

膜吸附和膜吸收研究进展

林立刚^{1,2}, 叶卉^{1,2}, 赵莉芝^{1,2}, 丁晓莉^{1,2}, 张玉忠^{1,2}

(1.天津工业大学材料科学与工程学院分离材料与过程控制研究所,天津 300387; 2.天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程国家重点实验室培育基地,天津 300387)

[摘要] 近年来,膜集成过程备受研究者关注,探究传统分离技术与膜技术的结合,充分发挥膜的高效率、易于在线放大等优势,以期促进膜集成过程以低成本实现放大应用。其中,吸附膜、吸收技术兼具膜技术和吸附、吸收技术的优势,在提纯、分离、净化等众多场合获得了日益广泛的应用。本文针对膜吸附、吸收方面的研究,阐述该膜过程研究进展和发展趋势,为相关领域研究人员提供借鉴。

[关键词] 膜;膜吸附;膜吸收

[中图分类号] TQ028.8 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)12-0059-08

1 前言

膜分离技术是材料科学和过程工程科学等诸多学科交叉结合、相互渗透而产生的新领域,是21世纪最有发展前途的高新技术之一,已成为解决资源、能源、环境、健康和传统技术改造等重大问题的共性支撑技术之一^[1],逐步成为生物医药、绿色能源等新兴工业领域和水处理、冶金、石油、化工、轻工食品等传统工业领域的关键新技术,近年来,为了满足各领域特殊分离需求,集成膜过程备受研究者关注,新型膜过程也不断涌现,如膜蒸馏、膜萃取、膜吸收、膜催化、膜生物反应器、膜分相、膜控制释放、膜吸附等均得到了不同程度的发展。本文重点阐述膜吸附、吸收的研究进展和发展趋势,为相关领域研究人员提供借鉴。

2 膜吸附原理

膜吸附是膜技术与吸附技术相结合的集成技术,膜吸附采用具有一定孔径的膜作为介质,嵌入/

连接功能颗粒或配基,利用功能颗粒或配基与目标分子之间的相互作用进行分离纯化,当料液以一定流速流过膜时,目标分子与膜介质表面或膜孔内功能颗粒或基团特异性结合,而其余料液则透过膜孔流出,待处理结束后再通过洗脱液将目标分子洗脱下来,如图1所示。

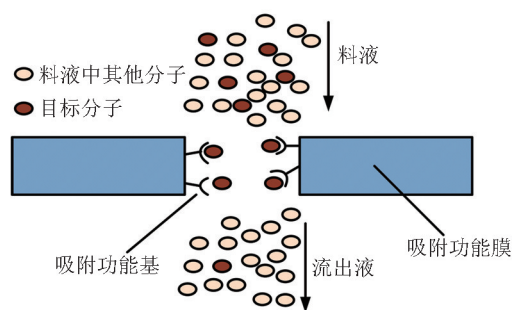


图1 膜吸附基本原理

Fig. 1 The basic principle of membrane adsorption

膜吸附技术中的每一片膜都相当于一个短而粗的吸附床层,膜厚相当于床层高度,当床层体积

[收稿日期] 2014-09-16

[基金项目] 国家自然科学基金项目(50473025, 51173132, 21476173);海洋公益专项(201305004-5)

[作者简介] 张玉忠,1963年出生,男,河北沧县人,教授,博士生导师,长期从事膜分离科学基础及应用研究;

E-mail: zhangyz2004cn@vip.163.com

一定时,这种结构有利于在相同压降下获得更高的流速,从而提高了分离速度和处理量;由于在膜多孔基质上的功能颗粒或配基与液流之间扩散路径极短,传质极快,膜吸附的分离时间显著缩短,分离效率提高;由于膜的孔隙率大,孔表面积很大,所以膜的厚度很薄就能满足分离要求,并且压力降较低;由于膜的元件都是标准的,膜色谱易于放大,便于实现大规模连续分离和自动操作。与普通的膜技术相比,膜吸附不单是利用膜孔的大小,更主要的是利用吸附功能膜的特异性和选择性,所以不受溶质分子量大小的限制。原则上讲,只要选择合适的膜,采用有效的活化手段,嵌入/键合上能与溶质产生亲和相互作用的功能颗粒/配位基,它就可以从复杂体系中分离和制取出任何一种目标物。

3 膜吸附研究现状概述

膜吸附兼具特异选择性及膜技术易于规模化等优势,是解决生化产品高效分离纯化问题的公认的最具潜力的方法之一^[2]。国内外对膜吸附的应用研究十分活跃,涉及范围很广,包括蛋白质、氨基酸、多肽、酶等生物大分子的分离纯化,手性物的拆分,中药制剂的纯化,血液中有毒物质的吸附分离等^[3],近年来其应用范围拓展到微量组分的浓缩和富集、有机物分离等。

3.1 基于“亲和作用”的吸附功能膜

亲和膜是目前研究较多的吸附功能膜,其以连接到膜基质上的配基与目标分子之间的特异亲和作用为基础,通过亲和吸附实现目标分子的分离、纯化。国内外研究者致力于获得高性能亲和膜,研究集中在基膜材料和新型配基的开发、配基-基膜偶联方法、过程优化等,如陈欢林等^[4]以亲水化改性的聚偏氟乙烯为基膜,以丝氨酸为配基,通过化学偶联方法制备了用于血浆中内毒素脱除的亲和膜,在1 mL/min的处理量下,内毒素清除率为43.8%; Xu等^[5, 6]以聚丙烯腈、聚丙烯为基膜材料,采用原子转移自由基聚合(ATRP)接枝技术制备了糖基化聚合物修饰的亲和膜,构建高密度的糖簇集合体以形成“糖苷集簇效应”,在0.25 mL/min的流量下,初步实现了糖基化膜对凝集素Con A的特异性识别和选择性吸附;有研究者基于金属离子对生物分子的螯合吸附作用也做了系列研究,如以尼龙66为膜基质,亚胺基二乙酸为螯合剂, Cu²⁺为配位基,制备了对牛血清白蛋白(BSA)具有特异吸附作用的尼龙螯

合Cu²⁺亲和膜^[7],但随着处理流量的增加,膜吸附性能降低,当流量大于10 mL/min时,吸附容量接近零。除了生物特异性亲和、金属离子螯合亲和外,研究者也采用价格便宜的活性染料等仿生配基,利用其基团特异吸附性,以纤维素、壳聚糖、尼龙、聚砜等为基膜材料,对各种蛋白、酶等的吸附分离进行了系列研究^[8, 9]。

综合来看,对于基于亲和作用的吸附功能膜,研究者在载体材料的选择和改性、配基的设计与优选、偶联条件、膜结构优化和吸附行为等方面做了大量工作^[10, 11],制得了一系列具有优良物理化学稳定性、生物相容性、孔径分布和机械强度的膜,但由于吸附容量和通量存在trade-off矛盾,膜性能尚不能实现“又快又好”。

3.2 基于“离子交换作用”的吸附功能膜

其主要利用膜介质中的功能体与目标分子之间的离子交换作用而实现吸附分离,多数报道是将阳离子型、阴离子型树脂等功能材料与膜基质共混,研究体系涉及DNA、多肽、蛋白质及血浆分离物中人凝血酶原的分离纯化等。Twente大学、天津工业大学等国内外膜研究组对该类吸附功能膜进行了系列研究^[12-14],采用乙烯-乙醇共聚合物(EVAL)、聚醚砜(PES)、聚砜(PSF)等为基膜材料,以一系列粉末型离子交换树脂为功能体,采用可控相分离方法,制备了对BSA、牛血红蛋白(Hb)、溶菌酶(LZ)等具有吸附效果的功能膜。但该方法功能体脱落等问题仍需探究。

3.3 基于“多级膜吸附”的分离纯化

为了获得更高的分离、纯化效果,有研究者将不同类型的吸附功能膜介质组合、优化,通过组装后以多级膜色谱的形式进行分离,即根据目标产物选择适当的膜介质排列顺序和缓冲液条件,以便使上一层洗脱下来的目标分子能够被下一层吸附^[15],但这无疑会增加过程的复杂性,影响技术的经济性。

4 膜吸附的应用领域及研究进展

膜吸附在分离领域具有广阔的应用前景,其应用从生物大分子分离纯化领域,已经拓展到金属离子的分离、富集回收以及有机小分子分离领域。

4.1 膜吸附在生物分离中的应用研究

随着蛋白质技术的日益深入,发展高效、快速的分离技术已成为当今生物科技的一个重要研究

课题。蛋白质常存在于复杂的混合体系中,且稳定性较差,对温度、pH值等非常敏感,易于变性。传统的过滤、离心、萃取、透析等常规分离方法对生物分子缺乏高选择性,已经无法达到目前蛋白质的分离要求。膜吸附分离技术具有设备简单,常温操作,无相变及化学变化,选择性高及能耗低等优点,其结合了膜过滤和固定床吸附技术的双重作用,把功能体的高选择性和膜过滤技术的高效性相结合,完成对特定蛋白质的吸附,从而达到对蛋白质分离纯化的目的^[16,17]。

膜技术具备可低温操作、生物保活性好、扩散路径短、易于连续操作等特点,有望作为生物分离

纯化的有力工具。然而传统膜技术主要是利用膜孔大小对目标物进行分离,对生物分离的精度相对较低,例如,采用传统超滤膜分离生物分子时,一般相对分子质量要相差十倍以上才能有效分离。天津工业大学张玉忠课题组选用亲水性的高分子材料 EVAL 作为基膜材料,微米级离子交换树脂作为功能性颗粒,采用相转化方法,制备了具有开孔结构的离子交换树脂填充 EVAL 膜吸附剂。膜吸附剂的微观形貌如图 2 所示,树脂填充量为 50%(固含量),图 2(a)~图 2(c)分别表示膜的断面、内表面、外表面微观结构照片。

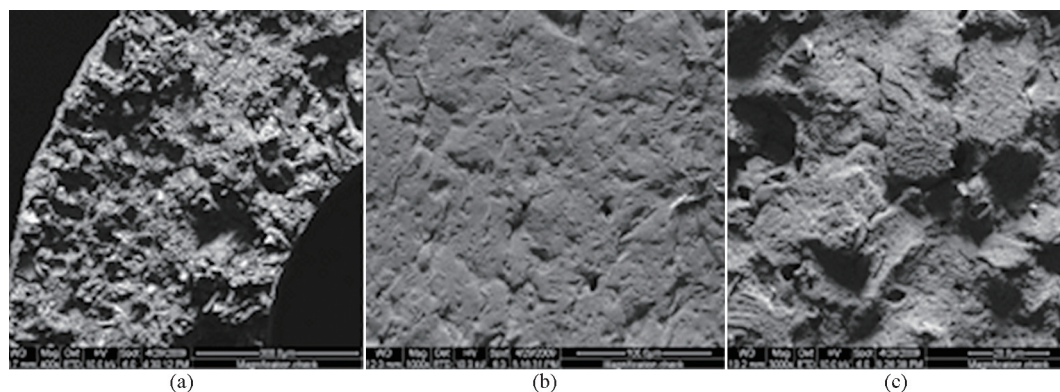


图 2 D061 树脂填充 EVAL 膜吸附剂微观结构照片

Fig. 2 The microstructure photos of EVAL membrane adsorbent filled with D061 resins

由图 2 可见,膜的断面孔隙率明显提高,被包裹在 EVAL 基膜内的树脂颗粒能够较为均匀地分布,膜吸附剂材料除了具有结构网络孔之外,树脂颗粒周围也具有一定的自由空间,为溶质分子扩散提供了自由的传输通道,以确保蛋白质顺利地透过膜,从而达到被树脂吸附的目的。

以 BSA 和 Hb 作为模型物,研究了膜吸附剂对目标蛋白质的吸附性能,吸附动力学曲线如图 3 所示。由图 3 可见,初始阶段,吸附量增加,之后随着时间的延长,吸附逐渐趋于饱和,实验进行到 120 min 左右,膜吸附剂对蛋白质混合物的吸附性能达到动力学平衡。膜对 BSA 的最大吸附容量为 69.26 mg/g 膜,膜对 Hb 的最大吸附容量为 37.38 mg/g 膜。实验初始阶段,膜吸附剂对蛋白质的吸附主要发生在树脂表面及膜基体内,这个阶段蛋白质从膜基体内逐渐向树脂表面扩散,因此初始阶段膜吸附剂对蛋白质的吸附量随时间增加很快;而中后期蛋白质从树脂表面扩散到树脂孔隙内的吸附点是控

制步骤,因而吸附量增加缓慢并且最终达到吸附动力学平衡。

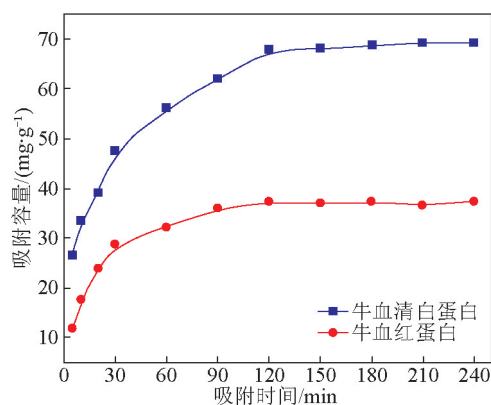


图 3 吸附时间对吸附性能的影响

Fig. 3 The influence of adsorption time on the adsorption performance

4.2 膜吸附在复杂有机物分离中的应用研究

石油、化工等领域往往涉及复杂有机物的分离,开发出过程简单、分离效率高、特异性强的特种分离膜尤为重要。燃料油脱硫是典型的复杂有机物分离体系,油品脱硫主要是从烃类化合物中脱除噻吩硫,传统加氢脱硫虽能有效地脱除噻吩类等较难脱除的硫化物,但存在损失辛烷值、设备投资和操作费用大等不足^[18]。膜技术以其低能耗、低成本、易放大、效率高等特色,为分离科学注入了新的活力。近年来,脱硫用功能膜的研究深受国内外关注,新型的膜脱硫技术主要包括渗透汽化膜法脱硫、膜吸附法脱硫、膜基萃取脱硫及纤维膜接触器脱硫技术等,其中膜吸附脱硫方法,即将吸附脱硫与多孔膜技术相结合应用于脱硫,这种方法可以集吸附法固有的简易、低能耗和分离膜的优势于一体,可提高吸附效率,并有利于工业放大。

天津工业大学张玉忠课题组以清洁生产、燃料电池新能源用燃料油深度脱硫难题为应用背景,基于膜吸附过程,以耐高温基聚合物聚酰亚胺(PI)为基质材料,以Y分子筛为功能颗粒,通过相转化法制备了吸附功能膜,系统研究了吸附功能膜的形态结构、通道与吸附行为的关系^[19,20]。膜的形态结构研究表明,所制备的功能膜具有发达的孔结构,功能颗粒镶嵌于基膜的三维网络通道中(见图4);膜的断面形态结构随凝固浴的不同而有显著区别,以水、乙醇、异丙醇、正丁醇的顺序,断面形态从指状孔结构逐渐向海绵状孔过渡;挥发时间的增加有利于海绵状孔的形成,海绵状、指状孔通道共存有利于吸附功能的实现。

膜的吸附行为研究表明,AgY/PI膜的吸附性能高于NaY/PI膜,这与分子筛/硫化物的结合力大小有关;膜经高温煅烧,其微观结构仍保持稳定(见图5),膜可将硫质量浓度降至0.1 mg/L以下,为燃料油脱硫难题提供了一种新途径。

4.3 膜吸附在饮用水安全中的应用研究

随着全球经济和社会的发展,世界上许多国家和地区出现水资源危机。由各种渠道进入水环境的重金属,其含量超过一定限量,便造成水环境污染,水环境重金属污染不但造成重大经济损失,同时还严重影响着饮用水的安全性,危害着包括人类在内的各种生命体的健康与生存。对水中的重金属离子去除的传统技术主要是化学法(投加化学药剂易造成二次污染,增加运行费用)、吸附法(利用

活性炭吸附或腐殖酸树脂和沸石等吸附,吸附剂需要量大,难以用于大规模的生产应用)以及反渗透法(费用极高,难以大量应用)等,在处理效率、技术成本等方面日趋不能满足重金属深度处理需要^[21,22],更加高效简便的饮用水处理技术成为研究热点。

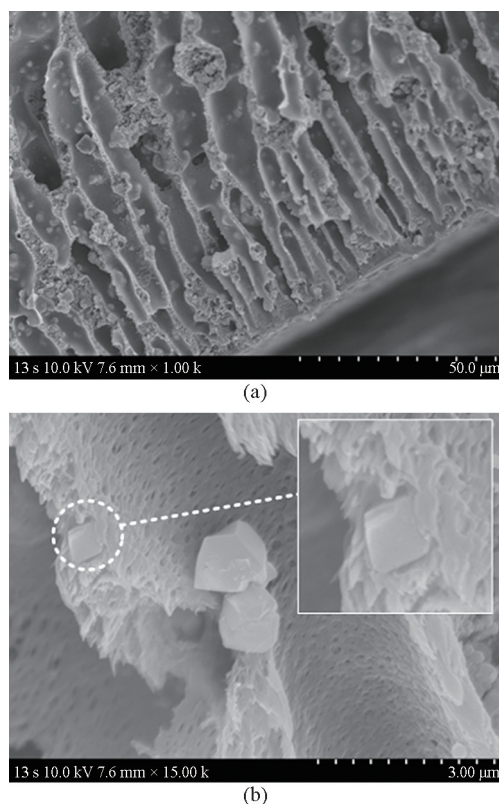


图4 分子筛/聚酰亚胺吸附功能膜的形态结构

Fig. 4 Morphology of the zeolites/polyimide adsorptive function membranes

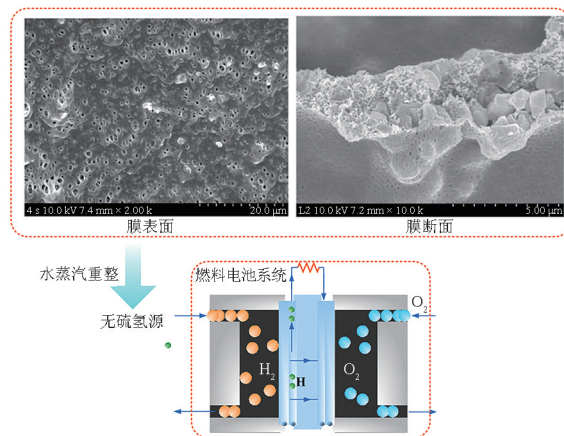


图5 脱硫功能吸附功能膜应用示意图

Fig. 5 Schematic diagram of adsorptive function membranes for sulfur removal application

以PES为膜基质材料,以粉末状大孔强酸性阳离子交换树脂D061为功能颗粒,采用溶剂相分离法制备了膜吸附剂^[23]。图6为质量分数为50%的

D061填充PES膜吸附剂的形态结构的电子显微镜照片,图7为不同填充量的膜吸附剂的断面图。

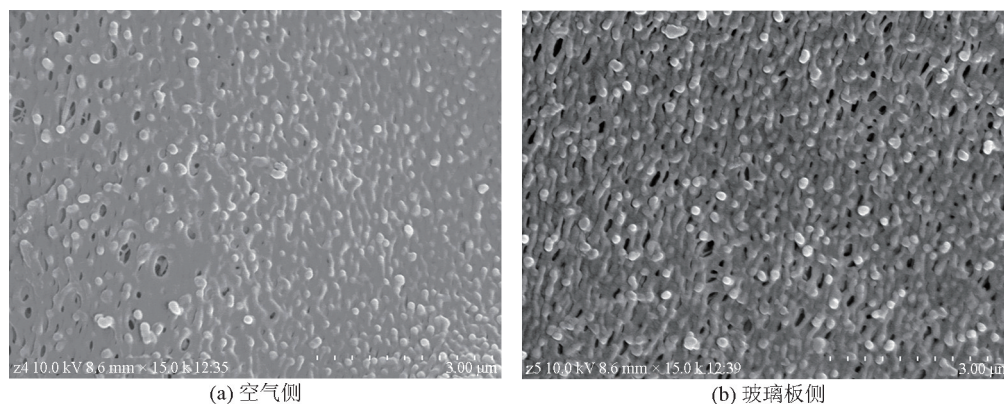


图6 树脂填充量50%膜吸附剂表面结构照片

Fig. 6 The surface microstructure photos of membrane adsorbent filled with 50% resins

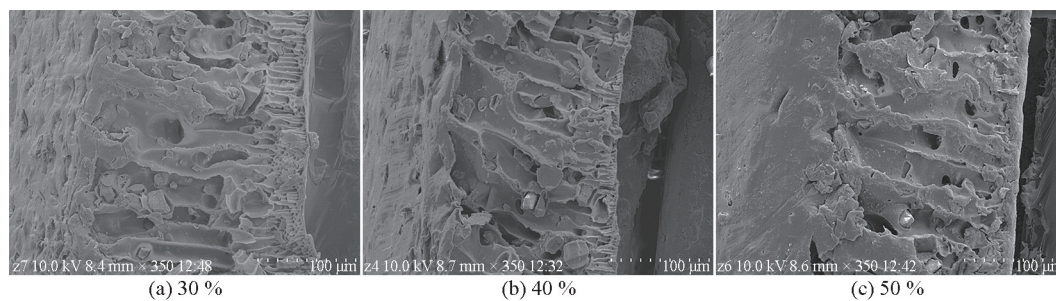


图7 不同树脂填充量的膜的断面结构照片

Fig. 7 The cross section microstructure photos of membrane adsorbent with various content of resin

由图6可见,填充量为50%的膜吸附剂表面粗糙,具有开孔结构,由断面图可以看出,膜表面有明显的致密层,断面指状孔较少,膜较致密。由图7的断面结构图中可以看出,树脂颗粒镶嵌在膜基质材料之中;随着树脂填充量的增加,膜内部的指状结构减少,指状孔逐渐变大,膜变得致密,这是由于随着树脂填充量的增加,铸膜液的粘度增加,成膜过程相转化速度减慢,形成了较致密的膜。膜表面的开孔结构有利于目标分子进入膜内部,有利于膜对重金属铅离子的吸附。

图8为不同填充量的膜吸附剂对水中重金属铅离子的吸附容量。由图8中可见,在不同的pH值条件下,随着树脂填充量的增加,膜吸附剂对水中的重金属铅离子的吸附容量逐渐增大,对重金属铅离子的吸附说明,树脂填充量对吸附容量起到了决定作用。实验结果表明,在pH值为4.70时没有填充树脂的膜对重金属铅离子的吸附量很小(3.74 mg/g),而从图8中可以看出,同等条件下,添加树脂的膜吸附

容量较大,最大可达265.19 mg/g膜,因此可以说明水中的重金属铅离子主要是被膜中添加的树脂吸附,并且随着树脂填充量的增大,重金属铅离子的静态吸附容量也随之增大。

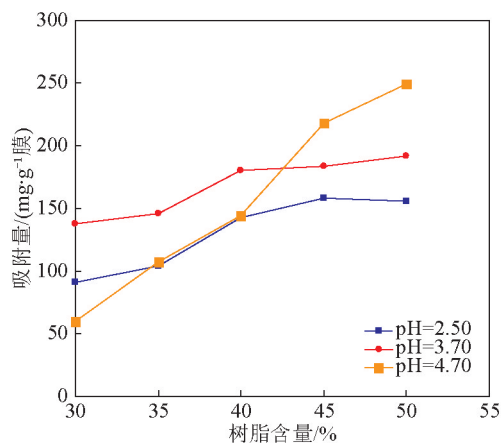


图8 树脂填充量与吸附容量的关系

Fig. 8 The relationship between resin filling content and adsorption capacity

5 膜吸收基本原理

膜吸收是膜接触器的一种,是将膜和普通吸收相结合而出现的一种新型吸收过程。该技术主要采用的是微孔膜。膜吸收法中的气体和吸收液不直接接触,二者分别在膜两侧流动,微孔膜本身没有选择性,只是起到隔离气体与吸收液的作用,微孔膜上的微孔足够大,理论上可以允许膜一侧被分离的气体的分子不需要很高的压力就可以穿过微孔膜到另一侧,该过程主要依靠膜另一侧吸收液的选择性吸收达到分离混合气体中某一组分的目的。

图9为膜吸收原理图,膜接触器气体吸收技术充分的结合了膜反应器的紧凑性以及吸收法高效性的优点。传统气体分离的方法主要是,利用填充塔、鼓泡塔、喷雾塔等设备使气液直接接触达到吸收分离的效果,由于气液两相相互作用的结果,容易导致液泛、起泡、载液不足等现象的发生,严重影响吸收效率。在气液膜接触分离过程中,通常利用比表面积较大的疏水性膜将气、液两相分隔,利用疏水性孔结构实现气液两相间的传递,当压力差维持在一定范围内时,气液两相界面固定,不发生两相间的混合,形成稳定的传质界面。

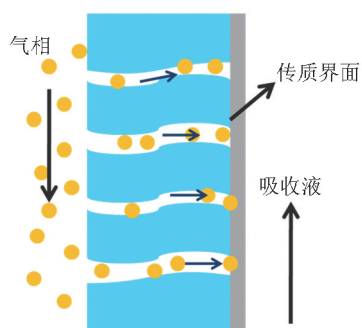


图9 膜吸收原理图

Fig. 9 The principle diagram of membrane absorption

6 膜吸收研究现状

膜吸收应用越来越广泛,其在氨气回收、 SO_2 等酸性气体脱除、 CO_2 脱除、氢气回收、天然气净化等领域备受瞩目。

Wang^[24]等采用聚偏氟乙烯材料为膜组件, Na_2CO_3 作为吸收介质来祛除 H_2S ,吸收率大于99%。Khaisri^[25]等考察了聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚丙烯(PP)三种中空纤维疏水性

膜对 CO_2 的吸收性能,结果表明PVDF中空纤维膜的吸收效率低于PTFE中空纤维膜,而PP膜的吸收性能最差,同时表明PTFE膜在长周期运行后的效果最好,性能最为稳定。Mavroudi^[26]等用中空纤维膜接触器从 CO_2/N_2 混合气体中分离 CO_2 ,并研究了不同吸收剂对 CO_2 除去效率的影响,结果表明使用二乙醇胺作为吸收剂去除率可达到99%,两种气体基本完全被分离。程桂林^[27]等对膜接触器分离气体的基本原理以及组件设计进行了相关阐述,探讨了膜材料、吸收剂和流动方式的选择,介绍了一些商业的膜接触器,其通常采用PP和PTFE两种疏水膜为膜材料,最后对用膜接触器来分离低浓度的 CO_2 气体的研究进行了展望。齐麟^[28]等利用自制的PVDF疏水中空纤维膜组件对氨/水分离过程中的影响进行了研究,实验结果表明膜法吸收对废水中氨的吸收率达到90%以上。贾悦^[29]等在齐麟的基础上,对PVDF中空纤维膜组件的长度和装填密度进行了再设计,实验结果表明对废水中的氨的去除率大于99%,可以实现废水的达标排放。

由于膜接触器技术的优点,科研工作者持续在气液膜接触器系统中有关膜材料的性能、吸收剂的选择、过程中的操作方式等方面做了大量的工作,进一步的研发重点是针对实际废气的特点设计新的膜接触器构型,以及如何开发出高孔隙率、强疏水性、化学和热稳定性好、机械强度高的膜材料。

以烟气脱硫为例,自20世纪70年代开始,国内外大量学者开展了膜吸收法脱除 SO_2 的研究,尤其在利用中空纤维膜接触器吸收 SO_2 的传质过程和特点、操作模式、流体流动方式、吸收剂的选择以及膜材料的性质等方面做了大量的工作。膜材料的化学性质以及膜结构对膜分离的性能有重要的影响,是膜技术的核心。对于气液膜接触器吸收 SO_2 的过程来说,所需要的膜材料不仅要具有良好的化学稳定性、热稳定性、耐酸碱、抗氧化性能,同时要具有比较强的疏水性能和良好的机械强度,早期的膜吸收工艺中多使用PP、PTFE膜材料来研究传质过程中操作参数的影响。Liang Jing等^[30]对如何避免膜润湿问题提出了几种建议。

1)应该使用低表面能、具有较高疏水性的膜材料,例如四氟乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚砜、聚醚砜等。

2)对膜表面进行疏水性修饰,包括涂层/界面聚合化、表面接枝、孔隙填充接枝等方式。例如,使用

碳氟材料处理过的聚乙烯(PE)膜表面,显著提高了膜的疏水性能;在膜上覆盖一层非常薄的可渗透层,也可减轻膜的润湿问题。

3)使用复合膜,例如 Nymeijer 等^[11]在微孔支撑物上覆盖一层致密表层的膜,制备出复合膜,能够有效地阻止膜润湿情况的发生。

4)选择更加致密的中空纤维膜,其具有更好的抗润湿性、进气口压力操作弹性较大,并且膜与溶

剂长时间的接触不会发生收缩或膨胀、形态不容易被破坏,同时提供了较高的传质系数。

张玉忠等针对膜吸收气液膜接触器脱硫工艺,选用 PES 和 PVDF 为基质膜材料,探讨了亲/疏水性添加剂对基膜结构、表面浸润性及透气性能等方面的影响;通过溶胶凝胶-氟化及涂覆改性两种方法,制备疏水性膜材料,并对改性前后的膜进行了脱硫性能评价。

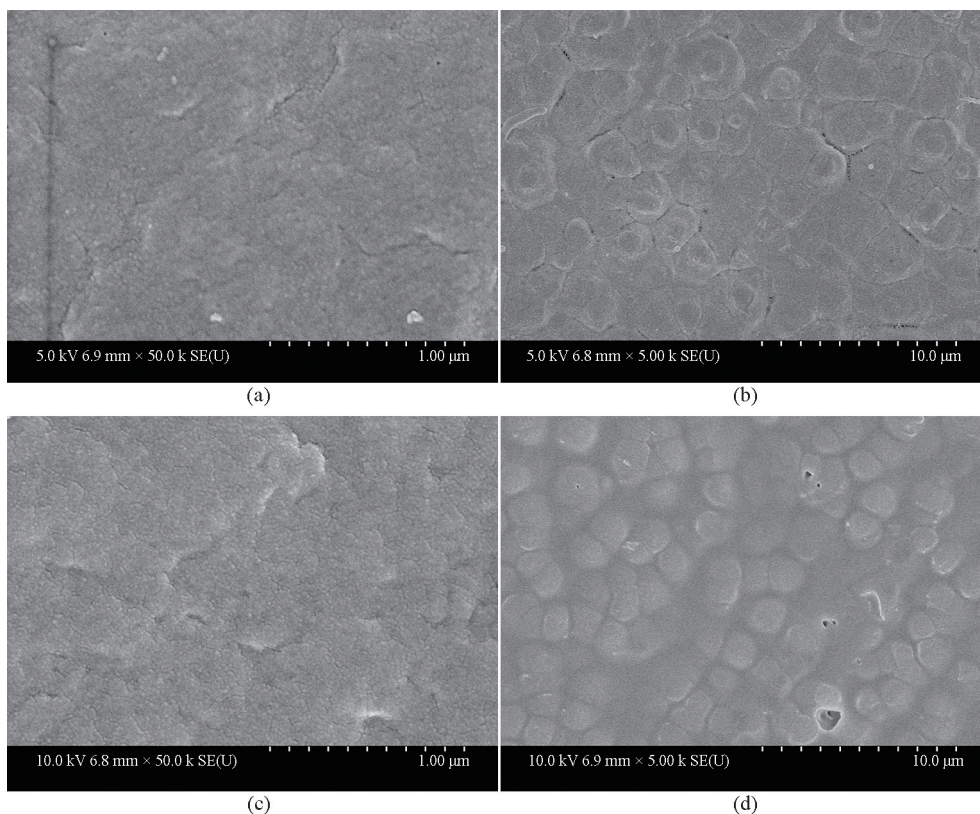


图 10 Zonyl 8740 涂覆前后 PVDF 膜表面 FE-SEM 图

Fig. 10 The FE-SEM photos of PVDF membrane surface before and after coating with Zonyl 8740

注:(a),(b)为涂覆前;(c),(d)为涂覆后

图 10 为 Zonyl 8740 涂覆前后 PVDF 膜表面 FE-SEM 形貌图照片。由图 10 可以看出在放大 50 k 倍时,膜表面形态未发生明显变化,表面的粗糙结构以及膜底面的突起结构依然清晰可见,表明涂覆液并没有改变膜的表面结构,膜底面接触角可达 133.5° ,疏水改性方法使脱硫率有一定程度的提高,脱硫率可达 81 %。

7 结语

膜吸附兼具膜技术和吸附技术的优势,为生物

分离、有机体系分离及引用水安全等领域提供一种新的有效手段,正得到日益广泛的关注。但一种新技术的发展是一个复杂的问题,对于膜吸附过程,一些关键问题尚待解决,高效、方便易行的再生方法的建立是实现该技术放大应用的关键,同时,选择的功能体或配基除了对目标分子具有良好的择吸附能力外,还应尽可能减少与料液中其他分子的竞争吸附,这涉及到根据特定分离体系进行分子识别、材料设计的深入研究。膜吸收技术具有明显的环保优势,其研发重点在于高渗透性、选择性、稳定

性的膜材料的开发、膜过程优化及膜组件、膜装置的规模化。

参考文献

- [1] 徐南平. 我国膜领域的研究进展与展望[R]. 天津: 第六届全国膜与膜过程学术报告会, 2008.
- [2] Lightfoot E N, Root T W, O' Dell J L. Emergence of ideal membrane cascades for downstream processing [J]. *Biotechnol Prog*, 2008, 24: 599-605.
- [3] Gaeta S N, SpA G V S, Predosa Z. Affinity membranes: a tool to remove pathogens [J]. *Eur Medical Dev Technol*, 2010(1): 24-26.
- [4] 徐 堃, 黄 曼, 陈欢林, 等. 丝氨酸配基PVDF亲和膜脱除人血浆中内毒素的研究 [J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(2): 28-34.
- [5] 孟祥麟, 徐志康. 糖基化聚合物刷模型表面的构建及其对凝集素吸附的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [6] Che A F, Huang X J, Xu Z K. Polyacrylonitrile-based nanofibrous membrane with glycosylated surface for lectin affinity adsorption [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 366: 272-277.
- [7] 张海英, 贺高红. 尼龙螯合 Cu^{2+} 亲和膜的制备及其分离性能 [D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [8] Zhu J, Yang J, Sun G. Cibacron blue F3GA functionalized poly(vinyl alcohol-co-ethylene) (PVA-co-PE) nanofibrous membranes as high efficient affinity adsorption materials [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 385-386: 269-276.
- [9] Barroso T, Temtem M, Hussain A, et al. Preparation and characterization of a cellulose affinity membrane for human immunoglobulin G (IgG) purification [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 348: 224-230.
- [10] Dimartino S, Boi C, Sarti G C. A validated model for the simulation of protein purification through affinity membrane chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218: 1677-1690.
- [11] Dimartino S, Boi C, Sarti G C. Influence of protein adsorption kinetics on breakthrough broadening in membrane affinity chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218: 3966-3972.
- [12] Saiful, Borneman Z, Wessling M. Enzyme capturing and concentration with mixed matrix membrane adsorbents [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 280: 406-417.
- [13] Borneman Z, Groothuis B, Willemsen M, et al. Coiled fiber membrane chromatography [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 346: 327-334.
- [14] 校迎军, 张玉忠, 张凤莉, 等. 树脂填充 EVAL 中空纤维膜吸附剂的吸附及脱附性能研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2010, 26(6): 503-513.
- [15] Orr V, Zhong L, Moo-Young M, et al. Recent advances in bio-processing application of membrane chromatography [J]. *Bio-technol Adv*, 2013.
- [16] Avramescu M E, Girones M, Borneman Z, et al. Preparation of mixed matrix adsorber membranes for protein recovery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 218: 219-233.
- [17] Van Reis R, Zydney A. Membrane separations in biotechnology [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2001, 12(2): 208-211.
- [18] 林立刚, 张玉忠. 膜技术在汽油脱硫中的应用新进展 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2010, 26(3): 476-485.
- [19] Lin Ligang, Wang Andong, Dong Meimei, et al. Sulfur removal from fuel using zeolites/polyimide mixed matrix membrane adsorbents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, (203-204) 204-212.
- [20] Lin Ligang, Wang Andong, Zhang Longhui, et al. Novel mixed matrix membranes for sulfur removal and for fuel cell applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2012(220): 138-146.
- [21] Lin Ligang, Zhang Chao, Liu Chunyu, et al. Y-type zeolites/PI membranes for sulfur-free hydrogen source and for fuel cell applications [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014(39): 4704-4709.
- [22] 许秀琴, 朱 勇, 杨 挺. 水体重金属的污染危害及其修复技术 [J]. *污染防治技术*. 2007, 20(8): 67-69.
- [23] 郑贵堃, 张玉忠, 林立刚, 等. 树脂填充 PES 膜吸附水中重金属离子的研究 [J]. *天津工业大学学报*, 2011, 30(2): 1-6.
- [24] Li K, Wang D, Koe C C, et al. Use of asymmetric hollow fibre modules for elimination of H_2S from gas streams via a membrane absorption method [J]. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(6): 1111-1119.
- [25] Khaisri S, Montigny D, Tontiwachwintikul P, et al. Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contractor [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 65(3): 290-297.
- [26] Mavroudi M, Kaldis S P, Sakellariopoulos G P. Reduction of CO_2 emissions by a membrane contacting process [J]. *Fuel*, 2003, 82(15): 2153-2159.
- [27] 程桂林, 程丽华, 张 林, 等. 膜接触器分离气体研究进展 [J]. *中国学术期刊文摘*, 2007, 13(4): 901-906.
- [28] 齐 麟, 吕晓龙, 贾 悦. 膜吸收从废水中脱氨的研究 [J]. *水处理技术*, 2008, 34(5): 7-10.
- [29] 贾 悦, 齐 麟, 吕晓龙. 膜吸收法处理工业废水过程中 PVDF 膜及组件优化 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(7): 143-146.
- [30] Liang Jing L, Hung B C. Separation and purification technology [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 41: 109-122.
- [31] Nymeijer D C, Visser T, Assen R, et al. Composite hollow fiber gas-liquid membrane contactors for olefin/paraffin separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 37(3): 209-220.

(下转 75 页)