

时 钧 袁 权 高从堦 主编

膜技术手册

MOJISHU SHOUCE

化学工业出版社



S1.174073
217

膜 技 术 手 册

时 钧 袁 权 高从堦 主编

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

膜技术手册/时钧,袁权,高从增主编.—北京:化学工业出版社,2001.1
ISBN 7-5025-2760-5

I.膜… II.①时…②袁…③高… III.薄膜技术-技术手册 IV.TB43-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 11757 号

膜 技 术 手 册

时 钧 袁 权 高从增 主编

责任编辑:陈 丽 郭长生

责任校对:顾淑云

封面设计:蒋艳君

*

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)64982511

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

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 52 $\frac{3}{4}$ 字数 1790 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2760-5/TQ·1216

定 价: 120.00 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

《膜技术手册》编辑委员会

顾 问 汪家鼎 石 松 石定环

编委会主任 时 钧

编委会副主任 袁 权 高从堦 顾觉生

编委会委员 (以姓氏笔划为序)

邓麦村 朱长乐 刘忠洲 张维润 郑领英

徐纪平 徐南平 戴猷元

审 稿 人 名 单

时 钧 陈观文 孟广耀 王世昌 高以烜 姚复宝

郑领英 江成璋 石 松 徐纪平 汪家鼎 戴猷元

袁乃驹 曹竹安 刘国铨 朱康杰

《膜技术手册》编写人员名单

第 1 章	袁 权	中国科学院院士 研究员
第 2 章	郑领英	研究员
	徐纪平	研究员
	曹义鸣	研究员
第 3 章	徐南平	教授
第 4 章	朱长乐	教授
第 5 章	刘忠洲	研究员
	续曙光	副研究员
第 6 章	王从厚	研究员
	邓麦村	研究员
第 7 章	高从堦	中国工程院院士 研究员
	胡振华	高级工程师
	俞三传	副研究员
	高以堦	教授
	徐荣安	高级工程师
	刘玉荣	研究员
	柴天禹	高级工程师
	杨荣新	高级工程师
第 8 章	宫美乐	教授级高级工程师
	任德谦	教授级高级工程师
	殷 琦	教授
	陈益荣	教授级高级工程师
第 9 章	高从堦	中国工程院院士 研究员
	朱 琮	主任医师
第 10 章	张维润	教授级高级工程师
	莫剑雄	研究员
第 11 章	曹义鸣	研究员
	陈 华	副研究员
第 12 章	蒋维钧	教授
第 13 章	顾忠茂	教授
	万印华	博士
	朱国斌	教授
第 14 章	虞星炬	研究员
	陈光文	博士
	袁 权	中国科学院院士 研究员
第 15 章	戴猷元	教授
	余立新	副教授
第 16 章	商振华	研究员
第 17 章	马小军	研究员
	解玉冰	博士
	王 勇	

内 容 提 要

本书由中科院院士时钧,袁权,工程院院士高从增组织国内膜技术领域几十位专家编撰而成。全书共分十七章,主要包括导言,合成膜材料制备和表征,无机膜,传递过程,膜污染,膜器,反渗透和纳滤,微滤和超滤,渗析,电渗析和离子交换膜,气体分离,渗透汽化,液膜,膜反应器;膜蒸馏、萃取和吸收,亲和膜,控制释放等。

本书具有系统性、全面性和权威性,涵盖各种类型的膜过程,包括成熟的,发展中的,以及新出现的过程,介绍了各种膜过程的基础理论,基本原理,膜传递过程原理,工程设计计算方法和应用实例,包括一些经验数据及其适用条件。

本书介绍了膜分离技术在海水淡化,水质处理,气体回收和增浓,超纯水制备,食品工业,医疗卫生,石油加工等领域的应用和成果。

化工、石油化工、环境工程、食品工业、电子行业、医疗医药等领域的工程技术人员,研究人员,大专院校师生等可以参考本书,以指导有关的科研、生产、教学。

目 录

第1章 导言	1	3.1.2 分类	84
1.1 膜和膜分离过程的特征	1	3.1.3 结构	85
1.2 膜和膜过程的发展历史	2	3.2 无机膜的结构与性能表征	85
1.2.1 膜科学技术发展史	2	3.2.1 概述	85
1.2.2 我国膜科学技术发展简况	3	3.2.2 多孔无机膜孔结构的表征	85
1.3 膜	4	3.2.3 无机膜材料性质的表征	91
1.3.1 材料和分类	4	3.3 无机膜的制备	91
1.3.2 主要制备方法	4	3.3.1 概述	91
1.3.3 膜组件	5	3.3.2 多孔陶瓷支撑体的制备	92
1.4 膜分离过程	5	3.3.3 非对称微滤膜的制备	94
1.4.1 常用的膜分离过程	5	3.3.4 溶胶-凝胶法	96
1.4.2 发展中的新膜过程	11	3.3.5 阳极氧化法	101
1.4.3 膜分离与各化工分离和反应过程的 结合	14	3.3.6 分相法	101
1.5 应用总览	14	3.3.7 有机聚合物热分解法	102
1.6 现状与展望	18	3.3.8 多孔膜的改性	103
1.6.1 现状	18	3.3.9 致密膜的制备	103
1.6.2 展望	18	3.4 无机膜组件及成套化装置	105
参考文献	20	3.4.1 概述	105
第2章 高分子分离膜材料、制备及表征	21	3.4.2 膜元件	105
2.1 高分子分离膜材料	21	3.4.3 膜组件	106
2.1.1 纤维素衍生物类	21	3.4.4 过滤过程	107
2.1.2 聚砜类	24	3.5 无机膜在分离和净化中的应用	109
2.1.3 聚酰胺类	25	3.5.1 概述	109
2.1.4 聚酰亚胺类	26	3.5.2 在食品工业中的应用	109
2.1.5 聚酯类	27	3.5.3 在生物化工与制药工业中的应用	111
2.1.6 聚烯烃类	28	3.5.4 在环保工程中的应用	114
2.1.7 乙烯类聚合物	30	3.5.5 无机膜用于气体净化	116
2.1.8 含硅聚合物	31	3.5.6 无机膜用于气体分离	117
2.1.9 含氟聚合物	32	3.6 无机膜催化反应器	118
2.1.10 甲壳素类	33	3.6.1 概述	118
2.2 有机高分子分离膜的制备	33	3.6.2 无机膜催化反应器的结构及分类	118
2.2.1 均质膜	33	3.6.3 无机催化膜反应器的主要应用	118
2.2.2 非对称膜	39	3.6.4 无机催化膜反应器的数学模拟	120
2.2.3 膜的成型工艺	58	3.6.5 无机膜催化反应器的工业化面临的 问题和发展前景	120
2.3 有机高分子分离膜的表征	60	参考文献	121
2.3.1 膜的性能	60	第4章 膜分离中的传递过程	127
2.3.2 膜的结构	65	4.1 引言	127
2.3.3 膜的孔径测定	70	4.2 物质通过膜的传递过程	127
第3章 无机膜	84	4.2.1 传递机理为基础的膜传递模型	128
3.1 前言	84	4.2.2 非平衡热力学为基础的膜传递模型	137
3.1.1 概述	84		

4.2.3 膜内基本传质形式简介	140	6.5.1 中空纤维式膜组件的特点	197
4.2.4 膜分离传递过程中的主要参数	142	6.5.2 毛细管式膜组件的特点	198
4.3 膜外传递过程	156	6.5.3 中空纤维膜组件的排列方式	198
4.3.1 膜表面传质过程	156	6.5.4 中空纤维膜组件的结构	199
4.3.2 膜分离中传质过程的实验测定	161	6.6 电渗析器	199
4.3.3 膜分离传递过程中的其他内容简介	164	6.6.1 电渗析器的结构类型	199
符号表	166	6.6.2 电渗析器的主要部件	200
参考文献	167	6.6.3 电渗析器结构应具备的条件	201
第5章 膜过程的浓差极化和膜污染	171	6.7 实验室用膜设备	201
5.1 导论	171	6.7.1 微滤/超滤装置	202
5.2 浓差极化	171	6.7.2 反渗透装置	204
5.2.1 浓差极化定义	171	6.7.3 气体渗透和陶瓷膜反应器装置	204
5.2.2 浓差极化的危害	171	6.8 膜器件设计中应考虑的主要因素	204
5.2.3 膜过程的浓差极化的测定	171	6.8.1 流型与流道	205
5.2.4 减少浓差极化的方法	171	6.8.2 微滤用膜组件的设计要点	205
5.3 膜污染	171	6.8.3 反渗透用膜组件的设计要点	206
5.3.1 膜污染定义	171	6.8.4 超滤用膜组件的设计要点	207
5.3.2 膜污染程度测定	172	6.8.5 渗透汽化用膜组件的设计要点	207
5.3.3 污染物的种类	172	6.8.6 浓差极化	208
5.3.4 影响膜污染的因素	172	6.8.7 装填密度	210
5.3.5 污染的数学模型	173	6.8.8 密封与粘接	210
5.3.6 膜污染的分析方法	173	6.8.9 预处理与清洗	211
5.3.7 减少或防止膜污染的方法	173	6.9 膜器件的特性比较与发展趋势	213
5.3.8 膜清洗	176	6.9.1 特性比较	213
5.3.9 膜的物化特性表征	177	6.9.2 选用原则	216
参考文献	177	6.9.3 发展趋势	217
第6章 膜器件	180	6.10 膜器件的规格性能和应用	220
6.1 膜器件分类	180	6.10.1 微滤膜器件的规格性能和应用	220
6.1.1 膜器件定义	180	6.10.2 超滤膜器件的规格性能和应用	223
6.1.2 膜器件的基本类型	180	6.10.3 反渗透膜器件的规格性能和应用	231
6.1.3 构成膜器件的基本要素	180	6.10.4 纳滤膜器件的规格和性能	238
6.2 板框式	184	6.10.5 气体分离膜器件的规格性能和应用	240
6.2.1 板框式膜组件的特点	184	6.10.6 渗透汽化用膜器件概况	244
6.2.2 系紧螺栓式	187	参考文献	245
6.2.3 耐压容器式	187	第7章 反渗透和纳滤	247
6.2.4 褶皱式	187	7.1 绪言	247
6.2.5 垫套式膜组件	188	7.1.1 发展概况	247
6.3 圆管式	189	7.1.2 渗透和反渗透	247
6.3.1 圆管式膜组件的特点	189	7.1.3 反渗透和纳滤膜及组器件	247
6.3.2 内压型	190	7.1.4 反渗过程的特点和应用	248
6.3.3 外压型	191	7.1.5 纳滤过程特点和应用	248
6.3.4 无机和陶瓷膜组件	192	7.2 反渗透分离机理	248
6.4 螺旋卷式	193	7.2.1 溶解扩散模型	248
6.4.1 螺旋卷式膜组件的特点	193	7.2.2 优先吸附——毛细孔流动模型	249
6.4.2 螺旋卷式的结构	193	7.2.3 形成氢键模型	249
6.4.3 制造中应注意的问题	195	7.2.4 Donnan 平衡模型	250
6.5 中空纤维式	196		

7.2.5 其他分离模型	250	8.1 超滤	336
7.3 反渗透和纳滤膜的制备	250	8.1.1 国内外发展概况	336
7.3.1 膜材料	250	8.1.2 超滤分离的特性和应用范围	336
7.3.2 膜的分类	252	8.2 超滤过程的基本原理	336
7.3.3 非对称反渗透膜的制备和成膜机理	252	8.2.1 基本工作原理	336
7.3.4 复合反渗透膜的制备和成膜机理	256	8.2.2 浓差极化和污染	338
7.3.5 不同构型的膜的制备	257	8.3 超滤膜	340
7.4 反渗透膜和纳滤膜结构和性能表征	258	8.3.1 制膜材料	340
7.5 反渗透和纳滤组器技术	258	8.3.2 超滤膜的制作方法	341
7.6 反渗透和纳滤工艺过程设计	264	8.3.3 制膜设备	341
7.6.1 系统设计要求	264	8.3.4 超滤膜的保存方法	341
7.6.2 浓差极化	266	8.3.5 超滤膜的结构特点和性能表征	342
7.6.3 溶度积和饱和度	267	8.3.6 超滤膜的检测方法	342
7.6.4 过程基本方程式	267	8.4 超滤器	343
7.6.5 工艺流程及其特征方程	270	8.4.1 实验用超滤器	343
7.6.6 装置的组件配置和性能	273	8.4.2 工业用超滤器	343
7.6.7 基本设计内容和过程	275	8.5 超滤工艺过程与工程设计计算	344
7.7 反渗透和纳滤系统及运行	276	8.5.1 前处理	344
7.7.1 预处理系统	276	8.5.2 超滤系统工艺流程设计	345
7.7.2 反渗透和纳滤装置	289	8.5.3 超滤工艺过程基本方程与工程计算	346
7.7.3 辅助设备和主要零部件	291	8.6 超滤的操作参数	350
7.7.4 设备的操作与维修	296	8.6.1 流速	350
7.7.5 清洗、再生、消毒和存放技术	299	8.6.2 操作压力及压力降	350
7.7.6 计算机监控	303	8.6.3 回收比和浓缩水排放量	350
7.8 典型的反渗透和纳滤应用实例	307	8.6.4 工作温度	351
7.8.1 海水淡化	307	8.7 超滤系统的运行管理	351
7.8.2 苦咸水淡化	310	8.7.1 预处理系统	351
7.8.3 纯水和超纯水制备	311	8.7.2 超滤装置的使用	353
7.8.4 反渗透脱水浓缩	319	8.7.3 配套设备	354
7.8.5 纳滤膜软化	321	8.7.4 操作管理与维修保养	355
7.8.6 纳滤纯化和浓缩	321	8.8 超滤膜组器的污染及清洗再生技术	356
7.8.7 反渗透法废液处理	324	8.8.1 物理清洗法	356
7.9 反渗透和纳滤的经济性	326	8.8.2 化学清洗法	357
7.9.1 成本考虑的基础	326	8.9 超滤技术的应用	357
7.9.2 直接投资	327	8.9.1 净化	357
7.9.3 间接投资成本	328	8.9.2 浓缩	358
7.9.4 操作成本	328	8.9.3 废水处理	360
7.9.5 投资回收成本	329	8.9.4 其他应用	361
7.9.6 评价成本的方法	329	8.10 微滤	361
7.9.7 敏感性分析	329	8.10.1 国内外发展概况	361
7.9.8 小规模特种系统	331	8.10.2 微孔滤膜的性能、分离特性和应用范围	362
7.9.9 国内外 RO 代表性成本示例	331	8.10.3 微孔滤膜的材质、品种和规格	363
7.10 展望	332	8.11 微孔膜过滤的分离理论	363
符号表	332	8.11.1 并流微过滤的理论	363
参考文献	333	8.11.2 错流微过滤的理论	366
第 8 章 微滤和超滤	336		

8.12 微孔滤膜的制备	368	9.3.2 透过多孔膜的传质	396
8.12.1 相转化法制微孔滤膜	368	9.3.3 渗透导管中的层流传质	397
8.12.2 拉伸法制微孔膜	369	9.3.4 渗析中的传质参数	397
8.12.3 烧结法制微孔滤膜	369	9.3.5 血液透析中的传质过程	399
8.12.4 粒子轰击刻蚀法制微孔膜	369	9.4 膜组件设计	400
8.13 微孔滤膜的结构和理化性能测定	369	9.4.1 血液净化膜	400
8.13.1 一般性能测定	371	9.4.2 渗(透)析器的设计	403
8.13.2 微孔滤膜孔性能测定	371	9.4.3 渗(透)析器	405
8.14 微孔膜过滤器	377	9.4.4 过程和系统设计	408
8.14.1 平板式微孔膜过滤器	377	9.5 渗析的应用	409
8.14.2 筒式微孔过滤器	378	9.5.1 透析膜技术在医学领域的应用	409
8.14.3 实验室用微孔膜过滤器	378	9.5.2 工业应用	415
8.14.4 选择过滤器需要注意的几个因素	379	9.5.3 成本估算	419
8.15 微孔过滤技术的应用	379	符号表	420
8.15.1 微孔膜过滤在医药卫生方面的应用	379	参考文献	420
8.15.2 微孔滤膜在生物化学中的应用	380	第10章 电渗析和离子交换膜	421
8.15.3 微孔滤膜过滤技术在饮料工业方面的应用	381	10.1 概述	421
8.15.4 微孔滤膜在电子行业生产中的应用	381	10.1.1 电渗析发展概况	421
8.15.5 在油田注水方面的应用	382	10.1.2 电渗析基本原理	422
8.15.6 微孔膜过滤在民用保健等方面的应用	383	10.1.3 电渗析基本过程与伴随过程	422
附表一 微孔膜的应用范围(仅供参考)	383	10.1.4 电渗析技术的特点	423
附表二 国外主要的微孔膜及生产厂商(仅供参考)	384	10.2 基础理论	424
附表三 国外主要的无机微孔膜生产厂(仅供参考)	385	10.2.1 电渗析过程能耗	424
附表四 国外主要的金属微孔滤膜生产厂(仅供参考)	385	10.2.2 离子交换膜的选择透过性	424
附表五 国内主要的微孔膜系列产品生产厂(仅供参考)	386	10.2.3 Donnan平衡理论	425
附表六 国内主要超滤膜及组器生产厂及产品	387	10.2.4 电渗析过程的基本传质方程	426
附表七 国外主要超滤膜及组器生产厂及产品	387	10.3 离子交换膜	427
参考文献	388	10.3.1 离子交换膜的制备	427
第9章 渗析	391	10.3.2 离子交换膜的性能	431
9.1 概述	391	10.3.3 交换容量、含水量与膜的传质性能的关系	433
9.2 渗析膜	391	10.3.4 膜的传质特性参数	436
9.2.1 渗析膜及其材质	391	10.3.5 国内外商品化离子交换膜	437
9.2.2 渗析膜的结构	392	10.4 极化	442
9.2.3 渗析膜的性能和表征	392	10.4.1 极化现象	442
9.2.4 透析膜生物相容性	394	10.4.2 极限电流公式的推导	442
9.3 传质过程	396	10.4.3 极化现象的研究方法	444
9.3.1 溶解扩散理论——在均相膜中传质	396	10.4.4 极化现象的解释	448
		10.4.5 影响极化电流的诸因素	450
		10.5 电渗析器	451
		10.5.1 压滤型电渗析器结构	451
		10.5.2 电渗析器水力学设计	451
		10.5.3 电渗析电极	454
		10.5.4 电渗析器组装方式	457
		10.6 工艺过程设计	459
		10.6.1 基础计算式	459
		10.6.2 极限电流密度的确定	460

10.6.3 常用流程及计算式	462	11.4 气体分离膜结构及性能表征	518
10.6.4 原水的利用	464	11.4.1 分离膜结构	518
10.6.5 EDR 装置	466	11.4.1.1 膜孔径	519
10.6.6 预处理	468	11.4.1.2 膜孔隙率	519
10.6.7 电渗析脱盐场地的布置	469	11.4.1.3 膜厚	519
10.7 应用	470	11.4.1.4 膜结构(孔径、孔隙率等) 测试方法	519
10.7.1 天然水脱盐	470	11.4.2 分离膜性能	522
10.7.2 海水浓缩制盐	474	11.4.2.1 溶解度系数	522
10.7.3 废水处理	475	11.4.2.2 扩散系数	522
10.7.4 食品、医药工业中的应用	478	11.4.2.3 渗透系数	524
10.7.5 氯碱电解工业的应用	479	11.4.2.4 分离系数	526
10.7.6 双极膜过程的应用	482	11.4.2.5 耐压强度	526
10.7.7 工程经济性	484	11.4.3 影响分离膜性能其他重要因素	526
10.7.8 离子交换膜技术研究动向	485	11.4.3.1 膜耐热性	526
符号表	485	11.4.3.2 膜寿命	526
基本参考文献	486	11.4.3.3 玻璃态聚合物膜的塑化现象	528
参考文献	486	11.5 膜分离器	529
第 11 章 气体膜分离过程	489	11.5.1 引言	529
11.1 概述	489	11.5.2 流型	530
11.2 气体分离膜及分离原理	491	11.5.3 板框式分离器	530
11.2.1 分离膜分类	491	11.5.4 螺旋卷式分离器	530
11.2.2 气体膜分离原理	491	11.5.5 中空纤维式分离器	531
11.2.2.1 分子流	491	11.6 分离器的模型化	532
11.2.2.2 粘性流	491	11.6.1 渗透速率方程和有关定义	532
11.2.2.3 表面扩散流	492	11.6.2 影响膜分离结果的几个重要因素	534
11.2.2.4 毛细管凝聚机理	493	11.6.2.1 气相传质阻力	534
11.2.2.5 分子筛筛分机理	494	11.6.2.2 分离器内流动不均匀性	534
11.2.2.6 溶解-扩散机理	494	11.6.2.3 膜的非对称结构的影响	534
11.2.2.7 双吸附-双迁移机理	495	11.6.2.4 分离器内流动压力降	535
11.3 气体分离膜制造工艺	498	11.6.2.5 流型	535
11.3.1 相转化法	500	11.6.3 中空纤维式分离器用于二组分分 离的严格算法	535
11.3.1.1 气相凝胶法	500	11.6.3.1 原料气走丝外	535
11.3.1.2 蒸发凝胶法	500	11.6.3.2 原料气走丝内	538
11.3.1.3 热凝胶法	500	11.6.4 二组分分离的简化算法	539
11.3.1.4 湿法制膜	500	11.6.4.1 忽略膜两侧压力降的简化模型	539
11.3.1.5 干法制膜	501	11.6.4.2 近似计算方法	540
11.3.1.6 干-湿法制膜	501	11.6.5 中空纤维膜分离器用于多组分分离 的模型化	540
11.3.1.7 湿-湿(双浴法)制膜	501	11.6.5.1 严格算法	540
11.3.2 平板膜制造工艺	503	11.6.5.2 简化算法	541
11.3.3 中空纤维膜制造工艺	504	11.6.6 中空纤维膜分离器的设计型计算	542
11.3.4 相转化成膜机理	505	11.6.7 两组分分离螺旋卷式分离器的 模型化	542
11.3.4.1 铸膜液体热力学	505	11.7 分离器的级联	543
11.3.4.2 铸膜液在蒸发过程传质动力学	512		
11.3.4.3 铸膜液沉浸过程传质动力学	513		
11.3.4.4 传质动力学模型应用	515		
11.3.4.5 支撑层中指状孔形成机理	517		

11.8 应用	544	12.5 过程设计	599
11.8.1 合成氨弛放气中氢回收	545	12.5.1 流程与工艺条件的确定	599
11.8.2 从石油炼厂尾气中回收氢	546	12.5.2 进行过程设计的试验依据	601
11.8.3 其他含氢气体中氢的分离	548	12.5.3 膜面积的计算	601
11.8.4 钯膜制取超纯氢	549	12.5.4 过程的热衡算	602
11.8.4.1 钯膜制取超纯氢的基本原理	549	12.5.5 膜组件内的流动阻力	602
11.8.4.2 钯合金扩散装置制取超纯氢	550	12.5.6 渗透汽化过程的附属设备	603
11.8.4.3 支撑钯膜氢分离器制取高纯氢	551	12.5.7 过程的优化	604
11.8.5 膜法富氧	552	12.5.8 原料预处理与膜的清洗	604
11.8.5.1 膜法制富氧空气的操作方式	553	12.6 应用	605
11.8.5.2 医疗用富氧机	553	12.6.1 引言	605
11.8.5.3 富氧助燃	553	12.6.2 有机物脱水	605
11.8.5.4 经济性比较	555	12.6.3 水中脱除有机物	609
11.8.6 膜法富氮	555	12.6.4 有机物的分离	611
11.8.7 氢回收	557	12.6.5 蒸汽渗透	614
11.8.8 天然气脱湿	558	12.6.6 与其他过程的联合应用	619
11.8.9 压缩空气脱湿	559	12.7 展望	619
11.8.10 天然气脱二氧化碳	560	符号表	620
11.8.11 沼气和油田气脱二氧化碳	562	基本参考文献	621
11.8.12 膜法气/液分离	563	参考文献	621
11.8.13 膜法有机蒸气脱除与回收	564	第13章 液膜	626
11.8.13.1 工艺流程	565	13.1 引言	626
11.8.13.2 操作参数对分离性能的影响	566	13.2 概述	626
11.8.13.3 膜法与吸收等传统方法的比较	567	13.2.1 定义与特征	626
参考文献	567	13.2.2 液膜构型	627
第12章 渗透汽化	573	13.2.3 液膜传质机理	628
12.1 绪言	573	13.3 乳化液膜	631
12.1.1 发展简史	573	13.3.1 制乳	631
12.1.2 主要研究开发单位	574	13.3.2 分散-提取-澄清	641
12.1.3 过程简介	576	13.3.3 静电破乳	648
12.1.4 过程特点	577	13.4 支撑液膜分离技术	652
12.2 基本理论	577	13.4.1 支撑液膜的类型	652
12.2.1 渗透汽化的基本原理和主要操作指标	577	13.4.2 支撑液膜传质推动力——热力学问题	654
12.2.2 渗透汽化的推动力和传递过程	578	13.4.3 支撑液膜的传质动力学	655
12.2.3 组分在膜中的溶解和传递过程	579	13.4.4 支撑液膜工程问题	658
12.2.4 液相主体到膜面的传递过程	584	13.5 液膜应用	660
12.2.5 影响过程的因素	586	13.5.1 湿法冶金	660
12.3 渗透汽化膜	587	13.5.2 废水处理	661
12.3.1 渗透汽化膜和膜材料	587	13.5.3 生物制品提取	664
12.3.2 渗透汽化膜的制造	589	13.5.4 生物医学	664
12.3.3 渗透汽化膜	590	13.5.5 烃类混合物分离	664
12.4 渗透汽化膜器	597	13.5.6 气体分离	664
12.4.1 概述	597	13.5.7 其他方面的应用	665
12.4.2 板框式膜组件	597	13.6 经济估算	665
		13.7 液膜新进展	666
		13.7.1 流动液膜(包容液膜)	666

13.7.2 液体薄膜渗透萃取	667	15.1.3.4 体系界面张力和穿透压	752
13.7.3 静电式准液膜	668	15.1.4 中空纤维膜萃取过程的设计	753
13.7.4 内耦合萃取交替	669	15.1.4.1 各分传质系数关联式	753
参考文献	670	15.1.4.2 壳程流动非理想性和壳程子 通道模型	754
第14章 膜反应器	678	15.1.4.3 中空纤维膜萃取过程的强化	755
14.1 引言	678	15.1.4.4 中空纤维膜器的串联和并联	756
14.2 概述	679	15.1.5 同级萃取反萃膜过程	756
14.2.1 膜反应器的定义和特征	679	15.1.5.1 同级萃取反萃膜过程的特点	756
14.2.2 膜反应器中膜的功能	679	15.1.5.2 同级萃取反萃膜过程的传质 模型	757
14.2.3 膜反应器的分类	681	15.1.5.3 同级萃取反萃膜过程的强化	757
14.3 膜反应器的实用工程和工艺	683	15.1.6 膜萃取过程的应用前景	758
14.3.1 膜的选择	683	15.1.6.1 膜萃取过程防止溶剂污染的 优势	758
14.3.2 功能性催化膜的制备	685	15.1.6.2 有机废水处理	758
14.3.3 膜反应器的结构	686	15.1.6.3 金属萃取	758
14.3.4 浓差极化和膜的污染	688	15.1.6.4 发酵膜萃取耦合过程	758
14.3.5 其他工程工艺问题	689	符号表	759
14.4 膜反应器的理论模型	691	参考文献	759
14.4.1 模型设计的原理和方法	691	15.2 膜吸收	760
14.4.2 膜反应器中的反应动力学	691	15.2.1 概述	760
14.4.3 膜反应器中的传质	691	15.2.1.1 膜吸收过程的特点	760
14.4.4 膜反应器模型和行为分析	695	15.2.1.2 膜吸收过程的种类	760
14.5 膜反应器用于催化反应过程	708	15.2.2 膜吸收的传质模型	760
14.5.1 应用概貌	709	15.2.2.1 气体充满膜孔的总传质系数	760
14.5.2 膜反应器在涉氢反应中的应用	718	15.2.2.2 吸收剂充满膜孔的总传质系数	760
14.5.3 膜反应器在烃类选择氧化中的应用	722	15.2.2.3 同时解吸吸收的总传质系数	761
14.5.4 含氧有机化合物合成	723	15.2.2.4 膜阻	761
14.5.5 均相催化反应	724	15.2.2.5 化学吸收	761
14.6 膜反应器在生物反应过程中的应用	726	15.2.3 中空纤维膜吸收过程的设计	761
14.6.1 酶膜反应器应用概貌	726	15.2.3.1 中空纤维膜吸收器	761
14.6.2 酶法生产 L-氨基酸的层膜反应器	728	15.2.3.2 管程分传质系数	761
14.6.3 用于发酵过程的膜反应器	733	15.2.3.3 壳程分传质系数	761
14.6.4 用于动物细胞培养的膜反应器	736	15.2.3.4 穿透压	762
14.6.5 膜反应器用于植物细胞培养	738	15.2.3.5 中空纤维膜吸收过程的设计 要点	762
符号表	740	15.2.4 膜吸收过程的应用前景	762
参考文献	741	15.2.4.1 膜吸收过程在生物医学中的 应用	762
第15章 膜萃取 膜吸收 膜蒸馏	750	15.2.4.2 膜吸收过程在生物发酵中的 应用	762
15.1 膜萃取	750	15.2.4.3 膜吸收过程在环保中的应用	762
15.1.1 概述	750	参考文献	762
15.1.2 膜萃取的研究方法及数学模型	750	15.3 膜蒸馏	762
15.1.2.1 膜萃取的研究方法	750	15.3.1 概述	762
15.1.2.2 膜萃取传质模型	751		
15.1.3 膜萃取过程的影响因素	752		
15.1.3.1 两相压差 ΔP 的影响	752		
15.1.3.2 两相流量的影响	752		
15.1.3.3 相平衡分配系数与膜材料浸润 性能的影响	752		

15.3.1.1 膜蒸馏过程的特点	763	16.7.4 酸碱滴定法	792
15.3.1.2 膜蒸馏过程的种类	763	16.7.5 放射性标记和免疫测定法	792
15.3.2 膜蒸馏的传质模型	763	16.8 亲和膜分离设备和流程	792
15.3.2.1 传热膜系数和传热量	763	16.8.1 分离设备的要求和特点	792
15.3.2.2 水通量	764	16.8.2 亲和膜分离器的种类和特征	793
15.3.3 膜蒸馏过程的工艺指标及其影响因素	764	16.9 亲和膜的洗脱和分离方式	795
15.3.3.1 截留率	764	16.9.1 错流分离	795
15.3.3.2 水通量及其影响因素	764	16.9.2 亲和超滤分离过程	796
15.3.3.3 热量利用情况	765	16.9.3 直通型流动法	796
15.3.4 膜蒸馏使用的膜材料和膜器	765	16.9.4 径向流动法	797
15.3.5 膜蒸馏过程的应用前景——蒸发与浓缩	766	16.9.5 洗脱方式	798
参考文献	766	16.10 亲和膜分离理论基础	798
第 16 章 亲和膜	767	16.10.1 吸附平衡理论	798
16.1 序言	767	16.10.2 吸附-扩散理论	798
16.2 基本原理和过程	768	16.10.3 吸附-对流-扩散理论	799
16.2.1 原理	768	16.11 亲和膜的应用	800
16.2.2 分离方式	769	16.11.1 医药制剂的生产和纯化	800
16.3 基质材料	770	16.11.2 生物大分子的分离和浓缩	801
16.3.1 纤维素	770	16.11.3 临床诊断、治疗等医学中的应用	802
16.3.2 多糖介质	771	16.11.4 基础理论研究中的应用	802
16.3.3 聚酰胺及其衍生物	773	16.11.5 在基因工程研究中的应用	803
16.3.4 化学改性聚砜	774	参考文献	804
16.3.5 乙烯共聚物	775	第 17 章 控制释放与微胶囊膜	807
16.3.6 聚烷基基甲基丙烯酸酯	775	17.1 引言	807
16.3.7 三羟甲基酰胺	776	17.2 概述	807
16.3.8 多孔硅胶、玻璃、陶瓷等无机材料	776	17.2.1 控制释放膜	807
16.4 亲和介质的活化方法	778	17.2.2 微胶囊	808
16.4.1 溴化氰法	778	17.3 控制释放膜的分类	808
16.4.2 环氧法	779	17.3.1 按结合方式分类	808
16.4.3 碳二亚胺法	780	17.3.2 按控制方式分类	808
16.4.4 羰基二咪唑法	780	17.3.3 按作用机制分类	809
16.4.5 高碘酸盐氧化法	781	17.3.4 按物理形态分类	810
16.4.6 三嗪活化法	781	17.4 控制释放的主要机制	810
16.4.7 其他活化试剂和方法	781	17.4.1 释放速率类型	810
16.5 间隔臂	783	17.4.2 传质推动力	810
16.5.1 间隔臂的作用	783	17.4.3 控制释放机理	810
16.5.2 间隔臂的种类	783	17.5 控制释放膜的材料与制备方法	813
16.6 配位基	785	17.5.1 控制释放膜的常用材料	813
16.6.1 通用型配基	785	17.5.2 控制释放膜的制备方法	814
16.6.2 特异性配基	788	17.6 控制释放膜的性能评价	815
16.7 亲和配基的测定方法	790	17.6.1 药物控释特性的评价	815
16.7.1 元素分析法	790	17.6.2 高分子膜的生物相容性	817
16.7.2 光谱分析	791	17.7 控制释放膜的应用实例	817
16.7.3 高效液相色谱法	791	17.7.1 医学应用实例	817
		17.7.2 农业应用类	819
		17.7.3 工业制品类	821

17.7.4 生活应用类	823	17.8.3 生物微胶囊的性能评价	825
17.8 生物微胶囊	824	17.8.4 生物微胶囊的应用实例	826
17.8.1 概述	824	17.9 展望	827
17.8.2 制备生物微胶囊的材料和方法	824	参考文献	827

第 1 章 导 言

1.1 膜和膜分离过程的特征

膜过程是一门新兴的多种学科交叉的高技术。膜的材料涉及高分子化学和无机化学；膜的制备、过程的分离特性、传递性质和传递机理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，主要属于化学工程研究范畴；从其主要的应用领域来看，还涉及生物学、医学以及与食品、石油、环境保护等行业有关的学科。在各学科发展和相互渗透基础上，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。

膜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。广泛应用于食品、饮料加工过程、工业污水处理、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。

膜从广义上可定义为两相之间的一个不连续区间。这个区间的三维量度中的一度和其余两度相比要小的多。膜一般很薄，厚度从几微米、几十微米至几百微米之间，而长度和宽度要以米来计量。

膜可以是固相，液相，甚至是气相的。用各种天然或人工材料制造出来的膜品种繁多，在物理、化学和生物性质上呈现出各种各样的特性。本手册将集中叙述具有分离功能的膜，即不同物质可选择透过的膜。从这个意义上，膜可以定义为 Membranes are thin barriers across which physical and/or chemical gradients can be established to produce differential flows of one or more components. 这类膜可对双组分或多组分体系进行分离，分级，提纯或富集，因而对人类的生产和生活具有极为重要的作用。

大多数的分离膜都是固体膜。目前，无论从产量、产值、品种、功能或应用对象来讲，固体膜都占 99% 以上，其中尤以有机高分子聚合物（以下简称聚合物）材料制成的膜及其过程为主。无机膜近年来发展迅速。液膜有其独特的优点，有待发展。气体在原则上可构成分离膜，但研究它的人很少。

物质选择透过膜的能力可分为两类。一种是借助外界能量，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 中列出了已发展起来的主要膜分离过程的推动力和分离机制。

表 1-1 膜分离过程的特性

过 程	主要功能	膜
微滤(MF) Microfiltration	滤除 $\geq 50\text{nm}$ 的颗粒	对称细孔高分子膜 孔径 $0.03 \sim 10\mu\text{m}$
超滤(UF) Ultrafiltration	滤除 $5 \sim 100\text{nm}$ 的颗粒	非对称结构的多孔膜 孔径 $1 \sim 20\text{nm}$ (MW1000 ~ 1000000)
反渗透(RO) Reverse Osmosis	水溶液中溶解盐类的脱除	
渗析(透析)(D) Dialysis	水溶液中无机酸、盐的脱除	强见碱性离子交换膜、聚乙烯醇中性膜
电渗析(ED) Electrodialysis	水溶液中酸、碱、盐的脱除	阴、阳离子交换膜
气体分离(GP) Gas Permeation	混合气体的分离	硅橡胶、聚砜、聚酰亚胺等非对称膜
渗透汽化(PV) Pervaporation	水-有机物的分离	聚乙烯醇等由皮层和多孔支撑层构成的复合膜
液膜(L) Liquid Membrane	盐、生理活性物质的分离	液体保存在对称或非对称多孔膜的孔中

表征分离膜的性能主要有两个参数。一是各种物质透过膜的速率的比值，即分离因素。分离因素的大小表示了该体系分离的难易程度。对被分离体系所能得到的浓度（或纯度），分离过程的能耗（或功耗）都有决定性的影响。对分离设备的大小也有相当的影响。另一参数是物质透过膜的速率，或称通量，即单位面积膜上单位时间内物质透过的数量。这个参数直接决定了分离设备的大小。当然，这两个参数在不同的膜分离过程中有不同的具体表示方法。

膜分离过程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，以重力为基础的分选技术的最小极限是 μm ，而膜分离技术中却可以做到将分子量为几千，甚至几百（相应的颗粒大小为纳米）的物质进行分离。又如，和扩散过程相比，蒸馏过程中物质的相对挥发度的数值大都是个位数，对难分离物质体系有时仅比 1 稍大一些。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。但渗透汽化的分离系数为几百甚至上万。再如, N_2 和 H_2 分离, 蒸馏不仅要在深冷下进行, H_2/N_2 的相对挥发度很小, 用聚砜膜分离的分离系数为 80 左右, 聚酰亚胺膜则超过 120。蒸馏过程的分离系数主要决定于体系的物化性质, 而膜分离过程中, 加入了高分子材料的物性, 结构, 形态等因数, 因此显示了异乎寻常的高性能。并且, 高分子材料如此多样, 这就为膜分离技术的发展提供了广阔的天地。

膜分离过程的能耗(功耗)通常比较低。能耗低主要有两个原因。一是膜分离过程中, 被分离的物质大都不发生相的变化。对比之下, 蒸发, 蒸馏, 萃取, 吸收, 吸附等分离过程都伴随着从液相或吸附相至气相的变化, 而相变化的潜热是很大的。二是膜分离过程通常是在室温附近的温度下进行, 被分离物料加热或冷却的消耗很小。

膜分离设备本身没有运动的部件, 工作温度又在室温附近, 很少需要维护, 可靠度很高。它的操作十分简便, 而且从启动到得到产品的时间很短, 可以在频繁的启停下工作。由于分离效率高, 通常设备的体积比较小, 也是一个突出的优点。

膜分离过程的另一个突出的特点是它的规模和处理能力可在很大范围内变化, 而它的效率, 设备单价, 运行费用等都变化不大。

1.2 膜和膜过程的发展历史

1.2.1 膜科学技术发展史

膜在大自然中, 特别是在生物体内是广泛存在的, 但是人类对它的认识、利用、模拟直至人工合成的历史过程却是漫长而曲折的。人类发现渗透现象, 首先是由 Nollet 在 1748 年看到水会自发地扩散穿过猪膀胱而进入到酒精中去而获得的。但是, 直到 19 世纪中叶 Graham 发现了透析现象, 人们才开始重视对膜的研究。最初, 许多生理学家所使用的膜主要是动物膜。一直到 1864 年, Traube 才成功地制成人类历史上第一张人造膜—亚铁氰化铜膜。后来 Preffer 用这种膜以蔗糖和其他溶液进行试验, 把渗透压和温度及溶液浓度联系起来。其后 Van't Hoff 以 Preffer 的结论为出发点, 建立了完整的稀溶液理论。1911 年 Donnan 研究了荷电体传递中的平衡现象。1930 年 Teorell, Meyer, Sievers 等对膜电势的研究, 为电渗析和膜电极的发明打下了基础。1950 年 W. Juda 等试制成功第一张具有实用价值的离子交换膜, 电渗析过程得到迅速的发展。1960 年 Loeb 和 Sourirajan 共同制成了具有高脱盐率、高透水量的非对称醋酸纤维素反渗透膜, 使反渗透过程迅速由实验室走向工业应用。与此同时, 这种用相转化技术制备具有超薄皮层(分离层)的分离膜的新工艺, 引起了学术、技术和工业界的广泛重视, 在它的推动

下, 随后迅速出现了一个研究各种分离膜, 发展不同膜过程的高潮。

表 1-2、表 1-3 中分别列出了膜科学和膜工业的发展史。

表 1-2 膜科学发展史

年代	科学家	主要内容	文献
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	引入名词渗透(Osmosis)	
1831	J. v. Mitchell	气体透过橡胶膜的研究	
1855	Fick	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	
1860 ~ 1977	Van't Hoff, Tranbe, Preffer	渗透压力定律	
1906	Kahlenberg	观察到烃/乙醇溶液选择透过橡胶薄膜	
1917	Kober	引入名词渗透汽化(pervaporation)	
1911	Donnan	Donnan 分布定律。研究了分子带电荷体的形成, 电荷分布, Donnan 电渗析和伴生传递中的平衡现象	
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	
1930	Teorell, Meyer, Sievers 等	膜电势的研究, 为电渗析和膜电极的基础	
1944	William Kolff	初次成功使用人工肾	
1950	Juda, Merae	合成膜的研究。发明了电渗析, 为微孔过滤和血液透析等分离过程	
1960	Loeb-Sourirajan	相转化工艺制出反渗透非对称膜	
1968	N. N. Li	发明液膜	
1980	Cadotte	界面聚合复合膜	