



面向21世纪课程教材

新型分离技术

第二版

陈欢林 主编



化学工业出版社

面向 21 世纪课程教材

新型分离技术

第二版

陈欢林 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

北京 100011 信箱 62 分箱

本书在第一版基础上修订。在重点介绍分离过程的分类、分离原理、技术进展的基础上,分章详细介绍了几类新型分离技术,包括反渗透与正渗透、纳滤、超滤与微滤;气体渗透、渗透汽化与膜基吸收;透析、电渗析与膜电解;特种精馏技术;新型萃取分离技术;吸附、离子交换与色谱分离;液膜分离及促进传递;其他分离技术(泡沫分离技术,高梯度磁分离技术,分子识别与印迹分离),耦合与集成技术等。

本书可作为高等学校化学工程与工艺及其相关专业本科生和研究生教材或教学参考书,也可供从事化工过程设计和开发人员参考。

面向 21 世纪课程教材

新型分离技术

陈欢林 主编

化学工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

新型分离技术/陈欢林主编. —2 版. —北京:化学工业出版社, 2013. 7

面向 21 世纪课程教材

ISBN 978-7-122-17363-8

I. ①新… II. ①陈… III. ①分离-化工过程-高等学校-教材 IV. ①TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 100611 号

责任编辑:何 丽
责任校对:陈 静

装帧设计:杨 北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 22 字数 580 千字 2013 年 9 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 42.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《新型分离技术》第一版出版发行已整整八年了，承蒙国内同行、专家、师生们的厚爱，选用此书为本科或研究生教学的教材或主要参考书，在此表示衷心的感谢。

八年来，教材多次重印，并不时有教师或学生来电、来 email 对书中有关内容的询问与建议，以及索取课件或习题解答等。对本书在全国高校被广泛使用是我们编著时没有想到的，使我们深受鼓励，也深刻认识到教材在教学过程中的作用和意义，因此也激励与鞭策我对本书修订的强烈意愿。我曾多次计划并挤出时间开展修订工作，特别是近六年来出版社何丽女士的多次鼓动与催促，但终因众所周知的原因力不从心而多次搁浅。

随着分离技术的迅速发展，尤其是膜分离技术，不少已从概念或实验室研究状态走向中试示范与工业应用。第一版教材的部分内容已经明显不适合教学要求，急需修改与补充。因此，在有限的时间内，对教材做了删除、修改和补充。本版对以下内容进行了修订：

第一章，补充纳滤与膜接触器的基本特征描述；第三章，补充有关正渗透机理及技术，并增补了对分离膜及种类的描述；第五章，重新编写双极膜工艺构建与应用部分；第六章，删除有关渗透蒸馏内容及膜蒸馏应用部分；第七章，重新编写膜基溶剂萃取一节；第八章，删除双向色谱和逆流模拟移动床色谱的简要介绍；第九章，删除液膜用于气体分离的内容；第十一章，重新编写了膜生物反应器部分。

同时也对书中部分内容和文字或表达不妥等作了修改。本版整体结构基于第一版不变，因此，仍包含第一版作者的贡献。本版由陈欢林、张林、顾瑾修订。

新型分离技术应用面广，并一直处于发展之中。要想使其成为通俗、易学的经典教材，与编者的学术水平和长期的教学经验积累有关，更重要的与编者认真踏实的作风与授道解惑的精神紧密相关。我曾参与潘祖仁先生《高分子化学》中分离膜内容的编写和谭天恩先生《化工原理》中膜分离内容的编写工作，深切体会到二位老先生倾注于教材之中的良苦用心。我们应以老先生的敬业精神为楷模，在未来的五、六年时间，修订编写出比较理想的新型分离技术教材。

由于我们学术水平有限，实践应用经验不足，对相关专业知识的理解、领悟与确切表达也有一定的局限性，为此，真诚征集相关专家、老师与同学们的意见和建议，以便在再版中修正与完善。



于浙江大学求是园

2013 年 6 月

前言

《化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践》为教育部（原国家教委）《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》的 03-31 项目，于 1996 年 6 月立项进行。本项目牵头单位为天津大学，主持单位为华东理工大学、浙江大学、北京化工大学，参加单位为大连理工大学、四川大学、华南理工大学。

项目组以邓小平同志提出的“教育要面向现代化，面向世界，面向未来”为指针，认真学习国家关于教育工作的各项方针、政策，在广泛调查研究的基础上，分析了国内外化工高等教育的现状、存在问题和未来发展。四年多来项目组共召开了由 7 所化工学院、系领导亲自参加的 10 次全体会议进行交流，形成了一个化工专业教育改革的总体方案，主要包括：

- 制定《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》；
- 组织编写高等教育面向 21 世纪化工专业课与选修课系列教材；
- 建设化工专业实验、设计、实习样板基地；
- 开发与使用现代化教学手段。

《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》从转变传统教育思想出发，拓宽专业范围，包括了过去的各类化工专业，以培养学生的素质、知识与能力为目标，重组课程体系，在加强基础理论与实践环节的同时，增加人文社科课和选修课的比例，适当削减专业课分量，并强调采取启发性教学与使用现代化教学手段，因而可以较大幅度地减少授课时数，以增加学生自学与自由探讨的时间，这就有利于逐步树立学生勇于思考与走向创新的精神。项目组所在各校对培养方案进行了初步试行与教学试点，结果表明是可行的，并收到了良好效果。

化学工程与工艺专业教育改革总体方案的另一主要内容是组织编写高等教育面向 21 世纪课程教材。高质量的教材是培养高素质人才的重要基础。项目组要求教材作者以教改精神为指导，力求新教材从认识规律出发，阐述本门课程的基本理论与应用及其现代进展，并采用现代化教学手段，做到新体系、厚基础、重实践、易自学、引思考。每门教材采取自由申请及择优选定的原则。项目组拟定了比较严格的项目申请书，包括对本门课程目前国内外教材的评述、拟编写教材的特点、配套的现代化教学手段（例如提供教师在课堂上使用的多媒体教学软件，附于教材的辅助学生自学用的光盘等）、教材编写大纲以及交稿日期。申请书在项目组各校评审，经项目组会议择优选取立项，并适时对样章在各校同行中进行评议。全书编写完成后，经专家审定是否符合高等教育面向 21 世纪课程教材的要求。项目组、教学指导委员会、出版社签署意见后，报教育部审批批准方可正式出版。

项目组按此程序组织编写了一套化学工程与工艺专业高等教育面向 21 世纪课程教材，共计 25 种，将陆续推荐出版，其中包括专业课教材、选修课教材、实验课教材、设计课教材以及计算机仿真实验与仿真实习教材等。本教材就是其中的一种。

按教育部要求，本套教材在内容和体系上体现创新精神、注重拓宽基础、强调能力培养，力求适应高等教育面向 21 世纪人才培养的需要，但由于受到我们目前对教学改革的研究深度和认识水平所限，仍然会有不妥之处，尚请广大读者予以指正。

化学工程与工艺专业的教学改革是一项长期的任务，本项目的全部工作仅仅是一个开端。作为项目组的总负责人，我衷心地对多年来给予本项目大力支持的各校和为本项目贡献力量的人们表示最诚挚的敬意！

林教毅

1998 年 8 月

国家教委副主任

中国科学院院士、天津大学教授

余国琮

2000 年 4 月于天津

第一版前言

五年前，在教育部《化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革研究与实践》项目组成都会议临近期间，我的老师黄仲九、王尚弟先生热心、真诚地鼓励我编写一本新型分离技术。在他们的再三催促下，我们较为仓促地在原第二版教材（浙江大学出版）基础上，整理了本书的编写提纲与教材大纲（初稿），由二位先生带去成都会议讨论。由于编写提纲不细，又未提交样章等原因，经再次修改后，在次年的大连会议上，我们的教材正式列入了项目的编写计划。

刘茱娥教授和我早在 20 年前就为化学工程、生物化工、环境化工、高分子化工等工科类本科生开出新型分离技术的课程，并于 1992 年正式在浙江大学出版社出版了《新型分离技术基础》教材，1999 年再版。对于编写教材的辛酸苦辣早已有深切的体会，对于正在发展中的新型分离技术的教材编写，尤为与基础课教材不同，必须完善相对已成熟的、并不断充实新发展的技术，工作量极大。在校、院教学部门领导的支持下，通过近六年来的教学积累和编写，今天终于成稿，如释重负，顿觉一身轻松。

本教材充分考虑到与过程工程原理（原称化工原理）课程教学内容的联系与衔接，合理调整了原版不适应教学规律的框架与结构，适当增添了正在发展并已取得共识的新概念、新技术，适量补充了日趋成熟且实用的新工艺。例如将各类膜接触器分别列入与其密切相关的精馏、吸收、萃取与吸附等章节中；在平衡级分离、传质分离的基础上，又在某些章节中增添了有关反应分离的概念；并在最后补充了分离-分离、反应-分离耦合与集成技术，其目的在于使系统在最佳条件下运行，进一步提高工艺过程的合理性、有效性与经济性。

本书分别由陈欢林（第 1 章、第 2 章第 1~4 节、第 3 章、第 5 章）、刘茱娥（第 6 章第 4、5 节，第 9 章，第 10 章第 1、2 节）、李昌圣（第 2 章第 5 节）、孙海翔（第 10 章第 3 节）、张林（第 4 章、第 11 章）编写；其余各章节的编写者为陈欢林、刘茱娥（第 6 章第 1~3 节），陈欢林、姚善泾（第 7 章），孙海翔、任其龙（第 8 章）；全书由陈欢林统稿并作部分修改。在编写过程中，孙海翔在各章文字输入与图表处理方面付出大量的辛劳，李昌圣对有关章节的文字和语句方面进行了润色工作；熊大和所长审阅了第 10 章第 2 节的初稿，并提出了中恳意见和建议，在此表示感谢。

在本书即将完稿之际，我们要感谢潘祖仁、陈维祖二位先生对本书的极力推荐；感谢近 20 年来选修本课程的化学、化工、生物、环境、高分子材料等专业的本科生和研究生对前两版教材的使用，为我们的教材建设与教学水平的提高提供了一个良好的平台。

新型分离技术所涉及的面极广，且在进一步的拓展之中，为一门始终处于发展之中的学科。要使新型分离技术的教材深受学生的喜爱并获得好评是不容易的，它与编著者的学术水平和长期的教学经验积累密切相关。由于我们对专业知识的理解与领悟有着一定的局限性，学术水平有限，实践经验不足，书中难免有不少纰漏甚至错误，我们真诚希望相关专家、学者和同行能给予指教，提出意见与建议，以便进一步修订和完善。

陈欢林

2005 年 2 月

于浙江大学求是园

目 录

第1章 绪论	1
1.1 分离技术及其在过程工程中的意义	1
1.1.1 分离技术的地位与作用	1
1.1.2 新型分离技术开拓与发展的必要性	2
1.2 分离过程的分类	3
1.2.1 机械分离	3
1.2.2 传质分离	4
1.2.3 反应分离	5
1.3 新型分离技术的进展	5
1.3.1 膜分离技术	6
1.3.2 基于传统分离方法的新型分离技术	8
1.3.3 耦合与集成技术	9
1.4 选择分离技术的一般规则	11
1.4.1 选择的基本依据	11
1.4.2 工艺可行性与设备可靠性	12
1.4.3 过程的经济性	13
1.4.4 组合工艺排列次序的经验规则	13
习题	14
参考文献	14
第2章 分离过程的基础理论	15
2.1 分离过程的热力学基础	15
2.1.1 热力学基本定义与函数	15
2.1.2 偏摩尔量和化学位	15
2.1.3 克拉贝龙方程和克-克方程	17
2.1.4 相律	18
2.1.5 渗透压与唐南平衡理论	18
2.1.6 非平衡热力学基本定律	21
2.2 分离过程的动力学基础	23
2.2.1 分子传质及其速率与通量	23
2.2.2 质量传递微分方程	25
2.2.3 质量传递微分方程特定式	25
2.3 分离过程中的物理力	26
2.3.1 分子间和原子间的作用力	26
2.3.2 溶解度与溶解度参数	28
2.3.3 渗透系数	30
2.4 分离因子	31
2.4.1 平衡分离过程的固有分离因子	32
2.4.2 速率控制过程的固有分离因子	33
2.4.3 分离因子与过程能耗的定性关系	33
2.5 分离过程的能耗分析	34
2.5.1 有效能的基本概念	34
2.5.2 分离过程的焓分析	37
习题	39
参考文献	40
第3章 反渗透与正渗透、纳滤、超滤与微滤	41
3.1 反渗透与正渗透	41
3.1.1 渗透、反渗透与正渗透	41
3.1.2 反渗透基本机理及模型	43
3.1.3 反渗透参数与工艺流程设计	45
3.2 纳滤	48
3.2.1 纳滤脱盐率	48
3.2.2 纳滤恒容脱盐	49
3.3 超滤	50
3.3.1 超滤的基本原理	50
3.3.2 超滤传质模型	50
3.3.3 超滤过程工艺流程	54
3.4 微滤	59
3.4.1 微孔过滤模式	59
3.4.2 滤饼过滤式通量方程	60
3.4.3 通量衰减模型	61
3.5 分离膜与膜组件	64
3.5.1 分离膜种类	64
3.5.2 膜组件种类	64
3.5.3 各种膜组件比较	68
习题	69
参考文献	70

第4章 气体渗透、渗透汽化与膜基吸收 72

4.1 气体分离	72	4.2.5 渗透汽化级联计算	93
4.1.1 气体在膜内的传递机理	72	4.2.6 渗透汽化与蒸汽渗透的经济 分析	94
4.1.2 影响气体渗透性能的因素	76	4.3 膜基吸收	95
4.1.3 气体分离的计算	81	4.3.1 膜基吸收及其气液传质形式	95
4.1.4 级联操作的形式和级数计算	84	4.3.2 膜基吸收的传质	96
4.1.5 气体膜分离的经济性比较	85	4.3.3 膜基吸收的设计参数的确定	98
4.2 渗透汽化与蒸汽渗透	86	4.3.4 膜基吸收过程的应用	98
4.2.1 渗透汽化及蒸汽渗透原理	86	习题	99
4.2.2 渗透通量和分离因子	87	参考文献	100
4.2.3 渗透汽化膜过程的设计计算	90		
4.2.4 影响工艺设计的主要因素	91		

第5章 透析、电渗析与膜电解 101

5.1 透析与渗析	101	能耗	123
5.1.1 透析过程机理	101	5.3.3 双极膜电渗析的水解离原理	124
5.1.2 透析过程的通量模型	102	5.3.4 双极膜过程设计参数	125
5.1.3 透析液的种类及其组成	103	5.3.5 双极膜工艺构建及应用	125
5.1.4 透析过程的种类及其清除率	103	5.4 膜电解	126
5.2 电渗析	105	5.4.1 膜电解基本原理	126
5.2.1 电渗析过程原理	105	5.4.2 离子电渗膜	127
5.2.2 电渗析的基本理论	106	5.4.3 膜电解槽中的电化学反应及物料 平衡	128
5.2.3 电渗析过程中的传递现象	108	5.4.4 膜电解槽中的物料衡算	129
5.2.4 电渗析器工艺参数计算	109	5.4.5 电解定律	130
5.2.5 电渗析器及其脱盐流程设计	113	5.4.6 膜电解槽阳极电流效率	130
5.2.6 电渗析中的浓差极化现象	118	5.4.7 膜电解的槽电压	131
5.2.7 倒极电渗析的设计	119	5.5 电渗析的经济性比较	132
5.2.8 离子交换树脂填充式电渗析	120	习题	132
5.3 双极膜水解离	122	参考文献	133
5.3.1 双极膜的特性	122		
5.3.2 双极膜的水解离理论电位和 膜电阻	123		

第6章 特种精馏技术 134

6.1 混合物组分的相图	134	6.3.2 反应精馏的相平衡与化学平衡	149
6.1.1 三组分相图与蒸馏边界	134	6.3.3 反应蒸馏的动力学	150
6.1.2 剩余曲线图	134	6.3.4 反应蒸馏塔的设计计算	151
6.1.3 蒸馏曲线图	137	6.3.5 反应蒸馏塔形式的选用	153
6.1.4 在全回流下的产物组成区	138	6.3.6 催化蒸馏塔催化剂的装填	154
6.2 萃取与恒沸精馏	139	6.3.7 反应精馏的应用	155
6.2.1 萃取与恒沸精馏特征及其差异	139	6.4 分子蒸馏	161
6.2.2 溶剂选择原则	141	6.4.1 分子蒸馏的原理	161
6.2.3 萃取精馏的分离因子	142	6.4.2 分子蒸馏的传热与传质	163
6.2.4 萃取精馏理论板数计算	144	6.4.3 分子蒸馏装置及设计	165
6.2.5 恒沸精馏理论板数计算	146	6.4.4 分子蒸馏的应用	168
6.3 反应精馏	148	6.5 膜蒸馏	168
6.3.1 反应精馏的基本特点	148	6.5.1 膜蒸馏的基本原理	168

6.5.2 膜蒸馏中的传热和传质	169	习题	173
6.5.3 膜蒸馏用膜及装置	171	参考文献	173

第7章 新型萃取分离技术

7.1 超临界流体萃取	175	7.3 凝胶萃取	201
7.1.1 超临界流体及其性质	176	7.3.1 凝胶的种类及其特性	201
7.1.2 超临界流体萃取中的相平衡	180	7.3.2 凝胶的相变温度	202
7.1.3 超临界流体的传递性质	182	7.3.3 凝胶的溶胀与收缩机理	202
7.1.4 超临界流体萃取工艺及设备 计算	186	7.3.4 凝胶的筛分作用	204
7.1.5 超临界流体萃取分离方法及典型 流程	189	7.3.5 凝胶萃取设计参数	204
7.1.6 超临界萃取操作条件选择	190	7.3.6 典型的凝胶萃取工艺	205
7.1.7 超临界流体萃取过程的能耗	191	7.3.7 凝胶萃取的应用	207
7.2 双水相萃取	192	7.4 膜基溶剂萃取	209
7.2.1 双水相分配原理	192	7.4.1 膜基萃取基本原理	209
7.2.2 双水相系统中的作用力	194	7.4.2 膜基传质方程式	210
7.2.3 影响双水相分配的主要因素	195	7.4.3 影响膜基萃取传质的因素	211
7.2.4 双水相系统的选择	198	7.4.4 萃取剂选择原则	212
7.2.5 双水相萃取工艺设计	199	7.4.5 膜与膜组件的选择原则	213
7.2.6 双水相分配技术的应用	200	习题	214
		参考文献	215

第8章 吸附、离子交换与色谱分离

8.1 吸附剂及其结构性能	217	8.3.1 离子交换平衡与动力学关系	236
8.1.1 常用吸附剂	217	8.3.2 离子交换过程设计	240
8.1.2 离子交换树脂	217	8.3.3 离子交换器及其设计要求	242
8.1.3 特种色谱用固定相与流动相	220	8.4 色谱分离	243
8.1.4 吸附剂的选择原则	222	8.4.1 色谱的分类和特点	243
8.2 吸附分离	222	8.4.2 色谱分离平衡关系及操作方法	246
8.2.1 吸附平衡及等温吸附方程	222	8.4.3 色谱分离的基本参数	247
8.2.2 吸附扩散传质机理	224	8.4.4 色谱分离的放大设计与优化	251
8.2.3 吸附分离特性参数	226	习题	253
8.2.4 吸附分离工艺	230	参考文献	254
8.3 离子交换	236		

第9章 液膜分离及促进传递

9.1 引言	255	9.5 液膜制备及其分离操作过程	261
9.2 液膜的形状和分类	255	9.5.1 液膜的组成	261
9.2.1 液膜的形状	255	9.5.2 液膜制备方法及其使用	263
9.2.2 液膜的分类	256	9.5.3 液膜的稳定性	265
9.3 促进传递及载体	256	9.6 液膜分离技术的应用	266
9.3.1 促进传递原理	256	9.6.1 乳化液膜处理含酚废水	266
9.3.2 载体的选择	257	9.6.2 废水中重金属离子的回收	267
9.4 液膜分离机理及传质方程	257	习题	268
9.4.1 无载体液膜	257	参考文献	269
9.4.2 有载体液膜	258		

第 10 章 其他分离技术 271

10.1 泡沫分离技术 271	10.2.3 高梯度磁分离技术的应用 292
10.1.1 基本原理 272	10.3 分子识别与印迹分离 295
10.1.2 泡沫分离的设备及流程 275	10.3.1 分子识别特征 296
10.1.3 影响泡沫分离的因素 277	10.3.2 分子识别体系 296
10.1.4 泡沫分离过程的设计计算和理想 泡沫模型 279	10.3.3 分子识别机理以及印迹分离 模型 301
10.1.5 泡沫分离新发展 285	10.3.4 分子印迹技术的应用 306
10.2 高梯度磁分离技术 286	习题 310
10.2.1 高梯度磁分离技术的原理 287	参考文献 311
10.2.2 高梯度磁分离设备 289	

第 11 章 耦合与集成技术 313

11.1 反应-分离的耦合与集成过程 313	11.3.1 平推流集成过程建模 325
11.1.1 催化膜反应器 313	11.3.2 全混流集成过程建模 326
11.1.2 渗透汽化膜反应器 315	11.3.3 间歇式集成过程建模 327
11.1.3 膜生物反应器 318	11.4 集成过程的设计优化 329
11.2 分离-分离的集成过程 320	11.4.1 Aspen Plus 软件模拟设计 329
11.2.1 膜与吸收-汽提的集成 320	11.4.2 McCabe-Thiele 图解法设计 330
11.2.2 精馏-渗透汽化集成 321	习题 334
11.3 耦合与集成过程的建模 324	参考文献 334

附录 336

附录 A 电解质水溶液的渗透压参数 336	参数 (25℃) 339
附录 B 聚合物膜材料的溶解度参数 337	附录 F 有机离子的自由能参数 (25℃) 339
附录 C 常用溶剂的溶解度参数 338	附录 G 结构基团对 $E_{\text{coh},i}$ 和 V_i 的贡献 340
附录 D 无机离子和离子对的自由能参数 (25℃) 339	附录 H 结构基团对溶解度参数的贡献 341
附录 E 碱金属阳离子和卤族阴离子的自由能	

第1章 绪 论

1.1 分离技术及其在过程工程中的意义

两种或多种物质的混合是一个自发过程，而要将混合物分开或将其变成产物，必须采用适当的分离手段（技术）并耗费一定的能量或分离剂。分离技术系指利用物理、化学或物理化学等基本原理与方法将某种混合物分成两个或多个组成彼此不同的产物的一种手段。待分离的混合物可以是原料、中间产物或废弃物料，制得产物的组成依需求而定，仍然可以是混合物，也可以为纯度极高的单体。在工业规模上，通过适当的技术与装备，耗费一定的能量或分离剂来实现混合物分离的过程称为分离工程。分离工程通常贯穿在整个生产工艺过程中，是获得最终产品必不可少的一个重要环节。

1.1.1 分离技术的地位与作用

(1) 分离技术在化工过程工业中的地位与角色 分离技术广泛应用于石油、化工、医药、食品、冶金、原子能等许多工业领域中，其所需的装备和能量消耗在整个过程工程中占有主要地位。在化工生产过程中，分离方面的基建投资通常占 50%~90%，所消耗的能量也往往占绝大部分。例如，在聚乙烯生产过程中，精制所消耗的能量占总能量的 94%；而在醋酸生产中，精制所消耗的能量为总能耗的 98%。

在化工过程工业中，反应常常是过程的中心，但如果没有有效纯化产物和去除废物的过程相配合，工厂就不可能生存。如图 1-1 所示，分离技术用于去除原料中不纯物、回收和纯化初级产物、清除排放水或空气流中的杂质与毒物。

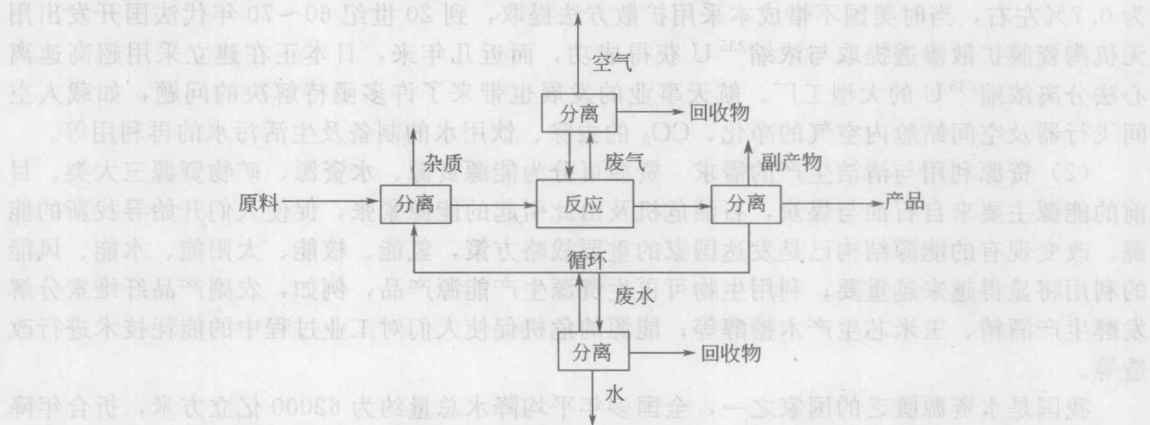


图 1-1 分离技术在化工过程工业中扮演的重要角色

(2) 分离技术在日常生活中的作用 人们的日常生活离不开分离技术，每天用于洗脸、刷牙的自来水，饮用的纯净水大多通过对来自江河湖海的水处理后获得的；每天食用的果汁、生啤、白糖、食盐等分别通过蒸发、膜滤、结晶、电渗析等方法制得；每天开车所用的汽油、煤油等都是通过对原油加氢反应除去硫磺并经分馏制得。

(3) 分离技术在环境保护中的作用 普通居民家庭生活污水所含成分十分复杂，直接排

入江河湖泊,将会严重污染环境,目前大部分城市已开展生活污水集中统一的生化处理,有效地将污染物质分离出来或转化为无毒物质;然而对于广大农村的生活污水,如何利用湿地或氧化塘等生物处理方法,及时将有毒、有害污染物通过富集、吸收、降解或转化等手段去除已十分迫切。

加油站在汽车加油过程中释放的汽油,有机溶剂在储运过程中的挥发,由汽车排放的尾气、旅游大巴放出的黑烟、氮氧化合物、喷气机喷出的白雾等,造成了严重的空气污染。及时去除空气中气溶胶(PM_{2.5}颗粒物)、易挥发有机物(VOCs),降低NO_x、SO₂、CO和CO₂等均需要快速有效的新型分离技术。

(4) 分离技术在人类健康与保健中的作用 分离技术在医疗上做出的贡献是有目共睹的,人工肾、人工肺、人工肝分别具有与人体肾、肺、肝等脏器功能的血液透析、血液氧合、脱毒作用。利用膜的筛分作用通过透析、滤过方法净化血液、供氧和去除CO₂使血液氧合,或通过置换及吸附方法使血液脱毒等,达到调节人体平衡、维持生活、延长寿命的目的。

(5) 分离技术在能源再生与新能源利用方面的作用 化石燃料难以持久,按当前年消耗量相比,除煤可维持二三百外,包括核能铀在内的其他能源,只有60年左右的用量,迫使人们不断开发新能源与提高利用率。如贫矿铀的富集新技术、氢能源开发、燃料电池的应用、风能与水能的利用等均需要有高效而经济的分离技术。

1.1.2 新型分离技术开拓与发展的必要性

(1) 科技发展与探索的需求 随着现代生产和科学技术的飞速发展,人民生活水平的逐步提高,对分离技术提出了越来越高的要求。

首先,对产品的质量及物质纯度的要求提高了,有时甚至很苛刻。例如,在原子能和半导体工业中所需的高纯度气体氦、氖及半导体材料硅和锗等,其纯度都要求在99.99%,有的甚至超过99.9999%;对电子工业中的超纯水、核反应堆的冷却水,其用量之大、纯度要求之高,无法用二次蒸发等传统工艺制取;第二次世界大战中,天然铀矿中²³⁵U的含量仅为0.7%左右,当时美国不惜成本采用扩散方法提取,到20世纪60~70年代法国开发出用无机陶瓷膜扩散渗透提取与浓缩²³⁵U获得成功,而近几年来,日本正在建立采用超高速离心法分离浓缩²³⁵U的大型工厂。航天事业的发展也带来了许多亟待解决的问题,如载人空间飞行器及空间站舱内空气的净化、CO₂的去除、饮用水的制备及生活污水的再利用等。

(2) 资源利用与清洁生产的需求 资源可分为能源资源、水资源、矿物资源三大类。目前的能源主要来自石油与煤炭,石油危机及由此引起的能源紧张,促使人们开始寻找新的能源。改变现有的能源结构已是发达国家的重要战略方策,氢能、核能、太阳能、水能、风能的利用将显得越来越重要;利用生物可再生资源生产能源产品,例如,农副产品纤维素分解发酵生产酒精、玉米芯生产木糖醇等;能源的危机促使人们对工业过程中的能耗技术进行改造等。

我国是水资源匮乏的国家之一,全国多年平均降水总量约为62000亿立方米,折合年降水量648mm,人均年占有径流量仅为2260m³,比世界平均值的1/4还低。约相当于美国人均占有量的1/6,原苏联的1/8,加拿大的1/58。据报道,2000年我国的工业用水、火电用水、生活用水的需水量分别为700亿吨、360亿吨。在2030年前,若农业用水量上限控制在5000亿吨,则全国年缺水量仍将高达600亿吨。估算每年影响工业产值约127亿元;我国有300多个城市生活用水处于缺水状态,日缺水量达1600万吨以上,严重缺水的城市有150余个,日供水能力仅能保证高峰期日用水量的60%~70%。

水资源匮乏已成为我国经济与社会发展的制约因素之一。在沿海城市,利用充足的海水

资源,进行苦咸水脱盐、海水淡化将是缓解沿海城市缺水的主要途径之一。

(3) 生态环境保护的需求 随着现代工业的飞速发展,产生的废气、废水、废渣对环境的污染和生态平衡的矛盾也越来越突出。

近几年来我国的废水、污水排放总量约占世界10%以上,而国民生产总值约占世界的3%;目前城市污水处理率只有36%,致使82%的江河湖泊、64%的城市的浅层地下水遭受不同程度的污染。长江水系约有30000多个污染源,排放江中的废水已达128亿吨,污染物多达40余种;淮河的污染最为严重,不但造成沿淮河城市的饮用水供应困难,而且严重污染沿河两岸附近耕地和浅层地下水水质。我国海岸和近海海域水质劣于国家一类海水水质标准的面积已占总面积的1/3,其中劣于四类水质标准的严重污染区面积约2.9万平方公里。

目前已知由厂矿生产、交通运输等排入大气的毒害物质种类高达1500种以上,其中排放量大,对人类和环境的影响较大的约有100多种。特别是空气中易吸入颗粒物(PM_{2.5})、二氧化硫、VOCs、温室气体等的大幅度或成倍超标,对大气造成了极为严重的污染。

近几年来,开展废水中的有用物质的回收,既可降低污水处理负荷,又能取得较大的经济效益,已受到环保部门及工矿企业的重视;室内居住环境的污染也已受到充分的关注,采用某些新型分离技术将房间内空气中的尘埃、VOCs等清除已成为可能。

上述种种需求,不但促使一些常规分离技术,如蒸馏、吸收、萃取、吸附、结晶等不断改进和发展,更使一些特色明显的新型分离技术,如膜分离、泡沫分离、超临界流体萃取、印迹分离,以及反应-分离耦合与集成技术等得到重视和开发。这些新型分离技术有些已得到一定规模的应用,有些还处于实验研究或工厂中试规模的开发阶段,但可以预料,不久的将来这些技术将逐步得到发展和应用。

1.2 分离过程的分类

分离过程的概念可用图1-2简单示意,其通常由原料、产物、分离剂及分离装置组成。原料是待分离的混合物,可以是单相或多相体系,但至少含有两个组分;产物为分离所得的产品,通常为两股,也可以有多股,其组分彼此不同;分离剂为加到分离装置中使过程得以实现的能量或物质,或两者并用。如蒸馏过程中的热量、萃取过程中的溶剂、吸附过程中的吸附剂、膜分离中的滤膜等。



图 1-2 分离过程示意

分离装置是分离过程得以实施的必要物质和设备,它可以是某个特定的装置,也可指从原料到产品之间的整个流程。分离过程指的是一股或多股物流作为原料进入分离装置,利用混合物各组分的某种物性差异,在分离装置中对其施加能量或者特定分离剂,使混合物分离过程得以进行,并产生两个或两个以上产物的过程。

在工业上常用的分离方法不下三四十种,装置的结构和形式五花八门,但若按分离过程原理来分,可以分为机械分离、传质分离和反应分离三大类。

1.2.1 机械分离

分离装置中,利用机械力简单地将两相混合物相互分离的过程称为机械分离过程,它的分离对象大多是两相混合物,分离时,相间无物质传递发生。表1-1列出了几种典型的机械分离过程。

表 1-1 几种典型的机械分离过程

名 称	原料相态	分离剂	产物相态	分离原理	应用实例
过滤	液-固	压力	液+固	粒径>过滤介质孔径	浆状颗粒回收
沉降	液-固	重力	液+固	密度差	浑浊液澄清
离心分离	液-固	离心力	液+固	固-液相颗粒尺寸	结晶物分离
旋风分离	气-固(液)	惯性力	气+固(液)	密度差	催化剂微粒收集
电除尘	气-固	电场力	气+固	微粒的带电性	合成氨原料气除尘

1.2.2 传质分离

传质分离可以在均相或非均相混合物中进行。传质分离又可以分为平衡分离和速率控制分离两大类。

(1) 平衡分离 平衡分离是依据被分离混合物各组分在不互溶的两相平衡分配组成不同的原理进行分离的过程,常采用平衡级概念作为设计基础,如表 1-2 的精馏、吸收、萃取、吸附、结晶等几种典型平衡分离过程。

表 1-2 几种典型的平衡分离过程

名 称	原料相态	分离剂	产物相态	分离原理	应用实例
蒸发	液	热	液+汽	物质沸点	稀溶液浓缩
闪蒸	液	热-减压	液+汽	相对挥发度	海水脱盐
蒸馏	液或汽	热	液+汽	相对挥发度	酒精增浓
热泵	气或液	热或压力	二气或二液	吸附平衡	CO ₂ /He 分离
吸收	气	液体吸收剂	液+气	溶解度	碱吸收 CO ₂
萃取	液	不互溶萃取剂	二液相	溶解度	芳烃抽提
吸附	气或液	固体吸附剂	液或气	吸附平衡	活性炭吸附苯
离子交换	液	树脂吸附剂	液	吸附平衡	水软化
萃取蒸馏	液	热+萃取剂	汽+液	挥发度、溶解度	恒沸物分离
结晶	液	热	液+固		糖液脱水

(2) 速率控制分离 速率控制分离是依据被分离组分在均相中的传递速率差异而进行分离的,例如利用溶液中分子、离子等粒子的迁移速率、扩散速率等的不同来进行分离。

表 1-3 中所示为典型速率控制分离过程,其分离剂大多为压力或温度。在固-液或者固-气系统中,当固体颗粒较小,两相密度接近时,颗粒上浮或下沉速率会很低,需借助离心力,甚至超高速离心力来分离,或通过渗透膜强化其速率差来实现分离;当粒子尺寸小到与分子的大小相当时,还必须采用其他特定推动力。

表 1-3 几种典型的速率控制分离过程

名 称	原料相态	分离方式	产 物	分离原理	应用实例
气体渗透	气	压力、膜	气	浓度差、压差	富氧、富氮
反渗透	液	膜、压力	液	克服渗透压	海水淡化
渗析	液	多孔膜	液	浓度差	血液透析
渗透汽化	液	致密膜、负压	液	溶解、扩散	醇类脱水
泡沫分离	液	表面能	液	界面浓差	矿物浮选
色谱分离	气或液	固相载体	气或液	吸附浓度差	难分体系分离
区域熔融	固	温度	固	温差	金属锗提纯
热扩散	气或液	温度	气或液	温差引起浓差	气态同位素分离
电渗析	液	电场、膜	液或气	电位差	氨基酸脱盐
(膜)电解	液	(膜)电场	液	电位差	液碱生产

膜分离技术是近十几年来研究较多、发展较快的一种速率控制分离过程。此外还有用场作为分离剂的速率控制过程,例如,超速离心分离、电沉降、高梯度磁分离 (high gradient magnetic separation)、色谱分离 (chromatographic separation) 等。

1.2.3 反应分离

化学反应通常能将反应物转化为目的产物,如果这类可转化为目的产物的反应物存在于混合物中,则人们可借助于化学反应将其从混合物中分离出来或直接把它去除。化学反应的种类很多,可分为可逆与不可逆反应、均相与非均相反应、热化学反应、电化学反应、(光)催化反应等。

不是所有的化学反应都可用于分离为目的的过程,一般情况下可逆反应、不可逆反应、分解反应三大类可以考虑选用,但也要根据具体的混合物分离的要求来筛选。如表 1-4 所示,借助于分解反应的分离技术还可分为生物分解、电化学分解和光分解反应等多类。

表 1-4 几种典型的反应分离技术

分离种类		原料相	分离剂	代表性的技术	应用实例
可逆反应		可再生物	再生剂	离子交换、反应萃取	水软化
不可逆反应		一次性转化物	催化剂	反应吸收、反应结晶	烟道气中 SO ₂ 吸收
分解反应	生物分解反应	生物体	微生物	生物降解	废水厌氧生物处理
	电化学反应	电反应物	电、膜	双极膜水解反应	湿法精炼
	光反应	光反应物	光		烟道气 CO ₂ 生物转化

利用反应将混合物分离的例子很多,如通过调整 pH 值,将溶解于水中的重金属转化为氢氧化物的不溶性结晶;利用离子交换树脂的交换平衡反应将水软化;通过微生物将污水中的有机物质分解为二氧化碳和水;将烟道气体中的 SO₂ 转变为石膏而脱除,采用微藻固定空气中 CO₂ 并将其转化为 O₂ 等。

1.3 新型分离技术的进展

新型分离技术在近二十年来发展迅速,在某些领域,它比传统分离技术具有更多的优越性。图 1-3 为各种分离技术的相对发展现状。

新型分离技术大致可分为三大类:第一类为对传统分离过程或方法加以变革后的分离技术,如基于萃取的超临界流体萃取 (supercritical-fluid extraction)、液膜萃取、双水相萃取 (aqueous two-phase extraction),以及基于吸附的色谱分离等;第二类为基于材料科学发展形成的分离技术,如反渗透 (reverse osmosis)、超滤 (ultrafiltration)、气体渗透 (gas separation)、渗透汽化 (pervaporation) 等膜分离技术;第三类为膜与传统分离相结合形成的分离技术,如膜吸收 (membrane-based absorption)、膜萃取 (membrane-based extraction)、亲和超滤 (affinity ultrafiltration)、膜反应器 (membrane reactor) 等。

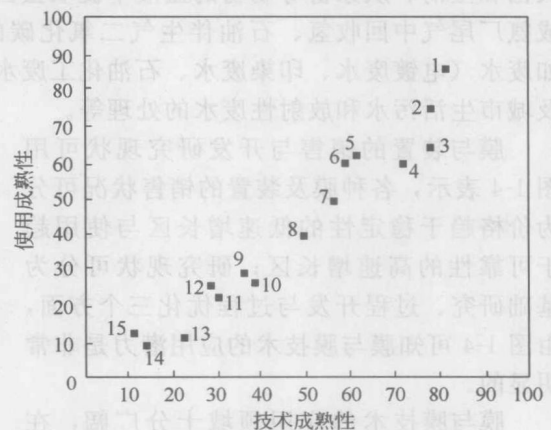


图 1-3 各种分离技术的相对发展现状

- 1—蒸馏; 2—吸收; 3—萃取/共沸蒸馏;
4—溶剂萃取; 5—结晶; 6—离子交换;
7—吸附(气相); 8—吸附(液相); 9—膜(气体);
10—膜(液体); 11—色谱分离; 12—超临界萃取;
13—场致分离; 14—亲和分离; 15—液膜

新型分离技术的发展与科技的进步、人类对自然界的探索与生活需求密切相关。众所周知,生物产品分离具有对象复杂、产物浓度低、产品易变性等特点,迫切需要更合适的分离技术,以提高产品质量,降低成本。这就使膜分离、超临界流体萃取、色谱分离等技术在生物大分子物质的提取与纯化方面备受关注;空间实验室内的生命保障系统正常运行是宇航员生活与工作的前提,该系统所涉及的 CO_2 收集与浓缩、水电解产氧、生活污水的再生回用等,以及空间高等植物栽培过程中营养物的供给、温度与湿度的调节等方面均需攻克来自分离方面的难关。已有探索研究结果表明,膜接触器、膜电解等新型分离技术有望获得成功。特别是在今天环保和节能减排日益成为全世界最关注的焦点下,更使那些具有低能耗、无污染的新型分离技术得到充分的开发和应用。

1.3.1 膜分离技术

(1) 膜分离技术的发展和现状 膜分离是人们所掌握的最节能的物质分离和浓缩技术之一。近二十年来发展极其迅速,已从单纯的海水淡化、纯水及超纯水的制备、中水的回用,逐步拓展到环保、化工、医药、食品、航天等领域中,以每年大于 10% 的速度递增,发展前景备受关注。

自 20 世纪 60 年代 Loeb 和 Saurirajan 研制成功了世界第一张非对称醋酸纤维素反渗透膜以来,大规模海水淡化已成为现实;20 世纪 70~80 年代开发的超滤、气体分离等也进入工业应用;80~90 年代建成无水酒精渗透汽化装置,现已大规模推广应用于有机物的脱水;90 年代以来被称之为膜接触器(membrane contactor)的膜萃取、膜吸收、膜汽提(membrane-based stripping)、膜蒸馏(membrane distillation)等,为膜技术全面渗入化工领域提供了可能性;近几年来膜促进传递(facilitated transport)、膜反应器、膜传感器(membrane sensor)、控制释放(controlled release)等膜技术发展很快,膜式燃料电池(membrane fuel cell)则成为当今发达国家探索研究的热点。

目前,膜分离技术已被广泛地用于水处理领域如海水淡化、苦咸水脱盐、超纯水的制取;医药工业,人工脏器如人工肾(artificial kidney)、膜式氧合器(membrane oxygenator)、人工肝的制备,药剂的浓缩、提纯等;食品工业,如果汁和肉汁等的浓缩、饮料的灭菌和澄清、从家畜等动物的血液中提取蛋白质等;石油化学工业,如天然气中回收氮、合成氨厂尾气中回收氢、石油伴生气二氧化碳的回收、轻烃气流中脱除 H_2S 等;环境保护,如废水(电镀废水、印染废水、石油化工废水、食品制药工业废水)中有效物质的回收,以及城市生活污水和放射性废水的处理等。

膜与装置的销售与开发研究现状可用图 1-4 表示,各种膜及装置的销售状况可分为价格趋于稳定性的低速增长区与使用趋于可靠性的高速增长区;研究现状可分为基础研究、过程开发与过程优化三个方面,由图 1-4 可知膜与膜技术的应用潜力是非常明显的。

膜与膜技术的应用领域十分广阔,在当今世界高技术竞争中,也占有极其重要的位置,特别是在载人航天、大洋深海探索研究与开发中离不开它。欧盟、日本、美国等早年在膜材料的基础研究和应用开发方面,投入大量人力、物力,加拿大、

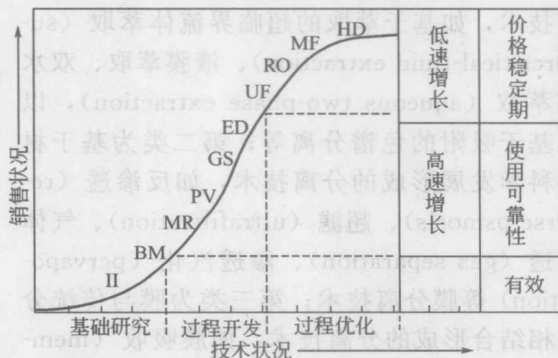


图 1-4 膜销售与膜研究开发现状的关系

HD—血液透析; MF—微孔过滤; RO—反渗透;
UF—超滤; ED—电渗析; GS—气体分离; PV—渗透蒸发;
MR—膜反应器; BM—双极膜; II—免疫分离

意大利、荷兰和英国等也在膜的基础研究和开发应用上做出了大量贡献。

中国于1958年开展离子交换膜与电渗析技术的研究；20世纪60年代研究反渗透膜，曾组织全国海水淡化会战，大大促进我国膜科学技术的发展；70年代就已开发出反渗透、超滤、微滤（microfiltration）和电渗析（electrodialysis）等器件设备，随后投入工业应用；80年代除继续发展液体分离之外，气体膜分离和渗透汽化等也进入开发和研究阶段，有的已工业应用或建成中试装置，其他新技术也在不断研究开发之中。

（2）膜技术的主要分离过程 膜技术按推动力可分为压力差、浓度差、温度差、电位差等；按膜组件结构可分为平板（盒式）膜、螺旋卷式、中空纤维式、管式等。目前主要的膜技术及其特征列于表1-5。

微滤、超滤、纳滤（nanofiltration）与反渗透都是以压力差为推动力的膜过程，当膜两侧存在一定压差时，可使一部分溶剂及小于膜孔径的组分透过膜，而微粒、大分子、盐等被膜截留下来，从而达到分离目的。四个过程的透过机理基本相同，主要是被分离物颗粒或分子的大小和所采用膜的结构与性能有所差异。用膜把直径为 $0.05\sim 10\mu\text{m}$ 的粒子与其他溶液分开的过程称为微滤；超滤分离的组分是大分子或直径不大于 $0.10\mu\text{m}$ 的微粒，其压差范围为 $0.1\sim 0.50\text{MPa}$ ；反渗透被用于截留溶液中的盐或其他小分子物质，所施加的压力在 2MPa 左右，也可高达 10MPa ；在超滤与反渗透之间存在称之为低压反渗透的纳滤过程，用以分离相对分子质量约为几百至几千的溶质。

电渗析是在电场作用下使溶液中的阴、阳离子选择性地分别透过阴、阳离子交换膜，进行定向迁移的分离过程。该过程主要用于苦咸水脱盐、饮用水制备、工业用水处理等。近十年来，开始应用于有机酸脱盐与纯化、废酸碱回收等；膜电解过程中，在两电极上存在电化学反应，并有气体产生，主要在氯碱工业中用于大规模生产离子膜级氢氧化钠。

气体分离是指在压力差下，利用气体中各组分在膜中渗透速率的差异，达到各组分的分离过程。气体分离已大规模用于合成氨厂的氮、氢分离，空气富氧、富氮，天然气中二氧化碳与甲烷的分离等。

渗透汽化与蒸汽渗透（vapor permeation）均是利用待分离混合物中的某些组分具有优先选择性透过膜的特点，使料液侧优先渗透组分以溶解-扩散透过膜而实现分离的过程。两者的差异在于渗透汽化过程采用负压操作，进料物流为液态，优先透过膜的组分在膜下游侧汽化，并在冷凝器中冷凝和收集；而蒸汽渗透采用正压操作，进料物流为气相，常为对膜具有相互作用的有机溶质透过膜。渗透汽化主要用于有机物脱水、水中有机物的脱除、有机混合物分离等方面的应用，被认为是最有希望取代高能耗精馏技术的膜过程，其中有机溶剂脱水及水中有机物脱除已有工业装置；蒸汽渗透适用于空气中有有机溶剂的回收，随着环保意识的增强，蒸汽渗透将会获得较大的推广应用。

另外还有两类正在开发与推广应用的新型膜技术：一类是目前称之为膜接触器，包括膜基吸收、膜基萃取、膜蒸馏、膜基汽提等。在这些过程中，膜介质本身对待处理的混合物无分离作用，主要利用膜的多孔性、亲水性或疏水性，为两相传递提供较大而稳定的相接触面，可克服常规分离中的液泛、返混等影响，因而近十余年来，深受化工界的关注；另一类是以膜为关键技术的集成分离过程，包括膜与蒸馏、膜与吸附、膜与反应等相结合的集成过程，具有常规分离过程所不能及的优点，也正在受到重视和发展。

随着科学技术的发展，人们模仿生物膜的某些功能，研制出各种功能的合成膜，应用于日常生活与工业生产过程中。可以认为，膜产业将成为21世纪初发展最快的高新技术产业之一。