

712028-8
K25

膜分离技术及其应用

任建新 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

膜分离技术及其应用/任建新主编. —北京: 化学工业出版社, 2002.12

ISBN 7-5025-4175-6

I. 膜… II. 任… III. 膜法: 分离法 (化学)
IV. TQ028.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 070562 号

膜分离技术及其应用

任建新 主编

责任编辑: 陈 丽

责任校对: 陶燕华

封面设计: 张 昊

*

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)64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 33½ 字数 819 千字

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4175-6/TQ·1640

定 价: 72.00 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

前言

膜分离技术是一门新兴的高科学技术。虽然膜分离现象在自然界，尤其是在生物界普遍存在，而且早在 250 多年前就有人进行了揭示，但是长期以来并未受到人们应有的重视。直到 20 世纪 30 年代，由于过滤微生物和其他微小颗粒的需要，德国建立了世界上首座生产微滤膜的工厂。50 年代，由于发展原子能工业的需要，离子交换膜应运而生，并在此基础上发展了电渗析工业。到了 60 年代初，由于海水淡化的需要，人们用一种新的方法——相转化制膜法成功地制备了世界上第一张实用的反渗透膜，这一重大突破震动了整个世界，使膜分离技术终于受到了全世界的广泛关注，各种新型膜材料、膜工艺、膜装置、膜过程和应用技术不断涌现，膜分离技术从此走上了飞速发展的新阶段。继电渗析和反渗透之后，超滤、纳滤、渗析、气体分离、渗透汽化、液膜等多种膜过程和膜技术相继工业化，并迅速在各个领域得到广泛应用；微滤工业也进入了一个新的发展阶段；膜分离技术和传统分离技术的结合又派生出诸如膜蒸馏、膜萃取、膜吸收、膜色谱、膜亲和、膜反应器和膜控制释放等许多新型膜过程和膜技术。膜分离技术由于兼有分离、浓缩、纯化和精制的功能，又有高效、节能、环保、分子级过滤以及过程简单、易于自动化控制等特性，因此，目前已广泛应用于水处理、电子、食品、环保、化工、冶金、医药、生物、能源、石油、仿生等领域，产生了巨大的经济效益和社会效益，已成为当今分离科学中最重要的手段之一。据初步统计，2001 年全世界膜和膜组件的销售额已接近 80 亿美元，成套设备和膜工程的市场则已达到数百亿美元，而且每年还在以 10%~20% 的幅度递增，显示出这一新兴产业的广阔前景。

我国对膜分离技术的研究始于 20 世纪 60 年代中的“海水淡化大会战”，后经“七五”、“八五”和“九五”期间的科技攻关，取得了令人瞩目的成绩，一大批科技成果已经或正在实现产业化。1996 年中国膜工业协会的成立，标志着我国的膜工业组织体系更加完善，行业发展日益规范。2001 年初国家计委又拨款建立“高科技产业化专项基金”，对日产万吨淡水的反渗透海水淡化示范项目、日产万吨淡水的反渗透苦咸水处理示范项目、年产百万平方米膜的中空纤维超滤膜器生产线等 12 个膜产业化专项给予资助，进一步加快了我国膜分离技术的产业化过程。当然，与世界主要膜产品生产国相比，我国的膜产业还比较弱小，膜品种少、生产规模小、质量不稳定，装置和应用技术还比较落后，尤其是在反渗透、纳滤和人工脏器等方面，几乎被进口产品所垄断。但是，我国的微滤、超滤和电渗析产品已形成了自己的特色，不仅牢牢地占据着中、低档产品的国内市场，而且还打进了国外市场。我国膜分离技术的研究工作也十分活跃，研究范围非常广泛，几乎涵盖了当今世界上正在开展的所有前沿课题，有不少研究工作达到了国际先进水平。目前我国有中、小膜企业 200 多个，与膜技术应用相关的单位近万家，科研单位上百家，并有 100 多所大学设置了膜专业的研究生课程。一些国际著名膜生产商在中国开设了办事处或有了销售代理商，一些企业还建立了膜产品生产厂。中外企业和科研机构在膜领域的合作也不断扩大。这些都对膜分离技术的交流、应用和推广提出了新的要求。

由《膜科学与技术》编辑部牵头，国内 34 位著名膜分离技术专家、教授、学者组成了《膜分离技术及其应用》编委会，先后聘请了 85 位膜专家、教授、学者历时 3 年完成的

《膜分离技术及其应用》一书重点介绍了膜分离技术在水处理、环保、石油、化工、冶金、医药、食品、电子、生物等领域的应用及实例。其应用实例力求具体、详细，以国内已工业化应用为主，也采用了少数已经中试规模试验证实了的应用实例。可以说这本书是目前国内出版的膜分离技术专业参考书中，参加编写人数较多、介绍膜分离技术应用实例较多、覆盖面较宽、涉及领域较广的一本非常实用的专业参考书。希望本书的出版发行能对我国膜分离技术的发展起到积极的推动作用。同时，对参加本书编写的全部作者、审阅者及给予过支持的膜界同行表示感谢。



2002年10月30日

目 录

第 I 篇 膜分离技术基础理论	1
1 反渗透膜分离技术基础	1
1.1 反渗透膜分离技术的基本原理和特点	1
1.2 反渗透膜污染与浓差极化	1
1.3 反渗透膜和组件的性能及测试方法	2
1.4 反渗透膜分离系统	3
1.5 反渗透膜分离技术主要用途	5
参考文献	5
2 纳滤膜分离技术基础	6
2.1 纳滤膜分离技术的特点	6
2.2 纳滤膜分离机理和评价方法	6
2.2.1 浓差极化	6
2.2.2 膜过程的不可逆过程分析	6
2.2.3 电荷模型	7
2.2.4 细孔模型	8
2.2.5 静电排斥和立体阻碍模型	9
2.2.6 纳滤膜分离性能的评价方法	9
2.3 纳滤膜组件及其分离过程的系统设计	10
2.3.1 纳滤膜组件及其分离过程	10
2.3.2 纳滤膜分离过程的设计	11
2.3.3 纳滤膜分离系统设计中的注意事项	12
2.4 纳滤膜分离系统的操作与管理	12
2.4.1 膜的污染和劣化	12
2.4.2 膜污染物质的预处理法	13
2.4.3 纳滤膜分离系统的维持管理	15
2.5 纳滤膜分离技术的其他用途	17
2.5.1 低聚糖的分离和精制	17
2.5.2 果汁的高浓度浓缩	17
2.5.3 肽和氨基酸的分离	18
2.5.4 抗生素的浓缩与纯化	18
2.5.5 牛奶及乳清蛋白的浓缩	18
2.5.6 农产品的综合利用	18
2.5.7 膜生化反应器的开发	19
参考文献	19
3 超滤膜分离技术基础	21

3.1	超滤膜分离技术的基本原理和特点	21
3.2	超滤膜和膜组件的性能及测试方法	21
3.2.1	超滤膜	21
3.2.2	超滤膜组件	22
3.3	超滤膜的污染和浓差极化及控制对策	22
3.3.1	膜污染的定义及表征	22
3.3.2	浓差极化的定义及表征	23
3.3.3	膜污染和浓差极化的控制方法	24
3.4	超滤膜分离系统及工艺流程	26
3.5	超滤膜分离技术的主要用途	26
	参考文献	27
4	微滤膜分离技术基础	28
4.1	微孔分离膜技术的基本原理和特点	28
4.1.1	微滤膜的特点	28
4.1.2	微滤膜的分离机理	29
4.2	微滤膜材料及膜制备技术	32
4.2.1	微滤膜材料	32
4.2.2	微滤膜的制备技术	34
4.2.3	微滤膜的表面改性	36
4.3	微滤膜和膜组件的性能及测试方法	38
4.3.1	微滤膜的性能及测试方法	38
4.3.2	微滤膜组件的评价	41
4.4	微滤膜分离系统及工艺流程	43
4.5	微滤膜的污染与防治	45
4.5.1	污染的防治	45
4.5.2	膜的清洗	46
	参考文献	47
5	无机分离膜技术基础	49
5.1	无机分离膜技术的基本原理和特点	49
5.2	无机分离膜、膜组件和性能测定	49
5.2.1	无机分离膜	49
5.2.2	无机膜组件	50
5.2.3	无机膜性能测定	51
5.3	无机膜分离系统及工艺流程	53
5.3.1	操作方式	53
5.3.2	膜污染的控制及清洗方法	54
5.4	无机膜分离技术的主要用途	55
	参考文献	56
6	离子交换膜分离技术基础	57
6.1	离子交换膜分离技术的基本原理、应用和特点	57

6.1.1	离子交换膜分离技术的基本原理	57
6.1.2	离子交换膜的选择透过性	58
6.1.3	膜电位	62
6.1.4	电渗析的基本过程	62
6.1.5	离子交换膜分离技术的应用	63
6.1.6	离子交换膜分离技术的特点	63
6.2	离子交换膜的基本性能和测试方法	63
6.2.1	离子交换膜的基本性能	63
6.2.2	离子交换膜的性能测定方法	64
6.3	电渗析器的结构及工艺流程	65
6.3.1	电渗析器的结构	65
6.3.2	电渗析器的组装	66
6.3.3	电渗析除盐的工艺流程	66
6.4	离子交换膜分离技术主要用途	68
6.4.1	电渗析除盐	68
6.4.2	频繁倒极电渗析	68
6.4.3	无极水自动控制电渗析	68
6.4.4	填充床电渗析制备纯水	68
6.4.5	离子交换膜作隔膜的隔膜电解	69
6.4.6	离子交换膜扩散渗析	69
6.4.7	双极膜	69
	参考文献	70
7	透析膜分离技术基础	71
7.1	透析膜分离技术的基本原理和特点	71
7.1.1	杜南膜平衡	71
7.1.2	物质的传输现象和膜透过	71
7.2	透析膜和膜组件及性能测试	73
7.2.1	生物相容性	73
7.2.2	透析膜材料	73
7.2.3	膜的总传质系数 k	75
7.2.4	清除率、透析率和下降率	75
7.2.5	水通量	76
7.2.6	透析器的血室容积	76
7.2.7	透析膜及其装置的其他性能指标	76
7.3	透析系统及工艺流程	76
7.3.1	人工肾血液透析器及其辅助系统	76
7.3.2	血液透析滤过	79
7.3.3	压榨(碱)液的回收	80
7.4	透析技术的主要用途	81
7.4.1	人工肾血液透析器	81

7.4.2	血液净化器	82
7.4.3	酒精饮料脱醇	82
7.4.4	其他	82
	参考文献	82
8	气体膜分离技术基础	83
8.1	基本原理和特点	83
8.1.1	非孔膜	83
8.1.2	多孔膜	84
8.2	膜和膜组件	85
8.2.1	高分子膜	85
8.2.2	无机膜	85
8.2.3	渗透系数测定	86
8.2.4	膜组件	86
8.3	气体膜分离系统及工艺流程	86
8.4	气体膜分离技术的主要用途	88
8.4.1	氢气回收	88
8.4.2	氮气分离	89
8.4.3	氧气富集	89
8.4.4	CO ₂ 分离	89
8.4.5	有机蒸气的回收	89
8.4.6	水汽脱除	89
	参考文献	89
9	渗透汽化膜分离技术基础	90
9.1	渗透汽化膜分离技术的基本原理和特点	90
9.2	渗透汽化膜、膜组件及性能测试	90
9.2.1	渗透汽化膜、膜组件	90
9.2.2	膜的 PV 特性测定	95
9.3	渗透汽化膜分离系统及工艺流程	95
9.4	渗透汽化膜分离技术的主要用途	96
	参考文献	97
10	膜萃取技术基础	98
10.1	膜萃取技术的基本原理和特点	98
10.1.1	膜萃取技术的特点	98
10.1.2	膜萃取传质原理	99
10.1.3	同级萃取反萃取膜过程的传质模型	100
10.2	膜萃取过程的影响因素	100
10.2.1	两相压差 Δp 的影响	100
10.2.2	两相流量的影响	100
10.2.3	相平衡分配系数与膜材料的浸润性能的影响	101
10.2.4	体系界面张力和穿透压	101

10.3	中空纤维膜萃取器的设计和选用	101
10.3.1	各分传质系数关联式	102
10.3.2	壳程流动非理想性和壳程子通道模型	102
10.3.3	中空纤维膜萃取过程的强化	103
10.3.4	中空纤维膜器的串联和并联	103
10.4	同级萃取反萃取膜过程	103
10.4.1	同级萃取反萃取膜过程的特点	103
10.4.2	同级萃取反萃取膜过程的强化	104
10.5	膜萃取技术的主要用途	104
	参考文献	105
11	膜蒸馏分离技术基础	106
11.1	膜蒸馏分离技术的基本原理、特征和分类	106
11.1.1	膜蒸馏技术的原理及特征	106
11.1.2	膜蒸馏的优点与弱点	107
11.1.3	膜蒸馏组件和操作方式的分类	107
11.2	疏水微孔膜的制备、膜蒸馏的传质规律及传质传热机理	108
11.2.1	膜蒸馏所用的膜的制备	108
11.2.2	膜蒸馏的传质规律	108
11.2.3	膜蒸馏传质传热理论及影响膜蒸馏效率的因素	110
11.3	膜蒸馏分离技术应用概述	111
11.3.1	海水和苦咸水淡化	111
11.3.2	超纯水的制备	111
11.3.3	化学物质的浓缩和回收	112
11.3.4	挥发性溶质水溶液膜蒸馏的应用	112
11.3.5	膜蒸馏的特殊应用	112
11.4	膜蒸馏相关的膜过程	112
11.4.1	气态膜过程	113
11.4.2	渗透蒸馏	113
11.4.3	膜蒸馏的集成膜过程	113
11.4.4	水相脱气和溶气	113
11.5	膜蒸馏研究的发展方向	114
	参考文献	114
12	膜反应器技术基础	119
12.1	膜反应器设计原理	119
12.1.1	产物原位分离膜反应技术	119
12.1.2	反应物控制输入膜反应技术	119
12.1.3	非选择性渗透催化膜反应技术	120
12.1.4	多相膜反应和萃取膜反应	120
12.1.5	耦合膜反应技术	121
12.1.6	催化膜	121

12.2	膜反应器的分类	121
12.2.1	按应用体系分类	121
12.2.2	无机膜反应器的分类	122
12.3	膜反应器的主要用途	123
12.3.1	加氢、脱氢反应中的膜反应	123
12.3.2	烃类选择氧化——甲烷氧化偶联	124
12.3.3	均相反应	124
12.3.4	酶膜反应器	124
12.3.5	膜循环发酵器	125
12.3.6	动物细胞培养用膜反应器	125
13	膜控制释放基本理论	127
13.1	膜控制释放技术的基本原理、分类和特点	127
13.1.1	扩散控制系统	127
13.1.2	化学控制系统	128
13.1.3	溶剂活化系统	128
13.1.4	功能性调控系统	129
13.2	扩散型膜控制释放体系的传质特性	129
13.2.1	存储器型释放系统	129
13.2.2	混合药膜型释放系统	130
13.2.3	存储混合型释放系统	131
13.3	控制释放膜的制备、释放动力学曲线测定及性能表征	132
13.3.1	膜控制体系的确定	132
13.3.2	膜体系的制备	133
13.3.3	释放动力学数据的采集	133
13.3.4	控制释放膜有关特性参数测定方法	133
13.4	膜控制释放技术的应用领域及实例	135
13.4.1	在医药工业中的应用	135
13.4.2	在农药工业中的应用	137
13.4.3	在化肥工业中的应用	138
13.4.4	控制释放膜的其他应用领域	138
13.5	膜控制释放技术的研究方向	138
	参考文献	139
14	膜分离过程传递理论基础	142
	参考文献	147
第Ⅱ篇	膜分离技术的应用及实例	148
15	液膜分离技术应用及实例	148
15.1	工业纯水、超纯水的制备	148
15.1.1	简述	148
15.1.2	电子工业用纯水、超纯水的制造	148
15.1.3	电厂中、高压锅炉补给水制造	155

15.1.4	化学工业用纯水系统·····	157
15.1.5	实验室用纯水、超纯水系统·····	157
15.1.6	管道直饮水/净水处理系统 ·····	159
15.1.7	结束语·····	160
15.2	水的脱盐及软化·····	161
15.2.1	简述·····	161
15.2.2	苦咸水淡化实例·····	162
15.2.3	海水淡化工程实例·····	175
15.3	膜分离技术在医药工业与医疗中的应用·····	186
15.3.1	在西药及生物制剂工业中的应用·····	186
15.3.2	膜分离技术在中药制剂生产中的应用·····	195
15.3.3	在临床医学中的应用·····	199
15.4	食品工业中的膜分离技术·····	224
15.4.1	膜分离技术在果蔬汁加工中的应用·····	227
15.4.2	微滤技术在酒类生产中的应用·····	240
15.4.3	膜技术在食用油加工和植物蛋白浓缩、提纯中的应用·····	244
15.4.4	膜分离技术在酿造工艺中的应用·····	248
15.5	在冶金工业中的应用·····	253
15.5.1	简述·····	253
15.5.2	扩散渗析 (DD) 回收酸或碱 ·····	253
15.5.3	离子膜作隔膜的电解过程·····	257
15.5.4	从稀溶液中浓缩回收金属·····	263
15.5.5	冶金工业废水处理·····	268
15.6	环境工程中的污水处理与回用·····	270
15.6.1	汽车厂处理电泳涂漆废水·····	271
15.6.2	纺织印染废水处理与回用·····	272
15.6.3	电镀废水处理·····	279
15.6.4	其他工业废水处理·····	286
15.6.5	食品工业废水处理与回用·····	309
15.6.6	大楼排水和二级出水处理与回用·····	315
	参考文献·····	320
16	气体膜分离技术的应用及实例·····	326
16.1	简述·····	326
16.1.1	气体膜分离系统的一般考虑·····	326
16.1.2	气体膜分离的一般经济考虑·····	328
16.1.3	气体膜分离适用范围·····	328
16.2	应用实例·····	328
16.2.1	氢回收·····	328
16.2.2	天然气脱 CO ₂ 、H ₂ S 和 H ₂ O ·····	333
16.2.3	膜法富氮技术·····	336

16.2.4	膜法富氧技术·····	337
16.2.5	易挥发有机化合物 (VOC) 的回收 ·····	338
16.2.6	氮的回收·····	340
16.2.7	发展中的应用·····	341
	参考文献·····	342
17	无机分离膜的应用·····	343
17.1	简述·····	343
17.2	在食品工业中的应用·····	343
17.2.1	苹果汁澄清过滤·····	343
17.2.2	牛奶除菌应用·····	345
17.2.3	调味品除菌除杂·····	346
17.2.4	饮用水净化·····	346
17.3	在生化与制药工业中的应用·····	347
17.3.1	生物发酵液澄清过滤中的应用·····	347
17.3.2	中成药加工中的应用·····	349
17.4	在环保工程中的应用·····	351
17.4.1	冷轧乳化液废水处理·····	351
17.4.2	钛白废水废酸处理·····	353
17.4.3	印钞废水处理技术·····	354
17.5	无机分离膜用于气体净化·····	355
17.6	无机分离膜用于气体分离·····	355
17.6.1	高纯氢的制备·····	356
17.6.2	氧和氮的分离富集·····	356
17.6.3	氢和烃的分离·····	356
17.6.4	氢与一氧化碳的分离·····	356
17.6.5	氢和氮的分离·····	356
17.6.6	其他体系的无机膜分离·····	356
	参考文献·····	357
18	渗透汽化膜技术应用实例·····	359
18.1	无水乙醇的生产·····	359
18.2	异丙醇的脱水浓缩·····	360
18.3	苯中微量水的脱除·····	360
18.4	碳六溶剂油中微量水的脱除·····	361
18.5	有机物/有机物分离 ·····	362
18.6	水中少量有机物的脱除·····	364
18.7	渗透汽化法耦合集成过程应用实例·····	364
19	双极膜的应用·····	365
19.1	在化工生产及分离过程中的应用·····	366
19.1.1	酸碱的生产·····	366
19.1.2	双极膜电萃和电反萃富集铜·····	366

19.1.3	性质相近的金属离子的分离和富集	367
19.2	在环境保护领域中的应用	368
19.2.1	酸性废液的净化和回收	368
19.2.2	碱性废液的净化和回收	368
19.2.3	酸性气体的清除、回收	369
19.2.4	含氟废液的处理及有价氟的回收	369
19.3	在生物化工过程中的应用	370
19.3.1	有机酸制备	370
19.3.2	有机酸回收	371
19.4	在盐化工和海洋化工过程中的应用	371
19.4.1	不等价离子的分离——双极膜纳滤	371
19.4.2	等价离子的分离	372
19.4.3	卤水的酸化	372
19.5	双极膜蓄电池	374
19.6	双极性膜电渗析法的应用举例	375
19.6.1	在维生素 C 钠盐酸化制备维生素 C 的过程中的应用	375
19.6.2	在难溶有机酸制备中的应用	376
19.6.3	极稀废水中醋酸的回收	377
19.7	双极膜的发展及应用展望	378
	参考文献	378
20	膜萃取过程的应用	380
20.1	膜萃取过程防止溶剂污染的优势	380
20.2	金属萃取	380
20.3	有机物萃取	381
20.4	发酵-膜萃取耦合过程	382
20.5	膜萃取生物降解反应器和酶膜反应器	383
20.6	膜萃取技术付诸实施的关键	384
20.7	环境检测和生化分析样品的预处理	384
20.7.1	环境检测	385
20.7.2	生化分析	386
	参考文献	386
21	膜蒸馏分离技术的应用	388
21.1	概述	388
21.2	应用实例	388
21.2.1	日产淡水 50 L 的太阳能膜蒸馏脱盐装置	388
21.2.2	规模更大的太阳能膜蒸馏脱盐装置	390
21.3	国内外膜蒸馏应用研究情况	391
21.4	疏水性微孔膜在膜蒸馏的应用研究	393
21.5	发展前景	395
	参考文献	395

22	膜生物反应器在废水处理中的应用	397
22.1	膜生物反应器的类型	397
22.2	厌氧过程中的膜-生物反应器	398
22.2.1	玉米加工废水	398
22.2.2	羊毛洗涤废水	399
22.3	好氧过程中的膜-生物反应器	399
22.3.1	大楼废水回用	399
22.3.2	汽车零部件厂工业废水	400
	参考文献	400
23	膜分离技术在分析领域中的应用	402
23.1	概述	402
23.2	分析化学应用中的膜过程和膜块结构	403
23.3	膜分离技术应用实例	408
23.3.1	环境样品中挥发性有机污染物的分离和测定	408
23.3.2	食品样品中风味和香味物质测定	408
23.3.3	燃料油中芳烃类化合物的选择分离分析测定	412
23.3.4	血浆样品中乙醇测定	412
	参考文献	414
24	膜软件的开发创新及其在工业分离领域中的应用	417
24.1	膜应用工艺过程介绍及膜软件概念的创立	417
24.1.1	膜应用工艺过程简介	417
24.1.2	膜软件概念的创立	417
24.2	不同工业分离过程中应用的膜材料与构型的选择	419
24.2.1	膜组件的构型	419
24.2.2	膜组件构型的比较	419
24.2.3	膜材料的选择	419
24.3	膜应用过程的创新研究及膜分离工艺条件的优化	423
24.4	膜系统的设计及其与上下游工艺的整合	424
24.4.1	膜系统操作模型	425
24.4.2	组件的排布与连接	425
24.4.3	膜系统与上下游工艺的整合	426
24.5	膜污染控制与清洗方法介绍	427
24.5.1	膜污染情况概述	427
24.5.2	膜污染的控制	428
24.5.3	被污染膜的清洗	432
24.6	工业分离领域中膜应用过程常见的故障及排除方法	434
24.7	国内开拓成功的膜应用工艺及相关的膜分离设备	435
24.7.1	维生素 C 生产中的超滤膜软件	435
24.7.2	染料生产过程中的纳滤膜软件	436
24.7.3	浓缩与回收 6-APA 及其他抗生素的纳滤膜软件	437

24.7.4	乳品工业中的膜软件·····	438
24.7.5	味精生产中的膜软件·····	438
	参考文献·····	439
25	中国膜工业的发展与膜市场·····	441
25.1	中国膜工业发展概况·····	441
25.2	几种主要分离膜工业的发展·····	442
25.2.1	中国离子交换膜和电渗析工业的发展·····	442
25.2.2	中国反渗透膜工业的发展·····	443
25.2.3	中国超滤膜工业的发展·····	444
25.2.4	中国微孔滤膜工业的发展·····	444
25.3	中国的膜市场·····	445
25.3.1	膜市场的构成·····	445
25.3.2	膜市场的管理·····	445
25.3.3	膜市场的规模和潜力·····	445
25.3.4	膜市场的发展与竞争·····	446
25.4	中国膜工业存在的主要问题·····	447
25.4.1	技术水平低·····	447
25.4.2	膜的品种少·····	447
25.4.3	企业和产品的规模小·····	447
25.4.4	应用效益差·····	447
附录 A	国内主要膜生产企业简介及主要产品介绍·····	449
附录 B	国外主要膜生产企业简介及主要产品介绍·····	474

第 I 篇 膜分离技术基础理论

1 反渗透膜分离技术基础

1.1 反渗透膜分离技术的基本原理和特点

在相同的外压下，当溶液与纯溶剂为半透膜隔开时，纯溶剂会通过半透膜使溶液变淡的现象称为渗透。这时溶剂分子在单位时间内进入溶液内的数目要比溶液内的溶剂分子在同一时间内通过半透膜进入纯溶剂内的数目多。表面上看来，溶剂通过半透膜渗透到溶液中，使得溶液体积增大，浓度变稀，当单位时间内溶剂分子从两个相反的方向穿过半透膜的数目彼此相等，即达到渗透平衡。渗透必须通过一种膜来进行，这种膜只能允许溶剂分子通过，而不允许溶质的分子通过，因此称之为半透膜。

当半透膜隔开溶液与纯溶剂时，加在原溶液上使其恰好能阻止纯溶剂进入溶液的额外压力称之为渗透压，通常溶液愈浓，溶液的渗透压愈大。如果加在溶液上的压力超过了渗透压，则反而使溶液中的溶剂向纯溶剂方向流动，这个过程叫做反渗透。反渗透膜分离技术就是利用反渗透原理进行分离的方法。

反渗透膜分离技术的特点如下。

- a. 在常温不发生相变化的条件下，可以对溶质和水进行分离，适用于对热敏感物质的分离、浓缩，并且与有相变化的分离方法相比，能耗较低。
- b. 杂质去除范围广，不仅可以去除溶解的无机盐类，而且还可以去除各类有机物杂质。
- c. 较高的除盐率 and 水的回用率，可截留粒径几个纳米以上的溶质。
- d. 由于只是利用压力作为膜分离的推动力，因此分离装置简单，容易操作、自控和维修。
- e. 由于反渗透装置要在高压下运转，因此必须配备高压泵和耐高压的管路。
- f. 反渗透装置要求进水要达到一定的指标才能正常运行，因此源水在进反渗透膜器之前要采用一定的预处理措施。为了延长膜的使用寿命，还要定期对膜进行清洗，以清除污垢。

1.2 反渗透膜污染与浓差极化

自然界中的水并不是静止不动的，而是不断地发生相态转换以及周而复始的运动，即水的自然循环。同时，人类为满足生活和生产的需求，不断地取用天然水体中的水，产生大量的生活污水和生产废水，排放后重新进入天然水体。自然界中的水中含有各类杂质，按其在水中的存在状态可分为 3 类：悬浮物质、溶解物质和胶体物质。天然水源中的杂质种类和数量各不相同，即使同一水源中的水，其杂质成分与含量也随着时间、地点和气候而变化。当用反渗透膜对水和溶质进行分离时，尽管对原水进行了适当的预处理，但水的杂质仍会聚集在膜的表面使膜污染，结果使膜的分离率或透水速

度下降，或兼而有之。膜的污染类型通常有：水中难溶盐在膜表面形成结垢，金属氧化物及胶体、微生物形成污垢。

膜污染是膜使用中必然产生的现象。另外，在膜分离过程中，由于水的不断透过，使膜表面溶质的浓度高于主体溶液中溶质的浓度，这种现象称为膜的浓差极化，界面上比主体溶液高的区域称为浓差极化层。膜的浓差极化在实际的膜分离过程中是不可避免的，也是不容忽视的，由于浓差极化层溶质浓度的增加，溶质会以固体形式析出。

需要指出的是，当使用条件（压力、温度、进水 pH 值、游离氯等）控制不当，可能会导致膜本身性能的恶化，引起膜的损害。

1.3 反渗透膜和组件的性能及测试方法

反渗透膜是反渗透分离技术的核心，高性能的膜取决于制膜材料及成膜工艺，对膜性能要求因使用目的而异。除了应有高通量、高截留率外，还应有耐酸碱、抗氧化、耐热、耐污染、耐细菌、抗压实及耐溶剂侵蚀的功能。

反渗透膜的分类，按驱动压力可分为高压、低压和超低压膜；按膜的形状分为平板膜、中空纤维膜和管式膜；根据制膜方法可分为相转化膜和复合膜。另外，还可根据制膜材料及膜应用对象等进行分类。

反渗透膜构造上在表层有一很薄的致密层（ $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ），即脱盐层或活性层，在表层下部是多孔支撑层，厚度为 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ ，活性层基本上决定了膜的分离性能，支撑层只是起着活性层的载体作用，基本上不影响膜的分离性能。

在实验室中常用小面积的膜来测试膜的性能，所用的膜分离装置包括评价池及给流体提供压力和流量的装置。典型的反渗透评价池有几种型式，应用比较广泛的型式是连续式泵型，这种评价装置的特点是料液在膜表面有很高的流速，浓度分布均匀。在实验装置中常将多个评价池串联使用，这样可同时进行多张膜片的评价。

在工业规模生产或要求较高产率的试验中，膜分离单元称为膜组件，所谓膜组件是将各种形态的反渗透膜制成一定的构型的元件，然后将元件置于压力容器中，并提供给水，浓水及产品水的通道。一个膜组件膜的装填密度要大，同时要求给水在通过膜面上时能均匀分布和有良好的流动状态，使膜的截留率和透水量得到充分利用，目前膜的构型多为螺旋卷式和中空纤维式。卷式膜元件是将反渗透膜、产水流道材料和给水流道材料按一定顺序排列粘合及围绕一多孔中心管卷制而成的。将一个或几个膜元件置于压力容器中，即构成组件（又称膜组器）。所有膜组件可构成某种形式的三端头膜组件，三端分别为给水进口、产水和浓水出口。给水泵入膜组件沿给水流道的隔网层前进，并借助其压力使一部分水通过反渗透膜渗透到产水的导流层内，再顺着导流层水道流进中心管排孔，经中心管流出，其余的给水部分（称为浓水）从隔网层的另一端排出。这种组件对进水水质要求相对宽容，并可在较高的压力下运行。中空纤维组件是将数以万计的中空纤维粘接在一起，装入耐压壳体，分出给水、产水、浓水水道，即为中空纤维组件。中空纤维组件的主要特点是：由于具有膜自支撑，单位壳体体积的膜面积相当高，因此产水量大。但由于膜面污垢去除困难，因此对给水要求严格预处理。膜组件的开发和优化是膜分离技术中一项重要课题。

应当注意的是膜及其组件的性能与测试条件紧密相关，其中包括进水水质指标、操作压力、水温、水的回收率等，严格控制测试条件才能得到真实的结果。