

新闻标题：膜分离技术及研究进展

新闻出处：编辑部

新闻内容：人们认识膜现象已有200多年的历史，第一张商品膜的出现至今已有40多年。膜技术由于高效、实用、可调、节能和工艺简便等，已广泛应用，产生极高的经济效益。在环境问题的圆满解决，更有效的资源利用和医疗保健等领域，膜技术有着光明的发展前景。现在已有许多膜分离技术获得大规模应用，如微滤、反渗透、超滤、纳滤、电渗析、渗透蒸发、液膜等，特别是反渗透膜，已经在许多发电厂、制药厂得到利用。还有不少如双极膜、膜蒸馏、膜萃取等新膜技术也有技术开发上的进展。膜分离技术是利用膜对混合物各组分选择渗透性能的差异，来实现分离、提纯或浓缩的新型分离技术。组分通过膜的渗透能力取决发现了透析现象，人们才开始重视对膜的研究。半个世纪以来，膜分离完成了从实验室到大规模工业应用的于分子本身的大小与形状，分子的物理、化学性质，分离膜的物理化学性质以及渗透组分与分离膜的相互作用关系。1748年Abbe Nollet发现水能自发地渗透到装有酒精溶液的猪膀胱内的现象，成为人们开始认识和研究膜分离过程的标志。但是，直到19世纪中叶Graham转变，成为一项高效节能的新分离技术。1925年以来，差不多每十年就有一项新的膜过程在工业上得到应用：30年代的微孔过滤（MF）；40年代开发的渗析；50年代的电渗析（ED）；60年代的反渗透（RO）；70年代的超滤（UF）；80年代的气体分离（GS）；90年代的渗透汽化（PV）。膜过程迄今已得到世界各国的普遍重视，在能源紧张、资源短缺、生态环境恶化的今天，产业界和科技界把膜过程视为21世纪工业技术改造中的一项极为重要的高新技术。微滤是利用微孔膜孔径的大小，以压差为推动力，将滤液中大于孔径的微粒、细菌等悬浮物质截留下来，达到去除滤液中微粒与溶液澄清的膜分离技术。通常，微孔膜孔径在 $0.05\sim 10\mu\text{m}$ 范围内，其操作压差约为 $0.01\sim 0.2\text{MPa}$ 。微滤技术的研究始于19世纪中叶，直到1907年，始由Bechhold发表了第一篇系统研究微滤膜性质的报告。1918年Zsigmondy等人提出了规模生产硝化纤维素微滤膜的方法，并于1921年获得专利。由此拉开了微滤技术在工业上的应用的序幕。我国微孔膜的研制和生产较晚，直到70年代中前期才开始了这方面的开发和研制工作。通过国家“七五”和“八五”重大科技项目攻关后，微孔膜和膜过滤器的品种、性能等方面都跃上一个新的高度。与国外相比，我国相转化法MF膜的性能和国外同类产品性能基本相同。超滤也是以压力差为推动力的膜过程，通过膜的筛分机理将溶液中的大分子溶质截留，实现大分子溶质与小分子溶剂分离。在超滤过程中，膜孔的大小和形状对分离起主要作用，膜的物化性质对分离性能影响不大。超滤膜大多用高分子聚合物材料经相转化法制得，也有用无机陶瓷材料制得。最早使用的超滤膜是1861年Sehmidt用牛心胞膜截留可溶性阿拉伯胶。1963年Michaels研制了不同孔径的不对称醋酸纤维素（CA）超滤膜。1965~1975年是超滤技术大发展阶段。我国的超滤技术从20世纪70年代中期起步，80年代是快速发展阶段，90年代获得广泛应用。反渗透是借助于半透膜对溶液中溶质的截留作用，在高于溶液渗透压的压差推动下，使溶剂渗透通过半透膜，达到溶液脱盐的目的。1953年，美国佛罗里达大学的Reid教授开始了对醋酸纤维素渗透性的研究，并提出反渗透的概念。当时是以海水和苦咸水的淡化为目标，并被美国列为国家研究计划。加利福尼亚大学的Loeb和Sourirajan经过反复的研究和试验，于1960年通过湿相转化法合成了第一张实用的不对称醋酸纤维反渗透膜。我国从1965年开始对反渗透技术的研究，并于80年代实现了初步的工业化。国家海洋局杭州水处理技术开发中心于1982年研制成功直径100mm的反渗透卷式膜组件，于1985年研制成功直径200mm的反渗透卷式膜组件并成功研制了工业化SPC-801型元件及大型反渗透膜组件SPC-8014，该组件长4.3米，内含直径200mm卷式反渗透组件4个，在 $3.0\text{MPa}$ 下，以自来水为进水，初始产水量 $3\text{t/h}$ ，脱盐率为93%。在某些反渗透工艺上，我国已经接近国际水平，但反渗透膜及组件的技术和性能与国外比仍有较大的差距。纳滤（NF）是介于RO和UF之间的一种压力驱动型膜分离技术。它具有两个特性：（1）对水中分子量为数百的有机小分

子组分具有分离性能；（2）对于不同价态的阴离子存在Donnan效应。物料的荷电性、离子价数和浓度对膜的分离效应有很大影响。纳滤膜的研究始于70年代中期，80年代中期商品化，主要是芳香族聚酰胺复合纳滤膜、醋酸纤维素不对称纳滤膜、聚哌嗪酰胺类复合纳滤膜和磺化聚醚砜类复合纳滤膜。国内于20世纪80年代开始了复合纳滤膜的研究，并进行了NF工艺的开发，取得了一些较好的成果。气体膜分离技术是以膜两侧的气体压差为推动力，利用不同气体在膜中渗透速率的差异，使不同气体在膜两侧富集实现分离的过程。它是本世纪开发的一类较为成熟的膜分离技术，由于它具有分离效率高、能耗低、设备简单、操作方便、占地面积小、不产生二次污染等特点，使得气体膜分离技术成为深冷分离、吸收和变压吸附等传统气体分离方法的强有力的竞争者。早在1831年Mitchell用膜进行氢气和二氧化碳混合气渗透实验，发现了不同种类气体分子透过膜的速率不同的现象，首先揭示了用膜实现气体分离的可能性。1866年，Graham研究橡胶膜对气体的渗透性能，用膜可以将空气中氧气由21%富集至41%，并提出了溶解—扩散机理，使人们对气体在膜中的渗透过程有了进一步的认识。气体膜分离应用研究始于20世纪50年代初。60年代，Leob和Sourirajan研制出了第一张醋酸纤维素非对称膜，为制备高渗透通量分离膜奠定了基础。70年代，Henis在非对称膜基础上研发了阻力复合膜，将硅橡胶涂在非对称高分子基膜上，弥补了膜表面缺陷，得到了渗透通量和选择性都很好的气体分离膜，实现了气体膜分离的飞跃。1979年，美国Monsanto公司研制出“Prism”膜分离装置，成功应用在合成氨弛放气中回收氢气。这是气体膜分离技术发展过程中的一个重大的突破，标志着气体膜技术走向了工业应用阶段。自1980年以来，已有上百套装置在运行，用于合成氨弛放气中氢气的回收和石油炼厂气中氢气的回收。除氢氮分离膜外，近年来富氧、富氮膜也在工业应用中取得了长足的进展。气体膜分离技术已在许多方面得到了广泛的应用。随着气体膜分离技术开发的不断深入，市场的不断扩大，气体膜分离技术也已从分离常量的永久性气体（如O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>等）向分离含有微量组分和可凝性气体的过程发展。渗透汽化是在液体混合物中组分的蒸气压差推动下，利用组分通过膜的溶解与扩散速率的差异来实现分离的过程，它是近三十年来研究开发出来的一个新型膜分离过程。早在1906年Kahlenberg报道了醇与烃的混合物通过橡胶膜的选择渗透作用。1917年，Kober发表的论文中介绍了蛋白质—甲苯溶液中的水分透过火棉胶的选择渗透作用，从而第一个提出渗透汽化(Pervaporation, 简称PV)概念。1935年Farber采用渗透汽化法浓缩蛋白质溶液，使人们认识到渗透汽化在分离与浓缩方面的应用价值。在50年代以后，对渗透汽化的研究才较广泛展开。Binning等人认识到了该过程的潜在开发价值，对此作了较广泛、深入的研究，并试图开发到工业应用阶段，但未取得大的突破。此后，这个领域沉寂了十多年，随着新型高分子物质的合成和制膜技术的发展，再加上能源危机的冲击，渗透汽化在70年代中期再度被引起重视。直至1982年，德国GFT公司取得重要突破，率先推出商品化聚乙烯醇复合膜，在巴西建立第一座乙醇/水分离小型示范厂，其生产能力430kg/h，标志着渗透汽化开始进入工业化阶段。至今在世界上已经建立了100多套PV的工业装置，90%是GFT公司提供的膜和技术，多数用于有机溶剂的脱水，其中24套用于乙醇脱水，16套用于异丙醇脱水，其余的用于进行酯类、醚类及其它有机溶剂脱水，装置的产量大多在1500吨/年~10000吨/年，也有几套年产4万吨的装置。

### 1、几种常见膜分离技术简介及应用现状和进展

#### 1.1 反渗透

反渗透技术在50年代才开始研究，到60年代末制成具有工业价值的反渗透膜，1971年开始有工业性反渗透装置在电厂投入运行，现在反渗透法进行水加工工艺遍及美国、日本、法国、意大利等国家，我国于70年代末开始引进反渗透装置于发电厂的水处理。90年代反渗透膜的开发研制成为热点。现在反渗透技术已有大范围的应用。

##### 1.1.1 反渗透的基本原理

对透过的物质具有选择性的薄膜称为半透膜，一般将只能透过溶剂而不能透过溶质的薄膜称之为理想的半透膜。当把相同体积的稀溶液（例如淡水）和相同的体积的浓溶液（例如盐水）分别置于半透膜的两侧时稀溶液的溶剂将自发的向浓溶液的一侧流动，这一现象称为渗透。图1是渗透膜的示意

图。当渗透过程达到平衡时，浓溶液侧的液面将会比稀溶液的液面高出一定高度，即形成一个压差，称为渗透压。渗透压的大小取决于溶液的固有性质，即与溶液的种类、浓度和温度有关而与半透膜的性质无关。若在浓溶液的一侧施加一个大于渗透压的压力，溶剂的流动方向将与原来的渗透方向相反，开始从浓溶液向稀溶液一侧流动，这一现象称为反渗透。见图2。反渗透装置就是利用这一原理用高压泵将待处理水经过增压以后，借助半透膜的选择截留作用来去除水中的无机离子的，由于反渗透膜在高压情况下只允许水分子通过，而不允许钾、钠、钙、锌等离子及病毒、细菌通过，所以它能获得高质量的纯水。

### 1.1.2 典型的反渗透工艺流程

反渗透应用于不同的工艺有不同的工艺流程，一般情况下，它们都遵从于以下几个过程，即预处理、反渗透及后处理。见图3。反渗透技术应用十分广泛，主要应用于海水淡化、纯水和超纯水制备、城市给水处理、城市污水处理及应用、工业电镀废水及纸浆和造纸工业废水处理、化工废水处理、冶金焦化废水处理、食品工业、医药工业等废水处理，我国有大港电厂、宝钢自备电厂、沧州电厂等九个发电厂应用反渗透技术来进行预脱盐处理。在不断的 application 过程中，反渗透的缺点和不足日益显露，主要表现在以下几点：①进口设备由于原水水质的不同，缺乏技术论证及工艺修改，照抄照搬，不适合我国国情。所以反渗透进水一定要根据原水水质的不同进行预处理以满足设备对进水水质的要求。②有些技术能力差的企业，不懂得反渗透膜元件及其数量的合理选择，膜元件的合理排列等，造成部分膜元件在非常情况下运行。③产膜质量不过关。膜质量的好坏直接影响到盐及其它杂质的去除率。④运行管理不严。系统运行时，压力要处于膜可承受的压力范围，防止超强度、超负荷运行，使膜产生机械性损失，导致泄露发生。针对以上存在的问题，我国一些膜技术专家及科研人员一直致力于膜元件及应用工艺流程的优化研究。黄征青(1)对纯水工程中反渗透膜进行研究，提出了使用时一些常见问题及解决方法，并提出延长反渗透膜使用寿命的途径；陈效勤(2)也提出了国内反渗透水处理技术存在问题及改进措施；在RO膜的开发方面，闻瑞梅(3)对RO复合膜NTR-759与醋酸纤维膜CA进行比较，提出RO复合膜的应用前景。与国外相比，我国反渗透工艺和工程技术已接近国外先进水平，但膜和组器技术同国际同类产品仍有较大的差距，复合膜虽已完成中试放大，但离工业生产仍有较大的差距。当前反渗透膜市场，中空纤维型仍以国产CTA膜组件为主，而卷式型基本上由进口PA复合膜元件所占据。在工业上，引进PA复合膜和其他有关键部件，设计制造反渗透装置，取代了以往整机进口的局面，实践证明是成功的。

### 1.2 微滤(MF)

微滤是一种精密过滤技术，它与反渗透、超滤均是通过压力而驱动的。所分离的组分直径为0.03~15 $\mu$ m；主要除去微粒、亚微粒和细粒物质。它多用于半导体工业超纯水的终端处理，反渗透的首端预处理。在啤酒与其他酒类的酿造中，用于除去微生物与异味杂质等。张艳等人(4)采用氢氧化镁吸附与无机陶瓷微粒膜相结合的方法对印染废水进行了脱色处理，脱色率可达98%以上，并对膜污染和清洗进行了研究，取得了较好效果。我国微粒膜的研究与国外水平相比，常规微滤膜的性能和国外同类产品的性能基本一致，折叠式滤芯在许多场合代替了进口产品，但在错流式微滤膜和组器技术及其在工程中的应用等方面，仍落后于国外，这就抑制了微滤技术在较高浊度水质深度处理中的应用。

### 1.3 超滤(UF)

超滤和反渗透相类似，分离的组分直径为0.005~10 $\mu$ m，介于反渗透与微滤之间。反渗透、超滤和微滤三者组成了一个可分离从离子到微粒的膜分离过程。超滤在水处理方面应用十分广泛。它可以与反渗透联合制备高纯水；可以处理生活污水；处理工业废水，包括电泳涂漆废水、含油废水、含聚乙烯醇(PVA)废水等；从羊毛精制废水中回收羊毛脂；纤维加工油剂废水处理等等。近年来超滤膜技术发展很快。李永发等人(5)在国内最早采用膜技术处理采油污水，1995年报导了用外管式聚砜(PS)超滤膜装置处理采油污水的意见报告，随后他(6)又采用磺化聚砜(SPS)平板式和外管式超滤膜再次进行含油污水试验，并与SP超滤膜进行比较。研究证明，SPS膜通量随磺化度的增加而提高，且优于PS膜，透过液可达到国家排放标准及低渗透油田注水标准。目前，我国超滤技术在水处理中以PSH和聚丙烯中空纤维式组件应用最多。与国际产

品相比, 国产超滤膜组件品种单一, 通量和截流率综合性能较低, 抑制了超滤膜技术在水处理以外领域的应用进展步伐。但现在, 已有许多共混超滤膜的研究。由于共混超滤膜具有单一组分膜所无法比拟的优点, 因此这是一个发展趋势。

#### 1.4 纳滤

纳滤膜是孔径介于反渗透与超滤膜之间的压力渗透膜。它对分子量介于200~1000之间的有机物和高价、低价、阴离子无机物有较高的截留性能。纳滤被广泛用于水软化、有机生物活性物质及化工中间化的除盐和净化浓缩、水中三卤代物前趋物的去处、废水脱色等领域。近几年, 纳滤恒容除盐已有研究。由于纳滤膜对物料中的盐和其他有效组分之间的选择性透过(即纳滤膜选择透过低分子量的盐, 而对其他分子量较大的有效组分则全部截留), 盐随着渗透溶剂而被不断去处, 从而达到对物料的除盐净化目的。高从楷等人(7)采用纳滤技术在上海染化八厂进行了纯化和浓缩染料的工业性试验。结果表明, 纳滤可除盐至0.3%, 并可将染料从6%~12%浓缩到20%~30%。张国亮等(8)以海洋高硬度苦咸水为水源, 采用纳滤膜软化技术制备饮用水, 系统连续运行27个月, 淡化水符合国家生活饮用水卫生标准, 并对纳滤的分离特点及高硬度下实际运行的注意点作了进一步的探讨。我国纳滤技术的研究虽在80年代末就开始了, 但目前仍在实验室研究开发阶段, 尚无产品投放市场。

## 2、 新型膜技术简介及应用现状

### 2.1 液膜

液膜就是悬浮在液体中的很薄一层乳液微粒。至今已经历了带支撑体液膜、乳化液膜和含流动载体乳化液膜三个阶段。液膜可以代替固膜分离气体, 用液膜法去除载人宇宙飞船密封舱中CO<sub>2</sub>的技术已成功用于宇宙空间技术中。在石油化工中, 液膜可以用于分离那些物理、化学性质相似而不能用常规的蒸馏、萃取方法分离的烃类混合物。液膜在医学上可以用来捕获许多有毒物质, 然后安全的排出体外。我国液膜技术近来也发展很快。朱亦仁(12)提出了一种从发酵液中提取柠檬酸的新方法——乳状液膜分离法, 讨论了该方法的基本原理及传递过程和机理。考察了表面活性剂、载体和内相试剂浓度对提取率的影响, 确定了合适的膜配方。高亮等(13)以三辛胺为活性载体, Span80为表面活性剂, 液体石蜡为膜相添加剂, 氨基酸料液做外水相建立膜体系, 研究不同试验条件下半胱氨酸的迁移情况, 确定了提取半胱氨酸的适宜条件, 提取率可达80%以上。

### 2.2 双极膜

双极膜是一种具有专门用途的离子膜。它是一种新型复合膜, 由三部分组成: 阳离子交换层(N型膜)、界面亲水层(催化层)和阴离子交换层(D形膜), 同样荷有不同固定电荷密度、厚度和性能的材料, 在不同复合条件下可制成不同性能的膜。如, 水解离膜、1, 2价离子分离膜、防结垢膜、抗污染膜、低压反渗透脱硬膜, 其中水解离膜应用较广, 由它可派生出许多用途, 如酸碱的生产、烟道气脱硫、食盐的电解等。当前国外对双极膜的研究比较多, 我国莫剑雄等人(14)也用双极膜进行了制酸碱的试验研究。

### 2.3 渗透蒸发

渗透蒸发是利用液体中两种组分在膜中溶解度与扩散系数的差别, 通过渗透与蒸发, 将二种组分进行分离。渗透蒸发过程的研究和应用, 已从有机物中脱水发展的水中脱除有机杂质以及有机物/有机物的分离。杨虎等人(15)对渗透蒸发在有机溶剂混合物分离中的应用进行了综合介绍; 朱长乐等人(16)用渗透蒸发法对醇水分离进行了生产性试验; 韩宾兵等(17)分析了各种模型的特点, 并就渗透蒸发膜传递理论的研究方向提出了建议。渗透蒸发近年研究虽然进展很快, 但它单独使用的经济性并不好, 工业上多用于集成过程(Integration process)或组合过程(Hybrid process), 即与其它分离过程结合起来使用, 可以发挥有关分离过程的优点, 做到扬长避短, 达到优化的目的。

## 3、 结语

任何水处理技术都有它的适用范围, 往往使用某一种膜技术并不一定能够解决各种水处理问题, 因此在实际应用中通常将不同的膜技术进行组合使用, 如ED与RO的结合, RO与UF的结合, 及RO与MF的结合使用等, 这样往往可以发挥各自的特点, 取得更大的技术和经济效果。同时膜技术与常规的水处理技术联合使用也是不可忽视的, 如高纯水制备中将膜技术与离子交换及常规过滤技术相结合, 则可发挥它们各自的优势, 使处理效果大大提高, 而处理成本则大大下降。在废水深度处理方面, 膜与常规的生化处理相结合(膜生物反应器)则可实现水的回用。如在酒精稀端的浓缩、恒沸体系(浓端)的脱水, 若采用膜分离方法, 与中间段常规精溜法相结合, 就可降低能耗、改进设备并提

高经济效益。因此，在研究水处理工艺时，将各种膜分离技术的相互配合使用，以及膜技术与常规水处理技术的联合使用是十分重要的，是今后开发新型水处理工艺的一个重要方向。相信膜技术在水处理技术中的作用和地位会日益突出，其应用范围也日益广阔。