



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

「十三五」
国家重点图书

膜分离

陈翠仙 郭红霞 秦培勇 等编著

 化学工业出版社

Membrane
Separation

“十三五”
国家重点图书

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

膜分离

陈翠仙 郭红霞 秦培勇 等编著



Membrane
Separation



化学工业出版社

·北京·

本书重点介绍了我国膜分离领域的最新研究、应用成果及产业化状况，展示了现代膜分离技术的主要进展。书中针对微滤、超滤、纳滤、反渗透、气体分离、渗透蒸发、膜蒸馏等成熟的膜分离过程，讲解了其分离原理与特点、膜的结构与性能、膜材料与膜制备方法、膜产品与膜工艺等，总结了这些膜过程的工业应用领域及最新进展，并列举了丰富的工程应用实例。同时还介绍了近年来新发展起来的膜过程，如膜生物反应器、燃料电池、储能电池、智能膜等新型膜技术。

本书可供从事膜分离技术研究、生产和工程应用的科技人员阅读，也可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

膜分离/陈翠仙等编著. —北京：化学工业出版社，
2017.1

“十三五”国家重点图书 国家科学技术学术著作
出版基金资助出版

ISBN 978-7-122-27560-8

I. ①膜… II. ①陈… III. ①膜-分离-化工过程-
研究 IV. ①TQ028.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 152896 号

责任编辑：成荣霞

文字编辑：林 媛

责任校对：王素芹

装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 27 1/2 字数 534 千字 2017 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：188.00 元

版权所有 违者必究

《膜分离》编写人员名单

- 孙本惠 北京化工大学 材料科学与工程学院
李建新 天津工业大学 材料科学与化学工程学院
张宇峰 天津工业大学 材料科学与化学工程学院
吴礼光 杭州水处理技术开发中心
(现为浙江工商大学 环境科学与工程学院)
秦振平 北京工业大学 环境与能源工程学院
陈翠仙 清华大学 化学工程系
吴庸烈 中国科学院长春应用化学研究所
徐又一 浙江大学 高分子科学与工程学系
衣宝廉 中国科学院大连化学物理研究所
王保国 清华大学 化学工程系
褚良银 四川大学 化学工程学院
郭红霞 北京工业大学 材料科学与工程学院
秦培勇 北京化工大学 生命科学与技术学院



FOREWORD 前言

膜技术是一种新型高效的分离技术，是多学科交叉的产物，也是化学工程学科发展的新增长点。随着经济发展、社会进步和人民生活水平的提高，能源紧张、资源匮乏、环境污染等矛盾越来越突出，膜分离技术正是解决这些人类面临的重大问题的新技术。与传统的分离技术相比，由于它具有分离效率高、能耗低、操作方便、环境友好、便于与其他技术集成等优点，因此成为近 20 年来发展最为迅速的分离技术之一。

目前，膜分离技术的应用已涉及国民经济生产、科学研究以及国防建设等各领域，在我国被列为经济、社会可持续发展的高新技术之一。国家自“六五”到“十二五”期间，连续七个五年计划把膜分离技术作为重点、重大项目进行支持，如国家重点基金项目，国家重点基础研究发展计划（973）项目，国家攻关项目，国家高技术研究发展计划（863）项目及重大产业化专项等。这些项目的基础研究、产业化和工业应用示范等成果极大地推动了我国膜技术的发展及产业化应用。

本书旨在展示现代膜分离技术的新进展，突出介绍我国在这一领域的最新研究、应用成果及产业化状况。书中回顾了膜分离技术的发展历程，综述了膜技术的进展；论述了微滤、超滤、纳滤、反渗透、气体分离、渗透蒸发、膜蒸馏等成熟的膜过程，阐明了其过程的分离原理与特点，膜的结构与性能；介绍了膜材料、膜制备方法、膜产品及膜工艺等；总结了各种膜过程的工业应用领域及应用的最新进展，列举了丰富的工程应用实例。除此以外，还介绍了近几年来新发展起来的膜过程，如膜生物反应器、燃料电池、储能电池、智能膜等。

本书的作者都是我国膜科学技术领域内的知名专家和学者，其中有院士、教授，不少是新一代的学术带头人。他们大多数在膜科学技术各自的领域内已经辛勤耕耘了三四十个春秋，为推动我国膜科学技术的进步，促进科技成果的转化和膜产业的发展，做出了积极的贡献。因此，本书融入了作者多年来承担国家及部委研究计划所进行科研工作的结晶，内容渗透着这些专家多年来的研究成果和汗水。读者可以从书中了解到我国在这一领域所取得的创新性研究成果及丰富的工程实践。

本书撰写的过程中，力求兼顾内容的专业性、科学性、新颖性，突出其实用性。希望在传播和普及膜科学技术知识，促进分离学科的发展，膜分离技术与传统分离技术的耦合，加快化工分离技术的进步等方面起到积极的作用。

本书的写作人员分工如下：第 1 章孙本惠，第 2、3 章李建新，第 4 章张宇峰，第 5 章吴礼光，第 6 章秦振平，第 7 章陈翠仙，第 8 章吴庸烈、第 9 章徐又一，第 10 章衣宝廉，第 11 章王保国，第 12 章褚良银。陈翠仙对全书进行了统稿

和修订，郭红霞和秦培勇对全书进行了核校。

这里要特别说明一下，在进行内容安排时，考虑到透析膜属于超滤分离的范围，为了避免内容上的重复，将透析拼入了超滤一章。

本书是一部具有特色的应用技术著作，可供从事化工分离、水处理、环境工程等专业的研究人员、大专院校师生、工程技术人员、工艺操作人员、工程设计及服务人员学习和参考。

由于参与撰写的人员较多，写作风格虽经整合，但仍难免有疏漏之处，各种膜过程介绍的内容和深度很难完全统一，不妥之处敬请指教。

本书的出版得到我国膜生产及应用单位——膜工程公司的热情支持和帮助，是他们积极组织科技人员为本书提供资料、撰写工程应用实例，在此表示衷心的感谢。

感谢国家科学技术学术著作出版基金对本书出版的支持。

特别感谢为本书提供资料及工程实例的研究和工程技术人员（名单按姓氏笔画排序）：丁世州、王威、王建华、王新燕、江冠金、陈福泰、何水平、邹健、沈菊李、张云岭、张宝臣、张鹏霞、李娜、李贤辉、郑晓红、范益群、罗宗敏、林立刚、金焱、高建、徐徜徉、徐俊峰、郭文泰、陶元铸、奚韶锋、黄震宇、韩家心、韩宾兵、蓝星光、谭永文、翟建文、戴海平。

陈翠仙

2016年6月

CONTENTS 目录

第1章 绪论

1.1 引言	001
1.2 膜科学技术发展简史	001
1.3 膜	006
1.3.1 膜的定义	006
1.3.2 膜的功能	006
1.3.3 分离膜的分类	007
1.3.4 分离膜的结构	008
1.3.5 分离膜的性能表征	011
1.3.6 分离膜的制备方法	011
1.4 膜分离过程	011
1.4.1 膜分离过程特点	011
1.4.2 商品化的膜分离过程	012
1.4.3 发展中的膜分离过程	012
1.4.4 集成膜过程	013
1.5 分离膜材料	013
1.5.1 膜材料分类及特点	013
1.5.2 成膜高聚物材料的结构	014
1.5.3 用于有机混合物分离的高聚物膜材料选择与评价	014
1.5.4 常用的膜材料	017
1.6 膜技术的应用及展望	018
1.6.1 膜技术对全球经济可持续发展的影响	018
1.6.2 膜产业及膜市场概况	020
1.6.3 21世纪的膜科学与技术展望	023
参考文献	024

第2章 微滤

2.1 微滤技术简介	026
2.1.1 微滤分离原理及特点	026
2.1.2 微滤膜结构及其表征、测定方法	028
2.1.3 膜性能评价指标	033

2.2 微滤膜材料及膜过滤器	034
2.2.1 微滤膜材料	034
2.2.2 微滤膜的制备方法	034
2.2.3 微滤膜过滤器	041
2.2.4 国内外微滤膜产品简介	043
2.3 微滤膜分离过程	045
2.3.1 操作方式	045
2.3.2 膜污染及控制	047
2.4 微滤技术的应用	048
2.4.1 微滤技术的应用领域及应用情况简介	049
2.4.2 微滤技术的工程应用实例	050
参考文献	055

第3章 超滤

3.1 超滤技术简介	056
3.1.1 超滤分离原理及特点	056
3.1.2 国内外技术发展简史	057
3.1.3 超滤膜的结构及其表征	058
3.1.4 膜性能评价指标	058
3.2 超滤膜及其组件	060
3.2.1 超滤膜材料	060
3.2.2 超滤膜的制备方法	060
3.2.3 超滤膜组件	076
3.2.4 国内外超滤膜产品简介	081
3.3 超滤膜分离过程	084
3.3.1 操作方式	084
3.3.2 超滤膜污染及其控制	084
3.4 超滤膜技术的应用	093
3.4.1 超滤技术的应用领域及应用情况简介	093
3.4.2 超滤技术的工程应用实例	094
参考文献	106

第4章 纳滤

4.1 纳滤技术简介	114
4.1.1 纳滤分离原理及特点	114
4.1.2 纳滤膜的结构及电学性能表征	116

4.1.3 纳滤膜分离性能评价指标	118
4.2 纳滤膜及组件	119
4.2.1 高分子复合纳滤膜	119
4.2.2 高分子非对称型纳滤膜	122
4.2.3 无机纳滤膜	123
4.2.4 纳滤膜的表面修饰	124
4.2.5 纳滤膜组件	125
4.2.6 国内外纳滤膜组件产品简介	126
4.3 纳滤膜技术的应用	128
4.3.1 纳滤技术的应用领域及应用情况简介	128
4.3.2 纳滤技术的工程应用实例	129
参考文献	136

第5章 反渗透

5.1 反渗透技术简介	141
5.1.1 反渗透分离原理及特点	141
5.1.2 国内外技术发展简史	143
5.1.3 反渗透膜的结构及其表征	143
5.1.4 反渗透膜性能评价指标	145
5.2 反渗透膜及组件	146
5.2.1 反渗透复合膜	146
5.2.2 反渗透复合膜的制备方法	148
5.2.3 反渗透膜组件	150
5.2.4 国内外反渗透膜产品简介	151
5.3 反渗透膜过程	152
5.3.1 反渗透工艺过程设计	152
5.3.2 浓差极化	156
5.3.3 反渗透的工艺操作方式	156
5.3.4 反渗透法进行海水淡化的经济性	158
5.4 反渗透技术的应用	161
5.4.1 反渗透技术的应用领域及应用情况简介	161
5.4.2 反渗透技术的工程应用实例	161
参考文献	172

第6章 气体分离

6.1 气体分离技术简介	176
--------------------	-----

6.1.1 分离原理及特点	176
6.1.2 国内外技术发展简史	177
6.1.3 膜性能评价指标	177
6.2 气体分离膜及组件	179
6.2.1 气体分离膜	179
6.2.2 气体分离膜的制备方法	182
6.2.3 气体分离膜组件	183
6.2.4 国内外气体分离膜产品简介	185
6.3 气体分离技术的应用	185
6.3.1 气体分离技术的应用领域及应用情况简介	185
6.3.2 气体分离技术在我国的工程应用实例	187
参考文献	195

第 7 章 渗透蒸发

7.1 渗透蒸发技术简介	199
7.1.1 分离原理及特点	199
7.1.2 国内外技术发展简史	203
7.1.3 渗透蒸发膜材料的选择原则	206
7.1.4 渗透蒸发膜性能评价指标	207
7.2 渗透蒸发膜及膜组件	209
7.2.1 高分子膜	209
7.2.2 无机膜	216
7.2.3 有机-无机杂化膜	218
7.2.4 国内外渗透蒸发商品膜产品简介	220
7.2.5 渗透蒸发膜组件	221
7.3 渗透蒸发膜工艺流程及操作条件的确定	224
7.3.1 选择适合的渗透蒸发膜	224
7.3.2 选择工艺流程和操作方式	225
7.3.3 操作条件的确定	230
7.3.4 膜面积的确定	232
7.4 渗透蒸发技术的应用	233
7.4.1 有机溶剂脱水	233
7.4.2 水中脱除或回收有机物	237
7.4.3 有机混合物分离	239
7.4.4 FCC 汽油脱硫	239
7.4.5 渗透蒸发和其他过程集成的应用	240

7.5 渗透蒸发在我国的工业应用实例	241
7.5.1 乙醇脱水制取无水乙醇	242
7.5.2 异丙醇脱水	243
7.5.3 无水叔丁醇生产	245
7.5.4 四氢呋喃脱水	245
7.5.5 甲苯脱水	246
参考文献	247

第8章 膜蒸馏

8.1 膜蒸馏技术简介	263
8.1.1 分离原理及特点	263
8.1.2 国内外技术发展简史	264
8.1.3 膜蒸馏过程的传质、传热	265
8.2 膜蒸馏用疏水性微孔膜	266
8.2.1 膜材料及膜的特性参数表征	266
8.2.2 疏水性微孔膜的制备及改性方法	267
8.3 膜蒸馏的操作方式及影响过程的因素	268
8.3.1 膜蒸馏的基本操作方式	268
8.3.2 与膜蒸馏相关的膜过程	270
8.3.3 影响膜蒸馏通量的因素	271
8.3.4 膜蒸馏应用研究要解决的技术问题	276
8.3.5 膜蒸馏的集成过程	277
8.4 膜蒸馏技术的应用	279
8.4.1 海水和苦咸水脱盐制备饮用水	279
8.4.2 化学物质的浓缩和回收	280
8.4.3 膜蒸馏-结晶用于回收结晶产物	280
8.4.4 溶液中挥发性溶质的脱除和回收	281
8.4.5 果汁、液体食品的浓缩	282
8.4.6 废水处理	283
8.4.7 水中无机离子的去除	283
参考文献	284

第9章 膜生物反应器

9.1 膜生物反应器技术简介	294
9.1.1 膜生物反应器原理及特点	294
9.1.2 国内外技术发展简史	295

9.1.3	膜生物反应器的分类	296
9.1.4	膜生物反应器用膜的结构及其表征	298
9.1.5	膜性能评价指标	299
9.2	膜生物反应器用膜及膜组件	300
9.2.1	膜生物反应器对膜的结构及性能要求	300
9.2.2	MBR 用膜的材料	301
9.2.3	膜生物反应器用膜组件和膜装置	302
9.3	膜生物反应器膜污染及其控制	304
9.3.1	膜材料及膜结构、性能对膜污染的影响	304
9.3.2	污泥混合液特征对膜污染的影响	307
9.3.3	操作条件对膜污染的影响	307
9.3.4	减轻和控制膜污染的方法	309
9.4	膜生物反应器的应用	311
9.4.1	MBR 的应用领域及应用情况简介	311
9.4.2	膜生物反应器工程应用实例	311
	参考文献	317

第10章 燃料电池用质子交换膜

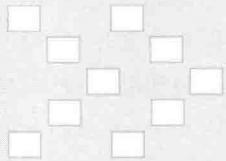
10.1	燃料电池技术简介	325
10.1.1	燃料电池的工作原理	326
10.1.2	质子交换膜的主要性能评价指标	327
10.2	全氟磺酸质子交换膜	331
10.2.1	均质膜	331
10.2.2	增强复合膜	335
10.2.3	自增湿膜	337
10.3	非氟磺酸质子交换膜	339
10.3.1	均质膜	339
10.3.2	非氟质子交换膜材料的稳定性	342
10.3.3	增强复合膜	345
10.3.4	自增湿膜	347
10.4	高温质子交换膜	347
10.4.1	酸掺杂的聚苯并咪唑(PBI)膜	348
10.4.2	含氮杂环体系的质子交换膜	350
10.4.3	无机质子交换膜	350
	参考文献	352

第11章 储能电池膜

11.1 储能电池技术简介	357
11.1.1 储能电池的工作原理	359
11.1.2 储能电池膜的主要性能评价指标及其表征	362
11.2 全氟磺酸类改性膜	366
11.2.1 Nafion/聚合物共混膜	366
11.2.2 Nafion/无机添加物杂化膜	367
11.2.3 Nafion 表面改性	368
11.3 非全氟型质子传导膜	370
11.4 新型纳米尺度孔径多孔膜及其应用开发	372
参考文献	376

第12章 智能膜

12.1 智能膜技术简介	381
12.2 智能膜材料及其工作原理	382
12.2.1 温度响应型智能膜	382
12.2.2 pH 响应型智能膜	393
12.2.3 光照响应型智能膜	398
12.2.4 葡萄糖浓度响应型智能膜	398
12.2.5 化学分子识别型智能膜	400
12.3 智能膜系统	402
12.3.1 智能平板膜	402
12.3.2 智能微囊膜	402
12.4 智能膜的应用	411
12.4.1 平板膜的应用实例	411
12.4.2 微囊膜的应用实例	413
参考文献	415
索引	425



绪论

1.1 引言

当今制约全球经济可持续发展的瓶颈是资源匮乏、能源短缺、环境污染及人类的健康问题，而先进的膜技术则是解决这些难题、促进发展循环经济及和谐社会、形成绿色产业的最有效手段之一，正在受到全世界的普遍重视。发达国家将膜技术列入 21 世纪优先发展的高新技术，欧洲、美国、日本等国家和地区都投资专项进行开发研究。我国政府也高度重视，从“六五”到“十二五”以及“863”“973”计划都将膜技术列为重点项目，给予大力支持。

膜科学是一门正在形成和发展的多学科交叉的边缘学科，亦是化学工程学科新的增长点。它涉及物理化学、高分子化学、高分子物理、无机化学、分析化学、材料学、化学工程、生物学、药学、医学、数学、物理学、仿生学、环境科学等众多学科领域。各领域的科学家们从不同的角度在建立、丰富和发展膜科学的理论，同时膜科学的发展也在促进相关学科的开拓和发展，有力地推动了膜技术的发展和应用。

本书从实用及普及的角度出发，重点介绍各种膜技术及其应用，也会涉及相关的基本科学原理。本章重点对膜科学技术中的共性问题进行简要的综合性论述，随后的各章对各种膜过程再进行具体的详述。

1.2 膜科学技术发展简史

膜在自然界中特别是在生物体内是广泛存在的，人类对膜现象的认识也是始于生物膜。早在 1748 年，法国人 Abbe Nollet（图 1-1）首次发现了水会自发地穿过猪膀胱而进入酒精溶液中的膜渗透现象，1861 年 Graham 发现了透析现象。但是人类对膜现象的认识、模拟乃至对膜技术的开发和利用，却是经过了漫长而曲

折的过程。1846 年 Schonbein 制成了人类历史上第一张半合成膜，即硝化纤维素膜，1896 年德国诞生了微滤膜啤酒净化机（图 1-2），1950 年 Juda 等试制成功第一张具有实用价值的离子交换膜，1960 年 Lobe 和 Sourirajan 研制成功具有非对称结构的醋酸纤维素反渗透膜，1968 年黎念之（Norman Li）发明液膜，20 世纪 70 年代 Cadotte 和 Petersen 开发成功超薄复合型芳香聚酰胺反渗透膜。



图 1-1 1748 年 Abbe Nollet
首次发现了膜的渗透现象

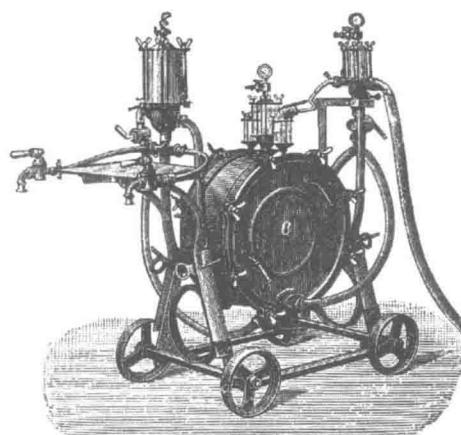


图 1-2 最古老的微滤膜
啤酒净化机（1896）

膜技术的发展大致经历了以下阶段：

19 世纪~20 世纪初，膜分离科学技术的萌发与奠基阶段

20 世纪 50 年代，微滤膜及离子交换膜

20 世纪 60 年代，第一代反渗透膜（L-S-RO 膜），透析膜

20 世纪 70 年代，第二代反渗透膜（TFC-RO 膜），超滤膜

20 世纪 80 年代，气体分离膜，液膜，控制释放膜

20 世纪 90 年代，渗透汽化膜，纳滤膜

21 世纪初，膜反应器及膜生物反应器，燃料电池膜，膜传感器

近半个世纪以来，膜科学与技术有了飞速的发展，新的膜技术不断涌现，并且在众多领域获得广泛的应用，为全球的经济发展创造了巨大的经济效益和社会效益。表 1-1、表 1-2 分别列出了膜科技及膜工业的发展史。

表 1-1 膜科技发展史

年代	科学家	主要进展
1748	Abbe Nollet	发现水能够自发地透过猪膀胱而进入酒精溶液的生物膜渗透现象
1827	Dutrochet	引入“渗透”(osmosis)一词

续表

年代	科学家	主要进展
1846	Schonbein	制成第一张半合成膜——硝化纤维素膜
1855	Fick	提出扩散定律
1861~1966	Graham	发现气体通过橡胶有不同的渗透率。发现透析(dialysis)现象
1860~1977	Van't Hoff, Tranbe, Preffer	提出渗透压力定律
1906	Kahlenberg	观察到烃/乙醇溶液选择透过橡胶薄膜现象
1917	Kober	引入“渗透汽化”(pervaporation)一词
1911	Donnan	研究了荷电体传递中的平衡现象,提出 Donnan 分布定律
1922	Zsigmondy, Bachman 等	微滤膜用于分离极细粒子。初期的超滤和反渗透(膜材料为赛璐玢和再生纤维素)
1925	Michaelis, Fujita	用均相弱酸性棉胶膜首先进行了离子选择性膜的基础研究
1930	Terorell, Meyer 等	膜电势的研究,奠定电渗析和膜电极的基础
1944	Kolff, Berk	初次成功使用人工肾
1950	Juda, McRae	成功合成离子交换膜。研发了电渗析、微孔过滤、血液透析等分离过程
1960	Lobe, Sourirajan	制备成功醋酸纤维素非对称型反渗透膜
1968	Norman Li	发明液膜
1971~1980	Cadotte, Petersen	制备成功芳香聚酰胺超薄复合型反渗透膜

表 1-2 世界膜工业发展史

分离膜	年代	代表性厂商	主要生产厂商
微滤膜	1925	Satorius	Millipore Pall Gelman Sciences Satorius Nuclepore Asahi Chemical
电渗析膜	1960	Ionics	GE Du Pont Pall RAI Tokuyama Soda Asahi Glass
反渗透膜	1965	Haxenes Industry General Atomics	Film Tech Dow Chemical Hydranautics Nitto Denko Koch GE Torray

续表

分离膜	年代	代表性厂商	主要生产厂商
透析膜	1965	Enka(Akzo)	Enka/Akzo Gambro Asahi Chemical Toray
超滤膜	1970	Amicon	Amicon Koch GE Nadir/Hoechst Nitto Denko
控制释放膜	1975	Alza	Alza Giba Consep Membranes Fearing Manufacturing
气体分离膜	1980	Permea(Dow)	Permea/Air Products Ube Industries Hoechst-Celanese/Separex Union Carbide
渗透蒸发膜	70 年代中期	GFT	Sulzer Chemtech MTR Bend Lurgi

我国的膜科学技术发展是从 1958 年研究离子交换膜开始的。20 世纪 60 年代是开创阶段，重点研制 CA 反渗透膜；70 年代进入开发阶段，相继研发出电渗析、反渗透、超滤和微滤膜及其膜组件；80 年代跨入膜技术的推广应用阶段，并在气体分离膜、液膜的研制和应用上取得显著进展；90 年代在渗透蒸发技术及膜反应器的研发及产业化有了突破性进展（见表 1-3）。进入 21 世纪，我国的膜工业出现蓬勃发展的局面，拥有自主知识产权的新膜技术不断涌现，某些膜技术达到国际先进水平，膜工程技术日趋成熟，规模急剧扩大，成本大幅度降低，各种膜技术正在广泛应用到各个行业和领域，对国民经济的发展贡献越来越大。

表 1-3 20 世纪我国膜技术发展史

膜及膜过程	主要进展	主要应用	主要研究单位
微滤	20 世纪 70 年代 CN-CA 膜； 80 年代 CA-CTA、PSF、PVDF 膜，尼龙膜，PP 膜，PET、PC 核 径迹膜；90 年代 无机膜， PTFE、PP 拉伸膜	医药、电子、饮料、石化、 环保等行业的分离、净化、 浓缩、回收等过程	杭州水处理技术研究中心， 清华大学，浙江大学，天津大 学，天津工业大学，北京化工大 学，南京工业大学，上海核八 所，江西庆江化工厂，上海一鸣 过滤技术有限公司