

2008年北京高等教育精品教材

膜分离技术 基础

第三版

王湛 王志 高学理 等编著

MOFENLI JISHU
JICHU



化学工业出版社

2008年北京高等教育精品教材

膜分离技术 基础

第三版

王湛 王志 高学理 等编著



化学工业出版社

北京 2500 0000

· 北京 ·

2010年5月第10版

《膜分离技术基础》第三版详细阐述了膜分离技术的基本理论、膜的制备及其应用,包括微滤、超滤、纳滤、反渗透、正渗透、渗透汽化、气体分离膜、电渗析与离子交换膜、膜蒸馏、膜基耦合分离过程及液膜技术、膜反应器。本书(第三版)与第二版(2006年8月)相比,增加了正渗透、膜蒸馏和膜基耦合分离过程及液膜技术,并在每章增加了课后习题,删除了陈旧及重复的内容,添加了膜技术发展的最新成果,使得本书更为全面系统,能够反映当前膜领域基础知识体系和最新技术成果,是一部针对性和实用性极强的教科书。本书的出版,不但能为初学者提供必备的基本内容,而且对膜研究工作者也有一定的借鉴与参考作用。

本书可供高等院校化学工程、分离技术等专业师生使用,也可供膜分离技术研究人员及工程技术人员参考。

林选品 谢育 蔡等 高京北 书 800S

膜分离技术基础

第三版

图书在版编目(CIP)数据

膜分离技术基础/王湛等编著. —3版. —北京:化学工业出版社, 2018.10
ISBN 978-7-122-32807-6

I. ①膜… II. ①王… III. ①膜分离-化工过程-研究 IV. ①TQ028.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第180738号

责任编辑:袁海燕 陈丽
责任校对:王素芹

文字编辑:汲永臻
装帧设计:关飞

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)
印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张24 字数638千字 2019年1月北京第3版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 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:98.00元

版权所有 违者必究

《膜分离技术基础》第三版 编著人员名单

王 湛 王 志 高学理

王 铎 贾玉香 赵 颂 袁学玲 宋 芃 班 旻 王璐莹
王乃鑫 安全福 张卫东 彭跃莲 张永刚 徐 源 王 群
王 剑 王小娟 张文海 张景隆 朱中亚 赵 爽 侯 磊
李 平 刘松柏 晋彩兰 李 倩

前 言

膜分离过程作为一项分离、浓缩、纯化高新技术，广泛应用于海水淡化、废水处理、食品加工等领域。膜应用年增长率达到14%~30%，有力地促进了经济社会及科技的发展。进入21世纪，世界各国都将膜技术列入优先发展的高新技术课题，设立专项，投入巨资，开展研发，使膜技术进入全面发展时期。因此，顺应市场需要及技术发展，大力普及推广膜技术具有重要的经济价值与现实意义。

《膜分离技术基础》自2000年首次出版以来，受到了广大读者的欢迎和肯定。本书第1版被348个图书馆收藏，累计引用达1480次，被118部科技书籍引用。2008年第2版出版后，又被328个图书馆收藏，引用达393次，被80部科技书籍引用。本书作为膜技术教材，在普及膜知识、传播膜技术方面发挥了积极的推动作用，产生了良好的社会效益。2008年，本书被评为“北京高等教育精品教材”。

本书的第3版是在2006年第2版的基础上，经修订、增补而成。同第2版相比，新增正渗透、膜蒸馏和膜基耦合分离过程及液膜技术3章内容。全书共13章，包括绪论、膜材料及其制备、反渗透、正渗透、纳滤、超滤、微滤、气体分离膜、电渗析与离子交换膜、渗透汽化、膜蒸馏、膜基耦合分离过程及液膜技术、膜反应器等内容，宗旨是全面系统地介绍常见膜过程的原理、特性、操作特点及其应用，是广大膜工作者了解、学习膜技术知识的基础教材。本书简明实用，可供高等院校相关专业本科生、研究生及工程技术人员参考使用。

本书第3版修订及编著分工如下：北京工业大学的王湛、李平、刘松柏修订第1章（绪论），北京工业大学的王湛、北京赛诺膜技术有限公司的张景隆、北京理工大学的赵爽修订第2章（膜的定义、分类、材料、制备及其应用），北京工业大学的王湛、北京碧水源科技股份有限公司的朱中亚、启迪桑德环境资源股份有限公司的侯磊修订第3章（微滤），天津大学的王志、赵颂修订第4章（超滤），北京林业大学的王璐莹修订第5章（纳滤），中国海洋大学的高学理、徐源、王群、王剑、王小娟修订第6章（反渗透），中国海洋大学的王铎编著第7章（正渗透），北京工业大学的王乃鑫、李倩修订第8章（渗透汽化），北京工业大学的安全福、张文海修订第9章（气体分离），中国海洋大学的贾玉香重新编著第10章（电渗析与离子交换），北京惠源三达水处理有限公司的张永刚、北京工业大学的彭跃莲、北京颖泰嘉和生物科技股份有限公司的晋彩兰编著第11章（膜蒸馏），北京化工大学的袁学玲、张卫东编著第12章（膜基耦合分离过程及液膜技术），北京工业大学的宋芃、班旻修订第13章（膜反应器）。全书最后由王湛、王志和高学理老师统编定稿。

全书在修改和补充过程中，参考了本领域前贤、同行的有关研究论文、专门书籍，在此向这些为膜技术发展做出贡献的前辈、同行及编著者表示衷心的感谢。本书在编写过程中，正值国家自然科学基金及北京市自然科学基金资助项目的研究时期，这些项目研究资料及资金支持也为完成本书的编著提供了必要的条件。

限于编者水平，书中疏漏及不妥之处在所难免，恳请广大读者和同行指正。

编著者于平乐园
2018年4月28日

第一版前言

膜分离过程作为一门新型的高分离、浓缩、提纯及净化技术，在近 30 年来发展迅速，已在各工业领域和科学研究中得到广泛的应用。1994 年，世界膜和膜组件的销售总值为 35 亿美元，并且每年以 14%~30% 的速度继续上升，到 2004 年预计将达 100 亿美元。膜分离过程是解决当代能源、资源和环境污染问题的重要高新技术，是可持续发展技术的基础。美国、日本等西方发达国家都将膜技术列入 21 世纪优先发展的高新技术之一。

在中国，随着膜技术的引进和国家各部委科研攻关研究的深入，膜技术已在海水、苦咸水淡化、工业废水处理、环境污染治理等领域获得成功的应用，显示出其强大的生命力。因此，适应市场需求，迅速普及和推广膜知识，是目前的迫切任务。

膜技术是一门涉及多学科的高新技术边缘学科，尽管国内陆续有这方面的译著、专著出版，但其读者对象都是针对具有一定膜分离基础知识的专家、学者、研究人员，而缺乏适用于大众的系统教材。有鉴于此，本书分绪论和膜的定义、反渗透、纳滤、超滤、微滤 5 章，比较全面系统地介绍了压力驱动膜过程的原理、特性、操作特点及其应用，是初学者学习膜技术知识的理想学习用书，同时也可供研究生、教师及工程人员参考。

全书由北京工业大学王树森教授审校。在编写过程中还引用了高从堦院士、M. T. Брык、E. A. Цапюк 教授、刘茉娥教授等人的专著，北京工业大学高以烜研究员、姚士仲、刘淑秀、纪树兰副教授、孟声、余远斌教授，北京海淀区汇文图书发行部谭隆全经理给予了大力帮助，在此谨向他们表示衷心的感谢。

限于编者水平，书中疏漏及不妥之处，恳请广大读者和同行赐教。

北京工业大学 王 湛 博士

2000 年 3 月于平乐园

第二版前言

膜分离过程作为一项高分离、浓缩、提纯及净化技术广泛应用于各工业领域,年增长率达到14%~30%,有力地促进了社会、经济及科技的发展。膜技术是21世纪优先发展的高新技术之一,已进入全面发展时期。西方发达国家都将膜技术列入21世纪优先发展的高新技术,投入巨资进行开发研究。在中国,膜分离同样得到了国家相关部门的高度重视,将之列为“六五”“七五”“八五”“九五”“十五”以及863、973计划的重点研究课题,给予专项资金支持,取得了重大进展,其成果已在海水淡化、工业废水处理、食品加工等领域得到广泛应用,显示出其强大的生命力,因此,顺应市场需要,大力普及推广膜技术具有重要的现实意义。

本书是在化学工业出版社2000年出版的《膜分离技术基础》一书的基础上经修改、增补而成的第二版,同第一版相比,本书增加了气体分离、电渗析、渗透汽化和膜反应器等内容以及相应的复习和思考题。全书共分十章,包括绪论、膜材料及其制备、反渗透、纳滤、超滤、微滤、气体分离、电渗析、渗透汽化和膜反应器等内容,力图全面系统地介绍常见膜过程的原理、特性、操作特点及其应用,是了解、学习膜技术知识的理想学习用书,同时还可供高等院校相关专业的本科生、研究生、教师及工程人员参考。

王湛、周翀修订书中的第1章~第6章,张阳编写第7章,江定国编写第8章,周翀编写第9章,刘美编写第10章。孙本惠教授审核第1章,高从堦院士审核第2章与第3章,姚士仲副教授审核第4章与第7章,刘忠洲研究员审核第5章与第6章,莫剑雄研究员与孟洪博士审核第8章,郭红霞博士审核第9章与第10章。全书最后由王湛、周翀统编。

全书在修改和补充过程中,参阅了大量相关论文与著述,特在此向各位作者及审核者表示衷心的感谢。本书在编写过程中正值国家自然科学基金及北京市自然科学基金的研究时期,这些项目的研究资料及资金支持也是完成本书的必要条件,在此一并致谢。

限于编者水平,书中疏漏及不妥之处在所难免,恳请广大读者和同行赐教、斧正。

编者

2006年4月

目 录

第 1 章 绪论	1	课后习题	6
1.1 膜及膜过程	1	参考文献	6
1.2 膜分离过程的特点	3		
1.3 膜分离过程的分类	3		
第 2 章 膜的定义、分类、材料、制备及其应用	7		
2.1 膜的定义	7	2.6 膜性能表征	23
2.2 膜的分类	7	2.6.1 膜的分离性能	23
2.2.1 按膜的材料分类	7	2.6.2 膜的透过性能	23
2.2.2 按膜的构型分类	7	2.6.3 膜的物理化学稳定性	24
2.2.3 按膜的用途分类	8	2.6.4 膜的经济性	24
2.2.4 按膜的作用机理分类	8	2.7 膜缺陷	24
2.3 膜材料	9	2.7.1 膜的微观结构	24
2.3.1 高分子分离膜材料	9	2.7.2 膜缺陷	24
2.3.2 无机膜材料	11	2.8 膜的应用	25
2.3.3 新型膜材料	12	2.8.1 膜的污染和劣化	25
2.4 膜的结构	13	2.8.2 膜的劣化和污染的防止方法	27
2.5 膜的制备	14	课后习题	27
2.5.1 高分子膜的制备	14	参考文献	27
2.5.2 无机膜的制备方法	19		
第 3 章 微滤	29		
3.1 概述	29	3.4.3 氟化合物类	40
3.2 微滤原理及其操作模式	31	3.4.4 聚烯烃类 (除聚氯乙烯)	40
3.2.1 微滤过程	31	3.4.5 聚碳酸酯	41
3.2.2 微滤分离机理	31	3.4.6 无机材料类	41
3.2.3 微滤操作模式	32	3.5 微滤膜的制备	42
3.3 微滤过程的数学描述	33	3.5.1 相转化法	42
3.3.1 基于膜表面吸附量或沉积量的 通量模型	33	3.5.2 溶出法	45
3.3.2 基于膜面上物理量变化的通量 模型	37	3.5.3 浸出法 (分相法)	45
3.4 典型的微滤膜材料	39	3.5.4 核径迹蚀刻法	46
3.4.1 纤维素酯类	39	3.5.5 拉伸法	47
3.4.2 聚酰胺类	40	3.5.6 辐射固化	48
		3.5.7 烧结法	48
		3.5.8 阳极氧化法	49

3.6 微滤膜储存和膜性能的评价方法	50	3.7 微滤装置(设备)及其应用	54
3.6.1 微滤膜的储存	50	3.7.1 微滤装置(设备)	54
3.6.2 微滤膜的一般性能	50	3.7.2 微滤技术的应用	56
3.6.3 微滤膜的形貌及关键性能的特征	51	课后习题	62
3.6.4 商业微滤膜	54	参考文献	62

第4章 超滤

4.1 概述	65	4.6 超滤膜结构表征及性能测定	78
4.2 超滤分离原理及操作模式	66	4.6.1 超滤膜的结构特点	78
4.2.1 超滤的过程特点	66	4.6.2 超滤膜的结构表征	79
4.2.2 超滤的分离机理	67	4.6.3 超滤膜的性能测定	81
4.2.3 超滤的操作模式	67	4.7 超滤膜污染及其清洗	83
4.3 超滤过程的数学描述	69	4.7.1 超滤膜污染机理	83
4.3.1 现象学模型	69	4.7.2 超滤膜污染的影响因素及控制策略	84
4.3.2 孔模型	69	4.7.3 超滤膜的清洗方式	88
4.3.3 阻力叠加模型	69	4.8 超滤膜组件及装置	88
4.3.4 浓差极化模型与凝胶模型	69	4.8.1 超滤膜组件的分类及特点	88
4.4 超滤膜材料	71	4.8.2 超滤膜组件的排列方式	90
4.4.1 有机高分子材料	71	4.8.3 超滤装置的配套设备及工艺流程	90
4.4.2 无机材料类	72	4.8.4 超滤过程分离效率的强化措施	91
4.4.3 超滤膜材料的现状及发展趋势	72	4.9 超滤技术的应用及发展前景	92
4.5 超滤膜的制备	73	4.9.1 超滤技术的应用	92
4.5.1 有机高分子超滤膜的制备	73	4.9.2 超滤技术的发展前景	98
4.5.2 无机超滤膜的制备	74	课后习题	99
4.5.3 超滤膜的制备工艺及装置	76	参考文献	99
4.5.4 超滤膜的储存方式	77		
4.5.5 超滤膜的现状及发展趋势	78		

第5章 纳滤

5.1 概述	104	5.4.2 复合膜的制备	120
5.1.1 纳滤的发展历史	104	5.4.3 疏松型纳滤膜制备	122
5.1.2 纳滤的特点	106	5.4.4 无机膜的制备	123
5.2 纳滤原理	106	5.4.5 膜改性	123
5.2.1 纳滤膜的性能评价	106	5.5 纳滤工艺及应用	124
5.2.2 纳滤过程的数学模型	108	5.5.1 纳滤膜组件及设备	124
5.3 纳滤膜材料	116	5.5.2 纳滤技术的工业应用	124
5.3.1 高分子纳滤膜材料	116	5.6 纳滤技术的未来发展趋势	129
5.3.2 无机纳滤膜材料	119	课后习题	130
5.4 纳滤膜制备	119	参考文献	130
5.4.1 非对称膜的制备	119		

第6章 反渗透

132

6.1 概述	132	6.6.2 反渗透膜的性能评价	172
6.1.1 全球反渗透技术的发展历程	132	6.7 反渗透膜的污染及防治措施	173
6.1.2 中国反渗透技术的发展历程	133	6.7.1 膜污染分类	173
6.1.3 反渗透技术的市场概况	134	6.7.2 膜污染成因及形成机理	173
6.2 反渗透的基本原理	134	6.7.3 膜污染预防措施	177
6.2.1 渗透与反渗透过程	134	6.7.4 反渗透膜的清洗、消毒和再生	182
6.2.2 渗透压及其计算方法	135	6.8 反渗透分离装置及膜成型机械装置	186
6.2.3 反渗透膜分离机理及分离规律	137	6.8.1 实验室规模的膜分离装置	186
6.3 反渗透过程的热力学	137	6.8.2 工业规模的膜分离装置	186
6.3.1 经典热力学	137	6.8.3 工业规模的膜成型装置	192
6.3.2 不可逆热力学	138	6.9 膜分离工艺流程及设计	194
6.3.3 不可逆过程的数学描述	138	6.9.1 预处理工艺的设计	194
6.3.4 不可逆过程的热力学基本方程	139	6.9.2 段与级的概念及膜组件排列组合方式的确定	195
6.4 反渗透过程的传质机理及模型	140	6.9.3 反渗透的后处理系统	199
6.4.1 溶解-扩散理论	140	6.9.4 辅助设备及主要零部件	202
6.4.2 优先吸附-毛细孔流动理论	142	6.9.5 设备的操作与维修	203
6.4.3 形成氢键理论	148	6.9.6 经济性分析	203
6.4.4 其他传质理论	149	6.10 反渗透的应用案例	204
6.5 反渗透膜的制备与成膜机理	153	6.10.1 海水淡化	204
6.5.1 典型的反渗透膜材料	153	6.10.2 苦咸水淡化	205
6.5.2 制膜液的选择	156	6.10.3 纯水和超纯水生产	205
6.5.3 非对称反渗透膜的制备工艺	158	6.10.4 料液脱水浓缩	211
6.5.4 复合型反渗透膜的制备工艺	163	6.10.5 工业废水处理及回用	213
6.5.5 新型反渗透膜材料及膜性能预测手段	168	6.10.6 饮用水处理	215
6.5.6 反渗透膜的保存及使用	170	6.11 反渗透技术的发展趋势	215
6.6 反渗透膜的结构表征与性能评价	171	课后习题	216
6.6.1 反渗透膜的结构表征	171	参考文献	216
第7章 正渗透		220	
7.1 正渗透概述	220	7.6.2 正渗透膜的结构参数与表征	230
7.2 正渗透原理	220	7.6.3 正渗透膜的性能参数与测定	231
7.3 正渗透膜过程	221	7.7 正渗透汲取液	232
7.3.1 正渗透膜过程的特点	222	7.7.1 无机汲取液	233
7.3.2 内浓差极化与外浓差极化	222	7.7.2 有机汲取液	233
7.4 典型的正渗透膜材料及其制备方法	224	7.7.3 挥发型汲取液	233
7.4.1 醋酸纤维素正渗透膜	225	7.7.4 磁性汲取液	233
7.4.2 聚酰胺复合正渗透膜	226	7.7.5 水凝胶	234
7.4.3 聚苯并咪唑正渗透膜	226	7.8 正渗透膜过程的应用	234
7.4.4 其他正渗透膜材料	227	7.8.1 淡化	234
7.5 正渗透膜组件	228	7.8.2 浓缩	235
7.5.1 板框式膜组件	228	7.8.3 正渗透-膜生物反应器联用	235
7.5.2 螺旋卷式膜组件	228	7.8.4 能源	235
7.5.3 管式膜组件	229	7.9 正渗透膜过程的发展前景	236
7.5.4 正渗透水袋	229	课后习题	236
7.6 正渗透膜的结构表征及其性能测定	230	参考文献	236
7.6.1 正渗透膜的形态结构表征	230		

第 8 章 渗透汽化	239
8.1 渗透汽化概述	239
8.1.1 渗透汽化的发展历史及其应用	239
8.1.2 我国渗透汽化技术的发展及其 应用	240
8.2 渗透汽化的基本原理	240
8.2.1 渗透汽化分离机理	240
8.2.2 渗透汽化操作模式	241
8.3 渗透汽化过程的数学描述	243
8.3.1 溶解-扩散模型	243
8.3.2 孔流模型	245
8.4 渗透汽化膜的性能表征	245
8.5 典型的渗透汽化膜材料	246
8.5.1 聚合物渗透汽化膜	246
8.5.2 有机/无机杂化渗透汽化膜	248
8.5.3 分子筛渗透汽化膜	249
8.6 渗透汽化膜的制备方法	250
8.7 渗透汽化的工业应用及发展前景	251
8.7.1 渗透汽化装置	251
8.7.2 渗透汽化的应用	252
8.7.3 渗透汽化应用中存在的问题	254
课后习题	255
参考文献	255
第 9 章 气体分离膜	258
9.1 气体分离膜概述	258
9.2 气体分离膜的分离机理及数学描述	259
9.2.1 多孔膜分离机理	259
9.2.2 非多孔膜分离机理	261
9.3 典型的气体分离膜材料	263
9.3.1 有机高分子材料	263
9.3.2 无机材料	268
9.3.3 金属有机骨架化合物	269
9.3.4 有机/无机杂化材料	270
9.4 气体分离膜的制备	271
9.5 气体分离膜的评价	273
9.5.1 溶解度系数	273
9.5.2 渗透系数	274
9.5.3 扩散系数	275
9.5.4 分离系数	276
9.6 气体分离膜系统及其应用	278
9.6.1 气体分离膜系统	278
9.6.2 气体分离膜的应用	280
9.7 气体分离膜技术未来的发展方向	283
9.8 商业气体分离膜	284
课后习题	284
参考文献	285
第 10 章 电渗析与离子交换膜	287
10.1 电渗析基本原理	287
10.1.1 电渗析的工作原理	287
10.1.2 电渗析的基本过程与伴随 过程	288
10.2 电渗析过程的质量传递现象	289
10.2.1 基本传质方程	289
10.2.2 电解质通过离子交换膜的质量 传递	290
10.3 面向电渗析过程的离子交换膜	291
10.3.1 离子交换膜的基本概念	291
10.3.2 离子交换膜的分类	291
10.3.3 离子交换膜的制备	292
10.3.4 离子交换膜的表征	295
10.4 电渗析器	299
10.4.1 隔板	300
10.4.2 电极	301
10.5 电渗析的应用	301
10.5.1 电渗析在给水处理中的应用	301
10.5.2 电渗析在废水和废气处理中的 应用	302
10.5.3 电渗析在化工生产中的应用	302
10.5.4 电渗析在生物制品和食品 工业中的应用	302
课后习题	303
参考文献	303

第 11 章 膜蒸馏	306
11.1 膜蒸馏的概述	306
11.1.1 膜蒸馏的原理及特征	307
11.1.2 膜蒸馏工艺分类	308
11.2 膜蒸馏传递机理	309
11.2.1 传质过程	309
11.2.2 传热过程	312
11.3 膜蒸馏用膜	313
11.3.1 膜特性参数	313
11.3.2 膜材料	314
11.3.3 膜蒸馏用膜的制备方法	316
11.3.4 膜蒸馏用膜的疏水改性	318
11.3.5 膜蒸馏用膜的发展趋势	318
11.4 操作参数	320
11.5 膜污染及膜润湿	321
11.6 膜组件	323
11.7 膜组件的优化	323
11.8 膜蒸馏集成过程	323
11.9 膜蒸馏的应用	325
11.10 膜蒸馏的发展方向	326
课后习题	326
参考文献	326
第 12 章 膜基耦合分离过程及液膜技术	330
12.1 均相混合物分离过程中的非均相分离问题	330
12.2 膜接触器概述	331
12.3 膜接触器中膜材料的选择	332
12.3.1 膜润湿或浸润对传质的影响	332
12.3.2 吸收膜材料的选择	333
12.3.3 萃取膜材料的选择	333
12.4 膜组件结构	333
12.5 膜接触器传质过程的影响因素	334
12.5.1 膜吸收技术传质过程的影响因素	334
12.5.2 膜萃取技术传质过程的影响因素	336
12.6 中空纤维膜接触器的传质模型	336
12.6.1 管程传质关联式	337
12.6.2 膜相传质关联式	337
12.6.3 壳程传质关联式	337
12.7 膜接触器传质过程的强化研究	339
12.7.1 通过膜接触器结构优化设计强化传质	339
12.7.2 加入第三相强化传质	339
12.7.3 通过外场作用强化传质	339
12.8 膜接触器的应用研究及发展前景	340
12.8.1 膜吸收技术的应用	340
12.8.2 膜萃取技术的应用	341
12.9 液膜技术	342
12.9.1 液膜发展概述	342
12.9.2 同级萃取-反萃膜过程的优势	342
12.9.3 液膜构型	343
12.9.4 传质的影响因素	346
12.9.5 液膜分离技术的传质机理及传质模型	347
12.9.6 液膜的应用研究	348
课后习题	349
参考文献	349
第 13 章 膜反应器	355
13.1 膜反应器概述	355
13.1.1 膜反应器的定义和特征	355
13.1.2 膜反应器中膜的功能	356
13.2 用于水处理的膜生物反应器	356
13.2.1 膜生物反应器概述	356
13.2.2 膜生物反应器的数学描述	357
13.2.3 膜生物反应器的种类	359
13.2.4 膜生物反应器对各种污染物的去除效果	361
13.2.5 水处理过程中的膜污染及其控制	362
13.2.6 膜生物反应器在水处理中的应用	365
课后习题	368
参考文献	368

第1章 绪论

本章内容 >>>

1.1 膜及膜过程

课后习题

1.2 膜分离过程的特点

参考文献

1.3 膜分离过程的分类

本章要求 >>>

1. 了解膜、膜过程和膜工业的发展历史。
2. 了解膜将来的发展路径和今后优先研究的方向。
3. 掌握膜过程的分类及分离特点。

1.1 膜及膜过程

膜在自然界中，特别是在生物体内是广泛而恒久地存在着的，它与生命起源和生命活动密切相关，是一切生命活动的基础。膜过程在许多自然现象中发挥了重大的作用，在现代经济发展和人民的日常生活中也扮演着重要的角色。

在早期的生活和生产实践中，人类就已不自觉地接触膜和应用了膜过程。2000多年以前，我国古人就在酿造、烹饪、炼丹和制药的实践中利用了天然生物膜的分离特性，如“莞蒲厚酒”“弊簞淡卤”及“海井”淡化海水等。但在其后漫长的历史进程中，膜技术在我国没有得到应有的发展^[1]。在250多年之前，国外研究者 Nollet 就注意到水能自发地扩散穿过猪膀胱进入到酒精溶液这一现象，直到1864年 Traube 才成功研制出人类历史上第一张人造膜——亚铁氰化铜膜。然而，膜及膜过程的研究并没有获得突破性的进展甚至曾一度被迫停顿。20世纪中叶后，随着物理化学、聚合物化学、生物学、医学和生理学等学科的深入发展并趋于完整和系列化，现代分析技术的发展和各种新型膜材料及制膜技术的不断开拓，现代工业对节能、资源再生、环境污染消除的需求加强，各种膜分离技术才开始在水的脱盐和纯化、石油化工、轻工、纺织、食品、生物技术、医药、环境保护等领域得到应用。20世纪50年代以后，人们终于在大规模生产高通量、无缺陷的膜和紧凑的、高面积/体积比的膜分离器上取得突破，从而掀起了研制各种分离膜，发展不同膜过程的高潮。每10年就有一种新的膜技术进入工业应用^[2]。膜分离技术开始作为一门新型的高分离、浓缩、提纯及净化技术在各个工业过程得到广泛应用^[3]。膜科学发展史和膜工业发展史见表1-1和表1-2。

膜技术主要应用在四大方面：分离（微滤、超滤、反渗透、电渗析、气体分离、渗透汽化、渗析）、控制释放（治疗装置、药物释放装置、农药持续释放、化肥的控制释放）、膜反应器（膜生物反应器、催化膜反应器）和能量转换（电池隔膜、燃料电池隔膜、电解器隔膜、固体聚电解质）等。

表 1-1 膜科学发展史^[2]

年份	科学家	主要内容
1748	Abbe Nollet	水能自发地穿过猪膀胱进入酒精溶液,发现渗透现象
1827	Dutrochet	名词:渗透(osmosis)的引入
1831	J. V. Mitchell	气体透过橡胶膜的研究
1855	Fick	发现了扩散定律,至今用于通过膜的扩散。制备了早期的人工半渗透膜
1861~1966	Graham	发现气体通过橡皮有不同的渗透率,发现渗析(dialysis)现象
1867	Moritz Taube	制成了第一张合成膜
1860~1977	Van't Hoff, Tranbe,Preffer	渗透压定律
1906	Kahlenberg	观察到烃/乙醇溶液选择透过橡胶薄膜
1917	Kober	引入渗透汽化(pervaporation)名词
1911	Donnan	Donnan 分布定律。研究了分子带电荷体的形成、电荷分布、Donnan 电渗析和伴生传递的平衡现象
1922	Zsigmondy Bachman, Fofiol 等	微孔膜用于分离极细粒子,初期的超滤和反渗透(膜材料为赛璐酚和再生纤维素)
1920	Mangold, Michaels, Mobain 等	用赛璐酚和硝化纤维素膜观察了电解质和非电解质的反渗透现象
1930	Teorell, Meyer, Sievers	进行了膜电势的研究,是电渗析和膜电极的基础
1944	William Kolff	初次成功使用了人工肾
1950	Juda, Mcrae	合成膜的研究,发明了电渗析、微孔过滤和血液透析等分离过程。
1960	Loeb-Sourirajan	用相转化法制备了非对称反渗透膜
1968	N. N. Li	发明了液膜
1980	Cadotte 和 Peterson	用界面聚合法共同研制出具有高脱盐率的反渗透超薄复合膜(RO-TFC 膜)
1986	罗马膜蒸馏专题讨论会	对膜蒸馏过程的命名及相关的专业术语进行了讨论
1989	Kazuo Yamamoto	浸没式膜生物反应器

表 1-2 膜工业发展史^[2]

分离过程	年份	厂商	目前主要厂商
微滤	1925	Sartorius	Millipore Corp., Pall corp., Asahi Chemical
电渗析	1960	Ionics Inc.	Ionics Inc., Tokuyama Soda, Asahi Glass
反渗透	1965	Haxens Industry General Atomics	Film Tech./DOW, Hydronautics/Nitto, Torray, Koch, GE
渗析	1965	Enka(AKZO)	Enka/AKZO, Gambro, Asahi Chemical
超滤	1970	Amicon Corp.	Amicon Corp., Koch Eng. Inc., Nittl Denko
控制释放	1975	Alza Corp.	Alza Corp., Ciba. SA
气体分离	1980	Permea(DOW)	Permea/Air Prod., Ube Ind., Hoechst/Celanese
渗透汽化	1990	GFT GmbH	
膜生物反应器	2002~2005	Kubota	Kubota, Zenon

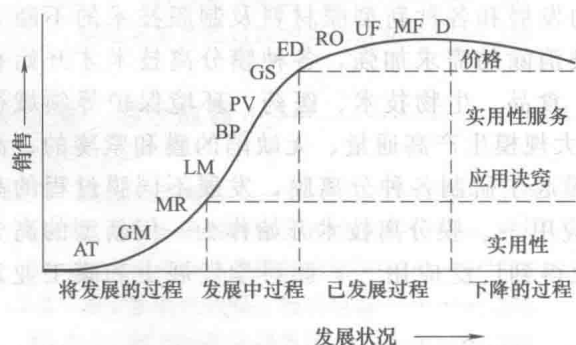


图 1-1 膜技术发展状况和销售趋势^[4]

D—渗析; MF—微滤; UF—超滤; RO—反渗透; ED—电渗析;
GS—气体分离; PV—渗透汽化; BP—双极膜; LM—液膜;
MR—膜反应器; GM—闸膜; AT—活化传递

膜过程是以不同结构与性能的膜为决定因素的分离过程。然而,膜在使用中常常遇到污染与劣化问题。膜材料、膜的形成机理、膜结构的控制、料液的预处理、组件流体力学条件的优化和膜清洗等构成了膜领域中的重要内容。

膜科学目前的主要发展方向包括:膜集成过程、膜杂化过程、水的电渗离解、细胞培养的免疫隔离、膜反应器、催化膜和手征膜。

膜市场中各个膜过程的销售和发展状况、增长趋势和未来的市场潜力见图 1-1 和表 1-3。

表 1-3 各种膜过程应用的附加值^[4]

应用	膜	组件	系统	产品
水脱盐	低	中等	高	高
水净化	很低	中等	中等	高
人工肾	很低	很低	中高	很高
天然气处理	中等	中等	中等	低
N ₂ 覆盖	中等	中等	低	低
空气富氧	中等	中等	低	低
生化分离	中等	高	低	高
传感器	很低	—	—	很高
治疗与系统	很低	—	很高	很高
氯碱电解	高	—	低	低

在当今世界能源短缺、水荒和环境污染日益严重的情况下，膜技术的开发与利用得到世界各国的普遍重视。全世界膜和膜组件的年均增长率达 14%~30%。膜技术成为 20 世纪末到 21 世纪中期最有发展前途的高技术之一。更严的环保法规、更高的能源和原材料价格将进一步刺激膜市场的发展。膜技术已成为解决当前能源、资源和环境污染问题的重要高新技术及可持续发展技术的基础^[2]。

1.2 膜分离过程的特点

不同膜过程具有不同的机理，适用于不同的对象和要求。过程简单、设备体积小、经济性较好、分离系数较大、一般无相变、可在常温下连续操作、可实现集成或杂化、可直接放大、节能、高效、无二次污染、膜性能具有可调性、可专一配膜等是膜过程的共同优点。例如，与传统分离方法相比，用反渗透法淡化海水能源消耗要低得多（表 1-4）。

表 1-4 几种方法淡化海水的能源消耗比较^[5]

分离方法	动力消耗/(kW·h/m ³)	热量消耗/(kJ/m ³)
理论值	0.72	2577
反渗透(回收率 40%)	3	16911
冷冻	9.3	33472
溶剂萃取	25.6	92048
多级闪蒸	62.8	225936

当常规分离方法不能经济高效地实现物质的分离时，膜分离作为一种新型的分离技术与常规的分离单元结合起来作为一个单元来运用就特别适用了。例如，膜渗透汽化过程可用于蒸馏塔加料前破坏恒沸点混合物。膜过程在食品加工、医药、生化技术领域有其独特的适用性，产品可保留原有的风味及营养。膜技术特别适用的场合为：①化学性质或物理性质相似的化合物的混合物；②结构的或取代基位置的异构物混合物；③含有受热不稳定组分的混合物。但膜使用过程中的浓差极化、膜的污染及劣化等都会使膜技术不能充分发挥其效能而影响膜的寿命。表 1-5 为反渗透与蒸发两种方法对西莲果汁成分的影响。

表 1-5 反渗透与蒸发两种方法对西莲果汁成分的影响^[5]

组分		乙酸乙酯	丁酸乙酯	己酸乙酯	维生素 C
蒸发	过程损失(质量	20.6	94.5	99.4	100
反渗透	分数)/%	0	0	13.8	9.9

1.3 膜分离过程的分类

目前已工业化的膜过程主要有：微滤、超滤、反渗透、纳滤、渗析、电渗析、气体分离和渗透汽化(表1-6)。其中，反渗透、纳滤、超滤、微滤、气体分离等膜过程都属于以压力为驱

表 1-6 已工业化的膜过程的分类及其基本特征^[6]

过程	分离目的	透过的组分	截留组分	透过组分在料液中含量	推动力	传递机理	膜类型	进料和透过的物态	简图
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 大分子溶质	压力差 (约 100 kPa)	筛分	多孔膜	液体或气体	
超滤 UF	溶液脱大分子、大分子溶质 脱小分子、大分子溶质的分级	小分子溶液	1 ~ 20 nm 分子溶质	大量溶剂、少量小分子溶质	压力差 (100 ~ 1000 kPa)	筛分	非对称膜	液体	
纳滤 NF	溶剂脱有机物、脱高价离子、软化、脱色、浓缩、分离	溶剂、低价小分子溶质	1 nm 以上溶质	大量溶剂、低价小分子溶质	压力差 (500 ~ 1500 kPa)	溶解扩散 Donna 效应	非对称膜或复合膜	液体	
反渗透 RO	溶剂脱溶质、含小分子溶质的溶液浓缩	溶剂、可被电渗析截留的组分	0.1 ~ 1 nm 小分子溶质	大量溶剂	压力差 (1000 ~ 10000 kPa)	优先吸附、细管流动、溶解扩散	非对称膜或复合膜	液体	
渗析 D	大分子溶质的溶液脱小分子、小分子溶质的溶液脱大分子	小分子溶质或较小的溶质	> 0.02 μm 截留、血液透析中 > 0.005 μm 截留	较小组分或溶剂	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	电势差 电渗透	反离子经膜的离子迁移	离子交换膜	液体	
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	压力差 (1000 ~ 10000 kPa)、浓度差 (分压差)	溶解-扩散、分子筛分、努森扩散	均质膜、复合膜、非对称膜、多孔膜	气体	
渗透汽化 PVAP	挥发性液体混合物分离	膜内易溶组分或易挥发组分	不易溶解组分或较大、较难挥发物	少量组分	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、透过物为气态	
乳化和膜相 (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	在液膜中难溶解组分	少量组分在有混合液中,也可以是大量的组分	浓度差、pH 值	促进传递和溶解扩散传递	液膜	通常为液体,也可作为气体	

动力的膜分离过程（压力驱动膜过程）。图 1-2 是压力驱动膜工艺的分类及其对应的被分离微粒或分子的大小。膜过程仍处在不断发展与完善之中，其所需的研究改进及发展趋势见表 1-7。

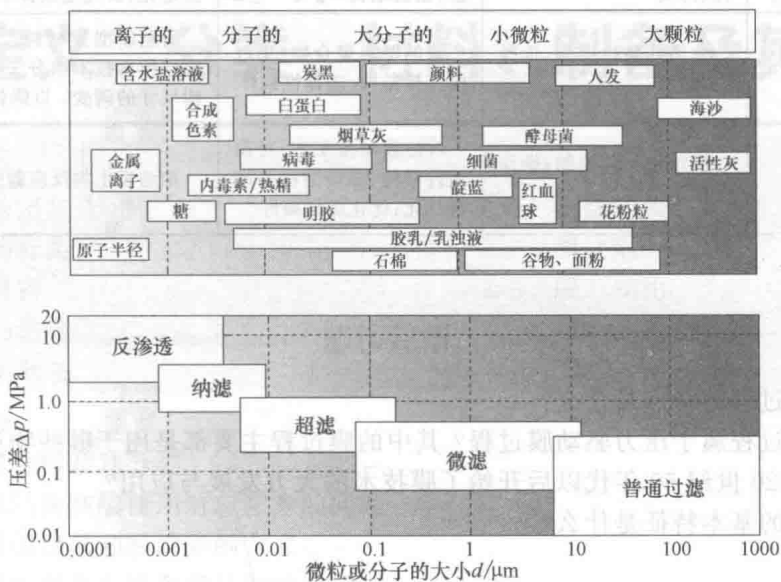


图 1-2 压力驱动膜工艺的分类及其对应的被分离微粒或分子的大小

表 1-7 各膜过程所需的研究改进及发展趋势^[7-11]

过程	问题	解决方法	发展趋势
电渗析	化学和热稳定性、选择渗透性、水迁移和污染	新聚合物、高电荷密度、交联、组器设计	开发高化学和热稳定性、高选择渗透性、抗污染强的离子交换膜；以双极膜为基础的水解离技术
渗析	热稳定性、污染、生物相容性	聚合物共混、表面改性、镶嵌结构	开发高性能的膜材料
气体分离	化学和热稳定性、选择性和通量	新的壁层聚合物、更好的支撑体、选择性载体	开发高性能的膜材料；优化工艺流程
渗透汽化	化学和热稳定性、选择性和通量	新的壁层聚合物、更好的支撑体、选择性载体	制备高性能化的混合基质膜
膜蒸馏	传质、传热机理的研究；通量较小；膜污染；能耗高	减小浓度极化和温度极化；料液中加盐；选择合适的操作条件	化学物质的浓缩与回收和液体食品的浓缩加工；大型膜组件结构设计和制备以及工艺流程和操作条件的优化
反渗透	化学和热稳定性、低通量、污染、水/有机物分离	新的壁层聚合物、更好的支撑体、更好的组器设计	研究开发具有低能耗、抗污染、耐高温、耐高压和特种分离等性能的反渗透膜组件
纳滤	膜污染；纳滤浓水和清洗水的处理；不够彻底的分离效果	选择合理的预处理工艺，选择合适的纳滤膜种类，膜组件构型设计及操作方式优化	孔隙尺寸的控制；开发具有可控制或者智能膜面化学性质、膜面电荷的膜材料
微滤、超滤	化学和热稳定性、孔径分布、膜污染	对已有膜材料进行改性；利用新材料和新结构发展新型大孔膜；更好的组器设计	高通量、抗污染；孔径均一化，提升分离性能；孔径精密调变，以适应不同的应用过程
人工器官 (肝、肾、胰)	化学和热稳定性、选择渗透性、水迁移和污染	新聚合物、高电荷密度、交联	开发新的膜体系和对现有膜体系进行改性，力求接近或达到生物膜的性能