

材料新技术丛书

膜技术前沿及工程应用

MOJISHU QIANYAN JI GONGCHENG YINGYONG

彭跃莲 秦振平 等◆编
孟 洪 陈福泰

MATERIAL



中国纺织出版社

材料新技术丛书

膜技术前沿及工程应用

彭跃莲 秦振平 孟 洪 陈福泰 等编



中国纺织出版社

内 容 提 要

· 本书系统介绍了市场份额较大、发展较成熟的膜分离技术,包括常见的反渗透、纳滤、超滤、微滤、渗透汽化、气体膜分离、电渗析和膜生物反应器。重点阐述了膜材料的制备、膜组件的选择与设计、分离工艺及应用实例,反映最新研究成果,拓展应用领域。

本书内容丰富,选材新颖,资料翔实,对膜技术研究、工业分离应用有着重要的指导意义。可作为高等院校应用化学、化工、材料及相关专业师生的教学用书,也可供从事膜技术科研、生产和应用的技术人员参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

膜技术前沿及工程应用/彭跃莲等编. —北京:中国纺织出版社,2009.3

(材料新技术丛书)

ISBN 978-7-5064-5366-0

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 189069 号

策划编辑:贾 超	责任编辑:阮慧宁	特约编辑:秦 伟
责任校对:陈 红	责任设计:李 歆	责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027

邮购电话:010—64168110 传真:010—64168231

http://www.c-textilep.com

E-mail:faxing@c-textilep.com

北京画中画印刷有限公司印装 各地新华书店经销

2009 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

开本:880×1230 1/32 印张:13.875

字数:297 千字 定价:36.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

前 言

近年来,膜分离技术在膜的制备和应用研究中取得了巨大的进展。为了让我国广大从事膜制备、研究的科研工作者和在企业从事膜推广的技术人员及时、准确获得这些信息,中国纺织出版社联合北京工业大学、北京化工大学、天津大学、天津工业大学、清华大学和浙江大学的科研工作者编写了本书。全书共分为八章,详细介绍了常用的八种膜及膜分离过程的最新研究成果,包括反渗透、纳滤、超滤、微滤、渗透汽化、气体膜分离、电渗析和膜生物反应器,其中前七章涉及的是市场份额较大,发展较成熟的膜分离技术,主要介绍各自在膜、器件、工艺及应用领域的最新研究成果。膜生物反应器作为近20年来发展起来的一种新的水处理技术,国内外大批专家正致力于新膜开发、器件改良和应用研究,使其能在工业化的道路上稳步前进,在此过程中取得的新的研究进展,都一一展现在本书中。

本书的编写分工如下:天津大学王志编写第一章,天津工业大学杜启云和王薇编写第二章,天津工业大学吕晓龙编写第三章,浙江大学朱宝库编写第四章,北京工业大学郭红霞编写第五章,北京工业大学秦振平编写第六章,北京化工大学孟洪编写第七章,清华大学陈福泰和范正虹编写第八章。北京工业大学彭跃莲负责统稿、整理和修改。陈观文等教授对本书的写作提供

了热情的指导和珍贵的数据资料,在此一并感谢。

限于编者水平和能力,难免存有不足之处,敬请同行、专家和广大读者给予批评指正。

彭跃莲

2009 年春

目 录

第一章 反渗透	1
第一节 概述	1
第二节 膜材料及其制备	2
一、反渗透膜及其分类	2
二、典型膜材料	2
三、反渗透膜的制备	8
第三节 膜设备	12
一、膜组件	12
二、膜组件的选择	17
三、反渗透系统的设计	25
第四节 工业应用	28
一、反渗透技术在海水和苦咸水淡化中的应用	28
二、纯水和超纯水制备	38
三、反渗透技术在废水处理方面的应用	43
四、反渗透技术在食品工业中的应用	54
参考文献	63
 第二章 纳滤	 70
第一节 概述	70

2 膜技术前沿及工程应用

第二节	膜材料及膜的制备	71
一、	纳滤膜	72
二、	复合纳滤膜的制备	74
第三节	纳滤膜的应用研究	80
一、	纳滤膜分离技术在食品工业中的应用	80
二、	纳滤膜在化工和医药行业中的应用	85
三、	纳滤膜在水处理中的应用	89
四、	纳滤膜在有机溶液领域中的应用	98
参考文献		99

第三章 超滤

第一节	概述	107
第二节	超滤膜的制备和保存方法	108
一、	超滤膜材料及其制备方法	108
二、	超滤膜的保存	120
第三节	超滤膜组件	122
一、	板框式组件	122
二、	螺旋式组件	123
三、	管式膜组件	123
四、	中空纤维式组件	124
五、	其他形式膜组件	128
第四节	超滤膜装置运行工艺	128
一、	内压式中空纤维膜装置运行工艺	129
二、	外压式中空纤维膜装置运行工艺	131
第五节	超滤膜的应用	136
一、	超滤在乳品工业中的应用	137

二、 净水制备	140
三、 污水处理与回用	144
四、 超滤技术在食品工业中的应用	162
五、 超滤在医药和治疗过程中的应用	168
参考文献	175
第四章 微滤	182
第一节 概述	182
第二节 微滤膜及其制备	183
一、 微滤膜的结构	183
二、 微滤膜材料的种类与特点	185
三、 聚合物微滤膜的制备	187
四、 无机微滤膜的制备	215
第三节 微滤膜组件与设备	218
一、 平板膜板框式膜组件	219
二、 平板膜折叠式膜组件	220
三、 中空纤维膜组件	221
四、 管式微滤膜组件	224
五、 微滤膜组件的评价与运行工艺	226
第四节 微滤膜及其应用	228
一、 微滤技术用于液/固混合体系的分离	229
二、 基于疏水性微滤膜的反应器	232
三、 微滤膜在医疗/医药上的应用	235
四、 疏水性微滤的膜蒸馏	237
参考文献	240

第五章 渗透汽化	245
第一节 概述	245
第二节 渗透汽化膜与膜材料	246
一、渗透汽化膜的种类	246
二、聚合物膜材料	246
三、无机膜	264
四、有机无机杂化膜	272
第三节 渗透汽化的工业应用	275
一、渗透汽化—精馏集成过程设计	276
二、渗透汽化—反应集成过程	283
三、渗透汽化集成过程脱除有机废水的工艺	287
参考文献	291
 第六章 气体膜分离	 305
第一节 概述	305
第二节 气体分离膜及其分离特性	306
一、高分子气体分离膜及其性能	306
二、无机材料气体分离膜及其性能	317
三、杂化气体分离膜及其性能	328
第三节 气体分离膜的应用	331
一、H ₂ 的分离回收	331
二、空气分离	333
三、工业气体膜法脱湿技术	336
四、二氧化碳膜分离技术	338
五、工业有机蒸气的净化及回收	339
六、酸性侵蚀性气体分离	342

七、	从天然气中提取氦气	342
第四节	气体膜分离技术及其应用前景	343
一、	寻找开发有针对性的新的膜材料、膜及其膜组件 ...	344
二、	研究成膜的机理和规律	345
三、	开发新的应用领域	345
四、	过程集成技术	346
参考文献		346
第七章	电渗析	357
第一节	概述	357
第二节	电渗析的基本理论	360
一、	电渗析的工作原理	360
二、	电渗析的脱盐处理过程	361
三、	离子交换膜	362
四、	电渗析技术的基本术语	366
五、	电渗析运行的技术指标	366
第三节	电渗析器结构研究	367
一、	无极水电渗析	368
二、	无隔板电渗析	368
三、	卷式电渗析	368
四、	液膜电渗析	369
五、	双极膜电渗析	369
第四节	电渗析技术在工业废水回用处理中的应用	370
一、	在造纸黑液治理中碱回收的应用	370
二、	单阳膜电解回收黑液中的有效碱	370
三、	电渗析回收黑液中的有效碱	372

6 膜技术前沿及工程应用

四、电渗析法和单阳膜法联合处理造纸黑液	373
五、在电镀废水处理回用方面的应用	374
六、赤泥碱性废水电渗析法处理回用	377
七、在工业硫酸废液回收处理中的应用	378
八、其他工业废水回用处理	378
第五节 展望	379
第六节 EDI 技术研究现状	380
一、EDI 技术发展历史	380
二、EDI 技术简介	382
参考文献	387

第八章 膜生物反应器研究前沿与工程应用

第一节 膜生物反应器全球市场现状	390
第二节 膜生物反应器的分类与特点	393
一、膜生物反应器的分类	393
二、膜生物反应器的特点	395
第三节 膜生物反应器发展概述	396
第四节 膜生物反应器工艺构型的发展	399
一、复合 MBR	400
二、厌氧 MBR	400
三、好氧颗粒污泥 MBR	400
四、强化 MBR 脱氮除磷	401
五、投加基因工程菌 MBR	401
第五节 膜污染及其防治	401
一、膜污染概述	402
二、膜污染机理的新认识	403

三、膜污染的影响因素	405
四、膜污染的防治	413
第六节 膜生物反应器的推广与应用	417
一、MBR 在市政污水处理中的应用	417
二、MBR 在工业废水处理中的应用	420
三、MBR 的设计维护和经济性分析	422
第七节 未来发展	424
参考文献	426

第一章

反渗透

第一节 概述

反渗透(reverse osmosis, RO)过程是利用半透膜的选择透过性,即允许溶剂(通常是水)透过而截留溶质的性质,以膜两侧压差为推动力,克服溶剂的渗透压,使溶剂通过膜而实现混合物分离的过程。该过程无相变,一般不需加热,工艺简便,能耗低。反渗透作为一种高效节能技术,是 21 世纪最有发展前景的技术之一。

随着人类对淡水资源需求量的不断增大,海水和苦咸水淡化已经成为人类解决淡水资源匮乏的重要途径。反渗透技术在海水淡化中具有不可替代的优势,海水淡化厂一直朝着大型化的方向发展,如目前世界最大的反渗透海水淡化厂是以色列的阿什凯隆海水淡化厂,日产淡水 33 万立方米。在海水淡化规模不断扩大的同时,海水淡化成本也逐渐降低。其中,典型的大规模反渗透海水淡化吨水成本已从 1985 年的 1.02 美元降至 2005 年的 48 美分。

随着技术的不断进步,反渗透的应用领域越来越广泛。除用于海水和苦咸水淡化外,还广泛用于电力、化工、制药、生化、食品、电子、市政、环保等行业的纯水、高纯水制造,饮用水生产,物料浓缩提

纯,废水处理等许多领域。反渗透技术操作简单,运行经济。

1960年Loeb和Sourirajan发明了用于海水脱盐的非对称醋酸纤维素反渗透膜,开创了膜科学与技术研究发展的新纪元。经过约50年的发展,反渗透技术在膜材料、制备方法、组件形式和应用领域都取得了巨大的进步,下面从上述几个方面介绍反渗透技术的研究和应用进展。

第二节 膜材料及其制备

一、反渗透膜及其分类

反渗透膜是合成固态膜,制备反渗透膜的材料一般为有机高分子;无机材料多用于制备微滤膜、超滤膜,也有少量用于纳滤过程,但用无机材料制备的多孔膜也可作为复合反渗透膜的基膜。反渗透膜属于液体分离膜,它一般用于进行液体混合物的分离。

按膜的结构特点,反渗透膜可以分为非对称膜和复合膜等。非对称膜是由一个极薄的致密皮层(厚度为 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$)和一个多孔支撑层组成,也有把接近致密皮层的称为过渡层,非对称膜是在膜制备过程中同时形成的。而复合膜是在多孔支撑层上复合一层极薄的活化层,两层分别制得,并可以分别进行优化。

按膜的用途可将反渗透膜分为高压海水淡化反渗透膜、低压苦咸水脱盐反渗透膜、超低压反渗透膜以及浓缩分离用反渗透膜。

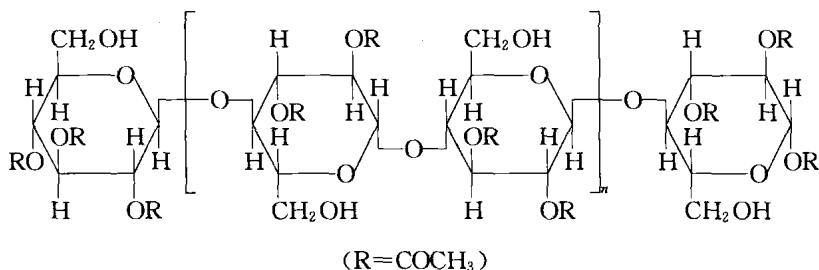
二、典型膜材料

膜材料是制造各种优质反渗透膜的基础,包括各种高分子材料和无机材料。到目前为止,国际上通用的反渗透膜材料主要有醋酸

纤维素和芳香聚酰胺两大类,它们是根据海水淡化和苦咸水的要求,从大量高分子材料中,经过大量对比筛选试验后发现的。另外在开发过程中为了提高其性能或制备特种膜(如耐氯膜、耐热膜),也曾研究过其他一些材料,如聚苯并咪唑(PBI)、聚苯醚(PPO)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)等。下面对典型的反渗透膜材料、特点、材料的制备及其改性研究逐一介绍。

1. 醋酸纤维素(CA)

(1) 结构式:



上面是二醋酸纤维素的结构式,需注意的是三醋酸纤维素(CTA)是葡萄糖基中的三个醇羟基均被醋酸酯化,而二醋酸纤维素和一醋酸纤维素是葡萄糖基中的两个和一个醇羟基被醋酸酯化。

实际上,理论的取代度和实际的有所差别,这是因为酯化反应与水解反应并不完全。上面的结构式只是一个理想的结构。一般来说,市售的三醋酸纤维素都是四个葡萄糖基中残存一个醇羟基,而 $D=2.5$ (D 为取代度)的二醋酸纤维素是四个葡萄糖基中残存两个醇羟基。实际用于膜材料的二醋酸纤维素,其乙酰基含量为 37.5%~40.1%。如国外最常用的 Eastman 公司的二醋酸纤维素乙酰基含量为 39.8%, D 为 2.46;而用于膜材料的三醋酸纤维素乙酰基含量为 43.2%, D 为 2.82。

(2)材料特点。醋酸纤维素为疏松的白色小粒或纤维碎粉状物,无臭、无味、无毒,对光稳定,吸湿性强,是目前研究最多的反渗透膜材料。醋酸纤维素的密度为 $1.28 \sim 1.31 \text{g/cm}^3$,抗张强度为 $48 \sim 133 \text{MPa}$,其最大缺点是压密性差,在高压长时间作用下,易发生蠕变而导致膜孔变小,使通量不可逆地下降。二醋酸纤维素在 260°C 以上熔融,热塑性良好;而三醋酸纤维素在 300°C 左右熔融,热塑性较差。由醋酸纤维素制得的膜具有耐氯性,广泛应用于海水淡化领域。

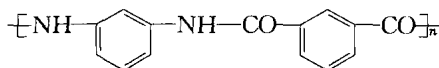
醋酸纤维素是纤维素酯中最稳定的物质,但在较高的温度和酸碱条件下易发生水解。碱式或酸式水解使乙酰基消失,进一步还可能发生大分子中的 1,4 位 β -苷键的断裂。实验研究表明,进料 pH 值在 4~5、温度小于 35°C 时,能较好地控制醋酸纤维素膜的水解。醋酸纤维素抗氧化性能差,就纤维素而言,纤维素 C_2 、 C_3 、 C_6 上的醇羟基易被氧化,根据不同条件生成醛基、酮基或羧基,同时纤维素末端的 C_1 上的羟基也易被次氯酸钠等氧化成葡萄糖首酸。因此,当醋酸纤维素中残存羟基,尤其在取代度较低时,醋酸纤维素同样有可能被氧化。醋酸纤维素的取代度越高,或取代醇羟基的化学基团越稳定,它的抗氧化能力就越高。另外,醋酸纤维素还易被许多微生物侵蚀而分解。Cantor 等人将从地表土和湖底泥中取出的 23 种微生物在醋酸纤维素膜面进行培养,结果膜性能都遭到破坏,由于微生物的种类及取代度和取代的化学基团的不同,膜性能破坏程度也不相同。三醋酸纤维素相对于二醋酸纤维素来说,韧性强,拉伸强度几乎增大一倍,耐热性、水解稳定性和抗微生物降解能力有所提高,耐氯性能也进一步得到加强,制得膜的截留率提高,但其透水速度相对下降了。

(3)改性研究。人们较早采用的办法是将 CA 和 CTA 共混,制得了比纯 CA 性能更优良的反渗透膜(CDA),在此基础上调节两组

分的比例。据文献报道,当 $CDA : CTA = 3 : 2$ 时,共混膜的脱盐率和水通量的升压与降压曲线趋于重合,二醋酸纤维素膜的机械性能得到改善。除了共混之外,文献还报道了采用 $CA-AN$ (丙烯腈)接枝共聚物原料对 CA 膜进行改性,结果令人满意。 $CA-AN$ 接枝共聚物反渗透膜不仅扩大了 CA 膜的 pH 值使用范围和耐细菌侵蚀的能力,同时也改进了膜内部的微观结构。采用低温氮、氧等离子体对反渗透膜进行处理,引入 $O=C$ 、 $-COOH$ 或 $-NH_2$ 基团,能够提高反渗透膜的亲水性。

2. 芳香族聚酰胺

(1) 一般结构式:



(2) 材料特点及其性能。该材料具有优良的物化稳定性,耐强碱,耐油脂,耐有机溶剂,机械强度极好,拉伸强度可达 120MPa ,吸湿性低,耐高温、耐日光性能优良,但耐酸性和耐氯性较差,溶解性能也不好,一般只溶于硫酸,所以不能用溶液制膜,而用熔融纺丝的方法制备均质薄壁中空纤维膜,如 DuPont 的 B-10 反渗透膜组件。

该材料制备的膜在海水和苦咸水淡化领域较常见,由于其良好的耐有机溶剂性,还可用于有机小分子物质的分离和回收,如酚类和醇类。

以尼龙系列为例,聚酰胺分子由两部分组成:酰胺部分 ($-\text{NH}-\text{CO}-$) 具有极性,能与水分子形成氢键,为亲水基团;另一部分为 $(-\text{CH}_2)_n$,亚甲基链的存在赋予了聚酰胺疏水的性能,整个分子的亲水性随分子中两部分的比率而变化。例如,nylon 66、nylon 6 和 nylon 46 不需要润湿剂促进即可润湿,而 nylon 11 和 nylon 12 则不具备这种性能。其中,nylon 6 的亲水性比 nylon 66