



国外优秀科技著作出版专项基金资助

膜接触器

——原理、应用及发展前景

Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities

恩瑞克·德利奥里 (Enrico Drioli)

[意] 阿来桑德拉·克里斯科利 (Alessandra Criscuoli) 著

埃弗雷姆·库尔乔 (Efrem Curcio)

李娜 贾原媛 苏学素 译 焦必宁 审校



化学工业出版社



国外优秀科技著作出版专项基金资助

膜接触器

——原理、应用及发展前景

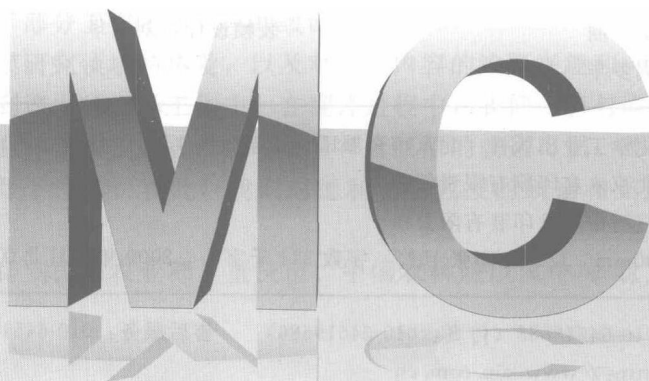
Membrane Contactors:
Fundamentals, Applications
and Potentialities

恩瑞克·德利奥里 (Enrico Drioli)

[意] 阿来桑德拉·克里斯科利 (Alessandra Criscuoli) 著

埃弗雷姆·库尔乔 (Efrem Curcio)

李娜 贾原媛 苏学素 译 焦必宁 审校



图书在版编目 (CIP) 数据

膜接触器——原理、应用及发展前景 [意] 德利奥里 (Drioli, E.), [意] 克里斯科利 (Criscenoli, A.), [意] 库尔乔 (Curcio, E.) 著; 李娜, 贾原媛, 苏学素译. —北京: 化学工业出版社, 2009.1

书名原文: Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities

ISBN 978-7-122-03480-9

I. 膜… II. ①德…②克…③库…④李…⑤贾…⑥苏… III. 膜-技术
IV. TQ028.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 117921 号

Authorized simplified Chinese translation edition of English edition
jointly published by Chemical Industry Press and Elsevier (Singapore)
Pte Ltd., 3 Killiney Road, #01-01 Winsland House I, Singapore 239519.

ISBN 10: 981-272-097-9 ISBN-13: 978-981-272-097-9

0-144-52203-4

978-0-144-52203-0

Copyright©2009 by Elsevier (Singapore) Pte Ltd.

Copyright©2009 by Chemical Industry Press

All rights reserved.

This edition is authorized for sale in China only, excluding Hong Kong
SAR and Taiwan. Unauthorized export of this edition is a violation of the
Copyright Act. Violation of this Law is subject to Civil and Criminal
Penalties.

本书中文简体字翻译版由化学工业出版社与 Elsevier (Singapore) Pte Ltd. 在中国大陆境内合作出版。本书仅限在中国境内 (不包括香港特别行政区及台湾地区) 出版及标价销售。未经许可, 不得随意向其它国家和地区出口。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2007-6025

责任编辑: 王 丽

装帧设计: 刘丽华

责任校对: 周梦华

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: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 153 字数 341 千字 2009 年 1 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: 48.00 元

版权所有 违者必究

国外优秀科技著作出版专项基金

FUND FOR FOREIGN BOOKS OF
EXCELLENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY
(FFBEST)

管理委员会名单

名誉主任：成思危 原全国人大常委会副委员长
主任委员：谭竹洲 中国石油和化学工业协会名誉会长
副主任委员：李学勇 王心芳 阎三忠 曹湘洪
潘德润 朱静华 王印海 龚七一
俸培宗 魏 然

委 员 (按姓氏笔画顺序排列)：

王子镐	王心芳	王印海	王光建	王行愚
申长雨	冯 霄	冯孝庭	朱家骅	朱静华
刘振武	杨晋庆	李 彬	李伯耿	李学勇
李静海	吴剑华	辛华基	汪世宏	欧阳平凯
赵学明	洪定一	俸培宗	徐 宇	徐静安
黄少烈	曹 光	曹湘洪	龚七一	盛连喜
阎三忠	葛 雄	焦 奎	曾宝强	谭竹洲
潘德润	戴猷元	魏 然		

秘 书 长：魏 然

副 秘 书 长：徐 宇

译者序

在膜科学技术的发展历程中，各种膜过程不断涌现，如目前发展较为成熟的反渗透、微滤、超滤、纳滤、电渗析和渗透蒸发等。在这些膜过程中，组分由于通过膜的传质速率不同而被分离。此外，膜还与传统的基于相平衡理论的分离方法如萃取、吸收、蒸馏、结晶等结合，衍生出膜萃取、膜吸收、膜蒸馏、膜结晶等新型膜过程，其中膜的作用是为组分在两相之间的传质提供接触界面，这些单元被统称为膜接触器。不同的膜赋予传质界面不同的特性。由于膜所具有的特点及其与传统过程相结合所产生的强化优势，膜接触器可与传统的化工分离过程相竞争，随着研究的深入，它已充分展示出在石油、化工、食品、医药等领域中的广阔应用前景。在能源紧张、资源短缺、生态环境恶化的今天，膜科学技术得到了世界各国的普遍重视，被认为是 21 世纪最具发展前途的高新技术之一。

本书是目前膜接触器研究领域的第一本专著。原著第一作者恩瑞克·德利奥里是意大利卡拉布里亚大学教授兼意大利科学院膜技术研究中心（ITM-CNR）主任，现担任欧洲膜学会名誉主席，是国际上最早提出集成膜过程（Integrated Membrane Processes）的学者之一，也是集成膜和膜接触器技术的积极倡导者和实践者。他所领导的研究团队在集成膜和膜接触器领域的基础与应用研究十分活跃，这本书即反映了这个领域的最新研究进展、成果和发展趋势，出版后受到国内外同行的重视和好评。

本书详尽介绍了膜接触器的原理、相关过程和应用特点，包括膜气提器、膜洗涤器、支撑液膜、膜蒸馏、渗透蒸馏、膜结晶器、膜乳化器和相转化催化的原理、相平衡关系、传质传热机理、膜材料、膜组件设计及其应用等。全书内容丰富，既有大量的基础理论与分析，又列出了翔实生动的应用实例，可作为膜领域的研究人员、工程技术人员和生产厂商的参考书以及研究生教材。

本书第 1、4、5、7、8 章由李娜翻译，第 2、3、9、10 章由贾原媛翻译，第 6、11 章由苏学素翻译。全书由李娜统稿，由焦必宁审校。克里斯科利博士向我们提供了原著中所有照片的原始图片，西安交通大学研究生尚雁、覃小焕、郭云飞、温彦跃等也参与了部分工作，在此一并致谢。

正是出于对膜研究领域的热爱，以及对该书内容的浓厚兴趣和关注，使得我们能全身心地投入到该书的翻译工作中。在翻译过程中，我们一直与原著作者保持联系和沟通，力求翻译忠实于原著，同时尽量符合汉语的表达习惯。德利奥里教授还特意为中文版撰写了序言，在此，我们对德利奥里教授的鼓励和支持表示衷心的感谢！

本书的出版得到国家农业部、重庆市、中国农科院以及中国-意大利科技合作

等项目的资助。

需要说明的是，为了保持原著图表和数据的准确性，中文版仍然沿用了原文中的计量单位。对于部分非法定计量单位（如 atm，ppm 等），在文中第一次出现处用“注”的形式做了换算。

由于译者水平有限且时间仓促，译文可能存在不妥之处，敬请读者批评指正。

译者

2008 年 6 月

中文版序

我非常高兴《膜接触器——原理、应用及发展前景》这本专著的中文版面世，该书由我和我的年轻同事 Alessandra Criscuoli 博士与 Efrem Curcio 博士共同撰写。

在过去的 25 年间，我曾有机会多次访问中国，并在意大利与优秀的中国学者一起工作，他们的热情投入为膜科学与膜工程技术的发展做出了贡献。我们在中国举办的暑期会议、研讨会和学术会议中已经讨论过所有的传统膜过程。在这本书中，我们很高兴能给读者呈现出众多膜过程中的一个新成员——膜接触器，这是一个相当新的并且大部分仍未开垦的领域。

我相信，中国的研究者将为这些新型膜过程在世界范围内的发展和成功做出重要贡献。

感谢我有幸遇到的出色的中国同事：重庆中国农业科学院柑橘研究所焦必宁教授、西安交通大学李娜副教授、天津科技大学贾原媛博士和西南大学苏学素博士，我们曾一起在意大利和中国工作过，是他们的辛勤工作为所有感兴趣的中国研究者和学生提供了这本书的中译本。

恩瑞克·德利奥里

意大利科学院膜技术研究中心

卡拉布里亚大学

2008 年 3 月

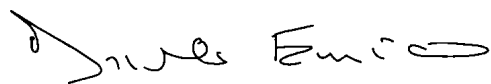
Preface to the Chinese Edition

It is a great pleasure for me to have the opportunity to publish our book on Membrane Contactors, written with my younger colleagues Alessandra Criscuoli and Efrem Curcio, in Chinese.

In the last twenty five years I had the opportunity of visiting various times China and of working in Italy with excellent Chinese students all very enthusiastic to contribute to the growth of Membrane Science and of Membrane Engineering. In our Summer School in China, in our Meetings and Conferences all the most traditional membrane operation have been analysed. In this book we are pleased to present a new family of membrane processes, the Membrane Contactors, relatively new and still in large part unexplored.

I am sure the Chinese researchers will largely contribute to the growth and to the success world wide of these new operations.

Thanks to Jiao Bining (Citrus Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Science), Li Na (Xi'an Jiaotong University), Jia Yuanyuan (Tianjin University of Science and Technology), and Su Xuesu (Southwest University), excellent colleagues I had the fortune to meet in the years in Italy and in China and working together, for their work in making our book available, in your language, to all the Chinese researchers and students interested.



National Research Council-Institute on Membrane Technology (ITM-CNR), University of Calabria, Italy

March, 2008

前言

众所周知，为了保持长久的发展，当今社会不得不面对传统工业增长方式向可持续增长方式转变的挑战。

从原则上讲，通过优化现有的活动可显著降低对环境的不良影响。在大多数情况下，现有的设计方法可有效地致力于治理废弃物、减轻污染、开发生产清洁产品的清洁工艺。然而，这些积极的作用被不断增加的环境问题所抵消。从长远来看，传统的环境管理和污染防治将无法满足需要，从根本上创新及集成的新方法是必不可少的。

化学工程界正极大地关注着实现可持续发展目标的技术需求。一个令工艺人员很感兴趣的、具有发展前景的技术就是过程强化策略。它涵盖了创新性的设备、设计和工艺开发方法，期望为化学工业及其它加工制造业带来显著的改进，如降低生产成本、减小设备尺寸、降低能耗、减少废弃物的产生，并提高远程控制、信息流量和过程的灵活性。然而，如何实现这个策略却并不是显而易见的。一个有趣而重要的例子就是现代膜工程的不断发展，膜工程的基本特性能够满足过程强化的需求。膜操作的内在特点是效率高、操作简单、对特定传递组分的选择性和渗透性高、不同膜过程之间的良好兼容性使它们易于被整合到集成系统内、能耗低、操作稳定性好、与环境相容性好、易于控制及放大、操作灵活，因此是实现化工生产合理化的有效途径。许多膜操作实际上都基于相同的硬件（材料），不同的只是软件（方法）。已被广泛应用于很多领域的传统膜分离操作（如反渗透、微滤、超滤、纳滤、电渗析、渗透蒸发等）现在与新的膜系统如催化膜反应器和膜接触器等共同运行。目前，将适用于分离和化学转化的各种膜操作结合到重要的工业生产工艺中，对工艺进行重新设计，以实现高度集成的膜过程，是一个很有吸引力的尝试，可以获得协同效应。

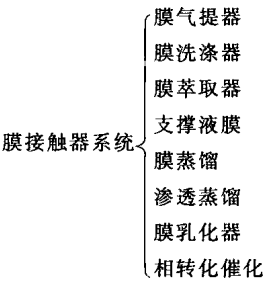
在咸水淡化厂、生物工程与生物技术生产的下游过程等都有重要的应用实例。

这一策略也开始向石油化工、电子工业等新领域进行渗透，然而传统的膜操作还是存在局限性，例如 RO 系统中的进料浓度以及在同一 RO 操作单元内的回收率等。此外，在应用中可能还会发明或发展新的单元操作，以更好地满足过程强化策略的要求。

与其它涉及膜的新型单元操作相比，膜接触器在这些场合中能起到举足轻重的作用。其核心概念是利用固体的微孔疏水性（或亲水性）聚合物介质产生两相传质和/或反应的界面：较大的交换界面和独立的流体动力学使操作易于控制。这些膜系统一般为低成本的中空纤维形式，其提供的两相界面面积远远大于大多数传统吸收塔的界面面积，因而具有高的总传质速率。另外，传统装置的设计受限于流体的

相对流动状况，而膜接触器提供的有效界面不受液相流体力学的影响。可将膜结晶器、膜乳化器、膜气提器及洗涤器、膜蒸馏系统、膜萃取器等设计为与已有的膜操作集成于生产线上，以实现更高级别的分子分离，并利用选择性膜和膜反应器进行化学转化过程，克服传统膜过程所存在的局限性（例如反渗透浓缩的渗透效应）。令人惊讶的是，虽然上述系统都很“年轻”，但是这些膜系统的潜力早在 20 世纪初就已经被发现和提出^[1]。

下表罗列了近些年来出现的最典型的膜接触器。



第一个可能要考虑的例子就是支撑液膜，在该体系内微孔疏水膜起支撑液相的作用，此液相含有对溶质组分有选择性传递的载体；另一个最新的例子是膜蒸馏接触器。

在上述提到的所有膜操作中，膜的作用非常关键：它们不仅仅是充当被分离两相间的理想接触器，而且更多的是提高了整个过程的效率。

在这些系统中，较为简单的硬件与某种复杂的软件相结合。为了深入认识各种类型膜接触器的各种应用性能，理所应当要具备多学科知识的背景。需要认识多孔介质内的传递现象、在液-液、气-液、气-气间的相界面现象、聚合物材料的基本性能以及胶体与凝胶的基本性能，并将这些认识与化学热力学及化学动力学方面的基础知识紧密结合起来。

在这本书中，我们将介绍现有各种膜接触器的基本性能以及它们的应用，还将讨论这些新技术的主要潜力。

目 录

第1章 膜接触器的基本原理.....	1
1.1 膜接触器操作概述	1
1.1.1 膜气提器、膜洗涤器和膜萃取器	4
1.1.2 支撑液膜	5
1.1.3 膜蒸馏	7
1.1.4 渗透蒸馏	9
1.1.5 膜结晶器.....	10
1.1.6 膜乳化器.....	10
1.1.7 相转化催化.....	10
1.2 膜接触器的优点与不足.....	12
参考文献	14
 第2章 膜材料	18
2.1 简介.....	18
2.2 制膜聚合物.....	18
2.3 制备方法.....	20
2.3.1 烧结法.....	20
2.3.2 拉伸法.....	20
2.3.3 径迹刻蚀法.....	21
2.3.4 模板浸取法.....	21
2.3.5 相转化法.....	22
2.4 膜改性.....	32
2.4.1 铸膜液中的添加剂.....	32
2.4.2 使用共聚物.....	33
2.4.3 复合膜.....	33
2.4.4 表面改性分子.....	35
2.5 无机膜.....	35
2.6 膜表征.....	35
2.6.1 接触角测试.....	36
2.6.2 Good-van Oss-Chaudhury 方法	37
2.6.3 接触角和润湿度.....	38

2.6.4	穿透压	38
2.6.5	显微技术	39
2.6.6	微孔膜的孔径分布	41
2.7	孔径分布对跨膜通量的影响	46
2.8	膜蒸馏系数的估算	47
	参考文献	49
第3章	膜组件的结构与设计	54
3.1	简介	54
3.2	膜接触器中的膜组件	54
3.3	中空纤维组件的理论研究	56
3.4	新型膜组件	57
3.5	组件排列	59
3.6	商品膜组件	60
	参考文献	62
第4章	气液体系	65
4.1	简介	65
4.2	传质方程	65
4.2.1	疏水膜	65
4.2.2	亲水膜	67
4.2.3	部分湿润膜和疏水-亲水复合膜	68
4.2.4	微孔-致密复合膜	69
4.2.5	分传质系数	73
	参考文献	78
第5章	液液萃取	81
5.1	简介	81
5.2	传质方程	81
5.2.1	疏水膜	81
5.2.2	亲水膜	83
5.2.3	部分润湿膜和疏水-亲水复合膜	84
5.2.4	变分配系数	87
5.2.5	分传质系数	88
5.2.6	Wilson 作图法	88
	参考文献	90

第 6 章 膜蒸馏与渗透蒸馏	92
6.1 膜蒸馏的操作原理	92
6.2 传质推动力	94
6.3 质量传递	97
6.3.1 传质：边界层传质阻力	98
6.3.2 传质：通过膜的传递	100
6.4 热量传递	102
6.4.1 传热：热阻模型	102
6.4.2 传热：边界层热阻	103
6.4.3 传热：膜自身的热阻	105
6.5 直接接触式膜蒸馏	106
6.6 真空式膜蒸馏 (VMD)	110
6.7 气体吹扫式膜蒸馏 (SGMD)	112
6.8 气隙式膜蒸馏 (AGMD)	114
6.9 渗透蒸馏 (OD)	117
6.10 热耦合渗透蒸馏	119
参考文献	121
第 7 章 膜结晶	127
7.1 溶液结晶简介	127
7.2 膜结晶器	128
7.3 产品表征：晶体粒度分布	129
7.4 膜的作用：非均相成核	130
7.5 膜结晶器的结晶动力学	134
参考文献	136
第 8 章 膜乳化	139
8.1 膜乳化简介	139
8.2 膜乳化理论	141
8.3 膜参数的影响	144
8.4 膜阻力	146
8.5 液滴直径测试	148
8.6 表面活性剂的作用	149
8.7 典型的膜乳化装置	152
8.8 跨膜压力	152
8.9 分散相和连续相的错流量	154

参考文献	155
第9章 支撑液膜	160
9.1 简介	160
9.2 促进传递	160
9.3 传质方程	163
9.3.1 无载体膜	164
9.3.2 荷载体膜	165
9.4 主要的潜力及缺点	165
9.5 改进支撑液膜稳定性的研究	167
9.5.1 固定载体膜	167
9.5.2 复合膜	168
9.5.3 液膜凝胶化	168
9.5.4 界面聚合	168
9.5.5 等离子体聚合	169
9.5.6 微胶囊液膜	169
9.5.7 双连续微乳液膜	170
9.5.8 载体溶液的对流流动	170
9.5.9 支撑层重浸渍	170
9.5.10 中空纤维封闭液膜	171
参考文献	172
第10章 伴随化学反应的传质	177
10.1 简介	177
10.2 中空纤维膜上的气体吸收和反应	177
10.2.1 类型一：一级不可逆反应	179
10.2.2 类型二：二级不可逆反应	180
10.2.3 实际应用举例	181
10.3 三相中空纤维接触器	183
10.4 传质催化	185
10.4.1 膜上的非均相催化反应动力学	185
10.4.2 酶催化	188
参考文献	192
第11章 膜接触器的应用	194
11.1 简介	194

11.2	液体处理.....	194
11.2.1	控制液体中的溶解性气体.....	194
11.2.2	回收芳香物质.....	196
11.2.3	废水处理.....	197
11.2.4	金属离子萃取.....	198
11.2.5	液液萃取.....	199
11.2.6	萃取发酵.....	200
11.2.7	应用渗透蒸馏和膜蒸馏浓缩水溶液.....	200
11.3	气体处理.....	204
11.3.1	脱除酸性气体.....	204
11.3.2	脱除挥发性有机物.....	206
11.3.3	脱除 SO ₂ 和汞	206
11.3.4	烯烃和烷烃的分离.....	207
11.3.5	空气除湿.....	207
11.3.6	其它应用.....	207
11.4	相转化催化、膜乳化器、膜结晶器以及集成膜过程脱盐.....	208
11.4.1	相转化催化.....	208
11.4.2	膜乳化器.....	210
11.4.3	膜结晶器.....	211
11.4.4	集成膜脱盐系统.....	211
11.5	其它应用.....	213
11.6	商业化应用.....	214
	参考文献.....	217

符号说明.....	230
-----------	-----

第 1 章 膜接触器的基本原理

1.1 膜接触器操作概述

膜接触器是指用于实现两相接触的膜系统。与传统的作为选择性分离介质的膜概念相反的是，膜对各组分不具有任何选择性，而是仅充当相间的屏障，使各相在确定的界面上进行接触^[1-9]。被膜分开的两相不发生相互混合和分散，组分仅靠扩散的方式从一相转移到另一相。所用膜一般是微孔膜和对称膜，可以是疏水膜也可以是亲水膜。

以疏水材料为例，膜可以被非极性相所润湿（如非极性的有机物）或被气体所填充，而水相/极性相不能渗透到膜孔内（见图 1.1）。

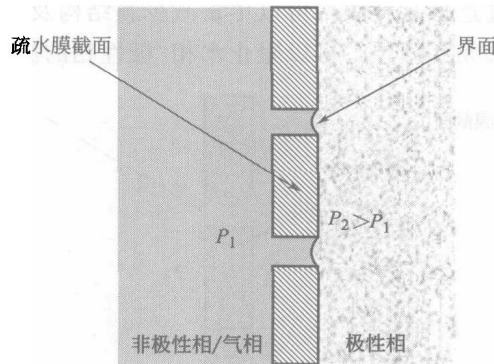


图 1.1 在疏水膜内非极性相/气相和极性相之间的相界面

由此，可以根据膜孔口的大小来确定接触面积。为了避免两相发生混合，必须严格控制操作压力。首先，水相/极性相的压力必须等于或者高于润湿相/填充相的压力，这样就排除了一相以液滴形式分散进入另一相的可能性，并且只要避免水相/极性相渗透到膜孔内就可以在孔口处建立起相界面。事实上，膜材料的疏水性并不能保证膜孔不被水相/极性相所润湿。如果压力超过临界压力值，该压力一般称为穿透压力，则膜将丧失其疏水性而被水相/有机相所润湿^[10-12]。对于特定的膜材料，其穿透压力取决于膜孔径、表面及界面张力、膜与流体之间的接触角，并可以根据拉普拉斯（Laplace）方程计算（见第 2 章）。在图 1.1 和所有其它图中，为简化起见，将对称膜的膜孔看作是直通孔。实际上，膜孔都是不规则的，这主要与

沿膜厚的曲折度有关。

对于孔径沿膜厚逐渐减小的不对称膜，通过在较大膜孔一侧施加一个高于临界值的压力，就可以在两相不分散的情况下实现两相接触。事实上，由于穿透压力与膜孔径成反比，因此较大的膜孔会被部分润湿，而较小的膜孔不被水相/极性相所润湿，这样就在膜孔内建立起了相界面（见图 1.2）。

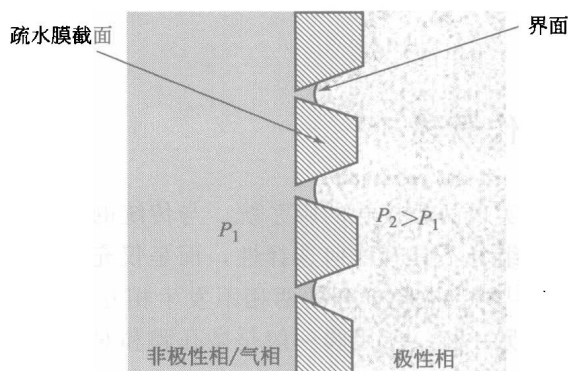


图 1.2 在部分润湿的不对称膜内非极性相/气相和极性相之间的相界面

膜的疏水性也会由于膜与接触相之间的相互作用而发生改变，从而使膜的结构及形态发生变化。通过选择复合膜，可以尽量减少膜结构及形态的变化，复合膜的微孔表面上涂覆了一层无孔薄层，可以阻止水相/极性相的渗透（见图 1.3）^[13-17]。

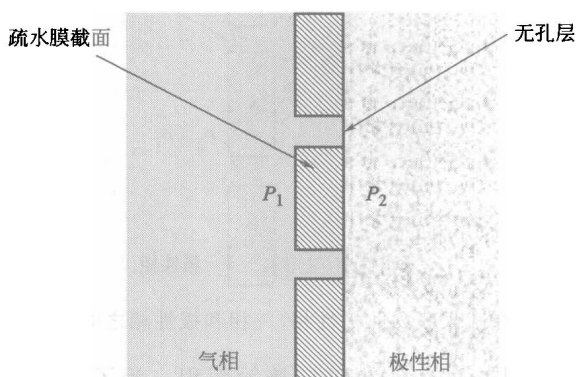


图 1.3 微孔表面涂覆了致密薄层的复合膜

无孔薄层的存在使膜所允许的操作压力范围变大，但是该薄层必须对被传递组分具有高的渗透性，以使传质阻力不会增加太多。

膜的润湿有时是部分润湿，有时则是完全润湿。对于前一种情况，两相接触于膜孔的某处；而对于完全湿润的情况，两相发生了混合，膜接触器失去了它的功能。

当膜材料为亲水性时，水相/极性相将膜孔润湿，而非极性相/气相固定于膜孔口处。对于这种情况，界面形成于非极性相/气相一侧的膜孔口处，并且通过在非