



天津市高校“十五”规划教材

膜科学技术实用教程

安树林 主编



化学工业出版社
教材出版中心



天津市高校“十五”规划教材

膜科学技术实用教程

安树林 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

膜科学技术实用教程/安树林主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 1
ISBN 7-5025-6426-8

I. 膜… II. 安… III. 膜-技术-教材
IV. TQ028. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 130915 号

天津市高校“十五”规划教材

膜科学技术实用教程

安树林 主编

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 陶燕华 吴 静

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社
教材出版中心 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

北京市彩桥印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11½ 字数 304 千字

2005 年 2 月第 1 版 2005 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6426-8/TB·105

定 价: 20.00 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

膜科学与技术是 21 世纪最有发展前途的高新技术之一。近 30 年来,膜技术的应用范围遍及海水淡化、环境保护、石油化工、节能技术、清洁生产以及生物、医药、轻工、食品、电子、纺织、冶金等领域,产生了巨大的经济效益和社会效益。同时对新的膜过程的研究也在不断深入,并已有许多学校设置了膜科学技术课程。

本书作为天津市普通高等学校“十五”重点建设教材,注重基础理论,并辅以专业基础知识,以增强系统性。本书不仅便于教师讲授,更利于学生自学,也可供其他学科人员和工程技术人员参考。

全书共分十四章。第一章、第七章和第十四章由安树林编写;第二章由张玉忠编写;第三章、第四章由马世虎、环国兰编写;第五章、第六章由马世虎、吕晓龙编写;第八章、第九章由刘振编写;第十章、第十一章由王兵编写;第十二章由陈莉编写;第十三章由程博闻编写。

全书由安树林统稿。

杜启云教授对全书进行了审阅,并提出了很多宝贵意见,在此表示感谢。

由于编者水平所限,书中可能会存在一些不足或不妥之处,敬请广大读者批评指正。

编 者
2005 年 1 月

内 容 提 要

本书以膜及膜分离为基础，主要介绍了膜与膜分离组件、反渗透、纳滤、超滤、微滤、透析等膜技术以及它们的种类、原理、性能、制备等内容，涉及到环境保护、生物、医药、轻工、食品、电子、纺织、冶金等领域。

本书注重基础理论，力求内容翔实，条理清晰，提供较强的参考价值。

本书适用于材料科学与工程、高分子材料、化学工程、环境工程等专业的师生及技术人员。

目 录

第一章 概论	1
第一节 分离膜及膜分离过程	1
一、分离膜及膜分离	1
二、膜分离过程的特点	1
三、膜及膜分离过程的分类	3
第二节 膜科学技术的发展概况	7
一、世界膜科学技术的发展概况	7
二、我国膜科学技术的发展概况	8
三、膜科学技术的未来	9
参考文献	10
第二章 分离膜与膜分离组件	11
第一节 分离膜的种类	11
一、高分子膜	11
二、无机膜	13
第二节 分离膜的制备	14
一、均质对称膜的制备	14
二、非对称膜的制备	17
三、复合膜制备工艺	24
四、无机膜制备工艺	27
第三节 膜的分离特性	29
一、直接观测法	29
二、间接法	32
第四节 膜分离组件及其设计	43
一、管式膜组件	43
二、中空纤维膜组件	45
三、板框式膜组件	46
四、螺旋卷绕式膜组件	47

五、特殊膜组件	49
参考文献	51
第三章 反渗透	53
第一节 概述	53
一、反渗透技术发展概况	53
二、反渗透膜分离原理	53
三、反渗透膜分离过程特点	54
第二节 反渗透过程传质机理	54
一、溶解扩散理论	54
二、优先吸附-毛细孔流理论	55
三、氢键理论	56
四、扩散-细孔流理论	57
五、自由体积理论	57
第三节 反渗透膜材料和分类	58
第四节 反渗透膜的制备	59
一、相转化法	59
二、复合法	60
三、纤维素及其衍生物膜的制备和成膜机理	63
第五节 反渗透膜组件及装置	72
一、板框式反渗透膜组件	72
二、管式反渗透膜组件	73
三、螺旋式反渗透膜组件	73
四、中空纤维式反渗透膜组件	74
五、槽条式反渗透装置	75
第六节 反渗透的应用	77
一、海水脱盐	77
二、苦咸水淡化	77
三、超纯水生产	78
四、工业污水的处理	78
五、食品工业用水	79
六、油水乳液的分离	79
参考文献	80
第四章 纳滤	81

第一节 概述	81
一、纳滤膜的发展概况	81
二、纳滤膜的特点	82
第二节 纳滤膜的传质机理及模型	83
一、纳滤膜的传质机理	83
二、纳滤膜的传质模型	85
第三节 纳滤膜的制备方法	86
一、转化法	87
二、共混法	87
三、复合法	88
四、荷电化法	90
五、纳滤膜的主要商品	91
第四节 纳滤装置	94
第五节 纳滤膜的污染及清洗	94
一、无机污染	94
二、有机污染	94
三、微生物污染	95
第六节 纳滤膜的应用	96
一、饮用水制备	96
二、小分子有机物的回收或去除	97
三、工业废水处理	97
四、制药业中的应用	98
五、石油开采与提炼中的应用	98
六、食品加工中的应用	99
参考文献	100
第五章 超滤	101
第一节 概述	101
第二节 超滤的基本理论	102
一、超滤的基本原理	102
二、超滤的基本传质理论	103
第三节 超滤膜的特性及制备方法	108
一、超滤膜的特性	108
二、超滤膜材料	110

三、超滤膜的制备	112
第四节 超滤装置	112
第五节 超滤膜的污染与清洗	113
一、超滤膜的污染	113
二、超滤膜污染的防治	113
三、超滤膜的清洗	114
第六节 超滤的应用	116
一、工业废水处理	116
二、食品工业中的应用	118
三、高纯水的制备	119
四、生物制药领域的应用	120
参考文献	120
第六章 微滤	122
第一节 概述	122
第二节 微滤	123
一、微滤原理	123
二、微孔滤膜的分离机理	123
第三节 微孔滤膜及微滤装置	124
一、微孔滤膜的分类和结构	124
二、微孔滤膜材料	126
三、微孔滤膜的应用	126
四、微孔滤膜的制备方法	128
五、微孔滤膜的性能及测试方法	128
六、微滤装置	129
第四节 微孔滤膜的污染与清洗	130
第五节 微滤的应用	131
一、电子工业	131
二、医药卫生	131
三、水处理	132
四、海水淡化	132
五、食品、饮料工业	132
六、油田采出水处理	133
参考文献	133

第七章 离子交换膜与电渗析	135
第一节 电渗析基本原理	135
一、电渗析的工作原理	135
二、离子交换膜的选择透过性	137
三、电渗析过程的基本传质方程	138
第二节 离子交换膜的分类及组成	141
一、离子交换膜的分类	141
二、离子交换膜的组成	142
第三节 离子交换膜的制备	143
一、异相膜的制备	143
二、半均相膜的制备	144
三、均相膜的制备	145
四、新型离子交换膜	146
第四节 离子交换膜的主要性能	147
一、交换容量	147
二、含水量	148
三、膜电阻	149
四、选择透过度	149
第五节 电渗析器	150
一、电渗析器的主要结构	150
二、电渗析器的性能指标	152
第六节 电渗析的脱盐过程	153
一、连续式脱盐过程	153
二、循环式脱盐过程	154
第七节 新型电渗析过程	155
一、填充混合离子交换树脂电渗析过程制高纯水	155
二、含离子交换膜的唐南渗析	156
第八节 电渗析的应用	157
一、水的纯化	157
二、海水、盐卤水制盐	157
三、废水处理	158
四、脱除有机物中的盐分	158
参考文献	158

第八章 透析	159
第一节 透析过程原理和特点	160
一、透析过程原理和特点	160
二、唐南膜平衡	161
第二节 透析膜材料	161
第三节 透析膜的性能和表征	165
一、传质阻力	165
二、溶质透过系数	166
三、过滤系数	167
四、含水率	168
五、生物相容性	168
第四节 透析膜组件设计	169
一、纤维尺寸和数目	169
二、流动形式	171
三、壳侧压降	171
四、膜组件设计	171
第五节 透析的应用	172
一、人工肾	172
二、工业应用	179
参考文献	181
第九章 气体分离膜	182
第一节 概述	182
第二节 气体分离膜材料	183
一、高分子材料	183
二、无机材料	192
三、有机-无机集成材料	194
第三节 气体分离膜组件	195
一、平板式膜组件	195
二、螺旋卷式膜组件	195
三、中空纤维式膜组件	196
第四节 气体分离膜的制备	197
第五节 气体膜分离的机理	199
一、非多孔膜	199

二、多孔膜	201
第六节 气体分离膜的应用	203
一、 H_2 的分离回收	203
二、膜法富氧	206
三、膜法富氮	208
四、在天然气工业中的应用	209
五、有机废气的脱除	212
六、气体除湿	213
参考文献	214
第十章 渗透汽化	215
第一节 概述	215
一、渗透汽化的发展概况	215
二、渗透汽化的分类	215
三、渗透汽化过程特点	216
第二节 渗透汽化的基本理论	217
一、渗透汽化的基本原理	217
二、渗透汽化过程的分离性能	218
三、渗透汽化过程传递机理	219
四、影响渗透汽化过程的因素	222
第三节 渗透汽化膜	224
一、渗透汽化膜材料的选择	224
二、膜材料选择性的预测	226
三、渗透汽化膜	228
第四节 膜组件及过程设计	230
一、概述	230
二、渗透汽化膜组件	231
三、渗透汽化过程设计	232
第五节 渗透汽化的应用	236
一、有机溶剂脱水	236
二、水中有机物的脱除	237
三、有机/有机混合物的分离	238
第六节 渗透汽化膜的展望	239
参考文献	239

第十一章 亲和膜	241
第一节 亲和膜分离基本原理	241
第二节 亲和膜的制备	244
一、基质膜材料	244
二、配基和基质材料的结合方法	248
第三节 亲和膜的应用	250
一、亲和膜用于生物大分子分离	250
二、亲和膜技术用于有机小分子对映体拆分	251
三、亲和膜技术用于贵重金属离子分离	252
第四节 亲和膜分离模型和理论研究	253
第五节 亲和膜分离技术的展望	255
参考文献	255
第十二章 智能膜	257
第一节 智能膜的分类	257
第二节 智能膜的合成方法	258
一、物理方法	258
二、化学方法	259
第三节 智能膜的结构与性能	261
一、分离膜结构与性能	261
二、传感膜结构与性能	270
第四节 智能膜的应用前景	277
一、物质分离	277
二、感应元件	279
三、药物释放系统	280
四、固定化酶	282
第五节 发展中的智能膜	284
一、LB膜	284
二、分子自组装膜	288
三、纳米自组装复合膜	291
四、具有可调纳米孔道的高分子薄膜	292
参考文献	292
第十三章 无机膜	294
第一节 概述	294

一、无机膜的发展概况	294
二、无机膜的分类	296
三、无机膜材料	297
四、无机膜结构及组件	300
第二节 无机膜的制备方法	301
一、多孔无机膜的制备	301
二、致密膜的制备	317
第三节 无机膜的分离机理	322
一、无机膜中气体传递特性与分离模型	322
二、无机膜中液体传递特性与分离模型	326
第四节 无机膜的应用	326
一、在气体分离中的应用	326
二、在液体分离中的应用	329
三、无机膜催化反应器	336
参考文献	337
第十四章 新型膜分离技术	339
第一节 膜萃取	339
一、膜萃取过程	339
二、膜萃取的特点	339
三、膜萃取基本原理	340
四、膜萃取过程的影响因素	342
五、膜萃取过程的应用	343
第二节 膜蒸馏	344
一、膜蒸馏过程及分类	344
二、膜蒸馏的特点	345
三、膜蒸馏过程的传质	345
四、膜蒸馏的应用	346
第三节 膜吸收	347
一、膜吸收过程及分类	347
二、膜吸收的特点	348
三、膜吸收的传质方程	348
四、膜吸收的应用	349
参考文献	349

第一章 概 论

第一节 分离膜及膜分离过程

一、分离膜及膜分离

1. 分离膜

具有选择性透过能力是分离膜的基本特性。对于“分离膜”很难下一个精确、完整的定义。一般认为广义的“分离膜”是指分隔两相界面，并以特定的形式限制和传递各种化学物质。膜可以是均相的或非均相的、对称型的或非对称型的、固体的或液体的、中性的或荷电性的。膜厚度可以从几微米到几毫米。

2. 膜分离

膜分离是指借助膜的选择渗透作用，对混合物中的溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法。

3. 膜材料能够选择渗透的原因

- ① 膜中分布有微细孔穴，不同孔穴有选择渗透性。
- ② 膜中存在固定基团电荷，电荷的吸附、排斥产生选择渗透性。
- ③ 被分离物在膜中的溶解、扩散作用产生选择渗透性。

二、膜分离过程的特点

膜分离过程与传统的化工分离方法，如过滤、蒸发、蒸馏、萃取、深冷分离等过程相比较，具有如下特点。

1. 膜分离过程的能耗比较低

大多数膜分离过程都不发生相态变化。由于避免了潜热很大的

相变化,膜分离过程的能耗比较低。另外,膜分离过程通常在室温附近的温度下进行,被分离物料加热或冷却的能耗很小。表 1-1 列出了各种海水淡化法所需的能量。由表 1-1 可见,采用反渗透膜分离法进行海水淡化,其能量消耗远低于其他方法。

表 1-1 各种海水淡化方法所需要的能量

分 离 方 法	需要消耗的动力 /(kW · h/m ³)	需要消耗的热量 /(kJ/m ³)
理论功值	0.72	2577
反渗透法(水回收率 40%)	3.5	12593
反渗透法(水回收率 30%)	4.7	16911
冷冻法	9.3	33472
溶剂萃取法	25.6	92048
电渗析法	32.3	115863
多级闪蒸法	62.8	225936

2. 适合热敏性物质分离

膜分离过程通常在常温下进行,因而特别适合于热敏性物质和生物制品(如果汁、蛋白质、酶、药品等)的分离、分级、浓缩和富集。例如在抗生素生产中,采用膜分离过程脱水浓缩,可以避免减压蒸馏时因局部过热,而使抗生素受热破坏产生有毒物质。在食品工业中,采用膜分离过程替代传统的蒸馏除水,可以使很多产品在加工后仍保持原有的营养和风味。表 1-2 列出了用反渗透和蒸发两种方法对西莲果汁浓缩成分的影响。

表 1-2 浓缩技术对西莲果汁成分的影响

组 分	蒸发过程损失(质量)/%	反渗透过程损失(质量)/%
甲酸乙酯	20.6	0
乙酸乙酯	94.5	0
丁酸乙酯	99.4	13.8
己酸乙酯	100	31.3
维生素 C	100	9.9

3. 分离装置简单、操作方便

膜分离过程的主要推动力一般为压力，因此分离装置简单，占地面积小，操作方便，有利于连续化生产和自动化控制。

4. 分离系数大、应用范围广

膜分离不仅可以应用于从病毒、细菌到微粒的有机物和无机物的广泛分离范围，而且还适用于许多特殊溶液体系的分离，如溶液中大分子与无机盐的分离，共沸点物或近沸点物系的分离等。

5. 工艺适应性强

膜分离的处理规模根据用户要求可大可小，工艺适应性强。

6. 便于回收

在膜分离过程中，分离与浓缩同时进行，便于回收有价值的物质。

7. 没有二次污染

膜分离过程中不需要从外界加入其他物质。既节省了原材料，又避免了二次污染。

三、膜及膜分离过程的分类

膜技术的核心是膜。由于膜的种类和功能繁多，因此有各种各样的分类方法。表 1-3 是比较通用的一些分类方法。表 1-4 是工业化膜的应用膜过程分类及基本特征。

膜传递过程的推动力可以是压力差、浓度差、电位差或温度差。膜材料的种类很多，基于不同的研究目的和观察角度，需要不同的分类标准。比如从结构上可以分为致密膜、多孔膜和纤维质膜；根据分离膜组件的外形可分为卷式膜、中空纤维膜、板式膜、管式膜；根据被分离物质性质不同，有气体分离膜、液体分离膜、固体分离膜、离子分离膜、微生物分离膜；按照膜材质的不同，分为有机膜和无机膜。随着新型功能膜的开发，还可以按照膜的功能进行分类。本书主要讨论的是分离膜。利用分离膜材料在不同条件下表现出的特殊性质，已经在许多领域获得应用，而且具有巨大的潜在应用前景，比如在电场力作用下的电渗析装置，在压力作用下