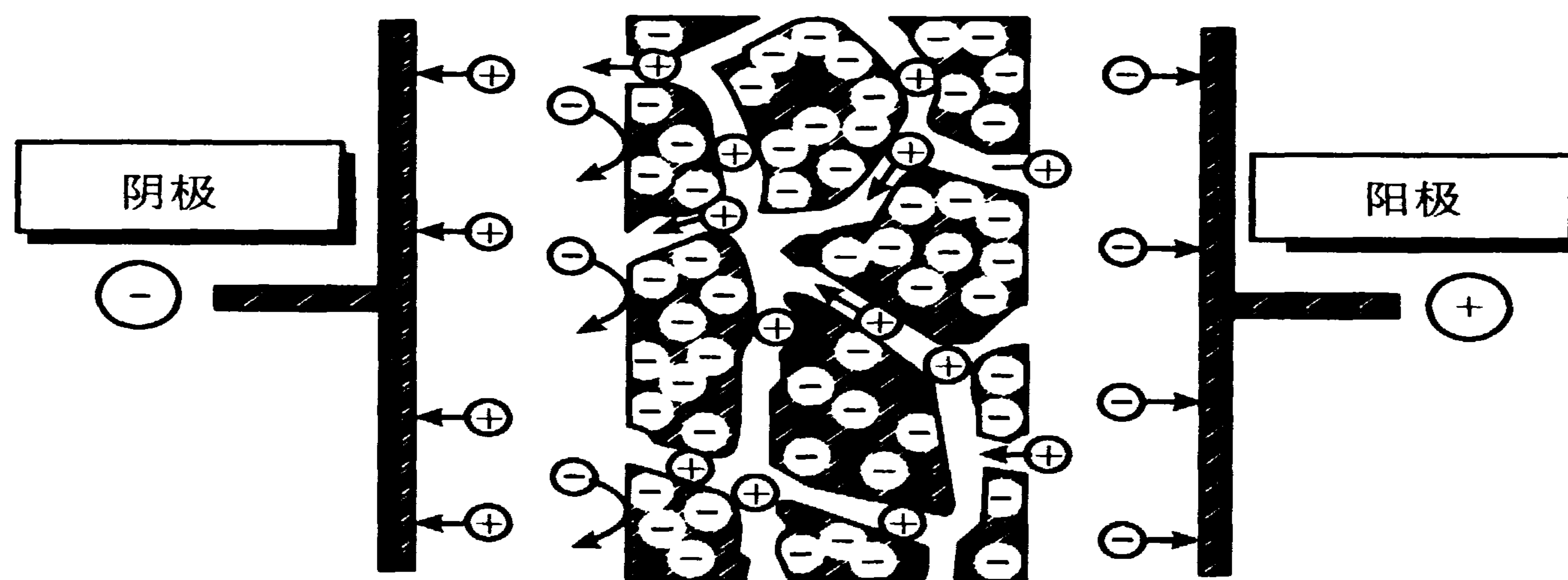


图 10-28 离子交换膜的选择透过性

4.3.3 扩散作用

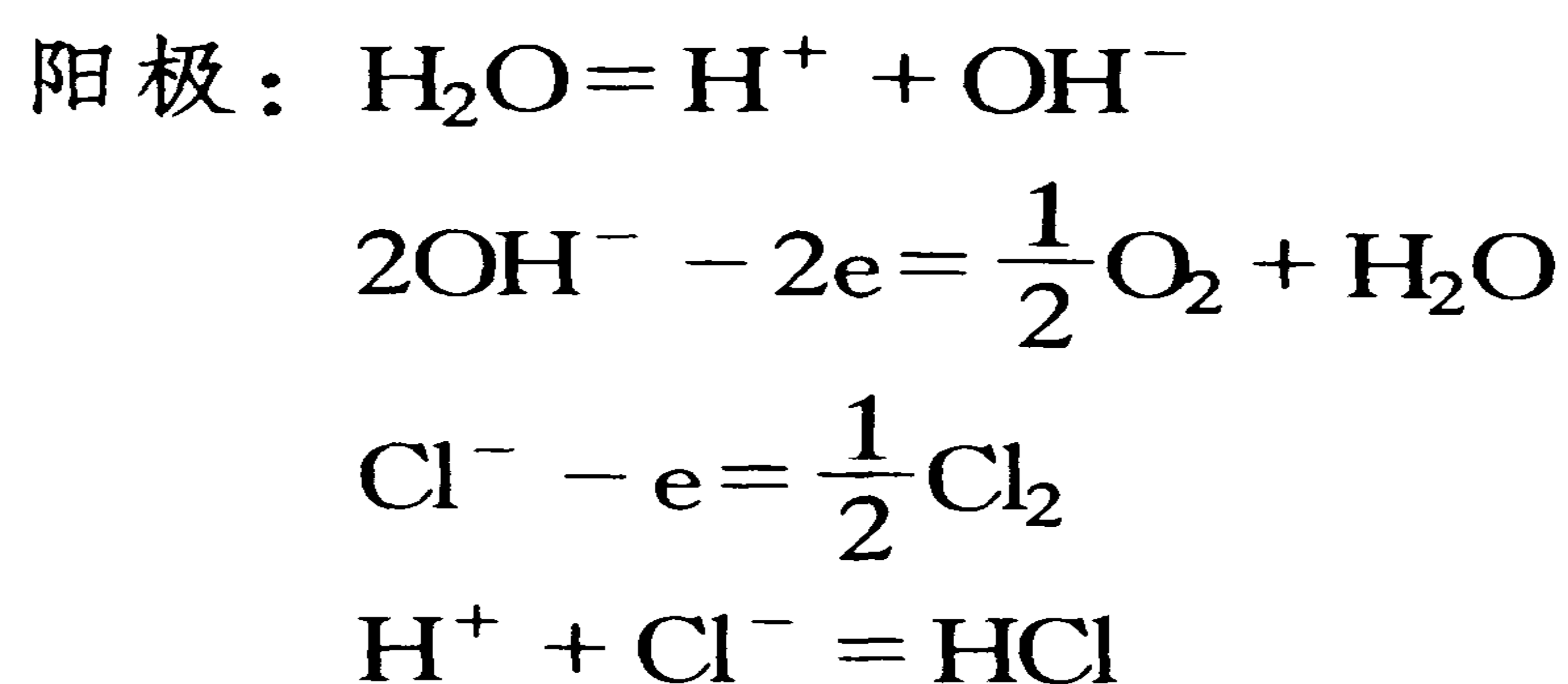
离子交换膜的透过现象，可分为选择吸附、交换解吸、传递转移三个阶段。膜对离子所具有的传递迁移能力，通常称之为扩散作用。扩散作用依赖于膜内活性离子基团和孔隙的存在，然而离子的定向迁移是外加电场力推动的结果。具体地说，反离子被膜中的活性离子基团所吸附，并在外加电场的作用下不断地吸附和解吸，沿弯曲的毛细孔道从膜的一侧进入另一侧。参见图 10-28。

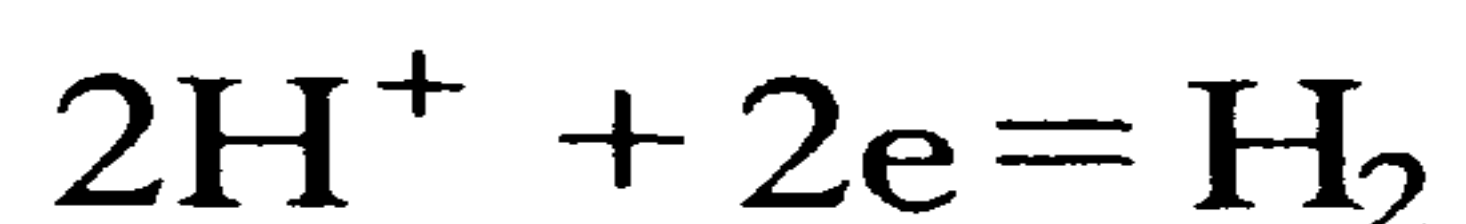
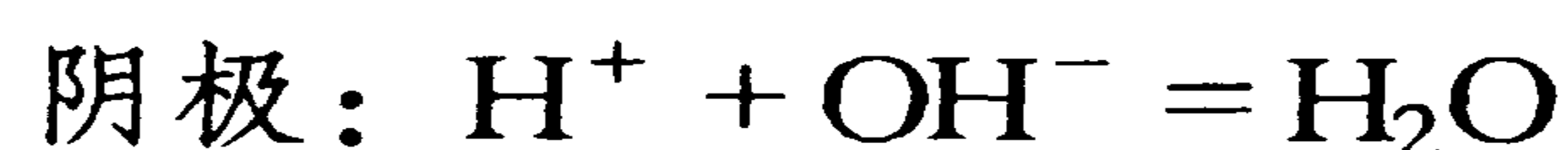
4.4 电渗析中的电化学过程

电渗析过程的推动力是电位差，为了使电渗析过程不断进行，正负离子定向移动，需要在两极间施加一定的电位差（电压）。电渗析过程所需电压的大小取决于以下几个方面。

4.4.1 电极反应

电渗析中，在阳极和阴极分别进行着氧化和还原反应，这就是电极反应。以 NaCl 水溶液为例，其电极反应为：





当溶液中存在其他的杂质时,还会发生相应的副反应。

进行这些电极反应,必须施加一定的电位差,称为电极电位,电极反应达到平衡时的电位称为平衡电极电位。为了使电极反应正常进行,电极电位必需大于平衡电极电位,两者之差称为过电位。过电位与电极的电流密度和极室中离子浓度分布等因素有关。降低电极的电流密度,提高极水温度和湍流程度可减少过电压。

由于电极反应的结果,使阳极室中溶液呈酸性,阴极室中溶液呈碱性,称为阳极废水和阴极废水。当水中存在 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 之类的离子时,就会生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 等水垢,所以需要将阳极和阴极废水及时排出。

4.4.2 膜电位

在电渗析器中膜两侧的溶液浓度存在差异,浓缩室侧高,淡化室侧低。浓度高的一侧中的离子有朝浓度低的一侧扩散的倾向,这种倾向产生的电位差称为膜电位。电渗析过程中,为使离子从浓度低的一侧向浓度高的一侧移动必须克服膜电位。

4.4.3 电阻

电渗析器的电阻主要是溶液电阻和膜电阻。溶液电阻包括极室、浓缩室和淡化室中溶液的电阻,其中淡化室占主要部分。溶液中产生沉淀、结垢和浓差极化将使电阻增加。

4.4.4 电流

电渗析器所需电压为电极电位、膜电位和克服各项电阻所需电压之和,它随电流大小而异。电渗析器中离子从淡化室向浓缩室的迁移量是按照化学电当量随电流的大小而定。电流大,淡化室向浓缩室迁移的离子量大。另一方面,电流大,电极反应所需的过电压大,克服每个膜对(由一张阳膜和一张阴膜,即一个淡化室和一个浓缩室组成)中溶液和膜电阻所需的电压也大,因而脱除每当量离子所需的电耗大。此外,在电渗析器中不论串联多少膜对,电极反应消耗的电能为定值。所以,为了减少电耗,电渗析器均采用很多膜对串联结构,通常,工业上每台电渗析器串联 200~300 个膜对,甚至上千个膜对。

4.5 浓差极化

4.5.1 浓差极化和极限电流密度

在利用离子交换膜进行电渗析过程时，由于反离子在膜内的迁移数大于其在溶液中的迁移数，从而造成淡化室中膜与溶液的界面处离子供不应求，膜面上溶液的含盐量低于主体溶液中的含盐量，形成了浓度边界层。在浓度差的推动下，盐分进行扩散迁移，力图补充界面处离子的不足。但当电流继续增加到某一数值时，扩散迁移量达到最大值，界面处的盐浓度趋于零，形成了离子耗尽层，达到“极限状态”。这时的电流称为极限电流，相应的电流密度称为极限电流密度 i_{lim} 。

若进一步增加电流密度（即 $i > i_{lim}$ ），则需增加界面层的电压降，以加大离子的迁移速度。当电压达到某一电位临界值时，发生了水分子的离解反应，产生大量的 H^+ 和 OH^- ，这些 H^+ 和 OH^- 的迁移，形成超过极限的那部分电流，这就是离子交换膜的极化现象，见图 10-29。

离子交换膜的极化现象对电渗析过程是有害的。浓差极化对电渗析产生不利影响，主要表现在：

①极化时淡化室膜面附近的离子浓度比溶液主体的浓度低得多，将引起很高的极化电位。

②当发生极化时，淡化室阳膜侧的水离解产生的 H^+ 离子透过阳膜进入浓缩室，使膜面处呈碱性，当溶液中存在 Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， HCO_3^- 等时，易在阳膜面上形成 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 沉淀。

淡化室的阴膜侧水离解产生的 OH^- 离子透过阴膜进入浓缩室，则在浓缩室的阴膜侧易生成 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 沉淀。

③浓差极化使水离解，产生的 H^+ 与 OH^- 代替反离子传递部分电流，使电流效率降低。

④由于浓差极化将引起溶液电阻、膜电阻以及膜电位增加，使所需的操作电压增加，电耗大。在电压一定的条件下，则电流密度将下降，使水的脱盐率下降或产水量降低。

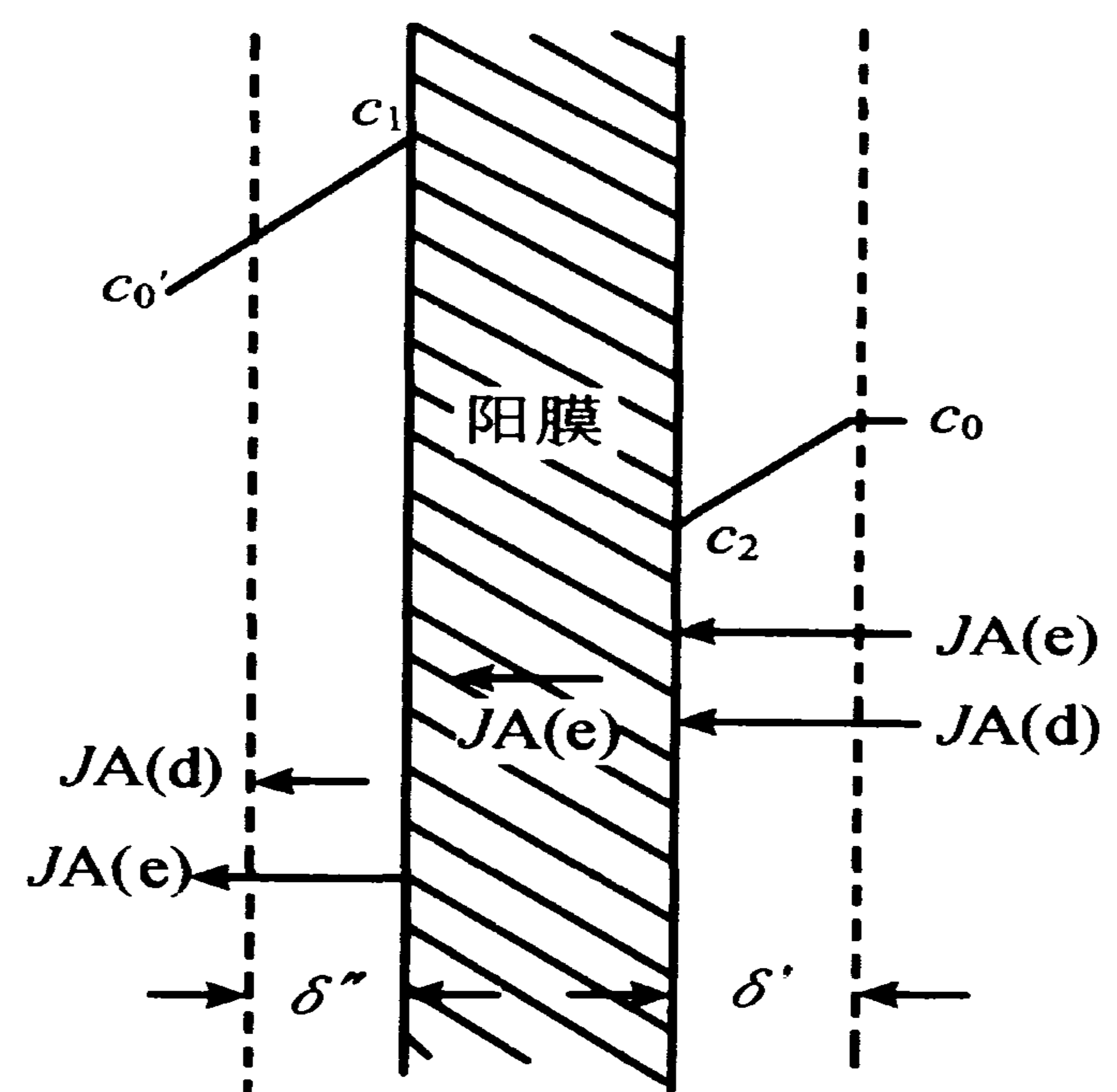


图 10-29 极化时的浓度分布和离子迁移

此外，浓差极化引起溶液 pH 值的变化，将使离子交换膜受到腐蚀而影响其使用寿命。

4.5.2 防治极化的方法

为避免极化的产生，减轻其危害，可以采取以下措施：①严格控制操作电流，使其低于极限电流密度。②提高淡化室两侧离子的传递速度。③定期清洗沉淀或采用防垢剂和倒换电极等措施来消除沉淀。也可以对水进行预处理，除去 Ca^{2+} ， Mg^{2+} ，防止沉淀产生。④提高温度可以减小溶液粘度，减少层流层厚度，提高离子扩散系数，有利于减轻极化的影响，使电渗析有可能在较高的电流密度下操作。所以高温电渗析（一般 80°C 左右）是电渗析的一个发展方向。高温电渗析的关键是制备耐高温的离子交换膜。

4.5.3 极限电流密度的计算

阳离子在膜内的迁移数 \bar{t}_A 大于它在溶液中的迁移数 t_A ，所以当电渗析器中的电流密度为 i 时，在阳膜和溶液中阳离子 A^+ 的电迁移传递通量分别为 $\bar{j}_A(e)$ 和 $j_A(e)$ 。

$$\bar{j}_A(e) = \frac{i}{ZF} \bar{t}_A \quad (10-18)$$

$$j_A(e) = \frac{i}{ZF} t_A \quad (10-19)$$

式中： Z 为阳离子 A 的价数； F 为法拉第常数， $96\,500\text{ C/mol}$ 。

因此 $\bar{j}_A(e)$ 大于 $j_A(e)$ ，这将导致膜面阳离子 A 的浓度下降，造成阳离子 A 因浓差而引起的传递 $j_A(d)$ 。当过程达到稳态时：

$$\bar{j}_A(e) = j_A(e) + j_A(d) \quad (10-20)$$

$$j_A(d) = -D_A \frac{dc}{dx} \quad (10-21)$$

式中 D_A 为阳离子 A 的扩散系数； $\frac{dc}{dx}$ 为离子的浓度梯度。

假设浓度边界层 δ 内流动为层流，且 D_A 为常数，则积分得

$$j_A(d) = D_A \frac{c_0 - c_2}{\delta} \quad (10-22)$$

式中： c_0 、 c_2 分别为溶液主体与阳膜右侧界面上溶液中阳离子 A 的浓度。

可见当电流密度 i 增加时，溶液主体与界面处阳离子 A 的浓差增大， c_2 降低。当 i 增大到一定程度时， c_2 趋于 0， Δc 趋于 c_0 ，此时的电流密度称为极限电流密度 i_{lim}

$$i_{\text{lim}} = \frac{ZFD_A c_0}{\delta(t_A - t_A)} \quad (10-23)$$

当电流密度超过 i_{lim} 时，膜界面出的反离子 A 的浓度已为零，将迫使水离解而由 H^+ 来传递电流，这就是电渗析的极化现象。因此，实际操作的电流密度应控制在极限电流密度以下。同样，浓差极化也可以在阴膜两侧发生。

4.6 电渗析装置

4.6.1 基本构造

电渗析器多采用板框式，参见图 10-30。它的两端分别为阴、阳电极室，中间部分为由阳膜、淡化室隔板、阴膜、浓缩室隔板交替排列构成的膜堆。用压紧部件将上述组件压紧，构成电渗析器。

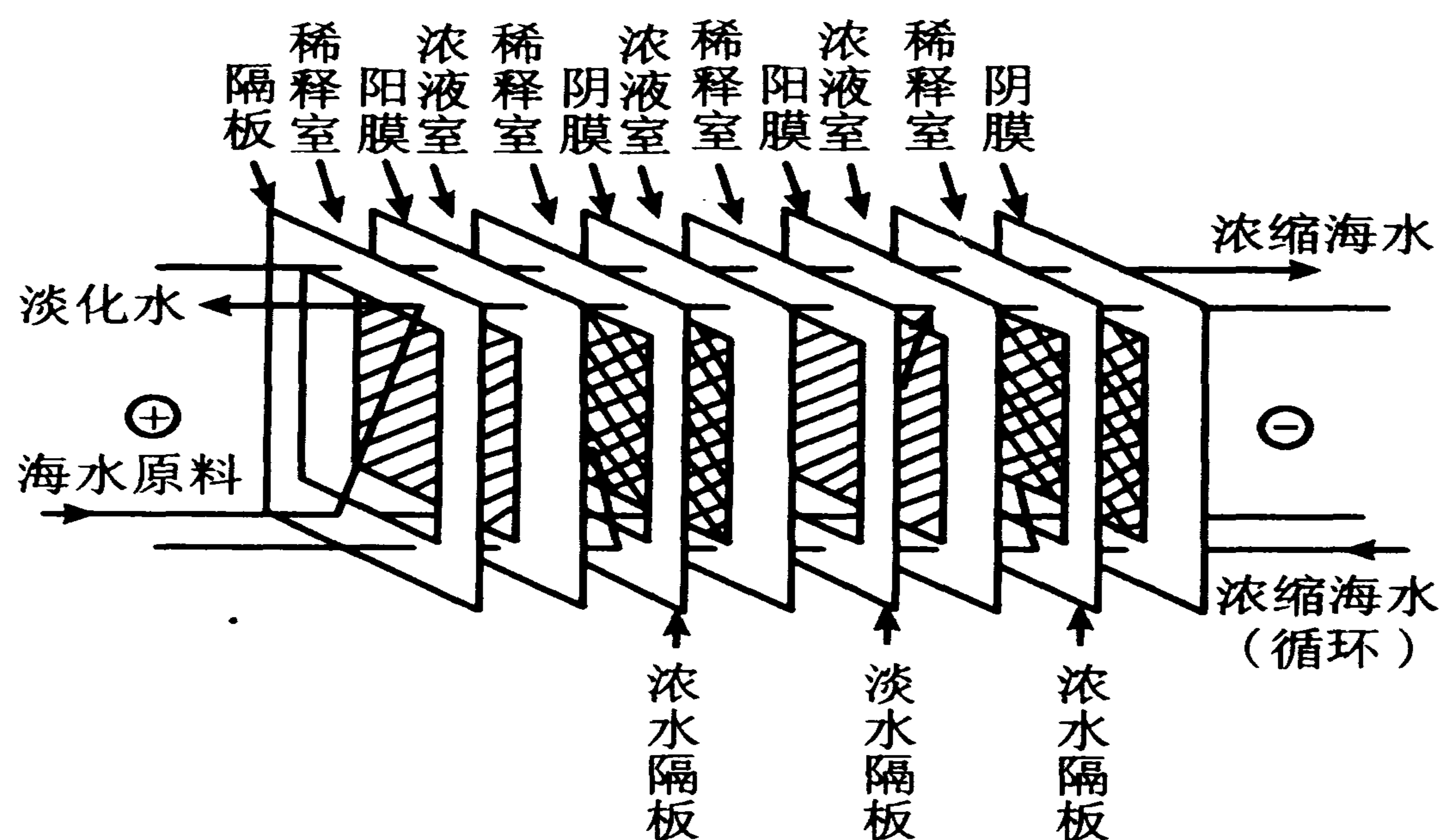
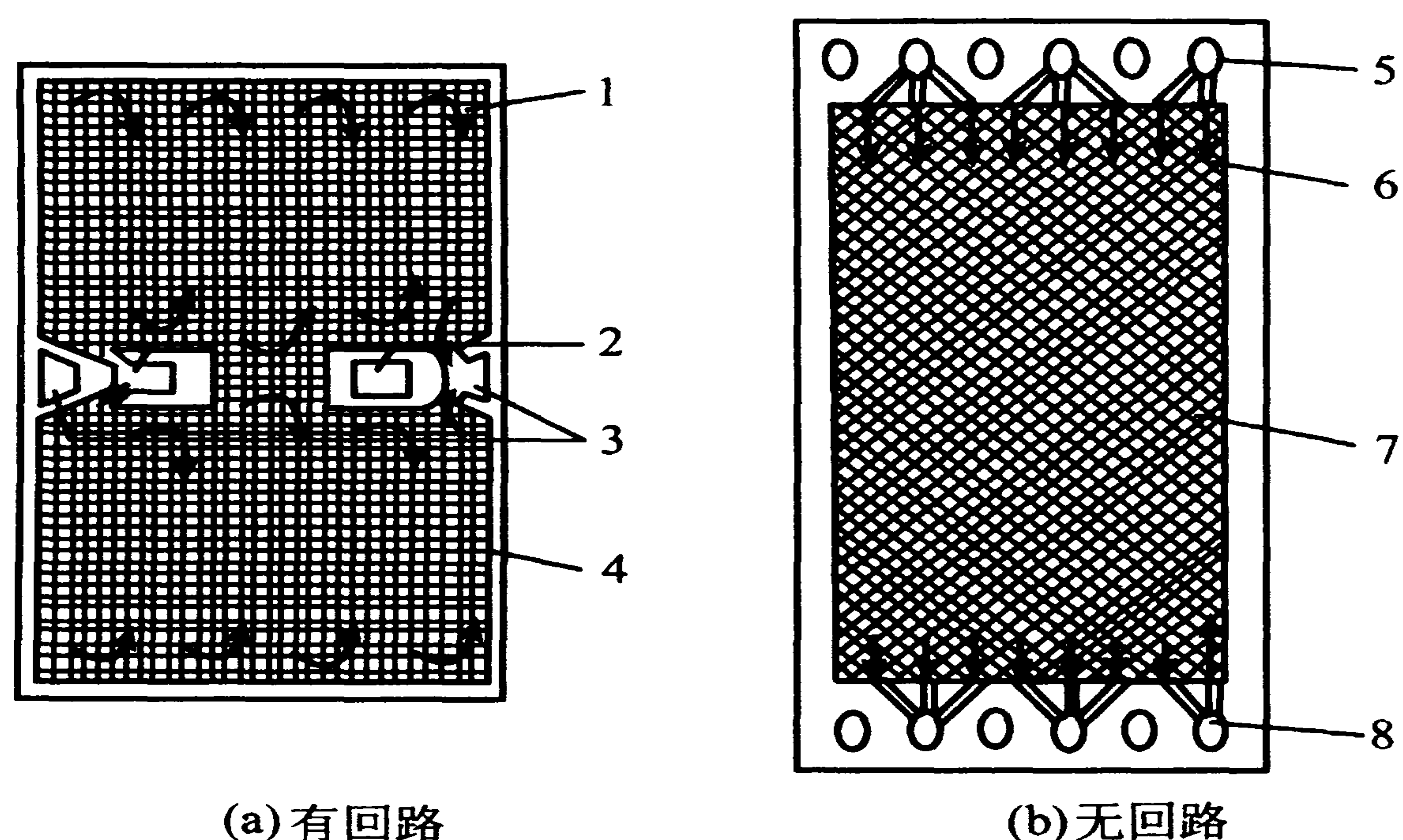


图 10-30 电渗析器的基本组装形式

4.6.2 电渗析器的主要部件

(1) 膜堆 位于电渗析器的中间，由浓、淡水隔板和阴阳离子交换膜交替排列构成浓缩室和淡化室。

常见的浓、淡水隔板分回流式和直流式两种，如图 10-31 所示。常用的材料有聚氯乙烯硬板、聚丙烯板、改性聚丙烯板或合成橡胶板等。一般厚度为 0.5~2 mm。为使阴、阳膜保持一定距离，并使水流湍动，一般在隔板框内加入隔网，网的形式有鱼鳞网、编织网和挤压网等。在隔板框上设有进出水孔，通常为圆形或矩形，用它构成浓、淡水室水流内流道。在隔网与水孔之间有布水道，其截面积以小为宜，应注意不使积留固体颗粒，水流线速度取 2~3 m/s。



1, 6. 料液流道 2, 5. 进水孔 3, 8. 出水孔 4, 7. 隔网

图 10-31 浓、淡水隔板

(2) 极区 阴、阳极区分别位于膜堆两侧，包括电极和极水隔板。电极的形式有板状、网状及金属细棒状多种。电极材料应耐腐蚀，导电性能好，过电位低，机械强度高，价格便宜。常用的有二氧化钌电极、石墨电极、不锈钢电极等。

极水隔板比浓、淡水隔板厚，内通极水，供传导电流和排除废气、废液用。

(3) 其他部件 根据需要，在电极室和膜堆之间可设保护室隔板和隔膜。另外，膜堆两侧还应具备导水板，多采用电极框兼作。

4.6.3 电渗析的操作流程

(1) 间歇操作 如图 10-32 所示, 将料液一次性加入两贮槽内, 然后开始操作, 使浓室和淡室排出的物流分别流入贮槽, 反复循环直至产品浓度符合要求为止。

间歇操作适用于小批量生产, 它比较灵活, 除盐率高, 但生产能力相对较低。

(2) 单级连续式操作 如图 10-33 所示。由于一般淡室产品的流量大于浓室产品的流量, 故应将料液大部分引入淡液槽, 小部分引入浓液槽, 两者流量比与浓缩比相对应, 两种产品也有部分循环。

连续式操作的生产能力大, 操作稳定, 除盐率也较高, 但循环流量大, 管路复杂, 能耗高。

(3) 多级连续操作 将若干个单级连续操作串联就成为多级连续操作, 如图 10-34 所示。这种操作方式生产能力大, 能耗低。但对进料流量和组成的波动敏感, 除盐率也取决于流量。

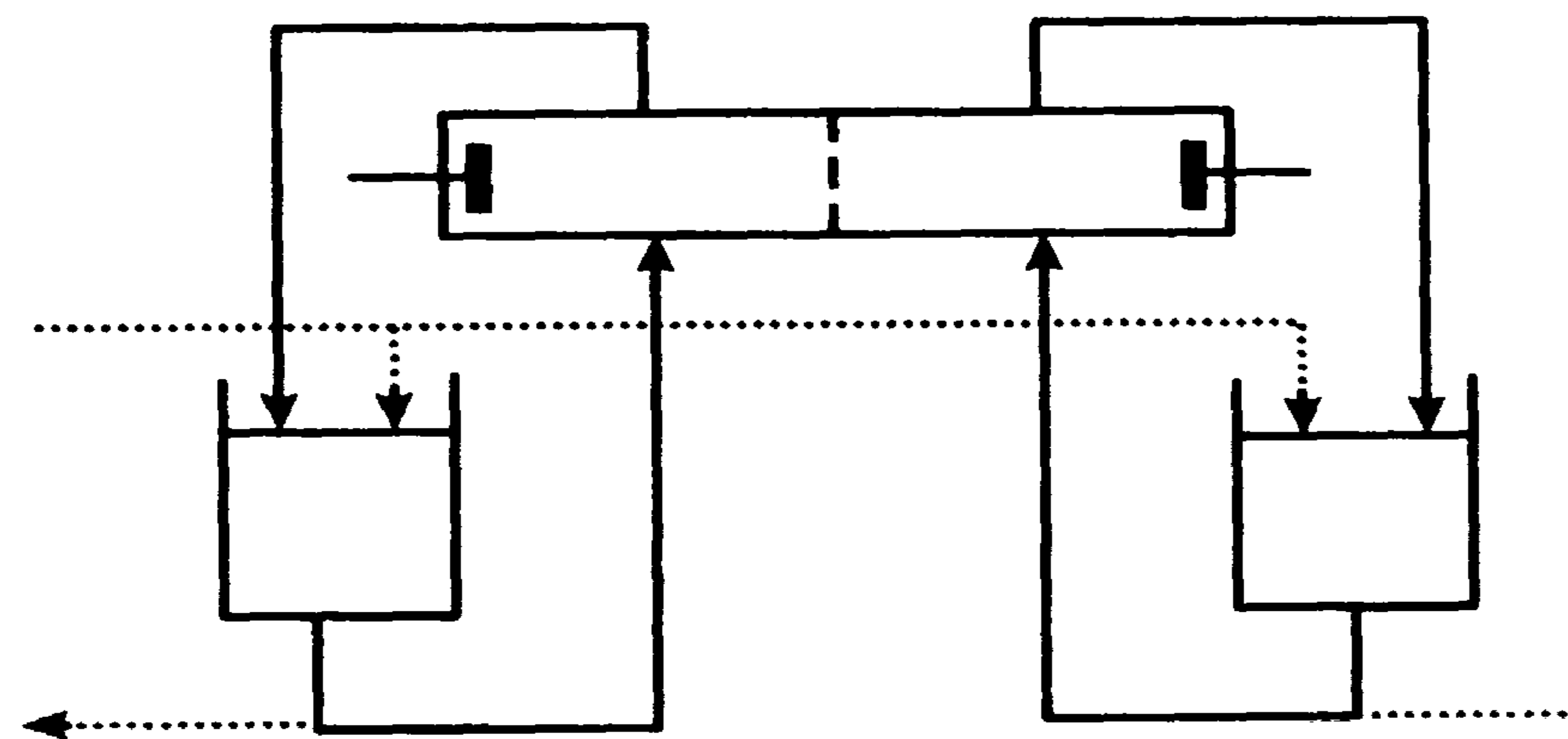


图 10-32 间歇电渗析操作

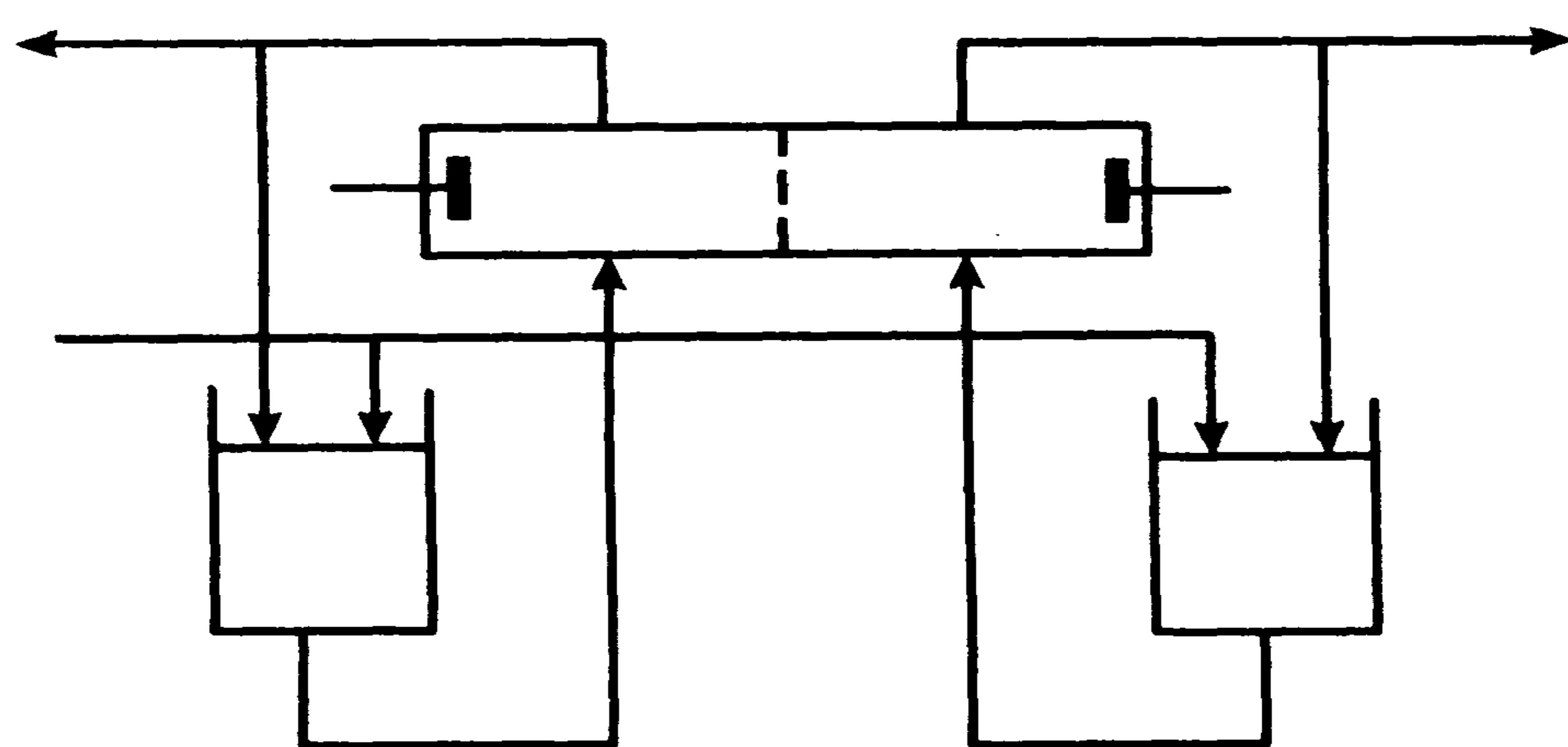


图 10-33 单级连续电渗析操作

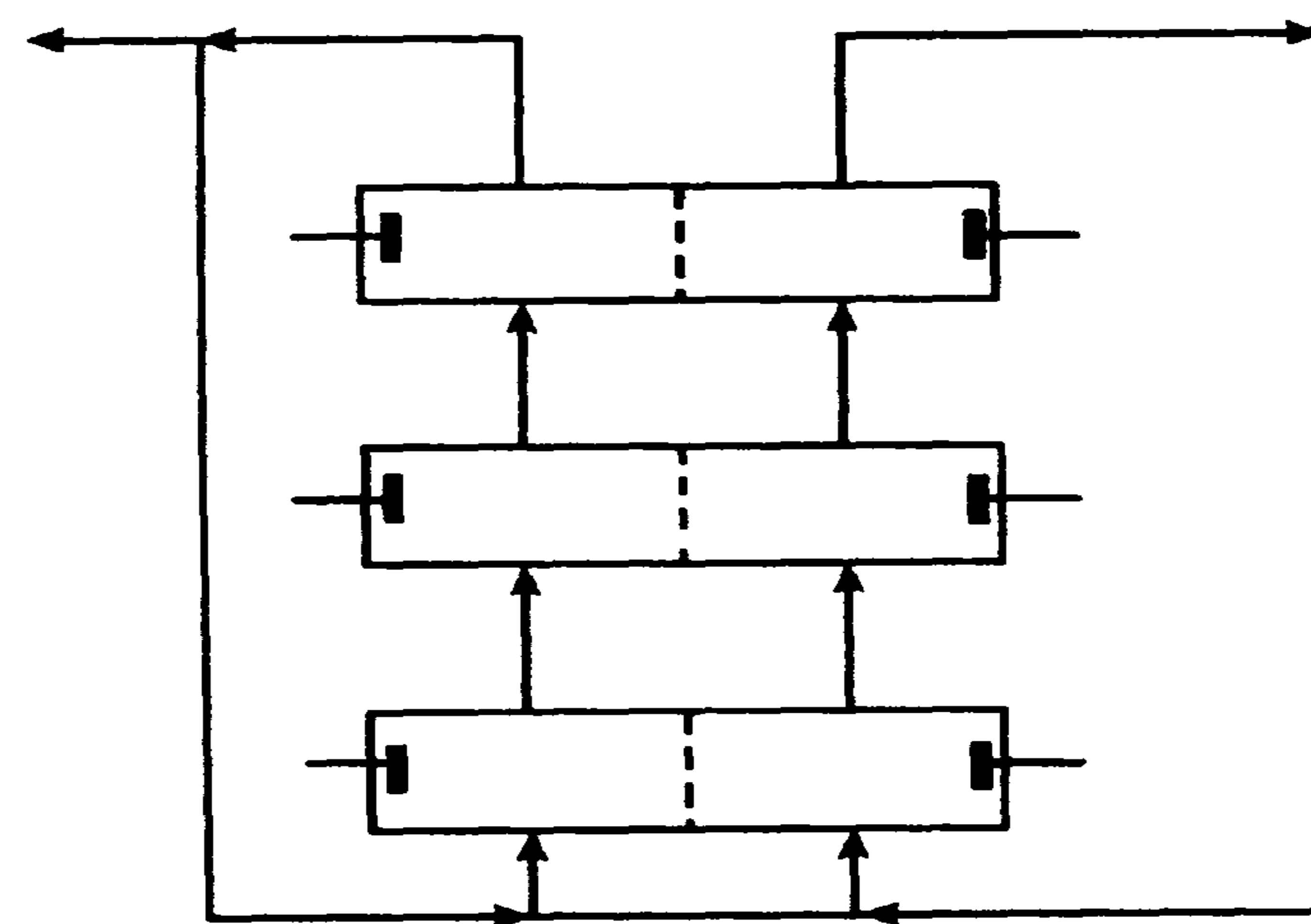


图 10-34 多级连续电渗析操作

4.7 电渗析的计算

4.7.1 电流密度

实际电流密度在不超过极限电流密度的前提下, 应由经济核算确定。若缺乏

进行详细核算的数据，可用下面两种方法估算实际电流密度。

①用料液做试验，确定极限电流密度，然后取极限电流密度的 80% 作为操作电流密度。由于极限电流密度与流动条件有关，因此在放大时应满足流体力学相似的条件。

②在 25℃ 下用 NaCl 溶液测得极限电流密度，然后用下式校正，求出实际电流密度 i ：

$$i = i_{\text{lim}} f_c f_t f_s$$

式中： f_t 为温度校正系数；

$$f_t = 1 + 0.02(t - 25)$$

f_s 为安全系数，一般可取为 0.98； f_c 为不同电解质的换算系数，如果料液中含有几种离子，则：

$$f_c = \frac{\sum f_i c_i}{\sum c_i}$$

式中： c_i 为离子 i 的质量浓度； f_i 为离子 i 的换算系数，见表 10-3。

表 10-3 各种离子的换算系数 f_i

离子	f_i	离子	f_i	离子	f_i
Na ⁺	1	K ⁺	1.5~1.6	NH ₄ ⁺	1.4~1.5
Ca ²⁺	0.8~0.9	Mg ²⁺	0.7~0.8	Cl ⁻	1
SO ₄ ²⁻	0.7~0.9	NO ₃ ⁻	0.8~0.9	HCO ₃ ⁻	0.15~0.4

4.7.2 膜面积

实际迁移量与法拉第定律求得的理论迁移量之间是有区别的，两者的偏离程度用电流效率来衡量：

$$\eta_e = \frac{\text{实际迁移量}}{\text{理论迁移量}} = \frac{\text{实际耗电量}}{\text{理论耗电量}} = \frac{Q(c_1 - c_2)F}{nI} \times 100\%$$

式中： Q 为处理量，m³/s； c_1 ， c_2 为原料液和淡液的浓度，mol/m³； n 为膜对数； I 为电流，A。

总的脱盐量为： $G = Q(c_1 - c_2)$ ，mol/(m²·s)

每平方米每对膜的脱盐量为 $\frac{i\eta}{F}$, mol/s

则每种膜的面积为: $S \frac{G}{\frac{i\eta}{F}} = \frac{Q(c_1 - c_2)F}{i\eta}$

设每张膜的面积为 β , 则膜的张数为: $N = \frac{S}{\beta}$

因有两种膜, 故膜的总面积为 $2S$ 。

4.7.3 总耗电量

$$W = VI$$

[例 10-2] 用连续单级电渗析装置处理含盐量为 4.68 mol/m^3 的原水, 处理量为 5 t/h , 电渗析器共有 50 对膜, 隔板尺寸为 $800 \text{ mm} \times 1600 \text{ mm}$, 交换膜有效面积率为 70%。采用 220 V 的操作电压, 测得电流为 12.5 A , 经电渗析后水的含盐量为 0.625 mol/m^3 。求① 电流效率; ② 电流密度; ③ 单位耗电量(每吨水)。

解:

① 求电流效率

$$\eta_e = \frac{Q(c_1 - c_2)F}{nI} = \frac{5000 \times (4.68 - 0.625) \times 96500}{3600 \times 50 \times 12.5} = 87(\%)$$

② 求电流密度

膜的有效面积: $A = 0.8 \times 1.6 \times 0.7 = 0.9 \text{ (m}^2\text{)}$

$$i = \frac{I}{A} = \frac{12.5}{0.9} = 13.9 \text{ (A/m}^2\text{)}$$

③ 求单位耗电量

$$P = VI = 200 \times 12.5 = 2750 \text{ (W)} = 2.75 \text{ (kW)}$$

$$E = \frac{P}{Q} = \frac{2.75}{5} = 0.55 \text{ (kW} \cdot \text{h/t)}$$

4.8 电渗析在食品工业的应用

电渗析在食品工业中的应用是近年来的一大热点, 发展极为迅速, 主要有:

①乳清脱盐。乳清含有丰富的蛋白质、乳糖、维生素及矿物质，采用电渗析脱盐可使其组成与人奶相近，可用于婴儿食品。②提高酒的质量。电渗析法去除酒中的酒石酸钾，已实现工业应用。③果汁脱酸。脱除果汁中的部分有机酸有助于提高果汁的质量。④蛋白质溶液脱盐。⑤从发酵液中分离有机酸。⑥从发酵液中分离氨基酸。

5 液膜分离技术

由于固膜存在选择性低和通量小的缺点，所以人们试图改变固体高分子膜的状态，使物质透过膜的扩散系数增大、膜厚度减小，从而使渗透通量增加，并实现生物膜的高度选择性迁移。这样，在20世纪60年代中期出现了一种新的膜分离技术——液膜分离法（liquid membrane separation）。这是一种以液膜为分离介质，以浓度差为推动力的膜分离操作。

目前，液膜分离技术不仅在气体分离、烃类的提纯、湿法冶金、环境保护等领域得到了应用，而且在发酵产物分离领域中也引起了人们的关注，特别是在有机酸、氨基酸、抗生素、脂肪酸等生化产物的分离、提纯得到了广泛的研究，显示出了广阔的应用前景。

5.1 液膜的分类

液膜分离技术按其构型和操作方式的不同，主要分为乳状液膜（liquid surfactant membranes）和支撑液膜（supported liquid membranes）。

(1) 乳状液膜 乳状液膜的制备主要是将液膜剂（膜相）和互不相溶的溶液（内相）混合后，高速搅拌，形成乳化液，此乳化液滴外层即为乳状液膜。再将此乳化液在搅拌的条件下分散在第三相或称外相（原液）中而成，见图10-35。按照液膜的亲水性的不同，乳状液膜可分为水包油型和油包水型，前者为亲水性液膜，后者为疏水性液膜。

(2) 支撑液膜 支撑液膜是溶解了载体的液膜在表面张力作用下，依靠聚合凝胶层中的化学反应或带电荷材料的静电作用，含浸在多孔支撑体的微孔内而制

得。图 10-36。支撑液膜的性能与支撑体材质、膜厚度及微孔直径的大小有关。支撑体一般都要求采用聚丙烯、聚乙烯、聚砒及聚四氟乙烯等疏水性多孔膜，膜厚 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ ，微孔直径为 $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

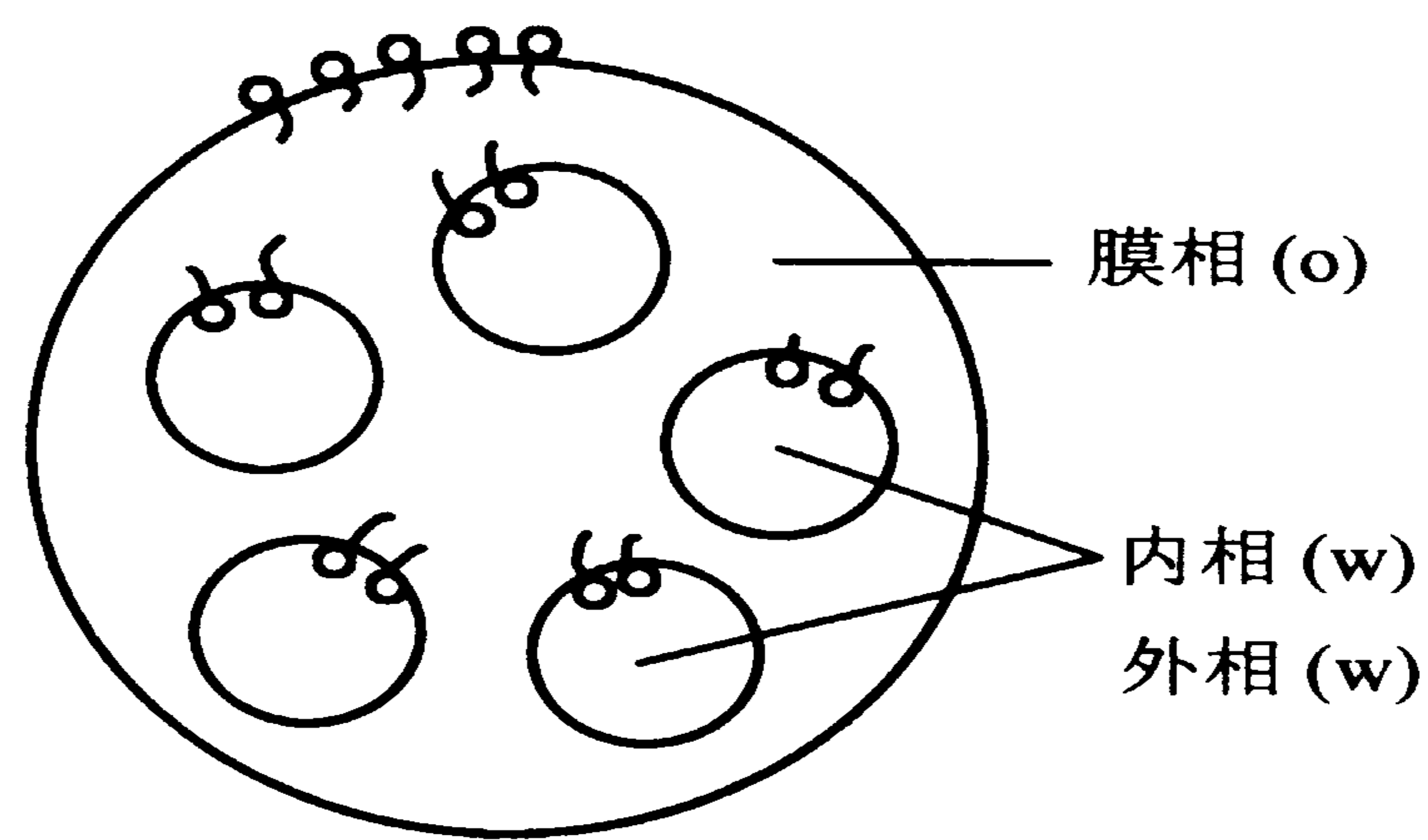


图 10-35 乳状液膜示意图

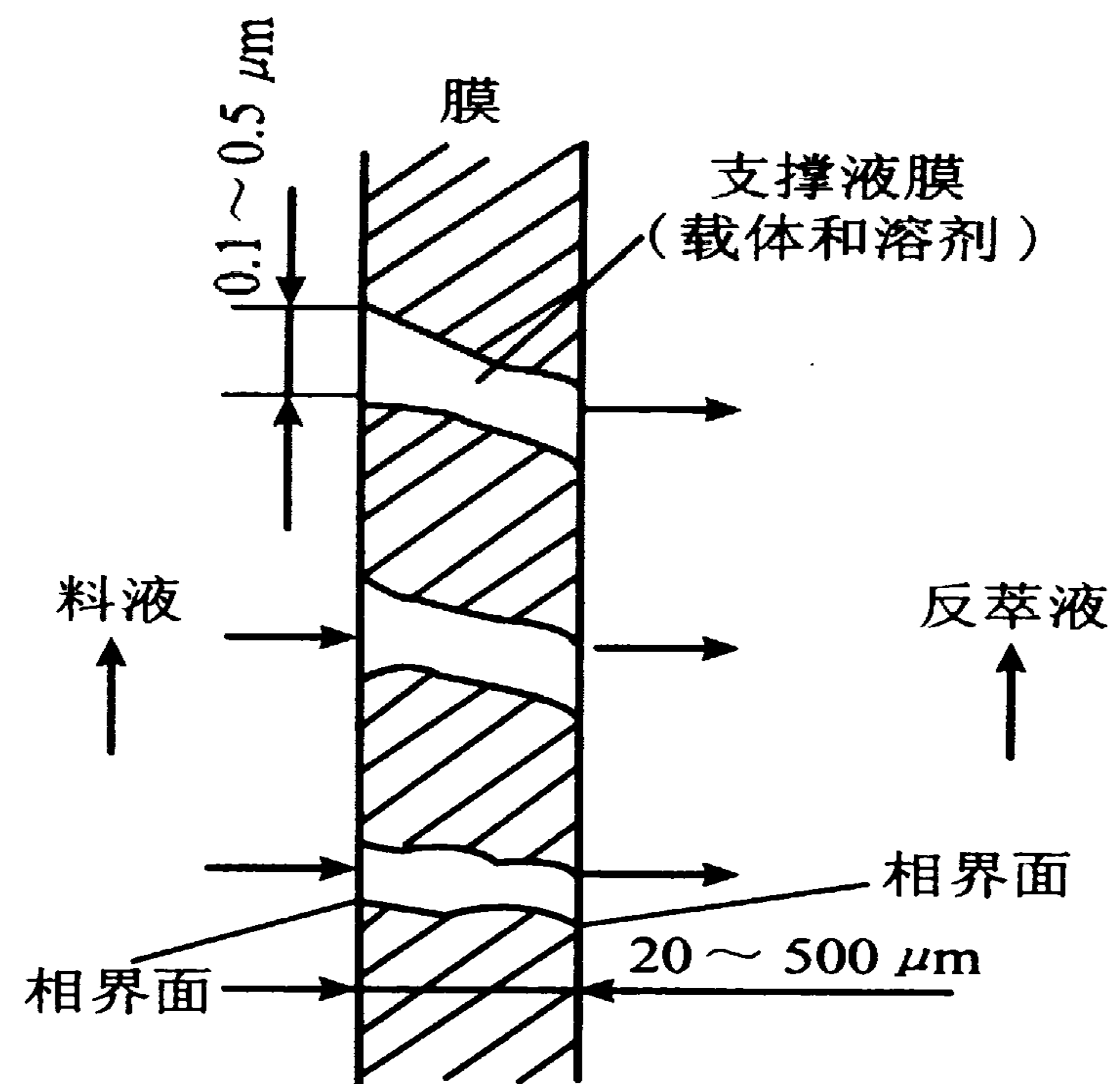


图 10-36 支撑液膜示意图

5.2 液膜的组成

液膜的组成包括膜溶剂、表面活性剂、活性载体等。

(1) 膜溶剂 是液膜的主要成分，是液膜分离中起主要作用的物质。在选择膜溶剂时，应考虑以下几点：①膜溶剂与内外相不能混溶；②膜溶剂对待分离的溶质要有优先溶解或优先选择渗透的作用，对其他的溶质有较小的溶解度；③膜溶剂应能溶解活性载体；④膜溶剂不应造成对食品的污染和对生物活性的破坏。

(2) 表面活性剂 是液膜的主要成分，它既能促进成膜作用的乳化过程，控制液膜的稳定性，又能控制选择渗透作用。选择表面活性剂时，要考虑到它能溶于膜相溶剂，而对内外相溶剂的溶解度要小，并且应有助于提高待分离溶质对液膜的渗透能力。

表面活性剂有阴离子型、阳离子型和非离子型等。应根据待分离物质的性质来选择。

阴离子型表面活性剂有：①羧酸类。脂肪酸、松香酸、支链烷酸等；②硫酸酯类。乙酸硫酸酯、烯烴硫酸；③烷基苯磺酸类。烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐等；④磷酸酯类。烷基磷酸酯、二烷基磷酸酯等。

阳离子型表面活性剂主要有各种胺盐，如十八（烷基）胺、十二（烷基）胺等。

非离子型表面活性剂有：烷基酚的聚乙烯醚衍生物、烷基硫醇、醇类。醇类包括了山梨醇、季戊四醇等。山梨醇是较好的表面活性剂。

(3) 活性载体 在有载体的液膜分离中，活动载体的选择性很重要，选择的载体应能加速传质过程，又要减少载体的损失。载体的作用可使指定的溶质或离子进行选择性的迁移，实际上是某种萃取剂。

5.3 液膜分离机理

液膜分离包括无载体与有载体两类。

5.3.1 无载体液膜分离机理

主要有选择性渗透、选择性渗透与化学反应相结合、膜相萃取、界面选择性吸附等。

(1) 选择性渗透机理 设内相溶液有溶质 A 和溶质 B，液膜组分对 A 有选择渗透作用，而对 B 则没有。这样溶质 A 便从内相中分离，迁移到外相。主要原理是 A 比 B 在液膜中有更大的扩散系数，或 A 在液膜中有更大的溶解度，或者两者兼而有之。烃类混合物分离就是应用这一机理。

(2) 选择性渗透与化学反应结合机理 外相溶液中的某组分，渗透入膜中或透过膜进入内相，与膜中（或膜内）试剂起反应，使膜中（或内相）该组分的浓度趋于零，增加了浓度梯度，因而渗透率也随之提高。分离萃取酚就是利用选择性渗透与内相化学反应机理，以油及油溶性表面活性剂失水山梨糖醇油酸单脂作为膜相，以 NaOH 水溶液为内相，乳化后通入被处理的污水中。外相污水中的苯酚能部分溶于油，于是比较容易地从外相透过油膜进入内相，并与内相中的 NaOH 起反应，生成非渗透性的苯酚钠，从而除去了污水中的苯酚。

(3) 萃取与吸附机理 一般认为是液膜在分离过程中有萃取和吸附性质，能把有机化合物萃取到膜中，或吸附在膜表面上。

5.3.2 有载体液膜分离机理

分逆向迁移和同相迁移两种。

(1) 逆向迁移机理：逆向迁移过程如图 10-37 所示。

迁移过程为：在界面 I 上，载体 C 与待分离的溶质 A 反应，同时释放出供能溶质 B；生成的络合物 C_A 向 II 侧扩散；在界面 II 上，供能溶质 B 与络合物 C_A 反应，释放 A；载体 C 与溶质 B 组成的络合物 C_B 从膜 II 侧向 I 侧扩散；未经络合的溶质 A 在膜中溶解度很低，不可能做反向扩散，结果是溶质 A 从外相向内相逆着浓度差迁移，而溶质 B 则顺着浓度梯度，从内相向外相迁移。

(2) 同相迁移机理 同向迁移机理如图 10-38。

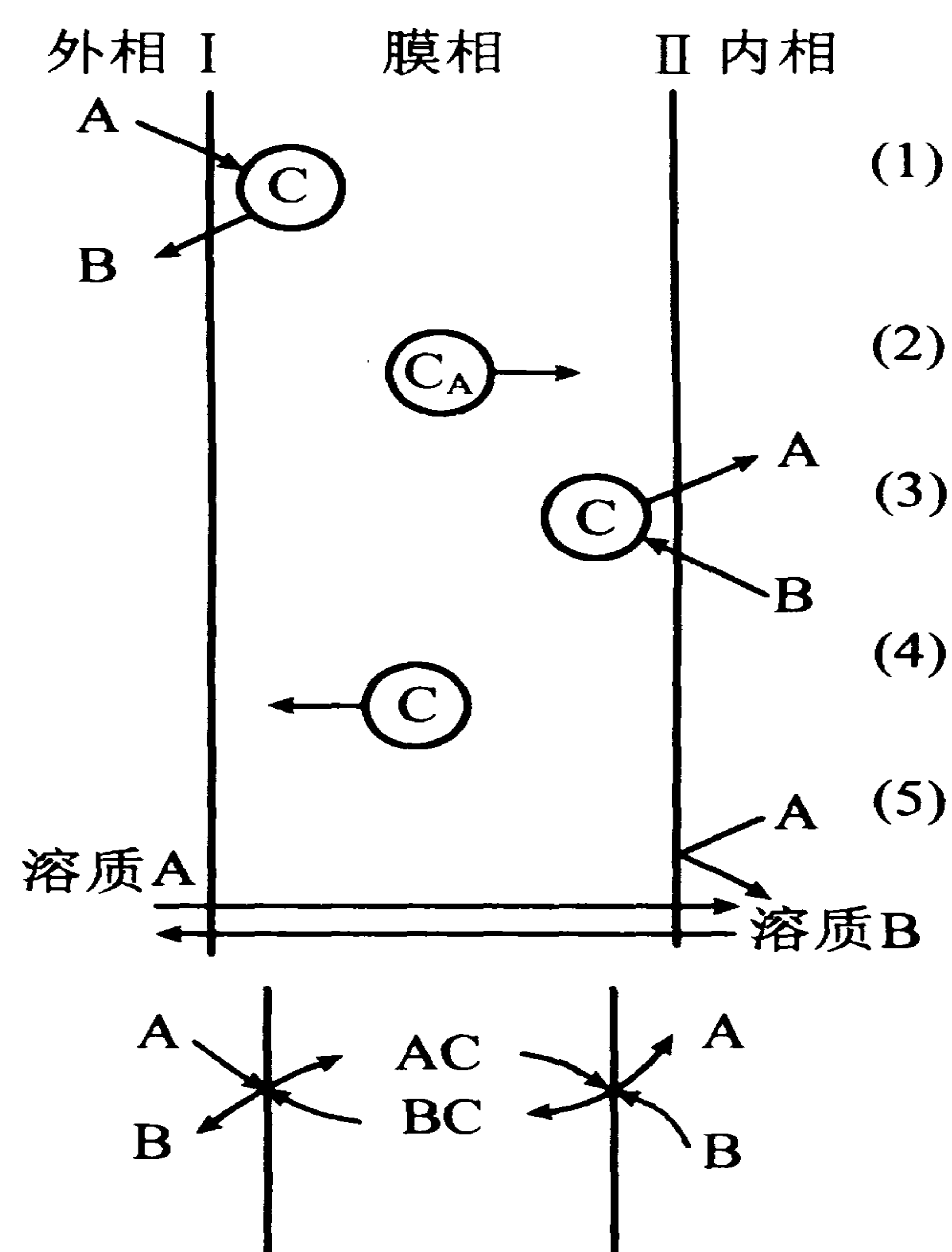


图 10-37 逆向迁移机理示意图

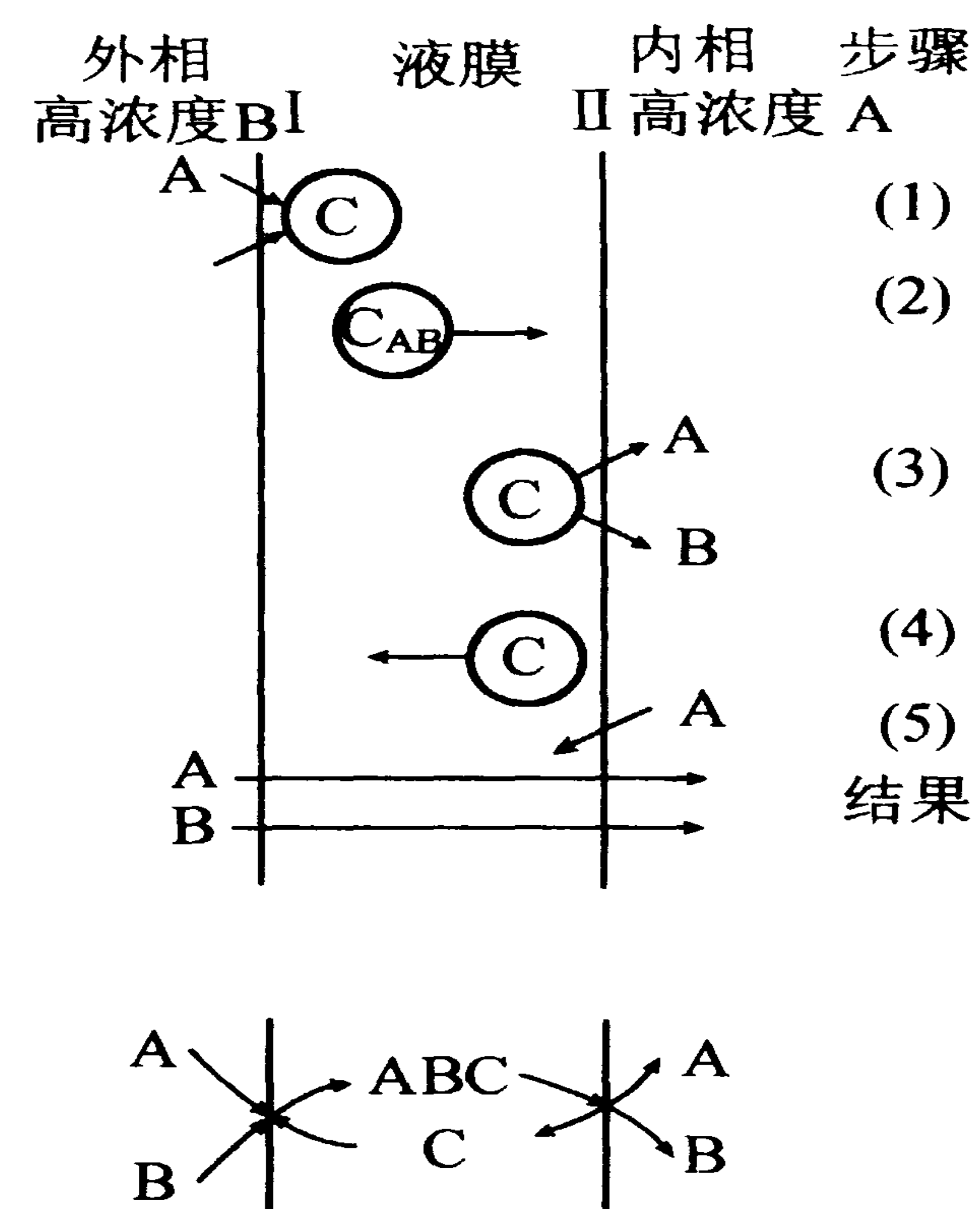


图 10-38 同向迁移机理示意图

其迁移过程为：载体 C 与待浓集的溶质 A、供能溶质 B 反应，生成载体络合物 C_{AB} ；载体络合物在膜中由外侧 I 向内侧 II 扩散；载体络合物中 B 在其低浓度侧释放，引起 A 在其高浓度侧释放；释放 B 和 A 后，载体 C 在液膜中从 II 侧向 I 侧扩散。

结果为溶质 B 在浓度梯度作用下，顺着浓度梯度由高浓度向低浓度侧迁移，导致溶质 A 逆着本身的浓度梯度由低浓度向高浓度侧迁移。

5.4 液膜分离技术的特点

分离速度较快。由于液膜很薄，只有 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ，乳化液液滴小，直径只有 $0.001 \sim 0.1 \text{ mm}$ ，故液膜表面大。分离速度快。

液膜分离有较高的选择性，即使处理浓度较低的溶液也有较好的效果。

分离设备简单，操作费用低。分离动力为本身的化学位差，乳化和破乳仅需少量能量。

5.5 液膜分离操作过程

图 10-39 为液膜法处理废水流程，整个过程包括 4 部分。

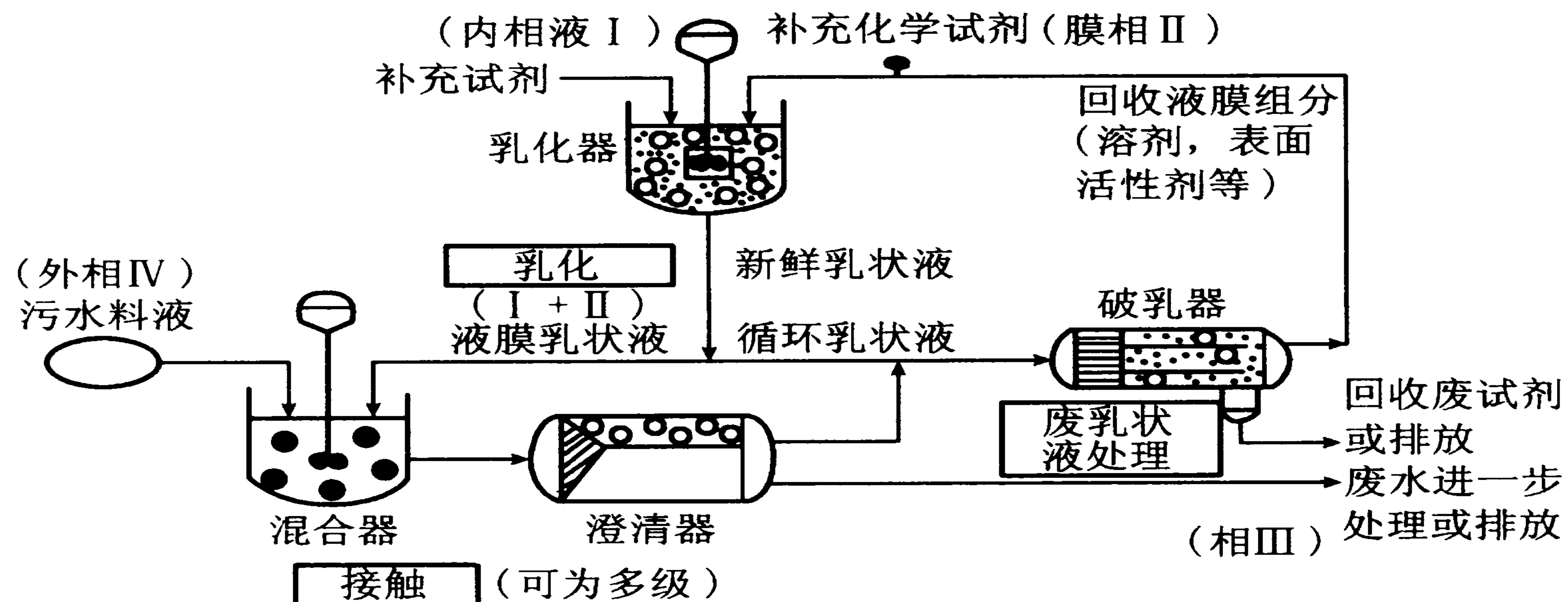


图 10-39 液膜法处理废水流程示意图

(1) 液膜制备（制乳） 将内相与膜相组分放入乳化器中快速搅拌，形成油包水型或水包油型乳化液。

(2) 液膜渗透 将内相与膜相（相 I 与相 II）形成的乳化液放入被处理的水中，进行搅拌，形成水/油/水（W/O/W）型或油/水/油（O/W/O）型液体体系，在化学位差的推动下，外相优先向内相渗透，并在内相中富集，从而使外相的溶质分离。

(3) 澄清分离 经液膜渗透分离后的混合液送入澄清器,使外相液与乳化液分离。澄清部分即为外相净化液体。

(4) 破乳 从澄清器出来的乳化液,经破乳将膜相组分与内相液分离,膜相组分可循环使用,回收内相液作为试剂使用或焚烧处理。

习题

1. 有某糖汁反渗透试验装置。糖汁的平均浓度为 11.5%。采用的实验压力为 50 kg/cm^2 。测得渗透通量为 $3.2 \text{ mL/cm}^2 \cdot \text{h}$,透过水溶质含量为 0.33%。试计算反渗透膜的透过系数以及截留率。

2. 以某连续式电渗析器处理含盐量 13 mol/m^3 的原水。电渗析器有 60 个膜对。隔板尺寸为 $800 \text{ mm} \times 1600 \text{ mm}$,膜有效面积系数为 73%。操作电压为 $110 \sim 150 \text{ V}$,电流为 17 A ,原水处理量为 3.1 t/h ,经处理后的水含盐量为 3 mol/m^3 。试计算:① 电流效率;② 电流密度;③ 单位耗电量(每吨水)。

思考题

1. 用超滤法对蛋白质溶液进行浓缩,如果所选用的超滤膜是带负电荷的膜,应如何对蛋白质原料液进行预处理。

2. 用超滤法对真菌多糖溶液进行浓缩,当浓缩操作结束后,应如何使膜的渗透通量恢复。

本章重点符号说明

符号	含义	计量单位
A	纯水的透过常数	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$
B	渗透压常数	Pa
c_{A1}	料液侧膜表面溶质 A 的浓度	mol/m^3
c_{A2}	透过液中溶质 A 的浓度	mol/m^3
c_i	离子 i 的质量分数	%

续表

符号	含义	计量单位
c_b	料液中溶质的质量分数	%
c_{MW}	水在膜中的浓度	mol/m^3
c_p	透过液中溶质的质量分数	%
c_{si}	溶液中溶质的浓度	mol/m^3
c_w	膜表面上溶质的质量分数	%
c_0	溶液主体中阳离子 A 的浓度	mol/m^3
c_2	阳膜界面上阳离子 A 的浓度	mol/m^3
D_A	阳离子 A 的扩散系数	m^2/s
D_{MW}	水在膜中的扩散系数	m^2/s
f_c	不同电解质的换算系数	
f_i	离子 i 的换算系数	
f_s	安全系数	
f_t	温度校正系数	
F	法拉第常数	96500 C/mol
i	电流密度	A/m^2
i_{lim}	极限电流密度	A/m^2
I	电流	A
$j_A (e)$	离子在溶液中的电迁移传递通量	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
$\bar{j}_A (e)$	离子在膜中的电迁移传递通量	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
$j_A (d)$	离子在溶液中的扩散通量	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
J_0	初始时刻的渗透通量	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
J_θ	时间 θ 时的渗透通量	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
J_s	溶质的渗透通量	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
J_w	水的渗透通量	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
m	衰减系数	
M	极化度	
n	膜对数	
Q	原水处理量	m^3/s
Q_s	溶质在膜中的渗透率	$\text{mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$
Q_w	水在膜中的渗透率	$\text{mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$
r_p	溶质半径	m
r_s	膜孔半径	m
R	表观截留率	
R	实际截留率	
R_g	凝胶层阻力	$\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}/\text{mol}$
R_m	膜阻力	$\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}/\text{mol}$

续表

符号	含义	计量单位
t_A	离子在溶液中的迁移数	
\bar{t}_A	离子在膜中的迁移数	
V_w	溶液中水的偏摩尔体积	m^3/mol
W	功率	W
x_{si}	溶质的摩尔分数	%
Z	阳离子 A 的价数	
希腊字母		
δ	膜的厚度	m
ϵ	膜的孔隙率	
φ	纯溶剂流的分数	
π	渗透压	Pa
下标		
m	膜	
s	溶质	
w	水	

参考文献

[1] 时钧, 袁权, 高从楷主编, 膜技术手册, 北京: 化学工业出版社, 2001

[2] 蒋维钧主编, 新型传质分离技术, 北京: 化学工业出版社, 1992

[3] 王湛编, 膜分离技术基础, 北京: 化学工业出版社, 2000

[4] 严希康编, 生化分离工程, 北京: 化学工业出版社, 2001

[5] 高孔荣, 黄惠华, 梁照为编著, 食品分离技术, 广州: 华南理工大学出版社, 1998

[6] 孙彦编著, 生物分离工程, 北京: 化学工业出版社, 1998

[7] 高福成主编, 食品工程原理, 北京: 中国轻工业出版社, 1998