

文章编号: 1672-4461(2010)06-0083-04

膜分离技术的研究现状与进展

李有科

(甘肃省理工中等专业学校, 甘肃 武威 733000)

摘 要: 介绍了膜分离技术的研究现状及新型膜材质的开发, 以及膜分离技术不同操作工艺的优化、组合的发展前景。

关键词: 膜分离; 膜; 等离子体; 纳滤膜

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

Research and Development of Membrane Separation Technology

LI You-ke

(Secondary Specialized School of Technology, Wuwei 733000, China)

Abstract The new research and development of membrane separation technology were reviewed, including the modifications of various membranes used in different separation processes, the optimization and combination of different processes.

Key Words membrane separation; membrane; plasma; nanofiltration membranes

1 引言

膜分离技术是在 20 世纪末兴起的一种新型分离技术, 预计在 21 世纪还会以更快的速度发展。膜分离技术是以选择透过性膜作为分离介质, 通过在膜两侧施加某种推动力 (如压力差、蒸气分压差、浓度差、电位差等), 使得原料侧组分有选择性地透过膜, 从而达到分离、提纯和浓缩的目的。虽然膜分离技术的机理、操作方式各异, 但它们具有相同的优点: 过程一般较简单, 费用较低, 效率较高, 通常没有相变, 可在常温下操作, 既节省能耗, 又适用于热敏物质的处理, 在食品加工、医药和生化技术领域有其独特的适用性。近年来, 膜分离已逐渐成为化学工业、食品加工、废水处理、医药技术等方面的重要分离技术。

2 膜的最新研究现状和发展趋势

2.1 利用等离子体技术改性膜材料

目前常用的高分子材料改性方法主要有等离子体改性、辐照接枝改性、表面化学改性等。与其它改性方法相比, 等离子体技术有其独特的优点: 具有较高的能量密度, 能够产生活性成分, 从而快速、高效

地引发通常条件下不能或难以实现的物理化学变化; 能赋予改性表面各种优异性能, 而改性层的厚度极薄 (几纳米到数百纳米); 基体的整体性质不变; 不产生大量副产品和废料, 无环境污染。利用等离子体技术进行膜材料表面修饰逐渐成为高分子膜材料改性的重要方法之一^[1]。

2.1.1 等离子体的基本原理和方法

等离子体是在特定条件下使气 (汽) 体部分电离而产生的非凝聚体系, 由电子、离子、原子和分子、激发态的原子和分子、自由基以及辐射光子组成。体系内正负电荷数量相等, 整个体系呈电中性, 有别于固、液、气三态物质, 被称作物质存在的第四态, 是宇宙中绝大多数物质的存在状态。实验室中获得等离子体的方法有热电离法、微波法、光电离法、射线辐照法以及气体放电法等。

目前在材料领域应用较多的是低温等离子体, 实验室中常采用低气压射频放电获得等离子体。电子温度高达 1~10 eV, 而离子、自由基、中性原子或分子等重粒子的温度接近或略高于室温。低温等离子体中具有足够高能量的活性粒子使反应物分子氧化、刻蚀、裂解、交联等, 在材料表面改性方面具有独特的优越性^[1]。

2 1 2 利用等离子体进行高分子材料表面改性的方法

通常有等离子体处理、等离子体聚合及等离子体接枝聚合。等离子体处理是将材料暴露于非聚合性气体等离子体中,利用等离子体中的活性粒子轰击材料表面,引起高分子材料表面分子结构发生变化,从而实现对高分子材料表面的改性。等离子体中的活性粒子能与高分子材料表面进行多种作用,目前已报道应用于等离子体的非聚合性气体有 CF_3Cl 、 NH_3 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2 、 N_2 、 CF_4 、 O_2 、空气、 H_2 、 Ar 等。

等离子体聚合是将高分子材料暴露于聚合性气体中,表面沉积一层较薄的聚合物膜。与通常的化学聚合相比,等离子体聚合膜在结构上能形成高度交联的网状结构,赋予材料表面新的功能,如热稳定性、化学稳定性、力学强度等。

等离子体接枝聚合是先对高分子材料进行等离子体处理,利用表面产生的活性自由基引发单体在材料表面进行接枝聚合。等离子体接枝聚合遵循自由基机理,影响因素包括等离子体处理条件、气体种类、改性聚合物种类、接枝聚合条件等。研究较多的聚合物有聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、聚酯 (PET)等,单体有丙烯酸 (AA)、丙烯酰胺 (AAM)、丙烯腈 (AN)等^[1]。

2 2 沸石分子筛膜

沸石分子筛膜是最近十多年发展起来的一种新型无机膜,它具有一般无机膜耐高温、抗化学侵蚀与生物侵蚀、机械强度高、通量大等优点。尤其是利用了沸石分子筛孔径均一、孔道呈周期性排列的结构特点,具备分子筛分性能,比表面积大,吸附能力强。这些特性使得沸石分子筛具有良好的分离性能,使之在许多膜过程(如渗透汽化、气体膜分离、膜反应等)中具有广阔的应用前景。

沸石分子筛是一种具有规整孔道结构的硅铝酸盐晶体材料(某些分子筛如 Silicalite-1 分子筛晶体结构中不含铝),其孔径一般在 0.3~1.0 nm 之间,而且孔径分布单一。沸石分子筛膜一般分为填充沸石分子筛膜和支撑沸石分子筛膜。填充沸石分子筛膜是将已制备好的沸石分子筛晶体嵌入到非渗透性基质(如有机聚合物、金属箔、二氧化硅等)中。现在广为研究的是支撑沸石分子筛膜,它是让沸石分子筛在具有一定强度的多孔载体(如多孔陶瓷、多孔金属和多孔玻璃等)表面上生长,形成一层致密、连续的膜层,利用这一膜层进行物质的分离。另外,还有一种自支撑沸石分子筛膜,即没有支撑体,而是由沸石分子筛晶体本身构成的膜片。

沸石分子筛膜是近年来膜科学领域研究的热点,制备性能稳定、无缺陷,兼具有高通量和高选择性的沸石分子筛膜已经成为化学工程和材料科学两学科共同的前沿研究课题^[2]。

2 3 金属膜

金属膜是 20 世纪 90 年代由美国研制成功的以多孔不锈钢为基体、 TiO_2 陶瓷为膜层材料的一种新型金属——陶瓷复合型的无机膜。金属膜具有良好的塑性、韧性和强度,以及对环境和物料的适应性,是继有机膜、陶瓷膜之后性能最好的膜材料之一。金属膜的制备过程中有两大关键技术——基体的制备和陶瓷膜层的制备。金属基体是依靠粉末冶金技术来实现的,陶瓷膜层是依靠湿化学法的溶胶-凝胶法来完成的。

多孔金属膜的金属基体赋予了金属膜良好的塑性、韧性、可焊接性和强度,而惰性材料的陶瓷膜层则赋予了金属膜良好的环境和物料适应性,是迄今为止性能最好的膜材料之一。金属膜可以应用在有机膜、陶瓷膜无法适应的场合,拓宽了膜的应用领域^[3]。

2 4 分子筛——聚合物共混制备气体分离膜

在聚合物膜中添加分子筛、金属添加物或其他吸附剂制备分子筛——聚合物共混气体分离膜,以期提高膜对不同气体的分离性能。Duval 研究了以硅橡胶 (PDMS)、乙丙橡胶 (EPDM)、氯丁橡胶 (PCP)、丁腈橡胶 (NBR) 为基体膜材料, Silicalite-1, 13X, KY, 5A, 碳分子筛和无孔 Silica 为填充剂的共混膜; Chandak 等人研究了 Silicalite-1 硅橡胶膜、DAY (脱铝沸石)-硅橡胶膜。选择合适的分子筛及高分子基体材料能使共混膜的渗透分离性能得到不同程度甚至是显著的改善,增强分子筛与聚合物膜材料相容性和共混膜选择分离皮层薄化,但在分子筛、高分子基体材料的选择,共混膜制备方法、工艺等方面还有待于进一步突破^[4]。

2 5 液相共混高分子合金分离膜

液相共混高分子合金分离膜是将两种或两种以上的高分子材料用液相共混的方式配制成铸膜液,然后以 L_2S 法制成的高分子分离膜。高分子合金分离膜起源于六十年代,1970 年在 Cannon 的发明专利中,公布了 CDA (二醋酸纤维素)/CTA (三醋酸纤维素)合金反渗透膜在脱盐方面取得的进展。此后,以纤维素为主要材料,以脱盐为目的的合金膜得到迅速发展。七十年代末,出现了以聚砜为主要材料的合金膜。Xavier 首先将 PSF (聚砜)与环氧树脂共混制备合金超滤膜以改善聚砜材料的亲水性。至九十年代,以聚酰胺为主要材料的合金渗透汽化膜

悄然兴起,以聚酰胺与亲水性的 PVA(聚乙烯醇)、PAA(聚丙烯酸)材料共混制备合金渗透汽化膜分离含有机物水溶液的工作取得了很大进展。

我国自 90 年代初开始高分子合金膜的研究。北京化工大学和中科院生态环境研究中心分别开展了 PVC、PSF、PES(聚醚砜)合金超滤膜的研究,陆续制成了 PSF/SPSF(磺化聚砜)及 PES/PDC(酞侧基聚砜)等材质的小孔径(截留分子量为数千)合金超滤膜;中科院广州化学所进行了醋酸纤维素合金反渗透膜的研究;还有高子合金渗透汽化、气体分离膜材料与膜性能相性的研究,在提高渗透性和选择性方面取得了一些进展^[5]。

2.6 渗透汽化膜

渗透汽化膜属高分子膜的一种,通过膜的选择透过性,实现低分子物质的分离,其应用领域极其广泛。渗透汽化过程的系统开发研究仅十多年的历史,目前国际上对醇-水分离渗透汽化膜的制备和工程技术、渗透汽化与酯化反应耦合过程技术进行工业规模的开发研究,法国、德国、巴西等国已有万吨级的无水乙醇工厂在运转。国内中国科学院大连化学物理研究所近十年来一直从事这一领域的研究,已制备出高通量、高选择性的渗透压汽化脱水膜、渗透汽化与酯化反应耦合过程用膜等,显示出良好的发展前景^[6]。

2.7 纳滤膜

纳滤膜(Nanofiltration Membranes)是 80 年代末期问世的一种新型分离膜,其截留分子量介于反渗透膜和超滤膜之间,约为 200~2000。由此推测纳滤膜可能拥有 1 nm 左右的微孔结构,故称之为“纳滤”。纳滤膜大多是复合膜,其表面分离层由聚电解质构成,而对无机盐具有一定的截留率。目前国外已经商品化的纳滤膜大多是通过界面缩聚及缩合法在微孔基膜上复合一层具有纳米级孔径的超薄分离层。随着纳滤分离技术越来越广泛地应用于食品、医药、生化行业的各种分离、精制和浓缩过程,纳滤膜分离机理的研究也成为当今膜科学领域的研究热点之一^[7]。

3 重要的膜分离技术

以压力差为推动力的液体膜分离过程通常可根据分离对象分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)。微滤用于截留直径为 0.02~10 μm 的微粒、细菌等,可用于发酵液除菌、澄清及细胞收集等,常用做超滤的预处理过程。超滤可分离相对分子质量为数千至数百万的物质,如蛋白质、胶体、病毒、热原、酶、多糖等,膜孔径约为 2~20

nm。超滤膜规格并不以膜的孔径大小作为指标,而是采用截留相对分子质量(molecular weight cut-off MWCO)作为通用指标。纳滤用于分离溶液中相对分子质量为 200~1000 的低分子量物质,如抗生素、氨基酸等,允许水、无机盐、小分子有机物等透过,膜孔径约 1~2 nm,其分离性能介于超滤与反渗透之间。反渗透因膜的致密结构对离子实现有效截留,仅允许溶剂水分子通过,主要用于海水脱盐、纯水制造以及小分子产品的浓缩等^[8]。

3.1 渗透和透析

渗透是一个扩散过程,膜两侧的溶剂在渗透压差的作用下产生流动。透析是利用膜两侧的浓度差从溶液中分离小分子物质的过程,使原溶液浓度不断降低,过程的推动力也因此不断减小,医疗上用于治疗肾功能衰弱患者,工业上用于从人选毛或合成丝厂的纤维废液中回收 NaOH。

3.2 反渗透和超滤、微过滤

如果在渗透实际装置的膜两侧造成一个压力差并使其大于渗透压,就会发生溶剂倒流,使浓度较高的溶液进一步浓缩,这一现象就叫反渗透。如果膜只阻挡大分子,而大分子的渗透压是不明显的,这种情况叫做超滤。以多孔细小薄膜为过滤介质,使不溶物浓缩过滤的操作为微过滤;按粒径选择分离溶液中所含的微粒和大分子的膜分离操作为超滤;从溶液中分离溶剂的膜分离操作为反渗透,超滤和反渗透及反渗透及微过滤都是以压力差为推动力的。

3.3 电渗析

电场中交替装配阴离子和阳离子交换膜,在电场中形成一个个隔室,使溶液中的离子有选择地分离或富集,这就是电渗析。

3.4 气体分离

气体分离是利用微孔或无孔膜进行气体分离。膜的材料可以是高分子聚合物膜,也可以是金属膜或玻璃膜,主要用于合成氨工业中氢的回收^[9]。

4 膜分离技术最新研究现状和发展趋势

4.1 电渗析技术

电渗析是在直流电场的作用下,离子透过选择性离子交换膜而迁移,使带电离子从水溶液和其他不带电组分中部分分离出来的一种电化学分离过程。电渗析技术最新的研究现状和发展趋势有:

(1) 无极水电渗析技术。它的主要特点是除去了传统电渗析的极室和极水。该装置的电极紧贴一层或多层阴离子交换膜,它们在电气上都是相互联接的,这样既可以防止金属离子进入离子交换膜,同时

又防止极板结垢和延长电极的使用寿命。由于取消了极室,无极水排放,极大地提高了原水的利用率。

(2)无隔板电渗器。用新设计的 M 离子交换网膜构件取代离子交换膜和隔板,同时此新构件具有普通离子交换膜和隔板的功能。无隔板电渗析器是一种不需要配置隔板,直接由 M 离子交换网膜和电极为主要部件组装而成的新型电渗析器。

(3)卷式电渗析器。一种类似卷式反渗透组件结构的电渗析器,它的阴阳离子交换膜都放在同心圆筒内,并卷成螺旋状。阳极在圆筒的中心,阴极安放在圆筒的外壳上,淡液和浓液沿膜间通道流动,管道与圆筒平面垂直,淡液通过管道而进出。

(4)填充床电渗析技术。国外称为电去离子 (EDI),是将离子交换膜与离子交换树脂有机地结合在一起,在直流电场的作用下实现去离子过程的一种新分离技术。它的最大特点是利用水解离产生的 H^+ 和 OH^- 自动再生填充在电渗析器淡水室中的混床离子交换树脂,从而实现了持续深度脱盐。

(5)液膜电渗析。液膜电渗析是用具有相同功能的液态膜代替固态离子交换膜,其实验模型是用半透性玻璃纸将液膜溶液包制成薄层状的隔板,然后装入电渗析器中运行。利用萃取剂做液膜电渗析的液态膜,可能为浓缩和提取贵金属、重金属、稀有金属等找到高效的分离方法,因为提高电渗析的提取效率直接与寻找对这种形式离子具有特殊选择性的有关,而这种选择最有可能在液膜领域中找到。液膜电渗析把化学反应、扩散和电迁移三者结合起来,开拓了液膜应用研究的新领域,具有广阔的发展前景。

(6)双极膜电渗析技术。双极膜是一种新型离子交换复合膜,它一般由阴离子交换树脂层和阳离子交换树脂层及中间界面亲水层组成在直流电场作用下,从膜外渗透入膜间的水分子即刻分解成 H^+ 和 OH^- ,可作为 H^+ 和 OH^- 的供源^[10]。

4 2 膜反应器

膜反应器 (Membrane Reactor 简称为 MR)是把膜分离器与反应器组合成一个反应分离单元设备。即将分离膜和生化反应器耦合在一起,反应产物通过膜分离不断取出,反应底物被截留在反应器中,化学反应是一种平衡反应,不断地带走产物可以提高产率。膜反应器的特点在于:

(1)通过选择性透过反应产物,促使反应平衡向生成产物的方向移动,提高反应物的转化率及产物的产率。

(2)通过控制反应物的进入量,减少副反应以提

高反应的选择性。在实验室中已进行了大量的加氢、脱氢、分解和氧化反应 (包括甲烷的部分氧化和氧化偶联),有些小规模工业装置也已投入使用。膜反应器的这种反应与分离的双重功能,可以突破热力学平衡的限制,提高反应转化率。

(3)无机膜本身具有耐温、耐化学腐蚀、强度高等优点,使无机膜反应器的应用范围更加广泛。该领域的研究成果必将给反应工程和分离工程带来新的突破^[11]。

4 3 微滤膜分离过程强化

膜微滤是一种精密过滤技术,它的孔径为 $0.05 \sim 10 \mu m$,介于常规过滤和超滤之间。膜微滤过程中主要的问题之一是膜污染和浓差极化。膜污染是指所处理物料中的粒子在膜表面和膜孔内吸附或沉积,膜孔收缩,颗粒侵入等;浓差极化则是由于膜的选择透过性造成膜面浓度高于处理液主体浓度的现象。由于各种流体成分的复杂性及膜材料性能各异性,至今对膜微滤强化尚未提出一种普适性的措施。现有强化技术有:

- (1)原料液预处理;
- (2)膜清洗;
- (3)膜表面改性或改变膜结构;
- (4)附加场强化;
- (5)利用流体不稳定流动强化。

透彻的研究膜微滤强化机理,消除膜污染,降低浓差极化对膜过滤的不良影响,同时,研制耐磨、耐腐蚀、耐温、不污染、易清洗和低成本的新型膜器将是近期乃至世纪中期微滤技术发展的优先课题^[12]。

4 4 乳化液膜技术在铜矿山环境保护中的应用前景

含铜废水处理方法很多,如中和沉淀法、离子交换法、蒸发浓缩法、电渗析、反渗透及溶剂萃取法。但这些方法在处理低浓度物质时成本高,效率低。乳化液膜由于其高度的定向性和特殊的选择性,对低浓度物质萃取效率很高,成本较其它方法也低的多,因而在铜矿山环境保护和铜资源回收中具有广阔的应用前景^[13]。

5 结语

随着膜分离技术的不断发展,如新型膜材质的开发、膜分离不同操作工艺的优化和组合等,膜分离技术将会在化学工业、食品加工、废水处理、医药技术等方面的重要分离过程行业得到更成功的工业化应用。

(下转第 130 页)

护,使变频器驱动电机安全可靠运行。

4 采用变频技术后的效益计算

(1)因为风机负载轴功率与流量、压力成正比,而流量与转速成反比,压力与转速平方成正比,因此,轴功率与转速的立方成正比:

$$P = (n / pe)^3$$

由此可见,当电机的转速稍有下降时,电机功率损耗就会大幅度下降,耗电量也就大为减少。

应用变频调速后,运行电流由 149 A 降为 113 A,电压由 380 V 将为 258 V。按每年采暖期 5 个月计算(见表 1)。

表 1 风机改造前后的参数对照

电源	电压 (V)	电流 (A)	频率 (Hz)	转速 (r/min)
工作电源	380	149	50	1480
变频电源	258	113	42	1230

年运行用电量 (kW h) = 电流 × 电压 × 每年运行小时数 × 台数

应用前用电量: 149 × 0.380 × 24 × 150 × 2 = 40 76(万 kW h)

应用后用电量: 113 × 0.258 × 24 × 150 × 2 = 20

(上接第 86 页)

参考文献:

[1] 张丹霞,王保国,陈翠仙.等离子体技术在膜分离领域的应用膜[J].科学与技术,2002(4):65-69.
[2] 颜正朝,宋军,林晓,等.沸石分子筛膜的合成与应用[J].石油化工,2004,33:891-898.
[3] 李忠宏,仇农学,杨公明,等.分离用金属膜制备工艺与技术进展[J].农业工程学报,2005,21:177-180.
[4] 肖通虎,王丽娜,曹义鸣,等.分子筛-聚合物共混气体分离膜研究进展[J].膜科学与技术,2005,25:85-90.
[5] 罗川南,杨勇.高分子合金分离膜材料及结构研究进展[J].化学研究与应用,2003,15:177-181.
[6] 陈欢林,张林,刘茉娥.有机混合物渗透汽化膜分离及过程开发研究进展[J].膜科学与技术,1999(5):1-6.
[7] 王晓琳.纳滤膜分离机理及其应用研究进展[J].化学通报,2001(2):86-90.

98(万 kW h)
运行阶段年可节电: 40 76-20.98 = 19.78(万 kW h)
每度电以 0.69 元计算,每年节约电费: 19.78 × 0.69 = 13.65(万元).
(2)应用前用煤量为 8 750 t/a 应用后用煤量为 7 920 t/a 每吨煤费用按 420 元计算,年可节约采购煤费用为: (8 750-7 920) × 420 = 34.86(万元).
(3)上述两项合计节约费用为 48.51 万元。
(4)鼓风机、引风机、炉排电机所用 TD2000 系列变频器 3 台,总价为 15.2 万元,可见当年就产生较高效益。

5 采用变频技术的事后评价

(1)应用变频调速后,变频调速电机均可实现软启/停,电机运行平稳,减少了设备磨损和冲击,延长了风机的使用寿命,降低了维修工作量。同时提高了系统运行的稳定性、可靠性。
(2)变频器投入运行后,产生了较高效益。

收稿日期: 2010-09-03

[8] 姚红娟,王晓琳.膜分离技术在低分子量生物产品分离纯化中的应用[J].膜科学与技术,2003,23:15-18.
[9] 王淀佐,邱冠周,胡岳华.资源加工学[G].北京:科学出版社,319-324.
[10] 华河林,吴光夏,刘锴,等.电渗析技术的新进展[J].环境污染治理技术与设备,2001(2):44-47.
[11] 李发永,李阳初,孔瑛,等.无机膜及无机膜反应器研究进展[J].膜科学与技术,2002(6):48-52.
[12] 黄维菊,褚良银,陈文梅,等.微滤膜分离过程强化研究新进展[J].有色金属,2005,56:131-135.
[13] 王文才,蔡嗣经,黄万抚.乳化液膜技术用于铜矿山环境保护的分析与探讨[J].有色金属(矿山部分),2005(2):30-32.

收稿日期: 2010-05-19
作者简介:李有科(1973-),男,甘肃武威市人。