

膜分离技术





本章要掌握：

膜分离方法的分类、膜的种类、膜分离的原理和过程，四种基本膜分离设备的结构特点及其在生物工程工业生产中的应用。

重点：

超滤和反渗透的工作原理和工作过程。



第一节 概述

一、膜分离技术的发展

膜分离技术已被国际上公认为20世纪末至21世纪中期最有发展前途、甚至会导致一次工业革命的重大生产技术，所以可称为前沿技术，是世界各国研究的热点。人类对于膜现象的研究源于1748年，然而认识到膜的功能并用于为人类服务，却经历了200多年的漫长过程。人们对膜进行科学研究则是近几十年来的事。



1960年Loeb和Sourirajan制备出第一张具有高透水性和高脱盐率的**不对称膜**，是膜分离技术发展中的一个里程碑。

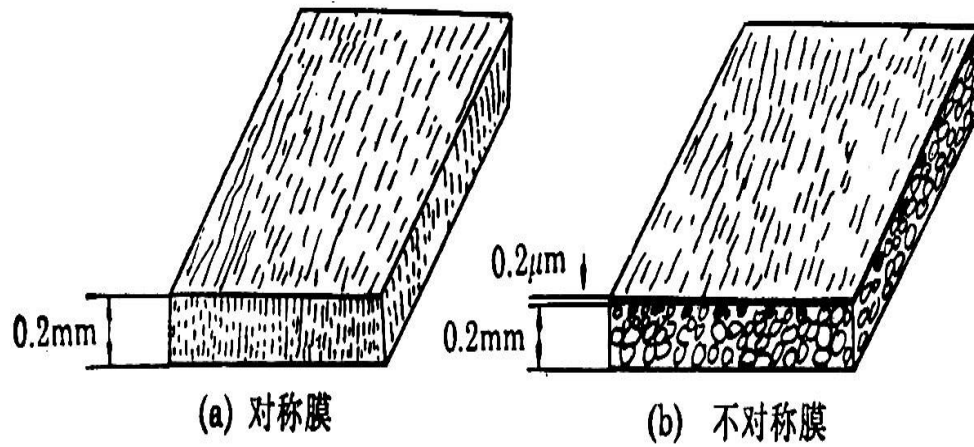


图 17-1 对称膜和不对称膜示意图

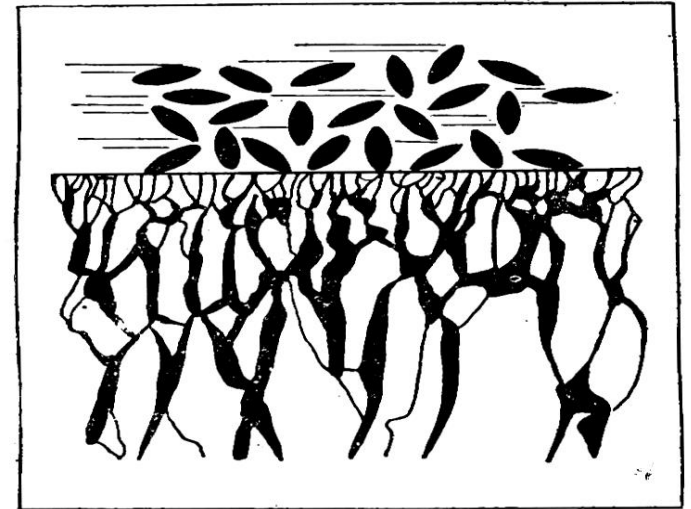


图 17-2 不对称膜的过滤作用



发展的历史：

1925年以来，差不多每十年就有一项新的膜过程在工业上得到代

30年代微孔过滤，40年代透析；50年代电渗析；60年代反渗透；70年代超滤和液膜；80年代气体分离；90年代渗透汽化。

此外以膜为基础的其它新型分离过程，以及膜分离与其它分离过程结合的集成过程(Integrated Membrane Process)也日益得到重视和发展



**如果将20世纪50年代初视为现代高分子膜分离
技术研究的起点，截止现在，其发展致可分为三
个阶段：**

①50年代为奠定基础阶段；

②60年代和70年代为发展阶段，

③ 80年代至今为发展深化阶段。



二、膜的定义与分类

1、膜的定义

膜是一种起分子级分离过滤作用的介质。

按膜结构分：有对称膜和不对称膜

按膜材料分：有机膜：纤维素膜、聚酰胺膜、聚砜膜、聚四氟乙烯膜、聚乙烯膜等

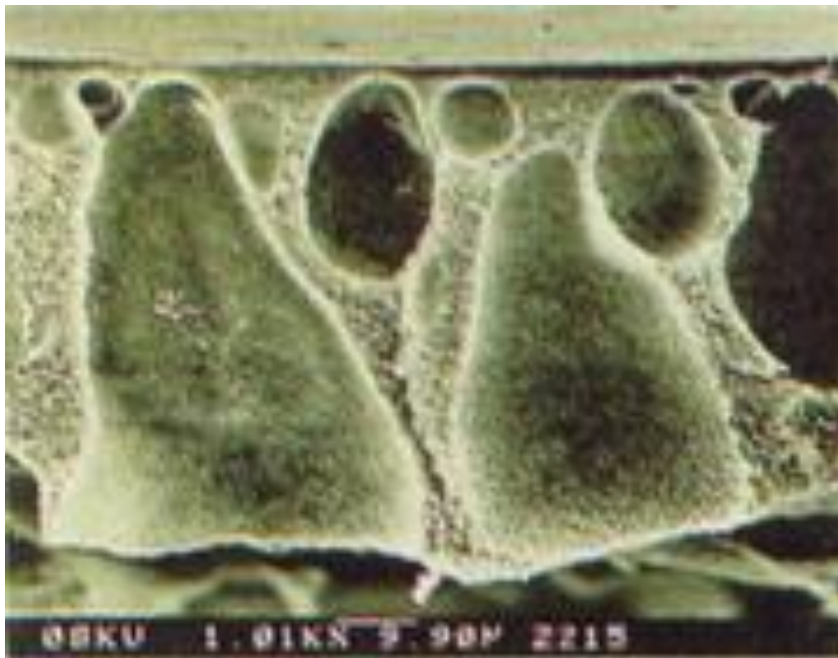
无机膜：玻璃膜、陶瓷膜、氧化铝膜等

按分离机理分：多孔膜、无孔膜和载体膜

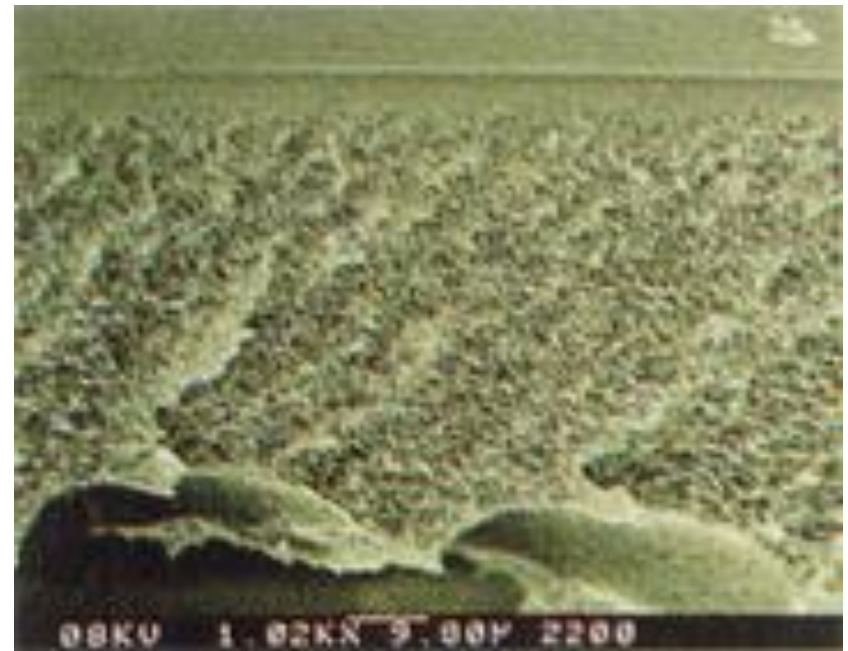
按几何形状分：平板式、管式、毛细管式和中空纤维式膜



膜通常是半透膜。膜分离过程是以选择性透过膜为分离介质,当膜两侧存在某种推动力(如压力差 ΔP 、浓度差 ΔC 、电位差 Δv 、温度差 ΔT 等)时,原料侧组分选择性地透过膜,以达到分离,提纯的目的。不同的膜过程使用不同的膜,推动力也不同。



PL传统纤维素膜的电子显微镜切面图



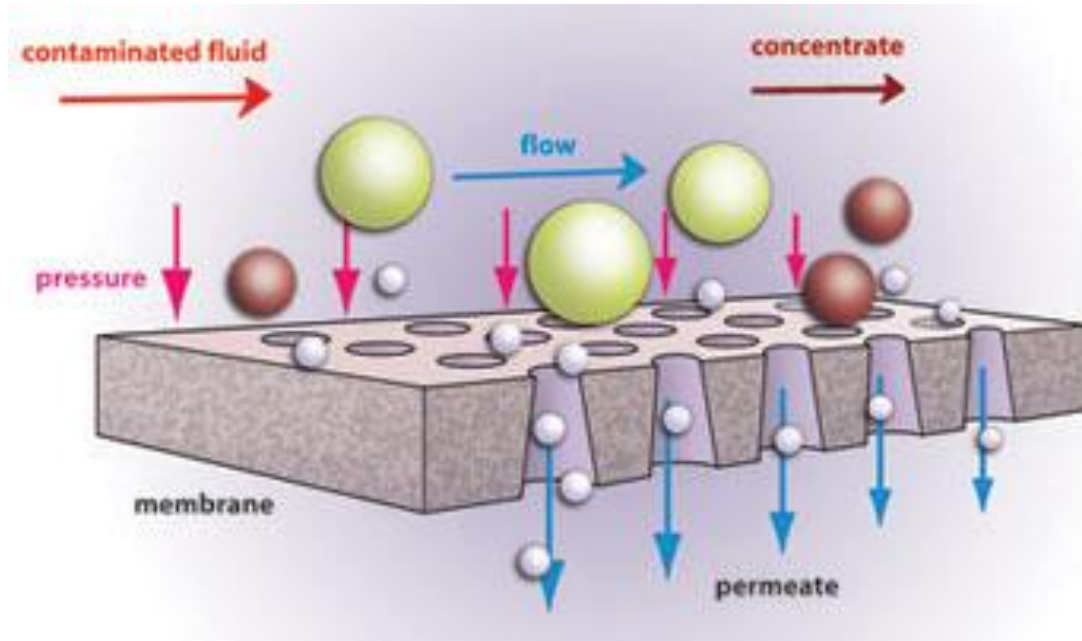
PL改良纤维素膜的电子显微镜切面图

三、膜分离的原理和特点



1、膜分离技术

❖ **概念**：用半透膜作为选择障碍层，**利用膜的选择性（孔径大小），以膜的两侧存在的能量差作为推动力**，允许某些组分透过而保留混合物中其它组分，从而达到分离目的的技术。





2、推动力

膜分离过程的推动力有两类：

- ①借助外界能量，物质发生由低位向高位的流动；
- ②以化学位差为推动力，物质发生由高位向低位的流动。

一些主要的膜分离过程的推动力

推 动 力	膜 过 程
压力差	反渗透，超滤，微滤，气体分离
电位差	电渗析
浓度差	扩散渗析、控制释放
浓度差（分压差）	渗透气化
浓度差加化学反应	液膜，膜传感器



3、膜分离技术的特点

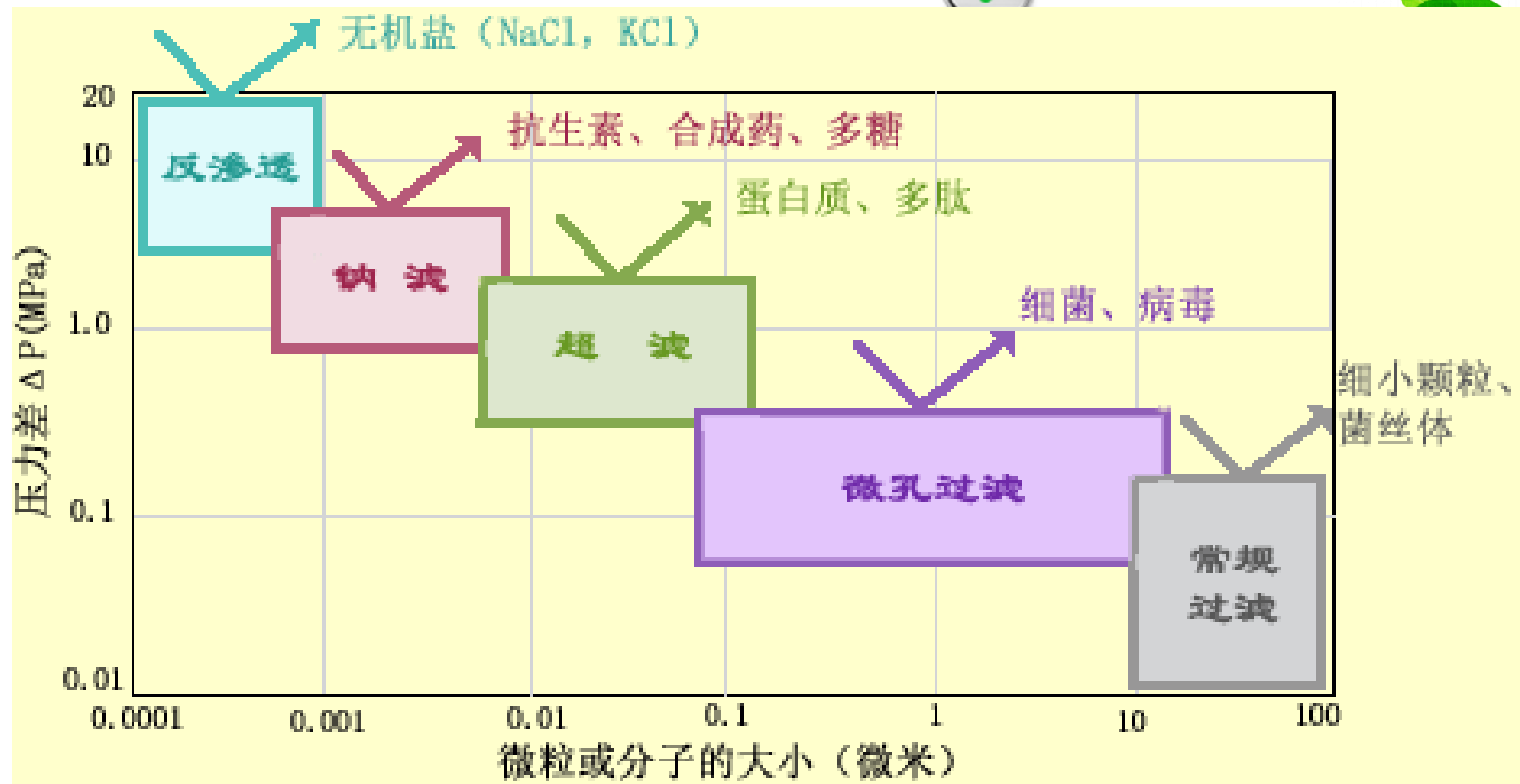
- (a) 膜分离过程中不发生相变化，与有相变化的分离法和其他分离法相比,能耗低；
- (b) 膜分离过程在常温下进行，因而特别适于对热敏性物料，如果汁、酶、药物等的分离、分级和浓缩、富集；
- (c) 膜分离技术不仅适用于有机物和无机物、病毒、细菌的分离，而且还适用于许多特殊溶液体系的分离，如将溶液中大分子与无机盐的分离，一些共沸物或近沸物系的分离等。
- (d) 由于只是用压力作为超滤和反渗透的推动力，因此分离装置简单，操作方便，易于自动控制，易于维修。



4 . 常见膜分离方法

按分离粒子大小分类：

- ① 透析 (Dialysis, DS) 3000 Dalton- 几万Dalton
- ② 微滤 (Microfiltration, MF) 0.02~10 μ m
- ③ 超滤 (Ultrafiltration, UF) 50 n m~100nm或
5000~50万Dalton
- ④ 纳滤 (Nanofiltration, NF) 200~1000Dalton
或1nm
- ⑤ 反渗透 (Reverse osmosis, RO) 200Dalton
- ⑥ 电渗析 (Electrodialysis, ED)
- ⑦ 渗透气化 (Pervaporation, PV)

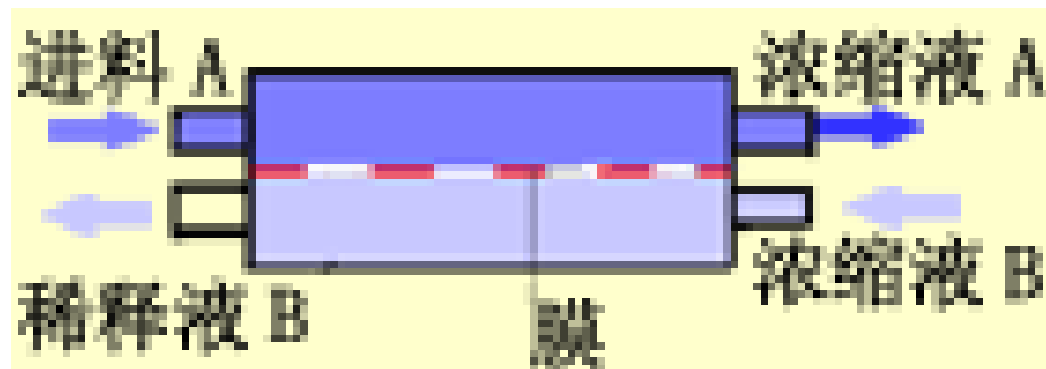


膜过滤与常规过滤的膜孔径范围



渗透

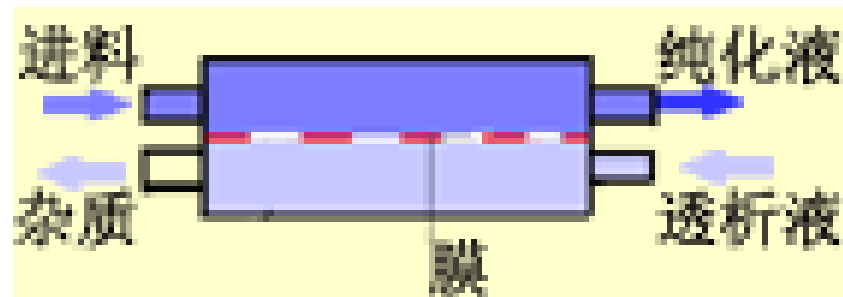
原理	推动力	透过物质	截留物质
渗透是一个扩散过程，在渗透中只有溶剂透过膜，溶质及固体粒子被阻挡，可用于溶液的浓缩。	浓度差	水	溶质





透析

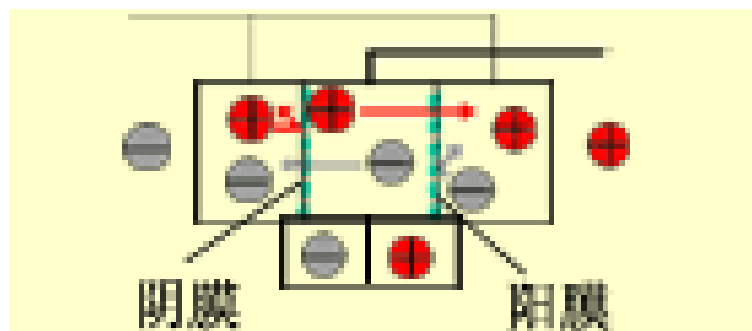
原理	推动力	透过物质	截留物质
透析是以膜两侧的浓度差为传质推动力，从溶液中分离出小分子物质的过程。在生物分离中主要用于蛋白质的脱盐。	浓度差	离子和小分子有机化合物(尿素等)	相对分子质量 > 1000 的溶质或悬浮物



电渗析



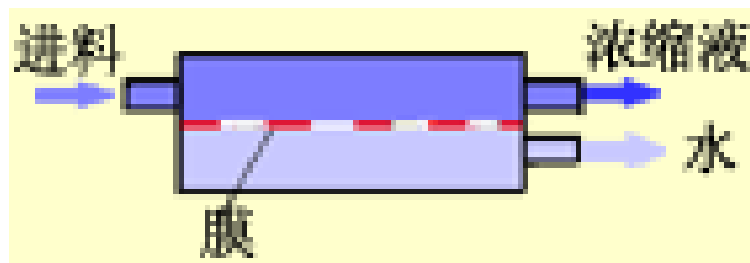
原理	推动力	透过物质	截留物质
电渗析是利用分子的荷电性质和分子大小的差别进行分离的膜分离法，可用于小分子电解质的分离和溶液的脱盐。	电位差 通常每一电池对为 1—2V	离子	非离子和 大分子化合物



反渗透



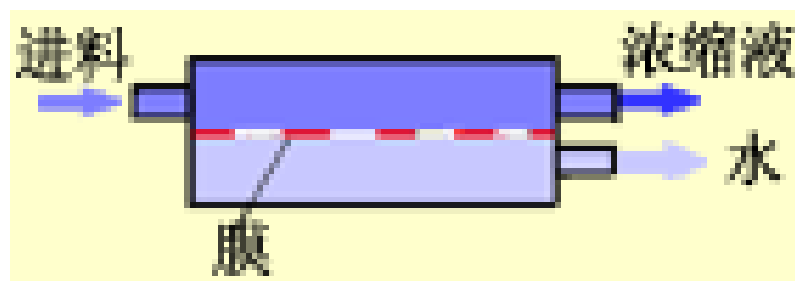
原理	推动力	透过物质	截留物质
反渗透是在透析膜浓度高的一侧施加大于渗透压的压力，利用膜的筛分性质，使浓度较高的溶液进一步浓缩。用于海水淡化，药物浓缩，纯水制造。	压力差，通常为1~8MPa	水	溶解或悬浮物质



微滤



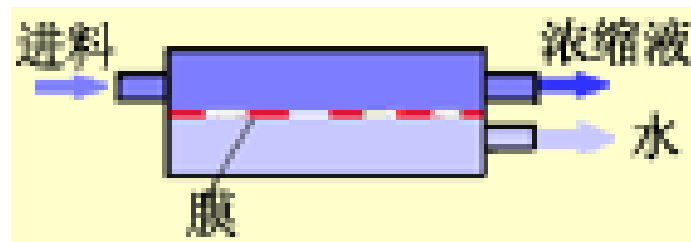
原理	推动力	透过物质	截留物质
应用微孔过滤膜来过滤含有悬浮物质的溶液，使悬浮物和微细粒子或高分子物质从溶液中分离的过程。	压力差，通常为0.05-0.5MPa	水和溶解物质	广泛用于细胞、菌体等的分离和浓缩。





超滤

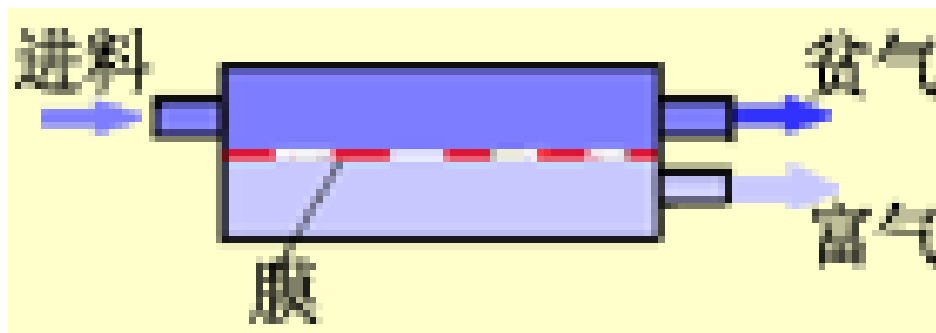
原理	推动力	透过物质	截留物质
应用孔径为 10\AA (10^{-10}m) 到 200\AA 的超过滤膜来过滤含有大分子或微细粒子的溶液，使大分子或微细粒子从溶液中分离的过程。	操作压力常为 $0.1-1.0\text{MPa}$	水和盐为	$1-50\text{nm}$ 的生物大分子的分离，如蛋白质、病毒等



气体膜分离



原理	推动力	透过物质	截留物质
气体膜分离是利用气体组分在膜内溶解和扩散性能的不同，即渗透速率的不同来实现分离的技术。	压力差 通常为 0.1— 10MP a	气体 和蒸 汽	不透 过膜 的气 体和 蒸汽



四、膜技术的应用领域



- 1、供水** 高质量饮用水供给 工业供水 医药用水
- 2、分离、浓缩、分级和纯化** 膜技术在制药工业的应用
膜技术在食品领域工业的应用
- 3、在环境保护和水资源化的应用** 废水的处理及回用
各种含油废水及废油的处理
水的淡化技术
- 4、气体分离、浓缩技术及其应用**



第二节 膜材料与膜的制造

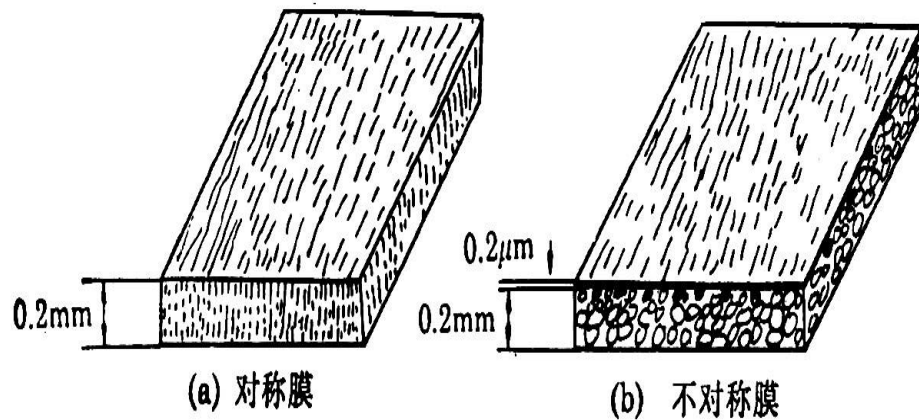


图 17-1 对称膜和不对称膜示意图

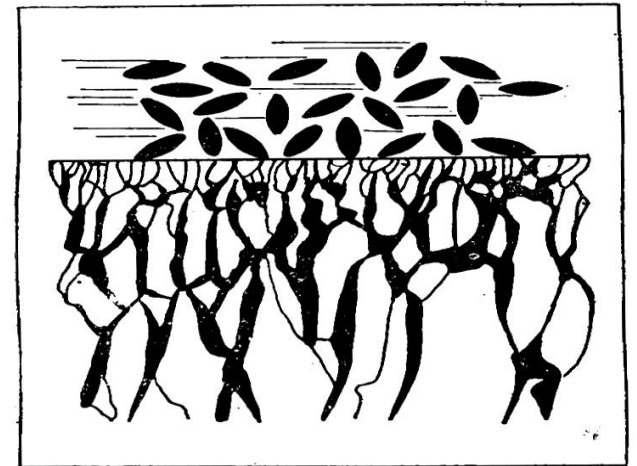


图 17-2 不对称膜的过滤作用



一、膜材料

膜分离过程的核心是膜本身，虽然早在19世纪中叶，已用人工方法制得半透膜，但由于透过速度低，选择性差，清洗困难等问题，未能应用于工业上。因此，工业应用的膜应具有**较大的透过速度和较高的选择性**，这是选择膜的两个最重要的**技术特性**。此外，还应具备机械强度高、耐热、化学性能稳定，不易被细菌污染等条件。



各种管式膜



1、膜材料的特性

基本要求：

- **机械强度高、耐压**：膜孔径小，要保持高通量就必须施加较高的压力，一般膜操作的压力范围在0.1-0.5MPa，反渗透膜的压力更高，约为**1-10MPa**
- **耐高温**：高通量带来的温度升高和清洗的需要
- **耐酸碱**：防止分离过程中，以及清洗过程中的水解；
- **易清洗**：清洗容易，不易被细菌污染
- **化学相容性**：保持膜的稳定性；
- **生物相容性**：防止生物大分子的变性；
- **成本低**；



2、膜材料的分类

- ❖ **天然材料**：各种纤维素衍生物，如醋酸纤维、硝酸纤维和再生纤维
- ❖ **人造材料**：各种合成高聚物，如聚砜、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯睛、聚烯类和含氟聚合物，其中，聚砜最常用，用于制造超滤膜。
- ❖ **无机膜**：陶瓷、微孔玻璃、不锈钢和碳素
- ❖ **复合膜**：将含水金属氧化物（氧化锆）等胶体微粒或聚丙烯酸等沉淀在陶瓷管的多空介质表面。形成膜，其中沉淀层起筛分作用。



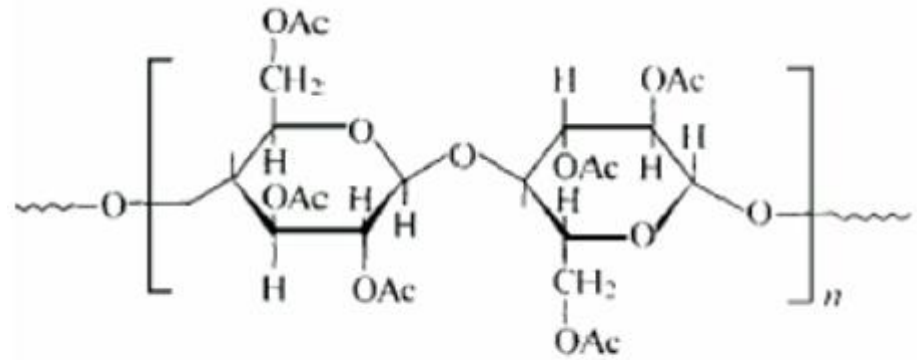
膜材料	pH范围	使用的上限温度 /℃	适用膜类型
醋酸纤维	3~8	40~45	反渗透膜
聚丙烯腈	2~10	45~50	超滤膜
聚烯烃	1~13	45~50	超滤膜
聚砜	1~13	80	超滤膜
聚醚砜	1~13	90	超滤膜

几种常用膜的适用范围



1) 醋酸纤维特点：

- ❖ ①透过速度大
- ❖ ②截留盐的能力强
- ❖ ③易于制备
- ❖ ④来源丰富
- ❖ ⑤不耐温 ($< 40^{\circ}\text{C}$)
- ❖ ⑥pH 范围窄3~6 , 清洗困难
- ❖ ⑦与氯作用 , 寿命降低
- ❖ ⑧易受微生物侵袭
- ❖ ⑨适合作反渗透膜



醋酸纤维素





醋酸纤维素膜的结构示意图

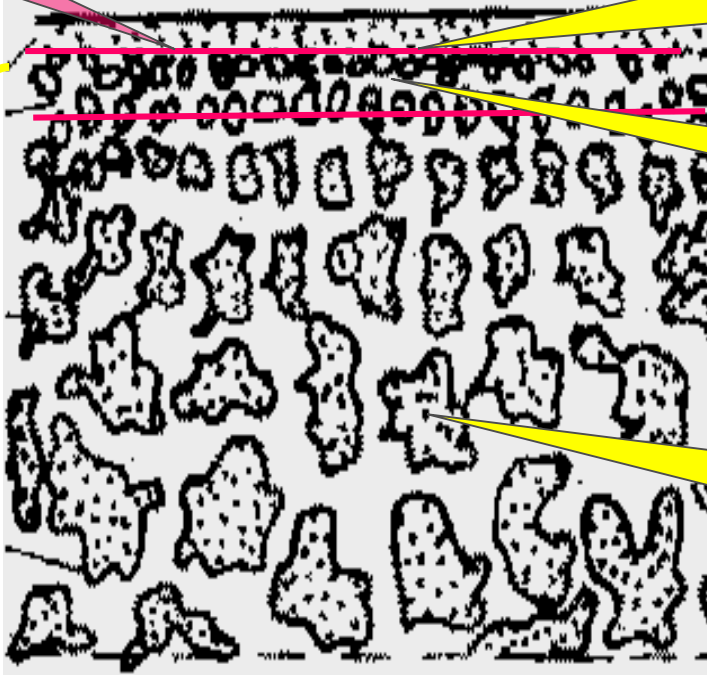
1%

表皮层, 孔径
 $(8 - 10) \times 10^{-10} \text{m}$

过渡层, 孔径
 $200 \times 10^{-10} \text{m}$

99%

多孔层, 孔径
 $(1000 - 4000) \times 10^{-10} \text{m}$





2) 聚砜膜 (Polysulfone) 的特点

- ❖ (1) 温度范围广
- ❖ (2) pH 范围广
- ❖ (3) 耐氯能力强
- ❖ (4) 孔径范围广
- ❖ (5) 操作压力低
- ❖ (6) 适合作超滤膜

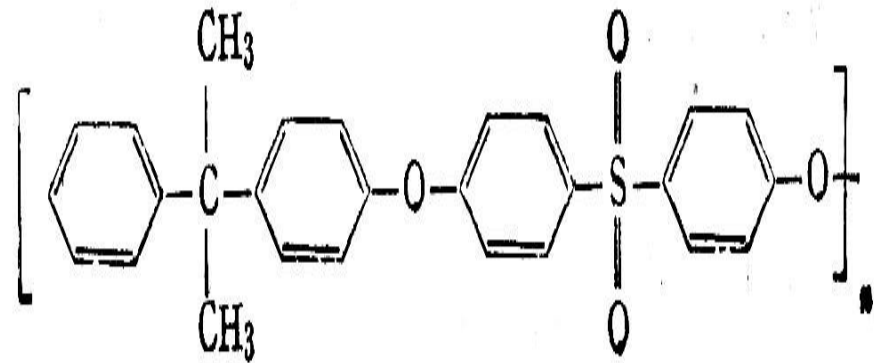


图 17-5 聚砜的构造



3) 聚醚砜 (Polyethersul fone) 膜



优点：①耐热性能好，通常使用温度可达80℃，聚醚砜为90℃；

②pH范围宽，可连续在pH=1~13的范围内使用，有利于酸洗或碱洗；

③耐氯能力强，短期清洗时，耐氯量可高达200mg / kg，长期贮存时，可达50mg/kg；

④孔径范围宽，孔径可在 $(1 \sim 20) \times 10^{-3} \mu\text{m}$ 范围内变化，相当于截留相对分子质量从1000~500000的范围，适用超滤膜，不宜制作反渗透膜或微滤膜。

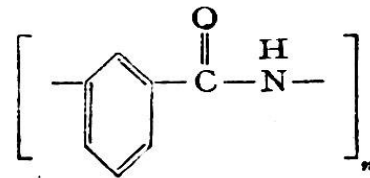
主要缺点:允许操作压力较低，对于平板膜不超过0.7 MPa，中空纤维膜为0.17MPa。



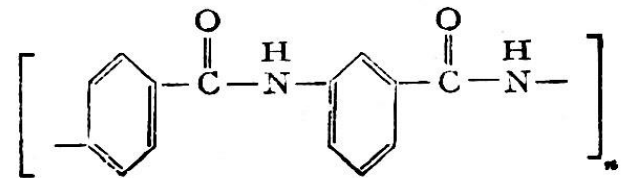
4) 芳香聚酰胺类

- ◆ 聚酰胺含有酰胺基团 ($-\text{CO}-\text{NH}-$), 亲水性好, 且其机械稳定性、热稳定性及水解稳定性均很好, 是最典型的反渗透膜材料之一, 但不耐氯
- ◆ 与醋酸纤维素反渗透膜相比, 它具有脱盐率高、通量大、操作压力要求低、pH 范围广4-11

(a) 含间位亚苯基



(b) 含间位和对位亚苯基



(c) 含酰肼

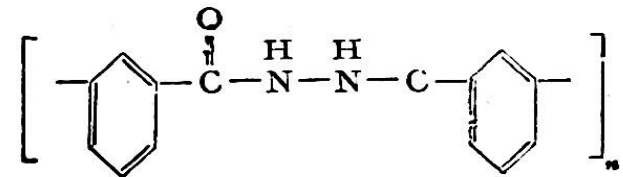
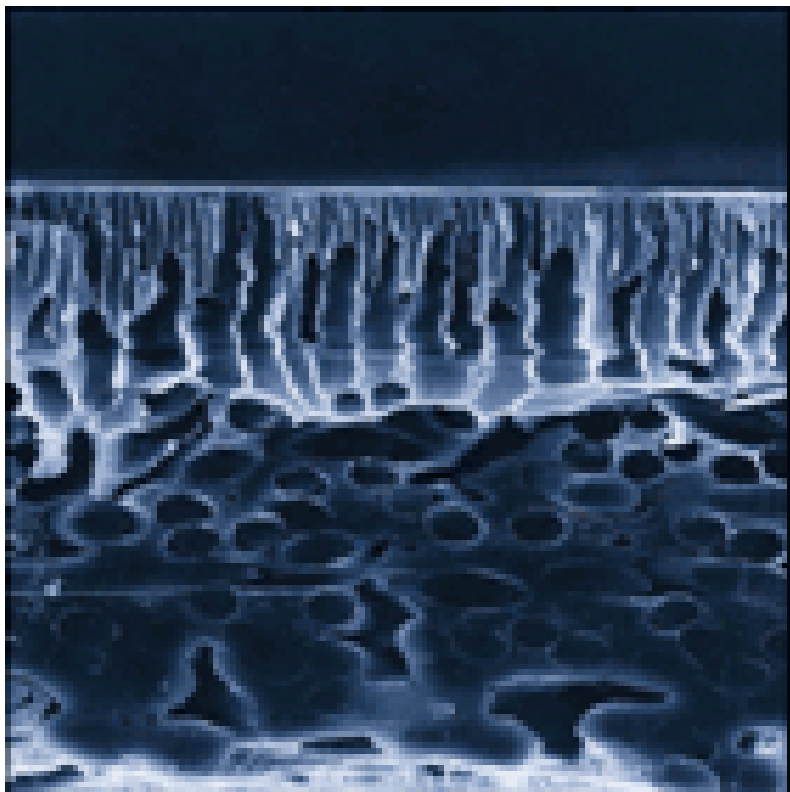


图 17-6 典型的芳香聚酰胺膜

5)、纳滤膜



八十年代，美国科学家研发的一种薄层复合膜，它能使90%的NaCl透析，而99%的蔗糖被截留。显然，这种膜既不能称之为反渗透膜（因为不能截留无机盐），也不属于超滤膜的范畴（因为不能透析低分子量的有机物）。由于这种膜在渗透过程中截留率大于95%的分子约为1纳米，因而它被命名为“纳滤膜（Nanofiltration）”。

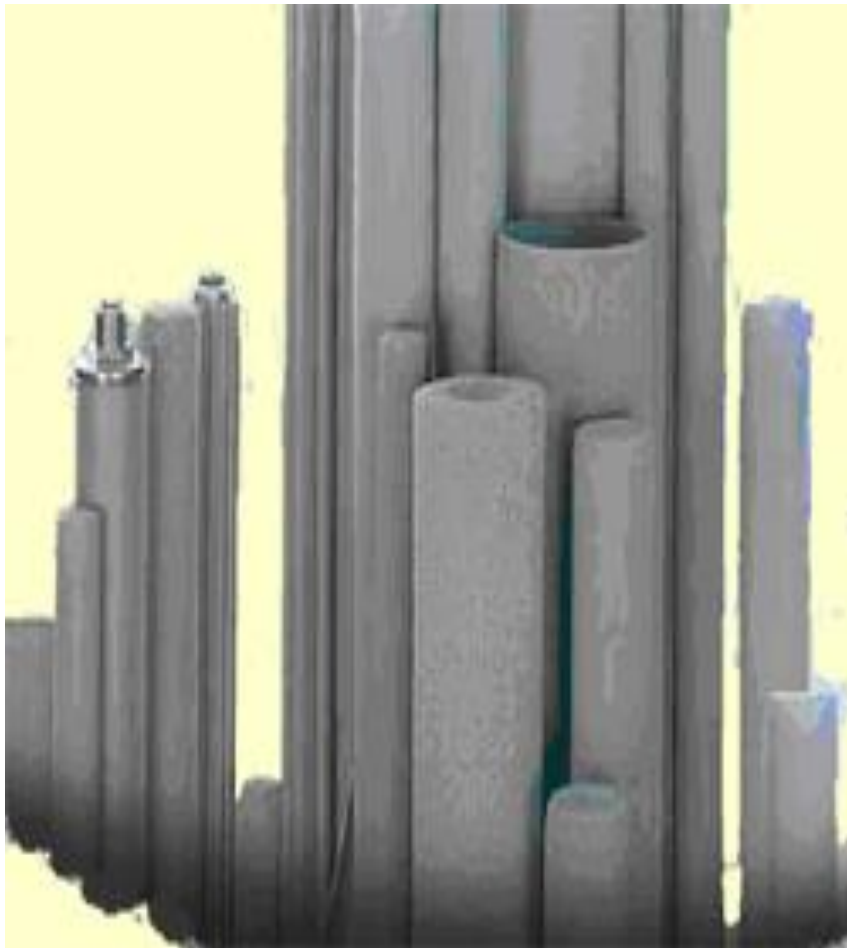
在上世纪90年代以来，才有了商品纳滤膜的生产，并且其应用范围日益广泛。



6) 烧结材料过滤介质



烧结材料过滤介质种类很多，有烧结金属(钛、镍、钛锰合金、青铜等)、烧结非金属(聚四氟乙烯、聚乙烯醇、陶瓷、玻璃等)。属于微孔过滤，即可以直接用作过滤介质进行微孔过滤，又可以做为膜过滤的支撑材料，将膜(超滤膜、反渗透膜材料)附着在其内表面或外表面，或者直接将膜浇铸在其内表面或外表面。



钛滤芯的特点是强度高，不须经常更换，使用寿命长，能耐受高温反复杀菌，且受潮后影响不大，不易损坏，使用方便，过滤层采用与基体相同的材料，并且用烧结的方法联结起来，因此不可能出现剥落现象，大大提高了滤芯的可靠性，



3、不同的膜分离技术

- ❖ **透析**：醋酸纤维、聚丙烯腈、聚酰胺、
- ❖ **微滤膜**：硝酸/醋酸纤维，聚氟乙烯，聚丙烯，
- ❖ **超滤膜**：聚砜，硝酸纤维，醋酸纤维
- ❖ **反渗透膜**：醋酸纤维素衍生物，聚酰胺
- ❖ **纳滤膜**：聚电解质+聚酰胺、聚醚砜
- ❖ **电渗析**：离子交换树脂
- ❖ **渗透蒸发**：弹性态或玻璃态聚合物;聚丙稀腈、聚
乙烯醇、聚丙稀酰胺



二、膜的制造

要求:

- ❖ (1) 透过速度
- ❖ (2) 选择性
- ❖ (3) 机械强度
- ❖ (4) 稳定性





1、膜的制备方法

相转变法：浇铸液→支持物上铺开→蒸发部分溶剂→凝胶形成→热处理(退火)。

烧结法：膜材料粉→模具内→严格控制温度和压力→由软变熔→形成多孔体→机械加工。

核径迹法：厚为5-15 μm 薄膜→粒子(如 α 粒子或中子)照射→化学键断裂形成径迹→酸碱液腐蚀→形成孔道。

拉伸法：晶态聚烯烃→在低熔融温度下挤压成膜→延伸得到高的熔融应力→无张力条件下退火→拉伸。

复合膜的制备：是相转变膜的继续发展，制造非常薄的特征分离层。在多孔支撑层上制作聚合物膜。



1) 相转变制膜(phase inversion method)

- ❖ 常用于不对称膜制造，其步骤如下：
- ❖ 将高聚物溶于一种溶剂中；
- ❖ 将得到溶液浇注成薄膜，如欲制造中孔纤维膜，则需用特制的喷丝头；
- ❖ 将薄膜浸入沉淀剂（通常为水或水溶液）中，均匀的高聚物溶液分离成两相，一相为富含高聚物的凝胶，形成膜的骨架，而另一相为富含溶剂的液相，形成膜中空隙。



❖ **膜的不对称性可以用沉淀动力学来解释。在外表面，膜溶液和水直接接触，过饱和度很高，形成的核很多，造成微细分散结构，相当于表皮。当表皮形成后，水必须扩散通过表皮，进入膜的内部。因而在膜的内部，过饱和度较小，析出的颗粒较粗，形成的空隙就较大，这样就形成不对称结构。**



❖ 膜的内部结构主要决定于产生沉淀时的动力学因素。当高聚物溶液缓慢沉淀时，得出的是海绵状结构(RO膜).当快速形成凝胶时，得出的是手指状结构(UF膜).



图 17-5 海绵状结构不对称膜



图 17-6 手指状结构不对称膜



影响膜结构和性质的因素：

- ❖ 所用的高聚物及其浓度；溶剂系统；
- ❖ 沉淀剂系统；
- ❖ 沉淀剂的形式(气相或液相)；
- ❖ 前处理(如蒸发)或后处理(或退火，即浸在热水浴中)步骤等。

因此膜的制造多凭经验，其重复性是一个困难的问题，所以膜的生产集中于几家著名的厂商，其详细步骤很少泄露。



2) 烧结材料过滤介质的制造方法

- 将材料微粒粉末加压成型；
- 处于熔点温度下粘结固定，但只是粉末表面熔融粘结，而保持粒子与粒子之间的空间和间隙，形成了微孔通道，具有微孔过滤的作用。

这种过滤介质，加工比较困难，滤板孔隙也不可能做得很小。孔径大小决定于烧结粉末的大小，太小则温度时间难以掌握，容易全部熔融而堵塞微孔。一般孔隙都在1~30 μm 之间，目前精加工的烧结金属滤芯过滤精度已经达到0.1 μm 。



近年来开发的新型膜材料

- ① 复合膜；
- ② 无机多孔膜；
- ③ 纳米过滤膜。
- ④ 功能高分子膜；
- ⑤ 聚氨基葡糖



选择食品原料及产品膜分离设备的注意事项：

- 1、加工产品本身的物理稳定性（如温度对其活性的影响；压力，机械剪切力影响等；）**
- 2、加工产品本身的化学稳定性（如pH范围；发酵液中需去除物或需截留物有无与其它物质的共生，络合，聚合等）**
- 3、加工产品中不同物质之间在外形尺寸或分子量大小方面的级差；**
- 4、分离过程及设备配置的经济合理性；**
- 5、分离废弃物的环保处理方式及成本；**
- 6、膜的再生性及寿命周期。**



需去除物	分子量（道尔顿）	外形尺寸（um）	选用设备
菌体		2-10 ⁴	MF UF
胶体		10--10 ³	MF UF
蛋白质	5 × 10 ³ --10 ⁶		UF
多糖	10 ⁴ --10 ⁶		UF
酶	5 × 10 ³ --10 ⁶		UF
单糖	200--400		NF RO
有机酸	100--500		NF RO
无机离子	10--100		NF RO

根据分离的目的选用膜分离设备



三、 表征膜性能的参数

- ❖ 截留率和截断分子量；
 - ❖ 水通量；
 - ❖ 孔的特征；
 - ❖ pH适用范围；
 - ❖ 抗压能力；
 - ❖ 对热和溶剂的稳定性等。
- 制造商通常提供这些数据，



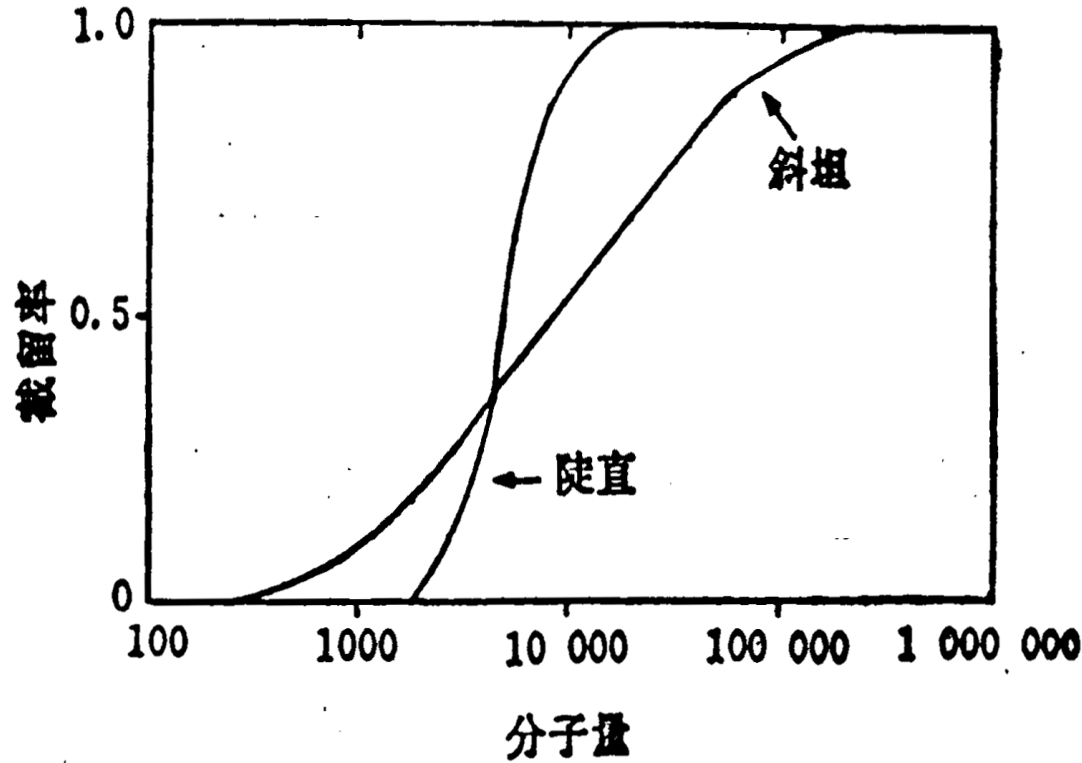
1. 截留率和截断分子量

- ❖ 膜对溶质的截留能力以截留率R (rejection) 来表示，其定义为

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_b}$$

- ❖ 式中 C_p 和 C_b 分别表示在某一瞬间，透过液 (Permeate) 和截留液的浓度。
- ❖ 如 $R = 1$ ，则 $C_p = 0$ ，表示溶质全部被截留；
- ❖ 如 $R = 0$ ，则 $C_p = C_b$ ，表示溶质能自由透过膜。

截断曲线



截留率与分子量之间的关系曲线称为截断曲线。

质量好的膜应有陡直的截断曲线,可使不同分子量的溶质分离完全;

反之,斜坦的截断曲线会导致分离不完全。



影响截留率的因素

- ①**分子形状**：线状分子易透过， $R_{\text{线}} < R_{\text{球}}$ ；
- ②**吸附作用**：溶质吸附于膜孔壁上，降低膜孔有效直径
- ③**浓差极化作用**：高分子溶质在膜面沉积，使膜阻力 \uparrow ，较小分子溶质的截留率 \uparrow ，分离性能 \downarrow 。
- ④**温度/浓度**， $T\uparrow C\downarrow$ ，使 $R\downarrow$ ，因为膜吸附作用 \downarrow ；
- ⑤**错流速度** \uparrow ， $R\downarrow$ ，因为浓差极化作用 \downarrow ；
- ⑥**pH、离子强度**影响蛋白质分子构型，影响 R 。



MWCO与孔径

截断分子量: (molecular weight cut-off , MWCO) 相当于一定截留率(通常为90%或95%)的分子量, 随厂商而异。用于估计孔道大小。

MWCO (球状蛋白质)	近似孔径 (nm)
1 000	2
10 000	5
100 000	12
1000 000	29



2. 水通量

水通量：纯水在一定压力，温度(0.35MPa，25°C)下试验，透过水的速度m / h。

$$J_w = W / A t$$

- 同类膜，孔径↑，水通量 J_w ↑。
- 水通量 J_w 不能代表处理大分子料液的透过速度，因为大分子溶质会沉积在膜表面，使滤速下降（约为纯水通量的10%）
- 由 J_w 的数值可了解膜是否污染和清洗是否彻底。



3. 孔道特征-孔径、孔径分布、空隙度



孔径常用泡点法（bubble-point method）测定。

将膜表面复盖一层溶剂（通常为水），从下面通入空气，逐渐增大空气压力，当有稳定气泡冒出时的压力，称为泡点压力

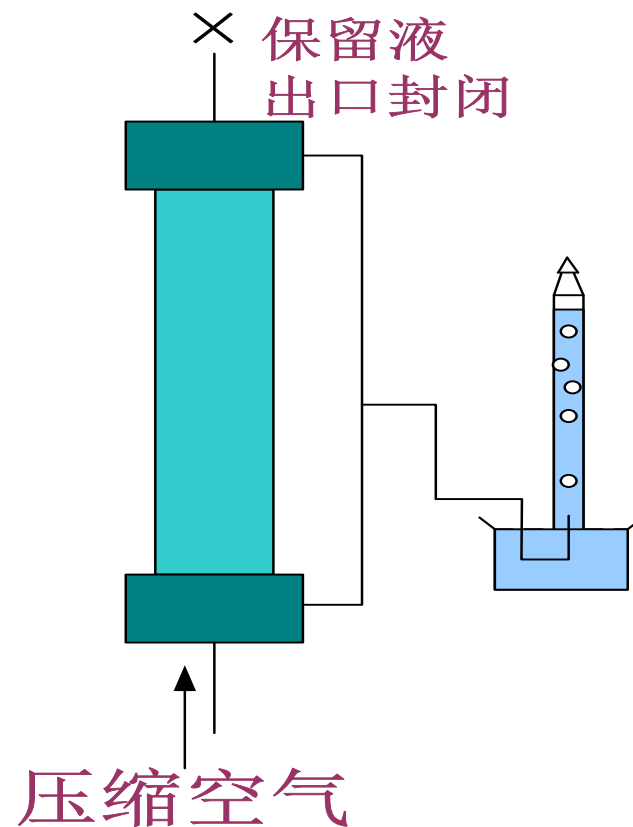
$$d = 4\gamma \cos\theta / P$$

式中d为孔径， γ 为液体的表面张力， θ 为液体与膜间的接触角，P为泡点压力。

孔径和孔径分布也可直接用电子显微镜观察得到，特别是微孔膜，其孔隙大小在电镜的分辨范围内。

4.完整性试验

- ❖ 用于试验膜和组件是否完整或渗漏。
- ❖ 将超滤器保留液出口封闭，透过液出口接上一倒置的滴定管。自料液进口处通入一定压力的压缩空气，当达到稳态时，测定气泡逸出速度，如大于规定值，表示膜不合格。





第三节 膜分离技术及应用





微滤、超滤、纳滤、反渗透相同点：

- ①以膜两侧压力差为推动力；
- ②按体积大小而分离；
- ③膜的制造方法、结构和操作方式都类似。

微滤、超滤、纳滤、反渗透区别：

- ① **膜孔径**：微滤 $0.1-10\mu\text{m}$ > 超滤 $0.01-0.1\mu$ > 纳滤 $0.001-0.01\mu\text{m}$ > 反渗透 小于 $0.001\mu\text{m}$
- ② **分离粒子**：微滤截留固体悬浮粒子，固液分离过程；超滤、纳滤、反渗透为分子级水平的分离；
- ③ **分理机理**：微滤、超滤和纳滤为截留机理，筛分作用；反渗透机理是渗透现象的逆过程；
- ④ **压差**：微滤、超滤和纳滤压力差约为 $0.1-0.6\text{ MPa}$



一、扩散渗析 (diffusion dialysis)

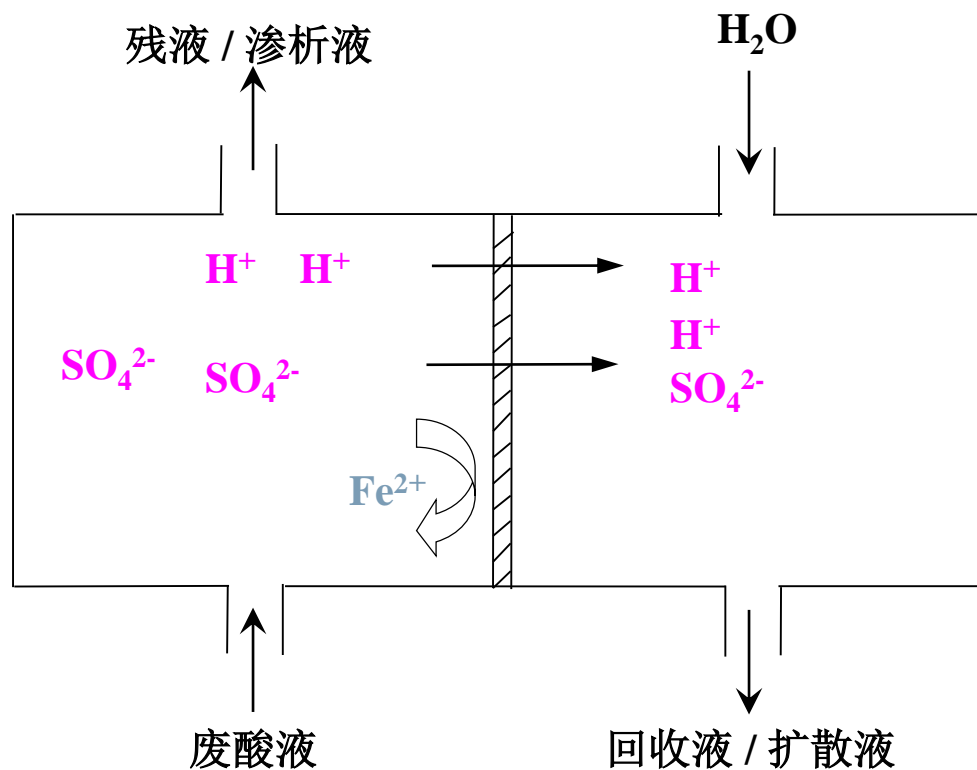
1、渗析：把水溶液中溶剂透过半透膜而溶质被截留的现象称为渗析。

- **半透膜：起渗析作用的薄膜，对溶质具有选择性。**
- **半透膜的发展：**
 - **动物的膀胱膜、肠膜、羊皮纸；**
 - **离子交换膜：阳离子交换膜、阴离子交换膜**

2、扩散渗析的原理

利用离子交换膜的选择透过性，以浓度差为推动力来实现酸与盐或者碱与酸的分离。

扩散渗析法回收酸的原理



扩散渗析回收酸原理示意图

(1) — 原液室；(2) — 回收液室；A — 阴离子交换膜



3、优缺点：

- 优点：能耗小，设备结构简单，操作方便，不需要对膜进行酸碱再生，分离过程中不需要加入其它化学药剂。
- 缺点：渗析速度慢，分离效率低。

4、应用：

- 在生物医学上的应用最为广泛，主要的用途是血液渗析法（又称为人工肾），此外还有人工肺。
- 在工业方面的应用
 - 从钢铁工业酸洗废液中回收硫酸及在其它废酸液中回收硝酸等；
 - 从化工厂人造丝浆压液中回收NaOH

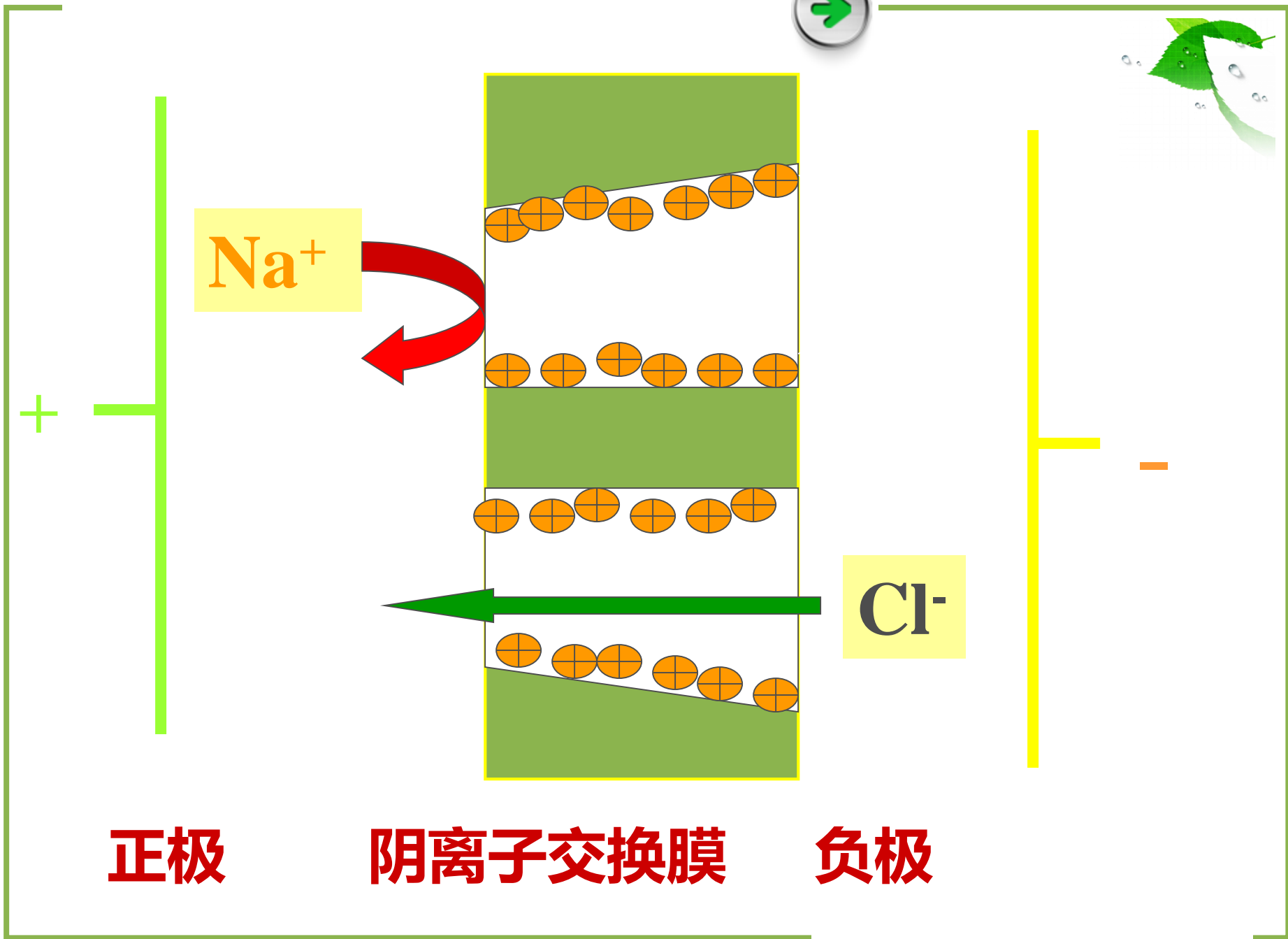


二、电渗析（electrodialysis，简称ED）



1. 电渗析的基本原理

电渗析是在直流电场的作用下，以电位差为推动力，利用阴、阳离子交换膜对溶液中阴、阳离子的选择透过性（即阳膜只允许阳离子通过，阴膜只允许阴离子通过），而使溶液中的溶质与水分分离的一种物理化学过程。从而实现溶液的浓缩、淡化、精制和提纯的一种膜过程。



正极

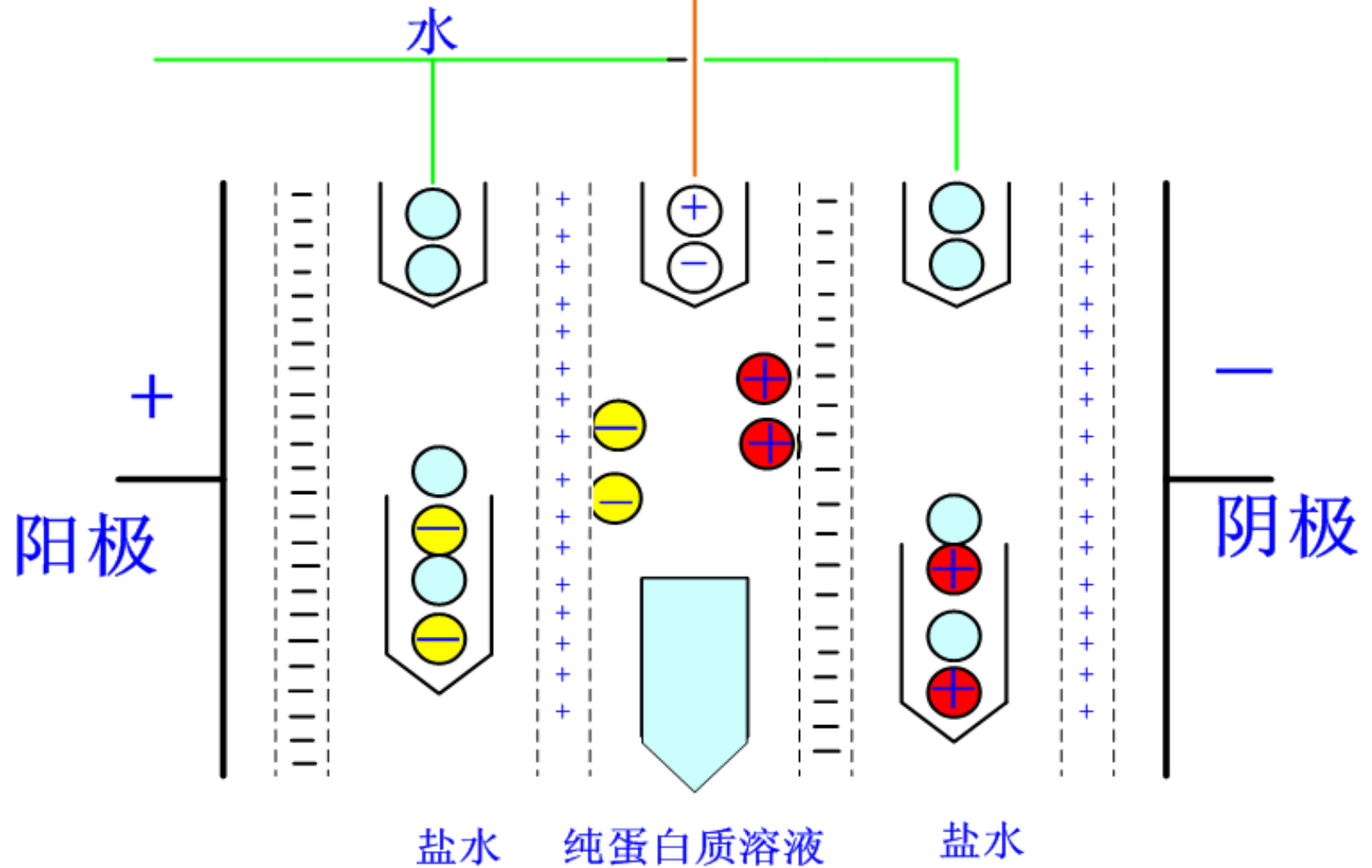
阴离子交换膜

负极



电渗析分离原理示意图

含盐蛋白质料液





2 . 离子交换膜

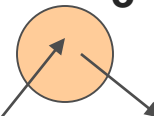

- ❖ 离子交换膜具有与离子交换树脂相同的组成，含有活性基团和能使离子透过的细孔。常用的离子交换膜按其选择透过性可分为**阳膜、阴膜、复合膜**等。
- ❖ **阳膜(cation exchange membrane)**含有阳离子交换基团，在水中交换基团发生离解，使膜上带有负电，能排斥水中的阴离子，吸引水中的阳离子并使其通过。



- ❖ **阴膜(anion exchange membrane)**含有阴离子交换基团，在水中离解出阴离子，使膜上带正电，吸引阴离子并使其通过。
- ❖ **复合膜**复合膜由一面阳膜和一面阴膜其间夹一层极薄的网布做成，具有方向性的电阻。当阳膜面朝向阴极，阴膜面朝向阳极时，正、负离子都不能透过膜，显示出很高的电阻。当膜的朝向与上述相反时，膜电阻降低，膜两侧相应的离子进入膜中。

离子交换膜和离子交换树脂的区别：



	作用机理	使用方法
树脂	<p>离子间交换 — 选择互换作用</p> <p style="text-align: center;"> $RSO_3^- H^+$  $Na^+ \quad H^+$ </p>	<p>解吸后须再生，并恢复成原来的离子型式，才能继续使用。</p>
膜	<p>选择透过作用，膜上反离子是什么，无关紧要，主要是骨架的电荷作用。</p> <p style="text-align: center;"> $RSO_3^- Na^+$  $H_2O \quad Na^+ \quad Na^+ \quad Cl^-$ </p>	<p>可连续使用， ∴是透过，不是交换。</p>



电渗析应用

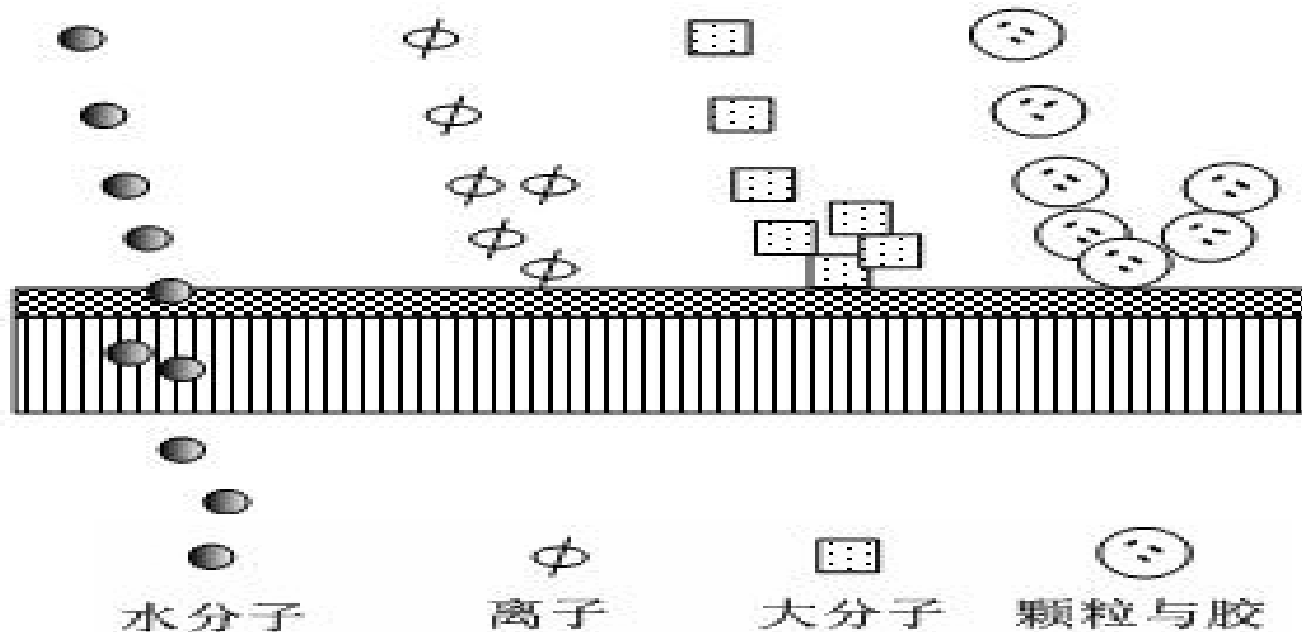
- ◆工业上多用于海水、苦咸水淡化、废水处理
- ◆生物分离中可用于氨基酸和有机酸等小分子的脱盐 and 分离纯化。

三、反渗透 (RO) Reverse Osmosis



利用反渗透膜选择性的只能通过溶剂（通常是水）而截留离子物质性质，以膜两侧静压差为推动力，克服渗透压，使溶剂通过反渗透膜实现对液体混合物进行分离的过程。

操作压差一般为1.5~10.5MPa，截留组分为小分子物质。





❖ **反渗透孔径很小，对分子量 >300 的电解质、非电解质都可有效的除去，其中分子量在 $100 \sim 300$ 之间的去除率为90%以上。还可去除滤液中的离子范围和分子量很小的有机物，如细菌、病毒等。已广泛用于海水或苦咸水淡化、电子、医药用纯水、饮用蒸馏水、太空水的生产，还应用于生物、医学工程。**

❖ **特点**

- **常温条件下，可以对溶质和水进行分离或浓缩，因而能耗低；**
- **杂质去除范围广，可去除无机盐和各类有机物杂质；**
- **较高的水回用率；**
- **分离装置简单，容易操作和维修。**



❖ **应用范围**

- **海水和苦咸水脱盐制饮用水；**
- **太空水、纯净水、蒸馏水、医药、化学工业中所需的超纯水等制备；**
- **用于造纸、电镀、印染等行业用水及重金属废水处理。**
- **用于浓缩过程，不会破坏生物活性，不会改变风味、香味。包括：食品工业中果汁、糖、咖啡的浓缩；电镀和印染工业中废水的浓缩；奶品工业中牛奶的浓缩。**

2、反渗透的原理

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

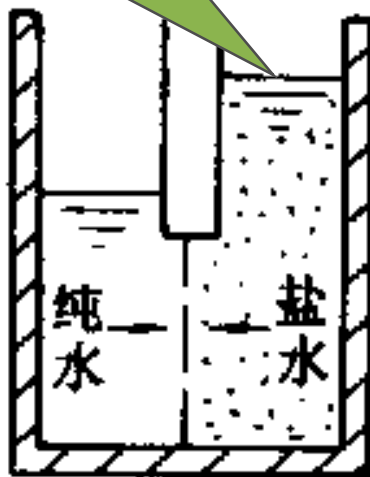
在浓水边加压，当压力超过渗透压时，则水透过半透膜，即反渗透，实现净化过程。

开始时两边液面相同

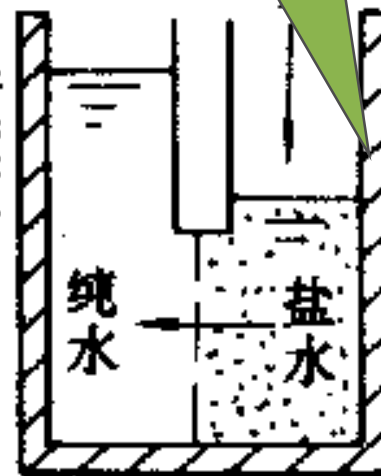


半透膜

(a)



渗透压



渗透和反渗透原理示意图



一种只能透过溶剂而不能透过溶质的膜称为半透膜。当把溶剂和溶液(或把两种不同浓度的溶液)分别置于此膜的两侧时,纯溶剂将自然穿过半透膜而自发地向溶液(或从低浓度溶液向高浓度溶液)一侧流动,这种现象叫做渗透。此时单位面积上的推动力称为该溶液的渗透压 π 。

$$\pi = icRT \quad \text{或} \quad \pi = n/VRT$$

式中： c 为溶液的摩尔浓度； i 为溶质分子电离生成的离子数； π 是溶液的渗透压（kPa）； V 是溶液的体积（ dm^3 ）； n 是溶质的物质的量； R 是摩尔气体常数； T 为绝对温度。

若在溶液的液面上再施加一个大于 π 的压力 P 时,溶剂将与原来的渗透方向相反,开始从溶液向溶剂一侧流动,这就是所谓的**反渗透**。



3 . 反渗透膜及其透过机理

(1) 反渗透膜的性能要求

- ❖ 选择性好，单位膜面积上透水量大，脱盐率高；
- ❖ 机械强度高，能抗压、抗拉、耐磨；
- ❖ 热和化学的稳定性好，能耐酸、碱腐蚀和微生物侵蚀，耐水解、辐射和氧化；
- ❖ 结构均匀一致，尽可能地薄，寿命长，成本低。



(2) 反渗透膜的分类

- ❖ **按成膜材料**可分为有机膜和无机高聚物膜；
- ❖ **按膜的形状**可分为平板状、管状、中空纤维状膜；
- ❖ **按膜结构**可分为多孔性和致密性膜，或对称性(均匀性)和不对称性(各向异性)结构膜；
- ❖ **按应用对象**可分为海水淡化用的海水膜、咸水淡化用的咸水膜及用于废水处理、分离提纯等的膜。



(3) 反渗透的分离机理



1) 氢键理论

- ❖ 该理论认为，水透过膜是由于水分子和膜的活化点形成氢键及断开氢键的过程。
- ❖ 即在高压作用下，溶液中水分子和膜表皮层活化点缔合，原活化点上的结合水解离出来，解离出来的水分子继续和下一个活化点缔合，又解离出下一个结合水。
- ❖ 水分子通过一连串的缔合 - 解离过程，依次从一个活化点转移到下一个活化点，直至离开表皮层，进入多孔层。



2) 优先吸附 - 毛细管流理论

- ❖ 该理论把反渗透膜看作一种微细多孔结构物质，它有选择性吸附水分子而排斥溶质分子的化学特性。
- ❖ 当水溶液同膜接触时，膜表面优先吸附水分子，在界面上形成一层不含溶质的纯水分子层，其厚度视界面性质而异，或为单分子层或为多分子层。
- ❖ 在外压作用下，界面水层在膜孔内产生毛细管流连续地透过膜。



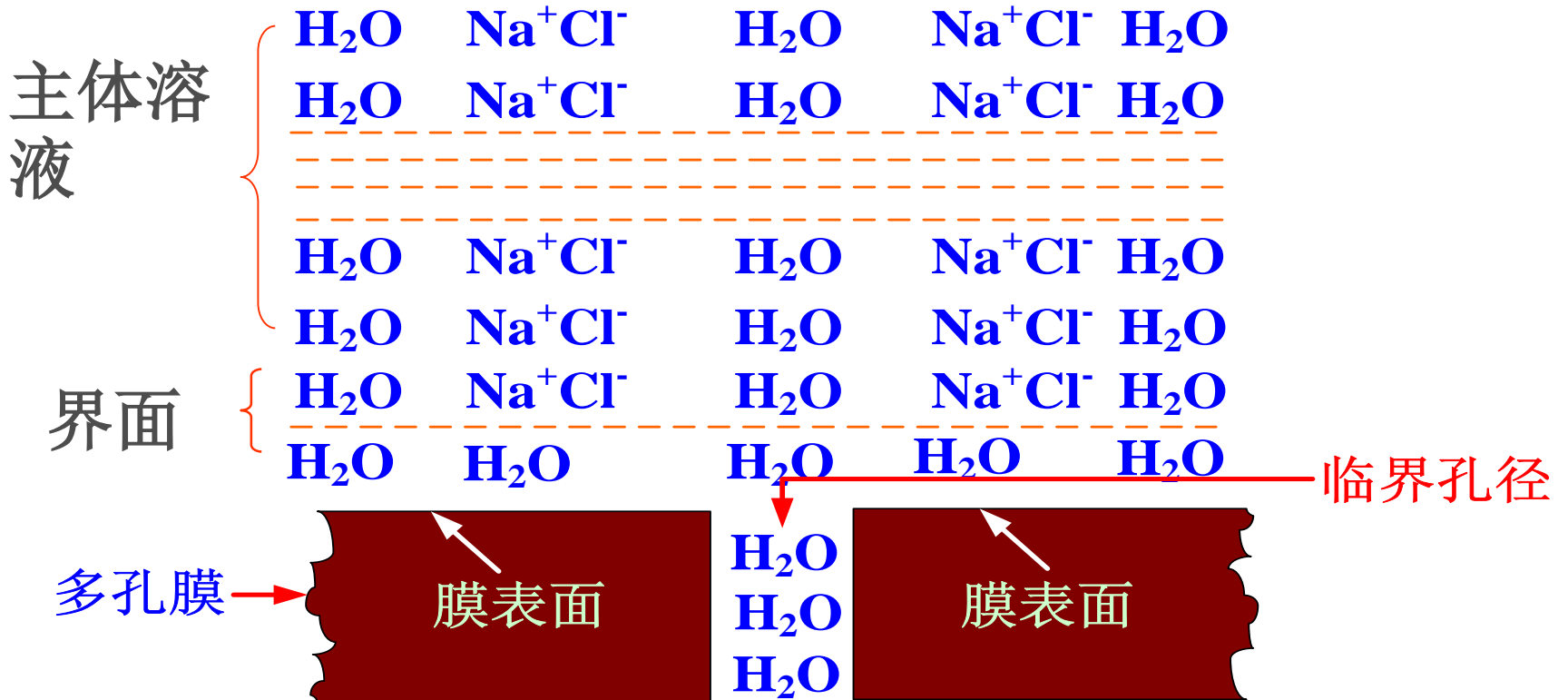
3) 溶解-扩散机理

溶剂与溶质透膜的机理是由于溶剂与溶质在膜中的溶解，然后在化学位差的推动力下，从膜的一侧向另一侧进行扩散，直至透过膜。



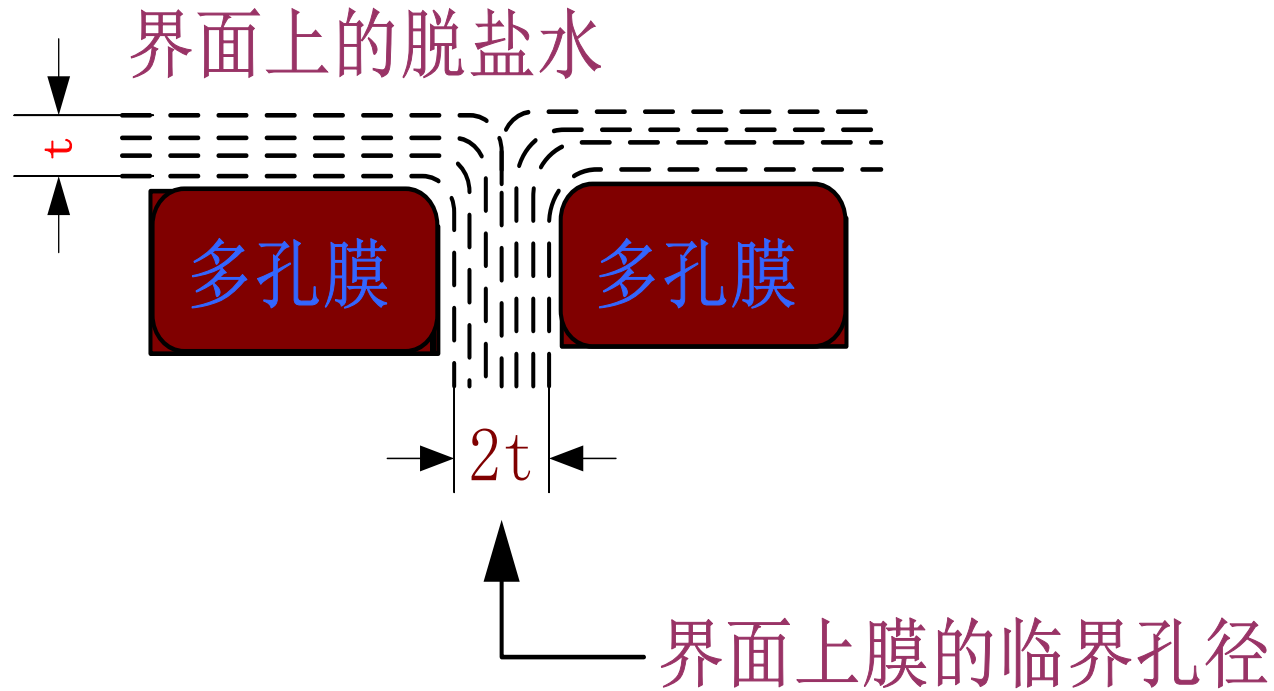
优先吸附毛细孔流动模型

压力
↓





水在膜表面处的流动

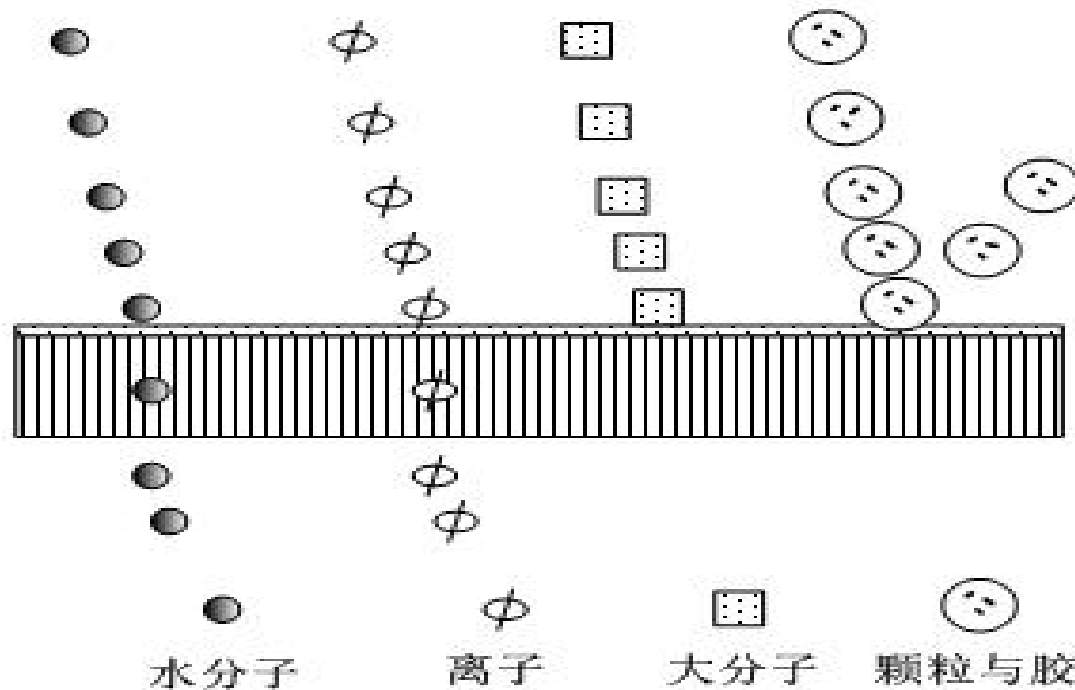


如果毛细孔直径恰等于**2**倍纯水层的厚度，则可使纯水的透过速度最大，而又不致令盐从毛细孔中漏出，即同时达到最大程度的脱盐。

四、超滤 (Ultrafiltration)



是以压力为推动力，利用超滤膜不同孔径对液体中溶质进行分离的物理筛分过程。其截断分子量一般为6000到50万，孔径为几十nm，操作压0.2-0.6MPa。





1、超滤与反渗透的异同

❖ 超过滤简称超滤，它同反渗透一样，都是利用膜来分离废水中溶解的物质。

两种方法的共同点在于：

❖ 两种过程的动力同是溶液的压力，在溶液的压力下，溶剂的分子通过薄膜，而溶解的物质被阻滞膜表面上。



两者区别在于：

(1) 膜不同：超过滤所用的膜(超滤膜)较疏松，透水量大，除盐率低，一般用超过滤分离高分子和低分子有机物以及无机离子等，能够分离的溶质分子至少要比溶剂的分子大10倍，在这种系统中渗透压已经不起作用了。

❖ **反渗透所用的膜 (反渗透膜)致密，透水量低，除盐率高，具有选择透过能力，用以分离分子大小大致相同的溶剂和溶质，**



(2) 机理不同：超过滤的去除机理主要是筛滤作用。在反渗透膜上分离过程伴随有半透膜、溶解物质和溶剂之间复杂的物理化学作用。

(3) 工作压力不同：超过滤的工作压力低(0.07 - 0.7MPa)。反渗透所需的工作压力高(大于2.8MPa)。

❖ **超滤装置与反渗透装置类似，目前我国试验研究及生产中普遍用管式装置。**



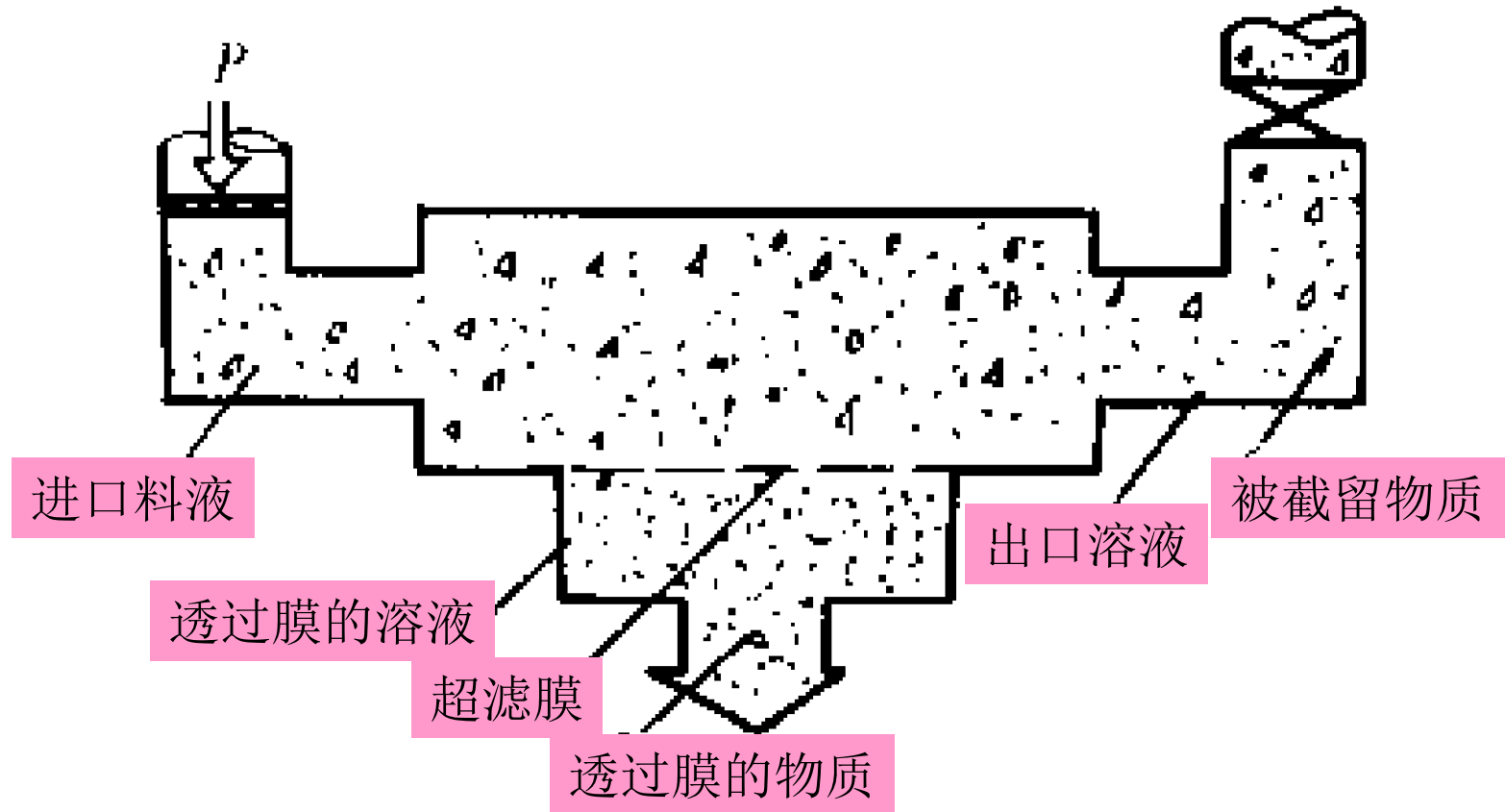


2、超滤的原理

- 超滤又称为超过滤，通过膜表面的微孔结构对物质进行选择分离。当液体混合物在一定压力下流经膜表面时，小分子溶质透过膜（称为超滤液），而大分子物质则被截留，使原液中大分子浓度逐渐提高（称为浓缩液），从而实现大、小分子的分离、浓缩、净化的目的。
- 用于去除废水中大分子物质和微粒（分子量 >500 ）。
- 超滤截留大分子物质的机理是：
 - 膜表面的孔径机械筛分作用；
 - 膜孔阻塞、阻滞作用；
 - 膜表面及膜孔对杂质的吸附作用。



超过滤原理示意图





3 . 超滤膜及膜组件

➤ 超滤膜

一般用于制备反渗透膜的材料也可用于制备超滤膜，只是制膜液的组分配比和成膜工艺不同。

超滤膜有多种，最常用的是：**醋酸纤维素膜、聚砜膜。**

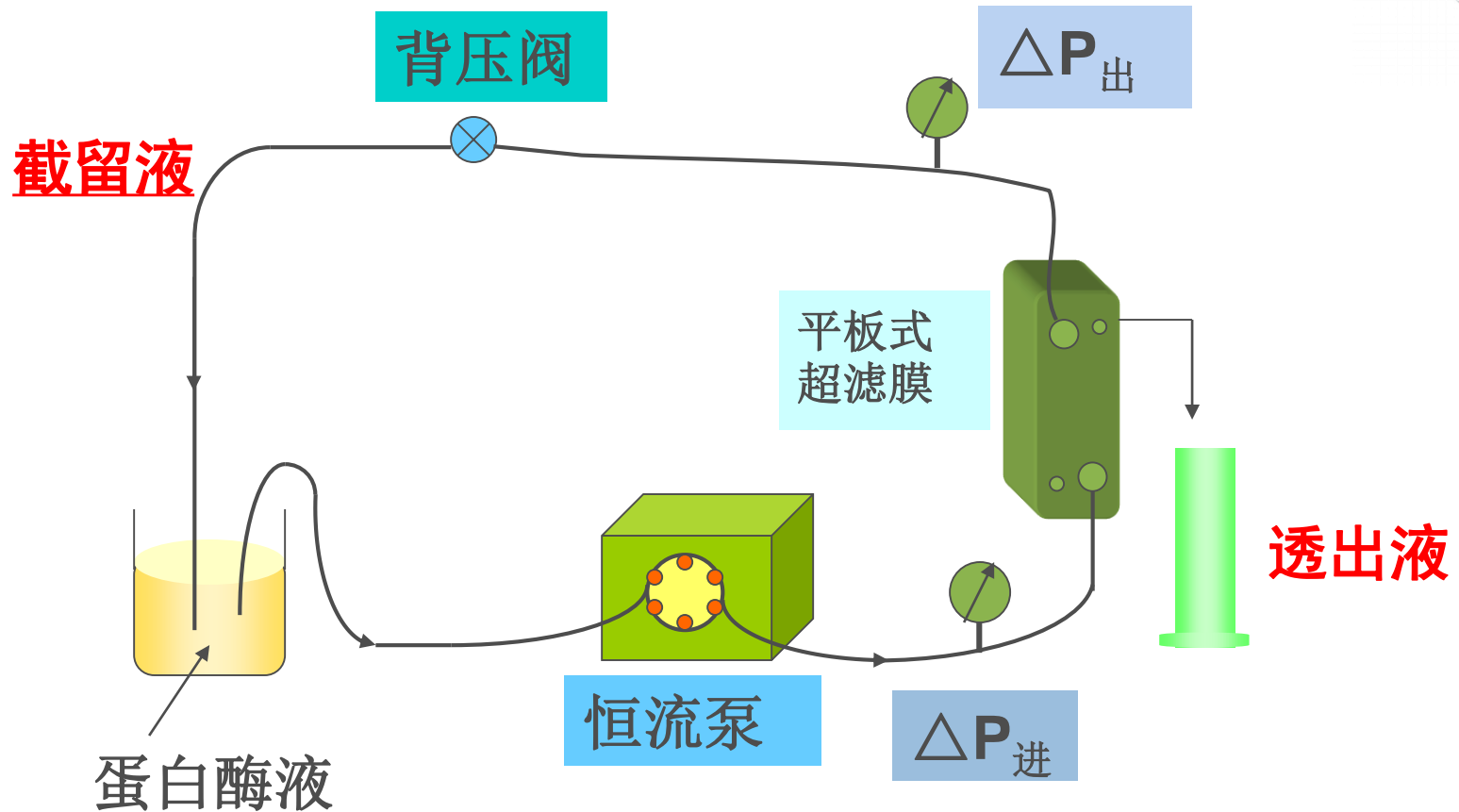
➤ 超滤膜组件：有板式、管式、卷式和中空纤维式四种。



4 . 超滤的基本工艺流程

- ✓ **重过滤操作**：常用于小分子和大分子的分离。
- ✓ **间歇操作**：常用于小规模生产。从保证膜透过通量来看，这种方式效率最高，因为膜始终可保证在最佳浓度范围内进行操作。在低浓度时，可得到很高的膜透过通量。
- ✓ **连续操作**：常用于大规模生产。由于需要分离物料的生产量常比控制浓差极化所需的最小流量还小，因此运行时采用部分循环方式，而且循环量常比料液量大得多。

超滤过程示意图：



当溶液体系经由水泵进入超滤器时，在滤器内的超滤膜表面发生分离，溶剂（水）和其它小分子量溶质透过具有不对称微孔结构的滤膜，大分子溶质和微粒（如蛋白质、病毒、细菌、胶体等）被滤膜阻留，从而达到分离、提纯和浓缩产品的目的。



5、超滤的特点及应用领域

❖ 特点

- 分离过程在常温和较低压力的条件下进行，能耗低，不需加热，不需加药即可达到分离、浓缩、分离、纯化分级的目的。
- 装置结构简单，占地面积小，附属设备少，易于扩容和增加组件。
- 装置操作简单，启动快，易于维护，容易控制。



❖ 应用领域

- 工业废水的处理
- 城市污水处理
- 饮用水的生产
- 蛋白质的过滤、回收
- 果汁的澄清
- 食用油精练
- 医药产品的除菌
- 激素的提取
- 酒类酿制
- 电泳涂漆废水中涂料的回收



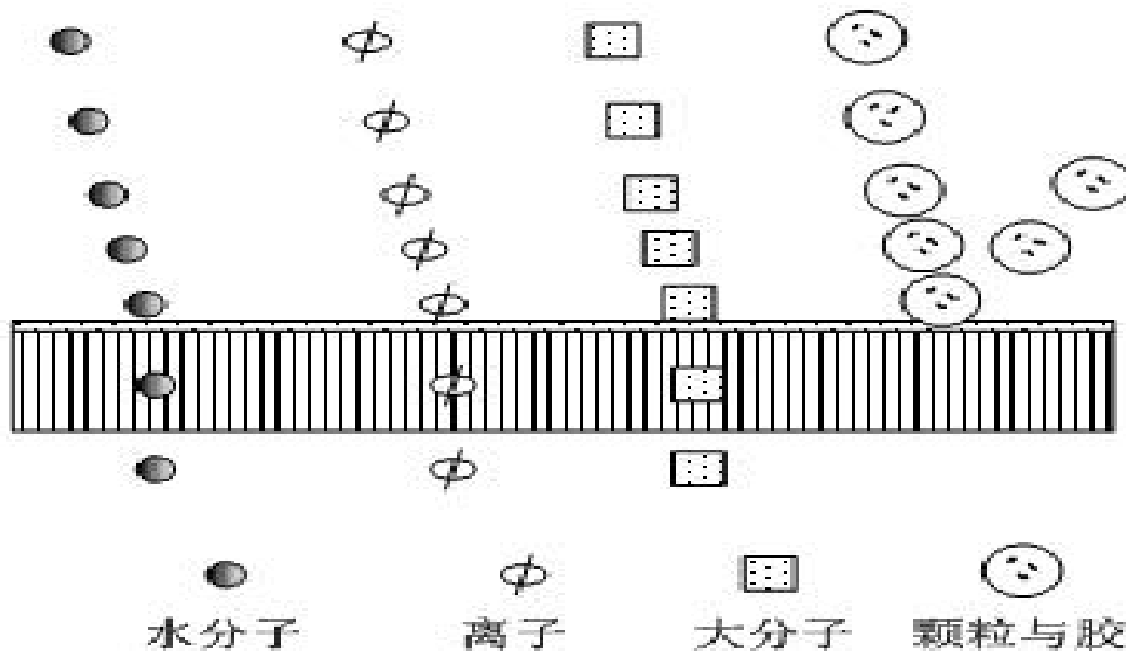
可用超滤处理的工业废水：

- **电泳涂漆废水**
- **含油废水**（如油田含油污水、金属加工用乳化废液、含油清洗废水等）
- **摄影显影液废水**
- **造纸工业废水**（如亚硫酸纸浆废液、漂白废水、纸张上色废水等）
- **纺织工业废水**（如羊毛清洗废水、染料废水、退浆废水、涤纶纤维油剂废水等）
- **光学玻璃研磨排水**
- **放射性废水**
- **食品工业废水**，回收蛋白质、淀粉等。



五、微滤

以多孔薄膜为过滤介质，压力差为推动力，利用筛分原理使不溶性粒子（0.1-10 μm ）得以分离的操作。操作压力0.05-0.5MPa。





❖ 微滤应用

- 1) 除去水/溶液中的细菌和其它微粒；
- 2) 除去组织液、抗菌素、血清、血浆蛋白质等多种溶液中的菌体；
- 3) 除去饮料、酒类、酱油、醋等食品中的悬浊物、微生物和异味杂质。



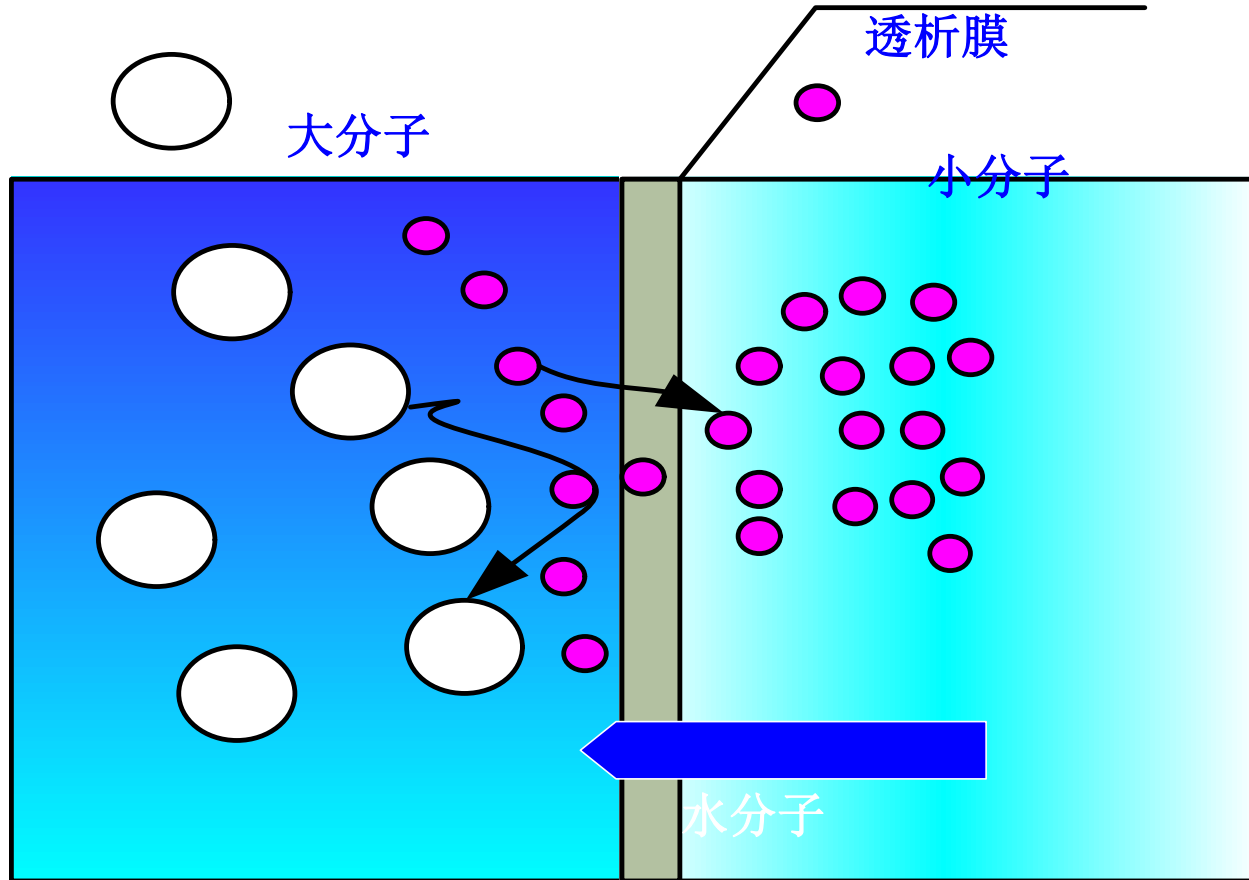


六、透析

- ❖ 利用具有一定孔径大小、高分子溶质不能透过的亲水膜，将含有高分子溶质和其它小分子溶质的溶液与水溶液或缓冲液分隔；由于膜两侧的溶质浓度不同，在浓差的作用下，高分子溶液中的小分子溶质（如无机盐）**透过膜向水透渗透**，这就是透析。
- ❖ 透析过程中透析膜内无流体流动，溶质以扩散的形式移动。



透析原理图

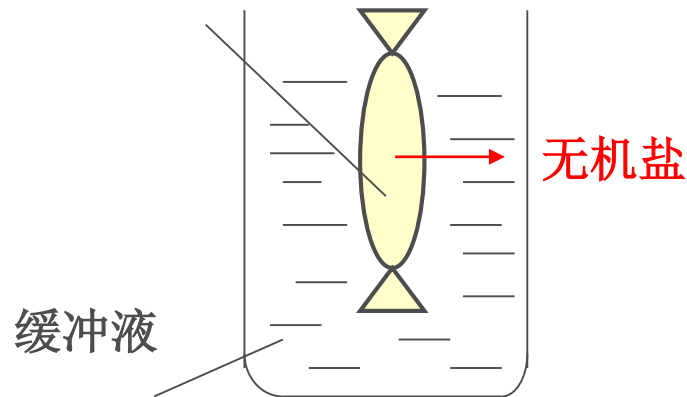




透析法的应用

- ◆ 常用于除去蛋白或核酸样品中的盐、变性剂、还原剂之类的小分子杂质，
- ◆ 有时也用于置换样品缓冲液。
- ◆ 由于透析过程以浓差为传质推动力，膜的透过量很小，不适于大规模生物分离过程、但在实验室中应用较多。
- ◆ 透析法在临床上常用于肾衰竭患者的血液透析。

蛋白质、无机盐





七、纳滤

- ★ 纳滤技术是反渗透膜过程为适应工业软化水的需求及降低成本的经济性不断发展的新膜品种，以适应在较低操作压力下运行，进而实现降低成本演变发展而来的。
- ★ 膜组器于80年代中期商品化。纳滤膜大多从反渗透膜衍化而来。
- ★ 纳滤 (NF, Nanofiltration) 是一种介于反渗透和超滤之间的压力驱动膜分离过程。
- ★ 纳滤分离范围介于反渗透和超滤之间，截断分子量范围约为 $MWCO300 \sim 1000$ ，能截留透过超滤膜的那部分有机小分子，透过无机盐和水。



纳滤膜的特点

- ◆ **纳滤膜的截留率大于95%的最小分子约为 1 nm,故称之为纳滤膜。**
- ◆ **从结构上看纳滤膜大多是复合膜，即膜的表面分离层和它的支撑层的化学组成不同。其表面分离层由聚合电解质构成。**
- ◆ **能透过一价无机盐，渗透压远比反渗透低，故操作压力很低。达到同样的渗透通量所必需施加的压差比用RO膜低0.5 ~ 3 MPa，因此纳滤又被称作“低压反渗透”或“疏松反渗透”（Loose RO）。**



纳米膜的分离机理

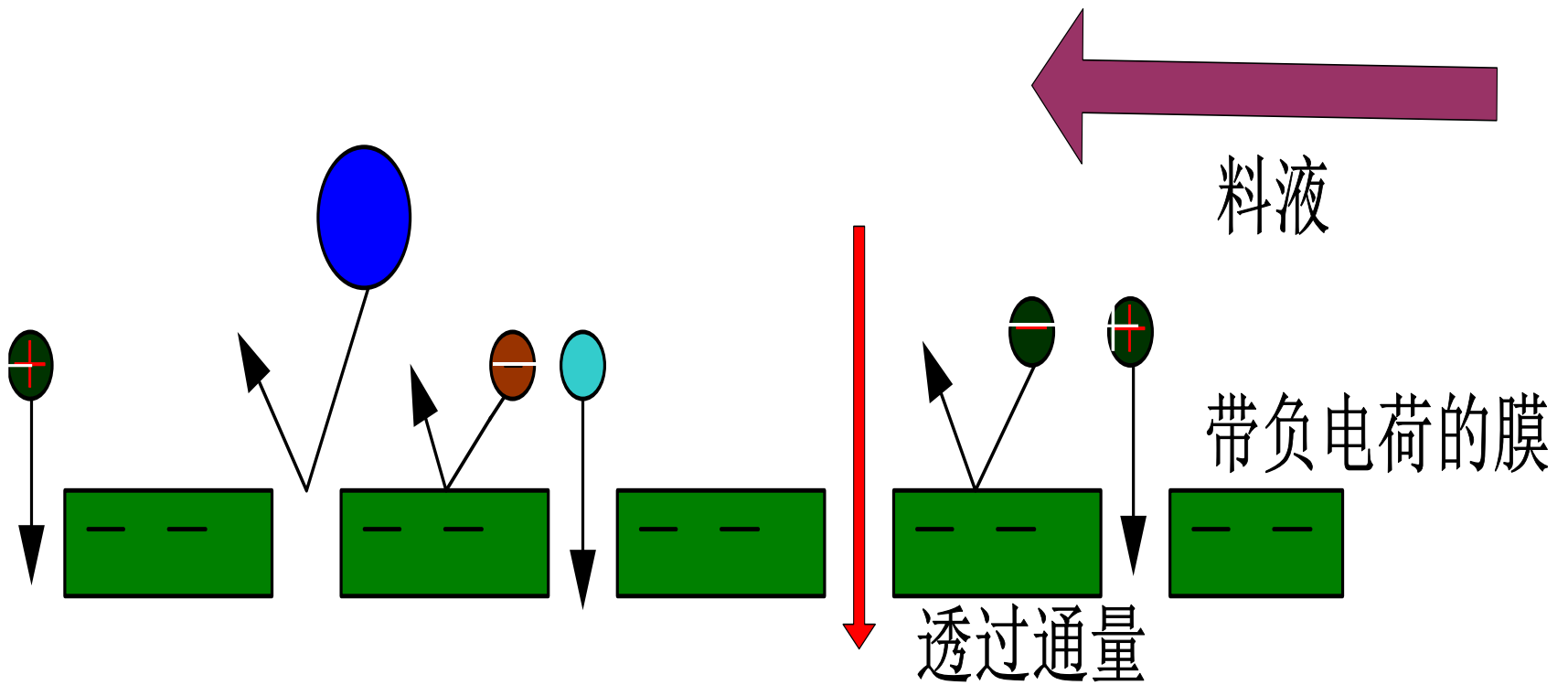
- 1. 筛分**：对 Na^+ 和 Cl^- 等单价离子的截留率较低，但对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 截留率高，对色素、染料、抗生素、多肽和氨基酸等小分子量（200-1000）物质可进行分级分离，实现高相对分子量和低相对分子量有机物的分离，
- 2. 道南（Donnan）效应**：纳滤膜本体带有电荷性，对相同电荷的分子具有较高的截留率。

特点：

- ◆ 低压力下仍具有较高脱盐性能；
- ◆ 分离分子量相差不大但带相反电荷的小分子（短肽、氨基酸、抗生素）。



纳滤膜分离机理示意图





纳滤的应用

- 纳滤膜由于截留分子量介于超滤与反渗透之间，同时还存在Donnan效应，广泛应用于制药、食品等行业中。
- 同时水在纳滤膜中的渗透速率远大于反渗透膜，所以当需要对低浓度的二价离子和分子量在500到数千的溶质进行截留时，选择纳滤比使用反渗透经济。
- **应用：**
 - (1) 小分子量的有机物质的分离；**
 - (2) 有机物与小分子无机物的分离；**
 - (3) 溶液中一价盐类与二价或多价盐类的分离；**
 - (4) 盐与其对应酸的分离。**



纳滤的应用

行业	处理对象	行业	处理对象
制药工业	母液中有效成分的回收 抗菌素的分离纯化 维生素的分离纯化 氨基酸的脱盐与纯化	化工行业	酸碱纯化、回收 电镀液中铜的回收
食品工业	脱盐与浓缩 苛性碱回收	纯水制备	水的脱盐、高纯水、 地下水的净化
染料工业	活性染料的脱盐与回收	废水处理	印染厂废水脱色 造纸厂废水净化

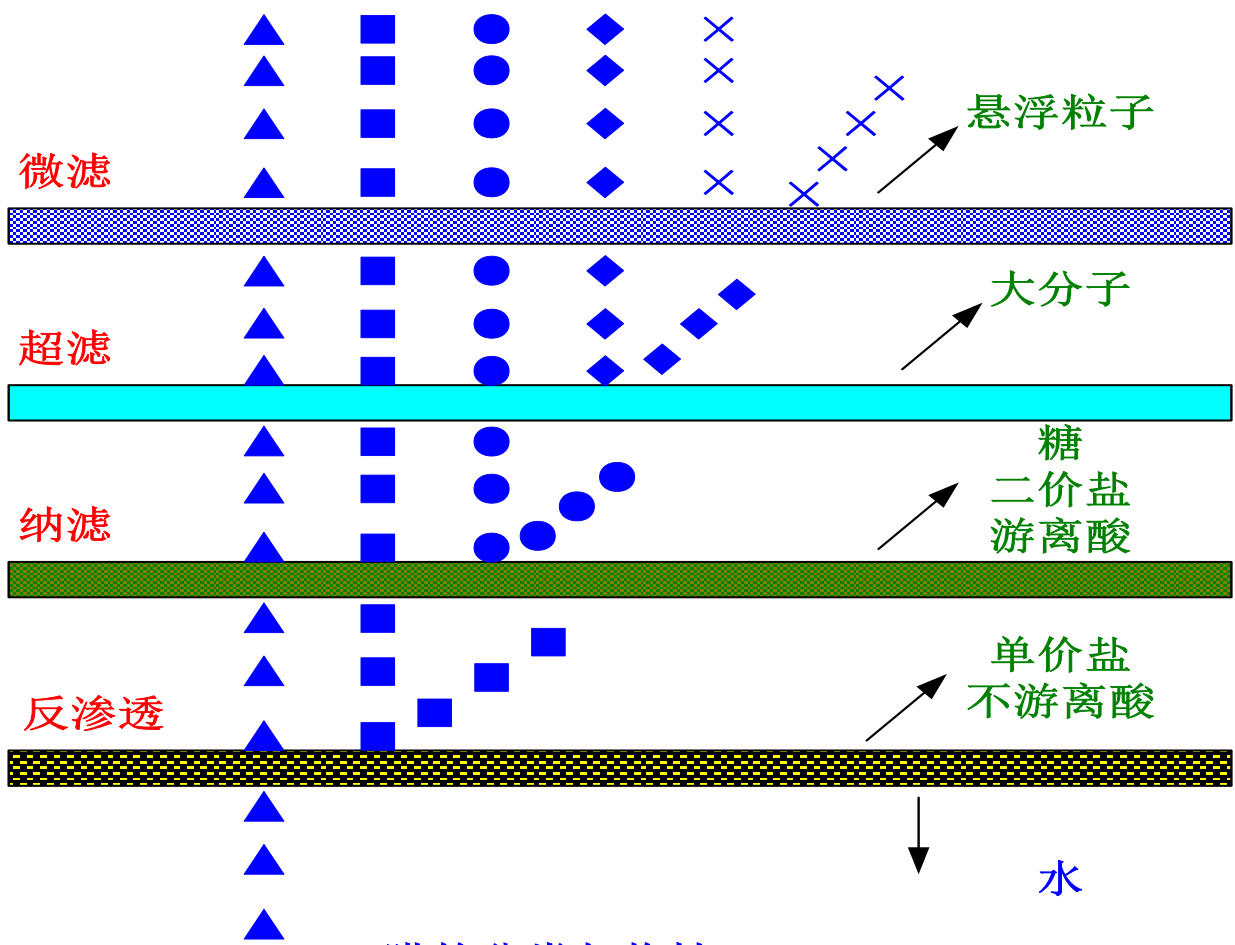


纳滤应用

- ❖ **螺旋霉素的提取：**
- ❖ **SPM发酵滤液→微滤和超滤（去除蛋白质等大分子）→纳滤（聚酰胺型膜材料），透过无机盐和水，浓缩SPM。**
- ❖ **操作条件：进料流量55L/h；操作压力1.5MPa。
结果表明：发酵液中的螺旋霉素几乎全部被截留；膜的透过通量可高达30L/h；浓缩倍数和得率高。**



几种膜分离技术的分离范围



膜的分类与物性



八、渗透蒸发

❖ 渗透蒸发原理

- ❖ 它是利用膜与被分离有机液体混合物中各组分的亲合力不同（料液侧为疏水膜），而有选择性地优先吸附溶液某一组分，及各组分在膜中扩散速度不同，在膜两侧分压差的作用下达到分离的目的。

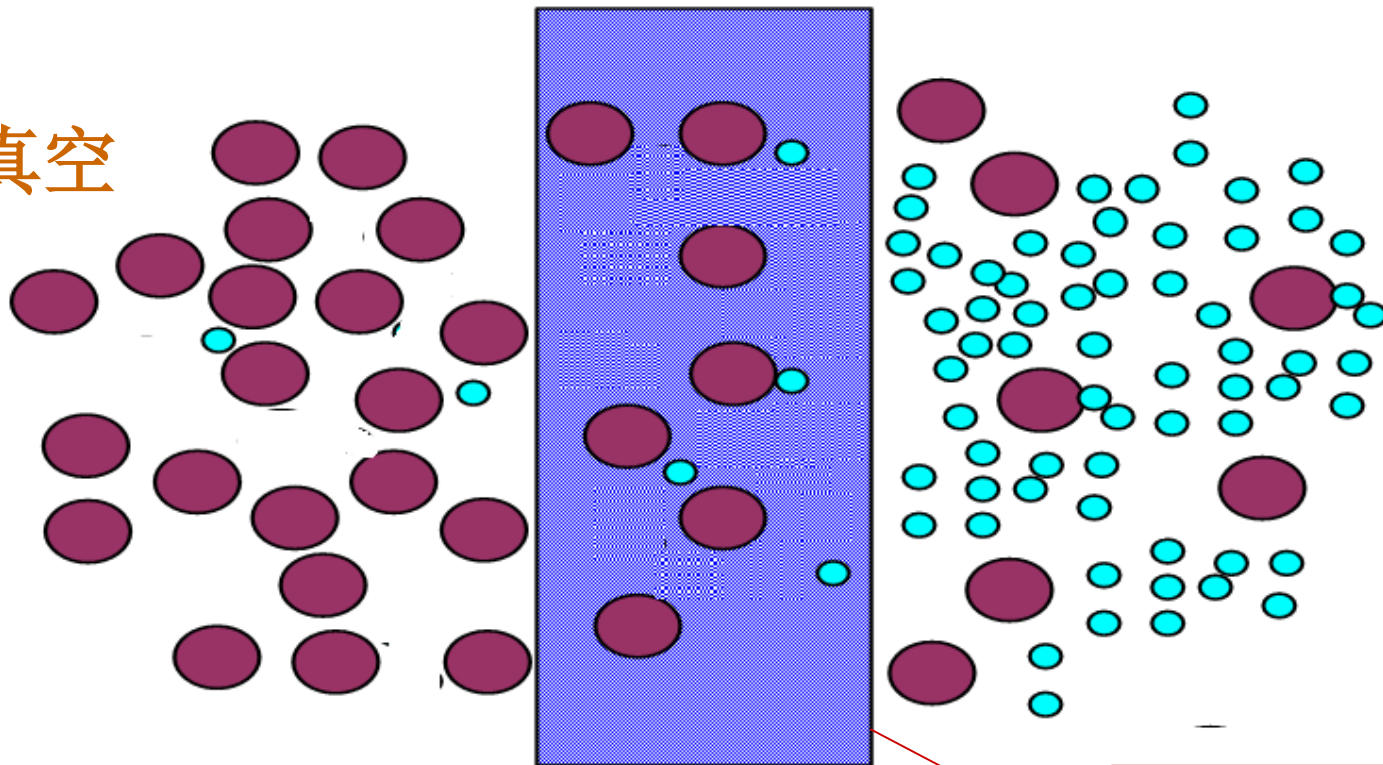
渗透蒸发原理示意图



渗透蒸发膜

混合液

抽真空



● 水分子 ● 醇分子

疏水膜



渗透蒸发特点及应用

特点：

- ◆ 不存在蒸馏法中的共沸点的限制，适合共沸点和挥发相差小的双组分分离。
- ◆ 与反渗透相比，渗透蒸发透过侧组分以气体形式存在，消除了渗透压的作用，可在低压下进行，适合高浓度混合物的分离。

渗透应用：

有机溶剂脱水、水的净化、有机混合物分离，低醇酒生产。



九、膜亲和过滤技术

- ☯ 传统的研究中，膜分离和亲和分离是2个平行发展的研究方向，在生物分子的分离和纯化方面各具特色，但也存在着一些不可克服的技术缺陷。
- ☯ 膜分离过程设备简单，易于放大，成本低，分离速度快，可连续操作，但选择性低；而亲和分离的选择性和特异性较强，但不宜放大。
- ☯ 由膜与亲和分离相结合的亲和膜分离技术，可发挥二者的特色，具有处理量大、选择性强、易于放大等显著优点。



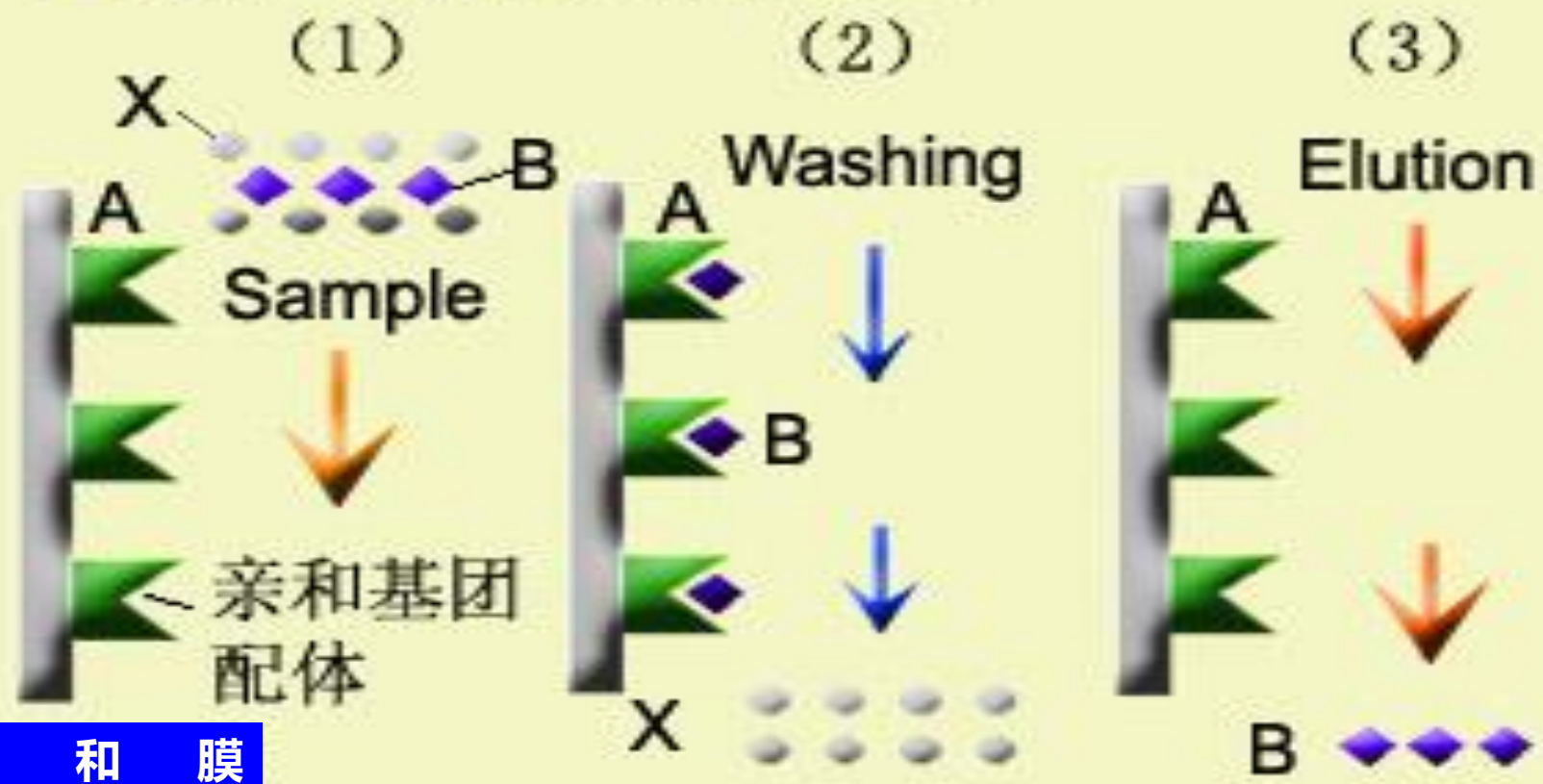
膜亲和过滤法包括两种情况：

- 1. 将亲和配基（与产物具特异亲和力）与膜化学结合，制得亲和膜，膜过滤时，产物与膜孔壁上的配基结合被截留，未结合的杂质透过，膜经洗涤后在适宜的条件下洗脱，使复合物解离，产物透过膜，达到分离和浓缩目的。**
- 2. 将产物结合到亲和载体（具特异亲和能力的高分子水溶性或非水溶性聚合物）上，形成大分子复合物，在合适孔径的膜上被截留，未结合的杂质透过，然后再将产物从聚合物上洗脱下来，透过膜，而亲和载体被截留循环使用。**



亲和膜的作用机理

亲和层析法的作用机理：

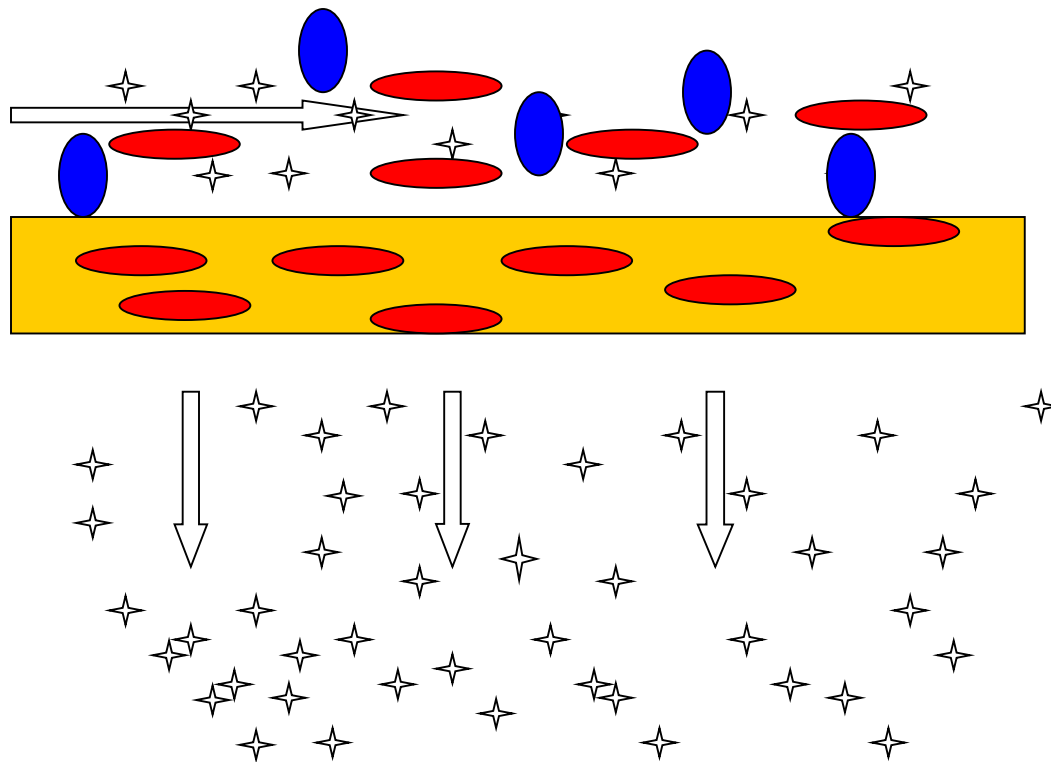


亲和膜



亲和膜分离

❖ 亲和超滤过程分离目标物的同时，浓缩其他成分





例：胰蛋白酶与结构相似的胰凝乳蛋白酶的分离：

水溶性亲和聚合物：含m - 氨基苯甲脒的亲和聚合物，是胰蛋白酶的强抑制剂。该亲和聚合物分子量 >10 万，以N - 丙烯酰 - m - 氨基苯甲脒（即m - AB）为单体，加丙烯酰胺在一定条件下聚合而得。

①**亲和聚合物与胰蛋白酶结合**：胰蛋白酶(含胰凝乳蛋白酶)溶液置于Tris缓冲液(含 10mM CaCl_2)中，加入聚合物溶液，保温 2hr 。

②**超滤**：用截断分子量 10 万的millipore膜，透析过滤法超滤，保持超滤系统体积不变，胰蛋白酶与亲和聚合物结合物为大分子被截留在膜上，胰凝乳蛋白酶不与聚合物结合，为小分子，透过膜。超滤 3hr 后测得：



③ **洗脱**：用L - 精氨酸作洗脱剂，它是胰蛋白酶底物的竞争性抑制剂。将含胰蛋白酶的聚合物溶液用透析过滤法超滤，以与超滤相等的速度加入洗脱剂溶液，胰蛋白酶从聚合物上被洗脱分解后，即透过膜流出，达到纯化。

④ 解离后的高分子聚合物纯化，然后反复使用。

	保留液酶活	透过液酶活	胰蛋白
酶	90%	10%	
胰凝乳蛋白酶	2%	95%	

几种膜分离技术的适用范围



过程	膜结构	驱动力	应用对象	实例
微滤	对称微孔膜 0.05~10 μ m	压力差	消毒、澄清收 集细胞	培养悬浮液除菌，产品 消毒，细胞收集
超滤	不对称微孔膜 1 ~ 5 0nm	压力差	大分子物质分 离	蛋白质的分离/浓缩/纯化/ 脱盐/去热源
纳滤	复合膜<1nm	压力差 Donna效应	小分子物质分 离	糖/二价盐/游离酸的分离
反渗透	致密膜、复合 膜<1nm	压力差	小分子物质浓 缩	单价盐/非游离酸的分离
透析	对称的或不对 称的膜	浓度差	小分子有机物 /无机离子	除小分子有机物或无机 离子
电渗析	离子交换膜	电位差	离子脱除、氨 基酸分离	海水淡化，纯水制备， 生产工艺用水
渗透蒸 发	致密膜	气压差	小分子有机物 与水的分离	醇/乙酸与水分离，有机 液体混合物分离（如脂 烃与芳烃的分离等



第四节膜分离过程

membrane separation process





一、膜分离过程的机理

1. 膜分离过程的基本传质形式

- (a) **被动传递**：为热力学“下坡”过程，其中膜的作用就像是一物理的平板屏障。所有通过膜的组分均以化学势梯度为推动力，可以是膜两侧的压力差、浓度差或电势差。
- (b) **促进传递**：各组分通过膜的推动力仍是膜两侧的化学势梯度。组分由特定的载体带人膜中，具有高选择性的被动传递。
- (c) **主动传递**：推动力是由膜内某化学反应提供，主要存在于生命膜。

2、溶液通量



溶液通量：单位时间通过单位膜面积的溶液体积。

- ❖ 许多研究者试图将溶液通量表达成系统操作参数和物理特征的函数：
- ❖ 对于纯溶剂或浓差极化前通量可用Hagen方程表示

$$J(m^3 / m^2 \cdot s) = \frac{\varepsilon d^2 \Delta p}{32\mu L}$$

式中：

ε ——膜的孔隙率

d —— 圆柱型孔道的直径(m)

L ——膜的有效厚度，为扩散曲折率×膜厚(m)

Δp ——膜两侧压力差(kPa)

μ —— 溶液的粘度(Pa·s)



3、膜两侧溶液传递过程理论模型

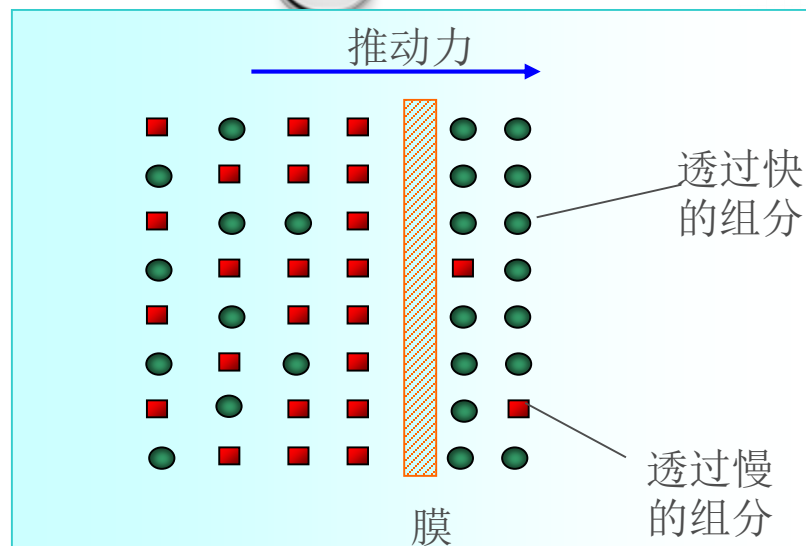
- ❖ ①浓差极化-凝胶层模型 (concentration Polarization-gel layer model)
- ❖ ②阻力模型 (resistance model)
- ❖ ③管状收缩效应(Tubular Pinch effect)的影响



1) 浓差极化

- ❖ 在分离过程中，料液中溶剂在压力驱动下透过膜，大分子溶质被带到膜表面，但不能透过，被截留在膜的高压侧表面上，造成膜面浓度 \uparrow ，
- ❖ 于是在膜表面与临近膜面区域浓度越来越高，产生膜面到主体溶液之间的浓度梯度，形成边界层，使流体阻力与局部渗透压增加，从而导致溶液透过流量下降，同时这种浓度差导致溶质自膜反扩散到主体溶液中，
- ❖ 这种膜面浓度高于主体浓度的现象称为浓差极化。
- ❖ 在膜分离过程中，浓差极化是经常发生的现象，是影响膜分离技术在某些方面应用的主要障碍。

浓差极化



浓度极化示意图

- ❖ 在反渗透中，膜面上溶质浓度大，渗透压高，致使有效压力差降低，而使通量减小。
- ❖ 在超滤和微滤中，处理的是高分子或胶体溶液，浓度高时会在膜面上形成凝胶层，增大了阻力而使通量降低。

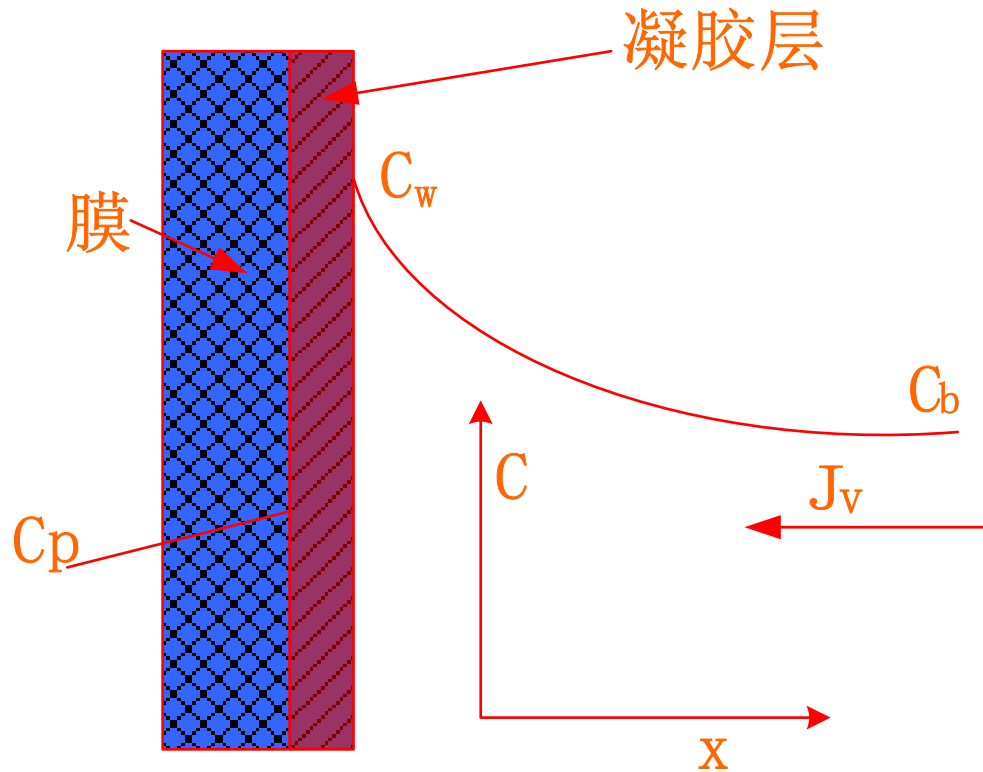


浓差极化 - 凝胶层模型

- ❖ 当发生浓差极化后，膜面上浓度 C_w 大于主体浓度 C_b ，溶质向主体反扩散；
- ❖ 当溶质向膜面的流动速度与反扩散速度达到平衡时，在膜面附近存在一个稳定的浓度梯度区，这一区域称为浓度极化边界层；

浓差极化 - 凝胶层模型

凝胶层的形成



在超滤中，当膜面浓度增大到某一值时，溶质成最紧密排列，或析出形成凝胶层，此时膜面浓度达到极大值 C_G 。



浓差极化 - 凝胶层模型的特点

- ❖ 凝胶层模型是在超滤中广泛使用的模型
- ❖ 很好的解释主体浓度变化效应、流体力学对通量的影响
- ❖ 很好的解释通量曲线平稳段的变化
- ❖ 缺陷：
 - ❖ 凝胶层形成后通量与膜种类无关
 - ❖ 凝胶层的浓度应为常数



* 改善浓差极化对策：

提高膜面剪切力，减少边界层厚度， $K_m \uparrow$

K_m 与流速、液体黏度、通道的水力直径和长度有关

措施：

① 错流；

② 进料流速 \uparrow ；

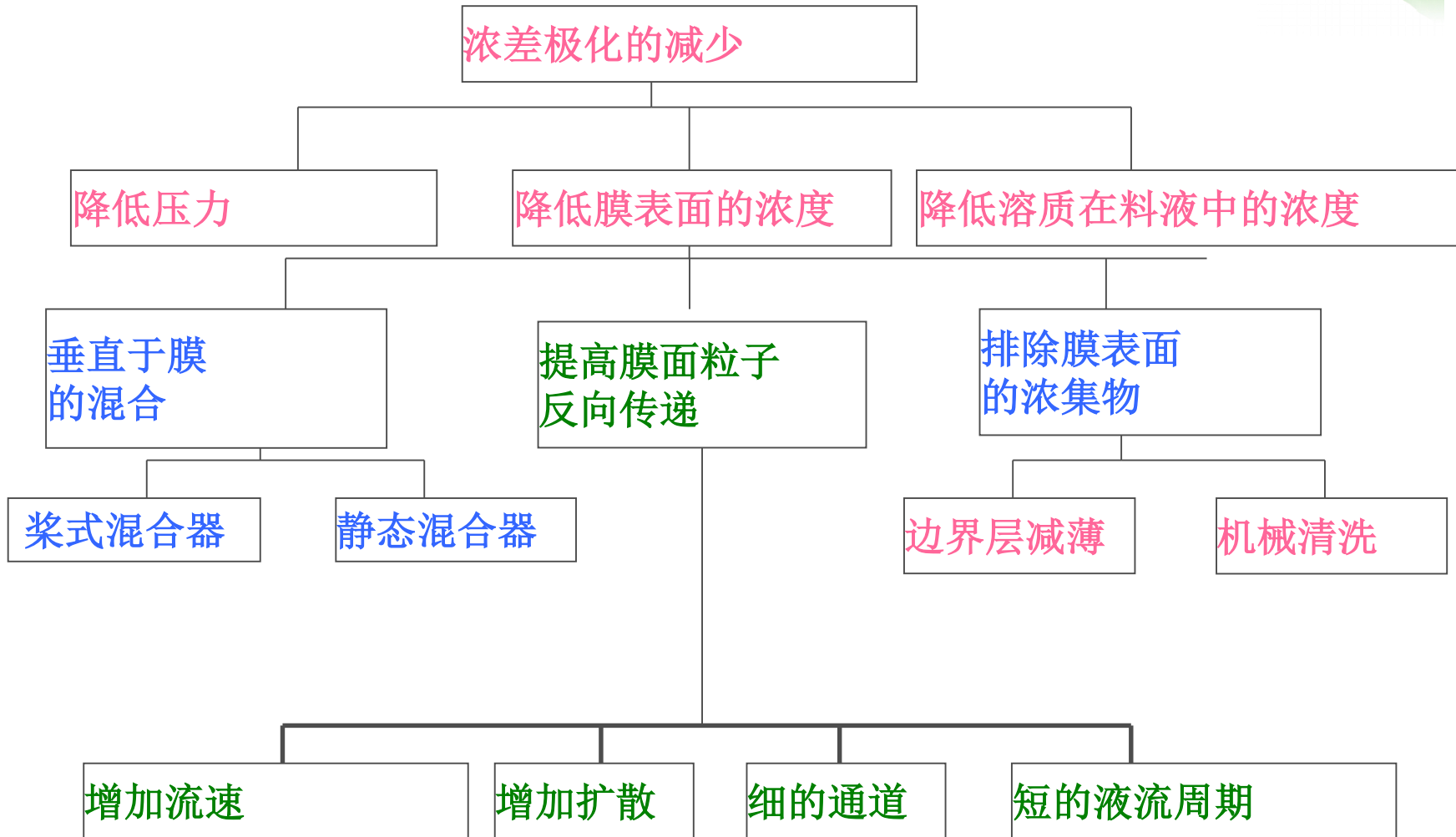
③ 湍流程度提高，设备改进：

a. 小型设备装搅拌； b. 装湍流促进器；

c. 对料液施加脉冲，以不恒定的线速度进料；

④ 温度不要太低。

克服浓差极化的方法





2 阻力模型 (resistance model)

边界层的形成对透过通量产生附加的传质阻力

通量 J_v 表示成推动力和阻力之比：
$$J_v = \frac{\Delta p - \Delta \Pi}{\mu(R_m + R_c)}$$

在超滤或微滤中，渗透压
可以忽略不计：

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)}$$

反渗透中，通常不形成滤
饼， R_c 可以忽略：

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu R_m}$$



R_c 膜面上滤饼的阻力计算

对于不可压缩滤饼，
根据Carman-Kozeny方程式，R_c可写成：

$$R_c = \frac{180(1 - \varepsilon)^2 \delta_c}{d_c^2 \varepsilon^3}$$

对于可压缩滤饼、β滤饼的压缩性指数

$$R_c = \frac{\alpha W V_t (\Delta P)^\beta}{F}$$

如果膜的阻力可以忽略，通量为

$$J_v = \frac{F (\Delta P)^{1-\beta}}{\alpha W V_t \mu}$$

(对不可压缩滤饼，β = 0；对完全可压缩滤饼β = 1，通常在0.1 ~ 0.8之间，
W：单位体积料液中所含有的颗粒重量，V_t：到某一瞬间，滤液的总体积，
F：膜面积，α为常数，与滤饼性质有关。



3 管状收缩效应的影响(Tubular Pinch effect)

- ❖ 人们发现，在胶体溶液的超滤或微滤中，实际通量要比用浓差极化—凝胶层模型估算的要大。
- ❖ 原因就是 - 管状收缩效应
- ❖ 胶体溶液在管中流动时，颗粒有离开管壁向中心运动的趋向，称为管状收缩效应。
- ❖ 由于这个现象，使膜面上沉积的颗粒具有向中心横向移动的速度，使膜面污染程度减轻，通量增大。

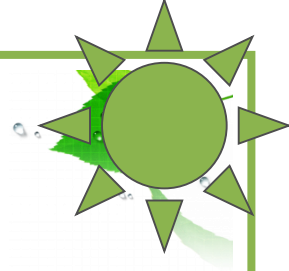


管状收缩效应

- ❖ 横向移动速度 V_L 和轴向速度 u 的平方成正比，而和管径 r 的立方成反比：

$$V_L \propto \frac{u^2}{r^3}$$

- ❖ 因此处理浑浊液体时，窄通道超滤器是有吸引力的。



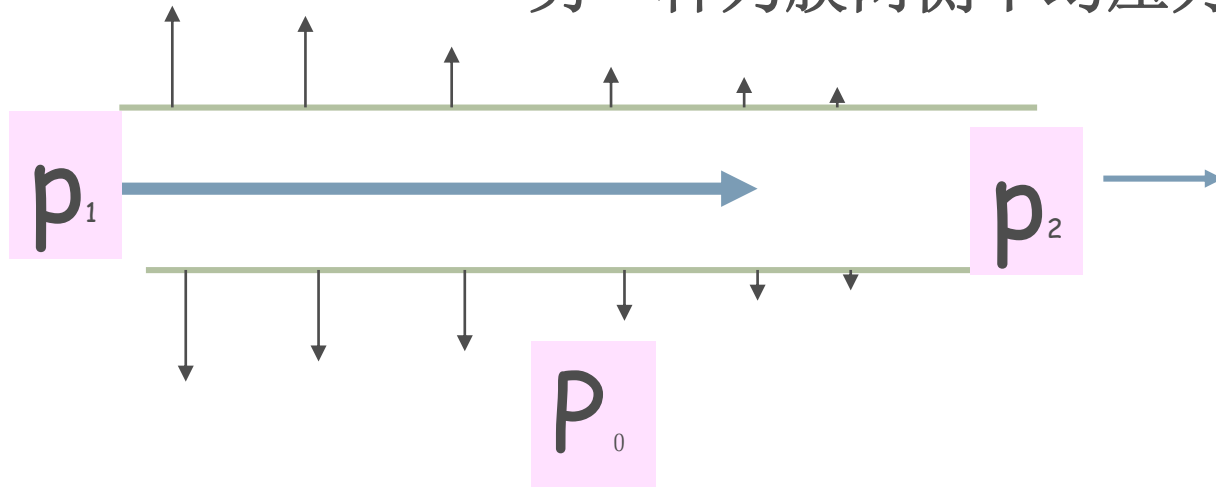
二、影响膜过滤的各种因素

- ①压力
- ②浓度
- ③温度
- ④流速
- ⑤其它因素



① 压力

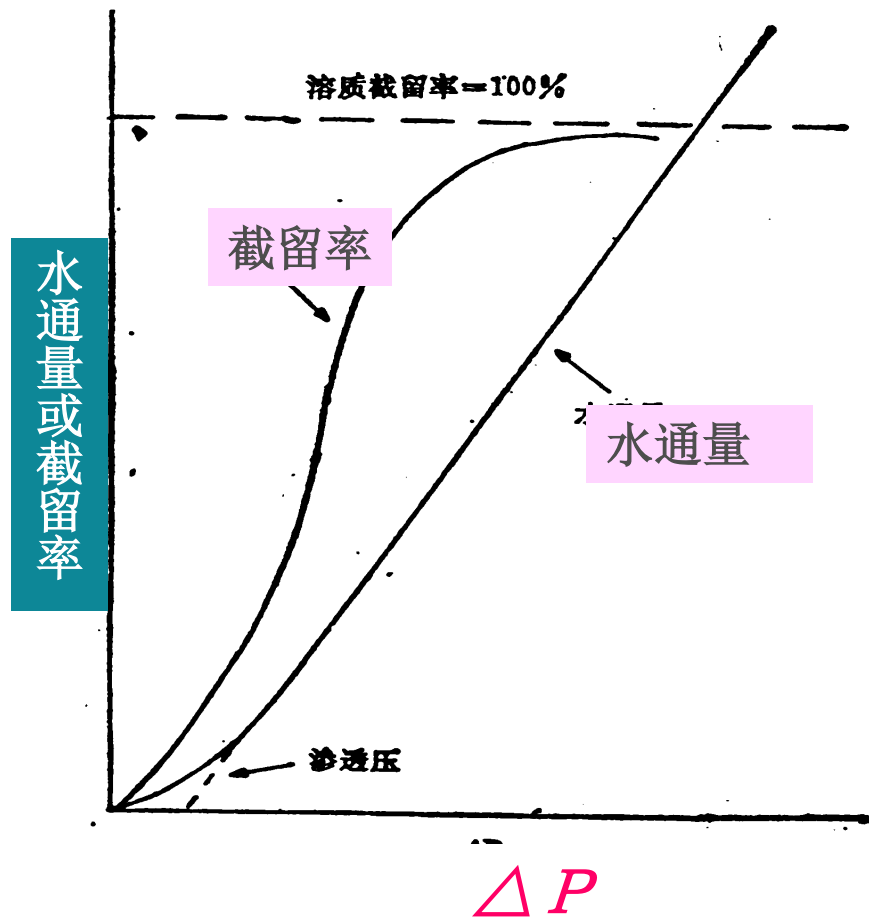
在错流操作中，两种压力差。
一种为通道两端压力差 $P=P_1-P_2$
另一种为膜两侧平均压力差 P_0



$$\Delta P_t = \frac{(P_1 - P_0) + (P_2 - P_0)}{2} = \frac{P_1 + P_2}{2} \text{ (以表压表示)}$$



在反渗透中通量与截留率随压力的变化



$$J_1 = A_v(\Delta p - \Delta \pi)$$

$$R = 1 - B/(Jv + B)$$



在微滤和超滤中通量与截留率随压力的变化



1) 未浓差极化 (开始过滤) :

符合公式 $J = A \Delta P$

A - 膜阻力, 常数 $\therefore J$ 与 ΔP 呈线性关系。

2) 浓差极化 :

符合公式 $J_v = K_m \ln \frac{C_w}{C_b} P / (R_m + R_s)$

C_w 、 C_b 同时增加 ; R_s 随积聚层浓度增加而增大。

\therefore 随 $\Delta P \uparrow$, J 不呈线性 \uparrow 。

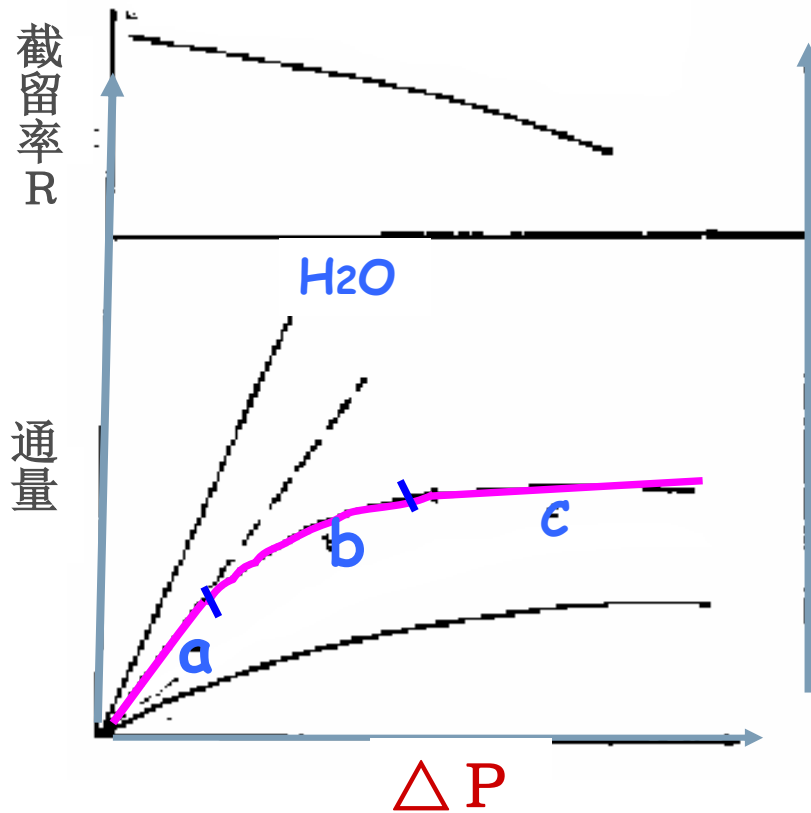
3) 形成凝胶层 : 符合公式 $J_v = K_m$ 或 $\frac{C_g}{C_b} \Delta P / (R_m + R_g)$

$\Delta P \uparrow$ 时, C_g 不变, C_b 和 K_m 增加 ; 加速溶质沉积, 导致 $R_g \uparrow$
抵消, \therefore 滤速基本不变。

结论 : 在凝胶层形成后, 单纯提高外压, 对滤速无帮助。



在超滤中膜两侧压力差 ΔP 对通量和截留率的影响



在超滤中，压力升高引起膜面浓度升高，则透过膜的溶质也增大，因而截留率减小

②浓度

- ◆ 在超滤中
- ◆ 间歇操作(浓缩模式)： $C_b \uparrow$ ， $J \downarrow$
- ◆ 透析过滤或连续操作：料液浓度 C_b 基本不变， $\therefore J$ 也不变。

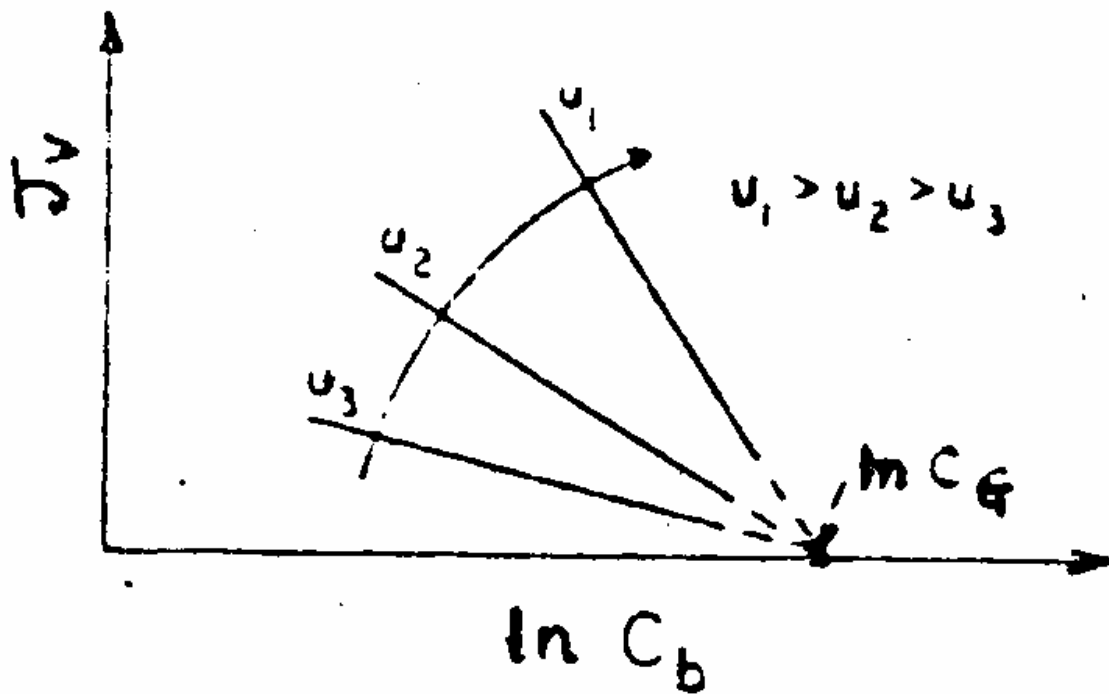
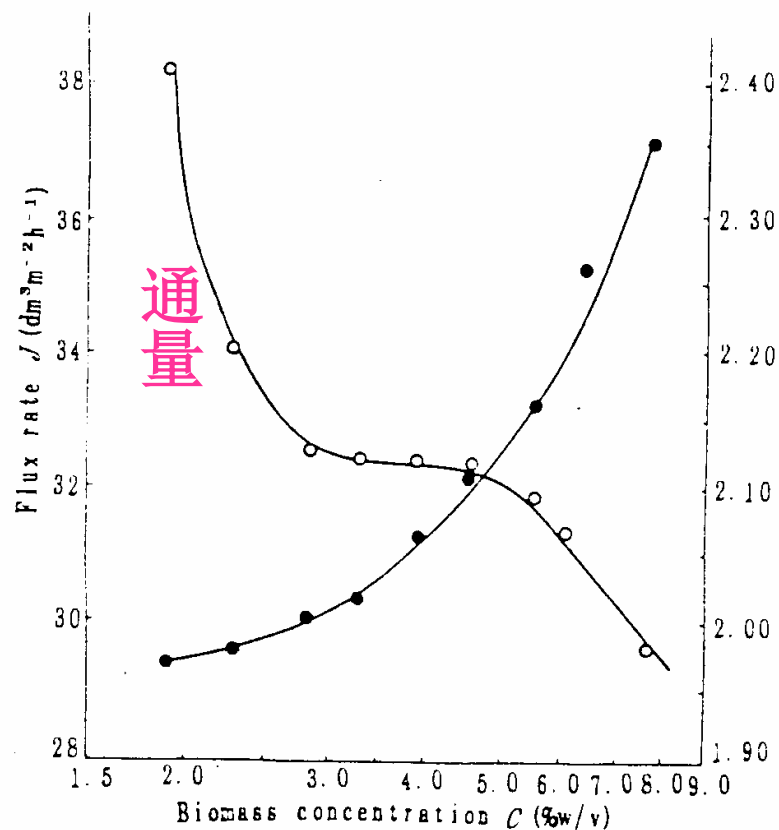


图 17-18 J_v 与 $\ln C_b$ 之关系

②浓度

当以微滤过滤菌体时，通量与浓度的关系不同于超滤。在谷氨酸发酵液的微滤中，开始通量下降很快，可能是由于膜面的污染；然后通量变化较小，可能由于管状收缩效应引起通量的增加和浓度增大引起的降低互相对消；最后通量急剧降低

在谷氨酸发酵液中的微滤中



菌体浓度



③ 流速

❖ 根据浓差极化-凝胶层模型,流速增大,可使通量增大。

$$J = K_m \ln C_g / C_b \quad K_m = D / \delta$$

料液流速 \uparrow , $\delta \downarrow$, $D \uparrow$, $\therefore K_m \uparrow$, 使 $J \uparrow$ 。

❖ 对于超滤,通常在略低于极限通量的条件下操作。

在滞流时,直线的斜率为0.3;

而在湍流时,斜率为0.83。

❖ 在以微滤过滤菌体时,
斜率可在1.0~2.0之间。

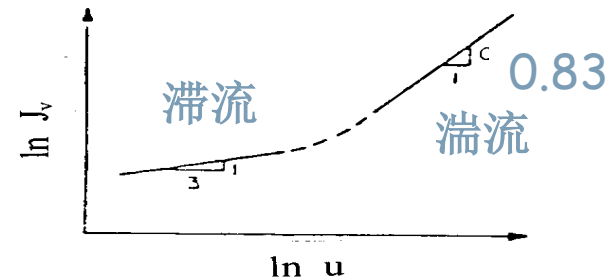


图 17-20 J_v 与 u 之关系



④流速

虽然增大流速有明显的优点，但需考虑：

- ◆ 只有当通量为浓差极化控制时，增大流速才会使通量增加，
- ◆ 增大流速会使膜两侧压力差减小，因为流经通道的压力降增大
- ◆ 增大流速，使剪切力增加，对某些蛋白质不利；
- ◆ 动力消耗增加。



④温度

- ❖ 在超滤或微滤中，一般说来，温度升高都会导致通量增大，因为温度升高使粘度降低和扩散系数增大。
- ❖ 所以操作温度的选择原则是：在不影响料液和膜的稳定性范围内，尽量选择较高的温度。
- ❖ 由于水的粘度每升高 1°C 约降低2.5%，所以，一般可认为，每升高 1°C ，通量约增加3%。



⑤其它因素

- ❖ 在反渗透中特别要注意不要使溶解度小的溶质析出和不要含胶体粒子，以免膜堵塞。
- ❖ 在超滤中，通常当pH在蛋白质的等电点时，通量最低。当有盐类存在时，一般使通量降低。当料液中含 $< 0.1\mu\text{m}$ 的微细粒子时，会使通量降低，最好用预过滤除去。如果含 $> 1\mu\text{m}$ 的坚硬粒子，通常会使通量增大。
- ❖ pH有时也会对截留率有影响。例如在极端pH下超滤蛋白质时，常使截留率增大，这是由于吸附在膜上蛋白质和溶液中蛋白质带相同电荷而互相排斥的缘故。

三、膜污染



- ❖ **膜使用中最大的问题是膜污染。**
- ❖ **是指处理物料中的微粒，胶体或溶质大分子与膜存在物理化学作用或机械作用而引起的在膜表面或膜孔内吸附，沉积造成膜孔径变小或堵塞，使膜产生透过流量与分离特性的不可逆变化现象。**
- ❖ **膜污染的表现一是膜通量下降；二是通过膜的压力和膜两侧的压差逐渐增大；三是膜对生物分子的截留性能改变。**
- ❖ **膜污染与浓差极化在概念上不同，浓差极化加重了污染，但浓差极化是可逆的，即变更操作条件可使之消除，而污染是不可逆的，必须通过清洗的办法，才能消除。**



❖ 膜的污染大体可分为沉淀污染、吸附污染、生物污染

1 沉淀污染

- ❖ 沉淀污染对RO和NF的影响尤为显著。当过滤液中盐的浓度超过了其溶解度，就会在膜上形成沉淀或结垢。
- ❖ 普遍受人们关注的污染物是钙、镁、铁和其它金属的沉淀物，如氢氧化物、碳酸盐和硫酸盐等。



2 吸附污染

- ❖ **有机物在膜表面的吸附通常是影响膜性能的主要因素。随时间的延长，污染物在膜孔内的吸附或累积会导致孔径减少和膜阻增大，这是难以恢复的。**
- ❖ **与膜污染相关的有机物特征包括它们对膜的亲和性，分子量，功能团和构型。一般来讲膜的亲水性越强有机物不宜吸附。而疏水作用可增加其在膜上的积累，导致严重的吸附污染。**



3 生物污染

- ❖ 是指微生物在膜内积累，从而影响系统性能的现象。
- ❖ 膜组件内部潮湿阴暗，是一个微生物生长的理想环境，
- ❖ 微生物粘附和生长形成生物膜。老化生物膜主要分解成蛋白质、核酸、多糖酯等，强烈吸附在膜面上引起膜表面改性。
- ❖ 微生物生物膜，可直接(通过酶作用)或间接(通过局部pH或还原电势作用)降解膜材料，造成膜寿命缩短，膜结构完整性被破坏。
- ❖ 细菌对不同聚合物粘附速率大不相同。如聚酰胺膜比醋酸纤维素膜更易受细菌污染。所以，生物亲和性被降低和易清洗的聚合物为材质的分离膜，会阻碍生物膜的生长。



防止膜污染的方法

- ❖ 可以通过控制膜污染影响因素，减少膜污染的危害，延长膜的有效操作时间，减少清洗频率，提高生产能力和效率，因此在用微滤，超滤分离，浓缩细胞，菌体或大分子产物时，必须注意以下几点：
 - ❖ ①进料液的预处理：预过滤、pH及金属离子控制；
 - ❖ ②选择合适的膜材料：减轻膜的吸附；
 - ❖ ③改善操作条件：加大流速。



膜污染的清洗方法

化学法：选择清洗剂要注意三点：

- ❖ **1 . 要尽量判别是何种物质引起污染；**
- ❖ **2 . 清洗剂要不致于对膜或装置有损害，**
- ❖ **3 . 要符合产品要求。**

化学法常用的清洗剂有：

- ❖ **1 . NaOH**：发酵工业中用得很普遍，浓度为0.1 ~ 1.0M。它能水解蛋白质，皂化脂肪和对某些生物高分子起溶解作用。
- ❖ **2 . 酸**：如 HNO_3 、 H_3PO_4 和 HCl 。用于去除无机污染物，如钙和镁盐。对不锈钢装置不能用 HCl 。柠檬酸对含铁污染物有效。
- ❖ **3 . 表面活性剂**：主要对生物高分子、 油脂等起乳化、分散、干扰细菌在膜上的粘附。常用的SDS和Triton X-100，有较好的去蛋白质和油脂等作用。



- ❖ **4 . 氧化剂**：氯有较强的氧化能力。当NaOH或表面活性剂不起作用时，可以用氯，其用量为10-6mg/L活性氯，其最适pH为10~11。
- ❖ **5 . 酶**：酶本身是蛋白质，能用其他清洗剂就不选酶。但如要去除多糖时，淀粉酶有一定作用的。
- ❖ **6 . 有机溶剂**：由于有机溶剂对膜和装置有不良作用，因而很少采用。20-50%乙醇可用于膜装置的灭菌和去除油脂或硅氧烷消泡剂，但使用时系统必须符合防爆要求。



膜污染的清洗方法

物理法：

- ❖ **海绵球擦洗**
- ❖ **热水法**
- ❖ **反冲洗和循环清洗**



膜污染的清洗方式

利用膜的不对称性和膜组件的结构特点进行清洗

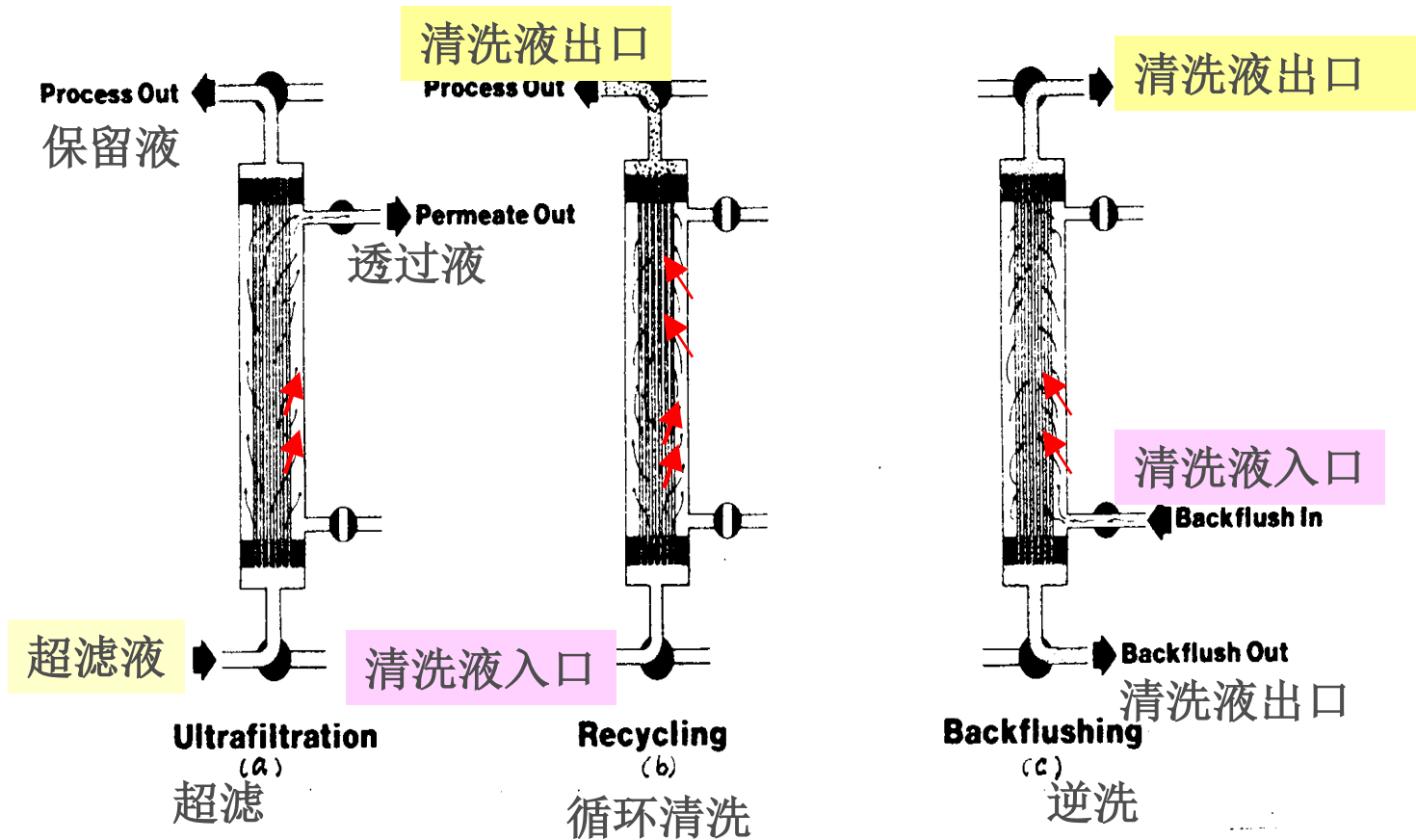
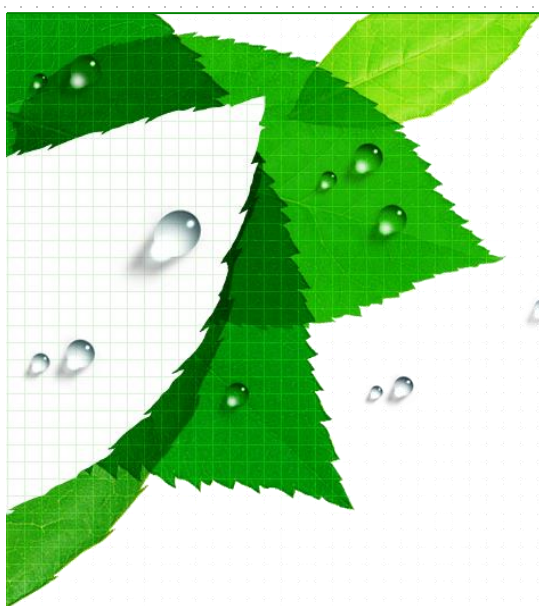
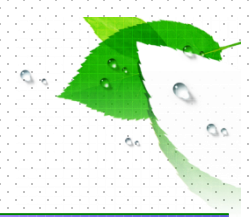


图 17-21 中空纤维超滤器模件的操作和清洗方式



第五节 膜分离装置





- ◆ **目前生产的膜过滤装置都由膜件 (Module)构成，**
- ◆ **膜组件：有膜、固定膜的支撑体、间隔物以及容纳这些部件的容器构成的一个单元。**



良好的膜组件应具备以下条件：

- ①膜面切向速度快，以减少浓差极化。
- ②单位体积中所含膜面积比较大。
- ③容易拆洗和更换新膜。
- ④保留体积小，且无死角。
- ⑤具有可靠的膜支撑装置。

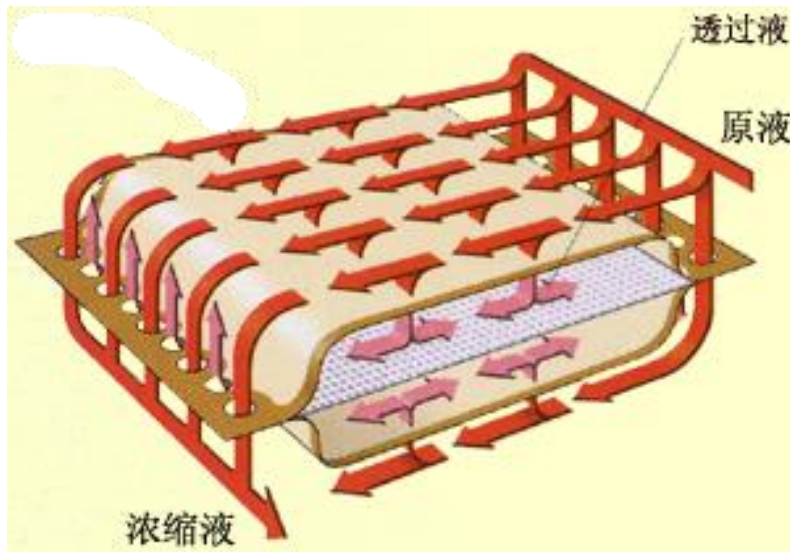
目前膜分离装置主要有许多种形式：其中最常用的有：板式、管式、折叠筒式、中空纤维式和螺旋卷式。



一、板式膜过滤器

世界上有许多大公司都生产板式超滤过滤器，从处理液2ml的实验室规模至数千立升生产规模的各种超滤装置。

实验型超滤装置常被做成膜块或膜堆。模块或膜堆都是平板式，液体流向与膜的表面平行。



Pellicon模块是超滤上最常用的产品。它的优点是滤速高，样本残留体积小。



这类膜器件的结构与常用的板框压滤机类似，由膜、支承板、隔板交替重叠组成。

滤膜复合在刚性多孔支撑板上，料液从膜面流过时，透过液从支撑板的下部孔道中汇集排出。

为减小浓差极化，滤板的表面为凸凹形，以形成湍动。浓缩液从另一孔道流出收集。

优点: 组装方便，膜的清洗更换容易，料液流通截面较大，不易堵塞，同一设备可视生产需要组装不同数量的膜。

缺点: 需密封的边界线长

板框式膜组件工作过程示意图



进水

耐压容器

膜

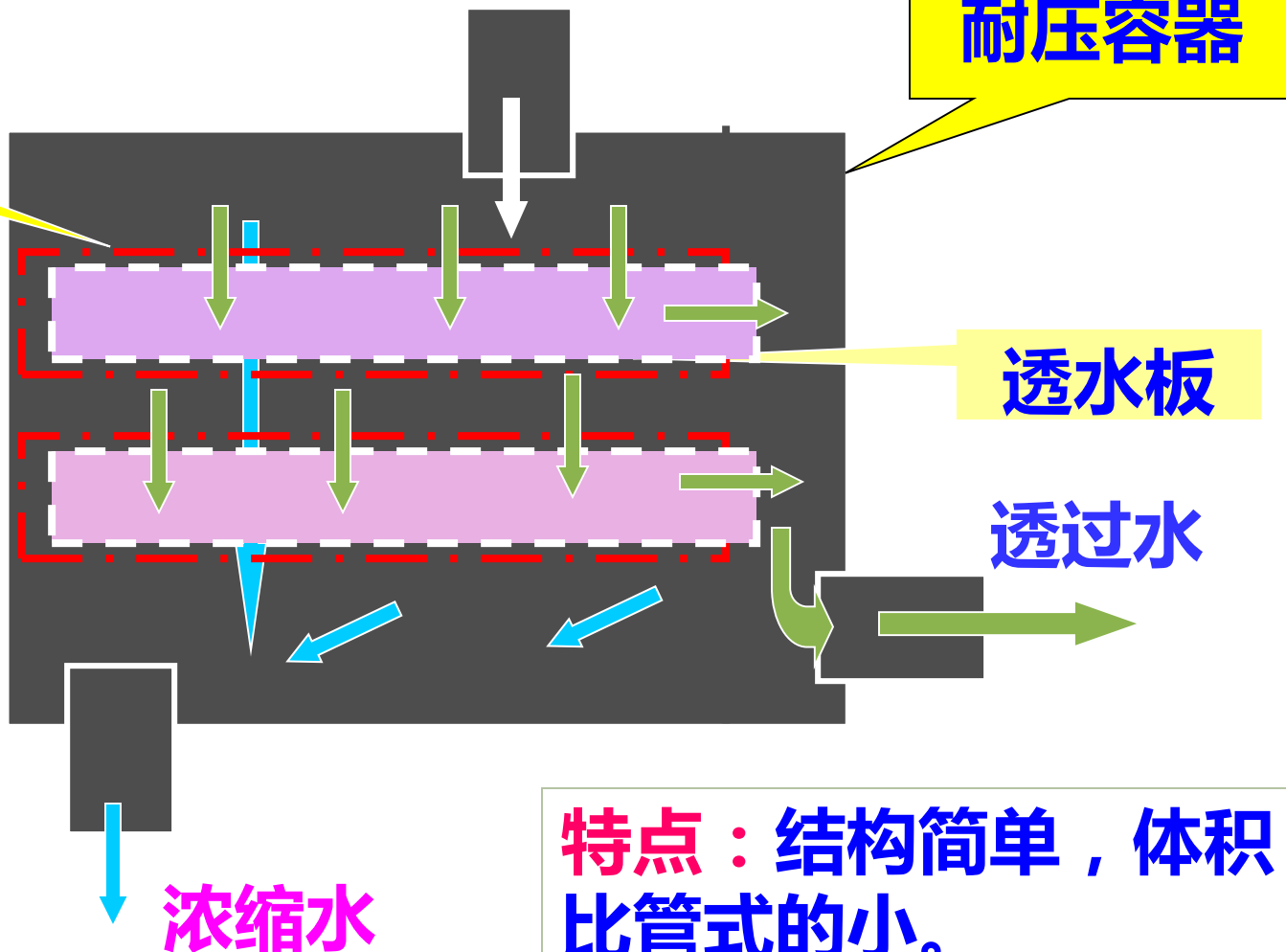
缺点：
装卸复杂。

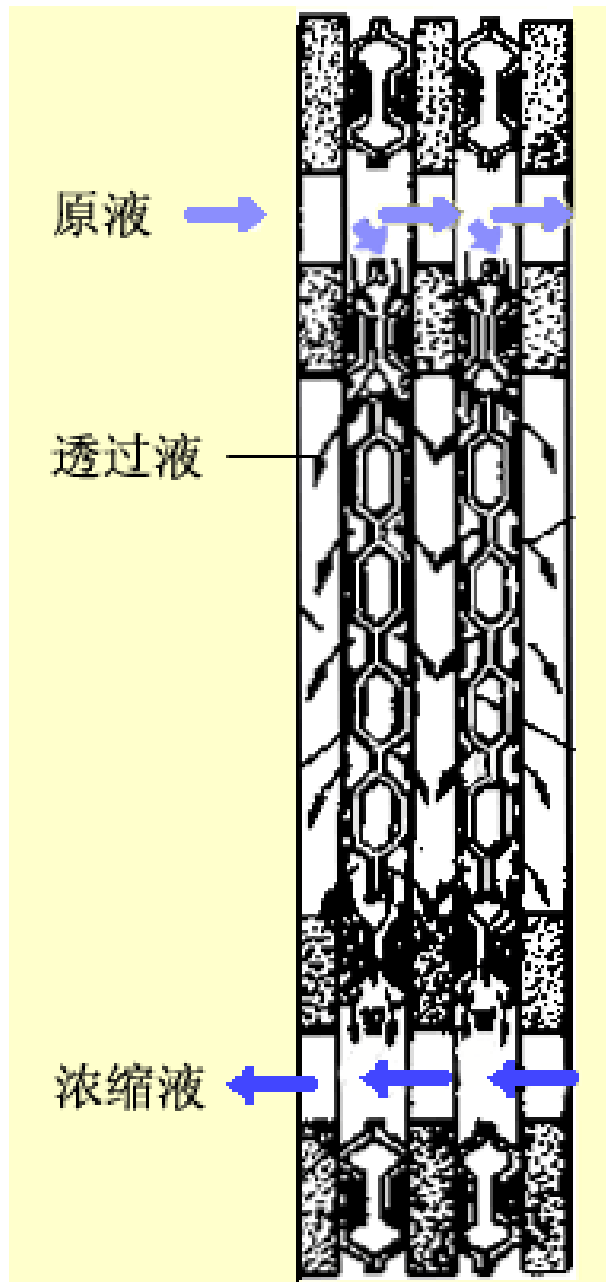
透水板

透过水

浓缩水

特点：结构简单，体积比管式的小。

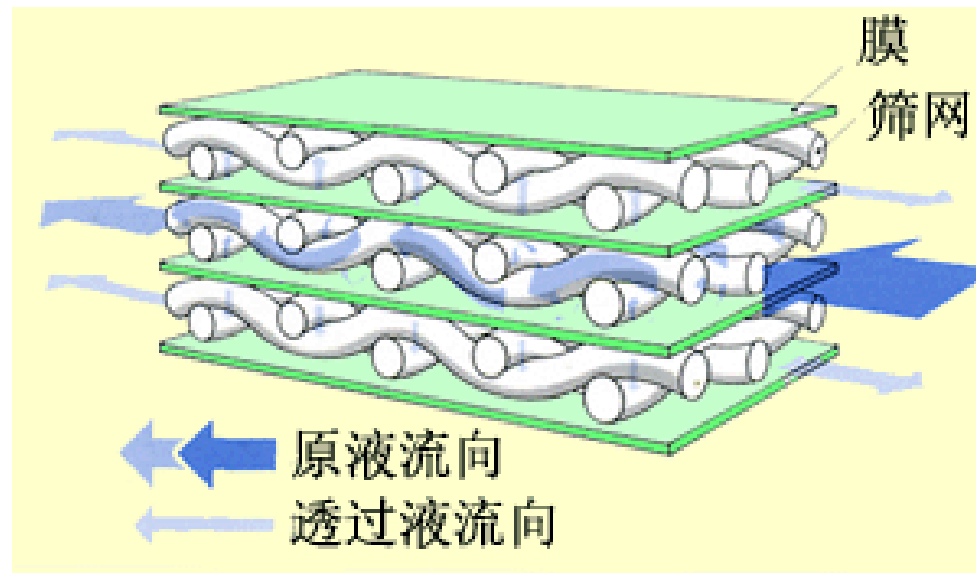




板式膜过滤器的结构类似于板框式过滤机。滤膜复合在刚性多孔支撑板上，支撑板材料为不锈钢多孔筛板，微孔玻璃纤维压板或带沟槽的模压酷醛板。料液从膜面上流过时，水及小分子溶质透过膜，透过液从支撑板的下部孔道中汇集排出。为了减少浓差极化，滤板的表面为凸凹形，以形成浓液流的湍动。浓缩液则从另一孔道流出收集。



平板型的超滤膜之间均夹有一层筛网。处理液与膜并行，在膜与膜之间连续流通。根据处理液与膜并行流动的作用，可以冲洗堆积在膜表面的高分子。这样，可以防止由于高分子的堆积所形成的凝胶层（浓度极化）。而且膜与膜之间夹有筛网，液体流进筛网时产生波流，这样更能进一步冲洗膜表面，从而减少由于浓度极化所产生的膜透过液低下的问题。



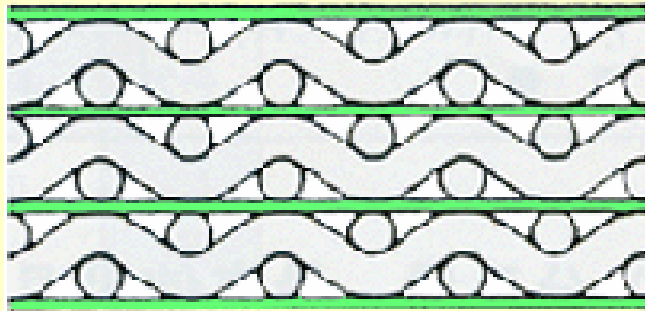


在盒式超滤系统中，根据处理液内容，可从两种不同构造的超滤膜构造：

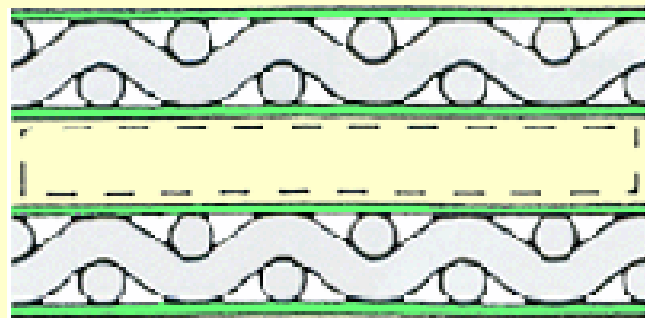
一般标准超滤膜的构造是网状通路，膜与膜之间夹有一张筛网。

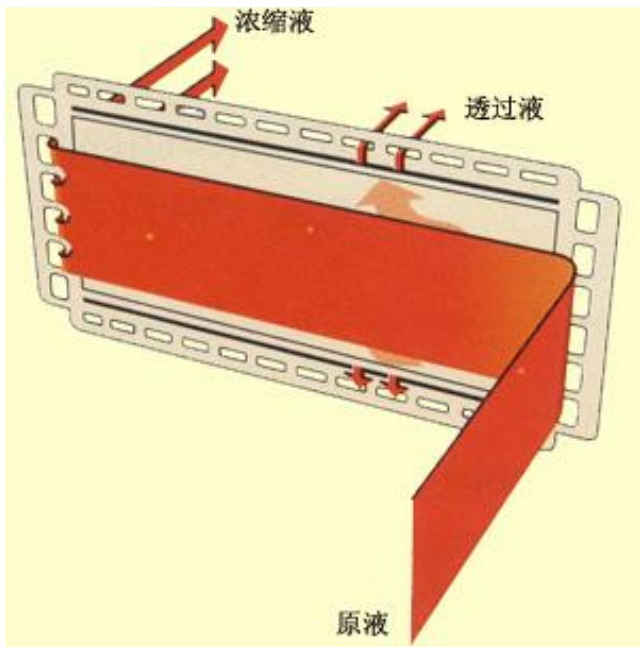
另外一种超滤膜的构造是一种间隔基来代替筛网，膜与膜之间形成开放通路，例如：处理液中固形物浓度高，或者含有易损的哺乳动物细胞情况下，液体粘度在100cp以上时，使用开放通路型超滤膜。

网状通路型

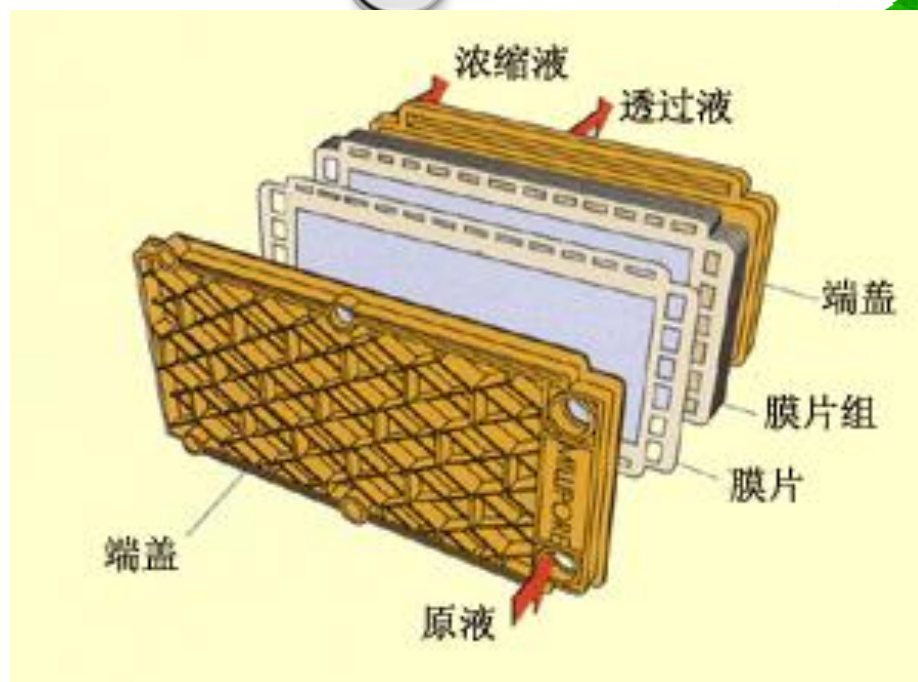


开腔通路型





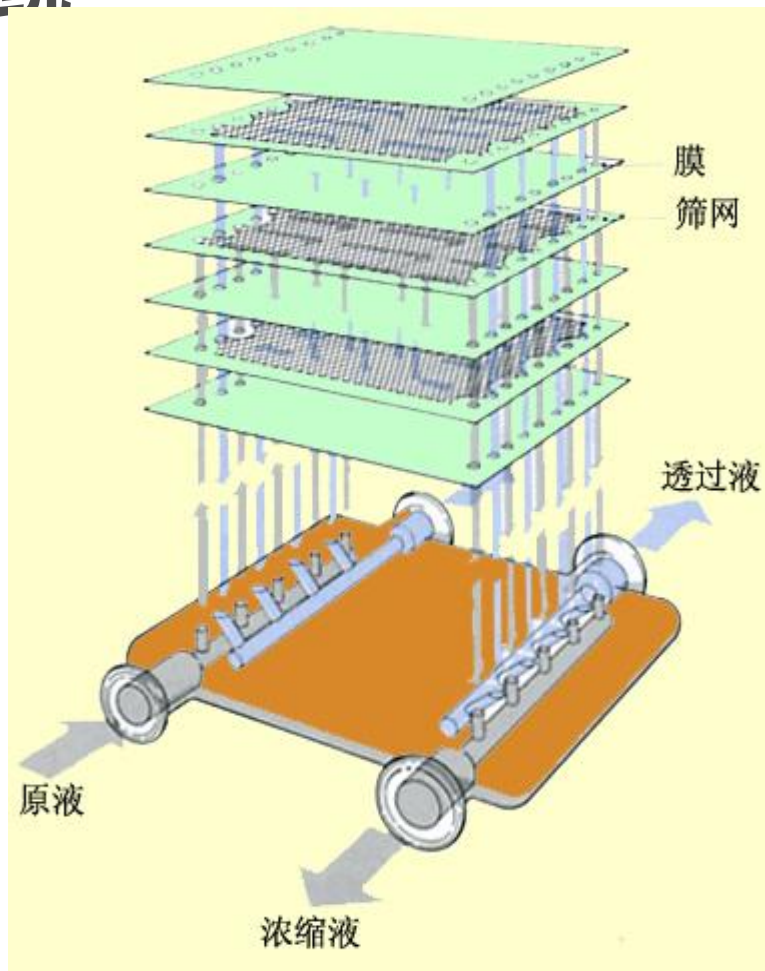
Prostak膜堆单层膜块的结构和液体流向示意图



Prostak膜堆组装意图

Prostak膜堆采用热溶法将膜熔合在聚丙烯的支撑体上。然后由10或20层模块溶合成膜堆，膜面积最大可达4.5平方米。因此Prostak不仅能耐受高浓度的有机溶剂，而且有耐高温，滤速高。

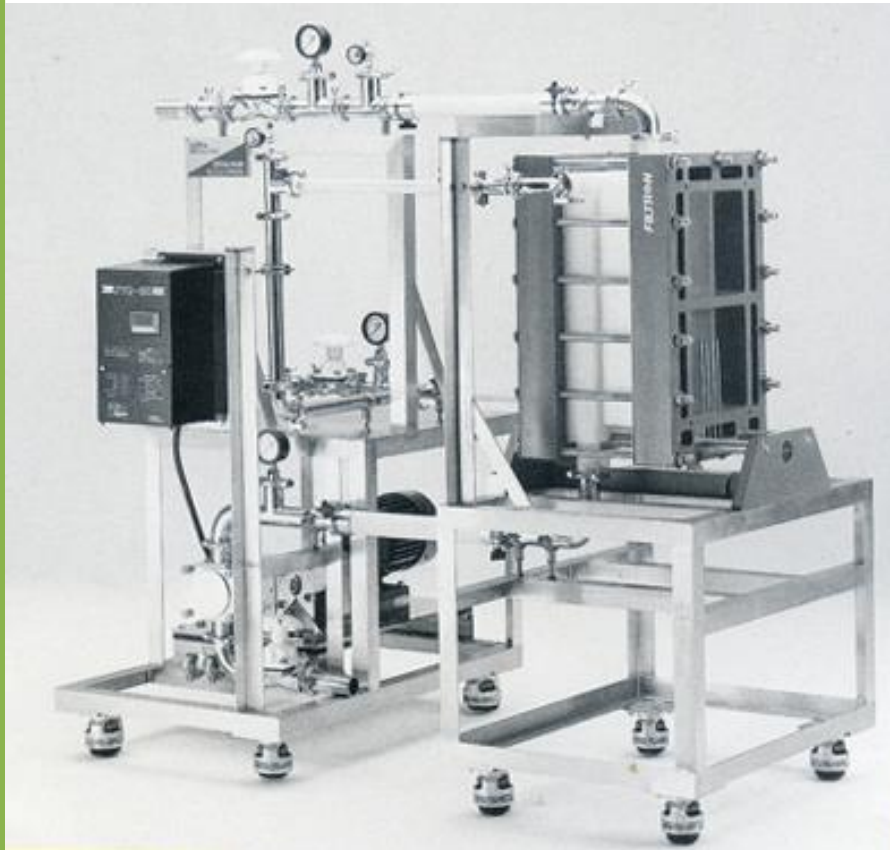
FILTRON盒式超滤系统



FILTRON盒式超滤系统能够非常有效地连续进行微生物、化合物溶液的分离、浓缩、脱盐。特别是对于贵重的生物制剂、酶、抗体、病毒、血液制剂等进行分离、浓缩时，使用精密的超滤膜，几乎不损失原液。

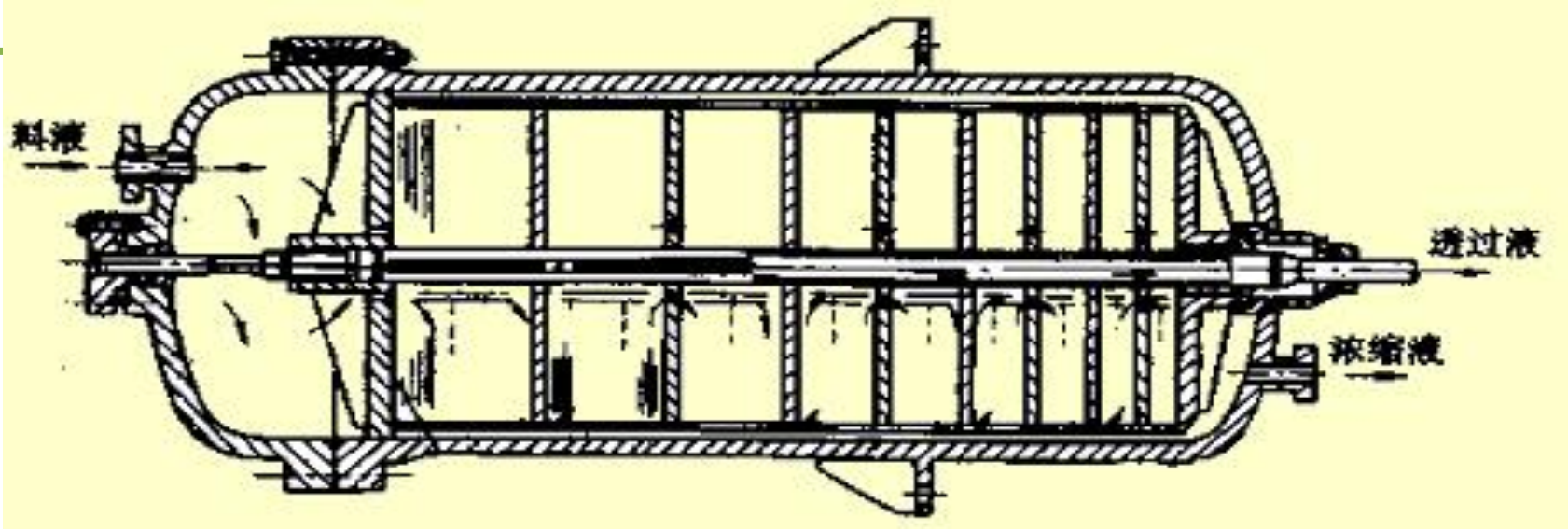


FILLTRON超滤系统备有从处理液2ml的实验室规模至数千立升生产规模的各种超滤装置，由于所有超滤装置的构成形状。膜的材质基本相同，可根据小容量处理的实验数据就能正确地进行增加膜面积扩大处理规模。



FILLTRON大型盒式超滤系统是大容量生产程序用的大型超滤系统。使用平板型截留方式的大型超滤系统，一张组合膜的过滤面积有 2.6m^2 ，可装着10张组合膜。最大膜面积为 (26m^2) ，根据处理液容量，可任意增减膜的过滤面积。

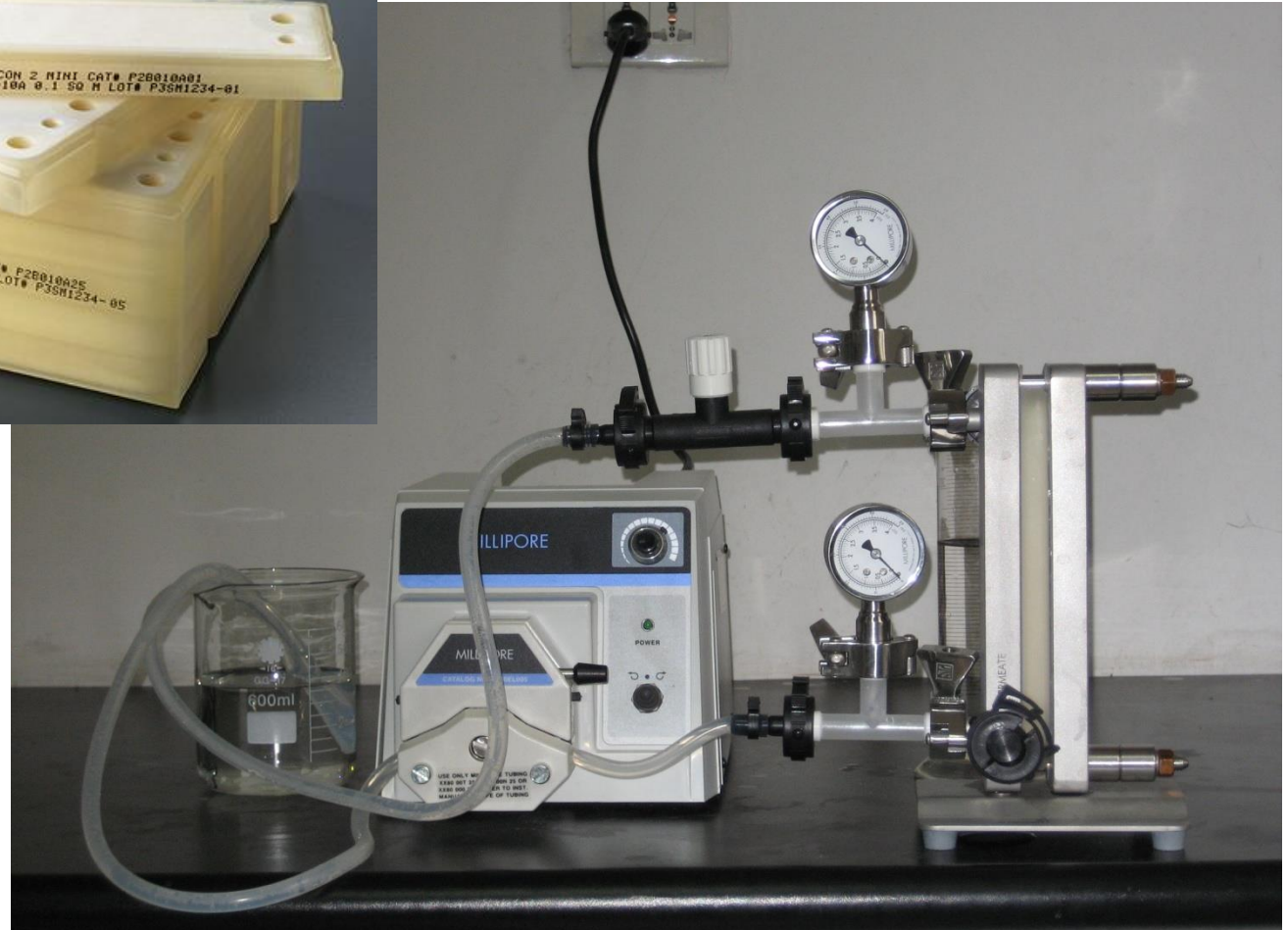
。



圆形滤膜板组装成的膜分离装置。过滤板被分成若干组，用不锈钢隔板分开，各组之间液流的流向是串联的，每一组内过滤板间的液流流向是并联的。由于料液经过每一组过滤板透过部分液体，液流量不断减小，每组板的数量从进口到出口依次减少，膜板中心带有小孔的透过液管与滤板的沟槽连通，透过液即由此管流出。为了增加液流的湍流程度和降低浓差极化，在膜面上装有导流板，导流板上带有螺旋流道，导流板常用苯乙烯薄片经真空模压而成。



板式膜实验室设备(millipore公司) :



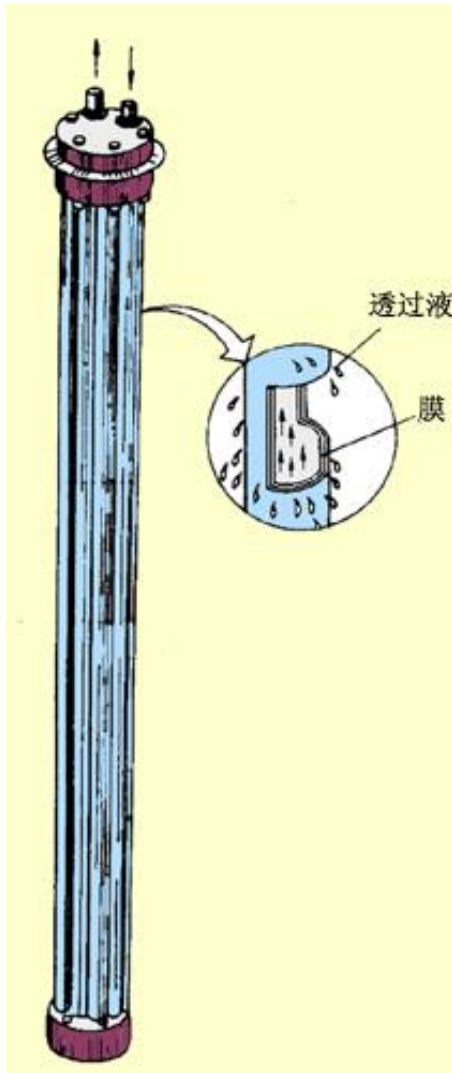


板式反渗透(纳滤)膜装置(生产型)

板式膜超滤工业设备图:



二、管式膜过滤器



管式装置的形式很多，管的流通方式有单管（管规格一般为Dg25）及管束（管规格一般为Dg15），液流的流动方式有管内压和外压式，由于单管式和管外流式的湍动性能较差，目前趋向采用管内流管束式装置，其外形类似于列管式换热器。

管子是膜的支撑体，有微孔管和钻孔管两种，微孔管采用微孔环氧玻璃钢管，玻璃纤维环氧树脂增强管，烧结金属滤芯、烧结非金属材料等

钻孔管采用增强塑料管、不锈钢管或铜管（孔径为1.5mm），管状膜装入管内或直接在管内浇膜



管式膜组件由管式膜制成，管内与管外分别走料液与透过液，

管式膜的排列形式有列管、排管或盘管等。

优点： 结构简单，适应性强，清洗安装方便，单根管子可以更换，耐高压，无死角，适宜于处理高黏度及固体含量较高的料液。

缺点： 管式膜组件的缺点是体积大，单位体积所含的过滤面积小保留体积大，压力降大，保留体积大。

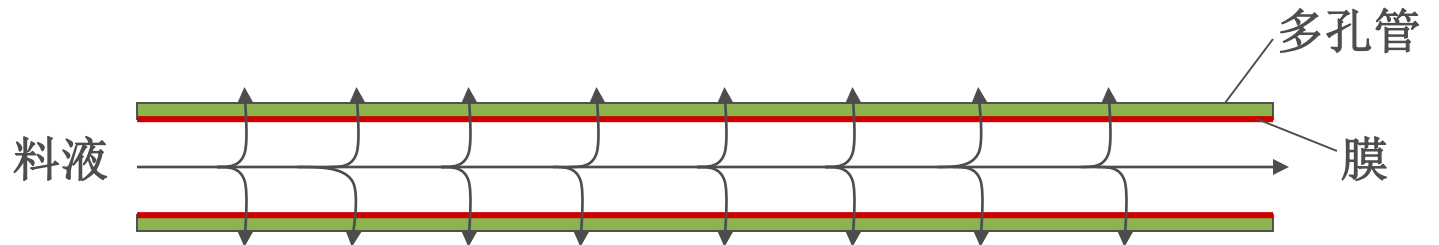




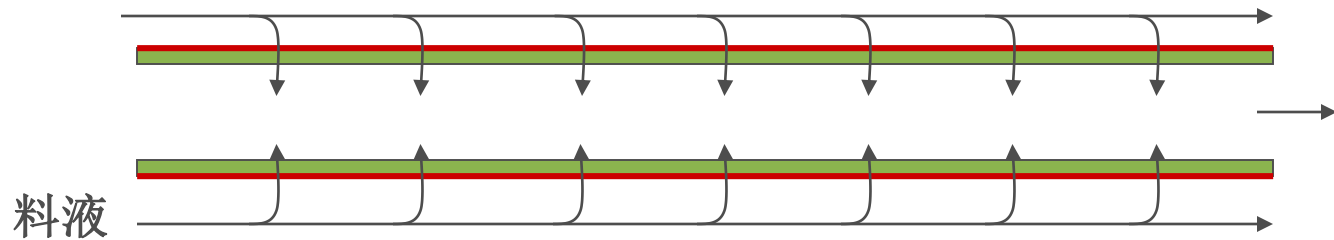
内压式：膜涂在管内，料液由管内走；

外压式：膜涂在管外，料液由管外间隙走。

内压管式：



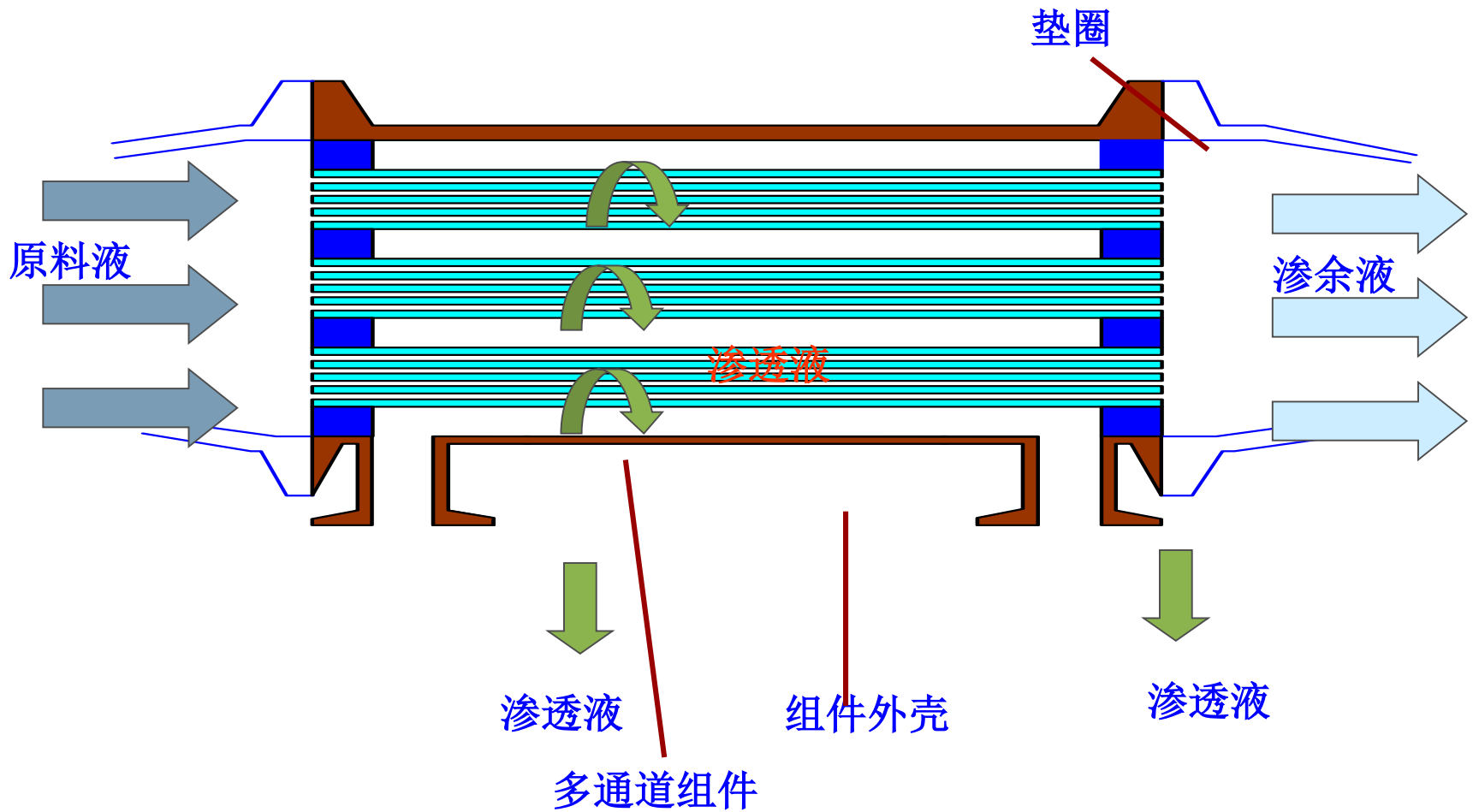
外压管式：

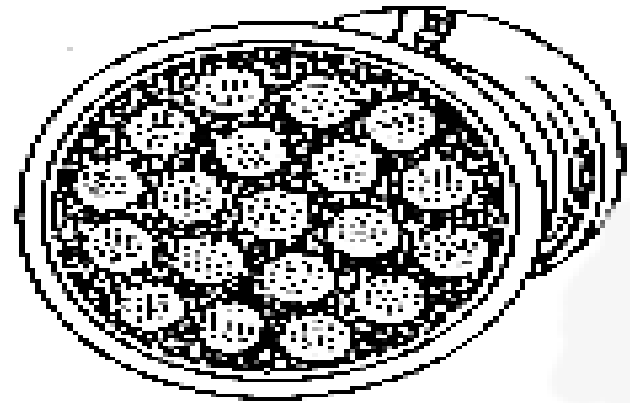






组件的进出料示意图





管式膜结构图



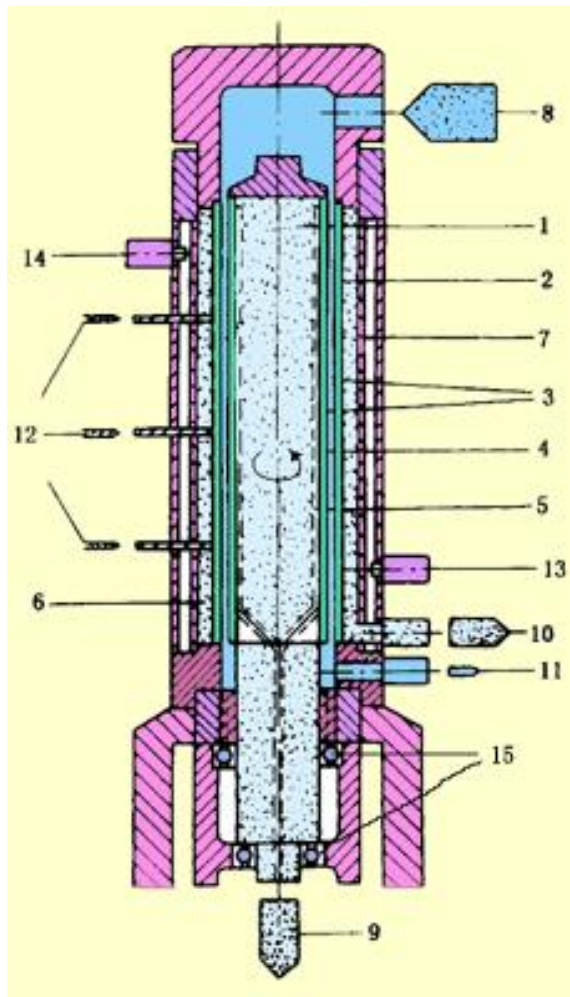
管式膜工业设备图:



改良型管式膜过滤器



最近由瑞士Sulzer公司生产的管式动态压力膜过滤器，由内外两圆筒组成，圆筒上覆有超滤膜，内圆筒可以旋转，以减少浓差极化。

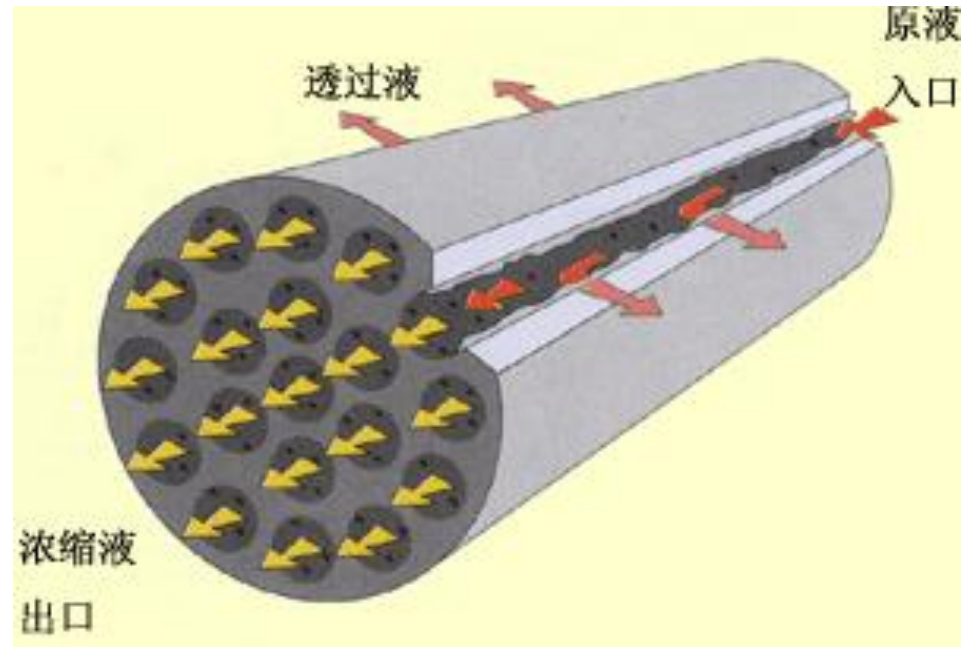


1—内筒 2—外筒 3—过滤器表面 4—滤室(环隙) 5、6—内外筒滤液室 7—冷却夹套 8—悬浮液 9—内筒滤液 10—外筒滤液 11—浓缩液 12—清洗液 13、14—冷却水 15—轴承



陶瓷膜过滤器

无机膜具有耐高温、耐化学腐蚀、机械强度高、抗微生物能力强、渗透量大、可清洗性强、孔径分布窄、分离性能好和使用寿命长等特点，目前已在化工与石油化工、食品、生物和医药等领域分离工艺获得成功应用。



陶瓷滤膜工作原理示意图



陶瓷膜过滤器的优点：

- a. 相比于有机膜而言，可以耐受更高的过滤温度；因此非常适合于高温的过程；
- b. 可以通过高温蒸汽对膜组件进行杀菌，因此适合于除菌过滤过程；
- c. 过滤孔径一般在 $0.01\mu\text{m}$ - $4\mu\text{m}$ 之间选择；通常是一个微滤过程；
- d. 耐强酸、强碱；
- e. 根据物料的粘度、悬浮物含量可选择不同通道的陶瓷膜进行应用；

缺点：国产陶瓷膜的质量还不稳定，进口的组件单位造价比有机膜高不少。



烧结金属过滤设备

随着国内外制药和食品加工产业的迅速崛起，钛制过滤设备也在制药、食品工艺领域得到了更加广泛的应用，它属于烧结金属材料过滤介质。





制药和食品加工工业对于过滤设备性能要求极为苛刻，又因其它滤材的腐蚀产物及表面脱落物可能会对人类的健康产生严重的影响，或改变食品色泽和风味，所以国外在几十年前就开始了钛制过滤设备的应用，并认为钛滤材是解决食品加工、制药行业中腐蚀和污染的最为理想的材料。



三、卷式膜组件

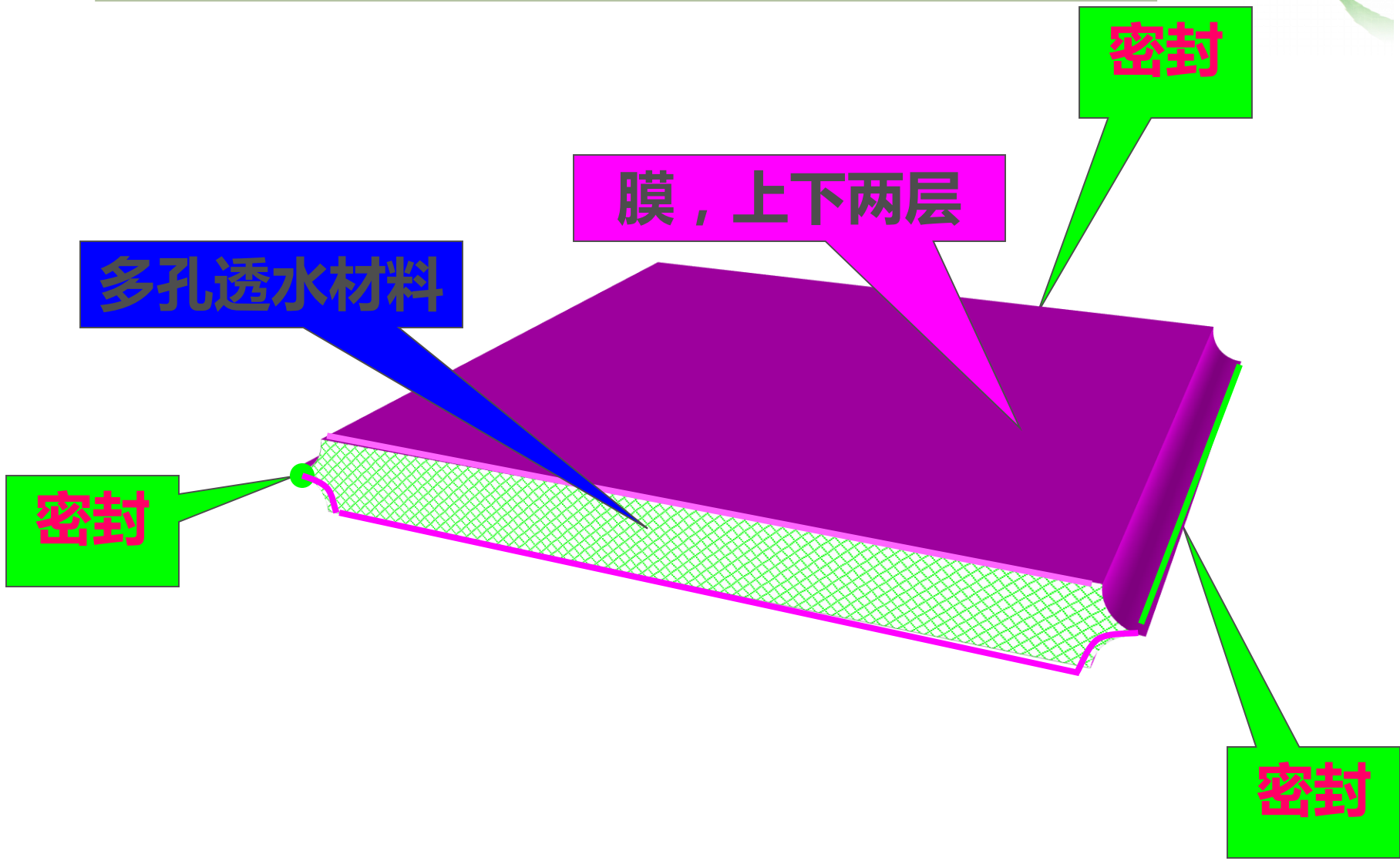
将膜、支撑材料、膜间隔材料依次叠好，围绕一中心管卷紧即成一个膜组。料液在膜表面通过间隔材料沿轴向流动，透过液沿螺旋形流向中心管。

优点: 目前卷式膜组件应用比较广泛、与板框式相比，卷式组件的设备比较紧凑、单位体积内的膜面积大，湍流状况好，适用于反渗透；

缺点: 含有悬浮物的液体不适合，原水流程短，压力损失大，浓水难于循环以及密封长度大，清洗、维修不方便，易堵塞。



螺旋卷式膜组件一个膜叶结构示意图



螺旋卷式膜组件组合示意图



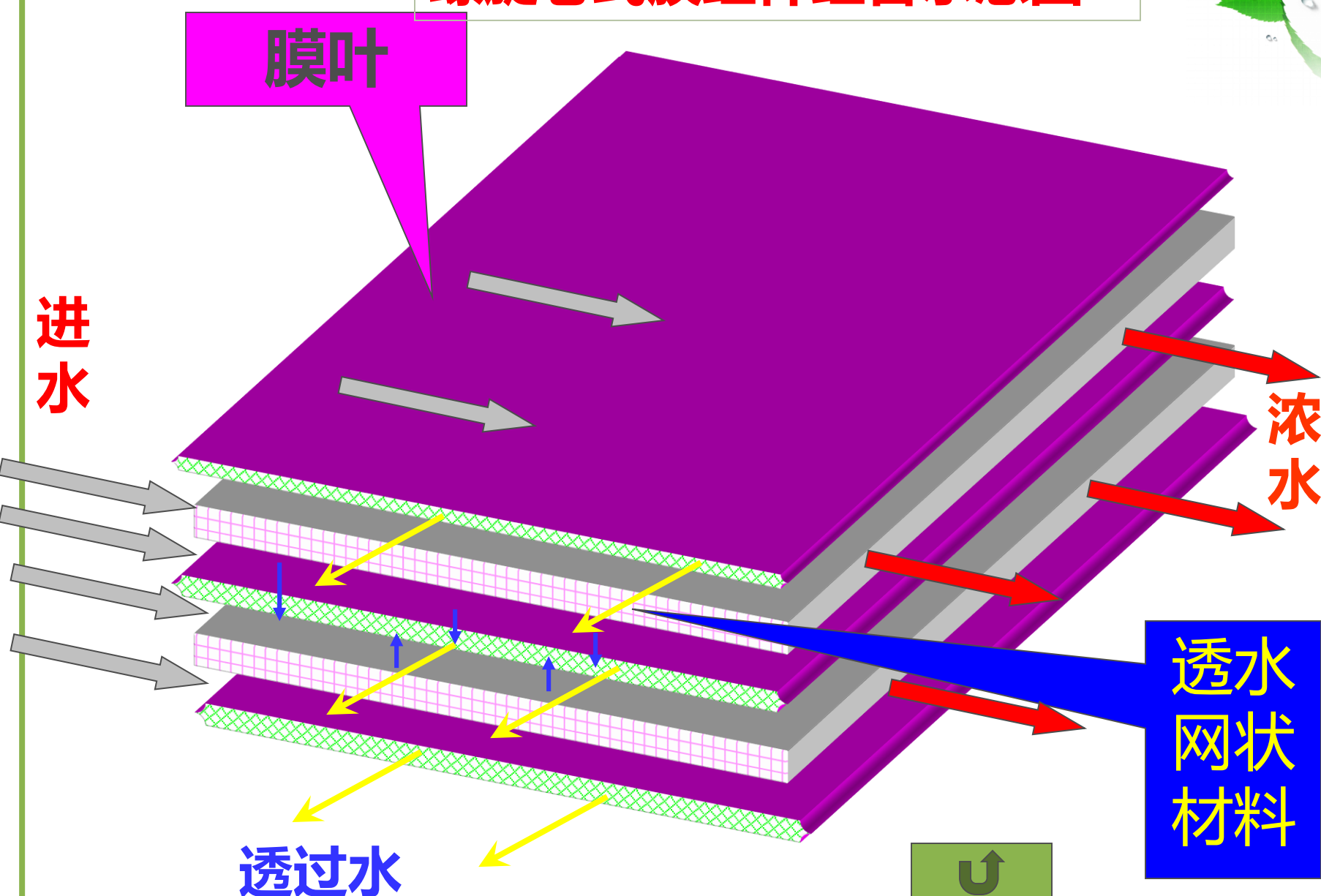
膜叶

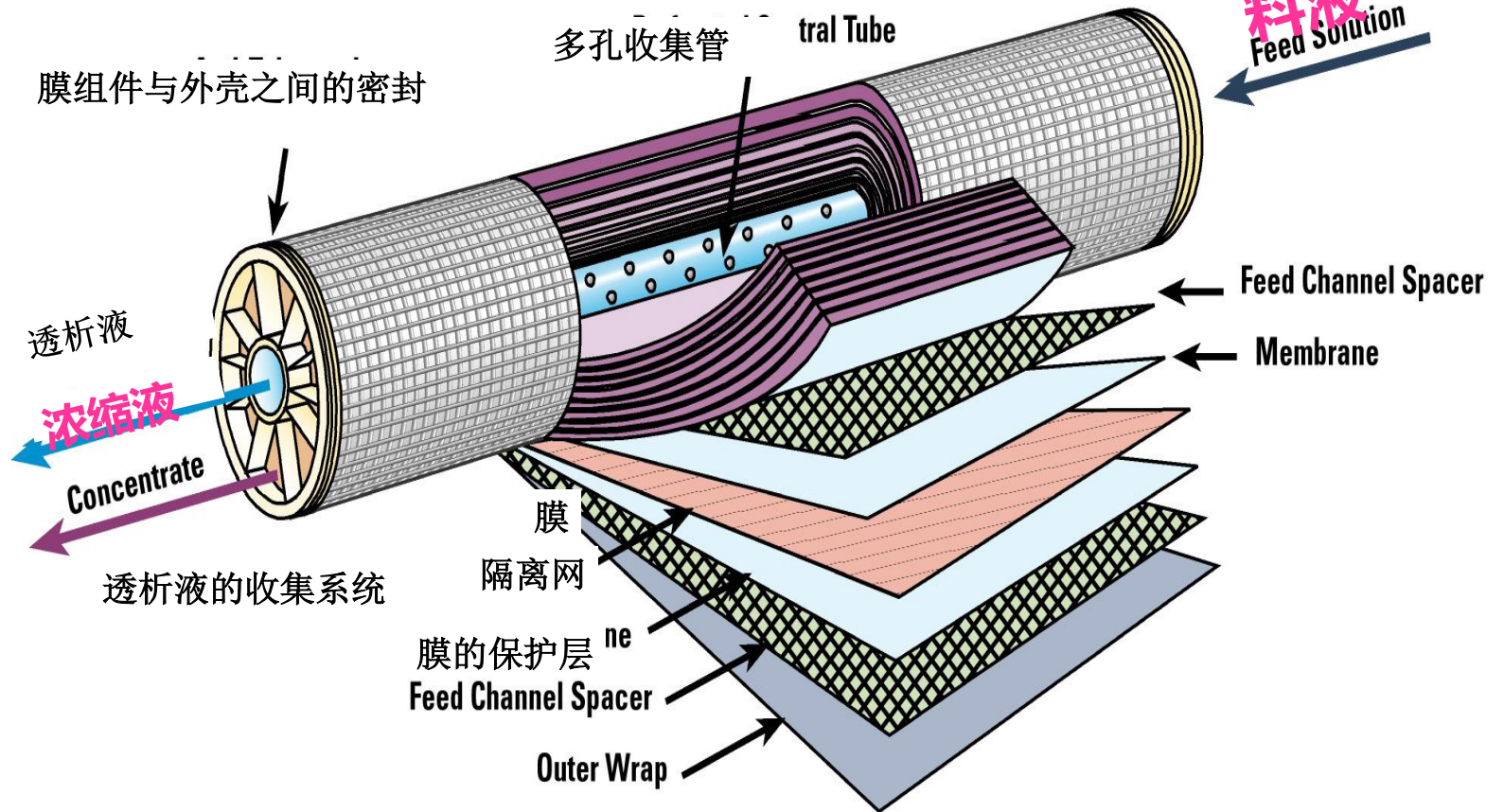
进水

浓水

透水网状材料

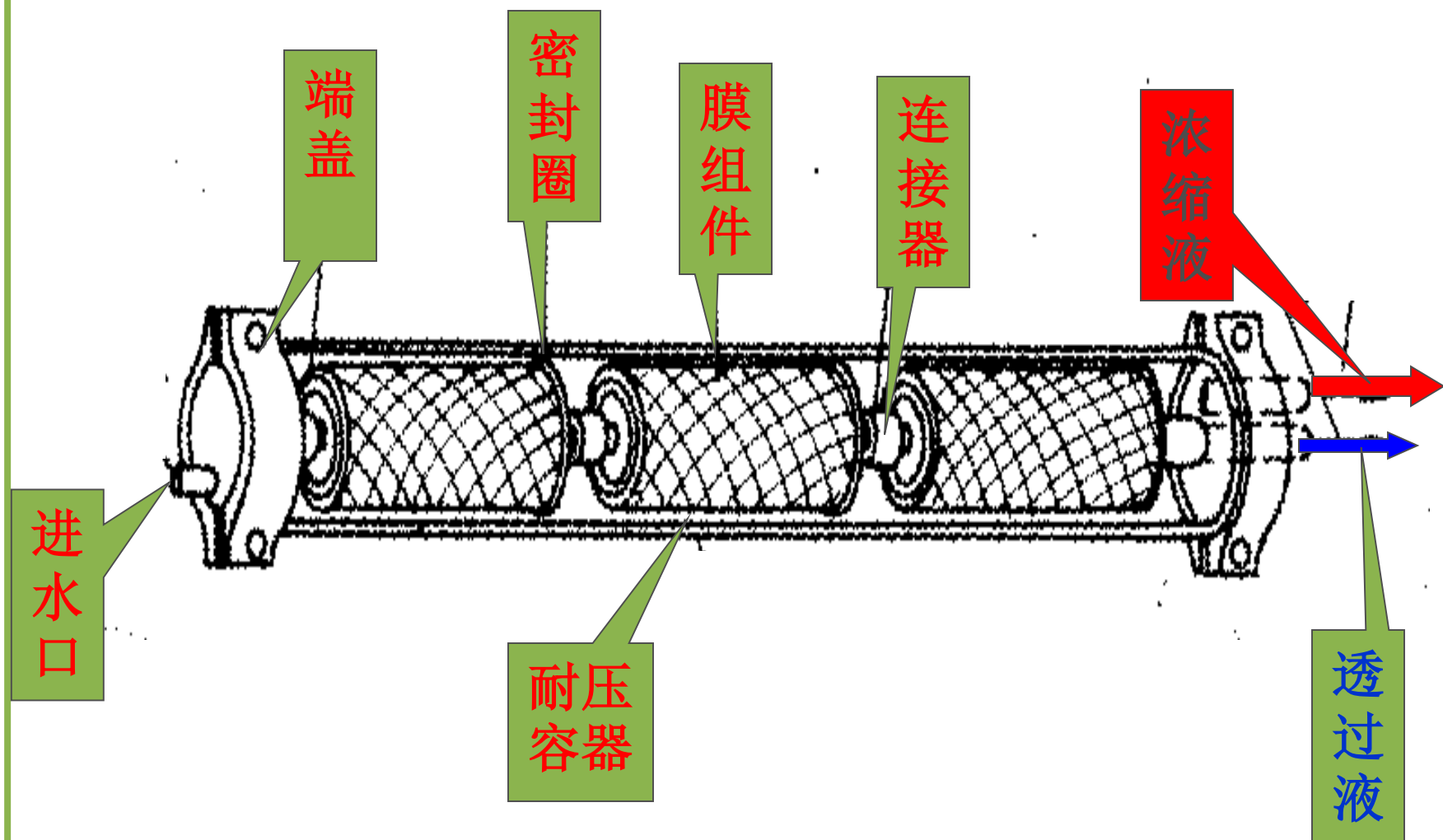
透过水





螺旋卷式膜的内部结构

膜组件的组装示意图





卷式纳滤膜浓缩设备（生产型）



卷式膜反渗透工业设备图：





四、中空纤维膜分离器

由数百上万根中空纤维膜固定在圆形容容器内构成，中空纤维膜以高分子材料采用特殊工艺制成的不对称半透膜，呈中空毛细管状，微孔密布管壁。

内径为40-80 μm 膜称中空纤维膜，0.25-2.5mm膜称毛细管膜。前者耐压，常用于反渗透。后者用于微、超滤料液流向：

采用内压式时为防止堵塞，需对料液预处理去固形微粒，采用外压式时，凝胶层控制较困难。





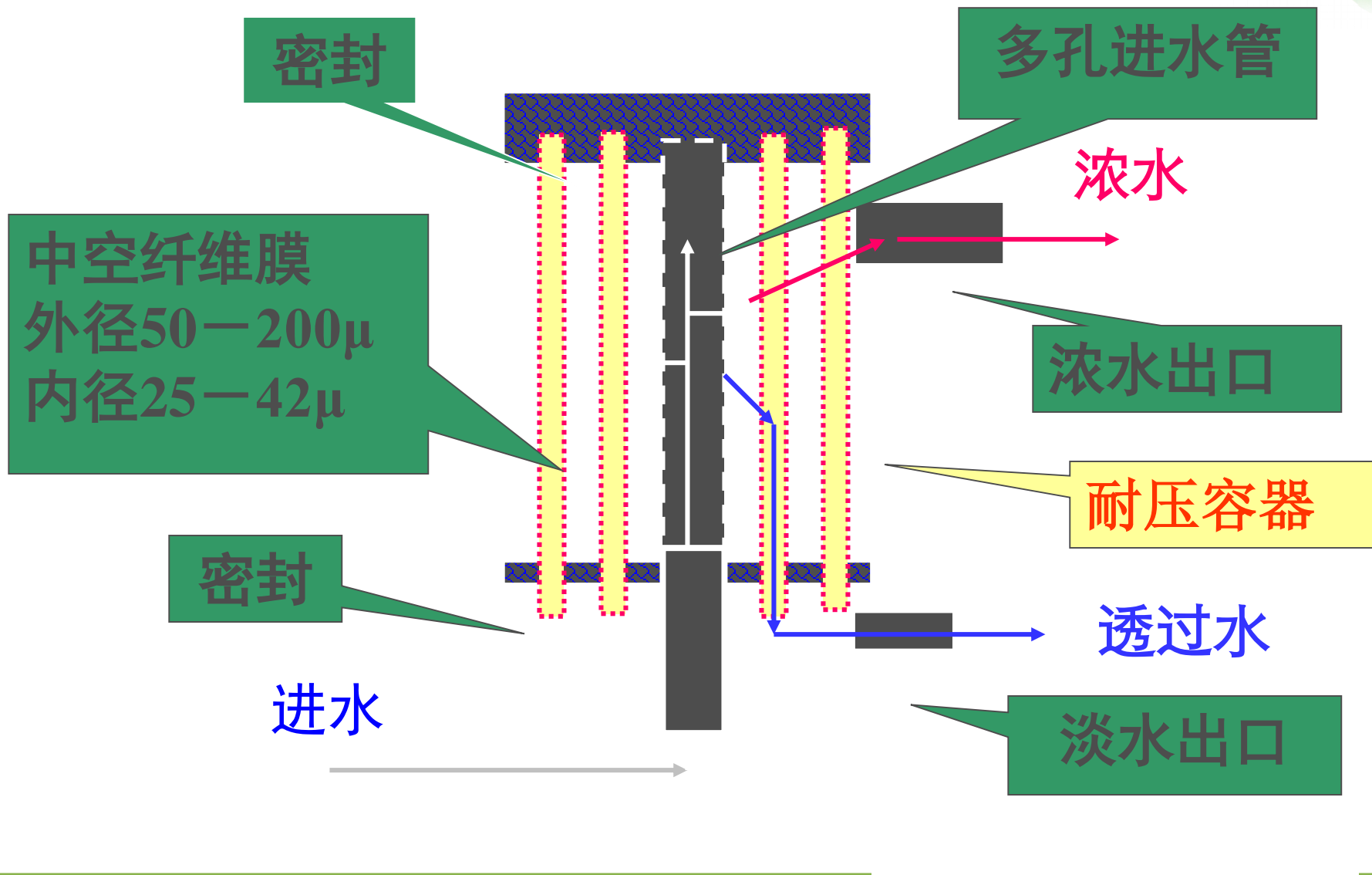
优点

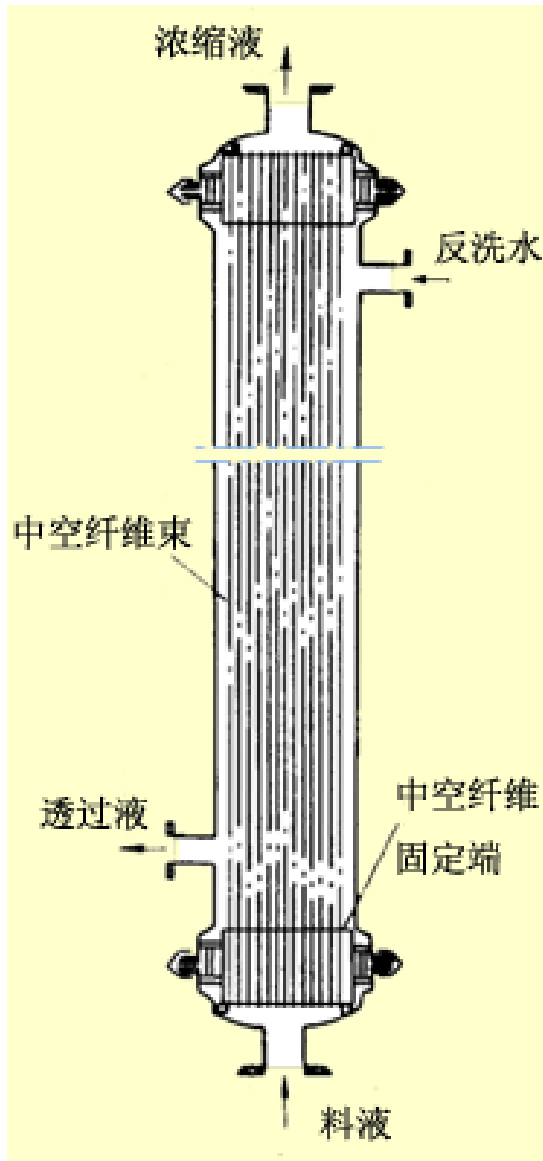
- 1、装填密度大、结构简单、操作方便。
- 2、单位体积内提供的膜面积大，操作压力低（ $<0.3\text{MPa}$ ），且可反向清洗，可用双氧水、次氯酸钠、氢氧化钠等水溶液灭菌消毒。
- 3、中空纤维组件必须在湿态下使用与保存。长期停用时，用0.5%甲醛或次氯酸钠水溶液保存。

缺点：

是单根纤维管损坏时需要更换整个膜件。

中空纤维反渗透组件简图

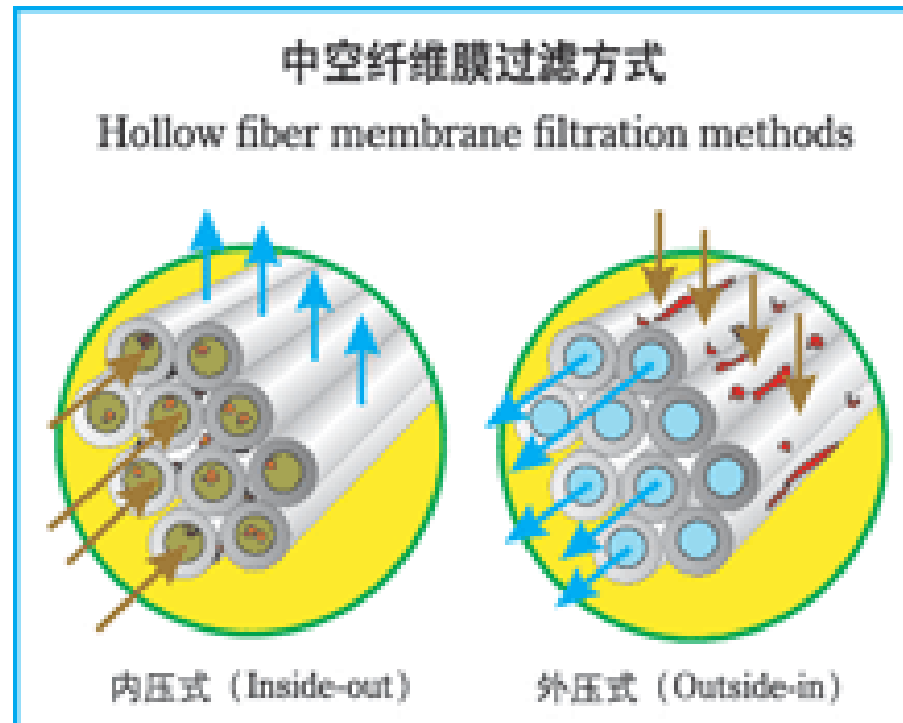




用环氧树脂将许多中空纤维的两端胶合在一起，形似管板，然后装入一管壳中。在压力的作用下能使小分子物质透过膜成为超滤液，其它的高分子物质，胶体，超微粒子，细菌等则被膜面阻挡成为浓缩液，从而达到物质的分离，浓缩和提纯目的。



料液的流向有两种形式：一种是内压式，即料液从空心纤维管内流过，透过液经纤维管膜流出管外，这是常用的操作方式，水处理常采用外压方式；另一种是外压式，料液从一端经分布管在纤维管外流动，透过液则从纤维膜管内流出。





螺旋卷式的特点是膜面积大,湍流状况好,换膜容易,适用于反渗透,缺点是流体阻力大,清洗困难。



五、折叠筒式膜过滤器



优点：

- 1、由于滤芯采用折叠式，单位体积的过滤面积增大了，提高了过滤效率。
- 2、有广泛的化学兼容性
- 3、聚砜膜的双层结构，经久耐用，特别是密集的微孔结构提高了过滤效率，延长了最终过滤器的寿命，微孔独特的几何形状，提高了过滤难度较大溶液的过滤量。
- 4、释出物特别低
- 5、产品出厂前都经过100%完整性测试，保证了使用安全可靠。
- 6、过滤精度严格符合中国药典和美国药典中的要求。
- 7、所有的部件在生物安全方面通过了美国药典21版第六级中塑料试验，并不会在高温中热解，双层O型密封环，防止液体流过；热焊接结构册能承受恶劣的工作条件。



管式、中空纤维式、螺旋卷绕式和平板式

型式	优点	缺点
管式	易清洗，无死角，适宜于处理含固体较多的料液，单根管子可以调换	保留体积大，单位体积中所含过滤面积较小，压力降大
中空纤维式	保留体积小，单位体积所含过滤面积大，可以逆洗，操作压力较低，动力消耗较低	料液需要预处理，单根纤维损坏时需调换整个模件
螺旋卷绕式	单位体积中所含过滤面积大，换新膜容易	料液需预处理，压力降大，易污染，清洗困难
平板式	保留体积小，能量消耗介于管式和螺旋卷绕式	死体积大

各种膜件性能比较



	管式	中空纤维式	板式	卷式
单位膜面积的成本	高	低	最高	低
更换膜费用	低	中等	最低	高
通量	较高	中等/低	最高/较高	较高
单位体积膜面积 m^2/m^3	差(20-30)	很好 (1.6万-3万)	好/一般 (400-600)	好(800-1000)
保留体积	大	低	中等	中等
能耗	高	低	中等	中等
抗污染性	很好	差	好/一般	好/一般



六、操作方法

间歇操作

{ 分批浓缩模式
透析过滤模式

在整个操作时间内的平均浓度要低得多，平均通量较高，所需膜面积较小，装置简单，成本较低，但需要较大的储槽，适用于规模较小，药物和生物制品中。

连续操作

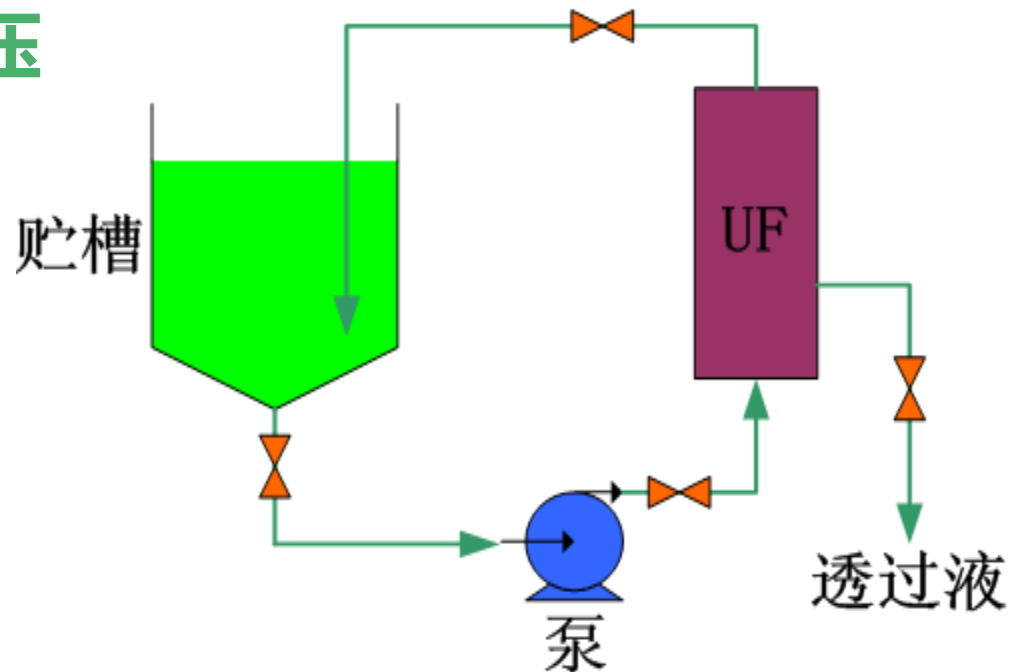
{ 单级操作
多级操作

产品在系统中停留时间较短，对热敏或剪切力敏感的产品有利，容易实现自动化，主要用于大规模生产，如奶制品工业中。连续操作中，级数愈多，则所需的总膜面积就愈小



1. 分批浓缩

- 料液一次加入储槽中，以泵进行循环，同时有透过液流出，浓度逐渐增加，称为浓缩模式。
- 一般循环液的体积流速应为透过液的10倍以上，以便其以高速流过膜面。
- 膜两侧的压力差由背压阀调节，应兼顾循环速度增大和通量。

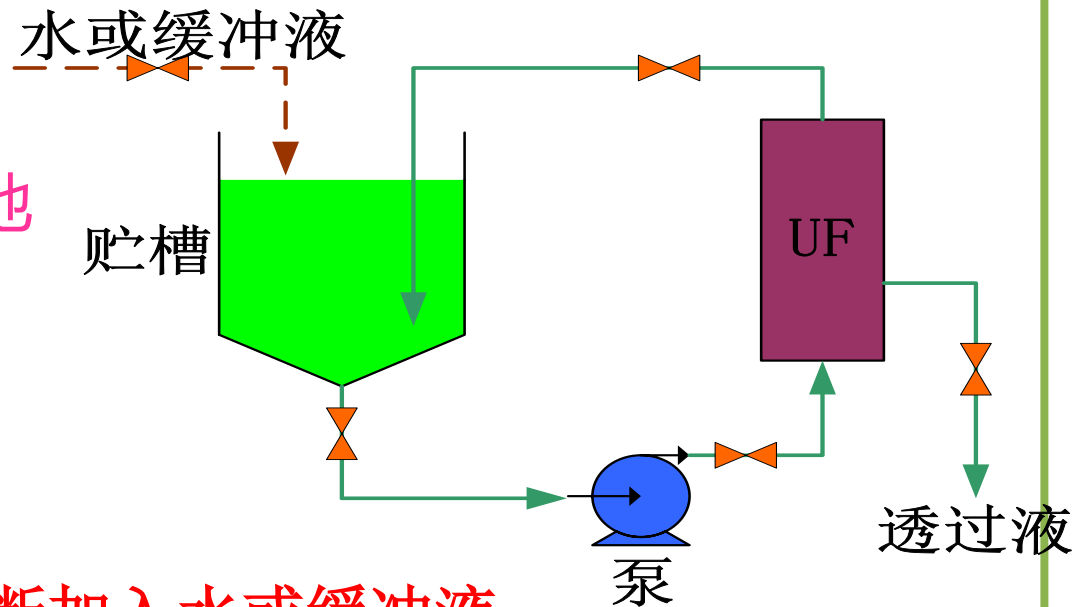


2 透析过滤

- 在分批操作中，小分子和溶剂透过膜，而大分子在保留液中，浓度逐渐增大，而通量逐渐降低，最后操作无法进行。

- 若需进一步将小分子除去，可以补充加入水，继续进行超滤。

- 通常的操作方式为连续地加入水，其量与透过液相等，保留液体积始终保持不变。

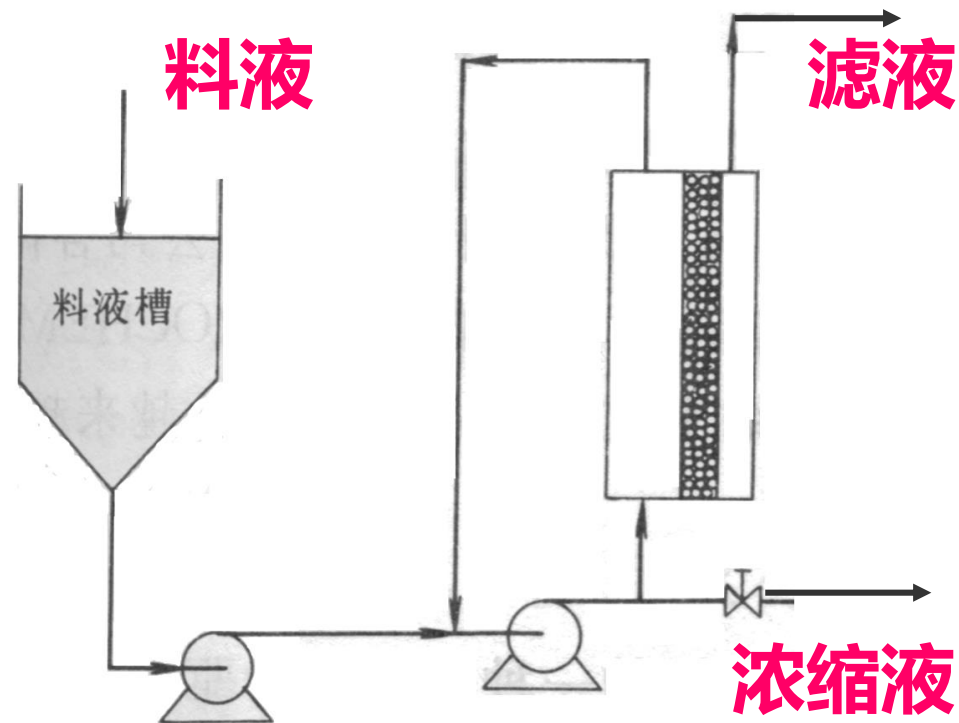


透析过滤模式：料液中不断加入水或缓冲液，如虚线所示，即成为透析过滤模式)



3 连续操作

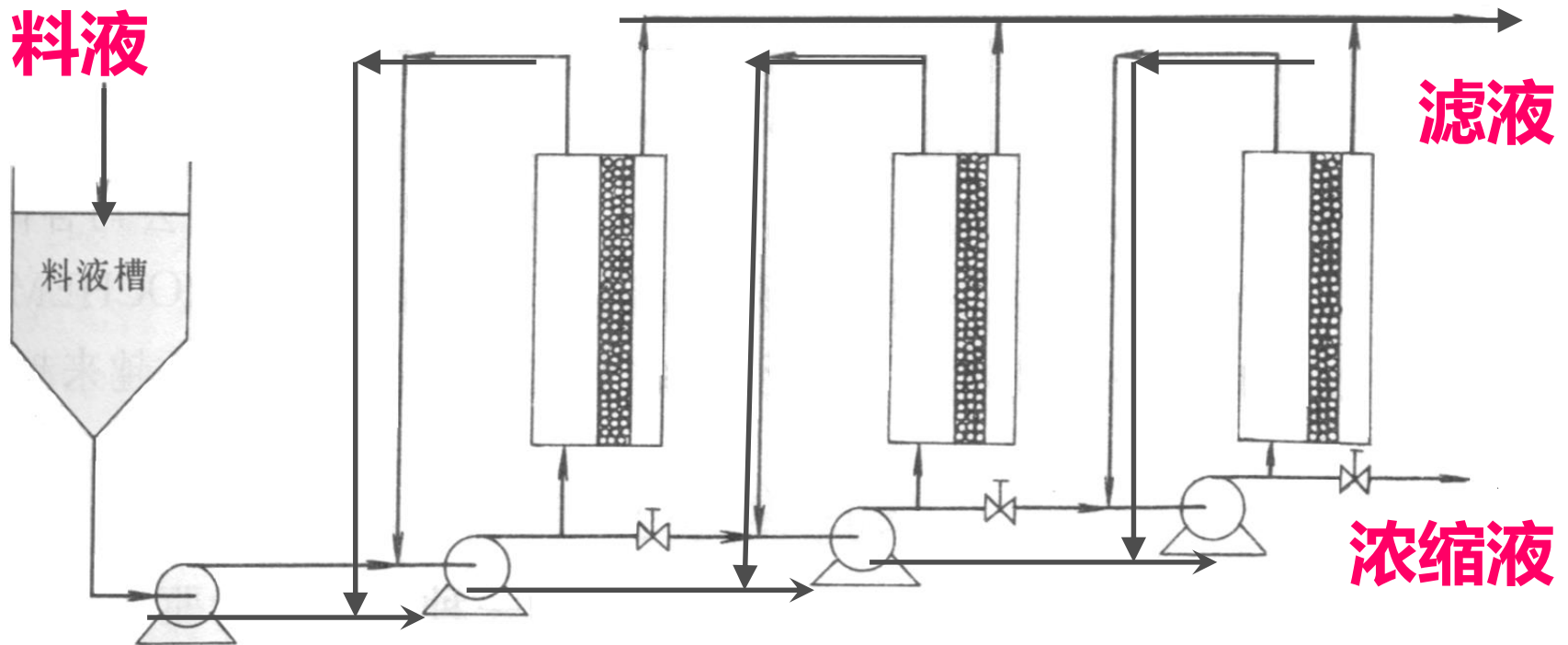
- ❖ 在连续操作中，是将浓缩液不断排除到系统之外；
- ❖ 可分为单级和多级操作，单级因膜组件中溶质浓度一直保持在高位，透过通量低。

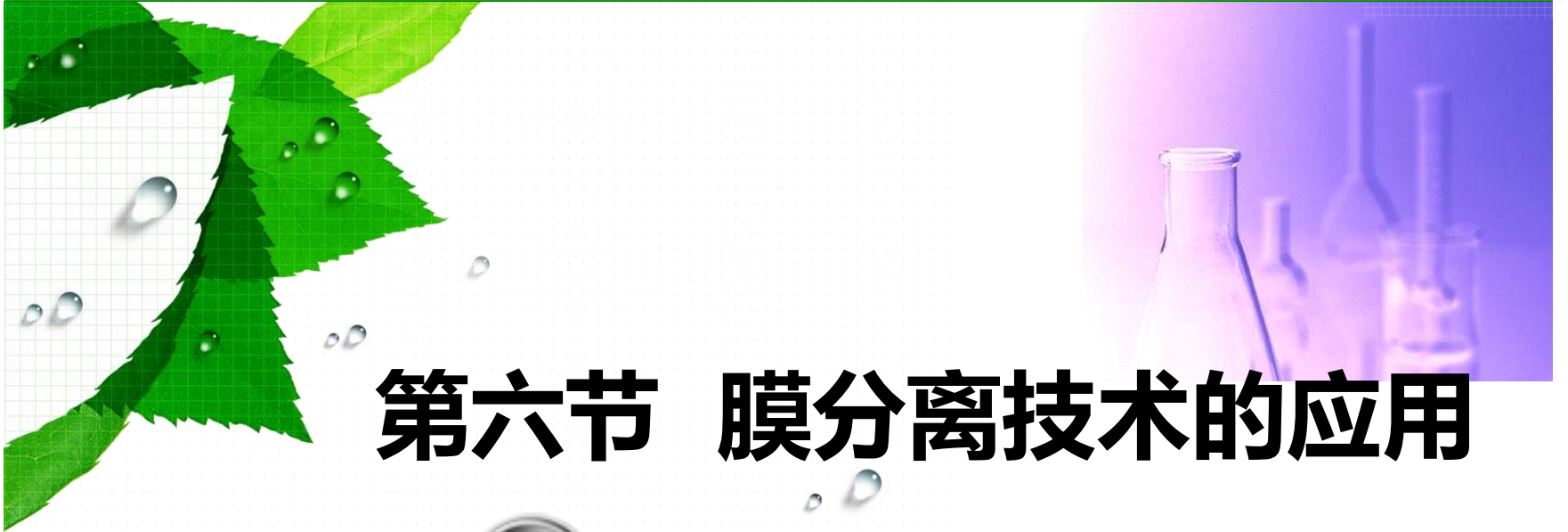




三级连续操作示意图

多级操作中，每一级各有一循环泵将液体进行循环，各级都有一定量浓缩液进入下一级，最后一级循环液即为成品，第1级处理量大，所以膜面积也大，以后各级依次减小。





第六节 膜分离技术的应用





- **膜分离技术目前已经广泛应用于各个工业领域，并已使海水淡化，乳品加工等多种传统的生产面貌发生了根本性的变化。**
- **膜分离技术已经形成了一个相当规模的工业技术体系。**



一、膜技术的应用领域

1、海水淡化、高质量饮用水、工业供水、医药用水

采用活性炭吸附过滤和超滤结合制取高质量饮用水，设备投资少，成本低，是优质饮用水制备的经济有效方法。

医药针剂用水通常是采用多级蒸馏制备的，其工艺繁琐、能耗高、而且质量常常得不到保证。用膜技术除针剂热源，取得很好效果。

◆ 2、膜技术在各种工业生产中的应用

凡涉及分子级的浓缩和分离的过程，都有膜技术应用的机会。汽车电泳漆的在线纯化采用超滤膜除去杂质；燃料工业用超滤膜技术分离和浓缩中间体。

◆ 3、在环境保护和废水的应用

膜技术在废水处理（印染、影印、电镀、造纸）得到广泛应用。在许多情况下，不仅处理了废水，保护环境，还能回收有用物质。

◆ 4、膜技术在食品领域的应用

酱油、醋、果汁澄清和浓缩、乳制品生产、制糖工业、食用菜籽油的纯化都采用了膜技术。



5 膜分离技术在制药工业中的应用

- ❖ 应用现代分离工艺是提高制药工业经济效益或减少投资的重要途径。
- ❖ 膜分离过程通常在常温下操作无相变，能耗低，特别适用于处理制药工业的热敏性物质。因此，制药工业正在越来越多地使用膜分离技术。
- ❖ 如血液制备的分离、抗菌素、维生素、氨基酸生产和干扰素的纯化、蛋白质的分级和纯化、中草药剂的除菌和澄清等。
- ❖ 中药制剂中有大量的鞣质、蛋白质、淀粉等大分子物质，是一种胶体溶液。这些物质既无药效又难以去除。超滤法可使透过液澄清透明，大分子杂质全部去除，有效成分透过膜。



6 发酵液的提取及精制

- ❖ 发酵液中目的产物浓度低，还含有大量的其他杂质，而目的产物的耐热、耐pH和耐有机溶剂性差，易变性失活。
- ❖ 传统工艺是溶剂萃取或加热浓缩，反复使用有机溶剂和酸碱溶液，耗量大，流程长，废水处理任务重。特别是许多药物热敏性强，使传统工艺受限制。
- ❖ 国际先进的制药生产线，大量采用膜分离技术代替传统的分离、浓缩和纯化工艺。
- ❖ 通常直接采用微滤或一级超滤去除大分子物质(菌丝、蛋白质、病毒、热原)，而小分子代谢产物(包括目的产物)、盐和水则透过微滤或超滤膜，然后再进一步进行超滤、纳滤或反渗透进行纯化和浓缩。



二、生物分离中膜的应用

生物制品生产中传统用的方法是沉淀、过滤、加热、冷冻、蒸馏、萃取和结晶等过程,流程长、耗能多、物料损失多、设备庞大、效率低、操作繁琐等缺点,以膜技术取代某种传统技术可以获得显著的经济效益。



1 微生物菌体分离

利用微滤或超滤进行菌体或碎片的过滤分离是膜分离的重要应用，与传统的过滤相比：

- ◆ 滤液澄清，菌体回收率高
- ◆ 易于进行无菌操作
- ◆ 目前适合菌体含量低的液体

膜分离最大问题是污染引起通量下降，如合理的解决膜污染和清洗问题，其将成为菌体分离的重要手段。



采用超滤法去除谷氨酸发酵液中的菌体，可以将发酵原液中固含量浓缩10倍，为菌体的再利用创造条件；

而且超滤透过液中谷氨酸含量、pH等理化指标与发酵液相同，但不含菌体，且蛋白含量很低，再利用等电点法提取谷氨酸时，收率可达到90.96%，比传统等电点法高7个百分点。



2 大分子的纯化与浓缩

- ◆ 根据大分子如酶的相对分子质量，选择适当的超滤膜，可进行酶的浓缩和除去小分子物质。
- ◆ 由于超滤膜的孔径有一定的分布范围，用超滤进行蛋白质的分级分离时，蛋白质之间的分子量需相差10倍以上，否则难以分离。
- ◆ 利用超滤法纯化蛋白质，其分子量、浓度、带电性质等与通量有很大关系，必要时须对料液进行预处理，同时减少膜对蛋白的吸附。



脱乳糖奶粉的生产：

- ◆ 超滤法可截留原料乳中几乎全部的蛋白质，而允许乳糖（分子量342）和灰分通过。通过透析过滤即不断地在截留液中加水重复过滤，可最大程度地去除乳糖和灰分，从而制取高蛋白含量的脱乳糖奶粉。
- ◆ 原始状态不会被打乱并遭破坏，浓缩物可以保持原来的氨基酸含量，酪蛋白与乳清蛋白之比，具有产品的营养价值、经济环保等，优于他传统方法(如利用等电点凝结、酸凝结或其他方法沉淀)。
- ❖ 生产高蛋白含量（35% ~ 85%）的脱盐、脱乳糖的乳清粉：并将其用于生产冰淇淋和酸奶和其他乳制品。



3 小分子产物的纯化与脱盐

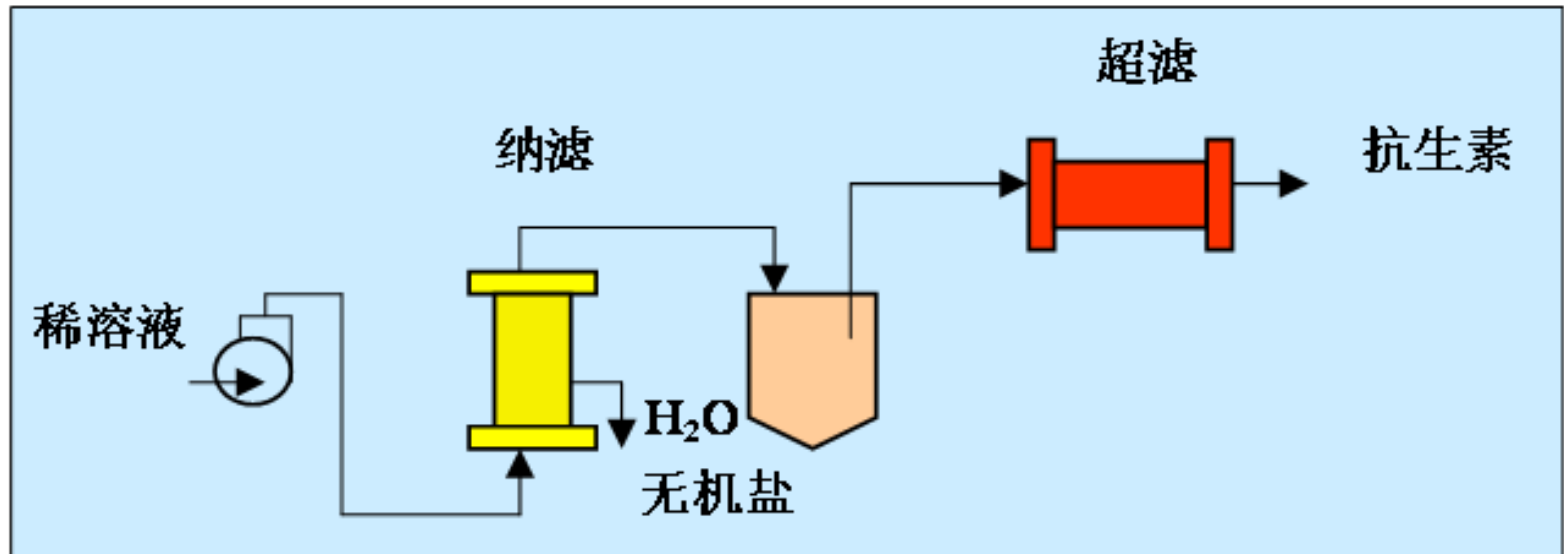
- ❖ 氨基酸、抗生素、有机酸和动物疫苗等发酵产品的相对分子质量在2000以下，
- ❖ 发酵液进行固液分离后，用超滤法使蛋白、多糖等大分子被截留，
- ❖ 然后利用反渗透或纳滤法进行浓缩、脱盐和除去更小的杂质。



1) 抗生素：庆大霉素Gen或链霉素Str浓缩和纯化

原工艺：发酵液→过滤→离子交换→稀溶液→减压浓缩→去热源（活性炭）→喷雾干燥（结晶）

该工艺缺点：抗生素为热敏性物质，浓缩时，部分破坏，色泽加深；浓缩耗能大。改用膜分离：





2) 在丙酮结晶母液中回收盐酸林可霉素：

原工艺：盐酸林可霉素→丙酮中结晶 → 丙酮母液(含盐酸林可霉素6%) → 低温自然沉降法回收，回收率1%-2%。

采用一般的纳滤膜来浓缩回收盐酸林可霉素，未获成功，

原因：母液中含有大量丙酮，一般纳滤膜不耐受有机溶剂。

Hydrochem公司发明了耐溶媒的纳滤膜，获得成功，总收率80%以上，结晶成品符合药典要求。



4 除热原

- ◆ **热源 (pyrogen) 又称细菌内毒素，是细菌新陈代谢和细菌死后分解的产物，主要成分是脂多糖、脂蛋白等，相对分子质量较大。**
- ◆ **热源的致热效能很强，人比动物对热源要敏感，在静脉注射药液时，如果将热源带进血液，会对人体造成相当大的危害。**
- ◆ **传统的针剂除热源的方法是活性炭吸附和石棉板过滤，前者造成产品损失，后者对劳动者和产品存在问题。**
- ◆ **用超滤法可有效的除去热源，如产品分子量1000以下，可用截留分子量1万左右的膜比较合适。**



5、大豆蛋白活性肽的分离

- ❖ 大豆蛋白活性肽是指大豆蛋白质经蛋白酶的作用或通过现代微生物发酵技术，经过特殊处理过程将大豆蛋白转为人易吸收的、具有生物活性的通常由多种分子链、长度不等的且相对分子质量低于1000的低分子肽混合物。
- ❖ 含有少量游离氨基酸、糖类和无机盐等成分，大豆蛋白肽有着蛋白质不可比拟的优点，其功能特性主要表现在营养丰富、易消化吸收、具有免疫复活功能、能缓冲血液中血糖的上升、降低血压及胆固醇、促进脂肪代谢、增强体能和恢复疲劳及抗衰老等。



大豆蛋白活性肽的分离

- ❖ 在我国，大豆蛋白活性肽的生产方法主要有**酸法、酶法和微生物发酵法**。
- ❖ 微生物发酵法生产大豆蛋白活性肽其传统工艺为：
豆粕——发酵——离心分离(卧式)分离——碟片分离——叶片分离——浓缩——喷粉——包装；
- ❖ 现将传统工艺中的离心分离工序改进为经卧式分离后直接使用无机陶瓷膜进行分离。



6膜组合技术

❖ 根据混合物中多种待分离组分的性质，将几种膜技术组合使用。

❖ 膜组合技术浓缩辅羧酶

❖ 辅羧酶（分子量467）是一种辅酶，参与催化许多有机酸的脱羧反应，可对细胞色素C的活性起到促进作用。

原工艺将黄色的稀溶液用活性炭脱色，然后低温减压浓缩至30%，再用活性炭脱色，得到含量30%的1溶液后直接销售给药厂。该流程能耗大、时间长，经两道活性炭吸附，损失较大。



膜组合技术浓缩辅酶酶

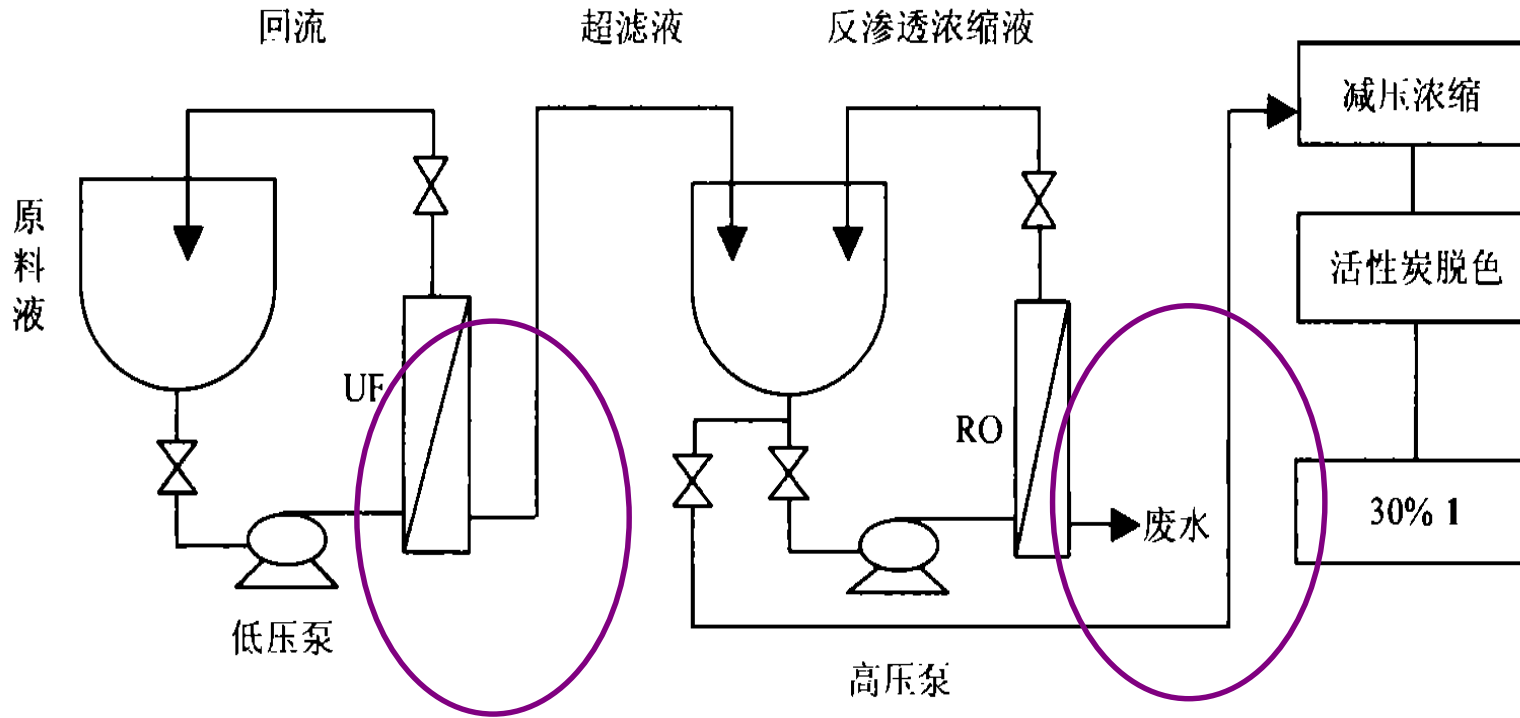


图1 1浓缩工艺流程简图

●选用高抗污染聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜与醋酸纤维素(CA)反渗透膜相结合的技术浓缩辅酶酶。



膜组合技术浓缩辅羧酶

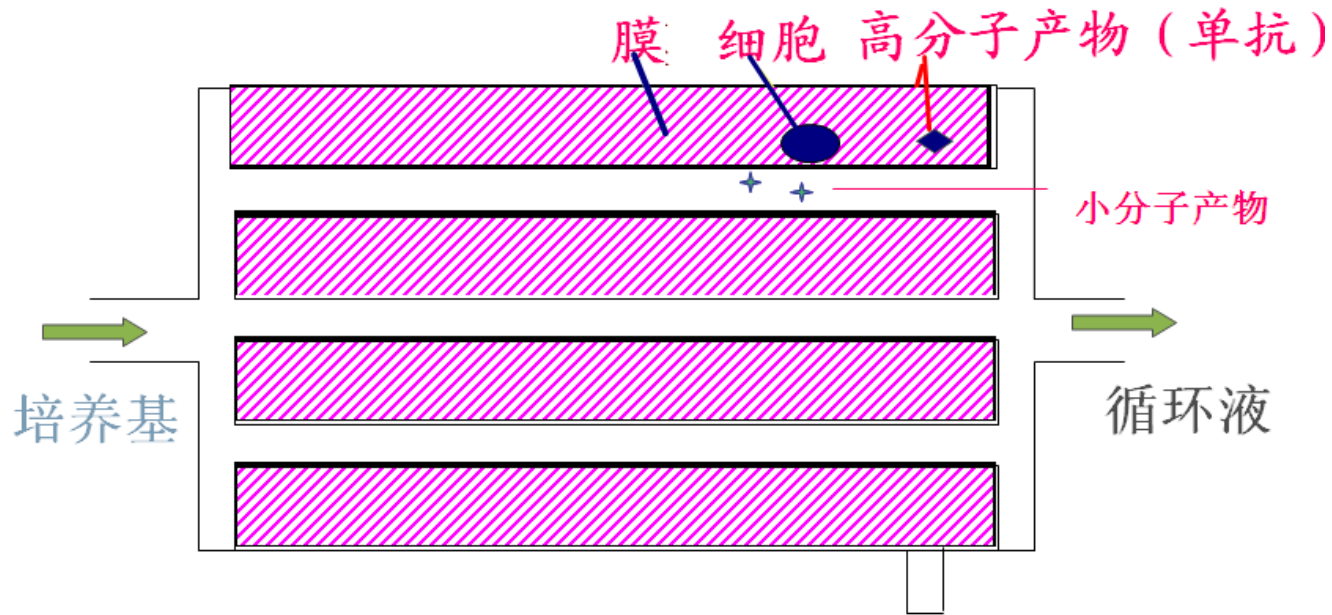
- ❖ 选用高度耐污染的PVDF超滤膜，超滤过程中通量下降很少，用后只需清水反洗1~2次，膜通量即可完全恢复。由于用截留分子量 8×10^4 Da的超滤膜做为反渗透膜的预处理，使反渗透膜的运行有了非常可靠的保证。
- ❖ 当停用时只需用清水将反渗透浓缩液洗除，则膜性能就不会被破坏，通量也非常稳定。
- ❖ 可省去减压蒸馏和活性炭吸附工序。
- ❖ 由于膜工艺浓缩，使辅羧酶浓度由初始的0.25%提高到9.4%，降低了成本，缩短了生产周期。



7 膜生物反应器

- ❖ **膜生物反应器 (Membrane bioreactor, MBR) 是生物反应过程与膜分离过程耦合的生物反应装置 ,**
- ❖ **可应用于动植物细胞的高密度培养、微生物发酵和酶反应过程与目的产物分离相结合。**

中空纤维膜生物反应器



- 用于动物细胞培养，动物细胞生长于中空纤维膜组件的壳内，小分子产物（废弃物）不断排出，新鲜的培养基连续灌注，可保证细胞长期稳定并且高速度生产有用物质。细胞密度可达 $10^9/\text{cm}^3$ 。是工业培养杂交瘤细胞生产单克隆抗体的主要方法之一。

外循环式膜生物反应器

