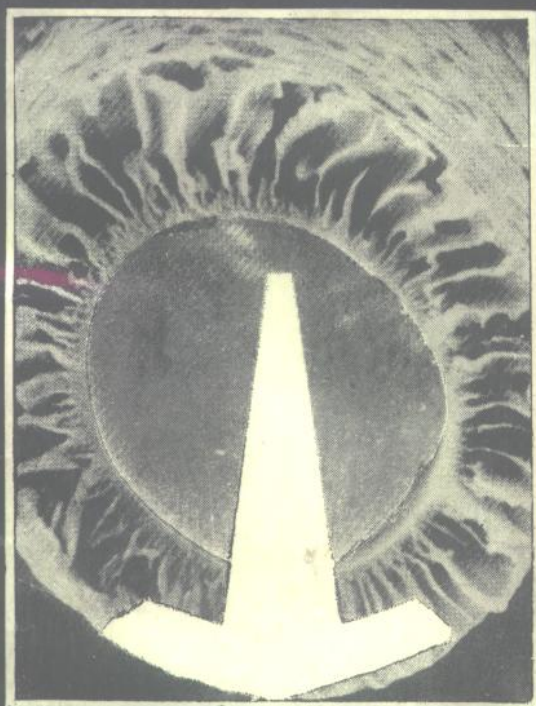


Membrane Science and Technology

膜科学技术

朱长乐 刘莱娥等编著 时 钧审校



浙江大学出版社

337120

膜 科 学 技 术

朱长乐 刘茉娥等编著

时 钧 审校



浙江大学出版社

(浙)新登字第10号

7437/30
内 容 提 要

本书较深入地探讨和介绍了膜科学技术,涉及膜分离过程的基础理论、主要过程以及所用膜的特性、研究和应用,较详细地介绍了几种典型膜的制备和性能,也介绍了发展较为迅速的非分离膜技术及其应用。最后介绍了生物膜的组成、结构、传递性能以及与人工合成膜间的联系。本书专节介绍了有关膜科学技术的国内外重要专著和文献,并在每章后附有参考资料。

本书可作为高等院校有关专业高年级本科生和研究生教材,也可供教师、有关科研人员和工程技术人员阅读。

膜 科 学 技 术

朱长乐 刘荣娥等编著

时 钧 审校

责任编辑 任 洁

浙江大学出版社出版

浙江省新华书店发行

德清第二印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 16.125 字数: 404千字

1992年4月第1版

1992年4月第1次印刷

印数: 0001—1600

ISBN 7-308-00938-6/TQ·006

定价: 5.15 元

前 言

膜科学技术是一门新兴的高技术，也是一门多种学科交叉的科学技术。膜和膜过程已广泛进入各种科学研究和工业应用领域。膜分离过程已成为工业上气体分离、水溶液分离、化学产品和生化产品的分离与纯化的重要过程，甚至广泛应用于食品、饮料加工过程，废水处理，大规模空气分离，湿法冶金技术，气体和液体燃料的生产以及石油化工制品生产等。其他膜技术，如控制释放也广泛用于医药、食品、农业技术和环境保护等，发展很快。在我国，膜技术已引起一定的重视，进入工业应用领域的项目逐渐增多，从事膜科学技术的研究人员也渐增，但有关著述尚不多。本书较广泛深入地探讨了膜科学技术，特别是分离过程的共性，涉及基础理论，以及主要过程和所用膜的特性、研究和应用；较详细地介绍了几种典型膜的制备和性能，也介绍了发展较为迅速的非分离膜技术及其应用。

本书共分十章。第一章导论，概括介绍膜和膜过程，并专节介绍有关膜科学技术的国内外重要专著和文献。第二章以反渗透膜和超滤膜为主要对象，结合具体实例，介绍膜的制备方法、膜结构及其性能测定。第三章介绍膜科学技术中有关基础理论，涉及有关热力学原理和扩散传递过程以及有关参数测定和分析研究。第四章综合膜分离过程的主要传递机理，讨论基本传递形式，部分内容涉及生物膜中的情况。第三、四两章重点为综合、归纳和分析探讨膜分离过程的共性问题。第五章就膜分离过程中较成熟的反渗透和超滤，较具体地讨论了其过程模型和设计基础。第六章讨论气体分离、渗透汽化和液膜技术的特性和所用膜。第七章讨论膜分离过程中设计基础问题，并对其

经济性,特别是对某些膜技术与其它方法结合的过程,进行了介绍和分析。以上几章均讨论膜分离过程。第八章介绍分离过程以外膜技术中发展前景令人关注的膜反应器和控制释放技术等。第九章介绍化工、生物化工、生物医学和环境保护等领域中有关膜技术的应用。第十章介绍生物膜结构、传递行为以及人工合成膜间的联系,并介绍合成生物膜的新内容。各章间既有相互联系和交叉渗透的方面,又基本是独立和完整的,可以分别阅读。

本书由朱长乐主编,其中第一、三、四、七、十章由朱长乐编著,第二章由高从堦、刘玉荣编著,第五、八章由刘茉娅编著,第六、九章由刘茉娥、朱长乐编著。本书由学部委员时钧审校。参加有关科学研究和实际工作的有硕士毕业生徐伟、林刚、季文长等。

作 者

1991年5月

目 录

第一章 导论	I
§1 膜科学技术	I
§2 膜的分类和特性	11
§3 膜过程和技术的基本原理	25
参考文献	30
第二章 高分子膜的制备、结构和性能	33
§1 膜材料	33
§2 膜的制备	40
§3 膜的结构和测定方法	69
§4 膜的性能	79
§5 膜的贮存及其使用寿命	87
§6 国内外主要的膜和组件简介	93
符号表	97
参考文献	99
第三章 膜科学技术中有关基础理论	102
§1 有关的热力学基本原理	102
§2 溶解度、溶解度参数、Flory相互作用参数	117
§3 有关扩散的基本概念	139
§4 扩散系数的测定及其影响因素	151
符号表	170
参考文献	172
第四章 膜分离过程的机理	175
§1 膜分离过程中的基本传质形式	175
§2 膜分离过程的机理和传递模型	185
符号表	208

参考文献	210
第五章 反渗透和超滤过程的模型和设计基础	213
§ 1 反渗透	213
§ 2 超过滤	228
§ 3 膜污染	247
符号表	253
参考文献	255
第六章 其它膜分离过程	257
§ 1 电渗析	257
§ 2 气体分离	271
§ 3 渗透汽化	277
§ 4 液膜分离	291
符号表	303
参考文献	305
第七章 膜分离过程的设计基础和经济性	308
§ 1 膜表面传质概论	308
§ 2 级联计算	315
§ 3 膜设备组件结构和设计	323
§ 4 膜分离过程的经济性评价	352
符号表	375
参考文献	377
第八章 膜反应器与控制释放	379
§ 1 膜催化反应器	379
§ 2 膜生物反应器	389
§ 3 控制释放	398
§ 4 膜传感器	406
符号表	408
参考文献	409
第九章 膜技术的应用	410

§ 1 化工中的应用	410
§ 2 生物化工中的应用	429
§ 3 生物医学方面的应用	438
§ 4 环保中的应用	444
参考文献	463
第十章 生物膜的概念和合成生物膜的研究	469
§ 1 生物膜的功能、组成、结构与特性概述	469
§ 2 生物膜中的传递机理	481
§ 3 合成生物膜的工艺基础	487
§ 4 合成生物膜发展前景与存在问题	501
参考文献	502
缩略语	505

第一章 导 论

§ 1 膜科学技术

近年来,膜分离过程已逐渐成为化学工业、食品加工、废水处理、医药技术等方面的重要分离过程。已经工业化的有微孔过滤、超滤、反渗透、电渗析和气体分离等,渗透汽化也在最近几年中建成了工业规模的装置。膜分离与反应结合的过程,各种膜反应器的研究和应用也发展较快。其他非分离膜过程,如控制释放技术,医用人造膜和膜传感器等种类也不少,有的发展速度将超过膜分离过程。各种膜过程具有不同的机理,适用于不同的对象和要求。但有其共同点,如过程一般较简单,经济性较好,往往没有相变,可在常温下操作,既节省能耗,又特别适用于热敏性物质的处理,在食品加工、医药、生化技术领域有其独特的适用性。各种膜过程,又以不同结构与性能的膜为主要决定因素。因此,膜的形成机理、合成材料和条件以及如何控制其结构等,都是膜科学技术领域中的重要内容。

膜科学技术涉及的学科不少,例如:适应于不同分离要求的膜“剪裁技术”,它与膜材料和结构的研究有关,属于高分子化学的研究范畴;过程的分离特性、传递性质、机理和数学模型,属于物理化学和数学研究范畴;过程中涉及的流体力学、传热、传质、化工动力学以及过程的设计和工业应用,主要属化学工程研究范畴;生化技术、医药方面的应用,涉及生物学和医学;生物膜、生物合成膜属化学和生物学的研究范畴;其他如食品、石油和环境保护等领域的膜过程,还涉及有关各行

业和学科。在各学科发展和相互渗透的基础上，膜科学技术有了迅速的发展；同时，膜科学技术的研究和应用，也促进了有关学科的开拓和发展。

近20年来，国际上应用化学和化学工程学科对膜科学技术较为重视，因此膜科学技术在化学、化工领域中的应用发展较为显著。但它与材料科学、药理学、电子工业学和生命科学等学科的结合尚不够密切。今后必须与这些学科更好地交叉结合，以解决现代科技中的很多重要问题。

一、膜(membrane)的定义^{[1][2]}

一个包含各方面的精确的、完整的膜定义是不容易得出的。一种最通用的广义定义是把“膜”定义为两相之间的一个不连续区间。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。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”。因此，广义指的“膜”是指分隔两相界面，并以特定的形式限制和传递各种化学物质。它可以是均相的或非均相的；对称型的或非对称型的；固体的或液体的；中性的或荷电性的。其厚度可以从几微米（甚至到0.1 μm ）到几毫米。膜涉及多种物质和多种结构，也涉及各种不同的用途，因此其分类方法也有多种。

二、高分子膜的应用

在世界范围内高分子膜的商业市场^[3]，虽比不上高分子在纺织、造纸、塑料等的应用广泛，但年增长率是可观的。1983年分离膜占到总量的60%左右；非分离膜的增长更快，预测1990年以后增长率将超过分离膜。从美国《商业联系》(Business Communication)的膜市场预测(表1-1)可见，膜分离

表1-1 高分子膜市场预测 (百万美元计)

市 场		1980年	1983年	1988年	1993年
分 离 膜	海水淡化	24	33	57	97
	超纯术与化学品	10	15	33	72
	废水处理	33	47	112	267
	气体分离与浓缩	5	10	20	30
	电化学	1	5	27	144
	医疗用渗析	100	80	80	80
	小计	173	190	329	690
支 撑 膜	控制释放	80	132	354	964
	生物技术及其它专业应用	3	5	22	100
	小计	83	137	376	1064
总 值		256	327	705	1754

过程应用最多的是血液渗析、微孔过滤、超滤和反渗透。气体分离已进入大规模的工业装置。例如，丹麦 DDS 公司的反渗透系统已应用于以下方面^[4]：

日常生活 牛奶，奶酪

食品饮料工业 水果汁，糖水，黄酒，啤酒，咖啡，蛋清

化工 多种水溶性萃取剂，发酵液

水处理 饮用水，超纯水

金属工业 重金属

药物工业 胰岛素，抗生素，氨基酸

造纸工业 造纸工业的废水处理

DDS公司的超滤系统应用于

日常生活 牛奶, 奶酪

食品饮料工业 水果汁, 葡萄糖, 植物蛋白, 醋, 糖汁,
淀粉, 米酒, 凝胶

药物工业 酶, 胰岛素, 蛋白胨, 铁质代血浆, 激素, 氨基酸

化工 染料, 涂料

造纸工业 废硫化物液, 牛皮纸黑液, 漂白废液

水处理 预纯化

金属工业 含油乳浊液, 电泳漆, 等等

至于气体膜分离装置, 至1988年, 美、日等国已有生产工业规模装置的公司20多家^[5]。如Monsanto公司已有 CO_2 、 H_2 、 O_2 、 N_2 及其它产品; A/G工艺公司(AVIR)已有 CO_2 、 O_2 、 N_2 等产品; Grace膜系统有 CO_2 、 H_2 及其它产品; Union Carbide (Linde)公司已有 CO_2 、 O_2 、 N_2 装置; 其它如Dow公司有分离空气膜技术等, 由此可见膜科学技术的应用发展之快和涉及面之广了。详细论述见以后各章节中。

三、主要的膜科学专著与文献介绍

1. 有关提供背景材料和许多专题深度研究的专著

(1) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley-Interscience, New York, 1964. 虽然这部百科全书出版于1964年, 但1985年开始重新整理。这系列著作包括高分子科学的各方面, 涉及膜材料的许多专题的最好出处。

(2) *The High Polymer Series*, Wiley-Interscience,

New York, Of special interest in v.5, 2nd ed., *Cellulose and Cellulose Derivatives*, pts.1~3, E. Ott, H. Spurlin and M. Graffin, eds., 1955, and pts.4 and 5, N. Bikales and I. Segal, eds., 1971.

(3) J. Brydson, *Plastics Materials*, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1970. 这是一本对高分子进行原则分类和处理的实用书, 很值得一读。

(4) P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953. 这本经典著作的著者是诺贝尔奖获得者。此书对基础理论做了全面的阐述, 也包括了最好的历史性的评论。

(5) H. Schnell, in *Chemistry and Physics of Polycarbonates* H. Mark and E. Immergut, eds., Polymer Review Series; no. 9, Interscience, New York, 1964.

(6) P. Morgan, in *Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods* H. Mark and E. Immergut, eds., Polymer Review Series no. 10, Interscience, New York, 1965. 这本书是受 Cadotte 对相际形成薄复合膜研究的鼓舞而写的, 值得阅读。

(7) H. Mark, S. Atlas, and E. Cernia, eds., *Man Made Fibers, Science and Technology*, v. 1~3, Interscience, New York, 1967. 由于纺织纤维和膜的结构与合成之间有密切联系, 这本著作值得细读。

(8) D. Paul and S. Newman, eds., *Polymer Blends*, v.1 and 2., Academic, New York, 1978.

(9) F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill,

New York, 1962. 这是一本有关离子交换课题的经典著作。

(10) C. Carraher, Jr. and M. Tsuda, eds., *Modification of Polymers*, ACS Symposium Series; no. 121, American Chemical Society, Washington, DC, 1980.

(11) A. Barton, *Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters*, CRC Pr., Boca Raton, FL, 1983. 这是第一本对溶剂及其性能写得较完善的汇编, 还列出了它们的物理特性。

(12) J. Kavanau, *Water and Solute-Water Interactions*, Holden-Day, San Francisco, 1964.

(13) H. Jellinek, *Water Structure at the Water-Polymer Interface*, Plenum, New York, 1972.

(14) S. Rowland, ed., *Water in Polymers*, ACS Symposium Series; no. 127, American Chemical Society, Washington, DC, 1980.

2. 研究高分子合成膜及膜分离过程的专著

(1) R. Kesting, *Synthetic Polymeric Membranes*, McGraw-Hill, New York, 1971. (其第1版于1971年出版, 第2版已于1985年出版。这是第一本从基本结构上来评论和展望膜技术的书。

(2) H. Strathmann, *Trennung von Molekularen Mischungen mit Hilfe Synthetischer Membranen*, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1979. 这是一本评论膜分离过程的很好的著作。

(3) U. Merten, ed., *Desalination by Reverse Osmosis*, MIT Pr., Cambridge, MA, 1966.

(4) S. T. Hwang and K. Kammermeyer, *Membranes in Separations*, Wiley-Interscience, New York, 1975. 这是一本好教材, 提供了用唯象学观点对膜分离过程进行统一处理的方法。

(5) R. Schlögl, *Stofftransport durch Membranen*, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1964. 这是一本理论性强的书, 提供了唯象学模型, 可用于无机膜。

(6) S. Sourirajan, *Reverse Osmosis*, Academic, New York, 1970. 这本书记载了 S. Sourirajan 和 S. Loeb 的重要发明——首次制成醋酸纤维素上具有连续表皮的反渗透膜, 这一重要的贡献, 使膜科学技术进入了黄金时代。

(7) N. Lakshminarayanaiah, *Transport Phenomena in Membranes*, Academic, New York, 1969. 这是一本对合成膜和某些生物膜做唯象学传递处理的书。

(8) S. Sourirajan, ed., *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, NRCC Publ. no. 15627, Ottawa, Canada, 1977. 这是一本几个优秀作者的合著本, 包括由 P. Blais 写的聚酰胺膜的很好论文。

(9) A. Cooper, ed., *Ultrafiltration Membranes and Applications*, Plenum, New York, 1980. 这本书从应用的观点出发, 写了超滤的现状和技艺。

(10) R. Lacey and S. Loeb, eds., *Industrial Processing with Membranes*, Wiley-Interscience, New York, 1972. 这本书介绍了电力驱动和压力驱动的过程。特别值得感兴趣的是 Reid 和 Lonsdale 用唯象学观点写的反渗透的两章。

(11) H. Lonsdale and H. Podall, eds., *Reverse*

Osmosis Membrane Research, Plenum, New York, 1972. 这是一本综合卷书, 是膜技术黄金时代中期的一部汇编。它涉及从唯象学、流体力学、经验和结构的观点来评价一些课题。收有某些重要论文, 如Klein和Smith关于溶解度参数的论文, King等关于三醋酸纤维素与醋酸纤维素共混膜和其它交链膜等的论文。它也涉及具有表皮的聚酰胺膜和某些早期的复合膜。

(12) H. Hopfenberg, ed., *Permeability of Plastic Films and Coatings to Gases, Vapors and Liquids*, Plenum, New York, 1974. 这也是一本综合卷书, 其中很大篇幅涉及传递理论以及工业膜和膜组件构成的生物医药设备。

(13) A. Turbak, ed., *Synthetic Membranes*, v. 1 and 2, ACS Symposium Series; no. 153 and 154, American Chemical Society, Washington, DC, 1981. 这两卷汇编成一综合卷, 标志了 Sourirajan 和Loeb第一次发明连续表皮的醋酸纤维反渗透膜以来20年的工作。Loeb讨论了L-S膜的原始情况, 收入25篇关于反渗透和超滤等不同情况的论文。唯一与上述没有联系的文章, 是本书作者及其同事描绘第一次做成的高度各向异性微滤膜的文章。卷2包含反渗透和超滤的应用。

(14) T. Brock, *Membrane Filtration: A User's Guide and Reference Manual*, Science Technology, Industries, Madison, WI, 1983. 这本书很好地记载了膜过滤在分析应用上的出处。主要是微滤膜, 诸如用于细菌、微生物寿命测定的领域和生物医学的科学研究。

(15) J. Flinn, ed., *Membrane Science and Technology, Industrial, Biological, and Waste Treat-*

ment Processes, Plenum, New York, 1970。书中有几篇关于在超滤和反渗透过程中浓差极化的论文。

(16) T. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley-Interscience, 1982。书中介绍了新涌现的合成生物膜领域。在生物膜中发现的小泡、泡囊、单分子层、双分子层等等,可以仿制并转移到其它方面去应用。

(17) *Polymeric Delivery Systems*, MMI monograph, v. 5, Gordon and Breach, New York, 1978。这本著作介绍了在药物释放系统支撑装置中膜的应用。

(18) M. Jain and R. Wagner, *Introduction to Biological Membranes*, Wiley, New York, 1980。这是一本很好的教材,处理了生物膜的结构、功能和原始情况,有很多关于膜的综合性文章,是美国化学学会负责的综合汇编,也包括一些高分子和膜专利。

(19) R. W. Rousseau, *Handbook of Separation Process Technology*, J. Wiley & Sons, Chichester, UK, 1987。这本手册包括了各种重要分离过程,也包含多种膜过程。

(20) H. K. Lonsdale, ed., *Synthetic Membranes, Science, Engineering and Applications*, Reide Publishing Co., 1986。这是一本多作者合著的很好的汇编著作,包括膜分离机理、膜的形成和制备、膜在各领域中的研究和应用、过程设计与优化、生物膜的概念和生物合成膜领域的简要情况。

(21) Douglas R. Lloyd, *Materials Science of Synthetic Membranes*, American Chemistry Society, 1985。这是一本在高分子聚合膜材料科学方面很完整的书。

(22) Georges Belfort, *Synthetic Membrane Pro-*