

李宽宏 编著

膜分离过程及设备

重庆大学出版社

TQ 028.3

L 27

膜分离过程及设备

李宽宏 编著

重庆大学出版社

高分子过程及设备
李宽宏 编著
责任编辑：宗联枝

重庆化学出版社出版发行
新华书店经销
重庆印制第一厂印刷

*

开本：787×1092 1/32 印张：4 字数：90 千
1989 年 3 月第 1 版 1989 年 3 月第 1 次印刷
印数：1—2400

标准书号：ISBN 7-5624-0202-7 定价：0.85 元
TQ·4(课)

序 言

膜是固态或液态的物质薄层，被膜所分隔的则是液态或气态的流体物质。膜对所接触的流体物质，可以是完全透过的，也可以是半透过的，但不应是完全不透过的。对流体物质完全不透过的薄层，是间壁、是隔板，而不是膜。

膜存在于自然界，特别是生物体中。细胞是用细胞膜与环境分开的。在细胞内还有多种细胞内膜，形成各种具有特定功能的亚细胞结构。

膜对流体状态的物质微粒具有可透性。不同种类和性质的膜对不同物质微粒具有不同的可透性，也就是对物质具有选择透过性。利用膜的这种特性，就可对混合物进行分离。由于膜分离的选择性能好，在工程上可用于物质的提纯、净化、浓缩或富集。用膜分离物质时，不发生相态变化或有相态变化的化学反应，不消耗相变能，也不需外界加入另一种物质。所以膜分离是耗能耗质少、效率高的分离方法。

膜的种类很多，分离对象和方法各异。但对于任何一种膜分离过程，膜总是过程的核心、设备的关键，所以膜的研制是至关重要的。我国古代就会用豆类、粮食、乳品制膜，但仅是作为食品而生产的。工业分离用膜的研制，则迟至本世纪才开始的：30年代试制纤维膜，40年代开发离子交换膜，50年代研制反渗透膜，60年代发展液膜、70年代开发有载体的液膜。各种膜的开发并成为商品供应，促进了膜分离的工业应用。

膜分离技术开发的重要动力是水处理的需求，例如海水的淡化，苦水、咸水的淡化，水的纯化和工业污水、城市污水的处理。膜分离适用于低浓度溶质的回收、纯化、分离和浓缩，因而在化工、生物化工、有色冶金、核燃料，以及食品、轻工、动力、机械等行业，都有应用。

膜分离的对象是无机盐、有机物和大分子物质的水溶液，含悬浮

微粒的液体，混合有机液体和混合气体。膜分离的过程和机理与经典的化工分离操作有若干不同之处，例如操作体系从两个相增为三个相，同时从一个相界面增为两个相界面。过程的推动力不仅有浓度差，还有压力差、分压差和电位差。因而膜分离有可能提高传质速率，或实现逆浓度梯度方向的物质迁移。有时能有效地替代现用的分离方法。

膜分离不仅在实用上丰富了化工分离操作，而且在理论上也有所发展和深化。膜分离过程所涉及的两个相是不直接接触的，其间不存在相平衡关系，组分依靠透过膜的速率差异实现分离的。因之在操作和设备、流程设计方面，都有与传统概念不同之处。

膜和膜分离技术正在发展之中，虽尚不很成熟，仍又正在扩展它的应用领域。作者从1983年起开设“膜分离过程及设备”课，积累了数年教学经验。现将讲授内容，经过两次增补删改，编写了这本专著。愿它对读者有所裨益。

李宽宏

1988年2月

目 录

第一章 绪论.....	(1)
1.1 分离过程	(1)
1.2 分离用膜	(3)
1.3 膜分离过程	(4)
1.4 微粒的尺度	(6)
第二章 超过滤.....	(7)
2.1 概述	(7)
2.2 超过滤膜	(8)
2.3 过程计算	(12)
2.3.1 液体浓度的变化	(12)
2.3.2 传递速率	(14)
2.4 超过滤器	(17)
2.5 工程应用	(24)
2.6 渗滤脱盐	(26)
第三章 反渗透.....	(29)
3.1 概述	(29)
3.2 反渗透膜	(32)
3.3 过程计算	(34)
3.4 反渗透器	(38)
3.5 工程应用	(42)

3.6 渗透蒸发	(45)
第四章 气体渗透	(47)
4.1 概述	(47)
4.2 气体渗透膜	(48)
4.3 过程计算	(50)
4.4 气体渗透器	(53)
4.5 工程应用	(55)
4.6 气体扩散	(57)
第五章 渗析	(60)
5.1 概述	(60)
5.2 渗析膜	(61)
5.2.1 离子交换膜	(62)
5.3 过程计算	(65)
5.3.1 非荷电膜渗析	(67)
5.3.2 离子交换膜渗析	(68)
5.4 渗析器	(71)
5.5 工程应用	(74)
5.6 压渗析	(75)
第六章 电渗析	(77)
6.1 概述	(77)
6.2 电渗析膜	(81)
6.3 过程计算	(84)
6.3.1 物质迁移	(84)
6.3.2 传质计算	(86)

6.4	能量计算	(90)
6.5	电渗析器	(94)
6.6	工程应用	(99)
第七章	液膜分离	(101)
7.1	概述	(101)
7.2	液膜	(102)
7.3	过程计算	(104)
7.3.1	液膜过程	(104)
7.3.2	液膜传质计算	(108)
7.4	液膜分离设备	(112)
7.5	工程应用	(116)
参考书目		(120)

第一章 绪 论

1.1 分离过程

化学工程 (chemical engineering) 是研究大规模改变物料的物理结构和化学组成的工程学, 它的内容包括过程的机理和生产设备的设计和运行, 以及新过程、新设备的开发。

单元操作 (unit operations) 是化学工程的一个重要分支, 它将化工生产所用的众多操作, 按其本质归纳成几种过程, 下属二、三十种基本操作。分门别类就有利于深入研究过程机理、计算方法和生产设备的设计与操作。这些操作中的大部分用于混合物的分离, 包括天然的和加工过程中形成的混合物, 它们的相态有气相、液相和固相, 形成均一的或非均一的物系。混合物的分离在化工生产中占有重要地位, 前人为此作了大量开发和研究。膜分离是一类新开发的分离操作。为了阐明膜分离的过程特点, 先概述传统的分离过程。

(1) 非均一物系的分离 不论是气相或液相的非均一物系, 同时存在两个相: 连续相和分散相。当连续相是一种组分、分散相是另一种组分时, 用机械的或流体力学的方法对混合物作“相”的分离, 也就完成了组分的分离。当连续相与分散相的组分相同但组成有差别时, 则通过对混合物作相的分离, 也可获得对组分的部分分离。分离气相和液相非均

一物系的基本方法是沉降 (settling) 和过滤 (filtration)。固相混合物大都是天然的矿物原料, 它们的分离称为选矿。选矿是混合颗粒在特定条件下的机械分离或沉降分离。

(2) 均一物系的分离 气相或液相均一物系的分离, 其目的都是组分的分离。所用的方法是先将均一物系转变成为非均一物系, 当各组分在两相间作不等同的分配时, 通过相分离的操作就可实现组分分离的目的。

从均一物系转变为非均一物系的第一种方法是从物系本身产生第二相。通过改变物系的热力学状态参数, 主要是改变温度与压力, 使物系发生部分相变, 就形成了第二相。例如: 混合气体的分部冷凝使高沸点组分冷凝成液体而分离, 溶液的蒸发使部分溶剂汽化而分离, 溶液的结晶使固体溶质晶析而得到分离, 混合液体的蒸馏, 因易挥发组分优先汽化而得到一定程度的分离, 而精馏则是通过多次汽化和多次冷凝, 从而获得较完善的组分分离。

第二种方法是外加第二相物质以组成非均一物系。气体的吸收是向混合气体加进液态吸收剂以分离易溶组分, 气体的吸附是向混合气体加进固态吸附剂以分离易吸附的组分。脱吸或汽提则是向溶液通入惰性气体或蒸汽以脱除易挥发组分, 液体萃取是向溶液加进不相混溶的液态萃取剂以分离易萃组分, 溶液的吸附与离子交换则是向溶液加进固态的吸附剂或离子交换剂以分离被吸附的或被交换的组分。浸取则是使固体物料接触液态的溶剂以提取易溶组分。在这些操作中, 某些组分转移到第二相中, 通过相分离而从原来物料中分离出去。

这两种方法的共同点是过程中不相混溶的两相必须直接接触, 由于各组分在相间有一定的分配, 即存在相平衡关

系，两相接触时被分离组分以浓度差作为推动力，进行相际传质，相的分离标志过程的结束，因之称为平衡分离过程 (equilibration separation process)。这两种方法的不同点是：第一种方法虽不需外加物质，但为了使物系发生相变，通常要消耗较多能量，然而过程结束时能取得单独的被分离组分。第二种方法必须提供专用物质，且被分离的组分又与之组成另一种混合物，要取得单独的被分离组分还须对第二相再作分离。

1.2 分离用膜

分离过程所用的膜 (membrane)，不仅须是物料薄层，还须具有半透过性。膜应能透过某些物质，而对另一些物质却是壁垒；或膜对不同物质具有不同的透过速率。这就是膜对组分的选择透过性。

混合物中的各个组分，在物理性质和化学性质方面总有一些差别。膜的应用就是创造适当的条件，利用其中某项差别，在推动力作用下进行物质迁移，从而实现组分分离。例如：当组分分子直径有差别时，选用具有适当孔径的膜，透过小分子而阻拦大分子；离子的电荷分正负，选用孔道内壁带有离子基团的膜，透过反荷离子而阻拦同荷离子；组分在同一物质中的溶解度和扩散系数有差别，选用适当组织结构的膜，透过易溶组分而阻拦难溶组分。

为适应各种不同的分离对象，采用不同的分离方法，因之分离用的膜也是多种多样的，可从以下几个方面分类：

根据膜的材质，从相态上可分为固体膜 (solid membrane) 和液体膜 (liquid membrane)，从来源可分为天然膜

(natural membrane) 和合成膜 (synthetic membrane), 后者又分为无机材料 (金属、玻璃) 的膜和有机的 高分子膜。用于工业分离的膜, 主要是由高分子材料制成的各种膜。

根据膜体结构, 分为致密膜 (dense membrane) 和多孔膜 (porous membrane), 后者又可区分为微孔膜 (microporous membrane) 和大孔膜 (macroporous membrane)。液体膜的结构与固体膜完全不同。

根据膜的功能, 分为超过滤膜、反渗透膜、渗析膜、气体渗透膜和离子交换膜 (ion-exchange membrane)。其中只有离子交换膜是荷电膜, 其余都是非荷电膜。

根据固体膜的形态, 分为平面膜 (flat sheet membrane)、管状膜 (tubular membrane) 和中空纤维膜 (hollow fiber membrane)。

1.3 膜分离过程

膜分离 (membrane separation) 的特点是以膜作为组分分离的手段。选用对所处理的均一物系中的组分具有选择透过性的膜, 就可实现混合物的组分分离。膜分离过程的推动力, 不仅用浓度差, 也有用压力差、分压差和电位差。膜分离过程概述如下:

(1) 过滤式膜分离 溶液或混合气体置于固体膜的一侧, 在压力差作用下, 部分物质透过膜而成为渗滤液或渗透气, 留下部分则成为滤余液或渗余气。由于组分的分子有大小, 性质有差别, 它们透过膜的速率有差异, 因而透过部分与留下部分的组成不同, 即实现了组分分离。属于过滤式膜

分离的操作有超过滤 (ultrafiltration, UF)、反渗透 (reverse osmosis, RO) 和气体渗透 (gas permeation) 等。它们的共同特点是由透过膜的物质形成第二相, 但过程中没有相变。

(2) 渗析式膜分离 被处理的溶液置于固体膜的一侧, 接受液是接纳渗析组分的溶剂或溶液, 置于膜的另一侧。料液中的某些溶质或离子在浓度差、电位差的推动下, 透过膜而分离出去, 进入接受液中。属于渗析式膜分离的操作有渗析 (dialysis) 和电渗析 (electrodialysis, ED) 等。它们的共同特点是外加接受液作为第二相, 但膜两侧的溶液的溶剂是相同的。

(3) 液膜分离 (liquid membrane permeation) 过程涉及三个液相: 料液是第一液相, 接受液是第二液相, 处于这两者之间的是液膜, 是第三液相。液膜须与料液和接受液互不混溶。液-液两相间的传质分离操作是萃取 (extraction) 和反萃取 (re-extraction), 溶质从料液进入液膜相当于萃取, 溶质再从液膜进入接受液相当于反萃取。液膜分离相当于萃取与反萃取两者的结合, 因之又被称为液膜萃取。

由此可知, 膜分离过程除了膜相外, 也必须有第二相。不论从物系自身分离出来的、还是外加的第二相, 两相具有同样的相态、同样的组分, 仅是组成的差别。被膜分隔的两相之间不存在平衡关系, 依靠组分透过膜时的速率差别来实现组分的分离, 因之称为速率分离过程 (rate-governed separation process)。

膜分离过程的优点是能耗低, 化学品消耗少, 操作方便, 不产生二次污染。膜分离与具有相同分离作用的传统分离操作 (如蒸发、萃取或离子交换等) 相比较, 不仅可避免

组分受热变质或混入杂质，通常还有显著的经济效益。

1.4 微粒的尺度

膜分离用于液相或气相物系的组分分离，也就是对处于悬浮状态的物质微粒进行分离或分级。为此介绍微粒的尺度。

悬浮或溶解在液体中的各种微细粒子，尺寸范围如下：

粗粒	2~0.1mm
细粒	100~10 μ m
微粒	10~0.5 μ m
大分子	500~1nm*
小分子和无机离子	1~0.1nm

(* ——1nm=10⁻³ μ m=10⁻⁶mm.)

普通光学显微镜可分辨的微粒下限是0.2 μ m，这也是液体中悬浮微粒的下限。更细的微粒构成胶体溶液，胶体微粒的尺寸是0.2 μ m~1nm。细菌的尺寸是2~0.2 μ m，属微粉范围。各种蛋白质分子的直径为0.1 μ m~2nm，与胶体微粒的尺寸同级。

第二章 超 过 滤

2.1 概 述

粒径不一的颗粒物料，可用均匀开孔的筛网或筛板，按其开孔尺寸对颗粒分级，粗粒截留在筛面上，细粒穿过筛孔分离出来，这操作称为筛分 (screening)。分离悬浮在气体或液体中的固体颗粒，可用滤布或滤纸作为过滤介质，强迫流体透过而截留其中的颗粒，这种气固或液固分离操作称为过滤 (filtration)。过滤仅能截留粒径大于 $0.5\mu\text{m}$ 的颗粒。要分离粒径更小的各种微粒，须用膜为过滤介质，按所能截留的微粒最小粒径，依次划分为三类操作：

(1)微孔过滤 (microfiltration, MF) 透过溶液而截留悬浮颗粒，所截留的粒径范围是 $0.02\sim 10\mu\text{m}$ ，用以滤除细菌和细小的悬浮颗粒。这是过滤的延伸，一般不认为是膜分离操作。

(2)超过滤 (ultrafiltration, UF) 在透过溶剂的同时，透过小分子溶质 (microsolute)，截留大分子溶质 (macrosolute)。截留的粒径范围是 $1\sim 20\text{nm}$ ，相当于分子量为300至300000的各种蛋白质分子，也可截留相应粒径的胶体微粒。超过滤和微孔过滤之间没有明确的分界。

(3)反渗透 (reverse osmosis, RO) 透过溶剂而截留无机离子和一些分子量低于300的有机分子，相当于截留粒径为 $0.1\sim 1\text{nm}$ 。

超过滤的机理是膜孔对溶液中的悬浮微粒的筛分作用。在介质压力作用下,小于孔径的小分子溶质,随溶剂一起透过膜上的微孔,大于孔径的大分子溶质则被截留。膜上微孔的尺寸决定了膜的分离性能。超过滤将料液分成两个部分:透过膜的渗滤液 (ultrafiltrate) 和留下的滤余液 (retentate)。被截留的大分子溶质和胶体微粒,不形成滤饼,仍以溶质形式保留在滤余液中。

1861年 A. Schmidt 发现了超过滤现象,1907年 H. Bechhold 提出了“超过滤”这一术语。30 年代开始用玻璃纸和硝化纤维素膜作超过滤试验,但因透水速率低,重现性差,未能工业应用。1960年 S. Loeb 和 S. Sourirajan 为反渗透制成了第一张非对称结构的醋酸纤维素膜。制膜方法有了突破,超过滤膜的制造技术也随之发展,超过滤操作的工业应用才付诸现实。超过滤有以下功用:①悬浮的微小颗粒的除净,②大分子溶质的除去,③大分子溶液的浓缩,④大分子溶液的脱盐,⑤大分子溶液中离子组成的调整,⑥大分子溶质的分级。

2.2 超过滤膜

超过滤膜是有机高分子聚合物制成的多孔膜,它有两种类型:均质的和非均质的。均质膜是早期品种,是无定向结构,膜内通道曲折易堵,透水速率低,对溶质的选择透过性差。非均质膜具有非对称结构,致密的表层和海绵状的底层。表层厚度为 $0.1\ \mu\text{m}$ 或更小,微孔排列有序,孔径也均匀,底层厚度为 $200\sim 250\ \mu\text{m}$,它支撑着表层,使膜有足够的强度,底层疏松,孔径大,流动阻力小,从而保证高的透

水速率。

超过滤膜的分离特性，主要取决于表层上孔径的大小、孔径的分布、开孔密度和孔隙率等参数。它们可用电子显微镜观测，也可用压泡法、流动阻力法和等温吸附法测算。然而这些参数未能与膜的分离特性直接关联。

为了使膜的特性参数便于实际应用，选择不同分子量的溶质做超过滤试验，测定膜对它们的截留率 (retentivity, σ)。将截留率对溶质分子量的对数值作标绘，得出截留率曲线。

截留率表述膜阻拦溶质透过的能力，定义为：

$$\sigma = (c_B - c_F) / c_B = 1 - c_F / c_B \quad (2.1)$$

式中： c_F ——某溶质在渗滤液中的浓度， mol/m^3 或 g/l ；

c_B ——某溶质在料液主体中的浓度， mol/m^3 或 g/l 。

测定截留率的实验通常是间歇操作的，过程中料液的浓度不断提高，渗滤液的浓度也随之提高。通过对溶质的物料衡算，列出微分方程，解得：

$$\sigma = \ln(c_i / c_o) / \ln(V_o / V_i) \quad (2.2)$$

式中： c_o , c_i ——料液中某溶质在操作开始和終了时的浓度， mol/m^3 或 g/l ；

V_o , V_i ——料液在操作开始和終了时的体积， m^3 。

溶质分子的尺寸，不仅与分子量有关，而且与分子形状有关。测定超滤膜截留性能的试验物料，是选择各种球形的分子，常用的基准试验物料及其分子量为：

葡萄糖 (glucose, $M=180$)，蔗糖 (sucrose, $M=342$)，棉子糖 (raffinose, $M=594$)，杆菌肽 (bacitracin, $M=1400$)，细胞色素C (cytochrome C, $M=13000$)，肌红蛋白 (myoglobin, $M=17800$)，胃蛋白酶 (pepsin,