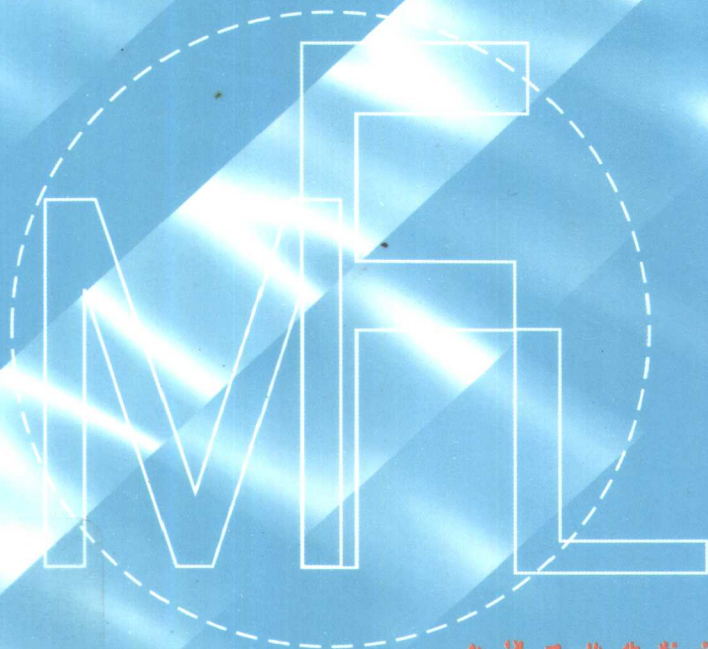


刘茉娥 等编

膜分离技术 应用手册



化学工业出版社



膜分离技术应用手册

刘茉娥 等编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

膜分离技术应用手册/刘荣娥等编. - 北京: 化学工业出版社, 2001.3
ISBN 7-5025-3081-9

I. 膜… II. 刘… III. 膜分离-技术手册
IV. TQ028.8-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 77134 号

膜分离技术应用手册

刘荣娥 等编

责任编辑: 陈 丽

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

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 17 字数 473 千字

2001 年 2 月第 1 版 2001 年 2 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3081-9/TQ·1327

定 价: 36.00 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

膜分离技术是近 30 年来迅速发展为产业化的高新技术,有操作方便、设备紧凑、工作环境安全、节约能耗和化学试剂等优点,它的应用日益引起人们的关注。本书主要介绍膜分离技术在一些领域中已得到工业或中试规模应用的状况和实例。

本书第 1 章概述了微滤、超滤、反渗透、电渗析、气体膜分离、渗透汽化膜技术的应用及发展概况;第 2 章对膜分离技术中的料液预处理及膜和产品后处理的有关研究作了较详细的介绍,这是基于预处理和膜污染的清洗再生对膜技术大规模工业应用的可行性和经济性有决定性意义;第 3 章为膜技术在海水脱盐和苦咸水淡化工程中的应用,实例介绍了世界上最大的海水反渗透脱盐工厂 Jeddah SWRO、RAJJ 高苦咸水反渗透脱盐工厂及我国的嵊山 500 吨/日反渗透海水淡化示范工程和长岛苦咸水反渗透淡化站;第 4 章为用膜技术生产纯水和超纯水,介绍了电子工业用超纯水、医用纯水、饮用纯净水及电厂锅炉用补给水制造中膜技术的应用情况;第 5 章为医疗用膜及装置,主要介绍人工肾、人工肺用膜装置,有关计算及使用情况;第 6 章为生物化工及制药生产中膜技术的应用情况,介绍膜技术在发酵液澄清,酶、蛋白、疫苗等生物制剂及抗生素等药品生产中的应用;第 7 章为石油化工及化工领域中膜技术的应用,主要介绍各种已商业应用的气体膜分离及其集成过程和离子交换膜在制碱工业中的应用以及渗透汽化膜技术分离醇-水混合物的工业装置;第 8 章为膜技术在食品生产中的应用,重点介绍膜技术在氨基酸、乳品加工等方面的应用;第 9 章为膜技术在废水处理中的应用,重点介绍超滤膜技术处理电泳漆废水及膜技术在城市污水、造纸废水、纺织废水及含油废水等处理中的应用,在该章中还对膜生物反应器及其在废水处理中的应用和设计作了重点介绍。

在每一章里,首先介绍应用原理及膜技术在该领域的应用情况,然后介绍已工业化或中试应用的实例。通过这些实例读者可初步了解在这些应用中膜及组件的选用、工艺流程布置、主要设备、操作运转情况、应用结果以及存在的问题。

本书第1、2、3章由刘茉娥编写;第4章由陈欢林、刘茉娥编写;第5章由陈欢林编写;第6、7章由柴红编写;第8章由毛建卫编写;第9章由周志军、刘茉娥编写;全书由刘茉娥统校。

膜分离技术在工业上的应用时间尚短,有关资料不多,且多不完整,因此对各种应用介绍的内容和深度很难统一,限于我们的能力,书中难免有遗漏,不足之处敬请指正。

作者

2000. 9

内 容 提 要

本书主要介绍膜分离技术在一些领域中已得到工业或中试规模应用的状况和实例。

全书共分九章。第1章概述了微滤、超滤、反渗透、电渗析、气体膜分离、渗透汽化等膜分离技术的应用及发展概况；第2章对膜分离技术中的料液预处理及膜和产品后处理的有关研究作了介绍；第3章～第9章分别介绍了膜技术在海水和苦咸水淡化，生产超纯水和饮用水，医疗卫生，生物化工，制药，气体分离，食品工业，环保领域的应用和应用实例。实例内容包括膜及组件的选用，工艺流程布置，主要设备，操作运转情况，应用结果及存在问题。

目 录

第 1 章 膜分离技术的应用概况及发展趋势	1
1.1 微孔过滤 (MF)	5
1.2 超滤 (UF)	9
1.3 反渗透 (RO) 和纳滤 (NF)	12
1.4 电渗析 (ED) 及膜电解	15
1.5 气体膜分离 (G. S)	18
1.6 渗透汽化 (PVAP)	21
1.7 其他膜分离技术的应用	23
1.8 无机膜的应用	24
参考文献	26
第 2 章 料液的预处理和膜污染的防治	30
2.1 料液预处理	31
2.1.1 RO 进料的预处理	31
2.1.2 超滤和微滤过程的预处理	36
2.2 预测进料污染能力的指标	36
2.2.1 污染指数 FI 或淤泥密度指数 SDI	36
2.2.2 进料的物化分析	38
2.2.3 其他水质指标	38
2.3 无机盐的溶度积及防止其成垢的方法	39
2.3.1 CaCO_3	39
2.3.2 CaSO_4	43
2.3.3 BaSO_4 和 SrSO_4	44
2.3.4 SiO_2	45
2.4 污染膜的清洗和膜性能的再生	46
2.4.1 脱盐及废水处理 RO 膜的清洗、再生	47
2.4.2 超滤膜组件的清洗再生	50
2.5 实例研究	52

2.5.1	巴林的 Addur SWRO 工厂	52
2.5.2	科威特 Ardiya 处理三级排放液反渗透装置的预处理 体系	54
2.5.3	用 MF 作 RO 装置预处理的实例——Eraring 发电厂锅炉用水的 生产	57
	参考文献	59
第 3 章	海水和苦咸水淡化	60
3.1	反渗透淡化技术应用概况	60
3.2	用反渗透进行海水和苦咸水淡化的基本原理	63
3.3	膜组件及其排列	66
3.3.1	脱盐用 RO 膜组件的性能	66
3.3.2	膜组件的排列	67
3.3.3	膜装置的工艺计算	70
3.4	引水体系、料液预处理和后处理	70
3.4.1	引水体系	70
3.4.2	进水的预处理	71
3.4.3	后处理工艺	74
3.5	RO 脱盐的能耗和费用	74
3.6	RO 脱盐装置设计中的其他问题	79
3.6.1	材料及防腐蚀	79
3.6.2	过程控制和监测	79
3.6.3	操作和维修	80
3.6.4	杂化工程	80
3.7	巴林的 Ras Abu Jarjur (RAJJ) 苦咸水反渗透 (BWRO) 脱盐 工厂	81
3.7.1	原水组成及产水水质	83
3.7.2	膜组件性能及其排列	83
3.7.3	工艺流程、主要设备及其材料	84
3.7.4	预处理装置及膜的灭菌	87
3.7.5	设备、工艺流程的改进及操作费用的优化	89
3.8	沙特阿拉伯的 Jeddah 1 海水反渗透脱盐工厂	92
3.8.1	原水及产水组成	92
3.8.2	膜组件及排列	93

3.8.3	工艺流程及设备	93
3.8.4	化学试剂、能耗及其他	95
3.8.5	操作中遇到的问题及措施	95
3.9	我国的长岛苦咸水反渗透淡化站	97
3.9.1	工艺流程及设备	97
3.9.2	产水水质及经济效益	99
3.10	我国嵯山 500 吨/日反渗透海水淡化示范工程	101
3.10.1	工艺流程和主要设备	101
3.10.2	施工和运转情况	105
3.10.3	示范工程造水成本计算	107
	参考文献	108
第 4 章	超纯水及饮用纯净水的生产	110
4.1	概述	110
4.1.1	超纯水制造的工艺流程	111
4.1.2	超纯水制造中的膜装置	113
4.1.3	脱气装置	115
4.1.4	紫外线处理	116
4.1.5	终端配管系统	117
4.1.6	排水回送装置	118
4.1.7	装置的杀菌	118
4.2	电子工业用超纯水制造	119
4.2.1	工艺流程	119
4.2.2	微电子工厂纯水站使用膜技术的实例	124
4.3	医药用水的制造	126
4.3.1	一般过程和应用情况	126
4.3.2	膜法制取注射用水实例	128
4.4	饮用纯净水的生产	134
4.4.1	纯净水的生产	134
4.4.2	矿泉水的制造	140
4.5	电厂补给水的处理	143
4.5.1	RO 处理电厂补给水的工艺流程	144
4.5.2	应用实例	147
	参考文献	151

第 5 章 膜分离技术在医疗上的应用	153
5.1 人工肾	153
5.1.1 人工肾的工作原理	154
5.1.2 人工肾传质特性	158
5.1.3 人工肾用膜及其组件	163
5.1.4 透析装置的流程	171
5.1.5 血液透析方式的选择及设计	173
5.1.6 透析器的复用	181
5.1.7 渗析器的生物相容性	183
5.1.8 应用计算实例	185
5.2 膜式氧合器及血浆分离	189
5.2.1 膜材料及膜氧合器种类	191
5.2.2 气体在血液中的传递机理	195
5.2.3 气体在氧合器中的传递与交换	199
5.2.4 影响气体交换及传递的因素	201
5.2.5 膜氧合器特征及体外循环流程	203
5.2.6 应用实例	206
参考文献	208
第 6 章 膜分离技术在生物化工及制药工业中的应用	210
6.1 概述	210
6.2 生物制品对膜装置和工艺过程的要求	217
6.2.1 膜和组件	217
6.2.2 装置和工艺流程	219
6.2.3 超滤过程的浓差极化控制	220
6.3 应用实例	221
6.3.1 超滤膜浓缩糖化酶	221
6.3.2 膜过滤组合法分离西蒙德木蛋白	225
6.3.3 链霉素浓缩工艺	231
6.3.4 微滤膜在发酵用无菌空气制备中的应用	235
6.3.5 甜菊糖苷超滤的应用研究	239
6.3.6 纳滤浓缩 6-APA	242
6.3.7 超滤澄清甲氧头孢菌素 C 发酵液	244
6.3.8 硫酸卡那霉素成品液的除菌、去热原	249

6.3.9	钩端螺旋体菌苗的浓缩	252
6.3.10	微滤膜去除药物中的微粒和杂菌	254
6.3.11	抗血友病因子(凝血因子Ⅷ)的浓缩	258
6.3.12	在胎盘白蛋白的提取过程中,用错流微滤取代离心	260
6.3.13	超滤法和盐析法粗提基因工程干扰素的效果比较	261
参考文献		263
第7章 膜分离技术在化工和石油化工中的应用		266
7.1	膜分离技术在气体混合物分离中的应用	266
7.1.1	应用概述	266
7.1.2	膜及组件	280
7.1.3	合成氨厂弛放气中回收氢气的应用实例	285
7.1.4	富氧膜的应用实例——硫酸生产过程中采用膜法富氧空气 焙烧硫铁矿	288
7.1.5	脱除合成天然气中的 CO ₂ , 制备城市煤气	290
7.1.6	汽油蒸气回收过程的设计	292
7.1.7	沼气的回收利用	299
7.1.8	膜在天然气脱水中的应用	302
7.2	液体混合物的分离	306
7.2.1	应用概述	306
7.2.2	基本原理	307
7.2.3	膜及组件	307
7.2.4	渗透汽化法脱水制无水乙醇的应用实例	309
7.3	离子交换膜在制碱工业中的应用	313
7.3.1	应用概述	313
7.3.2	离子交换膜电解制碱原理	315
7.3.3	离子交换膜电解装置	316
7.3.4	工艺流程	319
参考文献		321
第8章 膜技术在食品工业中的应用		326
8.1	概述	326
8.1.1	膜分离工艺在食品工业中应用的先进性	327
8.1.2	膜技术在食品工业中的应用概况	329
8.1.3	存在问题和发展方向	342

8.2 离子交换膜法技术在食品添加剂工业中的应用	344
8.2.1 通用型离子膜电渗析工艺应用实例——海水浓缩制食用盐	345
8.2.2 离子膜电渗析工艺应用实例——L-半胱氨酸合成	349
8.2.3 反馈式离子膜分离工艺应用实例——甘氨酸分离制备	354
8.2.4 多元组合离子膜法工艺应用实例——甘露醇的提取	359
8.2.5 双极性电渗析工艺应用实例——有机酸的制备	363
8.3 膜技术在饮料、食品加工中的应用	365
8.3.1 膜技术在酿酒工业中的应用	365
8.3.2 膜技术在果汁生产中的应用	373
8.3.3 膜技术在乳品加工中的应用	380
参考文献	391
第9章 膜技术在环保中的应用	394
9.1 概述	394
9.1.1 膜技术在环保中的应用概况	394
9.1.2 废水处理用的膜和膜组件	397
9.2 废水处理中的膜生物反应器 (MBR)	402
9.2.1 MBR 的工艺流程	403
9.2.2 MBR 的工艺设计	404
9.2.3 膜生物反应器中生物反应与膜分离的相互作用	412
9.2.4 MBR 的应用实例	415
9.3 城市污水处理	419
9.3.1 用 RO 进行城市废水深度处理和回用	420
9.3.2 填埋场垃圾渗滤液的处理	433
9.4 UF 在电泳涂装工艺中的应用	437
9.4.1 膜、组件及其排列	438
9.4.2 工艺流程及主要辅助设备	440
9.4.3 闭路循环体系的物料衡算及超滤装置面积的估算	442
9.5 纺织工业废水处理	444
9.5.1 印染废水的处理	445
9.5.2 羊毛清洗废水中回收羊毛脂	450
9.5.3 退浆废水中聚乙烯醇的回收	451
9.5.4 涤纶纤维油剂废水的处理和回用	452

9.6 纸浆和造纸工业废水处理	455
9.6.1 亚硫酸纸浆废液 (SSL) 的处理	455
9.6.2 草浆造纸黑液的处理	459
9.6.3 漂白废水处理	462
9.6.4 纸张上色废水的处理	463
9.7 含油废水处理	467
9.7.1 油田含油污水的处理	467
9.7.2 金属加工用乳化废液的处理	471
9.7.3 含油清洗废水的处理	476
参考文献	479
附录 1 国内外主要膜和膜组件性能	481
附录 2 用 B-10RO 膜元件进行海水脱盐的计算示例	499
附录 3 3m³/h 一级反渗透纯水系统工艺流程及平面布置、土建 施工图	507
附录 4 8 种膜材料在 85 种化学试剂中的稳定性	512
附录 5 聚合物致密膜的渗透系数和分离系数	515
附录 6 某些商品透析器规格及性能	520
附录 7 某些商品膜氧合器规格及技术参数	524

第 1 章 膜分离技术的应用概况及发展趋势

膜分离技术的大规模商业应用是从 20 世纪 60 年代的海水淡化工程开始的。目前除大规模用于海水、苦咸水的淡化及纯水、超纯水生产外,还用于食品工业、医药工业、生物工程、石油、化学工业、环保工程等领域。世界膜系列产品的年销售额已超过 100 亿美元,且年增长率达 14%~30%。

据美国商业通讯公司(BBC)报道^[1],1997 年美国膜市场销售总额为 11 亿美元,预计 2001 年将达到 16 亿美元,年平均增长 8%,欧洲的市场分析报道,1997 年欧洲液体膜分离系统市场的总收入价值为 9.7 亿美元,预计 2004 年将达到 16.5 亿美元。年增长率也达到 7.9%。有评论认为“对膜分离来说,从技术发展阶段来看,现在是诱导期,21 世纪将进入成长期,这就是说,膜分离技术的发展高潮将在下世纪出现^[2,3],膜产业将是 21 世纪新型十大高科技产业之一,它与光纤、超导等技术一样将成为主导未来工业的六大新技术之一^[4,5]。

这些预测和高速增长的销售总额表明膜技术的发展和已显示出它的优越性和极好的发展前景。但作为一种进入工业应用才 30 多年的新技术,膜技术当然还存在许多理论和技术上的问题需要研究、开发和完善、提高,特别是膜的通量、选择分离能力和化学稳定性、热稳定性方面的不足。目前膜技术的大规模商业应用主要是在被分离组分比较确定的水处理领域。

已有商业应用的膜技术主要是微滤、超滤、反渗透、电渗析、渗析、气体膜分离和渗透汽化。前四种液体分离膜技术在膜和应用技术上都比较成熟,称为第一代膜技术,20 世纪 70 年代末走上工业应用的气体分离膜技术为第二代膜技术,80 年代开始工业应用的渗透汽化为第三代膜技术。其他一些膜过程,大多处于实验室和中试开发过程。

表 1-1 列出已工业应用膜过程的基本特征^[6,7]。

表 1-1 已工业应用膜

过程	分离目的	透过组分	截留组分	透过组分在料液中含量
微滤 MF	溶液脱粒子、 气体脱粒子	溶液、 气体	0.02 ~ 10 μ m 粒子	大量溶剂及少量小分子溶 质和大分子溶质
超滤 UF	溶液脱大分 子、大分子溶液 脱小分子、大分 子分级	小分子 溶液	1~20nm 大 分子溶质	大量溶剂，少量小分子溶 质
反渗透 RO	溶剂脱溶质、 含小分子溶质溶 液浓缩	溶剂、 可被电渗 析截流组 分	0.1 ~ 1nm 小分子溶质	大量溶剂
渗析 D	大分子溶质溶 液脱小分子、小 分子溶质溶液脱 大分子	小分子 溶质或较 小的溶质	> 0.02 μ m 截留、血液渗 析中 > 0.005 μ m 截留	较少组分或溶剂
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
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
渗透蒸发 PVAP	挥发性液体混 合物分离	膜内易 溶解组分 或易挥发 组分	不易溶解组 分或较大、较 难挥发物	少量组分

过程的基本特性^[6,7]

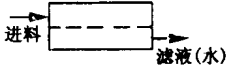
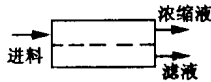
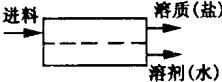
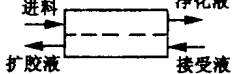
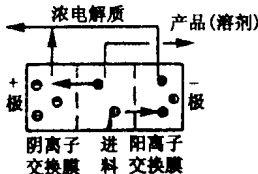
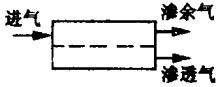
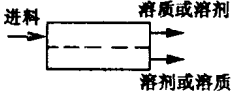
推动力	传递机理	膜类型	进料和透过物的物态	简图
压力差约 100kPa	筛分	多孔膜	液体或气体	
压力差 100 ~ 1000 kPa	筛分	非对称膜	液体	
压力差 1000~10000 kPa	优先吸附、毛细管流动、溶解-扩散	非对称膜或复合膜	液体	
浓度差	筛分、微孔膜内的受阻扩散	非对称膜或离子交换膜	液体	
电势、电-渗透	反离子经离子交换膜的迁移	离子交换膜	液体	
压力差 1000 ~ 10000kPa 浓度差 (分压差)	溶解-扩散	均质膜、复合膜、非对称膜	气体	
分压差、浓度差	溶解-扩散	均质膜、复合膜、非对称膜	料液为液体，透过物为汽态	

表 1-1 为 7 种已商业应用膜过程的基本特征^[6,7]。

表 1-2 为美国膜市场中 7 种膜所占的份额和增长趋势, 可见微滤占有的市场份额最大, 约为 1/3, 增长最快的为渗透汽化。

表 1-2 几种膜在美国市场所占份额^[1]/百万美元

技术名称	1997 年	2000 年	年平均增长率/%
气体分离	99	135	8.0
渗透蒸发	38	71	17.0
反渗透	185	270	10.0
超滤	194	284	10.0
微滤	386	500	6.6
电驱动	35	57	13.0
透析膜	193	233	4.9
其他	7	14	17.0
总计	1137	1564	8.0

从应用领域看, 1997 年生物工程、生物医疗、血液渗透、治疗学占市场总额 11 亿美元的 40%, 生物工程和生物医疗是增长最快的两部分, 平均年增长速度为 13%, 然后是工业、制药及市政用水, 年平均增长速度为 9.0%。

我国膜技术的发展是从 1958 年离子交换膜的研究开始的。60 年代是其开创阶段, 1965 年开始了对反渗透的探索, 1967 年开始的全国海水淡化会战为 CA 不对称反渗透膜的开发打下了良好基础, 因此我国对反渗透膜的开发与国外起步时间相差不远, 但由于原材料及基础工业条件限制, 生产的膜元件性能偏低, 生产成本低, 还没有形成规模化生产。相比而言, 我国的超滤、微滤膜研制虽晚于反渗透, 始于 70 年代, 但目前已发展到数百个生产厂。虽然有品种少、质量、性能不够完善等问题, 但因价格低廉, 不仅有效地阻挡了国外同类产品的大量流入, 而且也扩大了应用范围。

国内反渗透应用始于 70 年代后期, 最早多限于电子、半导体纯水, 80 年代以后逐渐扩大到电力及其他工业, 90 年代起在饮用水处理方面