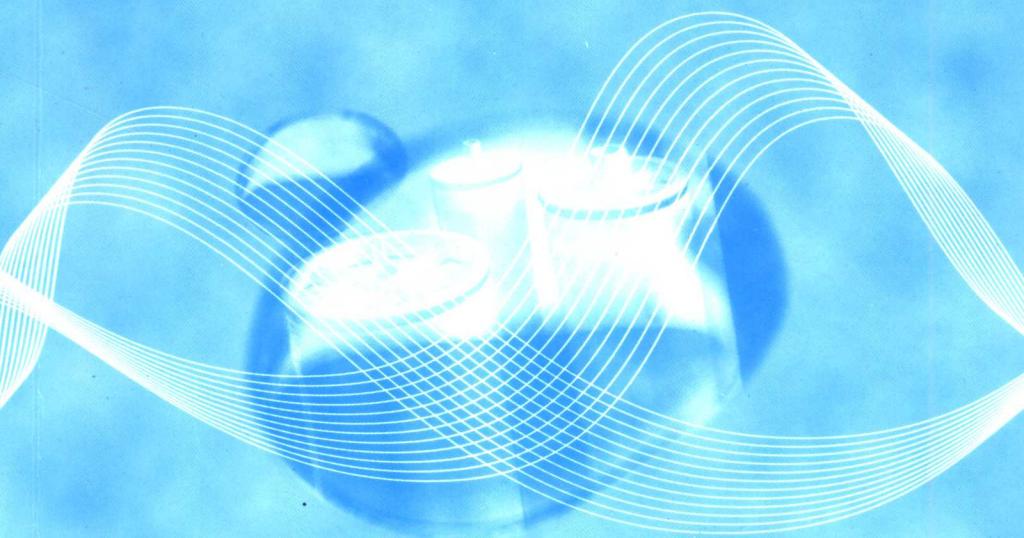


膜分离技术与应用丛书

微滤技术与应用

许振良 马炳荣 编著



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

膜分离技术与应用丛书

微滤技术与应用

许振良 马炳荣 编著



化 学 工 业 出 版 社
工业装备与信息工程出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

微滤技术与应用/许振良, 马炳荣编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 5

(膜分离技术与应用丛书)

ISBN 7-5025-7068-3

I. 微… II. ①许…②马… III. 膜-过滤-化工
过程 IV. TQ028. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 048379 号

膜分离技术与应用丛书

微滤技术与应用

许振良 马炳荣 编著

责任编辑: 戴燕红

文字编辑: 丁建华 王 涛

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出 版 发 行

工 业 装 备 与 信 息 工 程 出 版 中 心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11 字数 290 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7068-3

定 价: 28.00 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

序

《膜分离技术与应用丛书》与广大读者见面了，的确是一件可贺的事。

膜对于每一个人都不陌生，它广泛地存在于自然界，与生命起源和生命活动紧密相关，在许多自然现象中发挥重大作用，在现代化的经济发展和人民日常生活中也扮演重要角色。

膜技术是当代新型高效分离技术，是多学科交叉的产物，与传统的分离技术比较，它具有高效、节能、过程易控制、操作方便、环境友好、便于放大、易与其他技术集成等优点。膜技术已广泛而有效地应用于能源、电子、石油化工、医药卫生、生化、环境、冶金、轻工、食品、重工和人民生活等领域，形成了新兴的高技术产业。在当今世界上能源短缺、水资源匮乏和环境污染日益严重的情况下，膜技术更得到了世界各国的高度重视，已成为推动国家支柱产业发展、改善人类生存环境、提高人们生活质量的共性技术。超纯水、纯净水、海水淡化和人工肾透析……都是大家所熟悉的与膜有关的产品或工艺过程。

该系列丛书以每种膜技术为单分册发行，包括无机膜、微滤、超滤、反渗透和纳滤、电渗析、气体分离膜、渗透蒸发和蒸气渗透、无机膜分离技术等，除对相关的膜的介绍外，重点放在这些膜各自的应用方面；这一以各种膜为基础的丛书可与其他膜的相关书籍互相借鉴和参考。

可以相信，该系列丛书对促进膜技术的进步及其在国民经济和社会的各个领域中的应用将会发挥积极作用。

高从增

2003年3月15日

前　　言

以高分子功能膜为代表的膜分离技术，四十年来取得了令人瞩目的发展。除了透析膜主要用于医疗用途以外，几乎所有的功能膜均可应用于石油、天然气、石油化工以及制药、冶金、轻工、电子、电力、食品等行业。膜组件的形式近年来也呈现出多样化的趋势，除了中空纤维式、卷式、管式、板框式和折叠式以外，又开发出回转平膜、浸渍平式膜等。然而，以微滤（MF）的应用最为广泛，据世界膜分离市场的统计，反渗透（RO）约占9.0%，超滤（UF）约占8.0%，而微滤（MF）约占35.0%。由此可见，微滤在膜分离技术中的地位和作用。

我国的膜科学技术经过几十年的努力，已初步形成了产业规模，如电渗析、反渗透、超滤膜、微滤膜、气体分离膜进入工业化生产阶段，无机膜技术的开发成功，平板纳滤膜和渗透蒸发膜正在进行中间试验。相比而言，我国的超滤、微滤膜研究（20世纪70年代）虽晚于反渗透膜，但因价格低廉，使用性能适当，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。目前，我国膜技术虽已取得长足的进步，但与国外先进水平相比尚存在一定差距。特别是我国膜材料与膜工程技术的整体水平与国际先进水平相比，在技术装备与规模、产品质量与档次系列化、工程化应用研究与示范装置开发方面还存在较大差距。有专家预言，21世纪，膜工程技术以及膜技术与其他技术的集成技术将逐步地有针对性地取代目前采用的传统分离技术，将对化工、石化、石油和环保等领域产生深远影响，尤其是在液-固（液体中的超细微粒）分离、液-液分离、气-气分离、膜反应分离耦合和集成分离技术等方面取得突破。因此开展膜材料和膜工程技术开发，对相关绿色产业的技术进步以及提高产品质量、节能降耗、减轻污染等都具有极为

重要的战略意义。

编者结合自己在膜科学技术研究和应用实践工作中的体会，参阅国内外相关文献资料编成本书，目的是想在我国微滤技术推广应用方面起点微薄的作用。在本书编著过程中，施云海、魏永明、杨虎、杨座国、杨晓天、张永锋、陈桂娥、王卫平、顾玉琴、许坚等参与资料整理与编写工作，上海多元过滤技术有限公司提供了部分资料，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，时间仓促，缺点和错误在所难免，希望读者予以批评指正。

许振良 马炳荣
2004年11月于上海

内 容 提 要

本书为《膜分离技术与应用丛书》之一，详细介绍了微滤技术及其应用，包括微滤膜定义及其概况、微滤理论与机理、微滤系统与设计、微滤技术的多个应用领域与实例、微滤膜污染及防治措施。本书的编写力求突出技术性与实用性，可供从事膜分离技术研究、生产以及使用膜技术的企事业单位工程技术人员、管理人员使用，也可供相关专业大专院校师生参考。

目 录

第1章 概论	1
1.1 微滤膜定义	2
1.2 微滤技术发展历程和发展趋势	4
1.3 微滤技术应用概述	7
1.3.1 在实验室中的应用	9
1.3.2 在电子工业和半导体工业中的应用	9
1.3.3 在矿泉水生产中的应用	10
1.3.4 在食品工业中的应用	10
1.3.5 在油田采出水处理中的应用	10
1.3.6 在污水处理中的应用	11
1.3.7 在发酵用无菌空气制备中的应用	11
1.3.8 在去除药物中微粒和杂菌中的应用	12
参考文献	13
第2章 微滤理论与机理	15
2.1 微滤膜的截留机理	15
2.1.1 膜污染阻力构成	17
2.1.2 滤饼层阻力	17
2.1.3 吸附阻力	19
2.1.4 膜通量计算	20
2.2 气体过滤中膜的截留机理	20
2.3 常规微滤理论	24
2.3.1 并流微滤的理论	25
2.3.2 表面过滤机理	26
2.3.3 深度过滤机理	30
2.4 错流微滤理论	33
2.4.1 错流膜过程的数学模拟	37
2.4.2 浓差极化机理	41

2.4.3 惯性提升理论	43
2.4.4 错流微滤的过渡态	44
参考文献	45
第3章 系统与设计	47
3.1 微滤膜	47
3.1.1 微滤膜的形态结构	47
3.1.2 微滤膜形态结构对其分离性能的影响	48
3.1.3 微滤膜材料及其膜的分离特性	49
3.1.4 微滤膜制备方法	57
3.1.5 微滤膜结构与性能的表征	77
3.2 微滤膜组件	83
3.2.1 膜组件形式	84
3.2.2 膜组件选择	88
3.3 微滤的系统设计	89
3.3.1 过程设计	89
3.3.2 系统设计	94
3.3.3 微滤装置	95
3.3.4 微滤技术的应用	97
参考文献	97
第4章 微滤技术应用领域与实例	98
4.1 微滤技术应用领域	98
4.2 微滤技术应用实例	99
4.2.1 微滤技术在实验分析中的应用	99
4.2.2 微滤技术在制药工业中的应用	109
4.2.3 微滤技术在石油工业中的应用	127
4.2.4 微滤技术在临床治疗和化验中的应用	145
4.2.5 微滤技术在微生物学中的应用	151
4.2.6 微滤技术在电子业中的应用	172
4.2.7 微孔过滤技术在食品工业中的应用	180
4.2.8 微滤技术在冶金工业中的应用	206
4.2.9 微滤技术在给水处理中的应用	219
4.2.10 微滤技术在污水回用中的应用	238
4.2.11 微滤技术在膜生物反应器中的应用	251

4.2.12 微滤技术在医疗中的应用	275
参考文献	299
第5章 膜污染及防治措施	313
5.1 膜污染机理	314
5.1.1 浓差极化	314
5.1.2 膜污染机理	315
5.1.3 膜污染数学模型	315
5.2 影响膜污染的因素	317
5.2.1 粒子或溶质尺寸	317
5.2.2 膜结构	317
5.2.3 膜、溶质和溶剂之间的相互作用	318
5.2.4 溶液 pH 控制	319
5.2.5 溶液中盐浓度的影响	319
5.2.6 溶液温度的影响	319
5.2.7 溶质浓度、料液流速与压力的控制	319
5.2.8 膜污染的分析方法	319
5.3 膜污染的预防措施	320
5.3.1 预处理及操作方式	320
5.3.2 组件及流道的设计和优化	322
5.3.3 微滤膜修饰	327
5.4 膜的清洗	330
5.4.1 机械清洗	331
5.4.2 化学清洗	331
5.4.3 脉冲清洗	332
5.5 膜系统的保养和维护	333
5.5.1 膜的保存	333
5.5.2 膜系统的保养和维护应注意的问题	334
5.6 耐污染微滤膜发展趋势	334
参考文献	335

第1章 概 论

膜分离过程是利用薄膜分离混合物的一种方法。薄膜作为两相之间的选择透过性相，可使两相的某一种或多种组分透过膜，截留其他组分，从而实现不同组分之间的分离，达到分离、浓缩和纯化的目的，这就是膜分离过程。通常，膜过滤的原料侧称为膜上游，透过侧称为膜下游。不同的膜分离过程可以有不同的分离机理和推动力。膜过滤就是其中的一种，它主要是利用流体压力差为推动力的筛分分离过程。此外还有利用浓度差、分压差和电位差等作为推动力的其他膜分离过程（见表 1-1）。

表 1-1 各种膜过程的分离机理

膜过程	分离体系 相1 相2		推 动 力	分离机理	渗透物	截留物
微滤 (MF)	L	L	压力差(0.01~0.2MPa)		水、溶剂溶解物、气体	悬浮物、颗粒、纤维和细菌(0.01~10μm)
超滤 (UF)	L	L	压力差(0.1~0.5MPa)		水、溶剂、离子和小分子(相对分子质量<1000)	生化制品、胶体和大分子(相对分子质量1000~300000)
纳滤 (NF)	L	L	压力差(0.5~2.5MPa)		水和溶剂、一价盐(相对分子质量<200)	溶质、二价盐、糖和染料(相对分子质量200~1000)
反渗透 (RO)	L	L	压力差(1.0~10.0MPa)		水和溶剂	全部悬浮物、溶质和盐
电渗析 (ED)	L	L	电位差		电解离子	非解离和大分子物质
渗析 (D)	L	L	浓度差		离子、低分子量有机质、酸和碱	相对分子质量大于1000的溶解物和悬浮物
渗透蒸 发或渗透 汽化(PV)	L	G	分压差		溶质或溶剂(易渗透组分的蒸气)	溶质或溶剂(难渗透组分的蒸气)
气体分 离(GP)	G	G	压力差(1.0~10MPa), 浓度差(分压差)		易渗透的气体和蒸气	难渗透的气体和蒸气

微孔过滤（microporous filtration 或 microfiltration，缩写为 MF，简称微滤）与反渗透（RO）、纳滤（NF）、超滤（UF）均属于压力驱动型膜分离技术，分离组分的直径为 $0.01\sim10\mu\text{m}$ ，主要除去微米颗粒、亚微米颗粒和亚亚微米颗粒物质。微滤多用于工业超纯水（高纯水）的终端处理、反渗透的前端预处理，在啤酒与其他酒类的酿造中用于除去微生物和异味杂质，各种气体净化和流体中去除细菌等，还有如酵母、血细胞等微粒的过滤。目前，在反渗透（RO）、超滤（UF）和微滤（MF）三种主要的膜分离技术中，以微滤的应用最为广泛，据世界膜分离市场的统计，RO 约占 9.0%，UF 约占 8.0%，而 MF 约占 35.0%。由此可见，MF 在膜分离技术中的地位和作用。

1.1 微滤膜定义

微滤膜（亦称微孔膜、微孔滤膜）分离过程是在流体压力差的作用下，利用膜对被分离组分的尺寸选择性，将膜孔能截留的微粒及大分子溶质截留，而使膜孔不能截留的粒子或小分子溶质透过膜。微滤过程的基本原理同常规的用滤布或滤纸分离悬浮在气体或液体中的固体颗粒相比（筛分过程）几乎是一样的，只是膜过滤所截留的微粒尺寸更小，效率更高，过滤的稳定性更好。

常规过滤（common filtration）能截留大于 $0.5\mu\text{m}$ 的颗粒。它是依靠滤饼层内颗粒的架桥作用等机理，才截留住如此小的颗粒，而不是直接利用过滤介质的孔隙筛分截留的，常规过滤所使用的纤维堆积或编织的过滤介质的孔径通常有几十微米大小。

与常规过滤相比，微滤属于精密过滤。精密过滤截留的微粒尺寸范围狭窄、准确，因此微滤多用于滤除细菌、血清、大分子物质和细小的悬浮颗粒。从粒子的大小来看，它是常规过滤操作的延伸。其原理如图 1-1 所示。

微滤操作有死端（deadend，又称垂直流）过滤和错流（cross-flow，又称切线流）过滤两种形式（见图 1-2、图 1-3）。死端过滤主要用于固体含量较小的流体和一般处理规模，膜大多数被制成一

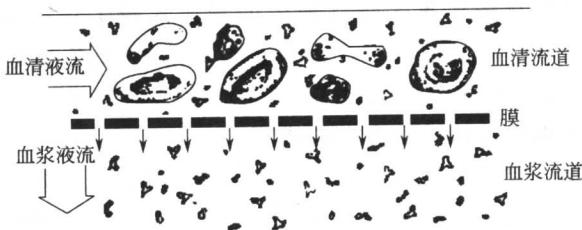


图 1-1 微滤原理（血清分离）

次性的滤芯。错流过滤对于悬浮粒子大小、浓度的变化不敏感，适用于较大规模的应用，这类操作形式的膜组件需要经常的周期性的清洗或再生。

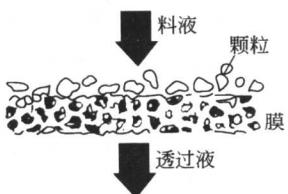


图 1-2 垂直流过滤

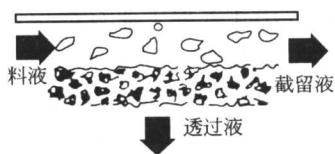


图 1-3 交叉流过滤

在所有膜分离过程中以微滤技术的应用最广，所产生的经济价值也最大。它是现代大工业尤其是尖端工业技术中确保产品质量的必要手段，也是精密技术科学和生物医学科学中科学实验的重要方法。目前，微滤膜在各种分离膜中的年产值最高，占世界膜工业总产值的六分之一，其总销售额超过 15 亿美元，年增长率约 15%。这一方面是它的应用领域广泛，另一方面是许多应用中的微孔膜常被一次性使用。空气过滤的微孔膜组件寿命一般可达几年，而过滤液体的膜组件寿命则可短至几小时。

目前，MF 主要用于制药工业的除菌过滤、电子工业集成电路生产所用水、气、试剂的纯化过滤及超纯水生产的终端过滤，MF 技术在食品生产中的应用正在进入工业化。城市污水处理、反渗透脱盐的预处理及废水处理是 MF 技术的两大潜在应用市场。用 MF

或 UF 膜组件直接放置于曝气池中的浸没式膜生物反应器 (submerged membrane bioreactor, SMBR) 处理城市废水或者以 MF、UF 作为城市污水生化处理后的安全过滤已在日本、德国得到应用，在我国也已开始了这方面的研究。

微滤膜一般具有比较整齐、均匀的多孔结构，它是深层过滤技术的发展，使过滤从一般比较粗放的相对性质过渡到精密的绝对性质。在静压差的作用下，小于膜孔的粒子可能通过滤膜，而比膜孔大的粒子则被完全地截留在膜面上，使大小不同的组分得以分离，其操作压力通常在 0.01~0.2MPa。

1.2 微滤技术发展历程和发展趋势

微滤虽然是仅次于渗析的古老膜分离过程，但它今天依然被广泛地应用在各种工业过程中。在 1846 年微滤随着硝酸纤维素的发现而发展起来。Fick 在 1855 年用硝酸纤维素制成了微滤膜，而 Bechhold 在 20 世纪初期就开始系统地对影响膜特性的变量进行分类，并可以制备具有不同渗透系数的系列微滤膜。

膜技术的发展已经经历了几个世纪，20 世纪初德国的科学家对膜过滤技术开始了系统的研究。1906 年 Bechhold 发表了第一篇系统研究微孔膜性质的报告，提出了通过改变聚合物浓度来改变膜孔径的方法。1925 年，在德国哥丁根成立了世界上第一个膜过滤公司 (Sartorius)，专门生产和经销微孔滤膜。1918 年，Zsigmondy 和 Bachmann 利用前人的研究成果，开发了制备硝酸纤维和醋酸纤维膜的生产技术。1927 年，德国的 Sartorius-Werke 股份有限公司对 Zsigmondy 的工艺技术进行了改进，并开始小规模地商品化生产膜过滤器。当时，这些膜被用于从液体中脱除颗粒、微生物和病毒，并进行了有关扩散、蛋白分级等研究。在第二次大战期间，德国人开始用孔径约 $0.5\mu\text{m}$ 的微孔滤膜检测城市给水系统中的大肠杆菌。汉堡大学卫生学研究所的 Gertrund Muller 博士及其合作者开发了一种膜过滤技术，并利用这种膜进行细菌学分析，发现在 12~24h 内微生物能够生长成可见的菌落。1950 年，Goetz 成

功地开发生产了具有更高渗透率和更均匀孔结构的膜，1954年美国 Millipore 公司已能生产从低于 $0.1\mu\text{m}$ 到 $10\mu\text{m}$ 的八种不同孔径的膜。到 1957 年，当时美国公共卫生部和美国水厂协会正式接受了用膜过滤回收肠形细菌的方法。直到 1963 年，微滤膜大多数采用硝基纤维素或混合纤维素酯材料。由于新的应用领域的不断出现，对膜耐化学性和热稳定性的要求越来越迫切，这就促进了对其他材料微滤膜及其制造方法的研究。

商品化微滤膜的发展在第二次世界大战之前十分缓慢，战后，美、英等国深入开展了微滤膜技术的研究，并于 1947 年起各自相继成立了滤膜的工业生产和研究机构。20世纪 50 年代是微滤膜从实验室转化到半商业化的阶段，对微滤膜的研究引起了人们的广泛关注。20世纪 70 年代前后是微孔滤膜飞跃发展时期，美、英、法、德等国和日本都有自己牌号的微孔滤膜，并纷纷在国际市场上竞争，其中影响最大的是美国 Millipore 公司，其次是德国 Sartorius 公司，他们的机构分布于世界各地，从事微滤膜的生产、科研和销售工作。

我国微孔滤膜的研制和生产起步较晚，20世纪五六十年代，我国一些科研部门开始对微孔滤膜进行了小规模的试制和应用，但基本上没有形成工业规模的生产能力。20世纪 70 年代中前期，核工业第八研究所、北京化工学校、四机部第十研究院、上海医药工业研究院等单位根据制药工业和医疗卫生工作的需要开始了对微孔滤膜的开发和研制工作。到 20 世纪 70 年代末形成了单品种小批量的生产能力，以供制药工业过滤等方面使用。20世纪 80 年代初，国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心，针对海洋环境检测和海洋地质地貌调查的特殊要求，研制出含痕量金属元素、孔径均匀的分析用微孔滤膜，从此我国在环境水样调查监测和海洋地貌调查等方面有了自己生产的滤膜，并且达到替代进口同类膜的水平。2000 年以来上海多元过滤技术有限公司在微滤产品的研究开发、产业化制造方面取得了长足的进步，形成了微孔膜制备的配方四平衡原理和成膜三关联模型的理论体系，构筑了以气相成膜、液相成膜、烧

结成膜等工艺为主的膜生产体系和以折叠式、管式为主的膜元件生产体系。所制造的产品大量替代进口，有力推动了我国微滤膜产品技术的进步。迄今为止，国内已有了系列化的商品微孔滤膜，其中生产最多的品种是混合纤维素滤膜，耐溶剂、耐温和耐酸碱的滤膜已被研制或先后投产的有聚砜酰胺（PSA）微孔滤膜、聚酰胺（N6）微孔滤膜、聚偏氟乙烯（PVDF）微孔滤膜、聚四氟乙烯（PTFE）微孔滤膜、聚碳酸酯（PC）核孔微孔滤膜、镍（Ni）质微孔滤膜、不锈钢（SS）微孔滤膜、陶瓷微孔滤膜及其他材质的微孔滤膜。微滤器元件形式有板式、折叠式、管式、毛细管式、多通道管式等，品种基本已满足了国内各方面的需要。与国外相比，我国的微滤膜产品无论是在品种方面还是在应用方面，都还存在一定的差距，有待进一步的提高和创新。

近年来，新微滤膜和制备方法不断出现，传统的如相转换制备方法，在被如热致相转化（TIPS）、热分解、刻蚀、拉伸等方法充实。另外，陶瓷膜、玻璃膜、碳膜及烧结金属膜等无机微滤膜已成为新的研究和发展方向。新型的碳复合膜正在研制中，它具有韧性好，孔径均匀和活化层薄等优点。假若可以降低成本，它可能成为重要的工业应用膜。总体而言，微滤膜的发展趋势有以下几点。

① 不对称微孔滤膜的研制受到极大关注。以前发展的微孔滤膜多为均匀结构膜，在使用中膜深层（内部）的吸留堵塞现象严重，难以清洗。由于不对称膜具有分离皮层孔小，支撑层孔大的特点，因此粒子或胶体仅在膜的表皮被截留，透过分离层的粒子不会在膜里面被吸留或堵塞，这一研究成果受到人们极大的关注。

② 由气体扩散凝胶相转换向浸入凝胶介质相转换发展。气相扩散凝胶速度慢，所以生产效率低，且由于湿膜暴露于潮湿空气中时间较长，易产生缺陷，环境条件要求高，形成的膜是均匀结构膜。用 Loeb-Sourirajan (L-S) 方法制备不对称膜效率高，局部环境容易控制，其关键是膜材料配方及制膜条件的选择。

③ 随着生物工程、医院和食品等工业的需要，不对称无机微孔膜受到人们普遍重视。由于无机膜具有耐高温、可用高压蒸汽消

毒、耐压、耐酸碱和耐化学试剂等特点。并可在苛刻条件下清洗，因此近几年来发展较快并已取得了可喜的成果。

④ 在应用研究中，错流微滤是近年来研究较活跃的领域，它可以减轻膜的堵塞，延长使用寿命，提高处理量。目前有关组件设计，设备组装研制也较活跃。

⑤ 毛细管式膜具有膜表面积装填密度大，流体流动状态好（内压）和可以反冲洗等优点，在超滤膜过滤中已得到广泛的应用，但在微孔膜研制中，尚处于初始研究阶段，其关键是纺制出具有较好强度和可控孔径的不对称毛细管微滤膜，它包括膜材料的选择、制膜条件和工艺等研究内涵。

微滤装置发展趋势 20世纪50年代开始圆盘式过滤装置得到了实际应用，随后改良成板框式，80年代末折叠筒式及卷式装置得到市场推广。最近又有一种混合型的错流-死端微滤器研制成功，它是采用卷式装置的原理进行死端操作。装置在开始运行时呈错流操作，当流道几乎全部被颗粒充填满时，就成为死端操作。另外，毛细管式由于成本较低，因此适用于大容积错流操作。空气-脉冲毛细管式是澳大利亚 Memtec 公司研制成的一种新微滤器，在操作时采用空气脉冲清洗，特别适用于处理固含量较高的物料。陶瓷膜和金属膜多数采用管式，也可以制成块状板式和毛细管筒式。

微滤工程应用展望 当处理小批量、高价值的产品时，可充分发挥其潜力。除制造无菌水及超纯水外，最大发展方向是处理自来水及城市污水，微滤器代替硅藻土过滤器有极大的潜力。此外，食品、饮料（酒）、医药及生化工程等将是微滤工程应用的发展方向。

1.3 微滤技术应用概述

微滤主要用于分离流体中尺寸为 $0.01\sim10\mu\text{m}$ 的微生物和微粒子。已经广泛应用于化工、冶金、食品、医药、生化、水处理等各个行业。表 1-2 列出了部分微滤技术的应用现状和前景。