

国家科普知识重点图书

高新技术科普丛书

膜技术

郑领英
王学松
编著

出版社



国家科普知识重点图书

高新技术科普丛书

膜 技 术

郑领英 王学松 编著

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

膜技术/郑领英,王学松编著. —北京:化学工业出版社,2000.11(2001.6重印)
(高新技术科普丛书)
ISBN 7-5025-2968-3

I. 膜… II. ①郑… ②王… III. 膜-分离-技术普及读物 IV. TQ028.8-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 69167 号

高新技术科普丛书

膜 技 术

郑领英 王学松 编著

总 策 划:陈逢阳 周伟斌

责任编辑:宋向雁

责任校对:李 丽 李 林

封面设计:田彦文

*

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)

发行电话:(010)64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 6½ 字数 170 千字

2000 年 11 月第 1 版 2001 年 6 月北京第 3 次印刷

印 数:6001—9000

ISBN 7-5025-2968-3/TQ·1293

定 价:15.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

《高新技术科普丛书》编委会

主任

路甬祥 中国科学院院长，中国科学院院士，
中国工程院院士

委员

汪家鼎	清华大学教授，中国科学院院士
闵恩泽	中国石油化工集团公司石油化工科学研究院 教授，中国科学院院士，中国工程院院士
袁 权	中国科学院大连化学物理研究所研究员， 中国科学院院士
朱清时	中国科学技术大学教授，中国科学院院士
孙优贤	浙江大学教授，中国工程院院士
张立德	中国科学院固体物理研究所研究员
徐静安	上海化工研究院（教授级）高级工程师
冯孝庭	西南化工研究设计院（教授级）高级工程师

内 容 提 要

分离膜是具有选择透过性能的一种功能膜，在工业生产中已经得到广泛应用。本书主要介绍以分离膜为核心的膜分离技术，具体内容包括：膜分离技术的基本原理和特点；分离膜的材料及制膜技术；膜分离技术与其他分离方法的区别及其重要特性；重点介绍膜分离技术在各工业领域中的实际应用和取得的成就；最后论述 21 世纪膜分离技术的发展方向。

本书可供政府部门领导、企事业单位管理人员、科技工作者和大专院校师生阅读参考。

序

数万年来，人类一直在了解、开发、利用我们周围的自然界，同时不断地认识着自身，科学技术也从一开始就随着人类的生存需求而产生和发展着。人类发展史充分验证了邓小平“科学技术是第一生产力”的论断。科学技术的发展，促进了人类文明和社会的发展。

21 世纪是信息时代，21 世纪是生命科技的世纪，21 世纪是新材料和先进制造技术迅速发展和广泛应用的时代，21 世纪是高效、洁净和安全利用新能源的时代，21 世纪是人类向空间、海洋、地球内部不断拓展的世纪，21 世纪是自然科学发生重大变革、取得突破性进展的时代。科学技术的发展、新技术的不断涌现，必将引起新的产业革命，对我国这样的发展中国家来说，既是挑战，也是机遇，而能否抓住发展机遇，关键在于提高全民族的科学文化水平，造就一支具有科学精神、懂得科学方法、具有知识创新和技术创新能力的高素质劳动者队伍。所以，发展教育和普及科学知识、弘扬科学精神、提倡科学方法是我们应对世纪挑战的首要策略。为此，1999 年 8 月，江总书记在视察中国科学院大连化学物理研究所时进一步强调了科普工作的重要性：“在加强科技进步和创新的同时，我们应该大力加强全社会的科学普及工作，努力提高全民族的科学文化素质。这项工作做好了，就可以为科技进步和创新提供广泛的群众基础。”

为了普及和推广高新技术，化学工业出版社组织几位两院院士和专家编写了《高新技术科普丛书》。本套丛书的特点是：介绍当今科学产业中的一些高新技术原理、特点、重要地位、应用及产业化的现状与发展前景；突出“新”，介绍的新技术、新理论和新方法不仅经实践证明是成熟、可靠的，而且是有应用前景的实用技术；力求深入浅出，图文并茂，知识性、科学性与通俗性、可读性及趣味性的统一，并充分体现科学思想和科学精神对开拓创新的重要作用。

《高新技术科普丛书》涉及与我国经济和社会可持续发展密切相关的高新技术，第一批9个分册包括绿色化学与化工、基因工程技术、纳米技术、高效环境友好的发电方式——燃料电池、最新分离技术（如超临界流体萃取、吸附分离技术、膜技术）、化学激光、生物农药等。本套丛书以后还将陆续组织出版多种高新技术分册。相信该套科普丛书对宣传普及科技知识、科学方法和科学精神，正确地理解、掌握科学，提高全民族的素质将会起到积极的作用。

洛角祥

2000年9月

前 言

随着科学技术的不断发展,“膜”这个名词已越来越多地在科研、生产和人们的生活中出现。尽管它不过是极薄的一层,却威力巨大,神通无比。当然,这里指的不是普通的塑料薄膜或皂泡液膜,而是那些具有特殊性能的功能膜。功能膜有很多种:有的能识别物质;有的能导电、导光;有的具有反应性能;有的能起分离作用等。

在众多的功能膜中具有选择透过性能的分离膜占有特殊的地位。它已经广泛地应用在当前大多数工业生产中。而且被认为将在21世纪的工业技术改造中起战略作用,是21世纪最有发展的高新技术之一。朱镕基总理在九届全国人大三次会议的政府工作报告中说到“要大力开发和推广对传统产业升级起关键作用、有共性的高新技术”,膜技术就是其中之一。

作为一本高级科普读物,本书力求通过形象化的语言,向读者完整地介绍以分离膜为核心的膜分离技术,使读者通过本书对什么是膜分离技术、它的基本原理和特点以及主要应用有一个整体的了解。

本书共分7章。第1章导论,概括介绍膜分离技术的基本原理、特点及其发展史。第2章分离膜,重点介绍目前广泛应用的有机高分子聚合物(以下简称高聚物)分离膜的材料、特征、分类及其制膜技术。第3章膜分离技术,着重介绍以分离膜为核心的膜分离技术在工业上应用时与别的分离方法不同之处,主要介绍设备和工艺流程上的一些重要特点。第4章介绍现在已经实现工业应用的12种膜分离过程。第5章是本书重点,分六个方面,以具体例子详细介绍膜分离技术在各工业领域已经取得的成就。第6章是对膜分离技术今后发展的展望,重点论述了21世纪膜分离技术发展的几个大方向。第7章介绍了我国膜分离技术的发展过程和现状,并提出了作

者对今后我国膜分离技术发展的粗浅看法，供读者参考。全书各章内容之间既有相互联系和交叉渗透，又有相对独立性和完整性，可以分别阅读。

本书由中国科学院大连化学物理研究所郑领英、王学松共同编写。其中前言部分及第 1、2、6、7 章由郑领英编写；第 3、4 章由王学松编写；第 5 章是由两人合写的，王学松负责 1、3、4 节，郑领英负责 2、5、6 节。

中国科学院大连化学物理研究所科技处和袁权院士及其所在研究室在本书编写过程中给予了大力支持，特此致谢。

目 录

第 1 章 导论	1
1.1 分离技术在人类生产和生活中的重要作用	1
1.2 分离和膜分离	2
1.3 膜分离的基本原理	3
1.4 膜分离技术的特点	4
1.5 膜分离技术的发展史	6
1.6 膜分离的应用及市场	8
第 2 章 分离膜	11
2.1 分离膜应具备的基本条件	11
2.1.1 分离性	11
2.1.2 透过性	12
2.1.3 物理、化学稳定性	13
2.1.4 经济性	14
2.2 膜材料	14
2.2.1 高聚物膜材料	14
2.2.2 无机膜	20
2.3 高聚物分离膜的形态结构	21
2.3.1 高聚物分离膜的形态结构	22
2.3.2 分离膜的形态结构与性能的关系	22
2.3.3 分离膜形态结构的测定	24
2.4 分离膜分类	26
2.4.1 按膜的材料分类	27
2.4.2 按膜的形态结构分类	27
2.4.3 按膜的用途分类	27
2.4.4 按膜的作用机理分类	27
2.5 高聚物分离膜的制造方法	28
2.5.1 浸沉凝胶相转化法 (L-S 法)	28

2.5.2 复合膜的制法	31
第3章 膜分离装置与工艺	32
3.1 膜组件的主要形式与比较	33
3.1.1 板框式	33
3.1.2 圆管式	35
3.1.3 螺旋卷式	37
3.1.4 中空纤维式	39
3.1.5 各种膜组件的比较	40
3.2 膜分离装置的基本流程	42
3.3 膜分离装置的操作工艺	43
3.3.1 膜分离过程中的浓差极化	43
3.3.2 前处理与膜的再生	45
第4章 现已应用的膜过程	48
4.1 反渗透	48
4.2 纳滤	50
4.3 超过滤	51
4.4 微孔过滤	52
4.5 透析	56
4.6 电渗析	57
4.7 气体分离	60
4.8 渗透蒸发	64
4.9 控制释放	68
4.10 液膜	70
4.11 膜蒸馏	71
4.12 膜反应器	73
4.12.1 酶膜生物反应器	74
4.12.2 钯膜反应器	75
第5章 膜分离技术的应用	77
5.1 水的脱盐与净化	77
5.1.1 海水与苦咸水淡化	77
5.1.2 电厂锅炉供水脱盐	83
5.1.3 超纯水制备	84
5.1.4 城市家庭饮用水的净化	86

5.1.5	纳滤膜技术在饮用水处理方面的应用	89
5.2	在食品工业的应用	91
5.2.1	乳品加工	93
5.2.2	酒类生产	96
5.2.3	果汁加工	99
5.2.4	酶制剂生产	101
5.2.5	其他	103
5.3	在医疗、卫生方面的应用	107
5.3.1	医疗、卫生用水	107
5.3.2	药品生产	111
5.3.3	医疗应用	121
5.3.4	中药提炼	127
5.4	在石油、化工方面的应用	129
5.4.1	液膜法进行铀的分离与回收	129
5.4.2	膜法由合成氨弛放气中回收氢气	129
5.4.3	膜法回收有机蒸气	132
5.4.4	膜法制取富氧空气	133
5.4.5	液膜法氨基酸的生成与分离	137
5.4.6	膜法回收油田三次采油中的二氧化碳	138
5.4.7	渗透蒸发法用于无水乙醇的生产	141
5.4.8	中空纤维超滤膜在油田注水中的应用	142
5.5	在环境工程的应用	146
5.5.1	电泳漆废水	147
5.5.2	电镀废水	148
5.5.3	纤维工业废水	152
5.5.4	造纸工业废水	155
5.5.5	含油、脱脂废水	157
5.5.6	其他废水	158
5.6	其他应用	162
5.6.1	膜与生物技术	162
5.6.2	国防上的应用	167
5.6.3	在交通、运输方面的应用	169
5.6.4	脱气膜(气液分离膜)	172

第 6 章 论 21 世纪膜分离技术的发展	173
6.1 从技术上需要分析	173
6.1.1 研究新材料、开发新工艺	173
6.1.2 开发不同膜分离过程或膜分离与其他分离方法联合使用的 工艺流程	176
6.1.3 开发膜分离与传统的分离技术相结合的新型膜分离过程	177
6.1.4 进一步开发膜分离与反应过程相结合的膜反应过程	180
6.1.5 发展膜科学	181
6.2 从应用上需要分析	183
第 7 章 我国膜分离技术概况	185
7.1 发展过程	185
7.1.1 液体分离膜的发展	185
7.1.2 膜法气体分离的发展	187
7.1.3 其他	187
7.2 现状	188
7.2.1 研究与开发	188
7.2.2 生产与应用	188
7.2.3 学术交流	189
7.2.4 存在的问题与差距	190
7.3 几点建议	192
主要参考资料	195

第 1 章 导 论

1.1 分离技术在人类生产和生活中的重要作用

在原始社会，人类完全靠大自然中“天生”的东西来解决生活中的一切需要。为了求得生存和改善生活条件，人类不断地与大自然进行斗争，在改造客观世界中形成了生产力，并使之不断发展。随着生产力自低级向高级发展，人类不断改善自己的物质生活，同时也创造了文化。

地球上的物质，绝大多数是与其他物质混在一起的（称为混合物）。天然存在的单纯物质少之又少。生产实践证明，将地球上的各种各样混合物进行分离和提纯是提高生产和改善生活水平的一种重要途径。由于发明了冶炼术，把金属从矿石中分离出来，使人类从石器时代进入铜器时代，大大提高了生活的质量，开始向文明社会进军。放射性铀的同位素分离成功，迎来了原子能时代，原子能的和平利用使我们生活水平又大大提高了一步。将水和空气中微量杂质除去的分离技术，大幅度提高了超大规模集成电路元件的成品合格率，使它得以实现商品化生产。深冷分离技术使我们从混合气体中分离出纯氧、纯氮和纯氢，获得了接近绝对零度的低温，为科学研究和生产技术提供了极为宽广的发展基础，为火箭提供了具有极大推力的高能燃料。从水中除去盐和有毒物质的蒸馏、吸附、萃取等分离技术，使我们能从取之不尽的大海中提取淡水，从工、农业污水中回收干净水和其他有用的东西。

当代工业的三大支柱是材料、能源和信息。这三大产业的发展都离不开新的分离技术。人类生活水平的进一步提高也有赖于新的分离技术。在 21 世纪，分离技术必将日新月异，再创辉煌。

1.2 分离和膜分离

将自然界的混合物分开可以采取各种方法。例如将海水加热蒸发，使水变成蒸汽，再把蒸汽冷却，就可以把海水中的盐除去，得到可以饮用的淡水，这种方法叫做蒸馏。又如我们可以用吸附方法，用活性炭除去水中含有的有机致癌物质；用变压吸附方法，以分子筛为吸附剂通过改变压力，实现空气中的氧气与氮气的分离。

混合物之所以能被分离，是由于它们之间的物理或化学性质有所差异。我们就是利用这些差异将其分开的。性质完全相同的物质称为元素和化合物，元素和化合物是不能被分离的。性质愈相近，分离就愈困难，反之亦然。例如水与油比较容易分开，水与酒精就不易分开。这是因为水与酒精都具有较强的极性（分子上都具有羟基），而油的分子上只有无极性的 C—C 键和 C—H 键。又如氮与氢较易分离，而氮与氧则较难分开，这是因为氮的相对分子质量为 28，氢的相对分子质量为 2，二者相差悬殊，而氧的相对分子质量为 32，与氮很接近的缘故。

分离技术的发展与人类的生产实践密切相关。伴随着生产力的发展、科学技术的进步，分离的方法也从简到繁、技术从低级到高级、工艺从一种方法到多种联用……，不断地改进、创新，提高质量，降低成本，以满足人类对生活改善日新月异的需求。例如：从简单的蒸馏发展到减压蒸馏、多级闪蒸、压汽蒸馏；从简单的吸附发展到变压吸附、气相色谱、高压液相色谱；从筛网发展到精密过滤、膜分离等。

膜分离是在 20 世纪初出现，20 世纪 60 年代后迅速崛起的一门分离新技术。顾名思义，膜分离是利用一张特殊制造的、具有选择透过性能的薄膜，在外力推动下对混合物进行分离、提纯、浓缩的一种分离新方法。这种薄膜必须具有使有的物质可以通过、有的物质不能通过的特性。膜可以是固相、液相或气相。目前使用的分离膜绝大多数是固相膜。

物质透过分离膜的能力可以分为两类：一种借助外界能量，物质发生由低位向高位的流动；另一种是以化学位差为推动力，物质发生由高位向低位的流动。表 1-1 列出一些主要膜分离过程的推动力。

表 1-1 主要膜分离过程的推动力

推 动 力	膜 过 程
压力差	反渗透、超滤、微滤、气体分离
电位差	电渗析
浓度差	透析、控制释放
浓度差（分压差）	渗透气化
浓度差加化学反应	液膜、膜传感器

1.3 膜分离的基本原理

由于分离膜具有选择透过特性，所以它可以使混合物质有的通过、有的留下。但是，不同的膜分离过程，它们使物质留下、通过的原理有的类似，有的完全不一样。我们将在第四章分别进行介绍。本节仅作概括的描述。

总的说来，分离膜之所以能使混在一起的物质分开，不外乎两种手段。

(1) 根据它们物理性质的不同——主要是质量、体积大小和几何形态差异，用过筛的办法将其分离。微滤膜分离过程就是根据这一原理将水溶液中孔径大于 50nm 的固体杂质去掉的。图 1-1 是反渗透(Reverse osmosis RO)、超滤(Ultrafiltration UF)、微滤(Micro-filtration MF)和一般过滤(Filtration F)能去掉水中固体颗粒范围的示意图。但反渗透的分离机理不是物理性质不同，将在下面说明。

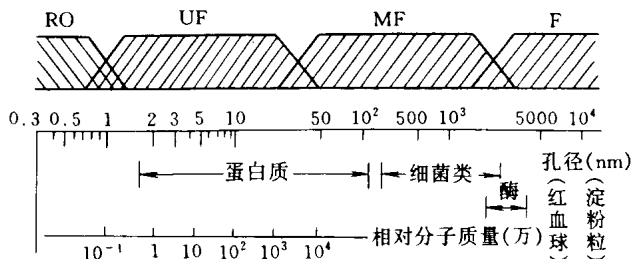


图 1-1 各种反渗透膜的截留区段

(2) 根据混合物的不同化学性质。物质通过分离膜的速度取决于以

下两个步骤的速度，首先是从膜表面接触的混合物中进入膜内的速度（称溶解速度），其次是进入膜内后从膜的表面扩散到膜的另一表面的速度。二者之和为总速度。总速度愈大，透过膜所需的时间愈短；总速度愈小，透过时间愈久。溶解速度完全取决于被分离物与膜材料之间化学性质的差异，扩散速度除化学性质外还与物质的分子量有关。混合物质透过的总速度相差愈大，则分离效率愈高，反之，若总速度相等，则无分离效率可言。例如反渗透一般用于水溶液除盐。这是因为反渗透膜是亲水性的高聚物，水分子很容易进入膜内，在水中的无机盐离子（ Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- ……）则较难进入，所以经过反渗透膜的水就被除盐淡化了。

1.4 膜分离技术的特点

在膜分离出现之前，已经有很多分离技术在生产中得到广泛的应用。例如：蒸馏、吸附、吸收、萃取、深冷分离等。与这些传统的分离技术相比，膜分离具有以下特点。

第一，膜分离通常是一个高效的分离过程。例如，在按物质颗粒大小分离的领域，以重力为基础的分离技术最小极限是微米（ μm ），而膜分离却可以做到将相对分子质量为几千甚至几百的物质进行分离（相应的颗粒大小为纳米， nm ）。又如，与扩散过程相比，在蒸馏过程中物质的相对挥发度的比值大都是个位数，难分离的混合物有时仅比1稍大一点。而膜分离的分离系数要大得多。如乙醇浓度超过90%的水溶液已接近恒沸点，蒸馏很难分离。但渗透气化的分离系数为几百。再如氮和氢的分离，常规方法不仅要在非常低的温度下进行，而且 H_2 （氢）/ N_2 （氮）的相对挥发度很小。在膜分离中，用聚砜膜分离氮、氢，分离系数为80左右，聚酰亚胺膜则超过120。这是因为蒸馏过程的分离系数主要决定于混合物中各物质的物理、化学性质，而膜分离中还加入了高聚物材料的物性、结构、形态等因素，因此显示了异乎寻常的高性能。由于高聚物材料是如此多种多样，这就为膜分离技术的发展提供了广阔的天地。

第二，膜分离过程的能耗（功耗）通常比较低。大多数膜分离过程都不发生“相”的变化。对比之下，蒸发、蒸馏、萃取、吸收、