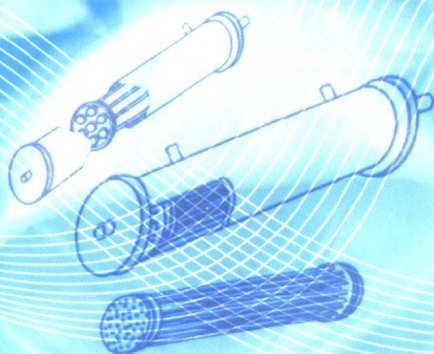


膜分离技术与应用丛书

超滤技术与应用

华耀祖 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

超滤技术与应用

华耀祖 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

超滤技术与应用/华耀祖编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 12
(膜分离技术与应用丛书)
ISBN 7-5025-5107-7

I. 超… II. 华… III. 膜-分离-化工过程
IV. TQ028.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 123714 号

膜分离技术与应用丛书

超滤技术与应用

华耀祖 编著

责任编辑: 陈志良

文字编辑: 刘莉珺

责任校对: 顾淑云

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)

发行电话: (010) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 15½ 字数 416 千字

2004 年 3 月第 1 版 2004 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5107-7/TQ · 1899

定 价: 38.00 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，形成了新兴的高新技术产业。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、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、渗透气化和蒸气渗透、膜反应器等，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应用将会发挥积极作用。

高从堦

2003年3月15日

前 言

早先,将“超滤”(“ultrafiltration”)术语的出现归功于 Bechhold, 约在 1907 年他发明了可控制孔径的火棉胶膜。按现代膜科学的观点, Bechhold 发明的该火棉胶膜的过滤作用仍属微滤范畴。

直至 1960 年初; Michaels 等发明了可截留不同分子量溶质的聚电解质络合膜, 超滤才诞生在膜科学和技术的大千世界。如今, 超滤已卓有成效地应用于水处理、食品、电子、机械、化工、纺织、石油、环保、医药与医疗和生物技术等众多领域。现超滤市场约占整个膜市场的 15%。随着超滤技术及其与其他分离技术组合的集成技术的发展, 超滤在创造现代物质文明, 改造提升传统产业, 推动产业优化结构升级和促进社会可持续发展方面将起更大的作用。

本书共 9 章。第 1 章导论, 概述了膜的涵义、发展史、应用和市场, 并参照国外相关专著的体例描述了有关的术语和过程参数。第 2 章超滤膜着重叙述了相转化法、聚电解质络合法、复合法和 S-层超滤膜法等四种制膜方法。尤其, 就相转化法中旋节线分解和瞬时、迟缓脱混的当代成膜机理及成膜过程作了较详细的论述。本章还全面而扼要地介绍了国外的商品化超滤膜。本章末以聚丙烯腈超滤膜水净化性能的改性研究为例小结了相转化成膜的要素, 探讨了制取高性能超滤膜的主要途径。第 3 章膜结构和膜性质的表征阐述了膜结构和膜性质的内在关系, 介绍了测定膜孔径及其分布的热孔度法等五种物理方法及测定已知分子量分子或粒子截留性能的方法。第 4 章超滤硬件着重介绍了管式、中空纤维式、平板式、卷式和回转式五种工业超滤组件的构型和性能。其中, 颇详细地介绍了当前风行的高度除浊的中空纤维组件和日东电工首创的可反洗的 RS 系列卷式超滤组件。第 5 章过程设计介绍了超滤和全过滤的各

种操作方式，组件的排列和构型，以及泵能耗和膜面积的计算。本章末以 $5\text{m}^3/\text{h}$ 牛奶超滤浓缩（浓缩因子 5）的过程设计为例对本章内容作一梳理和小结。第 6 章浓差极化述及了浓差极化的概念，浓差极化对超滤的负面影响和减少浓差极化、提高传质系数的途径，重点介绍了薄沟、湍流促进器等设计因素的效应。第 7 章污染和清洗讨论了污染的机理，影响污染的因素，污染的数学模型，物理和化学清洗。本章末列引了 DDS 超滤膜和反渗透膜的清洗剂/灭菌剂及其使用条件。第 8 章提高膜通量的途径实质是第 2 章至第 7 章内容的串接和归纳，重点讨论了膜的表面改性。第 9 章应用大体涵盖三个方面：经典传统的应用（电泳漆回收、牛奶浓缩、乳酪乳清加工和果汁澄清等）；新颖新兴的应用（膜分离活性污泥、胶团增强超滤、亲和超滤和血浆置换等）；大力研发的应用（膜生物反应器和中药制剂制备等）。本章还结合实例介绍了超滤集成技术的若干应用。书后附录了超滤膜系统国内外制造公司和供应商名录。

限于笔者水平和膜技术日新月异，文献浩瀚，因此书中疏漏，乃至错误之处恐在所难免，恳盼读者指正。

搁笔付梓之际，谨向高从堦院士和中国膜工业协会致谢，正是他们的策划和指导为笔者提供了和广大读者交流超滤技术及其应用的绝好机会。

最后，谨向为笔者提供资讯和给予鼓励的高从堦院士，杨溥臣、孙本惠、苏国庆、张万波、鲁学仁、刘玉荣、陈一鸣、顾志浩、许振良、张金城、张焕欣、任德谦、黄夫照和余志兵等膜界同仁致以深挚谢意。

华耀祖

癸未年初秋于金陵

内 容 提 要

本书介绍超滤技术的基本知识、基本原理和工业应用。

全书共9章。第1~3章介绍了超滤膜的基本概念、结构、性质、性能表征及制备方法。第4~8章介绍超滤膜的工业化应用及研究,包括操作控制、过程设计,操作条件的选择优化及提高超滤效率的途径等。第9章重点介绍了超滤技术在水处理、化工、轻工、食品、制药、环保及生物工程等领域的应用。

本书可供化工、石油化工、轻工、环保、医药等行业涉及超滤膜的研究开发、使用的研究人员、设计人员、操作人员、管理人员阅读,也可供大专院校师生参考。

目 录

第 1 章 导论	1
1.1 膜分离过程的定义和分类	1
1.2 膜分离技术的发展史	5
1.2.1 早期——科学家的工具	6
1.2.2 成长期——科学研究的课题	6
1.2.3 发展期——产业化	7
1.3 政府关注与资金投入	8
1.4 超滤的应用和市场	10
1.4.1 应用	10
1.4.2 超滤市场	12
1.5 超滤术语及过程参数	12
参考文献	18
第 2 章 超滤膜	20
2.1 膜聚合物	20
2.1.1 工业超滤膜的聚合物	20
2.1.2 超滤膜聚合物的基本属性	23
2.2 膜的制备	24
2.2.1 相转化法	24
2.2.2 聚电解质络合法	48
2.2.3 复合法	51
2.2.4 S-层超滤膜	54
2.3 制膜设备	54
2.3.1 平面膜	54
2.3.2 中空纤维膜	55
2.3.3 管状膜	56
2.4 超滤膜的干态贮存	56
2.4.1 表面活性剂处理法	57

2.4.2 水溶性固体处理法	58
2.5 国外工业超滤膜	58
参考文献	69
第3章 膜结构和膜性质的表征	74
3.1 膜的结构	74
3.1.1 皮层	74
3.1.2 支撑层	75
3.1.3 底面皮层	77
3.2 膜性质的表征	77
3.2.1 测定膜孔径及其分布的物理方法	78
3.2.2 测定已知分子量分子或粒子截留性能的方法	96
参考文献	105
第4章 超滤硬件	107
4.1 概论	107
4.2 试验室规模的超滤装置	108
4.2.1 死端搅拌池	109
4.2.2 错流薄沟装置	110
4.3 工业规模的超滤组件	112
4.3.1 管式	112
4.3.2 中空纤维式	118
4.3.3 平板式	127
4.3.4 卷式	138
4.3.5 回转式	148
4.4 泵	150
4.4.1 离心泵	151
4.4.2 变容泵	152
4.5 自动控制装置	152
4.5.1 浓度测定装置	153
4.5.2 流量计	153
4.5.3 自动阀	153
4.5.4 压力测定	153
4.6 组件的卫生要求	154
参考文献	154

第 5 章 过程设计	156
5.1 操作方式	157
5.1.1 单程操作	157
5.1.2 间歇操作	159
5.1.3 进料-排放操作	162
5.1.4 全过滤 (DF)	165
5.2 组件的排列和构型	172
5.2.1 进料液无极化效应	173
5.2.2 进料液高度浓差极化	175
5.3 能量需求	176
5.4 小结	179
参考文献	182
第 6 章 浓差极化	184
6.1 速度边界层和浓度边界层	184
6.1.1 速度边界层	184
6.1.2 浓度边界层	185
6.2 浓差极化	186
6.3 传质系数的计算	191
6.3.1 滞流	192
6.3.2 湍流	192
6.4 浓差极化对通量和截留率的影响	194
6.4.1 浓差极化对通量的影响	194
6.4.2 浓差极化对截留率的影响	196
6.5 减少浓差极化的途径	196
6.5.1 操作参数	197
6.5.2 设计因素	200
6.6 圆管收聚效应	206
参考文献	209
第 7 章 污染和清洗	211
7.1 污染机理	211
7.2 影响污染的因素	214
7.2.1 膜的性质	214
7.2.2 溶质的性质	221

7.2.3 过程条件	233
7.3 污染的数学模型	234
7.4 清洗	235
7.4.1 物理清洗	235
7.4.2 化学清洗	238
7.4.3 消毒和灭菌	240
参考文献	243
第8章 提高通量的途径	247
8.1 预处理	247
8.1.1 预过滤	247
8.1.2 絮凝	248
8.1.3 炭吸附	248
8.1.4 pH 调节	248
8.1.5 除盐	249
8.1.6 消毒灭菌	249
8.2 改进组件的构型设计	249
8.2.1 薄沟设计	249
8.2.2 湍流促进器	249
8.2.3 回转膜构型	251
8.3 合宜的操作条件	251
8.3.1 压力	251
8.3.2 流速	251
8.3.3 温度	252
8.4 膜表面改性	253
8.4.1 膜表面的永久性改性	253
8.4.2 膜表面的动态改性	260
8.4.3 膜表面依随溶液条件的改性	264
参考文献	265
第9章 应用	268
9.1 电泳涂漆的回收	268
9.2 乳品工业	275
9.2.1 乳酪制造	275
9.2.2 乳清超滤	278

9.3	水处理	281
9.3.1	过程水	281
9.3.2	饮用水	299
9.4	膜生物反应器——膜分离活性污泥法	310
9.4.1	发展概况	310
9.4.2	基本特性	311
9.4.3	应用实例	315
9.5	胶团强化超滤、亲和配基改性的胶团强化超滤和聚 合物过滤	320
9.5.1	胶团强化超滤	321
9.5.2	亲和配基改进的胶团强化超滤	325
9.5.3	聚合物过滤	327
9.6	废水处理	329
9.6.1	含油废水	330
9.6.2	纺织工业废水	339
9.6.3	制革工业废水	349
9.6.4	制浆造纸工业废水	353
9.6.5	洗衣污水	360
9.6.6	印钞废水	364
9.6.7	城市污水深度处理中水回用	367
9.7	酒类和果汁的澄清	371
9.7.1	酒类除浊澄清	371
9.7.2	果汁澄清	382
9.8	植物油精制	388
9.8.1	脱胶	389
9.8.2	脱酸	391
9.9	医疗和中药制剂	393
9.9.1	医疗	393
9.9.2	中药制剂	415
9.10	生物技术	427
9.10.1	微生物细胞、酶的分离和收集	429
9.10.2	亲和超滤	434
9.10.3	膜生物反应器	437

参考文献	460
附录	471
1 超滤膜系统国外制造公司和供应商名录	471
2 超滤膜系统国内制造公司和供应商名录	475

第 1 章 导 论

“超滤”、“膜分离”和我们日常生活，生产实践息息相关的事例不胜枚举。例如，安全可口的纯净水、净化水乃是反渗透和超滤等膜技术的杰作。每天，全世界数十万尿毒症患者接受血液透析或血液滤过人工肾的赐福。微滤/超滤与生物技术组合的膜生物反应器（MBR）使首都长安街 200 余座厕所脱胎换骨，实现了水周而复始再利用的神话……

膜分离技术在创造现代物质文明，改造提升传统产业，推进产业优化结构升级和贯彻可持续发展战略方面发挥愈益重要的作用。

1.1 膜分离过程的定义和分类

1984 年，Lakshminarayanaiah 把膜广义地定义为“起栅栏作用，阻止块体移动（mass movement）而允许一个或几个物类有序通过的相”^[1]。其他学者^[2]也有类似定义。大体上，膜起着选择性栅栏的作用。

基于选择性栅栏作用的膜分离技术是现代高新分离技术，它不同于传统的粒子过滤技术。

（1）过滤介质

传统的粒子过滤采用较厚的、开放结构的深层过滤滤材；膜过滤采用控制孔径的、表面过滤的薄分离膜。

（2）操作压力

传统的粒子过滤施加的压力旨在促进过滤过程；膜分离的操作压力为分离过程的推动力。

（3）过程设计

传统的粒子过滤中，进料液的流向垂直于滤材表面，可在开敞系统下操作；膜分离过滤中，采用错流流动，即进料液平行于膜表

面流动，透过流垂直膜表面流动，分离操作须在密封系统中进行。

(4) 分离程度

传统的粒子过滤将悬浮固体（粒径 $>10\mu\text{m}$ ）与液体分离；不同孔径的分离膜构成自离子至粒子的完整的分离谱图（图 1-1^[3]）。

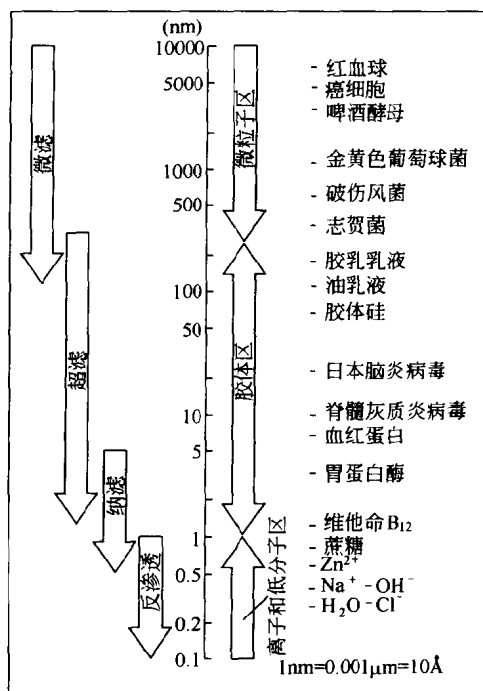


图 1-1 压力推动膜过程的分离谱图^[3]

如图 1-1 示，以压力为推动力的膜分离过程包括微滤（MF）、超滤（UF）、纳滤（NF）和反渗透（RO）。MF 主要应用于澄清技术，将悬浮的粒子和溶解的溶质分离，其截留粒径范围为 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 。UF 截留大分子或尺寸大于约 $0.001 \sim 0.02\mu\text{m}$ （约 $10 \sim 200\text{\AA}$ ）的粒子，主要应用于净化、浓缩、分级大分子或细小胶体物。RO 截留所有的非溶剂组分，其实质是脱水技术。NF 是介于反渗透和超滤之间的膜分离过程，NF 膜多为荷电膜，故除可截留

糖和有机小分子外，还可通过膜电荷与溶质电荷间的作用排斥二价盐和解离的有机酸（图 1-2^[4]）。如上所述，超滤过程的分离对象为大分子（蛋白质、淀粉、树胶和胶乳粒子等），故其涉及的渗透压很低，操作压力为 0.1~0.7MPa。

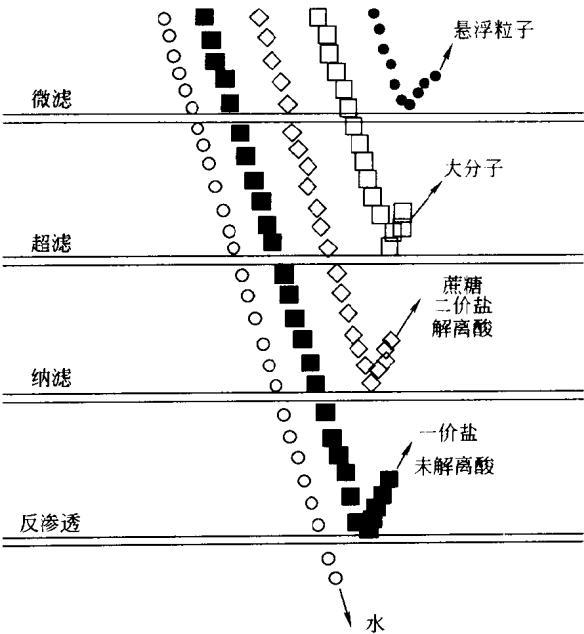


图 1-2 压力推动膜过程和它们的分离特征^[4]

膜分离过程较之蒸发、冷冻浓缩和离心分离等传统脱水过程具有下述主要优点。

- ① 无相变化，节省能源（表 1-1^[4]和表 1-2^[5]）。

表 1-1 蒸发和膜过程的能耗和费用比较^[4]

过 程	蒸 发	膜
全脂奶(浓缩 2.2 倍)	136kcal/kg(MVR)	17kcal/kg(RO)
乳酪乳清(浓缩 3 倍), 18000lb/h	\$ 380000/年 (双效)	\$ 130000/年 (RO)

续表

过 程	蒸 发	膜
玉米浸渍液(6%TS浓缩至50%TS),300gpm	\$ 1.2×10 ⁶ /年 (MVR)	\$ 390000/年(RO浓缩至14%TS,然后 MVR)
明胶(2%TS浓缩至18%TS),20t/h	\$ 516200/年 (4 效)	\$ 186175/年 (UF)

注: 1. 1kcal=4.1868kJ; 1lb=0.45359237kg; 1gpm(gal/min)=3.785L/min。

2. MVR: 多级闪急蒸发。

表 1-2 2709 碱性蛋白酶超滤工艺与刮板真空浓缩
能耗与收率的对比^[5]

项 目	刮板真空浓缩	超 滤
处理量/(t/d)	10	1
单位面积投资/元	15837.6	1630.35
有效脱水面积/m ²	6	3.527
实际有效工作时间/(h/d)	24	8.3
电耗/kW·h	58.5	7.5
煤耗/(kg/d)	812.32	0
产品收率/%	85.23	92.27

② 没有复杂的传热设备,仅用电能驱动泵。与蒸发器相比,无冷凝器,无需提供大量冷却水,因而避免热污染问题。

③ 大多膜分离过程在室温附近操作,特别适宜热敏物质的处理。

④ 小分子自由通过膜,故超滤期间它们的浓度在膜两侧相等,且大体与它们在进料液中的浓度相同。因此,超滤期间微观环境变化很小,即 pH、离子强度等几乎不变,这对离析和净化蛋白质十分有益。

尚需指出,各种压力推动膜分离过程的应用并非相互割裂的,而是互补相济的,集成膜分离系统日益得到应用和重视。图 1-3 为包括超滤、纳滤和反渗透的集成膜分离系统在传统上低技术含量的制革工业中的应用。如今,在意大利该集成膜分离系统的革新技术已被 2000 余家制革厂采用^[6]。