

化学工程新技术丛书

膜分离技术

刘荣娥 等编著

HUAXUEGONGCHENGXINJISHUCONGSHU

化学工业出版社

81.174

192

化学工程新技术丛书

膜 分 离 技 术

刘茉娥 等编著

3K538/23

化学工业出版社
1999 北京

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

膜分离技术/刘茉娥等编著. —北京: 化学工业出版社, 1998. 8

ISBN 7-5025-2116-X

I. 膜… I. 刘… III. ①膜-分离-化工过程-研究-成果
②膜-分离-化工过程-研究-远景 N. TQ028. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 08880 号

化学工程新技术丛书

膜 分 离 技 术

刘茉娥 等编著

责任编辑: 陈 丽

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市密云云浩印制厂印刷

三河市东柳装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 12 字数 337 千字

1998 年 8 月第 1 版 1998 年 8 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2116-X/TQ·1045

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

膜分离技术在近 20 年发展很迅速,其应用已从早期的脱盐发展到化工、食品、医药、电子等工业的废水处理,产品分离和生产高纯水等,成为重要的化工操作单元。

与常规分离方法相比,膜过程具有能耗低、单级分离效率高、过程简单、不污染环境等优点,是解决当代的能源、资源和环境问题的重要高新技术,并将对 21 世纪的工业技术改造起着深远的影响。

本书在对各种膜过程的基础理论作简要介绍的基础上,对这些膜技术近年来在膜和过程的应用开发、经济分析及今后的发展趋势上作了较多的介绍,以期有助于读者了解膜分离技术近年在研究和应用上的发展情况。

全书共分 12 章。第 1 章导论对膜过程、膜及膜技术的发展和近况作简要介绍;第 2 章介绍膜材料、各种膜的制备,性质和结构,特别是对近年发展迅速的无机膜的研究和制造作了较多的介绍;第 3 章简要介绍了与膜分离过程设计有关的膜内及膜表面传质方程,膜装置的级联计算,各种膜组件的特性及适用条件;第 4 章至第 9 章分别介绍已有工业应用的气体膜分离、渗透汽化、反渗透、超滤、微滤、电渗析和渗析过程的基本理论、所用膜和组件以及应用等,每章最后对该领域的研究开发状况和发展趋势作了概要的介绍;第 10 章介绍了促进传递膜过程的传质机理、膜的制备及工业应用前景;第 11 章对正在开发中的新型膜技术、膜溶剂萃取、膜气体吸收(解吸)、静电拟液膜和膜蒸馏等作了介绍;第 12 章介绍了近年研究非常活跃的膜反应器、膜传感器及控制释放过程。

本书第 7、8 章及 4、10、12 章分别由李学梅和吴礼光编写,其余各章由刘茉娥编写,全书由朱长乐审校。

目 录

第 1 章 导论	1
1.1 膜分离过程	1
1.2 膜和膜组件的分类	6
1.3 膜技术的发展概况及趋势	8
1.3.1 膜技术的发展概况	8
1.3.2 今后的研究开发趋势	13
参考文献	19
第 2 章 膜材料和膜制备	21
2.1 膜材料	21
2.1.1 高分子膜材料	21
2.1.2 膜及膜材料的改性	22
2.2 对称膜	25
2.2.1 致密对称膜	25
2.2.2 微孔对称膜	25
2.3 非对称膜	26
2.3.1 相转化(溶液沉淀)膜	26
2.3.2 复合膜	33
2.4 荷电膜	38
2.5 无机膜	39
2.6 不同构型聚合物膜的制备	47
2.6.1 中空纤维膜制备	47
2.6.2 管膜制备	49
2.6.3 膜片制备	50
参考文献	50
第 3 章 膜分离过程的设计基础	53
3.1 膜内和膜表面传质方程	53
3.1.1 膜内传质方程	54

3.1.2	膜表面传质方程	58
3.1.3	非对称膜结构对膜渗透性质的影响	62
3.1.4	组件设计的微分方程组	63
3.2	膜组件的特性和选择	65
3.2.1	管式膜组件	65
3.2.2	毛细管型膜组件	66
3.2.3	中空纤维膜组件	66
3.2.4	板框式组件	67
3.2.5	卷式膜组件	68
3.2.6	膜组件的选择	68
3.3	膜过程的级联计算	72
3.3.1	平衡线	74
3.3.2	操作线	76
	符号表	78
	参考文献	79
第4章	气体膜分离	81
4.1	气体膜分离的机理	81
4.1.1	微孔扩散机理	81
4.1.2	溶解-扩散机理	83
4.2	气体分离膜	88
4.2.1	膜材料	88
4.2.2	膜组件	109
4.3	气体膜分离过程的工业应用及其经济性分析	112
4.3.1	H ₂ 的分离回收	113
4.3.2	空气分离	118
4.3.3	酸性气体的分离回收	121
4.3.4	其他气体的分离	128
4.3.5	集成工艺	131
4.4	气体膜分离的发展趋势及我国今后的发展对策	132
	符号表	134
	参考文献	135
第5章	渗透汽化	140
5.1	基本理论和过程特点	141

5.1.1	渗透汽化的分类	141
5.1.2	渗透汽化过程的分离性能	144
5.1.3	渗透汽化过程的溶解-扩散模型	146
5.2	渗透汽化膜及膜材料	148
5.2.1	渗透汽化膜材料的评选	148
5.2.2	膜分离性质的改进	149
5.2.3	膜材料选择性的预测	150
5.2.4	渗透汽化膜	156
5.3	膜组件及过程设计	160
5.3.1	膜组件	160
5.3.2	工艺流程	162
5.3.3	渗透汽化过程级联及膜面积计算	163
5.3.4	实验装置与中试装置所测膜性能比较	168
5.4	渗透汽化的应用、能耗和经济分析	170
5.4.1	有机溶剂脱水	170
5.4.2	水中有机物的脱除	174
5.4.3	有机/有机混合物的分离	176
5.5	研究开发现状和今后研究重点	178
	符号表	180
	参考文献	181
第6章	反渗透	184
6.1	基本理论	184
6.1.1	反渗透和渗透压	184
6.1.2	反渗透的传质模型	187
6.1.3	反渗透膜的性能参数	188
6.2	膜和组件	189
6.2.1	膜	189
6.2.2	膜组件	192
6.2.3	反渗透工程的设计	197
6.3	反渗透的应用及经济分析	199
6.3.1	苦咸水及海水脱盐	200
6.3.2	纳滤膜在废水处理中的应用	203
6.3.3	反渗透在食品生产中的应用	204

6.4 有待研究的课题和现状	205
符号表	207
参考文献	208
第7章 超滤和微滤	211
7.1 基础理论	211
7.1.1 基本原理	211
7.1.2 浓差极化与膜污染	212
7.2 超滤膜和微滤膜	213
7.2.1 超滤膜和微滤膜的结构和性能	213
7.2.2 国内外主要膜和组件产品简介	215
7.3 超滤和微滤的操作模型	217
7.3.1 超滤操作模型	218
7.3.2 微滤操作模型	219
7.4 超滤和微滤的应用及经济分析	221
7.4.1 超滤和微滤的应用现状及前景	221
7.4.2 经济分析	232
7.4.3 超滤和微滤膜及过程的发展趋势	234
符号表	235
参考文献	236
第8章 电渗析	238
8.1 离子交换膜	238
8.1.1 结构和分类	238
8.1.2 选择透过性	238
8.1.3 制备	240
8.1.4 性能要求	240
8.1.5 国内外主要离子交换膜产品简介	241
8.2 电渗析基础理论	244
8.2.1 电渗析的基本原理	244
8.2.2 电渗析基本传质方程——Nernst-Planck 离子渗透流率方程	245
8.2.3 膜堆极化和极限电流密度	246
8.3 电渗析器的结构、组装方式及操作模型	248
8.3.1 结构	248
8.3.2 组装方式	250

8.3.3 操作模型	250
8.4 过程设计和优化	252
8.4.1 基本原理	252
8.4.2 设计程序	253
8.5 电渗析的应用及发展前景	255
8.5.1 电渗析的应用及发展前景	255
8.5.2 几种新型的电渗析过程	259
8.5.3 离子交换膜及电渗析过程的研究方向	263
符号表	264
参考文献	265
第9章 渗析	267
9.1 基本理论	267
9.1.1 膜内传质	267
9.1.2 总传质方程	268
9.1.3 表征渗析特性的参数: 渗析度和萃取比	269
9.2 渗析膜和组件	272
9.2.1 膜材料和结构	272
9.2.2 膜组件及设计	273
9.3 渗析的应用及费用估算	275
9.3.1 血液渗析	275
9.3.2 酒精饮料脱醇	277
9.3.3 Donnan 渗析	277
符号表	278
参考文献	278
第10章 促进传递	280
10.1 促进传递的传质机理与模型	280
10.1.1 促进传递的基本原理和特性	280
10.1.2 促进传递的传递机理和模型	281
10.2 载体的选择原则和促进传递膜的制备	284
10.2.1 载体的选择原则	284
10.2.2 促进传递膜的制备	286
10.3 促进传递过程的工业应用前景	291
10.3.1 金属离子的分离回收	291

10.3.2	气体分离	292
10.3.3	生化产品及其他	293
参考文献	295
第 11 章	正在开发中的新型膜分离技术	298
11.1	膜基溶剂萃取	298
11.1.1	基础理论	301
11.1.2	临界突破压差 Δp_{cr}	305
11.1.3	膜组件	307
11.1.4	应用	309
11.2	膜基气体吸收	312
11.2.1	传质方程	313
11.2.2	微孔疏水中空纤维吸收器内的传质及设计	314
11.2.3	应用	315
11.3	静电拟液膜	317
11.3.1	基础理论	318
11.3.2	影响传质的因素	319
11.3.3	静电拟液膜装置的放大	320
11.3.4	潜在的应用领域	321
11.4	膜蒸馏	322
11.4.1	膜蒸馏的分类	322
11.4.2	基本理论	324
11.4.3	膜装置	325
11.4.4	应用及发展前景	325
符号表	326
参考文献	328
第 12 章	膜分离在其他领域中的应用	330
12.1	膜反应器	330
12.1.1	膜催化反应器	330
12.1.2	膜生物反应器	342
12.2	控制释放	348
12.2.1	控制药物释放体系、机理及其聚合物	349
12.2.2	控制释放技术的发展趋势	358
12.2.3	给药剂型	359

12.3 膜传感器	359
12.3.1 膜传感器的基本原理	360
12.3.2 膜生物传感器的研究和应用现状	362
12.3.3 膜生物传感器的发展趋势	366
符号表	367
参考文献	370

第 1 章 导 论

1.1 膜分离过程

膜分离过程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、浓度差、电位差等）时，原料侧组分选择性地透过膜，以达到分离、提纯的目的。通常膜原料侧称膜上游，透过侧称膜下游。不同的膜过程使用的膜不同，推动力也不同，表 1-1 列出了 8 种已工业应用膜过程的基本特性。

反渗透、超滤、微滤、电渗析为四大已开发应用的膜分离技术，这些膜过程的装置、流程设计都相对较成熟，已有大规模的工业应用和市场。其中反渗透、超滤、微滤相当于过滤技术，用以分离含溶解的溶质或悬浮微粒的液体。其中溶剂/小溶质透过膜，溶质/大分子被膜截留。不同膜过程被截留溶质粒子的大小，如表 1-1 所示。

电渗析用的是荷电膜，在电场力的推动下，用以从水溶液中脱除离子，主要用于苦咸水的脱盐。

气体分离和渗透汽化是两种正在开发应用中的膜技术。其中气体分离的研究、应用更成熟。目前已有工业规模的气体分离体系有空气中氧、氮分离，合成氨厂氮、氩、甲烷混合气中氢的分离，以及天然气中二氧化碳与甲烷的分离等。渗透汽化是这些膜过程中唯一有相变的过程，在组件和过程设计中均有其特殊的地方。渗透汽化膜技术主要用于有机物-水、有机物-有机物分离，是最有希望取代某些高能耗的精馏技术的膜过程。80 年代初有机溶剂脱水的渗透汽化膜技术已进入工业规模的应用。

膜分离技术目前已普遍用于化工、电子、轻工、纺织、冶金、食品、石油化工等领域，不同膜过程在这些应用中所占的百分比为：微滤 35.71%；反渗透 13.04%；超滤 19.10%；电渗析 3.42%；气体分

表 1-1 已工业应用膜

过程	分离目的	透过组分	截留组分	透过组分在料液中含量
微滤 MF	溶液脱粒子 气体脱粒子	溶液、气体	0.02 ~ 10 μm 粒子	大量溶剂及少量小分子溶质和大分子溶质
超滤 UF	溶液脱大分子、大分子溶液 脱小分子、大分子分级	小分子溶液	10~200 Å 大分子溶质	大量溶剂、少量小分子溶质
反渗透 RO	溶剂脱溶质、含小分子溶质溶液浓缩	溶剂, 可被电渗析截流组分	1~10 Å 小分子溶质	大量溶剂
渗析 D	大分子溶质溶液脱小分子、小分子溶质溶液脱大分子	小分子溶质或较小的溶质	> 0.02 μm 截留血液渗析中 > 0.005 μm 截留	较少组分或溶剂
电渗析 ED	溶液脱小离子、小离子溶质的浓缩、小离子的分级	小离子组分	同名离子、大离子和水	少量离子组分少量水
气体分离 GS	气体混合物分离、富集或特殊组分脱除	气体、较小组分或膜中易溶组分	较大组分 (除非膜中溶解度高)	二者都有
渗透蒸发 PVAP	挥发性液体混合物分离	膜内易溶解组分或易挥发组分	不易溶解组分或较大、较难挥发物	少量组分
乳化液膜 (促进传递) ELM(ET)	液体混合物或气体混合物分离、富集、特殊组分脱除	在液膜相中有高溶解度的组分或能反应组分	在液膜中难溶解组分	少量组分在有机混合物分离中也可能是大量的组分

过程的基本特性^[1,2]

推动力	传递机理	膜类型	进料和透过物的物态	简图
压力差 ~ 100kPa	筛分	多孔膜	液体或气体	
压力差 100~1000kPa	筛分	非对 称膜	液体	
压力差 1000~10000kPa	优先吸附 毛细管流动 溶解-扩散	非对 称膜或 复合膜	液体	
浓度差	筛分微孔 膜内的受阻 扩散	非对 称膜或 离子交 换膜	液体	
电势电- 渗透	反离子经 离子交换膜 的迁移	离子 交换膜	液体	
压力差 1000~10000kPa 浓度差(分压 差)	溶解-扩散	均质 膜、复合 膜、非对 称膜	气体	
分压差 浓度差	溶解-扩散	均质 膜、复合 膜、非对 称膜	料液为液 体透过物为 汽态	
浓度差 pH 差	促进传递 和溶解扩散 传递	液膜	通常都为 液体也可为 气体	

离 9.32%；血液透析 17.70%；其他 1.71%。

除了以上 8 种已工业化应用的膜分离过程以外，还有许多正在开发研究中的新膜过程，这些膜过程可分成三类：(1) 以膜为基础的平衡分离过程；(2) 开发研究中的新膜分离过程；(3) 膜反应器、控制释放及其他非分离膜过程。

膜基平衡分离的主要研究内容如表 1-2 所示。在膜基平衡分离过程中，膜的作用主要是为两相传递提供稳定的相接触面，膜本身对分离过程一般不具有选择性。由于膜孔很小，孔隙率很高，可形成很大的传质面积。这种经膜孔的非分散相接触传质克服了常规分离中为强化相际传质形成的分散相难以分离的缺点，且过程很少受液泛、返混的影响。另一方面膜分离技术在完成很高纯度的分离上常会受到限制，而常规的平衡分离，如溶剂萃取、吸收、解吸、精馏等，只要条件合适，可达到很高纯度的分离。因此近年来化工界对这类膜分离过程的研究特别感兴趣。

表 1-2 开发中的膜基平衡分离过程的基本特性^[1]

过 程	分离目的	透过组分	截留组分	透过组分在料液中含量	推动力和传质机理	料液和透过物的物态
膜溶剂萃取	溶液脱溶剂或溶剂被萃取剂富集	非离子或离子态的优先萃取组分	不被萃取的小分子和大分子溶质	少量，膜形成稳定相界面	浓度梯度，组分在萃取剂中的溶解度差	液体料液和萃取剂，不互溶
膜气体吸收	气体原料脱溶剂，溶剂被吸收剂富集	优先吸收的气态组分	不被吸收的气态组分	通常为少量，吸收剂通过膜进行吸收	浓度梯度，组分在吸收剂中溶解度差	气体原料和液相吸收剂不互溶
膜解吸	料液脱溶剂，溶剂在解吸气中富集	料液中解吸的挥发组分	不解吸的液体组分	通常为少量，膜为料液选择透过的相界面	浓度梯度，组分的挥发度差	液体料液和解吸气不互溶
真空膜蒸馏	料液脱溶剂，蒸发/冷凝	具有高压挥发性	小分子溶质和不挥发溶剂	二者都有，膜为料液选择透过的相界面	平衡蒸汽压与透过侧压力之差	液体料液，低压下的透过蒸气

其他正在研究开发中的新膜分离过程如表 1-3 所示。前三种为不同的液膜过程，其中促进传递膜的选择性远大于其他膜过程，尤其对空气中 O_2/N_2 的分离很有吸引力，近年来对其研究很多。该类膜中含络合剂或载体，利用载体与渗透组分间的可逆络合反应，可促进组分在膜内的选择性渗透，从而大大提高膜的选择性。由于液膜的稳定性较差，目前促进传递正向固膜发展。

表 1-3 开发中的新膜分离过程的基本特性^[1]

过程	分离目的	透过组分	截留组分	透过组分在料液中含量	推动力	传递机理	料液和透过物的物态
含液膜的中空纤维	气体或液体混合物的分离、富集或特殊组分脱除	在液膜中有高溶解度组分或能与膜相中载体进行反应的组分	在液膜中难溶解组分	含量少的组分，在有机混合物及气体分离中也可含含量高的组分	浓度差 pH差	溶解-扩散促进传递	液/液、 气/气、 气/液、 液/气
促进传递	同上	与膜内载体络合的组分	同上	少量组分，也可能是大量组分	浓度差 pH差	促进传递	气/气、 气/液、 液/气、 液/液
静电拟液膜	同上	在液膜中有高溶解度组分	同上	少量组分（一般）	浓度差 pH差	溶解-扩散促进传递	液/液（互溶）
膜蒸馏	料液中挥发性组分	高蒸汽压的挥发性组分	非挥发性的小分子溶质和溶剂	二者都有	由于温度差形成的分压或蒸汽压差	通过气膜的扩散	液/液（互溶）
渗透蒸馏	从溶液中以水分子进质的浓缩	挥发性组分，一般为水蒸气	非挥发性的小分子和溶剂	大量组分	与渗透压相反的分压差	同上	液体料液，液体透过物
气体膜	溶液中的组分到另一溶液中	挥发性组分	同上	少量组分	分压差	溶解度和解析度	同上

膜蒸馏和渗透蒸馏相似，都是以蒸汽压差为推动力的膜过程，其特点是可在常压和适当温度下进行高浓度溶液的脱水浓缩。例如用疏水的微孔膜把不同温度的水溶液隔开，在蒸汽压差作用下高温侧水蒸气不断通过膜的微孔进入冷侧冷凝，从而使高温侧溶液得到脱水浓缩。

膜蒸馏是充气膜过程的一种，这种膜过程不仅可从非挥发物质水溶液中分离水，也可从水溶液中除去其他挥发性物质，是一种有较大应用前景的新型膜分离技术。

除了上面以分离为目的的膜技术外，还有膜催化反应器、膜生物反应器、控制释放、膜传感器和医用人造膜等不单纯以分离为目的的膜过程。

膜反应器是将合成膜的优良分离性能与催化反应结合，在反应的同时，选择性地脱除产物，以突破反应平衡的限制，或控制生化反应中产物对反应的抑制作用，提高反应的产率、转化率和选择性。如用多孔陶瓷膜催化反应器进行丁烯脱氢制丁二烯，丙烷脱氢制丙烯，用膜循环发酵器进行乙醇等发酵制品的连续生产，用膜反应器进行辅酶反应等都具有很好的开发前景。其关键是开发耐高温和抗微生物和化学腐蚀的膜。

控制释放是将药物或其他生物活性物质以一定形式与膜结构相结合，使这些活性物质只能以一定的速度通过扩散等方式释放到环境中。其优点是可将药物浓度控制在需要的浓度范围，延长药效作用时间，减少服用量和服用次数。这在医药、农药、化肥的使用上都极有价值。

膜生物传感器是模仿生物膜对化学物质的识别能力制成的，它由生物催化剂酶或微生物与合成膜及电极转换装置组成为酶膜传感器或微生物传感器。这些传感器具有很高的识别专一性，已用于发酵过程中葡萄糖、乙醇等成分的在线检测。目前膜生物传感器已作为商品进入市场。

1.2 膜和膜组件的分类

要将膜用于分离过程，必须进行两方面的开发工作。首先是选用合适的膜材料研制出具有高选择性、高通量、基本无缺陷并能大规模