

# 化学工程手册

《化学工程手册》编辑委员会

## 第 18 篇

### 薄 膜 过 程

化学工业出版社

# 化学工程手册

## 第 18 篇

### 薄 膜 过 程

《化学工程手册》编辑委员会

化学工业出版社

本书是《化学工程手册》第18篇。全篇共分10章。第1,2章为膜分离过程的综合介绍,包括过程的发展和现状,各种主要膜分离过程的概述、分离机理、传递模型和合成膜的概况等。第3至6章为已工业化的几种主要膜分离过程,如气体膜分离、反渗透、电渗析、超滤的基本理论,分离膜、设备设计计算和应用等。第7,8两章主要介绍具有发展潜势,但尚未工业化的渗透汽化和液膜分离过程。第9章介绍发展较成熟的微孔过滤和发展中的含酶膜等其它过程。第10章为膜分离过程发展前景的简介。

本书可供化学工业、轻工、食品、医药等有关部门的设计、研究和工厂技术人员以及有关高等院校的师生参考。

## 化学工程手册

### 第 18 篇

#### 薄膜过程

编写人 朱长乐 浙江大学  
朱才铨 浙江大学  
刘莱娥 浙江大学  
审校人 时 钧 南京化工学院

责任编辑: 苗延秀

封面设计: 许 立

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本  $787 \times 1092 \frac{1}{4}$  印张  $16 \frac{3}{4}$  字数 408 千字 印数 1 — 10,070

1987年12月北京第1版 1987年12月北京第1次印刷

统一书号 15063·4034 定价 3.40 元

## 《化学工程手册》总篇目

1. 化工基础数据
2. 化工应用数学
3. 化工热力学
4. 流体流动
5. 搅拌及混合
6. 流体输送机械及驱动装置
7. 传热
8. 传热设备及工业炉
9. 蒸发及结晶
10. 传质
11. 蒸馏
12. 气体吸收
13. 气液传质设备
14. 萃取及浸取
15. 增湿与减湿
16. 干燥
17. 吸附及离子交换
18. 薄膜过程
19. 颗粒及颗粒系统
20. 流态化
21. 气态非均一系分离
22. 液固分离
23. 粉碎、分级及团聚
24. 化学反应工程
25. 化工自动控制
26. 化工系统工程

40031

## 《化学工程手册》编辑委员会成员

### 主任

冯伯华 化学工业部

### 副主任

陈自新 化学工业部橡胶司

苏元复 华东化工学院

汪家鼎 清华大学

### 委员

卢焕章 中国寰球化学工程公司

区灿棋 中国石油化工总公司

邓颂九 华南工学院

朱亚杰 华东石油学院

朱自强 浙江大学

余国琮 天津大学

时 钧 南京化工学院

沈 复 华东石油学院

吴锡军 南京化学工业公司化工研究院

李步年 陕西省化工设计院

蔡剑秋 化学工业出版社

林纪方 大连工学院

杨友麒 化学工业部计算中心

张洪沅 成都科技大学

张剑秋 北京燕山石油化工公司研究院

郑 炽 上海医药设计院

郭慕孙 中国科学院化工冶金研究所

傅举孚 北京化工学院

萧成基 化学工业部北京化工研究院

## 第18篇 《薄膜过程》编写人员

### 编写人

朱长乐 浙江大学

朱才铨 浙江大学

刘茉娥 浙江大学

审校人 南京化工学院

## 前 言

化学工程是研究化工类型生产过程共性规律的一门技术科学，是化工类型生产重要的技术和理论基础。化学工程学科的内容主要包括：传递过程原理及化工单元操作；化学反应工程；化工热力学及化工基础数据；化工系统工程学等。研究和掌握化学工程，对于提高化工生产效率和经济效益，加速新技术的开发，提高科研、设计和生产技术水平，有着十分重要的作用。因此，对化学工业来说，化学工程是涉及提高技术水平的主要环节之一。

建国以来，我国的化学工程技术工作逐步发展，已经初步具有一定的基础，并取得了一定的成果。但是，目前国内还缺少一套较为完整实用的化学工程参考资料。编辑出版一套适合国内需要的，具有一定水平的《化学工程手册》，是化工技术工作者多年来的宿愿。早在五十年代和六十年代，国内的化学工程专家就曾酝酿和筹备组织编写《化学工程手册》，一九七五年化学工程设计技术中心站又曾组织讨论过编写计划。今天，在党中央提出加快实现四个现代化宏伟目标的鼓舞下，在化学工业部和中国化工学会的领导下，于一九七八年正式组成《化学工程手册》编委会，经过化工界许多同志的共同努力，《化学工程手册》终于与广大读者见面了。

希望这部手册的出版，将有助于国内的化工技术人员在工作中掌握和运用化学工程的科学技术原理，更好地处理和解决设计、科研和生产中遇到的化工技术问题。

本手册是一本通用性的工作手册。内容以实用为主，兼顾理论；读者对象为具有一定化工专业基础知识的工程技术人员和教学人员；内容取材注意了结合国内的情况和需要，并反映国内工作已取得的成果；对于国外有关的技术及数据，也尽量予以吸收。

根据当前国内的实际情况，计量单位一律采用“米-公斤（力）-秒”工程制（MKfS制）。但是考虑到我国将逐步过渡到采用国际单位制（SI），除了在第一篇中列出详细的单位换算表外，并在每篇之末加列简明的MKfS制-SI换算表。

参加本手册编写工作的，有全国各有关的设计、科研和高等院校等共二十多个单位，近二百人。此外，还有其它许多单位和人员提供资料或间接参与手册的有关工作。《化学工程手册》编辑委员会负责指导手册工作的开展，研究和确定编审工作中一些原则问题，并负责书稿的最后审定工作。手册编写的日常组织工作，由化工部化学工程设计技术中心站负责。

本手册系按篇分册陆续出版，今后还将定期修订再版并出版合订本。希望广大读者对本手册提出宝贵意见，以便再版时改进。

《化学工程手册》编辑委员会

# 目 录

|                              |    |                                                       |     |
|------------------------------|----|-------------------------------------------------------|-----|
| <b>18.1 引言</b> .....         | 1  | (5) 多孔膜和液体载体形成的促进分离膜 .....                            | 62  |
| 18.1.1 膜的定义 .....            | 1  | 18.3.4 气体膜分离工程设备 .....                                | 63  |
| 18.1.2 膜的分类 .....            | 1  | (1) 设备结构 .....                                        | 63  |
| (1) 按膜的性质分类 .....            | 1  | (2) 操作流程和工艺计算 .....                                   | 66  |
| (2) 按膜的结构分类 .....            | 2  | 18.3.5 气体膜分离的应用 .....                                 | 78  |
| (3) 按膜的用途分类 .....            | 2  | (1) 工业气体中氮的回收 .....                                   | 78  |
| (4) 按膜的作用机理分类 .....          | 2  | (2) 空气中氧气的富集 .....                                    | 80  |
| 18.1.3 膜的分离作用 .....          | 3  | (3) 天然气中氮的提取 .....                                    | 81  |
| 参考文献 .....                   | 4  | (4) 二氧化碳的分离 .....                                     | 82  |
| <b>18.2 膜分离过程综述</b> .....    | 5  | 符号表 .....                                             | 84  |
| 18.2.1 膜分离过程的发展和现状 .....     | 5  | 参考文献 .....                                            | 84  |
| (1) 膜分离过程的历史 .....           | 5  | 附录 美国 Westing house 氮回收装置的假设性设计要点 .....               | 86  |
| (2) 膜分离的主要应用 .....           | 7  | <b>18.4 反渗透</b> .....                                 | 90  |
| 18.2.2 各种膜分离过程的概述 .....      | 8  | 18.4.1 基本理论和传递方程 .....                                | 90  |
| (1) 气体的渗透分离 .....            | 8  | (1) 反渗透的基本原理 .....                                    | 90  |
| (2) 反渗透 .....                | 9  | (2) 渗透压 .....                                         | 91  |
| (3) 超滤 .....                 | 10 | (3) 浓差极化 .....                                        | 93  |
| (4) 渗析 .....                 | 10 | (4) 反渗透速率方程 .....                                     | 94  |
| (5) 电渗析 .....                | 11 | (5) $A$ 、 $\frac{D_{AM}}{K\delta}$ 、 $k$ 的测定和推算 ..... | 95  |
| (6) 其他膜分离过程 .....            | 11 | 18.4.2 反渗透膜的制备和性质 .....                               | 98  |
| 18.2.3 膜分离过程的机理和传递模型 .....   | 12 | (1) 纤维素膜 .....                                        | 98  |
| (1) 以传递机理为基础 .....           | 12 | (2) 聚酰胺膜 .....                                        | 102 |
| (2) 以不可逆热力学为基础 .....         | 17 | (3) 复合膜 .....                                         | 106 |
| 18.2.4 合成膜的制备、性质和应用 .....    | 22 | (4) 其它反渗透膜 .....                                      | 107 |
| (1) 综述 .....                 | 22 | 18.4.3 浓差极化和反渗透操作 .....                               | 107 |
| (2) 合成膜的形成 .....             | 26 | (1) 浓差极化的危害和控制 .....                                  | 107 |
| (3) 中空纤维素膜 .....             | 28 | (2) 膜污染、老化的防治 .....                                   | 108 |
| 符号表 .....                    | 30 | 18.4.4 反渗透膜组件 .....                                   | 109 |
| 参考文献 .....                   | 31 | (1) 板框式 .....                                         | 109 |
| <b>18.3 气体的膜分离过程</b> .....   | 34 | (2) 管式 .....                                          | 110 |
| 18.3.1 基础理论和主要参数 .....       | 34 | (3) 螺旋卷式 .....                                        | 111 |
| (1) 分离机理 .....               | 34 | (4) 毛细管式 .....                                        | 111 |
| (2) 扩散系数、渗透率、溶解度的测定和计算 ..... | 36 | (5) 中空纤维式 .....                                       | 111 |
| 18.3.2 影响气体渗透性的因素 .....      | 41 | (6) 槽式 .....                                          | 112 |
| (1) 微孔膜 .....                | 41 | 18.4.5 反渗透设备的设计 .....                                 | 113 |
| (2) 非多孔膜 .....               | 43 | (1) 基本方程 .....                                        | 113 |
| 18.3.3 气体分离膜 .....           | 55 | (2) 流动体系的基本方程 .....                                   | 114 |
| (1) 气体分离膜需符合的主要要求 .....      | 55 | (3) 径向流动体系的基本方程 .....                                 | 116 |
| (2) 几种高分子聚合膜 .....           | 57 | 18.4.6 反渗透的应用 .....                                   | 119 |
| (3) 聚合物膜的改性 .....            | 58 |                                                       |     |
| (4) 非对称膜和复合膜 .....           | 59 |                                                       |     |

|                         |     |                                              |     |
|-------------------------|-----|----------------------------------------------|-----|
| (1) 苦咸水和海水淡化            | 119 | 18.6.3 超滤膜的性质和制备                             | 168 |
| (2) 纯水生产                | 121 | (1) 超滤膜的性质                                   | 170 |
| (3) 低分子量水溶性组分的浓<br>缩回收  | 122 | (2) 超滤膜的制备                                   | 171 |
| 符号表                     | 125 | 18.6.4 影响超滤效果的因素                             | 172 |
| 参考文献                    | 125 | (1) 超滤(透过)速率                                 | 172 |
| <b>18.5 电渗析</b>         | 127 | (2) 膜的寿命                                     | 173 |
| 18.5.1 电渗析的基本理论         | 127 | (3) 膜的清洗和消毒                                  | 174 |
| (1) 电渗析的基本原理            | 127 | 18.6.5 超滤设备和流程                               | 174 |
| (2) 离子交换膜的选择透过机理        | 128 | (1) 设备                                       | 174 |
| (3) 电渗析中的传递过程           | 129 | (2) 流程                                       | 174 |
| (4) 基本传质方程              | 130 | (3) 超滤的费用估算                                  | 175 |
| (5) 电极反应及电极电位           | 131 | 18.6.6 设计计算                                  | 176 |
| 18.5.2 离子交换膜            | 132 | (1) 计算方法                                     | 176 |
| (1) 离子交换膜的种类            | 132 | (2) 基础数据                                     | 177 |
| (2) 离子交换膜的性能            | 133 | 18.6.7 超滤的应用                                 | 179 |
| (3) 离子交换膜的制备            | 142 | (1) 食品、制药工业中的应用                              | 179 |
| 18.5.3 浓差极化及其控制         | 143 | (2) 废水处理                                     | 181 |
| (1) 浓差极化和极限电流密度         | 143 | 符号表                                          | 183 |
| (2) Willson浓差极化公式       | 144 | 参考文献                                         | 184 |
| (3) 极限电流密度的测定           | 144 | <b>18.7 液体的渗透汽化</b>                          | 186 |
| (4) 浓差极化的危害和控制          | 144 | 18.7.1 基本原理和传递模型                             | 186 |
| (5) 膜的污染和中毒             | 145 | (1) 纯液体的渗透汽化                                 | 186 |
| 18.5.4 电渗析器             | 146 | (2) 液体混合物的渗透汽化                               | 187 |
| (1) 电渗析器的主要部件           | 146 | (3) 以化学位梯度为传质推动力,且<br>膜中扩散系数不随浓度而变化<br>的简化情况 | 188 |
| (2) 电渗析器的组装             | 148 | (4) 膜内扩散系数与浓度有关,且考<br>虑过程中的伴生现象              | 189 |
| (3) 电渗析脱盐的流程            | 149 | 18.7.2 渗透汽化过程的特点                             | 190 |
| (4) 电渗析器的能耗             | 149 | 18.7.3 分离过程的影响因素                             | 191 |
| 18.5.5 电渗析系统设计          | 151 | (1) 温度的影响                                    | 191 |
| (1) 操作参数的确定             | 151 | (2) 膜下游侧压力的影响                                | 191 |
| (2) 膜面积的计算              | 154 | (3) 液体混合物组分间的相互作用<br>对渗透流速的影响                | 193 |
| (3) 设计过程                | 154 | (4) 渗透液体和高分子膜性质的<br>影响                       | 193 |
| 18.5.6 电渗析的应用           | 157 | 18.7.4 渗透汽化过程所用的膜                            | 199 |
| (1) 苦咸水和海水淡化            | 157 | (1) 均相膜                                      | 199 |
| (2) 纯水制备                | 158 | (2) 非对称性膜                                    | 200 |
| (3) 海水浓缩制造食盐            | 159 | (3) 复合膜                                      | 200 |
| (4) 废水处理                | 159 | 18.7.5 设备计算与操作                               | 201 |
| (5) 在化工、食品、制药生产中的<br>应用 | 160 | (1) 实验室装置和操作                                 | 201 |
| 符号表                     | 161 | (2) 分离装置的计算                                  | 201 |
| 参考文献                    | 161 | 18.7.6 渗透汽化膜分离过程的应用                          | 205 |
| <b>18.6 超滤</b>          | 163 | (1) 恒沸物的分离                                   | 205 |
| 18.6.1 基本理论             | 163 | (2) 对于近沸点难分离物系的分离                            | 206 |
| (1) 超滤的基本原理             | 163 | (3) 用渗透汽化法分离有机化合物                            | 206 |
| (2) 超滤过程的基本特性           | 163 | 符号表                                          | 206 |
| (3) 传质系数                | 164 |                                              |     |
| (4) 透过速率方程              | 164 |                                              |     |
| 18.6.2 超滤、微孔过滤和反渗透的比较   | 166 |                                              |     |

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 参考文献               | 206 |
| <b>18.8 液膜分离技术</b> | 209 |
| 18.8.1 液膜的形成和分类    | 209 |
| (1) 单滴型            | 209 |
| (2) 隔膜型            | 209 |
| (3) 乳状液型           | 209 |
| 18.8.2 液膜的分离机理     | 210 |
| (1) 选择性渗透          | 210 |
| (2) 渗透伴有化学反应       | 210 |
| (3) 萃取和吸附          | 210 |
| 18.8.3 影响液膜传质的因素   | 210 |
| (1) 液膜体系组成的影响      | 210 |
| (2) 操作条件的影响        | 212 |
| 18.8.4 液膜分离技术的应用   | 213 |
| (1) 烃类混合物的分离       | 213 |
| (2) 处理含酚废水         | 214 |
| (3) 处理含氨废水         | 215 |
| (4) 金属离子的分离        | 216 |
| (5) 铀的分离           | 220 |
| (6) 气体分离           | 223 |
| (7) 液膜反应器          | 226 |
| (8) 液膜电渗析          | 227 |
| (9) 液膜分离在其它方面的应用   | 227 |
| 18.8.5 数学模型        | 228 |
| (1) 双膜模型           | 228 |
| (2) 有效膜厚恒定模型       | 229 |
| (3) 阻力分布模型         | 230 |
| (4) 渐进模型           | 230 |
| 符号表                | 231 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 参考文献                         | 231 |
| <b>18.9 其它膜分离方法及其应用</b>      | 234 |
| 18.9.1 微孔过滤                  | 234 |
| (1) 微孔过滤的原理                  | 234 |
| (2) 微孔滤膜的性质和制备               | 234 |
| (3) 微孔过滤设备及操作                | 237 |
| (4) 微孔过滤的应用                  | 239 |
| 18.9.2 渗析                    | 239 |
| (1) 渗析的原理                    | 239 |
| (2) 渗析的应用                    | 241 |
| 18.9.3 含酶膜反应器                | 242 |
| (1) 含酶膜反应器的作用和原理             | 242 |
| (2) 酶的固定和再生                  | 243 |
| (3) 反应器模型                    | 244 |
| (4) 固定酶膜反应器的应用               | 245 |
| 参考文献                         | 245 |
| <b>18.10 膜分离过程的前景</b>        | 247 |
| (1) 双极性膜的研究和生产               | 247 |
| (2) 生物技术和生化界中,<br>膜技术的应用     | 249 |
| (3) 仿生膜的研究和应用                | 249 |
| (4) 液膜技术                     | 250 |
| (5) 用渗透汽化法分离醇-水和其<br>它恒沸物的研究 | 251 |
| (6) 近年来对膜分离设备<br>方面的进展       | 251 |
| (7) 膜分离与常规分离相结合              | 252 |
| 参考文献                         | 252 |

## 18.1 引言

近二十多年来,膜分离过程的发展很快,如海水淡化、环境保护、石油化工、生物医药和食品工业等方面,都得到了广泛的应用。其原因是由于过程比较简单,一般在过程中没有相变,可在常温下操作,既节省能耗,又适于对热敏性物质的分离。同时,对难分离物质如共沸物系等,有其独特的分离优点。各种方法,诸如反渗透、电渗析、渗透气化等具有不同的分离机理,适用于不同的分离对象和要求。对于机理、条件的研究和特种膜的研制等等,在美国、日本等国的化工分离技术中是一个重要领域,在我国也是发展中的新技术。

本篇首先简要描述膜的定义、分类、分离作用以及膜分离的发展和现状。主要包括各种膜分离过程,诸如气体分离、反渗透、超滤、电渗析等过程的基础理论、分离机理、主要参数、所用膜性能、分离设备的设计计算及其主要应用。也包括发展较快工业潜势很大的渗透气化和液膜分离过程的主要内容,并试图收集膜分离过程的发展前景资料。对于自然界的生物膜,虽然对生命器官极为重要,其结构和传递机理,不同于一般分离过程中的人工合成膜(多指聚合物膜),不属本篇讨论的范围。

### 18.1.1 膜的定义

膜的广义定义 两相之间的一个不连续区间<sup>[1]</sup>。因而膜可为气相、液相和固相,或是它们的组合。定义中“区间”用以区别通常的相界面,即两种互不相溶液体之间的相界面,一种气体和一种液体之间的相界面或一种气体和一种固体之间的相界面,它们均不属于这里所指的膜。常用的膜为多孔的或非多孔的固相聚合物膜<sup>[2,3]</sup>和近年来发明的液膜<sup>[4]</sup>。用不同的制备方法可以得到粗而较厚的膜,也可制成极薄和细致的膜,甚至如脂肪酸分布于水面上的单分子层膜。但至今人工合成的聚合物膜尚未能达到生物膜同样的性能。对于细胞膜结构和性能的研究有专门的著作<sup>[5,6]</sup>。

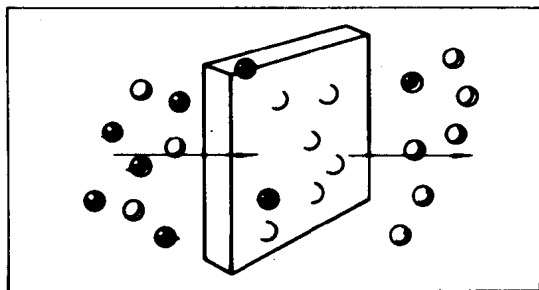


图 1-1 膜分离过程示意图

### 18.1.2 膜的分类

由于膜的种类和功能繁多,不可能用一种方法来明确分类。比较通用的有四种分类方法:

(1) 按膜的性质分类; (2) 按膜的结构分类; (3) 按膜的用途分类; (4) 按膜的作用机理分类。

#### (1) 按膜的性质分类

##### ① 天然膜

生物膜(生命膜)

天然物质改性或再生而制成

##### ② 合成膜

无机膜 有金属的、硅酸盐的、玻璃的。

有机膜即聚合物膜 有片状、管状、中空纤维状。

## (2) 按膜的结构分类

### ① 多孔膜

微孔介质 压缩粉末, 微孔玻璃, 微孔陶瓷, 微孔银膜, 微孔滤纸, 多孔聚合物膜。

大孔膜 气体和液体的过滤器中用膜, 超滤器中用膜。

### ② 非多孔膜

无机膜 金属薄膜, 玻璃

聚合物膜 片状, 管状, 中空纤维状, 多层薄片状的致密膜。

### ③ 按晶型区分

结晶型

无定型

### ④ 液膜

无固相支撑型 (又称乳化液膜)

有固相支撑型 (又称固定膜或支撑液膜)

## (3) 按膜的用途分类

### ① 气相系统中用膜形成各种不同流动情况的膜, 即

分子流动 伴有表面流动的分子流动

气体扩散

聚合物膜中溶解扩散流动

在溶剂化的聚合物中的扩散流动

### ② 气-液系统中用膜

大孔结构 移去气流中的雾沫夹带或将气体引入液相。

微孔结构 制成超细孔的过滤器

聚合物结构 气体扩散进入液体或从液体中移去某种气体, 如血液氧化器中氧和二氧化碳的移动。

### ③ 液-液系统用膜

气体从一种液相进入另一液相, 例如人造器官、血液氧化器。

渗过过程 反渗透和溶胶渗透

液膜

### ④ 气-固系统用膜 过滤器中用膜装置以除去气体中的微粒。

### ⑤ 液-固系统用膜

用大孔介质过滤污浆

生物废料的处理

破乳

### ⑥ 固-固系统用膜 基于颗粒大小的固体筛分

## (4) 按膜的作用机理分类

### ① 吸附性膜

微孔膜 多孔石英玻璃, 活性炭, 硅胶和压缩粉末等。

反应膜 膜内含有化学反应物质并与渗透过来的组分起反应。

## ② 扩散性膜

聚合物膜 扩散性的溶解流动

金属膜 原子状态的扩散

玻璃膜 分子状态的扩散

## ③ 离子交换膜

阳离子树脂膜

阴离子树脂膜

## ④ 选择渗透膜

渗透膜

反渗透膜

电渗析膜

## ⑤ 非选择性膜

加热处理的微孔玻璃

过滤型的微孔膜

分类方法虽多,但本篇主要涉及者为聚合物膜,即高分子材料的合成膜,主要可分为五大类:

## ① 多孔膜(即微孔膜)

## ② 非多孔膜

## ③ 非对称型膜和复合膜

## ④ 离子交换膜

## ⑤ 液膜

### 18.1.3 膜的分离作用

简言之,膜的分离作用就是借助膜在分离过程中的选择渗透作用,使混合物分离。宏观上相似于“过滤”,即分离作用与膜的特性无关。如气体的分子扩散,若不考虑其表面扩散,当膜的孔径很小,甚至小于分子的运动平均自由程,这时分子间碰撞的机率小于对壁的碰撞机率,气体的扩散就维持分子的Knudsen运动,气体的渗透流率与其分子量的平方根成反比,混合物的分离就基于各组分的不同分子量。然而微观地看,多数膜分离过程取决于流体与膜分子间的引力。由于各种组分与膜的结合能力大小不同,形成了不同的传递速率和分离的可能性。因此,这就与膜的分子特性有关,这时的渗透过程,主要取决于物质在膜中的溶解和扩散。混合物组分的分离,取决于组分在聚合物膜中不同的溶解和扩散速度,这种模型称“溶解-扩散”模型(Solution-Diffusion model)<sup>[7]</sup>。实际上气体的吸附情况,即表面现象,往往也不能忽略,它随温度、压力和操作条件而异。因为通常分离过程的发生,基于膜内各种分子间的引力,也基于膜表面的分子吸附引力。因此,物质分子渗透过聚合物膜涉及分子在膜上的吸附、膜中的溶解和扩散,这是“二重吸着理论与扩散”模型<sup>[8]</sup>。此外,由于膜分离过程是不可逆过程,且往往是多种推动力下的传递过程,有伴生效应(Coupling effect),故以不可逆热力学(Irreversible Thermodynamics)理论为基础<sup>[9]</sup>,用线性唯象方程(Linear Phenomenological equation)来表征这些多种推动力的过程,并用伴生系数(Coupling coefficient 或称偶合系数)来描述伴生效应的影响。如反渗透过程中,溶剂的透过,伴随着溶质透过的情况。K-K模型(Kedem-Katchatsky)和S-K模型(Spiegel-

Kedem)<sup>[10]</sup>就是著名的不可逆热力学模型。在简化情况下,不考虑伴生效应,其结果与溶解-扩散理论一致。

为了提高分离效率,必须考察两个主要因素:一是选择性;另一是渗透流率。以聚合物膜为例,要达到分离目的,就希望此膜对一种组分(A)有高的选择性和高的渗透能力,而对另一组分(B)只有低的选择性和渗透能力,于是,这两组分才能得到高的分离效率。然而,膜对混合物中的任一分离组分都不能绝对理想地全部透过,必定有其他组分一并透过,只是多少不同而已,这就是分离过程中的一种伴生现象(coupling phenomena),也就是膜分离中的不完整性或非理想性<sup>[10]</sup>。

分离过程中的主要参数:诸如反映选择性的分离系数(Separation factor),反映生产能力的渗透流率(Permeate flux)和渗透率(permeability)等,将于下列各章中分别讨论。

### 参 考 文 献

- [1] Sun-Tak Hwang, Karl Kammermeger, *Membranes in Separation*, Wiley-Interscience, New York (1975)
- [2] R. M. Barrer, *Diffusion in and Through Solids*, Cambridge University press, London (1951)
- [3] R. E. Kesting, *Synthetic Polymeric Membranes*, McGraw-Hill, New York (1971)
- [4] N. N. Li, R. B. Long et al., *I. E. C.*, 57, 18 (1965)
- [5] C. Fred Fox, *Sci. Am.*, 226 (2) 31 (1972)
- [6] 许景文等译“膜学入门”(1983)
- [7] Zhu, Chang Luo et al., *AIChE Environmental Progress*, May (1983)
- [8] D. R. Paul et al., *J. Membrane Science*, 8, 11-12 (1981)
- [9] R. E. Lacey, S. Loeb, *Industrial Processing With Membranes*, Wiley-Interscience, New York (1972)
- [10] William. N. Gill, *Chem. Eng. Commun.*, 12 (1981)

## 18.2 膜分离过程综述

### 18.2.1 膜分离过程的发展和现状

#### (1) 膜分离过程的历史

膜分离技术的出现已有一个世纪,但在本世纪以前,它只是很狭窄的领域,很少实际应用。近三十年来,某些膜分离过程如反渗透、超滤、气体分离、人工肾、药物的控制释放等,已进入工业应用领域,且发展很快。世界市场的年销售额,从1950年的五百万美元,增至1981年的五亿美元<sup>[1]</sup>,而近年来的增长速度为每年20%左右<sup>[2]</sup>。

##### (1.1) 1950年前的早期历史

膜科学的早期历史记载,简要归纳如表2-1。

表 2-1 早期的膜科学

| 年 份        | 科 学 家                           | 研 究 的 主 要 内 容                              | 参考文献     |
|------------|---------------------------------|--------------------------------------------|----------|
| 1748       | Abbé Nollet                     | 渗透(Osmosis):第一次发现酒精中的水通过动物球胆的半渗透现象         | [3]      |
| 1855       | Fick                            | 扩散定律,至今仍用于通过膜的扩散现象。也曾制备了早期的人工半渗透膜          | [4,5]    |
| 1861, 1866 | Graham                          | 气体分离:发现橡皮对某些气体的不同渗透率                       | [6]      |
| 1860~1877  | Tranbe                          | 渗析(dialysis):作了通过合成膜的渗析测定                  | [7]      |
|            | Pfeffer                         |                                            | [8]      |
|            | Van't Hoff                      | 渗透现象,渗透压力                                  | [9]      |
| 1907~1918  | Zsigmondy                       | 微孔膜:用来分离极细粒子,甚至对分子“过滤”                     | [10, 11] |
|            | Bachman                         |                                            | [12]     |
|            | Flforcl                         | 初期的超滤和反渗透:采用赛路酚和再生纤维素为膜材料                  | [13, 14] |
|            | Grabar                          |                                            | [15]     |
| 1911       | Donnan                          | Donnan分布定律;                                | [16]     |
|            |                                 | 研究大分子或小分子带电荷体的形成,电荷分布,Donnan电渗析和伴生传递中的平衡现象 | [17, 18] |
| 二十年代       | mangold<br>michaels<br>mcbain等人 | 反渗透:对非电解质或电解质的反渗透。采用赛路酚和硝化纤维素膜             | [19, 20] |
| 三十年代       | Teorell, Meyer,<br>Sievers等人    | 膜电势的研究,为电渗析和膜电极的基础                         | [21, 22] |
| 四十年代       | Willem Kolff                    | 初期人工肾                                      | [23, 24] |
| 五十年代       |                                 | 合成膜的研究,主要用于实验室。发明了电渗析、微孔过滤和血液渗析等分离技术       | [25]     |

##### (1.2) 近期和现状——1950年至现在

如前所述,五十年代以来,膜分离发展很快,我国也从1958年开始研究电渗析,1966年

开始研究反渗透, 70年代后期研究气体膜分离过程, 现已在膜分离技术的多个领域里, 开展了工作。有的已推广于工业应用。但与技术先进国家如美国、西德, 日本, 加拿大等比较, 还有相当的差距。

据1981年美国Bend Research Inc.统计, 见表2-2

表 2-2 膜的工业和市场

| 工 业         | 市 场 (百万美元/年) | 工 业         | 市 场 (百万美元/年) |
|-------------|--------------|-------------|--------------|
| 微孔过滤        | >150         | 超滤          | 50           |
| 渗析 (包括血红渗析) | 200          | 气体分离 (包括膜肺) | 10~15        |
| 电渗析         | 35           | 其他          | >130         |
| 反渗透         | 100          |             |              |

除了最早商业应用的膜分离过程, 水中脱盐、微孔膜脱菌和血红的渗析等已建立完备的过程设备外, 气体分离、超滤和电化学过程的用膜剧增。其他膜分离过程的开发、研究和应用方面也竞争剧烈, 主要包括膜材料、新过程、新设备、特定用途和应用过程中的可靠性, 与其他常用分离过程 (如蒸馏、萃取等) 的经济性评比等方面。

从当前的发展和市场前景来看<sup>[26, 27]</sup>, 膜分离技术可分为四大类:

(1.2.1) 已工业化的过程: 微孔过滤, 反渗透, 超滤, 电渗析, 血液氧化器, 血红渗析。

(1.2.2) 正在继续开发研究的过程 用高分子膜的气体分离。

(1.2.3) 具有工业化潜能的过程 渗透汽化 (Pervaporation), 液膜分离中的促进传递 (facilitated transport) 和伴生传递 (coupling transport)。

(1.2.4) 理论上推测研究的过程 压力制动渗透 (pressure retarded osmosis), 逆电渗析 (reverse electrodialysis) 和带压渗析 (piezodialysis)。

膜分离过程的研究现状也可用图2-1表示。

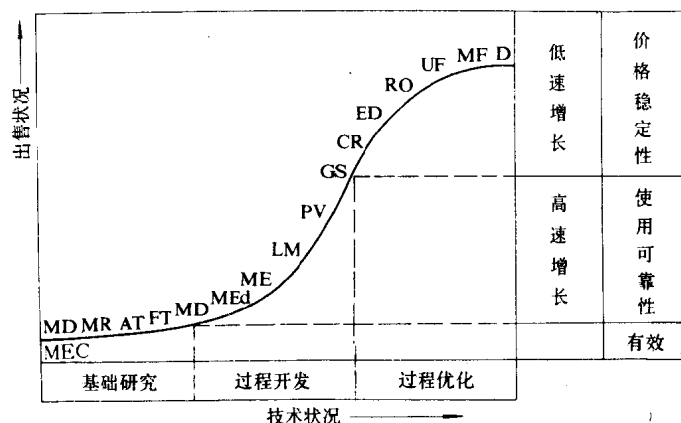


图 2-1 膜出售状况与膜研究发展状况的关系

D—渗析 (包括血的渗析); LM—液膜; MF—微孔过滤; ME—膜电解;  
UF—超过滤; ME<sub>d</sub>—双极性膜; RO—反渗透; MD—膜医用装置;  
ED—电渗析; FT—促进传递; CR—控制释放; AT—主动传递;  
GS—气体分离; MR—膜反应器; PV—渗透蒸发;  
MEC—膜能量转换系统

## (2) 膜分离的主要应用

根据最近调查<sup>[26]</sup>，当前膜分离主要应用方面为

### (2.1) 气体分离

主要应用于：

① 空气中氧气的浓缩 从原来21%浓缩至40%左右，并与低温空气分离法、加压吸附法等<sup>n</sup>进行经济效益的比较；

② 天然气的纯化 使含酸性气体低于要求的指标；

③ 从天然气中回收二氧化碳，可用来注入油田，以提高石油的收率；

④ 覆盖气层 (blanketing) 的开发和应用；

⑤ 甲醇的纯化。

### (2.2) 液体分离

主要应用于：

① 半导体工业用的高纯水制备 采用单独的离子交换，低压反渗透，电渗析和高压反渗透四种方法进行评比；

② 废水处理 造纸工业和原子能工业的废水处理；

③ 脱水过程 用超滤或反渗透法进行食品工业的脱水，用渗透汽化法进行醇类脱水；

④ 从油中脱除溶剂 采用超滤或渗透汽化法；

⑤ 生化产品的回收 诸如人类的血清蛋白、赖氨酸、单细胞蛋白质的回收等等；

⑥ 海水脱盐 反渗透或电渗析法。

从近来报道的技术市场需求来看<sup>[27]</sup>，渗透汽化法分离近沸点物系和恒沸物，重油馏份中萃取有用组分时的溶剂回收，惰性气体的覆盖，食品工业中生产奶酪、果汁和生化技术中发酵液的脱水、脱盐分离精制以及酶的回收和浓缩等都是重要的方面。

对于今后发展，据美国T.A.Sheets咨询公司对工业膜分离装置的调查预测，在世界范围内的销售额，将从1982年的六亿美元增至1990年的40亿美元，膜销售额将由三亿四千万增至十八亿美元。参见表2-3。

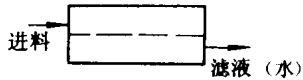
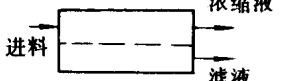
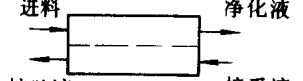
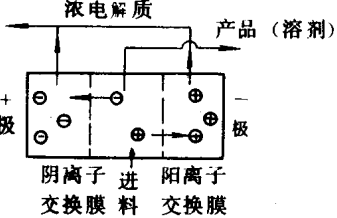
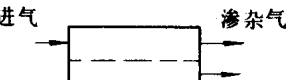
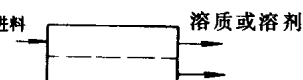
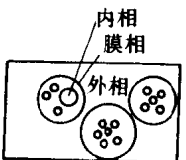
表 2-3 工业膜分离装置 (1982~1990年)

| 世界膜分离装置销售额 (单位: 百万美元) |       |       |
|-----------------------|-------|-------|
|                       | 1982年 | 1990年 |
| 1. 微孔过滤、超滤、反渗透        |       |       |
| 2. 气体渗透分离             | 485   | 3660  |
| 3. 电化学过程用膜分离装置        | 85    | 330   |
| 共计                    | 570   | 3990  |
| 世界工业用膜销售额 (单位: 百万美元)  |       |       |
|                       | 1982年 | 1990年 |
| 1. 微孔过滤膜              | 220   | 820   |
| 2. 超滤膜                | 36    | 365   |
| 3. 反渗透膜               | 34    | 130   |
| 4. 工业渗析膜              | 7     | 12    |
| 5. 气体分离膜              | 3     | 145   |
| 6. 电池隔膜               | 10    | 105   |
| 7. 电化学过程用膜            | 30    | 210   |
| 其 他                   |       | 2     |
| 总计                    | 340   | 1789  |

## 18.2.2 各种膜分离过程的概述

几种主要的膜分离过程的主要项目，归纳于后，见表2-4。

表 2-4 几种主要的膜分离过程

| 过 程                                          | 简 图                                                                                 | 推 动 力                                               | 传递机理           | 透 过 物                  | 截 留 物                  | 膜 类 型            |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------|------------------------|------------------------|------------------|
| 1. 微孔过滤<br>( $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ )    |    | 压力差<br>$\sim 100 \text{kPa}$                        | 颗粒大小、<br>形 状   | 水、溶剂<br>溶解物            | 悬浮物<br>颗粒、纤维           | 多孔膜              |
| 2. 超滤<br>( $0.001 \sim 0.02 \mu\text{m}$ )   |    | 压力差<br>$100 \sim 1000 \text{kPa}$                   | 分子特性、<br>大小、形状 | 水、溶剂                   | 胶体大分子<br>(不同分子量)       | 非对称性膜            |
| 3. 反渗透<br>( $0.0001 \sim 0.00 \mu\text{m}$ ) |    | 压力差<br>$1000 \sim 10000 \text{kPa}$                 | 溶剂的扩散<br>传 递   | 水、溶剂                   | 溶质、盐<br>(悬浮物大分子、离子)    | 非对称性膜<br>或复合膜    |
| 4. 渗析                                        |    | 浓度差                                                 | 溶质的扩散<br>传 递   | 低分子量物，<br>离 子          | 溶 剂<br>分子量<br>$> 1000$ | 非对称性膜<br>离子交换膜   |
| 5. 电渗析                                       |   | 电化学势                                                | 电解质离子<br>的选择传递 | 电解质<br>离 子             | 非电解质<br>大分子物质          | 离子交换膜            |
| 6. 气体分离                                      |  | 压力差<br>$1000 \sim 10000 \text{kPa}$<br>浓度差<br>(分压差) | 气体和蒸汽<br>的扩散渗透 | 渗透性的<br>气体或蒸汽          | 难渗透性的<br>气体或蒸汽         | 均匀膜、复合<br>膜非对称性膜 |
| 7. 渗透蒸发                                      |  | 分压差                                                 | 选择传递<br>(物性差异) | 溶质或溶剂<br>(易渗组分<br>的蒸汽) | 溶剂或溶质<br>(难渗组分<br>的液体) | 均匀膜、复合<br>膜非对称性膜 |
| 8. 液膜<br>(促进传递)                              |  | 化学反应<br>和浓度差                                        | 反应促进和<br>扩散传递  | 杂质<br>(电解质离子)          | 溶剂<br>非电解质             | 液膜               |

## (1) 气体的渗透分离 (Gas Permeation)

早在上世纪Graham<sup>[6]</sup>已开始研究膜对于不同气体的渗透作用。其原始思想是用微孔膜，使气体产生Knudson扩散，也曾用天然橡胶观察了气体的分离现象。Kammermeger<sup>[1]</sup>等人